

Лекция 3

1. Строение атома.

1.1. История открытия

1. 2. Современная трактовка

АТОМ – сложная частица

Открытия конца XIX, начала XX века.



Дж. Томсон,
1897 г. – природа
катодных лучей



А.Г. Столетов 1889
г. – явление
фотоэффекта



Э. Резерфорд
1889-1900 г. –
природа α -частиц



А. Беккерель.

1896-1900 г. – радиоактивность химических элементов.

М., Складовская-Кюри



История открытия строения атома.



Дж. Томсон.

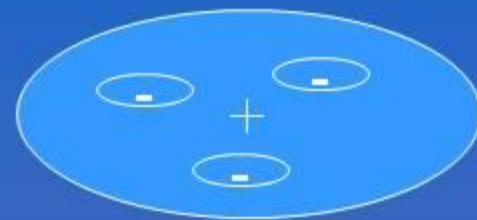
Доказал, что электроны несут на себе отрицательный заряд, определил массу и скорость движения.

\bar{e} - электрон

Теории строения атома



Гипотеза Дж. Томсона 1904 г.
«Сливовый пудинг»



Планетарная модель атома
Э. Резерфорда 1911 г.



Квантовые
постулаты Н. Бора



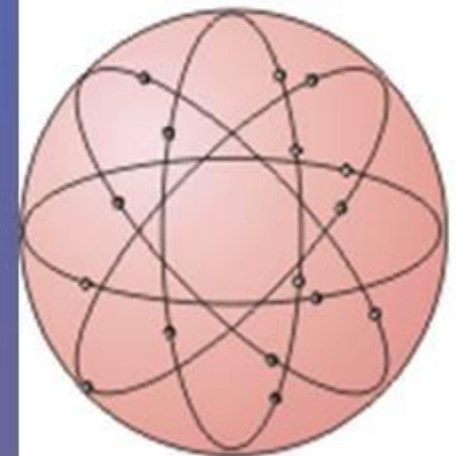
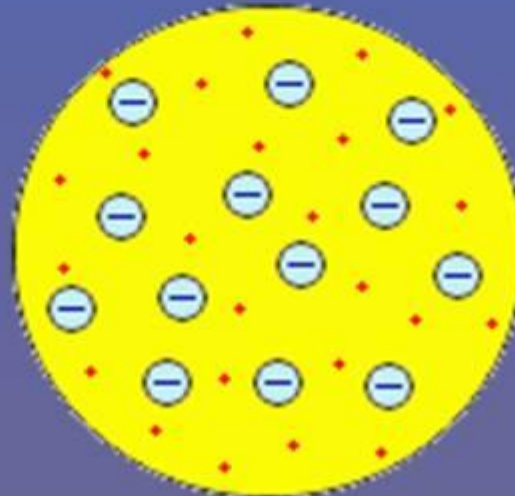
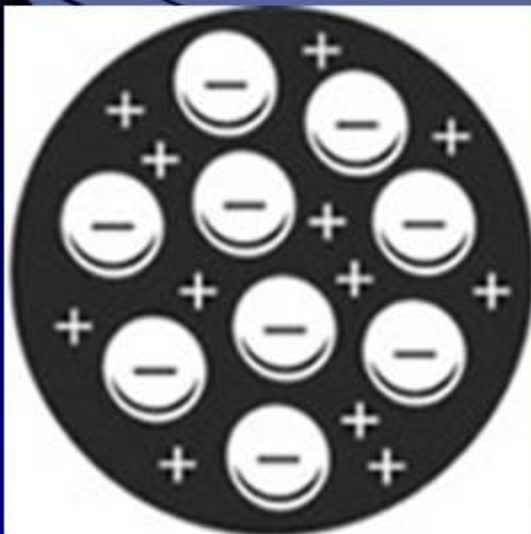
1. $E=0$



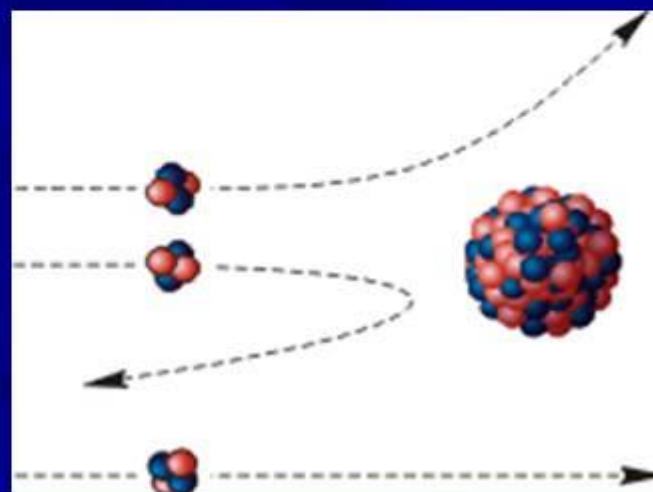
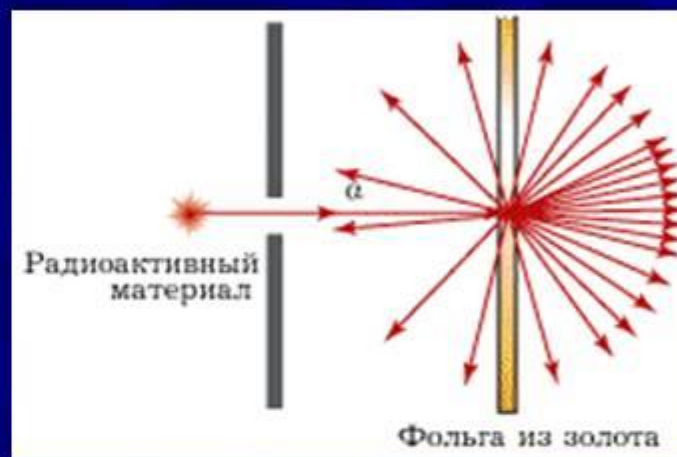
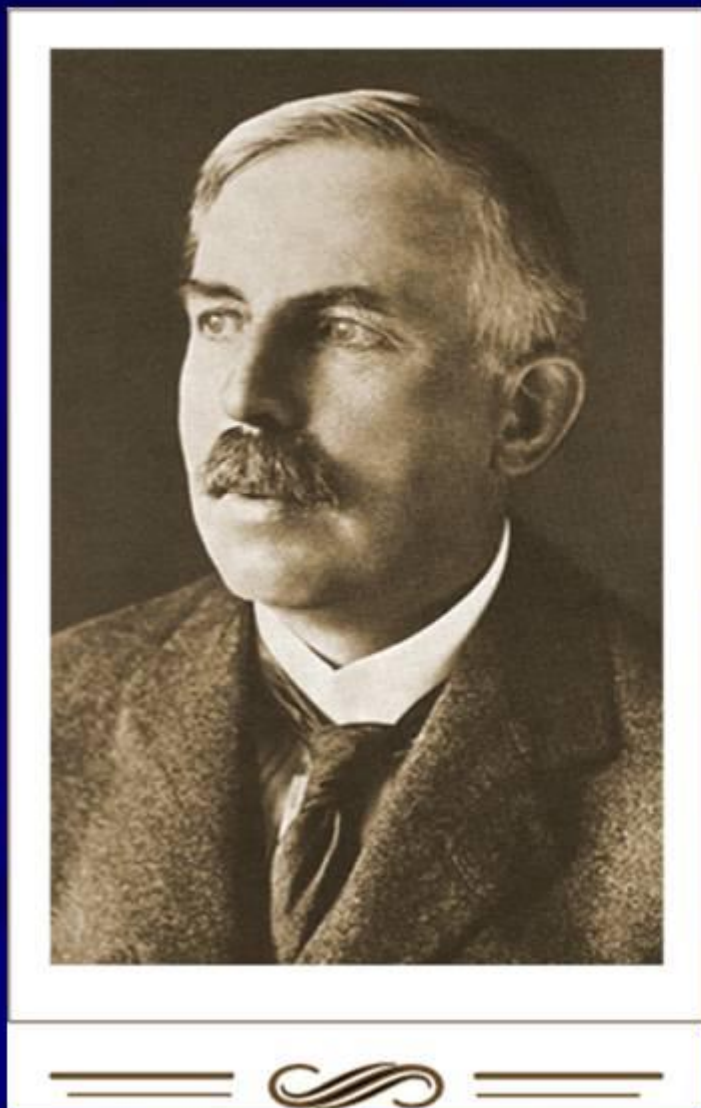
2. $E>0$

Строение атома по представлениям Томсона

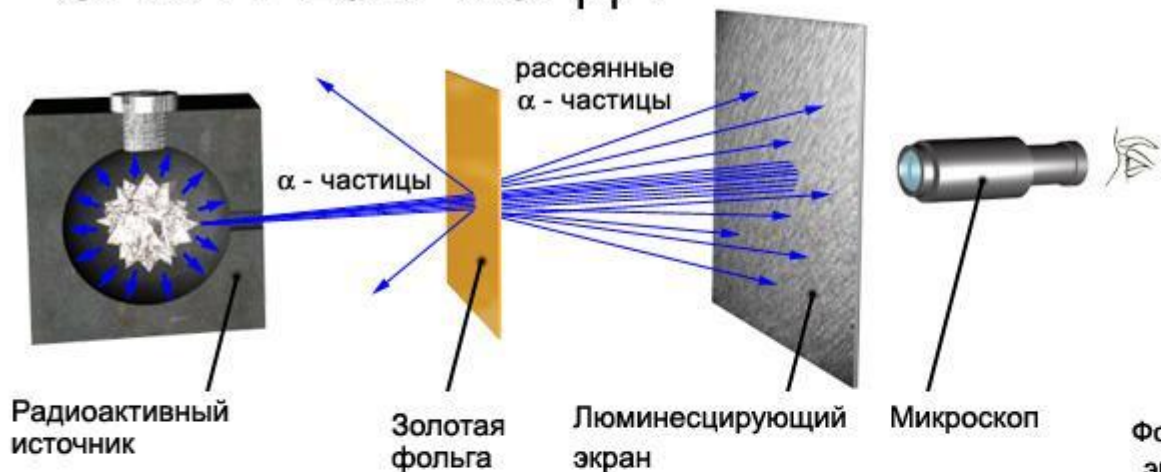
- В 1903 г. Томсон предложил модель атома, в которой положительный заряд считался распределенным в некоторой небольшой области пространства сферической формы, тогда как электроны вкраплены в этот заряд подобно изюму в пироге.
- Каждый электрон может совершать колебательные движения около своего положения равновесия.
- Положительный заряд шара равен по модулю отрицательному заряду электронов.
- Поэтому электрический заряд атома в целом равен нулю.:



Эрнест Резерфорд (строение атома).



ОПЫТ РЕЗЕРФОРДА



Фотографии люминесцирующего экрана при отсутствии золотой фольги в потоке α - частиц и при ее внесении в поток

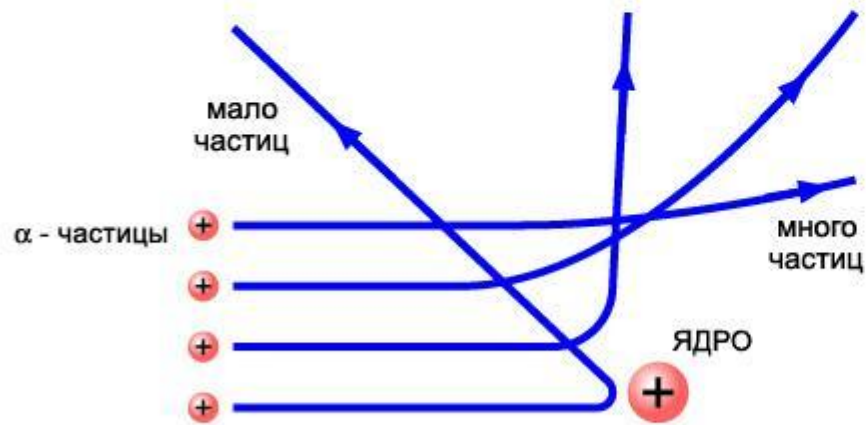
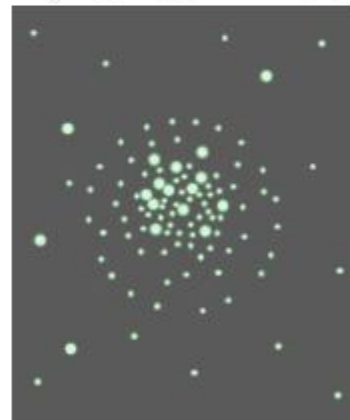


СХЕМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ α - ЧАСТИЦ С ЯДРОМ



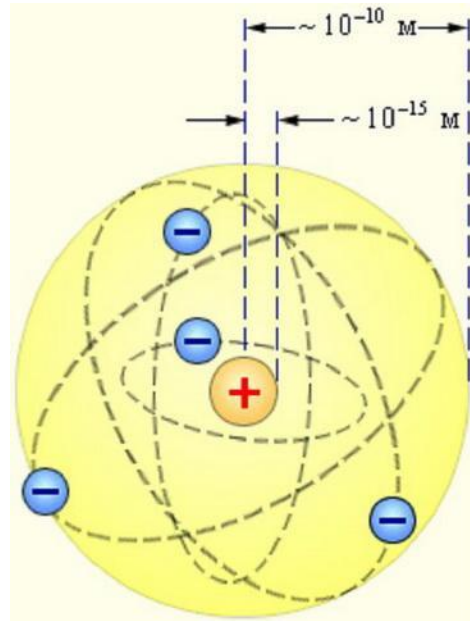
Каждая вспышка вызывается ударом α - частицы об экран

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ

Планетарная модель атома

- **1. в центре атома - положительно заряженное ядро:**
- заряд ядра $q = Z \cdot e$, где Z -порядковый номер элемента в таблице Менделеева, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл - элементарный заряд;
- размер ядра 10^{-13} см;
- масса ядра фактически равна массе атома.
- **2. электроны движутся вокруг ядра по круговым и эллиптическим орбитам, как планеты вокруг Солнца:**
- электроны удерживаются на орбите кулоновской силой притяжения к ядру, создающей центростремительное ускорение.

электроны движутся с большой скоростью,
образуя **электронную оболочку атома**.



- Современной теории строения атома предшествовали открытия:

1. Открытие квантования энергии (Планк , **1900**)

$$\varepsilon = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

2. Применение «старой квантовой теории» для описания строения и спектра атома водорода (Н . Бор , **1913**)

3 «Волновая» («волноподобная»?) природа материи (Л . де Бройль , **1924**).

$$\lambda = \frac{h}{mc} = \frac{h}{p}$$

4. Построение квантовой и волновой механики (В . Гейзенберг , **1925;**)

Принцип Гейзенберга: невозможно одновременно и точно определить координату и импульс электрона.- т.е электрон проявляет свойства волны.

5. Э . Шредингер , **1925–1926;** волновое уравнение,

$H\Psi = E\Psi$, где **Ψ** - волновая функция электрона.

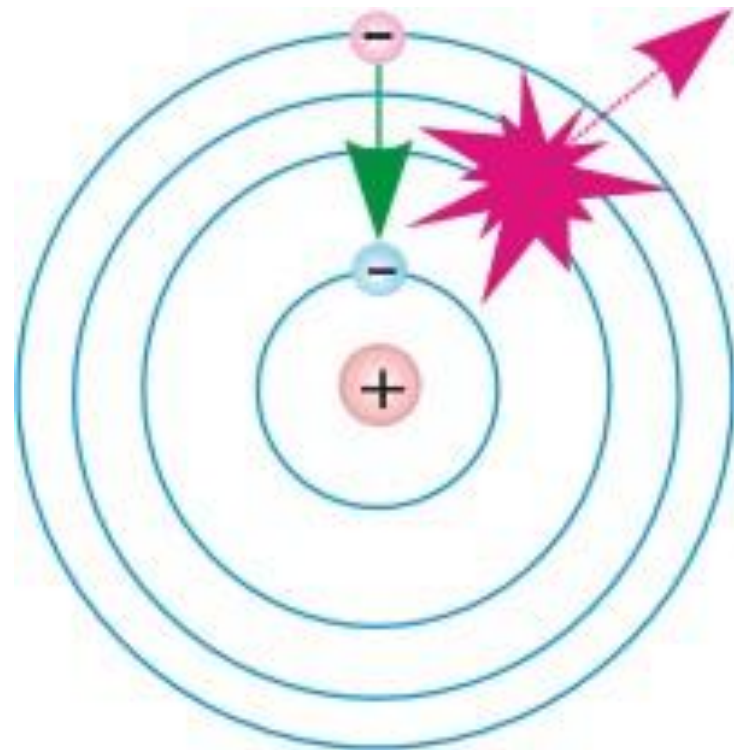
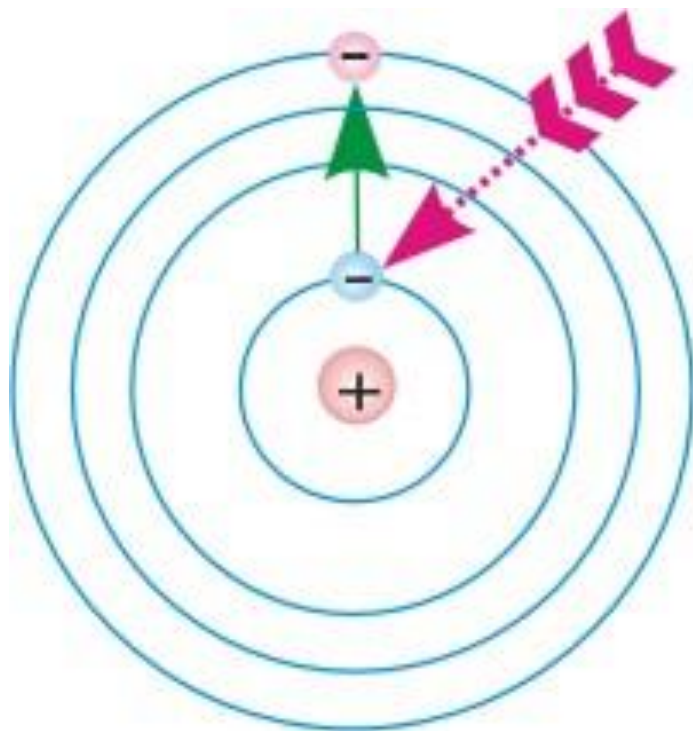
6. Принцип Паули для многоэлектронных систем (В . Паули , **1925**)
7. Орбитальная модель многоэлектронных систем (Д . Хартри , **1928**; В .А . Фок , **1930**)
8. Компьютер для расчета строения атома (Д . Атанасов , **1943**)

- **Постулаты Бора.**
- **Первый постулат:**
Атомы имеют ряд стационарных состояний соответствующих определенным значениям энергий: $E_1, E_2 \dots E_n$. Находясь в стационарном состоянии, атом энергии не излучает, несмотря на движение электронов.
- **Второй постулат:**
В стационарном состоянии атома электроны движутся по стационарным орбитам, для которых выполняется квантовое соотношение: $m \cdot v \cdot r = n \cdot h / 2 \cdot \pi$ (1)
где $m \cdot v \cdot r = L$ - момент импульса, $n=1, 2, 3 \dots$, h - постоянная Планка.

- **Третий постулат:**

Излучение или поглощение энергии атомом происходит при переходе его из одного стационарного состояния в другое. При этом излучается или поглощается порция энергии (*квант*), равная разности энергий стационарных состояний, между которыми происходит переход: $e = h \cdot \nu = E_m - E_n$ (2)

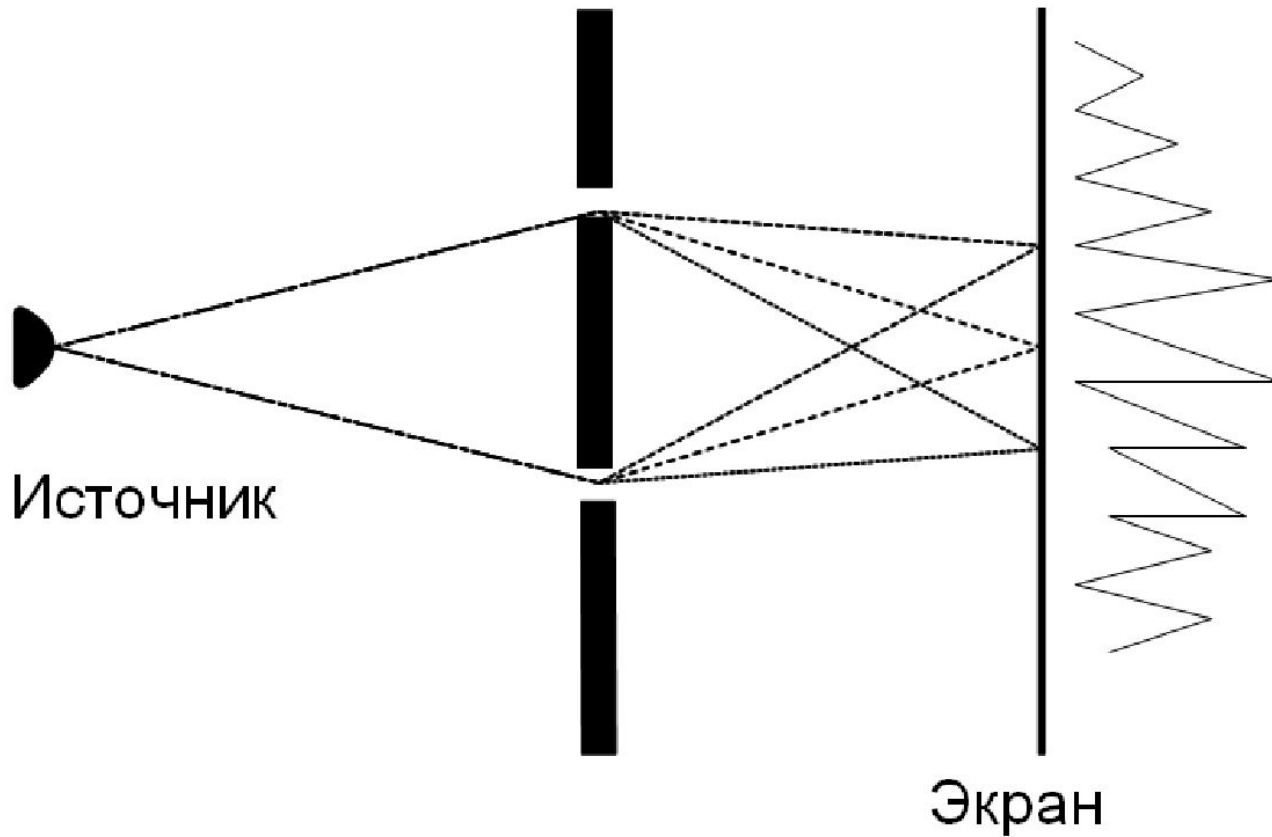
- Схемы перехода атома



Квантово-механическая модель строения атома

В основу модели положена квантовая теория атома, согласно которой электрон обладает как свойствами частицы, так и свойствами волны. Другими словами, о местоположении электрона в определенной точке можно судить не точно, а с определенной долей вероятности. Поэтому *орбиты* Бора заменили *орбиталями*. ("электронные облака" - области пространства в которых существует вероятность пребывания электрона).

Предпосылки для квантово-механической модели



- **Уравнение Шредингера – фундаментальное уравнение квантовой механики, которое описывает поведение электрона в атоме.**

$$H \psi = E \psi$$

- H – оператор Гамильтона или гамильтониан (оператор – это сложная функция, то есть функция от функции).
- E – полная энергия системы.
- Уравнение Шредингера точно решено только для атома водорода.

- Решения уравнения Шредингера
- *Волновые функции* *Энергии*

- $\Psi_1(x, y, z, t)$ E_1

- $\Psi_2(x, y, z, t)$ E_2

- $\Psi_3(x, y, z, t)$ E_3

- ...

- **Физический смысл волновой функции:** $P(dV) = |\Psi(x, y, z)|^2 dV$

Волновая функция ψ характеризует свойства квантовой системы.

Особенности волновой функции:

- является функцией координат $\psi(x, y, z)$;
- непрерывна;
- однозначна (т.е. для данного набора координат функция имеет одно значение);
- физический смысл: величина $|\psi|^2$ пропорциональна вероятности нахождения электрона вблизи точки с координатами (x, y, z) и называется **электронной плотностью**.
- **Область пространства, в которой вероятность нахождения электрона превышает 95%, называется атомной орбиталью.**

Квантовые числа.

Квантовые числа и их значения являются следствием решений уравнений Шредингера и условий однозначности, непрерывности и конечности, налагаемых на волновую функцию Ψ

Главное квантовое число n ,
определяет энергетические уровни
электрона в атоме и может принимать
любые целочисленные значения
начиная с единицы: $n = 1, 2, 3, \dots$

- **l - орбитальное квантовое число**, которое при заданном n принимает значения $0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$, т. е. всего n значений, и определяет **момент импульса электрона** в атоме. l определяет форму электронных орбиталей.

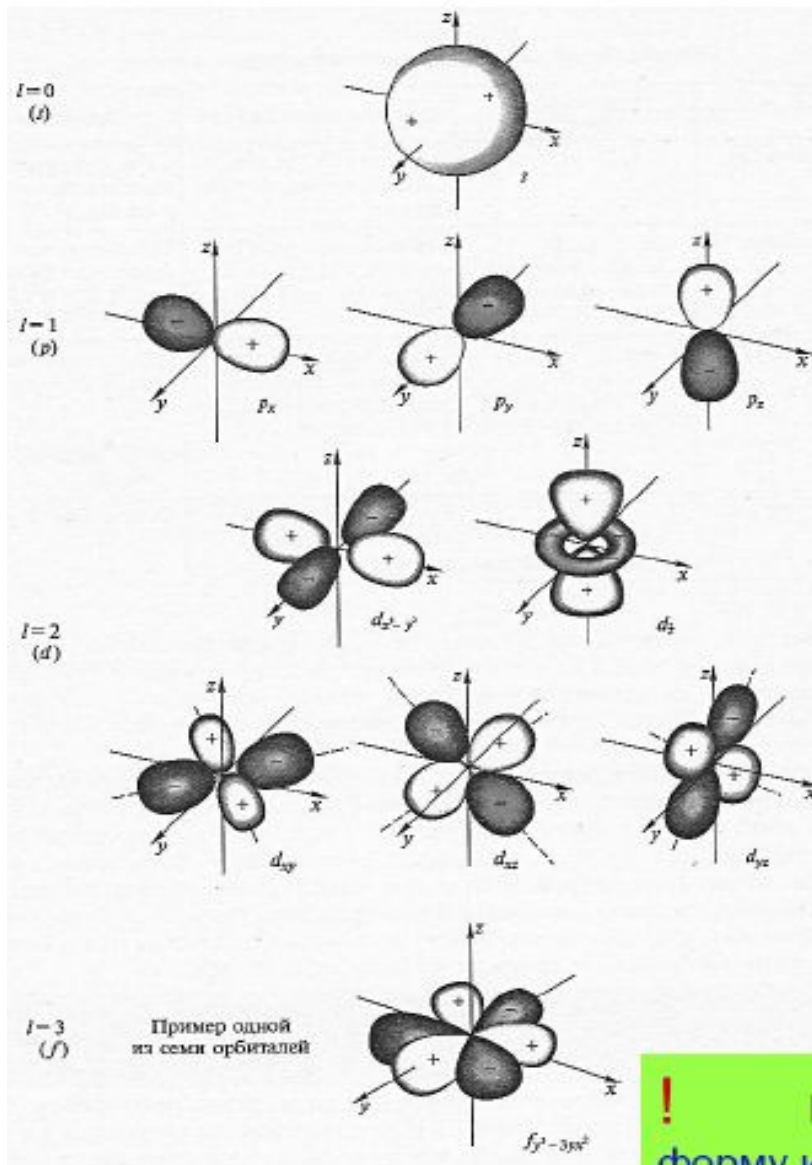
m - магнитное квантовое число,

Иначе: m определяет ориентацию электронной орбитали в пространстве. Может иметь в пространстве $2l+1$ ориентации,

$l=0$; $m=1$ (т.е. один вариант);

$l=1$; $m= -1, 0, 1$

$l=2$; $m=-2, -1, 0, 1, 2$



Побочное (орбитальное) квантовое число l (форма АО), $l = 0, 1, 2, 3 \dots n-1$

! Квантовые числа n , l и m_l определяют энергию, форму и пространственное расположение орбиталей

- Для объяснения тонкой структуры спектральных линий американские физики Д. Уленбек (1900-1974) и С. Гаудсмит (1902-1979) предположили, что электрон обладает собственным неуничтожимым механизмом момента импульса, не связанным с движением электрона в пространстве, - спином.
- m_s - магнитное спиновое квантовое число; оно может иметь только два значения: $m_s = \pm 1/2$

- Итак, состояние электрона в атоме однозначно определяется набором четырех квантовых чисел:
- главного n ($n = 1, 2, 3, \dots$),
- орбитального l ($l = 0, 1, 2, \dots, n-1$),
- магнитного m_l ($m_l = -l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l$),
- магнитного спинового ($m_s = +1/2, -1/2$).

Распределение электронов в атоме по состояниям.

Принципы и правила.

1. Принцип наименьшей энергии: из всех возможных состояний электрон в атоме стремится занять состояние с наименьшей энергией.

$n=1$ - состояние с наименьшей энергией.

2. Принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов с одинаковой энергией, т.е. с одинаковым набором квантовых чисел

- Атом водорода (протий). ${}_1\text{H}^1$

Ядро атома водорода состоит из одного протона. А атом водорода из одного протона и одного электрона.

Электронная формула атома водорода: $1s^1$, а иона водорода, т.е протона- $1s^0$.

Тяжелые изотопы водорода также содержат в ядре по одному протону, а на орбите по одному электрону.

Что же у них разное?

Атом гелия



- ▶ ${}_{+2}\text{He}$ это схема строения атома.
- ▶ $1s^2$ это электронная формула атома.
- ▶ Здесь два s-электрона. Облака их одинаковой формы и при совмещении образуют общее двухэлектронное облако.
- ▶ Про такие *электроны* говорят, что они *спарены.*

- Литий. $Z=3$.
 1. $n=1, l=0, m_l=0, m_s=+1/2$
 2. $n=1, l=0, m_l=0, m_s=-1/2$
 3. $n=2, l=0, m_l=0, m_s=+1/2$

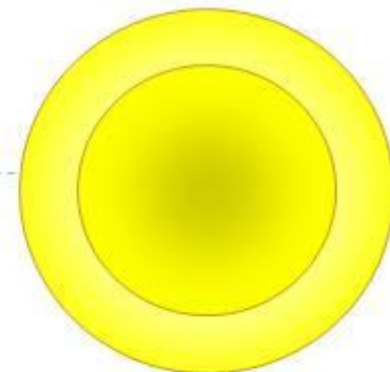
Почему $l=0$, а не 1? При $n=2$, $l=0, 1$

Первое правило Клечковского:

Из всех возможных состояний электрон в атоме стремится занять состояние с наименьшей суммой $n+l$

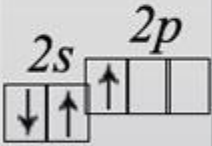
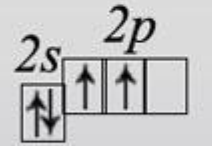
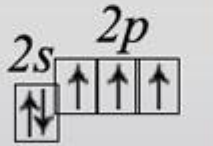
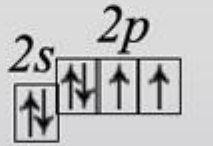
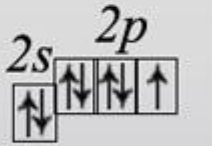









Атом бериллия



- ▶ ${}_{+4}\text{Be })_2)_2$ это схема строения атома.
- ▶ $1s^2 2s^2$ это электронная формула.
- ▶ В этом атоме имеется два спаренных s-электрона во внутреннем слое и два спаренных s-электрона в наружном.

- Электронные формы атомов

IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
B	C	N	O	F	Ne
$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$1s^2 2s^2 2p^6$
					
					

- Почему у азота электроны на 3p-подуровне располагаются на разных орбиталях?

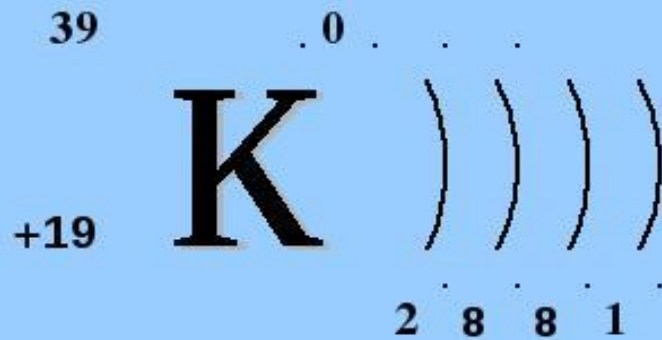
Правило Хунда: в пределах подуровня электроны располагаются таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным.

$$\Sigma m_s = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$$

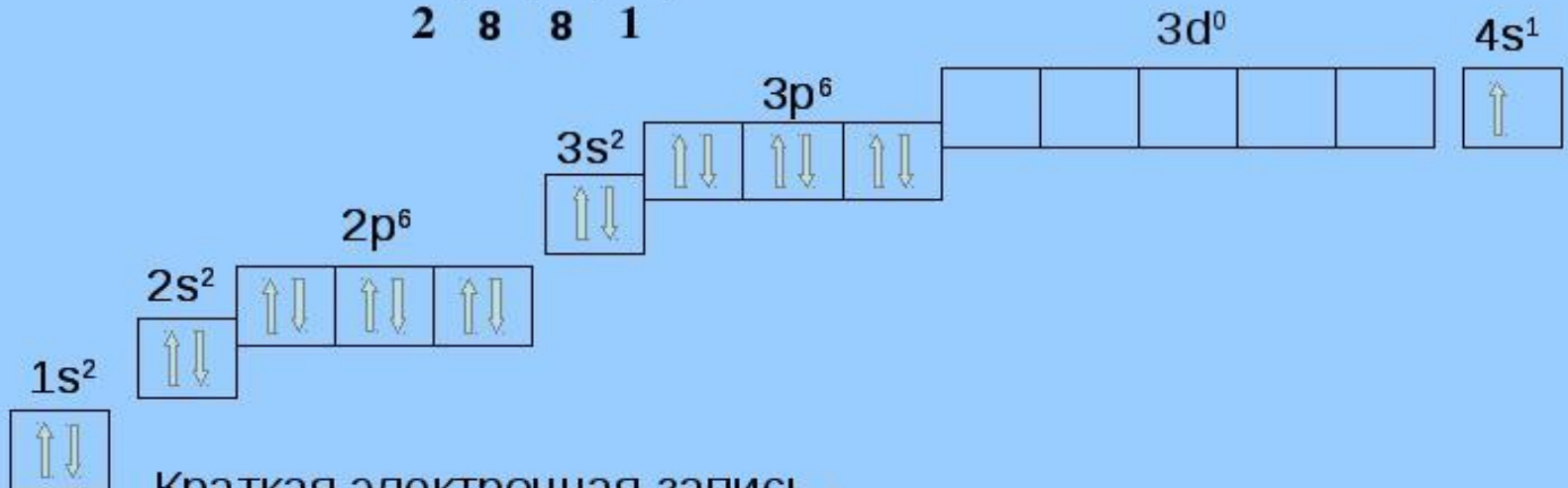
Атом хлора

- ▶ ${}_{+17}\text{Cl}$)₂)₈)₇ схема строения атома.
- ▶ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ это электронная формула.
- ▶ Атом располагается в *III периоде*, и имеет *три энергетических уровня*.
- ▶ Атом располагается в VII группе, главной подгруппе - на внешнем энергетическом уровне 7 электронов.

Калий



$e = 19$ $P = 19$ $N = 20$



Краткая электронная запись - _____

Почему у калия последний внешний электрон располагается на 4s –орбитали, а не на 3d?

По первому правилу Клечковского.

3d- $n+l=3+2=5$; 4s- $n+l=4+0=4$

${}_{20}\text{Ca} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0 4s^2$

Далее, скандий.

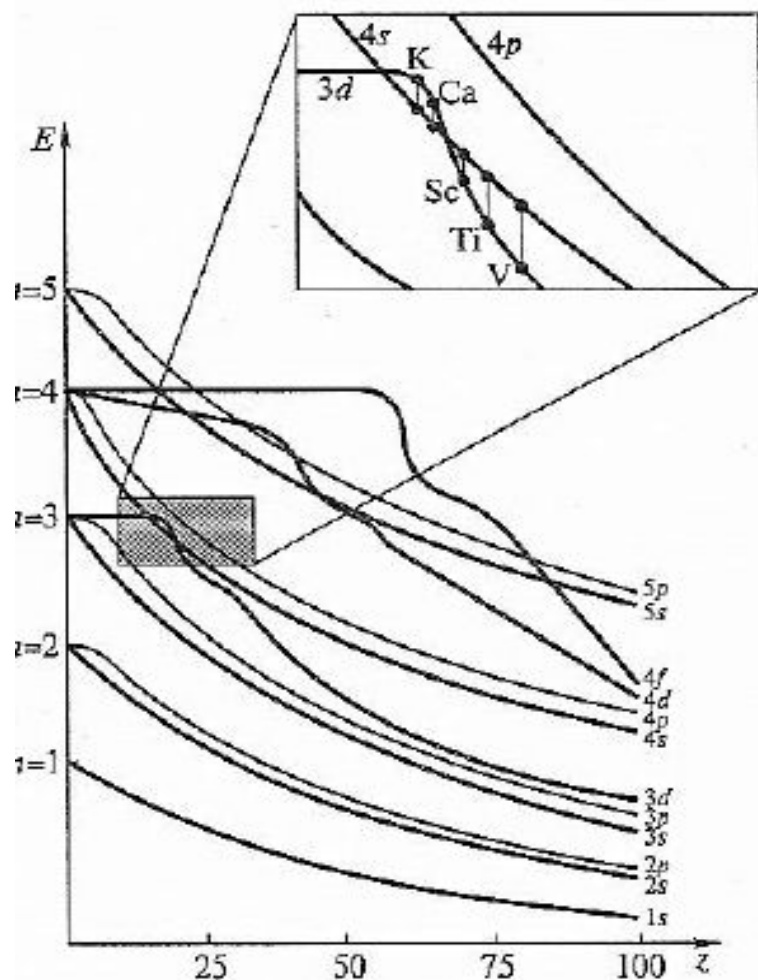
${}_{21}\text{Sc} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$

Почему **3d** ($n+l=5$), а не **4p** ($n+l=5$) ?

Второе правило Клечковского:

при одинаковой сумме $n+l$ заполняются электронами орбитали с меньшим значением n .

Энергия орбиталей



Зависимость энергии орбиталей от заряда ядра (n — главное квантовое число)

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 6d < 5f.$$



Распределение орбиталей водородоподобного атома по энергиям; n — главное квантовое число

${}_{24}\text{Cr}$

напрашивается: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$,

но самом деле : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ **$3d^5 4s^1$** .

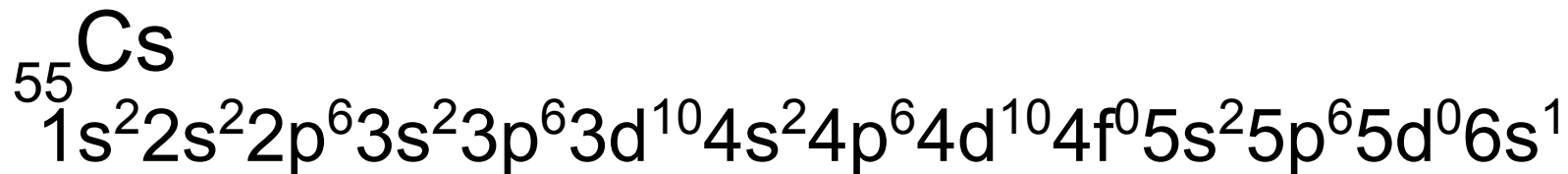
Оказалось, что состояние с наполовину заполненным d-подуровнем является более устойчивым. То же относится и к состоянию с полностью заполненным d-подуровнем.

Поэтому у ${}_{29}\text{Cu}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ **$3d^{10} 4s^1$**

По этой причине медь может быть одновалентной, например, CuCl - монохлорид меди известное вещество при производстве печатных плат.

У элементов 5 периода практически то же самое , что и у элементов 4 периода.

6 период.



4f: $n+l=4+3=7$; 5d: $n+l=5+2=7$; 6s: $n+l=6+0=6$

Таким образом начинает заполняться 6s-подуровень. У бария- $6s^2$, а далее начинается заполнение 4f-подуровня.

Правда у лантана ... $5d^1 6s^2$, но у церия уже
..... $4f^2 6s^2$