

Строение атома

Впервые понятие “атом” (неделимый) было введено греческими философами (Левкиппом, Демокритом) в V веке до нашей эры. (*умозрительное представление*)

В начале XIX века английский химик и физик Дж. Дальтон вновь предположил, что вещества состоят из мельчайших частиц - атомов. (*атомы – реальные частицы, неделимые*)

Свойства некоторых элементарных частиц

Частица	Символ*	Масса, а.е.м.	Масса,** г	Заряд***, e
Протон	${}_1^1p$	1,0073	$1,67 \cdot 10^{-24}$	+1
Нейтрон	${}_1^0n$	1,0087	$1,67 \cdot 10^{-24}$	0
Электрон	e^-	0,00055	$9,1 \cdot 10^{-28}$	-1
Позитрон	e^+	0,00055	$9,1 \cdot 10^{-28}$	+1

* Верхний индекс обозначает массовое число, а нижний — заряд.

** В качестве атомной единицы массы принята $1/12$ массы атома изотопа ^{12}C .

*** Элементарный заряд $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

АТОМ

ЯДРО

(протоны и нейтроны)

Определяют массу
атома и заряд ядра,
радиоактивные
свойства

ЭЛЕКТРОНЫ

Определяют
химические
свойства

В конце XIX и начале XX веков появились экспериментальные доказательства сложной структуры атома:

- при освещении металла с его поверхности испускаются носители электрического заряда

- между катодом и анодом в вакуумированной трубке возникает поток отрицательно заряженных частиц - электронов

- при сильном воздействии катодных лучей на вещество возникает электромагнитное излучение, подобное световому, но с гораздо более высокой частотой

- явление самопроизвольного превращения одного химического элемента в другой, сопровождающееся испусканием электронов, положительно заряженных частиц, других Э.ч. и рентгеновского излучения

Итак, установлено, что **атомы** состоят из **отрицательно и положительно заряженных частиц**, сильно взаимодействующих между собой.

Возник вопрос: **как же устроен атом?**

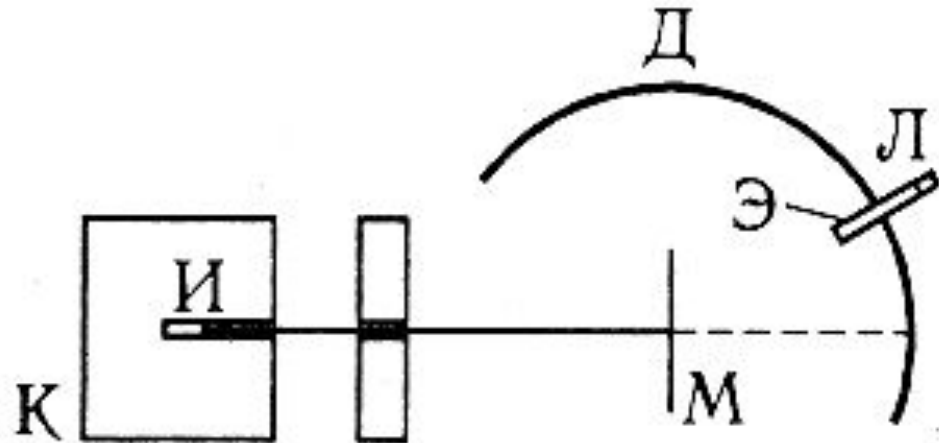
Модель Томсона

- отрицательно заряженные электроны в «море»
положительного электричества - «*пудинг с изюмом*»

Суммарный отрицательный заряд электронов приравнивается его суммарному положительному заряду - атом нейтрален.

Модель Резерфорда

«*планетарная*» - из опытов по рассеянию альфа-частиц на золотой фольге



К – Pb-капсула, И – источник α -частиц, М – фольга, Э – экран, Л – лупа, Д - дуга

В **центре атома** находится очень маленькое положительно заряженное **ядро**, размеры которого $\approx$ в 100 000 раз меньше размеров самого атома.

Ядро включает в себе почти всю массу атома и несет положительный заряд.

Вокруг ядра движутся **электроны**, число которых определяется зарядом ядра.

Внешняя траектория движения электронов определяет внешние **размеры** атома.

Опыты Резерфорда не только выявили **существование атомного ядра**, но и позволили определить его **заряд**.

Порядковый номер элемента равен положительному **заряду ядра** его атома.

Поскольку атом электронейтрален – **число электронов** в атоме элемента также равно его порядковому номеру.

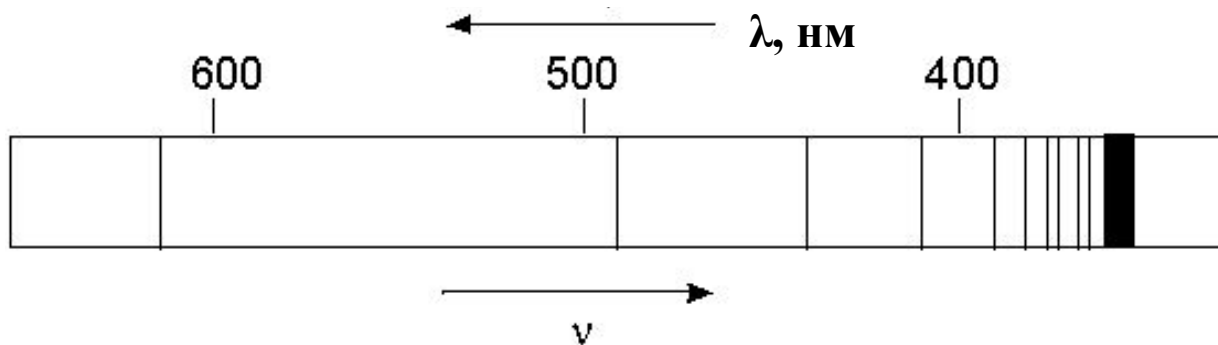
Новое обоснование расположения элементов в ПС и устранение кажущихся противоречий в положении
Te и I, Ar и K, Ni и Co.

Было определено общее число мест в ПС между **H** и **U** - (92).
6 вакантных мест. Открыты элементы с **№ 72 (Hf), 75 (Re)**.
Элементы с **№ 43 (Tc), 61 (Pm), 85 (At), 87 (Fr)** получены искусственным путем.

**Были получены экспериментальные сведения о структуре атома
(спектры поглощения и спектры испускания)**

Нагретые **твердые** тела и **жидкости** дают **сплошной спектр** излучения

Спектры раскаленных газов содержат ряд **отдельных линий**
(при определенных длинах волн) – **линейчатые спектры**



Линейчатый спектр **атома водорода** в видимой и близкой
УФ-области спектра (серия Бальмера).
(ν - частота, λ - длина волны)

Формула Бальмера:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

где n_1 и n_2 - целые числа;
 R - постоянная Ридберга.

При $n_1 = 1$ и $n_2 = 2, 3, 4, \dots$ - в ультрафиолетовой области **(серия Лаймана)**,

при $n_1 = 2$ и $n_2 = 3, 4, 5, \dots$ - в видимой области **(серия Бальмера)**,

при $n_1 = 3$ и $n_2 = 4, 5, 6, \dots$ - в инфракрасной области **(серия Пашена)**

и т.п.

Планетарная модель строения атома **неспособна** объяснить:

- линейчатый спектр испускания атомов водорода
- объединение линий спектра в серии
- почему притяжение между электроном и ядром не приводит к “падению” электрона на ядро, то есть - к исчезновению атома?

Однако большинство атомов существует сколь угодно долго !

Выход из создавшегося положения - датский физик

Нильс Бор

(1913 г., теория атома по Бору).

К началу XX века было известно:

Наличие линейчатых спектров испускания и поглощения атомов и молекул указывают на то, что

**энергия испускается и поглощается не непрерывно,
а отдельными порциями (!)**

М. Планк выдвинул гипотезу о квантовании энергии в природе (1900 г):

Энергия изменяется скачкообразно - квантуется.

Наименьшая порция (квант) энергии определяется
уравнением Планка:

$$E = h \cdot \nu$$

где ***h*** - постоянная Планка, $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж.с, ***ν*** - частота.

свет

корпускулярные свойства
(фотоэффект, отражение, образования четкой тени от макрообъектов)

волновые свойства
(интерференция и дифракция)

Связь между **корпускулярными** и **волновыми** свойствами:

Планк: энергия кванта электромагнитного излучения – *фотона* равна $E = h \cdot \nu$

Эйнштейн: та же энергия равна

$$E = m \cdot c^2$$

тогда: $h \cdot \nu = m \cdot c^2$

учитывая: $\lambda \cdot \nu = c$

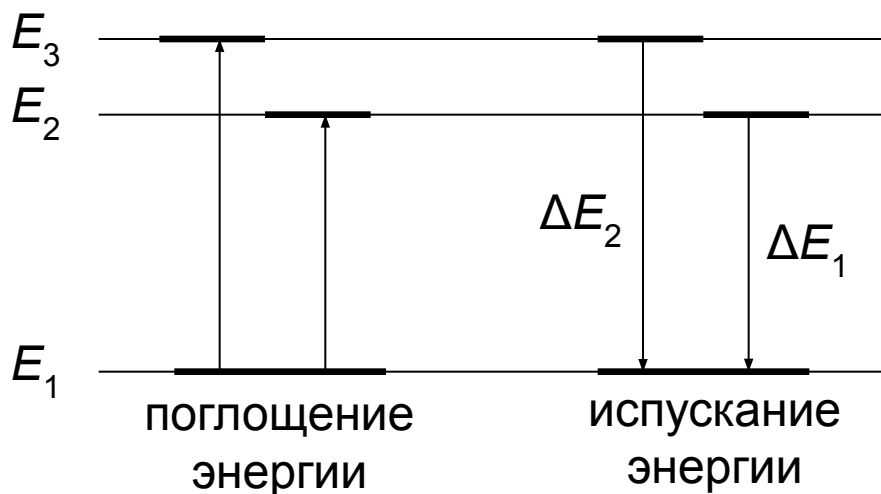
$$\frac{h \cdot c}{\lambda} = m \cdot c^2 \rightarrow \lambda = \frac{h}{m \cdot c}$$

характеризует волновые свойства

характеризует корпускулярные свойства

Оставаясь на позициях *планетарной модели*, и учитывая квантовую теорию света, Бор постулировал:

1. В атоме, который не подвержен сильным внешним воздействиям, электрон движется не излучая энергии.
2. Энергия электронов в атоме не может быть любой, она принимает строго определенные значения. Электрон при этом может находиться на строго определенных энергетических уровнях.
3. Атом излучает или поглощает энергию при переходе электрона с одного энергетического уровня на другой.



$$\Delta E_1 = E_2 - E_1 = h \cdot \nu_1 ;$$
$$\Delta E_2 = E_3 - E_1 = h \cdot \nu_2 ;$$

$$\text{т.к. } \Delta E_2 > \Delta E_1,$$
$$\text{то } \nu_2 > \nu_1$$

Частота излучения связана с энергией, излученной во время перехода

Теория Бора **успешно** объяснила:

- появление **линейчатого спектра**
- наличие **серий** в спектре испускания атомов водорода

Истинный триумф теории Бора – выражение **постоянной Ридберга** через фундаментальные константы:

(согласуется с эксп. значением в пределах 0.02%)

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3 c}$$

Однако она имела и серьезные **недостатки**:

- Количественные **расчеты многоэлектронных** атомов оказались чрезвычайно сложными и практически **не осуществимыми**.
- Постулаты Бора были остроумной догадкой о строении атома водорода, но они **не имели физического обоснования**.
- Теория не объясняла **тонкую структуру** спектров атомов, заключающуюся в том, что отдельные линии расщепляются на несколько других. Она ошибочно описывала **магнитные** свойства атома водорода, принципиально не могла правильно описать образование **химической связи** в молекулах.

А можно ли описывать поведение микрочастиц с позиций макромира?

Луи де Бройль (1924 г.):

распространил двойственность природы света - на вещество (поток любых материальных частиц должен обладать и волновыми свойствами).

Движение частицы было сопоставлено с распространением волны:

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad \text{где } v - \text{ скорость движения частицы с массой } m$$

Вскоре было **экспериментально** установлено, что пучки электронов и нейтронов и даже легких атомов могут давать **интерференционные** и **дифракционные** эффекты при пропускании (или отражении) их через **кристаллическую решетку** некоторых соединений.

Из уравнения де Бройля следует, что для **электрона**, который имеет **массу** $9,109 \cdot 10^{-31}$ кг, движущегося со **скоростью**, равной, например, 1/100 скорости света ($v = (1/100) \cdot 2,998 \cdot 10^8$ м/с) **длина волны**:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 100}{9,109 \cdot 10^{-31} \cdot 2,998 \cdot 10^8} = 2,426 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$



Волновая природа объектов проявляется только при **огибании** препятствий, прохождении через **щели**, размеры которых сравнимы с **длиной волны де Бройля**.

(человек, камень, пуля – макрообъекты, им соответствуют волны слишком малой длины, чтобы их обнаружить экспериментально)

Соотношение между атомными единицами и единицами СИ

Наименование	Атомная система	Система СИ
Заряд электрона	-1	$-1,602 \cdot 10^{-19}$ К
Масса электрона	1	$9,108 \cdot 10^{-31}$ кг
Единица длины	1	$5,292 \cdot 10^{-11}$ м
Единица энергии	1	$4,360 \cdot 10^{-18}$ Дж, 2625 кДж/моль
Единица времени	1	$2,42 \cdot 10^{-17}$ с
Единица действия	1	$1,054 \cdot 10^{-34}$ Дж·с

**Правильное описание движения электрона
в атоме должно учитывать его
двойственный характер.**

~~классическая механика Ньютона~~

квантовая механика (Гейзенберг, Шредингер)

Квантово-химическое описание состояний электронов в атоме:

- I. **Квантование энергии излучения** (существуют строго определенные состояния e в атоме)
- II. **Принцип неопределенности Гейзенберга.** (1927 г.) (рассчитывают вероятность нахождения e в той или иной точке пространства вокруг ядра)
- III. **Двойственная природа электрона.**

Квантование энергии излучения

Объясняется наличием **строго определенных состояний** e в атоме. Разность энергий этих состояний равна кванту энергии E (излучаемой или поглощаемой при переходе электрона из одного состояния в другое), которая рассчитывается по формуле Планка: $E = h\nu$

Принцип неопределенности Гейзенберга

$$\Delta x \cdot \Delta v = h / (2\pi m) \quad (\text{где } \Delta - \text{погрешность определения})$$

Например: для e ($m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг): $h / (2\pi m) \approx 10^{-4}$

при $\Delta x = 0,001$ нм или 10^{-12} м (это точность определения радиуса атома)

получим $\Delta v = 10^8$ м/с (v электрона в атоме $\sim 10^6 - 10^7$ м/с, т.е. $v < \Delta v$)

Как квантовая механика описывает движение e^- в атоме?

Классическая механика:

для любой частицы имеет место закон сохранения энергии:

$$T + U = E ,$$

где:

T - кинетическая энергия,

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$$

p - импульс,

$$p = mv$$

U - потенциальная энергия

E - полная энергия, являющаяся постоянной.

В квантовой механике вводится функция:

H (функция Гамильтона)

и ее **нахождение** эквивалентно расчету полной энергии системы.

Принцип неопределенности → состояние микрочастицы полностью описывается **не ее координатой и скоростью**, а некоторой **функцией ψ** “пси” - *волновой функцией*.

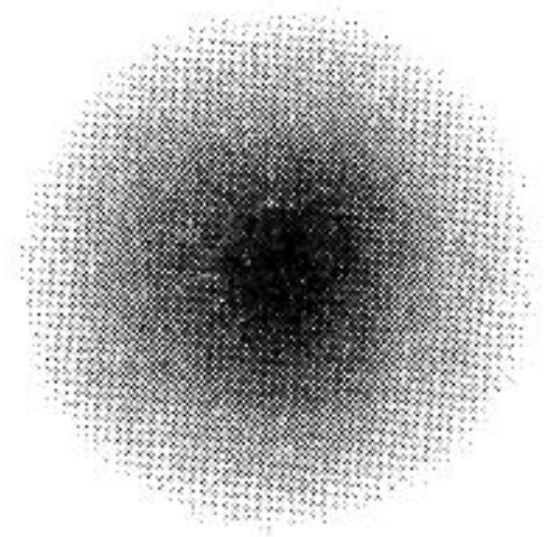
Функция ψ , описывающая состояние электрона в атоме или молекуле и являющаяся обычной математической функцией, называется **орбиталью**.

Квантовые процессы имеют **вероятностный** характер, поэтому квадрат функции **ψ** характеризует **вероятность нахождения электрона** в заданной точке пространства.

ψ - орбиталь

ψ^2 - мера вероятности, электронное облако

Под электронным облаком будем понимать область пространства вблизи ядра атома, в котором сосредоточена преобладающая часть (**$\sim 90\%$**) заряда и массы электрона



Фундаментальный закон квантовой механики — **уравнение Шредингера**

Если состояние системы (ψ) не изменяется во времени,
говорят, что «система находится в стационарном
состоянии»

Форма записи закона сохранения
энергии в квантовой механике:

$$H = \frac{p^2}{2m} + U = E = \text{const},$$

Кинетическая энергия

Потенциальная энергия

Вместо **физических величин** (импульс, координата, энергия и т.д.) применяются **операторы** (определенные математические правила для вычисления этих величин при помощи **Ψ** – функции).

Пример:

$$\hat{p} := -i \nabla \Psi \quad (:= \text{знак соответствия})$$

i – «мнимая единица» ($i^2 = -1$)

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \quad (\nabla - \text{«набла»})$$

$\hat{U} := U \cdot \Psi$ (умножаем функцию на “классическое” выражение для Пт эн.)

$\hat{E} := E \cdot \Psi$ (полная энергия - ищем коэффициент перед Ψ – функцией, который должен удовлетворять закону сохранения энергии)

После подстановки квантовых аналогов классических величин получаем:

$$-\frac{\nabla^2 \psi}{2} + U \cdot \psi = E \cdot \psi$$

или, окончательно:

$$\hat{H} \psi = E \cdot \psi$$

Уравнение Шредингера

для стационарных состояний электрона в
потенциальном поле U

$$\text{где } \hat{H} = -\frac{\nabla^2}{2} + U$$

- оператор Гамильтона
(гамильтониан)

Итак, чтобы изучить **состояния микрочастиц**, необходимо описать **потенциальную энергию** частицы в явном виде и затем решить конкретную форму **уравнения Шредингера**

На волновую функцию ψ накладываются граничные условия:

- а) однозначность
- б) непрерывность
- в) стремление к нулю в бесконечности
- г) нормированность

Точное решение уравнения Шредингера получено только для атома водорода (и водородоподобных* систем).
Для остальных атомов – приближенно (!)

* -случай одного электрона, находящегося в сферическом поле ядра (одноэлектронные ионы)

Квантовые числа

В атоме водорода потенциальная энергия электрона определяется его кулоновским притяжением к ядру:

$$U = -\frac{1}{r}$$

r – расстояние от ядра

(в атомных единицах заряды электрона и ядра равны -1 и +1)

Подставляем выражение для U в уравнение Шредингера – получаем волновую функцию ψ , зависящую от некоторых **трех величин**, принимающих **разрешенные целочисленные значения**.

Эти величины называют **квантовыми числами** (n, l, m_l).

Решение волнового уравнения, найденного для конкретного набора n, l, m_l , называется **собственной функцией**, и соответствует **атомной орбитали** водорода

Квантовое число	Принимаемые значения	Характеризуемое свойство	Примечание
Главное (n)	1, 2, 3, ..., ∞	Энергия (E) уровня. Среднее расстояние (r) от ядра	$n = \infty$ — отсутствие взаимодействия с ядром, $E = 0$
Орбитальное (l)	0, 1, ..., ($n - 1$) всего n значение для данного n	Орбитальный момент количества движения — форма орбитали	Обычно используют буквенные символы: l : 0 1 2 3 4 $s p d f g$
Магнитное (m_l)	$-l, \dots, 0, \dots, l$ всего $2l + 1$ значение для данного l	Ориентация момента количества движения — расположение орбитали в пространстве	При помещении в магнитное поле орбитали с различными m_l имеют разную энергию

Уровни энергии электрона в атоме водорода



Если на уровне несколько орбиталей - они имеют равную энергию (вырождены)

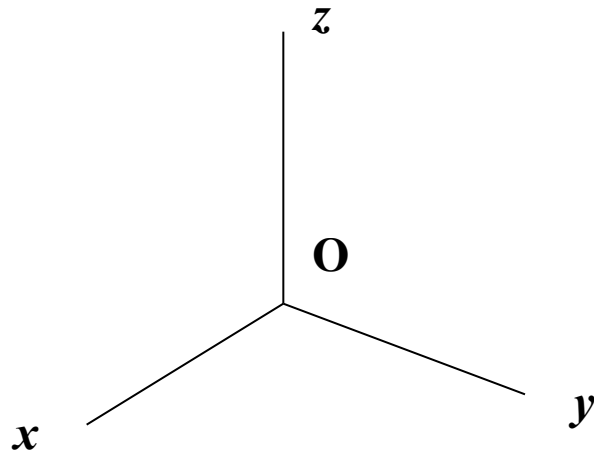
В одноэлектронной системе с зарядом ядра Z главное квантовое число n однозначно определяет энергию электрона

$$E_n = -RZ^2/n^2$$

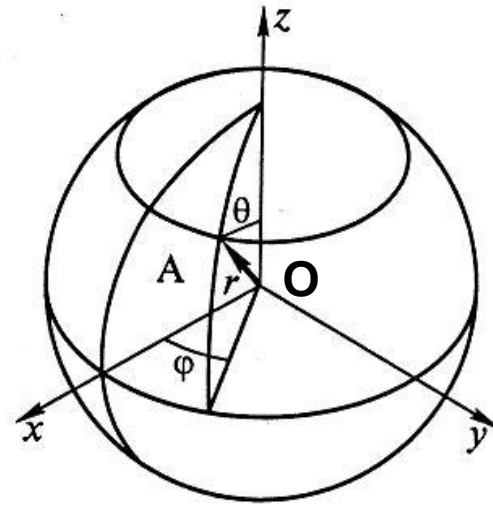
$$E_n = -RZ^2/n^2 = -1312/n^2 \text{ кДж/моль}$$

Основному состоянию атома водорода соответствует $n = 1$ с $E_1 = -1312$ кДж/моль

Описание состояния электрона в атоме



декартова система координат
 $\psi(x, y, z)$

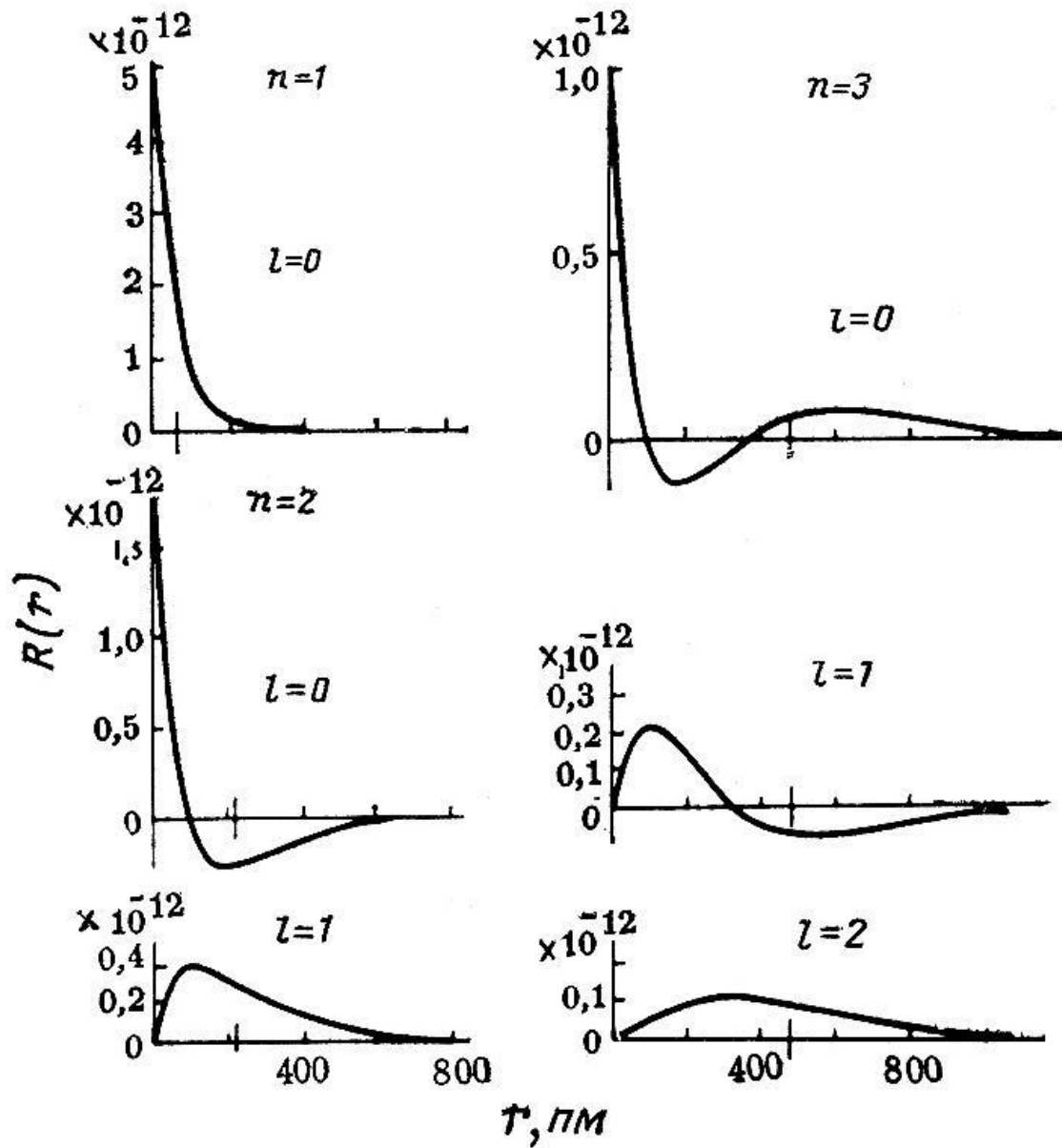


сферическая система координат
 $\psi(r, \theta, \phi)$

$$\psi(x, y, z) \rightarrow \psi(r, \theta, \phi) \rightarrow R(r)Y(\theta, \phi)$$

$R(r)$ - **радиальная** составляющая волновой функции – отвечает за **характер изменения** электронной плотности по мере удаления от ядра

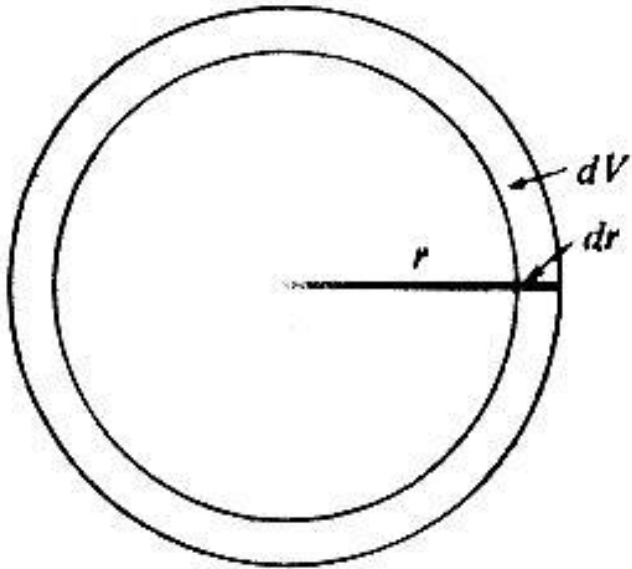
$Y(\theta, \phi)$ - **угловая** составляющая волновой функции – определяет **форму** и **ориентацию** электронного облака



Радиальные составляющие собственных **функций** атома водорода для $n = 1, 2, 3$

Как меняется **вероятность** нахождения электрона
в различных точках **объема атома**?

Атом – «матрешка»



отдельные слои толщиной dr и объемом dV

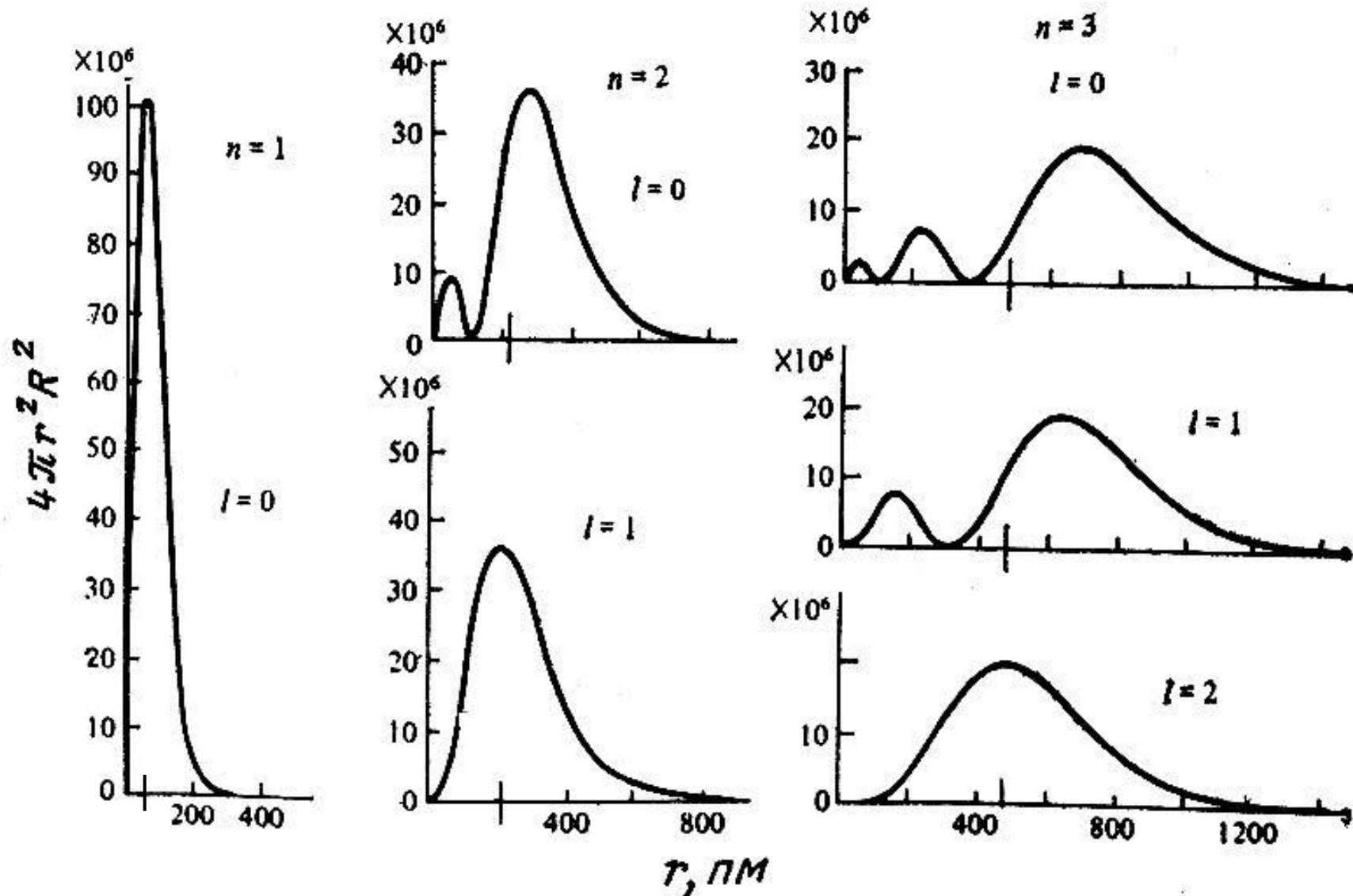
Объем всей сферы $V = 4\pi r^3 / 3$

Отсюда: $dV = 4\pi r^2 dr$

$$R^2 dV = 4\pi r^2 R^2 dr$$

Значения $4\pi r^2 R^2$ всегда положительны (!)

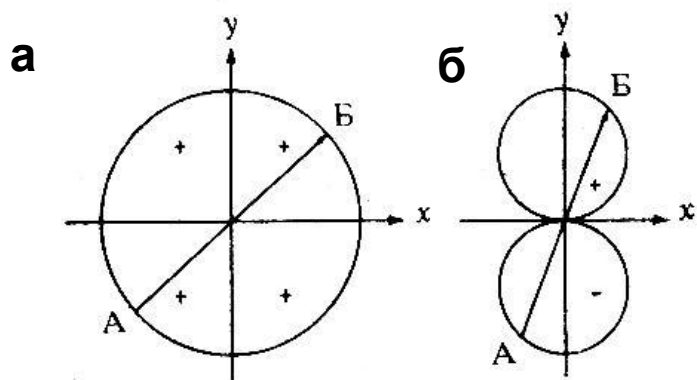
Электронная плотность на разных расстояниях от ядра - **различна**



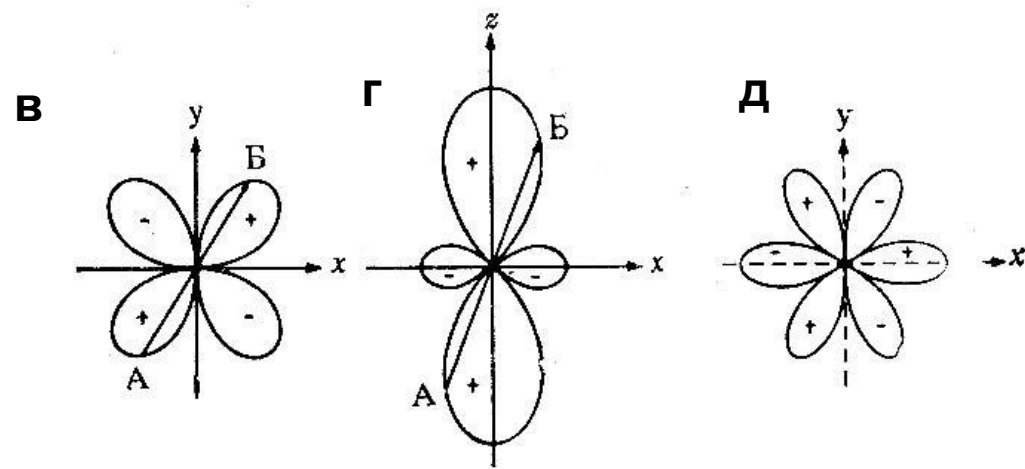
Функции радиального распределения вероятности нахождения электрона в атоме водорода для $n = 1, 2, 3$

Угловая составляющая волновой функции определяет
форму электронного облака орбитали (s, p, d, f) и их
ориентацию в пространстве

Атомные **орбитали** не имеют прямого физического смысла –
это геометрические **образы** функции ψ^2

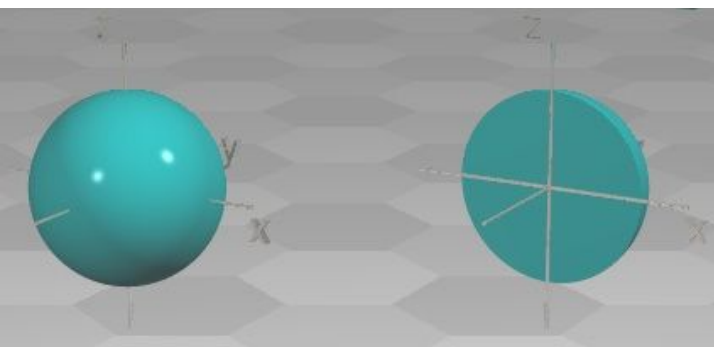


Угловые составляющие волновых
функций для некоторых орбиталей:



а – s-орбиталь
б – p-орбиталь
в – d_{xy} -орбиталь
г – d_{z^2} -орбиталь
д – $f_{x(x^2-3y^2)}$ -орбиталь

Волновое уравнение для 1s – орбитали (иллюстрации с сайта <http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/>)



Function	Equation
<u>Radial wave function</u> , R_{1s}	$= 2 \times Z^{3/2} \times e^{-\rho/2}$
<u>Angular wave function</u> , Y_{1s}	$= 1 \times (1/4\pi)^{1/2}$
<u>Wave function</u> , ψ_{1s}	$= R_{1s} \times Y_{1s}$ $= 2Z^{3/2}e^{-\rho/2} \times (1/4\pi)^{1/2}$
<u>Electron density</u>	$= \psi_{1s}^2$
<u>Radial distribution function</u>	$= 4\pi r^2 \psi_{1s}^2$

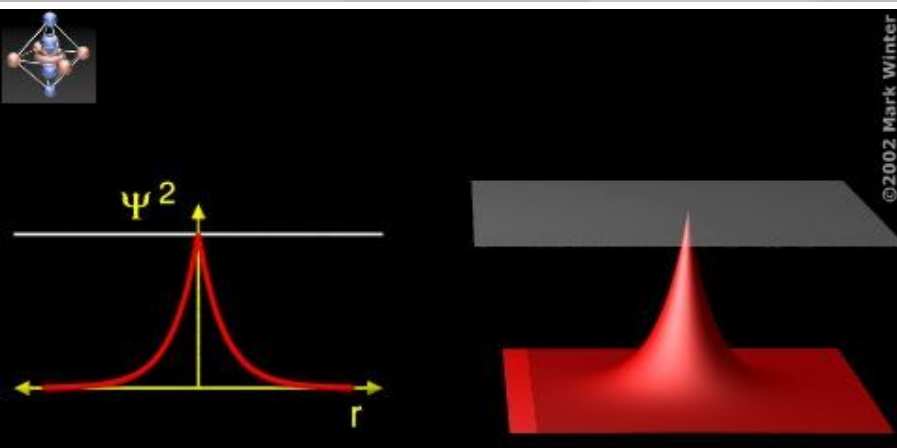
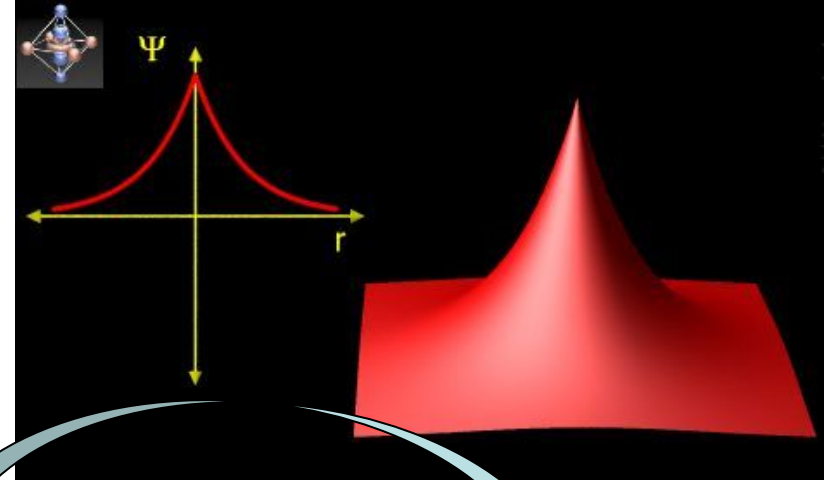
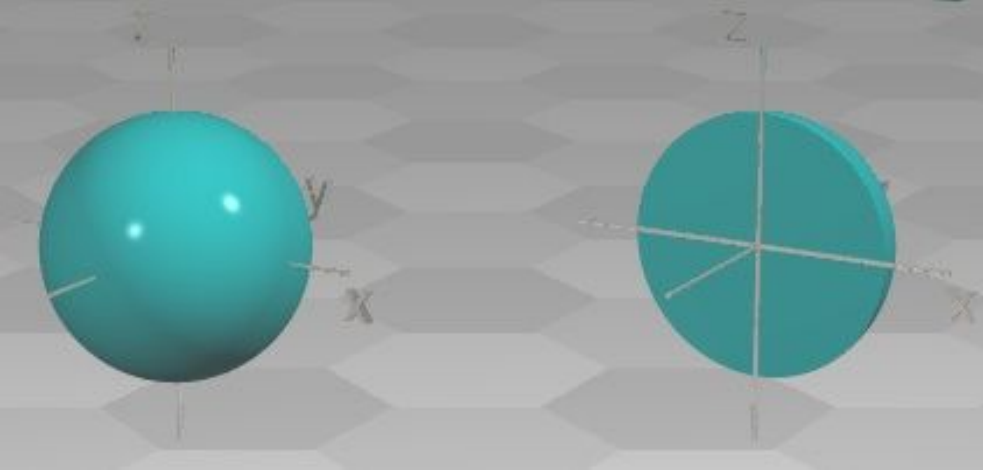
r = radius expressed in atomic units (1 Bohr radius = 52.9 pm)

π = 3.14159 approximately

e = 2.71828 approximately

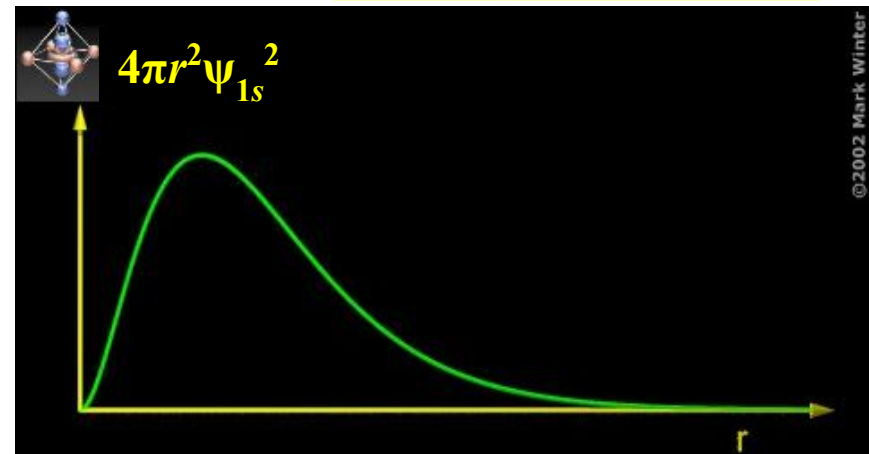
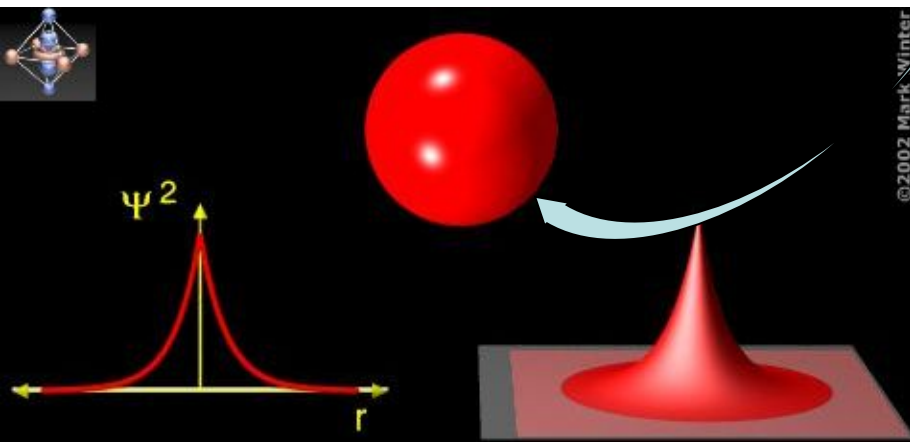
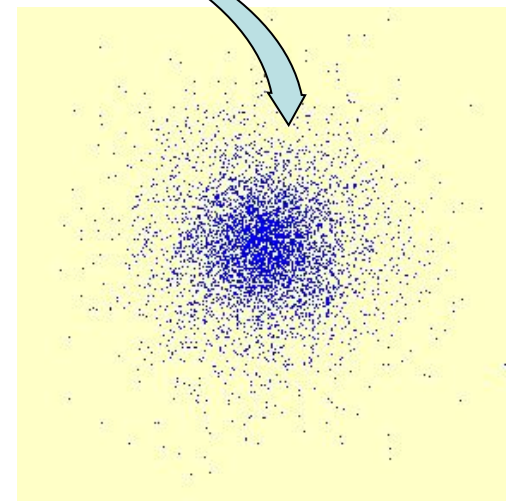
Z = effective nuclear charge for that orbital in that atom.

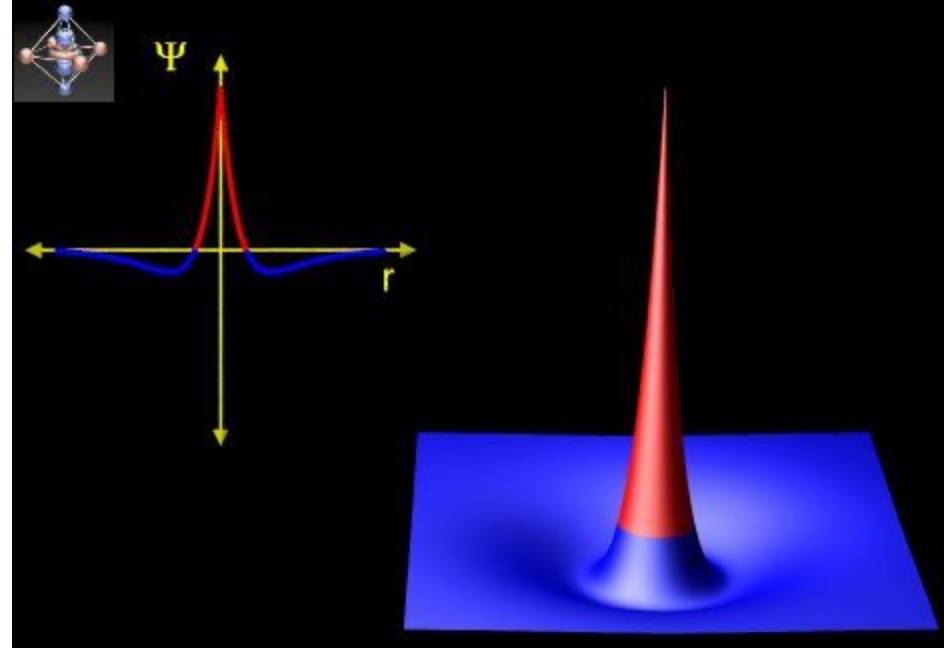
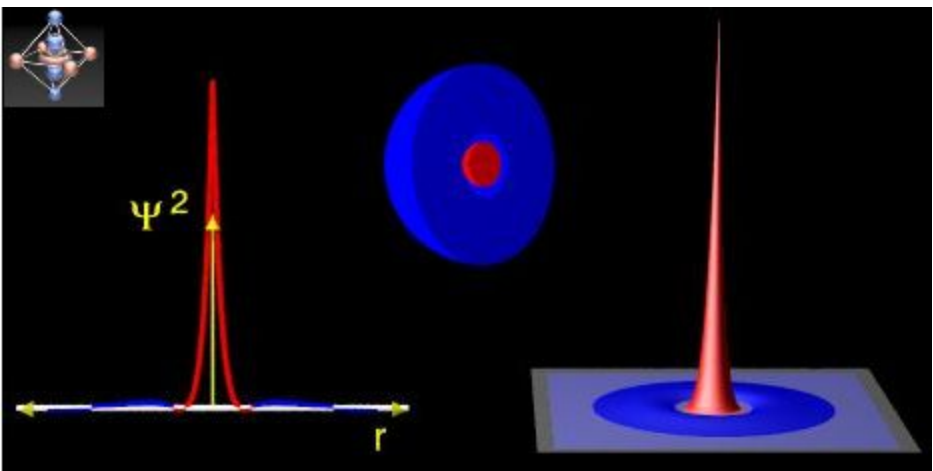
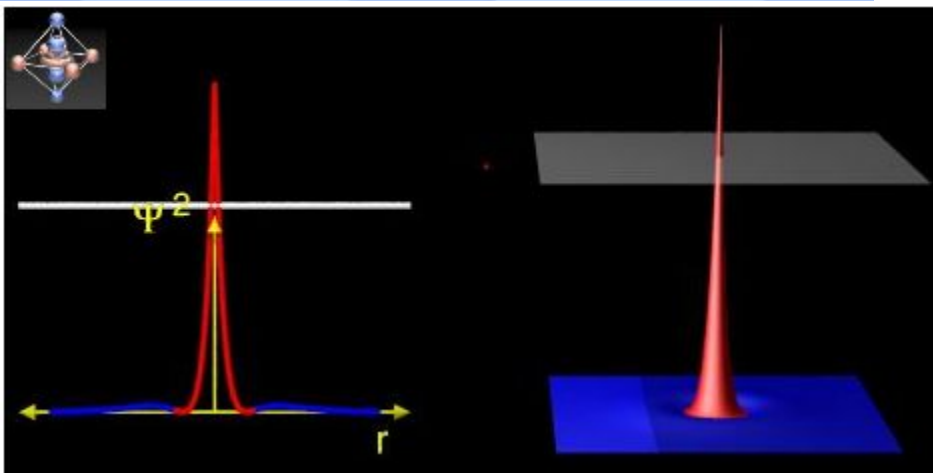
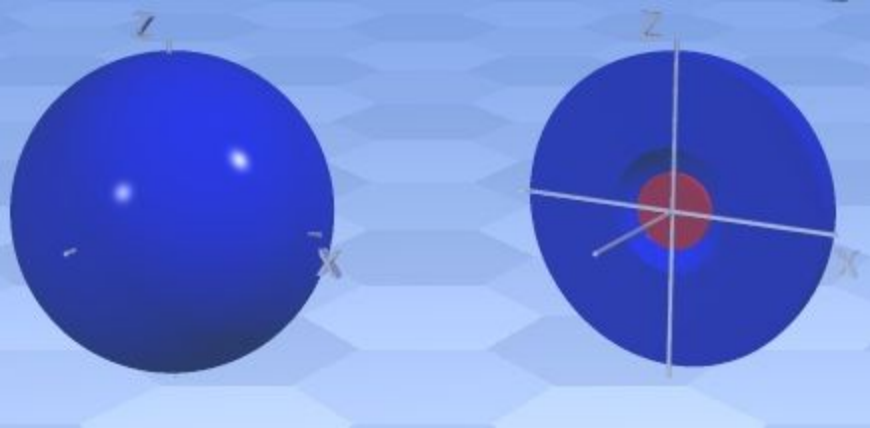
$\rho = 2Zr/n$ where n is the principal quantum number (1 for the 1s orbital)



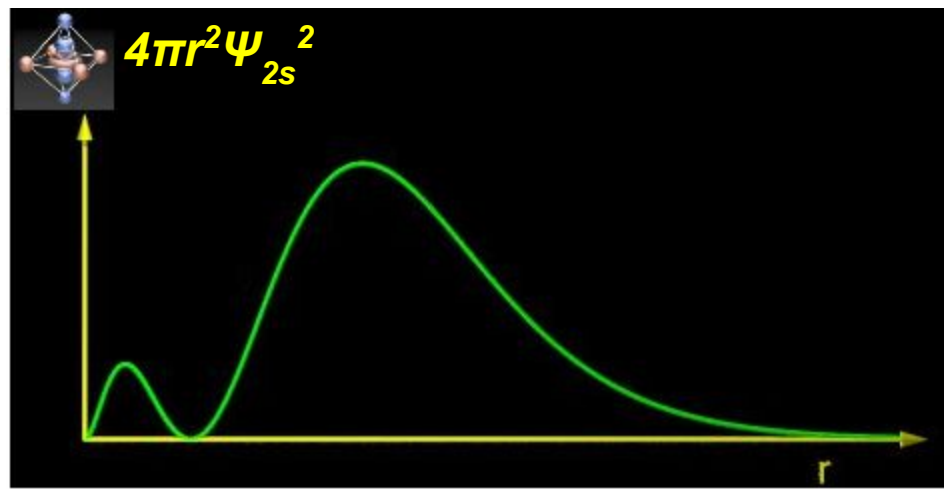
вероятность
нахождения
электрона 90%

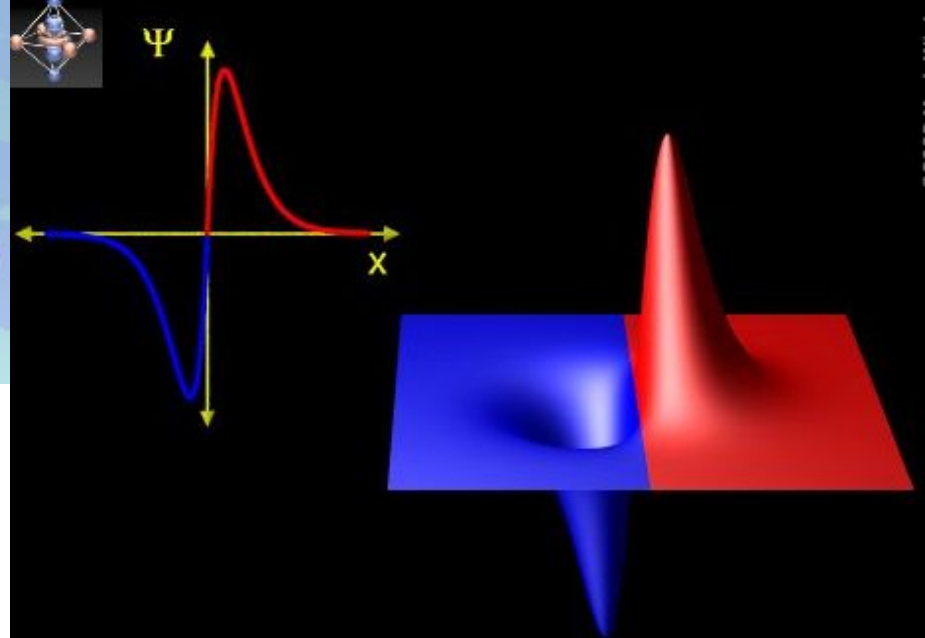
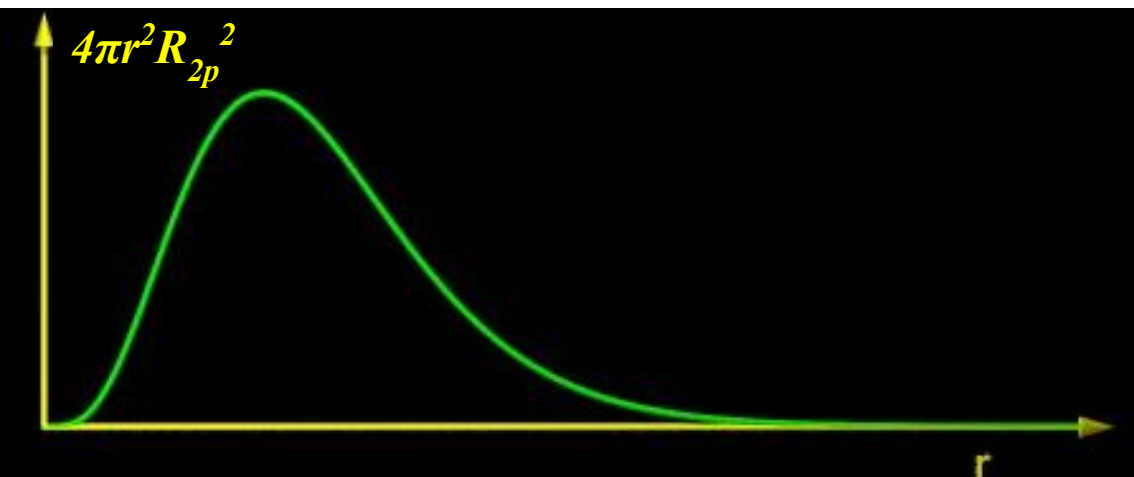
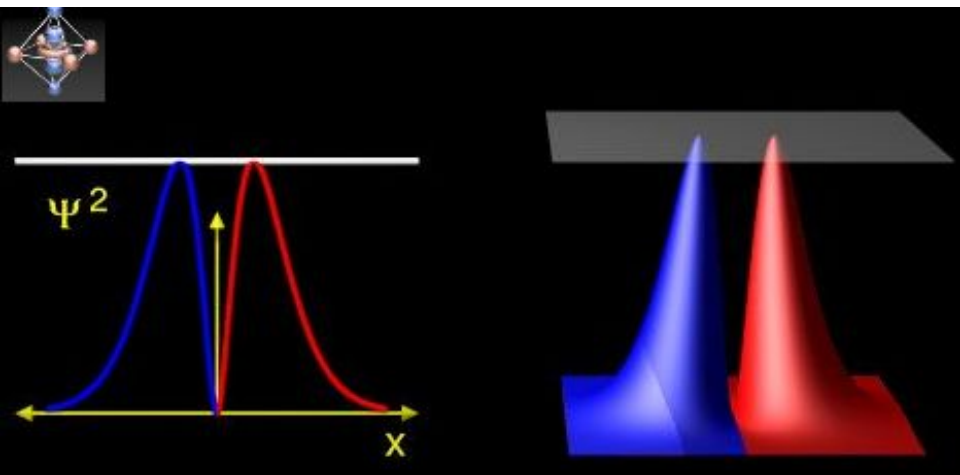
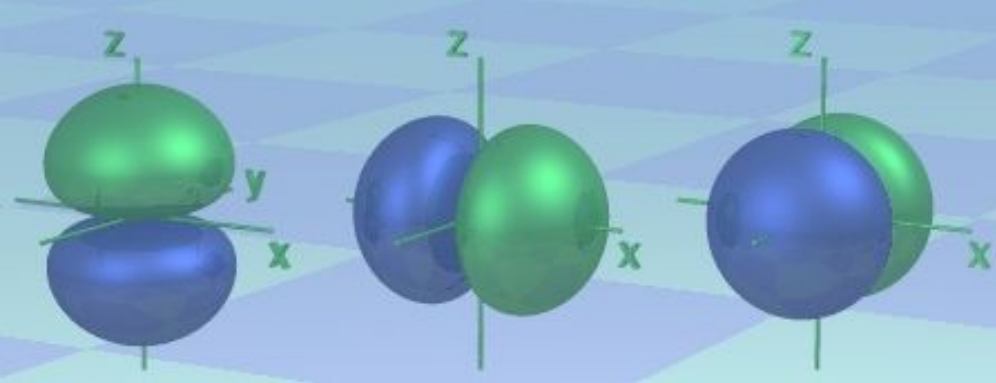
1s



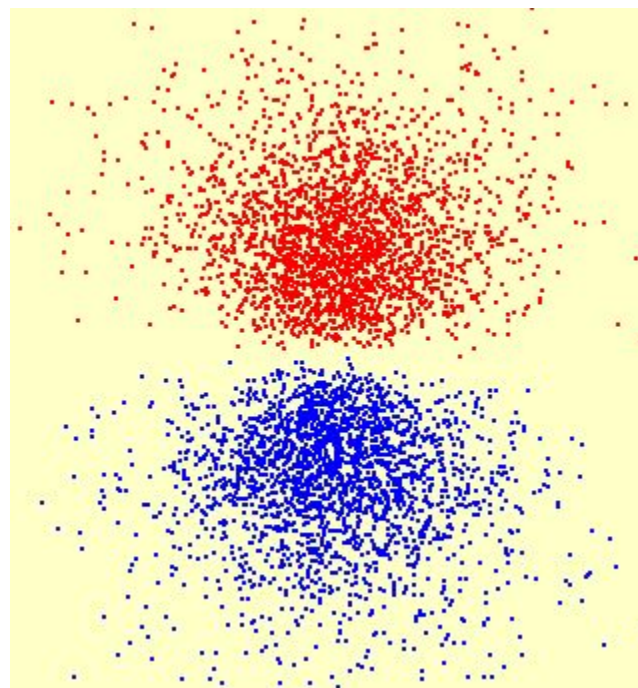


2s





2p

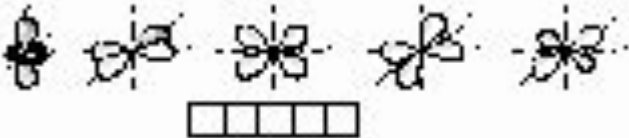
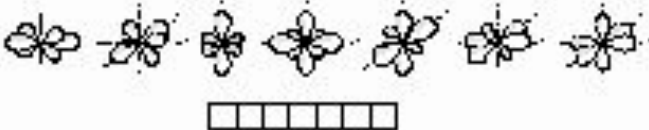


Квантовые числа, характеризующие электрон в атоме

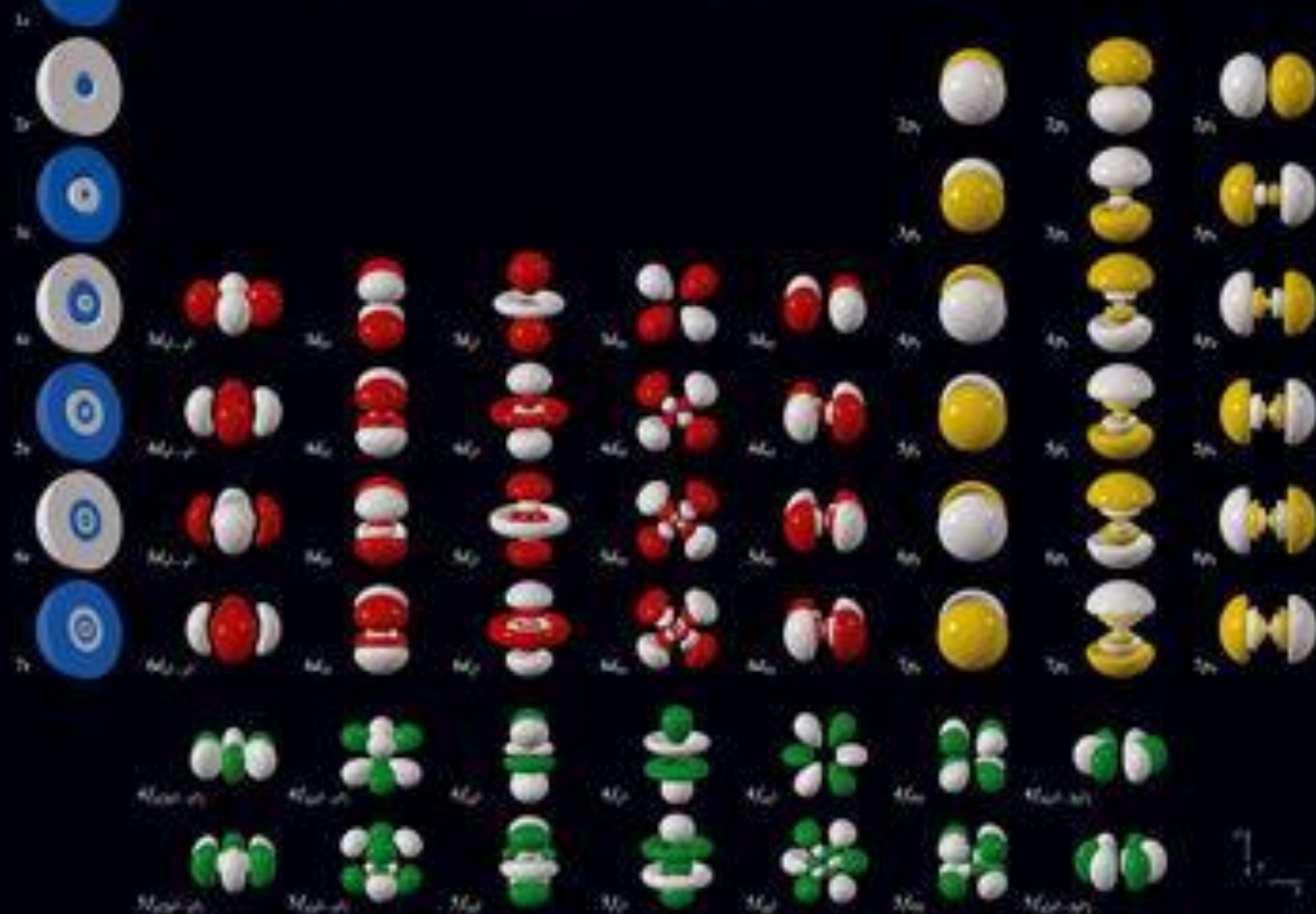
Квантовое число	Принимаемые значения	Характеризуемое свойство	Примечание
Главное (n)	1, 2, 3, ..., ∞	Энергия (E) уровня. Среднее расстояние (r) от ядра	$n = \infty$ — отсутствие взаимодействия с ядром, $E = 0$
Орбитальное (l)	0, 1, ..., ($n - 1$) всего n значение для данного n	Орбитальный момент количества движения — форма орбитали	Обычно используют буквенные символы: l : 0 1 2 3 4 $s p d f g$
Магнитное (m_l)	$-l, \dots, 0, \dots, l$ всего $2l + 1$ значение для данного l	Ориентация момента количества движения — расположение орбитали в пространстве	При помещении в магнитное поле орбитали с различными m_l имеют разную энергию
Спиновое (m_s)	$\pm 1/2$ не зависит от свойств орбитали	Ориентация собственного магнитного момента	Обозначают $\uparrow$ или $\downarrow$

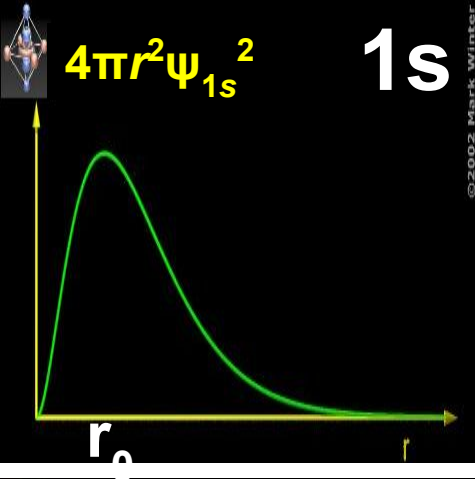
Состояние **электрона** в атоме полностью определяется **четырьмя квантовыми числами**

Количество и типы орбиталей, разрешенных для отдельных электронных подболочек

Электронные подболочки	Значение магнитного квантового числа	Количество орбиталей (ячеек)	Условное изображение
1s	0	1	
2p	-1, 0, +1	3	
3d	-2, -1, 0, +1, +2	5	
4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7	

The Orbitron gallery of atomic orbitals





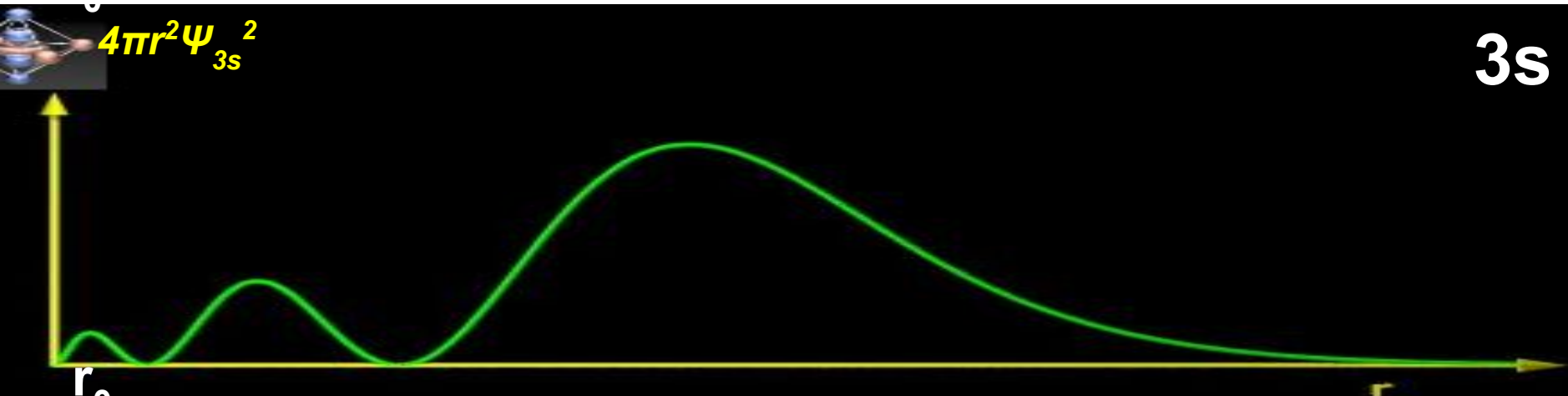
Максимумы (электронная плотность максимальна)

Число максимумов равно $(n - l)$



Узловые точки (электронная плотность минимальна)

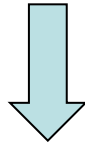
Число узловых точек равно $(n - l) - 1$



Уравнение Шредингера → основные характеристики атома

Энергия отрыва электронов

Энергия присоединения электронов



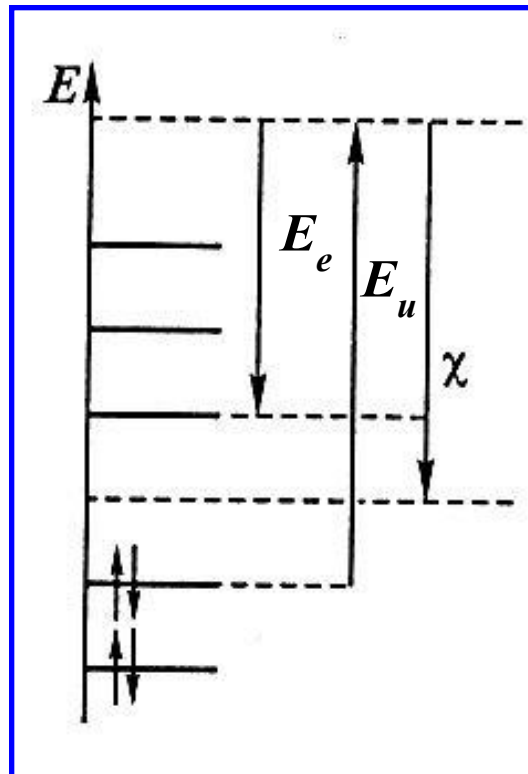
Потенциал ионизации ($E_{\text{и}}$)



Сродство к электрону ($E_{\text{е}}$)

Для водорода $E_{\text{и}}$
составляет 13.6 эВ
(1312 кДж/моль)

$E_{\text{и}} > 0$ – энергия
затрачивается на
ионизацию



Для водорода $E_{\text{е}}$
составляет 0.75 эВ
(73 кДж/моль)

$E_{\text{е}} > 0$ – электрон
приобретается с
выделением энергии

Многоэлектронные атомы

Используется
одноэлектронное
приближение



Это позволяет использовать **атомные орбитали** и **квантовые числа**

(электрон “видит” не все ядро атома, а лишь некоторую его часть)

конкретный электрон находится в поле ядра, экранированном полем **остальных электронов**



Данный заряд ядра называется **эффективным зарядом ядра** данной орбитали (Z^*):

$$U = -\frac{Z^*}{r}$$



Уравнение
Шредингера

Полная энергия
электрона в
многоэлектронном атоме:

$$E = -\frac{1}{2} \left(\frac{Z^*}{n} \right)^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots \infty$$

Главное квантовое число характеризует
энергию электрона в атоме.

Энергия электронных оболочек многоэлектронного атома

Переходы электронов с уровня (n_1) на уровень (n_2):

$$E_1 = -\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{Z^*}{n_1} \right)^2$$

$$E_2 = -\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{Z^*}{n_2} \right)^2$$

тогда частота поглощенного излучения равна

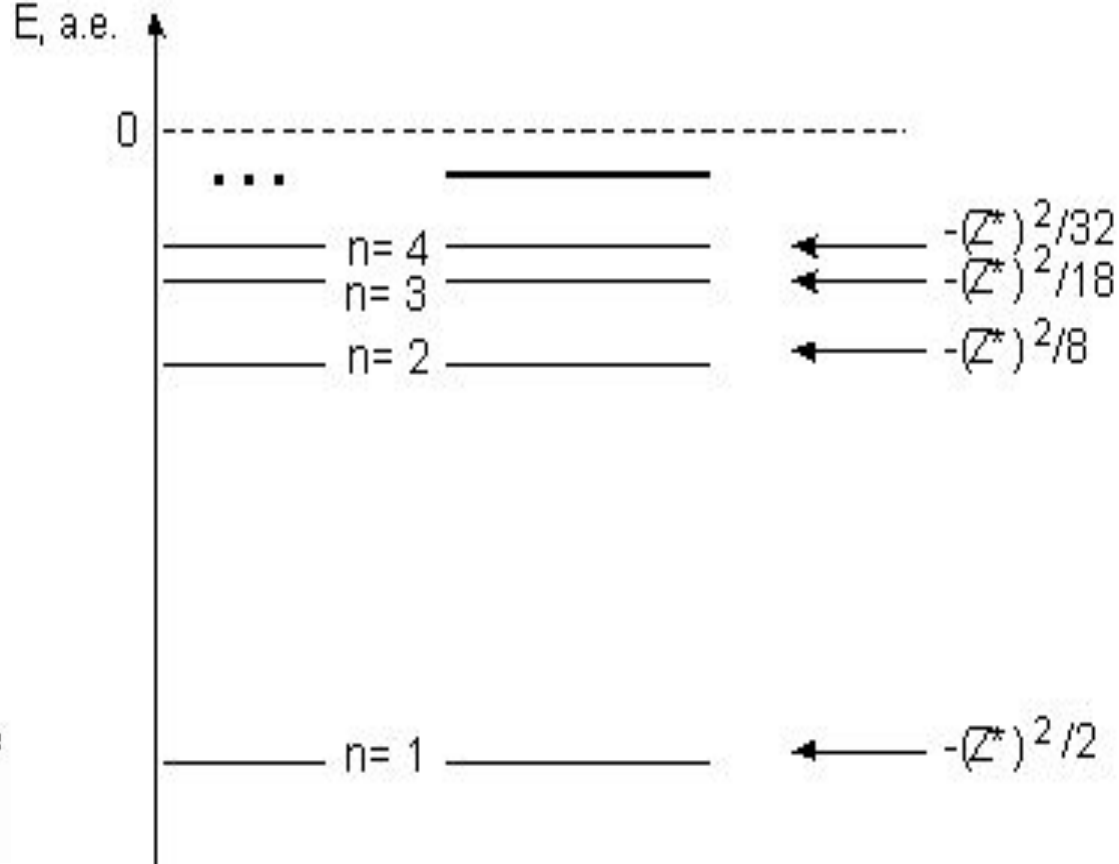
$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \rightarrow$$

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{(Z^*)^2}{2} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$



сравнить с формулой Бальмера для спектров

$$\nu = R \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$



Приближенные методы расчета многоэлектронных атомов дают следующие

принципиальные результаты:

1. многоэлектронность сказывается только на радиальной части волновой функции, и не влияет на угловое распределение электронной плотности
2. в многоэлектронном атоме состояние электрона (как и в атоме **H**) **однозначно** определяется значениями n , l , m_l , m_s , которые имеют **те же значения**, что и в атоме **H**
3. энергия электрона определяется значениями n и l , при этом орбитали ns , $(n-1)d$ и $(n-2)f$ **близки** по энергии, которая всегда меньше, чем для np
4. энергия орбиталей **меняется** от атома к атому в зависимости от порядкового номера элемента

Квантовые числа и энергия орбиталей

Главное квантовое число n

С ростом n повышается энергия электрона ($E_{\text{пред}} \rightarrow 0$).

Чем **меньше** значение n , тем отрицательнее энергия электрона, тем **в более связанном** состоянии он находится.

Электроны атома, имеющие **одно и то же** значение n , относятся к некоторой общей **электронной оболочке** или **энергетическому уровню**

Орбитальное квантовое число l

Каждой комбинации **главного** и **орбитального** квантовых чисел отвечает некоторая **электронная подоболочка** или **энергетический подуровень**

Электрон обладает **наинизшей** энергией (находится в более связанном состоянии), на той электронной подоболочке, где **сумма квантовых чисел ($n + l$) минимальна** (первое правило Клечковского).

$$E = \min \quad \text{при} \quad (n + l) = \min$$

когда **сумма ($n + l$)** принимает **одинаковые** значения, **наинизшей** энергией обладает подуровень с **наименьшим** значением **главного квантового числа** (второе правило Клечковского).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМАХ

1. принцип наименьшей энергии

Электрон в первую очередь распределяется в пределах электронной подболочки с наименьшей (энергия отрицательна) энергией.

- а) подболочки с одинаковым значением кв. ч. l энергетически вырождены
- б) тип электронной подболочки определяется по правилу Клечковского

2. принцип Паули

в атоме не может быть даже двух электронов, имеющих одинаковый набор всех четырех квантовых чисел.

3. правило Хунда

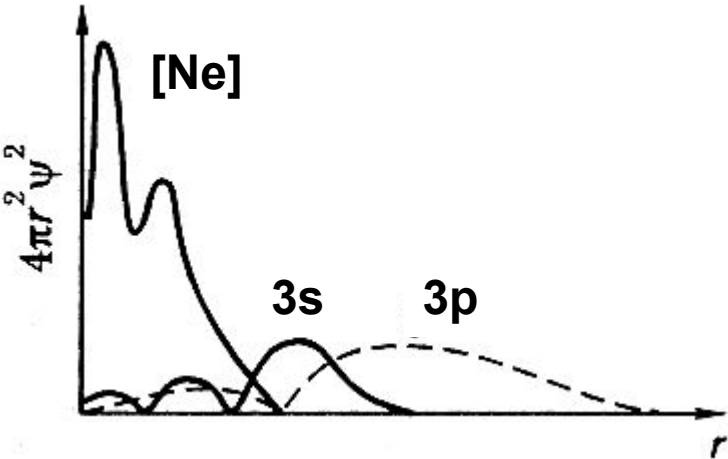
на электронной подболочке система электронов стремится распределиться так, чтобы суммарный спин ее по модулю был максимален

Пояснения к правилам Клечковского

3s-облако – три максимума

3p-облако – два максимума

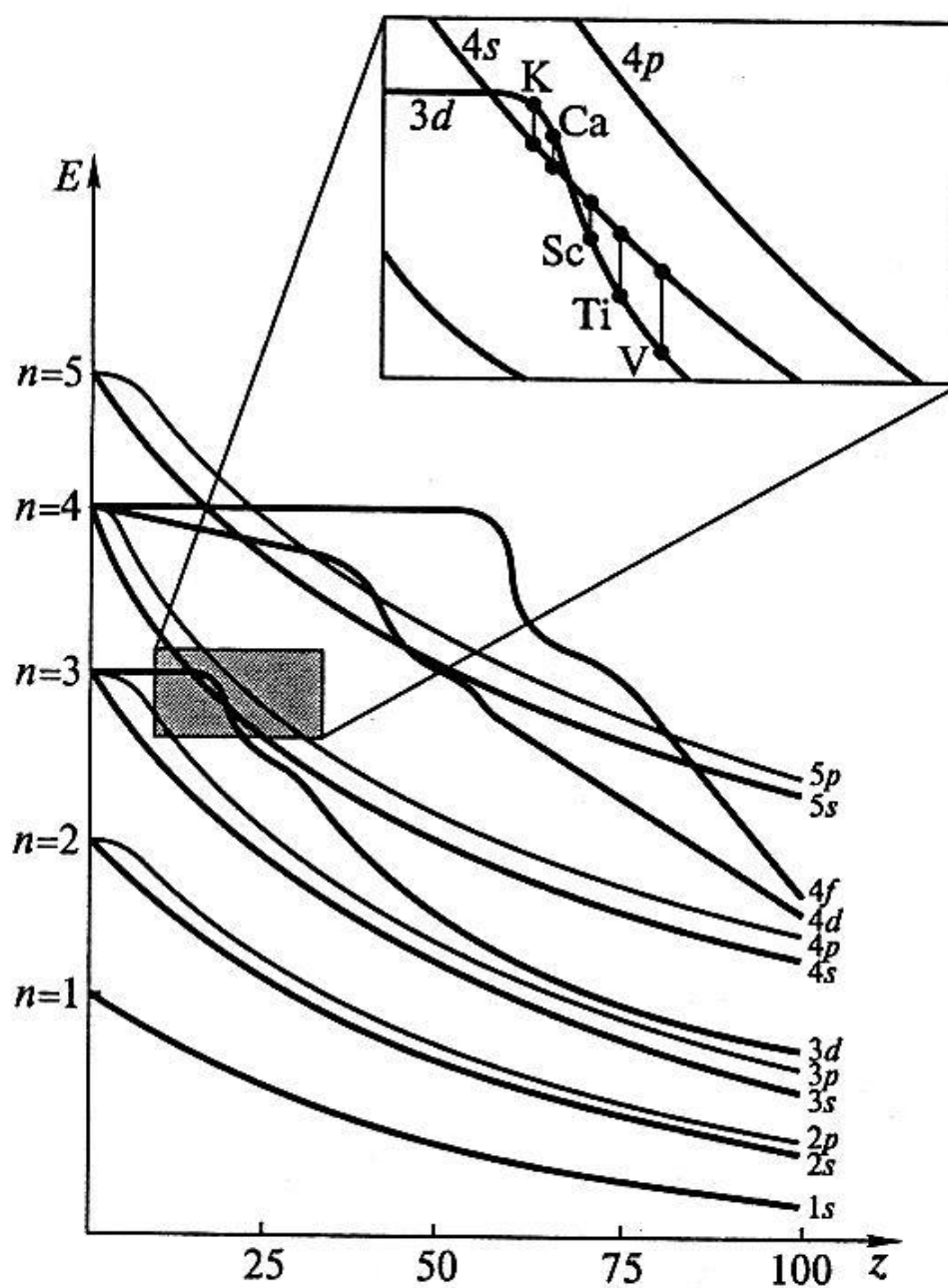
3d-облако – один максимум



Радиальное распределение
вероятности нахождения
электронов в атоме Na

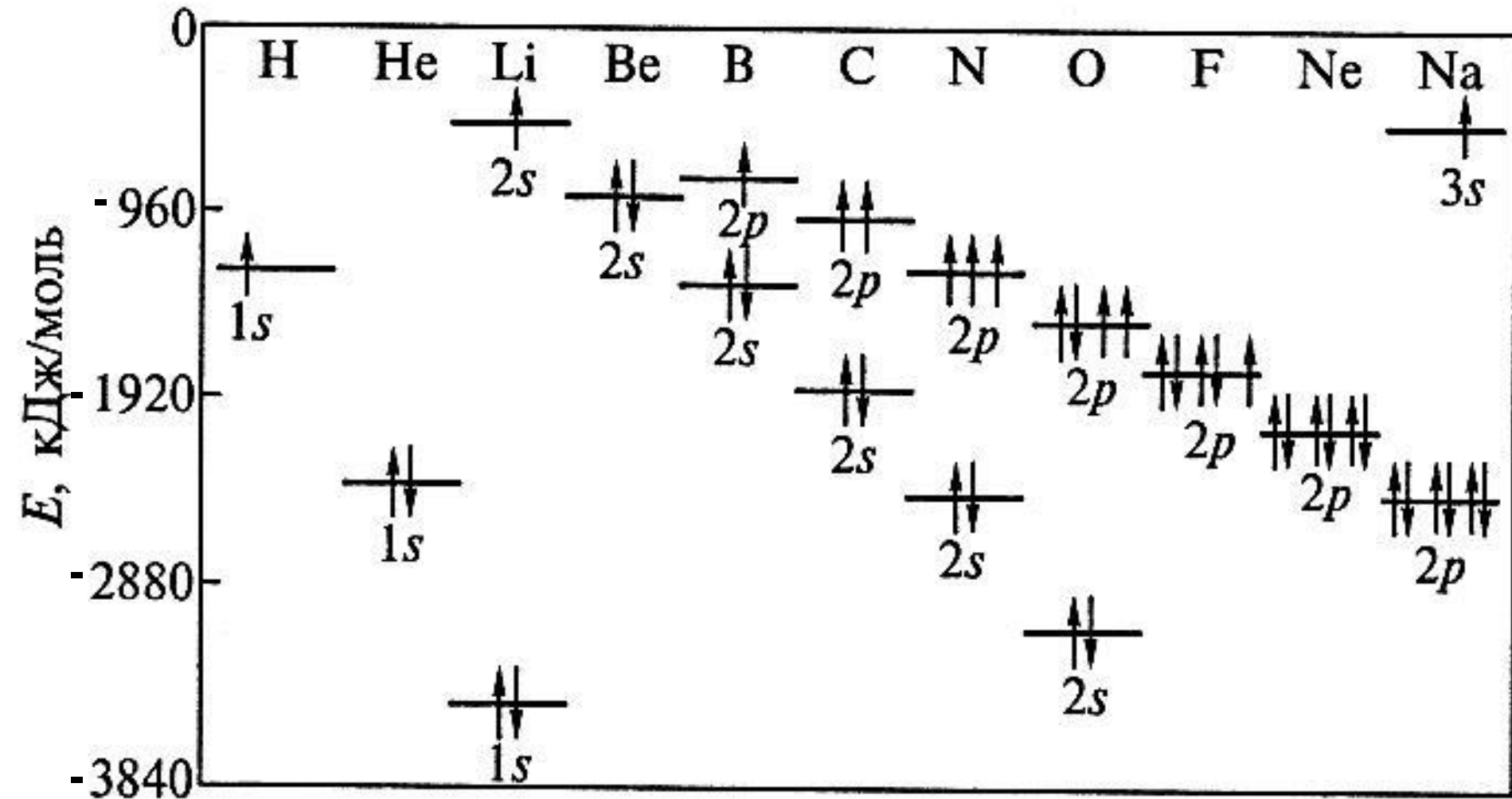
Последовательность заполнения подуровней по правилам Клечковского

Энергия	Минимальная												Энергии 4f- и 5d-подуров- ней близки			Энергии 5f- и 6d-подуров- ней близки			Макси- мальная
Подуровень	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	4f	5d	6p	7s	5f	6d	7p
<i>n</i>	1	2	2	3	3	4	3	4	5	4	5	6	4	5	6	7	5	6	7
<i>l</i>	0	0	1	0	1	0	2	1	0	2	1	0	3	2	1	0	3	2	1
<i>n + l</i>	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6	7	7	7	7	8	8	8



Зависимость энергии орбиталей от заряда ядра

Изменение энергии 1s-, 2s- и 2p-орбиталей у атомов 2-го периода ПС



Третьяков, с.126

В пределах одного периода **разница энергий подуровней возрастает**

СПОСОБЫ ЗАПИСИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ АТОМОВ И ИОНОВ

В каждой оболочке число **подоболочек** равно ее главному квантовому числу n , а число **атомных орбиталей** равно n^2 :

в первой – 1 типа (s), подоболочек – $1^2 = 1$ (s)

во второй – 2 типов (s и p), подоболочек – $2^2 = 4$ (1 s, 3 p = p_x, p_y, p_z)

в третьей – 3 типов (s, p, d), подоболочек – $3^2 = 9$ (1 s, 3 p, 5 d)

и т.д.

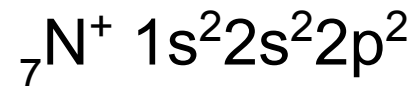
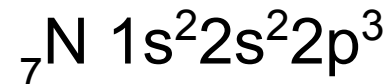
Какова «емкость» электронных оболочек и подоболочек?

Максимальное количество электронов на одной **АО** равно **2**

Максимальное количество электронов на **подоболочке** равно **$2(2l+1)$**

Максимальное количество электронов на **оболочке** равно **$2n^2$**

Наиболее часто используют запись по **электронным оболочкам и подоболочкам**:



Способ записи по **оболочкам, подоболочкам и квантовым ячейкам**:

${}_7\text{N}$	$1s^2$	$2s^2$	$2p^3$		
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$

${}_7\text{N}^+$	$1s^2$	$2s^2$	$2p^2$		
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	

Оболочечная структура атомов

и

Периодическая система элементов

$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$4s^2$	$3d^{10}$	$4p^6$	$5s^2$	$4d^{10}$	$5p^6$	$6s^2$	$5d^1$	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6p^6$	$7s^2$	$6d^1$	$5f^{14}$	$6d^3$
He	Be		Mg		Ca			Sr			Ba					Ra			
		Ne		Ar			Kr			Xe					Rn				
						Zn			Cd			La		Hg			Ac		Ns
													Lu					Lr	

В таблице указаны символы элементов с полностью заполненными («закрытыми») электронными подоболочками

Пример:

Be, Mg, Ca, Sr, Ba и Ra располагаются в **одной** подгруппе потому, что имеют **одинаковую** электронную конфигурацию **ns^2** для **внешних** незаконченных электронных подоболочек

Выводы:

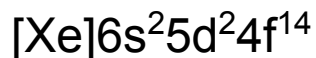
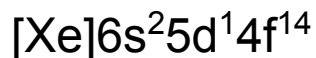
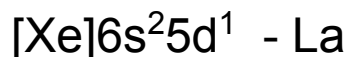
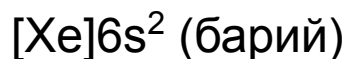
1. Номер периода совпадает с:
количеством заполняющихся электронных оболочек атома;
главным квантовым числом внешней (заполняющейся электронами) оболочки;
главным квантовым числом заполняющейся s- подоболочки;
главным квантовым числом заполняющейся p- подоболочки;
главным квантовым числом +1 заполняющейся d- подоболочки;
главным квантовым числом +2 заполняющейся f- подоболочки.
2. Каждый период начинается двумя s- элементами.
3. Каждый период, кроме 1-го, заканчивается шестью p- элементами. В 7 периоде p-элементов нет, т.к. период не достроен.
4. В больших периодах между s- и p- элементами размещаются десять d- элементов.
5. В 6 и 7 периодах за первыми d- элементами (La и Ac) находятся 14 f- элементов.
6. У атомов элементов главных подгрупп на внешней электронной оболочке находится число электронов, численно совпадающее с номером группы.
7. У большинства атомов элементов побочных подгрупп на внешней оболочке находится 2 электрона, 1 электрон - Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt, Au, или даже 0 - Pd.

Заполнение орбиталей следует порядку:

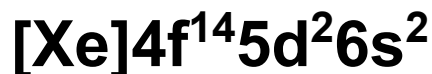


Можно составить электронную конфигурацию любого элемента ПС, например, атома гафния: $_{72}\text{Hf}$.

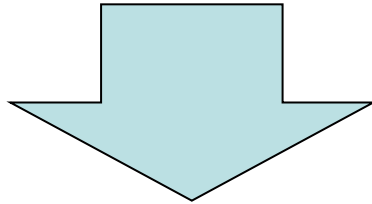
6 период → полная электронная конфигурация включает таковую предшествующего благородного элемента ($_{54}\text{Xe}$) и плюс электронную конфигурацию из оставшихся $72 - 54 = 18$ электронов от $_{55}\text{Cs}$ до $_{72}\text{Hf}$.



В итоге электронная конфигурация $_{72}\text{Hf}$ имеет вид



Из рассмотренного следует, что **в ряду** атомов с последовательно возрастающим количеством электронов (зарядом ядра) **периодически повторяются** структуры с **подобными** конфигурациями электронных оболочек.



физические и химические следствия:

*периодический характер изменения электронных структур в ряду атомов объясняет **периодическое** изменение свойств атомов, которые сильно зависят от электронных конфигураций.*

Таким образом, **периодический закон** состоит в том, что

строение и свойства атомов элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов и связаны с периодически повторяющимися однотипными электронными конфигурациями атомов элементов

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АТОМОВ И ИОНОВ ЭЛЕМЕНТОВ

Сходство физико-химических и химических свойств атомов обусловлено сходством их электронных конфигураций, причем, в первую очередь, важно **сходство в распределении электронов по внешним АО**.

k - количество электронов на внешней электронной оболочке;

$E_{\text{и}}$ энергия ионизации, определяется количеством энергии, необходимой для отрыва электрона от атома;

$E_{\text{е}}$ - сродство к электрону, определяется количеством энергии, выделяющейся при присоединении дополнительного электрона к атому;

В.А. - восстановительная активность, определяется способностью атома отдавать электрон другому атому. Если **$E_{\text{и}}$** снижается, то **В.А.** $\uparrow$ и наоборот;

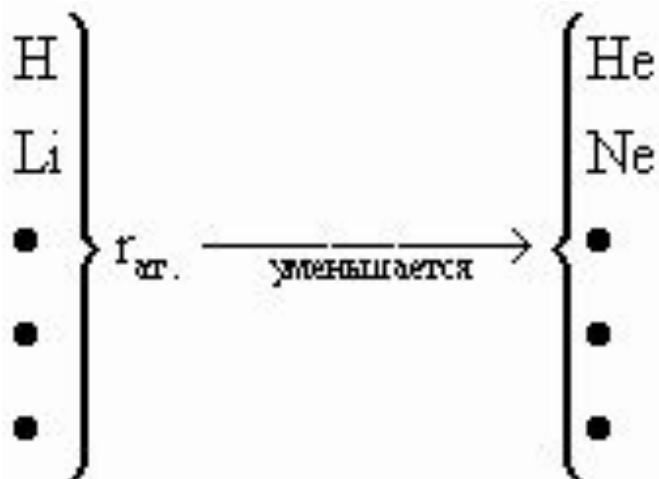
О.А. - окислительная активность, определяется способностью атома присоединять электрон от другого атома. Если **$E_{\text{е}}$** снижается, то **О.А.** $\downarrow$, и наоборот;

С.О. - степень окисления, определяется условным зарядом, который возник бы на атоме, если все его связи в соединении считать ионными;

Х - электроотрицательность, определяется способностью атома оттягивать к себе поделенную электронную пару.

АТОМНЫЕ И ИОННЫЕ РАДИУСЫ

По периоду:



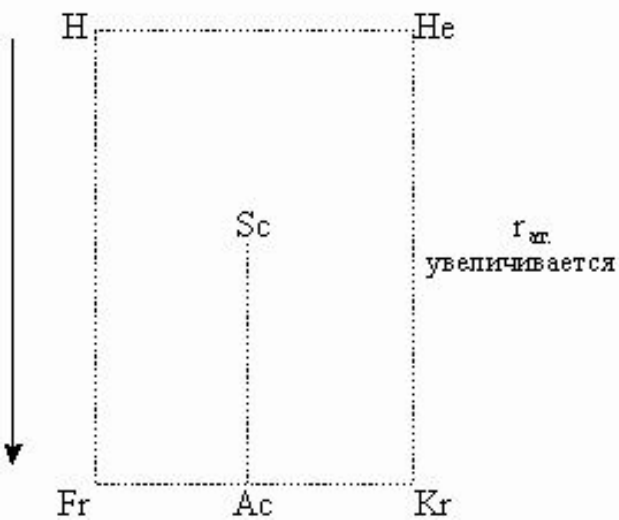
главное квантовое число электронов внешней оболочки n – постоянно, и увеличивающийся заряд ядра притягивает электроны с большей силой

эффект **максимальный** для второго **s**- электрона

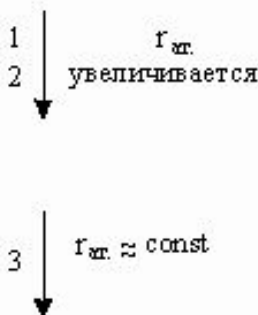
Для **d**- и **f**- элементов - **незначительно** (заполняются глубинные подоболочки, «лантанидное сжатие»).

В главных и III побочной подгруппах

Главные подгруппы и III побочная подгруппа



Побочные подгруппы, кроме III

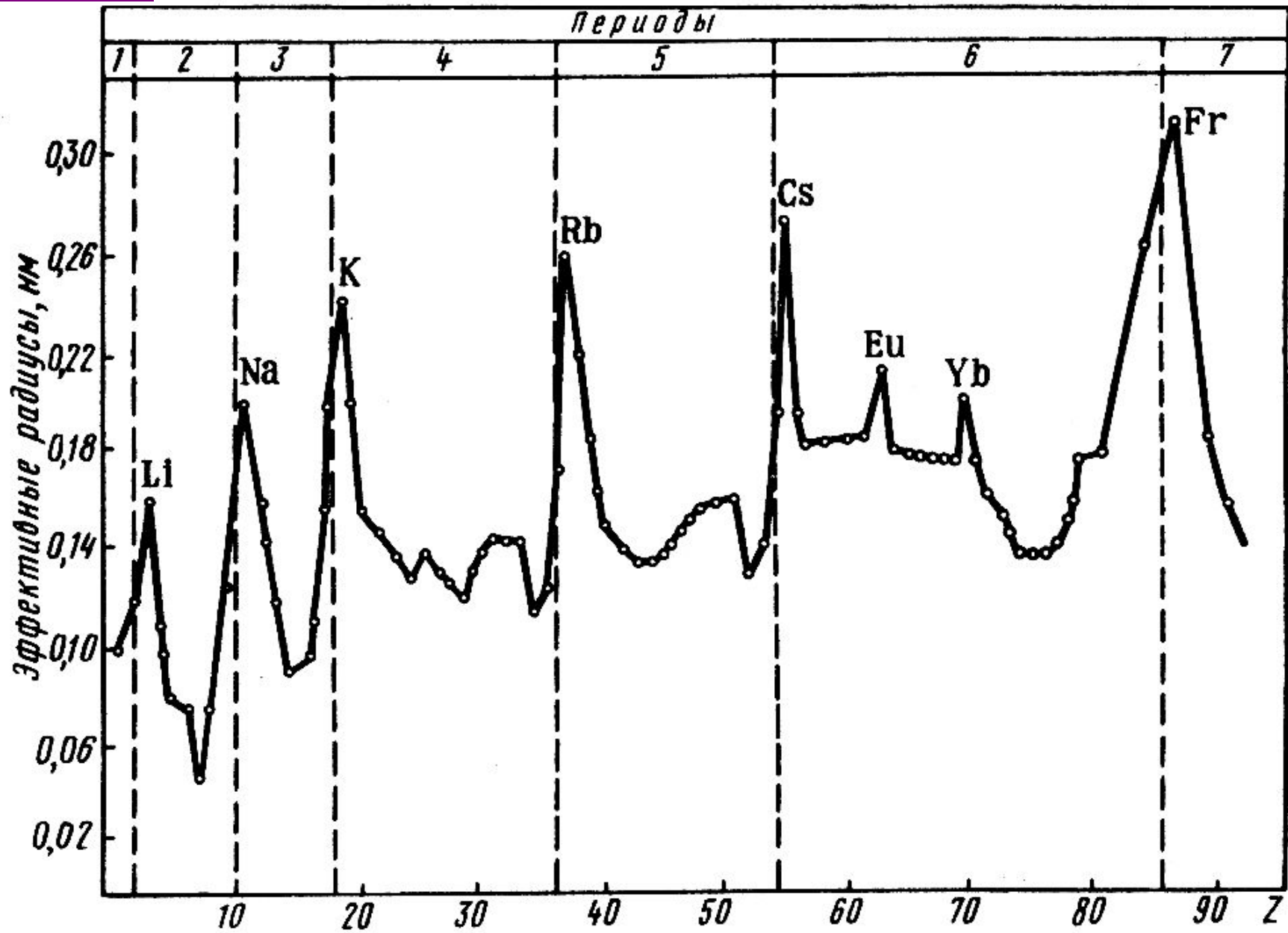


сверху вниз растет n , и радиус **увеличивается**

В остальных побочных подгруппах кроме III:

взаимная компенсация роста r с ростом n , и лантанидного сжатия

$$r_{\text{аниона}} > r_{\text{ат}} > r_{\text{катиона}}$$



Зависимость эффективных радиусов атомов от порядкового номера элемента

Потенциалы ионизации некоторых элементов (В)

Внешний
слой

$1s^1$

$1s^2$

$2s^1$

$2s^2$

$2s^2p^1$

$2s^2p^2$

$2s^2p^3$

$2s^2p^4$

$2s^2p^5$

$2s^2p^6$

Эле- менты	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8	I_9
Н	13,60								
He	24,58	54,40							
Li	5,39	75,62	122,42						
Be	9,32	18,21	153,85	217,66					
B	8,31	25,15	37,92	259,30	340,13				
C	11,26	24,38	47,86	64,48	391,99	489,84			
N	14,53	25,59	47,43	77,45	97,86	551,93	666,83		
O	13,61	35,15	54,93	77,39	113,87	138,08	739,11	871,12	
F	17,42	34,98	62,65	87,23	114,21	157,11	185,14	953,60	
Ne	21,56	41,07	63,50	97,16	126,40	157,90	207,00	239,00	1196

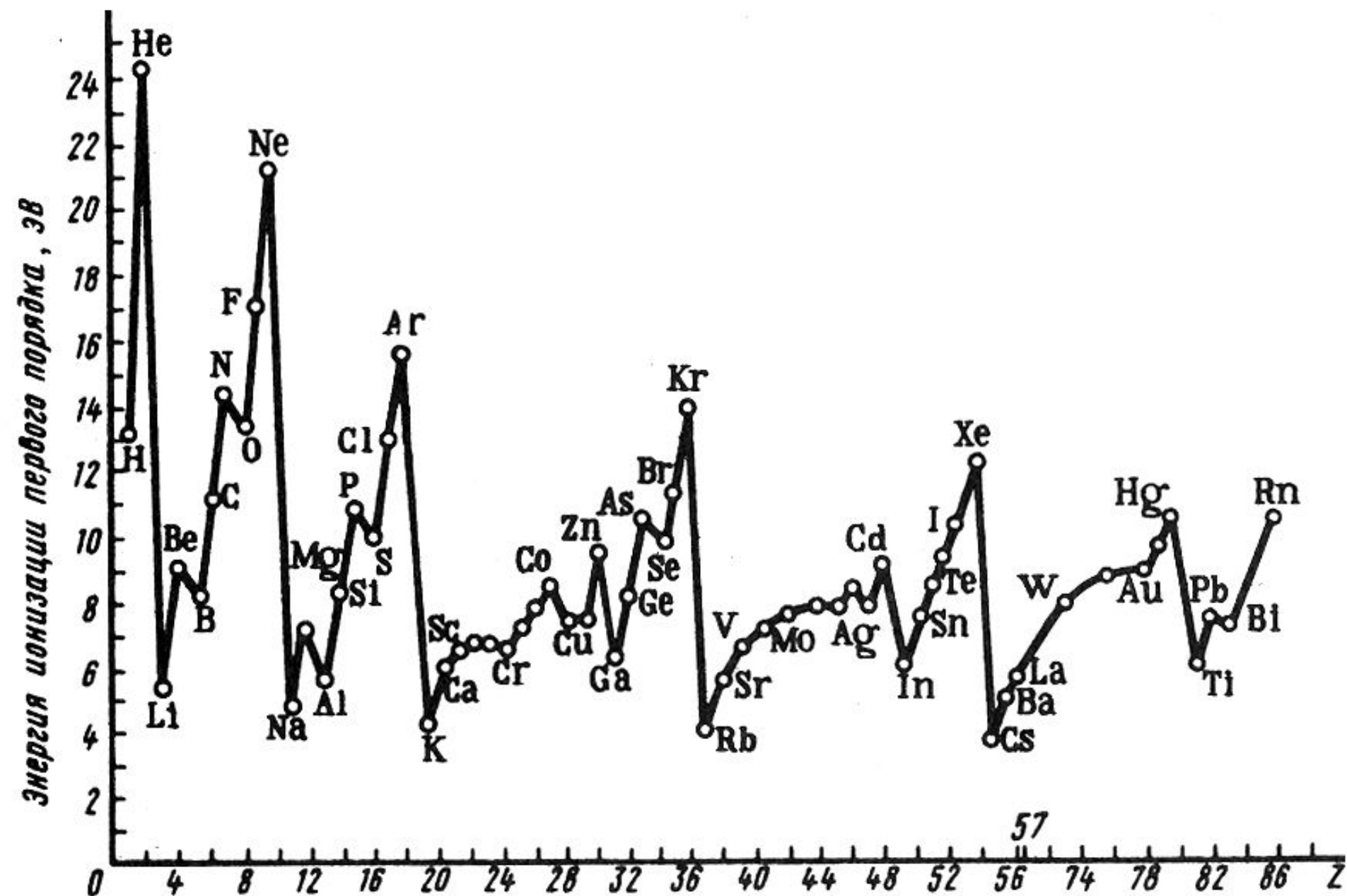


E_n отражают дискретность структуры электронных слоев и оболочек атомов химических элементов

Угай, с. 48

Зависимость E_n от Z :

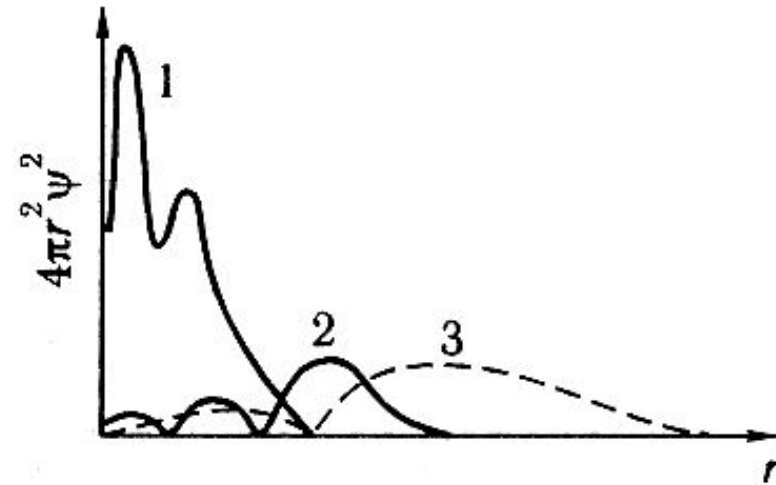
Угай, с. 49



Эффекты экранирования и проникновения

экранирование растет с числом электронных слоев и уменьшает притяжение внешних электронов к ядру

проникновение электронов внешних слоев во внутренние области атома (к ядру)

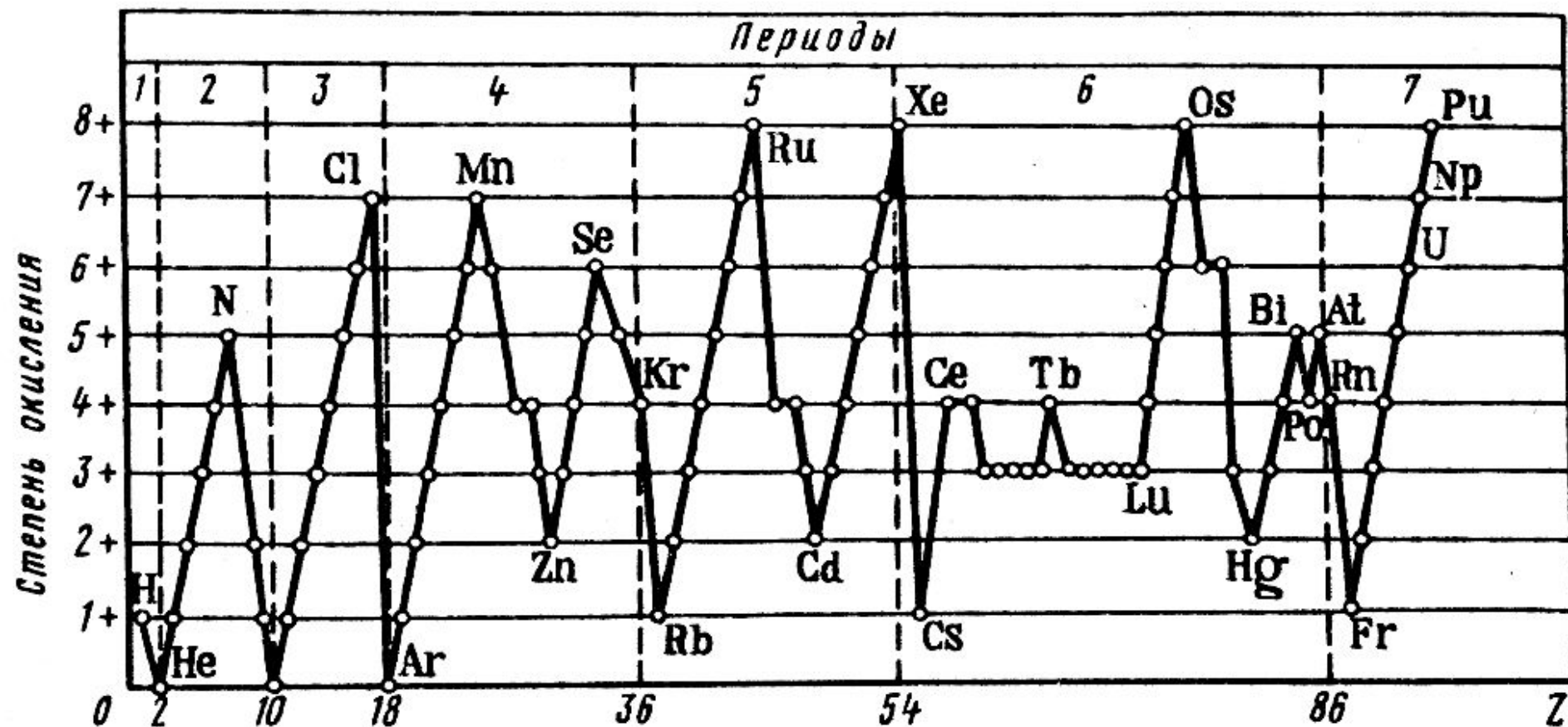


1. **наибольшим** проникающим эффектом обладают **s-электроны**, меньшим – **p-электроны**, еще меньшим – **d-** и **f-электроны**
2. эффект проникновения более характерен для **тяжелых** атомов (много электронов во внутренних слоях)
3. внешние **s- и p-электроны** эффективно проникают сквозь **d-оболочку** переходных металлов
4. в «старших» периодах эффекту проникновения противостоит удаление внешних электронов от ядра вследствие увеличения размера атома (**щелочные металлы**)

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

- **формальный заряд атома элемента** в соединении, который определяется из **предположения об ионном строении вещества**

Угай, с. 55



Зависимость максимальной положительной степени окисления от Z

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

определяются способностью «принимать» или «отдавать» электроны

Количественная характеристика восстановительной активности – энергия ионизации ($E_{\text{и}}$)

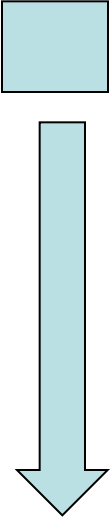
Чем больше $E_{\text{и}}$, тем меньше восстановительная активность (В.А.)



$r_{\text{ат.}}$ падает, Z растет, n – постоянно

По периоду:

$E_{\text{и}}$ - увеличивается,
В.А. - уменьшается

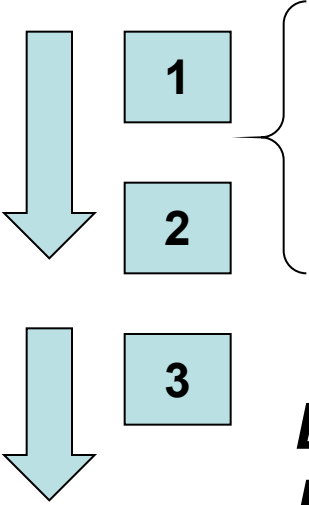


В главных и III
побочной подгруппах

$r_{\text{ат.}}$ растет, Z растет,
и n тоже растет

$E_{\text{и}}$ - уменьшается,
В.А. - увеличивается

В остальных побочных подгруппах кроме III:



$r_{\text{ат.}}$ растет, Z растет, и
 n тоже растет, поэтому

$E_{\text{и}}$ – несколько уменьшается,
В.А. - увеличивается

$r_{\text{ат.}} \approx \text{const}$, поэтому

$E_{\text{и}}$ в больш. случаев увеличив-ся,
В.А. - уменьшается.

Вывод:

Самыми **сильными восстановителями** являются элементы, находящиеся в **начале периода** и в **конце главной подгруппы**
(**Пример:** элементы цезий: $_{55}\text{Cs}$, франций: $_{82}\text{Fr}$)

Мера окислительной активности - сродство к электрону (E_e)

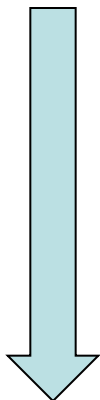
Чем больше E_e , тем больше окислительная активность элемента (**О.А.**).



$r_{\text{ат}}$ падает, Z растет, n – постоянно

По периоду:

E_e - увеличивается,
О.А. - увеличивается



По главным подгруппам

$r_{\text{ат}}$ растет, Z растет, и n тоже растет

E_e - уменьшается,
О.А. - уменьшается

Виды аналогий в Периодической системе

1. Групповая и типовая аналогия

Групповая:

в группы ПС объединяются элементы с одинаковым числом электронов на застраиваемом внешнем уровне (*орбитали разного типа !*)

$[\text{Cr}]^{24} - [\text{Ar}]^{18} \mathbf{3d^5 4s^1}$ и $[\text{S}]^{16} - [\text{Ne}]^{10} \mathbf{3s^2 3p^4}$ – (*есть некоторая общность свойств, например, высших оксидов и гидроксидов, но нет – для низших !*)

Типовая:

Проявляется в подгруппах групп ПС, где элементы имеют на внешнем уровне одинаковое число электронов на орбиталях одинакового типа

$[\text{Cr}]^{24} - [\text{Ar}]^{18} \mathbf{3d^5 4s^1}$ и $[\text{Mo}]^{42} - [\text{Kr}]^{36} \mathbf{4d^5 5s^1}$ – (*сходство свойств, не только в высших, но и в промежуточных степенях окисления*)

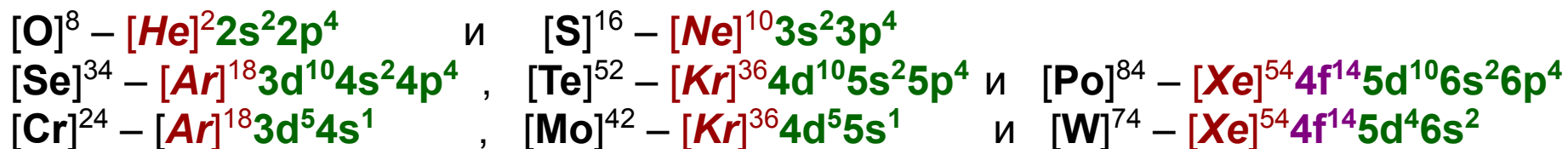
2. Электронная аналогия

- бывает **полная** и **неполная** в зависимости от структуры не только **внешней** оболочки, но и **предвнешней**

полные аналоги, имеют сходное строение во всех степенях окисления



Рассмотрим строение электронных оболочек атомов элементов VI группы ПС:

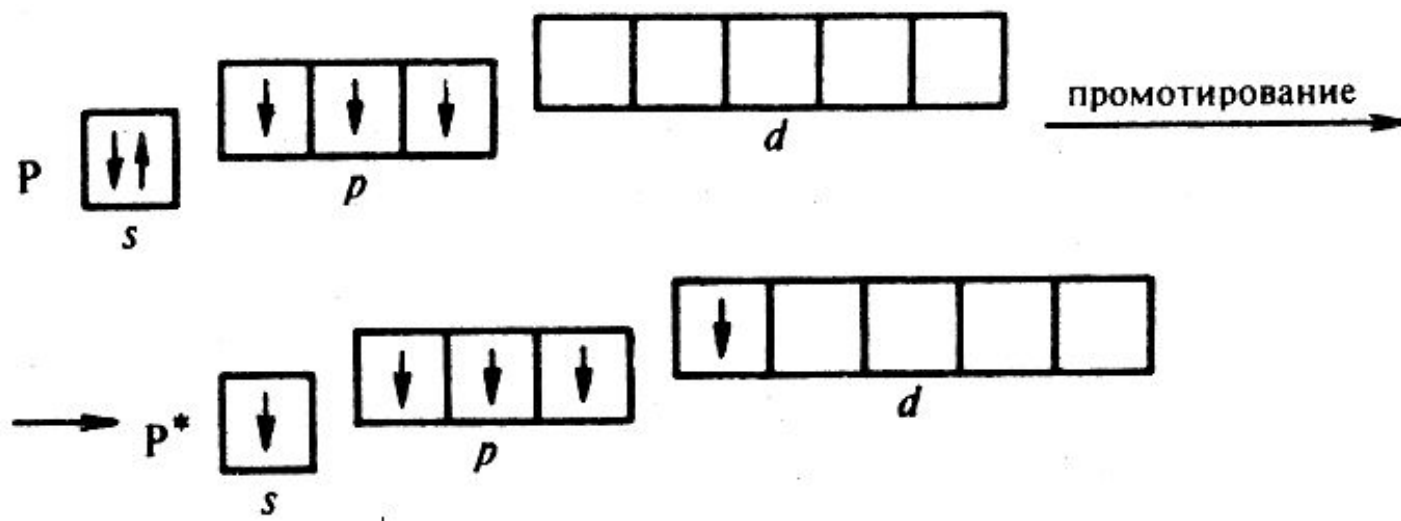
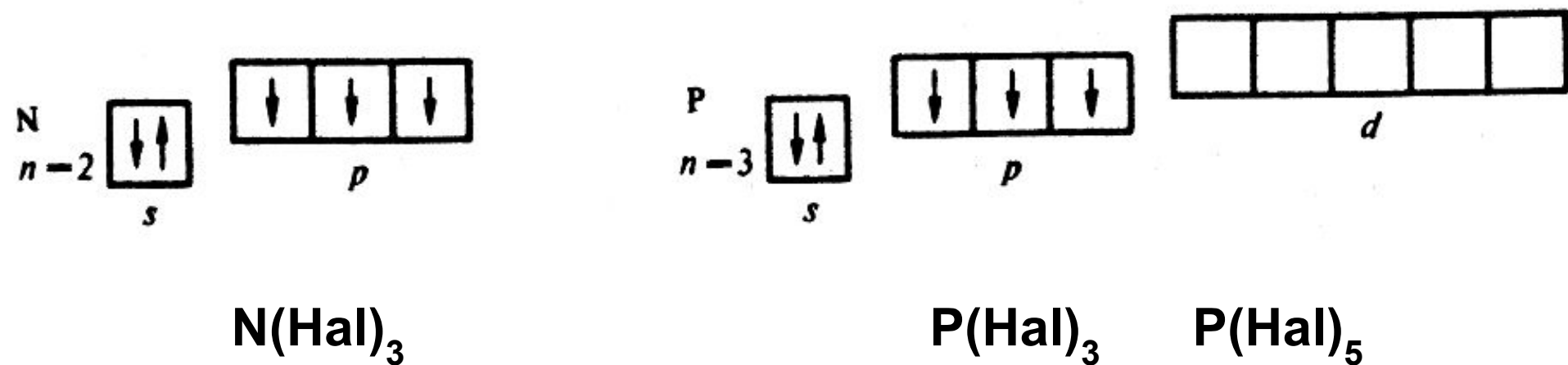


Полные аналоги: O – S, Se – Te – Po, Cr – Mo – W

О и S являются неполными электронными аналогами по отношению к остальным элементам VI группы

Элементы малых периодов (2 и 3) определяют облик группы в целом, поэтому их называют «**типическими**» (*Д.И. Менделеев*)

Но и типичские элементы 2 и 3 периодов различаются между собой
 – у элементов **3 периода** существует **вакантная 3d-оболочка**,
 которая в определенных условиях может участвовать в химическом
 взаимодействии



3. Слоевая аналогия. Кайносимметричные орбитали

«кайнос» (греч.) - новый

Своеобразие первого ряда типических элементов заключается в том, что **p**-орбитали у них появляются **впервые**.

Орбитали, которые появляются впервые, называются кайносимметричными – это **1s, 2p, 3d, 4f** и т.д. Для них характерно наличие **одного** максимума на кривой радиального распределения электронной плотности.

Отсутствие заполненных внутренних орбиталей **той же симметрии** приводит к усилению связи кайносимметричных электронов с ядром за счет ослабления эффекта **экранирования**, уменьшения $r_{\text{орб}}$, роста $E_{\text{и}}$, т.е. к ослаблению металлических свойств кайносимметричных элементов по сравнению с некайносимметричными

кайносимметричные

H **1s¹**

B **2s²2p¹**

C **2s²2p²**

элементы

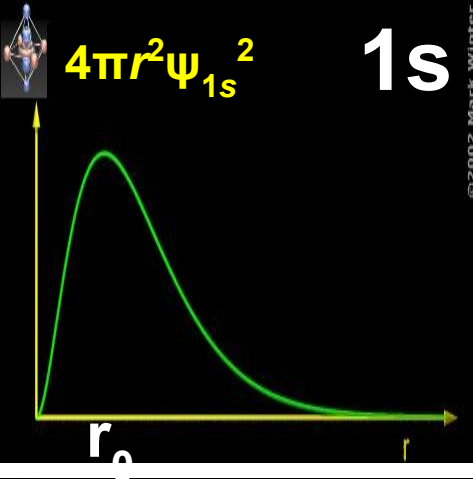
Li **2s¹**

Al **3s²3p¹**

Si **3s²3p²**

некайносимметричные

Слоевые аналоги – типовые аналоги, не имеющие внешних или предвнешних кайносимметричных электронов: **K, Rb, Cs, Fr**, но не **Li (2p⁰)**, **Na (2p⁶)**



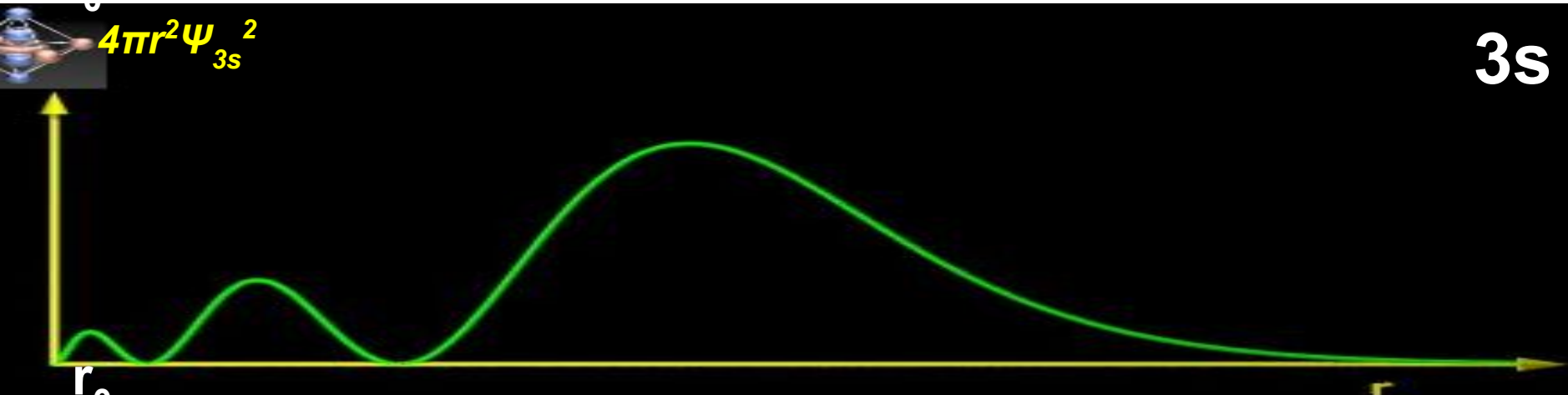
Максимумы (электронная плотность максимальна)

Число максимумов равно $(n - l)$



Узловые точки (электронная плотность минимальна)

Число узловых точек равно $(n - l) - 1$



4. Контракционная аналогия

Для атомов переходных металлов известны **две** тенденции:

1. заполняющиеся d - или f -электронные оболочки экранируют внешние электроны (ослабление их притяжения к ядру)
2. рост числа внутренних электронов приводит к уменьшению радиуса атома
У лантаноидов – лантаноидное сжатие (контракция)
У d -элементов – d -сжатие

В результате – у переходных элементов металлические свойства выражены **слабее**, чем у **s - или p -металлов**

$3d$ -орбиталь является кайносимметричной, поэтому в соответствующих группах ПС $4d$ - и $5d$ -элементы более близки друг к другу по свойствам, и отличаются от $3d$ -элементов

Контракционная аналогия – более тонкое деление элементов в подгруппах: пары **Zr - Hf**, **Nb - Ta**, **Mo - W** и т.д. обладают особенно близкими свойствами, а их более легкие аналоги – **Ti**, **V**, **Cr** и др. – отличаются от них.

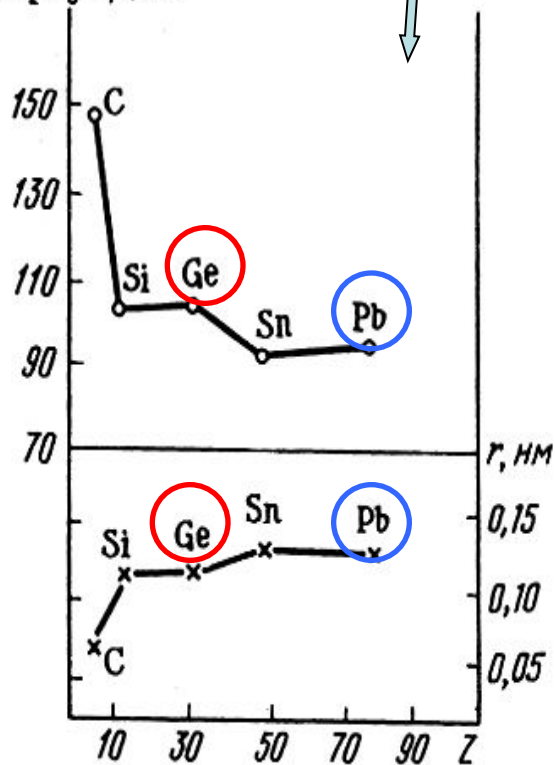
Zr - Hf, Nb - Ta - элементы-«близнецы»

5. Вторичная и внутренняя периодичность

Вторичная периодичность – еще один вид групповой периодичности изменения свойств, обусловленный кайносимметричностью орбиталей и d - или f -контракцией.

Проявляется в виде **немонотонного** изменения в подгруппах таких свойств как $E_{\text{и}}$, $\Delta_{\text{о.}}$, $r_{\text{ат}}$ и др.

$(E_1 + E_2 + E_3 + E_4), \text{эВ}$



Внутренняя периодичность –

немонотонное изменение в горизонтальных рядах p -, d - и f -элементов, характеристик, отражающих устойчивость заполняющихся валентных орбиталей.

Пример: изменение потенциалов ионизации в горизонтальных рядах:

Элемент

B

C

N

O

F

Ne

$E_{\text{и}}, \text{эВ}$

8.3

11.3

14.5

13.6

17.4

21.6

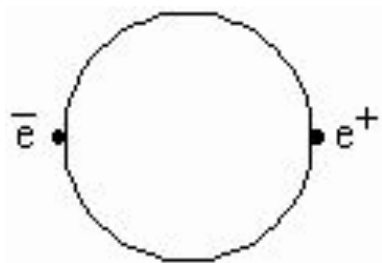
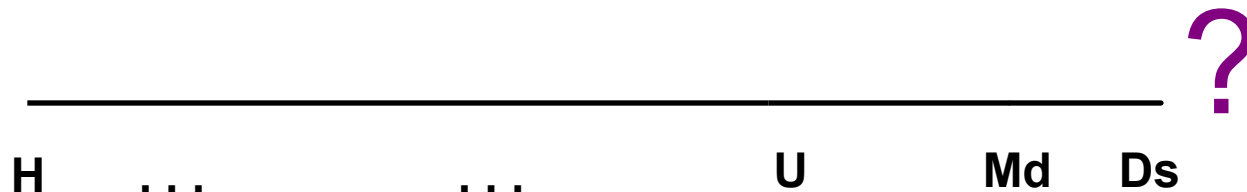
Аналогичные закономерности – для d -, f -металлов

Причина – особая устойчивость полу- и полностью заполненных уровней

ЕСТЕСТВЕННОЕ НАЧАЛО И КОНЕЦ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

“острова стабильности”

???

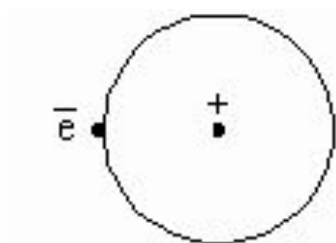


Позитроний (Ps)

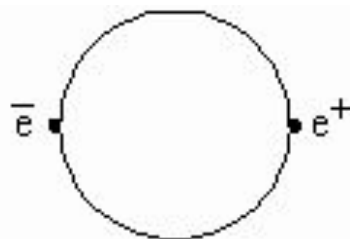
время жизни $10^{-7} - 10^{-10}$ с: $e^- + e^+ \rightarrow h\nu$

сильный восстановитель: $\text{Ps} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + e^+$

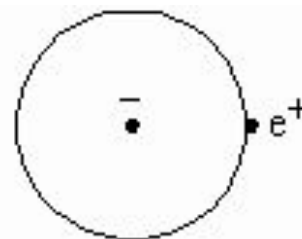
Антиатомы ?



Атом водорода (H)

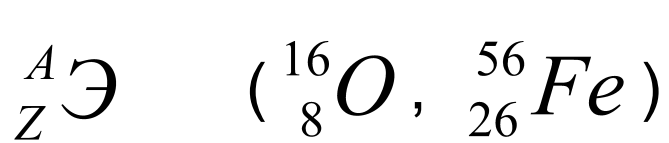


Позитроний (Ps)



Антиатом водорода ($\bar{\text{H}}$)

АТОМНОЕ ЯДРО. РАДИОАКТИВНОСТЬ. ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ



$$A = N + Z$$

массовое число

заряд ядра

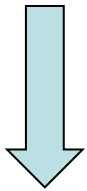
число нейтронов

Дефект массы:

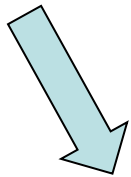
m_p

m_n

$$\Delta m = 1,0078 \cdot Z + 1,0087 \cdot N - m_{\text{Ядра}}$$

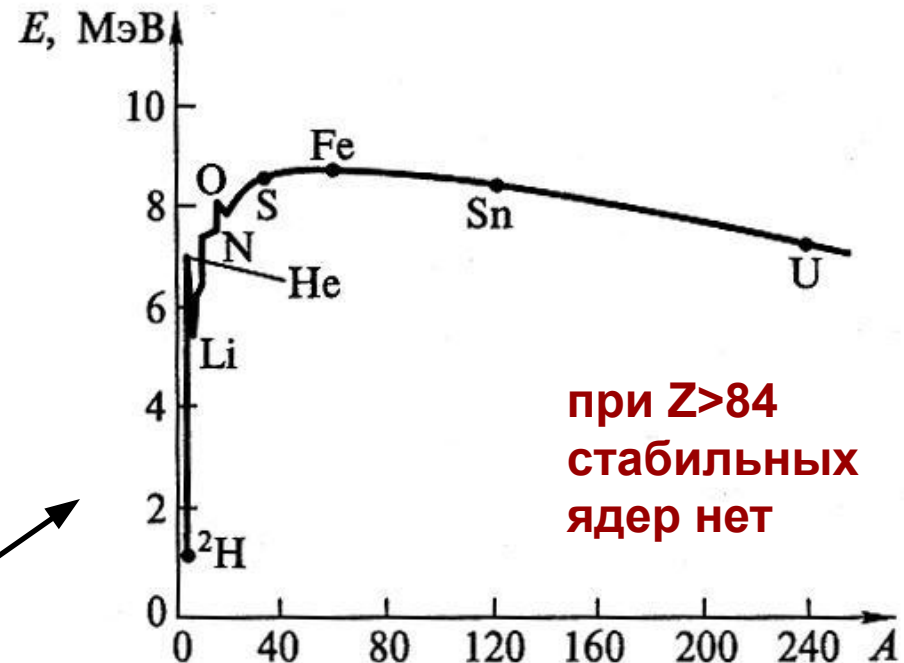


$$E = mc^2$$



Энергия связи ядра

в расчете на один нуклон



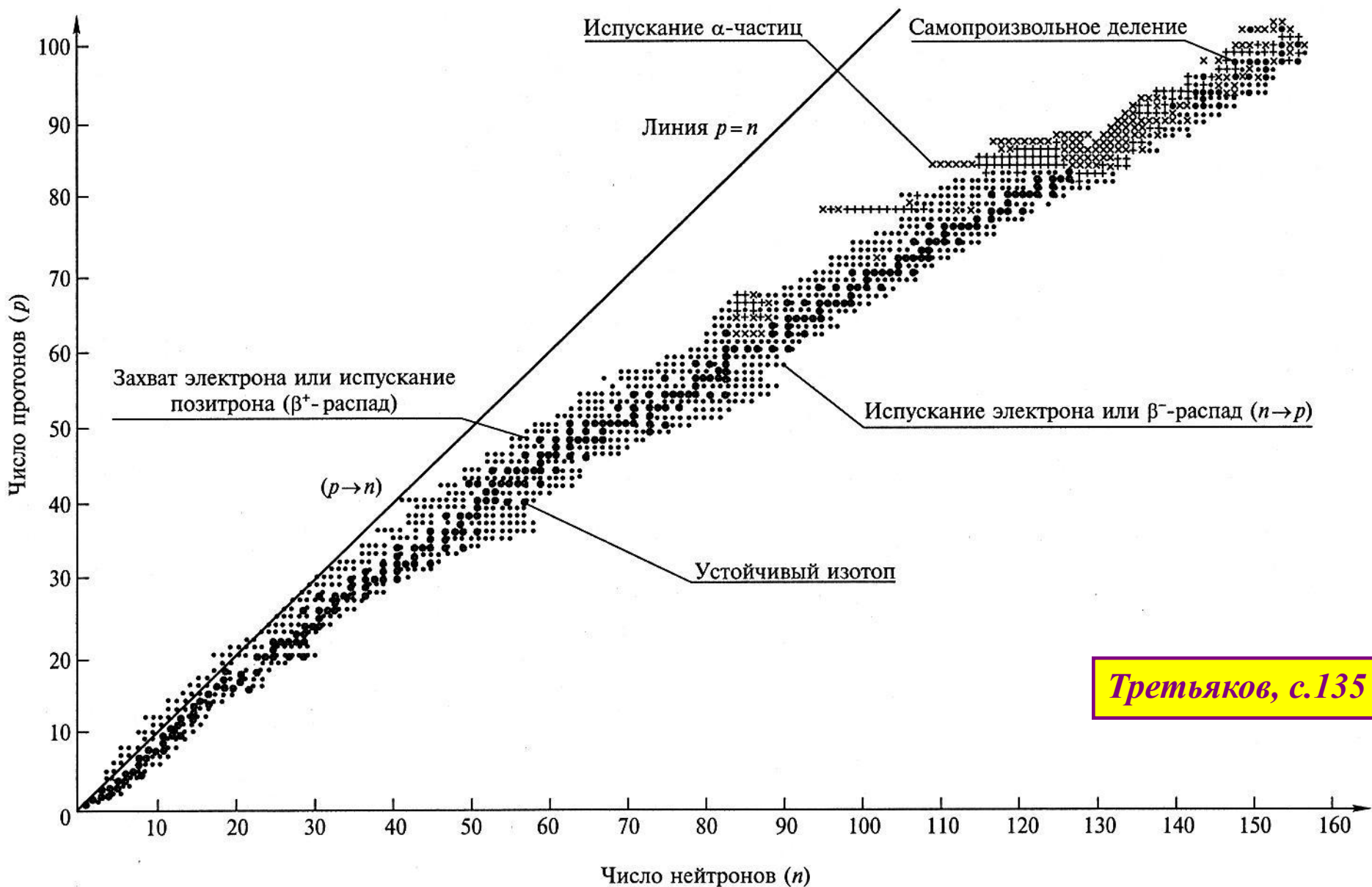
Классификация ядер в зависимости от значений Z и N :

- ИЗОТОПЫ - $Z = \text{const}$ (например, $^{12}_6\text{C}$ и $^{13}_6\text{C}$);
- ИЗОТОНЫ - $N = \text{const}$ ($^{13}_6\text{C}$ и $^{14}_7\text{N}$);
- ИЗОБАРЫ - $Z + N = \text{const}$ ($^{13}_6\text{C}$ и $^{13}_7\text{N}$);
- ИЗОМЕРЫ - $Z = \text{const}$, $N = \text{const}$, но неравные энергии связи ядер.

Ядра с **четными** значениями Z и N встречаются гораздо чаще

*Наиболее устойчивы ядра с количеством нуклонов
2, 8, 14, 20, 28, 50, 82, 126 - “магические числа”*

- для ядер (как и для электронов в атоме) справедлив принцип заполнения оболочек с **особенно устойчивыми конфигурациями**



Стабильность изотопов в зависимости от числа протонов и нейтронов

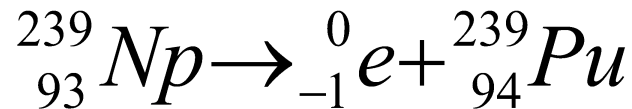
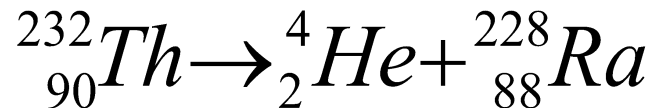
Радиоактивность

При *распаде ядер* наблюдают:

- α - излучение - ядра гелия ${}^4_2\text{He}$ (ион He^{2+});
- β - излучение - поток электронов высокой энергии;
- γ - излучение - электромагнитные волны более высокой частоты, чем рентгеновское излучение.

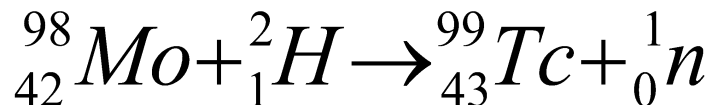
при потере ядром α - частицы **(Z+N)** уменьшается на 4, и **Z** уменьшается на 2;
при испускании β - частицы **Z** увеличивается на 1, а **(Z+N)** - остается **постоянным**.

Пример

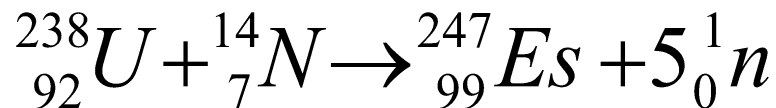


Уравнения ядерных реакций должны удовлетворять
правилу равенства **массовых чисел**,
а также **зарядов** исходных частиц и продуктов реакции.

При бомбардировке изотопов хим. элементов частицами с высокой энергией (n, p, α-частицами и более тяжелыми ядрами) образуются ядра других элементов – **ядерные реакции**

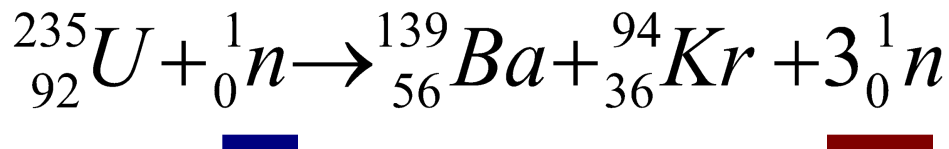


первый элемент, полученный
синтетическим путем (1937 г.)



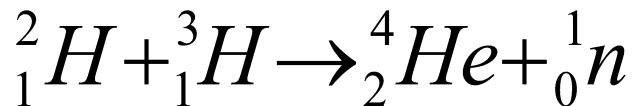
получение трансурановых
элементов

ядерное деление:
(цепная реакция)



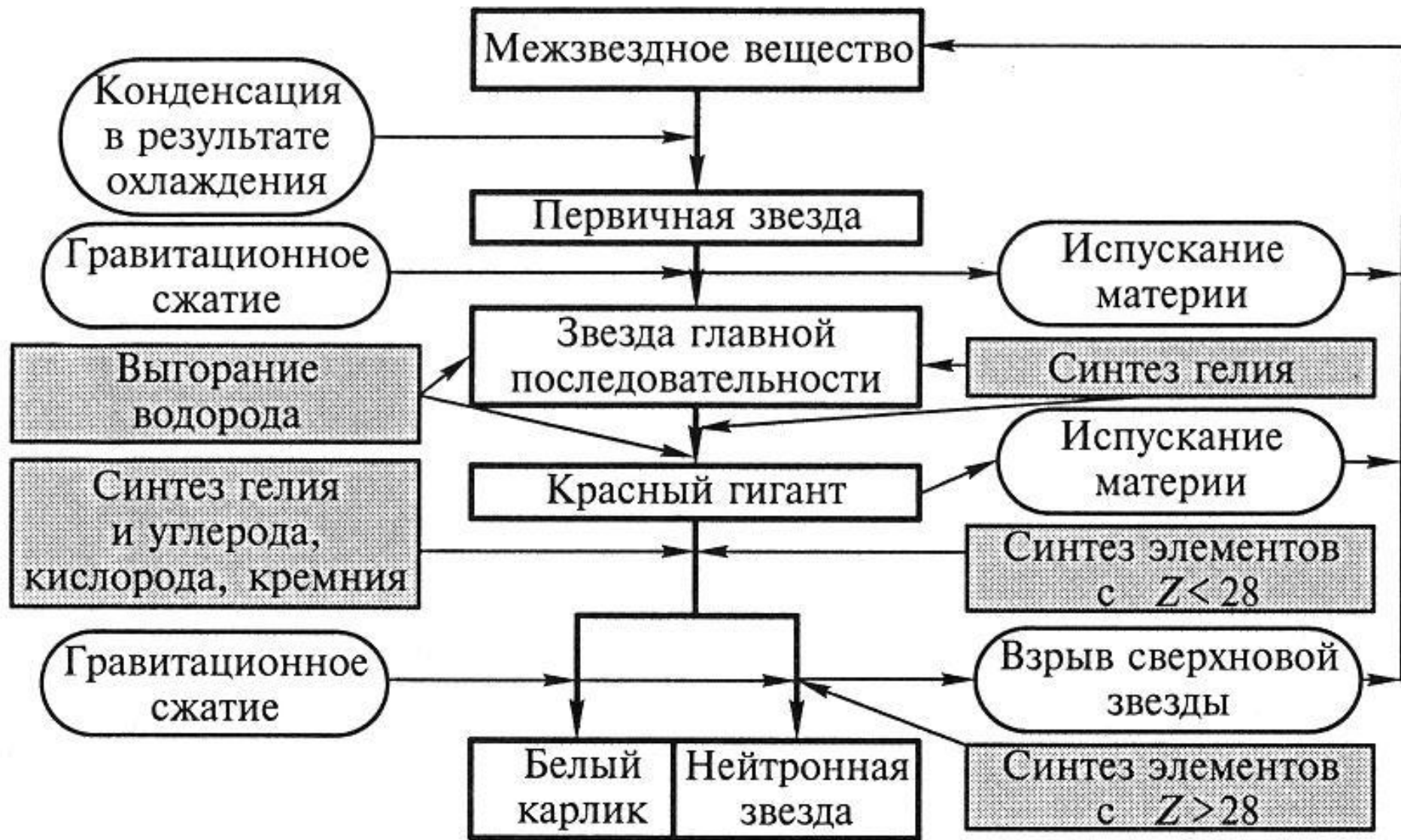
**на 1 г урана выделяется $7.5 \cdot 10^7$
кДж**

ядерный синтез:
(Солнце,
термоядерная бомба)

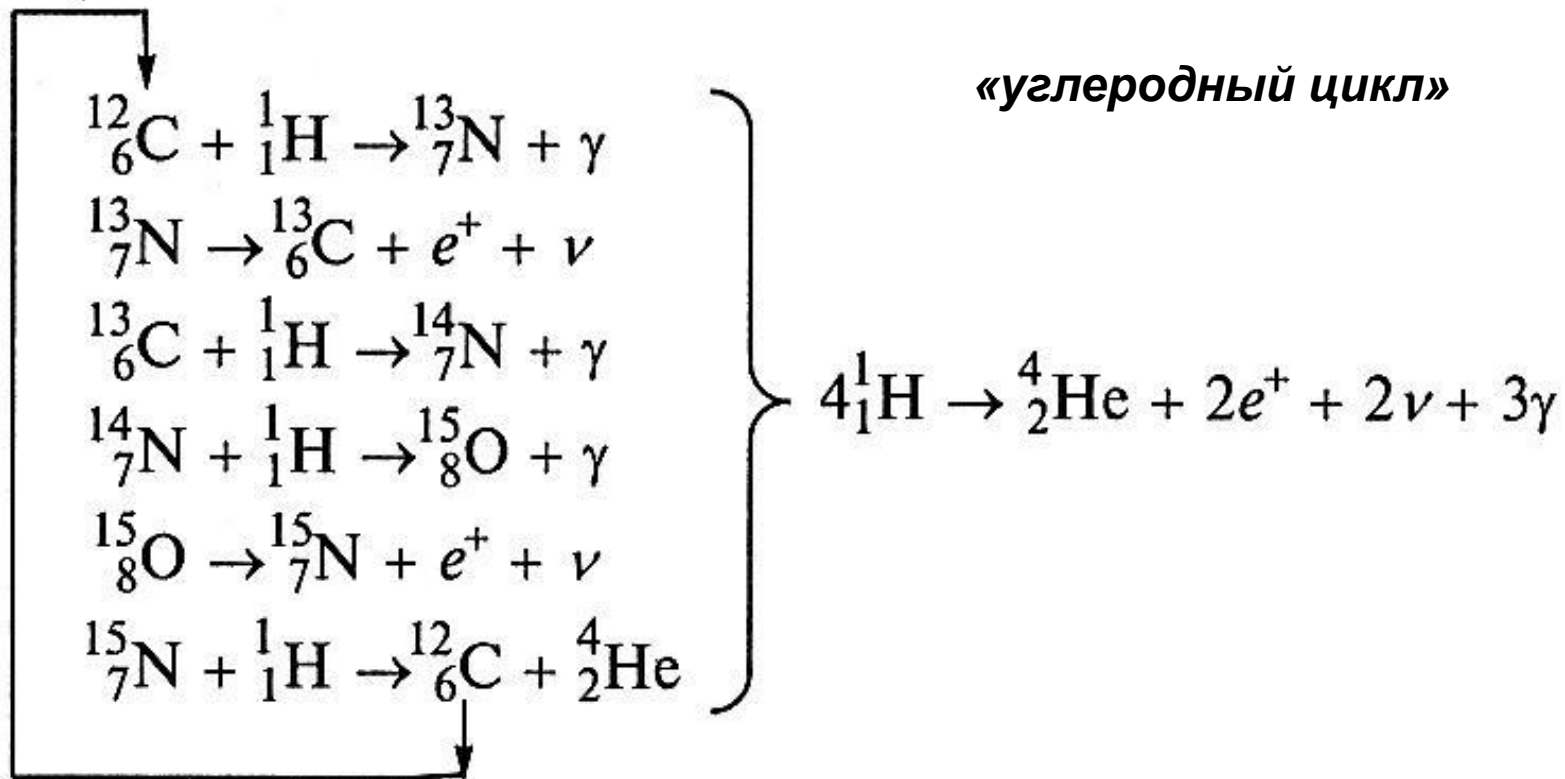


**на 1 г смеси выделяется $35 \cdot 10^7$
кДж**

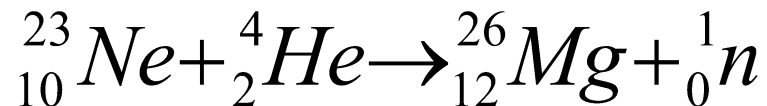
Происхождение химических элементов



В звездах образовались элементы с $Z < 26$ – реакции «ядерного горения»:



По реакциям типа



появляются **свободные нейтроны**.

Их **захватывают** ядра с образованием **новых**, более тяжелых **изотопов**.