

Тема: СТРОЕНИЕ АТОМА



СТРОЕНИЕ АТОМА

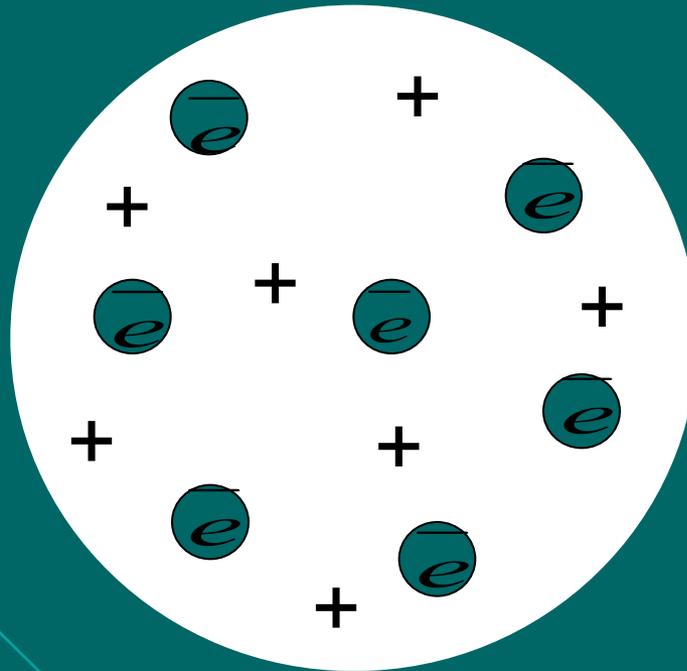
- Развитие представлений о строении атома. Доквантовомеханические модели строения атома.
- Квантовомеханическая модель строения атома. Двойственная природа электрона. Волны де Бройля. Принцип неопределенности Гейзенберга. Понятие о волновой функции. Уравнение Шредингера.
- Электронные конфигурации атомов. Понятие о квантовых числах. Атомные орбитали, электронные подуровни, уровни.
- Принципы заполнения орбиталей в многоэлектронных атомах: принцип наименьшей энергии, принцип Паули, правило Хунда. Электронные формулы атомов и ионов.

Свидетельства сложного строения атома

Открытия:

- явления фотоэффекта (А.Г. Столетов, 1889 г.);
- электрона при изучении катодных лучей (Дж. Томсон, 1897 г.);
- рентгеновских лучей (Рентген, 1896 г.);
- явления естественной и искусственной радиоактивности (А. Беккерель, М. и П. Кюри, 1896-98 гг.),
- ядра атома при изучении природы α -частиц (Э. Резерфорд, опыты 1889-1901 гг.)

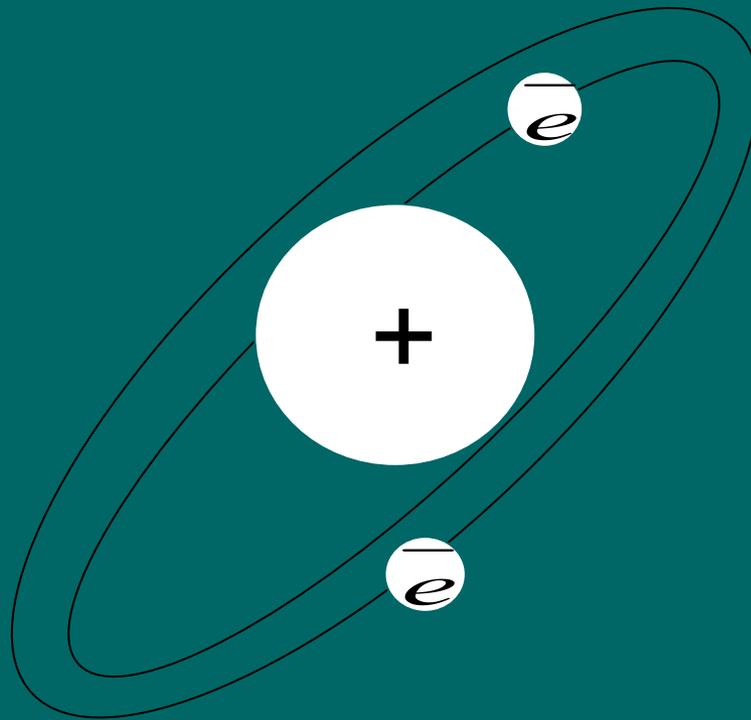
*Модель строения атома
по Дж. Томсону (1904 г.)*



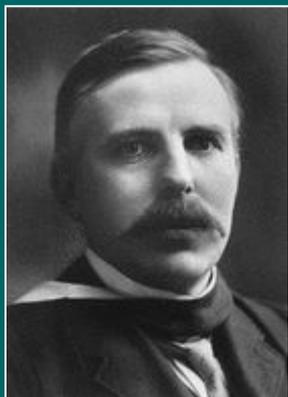
(модель «сливового пудинга»)

Планетарные модели строения атома

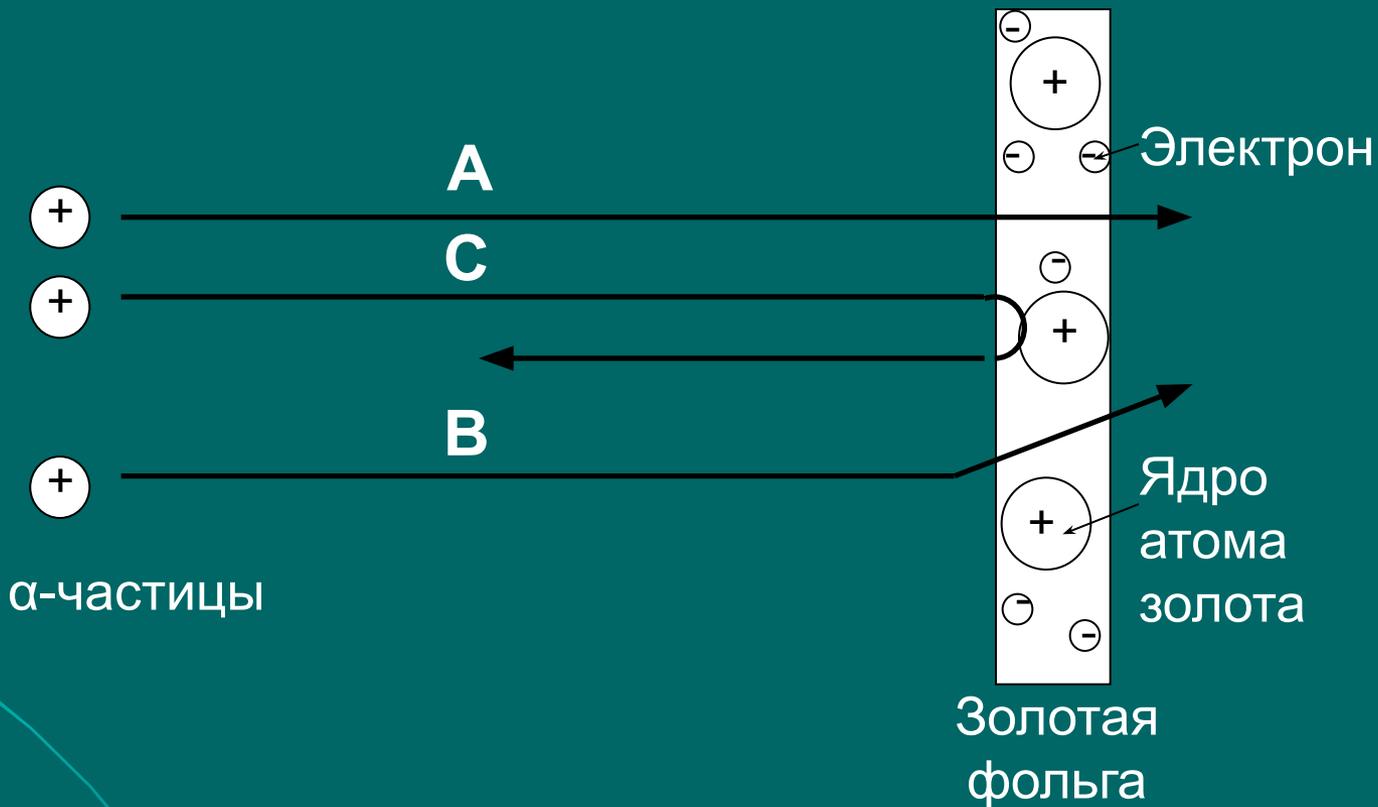
- *Б.Н. Чичерина*
- *Х. Нагаоки*



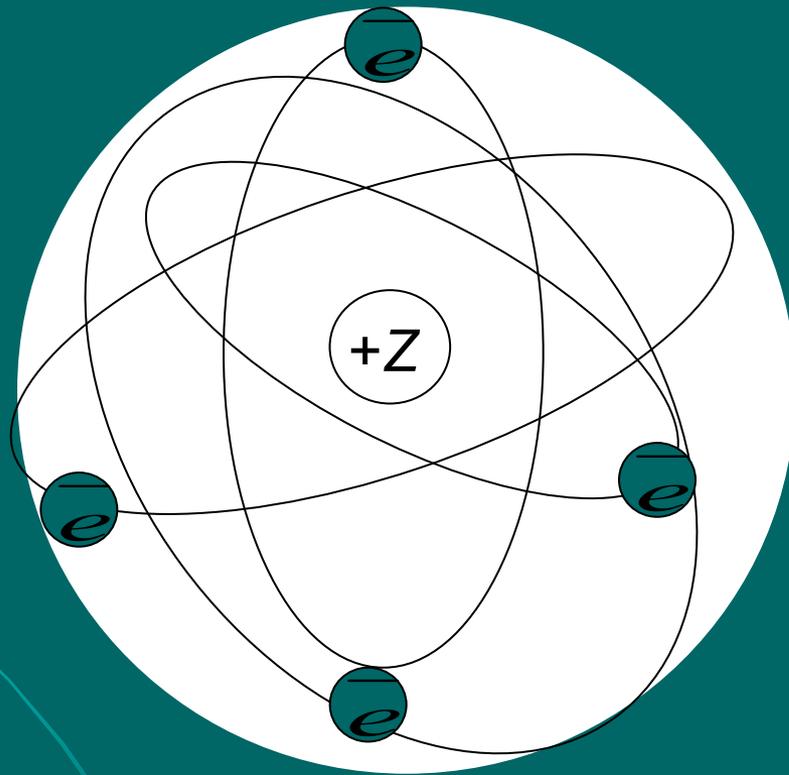
ОПЫТЫ ЭРНЕСТА РЕЗЕРФОРДА (1889-1901 гг.)



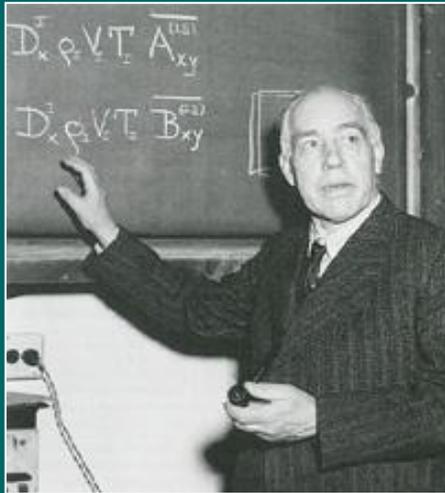
Эрнест
Резерфорд
(1871–1937)



*Ядерная (планетарная) модель строения атома
по Э. Резерфорду (1911 г.)*



ПОСТУЛАТЫ НИЛЬСА БОРА



Нильс Бор
(1885–1962)

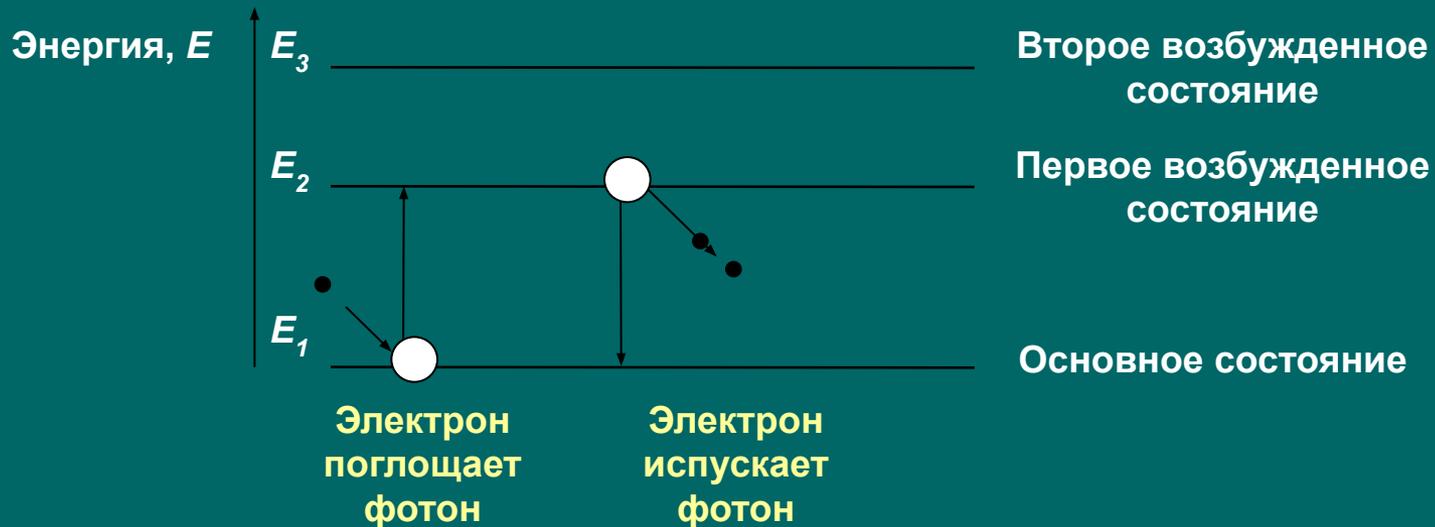
Первый постулат Н. Бора:

Электрон в изолированном атоме водорода находится (движется) на стационарных (т. е. с постоянными радиусом r , скоростью v) круговых орбитах с вполне определенной энергией E :

$$mv = \frac{n \cdot h}{2 \cdot \pi \cdot r}$$

где m , v , r – масса электрона, скорость его движения и радиус орбиты;
 h – постоянная Планка равная $6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;
 n – целое число равное 1, 2, 3..., ∞ (номер стационарной орбиты)

Постулаты Нильса Бора



Второй постулат Н. Бора:

Энергия электрона E изменяется при переходе его с одной стационарной орбиты на другую.

При переходе электрона на орбиту, лежащую ближе к ядру атома, излучается квант лучистой энергии $h\nu$:

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

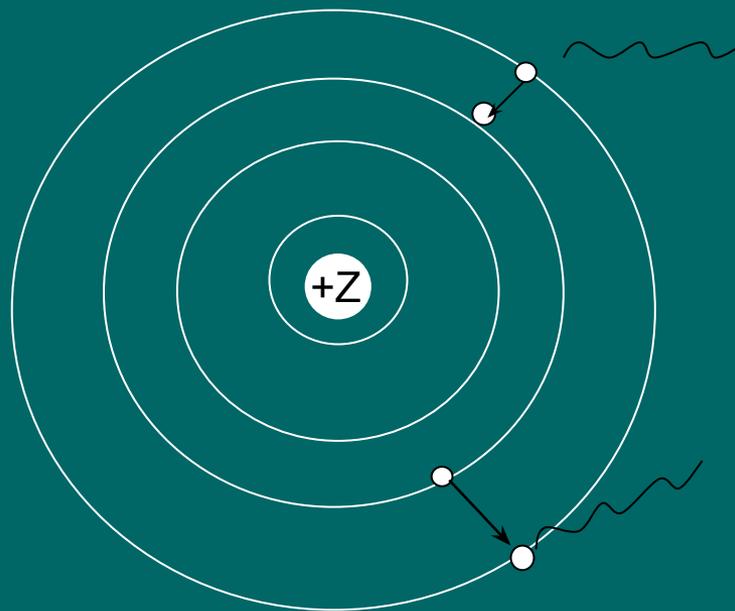
При переходе электрона на орбиту, лежащую дальше от ядра атома, поглощается квант лучистой энергии $h\nu$:

$$E_2 = E_1 + h\nu$$

ν – частота излучения (колебания световых волн);

h – постоянная Планка, коэффициент пропорциональности

МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ АТОМА ВОДОРОДА по Н. БОРУ (1913 г.)



Излучение
энергии в виде
фотона $h\nu$

Поглощение
энергии в виде
фотона $h\nu$

Энергия электрона E в атоме меняется дискретно (квантуется)

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ строения атома (1932 г.)

Квантовая механика – наука, описывающая поведение микрочастиц (фотонов, электронов и т. п.) в пространстве.

Три положения **квантовой механики**:

- ❑ энергия электрона носит **дискретный** характер;
- ❑ электрон имеет **двойственную** (корпускулярно-волновую) природу, поэтому он в атоме не движется по определенной траектории, а может находиться в любой части около ядерного пространства;
- ❑ для электрона невозможно одновременно и одинаково точно определить координату и скорость; наши представления о состоянии электрона в атоме носят **вероятностный и статистический** характер.

Волны Луи де Бройля (1924 г.)

Формула Планка:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

где c – скорость света, λ – длина волны излучаемого фотона,
 ν – частота излучаемого фотона.

Уравнение Эйнштейна:

$$E = mc^2$$

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

Формула волны де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot c}$$

Волны Луи де Бройля

Уравнение де Бройля:

$$\lambda_B = \frac{h}{m \cdot v}$$

где λ_B – длина волны движущегося электрона,
 m и v – масса и скорость движущегося электрона

Корпускулярно-волновой дуализм (двойственная природа)
присущ всем микрочастицам (фотонам, электронам,
протонам, др.)

Принцип неопределенности В. Гейзенберга

Для движущейся микрочастицы невозможно одновременно точно определить ее координату x (положение) и импульс p_x (составляющую импульса вдоль оси x).

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h/4\pi$$

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \geq h/4\pi$$

$$\Delta z \cdot \Delta p_z \geq h/4\pi$$

где Δx (Δy , Δz), Δp – погрешности в определении координаты (положения) и импульса (скорости) соответственно

$$\Delta p = m \cdot \Delta v$$

Понятие волновой функции и атомной орбитали

Волновая функция Ψ (пси-функция) – характеризует вероятность распределения электронной плотности в атомном пространстве

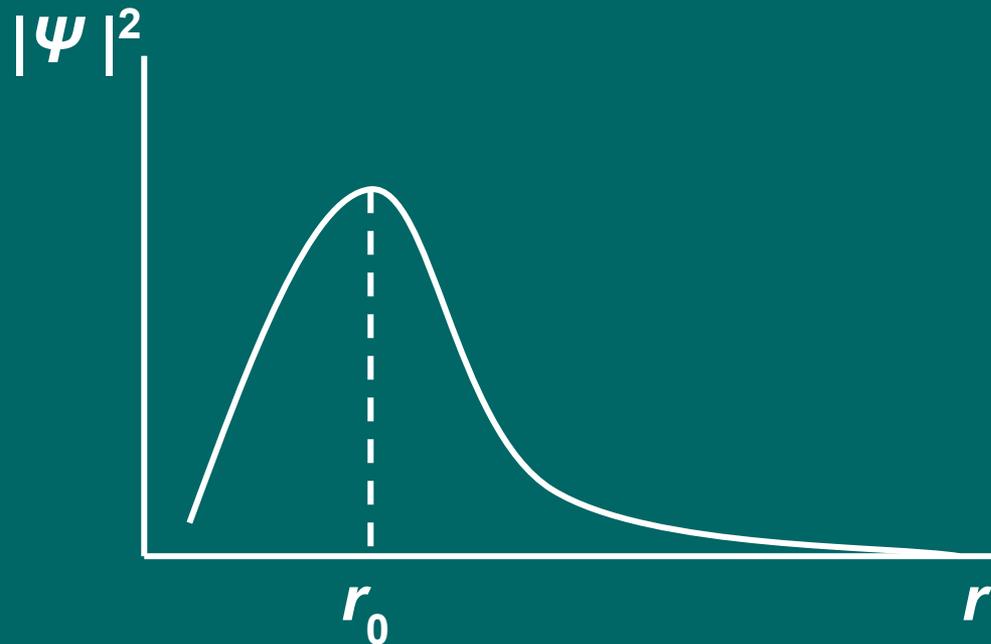
Волновая функция зависит от координат x, y, z , но не зависит от времени

Квадрат модуля $|\Psi|^2$, вычисленный для определенного момента времени и определенной точки пространства, пропорционален вероятности обнаружения частицы в этой точке в указанное время.

Величина $|\Psi|^2 \Delta v$ – **плотность вероятности**

Атомная орбиталь (АО) – это область атомного пространства, в котором наиболее вероятно ($\geq 90\%$) нахождение электрона

Понятие волновой функции и атомной орбитали



Атомная орбиталь (АО) — это волновая функция Ψ , описывающая поведение электрона в атоме; является решением волнового уравнения Э. Шредингера для атома водорода.

Волновое уравнение Э. Шредингера

- основное уравнение квантовой механики;
- показывает связь математической функции $\psi(x, y, z)$ с полной (E) и потенциальной (U) энергией электрона в атоме водорода:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U \cdot \Psi = E \cdot \Psi$$

где U – потенциальная энергия электрона,

E – полная энергия электрона ($E = E_{\text{пот}} + E_{\text{кин}}$)

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

\hat{H} – оператор полной энергии

$|\Psi|^2 \cdot dV$ – вероятность нахождения электрона в объеме пространства dV , окружающего атомное ядро.

КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

- описывают состояние электрона в атоме;
- решение уравнения Шредингера для электрона в атоме водорода приводит к трем квантовым числам (n, l, m_l).

1. Главное квантовое число n определяет энергию электрона и размеры электронных облаков.

Главное квантовое число n принимает все возможные целочисленные значения **от 1 до ∞** ; характеризует номер энергетического уровня электрона.

Большшему значению главного квантового числа n соответствует более высокая энергия (E_n) электрона.

КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

2. Орбитальное (побочное, азимутальное) квантовое число l характеризует пространственную форму электронного облака (орбитали) и различные энергетические состояния электрона в пределах данного энергетического уровня.

Орбитальное квантовое число l принимает целочисленные положительные значения от 0 до ∞ .

Возможные значения l зависят от значения n : при данном n орбитальное число l принимает всего n значений; эти значения от 0 до $(n - 1)$.

Орбитальное квантовое число l выражает возможные значения момента количества движения электрона в атоме:

$$\mu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}$$

μ – орбитальный момент количества движения (м.к.д.) электрона, меняется дискретно (квантуется); h – постоянная Планка

КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Формы электронных облаков – орбиталей – индивидуальны, определяются значением орбитального квантового числа l .

Орбитали с одинаковым значением l образуют энергетические подуровни

Таблица – Обозначение орбиталей и энергетических подуровней.
Возможное число орбиталей в пределах подуровней

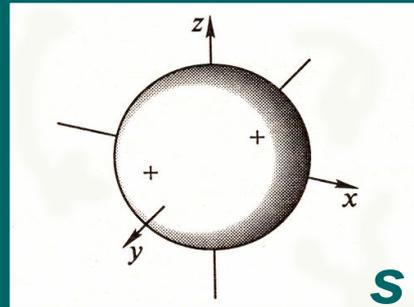
l	0	1	2	3	4	5
Подуровень:	s	p	d	f	g	h
Число орбиталей:	1	3	5	7	9	11

В подуровне с орбитальным квантовым числом l содержится $(2l + 1)$ орбиталей.

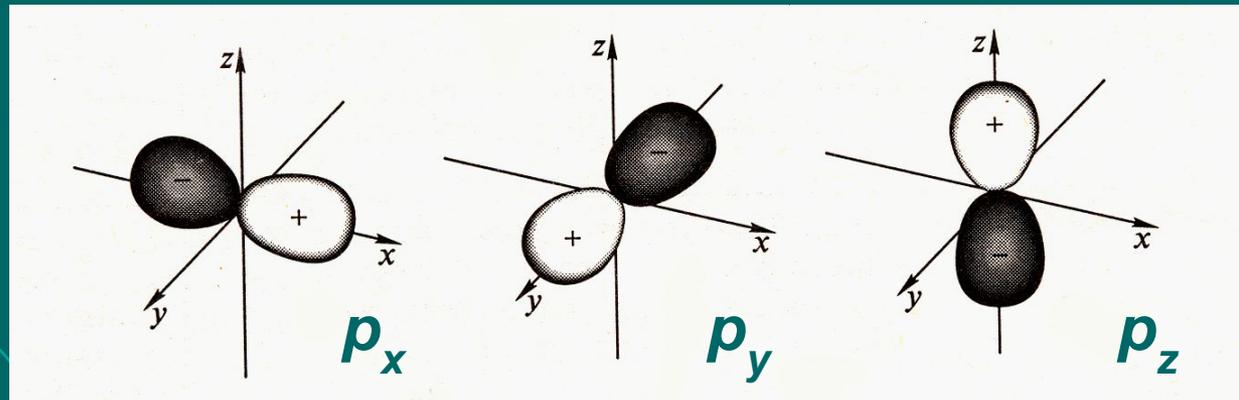
КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Форма электронных орбиталей в зависимости от l

$l = 0$



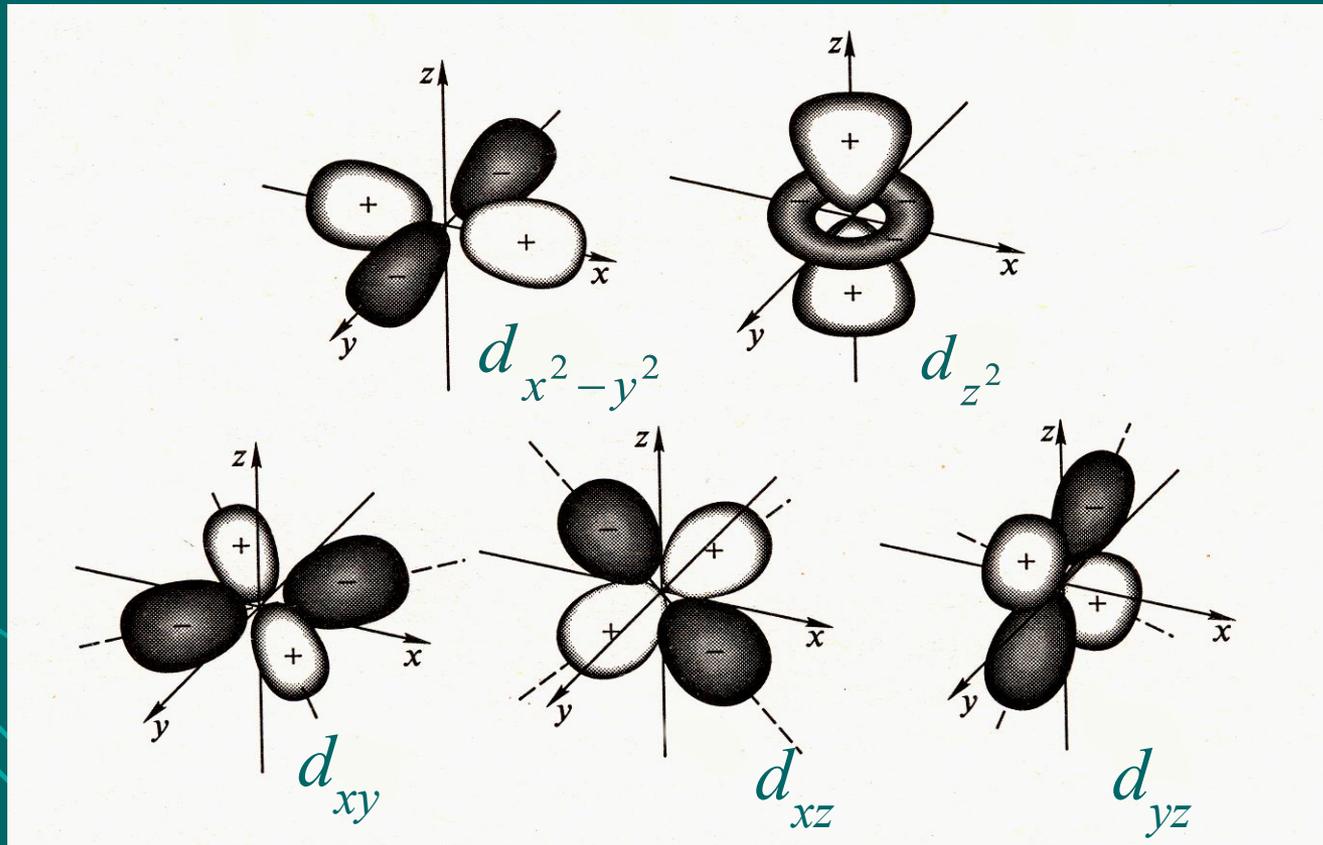
$l = 1$



КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Форма электронных орбиталей в зависимости от l

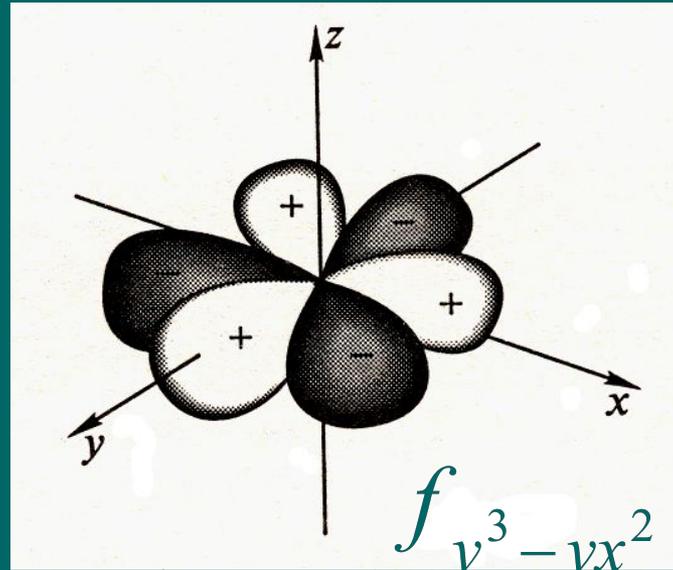
$l = 2$



КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Форма электронных орбиталей в зависимости от l

$l = 3$



КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

3. Магнитное квантовое число m характеризует расположение электронного облака (орбитали) в пространстве относительно направления внешнего магнитного поля.

Магнитное квантовое число m принимает целочисленные как положительные так и отрицательные значения.

Возможные значения m зависят от значения l ; при данном l магнитное квантовое число m принимает значения:

$$-l, \dots, 0, \dots, +l, \quad \text{всего значений } \underline{(2l + 1)}$$

- При $l = 0$; $m = 0$, s -орбиталь (одна)
- При $l = 1$; $m \div -1, 0, +1$, p_x, p_y, p_z -орбитали (три)
- При $l = 2$; $m \div -2, -1, 0, +1, +2$, d -орбитали (пять)
- При $l = 3$; $m \div -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$, f -орбитали (семь)

КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

4. Спиновое квантовое число s характеризует собственный (не орбитальный) магнитный момент электрона.

Спиновое квантовое число (спин) электрона принимает значения $+ \frac{1}{2}$ или $- \frac{1}{2}$

Спин – величина векторная, его условно обозначают \downarrow или \uparrow

Электроны, имеющие одинаковое значение спина ($+ \frac{1}{2}$ или $- \frac{1}{2}$), называют **параллельными** ($\uparrow\uparrow$ или $\downarrow\downarrow$),

Электроны, имеющие противоположные значения спина, – **антипараллельными** ($\downarrow\uparrow$)

КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Состояние каждого электрона в многоэлектронном атоме полностью определяется четырьмя квантовыми числами, три из которых (n, l, m) характеризуют **электронную орбиталь**, а четвертое s – собственный магнитный момент электрона

Атомная орбиталь (АО) – совокупность положений электрона в атоме, которая характеризуется определенными значениями квантовых чисел n, l, m

ПРИНЦИПЫ и ПРАВИЛА СОСТАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ АТОМОВ

1. Принцип энергетической выгодности (наименьшей энергии):

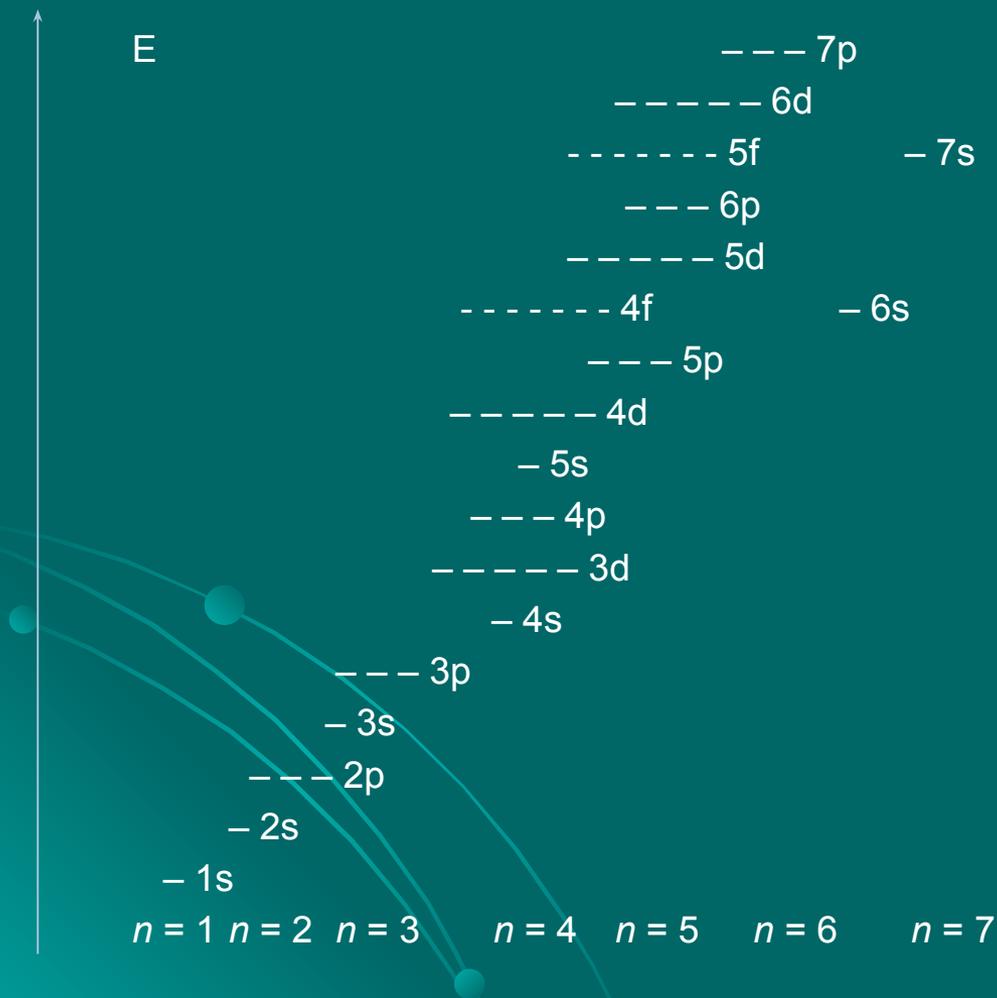
Электроны в основном состоянии атома заполняют орбитали, подуровни, уровни в порядке повышения их энергии E .

Низшие по энергии орбитали всегда заполняются первыми

Порядок следования АО с увеличением их энергии примерно следующий:

$$1s < 2s < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p < < 7s \approx 6d \approx 5f < 7p \dots$$

Относительная энергия атомных орбиталей и подуровней в многоэлектронных атомах и порядок заполнения их электронами (E-диаграмма)



Принципы и правила составления электронных конфигураций атомов

2. Принцип В. Паули

В атоме не может быть двух электронов, обладающих одинаковым набором всех четырех квантовых чисел n, l, m и s

Следствия из принципа Паули:

1. Возможное число электронов на одной орбитали в атоме равно двум; на этой орбитали электроны располагаются с антипараллельными спинами ($\downarrow\uparrow$)
2. Максимально возможное число электронов на энергетическом уровне с главным квантовым числом n определяется по формуле:

$$N = 2n^2$$

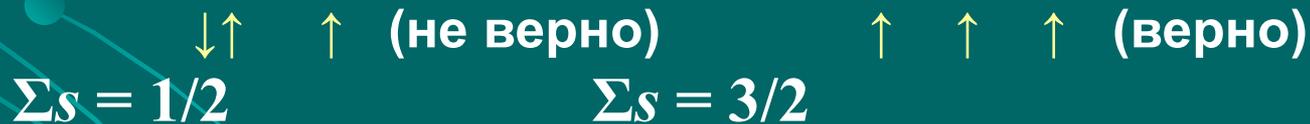
n^2 – число орбиталей в энергетическом уровне с главным квантовым числом n

Принципы и правила составления электронных конфигураций атомов

3. Правило Хунда

В данном подуровне электрон стремится занять энергетические состояния таким образом, чтобы суммарный спин атомной системы был максимальным

Пример возможного распределения трех электронов в пределах *p*-подуровня:



* Орбитали с равной энергией называются **вырожденными**

Таблица

Распределение электронов в многоэлектронных атомах по энергетическим уровням, подуровням, орбиталям

Энергетический уровень	Значение главного квантового числа n	Значения орбитально-квантового числа l ('нергетические подуровни)	Значения магнитного квантового числа m (атомные орбитали)	Максимально возможное число электронов	
				на подуровне	на уровне
K	1	1s ($l = 0$)	$\downarrow\uparrow m = 0$	2	2
L	2	2s ($l = 0$) 2p ($l = 1$)	$\downarrow\uparrow m = 0$ $m = \begin{matrix} \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow \\ -1, & 0, & +1 \end{matrix}$	2 6	8
M	3	3s ($l = 0$) 3p ($l = 1$) 3d ($l = 2$)	$\downarrow\uparrow m = 0$ $m = \begin{matrix} \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow \\ -1, & 0, & +1 \end{matrix}$ $m = \begin{matrix} \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow \\ -2, & -1, & 0, & +1, & +2 \end{matrix}$	2 6 10	18

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ УРОВНЯМ, ПОДУРОВНЯМ И ОРБИТАЛЯМ

Энергетический уровень	Значение главного квантового числа n	Значения орбитального квантового числа l ('нергетические подуровни)	Значения магнитного квантового числа m (атомные орбитали)	Максимально возможное число электронов	
				на подуровне	на уровне
N	4	4s ($l = 0$)	$\downarrow\uparrow$ $m = 0$	2	32
		4p ($l = 1$)	$\downarrow\uparrow$ $\downarrow\uparrow$ $\downarrow\uparrow$ $m = -1, 0, +1$	6	
		4d ($l = 2$)	$\downarrow\uparrow$ $\downarrow\uparrow$ $\downarrow\uparrow$ $\downarrow\uparrow$ $\downarrow\uparrow$ $m = -2, -1, 0, +1, +2$	10	
		4f ($l = 3$)	$\downarrow\uparrow$ $\downarrow\uparrow$ $\downarrow\uparrow$ $\downarrow\uparrow$ $\downarrow\uparrow$ $\downarrow\uparrow$ $\downarrow\uparrow$ $m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	14	

СТРОЕНИЕ АТОМА



ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

1. Отличие многоэлектронных атомов ($Z \gg +1$) от атома водорода ($Z = +1$):

- бóльший, чем у атома водорода, заряд их ядер;
- экранирование ядра от внешних электронов промежуточными внутренними слоями;
- эффект межэлектронного отталкивания;
- эффект проникновения (промотирования) электронов к ядру ($s > p > d > f$).

2. У атомов с $n > 2$ подуровни ns , $(n-1)d$ и $(n-2)f$ лишь незначительно отличаются по энергии и всегда имеют более низкую энергию, чем подуровень np .

по энергии: $ns \approx (n-1)d \approx (n-2)f < np$

СТРУКТУРА МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

Последовательность подуровней (АО) в порядке возрастания их энергии:

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

Правило Клечковского:

по мере возрастания заряда $+Z$ ядра атома орбитали заполняются электронами в порядке увеличения суммы квантовых чисел ($n + l$); при равенстве этой суммы сначала заполняется подуровень с меньшим значением числа n .

Правило (на основе данных спектроскопии):

Удаление электронов с любой совокупности близко расположенных подуровней в атоме с зарядом ядра Z происходит в порядке уменьшения главного квантового числа n , а при постоянном значении n – еще и в порядке уменьшения орбитального квантового числа l , т.е. в порядке f, d, p, s .

СТРУКТУРА МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

Электронные оболочки многоэлектронных атомов имеют слоистую структуру:

- электроны с одинаковым n образуют один уровень;
- в пределах одного уровня электроны с одинаковым значением l образуют подуровень;
- каждый подуровень состоит из орбиталей, число которых определяется числом значений m ;
- на каждой из орбиталей не может быть более двух электронов ($s = \pm 1/2$).

Принцип построения электронных структур (Aufbau):

при определении электронной конфигурации атома с порядковым номером Z сначала следует записать конфигурацию атома с порядковым номером $Z - 1$, затем определить квантовые числа только одного добавочного электрона, предполагая, что этот электрон займет самую низкую по энергии (выгодную) орбиталь.

СТРУКТУРА МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

Конфигурация электронной оболочки невозбуждённого атома определяется зарядом его ядра (+Z)

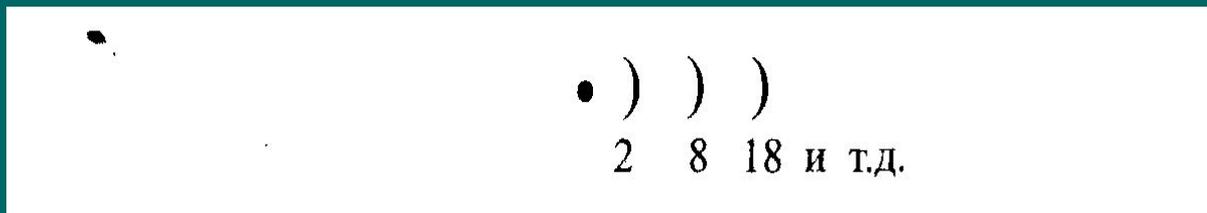
Способы представления электронной конфигурации любого атома:

- а) в виде распределения электронов по энергетическим уровням;*
- б) в виде распределения электронов по подуровням (т. н. электронная формула);*
- в) в виде E-диаграммы;*
- г) характеристикой состояния любого электрона (чаще всего – валентных электронов) набором квантовых чисел.*

Электронные конфигурации атомов и ионов

Примеры:

1) Распределение электронов по энергетическим уровням:



2) Распределение электронов по подуровням (электронная формула)

а) для атома элемента с порядковым номером № 25 (Mn):

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ – полная электронная формула

$[Ar] 3d^5 4s^2$ – сокращенная электронная формула

Электронные конфигурации атомов и ионов

б) для катиона Al^{3+} :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0$ – полная электронная формула

$[Ne] 3s^0 3p^0$ – сокращенная электронная формула,

так как $Al^0 - 3e^- = Al^{3+}$.

Атом неона Ne^0 и катион Al^{3+} – изоэлектронные (с одинаковым числом электронов, 18 e^-) частицы.

в) для аниона S^{2-} :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ – полная электронная формула

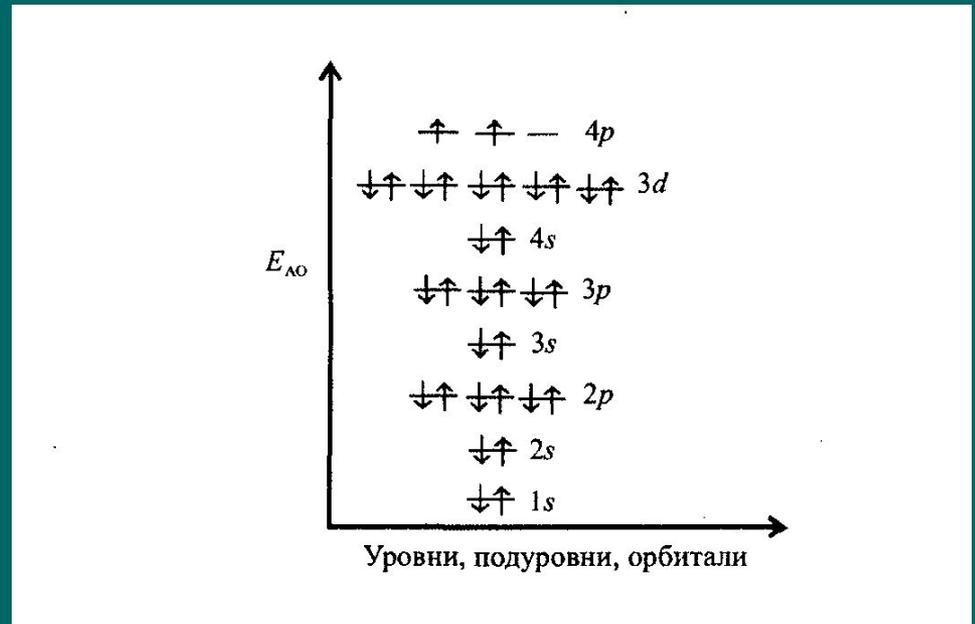
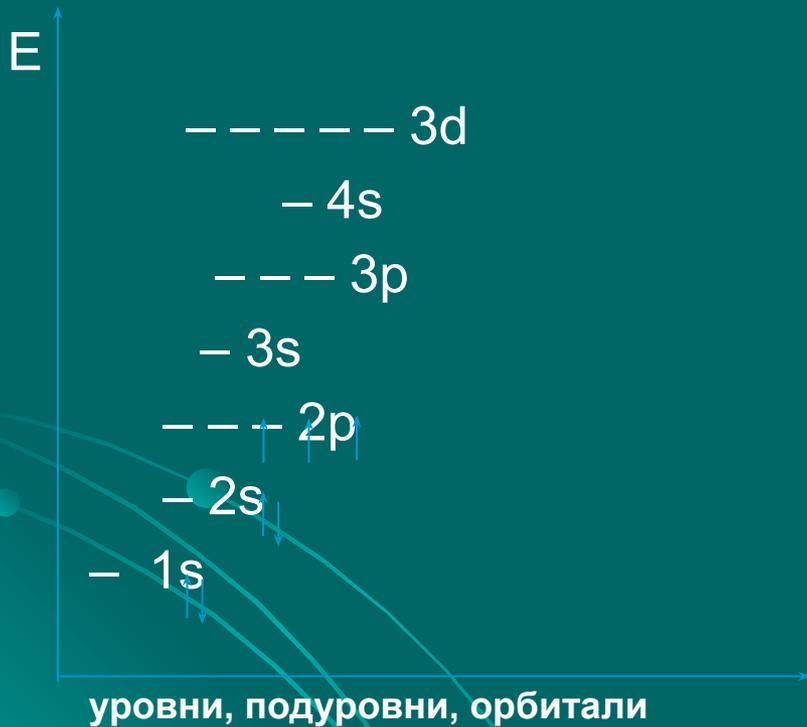
$[Ne] 3s^2 3p^6$ – сокращенная электронная формула,

так как $S^0 + 2e^- = S^{2-}$.

Атом аргона Ar^0 и анион S^{2-} – изоэлектронные (с одинаковым числом электронов, 18 e^-) частицы.

Электронные конфигурации атомов и ионов

3) *E*-диаграммы атомов и ионов:



Электронные конфигурации атомов и ионов

4) Характеристика состояния электрона в атоме набором четырех квантовых чисел дает определенные их комбинации.

Пример 1:

Для двух электронов первого энергетического уровня ($n = 1$; $l = 0$; $m = 0$, $S = \pm 1/2$) возможны только две комбинации квантовых чисел (два состояния):

	n	l	m	S
	1	0	0	$+ 1/2$
и	1	0	0	$- 1/2$

Электронные конфигурации атомов и ионов

Пример 2:

Для всех валентных электронов атома фосфора (электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$) возможны комбинации квантовых чисел:

валентные электроны	n	l	m	S
$3s^2$	3	0	0	$+\frac{1}{2}$
	3	0	0	$-\frac{1}{2}$
$3p^3$	3	1	-1	$+\frac{1}{2}$
	3	1	0	$+\frac{1}{2}$
	3	1	+1	$+\frac{1}{2}$

Задание:

Для атома Pb и иона Pb²⁺ в их основном состоянии:

- 1) указать распределение электронов по квантовым (энергетическим) уровням;*
- 2) привести полную и сокращенную электронные формулы (распределение электронов по энергетическим подуровням);*
- 3) построить E-диаграмму уровней, подуровней, орбиталей;*
- 4) указать число неспаренных электронов;*
- 5) выделить валентные электроны;*
- 6) охарактеризовать состояние всех валентных электронов набором четырех квантовых чисел.*

СТРОЕНИЕ АТОМА

