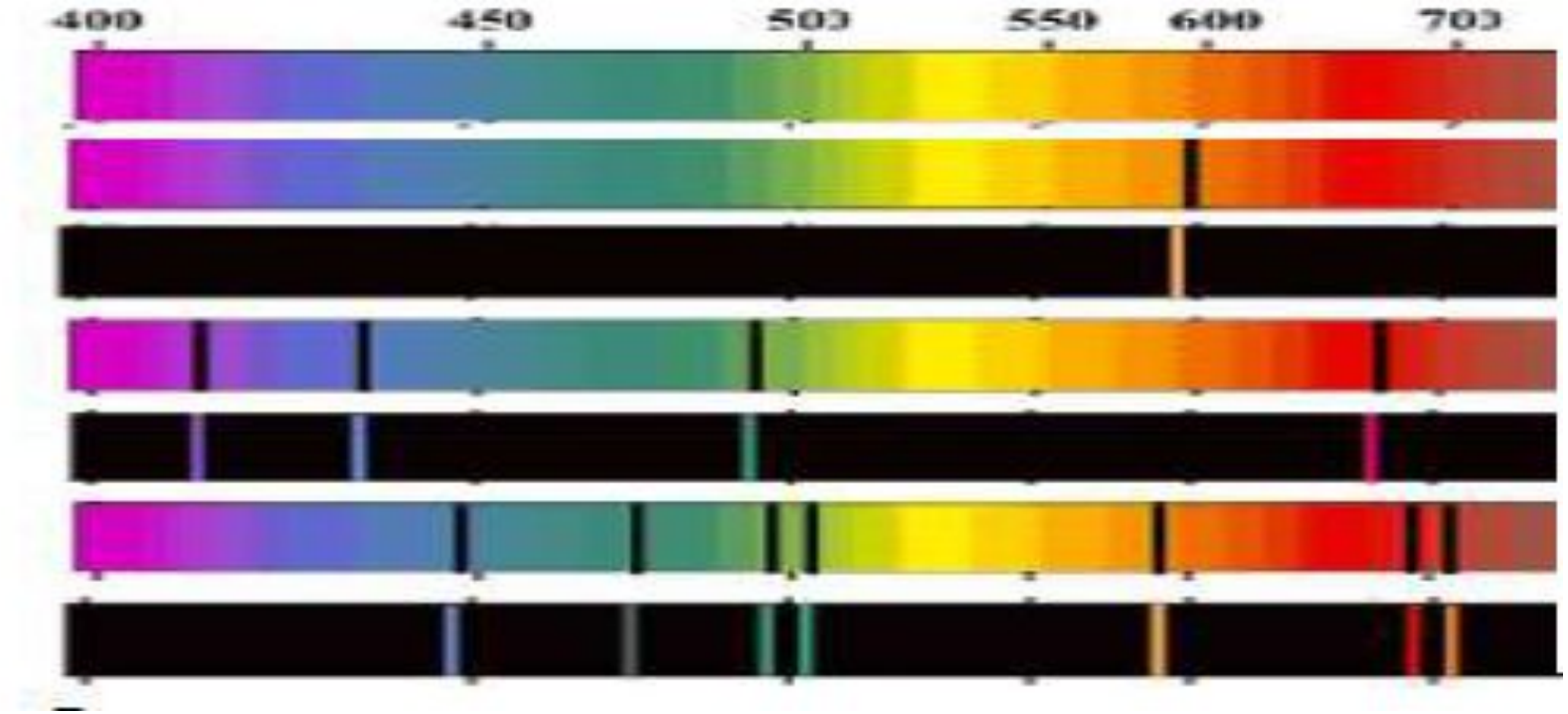
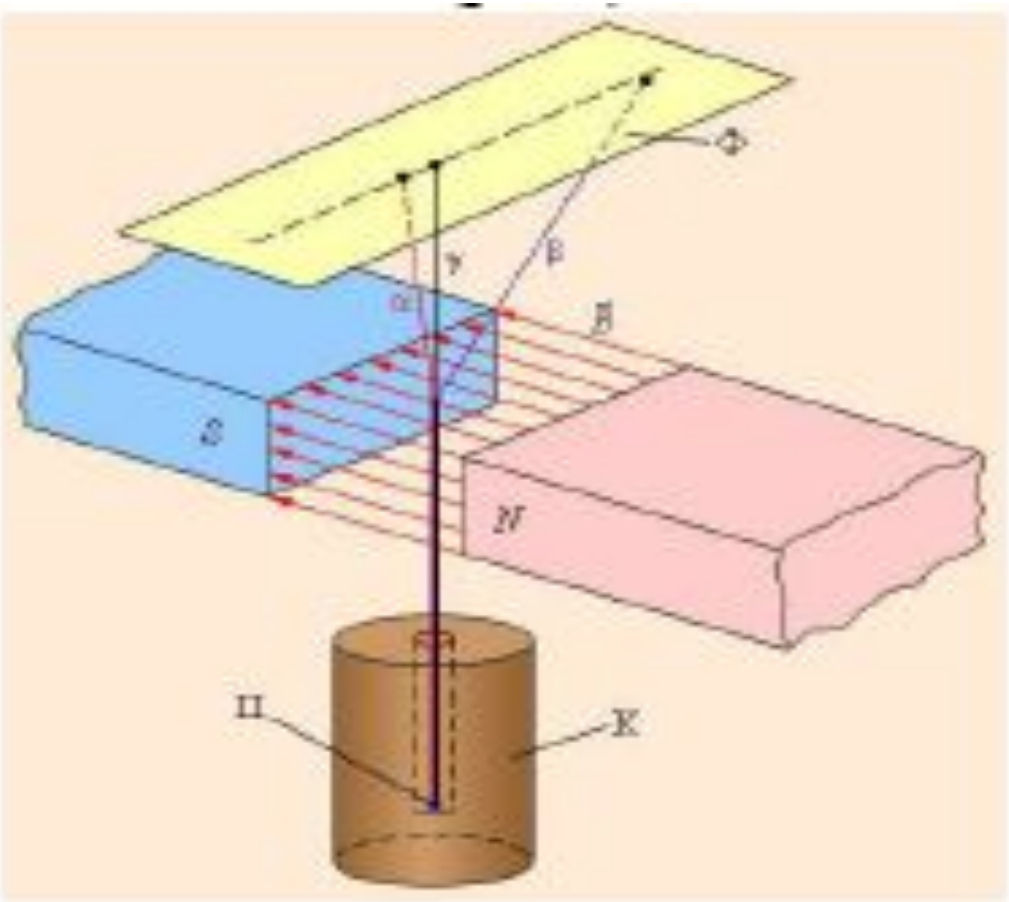
Атомные спектры



Открытие электрона

- 1855 г.-Гейслер (стеклянные сосуды особой формы)
- 1875г.-У.Крукс (сконструировал трубку в которой можно было получить глубокий вакуум)
- 1876г.-Гольштейн(катодные лучи)
- 1897г.-Томсон (катодные лучи отклоняются)
- 1911г.-Милликен (измерил минимальный электрический заряд)

Явление радиоактивности



Планетарная модель атома

модель Резерфорда

Эрнест Резерфорд предложил *планетарную* модель атома, согласно которой в центре атома находится ядро, а вокруг ядра подобно планетам, вращаются электроны. Заряды электронов уравновешиваются положительным зарядом ядра, и атом в целом остаётся электронейтральным. Возникающая вследствие вращения электронов, центробежная сила уравновешивается электростатическим притяжением электронов к противоположно заряженному ядру.

недостатки

Однако, планетарная модель не могла объяснить устойчивости атома. Вращаясь вокруг ядра, электрон должен часть своей энергии испускать в виде электромагнитных колебаний, непрерывно излучая электромагнитную энергию, электрон должен постепенно приближаться к ядру и, в конце концов, упасть на него: существование атома должно прекратиться.

Строение атома по Бору

$$E = h\nu = h \cdot c / \lambda,$$

где E – энергия кванта, h – постоянная Планка, равная $6{,}625 \cdot 10^{-34}$ Дж/с; c – скорость света, равная $2{,}998 \cdot 10^{8}$ м/с.

Строение атома по Бору

Первый постулат

- Электроны могут обращаться вокруг ядра атома только по строго определенным, разрешенным круговым орбитам, причем, двигаясь по таким орбитам, электроны не излучают электромагнитную энергию

Второй постулат

- Излучение энергии атома происходит только при переходе электрона с более отдаленных орбит на орбиты, расположенные ближе к ядру

Строение атома по Бору

При переходе электрона с более отдаленной от ядра орбиты на орбиту, более близкую к ядру, атом излучает энергию:

$$E = E_2 - E_1 = h\nu = h \cdot c / \lambda,$$

где E_1 и E_2 – энергия атома в состояниях 1 и 2.

Строение атома по Бору

Теория Бора объяснила физическую природу линейчатого характера атомных спектров как результат перехода электрона с одной разрешенной орбиты атома на другую, и позволила рассчитать положение линий в спектре.

Современные представления о строении атома

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

Уравнение М.Планка

Свет испускается порциями – квантами. Энергия кванта электромагнитного излучения (E) пропорциональна его частоте (ν)

$$E = h\nu,$$

где h – постоянная Планка (квант действия), равная $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж·сек.

Уравнение де Бройля

Все микрочастицы обладают свойствами как частицы, так и волны – корпускулярно-волновой дуализм. Масса (m) и скорость частицы (v) связаны с длиной ее волны (λ)

$$\lambda = \frac{h}{mv}.$$

Принцип неопределенности В.Гейзенберга

Невозможно в любой данный момент времени определить и положение в пространстве, и импульс электрона с точностью большей, чем величина h/4π.

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

где Δp_x – неопределенность в величине импульса (mv); Δx – неопределенность в положении частицы в пространстве.

Принцип неопределенности В.Гейзенберга

Из этих положений следует, что нельзя говорить о какой-либо определенной траектории движения электрона, можно лишь судить о той или иной степени вероятности его нахождения в данной точке пространства. Часть пространства, в пределах которого вероятность пребывания электрона наибольшая называется *электронное облако*. Для характеристики формы электронного облака принято понятие электронная *орбиталь*. Вероятность нахождения электрона в каком-либо элементарном объеме (W) пропорциональна квадрату абсолютного значения величины, которая названа волновой функцией (Ψ):

$$W = |\Psi|^2.$$

Квантовые числа

Для описания положения и энергии электрона в атоме используются четыре **квантовых числа**. Эти числа можно рассматривать как некие коэффициенты в решениях важнейшего в квантовой механике уравнения Шредингера. Важно понять, что квантовые числа в принципе невозможно описать никакими механическими и геометрическими аналогиями, **поскольку постулаты квантовой механики не выводятся из законов классической физики**.

Квантовые числа

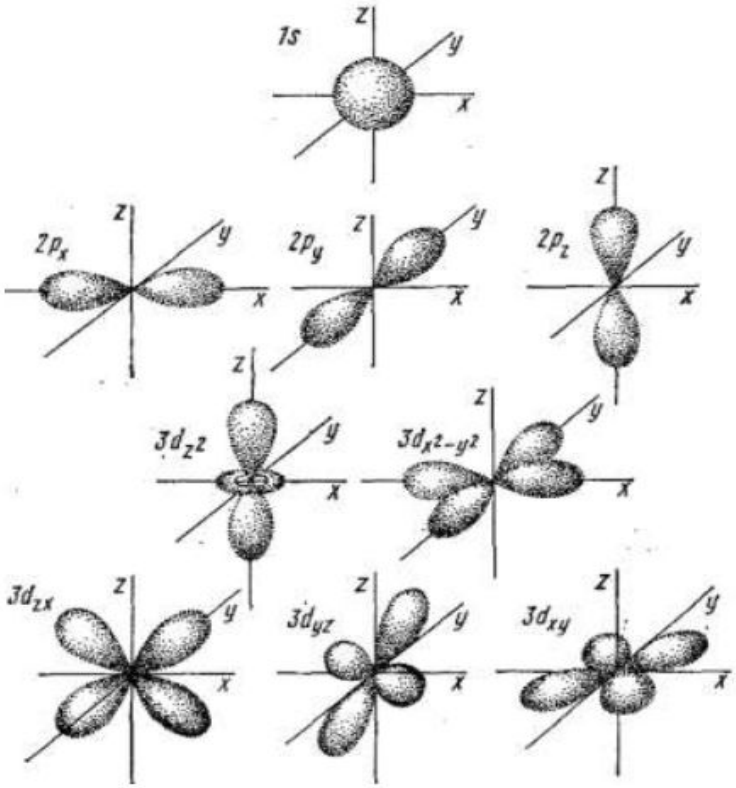
- n-главное квантовое число, может принимать только целочисленные значения: 1,2,3,4 и т.д. Оно показывает среднее расстояние электрона от ядра. Его значение соответствует номеру периода элемента в таблице Менделеева

Квантовые числа

При данном главном квантовом числе n орбитальное квантовое число l может принимать любые целочисленные значения от 0 до n–1. Принято обозначать орбитали строчными буквами латинского алфавита: s (l = 0), p (l = 1), d (l = 2), f (l = 3). Орбитальное квантовое число отображает энергию электрона на *подуровне*.

Ориентацию орбиталей в пространстве определяет третье квантовое число, называемое ***магнитным квантовым числом и обозначаемое*** m_l. При данном орбитальном квантовом числе l магнитное квантовое число m_l может принимать любые целочисленные значения от $-l$ до $+l$, в том числе нулевое значение. Оно определяет число орбиталей в одном и том же электронном слое: одна s-орбиталь (m = 0), три p-орбитали (m равно –1, 0, +1), пять d-орбиталей (m равно –2, –1, 0, +1, +2), семь f-орбиталей.

Формы электронных орбиталей



Квантовые числа

Четвертое квантовое число, называемое ***спиновым квантовым числом*** и обозначаемое m_s, может иметь два значения: +1/2 и –1/2. m_s характеризует собственный момент количества движения (момент импульса) электрона.

Возможные значения квантовых чисел

n	l	m_l	m_s	Формула	Емкость подуровня	Емкость уровня
1	0 (s)	0 (одна орбиталь)	+1/2, -1/2	1s	2	2
2	0 (s)	0 (одна орбиталь)	+1/2, -1/2	2s	2	8
	1 (p)	+1, 0, -1 (три орбитали)	(+1/2, -1/2)·3	2p	6	
3	0 (s)	0 (одна орбиталь)	+1/2, -1/2	3s	2	18
	1 (p)	+1, 0, -1 (три орбитали)	(+1/2, -1/2)·3	3p	6	
	2 (d)	+2,+1,0,-1,-2 (пять орбиталей)	(+1/2, -1/2)·5	3d	10	
4	0 (s)	0 (одна орбиталь)	+1/2, -1/2	4s	2	32
	1 (p)	+1, 0, -1 (три орбитали)	(+1/2, -1/2)·3	4p	6	
	2 (d)	+2,+1,0,-1,-2 (пять орбиталей)	(+1/2, -1/2)·5	4d	10	
	3 (f)	+3,+2,+1,0,-1,-2,-3 (семь орбиталей)	(+1/2, -1/2)·7	4f	14	

Заполнение электронами электронных орбиталей многоэлектронных атомов

Уравнение Шредингера позволяет точно рассчитать энергию электрона в одноэлектронной системе (атом водорода). Для атомов остальных элементов допускают, что электронные орбитали в них такие же, как в атоме водорода, а заполнение электронами этих орбиталей осуществляется по трем принципам: минимума энергии, запрета Паули и правила Хунда.

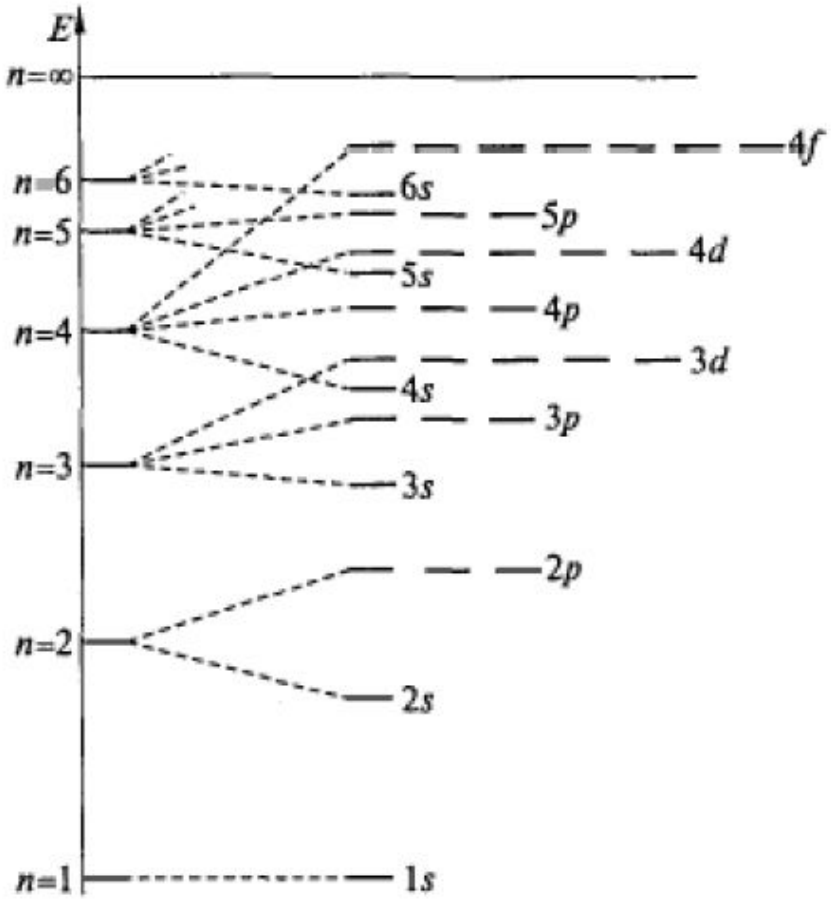
Принято структуру электронных оболочек атома записывать в виде электронной или электронно-графической формулы. При заполнении электронных слоев атома в стационарном (невозбужденном) состоянии выдерживается ***принцип наименьшей энергии электрона***, в соответствии с которым

Наиболее устойчивому состоянию электрона в атоме отвечает минимальная из возможных энергия этого электрона.

Заполнение электронами электронных орбиталей многоэлектронных атомов

Поэтому заполнение электронных слоев начинается с уровней, характеризующихся самой низкой энергией. Энергия электрона возрастает по мере увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел (n+*l*) (***первое правило Клечковского***). Если для двух орбиталей суммы (n+*l*) имеют одинаковые значения, то вначале электронами заполняется орбиталь с меньшим значением главного квантового числа (***второе правило Клечковского***) (рис. 6).

Изменение энергии электронных орбиталей



Принцип Паули (запрет Паули)

Порядок заполнения электронами орбиталей следующий:

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

Принцип (запрет) Паули

В атоме не может быть двух электронов с одинаковым значением всех четырех квантовых чисел.

Электронная емкость

Строение каждого электронного слоя зависит от значения главного квантового числа. Так, K-слой (n = 1) состоит лишь из одной s-орбитали; L-слой (n = 2) содержит одну 2s-орбиталь и три 2p-орбитали; M-слой (n = 3) состоит из одной 3s-орбитали, трех 3p-орбиталей и пяти 3d-орбиталей и т. д. Электронная емкость слоя, определяемая максимальным количеством электронов N в данном электронном слое, описывается формулой

$$N = 2n^2,$$

где n – главное квантовое число.

Рассчитанное по этой формуле максимальное количество электронов в каждом слое оказывается равным: для 1-слоя – 2, для 2-слоя – 8, для 3-слоя – 18, для 4-слоя – 32 электронам.

Расположение электронов по слоям и орбиталям называется *электронной конфигурацией (формулой)*. При записи электронной конфигурации указывают значение главного квантового числа, затем – буквами s, p, d, f – значение орбитального квантового числа, а вверху справа над буквой – число электронов на данной орбитали. Последовательность заполнения электронами орбиталей различных электронных слоев можно представить себе следующим образом:

$$\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}6p^6\ 7s^2 5f^{14}6d...}$$

Правило Хунда

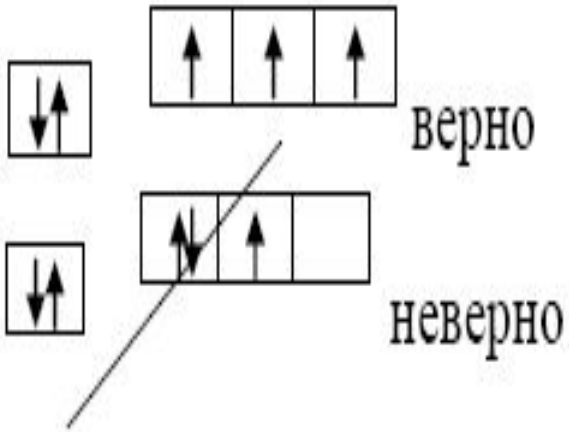
Суммарное спиновое число электронов данного подуровня должно быть максимальным.

Это означает, что в каждой из орбиталей подуровня заполняется сначала один электрон, а только после исчерпания незаполненных орбиталей на эту орбиталь добавляется второй электрон.

Правило Хунда

Например, атом азота – N

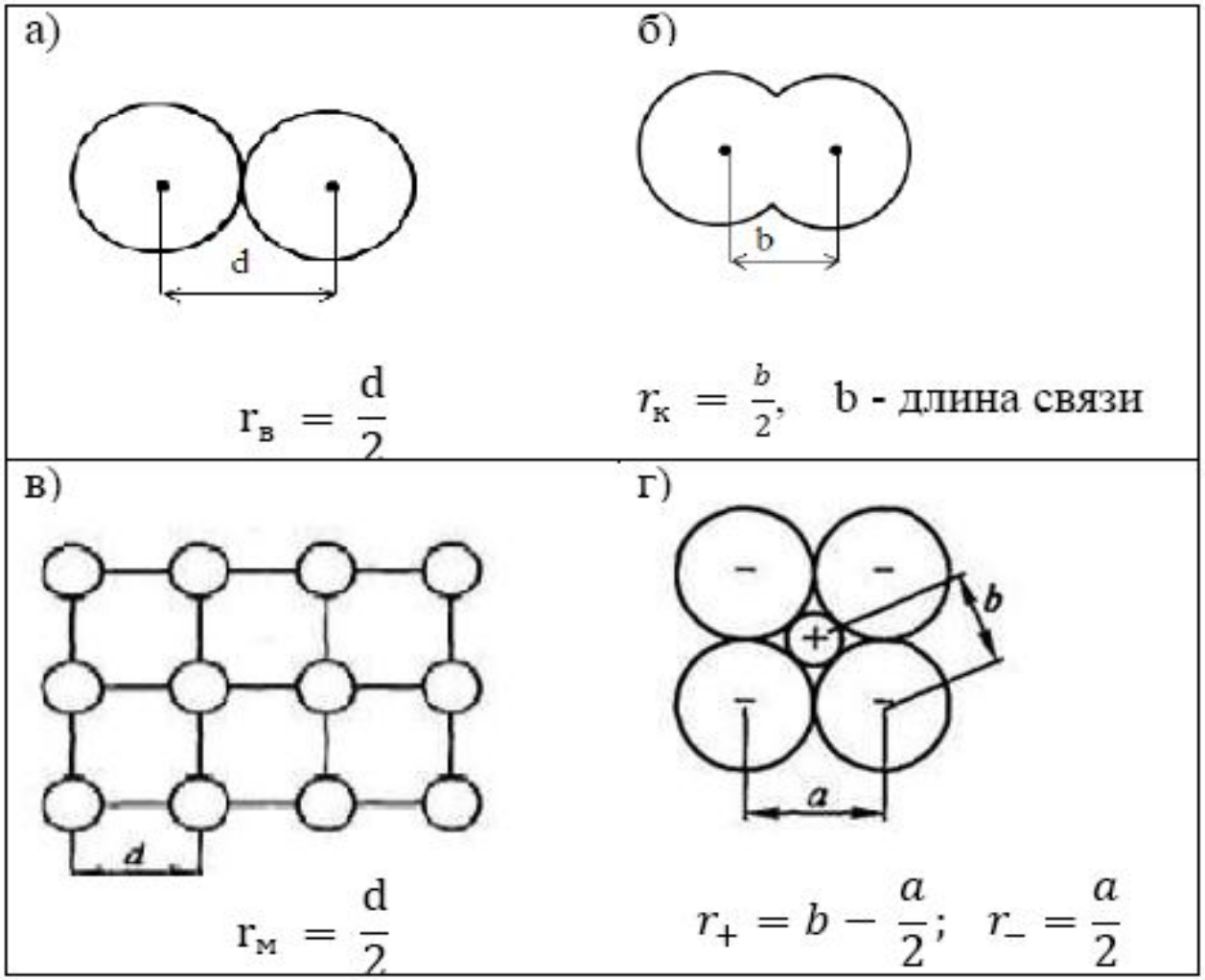
$1s^2 2s^2 2p^3$



Основные характеристики атомов

- размер атома, его радиус;
- энергетические характеристики – потенциал ионизации и энергия сродство к электрону;
- спектральные характеристики;
- магнитные свойства.

Атомные радиусы



Сопоставление разных типов радиусов

Атом	Радиус, пм			
	ковалентный	металлический	Ван-дер-Ваальсов	ионный
Na	15,6	19,0	–	09,5 (Na^+)
Cl	09,9	–	18,5	18,1 (Cl^-)

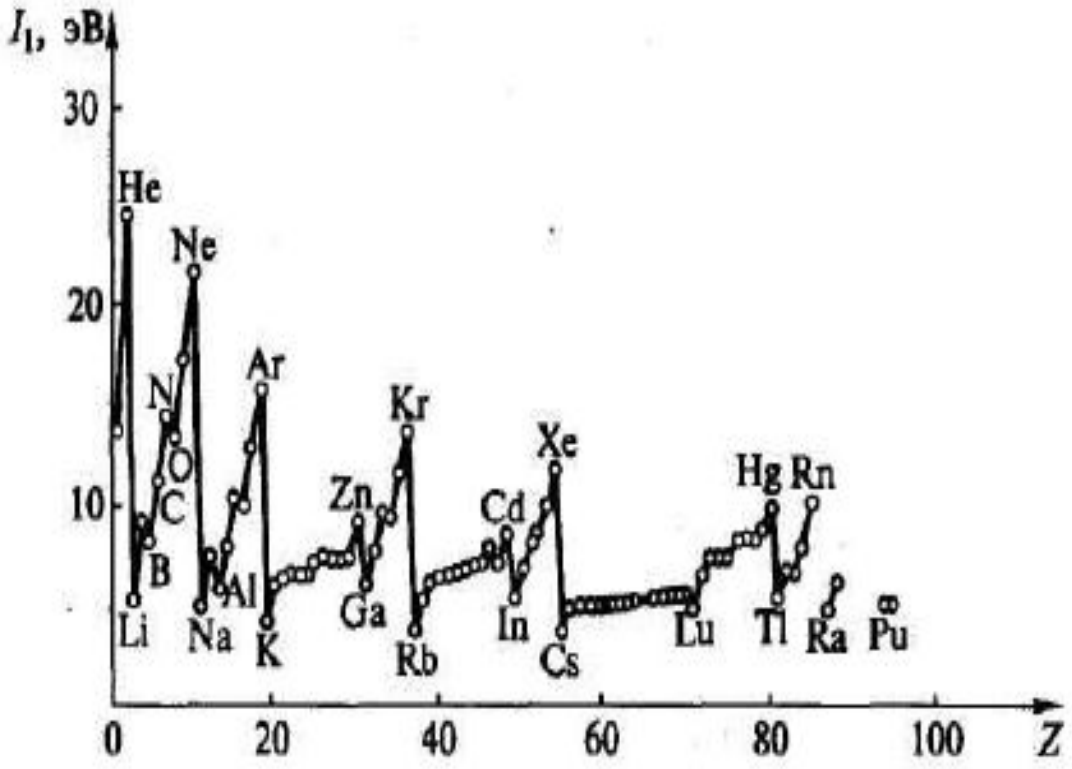
Потенциал ионизации

Минимальная энергия, которую необходимо затратить для удаления электрона из атома, находящегося в основном состоянии, называется потенциалом ионизации (J):

$$A_{(г.)} \rightarrow A^{+}_{(г.)} + \bar{e}.$$

Величина J является мерой прочности связи электрона с ядром. Чем больше значение J, тем больше неметаллические свойства элемента. Потенциал ионизации (J) измеряют в вольтах; численно он равен энергии ионизации в электрон-вольтах.

Зависимость величины первого потенциала ионизации от порядкового номера элемента



Потенциал ионизации

Например, J_1 уменьшается при начале заполнения p-орбиталей (B, Al, Ga и т. д.) и при появлении спаренных электронов на внешних p-орбиталях (O, S, Se и т. д.).В группах для s- и p-элементов величина J_1уменьшается, а для d-элементов изменяется немонотонно, что объясняется увеличением эффективного заряда ядра при незначительном изменении радиуса по мере заполнения d- и f-уровней, а также различной степенью экранирования.

Потенциал ионизации

Например, для атома бора: B $1s^2 2s^2 2p^1$:

$B \rightarrow B^+ + e$; $J_1 = 830$ кДж;

$B^+ \rightarrow B^{2+} + e$; $J_2 = 2510$ кДж;

$B^{2+} \rightarrow B^{3+} + e$; $J_3 = 3800$ кДж;

$B^{3+} \rightarrow B^{4+} + e$; $J_4 = 25900$ кДж.

Энергия сродства к электрону

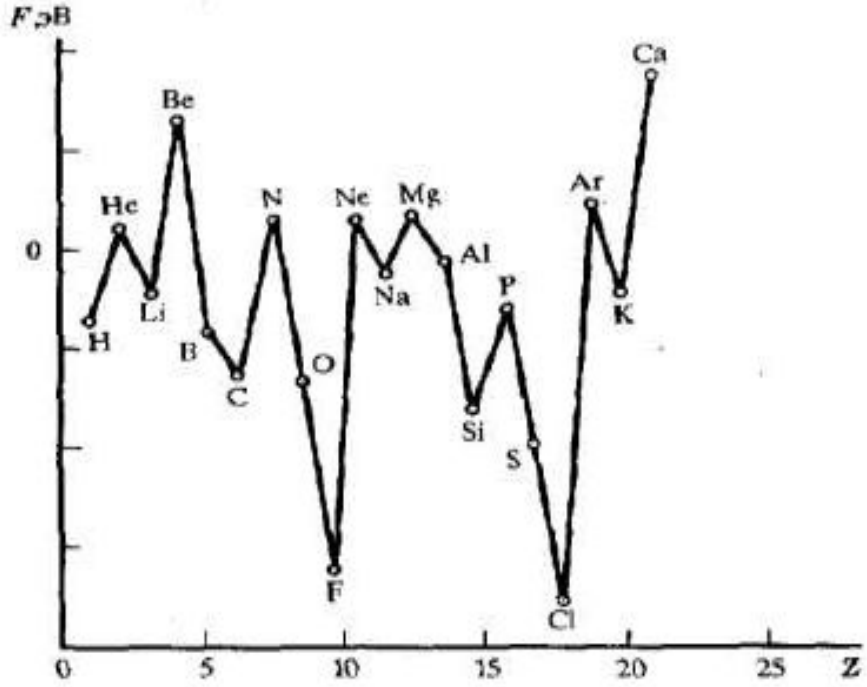
Способность атома присоединять электрон с образованием отрицательно заряженного иона количественно характеризуется изменением энергии процесса, которую называют энергией сродства к электрону (F):

$$A_{(г.)} + \bar{e} \rightarrow A^{-}_{(г.)}.$$

Энергия сродства к электрону может быть и положительной и отрицательной величиной.

Энергия сродства к электрону

Чем больше сродство к электрону данного атома, тем более устойчив образующийся ион. Чем труднее нейтральный атом отдает электрон, тем больше его способность к присоединению дополнительного электрона с образованием отрицательно заряженного иона, тем ярче выражены неметаллические свойства.



Электроотрицательность

Электроотрицательность (χ) характеризует способность атомов притягивать к себе электроны, связывающие их с другими атомами в гетероатомной молекуле.

Магнитный момент

Магнитные свойства атомов, характер их взаимодействия с внешним магнитным полем, определяются эффективным магнитным моментом ($\mu_{эфф}$). Для легких атомов ($Z < 30$) основной вклад в эту величину вносит собственный магнитный момент электрона:

$$\mu_{эфф} = 2\sqrt{S(S+1)},$$

где $S = \sum m_s$ – суммарный спин атома.

Поскольку в суммарный спин атома вклад вносят только неспаренные электроны (n), то

$$\mu_{эфф} = \sqrt{n(n+2)}.$$

Атом или ион, все электроны которого спарены, и, следовательно, эффективный магнитный момент которого равен нулю, называются *диамагнитными*. При внесении в магнитное поле диамагнитные вещества выталкиваются.

Атомы или ионы, обладающие эффективным магнитным моментом, отличным от нуля, т. е. имеющие неспаренные электроны, называются *парамагнитными*. Такие вещества втягиваются во внешнее магнитное поле.