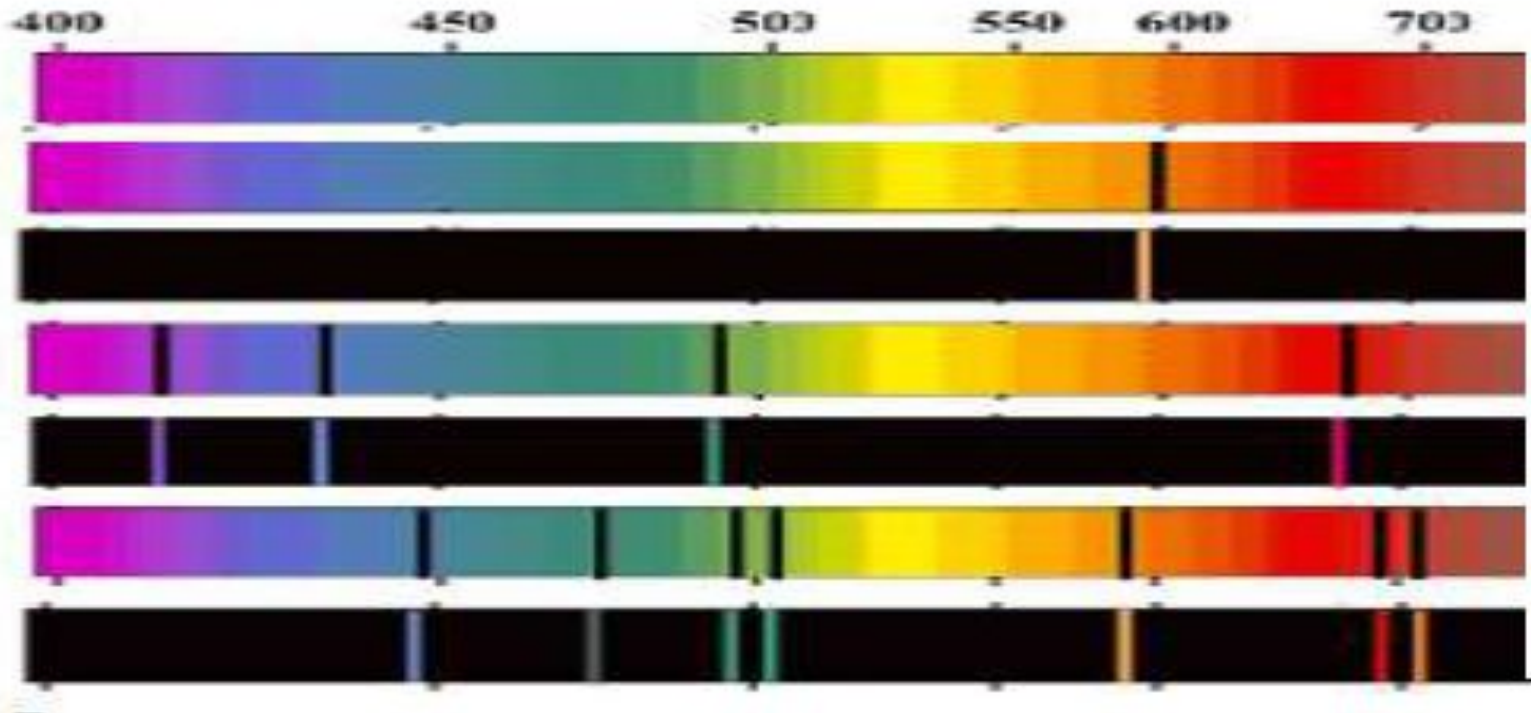


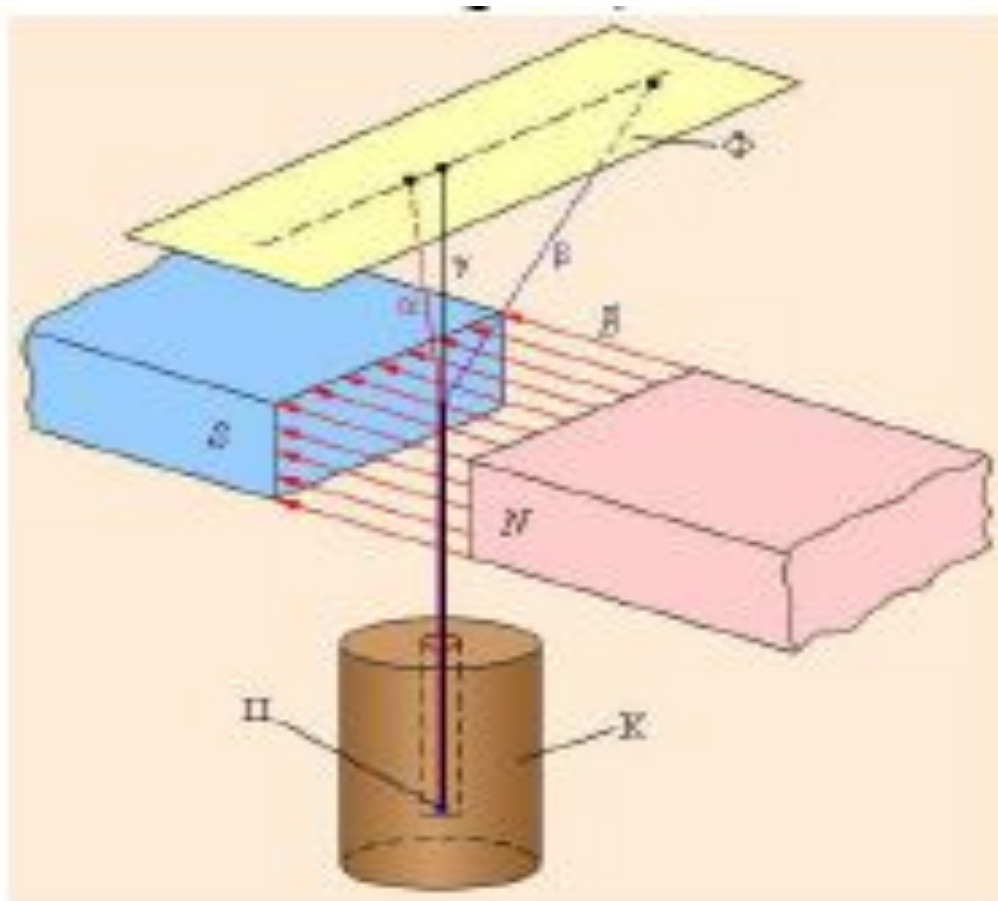
# Атомные спектры



# 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 уравниваются положительным зарядом ядра, и атом в целом остаётся электро-нейтральным. Возникающая вследствие вращения электронов, центробежная сила уравнивается 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	${}^1_1p$	1,0073	$1,67 \cdot 10^{-24}$	+1
Нейтрон	${}^0_1n$	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 ( $\nu$ )*

$$E = h\nu,$$

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 ( $\lambda$ )*

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

# Принцип неопределенности В.Гейзенберга

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

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

где  $\Delta p_x$  – неопределенность в величине импульса (mv);  $\Delta x$  – 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 ( $\Psi$ ):

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

# 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**

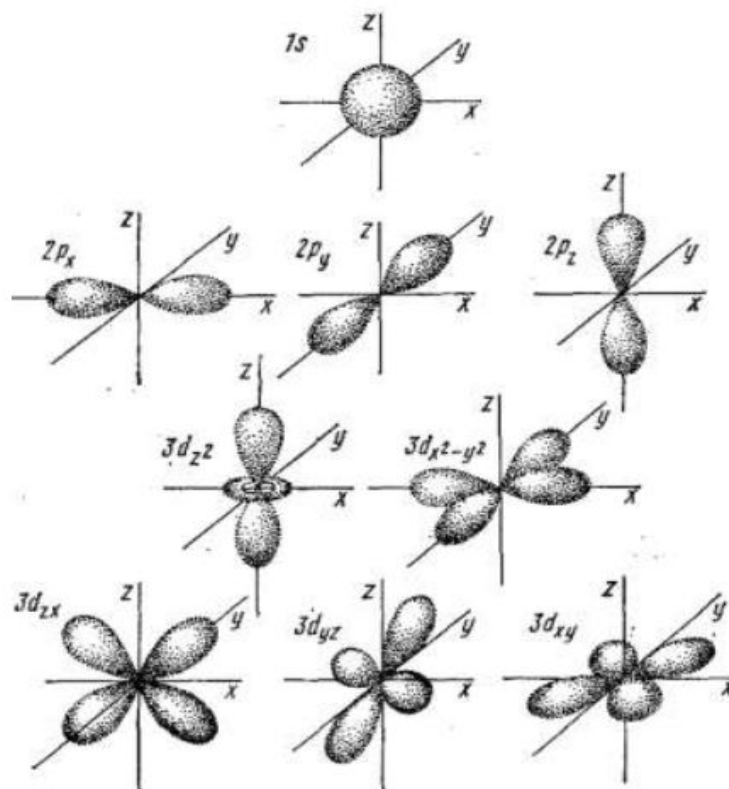
# Квантовые числа

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.

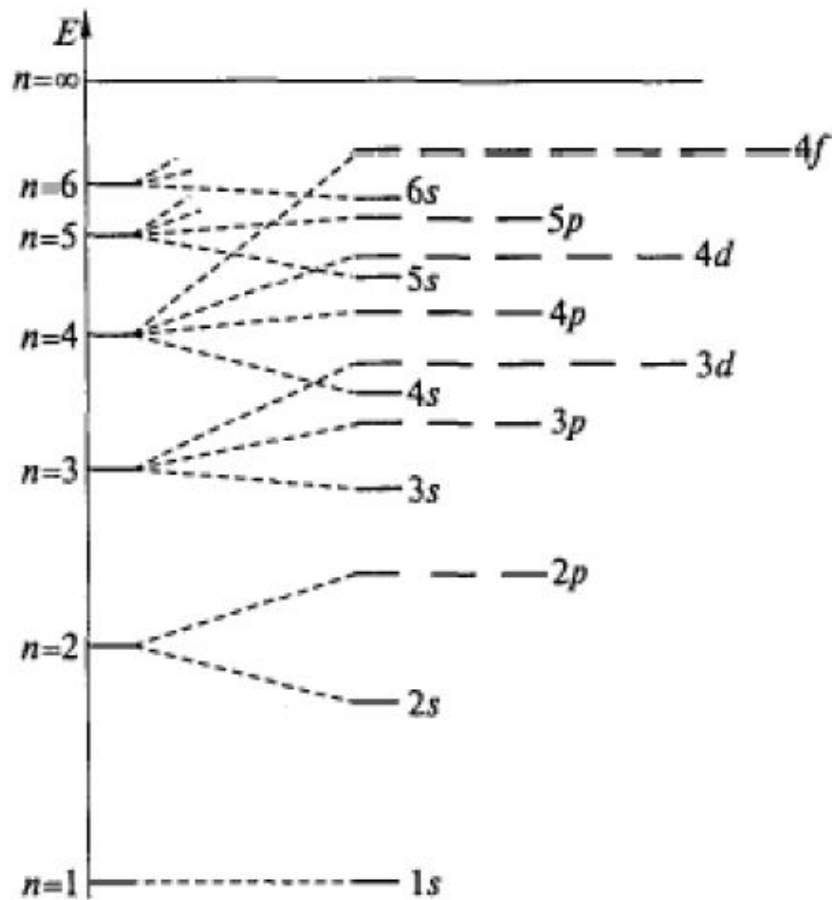
Принято структуру электронных оболочек атома записывать в виде электронной или электронно-графической формулы. При заполнении электронных слоев атома в стационарном (невозбужденном) состоянии выдерживается *принцип наименьшей энергии электрона*, в соответствии с которым

*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, К-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:





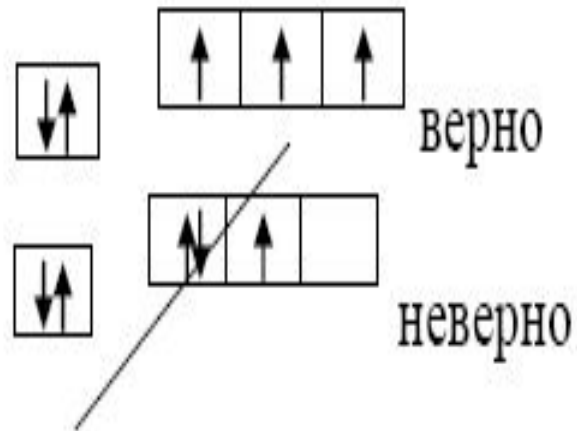
# Правило Хунда

*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

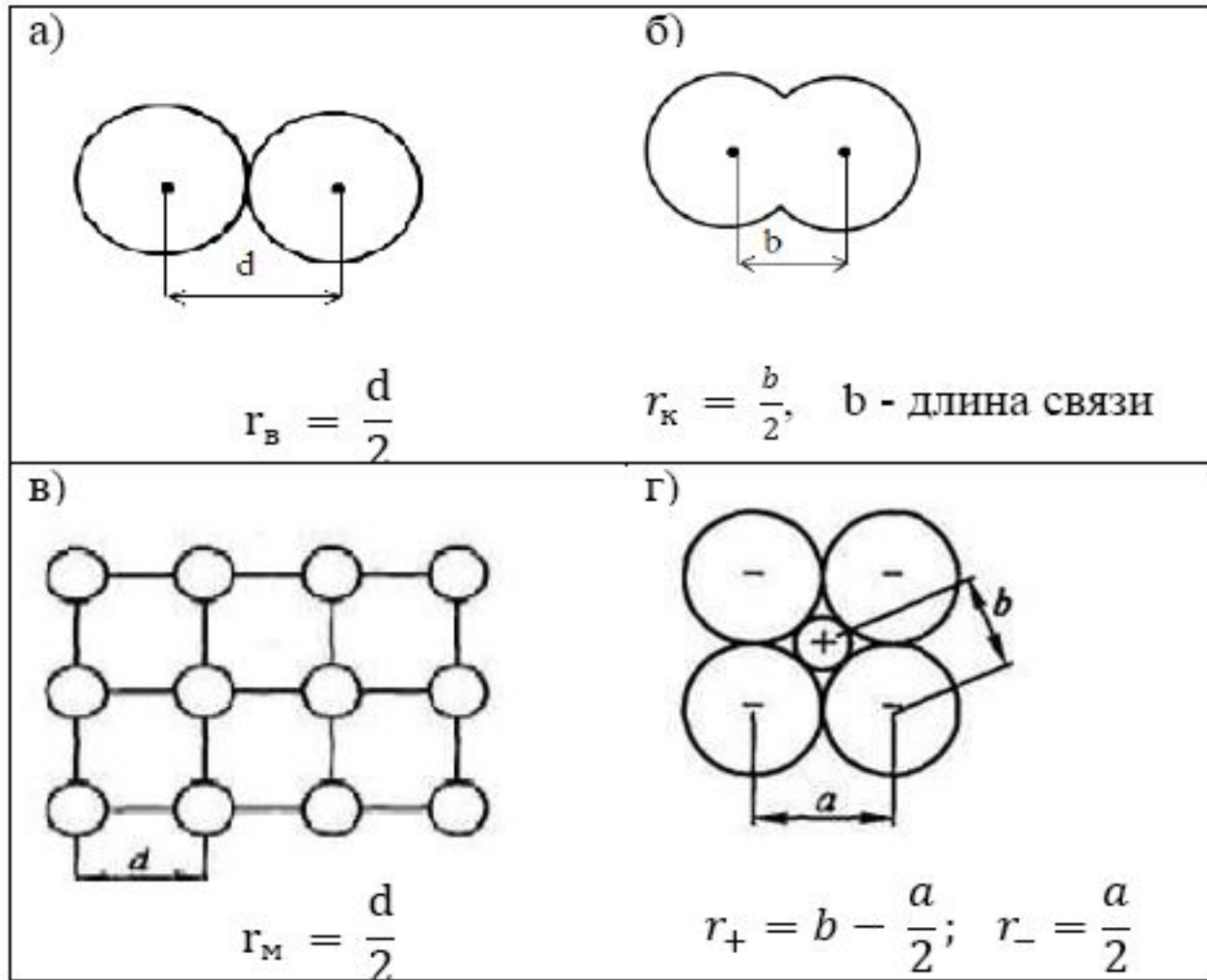
Например, атом азота – N  
 $1s^2 2s^2 2p^3$



# Основные характеристики атомов

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

# Атомные радиусы

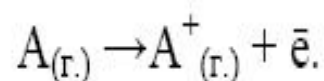


## Сопоставление разных типов радиусов

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

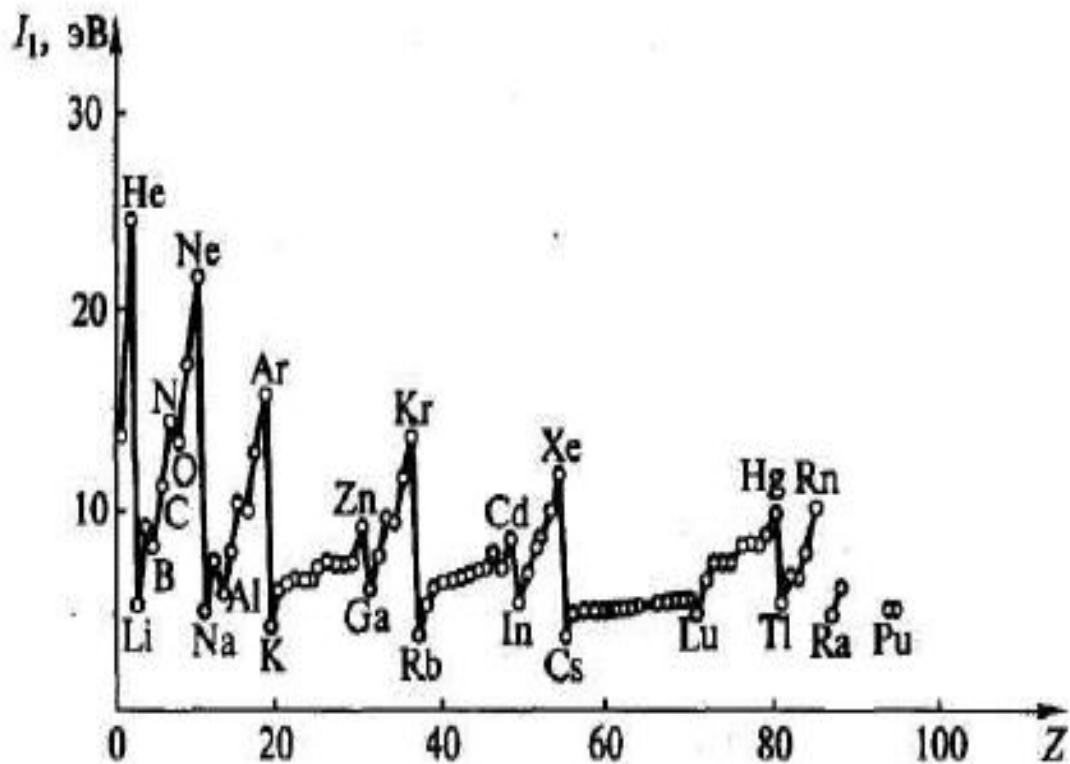
# Потенциал ионизации

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



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



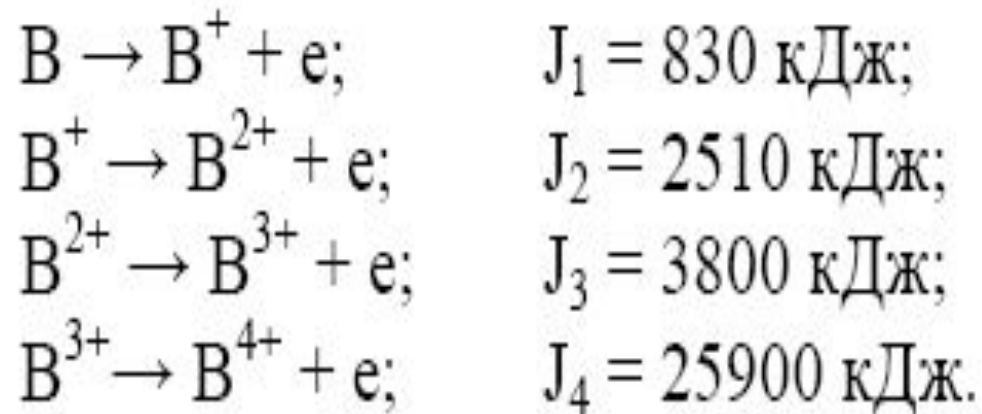
# Потенциал ионизации

Например,  $J_1$  уменьшается при начале заполнения р-орбиталей (В, Al, Ga и т. д.) и при появлении спаренных электронов на внешних р-орбиталях (О, S, Se и т. д.). В группах для s- и р-элементов величина  $J_1$  уменьшается, 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.



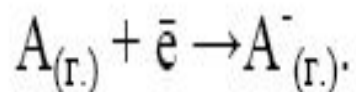
## Потенциал ионизации

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



## Энергия сродства к электрону

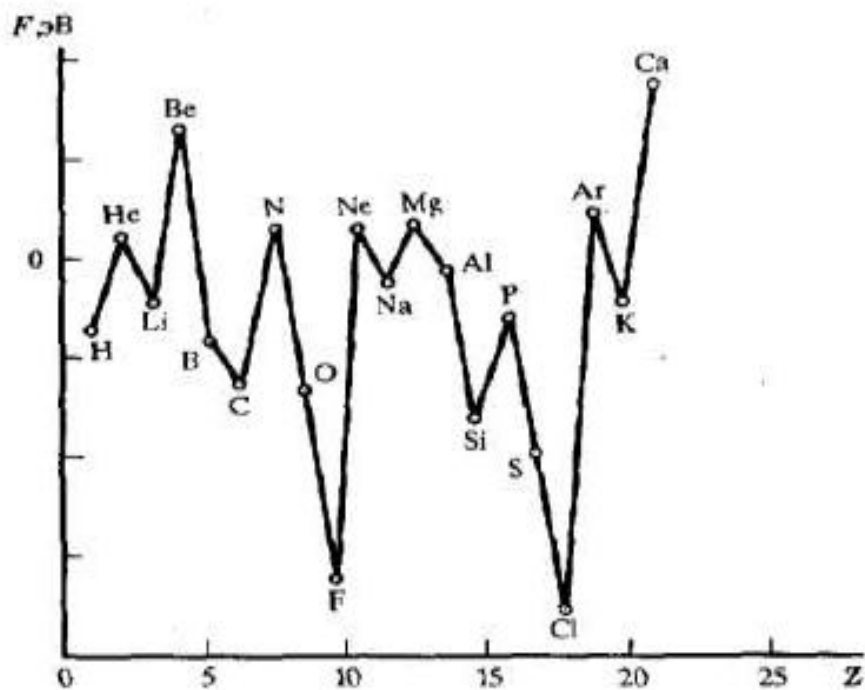
Способность атома присоединять электрон с образованием отрицательно заряженного иона количественно характеризуется изменением энергии процесса, которую называют энергией сродства к электрону (F):



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 ( $\chi$ ) 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 ( $\mu_{\text{эфф}}$ ). Для легких атомов ( $Z < 30$ ) основной вклад в эту величину вносит собственный магнитный момент электрона:

$$\mu_{\text{эфф}} = 2 \sqrt{S(S+1)},$$

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

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

$$\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{n(n+2)}.$$

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.