

Общая и неорганическая

ХИМИЯ Раздел: Строение вещества

Тема: Квантово-механическая модель строения атома

Лектор - Чалова Ольга Борисовна, доцент
кафедры ОАПХ

а. 1-510, chalovaob@mail.ru

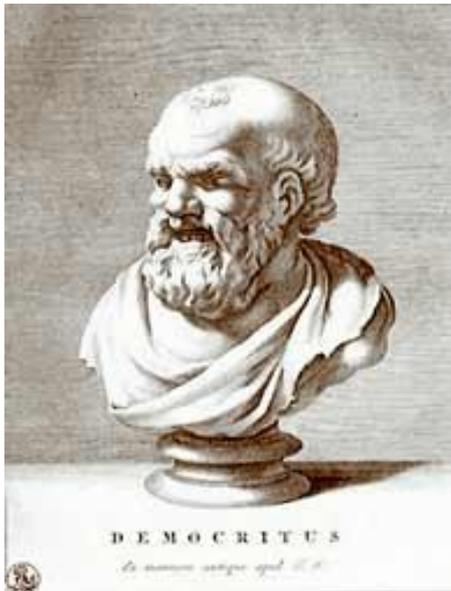
Учебно-методические материалы на сайте

do.russil.net

История создания учения о строении атома

Впервые вопрос из чего состоят все тела был зафиксирован в сочинениях древнегреческих философов.

Они высказали мысль, что существуют мельчайшие неделимые частицы, из которых и состоит всё. **Чтобы подчеркнуть, что частицы эти — предел дробления, они назвали их атомами (по-древнегречески слово „атом“ означает неделимый)**



Греческий философ Демокрит первым произнёс слово „атом“. Согласно его учению, атомы неделимы, неуничтожимы и находятся в постоянном движении. Они бесконечно разнообразны, имеют впадины и выпуклости, которыми сцепляются, образуя все материальные тела. В природе существуют только атомы и пустота.

Демокрит родился около 460 или 470 года до новой эры, умер в глубокой старости) и Эпикур

(341–270 годы до новой эры). **Итак, атомному учению почти 2500 лет**

История развития учения о строении атома в начале 20 века.

1898 [Мария Склодовская-Кюри](#) и [Пьер Кюри](#) выделяют [радий](#) и [полоний](#) из [урана](#)

1900 [Эрнест Резерфорд](#) обнаруживает источник [радиоактивности](#) как распадающиеся атомы

1904 [Хантаро Нагаока](#) предлагает раннюю [ядерную модель](#) атома, в которой электроны вращаются вокруг плотного массивного ядра

1905 [Альберт Эйнштейн](#) объясняет [броуновское движение](#) способом, который базируется на атомной теории.

1911 Эрнест Резерфорд, [Ганс Гейгер](#) и [Эрнест Марсден](#) проводят [эксперимент](#) с [золотой фольгой](#) (опыт Резерфорда), который доказывает ядерную модель атома с маленьким плотным положительным ядром, окруженным диффузным [электронным облаком](#).

1912 [Уильям Генри Брэгг](#) и [Уильям Лоуренс Брэгг](#) предлагают [закон Брэгга](#) и основывают область [рентгеновской кристаллографии](#), важный инструмент для выяснения кристаллической структуры веществ

1912 [Питер Дебай](#) развивает концепцию [молекулярного диполя](#) для описания асимметричного распределения заряда в некоторых молекулах

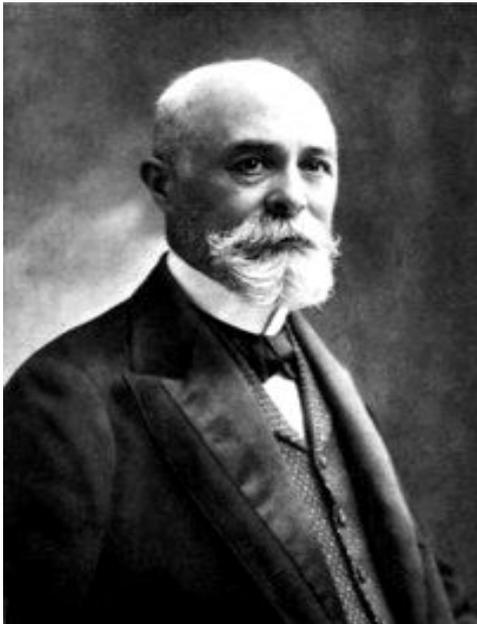
1924 [Луи де Бройль](#) вводит волновую модель атомной структуры, основанную на идеях [дуальности волна-частица](#).

1925 [Вольфганг Паули](#) развивает [принцип исключения, согласно](#) которому никакие два электрона вокруг одного ядра не могут иметь одно и то же квантовое состояние, описываемое четырьмя [квантовыми числами](#)

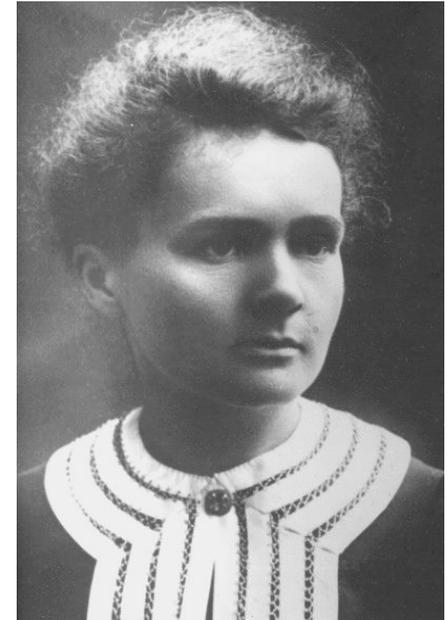
1927 [Вернер Гейзенберг](#) развивает [принцип неопределенности](#), который, среди прочего, объясняет механику движения электрона вокруг ядра

Косвенные свидетельства сложности строения атомов ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

- Электролитическая диссоциация
- Электролиз
- Фотоэффект
- Естественная радиоактивность (Беккерель, 1896 г, засвечивание фотопластинки солями урана)
- Ионизация газов, спектры испускания атомов
- Свечение флуоресцирующих веществ, рентгеновское излучение



Анри Беккерель (1852-1908)

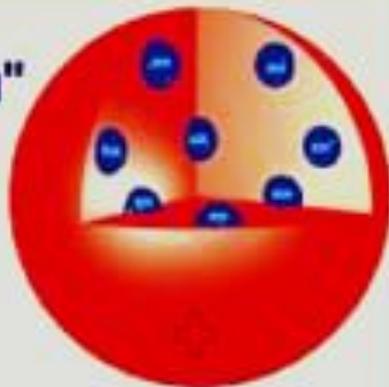


Пьер (1859–1906) и Мария (1867–1934) Кюри 5

Исторические модели строения

АТОМА

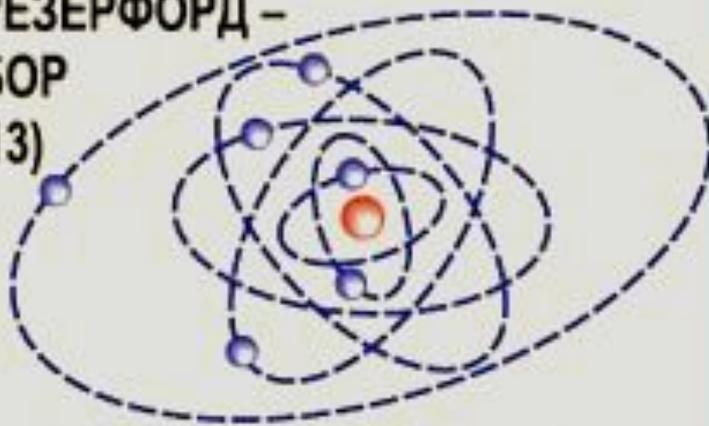
Модель
"Булка с изюмом"
Дж. Дж. ТОМСОН
(1903)



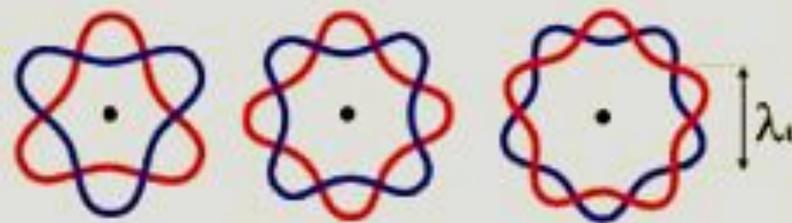
Ядерная модель
Э. РЕЗЕРФОРД
(1911)



Планетарная модель
Э. РЕЗЕРФОРД –
Н. БОР
(1913)



Волновая модель
Л. ДЕ БРОЙЛЬ
(1924)

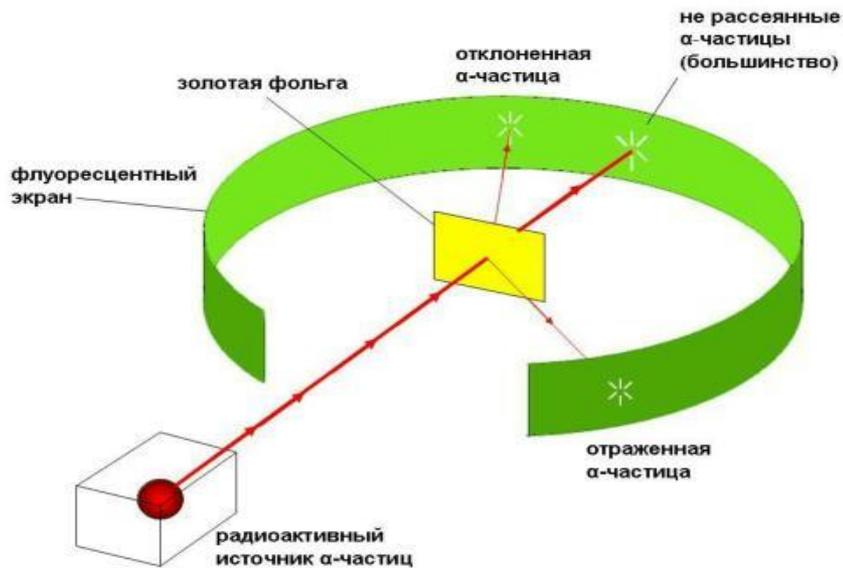


Английский физик **Эрнст Резерфорд** открыл α - и β -излучение короткоживущих изотопов радона и множество других изотопов. Объяснил радиоактивность тория, открыл и объяснил радиоактивное превращение химических элементов, создал теорию радиоактивного распада, обнаружил протон. Доказал, что α -частица — ядро гелия. Поставив опыт по рассеянию α -частиц на металлической фольге, сделал вывод о существовании в атоме массивного ядра. Предложил планетарную модель атома. Открыл образование новых химических элементов при распаде тяжелых радиоактивных элементов

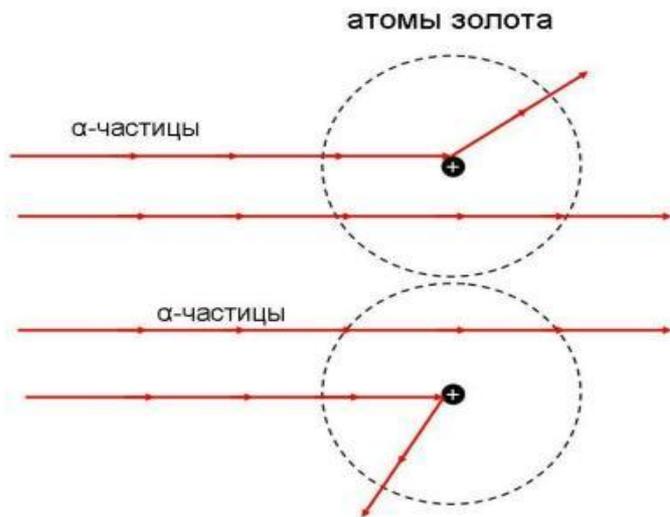


Эрнст Резерфорд (1871-1937)

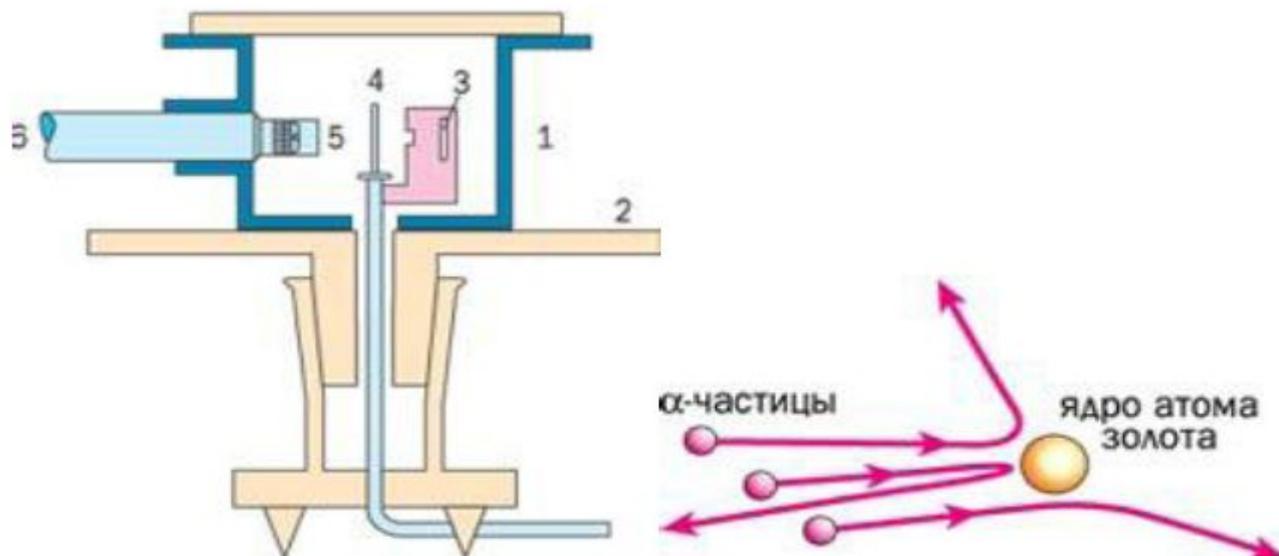




Эксперимент Резерфорда (1908-1911)



Опыт Э.Резерфорда. Поток альфа-частиц проникает сквозь тонкую золотую фольгу толщиной приблизительно 10000 атомов. Пройдя сквозь золото, альфа-частицы вызывают вспышку при ударе об экран. По вспышкам на экране можно видеть отклонения части альфа-частиц от прямолинейной траектории.



Опыт Резерфорда. В камере 1, укрепленной на поворотном диске 2, находится радиоактивный препарат 3, испускающий альфа-частицы, которые бомбардируют листок металлической фольги 4. Альфа-частицы, летящие со скоростью 10 тысяч километров в секунду, отклоняются атомами металла на различные углы, задаваемые поворотом диска, и попадают на экран 5, вызывая в нём вспышки (сцинтилляции). Число вспышек пересчитывают, наблюдая в микроскоп 6. В течение всей работы было подсчитано более 100 тысяч сцинтилляций и установлено, что на угол 180° , то есть обратно к источнику, отражалась в среднем одна частица из 8 тысяч. Опыт подтвердил, что альфа-частица отталкивается ядром по закону Кулона

Э. Резерфорд показал, что почти вся масса атома сосредоточена в его ядре — небольшой (даже по сравнению с атомом) области пространства: радиус ядра приблизительно в 100 тысяч раз меньше радиуса атома.

Когда Резерфорд производил свои эксперименты, ещё не был открыт нейтрон. С открытием нейтрона стало понятно, что ядра состоят из протонов и нейтронов, а атом естественно представлять как ядро, окружённое электронами, число которых равно числу протонов в ядре — ведь в целом атом нейтрален.

Протоны и нейтроны, как строительный материал ядра, получили общее название — нуклоны (с латинского *nucleus* —

Строение атомного ядра.

Советский физик Д. Д. Иваненко и В. Гейзенберг предложили **протонно-нейтронную модель ядра: ядра состоят из элементарных частиц двух сортов: протонов и нейтронов.**

- Число протонов в ядре равняется числу электронов в атомной оболочке, так как атом в целом нейтрален.
- Протон и нейтрон – два зарядовых состояния ядерной частицы, называемых нуклоном.



Дмитрий Дмитриевич
Иваненко
(1904-1994)



Вернер Карл
Гейзенберг
(1901-1976)

В 1913 г. **Нильс Бор** опубликовал серию статей «О строении атомов и молекул», открывших путь к атомной квантовой механике.

Выдающийся датский физик Нильс Бор построил теорию атома на основе планетарной модели Э. Резерфорда и идеи М. Планка о квантовании энергии, сформулировав два постулата.

1. Электроны в атоме двигаются по стационарным орбитам вокруг ядра, не излучая энергию вопреки классическим законам. Однако электрон в атоме не может обладать произвольной энергией, разрешены орбиты только определенных радиусов, находясь на которых электрон обладает определенными энергиями. Эта идея является дальнейшим развитием представления Планка о **квантовании энергии**.

2. В отсутствии лучистой энергии электрон в атоме остается сколько угодно долго на одной из орбит с разрешенным энергетическим состоянием. При наличии лучистой энергии атом может поглощать ее. Когда это происходит, электрон переходит из одного разрешенного состояния в другое. Частота поглощаемой лучистой энергии ν точно соответствует разности энергий между двумя разрешенными энергетическими состояниями: $\Delta E = h \cdot \nu$. Переходя с удаленной от ядра орбиты на более близкую к ядру, электрон испускает квант света

Из них следует три вывода.

Во-первых, электрон в атоме может иметь только дискретные значения энергии.. В любом атоме энергии электронов дискретны.

Во-вторых, существует состояние электрона с энергией, меньше которой электрон иметь не может. Это состояние называется основным. Все остальные состояния называют возбуждёнными.

Третий вывод: основное состояние электрона в атоме устойчиво

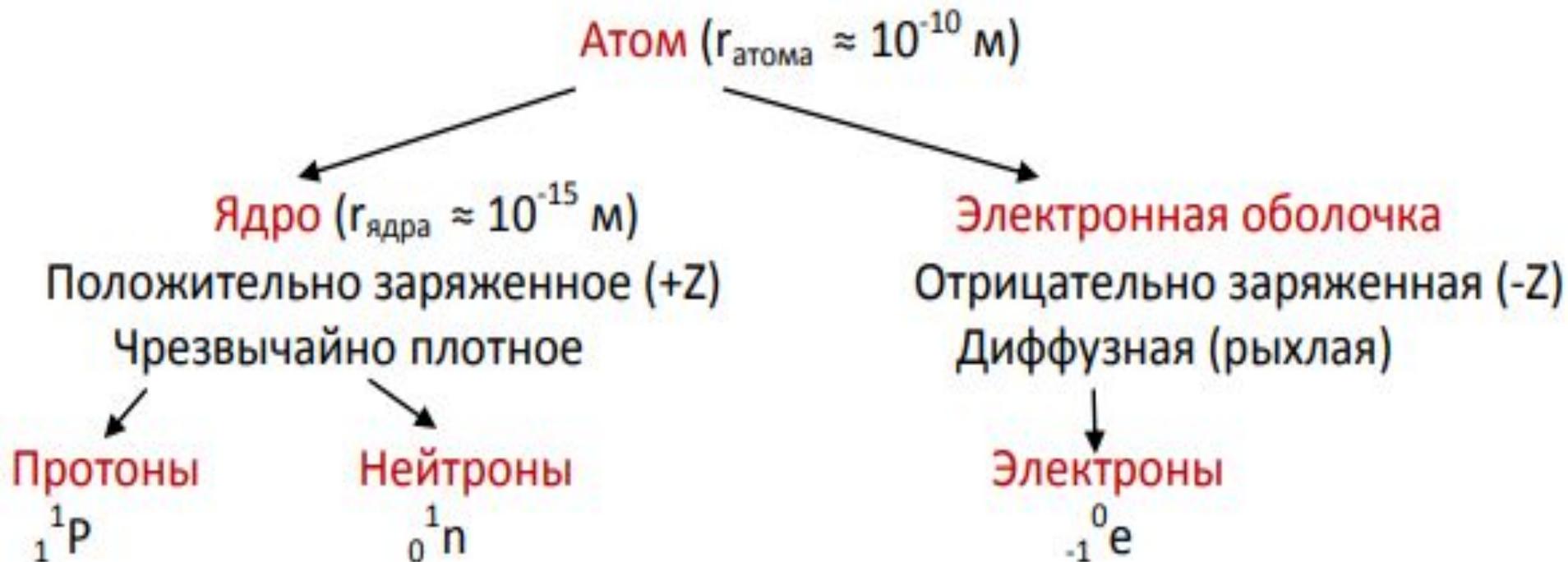


**Нильс Бор
(1885-1962)**

Теория Бора позволила объяснить экспериментальные факты (спектры атома водорода), чего не могла сделать классическая механика. Создание Бором квантовой модели атома было отмечено Нобелевской премией 1922 года

Квантово-механическая модель строения атома.

Составные части атома



Субатомные элементарные частицы

Частица	Обозначение	Заряд	Масса	
			кг	а.е.м*
Протон	${}^1_1\text{P}$	+1	$1,67 \cdot 10^{-27}$	1,00728
Нейтрон	${}^1_0\text{n}$	0	$1,67 \cdot 10^{-27}$	1,00867
Электрон	${}^0_{-1}\text{e}$	-1	$9,11 \cdot 10^{-31}$	$5,4858 \cdot 10^{-4}$

Сравнение элементарных частиц:

- -**протоны и нейтроны** почти в 1836 раз тяжелее электронов. Следовательно, масса любого тела почти целиком определяется массой протонов и нейтронов.
- **Нейтрон**, как это следует из его названия, нейтрален — его заряд равен нулю. А **протон** и **электрон** имеют одинаковые по величине, но противоположные по знаку заряды. Электрон заряжен отрицательно, а протон — положительно.
- Среди характеристик частиц нет важной характеристики — их размера. Описывая строение атомов и молекул, электроны, протоны и нейтроны можно считать материальными точками. О размерах протона и нейтрона придётся вспомнить только при описании атомных ядер.

Понятие о химическом

элементе

$$m_{\text{атома}} \approx m_{\text{ядра}} + m_{\text{электронов}} \approx m_{\text{ядра}}$$
$$m_{\text{атома}} \approx m_{\text{ядра}} \approx Z \cdot m_p + N \cdot m_n \approx (Z + N) \cdot 1 \text{ [a.e.m.]}$$

$$A = (Z + N)$$

$$m_{\text{атома}} \approx A \text{ [a.e.m.]}, \text{ где}$$

A — массовое число;

Z — число протонов; заряд ядра; порядковый номер элемента в Периодической Системе;

N — число нейтронов.

Химический элемент — это совокупность атомов с одинаковыми зарядами ядер: $Z = \text{const}$.

Атомы одного химического элемента, различающиеся массовыми числами называют **ИЗОТОПАМИ**:

$Z = \text{const}$; N — переменная.

Химический элемент является **смесью изотопов** с постоянным относительным содержанием изотопов. Определяемая экспериментально **средняя атомная масса** элемента является **средневзвешенным атомных масс изотопов** элемента

Вычислим относительную атомную массу хлора по следующим данным:

Изотоп	Относительная масса изотопа	Относительное содержание изотопа
${}_{17}^{35}\text{Cl}$	35	0,7553
${}_{17}^{37}\text{Cl}$	37	0,2447

Решение:

$$A_r = (35 \cdot 0,7553) + (37 \cdot 0,2447) = 35,45$$

В общем случае:

$$A_r(X) = (A_1 \cdot \omega_1 + A_2 \cdot \omega_2 \dots A_n \cdot \omega_n) / 100,$$

где $A_1, A_2 \dots A_n$ — массовые числа изотопов;

$\omega_1, \omega_2 \dots \omega_n$ — содержание изотопов, %.

Двойственная природа электромагнитного излучения

Известно, что электромагнитное излучение способно обнаруживать как волновые (дифракция, интерференция), так и корпускулярные свойства, подобные свойствам частиц (фотоэффект), и в последнем случае ведет себя как поток частиц-фотонов.

Энергия E электромагнитного излучения (фотона) связана с его длиной волны λ и частотой ν соотношением Планка:

$$E = h\nu = hc/\lambda,$$

где c — скорость света, h — постоянная Планка.

В соответствии с уравнением Эйнштейна энергия фотона:

$$E = mc^2$$

Подставляя это значение E в уравнение Планка получаем соотношение:

$$\lambda = h/mc$$

Постулат де Бройля : любая движущаяся частица обладает волновыми свойствами и может быть охарактеризована длиной волны и частотой.

λ Де Бройля

$h/(m_{\text{частицы}} \cdot V_{\text{частицы}})$ — длина материальной волны де Бройля;

$m_{\text{частицы}}$ — масса частицы, $V_{\text{частицы}}$ — скорость движения частицы

Двойственная корпускулярно-волновая природа микрочастиц (электрона). Постулат де Бройля

Французский ученый *Луи де Бройль* (1892—1987), развивая представления о двойственной корпускулярно-волновой природе света, выдвинул в 1923 году гипотезу об ее универсальности. Он предположил, что не только фотоны, но и электроны и любые другие частицы материи наряду с корпускулярными обладают также волновыми свойствами.

Согласно де Бройлю, с каждым микрообъектом связываются, с одной стороны, корпускулярные характеристики — энергия E и импульс P , а с другой стороны — волновые характеристики — частота ν и длина волны λ .

Таким образом, для атомного объекта существует возможность проявлять себя, в зависимости от внешних условий

$$\lambda_{\text{де Бройля}} = h / (m_{\text{частицы}} \cdot v_{\text{частицы}}),$$

где $\lambda_{\text{де Бройля}}$ — длина материальной волны де Бройля,

$m_{\text{частицы}}$ — масса частицы, $v_{\text{частицы}}$ — скорость движения частицы

Рассчитаем и сравним длины волн де Бройля для двух частиц: электрона и пули

Какова характерная длина волны электрона, имеющего скорость $5,97 \cdot 10^6$ м/с? (Масса электрона $9,11 \cdot 10^{-28}$ г.)

Решение. Постоянная Планка h равна $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с (1 Дж = 1 кг·м²/с²).

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{h}{mv} = \\ &= \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{(9,11 \cdot 10^{-28} \text{ г})(5,97 \cdot 10^6 \text{ м/с})} \times \\ &\quad \times \frac{1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}^2}{1 \text{ Дж}} \frac{10^3 \text{ г}}{1 \text{ кг}} = \\ &= 1,22 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,122 \text{ нм}\end{aligned}$$

Волна де Бройля для электрона сравнима с размерами атомов и соответствует диапазону рентгеновского излучения.

Волновые свойства электронов экспериментально проявляются при дифракции электронов на кристаллах.

Волна де Бройля пули с $m_{\text{пуля}} = 25$ г, $v_{\text{пуля}} = 9 \cdot 10^2$ м/с:

$\lambda_{\text{пуля}} = 2,94 \cdot 10^{-35}$ м, что гораздо меньше размеров пули.

Волновые свойства пули не проявляются!

Принцип неопределенности Гейзенберга

1. **Невозможно** с высокой степенью точности установить координаты местоположения и величину скорости движения микрочастицы для которой присущи **двойственные корпускулярно-волновые свойства**, т.е. для электрона.

$$\Delta X \cdot \Delta V \geq h / (2\pi m_e),$$

где ΔX — абсолютная величина погрешности в измерении координаты;

ΔV — абсолютная величина погрешности в измерении скорости движения частицы.

2. Применительно к электрону в атоме нельзя говорить о стационарном движении электрона по орбитам — **стационарных орбит нет.**

Уравнение Шредингера

В 1926 году австрийский физик **Э. Шредингер** предложил уравнение, описывающее движение микрочастиц, проявляющих волновые свойства, которое связало энергию, координаты и волновую функцию ψ , квадрат которой пропорционален вероятности нахождения электрона в некотором объеме пространства, окружающего точку с координатами x , y и z .

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{d^2 \psi}{dy^2} + \frac{d^2 \psi}{dz^2} + \frac{8 \pi^2 m}{h} (E - U) \psi = 0$$

Шредингеру удалось отразить корпускулярные и волновые свойства электрона, основываясь на постулатах Луи-де-Бройля и принципе неопределенности Гейзенберга и точно решить уравнение для простейшего атома водорода.

Уравнение Шредингера

Решениями уравнения Шредингера являются энергии электрона в атоме (E_i) и волновые функции (Ψ_i), зависящие от координат:

$$E_i \sim \Psi_i \sim n, l, m_l$$

Ψ_i^2 — плотность вероятности нахождения электрона в данном энергетическом состоянии в точке с координатами (x.y.z);

Ψ_i^2 — плотность отрицательного заряда электронного облака в точке с координатами (x.y.z);

$\Psi_i^2 \cdot dV$ — вероятность нахождения электрона в объеме dV.

Ψ_i - непрерывная;

- однозначная

- ограниченная $\int \Psi_i^2 \cdot dV = 1$.

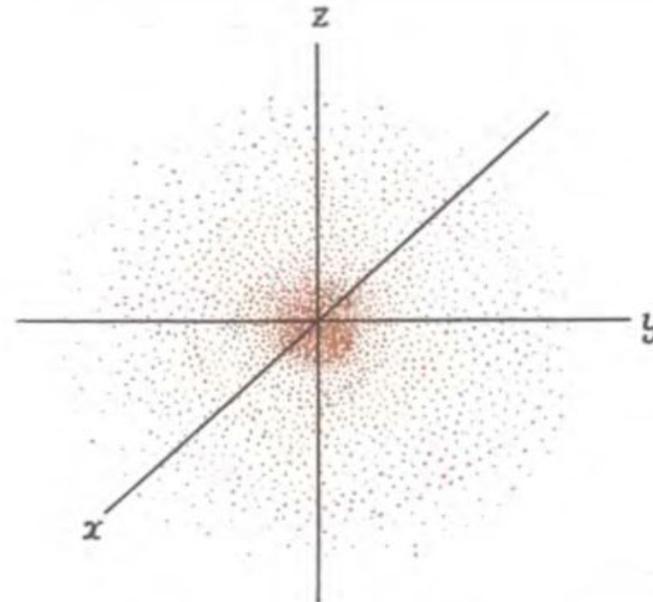
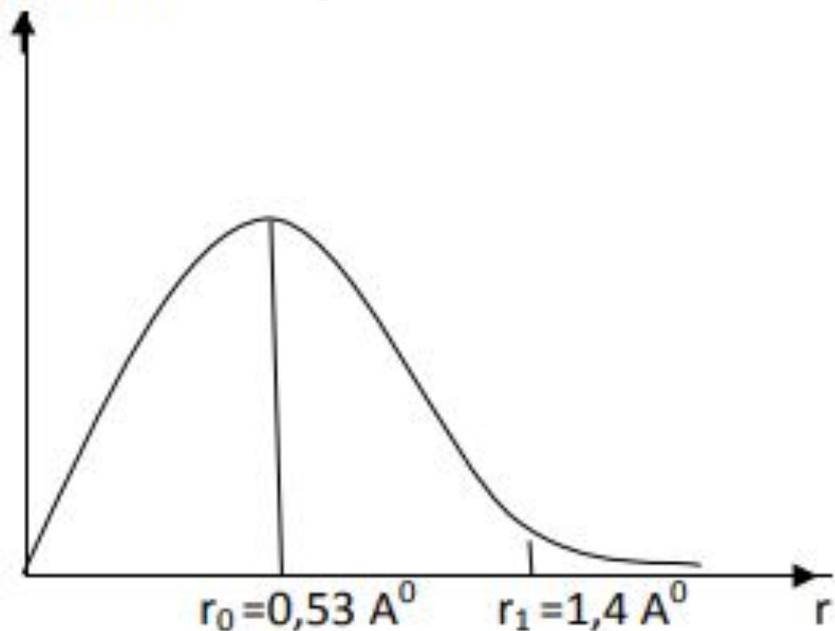


n, l, m

квантовые числа

Вероятность нахождения электрона на расстоянии

Вероятность r от ядра в основном состоянии атома H

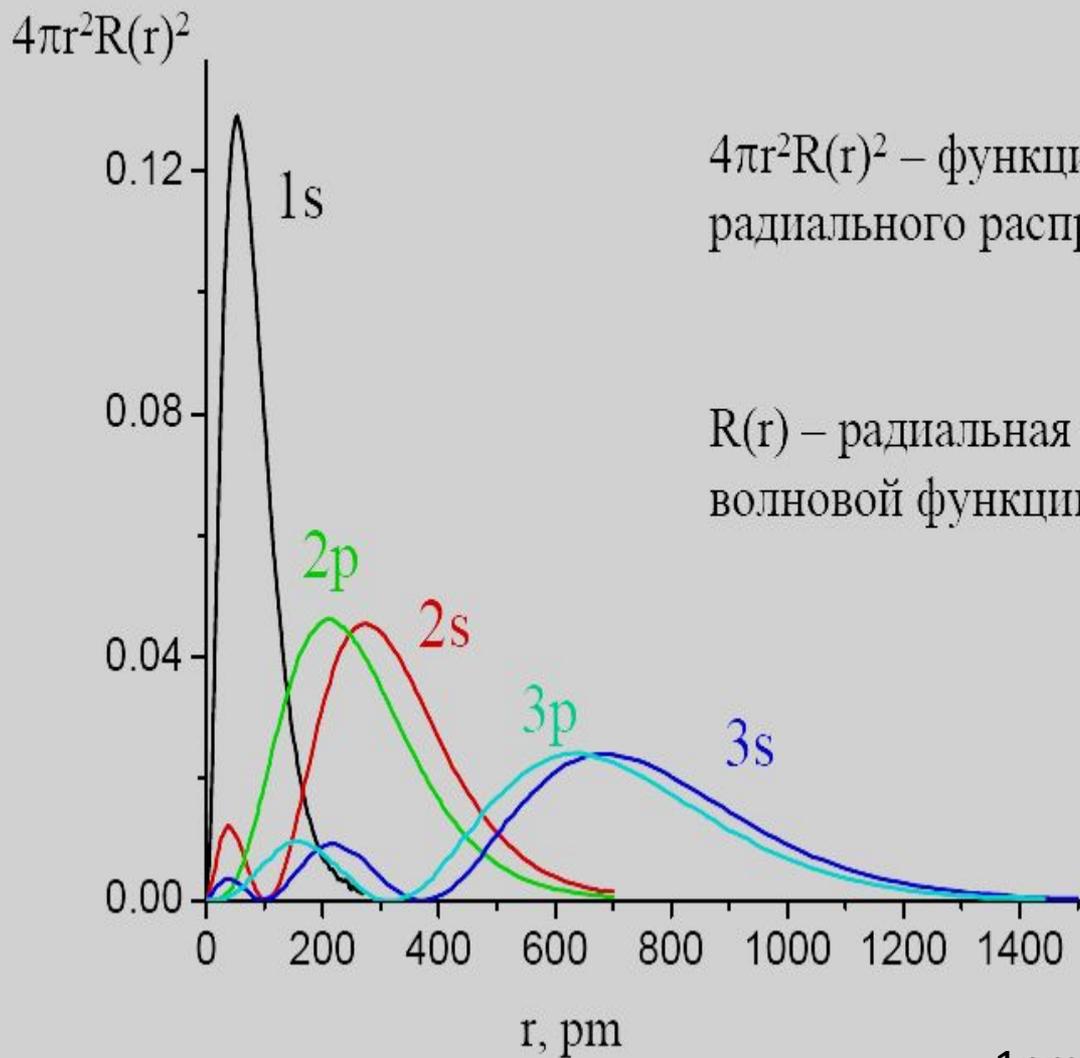


Область пространства вокруг атомного ядра, в которой вероятность нахождения электрона составляет не менее

90 %, называют атомной орбиталью

Атомная орбиталь задается волновой функцией Ψ_i или набором трех квантовых чисел (n, l, m_l)

Протяженность орбиталей



$4\pi r^2 R(r)^2$ – функция
радиального распределения

$R(r)$ – радиальная часть
волновой функции

$$1 \text{ pm} = 1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$$

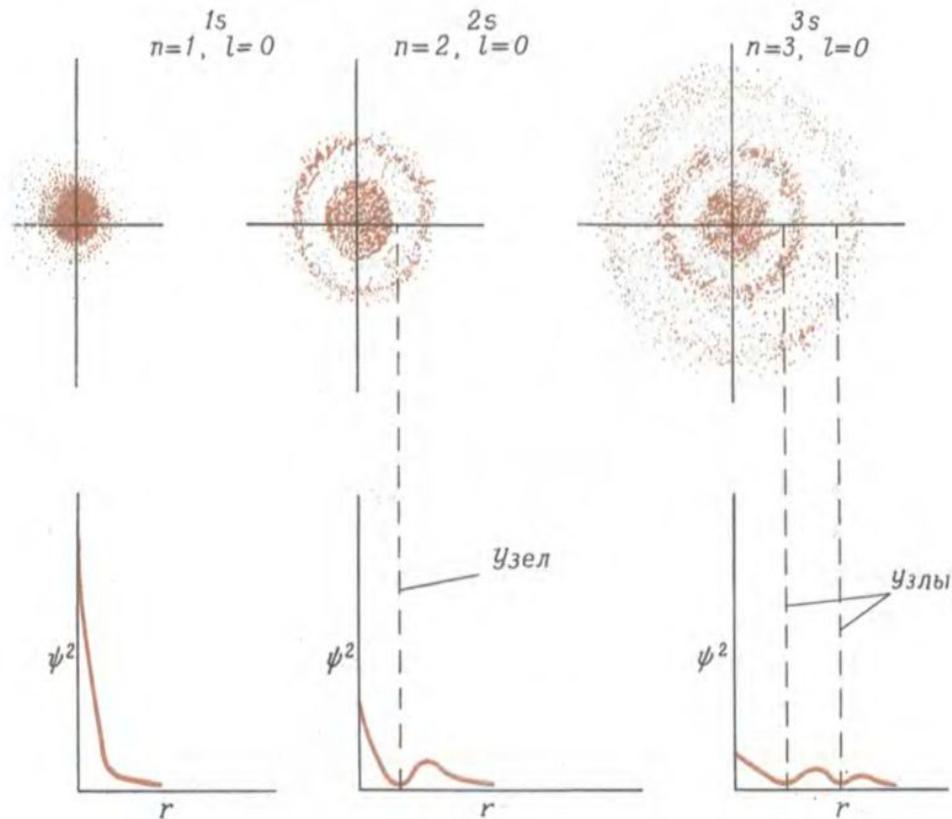


Рис. 5.15. Распределения электронной плотности для $1s$ -, $2s$ - и $3s$ -орбиталей. В нижней части рисунка показана зависимость электронной плотности, представленной функцией ψ^2 , от расстояния от ядра. Для $2s$ - и $3s$ -орбиталей функция электронной плотности принимает нулевые значения на определенных расстояниях от ядра. Окружающие ядро сферические поверхности, на которых функция ψ^2 принимает нулевые значения, называются узлами (узловыми поверхностями).

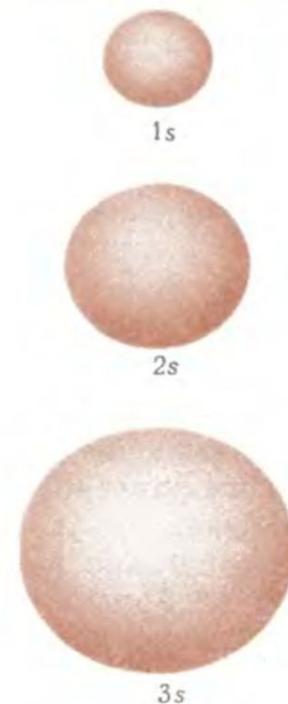


Рис. 5.16. Контурные изображения $1s$ -, $2s$ - и $3s$ -орбиталей. Сферические поверхности соединяют точки, в которых функция ψ^2 принимает постоянное значение. Эти поверхности охватывают пространство, в котором заключено 90% суммарного значения функции ψ^2 для каждой орбитали.

Квантовые числа, характеризующие состояние электронов в атоме

Главное квантовое число (n) – характеризует **энергию электрона** в атоме и **размер атомной орбитали (электронного облака)**, принимает значения **целых положительных чисел от 1 до ∞** :

$n = 1, 2, 3 \dots \infty$. Используются буквенные символы K, L, M, N и т. д.

Орбитальное квантовое число (l) характеризует **орбитальный момент количества движения электрона в атоме (и форму орбитали)**, принимает значения **целых положительных чисел от 0 до $\dots (n-1)$** :

$l = 0, 1, 2 \dots (n-1)$, всего n значений для данного n . Используются буквенные символы s, p, d, f, g .

Магнитное квантовое число (m_l) характеризует **расположение орбитали в пространстве**, принимает значения $-l \dots 0 \dots +l$, всего $(2l+1)$ значений для данного l .

Главное квантовое число n

Принимает положительные целочисленные значения от 1 до ∞

Характеризует энергию электрона в атоме и размеры электронного облака: чем больше n тем большей энергией обладает электрон, и больше размеры электронного облака.

Атомные орбитали с одинаковым значением главного квантового числа n образуют один энергетический уровень (электронный слой)

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$$

Энергия уровней в атоме водорода :

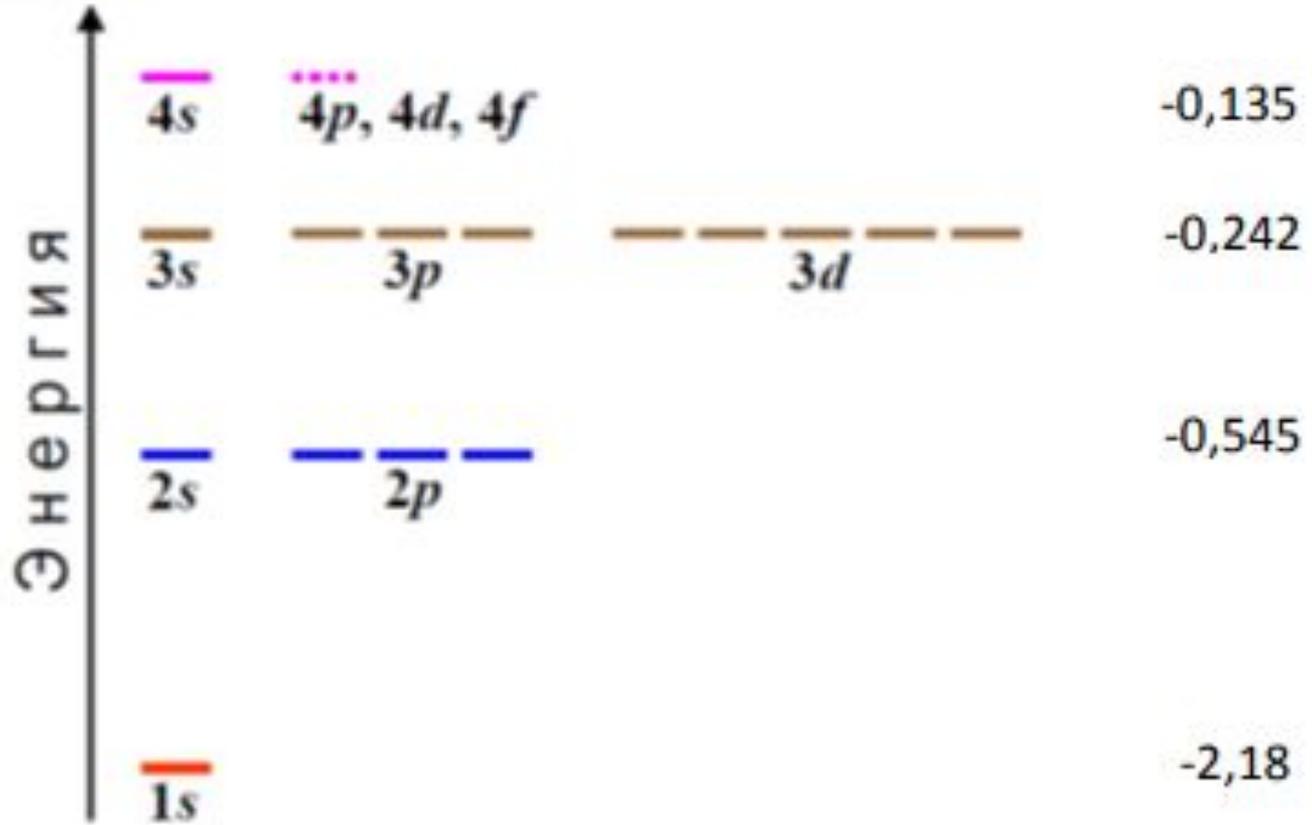
$$E_n = - 2,18 \cdot 10^{-18} / n^2 \text{ [дж/ат]} = - 13,6/n^2 \text{ [эВ/ат]}$$

$E_\infty = 0$ n	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение энергетического слоя	К	L	M	N	O	P	Q

Энергетическая диаграмма возможных состояний электрона в атоме водорода

$E \cdot 10^{18}$ [Дж/ат]

$$E_n = - 2,18 \cdot 10^{-18} / n^2 \text{ [Дж/ат]}$$



Электронные переходы между энергетическими уровнями



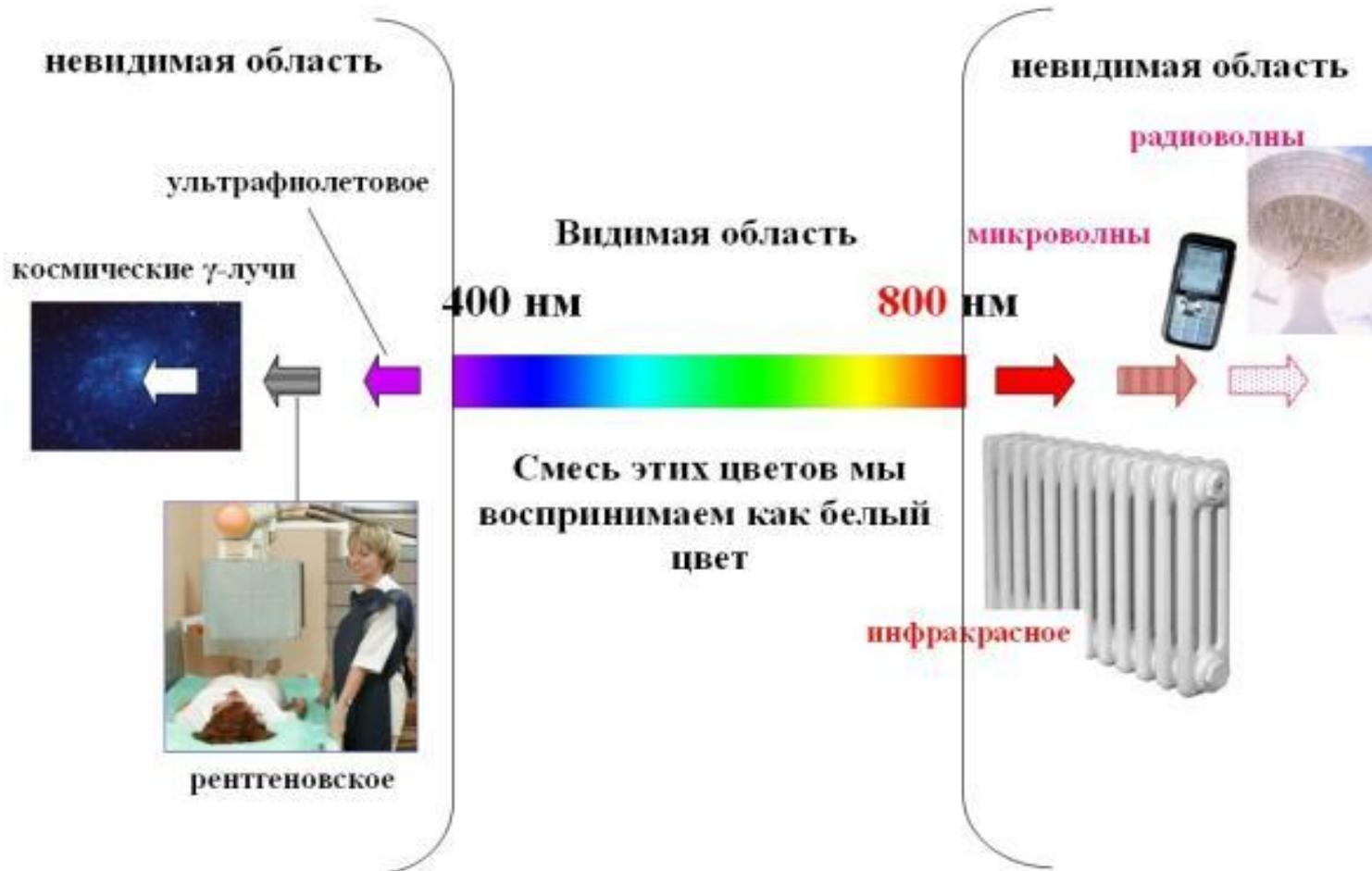
Энергия излучения поглощаемого или испускаемого равна разности энергий тех уровней, между которыми происходит переход. Разность энергий ΔE связана с частотой излучения соотношением

$$\Delta E = E_{\text{изл}} = h\nu$$

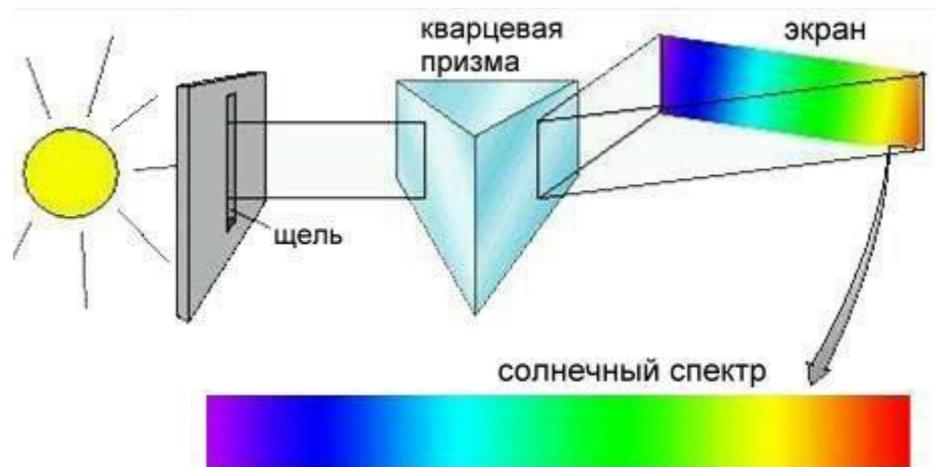
$$E_{\text{изл}} = E_{\text{кон}} - E_{\text{нач}} = E_2 - E_1$$

$$h\nu = 2,18 \cdot 10^{-18} \left(-\frac{1}{n_{\text{кон}}^2} + \frac{1}{n_{\text{нач}}^2} \right)$$

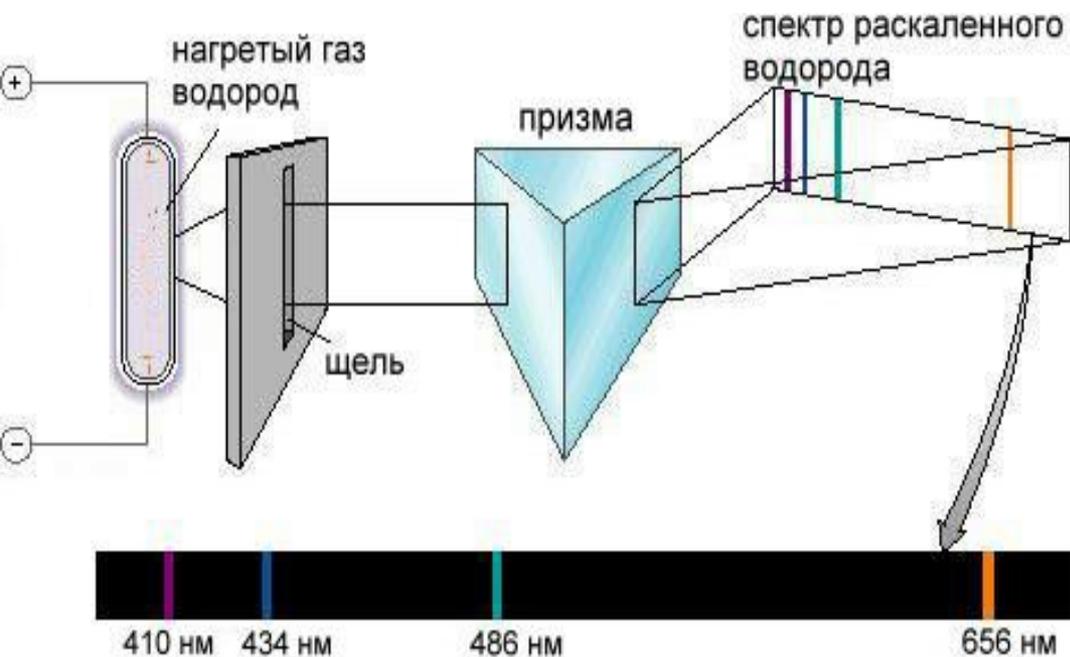
Длины волн и названия некоторых видимых и невидимых областей солнечного спектра.



Спектр солнечного излучения, полученный с помощью простейшего спектрометра

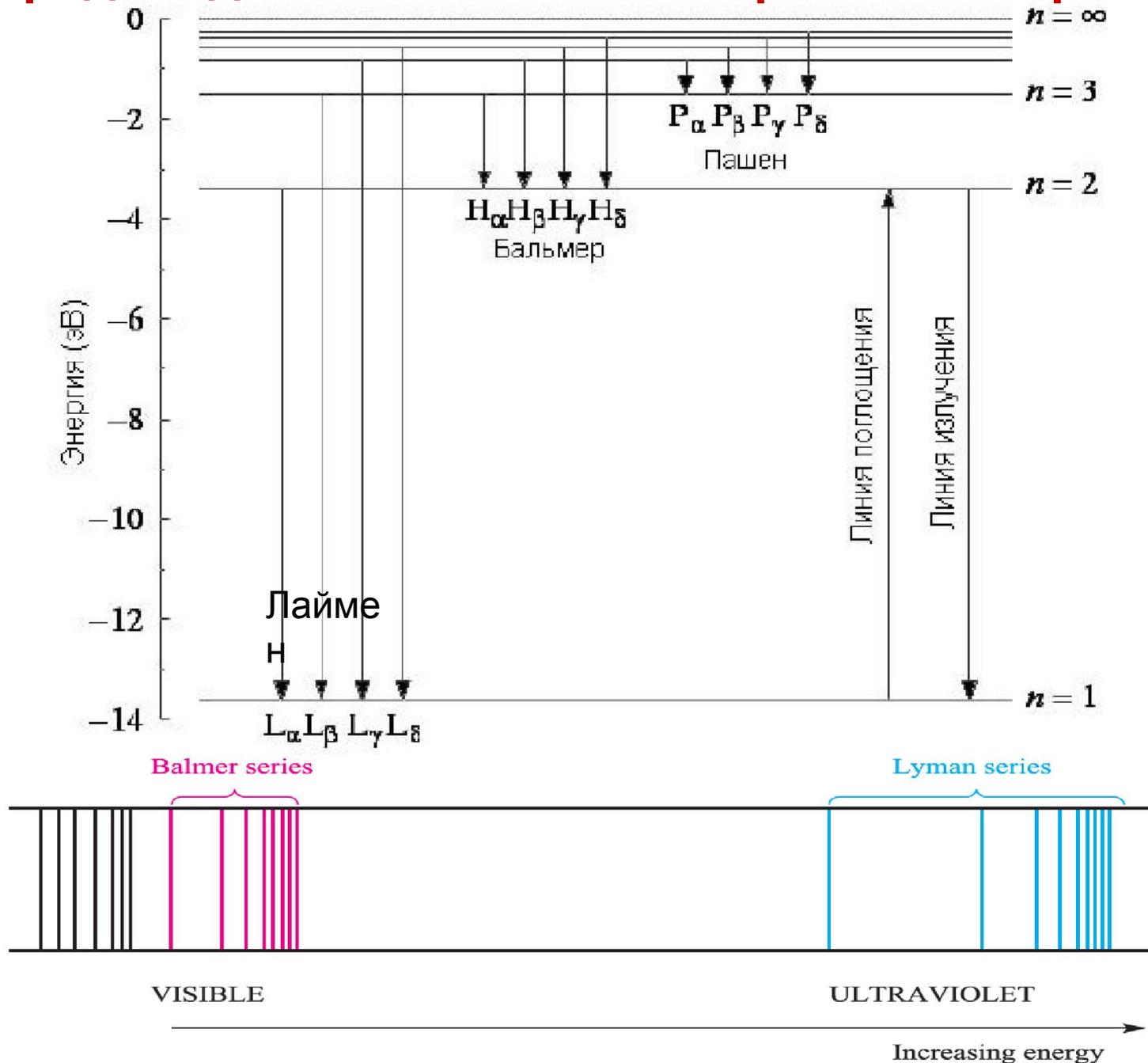


Спектр испускания раскаленного атомарного водорода.



Водород в водородной лампе разогревается сильным электрическим разрядом. Испускаемый атомами водорода свет, пройдя через призму, дает спектр, состоящий из отдельных линий. На рисунке показана только видимая область спектра. Позже, с совершенствованием спектрометров, были открыты серии линий в ультрафиолетовой и в инфракрасной области.

Водородоподобные атомы. Спектральные переходы



Атомный спектр испускания водорода



Атомный спектр испускания водорода представляет собой совокупность линий, среди которых можно различить три группы линий, или серии (рис. 1.13). Одна из серий находится в видимой области спектра и называется *серией Бальмера*. В 1885 г. Бальмер установил, что длины волн этих линий подчиняются уравнению

$$1/\lambda = R_{\infty} (1/(2^2) - 1/(n^2))$$

Здесь λ – длина волны, R_{∞} – так называемая постоянная Ридберга, а n – целое число.

Серия, находящаяся в инфракрасной области спектра, называется *серией Пашена*. Длины волн линий этой серии подчиняются уравнению

$$1/\lambda = R_{\infty} (1/(3^2) - 1/(n^2))$$

Серия линий в ультрафиолетовой области спектра называется *серией Лаймана*. Ее линии подчиняются уравнению

$$1/\lambda = R_{\infty} (1/(1^2) - 1/(n^2))$$

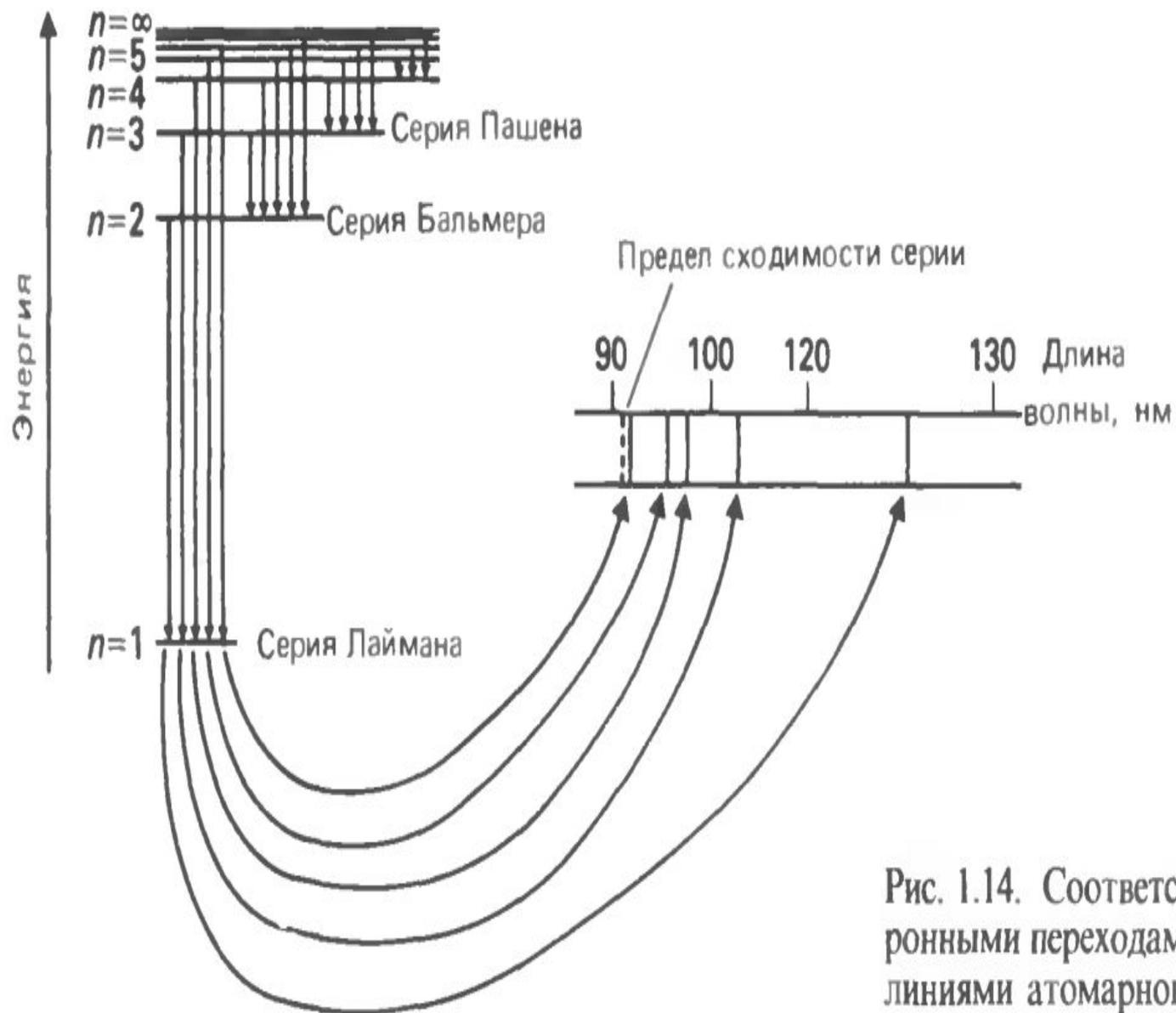


Рис. 1.14. Соответствие между электронными переходами и спектральными линиями атомарного водорода.

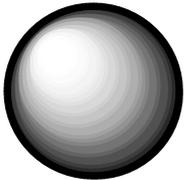
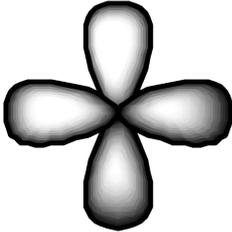
Орбитальное (побочное) квантовое число

связано с орбитальным моментом импульса электрона при его движении вокруг ядра

Принимает положительные целочисленные значения от **0** до **(n-1)**

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$$

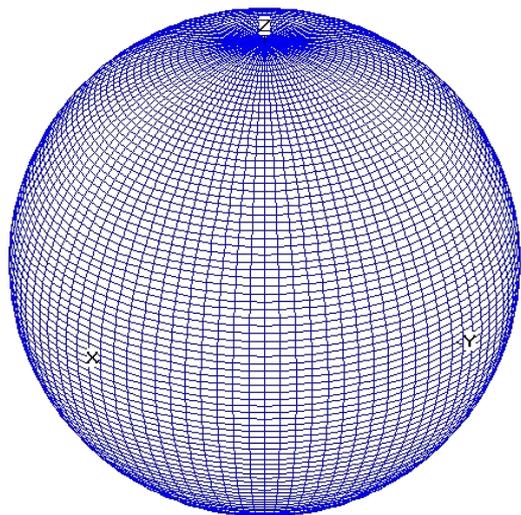
l — определяет форму электронного облака (и энергию подуровня в многоэлектронных атомах)

<i>l</i>	0	1	2	3	4
Буквенное обозначение подуровня	s	p	d	f	g
Форма орбитали				СЛОЖН.	СЛОЖН.

Атомные

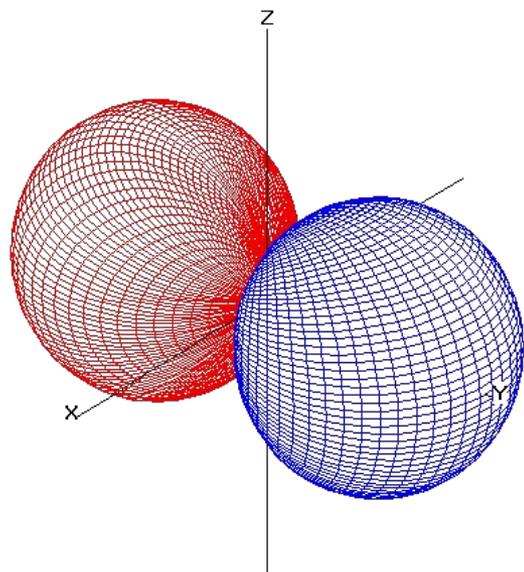
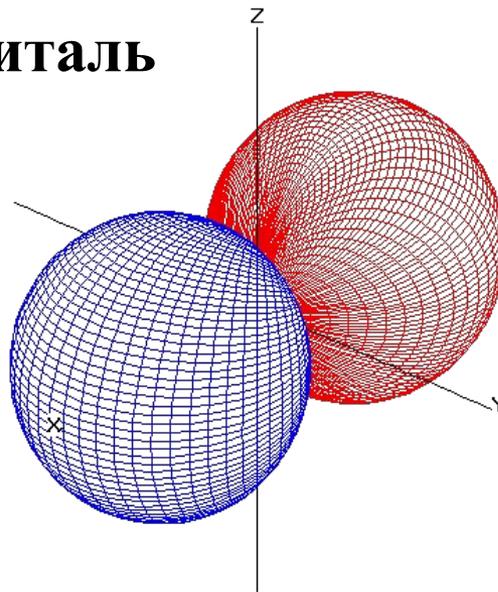
$l = 0$	1	2	3	4
s	p	d	f	g
резкий	главный	диффузный	фундаментальный	-
<i>sharp</i>	<i>principal</i>	<i>diffuse</i>	<i>fundamental</i>	-

Энергетический подуровень – это совокупность электронных состояний, характеризующихся определенным **набором двух квантовых чисел n и l**

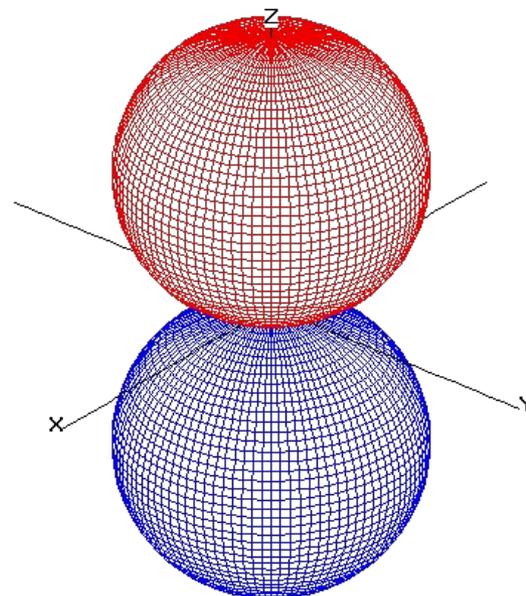


s – орбиталь

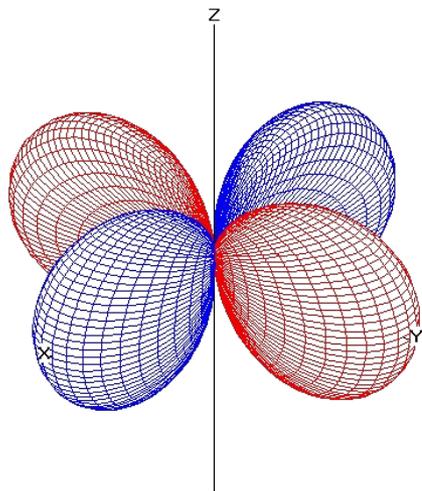
p_x – орбиталь



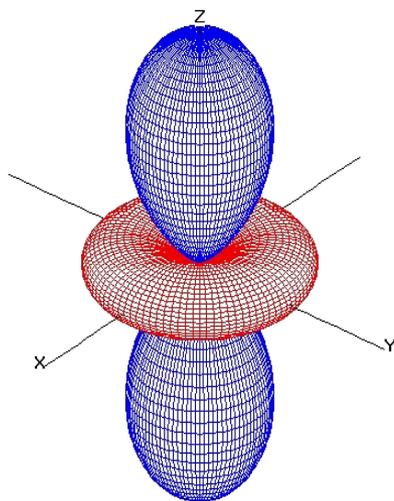
p_y – орбиталь



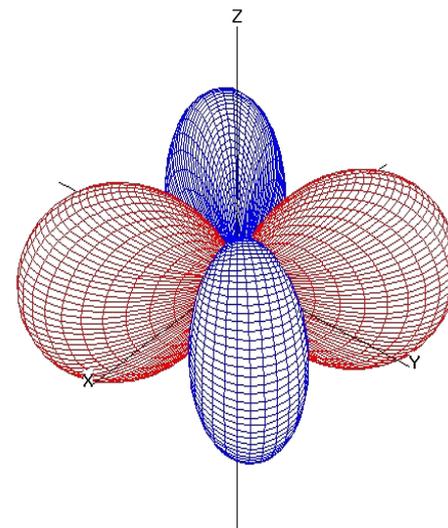
p_z – орбиталь



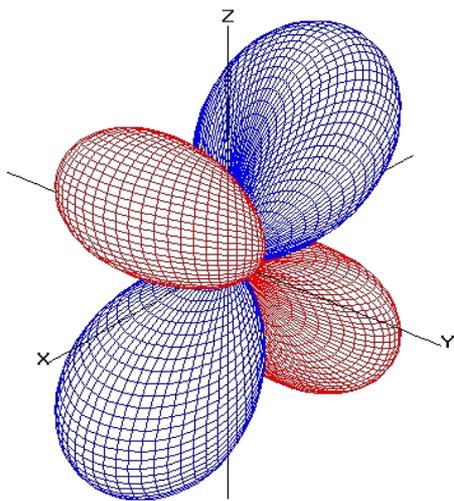
$d_{x^2-y^2}$ – орбиталь



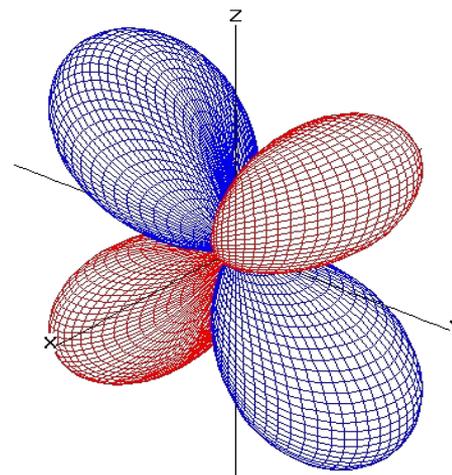
d_{z^2} – орбиталь



d_{xy} – орбиталь

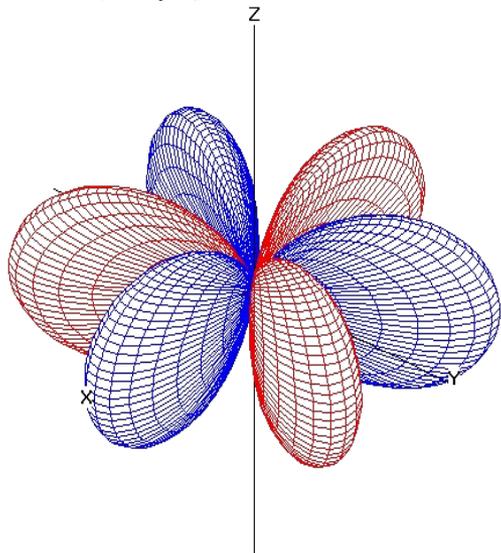


d_{xz} – орбиталь

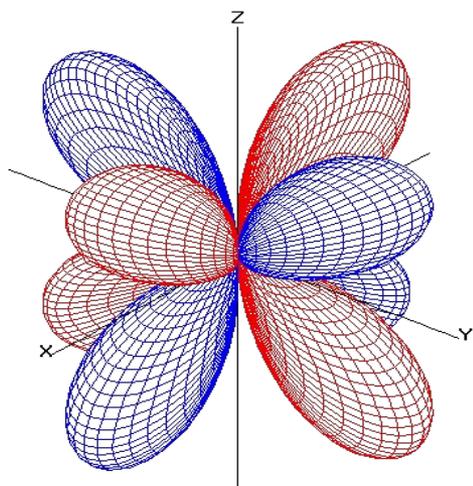
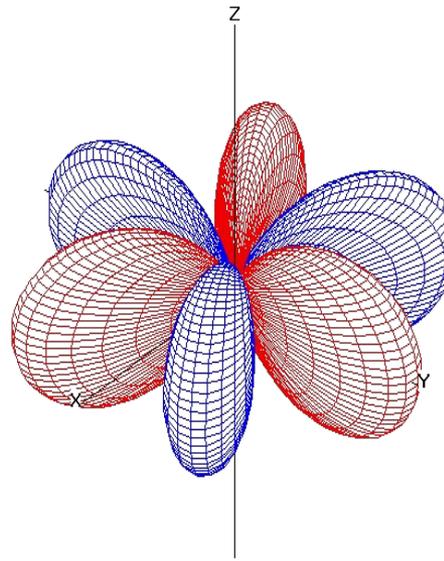


d_{yz} – орбиталь

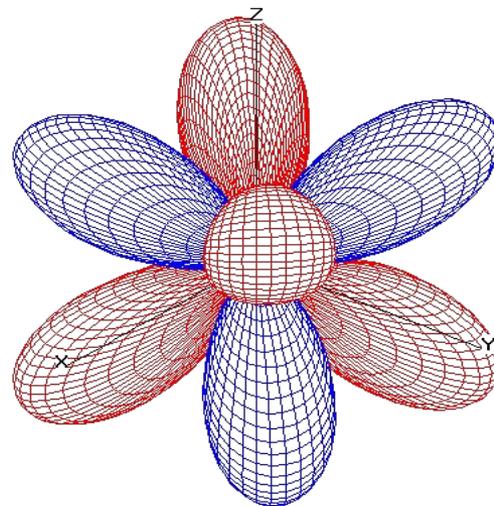
$f_{x(x^2-y^2)}$ – орбиталь



$f_{y(x^2-y^2)}$ – орбиталь

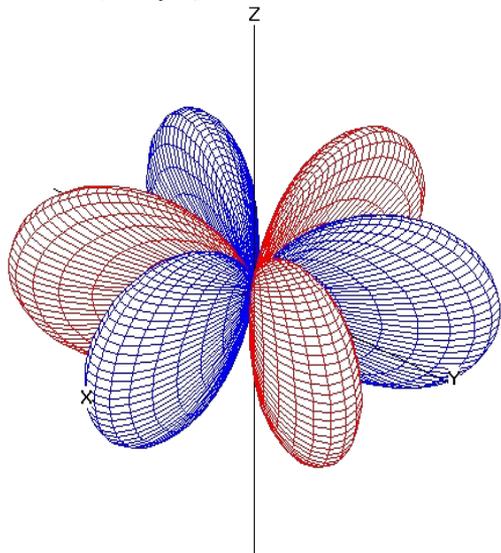


$f_{z(x^2-y^2)}$ – орбиталь

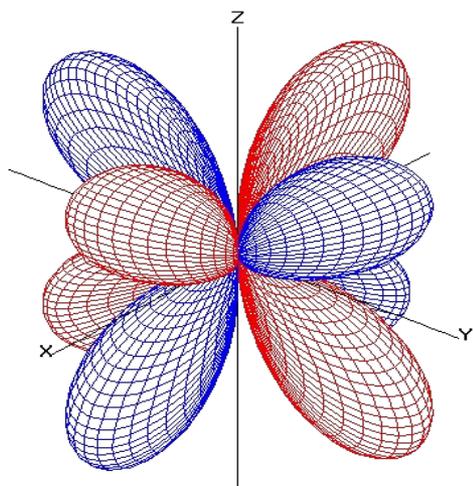
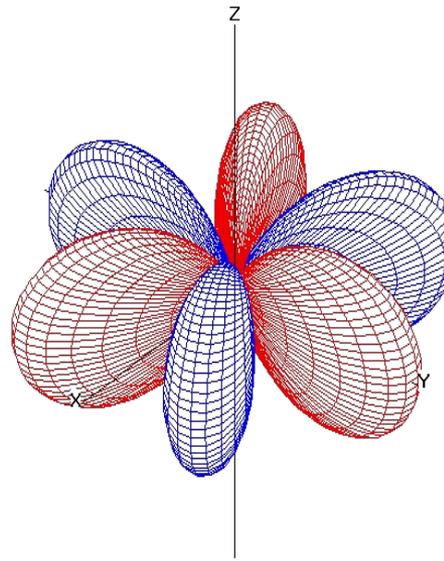


f_{xyz} – орбиталь

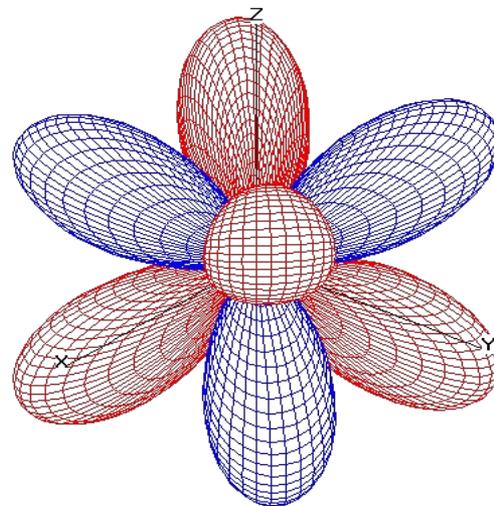
$f_{x(x^2-y^2)}$ – орбиталь



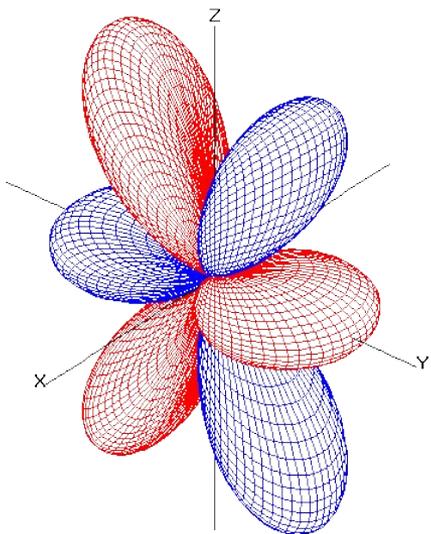
$f_{y(x^2-y^2)}$ – орбиталь



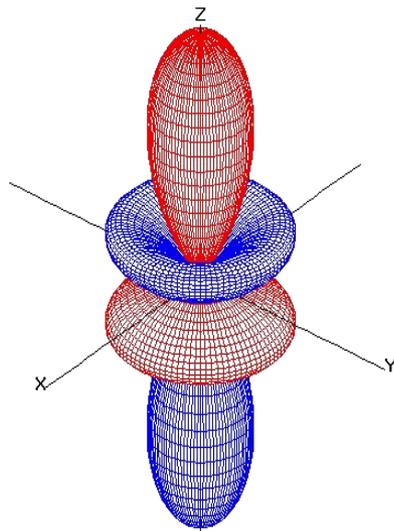
$f_{z(x^2-y^2)}$ – орбиталь



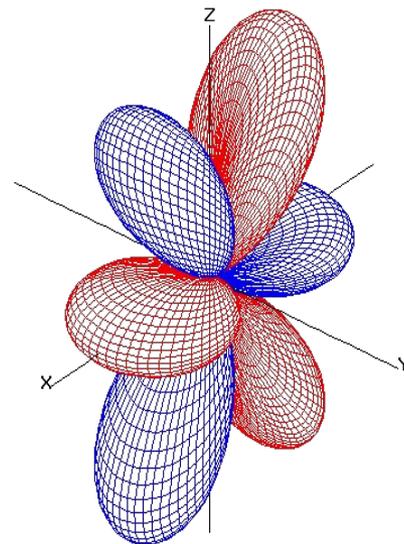
f_{xyz} – орбиталь



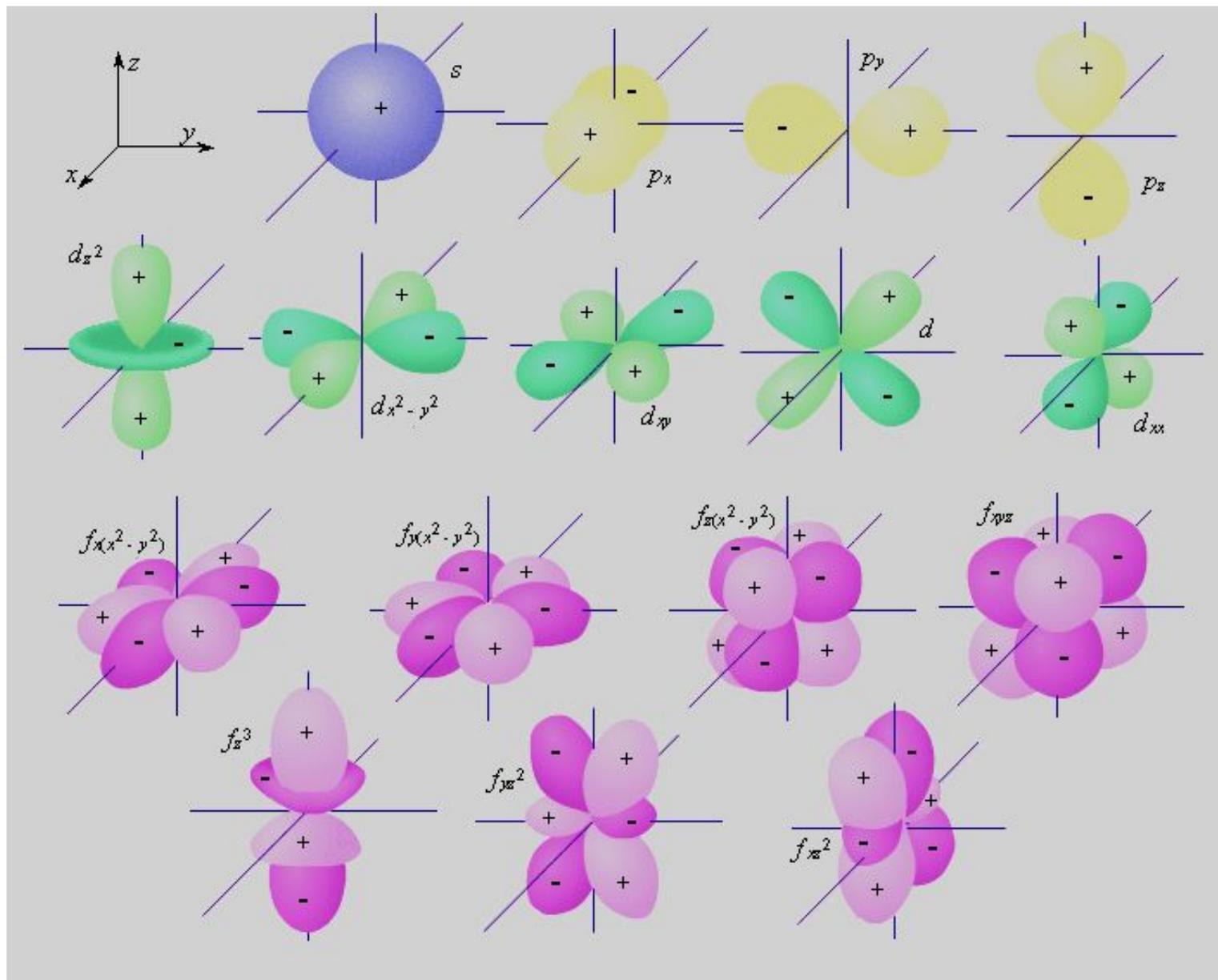
f_{yz^2} – орбиталь



f_{z^3} – орбиталь



f_{xz^2} – орбиталь



Формы s, p, d, f -орбиталей

Атомные орбитали с одинаковыми значениями двух квантовых чисел (n и l) образуют один энергетический подуровень

Главное квантовое число (уровень)	Орбитальное квантовое число	Обозначение подуровня	Число подуровней на уровне
$n=1$	$l=0$	1s	1
$n=2$	$l=0$	2s	2
	$l=1$	2p	
$n=3$	$l=0$	3s	3
	$l=1$	3p	
	$l=2$	3d	
$n=4$	$l=0$	4s	4
	$l=1$	4p	
	$l=2$	4d	
	$l=3$	4f	
.....			

Число подуровней, на которые расщепляется энергетический уровень равно номеру уровня.

Магнитное квантовое число m_l

связано с проекцией орбитального момента импульса электрона на направление оси Z магнитного поля

Энергетические состояния электрона при разных m_l на одном подуровне в отсутствии магнитного поля не отличаются, т.е. атомные орбитали энергетически

вырождены. Определяет число различных возможных **ориентаций атомных орбиталей (электронных облаков) в пространстве**

Магнитное квантовое число m_l принимает отрицательные и положительные целочисленные значения от $-l$ до $+l$

Например, при $l=0$ $m_l = 0$;

при $l=1$ $m_l = -1; 0; +1$;

при $l=2$ $m_l = -2; -1; 0; +1; +2$;

Любому значению l соответствует $(2l+1)$ возможных расположений электронного облака данного типа в пространстве, именно $(2l+1)$ возможных ориентаций

Следовательно, число значений m_l это число орбиталей с данным значением l

ns - состоянию соответствует одна атомная орбиталь (одно значение m_l): $n; l=0; m_l=0$ (1 атомная орбиталь)

np - состоянию – три атомные орбитали (три значения m_l):
 $n; l=1; m_l = -1; 0; 1$ (3 атомные орбитали)

nd - состоянию – пять атомных орбиталей (пять значений m_l)
 $n; l=2; m_l = -2; -1; 0; 1; 2$ (5 атомных орбиталей)

nf - состоянию – семь атомных орбиталей (семь значений m_l)
 $n; l=3; m_l = -3; -2; -1; 0; 1; 2; 3$ (7 атомных орбиталей)

Число орбиталей на подуровне равно $(2l+1)$,

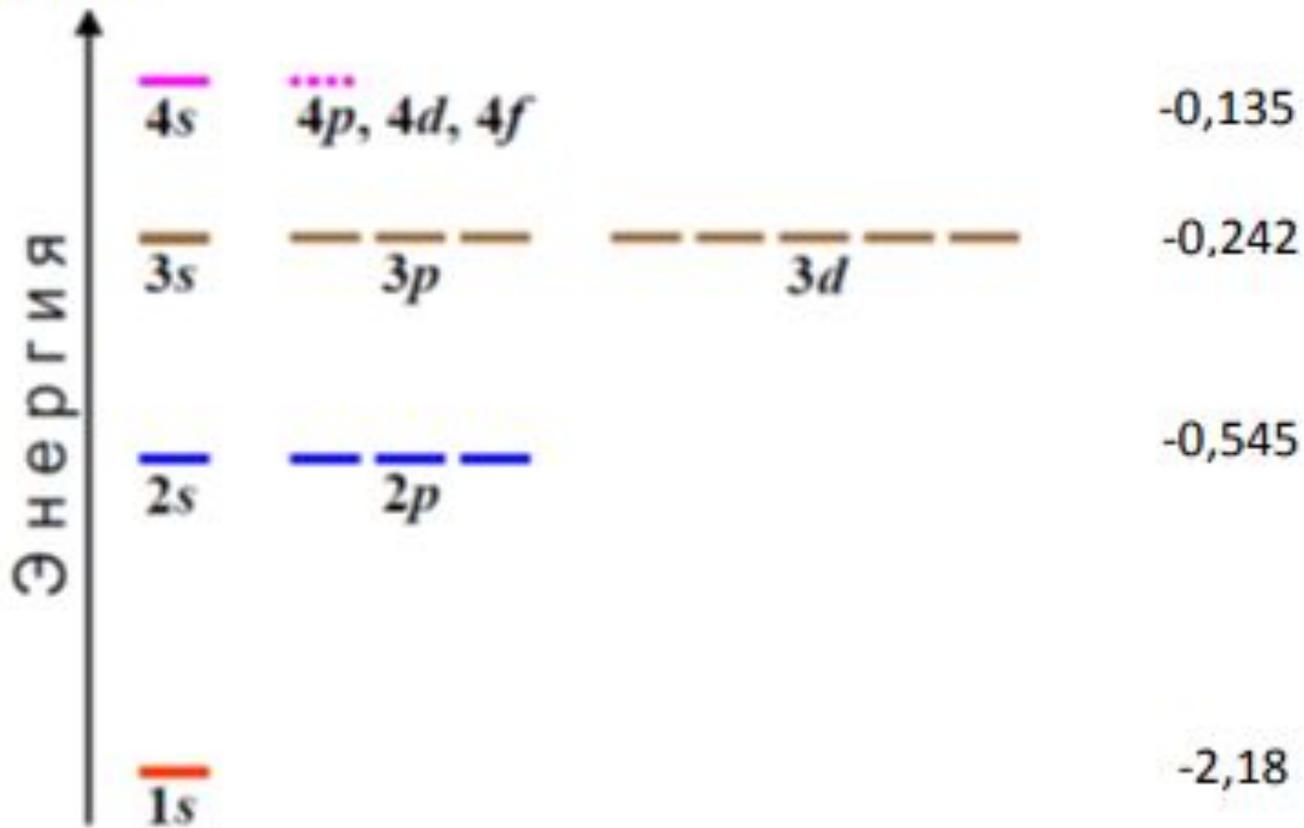
а общее число орбиталей на энергетическом уровне равно n^2

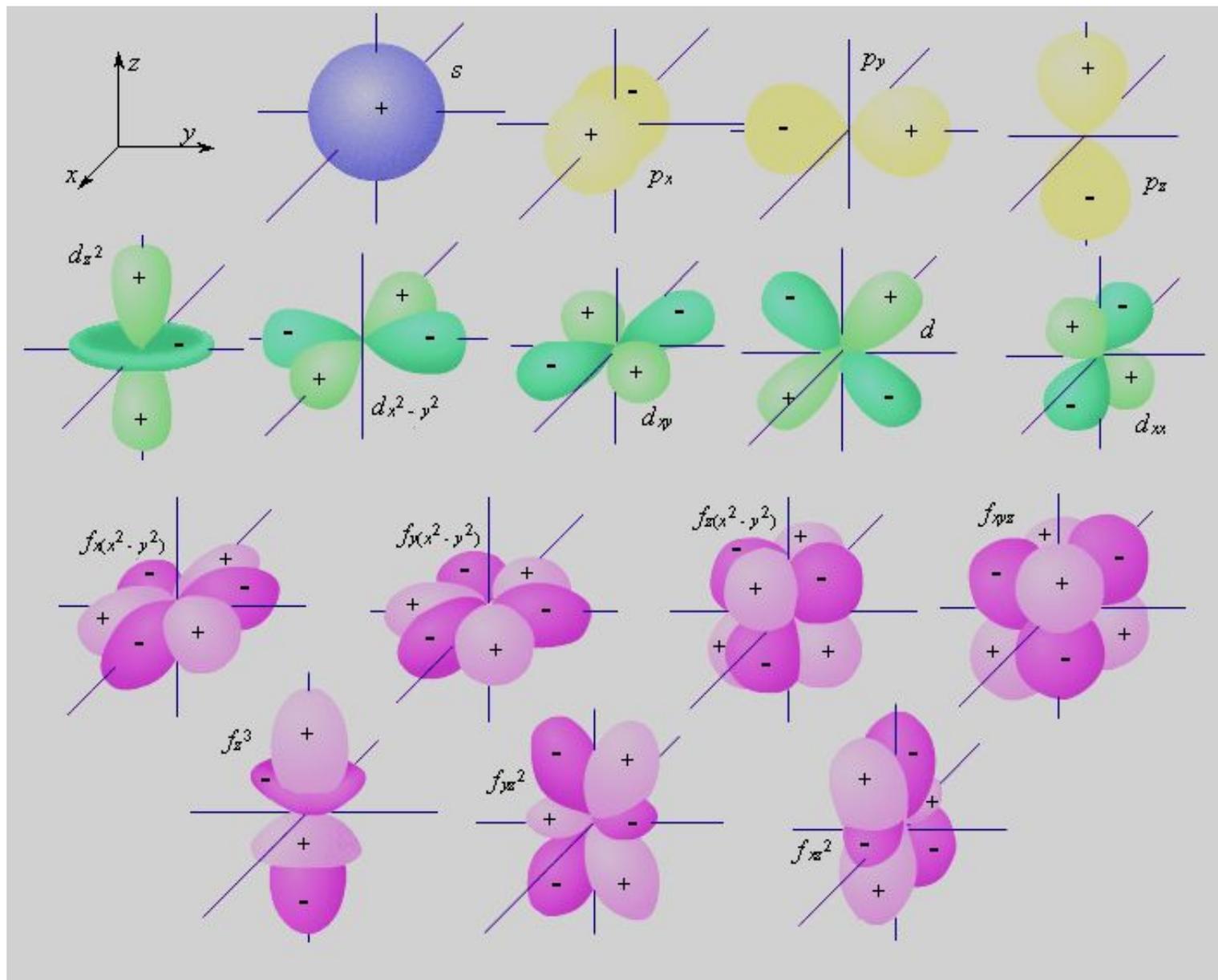
Все орбитали, принадлежащие одному подуровню данного энергетического уровня, имеют **одинаковую энергию** в отсутствии магнитного поля (**энергетически вырожденные**)

Энергетическая диаграмма возможных состояний электрона в атоме водорода

$E \cdot 10^{18}$ [Дж/ат]

$$E_n = - 2,18 \cdot 10^{-18} / n^2 \text{ [Дж/ат]}$$





Формы s, p, d, f-орбиталей

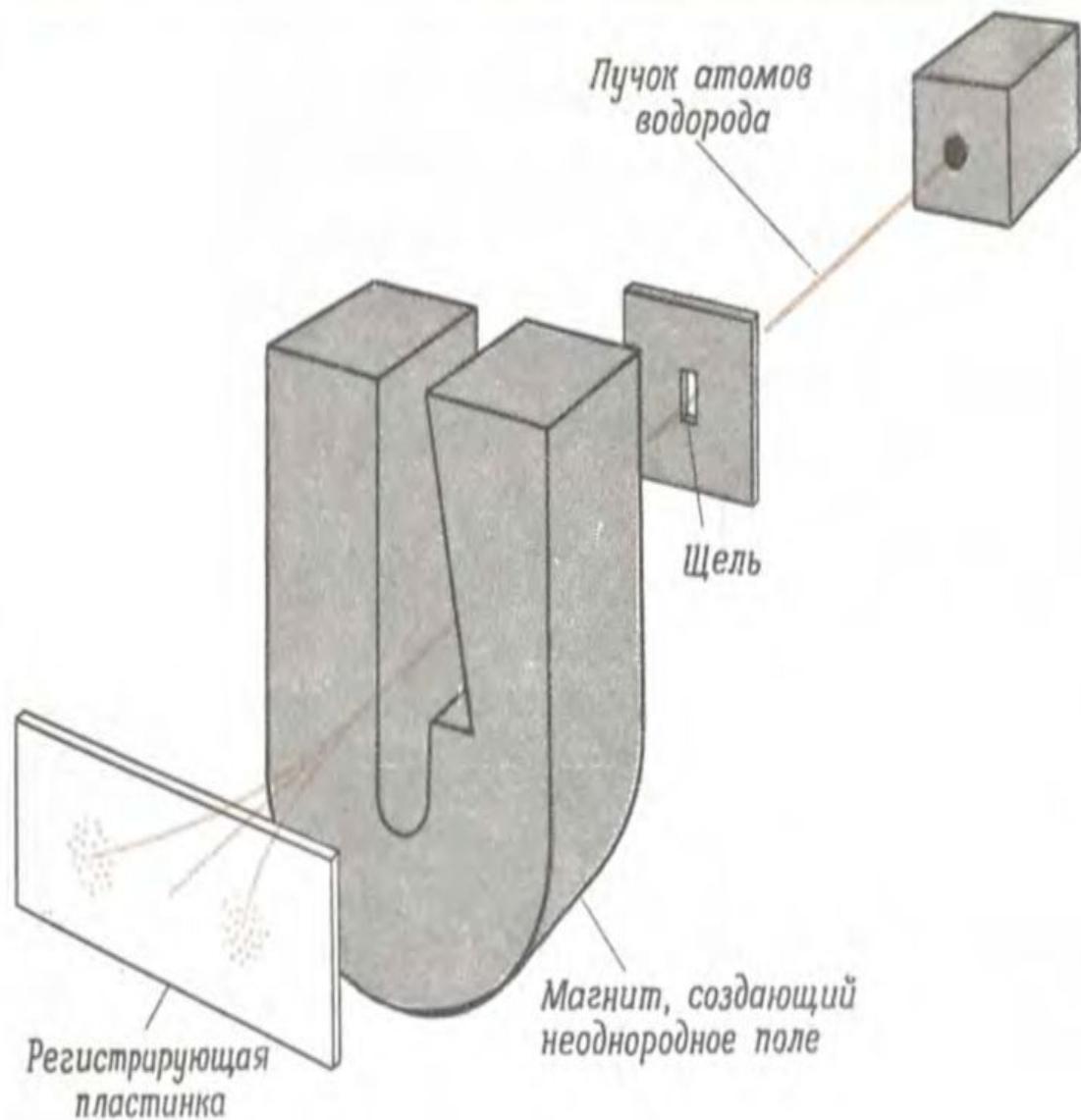
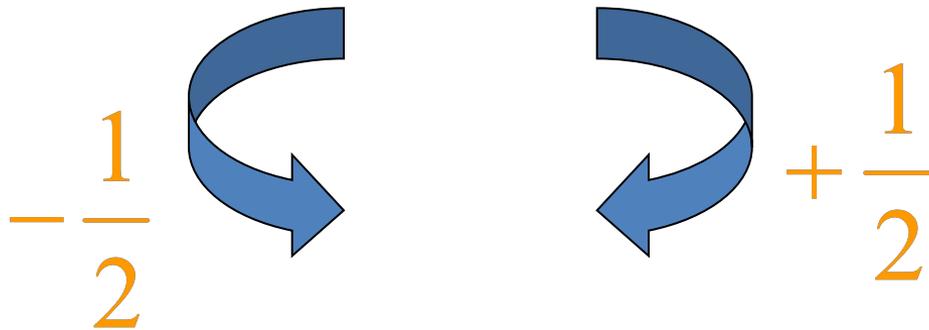


Рис. 6.3. Схема эксперимента Штерна–Герлаха. Пучок атомов водорода пропускают сквозь неоднородное магнитное поле. Атомы со спиновым квантовым числом $m_s = +1/2$ отклоняются в одну сторону, а атомы со спиновым квантовым числом $m_s = -1/2$ в противоположную сторону.

Спиновое квантовое число m_s

или S

характеризует собственный магнитный момент электрона, связанный с вращением его вокруг своей оси - по часовой стрелке или против часовой стрелки. Спиновое квантовое число может принимать только два значения и в квантовой механике они приняты равными: $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$

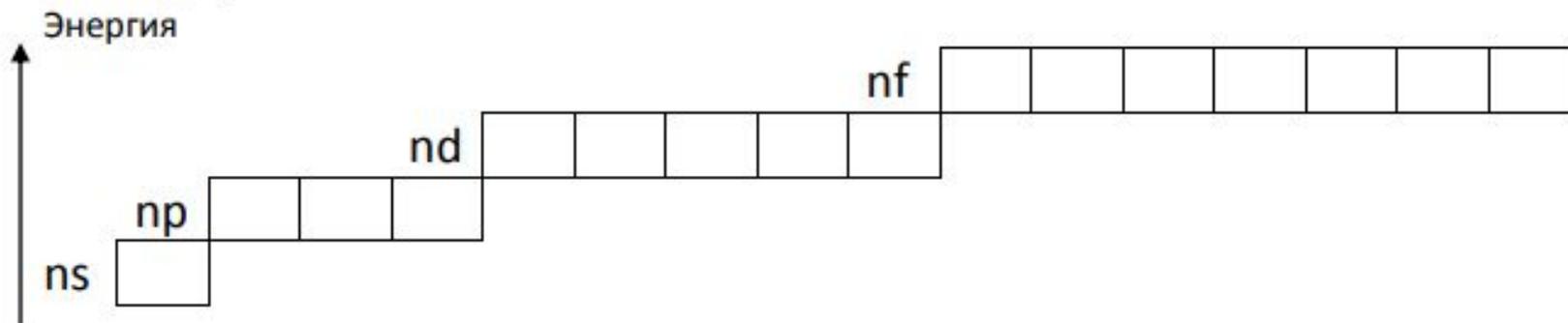


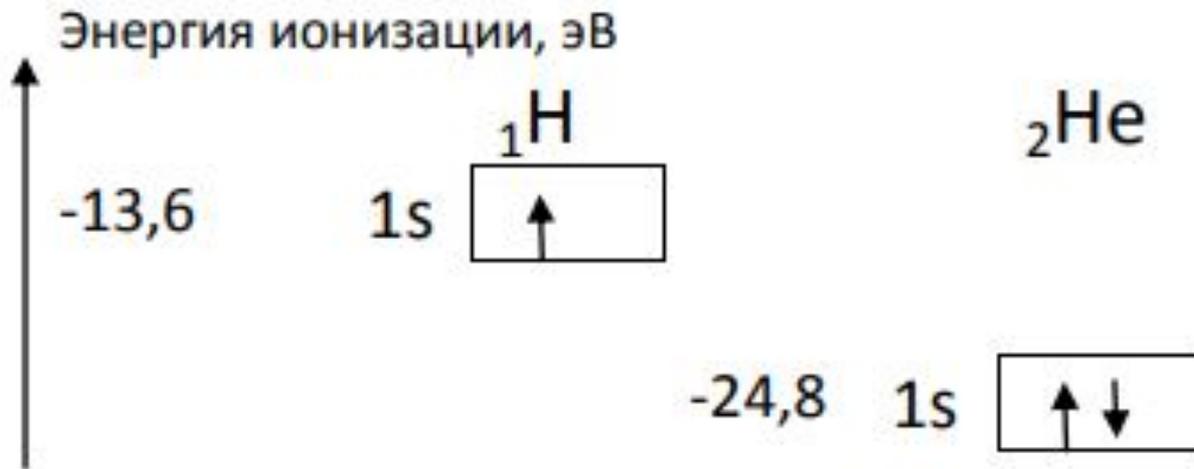
Состояние электронов в многоэлектронных атомах

Особенности:

1. Заряд ядра увеличивается, электронные оболочки сильнее притягиваются к ядру, уплотняются.
2. Электроны в многоэлектронном атоме движутся не только в поле ядра большего заряда, но и в поле других электронов, между которыми возникает отталкивание.

Энергия подуровней одного уровня в многоэлектронном атоме различна и определяется двумя квантовыми числами: n и l .





С ростом заряда ядра электроны сильнее притягиваются к ядру, и энергии атомных орбиталей понижаются.

Энергия 1s-орбитали у He (заряд ядра +2), гораздо меньше, чем энергия 1s-орбитали у атома H (заряд ядра +1).

Следовательно, энергия необходимая для отрыва электрона от атома — энергия ионизации — увеличивается у He больше, чем у H.

Энергия электронов в многоэлектронных атомах

Для многоэлектронных атомов энергия на энергетическом уровне n может быть рассчитана по формулам:

$$E_n = -2,18 \cdot 10^{-18} \frac{Z_{\text{эфф}}^2}{n_{\text{эфф}}^2} \text{ [Дж/ат]}$$

$$\text{Или } E_n = -13,6 \frac{Z_{\text{эфф}}^2}{n_{\text{эфф}}^2} \text{ [эВ/ат]}$$

где $Z_{\text{эф}}$ — эффективный заряд ядра, воздействующий на рассматриваемый электрон, с учетом экранирования внутренними электронами;

$n_{\text{эф}}$ — эффективное квантовое число, принимает значения:

n	1	2	3	4	5	6
$n_{\text{эф}}$	1	2	3	3,7	4,0	4,2

Эффективный заряд ядра

Вместо истинного заряда ядра вводится эффективный заряд $Z_{\text{эфф.}}$.

$$Z_{\text{эфф.}} = Z - \sigma$$

← Постоянная экранирования

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
1s	2.69	3.68	4.68	5.67	6.66	7.66	8.65	9.64
2s	1.28	1.91	2.58	3.22	3.85	4.49	5.13	5.76
2p			2.42	3.14	3.83	4.45	5.10	5.76

В таблице приведены эффективные заряды ядер ($Z_{\text{эфф.}}$), которые воздействуют на электроны соответствующих подуровней.

Правила расчета постоянной

Приближения **экранирования (σ)** для расчета эффективного заряда ядра. Дж. Слэйтер предложил следующий метод расчета для количественной оценки константы экранирования:

1. Электроны, находящиеся на внешних (по отношению к электронам, отрываемым при ионизации) орбиталях, не вносят никакого вклада в волновую функцию.

2. Электроны, заселяющие внутренние орбитали, подразделяют на следующие группы, причем каждая из групп вносит неодинаковый вклад: $1s$, $2s2p$, $3s3p$, $3d$, $4s4p$, $4d$, $4f$, $5s5p$.

3. Для каждой группы вклад пропорционален числу электронов. Вклады каждой группы являются аддитивными.

4. Каждому из электронов, входящих в одну группу с удаляемым электроном, придается вклад 0,35 (за исключением группы $1s$, для которой вклад равен 0,30).

5. Электроны любой группы, расположенные на нижележащих оболочках, дают вклад 1,00, за исключением случая, когда отрываются электроны группы $nsnp$, тогда каждый электрон группы с $n - 1$ дает вклад 0,85.

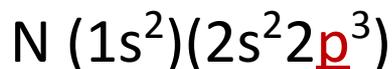
Предложенный Слэйтером метод является аппроксимацией, которая, базируясь на предпосылках 1—3, смогла объяснить различные экспериментально наблюдаемые факты, причем коэффициенты, приведенные в п. 4 и 5, были подобраны эмпи-

Расчет эффективного

заряда

Пример 1: для валентного 2p электрона в атоме N

Электронная конфигурация атома:

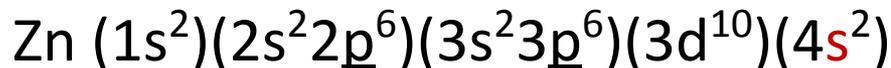


$$\sigma = (2 \cdot 0,85 + 4 \cdot 0,35) = 3,1;$$

$$Z_{\text{эфф}} = Z - \sigma = 7 - 3,1 = 3,9$$

Пример 2: для валентного 4s электрона в атоме Zn

Электронная конфигурация атома:

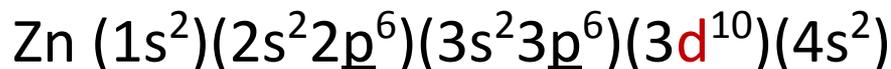


$$\sigma = (10 \cdot 1,0 + 18 \cdot 0,85 + 1 \cdot 0,35) = 25,65;$$

$$Z_{\text{эфф}} = Z - \sigma = 30 - 25,65 = 4,35$$

Пример 3: для валентного 3d электрона в атоме Zn

Электронная конфигурация атома:



$$\sigma = (18 \cdot 1,0 + 9 \cdot 0,35) = 21,15;$$

$$Z_{\text{эфф}} = Z - \sigma = 30 - 21,15 = 8,85$$

Правила заполнения атомных орбиталей электронами

1. Принцип наименьшей энергии: первой заполняется атомная орбиталь, имеющая наименьшую энергию.

Правила Клечковского (применимы только для определения последовательности заполнения атомных орбиталей)

1-е правило. Заселение электронами АО идет по мере увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел $(n+l)$

$$(n_1+l_1) < (n_2+l_2) \\ E_1 < E_2$$

2-е правило. При одинаковых значениях этой суммы $(n_1+l_1) = (n_2+l_2)$ раньше заполняется орбиталь с меньшим значением n

$$(n_1+l_1) = (n_2+l_2) \\ (n_1) < (n_2) \\ E_1 < E_2$$

Заполнение электронами энергетических уровней и подуровней идет в следующем порядке:

Например:...	3s	3p	3d	4s	4p...	
	(n+ l)	(3+0)	(3+1)	(3+2)	(4+0)	(4+1)
Сумма (n+ l)	3	4	5	4	5	

Применяем второе правило

Клеchkовского

Получаем следующую последовательность заполнения электронами атомных орбиталей:

...3s 3p 4s 3d 4p...



Увеличение E

Последовательность заполнения электронами уровней и подуровней

1s 2s2p 3s3p 4s3d4p 5s4d5p

(n+l)	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6
Период	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6

6s5d¹4f5d6p 7s6d¹5f6d7p...

(n+l)	6	7	7	7	7	7	8	8	8	8
Период	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7

«Проскок» электрона

Экспериментально установлено, что у *d-орбиталей* особо устойчивыми конфигурациями являются d^5 и d^{10} , а у *f-орбиталей* f^7 и f^{14} .

Поэтому в **основном** состоянии атома наблюдается **проскок электрона** с ns-подуровня на (n-1)d-подуровень.

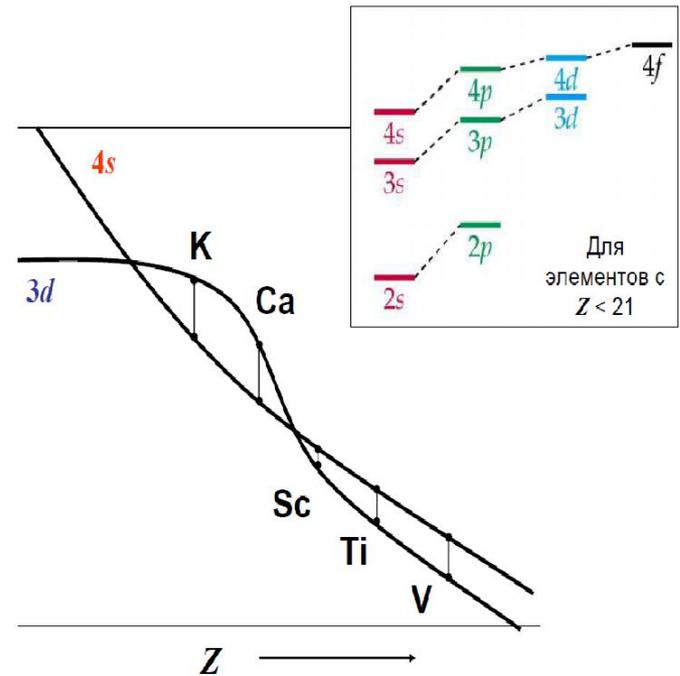
d-Элементы с проскоком электрона

	Cr					Cu
Nb	Mo		Ru	Rh	Pd (2e!)	Ag
					Pt	Au

$Cr^* : \dots 3d^4 4s^2$ – неверно, возбужденное состояние

$Cr : \dots 3d^5 4s^1$ – верно, основное состояние

Проскок электронов наблюдается для элементов семейств лантаноидов и актиноидов с порядковыми номерами:



Расположение энергетических уровней многоэлектронных атомов в зависимости от атомного номера элемента. На выделенном фрагменте в увеличенном виде показан участок вблизи $Z=20$, где появляются d – электроны

2. Принцип запрета Паули:

в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми

Выводы:

1. На одной АО могут находиться максимум 2 электрона, отличающихся друг от друга спинами :

АО: $n, l, m, +1/2$

$n, l, m, -1/2$

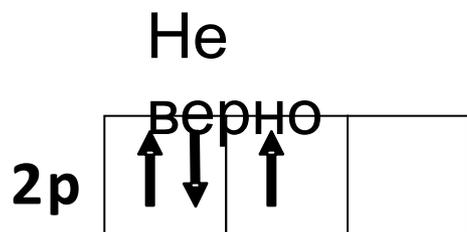
Атомная орбиталь max 2 электрона

2. Максимально число электронов для данного энергетического подуровня l будет определяться по формуле $2(2l + 1)$ электронов

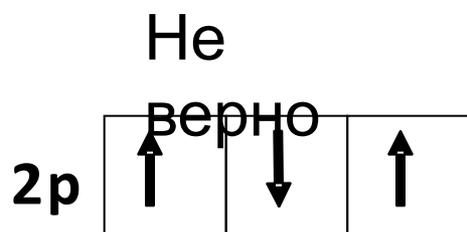
Обозначение подуровня	Число атомных орбиталей на подуровне	Максимальное число электронов на подуровне
s-подуровень	1	2
p-подуровень	3	6
d-подуровень	5	10
f-подуровень	7	14

3. Максимально число электронов на данном энергетическом уровне n будет определяться по формуле $N=2n^2$

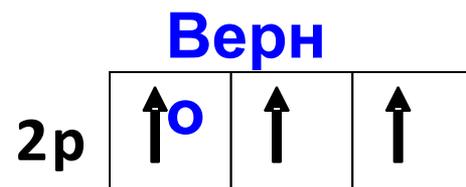
3. Правило Гунда: энергетически вырожденные атомные орбитали одного подуровня заполняются последовательно по одному электрону с параллельными спинами так, чтобы **суммарный спин был максимальным.**



$$\frac{1}{2} + \frac{\text{ж}}{3} - \frac{1}{2} \frac{\text{ц}}{\text{ч}} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$



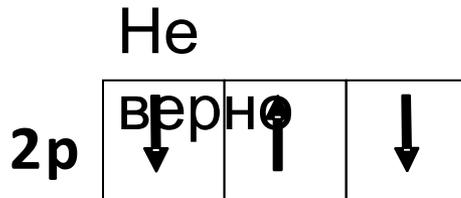
$$\frac{1}{2} + \frac{\text{ж}}{3} - \frac{1}{2} \frac{\text{ц}}{\text{ч}} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$



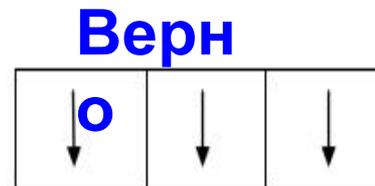
$$+ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$



$$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{\text{ж}}{3} - \frac{1}{2} \frac{\text{ц}}{\text{ч}} = \frac{1}{2}$$

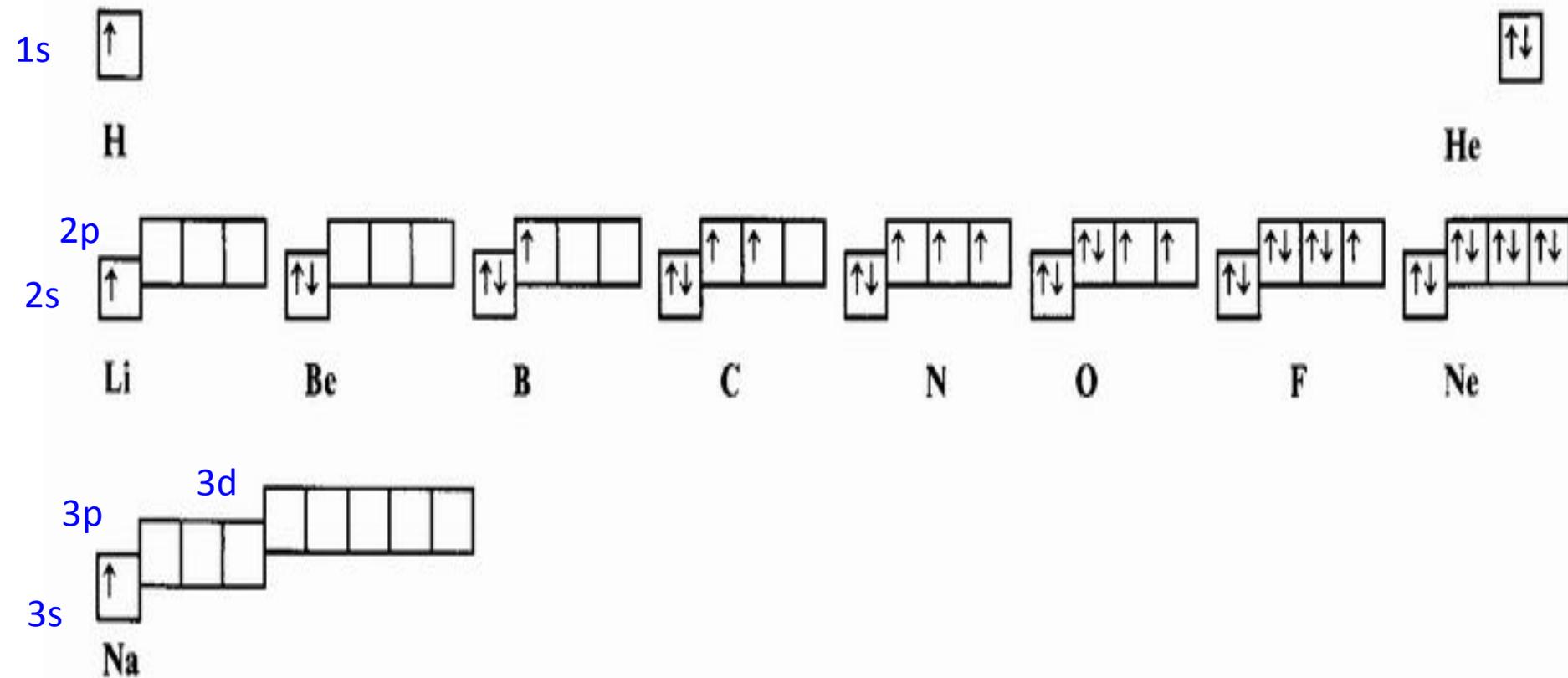


$$\frac{\text{ж}}{3} - \frac{1}{2} \frac{\text{ц}}{\text{ч}} + \frac{1}{2} + \frac{\text{ж}}{3} - \frac{1}{2} \frac{\text{ц}}{\text{ч}} = -\frac{1}{2}$$



Правило Гунда

Распределение электронов на внешнем уровне
для элементов 1 и 2 периодов



Электронные конфигурации атомов

Распределение электронов по атомным орбиталям называется электронной конфигурацией атома

1. Полная электронная формула:

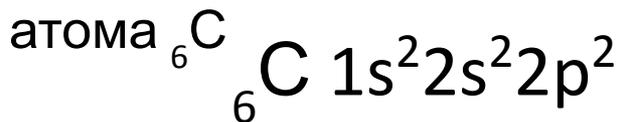


2. Краткая электронная формула составляется, учитывая, что конфигурация внутренних электронов совпадает с конфигурацией благородного газа, завершающего предыдущий период

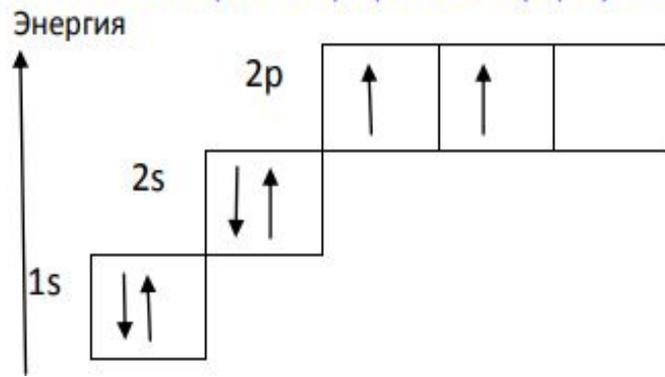


3. Электронно-графическая форма

Полная электронная формула



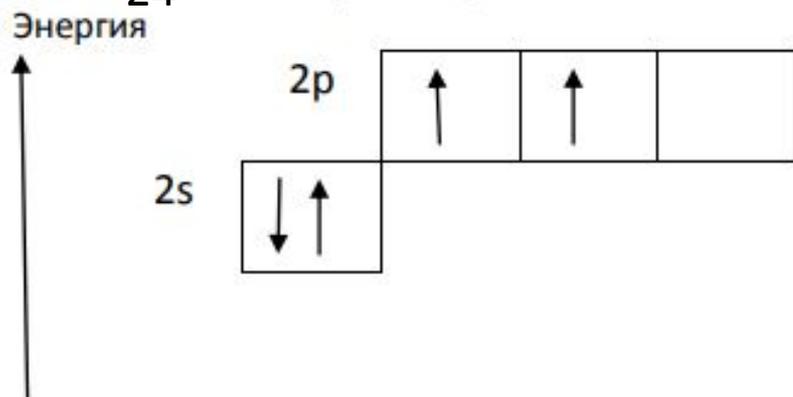
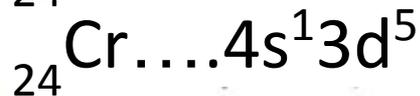
Полная электронно-графическая формула атома ${}_{6}\text{C}$



Валентные электроны — электроны внешнего уровня и того предвнешнего подуровня, который заполняется у данного атома.



валентные электроны ${}_{34}\text{Se}$
 $\dots 4s^24p^4$
 валентные электроны



Электронно-графическая формула
 валентных электронов ${}_6\text{C}$

Валентные атомные орбитали — орбитали внешнего уровня, как занятые так и свободные, и орбитали предвнешнего подуровня, который заполняется у данного атома, как занятые так и

Типы элементов

s-элементы:

Элементы **1 и 2** групп (главные подгруппы I-II групп), имеющие в качестве валентных электронов только s – электроны
например: Li (литий) – $2s^1$, Ca (кальций) – $4s^2$,

p – элементы:

Элементы **13-18** групп (главные подгруппы III-VIII групп), имеющие в качестве валентных электронов только s и p электроны
например: N (азот) – $2s^22p^3$; S (сера) – $3s^23p^4$.

d-элементы:

Элементы **3-12** групп (побочные подгруппы), имеющие в качестве валентных электронов s и d электроны
например: Sc (скандий) – $4s^23d^1$.

f-элементы:

Элементы – **лантаноиды и актиноиды**, имеющие в качестве валентных электронов s, d и f электроны
например: U (уран) – $5f^37s^26d^1$; Pu (плутоний) – $5f^67s^2$

Электронные конфигурации

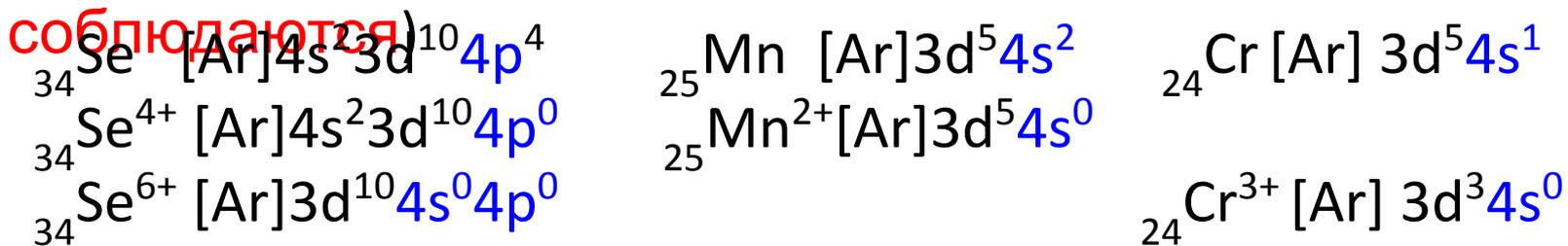
Положительно заряженные ионы (катионы) образуются при отрыве электронов от атома

ИОНОВ



Легче всего отрываются электроны внешнего подуровня внешнего уровня (правила Клечковского не

соблюдаются)

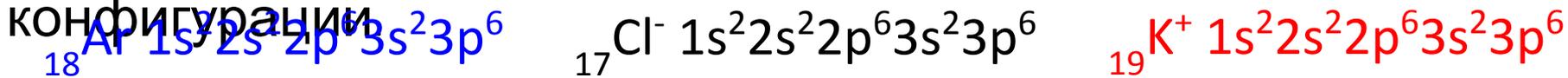


Отрицательно заряженные ионы (анионы) образуются в результате присоединения электронов к атому (по правилам Клечковского)



Изоэлектронные частицы имеют одинаковое число электронов и совпадающие (по формуле) электронные

конфигурации



Электронные конфигурации атомов в основном состоянии элементов 1-5 периодов

Элемент		Электронная конфигурация	Элемент		Электронная конфигурация	Элемент		Электронная конфигурация
№	символ		№	симв		№	симв	
1	H	$1s^1$	19	K	$[\text{Ar}]4s^1$	37	Rb	$[\text{Kr}]5s^1$
2	He	$1s^2 = [\text{He}]$	20	Ca	$[\text{Ar}]4s^2$	38	Sr	$[\text{Kr}]5s^2$
3	Li	$[\text{He}]2s^1$	21	Sc	$[\text{Ar}]4s^2 3d^1$	39	Y	$[\text{Kr}]5s^2 4d^1$
4	Be	$[\text{He}]2s^2$	22	Ti	$[\text{Ar}]4s^2 3d^2$	40	Zr	$[\text{Kr}]5s^2 4d^2$
5	B	$[\text{He}]2s^2 2p^1$	23	V	$[\text{Ar}]4s^2 3d^3$	41	Nb	$[\text{Kr}]5s^1 4d^4$
6	C	$[\text{He}]2s^2 2p^2$	24	Cr	$[\text{Ar}]4s^1 3d^5$	42	Mo	$[\text{Kr}]5s^1 4d^5$
7	N	$[\text{He}]2s^2 2p^3$	25	Mn	$[\text{Ar}]4s^2 3d^5$	43	Tc	$[\text{Kr}]5s^2 4d^5$
8	O	$[\text{He}]2s^2 2p^4$	26	Fe	$[\text{Ar}]4s^2 3d^6$	44	Ru	$[\text{Kr}]5s^1 4d^7$
9	F	$[\text{He}]2s^2 2p^5$	27	Co	$[\text{Ar}]4s^2 3d^7$	45	Rh	$[\text{Kr}]5s^1 4d^8$
10	Ne	$[\text{He}]2s^2 2p^6$	28	Ni	$[\text{Ar}]4s^2 3d^8$	46	Pd	$[\text{Kr}]5s^0 4d^{10}$
11	Na	$[\text{Ne}]3s^1$	29	Cu	$[\text{Ar}]4s^1 3d^{10}$	47	Ag	$[\text{Kr}]5s^1 4d^{10}$
12	Mg	$[\text{Ne}]3s^2$	30	Zn	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10}$	48	Cd	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10}$
13	Al	$[\text{Ne}]3s^2 3p^1$	31	Ga	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^1$	49	In	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^1$
14	Si	$[\text{Ne}]3s^2 3p^2$	32	Ge	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^2$	50	Sn	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^2$
15	P	$[\text{Ne}]3s^2 3p^3$	33	As	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^3$	51	Sb	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^3$
16	S	$[\text{Ne}]3s^2 3p^4$	34	Se	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^4$	52	Te	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^4$
17	Cl	$[\text{Ne}]3s^2 3p^5$	35	Br	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^5$	53	I	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^5$
18	Ar	$[\text{Ne}]3s^2 3p^6$	36	Kr	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^6$	54	Xe	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^6$

Электронные конфигурации атомов в основном состоянии элементов 6 и 7 периодов

Элемент		Электронная конфигурация	Элемент		Электронная конфигурация	Элемент		Электронная конфигурация
№	симв		№	симв		№	симв	
55	Cs	[Xe]6s ¹	71	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ¹	87	Fr	[Rn]7s ¹
56	Ba	[Xe]6s ²	72	Hf	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ²	88	Ra	[Rn]7s ²
57	La	[Xe]6s ² 5d ¹	73	Ta	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ³	89	Ac	[Rn]7s ² 6d ¹
58	Ce	[Xe]4f ¹ 6s ² 5d ¹	74	W	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ⁴	90	Th	[Rn]7s ² 6d ²
59	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	75	Re	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ⁵	91	Pa	[Rn]5f ² 7s ² 6d ¹
60	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	76	Os	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ⁶	92	U	[Rn]5f ³ 7s ² 6d ¹
61	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	77	Ir	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ⁷	93	Np	[Rn]5f ⁴ 7s ² 6d ¹
62	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	78	Pt	[Xe]4f ¹⁴ 6s ¹ 5d ⁹	94	Pu	[Rn]5f ⁶ 7s ²
63	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	79	Au	[Xe]4f ¹⁴ 6s ¹ 5d ¹⁰	95	Am	[Rn]5f ⁷ 7s ²
64	Gd	[Xe]4f ⁷ 6s ² 5d ¹	80	Hg	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ¹⁰	96	Cm	[Rn]5f ⁷ 7s ² 6d ¹
65	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	81	Tl	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ¹⁰ 6p ¹	97	Bk	[Rn]5f ⁹ 7s ²
66	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	82	Pb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ¹⁰ 6p ²	98	Cf	[Rn]5f ¹⁰ 7s ²
67	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	83	Bi	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ¹⁰ 6p ³	99	Es	[Rn]5f ¹¹ 7s ²
68	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	84	Po	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ¹⁰ 6p ⁴	100	Fm	[Rn]5f ¹² 7s ²
69	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	85	At	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ¹⁰ 6p ⁵	101	Md	[Rn]5f ¹³ 7s ²
70	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	86	Rn	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ¹⁰ 6p ⁶	102	No	[Rn]5f ¹⁴ 7s ²

*желтым цветом выделены элементы с «проскоком электронов»

Современная Периодическая система, в которой элементы расположены в порядке увеличения зарядов ядер. В вертикальных столбцах – группах – расположены элементы с одинаковым числом валентных электронов. По рекомендации ИЮПАК группы обозначены номерами от 1 до 18. Горизонтальные строки называют периодами.