

Электронное строение атома

Лекция № 9

Атом – химически неделимая электронейтральная частица

Атом состоит из атомного ядра и электронов

Атомное ядро образовано нуклонами – протонами и нейтронами

Частица	Символ	Масса в а.е.м.	Относительная масса	Относительный заряд
Протон	${}^1_1\text{p}$	1.0073	1	+1
Нейтрон	${}^1_0\text{n}$	1.0087	1.0014	0
Электрон	e^-	0.00055	0.00054	-1

* Масса протона: $1.673 \cdot 10^{-27}$ кг

** Элементарный заряд: $1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл

Основные понятия

Атомное ядро характеризуется **массовым числом**

$$A = Z + N$$

Z – число протонов (заряд)

N – число нейтронов

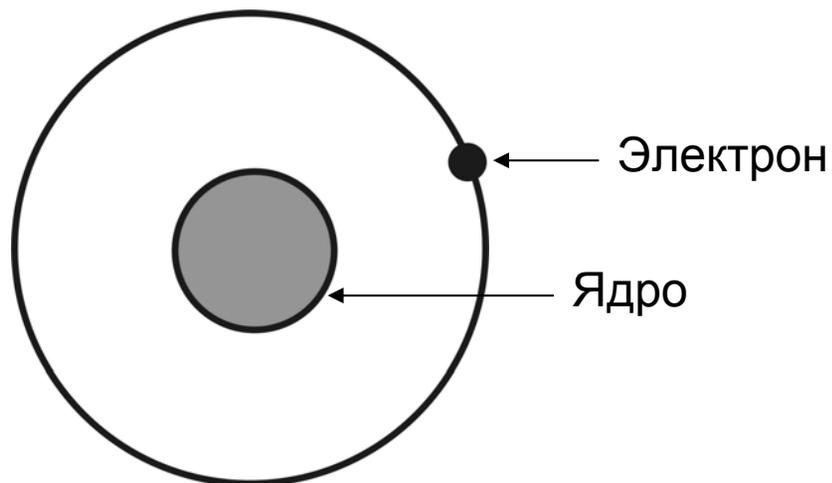
A – число нуклонов (массовое число)

Атомы с разными **A**, но одинаковыми **Z** называются **изотопами**

Примеры изотопов: ^{10}B , ^{11}B , ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C , ^{121}Sb , ^{123}Sb , ^{235}U , ^{238}U , ^{239}U

Изотопно чистые элементы: ^{19}F , ^{27}Al , ^{31}P , ^{55}Mn , ^{197}Au , ^{209}Bi

Модель атома водорода



Описание микромира: квантовая теория

Квантовая механика это система понятий, предназначенная для описания свойств микромира

Квантовая механика – математически корректная теория

Предсказания квантовой теории сбываются с удивительной точностью

Основные положения квантовой механики:

Энергия распространяется и передается не непрерывно, а порциями – **квантами**

$$E = h \cdot \nu$$

$h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с (кг·м²/с): постоянная Планка

Описание микромира: квантовая теория

Движение микрочастиц имеет волновой характер

$$\lambda = h/(m \cdot v)$$

Частица материи является волной

Принцип неопределенности Гейзенберга:

Невозможно одновременно точно определить положение микрочастицы и ее количество движения

$$\Delta x \cdot \Delta(m \cdot v) \geq h/2\pi = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

Квантовая механика определяет **вероятность** нахождения микрочастицы в точке пространства

Уравнение Шредингера

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2\Psi + (E-U)\Psi = 0$$

E – полная энергия частицы с координатами x, y, z

U – потенциальная энергия частицы (x, y, z)

Ψ – волновая функция: описывает волны вероятности

∇ – действующий на функцию оператор:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}$$

Уравнение Шредингера

Уравнение Шредингера описывает эволюцию волн вероятности (распространение волн!)

$|\Psi|^2$ – **вероятность** нахождения электрона в заданной точке пространства

Уравнение Шредингера имеет аналитическое решение только для атома **водорода и водородоподобных ионов**; для других атомов и ионов – приближенные решения

Решением уравнения Шредингера являются волновые функции $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$ и соответствующие им энергии E_1, E_2, \dots, E_n

Орбитали и квантовые числа

Волновая функция, являющаяся решением уравнения Шредингера, называется **орбиталью** – областью пространства, вероятность нахождения электрона в которой $\geq 95\%$

Для описания орбитали требуются **3 квантовых числа**

1. Главное квантовое число **n**: определяет **энергию уровня**.

Для атома водорода: $E = -13.6/n^2$ эВ (1 эВ = $4.35 \cdot 10^{-18}$ Дж)

n принимает значения **1, 2, 3, ..., ∞** ($E_{\infty} = 0$)

n показывает затраты энергии при переходе с основного в возбужденное состояние или между возбужденными состояниями в атоме водорода:

$$E_{1-2} = (13.6/1^2 - 13.6/2^2) = 10.2 \text{ эВ}$$

$$E_{2-3} = (13.6/2^2 - 13.6/3^2) \approx 1.9 \text{ эВ}$$

Орбитали и квантовые числа

2. Орбитальное квантовое число l :

определяет форму орбитали

l соответствует

орбитальному моменту количества движения электрона:

$$M = (h/2\pi)\sqrt{l(l+1)}$$

l принимает значения $0, 1, \dots, (n-1)$

всего (n) значений

обозначение орбиталей:

$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$

s, p, d, f, g, ...

Орбитали и квантовые числа

3. Магнитное квантовое число m_l :

определяет **пространственную ориентацию орбиталей**.

m_l соответствует величине проекции орбитального момента количества движения электрона (M) на направление r в пространстве:

$$M_r = (h/2\pi)m_l$$

m_l принимает значения: $-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$

всего $(2l+1)$ значений

! Квантовые числа n , l и m_l определяют **энергию, форму и пространственное расположение** орбиталей

Орбитали и квантовые числа

n	l	m_l	Орбиталь	Число орбиталей
1	0	0	1s	1
2	0	0	2s	4
	1	-1, 0, 1	$2p_x, 2p_y, 2p_z$	
3	0	0	3s	9
	1	-1, 0, 1	$3p_x, 3p_y, 3p_z$	
	2	-2, -1, 0, 1, 2	$3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz},$ $3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}$	
4	0	0	4s	16
	1	-1, 0, 1	$4p_x, 4p_y, 4p_z$	
	2	-2, -1, 0, 1, 2	$4d_{xy}, 4d_{xz}, 4d_{yz},$ $4d_{z^2}, 4d_{x^2-y^2}$	
	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	$4f_{x^3}, 4f_{y^3}, 4f_{z^3}, 4f_{x(y^2-z^2)},$ $4f_{y(z^2-x^2)}, 4f_{z(x^2-y^2)}, 4f_{xyz}$	

Форма орбиталей

Сферическая форма:
s-орбиталь

Форма p-орбиталей

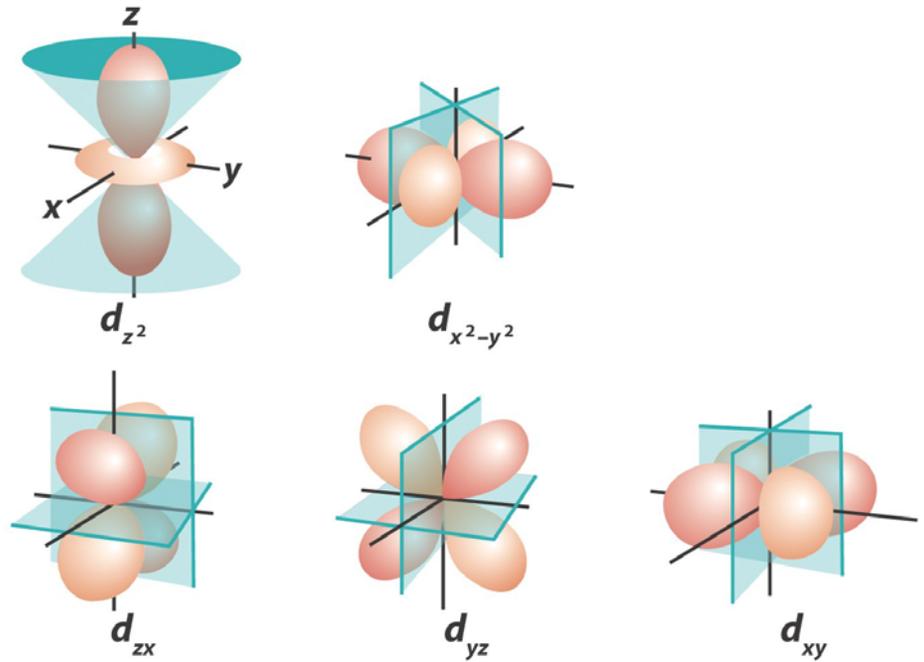
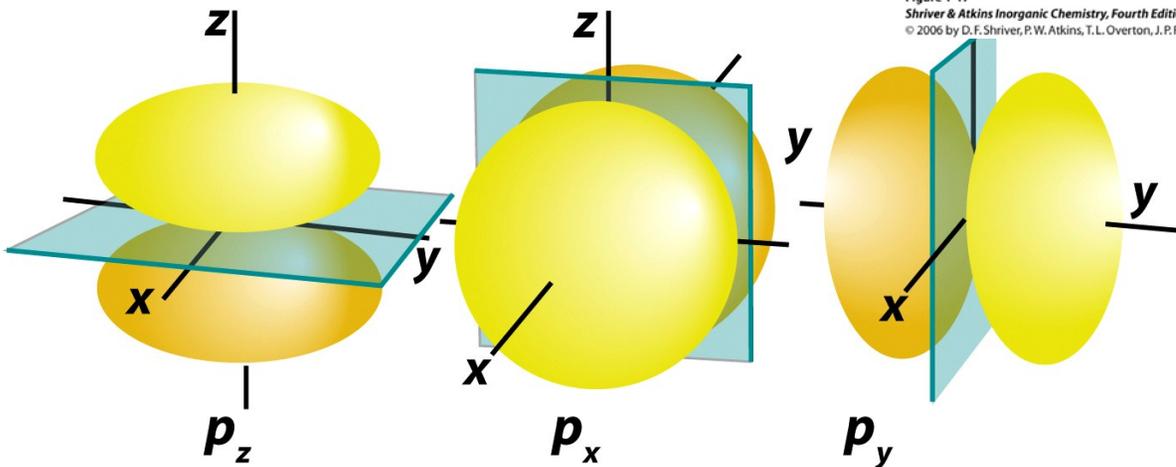


Figure 1-17
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

↑
Форма d-орбиталей

Части волновой функции

$$\Psi = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

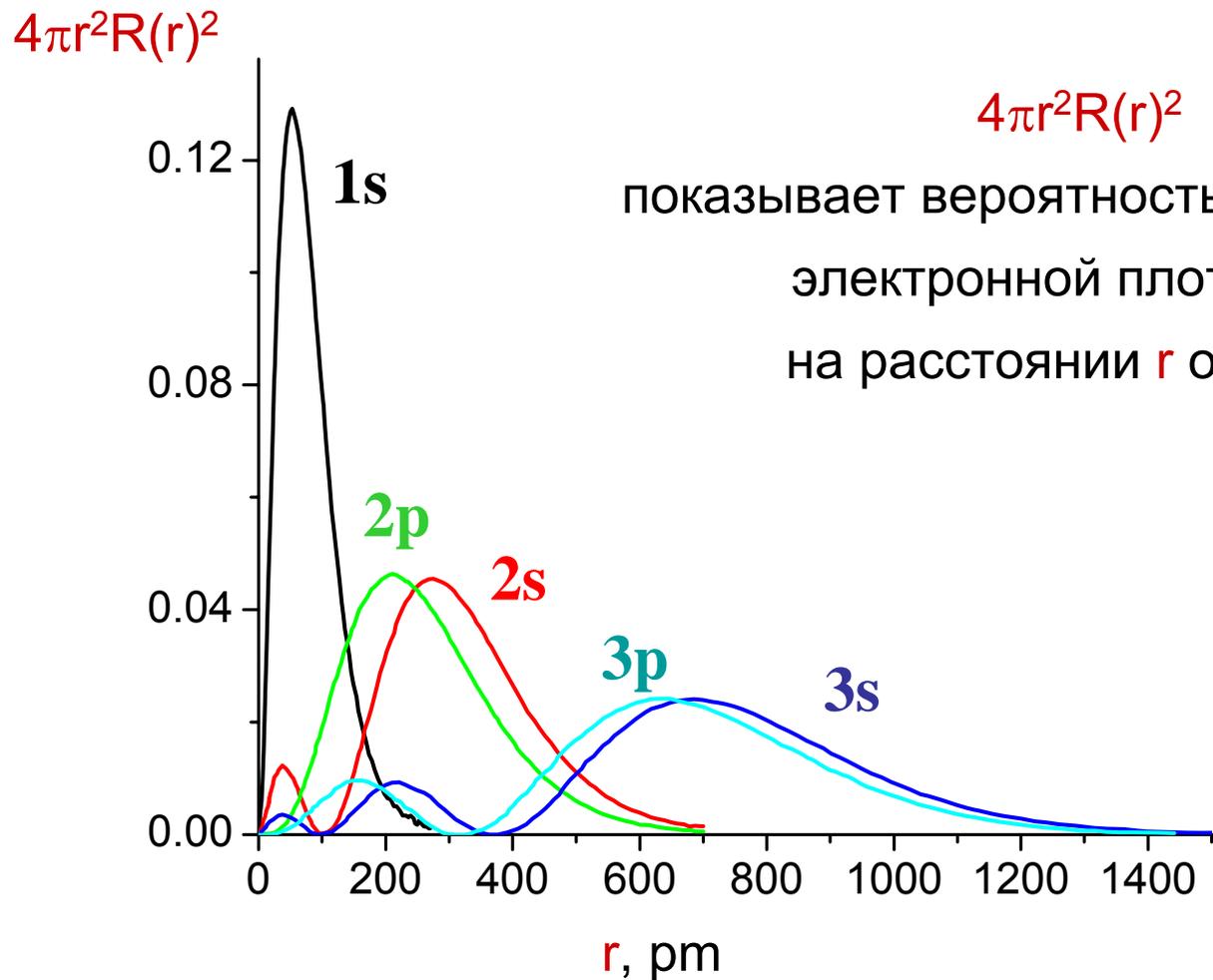
$R(r)$ – радиальная часть волновой функции

Изменение электронной плотности как функция расстояния от центра ядра, определяет размер орбитали

$Y(\theta, \varphi)$ – угловая часть волновой функции

Форма и ориентация электронного облака в пространстве, определяет знак волновой функции

Функция радиального распределения

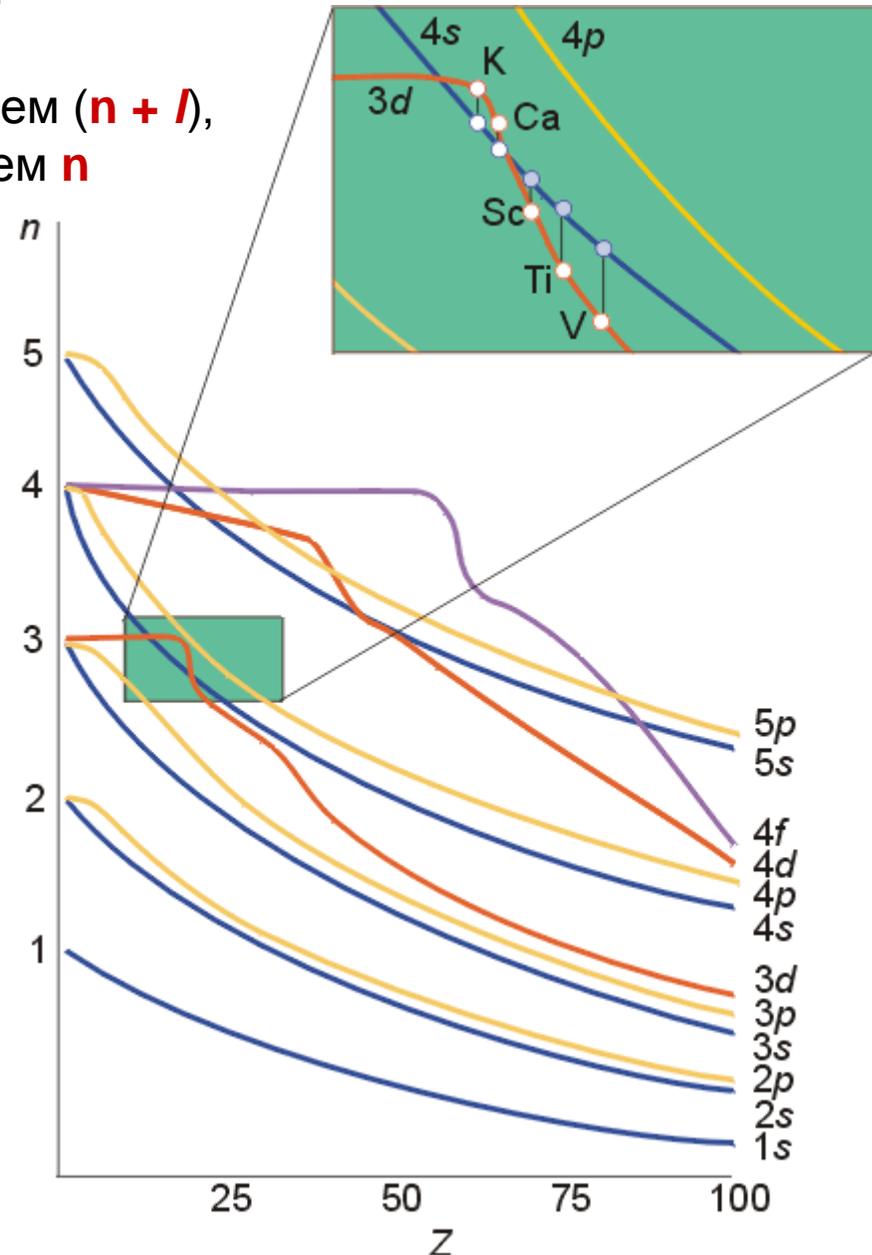
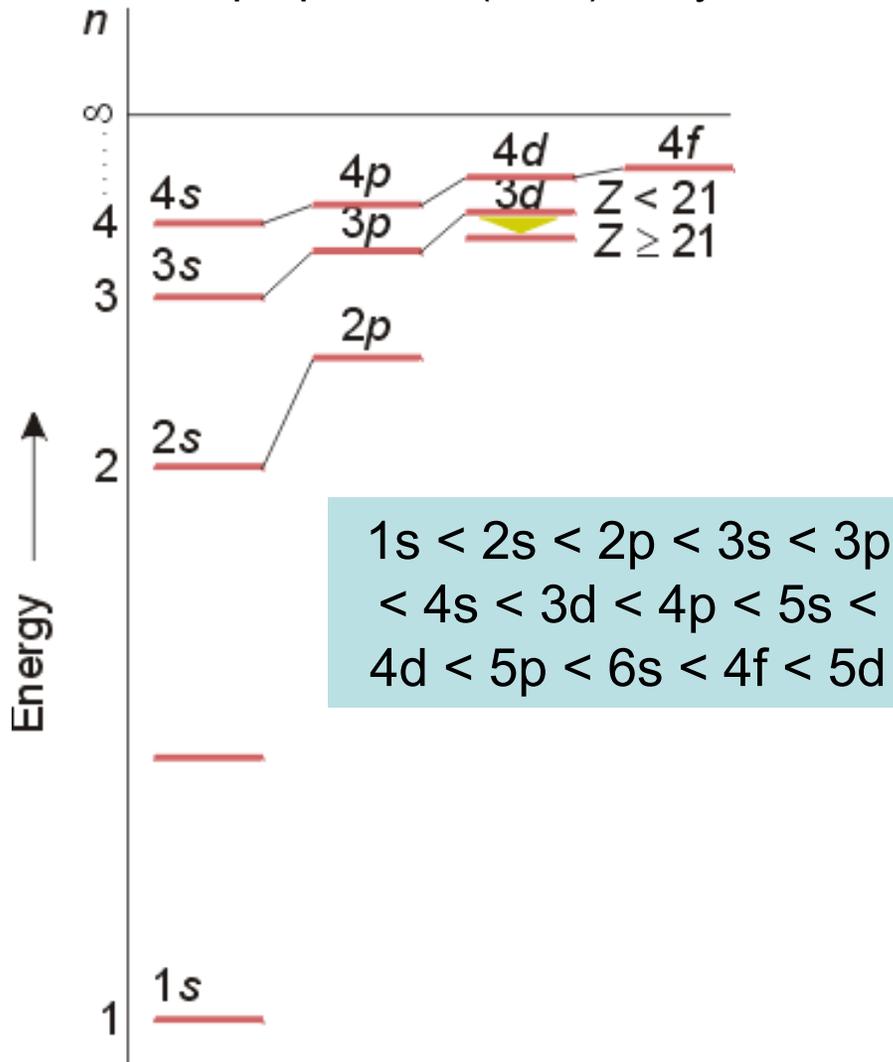


$4\pi r^2 R(r)^2$
показывает вероятность нахождения
электронной плотности
на расстоянии r от ядра

Энергия орбиталей

Правило Клечковского:

$E(\text{орб})$ увеличивается с увеличением $(n + l)$,
а при равных $(n + l)$ – с увеличением n



Эффективный заряд ядра

Учет электрон–электронного взаимодействия:

$$Z^* = Z - S$$

Z^* – эффективный заряд ядра

Z – заряд ядра (число протонов)

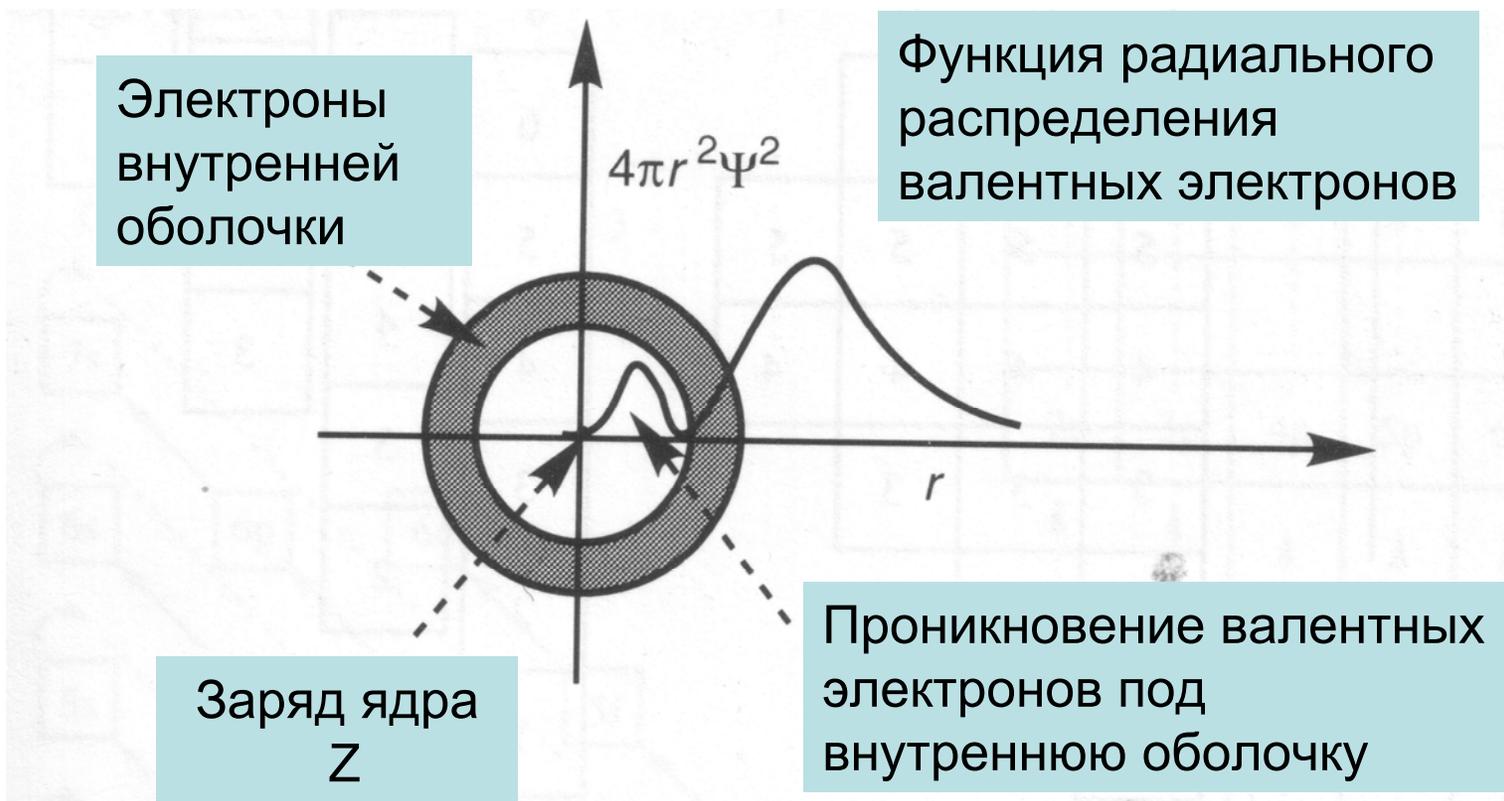
S – константа экранирования,

S зависит от квантовых чисел n и l

Z^* для некоторых атомов:

Li	B	N	F	Na	Al	Si	Ga	Ge
1.28	2.42	3.83	5.10	2.51	4.07	4.29	6.22	6.78

Эффективный заряд ядра



Электроны на орбиталях

1. Спиновое квантовое число m_s отражает ориентацию собственного магнитного момента e^-

m_s принимает значения	$-1/2$	$+1/2$
обозначается	↓	↑

m_s не связано с уравнением Шредингера

2. Электрон на орбитали определяется набором квантовых чисел n, l, m_l, m_s

Электроны на орбиталях

3. **Принцип Паули:**
в атоме не существует двух электронов с одинаковым набором квантовых чисел.

Следствие:

на каждой орбитали может находиться не более 2-х электронов ($\downarrow\uparrow$).

4. **Первое правило Хунда:**
для данного квантового числа l электроны распределяются по орбиталям так, что суммарный спин $S = \sum m_s$ максимален

Электронные конфигурации атомов

1) He	Z = 2	$1s^2$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$
2) Be	Z = 4	$1s^2 2s^2 \equiv [\text{He}] 2s^2$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$
3) Si	Z = 14	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$	$\boxed{\uparrow \uparrow}$
4) S	Z = 16	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$	$\boxed{\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow}$
5) Ti	Z = 22	$[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$	$\boxed{\uparrow \uparrow}$
		Ar: $18e^-$	
		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$	
6) Cr	Z = 24	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$	$\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$
7) As	Z = 33	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$	$\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$
		$E(4s) \approx E(3d)$	
		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$	
8) Cs	Z = 55	$[\text{Xe}] 6s^1$	$\boxed{\uparrow}$
9) Nd	Z = 60	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	$\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{}$

Характеристические свойства атомов

1. Орбитальный радиус атома r_a

Размер электронного облака атома с учетом взаимодействий электронов между собой и с ядром

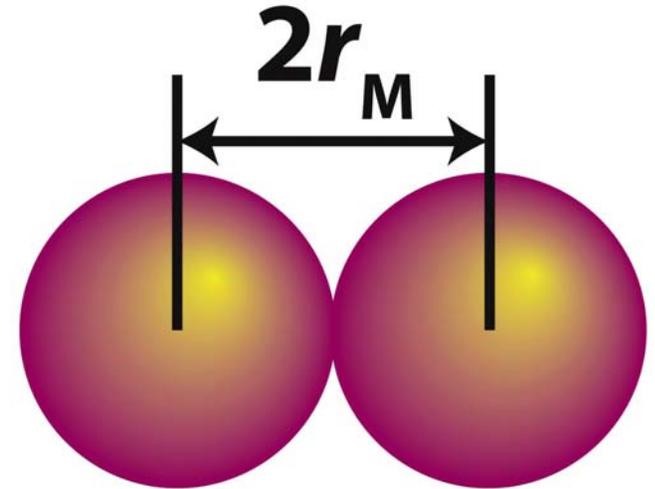


Figure 1-23a
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

2. Потенциал ионизации I_i



$$I_1 < I_2 < I_3 < \dots < I_n$$

Характеристические свойства атомов

3. Сродство к электрону A_e



4. Магнитный момент $\mu_{\text{эфф}}$

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

5. Электроотрицательность χ

Мера смещения электронной плотности при взаимодействии с другим атомом.

Шкалы: Полинга χ_P , Олреда-Рохова χ_{AR} , Малликена χ_M

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I_1 + A_e)$$

Строение атомного ядра

Фундаментальные частицы

Семейство 1		Семейство 2		Семейство 3	
Частица	Масса*	Частица	Масса*	Частица	Масса*
Электрон	0.00054	Мюон	0.11	Тау	1.9
Нейтрино	10^{-8}	Мюонное нейтрино	0.0003	Тау-нейтрино	0.033
u-кварк	0.0047	c-кварк	1.6	t-кварк	189.0
d-кварк	0.0074	s-кварк	0.16	b-кварк	5.2

* Масса протона: $1.673 \cdot 10^{-27}$ кг

Протон: 2 u-кварка + 1 d-кварк
Нейтрон: 1 u-кварк + 2 d-кварка

Дефект массы

$$M(2p, 2n) - M(\text{He}) \approx 0.03 \text{ а.е.м.}$$

Энергия взаимодействия:

$$\Delta E = \Delta mc^2 = 28.2 \cdot 10^6 \text{ эВ}$$

или $7.05 \cdot 10^6$ эВ/нуклон

Радиоактивный распад

α -распад:

испускание ${}^4_2\text{He}$

β -распад:

испускание электрона

γ -распад:

испускание электромагнитного излучения

Период
полураспада

${}_{84}^{212}\text{Po}$	$\tau_{1/2} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ с}$
${}_{83}^{214}\text{Bi}$	$\tau_{1/2} = 19.7 \text{ мин}$
${}_{88}^{224}\text{Ra}$	$\tau_{1/2} = 3.64 \text{ суток}$
${}_{82}^{210}\text{Pb}$	$\tau_{1/2} = 19.7 \text{ лет}$
${}_6^{14}\text{C}$	$\tau_{1/2} = 5.7 \cdot 10^3 \text{ лет}$
${}_{92}^{238}\text{U}$	$\tau_{1/2} = 4.5 \cdot 10^9 \text{ лет}$
${}_{90}^{232}\text{Th}$	$\tau_{1/2} = 1.4 \cdot 10^{10} \text{ лет}$

Ядерные реакции и синтез новых элементов

Ядерные реакции:



под действием α -частиц



под действием протонов



под действием тяжелых ядер



под действием тепловых нейтронов

Синтез сверхтяжелых элементов:

