

Лекция 9 (2 часа)

СТРОЕНИЕ АТОМОВ. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Современное представление о строении атомов химических элементов сводится к следующим положениям:

1. Атом состоит из ядра и электронов.
2. Ядро заряжено положительно, а электроны - отрицательно.
3. Ядро состоит из протонов и нейтронов.
4. Протон является носителем элементарного положительного заряда, равного $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Электрон является носителем отрицательного заряда, равного $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Нейтрон заряда не имеет. Таким образом, заряд ядра Z равен числу протонов N_p :

$$Z = N_p$$

5. Число протонов определяет порядковый номер элемента в периодической системе.

6. Протоны и нейтроны имеют примерно одинаковые массы ($1,67 \cdot 10^{-24}$ г = 1 а. е.м.). Масса атома определяется суммой протонов и нейтронов. Масса электрона равна $9,1 \cdot 10^{-28}$ г (0,00055 а. е. м.), что примерно в 2000 раз меньше массы протона. Сумма протонов N_p и нейтронов N определяет массовое число атома A :

$$A = N_p + N = Z + N$$

7. Электроны вращаются вокруг ядра. Число электронов равно числу протонов, поэтому атом электронейтрален.

Радиус атома (в среднем для разных элементов) составляет примерно 10^{-10} м (один ангстрем $\overset{0}{\text{Å}}$). Радиус ядра примерно 10^{-15} м. Следует помнить, однако, что атом не имеет строго определенных границ.

Электрону присущ корпускулярно – волновой дуализм. Это значит, что он проявляет свойства частицы и свойства волны. Как частица электрон обладает массой и зарядом, а как волна – длиной волны и частотой колебаний. Волновые свойства электрона проявляются в его способности к дифракции (огибанию препятствий и рассеиванию кристаллами) и к интерференции (сложению волн). Другими словами, электрон – это и частица и волна.

Связь корпускулярных и волновых свойств электрона установлена соотношением де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v},$$

где λ – длина волны, м; h – постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); m – масса электрона, г; v – скорость движения электрона, м/с.

Поскольку электрон – это одновременно и частица, и волна, невозможно одновременно точно определить местонахождение электрона (его координаты) и скорость вращения. Математически этот постулат,

называемый принципом неопределенности Гейзенберга, описывается соотношением:

$$\Delta X \Delta U > \frac{h}{4\pi \cdot m},$$

где ΔX – погрешность расчета координаты, ΔU – погрешность расчета скорости, m – масса электрона.

Физический смысл принципа неопределенности заключается в том, что с чем большей точностью рассчитано местоположение электрона в данный момент времени, тем меньше точность определения его скорости в этот момент.

Согласно принципам квантовой механики, электрон может находиться в каждой точке пространства около ядра с разной вероятностью. Поэтому говорят об электронной плотности, понимая под этим степень вероятности обнаружения электрона в какой-либо точке. С понятием электронной плотности связано определение электронного облака, т.е. области пространства, внутри которой электронная плотность достаточно велика (вероятность выше 90%).

Электронные облака имеют различную форму, которая зависит от характера движения электрона вокруг ядра. Характер движения электрона называется орбиталью. Орбиталь является в большей степени энергетическим параметром, чем пространственным.

Для описания движения микрочастиц Шредингер в 1926г. предложил уравнение, решением которого является волновая функция Ψ (пси), которая задается набором трех квантовых чисел: n , l и m_l . Квадрат волновой функции Ψ^2 прямо пропорционален вероятности нахождения электрона в объеме атомного пространства. Объем атомного пространства, в котором вероятность превышает 95%, называется атомной орбиталью (графическое обозначение \square).

Квантовые числа

Согласно квантовой теории, энергия электрона не может изменяться непрерывно, т. е. она не может принимать любые значения в интервале своего изменения. Энергия электрона квантуется, т. е. принимает только определенные значения.

Для отнесения состояния электрона к тому или иному энергетическому уровню служит характеристика, называемая «главное квантовое число», обозначаемое буквой n . Под этим понимается набор орбиталей с близкими значениями энергии. Главное квантовое число принимает значения 1, 2, 3..., т. е. n может быть равным 1, 2, 3 и т. д.

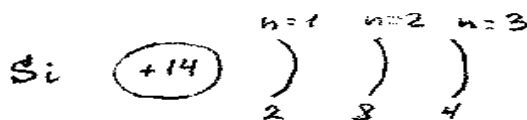


Рисунок 1

Например, для атома кремния, имеющего в периодической системе номер 14 и расположенного в 3 периоде, заряд ядра равен +14, а количество энергетических уровней равно трем (1, 2 и 3), на которых расположено соответственно 2, 8 и 4 электрона (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что от величины n зависят размер атома и размер электронного облака.

Каждый энергетический уровень (кроме первого) включает в себя несколько орбиталей. Орбитали с одинаковой энергией, принадлежащие одному энергетическому уровню, образуют энергетический подуровень. Отнесение орбитали к какому-либо подуровню производится при помощи характеристики, называемой «побочное (орбитальное) квантовое число», обозначаемое буквой l . Оно может принимать целочисленные значения от 0 до $n - 1$. Так, при $n=1$ $l=0$; при $n=2$ $l=0$ и $l=1$; при $n=3$ $l=0$, $l=1$ и $l=2$. Состояние электрона $l=0$ называют s -орбиталью, $l=1$ - p -орбиталью, $l=2$ - d -орбиталью, $l=3$ - f -орбиталью, $l=4$ - g -орбиталью.

Электронное облако s -орбитали имеет форму, ограниченную сферой (рис. 2), при этом чем выше величины n , тем больше радиус сферы.

Электронное облако p -орбиталей ($l=1$) имеет форму «вращающейся восьмерки» (рис. 3).

При $l=2$ образуется электронное облако d - орбитали различной конфигурации, например $d_{x^2-y^2}$ - орбиталь (рис. 4).

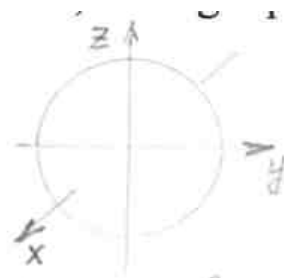


Рисунок 2

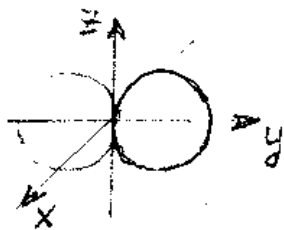


Рисунок 3

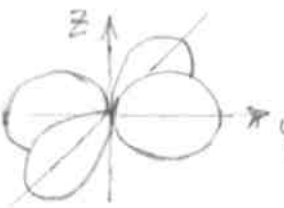


Рисунок 4



Чем выше значение l , тем сложнее форма электронного облака и тем выше энергия электрона, который занимает данную орбиталь.

Таким образом, побочное квантовое число характеризует форму электронного облака и уточняет энергию электрона на подуровне.

Вообще на подуровне с орбитальным числом l находится $2l+1$ орбиталей с одинаковой энергией. Например, на рис. 3 изображена P_y - орбиталь, а еще существуют P_x - орбиталь и P_z - орбиталь.

Для того, чтобы различать электроны, находящиеся на одном подуровне, введено магнитное квантовое число, обозначаемое m_l . Его квантово - механический смысл в том, что m_l выражает проекцию вектора орбитального момента импульса на направление магнитного поля. Таким образом, магнитное квантовое число отражает пространственную ориентацию орбиталей с одинаковым числом l . Для электронов с орбитальным квантовым числом l возможны $2l+1$ различных значений m_l , от $-l$ до $+l$, включая 0.

Например, на третьем энергетическом уровне ($n=3$, $l=0$, 1 и 2) при $l=2$ (d -подуровень) электрон может находиться на пяти различных орбиталях с одинаковой энергией, т. к. при $l=2$ $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$.

Четвертое квантовое число называется магнитным спиновым числом или просто спином, обозначается m_s и характеризует собственный момент количества движения электрона. Магнитное спиновое число может быть равным либо $+\frac{1}{2}$, либо $-\frac{1}{2}$. Условно считают, что при обозначении электрона в квантовой ячейке стрелкой вверх  электрон вращается вокруг собственной оси по часовой стрелке и спин равен $+\frac{1}{2}$, а при обозначении  наоборот, и спин равен $-\frac{1}{2}$.

Электронные конфигурации атомов

Между положительно- заряженным ядром и отрицательно- заряженными электронами действуют силы электростатического взаимодействия. По закону Кулона, сила взаимодействия двух зарядов пропорциональна произведению зарядов и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними. Поэтому чем меньше расстояние между электроном и ядром, тем выше энергия взаимодействия между ними. Поскольку полную энергию электрона определить очень сложно, условились считать, что его потенциальная энергия равна нулю, если электрон бесконечно удален от ядра. Используя это расстояние как начало отсчета, определяют относительную энергию электрона.

Электроны образуют электронную оболочку атома. Эта оболочка представляет собой набор энергетических уровней. Принадлежность электрона к какому-либо энергетическому уровню определяется главным квантовым числом n . Атом содержит неограниченное количество уровней, но не все из них заполнены электронами. По какому же принципу происходит заполнение энергетических уровней и подуровней и почему электроны не располагаются на любом уровне? Это происходит потому, что действует принцип наименьшей энергии:

Электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальной.

Состояние атома, в котором все электроны имеют минимально возможную энергию, называют основным, или невозбужденным состоянием.

Именно это состояние и будет иметься в виду при дальнейшем изложении принципов заполнения электронных оболочек атомов.

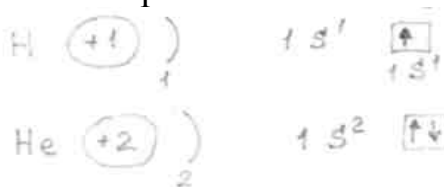
Сначала заполняется энергетический уровень с $n=1$, затем с $n=2$ и т. д. Всего на первом уровне может находиться не более двух электронов, на втором - не более восьми, на третьем - не более восемнадцати и так далее по правилу:

На уровне с номером n может находиться не более $2n^2$ электронов.

Это правило является следствием принципа Паули:

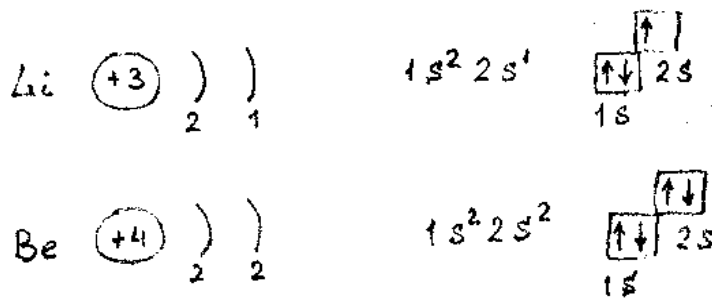
В атоме не может быть электронов, у которых совпадает весь набор из четырех квантовых чисел.

Поэтому на первом уровне ($n=1, l=n-1=0$, S-орбиталь) электроны могут различаться только значением спинового числа m_s . Но таких значений всего два ($+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$). Значит, на первом уровне может быть не более двух электронов. Схематично это изображается так:



Клетка обозначает орбиталь (квантовую ячейку), а стрелки-электроны.

При переходе на второй энергетический уровень ($n=2$), т.е. к элементам второго периода, появляется возможность разместить электроны не только на S-, но и на p – орбиталях, поскольку здесь квантовое число l может принимать два значения: 0 и 1.



Первый подуровень ($l=0$, S-орбиталь) заполнен. Для следующих элементов 2-го периода начинается заполнение 2-го подуровня ($l=1$, p-орбиталь):

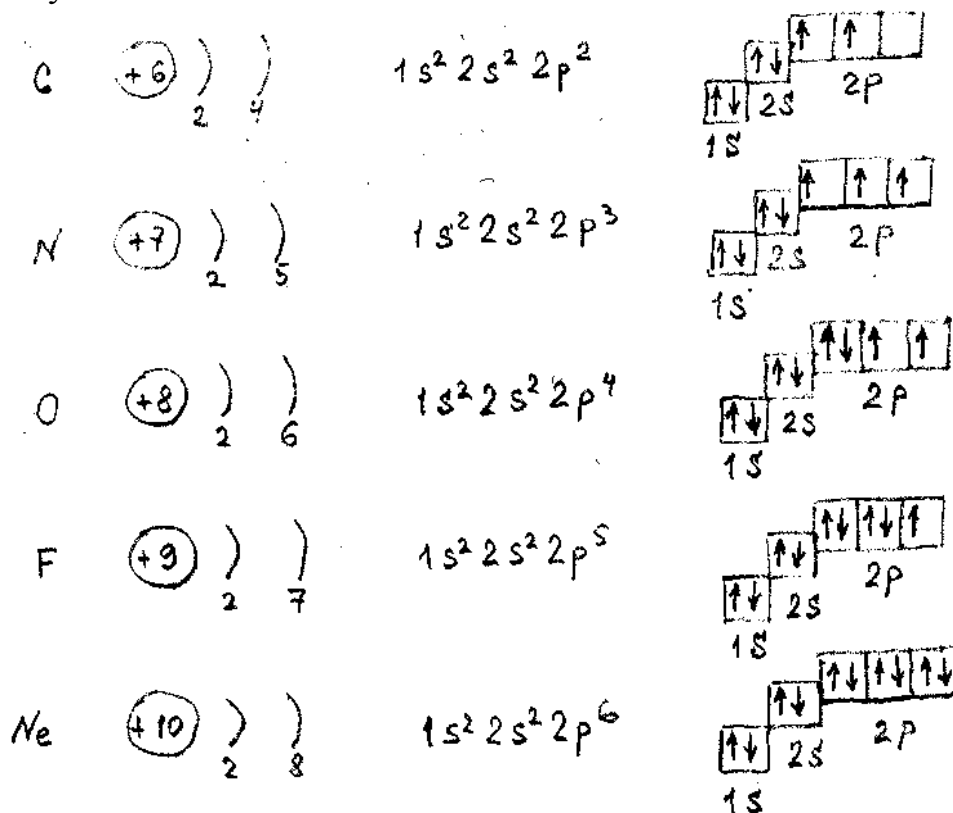


При размещении электронов на p- орбиталях последующих элементов 2-го периода, а также на p-, d- или f-орбиталях остальных периодов руководствуемся правилом Хунда:

В пределах одного подуровня электроны размещаются так, чтобы их суммарный спин был максимальным.

Другими словами, электроны в подуровне должны размещаться так, чтобы было максимальное число неспаренных электронов.

Поэтому



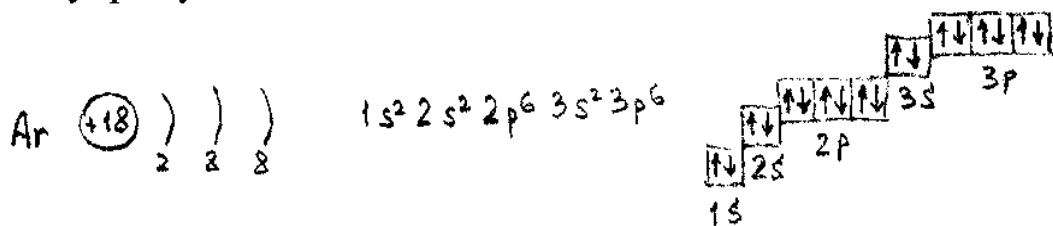
При переходе от одного подуровня к следующему, с более высокой энергией, возникает вопрос, какой из них заполнять электронами. Здесь следует руководствоваться правилом Клечковского:

Электроны заполняют подуровни в порядке возрастания энергии, т.е. так, чтобы сумма главного и побочного квантовых чисел была минимальной

т.е. $n+l=\min$

Если $n+l$ разных подуровней равны, то раньше заполняется тот из них, для которого величина n меньше.

Например, после заполнения электронами всех уровней и подуровней атома элемента аргона



возникает вопрос, какой следующий уровень или подуровень заполняется электронами для следующего за аргоном элемента калия: 3d или 4s?

Если бы для элемента калия заполнялся следующий подуровень 3d, то сумма $n+l=3+2=5$, если же заполнится подуровень 4s, то сумма $n+l=4+0=4$,

поэтому в соответствии с правилом Клечковского, для элемента калия, а затем и кальция после подуровня $3p^6$ заполняется под уровень $4s$, и только потом для последующих десяти элементов (от скандия до цинка) заполняется подуровень $3d$.

В целом порядок заполнения подуровней в соответствии с правилом Клечковского отвечает следующей схеме

$$\begin{aligned} n+l &= 6+1=7 \\ n+l &= 5+2=7 \\ n+l &= 4+3=7 \end{aligned}$$

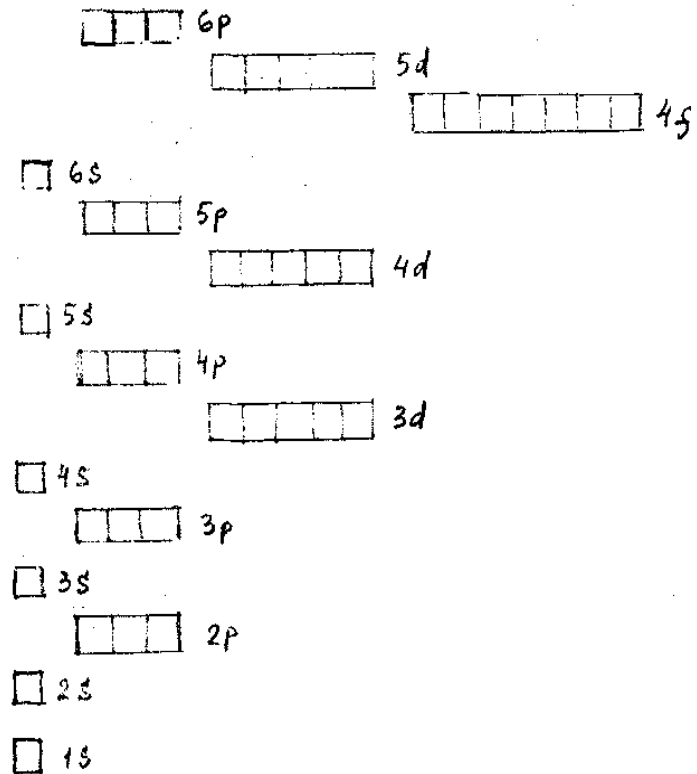
$$\begin{aligned} n+l &= 6+0=6 \\ n+l &= 5+1=6 \\ n+l &= 4+2=6 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n+l &= 5+0=5 \\ n+l &= 4+1=5 \\ n+l &= 3+2=5 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n+l &= 4+0=4 \\ n+l &= 3+1=4 \\ n+l &= 3+0=3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n+l &= 2+1=3 \\ n+l &= 2+0=2 \end{aligned}$$

$$n+l = 1+0 = 1$$

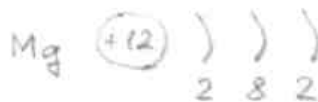


Дополнительные правила:

1. Порядковый номер элемента равен величине заряда ядра, а также числу электронов в атоме.
2. Номер группы равен числу валентных электронов.
3. Главное квантовое число n равно числу энергетических уровней.

Электронные формулы атомов элементов

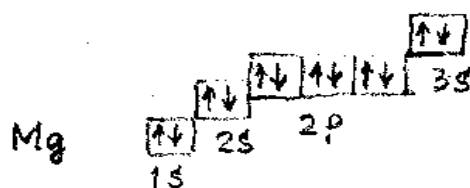
Рассмотрим на примере элемента магния.



Полная электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

Краткая электронная формула $3s^2$

Полная электронно-графическая формула



Краткая электронно-графическая формула:

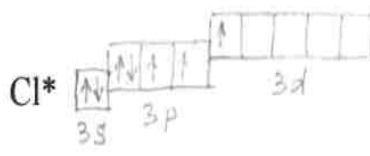
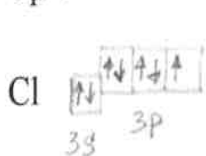
Mg $\begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ 3s \end{array}$ - в основном состоянии.

Mg* $\begin{array}{c} \uparrow \\ 3s \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ 3p \end{array}$ - в возбужденном состоянии.

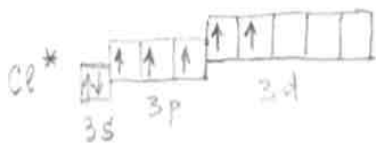
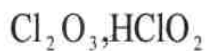
Семейства элементов

1. S-элементы. В состоянии заполнения S-орбитали. В периодической системе окрашены в красный цвет. Общая электронная формула ns^{1-2} (металлы, кроме H и He).

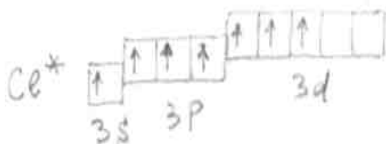
2. p-элементы. (p-орбитали, оранжевый цвет), $ns^2 np^{1-6}$. Например, Cl $3s^2 3p^5$.



3 валентных электрона.
Например,



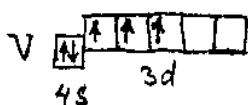
5 валентных электронов
 $Cl_2O_5, HClO_3$



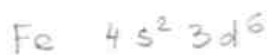
7 валентных электронов
 $Cl_2O_7, HClO_4$

3. d-элементы (d-орбитали, синий цвет) $ns^2(n-1) d^{1-10}$. Все они – металлы.

Например, V $4s^2 3d^3$



5 валентных электронов
 V_2O_5, HVO_3

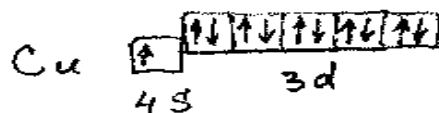
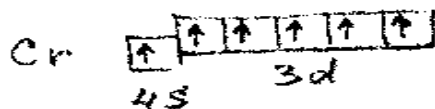


Возбужденного состояния не существует, так как d – электроны не делятся.

6 валентных электронов



Для некоторых d – элементов (Cu, Ag, Au, Nb, Cr, Mo, Ru, Rh, Pt) характерен переход одного электрона с подуровня S на подуровень d предшествующего слоя. Это так называемый проскок электрона (У Pd-проскок 2-х s-электронов: $4d^{10}5s^0$).



4. f - элементы (f-орбитали, чёрный цвет) $ns^2(n-2)f^{1-14}$. Сюда входят лантаноиды и актиноиды. Как правило, валентность равна 3. Все они – металлы.

