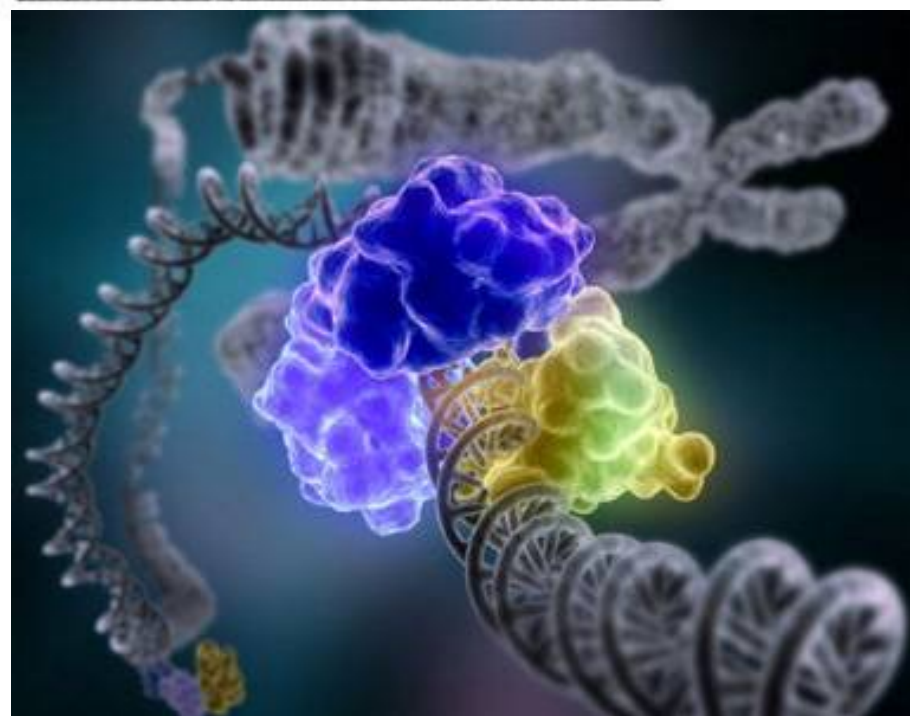


Лекция № 9
Электронное
строение атомов

АТОМ

ЯДРО
(протоны и нейтроны)
Определяют
массу атома и
заряд ядра,
радиоактивные
свойства

ЭЛЕКТРОНЫ
Определяют
химические
свойства



Косвенные свидетельства сложности строения атомов

- Электролитическая диссоциация
- Электролиз
- Фотоэффект (Столетов)
- Естественная радиоактивность (Беккерель, 1896 г.) – урановая смоляная руда: засвечивание фотопленки, ионизация газов, свечение флуоресцирующих веществ ZnS (RaSO₄)

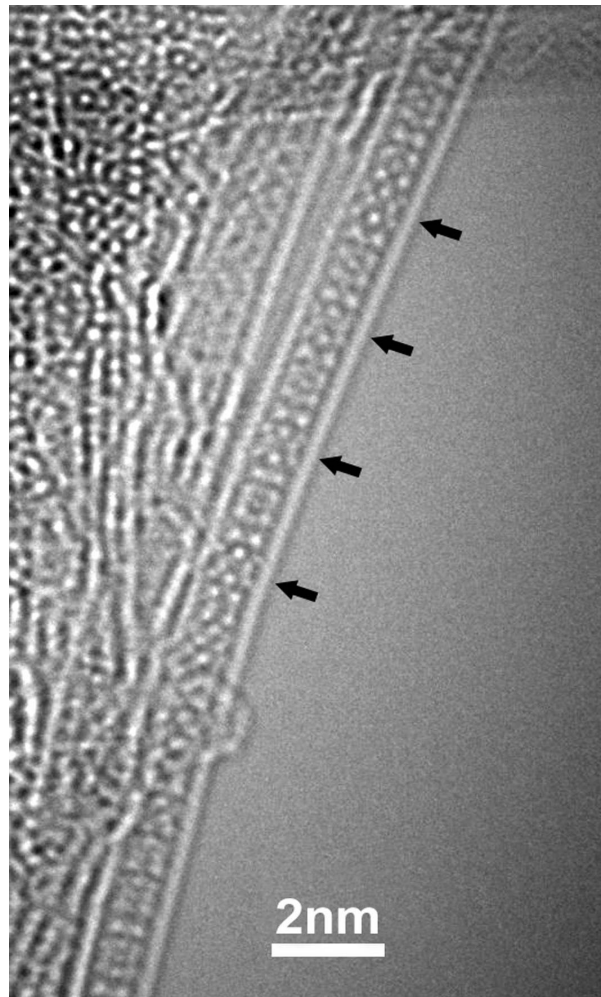
Кюри – Ra, Po

- Природа α -, β -, γ -лучей (Резерфорд, 1899-1903 гг.)
- Обнаружение атомных ядер (Резерфорд, Гейгер, 1909-1911 гг.)
- Заряд электрона (Малликен, 1909-1914 гг.)
- Дискретность энергии электрона (Франк, Герц, 1912 г.)
- Заряд ядра равен атомному номеру (Мозли, 1913 г.)
- Открытие протона (Резерфорд, 1920 г.) и нейтрона (Чедвик, 1932 г.)

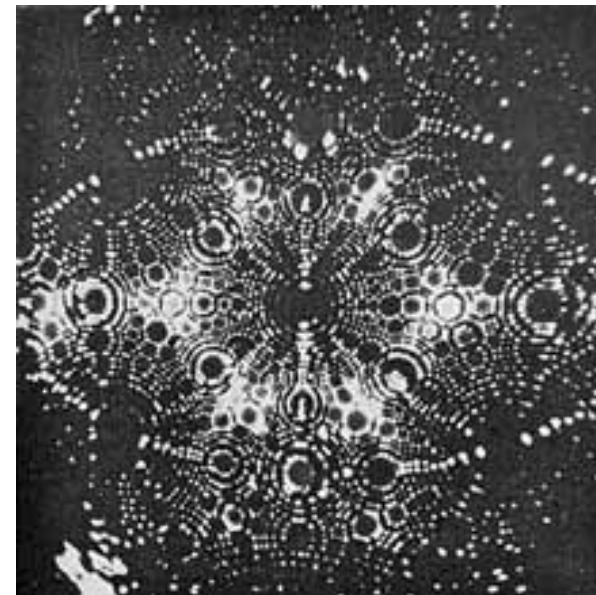
АТОМЫ ЕСТЬ!



Сканирующая
Зондовая
Микроскопия

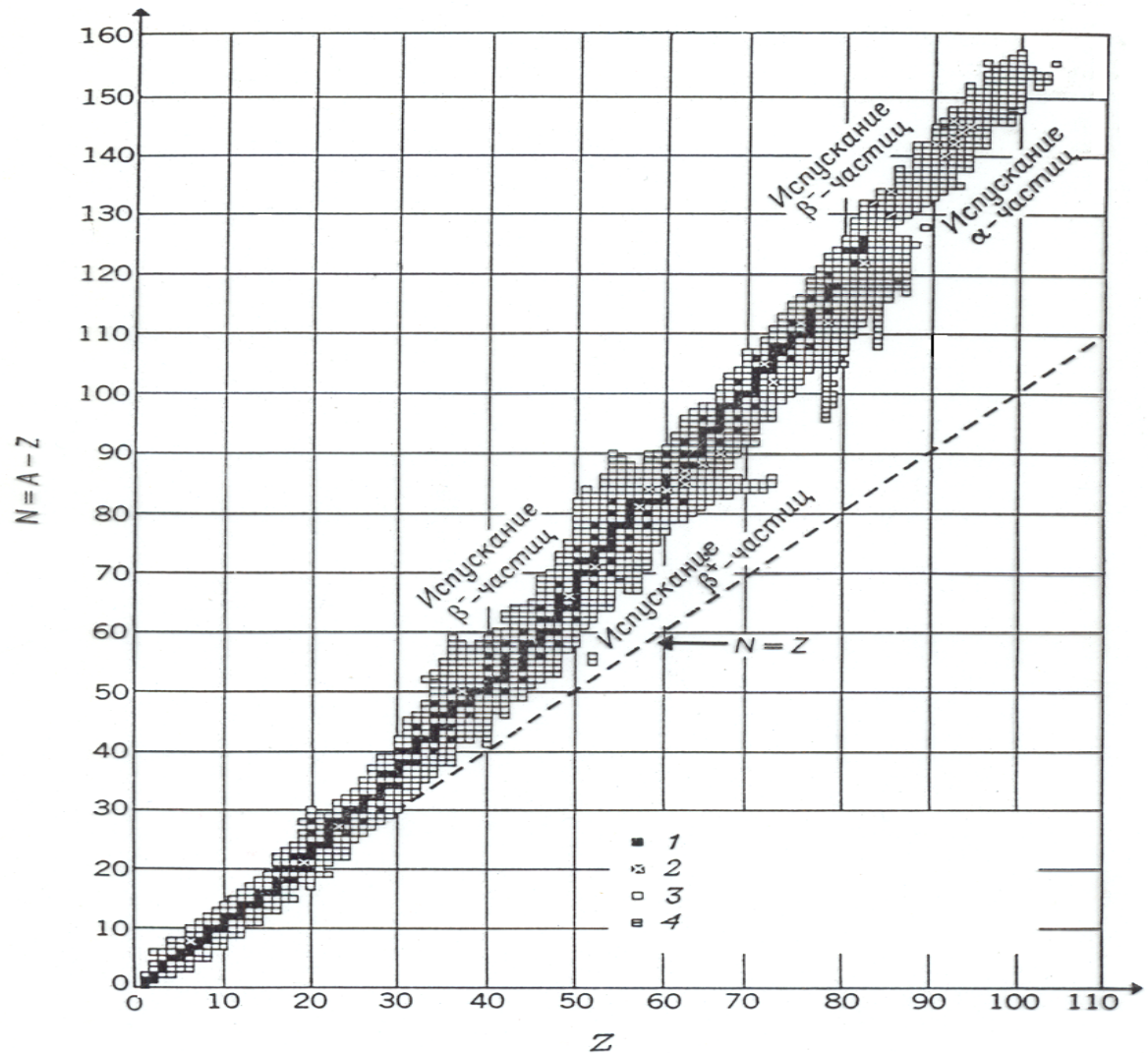


Просвечивающая
Электронная
Микроскопия



Ионная
Микроскопия

Диаграмма известных к настоящему времени изотопов ядер. По оси абсцисс отложено содержание в ядре протонов, а по оси ординат – нейтронов. Обычно число нейтронов равно или несколько больше, чем число протонов в ядре, т. е. $N \geq Z$. Указаны области значений N и Z , при которых ядра испускают β^- -, β^+ - или α -частицы.



- 1- устойчивые ядра,
- 2 – естественные изотопы,
- 3 – искусственные изотопы,
- 4 – неизвестные изотопы.

Свойства некоторых элементарных частиц

Частица	Символ*	Масса, а.е.м.	Масса,** г	Заряд***, e
Протон	1_1p	1,0073	$1,67 \cdot 10^{-24}$	+1
Нейтрон	0_1n	1,0087	$1,67 \cdot 10^{-24}$	0
Электрон	e^-	0,00055	$9,1 \cdot 10^{-28}$	-1
Позитрон	e^+	0,00055	$9,1 \cdot 10^{-28}$	+1

* Верхний индекс обозначает массовое число, а нижний — заряд.

** В качестве атомной единицы массы принята $1/12$ массы атома изотопа ${}^{12}\text{C}$.

*** Элементарный заряд $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Ядерные реакции

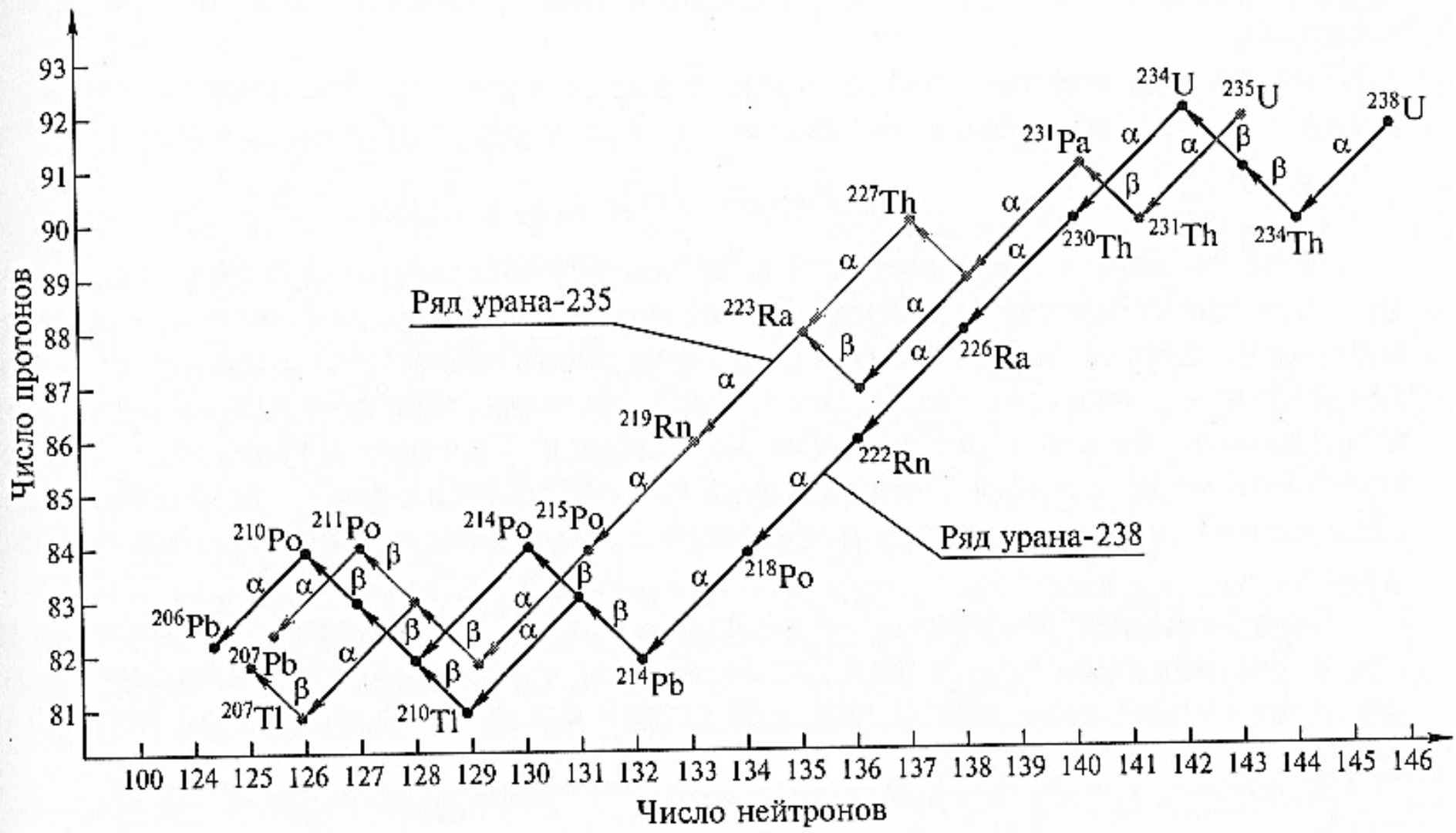
Типы радиоактивного распада

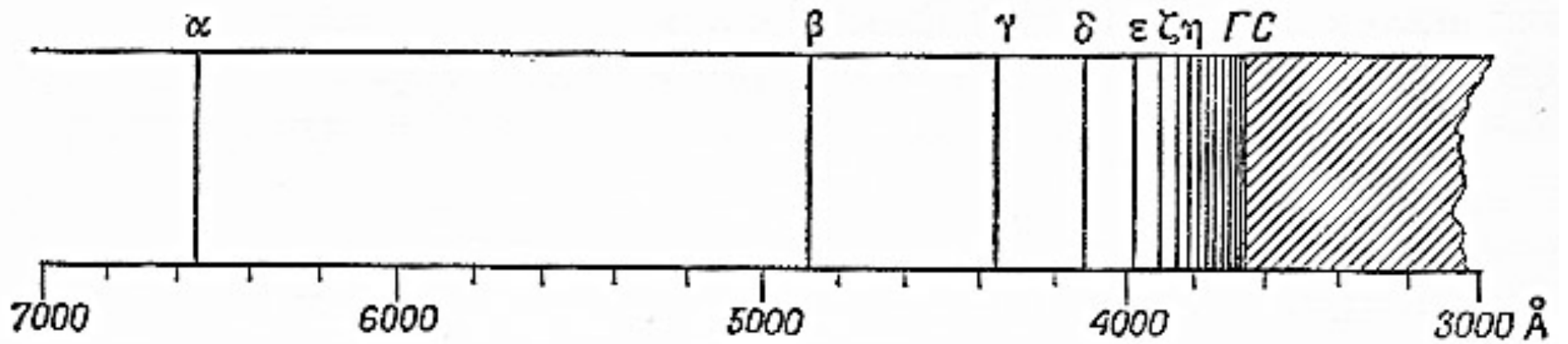
Тип распада	Испускаемая частица	Процесс в ядре	Пример	Образующийся элемент
α	α -частица — ядро атома гелия ${}^4_2\text{He}$	Потеря ядром α -частицы	${}^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^4_2\text{He}$	Заряд ядра меньше на 2, массовое число меньше на 4
β^-	Электрон (e^-)	${}_0^1n \rightarrow {}_1^1p + e^- + \bar{\nu}^*$	${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N} + e^-$	Заряд ядра больше на 1, массовое число то же
β^+	Позитрон (e^+)	${}_0^1n \rightarrow {}_1^1p + e^+ + \nu^*$	${}^{38}_{19}\text{K} \rightarrow {}^{38}_{18}\text{Ar} + e^+$	Заряд ядра меньше на 1, массовое число то же
К-захват	Захват ядром электрона	${}_1^1p + e^- \rightarrow {}_0^1n$	${}^7_4\text{Ra} + e^- \rightarrow {}^7_3\text{Li}$	Заряд ядра меньше на 1, массовое число то же
γ	Электромагнитное излучение высокой энергии	Переход ядра на уровень с меньшей энергией	Обычно сопровождается другими видами распада	Не вызывает изменения в строении ядра

* $\bar{\nu}$, ν — антинейтрино и нейтрино — элементарные частицы, не имеющие заряда и массы покоя и отличающиеся спином.

Период полураспада

${}_{84}^{212}\text{Po}$	$\tau_{1/2} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ с}$
${}_{83}^{214}\text{Bi}$	$\tau_{1/2} = 19.7 \text{ мин}$
${}_{88}^{224}\text{Ra}$	$\tau_{1/2} = 3.64 \text{ суток}$
${}_{82}^{210}\text{Pb}$	$\tau_{1/2} = 19.7 \text{ лет}$
${}_{6}^{14}\text{C}$	$\tau_{1/2} = 5.7 \cdot 10^3 \text{ лет}$
${}_{92}^{238}\text{U}$	$\tau_{1/2} = 4.5 \cdot 10^9 \text{ лет}$
${}_{90}^{232}\text{Th}$	$\tau_{1/2} = 1.4 \cdot 10^{10} \text{ лет}$





Спектр атома водорода; серия Бальмера.



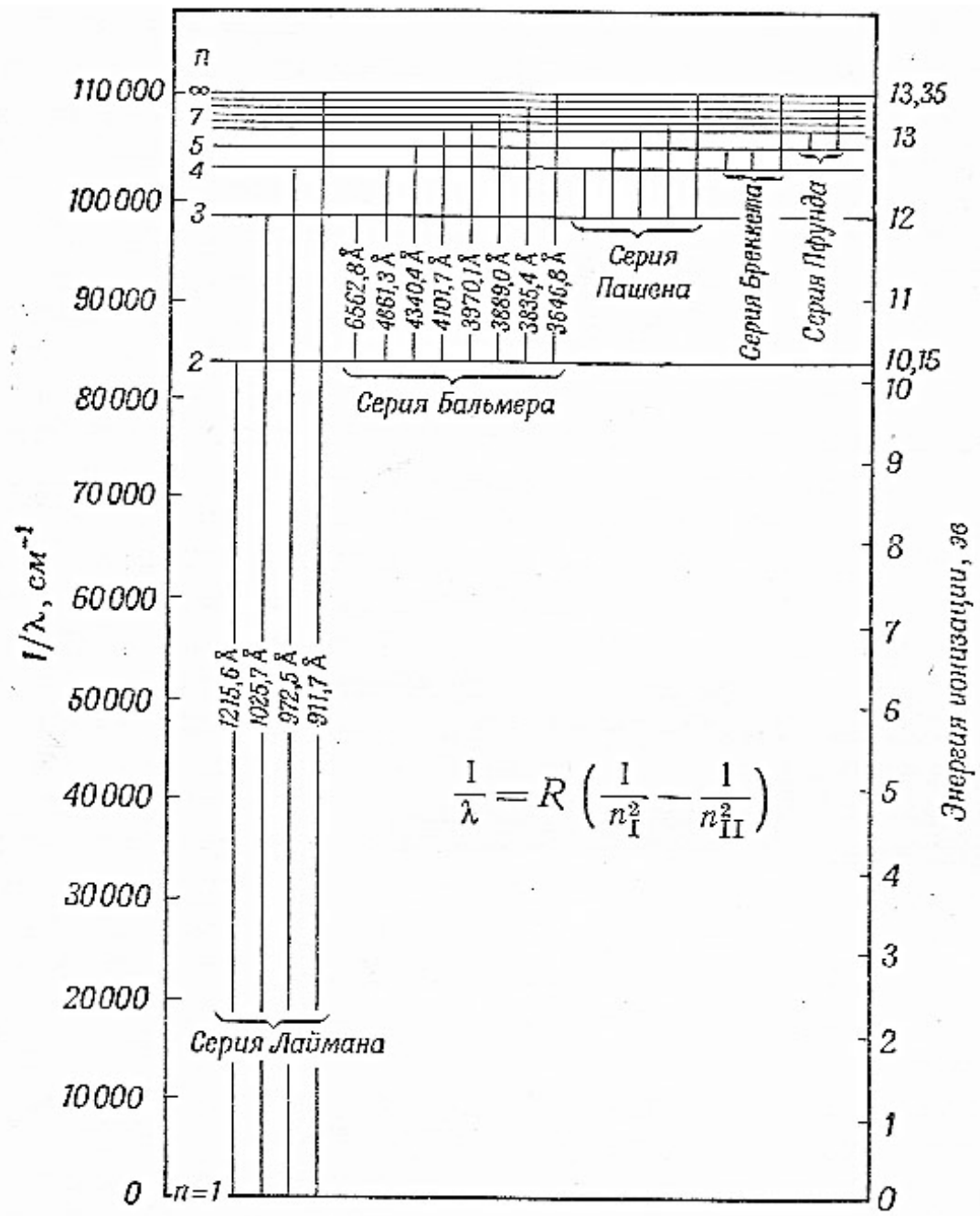
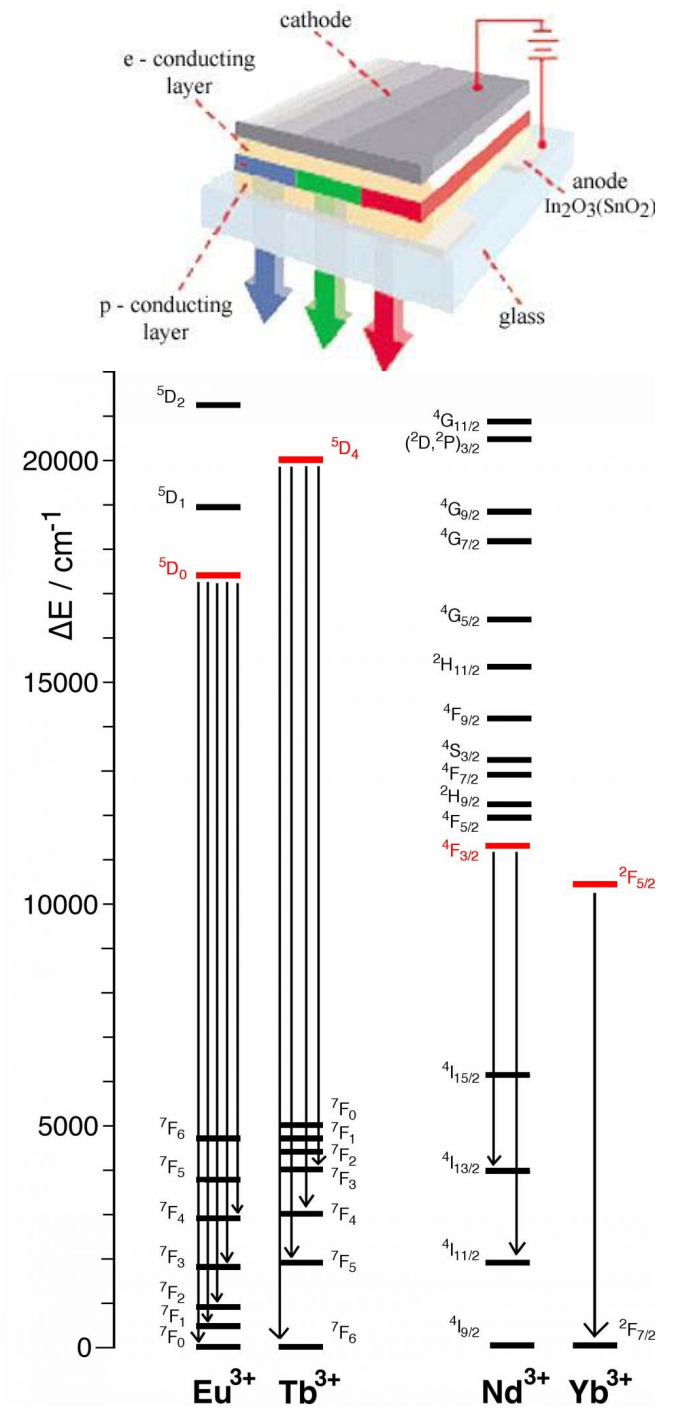
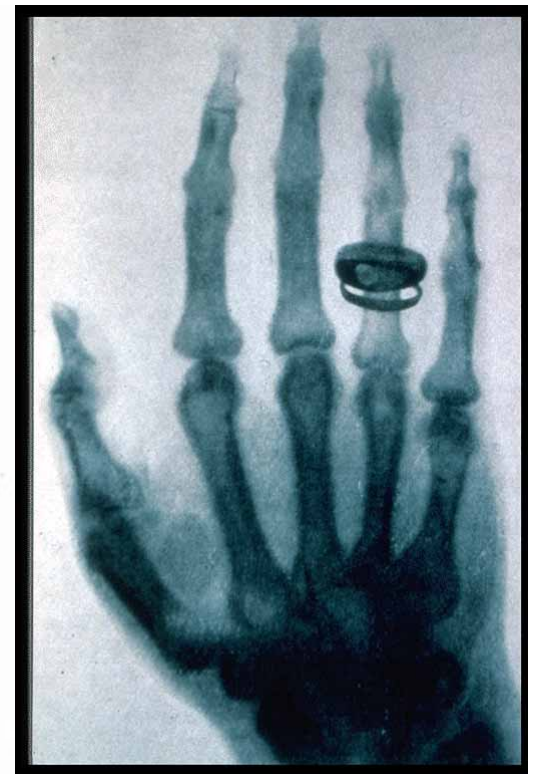
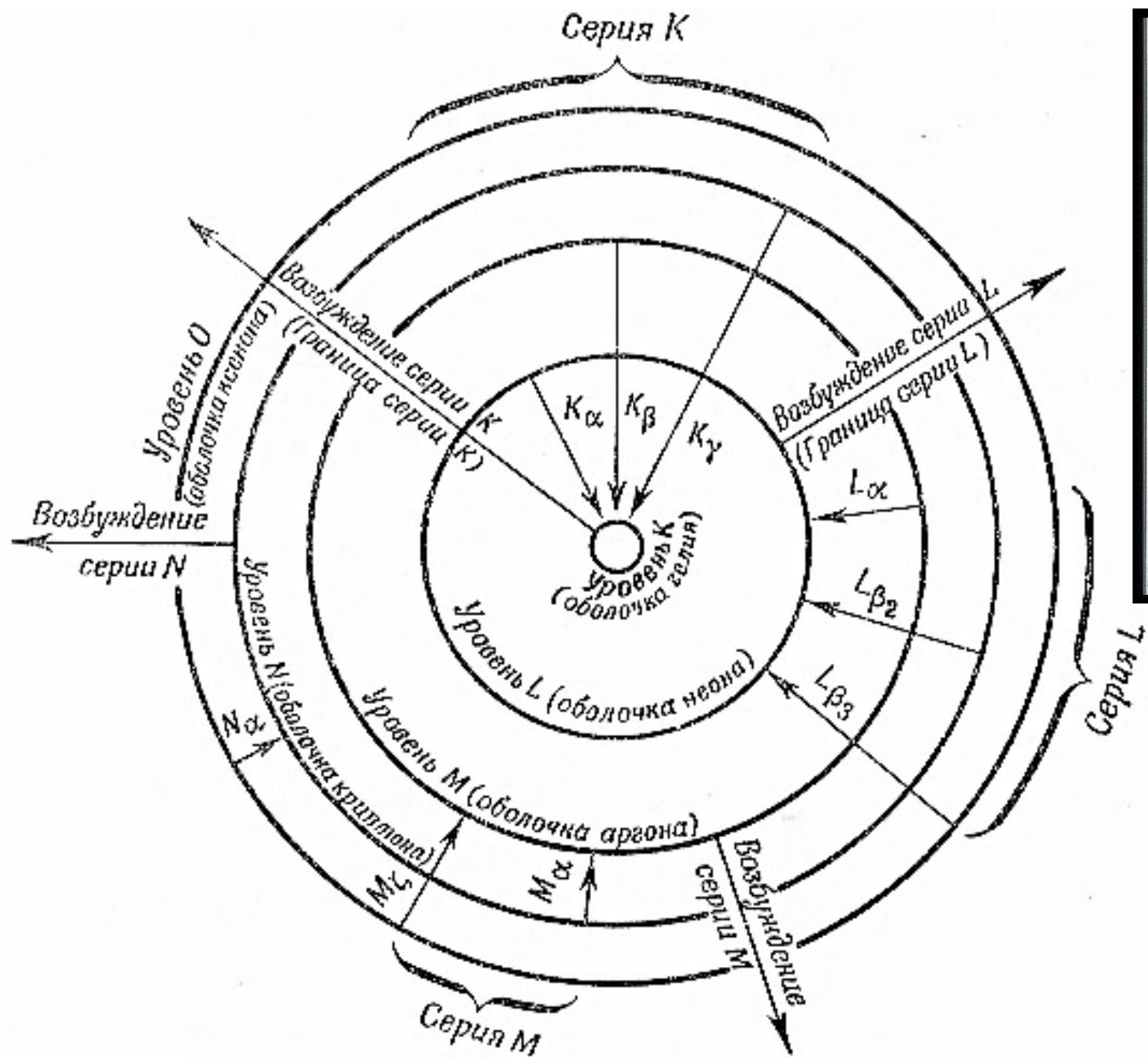


Диаграмма термов атома водорода (энергетические уровни и электронные переходы).





Испускание линий различных серий рентгеновских спектров атомов.

Во-первых, все микрочастицы, включая электроны, обладают свойствами, как частицы, так и волны (*корпускулярно — волновой дуализм*). Масса (m) любой частицы и ее скорость (v) связаны с длиной волны (λ) *уравнением де Бройля*:

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

где h — постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Во-вторых, невозможно одновременно точно определить положение (координату) и импульс электрона (*принцип неопределенности Гейзенберга*). Погрешности в определении координаты (Δx) и импульса (Δmv) связаны соотношением:

$$\Delta x \cdot \Delta mv \geq \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}.$$

В-третьих, энергия электромагнитного излучения (в том числе и электронов) изменяется не непрерывно, а порциями — *квантами*. Изменение энергии электрона от E_1 до E_2 сопровождается поглощением света с частотой (ν), определяемой *уравнением Планка*:

$$E_2 - E_1 = h\nu.$$

В 1926 г. австрийский физик Э. Шредингер предложил описывать движение микрочастиц с помощью уравнения, которое связывало энергию, координаты и *волновую функцию* (Ψ) — величину, характеризующую свойства квантовой системы. *Уравнение Шредингера* является фундаментальным уравнением квантовой механики:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h} (E - U) \Psi = 0,$$

где x, y, z — координаты частицы; E — ее полная энергия; U — потенциальная энергия; m — масса; h — постоянная Планка.

Квадрат волновой функции $|\Psi_{(x,y,z)}|^2$ пропорционален вероятности нахождения электрона в некотором объеме, окружающем точку с координатами x, y, z . Эту величину называют также *электронной плотностью*.

Дуализм электронов

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{- волны де Бройля}$$

пуля (25 г, 900 м/с) $\lambda = 3 \cdot 10^{-33}$ см

электрон (10^{-27} г, $3 \cdot 10^6$ м/с) $\lambda = 2.4 \text{ \AA}$

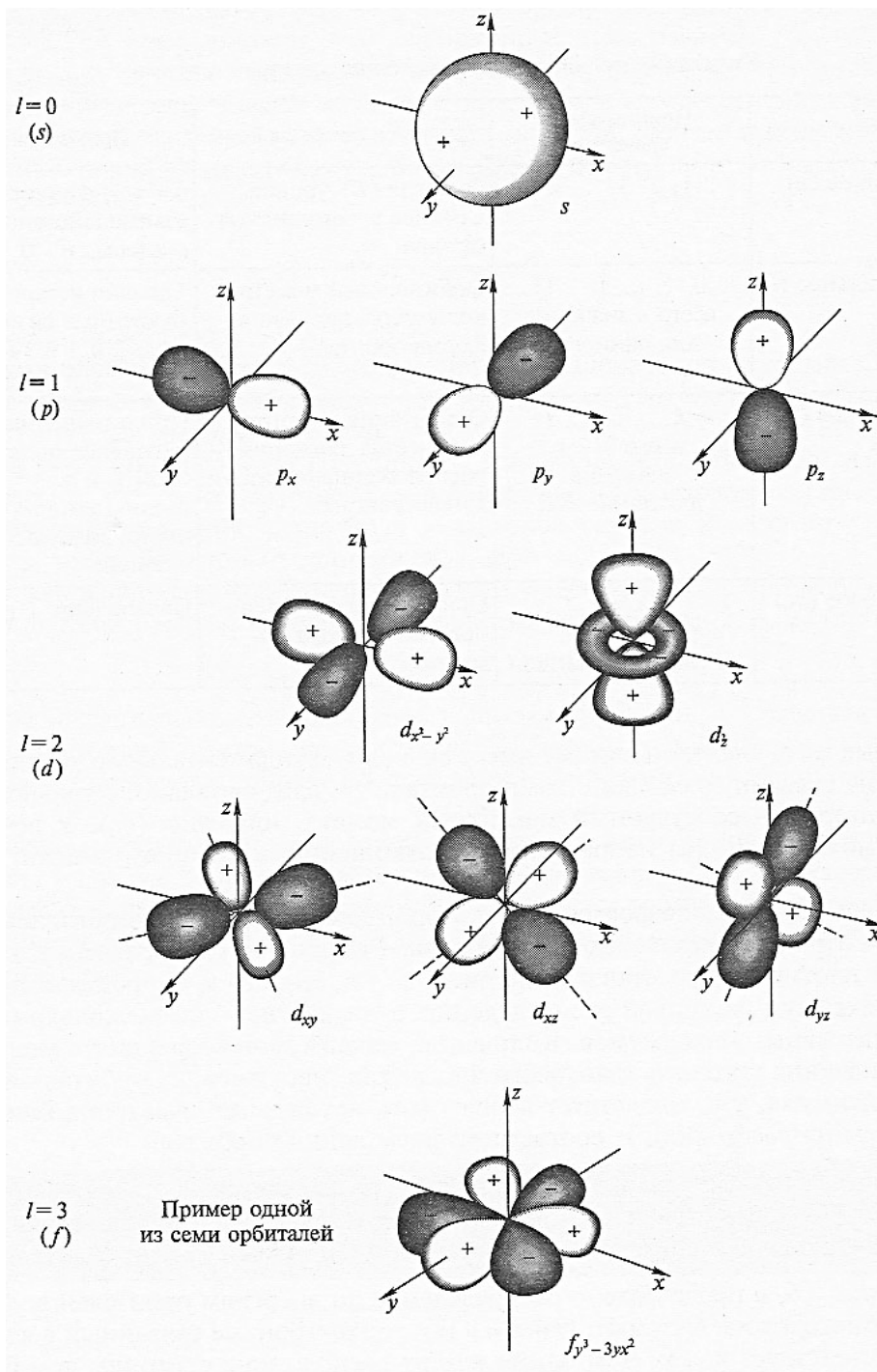
Принцип неопределенности

$$\Delta x \cdot \Delta v_x \geq \frac{h}{m_e}$$

Пространство с вероятностью нахождения
электрона $> 95\%$ АО

Квантовые числа, характеризующие электрон в атоме

Квантовое число	Принимаемые значения	Характеризуемое свойство	Примечание
Главное (n)	1, 2, 3, ..., ∞	Энергия (E) уровня. Среднее расстояние (r) от ядра	$n = \infty$ — отсутствие взаимодействия с ядром, $E = 0$
Орбитальное (l)	0, 1, ..., ($n - 1$) всего n значение для данного n	Орбитальный момент количества движения — форма орбитали	Обычно используют буквенные символы: l : 0 1 2 3 4 $s p d f g$
Магнитное (m_l)	$-l, \dots, 0, \dots, l$ всего $2l + 1$ значение для данного l	Ориентация момента количества движения — расположение орбитали в пространстве	При помещении в магнитное поле орбитали с различными m_l имеют разную энергию
Спиновое (m_s)	$\pm 1/2$ не зависит от свойств орбитали	Ориентация собственного магнитного момента	Обозначают \uparrow или \downarrow



Побочное (орбитальное)
квантовое число l (форма
АО), $l = 0, 1, 2, 3 \dots n-1$

Магнитное квантовое число m

- положение АО в пространстве относительно внешнего магнитного и электрического поля

от $+l$ до $-l$, включая 0

$(2l+1)$ АО

$l = 0$ (s - орбиталь) \rightarrow одна

$l = 1$ (p - орбитали) \rightarrow три

$l = 2$ (d - орбитали) \rightarrow пять

Спиновое квантовое число s

- направление собственного магнитного момента

- $+ \frac{1}{2}$ и $- \frac{1}{2}$
- Суммарное число АО = n^2 (1, 4, 9, 16)
- Стремление электронов к минимуму энергии

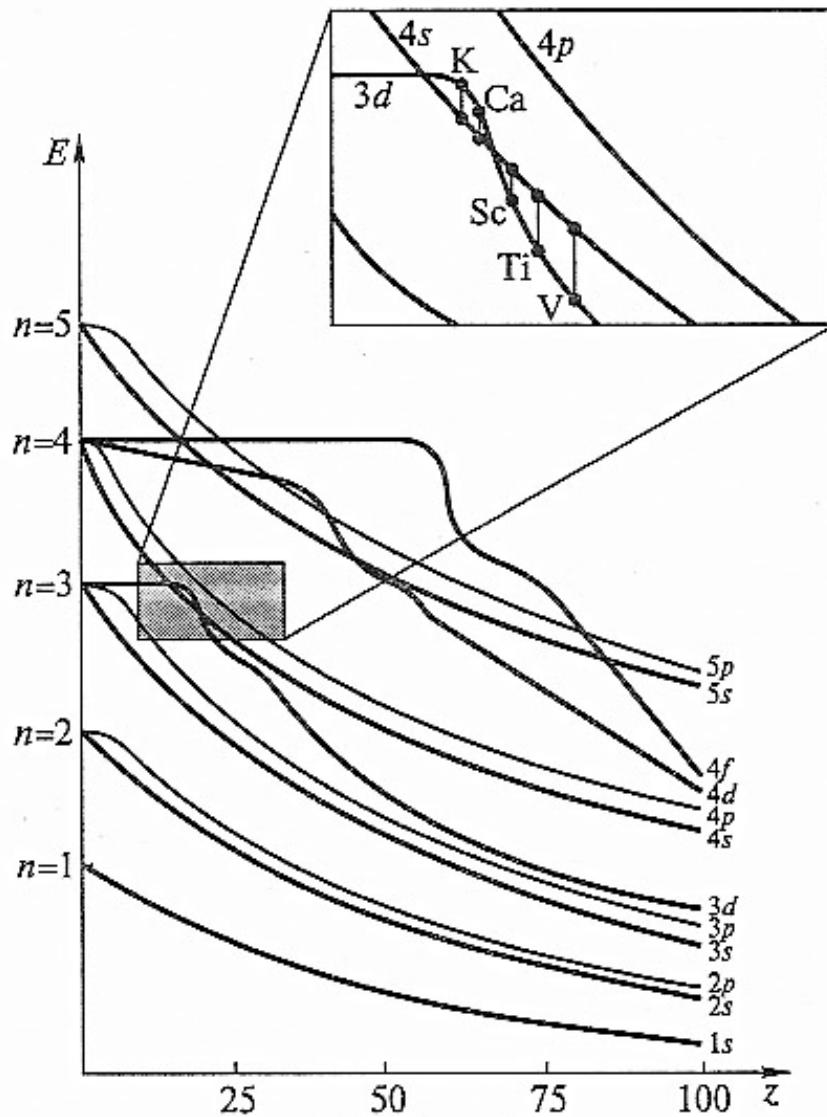
Принцип Паули $\rightarrow N = 2n^2$ (емкость оболочки)

Правило Хунда (суммарный спин электронов на одинаковых АО стремится к max)

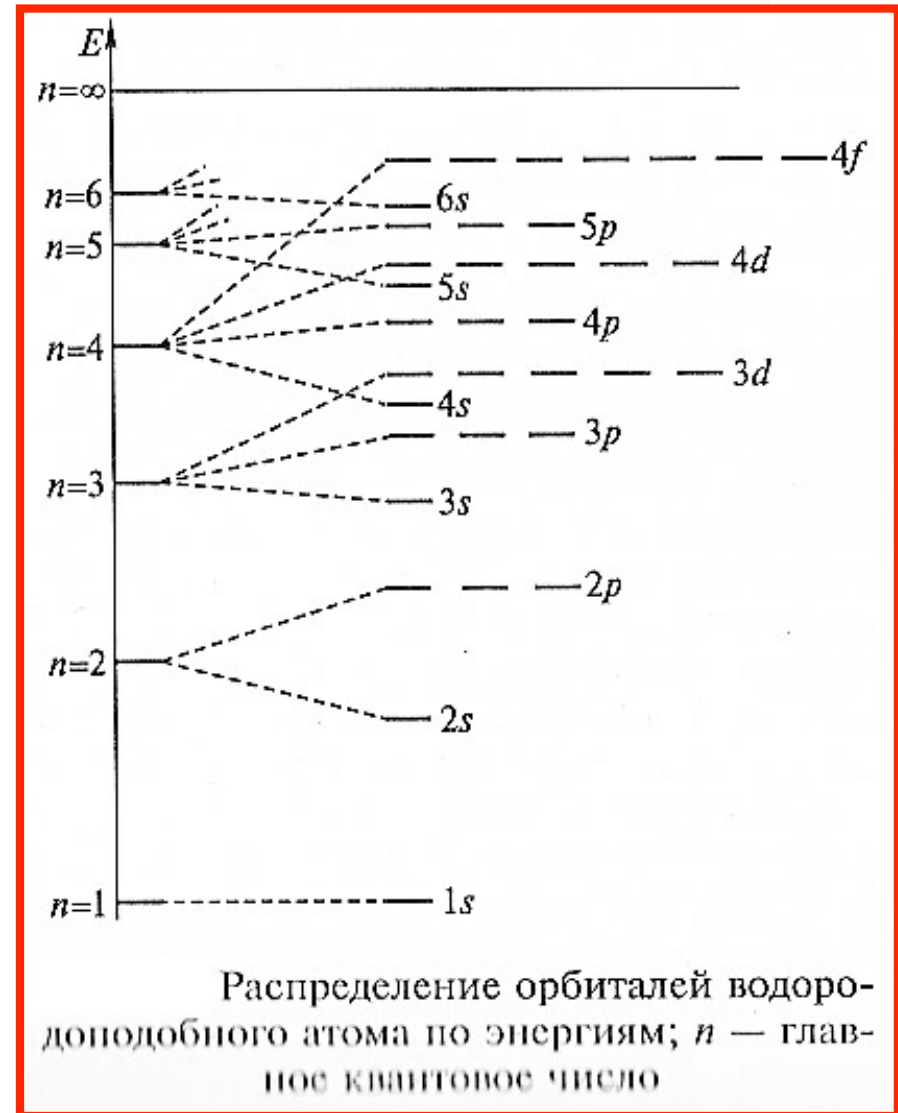
Правило Клечковского – стремление к $\min (n + l)$, а при фиксированной $(n + l)$ – к $\min n$

Энергия орбиталей

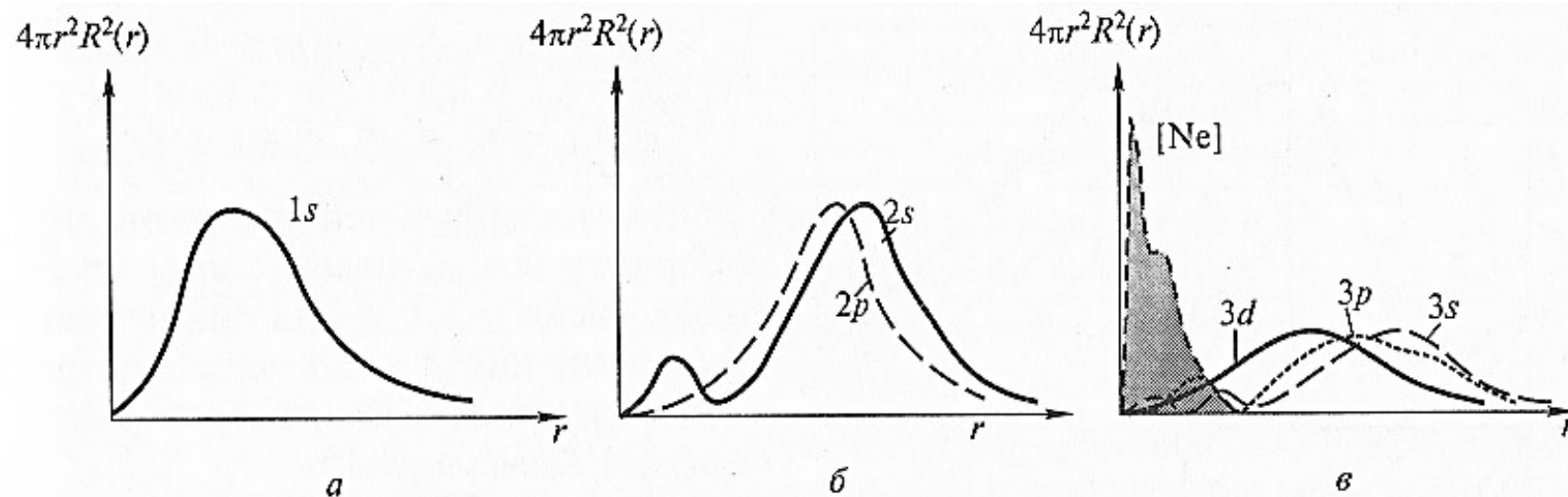
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 6d < 5f.$$



Зависимость энергии орбиталей от заряда ядра (n — главное квантовое число)



Распределение орбиталей водородоподобного атома по энергиям; n — главное квантовое число



Вероятность распределения электронной плотности для 1s- (а), 2s- и 2p-орбиталей (б), для орбиталей атома натрия (в)

Эффективный заряд ядра. Заряд, действующий на электрон со стороны ядра (степень экранирования), зависит от типа атомной орбитали, что связано с различной проникающей способностью орбиталей.

S	$n' < n - 1$	$n' = n - 1$	$n' = n$	$n' > n$
1s	—	—	0,30	0
ns, np	1	0,85	0,35	0
nd, nf	1	1	0,35	0

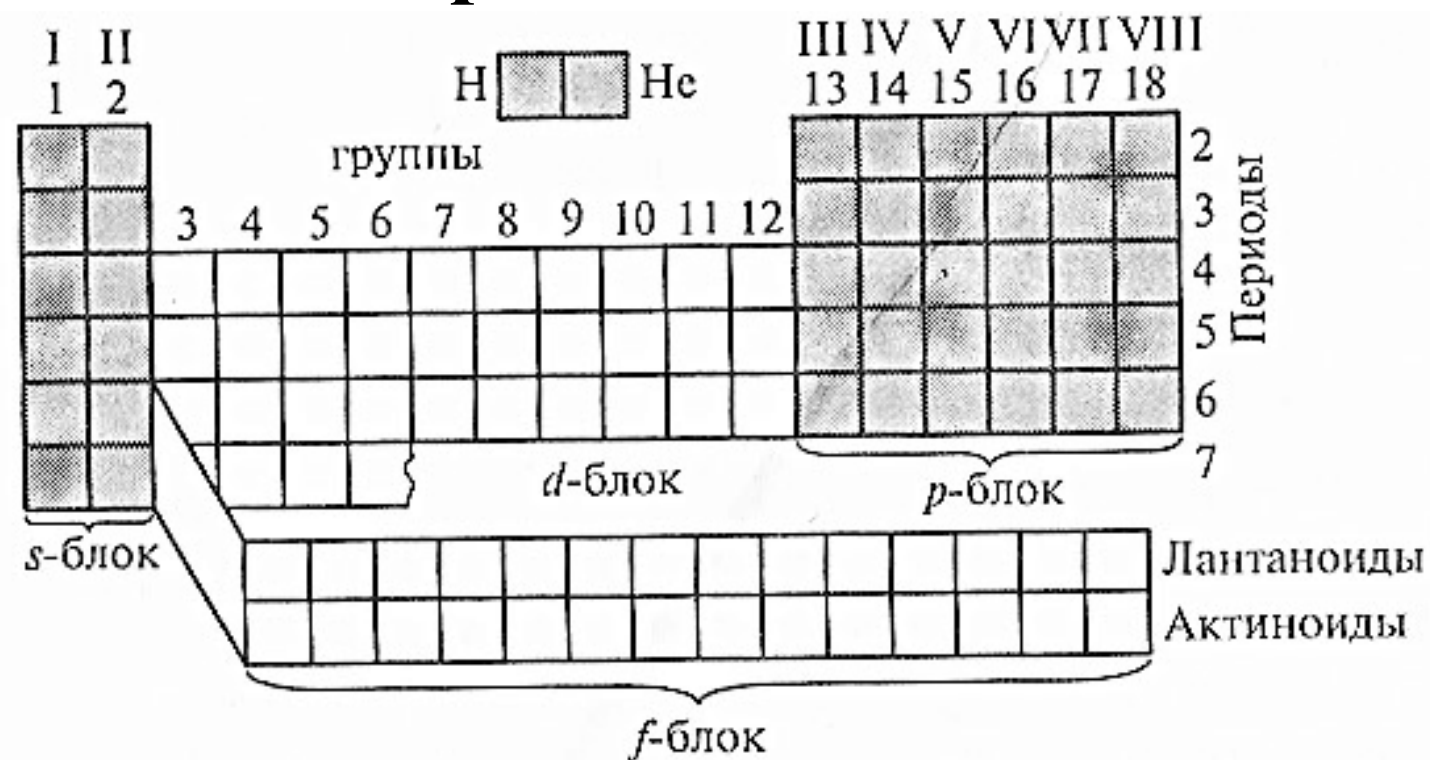
$$Z_{\text{эфф}}(ns) > Z_{\text{эфф}}(np) > Z_{\text{эфф}}(nd) > Z_{\text{эфф}}(nf).$$

Эффективный заряд связан с истинным зарядом ядра соотношением

$$Z_{\text{эфф}} = Z - S,$$

где S — константа экранирования, зависящая от электронной конфигурации атома и типа орбитали, на которой находится электрон.

Периодическая система



Первый период → 2

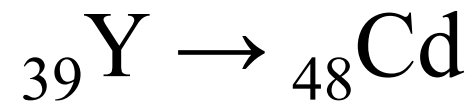
Второй и третий период периоды → 8

Четвертый и пятый периоды → 18

Шестой и седьмой периоды → 32

Число главных подгрупп = максимальное
число $s + p$ электронов = 8

Число переходных элементов =
максимальное число d элементов = 10



Число лантаноидов = максимальное число f
элементов = 14

Примеры построения электронных конфигураций атомов

Элемент	Электронная конфигурация	Применяемые правила
${}^2\text{He}$	$1s^2$	1. Принцип наименьшей энергии 2. Принцип Паули
${}^3\text{Li}$	$1s^2 2s^1$	1. Принцип наименьшей энергии 2. Принцип Паули
${}^7\text{N}$	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \uparrow \\ \downarrow \uparrow \end{array} \begin{array}{l} (2p) \\ (2s) \end{array}$ $1s^2 2s^2 2p^3$	Правило Хунда: на $2p$ -орбиталях расположены три электрона с одинаковыми спиновыми квантовыми числами
${}^{19}\text{K}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	Принцип наименьшей энергии: $E_{4s} < E_{3d}$
${}^{24}\text{Cr}$	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \end{array} \begin{array}{l} (4s) \\ (3d) \end{array}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	1. Правило Хунда 2. «Проскок» электрона — переход одного s -электрона на d -орбиталь, так как симметричные конфигурации d^5 и d^{10} очень устойчивы
${}^{57}\text{La}$	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	1. Указываются только валентные электроны, конфигурация внутренних электронов обозначается символом соответствующего инертного газа 2. «Аномалия» ($5d^1$, а не $4f^1$) связана с близостью по энергии $(n-1) d$ - и $(n-2) f$ -орбиталей



ЯМР

