

Лекція 1.2

Електронна будова атому

План

1. Орбіталі
2. Енергетичні рівні та електронна конфігурація атома
3. Магнітні та енергетичні характеристики атомів
4. Розміри атому
5. Вправи

1. Орбіталі

Уважний розгляд атомних спектрів показує, що «товсті» лінії, зумовлені переходами між енергетичними рівнями, насправді розщеплені на більш тонкі лінії. Це означає, що електронні оболонки в дійсності розщеплені на підоболонки. Електронні підоболонки позначають за типами відповідних їм ліній в атомних спектрах:

s-подоболочка названа по «різкій» s-лінії - sharp;

p-подоболочка названа по «головній» p-лінії - principal;

d-подоболочка названа по «дифузійній» d-лінії - diffuse;

f-подоболочка названа по «фундаментальній» f-лінії - fundamental.

Лінії, зумовлені переходами між цими подоболонками, відчують подальше розщеплення, якщо атоми елементів поміщені в зовнішнє магнітне поле. Це розщеплення називається ефектом Зеемана. Експериментально було встановлено, що s-лінія не розщеплюється, p-лінія розщеплюється на 3, d-лінія - на 5, f-лінія - на 7.

Згідно з принципом невизначеності Гейзенберга положення і імпульс електрону не піддаються одночасному визначенню з абсолютною точністю. Однак, незважаючи на неможливість точного визначення положення електрону, можна вказати ймовірність знаходження електрона в певному положенні в будь-який момент часу. З принципу невизначеності Гейзенберга випливають два важливі наслідки.

1. Рух електрона в атомі - рух без траєкторії. Замість траєкторії в квантовій механіці введено інше поняття - **ймовірність** перебування електрона в певній частині об'єму атому, яка корелює з електронною щільністю при розгляді електрону в якості електронного хмари.

2. Електрон не може впасти на ядро. Теорія Бора не пояснила це явище. Квантова механіка дала пояснення і цьому явищу. Збільшення ступеня визначеності координат електрона при його падінні на ядро викликало б різке зростання енергії електрона до 10^{11} кДж/моль і більше. Електрон з такою енергією замість падіння на ядро повинен буде залишити атом. Звідси випливає, що зусилля необхідно не для того, щоб утримати електрон від падіння на ядро, а для того, щоб «примусити» електрон перебувати в межах атома.

Функція, що залежить від координат електрона, через яку визначається ймовірність його знаходження в тій чи іншій точці простору, називається орбіталлю. Поняття «орбіталь» не слід ототожнювати з поняттям «орбіта», яке використовується в теорії Бора. Під орбітою в теорії Бора розуміється траєкторія (шлях) руху електрона навколо ядра.

Часто прийнято розглядати електрон як розмите в просторі негативно заряджену хмару із загальним зарядом, рівним заряду електрона. Тоді щільність такої електронної хмари в будь-якій точці простору пропорційна ймовірності знаходження в ній електрона. Модель електронної хмари дуже зручна для наочного опису розподілу електронної щільності в просторі. При цьому s-орбіталь має сферичну форму, p-орбіталь - форму гантелі, d-орбіталь - чотирьохпелюсткової квітки або подвоєною гантелі (рис. 1.1).

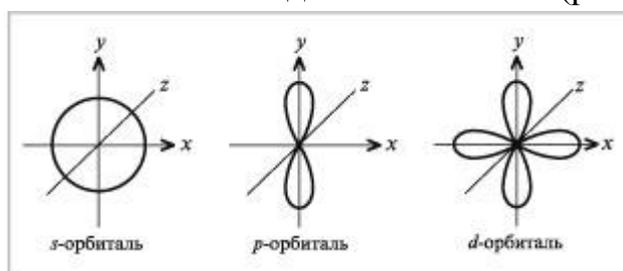


Рис. 1.1. Форми s-, p-і d-орбіталей

Таким чином, s-подоболочка складається з однієї s-орбіталі, p-подоболочка - з трьох p-орбіталей, d-подоболочка - з п'яти d-орбіталей, f-подоболочка - з семи f-орбіталей.

2. Енергетичні рівні та електронна конфігурація атома

Атомні спектри поглинання і випускання однозначно показують, що всі атоми мають цілий ряд можливих енергетичних станів, званих основним і збудженими електронними станами (рис. 2.1).

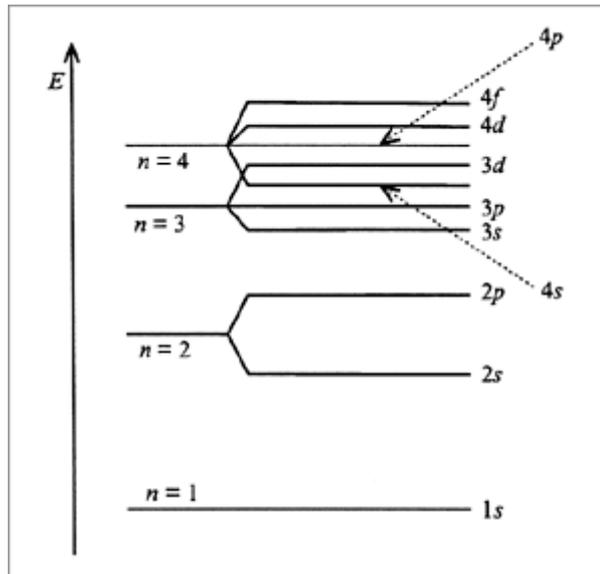


Рис. 2.1. Діаграма електронних енергетичних станів атому

Запис розподілу електронів в атомі за електронними рівнями і підрівнями називається його електронною конфігурацією і може бути зроблена як для основного, так і збудженого стану атому. Для визначення конкретної електронної конфігурації атому в основному стані існують наступні три положення.

Принцип заповнення (найменшої енергії). Електрони в основному стані заповнюють орбіталі в послідовності підвищення орбітальних енергетичних рівнів. Нижчі за енергією орбіталі завжди заповнюються першими.

Принцип Паулі. На будь-якій орбіталі може знаходитися не більше двох електронів, причому з протилежно спрямованими спінами (спін - особлива властивість електрона, що не має аналогів в макросвіті, яке спрощено можна представити як обертання електрона навколо власної осі).

Правило Гунда. Вироджені (з однаковою енергією) орбіталі заповнюються одиночними електронами з однаково спрямованими спінами, лише після цього йде заповнення вироджених орбіталей електронами з протилежно спрямованими спінами згідно з принципом Паулі.

Наприклад, електронна конфігурація атому водню в основному стані записується у вигляді:

номер електронного рівня
 ↓
 $1s^1$ ← кількість електронів на орбиталі
 ↑
 форма орбітали

Для першого збудженого стану атому водню - $2s^1$, для другого збудженого стану - $2p^1$, для третього збудженого стану - $3s^1$ і т. д.

Для одноелектронного атому (водню) на рис. 2.2 представлені в однаковому масштабі розподілу електронної щільності ρ в його основному (а) і збуджених (б, в) станах (r - відстань від електрона до ядра).

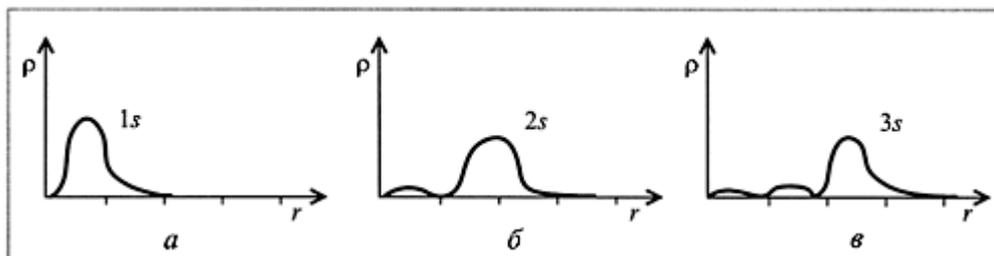


Рис. 2. 2. Приблизні розподіли електронної щільності для одноелектронного атому в основному (а) і збуджених (б, в) станах залежно від відстані (r) електрона до ядра

Якщо електронів декілька і вони розташовані на різних орбіталях в багатоелектронному атомі, відбувається проникнення електронної щільності одного електрона на своїй орбіталі в електронну щільність іншого електрона на його орбіталі. Як приклад на рис. 2.3 наведено розподіл електронної щільності в трьохелектронному атомі літію, що знаходиться в основному стані.

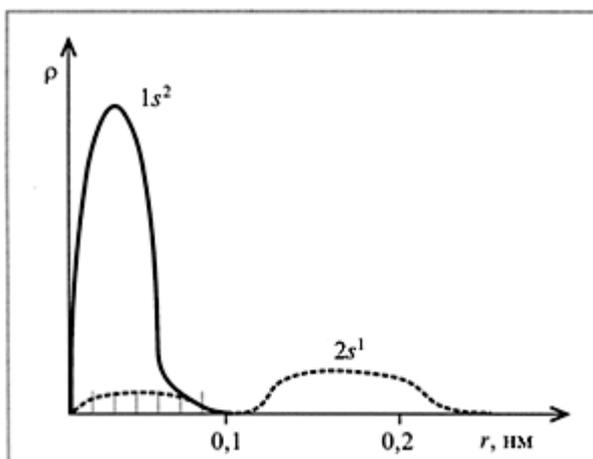


Рис. 2.3. Приблизний розподіл електронної щільності в трьохелектронному атомі літію для $1s$ -орбіталі (суцільна лінія) і для $2s$ -орбіталі (пунктир)

3. Магнітні та енергетичні характеристики атомів

Магнітні властивості атомів характеризують їх поведінку в зовнішньому магнітному полі. Якщо речовина виштовхується з зовнішнього неоднорідного магнітного поля, то атоми цієї речовини називають діамагнітними. Якщо речовина втягується в зовнішнє неоднорідне магнітне поле, то атоми цієї речовини називають парамагнітними.

Діамагнітні властивості викликані рухом спарених електронів, а парамагнітні - рухом неспарених електронів. Чим більше у атома неспарених електронів, тим більшою мірою проявляється парамагнетизм у речовини.

Особливості електронної структури різних атомів знаходять відображення в таких їхніх енергетичних характеристиках, як енергія іонізації E_i і спорідненість до електрону. Їх значення прийнято вимірювати в кілоджоулях на моль (кДж / моль).

Енергія іонізації - мінімальна енергія, необхідна для видалення електрона з нейтрального незв'язаного (газофазного) атома, що знаходиться в основному стані. Значення E_i завжди є позитивним. Наприклад, енергія іонізації атома водню



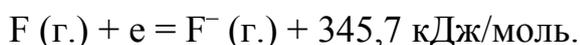
дорівнює +1312,1 кДж / моль, відноситься до переходу з 1s-атомної орбіталі (АО) на АО $n = \infty$, якій відповідає $E_\infty = 0$.

У багатоелектронних атомів розрізняють першу (E_{1i}), другу (E_{2i}), третю (E_{3i}) і т.д. енергії іонізації по послідовному віддаленню електронів з атома. При цьому завжди для одного і того ж атома $E_{1i} < E_{2i} < E_{3i}$, оскільки другий, третій і т.д. електрони доводиться відривати від позитивно зарядженого іона.

Найбільшими значеннями енергії іонізації володіють атоми благородних газів, що мають повністю заселені електронні оболонки. Найменші значення енергії іонізації мають атоми лужних металів з одним валентним електроном, надійно екранованим від сильного впливу ядра попередніми заповненими електронними оболонками.

Спорідненість до електрону - енергія, що виділяється або поглинається (негативна спорідненість) при приєднанні електрона до нейтрального незв'язаного атому, що знаходиться в газовій фазі, з утворенням негативно зарядженого іона. Найбільшою спорідненістю до електрону володіють галогени.

Наприклад:



4. Розміри атому

Визначення розміру атому, а отже, і атомного радіусу (атом вважається сферично симетричним) пов'язане з деякими проблемами. **По-перше**, електронна хмара атому не укладена всередині сфери зі строго визначеною поверхнею і радіусом. Ймовірність виявлення електрона (електронна щільність) у міру віддалення від ядра поступово зростає до деякого

максимуму, а потім поступово зменшується, але стає рівною нулю тільки на нескінченно великій відстані. **По-друге**, радіус індивідуального атому, що знаходиться в газовій фазі, мабуть, не можна виміряти експериментально, його можна тільки розрахувати, використовуючи квантово-хімічні методи рішення рівняння Шредінгера.

Експеримент дозволяє визначати тільки міжядерні відстані (довжини зв'язків). Для цього використовується рентгеноструктурний аналіз або метод електроннографії, заснований на дифракції електронів. Радіус атому вважають рівними половині міжядерної відстані.

На основі аналізу літературних джерел можна виділити п'ять різних підходів до визначення розміру атому.

1. За радіус атому (r_i) приймається така відстань від ядра, при якому враховується 90% його електронної щільності ρ .
2. Квантово-хімічні методи дозволяють розрахувати відстань від ядра, відповідна максимуму електронної щільності на останній заповненій електронами орбіталі, - це орбітальний радіус (r_o) (рис. 4.1).

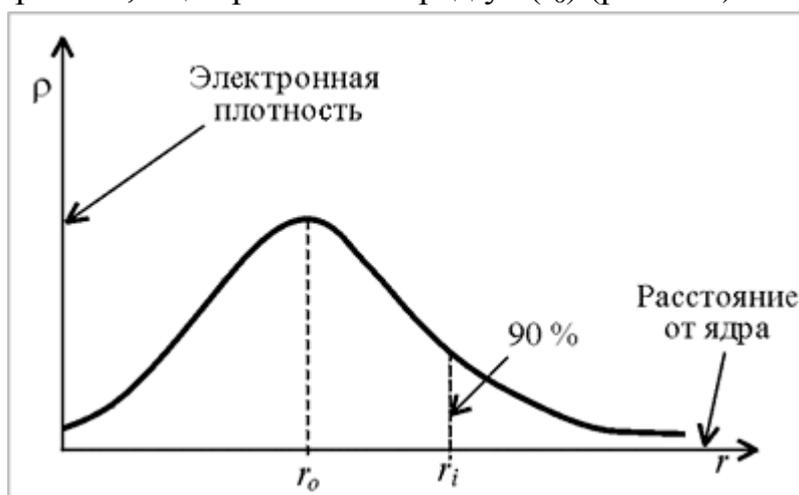


Рис. 4.1. Залежність електронної щільності в атомі від відстані від ядра

3. Металічний радіус дорівнює половині міжядерної відстані між сусідніми атомами в кристалічній решітці металу.
 4. Ковалентний (атомний) радіус визначається як половина міжядерної відстані між двома однаковими атомами, пов'язаними ковалентним зв'язком.
 5. Можливі вимірювання та розрахунки радіусів сусідніх іонів в солі.
- Металеві та ковалентні радіуси визначаються, як правило, експериментально і називаються ще ефективними.

5. Вправи

1. Якими основоположними рівняннями скористався Луї де Бройль? Сформулюйте його гіпотезу.
2. Що означає вираз «знаходження електрона на 2s-орбіталі» у сучасній квантовій теорії? Як він взаємодіє з електронами, що знаходяться на 1s-орбіталі?
3. Запишіть електронні конфігурації He, Ne і Li в основному і першому збудженому станах.
4. У чому полягає принцип невизначеності Гейзенберга? Які два важливих наслідки з нього випливають?
5. Що таке діамагнітні і парамагнітні атоми? Поясніть на конкретних прикладах.
6. Що таке енергія іонізації і спорідненість до електрону? Які атоми мають найменшою і найбільшою енергією іонізації, найбільшою спорідненістю до електрону?
7. Поясніть, у чому полягає відмінність термінів «орбіталь» і «орбіта».
8. Як вимірюють або розраховують розміри атома? Які види радіусів атомів ви знаєте і чим вони відрізняються?