

Міністерство освіти і науки України

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

Е. Б. ХОБОТОВА
Л. М. ЄГОРОВА
Т. О. НЕНАСТІНА
В. В. ДАЦЕНКО

*Конспект лекцій з дисципліни «Хімія»
Розділ
«Будова атома»*

Харків, 2014

БУДОВА АТОМА

1.1 Основні положення квантової механіки

До кінця 18 століття атоми вважалися неподільними. Однак у міру накопичення дослідних даних довелося відмовитися від таких уявлень, так як багато фактів показували, що атоми мають складну будову. У 1911 році відомий англійський учений Ернест Резерфорд запропонував планетарну модель атома. Згідно їй атом складається з позитивно зарядженого ядра, а навколо ядра рухаються негативно заряджені електрони.

Сучасні уявлення про будову атома ґрунтуються на законах квантової механіки. Квантова або хвильова механіка – це розділ фізики, який вивчає рух і взаємодію мікрочастинок, тобто елементарних часток, атомів, молекул і атомних ядер.

Основні положення квантової механіки:

I положення. Матерія дискретна у всіх її формах.

Вперше це положення було сформульовано німецьким ученим Планком в 1900 р. стосовно до процесів випромінювання і поглинання енергії. Енергія (E) випромінюється і поглинається окремими порціями (квантами). Енергія квантів пропорційна частоті (ν) коливань випромінювання.

II положення. Корпускулярно-хвильова двоїстість – всі мікрочастинки виявляють властивості частинки і властивості хвилі.

Властивості частинки описуються масою (m), імпульсом (P), траєкторією руху (l). Властивості хвилі описуються довжиною хвилі (λ), частотою коливань (ν).

У 1924 році французький вчений Луї де Бройль запропонував рівняння, що зв'язує хвильові і корпускулярні властивості мікрочастинок. Вперше воно було виведено для фотона, проте, його можна застосувати і для інших частинок, наприклад електрона. За встановлений факт в 1929 році Луї де Бройль був удостоєний Нобелівської премії.

Припущенню Луї де Бройля, про корпускулярно-хвильову двоїстість електрона передували твердження М. Планка (1900 р.) – світлова енергія випромінюється і поглинається тілами не безперервно, а періодично, дискретно, тобто окремими порціями – квантами, що виражено в рівнянні Планка ($E = h \cdot \nu$). Але ж фотон з

енергією E володіє і деякою масою m у відповідності з рівнянням Ейнштейна ($E = mc^2$). Із цих рівнянь:

$$\left. \begin{array}{l} E = mc^2 \quad (\text{рівняння Ейнштейна}) \\ E = h \cdot \nu \quad (\text{рівняння Планка}) \end{array} \right\} mc^2 = h\nu \quad (1.1)$$

$$\left. \begin{array}{l} c = \nu\lambda \end{array} \right\} \begin{array}{l} \nu = \frac{mc^2}{h} \\ \lambda = \frac{h}{mc}, \end{array} \quad (1.2)$$

де λ – довжина хвилі;

m – маса фотона;

c – швидкість світла.

Експериментально це рівняння було підтверджено в 1927 році Евісом і Джемером (США). Вони спостерігали дифракцію пучка електронів і тим самим підтвердили наявність у електрона хвильових властивостей. Руху макрооб'єктів також відповідають хвильові процеси. Але довжина хвилі, що випромінюється ними дуже мала.

III положення. Як наслідок корпускулярно-хвильового дуалізму в 1927 р. німецьким фізиком Гейзенбергом сформульовано принцип невизначеностей, суть якого полягає у тому, що існують пари фізичних величин, які неможливо визначити одночасно із заданою точністю. Такими є, наприклад, координата частинки і проекція імпульсу на цю ж координатну вісь, енергія і час. *Принцип невизначеності Гейзенберга:* неможливо одночасно точно визначити координати мікрочастинки та її імпульс:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad (1.3)$$

де Δx – невизначеність у знаходженні координати;

Δp – невизначеність у знаходженні складової імпульсу по цій координаті (аналогічно можна записати рівняння для координати z і y).

Зі співвідношення невизначеності Гейзенберга слід:

1) при точному визначенні координати частинки x ($\Delta x \rightarrow 0$), неможливо визначити її імпульс ($\Delta p_x \rightarrow \infty$);

2) неможливо точно розрахувати траєкторію руху частки, можна тільки визначити ймовірність знаходження електрона в даній точці простору.

1.2 Постулати Бора

Стосовно до теорії будови атома ідея квантування енергії була вперше використана датським вченим Нільсом Бором у 1913 р. Бор висунув постулати.

І постулат Бора: атом не випромінює і не поглинає енергію при русі електрона по стаціонарним орбітам. Бор розраховував радіус цих орбіт для атома Гідрогену. Бор представив будову атома як будову частки, в центрі якої знаходиться позитивно заряджене ядро, навколо якого обертаються негативно заряджені електрони. У цьому випадку на електрон діють дві сили:

$$\text{відцентрова (кінетична)} \quad \frac{mv^2}{r} \quad (1.4)$$

$$\text{і доцентрова (кулонівського тяжіння)} \quad \frac{l^2}{r^2}. \quad (1.5)$$

l і m для електрона були відомі з експериментальних даних. Виходить рівняння з двома невідомими: v і r . Для вирішення цього рівняння Бор ввів постулат: момент кількості руху електрона на орбіті (mvr) може приймати не будь-які довільні значення, а тільки строго певні. Математичне вираження цього постулату:

$$mvr = nh/2\pi = nh. \quad (1.6)$$

Число n отримало назву головного квантового числа, воно може приймати тільки значення цілих чисел: $n = 1, 2, 3$ і т.д.

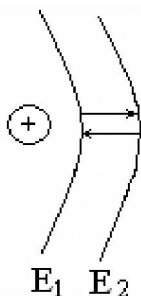
Якщо з рівняння (1.6) виразити швидкість $v = \frac{nh}{2\pi mr}$ і підставити її значення в рівняння (1.1), то отримуємо радіус стаціонарних орбіт Бора:

$$\frac{mn^2h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} = \frac{l^2}{r^2} \quad \text{або} \quad r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 ml^2} \quad (1.7)$$

II постулат Бора: поглинання або випромінювання енергії відбувається тільки при переході електрона з однієї орбіти на іншу.

Переваги теорії Бора. Бор розрахував для атома Гідрогена частоту випромінювання спектральних ліній і результати розрахунку збіглися з експериментальними даними. Кожному енергетичного переходу відповідає своя частота, своя лінія спектру:

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



$E_2 \rightarrow E_1$ – випускання

$E_1 \rightarrow E_2$ – поглинання.

Теорія Бора – великий крок у розумінні нових квантових закономірностей, з якими зіштовхнулася фізика під час вивчення явищ мікросвіту. Однак з самого початку проявились суттєві недоліки теорії Бора. Перш за все ця теорія була ні послідовною класичною, ні послідовною квантовою, а була напівкласичною-напівквантовою теорією.

Недоліки теорії Бора проявились уже під час її застосування до атома Гідрогена: даючи правильні значення частот спектральних ліній, вона не давала можливості розрахувати їх інтенсивність. За межами теорії залишилося питання поляризації. Спроби побудувати в рамках теорії Бора теорію атома Гелію, найпростішого після Гідрогена атома, закінчились також невдачею. Накінець, теорія Бора не могла пояснити явище дифракції частинок. Тому теорія Бора дуже важливий, але все ж перехідний етап від класичної механіки до послідовної квантової механіки.

1.3 Поняття про квантові числа, орбіталь, енергетичний рівень і підрівень

У квантовій механіці використовують поняття квантових чисел: n – головного, l – орбітального, m_l – магнітного, m_s – спінового.

Квантова механіка розглядає ймовірність знаходження електрона в просторі навколо ядра. Швидко рухомий електрон, що

володіє властивостями хвилі, може перебувати в будь-якій частині простору, що оточує ядро, і різні положення його розглядаються як електронна хмара з певною щільністю негативного заряду.

Електронна хмара – це квантовомеханічна модель, що описує стан електрона в атомі. Щільність електронної хмари нерівномірна. У міру віддалення від ядра електронна щільність зростає і досягає максимального значення на відстані 0,053 нм, а потім поступово падає. Значить, на відстані 0,053 нм від ядра найбільш ймовірно знаходження рухомого електрона. Простір навколо ядра, в якому найбільш ймовірно знаходження електрона, називається орбіталю.

Основна характеристика стану електрона в полі ядра – це його енергія. Рухомий електрон має три ступені свободи переміщення в просторі, відповідно трьом осям координат і одну додаткову ступінь свободи, зумовлену наявністю у електрона власного обертання навколо своєї осі. Повна енергетична характеристика стану електрона в атомі визначається чотирма параметрами, які отримали назву «квантові числа». Квантові числа описують енергетичний стан електрона в атомі.

Головне квантове число (n) характеризує загальний запас енергії електрона, або його енергетичний рівень. Воно може приймати значення цілих чисел: 1, 2, 3, 4 і більше. Число енергетичних рівнів в атомі відповідає номеру періоду, в якому він знаходиться.

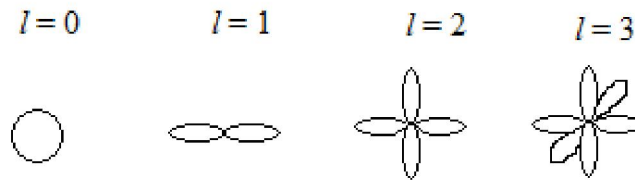
Орбітальне квантове число (l), яке іноді називають побічним квантовим числом, по-перше, характеризує різний енергетичний стан електрона на підрівні, по-друге, обумовлює форму електронних орбіталей. Орбітальне квантове число l може приймати значення 0, 1, 2, 3, і т.д. Орбітальне квантове число пов'язане з головним квантовим числом співвідношенням $l = n - 1$.

Кожному значенню l відповідає певний підрівень. Для позначення кожного підрівня застосовуються певні літерні позначення.

При $l = 0$ електрони знаходяться на s -підрівні
 $l = 1$ p - підрівні
 $l = 2$ d -підрівні
 $l = 3$ f -підрівні.

s -підрівень складається з 1 s -орбіталі; p -підрівень з 3 p -орбіталей; d -підрівень – 5 d -орбіталей; f -підрівень – 7 f -орбіталей.

Так як l обумовлює форму електронних орбіталей, то електронні орбіталі можна зобразити так:



s - орбіталь p - орбіталь d - орбіталь f - орбіталь

Електрони, що знаходяться на s -підрівні, називають s -електронами; p - підрівні – p -електронами; d -підрівні – d -електронами; f -підрівні – f -електронами.

Перший енергетичний рівень складається з одного s -підрівня, другий – з двох (s і p), третій – з трьох (s , p , d), четвертий – з чотирьох (s , p , d , f).

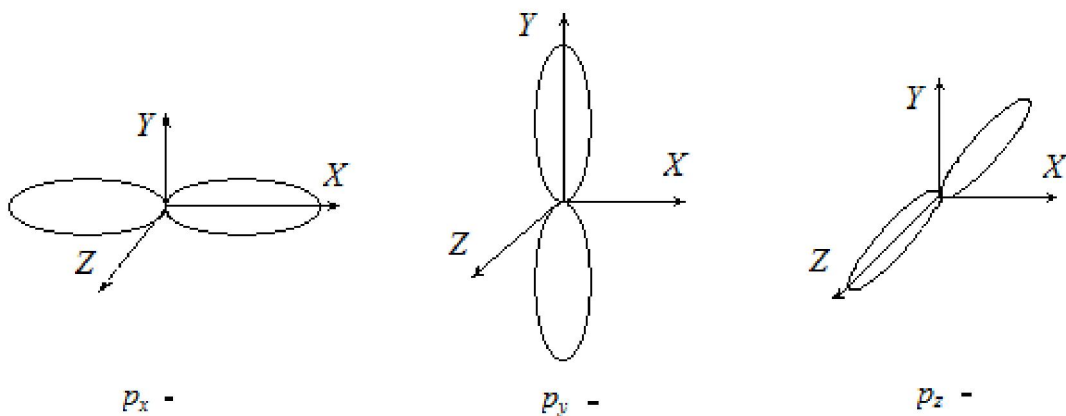
Магнітне квантове число (m_l) вказує на орієнтацію електронної хмари відносно напрямку магнітного поля. Магнітне квантове число набуває цілих позитивних і негативних значень, включаючи 0, в межах $-l, 0, +l$ і виражається співвідношенням $m_l = 2l + 1$. Обчислені за цією формулою дані є числом енергетичних станів, в яких можуть знаходитися електрони взятого підрівня (або кількість вічок на підрівні). s -електрони ($l = 0$) мають один стан $m_l = 0$

p -електрони ($l = 1$) три $m_l = -1, 0, +1$

d -електрони ($l = 2$) п'ять $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$

f -електрони ($l = 3$) сім $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$.

Так p -орбіталі мають форму гантелі або витягнутої об'ємної вісімки, розташованої уздовж однієї з осей координат. Орбіталь, витягнута уздовж осі X , називається p_x -орбіталью, уздовж осі Y – p_y -орбіталью, уздовж осі Z – p_z -орбіталью:



p_x -

p_y -

p_z -

Схематично енергетичний стан змальовують у вигляді енергетичних комірок – квадратиків, в яких електрони позначають стрілками \uparrow .

Спинове квантове число (m_s) характеризує обертання електрона довкола власної осі (спин). Спин може бути позитивним і негативним і має два значення: $-1/2$ або $+1/2$ залежно від того, за годинниковою стрілкою ($m_s = +1/2$) або проти годинникової стрілки ($m_s = -1/2$) обертається електрон:



$$m_s = +1/2$$



$$m_s = -1/2.$$

Побудова електронних формул атомів хімічних елементів базується на трьох основних положеннях:

1. принцип Паулі;
2. правило Хунда;
3. принцип найменшої енергії.

Принцип Паулі: в атомі не може бути двох електронів з однаковим значенням всіх чотирьох квантових чисел. Так, два електрони, для яких n , l , m_l однакові, розрізняються за значенням m_s . Таким чином, кожна атомна орбіталь не може бути заповнена більш ніж двома електронами. Існує 2 слідства і 2 обмеження з принципу Паулі.

1 слідство з принципу Паулі: максимальне число електронів, яке може знаходитися на даному енергетичному рівні визначається співвідношенням $X_n = 2n^2$.

$$n = 1 \quad X_n = 2 e$$

$$n = 2 \quad X_n = 8 e$$

$$n = 3 \quad X_n = 18 e$$

$$n = 4 \quad X_n = 32 e.$$

2 слідство з принципу Паулі: максимальна кількість електронів на підрівні визначається співвідношенням $X_l = 2(2l + 1)$.

$$s\text{-підрівень:} \quad l=0 \quad X_l=2$$

$$p\text{-підрівень:} \quad l=1 \quad X_l=6$$

$$d\text{-підрівень:} \quad l=2 \quad X_l=10$$

$$f\text{-підрівень:} \quad l=3 \quad X_l=14.$$

Два обмеження з принципу Паулі:

1. На зовнішньому енергетичному рівні не може бути більше 8 електронів.

2. На передзовнішньому енергетичному рівні не може бути більше 18 електронів.

Правило Гунда: на даному підрівні електрони в атомі розміщуються так, що сумарне число спину їх максимально.

Наприклад, при розміщенні трьох електронів на p -підрівні електрони розташовуються поодинці в кожній комірці $\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$.

$$\sum m_s = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +\frac{3}{2},$$

а не так $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{}$ тому, що сумарне спинове число їх менше:

$$\sum m_s = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +\frac{1}{2}.$$

І не так $\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\downarrow}$ тому, що $\sum m_s = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = +\frac{1}{2}$.

Таким чином, електрони у межах даного підрівня (l) розміщуються спочатку поодинці в кожному вічку (неспарені електрони). На першому енергетичному рівні можуть знаходитися лише два електрони, для яких $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = +\frac{1}{2}$; $-\frac{1}{2}$. Ці електрони розташовані на s -орбіталі, яка є сферою. На другому енергетичному рівні знаходяться 4 орбіталі, причому $2s$ -орбіталь також має сферичну форму.

Окрім s -орбіталі, на другому енергетичному рівні знаходяться p -орбіталі, для яких $n = 2$, $l = 1$, $m_l = -1, 0, +1$.

Послідовність заповнення електронів в атомі регламентується принципом найменшої енергії або принцип черговості заповнення орбіталей, який свідчить: електрони заповнюють орбіталі в порядку збільшення їх енергії. У 1954 р. В. М. Клечковський сформулював 2 правила, згідно з якими і визначається черговість заповнення електронних орбіталей.

1 правило Клечковського: електронна орбіталь заповнюється електронами в порядку збільшення суми $(n + l)$.

2 правило Клечковського: при однакових значеннях суми $(n + l)$ електронна орбіталь заповнюється в порядку послідовного зростання головного квантового числа n .

Розглянемо порядок заповнення енергетичних рівней після $4s$.

	$4s$	$3d$	$4p$	$4d$	$5s$
$n+l$	$4+0=4$	$3+2=5$	$4+1=5$	$4+2=6$	$5+0=5$

Згідно правилам Клечковського енергетичні рівні після $4s$ будуть заповнюватися в наступному порядку: $3d4p5s4d$.

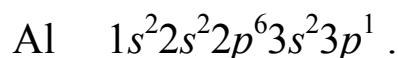
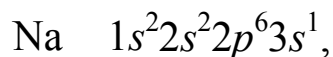
1.4 Електронні і електронно-графічні формули

Важливо уміти представити електронну будову будь-якого хімічного елементу, використовуючи таблицю. Д. І. Менделєєва. Представити електронну будову це означає показати, скільки і яких саме електронів знаходиться на кожному енергетичному рівні. Для цього умовимося, що цифри, поставлені перед позначенням підрівнів s -, p -, d -, f -, вказують номер квантового шару (номер енергетичного рівня), а цифри, поставлені справа вгорі в позначення підрівнів s , p , d , f , вказують число електронів на цих підрівнях. Вся ця інформація знаходиться у таблиці.

Номер елементу дорівнює заряду позитивного ядра. А оскільки заряд ядра повністю компенсується електронами в атомі, то номер елементу показує кількість електронів в атомі. Номер періоду вказує число енергетичних рівнів (n).

У таблиці всі елементи по заповненню підрівнів ділять на електронні сімейства. *Електронні сімейства* – це група атомів, в яких відбувається заповнення одного і того ж підрівня. Всього відомо 4 електронних сімейства: s - (позначені червоним коліром), p - (помаранчевим), d - (синім), f - (чорним).

Розглянемо заповнення електронних рівнів елементів 1, 2, 3, 4 періодів. Наприклад, електронні формули Na і Al мають вид:



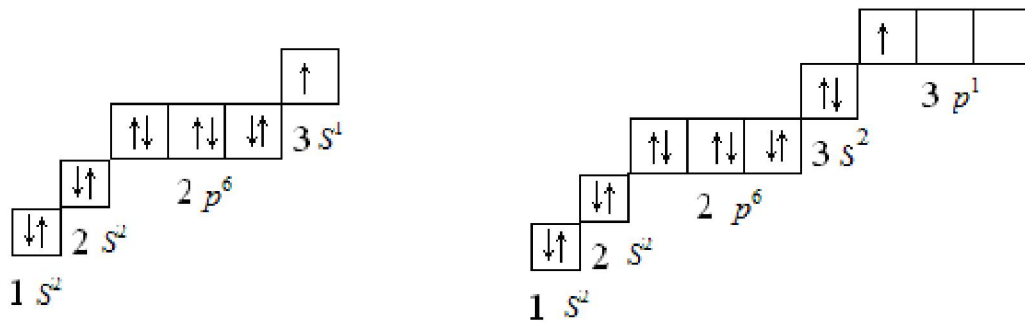
Існує ще одна форма заповнення електронних орбіталей – у вигляді квантових комірок. У кожній комірці можуть знаходитися 2 електрони з протилежними спінами, тобто $\boxed{\uparrow\downarrow}$, а не $\boxed{\downarrow\downarrow}$. При цьому потрібно пам'ятати, що:

s -підрівень	вміщує	2 електрони
p - підрівень		6 електронів
d - підрівень		10 електронів
f -підрівень		14 електронів.

Приведемо схематично електронні орбіталі за допомогою квантових комірок для Na і Al :

Na

Al



Провал (проскакування) електронів – це перехід електрону зовнішнього рівня на передзовнішній рівень. Це явище спостерігається в Купруму, Хрому, Ніобію, Молібдену і в інших елементах. Наприклад, електронна формула Cr є $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, хоч повинна бути $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$. Перший випадок енергетично вигідніший, оскільки конфігурація d^5 стійкіша. В єдиного елементу Паладію спостерігається подвійне проскакування електронів. Електронна формула Pd є $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^0$ замість $4s^2 4p^6 4d^8 5s^2$.

1.5 Будова ядра атома

Вперше наявність ядра атома визначив Резерфорд в 1911 році, а в 1932 році радянські учені Іваненко і Гапон довели, що ядра ділимі і складаються з двох видів часток: протонів і нейтронів.

Протон 1_1p – позитивно заряджена частка, що має заряд +1, рівний по абсолютній величині заряду електрона. Нейтрон 1_0n – заряду не має, а його маса дорівнює 1.

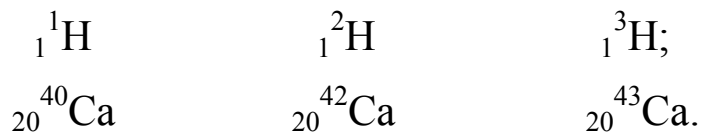
Ядра мають дуже маленькі розміри. Ядро на 4-5 порядків менше, ніж атом. Проте, майже вся маса атома зосереджена в ядрі. Маса одного протона майже в 2000 разів більше маси електрона. Тому при підрахунку атомних мас масою електронів нехтують.

Заряд ядра визначається числом протонів. Масове число A дорівнює сумі чисел протонів і нейтронів: $A=Z+N$, де Z – число протонів, а N – число нейтронів.

Чому нейтрони і протони мають цілі масові числа, а атомна маса елементу визначається дробовою атомною масою? Атомні маси елементів в таблиці складаються з середньої атомної маси всіх ізотопів даного елементу. *Ізотопи* – це атоми, що мають однаковий заряд ядра (число протонів), але різне число нейтронів. Ізотопи мають різну масу.

${}^M_N A$, де A – ізотоп, M – масове число ізотопа, N – порядковий номер (число протонів або електронів). За відкриття ізотопів і дослідження їх природи англійський вчений Фредерік Содді був удостоєний нобелівської премії з хімії в 1921 р.

Приклади запису ізотопів елементів:



Питання для самоконтролю

1. В чому полягають основні положення квантової механіки?
2. Які переваги та недоліки теорії Бора?
3. Що називають електронною хмарою? Чи рівномірна щільність електронної хмари?
4. Що характеризують квантові числа?
5. Які частки є структурними одиницями ядер атомів? Якою масою і яким зарядом вони характеризуються?
6. Як розподілені заряди і маса атома між ядром та електронною оболонкою?
7. Вкажіть порядок заповнення енергетичних рівней після $5s$.
8. Напишіть електронну формулу атому Титану.

Тестові завдання за змістовним модулем «Будова атома»

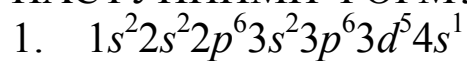
Встановіть літеру правильної відповіді

1. НУКЛІДИ ХЛОРУ ${}^{35}\text{Cl}$ та ${}^{37}\text{Cl}$
- А. містять однакове число електронів
 - Б. мають однакові нуклонні числа
 - В. містять однакове число нейтронів
 - Г. мають однакову масу

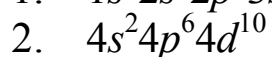
2. РОЗТАШУЙТЕ ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ ЗА ЗБІЛЬШЕННЯМ ЧИСЛА ЕЛЕКТРОНІВ НА ЗОВНІШНЬОМУ ЕНЕРГЕТИЧНОМУ РІВНІ ЇХНІХ АТОМІВ
- А. F Б. S В. Al Г. Li

Встановіть відповідність у вигляді комбінації чисел і літер

3. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА АТОМІВ ВИРАЖАЄТЬСЯ НАСТУПНИМИ ФОРМУЛАМИ



А. Pd



Б. Cr

Доповніть твердження

4. ІЗОТОПИ – ЦЕ _____

5. ЯДРО АТОМА Ві СКЛАДАЄТЬСЯ З _____ ПРОТОНІВ
ТА _____ НЕЙТРОНІВ

ЛІТЕРАТУРА

1. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія. – Київ, Ірпінь: ВТФ «Перун», 1998. – 480 с.
2. Глинка Н. Л. Общая химия. – Л.: Хімія, 1981. – 704 с.
3. Корчинський Г. А. Хімія. – Вінниця: «Поділля-2000», 2002. – 525 с.
4. Басов В. П., Родіонов В. М. Хімія. – К.: Каравела, 2004. – 329 с.
5. Кириченко В. І. Загальна хімія. – К.: Вища шк., 2005. – 639 с.
6. Вдовенко О. П. Загальна хімія – Вінниця: Нова Книга, 2005. – 288 с.
9. Лучинский Г. П. Курс химии. – М.: Высшая школа, 1985. – 415 с.