

ЛЕКЦИЯ № 4

Строение вещества

Строение вещества – учение о том, какие силы определяют его состав и структуру.

В случае химии состав и структура определяются на уровне атомов и молекул, а действующие силы обусловлены взаимодействием заряженных элементарных частиц – электронов и ядер.

При изучении строения вещества принята естественная последовательность: сначала изучают строение атомов, а затем строение молекул и немолекулярных структур, т.е. химическую связь между атомами.

4.1. Строение атомов.

Исследования, проведенные в конце 19-го и начала 20 – го веков, показали неприменимость законов классической физики для описания поведения элементарных частиц. На основании этих исследований и на основании теории Эйнштейна была создана новая наука – квантовая (волновая) механика. В ее основе лежат представления о квантовании (порционности) энергии и о двойственной – корпускулярно-волновой природе элементарных частиц. Двойственность природы элементарных частиц означает, что состояние частиц одновременно описывается законами электромагнитного поля и законами материальной частицы. В отличие от макрообъектов положение элементарных частиц в пространстве нельзя определить точно. Можно лишь определить вероятность нахождения частицы в той или иной точке пространства, то есть электронную плотность. Область наиболее вероятного пребывания электрона в пространстве атома называется атомной орбиталью (АО) (90%). Она описывается волновой функцией Ψ (пси) и характеризуется электронной плотностью, энергией, квантовыми числами и формой. Вероятность нахождения электрона в заданной точке пространства (электронная плотность), определяется $|\Psi|^2$. Вычисления $|\Psi|^2$ для электрона в данной точке пространства и его энергия – сложная математическая задача, ко-

торая решается с помощью волнового уравнения Шредингера. [В волновой теории атомы и молекулы рассматриваются как системы, в которых движение электронов относительно ядер представляется в виде стоячей волны. Из физики известно, что система в состоянии стоячей волны может иметь лишь определенный набор колебаний с длинами волн, которые отличаются между собой в целое число раз: λ ; $\lambda/2$; $\lambda/3$; ... λ/n , т.е. такое состояние будет характеризоваться квантовым числом n]. Движение электрона внутри орбитали трехмерно, поэтому для его описания требуется три квантовых числа. В результате решения уравнения Шредингера находят квантовые числа, используемые в квантовой механике для характеристики электронов в атоме, его атомной орбитали.

4.2. Квантовые числа.

Главное квантовое число (n) – характеризует энергию электрона на данном энергетическом уровне, номер уровня, определяет размеры атомной орбитали. Главное квантовое число может принимать значения от 1 до ∞ ($n = 1, 2, 3 \dots$). Иногда уровни обозначают буквами 1, 2, 3 ... \rightarrow K, L, M, N.....,соответственно.

Орбитальное квантовое число (l) характеризует форму орбиталей и принимает значения от 0 до $n - 1$. Кроме числовых l имеет буквенные обозначения:

$$l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5$$

$$l = s \quad p \quad d \quad f \quad g \quad h$$

Каждому значению l соответствует орбиталь определенной формы (рис.)

Решение уравнения Шредингера показало, что s- орбиталь ($l=0$) имеет форму шара, p- орбиталь ($l=1$) – форму гантели и т.д.

Таким образом, для электронов первого энергетического уровня ($n=1$) возможна только одна форма орбитали (s), для второго ($n=2$) – две (s и p) и т.д.. Таким образом энергетические уровни состоят из одного или нескольких энергетических подуровней. Для $n=1$ возможен только один подуровень с $l = 0$, для $n=2$ – два с $l = 0$ и $l = 1$.

Число подуровней, на которые расщепляется энергетический уровень равно номеру уровня:

Таблица

№	l	Обозначение подуровня
1	0 (одно значение)	1s
2	0; 1	2s, 2p
3	0; 1; 2 (три)	3s, 3p, 3d

Энергетический подуровень – это совокупность электронных состояний, характеризующихся определенным набором квантовых чисел n и l .

Состояние электрона в атоме обозначают цифрами и буквами. Например, электрон, у которого $n=1$ и $l = 0$ обозначают 1s; 4p – $n=4$, $l = 1$.

Магнитное квантовое число (m) – характеризует пространственную ориентацию орбитали и принимает значения $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

Для каждого значения l разрешено $(2l + 1)$ значений m . Все орбитали одного подуровня l обладают одинаковой энергией, но по разному ориентированы от-

носителем друг друга. Состояния с одинаковой энергией называются вырожденными. Таким образом, p- состояние трехкратно вырождено, d- пятикратно и т.д..

Таблица

l подуровень	m орбиталь	Число орбиталей с данным значением l	Условное обозначение орбиталей
0 (s)	0	1	□ s
1 (p)	+1,0,-1	3	□□□ p
2 (d)	+2,+1,0,-1,-2	5	□□□□□ d
3 (f)	3,2,1,0,-1,-2,-3	7	□□□□□□□ f

Дополнительное четвертое квантовое число- спиновое (s) (spin – вращение) – характеризует собственное (внутреннее) движение электрона, которое условно представляют как вращение вокруг собственной оси. Оно может происходить по часовой стрелке или против, т.е. во взаимно противоположных направлениях. Поэтому спиновое квантовое число принимает два значения $+1/2$ и $-1/2$. Наличие спина у электрона было подтверждено экспериментально.

1). $|\Psi|^2(0) \neq 0$. К настоящему времени известно более 50 моделей строения атома p^1, d^1, f^1

За рубежом как и Шредингера цитируют политехника Б.Родимова «Автоколебательная модель строения атома».

2). Ридберговские атомы $R \approx 10^{-6} \text{ м} \approx 10^4 \text{ \AA}$.

Применение: приборы ночного видения (с 1938г).

4.3. Заполнение атомных орбиталей электронами

в многоэлектронном атоме

В многоэлектронных атомах распределение по энергетическим уровням и подуровням описывается следующим законом:

1. Принцип наименьшей энергии: электроны в атоме распределяются по орбиталям таким образом, что энергия атома оказывается минимальной. Такое распределение реализуется через следующие правила и принципы.

2. **Принцип Паули:** в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел. \square : на уровне $N_e = 2n^2$, на подуровне $N_e = 2(2l+1)$

Энергетический уровень	Главное квантовое число	Энергетический подуровень	Атомные орбитали	Максимальное число электронов	
				подуровень	уровень
1	1	$s(l=0)$	\square	2	2
2	2	$s(l=0)$ $p(l=1)$	\square $\square\square\square$	2 6	8
3	3	$s(l=0)$ $p(l=1)$ $d(l=2)$	\square $\square\square\square$ $\square\square\square\square\square$	2 6 10	18

3. **Правила Клечковского:** энергия электрона в значительной степени определяется значениями главного (n) и в меньшей степени орбитального (l) квантовых чисел, поэтому сначала заполняются те подуровни, для которых сумма $(n+l)$ меньше (**1-ое правило**).

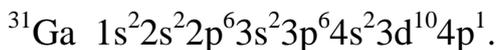
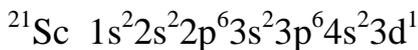
19-ый электрон в $K' \rightarrow 3d$

$4s[E\downarrow]$, чем $3d$, так как для $4s (n+l) = 4+0=4$,

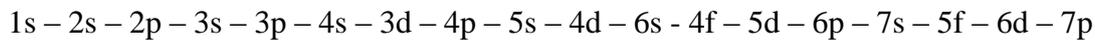
А для $3d (n+l) = (3+2)=5$.

4. В случае, если сумма $(n+l)$ для двух электронов одинакова, то сначала электроны заполняют атомную орбиталь, соответствующую меньшему n (**2-ое правило**).

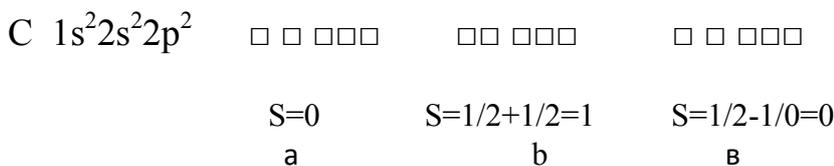
Например, для $3d$ и $4p$ – подуровней сумма одинакова, поэтому $4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p$



Таким образом, с учетом принципа наименьшей энергии заполнение электронами энергетических уровней и подуровней происходит в следующей последовательности:



5. Правило Гунда: внутри подуровня электроны заполняют орбитали таким образом, чтобы их суммарный спин был максимальным (**1-ое правило**).



При выборе между вариантами **b** и **в** следует использовать **второе правило Гунда**.

Минимальной энергией обладает состояние с максимальной суммой магнитных квантовых чисел. Следовательно вариант **b**.