

Атом водорода

**Теория атома водорода по
Бору**

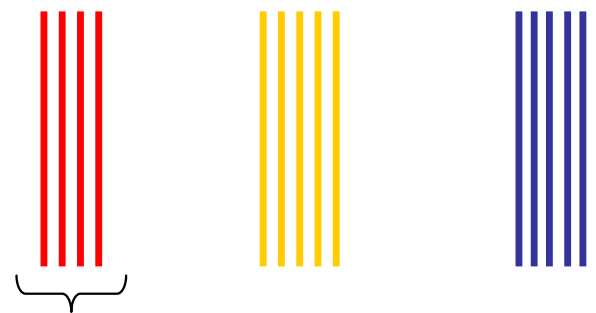
Атом – наименьшая частица химического элемента.

Атом водорода – простейшая атомная система, содержащая 1 электрон.

Водородоподобные ионы содержат 1 электрон: He^+ ; Li^{2+} ; Be^{3+} .

Спектр излучения водорода (спектр излучения разряженного газа – спектр излучения отдельных атомов): линейчатый (дискретный) описывается *формулой Бальмера* (для видимой области спектра)

$$\nu_{nm} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$



С е р и я

$R = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ – постоянная Ридберга,

$m = 1, 2, 3 \dots,$

$n = (m + 1), (m + 2) \dots$



С е р и я

$m = const$ определяет *серию* – группу линий с одинаковым m , при этом n принимает несколько значений.

$m = 1$ – серия Лаймана
(ультрафиолетовая область),

$m = 2$ – серия Бальмера (видимая область, $\nu_B < \nu_D$),

$m = 3$ – серия Пашена.

Для водородоподобных ионов: формула
Бальмера-Ридберга

$$\nu_{nm} = Z^2 \cdot R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

Z – порядковый номер элемента.

Для каждого значения m , т.е. для каждой серии при $n = \infty$ есть ν_{\max} – *граница серии* или *терм*:

$$\nu_{\max} = T_m = \frac{Z^2 R}{m^2}.$$

Модель атомов по классической физике

- Томсон: модель атома – равномерно положительно заряженная сфера диаметром порядка 10^{-10} м, в которой находятся электроны. Электроны колеблются, следовательно, атом излучает электромагнитные волны.

Резерфорд проверил модель Томсона, облучал тонкую золотую фольгу α -частицами. По Томсону α -частицы не должны проходить фольгу, т.к. атомы заполняют всё пространство фольги. Однако α -частицы проходили фольгу, рассеивались и даже отражались назад. Поэтому Резерфорд предложил другую модель атома.

- Резерфорд: внутри атома есть положительно заряженное ядро с $q = Ze$, в котором сосредоточена почти вся масса атома, и размеры которого $\sim 10^{-15}$ м. Вокруг ядра по круговым орбитам движутся электроны – *планетарная модель атома*.

Модель атома Резерфорда не объясняла:

1. Эксперимент показывал, что атом устойчив. По Резерфорду электрон движется ускоренно по орбите и должен излучать электромагнитные волны. Следовательно, он теряет энергию и должен по спирали приближаться к ядру, т.е. не устойчив.
2. Излучение атома по Резерфорду должно быть непрерывным, эксперимент показывал, что спектр излучения дискретный.

Потребовалось создать *квантовую теорию атома*.

- Бор: объяснил ядерную модель атома Резерфорда, линейчатый спектр излучения атома и квантовый характер излучения и поглощения света.

В основу теории положены *3 постулата Бора* (в некоторых книгах I и II постулаты объединяются).

I постулат (стационарных состояний):
существуют некоторые состояния атома, находясь в которых он не излучает энергию. Этим стационарным состояниям соответствуют орбиты, находясь на которых движущийся электрон не излучает энергию (электромагнитные волны). Из I постулат следует второй.

I постулат (правило квантования орбит): в стационарном состоянии атома электрон двигаясь по круговой орбите имеет квантованные значения момента импульса: $L_n = \underbrace{mv_n}_{p_n} \cdot r_n = n\hbar,$

m – масса электрона,

v_n – скорость электрона на n орбите,

r_n – радиус орбиты,

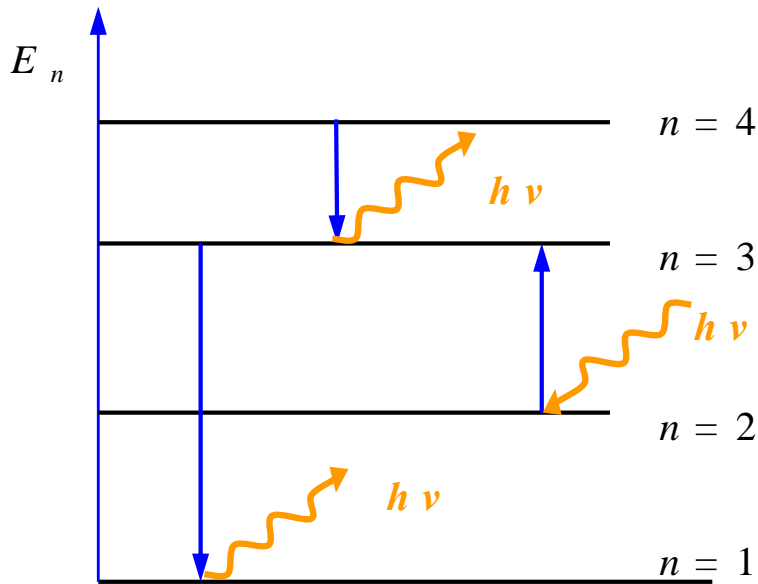
$n = 1, 2, 3 \dots$ – квантовое число,

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ – постоянная Планка ($h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

III постулат (правило частот): при переходе атома из одного стационарного состояния в другое испускается или поглощается один квант энергии в виде фотона

$$E_n - E_m = h\nu_{nm},$$

E_n, E_m – энергия атома в стационарном состоянии.



- Если $E_n > E_m$:

$$\nu_{nm} = \frac{E_n - E_m}{h}$$

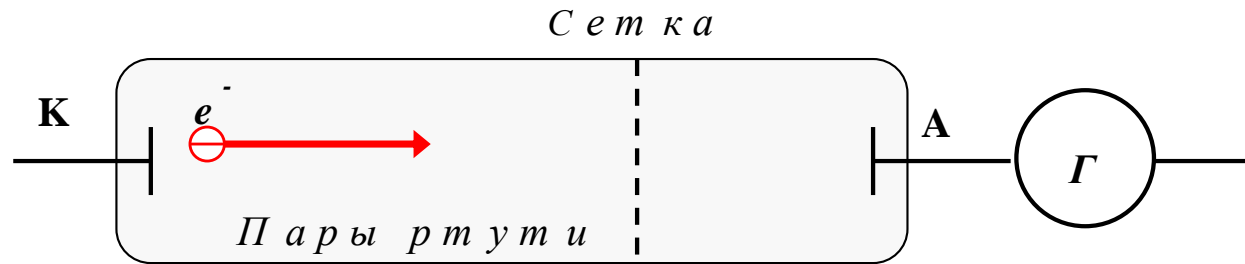
излучение фотона при переходе электрона с более удалённой от ядра орбиты на близлежащую.

- Если $E_n < E_m$: $\nu_{nm} = -\frac{E_n - E_m}{h}$

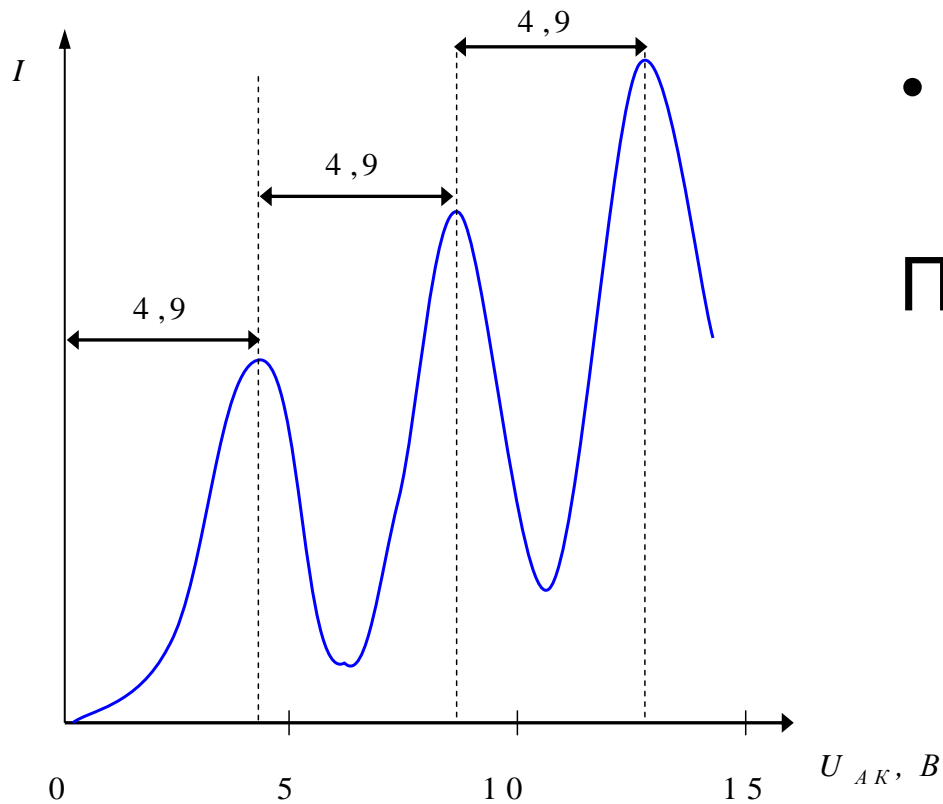
поглощение фотона при переходе электрона в состояние большей энергией, т.е. переход электрона на более удалённую от ядра орбиту

Набор дискретных частот ν_{nm} и определяет линейчатый спектр атома водорода.

I постулат подтверждается *опытом Франка и Герца*, которые доказали дискретность значений энергии атома.



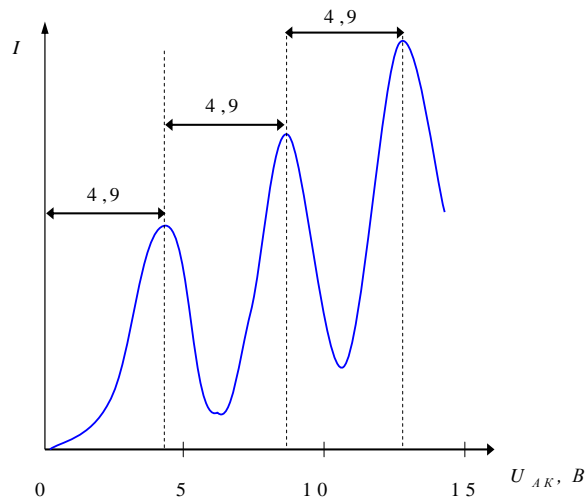
Между сеткой и анодом создавалось тормозящее электрическое поле.



- С ростом U_{AK} ток I в цепи растёт.

При $U_{AK} < 4,9 \text{ В}$ электрон испытывает при встрече с атомом ртути только упругое соударение.

- При $e \cdot \varphi = 4,9 \text{ эВ}$ ($4,9 \text{ эВ}$ – первое возбуждённое состояние атома ртути) электрон при встрече с атомом ртути отдаёт ему всю свою кинетическую энергию.



При этом один электрон атома ртути переходит из основного состояния в возбуждённое, т.е.

на следующий энергетический уровень.

Следовательно, удар неупругий и электрон, потерявший свою кинетическую энергию, не может преодолеть тормозящее электрическое поле сетки и ток I в цепи падает.

Атом ртути, возвращаясь из возбуждённого состояния в основное, испускает квант $h\nu$ (ультрафиолетовое излучение с $\lambda \approx 255 \text{ нм}$), что подтверждает II постулат Бора.

Атом водорода: $Z = 1$, для первой орбиты
 $n = 1$: $r_1 = 0,53 \cdot 10^{-10}$ м; $E_1 = 13,6$ эВ.

По III постулату Бора при переходе атома водорода из стационарного состояния n в стационарное состояние m с меньшей энергией, т.е. при переходе электрона с n орбиты на m орбиту, испускается квант с частотой

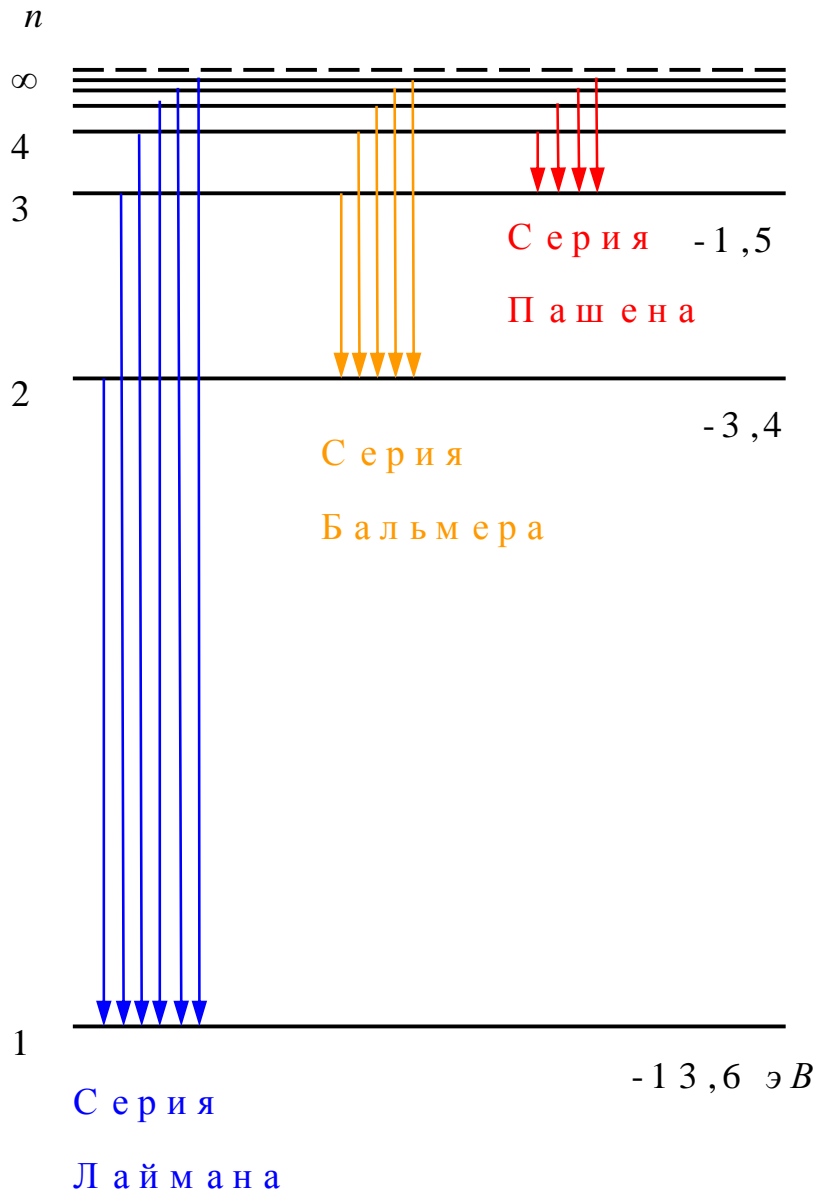
$$\nu_{nm} = \frac{E_n - E_m}{h} = \frac{me^4}{8h^3 \varepsilon_0} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) -$$

R

формула Бальмера-Бора,

$R = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ – постоянная Ридберга.

Схематическое изображение уровней энергии



Энергия с увеличением n возрастает, и энергетические уровни сближаются к границе $n = \infty$.

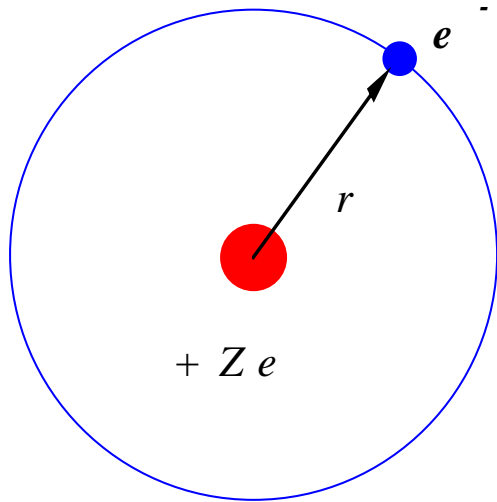
Серия Лаймана соответствует переходам электронов с возбуждённых состояний $n = 2, 3, 4 \dots$ на основное – $m = 1$.

Серия Бальмера соответствует переходам электронов с $n = 3, 4 \dots$ на $m = 2$.

Недостатки теории Бора.

1. Основывается на квантовых постулатах, но применяются законы классической физики. Следовательно, есть внутреннее противоречие.
2. Не объясняет:
 - интенсивность спектральных линий,
 - причину совершения тех или иных переходов.
3. Не описывает спектры атома *He* – простейшего атома, следующего за атомом *H*.

Спектры атома водорода по Бору. (Электростатическое приближение)



Водородоподобная система.
Движение электрона по орбите происходит под действием центробежной силы.

$$F_{ц.с} = F_{Кулон} \Rightarrow \frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \Rightarrow$$

Спектры атома водорода по Бору

Радиус орбиты: $r = \frac{mv^2 4\pi\epsilon_0 r^2}{Ze^2} = \frac{4\pi\epsilon_0 \overbrace{m^2 v^2 r^2}^{L_n^2}}{mZe^2}.$

Правило квантования орбит: $L_n = mv_n \cdot r_n = n\hbar.$

Радиус n -ой стационарной орбиты:

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{mZe^2} \cdot n^2.$$

Полная энергия электрона равна сумме его кинетической энергии и потенциальной энергии в электростатическом поле ядра:

$$E = E_k + E_p = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} =$$
$$\left(mv^2 = rF_{\text{Кулон}} \right) = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} r - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Для n -ой орбиты:

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_n} = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{mZe^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2} =$$
$$\left(4\pi^2 \hbar^2 = h^2\right) = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{Z^2 m e^4}{8h^2 \epsilon_0^2}.$$

- Энергия принимает дискретные значения и зависит от n .
- Знак « $-$ » указывает на то, что энергия электрона внутри атома отрицательная, т.е. электрон находится в связанном состоянии. Вне атома (в свободном состоянии) электрон имеет положительную энергию.

n – главное квантовое число, оно определяет:

1. номер орбиты,
2. энергию электрона в поле ядра.

$n = 1$: энергетическое состояние электрона *основное* (невозбуждённое);
 $E < 0$ и минимальная.

$n > 1$: энергетическое состояние электрона *возбуждённое*.

$n = \infty$: ионизация атома, $E_{\max} = 0$, и электрон вылетает из атома.

Энергия ионизации – энергия, которую необходимо потратить на перевод электрона из n – состояния (с r_n орбиты и энергией E_n) в свободное (ионизированное) состояние с $E_{\max} = 0$:
 $\Delta E = E_{\max} - E_n = 0 - (-E_n) = E_n$.

Потенциал ионизации:

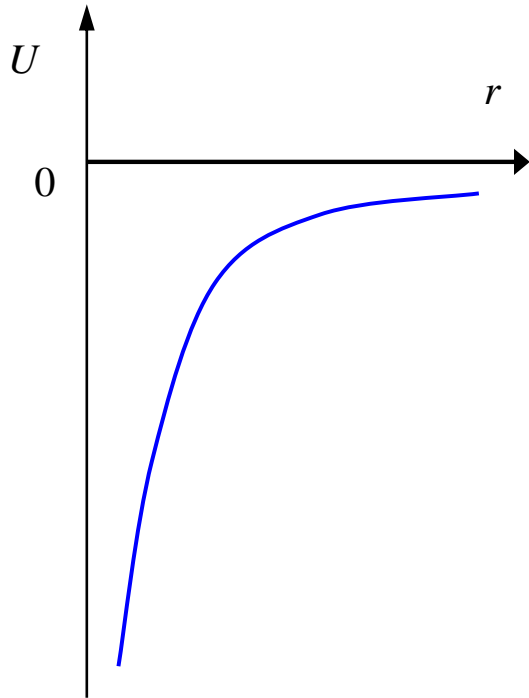
$$\varphi_i = \frac{\Delta E}{e} [\text{эВ}] = \frac{me^4}{8h^3 \varepsilon_0^2} h \frac{Z^2}{n^2} \frac{1}{e} = R \frac{Z^2 h}{en^2}.$$

Атом водорода в квантовой механике

Электрон в атоме водорода находится в кулоновском поле ядра.

Следовательно, для определения энергетических уровней электрона в атоме водорода необходимо решить задачу о движении электрона в кулоновском поле ядра, т.е. решить уравнение Шредингера с потенциальной энергией взаимодействия электрона с ядром.

Атом водорода в квантовой механике



$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

Ze – заряд ядра для водородоподобных систем (для H_2 $Z = 1$),

r – расстояние между электроном и ядром.

Уравнение Шредингера:

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0,$$

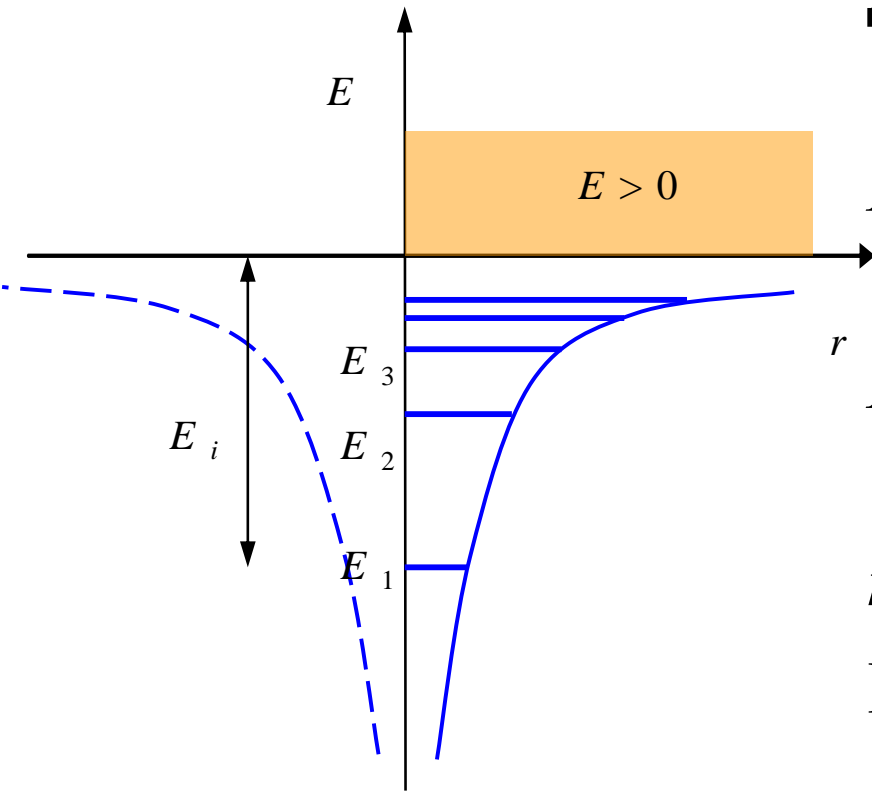
m – масса электрона,

E – полная энергия электрона в атоме.

С учётом того, что ψ – функция однозначна, конечна, непрерывна, уравнение Шредингера имеет решение только при собственных значениях энергии:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{Z^2 m e^4}{8h^2 \varepsilon_0^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

т.е. для дискретного набора отрицательных значений энергии.



Дискретные энергетические уровни.

E_1 – основной уровень с минимальной энергией.

$E_2, E_3 \dots E_n$ – возбуждённые уровни.

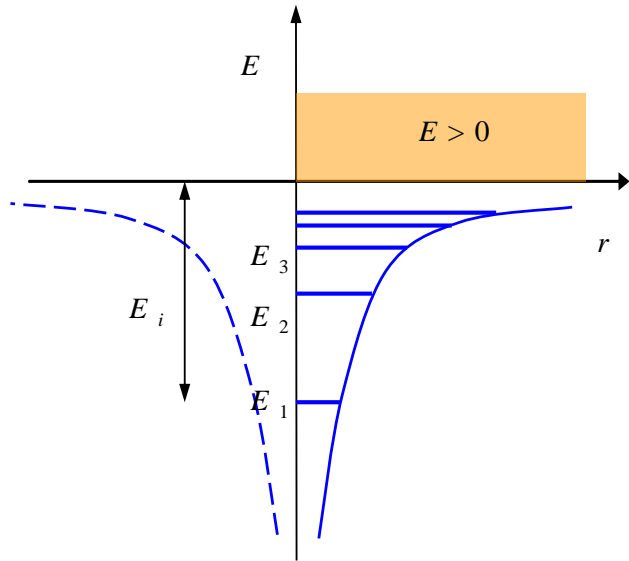
n – главное квантовое число.

При $E < 0$ движение электрона связанное, он находится внутри гиперболической потенциальной яме.

С ростом n энергетические уровни располагаются ближе друг к другу,

при $n = \infty$ $E_{\infty} = 0$.

При $E > 0$ электрон свободный, электрон ушёл из атома, атом ионизовался, спектр непрерывный.



Энергия ионизации атома H_2 :

$$E_i = -E_1 = \frac{me^4}{8h^2 \epsilon_0^2} = 13,6 \text{ эВ.}$$