

## IV. Строение атома и Периодическая система элементов.

### Лекция 1

#### 1.1. Общее представление об атоме. Модель строения атома.

В химии своеобразными элементарными частицами являются атомы, из которых построены все химические индивиды.

Громадное разнообразие химических соединений (более 2 млн., из которых  $\approx 300$  тыс. неорганических) обусловлено различным сочетанием атомов химических элементов в молекулы и немолекулярные вещества.

Способность атома вступать в химические соединения, его химические и физические свойства определяются структурой атома, отсюда для химии первостепенное значение имеет внутреннее строение атома и в первую очередь, структура его электронной оболочки.

Мысль о дискретном (прерывистом) строении всего сущего зародилась в глубокой древности.

В V веке до нашей эры Левкипп и Демокрит первыми употребили слово «атом» для обозначения мельчайших неделимых частиц материи («атом» - atoms – по-гречески значит «неделимый»). Самым последовательным атомистом в XVIII веке был М.В. Ломоносов.

Гипотеза об атомном строении материи получила признание лишь в середине XIX века, в форме, предложенной английским ученым Дальтоном, который, как и все его предшественники-атомисты, считая атомы самым маленькими кирпичиками мироздания.

Представление об атомах, как о мельчайших, неделимых частиц материального мира существовало в науке до начала XX века.

Открытие периодического закона в 1869г. Д.И. Менделеевым и создание периодической системы химических элементов завершили развитие атомистических представлений в XIX веке. Это открытие подготовило наступление нового этапа – изучения структуры атомов.

В конце XIX и в начале XX веков были открыты явления, которые можно было истолковать только исходя из представлений о сложности и делимости атома. Это изучение катодных лучей, явление радиоактивности и т.д.

В первой трети XX века стало известно, что атом состоит, по крайней мере, из 3-х видов элементарных частиц – электрона, протона и нейтрона. Были предложены первые модели строения атомов.

Согласно модели первооткрывателя электрона в 1897 г. Гиомсона (1904 г.)

Атом представляет собой «сферу положительного электричества» одинаковой плотности по всему объему диаметром порядка  $1 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ ). Электроны как бы плавают в этой сфере, нейтрализуя положительный заряд. При химических реакциях электроны могут переходить от одних атомов к другим с образованием заряженных частиц –

ионов. Эта первая модель строения атома получила впоследствии название «пудинг Томсона». Однако модель Томсона имела большой недостаток, объяснить который он не мог – почему собственно атом существует, так как нарушался закон Кулона.

В создании современной теории строения атома особую роль сыграли Эрнест Резерфорд, построивший «планетарную модель» атома, и Нильс Бор, выдвинувший первую квантовую теорию атома.

Согласно «планетарной модели» Резерфорда (1911 год.) в центре атома имеется положительно заряженное ядро (диаметр  $1 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ ), в котором сосредоточена почти вся масса атома; вокруг ядра по орбитам движутся отрицательно заряженные электроны. Диаметр атома равен  $1 \text{ \AA}$ .

Но электроны, двигаясь вокруг ядра с ускорением (на них действует центростремительная сила), должны были бы согласно электромагнитной теории, непрерывно излучать энергию и, в конце концов, упасть на ядро. В этом была ошибка теории.

В 1913 году гениальный датский физик Нильс Бор предложил свою теорию строения атома, которая явилась промежуточной ступенью на пути и волновой механике.

Основные положения своей теории строения атома Бор сформулировал в виде двух постулатов. Первый постулат Бора: электрон в атоме может находиться только в стационарных или квантовых состояниях с дискретными значениями энергии (условие квантования орбит). Второй постулат Бора (условие частот): при переходе из одного стационарного состояния в другое атом испускает или поглощает квант энергии, частота которого определяется соотношением  $h\nu$ , где  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота колебания.

Теория Бора не была последовательной и содержала внутренние противоречия: с одной стороны она базировалась на модели Резерфорда и классических законах Ньютона и Кулона, а с другой вводились квантовые постулаты, не связанные с классической физикой. Заслуга Бора и состоит в том, что он уточнил классическую теорию строения атома новой (неклассической) теорией квантов Планка.

На смену теории Бора пришла квантовая теория строения атома, которая учитывает волновые свойства электрона.

Поскольку химические свойства атомов и молекул зависят почти исключительно от строения электронных оболочек, а не от ядра, поэтому мы главным образом будем рассматривать электронную структуру атомов.

Модель атома – это упрощенное и наглядное изображение сложной системы.

Современная модель строения атома заключается в следующем.

Атом представляет собой сложную микросистему находящихся в движении элементарных частиц (несколько сотен)

Атом – это электронейтральная система, состоящая из положительно заряженных электронов, распределенных в пространстве вокруг ядра.

В центре атома находится положительно заряженное ядро, занимающее ничтожную часть пространства внутри атома. Радиус ядра атома водорода  $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}$ , радиус атома водорода  $0,53 \text{ \AA}$ . Радиусы атомов равны  $0,53 - 3 \text{ \AA}$ .

Весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточена в его ядре (масса электрона равна  $1/1836$ ).

Ядра атомов состоят из протонов и нейтронов (общее название – нуклоны).

Число протонов в ядре равно порядковому номеру элемента, а сумма чисел протонов и нейтронов равна атомной массе.

Протоны – положительно заряженные частицы (относительная масса равна 1) ядра атома. Каждый элемент имеет специфическое число протонов. Оно определяет общий положительный заряд ядра и место элемента в периодической системе.

Нейтроны – Электрически нейтральные частицы (с массой, равной массе протона). Число нейтронов в ядрах одного и того же элемента может быть различным.

Вне ядра находятся электроны – это отрицательно заряженные частицы (с массой, равной  $\approx 1/1836$  массы протона). Число электронов в оболочке атома равно числу протонов в ядре атома.

Число протонов = заряду ядра (+) = числу электронов (-) порядковому номеру элемента.

#### Свойства элементарных частиц.

частица	символ	масса		заряд	
		кг.	относит. ед.	кл.	усл. ед.
протон	p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,007276	$1,602 \cdot 10^{-19}$	+1
нейтрон	n	-	1,008665	0	0
электроны	$\bar{e}$	$9,11 \cdot 10^{-31}$	$5,49 \cdot 10^{-4}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$	-1

Различные виды атомов имеют общее название – нуклиды.

Нуклиды характеризуются тремя фундаментальными параметрами: A – атомная масса, Z – заряд ядра, равный числу протонов и N – число нейтронов в ядре.

$$A=Z+N, \text{ т.е. } Z=A-N; N=A-Z.$$

Химический элемент – это вид атомов, имеющих одинаковый заряд ядра (Z), он обозначается  ${}^A_Z Y$ . Например  ${}^{55,84}_{26} Fe$ , где A – атомная масса элемента, а  $Z^{26}$  – порядковый номер 26 – число протонов, электронов; число нейтронов  $56-26=30$ .

Нуклиды с одинаковым Z, но различными A и N называются изотопами.

Изотопы – разновидности элементов, ядра атомов которых содержат одинаковое количество нейтронов. Например:

${}^1_1\text{H}$  - протий

${}^2_1\text{H}$  - Д- дейтерий. В природе Д : Н = 1 : 6800. по числу их атомов;

${}^3_1\text{H}$  - Т – тритий. В природе находятся в ничтожно малых количествах, радиоактивен.

В таблице Менделеева для каждого элемента дана средняя атомная масса всех его изотопов, например  ${}^{1,00794}\text{H}$ .

Нуклиды с одинаковой  $A$  и различными  $Z$  и  $N$  называются изобарами, т.е. изобары – это элементы с разными порядковыми номерами, но одинаковой атомной массой.

Например:  ${}^{70}_{30}\text{Zn}$ ,  ${}^{70}_{32}\text{Ge}$ ;  ${}^{124}_{50}\text{Sn}$ ,  ${}^{124}_{52}\text{Te}$ ,  ${}^{124}_{54}\text{Xe}$ .

Нуклиды с одинаковым  $N$  и различными  $Z$  и  $A$  называются изотонами.

Например:  ${}^{14}_6\text{N}$ ;  ${}^{15}_7\text{N}$ ;  ${}^{16}_8\text{O}$ ;  $N=8$ .

### 1.1.1. Поведение электрона в атоме.

Современные представления об атомах и молекулах изучает квантовая механика, в отличие от классической механики, изучающей макрообъекты, подчиняющиеся законам Ньютона.

Представление о поведении электронов, как микрообъектах основано на четырех элементах квантовой теории строения атома:

1. Квантовый характер энергетических изменений;
2. Корпускулярно-волновая природа электрона;
3. Неопределенность положения и скорости электрона. Принцип неопределенности Гейзенберга;
4. Описание состояния электрона волновой функцией. Уравнение Шредингера.

Рассмотрим эти положения.

#### 1.1.1. Квантовый характер энергетических изменений.

Согласно квантовой теории изучения Планка (1900 год) в системе микрообъектов энергия поглощается и испускается не непрерывно, а дискретно, отдельными порциями-квантами.

Энергия кванта  $E$  связана с Частотой излучения  $\nu$  согласно уравнению Планка  $E=h\nu$ , где  $h$  – постоянная Планка, равная  $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ . При этом частота колебаний испускаемого луча и длина волны  $\lambda$  связаны так, что их произведение равно скорости света  $C$  ( $\tilde{\nu} = 2,997 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1} / \tilde{\nu}$ ):  $\lambda\nu = \tilde{\nu}$ .

Из этих соотношений следует, что чем  $<\lambda$  или чем  $>\nu$ , тем  $>$  энергия кванта и наоборот.

Излучение или поглощение энергии совершается только в количестве одного кванта, т.е. энергии определенной частоты или длины волны.

Состояние электрона в атоме с наименьшей энергией называется основным или нормальным ( $E_{\text{осн.}}$ ). При поглощении энергии  $h\nu$  электрон переходит в состояние с большей энергией, которое называется

возбужденным (E возб). Возвращаясь в основное состояние электрон изучает то же количество энергии

$$E \text{ возб.} - E \text{ осн.} = h\nu \rightarrow \text{по центру}$$

### 1.2.2. Корпускулярно-волновая природа электрона. Уравнение Луи де Бройля

Известно, что свет проявляет свойства частиц – фотонов (фотоэффект А.Г. Столетова, 1889 год) и свойства волны (интерференция, дифракция), т.е. свет обладает двойственной корпускулярно-волновой природой.

$\lambda = \frac{h}{m \cdot c}$ , где  $\lambda$  - длина волны,  $m$  – масса фотона,  $C$  – скорость в пустоте,  $h$  – постоянная Планка.

Эта формула выводится из известного уравнения Эйнштейна, выражающего закон эквивалентности массы  $m$  и энергии  $E$  материального объекта.

$$E = mc^2$$

И уравнения Планка

$$E = h\nu$$

Из равенств  $mc^2 = h\nu$

$$\nu = \frac{mc^2}{h}$$

$$\text{Так как } \nu = \frac{c}{\lambda}, \text{ то } \frac{c}{\lambda} = \frac{mc^2}{h}, \text{ откуда } \lambda = \frac{h}{mc}$$

Произведение массы тела на его скорость называется количеством движения тела или его импульсом. Обозначая импульс фотона через  $P$ ,

$$\text{получим } \lambda = \frac{h}{p}$$

Полученное уравнение выведено, исходя из того, что фотону присущи как волновые, так и корпускулярные свойства.

Французский ученый Луи де Бройль в 1924 году предположил, что корпускулярно-волновая двойственность присуща не только фотонам, но и электронам.

Поэтому электрон должен проявлять волновые свойства и для него, как и для фотона, должно выполняться последнее уравнение, которое часто называют уравнением Луи де Бройля.

Следовательно, для электрона с массой  $m$  и скоростью  $V$  можно написать:  $\lambda = \frac{h}{mV}$

Это соотношение является универсальным, справедливым для микрочастиц любой природы.

Из этого уравнения видно, что у частиц длина волны де Бройля тем  $<$ , чем  $> m$ .

Итак, электрон – это:

«волна	↔	частица»
уменьшение $m$	← →	увеличение $m$
увеличение $\lambda$		уменьшение $\lambda$
уменьшение $E$		увеличение $E$

### 1.1.2. Неопределенность положения и скорости электрона. Принцип неопределенности Гейзенберга

Кажущуюся двойственную природу микрочастиц объясняет установленный Вернером Гейзенбергом (Австрия) в 1927 году принцип неопределенности – основной принцип квантовой механики:

Точное определение одновременно скорости и положения микрочастицы невозможно. Причина в волновых свойствах.

Согласно принципу неопределенности произведение неопределенности скорости  $\Delta V$  и неопределенности положения  $\Delta X$  не может быть  $<$  чем  $\frac{h}{2\pi m}$ , т.е.

$$\Delta V * \Delta X \geq \frac{h}{2\pi m}; \quad \frac{h}{2\pi} = \hbar$$

$$\Delta V * \Delta X \geq \frac{\hbar}{m} \quad \hbar = 1,054 * 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \quad \hbar - \text{постоянная Дирака.}$$

$\Delta V \Delta X$  - погрешности в определении скорости и положения электрона.

В микромире неизбежна неопределенность результатов определения. Чем точнее определены координаты частицы, чем меньше неопределенность ( $\Delta \vec{O}$ ), тем менее определенной становится величина её скорости ( $> \Delta V$ ) и наоборот. Отсюда ясно, что нельзя точно описать размеры и формы орбиты, а также размер и форму атома. Все, что можно сказать о положении электрона в атоме, - это только вероятность его нахождения в какой-либо области пространства вокруг ядра. Поэтому представление об электроне, вращающемся по орбите вокруг ядра, не соответствует свойствам микромира.

### 1.1.3. Описание состояния электрона волновой функцией. Уравнение Шрёдингера

Так как движение электрона в атоме имеет волновой характер, квантовая механика описывает его движение в атоме при помощи так называемой волновой функции  $\psi$ .

В разных точках атомного пространства эта функция принимает разные значения. Математически это записывается равенством:

$$\psi = F(x, y, z), \text{ где}$$

$x, y, z$  – координаты точки в пространстве.

Физический смысл волновой функции объяснить пока трудно, имеет определенный физический смысл ее квадрат  $\psi^2$ . Он характеризует

вероятность нахождения электрона в данной точке атомного пространства. Величина  $\psi^2 \Delta V$  представляет собой вероятность обнаружения электрона в элементе объема  $\Delta V$ .

В качестве модели состояния электрона в атоме в квантовой механике принято представление об электронном облаке, плотность соответствующих участков которого пропорциональна вероятности нахождения там электрона. Под электронным облаком условно понимают область пространства вблизи ядра атома, в котором сосредоточена преобладающая часть ( $\approx 90\%$ ) заряда и массы электрона.

Электронное облако – пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно пребывание электрона, называется атомной орбиталью АО.

Вычисление вероятности нахождения электрона в данном месте атома (молекулы) и его энергии – сложная математическая задача. Она решается с помощью волнового уравнения Шрёдингера.

В 1925 году Шрёдингер предложил, что состояние электрона в атоме описывается уравнением стоячей электромагнитной волны. Подставив в него  $\lambda$  из уравнения Луи де Бройля, он получил уравнение, связывающее энергию электрона с пространственными координатами и волновой функцией  $\psi$ , которая в этом уравнении соответствует амплитуде трехмерного волнового процесса. Уравнение Шрёдингера имеет вид:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + u\psi = E\psi, \text{ где}$$

$h$  – постоянная Планка;

$m$  – масса электрона;

$\nabla^2$  ( ) – сумма вторых производных волновой функции  $\psi$  по координатам  $x, y, z$ ;

$u$  – потенциальная энергия электрона;

$E$  – полная энергия электрона;

$\psi = f(x, y, z)$  – волновая функция, описывающая состояние электрона в атоме – функция пространственных координат  $x, y, z$ .

Часто все математические действия над  $\psi$  - функцией, указанные в левой части уравнения, обозначают буквой  $\hat{H}$ , тогда это уравнение приобретает простую форму:

$$\hat{H} \psi = \hat{A} \psi, \text{ где}$$

$\hat{H}$  – оператор Гамильтона. Выражение  $\hat{H} \psi$  обозначает определенное действие над  $\psi$ , чтобы получить зависимость  $E$  от  $\psi$ .

Волновое уравнение Шрёдингера в квантовой механике играет такую же роль, как законы Ньютона в классической механике.

Решения уравнения возможны только при вполне определенных дискретных значениях энергии электрона. Различным функциям  $\psi_1, \psi_2, \psi_3 \dots \psi_n$ , которые являются решением волнового уравнения, каждой соответствует свое значение энергии  $\hat{A}_1, \hat{A}_2, \hat{A}_3 \dots \hat{A}_n$ .

Уравнение Шрёдингера точно решено для атома водорода H и для одноэлектронных ионов  $He^+, Li^+, Be^+, B^+, C^+, N^+, O^+, F^+, Ne^+, Na^+, Mg^+, Al^+, Si^+, P^+, S^+, Cl^+, Ar^+, K^+, Ca^+, Sc^+, Ti^+, V^+, Cr^+, Mn^+, Fe^+, Co^+, Ni^+, Cu^+, Zn^+, Ga^+, Ge^+, As^+, Se^+, Br^+, Kr^+, Rb^+, Sr^+, Y^+, Zr^+, Nb^+, Mo^+, Tc^+, Ru^+, Rh^+, Pd^+, Ag^+, Cd^+, In^+, Sn^+, Sb^+, Te^+, I^+, Xe^+, Cs^+, Ba^+, La^+, Ce^+, Pr^+, Nd^+, Pm^+, Sm^+, Eu^+, Gd^+, Tb^+, Dy^+, Ho^+, Er^+, Tm^+, Yb^+, Lu^+, Hf^+, Ta^+, W^+, Re^+, Os^+, Ir^+, Pt^+, Au^+, Hg^+, Tl^+, Pb^+, Bi^+, Po^+, At^+, Rn^+, Fr^+, Ra^+, Ac^+, Th^+, Pa^+, U^+, Np^+, Pu^+, Am^+, Cm^+, Bk^+, Cf^+, Es^+, Fm^+, Md^+, No^+, Lr^+$ , для других атомов оно постулировано. Однако его правильность подтверждена опытом.