

СОВРЕМЕННАЯ МОДЕЛЬ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОНА В АТОМЕ

Изучение радиоактивности началось в 1896 г., француз Беккерель изучал соединения урана, 1898 г. – открытие Б и М. Кюри полония и радия. Исследованиями супругов Кюри и английского физика Э. Резерфорда было установлено, что радиоактивное излучение неоднородно. Под действием магнитного поля оно разделяется на три пучка:

- 1) Лучи, не отклоняющиеся, следовательно, не несущие эл. заряда – γ -лучи, представляющие собой электромагнитное излучение, сходное с рентгеновскими лучами;
- 2) β -лучи – поток электронов;
- 3) α -лучи – положительные ионы гелия.

На основании серии опытов по рассеянию α -частиц фольгой в 1911г. Э. Резерфорд предложил ядерную модель атома. Атом состоит из положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена преобладающая часть массы атома, и вращающихся вокруг него электронов. Положительный заряд ядра нейтрализуется суммарными отрицательным зарядом электронов, так что атом в целом электронейтрален. Возникающая вследствие вращения электронов центробежная сила уравновешивается силой электростатического притяжения электронов к противоположно заряженному ядру. Размеры ядра очень малы по сравнению с размерами атома в целом: диаметр атома – величино порядка 10^{-8} см., а диаметр ядра $10^{-13} - 10^{-12}$ см.

Теория Резерфорда содержит два основных противоречия:

- 1) нет объяснения устойчивости атома;
- 2) нет объяснения линейчатому характеру спектра веществ.

В 1913 г. Нильс Бор предложил теорию, объединяющую ядерную модель атома с квантовой теорией света. Она имеет следующую историю. В 1900 г. Макс Планк показал, что способность нагретого тела с лучеиспусканию можно правильно количественно описать, только предположив, что лучистая энергия испускается и поглощается телами не непрерывно, а дискретно, т.е. отдельными порциями – квантами с энергией:

$$E = h\nu$$

Где ν - частота излучения

$h=6.625 \cdot 10^{-27}$ эрг*с – постоянная Планка.

В 1905 г. А. Эйнштейн, анализируя явление фотоэлектрического эффекта (испускание металлом электронов под действием падающего на него света) пришёл к выводу, что электромагнитная (лучистая) энергия существует только в форме квантов и что следовательно, улучшение представляет собой поток неделимых материальных «частиц» (фотонов), энергия которых определяется уравнением Планка. Фотону присуща корпускулярно-волновая двойственность: он обладает свойствами и частицы (взаимодействует как единое целое с электроном металла, давление света), и волны (интерференция и дифракция).

Далее Нильс Бор в 1913 г. Сформулировал постулаты:

1. Электрон может вращаться вокруг ядра не по любым, а только по некоторым определённым круговым орбитам (стационарным).
2. Двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает электромагнитной энергии.
3. Излучение происходит при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую. При этом испускается или поглощается квант электромагнитного излучения, энергия которого равна разности энергий атома в конечном и исходном состояниях.

Эти постулаты подтверждены расчётом спектра водорода.

Теория Бора противоречила законам классической механики. Она показала, что нельзя автоматически распространять законы природы, справедливые для больших тел, - объектов макромира, - на ничтожно малые объекты микромира – атомы, электроны, фотоны. Поэтому возникла задача разработки новой физической теории, пригодной для непротиворечивого описания свойств и поведения объектов макромира. При этом в случае макроскопических тел выводы этой теории должны совпадать с выводами классической механики и электродинамики (принцип соответствия, выдвинутый Н. Бором).

Эту задачу решила квантовая механика. Главный тезис квантовой механики – микрочастицы имеют волновую природу, а волны свойства частиц. Т.е. электрон обладает корпускулярно-волновым дуализмом.

$E = h\nu$ (1) – уравнение Планка для фотона, отражающие его корпускулярные свойства. Его волновые свойства находят выражение в уравнении:

$$\lambda\nu = c \Rightarrow \nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

Где λ - длина волны электромагнитного колебания. c - скорость света.

(2) \rightarrow (1), получаем:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (3)$$

С другой стороны по Эйнштейну, фотон обладает некоторой массой m и его энергия может быть выражена как

$$E = mc^2 \quad (4)$$

$$(4) = (3) \rightarrow \frac{hc}{\lambda} = mc^2 \Rightarrow \frac{h}{\lambda} = mc \Rightarrow \lambda = \frac{h}{mc} \quad (5)$$

В 1924 г. Луи де Бройль предположил, что корпускулярно волновая двойственность присуща и электронам, и для него справедливо соотношение, аналогичное (5):

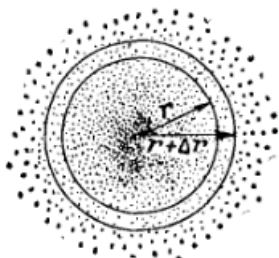
$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{Уравнение де Бройля (6)}$$

Подтвердилось при изучении интерференции и дифракции электронов.

Квантовая механика рассматривает вероятность нахождения электрона в пространстве вокруг ядра. Быстро движущийся электрон может находиться в любой части пространства, окружавшего ядро, и различные его положения рассматриваются как электронное облако с определённой плотностью отрицательно заряда. Иными словами, электрон, как бы «размазан» вокруг ядра в виде электронного облака.

Электронное облако – это квантово-механическая модель электрона в атоме.

Плотность эл. облака неравномерна. Максимальная плотность отвечает наибольшей вероятности нахождения электрона в данной области пространства. Электрон атом водорода образует электронное облако в виде шара. Вблизи ядра эл. плотность практически равно нулю, т. е. электрон здесь практически не бывает. По мере удаления от ядра электронная плотность возрастает и достигает максимального значения на расстоянии 0.53 \AA .



Значит, на расстоянии 0.53 \AA от ядра наиболее вероятно нахождение движущегося электрона. Чем прочнее электрон связан с ядром, тем более плотным по распределению заряда и меньшим по размерам должно быть электронное облако.

Пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называется орбиталью. В нем заключено ~90% электронного облака.

Рассмотрим энергетическое состояние электрона в атоме. Для этого возьмём упрощённую модель атома (одномерный атом), в котором электрон может совершать лишь колебательные движения между крайними точками. Будем считать так же, что границы атома непроницаемы для электрона, так что он может находиться только внутри атома. Электрон – устойчив и имеет волновую природу. Поэтому проведём аналогию между состоянием электрона в атоме и состоянием звучащей струны, на которой образуются так называемые стоячие волны. Если длина атома равна L , то для случаев а, б и в длина волны де Бройля равна:

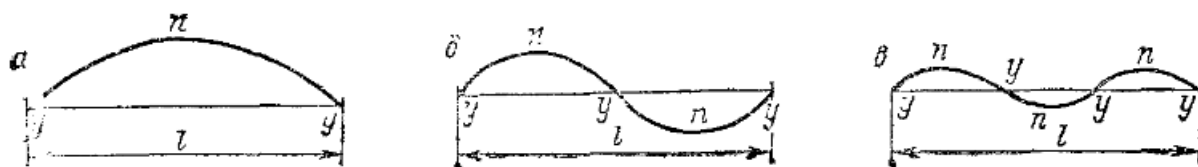


Рис. 6. Стоячие волны на струне.

$$\lambda_1 = 2l = \frac{2l}{1}$$

$$\lambda_2 = \frac{2l}{2} = l$$

$$\lambda_3 = \frac{2l}{3}$$

Следовательно, стоячая волна может образоваться только при условии

$$\lambda = \frac{2l}{n}, \text{ где } n=1, 2, 3 - \text{ целое число.}$$

$$\text{С другой стороны } \lambda = \frac{h}{mv} \Rightarrow \frac{2l}{n} = \frac{h}{mv}$$

Выразим скорость электрона $\frac{hn}{2lm}$

Найдём его кинетическую энергию. $E = \frac{mv^2}{2} = \frac{\cancel{m}}{2} \frac{h^2 n^2}{4l^2 m^2} = \frac{h^2}{8l^2 m} n^2$

Очевидно, что энергия квантована, т. е. может иметь только чётко определённый уровень. Это справедливо и для одноимённого, и для реального атома. Возможные энергетические состояния электрона в атоме определяются величиной главного квантового числа n. Наименьшей энергией электрон обладает при n=1; с увеличением n энергия электрона возрастает. Поэтому состояние электрона, характеризующееся определённым значением главного квантового числа, принято называть энергетическим уровнем электрона в атоме: при n=1 электрон находится на первом энергетическом уровне, при n=2 на втором и т. д.

Главное квантовое число определяет и размеры электронного облака: большим размерам эл. облака соответствует более высокая энергия электрона \Rightarrow большее n. Электроны же, характеризующиеся одним и тем же значением n, образуют в атоме эл. облака приблизительно одинаковых размеров; поэтому говорят о существовании в атоме электронных слоёв или электронных оболочек, отвечающих определённым значениям n.

Приняты обозначения:

N	1	2	3	4	5	6	7
эн.	К	L	M	N	O	P	Q
уровень							

Орбитальное квантовое число.

Формы электронных облаков.

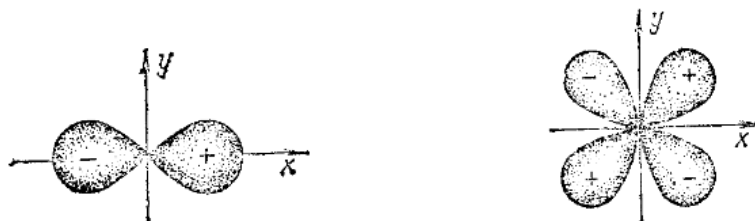
Исходя их представления о наличии у электрона волновых свойств, Эрвин Шредингер в 1925 г. Предположил, что состояние движущегося в атоме электрона должно описываться известным в физике уравнением стоячей электромагнитной волны. Подставив в это уравнение вместо длины волны её значение из уравнения де Бройля $\lambda = \frac{h}{mv}$, он получил новое уравнение, связывающее mv энергию электрона с пространственными координатами и так называемой волновой функцией Ψ , соответствующей в этом уравнении амплитуде волнового процесса. Величина Ψ^2 обладает

замечательным свойством: чем больше значение Ψ^2 в данной области пространства, тем выше вероятность того, что электрон проявит здесь своё действие, т.е. что его существование будет обнаружено в каком либо физическом процессе. Т.О. плотность электронного облака пропорциональна квадрату волновой функции. Иными словами, решив волновую функцию и найдя её квадрат, можно определить форму электронного облака. Поскольку энергия электрона квантована \Rightarrow форма облака так же чётко определена. Ввиду сложности решение уравнения Шредингера мы рассматривать не будем. Приведём только выводы, из него следующие:

Форма облака определяется орбитальным квантовым числом l , которое может принимать значения от 0 до $(n-1)$. Состояние электрона, характеризующиеся различными значениями l , принято называть энергетическими подуровнями:

l	0	1	2	3
Подуровень	S	P	d	f

В соответствии с Ψ^2 S – орбиталь имеет форму шара, p – орбиталь – объемная восьмёрка, а d-орбиталь – четырёхлепестковая фигура:

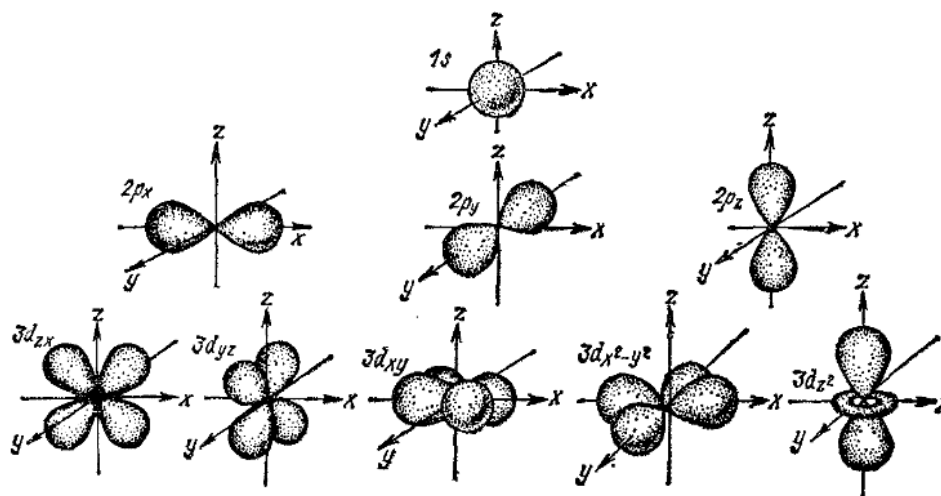


Схематическое изображение электронного облака 2p-электрона.
Схематическое изображение электронного облака 3d-электрона.

Ориентация электронного облака так же не может быть произвольной, она так же выводится из уравнения Шредингера и определяется магнитным квантовым числом m. Оно может принимать любые увеличенные значения от $-l$ до $+l$.

Квантовое число m получило название магнитного, поскольку от его значения зависит взаимодействие магнитного поля электрона с внешним магнитным полем. При отсутствии внешнего поля электроны с одинаковыми значениями n и l , но с разными m обладают одинаковой энергией. При появлении внешнего магнитного поля определённой ориентации электроны с

различной ориентацией облаков получают разную «порцию» добавочной энергии.



Исследования атомных спектров привели к выводу, что электрон характеризуется ещё одной квантовой величиной, не связанной с движением электрона вокруг ядра, а определяющий его собственное состояние. Это спиновое квантовое число или спин (от англ. Spin – кручение, верчение) S . Оно может быть равно $+1/2$ или $-1/2$.

Четыре квантовых числа полностью определяют состояние электрона в атоме:

n – размеры электронного облака.

l – форма электронного облака.

m – ориентация электронного облака.

s – направление собственного движения (вращение вокруг оси).

Многоэлектронные атомы.

Исследование спектров многоэлектронных атомов показало, что здесь энергетическое состояние электронов зависит не только от n , но и от l , т.к. электрон в атоме не только притягивается ядром, но и испытывает отталкивание со стороны электронов, расположенных между данным электроном и ядром. Внутренние электронные слои как бы образуют своеобразный экран, ослабляющий притяжение электрона к ядру, т.е. экранируют внешний электрон от ядерного заряда. При этом для электронов,

различающихся значением орбитального квантового числа l , экранирование оказывается неодинаковым: самое слабое – у S -электронов.

Для определения состояния электрона в многоэлектронном атоме важное значение имеет принцип Паули: в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми. Из этого следует, что каждая атомная орбиталь, характеризующаяся определёнными значениями n , l и m , может быть занята не более чем двумя электронами, спины которых имеют одинаковые знаки. Два таких электрона называются спаренными.

Наиболее устойчивое состояние электрона в атоме соответствует минимальному возможному значению его энергии. Любое другое его состояние является возбуждённым, неустойчивым: из него электрон самопроизвольно переходит в состояние с более низкой энергией.

Правило Хунда: устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально.

Последовательность заполнения атомных электронных орбиталей в зависимости от n и l исследована В.М. Клечковским.

I правило Клечковского: при увеличении заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением $(n+l)$ к орбиталам с большим его значением.

II правило Клечковского: при одинаковых значениях суммы $(n+l)$ заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания значения n .

Размеры атомов и ионов.

Электронные облака не имеют резко очерченных границ. Поэтому понятие о размере атома не является строгим. Но если представить себе атомы в кристаллах простого вещества в виде соприкасающихся друг с другом шаров, то расстояние между центрами соседних шаров (т.е. между ядрами соседних атомов) можно принять равными удвоенному радиусу атома. Например межъядерное расстояние в кристаллах меди равно $2,56 \text{ \AA}$, \Rightarrow радиус атома меди равен $1,25 \text{ \AA}$.

Зависимость атомных радиусов от заряда атома носит периодический характер: с увеличением заряда в пределах одного периода размеры атома уменьшаются, т.к. увеличивается притяжение электронов внешнего слоя к ядру по мере возрастания его заряда. А при переходе к следующему периоду, т.е. с началом застройки нового электронного слоя, атомные радиусы увеличиваются.

Электроны наружного слоя, наименее прочно связанные с ядром, могут отрываться от атома и присоединяться к другим атомам, входя в состав наружного слоя последних. Атомы, лишившиеся одного или нескольких электронов, становятся положительными ионами. Атомы, присоединившие к себе электроны, заряжаются отрицательно и становятся отрицательными ионами. При этом происходит существенное изменение размеров атомов:

	Атом	Ион
Li	1.55 Å	Li ⁺ 0.68
Be	1.13	Be ²⁺ 0.34
O	0.66	O ²⁻ 1.36
F	0.64	F ⁻ 1.33

Энергия ионизации и сродство к электрону

Для отрыва электрона от атома с превращением последнего в положительный ион нужно затратить некоторую энергию, называемую энергией ионизации.

Её можно определить путём бомбардировки атомов электронами, ускоренными в электрическом поле. То наименьшее напряжение поля, при котором скорость электронов становится достаточной для ионизации атомов, называется потенциалом ионизации.

Энергию электрона часто выражают в электронвольтах (ЭВ). 1 ЭВ – энергия, которую приобретает электрон в ускоряющем электрическом поле с разностью потенциалов 1В. 1 ЭВ=23,069 ккал/моль.

Энергия ионизации, выраженная в ЭВ, численно равна потенциалу ионизации, выраженному в В.

При затрате достаточной энергии можно оторвать от атома 2,3 и более электрона, поэтому говорят о первом, втором, третьем и т.д. потенциале ионизации возрастают:

	I-й	II-й	III-й	
Li	5,39 эВ	75,6 эВ	122,4 эВ	
Be	9,32 эВ	18,2 эВ	153,8 эВ	
			217,7	

Чем меньше потенциал ионизации, тем сильнее должны быть выражены металлические свойства элемента.

Атомы могут не только отдавать, но и присоединять электроны. Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к свободному атому, называется средством атома к электрону [эВ]. Например, у водорода оно равно 0,75 эВ, кислорода 1,47 эВ, фтора 3,52 эВ.

Средство к электрону атомов металлов близко к нулю или отрицательно: присоединение электронов энергетически невыгодно. У неметаллов средство к электрону тем больше, чем ближе к благородному газу расположено вещество.

Строение атомных ядер.

Изотопы.

Атомные ядра состоят из протонов и нейтронов.

Протон + элементарная частица, обладающая массой 1,00728 углеродных единиц и положительным зарядом, равным по абсолютной величине заряду электрона.

Нейтрон – элементарная частица, обладающая массой 1,00867 уг. ед. и не несущая эл. заряда.

Сумма числа протонов и нейтронов, содержащихся в ядре атома, называется массовым числом атома (ядра).

Масса ядра всегда меньше суммы масс всех составляющих ядро частиц. Это явление получило название дефекта массы.

Величина энергии, выделяющейся при образовании данного ядра из протонов и нейтронов, называется энергией связи и характеризует его устойчивость.

Ядра всех атомов данного элемента имеют одинаковый заряд, т.е. содержат одинаковое число протонов. Но число нейтронов в ядрах этих

<http://cifra.studentmiv.ru/ekm-teoriya-1/>

атомов может быть различными. Атомы обладающие одинаковым зарядом ядра (и, следовательно, тождественными химическими свойствами), но разными массовым числом), называют изотопами.