

Неорганічна хімія

Роман Гладішевський



кафедра неорганічної хімії

*Львівський національний університет
імені Івана Франка*



Тема 23.

Будова атомів.

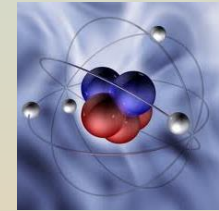
Перші моделі.



6371,3 км
($6,5 \cdot 10^6$ м)

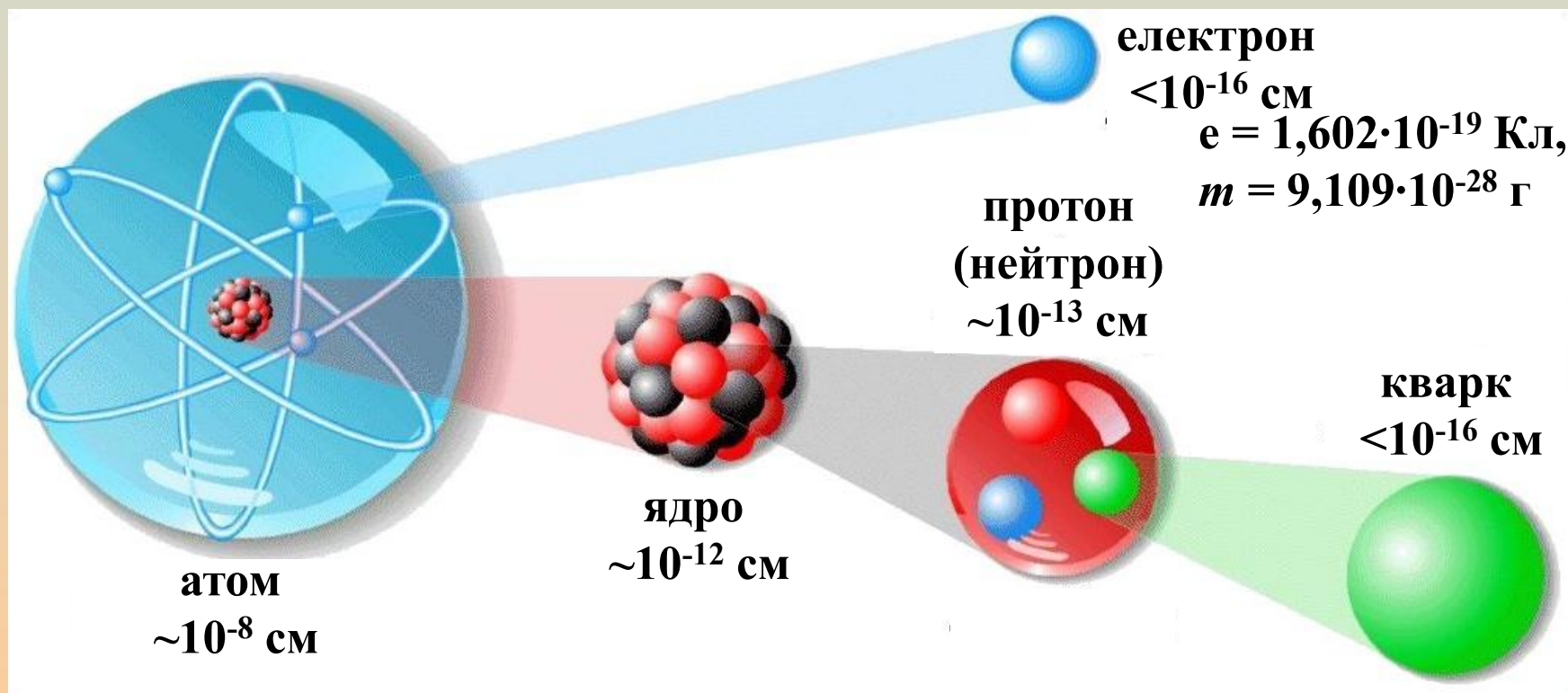


7-8 см
($7,5 \cdot 10^{-2}$ м)



1-2 Å
($1,5 \cdot 10^{-10}$ м)

Атом – найменша, хімічно неподільна електронейтральна частинка матерії, що складається з позитивно зарядженого ядра й негативно заряджених електронів і є носієм хімічних властивостей елемента.



Standard Model of Elementary Particles

three generations of matter
(elementary fermions)

three generations of antimatter
(elementary antifermions)

interactions / force carriers
(elementary bosons)

	I	II	III	I	II	III		
mass	$\approx 2.2 \text{ MeV}/c^2$	$\approx 1.28 \text{ GeV}/c^2$	$\approx 173.1 \text{ GeV}/c^2$	$\approx 2.2 \text{ MeV}/c^2$	$\approx 1.28 \text{ GeV}/c^2$	$\approx 173.1 \text{ GeV}/c^2$	0	$\approx 124.97 \text{ GeV}/c^2$
charge	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$-\frac{2}{3}$	$-\frac{2}{3}$	$-\frac{2}{3}$	0	0
spin	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	0
	u up	c charm	t top	\bar{u} antiup	\bar{c} anticharm	\bar{t} antitop	g gluon	H higgs
	d down	s strange	b bottom	\bar{d} antidown	\bar{s} antistrange	\bar{b} antibottom	γ photon	
	e electron	μ muon	τ tau	e^+ positron	$\bar{\mu}$ antimuon	$\bar{\tau}$ antitau	Z Z ⁰ boson	
	ν_e electron neutrino	ν_μ muon neutrino	ν_τ tau neutrino	$\bar{\nu}_e$ electron antineutrino	$\bar{\nu}_\mu$ muon antineutrino	$\bar{\nu}_\tau$ tau antineutrino	W^+ W ⁺ boson	W^- W ⁻ boson

QUARKS

LEPTONS

GAUGE BOSONS
VECTOR BOSONS

SCALAR BOSONS

CHARGE

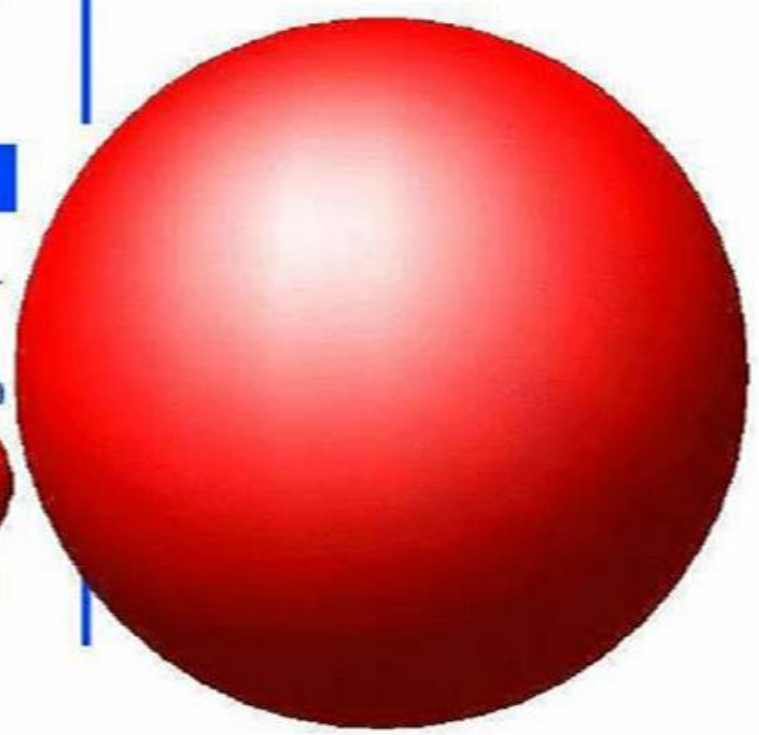
LEPTONS

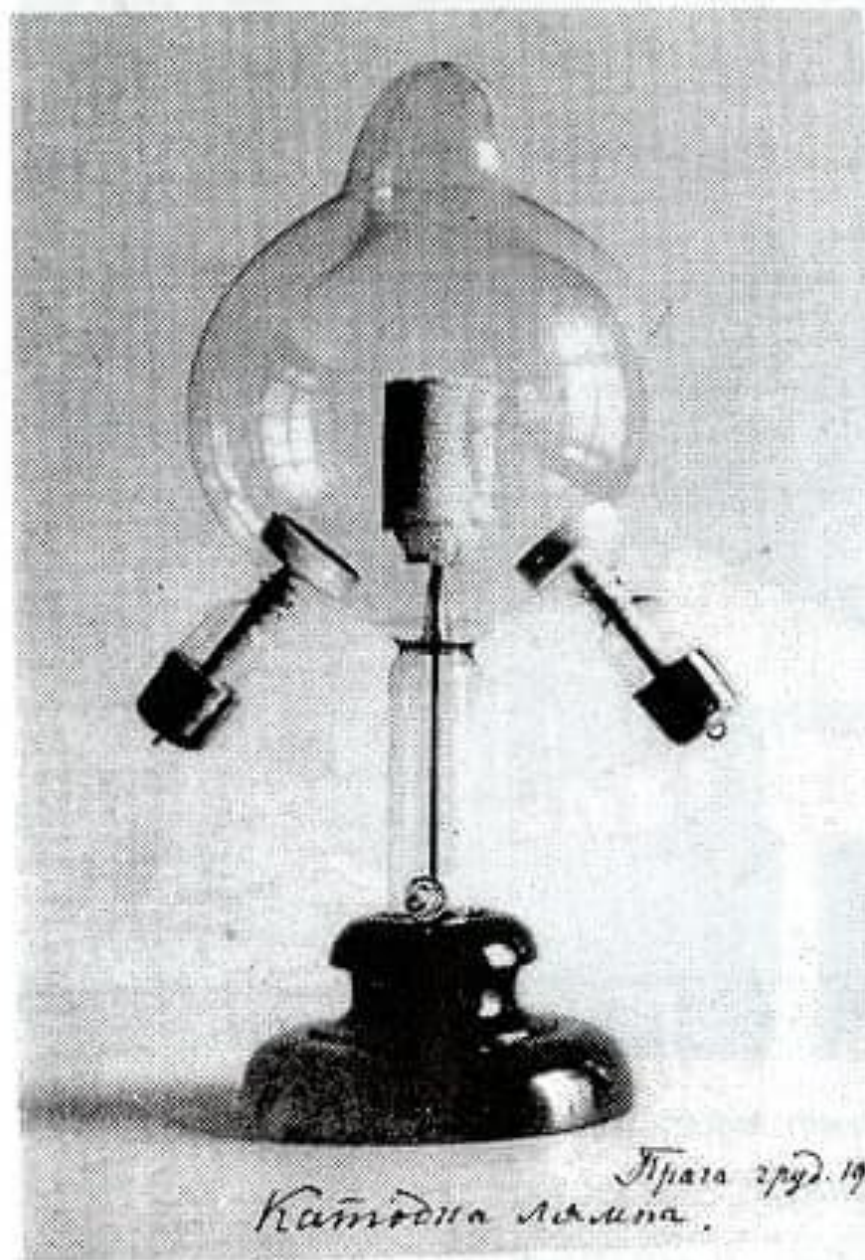
Masses in MeV

0	Electron Neutrino Mass ~0	Muon Neutrino ~0	Tau Neutrino ~0
-1	Electron .511	Muon 105.7	Tau 1777

QUARKS

+2/3	Up Mass: 5	Charm 1500	Top ~180 000
-1/3	Down 8	Strange 160	Bottom 4250





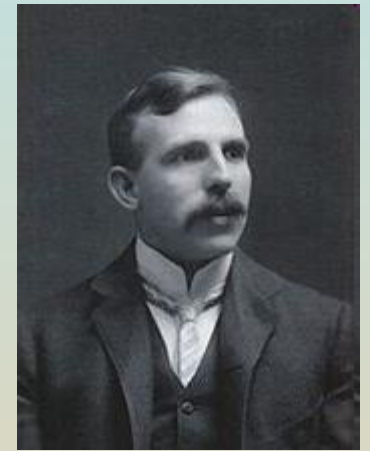
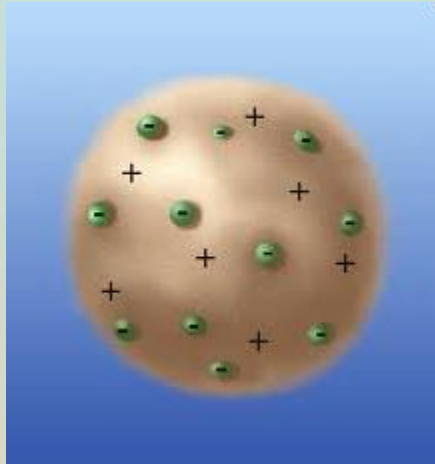
Листо груд. 1913
Катодна лампа.



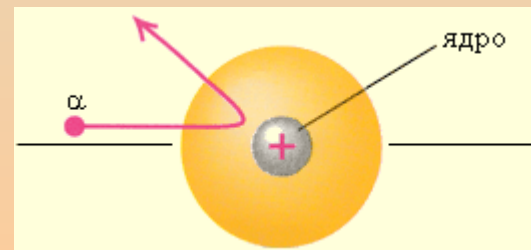
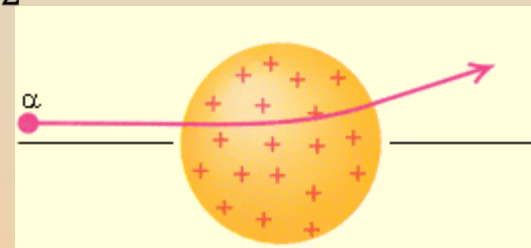
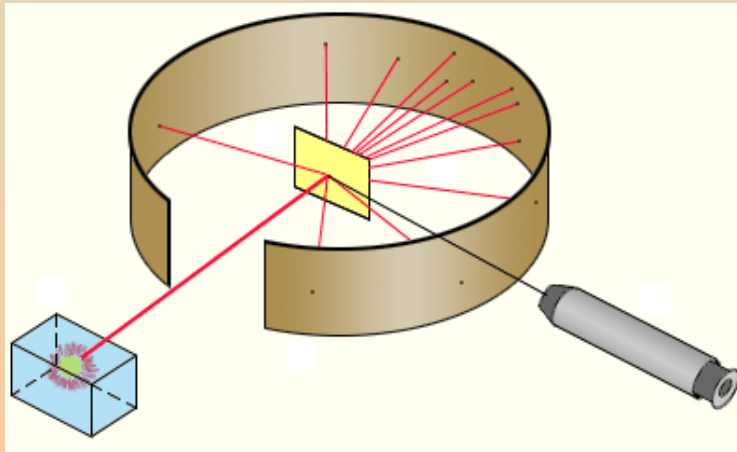
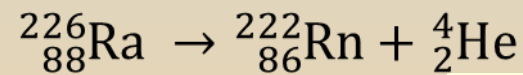
“Катодна лампа”
конструкції Івана Пулюя
з його підписом



Джозеф Джон Томсон
1856-1940



Ернест Резерфорд
1871-1937



Резерфорд (1911) кількісно оцінив заряд ядер різних хімічних елементів:

$$Z = \frac{A}{2} e .$$

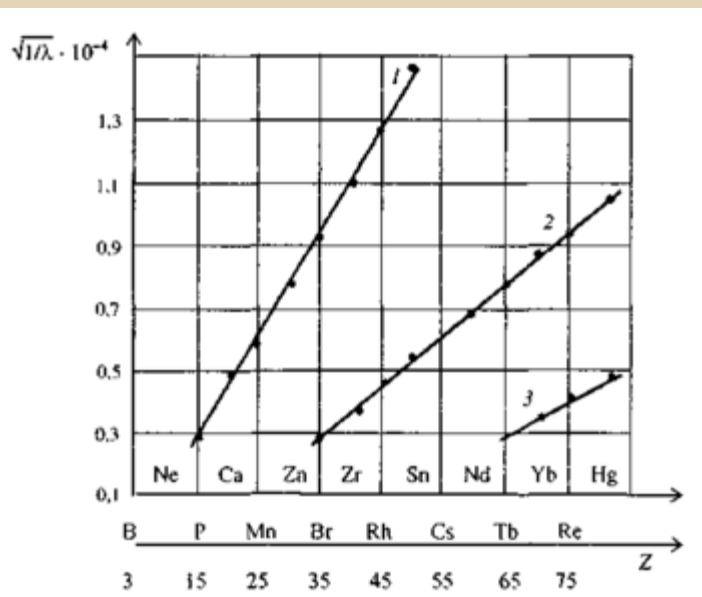


Генрі Мозлі
1887-1915

Закон Мозлі (1913):

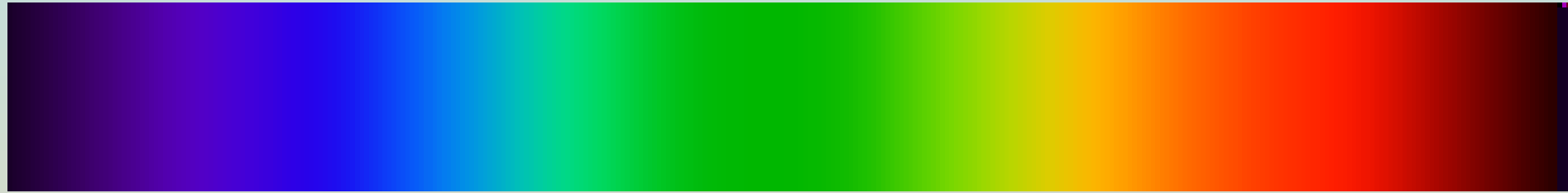
$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z - S_n}{n},$$

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b),$$



де ν – частота спектральних ліній; R – стала Рідберга; S_n – стала екранування; n – головне квантове число 1, 2, 3... (K-, L-, M-серії...)

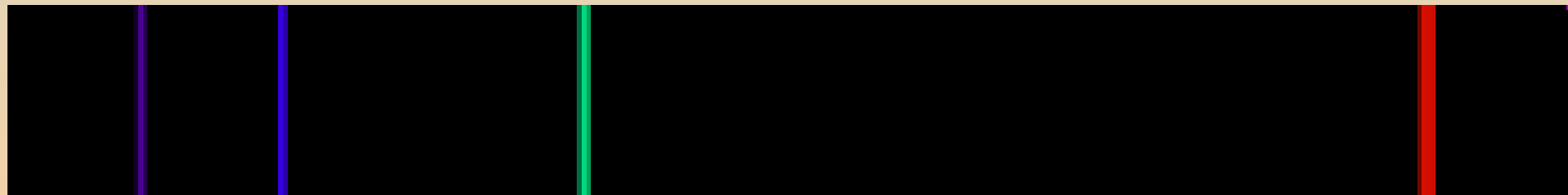
Атомні спектри



суцільний



поглинання



випромінювання

H_{δ}

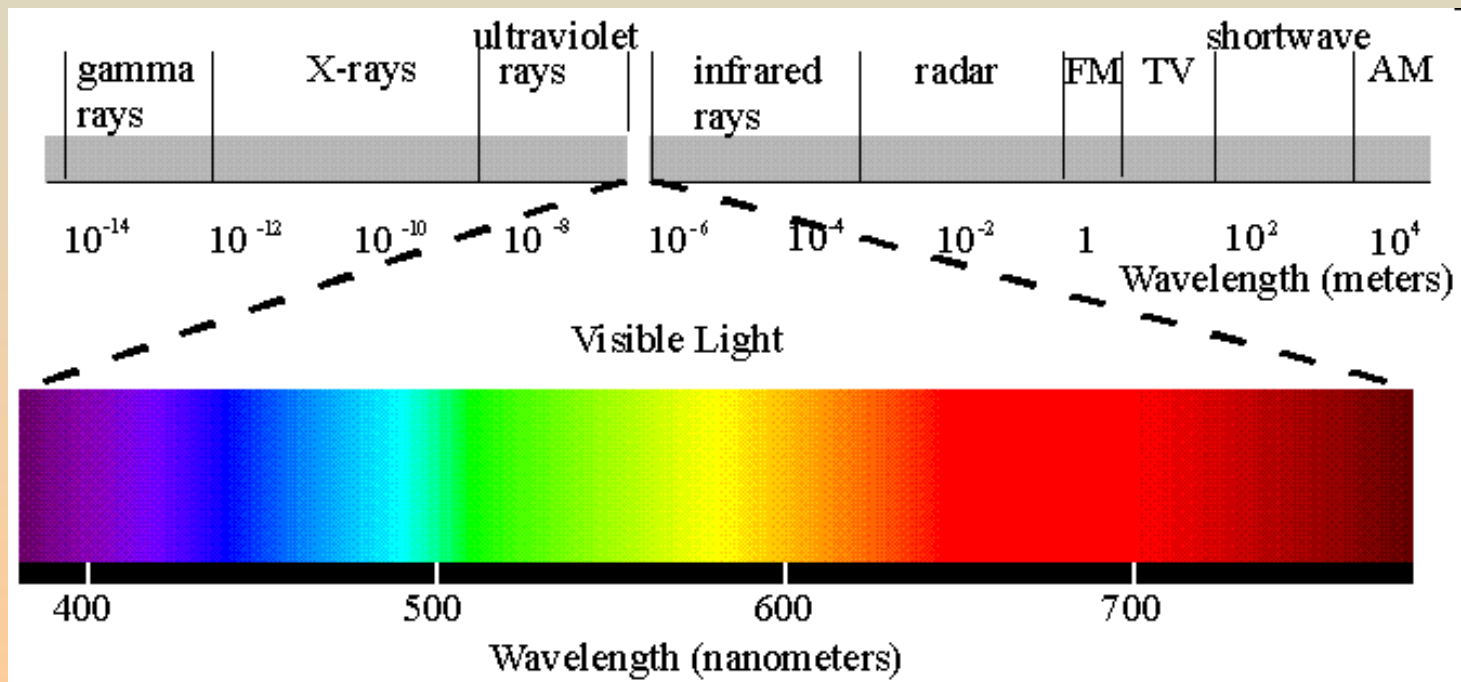
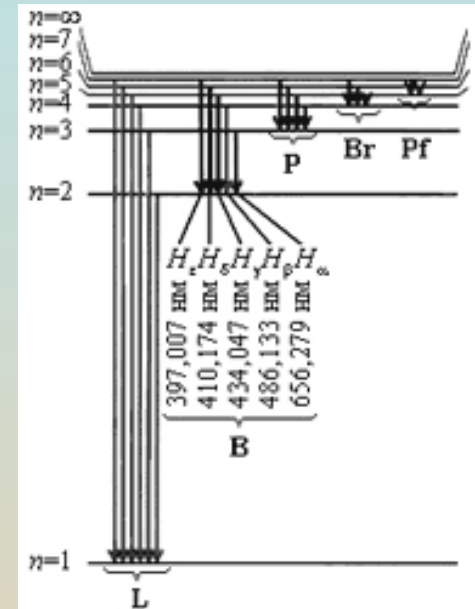
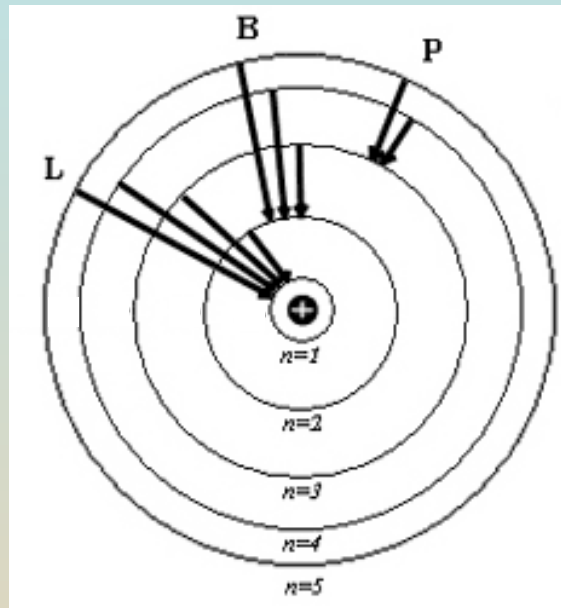
H_{γ}

H_{β}

H_{α}

Серії:

Лаймана (L) ($n > 1$),
Бальмера (B) ($n > 2$),
Пашена (P) ($n > 3$),
Брекета (Br) ($n > 4$),
Пфунда (Pf) ($n > 5$).





Йоханнес Роберт Рідберг
1854-1919

Рівняння Рідберга (1890):

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right),$$

де $n_j < n_i$; $R = 1,097 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$

Двоїста природа світла

З одного боку, поширення світла є хвильовим процесом, а з другого боку – корпускулярним.

Рівняння Планка:

$$E = h \nu ,$$

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж с.}$$

Рівняння Ейнштейна:

$$E = m c^2 .$$

$$h \nu = m c^2 ,$$

$$\frac{h c}{\lambda} = m c^2 ,$$

$$\lambda = \frac{h}{m c} .$$

Теорія будови атома Бора – початок створення квантової теорії атома (1913)



Нільс Бор
1885-1962

Перший постулат Бора:

Електрон в атомі може перебувати, не випромінюючи енергії, тільки на стаціонарних (квантових) орбітах із дискретними значеннями енергії.

Другий постулат Бора:

Перехід електрона з одного стаціонарного стану в інший супроводжується випромінюванням або поглинанням кванта електромагнітної енергії.

Height of Sky scrapper - 6 Ways

- Neil Bohr -



Перший постулат Бора:

Електрон в атомі може перебувати, не випромінюючи енергії, тільки на стаціонарних (квантових) орбітах із дискретними значеннями енергії.

Умова квантування орбіт:

$$\vec{l} = n \hbar ,$$

де \vec{l} – момент кількості руху електрону;

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж с.}$$

Класична механіка:

$$\vec{l} = m v \vec{r} ,$$

де m – маса, v – швидкість електрона; \vec{r} – радіус кола.

Другий постулат Бора:

Перехід електрона з одного стаціонар-ного стану в інший супроводжується випромінюванням або поглинанням кванта електромагнітної енергії.

$$\Delta E = E_i - E_j = h \nu .$$

Мінімальний радіус орбіти та енергія електрона відповідають значенню $n = 1$ (нормальний або основний стан атома Гідрогену; збуджений $n > 1$).

$$\vec{l} = m v \vec{r}, \quad \vec{l} = n \hbar,$$
$$m v \vec{r} = n \hbar$$

$$\frac{m v^2}{r} = \frac{e^2 Z}{r^2},$$

$$m v^2 r = e^2 Z,$$

$$v = \frac{e^2 Z}{n \hbar},$$

де n – ГОЛОВНЕ КВАНТОВЕ ЧИСЛО.

$$v_1 : v_2 : v_3 \dots = \frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} \dots$$

$$m v \vec{r} = n \hbar, \quad m v^2 r = e^2 Z,$$

$$r = \frac{\hbar^2 n^2}{m e^2 Z}$$

$$r_1 : r_2 : r_3 \dots = 1^2 : 2^2 : 3^2 \dots,$$

де $r_1 = 0,053$ нм – борівський радіус

Повна енергія електрона в атомі:

$$E = E_K + E_{\Pi} = \frac{m v^2}{2} + \left(-\frac{e^2 Z}{r}\right), \quad m v^2 r = e^2 Z,$$

$$E = \frac{m v^2}{2} - m v^2 = -\frac{m v^2}{2},$$

$$E = -E_K.$$

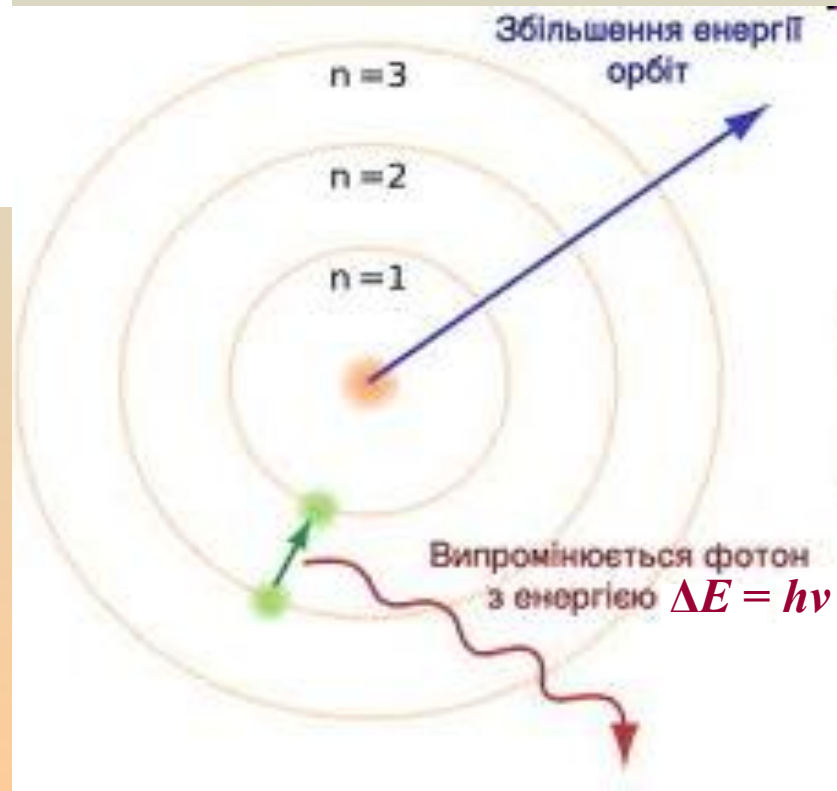
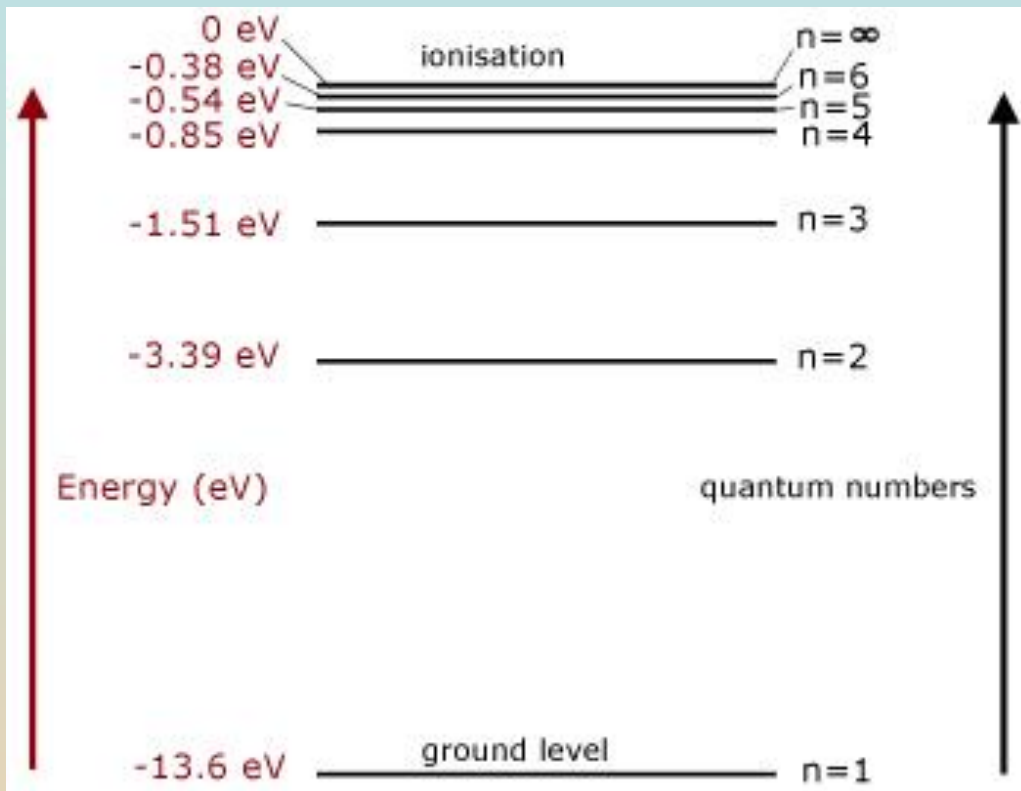
$$E = -\frac{m v^2}{2}, \quad v = \frac{e^2 Z}{n \hbar},$$

$$E = -\frac{m e^4 Z^2}{2 n^2 \hbar^2},$$

$$\Delta E = h\nu = E_i - E_j = \frac{m e^4 Z^2}{2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2}\right),$$

$$\nu = \frac{m e^4 Z^2}{4 \pi \hbar^3} \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2}\right), \quad \nu = R \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

Зоммерфельд (1916) обґрунтував можливість руху електронів не тільки по колових орбітах, але й по еліптичних.



Тема 24.

**Квантово-механічна модель.
Квантові числа.**

Evolution of atomic theories:

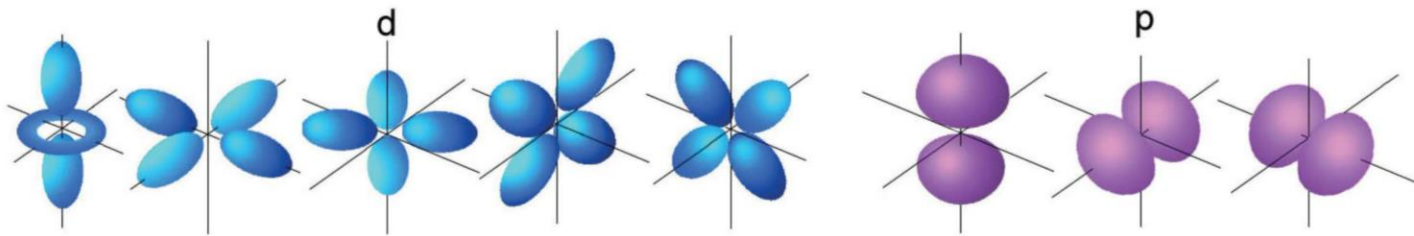


Diagram illustrating Dalton's atomic theory, showing atoms as small spheres and their chemical symbols (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10). Below the diagram is a black and white portrait of John Dalton.

Dalton

Diagram illustrating Thomson's atomic model, showing a sphere of positive charge with embedded electrons (red dots). Below the diagram is a black and white portrait of J.J. Thomson.

Thomson

Diagram illustrating Rutherford's atomic model, showing a central nucleus with protons and neutrons, and electrons orbiting in elliptical paths. Below the diagram is a black and white portrait of Ernest Rutherford.

Rutherford

Diagram illustrating Bohr's atomic model, showing a central nucleus and electrons orbiting in concentric circular shells. Below the diagram is a black and white portrait of Niels Bohr.

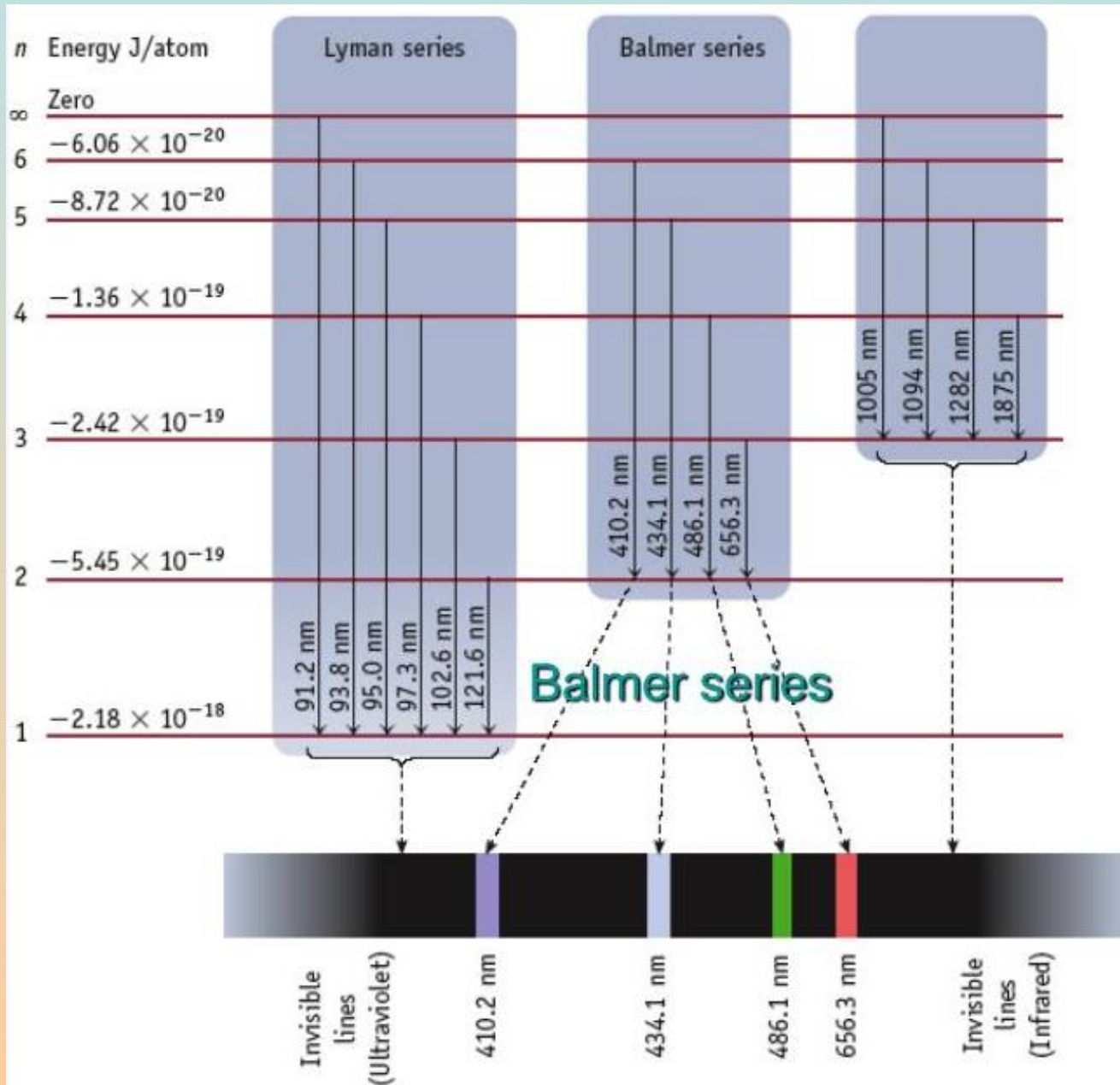
Bohr

Diagram illustrating Schrödinger's atomic model, showing a central nucleus and a cloud of electron probability (green sphere) with axes labeled 's'. Below the diagram is a black and white portrait of Erwin Schrödinger.

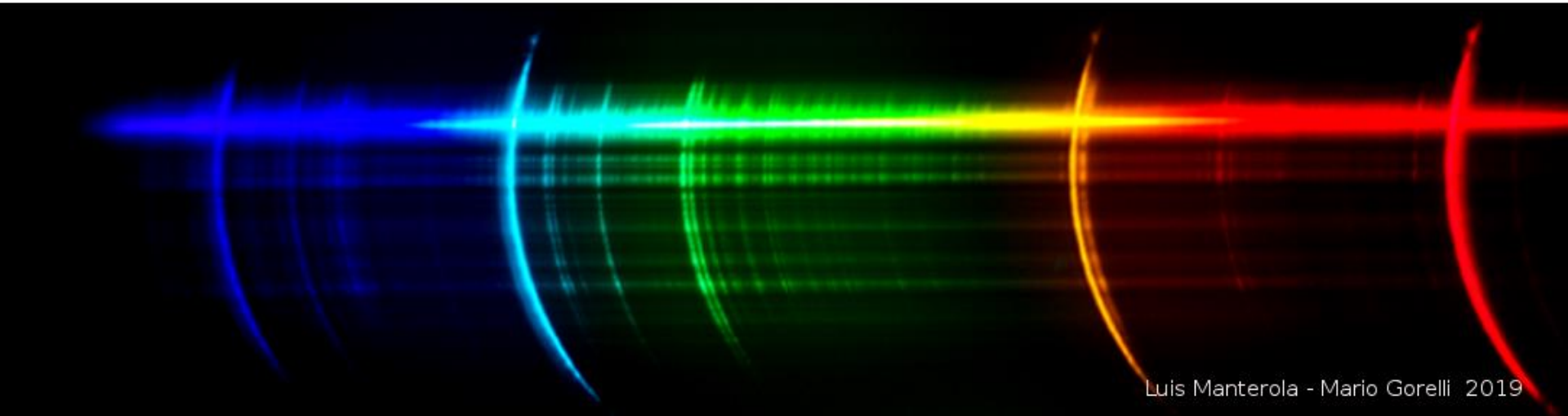
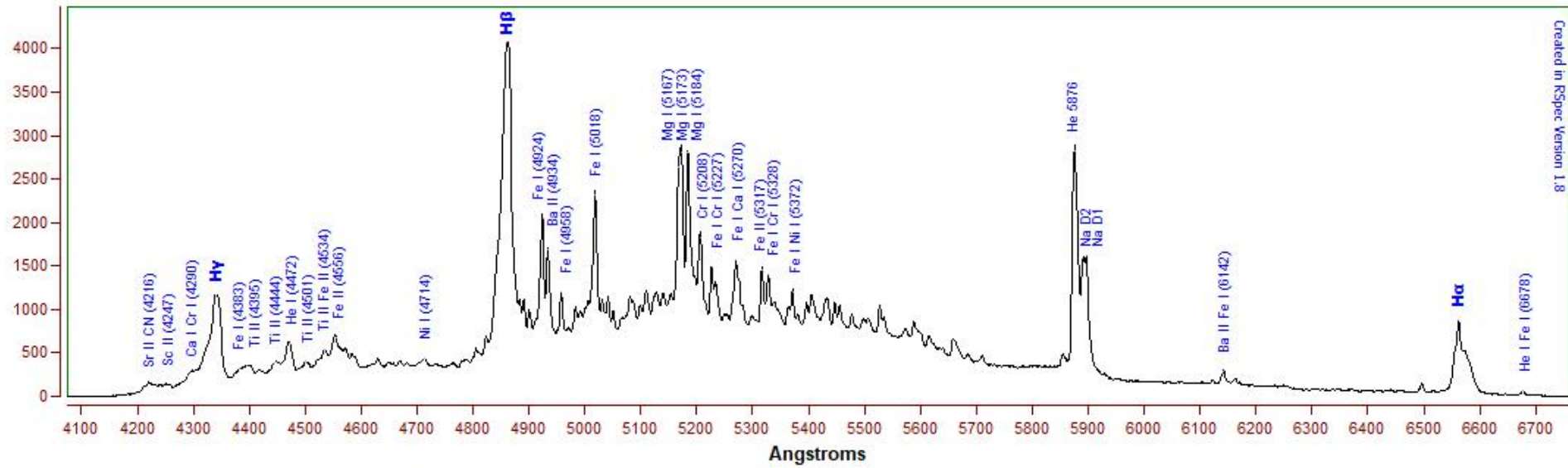
Schrödinger

Dr. David C. Stone

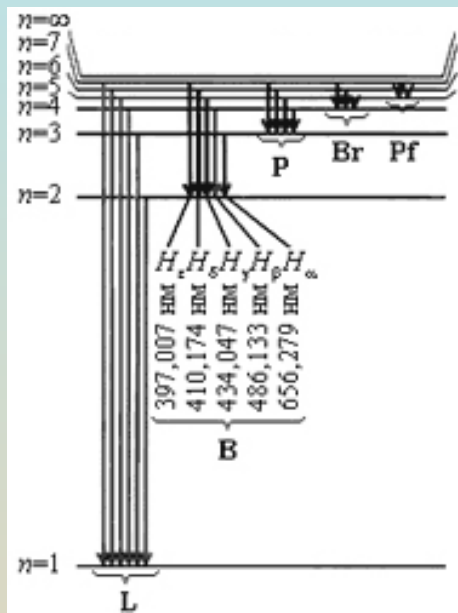
University of Toronto Chemistry



Flash spectrum 2-7-2019



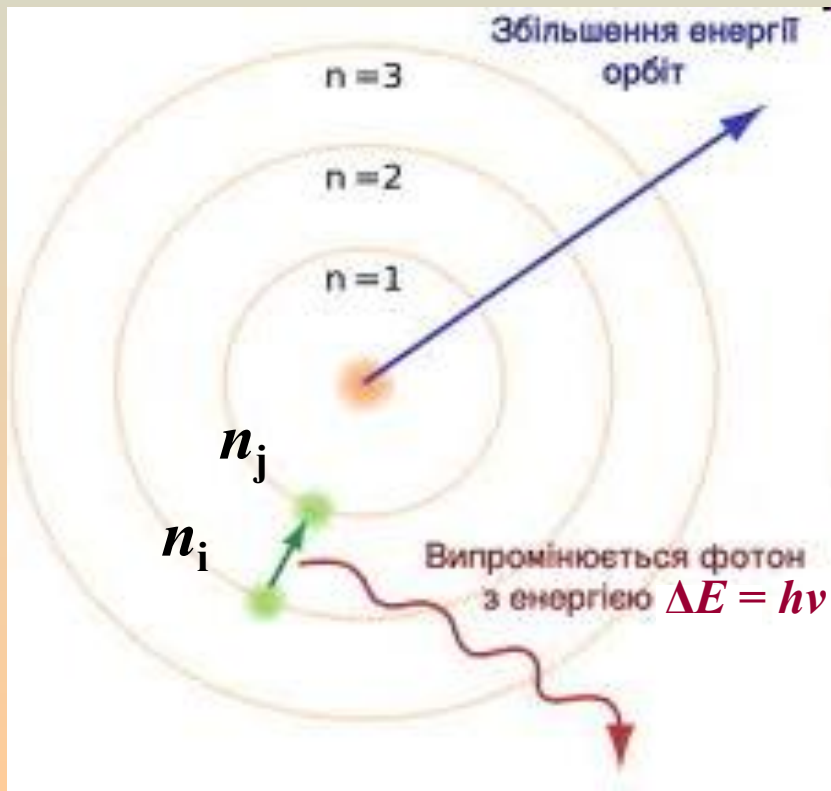
Luis Manterola - Mario Gorelli 2019



Рівняння Рідберга (1890):

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right),$$

де $n_j < n_i$; $R = 1,097 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$



Швидкість електрона обернено пропорційна n (порядковий номер орбіти – головне квантове число)

$$v = \frac{e^2 Z}{n \hbar}, \quad v_1 = 2,187 \cdot 10^6 \text{ м/с.}$$

Радіус орбіти пропорційний квадрату n

$$r = \frac{n^2 \hbar^2}{m e^2 Z}, \quad r_1 = 0,053 \text{ нм.}$$

Рівняння де Бройля (1924):

$$\lambda = \frac{h}{m v}$$

Для електрона:

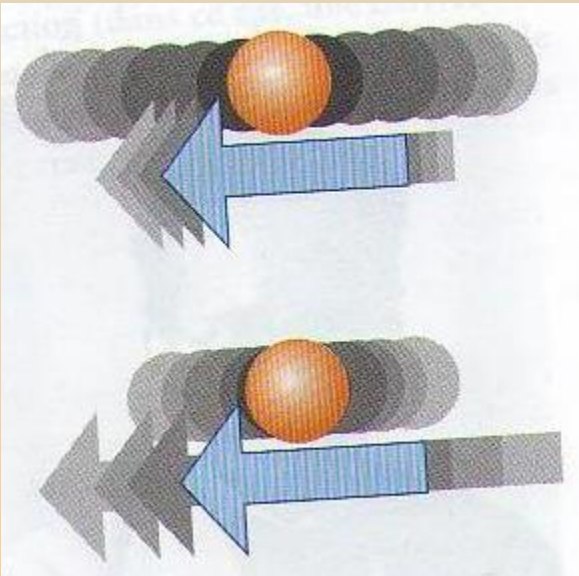
$$m = 9,109 \cdot 10^{-28} \text{ Г}, \quad v = 2,187 \cdot 10^6 \text{ м/с}, \quad \lambda = 3,326 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Для макрооб'єкта:

$$m = 1 \text{ Г}, \quad v = 10 \text{ м/с}, \quad \lambda = 6,626 \cdot 10^{-32} \text{ м}$$

Принцип невизначеності Гейзенберга (1927):

$$\Delta x \Delta v \geq \frac{\hbar}{m}, \quad \Delta x \Delta p \geq \hbar$$



$$\Delta x = 0,053 \text{ нм}, \quad \Delta v = 2,187 \cdot 10^6 \text{ м/с}$$

Хвильове рівняння Шредінгера

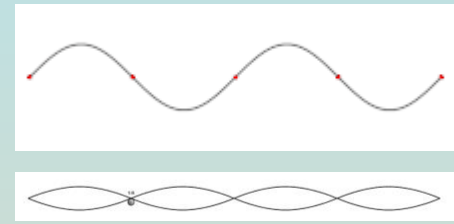
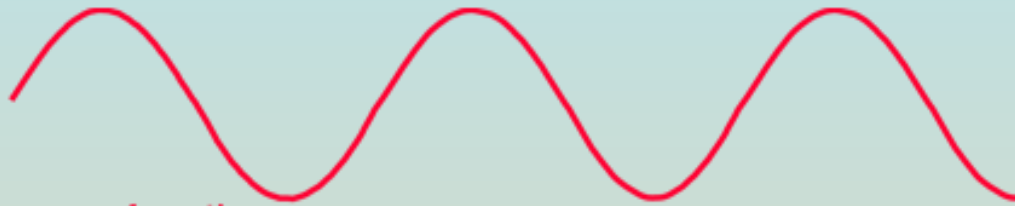


Ервін Шредінгер
1887-1961

Шредінгер запропонував описувати стан електрона в атомі за допомогою хвильової функції $\psi(x, y, z)$ – тривимірного аналогу амплітуди хвилі. ψ^2 – це густина ймовірності перебування електрона в певній ділянці простору (орбіталь).

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - E_{\Pi})\psi = 0 ,$$

де x, y, z – координати електрона, m – маса електрона.



uk.wikipedia.org

Ψ = wavefunction
for electron

$$\Psi = A \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x - \omega t\right)$$

Using the deBroglie relationship

$$\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h} = k \quad p = \text{electron momentum}$$

Using the Planck relationship

$$\omega = \frac{h\nu}{h} = \frac{E}{h} \quad E = \text{electron energy}$$

Second derivative
with respect to X

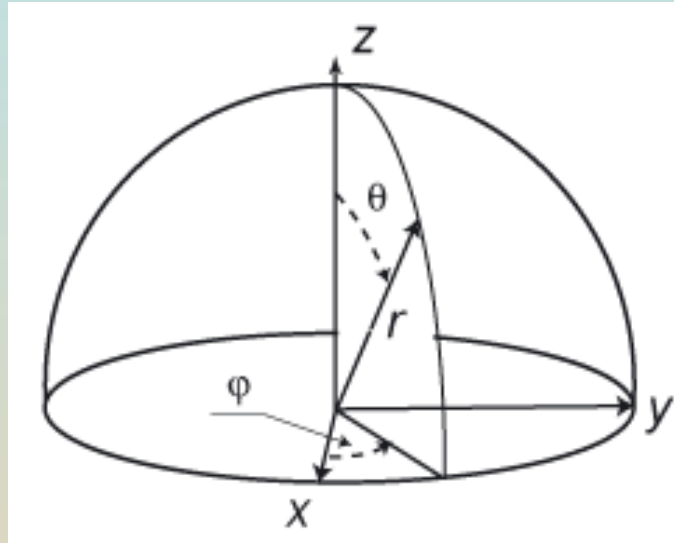
Schrodinger Wave
Function

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V)\Psi = 0$$

Position

Energy

Potential Energy



$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi)$$

радіальна сферичні (кутові)
складова складові

$$n = 1, 2, 3, 4 \dots \infty$$

$$l = 0, 1, 2, 3 \dots (n - 1)$$

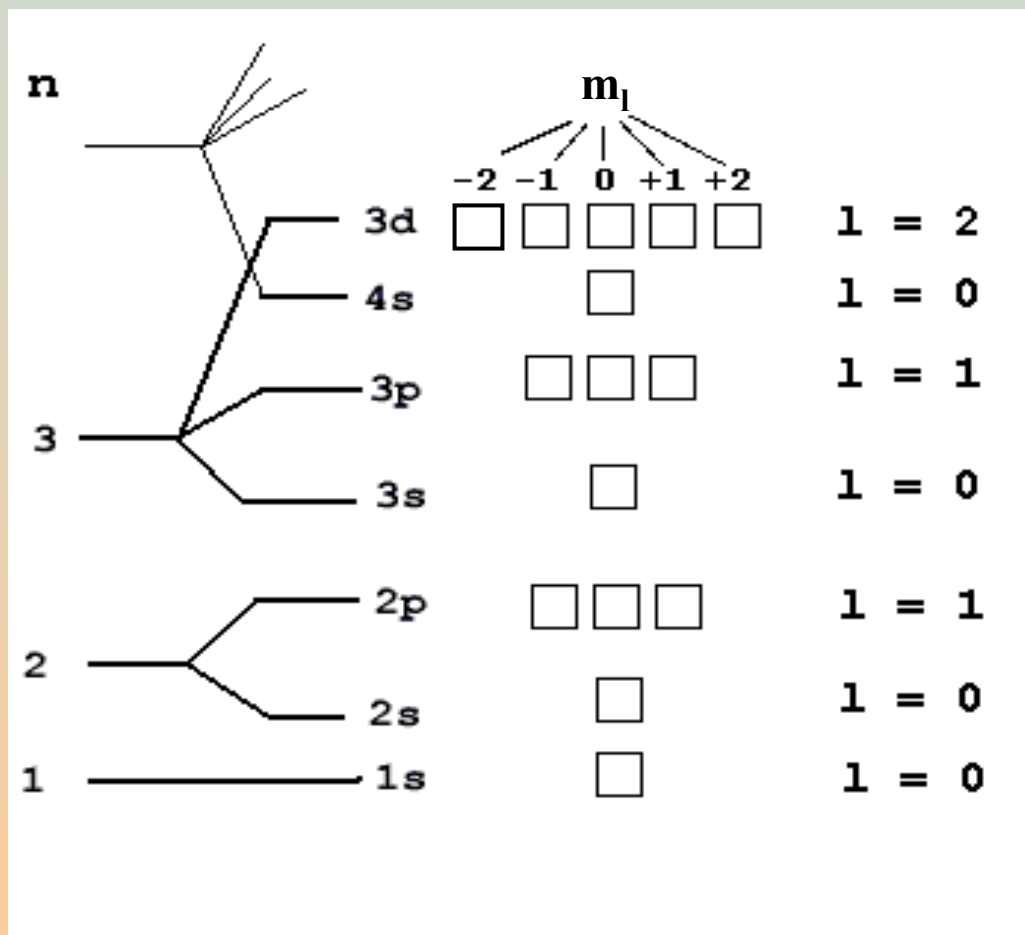
$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \pm l$$

$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \dots$

$l = 0$ (s), 1 (p), 2 (d), 3 (f), 4 (g), 5 (h) ...

$l = 1: m_l = 0$ (z), 1 (x), -1 (y)

$l = 2: m_l = 0$ (z^2), 1 (xz), -1 (yz), 2 ($x^2 - y^2$), -2 (xy)



n – ГОЛОВНЕ КВАНТОВЕ ЧИСЛО –

визначає розмір атомної орбіталі

l – орбітальне квантове число –

визначає форму атомної орбіталі

m_l – магнітне квантове число –

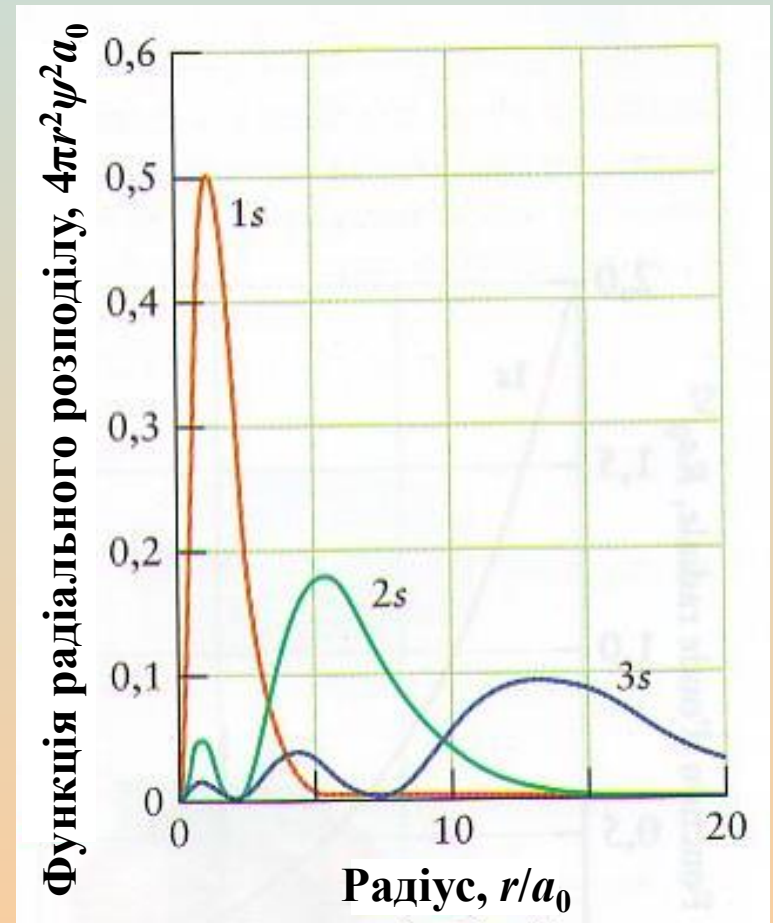
визначає просторове розміщення атомної орбіталі

$n = 1, l = 0, m_l = 0$ **1s**

$$\psi(r, \theta, \varphi) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \times \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{e^{-\frac{r}{a_0}}}{(\pi a_0^3)^{\frac{1}{2}}},$$

$$\psi^2(r, \theta, \varphi) = \frac{e^{-\frac{2r}{a_0}}}{\pi a_0^3}$$

Атомна орбіталь – область атомного простору, в якому ймовірність знаходження електрона найбільша.



$$n = 2, l = 1, m_l = 1 \quad 2p_x$$

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{1}{a_0^{\frac{5}{2}}} r e^{-\frac{r}{2a_0}} \times \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta \cos\varphi$$

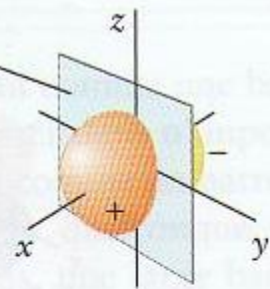
Вузлова поверхня орбіталі – геометричне місце точок, для яких $\psi = 0$ ($\psi^2 = 0$).

1s: $\psi = 0$ при $r \rightarrow \infty$ (вузлова поверхня сферична)

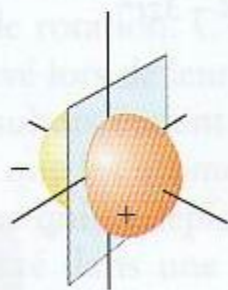
2p_x: $\psi = 0$ при $\sin\theta = 0^\circ$, $\cos\varphi = 90^\circ$ (вузлова поверхня - площина Y0Z)

3d_{z²}: (вузлова поверхня конічна)

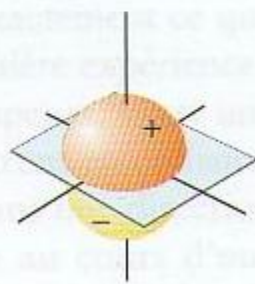
Вузлова площина



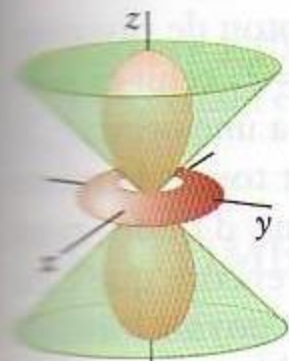
p_x



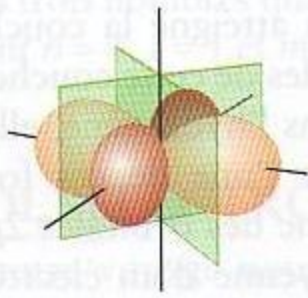
p_y



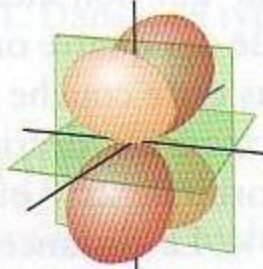
p_z



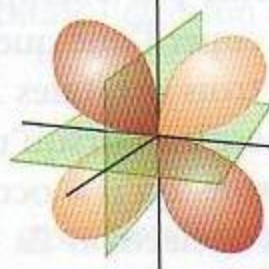
d_{z^2}



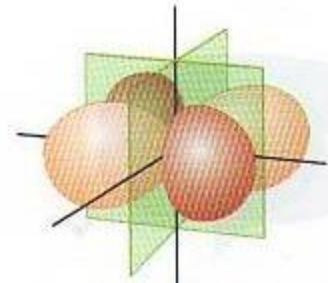
$d_{x^2-y^2}$



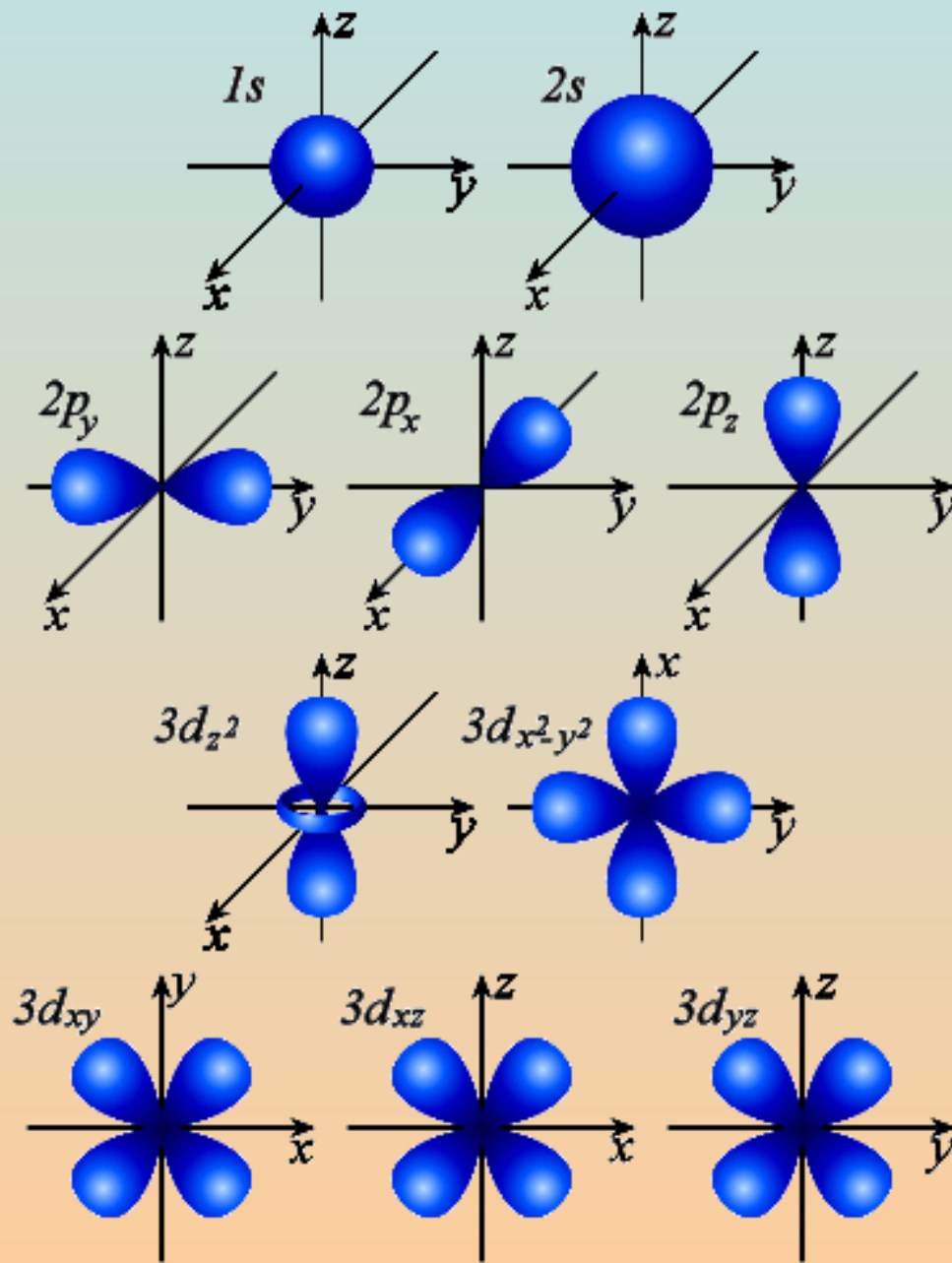
d_{zx}

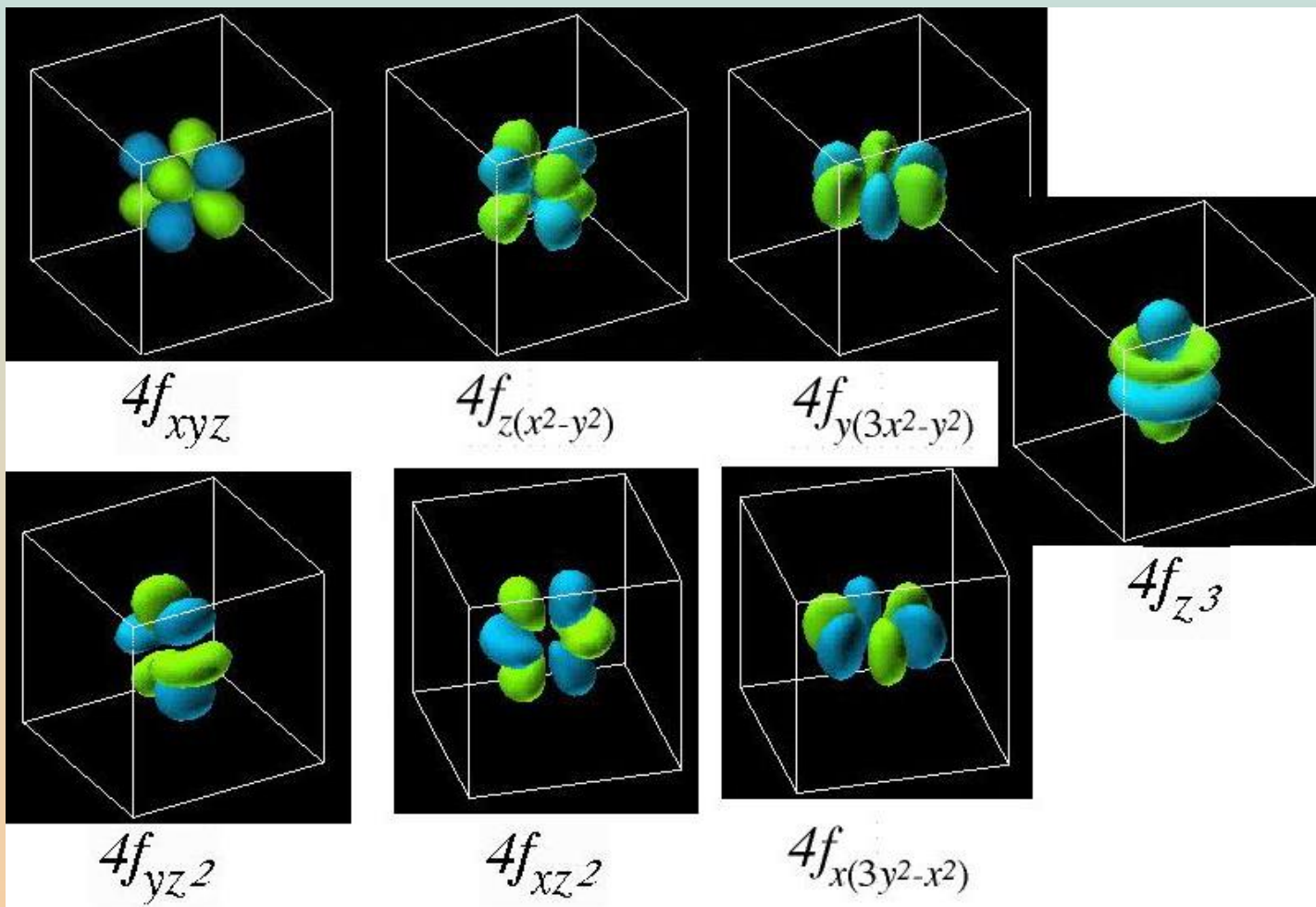


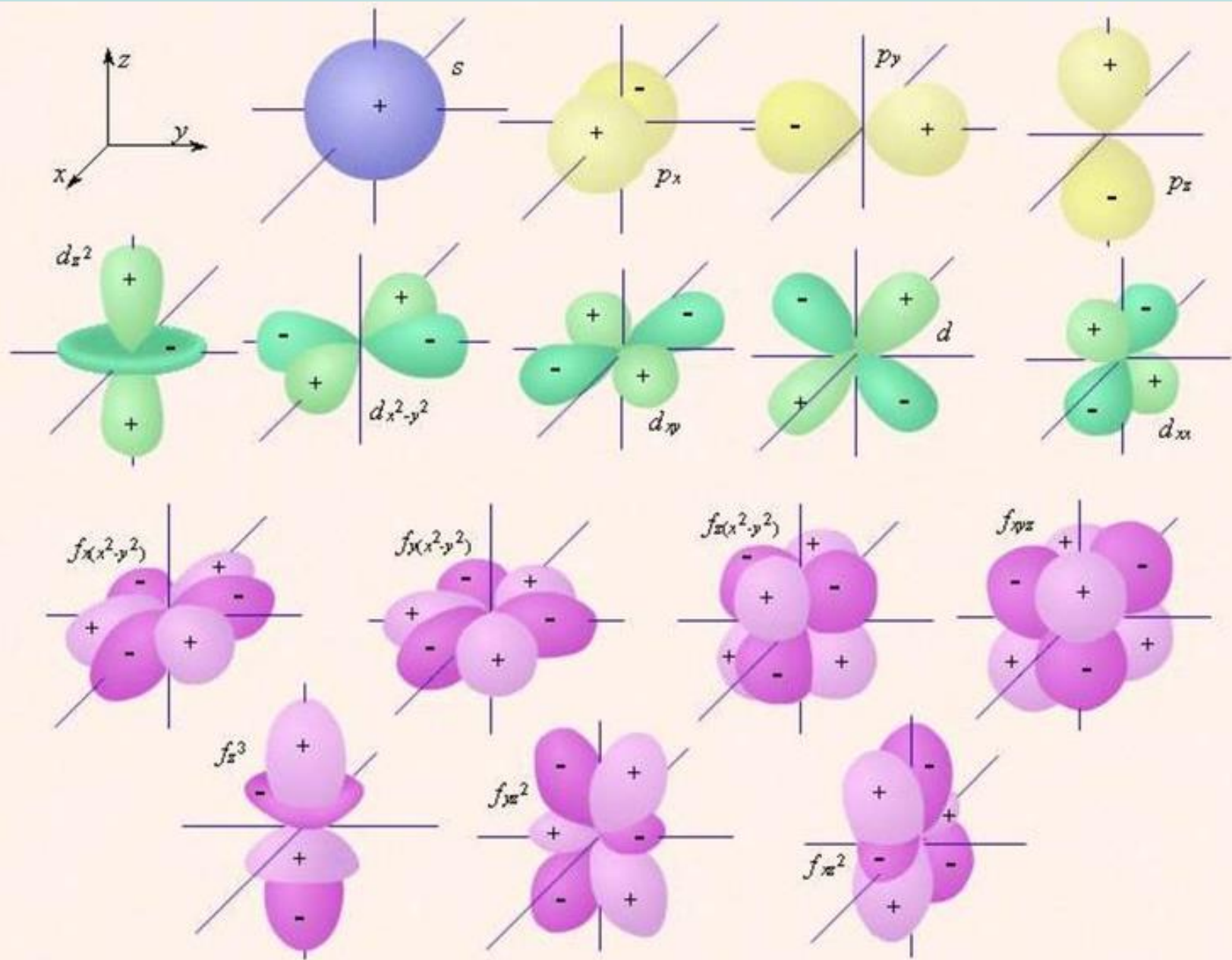
d_{yz}



d_{xy}







Квантові числа

Головне квантове число ($n = 1, 2, 3, \dots \infty$) визначає загальну енергію електрона в межах певної орбіталі та середню радіальну віддаль максимуму електронної густини від ядра.

$$E = -\frac{m e^4 Z^2}{2 n^2 \hbar^2}$$

Всі атомні орбіталі з однаковим значенням n повинні мати однакову енергію. Такі стани з однаковою енергією називають виродженими (np орбіталі трикратно вироджені, nd – п'ятикратно, nf – семикратно).

Стан електрона, що характеризується певним значенням n , називають енергетичним рівнем електрона в атомі:

K ($n = 1$), **L** (2), **M** (3), **N** (4), **O** (5), **P** (6), **Q** (7)

Орбітальне квантове число ($l = 0, 1, 2, \dots, n-1$) характеризує енергію електрона на підрівні в межах енергетичного рівня та форму атомної орбіталі.

Орбітальний момент кількості руху електрона

$$|\vec{l}| = \hbar \sqrt{l(l+1)},$$
$$l = 0, 1, 2, \dots, \quad |\vec{l}| = 0, \sqrt{2}, \sqrt{6}(\hbar).$$

Магнітне квантове число ($m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$) визначає орієнтацію атомної орбіталі в просторі та напрямок орбітального кутового моменту електрона.

Орбітальний кутовий момент електрона

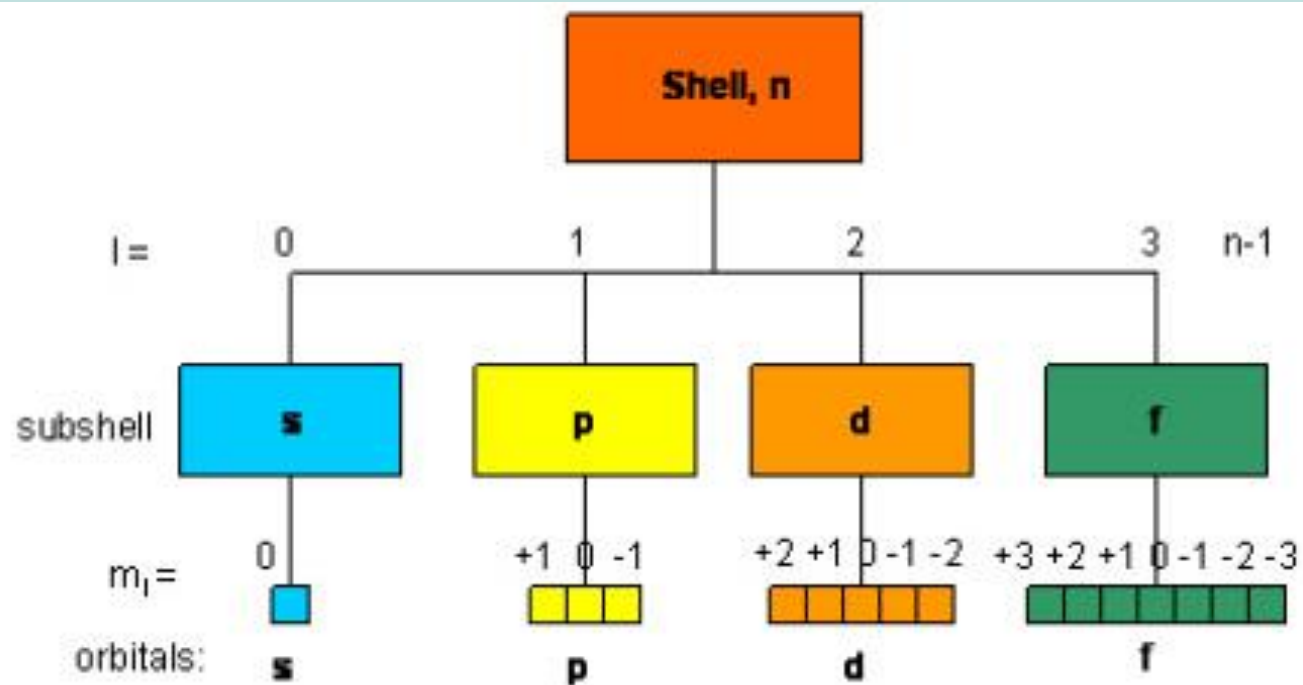
$$l_x = \hbar m_l.$$

Спінове квантове число ($m_s = \pm 1/2$) визначає значення проекції спінового кутового моменту кількості руху електрона на вісь квантування.

Спіновий кутовий момент кількості руху електрона

$$s_x = \hbar m_s ,$$

$$|\vec{s}| = \hbar \sqrt{s(s+1)}.$$



Quantum Number	Symbol	Values	Meaning
principal	n	1, 2, ...	Determine size and energy level. For H, energy depend only on n . (Shell)
angular mom.	l	0, 1, ..., $n-1$	Determine 3D shape of orbitals: 0 = s, 1 = p, 2 = d, 3 = f (Subshell $l = 0, 1, 2, 3, \dots$)
magnetic	m_l	- l , $-(l-1)$, ..., l	Spatial orientation of orbitals.
spin magnetic	m_s	+1/2; -1/2	spin state of electron

Способи зображення електронних структур

1. Формулами Льюїса (електронно-крапкові символи).
2. Сумарною кількістю електронів на рівнях.
3. Електронними формулами.
4. Квантовими комірками (використовуються всі чотири квантові числа).

