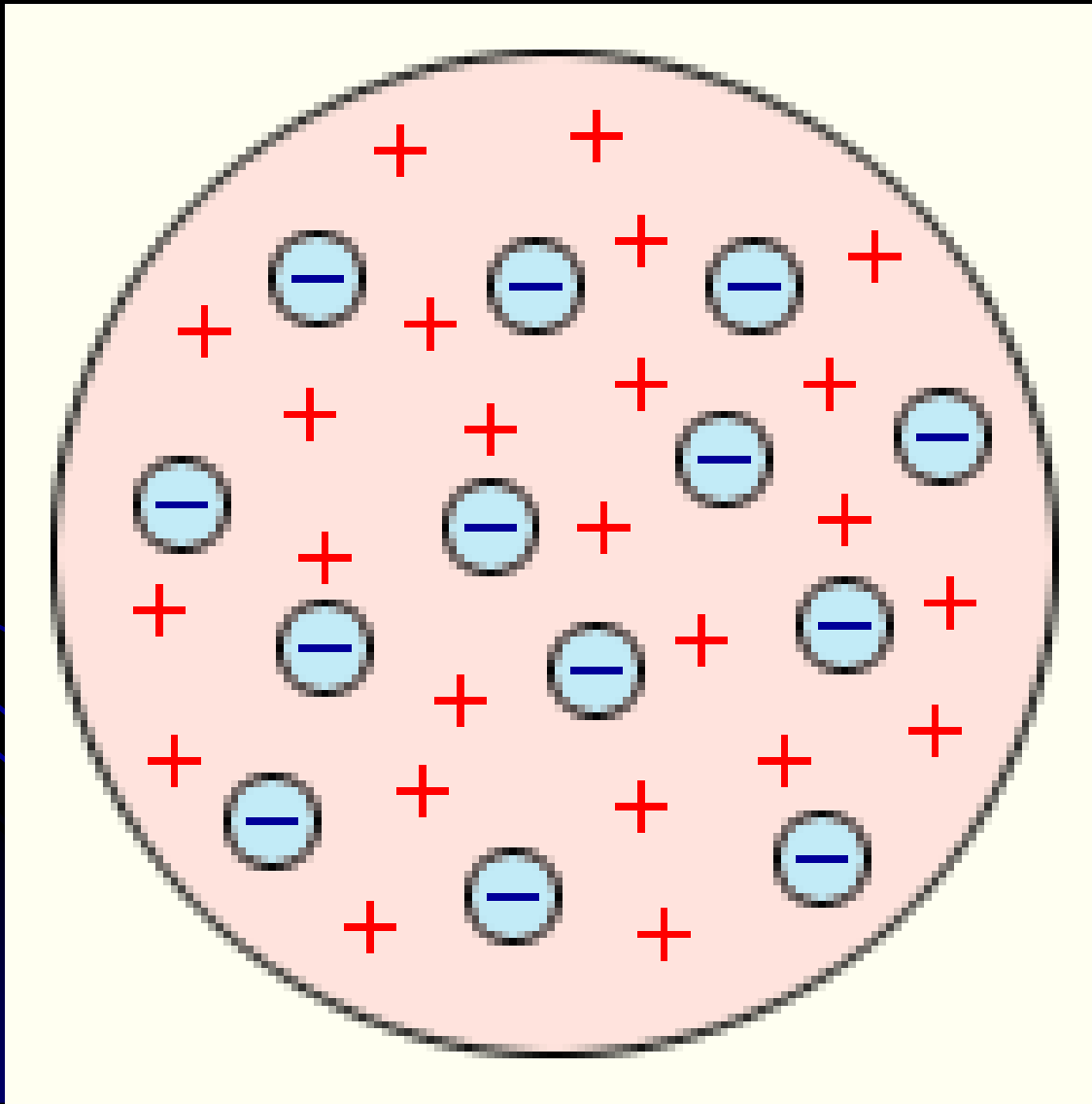


Тема 4. Атомы и молекулы

- 4.1. Приближенная теория атома водорода



Модель атома Дж. Томсона 1903 г.



Модель 6.3. Квантование электронных орбит

Иллюстрация идеи де Бройля возникновения стоячих волн на стационарной орбите

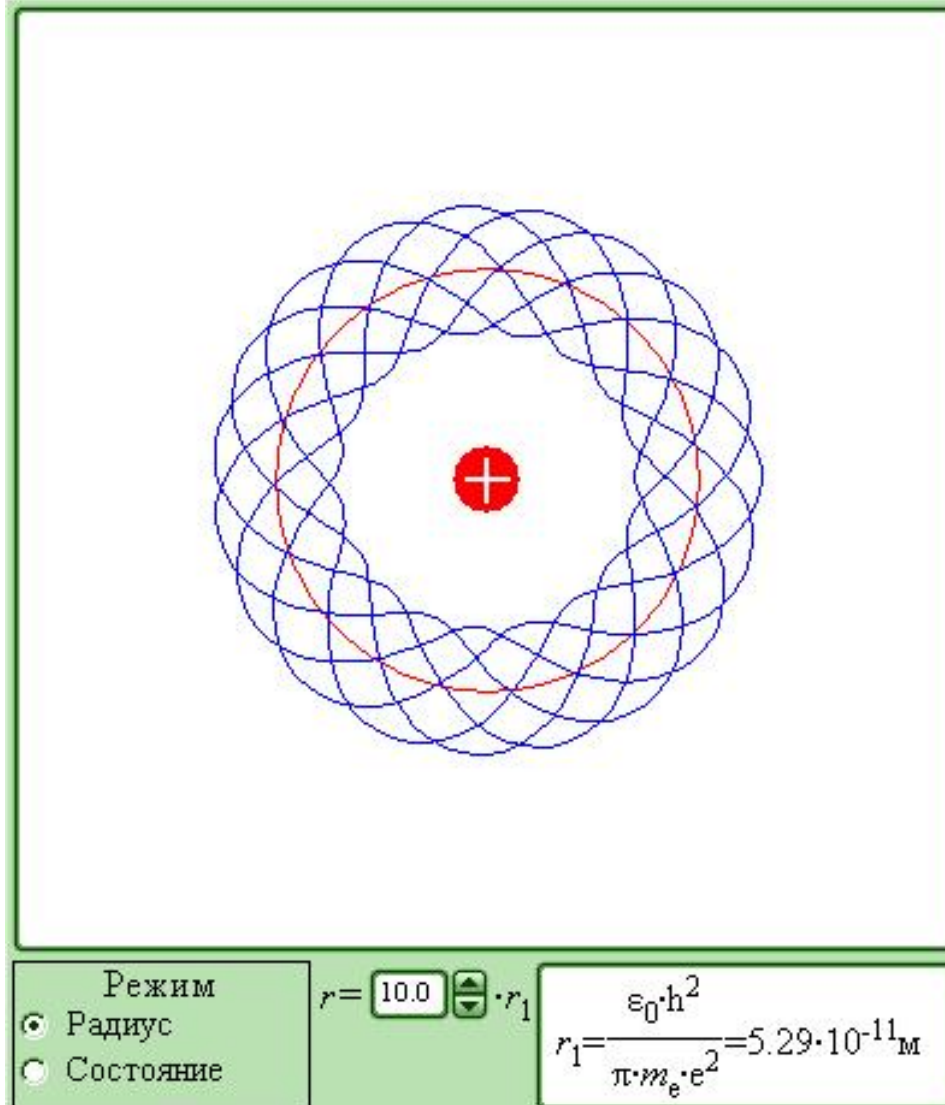
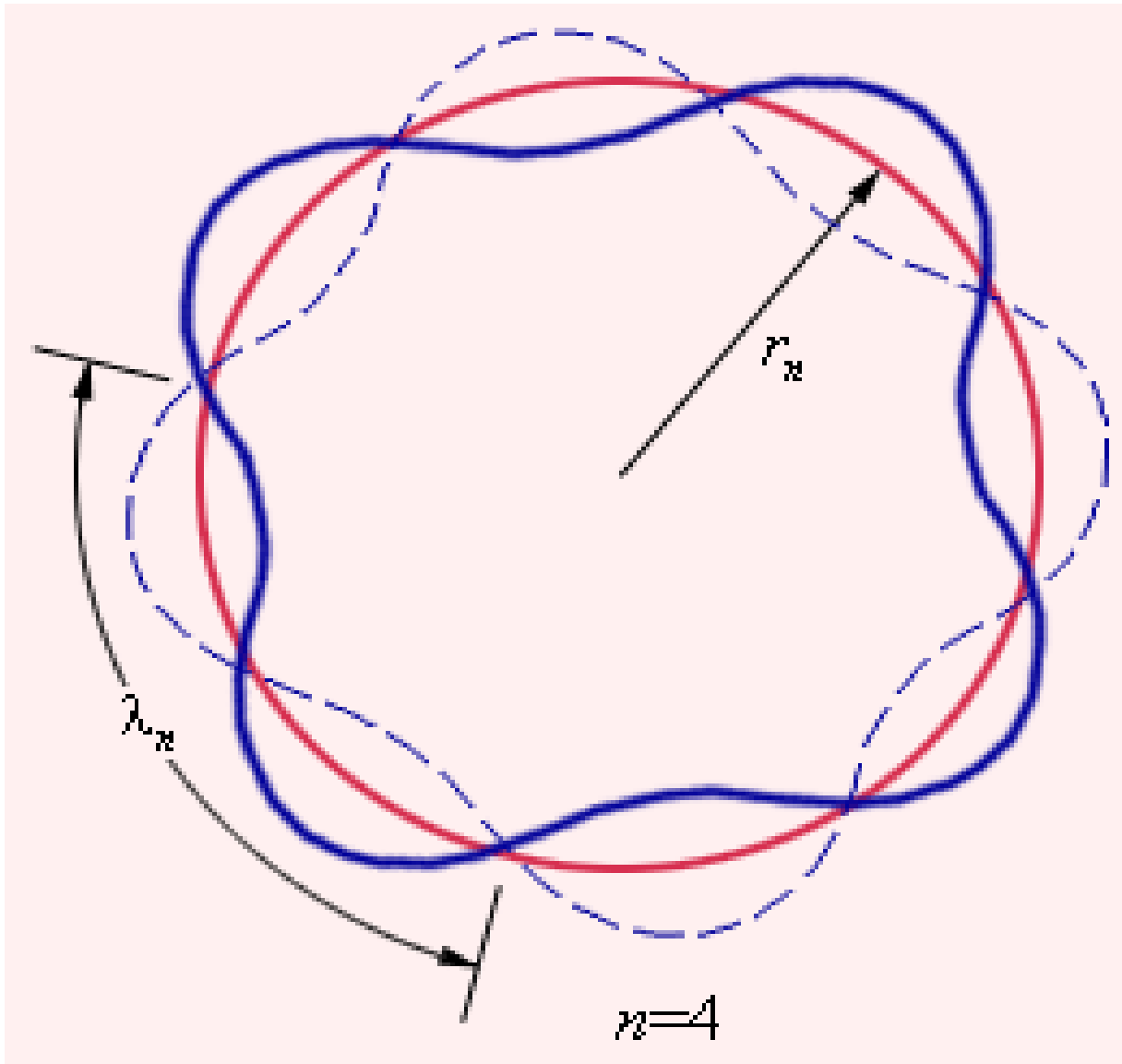
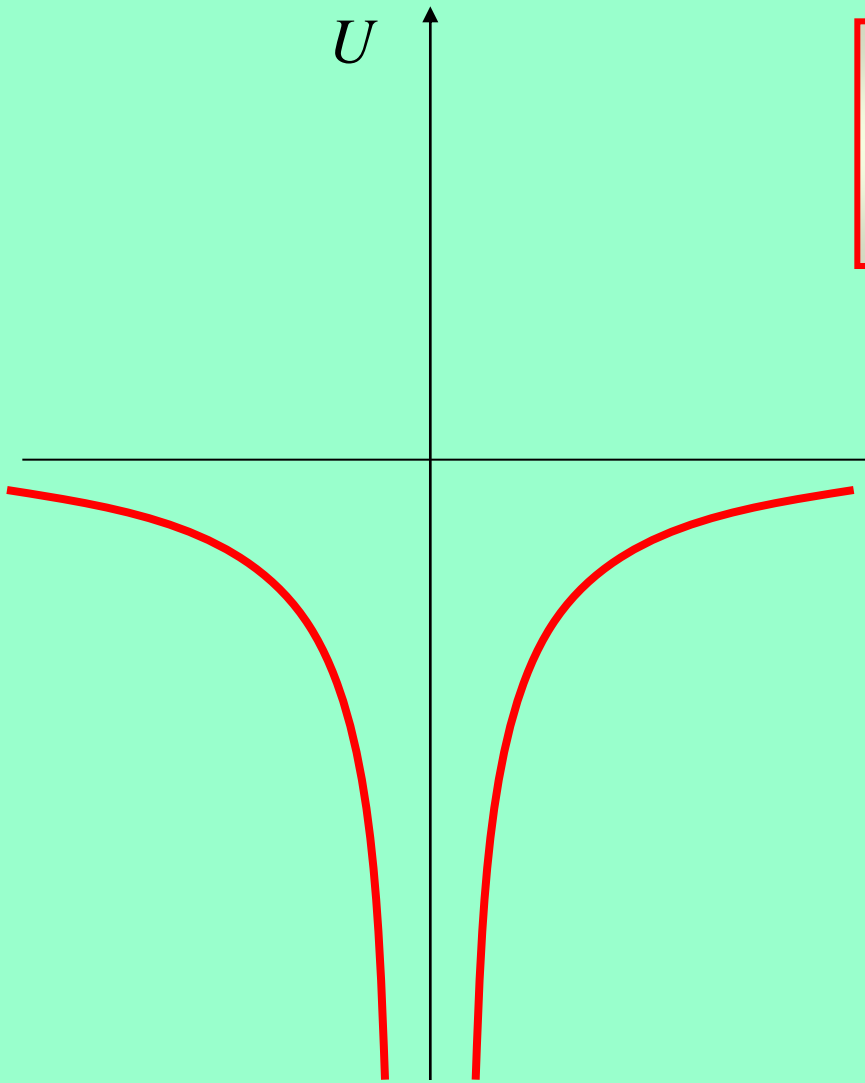


Иллюстрация идеи де Бройля возникновения стоячих волн на стационарной орбите для случая $n = 4$



$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$



$$U = -k_0 \frac{e^2}{r}$$

Уравнение Шрёдингера для атома водорода

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \psi \right) + \frac{1}{r^2 \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \psi \right) + \frac{1}{r^2 \cdot \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + k_0 \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$$

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

Радиальная часть уравнения Шрёдингера для атома водорода

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \psi \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + k_0 \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$$

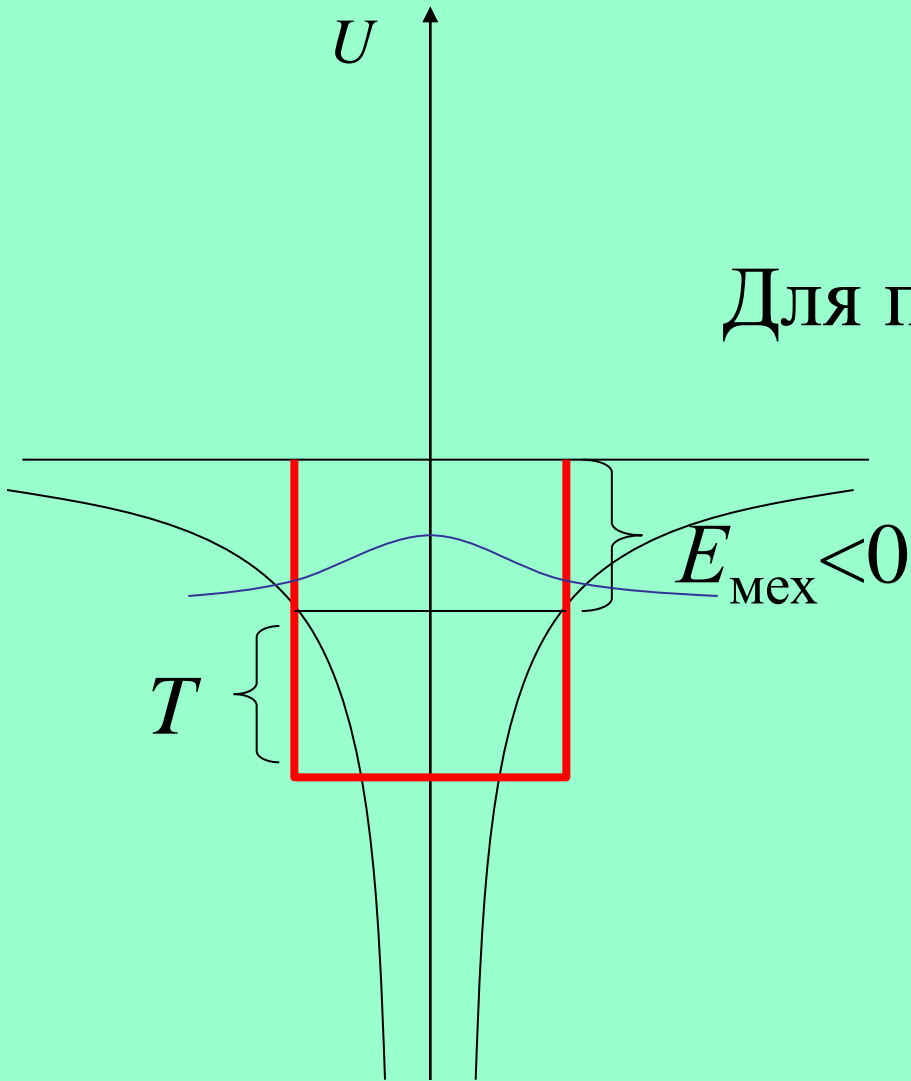
При $r \rightarrow \infty \Rightarrow \psi \rightarrow 0$

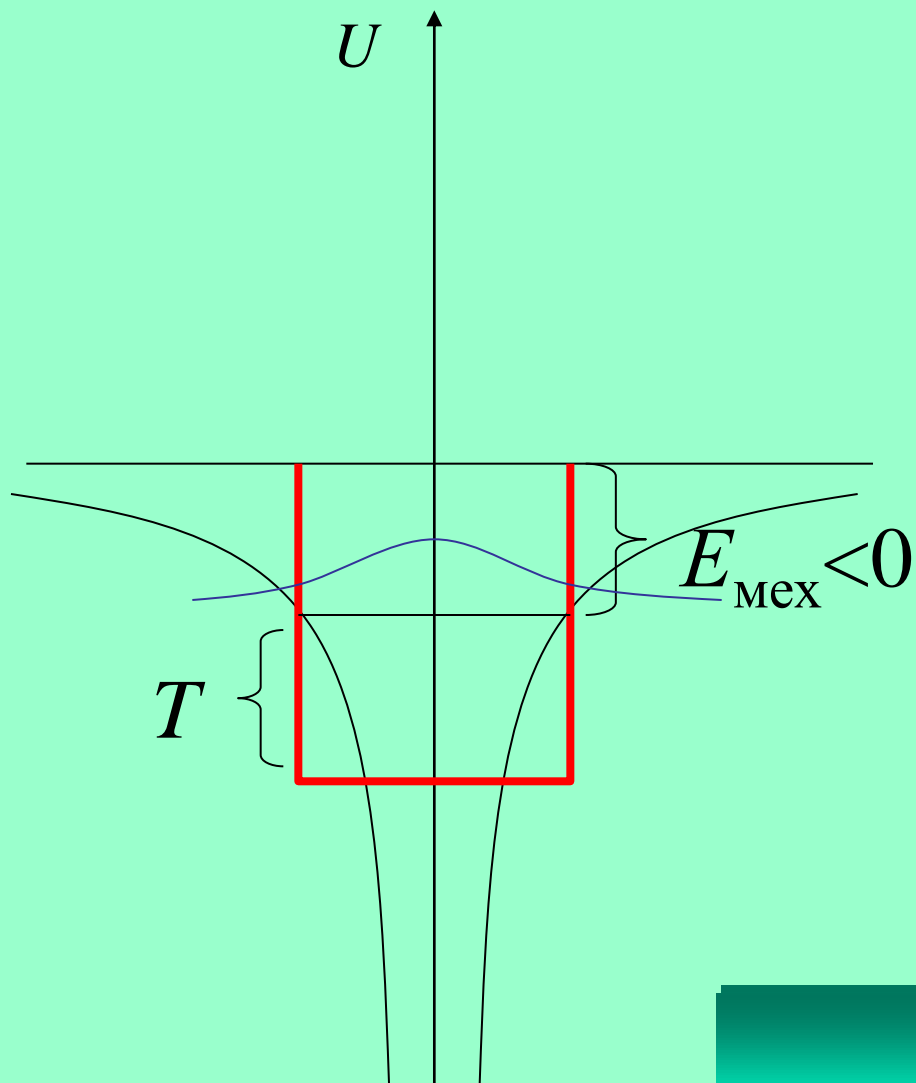
$$\int_V \psi^2 r \, dV = 1$$

$$U = -k_0 \frac{e^2}{r}$$

Для простоты $T = -E_{\text{мех}}$

$$E_{\text{мех}} = U_{\text{max}}$$

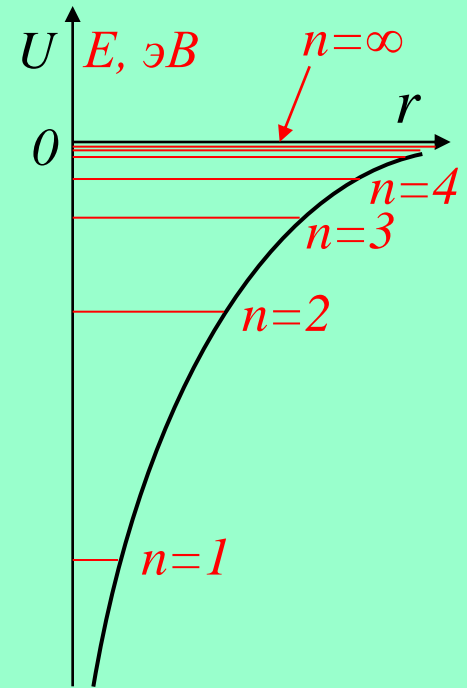




$$E_n = -\frac{8}{\pi^2} \frac{k_0^2 e^4 m}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$U = -k \frac{e^2}{r};$$

$$E_n \approx -\frac{k^2 m e^4}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$



1. $E > 0$ - значение энергии изменяется непрерывно
2. $E < 0$ - энергия изменяется дискретно

Тема 4. Атомы и молекулы

- 4.1. Приближенная теория атома водорода
 - 4.2. Основное состояние электрона в атоме водорода
- 

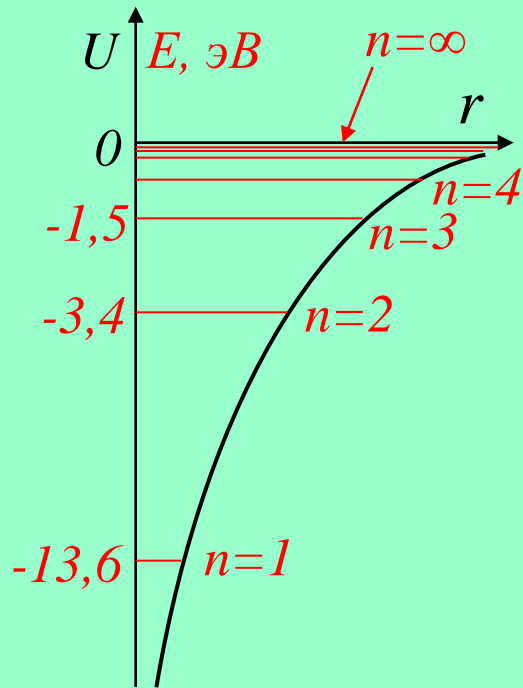
Уравнение Шрёдингера для атома водорода

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \psi \right) + \frac{1}{r^2 \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \psi \right) + \frac{1}{r^2 \cdot \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + k_0 \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$$

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

- Радиальная часть уравнения Шрёдингера для атома водорода

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \psi \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + k_0 \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$$

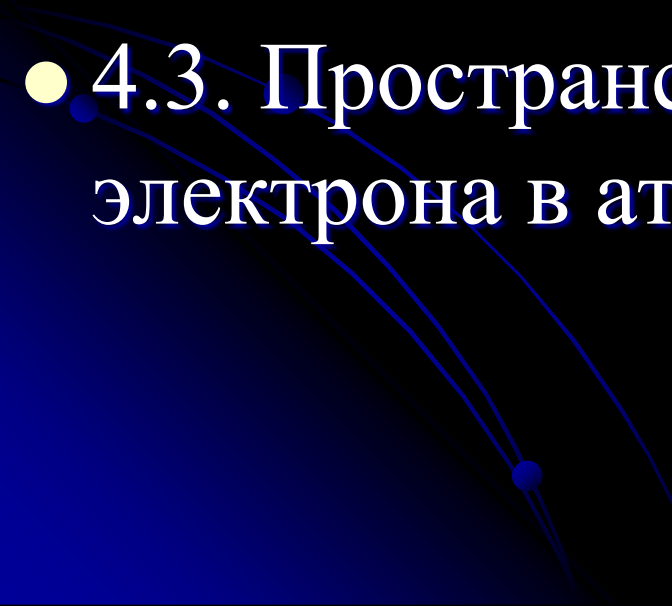


$$E_n = -\frac{k^2 m e^4}{2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$a_n = \frac{\hbar^2}{k_0 m e^2} \cdot n^2$$

$n = 1, 2, 3, \dots$ - главное квантовое число

Тема 4. Атомы и молекулы

- 4.2. Основное состояние электрона в атоме водорода
 - 4.3. Пространственное распределение электрона в атоме водорода
- 

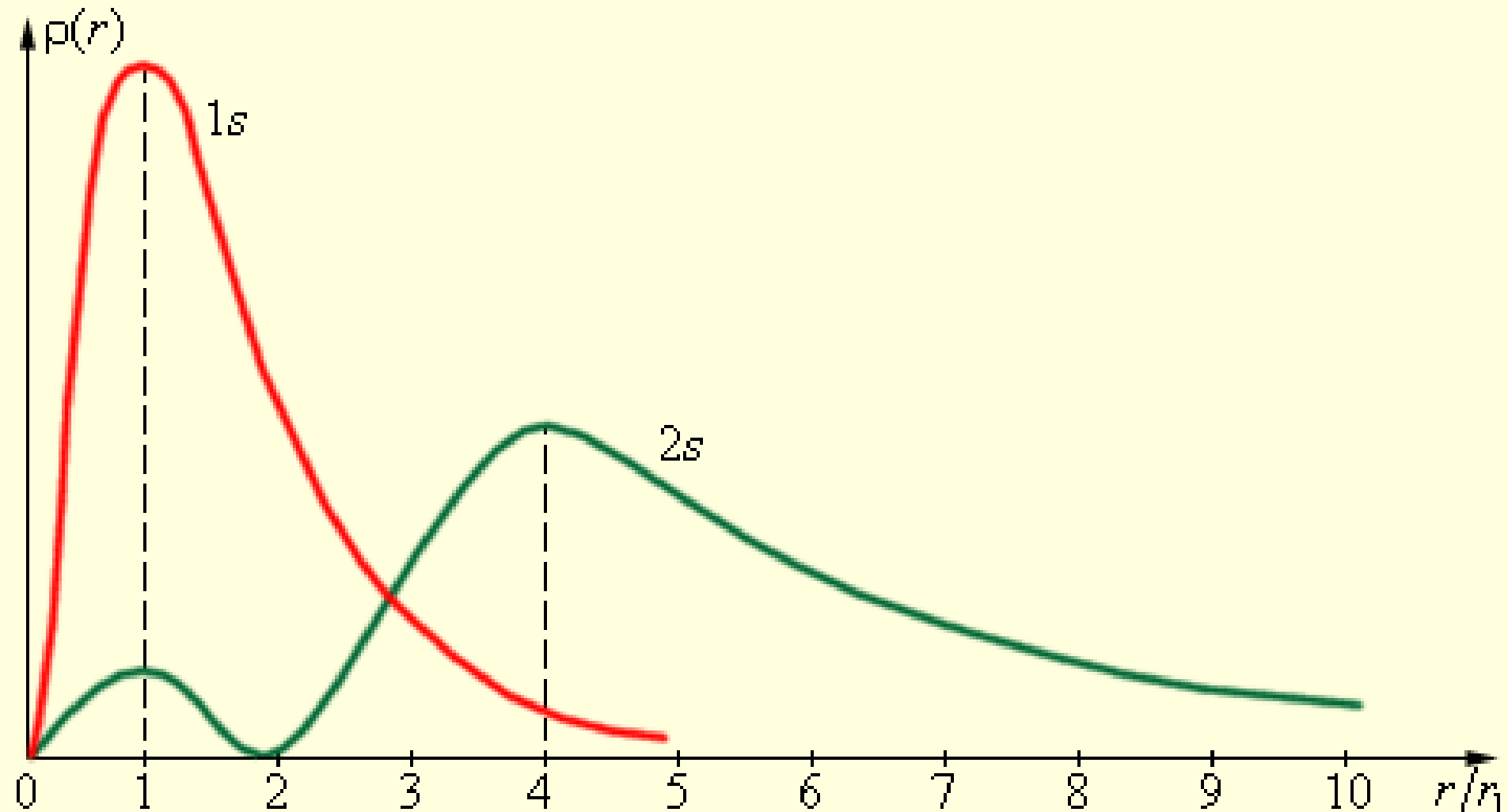
Уравнение Шрёдингера для атома водорода

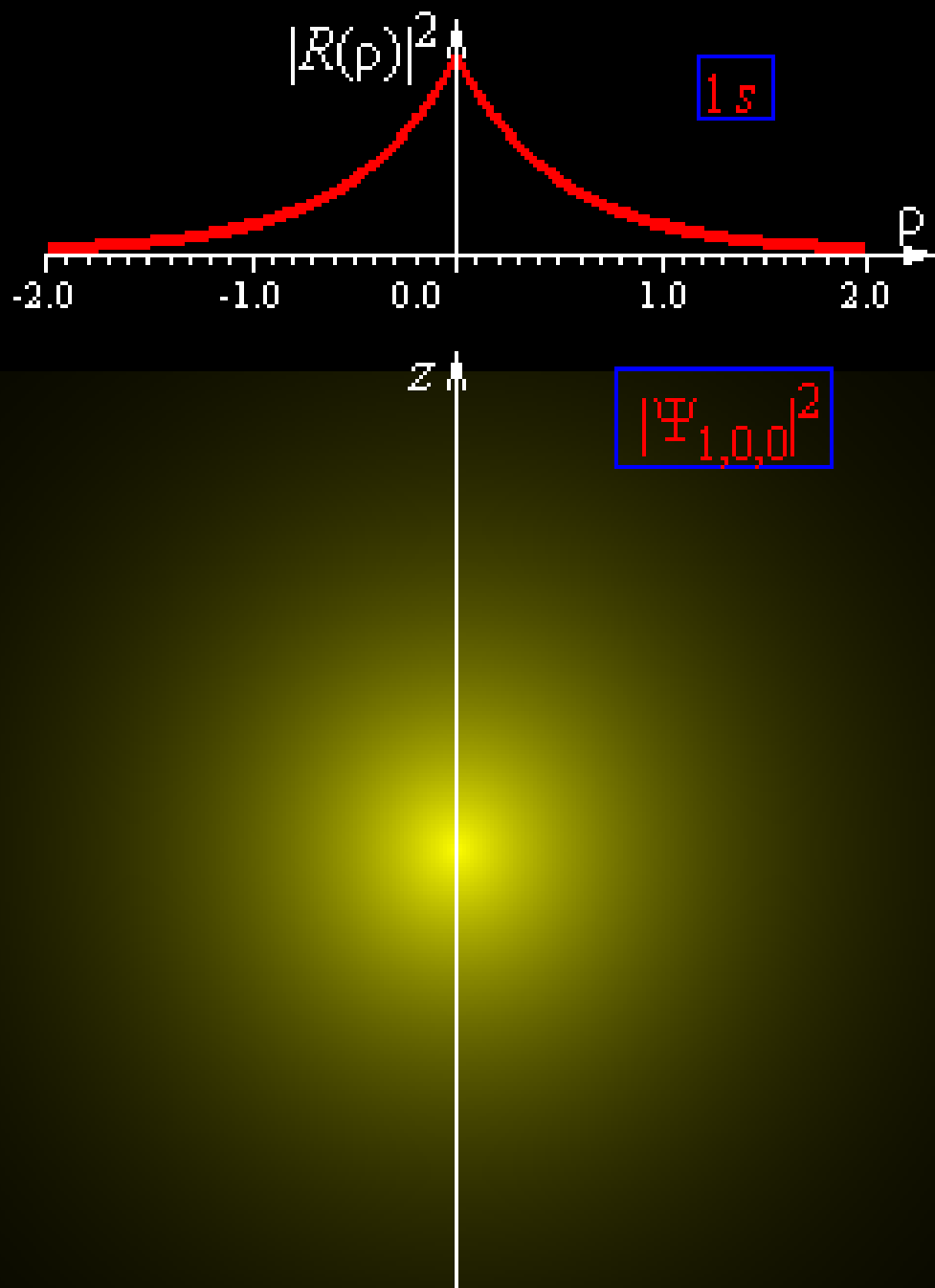
$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \psi \right) + \frac{1}{r^2 \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \psi \right) + \frac{1}{r^2 \cdot \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + k_0 \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$$

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

$$\begin{cases} n = 1, 2, 3, \dots \\ l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \\ m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \end{cases}$$

Распределение вероятности обнаружения электрона в атоме водорода в состояниях $1s$ и $2s$





$$n = 1$$

$$l = 0$$

$$m = 0$$

$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(\rho) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$$\rho = r/r_1$$

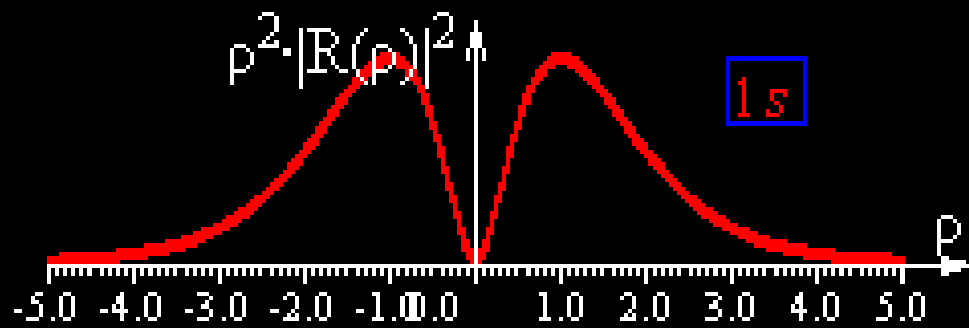
$$r_1 = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Тип изображения

$|R(\rho)|^2$

$\rho^2 \cdot |R(\rho)|^2$

$$\psi_{1,0,0} = A_{1,0,0} \cdot e^{-\frac{r}{a}}$$



$|\Psi|^2 \cdot r^2$

$|\Psi_{1,0,0}|^2$

$n =$

$l =$

$m =$

$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(\rho) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$$\rho = r/r_1$$

$$r_1 = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Тип изображения

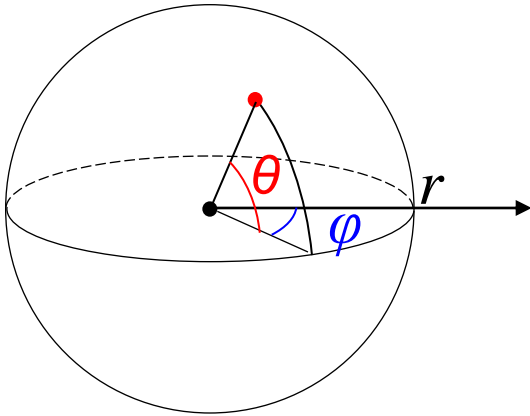
$|R(\rho)|^2$

$\rho^2 \cdot |R(\rho)|^2$

Показать

Решение уравнения Шредингера (собственные ψ – функции):

$$\psi(r, \varphi, \theta) = A e^{-r/r_0} e^{im\varphi} \sum_{j=0}^{n-l-1} a_j \left(\frac{2r}{r_0} \right)^{l-j} \sin^{|m|} \theta \sum_{j=0}^{l-|m|} b_j \cos^j \theta$$



$n = 1, 2, 3, \dots$ - главное квантовое число

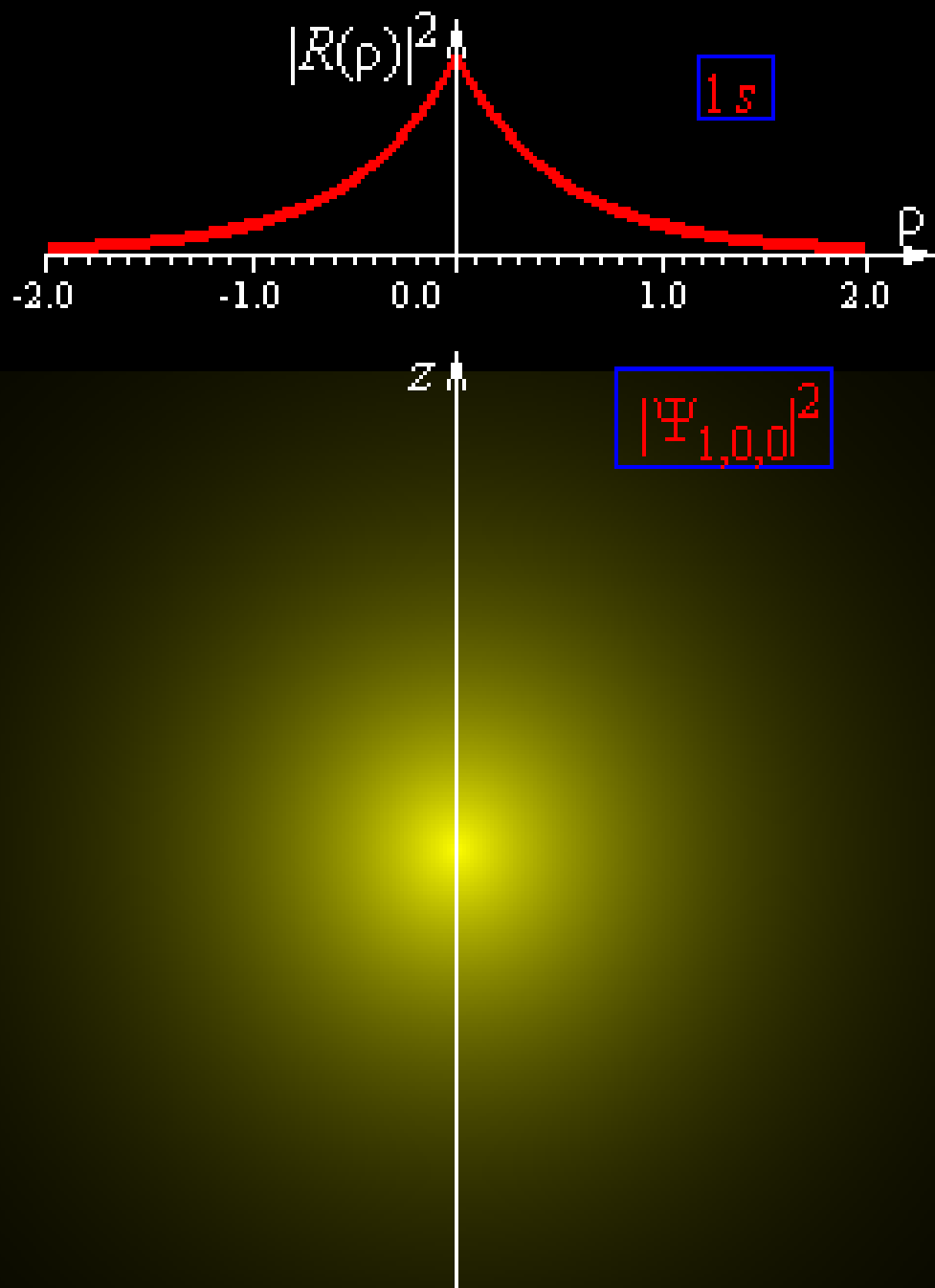
$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ - азимутальное
(орбитальное)
квантовое число

$m = 0, 1, 2, 3, \dots, \pm l$ - магнитное
квантовое число

$$\Psi_{1,0,0} = A_{1,0,0} \cdot e^{-\frac{r}{a}}$$

$$\Psi_{2,0,0} = A_{2,0,0} \cdot \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-\frac{r}{2a}}$$

$$\Psi_{3,0,0} = A_{3,0,0} \cdot \left(1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2r^2}{27a^2}\right) e^{-\frac{r}{3a}}$$



$n =$

$l =$

$m =$

$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(\rho) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

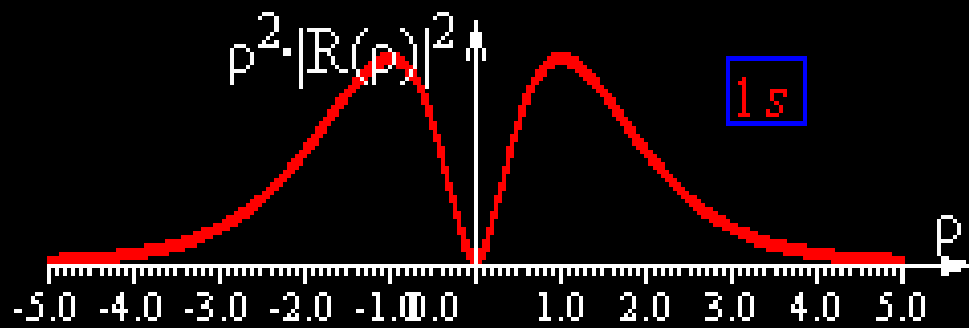
$$\rho = r/r_1$$

$$r_1 = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Тип изображения

- $|R(\rho)|^2$
- $\rho^2 \cdot |R(\rho)|^2$

$$\Psi_{1,0,0} = A_{1,0,0} \cdot e^{-\frac{r}{a}}$$



$|\Psi|^2 \cdot r^2$

$|\Psi_{1,0,0}|^2$

$n = 1$

$l = 0$

$m = 0$

$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(\rho) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$$\rho = r/r_1$$

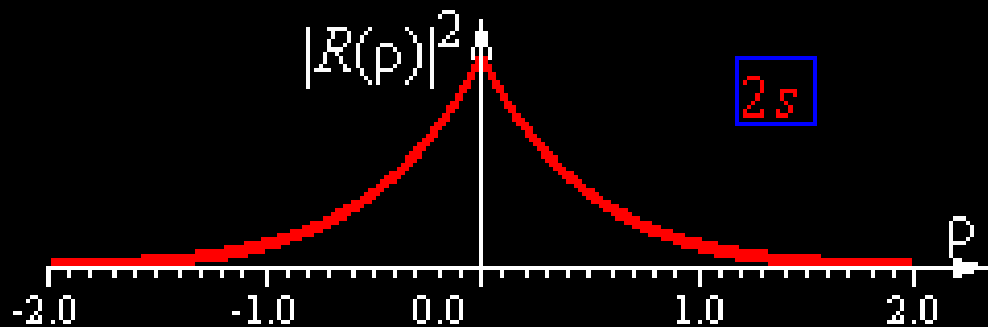
$$r_1 = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Тип изображения

$|R(\rho)|^2$

$\rho^2 \cdot |R(\rho)|^2$

Показать



z

$|\Psi_{2,0,0}|^2$

$n = 2$

$l = 0$

$m = 0$

$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(\rho) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$$\rho = r/r_1$$

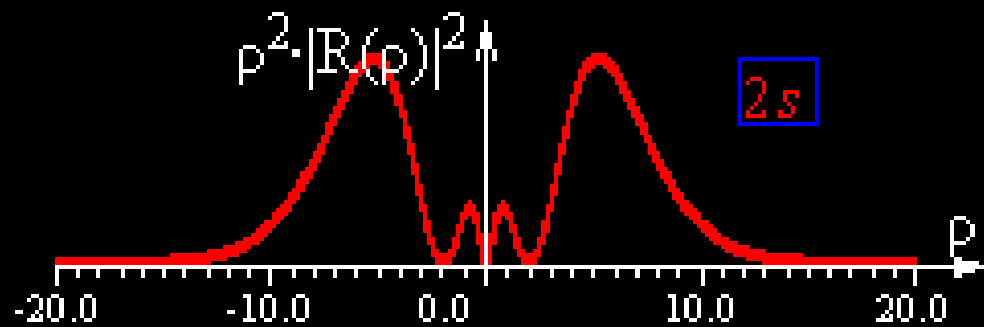
$$r_1 = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Тип изображения

$|R(\rho)|^2$

$\rho^2 \cdot |R(\rho)|^2$

Показать



$|\Psi|^2 \cdot r^2$

$|\Psi_{2,0,0}|^2$

$n = 2$

$l = 0$

$m = 0$

$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(\rho) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$$\rho = r/r_1$$

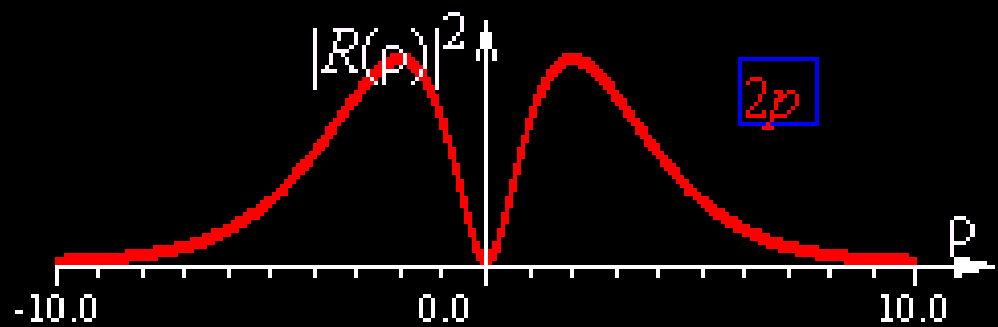
$$r_1 = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Тип изображения

$|R(\rho)|^2$

$\rho^2 \cdot |R(\rho)|^2$

Показать



z

$$|\Psi_{2,1,1}|^2$$

$n =$

$l =$

$m =$

$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(\rho) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$$\rho = r/r_1$$

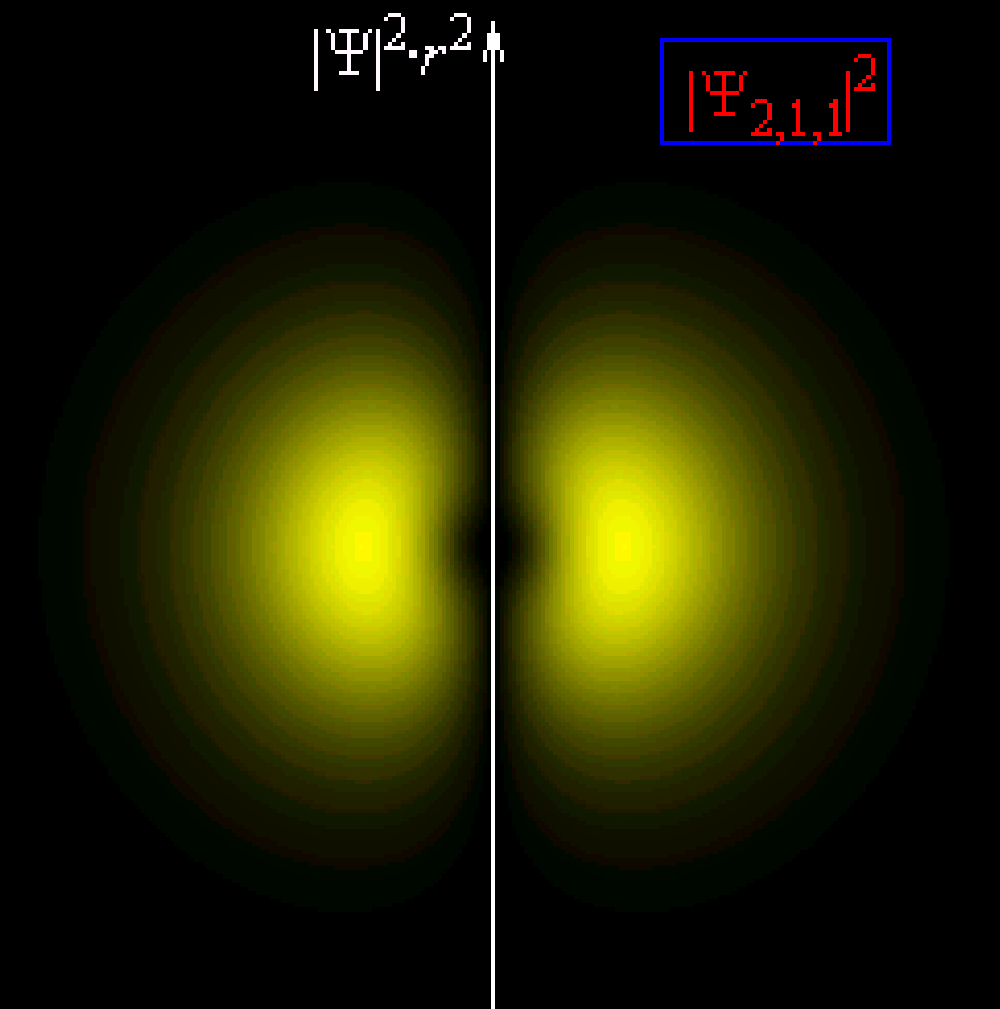
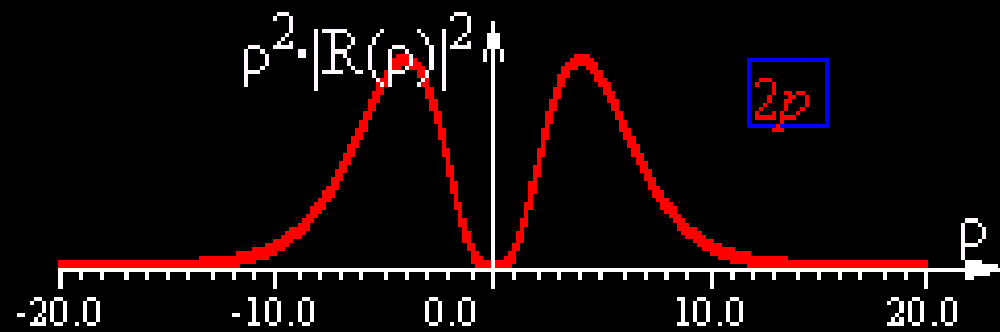
$$r_1 = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Тип изображения

$|R(\rho)|^2$

$\rho^2 \cdot |R(\rho)|^2$

Показать



$n = 2$

$l = 1$

$m = 1$

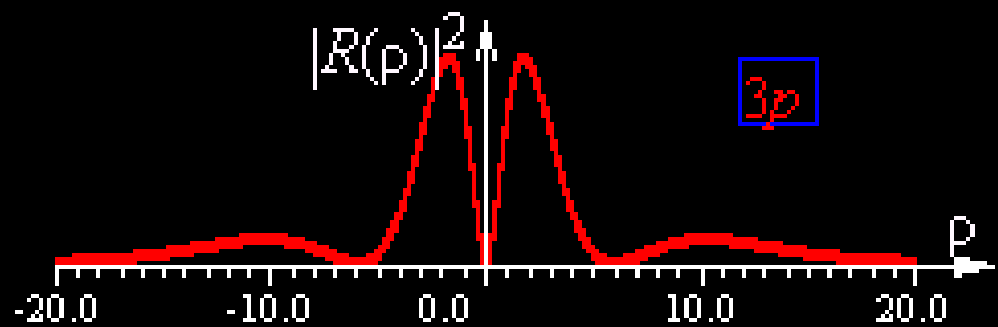
$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(\rho) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$$\rho = r/r_1$$

$$r_1 = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

- Тип изображения
- $|R(\rho)|^2$
 - $\rho^2 \cdot |R(\rho)|^2$

Показать



z

$$|\Psi_{3,1,0}|^2$$

$n = 3$

$l = 1$

$m = 0$

$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(\rho) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$$\rho = r/r_1$$

$$r_1 = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

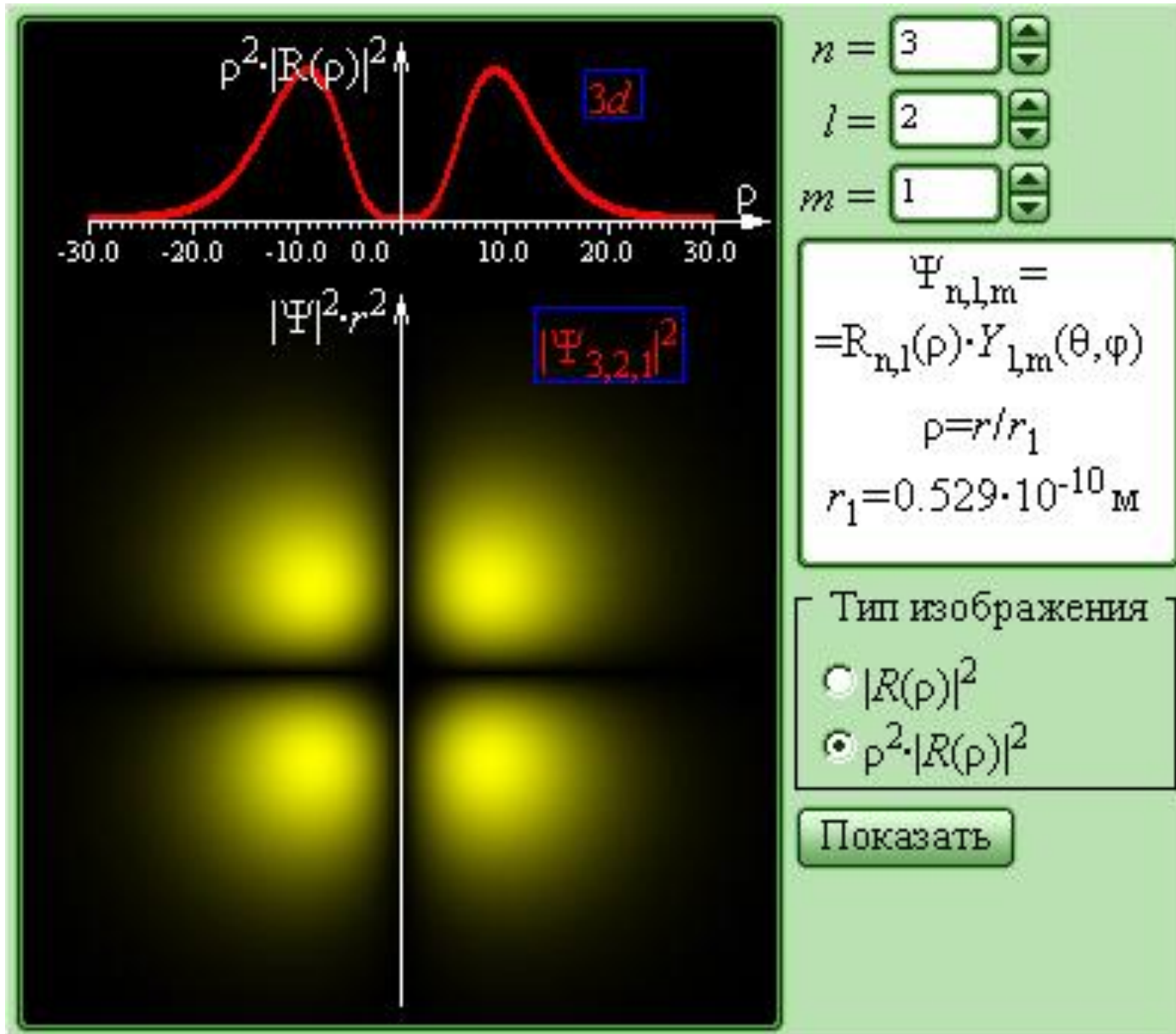
Тип изображения

$|R(\rho)|^2$

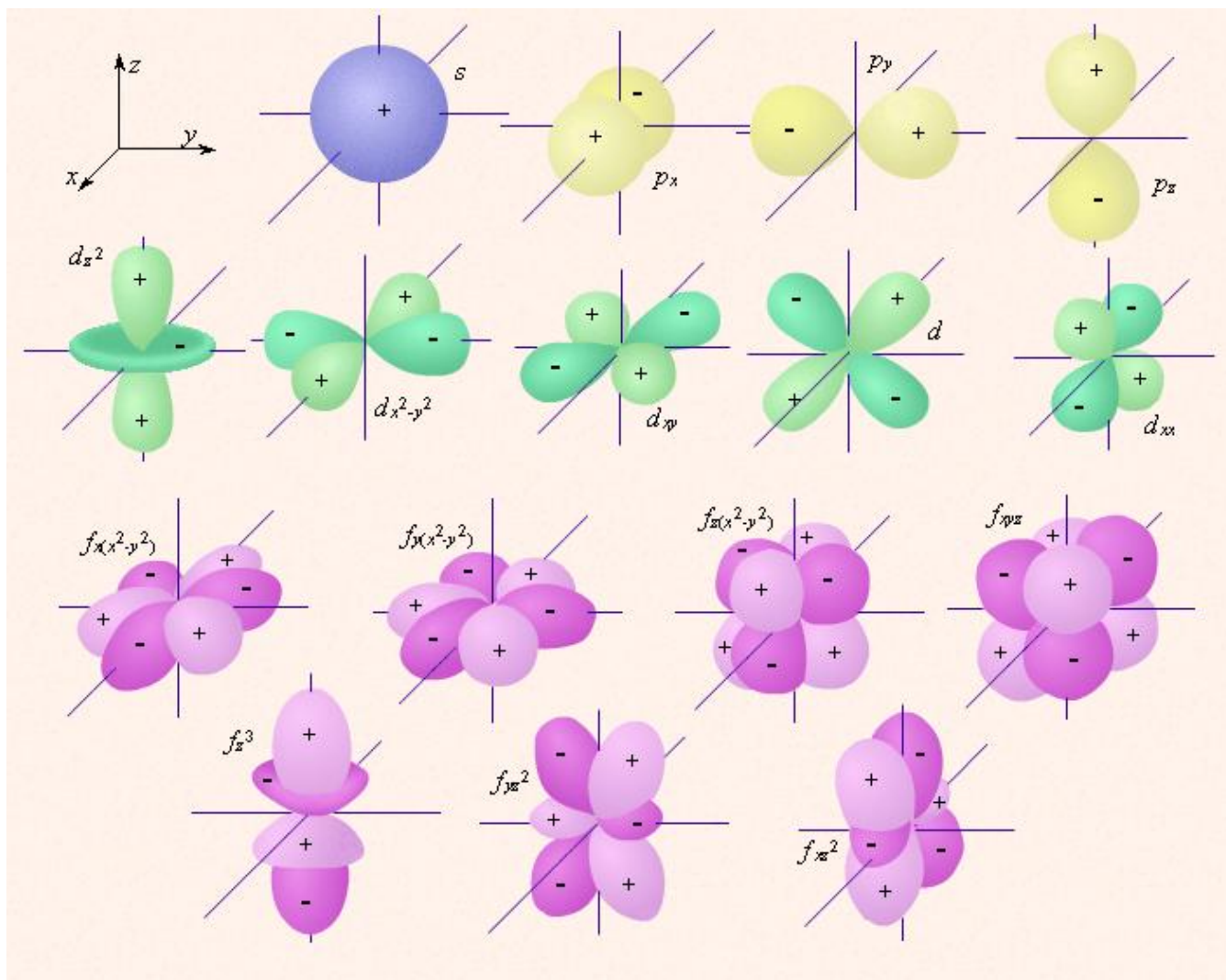
$\rho^2 \cdot |R(\rho)|^2$

Показать

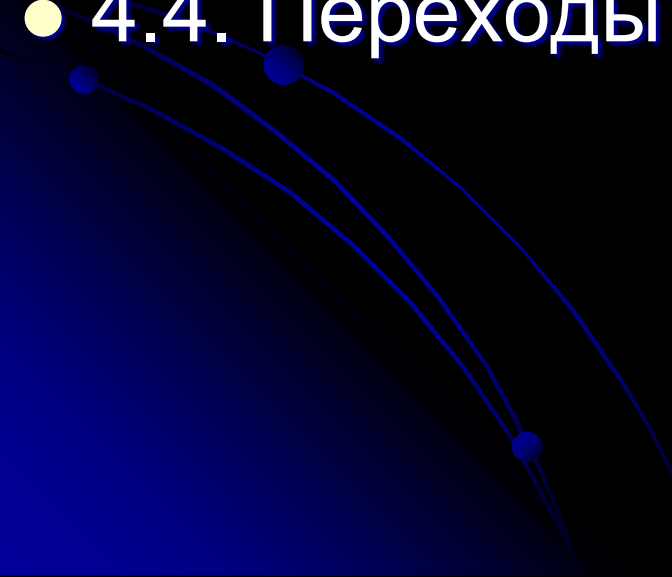
Атом водорода.

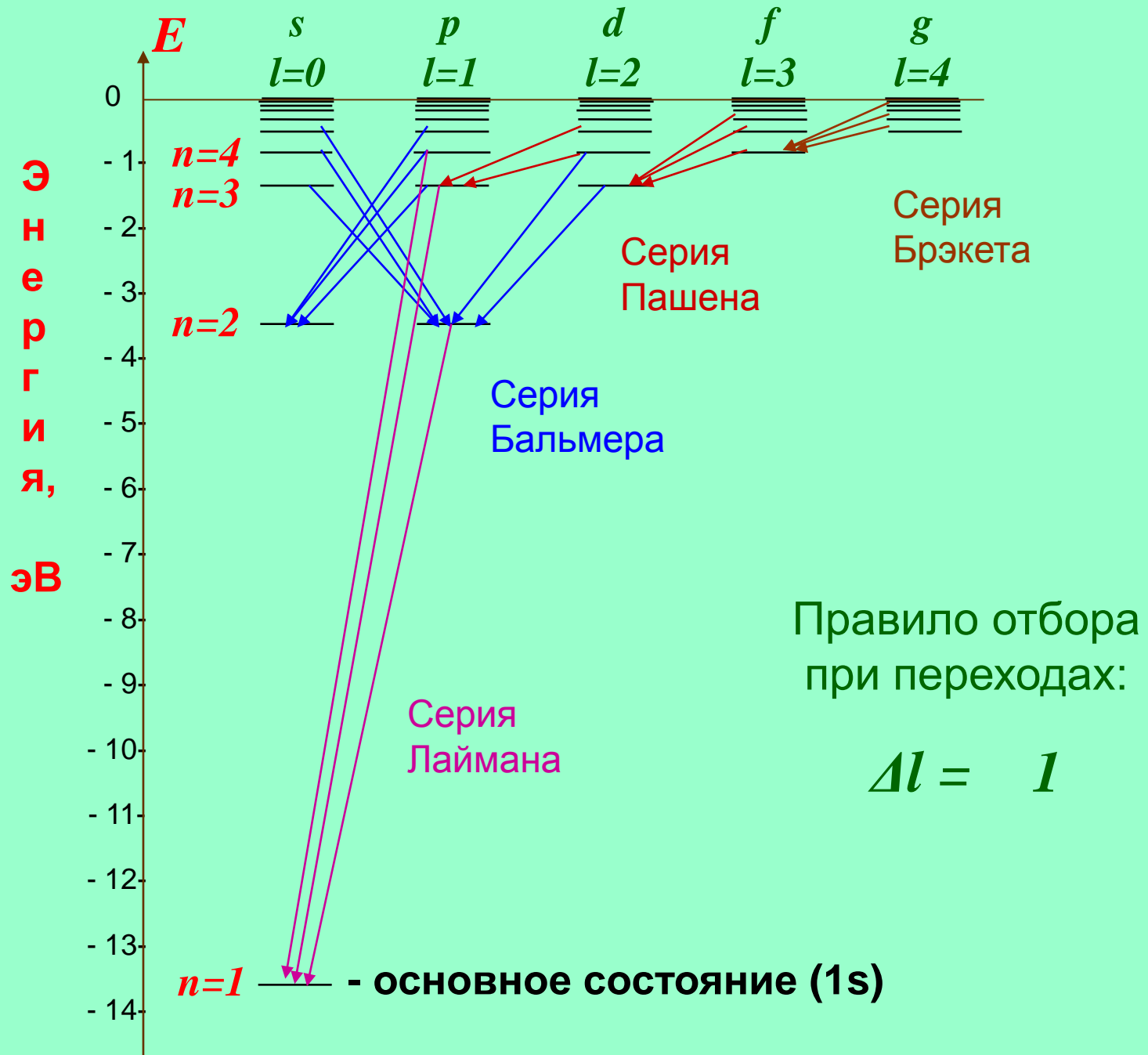


Изображение с помощью граничных поверхностей s -, p -, d - и f -орбиталей.



Тема 4. Атомы и молекулы

- 4.3. Пространственное распределение электрона в атоме водорода
 - 4.4. Переходы между состояниями
- 



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

$$m = 1, 2, 3, 4, \dots$$

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

$m = 1$ - серия Лаймана (ультрафиолетовая область спектра)

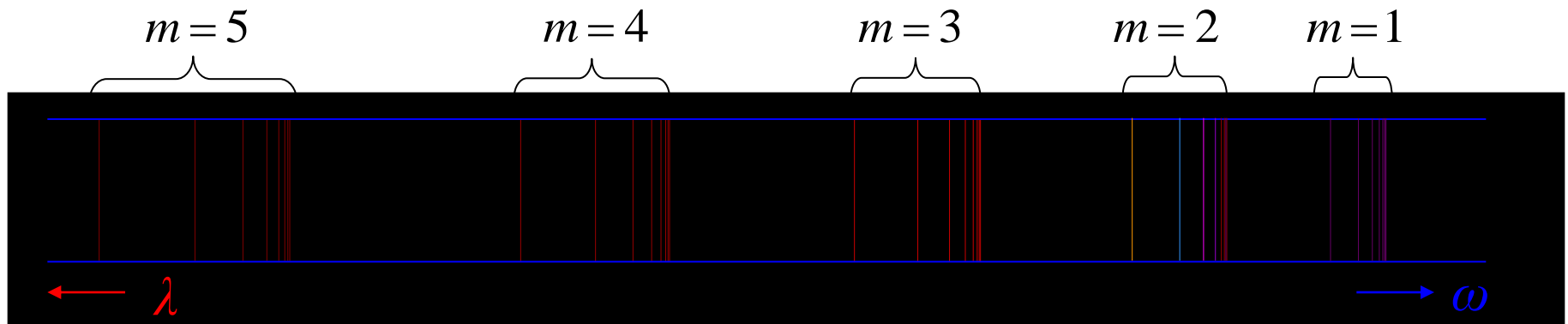
$m = 2$ - серия Бальмера (видимая область спектра)

$m = 3$ - серия Пашена

$m = 4$ - серия Брэкета

$m = 5$ - серия Пфунда

(инфракрасная область спектра)

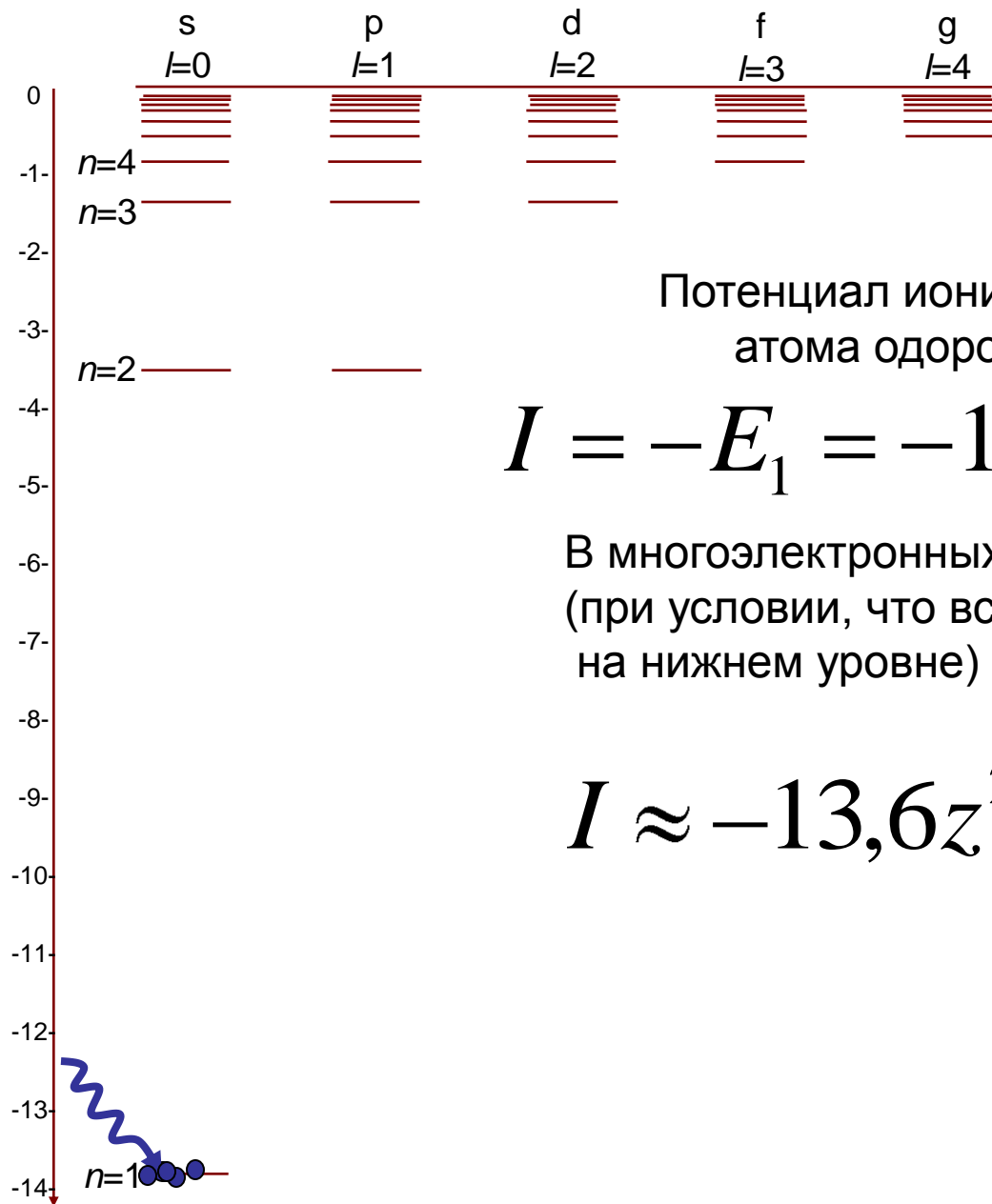


Тема 4. Атомы и молекулы

- 4.4. Переходы между состояниями
- 4.5. Принцип Паули.
● Многоэлектронные атомы



Паули
Вольфганг Эрнст
(25.IV.1890–15.XII.1958)



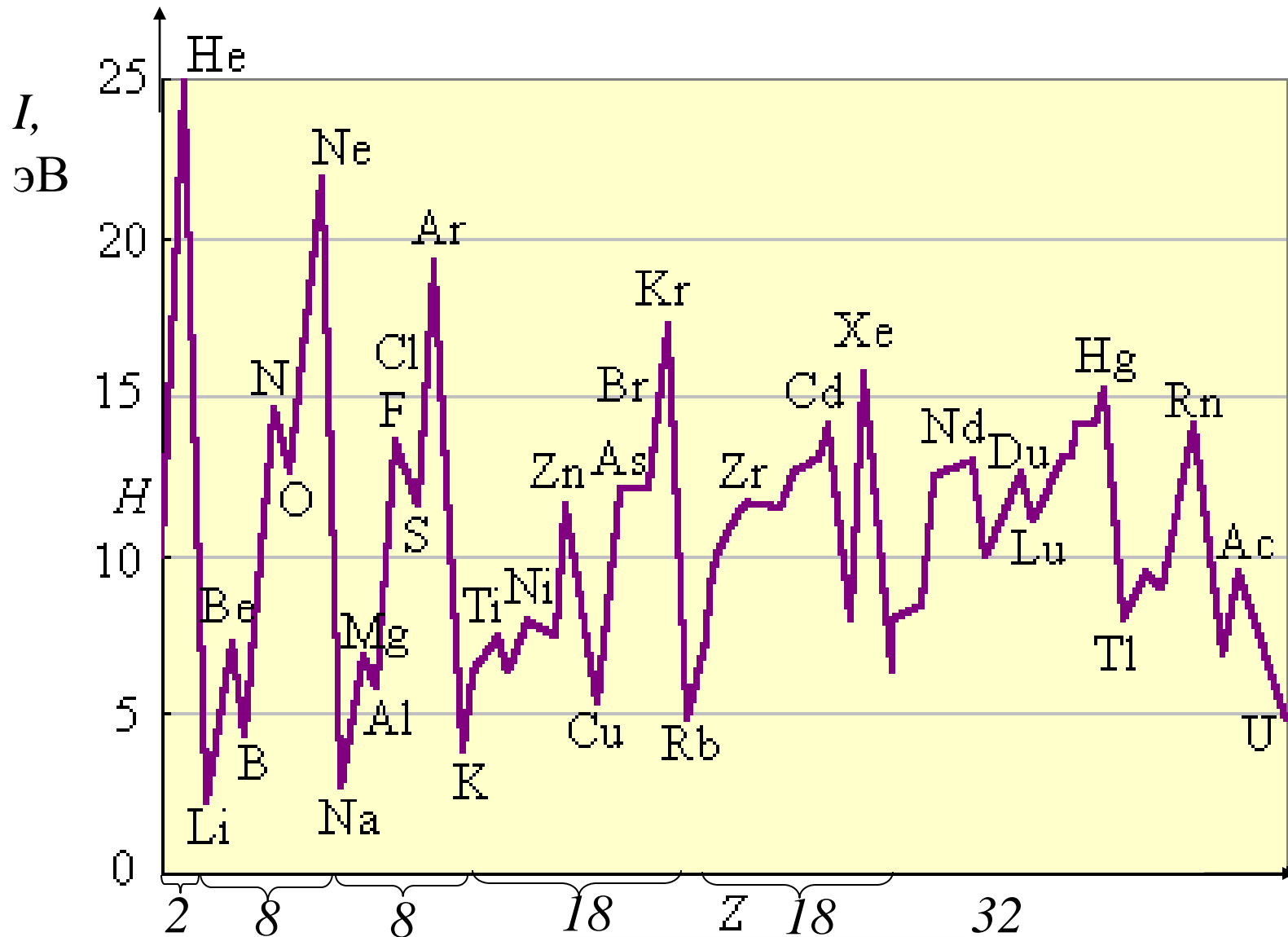
Потенциал ионизации
атома одорода

$$I = -E_1 = -13,6 \text{ эВ}$$

В многоэлектронных атомах
(при условии, что все электроны
на нижнем уровне)

$$I \approx -13,6z^2 \text{ эВ}$$

Потенциалы ионизации нейтральных атомов.



Магия чисел

Принцип Паули (1925 г.)

- *Одно состояние могут занимать не более двух электронов*

Спин (1926 г.)

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

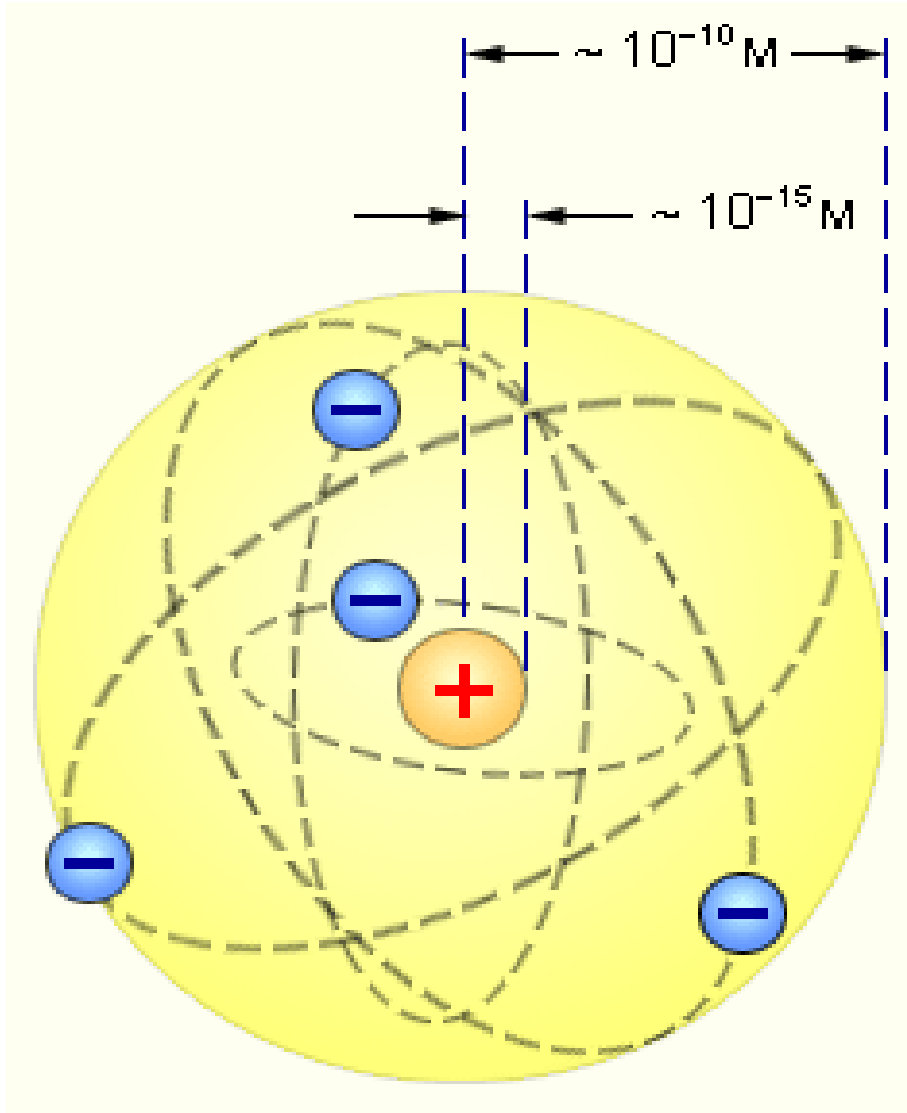
$$s = \pm \frac{1}{2}$$

Паули и Дирак (1926 г.)

- *В одном и том же атоме не может быть двух электронов с одинаковой совокупностью квантовых чисел*

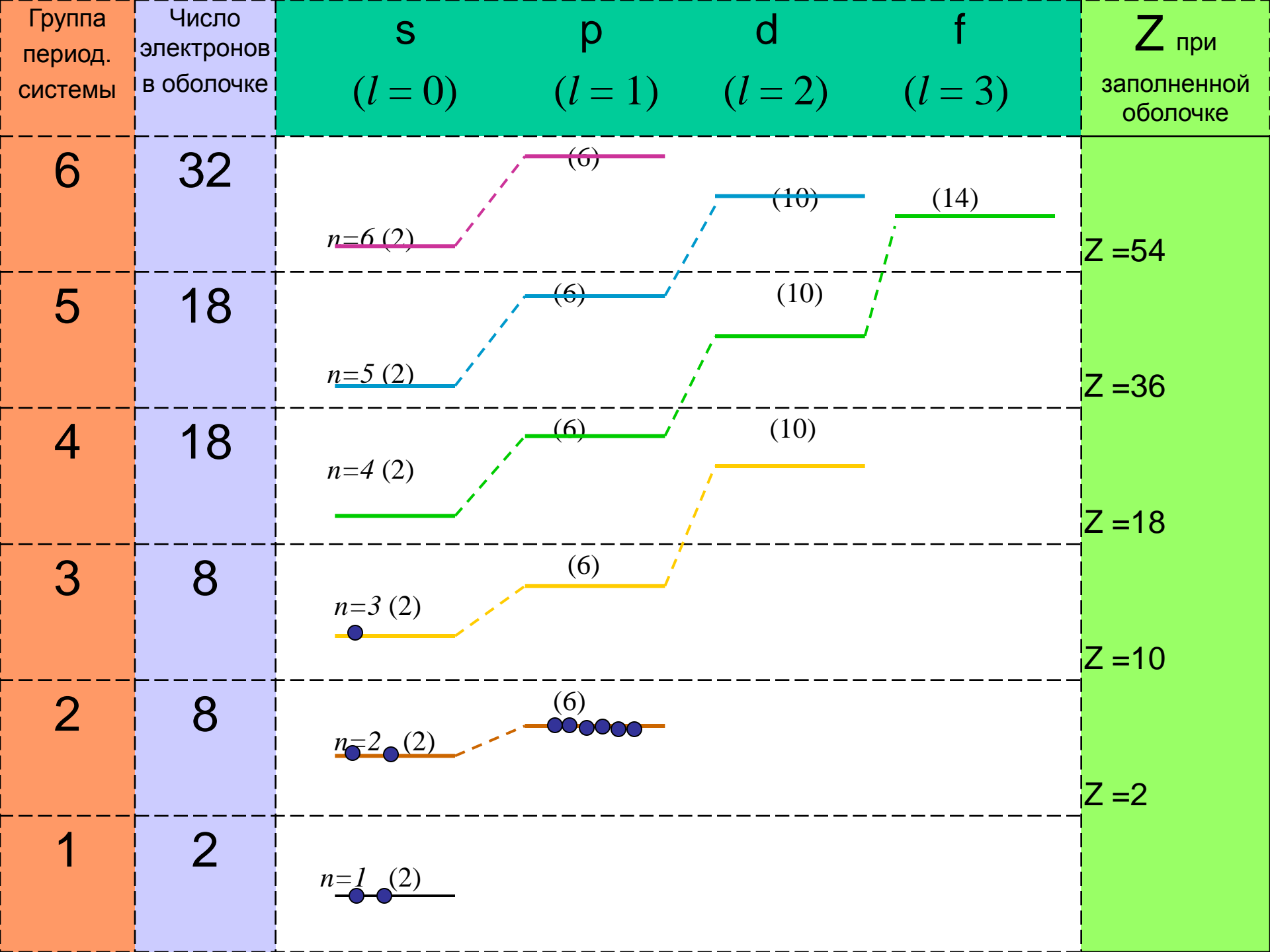
n, l, m, s

Уравнение Шрёдингера $H\psi = E\psi$

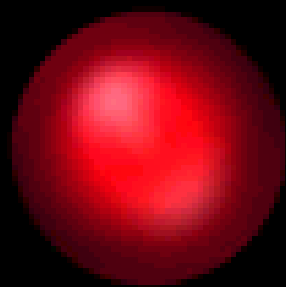


Решение

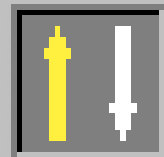
$$E = E_{n,l}$$



Z	Символ элемента	Электронная конфигурация
1	H	$1s^1$
2	He	$1s^2$
<hr/>		
3	Li	$[\text{He}]2s^1$
4	Be	$2s^2$
5	B	$2s^22p^1$
6	C	$2s^22p^2$
7	N	$2s^22p^3$
8	O	$2s^22p^4$
9	F	$2s^22p^5$
10	Ne	$2s^22p^6$



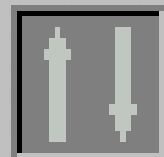
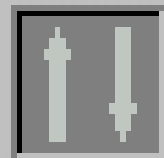
1S



2S



2P



${}^1_1\text{H}$

${}^4_2\text{He}$

${}^6_3\text{Li}$

${}^9_4\text{Be}$

${}^{10}_5\text{B}$

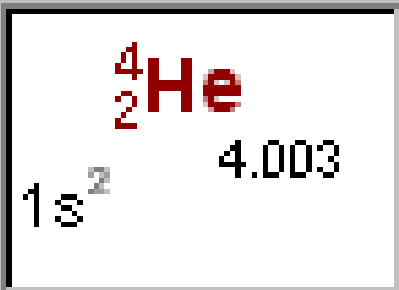
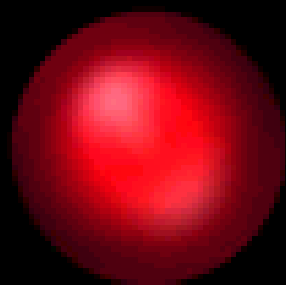
${}^{12}_6\text{C}$

${}^{14}_7\text{N}$

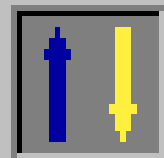
${}^{15}_8\text{O}$

${}^{18}_9\text{F}$

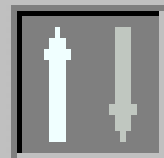
${}^{20}_{10}\text{Ne}$



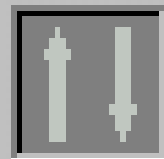
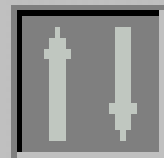
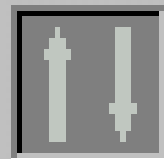
1S



2S



2P



${}^1_1\text{H}$

${}^4_2\text{He}$

${}^6_3\text{Li}$

${}^9_4\text{Be}$

${}^{10}_5\text{B}$

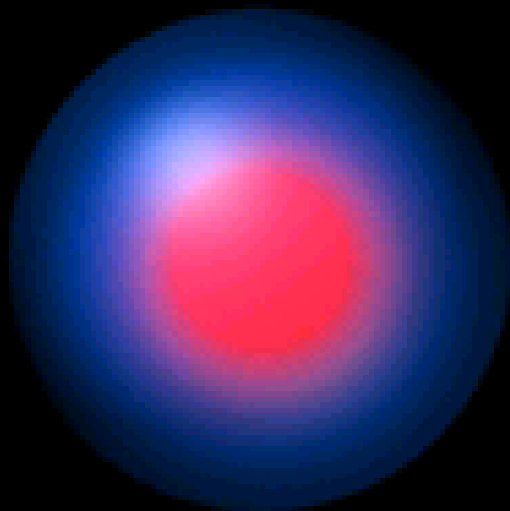
${}^{12}_6\text{C}$

${}^{14}_7\text{N}$

${}^{15}_8\text{O}$

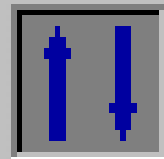
${}^{18}_9\text{F}$

${}^{20}_{10}\text{Ne}$

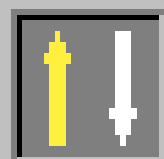


${}^6_3\text{Li}$
 $2s^1$ 6.941

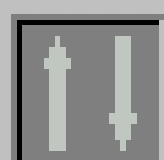
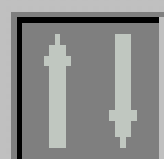
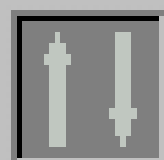
1S



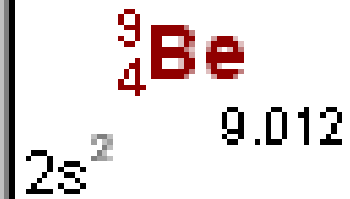
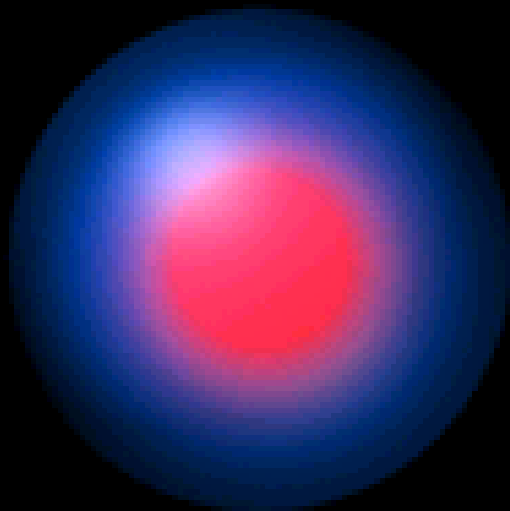
2S



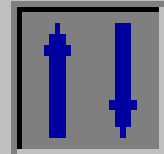
2P



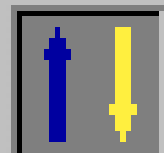
- ${}^1_1\text{H}$
- ${}^4_2\text{He}$
- ${}^6_3\text{Li}$
- ${}^9_4\text{Be}$
- ${}^{10}_5\text{B}$
- ${}^{12}_6\text{C}$
- ${}^{14}_7\text{N}$
- ${}^{15}_8\text{O}$
- ${}^{18}_9\text{F}$
- ${}^{20}_{10}\text{Ne}$



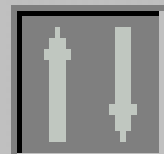
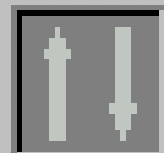
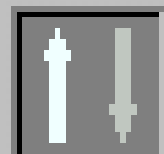
1S



2S



2P



${}^1_1\text{H}$

${}^4_2\text{He}$

${}^6_3\text{Li}$

${}^9_4\text{Be}$

${}^{10}_5\text{B}$

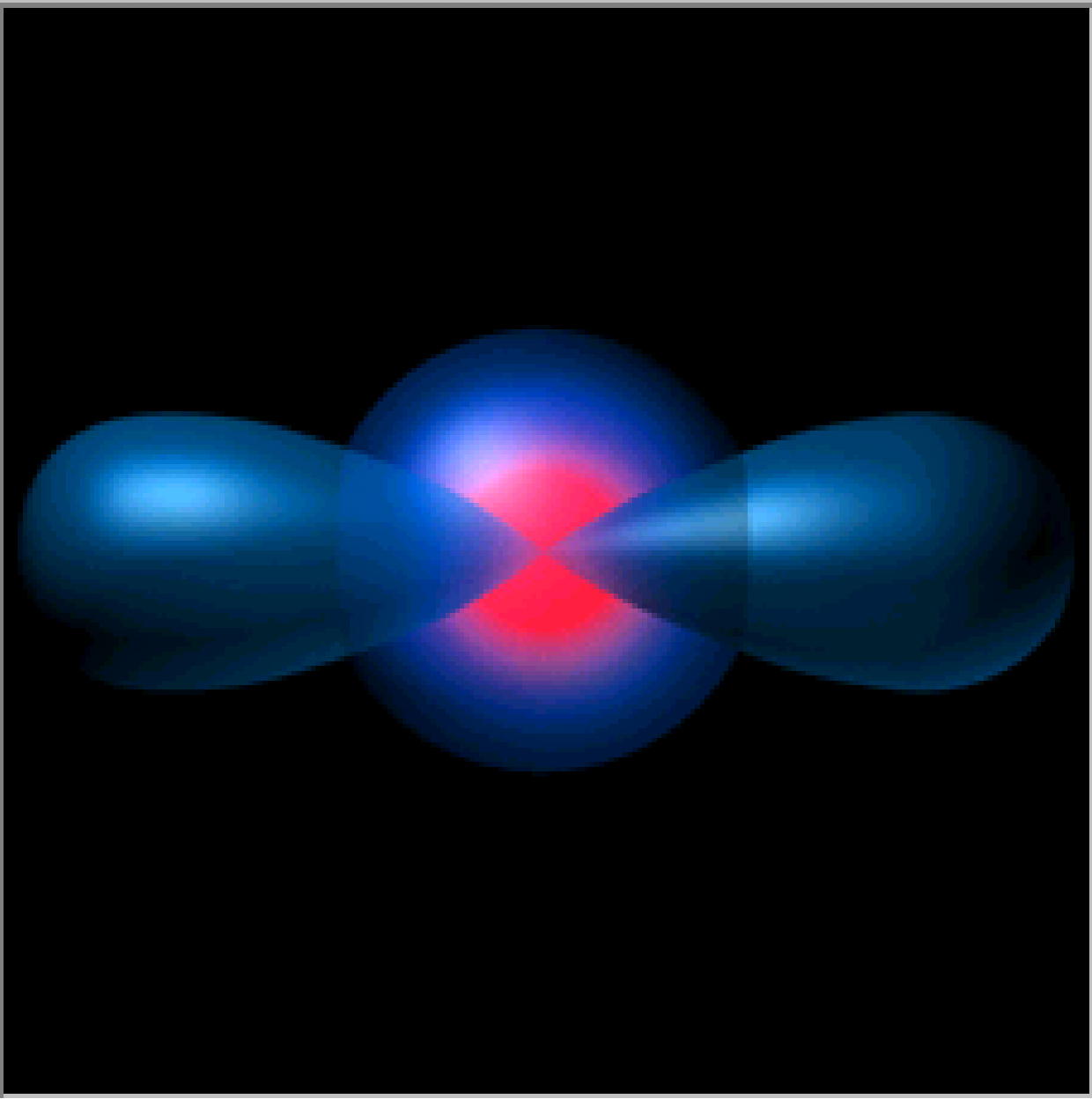
${}^{12}_6\text{C}$

${}^{14}_7\text{N}$

${}^{15}_8\text{O}$

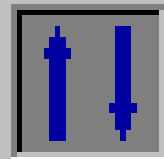
${}^{18}_9\text{F}$

${}^{20}_{10}\text{Ne}$

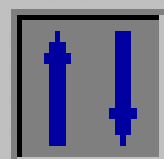


$^{10}_5\text{B}$
 $2s^2 2p^1$ 10.811

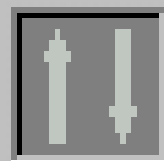
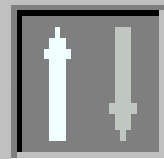
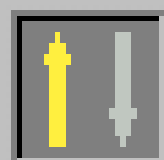
1S



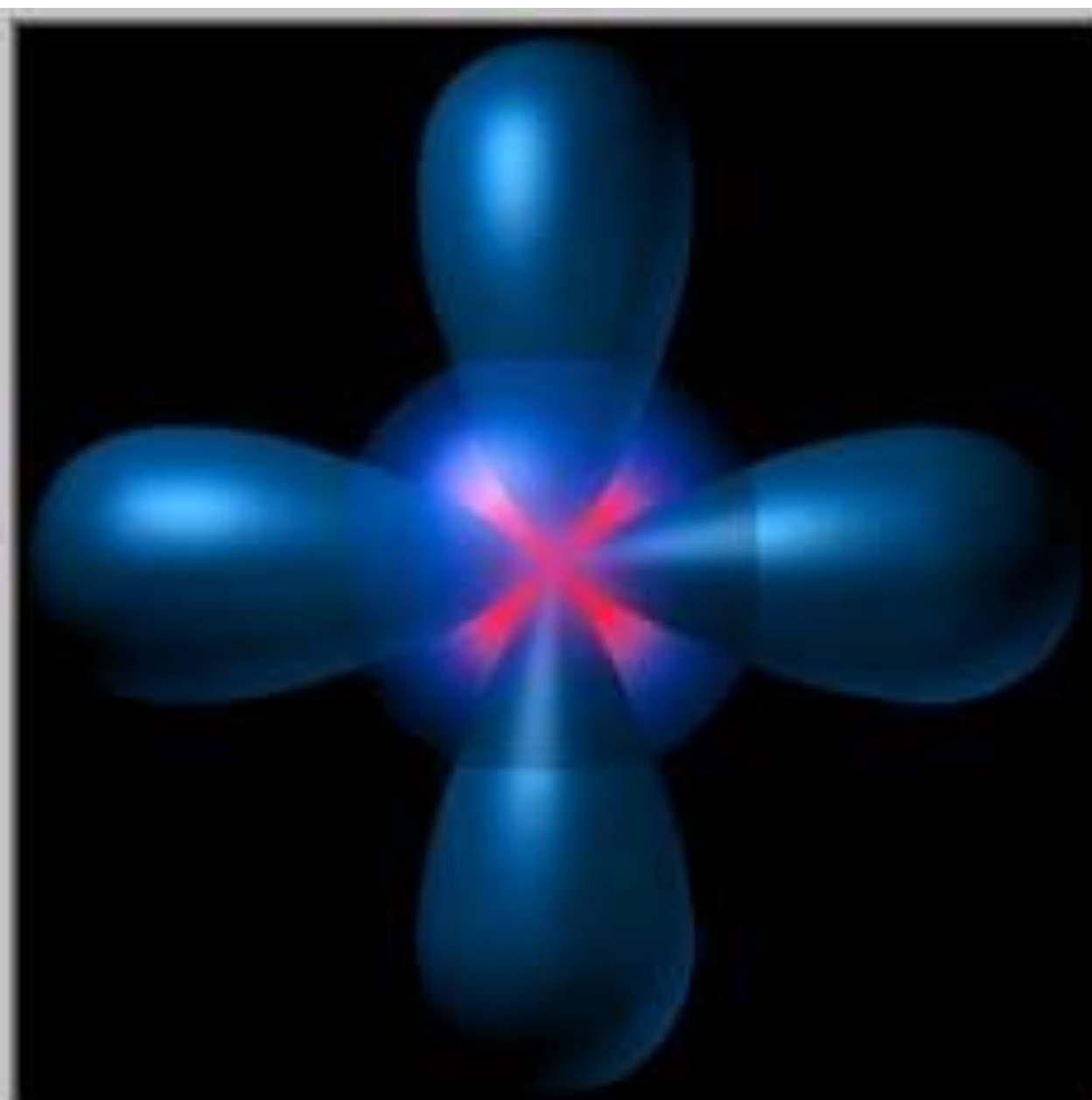
2S



2P



- 1 ^1_1H
- 2 ^4_2He
- 3 ^6_3Li
- 4 ^9_4Be
- 5 $^{10}_5\text{B}$
- 6 $^{12}_6\text{C}$
- 7 $^{14}_7\text{N}$
- 8 $^{15}_8\text{O}$
- 9 $^{18}_9\text{F}$
- 10 $^{20}_{10}\text{Ne}$



${}^{12}_{6}\text{C}$
 $2s^2 2p^2$ 12.011

1S



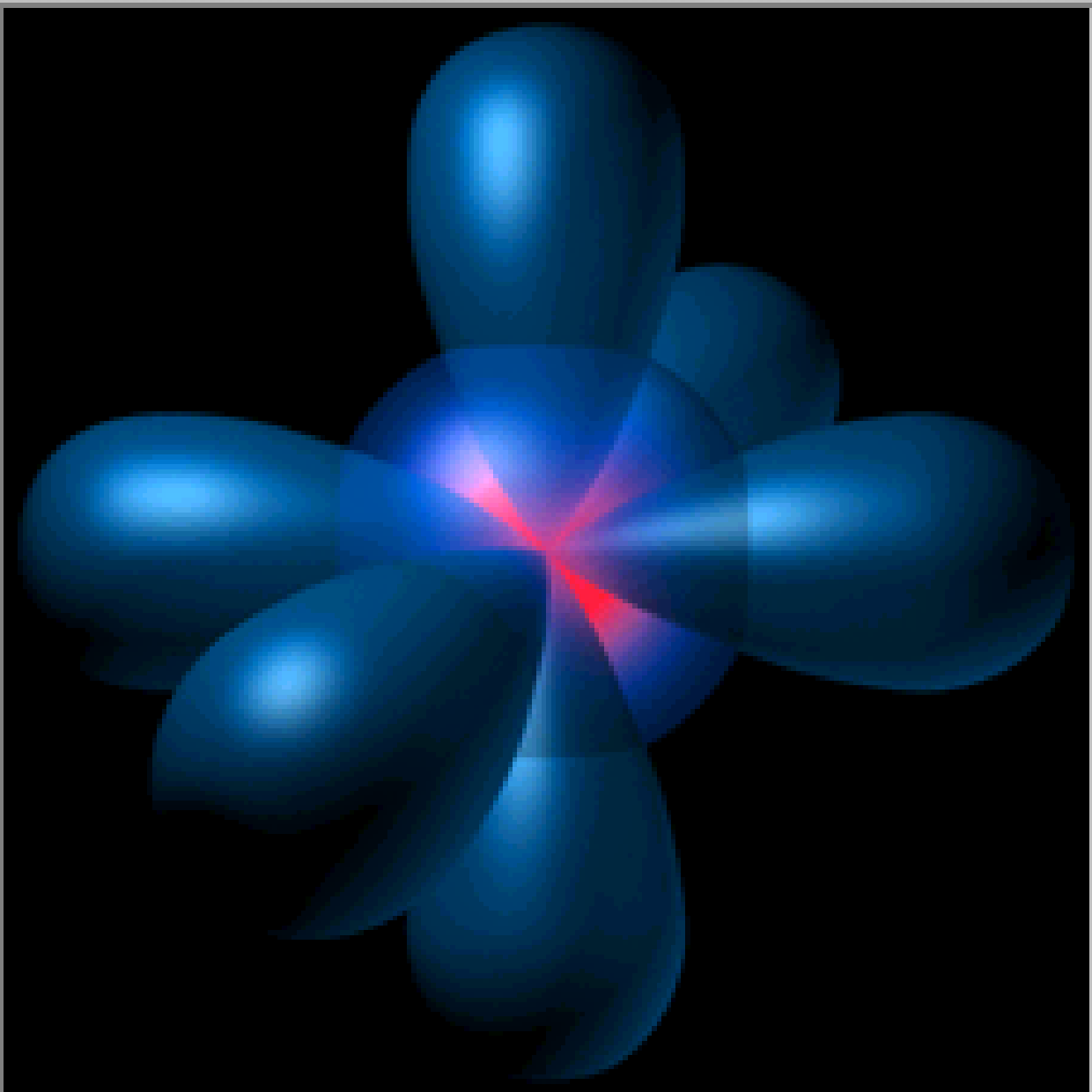
2S



2P

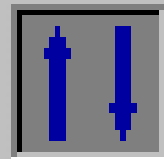


1	H
2	He
3	Li
4	Be
5	B
6	C
7	N
8	O
9	F
10	Ne

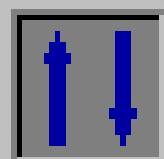


${}^{14}_7\text{N}$
 $2s^2 2p^3$ 14.007

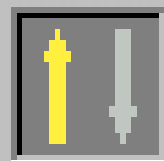
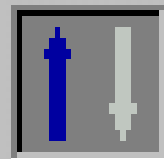
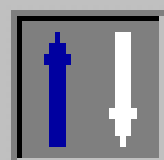
1S



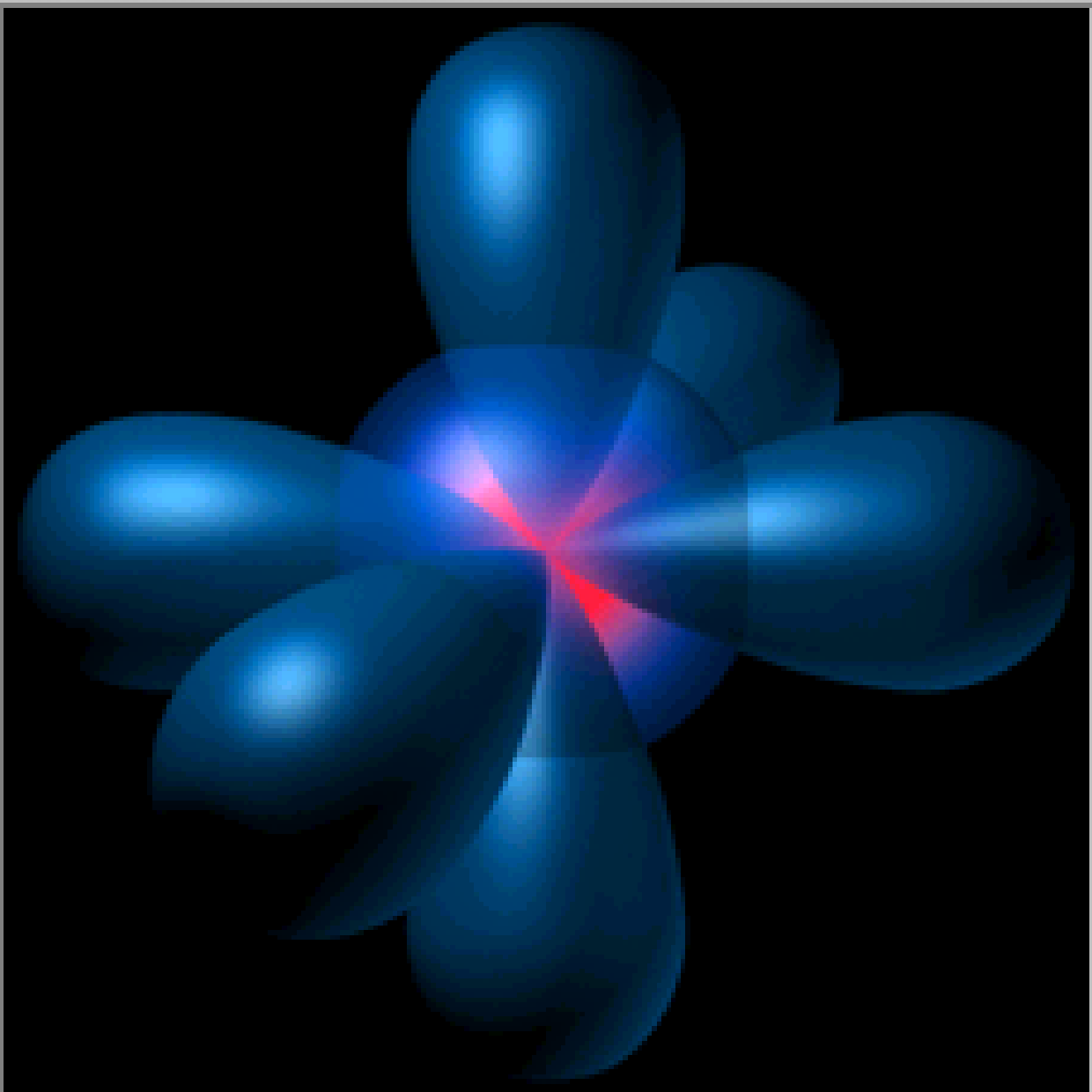
2S



2P



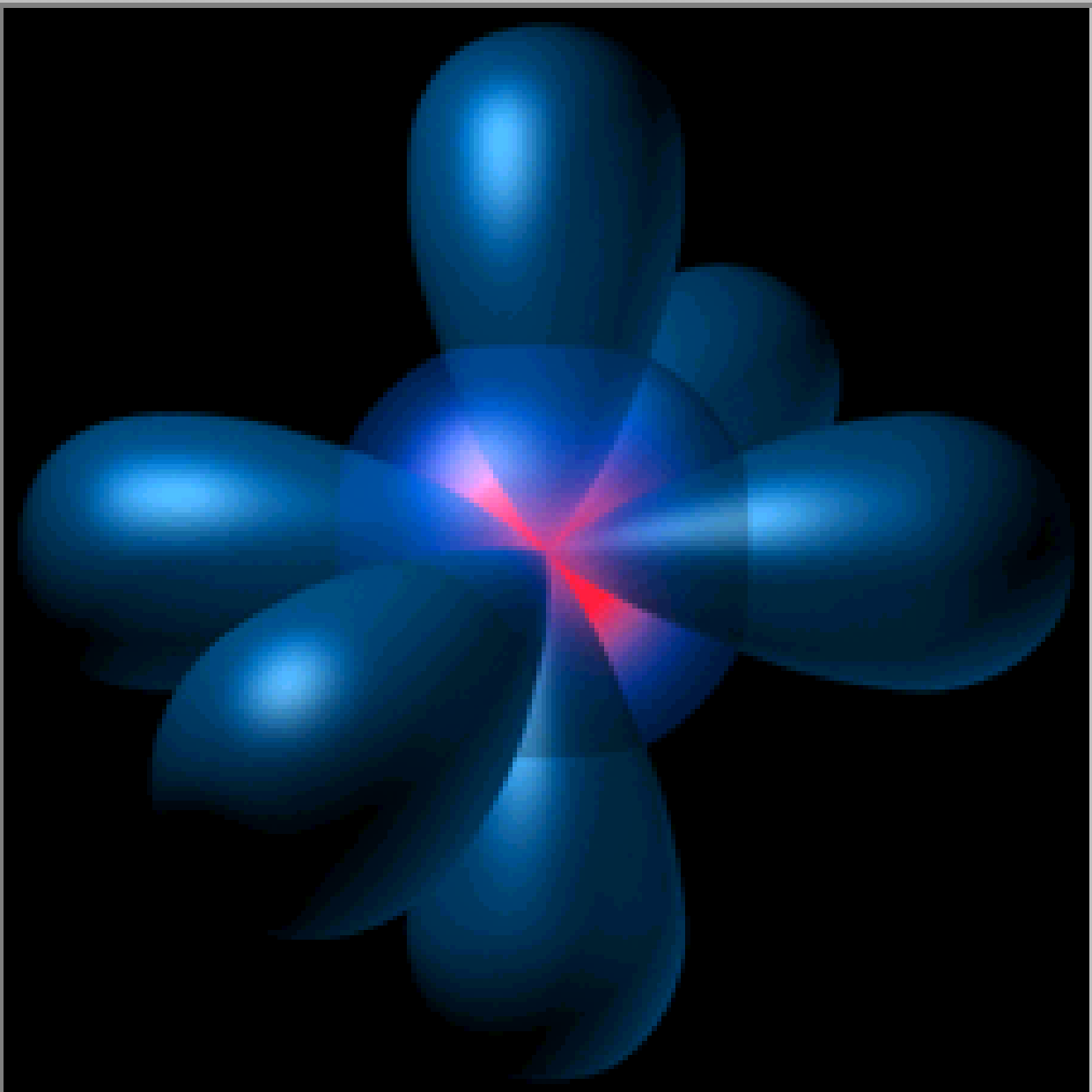
- 1 ${}^1_1\text{H}$
- 2 ${}^4_2\text{He}$
- 3 ${}^6_3\text{Li}$
- 4 ${}^9_4\text{Be}$
- 5 ${}^{10}_5\text{B}$
- 6 ${}^{12}_6\text{C}$
- 7 ${}^{14}_7\text{N}$
- 8 ${}^{15}_8\text{O}$
- 9 ${}^{18}_9\text{F}$
- 10 ${}^{20}_{10}\text{Ne}$



$^{15}_8\text{O}$
 $2s^2 2p^4$ 15.999

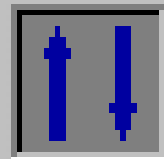


- 1 H
- 2 He
- 3 Li
- 4 Be
- 5 B
- 6 C
- 7 N
- 8 O
- 9 F
- 10 Ne

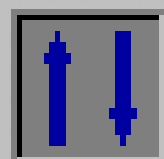


${}_{9}^{18}\text{F}$
 $2s^2 2p^5$ 18.998

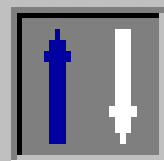
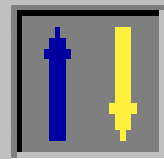
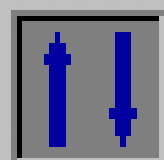
1S



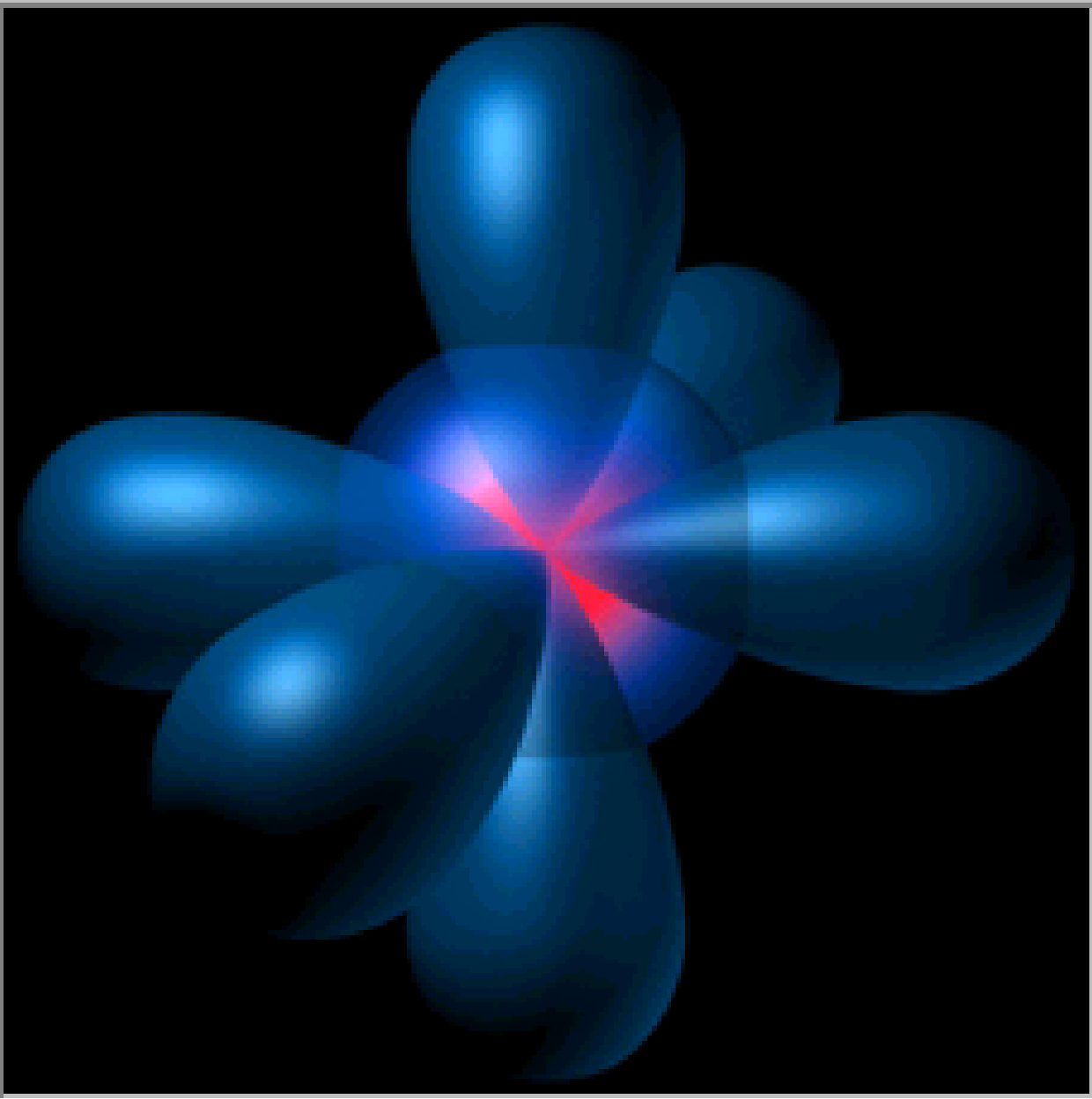
2S



2P

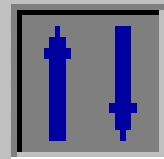


- 1 ${}_{1}^1\text{H}$
- 2 ${}_{2}^4\text{He}$
- 3 ${}_{3}^6\text{Li}$
- 4 ${}_{4}^9\text{Be}$
- 5 ${}_{5}^{10}\text{B}$
- 6 ${}_{6}^{12}\text{C}$
- 7 ${}_{7}^{14}\text{N}$
- 8 ${}_{8}^{15}\text{O}$
- 9 ${}_{9}^{18}\text{F}$
- 10 ${}_{10}^{20}\text{Ne}$

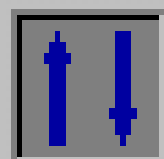


${}_{10}^{20}\text{Ne}$
 $2s^2 2p^6$ 20.180

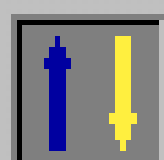
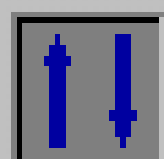
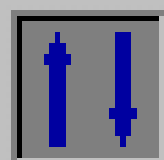
1S



2S



2P



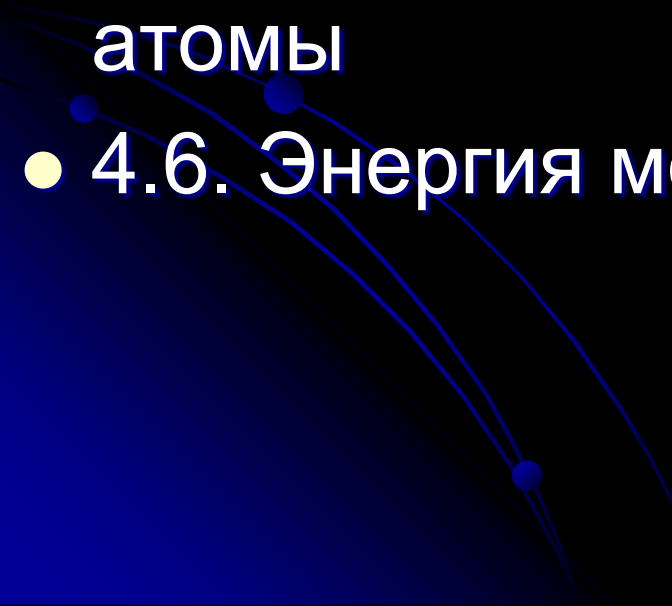
- 1 ${}^1_1\text{H}$
- 4 ${}^4_2\text{He}$
- 6 ${}^6_3\text{Li}$
- 9 ${}^9_4\text{Be}$
- 10 ${}^{10}_5\text{B}$
- 12 ${}^{12}_6\text{C}$
- 14 ${}^{14}_7\text{N}$
- 15 ${}^{15}_8\text{O}$
- 18 ${}^{18}_9\text{F}$
- 20 ${}^{20}_{10}\text{Ne}$

Заполнение электронных уровней в атоме

Кликните на элемент, чтобы посмотреть его электронную конфигурацию

1a																		VIIa	2
1	IIa											IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa			He
H	4											5	6	7	8	9			10
3	Be											B	C	N	O	F			Ne
Li												13	14	15	16	17			18
11	12											Al	Si	P	S	Cl			Ar
Na	Mg	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			Ib	IIb								
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113							
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uut							
			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Тема 4. Атомы и молекулы

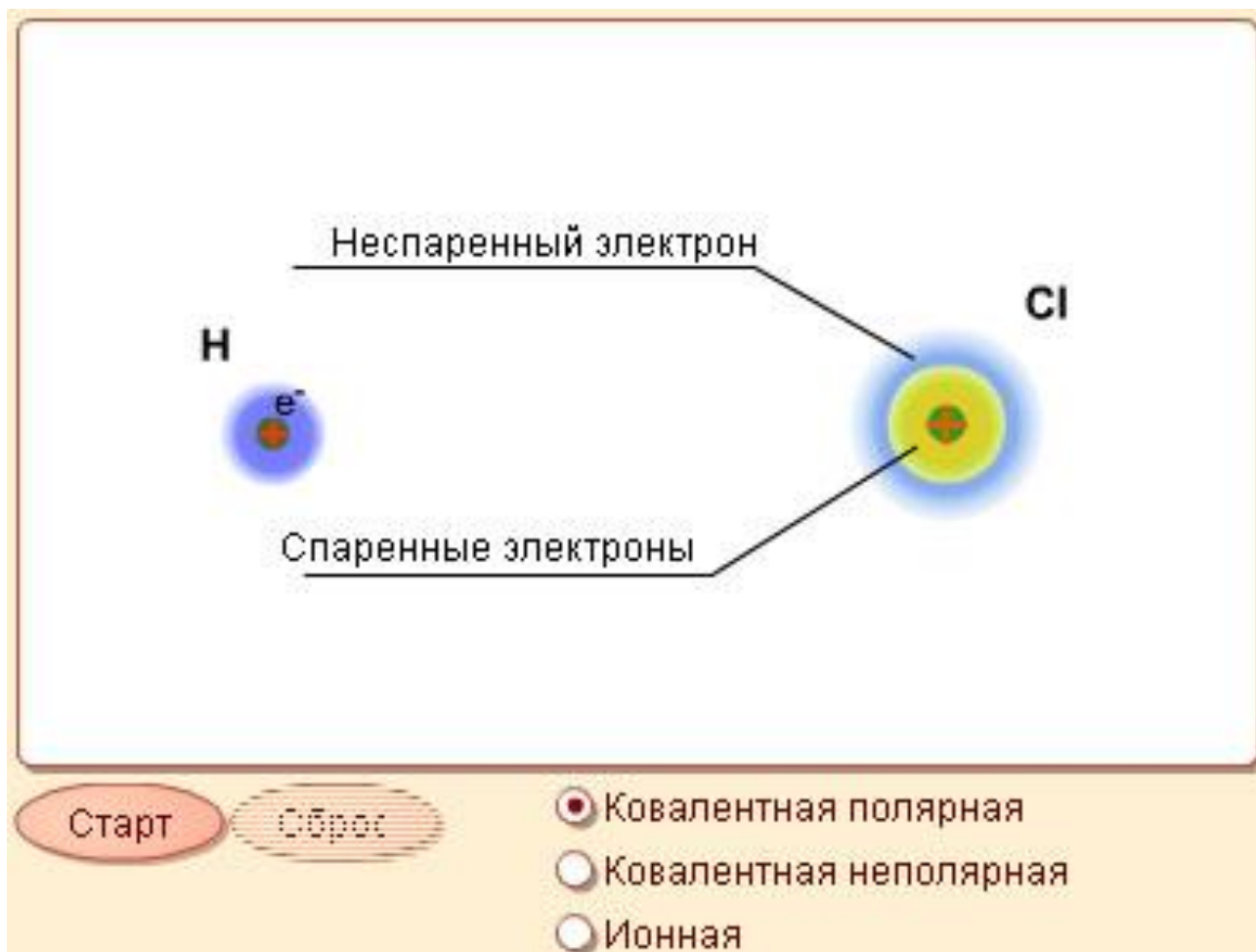
- 4.5. Принцип Паули. Многоэлектронные атомы
 - 4.6. Энергия молекулы
- 

У атомов с большим порядковым
номером z энергия нижних состояний
 $\sim 10^4$ эВ

Переходы в эти состояния
сопровождаются
рентгеновским излучением

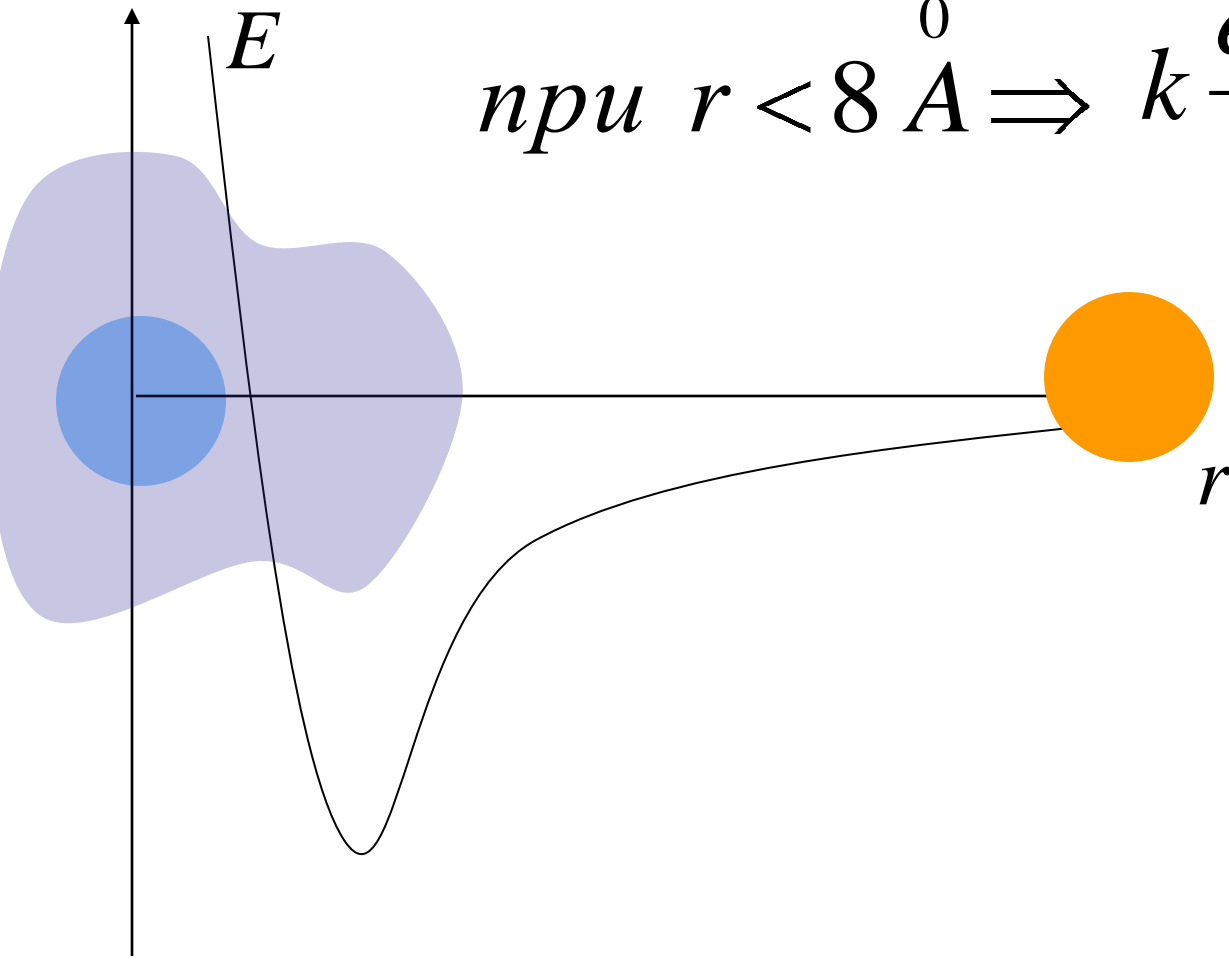
Рентгеновские спектры всех
многоэлектронных атомов схожи и не
зависят от химического соединения, в
которое входят атомы

Модель 3.1. Виды химической связи.

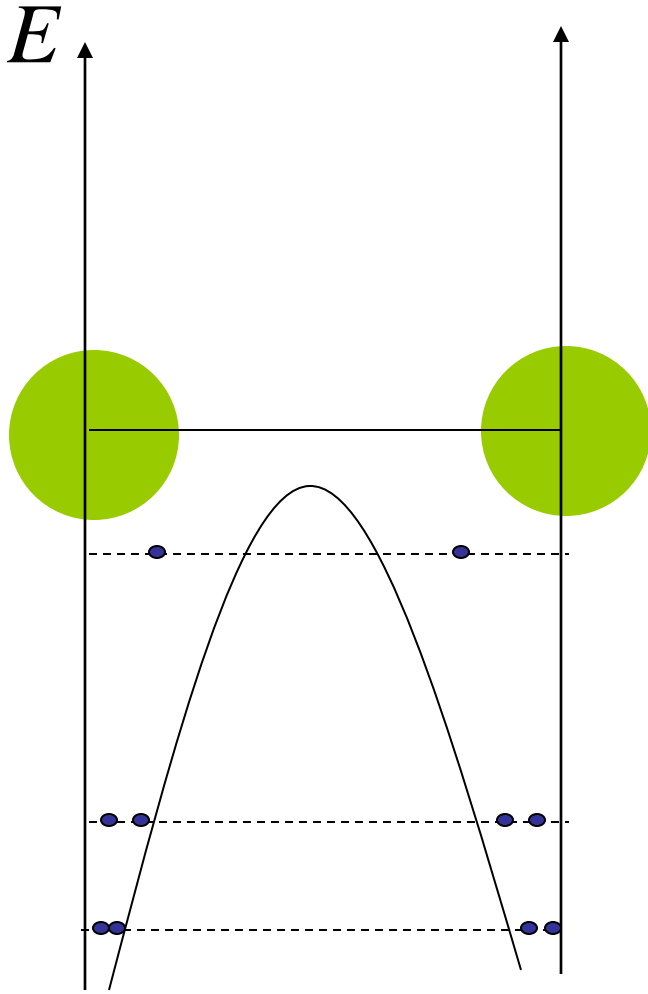


Ионная (гетерополярная) связь

$$\text{при } r < 8 \text{ \AA} \Rightarrow k \frac{e^2}{r} = 1,8 \text{ эВ}$$

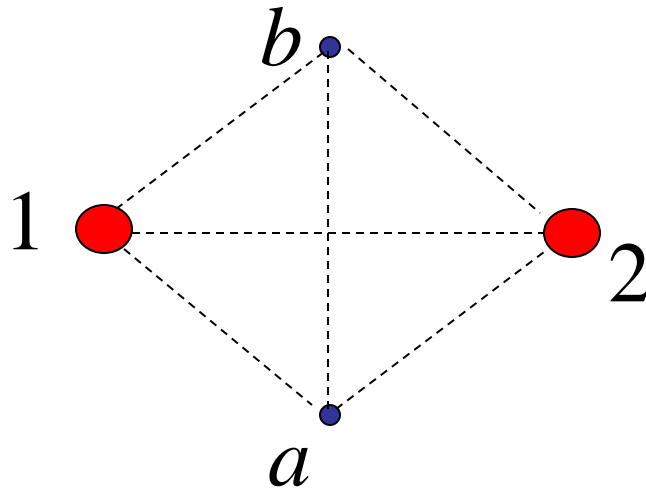


Ковалентная связь



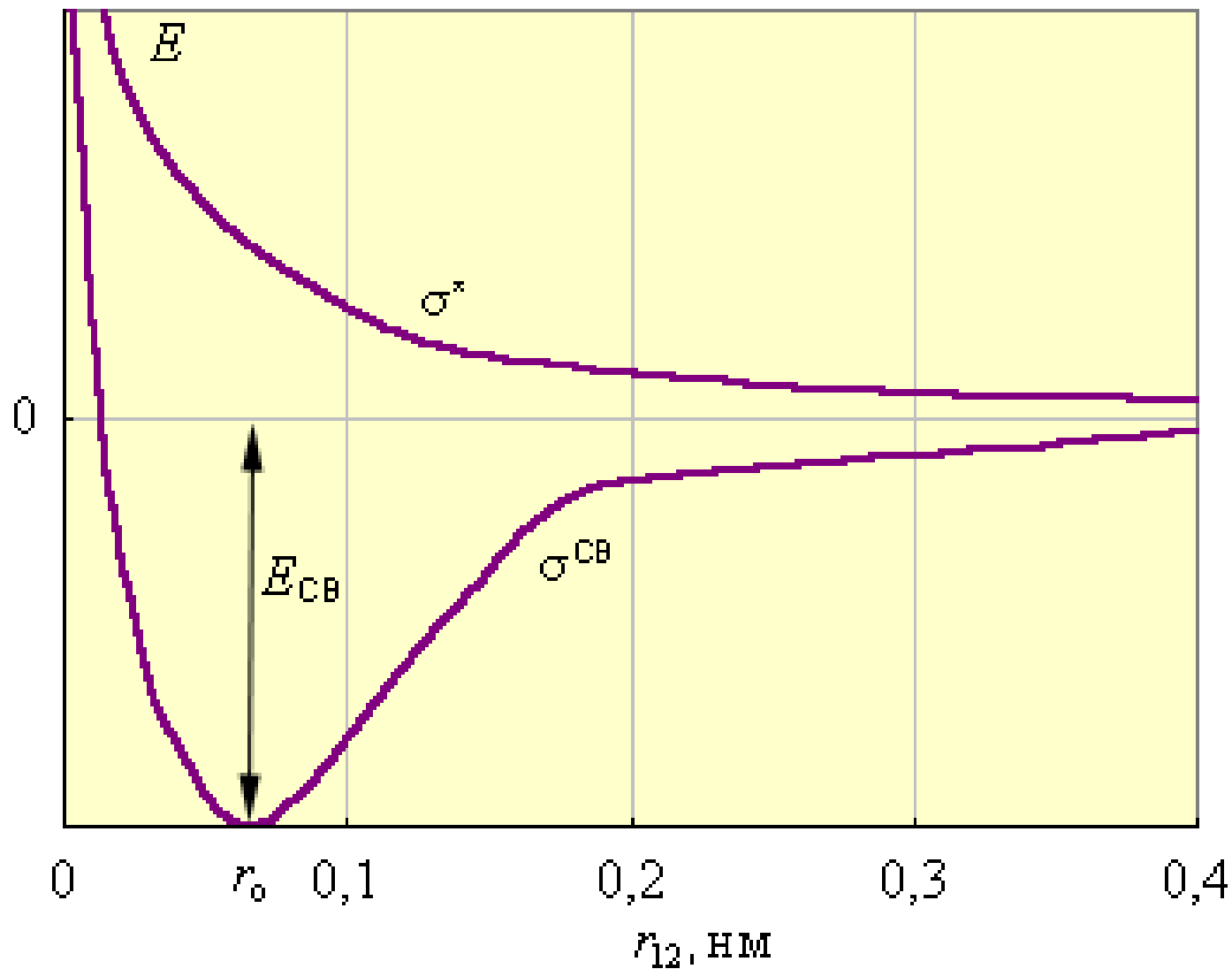
Туннельный эффект

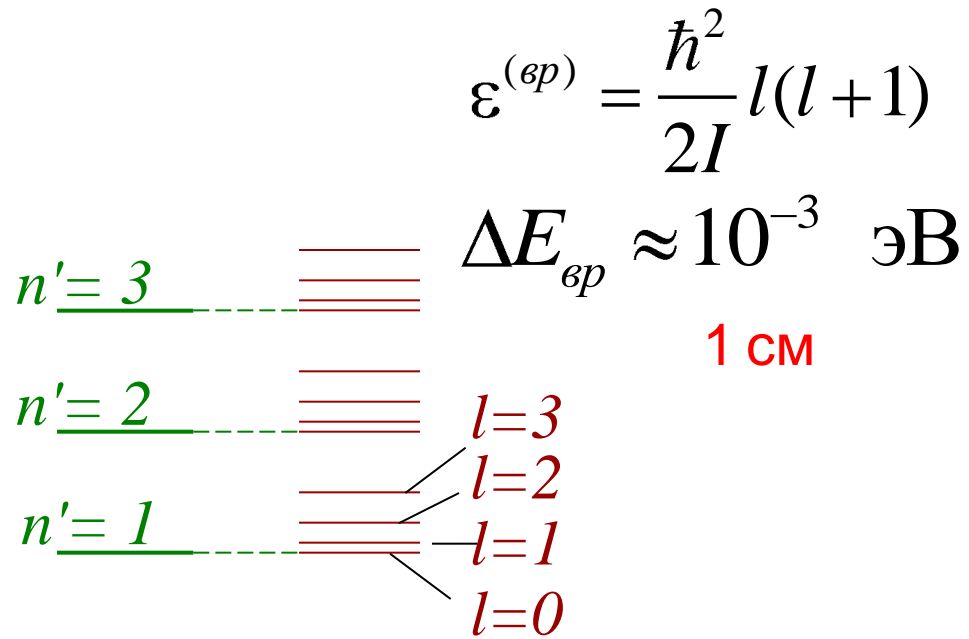
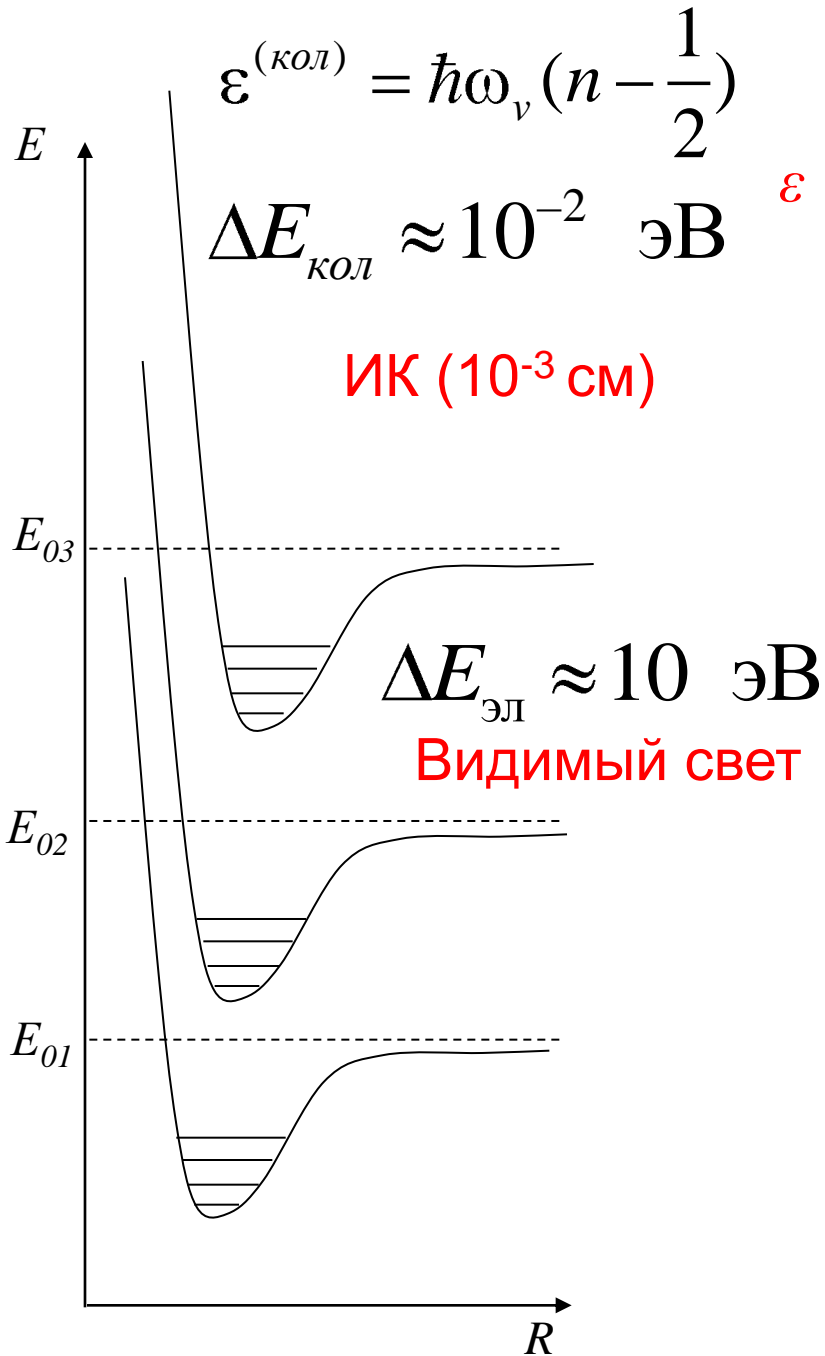
Лондон и Гайтнер (1927 г.)



$$U = -\frac{e^2}{r_{1a}} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}} - \frac{e^2}{r_{2b}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}}$$

Энергии взаимодействия в H_2 в зависимости от межъядерного расстояния.



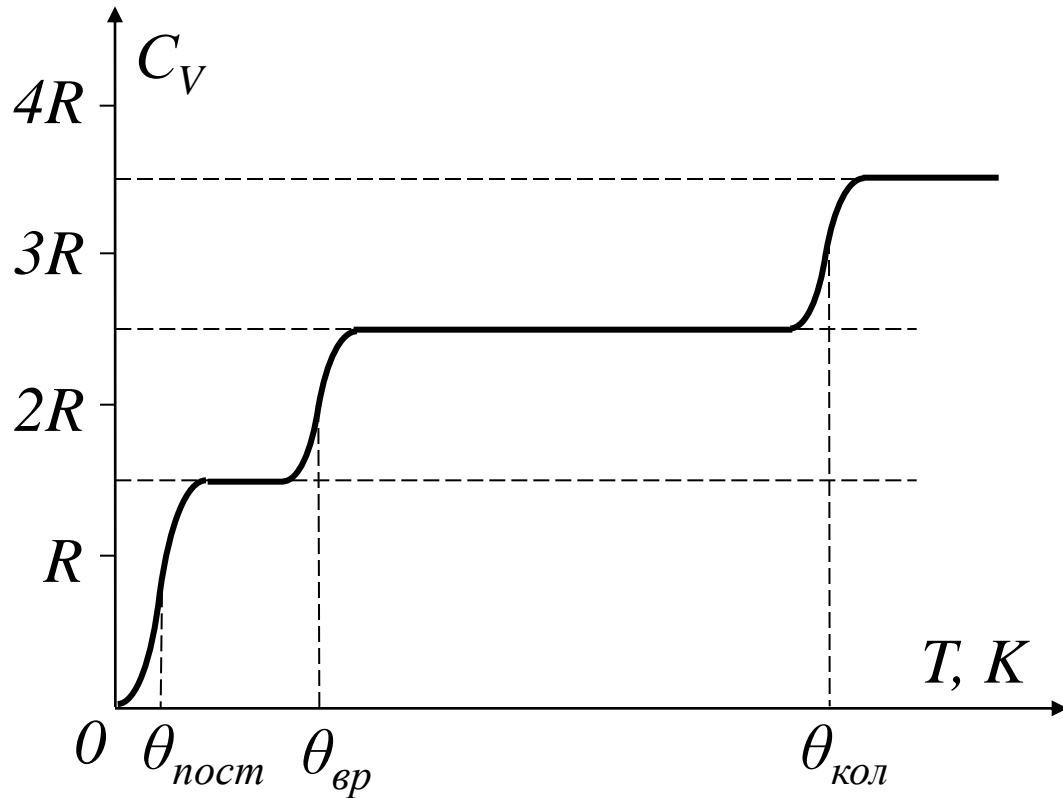


Энергия молекулы

$$\varepsilon = \varepsilon^{(эл)} + \varepsilon^{(кол)} + \varepsilon^{(вр)}$$

$$\Delta \varepsilon_{эл} \gg \Delta \varepsilon_{кол} \gg \Delta \varepsilon_{вр}$$

Теплоемкость двухатомного газа

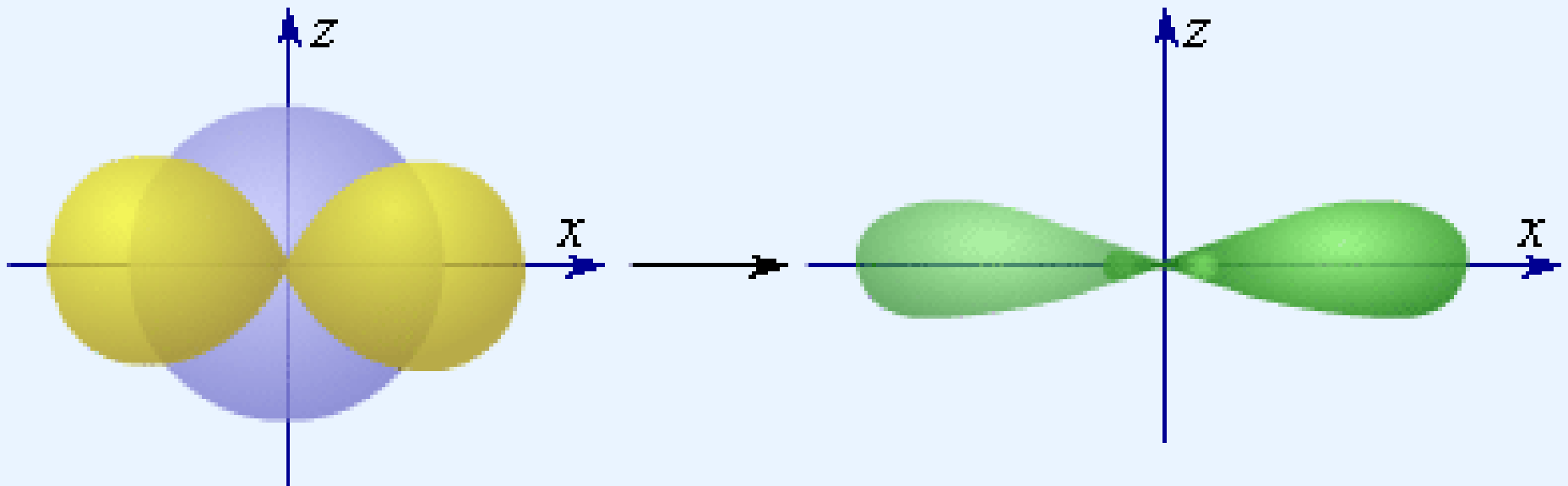


	H_2	N_2	O_2
$\theta_{\text{вр}}$ К	85	3	2
$\theta_{\text{кол}}$ К	6100	3330	2230

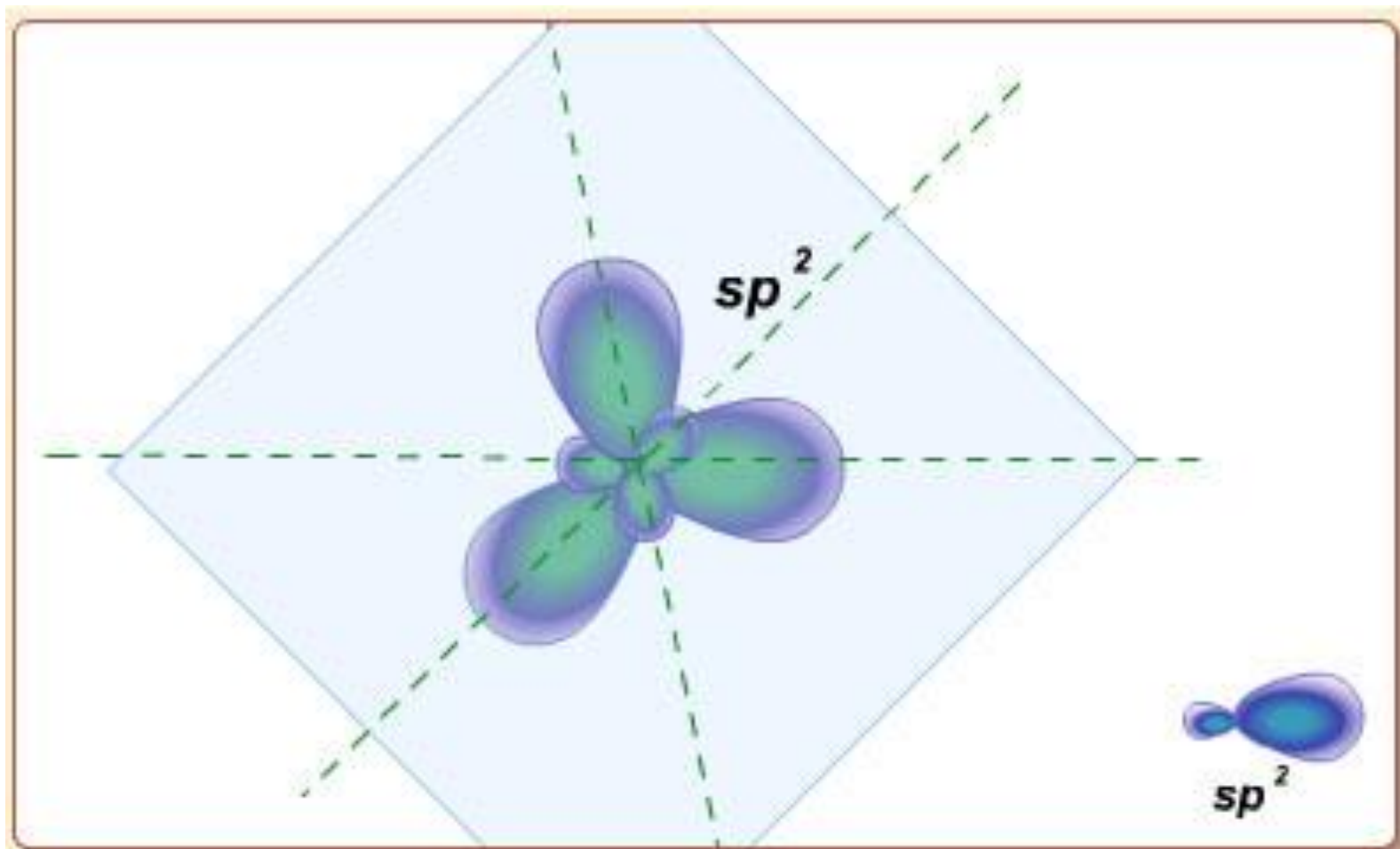
ГИБРИДИЗАЦИЯ ОРБИТ

- Сложение пси-функций отдельных атомов в молекуле, приводящее к образованию направленных лепестков, называется гибридизацией.

s -орбиталь + p -орбиталь и две sp -гибридные орбитали



Модель 3.4. Гибридизация орбиталей



Стоп



sp^2 гибридизация



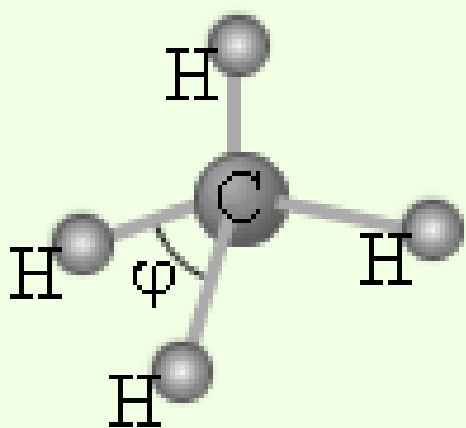
sp^2 гибридизация

Сброс

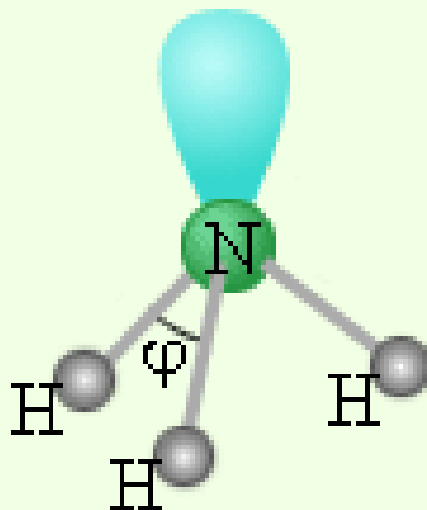


sp^2 гибридизация

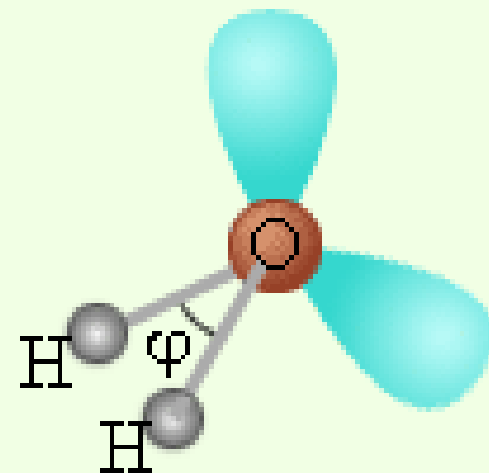
Несвязывающие электронные пары и углы связи в молекулах NH_3 и H_2O в сравнении с молекулой CH_4 .



$$\varphi = 109,5^\circ$$

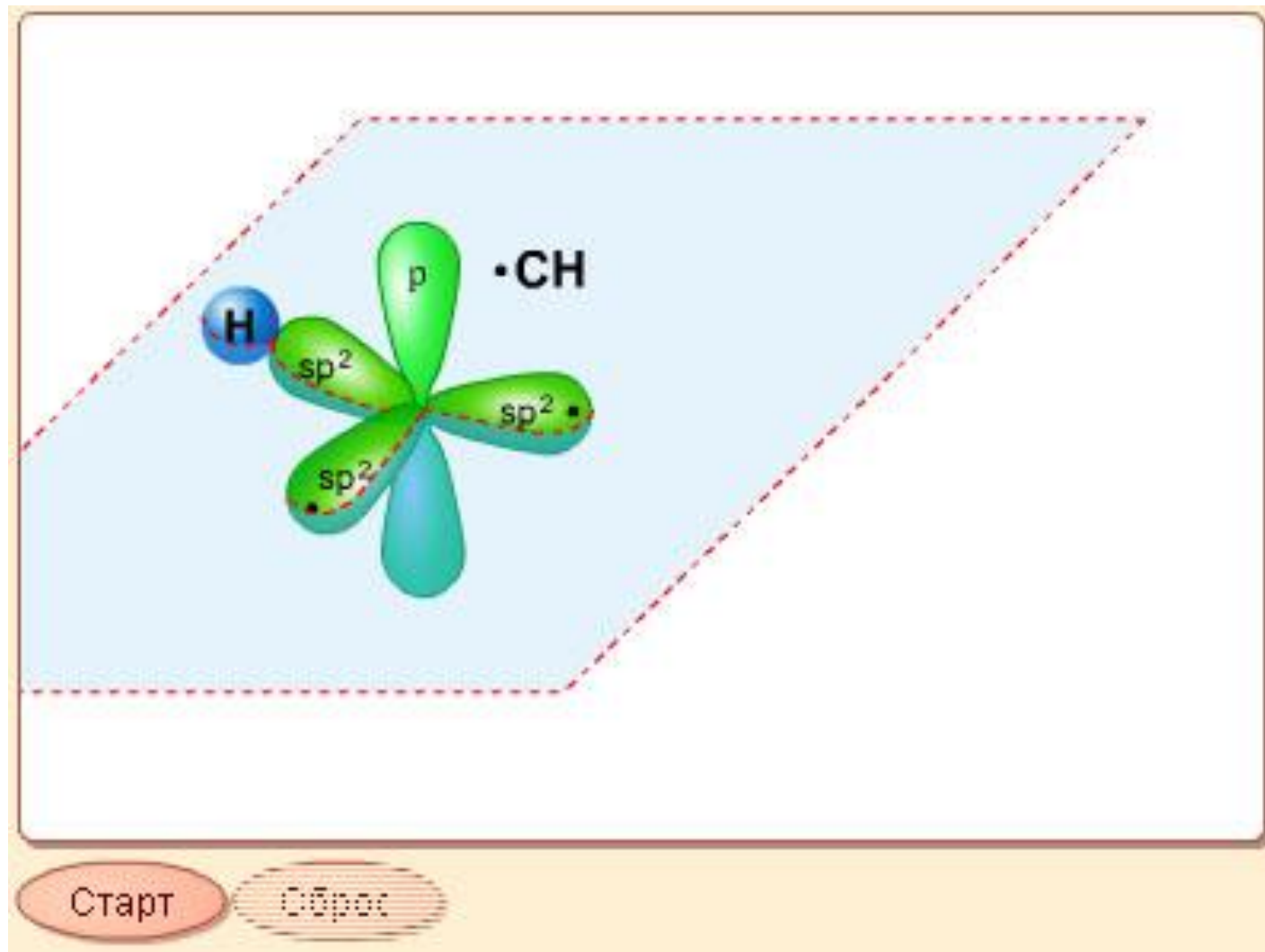


$$\varphi = 107,3^\circ$$



$$\varphi = 104,5^\circ$$

Модель 3.2. Связи в молекуле бензола.



Модель 3.3. Сигма- и пи-связи.

