

# *Лекция №2*

Квантово-механическая теория строения атома.  
Квантовые числа. Принципы и правила заполнения  
орбиталей в многоэлектронных атомах.

# План:

1. Основные положения квантовой механики.
2. Двойственная природа электрона, уравнения Луи де Бройля, Гейзенберга и Шредингера.
3. Понятие о квантовых числах и порядок заполнения электронных оболочек атомов.
4. Основные принципы формирования электронной структуры атомов.
5. Принцип запрета Паули. Принцип наименьшей энергии. Правила Клечковского и Гунда.

## Основные положения квантовой механики

1. *Электрон имеет двойственную (корпускулярно волновую) природу. Он может вести себя и как частица, и как волна: подобно частице, электрон обладает определенной массой и зарядом; в то же время движущийся поток электронов проявляет волновые свойства, например характеризуется способностью к интерференции (гашение волны или всплеск ее при встречных волнах — увеличение амплитуды колебаний) и дифракции (изначально явление дифракции трактовалось как огибание волной препятствия).*

В 1900 г. М. Планком было предположено, что процесс излучения атомами световой энергии происходит не непрерывно, а порциями, квантами, величина которых зависит от частоты испускаемого света:

$$E = h \times \nu$$

$E$  - энергия, переносимая одним квантом (Дж);

$\nu$  — частота излучения (Гц);

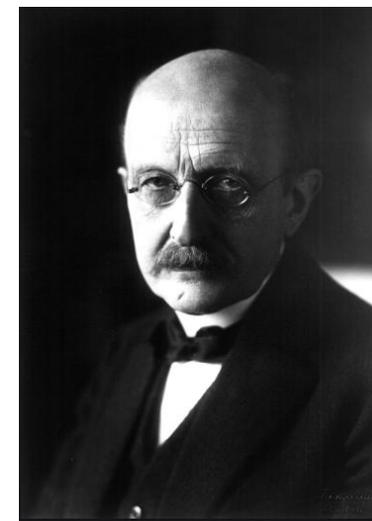
$h$  — элементарный квант действия, представляющий собой

универсальную константу, получившую название

постоянная Планка.

$$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ Дж} \times \text{с} = 4,1 \times 10^{-15} \text{ эВ} \times \text{с}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0545726 \times 10^{-34} \text{ Дж} \times \text{с}$$



Макс Карл Эрнст  
Людвиг Планк  
(1858-1947)

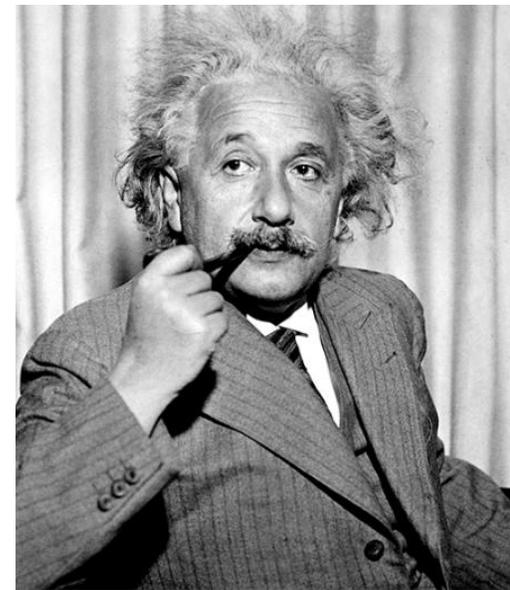
В 1905 г. А. Эйнштейн показал, что масса тела связана с его энергией соотношением:

$$E = m \times c^2$$

*E* - энергия (Дж);

*m* - масса (кг);

*c* - скорость света в вакууме  $3 \times 10^8$  м/с



Альберт Эйнштейн  
(1879-1955)

Уравнения Планка и Эйнштейна дают возможность получить соотношение между массой фотона и длиной волны света, или частотой световых колебаний:  $E = h \times \nu = m \times c^2$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow m = \frac{h \times \nu}{c^2}$$

$$p = m \times c = \frac{h \times \nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

Где: E – энергия (Дж)

m – масса (кг)

p – импульс (кг\*м/с)

c = 3\*10<sup>8</sup> м/с

h = 6,6 \* 10<sup>-34</sup> (Дж\*с)

ν- частота(Гц)

λ - длина волны (м)

В 1924 г. Луи де Бройль предположил, что корпускулярно волновая природа присуща не только свету, но и любым другим микрочастицам.

При этом длина волны, соответствующая данной частице:

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

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



Луи де Бройль  
(1892-1987)

Таким образом, длина волны электрона, и его скорость  $v$  связаны соотношением Луи де Бройля:

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

где  $m$  - масса электрона

В волновых свойствах электрона заложен первый из двух принципов волновой механики.

Вторым является принцип неопределенности Гейзенберга (1925 г.).

2. Для электрона невозможно одновременно точно измерить координату и скорость. Чем точнее мы измеряем скорость, тем больше неопределенность в координате, и наоборот.

Гейзенберг показал, что точное определение положения электрона на орбите и его скорость не могут быть зафиксированы. Произведение неопределенностей положения ( $\Delta x$ ) и скорости ( $\Delta V$ ) никогда не может быть меньше чем:

$$\frac{h}{m \times c}$$

$$\Delta x \times \Delta V \geq \frac{h}{m \times c}$$

ИЛИ

$$\Delta p \times \Delta x \geq \frac{\hbar}{2\pi}$$

$$\Delta p \times \Delta x \geq h$$

Где:

$\Delta x$  - неопределенность (погрешность измерения)

пространственной координаты микрочастицы;

$\Delta V$  - неопределенность скорости частицы;

$m$  — масса частицы;

$\hbar$  - постоянная Планка

Математическим выражением принципа неопределенности служит соотношение:

$$\Delta x \times m \times \Delta V \geq \frac{\hbar}{2}$$

Где:

$\Delta x$  - неопределенность положения координаты;

$\Delta V$  - погрешность измерения скорости.

3. Электрон в атоме не движется по определенным траекториям, а может находиться в любой части около ядерного пространства, однако вероятность его нахождения в разных частях этого пространства неодинакова.

**Атомные орбитали.** Пространство вокруг ядра, в котором вероятность нахождения электрона достаточно велика, называют *орбиталью*.

**Орбиталь** — совокупность положений электрона в атоме, т. е. область пространства, в которой наиболее вероятно нахождение электрона.

Исходя из представления о наличии у электрона волновых свойств, Шредингер в 1925 г. предположил, что состояние движущегося в атоме электрона должно описываться известным в физике уравнением стоячей электромагнитной волны. Подставив в это уравнение выражение де Бройля:

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

Шредингер получил новое уравнение, связывающее энергию электрона с пространственными координатами и так называемой **волновой функцией** ( $\psi$ ) соответствующей в этом уравнении амплитуде трёхмерного волнового процесса.

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \times \nabla^2 \psi + (E - U) \times \psi = 0$$

Где:  $E$  - полная энергия частицы;

$U$  - потенциальная энергия частицы;

$\nabla^2 \psi$  - вторая производная волновой функции по осям  $x, y, z$ .

## Случай трёхмерного пространства

В трёхмерном случае пси-функция является функцией трёх координат и  $\Delta\psi$  декартовой системе координат заменяется выражением:

$$\Delta\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} \quad \text{оператор Лапласа}$$

Где:  $\psi$  - волновая функция;

$x, y, z$  - координаты;

Особенно важное значение для характеристики состояния электрона имеет **волновая функция  $\psi$**

Подобно амплитуде любого волнового процесса, она может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Однако величина  $\psi^2$  всегда положительна. При чем чем больше значение  $\psi^2$  в данной области пространства, тем выше вероятность того, что электрон проявит здесь своё действие, т.е. его существование будет обнаружено в каком-либо физическом процессе.

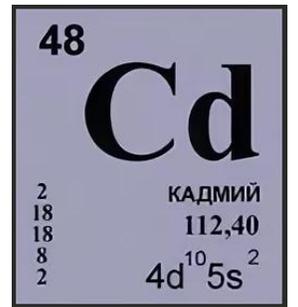
Более точным будет следующее утверждение: вероятность обнаружения электрона в некотором малом объеме  $\Delta V$  выражается произведением  $\psi^2 \Delta V$ . Таким образом, сама величина  $\psi^2$  выражает плотность вероятности нахождения электрона в соответствующей области пространства.

Квантовые числа — энергетические параметры, определяющие состояние электрона и тип атомной орбитали, на которой он находится.

Состояние каждого электрона в атоме обычно описывают с помощью четырех квантовых чисел: главного ( $n$ ), орбитального ( $l$ ), магнитного ( $m$ ) и спинового ( $s$ ). Первые три характеризуют движение электрона в пространстве, а четвертое - вокруг собственной оси.

## Главное квантовое число (n).

Определяет энергетический уровень электрона, удаленность уровня от ядра, размер электронного облака. Принимает целые значения ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ) и соответствует номеру периода. Из периодической системы для любого элемента по номеру периода можно определить число энергетических уровней атома и какой энергетический уровень является внешним.

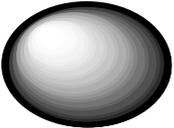
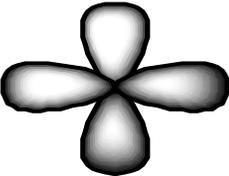


<i>n</i>	1	2	3	4	5
Слой	К	L	M	N	O
Максимальное число электронов в слое	2	8	18	32	50

## Орбитальное квантовое число (1)

характеризует геометрическую форму орбитали. Принимает значение целых чисел от 0 до  $(n - 1)$ . Независимо от номера энергетического уровня, каждому значению орбитального квантового числа соответствует орбиталь особой формы. Набор орбиталей с одинаковыми значениями  $l$  называется энергетическим уровнем, с одинаковыми  $l$  и  $m$  - подуровнем.

Этим подуровням присвоены следующие буквенные обозначения:

$l$	0	1	2	3	4
Буквенное обозначение подуровня	s	p	d	f	g
Форма орбитали				СЛОЖН.	СЛОЖН.

Магнитное квантовое число ( $m$ ) характеризует положение электронной орбитали в пространстве и может принимать любые целочисленные значения, как положительные, так и отрицательные, в пределах от  $+1$  до  $-1$  через нуль.

Так, для  $s$ -подуровня ( $l=0$ ) возможно только одно значение  $m = 0$ ; для  $p$ -электронов ( $l=1$ ) возможны  $m = 1, 0, -1$ ; при  $l = 2$  ( $d$ -подуровень) возможны пять различных значений  $m = 2, 1, 0, -1, -2$ .

# КВАНТОВЫЕ ЯЧЕЙКИ (ОРБИТАЛИ)

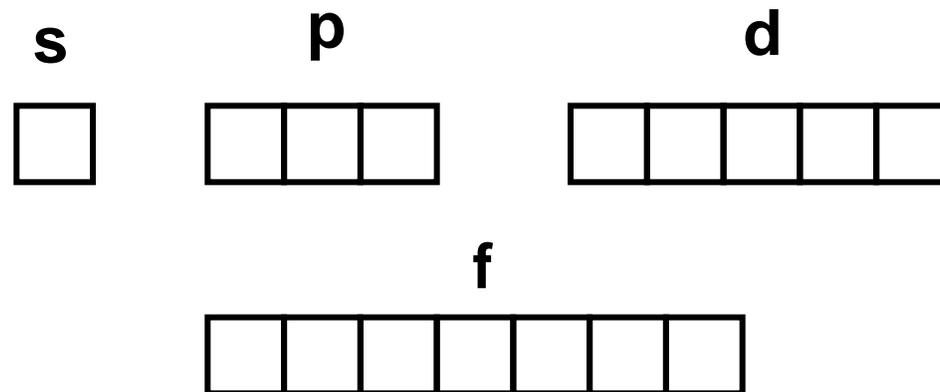
Каждую орбиталь принято изображать прямоугольником, который также называют квантовой ячейкой.

**s** – подуровень состоит из 1 ячейки

**p** – подуровень состоит из 3 ячеек

**d** – подуровень состоит из 5 ячеек

**f** – подуровень состоит из 7 ячеек

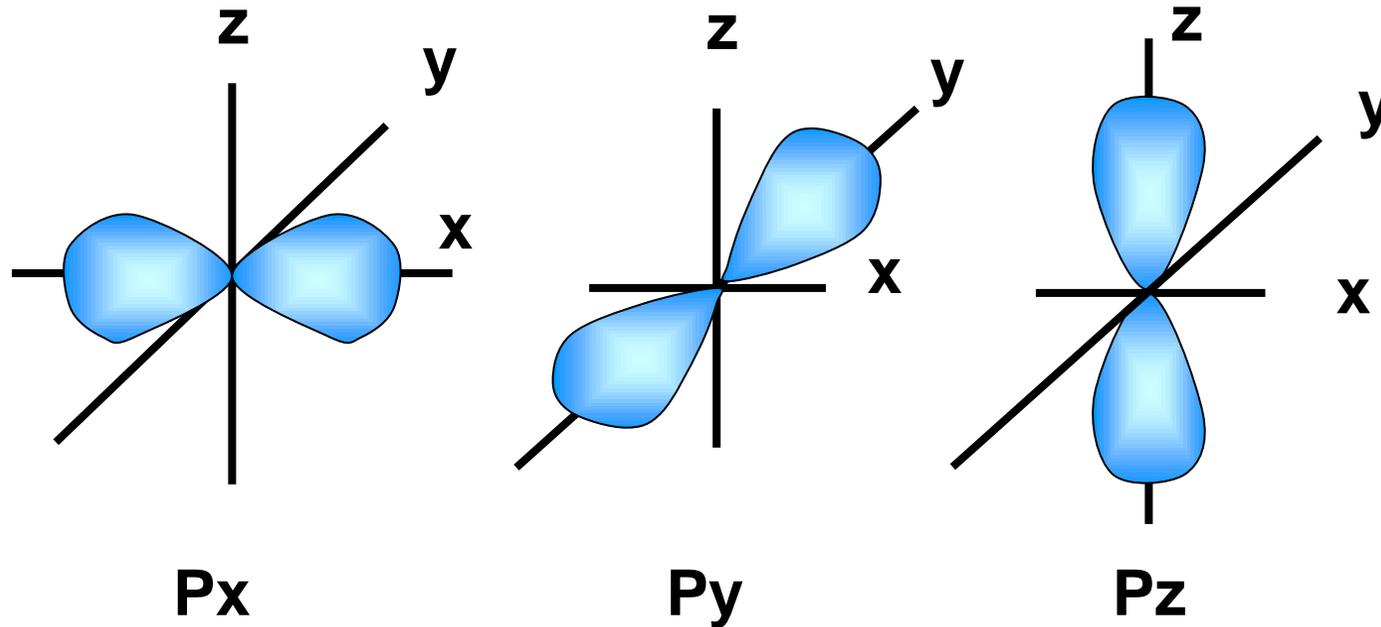


Состояние электрона в атоме, характеризующееся определёнными значениями квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m$ , т.е. определёнными размерами, формой и ориентацией в пространстве электронного облака, получило название **атомной электронной орбитали**.

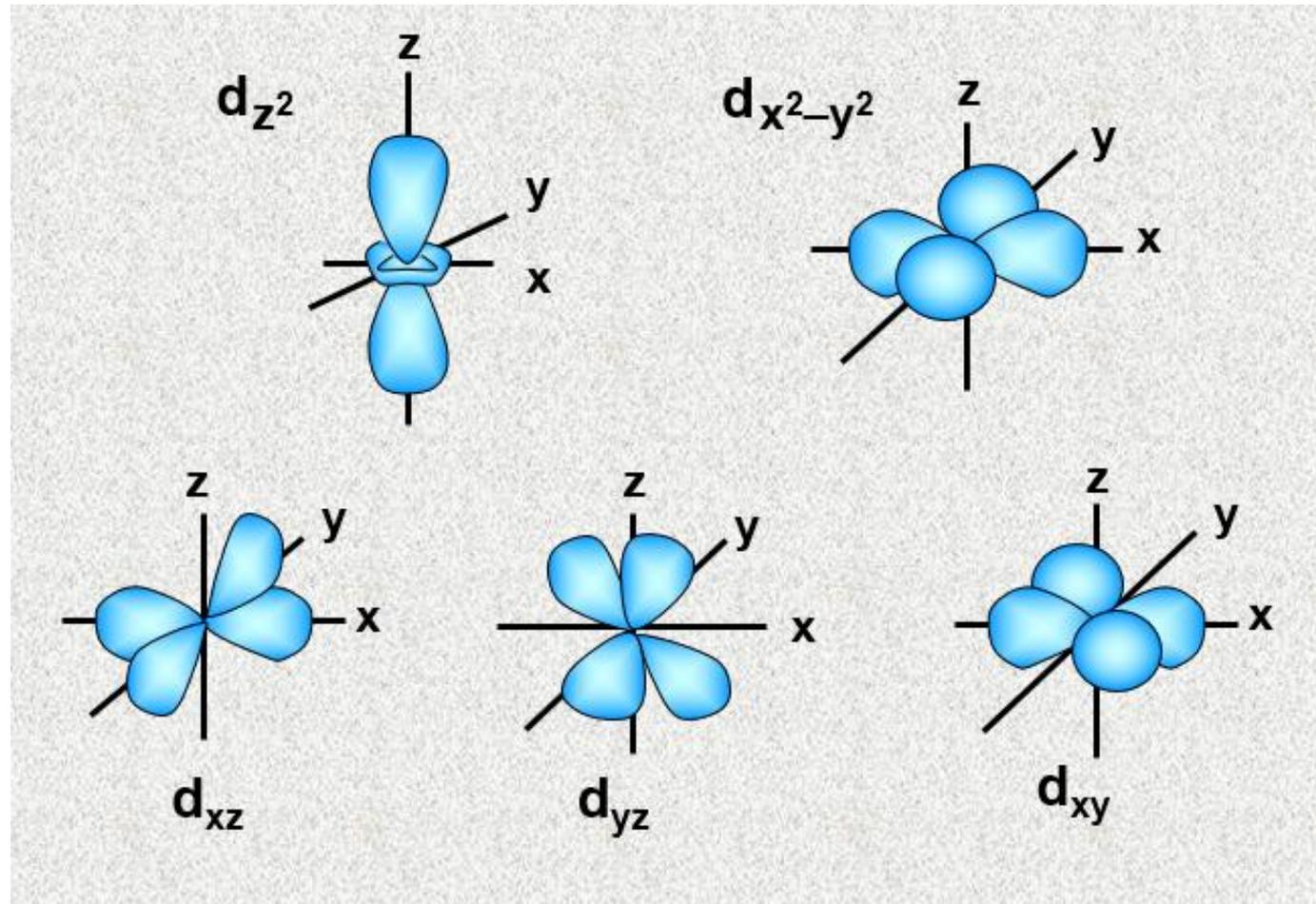
Поскольку  $s$  - состоянию соответствует единственное значение магнитного квантового числа ( $m=0$ ), то любые возможные расположения  $s$ -электронного облака в пространстве идентичны.



Электронные облака, отвечающие р-орбиталям ( $l=1$ ), могут характеризоваться тремя различными значениями  $m_l$  в соответствии с этим они могут располагаться в пространстве тремя способами.

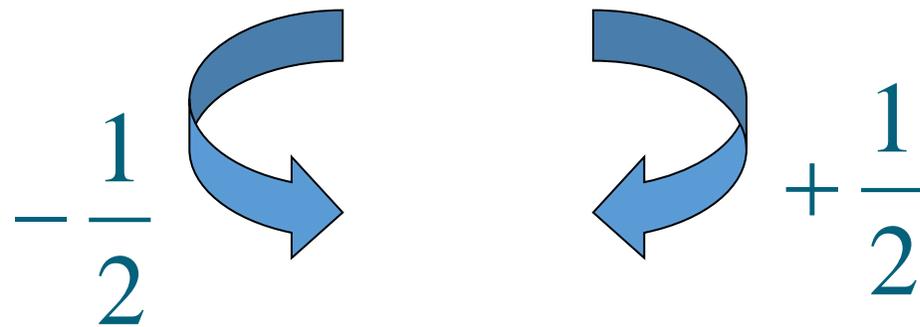


Для d-орбиталей ( $l=2$ ) возможно уже пять значений магнитного числа  $m$ , соответственно, пять различных ориентаций в пространстве.



Спиновое квантовое число (s) характеризует магнитный момент, возникающий при вращении электрона вокруг своей оси. Принимает только два значения  $+1/2$  и  $-1/2$  соответствующие противоположным направлениям вращения.

Наличие спинового квантового числа объясняется тем, что электрон обладает собственным моментом импульса («спином»), не связанным с перемещением в пространстве вокруг ядра.



## **Принципы заполнения атомных орбиталей электронами**

Число электронов в атоме химического элемента определяется зарядом ядра, который равен порядковому номеру этого элемента в периодической системе Д.И.Менделеева. Распределение электронов в атомах подчиняется трём основным принципам.

1. Принцип минимума энергии.
2. Принцип Паули
3. Правило Гунда

# ПРИНЦИП НАИМЕНЬШЕЙ ЭНЕРГИИ

**«При заполнении электронами уровней и подуровней, последовательность размещения электронов в атоме должна отвечать наибольшей связи их с ядром, т.е. электрон должен обладать наименьшей энергией».**

Этот принцип выражает общие термодинамические требования к устойчивости систем: максимум устойчивости соответствует минимум энергии.

На практике «принцип наименьшей энергии» применяется в виде правила Клечковского:

## *Правила Клечковского*

«В первую очередь заполняются те подуровни, для которых сумма значений главного и побочного квантовых чисел ( $n + l$ ) является наименьшей; при одинаковой сумме ( $n + l$ ) сначала заполняется подуровень с меньшим значением главного квантового числа  $n$ ».

### *Пример 1*

*Сравним запас энергии на подуровнях:*

4s	<	3d
$[(n + l) = 4 + 0 = 4]$		$[(n + l) = 3 + 2 = 5]$
5p	<	4f
$[(n + l) = 5 + 1 = 6]$		$[(n + l) = 4 + 3 = 7]$

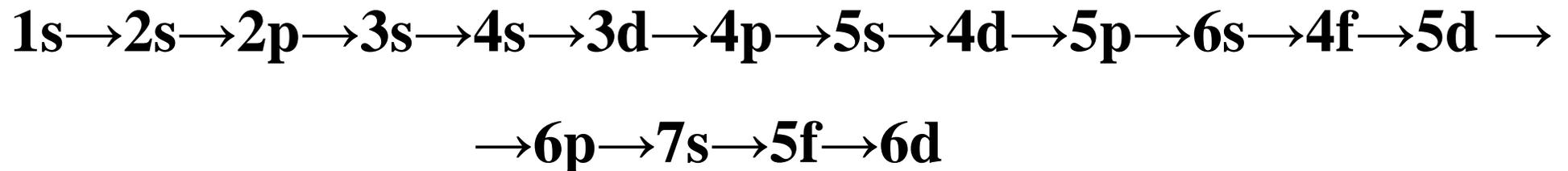
На подуровнях 3d, 4p и 5s сумма  $(n+l)$  равна 5:

*Пример 2:*

<b>ПОДУРОВЕНЬ</b>	<b><math>(n + l)</math></b>
<b>3d</b>	<b><math>3+2=5</math></b>
<b>4p</b>	<b><math>4+1=5</math></b>
<b>5s</b>	<b><math>5+0=5</math></b>

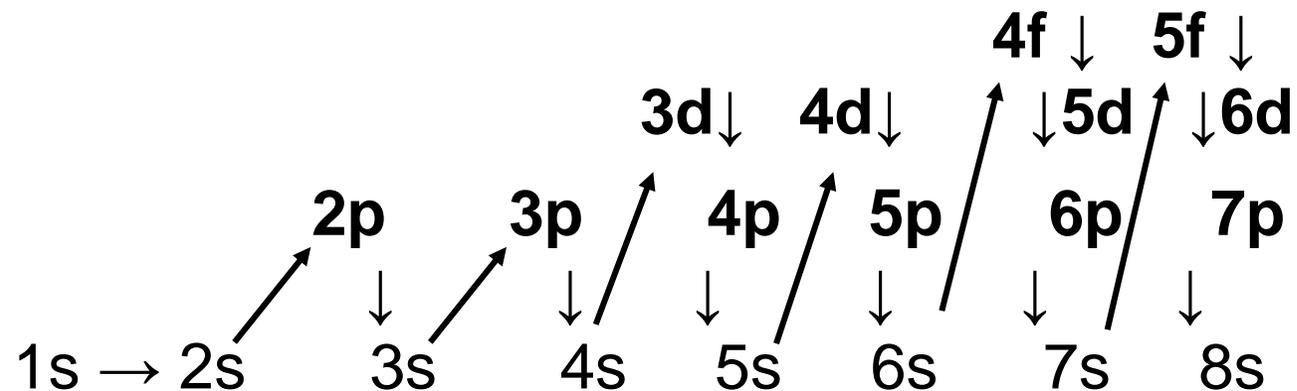
В этом случае сначала заполняется подуровень с меньшим значением главного квантового числа  $n$ , т.е. в такой последовательности:

**В целом заполнение уровней и подуровней идет в последовательности:**



# ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ЗАПОЛНЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ И ПОДУРОВНЕЙ

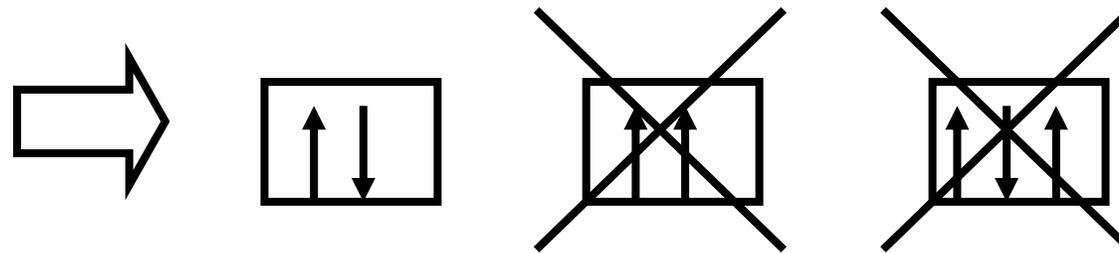
$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow$   
 $\rightarrow 6s \rightarrow /5d^1/ \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow /6d^{1-2}/ \rightarrow 5f \rightarrow 6d$



# ПРИНЦИП ПАУЛИ

**«В атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел».**

Так как АО характеризуется тремя квантовыми числами  $n$ ,  $l$ ,  $m$ , то в ней могут находиться не более двух электронов с противоположными спинами:



**Максимальное число электронов равно:**

На подуровне:  $X_e = 2(2l + 1)$ ; s—2; p—6; d — 10; f — 14

На уровне:  $N = 2n^2$

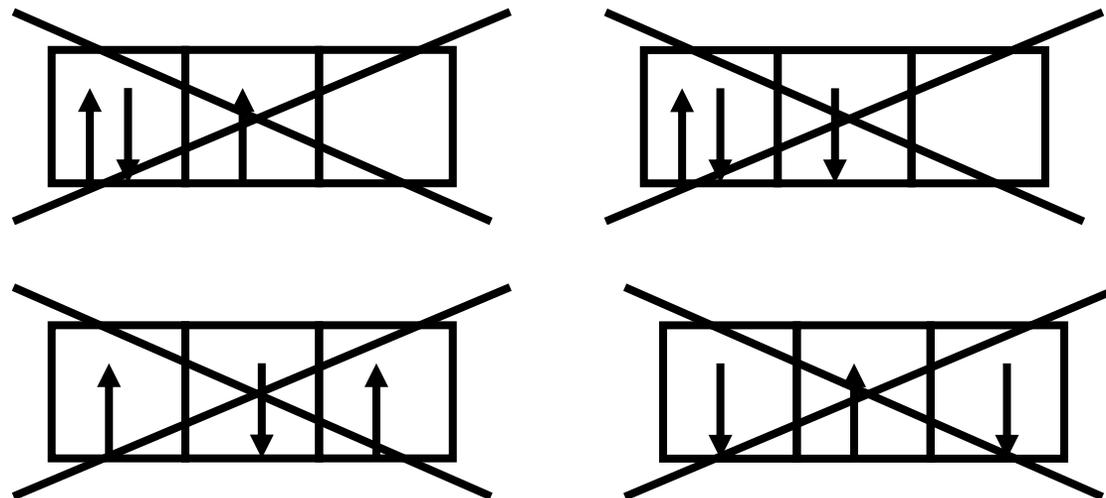
# ПРАВИЛО ХУНДА

«В пределах данного энергетического подуровня электроны располагаются так, что суммарное спиновое число их  $|\Sigma S|$  максимально»:



$$\Sigma S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +\frac{3}{2}; \quad \Sigma S = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -\frac{3}{2}$$

Всякое другое распределение неверно:



# СОСТАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ФОРМУЛ АТОМОВ

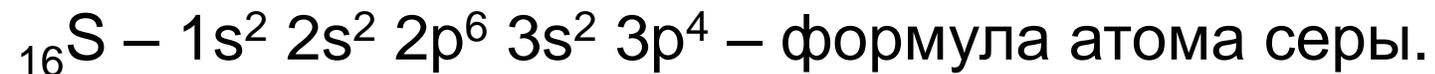
<b>S</b>	<b>16</b>
	32,066
Sulfur	
Сера	

Составить электронную формулу атома серы:

1. Сера имеет порядковый номер 16: в атоме всего 16 электронов
2. Сера находится в третьем периоде: 16 электронов располагаются на трех энергетических уровнях:



3. Распределим 16 электронов по энергетическим подуровням в соответствии с принципом наименьшей энергии и принципом Паули:





**СПАСИБО ЗА  
ВНИМАНИЕ!**