

Практичне заняття

Тема 5. Квантово-хімічне трактування періодичної системи.

План

1. Особливості будови електронних оболонок атомів елементів у періодах
2. Будова електронних оболонок елементів у головних і побічних групах.
3. Періодична зміна властивостей елементів при зростанні заряду ядра атомів.
4. Практичне застосування знань (самостійна робота)

Література

1. Слета Л.А., Иванов В.В. Квантовая химия. – Харьков: Фолио, 2007. - 476 с.
2. Боженко К.В. Основы квантовой химии. - М.: Российский университет дружбы народов, 2010.- 128 с.
3. Стрижак П.Є. Квантова хімія: Підр. Для студентів вищих навчальних закладів. – К.: Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2009. -458 с.
4. Курта С.А. Будова речовини: Навчально-методичний посібник. – Івано-Франківськ: ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2007. - 162 с.
5. Черановський В.О., Іванова К.Ф. Основи будови речовини. Навчальний посібник для студентів хімічного факультету – Харків: ХНУ, 2003. -121 с.
6. Строения вещества / М.Х.Карапетьянц, С.Н.Дракин: Уч. пособ. для вузов. 3-е издание. – М.: Высшая школа, 1987. – 304 с.
7. Давтян О.К. Квантовая химия. – М.: Высшая школа, 1962- 489 с.
8. Семишин В.И. Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева. – М.: Знание, 1969.

Вступ

Наступний найпростіший атом після Гідрогену - атом Гелію. На жаль, рівняння Шредінгера для системи з трьох складових (двох електронів і одного ядра) не піддається точному (аналітичному) розв'язку. Однак існує ряд методів знаходження його наближеного розв'язку. В усіх підходах до цього завдання виходять з хвильових функцій гідрогенподібного атома, і потім, так чи інакше, враховується вплив додаткового електрона, а в більш загальному випадку - декількох електронів. Орбіталі, отримані для багатоелектронних атомів, в принципі схожі на орбіталі гідрогенподібного атома.

В основному стані багатоелектронного атома енергетичний рівень електронів повинен бути найнищим. Це означає, що електрони повинні перебувати на "найглибших" орбіталах. У разі гідрогенподібного атома найглибшою орбітальною єдиного електрона в центрально-симетричному полі ядра буде $1s$ - орбіталь ($n=1, l=0$). Тому слід було очікувати, що в основному (незбудженому) стані багатоелектронного атома всі електрони повинні знаходитися в $1s$ - стані. Однак цьому припущенню суперечать характерні властивості елементів, а саме властивості хімічної і спектроскопічної періодичності та

взагалі всі експериментальні дані що до атомних спектрів. Тому для узгодження експериментальних даних з теоретичними положеннями довелося ввести відомий принцип заборони Паулі. Згідно з цим принципом, *в одному і тому ж атомі не може бути двох електронів, що володіють однаковими чотирма квантовими числами n , l , m і m_s* . Отже, можна стверджувати, що основним станом атома буде такий стан, в якому всі електрони перебувають в найнижчих можливих енергетичних станах з урахуванням заборони Паулі.

Наочно картину багатоелектронного атома можна уявити на основі узагальнення результатів квантовохімічних розрахунків: подумки виділимо в n -електронному атомі один розглянутий електрон. Тоді решта $n-1$ електронів разом з ядром утворюють атом без валентних електронів. Реальний потенціал, що діє на виділений електрон, можна замінити сумою потенціалу ядра і усередненого потенціалу інших $n-1$ електронів (псевдопотенціал). Величина цього реального потенціалу задається через заряд атома без валентних електронів, який позначається як $Z_{\text{ефект}}$. Останній відрізняється від заряду ядра на величину $\gamma = Z - Z_{\text{еф.}}$, так званим коефіцієнтом екранування. Цей коефіцієнт показує наскільки заряд ядра, що діє на виділений електрон, «нейтралізується» іншими електронами (атомом без валентних електронів). Поле, що створюється атомом без валентних електронів, хоча і не кулонівське, але має центральну симетрію, як і поле ядра в гідрогенподібному атомі, завдяки чому і тут квантові числа n і l зберігають своє значення. Однак на відміну від гідрогенподібного атома енергія електрона залежить не тільки від n , але і від l , так як електрон рухається в полі не одного ядра, а атома без валентних електронів, і залежить від того, як він поляризує атом без валентних електронів (порушує його центральну симетрію) і проникає в нього. Поляризація і проникнення залежать від типу орбіталі, тобто від квантового числа l . Із рис. 3.5 видно, що для орбіталей $2s$, $3s$, $3p$ (і для орбіталей з вищими квантовими числами: $4s$, $4p$, $4d$, $5s$, $5p$, $5d$, $5f$ і т.д.) радіальна функція розподілу ймовірності відрізняється від аналогічної функції для $1s$ -орбіталі наявністю доповнюючих максимумів при значеннях r , менших від тих, які відповідають основним максимумам. Висота додаткових максимумів зменшується при наближенні їх до ядра. Орбіталі, що мають подібні максимуми, називаються проникаючими. Для них частина "хмари ймовірності" електрона розташована ближче до ядра, на відміну від непроникаючих орбіталей ($1s$, $2p$, $3d$, $4f$ і т.д.), для яких максимум "хмари ймовірності" знаходиться далі від ядра.

Кількість максимумів на кривих радіального розподілу рівна $n-l$, наприклад, для $3s$ функції – три максимуми, для $3p$ – два, а для $3d$ – орбіталі всього один максимум. При заданому n число максимумів зменшується зі збільшенням l , тобто зменшується проникнення орбіталей. Найбільш проникаючими завжди є орбіталі з $l=0$ (s -орбіталі). Особливістю проникаючих орбіталей, крім розглянутих вище максимумів, є те, що при певних значеннях r (не тільки на початку координат а й на нескінченності) їх функції радіального розподілу перетворюються в нуль.

Отже, в усіх багатоелектронних атомах енергія електрона стає функцією не тільки головного квантового числа n , але і орбітального l , за рівних значеннях n меншу енергію мають рівні з мінімальним значенням l . Це можна пояснити за допомогою уявлень про екранування. Глибше розташований електрон (наприклад, $1s$) екранує віддаленіші від ядра електрони. Електрони, що знаходяться на більш проникаючих зовнішніх орбіталах, екрануються гірше, легше і ближче проникають до ядра, сильніше притягуються, що веде до зниження енергії (див. Рис. 3.15).

Електрони в атомі можна розділити на квантові рівні. Квантовий рівень - сукупність електронів з даними головним квантовим числом n :

Квантовий рівень	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>
Головне квантове число	1	2	3	4	5

На рис. 3.15 виразно проявляються максимуми радіальної функції розподілу для перших двох оболонок атома аргону. Усередині оболонки (рівня) електрони поділяються на підоболонки (підрівні) *s, p, d, f* і т.д., відповідно до квантового числа *l* і, отже, за їх проникаючою здатністю. Різниця в проникаючих здатностях орбіталей зростає зі збільшенням заряду ядра. Виродження щодо квантового числа *l* в багатоелектронному атомі знімається (див. рис. 3.16). У зв'язку із залежністю енергії електрона в багатоелектронному атомі від *n* і *l* "Звичний" порядок рівнів енергії (властивий одноелектронному атому) змінюється (наприклад, рівень *4s* стає нижче рівня *3d*). На підставі вивчення спектрів атомів і високоточних квантовохімічних розрахунків встановлена така енергетична послідовність оболонок і підоболонок (рівнів і підрівнів) в багатоелектронних атомах:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f \cong 6d < 7p.$$

Для запам'ятовування послідовності заповнення електронних підоболонок зручно користуватися правилом Клечковського: *підоболонки розташовуються в послідовності зростання суми чисел (n+l), причому в групі підоболонок з визначеним значенням (n+l) першими йдуть підоболонки з меншим значенням квантового числа n*

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Визначити можливі значення орбітального моменту імпульсу M_l електрона в збудженому атомі водню, якщо енергія збудження $\varepsilon = 12,09$ еВ.

Дано:

$$\varepsilon = 12,09 \text{ еВ}$$

Розв'язування

M_l - ? Орбітальний момент імпульсу M_l електрона визначається квантовим числом *l* за формулою

$$M_l = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \quad (1)$$

де *l* – орбітальне квантове число ($l = 0, 1, 2, \dots, n-1$); $\hbar = h/2\pi = 1,06 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Ряд можливих значень *l* обмежений величиною *n-1*, знайдемо головне квантове число *n* за формулою

$$E_n = -me^4 / 32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2. \quad (2)$$

Формулу (2) перепишемо, враховуючи, що при $n = 1$ $E_1 = -13,6$ еВ:

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ еВ}. \quad (3)$$

Енергія збудження ε є квант енергії, поглинутий атомом при переході з основного стану ($n = 1$) в збуджений. Тому,

$$E_n - E_1 = \varepsilon. \quad (4)$$

Підставивши числові значення величин, виражені в електрон-вольтах, отримаємо

$$-\frac{13,6}{n^2} + 13,6 = 12,09$$

Звідки $n = 3$. Відповідно $l = 0, 1, 2$.

За формулою (1) знайдемо можливі значення M_l :

- при $l = 0$ $M_l = 0$;
- при $l = 1$ $M_l = \hbar\sqrt{2} = 1,49 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$;
- при $l = 2$ $M_l = \hbar\sqrt{6} = 2,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$.

Відповідь: при $l = 0$ $M_l = 0$; при $l = 1$ $M_l = \hbar\sqrt{2} = 1,49 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$; при $l = 2$ $M_l = \hbar\sqrt{6} = 2,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$.

Задача 2. Користуючись періодичною системою елементів Д.І. Менделєєва, записати символічну електронну конфігурацію наступних атомів в основному стані: 1) неон; 2) аргон; 3) криптон.

Роз'язування

Для даних атомів за періодичною системою елементів Д.І. Менделєєва визначимо порядкові номери, які визначають кількість електронів в електронних шарах атомів.

Електронна конфігурація записується таким чином: число, яке стоїть зліва перед спектроскопічним символом, означає головне квантове число n , а сам спектроскопічний символ відповідає тому чи іншому значенню орбітального квантового числа l (наприклад: позначенню $2p$ відповідає електрон з $n = 2$ і $l = 1$; $2p^2$ означає, що таких електронів в атомі 2, і т. д.

Нижче у таблиці приведені максимальні числа електронів в різних електронних шарах і оболонках. Дана таблиця, що витікає з принципу Паулі, пояснює послідовність заповнення електронних станів в атомах хімічних елементів.

n	Електронний шар	Кількість електронів в станах					Максимальне число електронів
		s ($l = 0$)	p ($l = 1$)	d ($l = 2$)	f ($l = 3$)	g ($l = 4$)	
1	K	2	-	-	-	-	2
2	L	2	6	-	-	-	8
3	M	2	6	10	-	-	18
4	N	2	6	10	14	-	32
5	O	2	6	10	14	18	50

Порядковий номер неону – 10. Запишемо для нього електронну конфігурацію: $1s^2 2s^2 2p^6$.

Порядковий номер аргону – 18. Запишемо для нього електронну конфігурацію: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Порядковий номер криптону – 36. Запишемо для нього електронну конфігурацію: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$.

Завдання для самостійної роботи

1. Записати можливі значення орбітального квантового числа l і магнітного квантового числа m_l для головного квантового числа $n = 4$.
($l=0, m_l = 0$; $l=1, m_l = 0, \pm 1$; $l=2, m_l = 0, \pm 1, \pm 2$; $l=3, m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$).
2. Електрон в атомі знаходиться в f -стані. Визначити можливі значення (в одиницях \hbar) проєкції моменту імпульсу M_{l_z} орбітального руху електрона в атомі на напрямок зовнішнього магнітного поля.
($M_{l_z} = 0, \pm \hbar, \pm 2\hbar, \pm 3\hbar$).
3. Електрон в атомі знаходиться в d -стані. Визначити: 1) момент імпульсу (орбітальний) M_l електрона; 2) максимальне значення проєкції моменту імпульсу (M_{l_z}) $_{max}$ на напрямок зовнішнього магнітного поля.
($M_l = 2,45\hbar$; (M_{l_z}) $_{max} = 2\hbar$).
4. Визначити, в скільки разів орбітальний момент імпульсу M_l електрона, який знаходиться в f -стані, більший, ніж для електрона в p -стані.
(2,45).
5. Визначити числові значення: 1) власного механічного моменту імпульсу (спіна) M_s ; 2) проєкції спіна M_{sz} на напрямок зовнішнього магнітного поля.
($M_s = 9,09 \cdot 10^{-35}$ Дж·с; $M_{sz} = \pm 5,25 \cdot 10^{-35}$ Дж·с).
6. Заповненій електронній оболонці відповідає головне квантове число $n = 3$. Визначити число електронів на цій оболонці, які мають однакові квантові числа: 1) $m_s = -\frac{1}{2}$; 2) $m_l = 0$; 3) $m_l = -1, m_s = \frac{1}{2}$.
(1) 9; 2) 6; 3) 2).
7. Заповненій електронній оболонці відповідає головне квантове число $n = 4$. Визначити число електронів на цій оболонці, які мають однакові квантові числа: 1) $m_l = -3$; 2) $m_s = \frac{1}{2}, l = 2$; 3) $m_s = -\frac{1}{2}, m_l = 1$.
(1) 2; 2) 5; 3) 3).
8. Визначити сумарне максимальне число s -, p -, d -, f -, g - електронів, які можуть знаходитися на N - і O -оболонках атома.
(82).
9. Записати квантові числа, які визначають зовнішній (валентний) електрон в основному стані атома натрію.
(11Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s$. Валентний електрон: $n = 3, l = 0, m_l = 0, m_s = \pm \frac{1}{2}$).
10. Користуючись періодичною системою елементів Д.І. Менделєєва, записати символічно електронну конфігурацію атома неону в основному стані.
11. Користуючись періодичною системою елементів Д.І. Менделєєва, записати символічно електронну конфігурацію атома аргону в основному стані.
12. Користуючись періодичною системою елементів Д.І. Менделєєва, записати символічно електронну конфігурацію атома криптону в основному стані.
13. Користуючись періодичною системою елементів Д.І. Менделєєва, записати символічно електронну конфігурацію атома міді в основному стані.
14. Користуючись періодичною системою елементів Д.І. Менделєєва, записати символічно електронну конфігурацію атома цезію в основному стані.

15. Електронна конфігурація деякого елемента $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$. Визначити цей елемент.
16. Електронна конфігурація деякого елемента $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s$. Визначити цей елемент.
17. Визначити в періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва порядковий номер, у якого заповнені *K*-, *L*-, *M*-оболонки, а також 4*s*-підоболонка.
18. Скільки різних квантових станів в електрона з головним квантовим числом $n = 5$? (50).
19. Скільки електронів може знаходитися в підоболонці з $n = 6$, $l = 3$? (14).
20. Які значення можуть приймати квантові числа m_l і m_s при $n = 4$, $l = 3$? ($m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$; $m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$).
21. Знайти число електронів в атомі, у якому заповнені *K*-, *L*-оболонки, 3*s*-підоболонка і на 50 % 3*p*- підоболонка. Що це за атом? (15(фосфор)).
22. Знайти число електронів в атомі, у якому заповнені *K*-, *L*-, *M* -оболонки, 4*s*-підоболонка і 4*p*- підоболонка. Що це за атом? (36(криптон)).
23. Записати електронну конфігурацію атома С.
24. Записати електронну конфігурацію атома N.
25. Записати електронну конфігурацію атома S.
26. Записати електронну конфігурацію атома Cl.
27. Записати електронну конфігурацію атома Li.
28. Записати електронну конфігурацію атома Na.
29. Записати електронну конфігурацію атома Ca.
30. Записати електронну конфігурацію атома В.
31. У збудженому атомі водню електрон має квантові числа $n = 3$, $l = 1$. Вказати можливі стани цього атома у позначеннях спектральних термів. (${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$).
32. Використовуючи принцип Паулі, вказати найбільшу кількість електронів в атомі, які можуть мати однакові квантові числа: 1) n ; 2) n , l . ($2n^2$; $2(2l + 1)$).
33. Використовуючи принцип Паулі, вказати найбільшу кількість електронів в атомі, які можуть мати однакові квантові числа: 1) n , m_l ; 2) n , l , m_l . ($2n$; 2).