

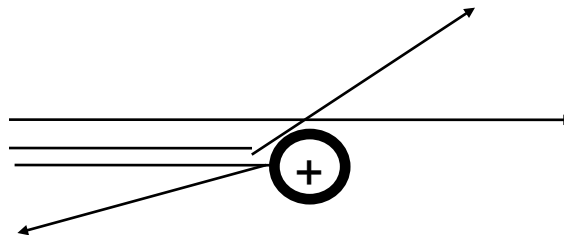


СТРОЕЖ НА АТОМА

В края на миналия век френският учен Анри Бекерел открива, че някои минерали, съдържащи елемента уран, излъчват невидими лъчи, предизвикващи потъмняването на фотоплака. По-късно Мария и Пиер Кюри изучават това явление и установяват, че лъченето се дължи на самоволно разпадане на атомите на урана. Това явление е наречено **естествена радиоактивност** и по-късно е наблюдавано и при други атоми на химически елементи.

Естествената радиоактивност, както и някои други открития във физиката и химията променят съществуващите представи за атома като неделима частица. Решаващо значение в това отношение имат опитите на Ръдърфорд, който облъчва тънки метални пластинки с **α -частици** (т.нар. **хелиеви ядра** имащи маса = 4 и два положителни заряда ${}^2_4\text{He}$). Ръдърфорд установява, че от насоченият тънък сноп **α -частици**:

α -частици



- 1) болшинството преминават през пластинката без отклонение.
- 2) една малка част се отклонява под различни ъгли.
- 3) една съвсем нищожна част – напр. 1 на 10-20 000 отскача почти в обратно направление.

Въз основа на този опит Ръдърфорд прави следните изводи:

- 1) Атомът е проникваем и има прекъснат строеж.
- 2) Някъде в структурата на атома има център на положителен заряд, който предизвиква отклонение на α -частиците.
- 3) Центърът на този положителен заряд е съсредоточен в много малък обем и там също е концентрирана масата на атома.

Тези заключения са основанието да бъде предложен т.нар. “**планетарен модел**” на атома, който по-късно е доразвит и усъвършенстван, в резултат на което са положени основите на съвременната теория за строежа на атома.

Според нея всеки атом се състои от една **централна част**, наречена **ядро** и **външна част**, наречена **електронна обвивка**, като електроните обикалят около ядрото по определени орбити, както планетите около слънцето:



Ядрото има положителен електрически заряд, а електронната обвивка е заредена отрицателно. Във всеки атом зарядите на ядрото и на електронната обвивка са еднакви, поради което атомът като цяло е електронеутрален. Размерите на атома са от порядъка на 10^{-8} cm в диаметър, а тези на ядрото - 10^{-12-13} cm, т.е. атомът е около 10 000 - 100 000 пъти по-голям от ядрото.

ПРОТИВОРЕЧИЯ В ПЛАНЕТАРНИЯ МОДЕЛ НА АТОМА

Някои важни моменти в теорията на Ръдърфорд са в противоречие с основни представи на класическата физика. Така например не е било ясно как е възможно електроните да обикалят около ядрото без да излъчват енергия. Ако те обаче излъчват енергия, съгласно принципите на класическата физика, то би следвало:

- 1) Енергията на електрона непрекъснато да намалява, в резултат на което той след време ще “кацне” върху ядрото.
- 2) Такова излъчване на енергия би довело до получаване на непрекъснат атомен спектър.

Опитът показва точно обратното:

- 1) Атомът е стабилна система.
- 2) Атомните емисионни спектри са линейни, т.е. имат прекъснат характер.

За да обясни тези съществени противоречия Нилс Бор изказва два постулата, които нямат теоретично обяснение и освен това са в противоречие със законите на класическата физика за макрокосмоса:

I постулат:

Електроните не излъчват енергия при движението си около ядрото. При това те се движат по точно определени орбити (траектории) с точно определена енергия. Колкото по-отдалечена от ядрото е орбитата, толкова по-голяма е енергията на електроните.

ПРОТИВОРЕЧИЯ В ПЛАНЕТАРНИЯ МОДЕЛ НА АТОМА

II постулат:

Енергия се излъчва само при преминаване на електрони от една по-външна към друга по-вътрешна орбита. При тези преходи се отделя точно определена енергия, която отговаря на определена линия в прекъснатия емисионен спектър на атома.

В случая Бор се възползва от теорията на Макс Планк, според която при поглъщането или излъчването на светлина, енергията се предава на известни порции, наречени енергетични кванти. Енергията на всеки квант (E) е пропорционална на честотата (ν) на светлинното лъчение:

$$E = h \cdot \nu,$$

като h се нарича константа на Планк .

Или накратко казано: при поглъщане или излъчване на енергия от една атомна система, енергията се **квантува**. Тази идея дава и името на цялата теория - **квантова теория за строежа на атома**.

АТОМНО ЯДРО

Атомното ядро е положително наелектризираната част на атома. Независимо от относително малките му размери, в сравнение с тези на атома, в него е съсредоточена почти цялата маса на атома.

Ядрото на атомите се състои от два вида частици - **протони** и **неутрони**, наречени общо **нуклеони** или **нуклони**.

Протонът е материална частица, чиято маса е приблизително равна на масата на един водороден атом. Той има положителен заряд, който е приет за единица (+1). Протонът се означава със символа **p** или **p⁺**.

Неутронът е материална частица, чиято маса също е равна на масата на водородния атом (респективно на протона). Той не носи електрически заряд, електронеутрален е, и се означава със символа **n**.

Броят на протоните се означава с **Z**, а броят на неутроните с **N**. Следователно, атомната маса **A_M** ще бъде равна на сбора от масите на протоните и масите на неутроните, които изграждат ядрото, т.е. тя е равна на общата маса на нуклоните.

$$A_M = Z \cdot m_{p^+} + N \cdot m_n$$

Сумата **Z + N = A**, се нарича **масово число**.

АТОМНО ЯДРО

Z е важна индивидуална характеристика на всеки химичен елемент. Нарича се още **пореден номер** или **атомен номер**, тъй като съвпада с поредния номер на елемента в периодичната система.

Например:

N (азотът)	има 7 p+	и респективно	Z = 7	
O (кислородът)	“ 8 p+	“	Z = 8	
Na (натрият)	“ 11 p+	“	Z = 11	и т.н.

В общия случай (особено при по-леките елементи) **Z = N**, така че ако се знае поредния номер на елемента **Z** и масовото число **A**, то може да се определи броя на неутроните **N**. При по-тежките химични елементи броят на неутроните е по-голям от броя на протоните.

СЪСТОЯНИЕ НА ЕЛЕКТРОНА В ЕЛЕКТРОННАТА ОБВИВКА НА АТОМА

ЕЛЕКТРОНИ

Електронът е материална частица, чиято маса е $1/1837$ част от масата на водородния атом. Електронът има отрицателен електрически заряд, който се означава с (-1) . По големина той е равен на заряда на протона, но е с обратен знак. Електронът се означава със символа e или e^- .

Електронът, както протонът и неутронът се различават от телата в заобикалящия ни свят преди всичко по своите размери - те се наричат **микрочастици** или **елементарни частици**, за разлика от **макротелата**. Елементарните частици, освен своите размери, притежават и някои особени свойства, които ги отличават от макротелата. Такова свойство е **спинът**. Електронният спин е механична характеристика на e^- . Нагледна представа за спина може да се даде, ако се приеме, че електронът се върти около собствената си ос. Известно е, че ако една електрически заредена частица извършва такова въртене, то около нея възниква електромагнитно поле, характеризиращо се с определена насоченост на силовите линии. Следователно електронът може да се разглежда като малко магнитче. За простота това магнитче, съответно спинът, се означава със стрелка \uparrow или \downarrow , в съответствие с двете възможни посоки за въртене около собствената ос. Магнитчетата, съответстващи на два електрона могат да се ориентират по два начина:



електрони с успоредни
(паралелни) спинове



електрони с обратни
(антипаралелни) спинове

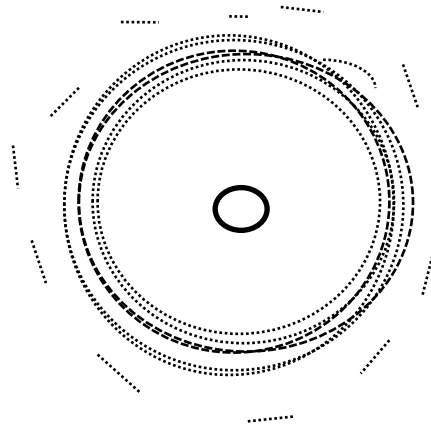
В електронната обвивка на атомите електроните с обратни спинове са групирани в електронни двойки - наричат се още **сдвоени електрони**. В състояние на електронни двойки са по-голямата част от електроните в обвивката на атомите. Само малък брой електрони остават **единични** или **несдвоени**.

В електронната обвивка на атомите електроните се намират в непрекъснато движение. Всеки e притежава определено количество енергия, която се определя от скоростта на движение и от разстоянието до ядрото. С отдалечаване от ядрото енергията на електрона нараства.

Според квантовомеханичните представи за електрона като елементарна частица, той има поведение както на **материална частица**, така и на **електромагнитна вълна** - т.е. той има двойствен (дуалистичен) характер. Поради тази причина електронът не се подчинява на законите на класическата механика, а на принципите на квантовата механика. Във връзка с това Хайзенберг формулира т.нар. **принцип за неопределеността**, според който :

Не може да се твърди, че e^- в даден момент , с определена скорост, се намира в определено място около ядрото.

Може само да се говори за известна вероятност e да се намира в някаква точка от пространството около ядрото. Освен това неговата траектория около ядрото не е строго предначертана и фиксирана, така че не може да се каже в коя точка той ще се появи в следващия момент. Освен това вероятността за намиране на e в различни точки от пространството е различна. По този начин представата за електрона като материална частица се променя и започва да се говори за **електронен облак**. Електронният облак е с различна плътност, което означава, че вероятността за намиране на електрона в различни части от пространството около ядрото е различна и съответно масата и товарът му не са разпределени равномерно:



ВАЖНО: Електронният облак е пространствено тяло, а всички рисунки и схеми на електронни облаци са равнинен (планарен) разрез на тези тела.

Размерите на електронния облак би трябвало да са безкрайни. Прието е, обаче, с контур да се огражда основната част на облака, където вероятността за намиране на електрона е 90%. В този обем се намират 90% от масата и товара на тази материална частица. Това ограничение е съвсем изкуствено, но съществено следствие от него е, че така ограниченият облак има крайни размери, определена форма и в някои случаи определена ориентация в пространството.

Самостоятелно разглеждани всички електрони са еднакви. В една многоелектронна система, обаче, каквато е атома на всеки електрон съответства точно определен електронен облак. Следователно всеки електрон се характеризира със своя енергия и електронен облак с определени форма, размери, пространствена насоченост, както и с разпределение на електронната плътност в него. Тези параметри определят **състоянието на електрона** в електронната обвивка на атома.

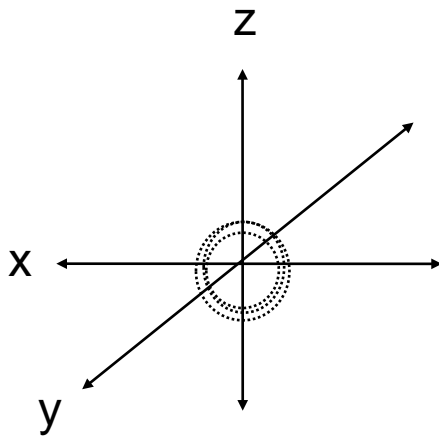
Задачата за определяне състоянието на електроните в електронната обвивка математически е била решена първоначално за **Н-атом** с помощта на **уравнението на Шрьодингер**. Оказва се, че това е много трудна и не винаги решима задача. Освен това математическият вид на това уравнение е такъв, че то има безброй много решения. От тях обаче трябва да се подберат само тези, които имат реален физически смисъл, съобразен с вълновите свойства на електрона.

В резултат на тези ограничения се оказва, че са **разрешени** само определени стойности на енергията **E** и съответни стойности за вълновата функция, т.е. за **разпределението на електронната плътност**. Тези решения на уравнението носят името **собствени стойности на E**, респективно - **собствена вълнова функция**.

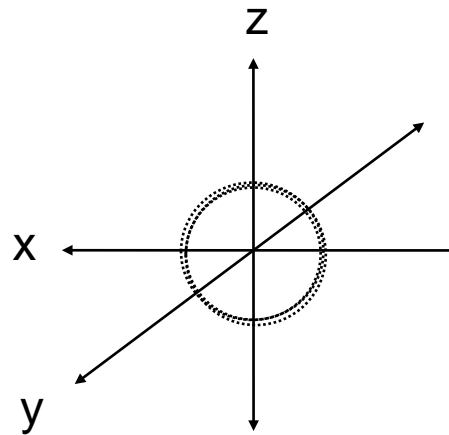
Получаването на този набор от собствени стойности, който произтича от съблюдаването на ограничителните условия на вълновата функция е свързан с въвеждане на **три квантови числа**:

главно - n , орбитално - l и магнитно - m .

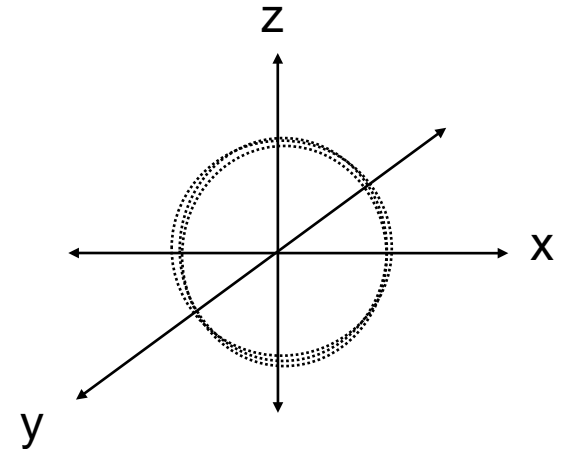
Главно квантово число - n : приема стойности на цели числа от **1, 2, 3 ... до ∞** . То е свързано с **E** на електрона и размерите на електронния облак. Колкото по-голяма е **E** , толкова по-голямо е **n** . В същия ред нарастват и размерите на електронните облаци:



1s



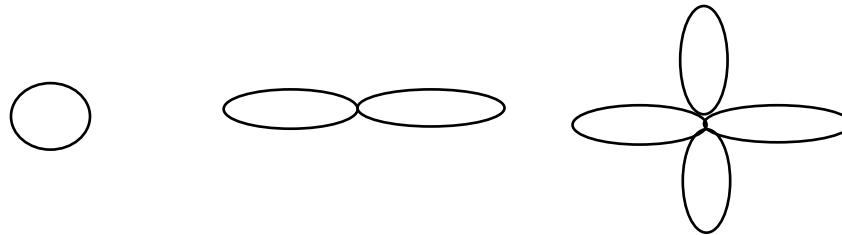
2s



3s

Орбитално квантово число - l : приема стойности на цели числа от **0** до **$(n-1)$** . С изключение на **Н-атом** орбиталното число l нараства с нарастване на енергията на отделните състояния. Преди всичко, обаче, l отчита различията във формата на електронните облаци. При $l = 0$, електронните облаци имат форма на сфера и се наричат **s - облаци** ; при $l = 1$ формата е пространствена осморка и съответно облакът е **p -облак**; при $l = 2$ - съответно пространствена четирилистна детелина и респективно **d - облак**; $l = 3$ - **f - облаци** с по-сложна форма и т.н.

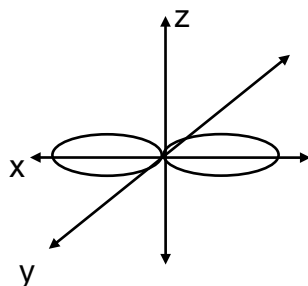
$l =$	0	1	2	3
буквено означение	s	p	d	f



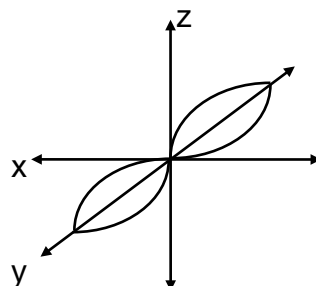
Например записът:

1s	- означава	$n = 1$	$l = 0$	
2p	“	$n = 2$	$l = 1$	
4f	“	$n = 4$	$l = 3$	и т.н.

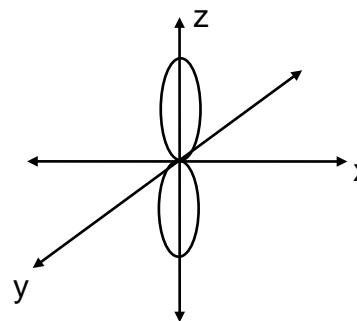
Магнитно квантово число m : приема стойности на l (респективно на n) от **$-l$ до $+l$** , включително **0**, т.е. **$(2l + 1)$** -стойности. То не е свързано с енергията на електрона, а отчита формата и ориентацията на електронните облаци в пространството. Така напр. **p-облака** може да има три ориентации в пространството, тъй като при **p-облака** стойността на $l = 1$ и респективно m има три стойности **$-1, 0, +1$** :



$p_x(m = \pm 1)$

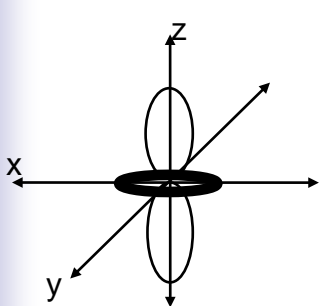


$p_y(m = \pm 1)$

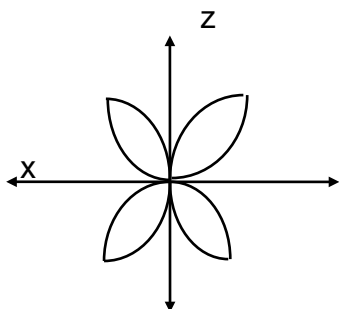


$p_z(m = 0)$

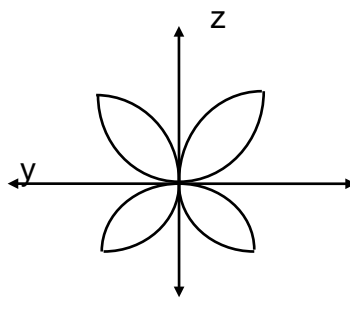
Същото се отнася и до **d**-електронните облаци, които отговарят на стойност $l = 2$ и респективно $m = -2, -1, 0, +1, +2$, т.е. има **5 ориентации** в пространството, като тук има и различие във формата:



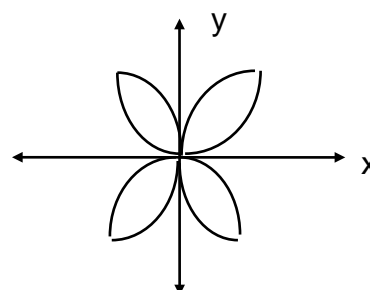
$d_z(m=0)$



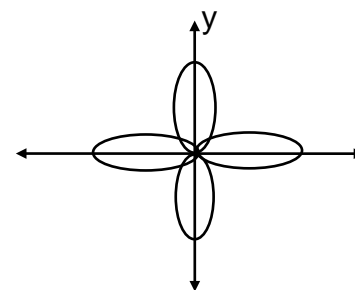
$d_{xz}(m=\pm 1)$



$d_{yz}(m=\pm 1)$



$d_{xy}(m=\pm 2)$



$d_{x^2-y^2}(m=\pm 2)$

Забележка: При чертането на **d-облаците** третата координатна ос е ориентирана перпендикулярно на равнината на чертежа.

Прието е собствените вълнови функции, получени при решаването на уравнението на Шрьодингер за **H-атом** да се наричат **орбитали**. Трябва веднага да се отбележи съществената разлика между **орбита** и **орбитала**.

Орбитата е реално съществуваща траектория, по която може да се движи дадена частица или тяло.

Орбиталата е квантовомеханично понятие. Тя е математическа абстракция, математическо решение, което произтича при ограничителните условия на решението и е свързана с определена комбинация на трите квантови числа. В някои случаи орбиталата може да бъде дори имагинерна и не може да бъде представена в тримерно пространство.

Съществува едно логично и лесно приемащо се по интуиция схващане, че електронният облак представлява геометричен образ на атомната орбитала. Двете понятия обаче не са адекватни. Облакът не е геометричен образ на вълновата функция, въпреки, че е свързан с нея, но по много по-сложен начин.

Решаването на уравнението на Шрьодингер не води непосредствено до въвеждането на четвъртото квантово число - **спиновото число** - s . То се въвежда математически с оглед на това, че разумни стойности за вълновата функция се получават, когато s заема една от двете стойности $\pm 1/2$. Този подход до голяма степен лишава простата представа за електронния спин, като въртене около собствената ос, но по традиция това квантово число продължава да се нарича спиново.

Като обобщение може да се каже, че:

Състоянието на електрона в електронната обвивка се определя от неговата енергия и една функция на пространствени координати (наречена орбитала), която дава възможност за определяне на разпределението на електронната плътност около ядрото.

Видът на тази вълнова функция (орбитала) се определя от трите квантови числа n , l и m , а на всяка орбитала съответстват две състояния, които се различават по своя спин.

СТРОЕЖ НА ЕЛЕКТРОННАТА ОБВИВКА

Изграждането на електронната обвивка на една многоелектронна система, т.е. на атома, е свързано с два въпроса:

- 1) Намиране на позволените състояния за електроните и
- 2) Определяне начина (реда) по който електроните заемат тези позволени състояния.

Намирането на позволените състояния се извършва с помощта на 4-те квантови числа и **принципа на Паули** :

В една атомна система няма два електрона с четири еднакви квантови числа, т.е. няма два електрона в еднакво състояние.

Въз основа на квантовите числа може да се извърши групиране на позволените състояния на електроните в електронната обвивка, с което се изяснява нейния слоест строеж.

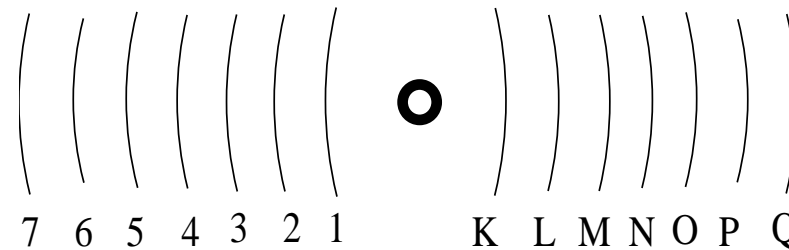
Основното групиране е по главното квантово число n .

Всички състояния с едно и също n принадлежат на един и същи **електронен слой**.

Стойността на n определя номера на слоя.

$n =$	1	2	3	4	5	6	7
буквено означение на слоя	K	L	M	N	O	P	Q

Електроните с еднакво n имат приблизително еднаква енергия и се разполагат на приблизително еднакви разстояния до ядрото - образуват електронен слой. Тези слоеве условно се отбелязват с концентрични окръжности:



Най-малка е E на електроните в първия слой. Те се привличат най-силно от ядрото. Във всеки следващ слой E нараства. Максималният брой електрони за даден слой се дава с израза $2n^2$.

$$\begin{array}{l} \text{K - слой} - 2 \cdot 1^2 = 2 \\ \text{L} \quad \text{“} \quad - 2 \cdot 2^2 = 8 \\ \text{M} \quad \text{“} \quad - 2 \cdot 3^2 = 18 \end{array}$$

Когато електронният слой е последен, независимо от неговия номер (с изключение на **К-слоя**) максималният брой електрони е 8.

Енергията на електроните в даден слой е близка, но не е напълно еднаква.

Изучаването на редица свойства на атомите показва, че в зависимост от E на електроните всеки слой се разделя на няколко подслоя. В зависимост от това са и допълнителните групирания на електроните по орбиталното и магнитното квантови числа.

Второто групиране на състоянията е въз основа на l .

Група състояния с едно и също главно и едно и също орбитално квантово число принадлежат на един и същ електронен **подслой**. Броят на подслоеве в във всеки слой е равен на номера на слоя. Тук също е възприето буквено означение на подслоеве:

$n = 1$	$l = 0$	подслой	$1s$	
	$n = 2$	$l = 0$	подслой	$2s$
		$l = 1$	подслой	$2p$
	$n = 3$	$l = 0$	подслой	$3s$
		$l = 1$	подслой	$3p$
		$l = 2$	подслой	$3d$ и т.н.

При това символът на подслоя (напр. $3d$) означава всички $3d$ -състояния, които се съдържат в него, както и всяко едно от тях.

Третото групиране на състоянията е въз основа на m .

Във всеки подслой има една или няколко двойки състояния (**орбитали**), които се характеризират с еднакви n , l и m и се отличават по своя **спин**. Двете състояния на една и съща орбитала имат еднаква енергия. Например $3d$ -подслоя има **5 орбитали**, в зависимост от $m = -2, -1, 0, +1, +2$ и съответно **10 състояния** в зависимост от $s = \pm 1/2$.

Групирането на състоянията на електроните схематично може да се представи по следния начин:

n	l	m	s	състояние
n	l	m	орбитала	
n	l	подслой		
n	слой			

Удобно е всяка орбитала да се изобразява схематично с малко квадратче - т.нар. **квантова клетка**. Ако върху орбиталата се намират електрони те се означават със стрелки, показващи насочеността на спиновете. В съответствие с принципа на Паули са позволени следните конфигурации:



а конфигурациите ↑↑ , ↓ или ↑↓↑ са невъзможни (забранени).

Докато в дадена орбитала има само две състояния, то броят на състоянията в слоевете и подслоеве е по-голям. Той може да се определи от квантовите числа, както е показано на следната таблица:

n	слой	l	подслой	m	орбитала	s	брой състояния (брой e ⁻)	електронна формула
1	K	0	1s	0	1s	$\pm 1/2$	2	1s ²
2	L	0 1	2s 2p	0 0 ± 1	2s 2p _z 2p _x , 2p _y	$\pm 1/2$	8	2s ² 2p ⁶
3	M	0 1 2	3s 3p 3d	0 0 ± 1 0 ± 1 ± 2	3s 3p _z 3p _x , 3p _y 3d _{z²} 3d _{xz} , 3d _{yz} 3d _{xy} , 3d _{x²-y²}	$\pm 1/2$	18	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰
4	N	0 1	4s 4p : и т.н.	0 0 ± 1 :	4s 4p _z 4p _x , 4p _y : :	$\pm 1/2$	32	4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 4f ¹⁴

Заемането на позволените състояния от електрони се извършва главно в съответствие с принципа на Паули. Освен това електроните се стремят да заемат винаги онова състояние, което има най-ниска E , за да бъде системата стабилна. Следователно: редът за заемане на позволените състояния отговаря на възходящия ред на енергиите на тези състояния. От друга страна енергията на състоянията е свързана основно с главното и орбиталното квантови числа.

Ето защо определянето на енергетичния ред се извършва по т.нар. **правило на Клечковски**:

Енергията на състоянията нараства по реда, по който нараства сумата $(n + l)$. Ако за две групи състояния тази сума е еднаква, то групата с по-ниско n има по-ниска енергия.

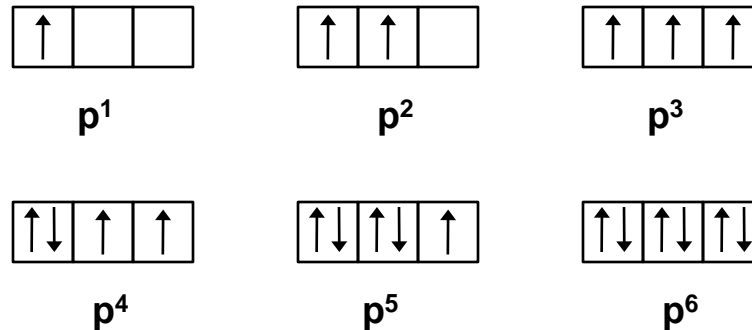
Енергетичният ред на състоянията може удобно да се определи с помощта на следната таблица:

n	l	подслой	n + l
1	0	1s	1
2	0	2s	2
	1	2p	3
3	0	3s	3
	1	3p	4
	2	3d	5
4	0	4s	4
	1	4p	5
	2	4d	6
	3	4f	7
5 и т.н.	0	5s	5

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s \dots$ и т.н.

Както се вижда закономерността при заемането на състоянията е по-сложна отколкото закономерността при определяне на позволените състояния. Причината за това е, че енергията се определя преди всичко от главното квантово число n и при слоеве с $n \geq 3$ започва изграждането на следващия слой, преди да е изграден напълно предишния. Освен това заемането на състоянията в p , d , f и т.н. подслоевете се извършва съгласно т.нар. **правило на Хунд** или **правило за максималния спин**:

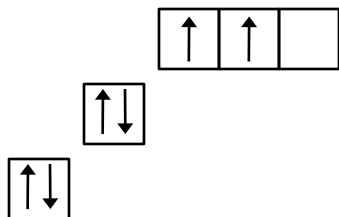
p , d , f и т.н. орбитали се заемат отначало с единични електрони с паралелни спинове ($s = +1/2$) и след това новопостъпилите електрони започват да се сдвояват ($s = -1/2$):



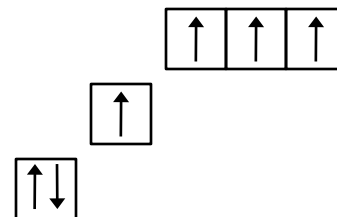
Забележка: С особена стабилност се отличават състоянията, при които всички орбитали на даден подслой са заети с единични електрони или с електронни двойки. Такива са например конфигурациите p^3 и p^6 , d^5 и d^{10} , f^7 и f^{14} .

Състоянието на атома на даден елемент след разполагане на всички електрони се нарича **основно състояние**. Валентността на елемента се определя от броя на несдвоените електрони - това са електроните с паралелни спинове, които се наричат още **валентни електрони**. Ако по някакъв начин даден елемент приеме енергия (например в хода на химично взаимодействие), то той преминава във **възбудено състояние** - става разкъсване на една или повече електронни двойки и електроните преминават в по-високи по енергия състояния, които са допустими.

C - атом (Z = 6)



C $1s^2 2s^2 2p^2$
основно състояние



C* $1s^2 2s^1 2p^3$
възбудено състояние.

Важно: Преходът на електрони от основно във възбудено състояние **не може да се извърши от един слой върху друг слой, т.е. с промяна на главното квантово число**, защото такъв преход изисква голяма енергия, много по-голяма отколкото е енергията на химичното взаимодействие.

Възможността за преходи от основно във възбудено състояние е причина някои химични елементи да проявяват **променлива валентност**.