

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА НЕОРГАНІЧНОЇ ТА АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Г. М. Розанцев, С. А. Неділько, С. В. Радіо

БУДОВА АТОМА ТА ПЕРІОДИЧНІСТЬ

Навчальний посібник

(для здобувачів вищої освіти СО «Бакалавр» напрямку підготовки «Хімія»)

Видання друге, доповнене

Вінниця
ДонНУ імені Василя Стуса
2017

УДК 546
ББК Г24.1
Р 64

Автори:

Г. М. Розанцев, д-р хім. наук, проф., завідувач кафедри неорганічної та аналітичної хімії ДонНУ імені Василя Стуса;

С. А. Неділько, д-р хім. наук, проф., професор кафедри неорганічної хімії КНУ імені Тараса Шевченка;

С. В. Радіо, канд. хім. наук, завідувач науковою частиною НДЧ ДонНУ імені Василя Стуса, доцент кафедри неорганічної та аналітичної хімії ДонНУ.

Рецензенти:

Є. І. Гетьман, д-р хім. наук, проф., старший науковий співробітник НДЧ ДонНУ імені Василя Стуса;

О. В. Штеменко, д-р хім. наук, проф., завідувач кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «УДХТУ», м. Дніпро.

*Рекомендовано до друку Вченою радою ДонНУ імені Василя Стуса
(протокол № 7 від 25.05.2017 р.)*

Розанцев Г. М.

Р 64

Будова атома та періодичність: навчальний посібник (для здобувачів вищої освіти СО «Бакалавр» напряму підготовки «Хімія»); видання друге, доповнене / укладачі: Г. М. Розанцев, С. А. Неділько, С. В. Радіо. — Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2017. — 182 с.

У навчальному посібнику викладено теоретичний матеріал для вивчення загального курсу «Будова атома та періодичний закон». Наведено приклади розв'язання розрахункових задач різних типів із застосуванням знань періодичного закону та основ квантової механіки, теоретичних питань для самопідготовки студентів до складання модульного контролю, а також варіанти індивідуальних завдань для самостійного розв'язування.

Для студентів хімічного факультету СО «Бакалавр» напряму підготовки «Хімія», аспірантів і викладачів вищих навчальних закладів IV рівня акредитації. Посібник можна використовувати під час вивчення курсів «Основи хімії», «Загальна хімія», «Теоретична неорганічна хімія», «Методологічні проблеми хімії» тощо. Матеріал посібника буде у нагоді учням старших класів і ліцеїв із поглибленим вивченням хімії при підготовці до всеукраїнських і міжнародних олімпіад і конкурсів із хімії.

УДК 546
ББК Г24.1

© Розанцев Г. М., Неділько С. А., 2017 Радіо С. В., 2017
© ДонНУ імені Василя Стуса, 2017

Шановні студенти!

У навчальному посібнику викладено теоретичний матеріал для вивчення загального курсу «Будова атома та періодичний закон» і наведено приклади розв'язання задач різних типів із застосуванням знань будови атома, періодичного закону та основ квантової механіки, що будуть корисними під час вивчення різних курсів хімії у вищій школі.

Передумовою для написання посібника став той факт, що, незважаючи на наявність в усіх задачниках із курсу «Загальна хімія» розділів, присвячених вивченню будови атома та періодичного закону, вони, зазвичай, не охоплюють усього розмаїття проблем, пов'язаних із цими питаннями.

Посібник складається з шести розділів, серед яких «Еволюція понять «елемент» та «атом» на етапах розвитку хімії», «Будова атома», «Періодична система елементів», «Назви, символи та першовідкривачі хімічних елементів», містить задачі та вправи для самоконтролю, 15 варіантів завдань для самостійної роботи та список рекомендованої літератури для докладнішого вивчення питань курсу. З огляду на незначну кількість завдань і задач із будови атома в курсі «Загальна хімія», у посібнику наведено понад 100 задач із прикладами їх розв'язування для успішного засвоєння теоретичного матеріалу. Деякі з них мають пізнавальну цінність і містять додаткову наукову інформацію, їх рівень коливається в широких межах — від простих уточнюючих питань до відносно складних задач, розв'язання яких вимагатиме звертання до довідкової літератури.

Для здобувачів вищої освіти СО «Бакалавр» напряму підготовки «Хімія», аспірантів і викладачів вищих навчальних закладів IV рівня акредитації. Посібник можна використовувати під час вивчення курсів «Основи хімії», «Загальна хімія», «Теоретична неорганічна хімія», «Будова атома та періодичний закон» тощо. Матеріал буде корисний учням старших класів і ліцеїв із поглибленим вивченням природничих наук при підготовці до всеукраїнських і міжнародних хімічних олімпіад і конкурсів.

Ми наперед вдячні усім колегам і студентам, котрі, ознайомившись із матеріалом посібника, повідомлять нам про допущені помилки та неточності у розрахунках.

*Із глибокою повагою
автори*

1. ЕВОЛЮЦІЯ ПОНЯТЬ «ЕЛЕМЕНТ» ТА «АТОМ» НА ЕТАПАХ РОЗВИТКУ ХІМІЇ

1.1 Натурфілософський період

З природничо-наукової точки зору людство живе в матеріальному світі, а матерія є основою всіх існуючих зв'язків, властивостей, відносин, форм рухів тощо. Ще у давньогрецьких атомістичних концепціях матерію вважали субстанцією, з якої створено все у світі, а матерія вічна, нестворювана, щезнищенна. У цей період під матерією малася на увазі «першоматерія», з якої виліплено всі речі навколо нас. Фалес Мілетський вважав такою «першоматерією» воду, Анаксимен — повітря, Геракліт — вогонь, Демокрит — атоми, які є матеріалом тіл, та пустоту, що є простором для руху атомів, Епікур — атоми. За допомогою атомістичної гіпотези руху атомів Левкіп, Демокрит та Епікур пояснювали предметне різноманіття, що утворюється поєднанням первинних елементів — атомів. Проте пояснити, чим відрізняються різні атоми, як відбувається перетворення речей та наявність великої кількості поєднань елементів, їм не вдалося. Римський поет та філософ Тит Лукрецій Кар (лат. Titus Lucretius Carus, бл. 99 р. до н. е. — 55 р. до н. е.) у поемі «Про природу речей» (лат. «De rerum natura») намагався пояснити різноманітність атомів та їх відмінність між собою різною будовою їхньої поверхні. Наприклад, гіркі на смак речовини мають на поверхні атомів щербинки, а солодкі — утворені атомами з гладенькою поверхнею.

На відміну від гіпотези про дискретність матерії та наявність окремих її елементів — атомів — паралельно існувала думка про неперервність матерії, що відзначали Платон (427 р. до н. е. — 347 або 348 р. до н. е., давньогрецький мислитель, основоположник європейської філософії, глава філософської школи, відомої як Академія Платона) та Аристотель (384 р. до н. е. — 322 р. до н. е., давньогрецький вчений-енциклопедист, філософ і логік, засновник формальної логіки).

Аристотель, який основним завданням філософії вважав вивчення природи, розвивав вчення свого учителя Платона та Емпедокла (бл. 490 р. — 430 р. до н. е., давньогрецький філософ, поет, лікар, політичний діяч) про чотири першопочаткових елементи природи: землю, воду, повітря й вогонь. На його думку, атомісти давали лише гіпотетичне пояснення якісних змін у речовин. Ним було запропоновано нову ідею, згідно з якою поява нових речовин супроводжується зміною відповідних якостей. У такому випадку речовини при сполученні втрачають свої індивідуальні якості, а нова речовина, що утворилася, має нові власні якості. Наприклад, на рис. 1.1 елементів Емпедокла

показано, що в елемента «вогонь» якостями є тепло та сухість, у «землі» — сухість та холод, у «води» — холод та вологість, а у «повітря» — вологість та тепло.

Аристотель вважав, що кожна речовина — це комбінація відповідних якостей першоматерії, які мають протилежні властивості: тепло—холод,

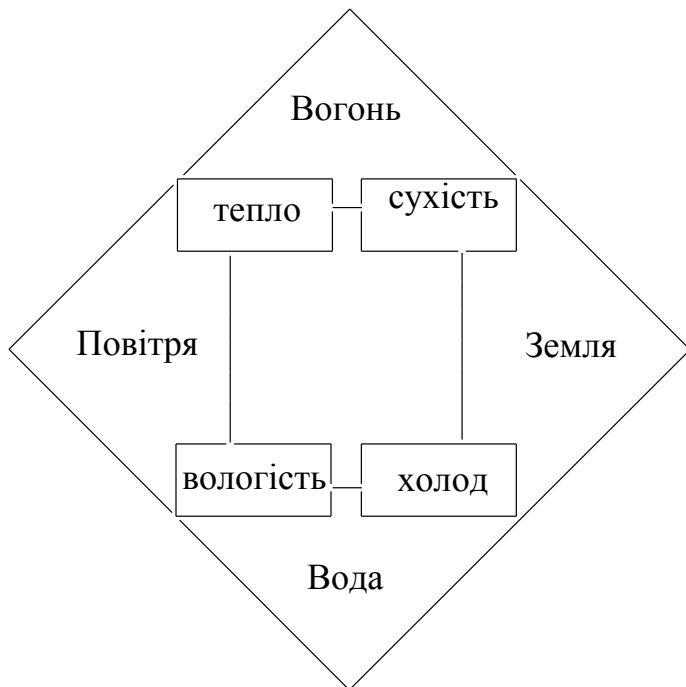


Рис. 1.1 — Чотири першопочаткових елементи природи за думкою Емпедокла

сухість—вологість, важкість—легкість, в'язкість—крихкість, твердість—м'якість, шорсткість—гладкість, дебелисть—тонкість, а в основу кожного виду матерії покладено боротьбу протилежних якостей. На думку Аристотеля, якщо в повітря замінити одну з якостей, наприклад, вологість на сухість, то повітря перетворюватиметься на вогонь, а якщо іншу якість — тепло — на холод, то повітря перетворюватиметься на воду. Філософія Аристотеля вважається вершиною натурфілософії, на жаль, саме вчення про природу речовин, а не атомістика була пануючою протягом майже 2 тис. років.

1.2 Алхімічний період

Слід відзначити, що давньогрецькі філософи у своїх теоретичних поглядах були повністю відірвані від практики, а це перетворювало навіть прогресивні вчення на догматичні. Останнє, у першу чергу, і викликало появу алхімічного періоду, початок якого пов'язують із ім'ям єгиптянина Зосими Панополіту (бл. 300 р.), а кінець датують XVI ст. Матеріалізм та ідеалізм, позитивні знання і містика співіснували в алхімії протягом понад тисячу років. Її теоретичною основою було вчення Аристотеля про елементи природи та їх трансмутацію, яке на практиці свідчило про те, що не існує перепон для реалізації будь-яких перетворень, у першу чергу такого бажаного перетворення металів на золото.





Рис. 1.2 — Алхімічна лабораторія

Незважаючи на повне ігнорування теорії, алхіміки здійснили суттєвий внесок у розвиток хімії як науки. Сучасна наука успадкувала від алхімії безумовно цінну методологію, яка полягає у перевірці експериментом будь-якої гіпотези. Саме в алхімічний період з'явилися перші лабораторії для проведення наукових досліджень (рис. 1.2).

У пошуках «філософського каменя», що мав забезпечувати вдалу трансмутацію, алхіміки відкрили велику кількість нових речовин, які відносилися як до елементів (прості речовини), так і до сукупності елементів (складні речовини). У низці випадків вони запропонували алхімічні символи, які можна вважати передвісниками хімічних формул.

повітря	вода	вогонь	земля	Царська водка	Флогістон
срібло	мідь	золото	залізо	Оксид заліза	Гідроксид золота
Миш'як	Дисульфід миш'яку	Сурма	Ртуть	Сублімат (хлориста ртуть)	Кислота
Оцтова кислота	Оцет	Сірка	Оксид магнію		

Вже у цих символах можна помітити, що алхіміки бачили простоту елементів (залізо ) та складність сполук (оксид заліза ).

1.3 Становлення хімії як науки

На зміну алхімічному періоду прийшла доба становлення хімії як науки, головною ідеєю якого був не пошук «філософського каменя», а вивчення законів перетворення речовин із метою використання їх у практичній діяльності. У 1661 р. Роберт Бойль (25 січня 1627 р. — 30 грудня 1691 р., англійський хімік, фізик і філософ, один із засновників Лондонського королівського товариства) ввів перше наукове визначення *елемента як складової частини речовини, яку не можна розкласти на більш прості частини*; створив по-справжньому експериментальний метод дослідження, поклав початок хімічному аналізу тощо.

У той же час Георгом Ернстом Шталем (нім. Georg Ernst Stahl; 22 жовтня 1659 р. — 14 травня 1734 р., німецький лікар і хімік) запропоновано нову хімічну теорію — теорію флогістону (1697—1703 рр.). Він вважав, що флогістон є елементом горючості. Зазначалося, що метали під час нагрівання втрачають флогістон і перетворюються на вапно, останнє за подальшого нагрівання з вугіллям поглинає флогістон і переходить у метал, а, отже, вугілля є багатим на флогістон. Навіть відкриття Джозефом Прістлі (англ. Joseph Priestley; 13 березня 1733 р. — 6 лютого 1804 р., британський священник-дисентер, натураліст, філософ, громадський діяч) кисню та досліди Жана Рея (1583—1645, французький хімік і лікар), який показав зростання маси олова під час горіння, не змогли спростувати теорію флогістону. Так, той самий Дж. Прістлі назвав кисень «флогістованим повітрям», а Г. Е. Шталь пояснив зростання маси олова тим, що флогістон легший за повітря. Нічого дивного немає в тому, що при відкритті водню його деякий час вважали чистим флогістоном. І тільки серйозні дослідження М. В. Ломоносова (8 (19) листопада 1711 р. — 4 (15) квітня 1765 р., російський учений-натураліст, геохімік, поет, перший російський академічно освічений вчений) та А.-Л. Лавуазьє (фр. Antoine-Laurent de Lavoisier, 26 серпня 1743 р. — 9 травня 1794 р., французький вчений, один із засновників сучасної хімії), сформулювали закон збереження маси, довели неспроможність теорії флогістону.

1.4 Атомно-молекулярне вчення

Після відкриття закону збереження маси практично усі експериментальні результати почали підтверджувати відповідними теоретичними розрахунками, що й викликало появу цілої низки стехіометричних законів. Спираючись на ці закони, Джон Дальтон (6 вересня 1766 р. — 27 червня 1844 р., англійський хімік і фізик) у 1802 р. озвучив, а в 1808 р. опублікував основні положення атомно-

молекулярного вчення, яке можна вважати четвертим (після натурфілософського, алхімічного, становлення хімії як науки) етапом розвитку хімії. Зміст цих положень полягав у такому:

а) усі речовини складаються з атомів. Це найдрібніші частинки речовини, які неможливо поділити та зруйнувати;

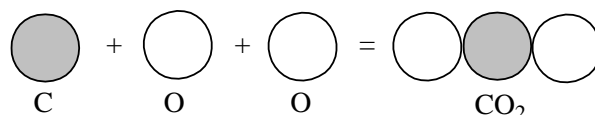
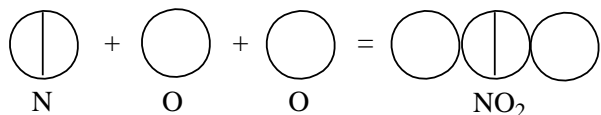
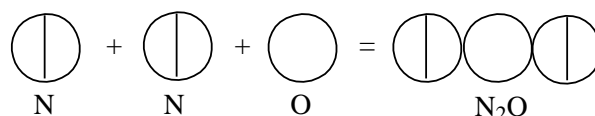
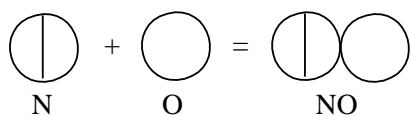
б) усі атоми даного елемента однакові за вагою та хімічними властивостями, а різних елементів — мають різну вагу та хімічні властивості;

в) атоми різних елементів сполучаються у простих цілочисельних відношеннях з утворенням сполук;

г) під час розкладу сполук утворюються вихідні атоми, які далі можуть сполучатися з утворенням тієї ж або іншої сполуки;

д) атоми одного елемента не перетворюються на атоми іншого в результаті хімічних реакцій, атоми не утворюються і не руйнуються в таких реакціях.

Минуло близько 2 тис. років і науковці повернулися до атома, усе ще вважаючи його першоматерією. Дж. Дальтон запропонував символи елементів та сполук, які вони утворюють (з 1860 р. після конгресу в м. Карлсруе ці сполуки називають молекулами). За допомогою цих символів він записував рівняння реакцій, причому співвідношення між атомами давали змогу проводити кількісні розрахунки, у першу чергу, маси:



Атомістична гіпотеза Дж. Дальтона характеризувала елемент як вид атома з конкретним значенням атомної ваги та вважала, що прості речовини є елементами, тобто різниці між атомом та елементом не існувало.

1.5 Класична хімія та сучасний стан

Уже на наступному етапі розвитку хімії, який названо класичною хімією, Дмитро Іванович Менделєєв (27 січня (8 лютого) 1834 р. — 20 січня (2 лютого) 1907 р., російський хімік, один із авторів періодичної таблиці хімічних елементів) вперше вказав на необхідність розрізняти поняття «елемент», «атом» та «проста речовина». За Д. І. Менделєєвим, *елемент* — *вид атома у складі простих*

та складних сполук, що має відповідне значення атомної маси. На цьому етапі багато уваги приділялося вивченню будови атома і було показано, що атом є електронейтральною частинкою, яка складається з ядра та електронів, що обертаються навколо ядра (Е. Резерфорд, Н. Бор, А. Зоммерфельд). З'ясувалося, що прості речовини часто утворено не з атомів, а з молекул, і тому вони аж ніяк не можуть бути елементами.

Шостий період розвитку хімії, названий сучасним етапом, базується на квантовій механіці, лише уточнив вже досить розвинені поняття «атом» та «елемент» і на сьогодні завершив еволюцію розвитку цих понять. Так, *атом — це електронейтральна, хімічно неподільна частинка, яка складається з додатньо зарядженого ядра та електронів, що рухаються в полі цього ядра. Елемент — це вид атомів із відповідним зарядом ядра.*

Слід зазначити, що на сучасному етапі двома з чотирьох концептуальних систем, які визначають прогрес розвитку хімії, є

- вчення про хімічні елементи та їх сполуки. Ця система започаткована ще роботами Р. Бойля і нині включає в себе вчення про періодичність, стехіометрію та фізико-хімічний аналіз багатоконпонентних систем;

- структурна хімія, яка виникла на етапі атомно-молекулярного вчення, а нині займається квантово-механічними теоріями будови атома, хімічного зв'язку та будови речовини.

Про окремі положення саме з цих концептуальних систем — елемент, атом, періодичність — йтиметься у наступних розділах.

2. БУДОВА АТОМА

Сучасний підхід до будови речовини, в тому числі будови атомів та молекул, базується на основних положеннях квантової механіки. Разом із тим, багато понять класичної фізики, здебільшого завдяки відомому принципу відповідності, залишилися й автоматично використовуються у квантовій хімії. Тому деякі з них доречно розглянути у наступному розділі.

2.1 Доквантово-механічний підхід до будови атома

2.1.1 Субатомні частинки. Ядро. Дефект маси

Передусім слід розглянути субатомні елементарні частинки, що становлять основу будови атома, визначитися з їх основними характеристиками, встановити можливість їх взаємодії між собою та розглянути можливість їх співіснування в атомі. Основні характеристики, спін, маса та заряд наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Характеристики елементарних частинок

Частинка		Протон (${}^1_1\text{p}$) <i>Е. Резерфорд,</i> <i>1914</i>	Нейтрон (${}^1_0\text{n}$) <i>Дж. Чедвік,</i> <i>1932</i>	Електрон (${}^0_{-1}\text{e}$) <i>Дж. Томсон,</i> <i>1897</i>
Характеристика				
М, а.о.м.		1,007277	1,008665	0,0005486
Маса, кг		$1,672649 \cdot 10^{-27}$	$1,674954 \cdot 10^{-27}$	$9,109534 \cdot 10^{-31}$
Заряд	відносно заряду електрона	+ 1	0	- 1
	Кл	$1,602189 \cdot 10^{-19}$	0	$1,602189 \cdot 10^{-19}$
Спін		1/2	1/2	1/2

Як видно з таблиці, маса атома майже не залежить від маси електронів, але разом із цим у точних розрахунках часто використовують спільну масу протона та електрона $m_{p+e} = 1,673560 \cdot 10^{-27}$ кг або 1,007825 а.о.м. Це має сенс тому, що в нейтральному незбудженому атомі число протонів та електронів однакове, і стає зручним розглядати їх спільну масу.

Ядро атома складається із двох типів елементарних частинок — протонів і нейтронів, загальна назва яких — нуклони. Число нуклонів задає *нуклонне* (або

масове) число (A), а число протонів відповідає заряду ядра. Залежно від співвідношення між протонами та нейтронами атоми ділять на три групи: ізотопи ($p = \text{const}$: ${}^{18}_8\text{O}$ та ${}^{16}_8\text{O}$); ізотони ($n = \text{const}$: ${}^{12}_6\text{C}$ та ${}^{13}_7\text{N}$); ізобари ($A = \text{const}$: ${}^{15}_8\text{O}$ та ${}^{15}_7\text{N}$).

Якщо відомі маси субатомних частинок, то можна визначити масу атома, якщо врахувати при цьому так званий дефект маси, який обумовлено в першу чергу енергією взаємодії нуклонів у ядрі $\left(\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2}\right)$.

Нуклонне число може бути поділим на 4 без остачі або давати в остачі 1, 2 чи 3. Залежно від цього можливі чотири типи нуклідів, які позначають $4p$, $4p+1$, $4p+2$, $4p+3$, де p — ціле число, яке приймає значення 1, 2, 3, 4, ...

Приклад 2.1. Укажіть, до якого типу відносяться нукліди ${}^{16}\text{O}$, ${}^{28}\text{Si}$, ${}^{37}\text{Cl}$, ${}^{14}\text{N}$, ${}^{27}\text{Al}$.

Розв'язання.	${}^{16}\text{O}$:	$16 : 4 = 4$;	$4p$.
	${}^{28}\text{Si}$:	$28 : 4 = 7$;	$4p$.
	${}^{37}\text{Cl}$:	$37 : 4 = 9$ (ост. 1)	$4p + 1$.
	${}^{14}\text{N}$:	$14 : 4 = 3$ (ост. 2)	$4p + 2$.
	${}^{27}\text{Al}$:	$27 : 4 = 6$ (ост. 3)	$4p + 3$.

Приклад 2.2. Серед нуклідів одного хімічного елемента найбільш поширеним є тип $4p$. Укажіть, який із двох нуклідів є більш поширеним у природі: а) ${}^{16}\text{O}$ або ${}^{18}\text{O}$; б) ${}^{40}\text{Ca}$ або ${}^{42}\text{Ca}$; в) ${}^{24}\text{Mg}$ або ${}^{25}\text{Mg}$.

Розв'язання.

- а) ${}^{16}\text{O}$ — тип $4p$, ${}^{18}\text{O}$ — тип $4p + 2$. Більш поширеним є ${}^{16}\text{O}$;
 б) ${}^{40}\text{Ca}$ — тип $4p$, ${}^{42}\text{Ca}$ — тип $4p + 2$. Більш поширеним є ${}^{40}\text{Ca}$;
 в) ${}^{24}\text{Mg}$ — тип $4p$, ${}^{25}\text{Mg}$ — тип $4p + 1$. Більш поширеним є ${}^{24}\text{Mg}$.

Приклад 2.3. Розрахуйте атомну масу нукліда ${}^{35}_{17}\text{Cl}$, якщо дефект маси 0,32016 а.о.м.

Розв'язання. Спочатку визначаємо механічну суму мас усіх субатомних частинок нукліда ($17p + 17e + 18n$):

$$m = 17 \cdot 1,007277 + 17 \cdot 0,0005486 + 18 \cdot 1,008665 = 35,289005 \text{ (а.о.м.)}$$

Враховуючи дефект маси, визначаємо атомну масу ${}^{35}_{17}\text{Cl}$:

$$A = m - \Delta m = 35,289005 - 0,32016 = 34,96885 \text{ (а.о.м.)}$$

Вміст кожного елемента у природних сполуках являє собою суміш різних ізотопів, тобто має свій ізотопний склад, який задається в мольних частках.

Приклад 2.4. Визначте середню атомну масу Хлору, що містить $\chi_1 = 75,53$ мол. % ізоотопу ^{35}Cl ($A_1 = 34,97$ а.о.м.) та ізоотоп ^{37}Cl ($A_2 = 36,95$ а.о.м.).

Розв'язання. Середню атомну масу $A_{\text{ср}}$ можна знайти за формулою, аналогічною формулі для визначення $M_{\text{ср}}$:

$$A_{\text{ср}} = A_1 \cdot \chi_1 + A_2 \cdot \chi_2 = 34,97 \cdot 0,7553 + 36,95 \cdot 0,2447 = 35,45 \text{ (а.о.м.)}$$

Тепер стає зрозумілим, що дробні значення атомних мас, наведені в Періодичній системі елементів, викликано двома факторами. По-перше, самі значення атомних мас нуклідів є дробними завдяки нецілочисельним значенням мас субатомних частинок та дефекту маси. По-друге, в періодичній таблиці наведено середню атомну масу природної суміші ізоотопів елемента.

Виникає питання, а які з цих моментів враховують під час визначення молекулярних мас? Зрозуміло, що використання табличних атомних мас враховує усе, що пов'язано з субатомним рівнем, у тому числі й дефект маси. Але поки що не ясно, чи слід враховувати такий дефект при утворенні молекул із окремих атомів. Щоб відповісти на це питання, розглянемо два приклади, які дають змогу зробити відповідні висновки з питання, що нас цікавить.

Приклад 2.5. Маса атома $^{208}_{82}\text{Pb}$ дорівнює 207,9766 а.о.м. Розрахуйте енергію зв'язку нуклонів у ядрі та енергію, що припадає на один нуклон.

Розв'язання. Щоб знайти дефект маси, визначаємо механічну суму мас субатомних частинок в нукліді ($82 \text{ p} + 126 \text{ n} + 82 \text{ e}$):

$$m = 82 \cdot 1,007277 + 126 \cdot 1,008665 + 82 \cdot 0,0005486 = 209,7335 \text{ (а.о.м.)}$$

$$\text{Тоді } \Delta m = 209,7335 - 207,9766 = 1,7569 \text{ (а.о.м.)} \quad \text{або}$$

$$\Delta m = 1,7569 \cdot 1,66057 \cdot 10^{-27} = 2,9175 \cdot 10^{-27} \text{ (кг)}$$

Тепер можна визначити енергію, що відповідає цьому дефекту маси або практично енергію зв'язку нуклонів у ядрі:

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 = 2,9175 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot (2,998 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})^2 = 2,6223 \cdot 10^{-10} \text{ (Дж} \cdot \text{атом}^{-1}\text{)}$$

В ядерній фізиці таку енергію задають або в одиницях СІ (Дж·моль⁻¹), або у несистемних одиницях (еВ·атом⁻¹). Скористаємось коефіцієнтами переведення:

$$\Delta E = \frac{2,6223 \cdot 10^{-10} \text{ Дж} \cdot \text{атом}^{-1} \cdot 1 \text{ еВ}}{1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}} = 1,6367 \cdot 10^{-9} \text{ еВ} \cdot \text{атом}^{-1} \quad \text{або}$$

$$\Delta E = \frac{1,6367 \cdot 10^9 \text{ еВ} \cdot \text{атом}^{-1} \cdot 96485 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{1 \text{ еВ} \cdot \text{атом}^{-1}} = 1,5792 \cdot 10^{14} \text{ Дж/моль}$$

Щоб розрахувати ΔE на один нуклон, скористаємось іншим шляхом — знайдемо Δm , що припадає на один нуклон:

$$\Delta m_1 = \frac{\Delta m}{\text{p} + \text{n}} = \frac{1,7569}{208} = 0,008447 \text{ (а.о.м.} \cdot \text{нуклон}^{-1}\text{)}$$

Важливо запам'ятати, що маса в 1 а.о.м. еквівалентна 931,5 МеВ, тоді $\Delta E_1 = 0,008447 \cdot 931,5 = 7,864$ (МеВ·нуклон⁻¹).

Аналогічні розрахунки можна виконати для інших нуклідів елементів та побудувати графік залежності енергії зв'язку, що припадає на один нуклон від масового числа (рис. 2.1). Аналіз графіка свідчить про те, що спочатку ΔE_1 помітно зростає від нуля у Протія (^1_1H), який не має взаємодії між нуклонами в ядрі, до приблизно восьми в Оксигену ($^{16}_8\text{O}$), а далі практично не змінюється. Слід відзначити, що зростання ΔE_1 у легких елементів майже пропорційне числу нуклонів у першому ступені, а не у квадраті, що було б, якби кожний нуклон взаємодіяв із кожним з інших нуклонів.

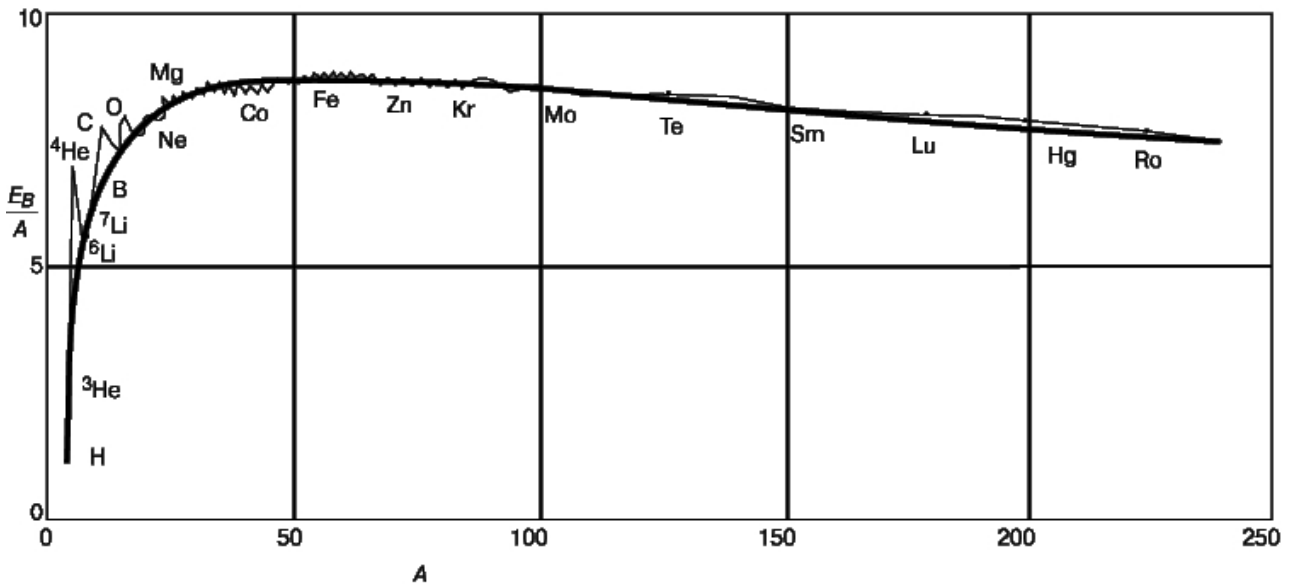


Рис. 2.1 — Середня енергія зв'язку нуклонів (eB/A), що припадає на один нуклон

У такому випадку можна вважати, що між нуклонами практично не реалізується далекодіюча взаємодія, а до величини ΔE_1 робить внесок переважно короткодіюча взаємодія. Ось чому спочатку, до Оксигену, ΔE_1 зростає, поки не досягається своєрідне координаційне оточення нуклона своїми сусідами та утворення першого шару нуклонів, у якому відбувається короткодіюча взаємодія. Інші нуклони в елементів після Оксигену формують наступні шари нуклонів, які взаємодіють із вихідним нуклоном за рахунок далекодіючих сил. Внеском останніх в ΔE_1 можна знехтувати, тому від Оксигену і далі ΔE_1 коливається біля величини 8 МеВ, яка відповідає саме за короткодіючу взаємодію. Таке обґрунтування досить примітивне, але воно дає змогу пояснити стабільність ядер у центрі та їх схильність до злиття в лівій та до ділення у правій частинах графіка.

Більш наукове пояснення вимагає застосування теорії оболонкової моделі ядра, яка нині перебуває на стадії становлення і є предметом дослідження теоретичної фізики, а не хімії.

Тепер настав час охарактеризувати величину дефекту маси при утворенні молекул із атомів, у яких ця величина для субатомних частинок обов'язково повинна враховуватися, як показали розрахунки у прикладі 2.5.

Приклад 2.6. Ентальпія реакції $2 \text{NH}_3 \rightarrow 2 \text{N} + 6 \text{H}$ становить $\Delta H^0 = 2332,4$ кДж на 2 моль NH_3 . Розрахуйте дефект маси при утворенні одного зв'язку та молекули NH_3 з атомів.

Розв'язання. Спочатку визначаємо енергію одного зв'язку N – H в молекулі NH_3 : $E_{\text{N-H}} = \frac{\Delta H^0}{6} = \frac{2332,4}{6} = 388,7$ (кДж/моль).

Тоді при утворенні цього зв'язку дефект маси:

$$\Delta m_1 = \frac{E_{\text{N-H}}}{c^2} = \frac{388700}{(2,998 \cdot 10^8)^2} = 4,325 \cdot 10^{-12} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}, \text{ або } 4,325 \cdot 10^{-9} \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1},$$

або $4,325 \cdot 10^{-9}$ а.о.м.·зв'язок⁻¹.

Для молекули, яка містить три таких зв'язки:

$$\Delta m = 3 \cdot \Delta m_1 = 3 \cdot 4,325 \cdot 10^{-12} = 1,2975 \cdot 10^{-11} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}, \text{ або } 1,2975 \cdot 10^{-9} \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1},$$

або $1,2975 \cdot 10^{-9}$ а.о.м.·молекула⁻¹.

Якщо порівняти дефекти мас при утворенні нуклідів із дефектами мас при утворенні молекул, то неважко дійти висновку, що останні не має сенсу враховувати при визначенні молекулярних та молярних мас, які, виходячи з принципу адитивності маси, можна розраховувати як суму умовних мас атомів, що входять до складу молекули.

2.1.2 Перші моделі атома

Першу більш-менш слушну модель було запропоновано в 1904 р. Вільямом Томсоном (лордом Кельвіном) (англ. William Thomson, 1st Baron Kelvin; 26 червня 1824 р. — 17 грудня 1907 р., один з найвидатніших фізиків у світовій історії) та Джозефом Джоном Томсоном (англ. Joseph John Thomson; 18 грудня 1856 р. — 30 серпня 1940 р., англійський фізик, лауреат Нобелівської премії 1906 р.). Згідно з цією моделлю атом являє собою позитивно заряджену сферу діаметром приблизно 1 \AA ($0,1 \text{ нм}$, 10^{-10} м) із зануреними до неї електронами, які рівномірно розподілено за усім об'ємом атомів так, що можна чекати періодичності атомних властивостей.

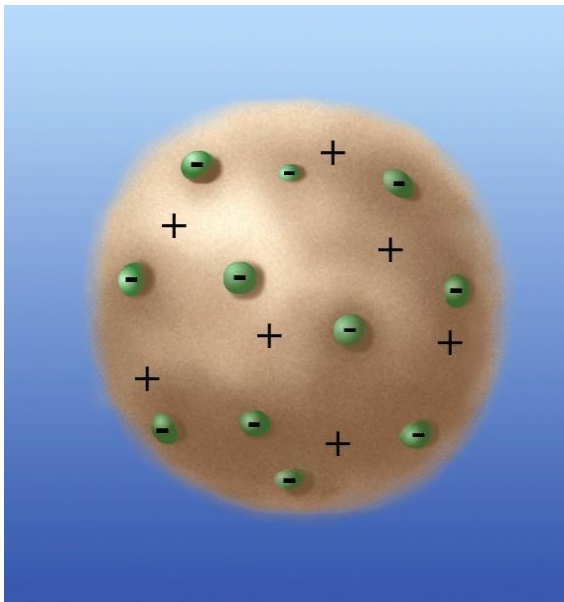


Рис. 2.2 – Атом згідно з моделлю Томсона

Якщо «вибити» з такого атома електрон, то атом перетворюється на іон, а електрони утворюють катодні промені, які відкрив Вільям Крукс (англ. William Crookes; 17 червня 1832 р. — 4 квітня 1919 р., англійський хімік і фізик) у 1895 р. У той же час виникали проблеми з інтерпретацією атомних спектрів у рамках моделі Томсона. Ось чому для пояснення характеру оптичних спектрів

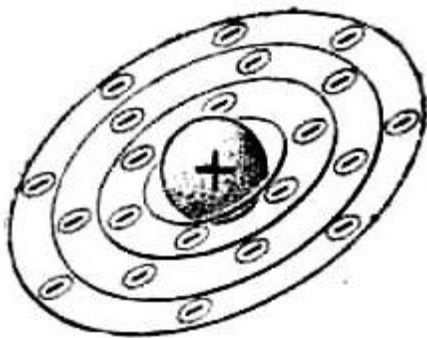


Рис. 2.3 — Атом згідно з моделлю Хантаро Нагаока

Електрони утримуються усередині позитивно зарядженої сфери пружними силами. Ті з них, які знаходяться на поверхні, можуть досить легко «вибитися», залишаючи іонізований атом.

Дуже часто таку модель називають «пудинг із родзинками», тому що електрони в атомі за своїм розташуванням нагадують родзинки в пудингу чи в булочці (рис. 2.2). Взаємне відштовхування електронів задає їх рівномірний розподіл у позитивно зарядженій сфері та дає змогу реалізувати щільний контакт між позитивними та негативними зарядами, що забезпечує стабільність атомної системи.

і явища радіоактивності професор фізики Токійського університету Хантаро Нагаока (Hantaro Nagaoka; 15 серпня 1865 р. — 11 грудня 1950 р.) запропонував у 1904 р. свій варіант атомної моделі, в якому атом уподібнювався планеті Сатурн (рис. 2.3). Роль самої планети відігравала позитивно заряджена куля — основна частина атома, навколо якої, як розташовані у вигляді кілець супутники Сатурна, обертаються електрони.

Приклад 2.7. Визначте заряд та масу частинок, що утворюють катодні промені, якщо $\frac{e}{m} = 1,76 \cdot 10^8 \text{ Кл} \cdot \text{г}^{-1}$ (1897 р., Дж. Дж. Томсон), а один Фарадей $1\text{F} \sim 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ — це заряд 1 моль цих частинок, та доведіть, що це електрони.

Розв'язання. Спочатку знайдемо заряд частинок, що утворюють катодні

промені:
$$e = \frac{F}{N_A} = \frac{96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ частинка} \cdot \text{моль}^{-1}} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}.$$

Далі знайдемо масу
$$m = \frac{e}{1,76 \cdot 10^8} = \frac{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}}{1,76 \cdot 10^8 \text{ Кл} \cdot \text{г}^{-1}} = 9,10 \cdot 10^{-28} \text{ г}.$$

Таким чином, за масою та зарядом ця частинка — електрон.

Модель Томсона використовувалася до 1911 р. і не викликала жодних сумнівів. Її було скасовано значною мірою випадково після того, як асистент Ганс Вільгельм Гейгер (нім. Hans Geiger; 30 вересня 1882 р. — 24 вересня 1945 р.) та студент Ернест Марсден (Ernest Marsden; 19 лютого 1889 р. — 15 грудня 1970 р., новозеландський фізик) під керівництвом Ернеста Резерфорда (англ. Ernest Rutherford; 30 серпня 1871 р. — 19 жовтня 1937 р., британський фізик, лауреат Нобелівської премії з хімії 1908 р.) виконали загальновідомий дослід з бомбардування золотої фольги (товщина близько $6 \cdot 10^{-5}$ см) α -частинками (ядра Гелію ${}^4_2\text{He}$) (рис. 2.4). У цьому досліді α -частинки фіксували на екрані, покритому сульфідом цинку, завдяки явищу люмінесценції. Очікувалося, що якщо модель Томсона правильна, то α -частинки практично не будуть відхилятися від прямолінійного руху, тому що не зустрінуть на своєму шляху ніяких перепон із достатньою масою (маса електрона в 7344 разів менше за масу α -частинки) (рис. 2.5, а).

Як відомо, більшість α -частинок проходила крізь фольгу, практично не відхиляючись від своєї траєкторії, або підлягала невеличкому розсіюванню, порядку 1 градусу. Усе це було недивно у межах існуючої тоді моделі Томсона. Але виявилось, що невелика кількість α -частинок сильно відхилялася (більше за 1 градус) від своєї траєкторії, а дуже мала кількість α -частинок взагалі не пройшла крізь фольгу й відбилася від неї (рис. 2.5, б). Таку парадоксальну ситуацію Е. Резерфорд порівняв із неймовірним випадком, у якому артилерійський снаряд відскочив би від тютюнового паперу.

За результатом цього досліді Е. Резерфордом було запропоновано ядерну модель атома, згідно з якою *в центрі атома знаходиться позитивно заряджене ядро, яке несе близько 99,9 % маси атома та має малий розмір, а навколо нього існує хмара електронів, розмір якої і задає в основному розмір атома*. Пізніше було показано, що радіус ядра $r = 1,33 \cdot 10^{-13} \cdot A^{1/3}$, см, приблизно в 20 000 разів менший за радіус атома.

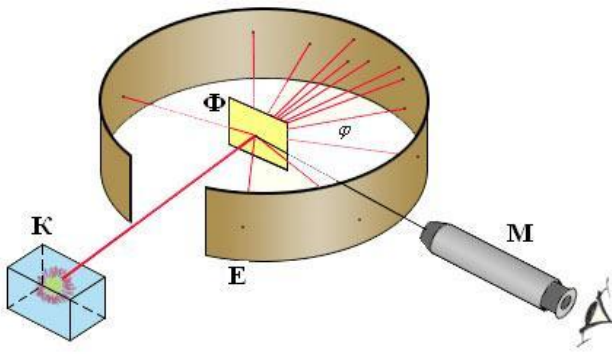


Рис. 2.4 — Схема досліду Е. Резерфорда. К — свинцевий контейнер з радіоактивною речовиною, Е — екран, вкритий ZnS_2 , Ф — золота фольга, М — мікроскоп

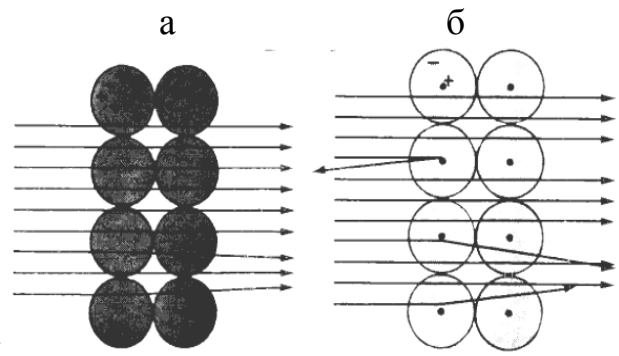


Рис. 2.5 — Результати експерименту Е. Резерфорда: а — очікувані результати, згідно з моделлю Томсона, б — реально отримані результати

Приклад 2.8. Визначте і порівняйте масу ядра $^{197}_{79}\text{Au}$ та масу його електронів, якщо природне золото містить тільки цей ізотоп із $A = 196,966543$ а.о.м.

Розв'язання. До складу ізотопу входить $79\frac{1}{1}\text{p}$, $(197 - 79) = 118\frac{1}{0}\text{n}$ та $79\frac{0}{-1}\text{e}$. Спочатку визначаємо масу електронів у нукліді:

$$m_e = 79 \cdot 0,0005486 = 0,043339 \text{ (а.о.м.)}$$

Тоді на ядро залишається:

$$m_{\text{ядро}} = 196,966543 - 0,043339 = 196,923204 \text{ (а.о.м.)}$$

Такий нескладний розрахунок підтверджує висновок Е. Резерфорда про вклад ядра в загальну масу атома, який складає: $\frac{196,923204 \cdot 100}{196,966543} = 99,98\%$ (за

Е. Резерфордом — 99,9 %).

Приклад 2.9. Порівняйте об'єм ядра атома $^{197}_{79}\text{Au}$ з об'ємом самого атома, що має радіус $r_a = 0,144$ нм.

Розв'язання. Розмір ядра пропорційний кубічному кореню з числа нуклонів, що було показано багаточисельними експериментами з розсіювання нейтронів. Отже, $r_{\text{я}} = 1,33 \cdot 10^{-13} \cdot A^{1/3}$, см.

$$\text{Тоді } r_{\text{я}} = 1,33 \cdot 10^{-13} \cdot 197^{1/3} = 7,74 \cdot 10^{-13} \text{ (см)}, \text{ а атом має } r_a = 1,44 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Якщо вважати, що і ядро, і атом є правильними сферами, то:

$$V_a : V_{\text{я}} = 4\pi r_a^3 : 4\pi r_{\text{я}}^3 = r_a^3 : r_{\text{я}}^3 = (1,44 \cdot 10^{-8})^3 : (7,74 \cdot 10^{-13})^3 = 6,44 \cdot 10^{12} : 1.$$

Приклад 2.10. Оцініть ймовірність зустрічі α -частинки з ядром атома $^{197}_{79}\text{Au}$, якщо радіус атома $1,44 \cdot 10^{-8}$, а ядра — $7,74 \cdot 10^{-13}$ см.

Розв'язання. Співвідношення ймовірностей таке саме, як і співвідношення діаметрів атома та ядра.

$$\text{Тому } d_a : d_j = r_a : r_j = 1,44 \cdot 10^{-8} : 7,74 \cdot 10^{-13} = 18605 : 1.$$

У висновку до досліду Е. Резерфорд наводив співвідношення 20000 : 1.

Отже, розрахунки у прикладах 2.8—2.10 показують приблизне співвідношення між α -частинками, що пройшли крізь фольгу та відбилися від неї. У досліді Е. Резерфорда співвідношення мало вигляд:

$$A : B : C = 20\,000 : 8\,000 : 1,$$

де А — пройшло крізь фольгу без зміни напрямку або відхилилося на 1 градус;

В — змінило напрямок і відхилилося від нього більше, ніж на 1 градус;

С — відбилася від фольги.

Е. Резерфорд вважав, що дуже мале з великою масою ядро оточено хмарою електронів, які рухаються у полі цього ядра і утримуються силами електростатичного притягіння.

Під дією енергії, яка складає від 377 кДж/моль у Цезію до 2372 кДж/моль у Гелію, можна переважити ці сили, провести емісію електрона з атома та перетворити атом на катіон. Проте не зрозуміло, в якому місці атома, а, може, навіть у самому ядрі, містяться ці електрони, тому що саме це не було доведено у досліді Резерфорда. Спробуємо оцінити енергію, потрібну для виділення електрона, якщо він знаходиться у ядрі, за схемою: ${}^1_0\text{n} \rightarrow {}^1_1\text{p} + {}^0_{-1}\text{e}$.

Приклад 2.11. Визначте енергію β -розпаду 1 моль Кобальту за схемою: ${}^{60}_{27}\text{Co} \rightarrow {}^{60}_{28}\text{Ni} + {}^0_{-1}\text{e}$, якщо атомні маси 59,9338 а.о.м. у ${}^{60}\text{Co}$ та 59,9308 а.о.м. у ${}^{60}\text{Ni}$.

Розв'язання. Визначаємо дефект маси:

$$\Delta m = (59,9308 + 0,0005486) - 59,9338 = -0,002452 \text{ (г)}.$$

Далі за рівнянням А. Ейнштейна визначаємо енергію відриву електрона з ядра нукліду ${}^{60}\text{Co}$:

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 = -0,002452 \cdot 10^{-3} \cdot (2,998 \cdot 10^8)^2 = -2,204 \cdot 10^{11} \text{ (Дж/моль)} \quad \text{або} \quad 2,204 \cdot 10^8 \text{ кДж/моль}.$$

Якщо порівняти цю енергію з енергією емісії електрона, стає зрозумілим, що електрони, як і вказував Е. Резерфорд, рухаються в полі навколо ядра і не входять до його складу. Невідомо тільки, яким чином ці електрони рухаються в області навколо ядра. Логічно було б припустити, що в мікросвіті так само, як і

в макросвіті, об'єкти обертаються навколо центра по колових орбітах. У такому випадку електрони мають рухатися навколо ядра подібно до планет, які обертаються навколо Сонця. Така модель атома з'явилася у 1913 р. та отримала назву *планетарної* і була по суті уточненою моделлю Е. Резерфорда.

Разом із тим остання модель, незважаючи на її привабливість, мала дві суттєві вади:

- електрон, який рухається по колу відносно ядра, має розглядатися як осцилятор, який повинен безперервно випромінювати електромагнітні хвилі, втрачати енергію, по спіралі наближатися до ядра і злитися з ним через дуже короткий час, близький до 10^{-13} секунди;

- у рамках моделі неможливо було пояснити атомні спектри, що мали лінійчатий, а не суцільний характер.

Якщо залишитися в межах класичної фізики, то ці недоліки неможливо узгодити із загальною концепцією, а саме з дуже зручною планетарною моделлю. Ось чому є сенс розглянути, так би мовити, перехідний від класичної фізики до квантової механіки період від 1911 до 1924 рр.

2.1.3 Теорія Планка. Спектр Гідрогену

Ще у 1900 р. Макс Планк (нім. Max Karl Ernst Ludwig Planck; 23 квітня 1858 р. — 4 жовтня 1947 р., німецький фізик-теоретик, основоположник квантової фізики, лауреат Нобелівської премії з фізики 1918 р.) всупереч основним канонам класичної фізики, яка твердила, що усі зміни в природі відбуваються безперервним способом, постулював, що енергія електромагнітного випромінювання поглинається або виділяється окремими порціями або квантами. Енергія одного кванта пропорційна частоті випромінювання $E = h\nu$, де $h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — стала Планка. У такому випадку зміна енергії повинна відбуватися цілочисельною кількістю квантів $\Delta E = h\nu; 2 h\nu; 3 h\nu \dots n h\nu$. Теорія М. Планка була явно революційного характеру в поглядах на фізичну картину світу, її положення дали змогу пояснити фотоелектричний ефект, явище, назване фізиками ультрафіолетовою катастрофою, розшифрувати спектр Гідрогену, допомогли Н. Бору запропонувати планетарну модель атома Гідрогену, а при переході до квантової механіки використовувалися в роботах Л. де Бройля, В. Гейзенберга, Е. Шредінгера тощо.

У нашому курсі є зацікавленість у розшифруванні спектра атома Гідрогену, яке не вдається зробити в рамках моделі Е. Резерфорда. Але спочатку розглянемо матеріали, що характеризують види електромагнітного випромінювання.

Електромагнітне випромінювання розповсюджується хвилями та характеризується довжиною хвилі (λ), частотою (ν) та амплітудою (I) (рис. 2.6). Нас будуть

цікавити перші дві характеристики, бо саме вони завдяки рівнянню М. Планка є зв'язаними з енергією, а між довжиною хвилі та частотою існує залежність: добуток цих величин дорівнює швидкості розповсюдження хвилі $\lambda \cdot \nu = c$.

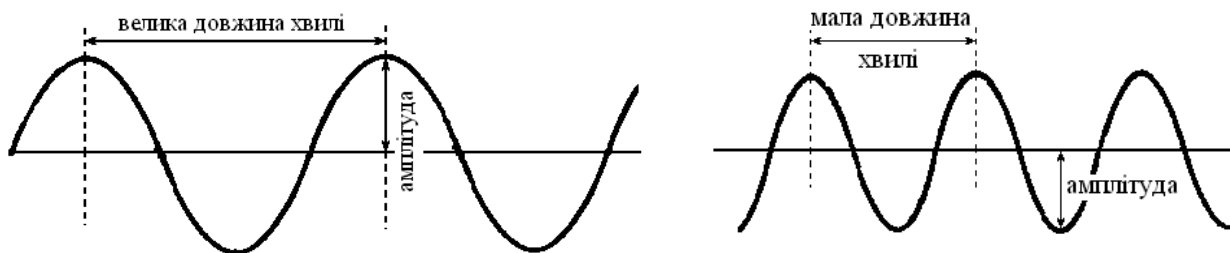
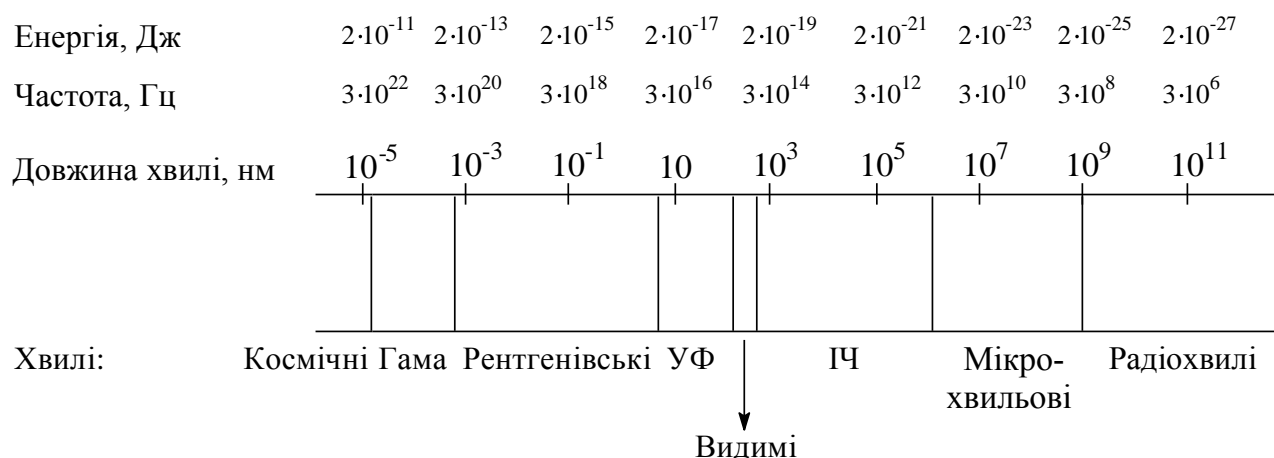


Рис. 2.6 — Профілі електромагнітної хвилі у фіксований момент часу

У вакуумі всі хвилі розповсюджуються з однаковою швидкістю, яка відповідає швидкості світла $c = 2,998 \cdot 10^{10}$ см·с⁻¹. Щоб задавати довжину хвилі, використовують різні одиниці вимірювання: 1 Å = 1·10⁻¹⁰ м — ангстрем; 1 нм (1 ммк) = 1·10⁻⁹ м — нанометр (мілімікрон); 1 мкм = 1·10⁻⁶ м — мікрон; 1 мм = 1·10⁻³ м — міліметр; 1 см = 1·10⁻² м — сантиметр; 1 м — метр. Іноді для характеристики довжини хвилі використовують величину $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ — хвильове число. З енергією випромінювання ці величини зв'язано рівнянням Планка—Ейнштейна:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}.$$

Спектр електромагнітного випромінювання має складний вигляд і включає хвилі від невеликих за енергією радіохвиль до дуже високого за енергією космічного випромінювання. Майже всі електромагнітні хвилі на сьогоднішній день знайшли своє застосування у різного роду приладах, які використовуються як у побутових, так і у наукових цілях. В першому наближенні електромагнітні хвилі можна розділити відповідно наведеної нижче схеми:



Окремо можна розглянути видиму область спектра:



Електромагнітні хвилі мають різну енергію, яка обернено пропорційна довжині хвилі, і тому по-різному впливають на речовину. Наприклад, інфрачервоне (ІЧ) випромінювання може викликати у людей тепловий опік, видиме та ультрафіолетове (УФ) — сонячний опік (засмагу), а рентгенівське — руйнує тканини та викликає онкологічні захворювання.

Приклад 2.12. Синє світло має довжину хвилі 450 нм. Визначте частоту, хвильове число та енергію кванта цього світла.

Розв'язання. Скористаємось рівнянням Планка—Ейнштейна $E = h\nu$ та співвідношеннями $\nu = \frac{c}{\lambda}$ та $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$.

$$\text{Тоді: } \tilde{\nu} = \frac{1}{4,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}} = 22222 \text{ см}^{-1}; \quad \nu = \frac{2,998 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}}{450 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 6,66 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1};$$

$$\text{і, нарешті, } E = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 6,66 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1} = 4,41 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

У цьому розрахунку знайдено енергію, що припадає на 1 фотон синього світла. За необхідності можна знайти більш реальну величину, яка відповідає 1 моль фотонів: $E' = E \cdot N_A = 4,41 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 265482 \text{ (Дж/моль)}$ або 265,5 кДж/моль.

Приклад 2.13. Мінімальна енергія, необхідна для вибивання електрона з поверхні міді, дорівнює $6,7 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$. Визначте довжину хвилі, частоту, хвильове число фотонів із такою енергією та вкажіть їх місце у спектрі електромагнітного випромінювання.

Розв'язання. Спочатку визначаємо частоту за рівнянням Планка—Ейнштейна: $E = h\nu$; $\nu = \frac{E}{h} = \frac{6,7 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}}{6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}} = 10^{15} \text{ с}^{-1}$.

Тепер можна визначити довжину хвилі:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2,998 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}}{10^{15} \text{ с}^{-1}} = 2,96 \cdot 10^{-7} \text{ м або } 296 \text{ нм}.$$

Хвильове число – величина зворотна від довжини хвилі:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2,96 \cdot 10^{-5} \text{ см}} = 33784 \text{ см}^{-1}.$$

За величинами E , λ та ν такий фотон відповідає у спектрі електромагнітного випромінювання ультрафіолетовим хвилям.

Отже, якщо пропустити біле світло лампи розжарювання крізь скляну призму, отримаємо спектр видимого світла, в якому кольори монотонно переходять один в інший: фіолетовий в синій, синій у зелений, зелений у жовтий (рис. 2.7). У такому спектрі немає чорних областей, тому він зветься безперервним спектром. Прикладом такого спектра є веселка, яка утворюється під час проходження сонячного світла крізь краплини дощу або туману.



Рис. 2.7 — Безперервний спектр видимого світла

Не усі джерела світла дають безперервний спектр. Так, якщо до скляної трубки, з якої попередньо викачали повітря, помістити газоподібний водень та створити у трубці електричний розряд, то виникатиме спектр водню, що складатиметься з окремих монохроматичних компонентів, між якими існуватимуть чорні поля (області). Такий спектр називають лінійчатим, він характерний для окремих речовин, у першу чергу газоподібних атомів, і може бути використаний для ідентифікації цих речовин (рис. 2.8). Так, у спектрі, отриманому від Сонця, було відкрито новий елемент, а згодом його одержали в лабораторних умовах, і нині він відомий як Гелій.

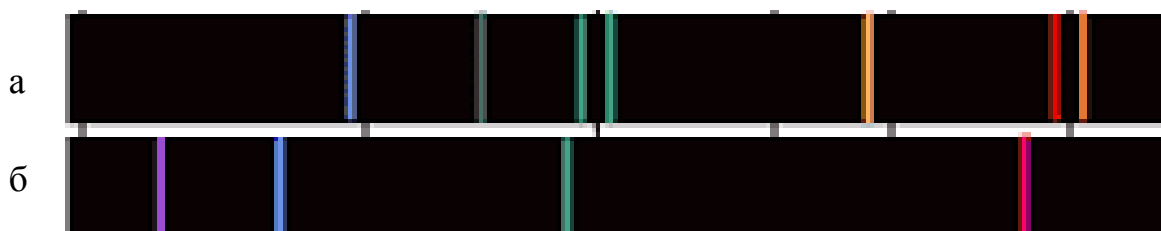


Рис. 2.8 — Лінійчаті спектри атомів Гелію (а) та Гідрогену (б)

З різноманітних лінійчатих спектрів найпростішим є спектр Гідрогену (рис. 2.8, а), який розглянемо детальніше. Спектр випромінювання Гідрогену складається з шести пакетів ліній (рис. 2.9), які мають назви: серія Лаймана (від

82259 до 109678 см^{-1}), яку відкрито у 1906 р., Бальмера (від 15233 до 27420 см^{-1}) — 1885 р., Пашена (від 5332 до 12186 см^{-1}) — 1908 р., Бреккета (від 2468 до 6855 см^{-1}) — 1922 р., Пфунда (від 1341 до 4387 см^{-1}) — 1924 р. та Хемпфрі (від 809 до 3048 см^{-1}). Зверніть увагу на те, що серія Бреккета дещо перекривається з серіями Пашена і Пфунда, а Хемпфрі — з серіями Бреккета та Пфунда. Кожна серія складається з набору ліній, відстань між якими при русі в бік високочастотної області стає усе менше й менше. Тому в кінці кожної серії ці лінії зливаються у безперервний спектр (континуум), у якого відстань між сусідніми лініями менша за енергію теплового руху електрона.

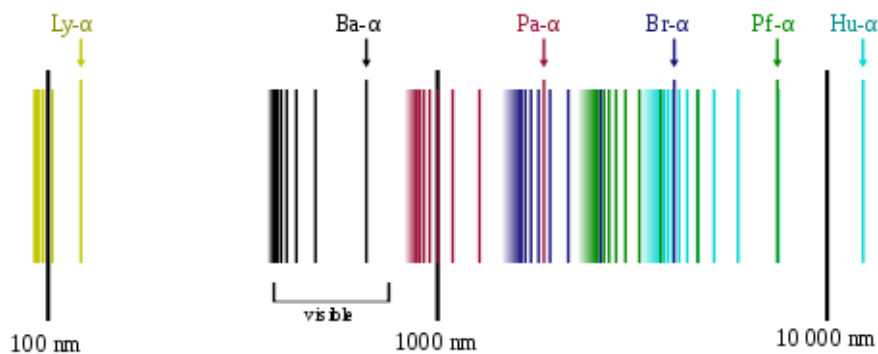


Рис. 2.9 — Серії ліній у спектрі Гідрогену (Ly – серія Лаймана, Ba – Бальмера, Pa – Пашена, Br – Бреккета, Pf – Пфунда, Hn – Хемпфрі)

Приклад 2.15. Визначте значення граничних енергій для серій Лаймана ($\tilde{\nu} = 82259 - 109678 \text{ см}^{-1}$) та Бальмера ($\tilde{\nu} = 15233 - 27420 \text{ см}^{-1}$).

Розв’язання. Скористаємось рівнянням Планка—Ейнштейна:

$$E = h\nu = hc\tilde{\nu}.$$

Для серії Лаймана:

$$E_1 = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 2,998 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 82259 \text{ см}^{-1} = 1,634 \cdot 10^{-18} \text{ Дж};$$

а $E_\infty = 6,6262 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^{10} \cdot 109678 = 2,179 \cdot 10^{-18} \text{ (Дж)}.$

Отже, це відповідає ультрафіолетовим хвилям.

Для серії Бальмера:

$$E_1 = 6,6262 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^{10} \cdot 15233 = 3,026 \cdot 10^{-19} \text{ Дж};$$

б $E_\infty = 6,6262 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^{10} \cdot 27420 = 5,447 \cdot 10^{-19} \text{ (Дж)}.$

Серія відповідає ультрафіолетовим та видимим хвилям.

Приклад 2.16. У серії Лаймана в спектрі Гідрогену є лінії 984,1; 1166,5; 1230,1; 1259,8; 1275,7 кДж/моль, а в серії Бальмера – 182,4; 246,0; 275,7; 291,6. Визначте ΔE між першою та іншими лініями серії Лаймана та порівняйте їх з E_i серії Бальмера.

Розв'язання.

$$\Delta E_1 = 1166,5 - 984,1 = 182,4 - \text{відповідає } E_1 \text{ в серії Бальмера};$$

$$\Delta E_2 = 1230,1 - 984,1 = 246,0 - E_2 \text{ в серії Бальмера};$$

$$\Delta E_3 = 1259,8 - 984,1 = 275,7 - E_3 \text{ в серії Бальмера};$$

$$\Delta E_4 = 1275,7 - 984,1 = 291,6 - E_4 \text{ в серії Бальмера}.$$

Аналогічний підхід показує, що така різниця у серії Бальмера дає лінії у серії Пашена тощо. Подібний аналіз ліній дав змогу Йоганнесу Рідбергу (швед. Johannes Robert Rydberg; 8 листопада 1854 р. — 28 грудня 1919 р., шведський фізик) запропонувати формулу, яка дає змогу знайти положення усіх ліній у серіях Гідрогену:

$$\nu = cR_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \text{ де стала Рідберга } R_H = 109678 \text{ см}^{-1} \text{ (точне значення,}$$

розраховане Н. Бором 109737 см^{-1}).

У розрахунках доводиться використовувати різні варіанти рівняння Рідберга в залежності від тієї характеристики лінії, яку треба знайти:

– хвильове число: $\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$, тоді $R_H = 109678 \text{ см}^{-1}$ (109737 см^{-1});

– частоту: $\nu = cR_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R'_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$, а $R'_H = 3,288 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$
($3,290 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$);

– довжину хвилі: $\lambda = \frac{1}{R_H} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)^{-1} = R''_H \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)^{-1}$, $R''_H = 9,117 \cdot 10^{-6} \text{ см}$
($9,127 \cdot 10^{-6} \text{ см}$);

– енергію: $E = hcR_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R'''_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$, $R'''_H = 2,179 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$
($2,180 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$).

В усіх цих випадках нова стала Рідберга є добутком різних констант, одна з яких є стандартною $R_H = 109678 \text{ см}^{-1}$.

У рівнянні Рідберга n — цілі числа від 1 до ∞ . При цьому для серії Лаймана $n_1 = 1$, а $n_2 = 2; 3; 4; 5 \dots \infty$; для серії Бальмера $n_1 = 2$, а $n_2 = 3; 4; 5; 6; 7 \dots \infty$; для серії Пашена $n_1 = 3$, а $n_2 = 4; 5; 6; 7; 8 \dots \infty$; для серії Бреккета $n_1 = 4$, а $n_2 = 5; 6; 7; 8; 9 \dots \infty$; а для серії Пфунда $n_1 = 5$, а $n_2 = 6; 7; 8; 9; 10 \dots \infty$.

У наведених прикладах при розрахунках скористайтеся запропонованою Рідбергом величиною $R_H = 109678 \text{ см}^{-1}$.

Приклад 2.17. Визначте хвильове число для лінії з $n_1 = 1$, а $n_2 = 2; 3; 4$. Вкажіть серію, у якій спостерігаються зазначені лінії.

Розв'язання. З рівняння Рідберга $\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ маємо для першої лінії

$$\text{у спектрі: } \tilde{\nu}_1 = 109678 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 82258,5 \text{ (см}^{-1}\text{);}$$

$$\tilde{\nu}_2 = 109678 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 97491,5 \text{ (см}^{-1}\text{);}$$

$$\tilde{\nu}_3 = 109678 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 102823,1 \text{ (см}^{-1}\text{).}$$

Це перші три лінії у серії Лаймана.

Приклад 2.18. Обчисліть частоту лінії у спектрі Гідрогену, що відповідає переходу з $n_1 = 2$ до $n_2 = 4$.

Розв'язання. З рівняння Рідберга:

$$\nu = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 3,288 \cdot 10^{15} \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 6,165 \cdot 10^{14} \text{ (с}^{-1}\text{).}$$

Приклад 2.19. Розрахуйте енергію іонізації атома Гідрогену з основного стану з $n_1 = 1$.

Розв'язання.

$$E = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \text{ якщо йдеться про іонізацію, то } n_2 = \infty. \text{ Тоді}$$

$$E_{\text{іон}} = 2,179 \cdot 10^{-18} \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty} \right) = 2,179 \cdot 10^{-18} \text{ Дж/атом.}$$

Якщо розрахувати на 1 моль атомів, то

$$E_{\text{іон}} = 2,179 \cdot 10^{-18} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1311758 \text{ (Дж/моль)} \text{ або } 1,31 \cdot 10^3 \text{ кДж/моль,}$$

$$\text{або } E_{\text{іон}} = \frac{2,179 \cdot 10^{-18}}{1,60219 \cdot 10^{-19}} = 13,60 \text{ (eV/атом).}$$

Пояснити такий лінійчатий характер спектрів газоподібних атомів модель Резерфорда не мала можливості. Але вже було ясно, що положення ліній у спектрах залежить від різниці між двома числами, кожне з яких зворотно пропорційне квадрату цілого числа від 1 до ∞ . Було зрозуміло, як комбінацією цих чисел отримати відповідну серію у спектрі та кожен лінійку в серії. Але не було відповіді на питання: А що саме задають ці числа? Який їх фізичний зміст? Як

впливають вони на основну характеристику електронних переходів, а саме на енергію? Отже, дійшли висновку, що у рамках фізичних теорій дати відповідь на ці питання неможливо.

2.1.4 Теорія Бора для планетарної моделі атома Гідрогену

У 1913 р. Нільс Бор (дан. Niels Henrik David Bohr; 7 жовтня 1885 р. — 18 листопада 1962 р., данський фізик-теоретик і громадський діяч, один з творців сучасної фізики, лауреат Нобелівської премії з фізики 1922 р.) запропонував теорію будови атома Гідрогену, яка одночасно пояснювала стійкість планетарної моделі атома та давала змогу розшифрувати лінійчаті спектри атомарного Гідрогену. З одного боку, він врахував накопичений до цього моменту матеріал і дав пояснення фізичному змісту чисел «n» у рівнянні Рідберга. Це було не простим узагальненням вже відомих даних, а новою теорією, але постулати в її основі не вимагали додаткових доказів. З іншого боку, Н. Бор зробив припущення, яке не відповідало положенням, що домінували на той час у науці, в класичній фізиці. Він навів ці припущення у вигляді постулатів без будь-яких доказів, по суті, інтуїтивно, на рівні наукового передбачення.

В основі теорії Н. Бора залишалась планетарна модель (майже модель Е. Резерфорда), для якої, згідно із законами класичної фізики, властиві такі характеристики:

- у центрі атома — ядро із зарядом Z ;
- навколо ядра по круговій орбіті радіусом r зі швидкістю v рухається один електрон із масою m та зарядом e ;
- на електрон діє центробіжна сила mv^2/r ;
- електрон притягується до ядра з силою Ze^2/r^2 (закон Кулона);
- центробіжна сила та сила Кулона однакові:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2};$$

- повна енергія атома є сумою кінетичної $E_k = \frac{mv^2}{2}$ та потенціальної

$E_n = -\frac{Ze^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$ енергій ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – діелектрична проникливість вакууму).

Крім того, Н. Бор запропонував низку постулатів, довести які на той час було неможливо:

Постулат 1: Електрон в атомі може мати тільки певну енергію. Це означає, що він може обертатися тільки на деяких орбітах, кутовий момент електрона на яких є цілочисельним кратним сталій Планка, поділений на 2π :

$$mvr = n \left(\frac{h}{2\pi} \right).$$

По суті, це є умова квантування не тільки кутового моменту, а й радіуса, швидкості, енергії.

$$v = \frac{e^2}{2nh\epsilon_0}; \quad r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{Ze^2 \pi m}; \quad E = -\frac{Z^2 e^4 m}{8n^2 h^2 \epsilon_0^2}.$$

Слід відзначити, що в першу чергу звертають увагу на квантування радіуса та енергії тому, що швидкості залежать від квантованого радіуса. Якщо підставити до формул значення сталих величин, будемо мати:

$$r = \frac{n^2 \cdot (6,6262 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}}{1 \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 3,14 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31}} = 5,29 \cdot 10^{-11} \cdot n^2 \text{ (м)}, \text{ або } 0,529 \text{ \AA}, \text{ або}$$

0,0529 нм.

Вираз для будь-якого радіуса має вигляд:

$$r = r_0 \cdot n^2, \quad \text{де } r_0 = 0,529 \text{ \AA} \text{ – радіус першої орбіти.}$$

$$E = -\frac{1^2 \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^4 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31}}{n^2 \cdot (6,6262 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 8 \cdot (8,85 \cdot 10^{-12})^2} = -\frac{2,181 \cdot 10^{-18}}{n^2} \text{ (Дж)} \quad \text{або}$$

$$E = -\frac{2,181 \cdot 10^{-18}}{n^2 \cdot 1,60219 \cdot 10^{-19}} = -\frac{13,61}{n^2} \text{ (eV)}.$$

Вираз для будь-якого значення енергії має вигляд: $E = \frac{z^2 e^3 m}{8n^2 h^2 \epsilon_0^2} = -\frac{k}{n^2}$,

де $k = -13,61 \text{ eV}$ — енергія першого електронного рівня в атомі Гідрогену.

Який же фізичний зміст має в цьому випадку величина « n », яку Н. Бор назвав квантовим числом (нині — головне квантове число)? Саме його дискретні значення і викликають квантування радіуса та енергії. Якщо ми змінюємо n від 1 до ∞ , то отримуємо радіус першої орбіти (r_1) та енергію першого рівня (E_1) для $n = 1$; радіус другої орбіти (r_2) та енергію другого рівня (E_2) для $n = 2$ та інші до r_∞ та E_∞ при $n = \infty$. В останньому випадку електрон залишає атом Н, який стає протоном H^+ . Якщо електрон Гідрогену має $1 < n < \infty$, то атом перебуває у збудженому стані, якщо $n = 1$ — то в основному (стаціонарному). Таким чином, n є мірою енергії електрона на орбіті та характеристикою розміру цієї орбіти.

У теорії Н. Бора можна розрахувати швидкості руху електрона на орбіті та порівняти ці значення для різних орбіт, квантованих величиною n .

Приклад 2.20. Порівняйте швидкість електрона на першій та другій борівських орбітах.

Розв'язання. Значення швидкості визначатимемо за формулою:

$$v = \frac{e^2}{2nh\epsilon_0}.$$

$$v_1 = \frac{(1,602 \cdot 10^{-19})^2}{2 \cdot 1 \cdot 6,6262 \cdot 10^{-34} \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} = 2188201 \text{ (м} \cdot \text{с}^{-1}\text{)};$$

$$v_2 = \frac{(1,602 \cdot 10^{-19})^2}{2 \cdot 2 \cdot 6,6262 \cdot 10^{-34} \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} = 1094100,5 \text{ (м} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}.$$

Величини цих швидкостей становлять $\frac{2188201 \cdot 100}{2,998 \cdot 10^8} = 0,73$ та $0,36\%$ від

швидкості фотонів у вакуумі, що залишається дуже великою швидкістю.

Приклад 2.21. Визначте радіус орбіти електрона та енергію рівня, якщо атом Гідрогену перебуває у другому збудженому стані ($n = 3$).

Розв'язання. Скористаємося формулами $r_n = 0,529 \cdot n^2$ та $E_n = -\frac{13,61}{n^2}$:

$$r_3 = 0,529 \cdot 3^2 = 4,761 \text{ \AA (або } 0,4761 \text{ нм)};$$

$$E_3 = -\frac{13,61}{3^2} = -1,512 \text{ (еВ)}, \text{ або } -1,512 \cdot 1,60219 \cdot 10^{-19} = -2,423 \cdot 10^{-19} \text{ (Дж/атом)},$$

або $-2,423 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = -145884 \text{ (Дж/моль)}.$

Постулат 2: *Обертаючись на деяких орбітах, електрон не випромінює і не поглинає енергію. Такі орбіти мають назву основні (стаціонарні), тоді як усі інші — збуджені.*

Приклад 2.22. Визначте різницю енергій основного та останнього збудженого станів атома Гідрогену.

Розв'язання. В основному стані $n = 1$, тоді $E_1 = -\frac{13,61}{1^2}$ (еВ); в останньому

збудженому стані $n = \infty$, тоді $E_\infty = -\frac{13,61}{\infty^2} = 0$ (еВ).

$\Delta E = E_\infty - E_1 = 0 - (-13,61) = 13,61$ (еВ) – це енергія іонізації атома Гідрогену.

Постулат 3: Під час переходу з однієї орбіти на іншу атом поглинає або випромінює цілочисельну порцію квантів енергії. Цей постулат описує перехід електрона з одного рівня енергії на інший:

$$\Delta E = E_n - E_1 = nh\nu = \frac{nhc}{\lambda} = nh\tilde{\nu}.$$

Якщо електрон переходить із вищого рівня на нижчий, то енергія випромінюється і може бути зафіксована у спектрах випромінювання (емісійні спектри), у яких на чорному фоні виникають лінії різного кольору. Положення цих ліній можна розрахувати, визначивши ΔE за першим та третім постулатами Бора:

$$\Delta E = E_i - E_1 = -\frac{k}{n_i^2} + \frac{k}{n_1^2} = k\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) = \frac{mZ^2e^4}{8h^2\epsilon_0^2} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_i^2}\right).$$

З урахуванням усіх констант $\Delta E = 13,61 \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$ (еВ/атом), або

$$\Delta E = 2,181 \cdot 10^{-18} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \text{ (Дж/атом), або } \Delta E = 1313 \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \text{ (кДж/моль)}.$$

Якщо електрони переходять із нижчого рівня на верхній, то енергія поглинається і виникає спектр поглинання, в якому присутні чорні лінії.

Положення ліній у спектрах випромінювання та поглинання однакове, тому й інформація про переходи між рівнями енергії однакова.



Рис. 2.10 — Спектр поглинання (а) та випромінювання (б) атома Гідрогену

Тепер можна пояснити лінійчатий характер атомних спектрів та фізичний зміст ліній, які в них фіксуються.

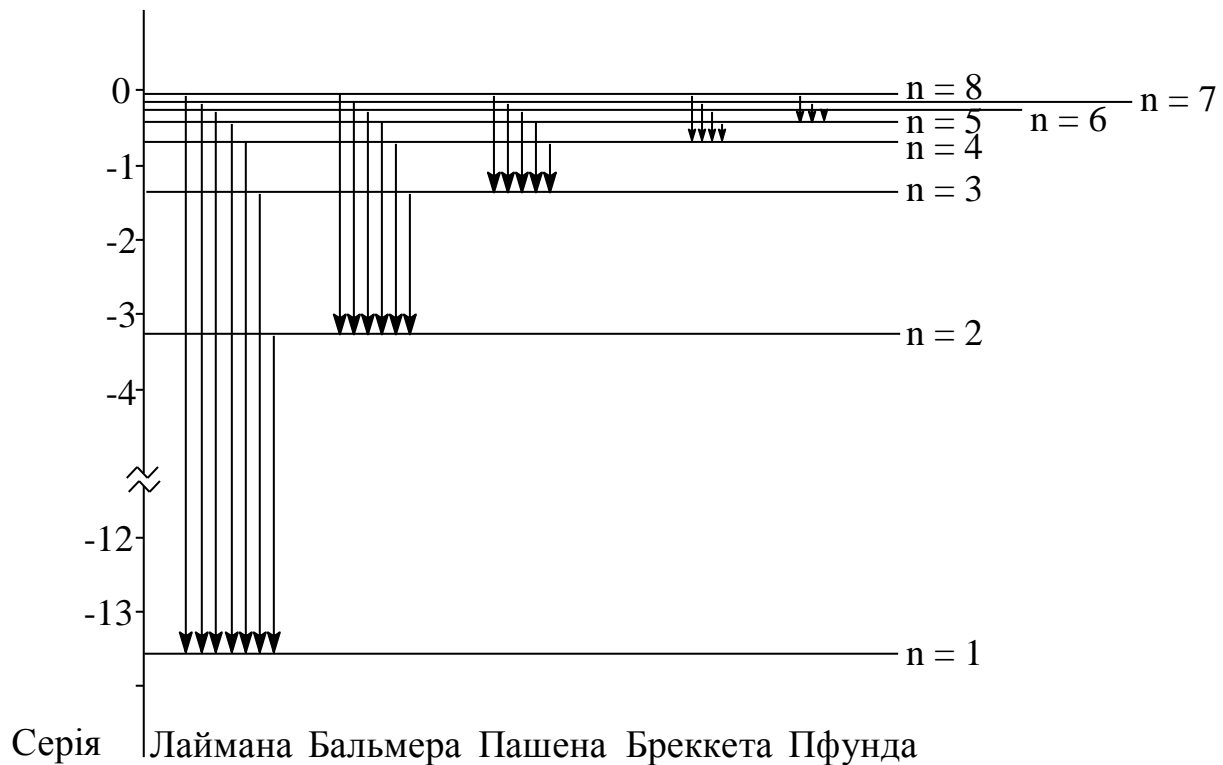
Приклад 2.23. Розрахуйте енергії перших восьми рівнів в атомі Гідрогену.

Розв'язання. Скористаємось формулою з першого постулату Бора:

$$E_n = -\frac{13,61}{n^2}, \text{ еВ.}$$

$n = 1 \quad E_1 = -13,61 \text{ eV}$ $n = 3 \quad E_3 = -\frac{13,61}{3^2} = -1,51 \text{ eV}$ $n = 5 \quad E_5 = -\frac{13,61}{5^2} = -0,54 \text{ eV}$ $n = 7 \quad E_7 = -\frac{13,61}{7^2} = -0,28 \text{ eV}$	$n = 2 \quad E_2 = -\frac{13,61}{2^2} = -3,40 \text{ eV}$ $n = 4 \quad E_4 = -\frac{13,61}{4^2} = -0,85 \text{ eV}$ $n = 6 \quad E_6 = -\frac{13,61}{6^2} = -0,34 \text{ eV}$ $n = 8 \quad E_8 = -\frac{13,61}{8^2} = -0,21 \text{ eV}$
---	---

Нарисуємо енергетичну діаграму рівнів із прикладу 2.23 та покажемо переходи між рівнями, що приводять до утворення серій ліній у спектрі Гідрогену. Згадаємо, що в серії Лаймана $n_1 = 1$, в серії Бальмера $n_1 = 2$, в серії Пашена $n_1 = 3$, в серії Бреккета $n_1 = 4$ та Пфунда $n_1 = 5$.



За рівнянням третього постулату Бора неважно розрахувати положення будь-якої лінії з цих серій та порівняти їх із експериментальними спектрами, розшифрованими Рідбергом:

$$\nu = \frac{k}{h} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad \text{або} \quad \tilde{\nu} = \frac{k}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad \text{або} \quad \tilde{\nu} = \frac{hc}{k} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)^{-1}$$

Приклад 2.24. Визначте граничні значення хвильових чисел для серії Лаймана. Порівняйте їх із цифрами з прикладу 2.15.

Розв'язання. Серія Лаймана має $n_1 = 1$, а n_2 змінюється від 2 до ∞ , тоді

$$\tilde{\nu}_1 = \frac{k}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \frac{2,181 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}}{6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 8234187,8 \text{ м}^{-1}$$

або 82342 см^{-1} .

$$\tilde{\nu}_\infty = \frac{2,181 \cdot 10^{-18}}{6,6262 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8} \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = 10978916,9 \text{ м}^{-1} \text{ або } 109789 \text{ см}^{-1}.$$

Отже, серія Лаймана лежить у межах від 82342 до 109789 см^{-1} , а в прикладі 2.24 — від 82259 до 109678 см^{-1} . Розбіжність у визначенні складає близько $0,1 \%$.

$$\text{Для енергій: } \Delta E_1 = k \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 2,181 \cdot 10^{-18} \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 1,936 \cdot 10^{-18} \frac{\text{Дж}}{\text{атом}}.$$

$$\Delta E_\infty = 2,181 \cdot 10^{-18} \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = 2,181 \cdot 10^{-18} \frac{\text{Дж}}{\text{атом}}.$$

Отже, зміна відбувається у межах від $1,636 \cdot 10^{-18}$ до $2,181 \cdot 10^{-18} \text{ Дж/моль}$. У прикладі 2.15 ці цифри $1,634 \cdot 10^{-18}$ та $2,179 \cdot 10^{-18}$ відповідно (розбіжність $\sim 0,12 \%$).

Крім того, що теоретично розраховані Бором положення ліній у спектрах добре співпадають з експериментально отриманими, він для доведення справедливості своїх постулатів визначив величини, що входять до виразу сталої Рідберга, та уточнив значення останньої $R_H = 109737 \text{ см}^{-1}$.

Приклад 2.25. Виведіть вираз для сталої Рідберга R_H , виходячи з постулатів Бора, та розрахуйте її точне значення.

Розв'язання. Згідно з третім постулатом Бора $\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{k}{n_2^2} + \frac{k}{n_1^2}$ і

$$\nu = \frac{k}{h} \left(\frac{k}{n_1^2} - \frac{k}{n_2^2} \right), \text{ а згідно з рівнянням Рідберга } \nu = c R_H \left(\frac{k}{n_1^2} - \frac{k}{n_2^2} \right), \text{ тоді } R_H = \frac{k}{hc} =$$

$$= \frac{z^2 e^3 m}{8 h^3 c \epsilon_0^2} = \frac{1^2 \cdot (1,6022 \cdot 10^{-19})^4 \cdot 9,1094 \cdot 10^{-31}}{8 \cdot (6,6262 \cdot 10^{-34})^3 \cdot 2,998 \cdot 10^{10} \cdot (8,8542 \cdot 10^{-12})^2} = 109734 \text{ (см}^{-1}\text{)}.$$

Такого типу розрахунки були тією практичною базою, яка перевіряла недодені постулати Бора. Але навіть цих розрахунків було достатньо, щоб серйозно сприймати незвичайну, а для багатьох навіть дивну теорію, яка по суті була першим місточком від класичної фізики до квантової механіки. Але чи була теорія Бора всеохоплюючою? На жаль, ні, вона добре описувала тільки Гідроген та гідрогеноподібні атоми, які мають лише один електрон: He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} тощо.

У випадку останніх у формулах першого постулату слід врахувати заряди ядер

$$Z: E = -\frac{13,61 \cdot Z^2}{n^2} \text{ (eV)} \text{ та } r = 0,0529 \cdot \frac{n^2}{Z} \text{ (нм)}.$$

Приклад 2.26. Визначте частоту найпершої лінії у спектрі Li^{2+} ($n_1 = 1$ та $n_2 = 2$) та радіус першої орбіти.

Розв'язання.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 13,61 \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 13,61 \cdot 3^2 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 91,87 \text{ (eV)}.$$

$$r_1 = 0,0529 \cdot \frac{1^2}{3} = 0,0176 \text{ (нм)}.$$

Для інших атомів теорія Бора не працювала, що в першу чергу було пов'язано з рухом електрона тільки по колу. Якщо вважати, що електрон може рухатися по еліпсу, то кутовий момент буде дорівнювати $\frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}$ і з'явиться

ще одне квантове число – l – орбітальне. У такому випадку за незмінних інших постулатів Бора маємо іншу модель, яка отримала назву **векторна модель** (1916 р., Арнольд Зоммерфельд (нім. Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld; 5 грудня 1868 р. — 26 квітня 1951 р., німецький фізик, основоположник атомної та квантової фізики)). Ця теорія дала змогу пояснити різницю між енергією під-

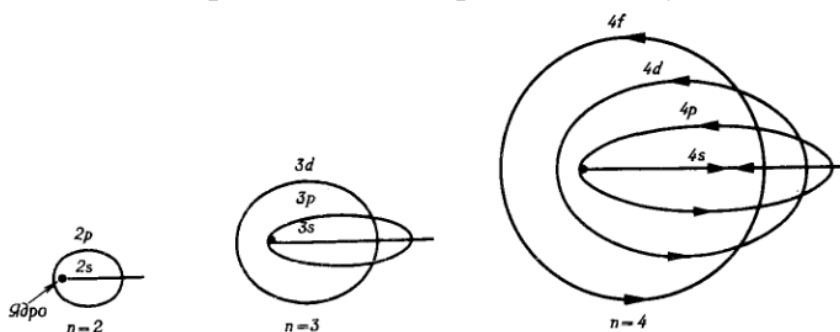


Рис. 2.11 — Орбіталі, запропоновані А. Зоммерфельдом

рівнів у межах одного рівня. У випадку Гідрогену енергія усіх підрівнів із однаковим n однакова. В атомів, що мають зовнішні електрони, ядро екранується внутрішніми електронами, і зовнішні електрони на круговій орбіті

притягуються до ядра меншою мірою, ніж на еліптичній орбіті. Тому сильно витягнуті еліптичні орбіти мають додаткову стабільність (рис. 2.11). Виходячи з цього, в еліптичних s-орбіт найбільша різниця між напівосями еліпсу, і вони сильно витягнуті, а у інших ця різниця зменшується, і траєкторія руху електрона наближається до кругової. Це приводить до розщеплення рівнів на підрівні, що можна показати, порівнявши енергетичні діаграми атомів H і Li.

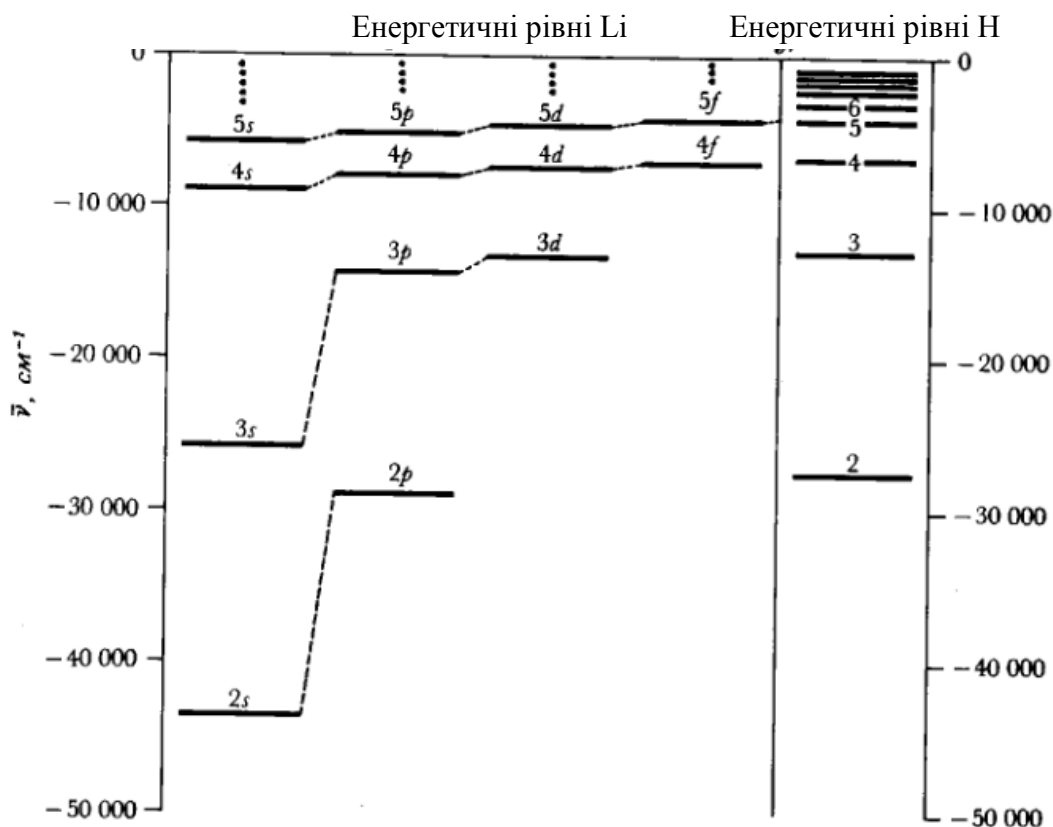


Рис. 2.12 — Енергетичні діаграми Гідрогену та Літію

Ця теорія завдяки діаграмі (рис. 2.12) пояснювала наявність великої кількості ліній у спектрах лужних металів, але не працювала для інших елементів. Стало зрозумілим, що на базі уявлень класичної фізики, навіть з елементами квантової механіки, просто не працюють зручні планетарні моделі. Настав час переходити до так званих імовірнісних або квантово-механічних моделей.

2.2 Квантово-механічний підхід до будови атома

Як вже було відзначено, перший крок до наближення розгляду будови атома з позицій квантової механіки зробив Н. Бор, використавши квантування радіуса орбіти та енергії і скориставшись рівнянням Планка–Ейнштейна $E = h\nu$, яке до нього використовували для описання поведінки електромагнітних хвиль. Але наступного кроку довелось чекати довгі 13 років, поки у 1924 р. не з'явилися роботи Луї де Бройля (фр. Louis-Victor-Pierre-Raymond, 7th duc de Broglie; 15 серпня 1892 р. — 19 березня 1987 р., французький фізик, один із творців сучасної квантової механіки, лауреат Нобелівської премії з фізики за 1929 р.) та Вернера Гейзенберга (нім. Werner Karl Heisenberg; 5 грудня 1901 р. — 1 лютого

1976 р., німецький фізик-теоретик, один із творців квантової механіки, лауреат Нобелівської премії з фізики за 1932 р.).

2.2.1 Корпускулярно-хвильовий дуалізм. Принцип невизначеності

Як вже було зазначено, теорія Н. Бора та додатки до неї А. Зоммерфельда насправді спиралися на два положення. Одне з них базувалося на квантових законах для хвиль і залишилося при подальшому розгляді будови речовини. Друге розглядало рух електрона у планетарній або векторній моделі з точки зору законів класичної фізики. Такий підхід дав змогу одержати низку цінних, цікавих як з теоретичної, так і з практичної точки зору результатів, але був, безумовно, не досить послідовним. По суті, квантові постулати було штучно приєднано до законів класичної механіки. Отже, основний недолік доквантово-механічних моделей атома був наслідком обмеженості класичних уявлень про рух мікрооб'єктів.

Відомо, що механіку, як єдину науку про рух та взаємодію тіл, можна поділити на три самостійні розділи:

- класична механіка, яка на базі законів І. Ньютона вивчає макрооб'єкти, що рухаються зі швидкістю набагато меншою за швидкість світла;
- релятивістська механіка, яка на базі законів А. Ейнштейна вивчає об'єкти, що рухаються зі швидкістю, близькою до швидкості світла;
- квантова механіка, яка вивчає мікрооб'єкти, що рухаються з високою швидкістю, на базі положень М. Планка, Е. Шредінгера, В. Гейзенберга, Л. де Бройля, П. Дірака, М. Борна.

У 1889 р. О. Г. Столетов (рос. Столетов Александр Григорьевич; 29 липня (10 серпня) 1839 р. — 15 (27) травня 1897 р., російський фізик, засновник фізичної лабораторії Московського університету) відкрив явище, назване фото-ефектом — випромінювання металом або напівпровідником електронів під дією світла. Для пояснення цього явища А. Ейнштейн у 1905 р. запропонував розглядати світло не тільки як електромагнітні хвилі з енергією $E = h\nu$, а одночасно і як сукупність частинок, фотонів, що рухаються зі швидкістю світла, мають нульову масу спокою, але під час руху їх маса відрізняється від нуля, а їх енергія дорівнює $E = mc^2$.

Ненульова маса під час руху та нульова у спокої не суперечать релятивістській механіці, згідно з якою $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ (де m — маса в русі, m_0 — маса у

спокої), тому що фотон рухається зі швидкістю світла $v = c$. Тоді електрон, який рухається по орбіталі, при зіткненні з фотоном отримує додатково енергію кванта, тому що $E = hv = mc^2$. Якщо цієї енергії досить для відриву електрона від атома, то виникає фотоефект. Якщо замість частоти підставити $\frac{c}{\lambda}$, отри-

маємо вираз для розрахунку довжини хвилі: $\lambda = \frac{h}{mc}$. Крім того, з цих формул можливе обчислення маси фотонів: $m = \frac{hv}{c^2} = \frac{h}{c\lambda} = \frac{h\tilde{\nu}}{c}$.

Приклад 2.27. Визначте масу фотона жовтого світла ($\lambda = 6 \cdot 10^{-5}$ см) та порівняйте її з масою електрона.

Розв'язання. Скористаємось рівнянням $m = \frac{h}{c\lambda}$:

$$m = \frac{6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{2,998 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 6 \cdot 10^{-7} \text{ м}} = 3,68 \cdot 10^{-36} \text{ кг.}$$

Маса електрона $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг, отже, електрон у $\frac{9,11 \cdot 10^{-31}}{3,68 \cdot 10^{-36}} = 247\,554$ рази важчий за фотон.

У 1924 р. Луї де Бройль запропонував гіпотезу *корпускулярно-хвильового дуалізму*, згідно з якою частинки з ненульовою масою спокою рухаються за законами руху хвилі. У такому випадку підхід до описання їх поведінки такий самий, як і у випадку фотонів. Різниця у рівнянні Ейнштейна $\lambda = \frac{h}{mc}$ та де

Бройля $\lambda = \frac{h}{mv}$ полягає у тому, що в останнього до рівняння входить маса спокою, яка, на відміну від маси спокою фотона, не дорівнює нулю, та швидкість, яка помітно відрізняється від швидкості світла. Можна записати рівняння для частоти $\nu = \frac{mv^2}{h}$ та хвильового числа $\tilde{\nu} = \frac{mv}{h}$. Досить часто замість добутку маси на швидкість використовують імпульс $p = m \cdot v$, тоді:

$$\lambda = \frac{h}{p}; \quad \tilde{\nu} = \frac{p}{h}; \quad \nu = \frac{pv}{h}.$$

З положення Л. де Бройля стає зрозумілим, що чим меншими є маса та швидкість, тим більшою є довжина хвилі. У такому аспекті слід уявляти, що корпускулярно-хвильовий дуалізм притаманний будь-яким об'єктам, але врахо-

увати його треба лише у випадку мікрооб'єктів, які рухаються з великою швидкістю.

Приклад 2.28. Визначте довжину хвилі електрона, який рухається на першій борівській орбіті.

Розв'язання. Спочатку визначаємо швидкість руху за першим постулатом

$$\text{Бора: } v = \frac{e^2}{2nh\epsilon_0} = \frac{(1,602 \cdot 10^{-19})^2}{2 \cdot 1 \cdot 6,6262 \cdot 10^{-34} \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} = 2,189 \cdot 10^6 \text{ (м} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}.$$

Далі за рівнянням де Бройля знайдемо довжину хвилі:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,6262 \cdot 10^{-34}}{9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 2,189 \cdot 10^6} = 3,32 \cdot 10^{-10} \text{ (м) або } 0,332 \text{ нм.}$$

Ця довжина хвилі є такою самою, як у рентгенівських променів.

Приклад 2.29. М'ячик масою 150 г летить зі швидкістю 120 км/год. Розрахуйте його довжину хвилі. Визначте швидкість, із якою повинен рухатися цей м'яч, щоб його довжина хвилі була 0,332 нм, та час, за який при цьому він подолає відстань у 0,150 нм.

Розв'язання. За рівнянням де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,6262 \cdot 10^{-34} \cdot 3600}{0,150 \cdot 120 \cdot 10^3} = 1,325 \cdot 10^{-34} \text{ (м) або } 1,325 \cdot 10^{-25} \text{ нм;}$$

$$\text{швидкість } v = \frac{h}{\lambda m} = \frac{6,6262 \cdot 10^{-34}}{0,332 \cdot 10^{-9} \cdot 0,150} = 1,331 \cdot 10^{-23} \text{ (м} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}.$$

Виходячи з цієї швидкості: $v = \frac{s}{\tau}$; $\tau = \frac{s}{v} = \frac{0,150 \cdot 10^{-9}}{1,331 \cdot 10^{-23}} = 1,127 \cdot 10^{13} \text{ (с) або } 3,57 \cdot 10^5 \text{ років.}$

Отримані у прикладі 2.29 цифри свідчать про те, що навряд чи має сенс взагалі вести мову про хвильові властивості для макрооб'єктів. У випадку, коли мікрооб'єкти рухаються з недостатньою швидкістю, їх можна прискорити у полі з відповідною різницею потенціалів (напругою U , В). Тоді швидкість

$$\text{дорівнює } v = \sqrt{\frac{2U}{m}}, \text{ а рівняння де Бройля матиме вигляд } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2mU}}.$$

Приклад 2.30. Визначте довжину хвилі електрона, який прискорено в полі з різницею потенціалів 40 000 В.

Розв'язання. Скористаємось формулою $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mU}}$:

$$\lambda = \frac{6,6262 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 4 \cdot 10^4 \cdot 1,60219 \cdot 10^{-19}}} = 6,132 \cdot 10^{-12} \text{ (м) або } 6,132 \cdot 10^{-3} \text{ нм.}$$

Слід зазначити, що якщо гіпотеза Л. де Бройля була правильною, то електрони при проходженні крізь кристали повинні давати дифракційну картину, схожу на ту, що спостерігав Макс фон Лауе (нім. Max Theodor Felix von Laue; 9 жовтня 1879 р. — 24 квітня 1960 р., німецький фізик, лауреат Нобелівської премії 1914 р. за відкриття дифракції рентгенівських променів на кристалах) з рентгенівськими променями. Це виявляється можливим тому, що довжина хвилі електрона та рентгенівських променів практично однакова (приклад 2.28) і приблизно така, що й розмір частинок у вузлах кристалічної решітки кристалу. У 1927 р. К. Девіссон та Л. Джермер, а потім Дж. Томсон та П. С. Тартаковський показали дифракцію електронів на монокристалах нікелю, що підтвердило гіпотезу Л. де Бройля.

Нині дифракцію рентгенівських променів та електронів на кристалах широко використовують у наукових цілях при визначенні будови речовини на приладах із загальною назвою «рентгенівські дифрактометри» та «електронографи» (рис. 2.13, 2.14).



Рис. 2.13 — Рентгенівський дифрактометр



Рис. 2.14 — Електронограф

Пізніше корпускулярно-хвильовий дуалізм було виявлено на швидких нейтронах (назва приладу — нейтронограф, який дає змогу виявити в молекулі положення навіть атомів Гідрогену, чого не може зробити ніякий інший дифрактометр), на атомах Гелію та на молекулах водню. Теорія Л. де Бройля підходить до будь-якого мікрооб'єкта, що має достатньо високу швидкість руху. Але все ж таки хвилі де Бройля — це не стільки реальність, скільки надійний

математичний прийом для того, щоб якісно описати рух мікрооб'єкта, який має ненульову масу спокою.

Під час розгляду хвиль де Бройля дуже цікаво порівняти довжину хвилі електрона з довжиною орбіти, на якій, згідно з моделлю Бора, він рухається. Довжину хвилі було розраховано у прикладі 2.28 — вона становить $\lambda = 0,322$ нм, а радіус першої борівської орбіти — $r_1 = 0,0529 \cdot n^2 = 0,0529$ нм. Отже, для першої орбіти довжина буде дорівнювати $l = 2\pi r_1 = 2 \cdot 3,14 \cdot 0,0529 = 0,332$ нм, а, значить, довжина першої орбіти дорівнює довжині хвилі електрона. Цікавим буде розглянути ситуацію і для інших борівських орбіт.

Приклад 2.31. Порівняйте довжини третьої та n -ної борівських орбіт із довжиною хвилі електрона.

Розв'язання. Радіус для третьої орбіти: $r_3 = 0,0529 \cdot 3^2 = 0,476$ нм;
довжина орбіти $l_3 = 2\pi r_3 = 0,476 \cdot 2 \cdot 3,14 = 2,989$ нм.

Довжина хвилі руху електрона на третій орбіті: $\lambda_3 = \frac{h}{mv_3}$.

Порівняємо її з першою орбітою $\lambda_1 = \frac{h}{mv_1}$.

З теорії Бора відомо, що $v_n = \frac{v}{n}$. Тоді $\lambda_3 = \frac{h \cdot n_3}{m \cdot v_1}$ або $\lambda_3 = \lambda_1 \cdot n_3$. Тепер

можна визначити значення $\lambda_3 = 0,332 \cdot 3 = 0,996$ та порівняти з l_3 :

$$\frac{l_3}{\lambda_3} = \frac{2,989}{0,996} = 3.$$

Для n -ної орбіти зробимо загальний вираз:

$$l_n = 2\pi \cdot r_n = 2\pi \cdot r_1 \cdot n^2; \quad \lambda_n = \lambda_1 \cdot n;$$

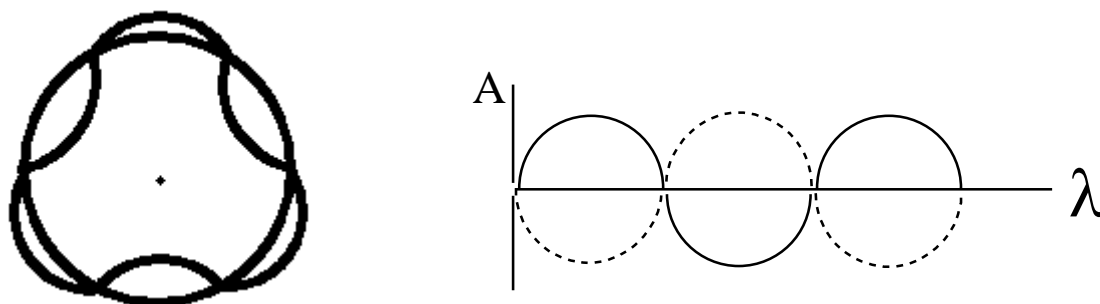
а їх співвідношення: $\frac{l_n}{\lambda_n} = \frac{2\pi \cdot r_1 \cdot n^2}{\lambda_1 \cdot n} = \frac{0,332n^2}{0,332n} = n$.

Отже, результати розв'язку прикладу 2.31 свідчать про те, що довжина хвилі електрона ціле число разів вкладається в довжині орбіти електрона: $2\pi r_n = n\lambda_n$. У свою чергу це свідчить про умови утворення стоячої хвилі, яка за відсутності сил тертя є найбільш стійкою формою коливального руху, що відбувається без розсіювання енергії. Відповідно, такі орбіти повинні бути незмінними в часі, а це і є другий постулат Бора. Крім того, з рівнянь $\lambda = \frac{h}{mv}$ та $2\pi r = n\lambda$ можна

швидко вивести $mvv = n \left(\frac{h}{2\pi} \right)$, що є першим постулатом Бора.

Отже, гіпотеза Л. де Бройля про подвійну природу електрона якоюсь мірою обґрунтовує планетарну модель атома, запропоновану Н. Бором, та дає змогу вивести математично основний постулат Н. Бора про квантування, а що найбільш важливо – перейти до строгої квантово-механічної або хвильової моделі атома.

Якщо повернутись до прикладу 2.31, то кількість довжин хвиль, які містяться в довжині третьої кругової орбіти, дорівнює трьом, що можна показати графічно.



Таку поведінку стоячої хвилі можна описати, якщо у рівняння для сферичної хвилі (яке описує періодичну зміну хвильової функції ψ за законом гармонічних коливань у тривимірному просторі

$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = \nabla^2 \psi = -\frac{4\pi^2 v^2}{v^2} \psi$) під-

ставити вираз хвилі Л. де Бройля ($\frac{v}{v} = \frac{h}{mv}$; $\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi$), а потім вираз

кінетичної енергії з повної енергії ($E_k = E - E_n = \frac{mv^2}{2}$). Виконавши ці процедури,

отримаємо рівняння Ервіна Шредінгера (нім. Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger; 12 серпня 1887 р. — 4 січня 1961 р., австрійський фізик-теоретик, один із творців квантової механіки, лауреат Нобелівської премії з фізики за 1933 р.):

$$\nabla^2 \psi = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_n) \psi \quad \text{або} \quad -\frac{h^2}{8\pi^2 m \psi} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + E_n = E.$$

По суті, у цьому рівнянні маємо закон збереження енергії: сума кінетичної (E_k) та потенціальної (E_n) енергії дорівнює повній енергії (E) системи. У загальному вигляді рівняння Шредінгера за звичаєм записують як

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

де \hat{H} — гамільтоніан (оператор Гамільтона); ψ — хвильова функція, яка у першому наближенні має зміст амплітуди стоячої хвилі (може мати будь-який знак, дорівнювати нулю).

Але під час розв'язання цього рівняння виникають протиріччя, які пов'язані з тим, що для хвильового руху субатомних частинок можна тільки обмежено використовувати деякі важливі характеристики, такі як, у першу чергу, координата, імпульс, швидкість. Так, у класичній механіці можливо одночасно визначити координату (місцеположення) та імпульс або швидкість об'єкта. У випадку макрочастинок такий підхід дає задовільні результати. Якщо об'єкт великий, і швидкість його набагато менша за швидкість світла, то останню можна визначити приладами (наприклад, спідометрами), а місцеположення побачити або оком, або приладом (біноклем, телескопом), або навіть доторкнутися до об'єкта в якійсь точці простору. При цьому наше втручання практично не змінюватиме енергію макрооб'єкта, тобто не впливатиме ані на швидкість, ані на його положення у просторі.

Інша ситуація виникає з мікрооб'єктами, які рухаються зі швидкостями, близькими до швидкості світла. За таким об'єктом можна було б стежити за результатами відбиття від нього променів світла. При цьому чим коротшою є довжина хвилі, тим точніше за її відбиттям можна встановити положення частинки. Проте фотони з малою довжиною хвилі мають дуже велику енергію $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, яка передається мікрооб'єкту, кардинально змінюючи його швидкість (імпульс), тому виміряти останню стає просто неможливо.

Приклад 2.32. Припустимо, що електрон рухається зі швидкістю $2,69 \cdot 10^6 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, а його місцеположення визначають фотоном фіолетового світла ($\lambda = 410 \text{ нм}$). Порівняйте енергію електрона та фотона.

Розв'язання. Енергія електрона:

$$E_e = \frac{mv^2}{2} = \frac{9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot (2,69 \cdot 10^6 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})^2}{2} = 6,59 \cdot 10^{-18} \text{ Дж.}$$

Енергія фотона:

$$E_\phi = h \cdot \nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}}{410 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 4,85 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

Як бачимо, енергії відрізняються в $\frac{6,59 \cdot 10^{-18}}{4,85 \cdot 10^{-19}} = 13,6$ разів, а це означає, що

при зустрічі з електроном фотон суттєво змінить швидкість першого, і визначити її буде просто неможливо. За допомогою фіолетового світла неможливо буде визначити й положення електрона, тому що його розмір — близько 10^{-15} м , тоді як довжина хвилі — $4,1 \cdot 10^{-7} \text{ м}$. При такій великій різниці фотони навіть не будуть відбиватися від електронів. Навіть космічні промені, які є найменшими

за довжиною хвилі ($\lambda \sim 10^{-5}$ м), не дуже добре підходять для визначення положення електрона за розміром, вже не кажучи про енергію, яка сягає $\frac{6,6262 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8}{10^{-5} \cdot 10^{-9}} = 1,99 \cdot 10^{-11}$ Дж і набагато більша за енергію електрона.

Виходить, що коли намагаємося наблизитися за довжиною хвилі до розміру мікрооб'єкта, їхня енергія починає різко відрізнятися: енергія фотона стає набагато більшою за енергію частинки, положення якої визначається.

На таку невідповідність у 1927 р. звернув увагу Вернер Гейзенберг, запропонувавши *принцип невизначеності*. Згідно з цим принципом *неможливо одночасно точно визначити місцеположення та імпульс (швидкість) мікрооб'єкта*. Проте ці величини можна визначити з певними помилками згідно з рівнянням:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \quad \text{або} \quad \Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{2\pi \cdot m},$$

де Δx — невизначеність положення частинки, що рухається вздовж вісі x (Δy ; Δz); Δv_x — невизначеність швидкості частинки, яка рухається вздовж вісі x (Δv_y ; Δv_z); Δp — невизначеність проекції імпульсу частинки на відповідну вісь (Δp_x ; Δp_y ; Δp_z).

Цей принцип вказує на те, що чим точніше буде визначено імпульс (або швидкість) $\Delta p \rightarrow 0$ ($\Delta v \rightarrow 0$), тим більшою буде невідповідність у координаті (положенні) мікрооб'єкта ($\Delta x \rightarrow \infty$).

Приклад 2.33. Електрон рухається зі швидкістю $2,69 \cdot 10^6$ м·с⁻¹, а його положення відоме із точністю 10^{-3} нм (приблизно 1 % від радіуса атома). Визначте імпульс і невизначеність імпульсу електрона.

Розв'язання. Імпульс можна визначити за рівнянням:

$$p = m \cdot v = 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 2,69 \cdot 10^6 = 2,45 \cdot 10^{-24} \text{ (кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}.$$

Невизначеність імпульсу знаходимо з принципу В. Гейзенберга:

$$\Delta p \geq \frac{h}{2\pi \cdot \Delta x} \geq \frac{6,6262 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-9}} \geq 1,05 \cdot 10^{-22} \text{ (кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}.$$

Виходить, $\Delta p > p$, а, отже, значення імпульсу взагалі не визначено.

Разом із тим для макрооб'єктів такої проблеми в принципі не існує.

Приклад 2.34. М'ячик масою 150 г летить зі швидкістю 120 км/год. Невизначеність його положення дорівнює довжині світла, за допомогою якого його спостерігають, $\lambda = 450$ нм. Визначте імпульс та невизначеність імпульсу.

Розв'язання. Імпульс дорівнює:

$$p = m \cdot v = 150 \cdot 10^{-3} \cdot 120 \cdot 10^3 / 3600 = 5 \text{ (кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}.$$

Невизначеність імпульсу:

$$\Delta p \geq \frac{h}{2\pi \cdot \Delta x} \geq \frac{6,6262 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 3,14 \cdot 450 \cdot 10^{-9}} \geq 2,35 \cdot 10^{-28} \text{ (кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}.$$

Для макрооб'єктів величиною невизначеності можна просто знехтувати, тому що вона дуже мала у порівнянні з самим імпульсом.

Аналогічна ситуація може бути проілюстрована і для Δx та x , Δv та v , ΔE та E , Δt та t . Для двох останніх можна скористатися невизначеністю енергії (E) та часу (t):

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{2\pi}.$$

Приклад 2.35. Для фраунгоферівських D-ліній Натрію ($\lambda = 5\,280 \text{ \AA}$) ширина $1,16 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$. Визначте час життя збудженого стану Натрію, який відповідає цим лініям.

Розв'язання. Відомо, що переходам з s -орбіталей відповідають вузькі добре окреслені лінії, а час життя відповідних збуджених станів — великий. Переходам із d -орбіталей відповідають дифузні широкі лінії, а час життя збуджених станів — невеликий. Припустимо, що $\Delta E \cdot \Delta t = \frac{h}{2\pi}$ або $\Delta t = \frac{h}{2\pi \cdot \Delta E}$.

З рівняння Планка–Ейнштейна $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ диференціюванням знаходимо

$$\Delta E = \frac{hc \cdot \Delta \lambda}{\lambda^2}. \quad \text{Тоді: } \Delta t = \frac{h}{2\pi \cdot \Delta E} = \frac{h}{2\pi \cdot \left(\frac{hc \cdot \Delta \lambda}{\lambda^2}\right)} = \frac{\lambda^2}{2\pi \cdot c \cdot \Delta \lambda} =$$

$$= \frac{(5280 \cdot 10^{-10})^2}{2 \cdot 3,14 \cdot 2,998 \cdot 10^8 \cdot 1,16 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-10}} = 1,28 \cdot 10^{-8} \text{ (с)}.$$

Але в першу чергу принцип невизначеності поставив питання про невизначеність у положенні мікрооб'єкта тому, що його швидкість, а, отже, й імпульс, можна більш-менш точно встановити експериментально. А це означає, що стверджувати про обертання електрона навколо ядра за круговою орбітою вже некоректно. Замість цього можна вести мову лише про ймовірність знаходження електрона у деякому просторі навколо ядра. У такому випадку слово «орбіта» має бути заміненим іншим словом — «орбіталь», а на зміну планетарній моделі Резерфорда приходить квантово-механічна модель атома.

2.2.2 Математичний апарат квантово-механічної моделі атома

Виходячи з хвильового співвідношення Л. де Бройля та принципу невизначеності В. Гейзенберга, можна вивести два найважливіші положення квантової механіки:

- інформацію про поведінку мікрооб'єкта можна отримати з розв'язку рівняння про хвилю;
- за інформацією не можна зазначити положення мікрооб'єкта у просторі, а можна тільки визначити ймовірність його існування у заданому об'ємі простору.

Як вже зазначалося, одним із найбільш популярних рівнянь про хвилю, що описує рух мікрооб'єкта, є рівняння Шредінгера. Ось чому із запропонованих Е. Шредінгером, В. Гейзенбергом, П. Діраком квантово-механічних моделей атома залишилась і використовується донині саме модель Е. Шредінгера, яку і слід розглянути далі. По суті, ця модель чисто математична, та її створення включає низку процедур, які можна розглянути на прикладі атома Гідрогену:

а) спочатку задають хвильове рівняння загального вигляду для одноелектронної системи, що є наведеним раніше рівнянням Е. Шредінгера:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2\psi + E_{\text{п}} = E, \text{ до якого слід підставити значення потенціальної енергії } E_{\text{п}} = -\frac{e^2}{r} \text{ та отримати } -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2\psi - \frac{e^2}{r} = E. \text{ У цьому рівнянні функція } \psi \text{ —}$$

хвильова функція руху електрона, що у першому наближенні має зміст амплітуди стоячої електронної хвилі, яка може дорівнювати нулю або бути додатною, від'ємною і навіть уявною величиною. Інтенсивність електронної хвилі у безмежно малому об'ємі біля ядра $dV = dx dy dz$ задається квадратом хвильової функції $\psi^2 dV$, яка має назву *густини ймовірності*. Ефективний заряд електрона в такому мікрооб'єкті дорівнює: $e\psi^2 dV$;

б) далі розв'язують рівняння Е. Шредінгера відносно енергії взаємодії електрона з ядром $E = \frac{H\psi}{\psi}$ у його варіаційній формі $E = \int \frac{\psi H\psi^*}{\psi^2} dV$. Для атома

Гідрогену це рівняння має точний розв'язок. Точний розв'язок також існує для гідрогеноподібних атомів, що мають тільки один електрон.

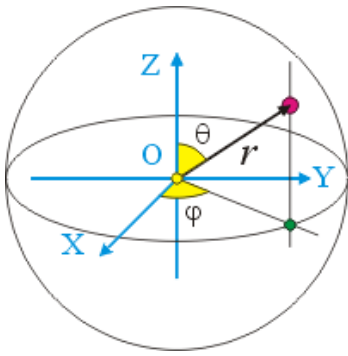


Рис. 2.14 — Сферична система координат

Такі одноелектронні атомні частинки мають сферичну симетрію, тому розв'язок хвильового рівняння зручно проводити не в декартовій, а у сферичній (полярній) системі координат. Співвідношення між цими системами пояснює рис. 2.14: координати точки 1 задає радіус r , полярний кут θ та азимутальний кут φ . Перехід із однієї системи в іншу не є складною математичною задачею. У сферичній системі координат рівняння Шредінгера має вигляд:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \psi = 0.$$

Хвильову функцію задають у вигляді добутку трьох функцій, кожна з яких залежить тільки від однієї перемінної $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$. Після підстановки цих функцій у хвильове рівняння

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \frac{8\pi \cdot m \cdot r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = 0$$

останнє можна розділити на три окремих рівняння, що залежать або від r , або від θ , або від φ . Кожне із цих рівнянь може бути розв'язаним окремо, а загальний розв'язок представлений як добуток цих окремих розв'язків.

Хвильові рівняння відносяться до диференціальних, отже, вони мають безмежну кількість розв'язків:

$$\begin{array}{cccccc} \Psi_1 & \Psi_2 & \Psi_3 & \dots & \Psi_i \\ E_1 & E_2 & E_3 & \dots & E_i; \end{array}$$

в) нарешті, на отримані рівняння треба накласти так звані граничні умови, що відповідають конкретній фізичній ситуації. Якщо мікрочастинка — атом, то граничними умовами для хвильової функції (ψ) або її складових $R(r)$, $\Theta(\theta)$ та $\Phi(\varphi)$ повинні бути: *безперервність, однозначність, конечність* (обмеженість) та *прямування до нуля на безмежній відстані від ядра*. Усі ці обмеження продиктовано виключно здоровим глуздом. Безперервність вимагає плавної зміни функції ймовірності під час переходу від однієї точки простору до сусідньої, тобто ймовірність виявлення електрона у двох точках простору, відстань між якими декілька тисячних нанометра, мало відрізняється одна від одної. Однозначність вимагає умови, за якої ймовірність знаходження електрона у заданому місці простору не може одночасно мати декілька різних значень. Конечність (обмеженість) свідчить про те, що ймовірність знаходження електрона в усьому просторі дорівнює 100 % або 1,00 ($\int \psi \psi^* dV = 1$), а в будь-якій точці ця ймовір-

ність не повинна бути безмежно великою. Нарешті, останнє обмеження свідчить про те, що ймовірність має пройти через максимум на деякій відстані від ядра, а далі зменшуватися до нуля на великій відстані від ядра. Отже, рівняння Е. Шредінгера можна розділити на три частини:

– радіальна $R(r)$ — задається рівнянням:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 \cdot m \cdot r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = \beta;$$

– полярна $\Theta(\theta)$ — задається рівнянням:

$$\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{\mu^2}{\sin^2 \theta} = -\beta;$$

– азимутальна $\Phi(\varphi)$ — задається рівнянням: $\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \mu^2 = 0$.

Досить часто використовують кутову частину $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$, яка враховує і полярну, і азимутальну складові.

Розв'язок цих трьох власних функцій дає змогу знайти дискретні значення енергії, що, на відміну від Н. Бора, в Е. Шредінгера не постулюється, а витікає з розв'язування хвильового рівняння. Крім того, значення повної власної функції $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ задає просторове розташування електронної густини навколо ядра (орбіталі) через величину ψ^2 .

2.2.3 Атомні орбіталі та квантові числа

Електрони у квантово-механічній (хвильовій) моделі рухаються не на орбітах, а в деякому об'ємі простору, у центрі якого знаходиться ядро. Такі об'єми називають орбіталями та пов'язують із ними не стільки рух, скільки ймовірність знаходження електрона або розподіл електронної густини. *Орбіталь* – це об'єм простору, в якому ймовірність знаходження електрона становить 95 %. Основні характеристики орбіталей задають квантові числа, які з'являються під час розв'язування рівняння Шредінгера $\Psi(r, \theta, \varphi) = f(n, l, m)$. На квантових числах та характеристиках орбіталей слід спинитися детальніше. Як вже зазначалося, розв'язування хвильового рівняння виконують за трьома власними функціями, кожна з яких є диференціальним рівнянням, які, незважаючи на введені обмеження на хвильову функцію, мають безмежну кількість відповідей.

Множник $R(r)$ у рівнянні $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ є *радіальною частиною хвильової функції*, яка описує зміну ψ залежно від відстані до центра атома (до

ядра). Ця частина включає в себе два квантових числа n та l . Так, для гідрогеноподібного атома із зарядом ядра Z та тільки одним електроном:

$$R = \sqrt{\frac{4(n-l-1)!Z^3}{[(n+l)!]^3 \cdot n^4 \cdot a_0^3}} \cdot \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^e \cdot e^{-Zr/na_0} \cdot L,$$

де $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$, а $L = -1$ ($n = 1; l = 0$); $L = -6$ ($n = 2; l = 1$) тощо.

Аналіз підфакторіального виразу дає змогу визначити можливі значення квантових чисел n та l .

Головне квантове число (n) може приймати значення цілих чисел від 1 до ∞ ($n = 1; 2; 3; 4; 5; \dots \infty$). Це число у першу чергу характеризує енергію електрона. Орбіталі з однаковим n утворюють енергетичні рівні (оболонки), які мають такі умовні позначення:

n	1	2	3	4	...
Оболонка	K	L	M	N	...

Значення квантового числа n визначається числом вузлових поверхонь стоячої електронної хвилі, вздовж якої $\psi dV = 0$ та $\psi^2 dV = 0$. Слід звернути увагу на те, що до радіальної частини

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 \cdot m \cdot r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = \beta$$

входять як повна (E), так і потенціальна енергія $\left(E_n = -\frac{e^2}{r} \right)$. Якщо E від'ємна,

то при наближенні до ядра E_n проходить через мінімум. Саме ця відстань до ядра відповідає найбільш стійкій (стаціонарній) системі, за якої електрон опиняється у «стаціонарній ямі». Тоді ця умова й відповідає знаходженню електрона на орбіталі відповідного рівня. Формула, за якою можна знайти цю енергію, отримана під час розв'язання рівняння Е. Шредінгера та повністю співпадає з математичним виразом першого постулату Н. Бора:

$$E = -\frac{mZ^2e^2}{4h^2n^2} = -\frac{13,61}{n^2} \text{ (eV)}, \quad \text{або} \quad E = -\frac{2,181 \cdot 10^{-18} \cdot Z^2}{n^2} \text{ (Дж/атом)}, \quad \text{або}$$

$$E = -\frac{1,313 \cdot 10^3 \cdot Z^2}{n^2} \text{ (кДж/моль)}.$$

Отже, усі можливі розрахунки за постулатами Н. Бора мають аналогічний вигляд для гідрогеноподібних атомів і у квантово-механічній моделі.

Приклад 2.36. Електрон в іоні He^+ знаходиться на орбіталі з $n = 5$.

1) Вкажіть можливі значення n для He^+ у стаціонарному та збудженому станах.

- 2) Визначте енергію електрона на стаціонарній орбіталі та орбіталі з $n = 5$.
 3) Знайдіть енергію іонізації He^+ (якщо електрон знаходиться на 5 орбіталі).

Розв'язання.

1) У стаціонарному стані $n = 1$, а у збуджених — це цілі числа від 2 до ∞ ($n = 2; 3; 4; 5; 6; \dots \infty$).

2) Енергія на стаціонарній орбіталі:

$$E_1 = -\frac{13,61 \cdot Z^2}{n^2} = -\frac{13,61 \cdot 2^2}{1^2} = -54,44 \text{ (eV)}.$$

Енергія на орбіталі з $n = 5$: $E_5 = -\frac{13,61 \cdot 2^2}{5^2} = -2,18 \text{ (eV)}.$

3) Енергію іонізації можна визначити за формулою:

$$E_{\text{іон}} = -13,61 \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_{\infty}^2} - \frac{1}{n_5^2} \right) = \frac{13,61 \cdot Z^2}{n_5^2} = \frac{13,61 \cdot 2^2}{25} = 2,18 \text{ (eV)}.$$

Приклад 2.37. При переході електрона з орбіталі з $n = 5$ на орбіталь $n = x$ з'являється лінія в ультрафіолетовій частині спектра He^+ . Визначте можливі значення x .

Розв'язання. Ультрафіолетова частина спектра відповідає енергіям від $5,0 \cdot 10^{-19}$ до $2,0 \cdot 10^{-17}$ Дж/атом, або від $\frac{2,0 \cdot 10^{-17}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 125$ до $\frac{5,0 \cdot 10^{-19}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 3,125$ (eV).

Тоді верхнє значення n_x з формули $\Delta E = 13,61 \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_x^2} - \frac{1}{5^2} \right)$ буде дорівню-

вати: $3,125 = 13,61 \cdot 4 \cdot \left(\frac{1}{n_x^2} - 0,04 \right)$; $n_x = 3,2$.

Нижнє значення n_x : $125 = 13,61 \cdot 4 \cdot \left(\frac{1}{n_x^2} - 0,04 \right)$; $n_x = 0,65$.

Отже, в ультрафіолетовій частині спектра He^+ фіксуються переходи електронів з $n = 5$ на $3 \geq n \geq 1$.

Згідно з формулами $E = -\frac{13,61 \cdot Z^2}{n^2}$ (eV) та $r = \frac{0,529n^2}{Z}$ (Å) головне квантове

число характеризує енергію електрона (фізичний зміст) та розмір орбіталі (геометричний зміст).

Множник $\Theta(\theta)$ у рівнянні $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$, який відповідає зміні хвильової функції залежно від кута θ (на глобусі, який можна уявити як сферичну систему координат, це була б зміна з півночі на південь), має назву *полярної частини хвильової функції*. Ця частина рівняння, як і попередня, залежить від двох квантових чисел — l та m_l , — і для гідрогеноподібного атома має вигляд:

$$\Theta = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{2(l+|m_l|)!}} \cdot \sin^{|m_l|}\theta \cdot P,$$

де $P = 1$ ($l = 1; m_l = 1; -1$); $P = 3$ ($l = 2; m_l = -2; 2$) тощо.

Аналіз підфакторіального виразу в $R(r)$ та $\Theta(\theta)$ свідчить, що l може приймати значення усіх цілих чисел від 0 до $(n - 1)$ для кожного значення n , та задає підрівні й має назву *орбітального квантового числа*.

Орбітальне квантове число	0	1	2	3	4	5	...
Літера для позначення	s	p	d	f	g	h	...

Приклад 2.38. Вкажіть можливі значення l для рівнів з n від 1 до 6.

Розв'язання.

n = 1	l = 0	1s	підрівень	n = 5	l = 0	5s	підрівні
n = 2	l = 0	2s	підрівні	n = 6	l = 1	5p	
	l = 1	2p			l = 2	5d	
n = 3	l = 0	3s	підрівні		l = 3	5f	
	l = 1	3p		l = 4	5g		
	l = 2	3d		l = 0	6s		
n = 4	l = 0	4s	підрівні	l = 1	6p	підрівні	
	l = 1	4p		l = 2	6d		
	l = 2	4d		l = 3	6f		
	l = 3	4f		l = 4	6g		
					l = 5	6h	

Як стає очевидним із прикладу 2.38, підрівні позначають цифрою, що вказує головне квантове число, та літерою, яка відповідає орбітальному квантовому числу.

Перші чотири літери використовували ще у доквантово-механічний період, щоб показати особливості спектральних серій. Вони відповідають першим літерам в англійських словах «різкий» (**s**harp), «головний» (**p**rincipal), «розмитий» (**d**iffuse) та «фундаментальний» (**f**undamental). Усі інші, починаючи з g, є літерами латинської абетки.

Орбітальне (азимутальне, побічне) квантове число визначає орбітальний момент кількості руху електрона, який дорівнює $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$, де $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ іноді називається квантом дії. Отже, l задає *механічний момент кількості руху електрона відносно ядра та є величиною векторною (фізичний зміст)*. Зверніть увагу на те, що l можна розглядати як класичний кутовий момент, про що свідчить його неквантованість за Планком.

Приклад 2.39. Визначте значення орбітального моменту кількості руху (L) в одиницях \hbar , якщо $l = 0; 1; 2; 3$.

Розв'язання. Величину кутового моменту визначаємо за формулою $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$.

$$\begin{array}{ll} \text{Для } l = 0: & L = 0; \\ \text{для } l = 2: & L = \hbar\sqrt{6}; \end{array} \quad \begin{array}{ll} \text{для } l = 1: & L = \hbar\sqrt{2}; \\ \text{для } l = 3: & L = \hbar\sqrt{12} = 2\hbar\sqrt{3}. \end{array}$$

Аналіз значень $0; \hbar\sqrt{2}; \hbar\sqrt{6}; \hbar\sqrt{12}$ показує, що вони не є цілими кратними від \hbar , тоді як М. Планк, який називав \hbar квантом моменту кількості руху, вважав, що квантові величини мають містити цілочисельну кількість \hbar .

Значення l показує кількість вузлових поверхонь стоячої електронної хвилі, що проходять через ядро атома. Тоді загальне число значень l буде дорівнювати n . Так, на рівні з $n = 1$ є тільки один підрівень $1s$; на рівні з $n = 2$ є два підрівні $2s$ та $2p$; на рівні з $n = 3$ — три підрівні $3s$, $3p$ та $3d$ тощо.

З орбітальним квантовим числом, крім механічного, зв'язаний орбітальний магнітний момент $\vec{\mu} = \mu_B \sqrt{l(l+1)}$, де $\mu_B = \frac{eh}{4\pi \cdot mc}$ — магнетон Бора, який використовують як одиницю вимірювання магнітних моментів. У магнетонах Бора орбітальний магнітний момент дорівнює $\vec{\mu} = \sqrt{l(l+1)} (\mu_B)$. Між механічним та магнітним орбітальним моментами існує простий зв'язок $\vec{L} = \frac{2mc}{e} \cdot \vec{\mu}$.

Множник $\Phi(\varphi)$ у рівнянні $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$, який відповідає зміні хвильової функції залежно від кута φ (на глобусі — зі сходу на захід), має назву *азимутальної частини хвильової функції*. Ця частина рівняння хвилі залежить від двох квантових чисел. Одне з них — вже відоме орбітальне квантове число l , яке не входить у вираз для Φ , а друге називають *магнітним квантовим числом* m_l .

$$\text{Азимутальна частина має вигляд: } \Phi = \frac{l^{i \cdot m_l \cdot \varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \text{ де } i = \sqrt{-1}.$$

Аналіз підфакторіального виразу з Θ та виразу Φ свідчить про можливі значення m_l , якими будуть цілі числа від $-l$ через 0 до $+l$.

Приклад 2.40. Вкажіть значення m_l на підрівнях 3p, 4d, 5s та 4f.

Розв'язання. Для підрівня 5s орбітальне квантове число $l = 0$, тоді $m_l = 0$.

Для підрівня 3p: $l = 1$, тоді $m_l = -1; 0; +1$.

Для підрівня 4d: $l = 2$, тоді $m_l = -2; -1; 0; +1; +2$.

Для підрівня 4f: $l = 3$, тоді $m_l = -3; -2; -1; 0; +1; +2; +3$.

Загальна кількість значень m_l вказує на число орбіталей на підрівні та розраховується як $(2l + 1)$. Отже, на s-підрівні завжди тільки одна орбіталь, незалежно від значення головного квантового числа n ; на p-підрівні — три; на d-підрівні — п'ять; на f-підрівні — сім орбіталей. Сума орбіталей на рівні визначається як n^2 .

Приклад 2.41. Визначте підрівень (l), на якому можлива кількість орбіталей складає 11. На якому рівні це можливо?

Розв'язання. Число орбіталей дорівнює $2l + 1$, тоді $11 = 2l + 1$, а $l = 5$. Отже, йдеться про рівень $n - 1 = 5$; $n = 6$, на якому орбітальне число $l = 0$ (6s), $l = 1$ (6p), $l = 2$ (6d), $l = 3$ (6f), $l = 4$ (6g) та $l = 5$ (6h) підрівні.

Магнітне квантове число визначає можливі значення проекції векторів орбітальних механічного та магнітного моментів на напрямок зовнішнього магнітного поля. $\mu_l = \frac{h}{2\pi} m_l$ (механічний) та $\mu_l = m_l \cdot \mu_B$, що і є його фізичним змістом. Слід згадати, що механічний орбітальний момент не квантувався за М. Планком, а як же його проекція, наприклад, на вісь z , якщо силові лінії зовнішнього магнітного поля співпадають за напрямком із z ? Проекції будуть дорівнювати цілочисельним значенням $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ кванта дії згідно з формулою $\mu_l = \hbar \cdot m_l$, тому що m_l приймає тільки цілі значення від $-l$ до $+l$, а, отже, будуть квантованими за М. Планком.

Приклад 2.42. Визначте в одиницях \hbar значення орбітального моменту та його проекції на вісь z для $l = 2$. Покажіть це на рисунку.

Розв'язання.

Для $l = 2$ орбітальний момент
 $L = \hbar\sqrt{l(l+1)} = \hbar\sqrt{2(2+1)} = \sqrt{6} \cdot \hbar$.

Можливі проекції відповідають значенням $\mu_l = m_l \cdot \hbar$.

Тоді для $l = 2$ m_l має значення:

$$m_l = -2, \quad \mu_l = -2\hbar;$$

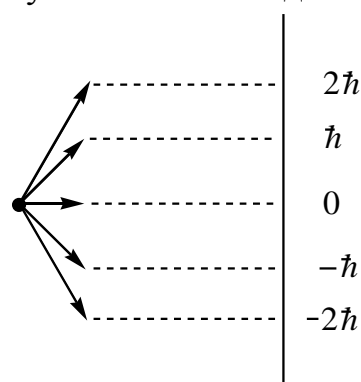
$$m_l = -1, \quad \mu_l = -\hbar;$$

$$m_l = 0, \quad \mu_l = 0;$$

$$m_l = 1, \quad \mu_l = \hbar;$$

$$m_l = 2, \quad \mu_l = 2\hbar.$$

Розщеплення d-орбіталей у зовнішньому магнітному полі має вигляд:



Отже, фізичний зміст магнітного квантового числа можна виявити тільки за наявності зовнішнього магнітного поля, яке буде викликати розщеплення вироджених d-орбіталей, як це показано на наведеному рисунку. Взагалі в атомі вироджені рівні розпадаються на підрівні, а вироджені підрівні — на орбіталі. Повний набір орбіталей в атомі можна визначити тільки якщо врахувати три квантових числа: головне, орбітальне, магнітне та стан самого атома — незбуджений або збуджений. Так, у незбудженому атомі Гідрогену крім рівня $n = 1$ усі інші є виродженими, проте це не означає, що їх немає. При переведенні атома Гідрогену до збудженого стану виродження знімається, з'являються усі рівні, а в інших атомів — ще й підрівні та орбіталі.

Приклад 2.43. Наведіть можливі значення квантових чисел для гідрогеноподібного атома в межах $n = 1 \div 4$.

Розв'язання. Враховуючи, що $l = 0; 1; 2 \dots (n - 1)$, а $m_l = -l \dots 0 \dots +l$:

$n = 1$	$l = 0$	$m_l = 0$
$n = 2$	$l = 0$	$m_l = 0$
	$l = 1$	$m_l = -1; 0; 1$
$n = 3$	$l = 0$	$m_l = 0$
	$l = 1$	$m_l = -1; 0; 1$
	$l = 2$	$m_l = -2; -1; 0; 1; 2$
$n = 4$	$l = 0$	$m_l = 0$
	$l = 1$	$m_l = -1; 0; 1$
	$l = 2$	$m_l = -2; -1; 0; 1; 2$
	$l = 3$	$m_l = -3; -2; -1; 0; 1; 2; 3$

Отже, будь-яку орбіталь можна охарактеризувати трьома квантовими числами, які задають рівні (n), підрівні на рівнях (l) та орбіталі на підрівнях (m_l) (рис. 2.15). Число підрівнів на рівні дорівнює n , число орбіталей на підрівні становить $(2l + 1)$ та число орбіталей на рівні n^2 .

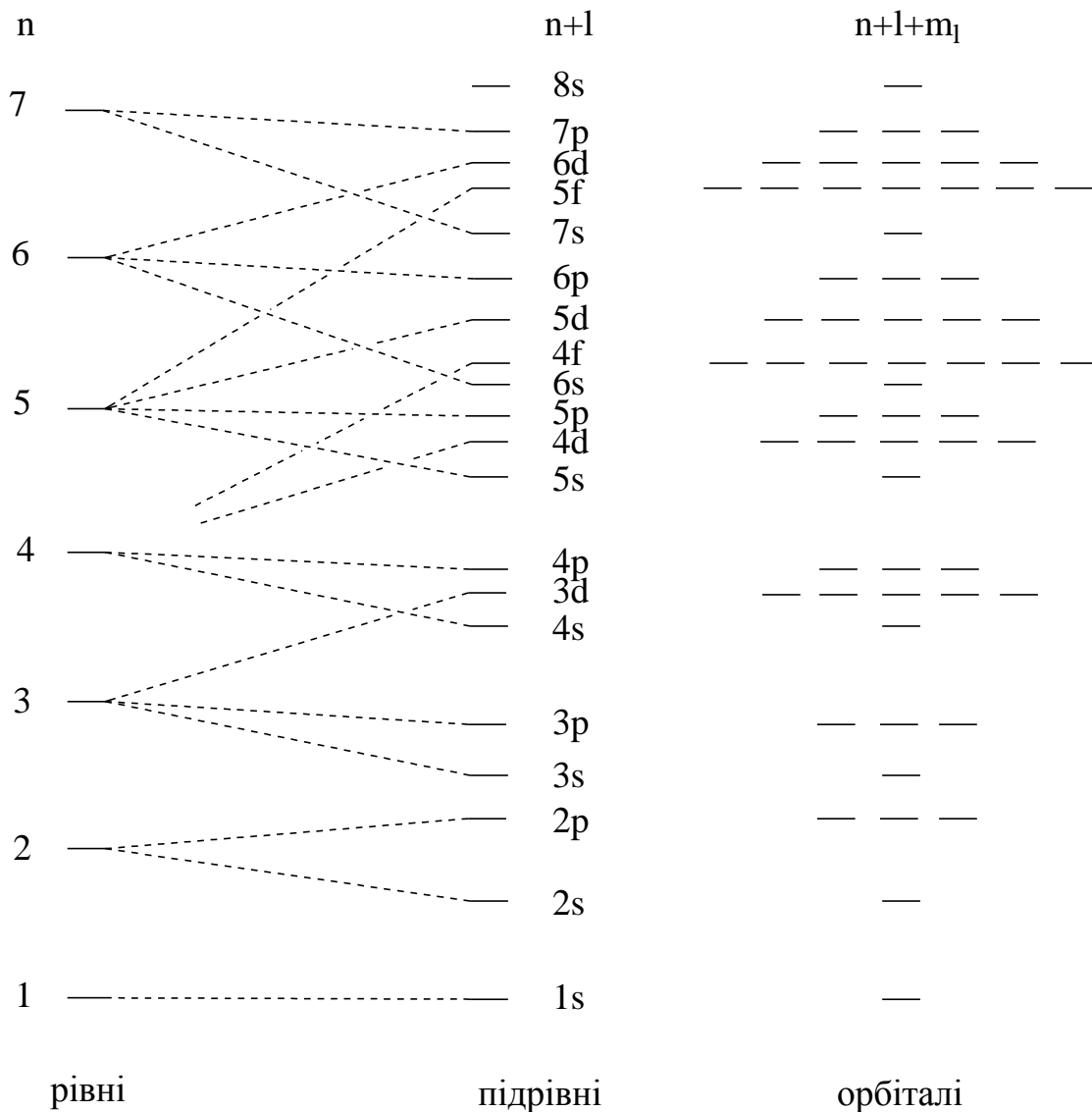


Рис. 2.15 — Схема розщеплення рівнів на підрівні та орбіталі

Крім фізичних характеристик квантовим числам притаманні ще й геометричні характеристики, пов'язані з розміром, формою та розташуванням орбіталей у просторі. Дуже часто орбіталі гідрогеноподібного атома задають радіальною та кутовою частиною хвильової функції, значення яких для деяких орбіталей наведено нижче.

Аналіз таблиці вказує на те, що усі s -орбіталі є сферичними, тому що їх хвильова функція не залежить від кутів θ та ϕ .

Добуток радіальної та кутової хвильових функцій задає повну хвильову функцію ψ . Розглянемо її значення для 1s-орбіталі:

$$\psi_{1s} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}}.$$

Таблиця 2.2

Радіальна та кутова функції гідрогеноподібного атома

Квантові числа			Орбіталь	Радіальна хвильова функція	Кутова хвильова функція
n	l	m _l			
1	2	3	4	5	6
1	0	0	1s	$2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2	0	0	2s	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2	1	0	2p _z	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$
2	1	1	2p _x	—//—	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \cos\varphi$
2	1	-1	2p _y	—//—	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \sin\varphi$
3	0	0	3s	$\frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \times \left[27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 \right] \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
3	1	0	3p _z	$\frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \times \left[6 \frac{Zr}{a_0} - \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 \right] \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$
3	1	1	3p _x	—//—	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \cos\varphi$
3	1	-1	3p _y	—//—	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \sin\varphi$

Закінчення таблиці 2.2

1	2	3	4	5	6
3	2	0	$3d_{z^2}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \times$ $\times \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$
3	2	1	$3d_{xz}$	—//—	$\frac{\sqrt{30}}{\sqrt{8}\sqrt{\pi}} \sin\theta\cos\theta\cos\varphi$
3	2	-1	$3d_{yz}$	—//—	$\frac{\sqrt{30}}{\sqrt{8}\sqrt{\pi}} \sin\theta\cos\theta\sin\varphi$
3	2	2	$3d_{x^2-y^2}$	—//—	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2\theta\cos 2\varphi$
3	2	-2	$3d_{xy}$	—//—	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2\theta\sin 2\varphi$
4	3	0	$4f_{x^3}$	$\frac{1}{768\sqrt{35}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$ $\times \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3 \cdot e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$	$\frac{\sqrt{70}}{8\sqrt{\pi}} \sin^3\theta \times$ $\times (4\cos^3\varphi - 3\cos\varphi)$
4	3	1	$4f_{y^3}$	—//—	$\frac{\sqrt{70}}{8\sqrt{\pi}} \sin^3\theta \times$ $\times (3\sin\varphi - 4\sin^3\varphi)$
4	3	-1	$4f_{z^3}$	—//—	$\frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{\pi}} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$
4	3	2	$4f_{z^2x}$	—//—	$\frac{\sqrt{42}}{8\sqrt{\pi}} (5\cos^2\theta - 1) \times$ $\times \sin\theta\cos\varphi$
4	3	-2	$4f_{z^2y}$	—//—	$\frac{\sqrt{42}}{8\sqrt{\pi}} (5\cos^2\theta - 1) \times$ $\times \sin\theta\sin\varphi$
4	3	3	$f_{z(x^2-y^2)}$	—//—	$\frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{\pi}} \cos\theta\sin^2\theta \times$ $\times (2\cos\varphi - 1)$
4	3	-3	f_{xyz}	—//—	$\frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{\pi}} \cos\theta\sin^2\theta \times$ $\times \cos\varphi\sin\varphi$

Для атома Гідрогену $Z = 1$, а величину r (ат. од.) можна задавати у величинах борівського радіуса $r_0 = 0,529 \text{ \AA}$, тоді $a_0 = 1$. Отже, $\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-r}$.

Аналогічно можна знайти функції:

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(2-r)e^{-r/2}; \quad \psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}}(27-18r+2r^2) \cdot e^{-r/3}.$$

Ці функції характеризують рух електрона, їх квадрати (ψ^2) дають густину ймовірності. Величина $\psi^2 dV$ — ймовірність знаходження електрона в об'ємі V , а величина $D = 4\pi r^2 \psi^2 dr$ задає значення електронної густини і є однією з головних характеристик орбіталі, яку часто називають розподілом ймовірності або густиною ймовірності для орбіталі.

Приклад 2.44. Нарисуйте для 1s-орбіталі Гідрогену графічну залежність $\psi = f(r, \text{ат. од.})$ та $4\pi r^2 \psi^2 = f(r, \text{ат. од.})$. На вісі абсцис виберіть значення r : 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0 ат. од.

Розв'язання. Величину хвильової функції знаходимо за виразом $\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-r} = 0,564 \cdot e^{-r}$. Розраховані величини наведемо таблицею:

r, ат.од.	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0
ψ	0,564	0,342	0,207	0,126	0,076	0,046	0,028	0,010	0,0037
$4\pi r^2 \psi^2$	0	0,367	0,538	0,449	0,290	0,166	0,089	0,020	0,005

Тепер можна побудувати графіки (рис. 2.16, а, б):

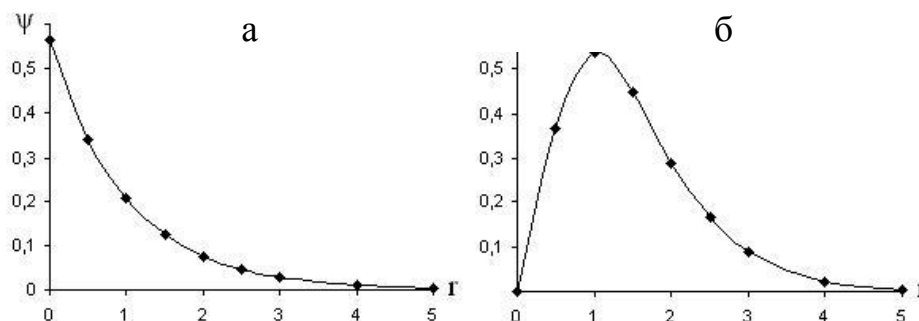


Рис. 2.16 — Зміна радіальної хвильової функції (а) та функції розподілу ймовірності (б) для 1s орбіталі

Максимальне значення на другій залежності можна знайти, якщо похідну від виразу $4\pi r^2 \psi^2 = 4\pi r^2 \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-r} \right)^2 = 4r^2 e^{-2r}$ прирівняти до нуля:

$$8re^{-2r} - 8r^2 e^{-2r} = 0 \quad \text{і знайти} \quad r = 1.$$

Отже, найбільшою буде ймовірність знаходження електрона з $r = 1$ ат. од. або $r = 0,0529$ нм, що відповідає радіусу першої борівської орбіти. Якщо вибрати сферу з таким радіусом, то ймовірність знаходження в ній електрона

сягає майже 100 %. Якщо ж вважати, що ймовірність у 90 % достатня, то радіус сфери становитиме $2,65a_0$ або $0,140$ нм.

Слід звернути увагу, що у випадку $1s$ -орбіталі відсутні вузлові поверхні, для яких ψ та ψ^2 дорівнюють нулю. Але якщо зробити розрахунки, аналогічні проведеним у прикладі 2.43 для $2s$ - та $3s$ -орбіталей, то такі вузлові поверхні з'являються. Не приводячи розрахунків, побудуємо графічні залежності $\psi = f(r, \text{ ат. од.})$ та $4\pi r^2 \psi^2 = f(r, \text{ ат. од.})$ для $2s$ - та $3s$ -орбіталей (рис. 2.17).

Аналіз наведених графіків (рис. 2.17) свідчить про те, що максимуми радіальної густини $4\pi r^2 \psi^2$ відповідають найбільшій ймовірності знаходження електронів навколо ядра. Їх кількість дорівнює $(n - l)$, а це означає, що $3s$ електрон із деякою ймовірністю може знаходитися у сфері, радіус якої відповідає орбіталі $1s$ ($r \sim 1$ ат. од.), з більшою ймовірністю — на орбіталі $2s$ ($r \sim 4$ ат. од.) та з найбільшою ймовірністю — у сфері з радіусом $r \sim 9$ ат. од. Крім того, для s -орбіталей з $n > 1$ існують вузлові поверхні, число яких відповідає величині $(n - l - 1)$.

Це означає, що у випадку $2s$ -орбіталей є $2 - 0 - 1 = 1$ вузлова поверхня, радіус якої ~ 2 ат. од., а ймовірність знаходження електрона дорівнює нулю. У випадку $3s$ -орбіталей є $3 - 0 - 1 = 2$ вузлові поверхні з радіусами $r_1 \sim 2$ та $r_2 \sim 8$ ат. од.

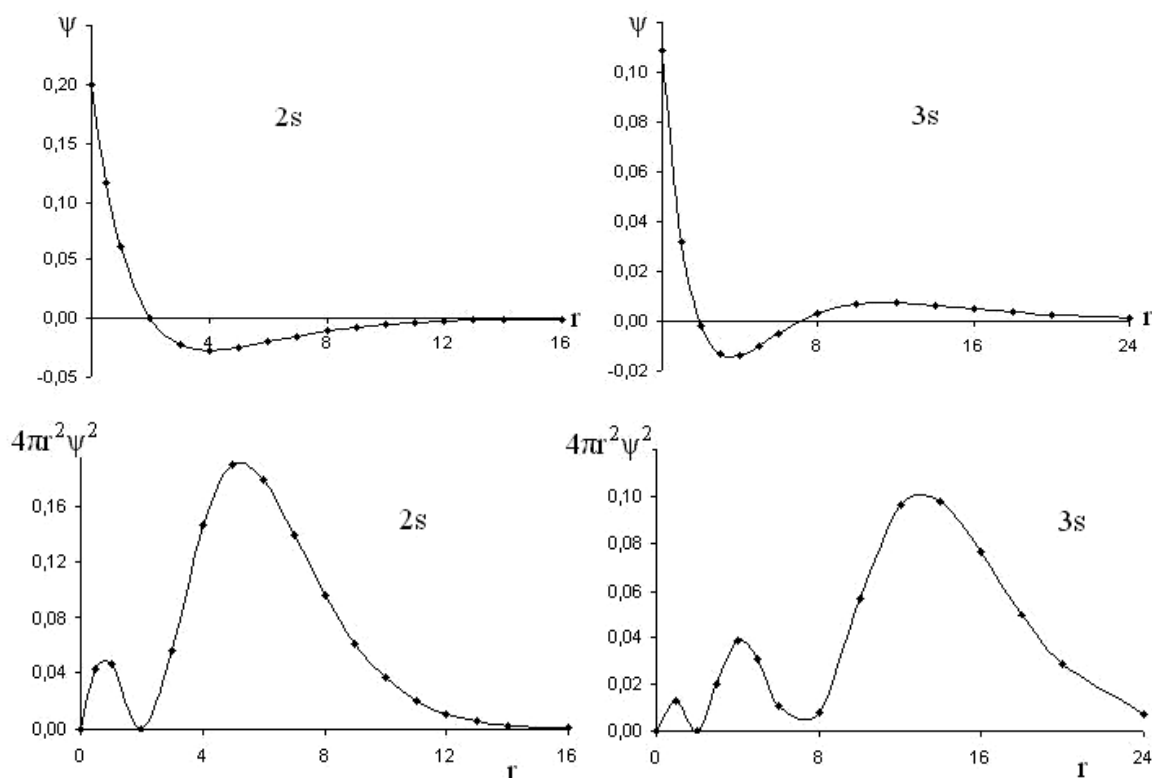
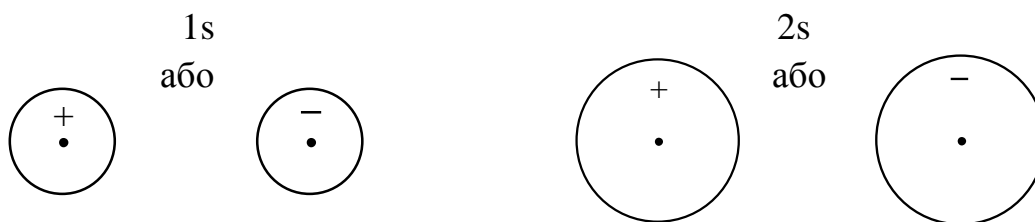


Рис. 2.17 — Зміна радіальної хвильової функції (ψ) та функції розподілу ймовірності ($4\pi r^2 \psi^2$) для s -орбіталей

Але для використання у подальшому курсі передусім слід звернути увагу на те, що s -орбіталі мають сферичну симетрію, знак хвильової функції в зоні найбільшої ймовірності знаходження електрона тільки один — або додатний, або від’ємний. Тому графічно s -орбіталі мають вигляд:



У випадку p -орбіталей з’являються кути θ та φ у кутовій частині хвильової функції, а це означає, що значення функції залежать від напрямку у просторі і не мають сферичної симетрії. Так, для p_z -орбіталі максимальна електронна густина буде уздовж вісі z , з якою $\theta = 0$, а $\cos\theta = 1$. Сама хвильова функція та її радіальний розподіл для цього кута мають вигляд, наведений на рис. 2.18 та 2.19.

Крім того, на рисунку залежності $4\pi r^2 \psi^2 = f(r)$ від r наведено радіальні розподіли для інших кутів, тому набір кривих відповідає кутам: 0° ; 30° ; 45° ; 60° ; 75° ; 90° , причому для 90° $4\pi r^2 \psi^2 = 0$, тому що $\cos 90^\circ = 0$. Якщо вибрати максимальне значення радіального розподілу, що відповідає $r = 4$ ат. од. для зазначених вище кутів, то виявляється, що для кутів 30° і 330° та 150° і 210° розподіли матимуть однакове значення, але протилежний знак: $+1,522$ і $-1,522$, відповідно.

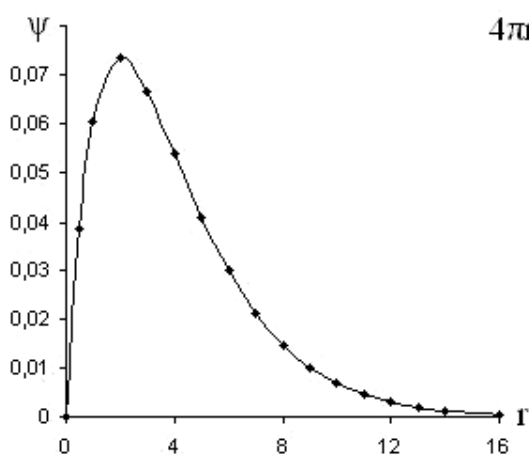


Рис. 2.18 — Радіальна хвильова функція для $2p$ орбіталі

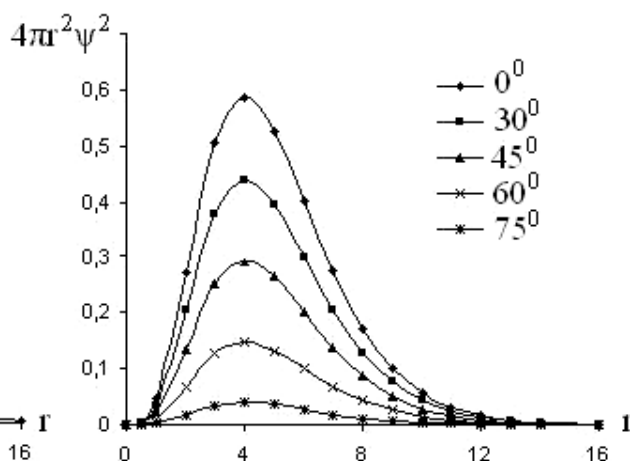


Рис. 2.19 — Радіальна густина ймовірності для $2p$ орбіталі при різних кутах θ

Якщо взяти декілька таких значень, то можна побудувати граничну поверхню для p_z -орбіталі: 0 та 180° ($1,76$ та $-1,76$); 30° і 330° ($1,52$); 150° і 210° ($-1,52$); 45° і 315° ($1,24$); 135° і 225° ($-1,24$); 60° і 300° ($0,88$); 120° і 240° ($-0,88$); 75° і 285° ($0,46$); 255° і 105° ($-0,46$); 90° і 270° (0). Аналогічно можна побудувати p_x - та p_y -орбіталі, які як і p_z , мають форму гантелі та розташовані у просторі уздовж відповідної

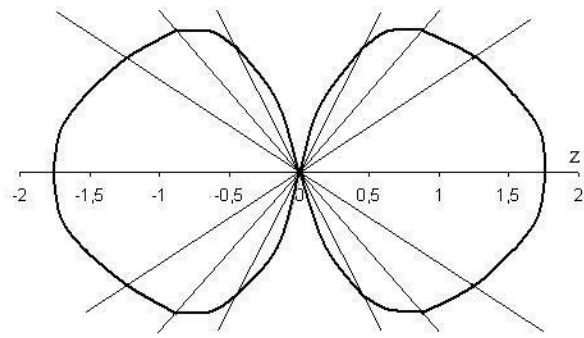
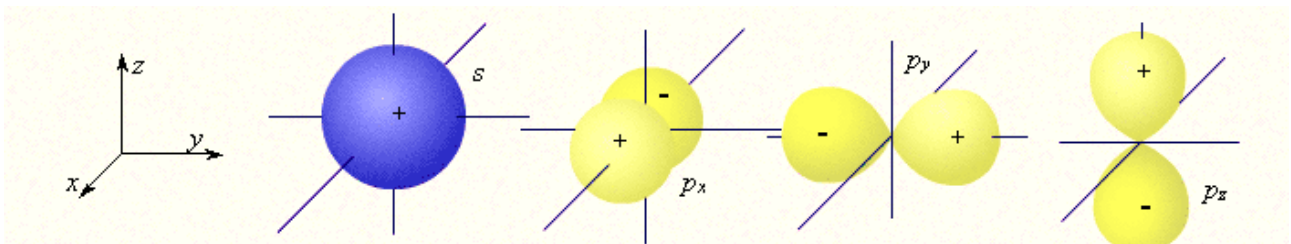


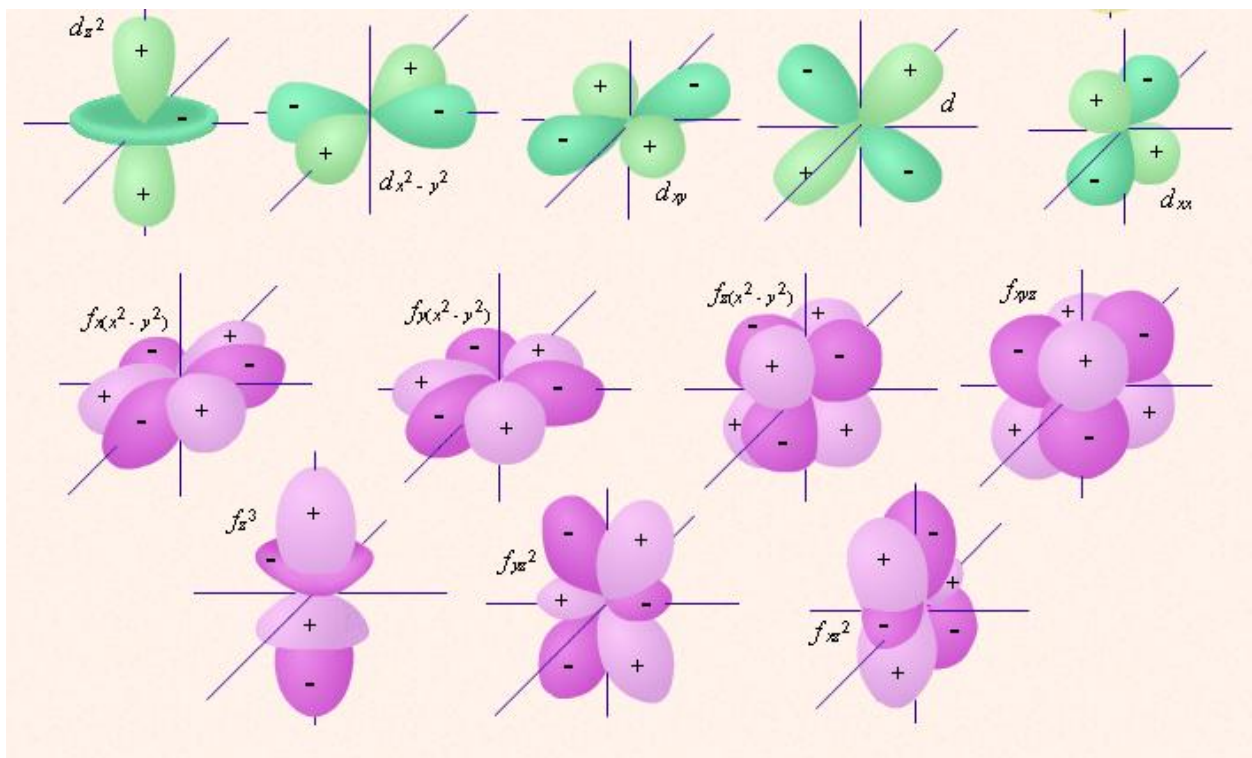
Рис. 2.20 — Гранична поверхня
2p-орбіталі

осі координат (рис. 2.20). У випадку p-орбіталей їхній вигляд зберігається, але залежність $\psi = f(r)$ за формою змінюється подібно зміні, що спостерігається при переході від 1s до 2s-орбіталі, що пов'язано з появою вузлових поверхонь, число яких можна знайти за виразом, як і для s-орбіталей: $(n - l - 1)$. Але, як і у випадку s-орбіталей, нас у першу чергу цікавить гранична поверхня,

що задає форму та розташування орбіталі у просторі, та знак хвильової функції, який має і від'ємне, й додатне значення у протилежних напрямках на відповідній осі. У цьому випадку s- та p-орбіталі мають такий вигляд із урахуванням можливого розташування знаків хвильової функції ψ :



Відповідні граничні поверхні та знаки для d- та f-орбіталей мають вигляд:



Отже, квантові числа задають такі геометричні характеристики орбіталей:

- головне квантове число (n) — розмір орбіталі;
- орбітальне квантове число (l) — форму орбіталі;
- магнітне квантове число (m_l) — розташування орбіталей у просторі.

Наявність трьох квантових чисел називають паспортом електронної орбіталі.

Приклад 2.45. Дайте характеристику 5s-орбіталі гідрогеноподібного атома з $Z = 3$.

Розв'язання. Головне квантове число $n = 5$; радіус максимальної електронної густини $r = 0,529 \cdot \frac{n^2}{Z} = \frac{0,529 \cdot 5^2}{3} = 4,41 \text{ \AA}$ або 8,33 ат. од.

Орбітальне квантове число $l = 0$ — орбіталь має сферичну симетрію та один знак хвильової функції в зоні найбільш імовірного перебування електрона. Магнітне квантове число $m_l = 0$ — повносиметрична орбіталь, немає переважного способу орієнтації у просторі.

Як вже зазначалося, у незбудженому гідрогеноподібному атомі фіксуються тільки рівні енергії, у той час як підрівні та орбіталі будуть виродженими (рис. 2.21). Під час збудження атома виродження підрівнів знімається, але зберігається виродження орбіталей. То як же довести, що, наприклад, на рівні з $n \geq 2$ існуючий p-підрівень складається з трьох орбіталей? Для цього атом треба помістити у магнітне поле з напруженістю H , що і зніме виродження та викличе розщеплення p-стану на три енергетичні складові.

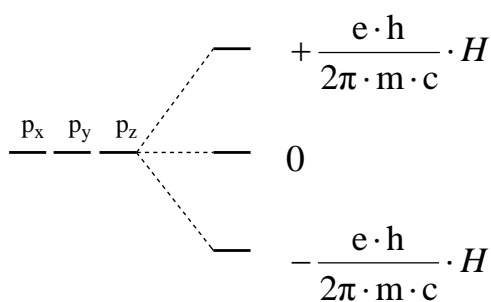


Рис. 2.21 — Розщеплення вироджених p-орбіталей у магнітному полі

Таке явище має назву *ефекту Зеемана* (Пітер Зееман (нідерл. Pieter Zeeman; 25 травня 1865 р. — 9 жовтня 1943 р.) — нідерландський фізик, лауреат Нобелівської премії з фізики 1902 р.). Відповідно, d-підрівень розщеплятиметься на 5 складових, f-підрівень — на 7 тощо. Цей ефект пояснює більшу, ніж очікувалося, кількість ліній в емісійних спектрах, і вказує на так звану тонку структуру.

Цікавим є той факт, що у випадку s-орбіталей ($l = 0$, $m_l = 0$) вироджених підрівнів та орбіталей немає, отже, не може бути розщеплення та додаткових ліній у спектрі. Та експериментальні дані спростовують такий висновок — у магнітному полі відбувається розщеплення на дві складові. Це пов'язано з наявністю ще одного квантового числа, яке не має стосунку до орбіталей, а є власною характеристикою електрона.

Для характеристики власного механічного моменту електрона використовують *спінове квантове число* (m_s) або іноді просто *спін*. Встановлено, що для електрона таке число може мати лише два значення: $m_s = +\frac{1}{2}$ (\uparrow) та $m_s = -\frac{1}{2}$ (\downarrow).

Спіновий механічний момент можна визначити за формулою $\vec{\mu}_s = \frac{h}{2\pi} \sqrt{s(s+1)}$ (s — має значення $+\frac{1}{2}$). А відповідна проекція на напрямок магнітного поля (уздовж осі z) $m_s = s \frac{h}{2\pi}$, тобто вона квантована за М. Планком. Якщо спіновий та орбітальний моменти співпадають за напрямком, а, отже, діють у фазі, то m_s має додатне значення $+\frac{1}{2}$; якщо ж не співпадають (діють в антифазі), то m_s має від'ємне значення $-\frac{1}{2}$. Навряд чи нині має сенс стверджувати про обертання електрона навколо власної осі за годинниковою стрілкою $\left(+\frac{1}{2}\right)$ або проти неї $\left(-\frac{1}{2}\right)$. Таке уявлення — це тільки математичний підхід для розв'язання рівняння Шредінгера, та аж ніяк не справжнє явище.

Отже, головне, орбітальне та магнітне квантові числа характеризують орбіталь і вказують на її розмір, форму та розташування у просторі. Спінове квантове число характеризує електрон і вказує на його власний момент кількості руху. Разом усі чотири квантових числа характеризують розташування електронів на відповідній орбіталі. У випадку вироджених орбіталей значення магнітного квантового числа, а, отже, і розташування орбіталі у просторі вибирається довільно.

2.2.4 Багатоелектронні атоми. Правила заповнення орбіталей електронами

Квантово-механічна модель гідрогеноподібного атома базується на точному розв'язку рівняння Шредінгера для системи з одним електроном. При збільшенні числа електронів постає питання щодо їх розподілу між орбіталями, що називають терміном *електронна конфігурація атома*. У найпростішому вигляді для багатоелектронної системи можна використати орбіталі Гідрогену та заповнювати їх у міру зменшення їхньої стабільності. Проте при цьому треба враховувати низку обставин, з якими не було проблем у гідрогеноподібних атомів. У першу чергу це дві проблеми, пов'язані з електрон-електронним відштовхуванням, якого не було в одноелектронних частинках, та з ефективним зарядом

ядра, і зв'язаним із цим ефектом екрануванням зовнішнього електрона внутрішніми електронами. Усе це можна бачити, якщо порівняти рівняння Е. Шредінгера для гідрогеноподібного та багатоелектронного атомів:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi + \frac{Ze^2}{r} \cdot \frac{8\pi^2 m}{h^2} = 0$$

та

$$\sum_1^n \left[\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi + \left(\frac{Ze^2}{r} - U_B \right) \cdot \frac{8\pi^2 m}{h^2} \right] = 0,$$

де U_B — енергія відштовхування електронів.

Останнє рівняння Е. Шредінгера не має точного розв'язання, тому доводиться робити низку припущень, найбільш популярними з яких є ті, що увійшли до методу самоузгодженого поля або методу Хартрі–Фока (Douglas Hartree, 1897–1958, англійський фізик-теоретик та математик, член Лондонського королівського товариства; Владимир Александрович Фок, 1898–1974, радянський фізик-теоретик, академік АН СРСР).

Про електрон-електронне відштовхування особливо сказати нема чого, воно існує та може враховуватися членом U_B . Але це відразу ж сильно ускладнює розв'язання рівняння Е. Шредінгера, отже, точного його розв'язання немає.

Д. Хартрі запропонував враховувати відштовхування досить оригінальним методом, який полягає у так званому одноелектронному наближенні. Він вважав, що рухається тільки один електрон, але не в полі чистого ядра, а в полі, створеному ядром та іншими електронами. Слід зазначити, що в такому випадку член U_B можна виключити з рівняння, а врахувати його у величині, яку можна назвати *ефективним зарядом ядра*. Тоді рівняння Е. Шредінгера для багатоелектронного атома набуває вигляду:

$$\sum_1^n \left[\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi + \frac{Z^* e^2}{r} \cdot \frac{8\pi^2 m}{h^2} \right] = 0.$$

На відміну від гідрогеноподібного атома в останнє, замість заряду ядра Z , входить ефективний заряд ядра Z^* . Спробуємо розглянути різницю між Z та Z^* . Формальний заряд Z по суті враховує число протонів у ядрі атома і не враховує взаємодію *електрони—ядро*. Тобто, якщо нейтральний атом містить n електронів, то на один електрон діє не увесь заряд ядра Z , оскільки частина його S витрачається на взаємодію з іншими $(n - 1)$ електронами. У такому випадку формальний ефективний заряд дорівнював би $Z_1^* = Z - S$, де Z — число протонів у ядрі (порядковий номер елемента); S — число електронів між ядром та даним електроном. Але це було б дуже просто й Z_1^* завжди дорівнював би одиниці.

Насправді в ефекті екранування зовнішнього електрона іншими електронами слід враховувати так зване *занурення електрона до ядра*. Аналіз радіальних

розподілів функцій (розділ 2.2.3) свідчить про те, що s-електрони можуть ближче наближатися до ядра, ніж p- та d-електрони. Так, в атомі Неону 2s-електрони мають максимум радіальної електронної густини приблизно на відстані 0,1 Å від ядра, а в атомі Аргону ця відстань 0,05 Å, тобто s-електрони досить близько занурюються до ядра під шар інших електронів. Для p-електронів така різниця вже набагато менша, так у Неону максимуму радіальної густини 2p-електронів відповідає $r = 0,35 \text{ Å}$, тоді як в Аргону $r = 0,25 \text{ Å}$, тобто досить далеко від ядра.

Таке занурення, особливо s-електронів, змінює і формальний ефективний заряд Z_1^* до величини

$$Z^* = Z - q,$$

де q — величина, яка включає повне екранування заряду ядра внутрішніми електронами з урахуванням можливого занурення зовнішнього електрона до ядра. Ефективний заряд досі відомих атомів елементів коливається в межах $Z^* = 1 \div 4$.

Приклад 2.46. Вкажіть атом, для якого співпадають заряд і ефективний заряд ядра.

Розв'язання. Таким атомом є Гідроген, тому що він має тільки один електрон, а, отже, ефект екранування ядра внутрішніми електронами відсутній.

Приклад 2.47. Визначте ефективний заряд ядра атома Літію, якщо потенціал іонізації 2s-електрона становить 5,39 еВ.

Розв'язання. Потенціал іонізації (IP) можна розрахувати за формулою:

$$IP = -13,59 \cdot (Z^*)^2 \cdot \left(\frac{1}{n_\infty^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \frac{13,59(Z^*)^2}{n_2^2}.$$

$$\text{Тоді } Z^* = \sqrt{\frac{IP \cdot n_2^2}{13,59}} = 1,26 \text{ (eV)}.$$

Отже, використання ефективного заряду ядра разом із одноелектронним наближенням дає змогу отримати рівняння Е. Шредінгера, схоже на таке для гідрогеноподібних атомів, яке має точний розв'язок.

У чому ж полягає сутність одноелектронного наближення? Як вже зазначалося, хвильові функції гідрогеноподібних атомів можна представити як добуток радіальної $R(r)$ та кутової $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ частин. Від ефективного заряду ядра залежить тільки радіальна частина, у той час як до кутової частини заряд ядра не входить (табл. з розділу 2.2.3). Аналіз такого становища спонукав Д. Хартрі до розробки методу розрахунку саме радіальних хвильових функцій для орбіталей багатоелектронного атома, який називають *методом самоузгодженого поля*.

Цей метод є ітераційним, і тому його можна легко адаптувати до дії сучасних ПЕОМ. Спочатку задається набір перших гіпотетичних радіальних хвильових функцій — типу функцій Слейтера (Джон Кларк Слейтер (англ. John Clarke Slater; 22 грудня 1900 р. — 25 липня 1976 р.) — американський фізик і хімік-

теоретик): $\psi = r^{n-1} \cdot e^{-\frac{Z^*}{r \cdot n}}$ для кожної зайнятої орбіталі атома. Далі для кожної орбіталі розраховується нова радіальна функція електрона на цій орбіталі за умови, що електрон рухається в полі, створеному ядром із ефективним зарядом Z^* та іншими електронами, що знаходяться непорушними на гіпотетичних орбіталах. Така операція повторюється для усіх наявних в атомі електронів. Нові, вже другі, радіальні функції, які краще описують конфігурацію атома за попередні, знову вважають вихідними гіпотетичними та проводять розрахунок нових третіх, четвертих, п'ятих ... радіальних функцій. Розрахунок завершують, коли різниця між останнім та передостаннім значеннями $R(r)$ менша за похибку розрахунку, і в такому випадку останні вважають істинними. Отриману радіальну частину для атома помножують на відповідну кутову частину для Гідрогену та отримують хвильові функції для багатоелектронного атома, що характеризують орбіталі за Д. Хартрі. Якщо при цьому, як запропонував В. О. Фока, врахувати обмінне виродження, то отримаємо орбіталі Хартрі–Фока. Зміст обмінного виродження полягає в тому, що перший електрон може займати будь-яку з n орбіталей в атомі, що містить n електронів на n орбіталах. Дуже зручно задавати в методі Хартрі–Фока радіальну хвильову функцію атома з n електронами у вигляді так званого детермінанта Слейтера:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) & \Psi_3(1) & \dots & \Psi_n(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) & \Psi_3(2) & \dots & \Psi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(n) & \Psi_2(n) & \Psi_3(n) & \dots & \Psi_n(n) \end{vmatrix},$$

де $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3 \dots \Psi_n$ — радіальні функції орбіталей; (1), (2), (3) ... (n) — номери електронів на орбіталах.

Приклад 2.48. Наведіть детермінант Слейтера для системи з двома електронами: першим (1) та другим (2).

Розв'язання. $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot 1}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_1(1) \cdot \Psi_2(2) - \Psi_1(2) \cdot \Psi_2(1)].$

Одноелектронний підхід у методі самоузгодженого поля дає змогу отримати усі ті квантові числа, які ми мали для збудженого гідрогеноподібного атома. У межах кожного рівня, який задається головним квантовим числом, маємо l

підрівнів, що залежать від орбітального квантового числа, а в межах підрівня маємо $(2l+1)$ орбіталей згідно з числом величин магнітного квантового числа.

Приклад 2.49. Вкажіть у межах трьох перших рівнів можливі значення квантових чисел та назви підрівнів для незбудженого атома Силіцію.

Розв'язання. В атома Силіцію головне квантове число змінюється від $n = 1$ до $n = \infty$. Якщо залишити тільки $n = 1; 2$ та 3 будемо мати:

$n = 1$	$l = 0$ (1s-підрівень)	$m_l = 0$
$n = 2$	$l = 0$ (2s-підрівень)	$m_l = 0$
	$l = 1$ (2p-підрівень)	$m_l = -1; 0; +1$
$n = 3$	$l = 0$ (3s-підрівень)	$m_l = 0$
	$l = 1$ (3p-підрівень)	$m_l = -1; 0; +1$
	$l = 2$ (3d-підрівень)	$m_l = -2; -1; 0; +1; +2$

Слід врахувати, що ефективний заряд ядра, який діє на s-електрони, повинен бути більшим ніж той, що діє на p-електрон у межах одного рівня, тому що перші більшою мірою, ніж другі, занурюються під екран внутрішніх електронів (табл. 2.3). Це викликає розщеплення рівня на підрівні навіть у незбуджених багатоелектронних атомів, у яких s-орбіталі в межах рівня мають енергію нижчу за енергію p-орбіталей. Взагалі у багатоелектронних атомів енергія електрона залежить від двох квантових чисел n та l , а не одного n , як це було в атомі Гідрогену. Зміна енергії електронів на орбіталях у міру їхнього заповнення саме і свідчить про вплив не тільки головного, а й орбітального квантового числа, так, як це виглядає на рис. 2.22.

Таблиця 2.3

Дія ефективного заряду ядра (Z^*) на s- та p-електрони в межах малих періодів

Електрон	Z^* для елемента ${}_Z E$							
	${}_1\text{H}$							${}_2\text{He}$
1s-	1,00							1,60
	${}_3\text{Li}$	${}_4\text{Be}$	${}_5\text{B}$	${}_6\text{C}$	${}_7\text{N}$	${}_8\text{O}$	${}_9\text{F}$	${}_{10}\text{Ne}$
1s-	2,69	3,68	4,68	5,67	6,66	7,66	8,65	9,64
2s-	1,28	1,91	2,58	3,22	3,85	4,49	5,13	5,76
2p-	—	—	2,42	3,14	3,83	4,45	5,10	5,76
	${}_{11}\text{Na}$	${}_{12}\text{Mg}$	${}_{13}\text{Al}$	${}_{14}\text{Si}$	${}_{15}\text{P}$	${}_{16}\text{S}$	${}_{17}\text{Cl}$	${}_{18}\text{Ar}$
1s-	10,63	11,61	12,59	13,57	14,54	15,52	16,52	17,51
2s-	6,57	7,39	8,21	9,02	9,82	10,63	11,43	12,23
2p-	6,80	7,83	8,96	9,94	10,96	11,98	12,99	14,01
3s-	2,51	3,31	4,12	4,90	5,64	6,37	7,07	7,76
3p-	—	—	4,07	4,29	4,89	5,48	6,12	6,76

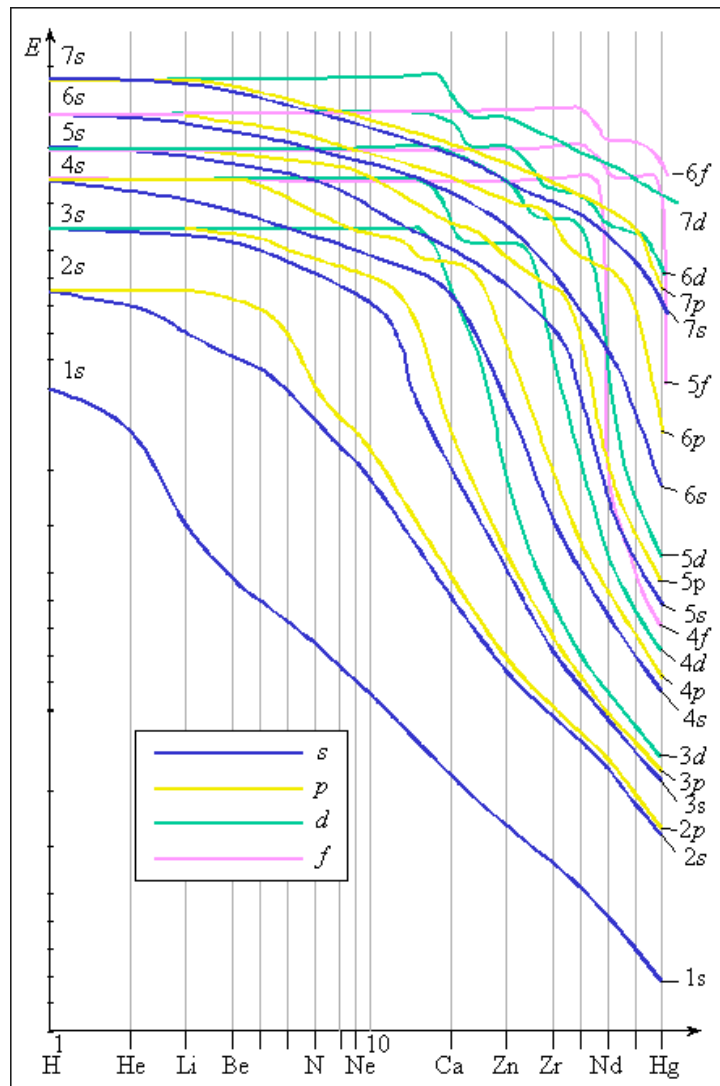


Рис. 2.22 — Зміна енергій підрівнів у міру зростання заряду ядра

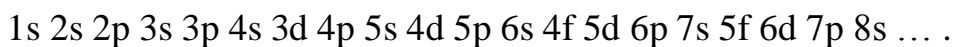
Аналіз зміни енергій вказує, що для незаповнених рівнів підрівні вироджені і мають однакову енергію, а в міру їх заповнення виродження знімається, і відбувається розщеплення рівнів на підрівні.

Приклад 2.50. Вкажіть, для яких підрівнів у межах $n = 5$ знято та не знято виродження для атома Sc.

Розв'язання. В атомі Sc заповнені орбіталі з $n \leq 4$ або повністю, або частково, тоді, як з $n = 5$ незаповнені. Отже:

- $n = 1$ (1s) не знято, тому що немає підрівнів
- $n = 2$ (2s та 2p) знято — це розщеплення на s- та p-підрівні
- $n = 3$ (3s, 3p та 3d) знято — це розщеплення на s-, p- і d-підрівні
- $n = 4$ (4s, 4p, 4d та 4f) знято частково у 4s-, 4p-орбіталей, не знято у 4d- та 4f- (вироджені)
- $n = 5$ (5s, 5p, 5d, 5f та 5g) вільні орбіталі — не знято

У 30-ті рр. ХХ ст. було відзначено, що спочатку енергії підрівнів однакові (вироджений стан), але у міру їх заповнення знімається виродження, і підрівні розташовуються за енергією в послідовності, яка називається *рядом мінімальних енергій*:



Цікавим є те, що цей ряд повністю відповідає розташуванню елементів у періодичній системі Д. І. Менделєєва. У малих періодах (1—3) містяться тільки елементи головних підгруп, які складають сімейства s- та p-елементів. Відповідно, в цих періодах відбувається заповнення ns- та np-підрівнів (1s 2s 2p 3s 3p). У великих періодах (4—5) містяться як елементи головних підгруп, так і побічних, до яких входить сімейство d-елементів. Відповідно, в цих періодах спочатку заповнюються ns-підрівні, потім (n-1)d- і нарешті — np-, що повністю співпадає з рядом мінімальних енергій (4s 3d 4p 5s 4d 5p).

У супервеликих періодах (6—7) є сімейства s-, p-, d- та f-елементів, які розташовані у повній відповідності з рядом мінімальних енергій. Порівняйте: в періоді ns (n-2)f (n-1)d np, а в ряду 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p. Ряд мінімальних енергій є основою першого правила заповнення орбіталей електронами в багатоелектронних атомах. *Заповнення відбувається у міру зростання енергії підрівнів.* Ряд мінімальних енергій, який було отримано з аналізу хвильових функцій та атомних емісійних спектрів, можна легко побудувати за допомогою емпіричних *правил Клечковського* (рос. Клечковский Всеволод Маврикиевич; 28 листопада 1900 р. — 2 травня 1972 р., радянський агрохімік). *Перше правило* вказує на те, що *меншу енергію має підрівень з меншою сумою (n+l)*.

Приклад 2.51. Вкажіть орбіталі, які за правилом Клечковського заповнюються раніше: 4f, 4p, 6s.

Розв'язання. Знайдемо суму (n+l) для цих підрівнів:

$$4f: \quad 4 + 3 = 7; \quad 4p: \quad 4 + 1 = 5; \quad 6s: \quad 6 + 0 = 6.$$

Згідно з правилом Клечковського, порядок заповнення: 4p 6s 4f.

Друге правило Клечковського свідчить про те, що у разі однакової суми (n + l) меншу енергію має орбіталь (підрівень) із меншим n.

Приклад 2.52. Вкажіть послідовність заповнення орбіталей: 5d, 6p, 4f.

Розв'язання. Знайдемо суму (n+l) для цих підрівнів:

$$4f: \quad 4 + 3 = 7; \quad 6p: \quad 6 + 1 = 7; \quad 5d: \quad 5 + 2 = 7.$$

Згідно з другим правилом, враховуємо зростання n і маємо таку послідовність: 4f 5d 6p.

Компактну форму для виведення ряду мінімальних енергій за допомогою правил Клечковського можна представити у вигляді схеми, в якій над позначенням підрівня зазначено суму $(n + l)$, а стрілками показано послідовність заповнення орбіталей підрівня електронами (рис. 2.23).

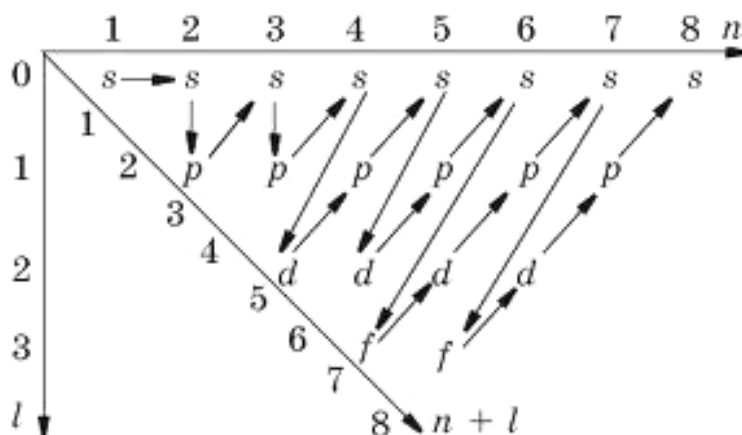


Рис. 2.23 — Виведення ряду мінімальних енергій за правилами Клечковського

Слід звернути увагу на те, що на лініях зі стрілками розташовано підрівні з однаковою сумою $(n + l)$, але вище, отже, і першими заповнюватимуться орбіталі підрівнів з меншим n та більшим l .

Якщо вибрати значення суми $(n + l)$, що лежить на лініях зі стрілкою, додати до них значення n та l , то можна отримати як іншу компактну форму правил Клечковського, так і відповідний ряд мінімальних енергій:

$n + l$	1	2	3	4	5	6	7	8
n	1	2	2 3	3 4	3 4 5	4 5 6	4 5 6 7	5 6 7 8
l	0	0	1 0	1 0	2 1 0	2 1 0	3 2 1 0	3 2 1 0
порядок заповнення	1s	2s	2p 3s	3p 4s	3d 4p 5s	4d 5p 6s	4f 5d 6p 7s	5f 6d 7p 8s

Отже, заповнення орбіталей електронами у багатоелектронних атомів відбувається згідно з правилом мінімальних енергій, а послідовність орбіталей за енергією задається рядом мінімальних енергій. Але під час практичного використання цього правила вже у елемента з порядковим номером 2 виникає проблема, яку неможливо розв'язати у межах цього правила. Справа у тому, що для Гелію можна запропонувати дві можливі електронні формули. Електронна формула ілюструє розташування електронів на орбіталях багатоелектронного атома. Як вже зазначалося, три квантові числа n , l та m_l характеризують саму орбіталь, а четверте m_s безпосередньо електрон. У такому випадку усі чотири квантові числа характеризують орбіталі з електронами, що й показано в електронній

формулі, в якій орбіталь задається цифрою (рівень) та літерою (підрівень), а число електронів вказується цифрою вгорі справа від літери. Якщо повернутися до розгляду Гелію, то, згідно з правилом мінімальних енергій, можна запропонувати дві можливі електронні формули $1s^1 2s^1 2p^0$ та $1s^2$. Щоб з'ясувати, яка з них правильна, треба ввести ще одне правило заповнення, яке і запропонував у 1925 р. В. Е. Паулі (нім. Wolfgang Ernst Pauli; 25 квітня 1900 р. — 15 грудня 1958 р., фізик-теоретик, один із піонерів квантової фізики, лауреат Нобелівської премії за 1945 р., присудженої йому за відкриття принципу виключення) під назвою *принцип виключення* (сучасна назва — *принцип Паулі*).

Принцип Паулі зазначає: *в атомі не може бути двох електронів із однаковим набором квантових чисел*. По суті, цей принцип лише підкреслює і так зрозумілу суть того, що в кожному енергетичному стані може перебувати тільки один електрон. Отже, *для кожного електрона можлива виключно одна комбінація з чотирьох квантових чисел*.

Приклад 2.53. Доведіть, що на $1s$ орбіталі може міститися лише два електрони.

Розв'язання. Орбіталь $1s$ характеризується трьома квантовими числами $n = 1$; $l = 0$; $m_l = 0$, перший електрон має $m_s = 1/2$, другий $m_s = -1/2$, а третій або $m_s = 1/2$, або $m_s = -1/2$. Тоді:

I електрон	$n = 1$	$l = 0$	$m_l = 0$	$m_s = 1/2$
II електрон	$n = 1$	$l = 0$	$m_l = 0$	$m_s = -1/2$
III електрон	$n = 1$	$l = 0$	$m_l = 0$	$m_s = 1/2$
	$n = 1$	$l = 0$	$m_l = 0$	$m_s = -1/2$

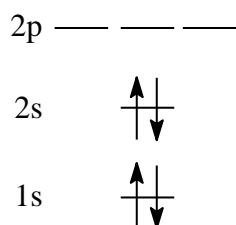
Аналіз наведених значень свідчить про те, що електрон III втрачає свою індивідуальність і є аналогічним або електрону I, якщо $m_s = 1/2$, або електрону II, якщо $m_s = -1/2$. Така ситуація показує неможливість присутності III електрона на $1s$ -орбіталі, бо це є порушенням принципу Паулі.

У практичному аспекті принцип Паулі дає змогу розмістити не більше двох електронів на орбіталі, не більше $2(2l+1)$ електронів на підрівні, не більше $2n^2$ електронів на рівні. При розташуванні двох електронів на одній орбіталі вони повинні відрізнитися своїм спіновим квантовим числом (спіном). Тому в електронно-графічній формулі Гелію на $1s$ -орбіталі містяться два електрони з протилежними (антипаралельними) спінами ($1s^2$).

Електронно-графічна формула ілюструє розташування електронів на орбіталах з урахуванням енергії орбіталей і спінів електронів.

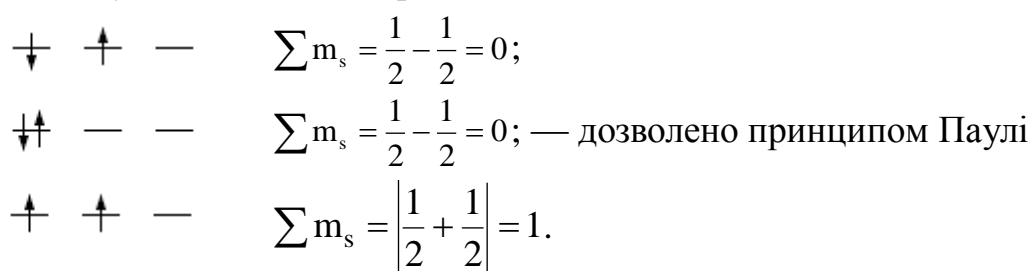
Приклад 2.54. Наведіть електронну та електронно-графічну формули незбудженого атома Берилію та розрахуйте сумарний спін.

Розв'язання. Берилій має порядковий номер $Z = 4$, а, отже, для виконання принципу електронейтральності у нього в складі 4 протони та 4 електрони. Тоді, виходячи з правила мінімальних енергій та принципу Паулі, електронна формула Be — $1s^2 2s^2 2p^0$, а електронно-графічна:



На повністю заповнених підрівнях $1s$ та $2s$ містяться по два електрони з антипаралельними спінами. Сумарний спін $\sum m_s = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$. Слід мати на увазі, що під час визначення сумарного спіну $\sum m_s$ можна не враховувати повністю заповнені орбіталі. Тоді навіть без розрахунку $\sum m_s = 0$.

Виходячи з правила мінімальних енергій та принципу Паулі, можна без проблем навести електронно-графічні формули перших п'яти елементів (H, He, Li, Be, B), в яких, крім B, заповнюються невироджені s -орбіталі, а у Бора — на тричі вироджених p -орбіталах міститься тільки один електрон. В останньому випадку три вироджені p -орбіталі (p_x , p_y , p_z) мають однакову енергію, тому жодна з них не має переваги перед іншою під час заповнення одним електроном. Зовсім інша ситуація виникає, якщо на три вироджені p -орбіталі треба помістити два електрони. Для їх розташування можна запропонувати три можливих варіанти, які будуть відрізнятися або сумарним спіном $\sum m_s$, або принципом Паулі в заповненні орбіталей:



Для того, щоб вибрати з трьох можливих електронних конфігурацій правильну, слід скористатися правилом Хунда (нім. Friedrich Hund; 4 лютого 1896 р. — 31 березня 1997 р., німецький фізик, учасник розробки методу молекулярних орбіталей та автор формулювання Правила Хунда): *електронна система в атомі прямує до максимального спіну*. Це правило базується на двох ефектах, які мають назву кореляція спіну та кореляція заряду, або разом —

кореляція електронів. Згідно з кореляцією спінів, два електрони з різними спінами намагаються підійти один до одного, а два електрони з однаковими спінами — бути подалі один від одного. Згідно з кореляцією зарядів, негативно заряджені електрони відштовхуються один від одного і намагаються бути подалі один від одного. Отже, з одного боку, два електрони на р-підрівні можуть займати одну орбіталь і такий стан є синглетним — *мультиплетність*, що визначається як $(2\sum m_s + 1)$, дорівнює $2\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right) + 1 = 1$. Слід мати на увазі, що у синглетному стані електрони є спареними і, згідно з принципом Паулі, вони мають антипаралельні спіни. З іншого боку, два електрони на р-підрівні можуть займати дві орбіталі та мати синглетний стан, якщо спіни антипаралельні, або триплетний стан $2\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right) + 1 = 3$, якщо спіни електронів паралельні. Сумарний ефект, що враховує як кореляцію спінів, так і кореляцію зарядів, як вже зазначалося, називають кореляцією електронів. Кореляція зарядів вказує на те, що у синглетному стані електрони знаходяться недалеко один від одного, тому енергія міжелектронного відштовхування є великою. У триплетному стані відстані між електронами великі, а енергія відштовхування є помірною. Отже, триплетний стан із неспареними електронами, які мають паралельні спіни, буде найбільш стабільним, на що і вказує емпіричне правило Хунда. З практичної точки зору правило Хунда можна трактувати так:

- вироджені р-, d- та f-орбіталі спочатку заповнюються по одному електрону, а потім — по другому;

- під час заповнення вироджених орбіталей по одному електрону спіни останніх повинні бути паралельними, а система має прямувати до максимальної мультиплетності.

У випадку р-підрівня максимальна мультиплетність становить $2\left(3 \cdot \frac{1}{2}\right) + 1 = 4$. У випадку d-орбіталей — $2\left(5 \cdot \frac{1}{2}\right) + 1 = 6$, а f-орбіталей — $2\left(7 \cdot \frac{1}{2}\right) + 1 = 8$. Як і у випадку спектра атома Гідрогену для багатоелектронних атомів, спектри підтверджують розміщення електронів згідно з правилом мінімальних енергій, принципом Паулі та правилом Хунда. Проте зі збільшенням числа зовнішніх електронів спектри сильно ускладнюються, особливо у випадку d- та f-елементів, число ліній в яких сягає десятків тисяч, а їх розшифрування стає достатньо складним завданням (рис. 2.24).

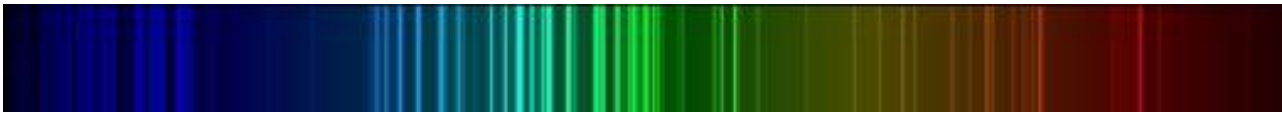


Рис. 2.24 — Спектр атома заліза

У 1962 р. М. О. Єльяшевич (рос. Михаил Александрович Ельяшевич; 21 серпня 1908 р. — 4 січня 1996 р., радянський і білоруський фізик) запропонував розділити оптичні спектри на 6 типів:

а) спектри Н і лужних металів, які є простими та мають точно окреслені серії і спектри Cu, Ag, Au, у яких крім переходів s-електрона враховують збудження одного з d-електронів;

б) спектри Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, а також Zn, Cd та Hg, які мають серійний характер;

в) спектри атомів із зовнішніми s- та p-електронами, крім інертних газів, лужноземельних металів та Be з Mg, у яких теж можна об'єднати лінії у пакети: від В до F, від Al до Cl тощо;

г) спектри інертних газів мають пакет у далекій ультрафіолетовій області — переходи між підрівнями;

д) спектри елементів з d-електронами, спектри яких ускладнюються зі збільшенням d-електронів від 1 до 4 або зі зменшенням їх числа від 9 до 6;

е) спектри елементів з f-електронами.

Слід відзначити, що спектри іонізованих атомів аналогічні спектрам нейтральних атомів, що мають заряд ядра (порядковий номер) на одиницю менший. Це означає, що за своїм характером спектри Li^+ , Be^{2+} , B^{3+} будуть однаковими й відрізнятимуться тільки положенням ліній, а спектри He^+ , Li^{2+} відноситимуться до гідрогеноподібних, бо вони є аналогічними спектру Н.

У той же час у спектрах інших атомів відбувається розщеплення вироджених рівнів гідрогеноподібних атомів на підрівні, що призводить до утворення багаточисельних пакетів серій ліній.

Наприклад, у спектрі Li, як і у спектрі Н, присутні пакети (серії) ліній (рис. 2.25). На відмінну від Гідрогену у атома Літію існує вже два квантових рівня, що містять електрони. Цим рівням відповідають квантові числа:

$n = 1$	$l = 0$ (1s-підрівень)	$m_l = 0$	Гідроген
$n = 2$	$l = 0$ (2s-підрівень)	$m_l = 0$	Літій
	$l = 1$ (2p-підрівень)	$m_l = -1; 0; +1$	

Наявність більшого числа підрівнів пояснює більшу варіативність переходів у Літію.

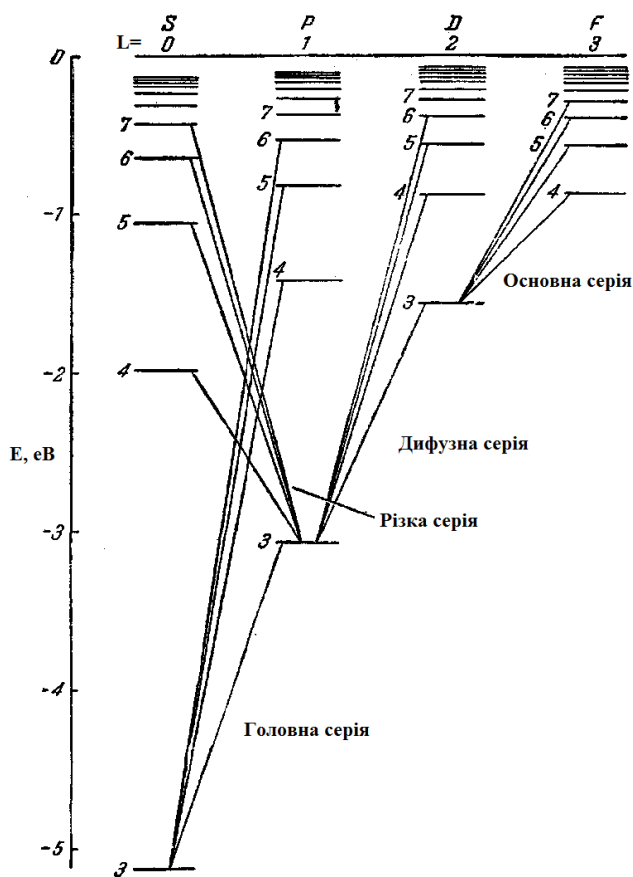
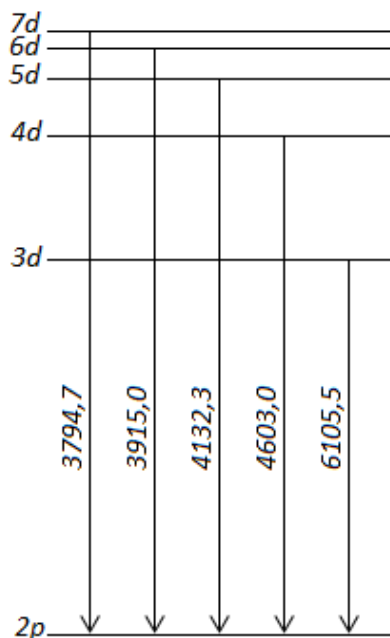


Рис. 2.25 — Утворення пакетів ліній у спектрі атома Li

В атомі Li ($1s^2 2s^1 2p^0$) слід розглядати переходи зовнішнього $2s^1$ -електрона на інші рівні та підрівні, а останні відрізняють його від спектра H, у якого маємо лише переходи з $1s^1$ на інші рівні. Серії ліній у спектрі Li відносять до переходів:

- $np \rightarrow 2s$ — головна серія,
- $ns \rightarrow 2p$ — різка серія,
- $nd \rightarrow 2p$ — дифузна серія,
- $nf \rightarrow 3d$ — фундаментальна серія.

Приклад 2.55. На енергетичній діаграмі проілюструйте утворення дифузної серії у спектрі атома Li, якщо є п'ять ліній 6105,5; 4603,0; 4132,3; 3915,0; 3794,7 Å. Поясніть, чому їх тільки п'ять.



Розв'язання.



Рис. 2.26 — Дифузна серія у спектрі Літію

Для дифузної серії наявні переходи $nd \rightarrow 2p$. Виходячи з рівнянь $h\nu = E_n - E_m$ та $\nu = \frac{c}{\lambda}$, маємо $\lambda = \frac{hc}{E_n - E_m}$. Тобто лінії з більшими λ мають меншу різницю енергій $\Delta E = E_n - E_m$ (рис. 2.26).

У випадку з рівнями з $n > 7$ різниця їх енергій співрозмірна з енергією теплового руху електрона, що відповідає континууму та появі суцільного спектра після п'яти окремих ліній.

2.2.5 Енергетичний стан атомів

Виходячи з одноелектронного наближення, скориставшись трьома правилами заповнення орбіталей електронами, можна описати будь-який електрон в атомі та привести для усіх електронів електронну та електронно-графічну формули. При цьому враховуються кулонівські сили та сили відштовхування між електронами.

Так, для атома He потенціальна енергія $U = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$, де r_1 та r_2 — відстань від ядра першого та другого електронів, r_{12} — відстань між електронами, від якої залежать сили відштовхування $\frac{e^2}{r_{12}^2}$ та енергія відштовхування

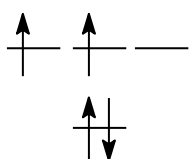
$\frac{e^2}{r_{12}}$. Як вже зазначалося, відштовхування зовнішніх електронів внутрішніми викликає екранування ядра від зовнішнього електрона, яке приводить до зниження ефективного заряду ядра $Z^* = Z - q$. Тому під час визначення потенційної енергії зовнішніх електронів слід враховувати саме ефективний Z^* , а не формальний Z заряд ядра. За такого підходу враховується лише спин-спінова взаємодія і кожний електрон в атомі описується одноелектронним наближенням.

Проте в реальному атомі у результаті руху електронів як на орбіталі, так і власного, виникають магнітні моменти, що викликає магнітну взаємодію електронів. Така спин-орбітальна взаємодія, яку ще називають LS-взаємодією, або Расселл–Саундерсівською взаємодією (названо на честь Генрі Норріс Расселла (англ. Henry Norris Russell; 25 жовтня 1877 р. — 18 лютого 1957 р., американський астрофізик) та Фредеріка Альберта Саундерса (англ. Frederick Albert Saunders; 18 серпня 1875 р. — 9 червня 1963 р., канадський фізик) та вперше надруковано в *Astrophysics Journal*, Vol. 61, – P. 38 (1925)), викликає подальше ділення підрівнів на додаткові орбіталі. Остання викликає появу додаткових ліній у спектрах тонкої роздільної здатності, на що вказали ще у 1925 р.

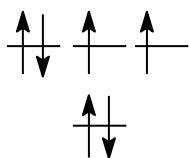
Г. Н. Рассел та Ф. А. Саундерс. Згідно з LS-взаємодією, орбіталі з двома спареними електронами мають результуючий магнітний момент, рівний нулю, і не розщеплюватимуться, тоді як у випадку неспарених електронів таке розщеплення буде мати місце. Тому повний спіновий момент атома визначається сумою спінів окремих електронів, якщо вони на зовнішньому рівні і не є спареними: $S = \sum m_s$.

Приклад 2.56. Визначте повний спіновий момент електронів на ns^2np^2 та ns^2np^4 підрівнях.

Розв'язання.



Згідно з електронно-графічною формулою для ns^2np^2 -електронів враховуємо лише два неспарених електрони на p-підрівні $S = |1/2| + |1/2| = 1$.



У випадку ns^2np^4 енергетична діаграма також має два неспарених електрони і $S = 1$.

Неважко побачити, що S може набувати значення через $1/2$: $S = 0; 1/2; 1; 3/2; 2; 5/2 \dots$. Таким чином наявність неспарених електронів викликає появу розщеплення енергетичних рівнів, а число їх визначається мультиплетністю (α), яка дорівнює $\alpha = 2S + 1$.

Використовують такі назви станів з урахуванням мультиплетності:

Мультиплетність	1	2	3	4	5	6	7	8
Назва	синглет	дублет	триплет	квартет	квінтет	секстет	септет	октет

Наведені значення враховують можливі стани на s-, p-, d- та f-підрівнях. При цьому в першому наближенні енергія рівнів атома не залежить від величини M_s , яка зв'язана з S так, як m_l зв'язана з l : $m_l = -l; -(l-1); -(l-2) \dots 0 \dots +(l-2); +(l-1); +l$ $M_s = -S; -(S-1); -(S-2) \dots 0 \dots +(S-2); +(S-1); +S$. Тому при визначенні мультиплетності S треба брати за модулем.

Аналогічно з повним спіновим моментом можна визначити і повний орбітальний момент (L). Для цього спочатку знаходять $M_L = \sum m_l$, а остання величина зв'язана з L таким же чином, як і m_l з l : $M_L = -L; -(L-1); -(L-2) \dots 0 \dots +(L-2); +(L-1); +L$, тобто максимальне значення $|M_L|$ і відповідає L . Величину L прийнято позначати такими ж латинськими літерами, що і для окремих електронів, але великими:

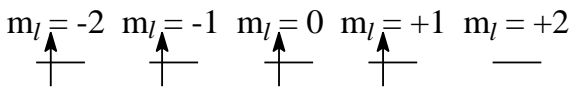
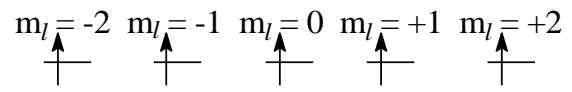
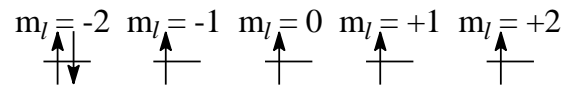
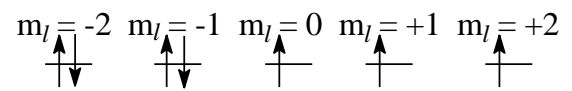
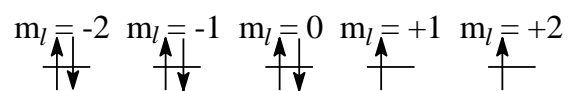
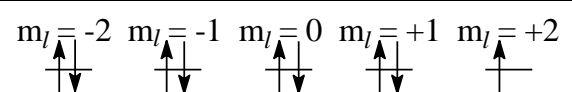
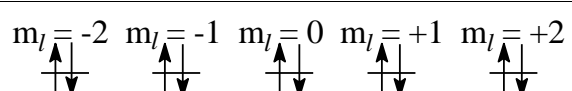
Літери l	s	p	d	f				для окремого електрона
значення	0	1	2	3	4	5	6	
Літери L	S	P	D	F	G	H	I	для атома

Енергетичні стани атомів прийнято задавати термами, в основу яких покладено літеру, що задає L.

Таблиця 2.4

Повний орбітальний момент (L) для атомів 1—4 періодів

Характеристика електронів		L		Приклади атомів
nl	Електронно-графічна формула	Чисельне значення	Літера	
1	2	3	4	5
ns^1	$m_l = 0$ \uparrow	0	S	H, Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au
ns^2	$m_l = 0$ $\uparrow\downarrow$	0	S	He, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg
np^1	$m_l = -1$ \uparrow $m_l = 0$ — $m_l = +1$ —	1	P	B, Al, Ga, Tl
np^2	$m_l = -1$ \uparrow $m_l = 0$ \uparrow $m_l = +1$ —	1	P	Si, Ge, Sn, Pb
np^3	$m_l = -1$ \uparrow $m_l = 0$ \uparrow $m_l = +1$ \uparrow	0	S	N, P, As, Sb, Bi
np^4	$m_l = -1$ $\uparrow\downarrow$ $m_l = 0$ \uparrow $m_l = +1$ \uparrow	1	P	O, S, Se, Te
np^5	$m_l = -1$ $\uparrow\downarrow$ $m_l = 0$ $\uparrow\downarrow$ $m_l = +1$ \uparrow	1	P	F, Cl, Br, I
np^6	$m_l = -1$ $\uparrow\downarrow$ $m_l = 0$ $\uparrow\downarrow$ $m_l = +1$ $\uparrow\downarrow$	0	S	Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
nd^1	$m_l = -2$ \uparrow $m_l = -1$ — $m_l = 0$ — $m_l = +1$ — $m_l = +2$ —	2	D	Se, Y, La, Lu
nd^2	$m_l = -2$ \uparrow $m_l = -1$ \uparrow $m_l = 0$ — $m_l = +1$ — $m_l = +2$ —	3	F	Ti, Zr, Hf, Th
nd^3	$m_l = -2$ \uparrow $m_l = -1$ \uparrow $m_l = 0$ \uparrow $m_l = +1$ — $m_l = +2$ —	3	F	V, Ta

1	2	3	4	5
nd ⁴	$m_l = -2$ $m_l = -1$ $m_l = 0$ $m_l = +1$ $m_l = +2$ 	2	D	Nb, W
nd ⁵	$m_l = -2$ $m_l = -1$ $m_l = 0$ $m_l = +1$ $m_l = +2$ 	0	S	Cr, Mn, Mo, Tc, Re
nd ⁶	$m_l = -2$ $m_l = -1$ $m_l = 0$ $m_l = +1$ $m_l = +2$ 	2	D	Fe
nd ⁷	$m_l = -2$ $m_l = -1$ $m_l = 0$ $m_l = +1$ $m_l = +2$ 	3	F	Co, Ru, Ir
nd ⁸	$m_l = -2$ $m_l = -1$ $m_l = 0$ $m_l = +1$ $m_l = +2$ 	3	F	Ni, Rh
nd ⁹	$m_l = -2$ $m_l = -1$ $m_l = 0$ $m_l = +1$ $m_l = +2$ 	2	D	Pt
nd ¹⁰	$m_l = -2$ $m_l = -1$ $m_l = 0$ $m_l = +1$ $m_l = +2$ 	0	S	–

Повний спіновий та орбітальний моменти є величинами векторними, а їхню суму (вектор кількості руху) називають *повним кутовим моментом* $J = L + S$. Цей момент є величиною цілочисельною кратною $\frac{h}{2\pi}$, тобто J квантується через одиницю.

Величина J визначає енергетичний мультиплетний рівень кожної з компонент, на які розщеплюється відповідний терм, і може приймати значення від $(L + S)$ до $(L - S)$.

Приклад 2.57. Вкажіть можливі значення повного кутового моменту для $S = 1$ та $L = 1$.

Розв'язання. J змінюється від $(L + S)$ до $(L - S)$ через одиницю, тому можливі значення 2; 1; 0.

Отже, для запису термів атомів слід

- визначити значення L і записати відповідну літеру;
- визначити мультиплетність $\alpha = 2S + 1$ і записати її індексом зліва вгорі;
- визначити повний кутовий момент $J = L + S$ і записати його індексом справа внизу.

Приклад 2.58. Записати терми станів атома, заповнивши таблицю, якщо відомі $L=2$ та $S=3/2$.

Розв'язання.

L	M_S	J	Терм
2	3/2	7/2	${}^4D_{7/2}$
2	1/2	5/2	${}^4D_{5/2}$
2	-1/2	3/2	${}^4D_{3/2}$
2	-3/2	1/2	${}^4D_{1/2}$

Під час розв'язання враховуємо, що M_S змінюється від $-3/2$ до $3/2$, $S = 3/2$, а мультиплетність $\alpha = 2S + 1 = 4$. Якщо $L = 2$, літерою терму є D_D . Величину можливих повних кутових знайдемо за формулою $\alpha = L + M_S$, і таких значень буде чотири. Тоді можливі наведені у таблиці чотири терми. Для визначення термів

слід з'ясувати усі можливі розташування валентних неспарених електронів на валентних орбіталях. Такі можливі розташування носять назву «мікростани». Для них знаходять спочатку значення M_L та M_S , а потім значення L та S в атома.

Розглянемо можливі мікростани для конфігурації d^2 , наведені в табл. 2.5.

Таблиця 2.5

Мікростани для електронної конфігурації d^2

$m_l = -2$	$m_l = -1$	$m_l = 0$	$m_l = +1$	$m_l = +2$	M_S	M_L
1	2	3	4	5	6	7
$\uparrow\downarrow$	—	—	—	—	0	-4
—	$\uparrow\downarrow$	—	—	—	0	-2
—	—	$\uparrow\downarrow$	—	—	0	0
—	—	—	$\uparrow\downarrow$	—	0	2
—	—	—	—	$\uparrow\downarrow$	0	4
\uparrow	\downarrow	—	—	—	0	-3
\uparrow	—	\downarrow	—	—	0	-2
\uparrow	—	—	\downarrow	—	0	-1
\uparrow	—	—	—	\downarrow	0	0
—	\uparrow	\downarrow	—	—	0	-1
—	\uparrow	—	\downarrow	—	0	0
—	\uparrow	—	—	\downarrow	0	1

Закінчення таблиці 2.5

1	2	3	4	5	6	7
—	—	↑	↓	—	0	1
—	—	↑	—	↓	0	2
—	—	—	↑	↓	0	3
↑	↑	—	—	—	1	-3
↑	—	↑	—	—	1	-2
↑	—	—	↑	—	1	-1
↑	—	—	—	↑	1	0
—	↑	↑	—	—	1	-1
—	↑	—	↑	—	1	0
—	↑	—	—	↑	1	1
—	—	↑	↑	—	1	1
—	—	↑	—	↑	1	2
—	—	—	↑	↑	1	3

Аналіз табл. 2.5 свідчить про те, що з 25 мікростанів, можливих для d^2 , десять мають $M_S = 1$ або -1 , а, отже, $S = 1$ та п'ятнадцять мають $M_S = 0$, а, отже, $S = 0$. Далі треба згрупувати набір можливих m_L для відповідних значень S .

Якщо $S = 0$, то $M_L = -4; -3; -2; -1; 0; 1; 2; 3; 4$, а, отже, $L = 4$ (G-терм).

Якщо $S = 0$, то $M_L = -2; -1; 0; 1; 2$, а, отже, $L = 2$ (D-терм).

Якщо $S = 0$, то $M_L = 0$, а, отже, $L = 0$ (S-терм).

У результаті вибрано усі 15 мікростанів з $S = 0$. Таку ж саму операцію проводимо для мікростанів з $S = 1$.

Якщо $S = 1$, то $M_L = -3; -2; -1; 0; 1; 2; 3$, а, отже, $L = 3$ (F-терм).

Якщо $S = 1$, то $M_L = -1; 0; 1$, а, отже, $L = 1$ (P-терм). У цьому випадку вибрано усі 10 мікростанів з $S = 1$, і на цьому аналіз мікростанів завершено.

Далі можна розрахувати мультиплетність вироджених за J термів типу ^{2S+1}A .

Для $S = 0$, $\varkappa = 2 \cdot 0 + 1 = 1$, а вироджені терми $^1G; ^1D; ^1S$.

Для $S = 1$, $\varkappa = 2 \cdot 1 + 1 = 3$, а вироджені терми $^3F; ^3P$.

Якщо врахувати повні кутові моменти, то:

$$\begin{array}{llll} \text{для } S = 0 & J = L + S; & J = 4 + 0 = 4 & \text{— терм } {}^1G_4; \\ & & J = 2 + 0 = 2 & \text{— терм } {}^1D_2; \\ & & J = 0 + 0 = 0 & \text{— терм } {}^1S_0. \end{array}$$

Для стану 3F можливе розщеплення за кутовим моментом:

$J = 3 + 1 = 4$; $J = 3$; $J = 2$ (J змінюється від $(L+S)$ до $(L-S)$ через один) і терми 3F_4 ; 3F_3 та 3F_2 .

Аналогічне буде і для терму 3P : $J = 1 + 1 = 2$; $J = 1$; $J = 0$ і терми 3P_2 ; 3P_1 та 3P_0 .

Задача розподілу за енергією термів, наведених вище для конфігурації d^2 , досить складна і можлива лише при виконанні розрахунків, які виходять за можливості цього курсу. Проте визначити основний терм можна з урахуванням правила Хунда:

- основний стан має максимальну спінову мультиплетність (α);
- якщо декілька станів мають однакову спінову мультиплетність, то основний стан буде з більшим значенням L ;
- якщо спінова мультиплетність та L у двох станів однакові, то основним станом буде стан із меншим кутовим моментом J , якщо підрівень заповнений менше, ніж наполовину, та з більшим J , якщо підрівень заповнений більше ніж наполовину.

Приклад 2.59. Для атома Ti вкажіть основний стан.

Розв'язання. Атом Ti має конфігурацію d^2 . Це означає, що $S = 1$, а спінова мультиплетність $\alpha = 2 \cdot 1 + 1 = 3$. Максимально можливе значення m_L для двох d -електронів становить $|2 + 1| = 3$, а $L = 3$, що відповідає літері F .

Отже, $L = 2$, $S = 1$, $J = 3 + 1 = 4, 3, 2$ для підрівня, заповненого менше, ніж наполовину, вибираємо $J = 2$. Основний терм 3F_2 .

Слід зазначити, що правила Хунда відносяться тільки до основного терму і, на жаль, не дають змоги визначати стабільність інших.

Разом із тим атоми з однаковим числом неспарених електронів на p -, d - або f -орбіталях мають однаковий набір термів, але відрізняються термом основного стану.

Приклад 2.60. Визначте терми основних станів атомів C та O .

Розв'язання. Ці атоми мають однакове число неспарених електронів — 2 на p -орбіталях. Тому $S = 1$, $\alpha = 2 \cdot 1 + 1 = 3$, максимальне значення $M_L = |1 + 0| = 1$, $L = 1$, а $J = 1 + 1 = 2; 1; 0$. Отже, маємо вироджений за J терм 3P . З урахуванням J основний терм:

для C — 3P_0 (у C менше ніж наполовину заповнено p -підрівень),

для O — 3P_2 (у O більше ніж наполовину заповнено p-підрівень).

У табл. 2.6 наведено терми основних станів атомів I—IV періодів.

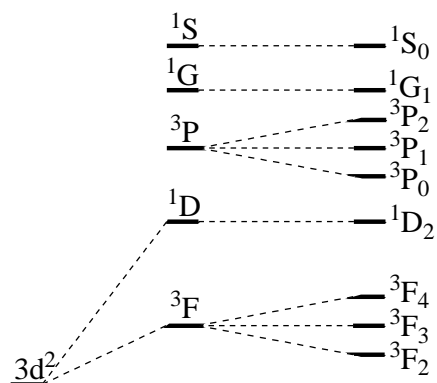
Таблиця 2.6

Терми основних станів атомів I—IV періодів

H $^2S_{1/2}$																He 1S_0	
Li $^2S_{1/2}$	Be 1S_0											B $^2P_{1/2}$	C 3P_0	N $^4S_{3/2}$	O 3P_2	F $^2P_{3/2}$	Ne 1S_0
Na $^2S_{1/2}$	Mg 1S_0											Al $^2P_{1/2}$	Si 3P_0	P $^4S_{3/2}$	S 3P_2	Cl $^2P_{3/2}$	Ar 1S_0
K $^2S_{1/2}$	Ca 1S_0	Sc $^2D_{3/2}$	Ti 3F_2	V $^4F_{3/2}$	Cr 7S_3	Mn $^6S_{5/2}$	Fe 5D_4	Co $^4F_{5/2}$	Ni 3F_4	Cu $^2S_{1/2}$	Zn 1S_0	Ga $^2P_{1/2}$	Ge 3P_0	As $^4S_{3/2}$	Se 3P_2	Br $^2P_{3/2}$	Kr 1S_0

Як вже зазначалося, розподіл за енергією мультиплетних станів можна провести після відповідних розрахунків. Такі розрахунки дали змогу виявити послідовність термів для конфігурації d^2 , яку можна побачити на наступній енергетичній діаграмі.

Треба відзначити, що мультиплетні рівні з однаковими L та S, але різним J мають дуже близьку енергію та фіксуються у спектрах, що записують на апаратурі з високою роздільною здатністю.



Так, для термів $^2P_{1/2}$ і $^2P_{3/2}$ різниця в мультиплетних рівнях складає усього 0,002 еВ. Разом із тим, використанням магнітного поля досягається помітне розщеплення термів. При цьому стан із квантовим числом головного кутового моменту J розщепляється на $2J + 1$ підрівнів, що відповідає числу значень, які може приймати магнітне квантове число. Таким значенням відповідає ряд $-J; -(J-1); -(J-2) \dots 0 \dots +(J-2); +(J-1); +J$. Слід зазначити, що LS-взаємодія добре описує стани легких атомів, тоді як для важких (лантаноїди, актиноїди) використовують jj -взаємодію, яка відрізняється від LS в основному правилами відбору.

Незважаючи на це, в існуванні мультиплетних рівнів сумнівів натепер вже немає. Їх використання в першу чергу дало змогу більш ґрунтовно описувати спектри не тільки атомних систем, а й молекулярних, у яких для центральних атомів також можна розглядати відповідні терми.

3. ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ

3.1 Ранні схеми класифікації елементів

Вже на ранніх етапах розвитку хімії було відомо, що елементи мають власні, особливі властивості, які дають змогу об'єднувати їх в окремі групи. Якщо розглядати хронологію відкриття хімічних елементів (табл. 3.1), то стає очевидним, що на початку XIX ст. кількість відомих елементів була надто малою, щоб намагатися створити їх класифікацію.

Таблиця 3.1

Хронологія відкриття елементів

Період	Елемент
<i>Стародавній (натурфілософія)</i>	Au, Ag, Cu, Fe, Pb, Sn, Hg, S, C
<i>Середньовіччя (алхімія)</i>	As, Sb, Bi, P, Zn
<i>XVIII сторіччя:</i>	
1735–1775	Co, Pt, Ns, H, N, O, Cl, Mn, F
1775–1800	Mo, W, Te, U, Sr, Ti, Y
<i>XIX сторіччя:</i>	
1805–1815	V, Cr, Be, Nb, Ta, Ce, Pd, Rh, Os, Ir, Na, K, Ba, Ca, Mg, B, I
1815–1865	Li, Cd, Se, Si, Zr, Al, Br, Th, La, Tb, Er, Ru
1875–1905	Ga, Yb, Sm, Sc, Ho, Tm, Pr, Nd, Gd, Dy, Ge, Ar, He, Eu, Kr, Ne, Xe, Po, Ra, Ac
<i>XX сторіччя:</i>	
1905–1935	Lu, Hf, Pa, Re
1935–1955	Te, Fr, At, Np, Pu, Cm, Am, Bk, Cf, Es, Fm
1955–...	Md, No, Lr, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt

На той період було дуже мало даних про властивості елементів, у першу чергу, як з'ясувалося згодом, йдеться про атомну масу. І тільки у 1860 р. С. Канніццаро (італ. Stanislao Cannizzaro; 13 липня 1826 р. — 10 травня 1910 р., італійський хімік) показав, що маса елемента в одному молі повинна ділитися без залишку на атомну масу цього елемента. Останнє, а потім ще й закон Дюлонга та Пті (П'єр Луї Дюлонг; фр. Pierre Louis Dulong; 12 лютого 1785 р. — 19 липня 1838 р., французький хімік та фізик, член Паризької академії наук і її секретар; Алексіс Терез Пті; фр. Alexis-Thérèse Petit; 2 жовтня 1791 р. — 21 червня 1820 р., французький фізик) дали змогу визначити достатньо точні атомні маси усіх відомих на той час елементів, що й сприяло відкриттю періодичного закону, авторами якого вважають Д. І. Менделєєва (1869 р.) та Л. Мейєра (1870 р.) (нім. Julius Lothar von Meyer; 19 серпня 1830 р. — 11 квітня 1895 р., німецький

науковець, хімік). Хоча останнім часом пріоритет Д. І. Менделєєва вже майже не заперечується зарубіжними вченими.

Поява періодичного закону надала можливість провести систематику відомих елементів.

Щоправда, ще 1829 р. Й. Деберайнер (Йоганн Вольфганг Деберайнер, нім. Johann Wolfgang Döbereiner; 13 грудня 1780 р. — 24 березня 1849 р., німецький хімік, найбільш відомий тим, що першим висловив періодичний закон) встановив, що в ряду Cl—Br—I (тріада) змінюється колір та реакційна здатність. Далі він виявив ще дві тріади Ca—Sr—Ba та S—Se—Te і показав, що атомна маса середнього представника тріади приблизно дорівнює середньому арифметичному двох інших елементів. Таким чином він намагався ув'язати властивості елементів з їх атомними масами (вагами). У 1857 р. Е. Ленсен (Ernst Lenssen; 1837—1870(?), німецький хімік) опублікував таблицю вже з 20 тріад типу тріад Й. Деберайнера. У 1862 р. О. де Шанкуртуа (Олександр Еміль Бегуйє де Шанкуртуа, фр. Alexandre-Émile Béguyer de Chancourtois; 20 січня 1820 р. — 14 листопада 1886 р., французький геолог і хімік) у своєму трактаті «Земна спіраль» запропонував класифікацію елементів у вигляді «телурової спіралі», в основу якої покладено зв'язок між властивостями та атомною масою. Він наносив на поверхню

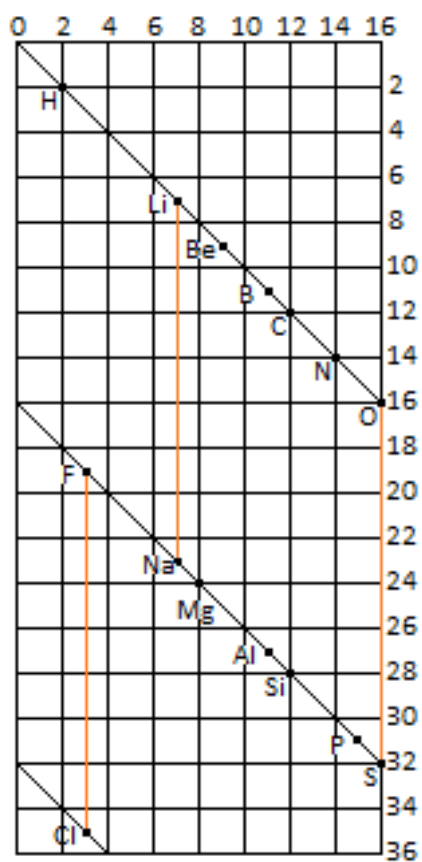


Рис. 3.1 — Спіраль де Шанкуртуа

циліндра 16 ліній на рівних відстанях паралельно вісі циліндра. Під кутом 45° до вісі циліндра було розташовано елементи у міру зростання їхніх атомних мас. Таким чином елементи, атомні маси яких відрізнялися на 16 або на число кратне 16, були розташовані на одній вертикальній лінії (рис. 3.1). О. де Шанкуртуа помітив, що елементи, розташовані на таких вертикальних лініях, мають схожі властивості. Наприклад, F та Cl, Li та Na, O та S, а те, що їх маси відрізняються на 16, вказувало на наявність періодичності.

У 1864–1865 рр. Дж. Ньюлендс (Джон Олександр Рейна Ньюлендс, John Alexander Reina Newlands; 26 листопада 1837 р. — 29 липня 1898 р., англійський хімік) розташував елементи згідно з їх атомними масами й помітив вражаючу подібність між кожними вісьмома елементами. Він вперше запропонував розташувати елементи в таблицю (табл. 3.2), яка складалася з 8 груп по 7 елементів у кожній групі, а подібність між елементами через вісім назвав законом октав.

Таблиця 3.2

Періодична система елементів Ньюлендса

№	№	№	№	№	№	№	№	№
H 1	F 8	Cl 15	Co i Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt i Ir 50	
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Tl 53	
G 3	Mg 10	Ca 17	Zn 24	Sr 31	Cd 38	Ba i V 45	Pb 54	
Bo 4	Al 11	Cr 19	Y 25	Ce i La 33	U 40	Ta 46	Th 56	
C 5	Si 12	Ti 18	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Hg 52	
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di i Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55	
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Ro i Ru 35	Te 43	Au 49	Os 51	

Безумовно, поява октав Дж. Ньюлендса була суттєвим кроком на шляху відкриття періодичного закону та створення періодичної системи. Разом із тим наведена ним таблиця мала багато недоліків, серед яких слід зазначити такі:

- у таблиці відсутні місця для нових елементів;
- деякі позиції займають два елементи (Ce і La, Ba і V тощо);
- деякі елементи займають не свої місця (Mn не схожий на P; S на Fe);
- таблиця не сприяє корегуванню атомних мас.

Після Ньюлендса було запропоновано класифікацію В. Одлінга (таб 3.3).

Таблиця 3.3

Таблиця В. Одлінга (1864 р.)

Триpletні групи				
H 1			Mo 96	W 184
				Au 196.5
			Pd 106.5	Pt 197
Li 7	Na 23		Ag 108	
G 9	Mg 24	Zn 65	Cd 112	Hg 200
B 11	Al 27.5			Tl 203
C 12	Si 28		Sn 118	Pb 207
N 14	P 31	As 75	Sb 122	Bi 210
O 16	S 32	Se 79.5	Te 129	
F 19	Cl 35	Br 80	I 127	
	K 39	Rb 85	Cs 133	
	Ca 40	Sr 87.5	Ba 137	
	Ti 40	Zr 89.5		Th 231
	Cr 52.5		V 138	
	Mn 55 та ін. (Fe, Ni, Co, Cu)			

William Odling; 5 вересня 1829 р. — 17 лютого 1921 р., англійський хімік. Таблиця нагадувала перший варіант таблиці Д. І. Менделєєва, опублікованої 18 лютого 1869 р.

Паралельно цим роботам суттєвий вклад у появу періодичного закону вніс Лотар Мейер. У 1864 р. він представив таблицю з шести стовпців, у яких розташував 44 з 62 відомих на той час елементів. У 1868 р. з'явилася друга таблиця Л. Мейера, у якій було 16 груп, але були відсутні такі відомі елементи, як Р, В, U, Th, Nb тощо. Наступна таблиця Л. Мейера (табл. 3.4), датована груднем 1869 р., вийшла в світ у 1870 р. вже після опублікованого Д. І. Менделєєвим періодичного закону (1 березня 1869 р.).

Таблиця 3.4

Періодична таблиця Лотара Мейера

I	II	III	IV	V	VI	VI	VIII	IX
	B 11,0	Al 27,3				In 113,4		Tl 202,7
	C 12,0	Si 78,0				Sn 117,8		Pb 206,4
			Ti 48,0		Zr 89,7			
	N 14,0	P 30,9		As 74,9		Sb 122,1		Bi 207,5
			V 51,2		Nb 93,7		Ta 182,2	
	O 16,0	S 32,0		Se 78,0		Te 128,0		
			Cr 52,4		Mo 95,6		W 183,5	
	F 19,1	Cl 5,4		Br 79,75		J 126,5		
			Mn 54,8		Ru 103,5		Os 198,6	
			Fe 55,9		Rh 104,1		Ir 196,7	
			Co = Ni 58,5		Pd 106,2		Pt 196,7	
Li 7,0	Na 22,9	K 39,0		Rb 85,2		Cs 132,7		
			Cu 63,3		Ag 107,7		Au 192,2	
Be 9,3	Mg 23,9	Ca 39,9		Sr 87,0		Ba 136,3		
			Zn 64,9		Cd 111,6		Hg 199,3	

Як вже зазначалося, разом із періодичним законом Д. І. Менделєєв у 1869 р. запропонував свій перший, не досить відомий, а двома роками пізніше другий варіант системи, проте вже схожий на короткоперіодичну систему елементів, що має вісім груп (табл. 3.5).

Періодична система Менделєєва (1871 р.)

Ряд	Група I R ₂ O	Група II RO	Група III R ₂ O ₃	Група IV RH ₄ , RO ₂	Група V RH ₃ , R ₂ O ₅	Група VI RH ₂ , RO ₃	Група VII RH, R ₂ O ₇	Група VIII RO ₄	
1	H=1								
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F		
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si =28	P=31	S=32	Cl		
4	K=39	Ca=40	— =44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56	Co=59
5	(Cu)=63	Zn=65	— =68	— =72	As=75	Se=78	Br	Ni=59	Cu=63
6	Rb=85	Sr=87	Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	— =100	Ru=104	Rh=104
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	I=127	Pd=106	Ag=108
8	Cs=133	Ba=137	Di=138	Ce=140	—	—	—		
9	(—)	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	Er=178	La=180	Ta=182	W=184	—	Os=194	Ir=197
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	—	—
12	—	—	—	Th=230	—	U=240	—	—	—

У цій таблиці Д. І. Менделєєв, як і Дж. Ньюлендс, розташував елементи у міру зростання їх атомних мас та показав можливу періодичність властивостей у кожного восьмого елемента, як і в октавах Дж. Ньюлендса. Разом із тим система Д. І. Менделєєва мала суттєві переваги перед попередніми:

– були наявні великі періоди для елементів, які пізніше назвали перехідними металами, що дало змогу розмістити окремо ряд Ti—Cu, а не під неметалами Si—Cl, тобто з’явився натяк на підгрупи;

– з’явилася наукова можливість виправляти неточні атомні маси з урахуванням валентностей елементів (номер групи). Наприклад, виходячи з еквівалента (у Д. І. Менделєєва «сполучувальна вага») Хрому 8,66 г та положення в системі елементів було визначено атомну масу Хрому: $A = 8,66 \cdot 6 = 51,96$ (г/моль). До цього уточнення, зробленого Д. І. Менделєєвим, вважали, що $A(\text{Cr}) = 43,3$ (г/моль), а валентність Хрому дорівнює 5. Аналогічно для In атомна маса не 77, а 114,8 г/моль, що відповідає валентності 3 і положенню у системі між Al та Ga, а не між As та Se;

– елементи, розташовані за їх атомними масами, ілюструють явну періодичність у властивостях;

– вперше у таблиці з’явилося 8 груп, до яких входили елементи, що мали однакову валентність за Оксигеном (номер групи);

– було передбачено місця для ще невідкритих елементів у тому випадку, якщо наступний за атомною масою елемент не відповідав за своїми властивостями елементам групи, куди його можна було б помістити;

– вдавалося передбачити не тільки властивості невідомих елементів, а й їх сполук, що можна проілюструвати даними для екасиліцію (германію), для якого, на думку Д. І. Менделєєва, властивості мали бути середніми між властивостями Si та Sn (табл. 3.6);

Таблиця 3.6

Передбачення Д. І. Менделєєва про властивості екасиліцію

Властивість елемента і його сполук	Si та його сполуки	Передбачення про екасиліцій (Es)	Ge та його сполуки	Sn та його сполуки
Атомна маса	28	72	72,6	119
Вигляд	Сірий алмазоподібний	Сірий метал	Сірий метал	Білий метал або сірий неметал
Густина, г/см ³	2,32	5,5	5,36	7,28 або 5,75
Відношення до кислот (к) та лугів (л)	стійкий до кислоти, повільно реагує з лугами	стійкий до кислот та лугів	не реагує з HCl та NaOH, реагує з HNO ₃	Повільно реагує з HNO ₃ , не реагує з NaOH
Формула оксиду, густина оксиду	SiO ₂ 2,65	EsO ₂ 4,7	GeO ₂ 4,70	SnO ₂ 7,0
Сульфід, властивості	SiS ₂ , не реагує з H ₂ O	EsS ₂ не реагує з H ₂ O, реагує з (NH ₄) ₂ S	GeS ₂ не реагує з H ₂ O, розчиняється в розчині (NH ₄) ₂ S	SnS ₂ не реагує з H ₂ O, реагує з (NH ₄) ₂ S
Хлорид, густина	SiCl ₄ 1,50	EsCl ₄ 1,90	GeCl ₄ 1,88	SnCl ₄ 2,23
Добування	Відновлення K ₂ SiF ₆ дією Na	Відновлення EsO ₂ або K ₂ SiF ₆	Відновлення K ₂ SiF ₆ дією Na	Відновлення SnO ₂ вугіллям
Температура топлення	1410	висока	958	232

– містився натяк на головні та побічні підгрупи, які, щоправда, було наведено не зовсім точно. Наприклад, з підгрупи N–V–Nb–Ta слід вилучити N та помістити у підгрупу P–As–Sb–Bi;

– було явно видно періоди, хоча їх номери не відповідають сучасним (у таблиці елементи в дужках продовжують період, що починався у попередньому рядку);

– знизу у таблиці була відсутня рамка, що свідчило про незавершеність системи на U, і в наступних її варіантах Д. І. Менделєєв залишив місце для лантаноїдів та пропонував розмістити їх між Ce (140) та Ta (182).

Аналогічні передбачення було зроблено і для інших елементів, місця для яких Д. І. Менделєєв залишив у таблиці: екабор (скандій), екаалюміній (галій). Ці геніальні передбачення знайшли підтвердження, коли Поль Еміль Лекок де Буабодран (фр. Paul Emile Lecoq de Boisbaudran; 18 квітня 1838 р. — 28 травня 1912 р., французький хімік) у 1875 р. відкрив екаалюміній, який він назвав галієм, коли у 1879 р. Ларс Фредрік Нільсон (швед. Lars Fredrik Nilson; 27 травня 1840 р. — 14 травня 1899 р., шведський хімік) відкрив і назвав екабор скандієм, а Клеменс Вінклер (нім. Clemens Alexander Winkler; 26 грудня 1838 р. — 8 жовтня 1904 р., німецький хімік-металург) у 1886 р. показав існування екасиліцію, названого германієм. Після цього періодичний закон і система елементів Д. І. Менделєєва отримали світове визнання, а пріоритет автора було визнано майже одностайно.

Разом із тим періодичний закон у формулюванні Д. І. Менделєєва: *властивості елементів та форма і властивості їх сполук перебувають у періодичній залежності від величини атомних мас елементів* (1869 р.) не відповідав на низку питань, серед яких можна відзначити найважливіші:

– не пояснено причину періодичності за рядами (періодами) через 2, 8, 18 елементів, хоча у таблиці цю періодичність показано;

– не з'ясовано різницю між елементами головних (у таблиці зліва) та побічних (справа) підгруп;

– монотонній зміні атомних мас не відповідає послідовність розташування у таблиці Ag (39,94 а.о.м.) та K (39,098 а.о.м.), Co (58,9332 а.о.м.) та Ni (58,70 а.о.м.), Te (127,6 а.о.м.) та I (126,9045 а.о.м.), хоча розташування їх у системі точно відповідає властивостям (Д. І. Менделєєв пояснював це неточністю у визначенні атомних мас і був правий);

– невизначеність у положенні інертних (благородних) газів та лантаноїдів і актиноїдів;

– відсутність пропозицій про верхню межу системи, у той же час, як на думку Д. І. Менделєєва, нижня межа є відсутньою.

Питання, які виникли, в жодному разі не спростовували періодичний закон, але, з великою імовірністю, свідчили про наявність у структурі атомів якоїсь характеристики, що обумовлювала періодичність і мала зв'язок із атомною масою.

3.2 Розвиток періодичного закону

Періодичний закон та періодична система отримали повне підтвердження та подальший розвиток після появи перших робіт із будови атома на початку ХХ ст. Навіть у першій більш-менш слушній моделі атома Томсона передбачалася можливість переносу та відриву електронів у випадку якщо вони отримають додаткову енергію, що перевершує енергію їх зв'язку з додатньою частиною атома.

На той час було відомо, що рентгенівські спектри металів є характеристичними і на фоні безперервного спектра мають вузькі лінії (рис. 3.2). Ще у 1908 р. Берклі та Сендлер показали, що рентгенівське випромінювання можна розкласти у спектр за допомогою кварцу.

Як наслідок, у спектрі різних металів виникають серії ліній, число яких невелике і не залежить від природи металу. Така картина можлива в разі переходів електронів на однакових електронних рівнях. Зрозуміло, що на базі атома Томсона пояснити такі переходи було неможливо, проте після появи теорії Бору, в основі якої була планетарна модель, наявність електронних рівнів вже не викликала сумнівів. Якщо мова іде про спектри металів такими рівнями виявилися не зовнішні, які задають природу елемента, а внутрішні, які однакові у більшості елементів. Серії ліній у спектрах називають великими латинськими літерами: К-серія — це перехід внутрішніх електронів на рівень з $n = 1$; L-серія — перехід на рівень з $n = 2$; M-серія — перехід на рівень з $n = 3$; N-серія — перехід на рівень з $n = 4$, а окремі лінії в таких серіях позначають літерами α , β , γ , δ (рис. 3.3).

Г. Мозлі (Генрі Гвін Джефріс Мозлі, англ. Henry Gwyn Jeffreys Moseley, 23 листопада 1887 р. — 10 серпня 1915 р.; англійський фізик, один з основоположників рентгенівської спектроскопії та ствердження концепції атомного номера у фізиці та хімії) зробив аналіз спектрів 38 елементів і показав, що у спектрах d-елементів (рис. 3.4) фіксується по дві лінії, які відповідають серії К: K_{α} та K_{β} , а їх частота збільшується із зростанням атомної маси. Спектри знімалися на рентгенівському спектрометрі, розробленому Вільямом Бреггом (англ. William Henry Bragg; 2 липня 1862 р. — 12 березня 1942 р., англійський фізик, лауреат Нобелівської премії з фізики за 1915 р.) (рис. 3.5).

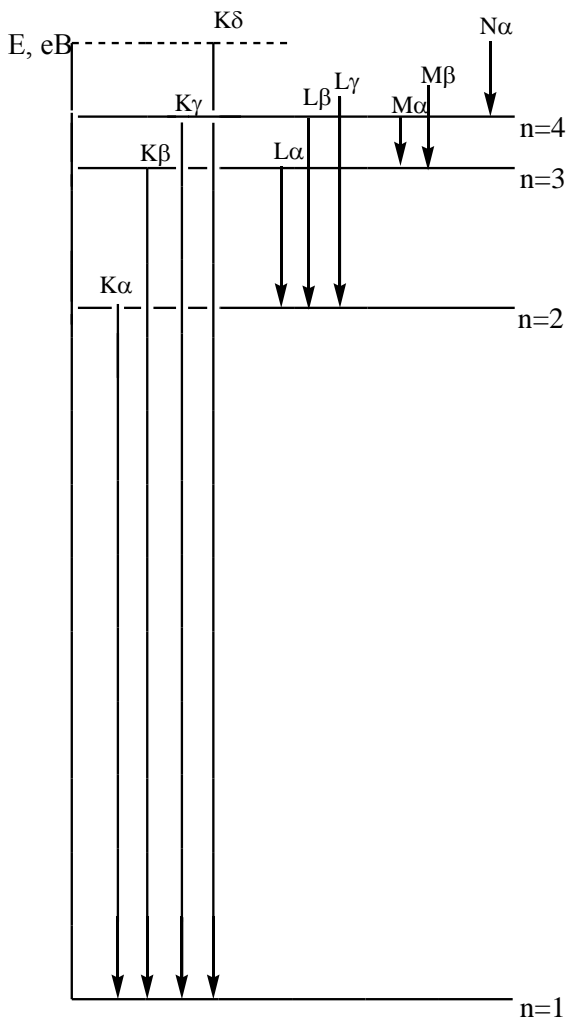


Рис. 3.3 — Схема виникнення рентгенівського спектра

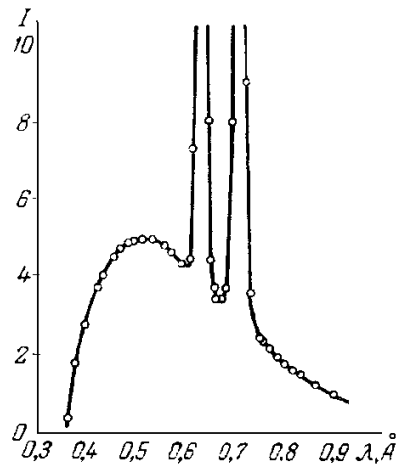


Рис. 3.2 — Характеристичний рентгенівський спектр Мо

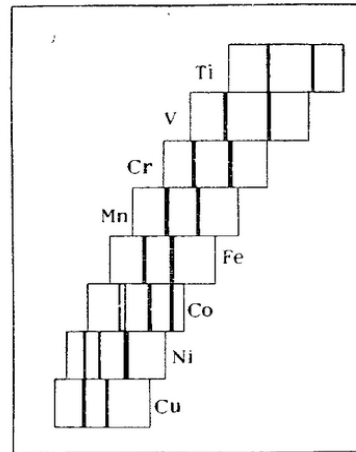


Рис. 3.4 — Рентгенівські лінії $K\beta$ та $K\alpha$ у спектрах Мозлі

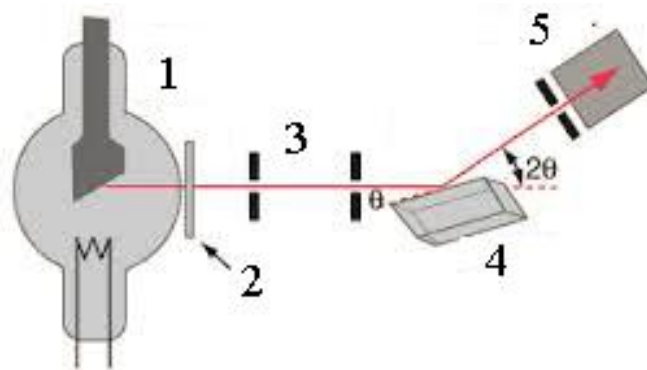


Рис. 3.5 — Схема спектрометра Брегга:
1 – рентгенівська трубка, 2 – фільтр,
3 – колімуєча щілина, 4 – кристал-аналізатор, 5 – детектор

Аналогічна картина спостерігалася й для інших родин елементів, що дало змогу Г. Мозлі запропонувати лінійне рівняння, у якому частота лінії відповідної серії пов'язана із зарядом ядра: $\sqrt{\nu_{R_H}} = \frac{Z-S}{n}$ або

$$\sqrt{\nu} = K(Z-S),$$

де R_H — стала Рідберга, ν — частота лінії, Z — заряд ядра, S — стала екранування, $K = \frac{2\pi^2me^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$ і не залежить від природи елемента.

Г. Мозлі пояснив утворення рентгенівських спектрів так:

- енергії катодних променів від антикатода рентгенівської трубки достатньо, щоб вибити електрон із одного з глибоких рівнів атома;
- при такому переході виділяється квант енергії з частотою, що відповідає рентгенівському діапазону електромагнітного випромінювання. Якщо перший електрон було вибито з K-рівня, то дірка в першу чергу заповнюється електронами з L-рівня, і у спектрі виникає K_α -лінія, а якщо дірка заповнюється електроном з M-рівня, то виникає K_β -лінія.

Графік цієї лінійної залежності (рис. 3.6) дає змогу точно встановити місце елемента в періодичній системі. Тепер не викликає сумніву те, що Ar стоїть раніше K, а Co — раніше Ni. Крім того, можна досить точно розрахувати значення Z і передбачити ще невідкриті елементи, наприклад, Kr, Tc (Г. Мозлі передбачив існування Hf та Re). Стає очевидним, що замість атомної маси точніше використовувати заряд ядра (порядковий номер елемента).

У такому випадку можна навести сучасне формулювання поняття *елемент як вид атомів з однаковим зарядом ядра* або *як вид атомів, що займають одне й те саме місце в періодичній системі Д. І. Менделєєва*.

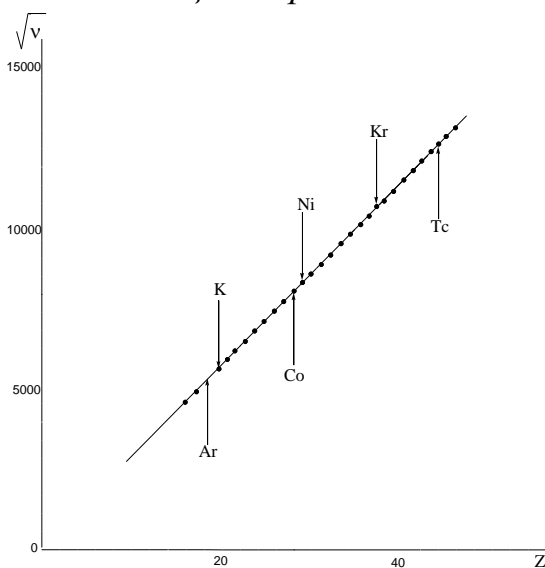


Рис. 3.6 — Ілюстрація закону Г. Мозлі

Періодичний закон у цьому аспекті також зазнав уточнення: *властивості елементів та форма і властивості їхніх сполук перебувають у періодичній залежності від заряду ядер атомів цих елементів*. У такому формулюванні цей закон вважають *електронним*, на відміну від запропонованого Д. І. Менделєєвим *хімічного*, в якому періодична залежність визначалася атомною масою. Слід зазначити, що зараз пропонують так званий *ядерний варіант періодичного закону*, який звучить так: *зі збіль-*

шенням числа нуклонів у ядрі та електронів в оболонці періодично повторюються особливості у властивостях атомів, простих речовин, складних сполук та ядер елементів. Нині явище періодичності поширилося не тільки на характеристики атомів, а й на термодинамічні характеристики (ентальпію, ентропію, енергію Гіббса) бінарних сполук.

Залежність від заряду ядра, по суті, лише уточнила послідовність елементів при їх розташуванні в періодичній системі, але не змогла пояснити числа періодичності (2, 8, 18, 32), границі системи, наявність родин елементів. Разом із тим стало очевидно, що Z зв'язаний із числом електронів в атомі, електронна будова атома визначає положення елемента в періодичній системі, а, отже, і структуру самої періодичної системи.

3.3 Електронна будова атома і періодична система

Основні відомості, отримані в розділі 2 із даних квантової механіки, можна підсумувати у таких положеннях:

а) простір навколо ядра в атомі займають орбіталі, на яких можна розташувати електрони;

б) орбіталі характеризуються трьома квантовими числами $n = 1, 2, 3, 4, \dots$; $l = 0, 1, 2, 3 \dots (n-1)$ та $m_l = -l \dots 0 \dots +l$;

в) кожний енергетичний рівень, якому відповідає головне квантове число n , має n підрівнів (s, p, d, f ...). В усіх атомів, крім H, орбіталі на s-, p-, d-, f-підрівнях одного рівня n мають різну енергію;

г) форма орбіталі задається орбітальним квантовим числом l , а розташування у просторі — магнітним m_l . Можливі значення m_l задають число орбіталей на підрівні, яке дорівнює величині $(2l + 1)$.

Приклад 3.1. Визначте число s- та f-підрівнів.

Розв'язання. Для s-підрівня $l = 0$, тоді число орбіталей: $2 \cdot 0 + 1 = 1$.

Для f-підрівня $l = 3$, тоді число орбіталей: $2 \cdot 3 + 1 = 7$.

Приклад 3.2. Вкажіть значення магнітного квантового числа та розташування орбіталей у просторі, якщо орбітальне число $l = 1$.

Розв'язання. Якщо $l = 1$, то $m_l = -1, 0, +1$, що відповідає розташуванню орбіталей p_x — уздовж вісі x , p_y — уздовж вісі y та p_z — уздовж вісі z .

Приклад 3.3. Розрахуйте число електронів на повністю заповнених рівнях Si.

Розв'язання. Цей елемент розташовано у третьому періоді, тому третій рівень повністю незаповнений (вакантна d-орбіталь), а повністю заповнений — другий рівень, тоді $2n^2 = 2 \cdot 2^2 = 8$ електронів.

Приклад 3.4. Покажіть у ряду мінімальних енергій перехід від III до IV періодів.

Розв'язання. У ряду мінімальних енергій $1s|2s2p|3s3p|4s3d4p \dots$ перехід між $n = 3$ та $(n+1) = 4$, а, зотже, перехід після $3p$.

Якщо в ряду $1s|2s2p|3s3p|4s3d4p|5s4d5p|6s4f5d6p|7s5f6d7p|8s$ провести границі між періодами, то стає очевидним, що 1–3 періоди малі — заповнення ns- та пр-підрівнів електронами; 4–5 періоди великі — заповнення ns-, (n–1)d- та пр-підрівнів; 6–... — періоди супервеликі — заповнення ns-, (n–2)f-, (n–1)d- та пр-підрівнів. Крім того, є зрозумілим, що заповнення електронів на зовнішньому рівні може завершитися на s- або p-підрівні з утворенням головної підгрупи. Якщо ж заповнення завершується на d- або f-підрівні, то утворюється побічна підгрупа.

При заповненні орбіталей електронами з використанням правила мінімальних енергій, принципу Паулі та правила Хунда можна отримати енергетичну діаграму (рис. 3.7), аналіз якої дає змогу відзначити такі закономірності:

1) *Номер періоду співпадає зі значенням головного квантового числа n зовнішнього рівня, заповненого хоча б одним електроном (винятком із цього положення є Pd).*

2) *Номер періоду співпадає з числом заповнених повністю або частково підрівнів (виняток Pd).*

3) *Максимально можливе число електронів на повністю заповненому рівні дорівнює $2n^2$ і складає: 2, 8, 18, 32.*

4) *Кожний період починається із заповнення s-орбіталей, а завершується заповненням p-орбіталей зовнішнього рівня. У ряду мінімальних енергій зміна періоду фіксується появою рівня з головним квантовим числом (n+1).*

5) *Максимальне число елементів у періоді з урахуванням принципу Паулі дорівнює $2 \cdot \sum(2l + 1)$, де l – підрівні, які заповнюються валентними електронами.*

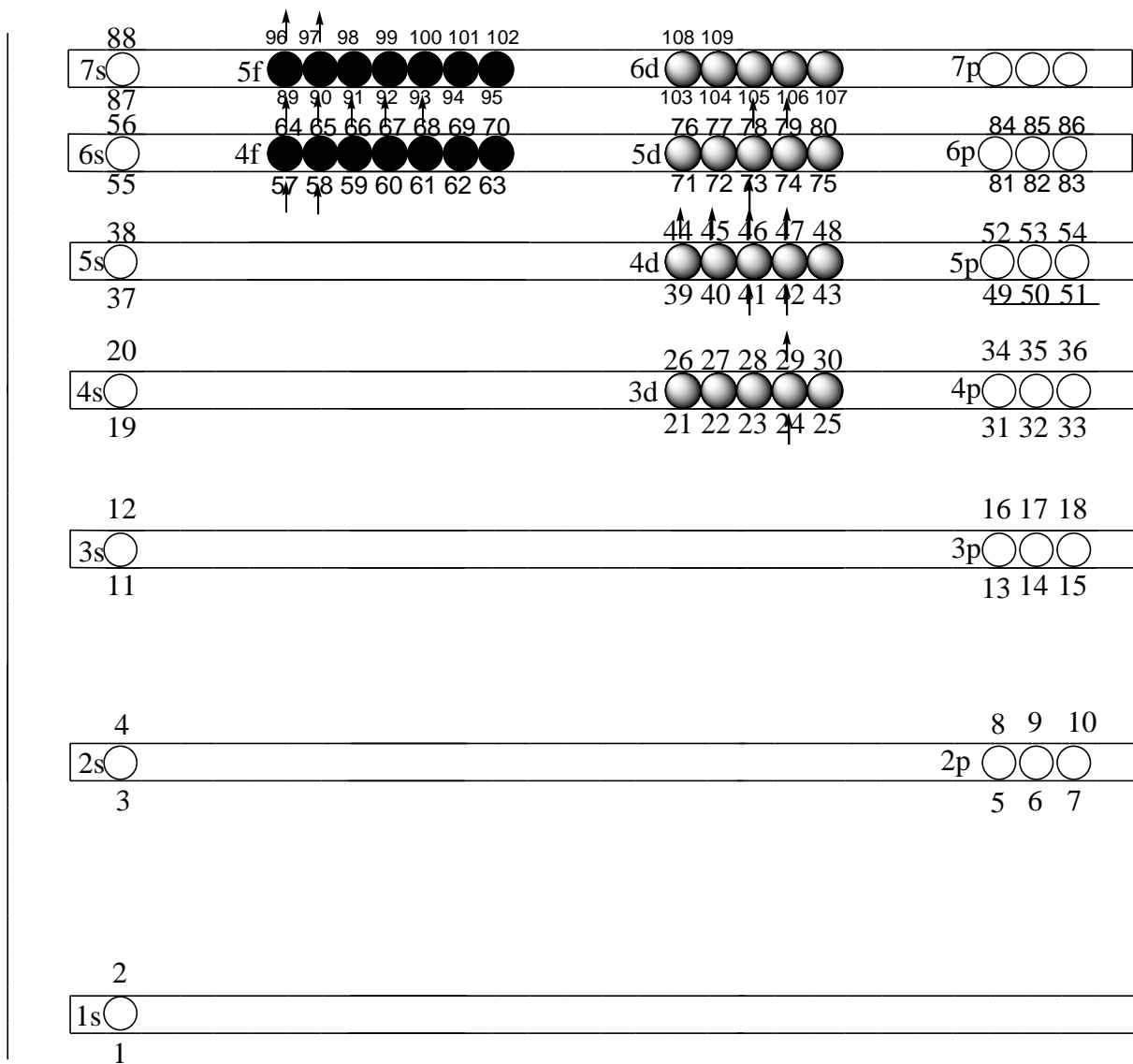


Рис. 3.7 — Енергетична діаграма послідовності заповнення атомних орбіталей:

○ — підрівні з n ; ● — підрівні з $(n-1)$; ● — підрівні з $(n-2)$; ↑ — просок електрона; ↑ — подвійний просок електрона

Приклад 3.5. Визначте число елементів у 4 періоді.

Розв’язання. У 4 періоді валентними електронами заповнюються 4s-, 3d- та 4p-підрівні, тоді число елементів дорівнює $2[(2 \cdot 0 + 1) + (2 \cdot 2 + 1) + (2 \cdot 1 + 1)] = 18$.

Слід відрізнити поняття зовнішні та валентні електрони:

- зовнішні — це електрони на рівнях з максимальним n ;
- валентні — це електрони, що беруть участь в утворенні хімічних зв’язків.

Слід зауважити, що на хімічному сленгу ці поняття дуже часто співпадають, і під зовнішніми мають на увазі валентні електрони. Хіміків у першу чергу хвилюють саме валентні електрони, розташовані на валентних орбіталях. До останніх у головних підгрупах відносять ns np nd , а в побічних — ns $(n-1)d$ np -орбіталі.

б) Число валентних електронів дорівнює номеру групи.

Приклад 3.6. Вкажіть валентні (зовнішні) орбіталі та електрони в атома Ванадію V.

Розв'язання. V – елемент 4 періоду, побічної підгрупи, тому валентними орбіталями є $4s$ $3d$ $4p$. V – елемент 5 групи і має 5 валентних електронів. Тоді електронна формула валентного стану $4s^2 3d^3 4p^0$.

Приклад 3.7. Вкажіть групу і період, в яких знаходиться елемент з валентною конфігурацією $4s^2 4p^2 4d^0$.

Розв'язання. Якщо головне квантове число $n = 4$, то це 4 період; якщо сума валентних електронів дорівнює 4, то це IV група; якщо останні електрони на p -підрівні, то це головна підгрупа. Отже: 4 період, IV група, головна підгрупа.

7) Атоми інертних (благородних) газів мають 8 валентних електронів і займають VIII групу в періодичній системі.

Положення в періодичній системі благородних газів, більшість із яких отримав В. Рамзай (англ. William Ramsay; 2 жовтня 1852 р. — 23 липня 1916 р., шотландський хімік, лауреат Нобелівської премії з хімії 1904 р.) у період з 1894 по 1898 рр., на відміну від давно відомих інертних газів (He, Ne), довго було невизначеним. Д. І. Менделєєв не залишив для них місця у своїй системі, тому після відкриття їх спочатку помістили в нульову підгрупу, і навіть поява закону Г. Мозлі не змінила це положення. Тільки вивчення електронної будови цих елементів, яке показало, що в них відбувається максимальне заповнення p -підрівня, дало змогу розташувати їх у кінці періоду у VIII групі.

8) У лантаноїдів та актиноїдів відбувається заповнення $(n-2)f$ -підрівня, тому передбачити їх положення в періодичній системі Д. І. Менделєєв не зміг. У цьому плані деякі науковці навіть не визнають пріоритет Д. І. Менделєєва в передбаченні елемента з $Z = 21$ (Скандій), тому що таке передбачення було зроблено з неправильного розташування у першому варіанті періодичної таблиці сусідів Скандію, якими, на думку автора, якраз і були в першу чергу лантаноїди (Er, Tb, Ce, La, Dy), а також In та Th. І тільки після того, як Б. Брукер для лантаноїдів, а Г. Сіборг (Гленн Теодор Сіборг, англ. Glenn Theodore Seaborg;

19 квітня 1912 р. — 25 лютого 1999 р., американський хімік і фізик-ядерник, удостоєний у 1951 р. Нобелівської премії з хімії за синтез плутонію та інших трансуранових елементів) для актиноїдів запропонували розміщувати їх в одній позиції періодичної системи, ці елементи знайшли своє положення у системі елементів.

Розглянуті вісім закономірностей дають змогу представити періодичну систему елементів у так званому короткоперіодному варіанті (рис. 3.8). У ній лантаноїди й актиноїди знаходяться в одній позиції та займають порядкові номери $Z = 57-71$ та $Z = 89-103$, а їхній перелік винесено униз таблиці в два окремі ряди. Система включає 3 малих, 2 великих, 2 супервеликих періоди та 8 груп, серед яких є головні, що включають елементи великих та супервеликих періодів. Іноді головні підгрупи позначають літерою «А», а побічні – літерою «В». У першому періоді розміщено усього два елементи Н та Не, що відповідає набору квантових чисел $n = 1, l = 0$ та $m_s = \pm 1/2$ для двох елементів. У другому періоді два s-елементи ($n = 2, l = 0$) та шість р-елементів ($n = 2, l = 1$). У третьому періоді також вісім елементів, як і в другому з $n = 2$ та $l = 0$ і 1. У четвертому періоді розташовано 18 елементів: два s-елементи ($n = 4, l = 0$), десять d-елементів ($n = 3, l = 2$) і шість р-елементів ($n = 4, l = 1$). Аналогічно побудовано і 5 період, в якому два s-елементи ($n = 5, l = 0$), десять d-елементів ($n = 4, l = 2$) та вісім р-елементів ($n = 5, l = 1$) (рис. 3.8).

У шостому періоді спочатку стоять два s-елементи ($n = 6, l = 0$), потім f-елементи ($n = 4, l = 3$), а далі d- та р-елементи зі значенням $n = 5, l = 2$ та $n = 6, l = 1$, відповідно. Так само побудовано частково заповнений 7 період, у якому є два s-елементи ($n = 7, l = 0$), чотирнадцять f-елементів ($n = 5, l = 3$) та сім d-елементів ($n = 6, l = 2$).

Останні наведені в таблиці елементи з порядковими номерами 104—118 мають загальну назву трансактиноїди: ^{104}Rf — Резерфордій, ^{105}Db — Дубній, ^{106}Sb — Сіборгій, ^{107}Bh — Борій, ^{108}Hs — Гасій, ^{109}Mt — Майтерній, ^{110}Ds — Дармштадтій, ^{111}Rg — Рентгеній, ^{113}Cn — Коперницій. Елементи 113—118 (^{113}Nh , ^{114}Fl , ^{115}Mc , ^{116}Lv , ^{117}Ts , ^{119}Og) було внесено до Періодичної таблиці згідно з рішенням ІУРАС від 28 листопада 2016 року.

Аналіз розташування елементів у періодах і групах дав змогу виявити серед них 4 сімейства (блоки), віднесення до яких визначається підрівнем, на який заповнився останній електрон. У зв'язку з цим елементи головних підгруп (I та II і Н та Не) складають сімейство s-елементів; елементи головних підгруп III—VIII груп відповідають сімейству р-елементів, елементи усіх побічних підгруп складають сімейство d-елементів, а елементи, винесені у два нижні рядки в періодичній системі (актиноїди та лантаноїди), створюють сімейство

f-елементів. IUPAC рекомендує називати сімейства блоками, але не вимагає цього обов'язково.

Якщо тепер розташувати усі елементи згідно зі збільшенням їх порядкового номера (заряду ядра) та відокремити сімейства одне від одного, то можна запропонувати так званий довгоперіодний варіант періодичної системи. Така система існує у двох варіантах, що включають сім періодів, вісім А і вісім В підгруп, записаних окремою колонкою. Різниця у варіантах полягає в розташуванні сімейств f-елементів, які можуть розташовуватися або в 6 та 7 періодах між IIIВ та IVВ групами, або внизу таблиці, і тоді В-групи йдуть без розриву. У такому варіанті таблиці, яку рекомендовано IUPAC до використання як основну (рис. 3.9), є 7 періодів та 18 груп. Якщо порівняти її з короткоперіодною, то можна побачити різницю у кількості побічних підгруп, яких із вісімнадцяти не вісім як головних, а десять. Така різниця викликана відсутністю триад (Fe, Co, Ni), (Ru, Rh, Pd), (Os, Ir, Pt), елементи яких створюють три окремі групи — 8 (Fe, Ru, Os), 9 (Co, Rh, Ir), 10 (Ni, Pd, Pt), а не одну VIII, як це було в короткоперіодному варіанті таблиці.

		Group																							
		a	I	b	a	II	b	a	III	b	a	IV	b	a	V	b	a	VI	b	a	VII	b	a	VIII	b
1	I	1 H																						2 He	
2	II	3 Li		4 Be		5 B		6 C		7 N		8 O		9 F		10 Ne									
3	III	11 Na		12 Mg		13 Al		14 Si		15 P		16 S		17 Cl		18 Ar									
4	IV	19 K		20 Ca		21 Sc		22 Ti		23 V		24 Cr		25 Mn		26 Fe	27 Co		28 Ni						
	V	29 Cu		30 Zn		31 Ga		32 Ge		33 As		34 Se		35 Br		36 Kr									
5	VI	37 Rb		38 Sr		39 Y		40 Zr		41 Nb		42 Mo		43 Tc		44 Ru	45 Rh		46 Pd						
	VII	47 Ag		48 Cd		49 In		50 Sn		51 Sb		52 Te		53 I		54 Xe									
6	VIII	55 Cs		56 Ba		57–71		72 Hf		73 Ta		74 W		75 Re		76 Os	77 Ir		78 Pt						
	IX	79 Au		80 Hg		81 Tl		82 Pb		83 Bi		84 Po		85 At		86 Rn									
7	X	87 Fr		88 Ra		89–103		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs	109 Mt		110 Ds						
	XI	111 Rg		112 Cn		113 Nh		114 Fl		115 Mc		116 Lv		117 Ts		118 Og									
Higher oxides		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄																
Volatile hydrogen compounds				[(RH ₃) _x]	RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH																	
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu											
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr											

Рис. 3.8 — Періодична система хімічних елементів Д. І. Менделєєва (короткоперіодний варіант)

Важливим поняттям для елемента є його місце в періодичній системі. Клітинка, в якій знаходиться літера елемента, – це його координата, яка визначається номером періоду, номером групи (підгрупи), порядковим номером, який, як показав Дж. Чедвік у 1920 р., відповідає числу протонів, електронним сімейством (блоком).

Натепер електронна будова атома дала відповідь про верхню границю періодичної системи, яку не міг дати Д. І. Менделєєв. Можливі значення головного квантового числа $n = 1, 2, 3 \dots \infty$ свідчать про те, що перший період ($n = 1$) та його елементи H та He і будуть такою нижньою границею. Питання про верхню границю і досі є відкритим для дискусії, яка ведеться в основному фахівцями з ядерної фізики.

IUPAC Periodic Table of the Elements

Key:																																																																																										
atomic number		Symbol		name		conventional atomic weight		standard atomic weight																																																																																		
1	H	hydrogen	1.008	[1.0078, 1.0082]	2	He	helium	4.0026		3	Li	lithium	6.94	[6.938, 6.997]	4	Be	beryllium	9.0122		5	B	boron	10.81	[10.806, 10.821]	6	C	carbon	12.011	[12.009, 12.012]	7	N	nitrogen	14.007	[14.006, 14.008]	8	O	oxygen	15.999	[15.998, 16.000]	9	F	fluorine	18.998		10	Ne	neon	20.180																																										
11	Na	sodium	22.990		12	Mg	magnesium	24.305	[24.304, 24.307]	13	Al	aluminium	26.982		14	Si	silicon	28.086	[28.086, 28.086]	15	P	phosphorus	30.974		16	S	sulfur	32.06	[32.059, 32.076]	17	Cl	chlorine	35.45	[35.446, 35.457]	18	Ar	argon	39.948																																																				
19	K	potassium	39.098		20	Ca	calcium	40.078(4)		21	Sc	scandium	44.956		22	Ti	titanium	47.867		23	V	vanadium	50.942		24	Cr	chromium	51.996		25	Mn	manganese	54.938		26	Fe	iron	55.845(2)		27	Co	cobalt	58.933		28	Ni	nickel	58.693		29	Cu	copper	63.546(3)		30	Zn	zinc	65.38(2)		31	Ga	gallium	69.723		32	Ge	germanium	72.630(8)		33	As	arsenic	74.922		34	Se	selenium	78.971(8)		35	Br	bromine	79.904	[79.901, 79.907]	36	Kr	krypton	83.798(2)		
37	Rb	rubidium	85.468		38	Sr	strontium	87.62		39	Y	yttrium	88.906		40	Zr	zirconium	91.224(2)		41	Nb	niobium	92.906		42	Mo	molybdenum	95.95		43	Tc	technetium	101.07(2)		44	Ru	ruthenium	101.07(2)		45	Rh	rhodium	102.91		46	Pd	palladium	106.42		47	Ag	silver	107.87		48	Cd	cadmium	112.41		49	In	indium	114.82		50	Sn	tin	118.71		51	Sb	antimony	121.76		52	Te	tellurium	127.60(3)		53	I	iodine	126.90		54	Xe	xenon	131.29		
55	Cs	caesium	132.91		56	Ba	barium	137.33		57-71	lanthanoids					72	Hf	hafnium	178.49(2)		73	Ta	tantalum	180.95		74	W	tungsten	183.84		75	Re	rhenium	186.21		76	Os	osmium	190.23(3)		77	Ir	iridium	192.22		78	Pt	platinum	195.08		79	Au	gold	196.97		80	Hg	mercury	200.59		81	Tl	thallium	204.38	[204.38, 204.38]	82	Pb	lead	207.2		83	Bi	bismuth	208.98		84	Po	polonium			85	At	astatine			86	Rn	radon		
87	Fr	francium			88	Ra	radium			89-103	actinoids					104	Rf	rutherfordium			105	Db	dubnium			106	Sg	seaborgium			107	Bh	bohrium			108	Hs	hassium			109	Mt	meitnerium			110	Ds	darmstadtium			111	Rg	roentgenium			112	Cn	copernicium			113	Nh	nihonium			114	Fl	flerovium			115	Mc	moscovium			116	Lv	livermorium			117	Ts	tennessine			118	Og	oganesson		

INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

57	La	lanthanum	138.91		58	Ce	cerium	140.12		59	Pr	praseodymium	140.91		60	Nd	neodymium	144.24		61	Pm	promethium			62	Sm	samarium	150.36(2)		63	Eu	euroium	151.96		64	Gd	gadolinium	157.25(3)		65	Tb	terbium	158.93		66	Dy	dysprosium	162.50		67	Ho	holmium	164.93		68	Er	erbium	167.26		69	Tm	thulium	168.93		70	Yb	ytterbium	173.05		71	Lu	lutetium	174.97	
89	Ac	actinium			90	Th	thorium	232.04		91	Pa	protactinium	231.04		92	U	uranium	238.03		93	Np	neptunium			94	Pu	plutonium			95	Am	americium			96	Cm	curium			97	Bk	berkelium			98	Cf	californium			99	Es	einsteinium			100	Fm	fermium			101	Md	mendelevium			102	No	nobelium			103	Lr	lawrencium		

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 28 November 2016. Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

Рис. 3.9 — Періодична система хімічних елементів Д. І. Менделєєва (довгоперіодний варіант) (джерело: <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>)

Останнє зв'язано з тим, що трансуранові елементи (важкі актиноїди з $Z > 103$), які можна отримати тільки на прискорювачах важких частинок у невеликих кількостях, мають дуже нестабільні ядра, період напіврозкладу яких суттєво менший за секунду. Тому певний час вважалося, що синтезувати елементи з $Z > 106$ взагалі не має сенсу. Проте в запропонованій у 1948 р. М. Гепперт-Маєр (Марія Гепперт-Маєр, нім. Maria Goeppert-Mayer; 28 червня 1906 р. — 20 лютого 1972 р., видатна жінка-фізик, одна з небагатьох жінок-лауреатів Нобелівської премії з фізики) та Г. Єнсоном (Йоганнес Ганс Данієль

Єнсен, нім. Johannes Hans Daniel Jensen; 25 червня 1907 р. — 11 лютого 1973 р., німецький фізик, лауреат Нобелівської премії з фізики 1963 р. спільно з М. Гепперт-Маєр «За відкриття, що стосуються оболонкової структури ядра») оболонковій моделі ядра зазначено, що нуклони розташовані на енергетичних рівнях та підрівнях подібно електронам. Існують стійкі ядра, яким відповідає певне число протонів, нейтронів або нуклонів, назване магічним числом (2, 8, 14, 20, 28, 50, 82), квантово-механічні розрахунки свідчать про те, що ядра з порядковими номерами 114, 126, 184 повинні бути стабільними. Згідно з такими розрахунками в атома з $Z = 121$ з'явиться перший електрон на 8p-підрівні, а сам 8 період завершиться елементом із $Z = 164$. Цікаві результати отримано при розрахунках для гіпотетичних елементів 9 періоду, який буде містити усього вісім елементів, подібно до 2 та 3 періодів, причому їх конфігурації будуть включати p-орбіталі з різним n (наприклад, $9s^2 9p^2 8p^4$). Наскільки таке можливо, покаже майбутнє, проте нині це виглядає неймовірно і фантастично.

У цьому розділі розглянуто лише декілька з-понад 500 опублікованих варіантів періодичної системи. Слід зазначити, що застосування знайшли по суті тільки два варіанти: коротко- та довгоперіодні періодичні системи. Вони використовуються для пояснення закономірностей у зміні властивостей не тільки елементів, а й, у першу чергу, бінарних сполук цих елементів. У цьому плані суттєву допомогу можна отримати при вивченні періодичності у зміні основних фізичних характеристик атома: ефективний заряд ядра, розмір, енергії іонізації та спорідненості до електрона, електронегативність тощо, про які і йтиметься у наступних розділах.

3.4 Періодичність в електронній будові елементів

Квантово-механічні уявлення про будову атома дали змогу вивчити періодичність у заповненні електронних рівнів та підрівнів, що дозволило об'єднати відповідні елементи у групи та підгрупи. Як вже зазначалося у попередніх розділах, у групах розташовано елементи-неповні аналоги за загальним числом валентних електронів, а в підгрупах — елементи — повні аналоги за розташуванням валентних електронів на підрівнях.

Приклад 3.8. Доведіть, що Si та Sn є елементами-повними аналогами.

Розв'язання. Обидва ці елементи розташовані в IV групі і мають по 4 валентних електрони. Електронні формули валентних рівнів $3s^2 3p^2 3d^0$ та $5s^2 5p^2 5d^0$ відповідають одній загальній формулі $ns^2 np^2 nd^0$ (n – номер періоду), а це і є доказом того, що Si та Sn — елементи-аналоги.

Приклад 3.9. Покажіть, що Ge та Zr відносяться до неповних аналогів.

Розв'язання. Це елементи IV групи і мають по 4 валентних електрони, але розташовані на різних підрівнях Zr — $5s^24d^25p^0$, а Ge — $4s^24p^24d^0$. Отже, це елементи-неповні аналоги.

Якщо врахувати, що саме валентні електрони беруть участь в утворенні хімічних зв'язків у молекулах, а останні відповідають за хімічні властивості сполук, то можна стверджувати і про зв'язок між періодичністю в електронній будові та періодичністю у зміні властивостей. Аналіз можливих електронних аналогів наведено у табл. 3.6 для усіх груп періодичної системи.

Таблиця 3.6

Електронні формули валентного стану елементів

Група	I	II	III	IV
Головна	$ns^1np^0nd^0$	$ns^2np^0nd^0$	$ns^2np^1nd^0$	$ns^2np^2nd^0$
Побічна	$(n-1)d^{10}ns^1np^0$	$(n-1)d^{10}ns^2np^0$	$(n-1)d^1ns^2np^0$	$(n-1)d^2ns^2np^0$
Група	V	VI	VII	VIII
Головна	$ns^2np^3nd^0$	$ns^2np^4nd^0$	$ns^2np^5nd^0$	$ns^2np^6nd^0$
Побічна	$(n-1)d^3ns^2np^0$	$(n-1)d^4ns^2np^0$	$(n-1)d^5ns^2np^0$	$(n-1)d^6ns^2np^0$

У цьому випадку слід враховувати, що не завжди загальна формула валентних електронів та орбіталей відповідає дійсному заповненню підрівнів у атомів. Для деяких атомів відбувається так званий *проскок (провал) електронів*. Суть цього явища полягає в *порушенні правил заповнення орбіталей електронами*. Першим елементом у послідовності в періодичній системі, у якого спостерігається проскок електрона, є Cr. Для цього елемента, згідно з правилом мінімальних енергій та принципом Паулі, очікувалася валентна електронна формула $4s^23d^44p^0$, а натомість у реального атома це правило порушено, і насправді конфігурацією електронів є $4s^13d^54p^0$. Виникає питання: що є причиною таких порушень правил заповнення у деяких елементів? Якщо енергія підрівнів згідно з правилом мінімальних енергій E_s та E_d , згідно з принципом Паулі енергія спарювання — E_c , згідно з правилом Хунда виграш енергії за рахунок збільшення спіну $E_{сп.}$, то для більшості атомів

$$E_s - E_c > E_d + E_p,$$

і заповнення відбувається без порушення трьох правил. У той же час для невеликої кількості атомів маємо зворотну нерівність $E_d + E_p > E_s - E_c$, і в них відбувається проскок електрона. Нижче наведено перелік таких атомів з s-d проскоком електрона: Cr ($4s^13d^54p^0$), Cu ($3d^{10}4s^14p^0$), Nb ($5s^14d^45p^0$), Mo ($5s^14d^55p^0$),

Ru ($5s^1 4d^7 5p^0$), Rh ($5s^1 4d^8 5p^0$), Pd ($4d^{10} 5s^0 5p^0$), Ag ($4d^{10} 5s^1 5p^0$), Pt ($6s^1 5d^9 6p^0$), Au ($5d^{10} 6s^1 6p^0$) та атоми з f-d проскоком: La ($6s^2 5d^1 4f^0 6p^0$), Ce ($6s^2 4f^1 5d^1 6p^0$), Gd ($6s^2 4f^7 5d^1 6p^0$), Ac ($7s^2 6d^1 5f^0 7p^0$), Th ($7s^2 6d^2 5f^0 7p^0$), Pu ($7s^2 4f^2 6d^1 7p^0$), U ($7s^2 5f^3 6d^1 7p^0$), Np ($7s^2 5f^4 6d^1 7p^0$), Cm ($7s^2 5f^7 6d^1 7p^0$), Bk ($7s^2 5f^8 6d^1 7p^0$).

Слід зазначити, що прогнозувати проскоки практично неможливо, а розрахунки енергій, що їх пояснюють, для цього курсу надто важкі, тому атоми з проскоками електронів треба просто вивчити напам'ять. При цьому проскоки електронів аж ніяк не впливають на прояв періодичності у властивостях атомів, яку можна описати трьома положеннями:

а) при збільшенні Z в атомі заповнюються нові рівні і періодично повторюється послідовність заповнення підрівнів;

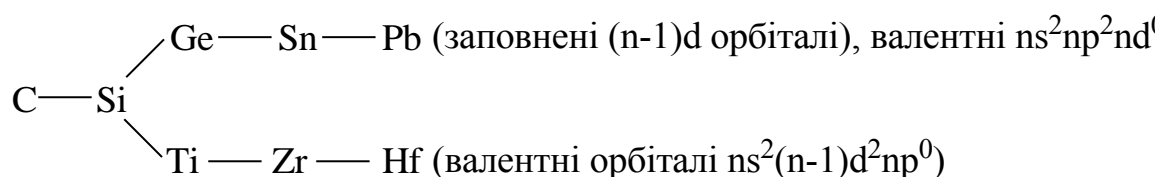
б) зі збільшенням Z періодично повторюється електронна будова атома;

в) елементи-аналоги закономірно повторюються у періодичній системі завдяки однаковому заповненню валентних підрівнів.

Саме наявність цих положень дала змогу Б. В. Некрасову знайти три типи елементів-аналогів, про два з яких уже йшлося. По-перше, повні аналоги мають однотипний вигляд валентних електронів за будь-якого ступеня окислення (C та Si). По-друге, неповні аналоги мають однакову електронну формулу тільки у вищому ступені окислення, а в інших вони відрізняються типом та наповненістю валентних орбіталей (Si та Hf). По-третє, маємо частково повні аналоги валентного рівня, але неповні передзовнішнього (наявність або відсутність заповнених d- або f-орбіталей передзовнішнього рівня, Nb і Ta).

Приклад 3.10. Покажіть для елементів IV групи наявність відповідних аналогів.

Розв'язання. Для елементів групи повними аналогами є C та Si, частково повними — C, Si, Ge, Sn, Pb, а неповними — C, Si, Ge, Ti, Zr, Sn, Hf, Pb.



Слід відзначити, що у Si ($3s^2 3p^2 3d^0$) та C ($2s^2 2p^2$) відсутні заповнені $(n-1)d$ -орбіталі, тому вони — повні аналоги. У Ge ($3d^{10} 4s^2 4p^2 4d^0$), Sn ($4d^{10} 5s^2 5p^2 5d^0$) та Pb ($4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2 6d^0$) валентний рівень — як і у C та Si, але наявні повністю заповнені $(n-1)d$ -орбіталі, і тому це часткові аналоги з C та Si. У Ti ($4s^2 3d^2 4p^0$), Zr ($5s^2 4d^2 5p^0$) та Hf ($6s^2 5d^2 6p^0$) інші валентні електрони, а $(n-1)d$ -орбіталі є валентними з частково заповненим d-підрівнем. Тому вони — неповні аналоги з C, Si, Ge, Sn та Pb.

Виходячи з такого типу аналогів, Б. В. Некрасов запропонував свою періодичну систему (рис. 3.10), що включала групи елементів-аналогів, і показав зв'язок між групами елементів, яких залишилося вісім, та групами, в які він зібрав аналоги і назвав це рядами аналогів. У верхній частині такої таблиці розташовано повні аналоги, а в нижній — частково повні. Схожу періодичну систему запропонував Л. Полінг у 1950 р.

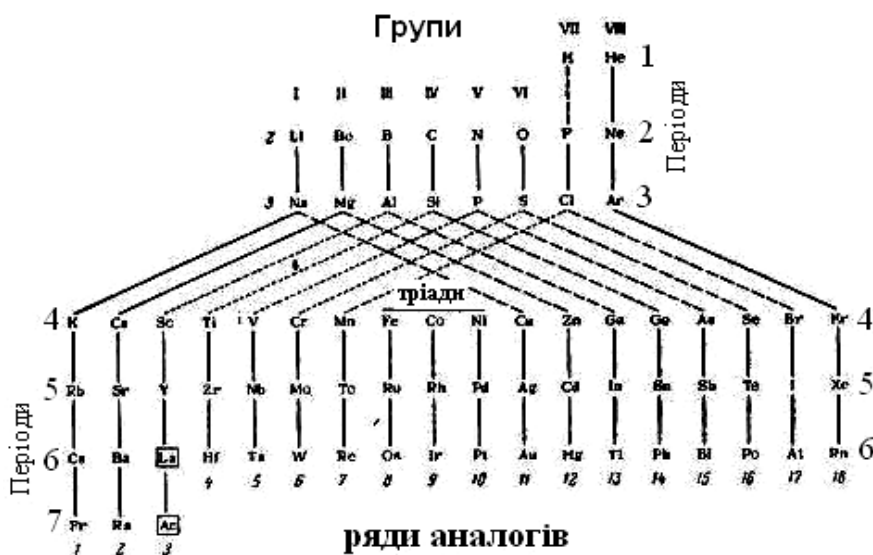


Рис. 3.10 — Періодична система елементів за Б. В. Некрасовим: повні аналоги з'єднані (—), частково повні аналоги (---), неповні аналоги (···)

3.5 Класифікація елементів

Окрім класифікації за сімействами (s, p, d, f-елементи) існують й інші способи об'єднання елементів у групи (блоки) завдяки збіжності певних характеристик або властивостей. Далі буде розглянуто тільки ті класифікації, в основу яких покладено електронну будову атома.

Тривіальна класифікація — в першу чергу це класифікація за підгрупами: у довгоперіодній системі, згідно з якою: 1 група — лужні метали (крім H), 2 — лужноземельні метали (крім Be та Mg), 3 — рідкісноземельні метали, 4 — група Титану, 5 — група Ванадію, 6 — група Хрому, 7 — група Мангану, 8 — група Феруму, 9 — група Кобальту, 10 — група Ніколу, 11 — група Купруму, 12 — група Цинку, 13 — група Бору, 14 — група Карбону, 15 — група Нітрогену, 16 — халькогени (крім O), 17 — Галогени, 18 — благородні гази (крім He, Ne), 19 — лантаніди, 20 — актиніди.

За такої класифікації деякі з елементів не знайшли місце у групах (H, He, Ne, O, Be, Mg). Іноді елементи VIII групи (8—10 груп) класифікують інакше,

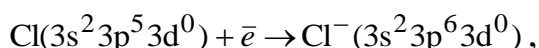
об'єднавши їх або у триади (Fe, Co, Ni — триада Феруму; Ru, Rh, Pd — триада Рутенію; Os, Ir, Pt — триада Платини) або в підгрупи (Fe, Co, Ni — підгрупа Феруму; Ru, Rh, Pd — підгрупа Рутенію; Os, Ir, Pt — підгрупа Платини). Існує тривіальна класифікація і для р-елементів VIII групи: He, Ne — інертні газы, Ar, Kr, Xe, Rn — благородні газы.

Якщо враховувати заповненість підрівнів, то можна виділити чотири класи елементів, які буде розглянуто нижче.

1) Типові елементи — клас елементів, у яких заповнено усі рівні, крім зовнішнього. Останній заповнюється електронами від ns^1 до ns^2np^5 . У такому випадку до них будуть відноситися усі s- та р-елементи, крім елементів VIII (18) групи та d-елементи підгрупи Zn та Cu. Щодо віднесення двох останніх до типових у багатьох учених існує обґрунтована недовіра і бажання віднести їх до перехідних металів. На користь останньої думки існують цілком аргументовані докази, в першу чергу пов'язані з їхніми хімічними властивостями, особливо у високому ступені окислення (+3) елементів підгрупи Cu. Разом із тим віднесення Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg до відповідних груп залишається відкритим питанням. Елементи-неметали цього класу дуже схильні віддавати або приймати електрони для утворення конфігурації інертного газу $ns^2np^6nd^0$ або $(n-1)d^{10}ns^2np^6$. Тому для них характерні як додатні, так і від'ємні ступені окислення.

Приклад 3.11. Покажіть, що характерним ступенем окислення Cl буде -1 .

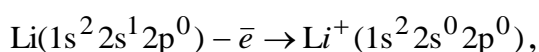
Розв'язання. У Cl електронна валентна конфігурація $3s^23p^53d^0$, і до конфігурації інертного газу Ar недостає одного електрона. Тому відбувається приєднання \bar{e} до нейтрального незбудженого атома:



і характерним ступенем окислення буде -1 .

Приклад 3.12. Визначте найхарактерніший ступінь окислення Li.

Розв'язання. Для Li $(2s^12p^0)$ буде характерним віддавання \bar{e} з утворенням конфігурації інертного газу He:



і характерним ступенем окислення буде $+1$.

До типових відноситься невелика кількість металів і усі неметали, крім інертних газів. Іноді типові елементи називають неперехідними, вони розташовані в усіх періодах.

2) Перехідні елементи — клас елементів, у яких відбувається заповнення $(n-1)d$ -валентних орбіталей. Такі орбіталі існують, коли $(n-1) > 2$, а, отже, на відміну від типових, перехідні елементи бувають тільки у великих періодах. До них відносяться елементи з 3 по 12 групи, якщо включати сюди підгрупи Cu та Zn. У свою чергу ці елементи можна розділити на три групи, які

- мають ns^2 електрони і електронну конфігурацію без проскоку;
- мають ns^1 електрон (Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Ag, Pt, Au, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt) й електронну конфігурацію з проскоком;
- не мають ns електронів (Pd) за наявності подвійного проскоку.

Серед таких елементів наявні тільки метали, для яких у сполуках є характерними додатні ступені окислення.

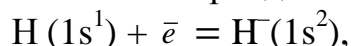
3) Внутрішньорядні перехідні елементи — клас елементів, у яких заповнюються $(n-2)f$ -підрівні. Такі орбіталі існують, якщо виконується нерівність $(n-2) > 3$, а внутрішньорядні перехідні елементи мають на валентному рівні $n \geq 6$ і створюють групи лантанідів та актинідів. Серед них можна виділити ті, що мають

- $(n-1)d^1$ -електрон (La, Ce, Gd, Lu, Ac, Pa, U, Np, Cm, Bk, Lr) і проскок;
- $(n-1)d^2$ -електрони (Th) і подвійний проскок;
- без $(n-1)d$ -електронів (Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Pu, Am, Cf, Es, Fm, Md, No).

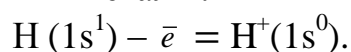
Усі ці елементи відносяться до металів.

4) Інертні та благородні гази складають окрему групу в такій класифікації. Це елементи, що мають повністю заповнені ns - та np -підрівні, крім He ($1s^2$), у якого p -підрівень відсутній. До цього класу відносяться усього 6 елементів 18 групи (VIII група, головна підгрупа), які в хімічному відношенні або малоактивні (Kr, Xe, Rn), або взагалі неактивні (He, Ne). Тому перші ще називають благородними газами, а другі — інертними. Між ними знаходиться Ar, який хоча і не утворює істинних сполук, як Kr, Xe, Rn, здатний утворювати клатрати, і тому відноситься до благородних газів.

У періодичній системі не визначено положення H, який, на думку багатьох авторів, може відноситися як до 1, так і до 17 групи. Справді, для утворення конфігурації інертного газу He він може приєднати один \bar{e} :



так, як це роблять галогени, але, з іншого боку, він може віддати один електрон, так, як це характерно для лужних металів:



Усе це дозволяє віднести H до типових елементів.

Найпоширенішою формою класифікації елементів за властивостями є віднесення їх до металів і неметалів. У періодичній системі усього 22 неметали,

тоді як усі інші елементи відносяться до металів. Слід зауважити, що в усіх неметалів, крім Н ($1s^1$) та He ($1s^2$), відбувається заповнення пр-орбіталей від 1 до 6 електронами. Якщо врахувати, що елементи-неметали важко віддають електрони та легко їх приймають, то не дивно, що усі вони розташовані в 13–18 групах (при цьому враховується і Н, якщо він у 17 групі). У короткоперіодичній таблиці неметали розташовано над діагоналлю, що проходить через елементи головних підгруп В–Si–As–Te–At, які іноді ще називають *металоїдами*, а метали – під цією діагоналлю.

У деяких монографіях і підручниках метали називають *додатними елементами*, тому що вони легко віддають електрон та перетворюються на катіон, а неметали — *від'ємними елементами* завдяки легкості утворення аніонів. У металів може відбуватися заповнення будь-якого з рівнів: ns , $(n-1)d$, $(n-2)f$, і навіть np , тоді як у неметалів – тільки ns і np .

Незважаючи на можливість класифікації елементів на метали та неметали за електронною будовою, більш серйозно можна розглянути її після вивчення таких понять, як потенціал (енергія) іонізації, спорідненість до електрона та електронегативність. Саме ці характеристики дають змогу оцінити властивості, притаманні металам (основні, відновні) та неметалам (кислотні, окислювальні).

Слід зазначити, що існує багато інших підходів до класифікації елементів, таких як розповсюдженість у природі, будова простих речовин, здатність виступати кислотами або основами Льюїса тощо. Ці підходи у цьому посібнику не розглядатимуться і можуть бути предметом самостійного вивчення.

3.6 Типи періодичності

У періодичній системі зміна властивостей відбувається за трьома напрямками: горизонтальним, вертикальним та діагональним. Наприклад:

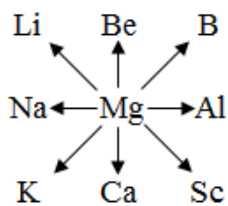
– кислотні властивості у підгрупах Бору (13 група) та Карбону (14 група) зменшуються зверху вниз із збільшенням порядкового номера Z — вертикальний напрямок;

– у 2 періоді зліва направо із зростанням Z кислотні властивості збільшуються — горизонтальний напрямок;

– у Si в порівнянні з В кислотні властивості повинні збільшитися, бо він стоїть лівіше, або зменшитися, бо він стоїть нижче, а в результаті за кислотними властивостями В та Si подібні — діагональний напрямок. Врахування усіх напрямків отримало назву *зірковість системи*.

Приклад 3.13. Атомні маси: 6,94 (Li), 9,01 (Be), 10,81 (B), 22,99 (Na), 26,98 (Al), 39,10 (K), 40,01 (Ca) та 44,96 (Sc). Оцініть значення атомної маси Mg.

Розв'язання. Виходячи з принципу зірковості,



$$A_{Mg}^0 = \frac{6,94 + 9,01 + 10,81 + 22,99 + 26,98 + 39,10 + 40,01 + 44,96}{8} = 25,01 \text{ (а.о.м.)}$$

Реальне значення: $A_{Mg} = 24,31 \text{ (а.о.м.)}$.

Похибку $\frac{25,1 - 24,31}{24,31} \cdot 100 = 3,3 \%$ для оцінки можна вважати достатньо надійною.

Використовуючи зірковість, Д. І. Менделєєв оцінив можливі величини атомних мас та густин і передбачив існування ще невідкритих 11 елементів: екацезію, екабарію, екабору, екасіліцію, акаалюмінію, екалтану, екатанталу, екамарганцю, двомарганцю, екайоду та екателуру.

Як уже було з'ясовано, причина періодичності властивостей елементів полягає в періодичності зміни їх електронної будови. Фізичний зміст періодичного закону полягає в тому, що періодичність у зміні властивостей перебуває у повній відповідності з періодичною поновлюваністю електронної будови на більш високих рівнях та підрівнях. Завдяки такій поновлюваності і утворюються елементи-аналоги, про які йшлося вище.

Так, у кожному малому періоді (1–3) спочатку заповнюються ns -, а потім np -орбіталі; в кожному великому — ns -, $(n-1)d$ - та np -орбіталі, а в кожному супервеликому — ns -, $(n-2)f$ -, $(n-1)d$ - та np -орбіталі. Така періодичність у межах періоду отримала назву *головної*.

У межах кожної з підгруп також можна виявити головну періодичність: 1–2 групи — заповнюються орбіталі $1s$ – $7s$; 3–12 — заповнюються $3d$ – $6d$ орбіталі; 13–18 — заповнюються $2p$ – $6p$ орбіталі, що призводить до утворення елементів-аналогів, розташованих у різних періодах.

Більш детальний розгляд аналогій елементів засвідчив, що крім головної існує й інша періодичність, яка носить менш глобальний характер. У даному випадку вже не розглядаються елементи усього періоду або усієї групи. Так, якщо розглядати зміну властивостей у межах сімейства s -, p -, d -елементів, то можна зафіксувати *внутрішню періодичність*. Саме завдяки внутрішній періодичності і було створено 18 груп у довгоперіодній системі елементів. Внутрішня періодичність притаманна періодам і не фіксується у підгрупах, де зібрано елементи лише одного сімейства, що мають однакову валентну конфігурацію.

Незалежно Є. В. Бірон (рос. Евгений Владиславович Бірон, 6 вересня 1874 р. — 3 серпня 1919 р., російський фізикохімік, представник Санкт-Петербур-

бурзької школи натуралістів) та С. О. Щукарєв (рос. Сергей Александрович Щукарєв, 27 липня 1893 р. — 31 березня 1984 р., радянський хімік, гідролог) зафіксували немонотонну зміну властивостей у межах одного сімейства і назвали таку періодичність *вторинною*. Вторинна періодичність фіксується як у періодах, так і в групах.

Приклад 3.14. Нарисуйте графік залежності сумарного спіну від Z для p -елементів 2 періоду і покажіть вторинну періодичність.

Розв’язання. p -Орбіталі заповнюються згідно з правилом Хунда: спочатку по одному електрону (B–N), а потім по другому (O–Ne).

Z	Елемент	Число неспарених \bar{e}	Сумарний спін $ \sum m_s $
5	B	1	0,5
6	C	2	1
7	N	3	1,5
8	O	2	1
9	F	1	0,5
10	Ne	0	0

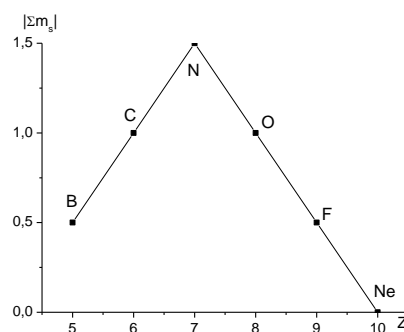


Рис. 3.11 — Залежність сумарного спіну від номера періоду

Як бачимо, у сімействі, де є вироджені орбіталі (p , d , f), сумарний спін буде спочатку збільшуватися, а потім зменшуватися незалежно від номера періоду (рис. 3.11). Це є прояв вторинної періодичності.

Вторинна періодичність у групах зв’язана в першу чергу з тим, що зовнішні підрівні заповнюються не у своєму рівні, але після повного заповнення опускаються у свій рівень. Останнє і призводить до немонотонної зміни властивостей у межах групи. Йдеться про те, що в елементах малих періодів заповнюються лише ns - та np -орбіталі зовнішнього рівня; в межах великих періодів заповнені $(n-1)d$ -орбіталі опускаються у свій рівень та екранують ядро від зовнішніх електронів, чого не було в малих періодах; у супервеликих періодах не тільки $(n-1)d$ -, а ще й $(n-2)f$ -електрони екранують ядро, тому цей ефект проявляється сильніше.

Слід зазначити, що усі три типи періодичності (головна, внутрішня та вторинна) обумовлюють зміну низки фізичних властивостей, що характеризують атом та впливають на властивості його сполук.

Про періодичність у зміні саме таких характеристик атома: потенціал іонізації, спорідненість до електрона, розмір атома, ефективний заряд ядра, електронегативність тощо йтиметься у наступних розділах.

3.7 Ефективний заряд ядра

Як вже згадувалося в розділі 2.2.4, для багатоелектронних систем важливу функцію при розв'язанні рівняння Шредінгера

$$\sum_1^n \left[\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E\psi + \frac{Z^* e^2}{r} \right) \right] = 0$$

виконує ефективний заряд ядра Z^* . Його величину можна знайти, якщо від заряду ядра Z (порядкового номера елемента) відняти величину q , яка враховує повне екранування заряду ядра Z внутрішніми електронами та можливе занурення зовнішніх електронів до ядра:

$$Z^* = Z - q.$$

Останнє стає конче потрібним, коли йдеться про s-електрони, для яких це явище стає досить впливовим. Разом із тим, не враховувати занурення до ядра для p- та d-елементів також було б помилкою, незважаючи на те, що цей ефект у них не такий значний, як у s.

Якщо проаналізувати графіки радіальної електронної густини ψ^2 для He, Ne та Ar (рис. 3.12), то можна проілюструвати це явище, враховуючи, що перші максимуми на графіку відповідають $n = 1$, другі — $n = 2$, а треті — $n = 3$.

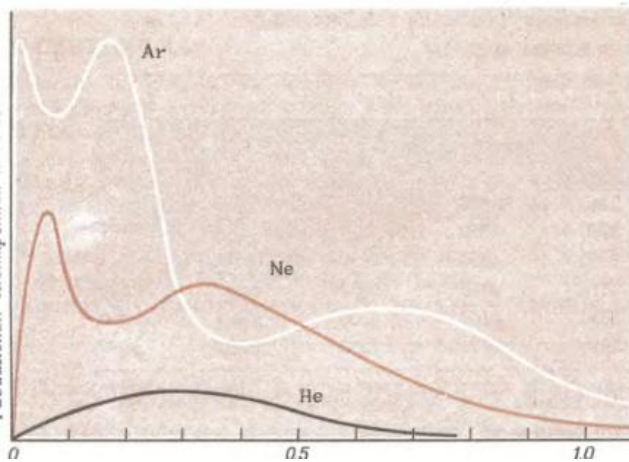


Рис. 3.12 — Радіальна електронна густина

В атомі He 1s-електрони мають максимум електронної густини приблизно на відстані $r = 0,3 \text{ \AA}$ від ядра. В атомі Ar максимум радіальної густини 1s-електронів знаходиться вже на відстані $0,05 \text{ \AA}$ від ядра, чому відповідає перший максимум на кривій $\psi_r = f(r)$. У атома Ne цей максимум займає усереднене положення ($r \approx 0,085 \text{ \AA}$), але все ж таки суттєво ближче, ніж у He. Другий і третій максимуми у Ar свідчать про сумарну густину 2s- та 2p-електронів та 3s- і 3p-електронів відповідно.

Важливо, що і другий максимум у Ar є ближчим до ядра, ніж в Ne. Отже, очевидно, що із зростанням заряду ядра зменшується розмір не тільки 1s-орбіталі, що вказує на сильне втягування та наближення усіх внутрішніх орбіталей до ядра.

Ефективний заряд ядра Z^* — це частина заряду ядра, яка впливає на один зовнішній електрон крізь екран внутрішніх електронів (табл. 3.9).

Ефективні заряди ядер за Дж. Слейтером

Елемент	Z	Z*	Елемент	Z	Z*	Елемент	Z	Z*
H	1	1	Si	14	4,15	Fe	26	3,75
Li	3	1,26	P	15	4,80	Co	27	3,90
Be	4	1,96	S	16	5,45	Ni	28	4,05
B	5	2,60	Cl	17	6,10	Cu	29	4,20
C	6	3,25	K	19	2,20	Zn	30	4,35
N	7	3,90	Ca	20	2,85	Ga	31	5,00
O	8	4,55	Sc	21	3,00	Ge	32	5,65
F	9	5,20	Ti	22	3,15	As	33	6,30
Na	11	2,20	V	23	3,30	Se	34	6,95
Mg	12	2,85	Cr	24	3,45	Br	35	7,60
Al	13	3,50	Mn	25	3,60	Rb	37	2,20

Для того, щоб оцінити ефективний заряд ядра, Дж. Слейтер запропонував такий алгоритм розрахунку:

а) зовнішні, по відношенню до тих, що відриваються, електрони не вносять вклад у хвильову функцію;

б) внутрішні електрони ділять на групи: $1s$; $2s2p$; $3s3p$; $3d$; $4s4p$; $4d$; $4f$; $5s5p$ і т. д.;

в) для кожної групи вклад пропорційний числу електронів, а самі вклади груп адитивні;

г) кожний електрон, який входить до тієї ж групи, що й той, який видаляється і має те ж саме значення n , робить внесок 0,35 (виняток група $1s$ — внесок 0,30);

д) електрони нижніх рівнів із головним квантовим числом, меншим за n , мають внесок 1,00, за винятком групи $(n-1)s(n-1)p$, у якої внесок 0,85.

Сума таких внесків, за Дж. Слейтером, дає сталу екранування S , що дозволяє знайти ефективний заряд ядра $Z^* = Z - S$.

Приклад 3.15. Оцініть ефективні заряди N та Gd.

Розв'язання. Електронна конфігурація Нітрогену $1s^2 2s^2 2p^3$, тому, якщо електрон, який видаляється $2p^1$, у чотирьох електронів $2s^2 2p^2$ вклад 0,35 (пункт г), а у двох $1s^2$ вклад 0,85 (пункт д).

Тоді $S = 4 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85 = 3,10$, $Z^* = 7 - 3,10 = 3,90$, що відповідає значенню в таблиці.

Для Gd ($1s^2 \dots 5s^2 5p^6 6s^2 4f^7 5d^1$):

$Z^* = 64 - (1 \cdot 0,35) - (9 \cdot 0,85) - (53 \cdot 1,00) = 3,00$ (електрон, який видаляється $6s^1$, не враховується внесок $4f^7$).

Разом із тим, Дж. Слейтер ніяк не враховував занурення електронів до ядра, тому його значення Z^* відрізняється від розрахованих з експериментальних даних для потенціалів іонізації за формулою:

$$IP = -13,59(Z^*)^2 \left(\frac{1}{n_\infty^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Приклад 3.16. Розрахуйте Z^* для атома N, якщо потенціал іонізації $IP = 14,54$ еВ.

Розв'язання. $IP = \frac{13,59(Z^*)^2}{n^2}$ (зовнішній електрон має $n = 2$).

$$Z^* = \sqrt{\frac{IP}{13,59}} n^2 = 2,07 \text{ (eV)}.$$

Ця величина сильно відрізняється від розрахованої за наближеннями Дж. Слейтера для усіх інших елементів. Якщо розраховувати значення Z^* з потенціалів іонізації, то їх значення будуть суттєво відрізнятися від слейтерівських (табл. 3.9). У розглянутому прикладі $q = 7 - 2,07 = 4,93$ враховує як екранування, так і занурення до ядра.

Таблиця 3.9

Ефективні заряди ядер, розраховані з потенціалів іонізації

Елемент	Z	Z*	Елемент	Z	Z*	Елемент	Z	Z*
H	1	1	Si	14	2,32	Fe	26	2,82
Li	3	1,26	P	15	2,64	Co	27	2,81
Be	4	1,66	S	16	2,62	Ni	28	2,77
B	5	1,56	Cl	17	2,93	Cu	29	2,79
C	6	1,82	K	19	2,09	Zn	30	3,08
N	7	2,07	Ca	20	2,48	Ga	31	2,46
O	8	2,00	Sc	21	2,57	Ge	32	2,82
F	9	2,26	Ti	22	2,62	As	33	3,14
Na	11	1,84	V	23	2,61	Se	34	3,13
Mg	12	2,25	Cr	24	2,61	Br	35	3,45
Al	13	1,99	Mn	25	2,74	Rb	37	2,22

Приклад 3.17. Визначте вклад екранування та занурення до ядра для атома O, якщо $Z^* = 2,00$, а Z^* за Слейтером 3,90.

Розв'язання. Ефект екранування $S = 8 - 3,90 = 4,10$.

Ефект занурення до ядра дорівнює $3,90 - 2,00 = 1,90$.

$$q = 4,10 + 1,90 = 6,00.$$

Окрім ефективного заряду ядра, Дж. Слейтер у квантово-механічних розрахунках запропонував використовувати ефективне головне квантове число n^* , а різниця $n - n^* = q$ отримала назву «квантовий ефект». Останній суттєво впливає лише за $n > 3$ і повинен враховуватись у елементів великих та супервеликих періодів:

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2
q	0	0	0	0,3	1,0	1,8

Отже, якщо треба точно розрахувати якісь енергетичні величини, слід крім Z^* використовувати ще й n^* . Наприклад, для потенціалу іонізації $IP = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{Z^*}{n^*} \right)^2$. Ця формула дає змогу оцінити потенціали іонізації для елементів великих і супервеликих періодів. Якщо врахувати, що 13,59 еВ — це потенціал іонізації Н, формула має вигляд $IP = IP_H \left(\frac{Z^*}{n^*} \right)^2$.

Приклад 3.18. Розрахуйте перший потенціал іонізації Fe, якщо $n^* = 3,7$, $Z^* = 2,82$ (в довіднику перший потенціал іонізації дорівнює 7,89 еВ).

Розв'язання. $IP = 13,59 \left(\frac{2,82}{3,7} \right)^2 = 7,89$ (еВ), що співпадає з довідником.

Крім того, ці величини (n^* та Z^*) слід враховувати під час розрахунку хвильових функцій $\varphi = r^{n^*-1} e^{-Z^*/m^*} f_{e,m}(\theta, \varphi, r)$, полярності атомів та іонів, орбітальних радіусів, електронегативності. Разом із тим у багатьох випадках достатньо враховувати лише ефект екранування, ігноруючи ефект занурення до ядра, і використовувати ефективні заряди ядер за Дж. Слейтером (табл. 3.9).

3.8 Розмір атомів та іонів

Розмір — це одна з найважливіших величин для характеристики властивостей атома та здатності утворювати зв'язки з іншими атомами у складі молекул. Саме поняття про розмір атома з точки зору квантово-механічного вчення про будову атома є невизначеним. Насправді електронний шар навколо атома дифузний і не має чітких границь, тому й різні підходи до габаритів атома є досить умовними. Так, згідно з теорією Н. Бора, радіус атома Н дорівнює 0,53 Å, що насправді є відстанню до положення максимуму електронної густини 1s-орбіталі

($r = 0,53 n^2$). Виходячи з цього, *орбітальний радіус атома* — це відстань від ядра до найдалшого положення максимуму електронної густини. Якщо для багатоелектронних атомів взяти похідну від функції Слейтера $\Psi = r^{n^*-1} l^{-z^*} / r^{n^*} f_{l,m}(\theta, \varphi, r)$, прирівняти її нулю, то можна розрахувати положення екстремуму (максимум електронної густини) за формулою $r_{max} = const \frac{(n^*)^2}{z^*}$. У таблиці наведено значення цих величин для деяких атомів, а на рисунку — для відносно стабільних (табл. 3.10).

Аналіз цих даних, безумовно, свідчить про періодичність у зміні r_{max} і залежності цих величин від електронної будови атома. Найбільші значення характерні для лужних металів, що у межах свого періоду мають найменший заряд ядра, а найменші розміри — у благородних та інертних газів, які мають найбільші заряди ядра. Слід звернути увагу на те, що величини орбітального радіуса часто не співпадають із радіусом орбіталі з максимальним значенням l .

Таблиця 3.10

Орбітальні радіуси за Дж. Слейтером, нм

АТОМ	Орбіталь	r_{max}	АТОМ	Орбіталь	r_{max}	АТОМ	Орбіталь	r_{max}
H	1s	0,053	Na	3s	0,171	Sc	4s	0,157
He	1s	0,029	Mg	3s	0,128	Ti	4s	0,148
Li	2s	0,159	Al	3p	0,131	V	4s	0,140
Be	2s	0,104	Si	3p	0,107	Cr	4s	0,145
B	2p (2s)	0,078	P	3p	0,092	Mn	4s	0,129
C	2p (2s)	0,060(0,062)	S	3p	0,081	Fe	4s	0,123
N	2p (2s)	0,049(0,052)	Cl	3p	0,073	Co	4s	0,118
O	2p (2s)	0,041(0,045)	Ar	3p	0,066	Ni	4s	0,114
F	2p (2s)	0,036(0,040)	K	4s	0,216	Cu	4s	0,119
Ne	2p (2s)	0,032(0,035)	Ca	4s	0,169	Zn	4s	0,107

Так, розмір 2s-орбіталі визначає орбітальні радіуси елементів від С до Ne, як на це вказали Т. Вебер і Ф. Кромеч у 1965 р., а не 2p-орбіталі, як могло б очікуватись. Така аномалія є тільки в елементів 2 періоду, що можна пояснити кайносиметричністю 2p-орбіталей на відміну від некайносиметричності 2s-орбіталі. Кайносиметричними є орбіталі, що мають тільки один максимум на залежності $\Psi^2 = f(r)$, тобто це орбіталі, у яких $l = (n - 1): 1s, 2p, 3d, 4f$. Усі інші орбіталі відносяться до некайносиметричних. Якщо розглянути зміну r_{max} у межах періоду (рис. 3.13), то можна зафіксувати головну періодичність — r_{max} зменшується в межах усього періоду; внутрішню — зменшення r_{max} у сімействах (від Na до Mg та від Al до Ar); вторинну — більш різка зміна при заповненні 3p-орбіталей одним електроном (від Al до P) та другим електроном (від S до Ne).

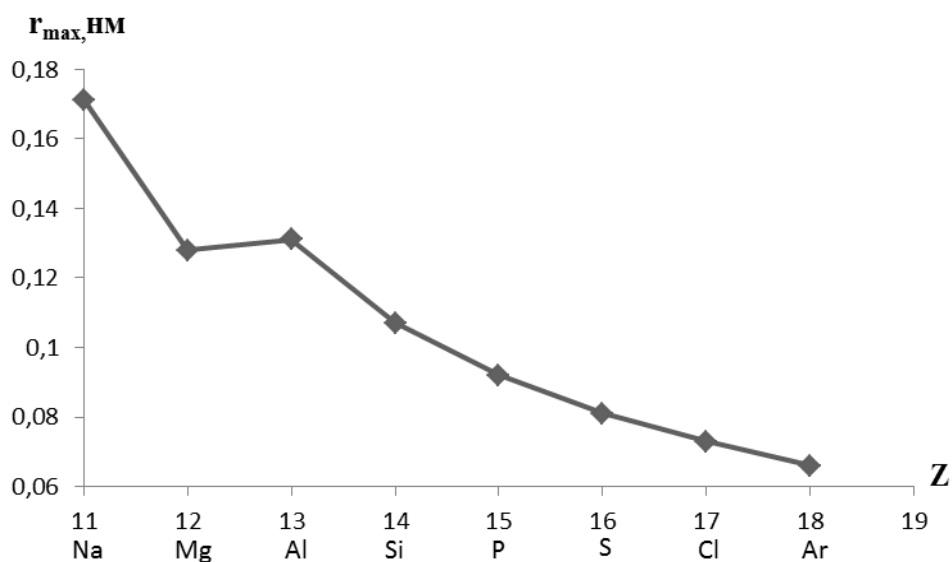


Рис. 3.13 — Зміна r_{max} у 3 періоді на тлі внутрішньої періодичності

Аналогічні періодичності фіксуються у зміні радіусів елементів інших періодів, якщо йдеться про s- та p-сімейства.

Аналіз зміни r_{max} у 4 періоді свідчить про те, що у d-елементів спостерігаються викиди r_{max} у Cr та Cu, які пояснюються проскоком електронів з 3d- на 4s-орбіталі ($4s^1 3d^5 4p^0$ та $3d^{10} 4s^1 4p^0$).

Приклад 3.19. Поясніть зміну r_{max} в ряду:

Y(0,169) – Zr(0,159) – Nb(0,159) – Mo(0,152) – Tc(0,139) – Ru(0,141).

Розв’язання. Орбітальний радіус зменшується у межах сімейства d-елементів, що обумовлено зростанням заряду ядра. Немонотонність у зміні пояснюється проскоками електронів у Nb та Ru.

Існує й інше визначення *атомного радіуса*, за яке приймають *відстань від ядра до деякого малого значення густини електронної хмарки*. Дж. Слейтер пропонував таку відстань від ядра, де хвильова функція Ψ буде дорівнювати 10 % від її максимального значення ($\Psi^2 = \frac{\Psi_{max}^2}{10}$). Для цього пропонується домножувати r_{max} на 3,38 при $n^* = 1$; на 2,49 при $n^* = 2$; на 2,25 при $n^* = 3$; на 2,01 при $n^* = 3,7$; на 1,96 при $n^* = 4$.

Зовсім інший підхід до визначення розмірів атомів полягає у використанні експериментальних даних про між’ядерні відстані у сполуках. Ця процедура, хоч і вимагає простих розрахунків, зовсім не схожа на достатньо складні математичні дії при квантово-механічному обчисленні орбітальних атомних радіусів. При такому підході логічним було б за *ковалентний радіус атома* вважати

половину відстані між двома однаковими атомами, що зв'язані між собою ковалентним неполярним зв'язком. У випадку металів відстань між катіонами (атомами) металів, що зв'язані металічним зв'язком, називають металічним радіусом. Зрозуміло, що смисл атомних ковалентних та атомних металічних радіусів однаковий, втім перші зручні, як характеристики, у випадку ковалентного, а другі — у випадку металічного зв'язку.

Приклад 3.20. Визначте ковалентний радіус Н, якщо відстань між ядрами в молекулі H_2 становить $0,74 \text{ \AA}$.

Розв'язання. $r_{\text{H}} = \frac{1}{2} \cdot l_{\text{H-H}} = \frac{1}{2} \cdot 0,74 = 0,37 \text{ (\AA)}$. Отримане значення суттєво менше за орбітальний радіус $r_{\text{max}} = 0,53 \text{ \AA}$.

Не складніше виглядають розрахунки з використанням довжини зв'язку гетероядерної бінарної молекули.

Приклад 3.21. Визначте ковалентний радіус Si, якщо $l_{\text{C-C}} = 1,54 \text{ \AA}$, а $l_{\text{Si-C}} = 1,94 \text{ \AA}$.

Розв'язання. Довжина зв'язку $l_{\text{Si-C}} = r_{\text{C}} + r_{\text{Si}}$,

$$r_{\text{C}} = \frac{1}{2} \cdot l_{\text{C-C}} = 1,54 / 2 = 0,77 \text{ (\AA)}.$$

$$\text{Тоді } r_{\text{Si}} = l_{\text{Si-C}} - r_{\text{C}} = 1,94 - 0,77 = 1,17 \text{ (\AA)}.$$

Разом із тим, і для атомних радіусів не усе так однозначно, як здається на перший погляд. Виявилось, що у кристалічних решітках ковалентні та металічні радіуси суттєво відрізняються. Так, у водню $l_{\text{H-H}} = 0,56 \text{ \AA}$, а ковалентний радіус $r_{\text{H}} = \frac{1}{2} \cdot l_{\text{H-H}} = 0,56 / 2 = 0,28 \text{ (\AA)}$, тоді як у металоподібному водні металічному радіусу відповідає значення $r_{\text{H}} = 0,46 \text{ \AA}$. Очевидно, що це не помилка, і обидва ці значення мають право на життя.

З'ясувалося, що атомні радіуси помітно залежать і від найближчого числа і типу поліедра. Ось чому серед ковалентних радіусів слід відрізняти нормальні — отримані з відстані в ізолюваних гомоядерних молекулах; тетраедричні, октаедричні, квадратні — отримані з відстані у кристалах простих речовин з координаційними числами (КЧ) 4, 6 та 8 відповідно. Величина металічних радіусів визначається з відстані у металах, яка також залежить від координаційного числа металу в кристалічній решітці. Ось чому під час проведення узагальнень треба використовувати атомні радіуси, отримані з однотипних кристалічних структур з однаковим координаційним оточенням атомів. У табл. 3.11–3.13 наведено атомні радіуси для КЧ = 12 (для металів наведено металічні, а для неметалів — ковалентні).

Таблиця 3.11

Атомні радіуси елементів головних підгруп у Å

Період	Група						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
2	Li 1,55	Be 1,13	B 0,91	C 0,77	N 0,71	O 0,66	F 0,64
3	Na 1,89	Mg 1,60	Al 1,43	Si 1,18	P 1,10	S 1,04	Cl 0,99
4	K 2,36	Ca 1,97	Ga 1,39	Ge 1,22	As 1,21	Se 1,04	Br 1,04
5	Rb 2,48	Sr 2,15	In 1,66	Sn 1,58	Sb 1,41	Te 1,37	I 1,34
6	Cs 2,68	Ba 2,21	Tl 1,71	Pb 1,75	Bi 1,82	Po 1,53	

Таблиця 3.12

Атомні радіуси елементів побічних підгруп у Å

Період	Група								
	III	IV	V	VI	VII	VIII	VIII	VIII	I
4	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	1,64	1,46	1,34	1,27	1,30	1,26	1,25	1,24	1,28
5	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	1,81	1,60	1,45	1,39	1,36	1,34	1,34	1,37	1,44
6	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
	1,87	1,59	1,46	1,40	1,37	1,35	1,35	1,38	1,44

Таблиця 3.13

Атомні радіуси лантанідів в Å

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1,88	1,83	1,83	1,82	1,81	1,80	2,04	1,80	1,78	1,73	1,77	1,76	1,75	1,94	1,73

Аналіз величин атомних радіусів показує в їх зміні ті ж самі типи періодичності, що й у випадку орбітальних (рис. 3.14).

Разом із тим, звертають на себе увагу й деякі моменти, які малопомітні у зміні r_{max} :

а) від In до Te ковалентний радіус зменшується на 0,194 Å при зміні Z на 4 одиниці ($\Delta Z = 4$): $\frac{\Delta r}{\Delta Z} = \frac{0,194}{4} = 0,0485$ (для сімейства p-елементів);

б) у сімействі d-елементів від Ti до Ni $\Delta r = 0,202$, а $\Delta Z = 7$: $\frac{\Delta r}{\Delta Z} = \frac{0,202}{7} = 0,026$;

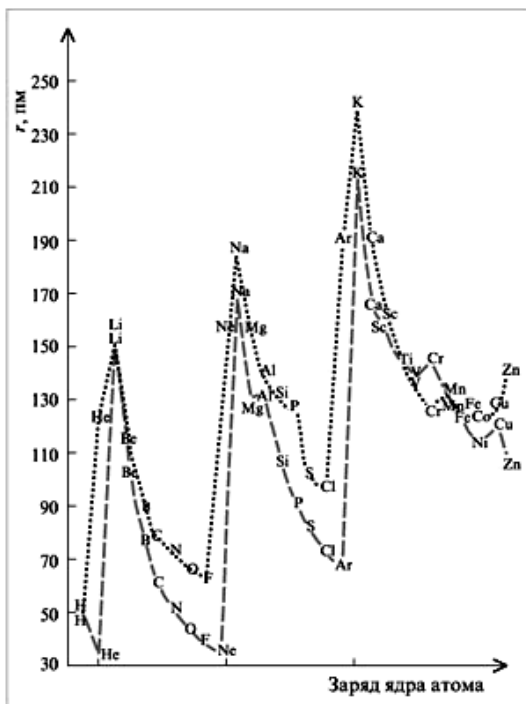


Рис. 3.14 — Зміна орбітальних (пунктир) та атомних (точки) радіусів

до ядра, ніж у випадку р-елементів, і атомний радіус зростає менш інтенсивно. У разі f-елементів заповнення йде у шар з (n-2), екранування відбувається найсильніше, і атомний радіус майже не змінюється. Ці два ефекти екранування отримали назви: для d-елементів — *d-стиск*, а для f-елементів — *f-стиск*, або *лантанойдний стиск* (рис. 3.15).

в) у сімействі f-елементів від Се до Tb $\Delta r = 0,05$, а $\Delta Z = 5$:

$$\frac{\Delta r}{\Delta Z} = \frac{0,05}{5} = 0,01.$$

Отже, у межах періоду атомні радіуси змінюються у сімействі р-елементів сильніше, ніж у d-елементів, а у f-елементів майже не змінюються. Це пояснюється тим, що заповнення електронами у р-елементів при переході між елементами відбувається у зовнішній шар і не відбувається екранування його від ядра. У випадку d-елементів заповнення йде у передзовнішній шар з (n-1) рівнем, що й екранує зовнішній рівень з n від ядра. У такому випадку зовнішній рівень, що визначає розмір атома, відчуває менші сили притягання

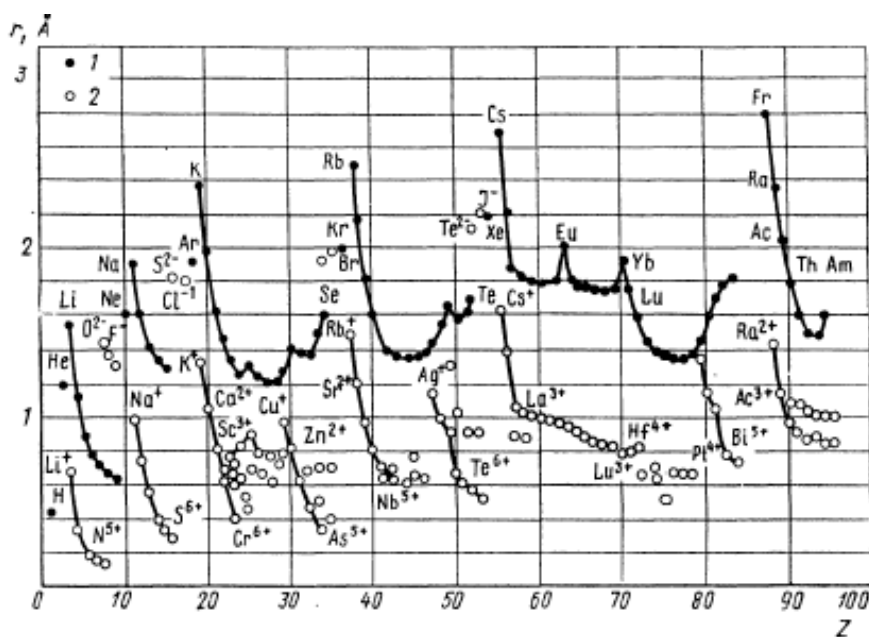


Рис. 3.15 — Зміна атомних (1) та іонних (2) радіусів

Приклад 3.22. Поясніть практично однакові значення ковалентних радіусів $r_{Nb} = 1,45$ і $r_{Ta} = 1,46$ та їхню велику відмінність від $r_V = 1,34$ Å.

Розв'язання. При переході від V до Nb зростає головне квантове число, збільшується число заповнених рівнів і r зростає. Аналітичне зростання при переході від Nb до Ta компенсується екрануванням ядра чотирнадцятьма f-електронами, що заповнилися у лантанідів (лантаноїдний стиск), і радіус майже не змінюється.

Слід враховувати, що ковалентні радіуси залежать від кратності зв'язку між атомами, які було вибрано для визначення r . Так, якщо знаходити ковалентний радіус Нітрогену з даних для $N \equiv N$, то $r = 0,55$ Å, якщо з даних для $N = N$, то $r = 0,63$ Å, а якщо з даних для $N - N$, то $r = 0,74$ Å.

При розрахунках ковалентних радіусів за даними для гетероядерних молекул слід враховувати їх різницю за електронегативністю. Шомейкер та Стівенсон запропонували для цього емпіричне рівняння:

$$l_{AB} = r_A + r_B - 0,09 \cdot (X_A - X_B),$$

де X_A, X_B — електронегативності А та В.

Приклад 3.23. Визначте величину l_{C-H} , якщо $r_C = 0,77$ Å, $X_C = 2,50$, $r_H = 0,52$ Å, $X_H = 2,1$.

Розв'язання. $l_{C-H} = r_C + r_H - 0,09 \cdot (2,1 - 2,50) = 1,326$ (Å).

У 1953 р. Хьюгінс запропонував величину r_{AB}^* , яку назвав ковалентно-енергетичною довжиною, і показав її зв'язок з r_{AB} :

$$r_{AB}^* = r_{AB} + \frac{1}{2} \lg E_{AB}, \text{ де } E_{AB} \text{ — енергія зв'язку.}$$

Величину r_{AB}^* можна розкласти на так звані радіуси сталої енергії:

$$r_{AB}^* = r_A^* + r_B^* \quad \text{і тоді} \quad r_{AB} = r_A^* + r_B^* - \frac{1}{2} \lg E_{AB}.$$

Розраховані за цими уточненнями довжини зв'язків добре співпадають із експериментально знайденими практично в усіх випадках, крім сполук Гідрогену.

При визначенні металічних ковалентних радіусів можна скористатися даними про будову кристалічної решітки та густину металу.

Приклад 3.24. Густина Cu $\rho = 8,93 \cdot 10^6$ г/м³, а маса одного моль $A = 63,46$ г. Визначте ковалентний радіус r_{Cu} .

Розв'язання. Об'єм одного моль Cu $v = \frac{A}{\rho} = \frac{63,46}{8,93 \cdot 10^6} = 7,1 \cdot 10^{-6}$ (м³),

а об'єм одного атома $v_{Cu} = \frac{v}{N_A} = \frac{7,1 \cdot 10^{-6}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 11,8 \cdot 10^{-30}$ (м³).

Якщо атоми мають форму сфери і між ними у металічній решітці немає порожнеч (упаковані щільно), то $V_{\text{Cu}} = \frac{4}{3} \pi r_{\text{Cu}}^3$.

$$\text{Тоді} \quad r = \sqrt{\frac{11,8 \cdot 10^{-30} \cdot 3}{4 \cdot 3,14}} = 1,41 \cdot 10^{-10} \text{ або } 1,41 \text{ \AA}.$$

Експериментально отримане значення $r_{\text{Cu}} = 1,278 \text{ \AA}$ непогано співпадає з розрахованим за умови неврахування порожнеч у структурі.

Якщо нейтральний незбуджений атом втрачає електрон, то він перетворюється на катіон, а якщо приєднує — на аніон. Розмір отриманих іонів називається іонним радіусом. Очевидно, що розмір катіона менший, а аніона — більший за розмір атома, з якого утворився іон. Це викликано тим, що однаковий заряд ядра діє в катіоні на меншу кількість електронів, ніж в атомі або аніоні, та сильніше притягує їх до себе. З тієї ж причини радіус катіона зменшується із зростанням його заряду.

Приклад 3.25. Поясніть зміну радіусів Sb (0,161 нм), Sb^{3-} (0,208 нм), Sb^{3+} (0,090 нм), Sb^{5+} (0,062 нм).

Розв'язання. В атома Sb на зовнішньому шарі 5 валентних електронів, на які діє ефективний заряд $Z^* = 6,30$. У випадку Sb^{3-} цей же заряд діє на 8 електронів, притягує їх слабкіше, і розмір аніона зростає. Для Sb^{3+} та Sb^{5+} число електронів стає меншим за 5 (2 та 0), вони притягуються сильніше, і розмір зменшується.

У групах (рис. 3.11) із збільшенням порядкового номера іонні радіуси збільшуються завдяки зростанню головного квантового числа n , але немонотонно. Для лужних металів добре фіксується вторинна періодичність. Така зміна іонних радіусів пояснюється тим, що у випадку Li–K заповнюються тільки зовнішні рівні $1s2s2p3s3p4s$, а у випадку Rb та Cs, крім зовнішніх, заповнюються внутрішні d -підрівні, і в результаті d -стиску r збільшується не так різко. У випадку Fr, крім d -стиску, спостерігається ще й лантаноїдний стиск за рахунок чотирнадцяти f -електронів, і радіус Fr^+ вже мало відрізняється від радіуса Cs^+ .

У періодах зміну радіуса оцінювати важко, тому що не утворюються в реальних сполуках катіони з однаковим зарядом. Якщо ж брати у III періоді катіони з конфігурацією інертного газу, то їх радіуси зменшуються, у першу чергу, в результаті збільшення заряду катіона: Na^+ (0,95 нм), Mg^{2+} (0,65 нм), Al^{3+} (0,50 нм), Si^{4+} (0,41 нм), P^{5+} (0,34 нм), S^{6+} (0,29 нм), Cl^{7+} (0,26 нм). У межах однаково зарядних іонів d -елементів Ti^{3+} (0,76), V^{3+} (0,74), Cr^{3+} (0,69), Mn^{3+} (0,66), Fe^{3+} (0,64), Co^{3+} (0,63), Ni^{3+} (0,62) радіус зменшується під дією зростання заряду ядра. Загалом, іонні радіуси відіграють дуже важливу роль у хімії йонних спо-

лук, тому існує низка напівемпіричних методів розрахунку іонних радіусів. Так, Л. Полінг запропонував простий метод розрахунку з використанням рівнянь:

$$r_+ + r_- = l \quad \text{та} \quad \frac{r_+}{r_-} = \frac{Z_-^*}{Z_+^*}.$$

Приклад 3.26. Визначте іонні радіуси Li^+ та O^{2-} , якщо в Li_2O довжина зв'язку $l_{\text{Li-O}} = 2,00 \text{ \AA}$, а $Z^*(\text{Li}) = 1,26$, $Z^*(\text{O}) = 2,00$.

Розв'язання. За Л. Полінгом, $r_+ + r_- = 2,00$ та $r_+/r_- = Z^*_+/Z^*_- = 2,00/1,26$. Розв'язок системи з двох лінійних рівнянь дає $r_+ = 0,77 \text{ (\AA)}$ а $r_- = 1,33 \text{ (\AA)}$. Радіуси цих іонів визначені експериментально та приведені у довідниках: $r(\text{Li}^+) = 0,068 \text{ нм}$, $r(\text{O}^{2-}) = 0,136 \text{ нм}$.

Як і у випадку з атомними радіусами, йонні залежать від координаційного числа. Так, наприклад, у випадку катіона Ce^{3+} , якщо координаційне число КЧ = 6, то йонний радіус — $1,034 \text{ \AA}$, якщо КЧ = 8, то йонний радіус $1,14 \text{ \AA}$, а якщо КЧ = 12, то $1,29 \text{ \AA}$.

Корисну інформацію для будови сполук неіонного типу дають *вандерваальсові радіуси атомів* — відстані між валентно незв'язаними атомами для сполук молекулярної будови. Такі сполуки утворюють між собою неметалічні елементи, тому деякі значення наведено в табл. 3.15 саме для деяких неметалів.

Таблиця 3.15

Елемент	H	F	Cl	Br	I	O	S	N	P	C	Si
Вандерваальсів радіус, \AA	1,0	1,4	1,8	2,0	2,2	1,4	1,8	1,5	1,9	1,7	2,0
Аніонний радіус, \AA	1,36	1,36	1,81	1,95	2,16	1,36	1,84	0,148	0,186	–	–

Звертає увагу близькість вандерваальсових та іонних радіусів. Надалі буде показано, що розміри атомів суттєво впливають саме на ті характеристики (потенціал іонізації, спорідненість до електрона, електронегативність), від яких залежать хімічні властивості сполук цих елементів.

3.9 Енергія йонізації

Одним з визначальних факторів проявлення кислотно-основних та окислювально-відновних властивостей є спроможність атомів утворювати катіони або аніони у сполуках. Для атомів, які легко утворюють катіони, характерні основні

та відновні властивості, а для тих, що легко утворюють аніони, — кислотні та окислювальні. Здатність атомів утворювати йони визначається величиною енергії іонізації, яка може бути двох типів і відповідати двом процесам, або втраті електрона атомом з утворенням катіона $E - \bar{e} \rightleftharpoons E^+$, або приєднанню електрона з утворенням аніона $E + \bar{e} \rightleftharpoons E^-$. Залежно від електронної будови атома для нього характерний один з цих процесів у більшій мірі, ніж інший. Атоми, для яких характерна втрата електронів, схильні виявляти основні та відновні властивості, а ті, які легко приєднують електрони, мають кислотні та окислювальні властивості. Якщо для атома характерні обидва процеси, то він має амфотерні властивості. У цьому контексті здається недоречним використання традиційної оцінки властивостей термінів «металічні» (основні, відновні) та «неметалічні» (кислотні, окислювальні). Ці терміни не тільки приховують суть самих процесів, про які йдеться, а й дають хибне уявлення про властивості металів та неметалів, тому що характеристики атомів невдало використовуються для характеристики простих речовин.

Якщо йдеться про утворення катіонів, то загальноприйнятою характеристикою цього процесу є потенціал (енергія) іонізації. Ця величина дуже важлива для характеристики атомів, що мають невелике число валентних електронів та характерні ступені окислення від +1 до +4. У випадку, коли валентних електронів багато, атоми схильні не віддавати, а приєднувати електрони, що характеризується величиною (енергією) спорідненості до електрона. Слід одразу зауважити, що остання характеристика не знайшла такого ж широкого використання, як перша, проте в окремих випадках вона дає цікаву, корисну інформацію про поведінку атомів. Ось чому далі буде розглянуто обидві ці характеристики.

3.9.1 Потенціал (енергія) іонізації

Електронейтральні атоми ніколи самодовільно не випромінюють електрони, адже, згідно з одним із постулатів Н. Бора, якщо вони не збуджені, то перебувають у стаціонарному стані. Разом з тим будь-яка додаткова енергія, більша за 400 кДж/моль, може викликати емісію електрона. Це може бути світлове випромінювання, електронний удар, електричний розряд, зіткнення молекул з розжареним металом, рентгенівське випромінювання та ін. Іноді для відриву електронів застосовують спеціальні прийоми, так, майже усі зовнішні електрони у благородних газів відриваються від атома при бомбардуванні йонами Карбону.

У найпростішому приладі для визначення енергії іонізації газу електрони від розжареної спіралі прискорюються в електричному полі до потрібної енергії, а

далі бомбардують атоми газу у запаяній трубці. Іонізацію газу фіксують при появі струму між двома електродами (паралельні платівки) у трубці з газом завдяки різкому збільшенню провідності газу при іонізації. Найменший потенціал при прискоренні електрона, що викликає іонізацію газу і відповідає енергії іонізації газу (рис. 3.16).

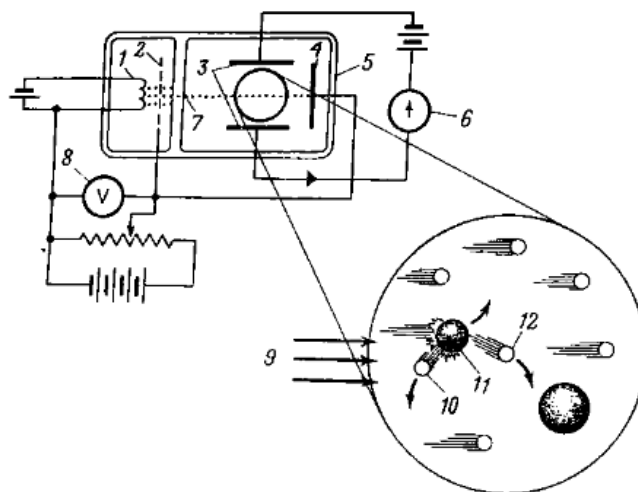


Рис. 3.16 — Схема приладу для визначення енергії іонізації:

1 — розжарена спіраль, джерело електронів для бомбардування; 2 — додатньо заряджена сітка, що прискорює електрони; 3 — пластини для виміру провідності газу; 4 — пластини для нейтралізації електронів для бомбардування; 5 — трубка з газом; 6 — амперметр; 7 — щілина для фокусування пучка електронів для бомбардування; 8 — вольтметр; 9 — електронний пучок; 10 — електрон, що зрикошетив; 11 — додатний йон, який утворився під час іонізації; 12 — електрон, що утворився при іонізації

Незважаючи на велике розмаїття можливих прийомів для визначення потенціалів іонізації, найбільш розробленим та універсальним прийомом є спектроскопічний. У цьому випадку крізь трубку з газом пропускають електромагнітні хвилі (світло) різної частоти (довжини хвилі), а на виході з трубки фіксують фотострум. Зменшення фотоструму при відповідних значеннях енергії електромагнітного випромінювання відповідає поглинанню світла газом. Таким чином, по суті, можна зареєструвати спектр поглинання досліджуваного газу.

У такому спектрі ціла низка смуг поглинання не відповідає іонізації газу, а свідчить про переходи між рівнями, про що вже йшлося у попередньому розділі. В атомі Н у спектрі поглинання є декілька серій, але першу енергію іонізації краще визначити з серії Лаймана за умови переходу електрона з $n_1 = 1$ на $n_\infty = \infty$

за формулою $E_{\text{іон}} = R_H \cdot N_A \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = 1311758 \text{ Дж/моль}$ (див. приклад 3.15).

Цей приклад свідчить про те, що у спектрах енергії йонізації відповідає така енергія збуджуючого електромагнітного випромінювання, яка викликає континуум (рис. 3.17).

У такому випадку енергія континууму в кожній із серій, у тому числі і збудженого атома Н, відповідає енергії йонізації цього збудженого атома.



Рис. 3.17 — Зони фіксації енергії збудження атомів газу

Приклад 3.27. Визначте енергію йонізації збудженого атома Н, якщо йому відповідає видима область спектра.

Розв’язання. У видимій області спектра атома Н знаходиться серія Бальмера, якій відповідають переходи з $n_1 = 2$ на $n_\infty = \infty$. Тоді енергія континууму дорівнює

$$E = R_H \cdot N_A \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = 2,179 \cdot 10^{-18} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} (1/4) = 327940 \text{ (Дж/моль)}. \text{ Отже,}$$

енергія континууму і є енергією йонізації цього збудженого атома Н:

$$E_{\text{юн}} = 327940 \text{ Дж/моль або } E_{\text{юн}} = \frac{327940}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,60 \cdot 10^{-19}} = 3,40 \text{ (eV/атом)}.$$

У принципі, енергію йонізації атома Н можна розрахувати, якщо відомі енергії континуумів у серіях Лаймана, Бальмера, Пашена, Бреккета, Пфунда, які можна зафіксувати у спектрах відповідних серій. Для цього слід врахувати, що енергії континууму в серіях (E_i) відносяться до енергії континууму (E) в серії Лаймана (незбуджений атом Н) як

$$\frac{E}{E_i} = \frac{n_i^2}{1^2}, \text{ де } n_i \text{ – головне квантове число}$$

стаціонарного рівня для збудженого атома. Виходячи з того, що E в серії Лаймана і є енергією йонізації $E_{\text{юн}}$, можна розраховувати її за рівнянням $E_{\text{юн}} = E_i \cdot n_i^2$.

Приклад 3.28. При $\lambda = 8,21 \text{ нм}$ у спектрі Н в серії Пашена фіксується початок континууму. Визначте енергію йонізації незбудженого атома Н.

Розв’язання. Скориставшись рівнянням Планка–Ейнштейна $E = h\nu$ та рівнянням $\nu = \frac{c}{\lambda}$, можна знайти енергію йонізації збудженого атома Н:

$$E_i = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}}{821 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 2,4197 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/атом}, \quad \text{або}$$

$$E_i = 2,4197 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 145\,663 \text{ Дж/моль}, \quad \text{або}$$

$$E_i = \frac{2,4197 \cdot 10^{-19}}{1,60 \cdot 10^{-19}} = 1,51 \text{ (еВ/атом)}. \text{ Для енергії йонізації незбудженого атома}$$

$$E_{\text{іон}} = E_{\text{іон}}^2 = 2,4197 \cdot 10^{-19} \cdot 3^2 = 2,178 \cdot 10^{-18} \text{ (Дж/атом) або } 1\,310\,977 \text{ Дж/моль, або } 13,59 \text{ еВ.}$$

При розрахунку враховуємо, що в серії Пашена $n_i = 3$. Реальний потенціал іонізації незбудженого атома Н має значення $IP = 13,60$ еВ.



Рис. 3.18 — Емісійний спектрометр

Отже, є можливість як розраховувати енергію йонізації, так і визначати її експериментально, в першу чергу скориставшись спектрами поглинання або випромінювання, які записують на атомних спектрометрах для атомно-абсорбційного або емісійного аналізу (рис. 3.18).

Отже, утворення катіона з нейтрального атома потребує затрати відповідної енергії, яка і є енергією

йонізації. Можна запропонувати декілька визначень цієї характеристики для атома:

- енергія іонізації — це робота, яка потрібна для відриву електрона від незбудженого атома або іона та віддалення електрона на безмежну відстань від ядра;

- потенціал іонізації (IP) — це різниця потенціалів, яку повинен пройти електрон у прискорюючому електричному полі, щоб збільшення енергії дорівнювало роботі (енергії) іонізації;

- енергія іонізації — це енергія, яка потрібна для перетворення нейтрального незбудженого атома на іон;

- енергія іонізації — це енергія рівня з $n = 1$ для гідрогенподібних атомів.

Як уже зазначалося, експериментально її краще за все визначити з атомних спектрів або при бомбардуванні атомів іншими мікрочастинками, енергії яких достатньо, щоб вилучити електрон із атома та перетворити його на катіон. Для теоретичного визначення цієї величини можна скористатися розрахунками за формулами:

- $IP = \frac{A}{e}$, де A — робота проти сил взаємодії електрона, що вилучається, з іншими частинками атома (робота іонізації), e — заряд електрона.
- Для гідрогенподібних атомів $IP = \frac{hR_H z^2}{en^2}$, де h — стала Планка, R_H — стала Рідберга, z — заряд ядра, n — головне квантове число.
- Деякий час вважали, що потенціал іонізації за модулем дорівнює потенціальній енергії електрона, яку можна розрахувати за формулою $E_n = -\frac{z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r}$, де z^* — ефективний заряд ядра, ϵ_0 — електрична стала, $\epsilon_0 \frac{1}{\mu_0 c^2} = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2 / \text{Н} \cdot \text{м}^2$, ϵ — відносна діелектрична проникливість (для вакууму $\epsilon = 1$), $\epsilon_0 \cdot \epsilon$ — абсолютна діелектрична проникливість (для вакууму $\epsilon_0 \cdot \epsilon = \epsilon_0$, а для повітря $\epsilon_0 \cdot \epsilon \approx \epsilon_0$), c — швидкість світла, μ_0 — магнітна стала, r — орбітальний радіус атома. Проте з'ясувалося, що E_n та I відрізняються між собою суттєво.

Приклад 3.29. Визначте потенціальну енергію електрона в незбудженому атомі Н.

Розв'язання. $E_n = -\frac{z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r} = -\frac{1 \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3,14 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \cdot 1 \cdot 0,0529 \cdot 10^{-9}} = -4,365 \cdot 10^{-18} \text{ (Дж)}$ або $IP = 27,234 \text{ еВ}$.

Отже, IP удвічі перебільшує потенціал іонізації $IP = 13,6 \text{ еВ}$ (довідник).

Очевидно, що при визначенні потенціалу іонізації недостатньо враховувати лише потенціальну енергію, треба додати до неї кінетичну, тобто визначити повну енергію $E = E_n + E_k$. Для розрахунку кінетичної енергії можна скористатися формулою $E_k = \frac{z^* e^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r}$, а повної — $E = -\frac{z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r} + \frac{z^* e^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r} = -\frac{z^* e^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r}$.

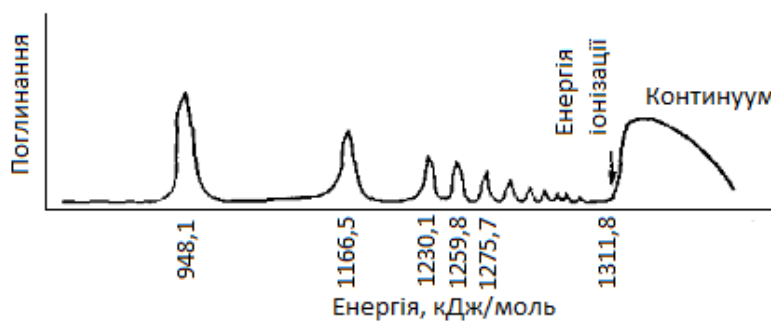


Рис. 3.19 — Серія Лаймана у спектрі поглинання атомарного Гідрогену з положенням континууму для визначення енергії йонізації

Приклад 3.30. Визначте повну енергію електрона в незбудженому атомі Гідрогену.

Розв'язання.

$$E = - \frac{z^* e^2}{8\pi \epsilon_0 \epsilon r} = - \frac{1 \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{8 \cdot 3,14 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \cdot 1 \cdot 0,0529 \cdot 10^{-9}} = -2,181 \cdot 10^{-18} \text{ (Дж)}$$

$$\text{або } E = - \frac{2,181 \cdot 10^{-18}}{1,602 \cdot 10^{-19}} = -13,62 \text{ (eV)}.$$

Отже, модель повної енергії і відповідає потенціалу іонізації 13,6 eV.

Аналіз отриманих формул для розрахунку потенціалу іонізації свідчить про те, що ця величина залежить від ефективного заряду ядра z^* та головного квантового числа n^* (за Дж. Слейтером), зв'язаного з орбітальним радіусом прямою залежністю:

$$r_{\text{орб}} = \frac{r_0 (n^*)^2}{z^*} = \frac{0,0529 (n^*)^2}{z^*} \text{ (нм)}.$$

Якщо ж тепер врахувати ще й фактори, які впливають на ефективний заряд ядра, то потенціал іонізації залежить від таких факторів, як:

- радіальна відстань від ядра до максимальної густини заряду (орбітальний радіус за Дж. Слейтером);
- ефект екранування від ядра зовнішнього електрона внутрішніми, що детально описано в розділі 3.7;
- ефект занурення електрона до ядра;
- електрон–електронне відштовхування;
- ефект утворення більш стабільної електронної конфігурації.

Приклад 3.31. Розрахуйте потенціали іонізації Mg та Al, якщо z^* становить 2,25 та 1,99 відповідно. Поясніть причину аномальної зміни IP.

Розв'язання. Для розрахунку IP скористаємося формулою $IP = 13,59 \cdot \left(\frac{z^*}{n^*}\right)^2$,

$$\text{тоді для Mg } IP = 13,59 \cdot \left(\frac{2,25}{3}\right)^2 = 7,64 \text{ (eV)}, \text{ а для Al } IP = 13,59 \cdot \left(\frac{1,99}{3}\right)^2 = 5,98 \text{ (eV)}.$$

У результаті занурення 3s електронів до ядра ефективний заряд у Mg більший, ніж у Al, а орбітальний радіус за Дж. Слейтером – менший (Mg (0,128 нм), Al (0,131 нм)). Обидва фактори свідчать на користь того, що IP у Al буде меншим, ніж у Mg. Крім того, слід враховувати, що у Mg відривається 3s, а у Al — 3p-електрон.

Приклад 3.32. Розрахуйте потенціал іонізації N та поясніть його відміну від експериментально знайденого IP = 14,5 eV, якщо $z^* = 2,07$, а $n^* = 2$.

Розв'язання. $IP = 13,59 \cdot \left(\frac{2,07}{3}\right)^2 = 14,07$ (eВ). У формулі з використанням

слейтерівських z^* та n^* не враховано енергію утворення найбільш стабільної за Хундом конфігурації p^3 . Енергія стабілізації дорівнює

$$E_{ст} = 14,54 - 14,07 = 0,47 \text{ eВ або } 45,4 \text{ кДж.}$$

У яких же випадках слід очікувати значний вплив енергії стабілізації? Які з електронних конфігурацій найвигідніші з точки зору трьох правил заповнення орбіталей електронами? Найбільш стабільною буде конфігурація з повністю заповненим рівнем, тобто конфігурація інертного газу, далі – з повністю заповненим підрівнем i , нарешті, з наполовину заповненим підрівнем. Саме останнє і проілюстровано в прикладі 3.32.

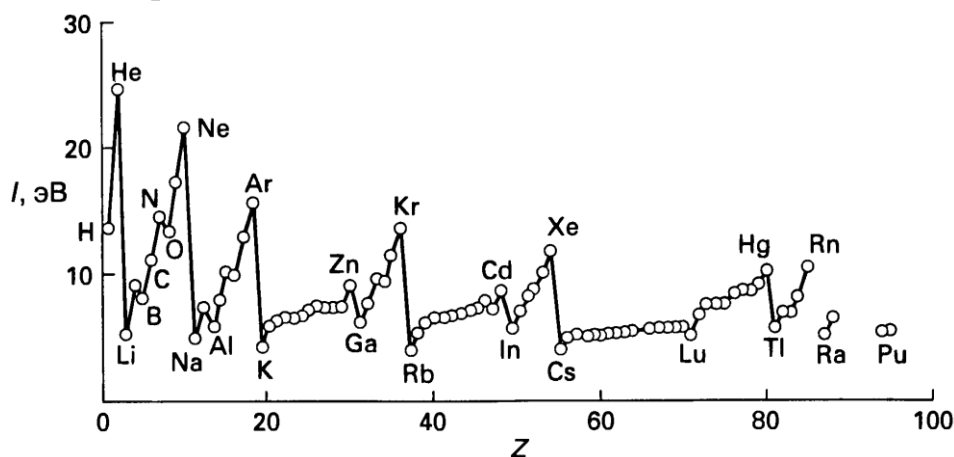


Рис. 3.20 — Перші потенціали іонізації елементів

Для зазначених електронних станів слід очікувати великі значення потенціалів іонізації, що і фіксується на графіку залежності IP від Z (рис. 3.20). Більш наочно такі зміни можна розглянути для елементів II періоду (рис. 3.21, табл. 3.16).

Таблиця 3.16

Потенціали іонізації (IP) елементів II періоду

Атом	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
IP, eВ	5,39	9,32	8,30	11,26	14,54	13,62	17,42	21,56

Безумовно, навіть аналіз наведених таблиці чисел свідчить про не монотонний характер зміни величин потенціалів іонізації, в залежності від ефективного заряду ядра (порядковий номер елемента). Більш наглядно це ілюструється на наступній графічній залежності.

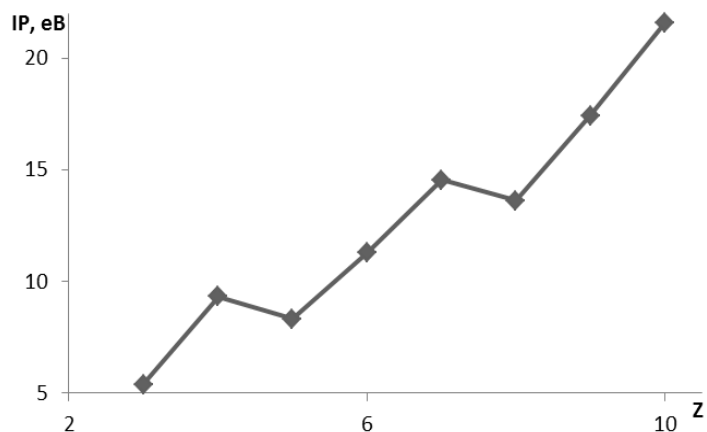


Рис. 3.21 — Зміна потенціалів йонізації елементів II періоду

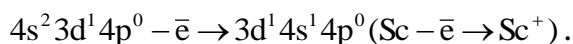
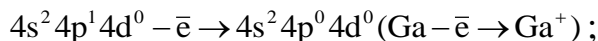
Наявність мінімумів у В ($Z = 5$) та О ($Z = 8$) саме і викликана тим, що при відриві електрона утворюється одна зі стабільних конфігурацій. У випадку В це $2s^2 2p^0$ з повністю заповненим $2s$ -підрівнем, а у випадку О — $2s^2 2p^3$ — з наполовину заповненим $2p$ -підрівнем. Слід зазначити, що у випадку В зменшенню IP ще сприяє відрив електрона від $2p$ -, а не $2s$ -підрівня. У цьому аспекті обов'язково слід враховувати послідовність підрівнів для відриву електрона. Цю послідовність можна описати правилами, схожими на правила Клечковського:

- а) у першу чергу електрон відривається від орбіталі з більшим n ;
- б) якщо для двох орбіталей n однакове, найлегше електрон відривається від орбіталі з більшим значенням $n+l$.

Враховуючи це, можна створити ряд, що описує послідовність відриву електрона в атомі з різних валентних підрівнів: $p-s-d-f$.

Приклад 3.33. За допомогою електронних формул опишіть утворення катіонів Ga^+ та Sc^+ . Поясніть вибір орбіталі для відриву електрона.

Розв'язання. Відрив електрона здійснюється з валентної орбіталі:



Для валентних орбіталей сума $n+l$ дорівнює:

$4 + 0 = 4$ ($4s$), $4 + 1 = 5$ ($4p$), $3 + 2 = 5$ ($3d$). Отже, у випадку Ga n однакове для $4s$ та $4p$ -орбіталі, але сума $n + l$ більша для $4p$ -орбіталі. У випадку Sc n більше у $4s$ -орбіталі, ніж у $3d$ -орбіталі.

Якщо перше правило не викликає сумніву, адже енергія йонізації зворотно пропорційна головному квантовому числу $IP = 13,59 \cdot \left(\frac{Z^*}{n^*}\right)^2$, то друге правило потребує пояснень. Якщо проаналізувати залежність функції радіального

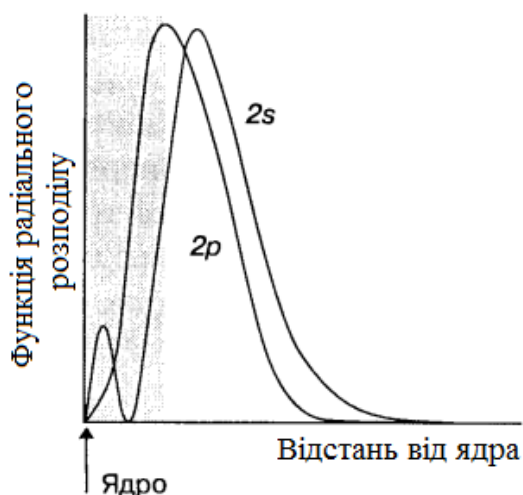


Рис. 3.22 — Функція радіального розподілу 2s- та 2p-орбіталей

розподілу від відстані до ядра $r^2[R(r)]^2 = f(r)$ (рис. 3.22), то виявляється, що 2p-орбіталь ближче розташована до ядра ніж 2s, що фіксується накладанням відповідного максимуму. Тому слід було чекати більше значення потенціалу іонізації відриву електрона саме з орбіталі 2p. Якщо ж врахувати проникнення 2s-електронів до ядра (у темній зоні), то можна дійти висновку, що саме електрони на 2s-орбіталі сильніше утримуються

ядром за електрони на 2p-орбіталі, і енергія відриву таких електронів більша. В атомі більш вирішальним виявляється саме ефект екранування, тому електрони в першу чергу відриваються з p-орбіталі, де вони утримуються слабкіше.

Отже, потенціал іонізації описує відрив електронів з орбіталей, які розташовано у такій послідовності: np, ns, (n-1)d, (n-2)f.

Приклад 3.34. Наведіть електронні формули утворення Tl^+ та Tl^{3+} ; Mn^{2+} та Mn^{3+} .

Розв'язання. Для катіонів Tl: $6s^2 6p^1 6d^0 - \bar{e} \rightarrow 6s^2 6p^0 6d^0 (Tl^+)$, $6s^2 6p^1 6d^0 - 3\bar{e} \rightarrow 6s^0 6p^0 6d^0 (Tl^{3+})$.

Для катіонів Fe: $4s^2 3d^6 4p^0 - 2\bar{e} \rightarrow 3d^6 4s^0 4p^0 (Fe^{2+})$, $4s^2 3d^6 4p^0 - 3\bar{e} \rightarrow 3d^5 4s^0 4p^0 (Fe^{3+})$.

У Tl спочатку відривається електрон з 6p-орбіталі ($n + l = 6 + 0 = 6$), тому що сума $n + l$ більша у 6p-орбіталі. У Fe спочатку відриваються 4s-електрони, тому що n у 4s-орбіталі більше за n у 3d-орбіталі.

У підсумку при іонізації атома слід враховувати головне квантове число, радіус орбіталі, електрон-електронне відштовхування, ефективний заряд ядра, енергію стабілізації електронної конфігурації. Усі ці фактори у різних випадках можуть суттєво впливати на енергію системи та зменшувати або збільшувати потенціал іонізації.

Приклад 3.35. Поясніть зміну потенціалу іонізації при переході від N (14,54 eV) до O (13,62 eV).

Розв'язання. Впливають два фактори, які працюють на зниження IP: електрон-електронне відштовхування двох електронів на 2p-орбіталі O; наявність у

O^+ більш стабільної електронної конфігурації $2p^3$ з наполовину заповненим під-рівнем. Зміну енергій можна прослідкувати на енергетичній діаграмі (рис. 3.23).

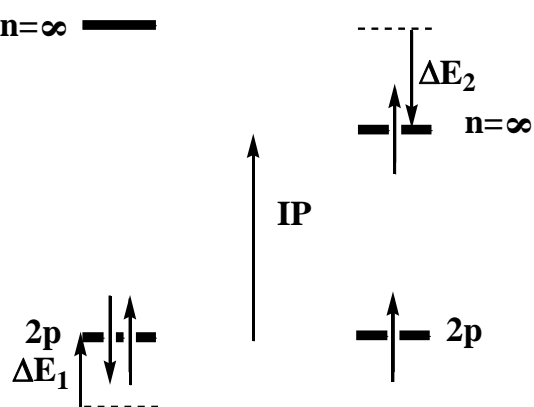


Рис. 3.23 — Зміна енергії при утворенні O^+ . ΔE_1 — енергія відштовхування двох електронів на $2p$ -орбіталі в атомі; ΔE_2 — енергія стабілізації при утворенні стабільної $2p^3$ -конфігурації в іоні O^{3+} ; IP — потенціал іонізації $O - \bar{e} \rightarrow O^+$

Якщо тепер повернутися до немонотонної зміни потенціалу іонізації в періоді, стають зрозумілі перегини на залежності $IP = f(Z)$. Схожі перегини мають місце і в інших періодах (рис. 3.16). Наявність їх свідчить про періодичну зміну потенціалу іонізації в межах періоду, причому зміна в повному періоді відноситься до головної періодичності. Зміна в межах s - та p -сімейств в II та III, s - та d -, d - та p - в IV–V періодах, s - та f -, f - та d -, d - та p -сімейств у VI–VII періодах свідчить про наявність внутрішньої періодичності. Немонотонна зміна всередині p -, d - та f -сімейств ілюструє вторинну періодичність, яка викликана заповненням вироджених орбіталей за правилом Хунда.

Приклад 3.36. Вкажіть відрізки на рис. 3.21, що ілюструють три типи періодичної зміни IP у другому періоді.

Розв'язання. Від Li до Ne ($Z = 3 \div 10$) IP збільшується – головна періодичність; від Li до Be ($Z = 3, 4$ – s -елементи) IP збільшується та від B до Ne ($Z = 5 \div 10$ – p -елементи) IP збільшується – внутрішня періодичність; від B до N ($Z = 5 \div 7$) IP збільшується та від O до Ne ($Z = 8 \div 10$) IP збільшується – вторинна періодичність.

Максимальні зміни потенціалу іонізації фіксуються на рис. 3.21 при переході від p - до s -елементів при зміні періоду. У цьому випадку усі фактори, що впливають на IP , крім електрон-електронного відштовхування, працюють саме на зменшення потенціалу іонізації у лужного металу в порівнянні з IP у інертного (благородного) газу.

Приклад 3.37. Зміну IP (eV) від S до Ag можна описати рівнянням $IP = 2,70 \cdot Z - 32,89$ (Z — порядковий номер). Визначте значення IP для K за умови відсутності головної періодичності. Порівняйте розраховану величину з табличною для K (4,34 eV) та поясніть суттєву різницю.

Розв’язання. За умови відсутності головної періодичності ІР для К можна було б розрахувати за формулою для ряду S—Cl—Ar. Тоді

$IP = 2,70 \cdot 19 - 32,89 = 18,41$ (eВ). Отримана величина відрізняється від визначеної в $\frac{18,41}{4,34} = 4,24$ рази. Це можна пояснити тим, що рівняння не враховує

зміну головного квантового числа (для S÷Ar $n = 3$, а у К $n = 4$), зміну ефективного заряду ядра (S – 2,62; Cl – 2,93), який зменшується у К до 2,09; радіус атомів (S – 0,081; Cl – 0,073; Ar – 0,066), який збільшується у К до 0,216 нм і особливо енергію стабілізації у K^+ , що має повністю заповнений рівень.

Отже, зміна монотонності в залежності $IP = f(Z)$ фіксується при переході від одного сімейства до іншого: в малих періодах при переході від s- до p-елементів, у великих – на початку та в кінці кожної декади d-елементів, що відповідає переходам між s- і d- та d- і p-сімействами, а в супервеликих ще й переходами між s- і f- та f- і d-сімействами. Але найбільше відхилення від монотонності, як вже зазначалося, фіксується при переході від p- до s-сімейства.

Наявність головної та вторинної періодичності має місце і в зміні потенціалу іонізації в межах головної та побічної підгруп, що можна проілюструвати даними табл. 3.17 та рис. 3.24.

Таблиця 3.17

Величини потенціалів іонізації для елементів I та VI груп

I група									
	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr	Cu	Ag	Au
Формальний заряд ядра Z	3	11	19	37	55	87	29	47	79
Потенціал іонізації IP	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	3,98	7,73	7,58	9,23
Ефективний заряд ядра Z*	1,26	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	4,20	4,20	4,20
VI група									
	O	S	Se	Te	Po	Cr	Mo	W	
Формальний заряд ядра Z	8	16	34	52	84	24	42	74	
Потенціал іонізації IP	13,62	10,36	9,75	9,01	8,43	6,77	7,10	7,98	
Ефективний заряд ядра Z*	4,55	5,45	6,95	6,95	6,95	3,45	3,45	3,45	

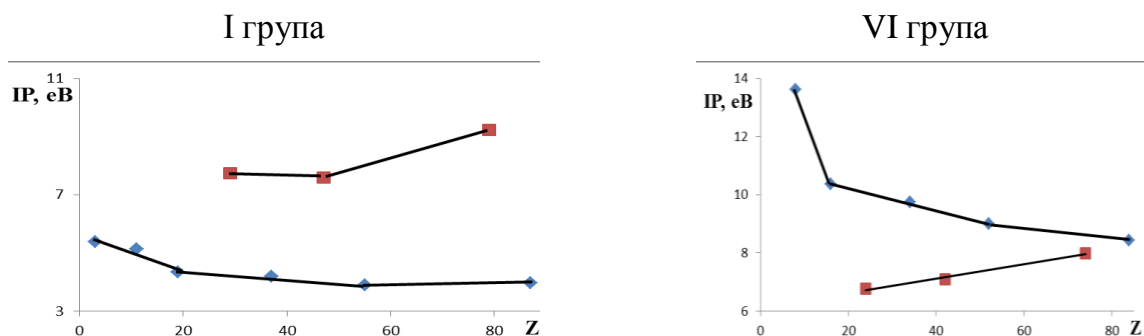


Рис. 3.24 — Зміна потенціалів іонізації в головних та побічних підгрупах

Аналіз залежностей, наведений на рис. 3.24, показує зміну у співвідношенні потенціалів у головній та побічних підгрупах у міру збільшення номера групи, тоді як характер зміни у підгрупі однаковий.

У межах однієї головної підгрупи можна виділити по три майже лінійні ділянки. До першої входять елементи малих II та III періоду, в яких усі d-орбіталі вакантні, до другої — елементи великих IV та V періодів, у яких відбувається заповнення передзовнішнього (n-1)d-підрівня, до третьої — елементи супервеликих VI та VII періодів, у яких заповнюються внутрішні (n-2)f- та (n-1)d-підрівні.

Перегини на кривих пояснюються впливом d- та f-стиску. Останній настільки сильно зменшує радіус атома, що це, незважаючи на зростання n, приводить до збільшення потенціалу іонізацій у Au, W та Fr у порівнянні з попереднім елементом.

Порівняння зміни потенціалів іонізації у підгрупах вказує на те, що в I та II групах потенціали у головній підгрупі менші, ніж у побічній для елементів одного періоду. У той же час у випадку III–VIII підгруп фіксується зворотна картина. В першу чергу слід врахувати те, що у I та II групах при іонізації електрони відривають з орбіталі одного й того ж ns-підрівня. При цьому для побічної підгрупи цей s-електрон потрапляє під екран десяти d-електронів, тоді як у головній підгрупі такий екран відсутній. Для елементів III–VIII груп у випадку головної підгрупи електрон відривають з пр-підрівня тоді, коли передзовнішній (n-1)d вже повністю заповнений, а у випадку побічної підгрупи електрон відривають з ns-підрівня тоді, коли (n-1)d-підрівень заповнений лише частково.

І в першому (I–II групи), і в другому (III–VIII групи) випадку маємо різне електронне оточення зовнішнього електрона, яке впливає на ефективний заряд ядра. Це й пояснює різницю у співвідношенні потенціалів у головних і побічних підгрупах. Так, у I групі ефективні заряди атомів елементів головної підгрупи (Li 1,26; Na–Cs 2,20) менші за ефективні заряди у побічній (Cu–Au 4,20), а в VI групі все навпаки — ефективні заряди у головній підгрупі (O 4,55; S 5,45; Se–Po 6,95) більші за ефективні заряди у побічній підгрупі (Cr–W 3,45).

Приклад 3.38. Скориставшись даними табл. 3.17, покажіть, що різниця в потенціалах іонізації у K та Cu залежить від ефективного заряду ядра. Поясніть незбіжність у розрахованих цифрах.

Розв’язання. Для розрахунку IP використовують формулу $IP = const \left(\frac{Z^*}{n} \right)^2$.

Тоді $\frac{IP_{Cu}}{IP_K} = \left(\frac{Z_{Cu}^*}{Z_K^*} \right)^2$ і можна порівняти це співвідношення: $\frac{IP_{Cu}}{IP_K} = \frac{7,73}{4,34} = 1,78$;

$$\left(\frac{Z_{Cu}^*}{Z_K^*} \right)^2 = \left(\frac{4,20}{2,20} \right)^2 = 3,64.$$

Різниця між цими співвідношеннями викликана тим, що в Z^* за Дж. Слей-тером не враховано занурення електронів до ядра та електрон-електронне відштовхування.

Приклад 3.39. Порівняйте співвідношення між потенціалами іонізації та ефективними зарядами у Se та Cr.

Розв'язання. $\frac{IP_{Se}}{IP_{Cr}} = \frac{9,75}{6,77} = 1,44; \left(\frac{Z_{Se}^*}{Z_{Cr}^*}\right)^2 = \left(\frac{6,95}{3,45}\right)^2 = 4,06.$

У даному випадку, як і у попередньому прикладі, спостерігається однотипне співвідношення потенціалів іонізації та ефективних зарядів, що підтверджує висновки про різку зміну співвідношень потенціалів іонізацій у головній і побічній підгрупах та про залежність цієї зміни у першу чергу від ефективного заряду ядра.

Отже, розглянуті закономірності при відриві першого електрона дають змогу зробити деякі висновки. У періоді загалом потенціал іонізації збільшується із зростанням порядкового номера, а, отже, зменшуються основні та відновні властивості. У групі потенціал іонізації зменшується, а, отже, основні та відновні властивості зростають. Ці висновки відносяться виключно до властивостей атомів і в більшості випадків, але не завжди, до властивостей простих речовин.

Існують можливості оцінити енергію відриву і наступних електронів від вже утворених катіонів (табл. 3.18).

Таблиця 3.18

Потенціали іонізації елементів I та II періодів

Атом	Потенціал іонізації, eВ									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H	13,6									
He	24,6	54,4								
Li	5,39	79,6	122,4							
Be	3,32	18,2	153,9	217,7						
B	8,30	25,2	37,9	259,3	340,1					
C	11,26	24,4	47,9	64,5	392,0	489,8				
N	14,54	29,6	47,4	77,5	97,9	551,9	665,8			
O	13,62	35,2	54,9	77,4	113,9	138,1	739,1	871,1		
F	17,42	35,0	62,7	87,2	114,2	157,1	185,1	935,8	1101,8	
Ne	21,56	41,1	63,5	97,2	126,4	157,9	207,2	239,1	1195,4	1360,2

Така енергія буде вже суттєво більшою за перший потенціал іонізації, тому що катіон вже має додатний заряд, та електрон-електронне відштовхування

стане помітно меншим. Слід зазначити, що зміна величин усіх можливих для атома потенціалів іонізації відбувається немонотонно, проте в цій зміні також наявна періодичність. Для виявлення якої можна скористатися потенціалами іонізації елементів I та II періоду, наведеними в табл. 3.18. Число потенціалів іонізації з ростом порядкового номеру в межах одного періоду зростає і залежить від загального числа електронів.

Розглядаючи цю таблицю, можна побачити різкі зміни у величинах потенціалів іонізації при відриві електрона від йона або атома (у випадку Ne), що мають електронну конфігурацію інертного газу. Так, зміна потенціалів іонізації при утворенні катіонів Be^+ та Be^{2+} лежить у межах від 3,32–18,2 еВ, тоді як утворення Be^{3+} вимагає енергії, що відповідає 153,9 еВ.

Аналогічні зміни в потенціалах іонізації фіксуються в інших періодах (рис. 3.25).

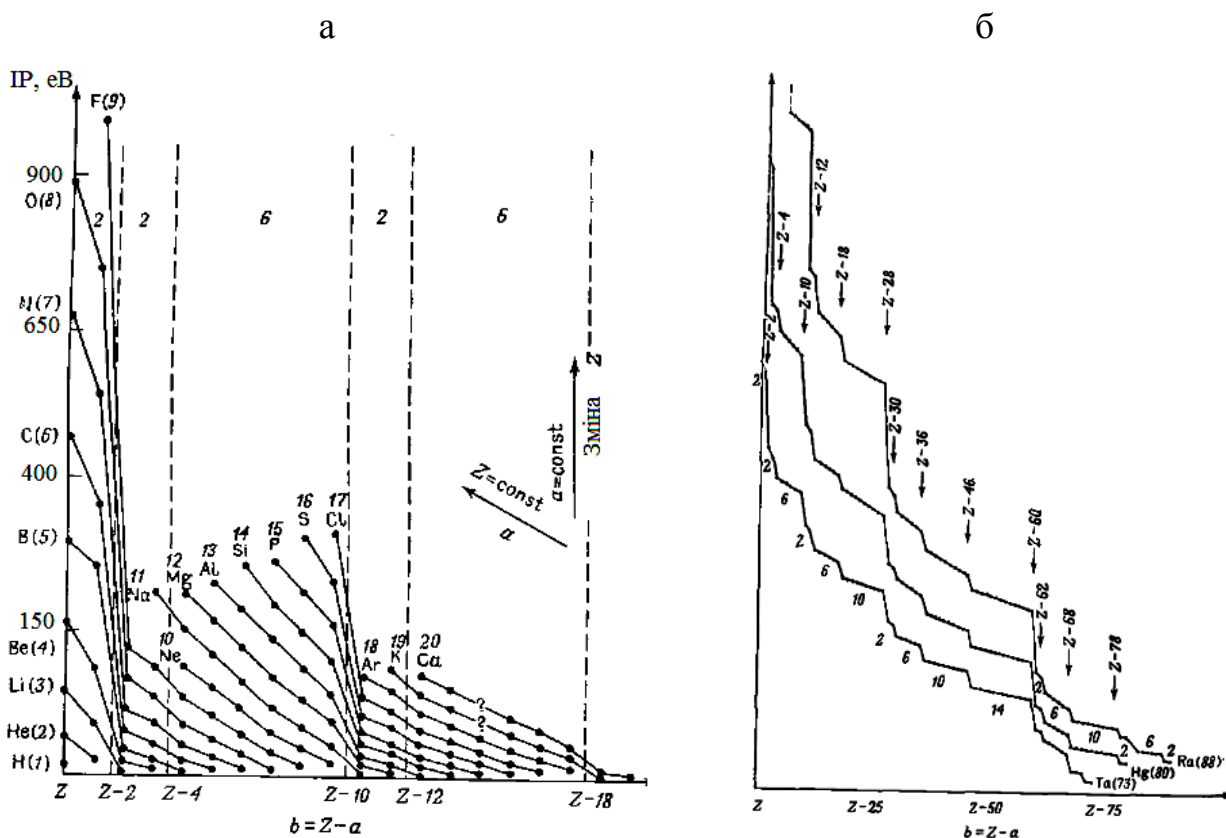


Рис. 3.25 — Залежність потенціалів іонізації від числа електронів, що видаляються ($b = Z - a$, де Z — порядковий номер, a — заряд катіона) від атома: а) елементи з малими Z , б) елементи з великими Z

Аналіз цих потенціалів (рис. 3.25) показує, що при переході від одного атома до іншого утворюються серії, які включають 2; 2; 6; 2; 6; 10; 2; 6; 10; 14 та ін.

електронів. Такі серії відповідають ємностям підрівнів 1s; 2s та 2p; 3s, 3p та 3d; 4s, 4p, 4d та 4f тощо. Як і у випадку даних табл. 3.18, на рис. 3.25 найбільш різкі зміни відповідають відриву валентних електронів з утворенням стабільної конфігурації інертного (благородного) газу, від якої відривати електрон найважче. Це вказує на наявність головної періодичності, тоді як внутрішня та вторинна фіксуються, але не так наочно.

Разом із тим стає очевидно, що утворення в газуватій фазі катіонів із зарядом більшим за два є мало ймовірним, тому що великі затрати енергії не будуть компенсовані енергіями йонних зв'язків. Такий висновок не відноситься до йонів у розчині та у кристалічній решітці твердих сполук, де можливо утворення катіонів із зарядами $Z \leq 4$. Стабілізація таких високих зарядів відбувається за рахунок енергії гідратації (сольватації) у розчині та енергії кристалічної решітки у твердому тілі. У цих випадках катіони утворюють досить велике число зв'язків із молекулами розчинника або з протийонами в кристалічній решітці з виділенням енергії, яка й компенсує затрати на відрив великої кількості електронів.

Не слід забувати, що наведені значення енергій іонізації відповідають температурі $T = 0 \text{ K}$, у той час як термодинамічні розрахунки рекомендовано проводити з використанням ентальпії іонізації (ΔH_i^0) за температури $T = 298 \text{ K}$. Ентальпія іонізації на $5/2RT$ більша за енергію, що відповідає величині в 2,5 кДж/моль (0,026 еВ), якою на фоні величин енергії 10^2 - 10^3 кДж/моль (1-10 еВ) часто можна знехтувати.

Приклад 3.40. Визначте ентальпію іонізації H, якщо енергія іонізації 13,6 еВ.

Розв'язання.
$$\Delta H^0 = IP + 5/2 \cdot RT;$$

$$IP = 13,6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1\,309\,952 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta H^0 = 1309952 + 5/2 \cdot 8,314 \cdot 298 = 1\,316\,146 \text{ Дж/моль (різниця між } \Delta H^0 \text{ та } IP \text{ 0,47 \%)}.$$

3.9.2 Спорідненість до електрона

Як вже зазначалося, величина спорідненості до електрона, що характеризує утворення аніонів $A + \bar{e} = A^-$, виявилася менш інформативною у порівнянні з потенціалом іонізації і тому майже не використовується на практиці. Якщо відрив електрона завжди затратний процес, то приєднання електрона може бути як вигідним, так і затратним процесом. Справа у тому, що при приєднанні електрона останній, з одного боку, притягується до ядра (вигідний процес), а з іншого —

відштовхується іншими валентними електронами атома (затратний процес). Якщо притягнення сильніше за відштовхування, то приєднання електрона супроводжується виділенням енергії. У такому значенні спорідненість до електрона описує енергію (ентальпію) приєднання електрона до атома і може мати від'ємне значення та відповідати екзотермічному процесу. Якщо ж відштовхування сильніше за притягнення, то процес екзотермічний, і енергія спорідненості має додатне значення. Слід зазначити, що *енергія спорідненості до електрона (E_a) у такому випадку означає енергію, яка виділяється або поглинається при приєднанні електрона до нейтрального незбудженого атома*. Ця енергія зв'язана з ентальпією приєднання електрона через $5/2RT$, як і у випадку потенціалу йонізації.

З іншого боку, слід розділити поняття енергія (ентальпія) приєднання електрона та спорідненість до електрона, тому що в неорганічній хімії ці поняття часто плутають. Під *спорідненістю до електрона мають на увазі різницю між енергіями нейтрального незбудженого атома та його від'ємно зарядженого йона в газовій фазі* $A = E_r(X) - E_r(X^-)$. Тоді енергія та спорідненість до електрона будуть відрізнятися знаком $A = -E_a$, а для ентальпії $\Delta H_a = -E_a - 5/2RT$. Далі будуть наводитися величини спорідненості до електрона A , які при приєднанні першого електрона у більшості мають додатне значення, а при приєднанні другого — від'ємне. Якщо ж виникне потреба порівняти процеси віддачі та приєднання електрона, краще використовувати енергії, і тоді $IP > 0$, $A_1 < 0$, $A_2 > 0$ (або і $A_1 > 0$, і $A_2 > 0$).

Спорідненість до електрона головним чином визначається енергією найнижчої незаповненої або частково заповненої валентної орбіталі атома в незбудженому стані. У головній підгрупі ($ns\ np\ nd$) це буде орбіталь ns (I група) або частіше np (інші групи), у побічній ($ns\ (n-1)d\ np$) - $(n-1)d$ -орбіталь. Найбільш схильні до приєднання електрона атоми, що мають високий ефективний заряд ядра, отже, в першу чергу, це р-елементи VI та VII груп, особливо ті, що розташовані в малих періодах F, Cl, O, S.

Приєднання другого електрона вже до аніона у газовій фазі практично не відбувається, тому там існують тільки однозарядні аніони. Така ситуація виникає тому, що у однозарядного аніона електрон-електронне відштовхування помітно переважає притягнення до ядра.

Приклад 3.40. Визначте спорідненість (A) до електрона O, якщо енергії приєднання електронів: $O + \bar{e} = O^-$ ($E_{a1} = -1,46$ eV), $O + 2\bar{e} = O^{2-}$ ($E_a = 7,29$ eV).

Розв'язання. Спорідненість до першого електрона $A_1 = -E_{a1} = 1,46$ eV.

Щоб визначити спорідненість до другого електрона, слід розрахувати E_{a2} для процесу $O^- + \bar{e} = O^{2-}$:

$$\begin{array}{l}
 - \quad O + 2\bar{e} = O^{2-} \\
 \quad O + \bar{e} = O^{-} \\
 \hline
 \quad O^{-} + \bar{e} = O^{2-}
 \end{array}
 \quad E_{a2} = E_a - E_{a1} = 7,29 + 1,46 = 8,75 \text{ (eV)}.$$

Тоді спорідненість до другого електрона $A_2 = -E_{a2} = -8,75 \text{ eV}$, і аніони O^{2-} у газовій фазі відсутні.

Безпосереднього способу визначення спорідненості до електрона немає, але можна визначити потенціал іонізації аніона $X^{-} - \bar{e} = X$, який і буде дорівнювати спорідненості. Для цього найчастіше вивчають фоторозпад аніонів за допомогою фотоелектронної спектроскопії або мас-спектроскопії. Проте не для усіх атомів відомих елементів величина спорідненості до електрона точно визначена і, навіть коли вона встановлена, наведені у різних авторів значення суттєво відрізняються. Так, відсутні дані для елементів сьомого періоду, а величина спорідненості до електрона у Ne коливається від 0,2 до 0,3 eV (табл. 3.19). Як у періодах, так і в групах, величина спорідненості до електрона змінюється немонотонно.

При цьому чітко фіксується головна періодичність: у періодах спорідненість до електрона зростає, у головних підгрупах — падає, у побічних підгрупах — зростає (рис. 3.26).

З внутрішньої та вторинної періодичності випадають величини A для інертних (благородних) газів, проте випадають цілком закономірно.

Слід відзначити, що від'ємне значення спорідненості відповідає ендотермічному приєднанню електрона до найбільш стабільних електронних конфігурацій: Be — повністю заповнений підрівень; N — наполовину заповнений підрівень; Ne — повністю заповнений рівень.

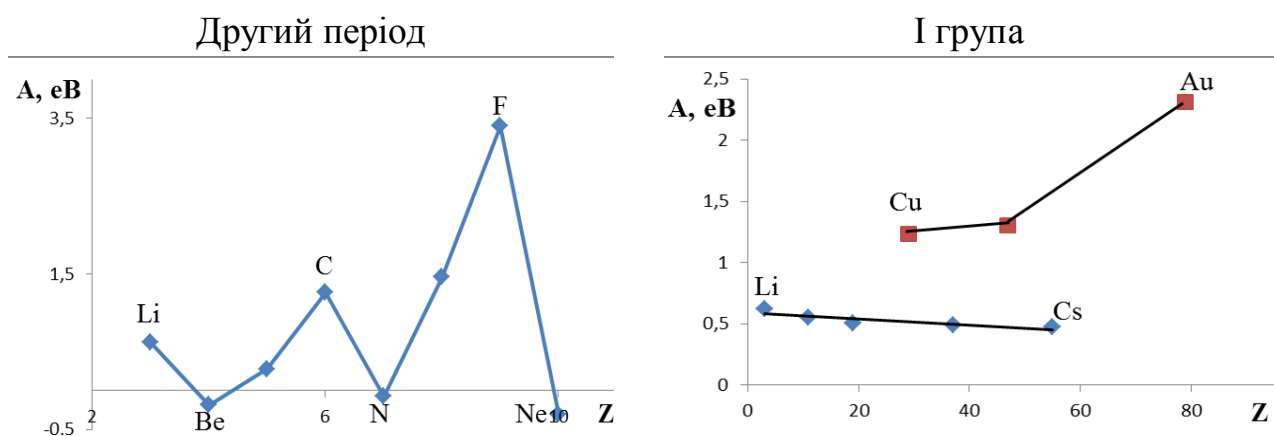


Рис. 3.26 — Зміна спорідненості до електрона у другому періоді та I групі

На перший погляд, зміна спорідненості при переході від атома елемента II періоду до атома III періоду аномальна, проте має своє логічне пояснення.

Приклад 3.41. Поясніть зміну спорідненості до електрона (eV) в атомів галогенів: F(3,40), Cl (3,62), Br (3,36) та I (2,69).

Розв'язання. У межах головної підгрупи спорідненість до електрона закономірно зменшується від Cl до I, тому що зростає відповідний атомний радіус завдяки росту головного квантового числа n . Аномальна поведінка у F пояснюється високою густиною від'ємного заряду, яку створюють сім валентних електронів на невеликому за розміром атомі. Це сприяє сильному електрон-електронному відштовхуванню і зменшенню можливої спорідненості до електрона.

Варто зазначити, що спорідненість до електрона, незважаючи на її простоту та привабливість, не знайшла широкого використання в хімії для прогнозу властивостей атомів. На жаль, у деяких випадках вона дає хибну інформацію про можливість атомів утворювати аніони. Так, висока величина спорідненості у лужних металів не підкріплена практикою, адже лужні метали ніколи не утворюють аніони. Ось чому замість спорідненості до електрона краще скористатися величиною електронегативності, про яку йтиметься далі.

3.9.3 Електронегативність

Здатність атома утворювати катіони добре оцінюється величиною потенціалу іонізації, тоді як спорідненість до електрона не завжди правильно прогнозує здатність атома утворювати аніон. Разом з тим існує величина, яка може оцінити одночасно обидві ці здатності і називається електронегативністю.

Електронегативність – це здатність атома відтягувати на себе електрони зв'язку в молекулі. Якщо така здатність мала, то атом елемента електропозитивний, він схильний утворювати катіони, що краще за електронегативність характеризується потенціалом іонізації.

Якщо така здатність велика, то атом елемента електронегативний, він схильний утворювати аніони, що найкраще характеризується саме електронегативністю, а не спорідненістю до електрона. Таким чином, із зростанням електронегативності посилюються кислотні та окислювальні властивості та слабшають основні та відновні.

У 1932 р. Л. Полінг (англ. Linus Carl Pauling; 28 лютого 1901 р. — 19 серпня 1994, американський квантовий хімік і біохімік, лауреат Нобелівської премії з хімії 1954 р.) при вивченні полярності зв'язку постулював, що енергію зв'язку в гіпотетичній ковалентній сполуці A–B можна розрахувати, скориставшись енергіями зв'язку в молекулах A–A та B–B. Він вважав, що енергія $E_{A-B} = \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B})$.

Приклад 3.42. Оцініть енергію зв'язку Н-І, якщо $E_{\text{H-H}} = 434$, $E_{\text{I-I}} = 152$ кДж/моль і порівняйте її з експериментально знайденою 299 кДж/моль.

Розв'язання. Згідно з гіпотезою Л. Полінга, енергія зв'язку в молекулі HI: $E_{\text{H-I}} = \frac{1}{2}(E_{\text{H-H}} + E_{\text{I-I}}) = \frac{1}{2}(434 + 152) = 293$ (кДж/моль). Різниця між знайденою та розрахованою величинами $\Delta E = 299 - 293 = 6$ (кДж/моль) викликана тим, що у HI не чисто ковалентна сполука, у зв'язку Н-І є невеликий вклад іонного типу до переважно ковалентного.

Аналіз величин ΔE дав змогу Л. Полінгу показати зв'язок цієї величини з різницею у величинах $(\chi_A - \chi_B)$, які він і назвав електронегативностями. Згідно з Л. Полінгом:

$$|\chi_A - \chi_B| = 0,102 \cdot \Delta E^{1/2} \text{ або } |\chi_A - \chi_B| = 0,102 \cdot [E_{\text{A-B}} - \frac{1}{2}(E_{\text{A-A}} - E_{\text{B-B}})]^{1/2},$$

де $[E] = [\text{кДж/моль}]$, $\Delta\chi = 0,208 \cdot \Delta E^{1/2}$ — відповідає енергії в ккал/моль. Виявилося, що у міру збільшення $\Delta\chi$ рівняння, запропоноване Л. Полінгом, працює усе гірше. Тому він спробував замість середнього арифметичного використовувати середнє геометричне при розрахунку $\Delta E = E_{\text{A-B}} - (E_{\text{A-A}} \cdot E_{\text{B-B}})^{1/2}$, що дещо поліпшило результат.

Приклад 3.43. Порівняйте величини $(\chi_{\text{F}} - \chi_{\text{H}})$, розраховані за двома варіантами рівняння для ΔE , якщо $E_{\text{H-H}} = 434$, $E_{\text{F-F}} = 155$ кДж/моль, а точне значення $E_{\text{H-F}} = 563$ кДж/моль.

Розв'язання. За першим рівнянням:

$$\Delta E = E_{\text{H-F}} - \frac{1}{2}(E_{\text{H-H}} + E_{\text{F-F}}) = 563 - \frac{1}{2}(434 + 155) = 268,5 \text{ (кДж/моль)}.$$

За другим рівнянням:

$$\Delta E = E_{\text{H-F}} - (E_{\text{H-H}} \cdot E_{\text{F-F}})^{1/2} = 563 - (434 \cdot 155)^{1/2} = 303,6 \text{ (кДж/моль)}.$$

Тоді $(\chi_{\text{F}} - \chi_{\text{H}}) = 0,102 \cdot \Delta E^{1/2} = 0,102 \sqrt{268,5} = 1,67$ (еВ) — перший випадок, $(\chi_{\text{F}} - \chi_{\text{H}}) = 0,102 \sqrt{303,6} = 1,78$ (еВ) — другий випадок.

Для того, щоб створити шкалу електронегативностей за Л. Полінгом, слід зафіксувати χ_A для якогось атома елемента та за різницею $(\chi_A - \chi_B)$ розрахувати χ_B для атомів інших елементів. За таку фіксовану величину брали $\chi_{\text{Li}} = 1,00$ або $\chi_{\text{C}} = 2,55$, або $\chi_{\text{F}} = 4,00$, або $\chi_{\text{H}} = 2,1$ та ін. Найчастіше фіксують

величину електронегативності $\chi_C = 2,55$, а усі інші вимірюють відносно неї. У такому випадку електронегативність не буде мати розміру.

Приклад 3.44. Визначте величини електронегативності I та F, скориставшись даними в прикладі 3.42 та 3.43, якщо $\chi_H = 2,1$ еВ.

Розв'язання. Для HI $|\chi_I - \chi_H| = 0,103 \cdot \Delta E^{1/2} = 0,102 \cdot \sqrt{6} = 0,25$ ($\Delta E = 6$ розраховано в 3.42). Тоді $\chi_I = 0,25 + \chi_H = 0,25 + 2,1 = 2,35$ (еВ), точне значення для $\chi_I = 2,50$. Для HF $\chi_F = 1,67 + 2,1 = 3,77$ — перший випадок, $\chi_F = 1,78 + 2,1 = 3,88$ — другий випадок (величини 1,67 та 1,78 розраховано у 3.43). Як видно, уточнення у розрахунку ΔE наблизило χ_F до точного значення 4,0.

Суттєвим недоліком електронегативності, за Л. Полінгом, є те, що величини електронегативності перенесено з характеристики молекул на характеристику атомів. Крім того, величини електронегативності залежать від ступеня окислення і тому мають різні значення для $Fe^{2+}(1,80)$, а для $Fe^{3+}(1,90)$ та залежать від координаційної валентності атома у сполуці.

Саме ці недоліки і були причиною різниці між розрахованими в прикладах 3.43 та 3.44 електронегативностями F та I і величинами в довіднику, які є середніми величинами, отриманими для різних сполук галогенів, або величинами для вищого ступеня окислення. Незважаючи на досить грубі допущення, шкалу електронегативностей Полінга, покращену Г. Хіггінсом, який провів розрахунки на основі сучасних термодинамічних даних, широко використовують на практиці.

Разом із тим, щоб відійти від використання енергії зв'язків у молекулах Р. Маллікен (англ. *Robert Andrews Millikan*, 22 березня 1868 р. — 19 грудня 1953 р., американський фізик, лауреат Нобелівської премії з фізики 1923 р.) запропонував визначати електронегативність як напівсуму потенціалу іонізації та спорідненості до електрона, тобто суто характеристик атома $\chi_M = \frac{1}{2}(IP + A)$.

Таку електронегативність вимірюють в електронвольтах і називають або абсолютною (X), або, як запропонували Хінзе та Урусов, орбітальною. Між шкалами Л. Полінга і Р. Маллікена існує емпірично знайдена залежність $\chi_\pi = 1,35X^{1/2} - 1,37$. Як і в Л. Полінга, електронегативність Р. Маллікена зростає в періоді із зростанням порядкового номера елемента, тому що потенціал іонізації та електронегативність зростають.

Електронегативність, за Р. Маллікеном, залежить від рівнів енергії орбіталей в атомі, в першу чергу валентних – вищої із заповнених та нижчої з вільних. Якщо енергія цих орбіталей висока, то й електронегативність висока.

Приклад 3.45. Визначте електронегативність за Р. Маллікеном для О, якщо потенціал іонізації $IP = 13,62$ еВ, а спорідненість до електрону $A = 141$ кДж/моль.

Розв'язання. Спочатку треба перевести спорідненості до електрона в електронвольти $A = \frac{141000}{96485} = 1,46$ (еВ), а потім розрахувати електронегативність $X = \frac{1}{2}(IP + A) = \frac{1}{2}(13,62 + 1,46) = 7,54$ (еВ), що співпадає з даними довідників.

Широко використовується в хімії шкала, яку запропонували А. Олдред і Е. Рохов. Вони вважали, що електронегативність — це кулонівська енергія притягання електрона до ядра, який в атомі знаходиться на сферичній поверхні, описаній ковалентним радіусом. Враховуючи, що на електрон діє ефективний заряд ядра, вони запропонували для розрахунку електронегативності формулу

$\chi' = \frac{Z^* \cdot e^2}{r^2}$ (Z^* — ефективний заряд ядра за Дж. Слейтером, r — ковалентний радіус атома). В одиницях Полінга величину χ' можна отримати за формулою:

$$\chi' = 0,359 \frac{Z^*}{r^2} + 0,744.$$

Приклад 3.46. Визначте електронегативність (χ') для атома С за А. Олдредом і Е. Роховим, якщо ефективний заряд за Дж. Слейтером $Z^* = 3,25$, а ковалентний радіус $0,77$.

Розв'язання. Величину χ' можна розрахувати за рівнянням $\chi' = 0,359 \frac{Z^*}{r^2} + 0,744 = 0,359 \cdot \frac{3,25}{0,77} + 0,744 = 2,26$. Отримана величина не сильно відрізняється від довідникової $\chi' = 2,50$.

Чисельні значення, розраховані за А. Олдредом і Е. Роховим, перебувають у непоганій відповідності з електронегативностями за Л. Полінгом.

Слід відзначити, що електронегативність змінюється періодично в межах періодів (рис. 3.27).

Приклад 3.47. Проілюструйте на графіку періодичність у зміні електронегативності за Л. Полінгом для атомів елементів III та IV періодів.

Z	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
χ	0,93	1,31	1,61	1,90	2,19	2,58	3,15	—	0,82	1,00	1,36	1,54	1,63
Z	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
χ	1,66	1,55	1,83	1,88	1,91	1,90	1,65	1,81	2,01	2,18	2,55	2,96	—

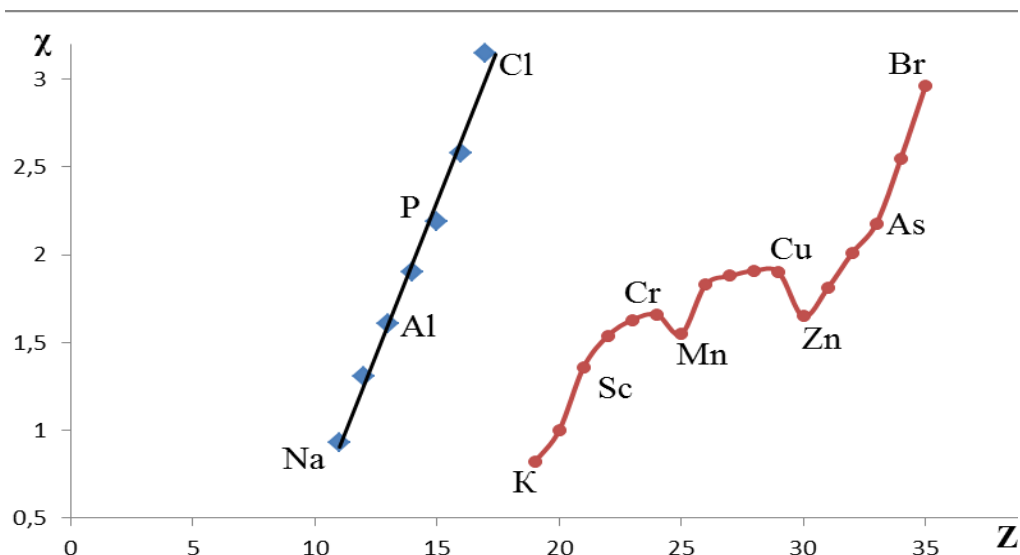


Рис 3.27 — Зміна електронегативності за Л. Полінгом для атомів III та IV періодів

Для елементів III періоду є тільки головна періодичність: від Na до Cl електронегативність збільшується, тоді як внутрішня від Na до Ca і від Al до Cl та вторинна від Al до P і від O до Cl практично відсутні (рис. 3.27).

Для елементів IV періоду фіксується: головна періодичність від K до Br χ збільшується; внутрішня періодичність від Sc до Zn та від Ga до Br — збільшується; майже непомітна вторинна періодичність від Ga до As та від Se до Br, але добре помітна для d -елементів від Sc до Mn та від Mn до Zn.

Якщо розглянути зміну електронегативності в межах періодичної системи, то для малих періодів фіксується головна періодичність, а для великих — головна та внутрішня, тоді як вторинну не завжди помітно (рис. 3.28).

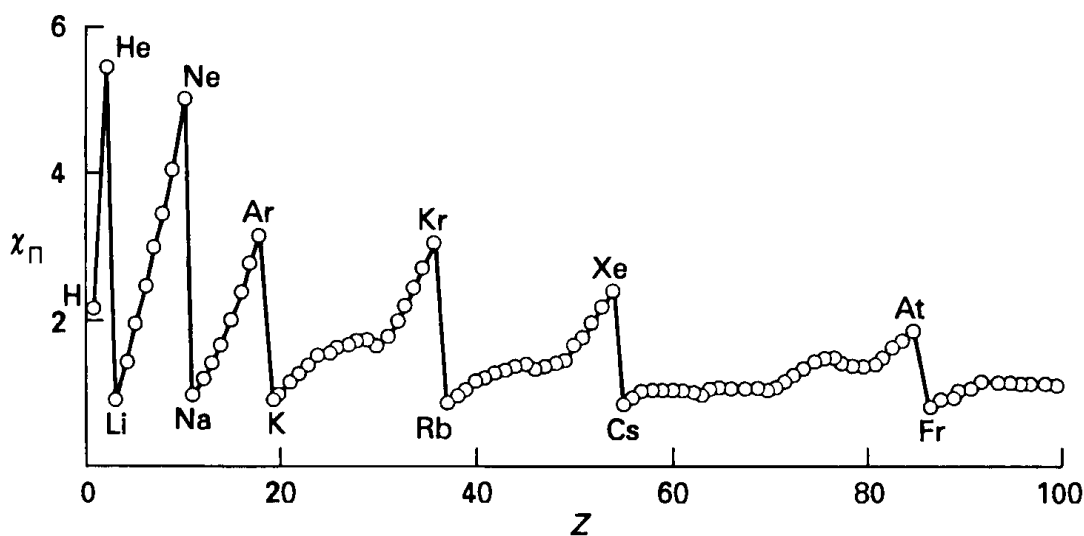


Рис. 3.28 — Електронегативності елементів за Л. Полінгом

Електронегативністю можна скористатися для характеристики кислотних та окислювальних властивостей, які у межах періоду зростають, а в групі зменшуються. Найбільш електронегативним є F (3,98), а найбільш електропозитивним — Fr (0,70). Крім того, електронегативність дає можливість визначати тип хімічного зв'язку між двома атомами А та В у газовій фазі: $\chi_A - \chi_B > 1,7$ — іонний; $\chi_A - \chi_B \leq 1,7$ — ковалентний полярний, $\chi_A - \chi_B \leq 0,01$ — ковалентний неполярний. Нарешті, електронегативність дає змогу визначати знак ступеня окислення атомів у сполуках: додатний знак має більш електропозитивний, а від'ємний — більш електронегативний атом. Такий підхід дозволяє давати визначення окремим класам неорганічних сполук, у першу чергу бінарним. Так, оксид — це сполука атомів елементів із атомами Оксигену у ступені окислення мінус два (O^{-2}), що дає змогу відрізнити його від пероксиду (O^{-1}), супероксиду ($O^{-1/2}$) та озоніду ($O^{-1/3}$).

Отже, разом із потенціалом іонізації електронегативність є більш вдалою величиною для характеристики кислотно-основних та окислювально-відновних властивостей і широко використовується як у теоретичній, так і в експериментальній хімії.

4. ЗАДАЧІ І ВПРАВИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ ЗА ТЕМОЮ «БУДОВА АТОМА ТА ПЕРІОДИЧНІСТЬ»

Розділ 1. Еволюція понять «елемент» та «атом» на етапах розвитку хімії

1. Вкажіть «першоматерію» з точки зору Фалеса Мілетського, Анаксимена, Геракліта, Демокрита та Епікура.
2. Наведіть пояснення різноманітності атомів, подані Титом Лукрецієм Каром у поемі «Про природу речей».
3. Згідно з Аристотелем, «елемент являє собою те, що можна розкласти на інші тіла і що існує в них потенційно або дійсно, але не може бути розкладено ні на що більш просте або відмінне від самого себе». Вкажіть позитивне й негативне у визначенні елемента Аристотелем.
4. Вкажіть чотири елементи природи Емпедокла та якості, які їм властиві.
5. Як стародавні натурфілософи уявляли будову речовин?
6. Як, за Аристотелем, відбуваються переходи між елементами першоматерії?
7. Яка з натурфілософських теорій панувала в алхімічний період?
8. Покажіть, що в алхімічний період використовували не тільки теорію Аристотеля, а й положення Демокрита та Епікура. Для відповіді скористайтеся алхімічними символами: вогонь, вода, золото, гідроксид золота.
9. Наведіть визначення елемента за Р. Бойлем.
10. Поясніть з точки зору теорії флогістону, що відбувається з металами при нагріванні та при відновленні вугіллям оксидів металів.
11. Чому закон збереження маси повністю спростував теорію флогістону?
12. Поясніть, чому саме маса не змінюється під час хімічної реакції, а не об'єм, густина або температура.
13. Перерахуйте п'ять основних положень атомно-молекулярного вчення.
14. Доведіть на прикладі сірки хибність положення Дальтона про те, що сірка — це елемент.
15. За допомогою атомно-молекулярного вчення поясніть експериментально отримані закони сталості складу, еквівалентів та кратних співвідношень.
16. Наведіть визначення елемента за Д. І. Менделєєвим, що показало різницю понять «елемент», «атом», «проста речовина» у класичний період розвитку хімії.
17. Дайте визначення понять «елемент», «атом», «проста речовина» на сучасному етапі розвитку хімії.
18. Вкажіть, які з чотирьох концептуальних систем розвитку сучасної хімії мають відношення до будови речовини та періодичності.

19. Поясніть, чому дуалізм Л. де Бройля завершив класичний етап і почав сучасний етап розвитку хімії.

20. Перерахуйте основні етапи розвитку хімії.

Розділ 2.1.1 Субатомні частинки. Ядро. Дефект маси

1. Наведіть основні характеристики протона, нейтрона, електрона.

2. Розрахуйте співвідношення між масою нейтронів та електронів в атомі ${}^7\text{Li}$.

3. Вкажіть число протонів, нейтронів та електронів в ${}^{11}\text{Na}$ та його катіоні.

4. Опишіть протонно-нейтронну теорію ядра.

5. Поясніть різницю між ізотонами, ізотопами та ізобарами.

6. Дайте пояснення термінів «нуклон», «нуклонне число».

7. Виберіть серед атомів ${}^1_1\text{H}$; ${}^2_1\text{H}$; ${}^3_1\text{H}$; ${}^3_2\text{He}$ та ${}^4_2\text{He}$ ізотони, ізобари та ізотони.

8. Виберіть групи атомів з однаковим типом нуклідів: ${}^{12}\text{Mg}$, ${}^{19}\text{K}$, ${}^{23}\text{V}$, ${}^{28}\text{Ni}$, ${}^{33}\text{As}$, ${}^{37}\text{Rb}$, ${}^{40}\text{Zr}$, ${}^{42}\text{Mo}$, ${}^{54}\text{Xe}$, ${}^{61}\text{Pm}$, ${}^{92}\text{U}$, ${}^{94}\text{Pu}$, ${}^{103}\text{Lr}$.

9. Визначте повну енергію зв'язків нуклонів в ядрах: ${}^{19}_9\text{F}$ (атомна маса 18,998 а.о.м); ${}^{61}_{28}\text{Ni}$ (атомна маса 60,931 а.о.м).

10. Визначте енергію зв'язку на один нуклон в ядрах: ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ (атомна маса 36,966 а.о.м); ${}^3_1\text{H}$ (атомна маса 3,016 а.о.м).

11. Визначте енергію, що потрібна для розщеплення ядра ${}^4_2\text{He}$ на протони та нейтрони, якщо атомна маса — 4,0026 а.о.м, а маса гелію — 10 г.

12. Розрахуйте масу води, яка може продисоціювати на H^+ та OH^- , якщо скористатися енергією, яка виділиться при утворенні ядра ($\Delta H = 56$ кДж/моль) ${}^2_1\text{H}$ (атомна маса 2,0141 а.о.м).

13. При β^+ -розпаді атом ${}^{11}_6\text{C}$ (атомна маса 11,011443 а.о.м) перетворюється на ${}^{11}_5\text{B}$, а енергія змінюється на 0,968 МеВ. Визначте атомну масу ${}^{11}_5\text{B}$, якщо маса позитрона 0,0005486 а.о.м.

14. Визначте вміст у мольних та масових частках (%) ізотопів ${}^6\text{Li}$ (атомна маса 6,0151 а.о.м) та ${}^7\text{Li}$ (атомна маса 7,0160 а.о.м), якщо атомна маса Літію 6,941 а.о.м.

15. Розрахуйте атомну масу Аргентуму, якщо природна суміш містить 51,84 мол. % ${}^{107}\text{Ag}$ (атомна маса 106,905 а.о.м) та 48,16 мол. % ${}^{109}\text{Ag}$ (атомна маса 108,905 а.о.м).

16. Вкажіть дві причини того, що значення атомної маси елементів у періодичній системі мають дробні значення.

17. Поясніть, чому деякі ізотопи мають значення нуклонного числа та атомної маси, виражене цілим числом.

18. Не проводячи розрахунків, вкажіть ізотоп, що має найбільший дефект маси в перерахунку на один нуклон: $^{58}_{28}\text{Ni}$, ^7_3Li , $^{88}_{38}\text{Sr}$.

19. Поясніть нестабільність легких і важких ядер.

20. Обґрунтуйте графік залежності енергії, що припадає на один нуклон від нуклонного числа.

Розділ 2.1.2 Перші моделі атома

1. У 1896 р. А. Беккерель випадково встановив, що солі U випромінюють промені, які проходять крізь чорний колір та засвітлюють фотоплівку. Е. Резерфорд показав, що таке радіоактивне випромінювання буває трьох типів: α -, β - та γ -. Вкажіть природу цих променів, якщо в електричному полі β -промені відхиляються до позитивного полюсу, α - — до негативного, а γ - — не відхиляються.

2. При визначенні заряду однієї з частинок радіоактивного випромінювання вивчали швидкості руху краплинок масла під дією електричного поля та отримали заряди на краплинках: $1,58 \cdot 10^{-19}$, $3,15 \cdot 10^{-19}$ та $6,39 \cdot 10^{-19}$ Кл. Вкажіть вид випромінювання та заряд частинки. 3. У 1895 р. В. Рентген показав, що катодні промені Крукса при зустрічі з анодом викликають появу нових X-променів (рентгенівські промені). Вкажіть природу променів Крукса та порівняйте енергію X- ($\lambda = 10^{-7} \text{ см}^{-1}$) та γ - ($\lambda = 10^{-9} \text{ см}^{-1}$) променів.

4. Як у моделі Дж. Томсона можна було б визначити порядковий номер елемента?

5. Визначте густину (г/м^2) додатного заряду в моделі Дж. Томсона для атома He, якщо радіус сфери 1 \AA . Як компенсується в атомі цей заряд?

6. У скільки разів об'єм ядра ^{19}F менший за об'єм атома, що має радіус $0,71 \text{ \AA}$?

7. Оцініть ймовірність зустрічі ^{19}F і порівняйте її з такою ж ймовірністю для ^{197}Au (за Е. Резерфордом $1 : 2 \cdot 10^4$).

8. У скільки разів маса ядра ^{19}F відрізняється від маси його електронів, якщо $A = 18,998403 \text{ а.о.м.}$?

9. Порівняйте моделі атома за Дж. Томсоном та Е. Резерфордом. Опишіть можливе розсіювання α -частинок такими атомами.

10. Поясніть утворення катіонів у моделях атома Дж. Томсона та Е. Резерфорда.

11. Які експериментальні дані та теоретичні положення класичної фізики спростували моделі Е. Резерфорда?

12. Чому стабільність атома за Е. Резерфордом не можна пояснити прискоренням електрона?

13. Дайте визначення поняття «орбіта руху електрона». Поясніть, чому в планетарній моделі орбіта не може бути круговою.

14. Поясніть природу катодних променів, покажіть, що для них відношення заряду до маси є постійною величиною ($1,76 \cdot 10^8$ Кл/г).

15. Природа катодних променів не залежить від матеріалу катоду. Яку інформацію про будову атома дає це твердження?

16. Розрахуйте густину ядра атома ^{197}Au та порівняйте її з густиною чорної дірки (діаметр 1,4 км, маса $2 \cdot 10^{30}$ кг).

17. При якому допущенні модель атома за Е. Резерфордом перетворюється на модель за Дж. Томсоном? Яка фізична характеристика атома свідчить про неможливість такого перетворення?

18. Число Фарадея – це заряд 1 моль електронів, а $9,10 \cdot 10^{-28}$ г – це маса 1 електрона. Визначте число Авогадро та заряд електрона.

19. Визначте енергію (в еВ) розпаду $^{14}_6\text{C} \rightarrow ^{14}_7\text{N} + ^0_{-1}\text{e}$, якщо атомні маси в а.о.м. дорівнюють 14,003242 (C) та 14,003074 (N).

20. Визначте в еВ енергію К-захвату $^7_4\text{Be} \rightarrow ^7_3\text{Li}$, якщо атомні маси в а.о.м. дорівнюють 7,0169 (Be) та 7,0160 (Li).

Розділ 2.1.3 Теорія Планка. Спектр Гідрогену

1. Розташуйте у міру зростання довжини хвилі такі види електромагнітного випромінювання: сонячне світло, рентгенівські промені, космічні промені, випромінювання мікрохвильової пічки; радіохвилі; випромінювання, що викликає тепловий опік; випромінювання, що викликає засмагу.

2. У неоновій рекламі використовують випромінювання з $\lambda = 620$ нм. Визначте частоту, хвильове число, енергію кванта та колір цього випромінювання.

3. З якою швидкістю розповсюджуються різні електромагнітні хвилі?

4. Поясніть, чому інтенсивні промені червоного світла не можуть вибити електрон з металу, а малоінтенсивні промені синього світла можуть. Чи може пояснити це класична фізика?

5. Червоне світло має довжину хвилі 630 нм. Визначте енергію, частоту та хвильове число кванта цього світла.

6. Енергія синього світла $4,5 \cdot 10^{-19}$ Дж/фотон. Визначте довжину хвилі в нм та частоту.

7. Світовий рік — це відстань, яку проходить фотон за 365,25 дня, а парсек — це 3,26 світових роки. Визначте відстань у км, що відповідає світовому року та парсеку.

8. Оцініть відстань між Місяцем і Землею, якщо телевізійний сигнал долає цю відстань за 1,283 с.

9. Порогова довжина хвилі емісії електрона з атома Li дорівнює 5200 Å. Визначте порогову частоту та енергію емісії.

10. Фотоелектричний ефект у атома Cs виникає при використанні фотонів світла з частотою $4,60 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Визначте енергію, потрібну для емісії електрона, та довжину хвилі відповідних фотонів.

11. Опишіть явище, що спостерігається при пропусканні світла лампи крізь призму.

12. Як називаються спектри, що утворюються при проходженні сонячного світла крізь краплини дощу, та яке природне явище при цьому спостерігається? Чи є у такому спектрі чорні області?

13. У вакуумовану трубку помістили водень та створили електричний розряд. Який спектр та від якої частинки при цьому можна зафіксувати? Чи є у такому спектрі чорні області?

14. Перерахуйте серії (пакети) ліній у спектрі Гідрогену. Яка з цих серій потрапляє у видиму область спектра?

15. Око людини реагує на сигнал з енергією $1,45 \cdot 10^{-17} \text{ Дж}$. Визначте число фотонів з довжиною хвилі 600 нм, що відповідає цьому сигналу.

16. Око людини сприймає сигнал від 33 фотонів із загальною енергією $1,45 \cdot 10^{-17} \text{ Дж}$. Визначте довжину хвилі, частоту, хвильове число цих фотонів та колір у видимій області спектра.

17. При фотосинтезі зелених рослин поглинається синє світло з довжиною хвилі 460 нм та випромінюється червоне світло з $\lambda = 660 \text{ нм}$. Визначте зміну енергії хлорофілу при фотосинтезі.

18. Наведіть емпіричне рівняння, що дає змогу розрахувати положення ліній у спектрі атома Гідрогену.

19. Поясніть наявність чотирьох різних значень, які називають сталими Рідберга: $109\,737 \text{ см}^{-1}$; $3,29 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$; $9,113 \cdot 10^{-16} \text{ см}$; $2,18 \cdot 10^{-8} \text{ Дж}$.

20. Поясніть поняття «континуум» у спектрі Гідрогену.

21. Визначте граничні значення енергій для серій Пашена ($5332\text{--}12186 \text{ см}^{-1}$), Бреккета ($6855\text{--}2468 \text{ см}^{-1}$) та Пфунда ($4387\text{--}1341 \text{ см}^{-1}$). Яким хвилям відповідають ці серії?

22. Визначте у спектрі Гідрогену довжину хвилі для ліній з $n_1 = 2$, а $n_2 = 3$; 4; 5. У якій серії спостерігається ця лінія?

23. Обчисліть хвильове число для лінії у спектрі Гідрогену, що відповідає переходу з $n_3 = 5$ на $n_1 = 3$.

24. Хвильове число переходу $n_1 = 1$ на n_i дорівнює $102\,823 \text{ см}^{-1}$. Визначте енергію переходу та значення n_2 .

Розділ 2.1.4 Теорія Бора для планетарної моделі атома Гідрогену

1. Наведіть модель, для якої Н. Бор запропонував постулати.
2. Вкажіть рівняння класичної фізики, які використав Н. Бор у своїй теорії будови атома: $F = \frac{mV^2}{r}$; $F = \frac{Ze^2}{r}$; $mVr = n\left(\frac{h}{2\pi}\right)$; $E = \frac{mV^2}{2}$; $E = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$; $E_1 - E_2 = h\nu$.
3. Перерахуйте постулати Бора та наведіть рівняння, які отримав Н. Бор для енергії та радіуса орбіт.
4. Розрахуйте енергію третьої борівської орбіти та швидкість руху електрона на цій орбіті.
5. Визначте енергію електромагнітного поля, в якому орбіта з $n = 3$ у Гідрогену може вважатися стаціонарною.
6. Скориставшись постулатами Бора, виведіть рівняння Рідберга.
7. Вкажіть рівняння для моделі атома Бора, що використовують квантування енергії.
8. Якщо континуум настає за умови $E_1 - E_2 = 1,5kT$ (константа Больцмана $k = 1,38066 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), то розрахуйте n та $(n+1)$, при яких спектр Гідрогену стає суцільним.
9. Визначте довжину хвилі, що випромінює атом Н при переході електрона із стану $n = 5$ до стану $n = 1$.
10. Спектральна лінія в серії Лаймана $97\,492 \text{ см}^{-1}$. Визначте радіус орбіти, з якої відбувся перехід електрона.
11. Вкажіть умови випромінювання енергії при переходах: $n = 2 \rightarrow n = 1$; $n = 2 \rightarrow n = 4$, $n = 2 \rightarrow n = \infty$.
12. Доведіть, що спектри випромінювання та поглинання у Гідрогена однакові.
13. Визначте енергію рівнів до $n = 9$ в серії Бреккета.
14. Поясніть фізичний смисл величини « n », яку Н. Бор назвав квантовим числом.
15. Наведіть положення, яке Н. Бор увів до своєї теорії будови атома без доказів.
16. Наведіть позитивні та негативні моменти в теорії атома за Н. Бором.
17. Наведіть формули для розрахунку енергії та радіуса гідрогеноподібних йонів.
18. Які положення додав А. Зоммерфельд до теорії Н. Бора, щоб пояснити спектри атомів лужних металів?
19. Визначте радіус орбіти електрона у стані $n = 2$ у йоні Li^+ .
20. Розрахуйте енергії рівнів для станів з $n = 1 \div 6$ Н та He^+ . Нарисуйте відповідну енергетичну діаграму.

21. Поясніть, чому деякі лінії у спектрах H та He⁺ співпадають.

22. Якому з переходів 1s – 2p, 2p – 3s, 2s – 4s відповідає фотон із найменшою енергією?

Розділ 2.2.1 Корпускулярно-хвильовий дуалізм. Принцип невизначеності

1. Наведіть експериментальні дані, що свідчать про наявність властивостей хвилі у частинок речовини.

2. Спростуйте твердження «Електрон – це вид електромагнітної хвилі».

3. Поясніть різницю між класичною, релятивістською та квантовою механікою.

4. Поясніть різницю між рівнянням А. Ейнштейна $\lambda = \frac{h}{mC}$ та рівнянням Л. де Бройля.

5. Виходячи з того, що довжина хвилі ціле число разів вкладається у довжину орбіти руху електрона ($2\pi r = n\lambda$) та першого постулату Бора, виведіть рівняння Л. де Бройля.

6. Визначте швидкість руху та довжину хвилі електрона на другій борівській орбіті в атома Гідрогену.

7. Визначте імпульс нейтрона, якщо швидкість його руху $3,78 \cdot 10^3$ м/с, а маса $1,67 \cdot 10^{-24}$ г.

8. Під час гри у гольф м'яч, що має масу 82,5 г, рухається зі швидкістю 253 км/годину. Визначте довжину хвилі, що характеризує рух м'яча.

9. Поясніть, чому рівняння Л. де Бройля добре описує рух мікрооб'єктів і втрачає сенс при опису руху макрооб'єктів.

10. Визначте швидкість руху футбольного м'яча масою 430 г, щоб його дебройлівська довжина хвилі співпадала з довжиною хвилі електрона на першій борівській орбіті ($\lambda = 322$ нм).

11. Який з аспектів теорії будови атома Н. Бора протирічить принципу невизначеності В. Гейзенберга: дискретність рівнів енергії; прості кругові орбіти; квантове число; точне значення імпульсу?

12. Порівняйте енергію електрона, якщо він рухається у космічному просторі зі швидкістю $2,9979 \cdot 10^8$ м/с та енергією космічних променів з довжиною хвилі $9,3 \cdot 10^{-6}$ м.

13. Нейтрони ($m = 1,67 \cdot 10^{-24}$ г) з кінетичною енергією 10^{-20} Дж використовують у нейтронографії при вивченні будови молекул. Розрахуйте довжину хвилі. Який розмір повинні мати молекули, щоб їх будову можна було вивчати на нейтронографії?

14. Спростуйте твердження: для мікрооб'єктів неможливо точно визначити одну з двох величин — енергія та час, швидкість та довжина хвилі, імпульс та місцезнаходження.

15. Одна з найбільш інтенсивних фраунгоферівських ліній у спектрі Сонця належить іонізованому Кальцію ($\lambda = 3933,7 \text{ \AA}$), а її ширина $1,04 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$. Визначте час життя збудженого стану, якщо $\Delta E \cdot \Delta \tau = \frac{h}{2\pi}$.

16. Розрахуйте дебройлівську довжину хвилі атома Неона при 30°C , якщо швидкість $v = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$, та порівняйте швидкість руху атома з невизначеністю швидкості, якщо положення атома встановлене з точністю $0,05 \text{ \AA}$.

Розділи 2.2.2–3 Математичний апарат квантово-механічної моделі атома.

Атомні орбіталі та квантові числа

1. Вкажіть найважливіші положення квантової механіки, поштовхом до появи яких було співвідношення Л. де Бройля та принцип невизначеності В. Гейзенберга.

2. Наведіть рівняння для кінетичної, потенційної та повної енергії одноелектронної системи для рівняння Шредінгера.

3. Наведіть варіаційну форму рівняння Шредінгера та його радіальну, полярну та азимутальну частини.

4. Дайте визначення поняття «орбіталь» із точки зору положень квантової механіки. Чому у цьому визначенні не йдеться про рух електрона?

5. Що таке густина ймовірності, і як вона використовується у визначенні орбіталі?

6. Як зв'язати між собою поняття «стаціонарна яма» та II постулат Бора? Визначте енергію електрона у стаціонарній ямі для He^+ .

7. Наведіть квантові числа, що описують орбіталі, і вкажіть їх фізичний та геометричний смисл.

8. Поясніть, чому загальне число значень l дорівнює величині n .

9. Наведіть можливі значення квантових чисел для $n = 1 \div 6$ і нарисуйте схему їх розташування.

10. Наведіть формули для розрахунку числа підрівнів і числа орбіталей та числа електронів на рівнях, підрівнях та орбіталях.

11. Вкажіть характеристики орбіталей, що визначаються головним, орбітальним та магнітним квантовими числами.

12. Розрахуйте співвідношення в енергіях основних станів He^+ та Be^{3+} .

13. Наведіть співвідношення між n та l , l та m_l . Чи залежить m_l від n ?
14. Наведіть квантові числа, що визначають радіальну, полярну та азимутальну хвильові функції.
15. Поясніть термін «вироджений стан» та проілюструйте це відповідними атомними орбіталями.
16. Чи може електрон перебувати у точках, що знаходяться на вузловій поверхні? Яке значення має Ψ на такій поверхні?
17. Яке значення має Ψ на ядрі? Чи можна вважати вузлом ядро та точку на безмежній відстані від ядра?
18. Нарисуйте графік залежності $\Psi = f\left(\frac{r}{a_0}\right)$ для радіальних хвильових функцій $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -, $3s$ -, $3p$ -орбіталей $r/a_0 = 0 \div 30$.
19. Нарисуйте графік залежності функції радіального розподілу від r/a_0 для $2s$ - ($4\pi r^2 R^2$) та $2p$ - ($r^2 R^2$) орбіталей, де R — радіальна хвильова функція. На якій із орбіталей електрон знаходиться ближче до ядра?
20. Розрахуйте густини ймовірності для кутів 0 ; 30 ; 45 ; 60 ; 75 ; 90° та нарисуйте графічні поверхні для $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $3p_z$ -орбіталей.
21. Вкажіть просторову спрямованість s -, p - та d -орбіталей.
22. Поясніть різницю між електронною орбітою та електронною орбіталлю. З яким із цих понять зв'язана густина ймовірності?
23. Нарисуйте графік залежності $4\pi r^2 \Psi^2$ від r/a_0 ($0 \div 16$) для H та He^+ та поясніть їх різницю.
24. Поясніть фізичний смисл спінового квантового числа та можливість двох його значень.

*Розділ 2.2.4 Багатоелектронні атоми.
Правила заповнення орбіталей електронами*

1. Порівняйте рівняння Шредінгера для гідрогеноподібного та багатоелектронного атомів. Поясніть величину енергії U_B та величину Z^* .
2. У чому полягає різниця між Z та Z^* у багатоелектронного атома, і чому вона відсутня у гідрогеноподібного?
3. Поясніть суть одноелектронного наближення.
4. Перерахуйте послідовність операцій у методі самоузгодженого поля.
5. Наведіть детермінант Слейтера для атома Li .
6. Проаналізуйте можливі значення квантових чисел для $n = 5$ та вкажіть назву підрівнів та орбіталей.
7. Укажіть, для яких підрівнів знято, частково знято або не знято виродження в атома Mo в межах $n = 6$.

8. Розташуйте орбіталі у міру збільшення їхньої енергії: $3p$, $5s$, $2s$, $2p$, $3d$, $3s$, $4d$, $4f$, $4s$.

9. За допомогою правил Клечковського розташуйте орбіталі у міру їх заповнення у 8 та 9 періодах.

10. Поясніть принцип заборони Паулі. Чому він не працює у випадку гідрогеноподібних атомів?

11. Покажіть, що на $4s$ -орбіталі не може бути більш як два електрони. Покажіть цифрами, що третій електрон за характеристиками не буде відрізнятися від першого або другого.

12. Запропонуйте фізичне обґрунтування правила Хунда.

13. Вкажіть квантові числа, що визначають енергію атома в атомі Гідрогену та в багатоелектронних системах.

14. Розрахуйте максимальне число електронів на $3s$ -орбіталі, на $4p$ -підрівні та на 2 рівні.

15. Наведіть можливі значення квантових чисел для s -електронів атома В.

16. Визначте максимально можливу мультиплетність на s -, p -, d - та f -підрівнях.

17. Опишіть типи оптичних спектрів багатоелектронних атомів згідно з класифікацією Єльяшевича.

18. Різка серія в атомі Li включає чотири лінії 35,2; 57,4; 66,9; 71,7 Ккал/моль. Вкажіть підрівні, між якими відбуваються електронні переходи, та обчисліть довжини хвиль в нм, що відповідають лініям у спектрі.

19. Вкажіть електронні формули збуджених станів $2s^1 2p^3$, $2s^2 2p^2$, $4s^1 3d^5 4p^0$, $4s^1 3d^4 4p^0$, $6s^2 5d^4 6p^0$, $5s^1 4d^5 5p^0$, $6s^1 5d^5 6p^0$.

20. Для якого значення n можлива поява g -підрівня? Вкажіть місце таких елементів у періодичній системі.

21 Вкажіть три складові у потенціальній енергії для атома He.

22. Поясніть терміни повний орбітальний, повний спіновий та повний кутовий момент. Наведіть можливі значення останнього, якщо $S = 1$, а $L = 2$.

23. Наведіть терми атомів, якщо $L = 1$, а $S = 1$.

24. Проаналізуйте можливі мікростани для конфігурації $2s^2 2p^2$. Визначте можливі терми та терм основного стану.

25. Перерахуйте основні положення при визначенні терму основного стану. Проілюструйте відповідь на прикладі атомів В та F.

Розділи 3.1–3 Ранні схеми класифікації елементів. Розвиток періодичного закону. Електронна будова атома і періодична система

1. Поясніть ідею «телурової спіралі» де Шанкуртуа.
2. Поясніть закон октав Ньюлендса.
3. Опишіть форму таблиці елементів Ньюлендса та вкажіть основні її недоліки.
4. Вкажіть основні переваги періодичної системи Менделєєва у порівнянні з таблицею елементів Майєра.
5. Наведіть періодичний закон, сформульований Д. І. Менделєєвим, та вкажіть основну його неточність. Наведіть приклади елементів, що не відповідали закону.
6. Вважалося, що молярна маса еквіваленту In $M_E = 38,5$ г/моль і він розташований в таблиці між As та Se. У періодичній системі Д. І. Менделєєва In займає місце між Cd та Sn. Вкажіть вищий ступінь окислення In та його атомну масу у цих двох таблицях.
7. У таблиці Майєра Cr розташовано під V, а у Менделєєва — під S. Поясніть різницю у ступенях окислення Cr за Майєром та за Менделєєвим.
8. Поясніть утворення серії ліній у рентгенівських спектрах.
9. Поясніть, чому за положенням в емісійному спектрі елементи лінії ($E = 6,19 \cdot 10^5$ кДж/моль) неможливо вказати, який це елемент.
10. У періодичній системі Д. І. Менделєєв залишив місце для екасиліцію
Ti=48 V=51 (Es) та передбачив його атомну масу $A = 72$ г/моль. Скориставшись фрагментом періодичної системи, розрахуйте атомну масу Es та порівняйте її з передбаченою Д. І. Менделєєвим.
Es=72 As=75
Zr=90 Nb=94
11. Яку лінійну залежність встановив Г. Мозлі? Наведіть відповідне рівняння.
12. Яким чином Г. Мозлі передбачив існування Hf та Re?
13. Наведіть сучасне формулювання поняття «елемент».
14. Порівняйте хімічне, електронне та ядерне формулювання періодичного закону.
15. Дайте визначення періоду та групи в періодичній системі.
16. Вкажіть зв'язок між номером періоду та квантовим числом.
17. Для якого елемента і чому номер періоду не співпадає з числом частково або повністю заповнених підрівнів?
18. Визначте число електронів на повністю заповнених рівнях Ti, Zr, Hf.
19. Вкажіть максимально можливе число елементів у II, IV, VI та VIII періодах.
20. Наведіть електронну формулу і вкажіть валентні орбіталі та електрони для Na, Sr, Al, Fe, Mo, Re.

21. На основі електронної формули валентних електронів вкажіть адресу (номер періоду, номер групи та підгрупу) елементів у періодичній системі.

22. Поясніть причину утворення малих, великих та супервеликих періодів.

23. Поясніть причину утворення головних та побічних підгруп.

24. Наведіть електронну формулу елемента, у якого не виконується емпіричне правило «на зовнішньому рівні ($n = \max$) не може бути більше як 8 електронів».

25. Поясніть різницю між основним та збудженим станом атома. Наведіть електронні графічні формули для двох можливих варіантів переведення C у збуджений стан та вкажіть правила заповнення, що при цьому порушуються.

Розділи 3.4–5 Періодичність в електронній будові елементів.

Класифікація елементів

1. Поясніть інертність елементів із зарядом ядра 2, 10, 18, 36, 54, 86.

2. «Суперперехідні елементи» повинні починатися з $Z = 121$. На які орбіталі буде відбуватися заповнення електронів, скільки буде «суперперехідних елементів», яким може бути максимальний сумарний спіні?

3. Для ряду мінімальних енергій $1s2s2p3s3p3d4s4p4d4f5s\dots$ період завершувався б «благородним газом» при повному заповненні рівня. Які елементи відносилися б до «благородних газів» та який був би в них порядковий номер?

4. Припустимо, що спінове число може мати значення $-1/2$; 0 ; $+1/2$. Вкажіть число елементів у 2 періоді та число неспарених електронів у C, N, O, якщо інші квантові числа мають нормальні значення.

5. Припустимо, що квантові числа можуть мати значення $n = 1, 2, 3 \dots \infty$, $l = 0, 1, 2, 3 \dots (n-1)$ для кожного значення n ; $m_l = +1$ та $m_l = -1$ для кожного значення l ; $m_s = 1/2$ в усіх електронів. Вкажіть число елементів у перших трьох періодах.

6. Поясніть, чому кожний період починається із заповнення s-підрівня, а завершується заповненням p-підрівня.

7. Доведіть, що P, As та Sb є елементами–повними аналогами.

8. Проілюструйте та дайте пояснення тому, що Cr та Sc є елементами-неповними аналогами.

9. Поясніть різницю між повними та неповними аналогами за допомогою загальних електронних формул валентних орбіталей.

10. На прикладі елементів V групи проілюструйте типи аналогів за Некрасовим та Полінгом.

11. Наведіть тривіальну класифікацію елементів та вкажіть її вади.

12. Покажіть у періодичній системі місце розташування металів і неметалів і зв'яжіть це з електронною будовою атомів.

13. Дайте загальну характеристику типовим, нетиповим та внутрішньо рядним перехідним елементам.

14. Поясніть невизначеність положення H в періодичній системі.

15. Поясніть класифікацію елементів за властивостями.

16. Чому хімічні властивості перехідних елементів змінюються у меншій мірі, ніж типових у межах одного періоду?

17. Поясніть різницю в електронній будові інертних та благородних газів.

18. Чому класифікацію за будовою простих речовин не розглядають на основі будови атомів? Для яких простих речовин це можна зробити?

19. На прикладі S та Cr покажіть можливі та характерні ступені окислення. Вкажіть серед них найхарактерніші.

20. Для електронних конфігурацій $ns^2np^4nd^0$ та $(n-1)d^4ns^2np^0$ вкажіть: а) сумарний спін та мультиплетність в основному стані; б) можливі та характерні ступені окислення; в) до яких аналогів за Б. В. Некрасовим та Л. Полінгом відносяться ці елементи; г) формули вищих оксидів та гідроксидів.

21. Поясніть суть терміна «проскок електрона». Чи впливає проскок електрона на періодичність у групі?

22. Наведіть електронну формулу з подвійним проскоком електрона та вкажіть валентні орбіталі.

23. Спрогнозуйте сімейства, до яких будуть відноситися гіпотетичні елементи восьмого періоду.

24. Наведіть приклади елементів, що мають різну електронну формулу, але відносяться до однієї підгрупи.

25. До яких сімейств можна віднести атом H? Порівняйте його електронну конфігурацію з конфігураціями Li та F.

Розділи 3.6–8 Типи періодичності. Ефективний заряд ядра.

Розмір атомів та іонів. Енергія йонізації

1. Охарактеризуйте горизонтальну, вертикальну та діагональну періодичність. Поясніть термін «зірковість системи».

2. Поясніть причину головної, внутрішньої та вторинної періодичності.

3. Нарисуйте графік залежності сумарного спіну основного стану (Σm_s) від заряду ядра (Z). Поясніть періодичність у зміні та викиди.

4. Охарактеризуйте зміну кислотно-основних властивостей атомів у межах періоду та групи.

5. Охарактеризуйте зміну окислювально-відновних властивостей атомів у періодах та групах.
6. Чому Li сильніший відновник за Cs?
7. Поясніть, чому на 3s-електрон в атомі Na діє менш ефективний заряд ядра, ніж в атомі Mg.
8. Чому енергія 4s-, 4p-, 4d- та 4f-підрівнів в атомі гідрогену однакова, а в багатоелектронних атомах різна?
9. Дайте визначення заряду ядра та ефективного заряду ядра. Чому ці величини можуть співпадати і у якого атома?
10. Оцініть ефективні заряди за Слейтером атомів C та Ge. Яку величину враховує та яку не враховує визначення ефективного заряду ядра за Слейтером?
11. Визначте вклад екранування та занурення до ядра для атома N, якщо $Z^* = 2,07$ еВ, а за Слейтером $Z^* = 3,90$ еВ.
12. Порівняйте графіки залежності $Z^* = f(Z)$, якщо Z^* визначено за Слейтером та з урахуванням потенціалу йонізації (I). В якому випадку виявляється внутрішня та вторинна періодичність?
13. Для атома Cu $IP = 7,73$ еВ, $Z^* = 2,79$ еВ. Визначте n^* .
14. Поясніть різницю між орбітальними, атомними та іонними радіусами.
15. Поясніть терміни «кайносиметрична» та «некайносиметрична» орбіталі. Вкажіть зв'язок між n та l у кайносиметричних орбіталей. Проілюструйте це графіком залежності функції радіального розподілу від r/a_0 для 2s- та 2p-орбіталей.
16. Вкажіть, який з атомів і чому має більший орбітальний радіус: Mg та Ca, Na та Mg, Ti та V, V та Cr.
17. Опишіть вплив кратності зв'язку на ковалентний радіус. Виберіть сполуку, з якої можна найточніше визначити ковалентний радіус N: N_2 , N_2O , N_2H_4 , N_2O_3 . Поясніть вибір.
18. Поясніть, чому атомні радіуси у p-елементів IV періоду змінюються у більшому ступені, ніж у d-елементів.
19. Поясніть близькі значення радіусів Nb (1,45 Å) і Ti (1,46 Å), Mo (1,39 Å) і W (1,40 Å), Zr (1,60 Å) і Hf (1,59 Å).
20. Поясніть, чому атомні радіуси збільшуються при переході від Ni (1,24 Å) до Cu (1,28 Å) і зменшуються при переході від Co (1,25 Å) до Ni (1,24 Å).
21. Визначте величину r_C , якщо $r_H = 0,52$ Å, $\chi_H = 2,1$, $\chi_C = 2,50$, а $I_{C-H} = 1,33$ Å.
22. Для Cu: $\rho = 8,93 \cdot 10^6$ г/м³; $r = 1,41$ Å; $A = 63,46$ г/моль. Визначте число Авогадро (N_A).
23. Порівняйте розміри H^- та Li^+ .

24. Визначте йонні радіуси K^+ та F^- , якщо $l_{K-F} = 0,217$ нм, $Z_K^* = 2,09$; $Z_F^* = 2,26$.

25. Визначте енергію йонізації для збудженого атома H в серії Пфунда.

26. Розрахуйте довжину хвилі (нм) початку континууму, якщо енергія йонізації 1,51 еВ, та вкажіть, у якій серії атома H знаходиться цей континуум. Енергія йонізації незбудженого атома 13,59 еВ.

27. Наведіть декілька визначень енергії (E_i) йонізації. Покажіть різницю між енергією та потенціалом (IP) йонізації.

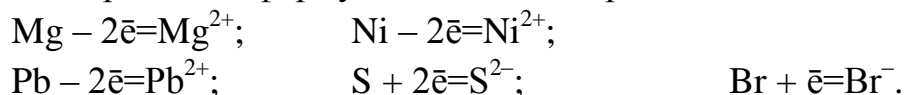
28. Запропонуйте формули для теоретичного розрахунку енергії та потенціалу йонізації. Чому енергія йонізації не дорівнює потенційній енергії?

29. Перерахуйте фактори, від яких залежить потенціал йонізації.

30. Поясніть чому IP у S менше, ніж IP у P. Підтвердіть відповідь розрахунком відповідного Z^* . Чому розраховане Z^* відрізняється від слейтерівського Z^* ?

31. Нарисуйте графік залежності IP від Z для елементів III періоду. Поясніть наявність відповідних періодичностей. Яка з періодичностей залишається, а які зникають, якщо замість Z використати Z^* за Слейтером?

32. Електронними формулами опишіть процеси:



33. Вкажіть ізоелектронні йони: N^{3-} ; P^- ; O^{2-} ; F^- ; Na^+ ; Be^{2+} . Наведіть відповідну електронну формулу.

34. Визначте енергію йонізації електрона з 3s-орбіталі H у кДж/моль та поясніть її відміну від енергії йонізації Na ($E = 498$ кДж/моль).

35. Поясніть, чому потенціал йонізації $IP_{Rb} = 4,18$ еВ менший за $IP_{Cu} = 7,73$ еВ. При відповіді врахуйте, що $Z_{Rb} = 37$; $Z_{Cu} = 29$; за Дж. Слейтером $Z_{Rb}^* = 2,20$; $Z_{Cu}^* = 4,20$.

36. Поясніть, чому ефективні заряди за Дж. Слейтером у Cr, Mo та W однакові $Z^* = 3,45$, а потенціали йонізації збільшуються 6,77; 7,10 та 7,98 еВ відповідно.

37. В атома Бору третій потенціал йонізації $IP_3 = 37,9$ еВ несильно відрізняється від $IP_2 = 25,2$ еВ, тоді як у атома Be — різниця між потенціалами велика: $IP_3 = 153,9$ еВ, $IP_2 = 18,2$ еВ. Поясніть цей ефект.

38. Потенціал йонізації атома F $IP_1 = 17,42$ еВ. Визначте ентальпію йонізації.

39. Поясніть стрибки залежності $IP_i = f(z - a)$ (a — заряд катіона).

40. У парі атомів вкажіть той, що має більшу спорідненість до електрона Li та Be; N та O; Rb та Cs; Ag та Au; O та F; F та Ne.

41. Поясніть зміну спорідненості до електрона для халькогенів А, eВ: 1,46 (O); 2,08(S); 2,02(Se); 1,97(Te); 1,90(Po).

42. Вкажіть методи визначення спорідненості до електрона.

43. Розташуйте у порядку збільшення спорідненості до електрона атоми з електронною формулою валентних орбіталей ns^1 ; ns^2 ; ns^2np^1 ; ns^2np^2 ; ns^2np^3 .

44. $S + \bar{e} = S^- + 207,7$ кДж/моль; $S + 2\bar{e} = S^{2-} - 328,0$ кДж/моль. Визначте спорідненість S до першого та другого електрона. Які з цих аніонів існують у газовій фазі, а які в солях?

45. Оцініть енергію зв'язку E_{H-F} , якщо $E_{H-H}=434$; $E_{F-F}=155$ кДж/моль. Поясніть, чому отриманий результат значно відрізняється від експериментально знайденого $E_{H-F} = 561,5$ кДж/моль.

46. Визначте величини ($\chi_I - \chi_H$) за двома методами Полінга (середнє арифметичне; середнє геометричне), якщо $E_{H-H} = 434$; $E_{I-I} = 152$; $E_{H-I} = 299$ кДж/моль.

47. Визначте електронегативність С за Р. Маллікеном, якщо $IP = 11,26$ eВ, а $A = 1,26$ eВ.

48. Визначте χ_{Br} за Л. Полінгом, якщо $\chi_H = 2,20$; $E_{H-H} = 434$; $E_{Br-Br} = 190$ та $E_{H-Br} = 362$ кДж/моль.

49. Виходячи із значень електронегативності, зробіть віднесення зв'язків до йонного, ковалентного полярного та ковалентного неполярного: Na–Cl; Al–P; As–P.

50. Поясніть за допомогою електронегативності зміну кислотно-основних властивостей в періодах та групах.

51. Поясніть за допомогою електронегативностей зміну окислювально-відновних властивостей у періодах та групах.

52. Які види періодичності фіксуються у зміні електронегативності елементів IV періоду?

53. Поясніть, чому NF_3 та Cl_3N по-різному реагують з H_2O (χ , eВ: N(3,07); F(4,10); Cl (2,83)).

5. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ ЗА ТЕМОЮ «БУДОВА АТОМА ТА ПЕРІОДИЧНІСТЬ»

Варіант 1

1. Запишіть електронні конфігурації атомів та іонів: Ca, As, W, Co²⁺, S²⁻. Для атомів укажіть валентні орбіталі та валентні електрони.

2. Вкажіть значення квантових чисел n , l , m_l та m_s для валентних електронів атомів Германію та Ніобію.

3. Поясніть, із чим пов'язаний різкий стрибок у зміні величини енергії іонізації (I) при переході від I₄ до I₅ атома Карбону.

	I ₁	I ₂	I ₃	I ₄	I ₅	I ₆
Енергія іонізації, eV	11,26030	24,38332	47,8878	64,4939	392,087	489,993

4. Скориставшись значеннями енергії споріднення до електрона (EA), наведеними в таблиці, побудуйте залежність EA = f(Z) для атомів елементів другого періоду.

Атом	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
EA, eV	-0,62	0,19	-0,28	-1,26	0,21	-1,46	-3,40	0,22

Поясніть ендоенергетичні значення EA для атомів Be, N та Ne.

5. Користуючись правилом Дж. Слейтера, обчисліть значення ефективного ядерного заряду (Z*) для 3d- та 4s-електронів атома Цинку. Порівняйте одержані значення з розрахованими за методом Клементі та Раймонді Z*(3d) = 13,878 та Z*(4s) = 5,965. Дайте пояснення розбіжностям.

6. Скориставшись рівнянням Й. Рідберга $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ ($n_1 > n_2$; R_H –

постійна Рідберга, R_H = 109 737 см⁻¹), обчисліть хвильові числа ($\bar{\nu}$, см⁻¹) та довжини хвиль (λ , нм) ліній серії Бальмера ($n_2 = 3 \dots 9, \infty$) у спектрі атома Гідрогену. Вкажіть, у якій області електромагнітного випромінювання лежить нижня границя ліній зазначеної серії.

7. Використовуючи постулати Н. Бора, виведіть формулу для розрахунку енергії борівських орбіт в атомі Гідрогену. Розрахуйте енергію п'яти перших енергетичних рівнів атома Гідрогену та зобразіть схему їх відносного розташування. Обчисліть енергію іонізації атома Гідрогену.

8. Обчисліть довжину хвилі де Бройля для пучка протонів, який пройшов різницю потенціалів: а) U = 10 В; б) U = 220 В.

9. Обчисліть середню відносну атомну масу елемента Галію, якщо він виявляється у природних сполуках у такому ізотопному складі: ^{69}Ga (60,108 %, $A = 68,9256$ а.о.м.), ^{71}Ga (39,892 %, $A = 70,9247$ а.о.м.).

10. Визначте терми основних станів атомів Mg, Se та Sc.

Варіант 2

1. Запишіть електронні конфігурації атомів та іонів: Na, S, Ta, Fe^{3+} , Cl^- . Для атомів укажіть валентні орбіталі та валентні електрони.

2. Вкажіть значення квантових чисел n , l , m_l та m_s для валентних електронів атомів Оксигену та Гафнію.

3. Поясніть, із чим пов'язаний різкий стрибок у зміні величини енергії іонізації (I) при переході від I_2 до I_3 атома Берилію.

	I_1	I_2	I_3	I_4
Енергія іонізації, eV	9,3227	18,21116	153,8966	217,7187

4. Скориставшись значеннями енергії споріднення до електрона (EA), наведеними в таблиці, побудуйте залежність $EA = f(Z)$ для атомів 3d-елементів.

Атом	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
EA, кДж/моль	-18,2	-8,47	-51	-65,2	0	-14,6	-65,0	-112	-119	0

Поясніть нульові значення EA для атомів Mn та Zn.

5. Користуючись правилом Дж. Слейтера, обчисліть значення ефективного ядерного заряду (Z^*) для 3d- та 4s-електронів атома Скандію. Порівняйте одержані значення з розрахованими за методом Клементі та Раймонді $Z^*(3d) = 7,120$ та $Z^*(4s) = 4,632$. Дайте пояснення розбіжностям.

6. Скориставшись рівнянням Й. Рідберга $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ ($n_1 > n_2$;

R_H – постійна Рідберга, $R_H = 109\,737 \text{ см}^{-1}$), обчисліть хвильові числа ($\bar{\nu}$, см^{-1}) та довжини хвиль (λ , нм) ліній серії Пашена ($n_2 = 4 \dots 13, \infty$) у спектрі атома Гідрогену. Вкажіть, у якій області електромагнітного випромінювання лежить нижня границя ліній зазначеної серії.

7. Використовуючи постулати Н. Бора, покажіть, що енергія електрона в атомі Гідрогену визначається квантовим числом n і дорівнює $E_n = -\frac{1305}{n^2}$ (кДж/моль). Побудуйте енергетичну діаграму для атома Гідрогену, розрахувавши енергію орбіт з $n = 1-7$.

8. Обчисліть довжину хвилі де Бройля для нейтронів, які рухаються із середньоквадратичною швидкістю за $T = 298 \text{ K}$.

9. Обчисліть середню відносну атомну масу елемента Купруму, якщо він виявляється у природних сполуках у такому ізотопному складі: ^{63}Cu (69,17 %, $A = 62,9396 \text{ а.о.м.}$), ^{65}Cu (30,83 %, $A = 64,9278 \text{ а.о.м.}$).

10. Визначте терми основних станів атомів Fr, Si та V.

Варіант 3

1. Запишіть електронні конфігурації атомів та іонів: Rb, Sn, Hf, Mn^{2+} , M^{3-} . Для атомів укажіть валентні орбіталі та валентні електрони.

2. Вкажіть значення квантових чисел n , l , m_l та m_s для валентних електронів атомів Сульфуру та Скандію.

3. Поясніть, із чим пов'язаний різкий стрибок у зміні величини енергії іонізації (I) при переході від I_1 до I_2 атома Літію.

	I_1	I_2	I_3
Енергія іонізації, eV	5,39172	75,64018	122,4543

4. Поясніть, чому найменшим значенням енергії споріднення до електрона володіють атоми з конфігурацією s^2 (Be, Mg, Zn) та s^2p^6 (Ne, Ar) або з наполовину заповненими p-орбіталями (N, P, As).

5. Користуючись правилом Дж. Слейтера, обчисліть значення ефективного ядерного заряду (Z^*) для 3d- та 4s-електронів атома Хрому. Порівняйте одержані значення з розрахованими за методом Клементі і Раймонді $Z^*(3d) = 9,757$ та $Z^*(4s) = 5,133$. Дайте пояснення розбіжностям.

6. Використавши постулати Н. Бора, покажіть, що радіус орбіт в атомі Гідрогену визначається квантовим числом n і дорівнює $r_n = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi e^2 m} = 0.53n^2 \text{ (Å)}$.

7. Скориставшись рівнянням Й. Рідберга $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ ($n_1 > n_2$;

R_H – постійна Рідберга, $R_H = 109\,737 \text{ см}^{-1}$), обчисліть хвильові числа ($\bar{\nu}$, см^{-1}) та довжини хвиль (λ , нм) ліній серії Пфунда ($n_2 = 6 \dots 13, \infty$) у спектрі атома Гідрогену. Вкажіть, у якій області електромагнітного випромінювання лежить нижня границя ліній зазначеної серії.

8. Розрахуйте довжину хвилі де Бройля для: а) електрона, який рухається зі швидкістю $0,75c$ (c — швидкість світла у вакуумі); б) атома Гідрогену, який рухається із середньоквадратичною швидкістю за $T = 303 \text{ K}$.

9. Обчисліть середню відносну атомну масу елемента Аргону, якщо він виявляється у природних сполуках у такому ізотопному складі: ^{40}Ar (99,60 %, $A = 39,9624$ а.о.м.), ^{36}Ar (0,337 %, $A = 35,9675$ а.о.м.), ^{38}Ar (0,063 %, $A = 37,9627$ а.о.м.).

10. Визначте терми основних станів атомів Li, Zn та Ne.

Варіант 4

1. Запишіть електронні конфігурації атомів та іонів: Cs, Ga, V, Sc^{3+} , J. Для атомів укажіть валентні орбіталі та валентні електрони.

2. Вкажіть значення квантових чисел n , l , m_l та m_s для валентних електронів атомів Селену та Цирконію.

3. Поясніть, із чим пов'язаний різкий стрибок у зміні величини енергії іонізації (I) при переході від I_5 до I_6 атома Нітрогену.

	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Енергія іонізації, еВ	14,534	29,601	47,449	77,474	97,890	552,07	667,05

4. Скориставшись значеннями енергії споріднення до електрона (EA), наведеними в таблиці, побудуйте залежність $EA = f(Z)$ для атомів 4d-елементів.

Атом	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
EA, кДж/моль	-30	-41	-86	-72	0	-101	-110	-54	-126	0

Поясніть нульові значення EA для атомів Tc та Cd.

5. Користуючись правилом Дж. Слейтера, обчисліть значення ефективного ядерного заряду (Z^*) для валентних пр-електронів атомів Карбону, Силіцію та Германію. Порівняйте одержані значення з розрахованими за методом Клементі та Раймонді $Z^*(2p_C) = 3,136$, $Z^*(3p_{Si}) = 4,285$, $Z^*(4p_{Ge}) = 6,780$. Дайте пояснення розбіжностям.

6. У серії Лаймана в спектрі атома Гідрогену є лінії 121,6, 102,5, 97,2, 94,9, 93,7, 93,0 нм, а в серії Бальмера – 656,3, 486,1, 434,1, 410,2, 397,0, 388,9 нм. Визначте ΔE між першою та іншими лініями серії Лаймана та порівняйте їх з E_i серії Бальмера.

7. Використавши постулати Н. Бора, покажіть, що швидкість руху електрона в атомі Гідрогену визначається квантовим числом n і дорівнює $v_n = \frac{2200}{n}$ (км/с).

8. Атом Гідрогену випустив фотон із довжиною хвилі $5,05 \cdot 10^{-7}$ м. Розрахуйте, як змінилася енергія електрона в атомі.

9. Обчисліть середню відносну атомну масу елемента Калію, якщо він виявляється у природних сполуках у такому ізотопному складі: ^{39}K (93,258 %, $A = 38,9637$ а.о.м.), ^{41}K (6,730 %, $A = 40,9618$ а.о.м.), ^{40}K (0,012 %, $A = 39,9640$ а.о.м.).

10. Визначте терми основних станів атомів Ва, О та Ті.

Варіант 5

1. Запишіть електронні конфігурації атомів та іонів: Ва, Al, Zr, Cu^{2+} , N^{3-} . Для атомів укажіть валентні орбіталі та валентні електрони.

2. Вкажіть значення квантових чисел n , l , m_l та m_s для валентних електронів атомів Хлору та Ванадію.

3. Поясніть, із чим пов'язаний різкий стрибок у зміні величини енергії іонізації (I) при переході від I_1 до I_2 атома Натрію.

	I_1	I_2	I_3
Енергія іонізації, еВ	5,13908	47,2864	71,6200

4. Вкажіть, для атомів яких елементів енергія споріднення до електрона є близькою до нуля або має додатне значення (для приєднання електрона до нейтрального незбудженого атома потрібно затратити енергію). Поясніть, до яких наслідків це приводить.

5. Користуючись правилом Дж. Слейтера, обчисліть значення ефективного ядерного заряду (Z^*) для 3d- та 4s-електронів атома Феруму. Порівняйте одержані значення з розрахованими за методом Клементі і Раймонді $Z^*(3d) = 11,180$ та $Z^*(4s) = 5,434$. Дайте пояснення розбіжностям.

6. Використавши рівняння М. Планка, визначте значення енергій для ліній серії Хемпфрі у спектрі атома Гідрогену.

n	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	∞
λ , нм	12365	7498	5905	5126	4670	4374	4169	4019	3905	3817	3281

7. Використовуючи постулати Н. Бора, виведіть формули для розрахунку радіуса борівських орбіт r_n і швидкості руху електрона v_n на них в атомі Гідрогену. Розрахуйте кутову швидкість $\omega_n = \frac{v_n}{r_n}$ та прискорення $a_n = \frac{v_n^2}{r_n}$ електрона на стаціонарній орбіті ($n = 1$).

8. Протон, нейтрон та електрон мають однакову довжину хвилі де Бройля. Вкажіть, швидкість якої з частинок буде найбільшою.

9. Обчисліть середню відносну атомну масу елемента Ванадію, якщо він виявляється у природних сполуках у такому ізотопному складі: ^{51}V (99,75 %, $A = 50,9440$ а.о.м.), ^{50}V (0,25 %, $A = 49,9472$ а.о.м.).

10. Визначте терми основних станів атомів Li, Sb та Cr.

Варіант 6

1. Запишіть електронні конфігурації атомів та іонів: Li, Sb, Pd, Hg^{2+} , O^{2-} . Для атомів укажіть валентні орбіталі та валентні електрони.

2. Вкажіть значення квантових чисел n , l , m_l та m_s для валентних електронів атомів Галію та Молібдену.

3. Поясніть, із чим пов'язаний різкий стрибок у зміні величини енергії іонізації (I) при переході від I_2 до I_3 атома Магнію.

	I_1	I_2	I_3	I_4
Енергія іонізації, eV	7,64624	15,0353	80,144	109,266

4. Скориставшись значеннями енергії споріднення до електрона атома та одноатомних аніонів Нітрогену, поясніть неможливість існування негативно заряджених іонів Нітрогену в газовій фазі.

Частинка	EA, кДж/моль
N	7
N^-	800
N^{2-}	1290

Запишіть електронні формули частинок у напівреакціях приєднання електрона.

5. Користуючись правилом Дж. Слейтера, обчисліть значення ефективного ядерного заряду (Z^*) для 3s- та 3p-електронів атома Мангану. Порівняйте одержані значення з розрахованими за методом Клементі та Раймонді $Z^*(3s) = 13,018$ та $Z^*(3p) = 12,109$. Дайте пояснення розбіжностям.

6. Використавши постулати Н. Бора, виведіть формулу для розрахунку швидкості руху електрона на борівських орбітах атома Гідрогену. Розрахуйте значення головного квантового числа електрона атома Гідрогену, якщо швидкість руху електрона становить: а) $7,92 \cdot 10^6$ км/год; б) 440 км/с.

7. Скориставшись рівнянням Й. Рідберга $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ ($n_1 > n_2$;

R_H – постійна Рідберга, $R_H = 109\,737 \text{ см}^{-1}$), обчисліть хвильові числа ($\bar{\nu}$, см^{-1}) та довжини хвиль (λ , нм) ліній серії Хемпфрі ($n_2 = 7 \dots 15, \infty$) у спектрі атома

Гідрогену. Вкажіть, у якій області електромагнітного випромінювання лежить нижня границя ліній зазначеної серії.

8. Розрахуйте, якою має бути швидкість руху електрона, щоб довжина хвилі де Бройля, яка їй відповідає, складала 296 нм.

9. Обчисліть середню відносну атомну масу елемента Силіцію, якщо він виявляється у природних сполуках у такому ізотопному складі: 92,23 % ^{28}Si ($A = 27,9769$), 4,67 % ^{29}Si ($28,9765$), 3,10 % ^{30}Si ($A = 29,9738$ а.о.м.).

10. Визначте терми основних станів атомів Rb, C та Ni.

Варіант 7

1. Запишіть електронні конфігурації атомів та іонів: Mg, Br, Ru, Ni^{2+} , Br^- . Для атомів укажіть валентні орбіталі та валентні електрони.

2. Вкажіть значення квантових чисел n , l , m_l та m_s для валентних електронів атомів Стануму та Мангану.

3. Поясніть, із чим пов'язаний різкий стрибок у зміні величини енергії іонізації (I) при переході від I_3 до I_4 атома Бору.

	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5
Енергія іонізації, eV	8,29803	25,15484	37,93064	259,375	340,2258

4. Відомо, що найбільшим значенням енергії споріднення до електрона (EA) володіють атоми галогенів (елементи групи VIIA з електронною конфігурацією ns^2p^5). Скориставшись наведеними в таблиці даними, побудуйте залежність $EA = f(Z)$ та екстраполяцією знайдіть значення EA для атома Флуору.

Атом	F	Cl	Br	J	At
EA, eV	...	-3,61	-3,36	-3,06	-2,8

Порівняйте одержане значення з його справжньою величиною, $EA(\text{F}) = -3,40$ eV. Дайте пояснення одержаній розбіжності.

5. Користуючись правилом Дж. Слейтера, обчисліть значення ефективного ядерного заряду (Z^*) для 3d- та 4s-електронів атома Ніколу. Порівняйте одержані значення з розрахованими за методом Клементі та Раймонді $Z^*(3d) = 12,530$ та $Z^*(4s) = 5,711$. Дайте пояснення розбіжностям.

6. Використавши рівняння М. Планка, визначте значення енергій для ліній серії Лаймана в спектрі атома Гідрогену.

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	∞
λ , нм	121,6	102,5	97,2	94,9	93,7	93,0	92,6	92,3	92,1	91,9	91,15

7. Використавши постулати Н. Бора, покажіть, що швидкість руху електрона в атомі Гідрогену визначається квантовим числом n і дорівнює $v_n = \frac{e^2}{2nh\epsilon_0}$.

Обчисліть швидкість руху електрона на орбітах з $n = 1-7$.

8. Визначте кінетичну енергію протона, для якого довжина хвилі де Бройля дорівнює 0,05 нм.

9. Обчисліть середню відносну атомну масу елемента Карбону, якщо він виявляється у природних сполуках у такому ізотопному складі: ^{12}C (98,90 %, $A = 12,0000$ а.о.м.), ^{13}C (1,10 %, $A = 13,0034$ а.о.м.).

10. Визначте терми основних станів атомів Cs, В та Mn.

Варіант 8

1. Запишіть електронні конфігурації атомів та іонів: K, Ge, Os, Ag^+ , O^{2-} . Для атомів укажіть валентні орбіталі та валентні електрони.

2. Вкажіть значення квантових чисел n , l , m_l та m_s для валентних електронів атомів Карбону та Титану.

3. Поясніть, із чим пов'язаний різкий стрибок у зміні величини енергії іонізації (I) при переході від I_3 до I_4 атома Алюмінію.

	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5
Енергія іонізації, eV	5,98577	18,82856	28,44765	119,992	153,825

4. Скориставшись значеннями енергії споріднення до електрона атома та одноатомного аніона Оксигену, поясніть неможливість існування негативно заряджених іонів Оксигену в газовій фазі.

Частинка	EA, кДж/моль
O	-141
O^-	780

Запишіть електронні формули частинок у напівреакціях приєднання електрона.

5. Користуючись правилом Дж. Слейтера, обчисліть значення ефективного ядерного заряду (Z^*) для 3d- та 4s-електронів атома Кобальту. Порівняйте одержані значення з розрахованими за методом Клементі та Раймонді $Z^*(3d) = 11,855$ та $Z^*(4s) = 5,576$. Дайте пояснення розбіжностям.

6. Використавши рівняння М. Планка, визначте значення енергій для ліній серії Пфунда у спектрі атома Гідрогену.

n	6	7	8	9	10	∞
λ , нм	7476	4664	3749	3304	3046	2279

7. Радіус орбіт і швидкість руху електрона в атомі Гідрогену визначається квантовим числом n і відповідно дорівнюють $r_n = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi e^2 m}$ та $v_n = \frac{e^2}{2nh\epsilon_0}$. Розрахуйте

кутові швидкості електрона $\omega_n = \frac{v_n}{r_n}$ та період його обертання по орбітах

$$T_n = \frac{2\pi}{\omega_n} \quad \text{з } n = 1-3.$$

8. Обчисліть довжину хвилі де Бройля для пучка електронів, який пройшов різницю потенціалів: а) $U = 1$ В; б) $U = 100$ В.

9. Визначте терми основних станів атомів Na, N та Co.

10. Обчисліть середню відносну атомну масу елемента Неону, якщо він виявляється у природних сполуках у такому ізотопному складі: ^{20}Ne (90,48 %, $A = 19,9924$ а.о.м.), ^{22}Ne (9,25 %, $A = 21,9914$ а.о.м.), ^{21}Ne (0,27 %, $A = 20,9938$ а.о.м.).

Варіант 9

1. Запишіть електронні конфігурації атомів та іонів: Fr, C, La, Cu^+ , F^- . Для атомів укажіть валентні орбіталі та валентні електрони.

2. Вкажіть значення квантових чисел n , l , m_l та m_s для валентних електронів атомів Ксенону та Феруму.

3. Поясніть, із чим пов'язаний різкий стрибок у зміні величини енергії іонізації (I) при переході від I_4 до I_5 атома Германію.

	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5
Енергія іонізації, eV	7,8994	15,93462	34,2241	45,7131	93,5

4. Відомо, що найбільшим значенням енергії споріднення до електрона (EA) володіють атоми галогенів (елементи групи VIIA з електронною конфігурацією ns^2p^5). Скориставшись наведеними в таблиці даними, поясніть аномальне значення EA атома Флуору.

Атом	F	Cl	Br	I	At
EA, eV	-3,40	-3,61	-3,36	-3,06	-2,8

Запишіть електронні схеми напівреакцій, які відповідають процесам одержання аніонів.

5. Користуючись правилом Дж. Слейтера, обчисліть значення ефективного ядерного заряду (Z^*) для 3d- та 4s-електронів атома Купруму. Порівняйте одер-

жані значення з розрахованими за методом Клементі та Раймонді $Z^*(3d) = 13,201$ та $Z^*(4s) = 5,858$. Дайте пояснення розбіжностям.

6. Скориставшись рівнянням Й. Рідберга $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ ($n_1 > n_2$;

R_H – постійна Рідберга, $R_H = 109\,737\text{ см}^{-1}$), обчисліть хвильові числа ($\bar{\nu}$, см^{-1}) та довжини хвиль (λ , нм) ліній серії Лаймана ($n_2 = 2 \dots 9, \infty$) у спектрі атома Гідрогену. Вкажіть, у якій області електромагнітного випромінювання лежить нижня границя ліній зазначеної серії.

7. Використовуючи постулати Н. Бора, виведіть формулу для розрахунку енергії борівських орбіт в атомі Гідрогену. Розрахуйте значення головного квантового числа електрона атома Гідрогену, якщо енергія електрона дорівнює: а) $-3,4\text{ еВ}$; б) $-0,544\text{ еВ}$.

8. Розрахуйте довжину хвилі де Бройля електрона, який пройшов прискорюючу різницю потенціалів 75 В .

9. Обчисліть середню відносну атомну масу елемента Магнію, якщо він виявляється у природних сполуках у такому ізотопному складі: ^{24}Mg (78,99 %, $A = 23,9850\text{ а.о.м.}$), ^{26}Mg (11,01 %, $A = 25,9826\text{ а.о.м.}$), ^{25}Mg (10,00 %, $A = 24,9858\text{ а.о.м.}$).

10. Визначте терми основних станів атомів К, Ві та Сu.

Варіант 10

1. Запишіть електронні конфігурації атомів та іонів: Ве, Іn, Y, Cr^{3+} , C^{2-} . Для атомів укажіть валентні орбіталі та валентні електрони.

2. Вкажіть значення квантових чисел n , l , m_l та m_s для валентних електронів атомів Флуору та Кобальту.

3. Поясніть, із чим пов'язаний різкий стрибок у зміні величини енергії іонізації (I) при переході від I_4 до I_5 атома Силіцію.

	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6
Енергія іонізації, еВ	8,15169	16,34585	33,49302	45,14181	166,767	205,27

4. Скориставшись значеннями енергії споріднення до електрона (EA), наведеними в таблиці, побудуйте залежність $EA = f(Z)$ для атомів елементів третього періоду.

Атом	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
EA, еВ	-0,55	0,22	-0,43	-1,39	-0,75	-2,08	-3,61	0,37

Поясніть несхильність виявляти споріднення до електрона атомами Mg та Ar.

5. Користуючись правилом Дж. Слейтера, обчисліть значення ефективного ядерного заряду (Z^*) для 3s- та 3p-електронів атома Ванадію. Порівняйте одержані значення з розрахованими за методом Клементі та Раймонді $Z^*(3s) = 11,709$ та $Z^*(3p) = 4,981$. Дайте пояснення розбіжностям.

6. Використавши рівняння М. Планка, визначте значення енергій для ліній серії Бальмера у спектрі атома Гідрогену.

n	3	4	5	6	7	8	9	∞
λ , нм	656,3	486,1	434,1	410,2	397,0	388,9	383,5	364,6

7. Використавши постулати Н. Бора, покажіть, що радіус орбіт в атомі Гідрогену дорівнює $r_n = 0,53n^2$ (Å). Обчисліть радіус орбіт з $n = 1-7$.

8. Знайдіть довжину хвилі де Бройля для електрона, який рухається по першій борівській орбіті атома Гідрогену.

9. Обчисліть середню відносну атомну масу елемента Літію, якщо він виявляється у природних сполуках у такому ізотопному складі: ${}^7\text{Li}$ (92,50 %, $A = 7,0160$ а.о.м.), ${}^6\text{Li}$ (7,50 %, $A = 6,0151$ а.о.м.).

10. Визначте терми основних станів атомів Be, Pb та Fe.

Варіант 11

1. Запишіть електронні конфігурації атомів та іонів: Sr, Se, Ta, Co^{3+} , B^{3-} . Для атомів укажіть валентні орбіталі та валентні електрони.

2. Вкажіть значення квантових чисел n , l , m_l та m_s для валентних електронів атомів Фосфору та Рутенію.

3. Поясніть, із чим пов'язаний різкий стрибок у зміні величини енергії іонізації (I) при переході від I_2 до I_3 атома Кальцію.

	I_1	I_2	I_3	I_4
Енергія іонізації, еВ	6,11316	11,87172	50,9131	67,27

4. Скориставшись значеннями енергії споріднення до електрона атома та одноатомного аніона Сульфуру, поясніть неможливість існування негативно заряджених іонів Сульфуру в газовій фазі.

Частинка	EA, кДж/моль
S	-200,4
S^-	590

Запишіть електронні формули частинок у напівреакціях приєднання електрона.

5. Користуючись правилом Дж. Слейтера, обчисліть значення ефективного ядерного заряду (Z^*) для 3s- та 3p-електронів атома Титану. Порівняйте одержані значення з розрахованими за методом Клементі та Раймонді $Z^*(3s) = 11,033$ та $Z^*(3p) = 10,104$. Дайте пояснення розбіжностям.

6. Скориставшись рівнянням Й. Рідберга $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ ($n_1 > n_2$;

R_H – постійна Рідберга, $R_H = 109\,737\text{ см}^{-1}$), обчисліть хвильові числа ($\bar{\nu}$, см^{-1}) та довжини хвиль (λ , нм) ліній серії Бреккета ($n_2 = 5 \dots 13, \infty$) у спектрі атома Гідрогену. Вкажіть, у якій області електромагнітного випромінювання лежить нижня границя ліній зазначеної серії.

7. Використавши постулати Н. Бора, виведіть формулу для розрахунку радіуса борівських орбіт атома Гідрогену. Розрахуйте значення головного квантового числа електрона атома Гідрогену, якщо радіус орбіти дорівнює: а) $2,12\text{ \AA}$; б) $848,4\text{ пм}$.

8. Обчисліть довжину хвилі де Бройля для: а) протону, який рухається зі швидкістю $0,6\text{ с}$ (с – швидкість світла у вакуумі); б) атома Гідрогену, який рухається із середньоквадратичною швидкістю за температури 273 К .

9. Обчисліть середню відносну атомну масу елемента Броду, якщо він виявляється у природних сполуках у такому ізотопному складі: ^{79}Br ($50,69\%$, $A = 78,9183\text{ а.о.м.}$), ^{81}Br ($49,31\%$, $A = 80,9163\text{ а.о.м.}$).

10. Визначте терми основних станів атомів Sr, P та Rh.

Варіант 12

1. Запишіть електронні конфігурації атомів та іонів: Fr, Si, Cr, Ti^{3+} , Se^{2-} . Для атомів укажіть валентні орбіталі та валентні електрони.

2. Укажіть значення квантових чисел n , l , m_l та m_s для валентних електронів атомів Телуру та Аргентуму.

3. Поясніть, із чим пов'язаний різкий стрибок у зміні величини енергії іонізації (I) при переході від I_5 до I_6 атома Фосфору.

	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Енергія іонізації, eV	10,4867	19,7694	30,2027	51,4439	65,0251	220,421	263,57

4. Користуючись правилом Дж. Слейтера, обчисліть значення ефективного ядерного заряду (Z^*) для 4s-електронів атомів 3d-елементів. Побудуйте графічну залежність $Z^* = f(Z_{3d\text{-елемента}})$.

5. Скориставшись значеннями енергії споріднення до електрона атома та одноатомного аніона Селену, поясніть неможливість існування негативно заряджених іонів Селену в газовій фазі.

Частинка	ЕА, кДж/моль
Se	-194,9
Se ⁻	420

Запишіть електронні формули частинок у напівреакціях приєднання електрона.

6. Використавши рівняння М. Планка, визначте значення енергій для ліній серії Бреккета у спектрі атома Гідрогену.

n	5	6	7	8	9	∞
λ, нм	4052,5	2625,9	2166,1	1975,1	1818,1	1458,0

7. Використавши постулати Н. Бора, виведіть формулу для розрахунку швидкості руху електрона на борівських орбітах атома Гідрогену. Розрахуйте значення головного квантового числа електрона атома Гідрогену, якщо швидкість руху електрона становить: а) 1100 км/с; б) $4,4 \cdot 10^7$ м/хв.

8. Розрахуйте довжину хвилі де Бройля протона, який пройшов прискорюючу різницю потенціалів 75 В.

9. Обчисліть середню відносну атомну масу елемента Хлору, якщо він виявляється у природних сполуках у такому ізотопному складі: ³⁵Cl (75,77 %, A = 34,9689 а.о.м.), ³⁷Cl (24,23 %, A = 36,9659 а.о.м.).

10. Визначте терми основних станів атомів Н, Ge та Hf.

Варіант 13

1. Запишіть електронні конфігурації атомів та іонів: Ra, N, Co, Au³⁺, O⁻. Для атомів укажіть валентні орбіталі та валентні електрони.

2. Вкажіть значення квантових чисел n , l , m_l та m_s для валентних електронів атомів Цезію та Купруму.

3. Поясніть, чому для атомів Dy, Ho, Er, Tm величини енергій іонізації (I) майже не змінюються, незважаючи на збільшення зарядів ядер цих елементів.

Енергія іонізації, eV	I ₁	I ₂	I ₃	I ₄
Dy	5,9389	11,67	22,8	41,47
Ho	6,0215	11,80	22,84	42,5
Er	6,1077	11,93	22,74	42,7
Tm	6,1843	12,05	23,68	42,7

4. Скориставшись значеннями енергії споріднення до електрона (EA), наведеними в таблиці, побудуйте залежність $EA = f(Z)$ для атомів елементів другого та третього періодів.

Атом	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
EA, eB	-0,62	0,19	-0,28	-1,26	0,21	-1,46	-3,40	0,22
Атом	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
EA, eB	-0,55	0,22	-0,43	-1,39	-0,75	-2,08	-3,61	0,37

Поясніть ендоенергетичні значення EA для атомів ІА та VІІА груп.

5. Користуючись правилом Дж. Слейтера, обчисліть значення ефективного ядерного заряду (Z^*) для валентних ns-електронів атомів Літію, Натрію та Калію. Порівняйте одержані значення з розрахованими за методом Клементі і Раймонді $Z^*(2s_{Li}) = 1,279$; $Z^*(3s_{Na}) = 2,507$; $Z^*(4s_K) = 3,495$. Дайте пояснення розбіжностям.

6. Використавши рівняння М. Планка, визначте значення енергій для ліній серії Пашена у спектрі атома Гідрогену.

n	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	∞
λ , нм	1875	1282	1094	1005	955	923	905	886	875	867	821

7. Відомо, що повна механічна енергія E системи з атомного ядра й електрона, який обертається по стаціонарній круговій орбіті радіусом r_n , дорівнює $E = E_K + E_P = \frac{m_e v^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_n}$. Використавши постулати Н. Бора, знайдіть енергію електрона в атомі Гідрогену.

8. Розрахуйте довжину хвилі де Бройля для нейтрона, який рухається зі швидкістю 0,25 с (с – швидкість світла у вакуумі).

9. Обчисліть середню відносну атомну масу елемента Нітрогену, якщо він виявляється у природних сполуках у такому ізотопному складі: ^{14}N (99,64 %, $A = 14,0031$ а.о.м.), ^{15}N (0,36 %, $A = 15,0001$ а.о.м.).

10. Визначте терми основних станів атомів He, As та Mo.

Варіант 14

1. Запишіть електронні конфігурації атомів та іонів: Ba, Br, Ti, Zn^{2+} , Te^{2-} . Для атомів укажіть валентні орбіталі та валентні електрони.

2. Вкажіть значення квантових чисел n , l , m_l та m_s для валентних електронів атомів Натрію та Ренію.

3. Поясніть, із чим пов'язаний різкий стрибок у зміні величини енергії іонізації (I) при переході від I₅ до I₆ атома Арсену.

	I ₁	I ₂	I ₃	I ₄	I ₅	I ₆
Енергія іонізації, eV	9,7886	18,633	28,351	50,13	62,63	127,6

4. Скориставшись наведеними в таблиці даними, побудуйте залежність EA = f(Z) для атомів халькогенів та екстраполяцією знайдіть значення EA для атома Оксигену.

Атом	O	S	Se	Te	Po
EA, eV	...	-2,08	-2,02	-1,97	-1,9

Порівняйте одержане значення з його справжньою величиною, EA(O) = -1,46 eV. Дайте пояснення одержаній розбіжності.

5. Користуючись правилом Дж. Слейтера, обчисліть значення ефективного ядерного заряду (Z*) для валентних пр-електронів атомів Флуору, Хлору та Броду. Порівняйте одержані значення з розрахованими за методом Клементі та Раймонді Z*(2p_F) = 5,100, Z*(3p_{Cl}) = 6,116, Z*(4p_{Br}) = 9,028. Дайте пояснення розбіжностям.

6. Скориставшись рівнянням Й. Рідберга $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ (n₁ > n₂;

R_H – постійна Рідберга, R_H = 109 737 см⁻¹), обчисліть хвильові числа ($\bar{\nu}$, см⁻¹) та довжини хвиль (λ , нм) нижніх границь ліній Лаймана, Балмера, Пашена, Бреккета, Пфунда та Хемпфрі у спектрі атома Гідрогену.

7. Використавши постулати Н. Бора, покажіть, що енергія електрона в атомі Гідрогену визначається квантовим числом n і дорівнює $E_n = -\frac{e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$.

8. Розрахуйте довжину хвилі де Бройля для: а) електрона, який рухається зі швидкістю 1 400 м/с; б) атома Гідрогену, який рухається із середньоквадратичною швидкістю за температури 298 К.

9. Обчисліть середню відносну атомну масу елемента Бору, якщо він виявляється у природних сполуках у такому ізотопному складі: ¹¹B (80,10 %, A = 11,0093 а.о.м.), ¹⁰B (19,90 %, A = 10,0129 а.о.м.).

10. Визначте терми основних станів атомів Ca, S та Ru.

Варіант 15

1. Запишіть електронні конфігурації атомів та іонів: H, Bi, Pd, Pt⁴⁺, As³⁻. Для атомів укажіть валентні орбіталі та валентні електрони.

2. Вкажіть значення квантових чисел n , l , m_l та m_s для валентних електронів атомів Берилію та Цинку.

3. Поясніть, із чим пов'язаний різкий стрибок у зміні величини енергії іонізації (I) при переході від I₁ до I₂ атома Калію.

	I ₁	I ₂	I ₃
Енергія іонізації, eV	4,34066	31,63	45,806

4. Скориставшись значеннями енергії споріднення до електрона (EA), наведеними в таблиці, побудуйте залежність EA = f(Z) для атомів елементів другого та третього періодів.

Атом	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
EA, eV	-0,62	0,19	-0,28	-1,26	0,21	-1,46	-3,40	0,22
Атом	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
EA, eV	-0,55	0,22	-0,43	-1,39	-0,75	-2,08	-3,61	0,37

Поясніть відмінності значень EA для пар атомів N та P, O та S, F та Cl.

5. Користуючись правилом Дж. Слейтера, обчисліть значення ефективного ядерного заряду (Z*) для валентних рр-електронів атомів Бору, Алюмінію та Галію. Порівняйте одержані значення з розрахованими за методом Клементі і Раймонді $Z^*(2p_B) = 2,421$; $Z^*(3p_{Al}) = 4,066$; $Z^*(4p_{Ga}) = 6,222$. Дайте пояснення розбіжностям.

6. У серії Бальмера в спектрі атома Гідрогену є лінії 656,3, 486,1, 434,1, 410,2, 397,0, 388,9, 383,5 нм, а в серії Пашена – 1875, 1282, 1094, 1005, 955, 923. Визначте ΔE між першою та іншими лініями серії Бальмера та порівняйте їх з E_i серії Пашена.

7. Використовуючи постулати Н. Бора, виведіть формулу для розрахунку енергії борівських орбіт в атомі Гідрогену. Розрахуйте значення головного квантового числа електрона атома Гідрогену, якщо енергія електрона дорівнює: а) -1305 кДж/моль; б) -81,6 кДж/моль.

8. Розрахуйте довжину хвилі де Бройля для альфа-частинки, яка рухається зі швидкістю $1 \cdot 10^6$ м/с.

9. Обчисліть середню відносну атомну масу елемента Оксигену, якщо він виявляється у природних сполуках у такому ізотопному складі: ¹⁶O (99,61 %, A = 15,9949 а.о.м.), ¹⁸O (0,36 %, A = 17,9992 а.о.м.), ¹⁷O (0,03 %, A = 16,9991 а.о.м.).

10. Визначте терми основних станів атомів Ra, Ga та Nb.

6. НАЗВИ, СИМВОЛИ ТА ПЕРШОВІДКРИВАЧІ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

У табл. 6.1 наведено назви хімічних елементів, символи, які використовуються для їх позначення, що визначені IUPAC, й указано рік відкриття та, за можливості, прізвище першовідкривача [1–4].

Таблиця 6.1

Хімічні елементи

Номер	Назва елемента	Символ	Рік відкриття	Першовідкривач
1	Гідроген	H	1766	Генрі Кавендіш
2	Гелій	He	1895	Вільям Рамзай
3	Літій	Li	1817	Йоганн Арфведсон
4	Берилій	Be	1797	Луї Ніколя Воклен
5	Бор	B	1808	Гемфрі Деві та Жозеф-Луї Гей-Люссак
6	Карбон	C	Доісторичний період	Невідомо
7	Нітроген	N	1772	Даніель Резерфорд
8	Оксиген	O	1774	Джозеф Прістлі та Карл Вільгельм Шеєле
9	Фтор	F	1886	Анрі Муассан
10	Неон	Ne	1898	Вільям Рамзай і Моріс Треверс
11	Натрій	Na	1807	Гемфрі Деві
12	Магній	Mg	1808	Гемфрі Деві
13	Алюміній	Al	1825	Ганс Крістіан Ерстед
14	Силіцій	Si	1824	Йєнс Якоб Берцеліус
15	Фосфор	P	1669	Генніг Бранд
16	Сульфур	S	Доісторичний період	Невідомо
17	Хлор	Cl	1774	Карл Вільгельм Шеєле
18	Аргон	Ar	1894	Джон Вільям Стретт (лорд Релей) і Вільям Рамзай
19	Калій	K	1807	Гемфрі Деві
20	Кальцій	Ca	1808	Гемфрі Деві
21	Скандій	Sc	1879	Ларс Фредрік Нільсон
22	Титан	Ti	1791	Вільям Грегор і Мартін Генріх Клапрот
23	Ванадій	V	1801	Андрес Мігель дель Ріо

Номер	Назва елемента	Символ	Рік відкриття	Першовідкривач
24	Хром	Cr	1797	Луї Ніколя Воклен
25	Манган	Mn	1774	Йоган Готтліб Ган
26	Ферум	Fe	Доісторичний період	Невідомо
27	Кобальт	Co	1735	Георг Брандт
28	Нікол	Ni	1751	Аксель Фредрік Кронштедт
29	Купрум	Cu	Доісторичний період	Невідомо
30	Цинк	Zn	Доісторичний період	Невідомо
31	Галій	Ga	1875	Поль Еміль Лекок де Буабодран
32	Германій	Ge	1886	Клеменс Вінклер
33	Арсен	As	~1250	Альберт Великий
34	Селен	Se	1817	Йєнс Якоб Берцеліус
35	Бром	Br	1826	Антуан-Жером Балар
36	Криптон	Kr	1898	Вільям Рамзай і Моріс Треверс
37	Рубідій	Rb	1861	Роберт Бунзен і Густав Роберт Кірхгоф
38	Стронцій	Sr	1790	Адер Кроуфорд
39	Ітрій	Y	1794	Йоган Гадолін
40	Цирконій	Zr	1789	Йєнс Якоб Берцеліус
41	Ніобій	Nb	1801	Чарльз Гатчет
42	Молібден	Mo	1778	Карл Вільгельм Шеєле
43	Технецій	Tc	1937	Еміліо Сегре та Карло Перьєр
44	Рутеній	Ru	1844	Карл-Ернст Клаус
45	Родій	Rh	1803	Вільям Воластон
46	Паладій	Pd	1803	Вільям Воластон
47	Аргентум	Ag	Доісторичний період	Невідомо
48	Кадмій	Cd	1817	Штроеєр
49	Індій	In	1863	Фердинанд Райх і Теодор Ріхтер
50	Станум	Sn	Доісторичний період	Невідомо
51	Стибій	Sb	Доісторичний період	Невідомо
52	Телур	Te	1782	Франц Йозеф Мюллер

Номер	Назва елемента	Символ	Рік відкриття	Першовідкривач
53	Йод	I	1811	Бернар Куртуа
54	Ксенон	Xe	1898	Вільям Рамзай і Моріс Треверс
55	Цезій	Cs	1860	Роберт Бунзен і Густав Роберт Кірхгоф
56	Барій	Ba	1808	Гемфрі Деві
57	Лантан	La	1839	Карл Густав Мосандер
58	Церій	Ce	1803	Йєнс Якоб Берцеліус, Вільгельм фон Гісінгер і Мартін Генріх Клапрот
59	Празеодим	Pr	1895	Карл Ауер фон Вельсбах
60	Неодим	Nd	1895	Карл Ауер фон Вельсбах
61	Прометій	Pm	1945	Якоб Маріїнський і Лоуренс Гленденін
62	Самарій	Sm	1879	Поль Еміль Лекок де Буабодран
63	Європій	Eu	1901	Ежен Анатоль Демарсе
64	Гадоліній	Gd	1880	Жан Шарль Галісард Маріньяк
65	Тербій	Tb	1843	Карл Густав Мосандер
66	Диспрозій	Dy	1886	Поль Еміль Лекок де Буабодран
67	Гольмій	Ho	1878	Жак-Луї Соре та Марк Делафонтен
68	Ербій	Er	1842	Карл Густав Мосандер
69	Тулій	Tm	1879	Пер Теодор Клеве
70	Ітербій	Yb	1878	Жан Шарль Галісард Маріньяк
71	Лютецій	Lu	1907	Жорж Урбан
72	Гафній	Hf	1923	Дірк Костер та Дьордь де Хевеші
73	Тантал	Ta	1802	Андерс Густав Екеберг
74	Вольфрам	W	1783	Карл Вільгельм Шеєле
75	Реній	Re	1925	Вальтер Ноддак, Іда Такке та Отто Берг
76	Осмій	Os	1803	Смітсон Теннант
77	Іридій	Ir	1803	Смітсон Теннант
78	Платина	Pt	1557	Жюль Сезар Скалігер
79	Аурум	Au	Доісторичний період	Невідомий

Номер	Назва елемента	Символ	Рік відкриття	Першовідкривач
80	Меркурій	Hg	Доісторичний період	Невідомий
81	Талій	Tl	1861	Вільям Крукс
82	Плюмбум	Pb	Доісторичний період	Невідомий
83	Бісмут	Bi	1753	Клод Жоффруа
84	Полоній	Po	1898	Марія Кюрі та П'єр Кюрі
85	Астат	At	1940	Дейл Реймонд Корсон, Кеннет Росс Маккензі та Еміліо Сегре
86	Радон	Rn	1900	Фрідріх Дорн
87	Францій	Fr	1939	Маргарет Пере
88	Радій	Ra	1898	Марія Кюрі та П'єр Кюрі
89	Актиній	Ac	1899	Андре-Луї Деб'єрн
90	Торій	Th	1829	Йонс Якоб Берцеліус
91	Протактиній	Pa	1917	Фредерік Содді, Джон Кранстон та Отто Ган
92	Уран	U	1789	Мартін Генріх Клапрот
93	Нептуній	Np	1940	Едвін Маттісон Макміллан та Філіп Гауге Абельсон
94	Плутоній	Pu	1940	Гленн Теодор Сіборг
95	Америцій	Am	1944	Гленн Теодор Сіборг
96	Кюрій	Cm	1944	Гленн Теодор Сіборг
97	Берклій	Bk	1949	Гленн Теодор Сіборг
98	Каліфорній	Cf	1950	Гленн Теодор Сіборг
99	Ейнштейній	Es	1952	Гленн Теодор Сіборг
100	Фермій	Fm	1952	Гленн Теодор Сіборг
101	Менделевій	Md	1955	Гленн Теодор Сіборг
102	Нобелій	No	1958	Гленн Теодор Сіборг
103	Лоуренсій	Lr	1961	Альберт Гіорсо
104	Резерфордій	Rf	1964 (1969)	Георгій Миколайович Фльоров
105	Дубній	Db	1967 (1970)	Георгій Миколайович Фльоров
106	Сіборгій	Sg	1974	Георгій Миколайович Фльоров
107	Борій	Bh	1976	Юрій Цолакович Оганесян
108	Гасій	Hs	1984	GSI*
109	Майтнерій	Mt	1982	GSI*
110	Дармштадтій	Ds	1994	GSI*
111	Рентгеній	Rg	1994	GSI*

Номер	Назва елемента	Символ	Рік відкриття	Першовідкривач
112	Коперницій	Cn	1996	GSI*
113	Ніхоній	Nh	2004	ОІЯД**, LLNL***
114	Флеровій	Fl	1999	ОІЯД**
115	Московій	Mc	2004	ОІЯД**, LLNL***
116	Ліверморій	Lv	1999	ОІЯД**, LLNL***
117	Теннессин	Ts	2010	ОІЯД**
118	Оганесон	Og	2004	ОІЯД**

* GSI — Gesellschaft für Schwerionenforschung (Товариство дослідження важких іонів), Дармштадт, Німеччина;

** ОІЯД — Об'єднаний інститут ядерних досліджень, Дубна, Московська область, Росія;

*** LLNL — Lawrence Livermore National Laboratory (Ліверморська національна лабораторія ім. Е. Лоуренса), Лівермор, Каліфорнія, США.

Перелік посилань:

1. Вступ до хімічної номенклатури. Для викладачів і вчителів хімії та учнів середніх навчальних закладів / О. І. Білодід, О. А. Голуб, А. М. Корнілов та ін. — К.: Школяр, 1997. — 48 с.

2. The Periodic Table by WebElements. Режим доступу: <https://www.webelements.com/> Дата доступу: 22.05.2017 р.

3. Periodic Table — Royal Society of Chemistry. Режим доступу: <http://www.rsc.org/periodic-table> Дата доступу: 22.05.2017 р.

4. Державний стандарт України ДСТУ 2439–94. Елементи хімічні та речовини прості. Терміни та визначення основних понять. Умовні позначення. — К.: Держстандарт України, 1994.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. — М.: Высш. шк., 1998. — 743 с.
2. Ахметов Н. С. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии / Н. С. Ахметов, М. К. Азизова, Л. И. Бадыгина. — М.: Высш. шк., 2003. — 367 с.
3. Волков А. И. Строение атомов и периодический закон: учеб. пособие / А. И. Волков. — М.: Новое знание, 2006. — 196 с.
4. Неділько С. А. Загальна і неорганічна хімія: задачі та вправи / С. А. Неділько, П. П. Попель. — К.: Либідь, 2001. — 400 с.
5. Романцева Л. М. Сборник задач и упражнений по общей химии / Л. М. Романцева, З. Л. Лещинская, В. А. Суханова. — М.: Высш. шк., 1991. — 288 с.
6. Свиридов В. В. Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии / В. В. Свиридов, Г. А. Попкович, Г. И. Васильева. — Минск: Университетское, 1991. — 350 с.
7. Фримантл М. Химия в действии: в 2-х ч. / М. Фримантл. — М.: Мир, 1998. — Ч. 1. — 528 с.; — Ч. 2. — 620 с.
8. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи; под ред. Б. Д. Степина, Р. А. Лидина; пер. с англ. — М.: Химия, 1987. — 696 с.
9. Эмсли Дж. Элементы / Дж. Эмсли; под ред. О. А. Реутова; пер. с англ. — М.: Мир, 1993. — 256 с.

ЗМІСТ

1. ЕВОЛЮЦІЯ ПОНЯТЬ «ЕЛЕМЕНТ» ТА «АТОМ» НА ЕТАПАХ РОЗВИТКУ ХІМІЇ.....	4
1.1 Натурфілософський період	4
1.2 Алхімічний період	5
1.3 Становлення хімії як науки.....	7
1.4 Атомно-молекулярне вчення	7
1.5 Класична хімія та сучасний стан	8
2. БУДОВА АТОМА.....	10
2.1 Доквантово-механічний підхід до будови атома.....	10
2.1.1 Субатомні частинки. Ядро. Дефект маси	10
2.1.2 Перші моделі атома	14
2.1.3 Теорія Планка. Спектр Гідрогену	19
2.1.4 Теорія Бора для планетарної моделі атома Гідрогену	26
2.2 Квантово-механічний підхід до будови атома.....	33
2.2.1 Корпускулярно-хвильовий дуалізм. Принцип невизначеності.....	34
2.2.2 Математичний апарат квантово-механічної моделі атома.....	43
2.2.3 Атомні орбіталі та квантові числа	45
2.2.4 Багатоелектронні атоми. Правила заповнення орбіталей електронами	60
2.2.5 Енергетичний стан атомів	73
3. ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ.....	81
3.1 Ранні схеми класифікації елементів	81
3.2 Розвиток періодичного закону.....	88
3.3 Електронна будова атома і періодична система	91
3.4 Періодичність в електронній будові елементів	98
3.5 Класифікація елементів.....	101
3.6 Типи періодичності	104
3.7 Ефективний заряд ядра	107
3.8 Розмір атомів та іонів.....	110
3.9 Енергія йонізації.....	118
3.9.1 Потенціал (енергія) йонізації	119
3.9.2 Спорідненість до електрона	133
3.9.3 Електронегативність.....	136
4. ЗАДАЧІ І ВПРАВИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ ЗА ТЕМОЮ «БУДОВА АТОМА ТА ПЕРІОДИЧНІСТЬ»	143
5. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ ЗА ТЕМОЮ «БУДОВА АТОМА ТА ПЕРІОДИЧНІСТЬ»	159
6. НАЗВИ, СИМВОЛИ ТА ПЕРШОВІДКРИВАЧІ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ	175
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	180

Навчальне видання

Розанцев Георгій Михайлович

Неділько Сергій Андрійович

Радіо Сергій Вікторович

БУДОВА АТОМА ТА ПЕРІОДИЧНІСТЬ

Навчальний посібник

(для здобувачів вищої освіти СО «Бакалавр» напрямку підготовки «Хімія»)

Видання друге, доповнене

Редактор	І. М. Колесникова
Технічний редактор	Т. О. Важеніна
Дизайн обкладинки	Л. О. Кишкань

Підписано до друку 20.07.2017
Формат 60 x 84/16. Папір офсетний.
Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 10,5
Тираж 50 прим. Зам. 52

Донецький національний університет (Вінниця)
21021, м. Вінниця, 600-річчя, 21
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК № 1854 від 24.06.2004