

Stavba atómu a periodicitá atómových vlastností

doc. Ing. Ján Pavlik, PhD.

CHEMAT, 16.09.2024

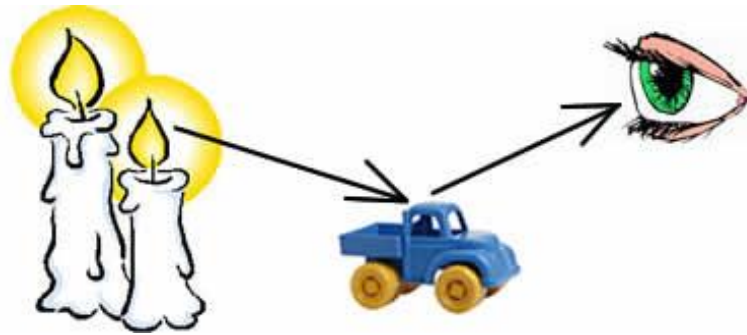


SLOVENSKÁ TECHNICKÁ
UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKÉJ
A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLÓGIE

1. část: Stavba atómu

Prečo potrebujeme kvantovú mechaniku

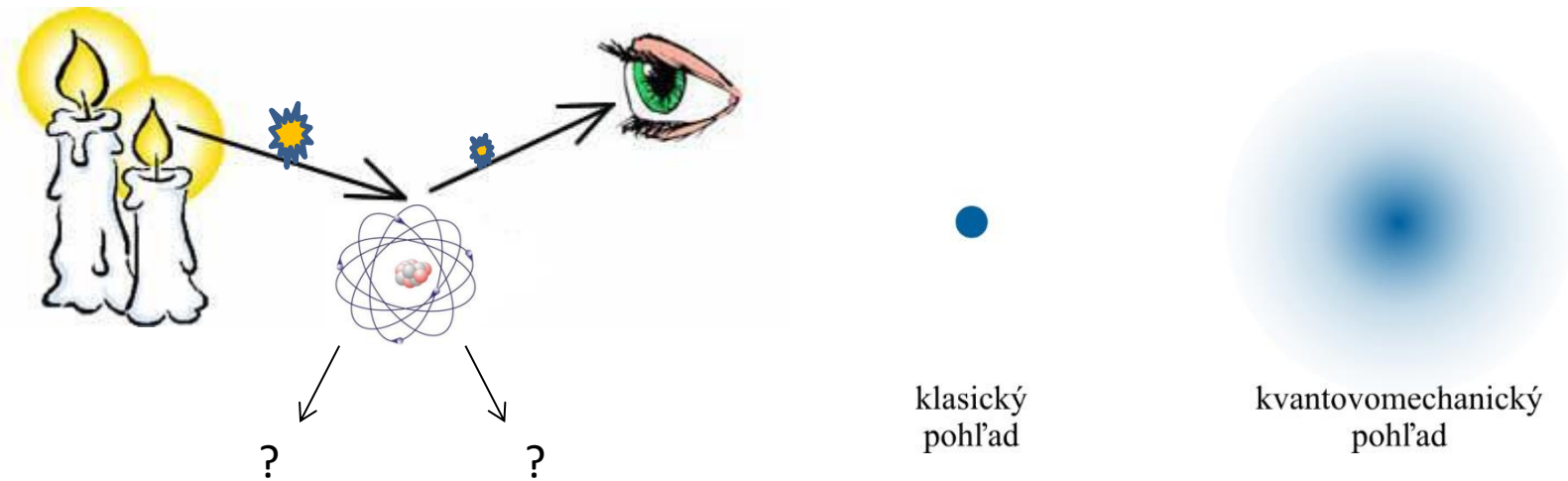
- ak používame dostatočne jemné meracie náčinie, vieme zistiť kde sa objekt nachádza a kam sa pohybuje



klasický
pohľad

Prečo potrebujeme kvantovú mechaniku

- ak naše meracie náčinie ovplyvňuje meraný objekt, obmedzuje to mieru informácií, ktoré o ňom vieme získať



Základy kvantovej mechaniky

- **Heisenbergov princíp neurčitosti: Pre niektoré dvojice fyzikálnych veličín platí, že čím presnejšie zmeriame jednu z nich, tým menej presne je možné zmerať druhú z nich a opačne.**

neurčitost polohy

neurčitost hybnosti ($p=m.v$)

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

Planckova konštanta $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

redukovaná Planckova konštanta $\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34}$ J.s

m

m

Základy kvantovej mechaniky

- Vlnovo-časticový dualizmus: každá vlna sa v niektorých ohľadoch prejavuje ako častica, každá častica sa v niektorých ohľadoch prejavuje ako vlna
- Vlnovo-časticový dualizmus pre chemikov: elektrón sa v niektorých ohľadoch prejavuje ako vlna

vlnová dĺžka

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



Základy kvantovej mechaniky

Klasická mechanika

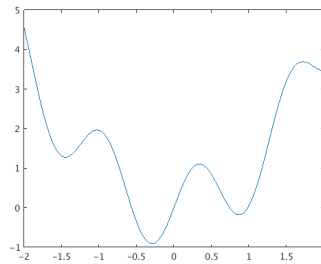
- keď poznáme stav elektrónu teraz, vieme presne ako bude vyzeráť jeho stav v budúcnosti
- mechanický stav elektrónu je definovaný sadou jeho súradníc a hybností a všetky je možné namerať naraz a ľubovoľne presne
- zmeranie stavu elektrónu neovplyvní jeho stav („pozriem a vidím“)

Kvantová mechanika

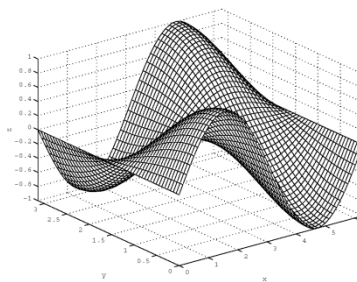
- keď poznáme stav elektrónu teraz, vieme presne ako bude vyzeráť jeho stav v budúcnosti
- súradnice a hybnosti elektrónu nie sú naraz a ľubovoľne presne merateľné – na opis jeho stavu sa používa **vlnová funkcia**
- zmeranie stavu elektrónu môže zmeniť jeho stav – na opis takéhoto merania sú ako stvorené **operátory**

Základy kvantovej mechaniky

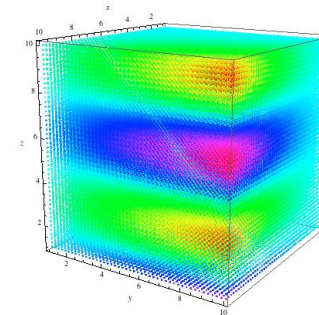
- Vlnová funkcia v chémii: vyjadruje stav elektrónu/elektrónov (sú v nej „zakódované“ všetky informácie, ktoré o danom elektróne/elektrónoch môžeme získať)



funkcia: jednej premennej,



dvoch premenných,



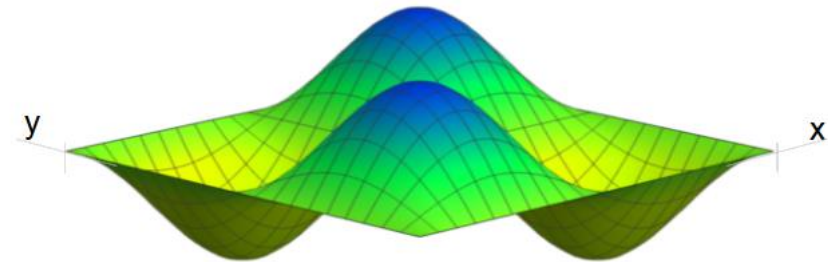
troch premenných

- Vlnová funkcia pre jeden elektrón je funkciou troch nezávislých premenných, čiže priradenie jedného čísla trom iným číslam (súradniciam elektrónu), pre dva elektróny je funkciou šiestich nezávislých premenných a pod.

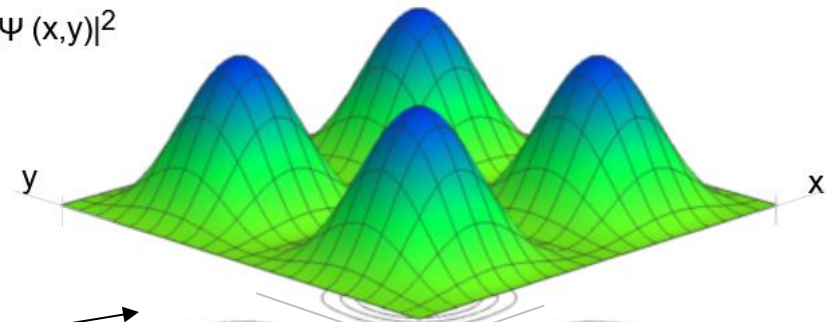
Základy kvantovej mechaniky

- Samotná vlnová funkcia sa nikdy nedá namerať, merateľná je iba jej druhá mocnina
- Druhá mocnina vlnovej funkcie je úmerná pravdepodobnosti výskytu častice

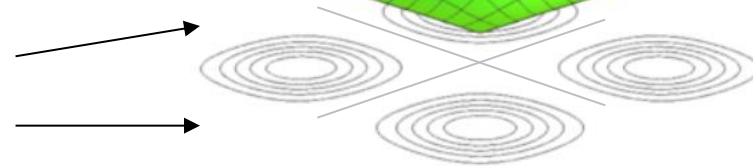
$\Psi(x,y)$



$|\Psi(x,y)|^2$



uzol (nód): miesto, kde má vlnová funkcia nulovú hodnotu



Základy kvantovej mechaniky

- Opis všeobecného ovplyvnenia elektrónu pomocou **operátorovej rovnice**:

$$\hat{H}\Phi(x, y, z) = \Xi(x, y, z)$$

- Opis takého špeciálneho ovplyvnenia elektrónu, ktoré nezmení jeho stav voči energii, t. j. meranie energie elektrónu:

Schrödingerova rovnica

(taká operátorová rovnica, ktorá opisuje meranie stavu niečoho, napr. elektrónu)

$$\hat{H}\Psi(x, y, z) = E \cdot \Psi(x, y, z)$$

vlastná funkcia operátora \hat{H}

(taká, ktorá sa pôsobením daného operátora nemení)

Základy kvantovej mechaniky

- operátor pre kinetickú energiu jedného elektrónu

$$\hat{E}_{kin} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

hmotnosť elektrónu $m_e = 9,31 \cdot 10^{-31}$ kg

elementárny náboj $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C

- potenciálna energia jedného elektrónu v dôsledku priťahovania protónom

$$\hat{V} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)}}$$

permitivita vákua $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ C.V⁻¹.m⁻¹

- kompletný operátor energie (hamiltonov op., hamiltonián) elektrónu priťahovaného protónom

$$\hat{H} = \hat{E}_{kin} + \hat{V}$$

Atóm vodíka

- Najjednoduchší systém, ktorý má význam pre chémiu, je atóm vodíka
- Operátorová rovnica je v tomto prípade diferenciálnou rovnicou
- Jej riešením sú možné vlnové funkcie elektrónu v atóme vodíka a im zodpovedajúce hodnoty energie

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z) + \left(\frac{m_e e^2}{2\hbar^2 \pi \epsilon_0 \sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)}} + \frac{2m_e E}{\hbar^2} \right) \Psi(x, y, z) = 0$$

- Schrödingerovu rovnicu pre atóm vodíka vieme riešiť exaktne (vieme dostať „vzorec“)

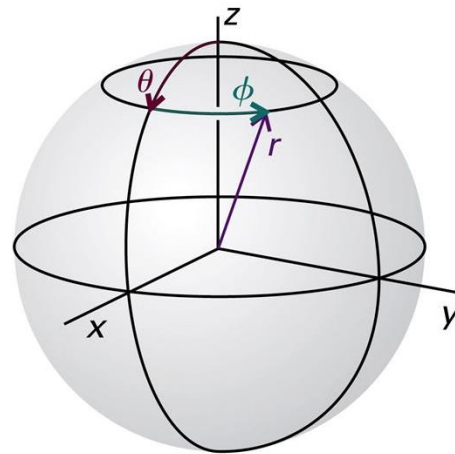
Atóm vodíka

- Keďže protón priťahuje elektrón zo všetkých strán rovnako („jeho elektrostatický potenciál je guľovo symetrický“), očakávame pre atóm vodíka guľový tvar
- **Sférické súradnice** sú pri systémoch s guľovou symetriou prirodzenejším súradnicovým systémom ako karteziánske, pretože pri opise rôznych javov na guli sa jednoduchšie stanú navzájom nezávislými

$$r = \sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)}$$

$$\theta = \arccos \frac{z}{r}$$

$$\varphi = \arctan \frac{y}{x}$$



$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

- Predchádzajúcu diferenciálnu rovnicu sa preto oplatí prepísať a riešiť v sférickej súradnicovej sústave

$$\Psi(x, y, z) \rightarrow \Psi(r, \theta, \varphi)$$

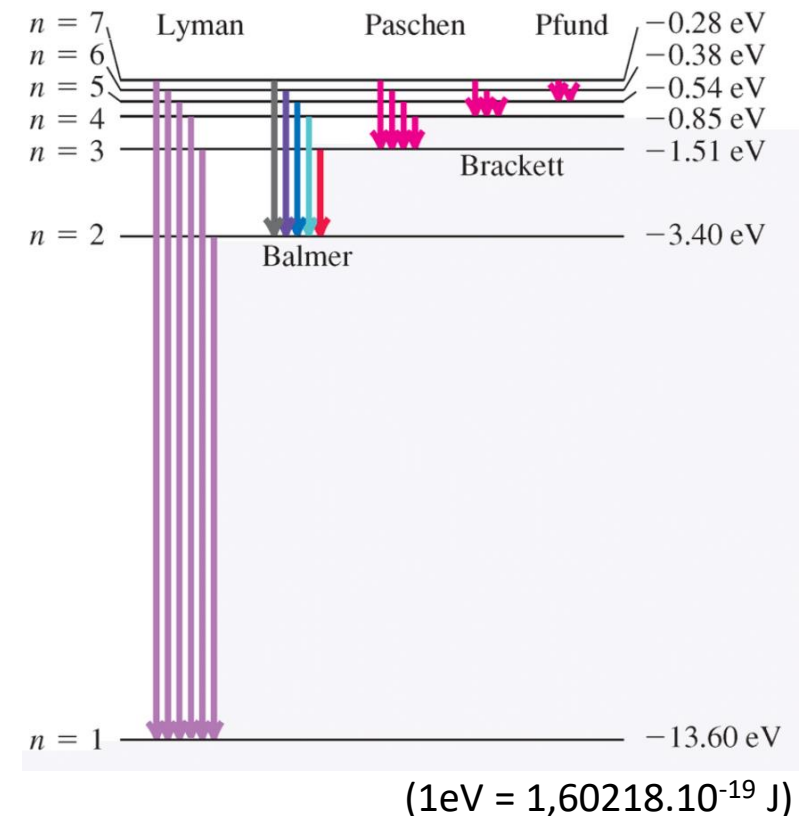
Atóm vodíka

- Riešiť Schrödingerovu rovnicu znamená nájsť všetky funkcie $\Psi(r, \theta, \varphi)$ a im zodpovedajúce energie, ktoré ju spĺňajú
- Riešenie pre elektrón v atóme vodíka je nekonečne veľa, vzťah pre jeho všetky možné energetické stavy je:

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

- Parameter n sa nazýva **hlavné kvantové číslo**

základný energetický stav atómu



Atóm vodíka

- Hlavné kvantové číslo definuje v atóme **vrstvy**
- n -tej energii elektrónu v atóme vodíka (n -tej vrstve) zodpovedá n^2 možných vlnových funkcií (stavov) elektrónu, hovoríme, že n -tá vrstva je n^2 -násobne energeticky **degenerovaná**

Atóm vodíka

- Možné stavy elektrónu na jednej vrstve sa dajú vo sférických súradniciach „upratať“ podľa ďalších parametrov vlnovej funkcie elektrónu v atóme vodíka:
vedľajšieho kvantového čísla l a magnetického kvantového čísla m_l

hlavné kv. č.	vedľajšie kv. č.	magnetické kv. č.
n	$l = 0 \dots n-1$	m_l
1	0	0
2	0	0
	1	-1,0,+1
3	0	0
	1	-1,0,+1
	2	-2,-1,0,+1,+2,

Atómové orbitály

- Získané vlastné vlnové funkcie pre energiu jedného elektrónu v atóme (vodíka) $\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$ nazývame **orbitály***
- Atómový orbitál je jednoelektrónová vlnová funkcia v atóme.**

$$\Psi_{1,0,0}(r, \theta, \varphi) \rightarrow 1s$$

$$\Psi_{2,0,0}(r, \theta, \varphi) \rightarrow 2s$$

$$\Psi_{2,1,-1}(r, \theta, \varphi) \rightarrow 2p_{-1}$$

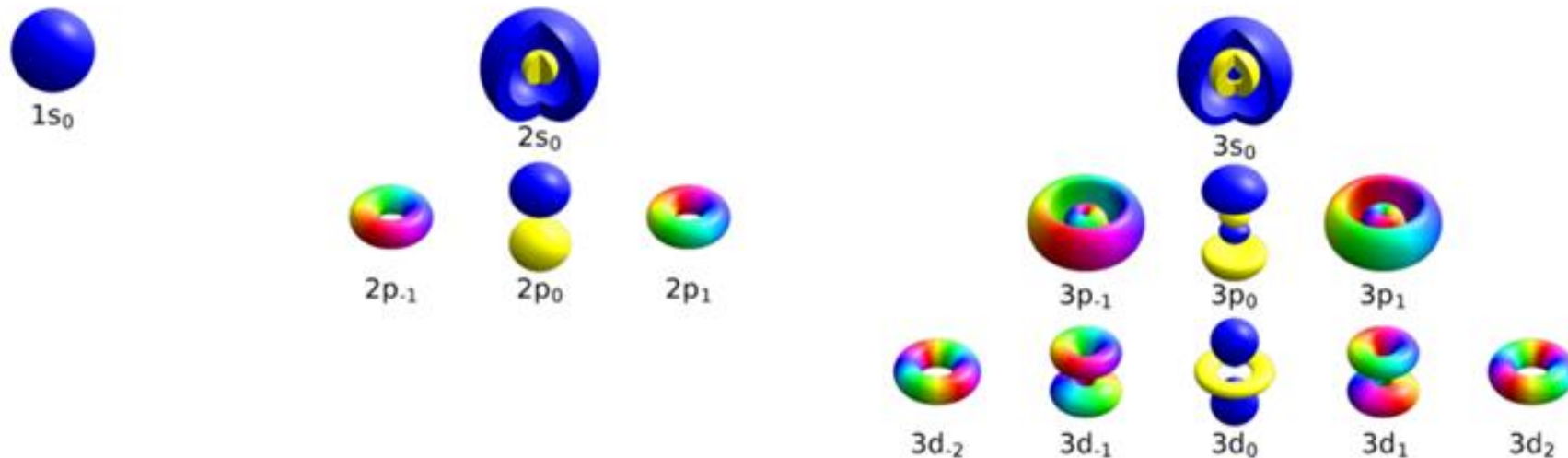
...

hlavné kv. č.	vedľajšie kv. č.	magnetické kv. č.	orbitál
n	$l = 0 \dots n-1$	m_l	symbol
1	0	0	1s
2	0	0	2s
	1	-1,0,+1	2p
3	0	0	3s
	1	-1,0,+1	3p
	2	-2,-1,0,+1,+2,	3d

* v chémii často hovoríme o *obsadzovaní* orbitálov, hoci orbitál je *stav* elektrónu

Atómové orbitály

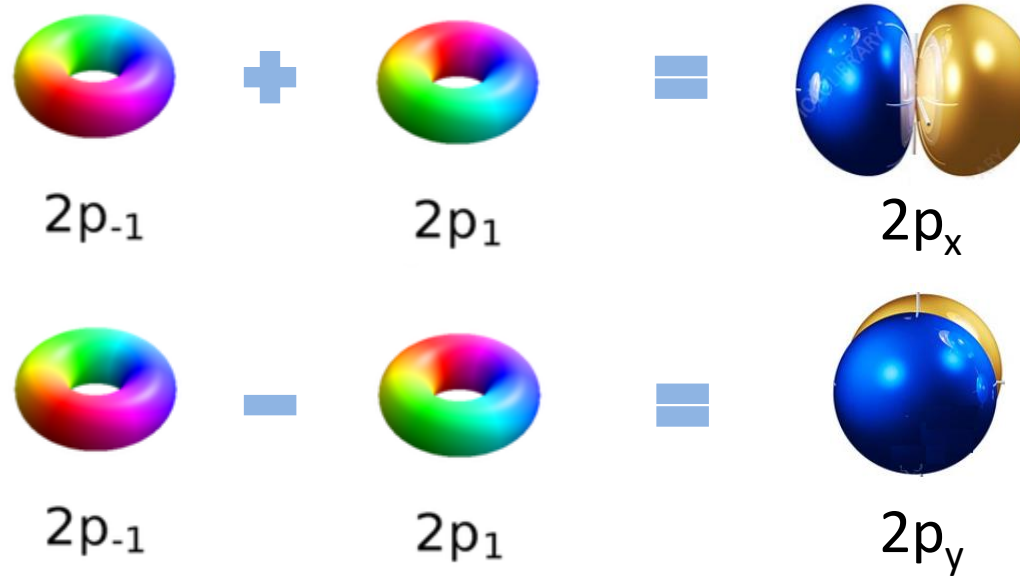
- V chémii pod pojmom (atómový) orbitál bežne chápeme grafické znázornenie orbitálu
- Veľa zmätku vzniká, keď v chémii slovom *orbitál* začneme nazývať pravdepodobnosť výskytu elektr.
- Kladná a záporná časť jedoelektrónovej vlnovej funkcie (orbitálu) sa zvykne znázorňovať rozdielnymi farbami (napr. žltou a modrou), komplexná časť pestrými farbami*



*niekedy sa kladná a záporná časť označuje znamienkom „+“ a „-“, treba mať na pamäti, že sa nejedná o elektrické náboje

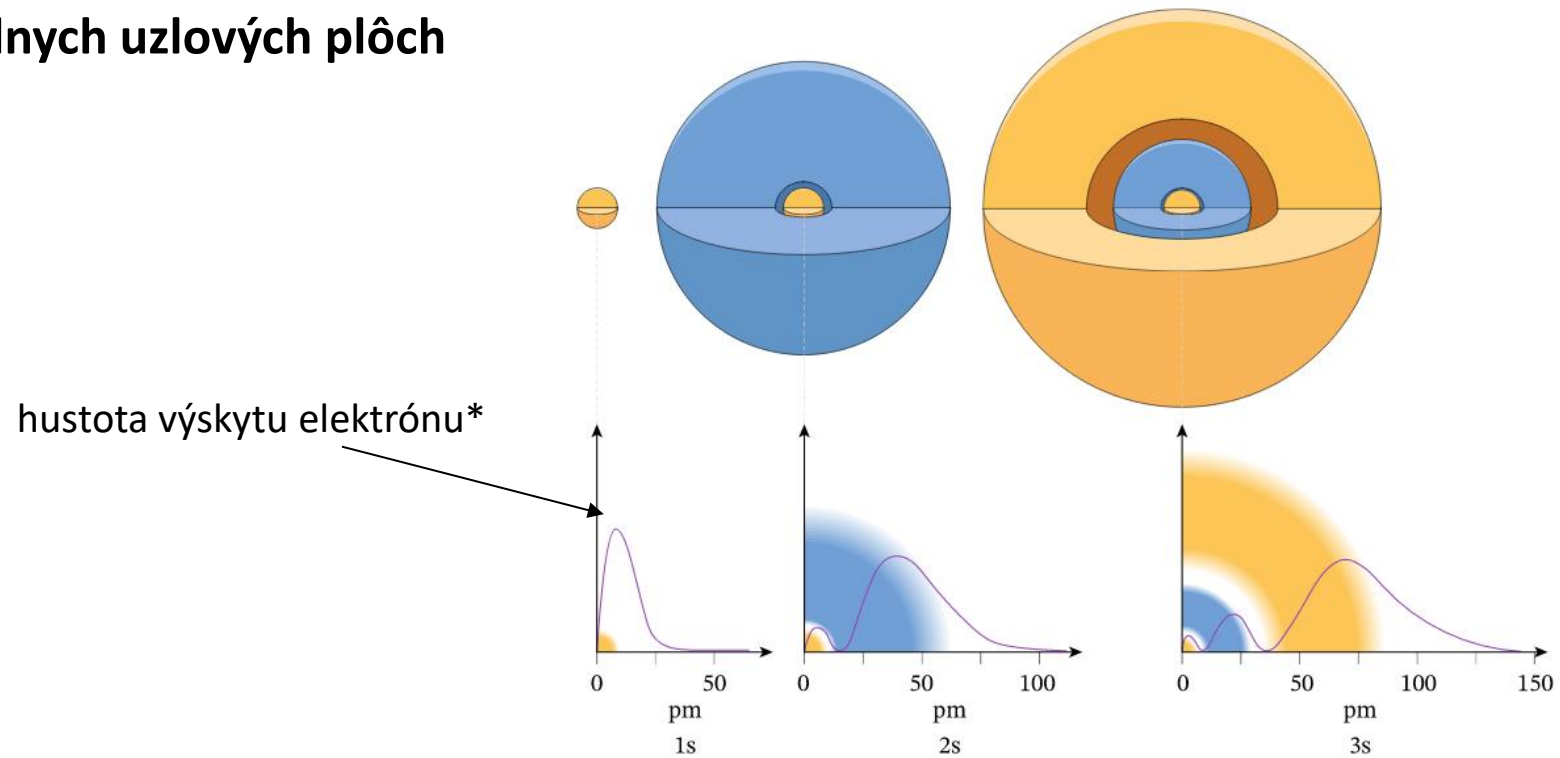
Atómové orbitály

- Orbitály typu p , d a f sa v chémii používajú v transformovanej podobe napr. $(p_{-1}, p_0, p_{+1}) \rightarrow (p_x, p_y, p_z)$ ktorá sa viac hodí na opis chemických väzieb (a neobsahuje komplexné čísla)



Atómové orbitály

- Orbitál typu s je guľovo symetrický
- Má $n-1$ radiálnych uzlových plôch

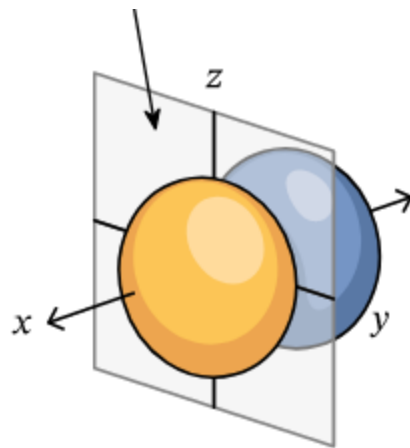


* v chémii často za orbitál nesprávne označujeme oblasť priestoru kde je 95% pravdepodobnosť výskytu elektrónu

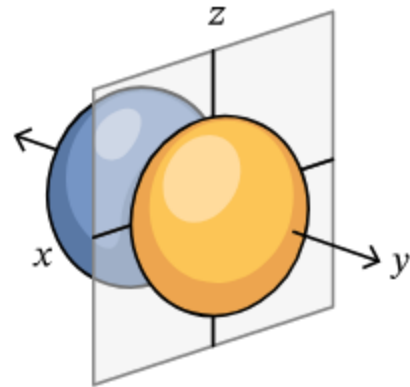
Atómové orbitály

- Trojica orbitálov typu p v ich „chemicky transformovanej“ podobe má tvar troch na seba kolmých priestorových osmičiek
- Každý z nich má $(n-2)$ radiálnych a jednu **angulárnu uzlovú plochu**

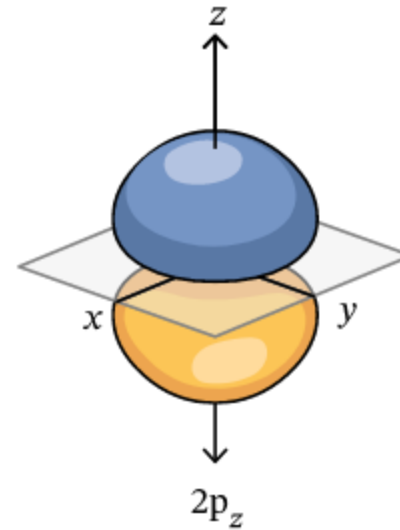
angulárna uzlová plocha



$2p_x$



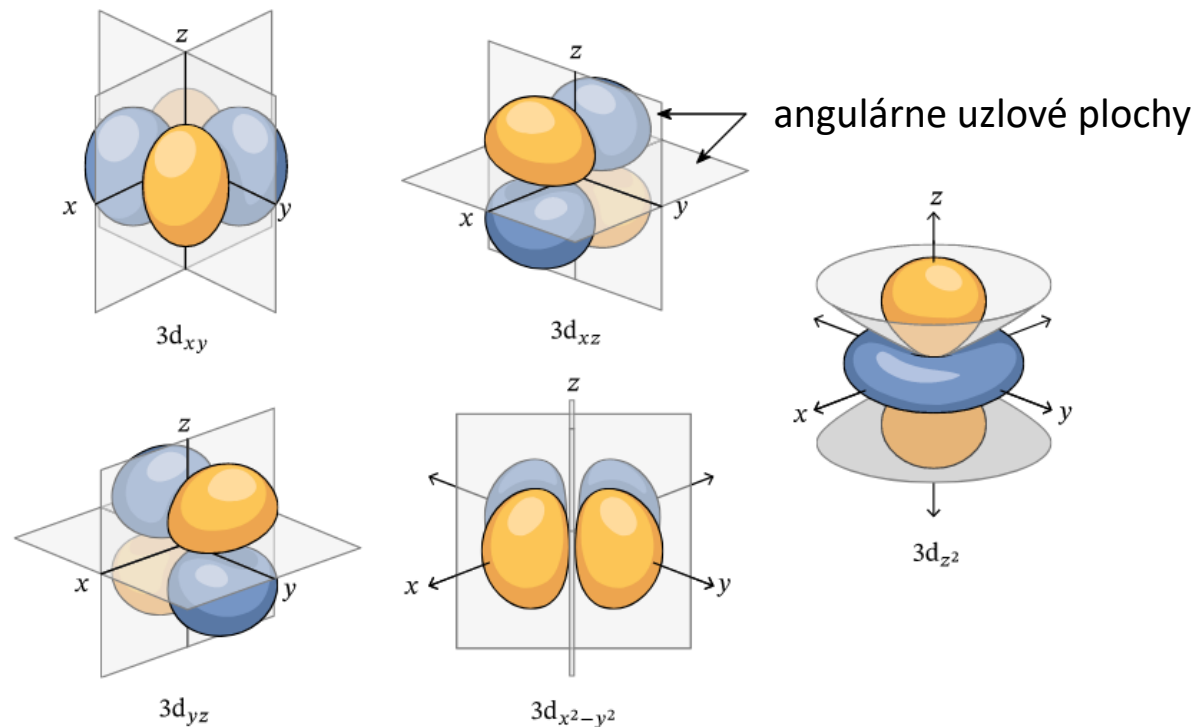
$2p_y$



$2p_z$

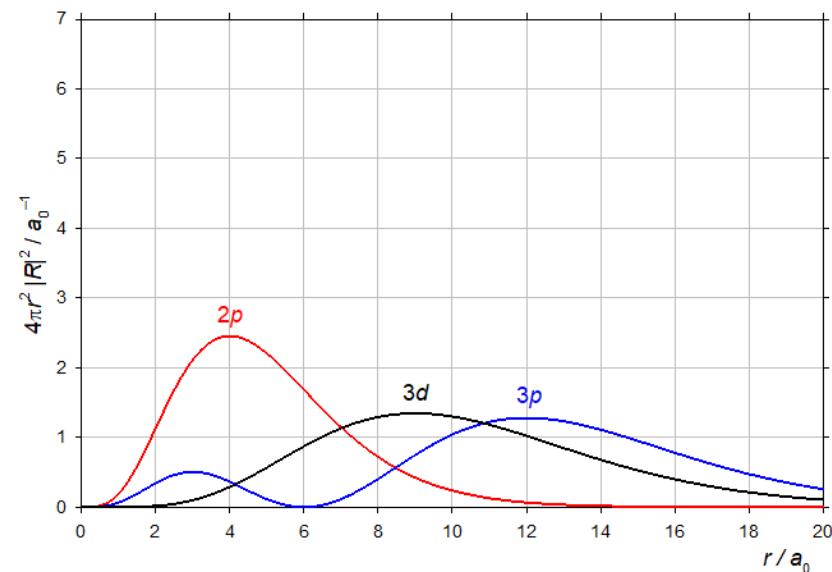
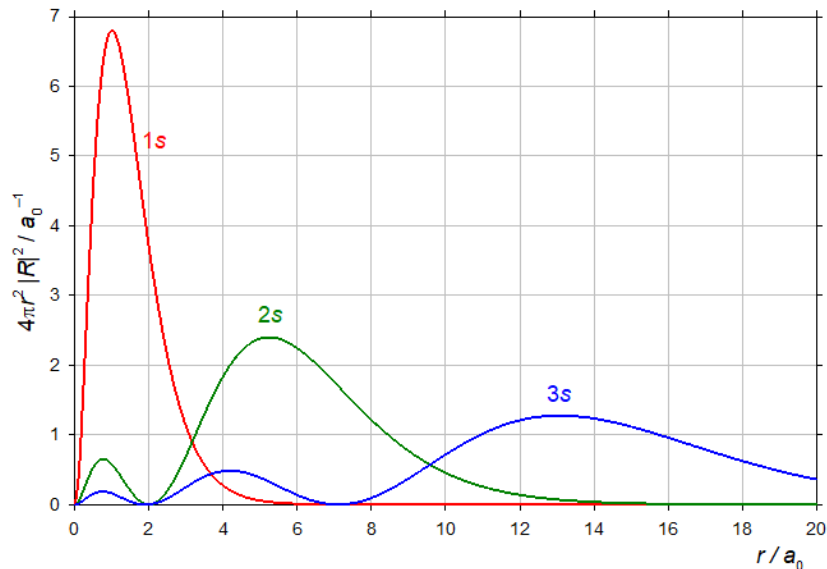
Atómové orbitály

- Štyri z piatich orbitálov typu d v ich „chemicky transformovanej“ podobe majú tvar dvojitej priestorovej osmičky, posledný má tvar priestorovej osmičky s „prsteňom“
- Každý z nich má $(n-3)$ radiálnych a dve **angulárne uzlové plochy**



Atómové orbitály

- Ak elektrón preskakuje medzi vrstvami ale zostáva v orbitáli jedného typu (s rovnakým l), tak s rastúcim hlavným kvantovým číslom sa poloha jeho najpravdepodobnejšieho výskytu vzdáľuje od jadra
- Medzi orbitálmi s rôznym l už takýto jednoduchý vzťah neplatí



Viacelektrónové atómy

- V prípade viacelektrónových atómov situáciu komplikuje vzájomné odpudzovanie sa elektrónov
- Operátor potenciálnej energie pre oba elektróny v atóme He:

$$\hat{V} = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

- Exaktné riešenie vlnovej funkcie pre atóm He a ani žiadne ťažšie atómy už nie je známe (už nevieme získať „vzorec“)

Viacelektrónové atómy

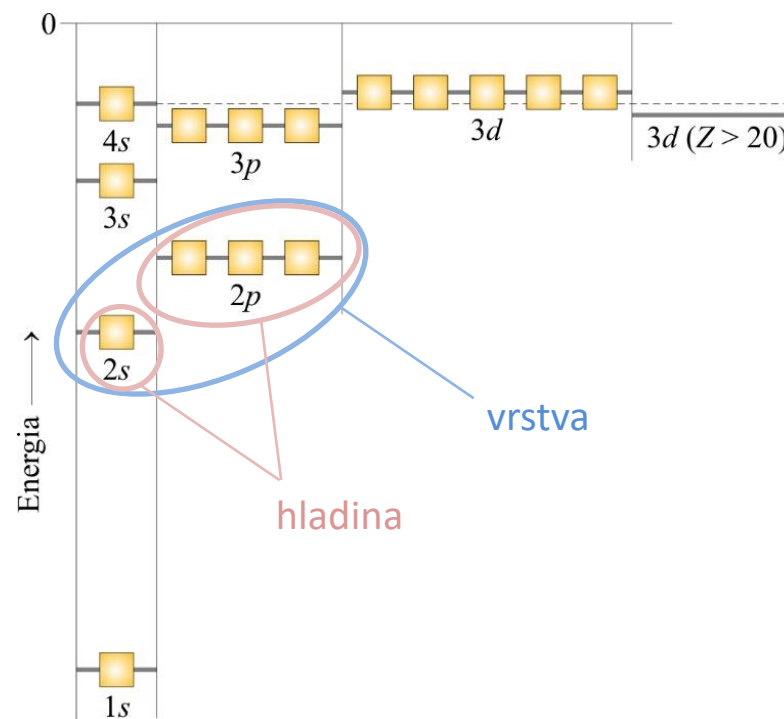
- Orbitály vo viacelektrónových atómoch už nie sú navzájom nezávislé

$$\Psi(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2) \neq \Psi_a(r_1, \theta_1, \varphi_1) \cdot \Psi_b(r_2, \theta_2, \varphi_2)$$

- Pri väčšine prvkov sa však nedopustíme veľkej chyby, keď budeme stav viacelektrónových atómov opisovať ***ako keby bol vyskladaný z takých orbitálov, ako boli odvodené pre atóm vodíka*** (vd'aka tomu môžeme naďalej používať kvantové čísla, ktoré sme zaviedli pre atóm vodíka)

Viacelektrónové atómy

- Vo viacelektrónových atómoch už energia každého elektrónu závisí nielen od hlavného kvantového čísla, ale aj od vedľajšieho
- Pôvodná n^2 -násobná degenerácia energetických vrstiev atómu vodíka vo viacelektrónovom atóme zaniká a vrstvy sa energeticky rozdelia na **hladiny**, ktoré majú $(2l + 1)$ -násobnú degeneráciu



Elektrónová konfigurácia atómov

- Viacelektrónové atómy charakterizujeme **elektrónovou konfiguráciou atómu**, ktorá vyjadruje, z akých orbitálov je tvorená vlnová funkcia základného stavu viacelektrónového atómu, pričom tieto orbitály sú zoradené v smere ich narastajúcej energie
- Elektrónovú konfiguráciu atómov určujeme pomocou **výstavbového princípu**
- Výstavbový princíp

=

Poradie narastajúcej energie obsadených orbitálov

+

Pauliho vylučovací princíp

+

Hundovo pravidlo maximálnej spinovej multiplicity

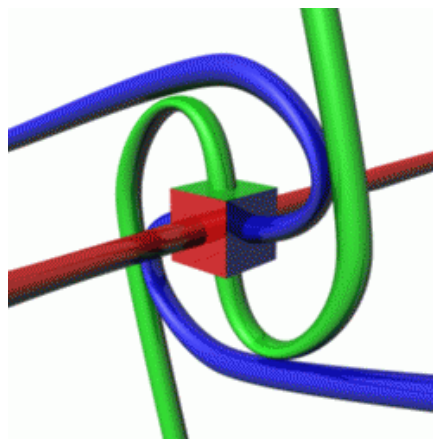
Elektrónová konfigurácia atómov

- Poradie narastajúcej energie obsadených orbitálov je pre všetky viacelektrónové atómy rovnaké a platí preň :
 1. energia obsadených orbitálov narastá s hodnotou $n + l$;
 2. v prípade, že dva orbitály majú tú istú hodnotu $n + l$, ich energia narastá s hodnotou n .
- Z týchto pravidiel vyplýva nasledujúce poradie pre obsadené orbitály:

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, \dots$
- Elektróny, ktoré sa zúčastňujú väzieb, sa nazývajú **valenčné elektróny** a hladiny, na ktorých sa nachádzajú, sa nazývajú **valenčné hladiny**. Zväčša ide o hladiny ns a np , pri niektorých prvkoch navyše aj o hladiny $(n - 1)d$.

Elektrónová konfigurácia atómov

- Hoci to zo Schrödingerovej rovnice nevyplýva, elektróny (a iné mikročastice) majú aj vlastnosť **spin**
- Úplný opis stavu jedného elektrónu vo viacelektrónovom atóme teda zahŕňa aj špecifikovanie **spinového kvantového čísla m_s**
- V prípade elektrónu môže m_s nadobúdať hodnoty $+1/2$ a $-1/2$ ktoré sa niekedy graficky znázorňujú šípkami: \uparrow a \downarrow .

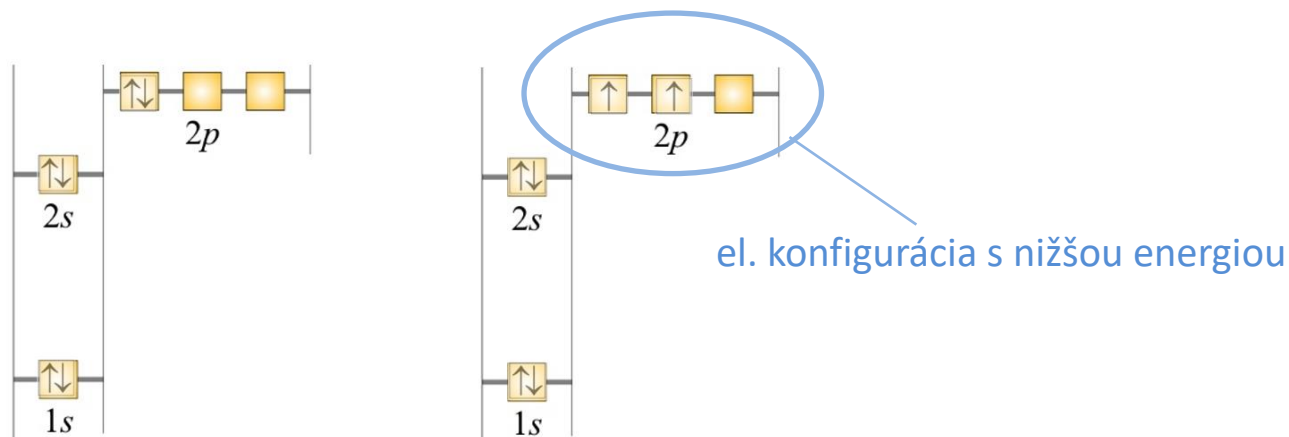


Elektrónová konfigurácia atómov

- **Pauliho vylučovací princíp: v atóme nemôžu byť dva elektróny, ktoré by mali všetky štyri kvantové čísla rovnaké.**
- Všeobecnejšia formulácia: žiadne dva elektróny (v atóme, molekule, ...) nemôžu byť v rovnakom stave
- Dôsledok pre elektrónovú konfiguráciu: každý orbitál v atóme môže byť „obsadený“ nanajvýš dvoma elektrónmi, aj tie sa však musia líšiť svojím spinovým kvantovým číslom
- Ak sú v nejakom orbitáli elektróny dva, hovoríme, že sú **spárované**
- Ak je v nejakom orbitáli elektrón sám, hovoríme, že je **nespárovaný**

Elektrónová konfigurácia atómov

- **Hundovo pravidlo maximálnej spinovej multiplicity: v základnom stave atómu obsadzujú elektróny degenerované orbitály tak, aby bolo čo najviac orbitálov obsadených jedným elektrónom, pričom tieto nespárované elektróny majú rovnaký spin.**



Elektrónová konfigurácia atómov

Prvok	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	skrátенý zápis elektrónovej konfigurácie atómu
₁ H	↑					1s ¹
₂ He	↑↓					1s ²
₃ Li	↑↓	↑				[He]2s ¹
₄ Be	↑↓	↑↓				[He]2s ²
₅ B	↑↓	↑↓	↑			[He]2s ² 2p ¹
₆ C	↑↓	↑↓	↑	↑		[He]2s ² 2p ²
₇ N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	[He]2s ² 2p ³
₈ O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	[He]2s ² 2p ⁴
₉ F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	[He]2s ² 2p ⁵
₁₀ Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	[He]2s ² 2p ⁶

Elektrónová konfigurácia iónov

- Pri určení elektrónovej konfigurácie aniónov sa vychádza z relevantného atómu a elektróny sa doplnia podľa rovnakých pravidiel ako pri atómoch



- Pri určení elektrónovej konfigurácie kationov sa vychádza z relevantného atómu a odstraňujú sa elektróny z orbitálu s najvyšším hlavným kvantovým číslom, ak je takých viac, prednosť majú tie s vyššou hodnotou vedľajšieho kvantového čísla



Elektrónová konfigurácia iónov

- Z uvedených pravidiel vyplýva, že pri katiónoch sa v poradí narastajúcej energie obsadených orbitálov nepozoruje „predbiehanie“ orbitálov typu d pred orbitály typu s , teda ich poradie sa podobá na poradie energie orbitálov atómu vodíka



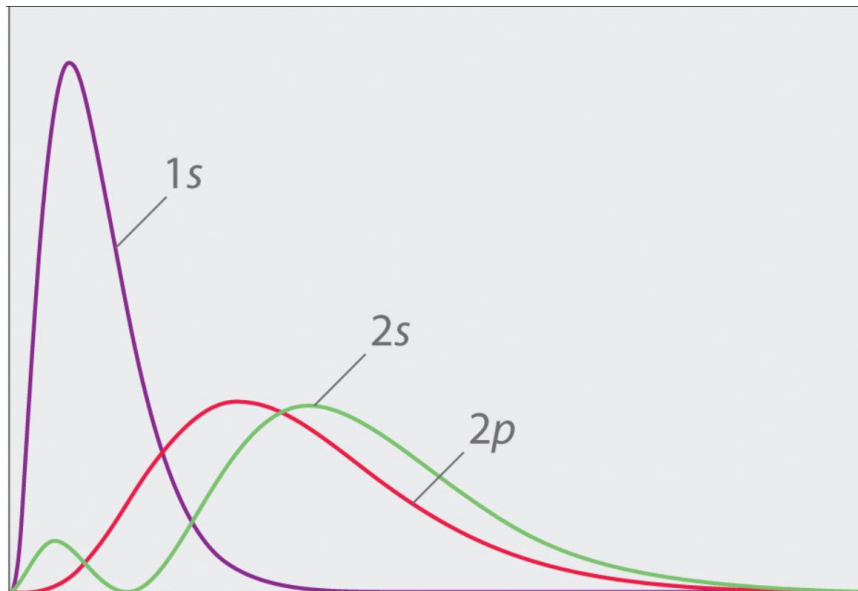
2. část: Periodicita atomových vlastností

Periodický systém prvkov (PSP)

- **Periodický zákon: Vlastnosti chemických prvkov a ich zlúčenín sa periodicky menia v závislosti od ich vzrastajúceho protónového čísla.**
- Dôvodom platnosti periodického zákona je opakujúca sa elektrónová konfigurácia valenčnej vrstvy atómov prvkov

Atómový polomer

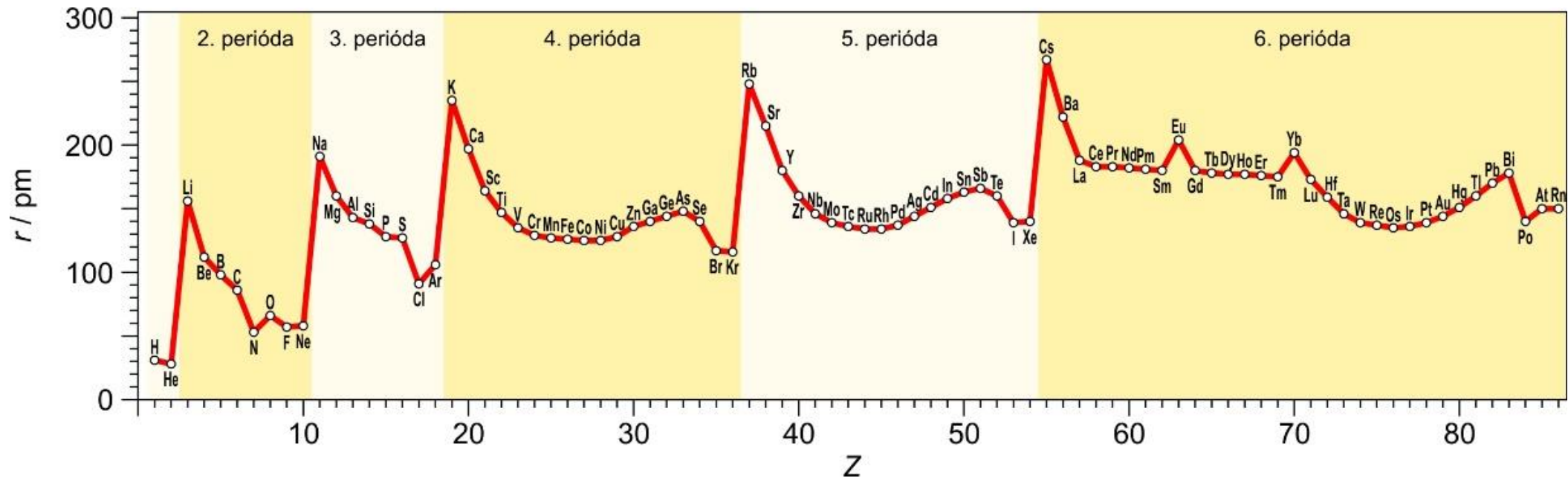
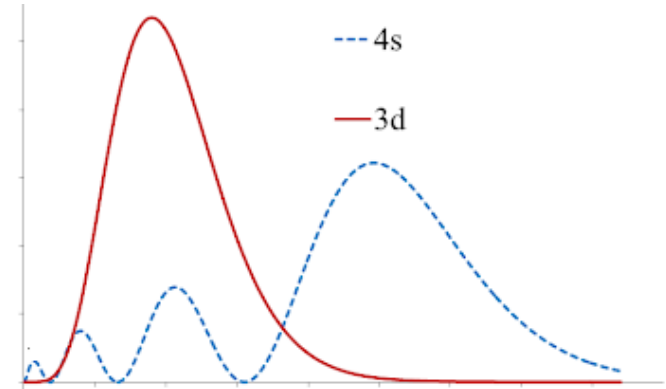
- Elektróny v orbitáloch typu s a p majú maximum výskytu v približne rovnakej vzdialenosti od jadra a navzájom sa iba slabo odpudzujú, čoho dôsledkom je, že v perióde zľava doprava budú pociťovať väčší **efektívny náboj jadra** a atómové polomery s -prvkov a p -prvkov budú klesať.
- V smere zhora nadol sa už tento efekt neprejavuje, a preto atómové polomery stúpajú.



31	2	13	14	15	16	17	28
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
156	112	84	76	71	66	57	58
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
191	160	143	111	107	105	102	106
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
235	197	140	120	119	120	120	116
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
248	215	158	163	139	138	139	140
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
267	222	170	146	150	168	140	145



























Atómový polomer

- Elektrónov vo valenčných orbitáloch typu d je viac ako elektrónov vo valenčných orbitáloch p , preto keď budú viac ako spoločice zaplnené, budú už efektívny náboj jadra zmenšovať a atómové polomery d -prvkov budú teda zľava doprava najskôr klesať, potom stúpať



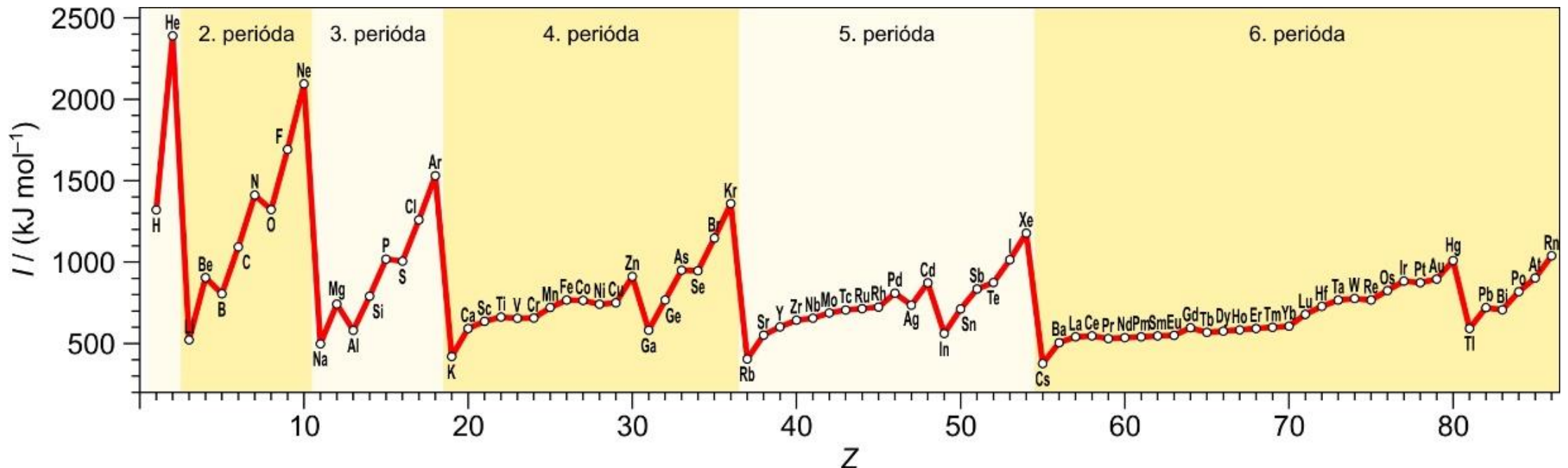
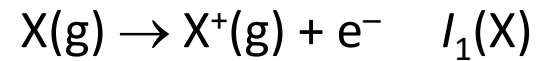
Iónový polomer

- Pre iónové polomery v porovnaní so zodpovedajúcimi atómovými polomermi platia bez ohľadu na skupinu a periódu nasledujúce pravidlá:
 - ❖ polomer katiónov je menší ako polomer zodpovedajúceho atómu, pričom každý ďalší stratený elektrón ho znižuje
 - ❖ polomer aniónov je väčší ako polomer zodpovedajúceho atómu, pričom každý ďalší získaný elektrón ho zväčšuje

1. skupina			2. skupina			13. skupina		
Li 156		Li ⁺ 76	Be 112		Be ²⁺ 45			
Na 191		Na ⁺ 102	Mg 160		Mg ²⁺ 72	Al 143		Al ³⁺ 54
K 235		K ⁺ 138	Ca 197		Ca ²⁺ 100	Ga 140		Ga ³⁺ 62
Rb 248		Rb ⁺ 152	Sr 215		Sr ²⁺ 118	In 158		In ³⁺ 80
Cs 267		Cs ⁺ 167	Ba 222		Ba ²⁺ 135	Tl 160		Tl ³⁺ 89
15. skupina			16. skupina			17. skupina		
N 71		N ³⁻ 146	O 66		O ²⁻ 140	F 57		F ⁻ 133
P 107		P ³⁻ 212	S 119		S ²⁻ 184	Cl 102		Cl ⁻ 181
As 119		As ³⁻ 222	Se 120		Se ²⁻ 198	Br 120		Br ⁻ 196
Sb 139		Sb ³⁻ –	Te 138		Te ²⁻ 221	I 139		I ⁻ 220

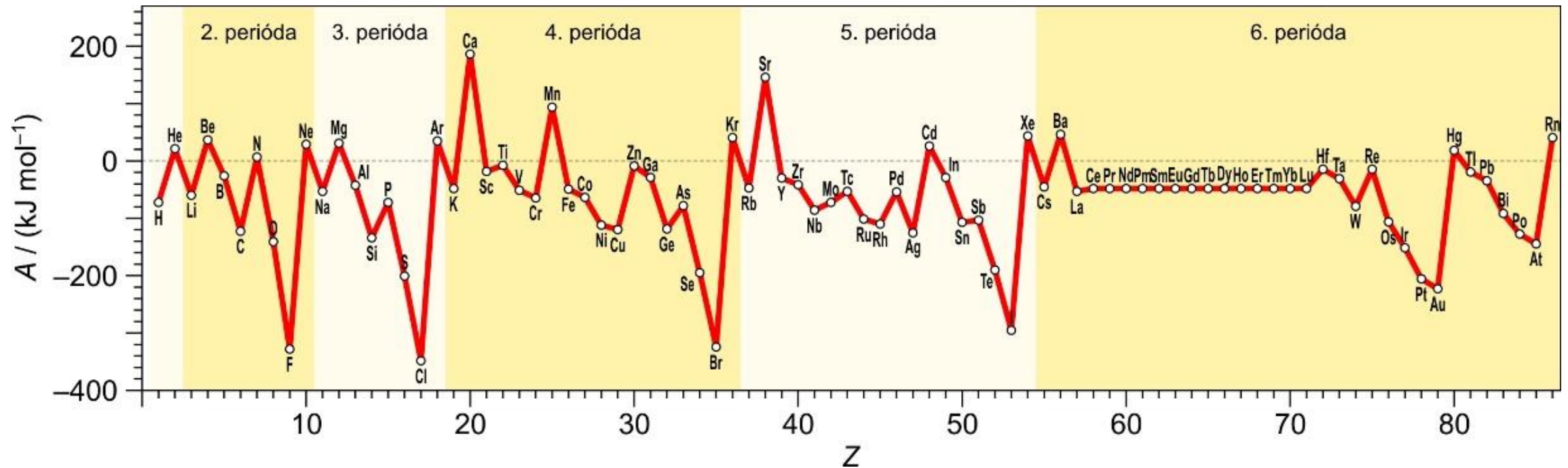
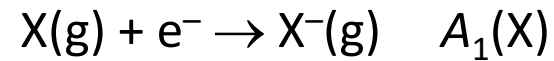
Ionizačná energia

- **Prvá ionizačná energia** I je zmena vnútornej energie pri odobratí elektrónu z izolovanej častice. Udáva sa v jednotkách $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ alebo eV.



Elektrónová afinita

- **Prvá elektrónová afinita** A je zmena vnútornej energie pri prijatí elektrónu izolovanou časticou. Udáva sa v jednotkách $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ alebo eV .



Paulingova elektronegativita

- Paulingova elektronegativita je “schopnosť atómu priťahovať elektróny k sebe, keď je súčasťou molekuly”.
- Bola odvodená z rozdielu nameranej a očakávanej energie chemickej väzby v dvojatómových molekulách ΔD .

$\chi^P(Y) - \chi^P(X) = \sqrt{\Delta D}$

H																			He
Li	Be										B	C	N	O	F				Ne
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts			Og

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

Ďakujem za pozornosť