

# Stavba atómu a periodicitá

doc. Ing. Ján Pavlik, PhD.

CHEMAT, 19.9.2022

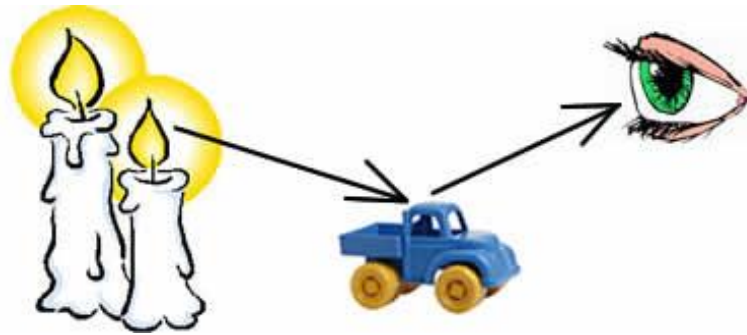


SLOVENSKÁ TECHNICKÁ  
UNIVERZITA V BRATISLAVE  
FAKULTA CHEMICKEJ  
A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLOGIE

# 1. část: Elektronový obal atómu

# Prečo potrebujeme vlnovú mechaniku

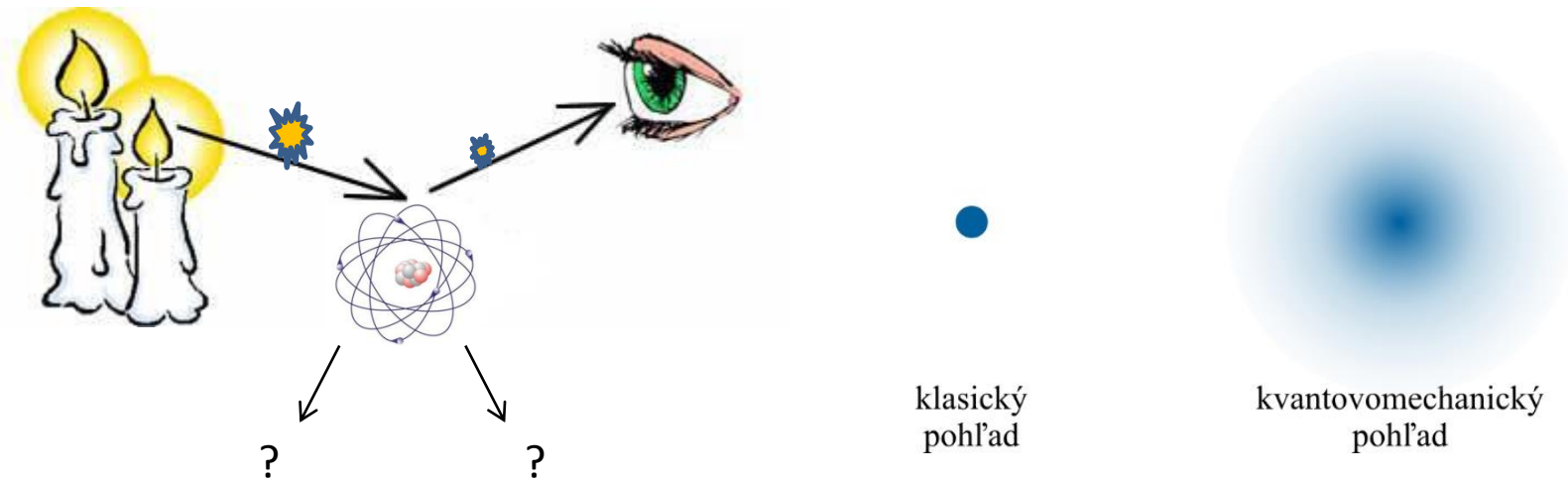
- ak používame dostatočne jemné meracie náčinie, vieme zistiť kde sa objekt nachádza a kam sa pohybuje



klasický  
pohľad

# Prečo potrebujeme vlnovú mechaniku

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



# Základy vlnovej 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 vlnovej 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 vlnovej mechaniky

## Klasická mechanika

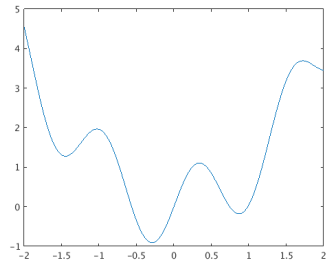
- keď poznáme stav teraz, vieme ako bude vyzeráť stav v budúcnosti
- stav je definovaný sadou súradníc a hybností, všetky sú naraz poznateľné
- meranie stavu ten stav neovplyvní („pozriem a vidím“)

## Kvantová mechanika

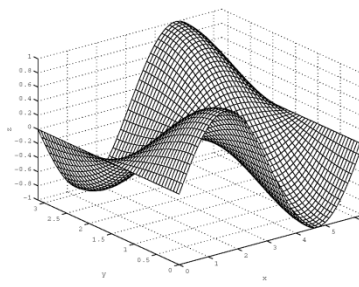
- keď poznáme stav teraz, vieme ako bude vyzeráť stav v budúcnosti
- súradnice a hybnosti systému nie sú naraz presne poznateľné – na opis stavu sa používa **vlnová funkcia**
- meranie stavu môže mať vplyv na stav – na opis takéhoto merania sú ako stvorené **operátory**

# Základy vlnovej mechaniky

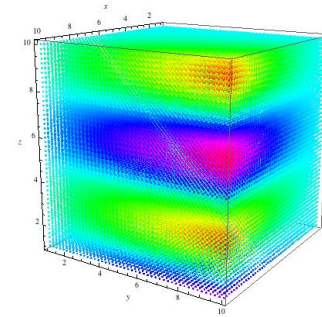
- Vlnová funkcia: vyjadruje stav systému (sú v nej „zakódované“ všetky informácie, ktoré o systéme môžeme získať)



funkcia: jednej premennej,



dvoch premenných,



troch premenných

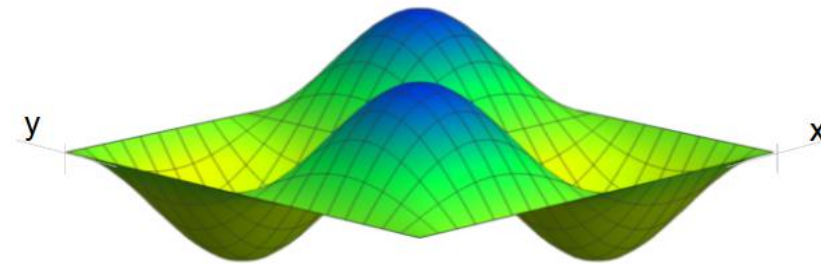
- Vlnová funkcia pre jednu časticu je funkciou troch nezávislých premenných, čiže priradenie jedného čísla trom iným číslam (súradniciam častice)



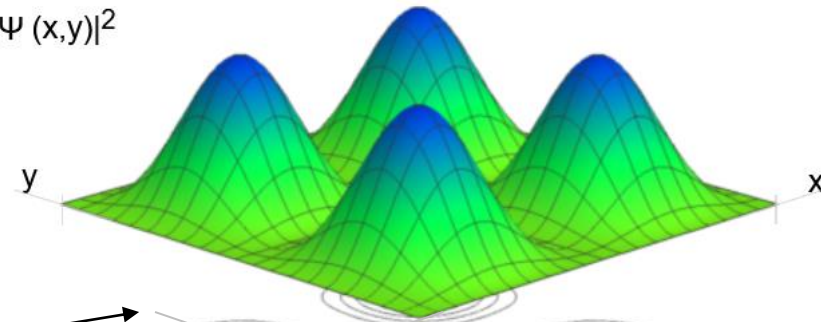
# Základy vlnovej mechaniky

- 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 vlnovej mechaniky

- Opis všeobecného ovplyvnenia elektrónu

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

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

Schrödingerova rovnica

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

vlastná funkcia operátora  $\hat{H}$

# Základy vlnovej mechaniky

- operátor pre kinetickú energiu jedného elektrónu

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

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

- potenciálna energia jedného elektrónu v dôsledku priťahovania jadrom

elementárny náboj  $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$  C  $\longrightarrow$   
permitivita vákua  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  C.V<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>  $\longrightarrow$

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

- kompletný operátor energie (hamiltonián) elektrónu v atóme vodíka

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

# Atóm vodíka

- Najjednoduchší systém, ktorý má význam pre chémiu je atóm vodíka
- Kompletná diferenciálna rovnica, ktorej riešením sú možné stavy elektrónu v atóme vodíka a im zodpovedajúce energie

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

- Túto konkrétnu rovnicu vieme riešiť presne (vieme dostať „vzorce“)

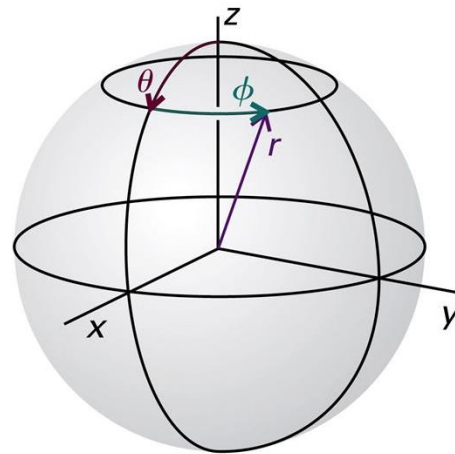
# Atóm vodíka

- Keďže atómové jadro je voči atómu veľmi malé, jeho elektrostatický potenciál bude symetrický → očakávame pre atóm vodíka guľový tvar
- Sféricke 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

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

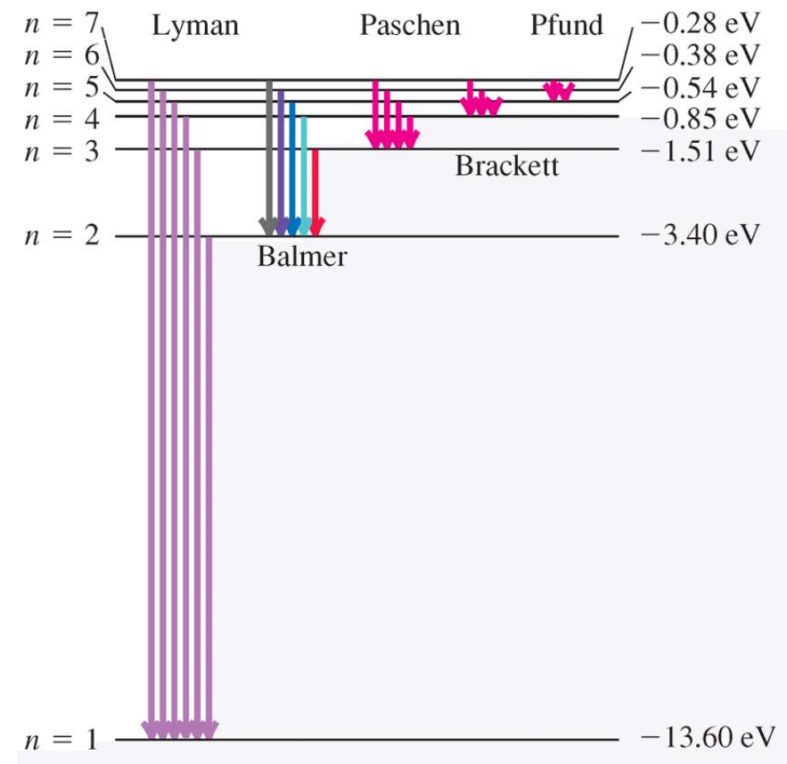
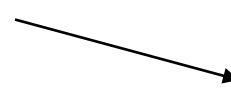
# Atóm vodíka

- Riešiť uvedenú rovnicu znamená nájsť všetky funkcie  $\Psi(r, \theta, \varphi)$  a im zodpovedajúce energie, ktoré tej diferenciálnej rovnici vyhovujú
- Takýchto riešení je nekonečne veľa

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

- 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 (vrstve) zodpovedá  $n^2$  možných vlnových funkcií (stavov) elektrónu, hovoríme, že 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.**

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

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

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

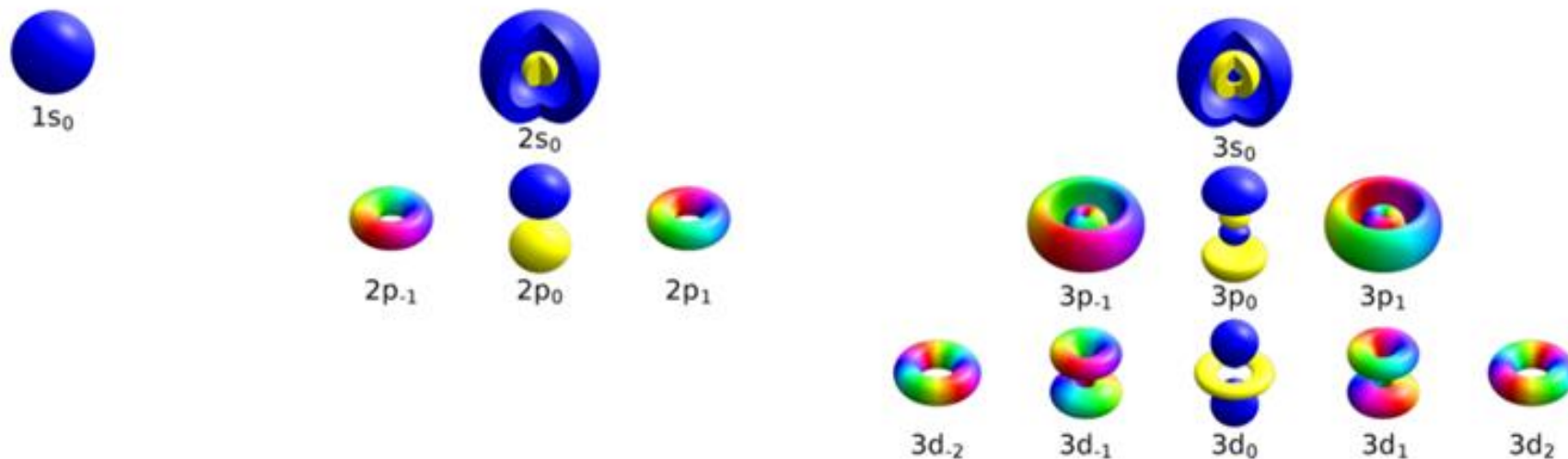
...

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

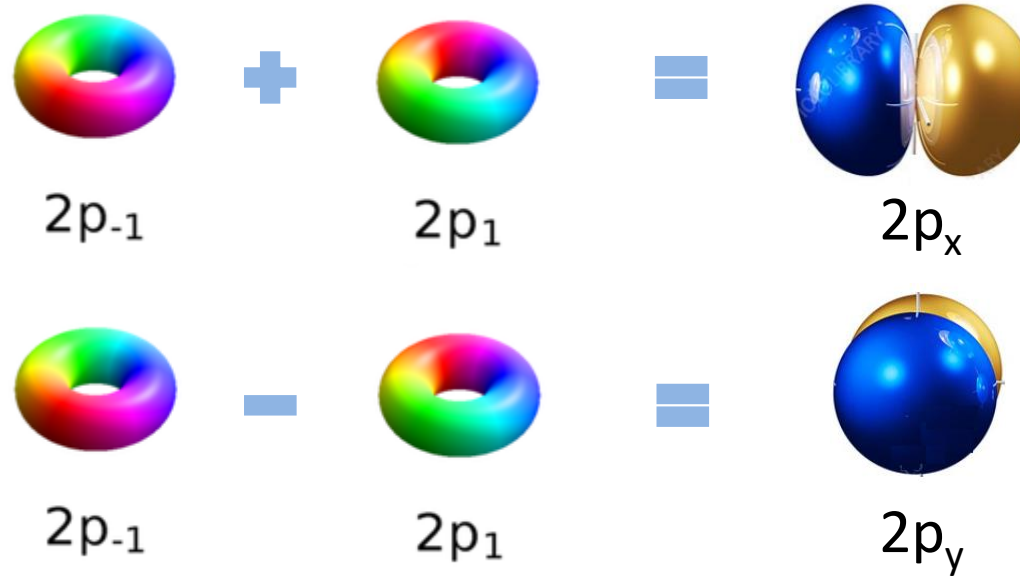
- V chémii pod pojmom (atómový) orbitál bežne chápeme jeho grafické znázornenie
- Kladná a záporná časť jedoelektrónovej vlnovej funkcie (orbitálu) sa zvykne znázorňovať rozdielnymi farbami (napr. žltou a modrou), komplexná časť pestrými farbami\*



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

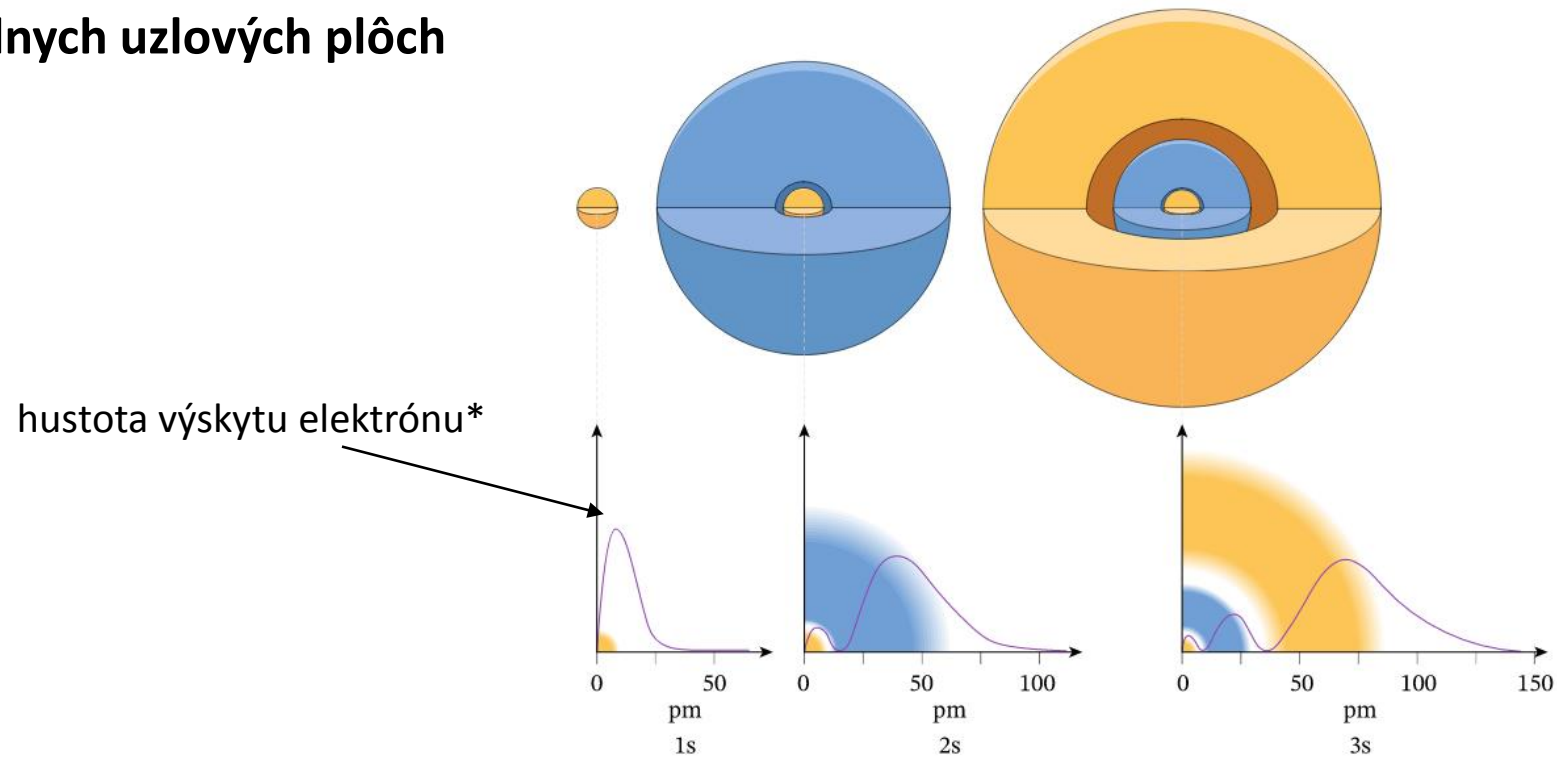
# Atómové orbitály

- Orbitály typu  $p$ ,  $d$  a  $f$  sa v chémii používajú v transformovanej podobe  $(p_{-1}, p_0, p_{+1}) \rightarrow (p_x, p_y, p_z)$  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

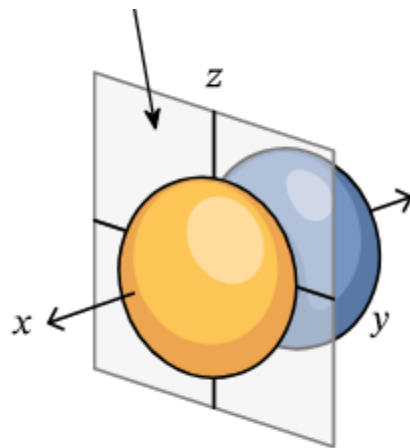


\* v chémii často za orbitál nesprávne označujeme oblasť priestoru kde je 95%-ná pravdepodobnosť výskytu elektrónu

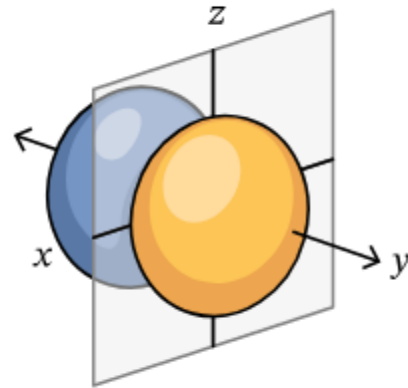
# Atómové orbitály

- 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**

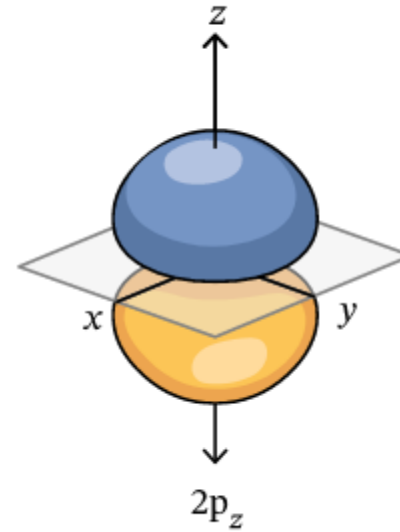
angulárna uzlová plocha



$2p_x$



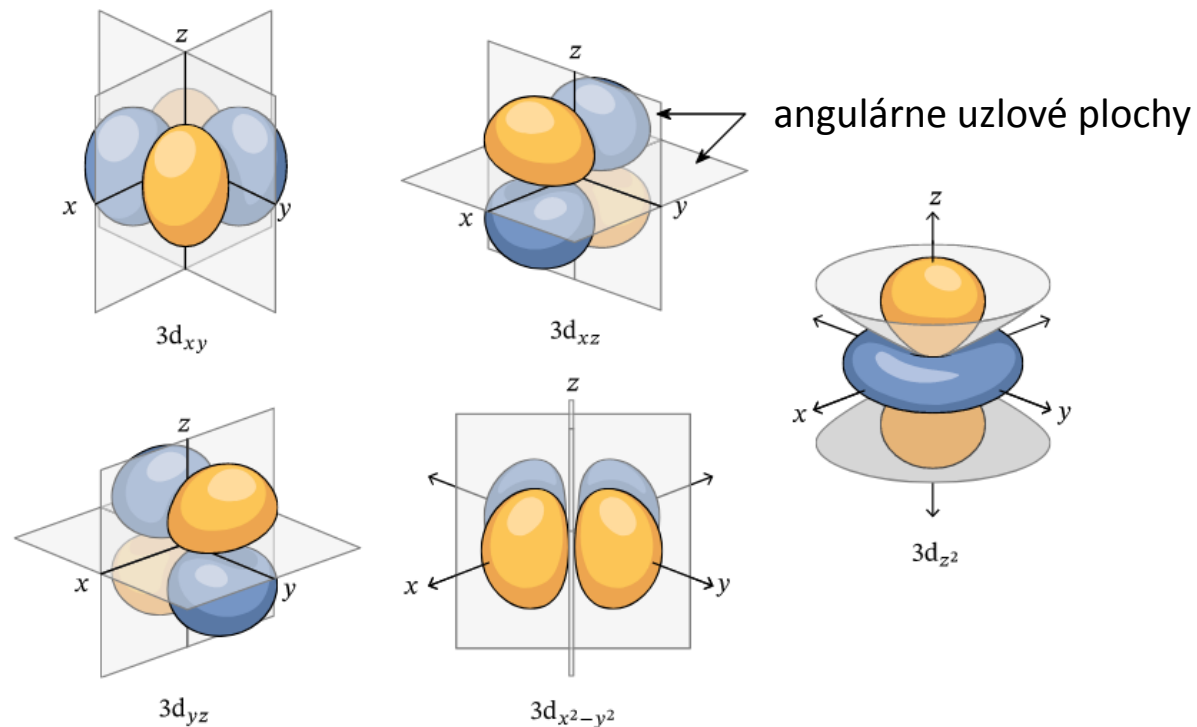
$2p_y$



$2p_z$

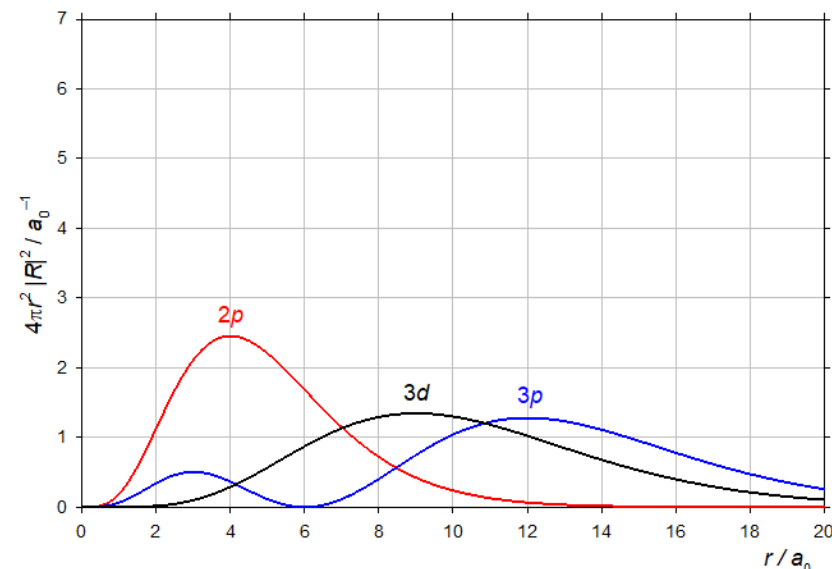
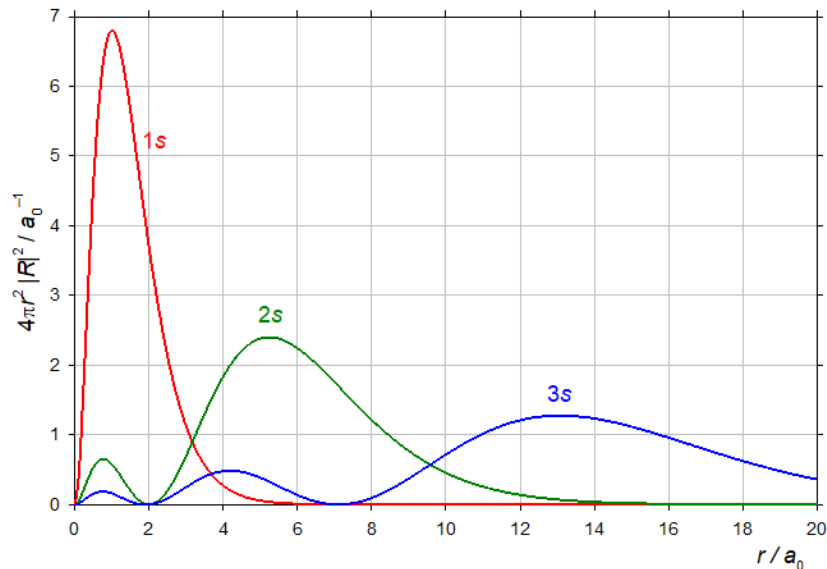
# Atómové orbitály

- 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:

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

- Presné riešenie vlnovej funkcie pre atóm He a ani žiadne ťažšie atómy už nie je známe



# Viacelektrónové atómy

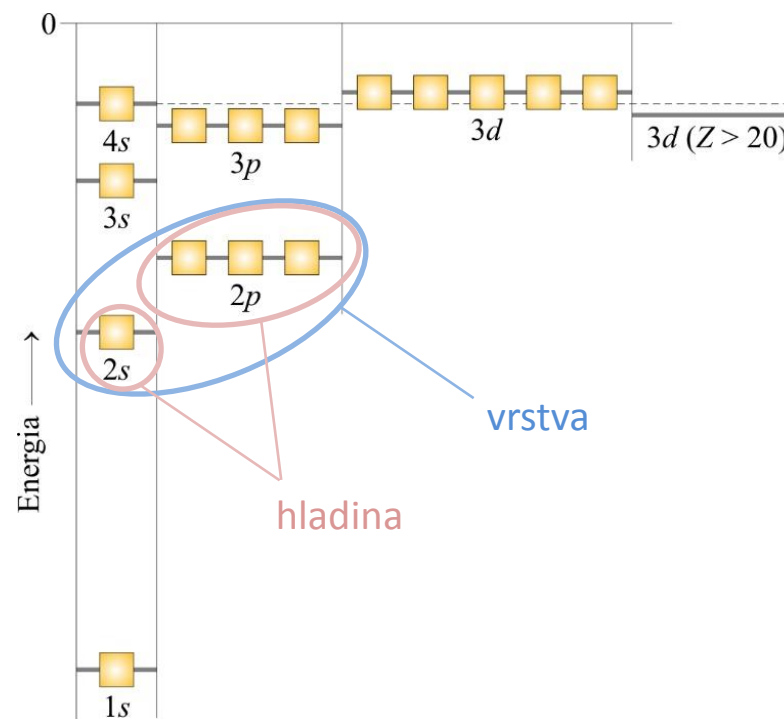
- Orbitály vo viacelektrónových atómoch už nie sú navzájom nezávislé

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

- 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** (vdďaka tomu môžeme naďalej používať zavedené kvantové čísla )

# 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

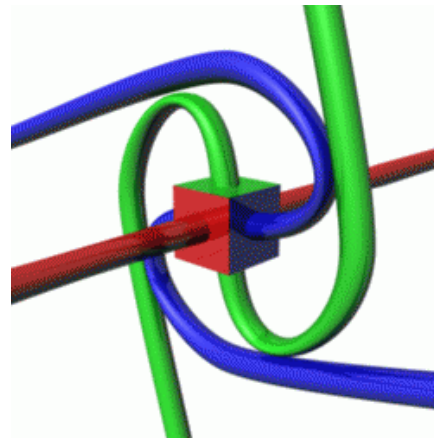
# Elektrónová konfigurácia atómov

- 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 nevyplýva zo Schrödingerovej rovnice, 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  $\downarrow$ .

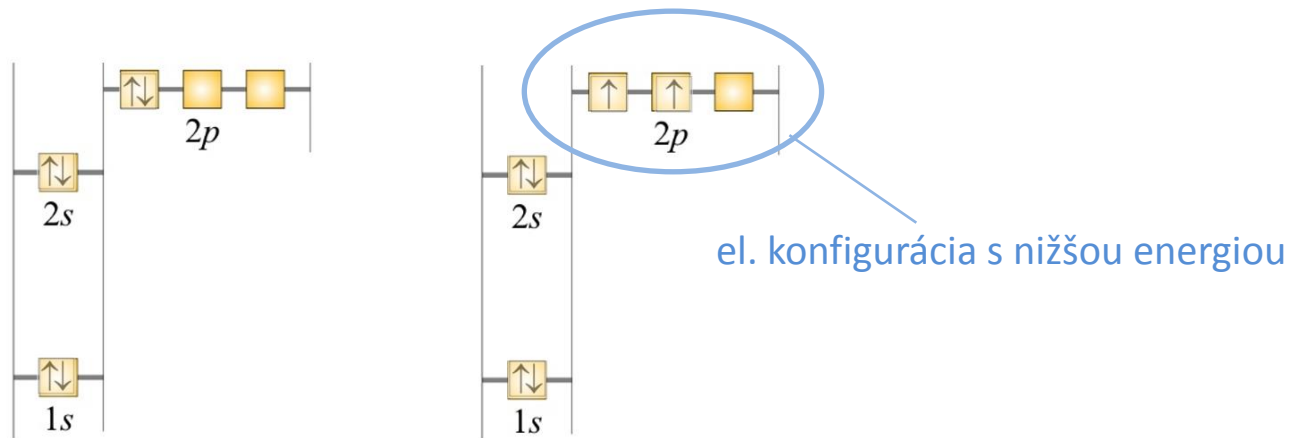


# Elektrónová konfigurácia atómov

- **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, označujeme ich ako **spárené**, ak je elektrón sám, označujeme ho ako **nespárený**

# 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 nespárené elektróny majú rovnaký spin.**



# Elektrónová konfigurácia atómov

Prvok	1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	skrátенý zápis elektrónovej konfigurácie atómu
<sub>1</sub> H	↑					1s <sup>1</sup>
<sub>2</sub> He	↑↓					1s <sup>2</sup>
<sub>3</sub> Li	↑↓	↑				[He]2s <sup>1</sup>
<sub>4</sub> Be	↑↓	↑↓				[He]2s <sup>2</sup>
<sub>5</sub> B	↑↓	↑↓	↑			[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>
<sub>6</sub> C	↑↓	↑↓	↑	↑		[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>
<sub>7</sub> N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>
<sub>8</sub> O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>
<sub>9</sub> F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>
<sub>10</sub> Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>



# Elektrónová konfigurácia atómov

- 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 atómov

- 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



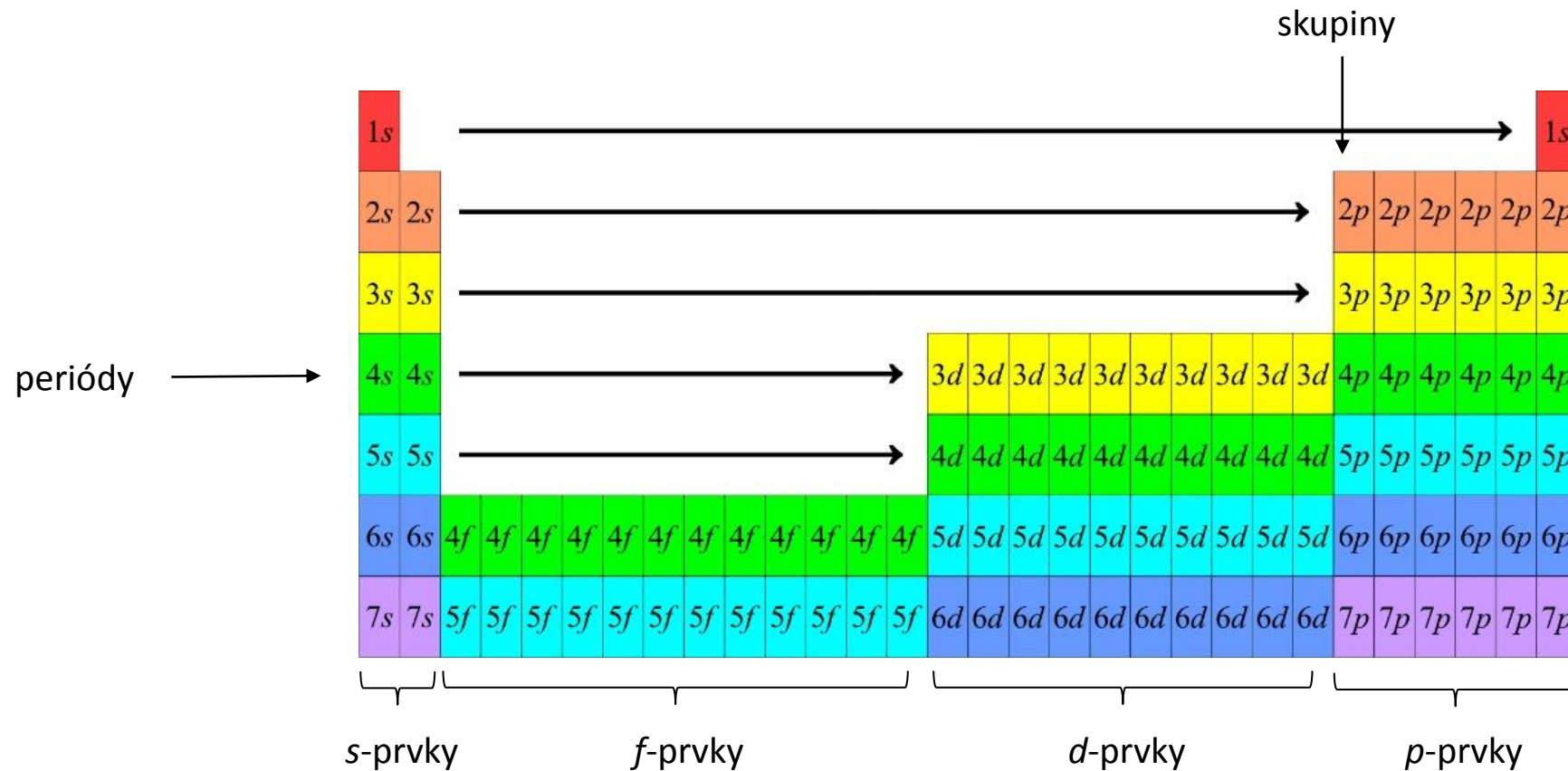
## 2. část: Periodicita atomových vlastností

# Periodický systém prvkov

- **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

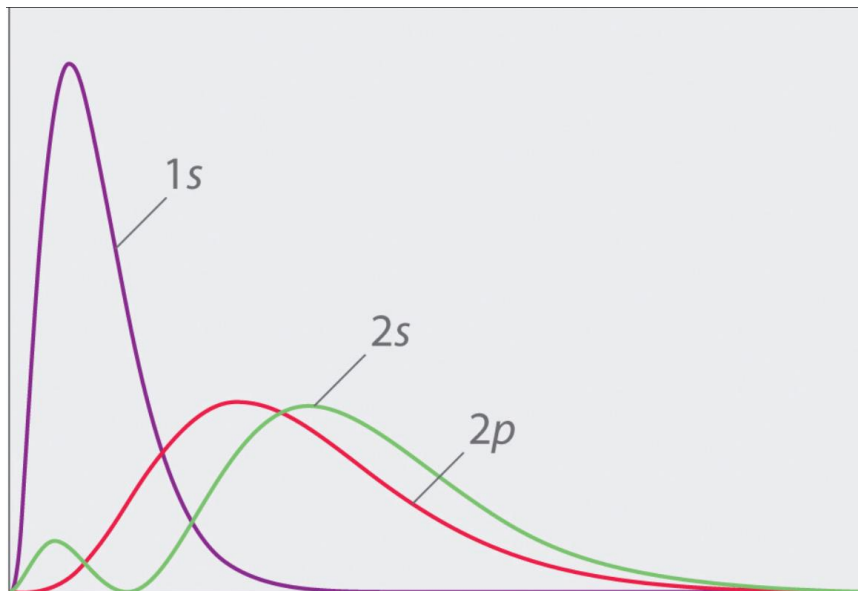
# Periodický systém prvkov

- Výstavbový princíp je vhodným podkladom pre klasifikáciu prvkov na základe elektrónovej konfigurácie ich atómov



# Atómový polomer

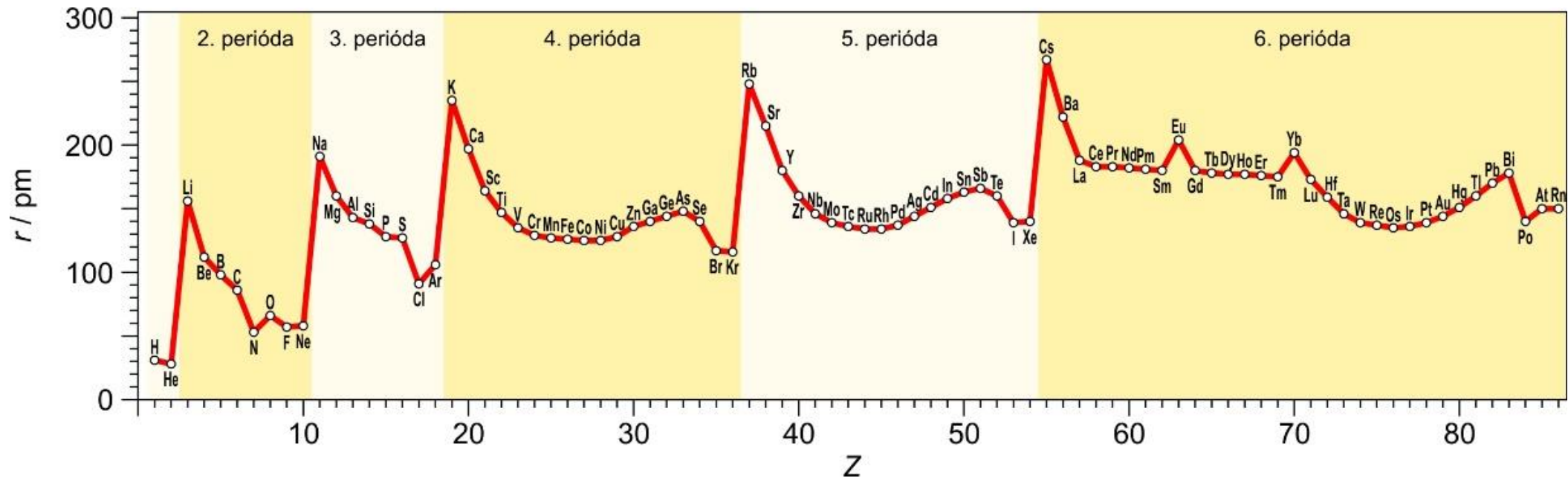
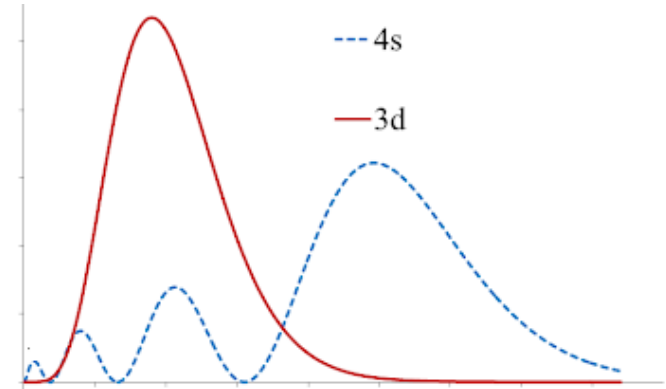
- Elektróny v orbitáloch typu  $s$  a  $p$  majú maximum výskytu v približne rovnakej vzdialenosti od jadra a navzájom sa iba slabo odpudzujú, preto v perióde zľava doprava budú pociťovať väčší **efektívny náboj jadra** a atómové polomery  $s$ -prvkov a  $p$ -prvkov budú klesať. Zhora nadol sa už tento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



1						18	
H						He	
•						•	
31	2					28	
Li	Be	13	14	15	16	17	Ne
•	•	B	C	N	O	F	•
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

- Elektróny vo valenčných orbitáloch typu  $d$  majú maximum výskytu bližšie k jadrú ako elektróny vo valenčnom orbitáli typu  $s$ , preto keď budú viac ako spoločne zaplnené, budú znižovať efektívny náboj jadra a atómové polomery  $d$ -prvkov budú zľava doprava najskôr klesať, potom stúpať



# Iónový polomer

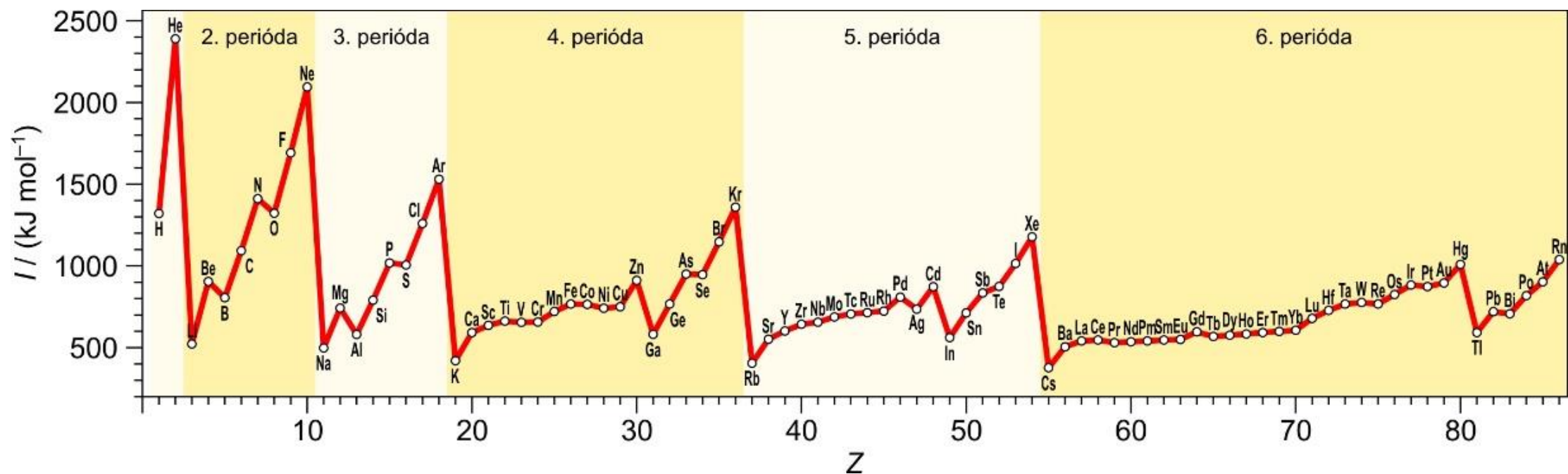
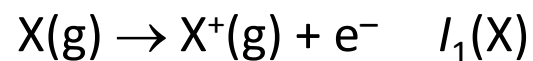
- Pre iónové polomery sú trendy v rámci tabuľky rovnaké, pričom pre katióny platí, že ich polomer je menší ako polomer zodpovedajúceho atómu a pre anióny naopak

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



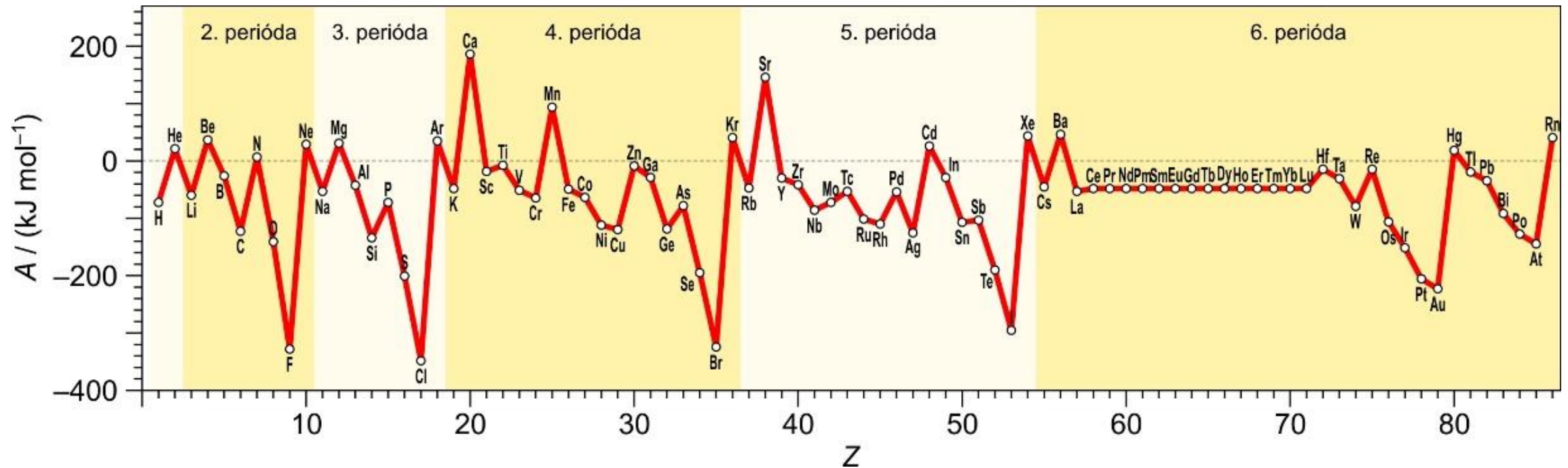
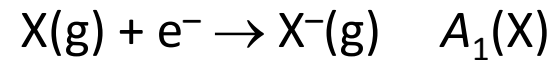
# Ionizačná energia

- **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

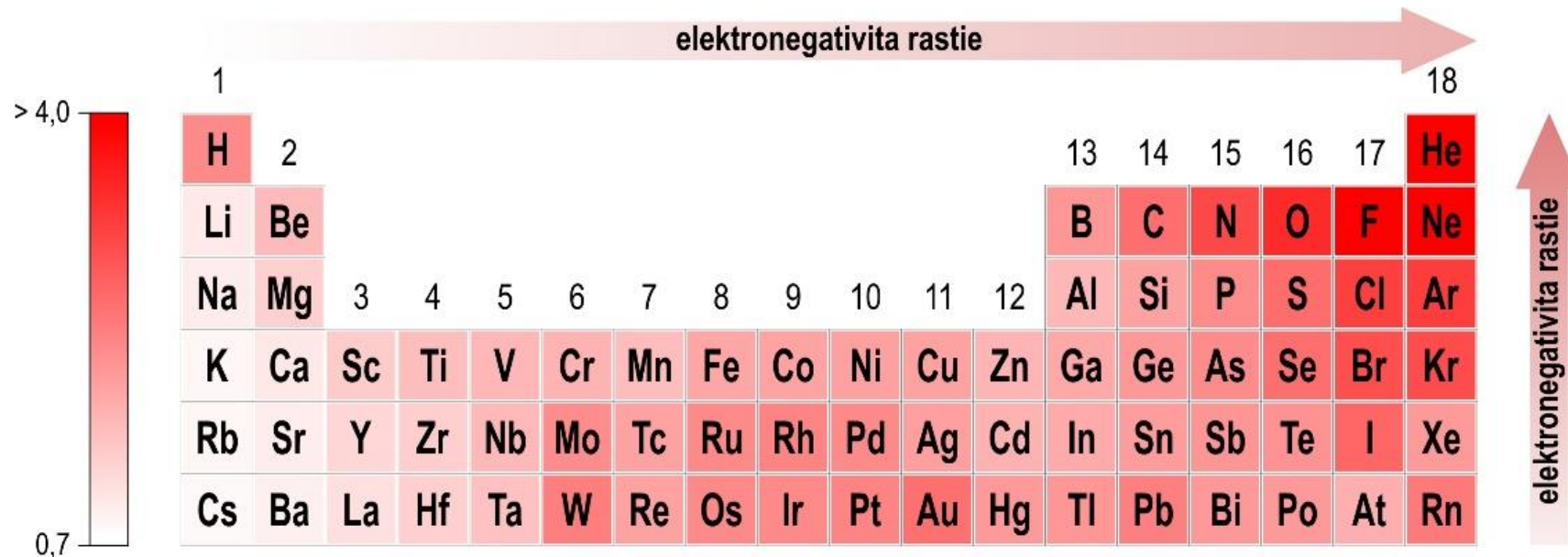
- **Prvá elektrónová afinita**  $A$  je zmena vnútornej energie pri prijatí elektrónu izolovanou časticou. Udáva sa v jednotkách  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  alebo  $\text{eV}$ .



# Paulingova elektronegativita

- Paulingova elektronegativita bola odvodená z rozdielu nameranej a očakávanej energie chemickej väzby v dvojatómových molekulách  $\Delta D$ .

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



Ďakujem za pozornosť