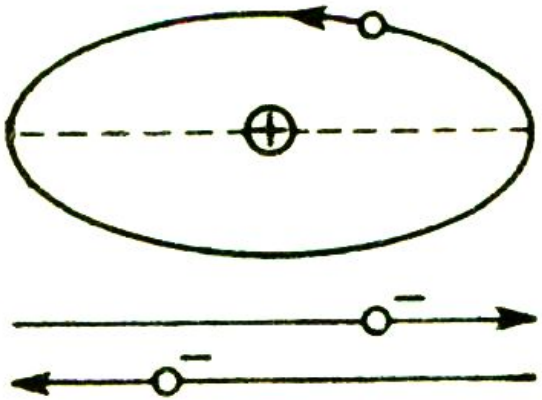
Elektronowa struktura atomu

Model atomu Bohra – oparty na teorii klasycznych oddziaływań elektrostatycznych



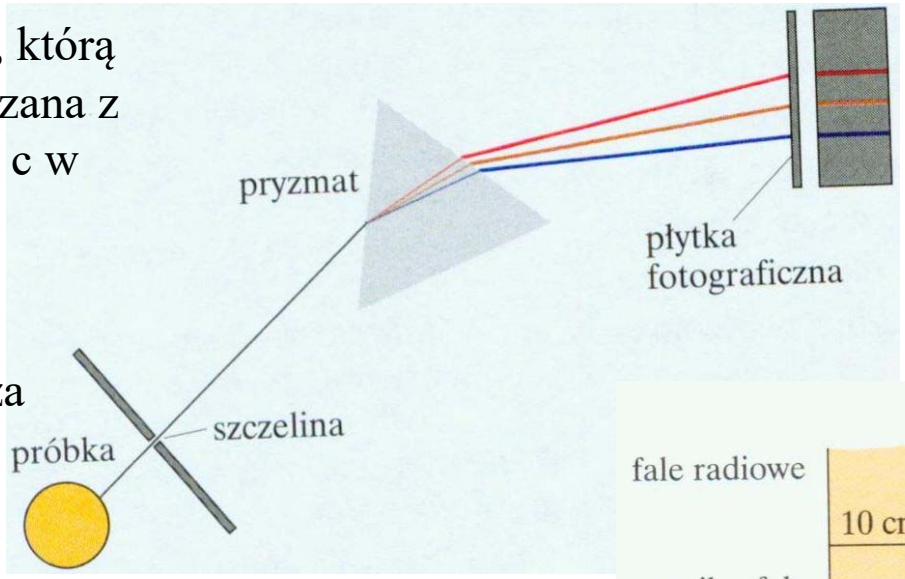
Elektrony mogą przebywać tylko w określonych stanach, zwanych stacjonarnymi, o określonej energii

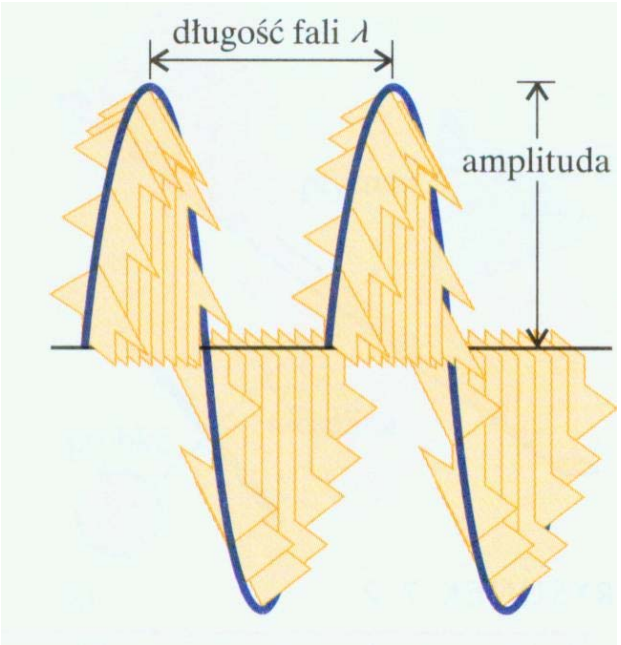
1. Elektron w stanie stacjonarnym nie promieniuje, natomiast elektron w stanie wzbudzonym, podczas przejścia do stanu o niższej energii, emituje kwant ($h\nu$) energii równy różnicy pomiędzy tymi stanami. (stała Plancka – $h = 6{,}62 \cdot 10^{-34}$ J · s)
2. Stanami dozwolonymi dla ruchu elektronów są stany, w których moment pędu elektronu jest wielkością stałą

Światło jest falą elektromagnetyczną, którą charakteryzuje długość fali λ i powiązana z nią częstotliwość ν. Prędkość światła c w próżni jest stała.

$$c = \lambda\nu$$

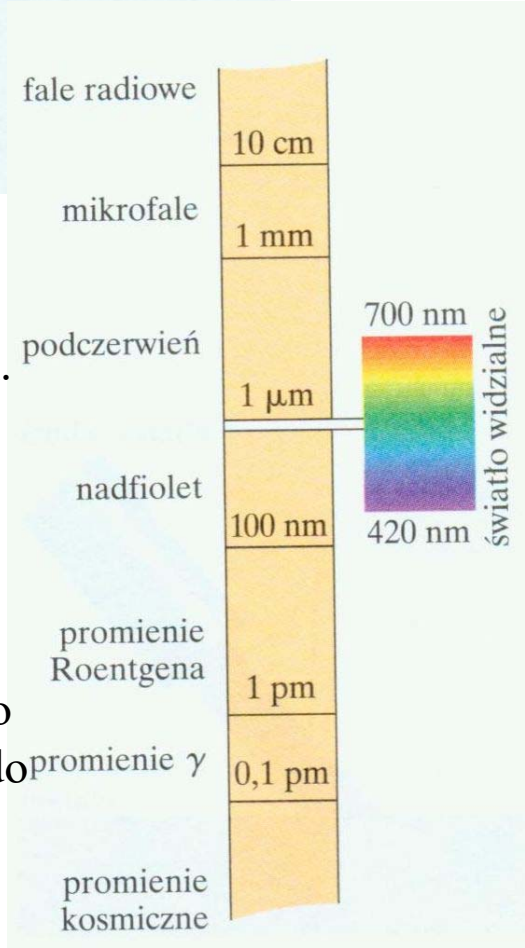
Im większa częstotliwość, tym krótsza fala i odwrotnie, im dłuższa fala Tym mniejsza częstotliwość.





Światło białe po przejściu przez pryzmat ulega rozszczepieniu na składowe o różnych częstotliwościach. Daje to tzw. widmo.

Światło widzialne jest tylko fragmentem widma promieniowania elektromagnetycznego, rozciągającego się od promieniowania kosmicznego do prądu elektrycznego.



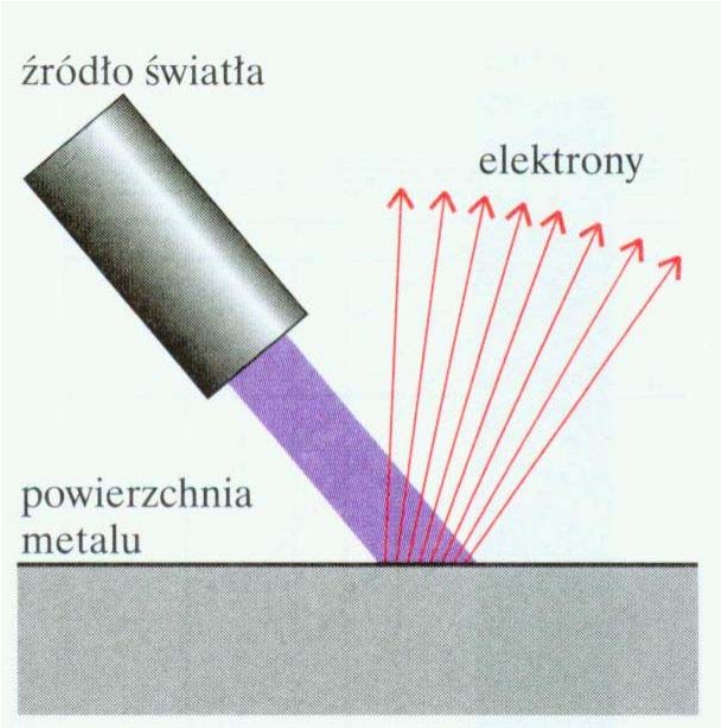
Efekt fotoelektryczny

Fala elektromagnetyczna jest kwantowana. Najmniejsza możliwa porcja wypromieniowanej energii nosi nazwę fotonu.

Energia fotonu jest zależna od częstotliwości promieniowania. Im większa częstotliwość, a więc im krótsza fala, tym większa energia fotonów:

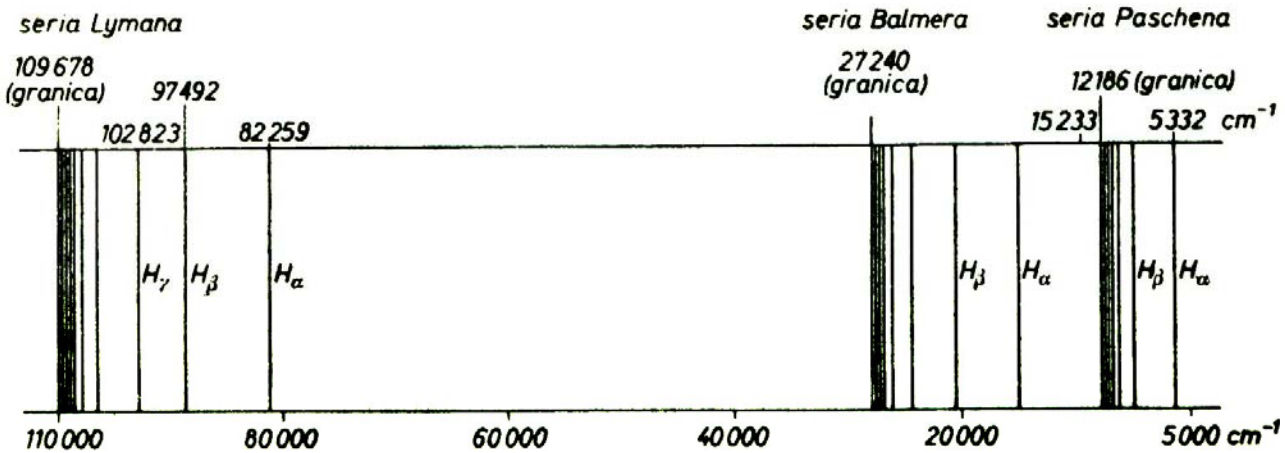
$$E = h\nu$$

Fotony promieniowania nadfioletowego mają energię wystarczającą do wybijania elektronów z atomów, lub do zrywania wiązań chemicznych. Jeszcze bardziej destruktywne są fotony rentgenowskie.



Obecność fotonów można udowodnić efektem fotoelektrycznym. Metal naświetlany pod pewnym kątem promieniowaniem o odpowiedniej częstości, emituje elektrony i staje się źródłem prądu. Energia fotonów musi być większa o wartości progowej, potrzebnej do oderwania elektronu. Nadmiar energii jest zamieniany na prędkość elektronu.

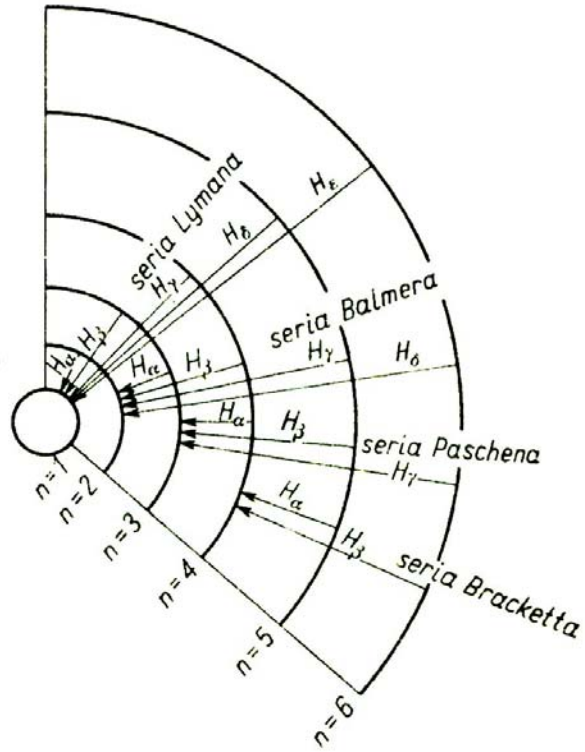
Widmo atomu wodoru



$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 2,3,\ldots$$

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 3,4,\ldots$$

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 4,5,\ldots$$



Dualizm korpuskularno-falowy

Elektrony uwięzione z atomie mogą przyjmować tylko określone wartości energii, tak jak struny mogą drgać tylko z dokładnością do połówek fali.

Hipoteza de Broglie'a – z każdą cząstką materii o masie m i prędkości v związana jest fala o długości λ, określona wzorem:

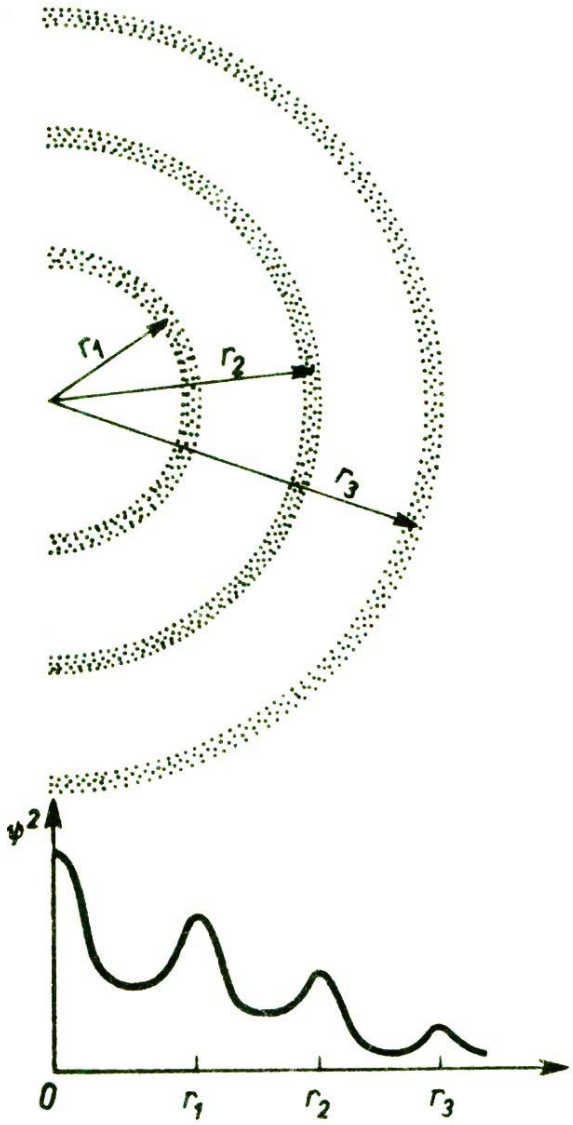
$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

Doświadczenie Thomsona – dyfrakcja wiązki elektronów przez cienką folię metalu - potwierdzenie falowego charakteru elektronów.

Równanie falowe de Broglie'a dla elektronów

$$\lambda_e = \frac{h}{m_e u}$$

$c >> u$ i $m_e > m$ to $\lambda > \lambda_e$



Zasada nieoznaczoności Heisenberga

Cząstki o małych masach i dużych prędkościach uwidaczniają w większym stopniu swój charakter falowy. Ponieważ nie da się określić położenia fali – fala rozciąga się w całej przestrzeni, również dla cząstek subatomowych nie można ustalić jednocześnie położenia i prędkości (pędu).

Dla elektronów można podać jedynie obszar w którym prawdopodobieństwo jego znalezienia jest największe.

Obszar ten można wyznaczyć rozwiązując odpowiednie równanie funkcji falowej. Funkcję falową opisującą położenie elektronu nazywamy orbitalem.

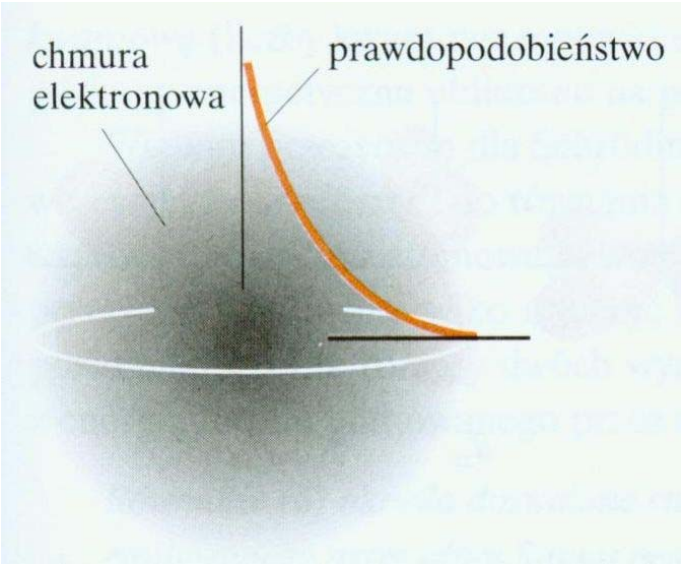
Równanie Schrödingera – równanie falowe umożliwiające obliczenie kształtu fali związanej z dowolną cząstką.

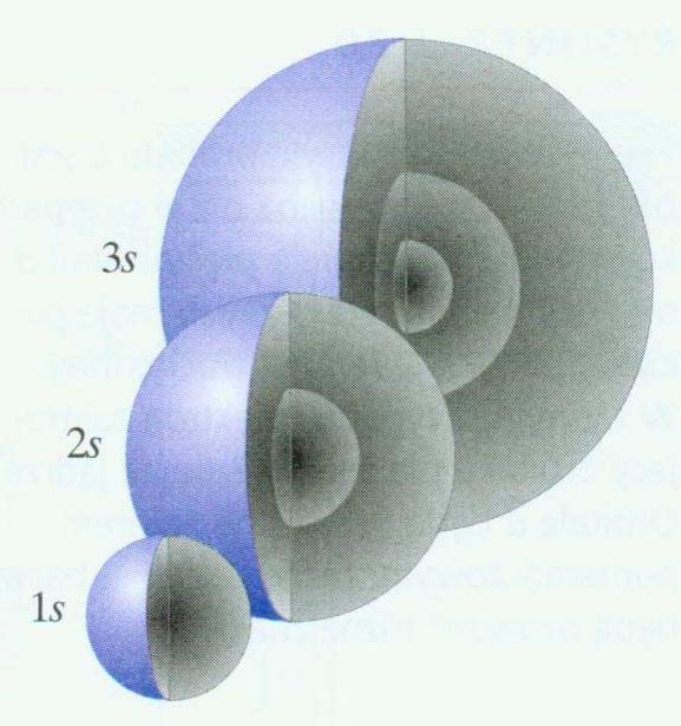
Orbitale atomowe – obrazowo przedstawiają chmurę wokół jądra atomu, której gęstsze obszary wskazują większe prawdopodobieństwo znalezienia elektronu.

Ponieważ gęstość chmury elektronowej nigdy nie maleje do zera, orbitale przedstawia się jako powierzchnie graniczne.

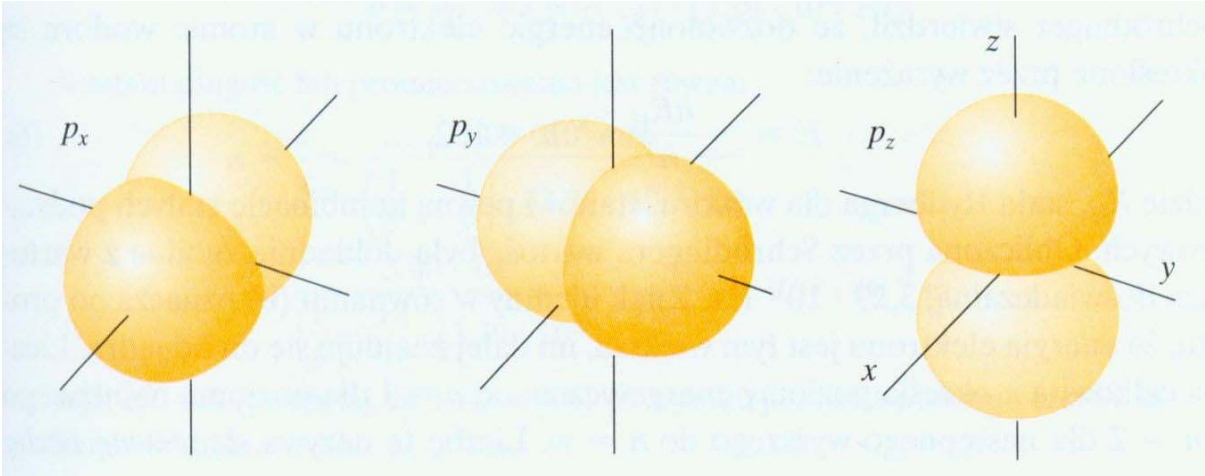
Poniżej przedstawiono orbital typu s, oraz jak zmienia się prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w zależności od odległości od jądra dla kolejnych poziomów energetycznych.

Symetria orbitali typu s jest kulista – prawdopodobieństwo zmienia się w taki sam sposób, niezależnie od kierunku oddalania się od jądra.

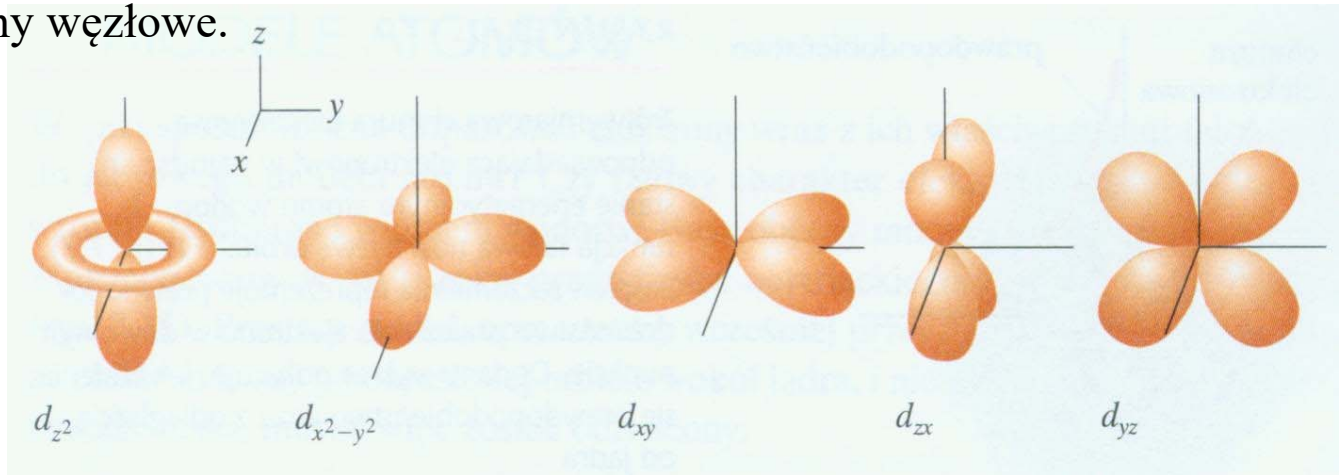




Innym typem orbitali są orbitale typu p. Są możliwe trzy orientacje orbitali typu p, dla których gęstość elektronowa rozkłada się wokół osi układu współrzędnych, czyli dla pojedynczego elektronu prawdopodobieństwo znalezienia na orbitalu p jest zależne od kierunku. Orbitale typu p posiadają również płaszczyznę węzłową, na której prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest zerowe.



Bardziej skomplikowane kształty mają orbitale typu d i f. Dla orbitali typu d istnieją po dwie płaszczyzny węzłowe.

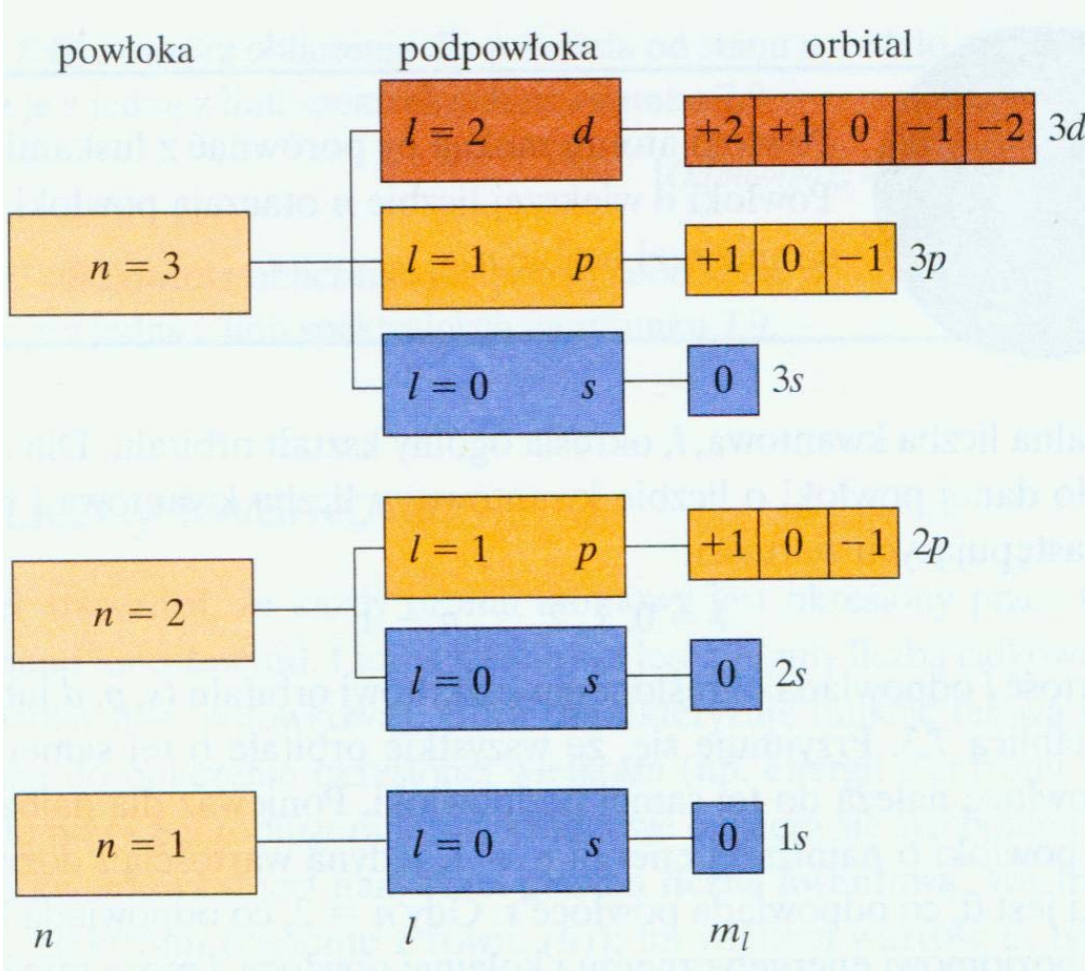


Każdy orbital jest określony przez trzy liczby zwane liczbami kwantowymi, które wychodzą w rozwiązaniu równania Schrödingera :

1. Główna liczba kwantowa, która przyjmuje wartości liczb naturalnych: n = 1, 2, 3, ... Określa powłokę (energię danego poziomu) i podaje wielkość orbitalu. Im elektron jest dalej od jądra, tym jego energia jest większa. Cały atom natomiast dąży do minimalizacji energii.

2. Poboczna (orbitalna) liczba kwantowa, przyjmuje wartości: l = 0, 1, 2, ..., n-1. Określa podpowłokę i jest odpowiedzialna za kształt orbitalu.

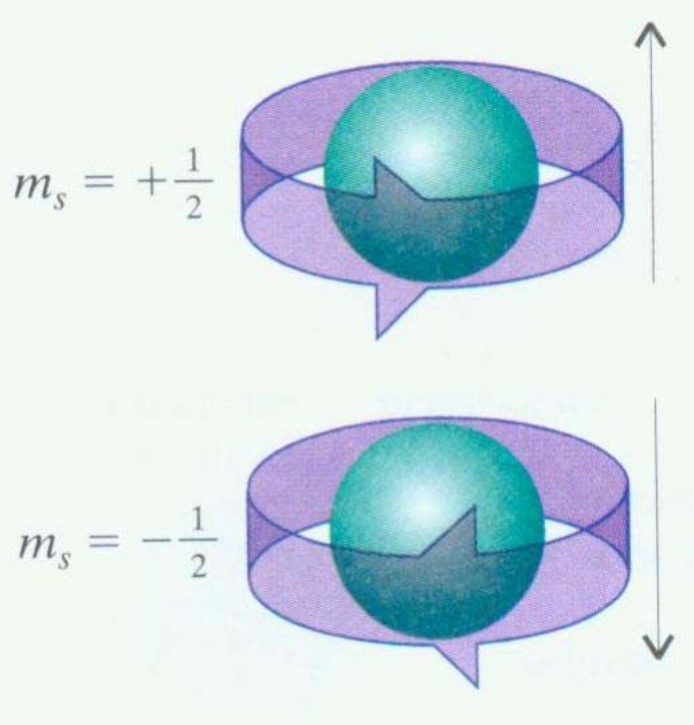
3. Magnetyczna liczba kwantowa, przyjmuje wartości m = –l, ...0...+l i określa orbitale podpowłoki, a zarazem kierunek największej gęstości elektronów.



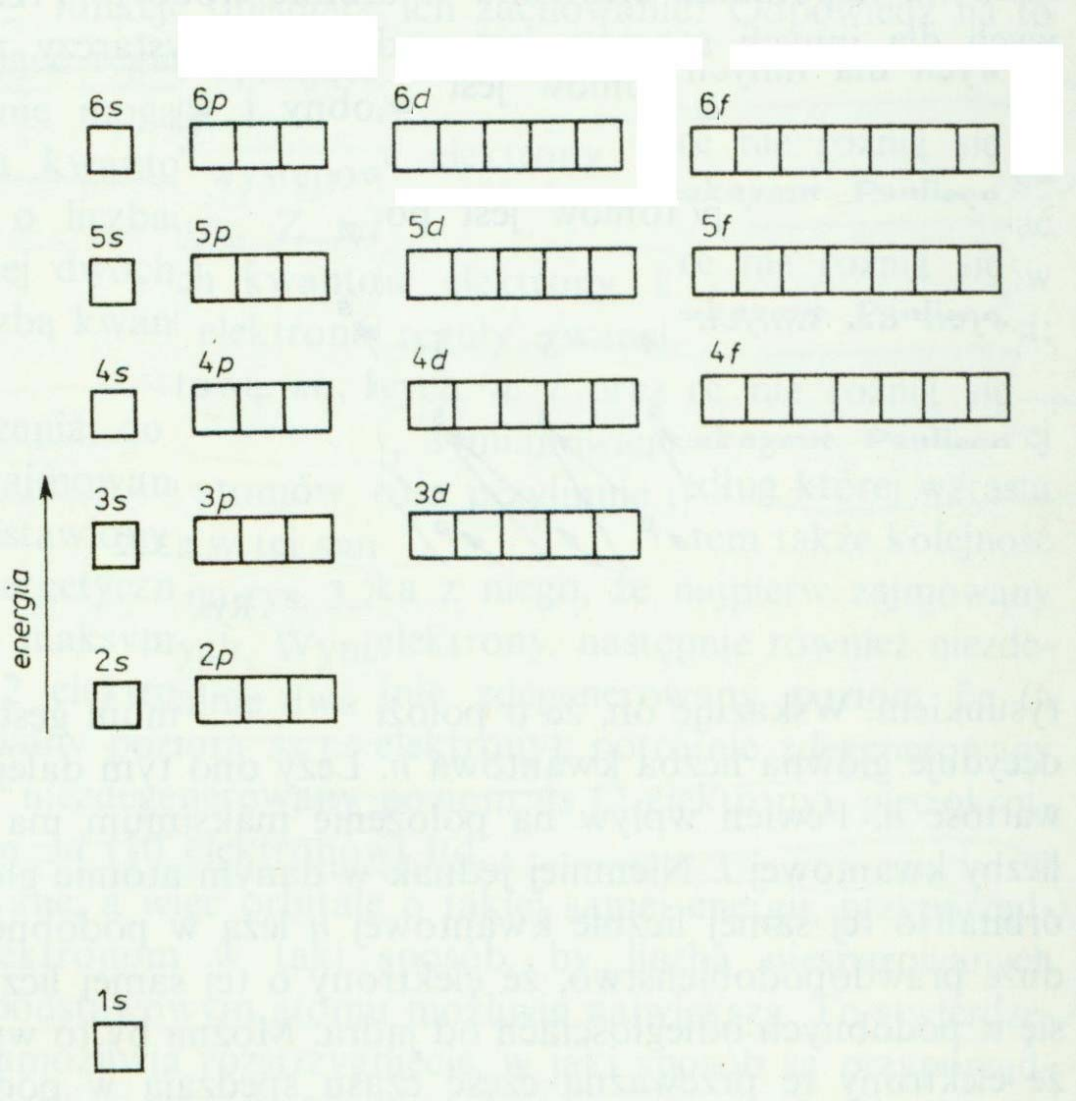
Niewielkie odchylenia linii spektralnych na widmie atomowym wodoru doprowadziły do odkrycia spinu elektronu.

Najbliższą klasyczną analogią dla spinu jest rotacja wokół osi elektronu. Są możliwe dwa różne spiny, a więc obroty w prawo lub w lewo. Dla opisu stanu elektronu należy więc podać oprócz głównej, pobocznej i magnetycznej liczby kwantowej, również jego spin, który przyjmuje wartości: -1/2 i +1/2.

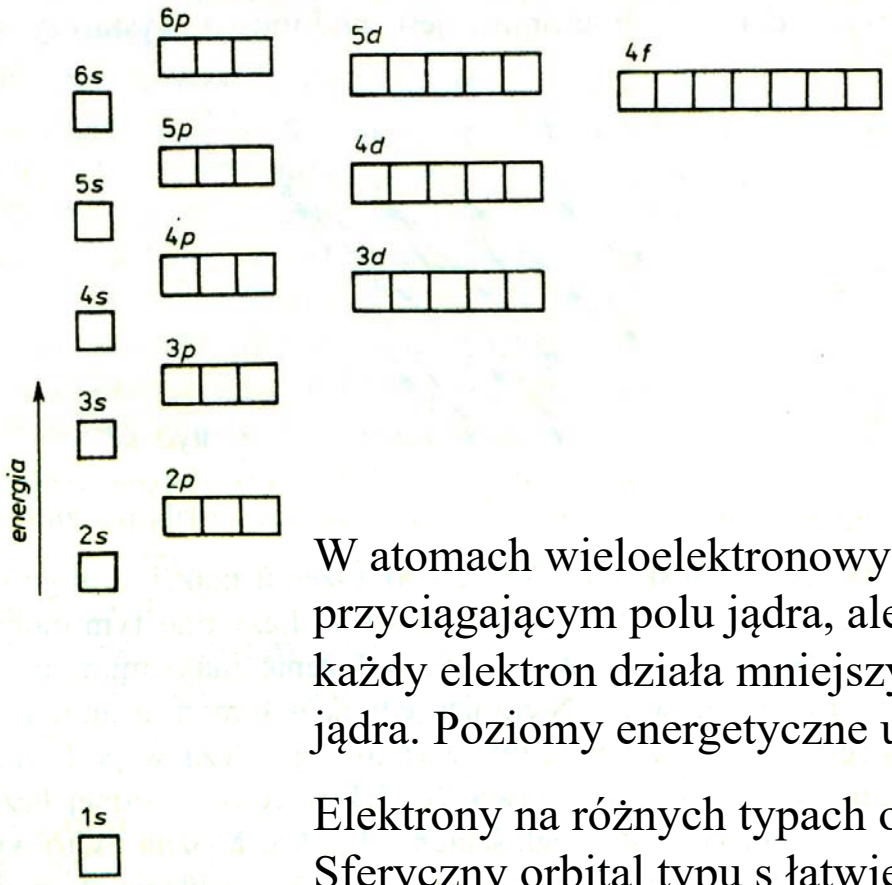
W atomie nie mogą istnieć dwa elektrony o takim samym zestawie liczb kwantowych, muszą różnić się co najmniej spinem. Oznacza to, że każdy orbital może pomieścić najwyżej dwa elektrony.

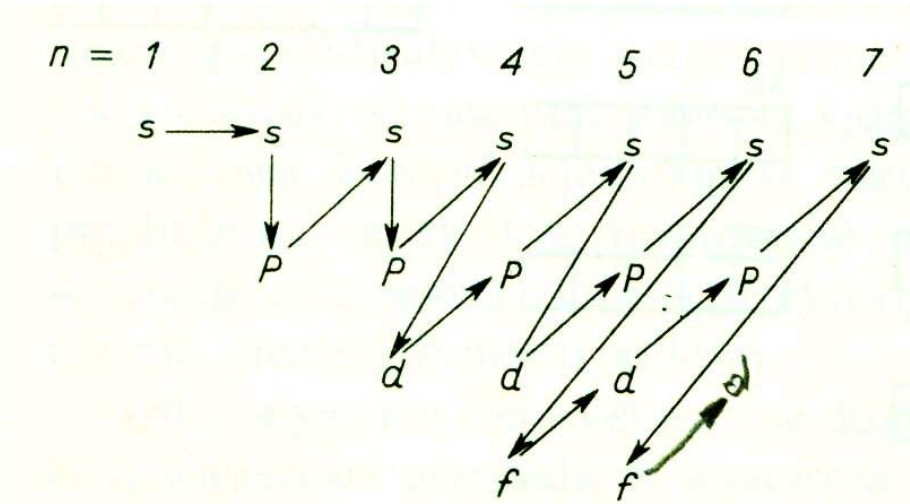


Poziomy energetyczne dla atomu wodoru



Rozkład poziomów energetycznych i kolejność obsadzania orbitali dla atomów wieloelektronowych





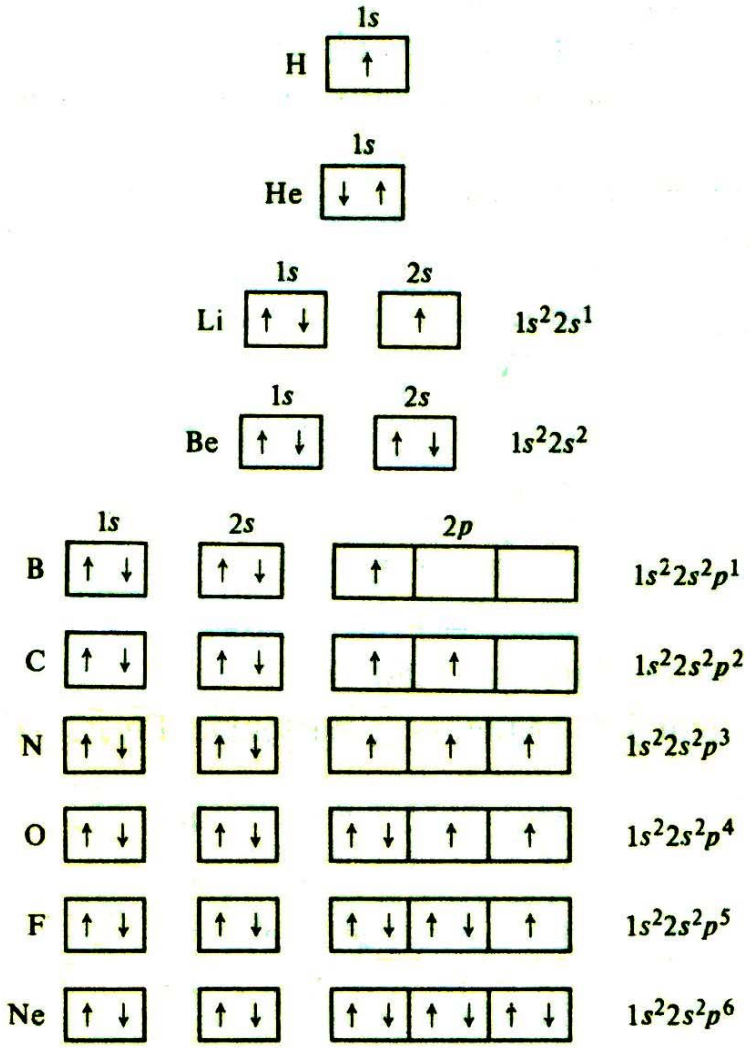
W atomach wieloelektronowych, elektrony znajdują się nie tylko w przyciągającym polu jądra, ale również odpychają się między sobą. Dlatego na każdy elektron działa mniejszy efektywny ładunek dodatni, pochodzący od jądra. Poziomy energetyczne ulegają zróżnicowaniu energetycznemu.

Elektrony na różnych typach orbitali są w różnym stopniu ekranowane. Sferyczny orbital typu s łatwiej wnika w głąb atomu niż ukierunkowany orbital p lub d.

Zasady obsadzania orbitali elektronami.

1. Orbitale są obsadzane elektronami wg wzrastającej energii: najpierw najmniej energetyczne orbitale 1s, potem orbitale drugiej powłoki 2s i 2p itd.
2. Elektrony muszą spełniać zasadę zwaną zakazem Pauliego: dowolny orbital może być obsadzony przez najwyżej dwa elektrony. Gdy dwa elektrony zajmują ten sam orbital, ich spiny muszą być sparowane (o przeciwnych znakach).
3. Wszystkie orbitale tej samej podpowłoki mają jednakową energię, ale jeśli w danej podpowłoce jest dostępnych kilka orbitali, najpierw zajmowane są wolne orbitale, a dopiero później następuje parowanie elektronów – reguła Hunda.
4. Po wypełnieniu wszystkich orbitali danej powłoki, powłoka zostaje zamknięta i następny elektron musi zająć miejsce na najniższym orbitalu powłoki bardziej zewnętrznej.
5. Elektrony zewnętrznej powłoki nazywa się elektronami walencyjnymi.

Obsadzenie orbitali elektronami dla pierwszych dziesięciu pierwiastków



Zmodyfikowany układ okresowy pierwiastków – według kolejności zapełniania orbitali

Układ okresowy

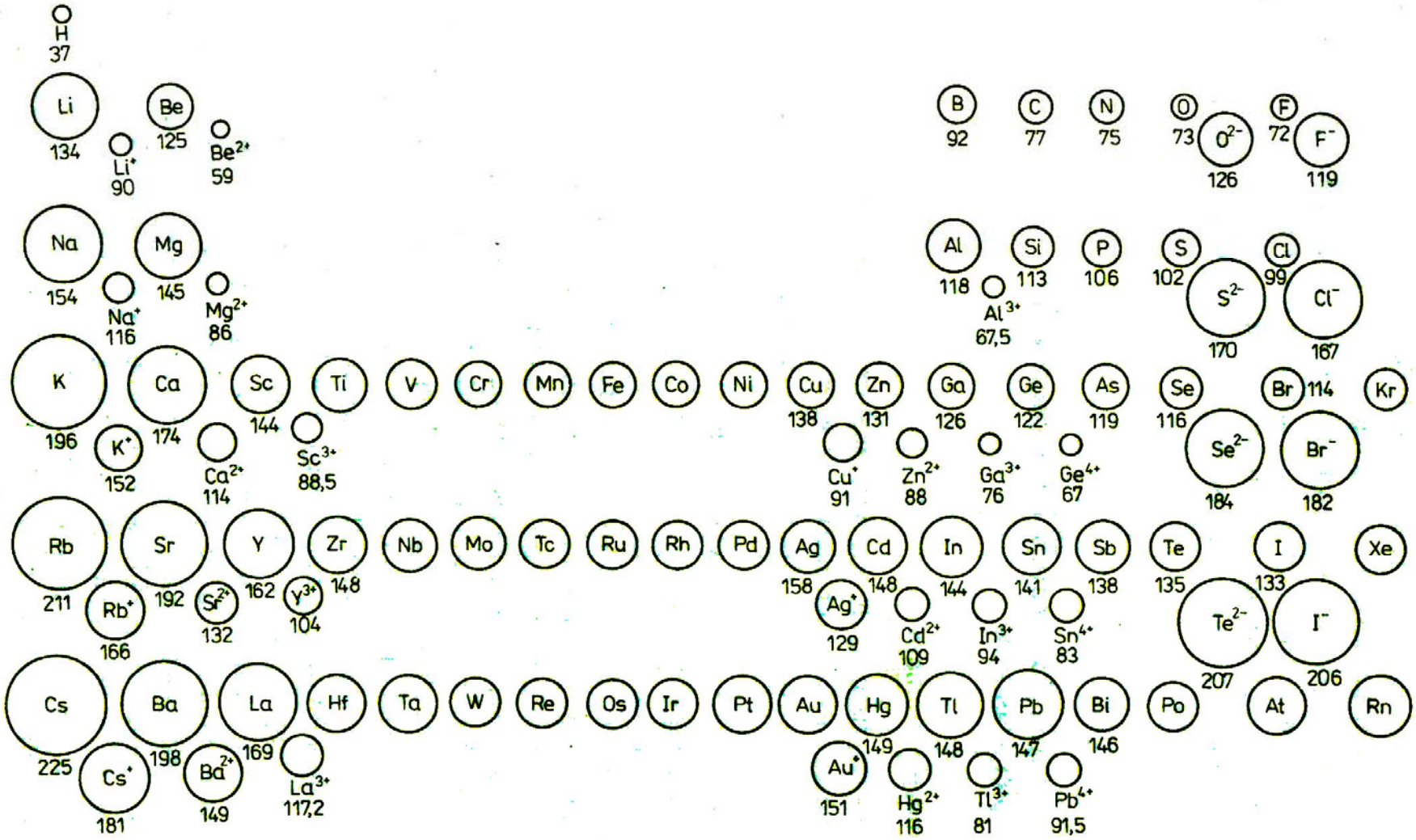
← s →	← p →						← d →										← f →													
H 1	He 2																													
Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10																							
Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18																							
K 19	Ca 20							Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30													
		Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36																							
Rb 37	Sr 38							Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48													
		In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54																							
Cs 55	Ba 56							La 57										Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
									Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80													
		Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86																							
Fr 87	Ra 88							Ac 89										Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103
									Unq 104	Unp 105	Unh 106																				
← pierwiastki grup głównych →								← pierwiastki zewnętrznoprzejściowe →										← pierwiastki wewnętrznoprzejściowe →													

Układ okresowy pierwiastków

Okres	Grupa I	II											III	IV	V	VI	VII	0
1	1 H 1,008																	2 He 4,003
2	3 Li 6,941	4 Be 9,012											5 B 10,81	6 C 12,011	7 N 14,007	8 O 15,999	9 F 18,998	10 Ne 20,179
3	11 Na 22,990	12 Mg 24,305	Pierwiastki przejściowe										13 Al 26,982	14 Si 28,086	15 P 30,974	16 S 32,06	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948
4	19 K 39,098	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Ti 47,90	23 V 50,941	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	26 Fe 55,847	27 Co 58,933	28 Ni 58,70	29 Cu 63,546	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,922	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80
5	37 Rb 85,468	38 Sr 87,62	39 Y 88,906	40 Zr 91,22	41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43 Tc 98,906	44 Ru 101,07	45 Rh 102,906	46 Pb 106,4	47 Ag 107,868	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,904	54 Xe 131,30
6	55 Cs 132,905	56 Ba 137,33	57–71 *	72 Hf 178,49	73 Ta 180,948	74 W 183,85	75 Re 186,207	76 Os 190,2	77 Ir 192,22	78 Pt 195,09	79 Au 196,966	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,2	83 Bi 208,980	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra 226,025	89–103 †	104 Ku (257)	105 Ha (260)	106 ?	107 ?											

*	57 La 138,906	58 Ce 140,12	59 Pr 140,908	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	62 Sm 150,4	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,925	66 Dy 162,50	67 Ho 164,930	68 Er 167,26	69 Tm 168,934	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97
†	89 Ac (227)	90 Th 232,038	91 Pa 231,036	92 U 238,029	93 Np 237,048	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (249)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)

Okresowość promieni atomowych i jonowych pierwiastków



Wartości energii jonizacji pierwszego stopnia dla pierwiastków

Okres	Grupa I	II											III	IV	V	VI	VII	0
1	1 H 13,598																	2 He 24,587
2	3 Li 5,392	4 Be 9,322											5 B 8,298	6 C 11,260	7 N 14,534	8 O 13,618	9 F 17,422	10 Ne 21,564
3	11 Na 5,139	12 Mg 7,646	Pierwiastki przejściowe										13 Al 5,986	14 Si 8,151	15 P 10,486	16 S 10,360	17 Cl 12,967	18 Ar 15,759
4	19 K 4,341	20 Ca 6,113	21 Sc 6,54	22 Ti 6,82	23 V 6,74	24 Cr 6,766	25 Mn 7,435	26 Fe 7,870	27 Co 7,86	28 Ni 7,635	29 Cu 7,726	30 Zn 9,394	31 Ga 5,999	32 Ge 7,899	33 As 9,81	34 Se 9,752	35 Br 11,814	36 Kr 13,999
5	37 Rb 4,177	38 Sr 5,695	39 Y 6,38	40 Zr 6,84	41 Nb 6,88	42 Mo 7,099	43 Tc 7,28	44 Ru 7,37	45 Rh 7,46	46 Pd 8,34	47 Ag 7,576	48 Cd 8,993	49 In 5,786	50 Sn 7,344	51 Sg 8,641	52 Te 9,009	53 I 10,451	54 Xe 12,130
6	55 Cs 3,894	56 Ba 5,212	*	72 Hf 7,0	73 Ta 7,89	74 W 7,98	75 Re 7,88	76 Os 8,7	77 Ir 9,1	78 Pt 9,0	79 Au 9,225	80 Hg 10,437	81 Tl 6,108	82 Pb 7,416	83 Bi 7,289	84 Po 8,42	85 At ?	86 Rn 10,748
7	87 Fr ?	88 Ra 5,279	†	104 Ku ?	105 Ha ?	106 ?	107 ?											

*	57 La 5,577	58 Ce 5,47	59 Pr 5,42	60 Nd 5,49	61 Pm 5,55	62 Sm 5,63	63 Eu 5,67	64 Gd 6,14	65 Tb 5,85	66 Dy 5,93	67 Ho 6,02	68 Er 6,10	69 Tm 6,18	70 Yb 6,254	71 Lu 5,426
†	89 Ac 6,9	90 Th ?	91 Pa ?	92 U ?	93 Np ?	94 Pu 5,8	95 Am 6,0	96 Cm ?	97 Bk ?	98 Cf ?	99 Es ?	100 Fm ?	101 Md ?	102 No ?	103 Lr ?

Skala elektroujemności pierwiastków wg Paulinga

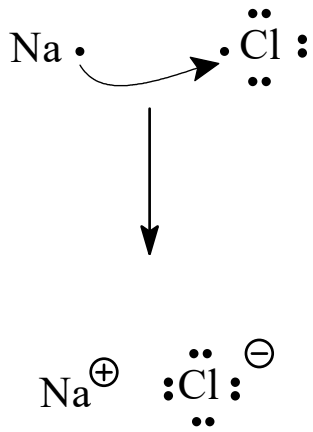
1 H 2,1																	2 He —
3 Li 1,0	4 Be 1,5											5 B 2,0	6 C 2,5	7 N 3,0	8 O 3,5	9 F 4,0	10 Ne —
11 Na 0,9	12 Mg 1,2											13 Al 1,5	14 Si 1,8	15 P 2,1	16 S 2,5	17 Cl 3,0	18 Ar —
19 K 0,8	20 Ca 1,0	21 Sc 1,3	22 Ti 1,5	23 V 1,6	24 Cr 1,6	25 Mn 1,5	26 Fe 1,8	27 Co 1,8	28 Ni 1,8	29 Cu 1,9	30 Zn 1,6	31 Ga 1,6	32 Ge 1,8	33 As 2,0	34 Se 2,4	35 Br 2,8	36 Kr 2,9
37 Rb 0,8	38 Sr 1,0	39 Y 1,2	40 Zr 1,4	41 Nb 1,6	42 Mo 1,8	43 Tc 1,9	44 Ru 2,2	45 Rh 2,2	46 Pd 2,2	47 Ag 1,9	48 Cd 1,7	49 In 1,7	50 Sn 1,8	51 Sb 1,9	52 Te 2,1	53 I 2,5	54 Xe 2,6
55 Cs 0,7	56 Ba 0,9	57—71 La-Lu 1,1—1,2	72 Hf 1,3	73 Ta 1,5	74 W 1,7	75 Re 1,9	76 Os 2,2	77 Ir 2,2	78 Pt 2,2	79 Au 2,4	80 Hg 1,9	81 Tl 1,8	82 Pb 1,8	83 Bi 1,9	84 Po 2,0	85 At 2,2	86 Rn —
87 Fr 0,7	88 Ra 0,9	89—103 Ac-Lr 1,1—1,3	104 Ku —	105 Ha —													

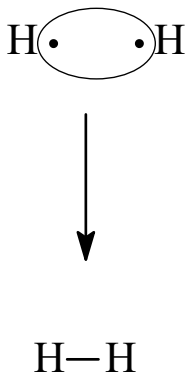
Wodorki i tlenki pierwiastków grup głównych

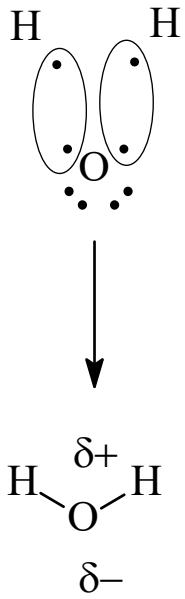
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
LiH	BeH_2	B_2H_6	CH_4	NH_3	H_2O	HF
NaH	MgH_2	AlH_3	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
KH	CaH_2	Ga_2H_6	GeH_4	AsH_3	H_2Se	HBr
RbH	SrH_2	InH_3	SnH_4	SbH_3	H_2Te	HI
CsH	BaH_2	TlH_3	PbH_4	BiH_3	H_2Po	HAt

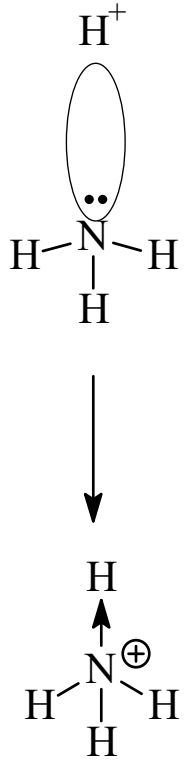
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5	–	OF_2
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3	Cl_2O_7
K_2O	CaO	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_5	SeO_3	Br_2O_7
Rb_2O	SrO	In_2O_3	SnO_2	Sb_2O_5	TeO_3	I_2O_7
Cs_2O	BaO	Tl_2O_3	PbO_2	Bi_2O_5	PoO_3	At_2O_7

Rodzaje wiązań chemicznych









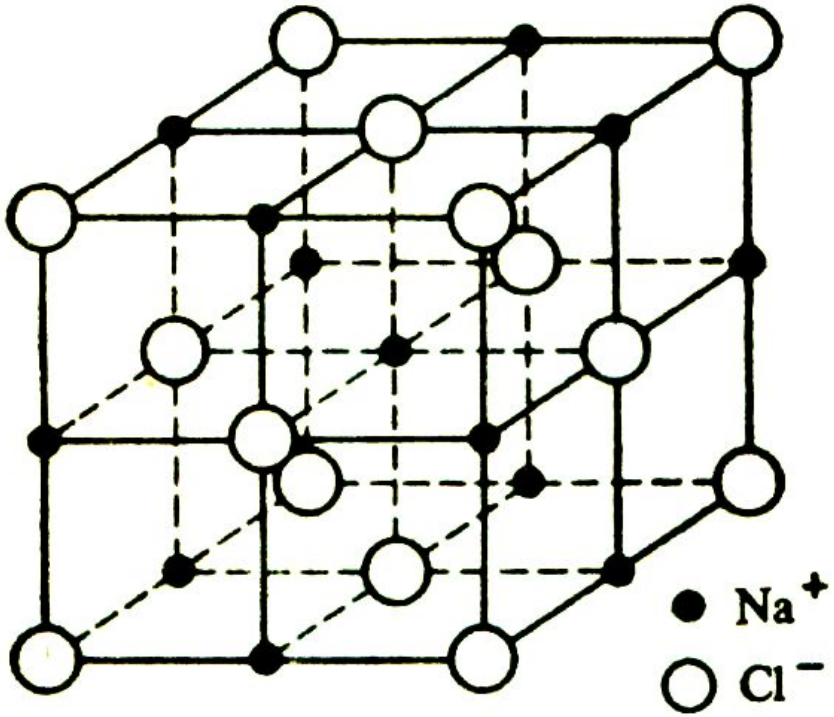
Wiązanie jonowe (różnica elektroujemności – >1,7)

Wiązanie atomowe (różnica elektroujemności – 0)

Wiązanie kowalencyjne spolaryzowane (różnica elektroujemności – 0-1,7)

Wiązanie koordynacyjne

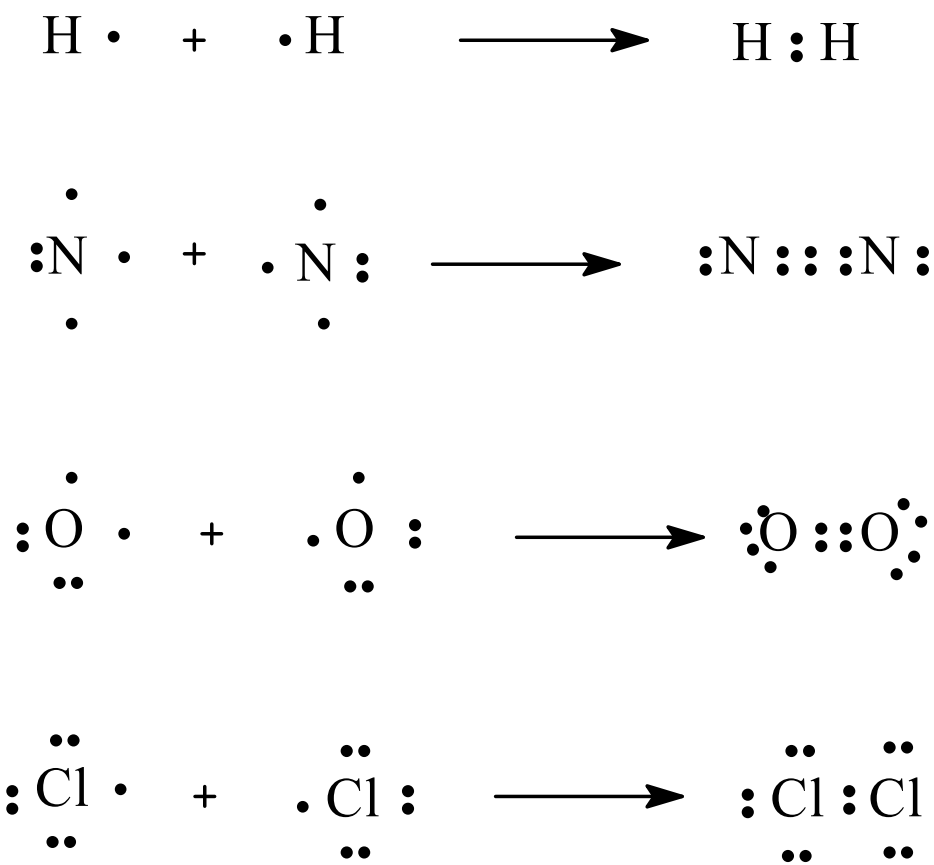
Wiązanie jonowe



$[_{11}Na^{+}]$: $1s^2 2s^2 2p^6 = [Ne]$

$[_{17}Cl^{-}]$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 = [Ar]$

Wiązania atomowe



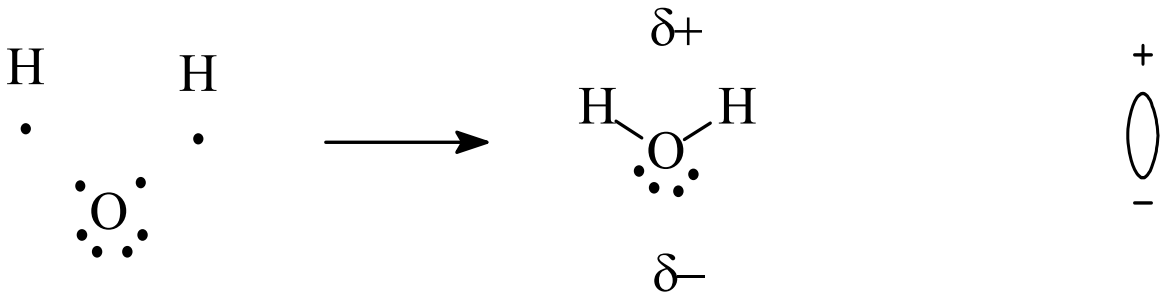
$1s^2$: konfiguracja helu

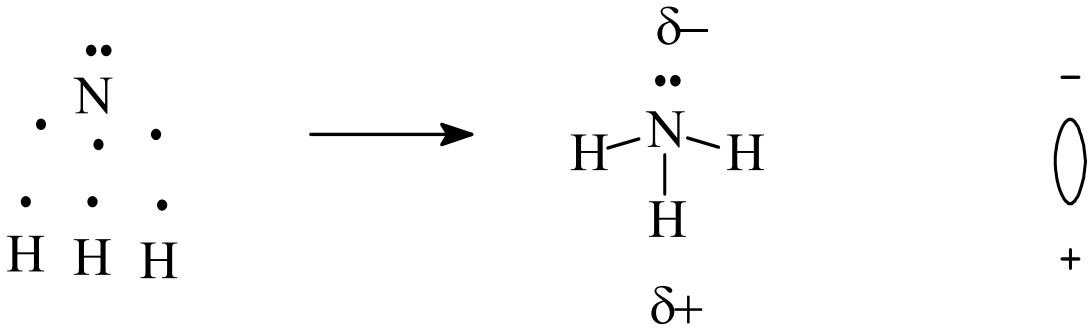
$1s^22s^22p^6$: konfiguracja neonu

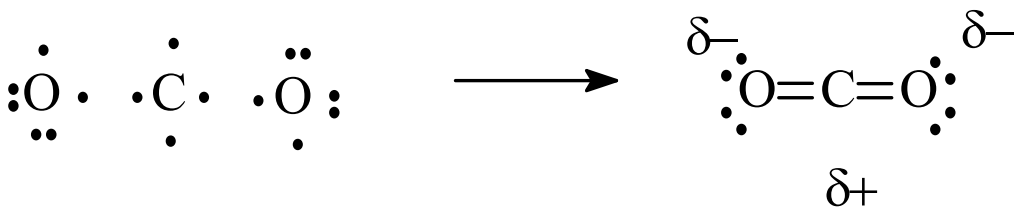
$1s^22s^22p^6$: konfiguracja neonu

$1s^22s^22p^63s^23p^6$: konfiguracja argonu

Wiązanie kowalencyjne spolaryzowane – moment dipolowy

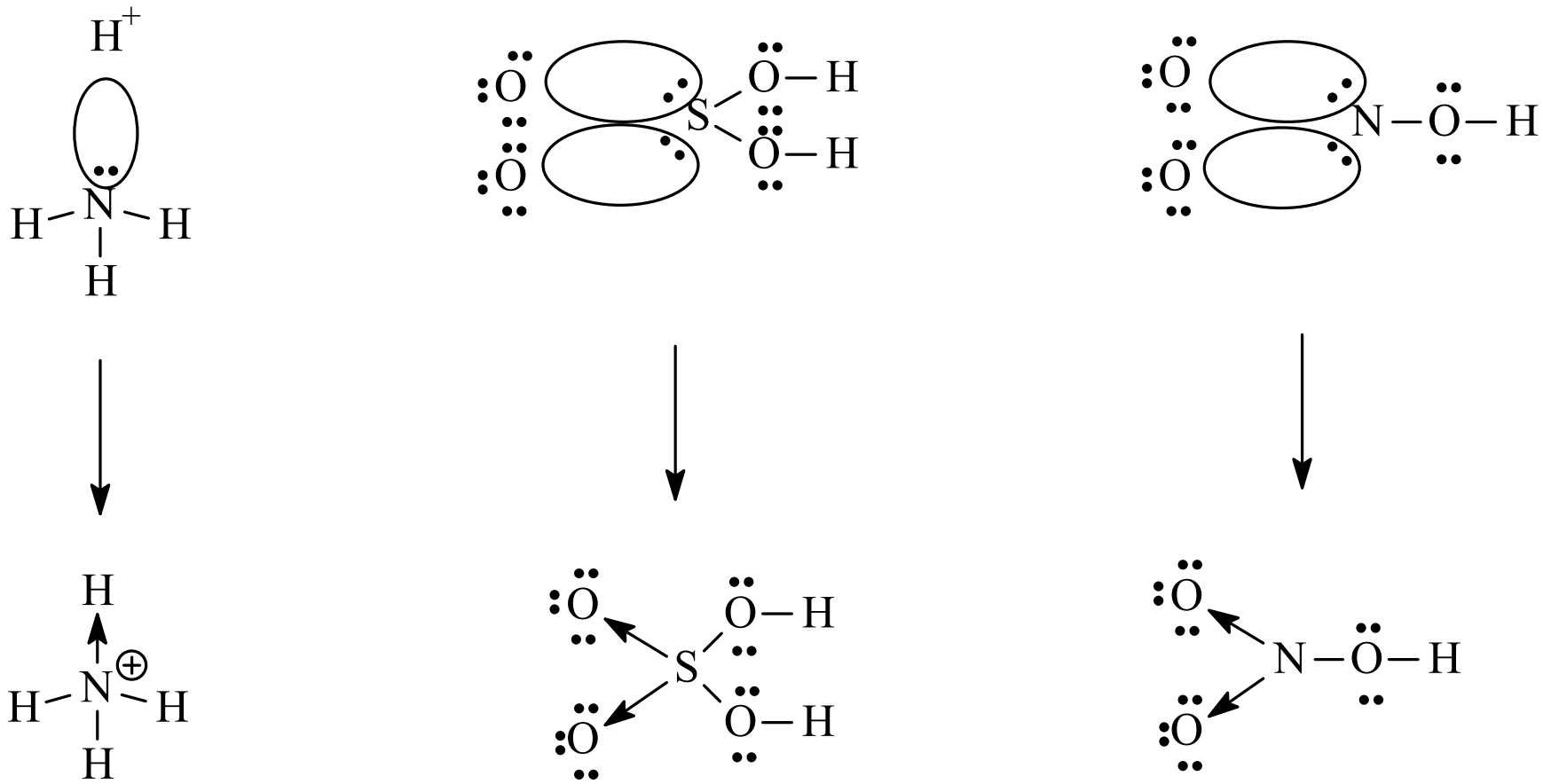




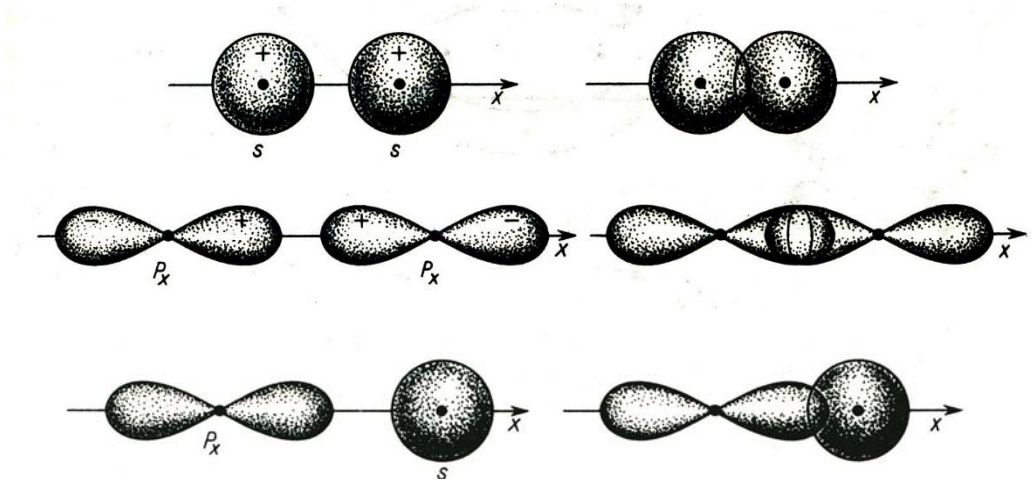


moment dipolowy = 0

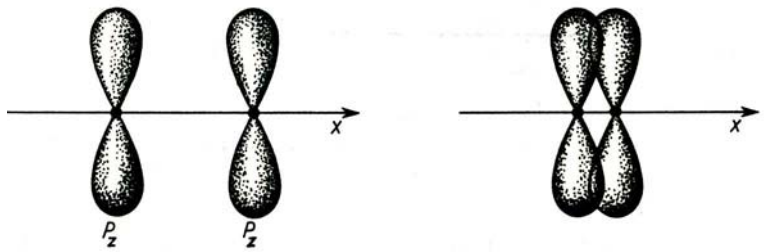
Wiązania koordynacyjne



Nakładanie się orbitali atomowych – tworzenie się wiązań

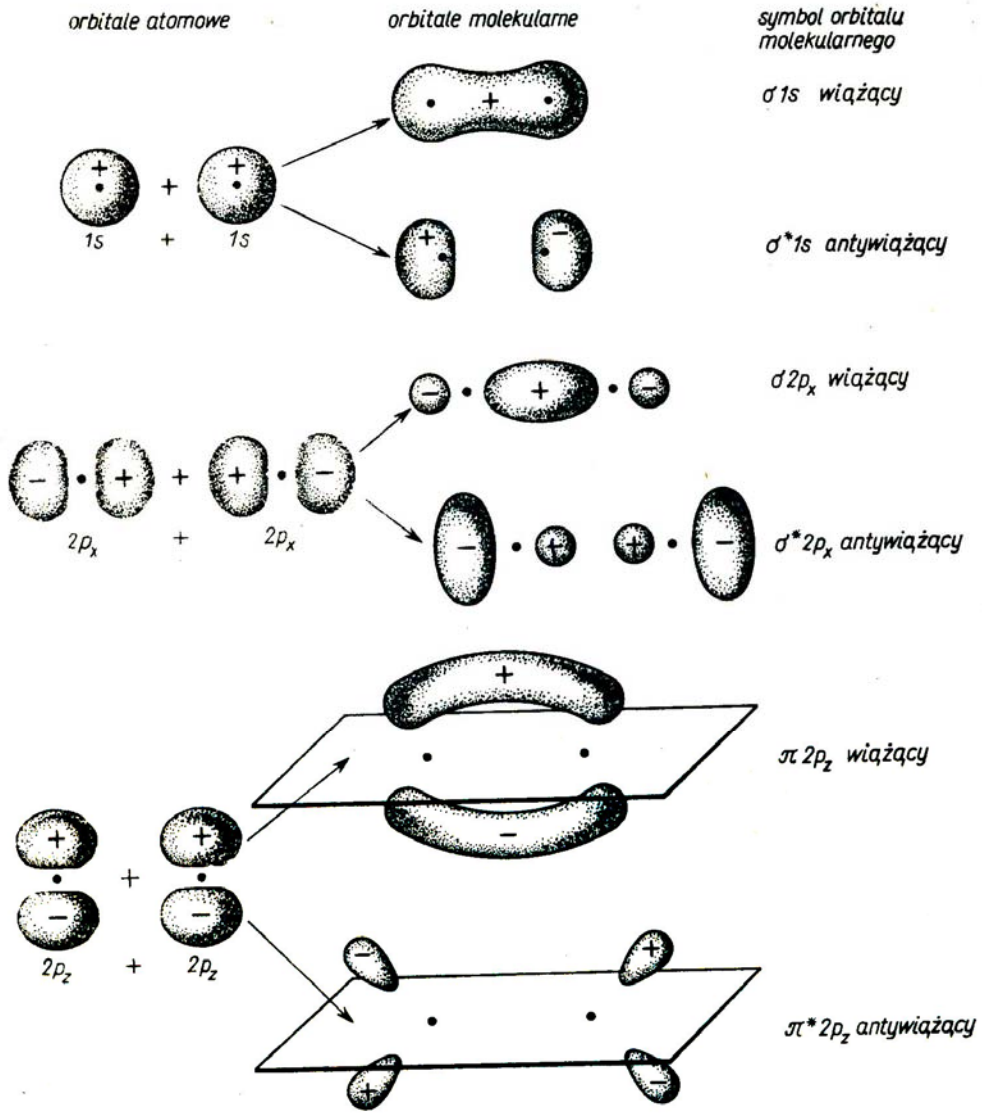


Nakładanie się orbitali typu s-s, p-p i s-p na osi wiązania – tworzenie się wiązań σ

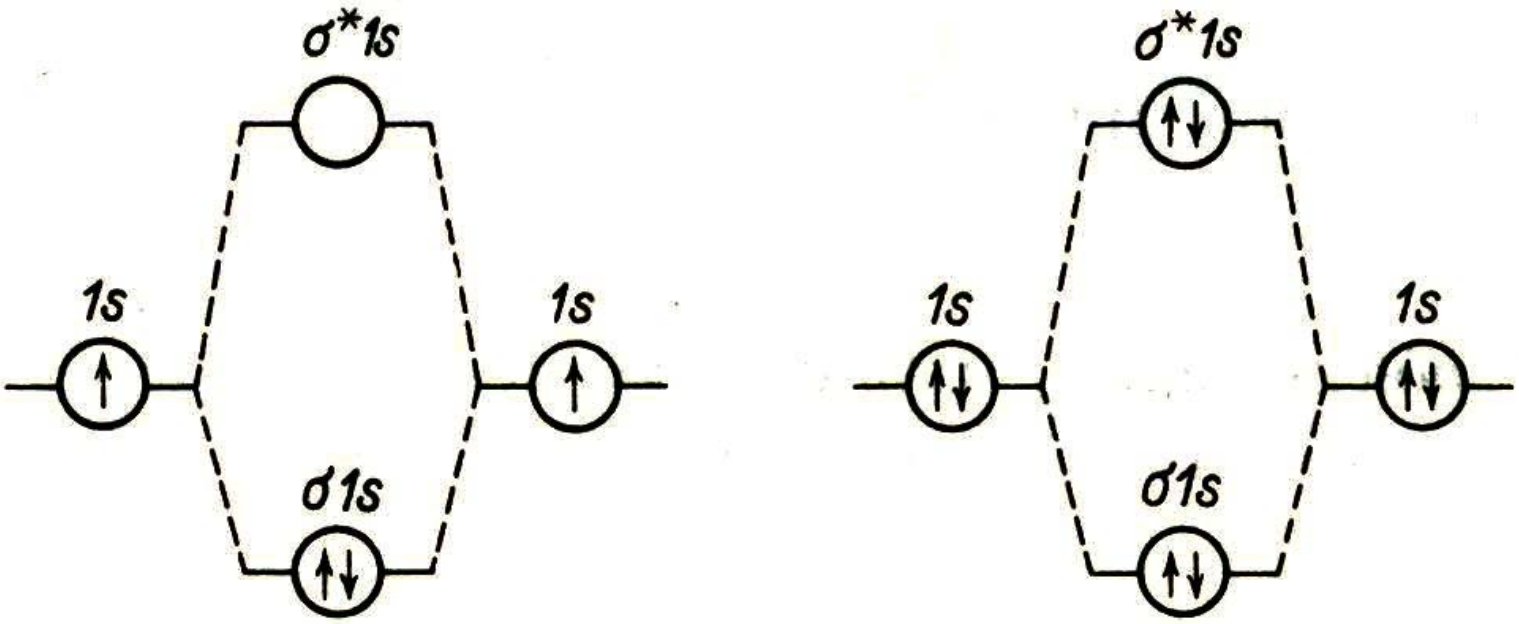


Nakładanie boczne orbitali typu p-p – tworzenie się wiązań π

Orbitale molekularne typy σ i π wiążące i antywiążące

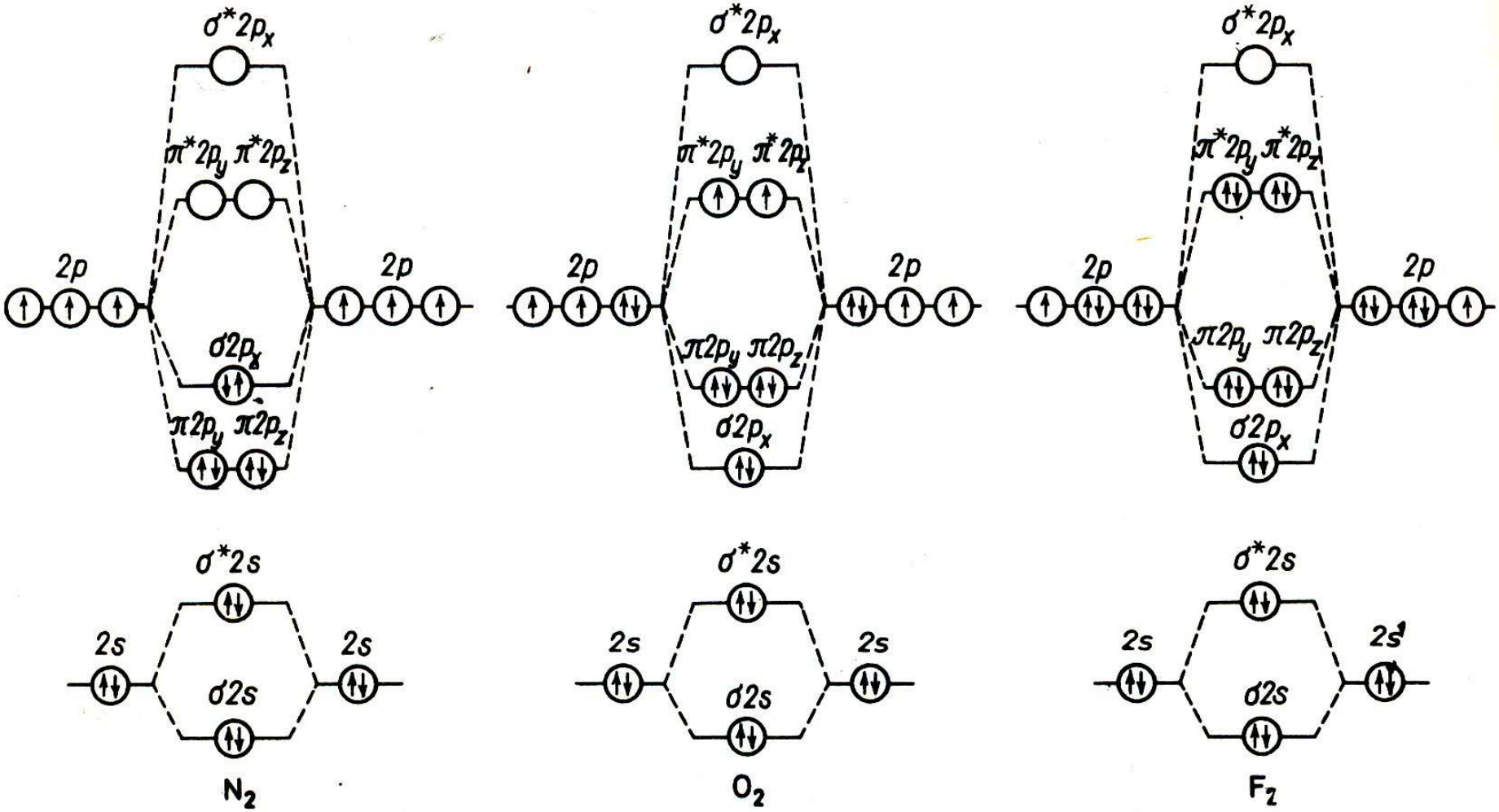


Tworzenie wiązań dla wodoru i helu

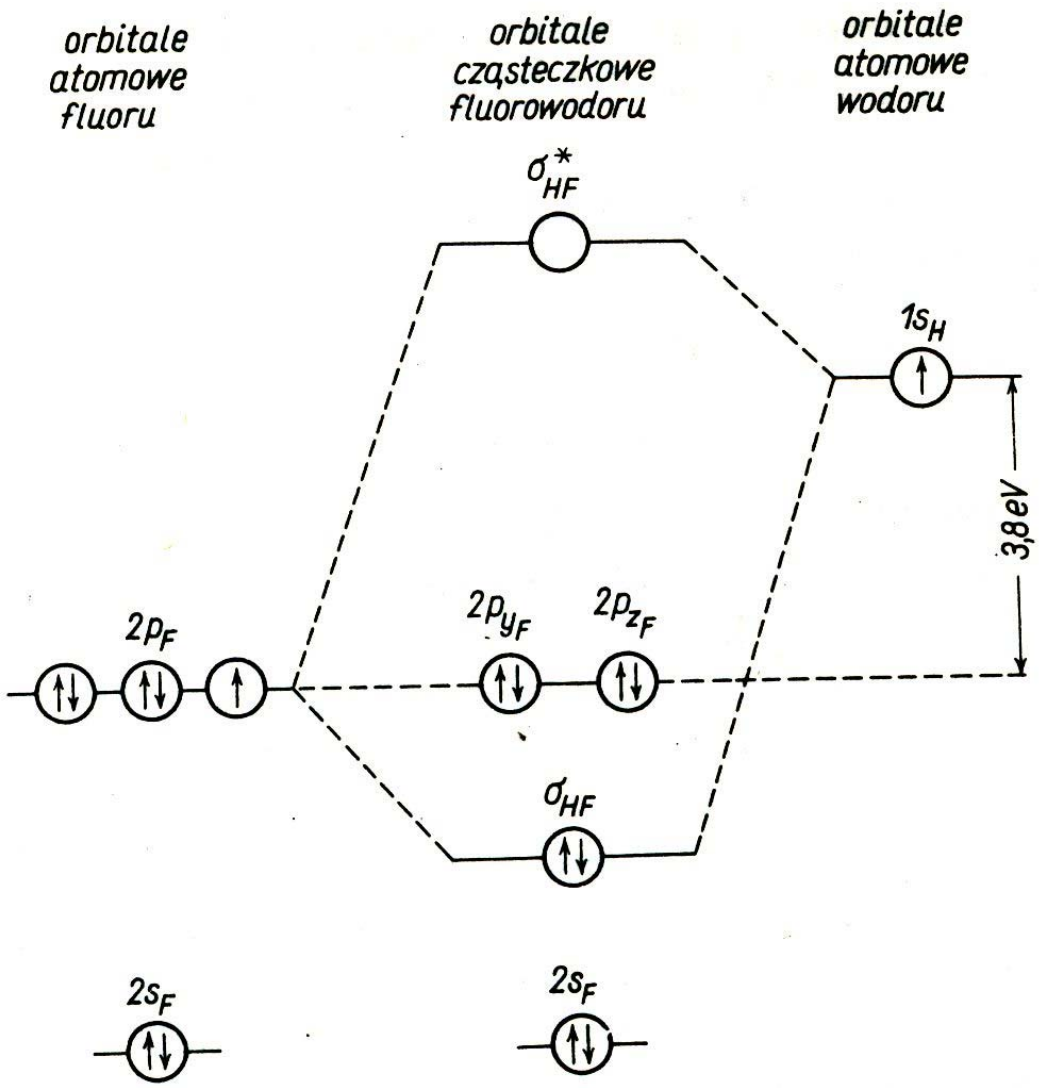


H H_2 H He He_2 He

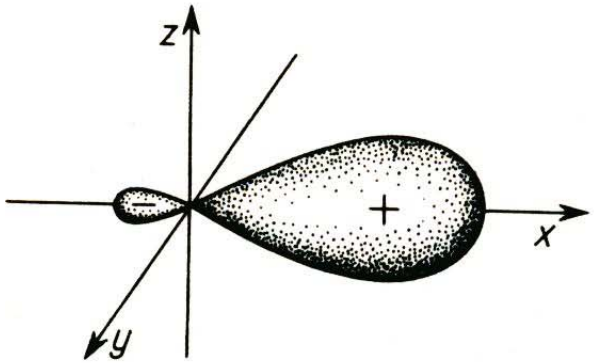
Tworzenie wiązań dla azotu, tlenu i fluoru

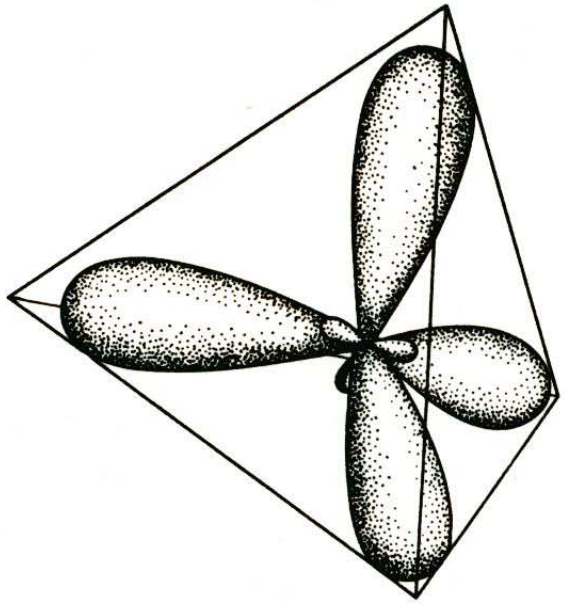


Tworzenie wiązań heterojądrowych



Cząsteczki wieloatomowe – hybrydyzacja

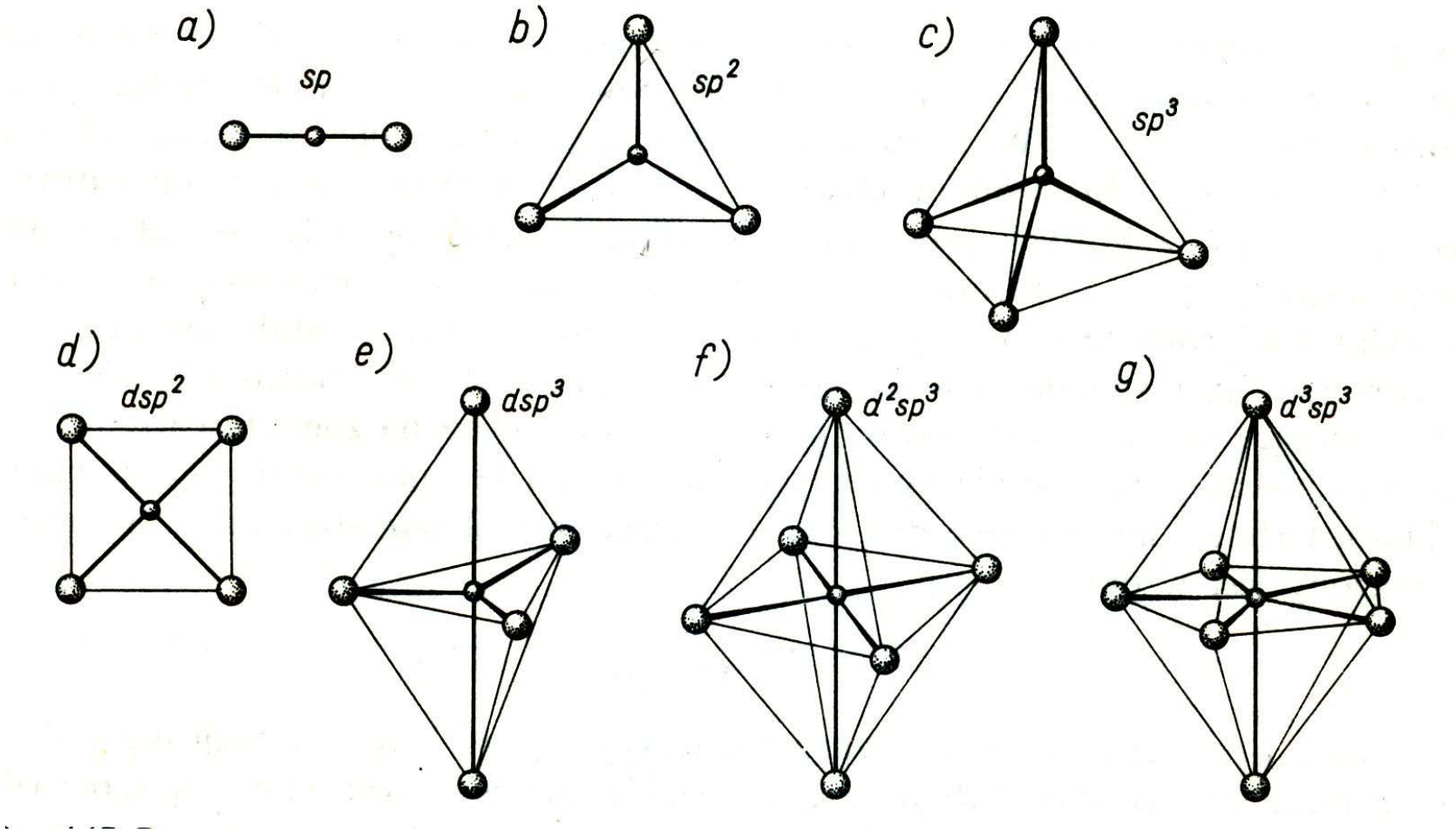




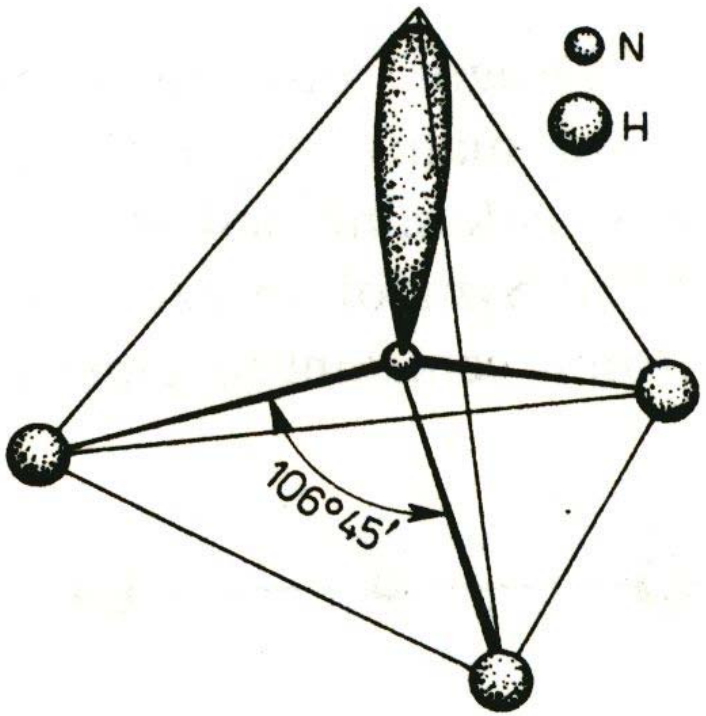
Kształt orbitalu shybrydyzowanego

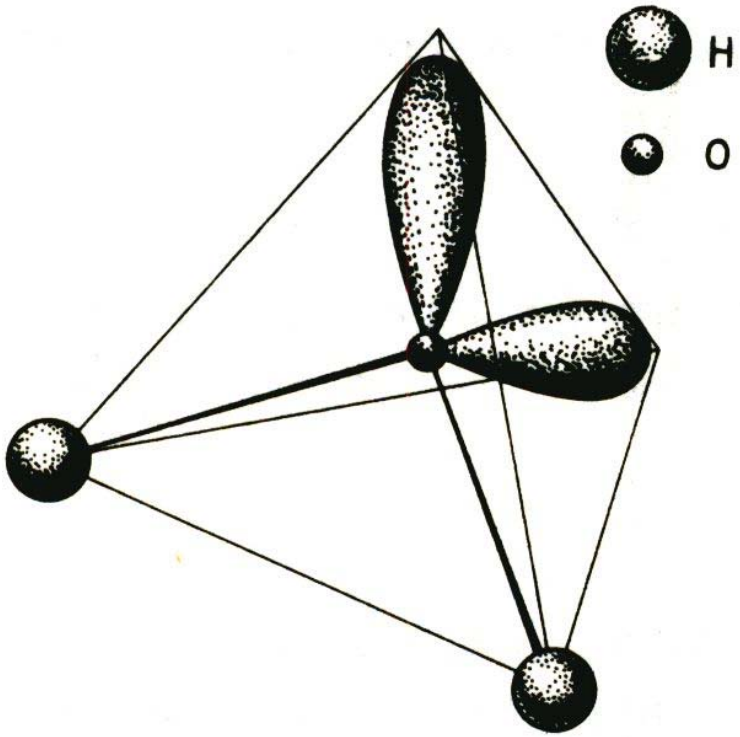
geometria hybrydyzacji sp^3

Przestrzenne rozmieszczenie wiązań chemicznych dla różnych typów hybrydyzacji

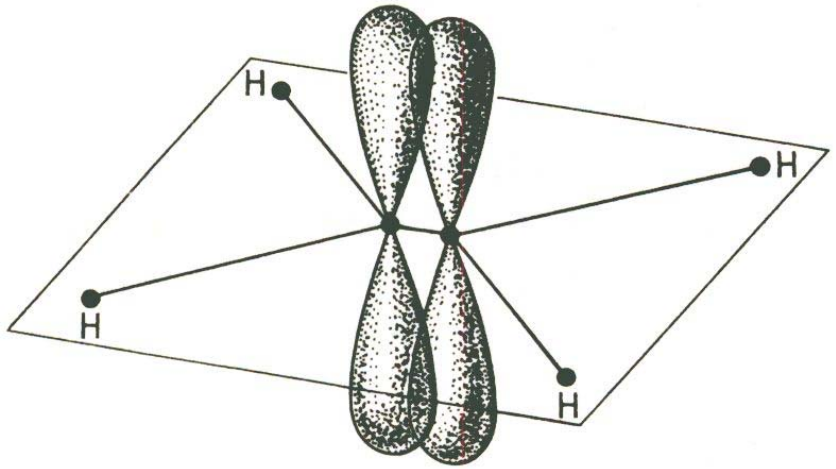


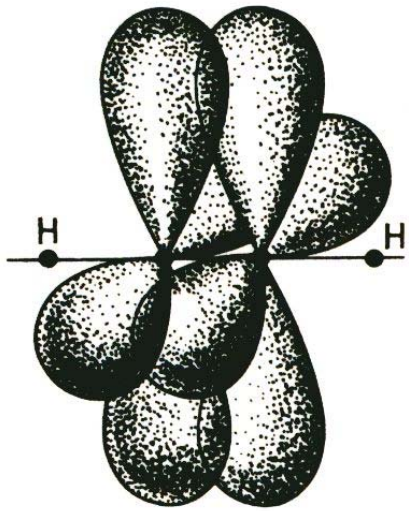
Geometria cząsteczek amoniaku i wody

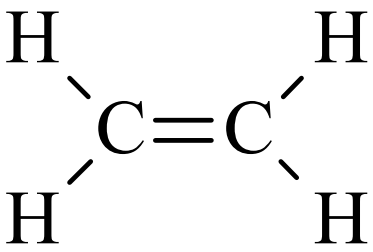
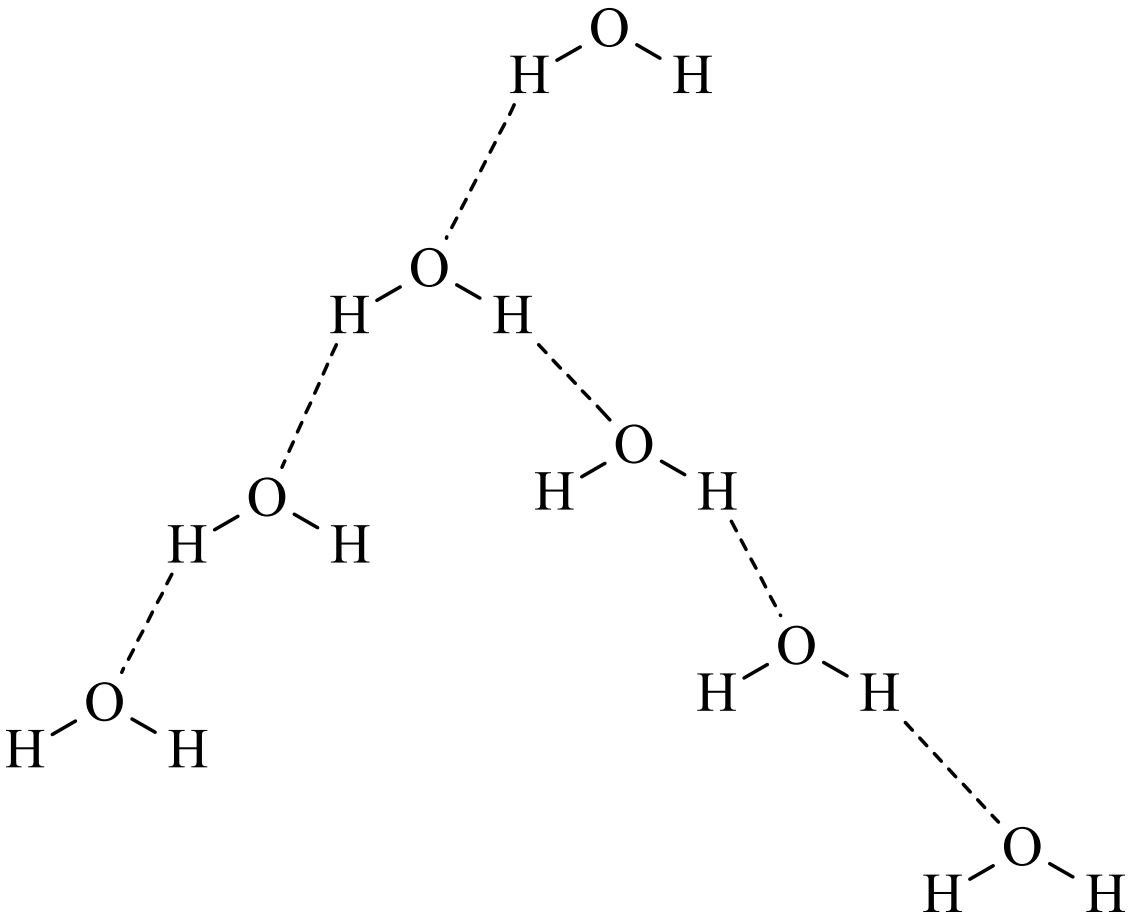




Nakładanie się orbitali typu p dla etenu i etinu – wiązania π







Wiązania wodorowe