

wykład VII - VIII

Podstawy Procesów  
i Konstrukcji Inżynierskich

# Fizyka atomowa

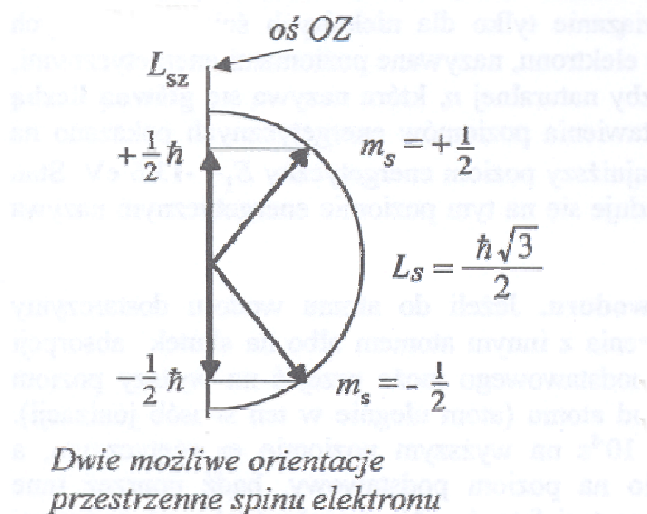
## Spin elektronu

Elektrony posiadają własny moment pędu  $\mathbf{L}_s$ , nazwany **spinem**. Wartość spinu określona jest przez magnetyczną spinową liczbę kwantową  $m_s = 1/2$

$$\mathbf{L}_s = \hbar \sqrt{m_s(m_s + 1)} = \hbar \frac{\sqrt{3}}{2}$$

## Spin elektronu

Spin jest wielkością skwantowaną. Rzut wektora  $\mathbf{L}_s$  na wybrany kierunek jest określony spinową, magnetyczną liczbą kwantową  $m_s$ . Może ona przyjmować jedną z dwu wartości:  $m_s = 1/2$  albo  $m_s = -1/2$



$$\mathbf{L}_{sz} = m_s \hbar$$

gdzie  $\mathbf{L}_{sz}$  – wartość rzutu spinu na wybraną oś  $\mathbf{OZ}$

$m_s$  – spinowa magnetyczna liczba kwantowa  $m_s = \pm 1/2$

Ustawienie wektora  $\mathbf{L}_s$  względem wybranego kierunku może być jedynie takie, że jego rzut na ten kierunek jest równy  $+1/2 \hbar$  albo  $-1/2 \hbar$

Spin, oprócz elektronu, posiadają jeszcze inne cząstki elementarne np.: protony, neutrony czy fotony

## Liczby kwantowe

- $n=1, 2, 3, \dots$  – **główna liczba kwantowa** opisująca energię elektronu
- $l=0, 1, 2, \dots, n-1$  - **orbitalna liczba kwantowa** opisująca moment pędu elektronu
- $m_l=0, \pm 1, \dots, \pm l$  - **magnetyczna liczba kwantowa** opisująca rzut momentu pędu elektronu na wyróżniony kierunek przestrzeni
- $m_s=\pm 1/2$  - **magnetyczna spinowa liczba kwantowa**

## Zasada Pauliego

Elektrony w atomie muszą różnić się przynajmniej jedną liczbą kwantową – czyli w jednym stanie kwantowym, opisanym czterema liczbami kwantowymi, może znajdować się co najwyżej jeden elektron.



Wolfgang **PAULI** (1900-1958)

## Atomy wieloelektronowe

- w atomie wodoru energia potencjalna elektronu wynika jedynie z oddziaływania kulombowskiego pomiędzy elektronem i jądrem

$$E = -\frac{k_0^2 m e^4}{2\hbar^2} = -13,6eV$$

- strumień elektronów przyspieszanych różnicą potencjału równą 13,6 eV może zjonizować atom wodoru
- minimalne napięcie potrzebne do zjonizowania atomu jest nazwane **potencjałem jonizacji**

## Atomy wieloelektronowe

- w atomie wieloelektronowym, we wzorze na energię potencjalną elektronu, oprócz oddziaływania elektronów z jądrem, należy dodatkowo uwzględnić energię oddziaływania pomiędzy elektronami

$$E_n = -\frac{(k_0 Z)^2 m e^4}{2\hbar^2 n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} eV$$

- efektywny ładunek jądra jaki „czują” elektrony w atomie:

$$E_{n,l} = -13,6 \frac{Z_{ef}^2}{n^2} eV$$

## Powłoki i podpowłoki

- zbiór wszystkich stanów kwantowych o tej samej wartości głównej liczby kwantowej  $n$  nosi nazwę *powłoki elektronowej*
- dla atomów jednoelektronowych - energia elektronu we wszystkich stanach kwantowych należących do jednej powłoki ma tę samą wartość
- dla atomów wieloelektronowych o wartości energii decydują dwie liczby kwantowe
- liczba stanów kwantowych wynosi  $2n^2$

wartość $n$	1	2	3	4	5	6	7	...
nazwa powłoki	<b><i>K</i></b>	<b><i>L</i></b>	<b><i>M</i></b>	<b><i>N</i></b>	<b><i>O</i></b>	<b><i>P</i></b>	<b><i>Q</i></b> ...	
liczba stanów kwantowych $2n^2$	2	8	18	32	50	72	98	...



## Powłoki i podpowłoki

- zbiór wszystkich stanów kwantowych o tej samej wartości głównej  $n$  i orbitalnej  $l$  liczby kwantowej nosi nazwę *podpowłoki elektronicznej*
- liczba stanów kwantowych w podpowłoczce wynosi  $2(2l+1)$  bez względu na wartość  $n$

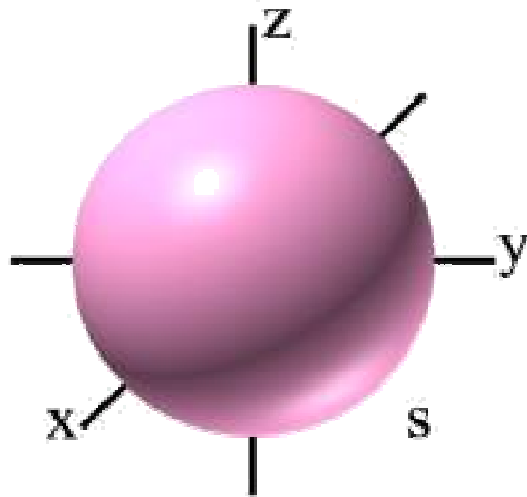
wartość $l$	0	1	2	3	4	5	6...
symbol podpowłoki	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i...</i>
liczba stanów kwantowych $2(2l+1)$	2	6	10	14	18	22	26...

# Orbitale

- funkcje falowe elektronów w atomach i cząsteczkach nazywamy **orbitalami**; są one odpowiednikami klasycznych orbit elektronu
- $|\Psi|^2$  określa zatem prawdopodobieństwo znalezienia tej cząstki w określonym miejscu przestrzeni wokół atomu, a także określa najbardziej prawdopodobne wartości jego energii
- obrazem graficznym orbitalu jest fragment przestrzeni, w której prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest duże. Każdy orbital ma inny kształt i orientację przestrzenną, a zajmujący go elektron charakteryzuje się inną energią

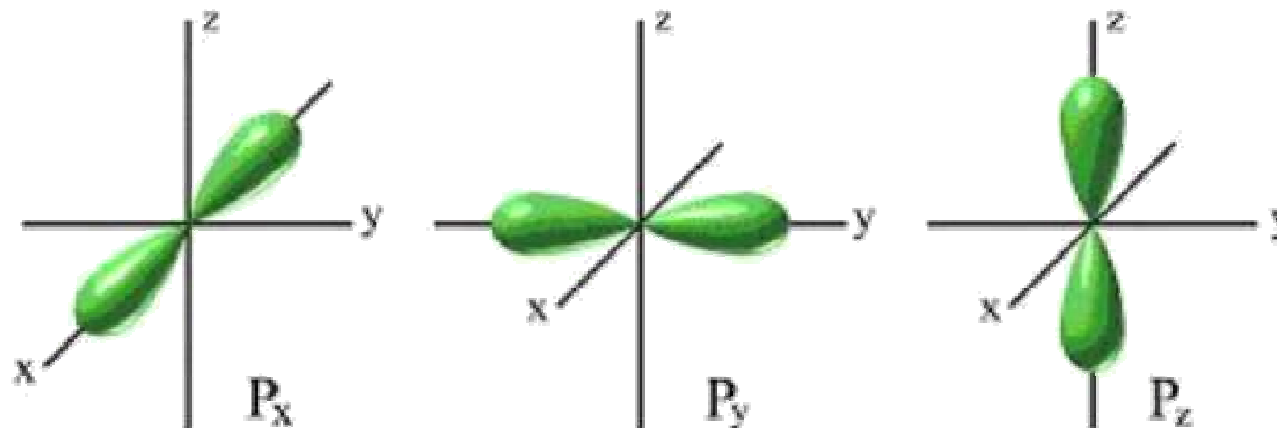
# Orbitale

Orbitale typu  $s$  mają kształt kuli



## Orbitale

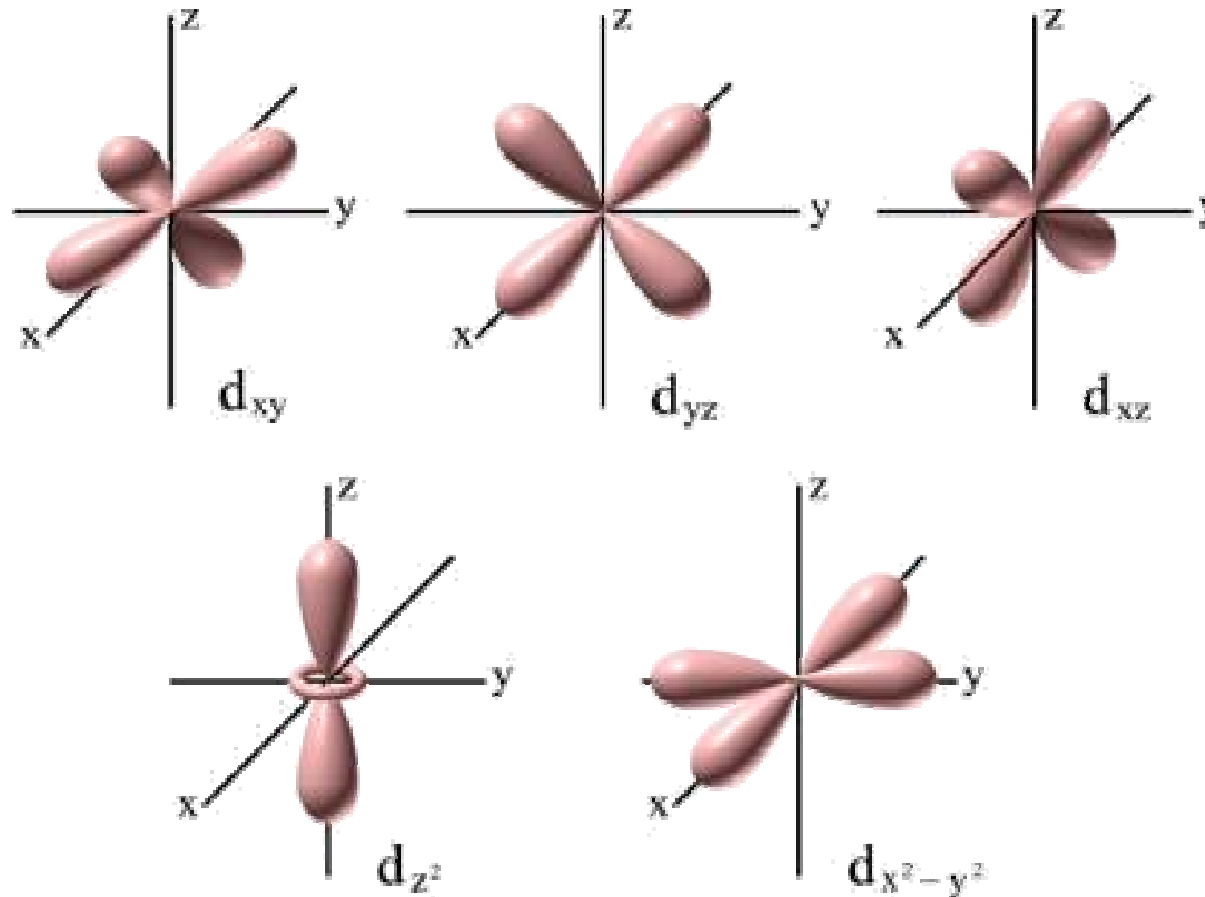
Pozostałe orbitale wykazują orientację przestrzenną, co znaczy, że niektóre kierunki w przestrzeni charakteryzują się wyższym prawdopodobieństwem spotkania elektronu. Np.: kształt orbitali p przypomina sferyczne ósemki nabite na poszczególne osie współrzędnych



Prawdopodobieństwo obsadzenia każdej „ósemki” przez elektron jest dokładnie takie samo. Takie orbitale nazywa się zdegenerowanymi. Orbital p jest trójrotnie zdegenerowany, ze względu na równocенność energetyczną orbitali  $p_x$ ,  $p_y$  i  $p_z$

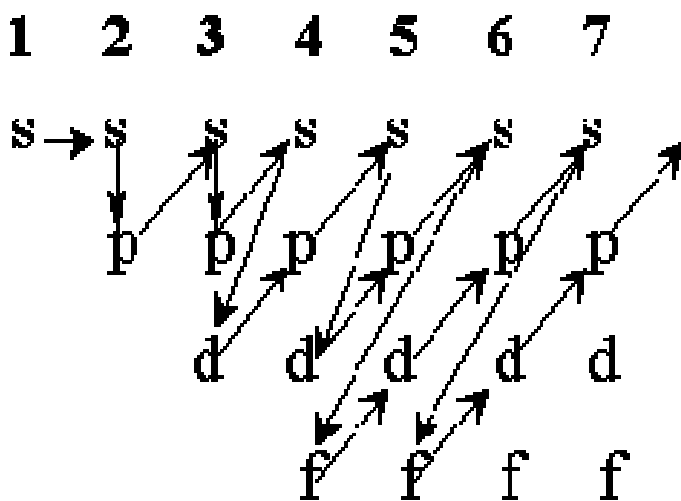
# Orbitale

Orbitale typu  $d$ . Orbital  $d$  jest pięciokrotnie zdegenerowany



## Konfiguracja elektronów w atomie

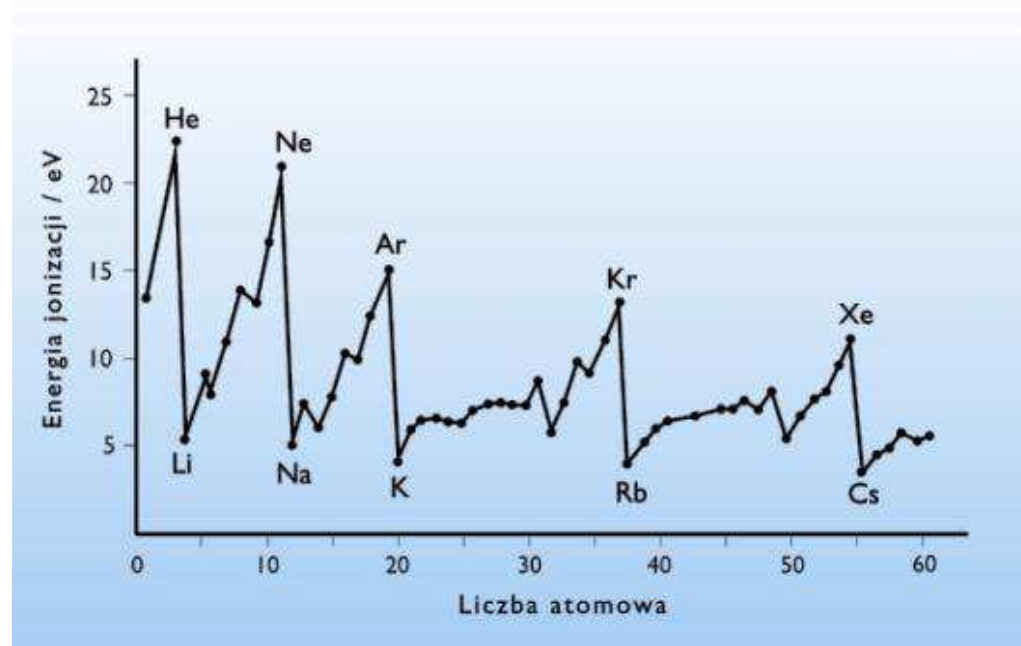
Wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka wzrasta liczba elektronów. Zajmują one kolejne orbitale zaczynając od najniższych poziomów energetycznych. Każdy orbital może pomieścić dwa elektrony. Muszą się one różnić *liczbą spinową* (zasada Pauliego)



Schemat kolejności zapełniania orbitali koniec wykładu

## Energia jonizacji

- minimalna energia potrzebna do oderwania jednego elektronu od atomu nosi nazwę **energii jonizacji**
- energia jonizacji zmienia się periodycznie w układzie okresowym pierwiastków, zarówno przy przechodzeniu wzdłuż okresów, jak i wewnątrz grup układu okresowego
- największe wartości energii jonizacji posiadają helowce, a najmniejsze litowce. Pozostałe pierwiastki bloków s i p charakteryzują się wartościami pośrednimi



## Układ okresowy pierwiastków

- w 1869 r. Dimitr Mendelejew, stworzył układ okresowy pierwiastków
- **prawo okresowości:** właściwości chemiczne i fizyczne pierwiastków są funkcją okresową liczby atomowej
- współczesny układ okresowy to uporządkowane zestawienie pierwiastków przedstawione w postaci 18 kolumn zwanych grupami i 7 rzędów zwanych okresami



## Układ okresowy pierwiastków

- okres jest to uporządkowany według wzrastającej liczby atomowej zbiór pierwiastków, których atomy zawierają identyczną liczbę powłok elektronowych
- grupa to uporządkowany według wzrastającej liczby atomowej zbiór pierwiastków, których atomy zawierają identyczną liczbę elektronów walencyjnych i ten sam typ konfiguracji walencyjnej
- pierwiastki znajdujące się w tej samej grupie (kolumnie) mają taką samą wartościowość i podobne właściwości chemiczne

# Fizyka atomowa

**UKŁAD OKRESOWY PIERWIĄSTKÓW CHEMICZNYCH**

		<b>UKŁAD OKRESOWY PIERWIĄSTKÓW CHEMICZNYCH</b>																
												<b>UWAGA:</b> W nawiasach została podana masa atomowa najniższego izotopu danego pierwiastka. Masy atomowe skrócono do pięciu cyfr znaczących.						
		<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Masa atomowa 54,938</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Symbol pierwiastka <b>Mn</b></div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Liczba atomowa 25</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Elektroujemność wg Paulinga 1,7</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Elektrony walencyjne [Ar]3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup></div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Stopień utlenienia (typowy, mniej typowy) II, III, IV, V, VI, VII</div> </div>																
												<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="background-color: #d9ead3; padding: 5px;">blok s</div> <div style="background-color: #f4cccc; padding: 5px;">blok p</div> <div style="background-color: #fff2cc; padding: 5px;">blok d</div> <div style="background-color: #d9e1f2; padding: 5px;">blok f</div> </div>						
1	2											13	14	15	16	17	18	
1	H											<b>He</b>						
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub		Uuq		Uuh		Uuo

* Lantanowce	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
** Aktynowce	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

# Układ Okresowy Pierwiastków

The periodic table is color-coded by groups and states. A legend on the left identifies the following categories:

- Metale alkaliczne** (Alkali metals): Orange
- Metale ziem alkalicznych** (Alkaline earth metals): Yellow
- Metale przejściowe** (Transition metals): Pink
- Lantanowce** (Lanthanides): Light blue
- Metale alkaliczne** (Alkali metals): Orange
- Aktynowce** (Actinides): Purple
- Metale grup głównych** (Main group metals): Cyan
- Niemetale** (Nonmetals): Green
- Gazy szlachetne** (Noble gases): Light blue
- Solid** (Solid): White box with 'G'
- Liquid** (Liquid): Green box with 'Br'
- Gas** (Gas): Red box with 'H'
- Synthetic** (Synthetic): Black box with 'Tc'

Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.

Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.

Design Copyright © 1997 Michael Dayah (michael@dayah.com), <http://www.dayah.com/periodic>

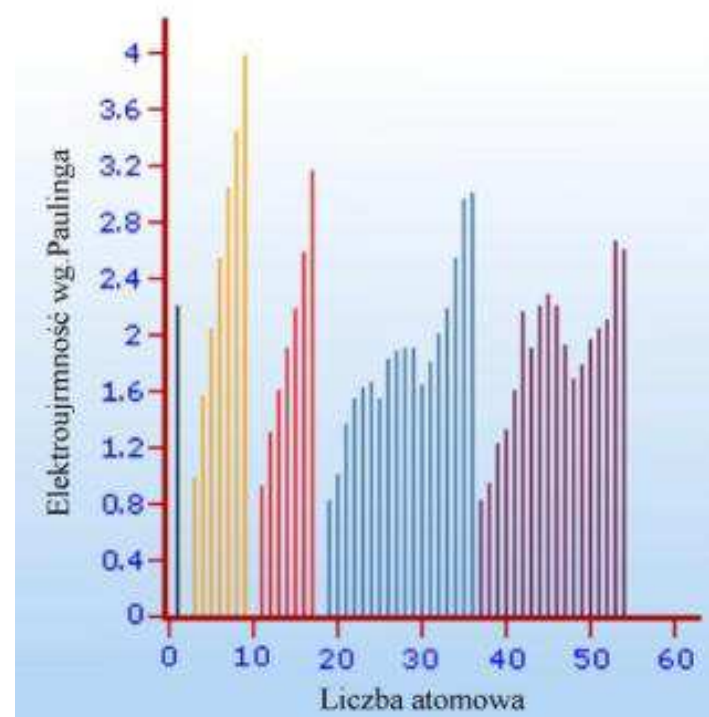
57 <b>La</b> Lantan 138.9055	58 <b>Ce</b> Cer 140.116	59 <b>Pr</b> Prazeodym 140.90765	60 <b>Nd</b> Neodym 144.24	61 <b>Pm</b> Promet (145)	62 <b>Sm</b> Samar 150.36	63 <b>Eu</b> Europ 151.964	64 <b>Gd</b> Gadolin 157.25	65 <b>Tb</b> Terb 158.92534	66 <b>Dy</b> Dysproz 162.500	67 <b>Ho</b> Holm 164.93032	68 <b>Er</b> Erb 167.259	69 <b>Tm</b> Tul 168.93421	70 <b>Yb</b> Iterb 173.04	71 <b>Lu</b> Lutet 174.967
89 <b>Ac</b> Aktyn (227)	90 <b>Th</b> Tor 232.0381	91 <b>Pa</b> Protaktyn 231.03688	92 <b>U</b> Uran 238.02891	93 <b>Np</b> Neptun (237)	94 <b>Pu</b> Pluton (244)	95 <b>Am</b> Ameryk (243)	96 <b>Cm</b> Klir (247)	97 <b>Bk</b> Berkel (247)	98 <b>Cf</b> Kaliforn (251)	99 <b>Es</b> Ejnstajn (252)	100 <b>Fm</b> Farm (257)	101 <b>Md</b> Mendelew (258)	102 <b>No</b> Nobel (259)	103 <b>Lr</b> Lorens (262)

## Powinowactwo elektronowe

- energia wymieniana między atomem i otoczeniem wskutek pobrania elektronu przy tworzeniu jonu ujemnego jest nazywana **powinowactwem elektronowym**
- posługując się wartościami energii jonizacji EJ oraz powinowactwa elektronowego PE można obliczyć elektroujemności (zdolność pobierania elektronów) X w skali Paulinga

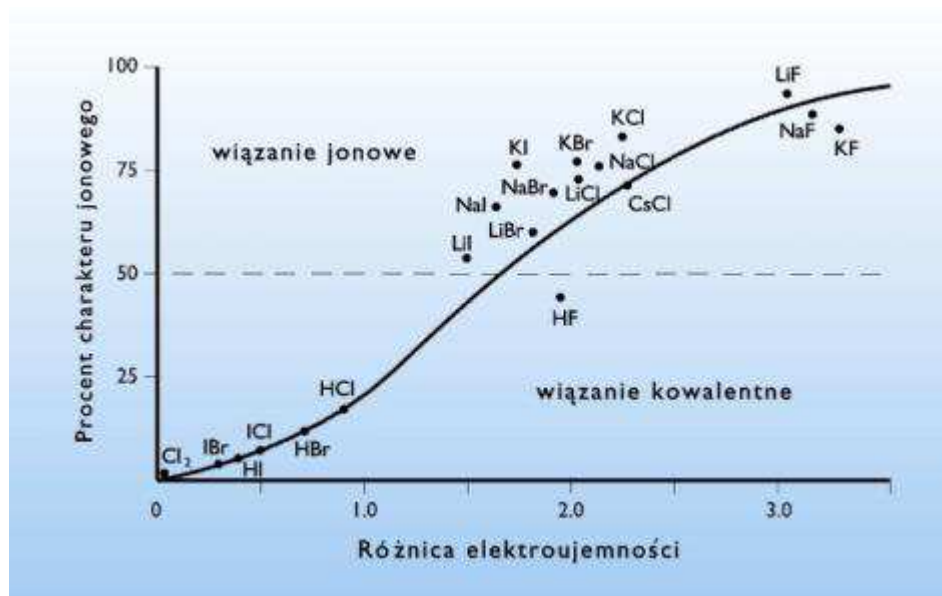
$$X = \frac{EJ + PE}{6,3}$$

Wartości elektroujemności zawierają się w przedziale 0,7 (cez) – 4,0 (fluor). Pierwiastki o wysokich wartościach elektroujemności gromadzą się wokół prawego górnego rogu układu okresowego (z wyłączeniem gazów szlachetnych), a po przekątnej w dolnym lewym rogu grupują się pierwiastki o małej elektroujemności



## Wiązanie cząsteczek

- Znając wartości elektroujemności pierwiastków tworzących związek chemiczny można określić charakter wiązania chemicznego
- jeśli różnica elektroujemności między dwoma pierwiastkami jest niewielka lub równa zero, to wiązanie ma charakter **kowalentny**
- wraz ze wzrostem różnicy elektroujemności narasta udział wiązania **jonowego**. Przy różnicy dochodzącej do 1,7 mówi się o wiązaniu atomowym spolaryzowanym. Przyjmuje się, że przy różnicy 1,7 udział wiązania jonowego wynosi 50%.



# Wiązanie jonowe

Podczas zbliżania do siebie dwóch elektrycznie obojętnych atomów dochodzi do punktu, w którym zewnętrzny elektron jednego atomu może przeskoczyć na drugi atom i zostać tam związany



## Wiązanie jonowe – tworzenie się LiF

Energia jonizacji litu – **5,4 eV**; powinowactwo elektronowe fluoru – **3,6 eV**

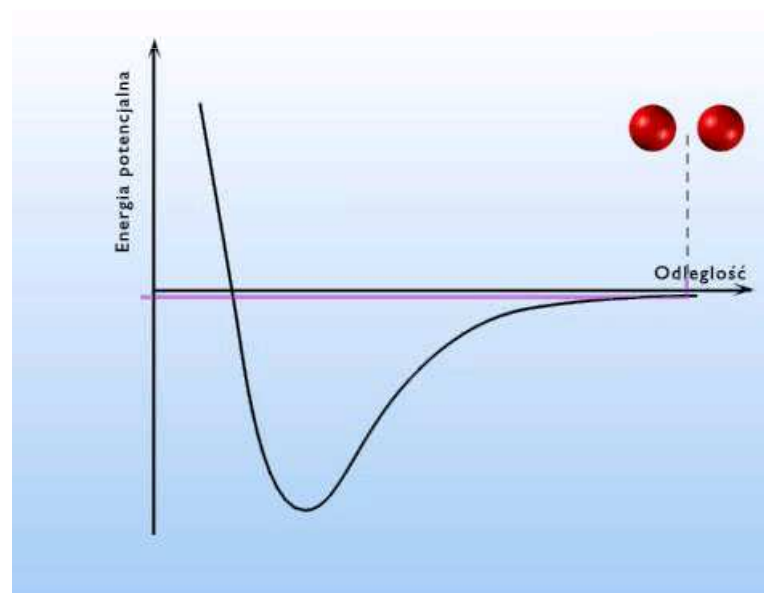
**(5,4 eV – 3,6 eV)=1,8 eV** – energia potrzebna do oderwania elektronu od atomu litu i przyłączenia go do atomu fluoru

▪ energia elektrostatyczna równa się 1.8 eV dla odległości między atomami **R=8 Å**. Dla  $R < 8 \text{ Å}$  elektron litu przechodzi do atomu fluoru.

▪ min energii występuje dla  $R=1,5 \text{ Å}$ . Następnie energia wzrasta co jest skutkiem odpychania się wewnętrznych elektronów obu atomów.

**Powstająca cząsteczka charakteryzuje się niższą energią od energii łączących się atomów**

$$U = -\frac{k_0 e^2}{R}$$



## Wiązanie kowalencyjne

- powstaje pomiędzy pierwiastkami o tej samej (wiązania atomowe, niespolaryzowane) lub zbliżonej elektroujemności (spolaryzowane), np.: cząsteczki N<sub>2</sub> lub HI, dla których różnica elektroujemności wynosi odpowiednio 0,0 i 0,4
- oktet walencyjny jest uzyskiwany na drodze uwspólniania elektronów; oba atomy są równorzędne



- w cząsteczkach homojądrowych rozkład ładunku jest symetryczny względem środka cząsteczki; w cząsteczkach heterojądrowych wspólna para elektronów jest przesunięta w kierunku atomu bardziej elektroujemnego
- *dipol elektryczny* – układ dwóch ładunków punktowych o równych ładunkach i przeciwnych znakach, oddalonych od siebie o odcinek  $l$
- *moment dipolowy* jest miarą siły dipola (zdolności do orientacji w polu elektrycznym)

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{l}$$



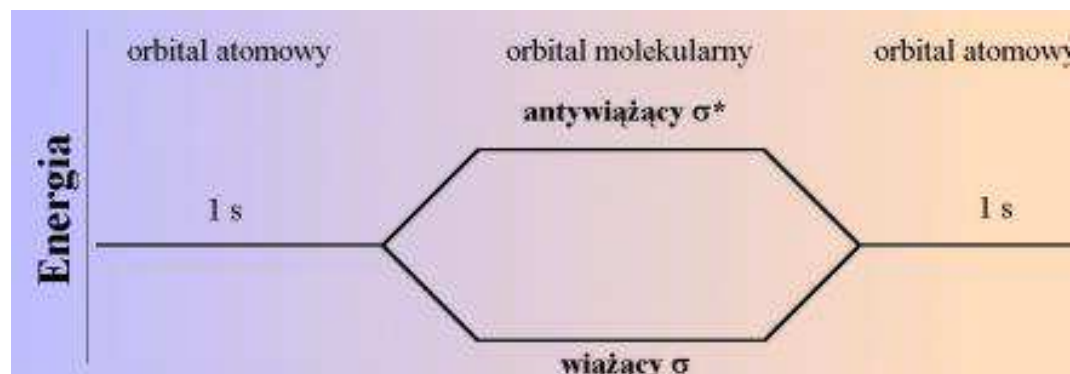
## Orbitale molekularne

- orbital cząsteczkowy powstaje w wyniku nakładania się orbitali atomowych atomów tworzących wiązanie; funkcja falowa elektronu w cząsteczce jest więc liniową kombinacją funkcji falowych opisujących orbitale atomowe:

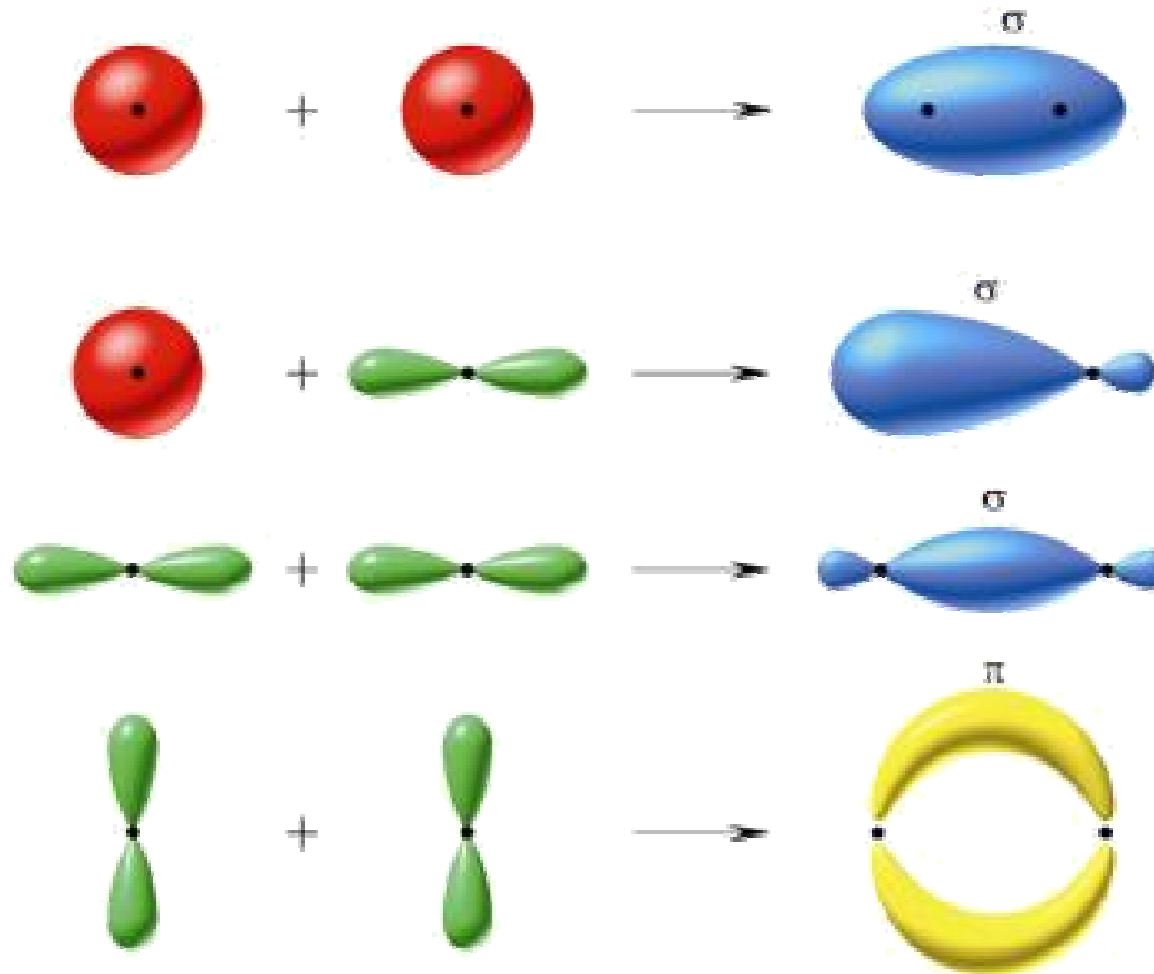
$$\Psi_{A-B} = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B$$

stałe  $c_A$  i  $c_B$  dobrane są tak, by energia orbitalu cząsteczkowego osiągała minimum

- dla dwuatomowej cząsteczki takich samych atomów typu  $X_2$  rozwiązaniem funkcji falowej elektronu w cząsteczce są dwie funkcje własne: orbital wiązący oraz orbital antywiązący. Orbitale te różnią się energią, przy czym orbital wiązący charakteryzuje się mniejszą energią od wyjściowych orbitali atomowych, a orbital antywiązący większą



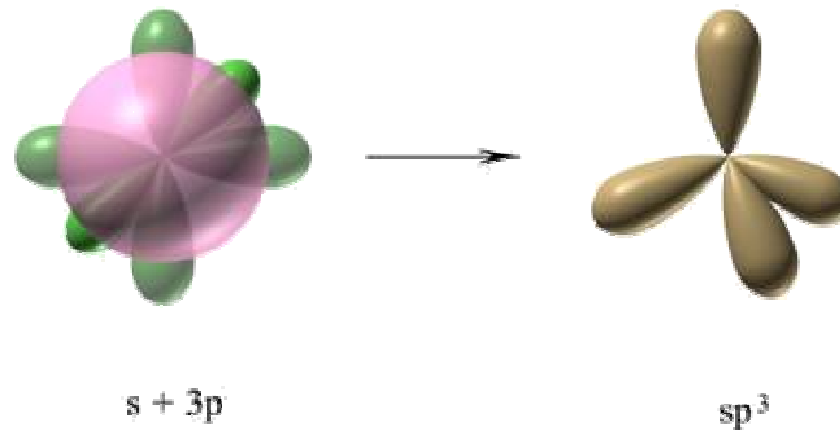
## Wiążące orbitale $\sigma$ i $\pi$



## Hybrydyzacja

Hybrydyzacja czyli uśrednienie energii to proces „wymieszania” orbitali atomowych

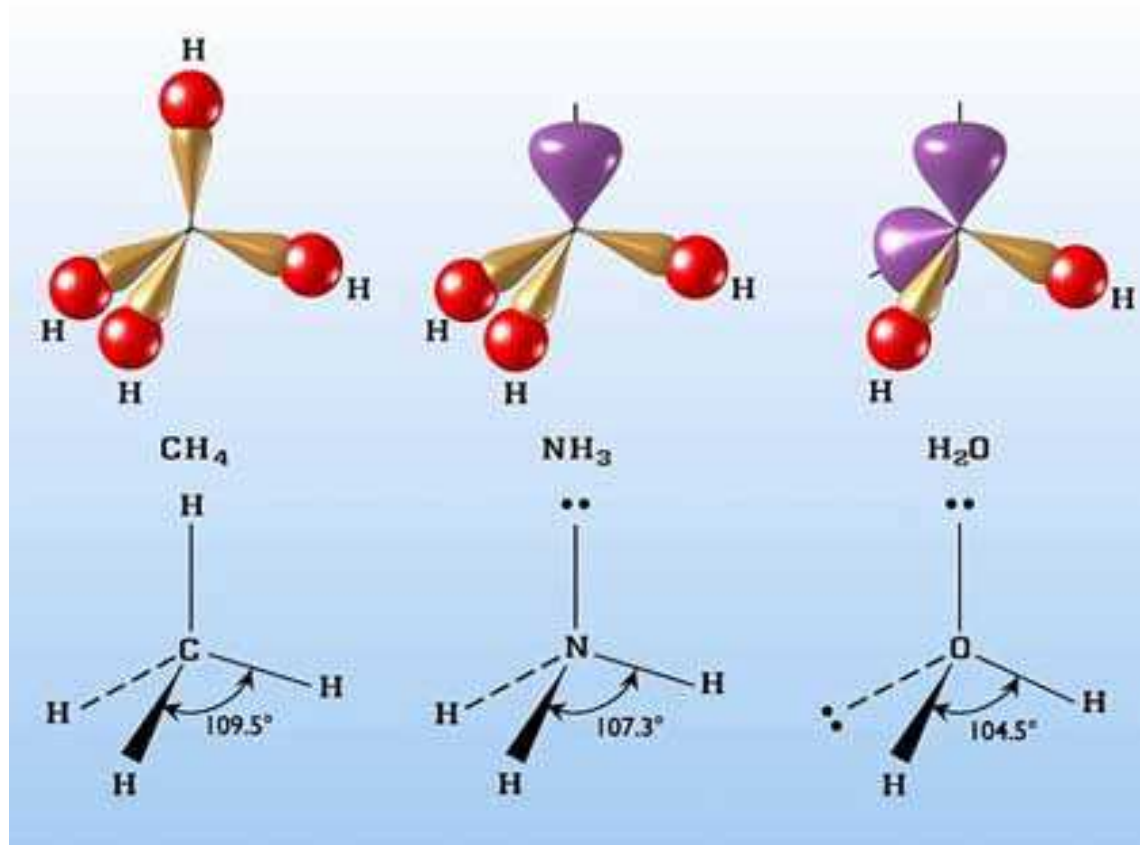
Orbitale zhybrydowane charakteryzują się identyczną energią elektronów i tym samym kształtem swych konturów, a różnią się jedynie ukierunkowaniem w przestrzeni



Tworzenie się orbitali  $sp^3$  przez hybrydyzację orbitalu  $s$  i trzech orbitali  $p$

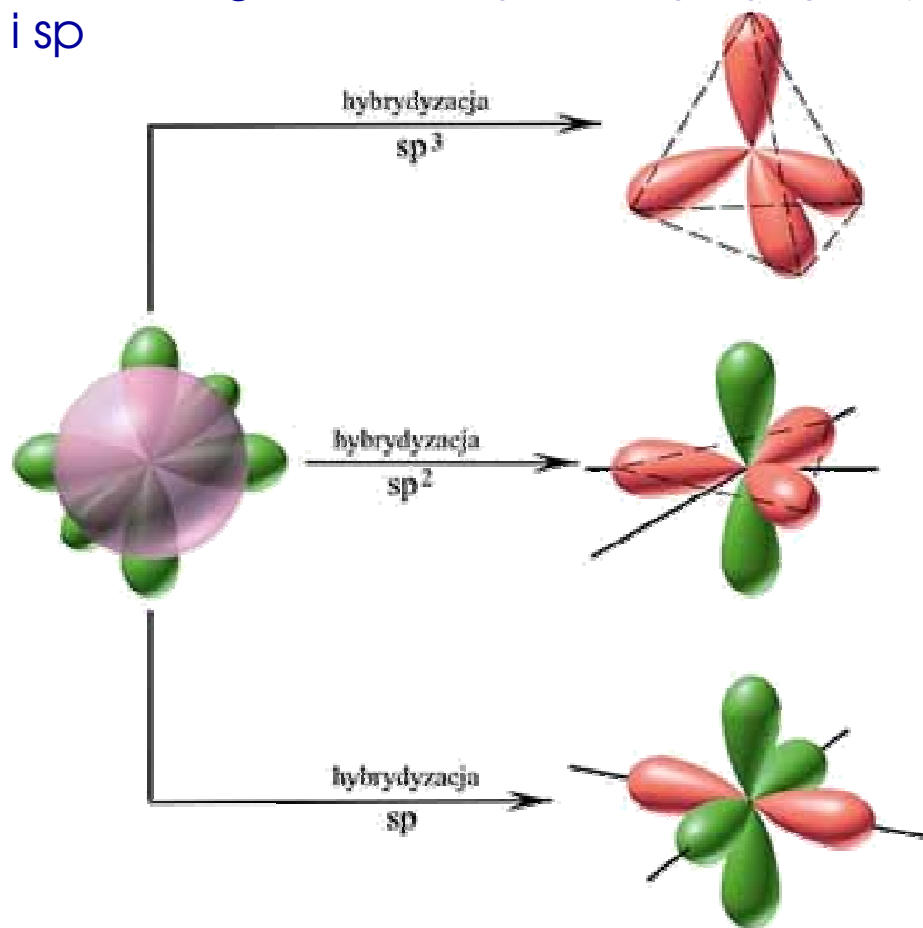
# Hybrydyzacja

Na planie tetraedru, powstają cząsteczki  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , w których atomy azotu i tlenu uległy hybrydyzacji  $\text{sp}^3$



# Hybrydyzacja

Atom węgla może, oprócz hybrydyzacji  $sp^3$ , także ulegać hybrydyzacji  $sp^2$  i  $sp$

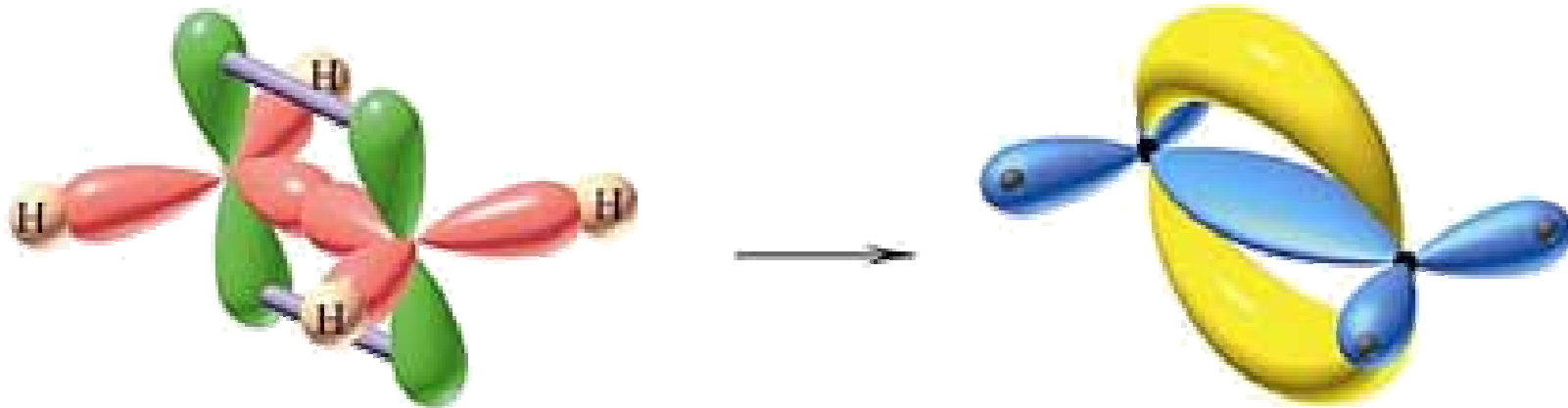


Hybrydyzacja  $sp^2$  polega na wymieszaniu się orbitalu  $s$  z dwoma orbitalami  $p$  z wytworzeniem struktury płaskiej

Hybrydyzacja  $sp$  polega na wymieszaniu się orbitalu  $s$  z jednym orbitalem  $p$  z wytworzeniem struktury liniowej

## Hybrydyzacja

- wiązania utworzone z udziałem zhybrydowanych orbitali  $sp^2$  leżą na jednej płaszczyźnie .
- w cząsteczce etenu  $C_2H_4$ , atomy węgla wytwarzają za pomocą zhybrydowanych orbitali  $sp^2$  (kolor różowy) wiązanie  $\sigma$  (kolor niebieski) wiążąc po dwa atomy wodoru i tworząc wiązanie między sobą, a niezhybrydowane orbitale  $p$  (kolor zielony) tworzą wiązanie  $\pi$  (kolor żółty). Wszystkie atomy leżą na tej samej płaszczyźnie, a wiązanie usztywnia cząsteczkę uniemożliwiając swobodny obrót wokół wiązania C-C



## Hybrydyzacja

- wiązania utworzone z udziałem zhybrydowanych orbitali sp leżą wzdłuż jednej prostej
- w cząsteczce etynu  $C_2H_2$  (acetylenu), atomy węgla wytwarzają za pomocą zhybrydowanych orbitali sp (kolor różowy) wiązanie  $\sigma$  (kolor niebieski) wiążąc dwa atomy wodoru i tworząc wiązanie między sobą, a niezhybrydowane dwa orbitale p (kolor zielony) tworzą dwa wiązania  $\pi$  (kolor żółty)

