

wykład VII - VIII

Podstawy Procesów
i Konstrukcji Inżynierskich

Fizyka atomowa

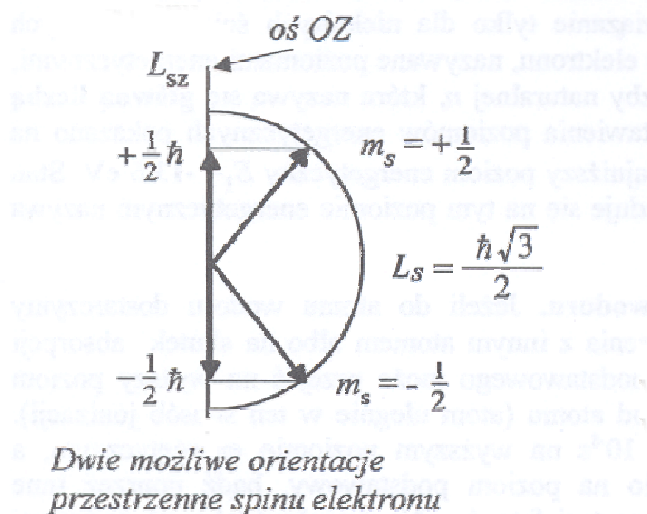
Spin elektronu

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

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

- 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	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i> ...	
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 elektronowej*
- liczba stanów kwantowych w podpowłoce wynosi $2(2l+1)$ bez względu na wartość n

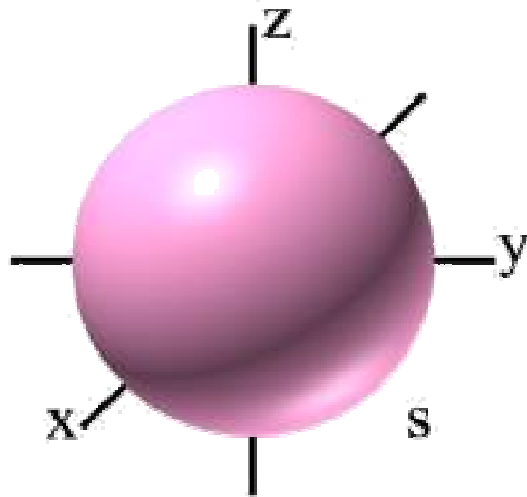
wartość l	0	1	2	3	4	5	6...
symbol podpowłoki	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i...</i>
liczba stanów kwantowych $2(2l+1)$	2	6	10	14	18	22	26...

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

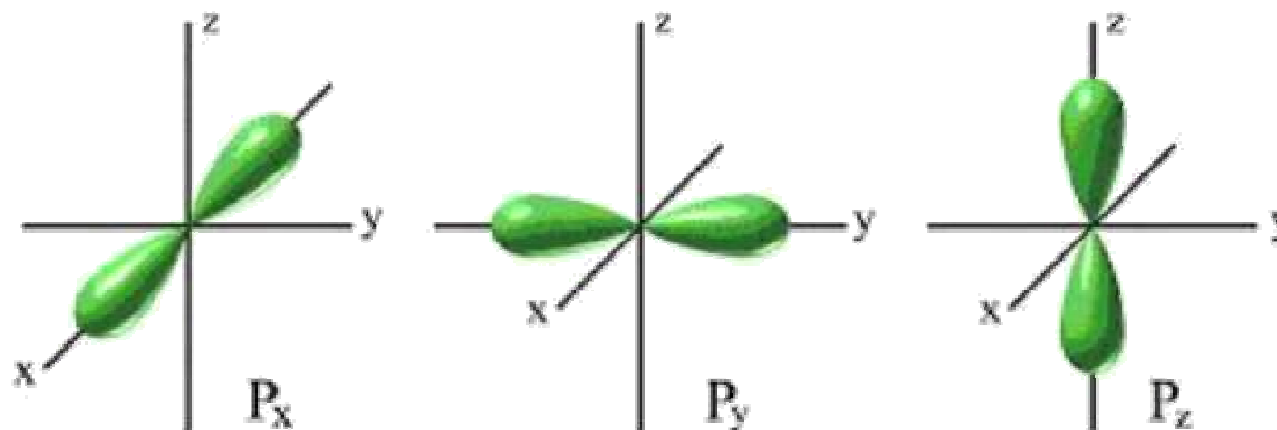
Orbitale

Orbitale typu s mają kształt kuli



Orbitale

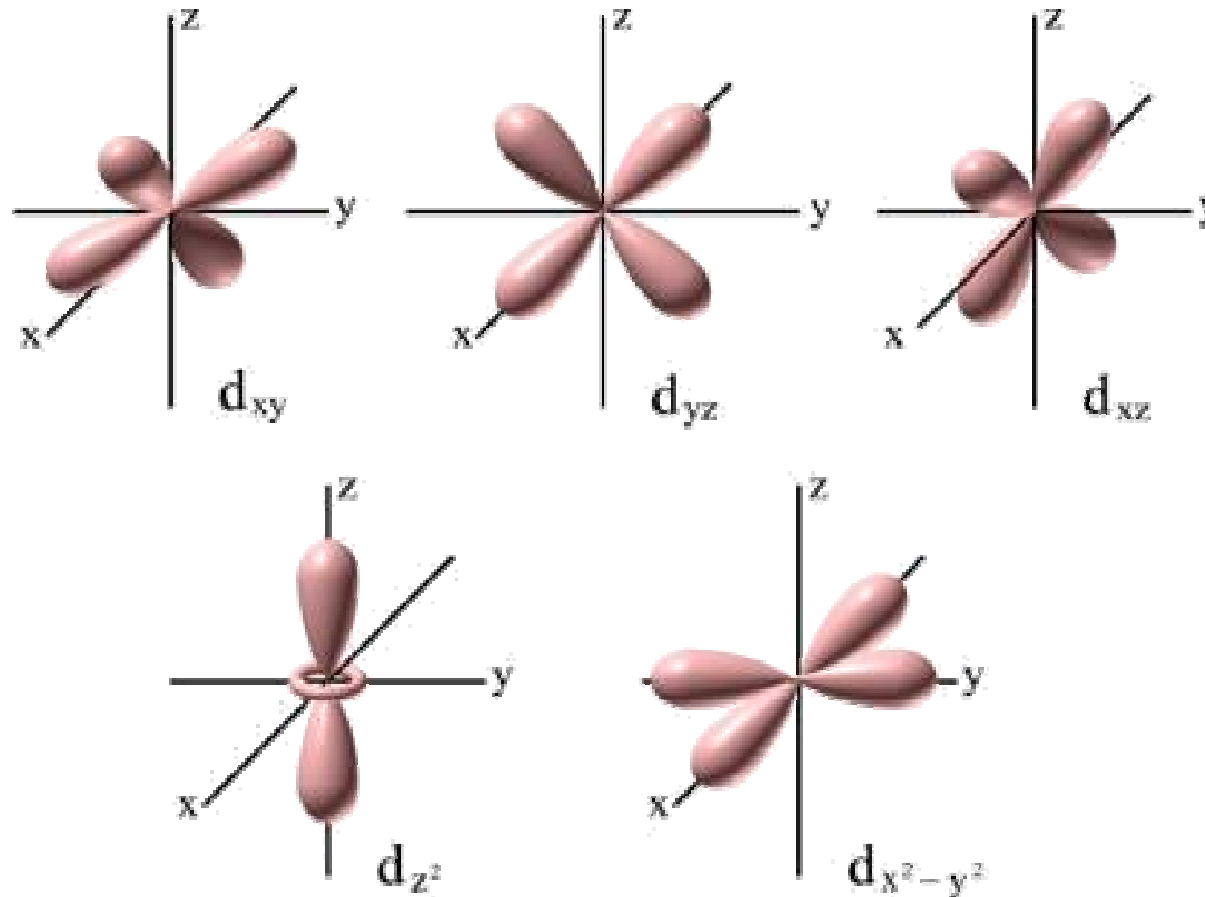
Pozostałe orbitale wykazują orientację przestrzenną, co znaczy, że niektóre kierunki w przestrzeni charakteryzują się wyższym prawdopodobieństwem spotkania elektronu. Np.: kształt orbitali p przypomina sferyczne ósemki nabite na poszczególne osie współrzędnych



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

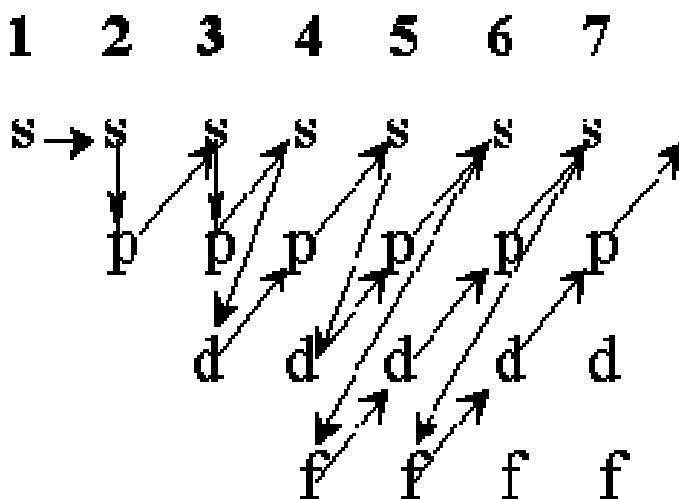
Orbitale

Orbitale typu d . Orbital d jest pięciokrotnie zdegenerowany



Konfiguracja elektronów w atomie

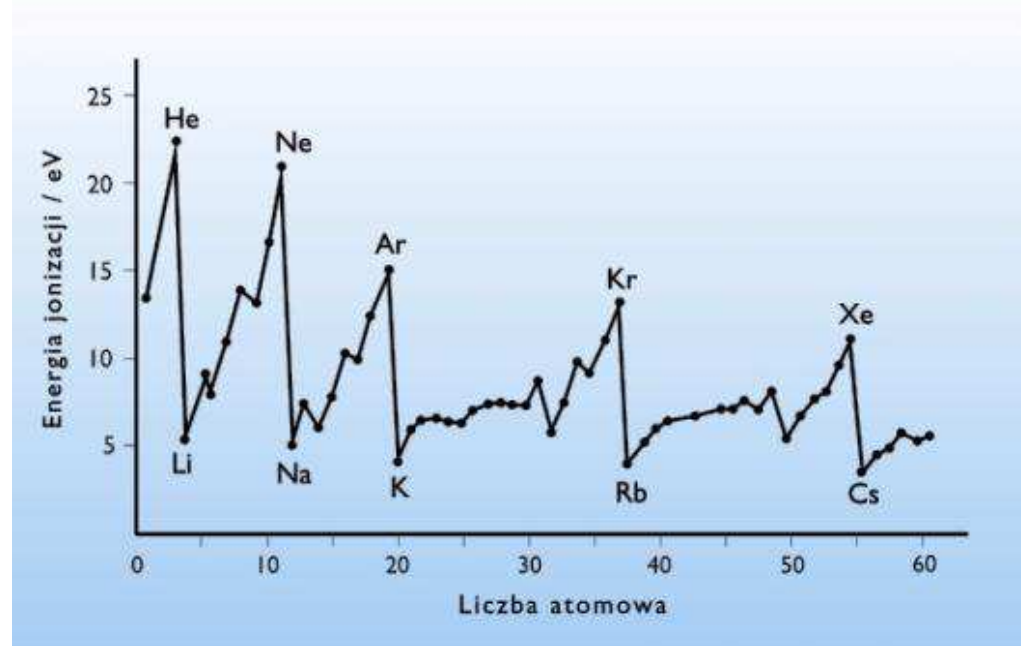
Wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka wzrasta liczba elektronów. Zajmują one kolejne orbitale zaczynając od najniższych poziomów energetycznych. Każdy orbital może pomieścić dwa elektrony. Muszą się one różnić *liczbą spinową* (zasada Pauliego)



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

		UKŁAD OKRESOWY PIERWIĄSTKÓW CHEMICZNYCH																
												UWAGA: 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: Mn</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]3d⁵4s²</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Stopień utlenienia (typowy, mniej typowy): II, III, IV, 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											He						
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

Legend:

- Metale alkaliczne (Orange)
- Metale ziem alkalicznych (Yellow)
- Metale przejściowe (Pink)
- Lantanowce (Light Blue)
- Aktynowce (Purple)
- Metale grup głównych (Cyan)
- Niemetale (Green)
- Gazy szlachetne (Light Cyan)
- Solid (White box)
- Liquid (Green box)
- Gas (Red box)
- Synthetic (Black box)

1 1 H Wodór 1.00794	2 2 He Hel 4.002602											13 5 B Bor 10.811	14 6 C Węgiel 12.0107	15 7 N Azot 14.00674	16 8 O Tlen 15.9994	17 9 F Fluor 18.9984032	18 10 Ne Neon 20.1797
3 3 Li Lit 6.941	4 4 Be Beryl 9.012182											13 13 Al Glin 26.981538	14 14 Si Krzem 28.0855	15 15 P Fosfor 30.973761	16 16 S Siarka 32.065	17 17 Cl Chlor 35.453	18 18 Ar Argon 39.948
11 3 Na Sód 22.989770	12 4 Mg Magnez 24.3050	21 3 Sc Skand 44.955910	22 4 Ti Tytan 47.887	23 5 V Wanad 50.9415	24 5 Cr Chrom 51.9961	25 5 Mn Mangan 54.938040	26 5 Fe Żelazo 55.945	27 5 Co Kobalt 58.933200	28 5 Ni Nikiel 58.6934	29 5 Cu Miedź 63.546	30 5 Zn Cynk 65.409	31 5 Ga Gal 69.723	32 5 Ge German 72.64	33 5 As Arsen 74.92160	34 5 Se Selen 78.96	35 5 Br Brom 79.904	36 5 Kr Krypton 83.799
37 5 Rb Rubid 85.4678	38 5 Sr Stront 87.62	39 5 Y Itr 88.90585	40 5 Zr Cykon 91.224	41 5 Nb Niob 92.90638	42 5 Mo Molibden 95.94	43 5 Tc Technet (98)	44 5 Ru Ruten 101.07	45 5 Rh Rod 102.90550	46 5 Pd Pallad 106.42	47 5 Ag Srebro 107.8682	48 5 Cd Kadm 112.411	49 5 In Ind 114.818	50 5 Sn Cyna 118.710	51 5 Sb Antymon 121.760	52 5 Te Tellur 127.60	53 5 I Jod 126.90447	54 5 Xe Ksenon 131.293
55 6 Cs Cez 132.90545	56 6 Ba Bar 137.327	72 6 Hf Hafn 178.49	73 6 Ta Tantal 180.9479	74 6 W Wolfram 183.84	75 6 Re Ren 186.207	76 6 Os Osm 190.23	77 6 Ir Iryd 192.217	78 6 Pt Platyna 195.078	79 6 Au Złoto 196.96655	80 6 Hg Rtęć 200.59	81 6 Tl Tal 204.3833	82 6 Pb Ołów 207.2	83 6 Bi Bismut 208.98038	84 6 Po Polon (209)	85 6 At Astat (210)	86 6 Rn Radon (222)	
87 7 Fr Frans (223)	88 7 Ra Rad (226)	104 7 Rf Rutherford (261)	105 7 Db Dubn (262)	106 7 Sg Seaborg (266)	107 7 Bh Bohr (264)	108 7 Hs Has (269)	109 7 Mt Meitner (268)	110 7 Ds Darmstadt (271)	111 7 Rg Roentgen (272)	112 7 Uub Ununbium (285)	113 7 Uut Ununtrium (284)	114 7 Uuq Ununquadium (289)	115 7 Uup Ununpentium (288)	116 7 Uuh Ununhexium (292)	117 7 Uus Ununseptium	118 7 Uuo Ununoctium	

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>

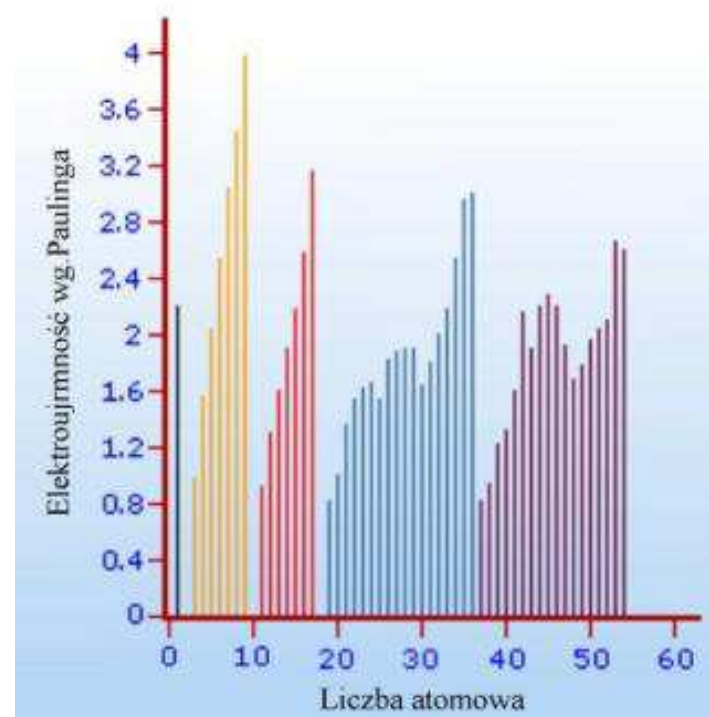
57 7 La Lantan 138.9055	58 7 Ce Cer 140.116	59 7 Pr Prazeodym 140.90765	60 7 Nd Neodym 144.24	61 7 Pm Promet (145)	62 7 Sm Samar 150.36	63 7 Eu Europ 151.964	64 7 Gd Gadolin 157.25	65 7 Tb Terb 158.92534	66 7 Dy Dysproz 162.500	67 7 Ho Holm 164.93032	68 7 Er Erb 167.259	69 7 Tm Tul 168.93421	70 7 Yb Iterb 173.04	71 7 Lu Lutet 174.967
89 7 Ac Aktyn (227)	90 7 Th Tor 232.0381	91 7 Pa Protaktyn 231.03688	92 7 U Uran 238.02891	93 7 Np Neptun (237)	94 7 Pu Pluton (244)	95 7 Am Ameryk (243)	96 7 Cm Klir (247)	97 7 Bk Berkel (247)	98 7 Cf Kaliforn (261)	99 7 Es Einstein (262)	100 7 Fm Ferm (267)	101 7 Md Mendelew (268)	102 7 No Nobel (269)	103 7 Lr 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

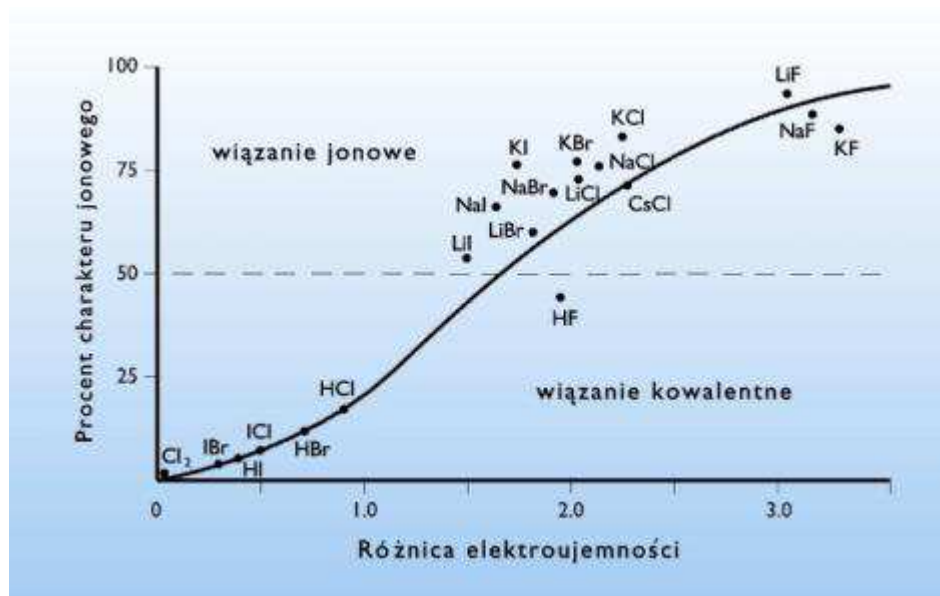
$$X = \frac{EJ + PE}{6,3}$$

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**

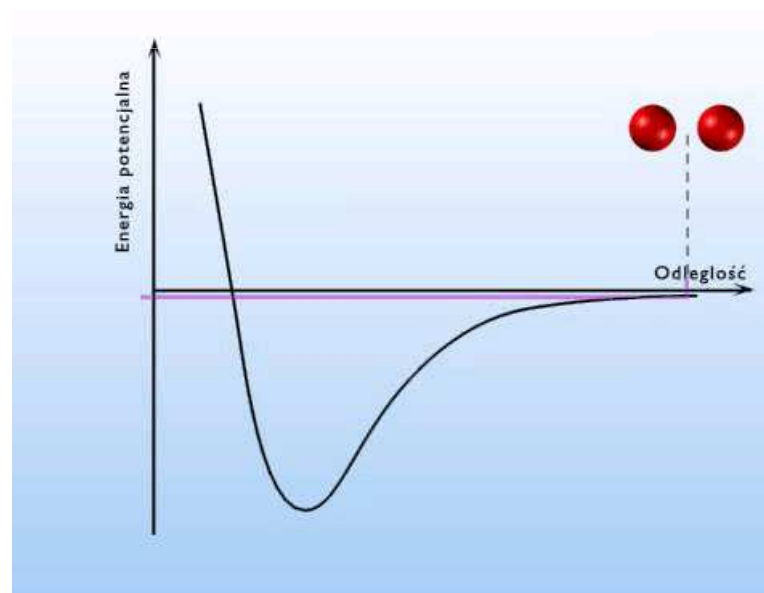
(5,4 eV – 3,6 eV)=1,8 eV – energia potrzebna do oderwania elektronu od atomu litu i przyłączenia go do atomu fluoru

- 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.

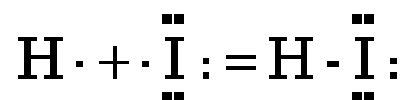
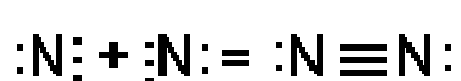
Powstająca cząsteczka charakteryzuje się niższą energią od energii łączących się atomów

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



Wiązanie kowalencyjne

- powstaje pomiędzy pierwiastkami o tej samej (wiązania atomowe, niespolaryzowane) lub zbliżonej elektroujemności (spolaryzowane), np.: cząsteczki N₂ 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)

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

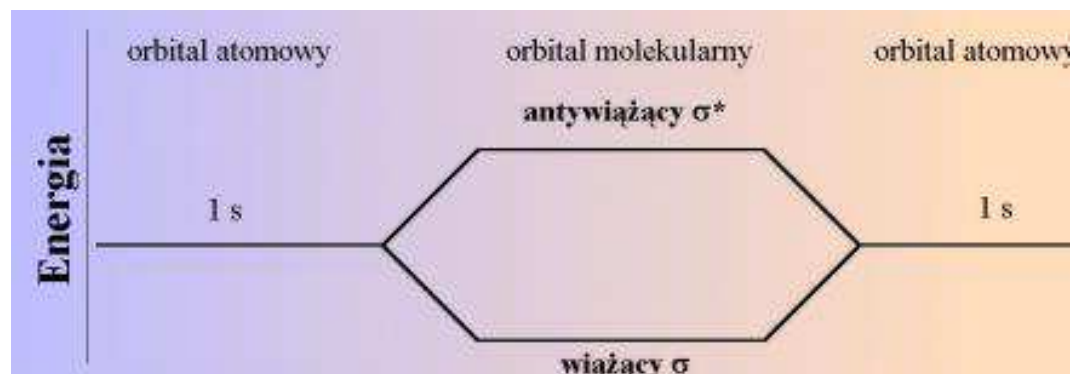
Orbitale molekularne

- 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:

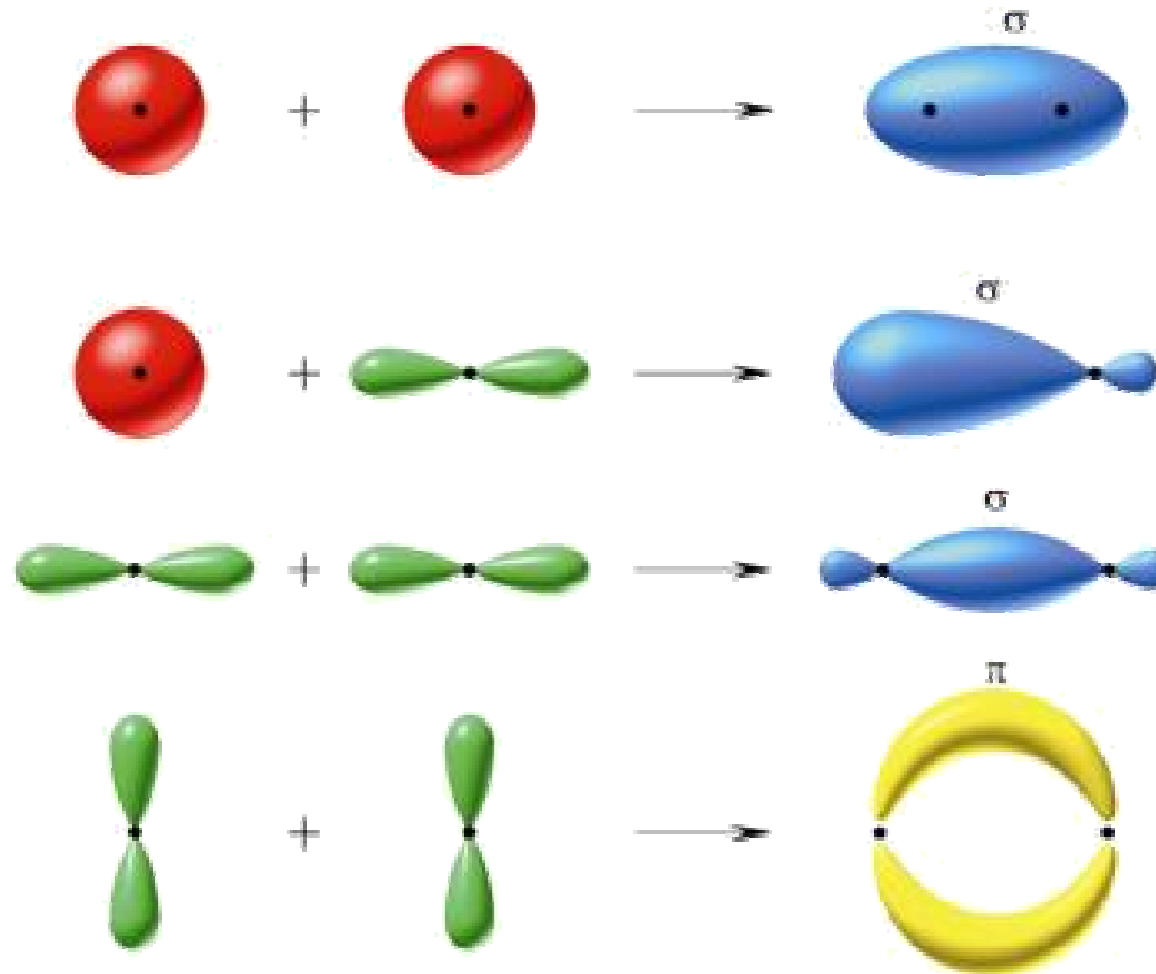
$$\Psi_{A-B} = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B$$

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



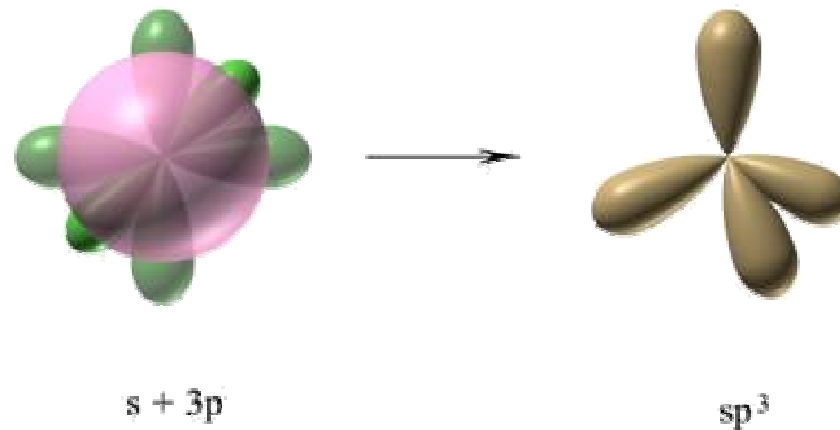
Wiązące orbitale σ i π



Hybrydyzacja

Hybrydyzacja czyli uśrednienie energii to proces „wymieszania” orbitali atomowych

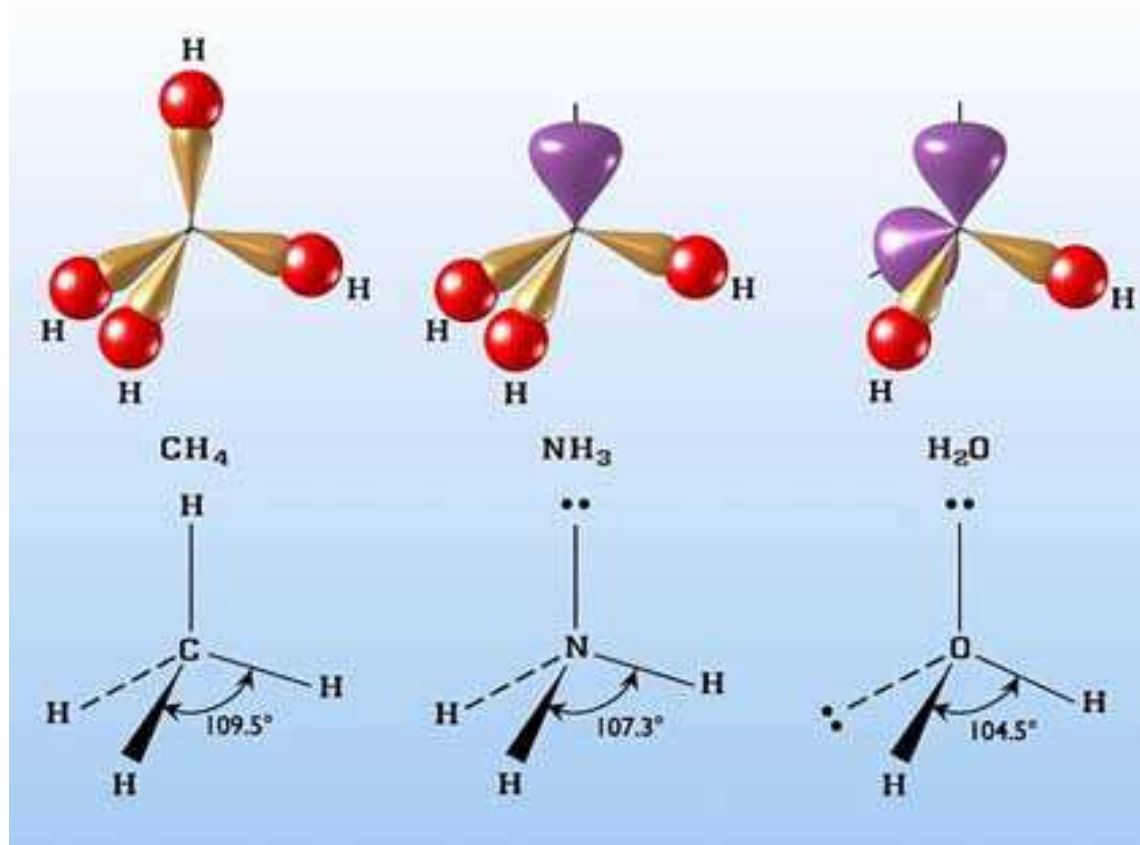
Orbitale zhybrydowane charakteryzują się identyczną energią elektronów i tym samym kształtem swych konturów, a różnią się jedynie ukierunkowaniem w przestrzeni



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

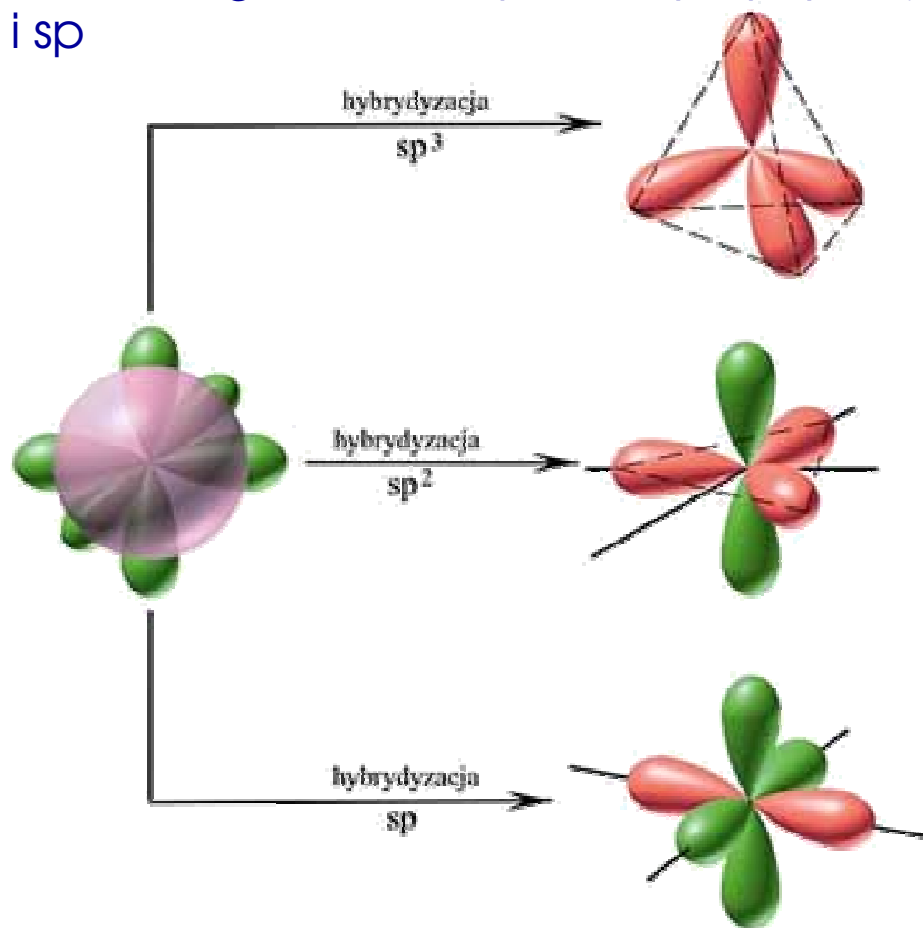
Hybrydyzacja

Na planie tetraedru, powstają cząsteczki CH_4 , NH_3 i H_2O , w których atomy azotu i tlenu uległy hybrydyzacji sp^3



Hybrydyzacja

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

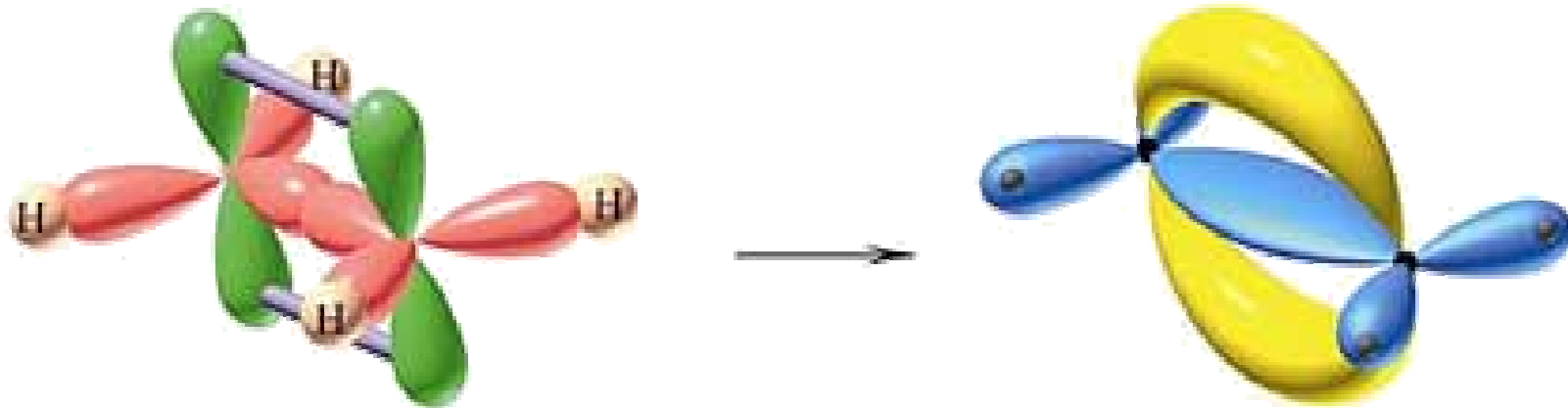


Hybrydyzacja sp^2 polega na wymieszaniu się orbitalu s z dwoma orbitalami p z wytworzeniem struktury płaskiej

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 σ (kolor niebieski) wiążąc po dwa atomy wodoru i tworząc wiązanie między sobą, a niezhybrydowane orbitale p (kolor zielony) tworzą wiązanie π (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 σ (kolor niebieski) wiążąc dwa atomy wodoru i tworząc wiązanie między sobą, a niezhybrydowane dwa orbitale p (kolor zielony) tworzą dwa wiązania π (kolor żółty)

