# Atomové orbitaly

Vztahy: $E\_{n}=\frac{-RyZ^{2}}{n^{2}}$; $E=hν=h\frac{c}{λ}$; $Z^{\*}=Z-σ$; $ρ=\frac{n^{2}a\_{0}}{Z^{\*}}$, 1 eV = 1,602 · 10-19 J

Slaterovy skupiny: (1s)(2s,2p)(3s,3p)(3d)(4s,4p)(4d)(4f)(5s,5p)(5d)(5f)...

Slaterova pravidla pro výpočet stínících konstant

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | $$n^{'}<n-1$$ | $$n^{'}=n-1$$ | $$n^{'}=n$$ | $$n^{'}>n$$ |
| 1s | – | – | 0,30 | 0 |
| $n$s, $n$p | 1 | 0,85 | 0,35 | 0 |

Stínící konstanta se počítá jako součet těchto příspěvků od všech ostatních elektronů.

Konstanty:

$Ry=$ 2,18 · 10-18 J = 13,6 eV

Avogadrova konstanta $N\_{A}=$ 6,022 · 1023 mol-1

Planckova konstanta $h=$ 6,626 · 10-34 Js

rychlost světla ve vakuu $c=$ 3 · 108 ms-1

Bohrův poloměr $a\_{0}=$ 0,529 · 10-10 m = 0,529 Å

*Atomy s jedním elektronem (= atomy vodíkového typu)*

1. Uvažujte atom vodíku ve stavu 3p.
	1. Vypočtěte energie orbitalů 1s, 2s, 2p a 3s a 3p.

Řešení:

$E\_{n}=\frac{-RyZ^{2}}{n^{2}}$ $n\in \left\{1,2,3,…\right\}$

$E\_{1s}=\frac{-13,6·1^{2}}{1^{2}}eV=$ -13,6 eV

$E\_{2s}=E\_{2p}=\frac{-13,6·1^{2}}{2^{2}}eV=$ -3,4 eV

$E\_{2s}=E\_{2p}=\frac{-13,6·1^{2}}{3^{2}}eV=$ -1,51 eV

* 1. Určete ionizační potenciál pro vodík v tomto excitovaném stavu v eV a v kJ mol-1.

Řešení:

elektron ve stavu 3p: $n^{'}=3$, volný elektron: $n=\infty $; $\frac{1}{\infty ^{2}}=0$

$IP\left[eV\right]=E\_{\infty }-E\_{n'}=\frac{-RyZ^{2}}{n^{2}}-\left(\frac{-RyZ^{2}}{n'^{2}}\right)=RyZ^{2}\left(\frac{1}{n'^{2}}-\frac{1}{n^{2}}\right)=13,6·1^{2}\left(\frac{1}{3^{2}}-\frac{1}{\infty ^{2}}\right)eV≅$ 1,51 eV

1 eV = 1,602 · 10-19 J, $n=\frac{N}{N\_{A}}$, $N=$ 1

$$IP\left[kJmol^{-1}\right]=\frac{IP\left[eV\right]·1,602·10^{-19}}{n}=IP\left[eV\right]·\frac{N\_{A}}{N}·1,602·10^{-19}$$

$IP\left[kJmol^{-1}\right]=$ 1,51 · 6,022 · 1023· 1,602 · 10-19 J mol-1 $≅$ 145,7 kJ mol-1

* 1. **\*** Do kterých atomových orbitalů může elektron spontánně přecházet (za současné emise energie)? Vypočtěte vlnové délky záření spojeného s těmito přechody.

Řešení:

S emisí energie jsou spojeny přechody ze stavů s vyšším hlavním kvantovým číslem do stavů s nižším hlavním kvantovým číslem, tj. přechody 3p → 2s, 3p → 2s a 3p → 1s.

$∆E=hν=E\_{n}-E\_{n'}=\frac{-RyZ^{2}}{n^{2}}-\left(\frac{-RyZ^{2}}{n'^{2}}\right)=RyZ^{2}\left(\frac{1}{n'^{2}}-\frac{1}{n^{2}}\right)$, $n'<n$, $:h$

$$ν=\frac{RyZ^{2}}{h}\left(\frac{1}{n'^{2}}-\frac{1}{n^{2}}\right)$$

$ν\_{3\rightarrow 2}=\frac{2,18·10^{-18}·1^{2}}{6,626·10^{-34}}\left(\frac{1}{2^{2}}-\frac{1}{3^{2}}\right) $s-1 = 4,569540866 · 1014 s-1

$λ\_{3\rightarrow 2}=\frac{c}{ν\_{3\rightarrow 2}}=\frac{3·10^{8}}{4,569540866·10^{14}}m≅$656,5 nm

$ν\_{3\rightarrow 1}=\frac{2,18·10^{-18}·1^{2}}{6,626·10^{-34}}\left(\frac{1}{1^{2}}-\frac{1}{3^{2}}\right) $s-1 = 2,924506154 · 1015 s-1

$λ\_{3\rightarrow 1}=\frac{c}{ν\_{3\rightarrow 1}}=\frac{3·10^{8}}{2,924506154·10^{15}}m≅$102,6 nm

* 1. Spočítejte ionizační potenciály (v eV) iontů He+ a C5+ v jejich základních elektronových stavech.

Řešení:

He+: $IP=E\_{\infty }-E\_{n'}=-\frac{RyZ^{2}}{n^{2}}-\left(-\frac{RyZ^{2}}{n'^{2}}\right)=RyZ^{2}\left(\frac{1}{n'^{2}}-\frac{1}{n^{2}}\right)=13,6·2^{2}\left(\frac{1}{1^{2}}-\frac{1}{\infty ^{2}}\right) eV≅$ 54,4 eV

C5+: $IP=E\_{\infty }-E\_{n'}=-\frac{RyZ^{2}}{n^{2}}-\left(-\frac{RyZ^{2}}{n'^{2}}\right)=RyZ^{2}\left(\frac{1}{n'^{2}}-\frac{1}{n^{2}}\right)=13,6·6^{2}\left(\frac{1}{1^{2}}-\frac{1}{\infty ^{2}}\right) eV≅$ 489,6 eV

* 1. Uvažujte kation Li2+ ve druhém excitovaném stavu. Jaká je degenerace vlnových funkcí pro odpovídající hladiny energie? Jaký je ionizační potenciál iontu v tomto stavu? Jak se tento ionizační potenciál liší od ionizačního potenciálu pro vodík v základním stavu? Je to náhoda?

Řešení:

Kation se nachází ve stavu s $n=3$. Této hodnotě hlavního kvantového čísla odpovídá 9 vlnových funkcí (orbitalů): 3s, 3px, 3py, 3pz, 3dxy, 3dxy, 3dxy, 3$d\_{x^{2}-y^{2}}$, 3$d\_{z^{2}}$. Degenerace je tedy 9.

$IP=E\_{\infty }-E\_{n'}=-\frac{RyZ^{2}}{n^{2}}-\left(-\frac{RyZ^{2}}{n'^{2}}\right)=RyZ^{2}\left(\frac{1}{n'^{2}}-\frac{1}{n^{2}}\right)=13,6·3^{2}\left(\frac{1}{3^{2}}-\frac{1}{\infty ^{2}}\right) eV≅$ 13,6 eV

Oba ionizační potenciály jsou stejné. Nejedná se o náhodu – kation Li2+ ve druhém excitovaném stavu byl schválně zvolen tak, aby byly oba ionizační potenciály stejné.

*Atomy s mnoha elektrony*

1. Pro atom síry ($Z=16$)
	1. napište elektronovou konfiguraci nejnižšího energetického stavu.

Řešení: 1s2 2s2 2p6 3s2 3p4

* 1. vypočtěte poloměry obsazených atomových orbitalů pro tento atom.

Řešení:

1s:

$σ=$ 1 · 0,30 = 0,30

$Z^{\*}=Z-σ=$ 16 – 0,30 = 15,70

$ρ=\frac{n^{2}a\_{0}}{Z^{\*}}=\frac{1^{2}·0,529 · 10^{-10}}{15,70}m≅$ 3 pm

2s, 2p:

$σ=$ 2· 0,85 + 7 · 0,35 = 4,15

$Z^{\*}=Z-σ=$ 16 – 4,15 = 11,85

$ρ=\frac{n^{2}a\_{0}}{Z^{\*}}=\frac{2^{2}·0,529 · 10^{-10}}{11,85}m≅$ 18 pm

3s, 3p:

$σ=$ 2· 1 + 8 · 0,85 + 5· 0,35 = 10,55

$Z^{\*}=Z-σ=$ 16 – 10,55 = 5,45

$ρ=\frac{n^{2}a\_{0}}{Z^{\*}}=\frac{3^{2}·0,529 · 10^{-10}}{5,45}m≅$ 87 pm

1. Pro valenční elektrony fluoru ($Z=9$), chloru ($Z=17$) a bromu ($Z=35$) vypočtěte:
	1. stínící konstanty

Řešení:

F: $σ=$2 · 0,85 + 6 · 0,35 = 3,8

Cl: $σ=$2 · 1 + 8 · 0,85 + 6 · 0,35 = 10,9

Br: $σ=$ 10 · 1 + 18 · 0,85 + 6 · 0,35 = 27,4

* 1. efektivní náboje

Řešení:

F: $Z^{\*}=Z-σ=$ 9 – 3,8 = 5,2

Cl:$Z^{\*}=Z-σ=$ 17 – 10,9 = 6,1

Br: $Z^{\*}=Z-σ=$ 35 – 27,4 = 7,6

* 1. Slaterovy orbitální poloměry

Řešení:

F: $ρ=\frac{n^{2}a\_{0}}{Z^{\*}}=\frac{2^{2}·0,529·10^{-10}}{5,2}m≅$ 41 pm

Cl: $ρ=\frac{n^{2}a\_{0}}{Z^{\*}}=\frac{3^{2}·0,529·10^{-10}}{6,1}m≅$ 78 pm

Br: $ρ=\frac{n^{2}a\_{0}}{Z^{\*}}=\frac{4^{2}·0,529·10^{-10}}{7,6}m≅$ 111 pm

*Příklady pro procvičování elektronové konfigurace*

1. Napište elektronovou konfiguraci pro platinu, která splňuje pravidlo o součtu $n+l$ a další dvě elektronové konfigurace, které jsou možné díky tomu, že hladiny 6s a 5d jsou velmi blízko v energii.

Řešení:

1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 4s2 3d104p6 5s2 4d105p6 6s2 4f14 5d8, zkráceně: [Xe] 6s2 4f14 5d8

1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 4s2 3d104p6 5s2 4d105p6 6s14f14 5d9, zkráceně: [Xe] 6s14f14 5d9

1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 4s2 3d104p6 5s2 4d105p6 6s04f14 5d10, zkráceně: [Xe] 6s04f14 5d10

1. Které z atomů se $Z\leq $ 20 v základním elektronovém stavu
	1. jsou diamagnetické, tj. nemají žádný nepárový elektron?

Řešení: He, Be, Ne, Mg, Ar a Ca (viz jejich elektronová konfigurace).

* 1. mají právě jeden nepárový elektron?

Řešení: H, Li, B, F, Na, Al, Cl a K (viz jejich elektronová konfigurace)

* 1. mají právě dva nepárové elektrony?

Řešení: C, O, Si, S (viz jejich elektronová konfigurace)

**\*** složitější příklad pro zájemce