1. Atomové orbitaly

Vztahy: $E_n = \frac{-RyZ^2}{n^2}$; $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$; $Z^* = Z - \sigma$; $\rho = \frac{n^2 a_0}{Z^*}$, 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
ns, np	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 · 10^{23} mol^{-1}
Planckova konstanta h = 6,626 · 10^{-34} Js
rychlost světla ve vakuu c = 3 · 10^8 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.
 (i) Vypočtěte energie orbitalů 1s, 2s, 2p a 3s a 3p.
Řešení:
$E_n = \frac{-RyZ^2}{n^2} \qquad n \in \{1,2,3,\ldots\}$
$E_{1s} = \frac{-13{,}6\cdot 1^2}{1^2}$ eV = <u>-13,6 eV</u>
$E_{2s} = E_{2p} = \frac{-13{,}6\cdot 1^2}{2^2}$ eV = <u>-3,4 eV</u>
$E_{2s} = E_{2p} = \frac{-13{,}6\cdot 1^2}{3^2}$ eV = <u>-1,51 eV</u>
 (ii) 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: $n = \infty; \frac{1}{\infty^2} = 0$
$IP[eV] = E_\infty - E_{n'} = \frac{-RyZ^2}{n^2} - \left(\frac{-RyZ^2}{n'^2}\right) = RyZ^2\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) = 13{,}6 \cdot 1^2\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{\infty^2}\right) eV \cong \underline{1{,}51\text{ eV}}$
1 eV = 1,602 · 10^{-19} J, $n = \frac{N}{N_A}$, $N = 1$
$$IP[kJmol^{-1}] = \frac{IP[eV]\cdot 1{,}602\cdot 10^{-19}}{n} = IP[eV]\cdot\frac{N_A}{N}\cdot 1{,}602\cdot 10^{-19}$$
$IP[kJmol^{-1}]$ = 1,51 · 6,022 · 10^{23}· 1,602 · 10^{-19} J mol^{-1} ≅ <u>145,7 kJ mol^{-1}</u>

 (iii) * 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.

$\Delta E = h\nu = E_n - E_{n\prime} = \frac{-RyZ^2}{n^2} - \left(\frac{-RyZ^2}{n\prime^2}\right) = RyZ^2\left(\frac{1}{n\prime^2} - \frac{1}{n^2}\right), n' < n, : h$

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

$\nu_{3\to 2} = \frac{2{,}18\cdot 10^{-18}\cdot 1^2}{6{,}626\cdot 10^{-34}}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right)$ s^{-1} = 4,569540866 · 10^{14} s^{-1}

$\lambda_{3\to 2} = \frac{c}{\nu_{3\to 2}} = \frac{3\cdot 10^8}{4{,}569540866\cdot 10^{14}}\, m \cong$ <u>656,5 nm</u>

$\nu_{3\to 1} = \frac{2{,}18\cdot 10^{-18}\cdot 1^2}{6{,}626\cdot 10^{-34}}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2}\right)$ s^{-1} = 2,924506154 · 10^{15} s^{-1}

$\lambda_{3\to 1} = \frac{c}{\nu_{3\to 1}} = \frac{3\cdot 10^8}{2{,}924506154\cdot 10^{15}}\, m \cong$ <u>102,6 nm</u>

2.

(i) Spočítejte ionizační potenciály (v eV) iontů He^+ a C^{5+} v jejich základních elektronových stavech.

Řešení:

He^+: $IP = E_\infty - E_{n\prime} = -\frac{RyZ^2}{n^2} - \left(-\frac{RyZ^2}{n\prime^2}\right) = RyZ^2\left(\frac{1}{n\prime^2} - \frac{1}{n^2}\right) = 13{,}6 \cdot 2^2\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2}\right)$ eV ≅ <u>54,4 eV</u>

C^{5+}: $IP = E_\infty - E_{n\prime} = -\frac{RyZ^2}{n^2} - \left(-\frac{RyZ^2}{n\prime^2}\right) = RyZ^2\left(\frac{1}{n\prime^2} - \frac{1}{n^2}\right) = 13{,}6 \cdot 6^2\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2}\right)$ eV ≅ <u>489,6 eV</u>

(ii) Uvažujte kation Li^{2+} 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, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, $3d_{xy}$, $3d_{xy}$, $3d_{xy}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$. Degenerace je tedy 9.

$IP = E_\infty - E_{n\prime} = -\frac{RyZ^2}{n^2} - \left(-\frac{RyZ^2}{n\prime^2}\right) = RyZ^2\left(\frac{1}{n\prime^2} - \frac{1}{n^2}\right) = 13{,}6 \cdot 3^2\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{\infty^2}\right)$ eV ≅ <u>13,6 eV</u>

Oba ionizační potenciály jsou stejné. Nejedná se o náhodu – kation Li^{2+} ve druhém excitovaném stavu byl schválně zvolen tak, aby byly oba ionizační potenciály stejné.

<u>Atomy s mnoha elektrony</u>

3. Pro atom síry ($Z = 16$)

(i) napište elektronovou konfiguraci nejnižšího energetického stavu.

Řešení: $1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^2\, 3p^4$

(ii) vypočtěte poloměry obsazených atomových orbitalů pro tento atom.

Řešení:

1s:

$\sigma = 1 \cdot 0{,}30 = 0{,}30$

$Z^* = Z - \sigma = 16 - 0{,}30 = 15{,}70$

$\rho = \frac{n^2 a_0}{Z^*} = \frac{1^2\cdot 0{,}529\cdot 10^{-10}}{15{,}70}\,\mathrm{m} \cong$ <u>3 pm</u>

2s, 2p:

$\sigma = 2\cdot 0{,}85 + 7 \cdot 0{,}35 = 4{,}15$

$Z^* = Z - \sigma = 16 - 4{,}15 = 11{,}85$

$\rho = \frac{n^2 a_0}{Z^*} = \frac{2^2\cdot 0{,}529\cdot 10^{-10}}{11{,}85}\,\mathrm{m} \cong$ <u>18 pm</u>

3s, 3p:
$\sigma = 2\cdot 1 + 8 \cdot 0{,}85 + 5\cdot 0{,}35 = 10{,}55$
$Z^* = Z - \sigma = 16 - 10{,}55 = 5{,}45$
$\rho = \frac{n^2 a_0}{Z^*} = \frac{3^2 \cdot 0{,}529 \cdot 10^{-10}}{5{,}45}\,\mathrm{m} \cong 87$ pm

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

(i) stínící konstanty
Řešení:
F: $\sigma = 2 \cdot 0{,}85 + 6 \cdot 0{,}35 = 3{,}8$
Cl: $\sigma = 2 \cdot 1 + 8 \cdot 0{,}85 + 6 \cdot 0{,}35 = 10{,}9$
Br: $\sigma = 10 \cdot 1 + 18 \cdot 0{,}85 + 6 \cdot 0{,}35 = 27{,}4$

(ii) efektivní náboje
Řešení:
F: $Z^* = Z - \sigma = 9 - 3{,}8 = 5{,}2$
Cl: $Z^* = Z - \sigma = 17 - 10{,}9 = 6{,}1$
Br: $Z^* = Z - \sigma = 35 - 27{,}4 = 7{,}6$

(iii) Slaterovy orbitální poloměry
Řešení:
F: $\rho = \frac{n^2 a_0}{Z^*} = \frac{2^2 \cdot 0{,}529 \cdot 10^{-10}}{5{,}2}\,\mathrm{m} \cong \underline{41\ \mathrm{pm}}$
Cl: $\rho = \frac{n^2 a_0}{Z^*} = \frac{3^2 \cdot 0{,}529 \cdot 10^{-10}}{6{,}1}\,\mathrm{m} \cong \underline{78\ \mathrm{pm}}$
Br: $\rho = \frac{n^2 a_0}{Z^*} = \frac{4^2 \cdot 0{,}529 \cdot 10^{-10}}{7{,}6}\,\mathrm{m} \cong \underline{111\ \mathrm{pm}}$

Příklady pro procvičování elektronové konfigurace

5. 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:
$1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^2\, 3p^6\, 4s^2\, 3d^{10} 4p^6\, 5s^2\, 4d^{10} 5p^6\, 6s^2\, 4f^{14}\, 5d^8$, zkráceně: [Xe] $6s^2\, 4f^{14}\, 5d^8$
$1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^2\, 3p^6\, 4s^2\, 3d^{10} 4p^6\, 5s^2\, 4d^{10} 5p^6\, 6s^1 4f^{14}\, 5d^9$, zkráceně: [Xe] $6s^1 4f^{14}\, 5d^9$
$1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^2\, 3p^6\, 4s^2\, 3d^{10} 4p^6\, 5s^2\, 4d^{10} 5p^6\, 6s^0 4f^{14}\, 5d^{10}$, zkráceně: [Xe] $6s^0 4f^{14}\, 5d^{10}$

6. Které z atomů se $Z \leq 20$ v základním elektronovém stavu

(i) jsou diamagnetické, tj. nemají žádný nepárový elektron?
Řešení: He, Be, Ne, Mg, Ar a Ca (viz jejich elektronová konfigurace).

(ii) mají právě jeden nepárový elektron?
Řešení: H, Li, B, F, Na, Al, Cl a K (viz jejich elektronová konfigurace)

(iii) mají právě dva nepárové elektrony?
Řešení: C, O, Si, S (viz jejich elektronová konfigurace)

* složitější příklad pro zájemce