

Atom vodíku

Nejjednodušší soustava: p + e

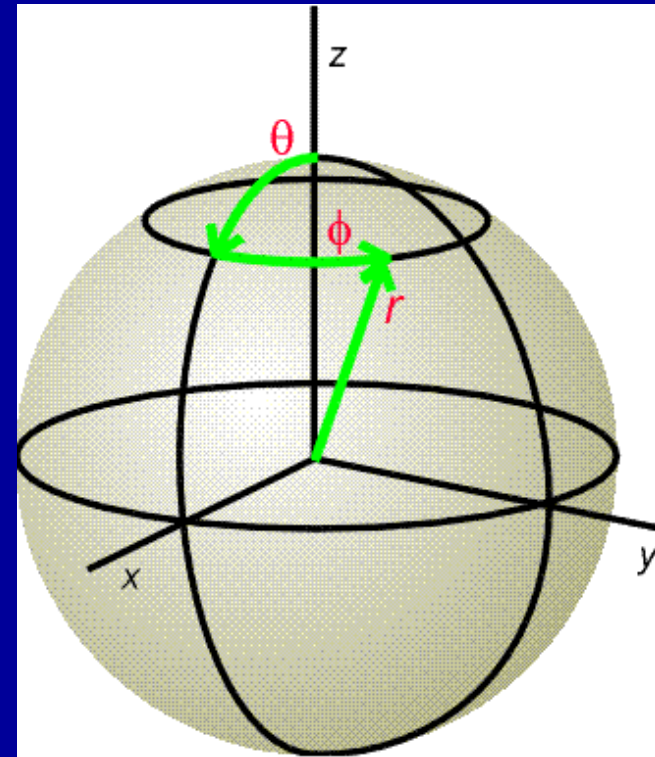
$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Schrödingerova rovnice je řešitelná exaktně

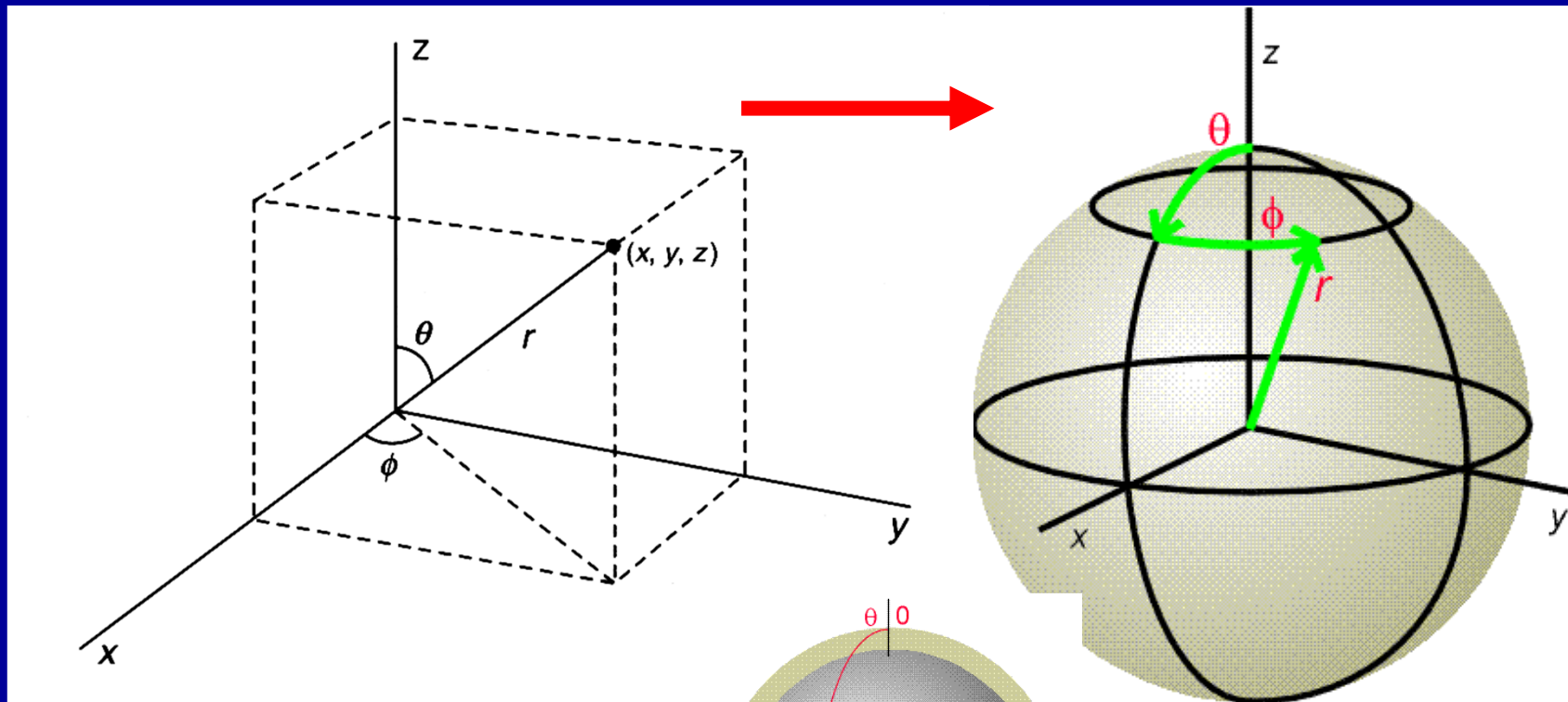
Kulová symetrie - výhoda

Potenciální energie mezi p + e

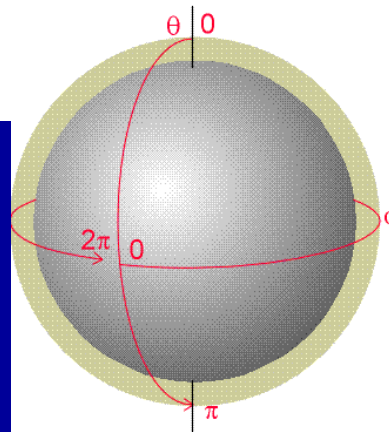
$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



Polární souřadnice – využití kulové symetrie atomu



$$\Psi(x,y,z) \rightarrow \Psi(r,\theta, \phi)$$



$$x = ?$$

$$y = ?$$

$$z = r \cos \theta$$

Rozklad vlnové funkce na radiální a angulární část

$$\Psi_{n, l, m}(\mathbf{r}, \theta, \phi) = N \times R_{n, l}(\mathbf{r}) \times \chi_{l, m}(\theta, \phi)$$

Separace proměnných

$R_{n, l}(\mathbf{r})$ = radiální část vlnové funkce, závisí jen na vzdálenosti r od jádra

$\chi_{l, m}(\theta, \phi)$ = angulární (úhlová) část vlnové funkce závisí na směru θ, ϕ

N = normalizační konstanta

aby platilo $\int |\Psi|^2 dV = +1$

normalizační podmínka, elektron určitě někde je,
pravděpodobnost = 1

Kvantová čísla

$R_{n, l}(\mathbf{r})$ závisí na kvantových číslech n a l

$\chi_{l, m}(\theta, \phi)$ závisí na kvantových číslech l a m_l

Hlavní kvantové číslo n , (nabývá hodnot 1 až ∞)

Vedlejší kvantové číslo l , (nabývá hodnot 0 až $n - 1$)

$l = 0$ (s), 1 (p), 2 (d), 3 (f), 4 (g), 5 (h),

Magnetické kvantové číslo m_l , (nabývá hodnot $+l, \dots, 0, \dots, -l$)

Pro každé l je $(2l + 1)$ hodnot m_l

Spinové kvantové číslo m_s (nabývá hodnot $\pm 1/2$)

Vlastní vlnové funkce atomu H

$$\varphi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

$$\varphi_{2,0,0} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$$

$$\varphi_{2,1,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$$

$$\varphi_{2,1,1} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{i\phi}$$

$$\varphi_{3,0,0} = \frac{1}{3\sqrt{3\pi a_0^3}} \left[1 - \frac{2}{3} \frac{r}{a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2\right] e^{-r/3a_0}$$

$$\varphi_{3,1,m} = \frac{4}{27\sqrt{3\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/3a_0} Y_{1,m}(\theta, \phi)$$

$$\varphi_{3,2,m} = \frac{2}{81\sqrt{15\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} Y_{2,m}(\theta, \phi)$$

- řešení Schrödingerovy rovnice
- komplexní funkce souřadnic x, y, z nebo lépe r, ϕ, θ
- nemají fyzikální význam
- mohou nabývat kladných i záporných hodnot (fáze!)
- $|\Psi|^2$ má význam **hustoty pravděpodobnosti výskytu** e

Radiální část vlnové funkce atomu H

n	l	m_l	$R_{n,l}(r)$
1 (K)	0 (s)	0	$2 (Z/a_0)^{3/2} \exp(-Zr/a_0)$
2 (L)	1 (p)	0	$2 (Z/2a_0)^{3/2} (1 - Zr/2a_0) \exp(-Zr/2a_0)$
2 (L)	1 (p)	± 1	$2/\sqrt{3} (Z/2a_0)^{3/2} (Zr/2a_0) \exp(-Zr/2a_0)$

Vlastní hodnoty energie E elektronu v atomu H typu

$$E_n = -\frac{N_A \mu e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

μ = redukovaná hmotnost systému jádro-elektron
 e = elementární náboj, ε_0 = permitivita vakua

Z – čím vyšší náboj jádra tím silněji je elektron vázán, nižší energie, jednoelektronové ionty (He^+ , Li^{2+} ,....)

n – s rostoucím hlavním kvantovým číslem se e stává méně stabilní

Odpovídá Bohrově rovnici!!

$$E_n = -E_0 \frac{Z^2}{n^2}$$

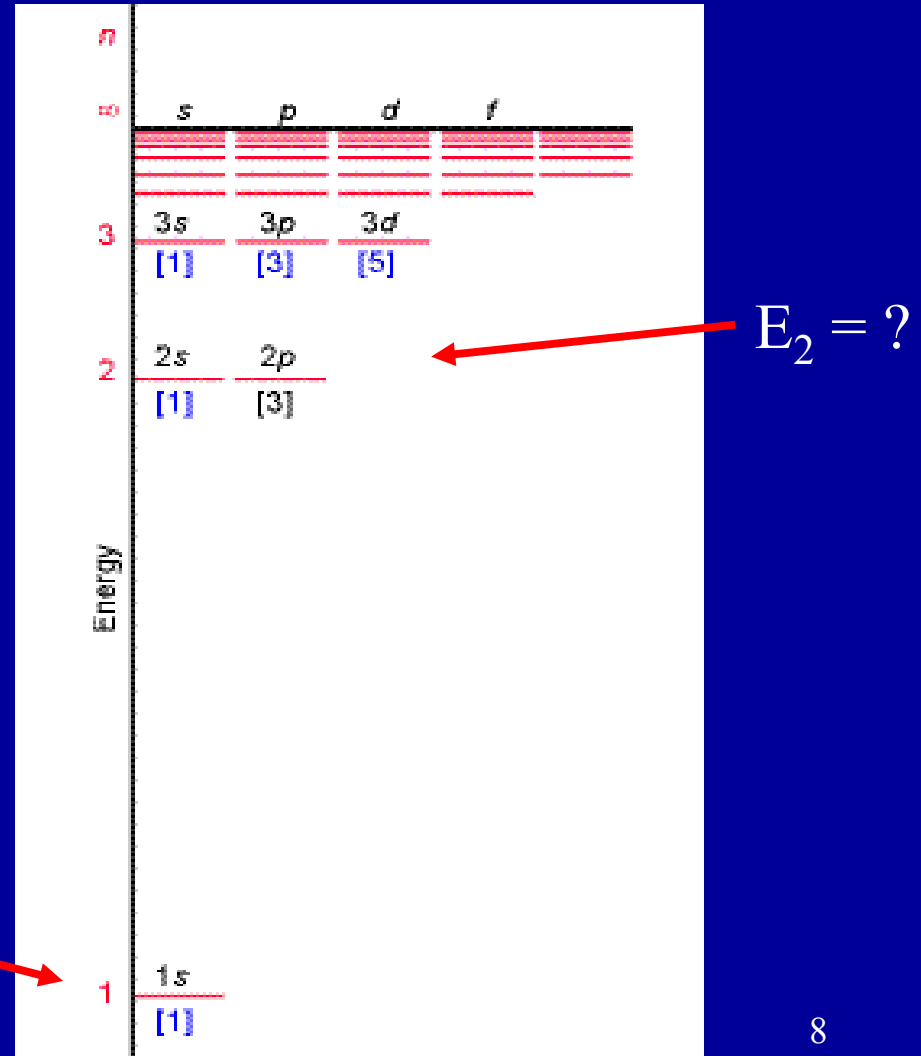
Vlastní hodnoty E elektronu v atomu H typu

$$E_n = -\frac{N_A \mu e^4 Z^2}{8 \varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

Energie závisí jen na n

$$E_1 = -13,6 \text{ eV}$$

$$(13,6 \text{ eV} = 1 \text{ Ry})$$



Hlavní kvantové číslo n

Určuje energii hladiny
vyšší n má vyšší energii - méně stabilní

n stejné jako v Bohrově modelu

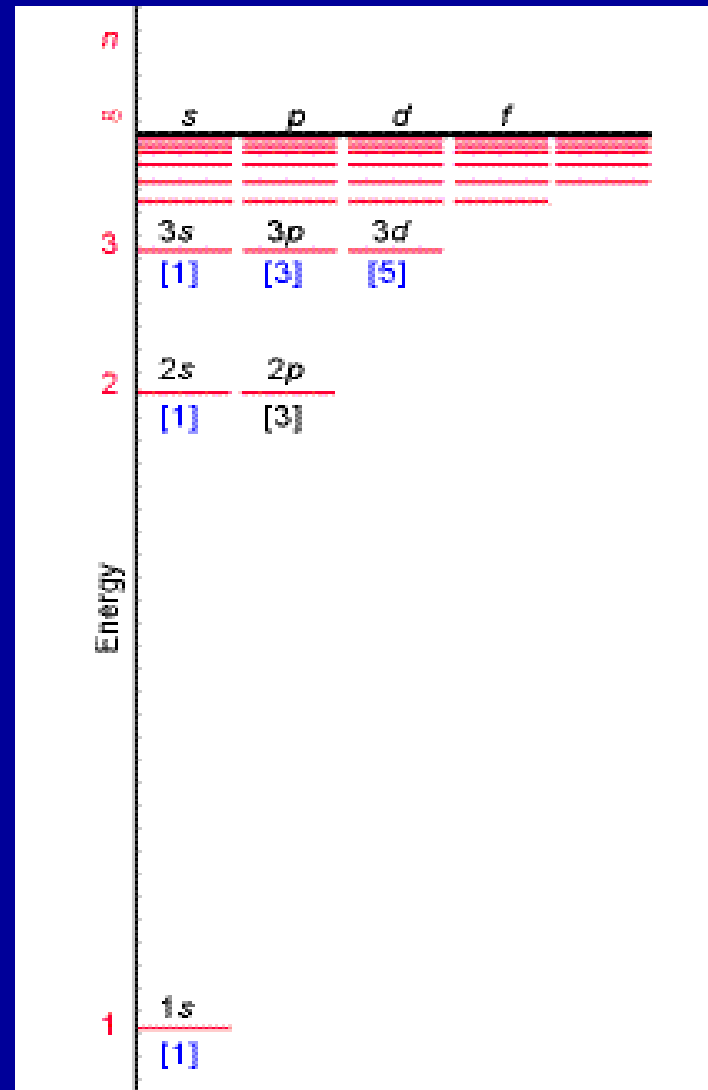
přípustné hodnoty 1 až ∞

Pro každé n existuje n^2
degenerovaných hladin

$$l = n - 1$$

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$$

$$l = 0$$



Orbitální moment hybnosti

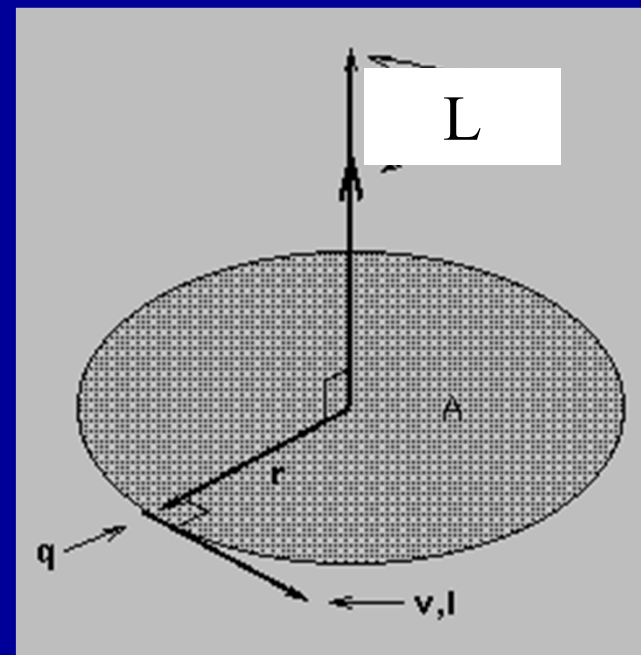
L = orbitální moment hybnosti (vektor)

$$L = m \times v \times r = p \times r$$

Velikost L je kvantována

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

Popisuje pohyb elektronů v orbitalech



Vedlejší kvantové číslo l

Určuje typ orbitalu, (0 až $n - 1$)

l	orbital
0	s
1	p
2	d
3	f
4	g
5	h
6	i
7	j
8	k

L = orbitální moment hybnosti

$$L = m \times v \times r$$

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

tyto orbitaly **nejsou** zaplněny
elektrony u atomů v
základním stavu

Magnetické kvantové číslo m_l

l	orbital	m_l
0	s	0
1	p	1, 0, -1
2	d	2, 1, 0, -1, -2
3	f	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3
4	g	nejsou zaplněny
5	h	elektrony u atomů v
6	i	základním stavu

$$L_z = m_l \hbar = m_l \frac{h}{2\pi}$$

Pro každé n existuje n^2
degenerovaných hladin

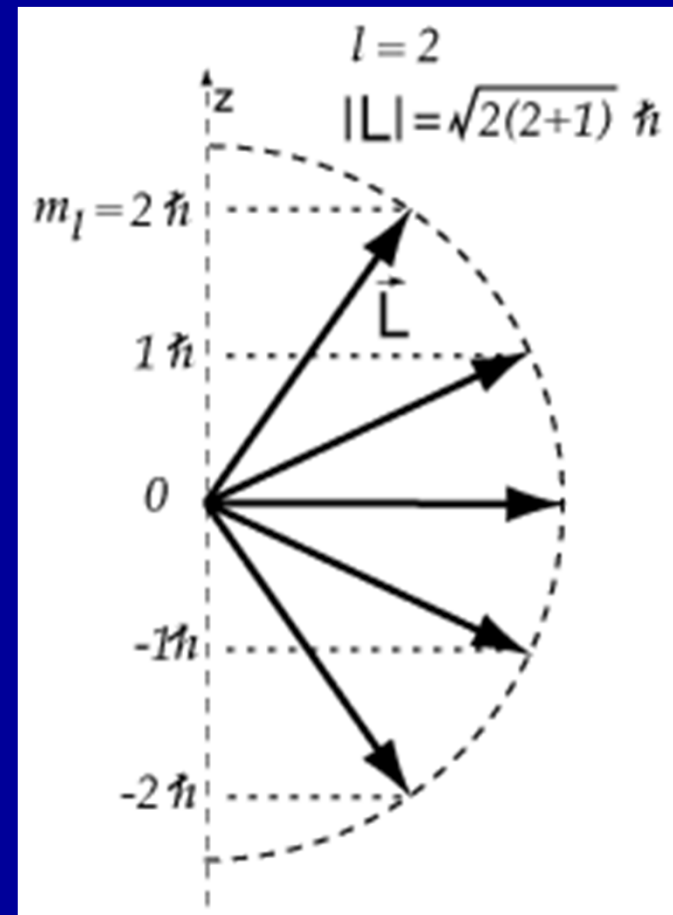
Kvantování orbitálního momentu hybnosti

Velikost L je kvantována číslem l

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

Velikost L_z je kvantována číslem m_l

$$L_z = m_l \hbar = m_l \frac{h}{2\pi}$$



Pro každé n existuje n^2 degenerovaných hladin

	s	p	d	f	g	h
$l =$	0	1	2	3	4	5
$n = 1$	1s					
$n = 2$	2s	2p				
$n = 3$	3s	3p	3d			
$n = 4$	4s	4p	4d	4f		
$n = 5$	5s	5p	5d	5f	5g	
$n = 6$	6s	6p	6d	6f	6g	6h

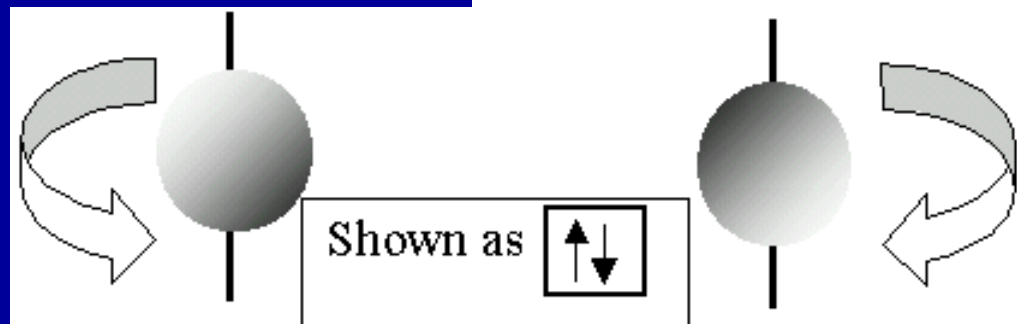
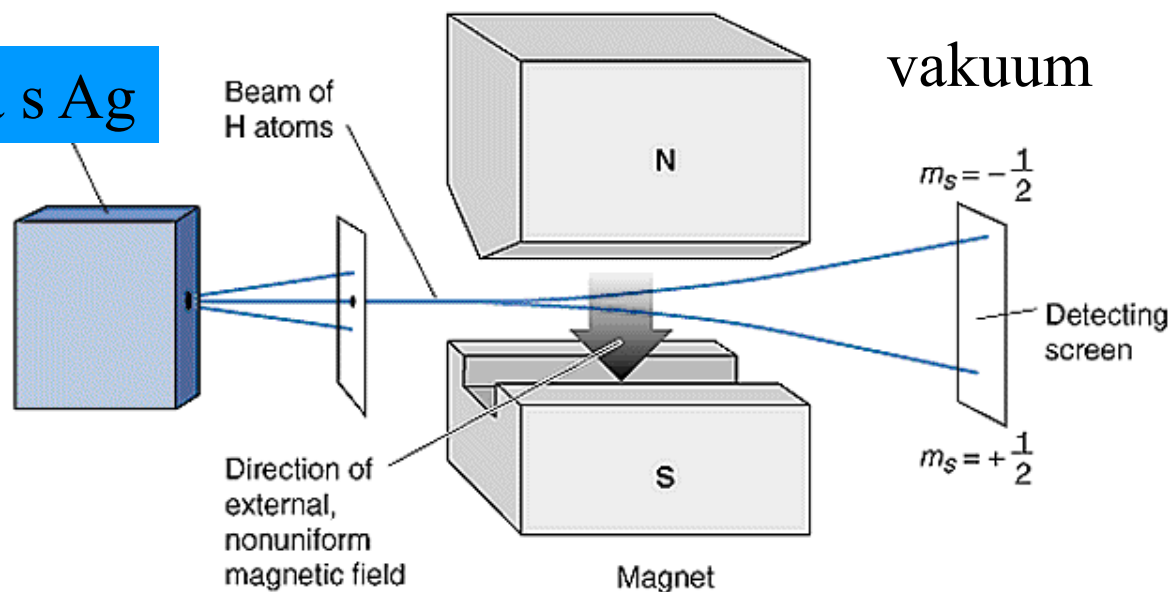
Magnetické spinové kvantové číslo m_s

Stern-Gerlachův experiment

Nehomogenní magnetické pole

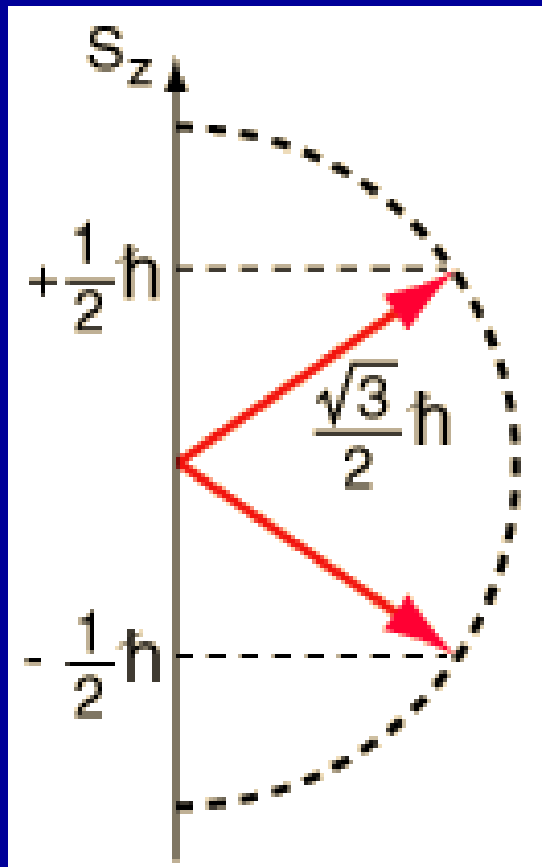
S = spinový moment hybnosti

Píčka s Ag



Spin je kvantová vlastnost částic

Magnetické spinové kvantové číslo m_s

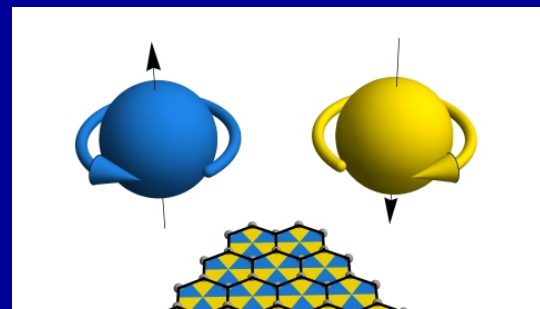


$$S = \hbar/2\pi [s(s+1)]^{1/2}$$

$$s = 1/2$$

$$S_z = m_s \hbar/2\pi$$

$$m_s = \pm 1/2$$

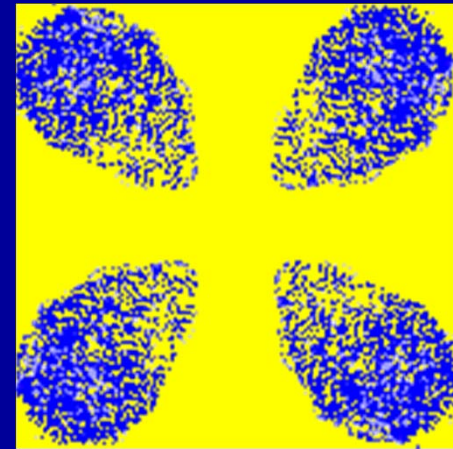
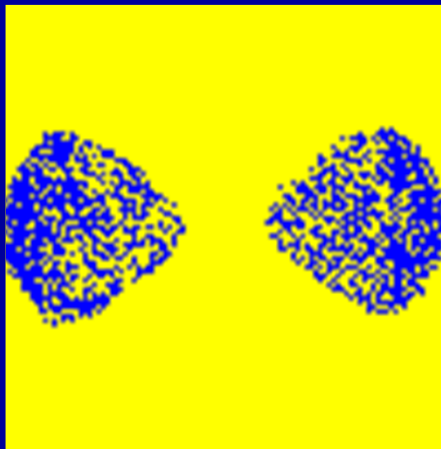
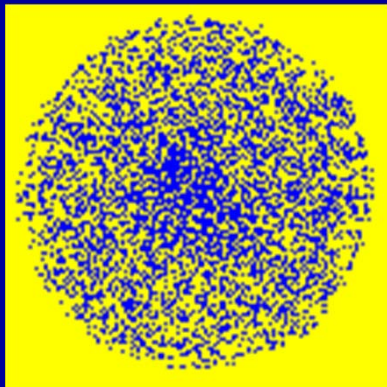


Orbital

Polohu elektronu nelze určit přesně – Heisenbergův princip
lze ale stanovit pravděpodobnost výskytu elektronu

Radiální část vlnové funkce určuje pravděpodobnost výskytu e
směrem od jádra (do $r = \infty$) a počet nodálních ploch = místa
nulové hodnoty distribuční funkce

Angulární část vlnové funkce určuje tvar orbitalu (počet
nodálních rovin)

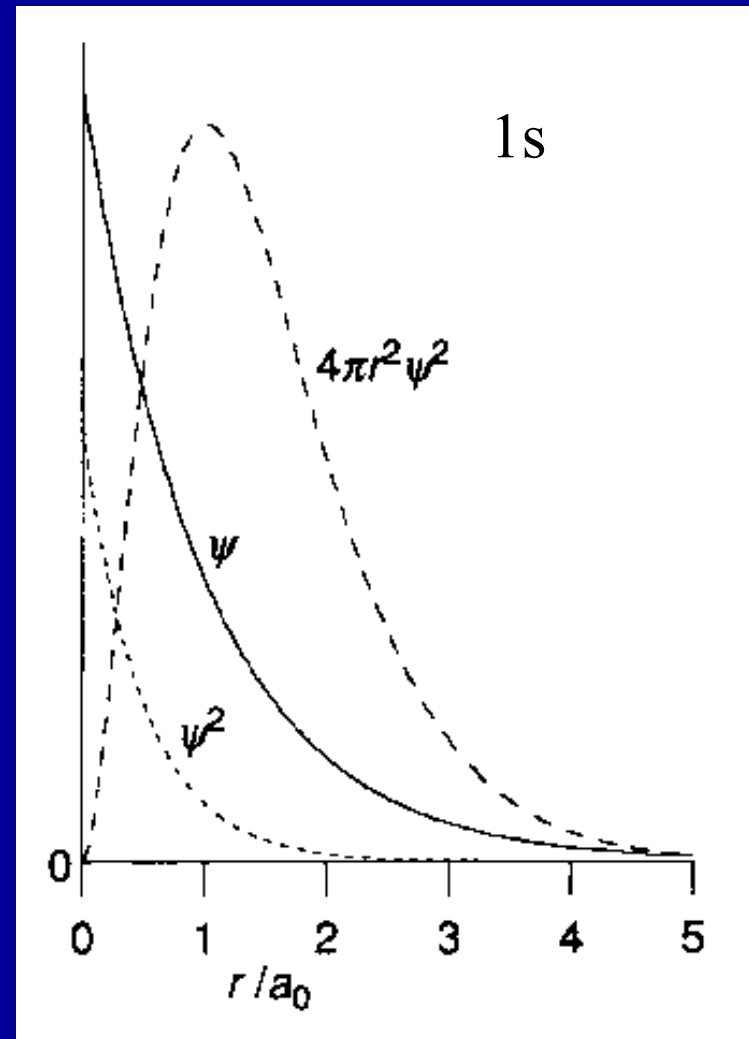


$\Psi =$ vlnová funkce

Vlnové funkce Ψ jsou řešením Schrödingerovy rovnice

$|\Psi|^2 =$ hustota pravděpodobnosti výskytu **elektronu**

$|\Psi|^2 dV =$ pravděpodobnost výskytu **elektronu** v objemu dV
 $=$ rozložení elektronové hustoty



Pravděpodobnost výskytu elektronu

Polární souřadnice

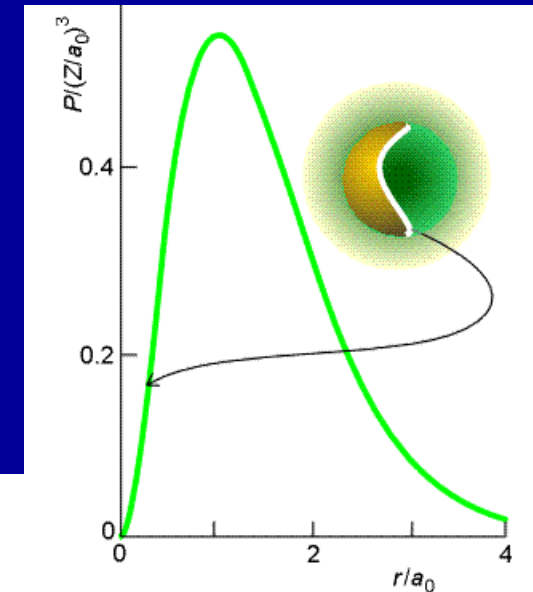
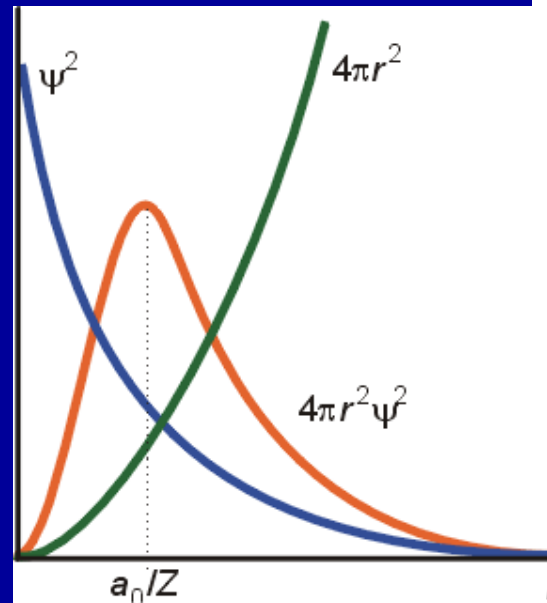
$R_{n,1}(r)$ radiální část vlnové funkce

$dV = 4\pi r^2 dr$ (kulová slupka tloušťky dr)

Radiální distribuční funkce

$$P = 4\pi r^2 |\Psi|^2 dr = 4\pi r^2 R_{n,1}^2(r) dr$$

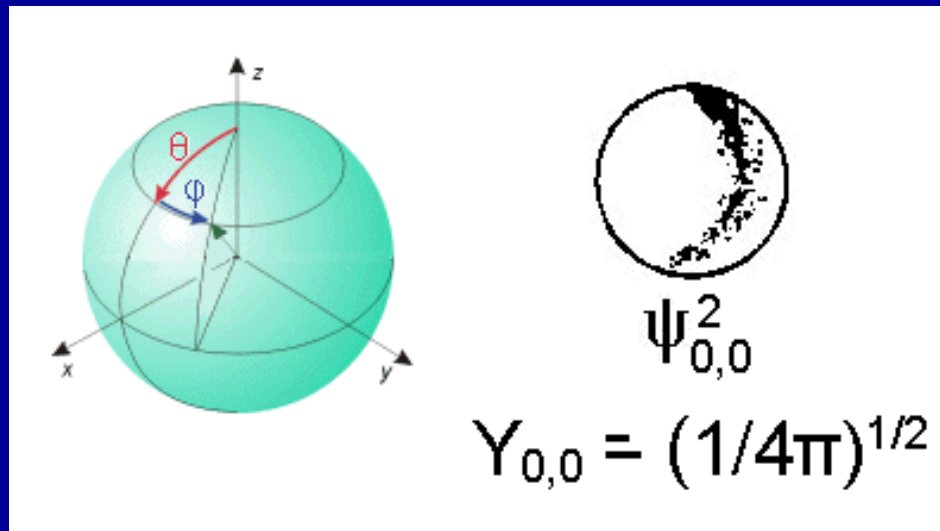
P = Pravděpodobnost výskytu elektronu v objemu tvaru kulové slupky tloušťky dr ve vzdálenosti r



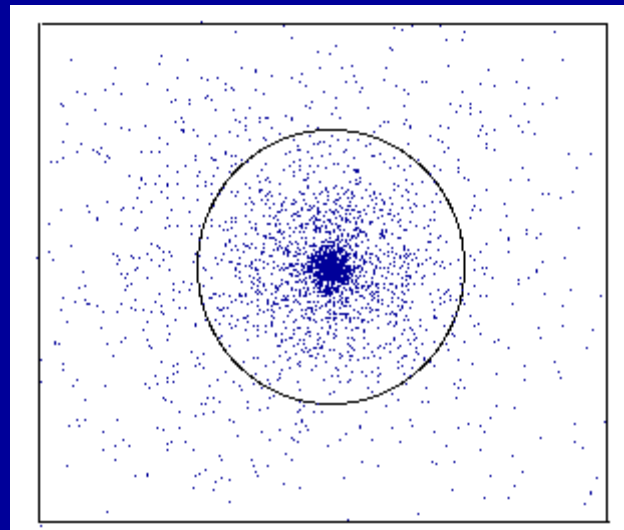
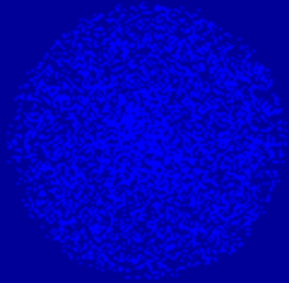
s - orbitaly

$R_{n,l}(r)$ = radiální část vlnové funkce, závisí jen na vzdálenosti od jádra r

$\chi_{l,m}(\theta, \phi)$ = angulární (úhlová) část vlnové funkce, je **konstanta** pro s-orbitaly ($l = 0$) = KULOVÝ TVAR

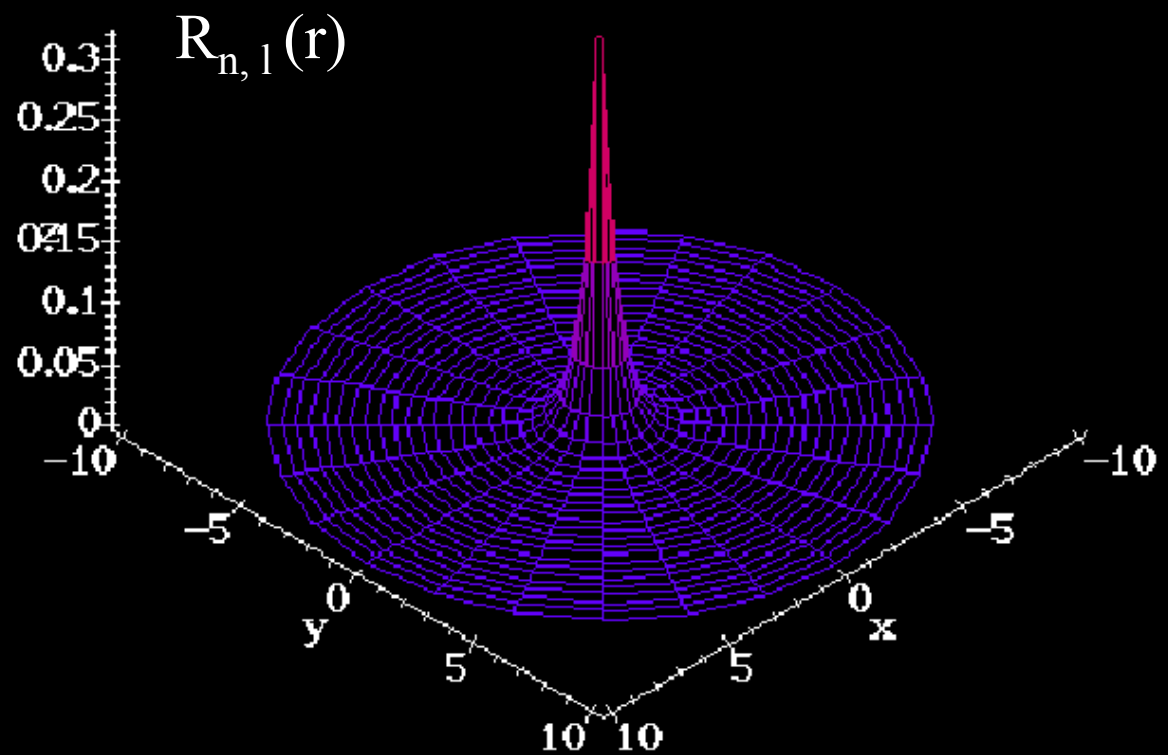


Atomový orbital 1s

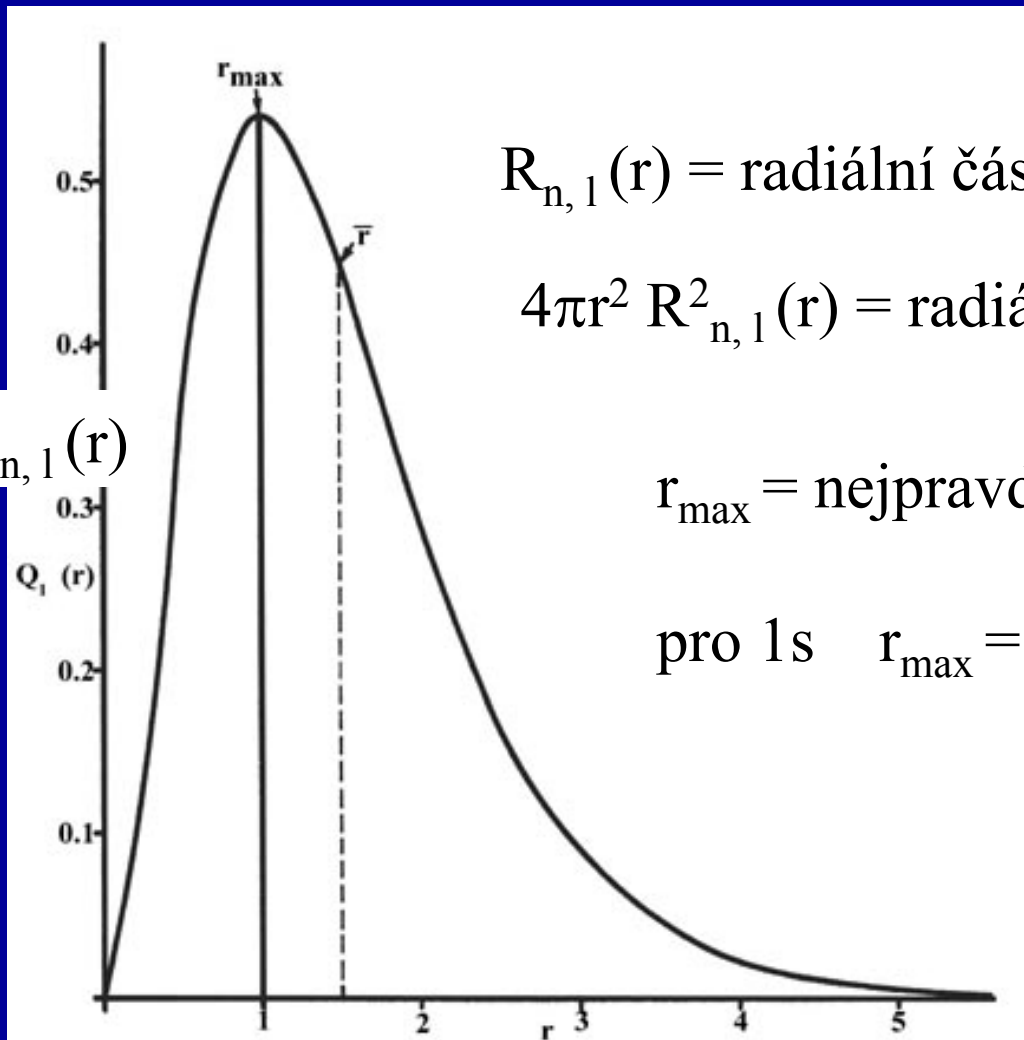


Vlnová funkce 1s

$$n = 1, l = 0$$



Radiální distribuční funkce



$$4\pi r^2 R_{n,1}^2(r)$$

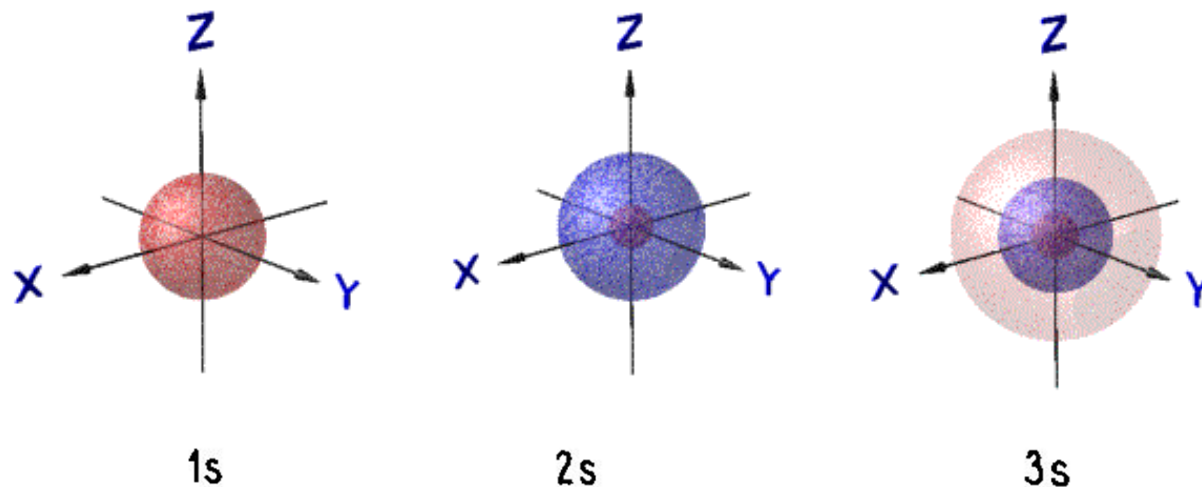
$R_{n,1}(r)$ = radiální část vlnové funkce atomu H

$4\pi r^2 R_{n,1}^2(r)$ = radiální distribuční funkce

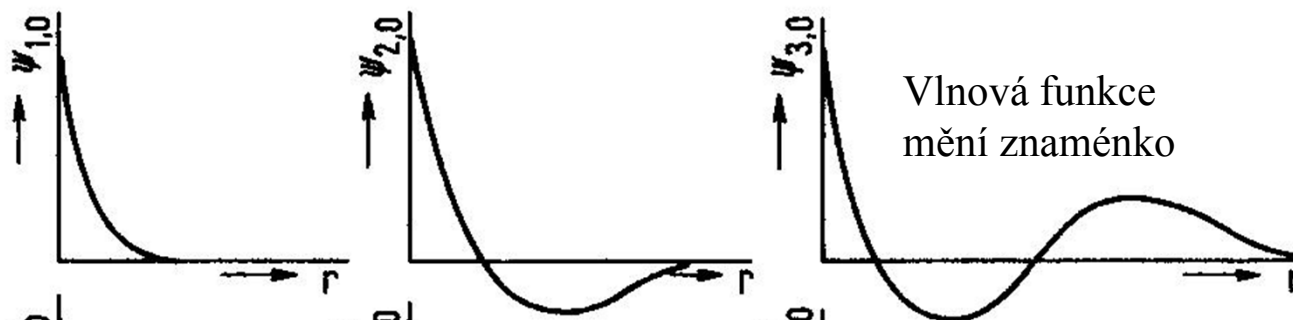
r_{\max} = nejpravděpodobnější poloměr

pro 1s $r_{\max} = a_0$ Bohrův poloměr

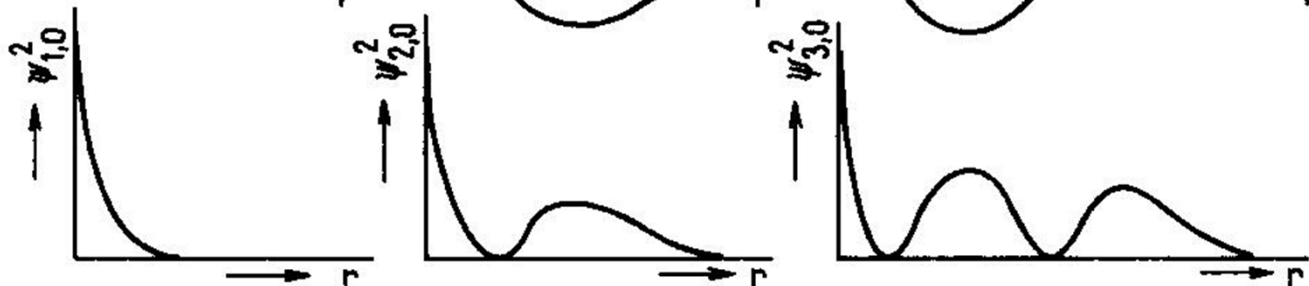
Orbital



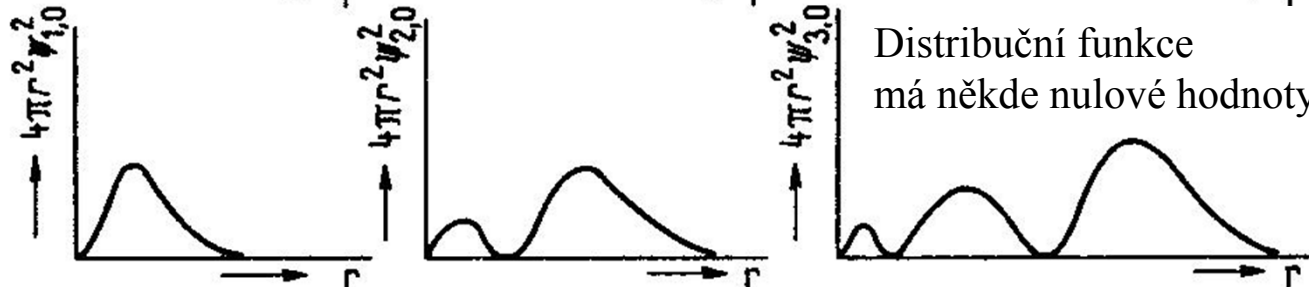
Vlnová funkce

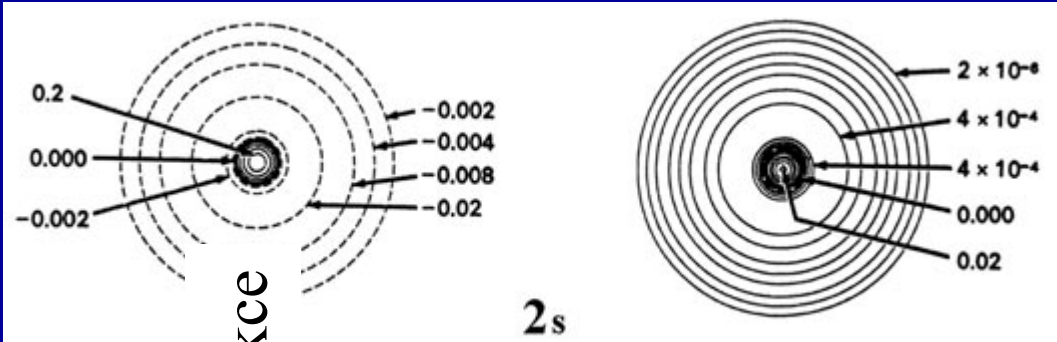


Hustota pravděpodobnosti

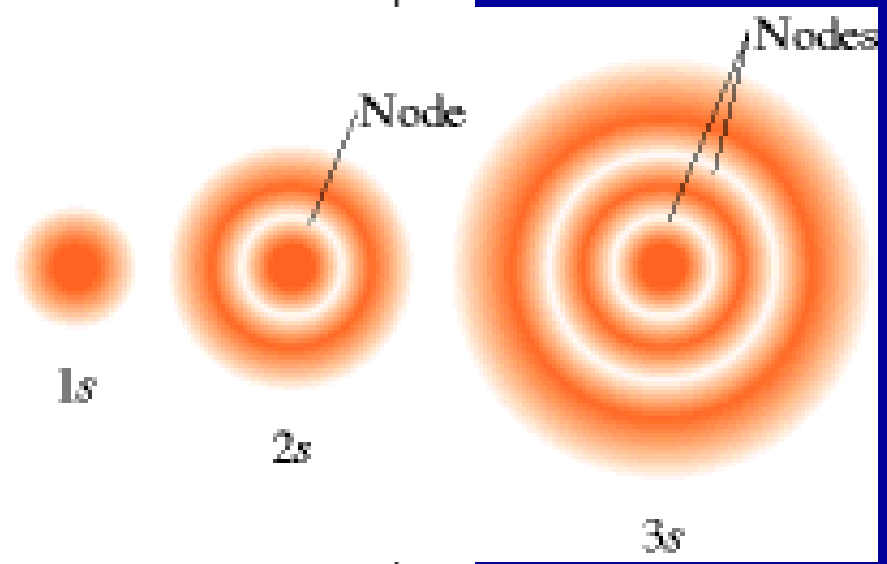
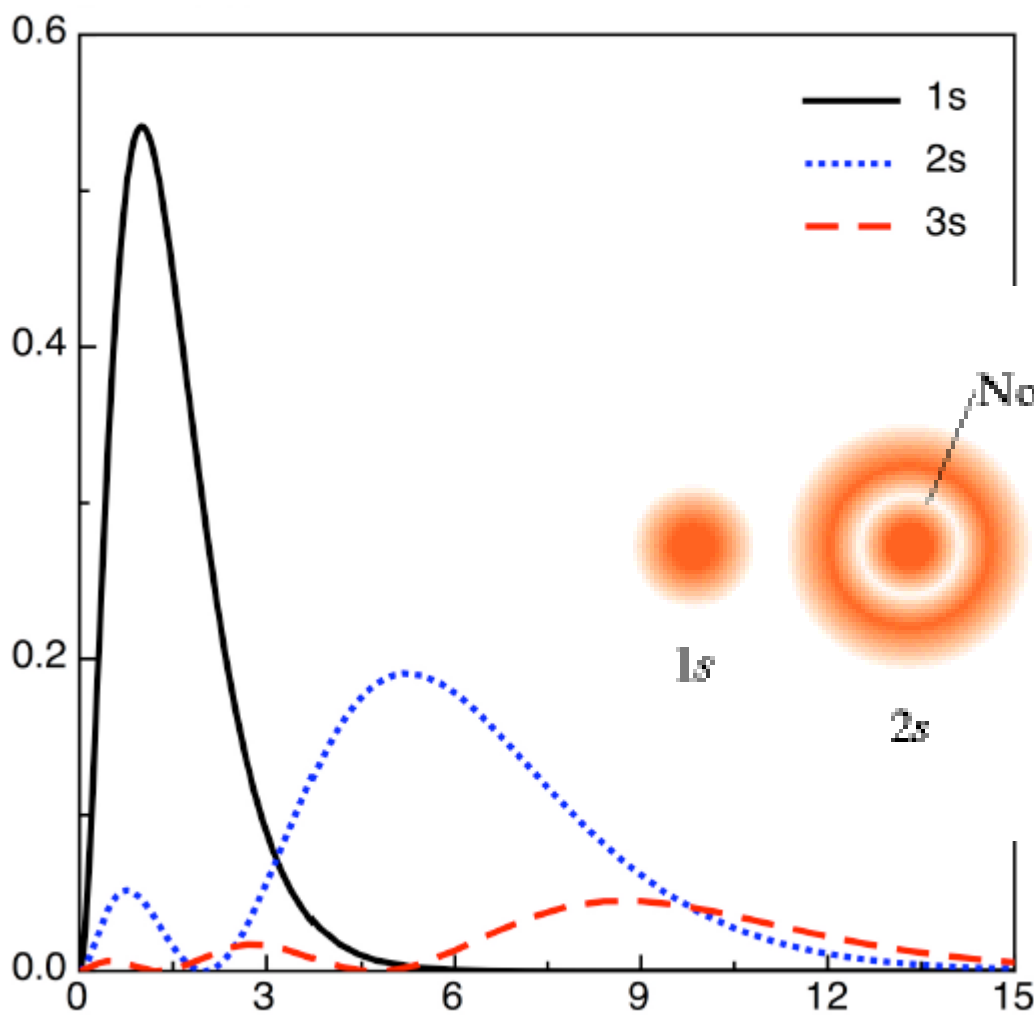


Radiální rozložení (distribuční fce)





$4\pi r^2 R_{n,1}^2(r)$ = radiální distribuční funkce



Uzlové (nodální) plochy v radiální distribuční funkci

Uzlová (nodální) plocha

- Vlnová funkce mění znaménko
- Radiální distribuční funkce nabývá nulové hodnoty

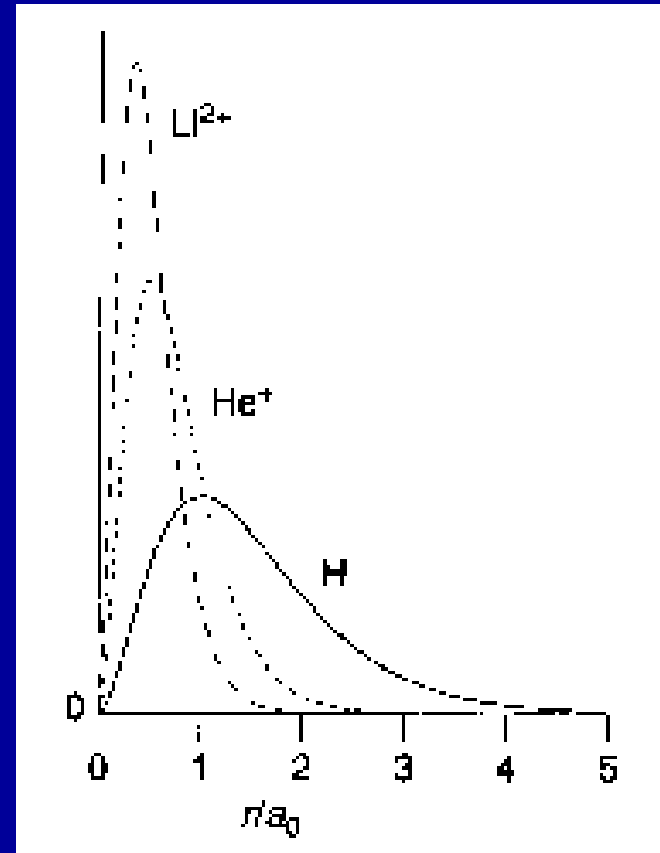


Počet kulových uzlových (nodálních) ploch = $n - l - 1$

Účinek Z na radiální část vlnové funkce s

$$R_{n,1}(r) = 2\sqrt{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$$

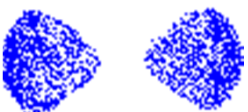


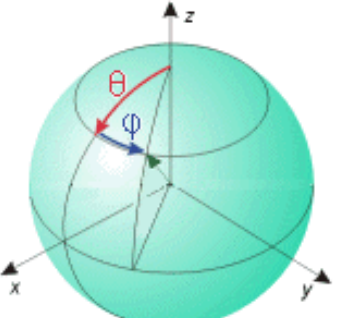
Radiální distribuční funkce $1s$



S rostoucím nábojem jádra Z se poloha maxima pravděpodobnosti výskytu e přibližuje k jádru

Angulární část vlnové funkce p orbitalů

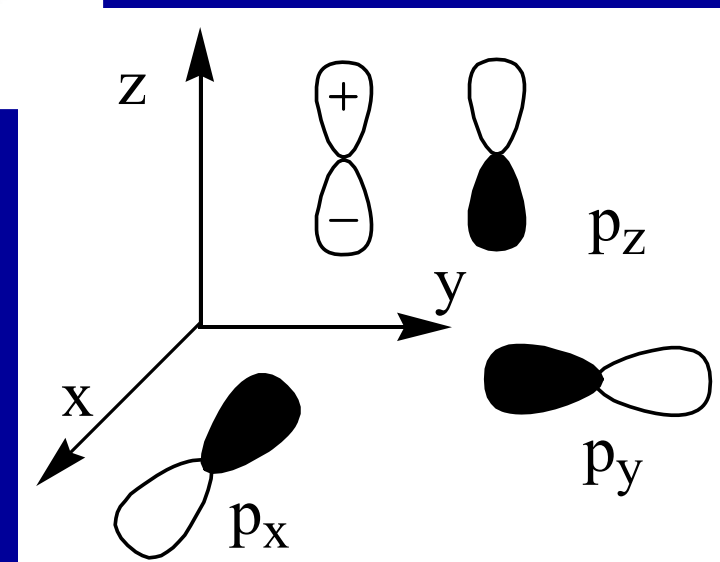
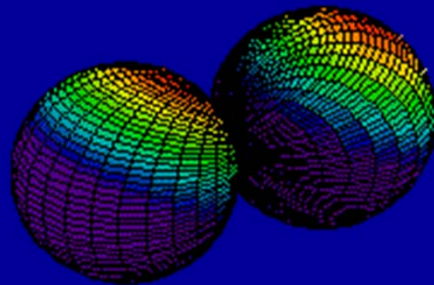
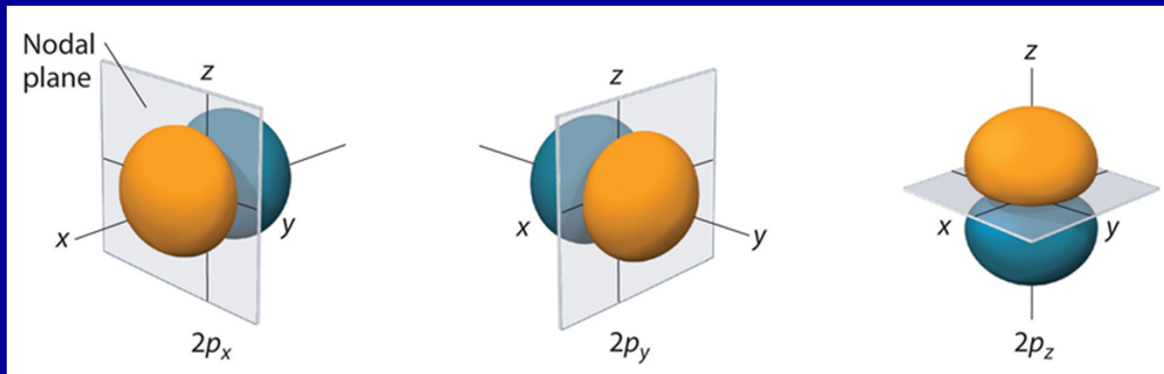
Angulární část vlnové funkce určuje tvar orbitalu
Stejná pro všechny hodnoty n


$$Y_{1,0} = (1/4\pi)^{1/2} 3^{1/2} \cos\theta$$
$$Y_{1,\pm 1} = (1/4\pi)^{1/2} (\mp 3/2)^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\phi}$$

p - orbitals

$$n = 2, l = 1, m = 1, 0, -1$$

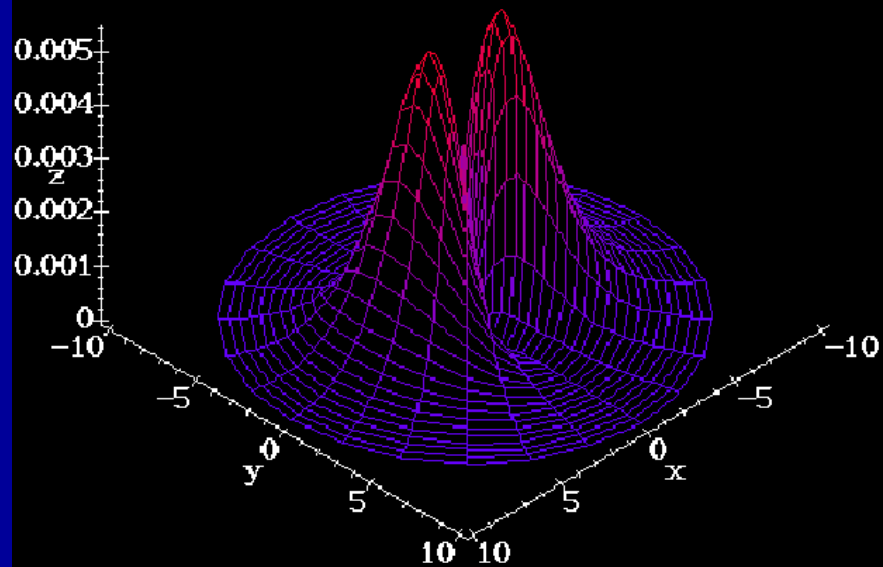
Angulární část vlnové funkce určuje tvar
Stejná pro všechny hodnoty n



2p - orbitaly

2p orbital: $n=2, l=1, m=0$

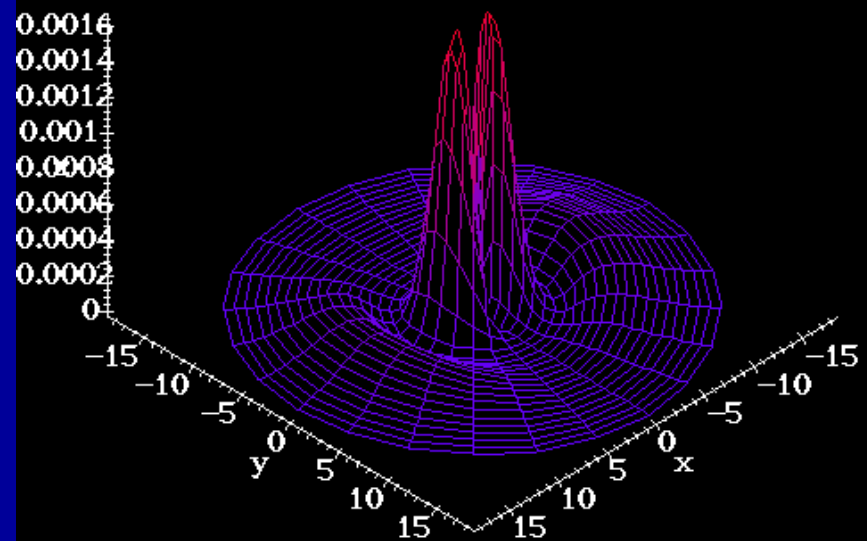
$$n = 2, l = 1, m = 0$$

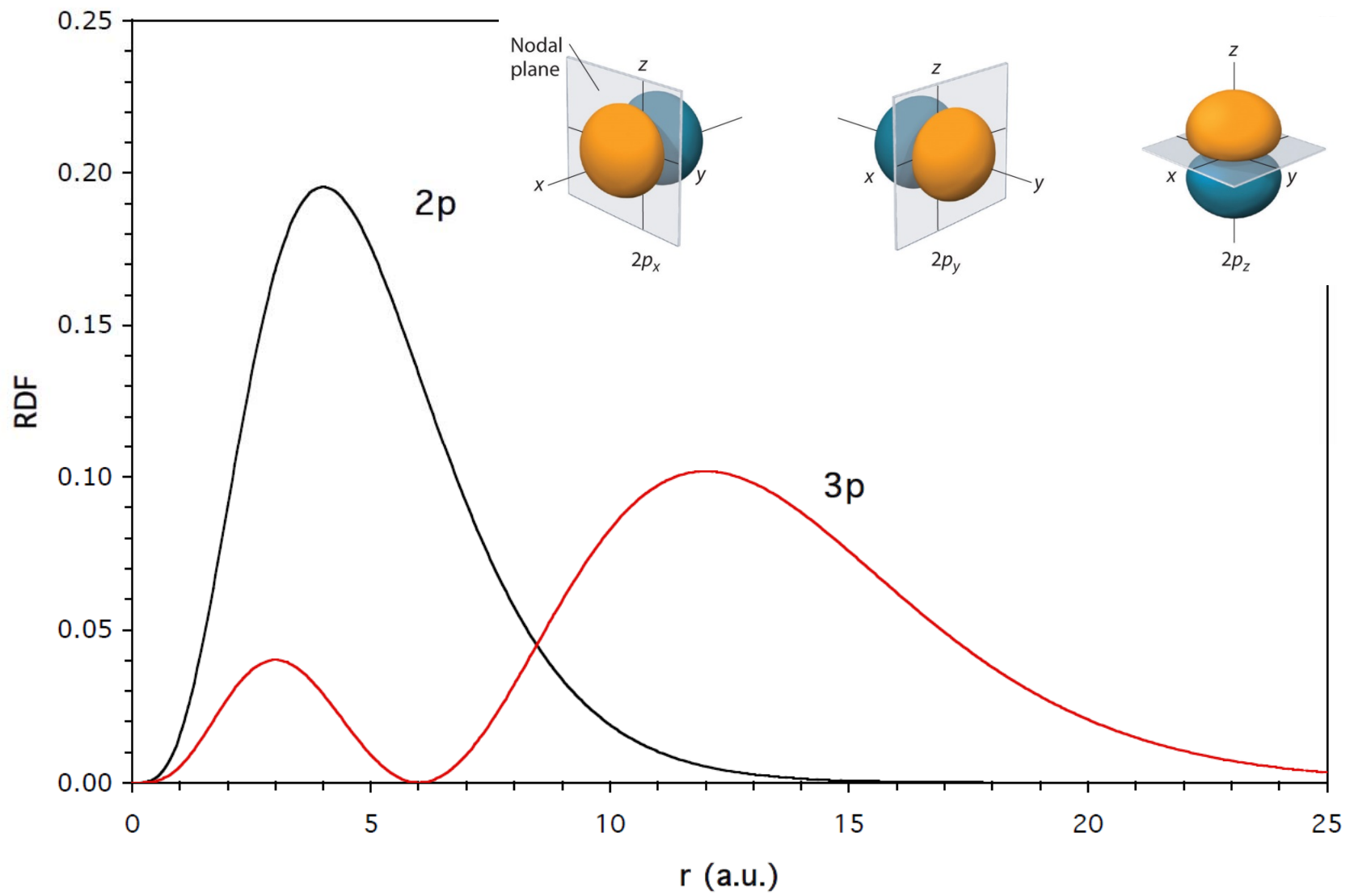


3p - orbitaly

3p orbital: $n=3, l=1, m=0$

$$n = 3, l = 1, m = 0$$

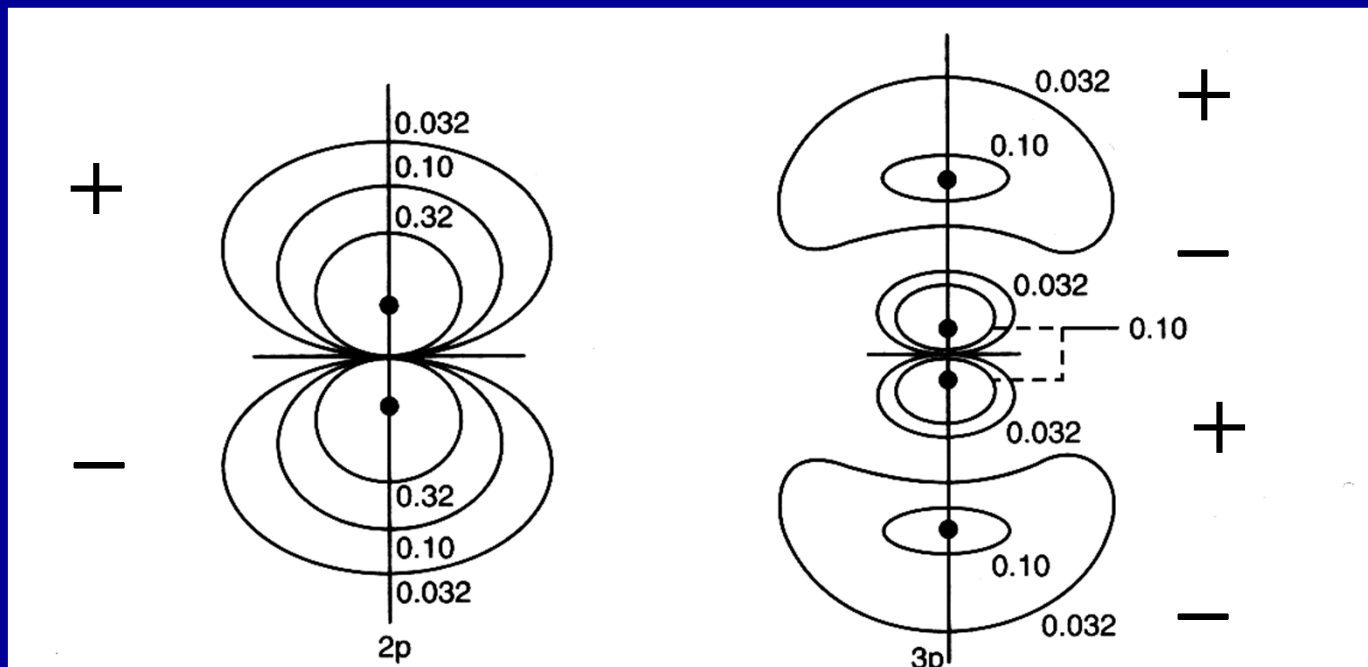




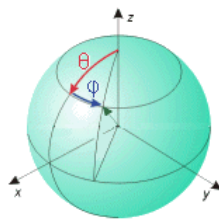
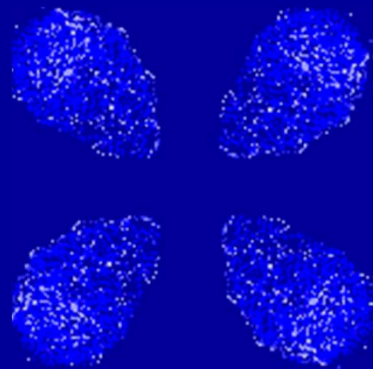
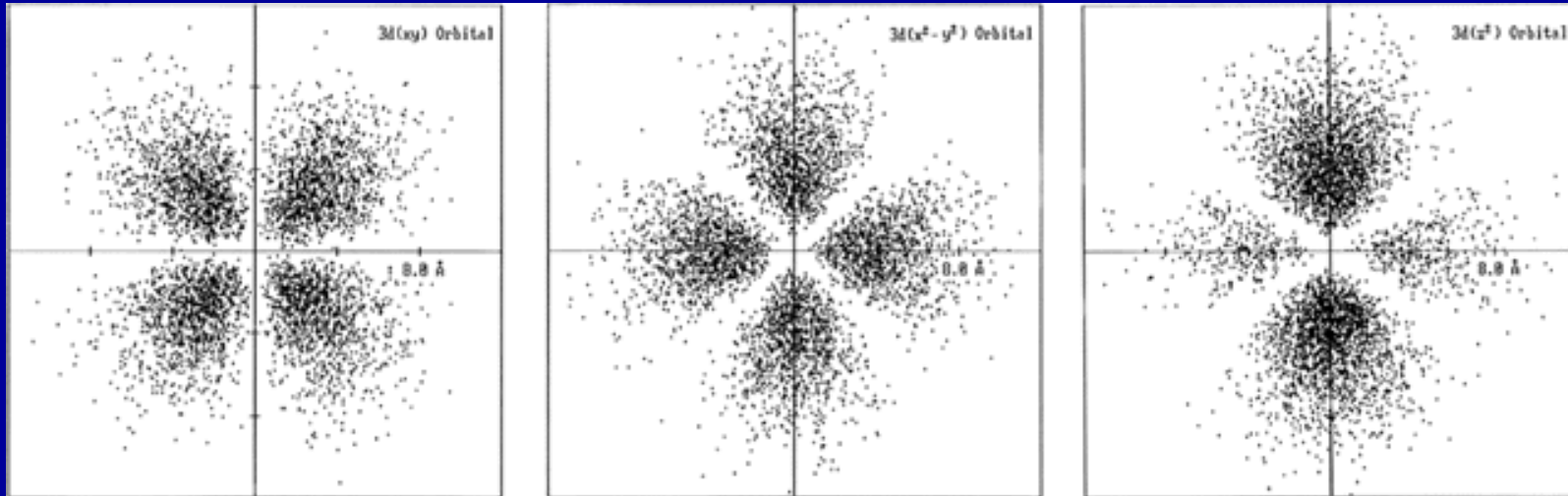
2p - orbitaly

3p - orbitaly

Vlnové funkce = Radiální \times Angulární část



Angulární část vlnové funkce d orbitalů



$$\Psi_{2,0}^2$$



$$\Psi_{2,\pm 1}^2$$



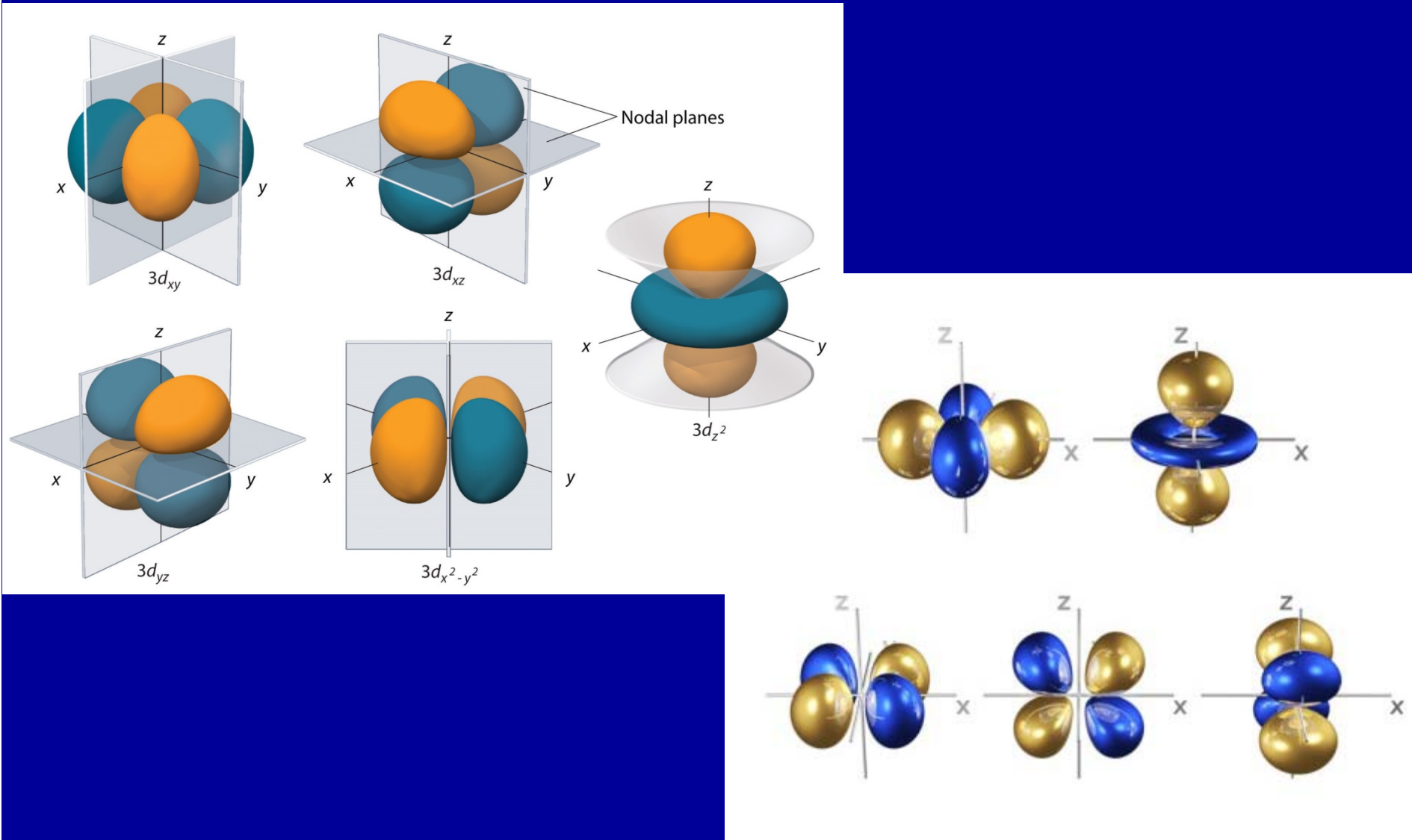
$$\Psi_{2,\pm 2}^2$$

$$Y_{2,0} = (1/4\pi)^{1/2} (5/4)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$$

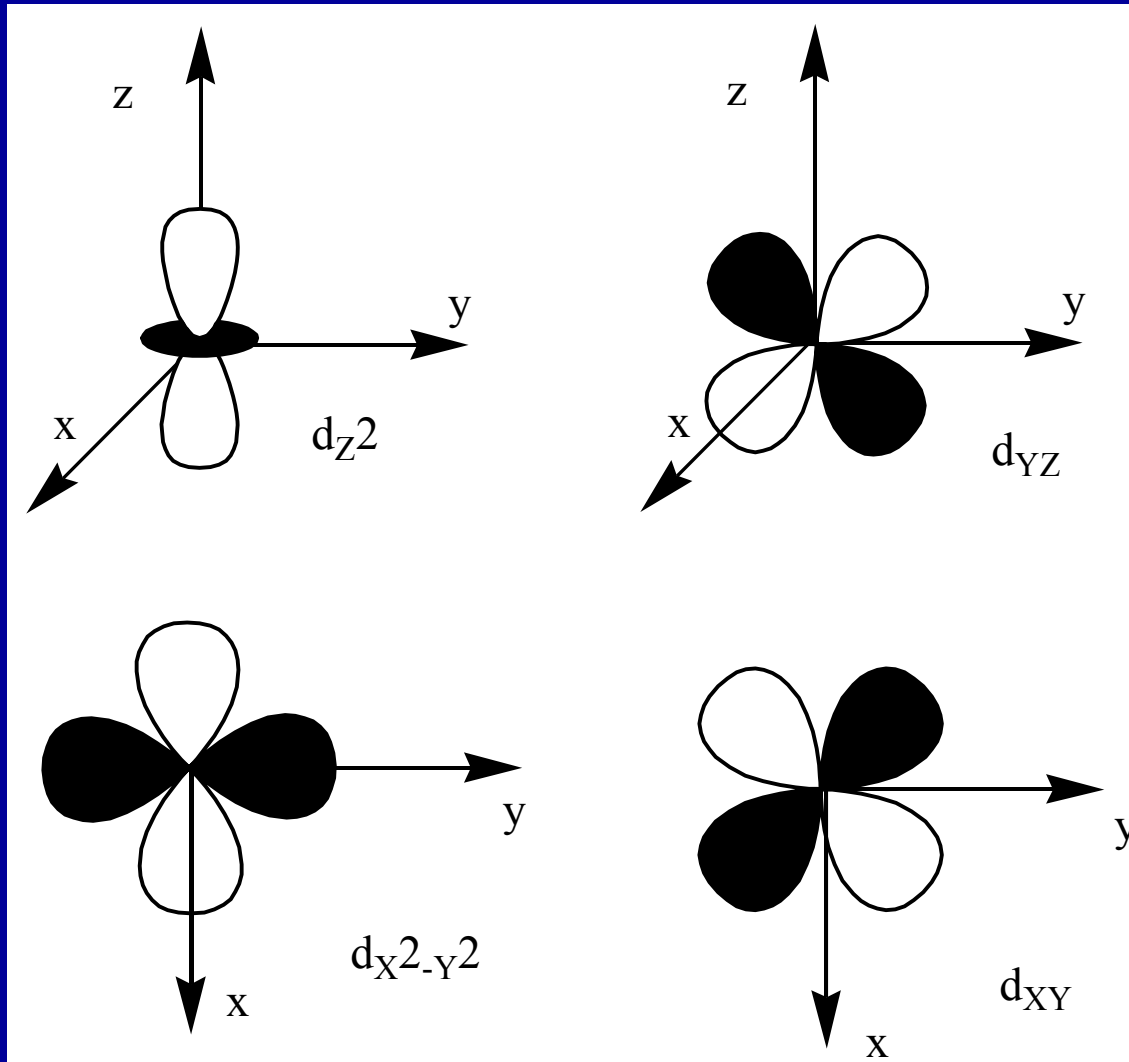
$$Y_{2,\pm 1} = (1/4\pi)^{1/2} (\mp 15/4)^{1/2} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_{2,\pm 2} = (1/4\pi)^{1/2} (15/8)^{1/2} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$$

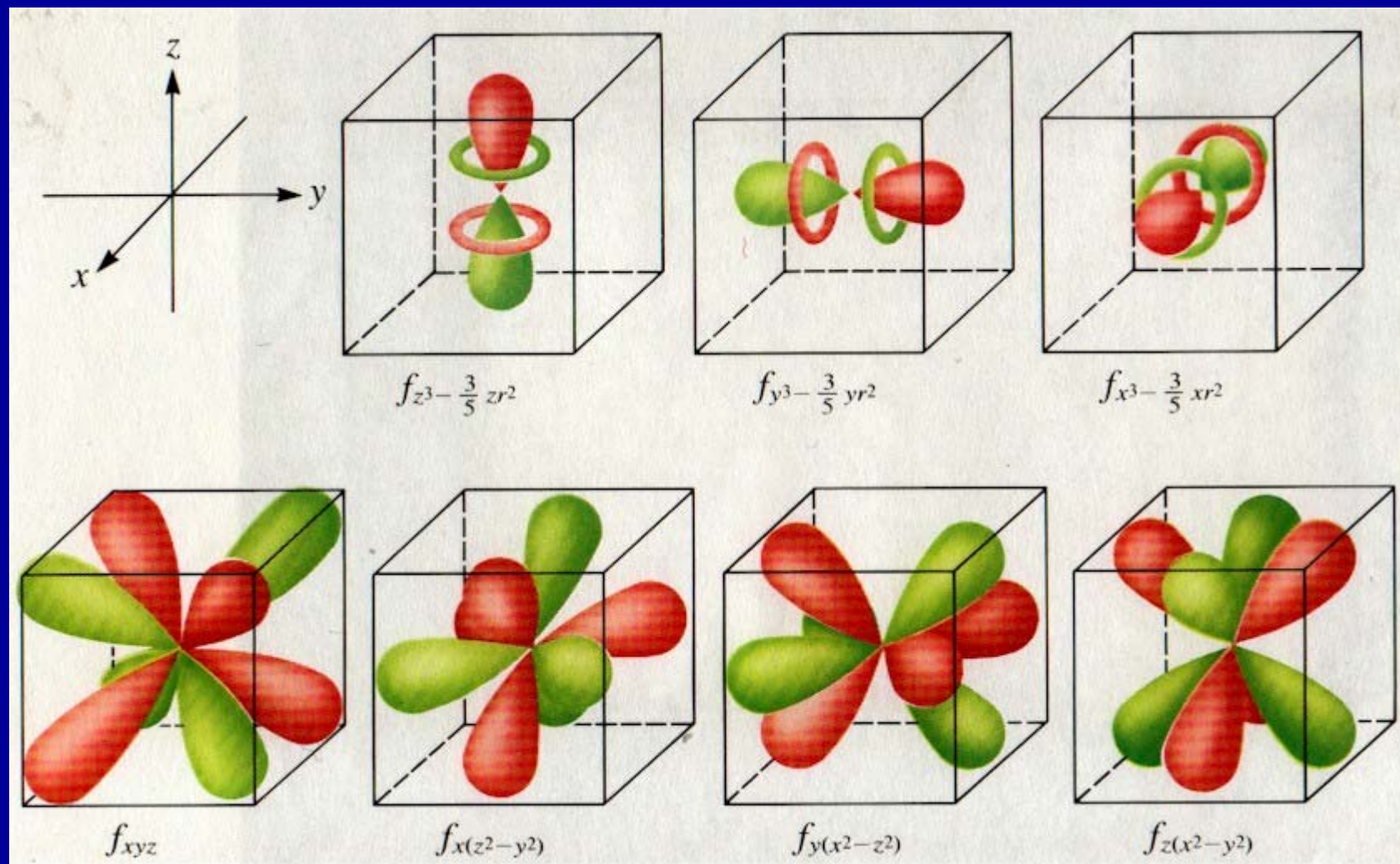
d - orbitaly



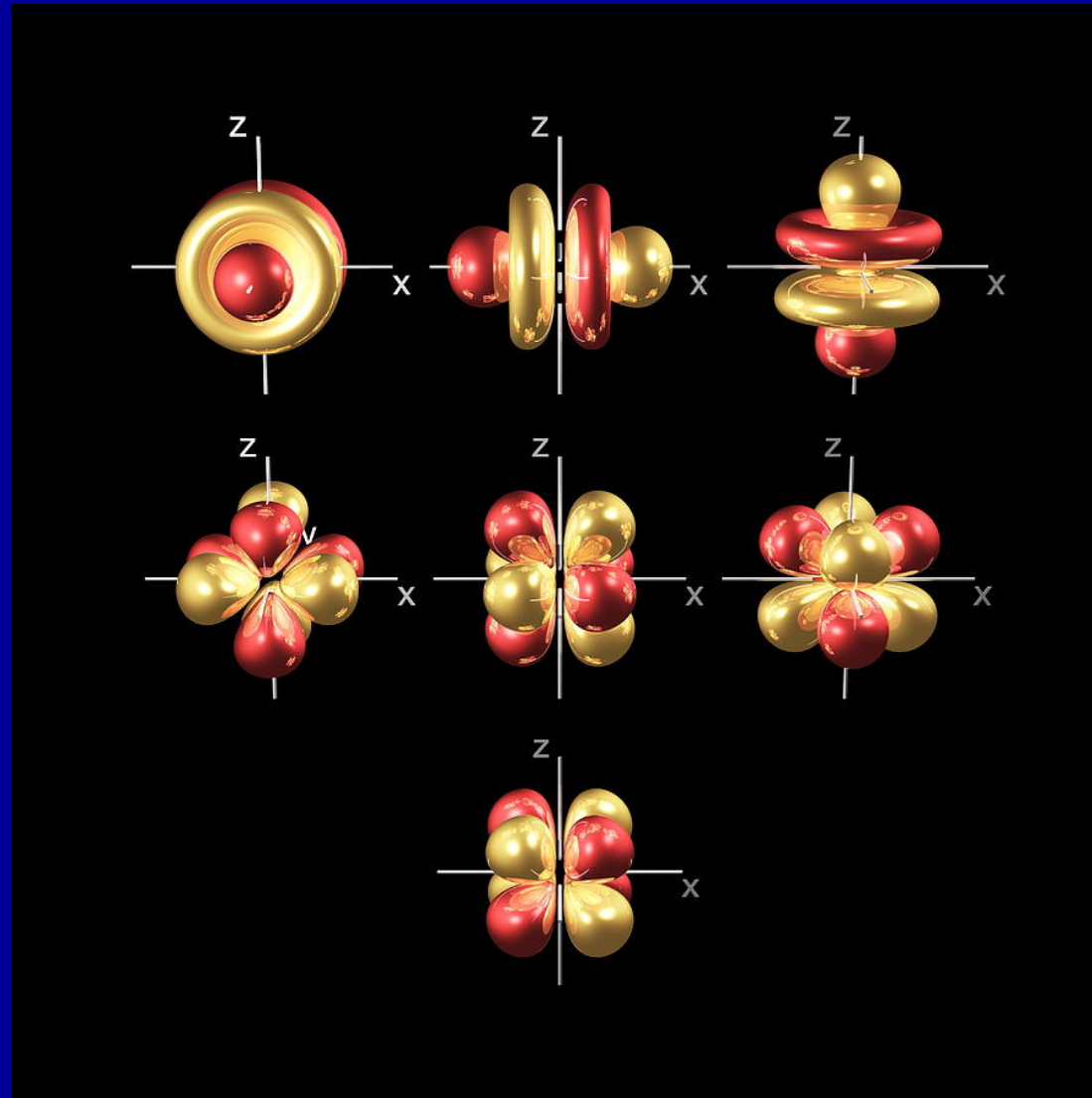
d - orbitaly



f - orbitaly



f - orbitaly

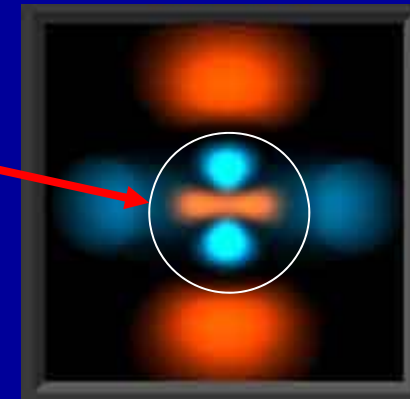


Uzlové (nodální) plochy a roviny

Kulové uzlové (nodálních) plochy = $n - l - 1$

Platí pro s, p, d, f,....

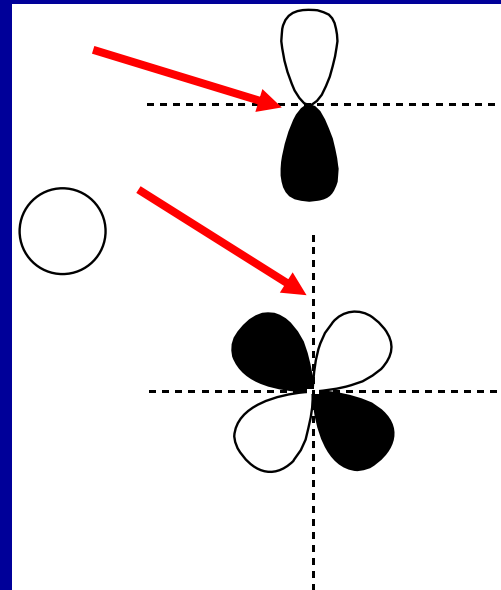
radiální (n, l) část vlnové funkce



Uzlové (nodálních) roviny

angulární (l, m_l) části vlnové funkce :

Orbital	Počet
s	0
p	1
d	2
f	3
.	.
.	.



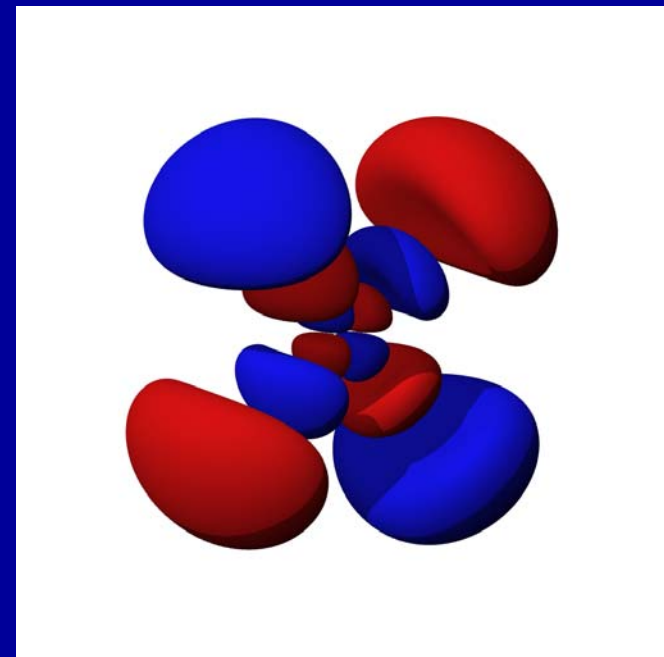
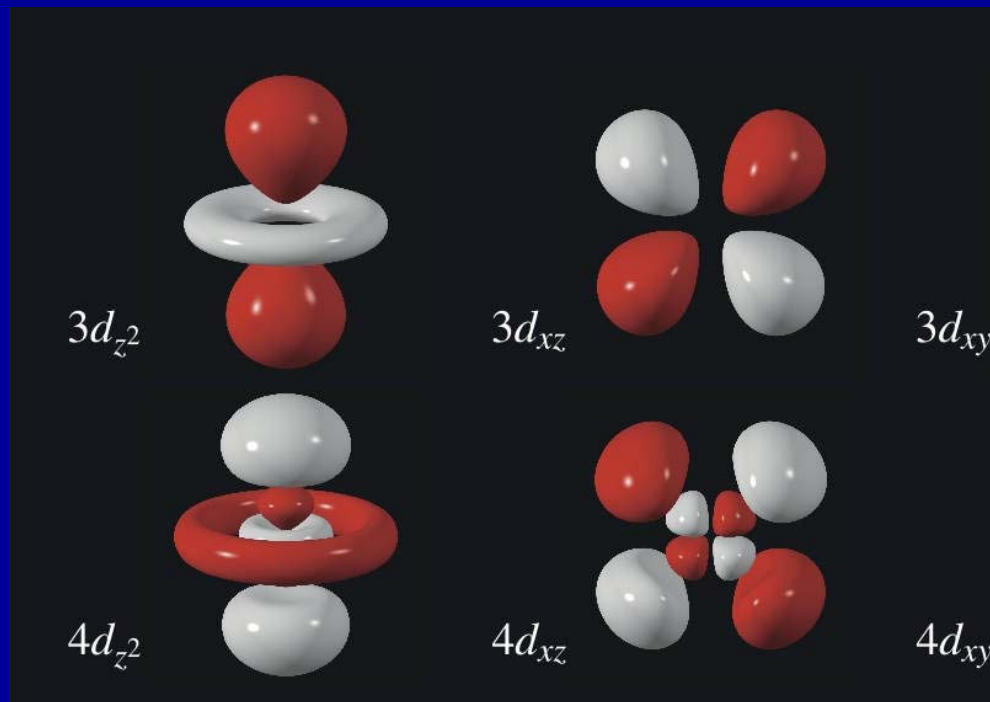
Pouze s-orbitaly mají nenulovou hodnotu vlnové funkce na jádře

Uzlové (nodální) plochy a roviny

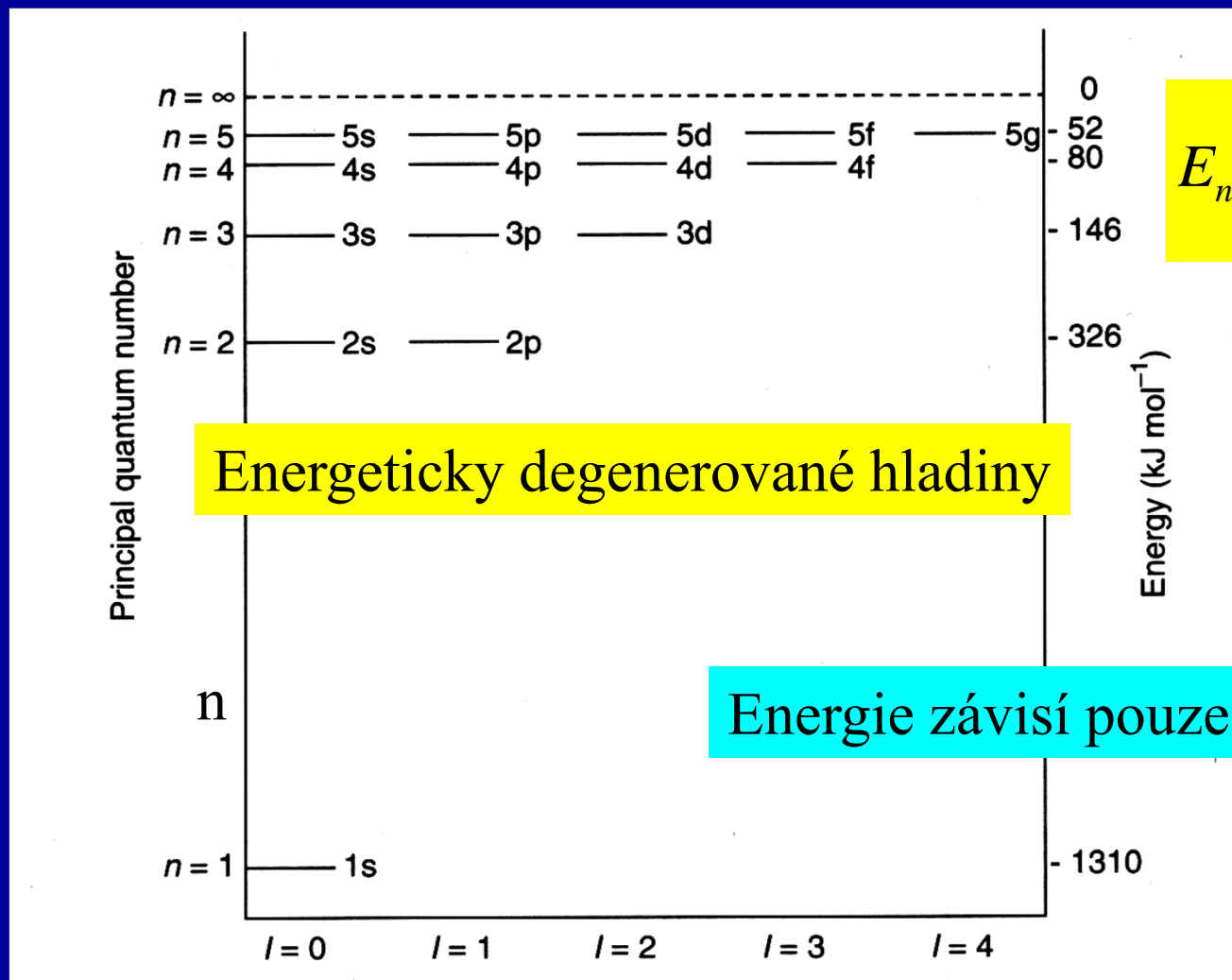
Kulové uzlové (nodálních) plochy = $n - l - 1$

Platí pro s, p, d, f,....

radiální část vlnové funkce



Energie orbitalů v H atomu

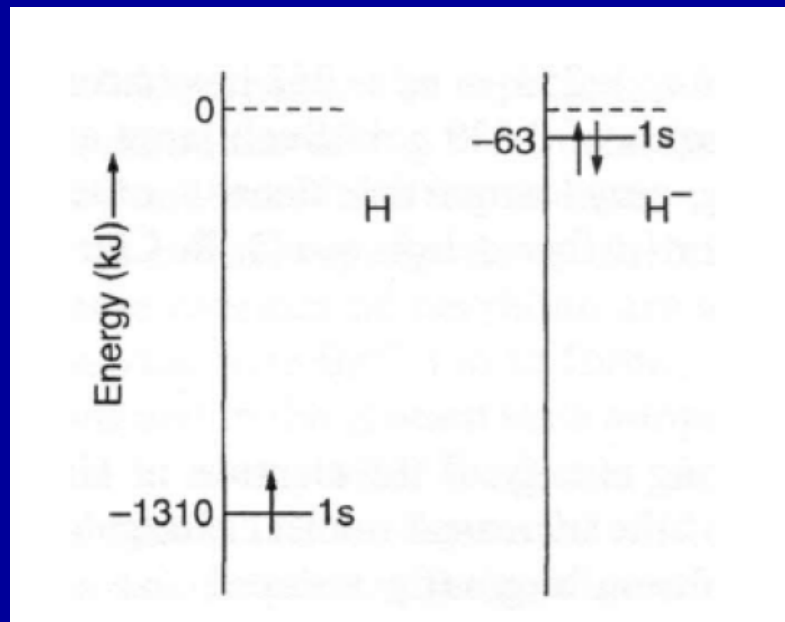


$$E_n = -\frac{N_A \mu e^4 Z^2}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

Energeticky degenerované hladiny

Energie závisí pouze na *n*

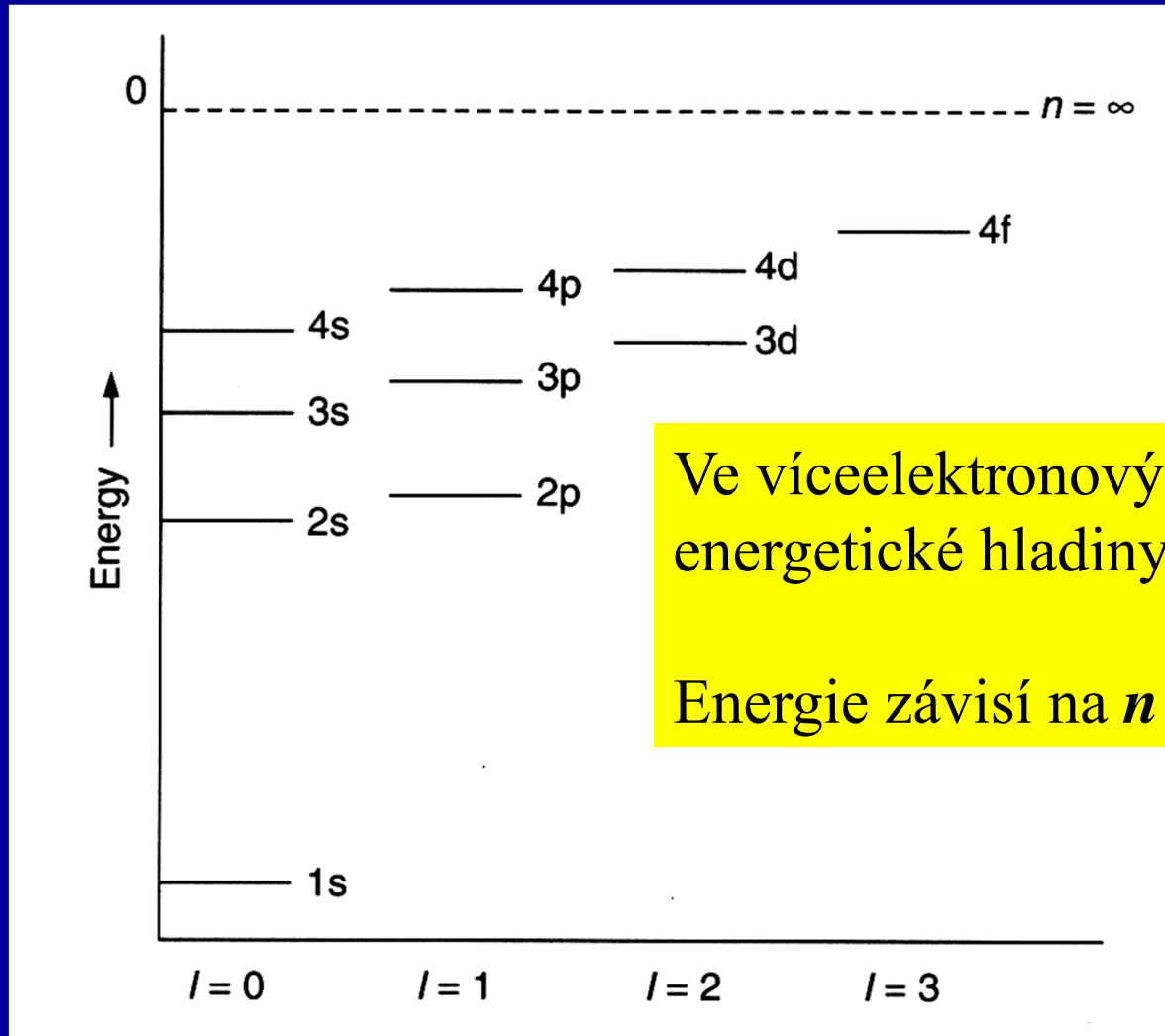
Odpuzování elektronů



Poloměr atomu H 0.53 Å

Poloměr hydridového aniontu: 1.5 Å

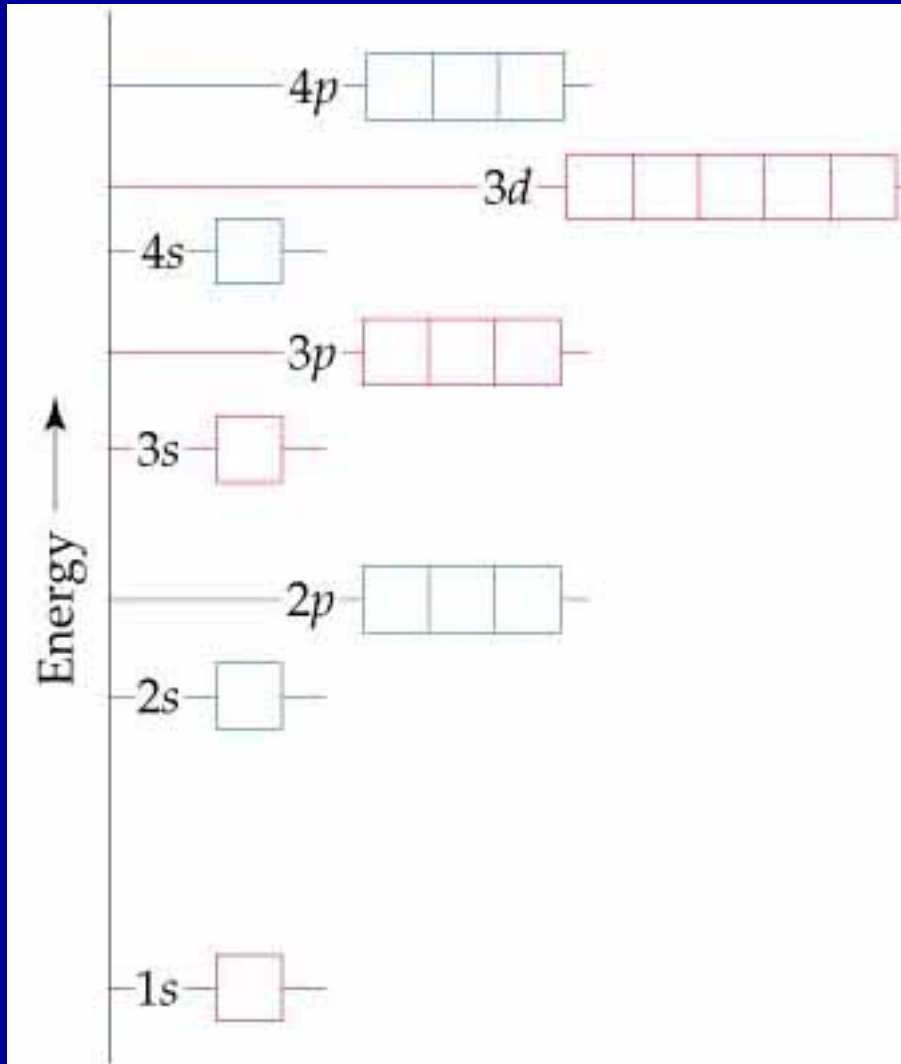
Energie orbitalů ve víceelektronových atomech



Ve víceelektronových atomech nejsou energetické hladiny degenerované

Energie závisí na n a l

Energie orbitalů ve víceelektronových atomech



Stabilnější orbital
(nižší energie)

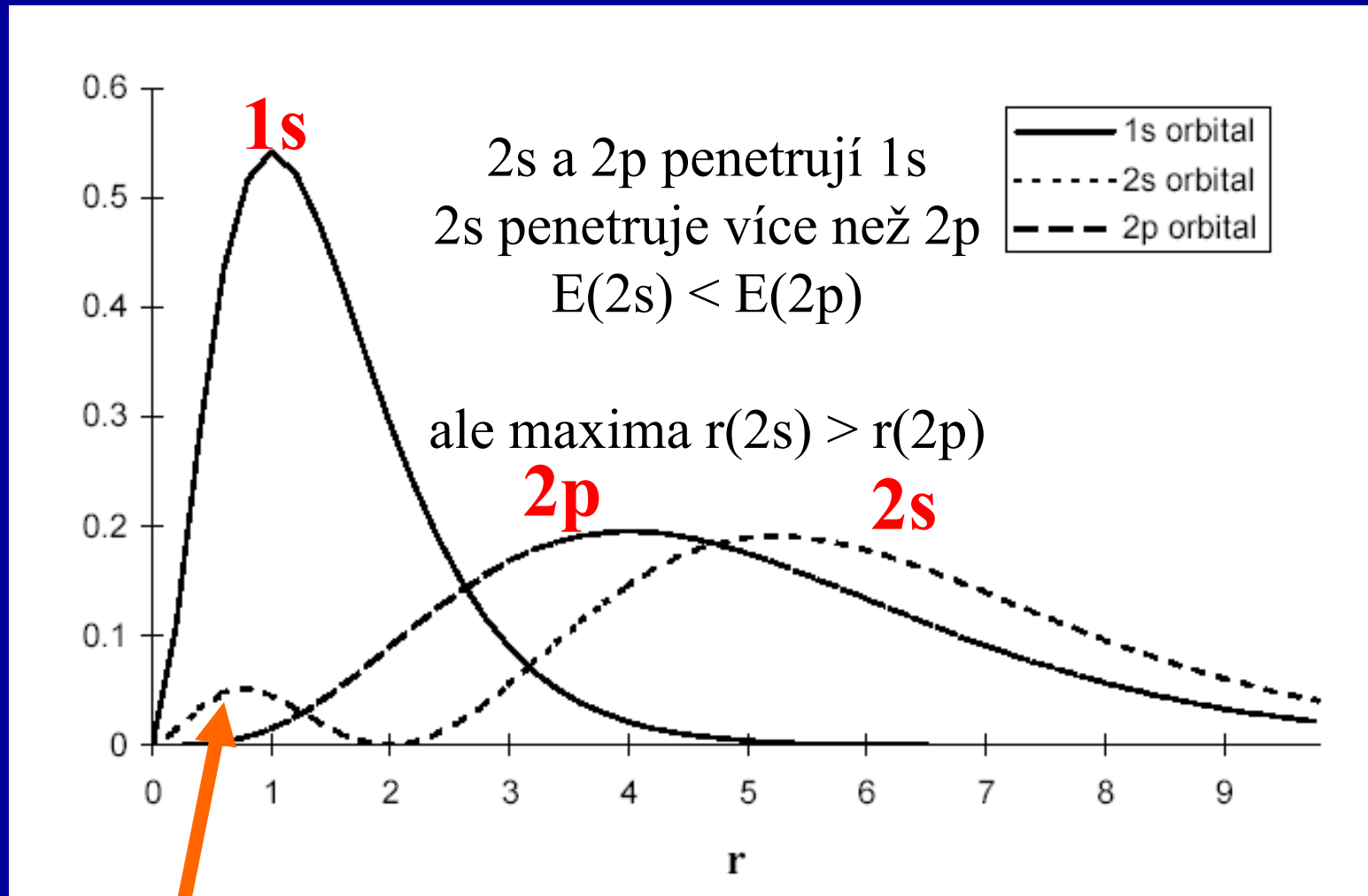
Madelungovo pravidlo
(platí po Ca)

1. Nižší $(n + l)$
2. Při rovnosti $n + l$
nižší n

3p 4s

4p 3d

Víceelektronové atomy – Penetrace a stínění

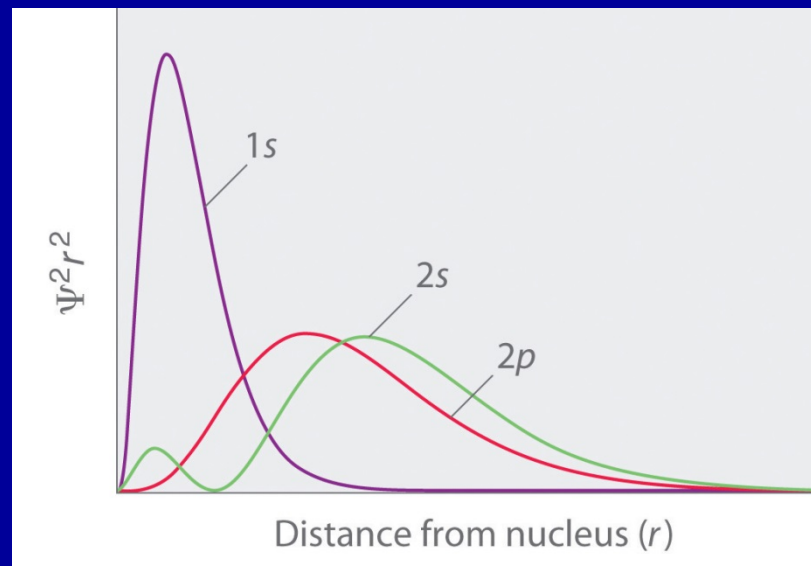


Víceelektronové atomy – Penetrace a stínění

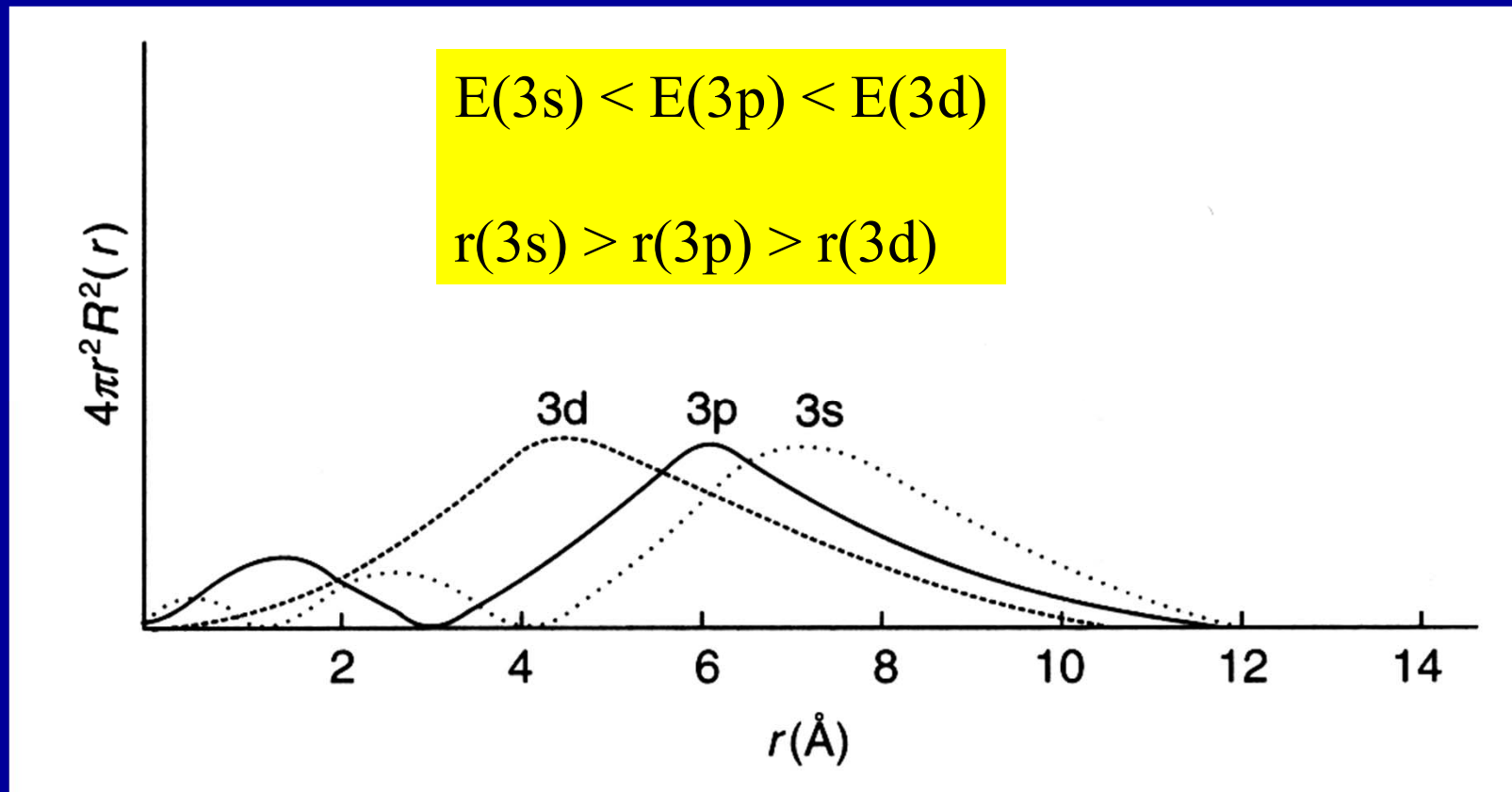
Čím se elektron **průměrně** nachází blíže k jádru, tím je pevněji vázán a má nižší energii

$$E(2s) < E(2p)$$

$$r(2s) > r(2p)$$



Relativní energie orbitalů s, p, d



Slaterovy orbitaly

Orbitaly pro víceelektronové atomy - přibližné

- orbitaly (vlnové funkce) vodíkového typu
- azimutální část: stejná jako u H
- radiální část (nemá nodální plochy):

$$R(r) = N r^{n^* - 1} e^{-\frac{Z^* r}{n^*}}$$

Z^* = efektivní náboj jádra, N = normalizační konstanta

n^* = efektivní kvant. číslo (pro K, L, M = n)

$$E_i = -N (Z^*_i / n_i)^2 \quad N = 1313 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Efektivní náboj jádra, Z^*

Z^* = efektivní náboj jádra = náboj působící na zkoumaný elektron
= náboj jádra (Z^+) – náboj ostatních el.

$Z^* = Z - \sigma$ σ = stínící konstanta, součet pro všechny elektrony

Slaterova pravidla:

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

Elektrony napravo od zkoumaného elektronu nestíní, nepřispívají k σ

Uvnitř skupiny stíní 0.35 (1s jen 0.30)

Zkoumaný elektron typu s nebo p :

Elektrony v $n - 1$ vrstvě stíní 0.85

Elektrony v $n - 2$ vrstvě a nižších stíní 1.00

Zkoumaný elektron v d nebo f : vše nalevo stíní 1.00

Efektivní náboj jádra

Z^* = efektivní náboj jádra

$$Z^* = Z - \sigma$$

Náboj působící na elektron = náboj jádra (Z^+) – náboj ostatních elektronů



$$\sigma(3d) = 0 \times (0.35) + 8 \times 1.00 + 10 \times 1.00 = 18$$

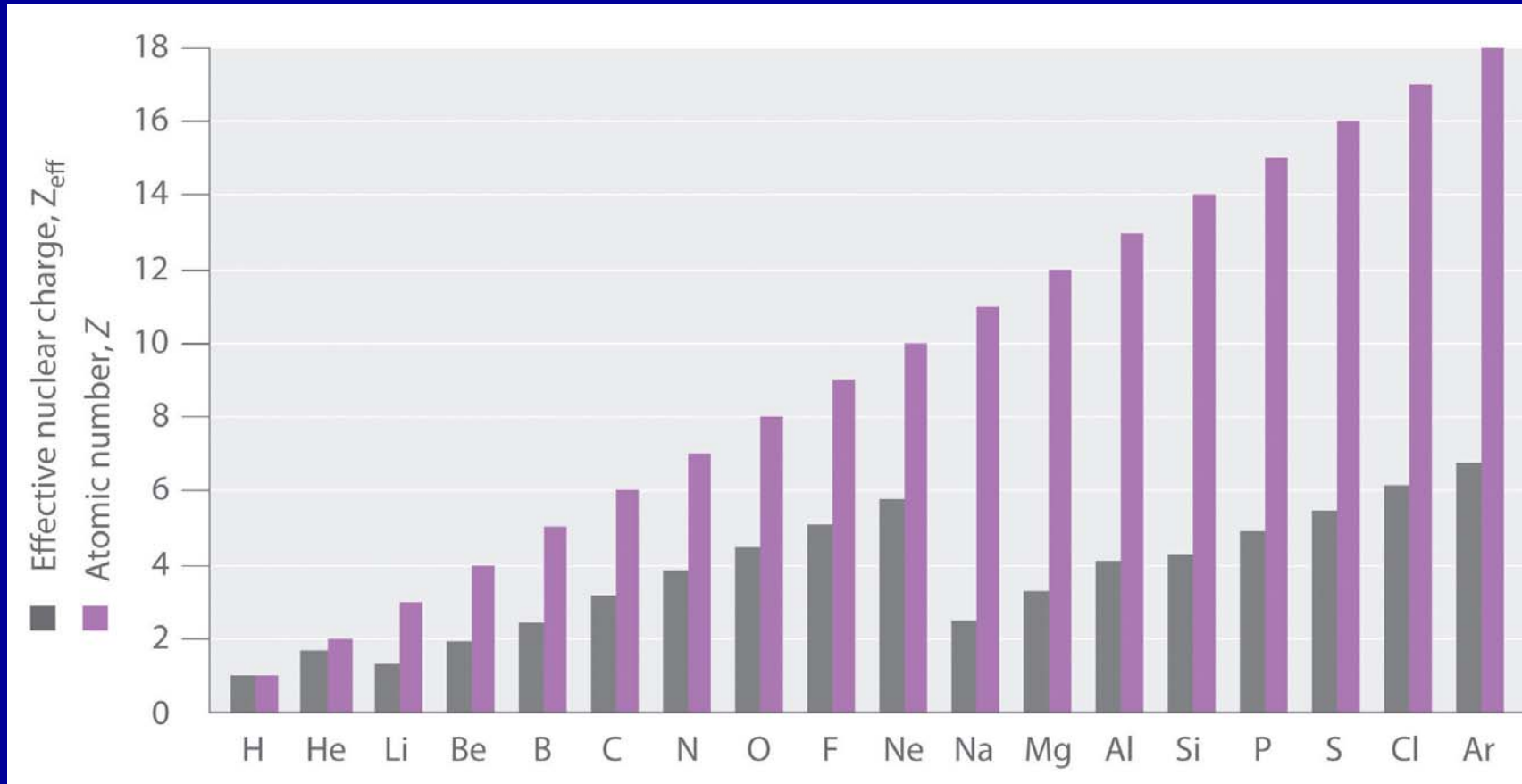
$$Z^* = 19 - 18 = 1$$



$$\sigma(4s) = 0 \times (0.35) + 8 \times 0.85 + 10 \times 1.00 = 16.8$$

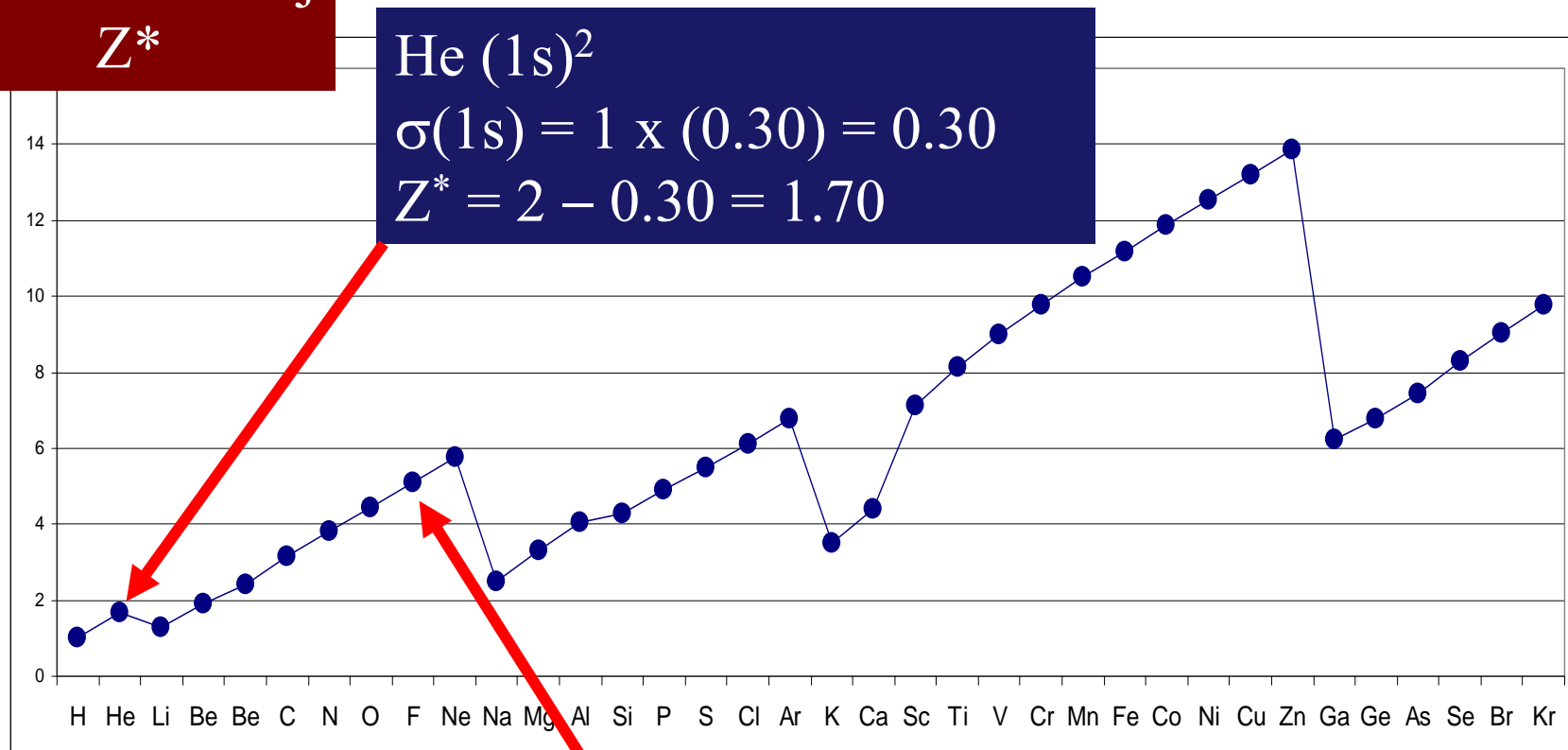
$$Z^* = 19 - 16.8 = 2.2$$

Efektivní náboj jádra



Efektivní náboj působící na valenční elektrony

Efektivní náboj
 Z^*

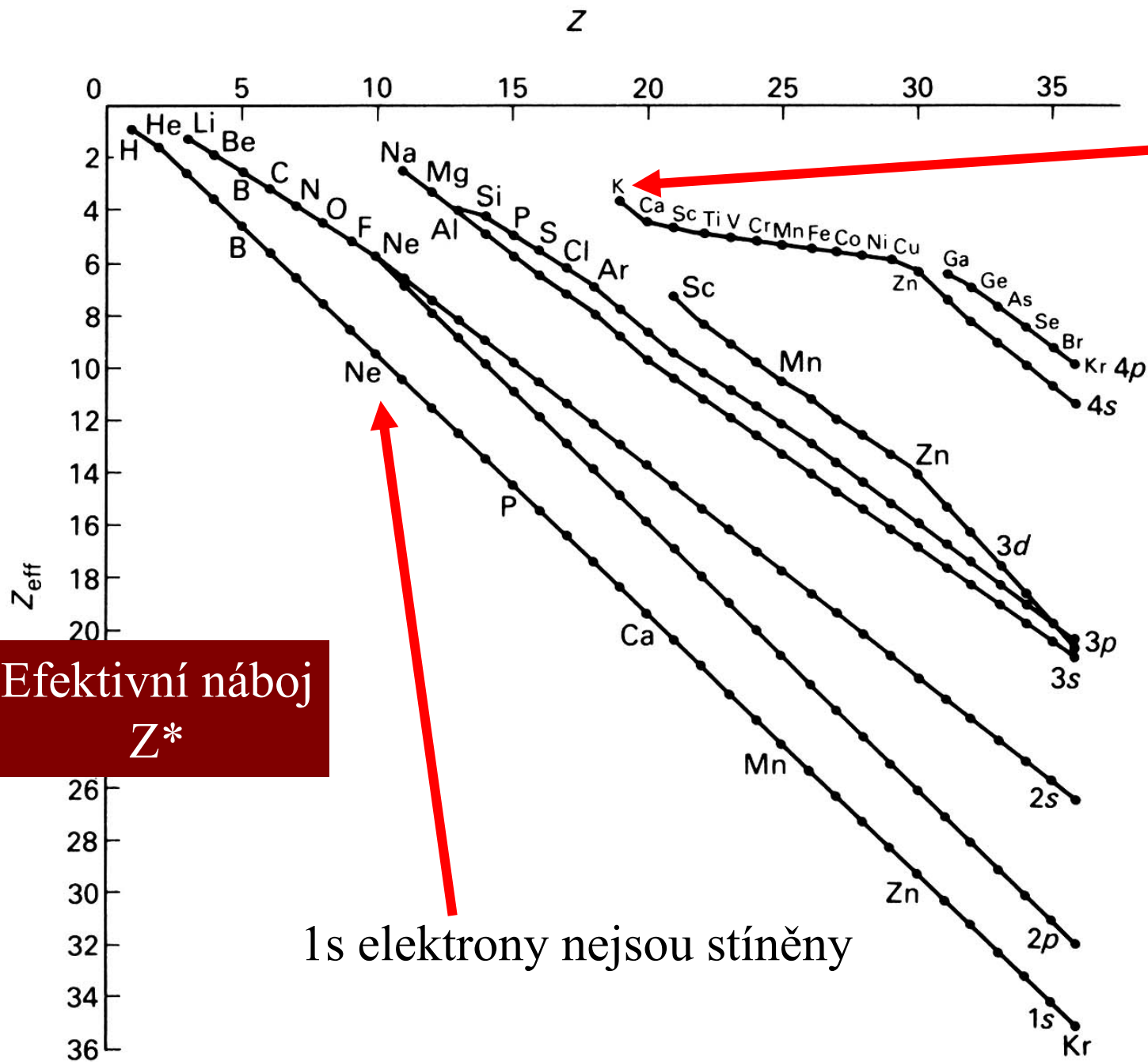


He (1s)²
 $\sigma(1s) = 1 \times (0.30) = 0.30$
 $Z^* = 2 - 0.30 = 1.70$

F (1s²)(2s²,2p⁵)

$\sigma(2p) = 0.35 \times 6 + 0.85 \times 2 = 3.8$

$Z^* = 9 - 3.8 = 5.2$

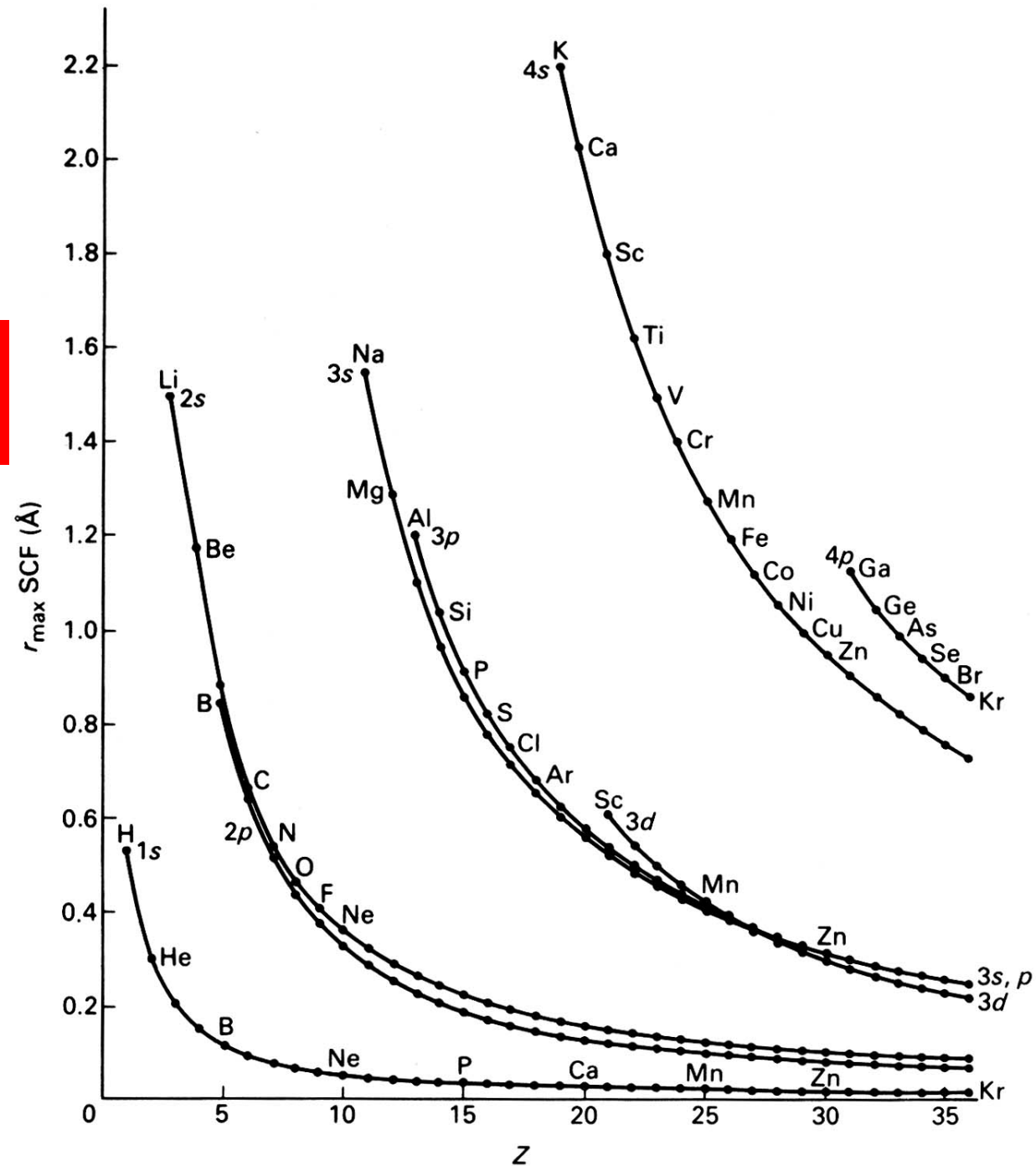


Ostatní elektrony ve vyšších orbitalech jsou stíněny

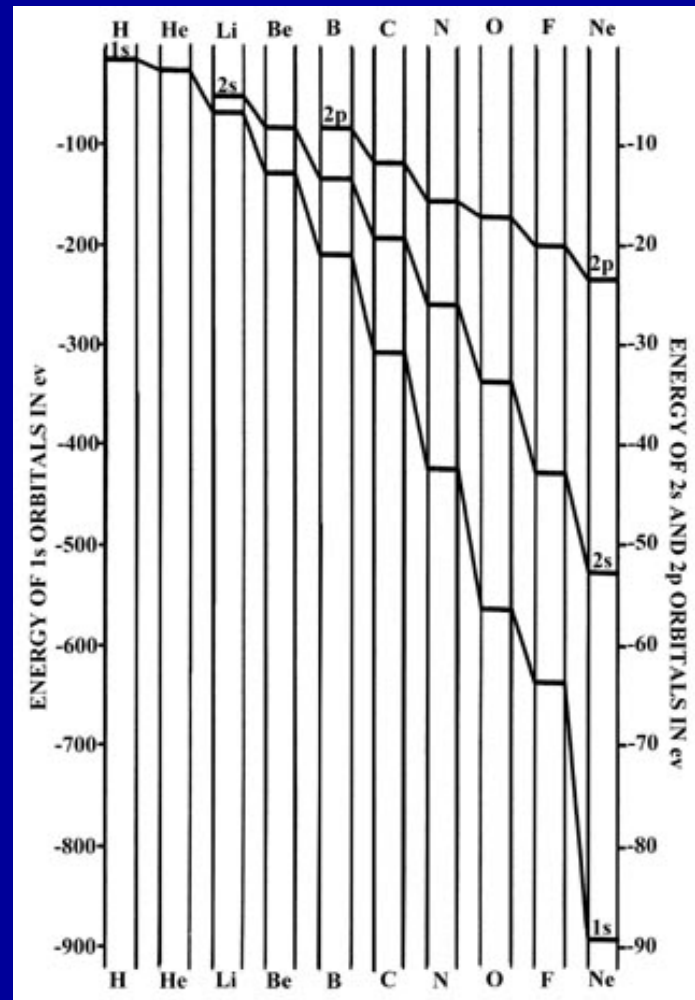
Poloměr maximální elektronové hustoty

$r(2s) > r(2p)$

$r(3s) \sim r(3p)$

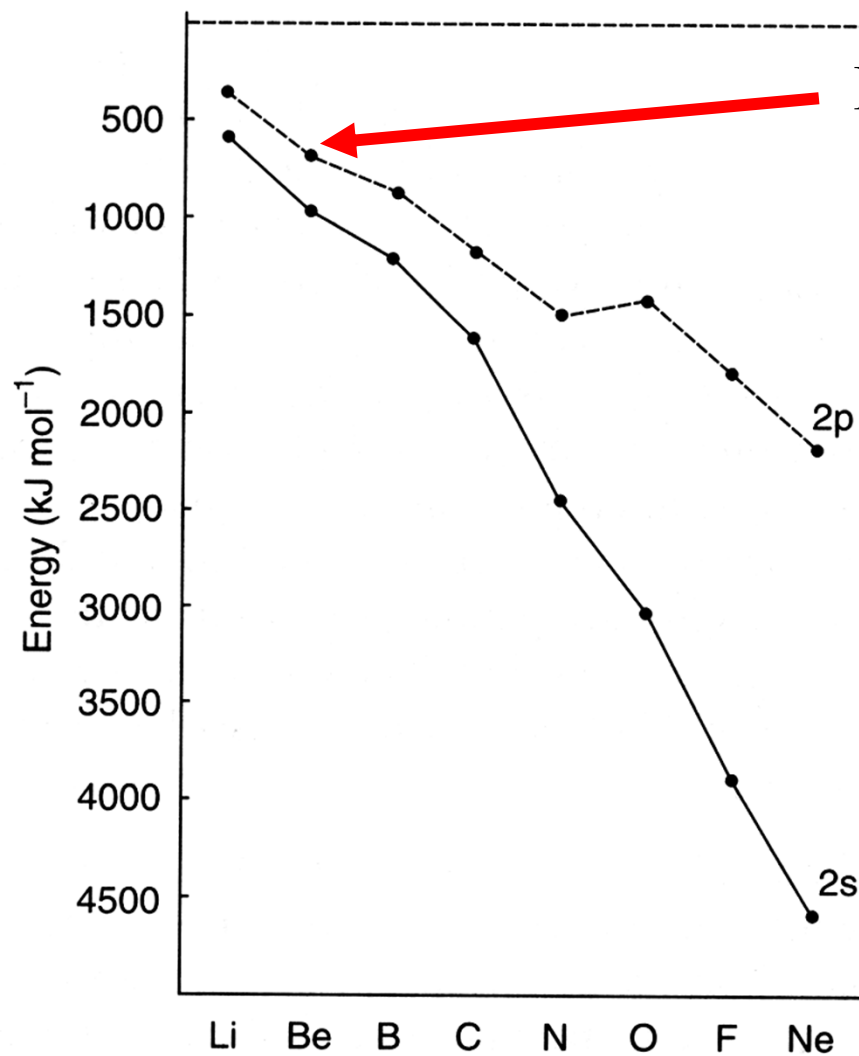


Energie orbitalů 1s, 2s a 2p



$$E_n = -E_0 \left(\frac{Z^*}{n^*} \right)^2$$

Energie orbitalů 2s a 2p



Blízká pro lehké prvky

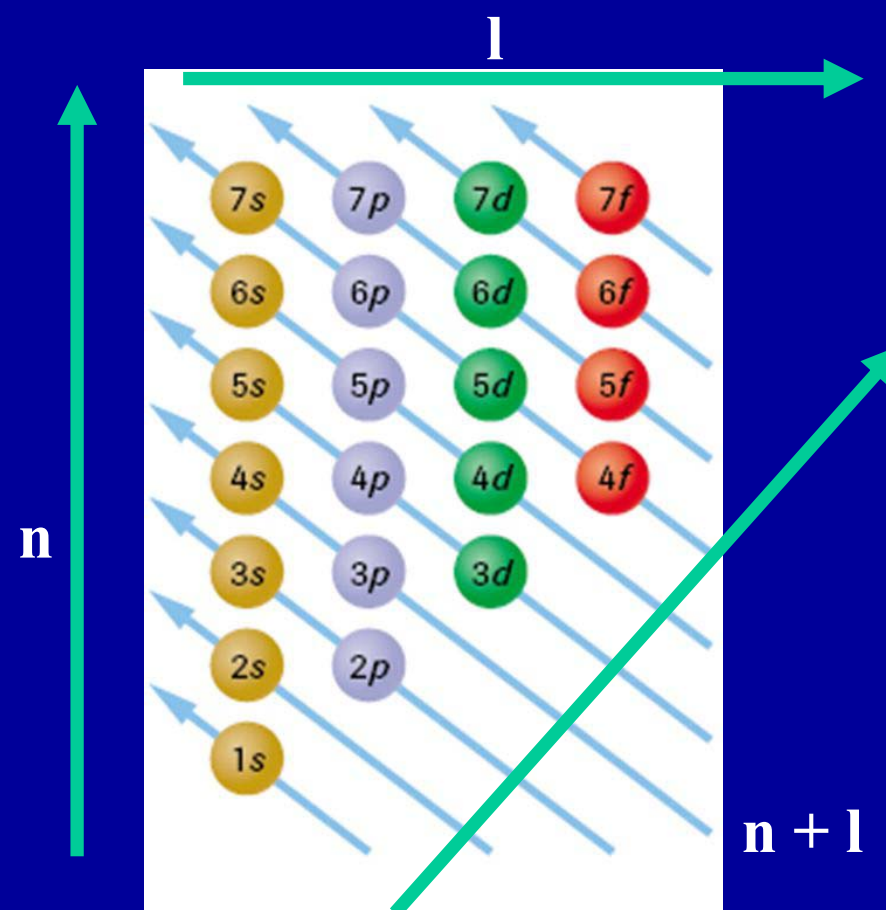
$$E_n = -E_0 \left(\frac{Z^*}{n^*} \right)^2$$

Elektronová konfigurace atomu v základním stavu

Aufbau (výstavbový) princip:
Elektronové hladiny se zaplňují elektrony v pořadí rostoucí energie tak, aby měl atom co nejnižší **celkovou energii**

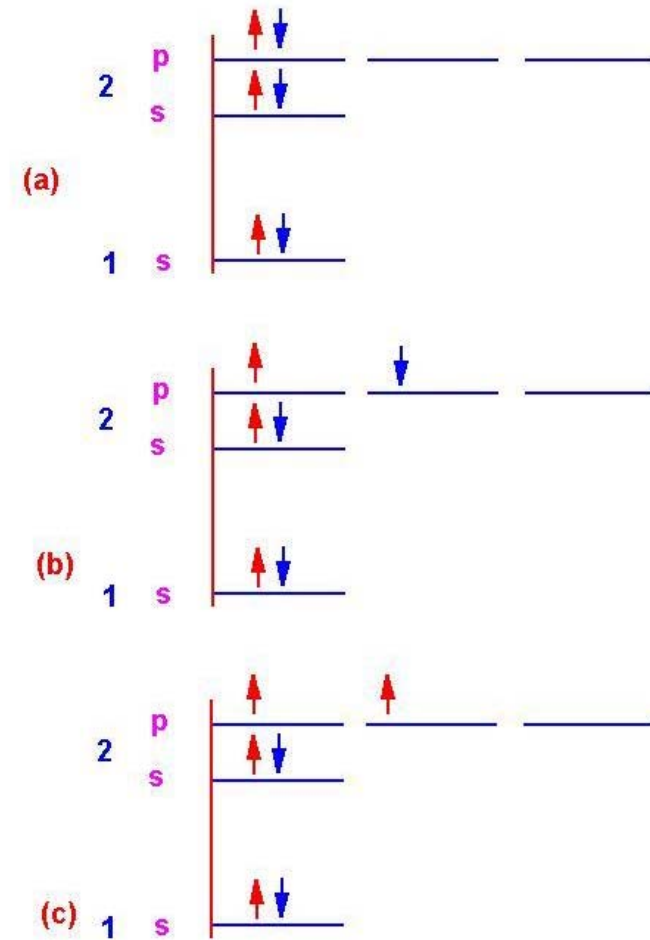
Pauliho princip:
Žádné dva elektrony nemohou mít všechna 4 kvantová čísla stejná.

Hundovo pravidlo:
V degenerovaných orbitalech je stav s max. počtem nepárových spinů nejstabilnější.



Elektronová konfigurace C

	1s	2s	2p		
a)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\downarrow	—
b)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	—	—
c)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	—
d)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	—



Elektronová konfigurace atomu v základním stavu

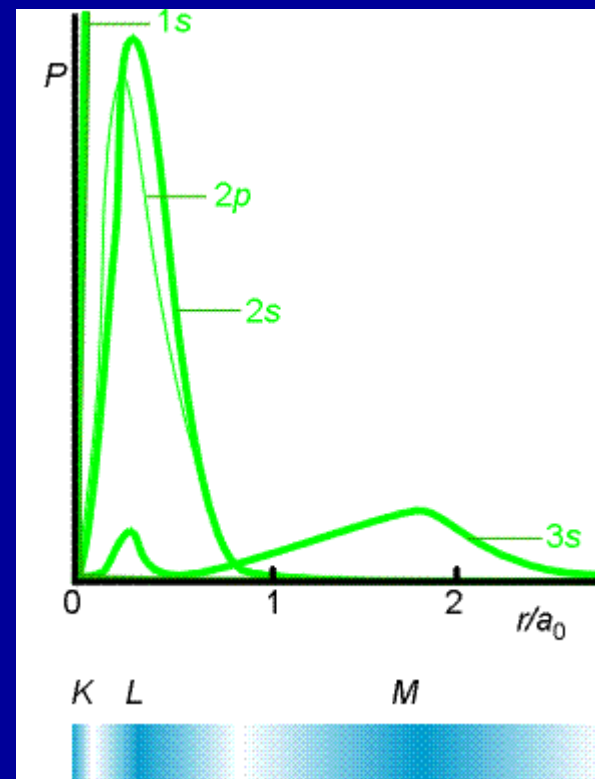
Electron Configuration Table

H 1 1s																	He 2 1s		
Li 1 Be 2 2s																	B 1 C 2 N 3 O 4 F 5 Ne 6 2p		
Na 1 Mg 2 3s																	Al 1 Si 2 P 3 S 4 Cl 5 Ar 6 3p		
K 1 Ca 2 4s	Sc 1 Ti 2 V 3 Cr 4 Mn 5 Fe 6 Co 7 Ni 8 Cu 9 Zn 10 3d																	Ga 1 Ge 2 As 3 Se 4 Br 5 Kr 6 4p	
Rb 1 Sr 2 5s	Y 1 Zr 2 Nb 3 Mo 4 Tc 5 Ru 6 Rh 7 Pd 8 Ag 9 Cd 10 4d																	In 1 Sn 2 Sb 3 Te 4 I 5 Xe 6 5p	
Cs 1 Ba 2 6s	La* 1 Hf 2 Ta 3 W 4 Re 5 Os 6 Ir 7 Pt 8 Au 9 Hg 10 5d																	Tl 1 Pb 2 Bi 3 Po 4 At 5 Rn 6 6p	
Fr 1 Ra 2 7s	+Ac 1 Rf 2 Db 3 Sg 4 Bh 5 Hs 6 Mt 7 Ds 8 Rg 9 10 6d																	1 2 3 4 7p	
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tbody> <tr> <td>Ce 1 Pr 2 Nd 3 Pm 4 Sm 5 Eu 6 Gd 7 Tb 8 Dy 9 Ho 10 Er 11 Tm 12 Yb 13 Lu 14 4f</td> </tr> <tr> <td>Th 1 Pa 2 U 3 Np 4 Pu 5 Am 6 Cm 7 Bk 8 Cf 9 Es 10 Fm 11 Md 12 No 13 Lr 14 5f</td> </tr> </tbody> </table>																		Ce 1 Pr 2 Nd 3 Pm 4 Sm 5 Eu 6 Gd 7 Tb 8 Dy 9 Ho 10 Er 11 Tm 12 Yb 13 Lu 14 4f	Th 1 Pa 2 U 3 Np 4 Pu 5 Am 6 Cm 7 Bk 8 Cf 9 Es 10 Fm 11 Md 12 No 13 Lr 14 5f
Ce 1 Pr 2 Nd 3 Pm 4 Sm 5 Eu 6 Gd 7 Tb 8 Dy 9 Ho 10 Er 11 Tm 12 Yb 13 Lu 14 4f																			
Th 1 Pa 2 U 3 Np 4 Pu 5 Am 6 Cm 7 Bk 8 Cf 9 Es 10 Fm 11 Md 12 No 13 Lr 14 5f																			

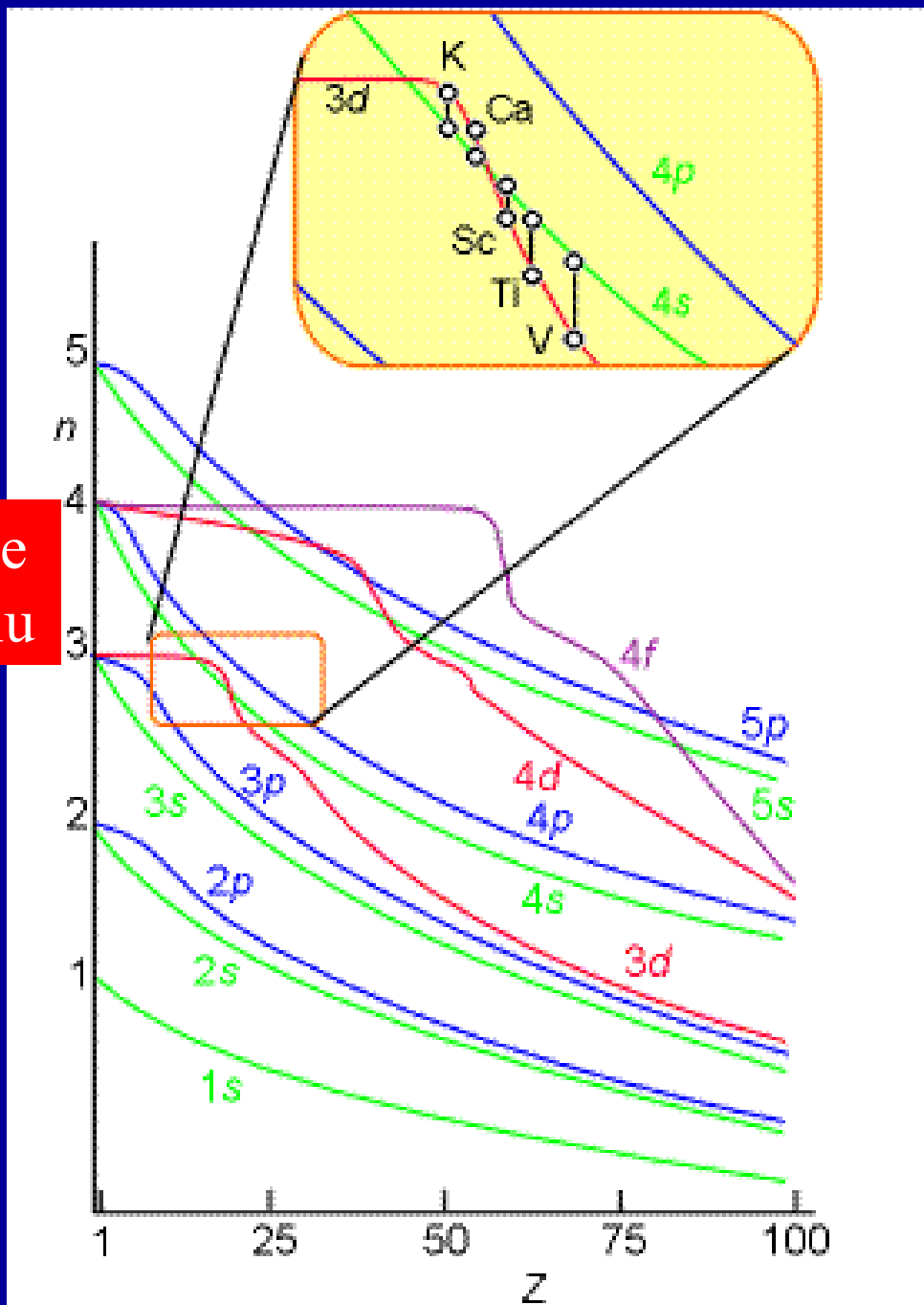
Elektronová konfigurace valenční slupky

(Ne)

	3s	3p
Na	↑	
Mg	↑↓	
Al	↑↓	↑
Si	↑↓	↑↑
P	↑↓	↑↑↑
S	↑↓	↑↓↑
Cl	↑↓	↑↓↑
Ar	↑↓	↑↓↑



Energie orbitalu



**Obsazení orbitalů
elektrony může
změnit pořadí
energií**

Počínaje Sc,
3d orbitaly mají nižší
energií než 4s

Elektronová konfigurace valenční slupky

(Ar)

	3d	4s
Sc		
Ti		
V		
Cr		
Mn		
Fe		
Co		
Ni		
Cu		
Zn		

