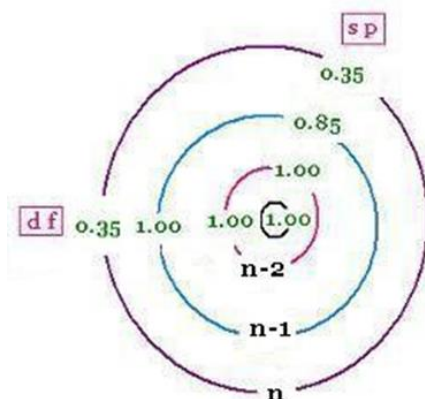


ATOMOVÉ ORBITALY – Řešení

Konstanty: Rydberg: $R_y = 13.6 \text{ eV}$, Bohrov poloměr: $a_0 = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0.529 \text{ \AA}$

Pozn. Ry není Rydbergova konstanta R_∞ , ale rydberg.



Slaterova pravidla pro výpočet stínících konstant pro elektrony v **s a p orbitalech**:

Nachází-li se elektron v orbitalu ostatní elektrony z orbitalů s hlavním kvantovým číslem n' přispívají k jeho stínění konstantou ...			
	$n' < n - 1$	$n' = n - 1$	$n' = n$	$n' > n$
1s	–	–	0.30	0.00
ns, np	1.00	0.85	0.35	0.00

Slaterova pravidla pro výpočet stínících konstant pro elektrony v **d a f orbitalech**:

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

Nachází-li se elektron ve Slaterově skupiněvlevo...	...stejně...	...vpravo...
... přispívá ke stínění elektronu v d nebo f orbitalu konstantou ...	1	0.35	0

Hodnoty efektivního hlavního kvantového čísla n^* pro 4., 5. a 6. periodu:

perioda	4.	5.	6.
n^*	3.7	4.0	4.2

Úkol č. 4.1 (Atomy s jedním elektronem = atomy vodíkového typu)

Uvažujte kation He^+ . Vypočítejte degeneraci a energii obsazené hladiny E_i a ionizační energii (potenciál) kationtu E_i (IP), nachází-li se kation a) v základním stavu, b) v 1. excitovaném stavu, c) ve 2. excitovaném stavu a d) ve 3. excitovaném stavu. [a) deg = 0, $E_1 = -54.4$ eV, E_1 (IP) = 54.4 eV, b) deg = 4, $E_2 = -13.6$ eV, E_2 (IP) = 13.6 eV, c) deg = 9, $E_3 = -6.04$ eV, E_3 (IP) = 6.04 eV, d) deg = 16, $E_4 = -3.4$ eV, E_4 (IP) = 3.4 eV]

Řešení: Kation se nachází ve stavu s $n = 1$. Této hodnotě hlavního kvantového čísla odpovídá pouze jeden orbital 1s. Základní stav je tedy nedegenerovaný. 1. excitovaný stav odpovídá $n = 2$, této hodnotě hlavního kvantového čísla odpovídají jeden orbital 2s a tři orbitaly 2p. Degenerace je tedy 4. Pro 2. excitovaný stav $n = 3$, této hodnotě hlavního kvantového čísla odpovídají jeden orbital 3s, tři orbitaly 3p a pět orbitalů 3d. Degenerace je 9. Pro 3. excitovaný stav $n = 4$, této hodnotě hlavního kvantového čísla odpovídají jeden orbital 4s, tři orbitaly 4p, pět orbitalů 4d a sedm orbitalů 4f. Degenerace je 16.

Energii hladiny (slupky)/elektronu vypočítáme pomocí vztahu:

$$E_i = -\frac{\text{Ry}Z^2}{n^2}$$

kde n je hlavní kvantové číslo a Z je protonové číslo.

Ionizační potenciál je energie, kterou je třeba dodat elektronu, abychom jej odtrhli z atomu/iontu. Obecně platí, že dodáme-li elektronu energii, elektron přeskočí na vyšší energetickou hladinu, tj. na energetickou hladinu s vyšším n . Pro volný (odtržený) elektron $n = \infty$. Ionizační potenciál je tedy energetický rozdíl mezi hladinou (slupkou), ve které se elektron nachází a hladinou s $n = \infty$ (n' je hlavní kvantové číslo pro hladinu nižší):

$$E_i \text{ (IP)} = E_\infty - E_i = -\frac{\text{Ry}Z^2}{n^2} - \left(-\frac{\text{Ry}Z^2}{n'^2}\right) = \text{Ry}Z^2 \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) = 13.6 \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{\infty^2}\right)$$

Obecně tedy platí, že ionizační potenciál je roven energii hladiny (slupky) s opačným znaménkem.

Úkol č. 4.2 (Slaterova pravidla, atomy s mnoha elektrony)

Pro valenční elektrony vybraných s a p prvků 1. – 4. periody vypočtete a) stínící konstanty σ , b) hodnotu efektivního náboje Z^* , c) orbitální poloměry ρ v pm a d) určete trendy v PTP, tzn. jak se mění efektivní náboj a orbitální poloměr v periodě zleva doprava a na přelomu period? V rámci domácího procvičování dopočítejte pro periodu 5 a 6. [viz řešení]

Řešení:

a) stínící konstanty σ

H: elektronová konfigurace: $1s^1$

$$\sigma = 0 \cdot 0.30 = \underline{0.00}$$

He: elektronová konfigurace: $1s^2$

$$\sigma = 1 \cdot 0.30 = \underline{0.30}$$

Li: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^1$

$$\sigma = 2 \cdot 0.85 + 0 \cdot 0.35 = \underline{1.70}$$

Be: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2$

$$\sigma = 2 \cdot 0.85 + 1 \cdot 0.35 = \underline{2.05}$$

B: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^1$

$$\sigma = 2 \cdot 0.85 + 2 \cdot 0.35 = \underline{2.40}$$

C: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^2$

$$\sigma = 2 \cdot 0.85 + 3 \cdot 0.35 = \underline{2.75}$$

N: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^3$

$$\sigma = 2 \cdot 0.85 + 4 \cdot 0.35 = \underline{3.10}$$

O: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^4$

$$\sigma = 2 \cdot 0.85 + 5 \cdot 0.35 = \underline{3.45}$$

F: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^5$

$$\sigma = 2 \cdot 0.85 + 6 \cdot 0.35 = \underline{3.80}$$

Ne: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6$

$$\sigma = 2 \cdot 0.85 + 7 \cdot 0.35 = \underline{4.15}$$

Na: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

$$\sigma = 2 \cdot 1 + 8 \cdot 0.85 + 0 \cdot 0.35 = \underline{8.80}$$

Mg: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

$$\sigma = 2 \cdot 1 + 8 \cdot 0.85 + 1 \cdot 0.35 = \underline{9.15}$$

Al: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

$$\sigma = 2 \cdot 1 + 8 \cdot 0.85 + 2 \cdot 0.35 = \underline{9.50}$$

Si: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

$$\sigma = 2 \cdot 1 + 8 \cdot 0.85 + 3 \cdot 0.35 = \underline{9.85}$$

P: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

$$\sigma = 2 \cdot 1 + 8 \cdot 0.85 + 4 \cdot 0.35 = \underline{10.20}$$

S: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

$$\sigma = 2 \cdot 1 + 8 \cdot 0.85 + 5 \cdot 0.35 = \underline{10.55}$$

Cl: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

$$\sigma = 2 \cdot 1 + 8 \cdot 0.85 + 6 \cdot 0.35 = \underline{10.90}$$

Ar: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

$$\sigma = 2 \cdot 1 + 8 \cdot 0.85 + 7 \cdot 0.35 = \underline{11.25}$$

K: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

$$\sigma = 10 \cdot 1 + 8 \cdot 0.85 + 0 \cdot 0.35 = \underline{16.80}$$

Ca: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

$$\sigma = 10 \cdot 1 + 8 \cdot 0.85 + 1 \cdot 0.35 = \underline{17.15}$$

Ga: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$

$$\sigma = 10 \cdot 1 + 18 \cdot 0.85 + 2 \cdot 0.35 = \underline{26.00}$$

Ge: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$

$$\sigma = 10 \cdot 1 + 18 \cdot 0.85 + 3 \cdot 0.35 = \underline{26.35}$$

As: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$

$$\sigma = 10 \cdot 1 + 18 \cdot 0.85 + 4 \cdot 0.35 = \underline{26.70}$$

Se: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$

$$\sigma = 10 \cdot 1 + 18 \cdot 0.85 + 5 \cdot 0.35 = \underline{27.05}$$

Br: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

$$\sigma = 10 \cdot 1 + 18 \cdot 0.85 + 6 \cdot 0.35 = \underline{27.40}$$

Kr: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$

$$\sigma = 10 \cdot 1 + 18 \cdot 0.85 + 7 \cdot 0.35 = \underline{27.75}$$

Rb: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$

$$\sigma = 28 \cdot 1 + 8 \cdot 0.85 + 0 \cdot 0.35 = \underline{34.80}$$

Sr: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 5p^3$

$$\sigma = 28 \cdot 1 + 8 \cdot 0.85 + 1 \cdot 0.35 = \underline{35.15}$$

In: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^1$

$$\sigma = 28 \cdot 1 + 18 \cdot 0.85 + 2 \cdot 0.35 = \underline{44.00}$$

Sn: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2$

$$\sigma = 28 \cdot 1 + 18 \cdot 0.85 + 3 \cdot 0.35 = \underline{44.35}$$

Sb: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^3$

$$\sigma = 28 \cdot 1 + 18 \cdot 0.85 + 4 \cdot 0.35 = \underline{44.70}$$

Te: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^4$

$$\sigma = 28 \cdot 1 + 18 \cdot 0.85 + 5 \cdot 0.35 = \underline{45.05}$$

I: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$

$$\sigma = 28 \cdot 1 + 18 \cdot 0.85 + 6 \cdot 0.35 = \underline{45.40}$$

Xe: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$

$$\sigma = 28 \cdot 1 + 18 \cdot 0.85 + 7 \cdot 0.35 = \underline{45.75}$$

b) efektivní náboj $Z^* = Z - \sigma$

H: $Z^* = 1.00$

He: $Z^* = 1.70$

Li: $Z^* = 1.30$

Be: $Z^* = 1.95$

B: $Z^* = 2.60$

C: $Z^* = 3.25$

N: $Z^* = 3.90$

O: $Z^* = 4.55$

F: $Z^* = 5.20$

Ne: $Z^* = 5.85$

Na: $Z^* = 2.20$

Mg: $Z^* = 2.85$

Al: $Z^* = 3.50$

Si: $Z^* = 4.15$

P: $Z^* = 4.80$

S: $Z^* = 5.45$

Cl: $Z^* = 6.10$

Ar: $Z^* = 6.75$

K: $Z^* = 2.20$

Ca: $Z^* = 2.85$

Ga: $Z^* = 5.00$

Ge: $Z^* = 5.65$

As: $Z^* = 6.30$

Se: $Z^* = 6.95$

Br: $Z^* = 7.60$

Kr: $Z^* = 8.25$

Rb: $Z^* = 2.20$

Sr: $Z^* = 2.85$

In: $Z^* = 5.00$

Sn: $Z^* = 5.65$

Sb: $Z^* = 6.30$

Te: $Z^* = 6.95$

I: $Z^* = 7.60$

Xe: $Z^* = 8.25$

c) orbitální poloměr $\rho = \frac{n^2 a_0}{Z^*}$

H: $\rho = 52.9$ pm

He: $\rho = 31.1$ pm

Li: $\rho = 162.8$ pm

Be: $\rho = 108.5$ pm

B: $\rho = 81.3$ pm

C: $\rho = 65.1$ pm

N: $\rho = 54.3$ pm

O: $\rho = 46.5$ pm

F: $\rho = 40.7$ pm

Ne: $\rho = 36.2$ pm

Na: $\rho = 216.4$ pm

Mg: $\rho = 167.1$ pm

Al: $\rho = 136.0$ pm

Si: $\rho = 114.7$ pm

P: $\rho = 99.2$ pm

S: $\rho = 87.4$ pm

Cl: $\rho = 78.0$ pm

Ar: $\rho = 70.5$ pm

U prvků 4. periody je hodnota efektivního kvantového čísla 3.7

K: $\rho = 329.2$ pm

Ca: $\rho = 254.1$ pm

Ga: $\rho = 144.8$ pm

Ge: $\rho = 128.2$ pm

As: $\rho = 115.0$ pm

Se: $\rho = 104.2$ pm

Br: $\rho = 95.3$ pm

Kr: $\rho = 87.8$ pm

U prvků 5. periody je hodnota efektivního kvantového čísla 4.0

Rb: $\rho = 384.7$ pm

Sr: $\rho = 297.0$ pm

In: $\rho = 169.3$ pm

Sn: $\rho = 149.8$ pm

Sb: $\rho = 134.3$ pm

Te: $\rho = 121.8$ pm

I: $\rho = 111.4$ pm

Xe: $\rho = 102.6$ pm

- d) **Efektivní náboj** v periodě **roste** zleva doprava a na přelomu period prudce **klesá**.
Orbitální poloměr v periodě **klesá** zleva doprava a na přelomu period prudce **roste**.

Úkol č. 4.3

Pro orbitály 3d titanu, 4d zirkonia a 5d lanthanu vypočtete a) stínící konstanty σ , b) hodnotu efektivního náboje Z^* , c) orbitální poloměry ρ v pm. **[a) Ti: $\sigma = 18.35$, $Z^* = 3.65$, $\rho = 130.4$ pm, b) Zr: $\sigma = 36.35$, $Z^* = 3.65$, $\rho = 198.4$ pm, c) La: $\sigma = 54.00$, $Z^* = 3.0$, $\rho = 282.1$ pm].**

Řešení: Ti: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$; $n = 3$

$$\sigma = 18 \cdot 1 + 1 \cdot 0.35 + 2 \cdot 0.00 = \underline{18.35}$$

$$Z^* = Z - \sigma = 3.65 \qquad \rho = \frac{n^2 a_0}{Z^*} = 130.4 \text{ pm}$$

Zr: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$; $n = 3.7$

$$\sigma = 36 \cdot 1 + 1 \cdot 0.35 + 2 \cdot 0.00 = \underline{36.35}$$

$$Z^* = Z - \sigma = 3.65 \qquad \rho = \frac{n^2 a_0}{Z^*} = 198.4 \text{ pm}$$

La: elektronová konfigurace: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 5d^1$; $n = 4.0$

$$\sigma = 54 \cdot 1 + 0 \cdot 0.35 + 2 \cdot 0.00 = \underline{54.00}$$

$$Z^* = Z - \sigma = 3.00 \qquad \rho = \frac{n^2 a_0}{Z^*} = 282.1 \text{ pm}$$