AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Atomy wieloelektronowe i cząsteczki

AGH

Atomy wieloelektronowe

Wodór ma liczbę atomową Z=1 i jest prostym atomem. Zawiera tylko jeden elektron i jeden proton stąd potencjał opisuje oddziaływanie kulombowskie pomiędzy tymi dwoma ładunkami. Równanie Schrödingera dla atomu wodoru można rozwiązać analitycznie.

Następny pierwiastek w układzie okresowym: hel (Z=2) jest złożonym atomem. Fakt, że atom helu zawiera dwa elektrony i dwa protony prowadzi do trzech członów w energii potencjalnej:

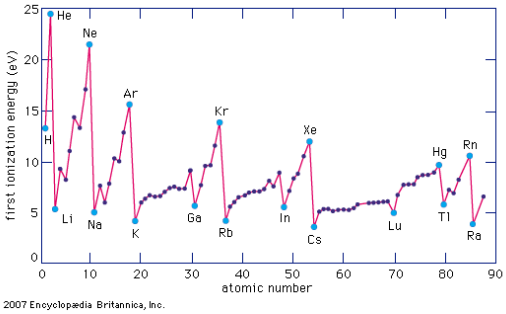
- dwa człony reprezentują oddziaływanie każdego z dwóch elektronów z dodatnim ładunkiem jądra
- trzeci człon opisuje odpychanie pomiędzy elektronami

Funkcje falowe dla atomu wieloelektronowego nie są takie same jak w przypadku atomu wodoru.

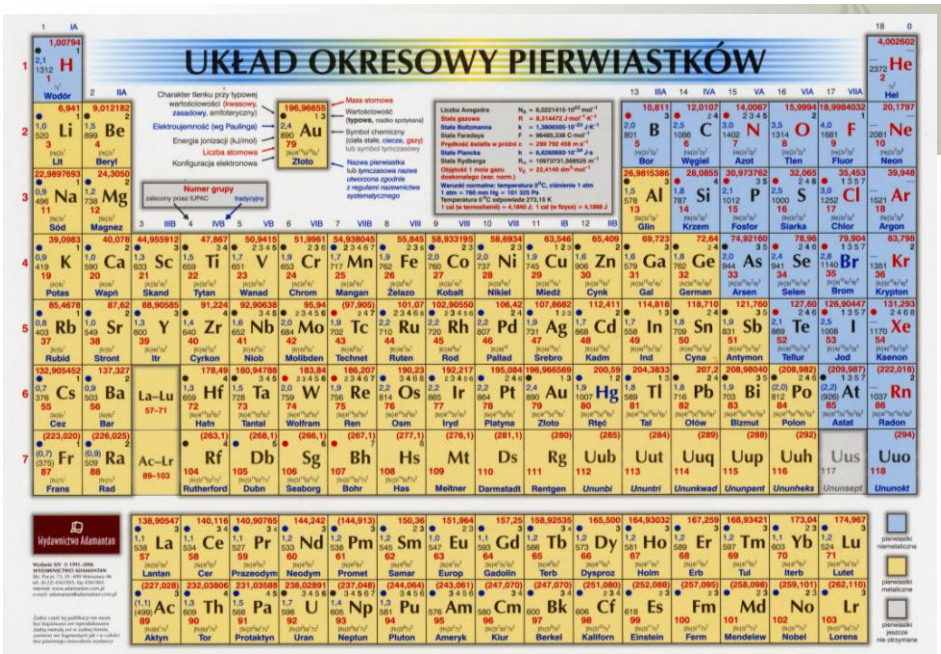
Równanie Schrödingera rozwiązuje się stosując metody numeryczne.

Atomy wieloelektronowe

Pewne własności pierwiastków powtarzają się periodycznie w zależności od położenia w układzie okresowym (uporządkowanie). Przykładem jest energia jonizacji.



Uderzające podobieństwo właściwości chemicznych i fizycznych pierwiastków z każdej pionowej kolumny układu okresowego jest dostatecznym dowodem, że atomy skonstruowane są zgodnie z systematycznymi zasadami.



Budowa układu okresowego

Reguły:

1. Elektrony obsadzają najpierw najniższe orbitale zgodnie z zasadą minimalizacji energii. Dla danego n podpowłoka zewnętrzna z najmniejszą wartością ℓ ma najniższą energię. Dla danego ℓ podpowłoka zewnętrzna z najmniejszą wartością n ma najniższą energię.
2. Nie więcej niż dwa elektrony mogą obsadzić dany orbital. Zapełnione orbitale mają spiny przeciwne – wynika to z zakazu Pauliego.
3. Jeżeli zapełniane są orbitale o tej samej energii w danej podpowłoce, elektrony o spinach równoległych obsadzają pojedynczo najpierw różne orbitale.

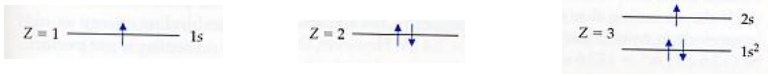
Budowa układu okresowego

Notacja spektroskopowa – historyczne nazwy (linie spektralne „sharp", „diffuse")

ℓ	0	1	2	3
symbol	s	p	d	f

Zgodnie z zasadą Pauliego liczba elektronów, które mogą obsadzić stan o danej liczbie kwantowej ℓ wynosi $2(2\ell+1)$

wodór, 1s **hel, $1s^2$** **lit, $1s^22s$**



Aktywność chemiczna zależy od konfiguracji elektronowe. Lit z jednym elektronem poza zamkniętą podpowłoką jest bardzo aktywny chemicznie (jest to metal alkaliczny). Hel ma zamkniętą powłokę i jest gazem szlachetnym.

Cząsteczki i wiązania chemiczne

Cząsteczka (HCl, O_2, N_2, CO_2 i NH_3) to stabilna konfiguracja grupy jąder i elektronów. Szczególne ich ułożenie wyznaczone jest przez siły elektromagnetyczne i prawa mechaniki kwantowej. Cząsteczka dwuatomowa jest bardziej złożona niż dwa atomy.

Prosta cząsteczka H_2 składa się z dwóch protonów i dwóch elektronów. W układzie środka masy, elektrony poruszają się względem środka masy i względem siebie; dwa protony też. W pierwszym przybliżeniu, wykorzystujemy fakt, że elektron jest około 2,000 razy lżejszy niż proton. Protony poruszają się dużo wolniej niż elektrony, a zatem stosujemy następującą procedurę:

1. W pierwszym kroku zakładamy, że położenie jądra atomowego jest ustalone w przestrzeni. Elektrony poruszają się w polu elektrycznym stałych ładunków jąder.

2. Poruszające się elektrony tworzą „rozmyty" ładunek ujemny, w którym poruszają się jądra (kolejny rząd przybliżenia-krok drugi).

Cząsteczki i wiązania chemiczne

H_2^+ jest najprostszą cząsteczką. Jest to pojedynczo zjonizowana cząsteczka H_2 i zawiera dwa protony i jeden elektron.

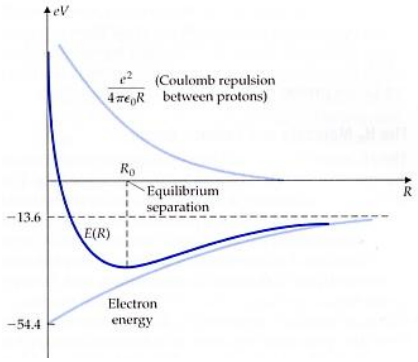
Jeżeli protony są bardzo blisko ($R \to 0$) – cząsteczka przypomina pojedynczo zjonizowany atom helu (Z=2). **Energia elektronów wynosi**:

$$E_{elec}(0) = -13.6\ Z^2 = -54.4eV$$

Jeżeli protony są bardzo daleko ($R \to \infty$) – elektron jest związany z jednym lub drugim protonem jak w atomie wodoru:

$$E_{elec}(\infty) = -13.6\ eV$$

Przyczynek elektronowy $E_{elec}(R)$ zmienia się pomiędzy tymi wartościami zmierzając do -13.6 eV w odległości rzędu kilku promieni atomu wodoru a_0



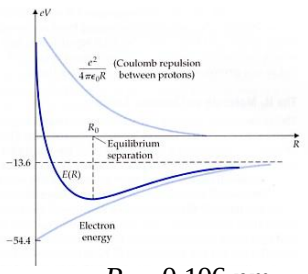
Energia E(R) cząsteczki H_2^+ w funkcji odległości R pomiędzy protonami

Fizyka II dla Elektroniki, lato 2011

Cząsteczki i wiązania chemiczne

Oprócz przyczynku elektronowego, wkład do energii całkowitej wnosi **odpychanie proton-proton:**

$$E_{nucl}(R) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$



Całkowita energia E(R) cząsteczki jest sumą przyczynków: elektronowego i jądrowego.

Minimum energii występuje dla $R=R_0$; jest to położenie równowagi trwałej, które charakteryzuje rozmiar cząsteczki.

$$R_0 = 0.106\ nm$$
$$E(R_0) = -10.8eV$$

Gdyby elektrony były zlokalizowane w obszarze otaczającym dwa protony, to odpychanie pomiędzy protonami prowadziłoby do zwiększenia energii. Dla elektronu pomiędzy protonami energia obniża się ponieważ oba protony są przyciągane przez elektron (oddziaływanie pomiędzy protonami jest **ekranowane** przez elektron).

Cząsteczki i wiązania chemiczne

Wiązanie chemiczne powstaje gdy łączą się co najmniej dwa atomy poprzez wymianę elektronów tak, że powstaje nowy związek o innych fizycznych i chemicznych właściwościach niż dla elementów składowych.

Wiązanie chemiczne powstaje gdy atomy wymieniają lub „uwspólniają" **elektrony walencyjne**.

Energia wiązania jest to energia potrzebna do dysocjacji ciała stałego na osobne atomy, cząsteczki lub jony. Energię wiązania określa się w temperaturze pokojowej z wyjątkiem kryształów molekularnych, dla których wyznacza się ją w temperaturze topnienia.

Klasyfikacja kryształów jest oparta na energii wiązania.

Silne wiązania: jonowe i kowalencyjne

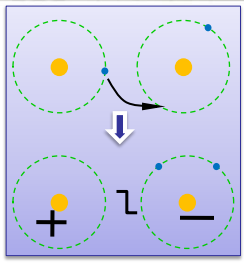
Słabe wiązanie: molekularne

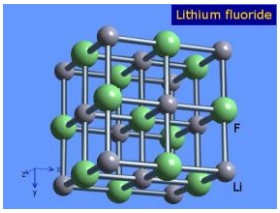
Wiązanie	Przykład	Energia wiązania (kcal/mol)	Charakterystyka
Jonowe	NaCl LiF	180 240	Silna absorpcja w podczerwieni, małe przewodnictwo elektryczne w niskich temperaturach, duże przewodnictwo jonowe w wysokich temperaturach
Kowalencyjne	Diament SiC	≈170 283	Duża twardość, małe przewodnictwo w niskich temperaturach
Metaliczne	Na Fe	26 94	Duże przewodnictwo elektryczne
Molekularne	Ar CH_4	1.8 2.4	Niska temperatura topnienia i wrzenia, duża ściśliwość
Wodorowe	H_2O (lód) HF	12 7	Tendencja do polimeryzacji

AGH

Kryształy jonowe

W kryształach jonowych elektrony są przenoszone z atomu jednego rodzaju do atomu drugiego rodzaju tak, że kryształ jonowy jest zbudowany z jonów dodatnich i ujemnych.





Jony są rozmieszczone w ten sposób, że przyciąganie kulombowskie pomiędzy jonami przeciwnego znaku są silniejsze od odpychania kulombowskiego jonów tego samego znaku. Wiązanie jonowe jest wynikiem oddziaływania elektrostatycznego przeciwnie naładowanych jonów.

Kryształy jonowe

Oddziaływanie jonowe wiąże atomy, z których jeden ma pojedynczy elektron na zewnętrznej powłoce (jak w metalach **alkalicznych**) a drugi ma pojedynczą dziurę na ostatniej powłoce (te atomy noszą nazwę **halogenów - fluorowców**)

Przykład: LiF

obojętne atomy Li: $1s^2 2s$ F: $1s^2 2s^2 2p^5$

jony: Li^+: $1s^2$, F^-: $1s^2 2s^2 2p^6$ } zamknięte powłoki jak dla He i Ne

Atomy gazów szlachetnych mają zamknięte powłoki i rozkład ładunku jest sferycznie symetryczny. Można się spodziewać, że w krysztale jonowym też występuje sferyczno-symetryczny rozkład ładunku z pewną dystorsją w pobliżu kontaktu pomiędzy sąsiednimi atomami.

Kryształy jonowe

Zasadniczy wkład do energii wiązania kryształów jonowych daje oddziaływanie elektrostatyczne zwane energią Madelunga.

$$U_i = \sum_{j \neq i} U_{ij}$$

gdzie:

U_{ij} jest energia oddziaływania między i-tym i j-tym jonem

U_i jest energią całkowitą jednego dowolnego i-tego jonu

Całkowita energia oddziaływania między i-tym i j-tym jonem wynosi:

$$U_{ij} = \lambda \exp(-\frac{r_{ij}}{\rho}) \pm \frac{q^2}{r_{ij}}$$

człon $\pm \frac{q^2}{r_{ij}}$ jest potencjałem kulombowskim zwanym

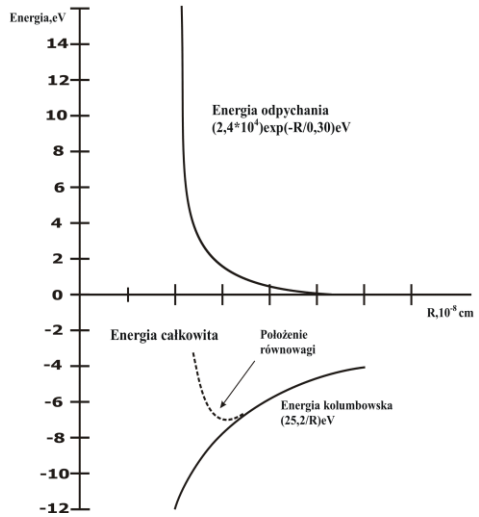
energią Madelunga

pierwszy człon równania stanowi potencjał odpychający: wypełnione powłoki elektronowe zachowują sztywność i przeciwdziałają nakładaniu się rozkładów elektronowych sąsiednich jonów.

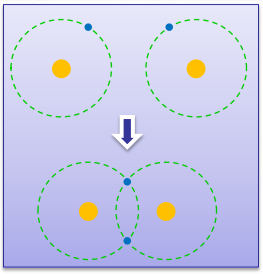
$\lambda \exp(-\frac{r_{ij}}{\rho})$ jest potencjałem odpychającym, który pochodzi od pola centralnego

λ, ρ są współczynnikami empirycznymi, wyznacza się je znając wartość stałej sieciowej i współczynnika ściśliwości

Wykres energii przypadającej na cząsteczkę kryształu KCl przedstawiający udział energii Madelunga i energii odpychającej

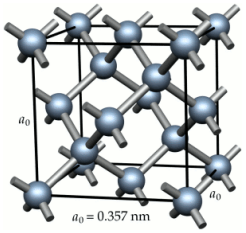


Kryształy kowalencyjne



Wiązanie kowalencyjne tworzy się gdy dwa elektrony z różnych atomów tworzą wspólną parę. Gęstość ładunku w obszarze pomiędzy atomami jest duża i elektrony walencyjne są w dużym stopniu „uwspólnione” przez dwa atomy.

Wiązanie kowalencyjne występuje szczególnie często w **związkach organicznych**.

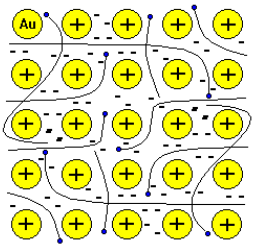


Wiązanie kowalencyjne jest silnie **anizotropowe**.

Cztery atomy tworzą tetraedr. Wiązanie kowalencyjne występuje dla Si, C i metanu.

Wiązanie metaliczne

Metal składa się z dodatnich jonów zanurzonych w „morzu” ruchliwych elektronów.



Metale charakteryzują się dużym przewodnictwem elektrycznym. Elektrony, które biorą udział w przewodzeniu prądu noszą nazwę elektronów **przewodnictwa**.

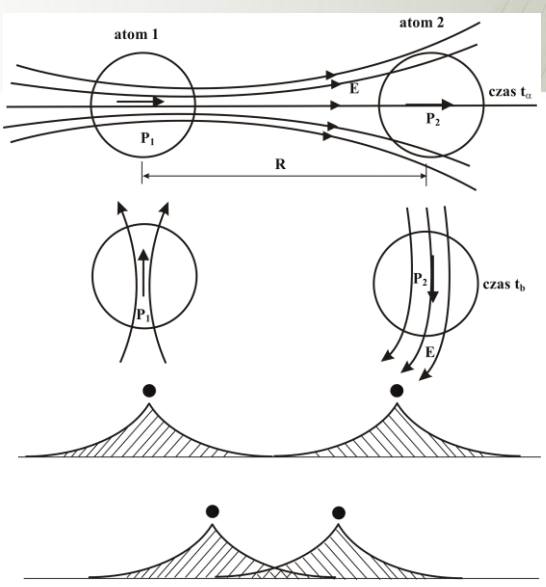
Kryształy molekularne

Atomy gazu szlachetnego krystalizują tworząc kryształy o słabych wiązaniach elektrostatycznych zwanych siłami **van der Waalsa**.

Gazy szlachetne tworzą strukturę o możliwie najgęstszym upakowaniu.

Potencjał elektrostatyczny od kulistego rozkładu ładunku elektronów znosi się na zewnątrz obojętnego atomu z potencjałem elektrostatycznym ładunku zawartego w jądrze. Wydaje się więc, że atomy gazów szlachetnych nie mogą tworzyć struktury krystalicznej.

Wszystkie średnie momenty elektryczne są równe zeru, lecz ze względu na ruch elektronu wokół jądra w pewnym momencie istnieje różny od zera elektryczny moment dipolowy.



Kryształy molekularne

Chwilowy, dipolowy moment elektryczny $\mathbf{p_1}$ wytworzony w atomie pierwszym wytwarza w środku atomu drugiego, odległego o R, pole elektryczne:

$$E = \frac{2p_1}{R^3}$$

Pole to wywołuje dipolowy moment elektryczny w atomie 2-gim:

$$p_2 = \alpha E = \frac{2\alpha p_1}{R^3}$$

gdzie:
α jest polaryzowalnością elektronową : $[\alpha]=[\text{długość}]^3$ $[r_o]^3$
r_o jest promieniem atomowym
$[p] = [\text{ładunek}][\text{długość}] \propto er_0$, gdzie e jest ładunkiem elektronu.

Kryształy molekularne

Energia potencjalna dipoli:

$$U(R) \approx -\frac{2p_1p_2}{R^3} = -\frac{4\alpha {p_1}^2}{R^6}$$

$$U(R) = -\frac{4e^2 {r_o}^5}{R^6}$$

$$U(R) \approx -\frac{10^{-58}}{R^6}$$

dla $r_o \approx 10^{-8}$cm = 1 $\overset{o}{A}$

[U] =erg dla [R] w cm

$$U(R) = -\frac{C}{R^6}$$

gdzie stała $C \approx 10^{-58}$ erg cm^6

Jest to energia oddziaływania van der Waalsa-Londona, czyli energia fluktuującego pola

Kryształy molekularne

Np. dla kryptonu:

$$R = 4\,\mathring{A} = 4\times10^{-8}\ \text{cm},$$

$$U \approx 2\times10^{-14}\ \text{erg} \approx 100\text{K}$$

Jest to temperatura zbliżona do temperatury topnienia kryształów gazów szlachetnych.

Występuje również oddziaływanie odpychające

Energia potencjalna tego oddziaływania wynosi:

$$U(R) \approx \frac{B}{R^{12}}$$ gdzie B>0

Nakładanie powłok elektronowych (potencjałów) atomów o zapełnionych powłokach może zachodzić wówczas gdy elektrony są przeniesione do stanów o większej energii, wówczas wzrasta całkowita energia układu, co wprowadza do układu przyczynek odpychający. Wówczas całkowita energia wynosi:

$$U(R) = 4\varepsilon[(\frac{\sigma}{R})^{12} - (\frac{\sigma}{R})^{6}]$$

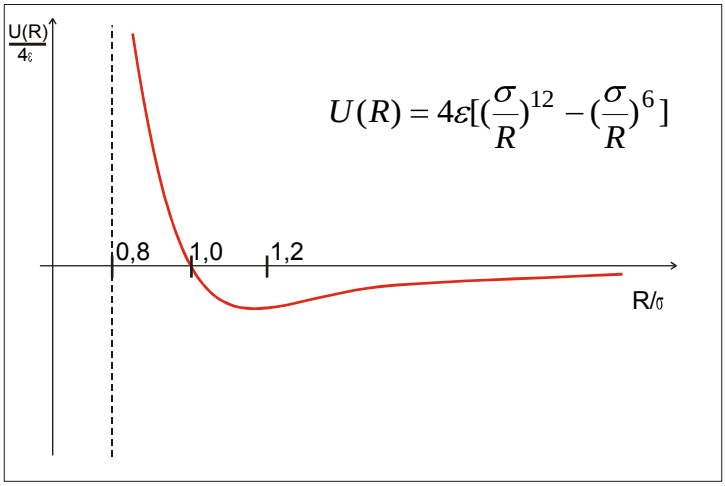
Potencjał **Lennarda – Jonesa.**

ε i σ są współczynnikami określonymi przez relacje:

$4\varepsilon\sigma^6 = C$

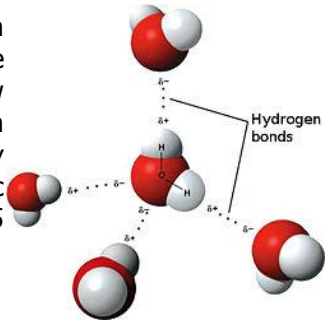
$4\varepsilon\sigma^{12} = B$

Potencjał Lennarda - Jonesa



Wiązanie wodorowe

Obojętny atom wodoru ma tylko jeden elektron i powinien tworzyć wiązanie kowalencyjne tylko z jednym atomem (jak w cząsteczce wodoru). Jednak w pewnych warunkach, atom wodoru jest przyciągany silnymi siłami do dwóch atomów tworząc **wiązanie wodorowe** o energii około 5 kcal/mol.

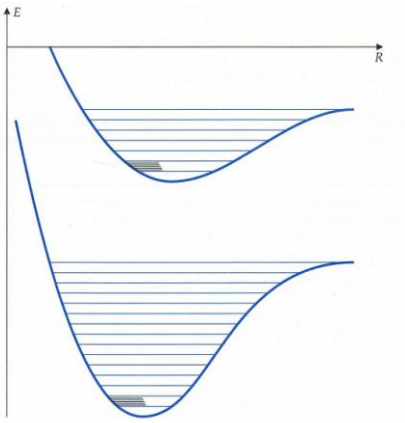


Wiązanie wodorowe jest utworzone przez protony i wiąże tylko dwa atomy (jak w cząsteczce H_2O).

Wiązanie wodorowe jest odpowiedzialne za zadziwiające własności wody i lodu.

Konsekwencje ruchu jąder w cząsteczkach

Złożony kształt cząsteczek jest przyczyną, że pojawiają się inne niż elektronowe poziomy charakterystyczne dla atomów.

Pojawiają się poziomy **wibracyjne** (oscylacyjne) zaznaczone na rysunku liniami niebieskimi oraz poziomy **rotacyjne** (czarne linie bardzo blisko leżące)

Odległości pomiędzy poziomami energetycznymi dla elektronowych, wibracyjnych i rotacyjnych wzbudzeń mają się do siebie jak $1:10^2:10^4$