

Atom vodíku

Nejjednodušší soustava: p + e

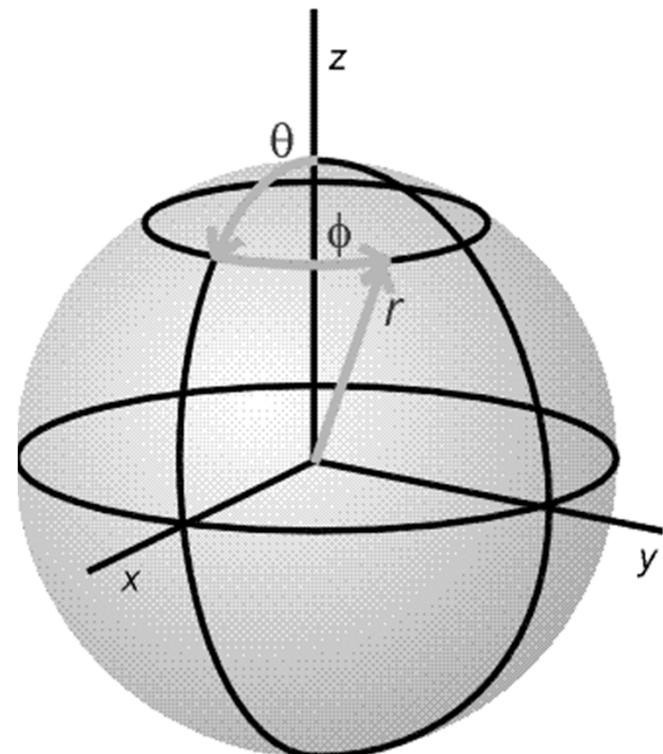
$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Schrödingerova rovnice je
řešitelná exaktně

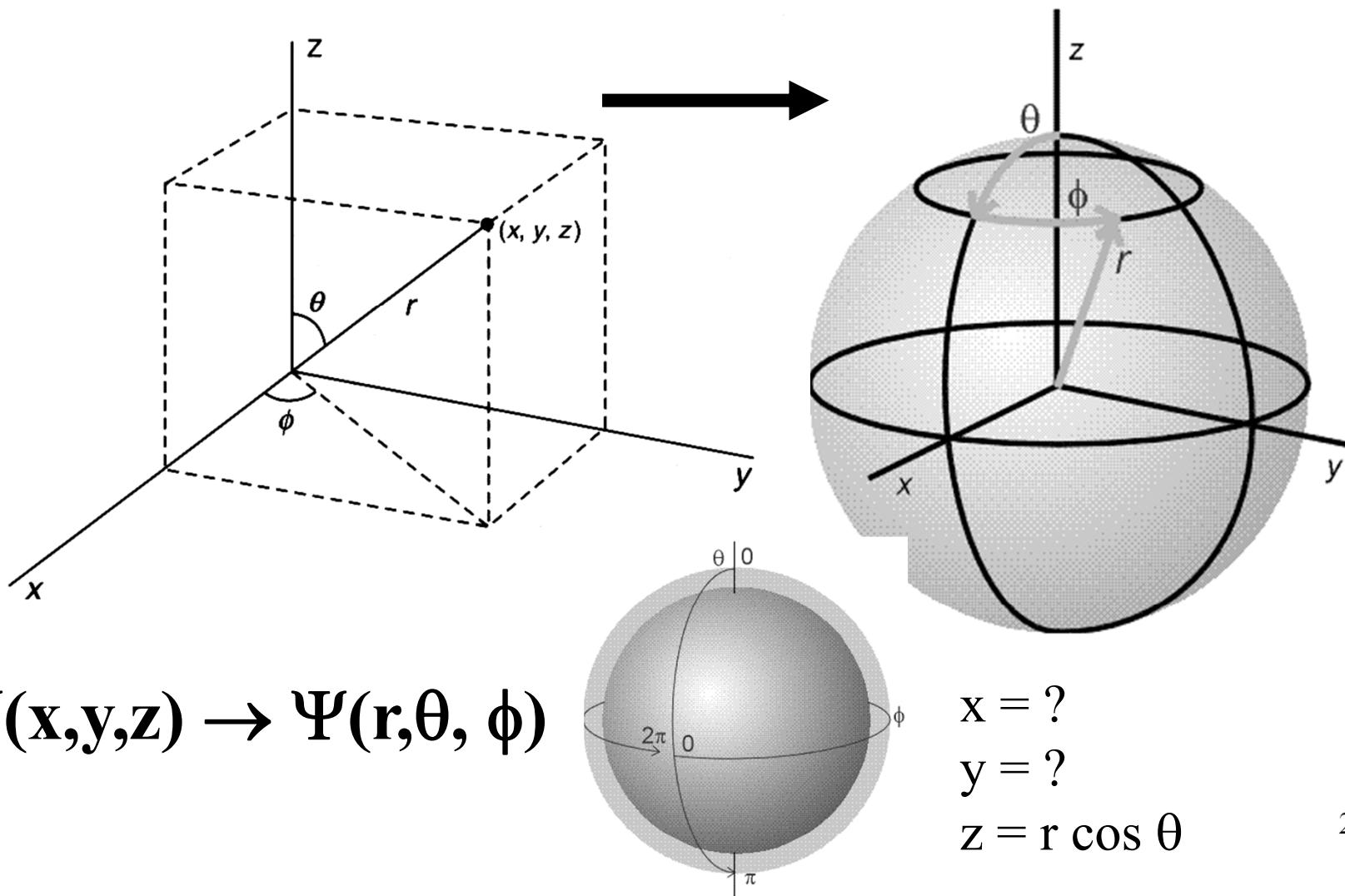
Kulová symetrie - výhoda

Potenciální energie mezi p + e

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



Polární souřadnice – využití kulové symetrie atomu



Rozklad vlnové funkce na radiální a angulární část

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

Separace proměnných

$R_{n, l}(r)$ = 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

$R_{n,l}(r)$ 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 $\pm \frac{1}{2}$)

Vlastní vlnové funkce atomu H

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

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

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

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

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

$$\varphi_{3,1,m} = \frac{4}{27} \sqrt{\frac{2}{3a_0^3}} \frac{r}{a_0} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/3a_0} Y_{1,m}(\theta, \phi)$$

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

- řešení Schrödingerovy rce
- 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

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

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+} ,....)

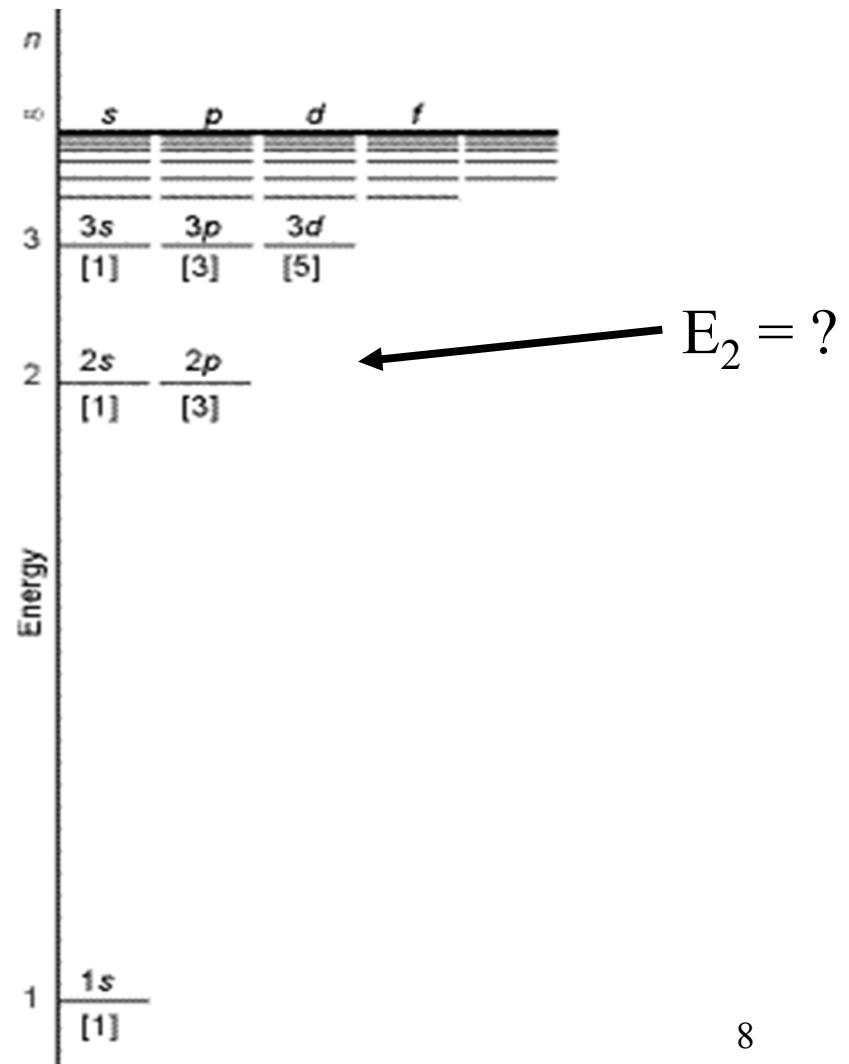
n – s rostoucím hlavním kvantovým číslem se elektřina stává méně stabilní

Odpovídá Bohrově rovnici!!

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

Vlastní hodnoty E elektronu v atomu H typu

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



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

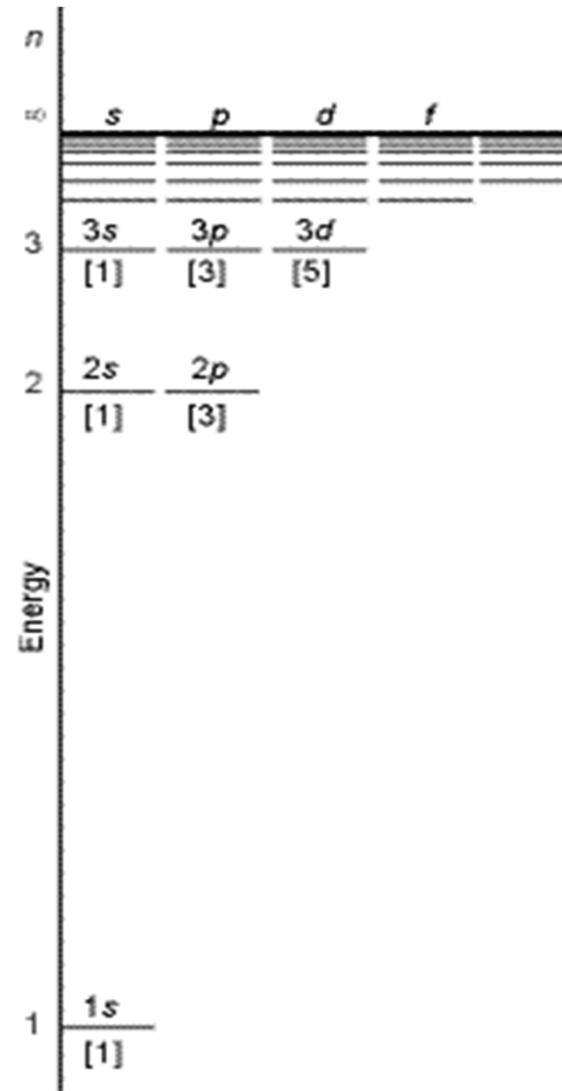
přípustné hodnoty 1 až ∞

Pro každé n existuje n^2
degenerovaných hladin

$$l = n - 1$$

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

$$l = 0$$



Orbitální moment hybnosti

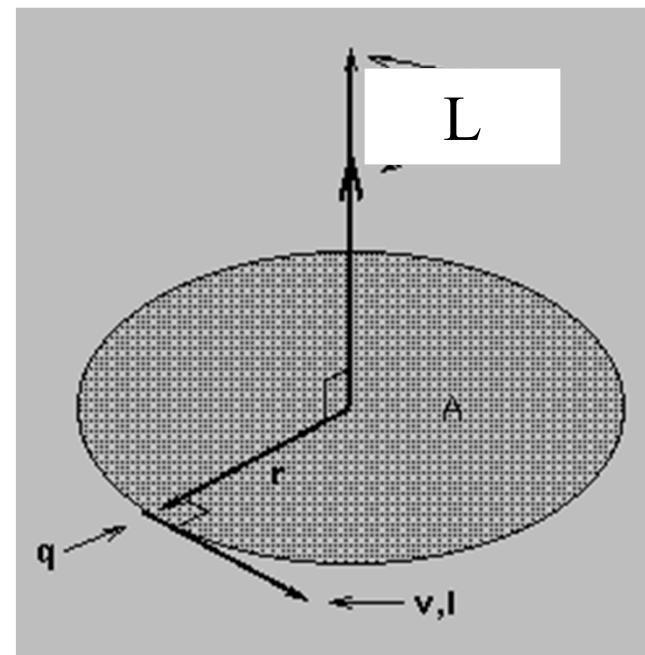
L = orbitální moment hybnosti (vektor)

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

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	$L = \text{orbitální moment hybnosti}$
1	p	$L = m \times v \times r$
2	d	
3	f	
4	g	$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$
5	h	
6	i	tyto orbitaly nejsou zaplněny
7	j	elektrony u atomů v
8	k	základním stavu

Magnetické kvantové číslo m_l

l	orbital	m_l	
0	s	0	$L_z = m_l \hbar = m_l \frac{h}{2\pi}$
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	

Pro každé n existuje n^2 degenerovaných hladin

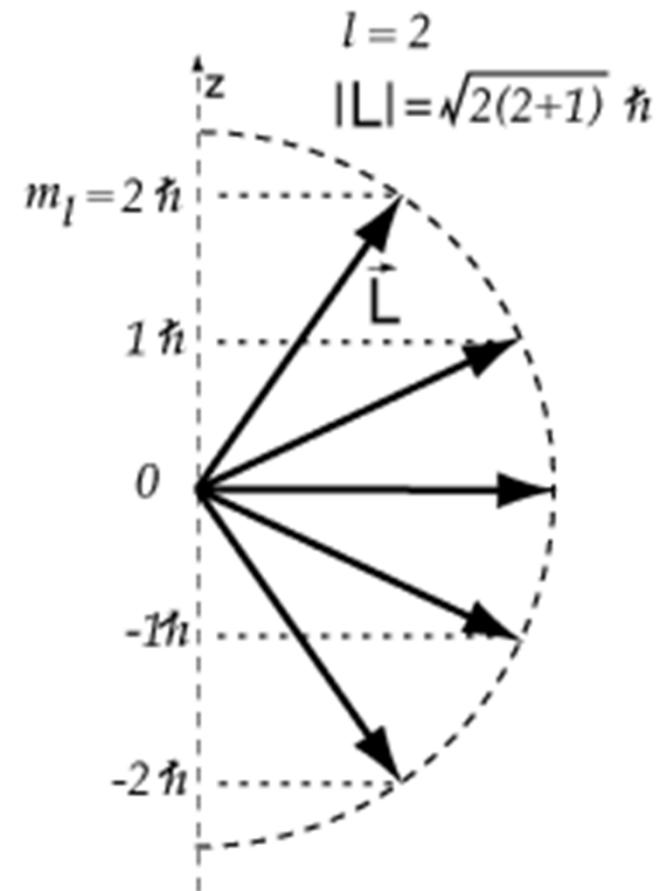
Kvantování orbitálního momentu hybnosti

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

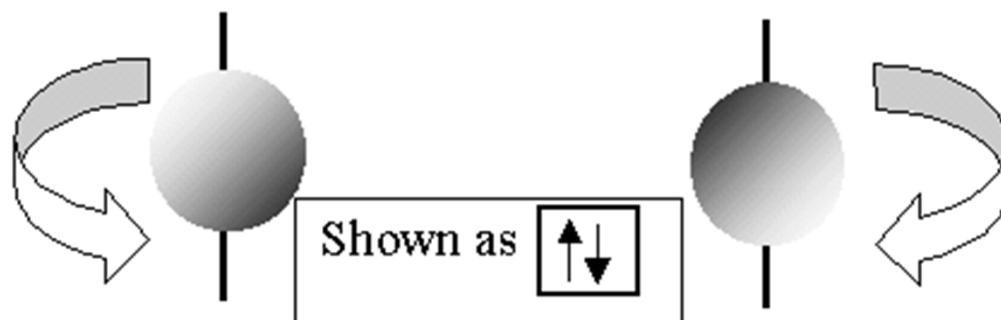
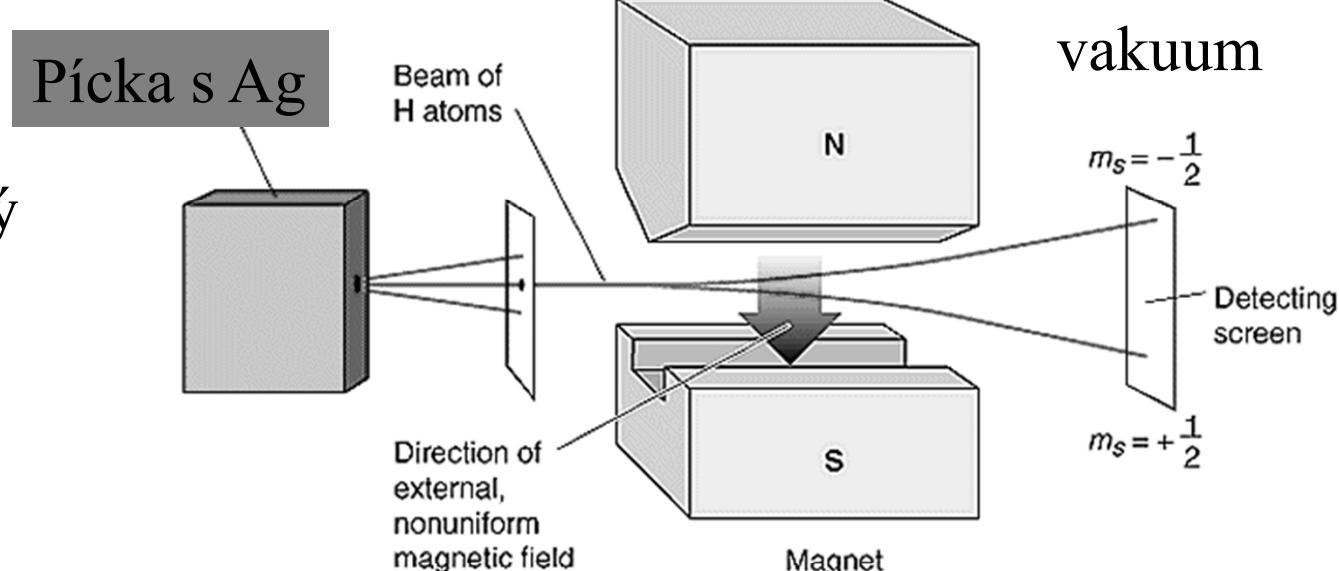
	s	p	d	f	g	h
$l =$	0	1	2	3	4	5
$n = 1$	1s					
$n = 2$	2s	2p				
$n = 3$	3s	3p	3d			
$n = 4$	4s	4p	4d	4f		
$n = 5$	5s	5p	5d	5f	5g	
$n = 6$	6s	6p	6d	6f	6g	6h

Magnetické spinové kvantové číslo m_s

Stern-Gerlachův experiment

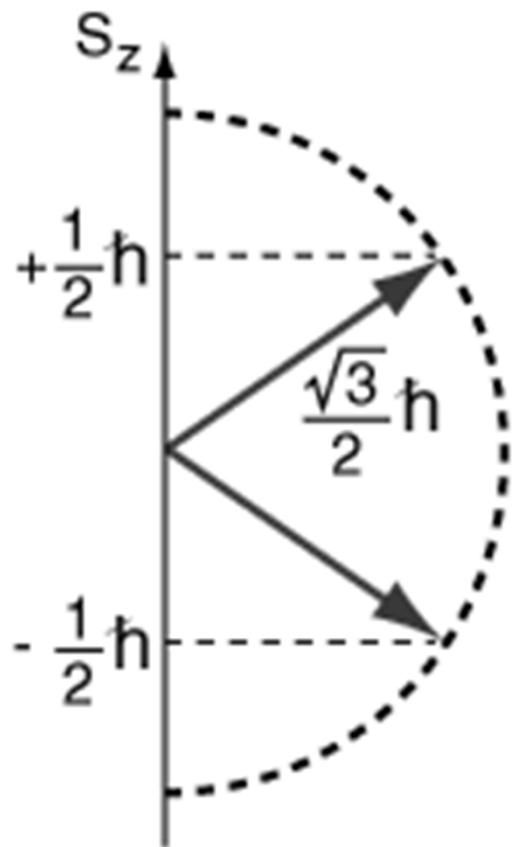
Nehomogenní magnetické pole

S = spinový
moment
hybnosti

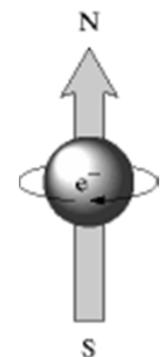
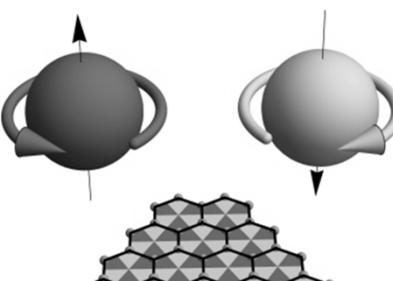


Spin je kvantová
vlastnost částic

Magnetické spinové kvantové číslo m_s



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

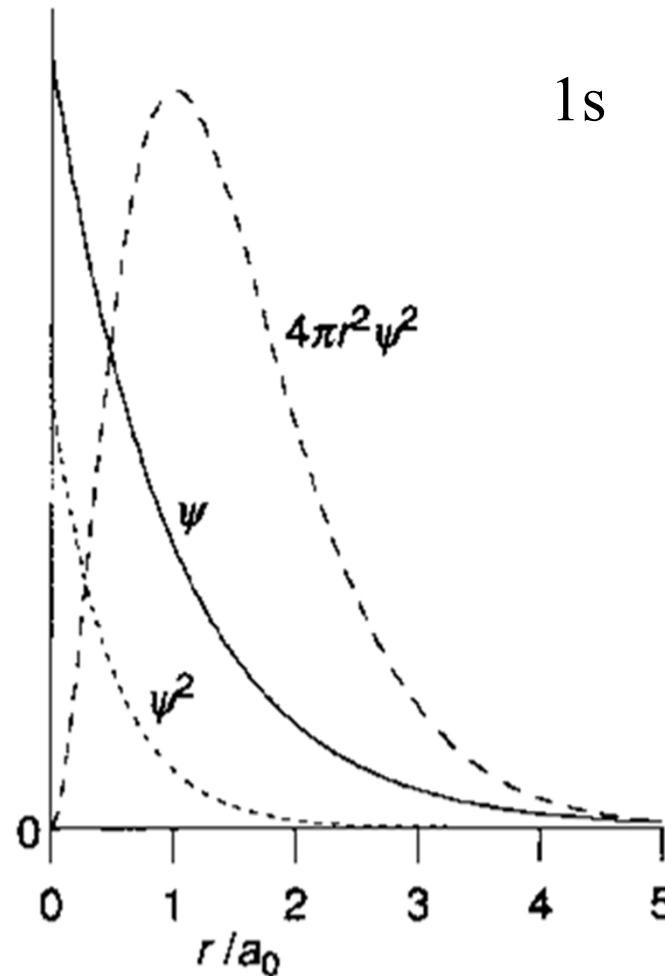


Ψ = vlnová funkce

Vlnové funkce Ψ jsou řešením
Schrödingerovy rovnice

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

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



Pravděpodobnost výskytu elektronu

Polární souřadnice

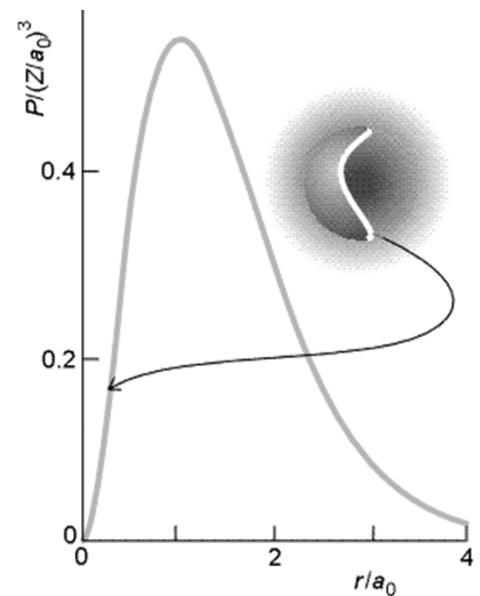
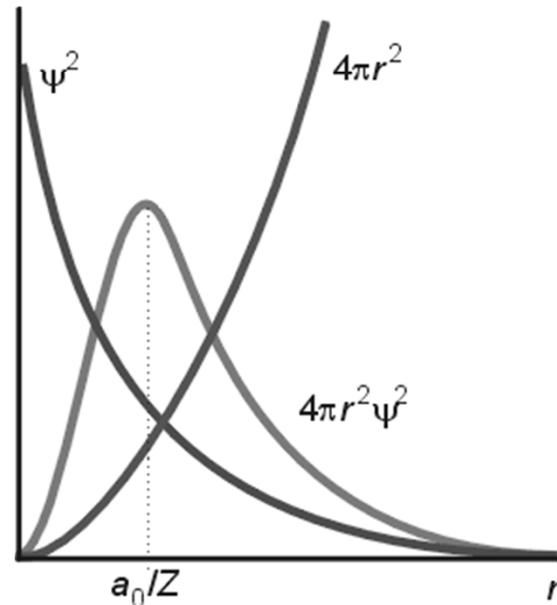
$R_{n,l}(r)$ radiální část vlnové funkce

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

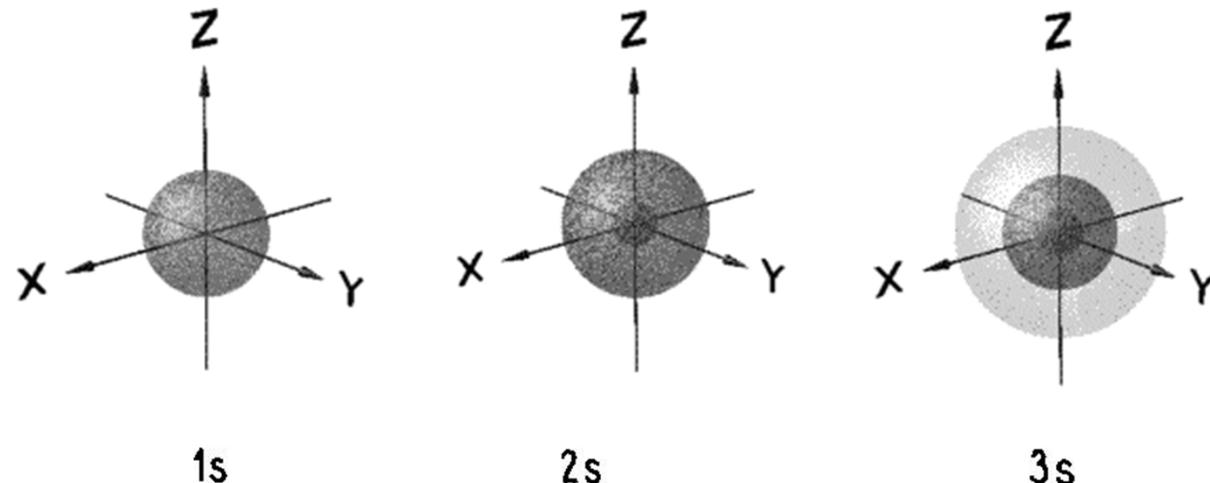
Radiální distribuční funkce

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

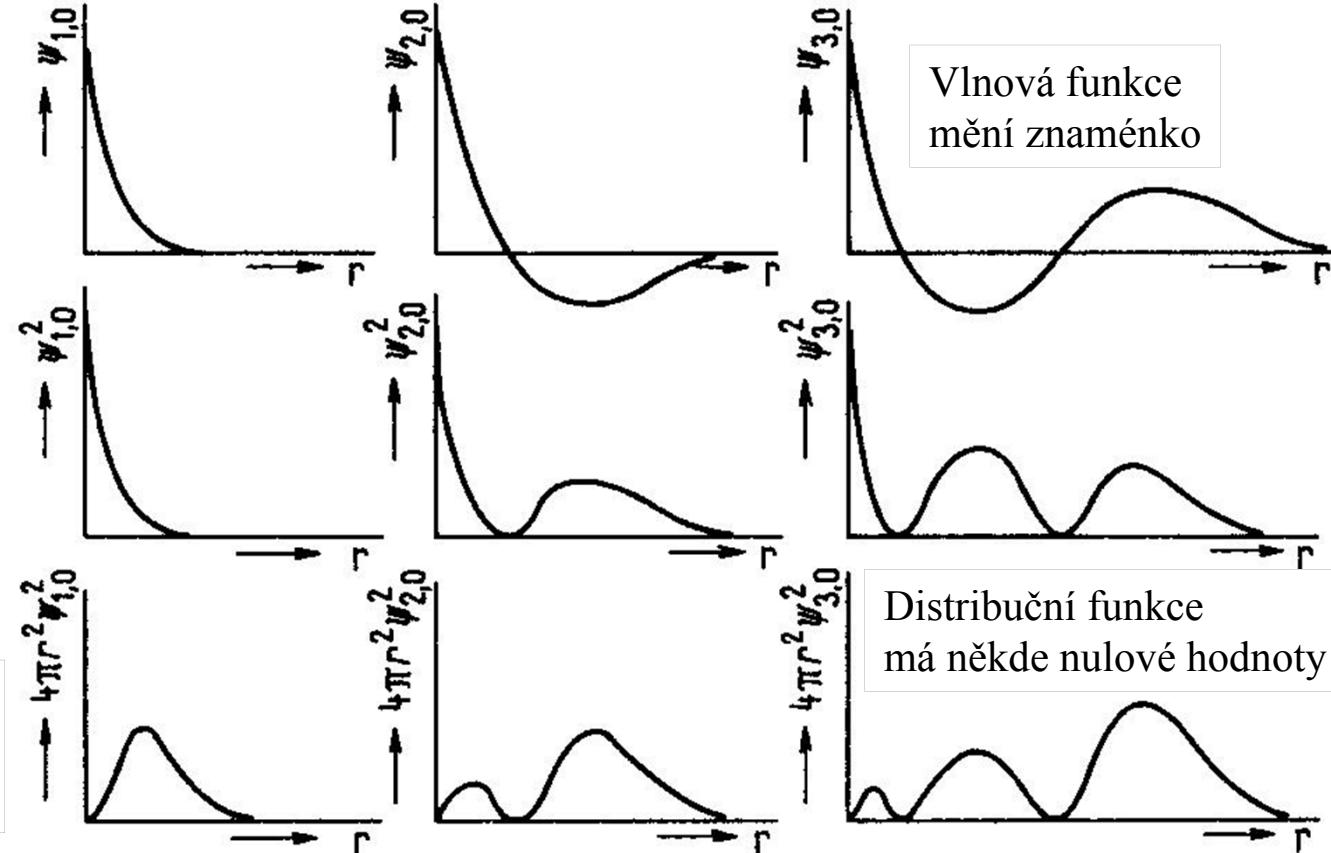
P = Pravděpodobnost
výskytu e v objemu
tvaru kulové slupky
tloušťky dr ve vzdálenosti r



Orbital



Vlnová funkce



Hustota pravděpodobnosti

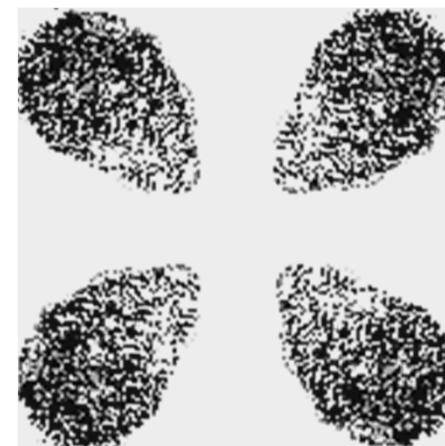
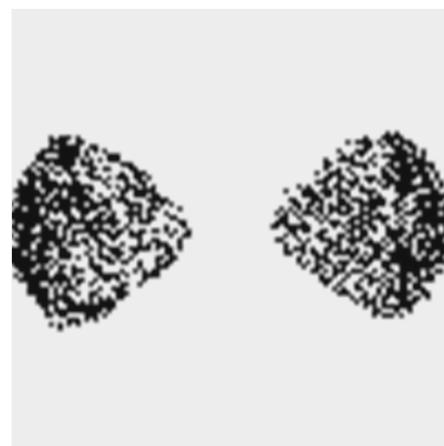
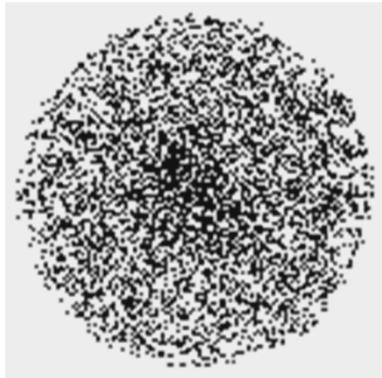
Radiální rozložení (distribuční fce)

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)



Orbital

Každému orbitalu (vlnové funkci) přísluší hodnota energie E_n

$$E_n = KE + V$$

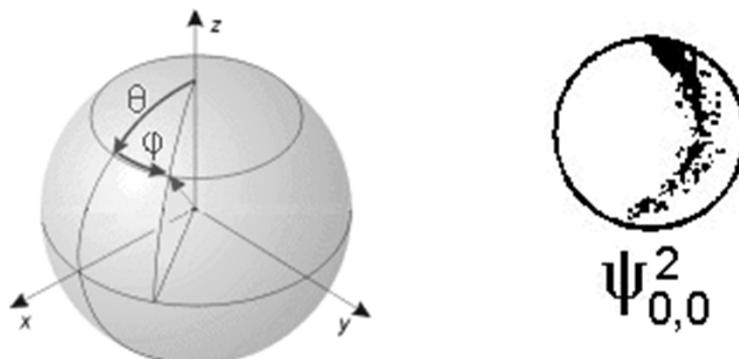
Nízká potenciální energie, když je elektron blízko jádra

Vysoká kinetická energie pro elektron v malém orbitalu
 $\Delta x \Delta p \approx h$ malé Δx , velké Δp , velká v , velká KE

s - orbitaly

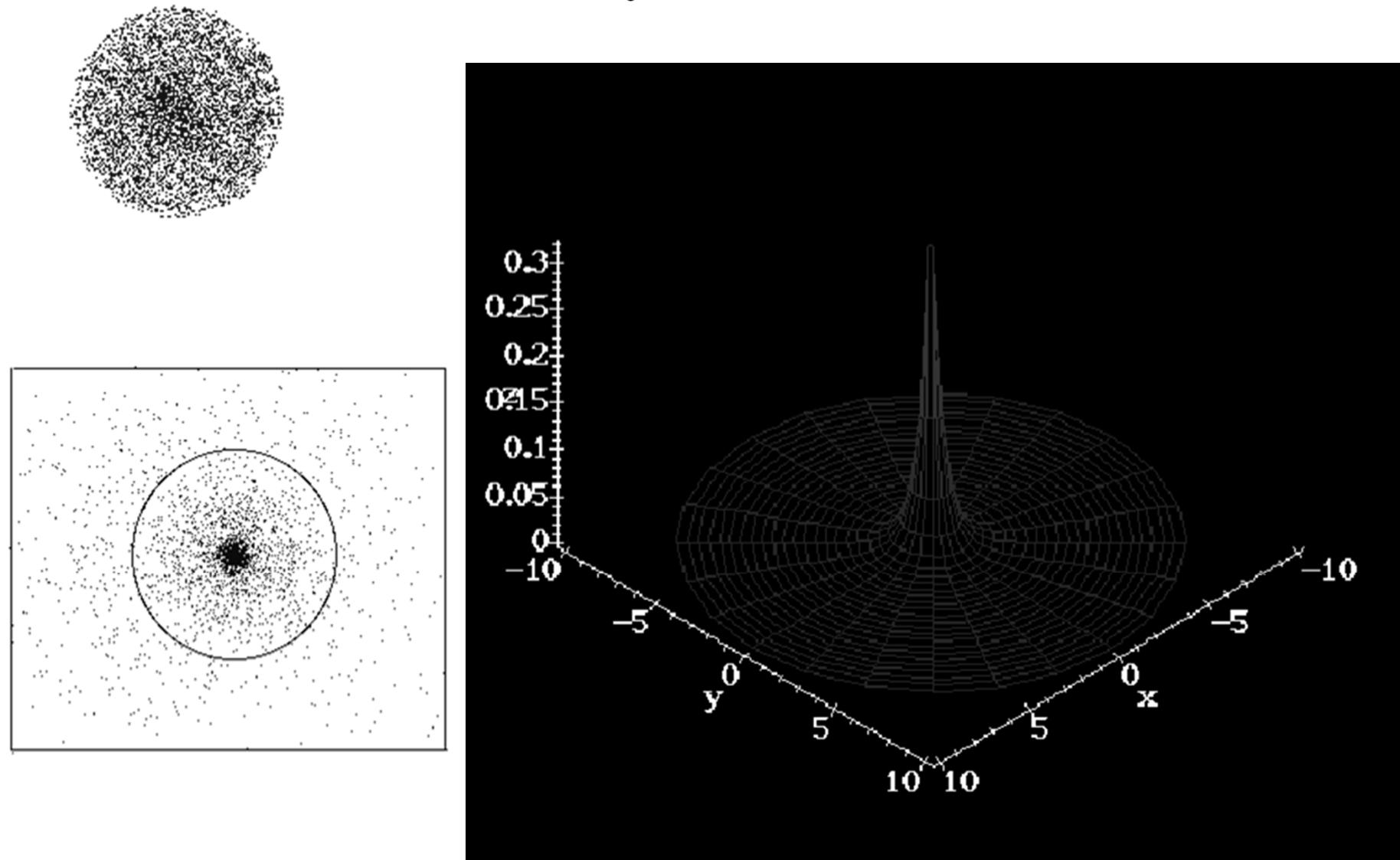
$R_{n,l}(r)$ = radiální část vlnové funkce, závisí jen na vzdálenosti od jádra r

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

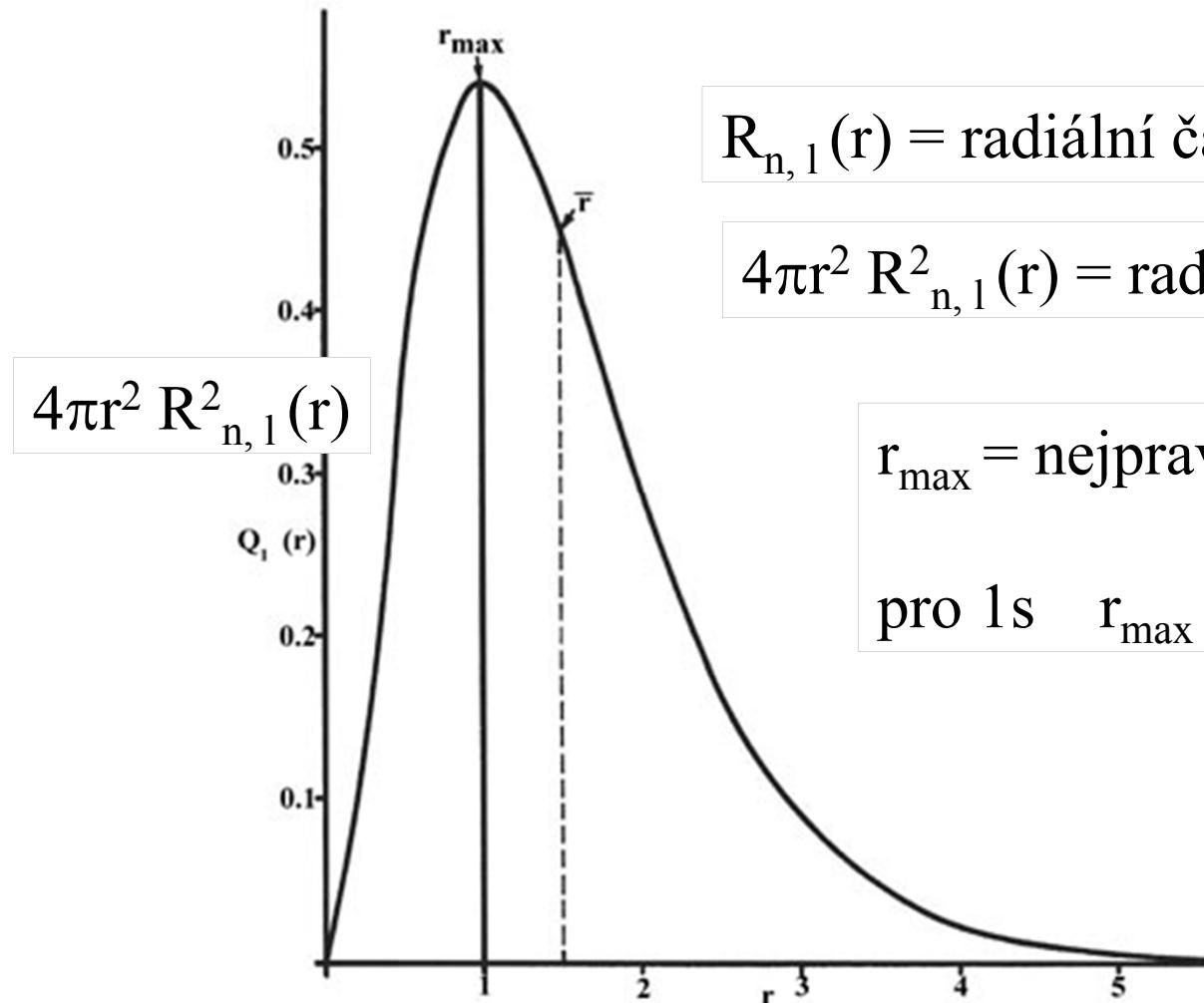


$$Y_{0,0} = (1/4\pi)^{1/2}$$

Atomový orbital 1s



Radiální distribuční funkce



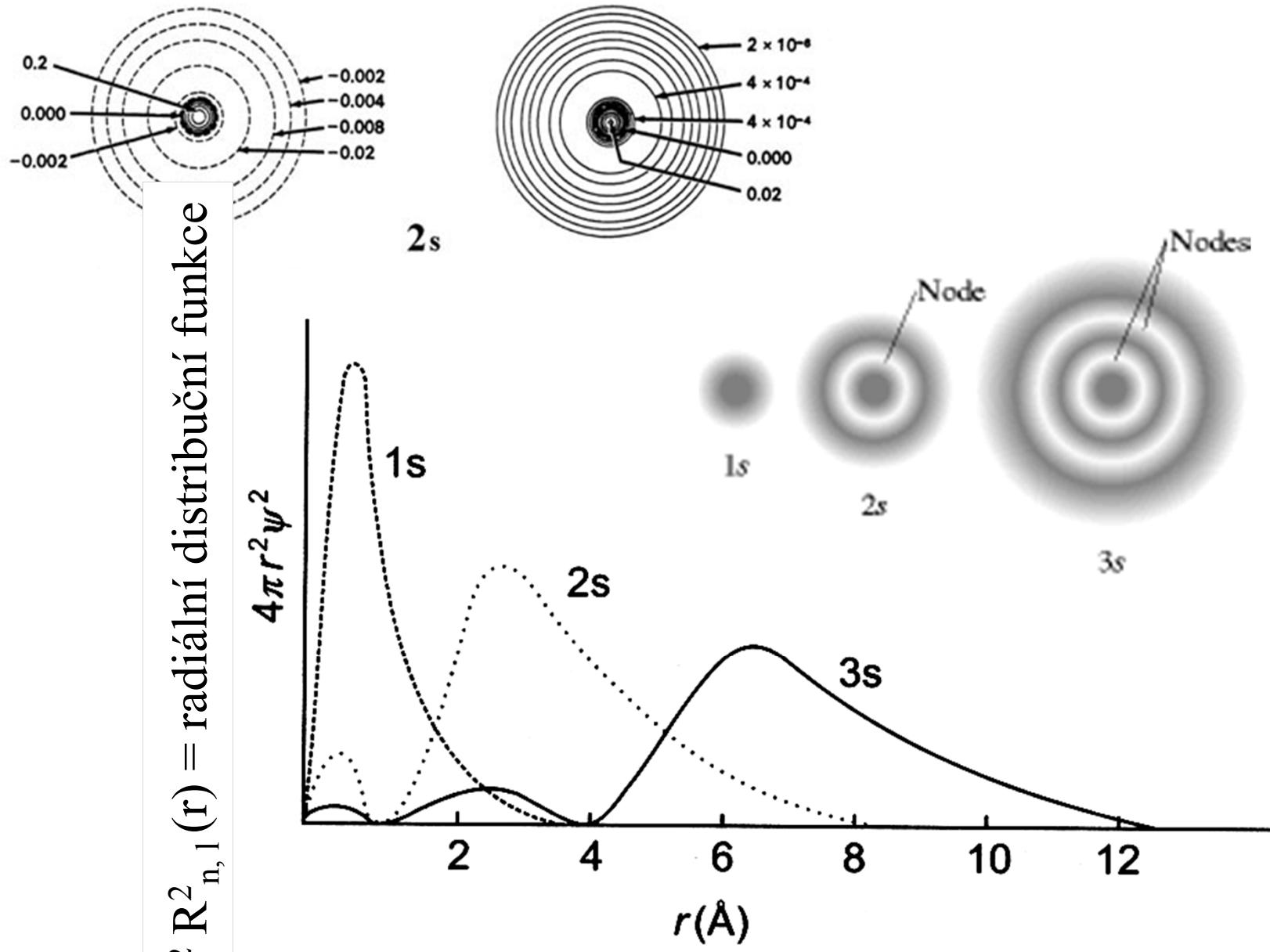
$$4\pi r^2 R_{n,l}^2(r)$$

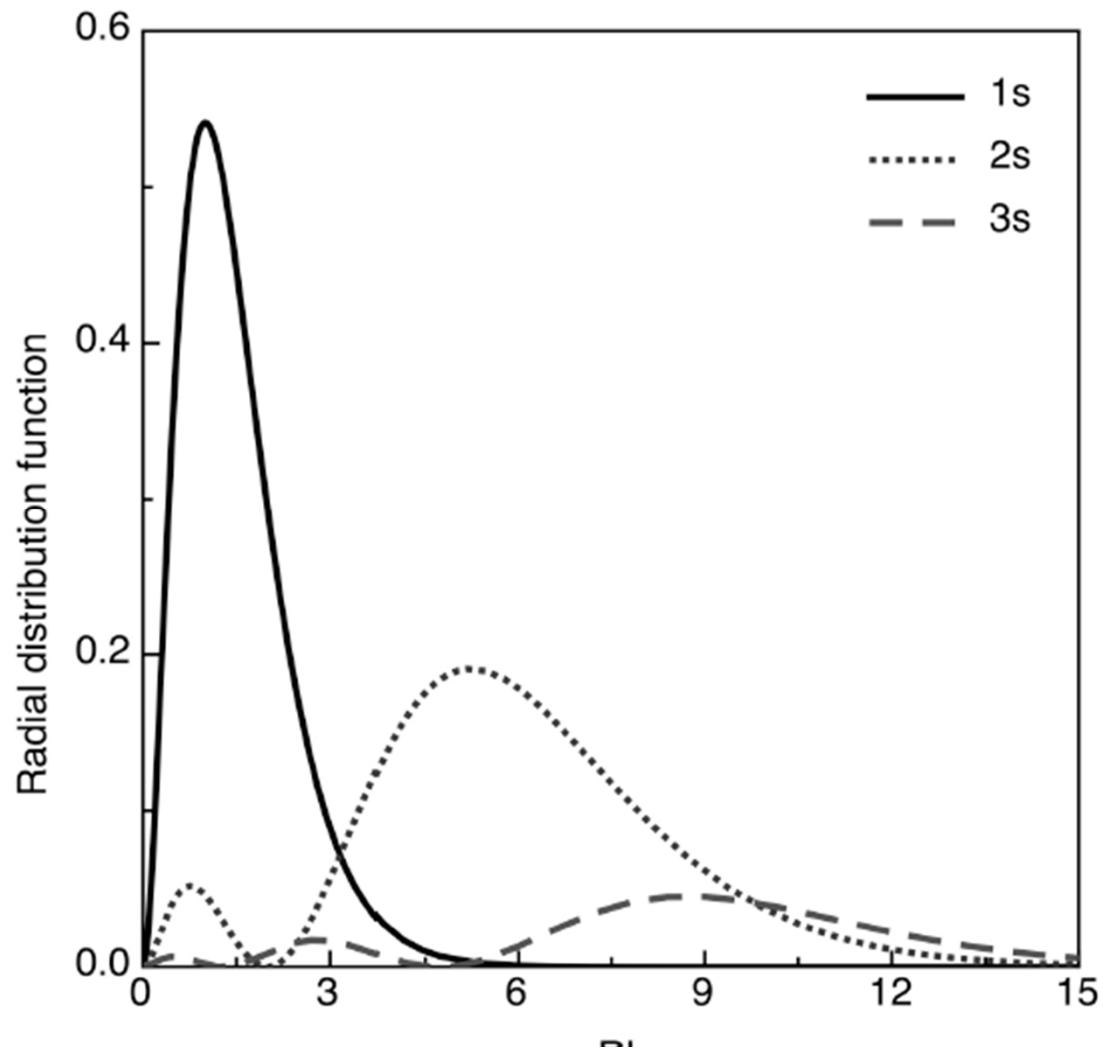
$R_{n,l}(r)$ = radiální část vlnové funkce atomu H

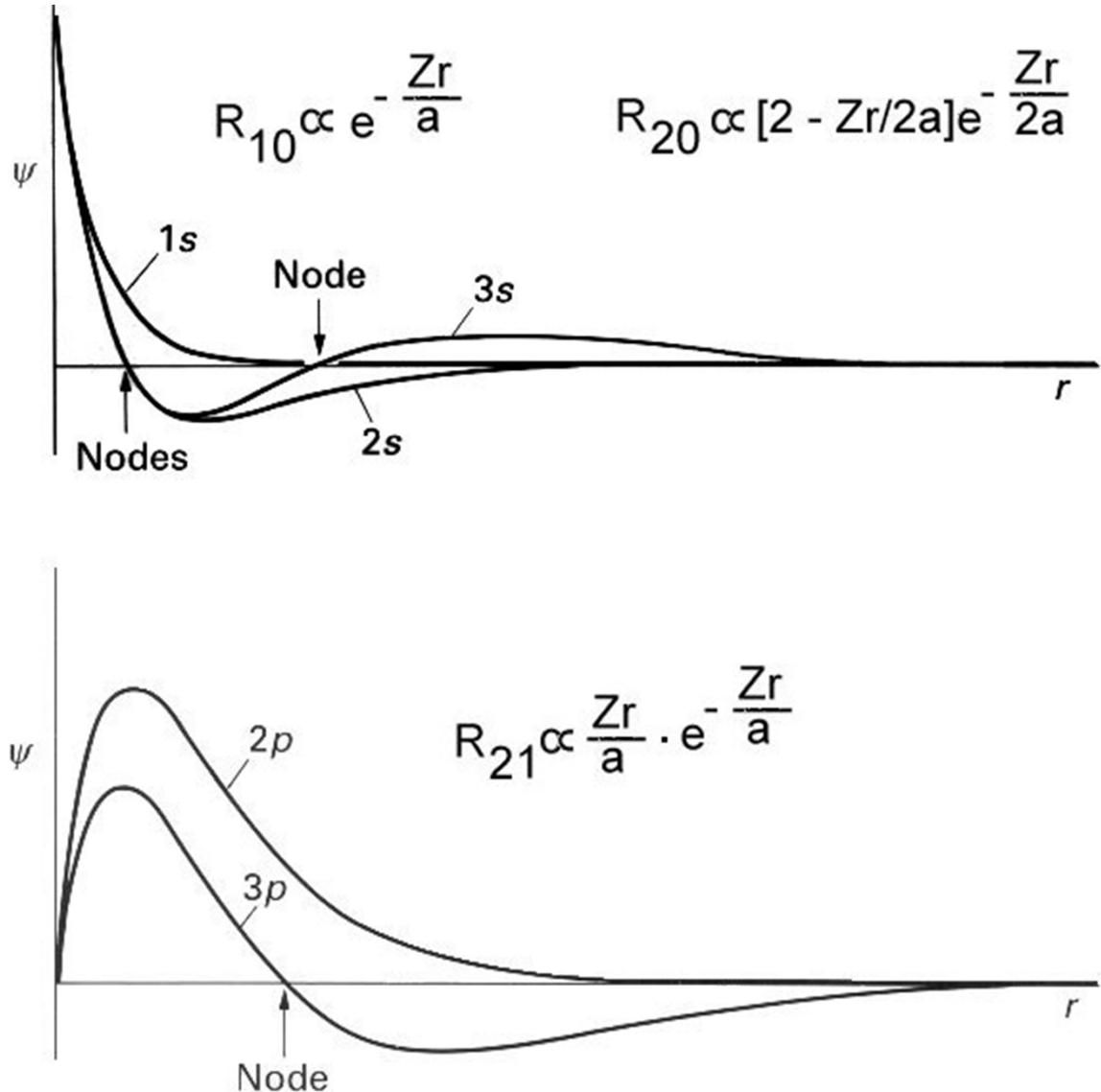
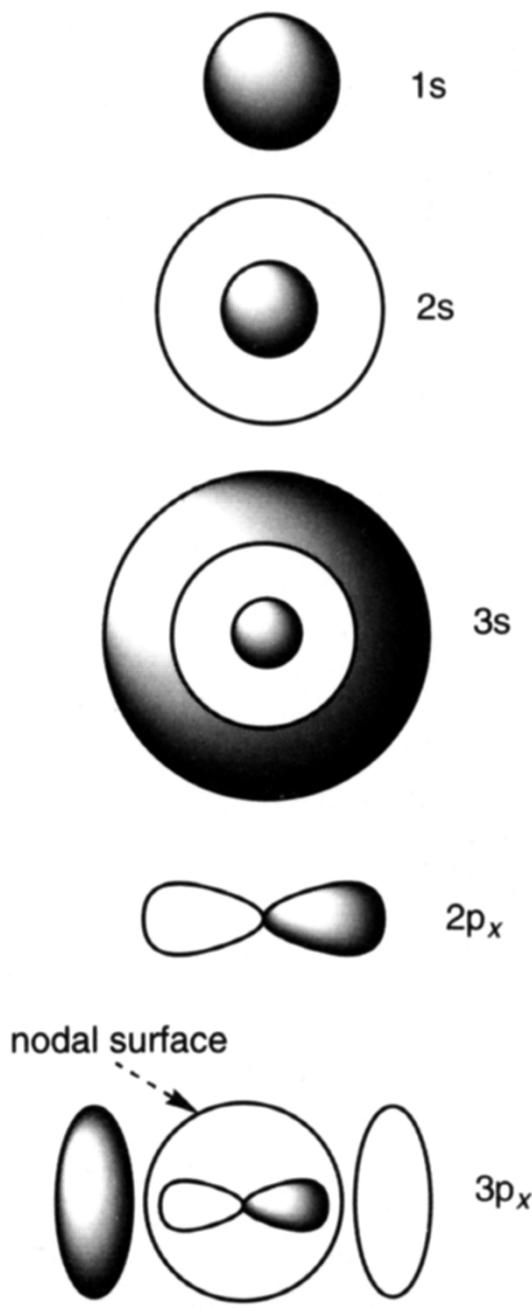
$4\pi r^2 R_{n,l}^2(r)$ = radiální distribuční funkce

r_{max} = nejpravděpodobnější poloměr

pro 1s $r_{max} = a_0$ Bohrův poloměr



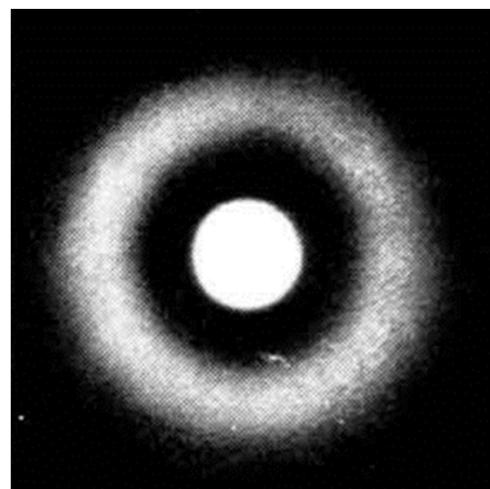




Uzlové (nodální) plochy v radiální distribuční funkci

Uzlová (nodální) plocha

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

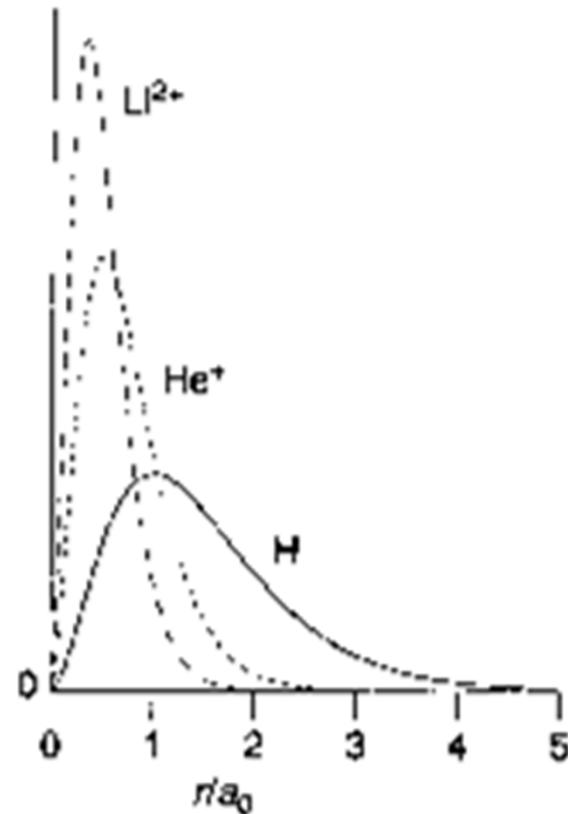


Počet kulových uzlových (nodálních) ploch = $n - l - 1$

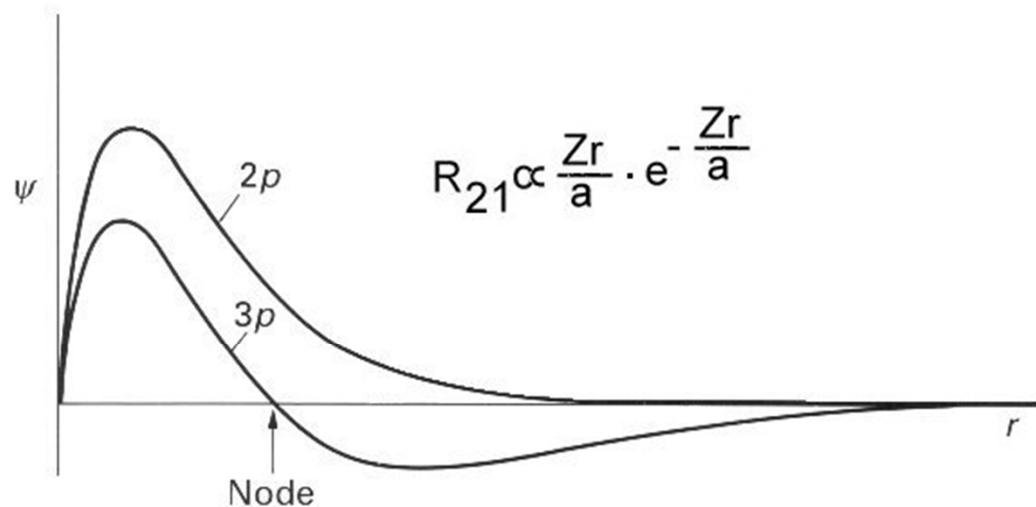
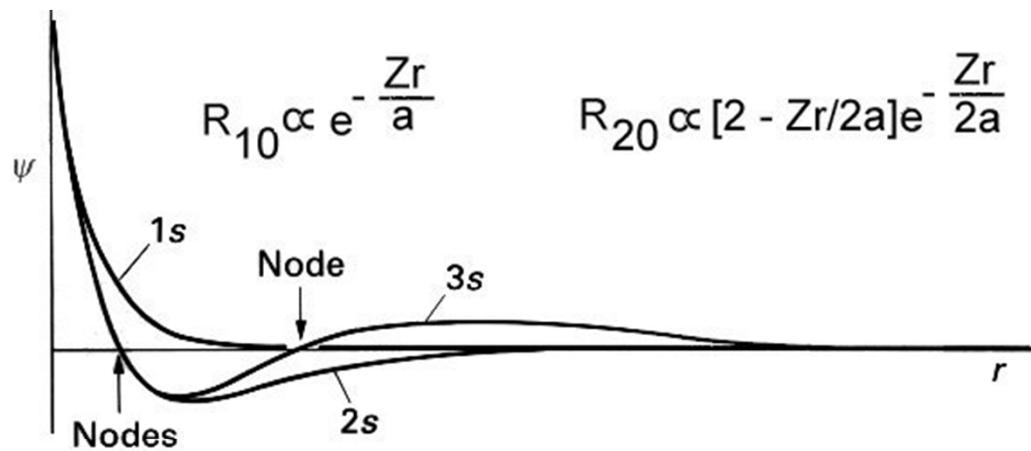
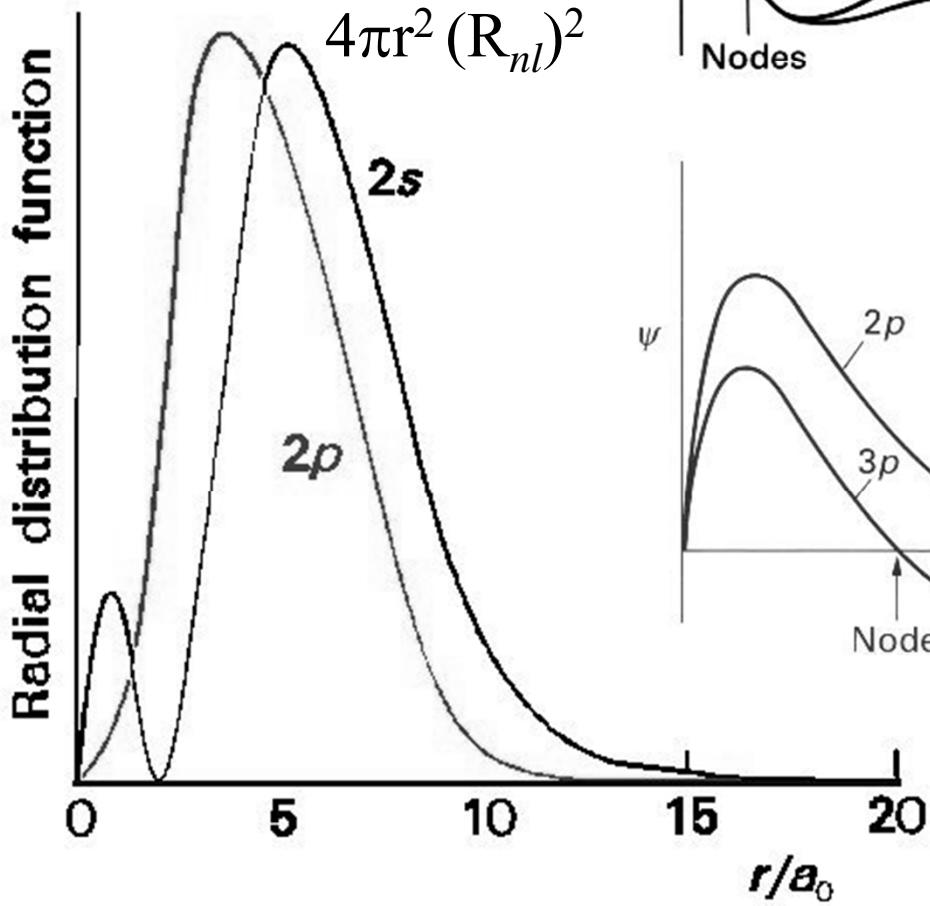
Účinek Z na radiální část vlnové funkce s

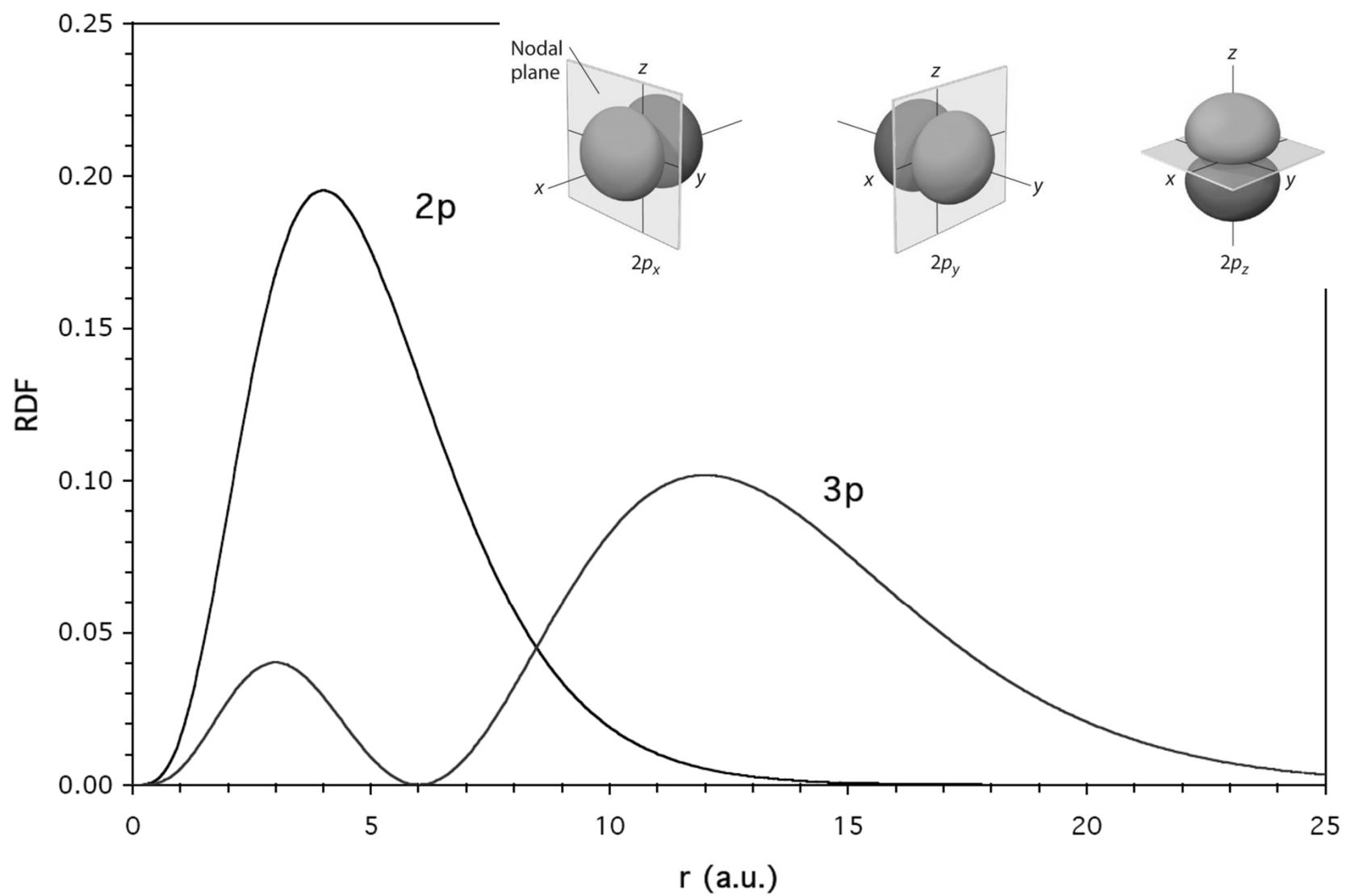
$$R_{n,l}(r) = 2 \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$$

Radiální distribuční funkce 1s



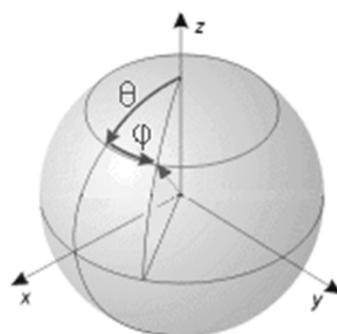
S rostoucím nábojem jádra Z se poloha maxima pravděpodobnosti výskytu e přibližuje k jádru





Angulární část vlnové funkce p orbitalů

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



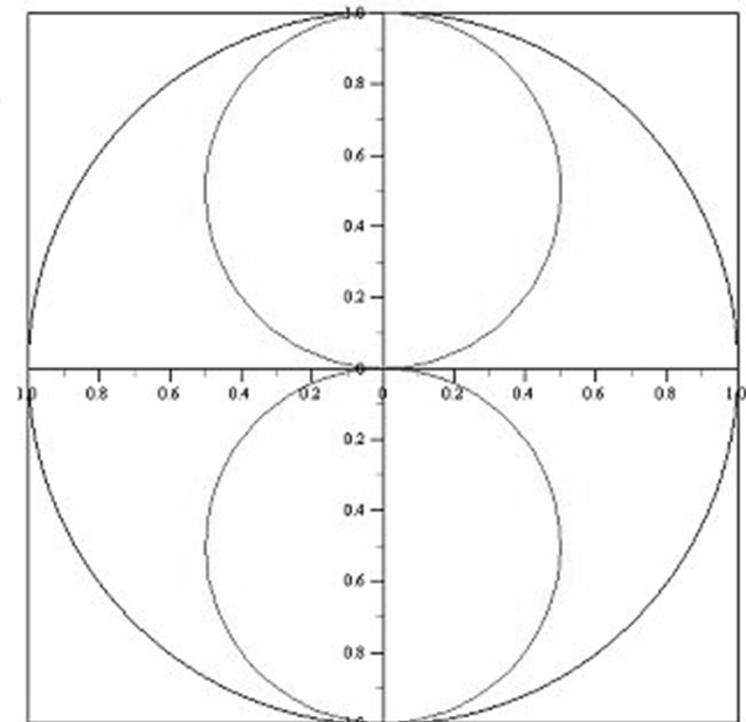
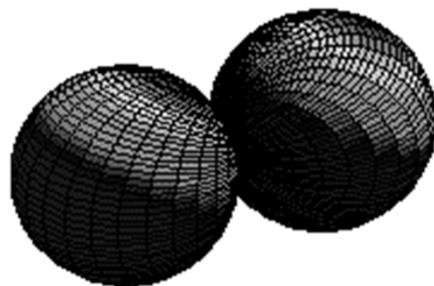
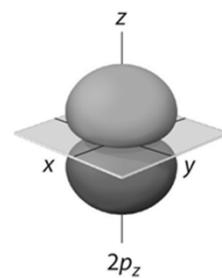
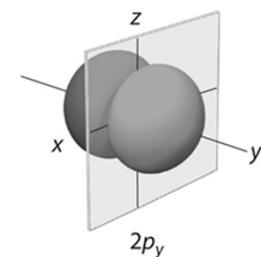
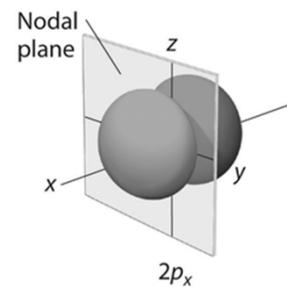
$$Y_{1,0} = (1/4\pi)^{1/2} 3^{1/2} \cos\theta$$

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

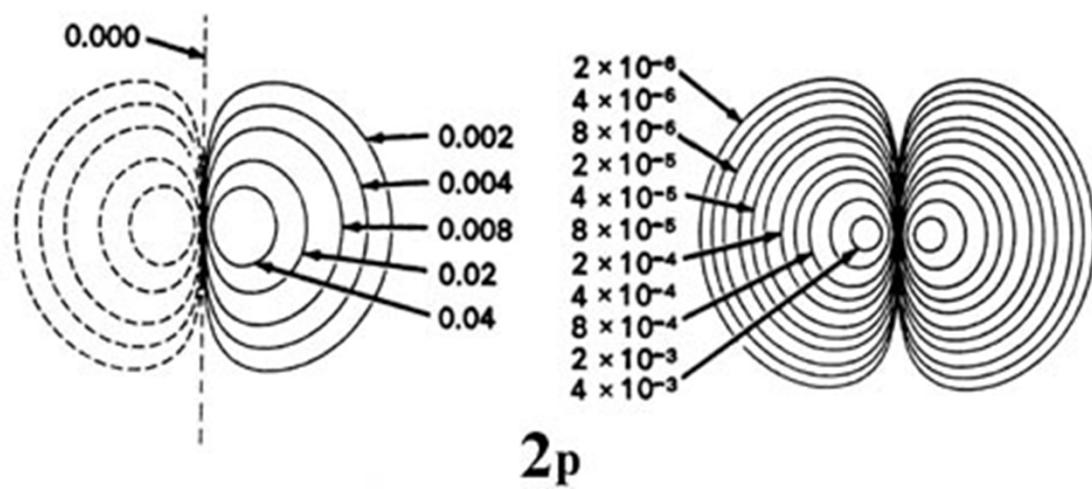
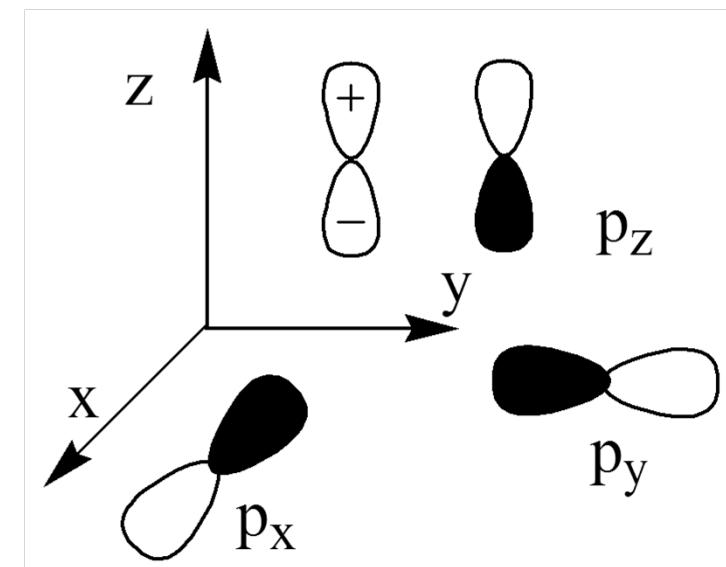
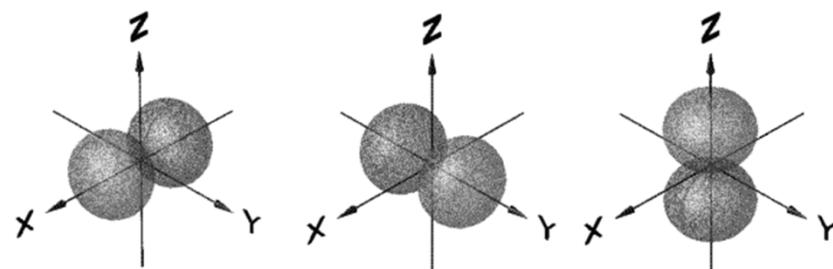
p - orbitaly

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

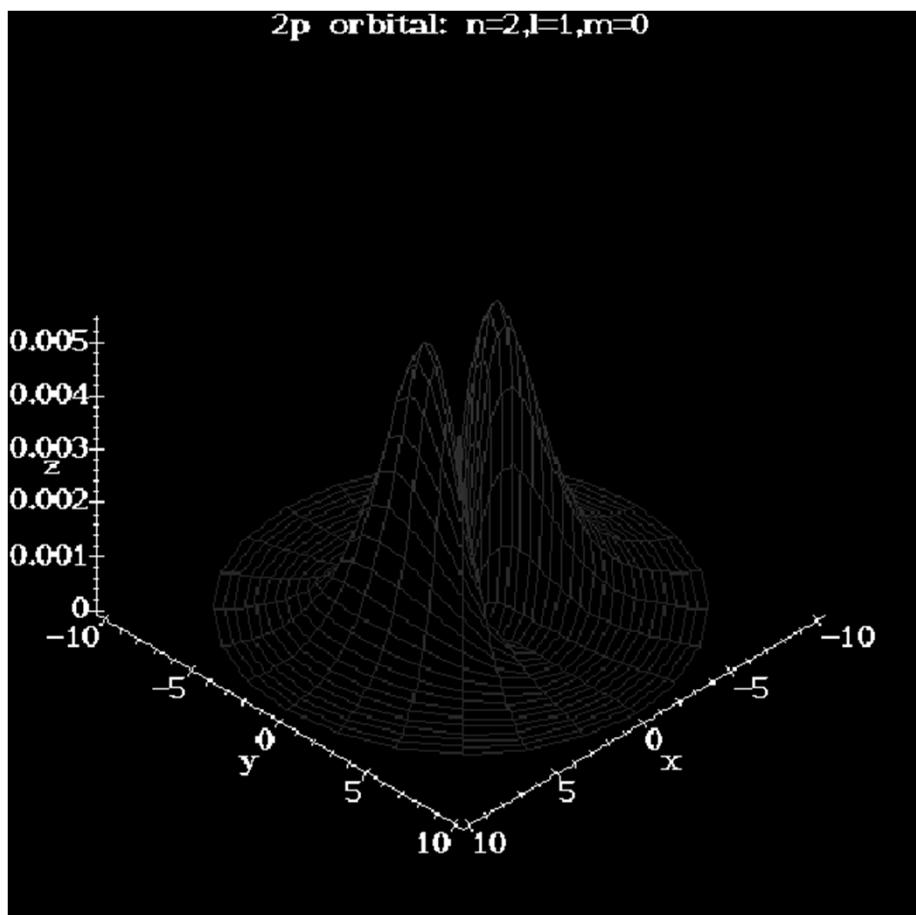
**Angulární část vlnové funkce určuje tvar
Stejná pro všechny hodnoty n**



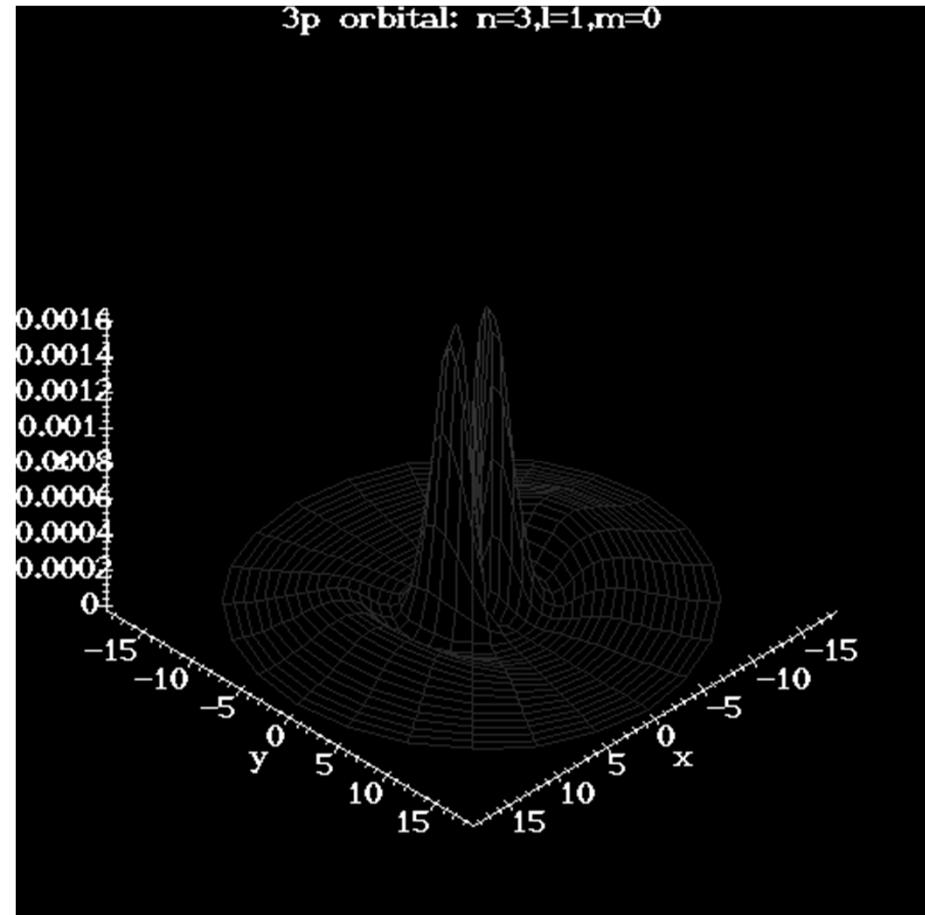
p - orbitaly

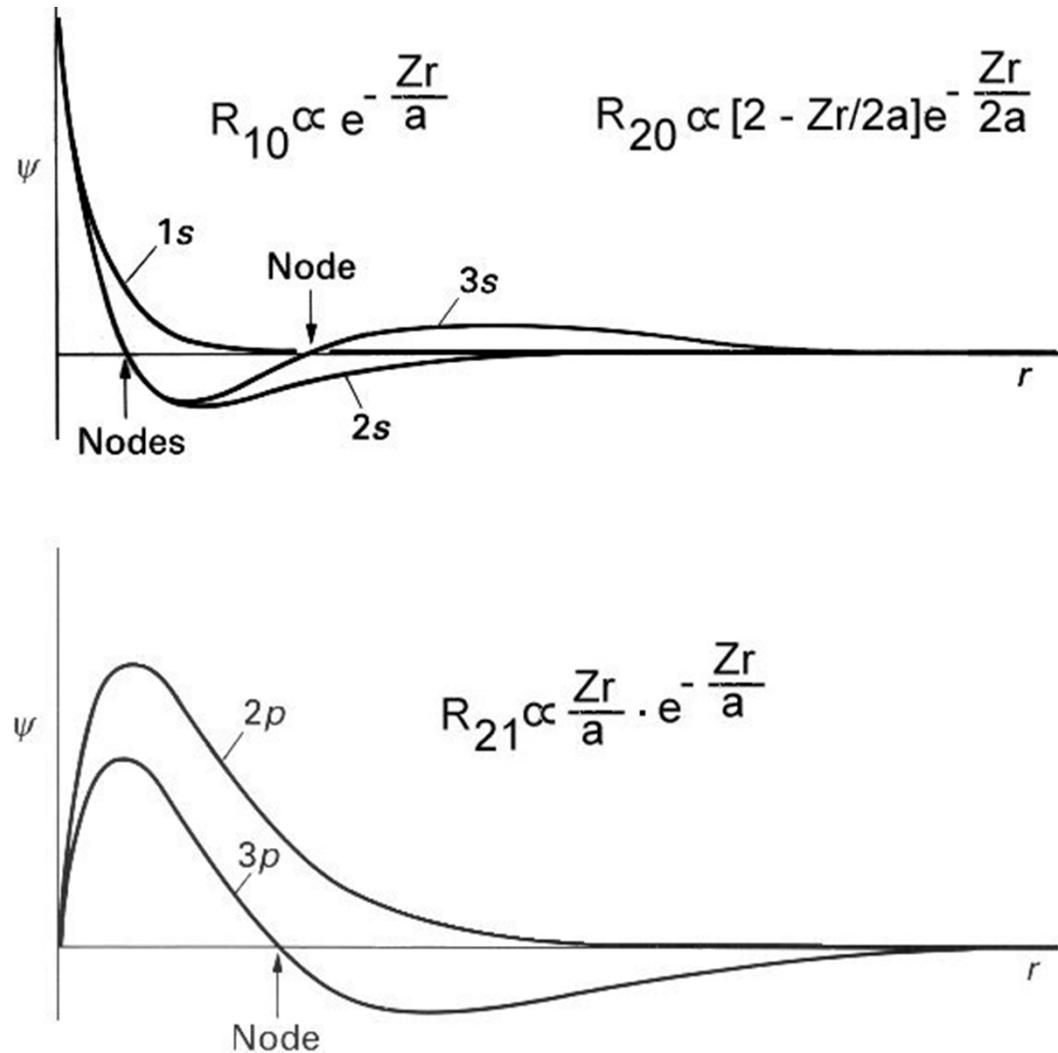
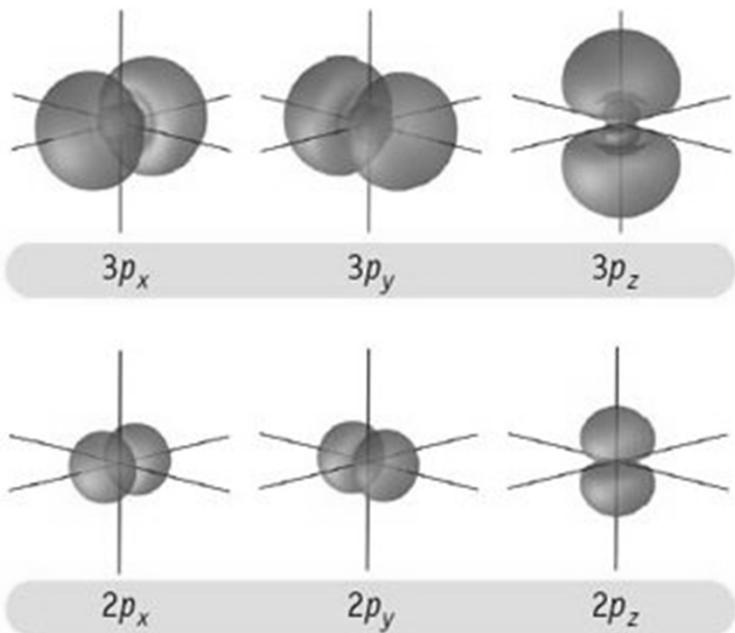


2p - orbitaly



3p - orbitaly

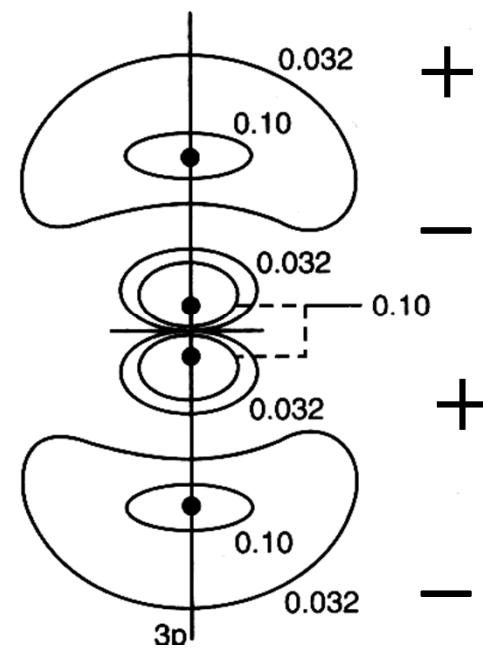
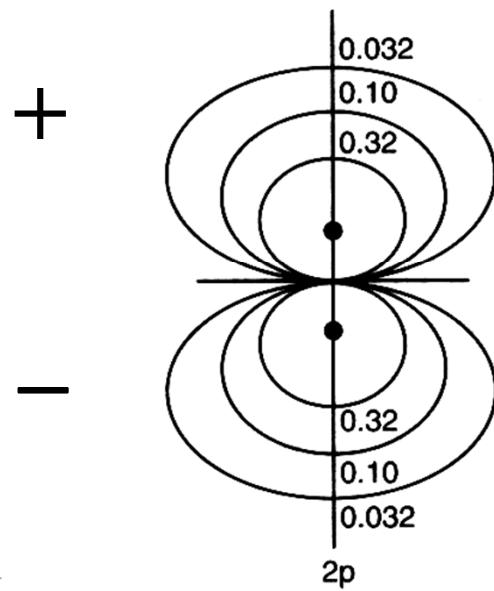




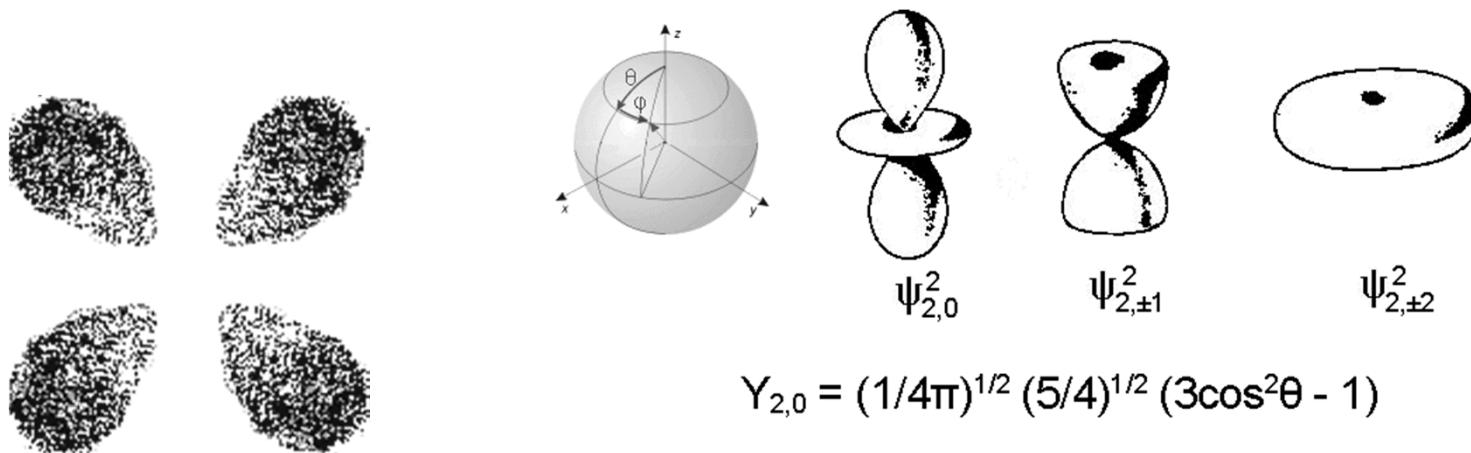
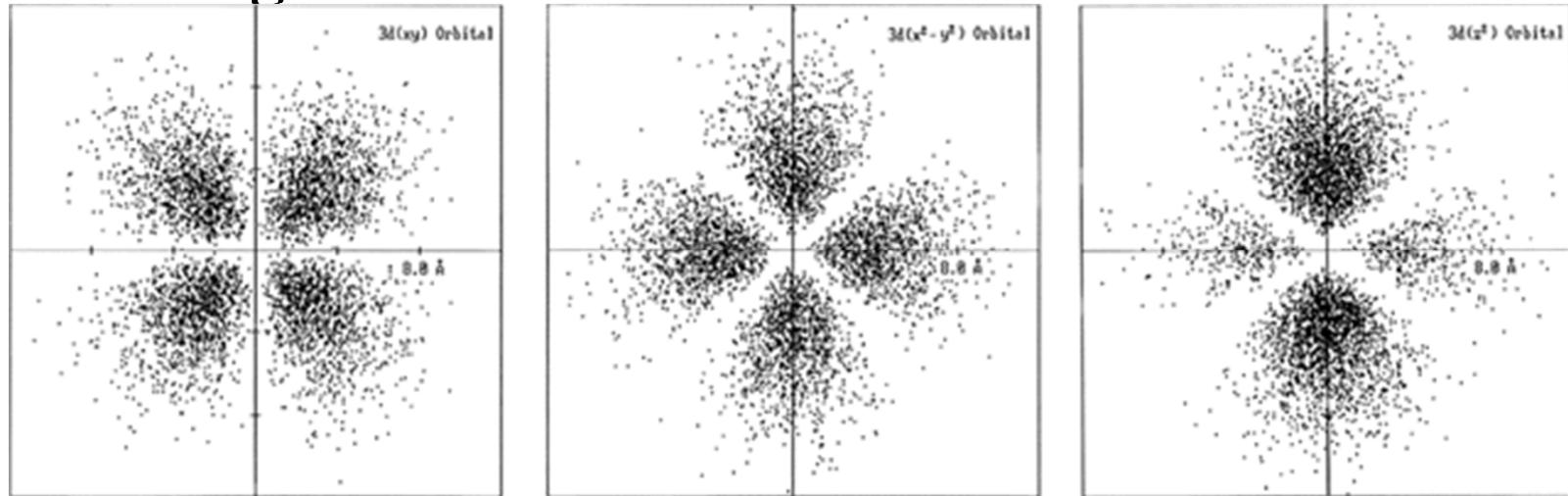
2p - orbitaly

3p - orbitaly

Vlnové funkce = Radiální \times Angulární část



Angulární část vlnové funkce d orbitalů

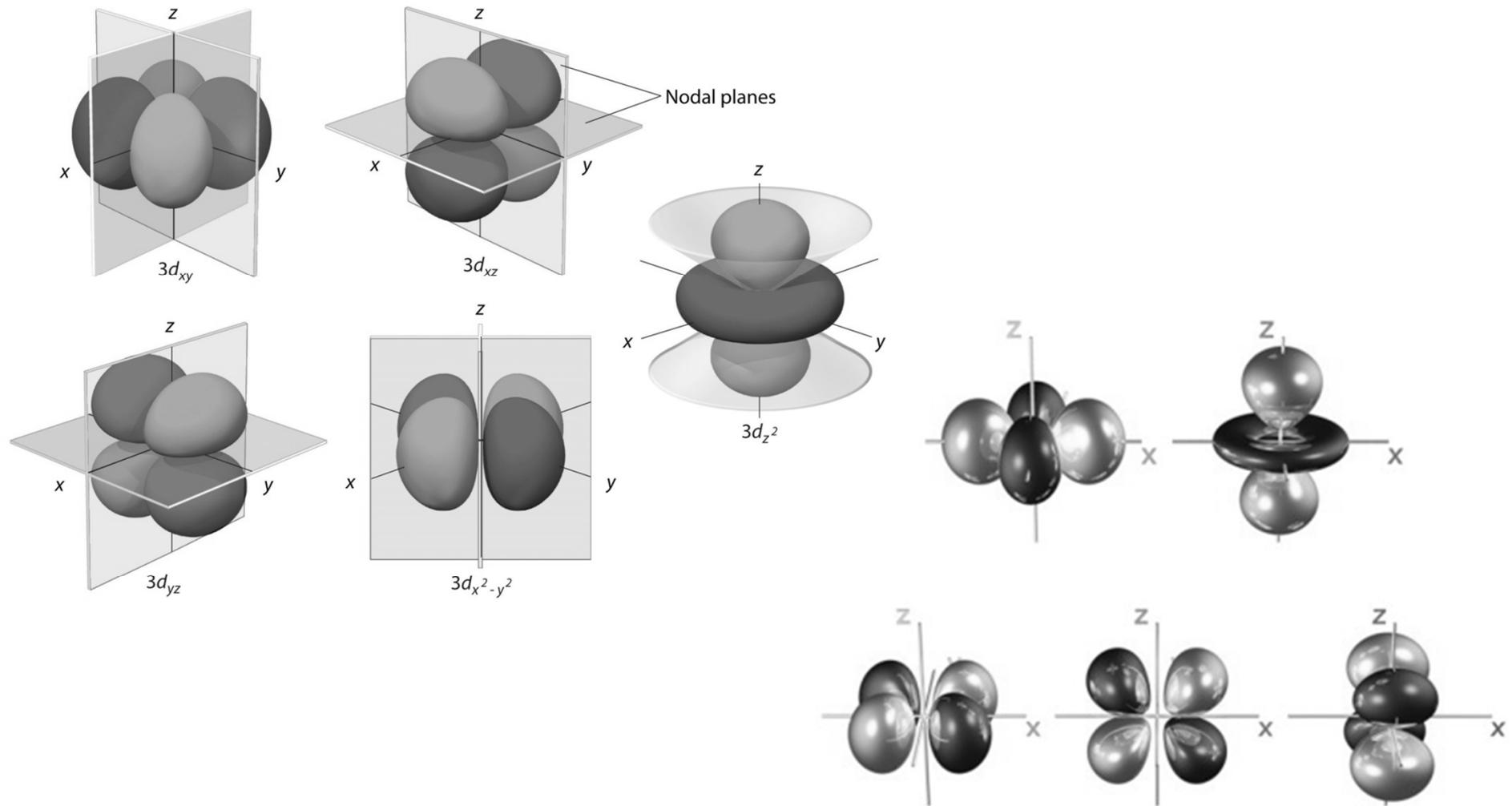


$$Y_{2,0} = (1/4\pi)^{1/2} (5/4)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$$

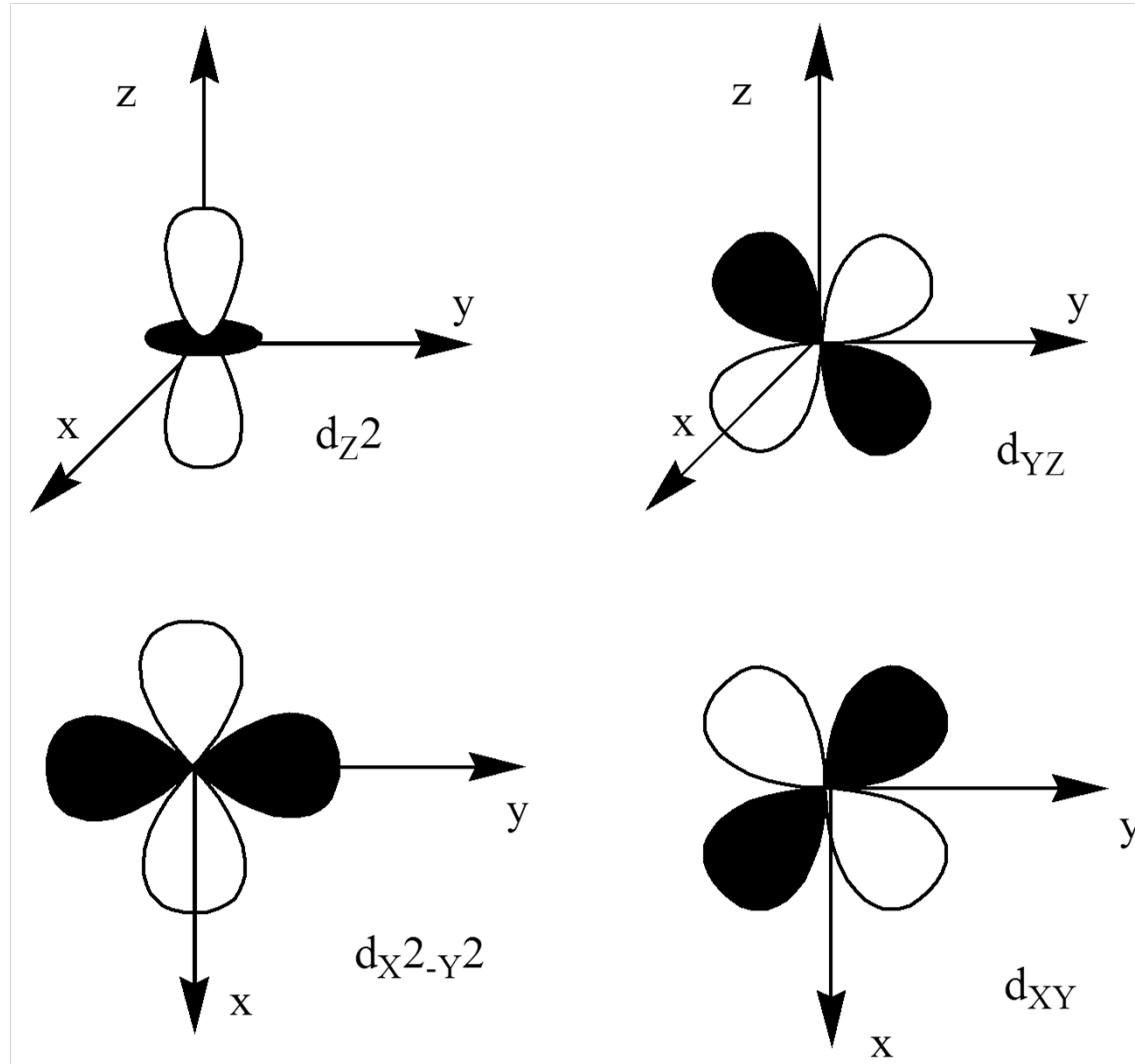
$$Y_{2,\pm 1} = (1/4\pi)^{1/2} (\mp 15/4)^{1/2} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

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

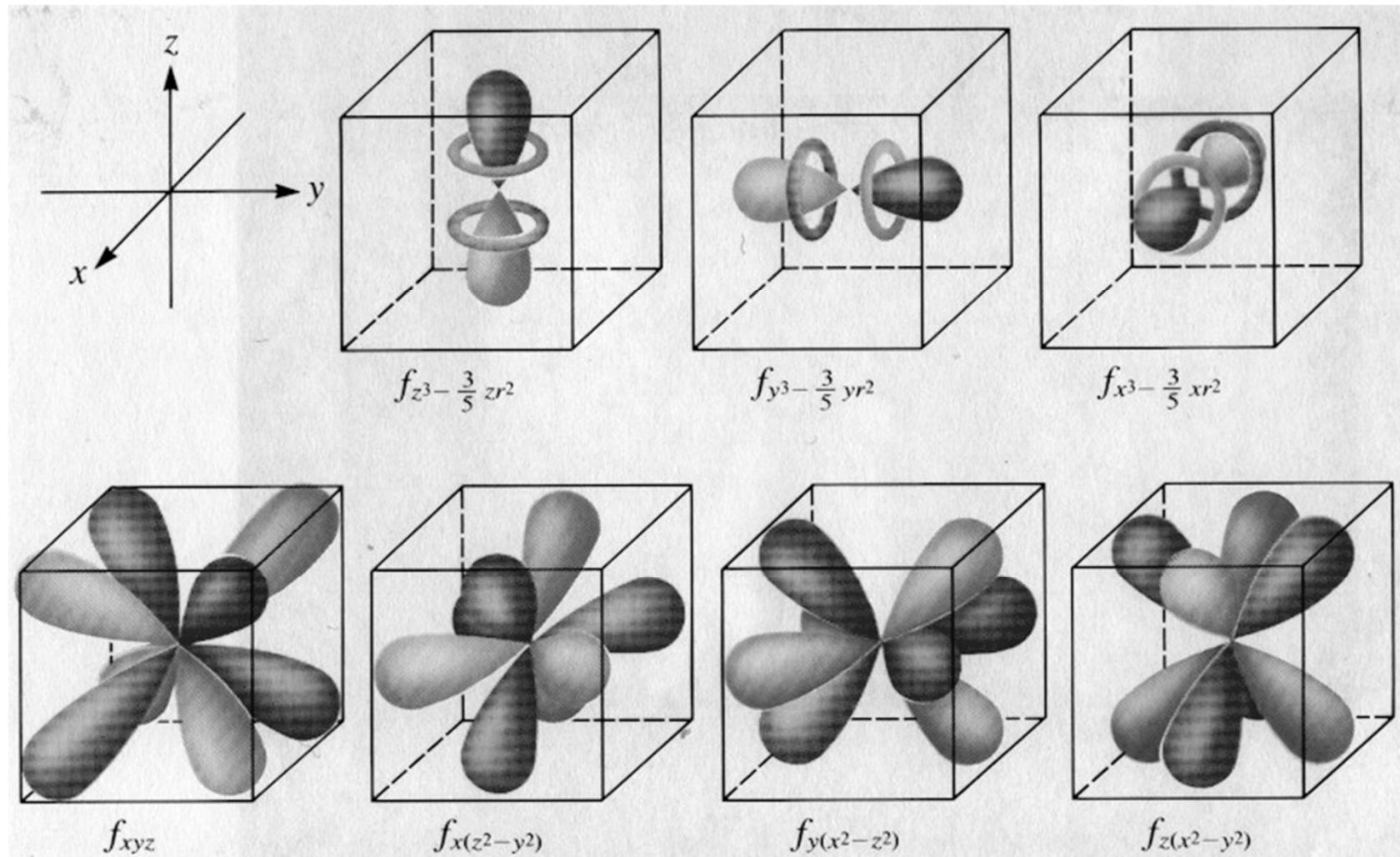
d - orbitaly



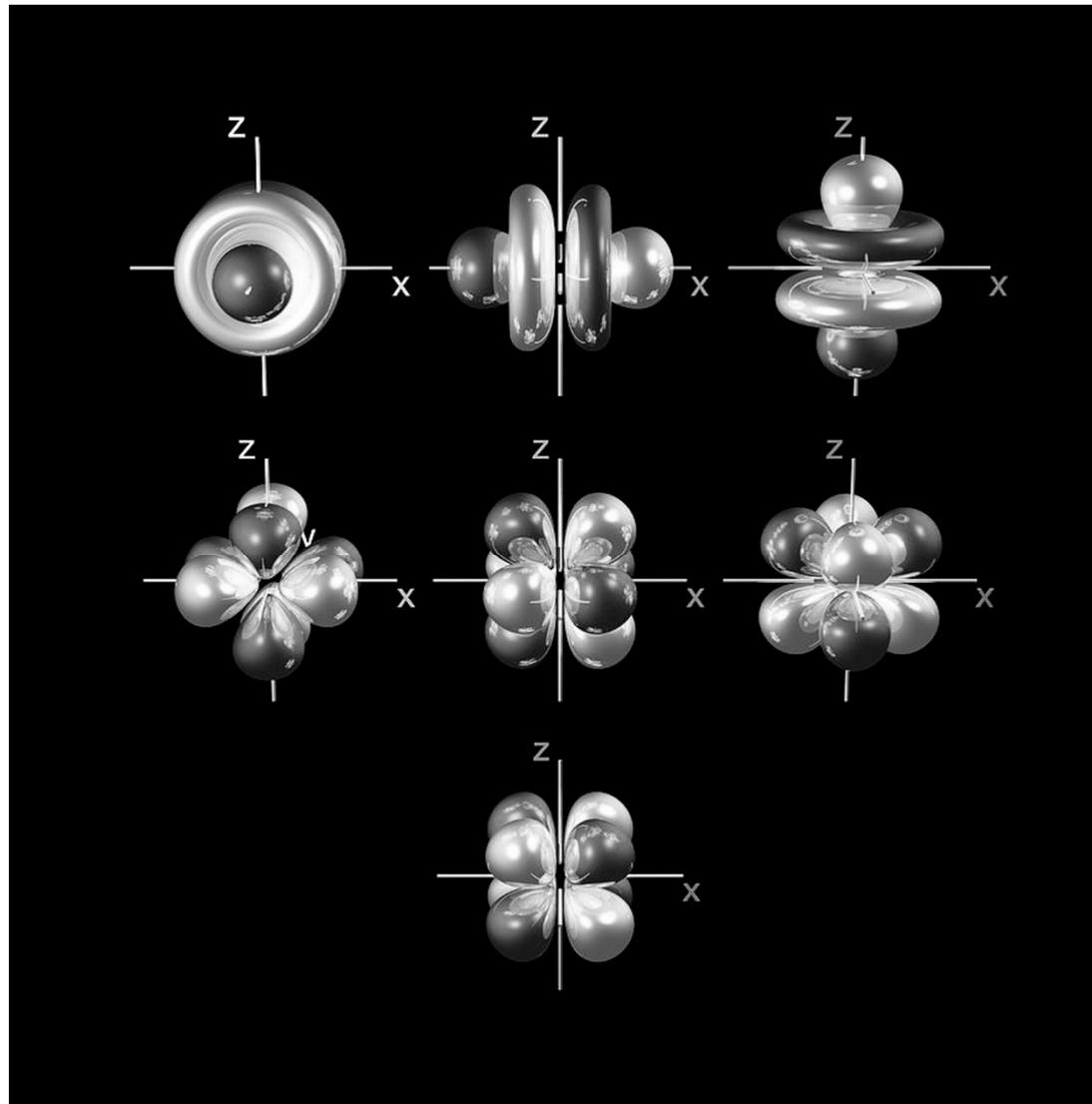
d - orbitaly



f - orbitaly



f - orbitaly

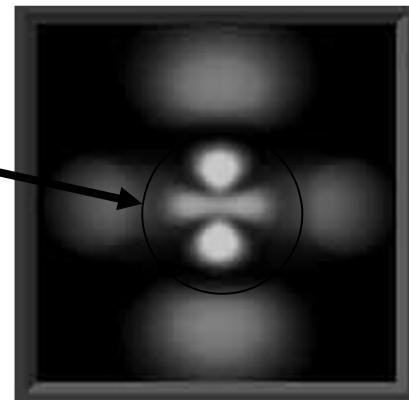


Uzlové (nodální) plochy a roviny

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

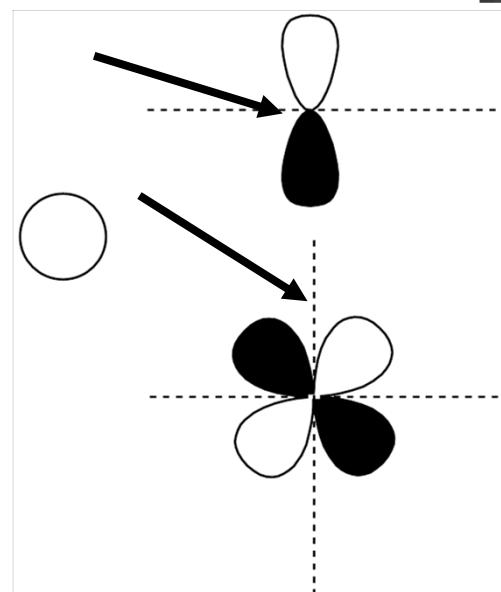
p 1

d 2

f 3

• •

• •



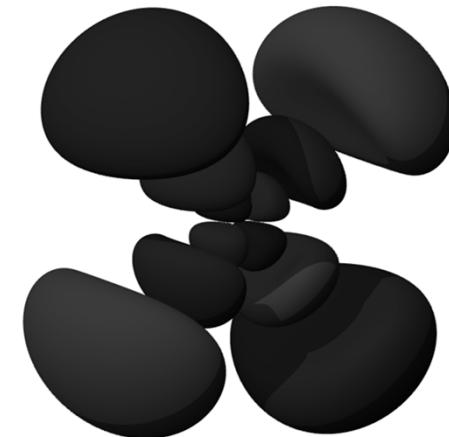
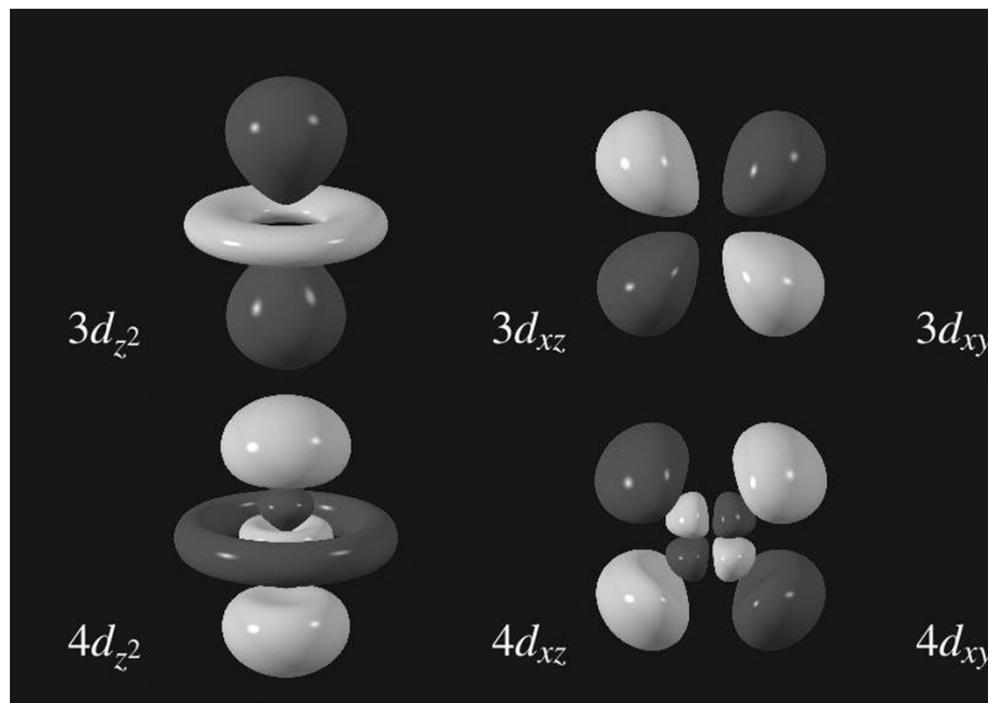
Pouze s-orbitaly mají nenulovou hodnotu vlnové funkce na jádře

Uzlové (nodální) plochy a roviny

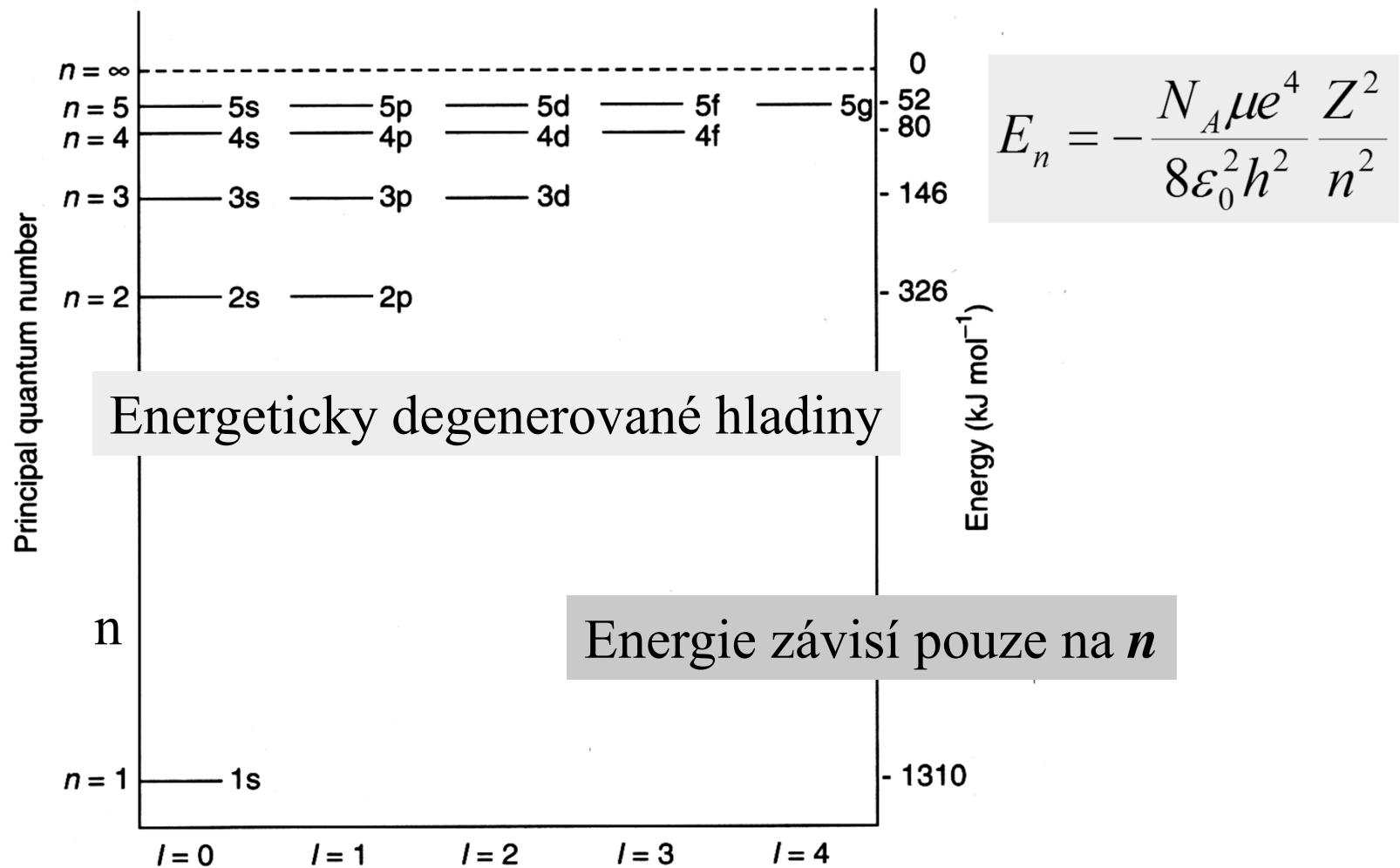
Kulové uzlové (nodální) plochy = $n - l - 1$

Platí pro s, p, d, f,....

radiální část vlnové funkce

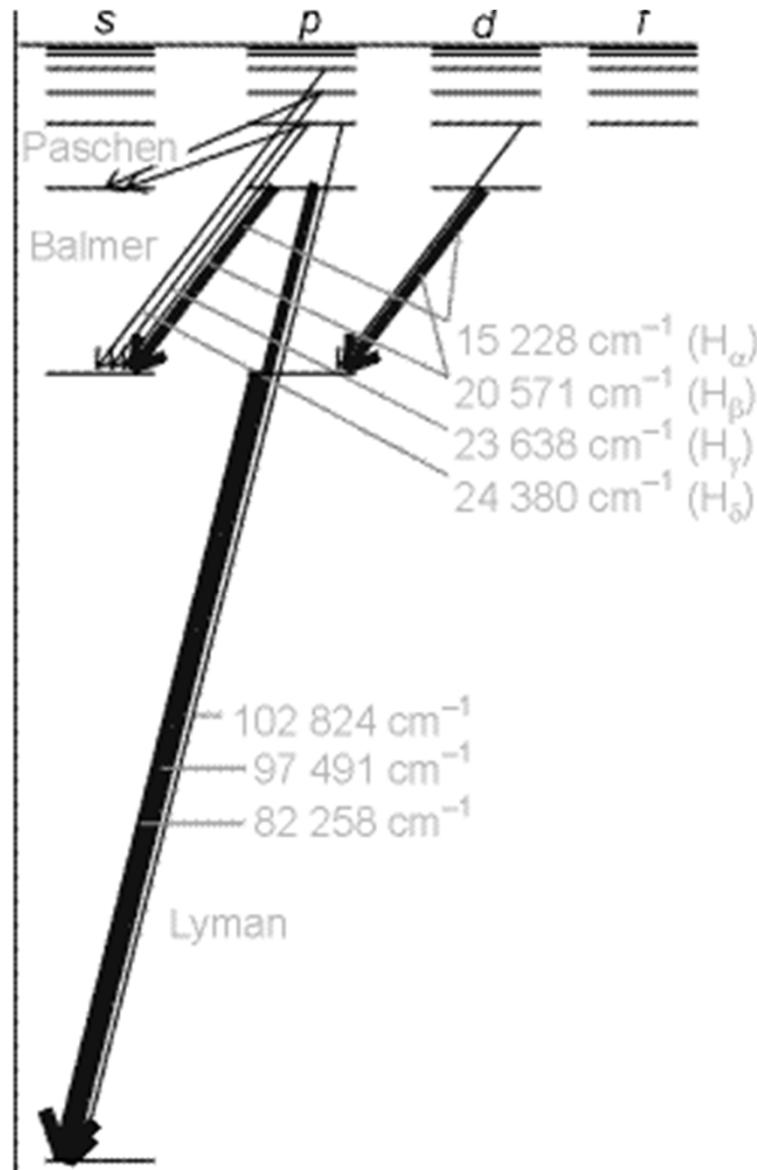


Energie orbitalů v H atomu

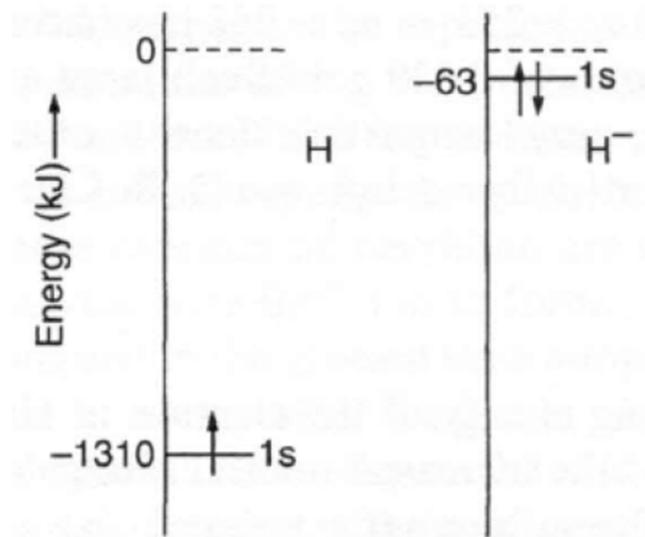


Emisní spektra atomů H

Degenerované hladiny –
Neštěpené čáry ve spektru H
 $3p \rightarrow 2s = 3d \rightarrow 2p$



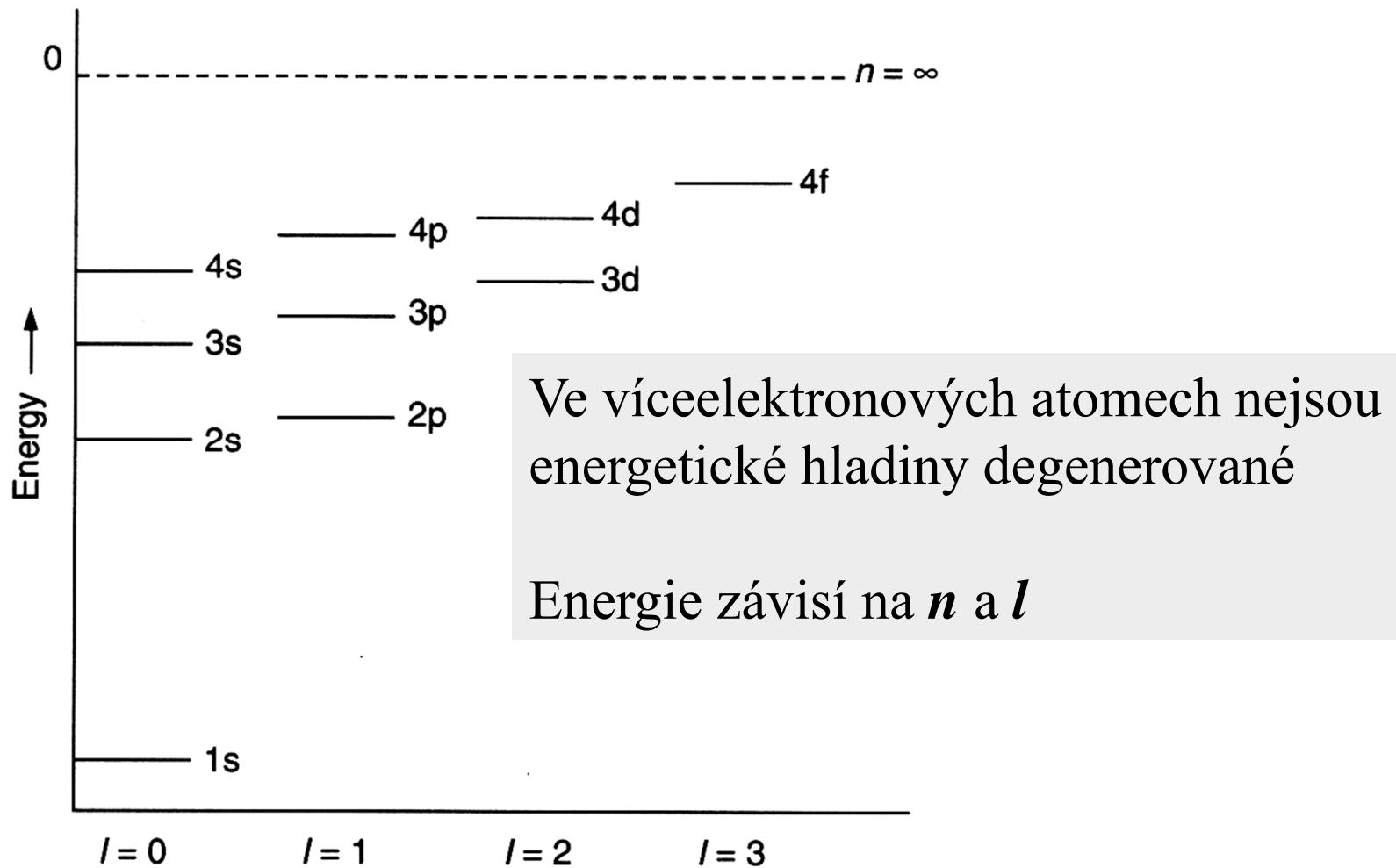
Odpuzování elektronů



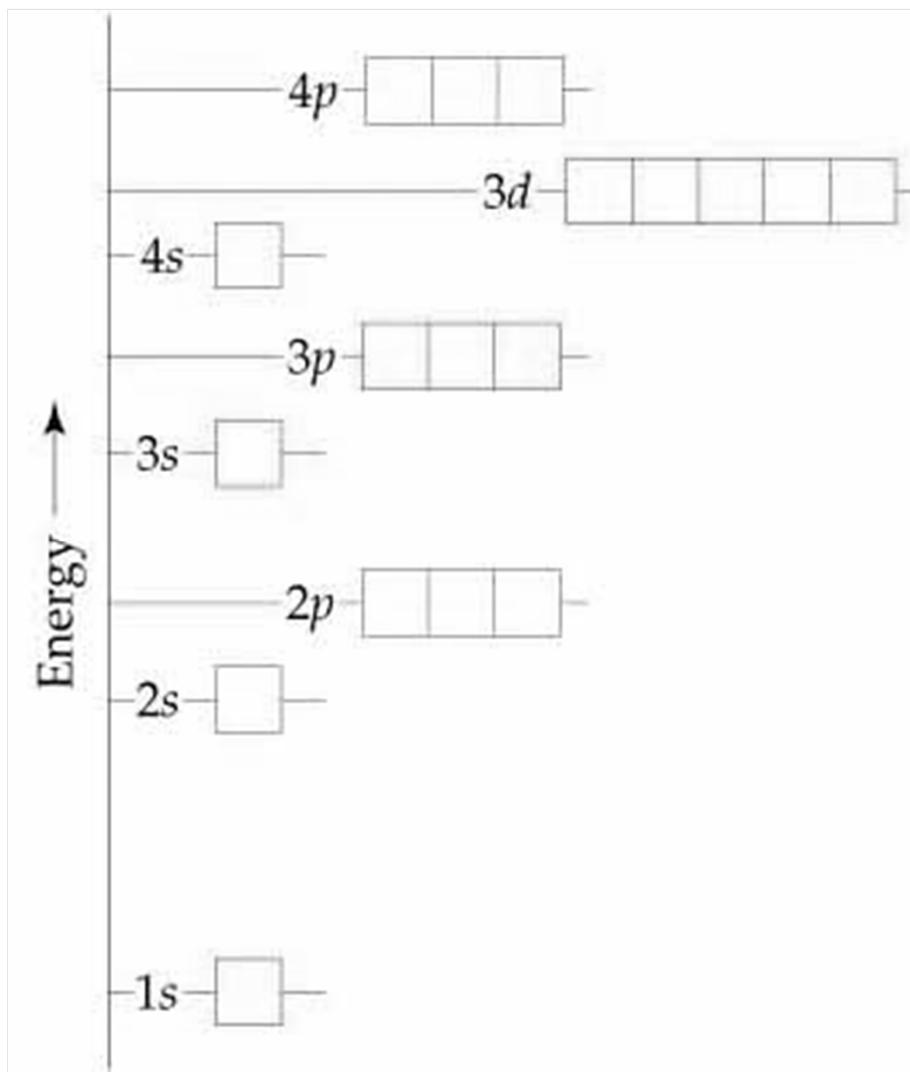
Poloměr atomu H 0.53 Å

Poloměr hydridového aniontu: 1.5 Å

Energie orbitalů ve víceelektronových atomech



Energie orbitalů ve víceelektronových atomech



Stabilnější orbital
(nižší energie)

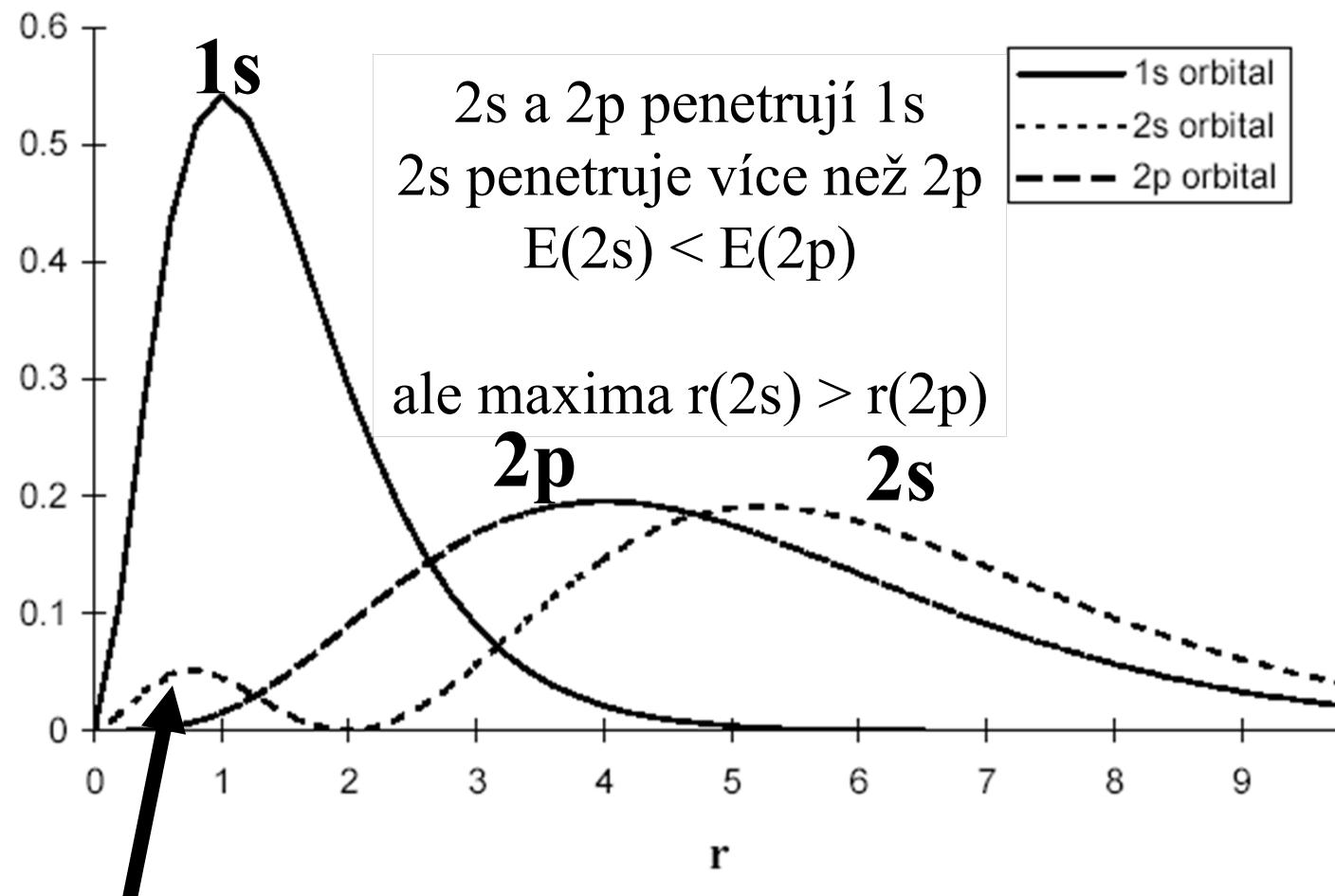
Madelungovo pravidlo
(platí po Ca)

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

3p 4s

4p 3d

Víceelektronové atomy – Penetrace a stínění

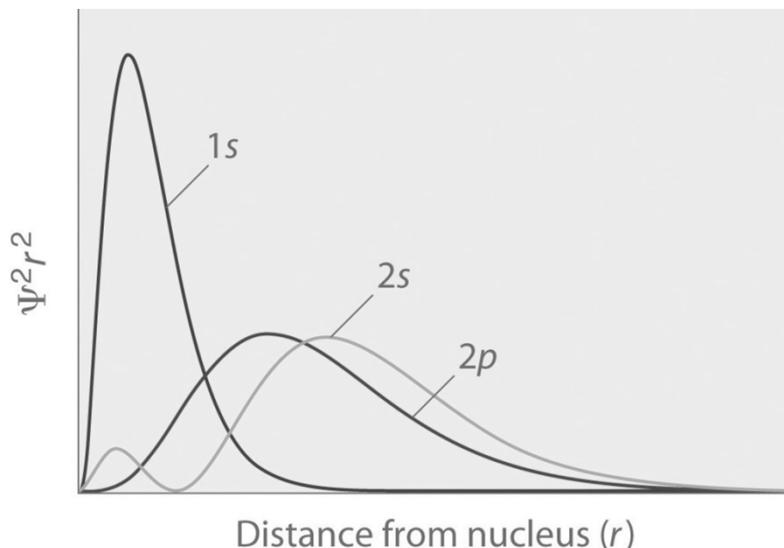


Víceelektronové atomy – Penetrace a stínění

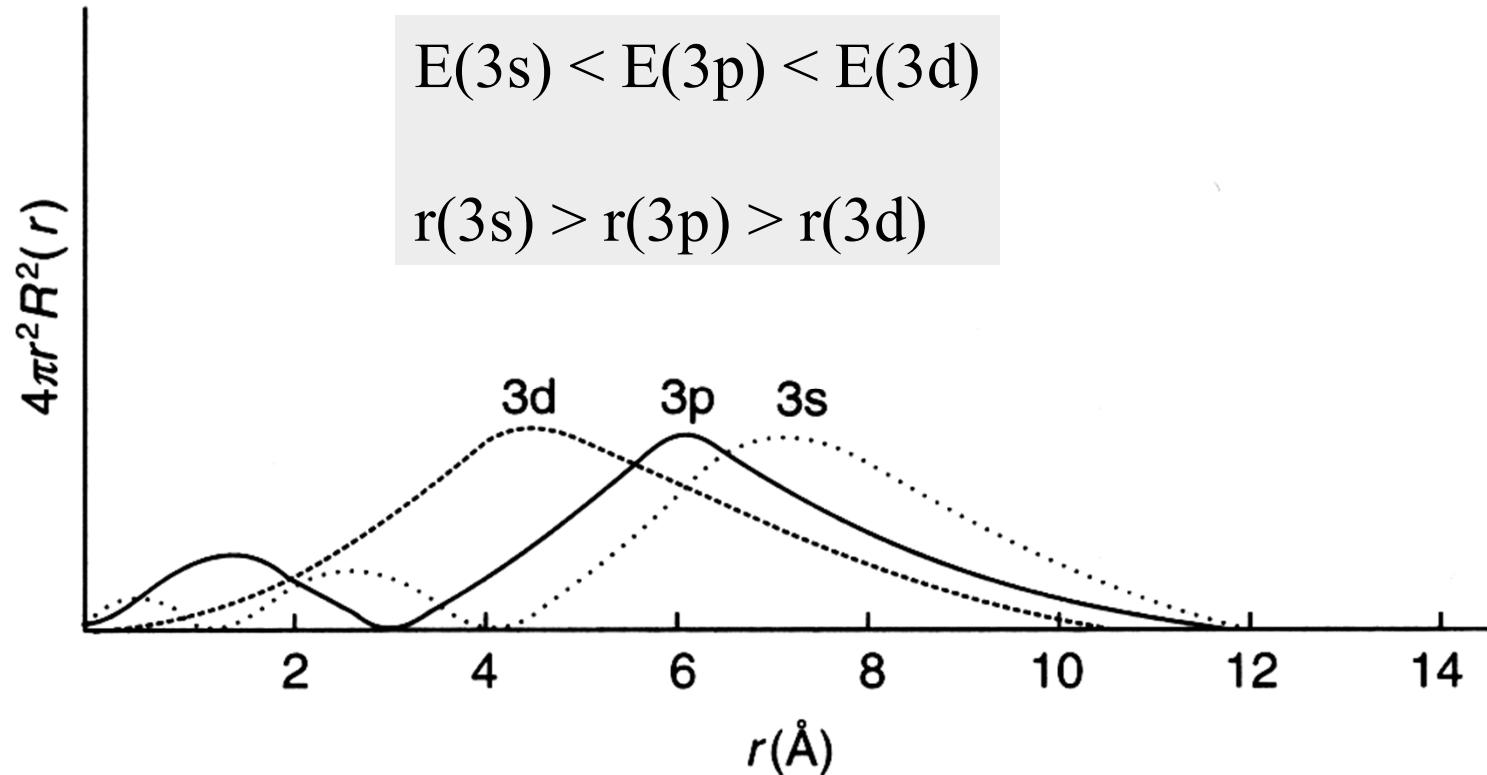
Čím se elektron průměrně nachází blíže k jádru, tím je pevněji vázán a má nižší energii

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

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



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.

$$Z^* = Z - \sigma \quad \sigma = \text{stínící konstanta, součet pro všechny elektrony}$$

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

K (1s)²(2s,2p)⁸(3s,3p)⁸(3d)¹

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

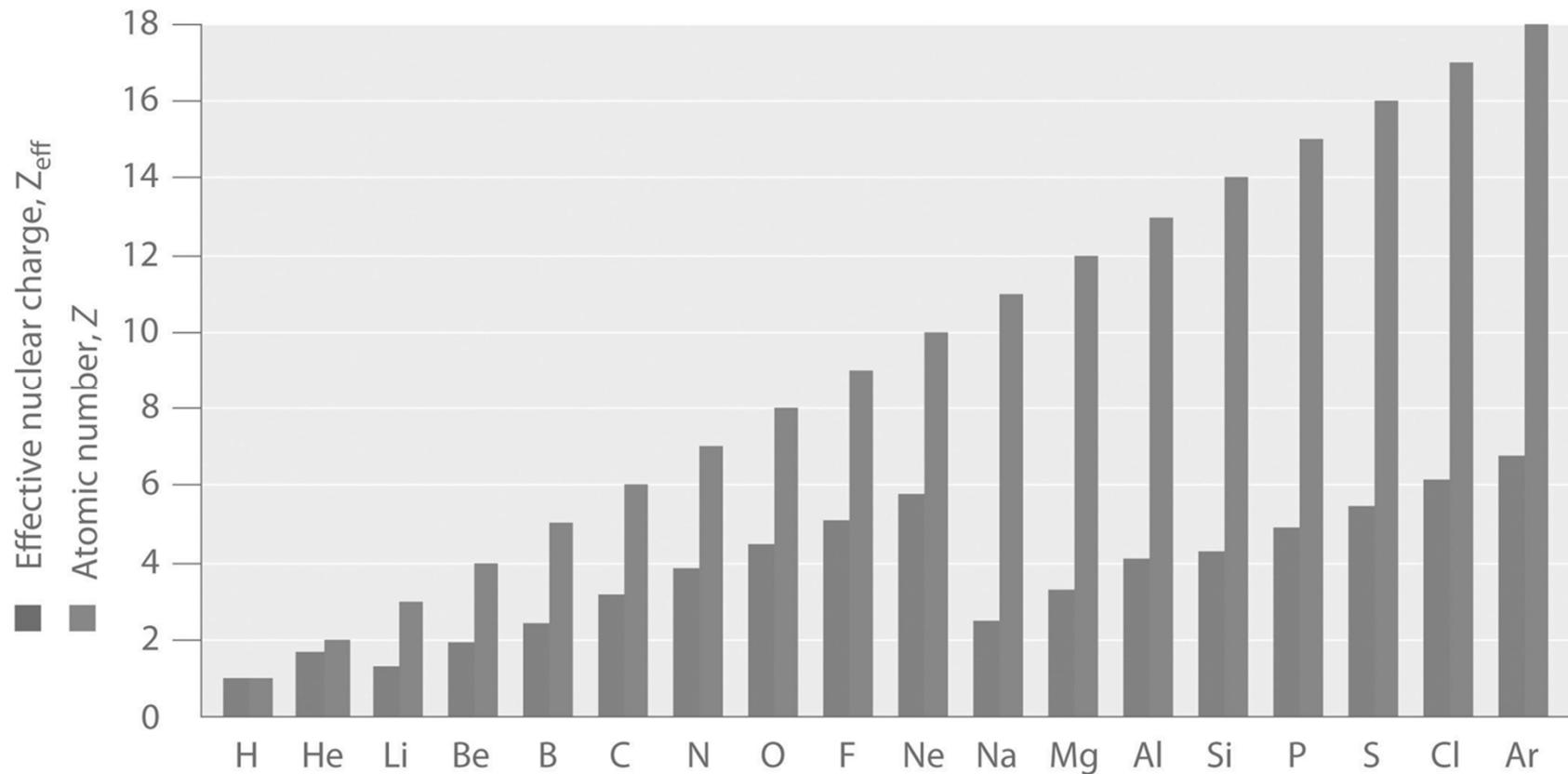
$$Z^* = 19 - 18 = 1$$

K (1s)²(2s,2p)⁸(3s,3p)⁸ (4s)¹

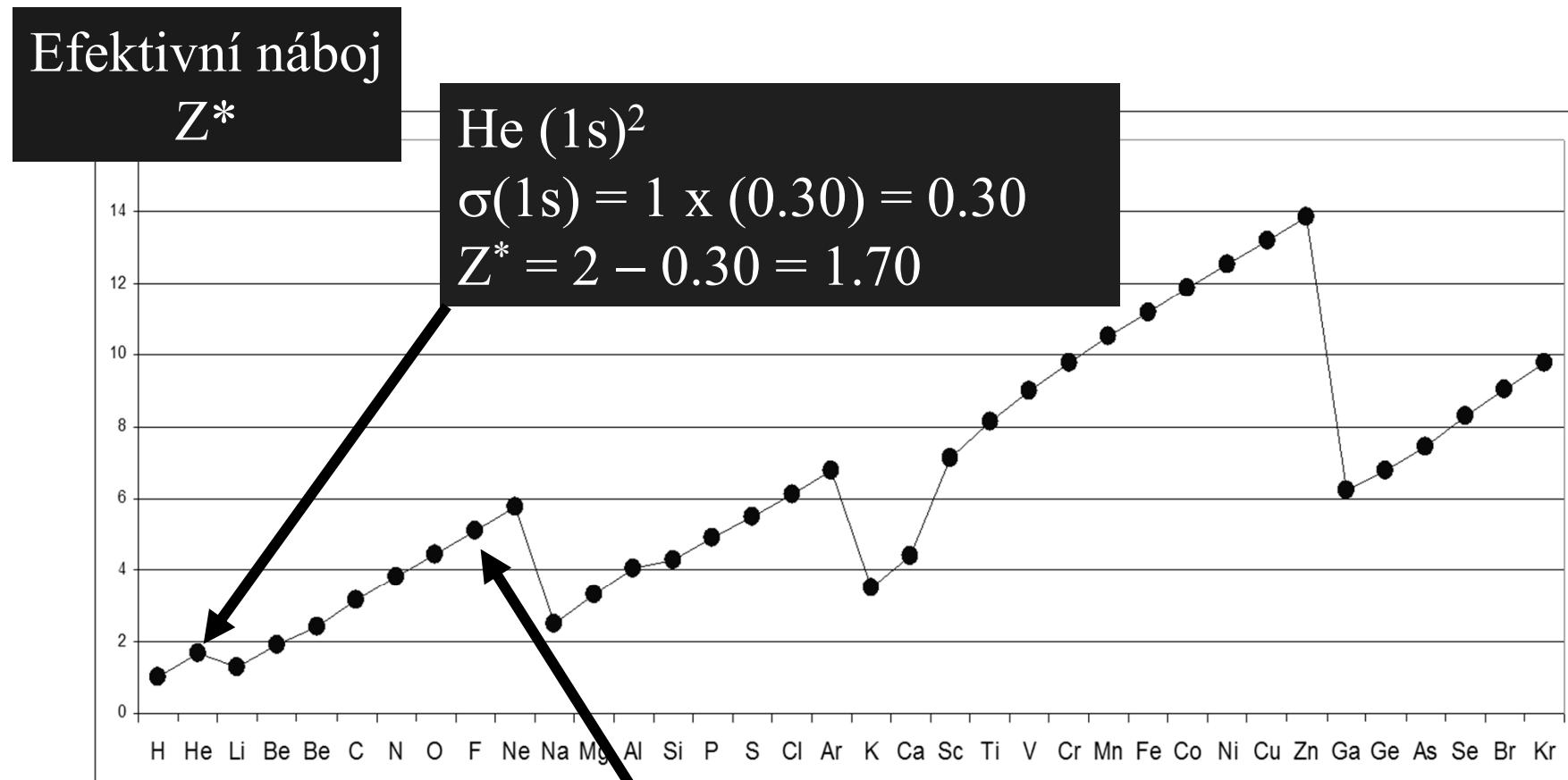
$$\sigma(4s) = 0 \times (0.35) + 8 \times 0.85 + 10 \times 1.00 = 16.8$$

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

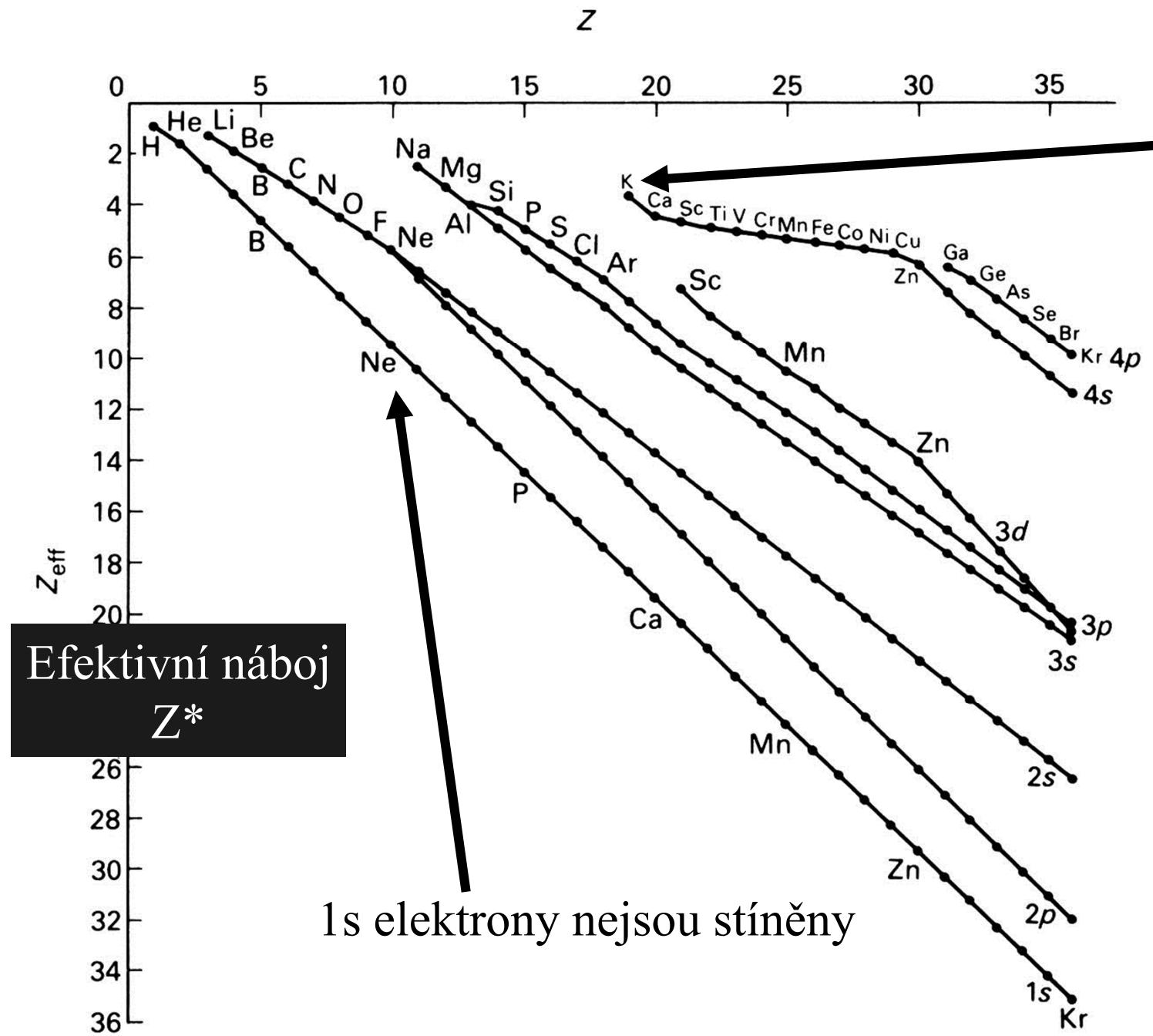
Efektivní náboj jádra



Efektivní náboj působící na valenční elektrony



F (1s²)(2s²,2p⁵)
 $\sigma(2p) = 0.35 \times 6 + 0.85 \times 2 = 3.8$
 $Z^* = 9 - 3.8 = 5.2$

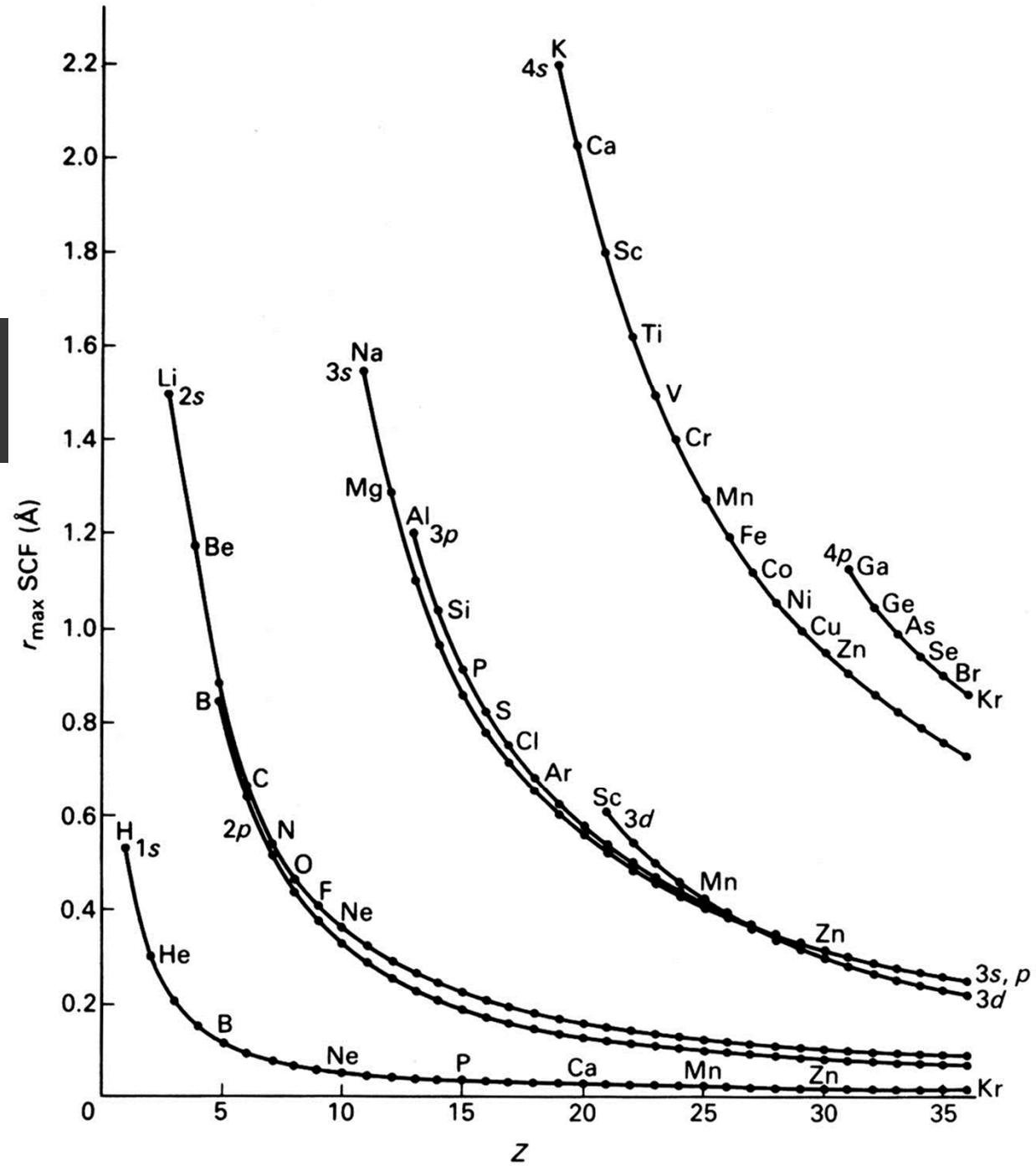


Ostatní
elektrony ve
vyšších
orbitalech
jsou stíněny

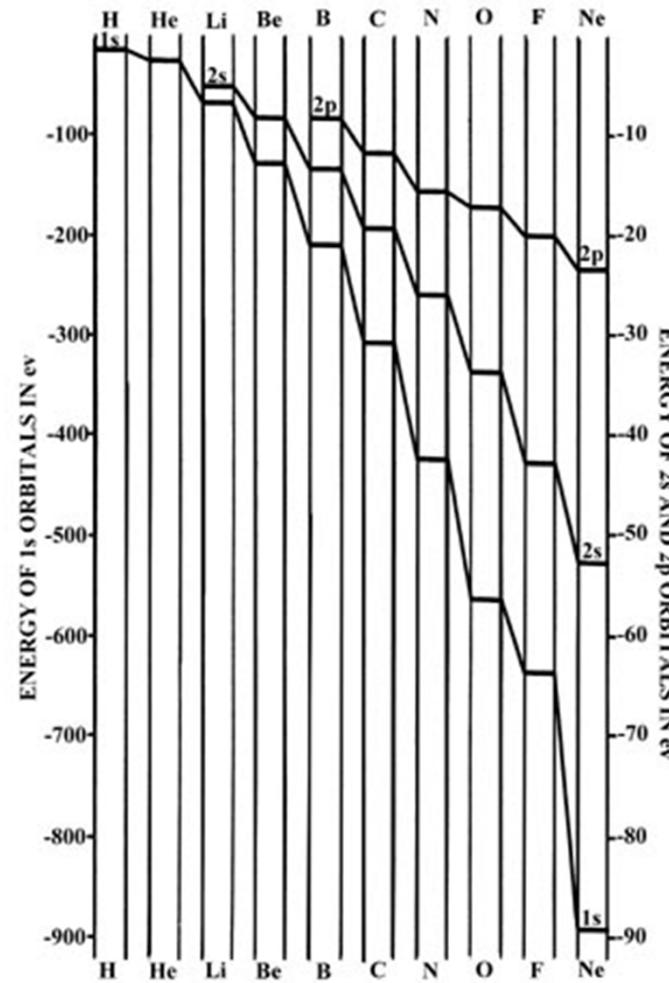
Poloměr maximální elektronové hustoty

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

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

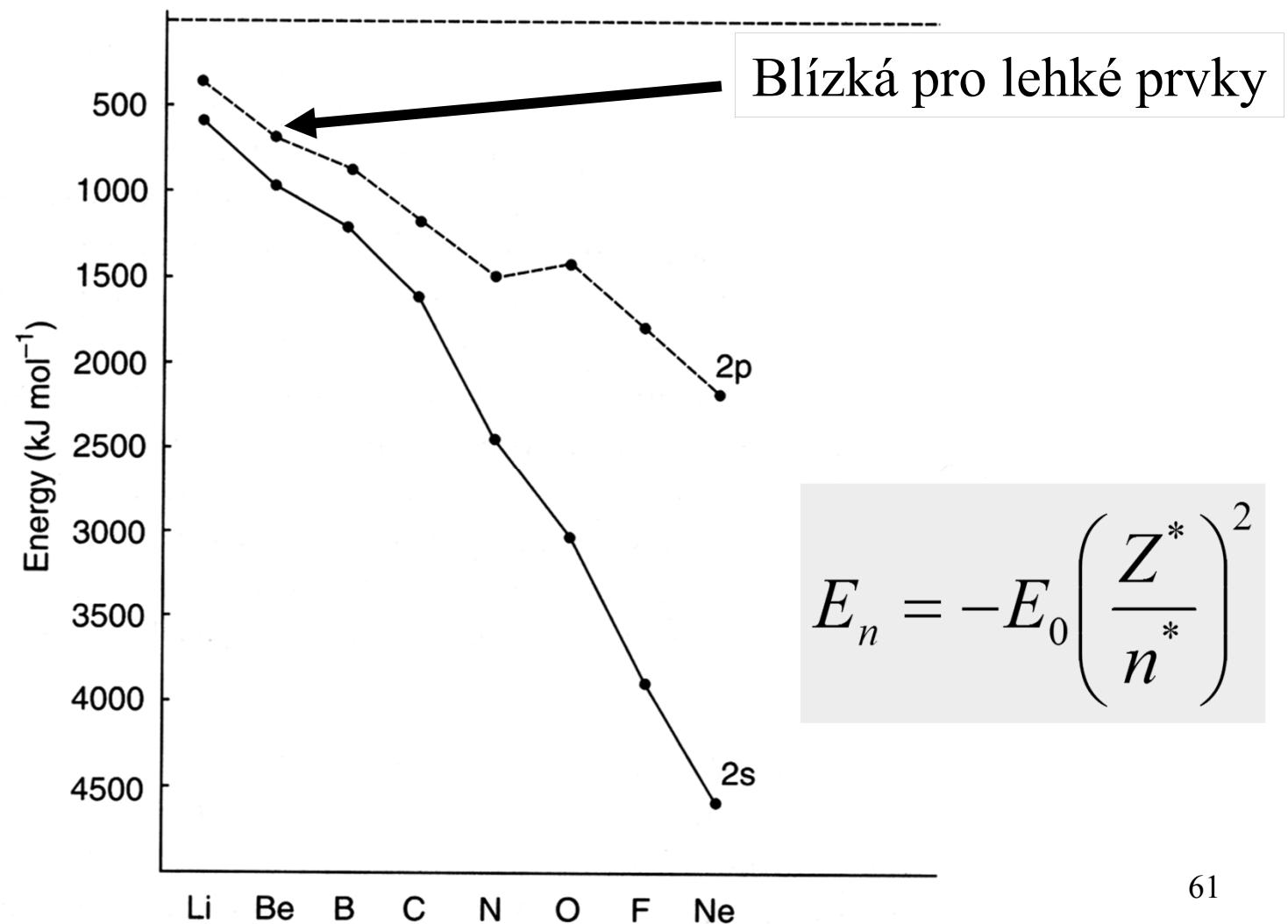


Energie orbitalů 1s, 2s a 2p



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

Energie orbitalů 2s a 2p

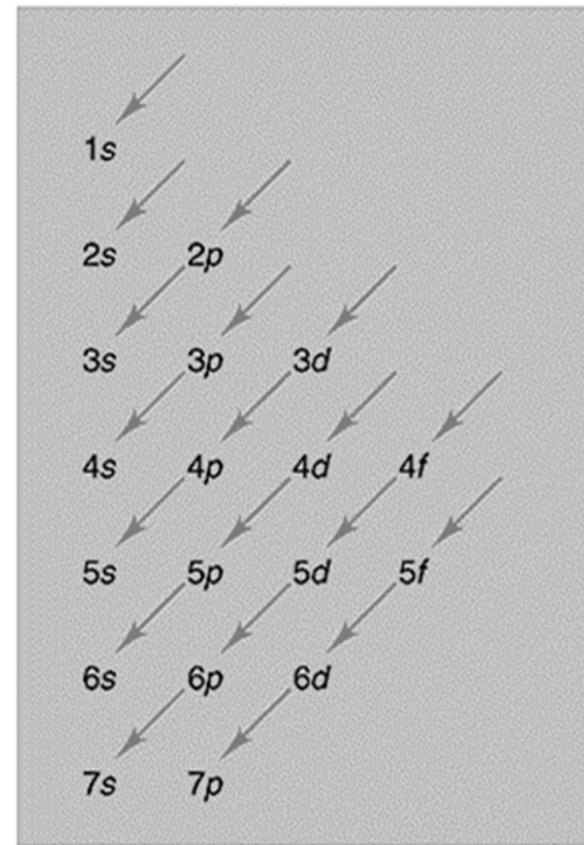


Elektronová konfigurace atomu v základním stavu

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

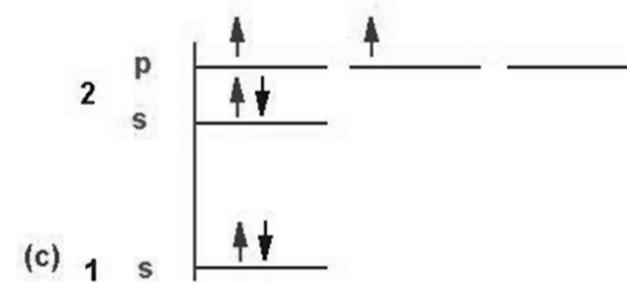
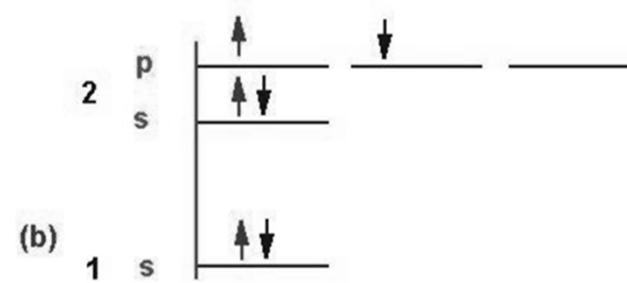
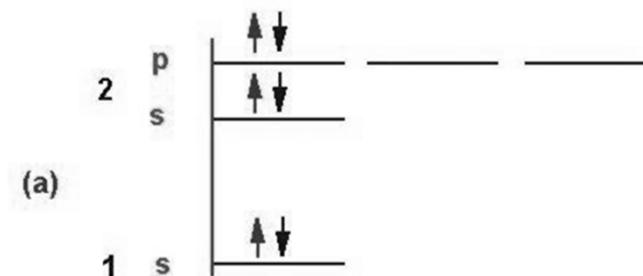
Pauliho princip:
Žádné dva elektrony nemohou mít všechna 4 kvantová čísla stejná.

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



Elektronová konfigurace C

- | | 1s | 2s | 2p | |
|----|----------------------|----------------------|--|--|
| a) | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow \downarrow$ $\underline{\quad}$ | |
| b) | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\uparrow$ $\underline{\quad}$ $\underline{\quad}$ | |
| c) | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow \uparrow$ $\underline{\quad}$ | |
| d) | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ $\underline{\quad}$ $\underline{\quad}$ | |



IUPAC Periodic Table of the Elements

1 1 H hydrogen [1.007, 1.009]	2 Li lithium [6.938, 6.997]	3 Be beryllium 9.012	4 Mg magnesium [24.30, 24.31]	5 Sc scandium 44.96	6 Ti titanium 47.87	7 V vanadium 50.94	8 Cr chromium 52.00	9 Mn manganese 54.94	10 Fe iron 55.85	11 Co cobalt 58.93	12 Ni nickel 58.69	13 Cu copper 63.55	14 Zn zinc 65.38(2)	15 Al aluminum 26.98	16 Si silicon [28.08, 28.09]	17 P phosphorus 30.97	18 S sulfur [32.05, 32.08]	19 K potassium 39.10	20 Ca calcium 40.08	21 Rb rubidium 85.47	22 Sr strontium 87.62	23 Y yttrium 88.91	24 Nb niobium 92.91	25 Mo molybdenum 95.96(2)	26 Tc technetium 98.2	27 Ru ruthenium 101.1	28 Rh rhodium 102.9	29 Pd palladium 106.4	30 Ag silver 107.9	31 Cd cadmium 112.4	32 In indium 114.8	33 Ge germanium 119.2	34 As arsenic 128.96(3)	35 Br bromine 83.80	36 Kr krypton 83.80
57 La lanthanum 138.9	58 Ce cerium 140.1	59 Pr praseodymium 140.9	60 Nd neodymium 144.2	61 Pm promethium 150.4	62 Sm samarium 150.4	63 Eu europium 152.0	64 Gd gadolinium 157.3	65 Tb terbium 158.9	66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.9	68 Er erbium 167.3	69 Tm thulium 168.9	70 Yb ytterbium 173.1	71 Lu lutetium 175.0																					
89 Ac actinium 225.0	90 Th thorium 232.0	91 Pa protactinium 231.0	92 U uranium 238.0	93 Np neptunium 238.0	94 Pu plutonium 238.0	95 Am americium 243.0	96 Cm curium 247.0	97 Bk berkelium 247.0	98 Cf californium 251.0	99 Es einsteinium 252.0	100 Fm fermium 253.0	101 Md mendelevium 255.0	102 No nobelium 259.0	103 Lr lawrencium 257.0																					

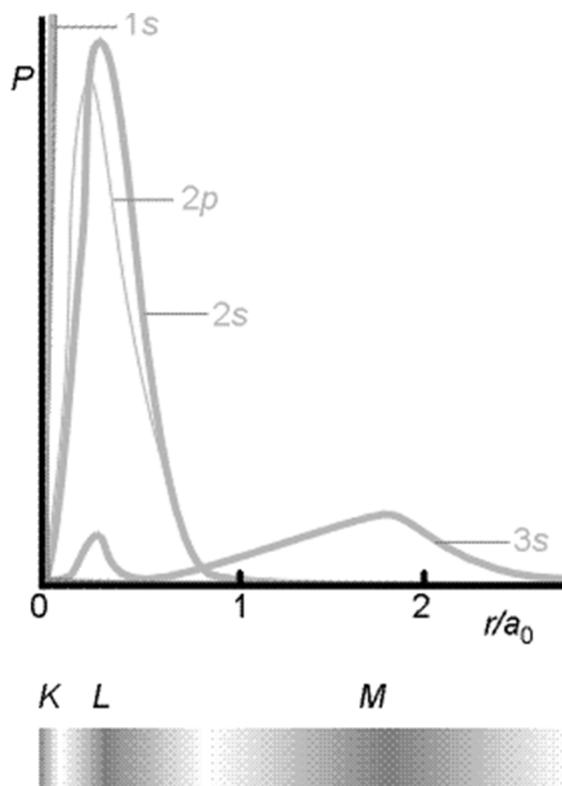
Elektronová konfigurace atomu v základním stavu

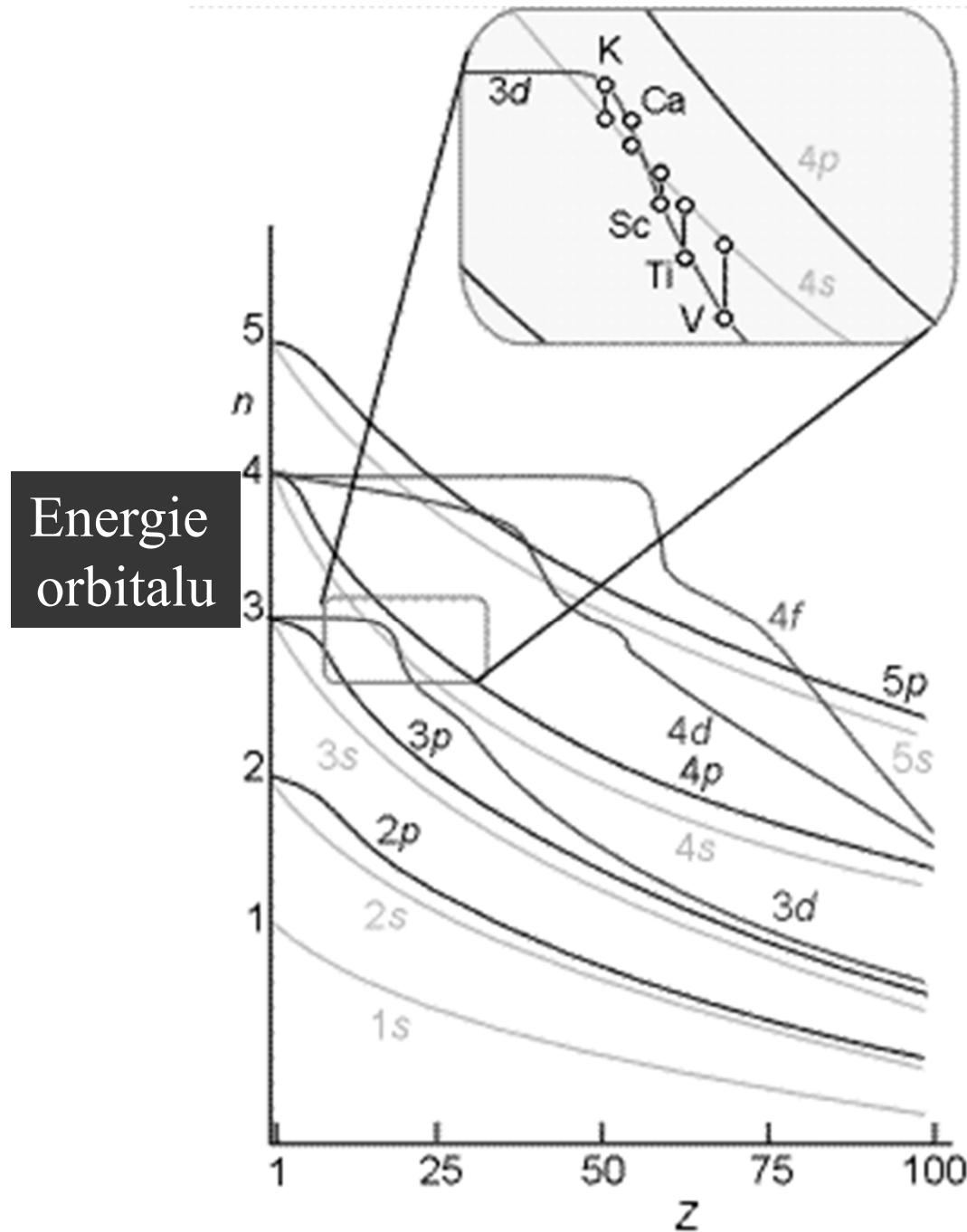
H 1	<u>Electron Configuration Table</u>																		He 2
1s																			1s
Li 1	Be 2																		B 1
	2s																		C 2
Na 1	Mg 2																		N 3
	3s																		O 4
K 1	Ca 2	Sc 1	Ti 2	V 3	Cr 4	Mn 5	Fe 6	Co 7	Ni 8	Cu 9	Zn 10								F 5
	4s					3d													Ne 6
Rb 1	Sr 2	Y 1	Zr 2	Nb 3	Mo 4	Tc 5	Ru 6	Rh 7	Pd 8	Ag 9	Cd 10								B 4
	5s					4d													Cl 5
Cs 1	Ba 2	La* 1	Hf 2	Ta 3	W 4	Re 5	Os 6	Ir 7	Pt 8	Au 9	Hg 10								Kr 6
	6s					5d													Xe 6
Fr 1	Ra 2	+Ac 1	Rf 2	Db 3	Sg 4	Bh 5	Hs 6	Mt 7	Ds 8	Rg 9									Rn 6
	7s					6d													Lr 6
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		

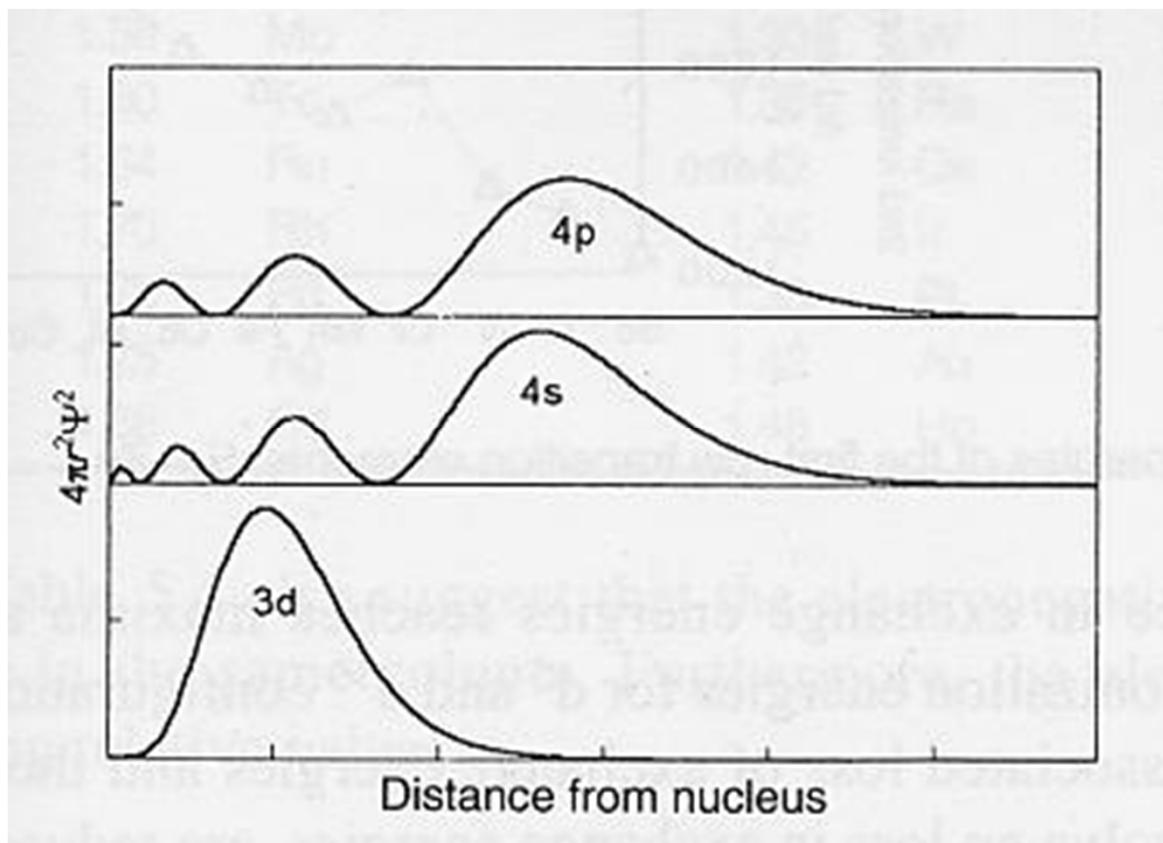




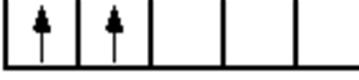
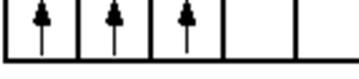
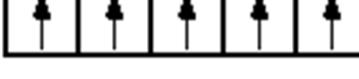
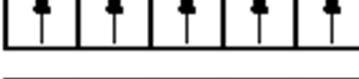
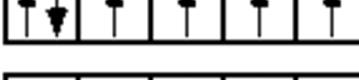
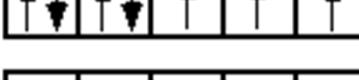
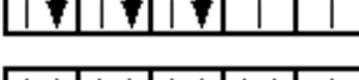
Obsazení orbitalů elektronky může změnit pořadí energií

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

Elektronová konfigurace valenční slupky



Elektronová konfigurace valenční slupky

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