

23 Okresowy układ pierwiastków

Przyjmując procedurę Hartree’ego otrzymujemy poziomy numerowane, jak w atomie wodoru, liczbami kwantowymi (n, l, m) z tym, że degeneracja ze względu na l na ogół już nie występuje. Stany o niskich l są średnio zlokalizowane bliżej jądra, a stany o dużych l dalej ze względu na wielkość bariery centryfugalnej. "Widzą" więc one ładunek jądra ekranowany przez elektrony będące bliżej jądra – stąd na ogół stany o wyższym l mają mniejszą energię wiązania, czyli mają większą energię od stanów o niskich l (pamiętajmy, że energie poziomów w atomach są ujemne). Degeneracja ze względu na m i na spin jest natomiast zachowana. W stanie s mogą co najwyżej znajdować się 2 elektrony (spin „na dół” i „do góry”) w stanie p – 6 elektronów, w stanie d – 10, i.t.d., ogólnie w stanie o momencie pędu l może być co najwyżej $2(2l + 1)$ elektronów. Widzimy, że ze względu na zakaz Pauliego nie możemy umieścić wszystkich elektronów na poziomie podstawowym, tylko musimy zapełniać po kolei poziomy o coraz wyższych energiach. Poziomy przynależące do tego samego n o różnych l nazywamy *powłoką*, a poziomy o danym l *podpowłoką*. Atomy o wypełnionych powłokach (a w niektórych przypadkach podpowłokach) są mało aktywnie chemicznie.

Podstawowym parametrem jest tu *energia jonizacji* E_{jon} , czyli różnica energii pomiędzy energią jonu powstałego po zabraniu elektronu z najbardziej „zewnątrznej” powłoki a energią stanu podstawowego (albo określonego stanu wzbudzonego). Dla atomu wodoru energia jonizacji jest po prostu (minus) energią stanu podstawowego: 13.6 eV.

23.1 Wodór i hel – pierwszy okres

Zobaczmy teraz jak to wygląda w praktyce. Atom wodoru ma jeden elektron na powłoce 1s:

$${}^1H = (1s^1).$$

Indeks 1 u góry atomu wodoru i symbolu poziomu energetycznego odnosi się do liczby elektronów. W następnej kolejności mamy hel:

$${}^2He = (1s^2).$$

Energia stanu podstawowego wynosi -79 eV, a energia jonizacji (dla $Z = 2$, $n = 1$)

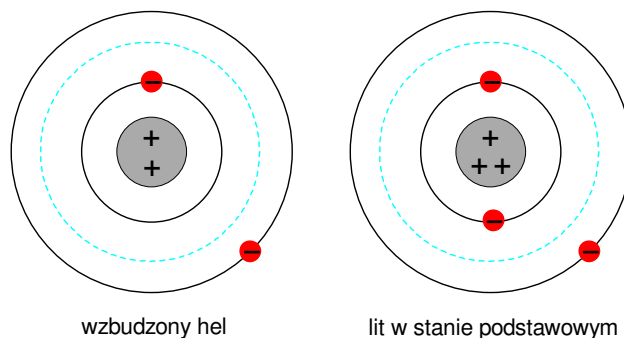
$$E_{\text{jon}}^{He} = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} + 79 = 24.6 \text{ [eV]} = 1.8 \times E_{\text{jon}}^H \quad (23.1)$$

czyli 1.8 razy więcej niż dla wodoru. Hel ma największą energię jonizacji ze wszystkich pierwiastków (związane to jest z tym, że ma wypełnioną pierwszą powłokę), stąd jest mało aktywny chemicznie – jest to pierwszy z gazów szlachetnych.

23.2 Od litu do argonu – okres drugi i trzeci

Kolejnym pierwiastkiem jest lit

$${}^3Li = (1s^2, 2s^1).$$



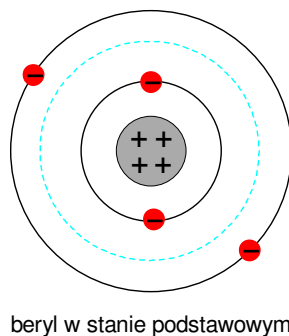
Rysunek 1: Energie jonizacji wzbudzonego helu i litu są prawie jednakowe.

ma trzeci elektron na nowej powłoce $n = 2$. Warto porównać lit ze wzbudzonym atomem helu (patrz rysunek). W obu przypadkach elektron na powłoce $n = 2$ oddziałuje z efektywnym potencjałem ładunku $q = +$: w przypadku helu jest to efektywny potencjał od jądra ($q = +2$) i ekranującego go elektronu ($q = -1$), w przypadku litu w przypadku litu jest to efektywny potencjał od jądra ($q = +3$) i dwóch ekranujących go elektronów ($q = -1$). Spodziewamy się, że energie jonizacji powinny być zbliżone. Rzeczywiście

$$E_{\text{jon}}^{He^*} = 4.77, \quad E_{\text{jon}}^{Li} = 5.39 \text{ [eV]}. \quad (23.2)$$

Dodając do atomu litu kolejny elektron (i oczywiście proton do jądra) dostajemy atom berylu

$${}^4Be = (1s^2, 2s^2). \quad (23.3)$$

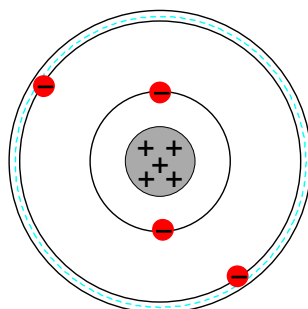


Rysunek 2: W atomie berylu obie powłoki s są zapełnione.

Atom berylu ma wypełnione powłoki s . Spodziewamy się, że – tak jak to było przy przejściu od wodoru do helu – energia jonizacji wzrośnie w stosunku do litu. Rzeczywiście

$$E_{\text{jon}}^{Be} = 9.32 = 1.7 \times E_{\text{jon}}^{Li}. \quad (23.4)$$

Dodając do jądra berylu kolejny proton otrzymujemy pojedynczo zjonizowany atom boru. Wszystkie elektrony w takim jonie mające $l = 0$ ekranują ładunek jądra, ale nie całkowicie. Stąd kolejny elektron w stanie $2p$ będzie „widział” ładunek Z_{eff} nieco większy od $+1$. Rzeczywiście, gdyby ładunek był w pełni ekranowany, wtedy energia jonizacji atomu



zjonizowany atom boru

Rysunek 3: Zjonizowany atom boru.

boru byłaby równa (minus) energii stanu $n = 2$ w atomie wodoru ($Z = 1$) i wynosiłaby

$$E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} = -3.4 \text{ [eV]}. \quad (23.5)$$

Tymczasem dla atomu boru

$${}^5B = (1s^2, 2s^2, 2p^1)$$

mamy

$$E_{\text{jon}}^B = 8.30 \text{ [eV]} \rightarrow Z_{\text{eff}} = 1.6. \quad (23.6)$$

Kolejnym pierwiastkiem jest węgiel

$${}^6C = (1s^2, 2s^2, 2p^2).$$

Energia stanu $2p$ wzrośnie w stosunku do boru o czynnik

$$\frac{Z_C^2}{Z_B^2} = \left(\frac{6}{5}\right)^2 = 1.44.$$

Spodziewamy się więc, że energia jonizacji węgla nieco wzrośnie w stosunku do boru

$$8.30 < E_{\text{jon}}^C < 1.44 \times 8.30 = 12. \quad (23.7)$$

W rzeczywistości

$$E_{\text{jon}}^C = 11.3 \text{ [eV]}. \quad (23.8)$$

Jest to energia bliska górnej granicy (23.7), stąd wniosek że energia odpychania dwóch elektronów w stanie $2p$ jest niewielka.

Dodając kolejny proton i elektron otrzymujemy azot

$${}^7N = (1s^2, 2s^2, 2p^3).$$

Z tego samego powodu co przy przejściu od boru do węgla oczekujemy wzrostu energii jonizacji o czynnik

$$E_{\text{jon}}^N \simeq 11.3 \frac{Z_N^2}{Z_C^2} = 11.3 \left(\frac{7}{6}\right)^2 = 15.4. \quad (23.9)$$

W rzeczywistości

$$E_{\text{jon}}^N = 14.5 \text{ [eV]}. \quad (23.10)$$

Dodając kolejne elektrony zapełniamy stopniowo powłokę $n = 2$ aż dochodzimy do neonu ($Z = 10$), w którym powłoka $n = 2$ jest wypełniona. Przed neonem jest tlen i fluor a po neonie sód:

$${}^8O = (1s^2, 2s^2 2p^4), {}^9F = (1s^2, 2s^2 2p^5), {}^{10}Ne = (1s^2, 2s^2 2p^6), {}^{11}Na = (1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^1).$$

Neon jest nieaktywnym gazem szlachetnym, ma zapełnioną powłokę $n = 2$. Każdy z 6. elektronów w stanie $2p$ odczuwa słabo ekranowany przez elektrony ze stanów s ładunek jądra. Stąd duża energia jonizacji (druga po helu)

$$E_{\text{jon}}^{Ne} = 21.6 \text{ [eV]}. \quad (23.11)$$

Stany wzbudzone są daleko odległe.

Fluorowi brakuje jednego elektronu o energii -17.4 eV do zapełnienia powłoki $n = 2$. Z kolei sód ma słabo związany elektron $3s$ o energii około -5.1 eV. Dlatego sód i fluor tworzą idealną parę do utworzenia cząsteczki NaF . Sód oddaje swój elektron fluorowi, co jest korzystne energetycznie, a powstałe w ten sposób jony Na^+ i F^- tworzą molekułę o walencyjnym wiązaniu jonowym. Sytuacja powtarza się wokół argonu ($Z = 18$):

$${}^{17}Cl = (1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^5), {}^{18}Ar = (1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6), {}^{19}K = (1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6, 4s^1).$$

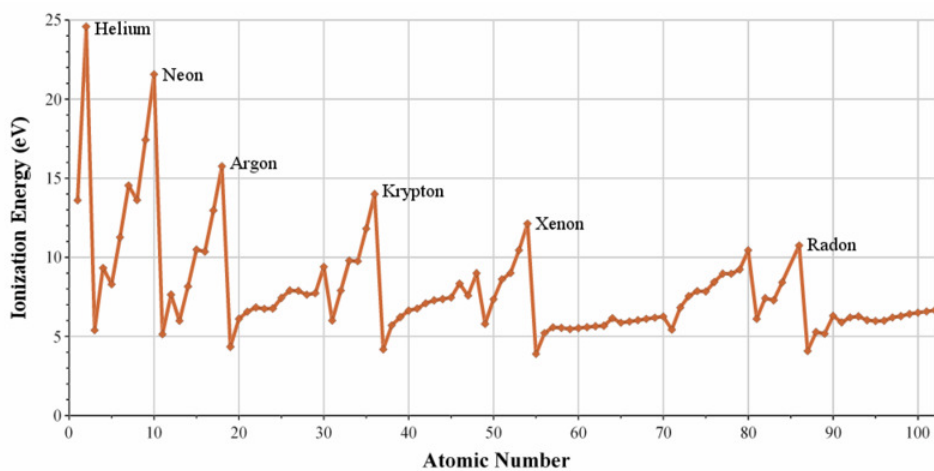
Zauważmy, że w argonie, który też jest gazem szlachetnym, wypełniona jest nie tyle powłoka $n = 3$ co podpowłoka $3s 3p$ (dla stanu $n = 3$ dostępna jest jeszcze podpowłoka d o $l = 2$). Zauważmy na przykładzie potasu, że podpowłoka $3d$ jest energetycznie mniej korzystna niż podpowłoka $4s$. Widzimy też teraz jak tworzy się sól: poprzez wiązanie jonowe w molekułe $NaCl$.

23.3 Uwagi końcowe

Zauważmy, że im więcej elektronów umieszczamy w atomie, tym wyższe zajmują one poziomy. Wysokie poziomy są bardzo blisko siebie i zaczynają występować przetasowania.

Spodziewalibyśmy się, że w potasie powinna zacząć zapełniać się podpowłoka $3d$. Tymczasem podpowłoka $4s$ ma niższą energię, gdyż stany o $l = 0$ odczuwają ładunek jądra bardziej, niż stany o $l > 0$.

Podobnie podpowłoka $6s$ ma niższą energię niż powłoka $4f$ (lantanowce) a podpowłoka $7s$ ma niższą energię niż $5f$ (aktynowce). W tej sytuacji, gdy zapełnimy podpowłokę s zaczynamy zapełniać podpowłokę f o niższym n , a więc leżącą wewnątrz atomu (rozkład prawdopodobieństwa jest skupiony bliżej jądra, mimo że l jest duże). Takie pierwiastki mają prawie identyczne właściwości chemiczne.



Rysunek 4: Energia jonizacji pierwiastków chemicznych (Wikipedia).