

Maturitní téma číslo 3 – elektronový obal atomu

Objevy, které umožnily současný stav vědomostí o elektronovém obalu

V historii věd najdeme jen málo případů tak rychlého rozvoje vědního oboru, jaký můžeme sledovat u fyziky atomů a jejich jader od konce minulého století. Vždyť více než 20 století trvalo, než se pojem atomu, známý již ve starověku, dostal zásluhou prací J. Daltona (1802) na úroveň vědecké hypotézy. Objevem **elektronu** (J. J. Thomson, 1897) a důkazem jeho existence v atomech různých prvků byla vyvrácena představa o nedělitelnosti atomu.

Thomsonův model atomu – atom je kladně nabitá koule, ve které jsou rovnoměrně rozmístěny elektrony. Atomy jsou navenek neutrální; kladný a záporný náboj v atomu je stejný. Thomsonův model je také nazýván pudingový model (elektrony jsou rozloženy v atomu podobně jako rozinky v anglickém pudingu).

Vědci začali studovat vlastnosti a strukturu atomu. E. Rutherford zjistil v roce 1911 na základě experimentů tyto poznatky o atomu:

- Atom má kladně nabitě jádro a elektronový obal tvořený záporně nabitými elektrony; v jádře je soustředěna prakticky veškerá hmotnost atomu
- Jádro atomu je mnohem menší než celý atom; jádro atomu má průměr řádově 10^{-14} až 10^{-15} m, kdežto průměr celého atomu je řádově 10^{-10} m.
- U elektricky neutrálního atomu je velikost kladného náboje jádra stejná jako velikost záporného náboje elektronového obalu

Rutherfordův model atomu

E. Rutherford v r. 1911 ostřeloval velmi tenkou zlatou folii α -částicemi (jsou to jádra helia a mají kladný náboj). Pokud by platil Thomsonův pudinkový model, měly by se α -částice průchodem skrz folii vychylovat jen nepatrně. Při pokusech však docházelo také k velkým odchylkám od původního směru, některé α -částice se dokonale odrážely zpět. Z toho lze usoudit, že veškerý kladný náboj atomu je soustředěn v jádře atomu, které je značně menší než celý atom. Podle počtu α -částic, které prolétají folií bez odchylky, určil E. Rutherford velikost jádra atomu na řádově 10^{-14} až 10^{-15} m. Protože elektron je 1837x lehčí než atom vodíku, je elektronový obal atomu mnohem lehčí než celý atom, tedy většina hmoty atomu je soustředěna v atomovém jádře.

Nedostatky Rutherfordova modelu atomu

Rutherfordův model atomu předpokládal, že kolem kladně nabitého jádra krouží elektrony se záporným nábojem, a proto je nazýván také planetární model (elektrony obíhají jádro podobně jako planety kolem Slunce). Tento model ovšem měl jeden velký nedostatek – odporoval zákonům klasické fyziky. Elektron pohybující se po kružnici by měl (podle Maxwellovy teorie) vyzařovat spojitě elektromagnetické záření, tím by ztrácel kinetickou

energii, rychle by se přibližoval k jádru a asi za 10^{-10} sekundy by s ním měl splynout. Atom tvořený jádrem a obíhajícími elektrony by tedy musel být nestabilní. Nicméně atomy se chovají úplně opačně. Patří mezi nejstabilnější objekty, které známe, a vyzařují diskrétní (nespojité) optické záření. Dále Rutherfordův model nijak nevysvětloval přesnou zákonitost spektrálních čar emisního spektra vodíku popsanou Balmer-Rydbergovým vztahem ani emisní spektra ostatních prvků.

Dánský fyzik **N. Bohr** (1913) zavedl do pohybových zákonů klasické mechaniky Planckovu teorii a tím odstranil uvedené nedostatky Rutherfordova modelu atomu, např. stabilitu atomů. Proto se **Bohrův model** atomu nazývá také **první kvantově mechanický model atomu**.

Základem kvantové teorie vypracované M. Planckem (1900) je představa, že energie tělesa se může měnit jen v celistvých násobcích určitého energetického kvanta. Energetické kvantum ϵ je přímo úměrné frekvenci ν vysílaného záření (nepřímě úměrné jeho vlnové délce λ):

$$\epsilon = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

Při konstrukci modelu atomu vodíku s použitím Planckovy teorie formuloval Bohr základní postuláty, podle kterých se řídí změna energie elektronu v atomu a její výměna s okolím, např. že:

- Atom je stabilní soustava složená z kladně nabitého jádra a z elektronového obalu. V jádře je soustředěna téměř celá hmotnost atomu.
- Elektrony se mohou pohybovat kolem jádra atomu (bez vyzařování energie) jen po zcela určitých (stacionárních) drahách,
- Elektron vyzařuje nebo přijímá kvantum světla jen tehdy, přechází-li z jedné dráhy na druhou, atd.

Přednosti a nedostatky Bohrova modelu atomu

Přednosti: Model velmi dobře popisuje energetické hladiny elektronu v atomu vodíku, přechody mezi nimi a vysvětluje emisi a absorpci optického záření. Termíny „energetická hladina“, „základní a excitovaný stav“, „hlavní kvantové číslo“ byly zavedeny správně a lze je používat do dnešní doby. Dokonce i průměr atomu 10^{-10} m odpovídá skutečnosti.

Nedostatky: Bohrův model atomu je planetární, stejně jako Rutherfordův model a Maxwellova teorie předpovídá, že takový atom nemůže existovat. Kvantovací podmínka je aplikována dodatečně z důvodu, aby model odpovídal experimentálním údajům. Model atomu je „placatý“, a to je v rozporu se známými fakty, že atom má v základním stavu kulovou symetrii.

Z rozvoje dalších poznatků o vlastnostech atomu se ukázalo, že Bohrův model atomu nevyhovuje pro těžší prvky. Přitom upřesnění Bohrova modelu německým fyzikem A.

Sommerfeldem (1915) neodstranilo všechny nedostatky. **Sommerfeld** zavedl do Bohrova modelu představu eliptických drah elektronů, jež se stáčí podobně jako dráhy planet. Elektron tím vlastně obíhá kolem jádra atomu po drahách ve tvaru smyček.

Omezená platnost Bohrova-Sommerfeldova modelu atomu ukazovala, že kvantová teorie není schopna vysvětlit všechny vlastnosti elementárních částic atomu. Teprve další rozvoj vlnové mechaniky, založené na předpokladu, že každá pohybující se částice má i vlnový charakter, toto vysvětlení umožňuje.

Za základ vlnové mechaniky je považována hypotéza Louise de Broglie. **De Broglie** (1923) zobecnil poznatky o světle, které se v některých případech chová jako vlna, v jiných případech jako proud částic (fotonů), na elektrony, protony, neutrony atd. Když se foton o frekvenci ν pohybuje rychlostí světla c , má energii E :

$$E = mc^2$$

Tu můžeme zapsat též:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda, \text{ kde } \lambda \text{ je vlnová délka.}$$

Porovnáme-li oba zápisy téže energie, lze vyjádřit vlnovou délku jako:

$$\lambda = h / m \cdot c$$

De Broglie vyslovil předpoklad, že pohyb každé částice s hmotností m , pohybující se rychlostí v , je spojen s vlnou, jejíž délka je dána vztahem:

$$\lambda = h / m \cdot v$$

Délka de Broglievých (hmotových vln) je tím menší, čím větší je hmotnost částice a čím větší je její rychlost. Smělost této hypotézy vynikne, uvědomíme-li si, že v této době neexistoval žádný experimentální důkaz vlnové povahy částic. Platnost de Broglievovy hypotézy byla ověřena nejdříve ohybem elektronů v roce 1927 C. J. Davissonem a L. H. Germerem. Později byl vlnový charakter prokázán např. také u α částic, protonů, molekul vodíku (Demsler, Esterman, Stern, 1930) atd. Protože vlnová délka částic je nepřímo úměrná jejich hmotnosti (viz. de Broglieova rovnice) je zřejmé, že vlnová délka u těžších částic bude velmi malá; např. pro protony je 2000krát menší než pro elektrony.

Objevem dualistické povahy částic byla nahrazena – překonána mechanicky materialistická představa elementárních částic (korpuskulárních kuliček), kterou u elektronů předpokládal J. J. Thomson, E. Rutherford, I. N. Bohr a další. Z těchto důvodů musela být vytvořena **nová teorie, vlnová mechanika**, jež jejich chování vysvětluje. Používá k tomu matematický aparát. Obtížnost jejího pochopení spočívá v popisu takového chování částic, jež nelze přirovnat k ničemu z naší zkušenosti (zkušenost člověka je spojena výhradně s makroskopickými tělesy).

Nový přesnější výklad struktury atomu podal **E. Schrödinger** (1926) na základě prací de Broglieho. Schrödinger vyšel při sestavování vlnové rovnice z předpokladu, že pohyb každé částice lze popsat obecnou vlnovou rovnicí, přiřadíme-li částici vlnovou délku podle vztahu de Broglieho.

Schrödingerova rovnice pro daný atom má mnoho řešení. Každé toto řešení se nazývá vlnová funkce ψ a odpovídá určitému energetickému stavu atomu. Čtverec této vlnové funkce udává elektronovou hustotu neboli pravděpodobnost výskytu elektronu v prostoru.

Z dualistického charakteru elektronu odvodil německý fyzik **W. Heisenberg** r. 1926 důležitý vztah nazvaný princip neurčitosti (ve světě mikročástic je omezená přesnost současného určení polohy a rychlosti pohybující se částice; popř. energie a času pohybujícího se elektronu).

Elektronový obal

Obal je tvořen částicemi, které se nazývají elektrony a mají jednotkový záporný náboj. Jejich klidová hmotnost je přibližně 1840x menší než hmotnost protonu. Elektron má **dualistický charakter**, který se projevuje v tom, že elektron kromě svých korpuskulárních vlastností (hmotnost a elektrický náboj) má i vlastnost vlnění. V okolí jádra se elektrony vyskytují v tzv. orbitalech. **Orbital** je definován jako část prostoru v okolí jádra atomu, ve kterém se elektron vyskytuje s 95 % pravděpodobností.

Kvantová čísla

Stav elektronu v kterémkoliv atomu je určován 4 kvantovými čísly:

- ❖ Hlavním kvantovým číslem (n)
- ❖ Vedlejším kvantovým číslem (l)
- ❖ Magnetickým kvantovým číslem (m)
- ❖ Spinovým kvantovým číslem (s)

Hlavní kvantové číslo (n)

Elektrony se v elektronovém obalu nacházejí v několika hladinách (vrstvách), jejichž energie s rostoucí vzdáleností od jádra roste. K popisu hladiny, ve které se elektron nachází, slouží tzv. **hlavní kvantové číslo**. Hlavní kvantové číslo n rozhoduje o energii elektronu a rovněž o jeho vzdálenosti od jádra. Nabývá vždy kladných celočíselných hodnot (Tab. 1).

Tab. 1: Hlavní kvantové číslo (n)

n	1	2	3	4	5	6	7
vrstva	K	L	M	N	O	P	Q

Vedlejší kvantové číslo (l)

Vedlejší kvantové číslo společně s hlavním kvantovým číslem určuje energii elektronu a rozhoduje o tvaru orbitalu. Nabývá hodnot od 0 až po $n-1$. Př. pro $n = 1$ je $l=0$; pro $n=2$ je $l=0,1$.

Magnetické kvantové číslo (m)

Magnetické kvantové číslo (m) udává orientaci orbitalu v prostoru. Nabývá hodnot od $-l$ přes nulu do $+l$.

Spinové kvantové číslo (s)

Spinové kvantové číslo charakterizuje rotační impuls tzv. spin a nabývá hodnot $+1/2$ a $-1/2$.

Tab. 2: Kvantová čísla

n	l	m	s	počet elektronů/ Σ	
1 (K)	0 (s)	0	$\pm 1/2$	2	2
2 (L)	0 (s)	0	$\pm 1/2$	2	8
	1 (p)	-1;0;1	$\pm 1/2$	6	
3 (M)	0 (s)	0	$\pm 1/2$	2	18
	1 (p)	-1;0;1	$\pm 1/2$	6	
	2 (d)	-2;-1;0;1;2	$\pm 1/2$	10	
4 (N)	0 (s)	0	$\pm 1/2$	2	32
	1 (p)	-1;0;1	$\pm 1/2$	6	
	2 (d)	-2;-1;0;1;2	$\pm 1/2$	10	
	3 (f)	-3;-2;-1;0;1;2;3	$\pm 1/2$	14	

Tvary a prostorová orientace orbitalů

Má souvislost s vedlejším kvantovým číslem (l), které určuje tvar orbitalu.

$$l = 0$$

Orbital se označuje s, má tvar koule, jejíž poloměr se s rostoucí hodnotou n zvětšuje. Každá hladina (vrstva) elektronového obalu obsahuje pouze jeden orbital s ()

$$l = 1$$

Pro něj je charakteristické, že v každé hladině elektronového obalu jsou tři orbitály typu p.

Vyplývá to z počtu hodnot magnetického kvantového čísla ($m = -1,0,1$). Všechny tři orbitály mají stejnou energii, ale liší se prostorovou orientací. Takové orbitály se označují jako degenerované (mají

stejnou hodnotu hlavního a vedlejšího kvantového čísla (tedy stejnou energii) a liší se v čísle magnetickém).

$$l = 2$$

5 různých orbitalů typu d, takéž degenerované

--	--	--	--	--

$$l = 3$$

7 různých orbitalů typu f, degenerované

--	--	--	--	--	--	--

ZNÁZORŇOVÁNÍ ORBITALŮ

Pomocí prostorových tvarů je to velmi zdoluhavé a graficky náročné, proto byly zavedeny následující postupy:

a) zápis orbitalů pomocí rámečků

typ s (z angl. sharp)

--

Typ p (z angl. principal)

--	--	--

typ d (z angl. diffuse)

--	--	--	--	--

typ f (z angl. fundamental)

--	--	--	--	--	--	--

Jednotlivé elektrony se znázorňují pomocí šipek. Předpokladem je, že v jednom orbitalu jsou dva elektrony lišící se **spinem**. Tuto skutečnost lze zapsat dvěma opačně orientovanými šipkami umístěnými v rámečku, znázorňující daný orbital.

b) zápis orbitalů pomocí hlavního a vedlejšího kvantového čísla

Jednotlivé orbitály je možné zapsat s využitím hodnot hlavního a vedlejšího kvantového čísla. Hlavní kvantové číslo (n) se zapisuje velkou arabskou číslicí a za ní malým písmenem (s, p, d, f) vyznačí typ orbitalu, určený vedlejším kvantovým číslem (l) (Tab. 3). Počet elektronů se zapisuje pomocí exponentu. Př. $1s^2$ (čti „jedna es dva“) říká, že v orbitalu typu s ($l = 0$) první vrstvy se nachází 2 elektrony.

Počet elektronů

Hlavní kvantové číslo- $1s^2$ - vedlejší kvantové číslo

Tab. 3 Vedlejší kvantové číslo (l)

Vedlejší k. č. (l)	0	1	2	3
Typ orbitalu	s	p	d	f

PRAVIDLA PRO ZAPLŇOVÁNÍ ORBITALŮ ELEKTRONY

Pauliho princip vylučnosti

V jednom orbitalu mohou být maximálně dva elektrony, lišící se hodnotou spinového kvantového čísla.

Hundovo pravidlo

V degenerovaných orbitalech vznikají elektronové páry teprve po zaplnění každého orbitalu jedním elektronem. Všechny nespárované elektrony mají stejný spin. V tomto případě má systém nejnižší energii, a je proto nejstabilnější.

Pravidlo $n + l$

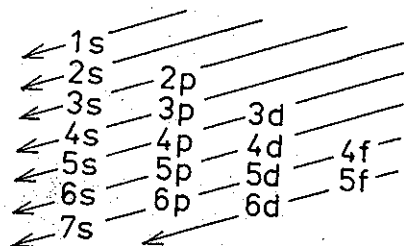
Orbitály s energií nižší se zaplňují elektrony dříve než orbitály s energií vyšší. Energie orbitalů se zvyšuje s rostoucí hodnotou součtu $n + l$. Jestliže mají dva různé orbitály stejný součet $n + l$ (například pro orbital $3s$ a $2p$ je součet $n + l$ roven 3), potom je rozhodující hodnota hlavního kvantového čísla. Orbital, jehož hodnota n je menší, má nižší energii a proto se zaplní elektrony dříve (v našem případě $2p$).

Výstavbový princip

Nyní na základě pravidla „ $n + l$ “ zapíšeme jednotlivé orbitály v pořadí, v jakém budou postupně zaplňovány elektrony:

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d

Energetické hladiny následující za sebou znázorňuje lehce zapamatovatelné schéma:



Je třeba pochopit, že výše uvedený zápis udává pouze pořadí, v jakém jsou orbitály 3d a 4s zaplňovány elektrony.

Dále platí:

- ❖ Počet orbitalů v každé vrstvě el. Obalu je dán vztahem n^2 (n je hodnota hlavního kvantového čísla)
- ❖ Maximální počet elektronů ve vrstvě určuje vztah $2n^2$ (n je hodnota hlavního kvantového čísla).

Excitované stavy atomů, vznik iontů

Výše uvedená pravidla (výstavbový princip, Pauliho princip, Hundovo pravidlo) o zaplňování orbitalů platí pro **základní stav atomu** – tj. stav s nejnižší energií. Jestliže atom pohltí určité množství energie, může dojít k vybuzení jednoho nebo více elektronů do energeticky bohatších orbitalů – tzv. **excitovaný stav**. U každého atomu může existovat velký počet excitovaných stavů. Pro vlastnosti prvků jsou nejdůležitější excitované stavy, mající vliv na vytváření chemických vazeb – tzv. valenční excitované stavy (tento stav je dále v textu značen * vpravo nahoře u značky prvku)

Př.: C	základní stav	C: [He]	2s ²	2p ²
	excitovaný stav	C*: [He]	2s ¹	2p ³

Pozn.: Při vytváření valenčních excitovaných stavů prvek excituje valenční elektrony do prázdných orbitalů valenční vrstvy (jejíž n je stejné jako n valenčních elektronů). U základních prvků do orbitalů, jejichž hodnota hlavního kvantového čísla n je totožná s číslem periody, v níž se daný prvek nachází.

Př.: Cl – prvek 3. periody, podle výstavbového principu má k dispozici ve valenční vrstvě orbitály 3s3p3d → možnost tří excitací valenčních elektronů do orbitalů 3d.

F – prvek 2. periody, podle výstavbového principu má k dispozici ve valenční vrstvě orbitály 2s a 2p (nemá žádný prázdný orbital ve valenční vrstvě). Nemůže excitovat valenční elektrony → netvoří valenční excitovaný stav.

U některých atomů existuje více valenčních excitovaných stavů:

U některých atomů existuje více valenčních excitovaných stavů:

Př.: S	základní stav	S: [Ne]	3s ²	3p ⁴	
	první excitovaný stav	S*: [Ne]	3s ²	3p ³	3d ¹
	druhý excitovaný stav	S**: [Ne]	3s ¹	3p ³	3d ²

Přijetím dostatečného množství energie může dojít k odtržení elektronu (popř. elektronů) od atomu → **vznik kationtu**

Ionizační energie – energie potřebná k odtržení valenčního elektronu od atomu. První ionizační energie – odtržení jednoho valenčního elektronu; druhá ionizační energie – odtržení druhého elektronu atd. Čím je hodnota ionizační energie nižší, tím je prvek reaktivnější (např. s-prvky). Jednotka je kJ/mol.

Jestliže atom přijme jeden, popř. více elektronů, energie se uvolňuje → **vznik aniontu**

Elektronová afinita – energie, která se uvolní při přijetí jednoho, popř. více elektronů atomem. Čím je hodnota elektronové afinity vyšší, tím je prvek víc elektronegativní (snadněji tvoří anionty) → vyšší reaktivita (např. F). Jednotka kJ/mol.

Elektronová konfigurace iontů

Na základě uvedených pravidel lze určit nejen elektronovou konfiguraci atomů, ale i iontů prvků. Př. počtu 10 elektronů přísluší konfigurace 1s²2s²2p⁶; tuto konfiguraci má elektroneutrální atom Ne, kationt Na⁺, aniont F⁻.

Zápisy elektronových konfigurací iontů:

${}_1\text{H}^-: 1s^2$ lze též napsat ${}_1\text{H}^-: ({}_2\text{He})$ ${}_9\text{F}^-: ({}_{10}\text{Ne})$ ${}_3\text{Li}^+: 2s^2$ ale též ${}_3\text{Li}^+: ({}_2\text{He})$

Teorie hybridizace

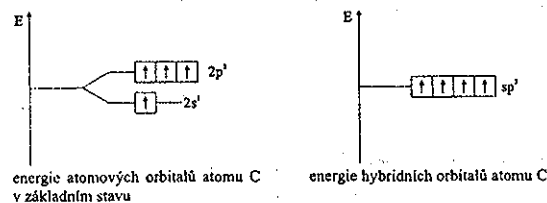
- Vysvětluje vznik energeticky rovnocenných kovalentních vazeb z energeticky rozdílných orbitalů
- Umožňuje předpovědět prostorové uspořádání atomů v molekule a tím celou řadu vlastností, např. polaritu molekul

Základní podmínkou stability sloučeniny je její energetický stav nejstabilnější struktura má minimální energetický obsah. Struktura sloučeniny v základním stavu musí být taková, aby odpudivé síly mezi vazebnými (popř. volnými) elektronovými páry byly minimální – tuto podmínku splňují **hybridní orbitály**.

Vznik hybridních orbitalů

Vznik chemických vazeb se může odvozovat od základního stavu atomu příslušného prvku (např. H₂O, CO, HCl), ale také od valenčního excitovaného stavu určitého atomu (např. v molekule CH₄ musí mít C-atom 4 nespárované elektrony, aby mohl vytvořit čtyři vazby – methan se odvozuje od valenčního excitovaného stavu C-atomu).

$\text{C:} [\text{He}]2s^2 2p^2$ základní stav
 $\text{C}^*: [\text{He}]2s^1 2p^3$ valenční excitovaný stav



Energie orbitalu 2s je menší než energie orbitalů 2p, pak by vazby vzniklé překryvem těchto čtyř energeticky rozdílných orbitalů nebyly rovnocenné (rozdílná hodnota vazebné energie, rozdílná délka vazeb). Experimentálně dokázáno, že všechny vazby jsou rovnocenné, jsou též stejně dlouhé, proto při vzniku vazeb musí mít i orbitály C – atomu (podílejí se na vzniku vazeb) stejné energie → došlo k **energetickému sjednocení různých atomových orbitalů tzv. HYBRIDIZACÍ**.

Vlastnosti hybridních orbitalů

Počet vzniklých hybridních orbitalů odpovídá počtu hybridizovaných orbitalů.

- Hybridní orbitály jsou v prostoru jinak orientovány než původní atomové orbitály (např. v molekule CH_4 svírají úhel $109^\circ 28'$, zatímco orbitály p pouze 90° , orbital s není prostorově orientován).
- Hybridní orbitály jsou větší než původní atomové orbitály
- Hybridní orbitály vytvářejí pevnější vazby než původní atomové orbitály, proto vzniklé sloučeniny jsou stabilnější. (Vznikem pevnějších vazeb se mimo jiné též snižuje nepříznivá energetická bilance přechodu atomu ze základního do valenčního excitovaného stavu).

Pravidla pro hybridizaci orbitalů

- Při vytvoření chemické vazby dochází k hybridizaci nejen orbitalů podílejících se na vzniku chemické vazby, ale i všech valenčních orbitalů, které obsahuje jeden elektron nebo elektronový pár
- Nehybridizují ty orbitály, které vytvářejí vazbu π

Pozn. Valenční excitovaný stav daného atomu nemusí být vždy shodný se stavem hybridním

Rozdělení hybridizace:

- ✓ Jednoduchá (hybridizují pouze orbitály s a p)
- ✓ Složená (hybridizují orbitály s, p a d)

Hybridizace:

- Ekvivalentní (všechny vazební partneři jsou stejní, př. SF_6)
- Neekvivalentní (po vytvoření všech chemických vazeb zůstávají ještě v hybridních orbitalech volné elektronové páry → nepravidelný prostorový tvar)

Neekvivalentní hybridizace sp^3 , např. v molekule NH_3 , 3 vazebné elektronové páry, jeden volný elektronový pár

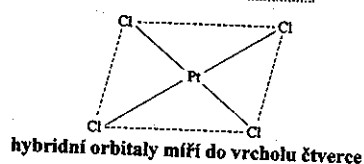
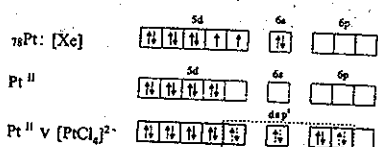
Volný elektronový pár dusíku způsobuje deformaci pravidelného čtyřstěnu projevující se změnou vazebného úhlu ze $109^\circ 28'$ na $106^\circ 45'$. Podobně dochází i k deformaci pravidelného čtyřstěnu v molekule vody; dva volné elektronové páry kyslíku způsobují změnu vazebného úhlu na $104^\circ 30'$.

B) Složená hybridizace

Kromě orbitalů s a p hybridizují i atomové orbitály d; má řadu specifických vlastností. Jednou z nich je, že na jejím vzniku se mohou podílet buď vnitřní, nebo vnější orbitály d. Jako vnitřní orbitály d označujeme takové orbitály d, jejichž hlavní kvantové číslo je o jedničku menší než hlavní kvantové číslo s a p orbitalů. U vnějších orbitalů d jsou hlavní kvantová čísla s, p, d orbitalů stejná.

Hybridizace dsp^2 (hybridní orbitály míří do vrcholu čtverce)

Př. $[PtCl_4]^{2-}$

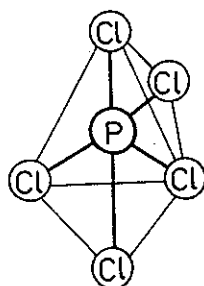
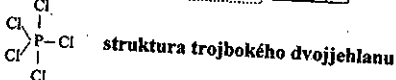
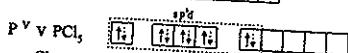
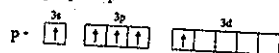


Hybridizace sp^3d (struktura trojbokého dvojjeblanu)

Př. PCl_5

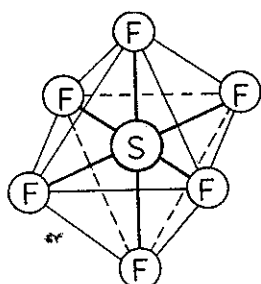
př.: PCl_5

15P: [Ne] $3s^2 3p^3$



Hybridizace sp^3d^2 (d^2sp^3) (struktura čtyřboký dvojjeblan)

Př. SF_6



prostorové uspořádání osmistěn (oktaedr)

Maturitní téma číslo 4 - Periodická soustava prvků (PSP)

S přibývajícím poznatky v oboru chemie se vědci snažili o určité systematické rozřazení nahromaděných znalostí o rostoucím počtu objevených prvků.

1789 Lavoisier: rozdělil prvky podle fyzikálních a chemických vlastností na kovy a nekovy

1818 Berzelius: uspořádal prvky na základě jejich chemické reaktivnosti v elektrochemickou soustavu: Soustava začínala draslíkem a končila kyslíkem

S rozvojem atomové a molekulové teorie byl dán základ ke klasifikaci prvků na základě jejich hmotnosti – v té době „atomové váhy“.

1817 Döbereiner: Atomová váha prostředního prvku triády se rovná přibližně aritmetickému průměru atomových vah krajních členů

	S	Se	Te
Ar:	32,06	78,96	127,61
Průměr:	-	79,59	-

Rovněž fyzikální a chemické vlastnosti středního prvku byly „průměrem vlastností“ obou krajních prvků. Döbereinerovi se však nepodařilo zařadit všechny tehdy známé prvky do určitých triád, proto bylo od tohoto uspořádání upuštěno.

1863 Newlands: seřadil prvky do řady stoupající atomové váhy; zjistil, že každý osmý prvek v této řadě má podobné vlastnosti...tzv. zákon oktáv

Li Be B C N O F Na Mg Al Si P S Cl K Ca...

Podobné prvky zařadil pod sebe. Vzhledem k zařazení některých prvků (např. Fe pod O a S; Mn k dusíku) bylo toto uspořádání odmítnuto.

1864 Mayer: vyjádřil graficky závislost objemu atomu na atomovém čísle prvku. U tohoto uspořádání nevynikne periodičnost jejich fyzikálních a chemických vlastností, dále zde bylo též chybné zařazení některých prvků.

1871: vyvrcholením všech těchto prací byla periodická soustava prvků **D. I. Mendělejeva**, která znamenala mezník ve vývoji chemie

Mendělejevův zákon: Fyzikální a chemické vlastnosti prvků a jejich chemických sloučenin jsou periodickou funkcí jejich atomových vah.

Význam Mendělejevova zákona:

- Poprvé byl zaveden určitý logický systém v třídění prvků, který umožňoval předvídat nejen určité další prvky, ale též jejich vlastnosti

Mendělejev seřadil prvky podle jejich vlastností a neváhal porušit pravidlo o rostoucí atomové váze. Výjimku tvořily tehdy tři dvojice prvků Ar – O, Co – Ni, Te – I. Tyto anomálie byly vysvětleny později až po objevení izotopů. Mendělejev vynechal v tabulce prázdná místa pro dosud neobjevené

prvky a na základě zákonitostí vyplývajících z této soustavy předpověděl i jejich fyzikální a chemické vlastnosti.

Např. ekabor (prvek mezi Ca a Ti), ekaaluminium a ekasilicium (prvky mezi Zn a As).

Teprve po 6-ti letech byl objeven ekabor (Ga)

Dále Mendělejev upřesnil atomové váhy některých prvků (Ce, Th, La)

Do PSP byly postupně zařazovány nově objevované prvky; podíl na tom úkolu měl i přítel Mendělejeva český chemik **Bohuslav Brauner**; navrhl např. zařadit další prvky vzácných zemin mezi cer a tantal, předpověděl v roce 1902 prvek o atomovém čísle 61.

Na základě atomového čísla (dnes protonové číslo) byl Mendělejevův periodický zákon upřesněn: **Vlastnosti prvků a jejich sloučenin jsou periodickou funkcí jejich protonového čísla.**

Úpravy periodické tabulky

1) krátká periodická tabulka

2) **Dlouhá periodická tabulka** (nepřechodné – základní – prvky jsou odděleny přechodnými prvky. Prvky jsou řazeny přesně v pořadí, jak se zaplňují elektrony jednotlivé orbitály)

3) **Velmi dlouhá periodická tabulka** (lanthanoidy a aktinoidy jsou včleněny přímo do tabulky)

Poznámka: první Mendělejevova periodická tabulka prvků z roku 1869 svým tvarem spíše připomínala spíš dlouhou periodickou tabulku.

Charakteristika dlouhé periodické tabulky

- Tabulka je rozdělena na části, kde se zaplňují orbitály s, p, d, f
- Prvky jsou seřazeny do sedmi vodorovných řad, tzv. period, a 18 svislých sloupců, tzv. skupin
- Každá perioda začíná zaplňováním orbitalů s o hlavním kvantovém čísle rovném číslu periody a je zakončena úplným obsazením orbitalů p (elektronovou konfigurací vzácného plynu).

	konfigurace prvků	počet prvků v periodě
1. perioda	$1s^1 1s^2$	2
2. perioda	$2s^1 2p^0 - 2s^2 2p^6$	8
3. perioda	$3s^1 3p^0 - 3s^2 3p^6$	8
4. perioda	$4s^1 3d^0 4p^0 - 4s^2 3d^{10} 4p^6$	18
5. perioda	$5s^1 4d^0 5p^0 - 5s^2 4d^{10} 5p^6$	18
6. perioda	$6s^1 4f^0 5d^0 6p^0 - 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	32

- Prvky analogických vlastností jsou zařazeny pod sebou a vytvářejí tak svislé skupiny (sloupce či grupy). Atomy prvků umístěných pod sebou mají analogickou stavbu elektronového obalu. **Prvky nepřechodné (základní)** jsou umístěny v hlavních skupinách, **prvky přechodné** jsou umístěny ve skupinách vedlejších.

Hlavní a vedlejší skupiny periodické tabulky prvků – přechodné a nepřechodné prvky

[illegible]

Číslování jednotlivých skupin a rozdělení na skupiny A a B je uvedeno v tabulce. Sloupce se číslují zleva arabskými číslicemi 1 – 7, k nim se připojuje písmeno A, do 8. skupiny zahrnujeme trojici sloupců a označení A se obvykle vynechává. Další skupiny číslujeme znovu 1 – 7 a připojujeme symbol B. Skupinu vzácných plynů označujeme O. Z tabulky je též patrné, že B, Al a C, Si patřící do skupiny A přesouváme do oblasti prvků zaplňujících orbitály p. Některé skupiny mají vžitě triviální názvy.

Základní prvky: valenční elektrony jsou umístěny v orbitalech ns a np , kde n je číslo periody, v níž je prvek umístěn

Valenční elektrony prvků můžeme určit ze zápisu jejich elektronové konfigurace pomocí nejbližšího předcházejícího vzácného plynu. Valenční elektrony má atom prvku umístěny maximálně ve dvou

typech orbitalů navíc oproti elektronové konfiguraci předcházejícího vzácného plynu. Má-li prvek takové elektrony ve třech typech orbitalů, např. $4d5s5p$, pak mezi ně počítáme pouze elektrony z posledních dvou typů orbitalů – tedy z orbitalů $5s$ a $5p$.

The image contains two periodic tables. The left table is a standard periodic table with groups labeled 1A through 8, and various element groups like alkali metals, alkaline earth metals, transition metals, etc. The right table is a schematic periodic table with groups labeled Ia through VIIa, and regions labeled KOVY (metals) and NEKOVY (non-metals).

Rozdělení periodické tabulky prvků na skupiny A a B – triviální názvy skupin

Obecné vlastnosti prvků vyplývající z jejich elektronové konfigurace

1. Velikost atomu

Tzv. atomový poloměr je $10^4 - 10^5$ krát větší než poloměr atomového jádra. Z dualistické povahy elektronů vyplývá, že atom nemá ostře ohraničený povrch, ale difuzní. Proto musí být velikost atomového poloměru určena ze vzdálenosti mezi atomy. **Atomový poloměr je roven polovině naměřené mezijaderné vzdálenosti.** Na velikosti atomů mají primární vliv přitažlivé síly mezi atomovým jádrem a vnějšími elektrony.

Velikost atomu se mění s: a) pozitivním nábojem atomového jádra (počtem protonů)

b) počtem obsazených slupek atomu elektrony

Z výše uvedených důvodů plyne:

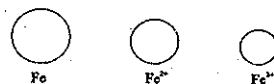
- Velikost atomů v dané periodě se zmenšuje s rostoucím Z s výjimkou vzácných plynů
- Velikost atomů v hlavní skupině se zvětšuje s rostoucím Z

Poznámka: Platí pro atomy základních prvků, neboť jejich elektronové konfigurace valenčních elektronů je až na hodnotu hlavního kvantového čísla stejná.

2. Velikost iontů

Poloměr kationtu je menší a aniontu větší než poloměr atomu, z něhož tyto ionty vznikají. Poloměr kationtu, který je odvozen od daného atomu, se zmenšuje s jeho rostoucím nábojem.

V dané skupině základních prvků s rostoucím Z se zvětšuje i poloměr aniontu. V dané periodě základních prvků s rostoucím Z se zmenšuje poloměr aniontu.



3. Elektropozitivní a elektronegativní charakter prvků

Elektropozitivnější bude prvek tím víc, čím méně se liší jeho elektronová konfigurace od konfigurace předcházejícího vzácného plynu a čím má větší atomový poloměr. Nejelektropozitivnější jsou alkalické kovy a z nich nejvčetnější je cesium (neuvažujeme-li francium).

Elektronegativnější prvek bude tím víc, čím méně se liší jeho elektronová konfigurace od konfigurace následujícího vzácného vzácného plynu a čím je jeho atomový poloměr menší.

Prvek je kovem, jestliže počet elektronů jeho nejvyšších zaplněných orbitalů (této hlavního i vedlejšího kvantového čísla) je roven číslu periody, do níž prvek patří nebo je menší.

4. Ionizační energie a elektronová afinita

Ionizační energie: energie, kterou je nutno dodat k odtržení elektronu od atomu. Aby došlo k odtržení elektronu z jeho elektronového obalu, musí se překonat přitažlivá síla mezi jádrem a elektronem. Protože velikost přitažlivé síly klesá s rostoucí vzdáleností elektronu od jádra, je zřejmé, že hodnota ionizační energie bude záviset na atomovém poloměru daného prvku.

Ionizační energie v dané skupině klesá s rostoucím Z (zvyšuje se atomový poloměr)

V dané periodě s rostoucím Z se zvyšuje ionizační energie (zmenšuje se atomový poloměr).

Hodnota ionizační energie má vliv na reaktivitu daného prvku. Čím je hodnota ionizační energie menší, tím je daný prvek reaktivnější (za předpokladu, že se jedná o vznik iontových sloučenin), protože může snáze odštěpit valenční elektron.

Elektronová afinita: energie, která se uvolní, jestliže atom přijme elektron. Na velikost hodnoty elektronové afinity mají vliv tyto faktory:

- velikost atomového poloměru
 - množství přijatých elektronů atomem
 - stabilita elektronové konfigurace vzniklého aniontu
- ad a) s rostoucí Z základního prvku v dané skupině klesá hodnota elektronové afinity
- ad b) snadněji se tvoří aniont X^{-I} než X^{-II} (k připoutání druhého elektronu je nutné překonat odpudivé síly aniontu $X^{-I} + e^{-} \rightarrow X^{-II}$)
- ad c) porovnáme-li velikost první elektronové afinity u dusíku, kyslíku a fluoru, zjistíme, že nejvyšší je u fluoru (přijmutím $1 e^{-}$ se na F vytvoří velmi stabilní elektronová konfigurace vzácného plynu).

V dané periodě s rostoucím Z stoupá hodnota elektronové afinity příslušného prvku.

5. Elektronegativita

Je to míra schopnosti atomu přitahovat elektrony sdílené s jiným atomem

Závěry vyplývající z hodnot elektronegativit:

- a) v hlavních skupinách PSP klesají hodnoty elektronegativit s rostoucím Z (zvyšuje se elektropozitivní, kovový charakter prvku)
- b) v periodách základních prvků stoupá hodnota elektronegativity s rostoucím Z (klesá kovový charakter, zvyšuje se charakter elektronegativní).
- c) z hodnot elektronegativit prvků ve sloučenině lze určit oxidační číslo prvků, a tím i správný název; např. OF_2 – difluorid kyslíku, nikoliv oxid fluorný
- d) z velikosti hodnot elektronegativit středového atomu oxokyselin stejného obecného vzorce lze usuzovat na jejich kyselost; s rostoucí elektronegativitou středového atomu dochází k větší polarizaci vazby $\text{O} - \text{H}$; tzn. k snadnějšímu odštěpení H^+ (např. HClO je silnější kyselina než HIO)
- e) prvky o vysoké elektronegativitě a malém atomovém poloměru (O, N, F) tvoří s vodíkem vodíkové můstky, které zapříčiňují vyšší bod varu, rozpustnost ve vodě, atd.
- f) hodnoty elektronegativit navzájem vázaných prvků určují charakter chemické vazby

6. Hustoty prvků

Závisí na atomovém poloměru, relativní atomové hmotnosti, krystalovém uspořádání. Nejvyšší hustoty jsou u přechodných prvků, které mají malý atomový poloměr a nejtěsnější krystalové uspořádání.

7. Teploty tání

- a) většina kovů a polokovů má vyšší teploty tání než 0°C (Na, Mn, Cu)
- b) pouze několik málo (většinou nekovových prvků) má nižší bod tání než 0°C (H_2 , O_2 , N_2)
- c) většina prvků je tedy za normálních podmínek v pevném skupenství, několik málo v plynném stavu a pouze dva v kapalném (Hg , Br_2)

Teploty tání závisí na druhu a pevnosti vazeb mezi atomy prvků, typu krystalové mřížky.

Pevnost kovové vazby závisí převážně na:

- a) počtu valenčních elektronů příslušného prvku
- b) velikosti atomového poloměru
- c) stability elektronové konfigurace

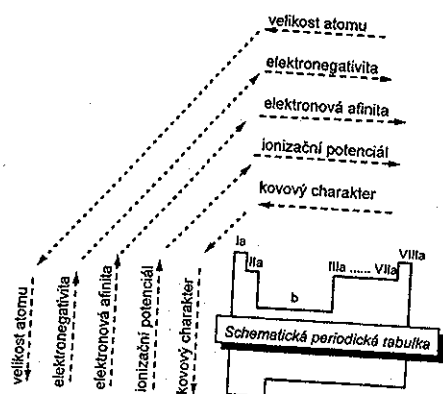
Z výše uvedených faktorů např. vyplývá:

A) alkalické kovy mají vyšší teplotu tání než kovy alkalických zemin (alkalické kovy mají pouze 1 valenční elektron a větší atomové poloměry)

B) prvky skupiny Zn mají vzhledem k ostatním přechodným kovům nízké teploty tání (stabilní elektronová konfigurace $(n-1)d^{10}ns^2$)

C) většina prvků, mezi jejichž molekulami existují van der Waalsovy síly jsou za normálních podmínek plynné a mají nízké teploty tání, např. He ($-269,8\text{ }^{\circ}\text{C}$) má nižší teplotu tání než Rn ($-71\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Poznámka: Pevnost van der Waalsových sil se zvyšuje s rostoucím protonovým číslem prvků, čím jsou pevnější van der Waalsovy síly, tím jsou body tání vyšší.



obr. 4-6 Vývojové tendence významných atomových charakteristik v periodickém systému.

8. Vlastnosti sloučenin

Jestliže se v PSP periodicky mění některé fyzikální a chemické vlastnosti prvků (je zřejmé, že se budou periodicky měnit i vlastnosti jejich sloučenin). Vlastnosti sloučenin jsou závislé na charakteru vazeb ve sloučenině. Např. **sloučeniny mají tím víc iontový charakter, čím jsou prvky v PSP více vzdáleny** (př. KF); charakter vazeb ve sloučenině závisí na hodnotě elektronegativit prvků (např. NaOH je slabší bázi než KOH)

Oxidy: patří mezi nejznámější sloučeniny prvků, existují téměř od všech prvků. Na charakter vazby mezi kyslíkem příslušným prvkem můžeme usuzovat z velikosti částečného (parciálního) náboje na atomu kyslíku. Ve všech oxidech má kyslík částečný záporný náboj; čím vyšší je absolutní hodnota náboje, tím více bude převažovat iontový charakter vazebných sil. Z charakteru vazebných sil usuzujeme na některé fyzikální a chemické vlastnosti, krystalovou strukturu. Např. kovalentní oxidy (CO_2), vytvářejí molekulové krystaly; oxidy typu MO krystalují převážně v mřížce NaCl apod.

O acidobazických vlastnostech oxidů rozhoduje parciální náboj na atomu kyslíku. Zásaditý charakter mají ty oxidy, jejichž kyslíkový aniont má vyšší záporný částečný náboj, má větší schopnost být donorem elektronového páru při acidobazických dějích.

Například:

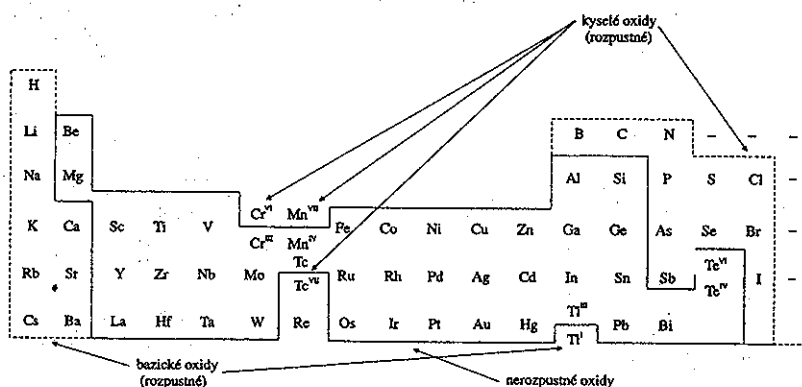
- všechny oxidy alkalických kovů mají silně zásaditý charakter, s vodou poskytují silné hydroxidy, jejichž bazicita stoupá s rostoucím Z (zvyšuje se parciální náboj)
- tvoří-li přechodný prvek více oxidů, pak oxid ve vyšším oxidačním čísle má nižší parciální náboj než oxid s nižším oxidačním číslem

oxid	MnO	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	Mn ₂ O ₇
parciální náboj	-0,41	-0,34	-0,29	-0,20
charakter	zásaditý		amfoterní	kyselé

S rostoucím počtem atomů kyslíku dochází ke zvyšování částečného kladného náboje středového atomu. Proto se **kyselé charakter oxidů zvyšuje s rostoucím počtem atomů kyslíku v molekule oxidu**. Všechny oxidy mohou působit jako oxidační činidla. Jako redukční činidla působí pouze ty, v nichž prvek není v nejvyšším oxidačním čísle. (FeO, SnO)

Rozpustnost anorganických látek ve vodě

- oxidy:** většina oxidů je nerozpustná s výjimkou oxidů alkalických kovů, alkalických zemin a většiny oxidů nekovů. Lze říci: ve vodě rozpustné jsou silně kyselé a silně bazické oxidy, nerozpustné jsou oxidy s nevýraznými acidobazickými vlastnostmi.



- Hydroxidy:** oblast nerozpustných hydroxidů v PSP se téměř shoduje s oblastí nerozpustných oxidů; tzn. **ve vodě rozpustné jsou silně bazické hydroxidy**

konfigurace elektronové osmnáctky tzn. pseudovzácného plynu ($ns^2np^6nd^{10}$) a konfigurace elektronové dvacítky a inertním elektronovým párem [$ns^2np^6nd^{10}(n+1)s^2$]

Konfigurace vzácného plynu, konfigurace pseudovzácného plynu

Maximální kladné oxidační číslo prvku: souvisí s jeho postavením v PSP a shoduje se s číslem sloupce, v němž prvek leží. Dosažení těchto oxidačních čísel je u prvků skupin A spojeno se vznikem konfigurace vzácného plynu, u prvků skupin B se vznikem elektronové osmnáctky. Výjimky existují např. u kyslíku (6B), některých halogenů (7B) a u prvků 8. skupiny. Max. oxidační stavy u některých z těchto prvků jsou nižší, kyslík neochotně tvoří kladné oxidační číslo; F má ve všech sloučeninách jen záporné oxidační číslo; u většiny vzácných plynů se nepodařilo připravit sloučeniny, v nichž by byly vzácné plyny v oxidačním čísle VIII. Výjimku tvoří i vyšší maximální kladné oxidační čísla než je číslo skupiny – Cu^{II} , Cu^{III} , Ag^{III} , Au^{III} .

Maximální záporné oxidační číslo prvku: hodnotu čísla určíme jako rozdíl 8 – číslo skupiny (např. prvky 7B: 8-7 → oxidační číslo je – I). Vzniklé ionty mají konfiguraci následujícího vzácného plynu, ...

Konfigurace elektronové dvacítky: další možnost stabilizace atomů prvků elektronová dvacítká s tzv. inertním elektronovým párem $ns^2np^6nd^{10}(n+1)s^2$

Dochází k ní u některých prvků skupiny B ležících ve 4., 5. a 6. Periodě

Prvky skupiny 3B dosáhnou oxidačního čísla I

Prvky skupiny 4B dosáhnou oxidačního čísla II

Prvky skupiny 5B dosáhnou oxidačního čísla III

Prvky skupiny 6B dosáhnou oxidačního čísla IV

Prvky skupiny 7B dosáhnou oxidačního čísla V

Stabilizace elektronové dvacítky stoupá se vzrůstem Z ve sloupcích PSP a je tím vyšší, čím vyšší je číslo skupiny.

Např.

dvacítká		osmnáctka
Ge^{II}	<	Ge^{IV}
Sn^{II}	≈	Sn^{IV}
Pb^{II}	>	Pb^{IV}

Pro přechodné prvky je charakteristický větší počet oxidačních čísel. Lze formulovat hrubé pravidlo: stabilita vyšších oxidačních stavů vzrůstá s rostoucím Z ; WO_4^{2-} je stálejší než CrO_4^{2-} ; u nižších oxidačních stavů je tomu právě naopak Cr^{III} jsou stálejší než W^{III} .

Ve sloupcích PSP se projevuje tzv. sekundární periodicitu. Pozorujeme, že prvky periody $(n+2)$ jsou obdobou prvků periody n ; tedy chemické vlastnosti prvků stojících ve sloupci ob jedno místo jsou velmi blízké. Např. trojice prvků Cl, Br, I – běžně existují ClO_4^- , IO_4^- , velmi nestálý je aniont BrO_4^- .

The diagram shows the periodic table with electron configurations indicated by arrows. The main table includes elements from H to Rn. The lanthanide and actinide series are shown separately below the main table. Arrows point to the configurations ns^2np^4 , $ns^2np^6d^8$, and ns^2np^6 . A separate section on the right shows the configuration $ns^2np^6d^8(n+1)s^2$ and a note about the irregularity of the electron configuration for the lanthanide and actinide series.

Mnemotechnické pomůcky pro zapamatování si periodické tabulky prvků

Vodorovné řady:

1. He – He
2. Líbaľ Bedřich Boženu Celou Nahou O Fuj Nestydo

Svislé řady A:

1. Hanu Líbaľ Na Kolínka Robustní Cestář Franta
2. Běžela Magda Caňonem Srazilá Banán Ramenem
3. Byl Aljoša Gagarin Indická Tlama?
4. Co Si Germáni Snědli Pak bledli
5. Náš Pan Asistent Sbalil Biletářku
6. O Slečno Sejměte Též Podprsenku
7. Fikaní Chlapíci Brousili Italům Antény
8. Herbert Nechce Armádní Krasavici Xénii Ranit

Svislé řady B:

- 3B. Scotland Yard Lapil Anglického Cestáře
- 4B. Tisíce Zrzavých Hafanů Thoria
- 5B. V Niobii Taví Protaktinium

6B. Cromagnonci Mořili Waldemara

7B. Mnohá Technika Rezaví

8-10B. Ferina Cobalt Ničí

Rumem Rozohněn Podstavec

Osamělý Irský Planetolet

1B. Cucej Agave Aurelie

2B. Znovu Cadí Hydrargyrum (Rtuť)

Lanthanoidy:

Laciné Ceny Prasat Nedovolily Prometheovi Sméstí Europu Gdýž Théby Dýchaly Horkou
Erotikou Tmavými Ybiškovými Loukami

Aktinoidy:

Osmdesát devět Activních Thébanů Páchalo Ukrutné Nepřístojnosti Půjčující Americký Camýk
Bokakotorskému Calífovi Esteticky Formující Mladého Noblemana Laworovicou