

## Część I

# BUDOWA MATERII

# BUDOWA RDZENI ATOMOWYCH

## A. Wykład

### 1.1. Wstępne wiadomości o budowie materii

W swym najszerszym, filozoficznym znaczeniu, termin „materia” określa jedyne tworzywo całego otaczającego nas świata, stanowiące przedmiot badań nauk przyrodniczych.

Przystępując do omówienia struktury materii w zakresie tzw. układów chemicznych, należy sprecyzować przedziały wartości najistotniejszych parametrów (wymiary rozpatrywanych układów oraz warunki ciśnienia i temperatury), w ramach których będziemy prowadzili nasze rozważania.

Najbardziej rzucającą się w oczy cechą strukturalną wszelkich układów materialnych, niezależnie od ich wymiarów, jest wielostopniowa ziarnistość budowy. Rozpatrzmy to zagadnienie w całym dotychczas poznanym obszarze układów materialnych. Weźmy jakieś ciało, którego wymiary są zbliżone do wymiarów człowieka, np. bryłę granitu. Tego rodzaju układy, trochę większe i trochę mniejsze, wraz z substancjami ciekłymi i gazowymi, są elementami ziarnistej budowy globu ziemskiego — układu o średnicy rzędu  $10^7$  m. Glob ziemski z kolei, razem z innymi planetami i planetoidami a także z pyłem kosmicznym, tworzy ziarniście zbudowany większy układ materialny — układ planetarny systemu słonecznego. System słoneczny jest częścią składową Galaktyki, która łącznie z rozmieszczonymi w znacznych odległościach od siebie innymi galaktykami tworzy jedną z gromad galaktyk, będącą elementem budowy mało poznanego, jeszcze większego układu, zwanego Wszechświatem.

Powracając do naszej bryły granitu stwierdzimy, że i on jest zbudowany w sposób ziarnisty i składa się z większych i mniejszych zrosniętych z sobą kryształów związków chemicznych. Pojedynczy kryształ, wchodzący w skład granitu, wydaje się być, na pierwszy rzut oka, w sposób ciągły i jednorodny wypełniony materią. Można jednak wykazać wieloma metodami, badając np. dyfrakcję promieni  $X$ , że i on składa się z elementów drobniejszych — drobin związków chemicznych zbudowanych z atomów — cząstek o wymiarach  $10^{-10}$  m. Stosunkowo łatwo można dzisiaj uzasadnić, że i atomy są zbudowane w sposób nieciągły i składają się z jądra atomowego i otaczającej je powłoki elektronowej. Zjawiska promieniotwórczości naturalnej świadczą o ziarnistej budowie jąder atomowych, które są zbudowane przede wszystkim z protonów i neutronów. Cząstki te, zwane nukleonami, nie są kresem podziału materii i ostatnimi czasy wykazano ziarnistość ich budowy.

Rozważaliśmy tu zagadnienie ziarnistej budowy materii w całym obejmowanym dziś przez naukę obszarze. Zainteresowania chemiczne są związane oczywiście jedynie z pewnymi fragmentami przedstawionych struktur, od budowy atomu rozpoczynając, a na tzw. chemicznych układach makroskopowych kończąc. Przykładem takiego makroskopowego złożonego ciała chemicznego jest właśnie rozpatrywany granit.

Wielostopniowość struktury chemicznego układu makroskopowego jest związana z temperaturą i ciśnieniem. Ustalając ciśnienie na wartości ciśnienia atmosferycznego, zastanówmy się nad zależnością struktury układów makroskopowych od temperatury.

W temperaturach rzędu milionów stopni występuje możliwość trwałego istnienia tzw. *cząstek elementarnych*: protonów, neutronów, elektronów itp., i w tych warunkach układ makroskopowy może być bezpośrednio zbudowany z tych cząstek. W tychże temperaturach mogą się również tworzyć najprostsze jądra atomowe, które są zespołami kilku protonów i neutronów. Dodatkowo naładowane jądra atomowe wraz ze swobodnymi elektronami mogą stać się bezpośrednimi składnikami budowy układów makroskopowych. Ziarnista struktura makroukładu jest wówczas dwustopniowa, *cząstki elementarne* tworzą *jądra atomowe*, a te wraz z elektronami — *układ makroskopowy*. Obniżanie temperatury sprzyja powstawaniu *rdzeni atomowych*, tj. powiązanych układów jądro-elektrony, obdarzonych najczęściej dodatnim ładunkiem elektrycznym.

W temperaturach rzędu dziesiątków tysięcy stopni zaczynają się pojawiać drobiny prostych połączeń chemicznych. Układ makroskopowy w tych warunkach ma strukturę trójstopniową, *cząstki elementarne* składają się na *rdzenie atomowe*, które wchodzi w skład *prostych drobin związków chemicznych*. Obniżenie temperatury poniżej tysiąca stopni sprzyja dalszej komplikacji struktury związanej z możliwością powstania *złożonych drobin związków chemicznych*. Można w nich wyodrębnić elementy składowe w postaci drobin prostych, zbudowanych z rdzeni atomowych, w skład których wchodzi otoczone elektronami jądra atomowe zbudowane z protonów i neutronów. Układ makroskopowy ma w takiej sytuacji strukturę czterostopniową: *cząstki elementarne* (nukleony i elektrony) → *rdzenie atomowe* → *drobiny proste* → *drobiny złożone* → *układ makro*.

I wreszcie, w temperaturach nieco wyższych od temperatury topnienia wody, mogą tworzyć się układy jeszcze bardziej skomplikowane — podstawowe elementy żywej materii. W takich warunkach układ makroskopowy może mieć budowę pięciostopniową. Nasze rozważania w zakresie struktur chemicznych będziemy prowadzić właśnie w tym najbardziej skomplikowanym obszarze.

Aby rozważać budowę cząstek elementarnych, rdzeni atomowych i drobin, należy wprowadzić jednostki, za pomocą których można by je wygodnie opisywać.

Za *jednostkę masy* przyjęto  $1/12$  część masy izotopu węgla  $^{12}\text{C}$ , oznaczając ją literami j.m.a. (*jednostka masy atomowej*):

$$1 \text{ j.m.a.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

W tej skali masa najważniejszych cząstek elementarnych zamyka się w granicach od  $5 \cdot 10^{-4}$  do 1 j.m.a. Masy pojedynczych atomów nie przekraczają 260 j.m.a., a masy prostszych drobin — kilkuset j.m.a.

Za *jednostkę długości* w skali elementarnej przyjęto pochodną metra, zwaną *angstre-mem*:

$$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$$

Średnice atomów są rzędu  $1 \text{ \AA}$ , podczas gdy średnice jąder atomowych są rzędu  $10^{-5} \text{ \AA}$ . Równocześnie wygodnie można wyrażać za pomocą tej jednostki odległości między atomami w drobinach związków chemicznych, wynoszące jeden lub kilka angstromów.

Za *jednostkę energii* w skali elementarnej przyjęto energię kinetyczną, jaką uzyskuje elektron w próżni pod wpływem pola przyspieszającego o różnicy potencjałów wynoszącej  $1 \text{ V}$ . Jednostka ta nosi nazwę *elektronowolta*:

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Elektronowolt jest dostosowany do wyrażania zmian energetycznych towarzyszących łączeniu się i rozłączaniu atomów, wynoszących kilka elektronowoltów.

Za *jednostkę ładunku elektrycznego* obrano ładunek jednego elektronu — *ładunek elementarny*:

$$1 e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Tak obrana jednostka ładunku pozwala na wygodne wyrażanie zarówno nabożów cząstek elementarnych (obdarzonych zawsze co najwyżej jednym ładunkiem elementarnym) oraz ładunków jąder atomowych, jak i tzw. jonów.

Określiwszy w ten sposób obszar naszych zainteresowań budową materii i wprowadziwszy dogodne jednostki do opisu tzw. świata elementarnego (świata atomów i cząstek), rozpoczniemy nasz wykład od omówienia cząstek elementarnych i ich budowy, a następnie przedstawimy strukturę rdzeni atomowych, by przejść z kolei do bardziej złożonych układów, jakimi są proste drobiny. Omówimy wreszcie budowę drobin złożonych i na zakończenie przedstawimy struktury tzw. chemicznych układów makroskopowych, które są głównym obiektem badań chemii.

## 1.2. Cząstki elementarne

Definicja cząstek elementarnych była przed laty sformułowana stosunkowo prosto. Uważano je za najmniejsze elementy budowy materii, które nie mają już subtelnej struktury i stanowią kres podziału materii. Od dłuższego jednak czasu wiadomo, że cząstki elementarne są zbudowane w sposób ziarnisty, aczkolwiek nie można opisać dokładnie ich właściwości jako wynikających z cech elementów składowych. Na przykład masa cząstek elementarnych odbiega często w sposób zasadniczy od mas tworzących je elementów. Dzięki temu (zapewne jedynie przez okres czasu, który nas dzieli od dokładnego poznania szczegółów ich budowy) można określić cząstki elementarne jako te najdrobniejsze elementy strukturalne, których nie można opisać ściśle na podstawie ich subtelnej budowy.

Obecnie znamy ponad czterdzieści rodzajów cząstek elementarnych i dzielimy je na cztery grupy: 1) *fotony*  $h\nu$  — kwanty promieniowania elektromagnetycznego, 2) *leptony*, do których należą *neutrino*  $\nu$ , *elektrony*  $e$  oraz tzw. *mezony*  $\mu$ , 3) *mezony*, wśród których wyróżniamy: *mezony*  $\pi$ , *mezony*  $K$  i *mezony*  $\eta$  oraz 4) *bariony*, do których zaliczamy *nukleony*, a wśród nich *protony*  $p$ , *neutrony*  $n$  i *hiperony*  $\Sigma$ ,  $\Xi$ ,  $\Lambda$  i  $\Omega$ . Dziedzina cząstek elementarnych rozwija się bardzo szybko i niewątpliwie — gdy pisane tu słowa dotrą do czytelnika — zostaną poznane jeszcze inne cząstki tego rodzaju.

Znaczenie poszczególnych cząstek elementarnych jako elementów struktury jąder ato-

mowych, atomów i drobin związków chemicznych nie zostało jeszcze szczegółowo poznane. Wydaje się, że zaledwie nieliczne z nich są konieczne do przedstawienia budowy bardziej złożonych układów materialnych. Należą do nich fotony, neutrina, elektrony, mezony  $\pi$ , neutrony oraz protony, odznaczające się (za wyjątkiem mezonów  $\pi$ ) znaczną trwałością. Rola pozostałych cząstek elementarnych, o bardzo krótkich zresztą czasach istnienia ( $10^{-10}$ – $10^{-20}$  s), nie została dotychczas wyjaśniona. W związku z tym omówimy bardziej szczegółowo tylko właściwości wymienionych wyżej tzw. *koniecznych cząstek elementarnych*.

Warto na początku zwrócić uwagę na fakt, iż z reguły danemu rodzajowi cząstek elementarnych odpowiada określony rodzaj tzw. *antycząstek*, różniących się jedynie znakiem ładunku elektrycznego lub zwrotem momentu magnetycznego. Na przykład ujemnie naładowany elektron stanowi cząstkę, której odpowiada antycząstka — elektron dodatni. Elektrycznie obojętnemu neutronowi odpowiada antycząstka o przeciwnym zwrocie momentu magnetycznego — antyneutron itd. Jedynie fotony, od których rozpoczniemy przegląd koniecznych cząstek elementarnych, nie mają — jak się wydaje — swego odpowiednika — antyfotonu.

*Foton* jest najmniejszą porcją energii promienistej, której wartość zależy od długości fali (czy też częstości drgań) promieniowania. Energia fotonu  $E$  jest równa:

$$E = h \frac{c}{\lambda} = h\nu$$

gdzie:  $h$  jest stałą Plancka równą  $6,6256 \cdot 10^{-34}$  J · s,  $c$  — prędkością światła,  $\lambda$  — długością fali,  $\nu$  — częstością drgań ( $h\nu$  jest często stosowanym symbolem kwantu). Z wzoru tego wynika, iż energia kwantu promieniowania zależy od długości fali (jeśli szybkość światła uznamy za wartość stałą, co jest słuszne w przypadku próżni).

Promieniowanie elektromagnetyczne dzielimy zwyczajowo, w zależności od zakresu długości fal (energii kwantów), na:

— *promieniowanie kosmiczne* ( $\lambda < 0,01$  Å) powstające w bliżej nieokreślony sposób w przestrzeni kosmicznej;

— *promieniowanie  $\gamma$*  ( $0,01 < \lambda < 1$  Å) powstające jako skutek zmian stanów energetycznych cząstek elementarnych wchodzących w skład jądra atomowego;

— *promieniowanie rentgenowskie X* ( $1 < \lambda < 500$  Å) emitowane podczas zmniejszania stanu energetycznego elektronów położonych w atomie w niewielkiej odległości od jądra;

— *promieniowanie nadfioletowe uV* ( $500 < \lambda < 4000$  Å) powstające jako skutek zmian stanów energetycznych zewnętrznych elektronów w atomie;

— *promieniowanie widzialne* ( $4000 < \lambda < 8000$  Å) powstające jako skutek zmian stanów energetycznych zewnętrznych elektronów w atomie;

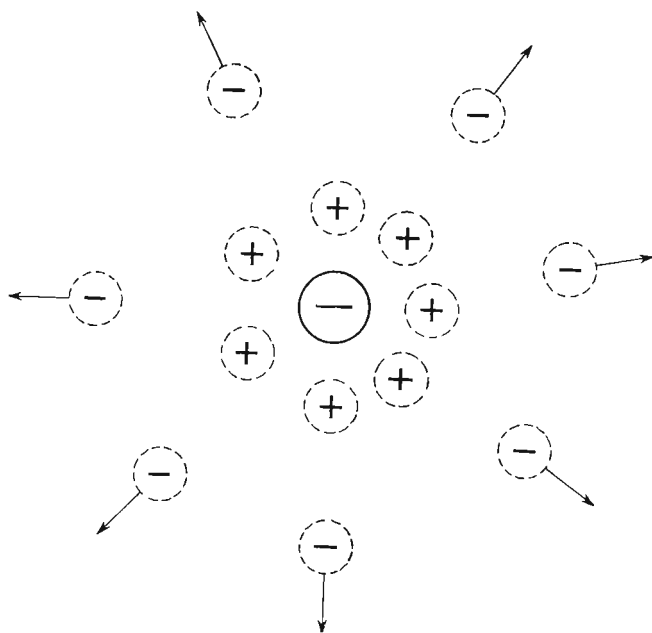
— *promieniowanie podczerwone iR* ( $8000 < \lambda < 10^7$  Å) będące skutkiem zmian stanów energetycznych rdzeni atomowych wchodzących w skład drobin związków chemicznych, ich drgań i rotacji;

— *promieniowanie radiowe* ( $\lambda > 10^7$  Å) będące wynikiem ruchu elektronów w odpowiednio ukształtowanej fazie metalicznej.

Spśród *leptonów* opiszemy najpierw krótko *neutrina*, wśród których wyróżnia się dwa, wchodzące w skład jąder atomowych, rodzaje cząstek oraz dwie odpowiadające

im antycząstki, będące w zasadzie składnikami budowy hipotetycznej antymaterii. Przyпуска się, że masa spoczynkowa neutrino jest równa zeru. Neutrino jest elektroodbojne i ma jedynie moment magnetyczny. Neutrino są cząstkami, których istnienie przewidziano na podstawie deficytu występującego w bilansie jądra atomowego i które zostały w rezultacie wykryte drogą badań doświadczalnych. Symbolem neutrino jest litera grecka  $\nu$ .

Elektrony, a w szczególności elektron ujemny  $e^-$  (*negatron, negaton*), są pierwszymi poznаныmi cząstkami elementarnymi, odkrytymi w 1890 roku. Mają masę spoczynkową wynoszącą 0,00055 j.m.a. i są obdarzone jednym elementarnym ładunkiem ujemnym (negaton), a odpowiadające im antycząstki — elektrony dodatnie  $e^+$  (*pozytrony, pozytony*) mają ładunek dodatni. Elektrony są obdarzone również jednostkowym momentem magnetycznym. Struktura tych cząstek nie została dobrze poznana. Wiadomo tylko, że negaton w próżni indukuje wokół siebie pary negaton-pozyton, z których elementy ujemne (negatony) zostają odsunięte skutkiem działania sił odpychających, przez co „pierwotny” negaton zostaje otoczony chmurą pozytonów (rys. 1.1). Sytuacja ta stwarza dodatkowe



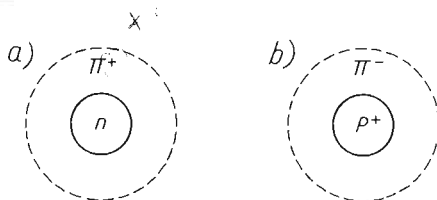
Rys. 1.1. Elektron w próżni

trudności w zakresie poznania wielkości ładunku elektronu. Ładunek przyjęty za jednostkę jest ładunkiem elektronu ujemnego w jego naturalnym otoczeniu pozytonowym. Elektrony są składnikami przestrzeni pozajądrowej materii; mogą być one również wytwarzane wewnątrz jądra atomu, z którego są emitowane w postaci tzw. *promieniowania  $\beta$* .

Spośród *mezonów* tylko jeden ich rodzaj, a mianowicie mezony  $\pi$ , wydają się być elementami budowy jąder atomowych. Są to cząstki elementarne o bliżej niesprecyzowanej strukturze wewnętrznej, obdarzone jednym elementarnym ładunkiem ujemnym ( $\pi^-$ ), dodatnim ( $\pi^+$ ) albo też elektroodbojne ( $\pi^0$ ). Mają one jednostkowy moment magnetyczny i masę równą w przybliżeniu 0,151 j.m.a. Przyпуска się, iż mezony są odpowiedzialne

za istnienie sił wiążących protony i neutrony w jądra atomowe oraz że są elementami budowy protonów i neutronów.

Do najważniejszych, z punktu widzenia struktury atomu, należą — obok elektronów ujemnych występujących w przestrzeni zewnątrzjądrowej — nukleony, podstawowe cząstki wchodzące w skład jąder atomowych. Nukleony, do których zaliczamy protony  $p$  i neutrony  $n$ , są obdarzone momentem magnetycznym (jednostkowym) i mają zbliżone masy. Masa neutronu wynosi 1,0086 j.m.a., masa protonu 1,0072 j.m.a. W sposób zasadniczy natomiast różnią się one ładunkiem elektrycznym. Neutrony są elektroobojętne, a protony mają nabój dodatni równy jednej jednostce elementarnej ładunku. Wiele danych wskazuje na to, że protony i neutrony mają zbliżoną budowę. Składają się one z jądra oraz otoczenia głównie mezonowego. Nie jest jednak wykluczone, że obok mezonu w części zewnętrznej nukleonu pojawiają się i inne cząstki elementarne. Ze znacznym uproszczeniem można przyjąć, że neutron składa się z dodatniego protonu otoczonego ujemnym mezonem  $\pi^-$ , a proton składa się z neutronu otoczonego dodatnim mezonem  $\pi^+$  (rys. 1.2).



Rys. 1.2. Budowa: a) protonu, b) neutronu

Obydwa wymienione tu nukleony mają antycząstki w postaci antyneutronów  $\bar{n}$ , identycznych z neutronami, a różniących się jedynie zwrotem momentu magnetycznego, oraz antyprotonów  $\bar{p}$ , obdarzonych nie dodatnim, a jednym elementarnym ładunkiem ujemnym.

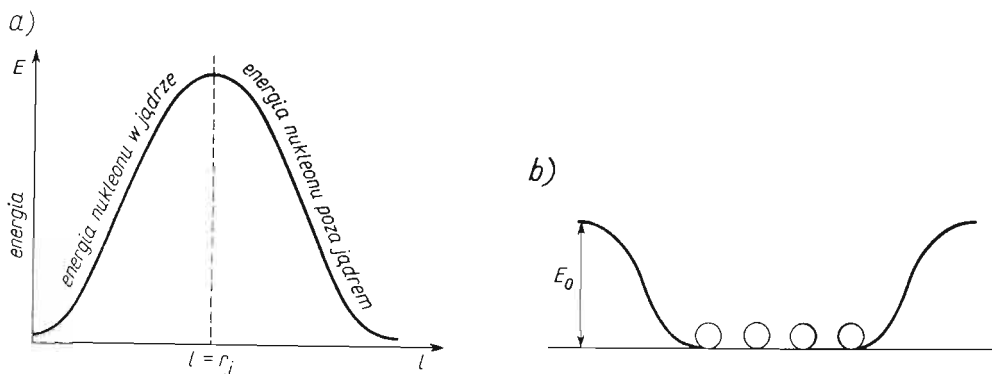
### 1.3. Budowa jądra atomowego

Nukleony — neutrony i protony — łącząc się z sobą tworzą bardziej złożone elementy strukturalne, zwane jądrami atomowymi. Stosunkowo bardzo duży efekt energetyczny tego procesu powoduje, iż masa powstałego jądra jest mniejsza od sumy mas protonów i neutronów wchodzących w jego skład. Ten tzw. *defekt masy* pozwala na wyznaczenie energii  $E$  tworzenia jądra za pomocą równania Einsteina  $E = mc^2$ , do którego na wartość masy  $m$  należy podstawić różnicę między sumą mas neutronów i protonów a masą powstałego z nich jądra atomowego.

Zagęszczenie masy w jądrze atomowym jest bardzo duże. Masa sześcienu o krawędzi 1 cm zbudowanego z materii o gęstości jądrowej wynosiłaby miliard ton. Jądra atomowe są obdarzone ładunkiem elektrycznym, który w jednostkach elementarnych jest równy liczbie protonów w jądrze.

Oddzielnym i niecałkowicie jeszcze rozwiązany problem jest zagadnienie sił skupiających w niewielkiej objętości (o średnicy rzędu  $10^{-5}$  Å) cząstki nienaładowane obok jednoimiennie naładowanych, które się odpychają. Wydaje się, że elementem wiążącym protony i neutrony są mezony  $\pi$ , które ulegają ciągłej wymianie, przechodząc od protonów

do neutronów i odwrotnie. Przypuszcza się poza tym, że wokół jądra istnieje bariera potencjalna zabezpieczająca cząstki wewnątrz jądra. Energia cząstek — najmniejsza w środku jądra — osiąga maksimum w pewnej od niego odległości, odpowiadającej promieniowi jądra atomowego. Sytuacja protonów i neutronów w jądrze atomowym przypomina zatem sytuację kulek znajdujących się w miseczce i mogących ją opuścić dopiero wówczas, gdy ich energia jest wystarczająca do przekroczenia bariery potencjału (krawędzi miski) (rys. 1.3).



Rys. 1.3. Model miseczkowy atomu: a) bariera energetyczna, b) model miseczkowy

Ostatnimi czasy, dzięki nagromadzeniu znacznej liczby danych dotyczących zachowania się jąder atomowych, zwłaszcza w zakresie przemian, którym mogą one ulegać, sformułowano interesującą teorię budowy jądra atomowego, opartą na tzw. *modelu powłokowym*. Zgodnie z tą teorią zakłada się, że nukleony w jądrze poruszają się ruchem orbitalnym i że ich stan nie może być dowolny, a wynika z wartości czterech liczb kwantowych:  $n$ ,  $l$ ,  $j$ ,  $m$ .

Pierwsza z tych liczb, tzw. *główna liczba kwantowa*  $n$ , opisuje ogólnie stan energetyczny nukleonu w jądrze i może przybierać wartości dodatnich liczb całkowitych, począwszy od jedności:  $n = 1, 2, 3, \dots$

Energia nukleonu jest precyzowana dokładniej przez *poboczną liczbę kwantową*  $l$ , która może przybierać wartości odpowiadające liczbie kwantowej głównej zmniejszonej o kolejne liczby nieparzyste z warunkiem, że wartość  $l$  jest większa lub równa zero oraz mniejsza od liczby kwantowej  $n$  ( $0 < l = n - 2k + 1 < n$ ). Poboczna liczba kwantowa  $l$  określa orbitalny moment pędu nukleonu, którego wielkość jest związana z kształtem toru — kołowym, elipsoidalnym czy też liniowym (nukleon może oscylować wzdłuż pewnego odcinka).

Trzecia liczba kwantowa, opisująca jeszcze dokładniej stan nukleonu w jądrze (w ramach danych liczb głównej  $n$  i pobocznej  $l$ ), odpowiada sumie orbitalnego momentu pędu oraz pędu wynikającego z ruchu obrotowego nukleonu wokół własnej osi (tzw. *spinu*). Liczba ta, zwana *wewnętrzną liczbą kwantową*, jest oznaczana literą  $j$  i może przybierać wartości różniące się od siebie o jeden, wynikające z dodania do liczby kwantowej pobocznej  $l$  wartości spinu wynoszącej  $-\frac{1}{2}$  lub  $+\frac{1}{2}$ :

$$j = l + s \quad (s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$$

Ostatnia wreszcie, *magnetyczna liczba kwantowa*  $m$  określa orientację orbity względem



dowolnie obranego kierunku. Może ona przybierać wartości różniące się o jedność w przedziale domkniętym od  $-j$  do  $+j$ :

$$-j \leq m \leq j$$

Wymienione cztery liczby kwantowe:  $n, l, j, m$  ujmują stan nukleonu w taki sposób, że liczba  $l$  określa dokładnie stan energetyczny w ramach danej głównej liczby kwantowej  $n$ , liczba  $j$  opisuje bliżej stan nukleonu w ramach danej liczby  $n$  oraz danej liczby  $l$ . Podobnie liczba  $m$  ma sens dopiero wtedy, gdy pierwsze trzy liczby kwantowe zostały uprzednio sprecyzowane.

Według teorii powłokowej, nukleon może znaleźć się jedynie w stanie opisanym czterema liczbami kwantowymi, przy czym nie może istnieć w jądrze więcej niż jeden proton i więcej niż jeden neutron o stanach wyrażonych takimi samymi wartościami czterech liczb kwantowych. Uwzględniając to można obliczyć maksymalne liczby protonów (neutronów) opisanych określoną wartością głównej liczby kwantowej. Aby rozważyć możliwe kombinacje, które dopuszczają wprowadzone wyżej ograniczenia, zestawmy (tabl. 1.1) możliwe wartości liczb kwantowych  $l, j$  i  $m$  w ramach danych wartości głównej liczby kwantowej  $n$ .

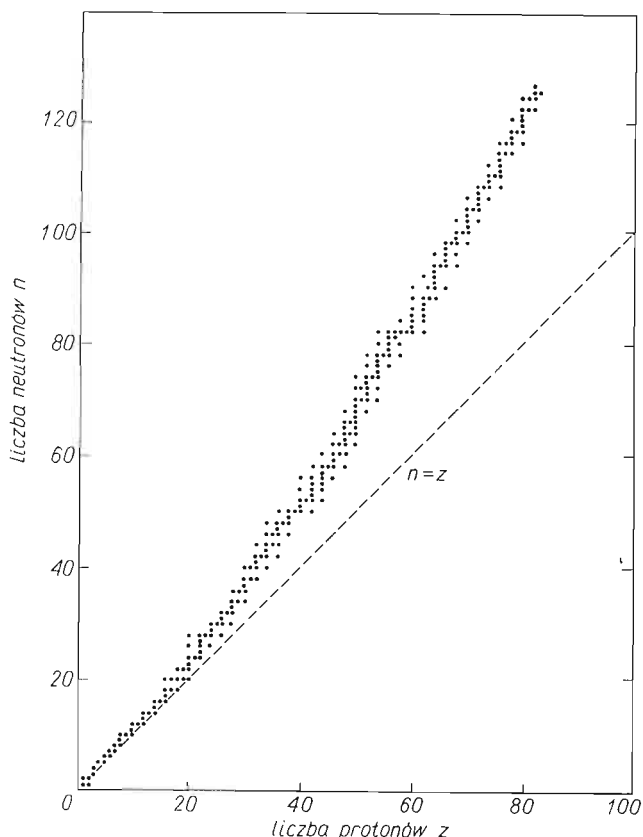
Stwierdzamy zatem, że główną liczbę kwantową  $n = 1$  mogą mieć dwa protony (i dwa neutrony), przy czym jeden z nich jest opisany liczbami  $1, 0, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ , a drugi  $1, 0, \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ .

Tablica 1.1

Możliwe kombinacje nukleonowych liczb kwantowych

$n$	$l$	$j$	$m$	Liczba $p(n)$ w powłoce	$\Sigma p(n)$
$n=3$	$l=0$	 $j=l-\frac{1}{2}$			
$n=2$	$l=2$				
$n=1$	$l=4$	 $j=l+\frac{1}{2}$			
$n$	$l$	$j$	$m$	Liczba $p(n)$ w powłoce	$\Sigma p(n)$
1	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	2	2
2	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	6	8
	1	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}$		
3	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	12	20
	2	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}$		
	2	$\frac{5}{2}$	$-\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}, +\frac{5}{2}$		

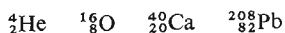
(podobnie dwa neutrony). Okazuje się, że jądra zawierające dwa protony i dwa neutrony są szczególnie trwałe. Podobnie i inne jądra, które mają wypełnione protonami i neutronami wszystkie dozwolone stany o danej wartości głównej liczby kwantowej, odznaczają się szczególną trwałością. Nukleony w jądrze obsadzają dozwolone stany kwantowe kolejno, poczynając od energetycznie najuboższych ( $n = 1$ ). Wypełnienie stanów o  $n = 2$  jest, w związku z tym, możliwe dopiero po wprowadzeniu nukleonów o  $n = 1$ . Dlatego dopiero jądro zawierające 8 protonów i 8 neutronów (wypełnione stany o głównej liczbie kwantowej równej 1 i 2) odznacza się wysoką trwałością. Analogicznie, jądro o 20 protonach i 20 neutronach jest wyjątkowo stabilne, gdyż ma wypełnione stany kwantowe opisane głównymi liczbami kwantowymi 1, 2 i 3. Wywód, który tu rozpoczęliśmy, można prowadzić dalej (mimo pewnych komplikacji, które się pojawiają) i można sprecyzować dalsze liczby protonów i neutronów, przy których uzyskuje się jądra atomowe o szczególnej stabilności. Są to tzw. *liczby magiczne*: 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 i 184.



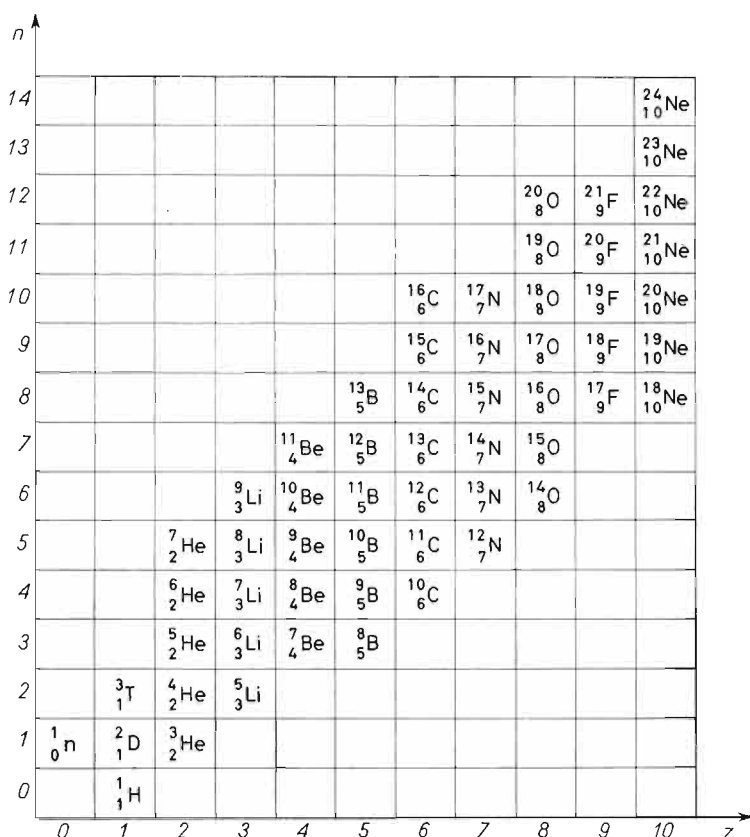
Rys. 1.4. Wykres zawartości protonów i neutronów w jądrach atomowych

Znamy około 270 trwałych jąder atomowych oraz ponad 1200 rodzajów jąder mniej trwałych, różniących się od siebie zawartością protonów i neutronów. Charakteryzujemy je dwiema liczbami: *liczbą atomową* określającą nabój jądra w jednostkach elementarnych (równą więc liczbie protonów w jądrze) oraz *liczbą masową*, która jest sumą liczb protonów

i neutronów. Wskaźniki liczbowe umieszczamy z lewej strony (liczbę masową we frakcji górnej, liczbę atomową w dolnej) przy symbolach literowych jąder atomowych, które są zgodne z symbolami zawierających je pierwiastków. Ten sposób zapisu przedstawimy na przykładach szczególnie trwałych jąder atomowych o całkowicie wypełnionych powłokach:



Trwałość jąder atomowych zależy również od stosunku liczby protonów do liczby neutronów. W zakresie niższych liczb atomowych w jądrach trwalszych, stosunek liczby neutronów do liczby protonów wynosi 1:1, przy wyższych liczbach atomowych w trwałych jądrach przeważa liczba neutronów. Można to przedstawić na wykresie (rys. 1.4) w układzie osi  $n$  (liczba neutronów w jądrze) i  $z$  (liczba protonów w jądrze). Obszar trwałych jąder atomowych w zakresie niższych wartości  $z$  nie odbiega od prostej  $n = z$ , dla wyższych wartości liczby  $z$  występuje odchylenie w kierunku większej zawartości neutronów.

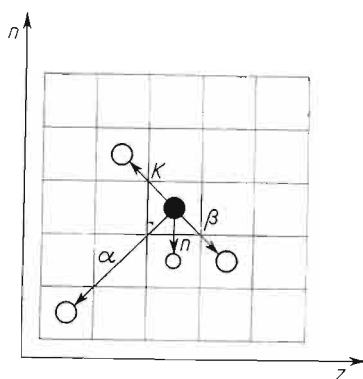


Rys. 1.5. Fragment układu klasyfikacyjnego jąder atomowych

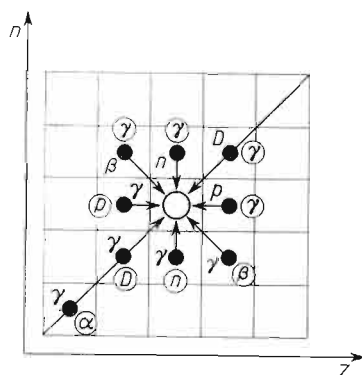
Wskazane tu osie mogą służyć również do wykreślenia siatki klasyfikacyjnej jąder atomowych, odkładamy bowiem na nich wartości dyskretne — liczby neutronów i protonów w jądrach. Na rysunku 1.5 przedstawiono początkowy fragment układu klasyfikacyj-

nego, na którym można wskazać, że każde jądro atomowe należy do trzech szeregów, z których jeden — *izotopowy* — odznacza się stałością liczby protonów w jądrze przy zmiennej liczbie neutronów (szeregi równoległe do osi  $n$ ). Innymi szeregami są szeregi jąder położonych w klasyfikacji na kierunkach równoległych do osi  $z$ . Są to tzw. *szeregi izotonowe*, w ramach których zmienia się liczba protonów przy stałej liczbie neutronów. Wreszcie trzeci typ szeregów, to szeregi stałej sumy liczb protonów i neutronów (stałej liczby masowej), zwane *izobarowymi*. Izobary są położone na prostych nachylonych pod kątem  $45^\circ$  do osi  $z$  i  $n$ .

Warto tu zwrócić uwagę, że zastosowane do klasyfikacji osie  $n$  i  $z$  mają szczególny charakter. Wartości odkładane na tych osiach są związane ze strukturą (z liczbą protonów lub liczbą neutronów). Jednostkowe przesunięcie w kierunku równoległym do jednej jak i do drugiej osi odpowiada natomiast elementarnej przemianie — dodaniu lub utracie protonu (wzdłuż osi  $z$ ), czy też związaniu lub odłączeniu neutronu (wzdłuż osi  $n$ ). Na skutek tego otrzymana siatka klasyfikacyjna pozwala na przedstawienie również i przemian jądrowych, które — jak się okazuje — mogą przebiegać nie tylko w kierunkach osiowych, ale i w innych wybranych kierunkach. Na rysunku 1.6 wskazano naturalne przemiany promieniotwórcze, tj. kierunki samorzutnych przemian jąder atomowych. Zaczern-



Rys. 1.6. Naturalne przemiany jądrowe w tablicy klasyfikacyjnej



Rys. 1.7. Sztuczne przemiany jądrowe w tablicy klasyfikacyjnej

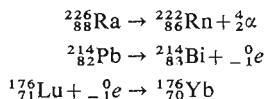
nione kółko oznacza pole jądra promieniotwórczego, a niezaczernione kółka wraz ze strzałkami i symbolami przemian oznaczają pola klasyfikacyjne, na które przechodzi jądro pierwotne na skutek zaistniałych zmian struktury.

Samorzutna przemiana  $\alpha$  przeprowadza jądro pierwotne w inne jądro o liczbie protonów i liczbie neutronów mniejszych o 2, jako że cząstka  $\alpha$  emitowana przez jądro składa się z dwóch protonów i dwóch neutronów. Emisja neutronu powoduje utworzenie jądra o takiej samej liczbie protonów, a o liczbie neutronów mniejszej o jeden. Emisja elektronu (przemiana  $\beta$ ) następuje na skutek zamiany w jądrze atomowym jednego neutronu w proton i uwolnieniu jednego ładunku ujemnego w postaci elektronu. Analogicznie, tylko w przeciwnym kierunku, przesunie się jądro na skutek wychwytu elektronu (przemiana  $K$ ).

W podobny sposób można przedstawić również tzw. *przemiany sztuczne*, tj. przemiany będące wynikiem bombardowania jąder atomowych strumieniem cząstek elementarnych (rys. 1.7). Położenie jądra pierwotnego oznaczono zaczernionym kółkiem, a kółko niezaczern-

nione i strzałki określają pozycje, w które ono przechodzi na skutek wprowadzenia protonów, neutronów, elektronów, deuteronów (zespołów proton-neutron) oraz cząstek  $\alpha$  (czemu na ogół towarzyszy emisja promieniowania  $\gamma$ ). Możliwe są również przemiany jądrowe, w których emisja różnych cząstek następuje pod wpływem napromieniowania jądra kwantami  $\gamma$ . Na rysunku 1.7 wpisano w odpowiednich kratkach cząstki akceptowane (symbole w kółkach) i cząstki emitowane (same symbole).

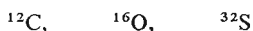
Przemiany jądrowe ujmuje się zazwyczaj w postaci równań, w których uwzględnia się wszystkie elementy biorące w nich udział. Przytoczymy przykładowo równania następujących przemian:



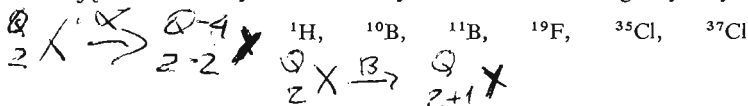
Jądro atomowe ma znaczną masę, ładunek elektryczny, a poza tym jest nośnikiem momentu magnetycznego. Okazuje się, że cząstki elementarne — protony i neutrony wchodzące w skład jąder atomowych — są obdarzone momentem magnetycznym, który wyraża się przypisaniem nukleonowi połówkowej liczby spinowej. Jak wiadomo, moment magnetyczny jest równy masie magnetycznej bieguna pomnożonej przez odległość między biegunami:

$$M = ml$$

Moment magnetyczny jądra atomowego jest sumą momentów magnetycznych nukleonów. W przypadku jednak wypełnienia powłok jądrowych, a nawet w przypadkach ich częściowego obsadzenia gwarantującego jednak symetrię, momenty magnetyczne nukleonów obdarzonych przeciwnymi spinami ( $-\frac{1}{2}$  i  $+\frac{1}{2}$ ) znoszą się. Stąd można wymienić szereg jąder atomowych, które nie mają momentu magnetycznego, np.:



obok jąder atomowych obdarzonych momentem magnetycznym, np.:

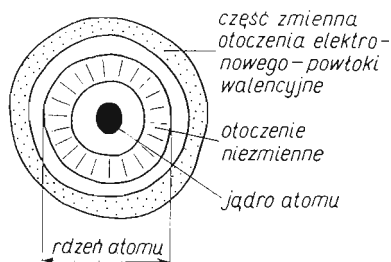


#### 1.4. Rdzenie atomowe

W normalnych zakresach temperatur i ciśnień jądra atomowe otaczają się łatwo elektronami, równoważąc w ten sposób swój dodatni ładunek. Elektrony utrzymują się przy jądrze atomowym dzięki temu, że krążą wokół jądra i przyspieszenie odśrodkowe równoważy przyciąganie się różnoimiennych ładunków. W szczególnym układzie, jaki stanowi jądro atomowe otoczone elektronami, nie tak ważna — z punktu widzenia równowagi elektrycznej układu — jest zerowość bilansu ładunku, jak symetryczne otoczenie skupionego ładunku dodatniego jądra rozproszonym ładunkiem ujemnym w postaci elektronów. Struktura może osiągnąć maksimum trwałości nawet w przypadku niewielkiej przewagi centralnego ładunku dodatniego, pod warunkiem jednak, że elektrony będą rozmieszczone symetrycznie, ekranując w ten sposób działanie dodatniego jądra atomowego ze wszystkich stron.

Wśród elektronów, które mogą się znaleźć pod wpływem działania danego jądra atomowego, wyróżnimy elektrony związane z tym jądrem w sposób „chemicznie nieodwra-

calny” (tj. elektrony, które nie mogą być oderwane od jądra pod wpływem działania pól innych jąder atomowych) oraz elektrony, które nie stanowią otoczenia „chemicznie trwałego”. Jądro atomowe wraz z elektronami związanymi nieodwracalnie nazywamy rdzeniem atomowym, a same elektrony — elektronami rdzeniowymi. Rdzenie atomowe mają z reguły dodatni bilans ładunku. Elektrony wymienne natomiast, które biorą udział w tworzeniu połączeń między rdzeniami, nazywamy elektronami walencyjnymi lub elektronami wartościowości (rys. 1.8).



Rys. 1.8. Rdzeń i elektrony walencyjne

Tysiąc pięćset rodzajów jąder atomowych różniących się od siebie liczbą neutronów i protonów prowadzi do takiej samej liczby odmian rdzeni atomowych. Zdolność rdzeni atomowych do tworzenia bardziej złożonych układów — *drobin* (podstawowych elementów budowy makroskopowych układów związków chemicznych) — zależy przede wszystkim od ładunku rdzenia i od struktury otoczenia elektronowego, a w szczególności od struktury walencyjnej. Z tego też względu najistotniejszym podziałem rdzeni atomowych jest ich podział na pierwiastki (rodziny izotopów).

Pierwiastkiem chemicznym nazywamy zbiór rdzeni atomowych o tej samej liczbie atomowej. Pierwiastkiem są więc zbiory, których elementy mają taki sam ładunek rdzenia i identyczną strukturę elektronową, wynikające z ładunku jądra atomu. Rdzenie wchodzące w skład takiego zbioru mogą się jednak różnić masą, gdyż ich jądra mogą zawierać różne liczby neutronów.

Odkładając zagadnienia związane z budową elektronową pierwiastków do następnego paragrafu, omówimy w tym miejscu inne istotne cechy tych zbiorów oraz występowanie poszczególnych pierwiastków na powierzchni skorupy ziemskiej i we Wszechświecie.

Fakt niejednorodności zbioru zwanego pierwiastkiem, w aspekcie mas rdzeni, nastęrcza pewne trudności odnośnie tzw. mas atomowych pierwiastków. Zagadnienie jest proste jedynie wtedy, kiedy interesujemy się masą pojedynczego, wyodrębnionego rdzenia atomowego, którą jest wówczas oczywiście jego masa wyrażona w jednostkach masy atomowej. W eksperymencie chemicznym jednak nigdy nie mamy do czynienia z pojedynczymi rdzeniami, a z reguły z ich ogromnymi zbiorami, w których są one tak powiązane elektronami walencyjnymi, że w rezultacie układy makroskopowe jako całość mają zerowe bilansy ładunku.

W tej sytuacji możemy mówić jedynie o przeciętnej masie rdzeni danego zbioru, pod warunkiem, że udział poszczególnych izotopów pierwiastków w tym zbiorze (np. na powierzchni globu ziemskiego) jest niezmienny albo chociaż w przybliżeniu stały. I tak jest w rzeczywistości. Wahania w składzie izotopowym pierwiastków występujących na ziemi są w interesującym nas obszarze nieznaczne, np. we wszelkich próbkach zawierających pierwiastek tlen na 99 757 rdzeni tlenu  $^{16}\text{O}$  przypada 39 rdzeni izotopu  $^{17}\text{O}$  i 204 rdzenie

izotopu  $^{18}\text{O}$ . Można więc mówić o przeciętnej masie rdzenia tlenu w zbiorze składającym się z wielkiej liczby rdzeni.

Dla tychże celów makroskopowych, a więc dla układów o zerowym bilansie ładunku, składających się z wielkiej liczby rdzeni, wygodniej jest operować masą elementów podstawowych, które mają również zerowy bilans ładunku, a więc masami elektroodpornych atomów. Nie musimy bowiem w takiej sytuacji uwzględniać drobnej co prawda poprawki związanej z masą elektronów walencyjnych, które występują w układach makroskopowych albo jako elementy wiążące rdzenie, albo w pewnym sensie niezależnie — jak to ma miejsce w przypadku metali. Tak więc np. zamiast ujmować masę najprostszego elementu będącego chlorkiem sodowym  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  jako masę jednododatnich rdzeni sodu, siedmiododatnich rdzeni chloru i ośmiu otaczających je elektronów, wygodniej jest operować tworami elektroodpornymi, przypisując jeden spośród elektronów walencyjnych znajdujących się w otoczeniu rdzenia chloru rdzeniowi sodu i wyrażać masę tego najprostszego zespołu wchodzącego w skład chlorku sodowego jako sumę mas dwóch elektroodpornych atomów: atomu sodu i atomu chloru.

„Obowiązujące”, przeciętne masy atomów pierwiastków są zestawiane co roku przez Unię Chemii Czystej i Stosowanej w postaci tzw. międzynarodowych tablic ciężarów atomowych (termin „ciężar” w tytule tablicy jest użyty w celu podkreślenia, iż zawarte w niej dane odnoszą się jedynie do układów makroskopowych).

W tablicy 1.2 zestawiono przeciętne ciężary atomowe pierwiastków, których skład izoto-

Tablica 1.2

Międzynarodowa tablica ciężarów atomowych

Pierwiastek	Symbol	Liczba atomowa	Ciężar atomowy
Aktyln	Ac	89	(227)
Ameryk	Am	95	(243)
Antymon	Sb	51	121,75
Argon	Ar	18	$39,94 \pm 0,01$
Arsen	As	33	74,9216
Astat	At	85	(210)
Azot	N	7	14,0067
Bar	Ba	56	137,34
Berkel	Bk	97	(247)
Beryl	Be	4	9,0122
Bizmut	Bi	83	208,980
Bor	B	5	$10,81 \pm 0,001$
Brom	Br	35	79,909
Cer	Ce	58	140,12
Cez	Cs	55	132,905
Chlor	Cl	17	35,453
Chrom	Cr	24	51,996
Cyna	Sn	50	118,69
Cynk	Zn	30	65,37
Cyrkon	Zr	40	91,22
Dysproz	Dy	66	162,50
Einstein	Es	99	(254)

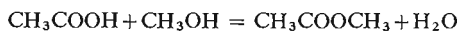
Pierwiastek	Symbol	Liczba atomowa	Ciężar atomowy
Erb	Er	68	167,26
Europ	Eu	63	151,96
Ferm	Fm	100	(255)
Fluor	F	9	18,9984
Fosfor	P	15	30,9738
Frans	Fr	87	(223)
Gadolin	Gd	64	157,25
Gal	Ga	31	69,72
German	Ge	32	72,59
Glin	Al	13	26,9815
Hafn	Hf	72	178,49
Hel	He	2	4,0026
Holm	Ho	67	164,930
Ind	In	49	114,82
Iryd	Ir	77	192,2
Iterb	Yb	70	173,04
Itr	Y	39	88,905
Jod	J	53	126,9044
Kadm	Cd	48	112,40
Kaliforn	Cf	98	(249)
Kiur	Cm	96	(246)
Kobalt	Co	27	58,9332
Krypton	Kr	36	83,80
Krzem	Si	14	28,08±0,006
Ksenon	Xe	54	131,30
Kurczatow	Ku	104	—
Lantan	La	57	138,91
Lit	Li	3	6,939
Lutet	Lu	71	174,99
Magnez	Mg	12	24,312
Mangan	Mn	25	54,9380
Mendelew	Md	101	(256)
Miedź	Cu	29	63,54
Molibden	Mo	42	95,94
Neodym	Nd	60	144,24
Neon	Ne	10	20,183
Neptun	Np	93	(237)
Nikiel	Ni	28	58,71
Niob	Nb	41	92,906
Nobel	No	102	(254)
Ołów	Pb	82	207,19±0,01
Osm	Os	76	190,2
Pallad	Pd	46	106,4
Platyna	Pt	78	195,09
Pluton	Pu	94	(239)
Polon	Po	84	(210)
Potas	K	19	39,102
Prazeodym	Pr	59	140,907



Pierwiastek	Symbol	Liczba atomowa	CieŜar atomowy
Promet	Pm	61	(145)
Protaktyn	Pa	91	(231)
Rad	Ra	88	(226)
Radon	Rn	86	(222)
Ren	Re	75	186,2
Rod	Rh	45	102,905
Rtęć	Hg	80	200,59
Rubid	Rb	37	85,47
Ruten	Ru	44	101,07
Samar	Sm	62	150,35
Selen	Se	34	78,96
Siarka	S	16	32,06 ± 0,004
Skand	Sc	21	44,956
Sód	Na	11	22,9898
Srebro	Ag	47	107,870
Stront	Sr	38	87,62 ± 0,001
Tal	Tl	81	204,37
Tantal	Ta	73	180,948
Technet	Tc	43	(99)
Tellur	Te	52	127,60
Terb	Tb	65	158,924
Tlen	O	8	15,999 ± 0,0004
Tor	Th	90	232,038
Tul	Tm	69	168,934
Tytan	Ti	22	47,90
Uran	U	92	238,03
Wanad	V	23	50,942
Wapń	Ca	20	40,08
Wegiel	C	6	12,011 ± 0,0002
Wodór	H	1	1,008 ± 0,0001
Wolfram	W	74	183,85
Złoto	Au	79	196,967
Żelazo	Fe	26	55,847

powy waha się w pewnych granicach. Podano wynikające z tego odstępstwa od średnich ciężarów atomowych w postaci wartości, która odjęta lub dodana do wartości średniej wskazuje na zakres wahań średniego ciężaru atomowego w próbkach różnego pochodzenia.

Istnienie odmian izotopowych pierwiastków stwarza interesujące możliwości eksperymentalne. W wielu przypadkach, szczególnie tam, gdzie chodzi o wyjaśnienie mechanizmu procesu chemicznego, wyłania się konieczność stosowania znaczonych atomów. Jeśli np. chcielibyśmy zbadać mechanizm reakcji estryfikacji:



i stwierdzić, czy woda powstała z grup wodorotlenowych kwasu i protonu wchodzącego w skład alkoholu, czy też odwrotnie, to wówczas moglibyśmy odpowiedzieć na to pytanie tylko wtedy, kiedy istniałaby możliwość jakiegoś zaznaczenia atomów tlenu wchodzących

w skład kwasu lub alkoholu. Tę możliwość stwarza fakt istnienia odmian izotopowych i występowania ich w przyrodzie w stałych stosunkach. Można bowiem wzbogacić tlen w jedną z jego rzadszych izotopowych odmian, wprowadzić go następnie do cząsteczki np. kwasu i zobaczyć, czy tlen o zmienionym składzie izotopowym wystąpi w wodzie, czy też w drugim produkcie reakcji — octanie metylu. Znacząc w ten sposób atomy tlenu w kwasie octowym stwierdzono, że atom tlenu o zmienionym składzie izotopowym znalazł się w wodzie otrzymanej w wyniku reakcji, co wyjaśnia jednoznacznie mechanizm estryfikacji.

Rozdzielenie odmian izotopowych pierwiastków lub tylko zmienienie składu izotopowego można przeprowadzić wykorzystując drobne różnice we właściwościach fizycznych i chemicznych izotopów, a przede wszystkim różnice w szybkości dyfuzji, w szybkości parowania, jak i niekiedy w zachowaniu się chemicznym. Droga wielokrotnego powtarzania takich procesów można stopniowo zmieniać skład izotopowy aż do wyodrębnienia izotopów w czystej postaci.

Istotnym, z ogólnochemicznego punktu widzenia, jest zagadnienie występowania pierwiastków w przyrodzie, a w szczególności na powierzchni skorupy ziemskiej.

Udział pierwiastka w strukturze skorupy ziemskiej ujmuje się często przez podanie jego zawartości w procentach wagowych, bardziej racjonalnym jednak jest określenie jego występowania w procentach atomowych. Można to najłatwiej zilustrować na przykładzie wodoru. Udział wodoru w strukturze skorupy ziemskiej, wyrażony w procentach wagowych, wyraża się zaledwie wartością 1%, co nie oddaje rozpowszechnienia tego pierwiastka, będącego jednym z głównych składników wody, substancji występującej w przyrodzie w tak dużych ilościach. Dzieje się to dlatego, że pierwiastek wodór jest najlżejszym spośród wszystkich pierwiastków. Właściwe uwypuklenie rozpowszechnienia wodoru uzyskujemy wtedy, kiedy jego występowanie wyrazimy w procentach atomowych. Wyniesie ono około 17%, co oznacza, że spośród 100 atomów reprezentatywnych dla składu powierzchni skorupy ziemskiej — siedemnaście to atomy wodoru.

Okazuje się, że zaledwie 9 pierwiastków występuje na powierzchni skorupy ziemskiej w ilościach większych niż 1% at. Są to:

Tlen	${}_8\text{O}$	53% at
Wodór	${}_1\text{H}$	17% at
Krzem	${}_{14}\text{Si}$	16% at
Glin	${}_{13}\text{Al}$	4,8 at
Sód	${}_{11}\text{Na}$	1,8% at
Magnez	${}_{12}\text{Mg}$	1,7% at
Wapń	${}_{20}\text{Ca}$	1,4% at
Żelazo	${}_{26}\text{Fe}$	1,3% at
Potas	${}_{19}\text{K}$	1,0% at

Pierwiastki te stanowią 98% at składu powierzchni skorupy ziemskiej. Obok głównych składników wody: tlenu i wodoru, które są jednocześnie składnikami materii żywej, znajdujemy tu przede wszystkim te pierwiastki, z których jest zbudowana nieożywiona część powierzchni naszego globu. Tak ważne dla życia organicznego pierwiastki, jak: węgiel, azot, fosfor, wchodzi w skład następnej dopiero grupy pierwiastków, których rozpowszechnienie jest już znacznie mniejsze.

W zakresie rozpowszechnienia od 1 do 0,01% at znajdujemy znów 9 pierwiastków,

które zestawimy według malejącego udziału procentowego w strukturze powierzchni ziemi:

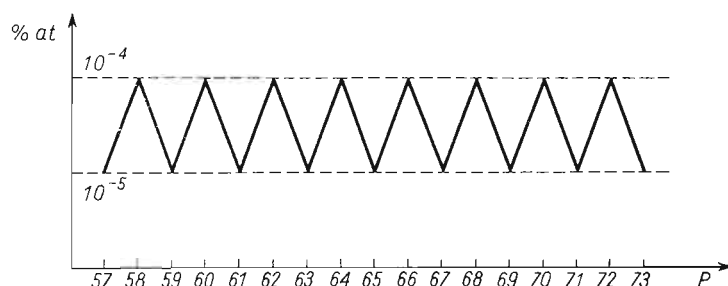
Węgiel	${}_6\text{C}$	0,50% at
Tytan	${}_{22}\text{Ti}$	0,22% at
Fosfor	${}_{15}\text{P}$	0,12% at
Chlor	${}_{17}\text{Cl}$	0,10% at
Fluor	${}_9\text{F}$	0,07% at
Bar	${}_{56}\text{Ba}$	0,06% at
Azot	${}_7\text{N}$	0,05% at
Mangan	${}_{25}\text{Mn}$	0,03% at
Lit	${}_3\text{Li}$	0,01% at

Sumaryczny udział tych pierwiastków wyraża się wartością 1,16% at, co razem z poprzednio wymienionymi dziewięcioma, występującymi w dużych ilościach, daje 99,16% at składu skorupy ziemskiej. Pozostałe ponad 70 pierwiastków występuje w przyrodzie rzadko, a ich sumaryczny udział wyraża się liczbą 0,84% at. Nie znaczy to jednak, by pierwiastek występujący w przyrodzie w bardzo niewielkich ilościach był trudno dostępny, a stąd i o mniejszym znaczeniu praktycznym. Bardzo wiele zależy nie tyle od średniej procentowej zawartości w skorupie ziemskiej, ile od tego, czy pierwiastek tworzy skupiska, czy też jest rozproszony. Przykładem może być tytan, który towarzyszy połączeniom krzemu i rzadko tworzy bogatsze złoża. Występuje on więc prawie w całej skorupie ziemskiej, w której jest równomiernie rozproszony i to w postaci połączeń chemicznych, będących ciałami stałymi. Stąd też jest on znacznie trudniejszy do otrzymania niż inne, bez porównania rzadziej występujące pierwiastki, które nie są rozproszone, a tworzą lokalne skupiska o wysokiej zawartości procentowej tych pierwiastków. Można by tu wymienić np. siarkę, która co prawda nie występuje w tak małych ilościach, ale której nie znajdujemy wśród osiemnastu najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków. Dzięki tworzeniu w niektórych rejonach złóż, składających się praktycznie tylko z wolnej siarki, siarczków i siarczanów, siarka jest pierwiastkiem technologicznie bez porównania łatwiej dostępnym niż tytan.

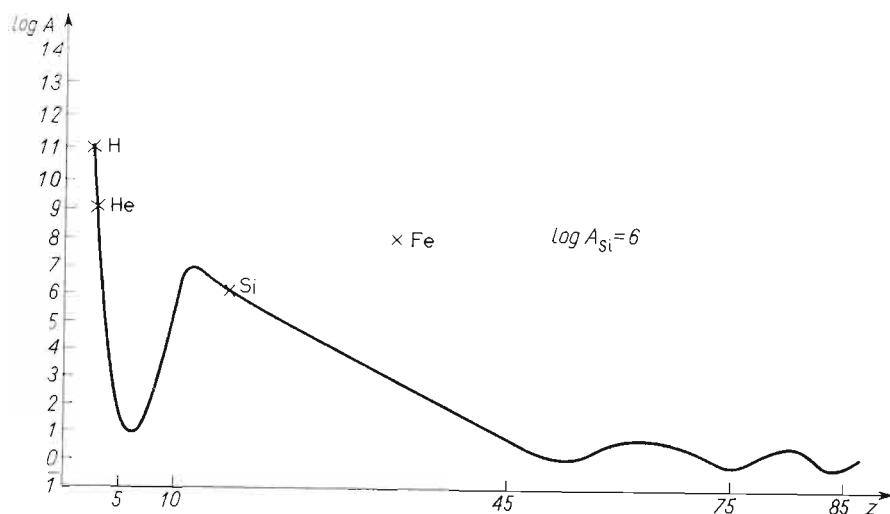
Dostępność technologiczna pierwiastka zależy jednak nie tylko od stopnia jego rozproszenia, ale również od stanu skupienia, w jakim występuje on na powierzchni ziemi. Najłatwiej dostępnymi są pierwiastki, które występują w fazie gazowej, a więc tlen i azot w powietrzu oraz gazy szlachetne. Należy tu podkreślić, że zawartość gazów szlachetnych na powierzchni skorupy ziemskiej jest szczególnie mała i waha się od  $1 \cdot 10^{-5}\%$  at (argon) do  $1 \cdot 10^{-10}\%$  at (ksenon). Wszystkie te pierwiastki można uzyskiwać przez frakcjonowaną destylację skroplonego powietrza. Oczywiście koszt uzyskania pierwiastka występującego w stanie stałym w tak małych ilościach byłby bez porównania większy.

Omówmy pewne ogólniejsze prawidłowości dotyczące występowania pierwiastków w przyrodzie. Zauważmy może przede wszystkim, że szczególnie uprzywilejowane w tym względzie są pierwiastki o niskich liczbach atomowych. Liczby atomowe wymienionych wyżej osiemnastu pierwiastków często spotykanych nie wykraczają poza liczbę atomową 26 (za wyjątkiem baru). Wśród pierwiastków o większych liczbach atomowych, występujących w ilościach ograniczonych, stwierdzimy inną bardzo interesującą prawidłowość. Okazuje się bowiem, że pierwiastki o nieparzystych liczbach atomowych występują w przyrodzie znacznie rzadziej niż pierwiastki o liczbach atomowych parzystych. Najbardziej przekonująco można przedstawić tę zależność na przykładzie tzw. *pierwiastków wewnątrzprześciowych*, o liczbach atomowych od 58 do 71. Występowanie w przyrodzie pierwiast-

ków wewnątrzprześciowych o parzystych liczbach atomowych jest rzędu  $10^{-4}\%$  at, a o nieparzystych liczbach atomowych — rzędu  $10^{-5}\%$  at (rys. 1.9). Ma to związek z tzw. *regulą Mattaucha*, która dotyczy trwałości jąder atomowych i orzeka, że pierwiastek o nieparzystej liczbie atomowej może mieć zaledwie jeden lub co najwyżej dwa stabilne izotopy, podczas gdy pierwiastek o parzystej liczbie atomowej ma z reguły więcej stabilnych izo-

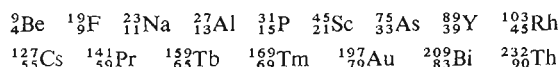


Rys. 1.9. Występowanie lantanowców



Rys. 1.10. Występowanie pierwiastków we Wszechświecie

topów. Inną ilustracją reguły Mattaucha może być to, że wśród pierwiastków występujących w przyrodzie w postaci jednej tylko odmiany izotopowej znajdziemy zaledwie dwa pierwiastki o parzystej liczbie atomowej:



Skład powierzchni skorupy ziemskiej różni się od ocenianego składu chemicznego Wszechświata, w którego strukturze największy udział ma wodór, a następnie rzadki bardzo na powierzchni skorupy ziemskiej pierwiastek hel. Trzecim z kolei pierwiastkiem jest żelazo, które na powierzchni skorupy ziemskiej zajmuje dopiero dziewiąte miejsce. Udział tlenu w składzie chemicznym Wszechświata jest pokaźny, ale wyraźnie mniejszy od częstości jego występowania na powierzchni ziemi (rys. 1.10).

## 1.5. Struktura elektronowa rdzeni atomowych

Mówiąc o otoczeniu elektronowym jądra atomowego wskazaliśmy na to, iż można je podzielić na dwie części. Do jednej zaliczamy elektrony związane w sposób trwały z jądrem atomowym, tworzące z nim *rdzeń atomu*. Poza *elektronami rdzeniowymi* mogą pojawić się w otoczeniu elektronowym jądra *elektrony walencyjne*. Mówiąc o budowie rdzenia będziemy się interesowali nie tylko układem elektronów w jego wnętrzu, ale również potencjalnymi możliwościami rozmieszczenia elektronów w obszarze walencyjnym.

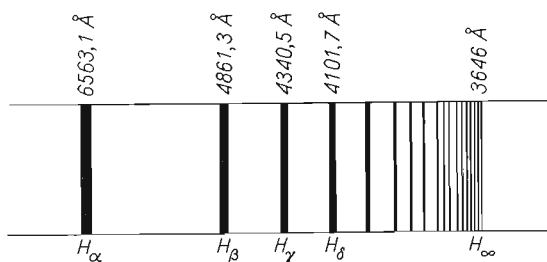
Określenie rozmieszczenia elektronów w przestrzeni zewnątrzjądrowej o promieniu rzędu  $1 \text{ \AA}$  nie jest możliwe w drodze bezpośredniej obserwacji. Wiele jednak wniosków można wysnuć ze zjawisk, które są wynikiem zmian położenia elektronów w rdzeniu czy też w obszarze walencyjnym. Jeżeli rozpatrujemy elektron obdarzony ujemnym ładunkiem elementarnym, znajdujący się w bezpośrednim otoczeniu dodatniego jądra atomowego, to stwierdzamy, że aby odsunąć elektron od jądra, trzeba wykonać pracę w celu przezwyciężenia sił wzajemnego oddziaływania. Oczywiście z chwilą, kiedy odsunięty elektron wróci na swoją poprzednią pozycję, praca ta zwraca się — jak się okazuje — w postaci kwantu energii promienistej. Jeśliby więc udało się pobudzić atom przez ogrzanie czy przez działanie łuku elektrycznego, na skutek czego elektrony odsunęłyby się od jądra, to wówczas badanie emitowanego promieniowania towarzyszącego ich powrotowi dostarczyłoby informacji o rozmieszczeniu elektronów otaczających jądro atomowe. Promieniowanie elektromagnetyczne uzyskuje się jednak nie tylko jako skutek zmian położenia elektronów wchodzących w skład rdzeni atomowych, czy też stanowiących walencyjne otoczenie rdzenia. Powstaje ono również w wyniku zmian stanów energetycznych cząsteczek związków chemicznych związanych z ich ruchem obrotowym i drgającym, jak i stanów związanych np. z energią sieci krystalicznej ciał stałych.

Jak wiadomo, rozżarzone ciała stałe emitują tzw. widmo ciągłe, tj. różnorodne kwanty w pewnym, dość szerokim z reguły, zakresie długości fal, od ultrafioletu do dość dalekiej podczerwieni. Cząsteczki związków chemicznych emitują widmo bardziej charakterystyczne, w postaci pasm składających się z wielkiej liczby położonych obok siebie linii widmowych.

Chcąc na podstawie energii emitowanych kwantów określić budowę elektronową rdzenia atomowego, należy stworzyć takie warunki, w których nie powstaje ani widmo ciągłe, pochodzące z rozżarzonego ciała stałego, ani też pasmowe widmo cząsteczkowe, maskujące widmo powstałe z przeskoków elektronów sfery elektronowej rdzenia. W tym celu należy przeprowadzić badaną próbkę w taki stan, w którym rdzenie pierwiastków nie są powiązane z sobą w większe zespoły — można to uzyskać m.in. w łuku elektrycznym. Tak otrzymane „widma atomowe” pierwiastków są liniowe, co wskazuje na to, iż elektrony w rdzeniach i w sferze walencyjnej nie mogą zajmować dowolnych pozycji, a jedynie pewne pozycje wybrane. Tylko w takim przypadku bowiem emitowane są jedynie kwanty odpowiadające określonym długościom fali (określonym liniom widmowym), będące odpowiednikami stałych różnic energetycznych między elektronami stanowiącymi otoczenie jądra.

W dążeniu do wyjaśnienia budowy elektronowej rdzeni zwrócono szczególną uwagę na układ najprostszy, składający się z jądra atomowego oraz jednego tylko elektronu. Układem takim jest atom wodoru, mający bezelektronowy rdzeń oraz jeden elektron

w sferze walencyjnej. W widmie wodoru, składającym się z wielu linii, udaje się wykazać istnienie pewnych serii rozpoczynających się od granicznej linii o większej długości fali, za którą w kierunku fal krótszych pojawiają się kolejne linie w coraz to mniejszych odległościach (w coraz to mniejszych różnicach długości fali). Na rysunku 1.11 przedstawiono



Rys. 1.11. Seria Balmera widma wodoru

jedną z takich serii widmowych wodoru, występującą w zakresie części widzialnej widma elektromagnetycznego, zwaną *serią Balmera*. W miarę upływu czasu poznano jednak widmo wodoru znacznie dokładniej, w znacznie szerszym zakresie długości fal, z uwzględnieniem zarówno jego części ultrafioletowej jak i infraczerwonej. Stwierdzono istnienie następujących serii widmowych: Lymana ( $\lambda_{\max} = 1215,664 \text{\AA}$ ), Balmera ( $\lambda_{\max} = 6562,84 \text{\AA}$ ), Paschena ( $\lambda_{\max} = 18\,751,3 \text{\AA}$ ), Bracketta ( $\lambda_{\max} = 40\,500 \text{\AA}$ ), Pfunda ( $\lambda_{\max} = 74\,600 \text{\AA}$ ) i Humphreysa ( $\lambda_{\max} = 123\,700 \text{\AA}$ ).

Dość dawno temu udało się wykazać, że długości fal linii widmowych poszczególnych serii spełniają ogólną zależność wyrażoną *wzorem Rydberga*:

$$\sigma = R \left( \frac{1}{n_b^2} - \frac{1}{n_a^2} \right)$$

gdzie  $\sigma$  — liczba falowa będąca ilorazem częstości drgań  $\nu$  przez prędkość światła w próżni  $c_0$  lub też odwrotnością długości fali w próżni  $\lambda_0$ ,  $\sigma = \nu/c_0 = 1/\lambda_0$ ,  $R$  — stała Rydberga,  $n_b$  i  $n_a$  — liczby całkowite wynoszące:

dla serii:	$n_b$	$n_a$
Lymana	1	2, 3, 4, ...
Balmera	2	3, 4, 5, ...
Paschena	3	4, 5, 6, ...
Bracketta	4	5, 6, 7, ...
Pfunda	5	6, 7, 8, ...
Humphreysa	6	7, 8, 9, ...

Wzór Rydberga można również podać w postaci tzw. termowej, określając term  $T_n$  jako  $T_n = R/n^2$ . Przedstawia się on wówczas następująco:

$$\sigma = T_1 - T_2$$

Okazuje się, że term jest miarą bezwzględnej wartości energii układu jądro-elektron, zależnej od energii elektronu w polu jądra atomowego. Jak wynika z naszych poprzednich rozważań, energia elektronu jest tym mniejsza, im znajduje się on bliżej jądra atomowego. Dalsza analiza linii widmowych wodoru wskazuje, iż określające je liczby falowe mogą

być wyrażone jako różnice odpowiednich termów, które z kolei w kombinacji z innymi termami mogą służyć do obliczania liczb falowych innych linii tego samego widma.

Bardziej wyczerpujące, teoretyczne uzasadnienie charakteru widma atomowego wodoru na podstawie struktury tego atomu podał w pierwszych dziesiątkach lat naszego stulecia Niels Bohr. Przyjął on za podstawę określone założenia, znane pod nazwą *postulatów kwantowych Bohra*. Pierwszy postulat dotyczy istnienia trwałych stanów atomów wodoru i orzeka, iż z nieskończenie wielu możliwych torów elektronu krążącego dokoła jądra tylko te są dozwolone, dla których moment pędu elektronu jest całkowitą wielokrotnością stałej Plancka  $h$  podzielonej przez  $2\pi$ , co można ująć zależnością:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (1.1)$$

gdzie:  $m$  — masa,  $v$  — prędkość,  $r$  — promień toru, a  $n = 1, 2, 3, \dots$  Na tak określonej orbicie stacjonarnej charakteryzowanej wartością  $n$ , zwaną liczbą kwantową, elektron ma określoną energię i wbrew klasycznej elektrodynamice nie jest źródłem promieniowania elektromagnetycznego.

Drugi postulat Bohra orzeka, iż wielkość emitowanych i pochłanianych kwantów energii promienistej jest związana z różnicami energii elektronu, znajdującego się w rozmaitych stanach stacjonarnych określonych pierwszym postulatem, co można wyrazić wzorem:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1.2)$$

Wymienione postulaty pozwalają na wyprowadzenie wzoru Rydberga na podstawie właściwości struktury elektronowej.

Rozważając w sposób klasyczny warunki stabilności elektronu poruszającego się ruchem kołowym stwierdzamy, że siła elektrostatycznego przyciągania między jądrem a elektronem jest równa sile dośrodkowej powodującej zakrzywienie toru elektronu. Zatem:

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (1.3)$$

gdzie:  $r$  — odległość jądra od elektronu (promień toru kołowego),  $m$  — masa elektronu,  $v$  — prędkość elektronu,  $e$  — ładunek elementarny,  $Z$  — liczba atomowa jądra (w przypadku wodoru  $Z = 1$ ).

Zauważmy, że energia kinetyczna  $E_k$  jest równa:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2$$

Porównując z zależnością (1.3) stwierdzimy, że energia kinetyczna wyrazi się zależnością:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{Ze^2}{2r}$$

Załóżmy, że energia potencjalna elektronu znajdującego się poza siłami elektrostatycznego oddziaływania jądra jest równa zeru. W takiej sytuacji energia potencjalna elektronu  $E_p$  zmienia się w zależności od odległości od jądra  $r$  w sposób wyrażony równaniem:

$$E_p = - \frac{Ze^2}{r}$$

Stąd energia całkowita elektronu  $E$  w funkcji jego odległości od jądra (promienia orbity  $r$ ) wynosi:

$$E = E_k + E_p = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r} \quad (1.4)$$

Do uzyskanej zależności na energię całkowitą elektronu wprowadźmy wyrażone w postulatach kwantowych ograniczenie, wyrażając promień toru elektronowego w taki sposób, aby mógł on przybierać jedynie wartości zgodne z warunkami stabilności, ujętymi równ. (1.1). W tym celu pomnożmy obustronnie równ. (1.3) przez  $r^2$ , a następnie podzielmy stronami przez warunek kwantowy wyrażony równ. (1.1):

$$\frac{Ze^2}{nh/2\pi} = v$$

Wstawiając znaną wartość na prędkość elektronu  $v$  do równ. (1.1) rozwiązujemy je względem  $r$  i otrzymujemy dla  $n$ -tej orbity następujący wzór na jej promień, uwzględniający już warunki kwantowe:

$$r_n = \frac{n^2 h^2 / (2\pi)^2}{Ze^2 m}$$

Wprowadzając znaną wartość dla  $r$  do równ. (1.4) na całkowitą energię elektronu, otrzymujemy:

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^2 n^2}$$

gdzie:  $n = 1, 2, 3, \dots$

Korzystając następnie z drugiego postulatu kwantowego wyrażonego wzorem (1.2) dochodzimy do wniosku, że energię emitowanego kwantu można obliczyć z zależności:

$$h\nu = E_2 - E_1 = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^2} \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

Wprowadzając liczbę falową linii widmowej  $\sigma$  z zależności:

$$\sigma = \frac{\nu}{c}$$

mamy:

$$\sigma = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{c h^3} \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

Otrzymany wzór jest identyczny z wzorem Rydberga, gdyż wyrażenie przed nawiasem możemy traktować jako równe stałej Rydberga  $R$ .

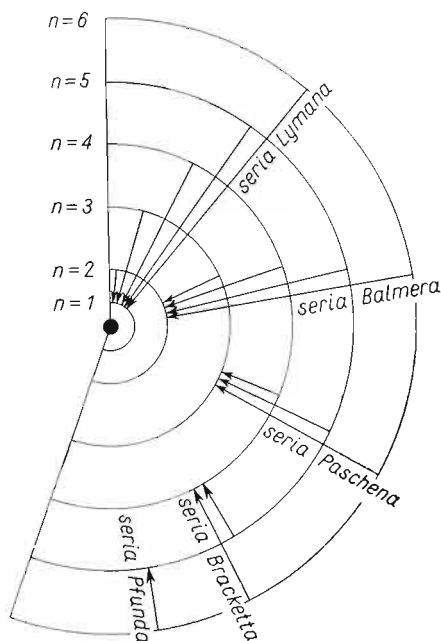
W ten sposób, rozpatrując budowę elektronową atomu wodoru lub atomu wodoropodobnego (z jednym elektronem), wyjaśniono przyczyny powstawania liniowego widma wodoru.

Zwróćmy uwagę na pierwsze ograniczenie kwantowe Bohra [wzór (1.1)], w którym wprowadzono tzw. główną liczbę kwantową  $n$ , pojawiającą się w ostatecznym wzorze na liczbę falową linii widmowej. Zgodność tej ostatniej zależności z doświadczeniem, tj. z liczbami falowymi widma wodoru, wskazuje, iż wprowadzone przez Bohra założenie jest słuszne i pozwala na odwzorowanie doświadczalnej rzeczywistości.



Elektron w atomie nie może zatem mieć dowolnej energii, a jedynie taką, która wynika z pewnej wielkości pomnożonej przez główną liczbę kwantową  $n$ , równą 1, 2, 3, ... Sytuację energetyczną elektronu w atomie wodoru ilustruje doskonale tzw. *schemat termowy* (rys. 1.12). Określając kolejne wartości  $n$ , można na osi energii elektronu, wyrażonej w elektronowoltach, łatwo skojarzyć poszczególne linie widmowe (ich liczby falowe lub też wielkości kwantów promieniowania elektromagnetycznego) z emisją promieniowania towa-

Rys. 1.12. Schemat termowy widma wodoru



rzyszącą powrotowi elektronów do określonego stanu opisanego liczbą kwantową  $n$ . Poza granicą każdej serii widmowej występuje słabe widmo o charakterze ciągłym, pochodzące od elektronów wybitych na dalszą odległość. Elektrony te traktujemy jako swobodne, nie podlegające oddziaływaniu jądra atomowego, a więc mogące przyjmować dowolne energie (nieograniczone warunkami kwantowymi), wynikające jedynie z energii kinetycznej elektronu. Jeśli bowiem odległość od jądra  $r \rightarrow \infty$ , energia potencjalna  $E_p \rightarrow 0$ .

Okazuje się jednak, że poszczególne linie widma wodoru mają subtelną budowę i zazwyczaj składają się z kilku bardzo blisko siebie położonych prążków. Ta subtelna struktura wynika z faktu, iż poza ograniczeniem stanu energetycznego elektronu w postaci warunku ujętego główną liczbą kwantową  $n$  istnieją mniejsze różnice energetyczne między elektronami o również nieciągłym charakterze. Nie wchodząc w szczegóły dalszego rozumowania (Sommerfeld), które rozszerzyło pierwotną teorię Bohra i było związane z określeniem możliwych kształtów torów elektronowych (kołowych lub eliptycznych), stwierdzimy jedynie, że w ramach danej głównej liczby kwantowej energia elektronu jest precyzowana bardziej szczegółowo za pomocą *pobocznej liczby kwantowej*  $l$ .

Dalsze badania widmowe wykazały, że działanie pola magnetycznego na pobudzoną do świecenia próbkę atomów wodoru powoduje charakterystyczne rozszczepienie jego linii widmowych. Udaje się to wyjaśnić za pomocą trzeciej liczby kwantowej  $m$ , zwanej *magnetyczną*.

Najmniejsze różnice między elektronami ujmuje tzw. *spinowa liczba kwantowa*, określająca zwrot momentu magnetycznego elektronu.

Rozważania prowadzone na podstawie szczegółowej analizy widma wodoru można rozszerzyć również na inne pierwiastki, w których w otoczeniu jądra atomowego występuje większa liczba elektronów. Zakładamy, że elektrony te mogą znajdować się tylko w takich stanach, w jakich może się znaleźć pojedynczy elektron atomu wodoru.

Stwierdzamy zatem, że stany elektronów w przestrzeni zewnątrzjądrowej są opisane czterema liczbami kwantowymi: liczbą główną  $n$ , poboczną  $l$ , magnetyczną  $m$  i spinową  $s$ , przy czym poboczna liczba kwantowa określa stan energetyczny elektronu w ramach danej głównej liczby kwantowej, liczba magnetyczna określa stan elektronu w ramach danej głównej liczby kwantowej i danej pobocznej liczby kwantowej, liczba spinowa natomiast precyzuje ostatecznie stan elektronu przy określonych wartościach liczb kwantowych głównej, pobocznej i magnetycznej. Szczegółowe badania widm doprowadziły, podobnie jak w przypadku głównej liczby kwantowej, do sprecyzowania wartości liczbowych, jakie mogą przybierać poszczególne liczby kwantowe.

— Główna liczba kwantowa  $n$  może przybierać wartości liczb całkowitych począwszy od jedności:

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$$

— Poboczna liczba kwantowa może przybierać wartości liczb całkowitych począwszy od zera:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Poboczna liczba kwantowa musi być zawsze mniejsza od głównej liczby kwantowej  $l < n$ .

— Magnetyczna liczba kwantowa  $m$  może przybierać wartości liczb całkowitych w zakresie:

$$-l \leq m \leq +l$$

— Spinowa liczba kwantowa może przybierać jedynie dwie wartości:

$$s = -\frac{1}{2} \quad \text{ i } \quad s = +\frac{1}{2}$$

Elektron w przestrzeni zewnątrzjądrowej może się znajdować jedynie w stanach opisanych kombinacją wymienionych czterech liczb kwantowych, przy czym niemożliwym jest istnienie w atomie dwóch elektronów o takiej samej kombinacji wszystkich czterech wymienionych tutaj liczb (*zakaz Pauliego*).

Historycznie znacznie wcześniejszy opis kwantowy elektronów znajdujących się w otoczeniu jądra atomowego jest bardzo zbliżony do opisu powłokowego budowy jądra atomowego. Wprowadzono tam nieco inny układ liczb kwantowych, który może być zastosowany również do opisu rozmieszczenia elektronów. (Zamiast liczby spinowej wystąpiła w tym opisie tzw. *wewnętrzna liczba kwantowa*, będąca sumą liczb kwantowych pobocznej i spinowej). Większe natomiast były ograniczenia wartości liczbowych, jakie mogła przyjmować poboczna liczba kwantowa  $l$ .

Na podstawie przedstawionych założeń można obliczyć (podobnie jak to zrobiono dla nukleonów zawartych w jądrze) maksymalne liczby elektronów o takiej samej głównej liczbie kwantowej  $n$ , o identycznych pierwszych dwóch liczbach kwantowych  $n$  i  $l$  i o takich samych liczbach: głównej  $n$ , pobocznej  $l$  i magnetycznej  $m$  (tabl. 1.3).

Kombinacje liczb kwantowych

$n$	$l$	$m$	$s$	Liczba orbitali elektronowych	Maksymalna liczba elektronów	
					podpowłoki	powłoki
1	0	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	1	2	2
2	0	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	1	2	8
	1	-1, 0, +1	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	3	6	
3	0	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	1	2	18
	1	-1, 0, +1	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	3	6	
	2	-2, -1, 0, +1, +2	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	5	10	
4	0	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	1	2	32
	1	-1, 0, +1	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	3	6	
	2	-2, -1, 0, +1, +2	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	5	10	
	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	7	14	
5	0	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	1	2	50
	1	-1, 0, +1	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	3	6	
	2	-2, -1, 0, +1, +2	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	5	10	
	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	7	14	
	4	-4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	9	18	

O elektronach opisanych taką samą główną liczbą kwantową mówimy, że należą do jednej powłoki elektronowej. Powłoki elektronowe oznaczamy dużymi literami alfabetu, począwszy od litery *K*, w kolejności zgodnej ze wzrostem głównej liczby kwantowej. Na kolejnych powłokach elektronowych może się znajdować ograniczona liczba elektronów, a mianowicie:

liczba kwantowa $n$	1	2	3	4	5	6	7
symbol powłoki	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>
maksymalna liczba elektronów $e$	2	8	18	32	(50)	72	98
$(\sum e = 2n^2)$							

O elektronach, które w ramach danej głównej liczby kwantowej są opisane taką samą poboczną liczbą kwantową, mówimy, że należą do jednej podpowłoki elektronowej. Podpowłoki elektronowe oznaczamy małymi literami *s*, *p*, *d*, *f*, *g* — zgodnie z wartościami pobocznych liczb kwantowych. Na podstawie danych tabl. 1.3 stwierdzamy, że maksymalne liczby elektronów na podpowłokach wynoszą:

wartość liczby kwantowej $l$	0	1	2	3	$\left( \begin{smallmatrix} 4 \\ g \end{smallmatrix} \right)$
symbol podpowłoki	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	$\left( \begin{smallmatrix} g \end{smallmatrix} \right)$
maksymalna liczba elektronów	2	6	10	14	(18)

Opisane wyżej powłoki mogą więc być zbudowane z następujących podpowłok:

<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	$\left( \begin{smallmatrix} O \\ spdfg \end{smallmatrix} \right)$
<i>s</i>	<i>sp</i>	<i>spd</i>	<i>spdf</i>	$\left( \begin{smallmatrix} spdfg \end{smallmatrix} \right)$
(2 <i>e</i> )	(8 <i>e</i> )	(18 <i>e</i> )	(32 <i>e</i> )	(50 <i>e</i> )

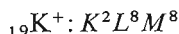
Z kolei podpowłoki są zbudowane z orbitali, zespołów elektronów opisanych tymi samymi wartościami liczb kwantowych: głównej, pobocznej i magnetycznej. Na każdym orbitalu mogą znaleźć się co najwyżej dwa elektrony, różniące się od siebie liczbą spinową. Liczby orbitali, które wchodzą w skład podpowłok i powłok, można więc określić dzieląc możliwą maksymalną liczbę elektronów powłoki lub podpowłoki przez 2.

Na podpowłokach występują nieparzyste liczby orbitali:

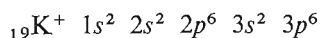
podpowłoka	s	p	d	f	(g)
liczba orbitali	1	3	5	7	(9)

W tzw. stanie podstawowym — niewzbudzonym — elektrony obsadzają kolejno orbitale, podpowłoki i powłoki, przy czym przyjęto opisywać strukturę elektronową pierwiastków z uwzględnieniem rozdziału elektronów między powłoki, podpowłoki i orbitale. Przedstawimy to na przykładzie struktury elektronowej jednododatniego rdzenia potasu, pierwiastka o liczbie atomowej 19, w którego otoczeniu występuje 18 elektronów.

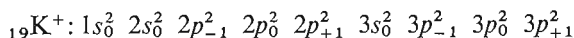
Budowę rdzenia potasu  $K^+$  można przedstawić jedynie z uwzględnieniem struktury powłokowej:



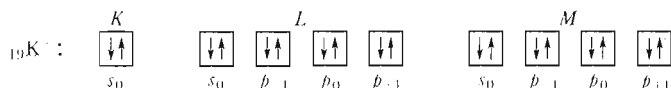
Dokładniejszy opis ujmuje rozbitcie powłok na podpowłoki. W tym przypadku powłoki symbolizuje się liczbami, zgodnie z wartością głównej liczby kwantowej:



Jeszcze bardziej szczegółowy opis uwzględnia podział elektronów na orbitale oznaczone indeksami wyrażającymi wartości liczby magnetycznej:



Przedstawienie pełnej struktury elektronowej umożliwia zapis klatkowy, w którym wartości liczby spinowej pojedynczych elektronów są określone strzałkami:



Rozpatrując szczegółowo budowę elektronową rdzeni atomowych przypomnijmy, iż do elektronów rdzeniowych zaliczamy te elektrony w otoczeniu jądra atomowego, które nie mogą być odeń oderwane działaniem „czynn timerów chemicznych”, tj. działaniem pól innych rdzeni atomowych. Trwałość takiego układu wynika z jednej strony z całkowitego wypełnienia elektronami dostępnych powłok lub podpowłok, przy zachowaniu pewnych dodatkowych warunków.

Bilans ładunku układu jądro–elektrony rdzeniowe w przypadku powłoki dwuelektronowej ( $K$ ) może być zerowy albo też dodatni.

Bilans ładunku układu jądro–elektrony rdzeniowe w przypadku powłoki ośmioelektronowej ( $L$ ) lub dalszych, niecałkowicie wypełnionych powłok, zawierających jednak komplet elektronów  $s$  i  $p$  (8 elektronów), musi być co najmniej jednododatni.

Elektrony tej samej powłoki elektronowej znajdują się w zbliżonej odległości od jądra, a więc jak gdyby w powłoce kulistej o określonym promieniu. Siły odpychania, występujące między jednoimiennie naładowanymi elektronami, powodują, iż w przypadku powłoki osiemnastoelektronowej ( $M$ ) lub dalszej powłoki, zawierającej komplet elektronów  $spd$

(18 elektronów), trwałość otoczenia elektronowego rdzenia musi być zabezpieczona co najmniej dwudodatnim bilansem ładunku.

Jest zrozumiałym, że powłoka trzydziestodwuelektronowa jest trwała tylko w przypadku spełnienia dalej posuniętych warunków stabilności, na które składa się wypełniona ośmioma elektronami powłoka następna po 32-elektronowej oraz co najmniej trójdatni bilans ładunku.

Układy dwuelektronowe ( $s^2$ ), ośmioelektronowe ( $s^2p^6$ ), osiemnastoelektronowe ( $s^2p^6d^{10}$ ) i trzydziestodwuelektronowe ( $s^2p^6d^{10}f^{14}$ ) zapewniają w pełni symetryczne zrównoważenie skupionego ładunku dodatniego jądra atomowego rozproszonym ładunkiem ujemnym otaczających je elektronów. Dzięki temu oddziaływanie jądra na elektrony poszczególnych powłok jest równomierne, a dodatni bilans ładunku całości powoduje wystarczająco silne ich związanie z jądrem.

Na podstawie wyżej wymienionych przesłanek można wykazać, że wśród znanych rdzeni atomowych około stu pierwiastków występuje zaledwie dwanaście odmian trwałych elektronowych struktur rdzeniowych:

Struktura		Przykład
$K^0$		${}_1\text{H}^+$
$K^2$	(przy bilansie $\geq 1+$ )	${}_3\text{Li}^+$
$K^2L^8$	(przy bilansie $\geq 1+$ )	${}_{11}\text{Na}^+$
$K^2L^8M^8$	(przy bilansie $\geq 1+$ )	${}_{19}\text{K}^+$
$K^2L^8M^{18}$	(przy bilansie $\geq 2+$ )	${}_{30}\text{Zn}^{2+}$
$K^2L^8M^{18}N^8$	(przy bilansie $\geq 1+$ )	${}_{37}\text{Rb}^+$
$K^2L^8M^{18}N^{18}$	(przy bilansie $\geq 2+$ )	${}_{48}\text{Cd}^{2+}$
$K^2L^8M^{18}N^{18}O^8$	(przy bilansie $\geq 1+$ )	${}_{55}\text{Cs}^+$
$K^2L^8M^{18}N^{32}O^8$	(przy bilansie $\geq 3+$ i barierze $O^8$ )	${}_{71}\text{Lu}^{3+}$
$K^2L^8M^{18}N^{32}O^{18}$	(przy bilansie $\geq 2+$ )	${}_{80}\text{Hg}^{2+}$
$K^2L^8M^{18}N^{32}O^{18}P^8$	(przy bilansie $\geq 1+$ )	${}_{87}\text{Fr}^+$
$K^2L^8M^{18}N^{32}O^{32}P^8$	(przy bilansie $\geq 3+$ i barierze $P^8$ )	${}_{103}\text{Lw}^{3+}$

Należy podkreślić, że pojawianie się większej liczby elektronów na dalszych powłokach stabilizuje powłoki wewnętrzne (siły odpychania wywierane przez elektrony bardziej zewnętrzne na elektrony bliższe jądra równoważą odpychanie między elektronami w ramach powłoki). Oddziaływanie jednego elektronu z powłoki zewnętrznej jest mniej więcej równoważne przewadze jednego ładunku elementarnego w bilansie całego układu. Na przykład powłoka 18-elektronowa jest trwała zarówno w warunkach  $(K^2L^8M^{18})^{2+}$  jak i  $(K^2L^8M^{18}N^1)^{1+}$  oraz  $(K^2L^8M^{18}N^2)^0$ .

## 1.6. Struktura rdzeniowo-walencyjna pierwiastków

Właściwości chemiczne pierwiastków, ich zdolność do tworzenia połączeń oraz przemiany, którym te połączenia ulegają, są związane nie tylko z wewnętrzną strukturą elektronową rdzeni. Znacznie większy wpływ na cechy pierwiastków mają zewnątrzrdzeniowe stany kwantowe, które mogą być obsadzane przez tzw. elektrony walencyjne, nie należące do stałego otoczenia rdzenia atomowego i mogące występować w sferze walencyjnej w różnej liczbie, w zależności od sytuacji chemicznej rdzenia.

Ponieważ otoczenie walencyjne jest zmienne, przeto będziemy je ujmować w formie potencjalnej, przedstawiając układ niezapełnionych orbitali, na których mogą się znaleźć

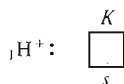
elektrony walencyjne. Liczba tych elektronów nie jest zbyt duża. Jest ona ograniczona warunkami elektrostatycznymi; bilans ładunku układu rdzeń-elektrony walencyjne tylko w wyjątkowych przypadkach może być czteroujemny, z reguły natomiast jest niższy.

Do sfery walencyjnej rdzeni należałoby zaliczyć wszystkie dozwolone stany elektronowe w przestrzeni zewnątrzrdzeniowej jak również nieobsadzone elektronami podpowłoki powłok rdzeniowych. Okazuje się jednak, że w tzw. układach podstawowych, niewzbudzonych, elektrony walencyjne obsadzają w pewnej określonej kolejności orbitale podpowłok i powłok, zgodnie z wzrastającymi wartościami liczb kwantowych. W związku z tym ograniczeniem, do sfery walencyjnej będziemy zaliczać jedynie niewypełnione podpowłoki rdzeniowe oraz najbliższe rdzenia podpowłoki następnej za rdzeniem powłoki elektronowej.

Przedstawionym dwunastu strukturom rdzeniowym odpowiadają — jak zobaczymy — tylko cztery *typy struktur walencyjnych*: typ *s*, typ *sp*, typ *dsp* i typ *fdsp*.

Przechodząc do omówienia szczegółów struktury elektronowej pierwiastków, uszeregujemy je według wzrastającej liczby atomowej i przedstawimy struktury rdzeniowe oraz potencjalne orbitale walencyjne jedynie tych pierwiastków, których budowa powtarza się w następnych, kolejnych członach szeregu. Pierwiastki takie będziemy nazywać *strukturalnie wiodącymi*. Budowę rdzeni zapiszemy jedynie z dokładnością do powłok oznaczonych literowo, potencjalne struktury walencyjne natomiast z dokładnością do orbitali, stosując symbolikę klatkową. Jednocześnie podamy symbole oraz ładunki rdzeni pierwiastków realizujących strukturę rdzeniowo-walencyjną, identyczną z omawianym pierwiastkiem strukturalnie wiodącym. Rozmaitość tych wszystkich struktur jest niewielka.

Szereg pierwiastków rozpoczyna wodór, mający bezelektronowy rdzeń, którego jądro jest zbudowane z jednego protonu (i ewentualnie z jednego lub dwóch neutronów). Strukturę rdzeniowo-walencyjną wodoru zapiszemy:

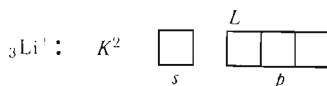


Jeszcze tylko jeden pierwiastek ma identyczną budowę; jest nim hel o liczbie atomowej 2. W skład szeregu wodoru wchodzi więc:

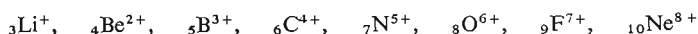


Należy tu jednak podkreślić, że rdzeń helu niezwykle silnie oddziałuje na elektrony, wypełniając z reguły swą dozwoloną powłokę walencyjną  $1s$  dwoma elektronami. Przypisanie więc helu do szeregu wodoru znajduje swoje uzasadnienie dopiero po rozważeniu struktur pozostałych tzw. gazów szlachetnych, których zewnętrzne powłoki elektronowe mają pewne cechy powłok walencyjnych.

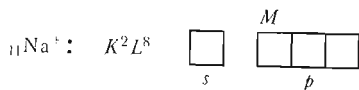
Następny szereg strukturalny stanowią pierwiastki powtarzające strukturę litu:



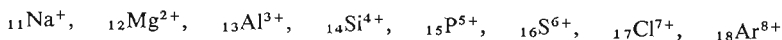
Są to pierwiastki:



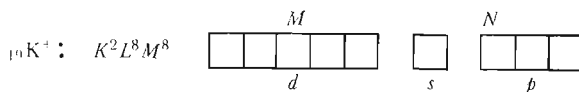
Kolejnym strukturalnie wiodącym pierwiastkiem jest sód o jednododatnim rdzeniu:



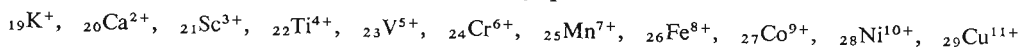
Strukturę tę realizują kolejno:



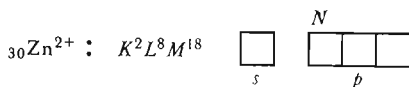
Struktura następnego pierwiastka, potasu, jest powtarzana u dziesięciu pierwiastków. Pojawiają się tutaj podpowłoki walencyjne  $d$  powłoki  $M$ , której stany  $sp$  należą do rdzenia, a stany  $d$  mają charakter walencyjny:



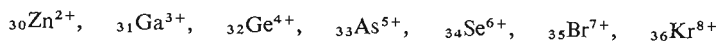
Do tego szeregu należy, oprócz potasu, dziesięć pierwiastków:



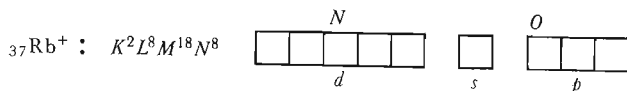
Inną odmianę walencyjną pierwiastków o rdzeniu trójpowłokowym stanowią pierwiastki leżące za dwudodatnim cynkiem, mającym całkowicie zamkniętą powłokę rdzeniową  $M$  osiemnastoma elektronami:



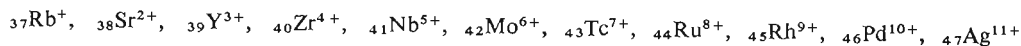
Identyczną budowę ma sześć następnych pierwiastków:



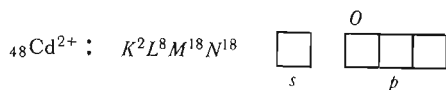
U pierwiastków o rdzeniach czteropowłokowych wystąpią również dwie odmiany. W szeregu rozpoczynającym się od rubidu pojawiają się znów walencyjne podpowłoki  $d$ :



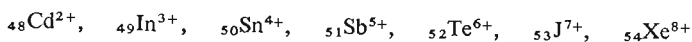
Analogiczną strukturę mają pierwiastki:



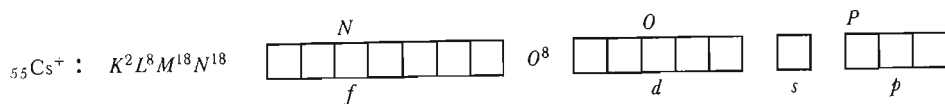
Powłoka  $N$  ma w zasadzie pojemność 32-elektronową, istnieją więc w niej dozwolone stany  $f$ , które jednak mogą zostać obsadzone dopiero wtedy, gdy po całkowitym wypełnieniu orbitali  $d$  powłoki  $N$  zostanie stworzona na zewnątrz bariera elektrostatyczna w postaci ośmiu elektronów  $sp$  następnej powłoki  $O$ . Przeciwdziała ona siłom odpychającym między elektronami powłoki  $N$ , szczególnie silnym przy większej od 18 liczbie elektronów. Z tego też względu następnym pierwiastkiem strukturalnie wiodącym jest kadm:



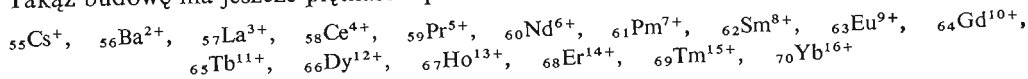
Analogiczną strukturę mają pierwiastki:



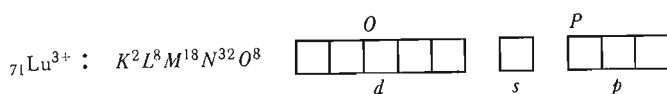
Dopiero z chwilą wystąpienia w rdzeniu ośmioelektronowej powłoki  $O$  mogą być zapełnione stany walencyjne  $f$  na położonej już wewnątrz rdzenia powłoki  $N$ . Pierwszym pierwiastkiem o takiej strukturze jest cez:



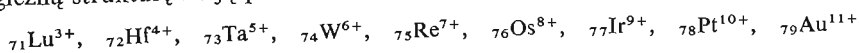
Taką budowę ma jeszcze piętnaście pierwiastków:



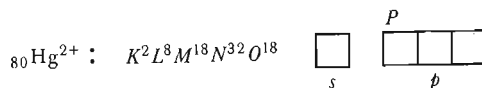
Następną odmianą strukturalną pierwiastków pięciopowłokowych jest odmiana, w której rdzeniowa powłoka  $N$  jest całkowicie wypełniona elektronami. Pierwszym pierwiastkiem o takiej strukturze jest lutet:



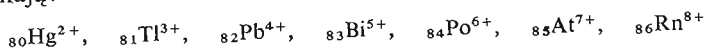
Analogiczną strukturę mają pierwiastki:



Wśród pierwiastków pięciopowłokowych wyróżniamy również odmianę  $sp$ :

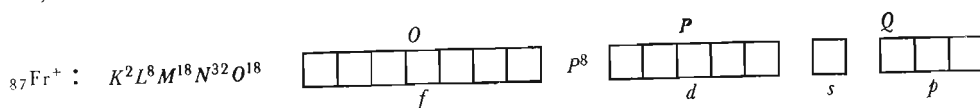


Strukturę tę mają:

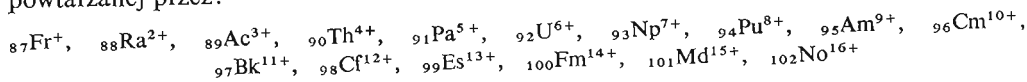


Następną grupę stanowią pierwiastki:

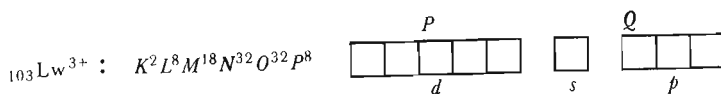
a) o strukturze fransu:



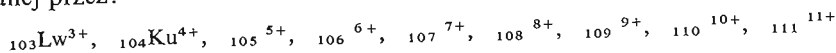
powtarzanej przez:



b) o strukturze lorensa:

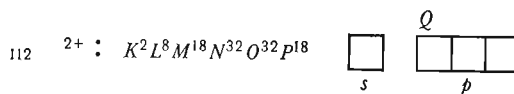


powtarzanej przez:



c) o strukturze nie otrzymanego pierwiastka o liczbie atomowej 112, którą powinny powtarzać kolejne pierwiastki do 118-go włącznie:





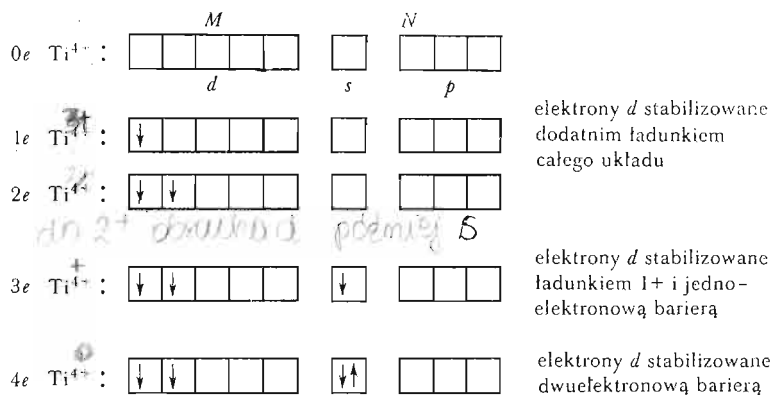
Stwierdzając pewien rytm w powtarzaniu się analogicznych struktur walencyjnych, wyrażający się istnieniem jednej odmiany walencyjnej  $sp$  u pierwiastków jedno- i dwupowłokowych, dwóch typów struktur  $dsp$  i  $sp$  u pierwiastków trój- i czteropowłokowych oraz trzech odmian walencyjnych  $fdsp$ ,  $dsp$  i  $sp$  u pierwiastków o rdzeniach pięcio- i sześciopowłokowych, można by snuć przewidywania struktur rdzeniowo-walencyjnych dalszych nie otrzymanych pierwiastków. Wydaje się, że pierwiastek 119 np. przy siedmiu powłokach rdzeniowych powinien mieć pięć podpowłok walencyjnych  $gfdsp$ , przy czym w pierwiastkach o rdzeniach siedmio- i ośmiopowłokowych powinny wystąpić cztery walencyjne odmiany strukturalne:  $gfdsp$ ,  $fdsp$ ,  $dsp$  i  $sp$ , a u pierwiastków o rdzeniach dziewięcio- i dziesięciopowłokowych — pięć odmian itd.

Tak zbudowane potencjalne podpowłoki walencyjne mogą zostać wypełnione pewną liczbą elektronów, zależną od zdolności rdzenia do ich wiązania oraz od liczby dostępnych elektronów w układzie. Z punktu widzenia opisanych warunków kwantowych, poza omówionymi w § 1.5 zasadami zabudowy elektronami przestrzeni wokółjądrowej, występują tu pewne dodatkowe ograniczenia. Najogólniejsze z nich, formułowane jako „zasada największej różnorodności” (*regula Hunda*), dotyczy kolejności wprowadzania pojedynczych elektronów na orbitale określonej podpowłoki. Zgodnie z tą zasadą, elektrony obsadzają najpierw pojedynczo orbitale podpowłoki walencyjnej, a dopiero w dalszej kolejności pojawiają się elektrony o przeciwnych spinach. Zilustrujemy to na przykładzie pierwiastków  $sp$ :

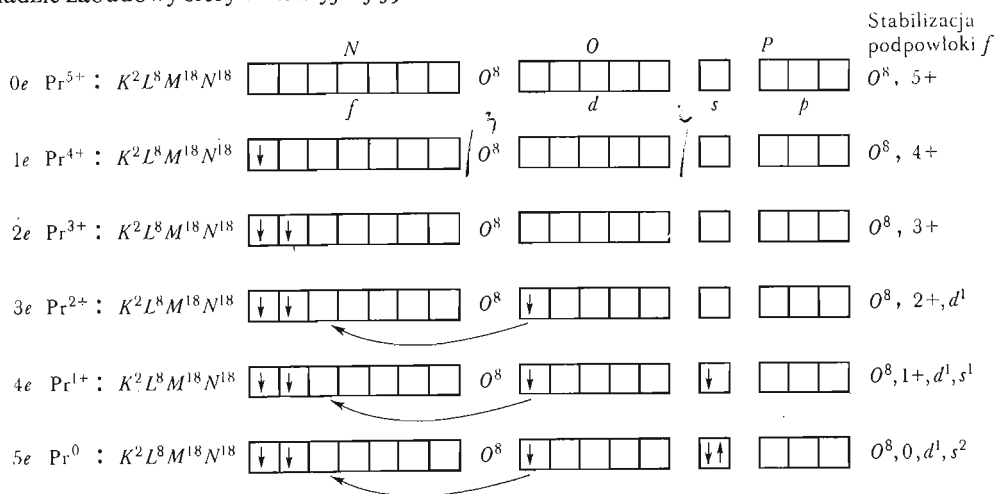
	$s$	$p$
$1e :$	$\downarrow$	$\boxed{\phantom{0}} \boxed{\phantom{0}} \boxed{\phantom{0}}$
$2e :$	$\uparrow\downarrow$	$\boxed{\phantom{0}} \boxed{\phantom{0}} \boxed{\phantom{0}}$
$3e :$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow \boxed{\phantom{0}} \boxed{\phantom{0}}$
$4e :$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow \downarrow \boxed{\phantom{0}}$
$5e :$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow \downarrow \downarrow$
$6e :$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \downarrow \downarrow$
$7e :$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \downarrow$
$8e :$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$

Dalsze ograniczenia w zabudowie podpowłok walencyjnych pojawiają się u pierwiastków  $dsp$  i  $fdsp$  i są związane z warunkami trwałości elektronów w stanach  $d$  i  $f$ .

Walencyjne elektrony  $d$  są stabilne jedynie w przypadku takiej przewagi ładunku jądra, że układ jako całość jest co najmniej dwudodatni, lub istnienia elektronów na następnej podpowłoce walencyjnej  $s$ , stanowiących jakby „zewnątrzną barierę ładunku”, stabilizującą elektrony  $d$ . Okazuje się przy tym, że stabilizujące działanie jednego ładunku bilansowego jest równoważne działaniu jednego elektronu w „zewnątrznej barierze”. Rozpatrzmy to na przykładzie zapełniania elektronami podpowłok walencyjnych  $_{22}\text{Ti}$ :

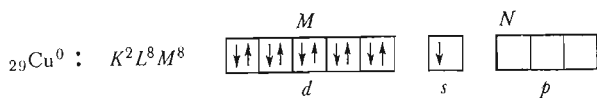


Warunki stabilności walencyjnej podpowłoki *f* poza ośmioelektronową barierą zewnętrzną przewidują istnienie trójodwartego ładunku układu rdzeń-elektrony walencyjne. Również i tutaj wystąpi równowaga przewagi ładunku i elektronów w następnej barierze. (Pojawią się w tym przypadku jednak wiele odstępstw od tej zasady spowodowanych wyższą symetrią orbitali *f*, które mogą być obsadzone elektronami nawet i przy dwuodwartym bilansie ładunku lub przy dwuelektronowej barierze). Rozpatrzmy to na przykładzie zabudowy sfery walencyjnej  $s_9Pr$ :



Należy podkreślić, że w dodatkowej (poza  $O^8$ ) barierze pojawia się najpierw elektron *d*, gdyż są spełnione warunki jego stabilności (ładunek 2+ układu), a dopiero później elektron *s* następnej powłoki.

Od podanych reguł zabudowy istnieją jednak pewne odstępstwa, szczególnie w zakresie pierwiastków *dsp*. Niewygórowany warunek stabilności elektronów *d* w postaci ładunku 2+ lub dwuelektronowej bariery jest równoważony niekiedy innymi czynnikami, a w szczególności symetrią układu elektronów. Na przykład elektroodbojny układ rdzeń-elektrony walencyjne zawiera 10 elektronów na podpowłoczce *d* przy jednoelektronowej tylko barierze:



## 1.7. Klasyfikacja pierwiastków

Jedną z najważniejszych metod rozwiązywania problemów chemicznych, związanych z przewidywaniem właściwości fizycznych i chemicznych nieznanych związków, jest metoda polegająca na określaniu tych właściwości na podstawie wyznaczonych doświadczalnie cech połączeń znanych. Opiera się ona na systematyzowaniu związków chemicznych, tworzeniu szeregów czy uporządkowanych w większej liczbie osi układów związków w taki sposób, aby umożliwić ekstrapolację czy interpolację danych opisujących połączenie nieznanne na podstawie cech związków znanych. Podstawę tych systemów stanowi oczywiście klasyfikacja pierwiastków, które są elementami struktury drobin połączeń chemicznych. Opracowany przed przeszło stu laty układ okresowy Dymitra Mendelejewa stwarza właśnie możliwość sklasyfikowania pierwiastków w sposób — jak się okazało — niezwykle dogodny do wymienionych celów.

Z dzisiejszego punktu widzenia klasyfikacja Mendelejewa ujmuje dwie podstawowe cechy pierwiastków: ich struktury rdzeniowe oraz struktury walencyjne. Stanowi ona tablicę, a więc układ dwóch osi współrzędnych, na których odkładamy wielkości nieciągłe — ładunki rdzeni oraz liczby powłok rdzeniowych (z uwzględnieniem struktur walencyjnych). Spośród znacznej liczby sposobów przedstawiania tej systematyki, przyjmujemy tu jedną z najbardziej rozpowszechnionych współcześnie wersji, odkładając na osi poziomej ładunki rdzeni, na pionowej zaś — liczbę powłok rdzeniowych przy jednoczesnym wyodrębnieniu typów walencyjnych  $s$ ,  $sp$ ,  $dsp$  i  $fdsp$ . Każdemu ze znanych pierwiastków odpowiada jedno określone pole układu okresowego, przy czym nie każde pole siatki klasyfikacyjnej, jak to widać z tabl. 1.4, jest obsadzone przez pierwiastki. Wynika to z podanych uprzednio reguł zabudowy rdzeni atomowych oraz powstawania otaczających je powłok walencyjnych.

W układzie okresowym (periodycznym) wyróżniamy szeregi pierwiastków, które nazywamy *okresami*. Do jednego okresu zaliczamy pierwiastki mające tę samą liczbę powłok rdzeniowych. A więc np. do okresu drugiego zaliczamy pierwiastki, które mają rdzenie zbudowane z dwóch powłok elektronowych  $K^2L^8$ . Dalsze okresy dzielimy na podokresy, w zależności od typów walencyjnych, które mogą wystąpić w otoczeniu rdzeni o tej samej liczbie powłok elektronowych. Okres piąty np. dzielimy na trzy podokresy: podokres  $fdsp$ , do którego zaliczamy pierwiastki o pięciopowłokowym rdzeniu i czteropowłokowej strukturze walencyjnej (od  $_{55}\text{Cs}$  do  $_{70}\text{Yb}$ ). Następny podokres stanowią pierwiastki o strukturze walencyjnej typu  $dsp$  (od  $_{71}\text{Lu}$  do  $_{79}\text{Au}$ ) i wreszcie ostatni podokres — pierwiastki o typie struktury walencyjnej  $sp$  (od  $_{80}\text{Hg}$  do  $_{86}\text{Rn}$ ).

Obok okresów wyróżniamy w układzie periodycznym szeregi zwane *rodzinami*, do których należą pierwiastki o tym samym ładunku rdzenia. W ramach rodzin można wyodrębnić również pierwiastki o strukturze walencyjnej  $sp$ ,  $dsp$  i  $fdsp$ . Na przykład w rodzinie czwartej wyodrębnimy szereg pierwiastków  $sp$ , do którego należą C, Si, Ge, Sn, Pb, szereg pierwiastków  $dsp$  składający się z Ti, Zr, Hf oraz szereg pierwiastków o walencyjnym układzie  $fdsp$ , tworzony przez Ce i Th.

Szczególną rolę w układzie okresowym spełniają tzw. *pierwiastki strukturalnie wiodące*, których budowa rdzeniowo-walencyjna jest powtarzana przez następne pierwiastki położone w tym samym podokresie. Pierwiastkami strukturalnie wiodącymi walencyjnej klasy  $sp$  będą: Li, Na, Zn, Cd i Hg.

### Tablica 1.4

**Rdzeniowa wersja układu okresowego**

[illegible]

Warto wskazać, że wyróżniamy tu trzy podtypy strukturalne: podtyp litu, w którym walencyjne elektrony  $sp$  są położone za dwuelektronową powłoką rdzenia, podtyp sodu, w którym elektrony walencyjne  $sp$  są położone za ośmioelektronową powłoką rdzenia, oraz podtyp cynku, kadmu i rtęci z elektronami walencyjnymi  $sp$  położonymi za osiemnastoelektronową powłoką rdzeniową. Pierwiastkami strukturalnie wiodącymi typu  $dsp$  są — jak wynika z układu okresowego —  $_{19}\text{K}$ ,  $_{37}\text{Rb}$ ,  $_{71}\text{Lu}$  i  $_{103}\text{Lw}$ . I w tym przypadku celowym jest wyróżnienie trzech podtypów, a mianowicie: podtypu potasu, w którym walencyjna podpowłoka  $d$  jest położona za powłoką ośmioelektronową, podtypu rubidu, w którym podpowłoka  $d$  leży za powłoką osiemnastoelektronową, oraz podtypu lutetu i lorensa, w którym walencyjna podpowłoka  $d$  jest położona tuż za trzydziestodwuelektronową powłoką rdzeniową.

W zakresie pierwiastków  $fdsp$  natomiast istnieje jeden tylko typ strukturalny cezu i fransu.

Obok wymienionych tutaj typów strukturalnych, należałoby uwzględnić jeszcze jeden typ, a mianowicie typ  $s$ , w którym elektrony walencyjne są położone na powłoce  $s$  pierwszej powłoki  $K$ . Jedynymi właściwie pierwiastkami tej klasy są wodór i hel. Elektrony helu jednak są związane z jądrem atomowym na tyle silnie, że trudno uważać je za walencyjne. Za przynależnością jednak helu do pierwiastków  $s$  przemawia fakt istnienia drobiny o wzorze  $\text{He}_2^+$ , w której na dwa rdzenie helu przypadają zaledwie trzy elektrony.

Takie ujęcie układu okresowego odbiega nieco od ogólnie przyjętego (znanego z podstawowego kursu chemii szkoły ogólnokształcącej) przede wszystkim dlatego, że klasyfikacji poddano pierwiastki-rdzenie atomowe, a nie pierwiastki-atomy o zerowym bilansie ładunku. W wersji atomowej układu okresowego za strukturalnie fundamentalne przyjmuje się atomy gazów szlachetnych, zwracając znacznie mniejszą uwagę na znaczenie struktur cynku, kadmu i rtęci, a nie uwzględniając w ogóle charakterystycznej struktury lutetu i lorensa.

Pierwiastki-atomy dzielimy również na trzy duże klasy, a to: pierwiastki główne, pierwiastki przejściowe i pierwiastki wewnątrzprzejściowe, które pokrywają się w zasadzie z wymienionymi wyżej klasami pierwiastków-rdzeni (klasą  $sp$ ,  $dsp$  i  $fdsp$ ). Najistotniejsze różnice występują w zakresie pierwiastków rodziny pierwszej i drugiej, tzw. metali alkalicznych i ziem alkalicznych, które w wersji atomowej są zaliczane do głównych, podczas gdy w wersji rdzeniowej zostały one rozdzielone między klasy  $sp$ ,  $dsp$  i  $fdsp$ .

Pierwiastki te, mając potencjalną strukturę walencyjną  $sp$ ,  $dsp$  i  $fdsp$ , ze względu na zbyt niski ładunek rdzenia ( $1+$ ,  $2+$ ) nie są zdolne do utrzymania elektronów w powłokach walencyjnych, na skutek czego nie wykazują charakterystycznych cech pierwiastków klas  $sp$ ,  $dsp$  i  $fdsp$  i mają zbliżone do siebie właściwości.

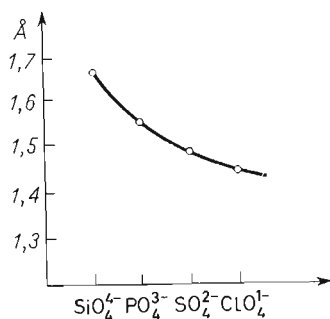
Najwłaściwszym byłoby chyba traktowanie pierwiastków omawianych rodzin jako zdegenerowane, nie wykazujące typowych cech  $sp$ ,  $dsp$  i  $fdsp$  i stanowiące odrębną, o zbliżonych do siebie właściwościach, klasę w układzie okresowym.

Układ okresowy rdzeni, ogólnie rzecz biorąc, bardziej preferuje strukturalne podobieństwo w okresach układu periodycznego, co — jak się okaże z dalszych rozważań — jest całkowicie uzasadnione. Podobieństwa w rodzinach są bowiem wyraźne jedynie w zakresie strukturalnych elementów jednordzeniowych, takich jak: kationy potasowe  $\text{K}^+$ , rubidowe  $\text{Rb}^+$ , cezowe  $\text{Cs}^+$ , czy aniony  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$  itd. Jeśli chodzi natomiast o bardziej złożone elementy wielordzeniowe, to podobieństwa w okresach między połączeniami różnych

pierwiastków są znacznie większe niż w rodzinach. Można by tu przytoczyć, choćby dla przykładu, szereg złożonych anionów pierwiastków III okresu:  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{ClO}_4^{-}$ , które mimo różnic w ładunku mają taką samą strukturę przestrzenną. W rodzinach natomiast tego typu podobieństwa występują jedynie w bardzo ograniczonym zakresie. Pierwiastki *sp* rodziny piątej tworzą na najwyższym stopniu utlenienia połączenia:  $\text{HNO}_3$ ,  $(\text{HPO}_3)_n$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Sb}(\text{OH})_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  różniące się od siebie już wzorami sumarycznymi.

W szeregach poziomych (w okresach) występuje obok znacznych podobieństw strukturalnych dużo abrdziej prawidłowy (monotoniczny) przebieg innych cech fizycznych i chemicznych, gdyż różnica ładunku rdzenia, powodująca różnicę ładunku porównywanych z sobą struktur, jest czynnikiem wpływającym silnie na zmianę właściwości. Majoryzuje on wszelkie inne drobne wpływy, dzięki czemu dużo łatwiej jest przewidywać cechy połączeń na podstawie szeregów budowanych w okresach układu periodycznego.

Z punktu widzenia interpolacji właściwości związków nie tyle istotne jest porównywanie połączeń podobnych, ile układanie takich szeregów połączeń, w których interesu-



Rys. 1.13. Zmiany odległości międzyatomowych w szeregu  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^{-}$

jące nas właściwości zmieniają się monotonicznie. Odległości międzyrdzeniowe np. w podanym uprzednio szeregu anionów tlenowych pierwiastków *sp* trzeciego okresu zmieniają się w sposób wskazany na rys. 1.13. Prawidłowości takie pozwalają na przewidywanie brakujących danych liczbowych na podstawie wartości znalezionych doświadczalnie dla innych połączeń tego samego szeregu.

### 1.8. Geometria powłok walencyjnych

W dotychczasowych rozważaniach, dotyczących budowy elektronowej rdzenia, interesowaliśmy się tylko w sposób ogólny stanami elektronów i ich podziałem między powłoki, podpowłoki i orbitale. Cechy chemiczne pierwiastków, ich zdolność do tworzenia połączeń oraz struktura tych połączeń, zależą nie tylko od energetycznych stanów elektronów, ale również od symetrii ich rozmieszczenia w przestrzeni zewnątrzjądrowej. Prosty model Bohra, który ujmował elektron jako element materialny, „kulkę” poruszającą się po torze kołowym, jak i późniejszy model Sommerfelda dopuszczający istnienie torów eliptycznych, nie mogły się oprzeć naporowi dalszych odkrywanych faktów doświadczalnych świadczących o tym, że rzeczywistość strukturalna układów jądro–elektrony jest znacznie bardziej złożona.

Okazało się przede wszystkim, że nie można jednocześnie określić dokładnie pędu elektronu i jego położenia (*zasada nieoznaczoności Heisenberga*). Precyzując jedną z tych wielkości, tracimy możliwości ścisłego określenia drugiej, a więc np. im dokładniej określamy pęd, tym mniej dokładnie możemy ustalić pozycję elektronu w danej chwili. W związku z tym możemy mówić zaledwie o prawdopodobieństwie napotkania elektronu w jakimś wycinku przestrzeni zewnątrzjądrowej.

Inne badania wykazały z kolei, że materia, podobnie jak światło, ma dwoisty charakter korpuskularno-falowy. Pierwszym, który ujął ilościowo długość fali materii w zależności od pędu cząstki materialnej, był de Broglie. Wychodząc z równania Einsteina  $E = mc^2$  oraz z wzoru Plancka na energię kwantu  $E = h\nu$ , de Broglie wyprowadził prostą zależność na długość fali materii:

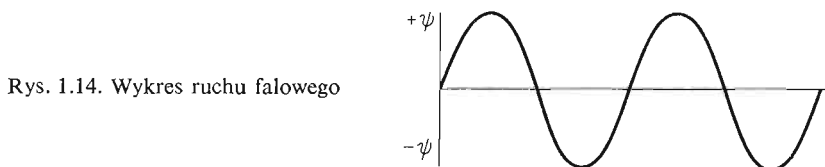
$$mc^2 = h\nu \quad mc^2 = h \frac{c}{\lambda} \quad \lambda = h \frac{1}{mc}$$

gdzie:  $\lambda$  — długość fali materii,  $h$  — stała Plancka,  $m$  — masa,  $c$  — prędkość światła,  $\nu$  — częstość drgań. Zakładając ogólnie  $c = v$ , mamy:

$$\lambda = h \frac{1}{mv}$$

Cechy falowe materii wiążą się ściśle z falowym rozkładem prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w przestrzeni wokółjądrowej. Jeżeli prawdopodobieństwo napotkania elektronu będziemy wyrażali liczbą punktów w jednostce objętości, to stwierdzimy wówczas, że w atomie pojawiają się zmiany ich zagęszczenia, przypominające fale przestrzenne. To nasunęło myśl zastosowania do wyznaczenia prawdopodobieństwa napotkania elektronu rozumowania biorącego swój początek z równań ruchu falowego.

Jeśli prawdopodobieństwo zmienia się w sposób falowy wzdłuż pewnej drogi prowadzącej od jądra atomu, to musi ono w każdym punkcie tej drogi mieć określoną amplitudę (rys. 1.14).



Załóżmy, że rozpatrywany przebieg falowy nie jest przestrzenny i ma charakter sinusoidalny. Na podstawie zasad fizyki klasycznej możemy wówczas stwierdzić, że amplituda tego ruchu  $\Psi$  jest równa:

$$\Psi = A \sin 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right)$$

gdzie:  $x$  — droga,  $\lambda$  — długość fali,  $\nu$  — częstość drgań,  $A$  — stała,  $t$  — czas. Eliminując  $\nu$  i  $t$ , możemy przedstawić równanie falowe w postaci równania różniczkowego:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \Psi = 0$$

Symbol  $\frac{d^2}{dx^2}$  wyraża pewien operator, za pomocą którego przekształcamy funkcję falową  $\Psi$ .

Operator jest pewnym działaniem, które przeprowadzamy na wartości funkcji. Na przykład w przypadku mnożenia wartości funkcji  $y$  przez dwa ( $2 \cdot y$ ), operatorem jest mnożenie przez 2, przy potęgowaniu, np.  $y^2$ , operatorem jest podnoszenie do kwadratu. Obok tych prostych operatorów znane są oczywiście operatory o bardziej złożonym działaniu, do których należy np. operator  $\frac{d^2}{dx^2}$ . Może on być traktowany jako dwukrotnie zastosowany operator o symbolu  $\frac{d}{dx}$  ( $x$  — argument funkcji). Przedstawimy działanie tego operatora na przykładzie zaczerpniętym z mechaniki.

Niech argumentem funkcji będzie czas  $t$ , a jej wartością przebyta droga  $l$ . Działanie operatora  $\frac{d}{dt}$  na wartość funkcji prowadzi do otrzymania wielkości odpowiadającej prędkości chwilowej  $v$ . Powtórne zastosowanie tego operatora przekształca z kolei wartości prędkości chwilowych jako funkcji czasu w wartości przyspieszeń.

(Oczywiście w naszym przypadku działanie omawianego operatora nie będzie przejściem od drogi do przyspieszenia, gdyż  $\Psi$  nie wyraża drogi, a  $x$  czasu. Będzie to jednak przejście podobnego typu).

Operator  $\frac{d^2}{dx^2}$  zatem przeprowadza działanie odpowiadające przejściu od przebytej drogi jako funkcji czasu do przyspieszeń chwilowych jako funkcji czasu.

Jeśli od ruchu falowego w jednej osi współrzędnych chcielibyśmy przejść do ujęcia w przestrzennym układzie trzech osi współrzędnych  $x, y, z$ , to wówczas w miejsce  $dx$  wstawiamy tzw. współrzędną uogólnioną  $dq$ , gdzie  $q$  może oznaczać położenie w kierunku osi  $x, y$  i  $z$ . Otrzymujemy wówczas równanie falowe we współrzędnych uogólnionych:

$$\frac{d^2\Psi}{dq^2} + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\Psi = 0$$

Wprowadźmy teraz do tego równania pewne ograniczenia związane z długością fali, która zgodnie z postulatami de Broglie'a zależy od pędu cząstki  $mv$ :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

W równaniu tym zastąpmy prędkość — trudną do oceny — przez wielkość zawierającą energię kinetyczną elektronu:

$$E_k = \frac{mv^2}{2}$$

Stąd:

$$v = \sqrt{\frac{2E_k}{m}}$$

Wprowadzając znaną wielkość na prędkość elektronu do równania na długość fali



materii, otrzymujemy:

$$\lambda = \frac{h}{m \sqrt{\frac{2E_k}{m}}}$$

Znalezioną w ten sposób długość fali materii w funkcji stałej Plancka  $h$ , masy elektronu  $m$  oraz jego energii kinetycznej  $E_k$  wprowadzamy do równania falowego we współrzędnych uogólnionych i otrzymujemy:

$$\frac{d^2\Psi}{dq^2} + \left( \frac{2\pi m \sqrt{2E_k/m}}{h} \right)^2 \Psi = 0$$

a po uproszczeniu:

$$\frac{d^2\Psi}{dq^2} + \frac{8\pi^2 m E_k}{h^2} \Psi = 0$$

Z drugiej strony wiadomo, że energia kinetyczna jest równa ogólnej energii elektronu zmniejszonej o jego energię potencjalną:

$$E_k = E - E_p$$

Wprowadzając do równania falowego tę wartość na energię kinetyczną, otrzymujemy:

$$\frac{d^2\Psi}{dq^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p) \Psi = 0$$

Przechodząc do fali przestrzennej rozchodzącej się w kierunku trzech osi współrzędnych, nasz operator we współrzędnych uogólnionych  $\frac{d^2}{dq^2}$  zastępujemy operatorem Laplace'a:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

i otrzymujemy ostatecznie równanie falowe Schrödingera w następującej postaci:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p) \Psi = 0$$

Z wielu względów właściwym jest przyjęcie za miarę prawdopodobieństwa nie amplitudę, ale kwadrat jej modułu  $|\Psi|^2$ . Po pierwsze dlatego, że prawdopodobieństwo nie powinno mieć wartości ujemnej, a po drugie z tego względu, iż amplituda jest liczbą zespoloną, która obok części rzeczywistej ma część urojoną  $i = \sqrt{-1}$ , a zatem:

$$\Psi = a + ib$$

Każda liczba zespolona ma odpowiednik w postaci liczby sprzężonej:

$$\Psi^* = a - ib$$

Zgodnie z zasadami mnożenia liczb zespolonych, mamy:

$$\Psi \cdot \Psi^* = (a + ib)(a - ib) = a^2 + b^2 = |\Psi|^2$$

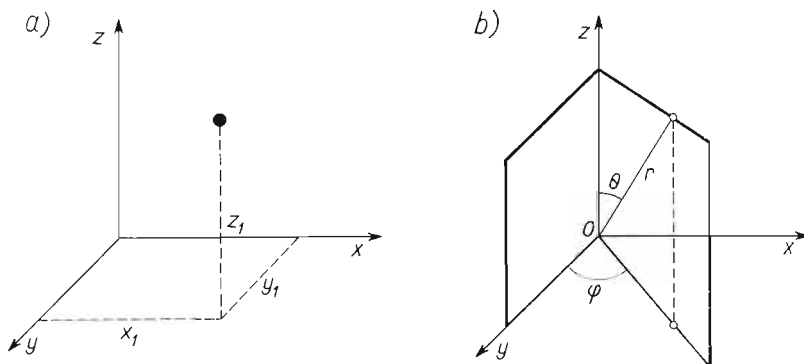
W ten sposób prawdopodobieństwo wyrażone jako kwadrat modułu amplitudy  $|\Psi|^2$  nie przybiera wartości ujemnej ani nie zawiera części urojonej.

Następną, bardzo istotną czynnością, którą musimy przeprowadzić, jest normowanie kwadratu modułu  $\Psi$  tak, aby oddawał on prawdopodobieństwo napotkania elektronu w przestrzeni wokółjądrowej. Normowanie w tym przypadku opiera się na stwierdzeniu, że suma prawdopodobieństw napotkania elektronu we wszystkich elementarnych objętościach  $dv$ , na które podzielono przestrzeń wokółjądrową, musi być równa jedności, co zapisujemy:

$$\int \Psi^2 dv = 1$$

Rozwiązanie równania Schrödingera pozwala na określenie prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w przestrzeni wokółjądrowej. Okazuje się jednak, że równanie to (podobnie jak i inne równania tego typu) jest nie tylko bardzo trudne do rozwiązania, ale ma również bardzo wiele rozwiązań. Równanie Schrödingera jest możliwe do rozwiązania po wprowadzeniu pewnych założeń w postaci tzw. warunków brzegowych, które są trudne do ujęcia wtedy, kiedy równanie jest przedstawione w układzie współrzędnych kartezjańskich  $x, y, z$ . Dużo wygodniej natomiast jest rozwiązać to równanie w układzie tzw. *współrzędnych kulistych*.

Punkt w układzie współrzędnych kartezjańskich jest opisany trzema wartościami  $x, y$  i  $z$  (rys. 1.15a). W układzie współrzędnych kulistych natomiast (rys. 1.15b) jest on opi-



Rys. 1.15. Układy współrzędnych: a) punkt we współrzędnych kartezjańskich, b) punkt we współrzędnych kulistych

sany długością tzw. promienia  $r$ , kątem  $\theta$ , jaki tworzy ten promień z osią  $z$ , oraz kątem  $\varphi$  między płaszczyzną wyznaczoną osią  $z$  i opisywanym punktem a płaszczyzną, na której leżą osie  $z$  i  $x$ . Nie wchodząc w szczegóły, wskażemy jedynie na postać równania Schrödingera we współrzędnych kulistych:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} (E - E_p) \Psi = 0$$

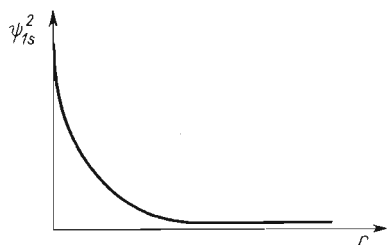
Rozwiązanie tego równania musi spełniać szereg ograniczeń wynikających z przesłanek fizycznych, a mianowicie: amplituda winna mieć tylko jedną wartość dla każdego możliwego położenia elektronu, nigdy nie być nieskończonością i zbliżać się do zera, gdy odległość od jądra wzrasta do nieskończoności. Równanie to można rozwiązać najczęściej w sposób przybliżony i to tylko w przypadku atomu wodoru lub tzw. atomu wodoropodobnego, to jest atomu o jądrze, którego ładunek jest większy od  $+1$  i w którego otoczeniu

znajduje się tylko jeden elektron. Założymy, że można wyrazić amplitudę będącą funkcją trzech współrzędnych kulistych jako iloczyn trzech funkcji:  $R$  — zależnej tylko od promienia  $r$ ,  $\Phi$  — zależnej od kąta  $\varphi$  oraz  $\Theta$  — zależnej od kąta  $\theta$ :

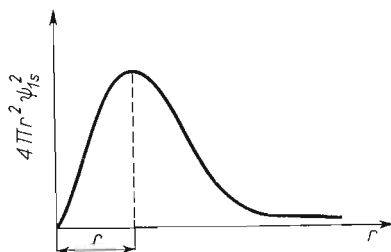
$$\Psi(r, \varphi, \theta) = R(r)\Phi(\varphi)\Theta(\theta)$$

Funkcja falowa zatem ma swoją część radialną zależną od odległości od jądra  $r$  i część kątową wyrażoną kątami  $\varphi$  i  $\theta$ .

Najprostsze rozwiązanie równania Schrödingera dla przypadku elektronu znajdującego się na orbitalu  $1s$  prowadzi do wniosku, że prawdopodobieństwo wyrażane jako kwadrat funkcji falowej jest niezależne od kątów, a więc zawiera jedynie część radialną i maleje w miarę oddalania się od jądra atomu. Prawdopodobieństwo napotkania elektronu w dowolnym kierunku w odległości  $r+dr$  od jądra maleje więc ze wzrostem  $r$  (rys. 1.16).



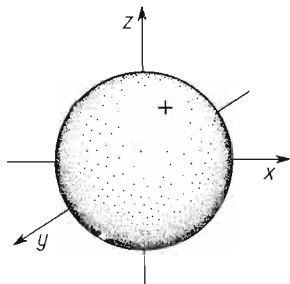
Rys. 1.16. Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu  $1s$  we fragmencie przestrzeni wokółjądrowej o objętości  $dv$  w funkcji odległości od jądra  $r$



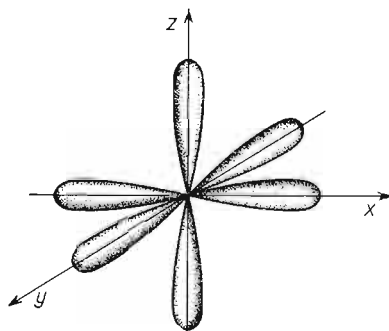
Rys. 1.17. Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w powłoce kulistej o elementarnej grubości  $dv$  w funkcji promienia  $r$

Bardziej przejrzysty obraz zmian prawdopodobieństwa uzyskuje się wtedy, kiedy ujmujemy się prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w powłoce kulistej o promieniu  $r$  a grubości  $dr$ , odkładając na osi rzędnych wartość  $|\Psi|^2 4\pi r^2$  (rys. 1.17). Ponieważ  $|\Psi|^2$  maleje ze wzrostem  $r$ , a objętość powłoki wzrasta ze wzrostem  $r$ , przeto otrzymana krzywa przebiega przez maksimum. Oznacza to, że szczególnie duże prawdopodobieństwo znalezienia elektronu występuje w pewnej powłoce kulistej o promieniu  $r$ .

Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu danej podpowłoki czy danego orbitalu jest ujmowane zazwyczaj w postaci wykresnej — obszarów największego prawdopodobieństwa (ok. 90% prawdopodobieństwa) znalezienia elektronu.



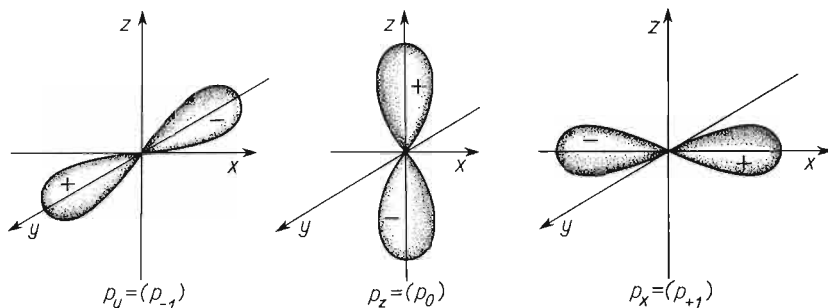
Rys. 1.18. Obszar największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronów podpowłoki  $s$



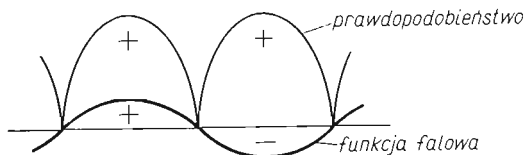
Rys. 1.19. Obszar największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronów podpowłoki  $p$

Z rozważań, które przeprowadziliśmy, wynika, iż obszar największego prawdopodobieństwa napotkania elektronów  $s$  przedstawia sobą objętość kuli o pewnym promieniu, wykreślonej wokół jądra atomu (rys. 1.18).

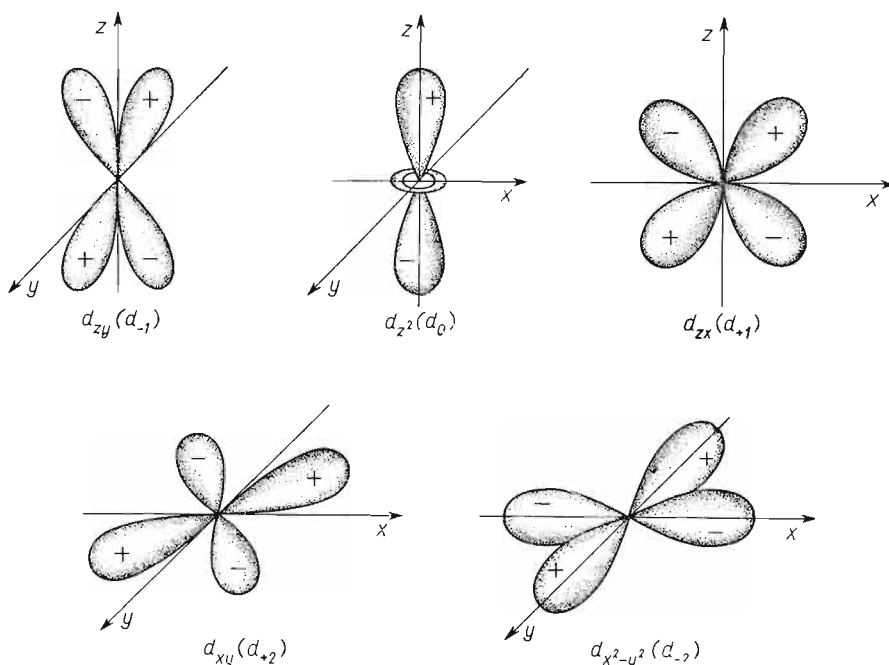
Analogiczne rozumowanie prowadzi do wniosku, iż obszar największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronów podpowłoki  $p$  jest bardziej złożony i składa się z trzech „ósemek obrotowych” rozmieszczonych prostopadle do siebie (rys. 1.19). Łatwo w tym



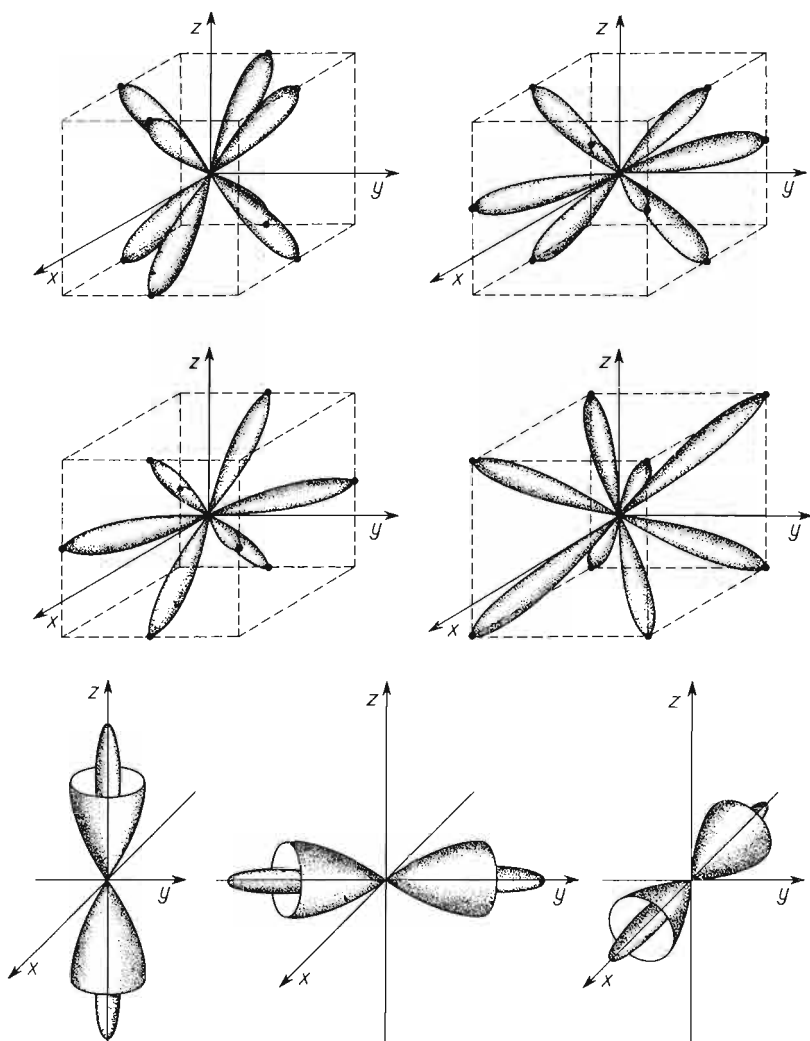
Rys. 1.20. Obszary największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronów orbitali  $p_{-1}$ ,  $p_0$  i  $p_{+1}$



Rys. 1.21. Znak amplitudy funkcji falowej



Rys. 1.22. Obszary największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronów orbitali  $d$



Rys. 1.23. Obszary największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronów orbitali  $f$

momencie przejść od współrzędnych kulistych, w których rozwiązano równanie Schrödingera, z powrotem do współrzędnych kartezjańskich, gdyż kształt obszaru największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronu nie zależy od układu współrzędnych. Okazuje się, że omawiany obszar składa się z trzech orbitali  $p_y$ ,  $p_z$  i  $p_x$  leżących na osiach układu współrzędnych. Orbitalom tym można przypisać odpowiednie magnetyczne liczby kwantowe:  $-1$ ,  $0$  i  $+1$  (rys. 1.20).

Obok prawdopodobieństwa, wyrażanego kwadratem modułu funkcji falowej, istotnym jest również znak amplitudy. Jak wynika z rys. 1.21, kwadrat modułu funkcji falowej jest zawsze dodatni, podczas gdy amplituda może być dodatnia albo ujemna. Celowym jest wprowadzenie oznaczenia znaku funkcji falowej na poszczególnych częściach obszaru największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronu.

Widzimy, że wypełnienie elektronami pojedynczego orbitalu  $p$  nie zapewnia syme-

trycznego otoczenia dodatniego rdzenia atomowego i dopiero wypełnienie trzech orbitali  $p$  sześcioma elektronami stwarza możliwości przestrzennie symetrycznego zrównoważenia centralnego ładunku dodatniego elektronami walencyjnymi.

W sposób jeszcze bardziej złożony przedstawia się sprawa obszarów największego prawdopodobieństwa („kształtu”) orbitali  $d$ , przedstawionych na rys. 1.22. Oczywiście, obszar największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronu podpowłoki  $d$  uzyskamy po złożeniu obszarów pięciu przedstawionych orbitali.

Orbitale  $d$  mają wyższą symetrię i z tego względu nie tylko obsadzenie dziesięcioma elektronami wszystkich orbitali, ale również częściowe ich zapęłnienie elektronami zapewnia symetryczne otoczenie rdzenia. Z tego punktu widzenia dzielimy orbitale  $d$  na dwie podgrupy, oznaczane przez  $d_y$  i  $d_e$ . Do orbitali  $d_y$  należą orbitale  $d_0$  ( $d_{z^2}$ ) oraz orbital  $d_{-2}$  ( $d_{x^2-y^2}$ ). Orbitale te leżą na osiach  $z$  i  $xy$  i w sumie dają podobne otoczenie rdzenia jak trzy orbitale  $p$ . Pozostałe trzy orbitale, których obszary największego prawdopodobieństwa są rozmieszczone między osiami w płaszczyznach  $yx$ ,  $zy$  i  $zx$ , tworzą grupę  $d_e$ . Wypełnienie tych orbitali zapewnia również symetrię otoczenia elektronowego.

Na rysunku 1.23 przedstawiono kształty siedmiu orbitali  $f$ , z których trzy odznaczają się symetrią liniową, a cztery są przestrzennie symetryczne.

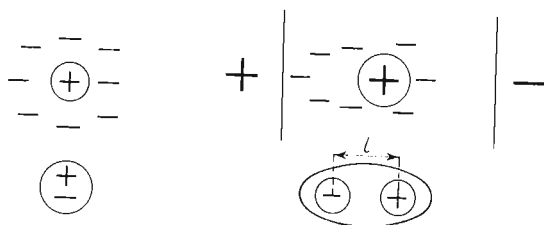
### 1.9. Fizyczne cechy walencyjnego otoczenia elektronowego

Oddziaływanie między jądrem atomowym a elektronem powoduje, iż „promień rdzenia” atomowego lub też promień układu rdzeń–elektrony walencyjne zależy w dużym stopniu nie tylko od liczby powłok wypełnionych elektronami, ale i od ogólnego bilansu ładunku całego układu. Im większa jest przewaga ładunku dodatniego jądra nad ładunkiem elektronów, tym promień całego układu jest mniejszy. Promień ujemnych układów rdzeń–elektrony walencyjne jest tym większy, im wyższy jest bilansowy ładunek ujemny, nawet wtedy, gdy sumaryczna liczba elektronów walencyjnych jest taka sama. Z danych przedstawionych w tabl. 1.5 wynika, że rdzenie należące do tego samego okresu, a więc mające tę samą budowę, mają promienie tym mniejsze, im wyższy jest ładunek dodatni. Podobnie układy rdzeń–elektrony walencyjne, które w sferze walencyjnej mają osiem elektronów, mają promień tym większy, im wyższy jest ujemny bilans ładunku. Porównując rdzenie lub układy rdzeń–elektrony walencyjne w rodzinach pionowych układu okresowego dochodzimy do wniosku, że w miarę zwiększania liczby powłok wzrost promienia jest w zasadzie nie tak bardzo znaczny.

Zwróćmy uwagę na fakt, że w grupie pierwiastków przejściowych, których rdzenie są otoczone różnymi liczbami elektronów walencyjnych przy zachowaniu stałości bilansu ładunku, promień zmienia się bardzo nieznacznie, malejąc ze wzrostem liczby elektronów w sferze walencyjnej. Wynika to z podatności do odkształceń powłoki wypełnionej większą liczbą elektronów. Jest to istotna cecha otoczenia elektronowego, określana jako *polarizowalność* układu jądro–elektrony. Swobodny rdzeń czy też swobodny układ jądro–elektrony rdzeniowe–elektrony walencyjne wykazuje z reguły wysoką symetrię otoczenia elektronowego, taką, że wypadkowa położenia wszystkich ładunków ujemnych w postaci elektronów pokrywa się z położeniem ładunku dodatniego skupionego w jądrze atomowym. Jeśli jednak taki układ wprowadzimy między bieguny pola elektrycznego, to odkształ-

						H <sup>-</sup> 1,54	He <sup>0</sup> 0,93		
Li <sup>+</sup> 0,60	Be <sup>2+</sup> 0,31	B <sup>3+</sup> 0,20	C <sup>4+</sup> 0,15						
			C <sup>4-</sup> 2,60	N <sup>3-</sup> 1,71	O <sup>2-</sup> 1,40	F <sup>-</sup> 1,36	Ne <sup>0</sup> 1,12		
Na <sup>+</sup> 0,95	Mg <sup>2+</sup> 0,65	Al <sup>3+</sup> 0,50	Si <sup>4+</sup> 0,41	P <sup>5+</sup> 0,34	S <sup>6+</sup> 0,29	Cl <sup>7+</sup> 0,26			
			Si <sup>4-</sup> 2,71	P <sup>3-</sup> 2,12	S <sup>2-</sup> 1,84	Cl <sup>-</sup> 1,81	Ar <sup>0</sup> 1,54		
K <sup>+</sup> 1,33	Ca <sup>2+</sup> 0,99	Sc <sup>3+</sup> 0,81	Ti <sup>4+</sup> 0,68	V <sup>5+</sup> 0,59	Cr <sup>6+</sup> 0,52	Mn <sup>7+</sup> 0,46			
				V <sup>3+</sup> 0,74	Cr <sup>3+</sup> 0,63	Mn <sup>3+</sup> 0,66	Fe <sup>3+</sup> 0,64	Co <sup>3+</sup> 0,63	Ni <sup>2+</sup> 0,70
				As <sup>3+</sup> 0,47	Se <sup>6+</sup> 0,42	Br <sup>7+</sup> 0,39			Cu <sup>1+</sup> 0,96
	Zn <sup>2+</sup> 0,74	Ga <sup>3+</sup> 0,63	Ge <sup>4+</sup> 0,53		Se <sup>2-</sup> 1,98	Br <sup>-</sup> 1,95	Kr <sup>0</sup> 1,69		

Rys. 1.24. Powstawanie dipola indukowanego



ca się on i elektrony przesuwają się w kierunku bieguna dodatniego, a jądro w kierunku przeciwnym (rys. 1.24). Indukuje się dipol, którego moment  $\mu$  określa ładunek bieguna  $q$  pomnożony przez odległość między biegunami  $l$ :

$$\mu = ql$$

Z drugiej strony, moment uzyskanego dipola indukowanego zależy od natężenia pola elektrycznego  $E$  oraz zdolności układu do odkształcenia — polaryzowalności  $\alpha$ . Stąd:

$$\mu = \alpha E$$

Przez porównanie obydwu zależności otrzymujemy:

$$\alpha = \frac{\mu}{E}$$

Polaryzowalność, zgodnie z wymiarem  $\alpha$ , wyrażamy w Å<sup>3</sup>.

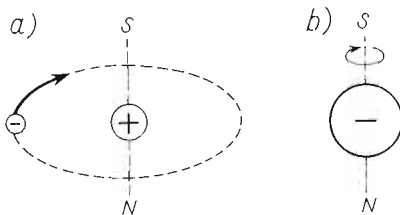
W tablicy 1.6 podano przykładowo wartości polaryzowalności rdzeni oraz układów rdzeń-elektrony walencyjne (w Å<sup>3</sup>). Jak wynika z tych danych, polaryzowalność różnych układów jądro-elektrony maleje ze wzrostem przewagi ładunku jądra oraz wzrasta ze wzrostem liczby powłok. Okazuje się, że w zakresie pierwiastków przejściowych należących do danego okresu polaryzowalność (przy zachowaniu takiego samego bilansu ła-

Polaryzowalność niektórych rdzeni i anionów (w  $10^{-24} \text{ cm}^3$ )

$\text{Li}^{1+}$ 0,03	$\text{Be}^{2+}$ 0,01	$\text{B}^{3+}$ 0,003	$\text{C}^{4+}$ 0,002			
				$\text{N}^{3-}$ —	$\text{O}^{2-}$ 3,88	$\text{F}^{1-}$ 1,04
$\text{Na}^{1+}$ 0,24	$\text{Mg}^{2+}$ 0,09	$\text{Al}^{3+}$ 0,05	$\text{Si}^{4+}$ 0,016	$\text{P}^{3-}$ —	$\text{S}^{2-}$ 10,2	$\text{Cl}^{1-}$ 3,66

dunku) wzrasta w miarę zwiększania się liczby elektronów w podpowłoce walencyjnej. Powłoki zawierające więcej niż osiem elektronów  $d$  są szczególnie łatwo odkształcalne. Tym też możemy tłumaczyć zmniejszanie się promienia w trójdodatnich jonach pierwiastków przejściowych należących do jednego okresu. Wzrost polaryzowalności sprawia, iż odległości, jakie dzielą te jony od sąsiadujących z nimi elementów struktury, zmniejszają się wskutek ich większego odkształcenia. Odkształcenie się bowiem elementów struktury powoduje ich gęstsze upakowanie, na skutek czego promień rozpatrywanego elementu wydaje się być mniejszy.

Elektrony są nie tylko nośnikami ładunku elektrycznego, ale również elementarnego momentu magnetycznego, który wynika zarówno z tzw. spinu (krętu elektronu), jak i z ruchu orbitalnego elektronu (rys. 1.25). W symetrycznym układzie rdzenia atomowego znoszą



Rys. 1.25. Moment magnetyczny elektronu: a) orbitalny, b) spinowy

się zarówno orbitalne jak i spinowe momenty magnetyczne. W przypadku natomiast częściowego tylko wypełnienia orbitali walencyjnych może pojawić się moment magnetyczny. Jednak układy, w których mogłyby wystąpić nie zrównoważony moment orbitalny, na ogół nie należą do trwałych. Dużo częściej natomiast, zwłaszcza na orbitalach  $d$ , mogą pojawić się elektrony niesparowane, wskutek czego otoczenie elektronowe, a więc i cały układ jądro-elektrony, będzie obdarzone momentem magnetycznym pochodzącym z nie zrównoważonych spinów. Moment magnetyczny  $M$  jest iloczynem masy magnetycznej  $m$  pomnożonej przez odległość między biegunami  $l$ :

$$M = ml$$

Jednostką elementarną momentów magnetycznych jest *magnetyczny moment spinowy* (równy zresztą momentowi orbitalnemu), zwany *magnetonem Bohra* ( $\mu_B$ ):

$$1\mu_B = 9,24 \cdot 10^{-21} \text{ Oe} \cdot \text{cm}^3$$

Oczywiście moment magnetyczny całego układu zależy nie tylko od rozmieszczenia elektronów, ale również od momentu magnetycznego jądra. W rezultacie, w zależności od



liczby niesparowanych elektronów, momenty magnetyczne układu jądro-elektrony mogą przybierać następujące wartości:

liczba niesparowanych elektronów	moment magnetyczny, $\mu_B$
0	0
1	1,7-2
2	2,8-3
3	3,8-5,2
4	4,8-5,5

Do najważniejszych jednak — z chemicznego punktu widzenia — cech związanych z otoczeniem elektronowym należy tzw. *elektroujemność*, wielkość, która ma określić zdolność pierwiastków do wiązania elektronów.

Elektroujemność odnosi się do tzw. wolnych, elektroobojętnych atomów, tj. układów rdzeń-elektrony walencyjne o zerowym bilansie ładunku. Poważne trudności, jakie pojawiły się przy precyzowaniu tego tak ważnego w chemii pojęcia, wynikały nie tylko z faktu, iż elektrycznie obojętne atomy są nietrwałe, ale również z tego, iż możliwe do zmierzenia wielkości niecałkowicie odzwierciedlają wówczas to, co chcielibyśmy tym pojęciem wyrazić. Wydawało się, że najprościej jest wyrażać elektroujemność jako tzw. *powinowactwo elektronowe*, tj. jako efekt energetyczny towarzyszący przyłączeniu pierwszego elektronu przez atom. Niestety, powinowactwo elektronowe można zmierzyć tylko w nielicznych przypadkach, co zmusiło do zarzucenia tej koncepcji.

Dużo łatwiejsza do zmierzenia jest *energia jonizacji*, tj. praca (w elektronowoltach) potrzebna do usunięcia elektronu z atomu, przy czym energię tą można mierzyć w dość szerokim zakresie i oznaczać nie tylko pierwszą energią jonizacji (energią potrzebną do oderwania pierwszego elektronu), ale również drugą, trzecią itd. (odpowiadające energiom potrzebnych do oderwania drugiego, trzeciego itd. elektronu). Jak widać z tabl. 1.7, kolejne

Tablica 1.7

Energie jonizacji pierwiastków

Pierwias- stek	Energia jonizacji, kcal/mol							
	pierw- sza	druga	trzecia	czwarta	piąta	szósta	siódma	ósma
H	313							
He	567	1254						
Li	124	1743	2822					
Be	215	420	3547	5019				
B	191	579	874	5978				
C	260	562	1103	1486	9037			
N	325	683	1097	1784	2256	11 660		
O	314	809	1271	1781	2624	3 170	16 960	
F	402	806	1444	2009	2633	3 606	4 244	21 880
Ne	495							
Na	118	1090						
Mg	176	346	1847					
Al	138	434	656	2766				
Si	188	377	772	1040	3838			

Pierwiastek	Energia jonizacji, kcal/mol							
	pierwsza	druga	trzecia	czwarta	piąta	szósta	siódma	ósma
P	253	453	695	1184	1499	3000		
S	239	539	808	1090	1670	2020		
Cl	299	549	920	1255	1563	2232	2622	
Ar	362							
K	100	733						
Ca	141	274	1180					
Sc	154	297	571	1704				
Ti	158	313	634	997	2301			
V	155	327	611	1118	1475	3061		
Cr	156	385	741	1176	1682	2075	3867	
Mn	171	361	784	1232	1752	2323	2378	4759
Fe	181	374	705					3470
Co	182	401						
Ni	176	420						
Cu	178	467	680					
Zn	216	414	915					
Ga	138	473	709	1478				
Ge	187	367	789	1053	2154			
As	242	466	629	1155	1443	2926		
Se	225	500	786	989	1565	1878	3818	
Br	273	524	827	1154	1387	2010	2345	4814
Kr	322							

energie jonizacji są coraz większe, gdyż zwiększa się ładunek dodatni układu, od którego odrywamy kolejny elektron. Oczywiście energia jonizacji ujmuje ilościowo cechę, którą nazywamy elektroujemnością, lecz w sposób jak gdyby pośredni. W późniejszym okresie podano szereg wielkości, które miały ściślej określać elektroujemność atomu pierwiastka.

Przykładowo jedynie wspomnimy tu o koncepcji Mullikena, który proponuje wyrażać elektroujemność jako średnią arytmetyczną powinowactwa elektronowego i energii jonizacji.

Najszerzej, mimo iż budzi wiele sprzeciwów, przyjęła się jednak koncepcja Paulinga. W drodze szczegółowszej analizy energii wiązań, a zwłaszcza porównywania energii wiązań między identycznymi atomami oraz energii wiązań między atomami różnych pierwiastków, doszedł Pauling do wartości liczbowych zwanych „elektroujemnościami Paulinga”. Wyrażają one dość wygodnie elektroujemności pierwiastków, które są zgodne z ich właściwościami (tabl. 1.8). Wreszcie, w dążności do wyrażenia elektroujemności nie tylko elektrycznie obojętnych atomów, ale prostych a nawet złożonych jonów i cząsteczek, wprowadzono (Sanderson) i inne określenia elektroujemności.

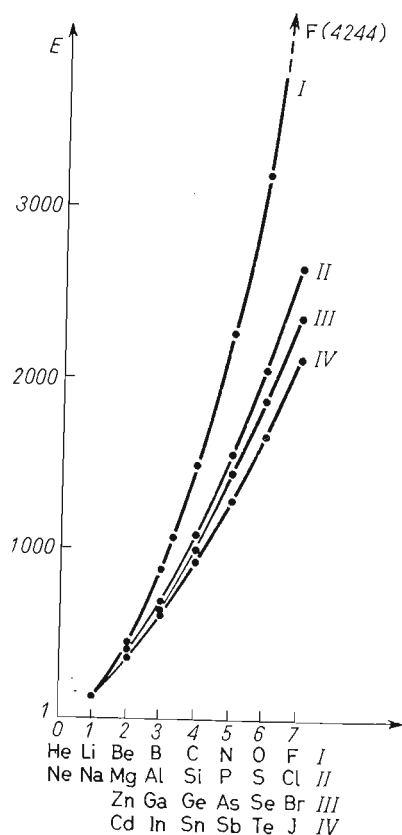
W naszym wykładzie jednak za element podstawowy przyjęliśmy nie elektrycznie obojętny atom, a rdzeń atomowy, w związku z czym najwygodniej będzie wyrażać zdolność rdzenia do wiązania elektronów jako energię wiązania pierwszego elektronu walencyjnego, co odpowiada ostatniej walencyjnej energii jonizacji atomu z przeciwnym znakiem. Wyrażone w ten sposób elektroujemności pierwiastków głównych przedstawiono na wykre-

Elektroujemność Paulinga ważniejszych pierwiastków

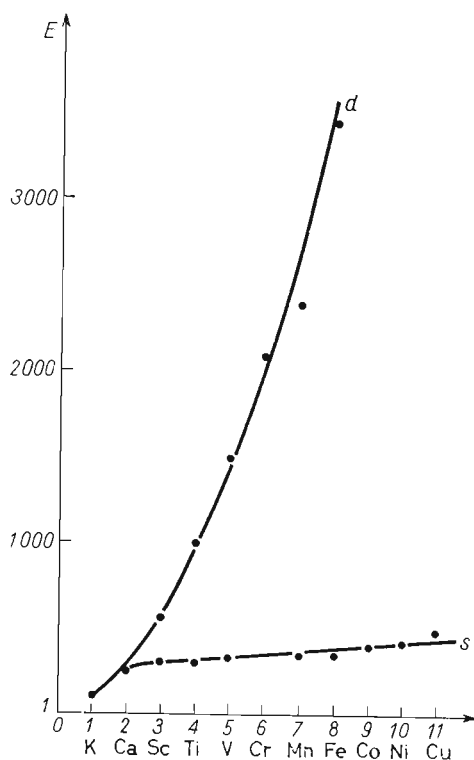
Tablica 1.8

Li	Be	B	C	N	O	F					
1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0					
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl					
0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	
0,8	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8	1,8	1,9	
	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br					
	1,6	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8					

się (rys. 1.26). Możemy stwierdzić, że elektroujemność rdzeni atomowych w poziomych szeregach układu okresowego wzrasta wraz ze wzrostem ich ładunku. Elektroujemność rdzeni o tym samym ładunku natomiast maleje wraz ze wzrostem liczby powłok elektronowych. Im bowiem elektron jest wiązany na dalszej powłoce od jądra, tym energia wydzielona przy jego przyłączeniu jest mniejsza (elektron jest łatwiejszy do oderwania).



Rys. 1.26. Elektroujemność rdzeni pierwiastków  $sp$  wyrażona jako energia wiązania pierwszego elektronu przez rdzeń



Rys. 1.27. Elektroujemność rdzeni pierwiastków  $dsp$  wyrażona jako energia wiązania pierwszego elektronu  $d$  i pierwszego elektronu  $s$

Wyrażenie elektroujemności rdzeni omawianą wielkością liczbową szereguje pierwiastki według pewnej kolejności, która jest zgodna z obserwowanymi zjawiskami, będącymi

skutkiem oddziaływań rdzeni na elektrony. Kolejność ta jest zresztą zgodna z kolejnością uzyskaną przy zastosowaniu skali Paulinga czy innych skal elektroujemności, gdyż przyjmuje się za użyteczne tylko takie ujęcia, które są zgodne z doświadczeniem.

Pierwiastki główne mają orbitale walencyjne zgrupowane w jednej powłoce elektronowej w postaci orbitali  $s$  i  $p$ . Orbitale walencyjne pierwiastków przejściowych natomiast są rozdzielone między dwie powłoki. Z tego też względu wydaje się słusznym wyróżnienie u pierwiastków przejściowych dwóch elektroujemności, a mianowicie: *elektroujemności  $d$*  i *elektroujemności  $s$* . Elektroujemność  $d$  odpowiada energii wiązania pierwszego elektronu przez rdzeń (elektrony są najpierw wiązane na podpowłoce  $d$ , a dopiero po doprowadzeniu bilansu ładunku do  $2+$  są wiązane na podpowłoce  $s$  następnej powłoki). Elektroujemność  $s$  odpowiada energii wiązania pierwszego elektronu  $s$ , która jest z reguły równa drugiej energii jonizacji z przeciwnym znakiem.

Na wykresie (rys. 1.27) zestawiono elektroujemności  $d$  i  $s$  pierwiastków przejściowych czwartego okresu. Obydwie te wartości dobrze tłumaczą cechy pierwiastków przejściowych. Szybko wzrastająca elektroujemność  $d$ , która w przypadku tytanu, wanadu, chromu, manganu odpowiada wartościom elektroujemności takich pierwiastków  $sp$ , jak fosfor i siarka, dobrze tłumaczy fakt tworzenia przez te pierwiastki licznych związków chemicznych przypominających pod względem struktury odpowiednie połączenia pierwiastków  $sp$  (np.  $H_2SO_4$ ,  $H_2CrO_4$  itp.). Mała natomiast elektroujemność  $s$  wyjaśnia fakt, iż pierwiastki te w stanie wolnym są metalami, podobnie jak pierwiastki  $sp$  o elektroujemności tego samego rzędu.

W zakresie pierwiastków wewnątrzprzejściowych należałoby konsekwentnie wyróżnić elektroujemność  $f$ , odpowiadającą energii wiązania pierwszego elektronu przez rdzeń, elektroujemność  $d$ , odpowiadającą trzeciej energii jonizacji z przeciwnym znakiem, oraz elektroujemność  $s$ , która odpowiada drugiej energii jonizacji z przeciwnym znakiem. Kolejność zapełniania elektronami podpowłok walencyjnych w pierwiastkach przejściowych jest bowiem następująca: elektrony najpierw wypełniają podpowłokę  $f$  aż do momentu, gdy bilans całego układu rdzeń-elektrony walencyjne osiągnie wartość  $3+$ , następny elektron pojawia się na podpowłoce  $d$ , a dopiero następny kolejny — na podpowłoce  $s$  zewnętrznej powłoki walencyjnej (zgodnie z regułami przedstawionymi w § 1.6). Brak wystarczającej liczby danych eksperymentalnych uniemożliwia jednak sporządzenie odpowiednich wykresów, które ilustrowałyby przebieg elektroujemności wśród pierwiastków przejściowych.

Ogólnie rzecz biorąc, elektroujemność rdzeni atomowych zmienia się w sposób zgodny z prostym rozumowaniem opartym na elementarnych zasadach elektrostatyki. Elektroujemność pierwiastków głównych wzrasta po przekątnej układu okresowego, w kierunku fluoru. Do pierwiastków o dużej elektroujemności zaliczamy te, które leżą między fluorem a linią poprowadzoną od polonu do berylu. Pozostałe pierwiastki uważa się za mniej elektroujemne (tabl. 1.9).

Elektroujemność  $s$  pierwiastków przejściowych utrzymuje się na mniej więcej stałym poziomie, podczas gdy elektroujemność  $d$  wzrasta bardzo szybko, osiągając dla pierwiastków o rdzeniach ośmiododatnich wartości równe elektroujemności silnie elektroujemnych pierwiastków głównych. Pierwiastki przejściowe o rdzeniach dziewięcio-, dziesięcio- i jedenastododatnich wiążą elektrony tak silnie, że w związkach znajdują się jedynie w otoczeniu większej liczby własnych elektronów walencyjnych. I w tym przypadku elektro-

Tablica 1.9

Blok pierwiastków *sp* w układzie okresowym pierwiastków

3Li	4Be	5B	6C	7N	8O	9F	10Ne
11Na	12Mg	13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar
.	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr
.	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53J	54Xe
.	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn
.	.	.	.	.	.	.	.
.	112	113	114	115	116	117	118

ujemność rdzeni, zwłaszcza w okresie, wzrasta w podobnym kierunku, jak to miało miejsce u pierwiastków głównych, to jest od lorensa do miedzi (tabl. 1.10).

Tablica 1.10

Blok pierwiastków *dsp* w układzie okresowym

19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu
37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag
.	.	71Lu	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au
.	.	103Lw	104Ku	105	106	107	108	109	110	111

Nieliczne dane, jakie uzyskano w zakresie energii jonizacji pierwiastków wewnętrzno-przejściowych (tabl. 1.11), pozwalają sądzić, że i w tym przypadku energie wiązania pierwszych elektronów zmieniają się zgodnie z omówionymi tu ogólnymi zasadami.

Tablica 1.11

Blok pierwiastków *fdsp* w układzie okresowym

55Cs	56Ba	57La	58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb
87Fr	88Ra	89Ac	90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No

Przedstawiona koncepcja elektroujemności ujmuje elektroujemność w sposób ilościowy jako niezmienną cechę pierwiastka, wyrażając ją w stosunku do rdzenia atomowego.

Od pewnego czasu prowadzi się rozważania nad rozwinięciem pojęcia elektroujemności tak, by obejmowało ono wszelkie występujące problemy w zakresie zdolności do wiązania elektronów nie tylko rdzeni pierwiastków, ale i innych układów jedno- a nawet wielordzeniowych. Pragnie się tą drogą uzyskać wielkości liczbowe, które pozwoliłyby na ocenę przebiegu procesów chemicznych związanych z wymianą elektronów oraz na określenie rozkładu elektronów w drobinach prostych i złożonych w różnych sytuacjach strukturalnych. Oczywiście, zdolność do wiązania elektronów przez konkretną strukturę czy przez konkretny układ rdzeń-elektrony walencyjne zależy od wszystkich tworzących ją elementów strukturalnych. W miarę bowiem wiązania kolejnych elektronów walencyjnych maleje zdolność do przyłączania następnych elektronów. Podobnie i aniony towarzyszące kationom w układach makroskopowych związków chemicznych równoważą ich ładunek, co może wpływać na ich zdolność do wiązania elektronów. Napotyka się tu, jak widać, na bardzo poważne trudności, które być może zostaną ostatecznie przezwyciężone. Wydaje

się jednak, że pojęcie elektryczności w klasycznym tego słowa znaczeniu — jako cechy pierwiastka — pozostanie w postaci nie zmienionej i chyba niezbyt odbiegającej od podanego wyżej ujęcia.

## B. Metody eksperymentalne

### 1.10. Magnetyczny rezonans jądrowy

Dokładniejsze badania właściwości jąder atomowych wykazały, że jądra niektórych atomów mają momenty magnetyczne. Spośród ważniejszych jąder atomowych mających momenty magnetyczne można tu wymienić:  $^1\text{H}$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{N}$ ,  $^{14}\text{F}$ ,  $^{19}\text{P}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ . Do ważniejszych niemagnetycznych jąder atomowych należą:  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ .

Moment magnetyczny całego jądra atomowego jest oczywiście wypadkową momentów magnetycznych zawartych w nim nukleonów. Istnienie momentu magnetycznego przypisujemy istnieniu spinu jądrowego. Jądro mające spinowy moment pędu może być traktowane jako bąk wirujący wokół pewnej osi. Jeżeli jądro ma moment magnetyczny, to wówczas pod wpływem przyłożonego z zewnątrz pola magnetycznego przyjmie ono pozycję równoległą do linii sił pola z odpowiednim zorientowaniem biegunów. Istnienie jednak ruchu obrotowego może powodować odchylenie od zasadniczego ustawienia i oś magnetyczna będzie wykonywać precesję, z częstotliwością nazywaną częstością larmorowską, wokół linii sił przyłożonego zewnętrznego pola.

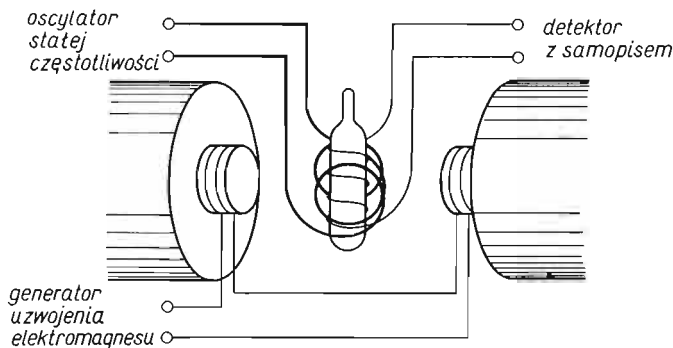
Każde jądro może mieć w zasadzie dwie wartości spinu,  $+s$  i  $-s$ ; stąd też możliwe są dwie wartości stanów kwantowych. Oczywiście przejście jednego z tych stanów w drugi może nastąpić na skutek pochłonięcia energii w postaci promieniowania elektromagnetycznego w zakresie metrowych fal radiowych. Po przyłożeniu pola magnetycznego prawdopodobieństwo zmiany stanu energetycznego z niższego, który wówczas osiągać prawie wszystkie bez wyjątku jądra, w stan wyższy — czemu towarzyszy pochłanianie energii — jest bardzo małe. Taka zmiana stanu energetycznego może dotyczyć zaledwie kilku jąder na milion; stąd też możliwość stwierdzenia absorpcji promieniowania jest niezwykle mała. W celu zwiększenia tego efektu staramy się badać próbkę napromieniać falami elektromagnetycznymi o częstości larmorowskiej, skutkiem czego dochodzi do rezonansu znakomicie podwyższającego prawdopodobieństwo przejścia w wyższy stan energetyczny. Jest to związane z absorpcją promieniowania na tyle dużą, że można ją już wykryć za pomocą odpowiednich urządzeń.

Częstotliwość ruchu precesyjnego jest zależna również od natężenia zewnętrznego pola magnetycznego. Fakt ten pozwala na osiągnięcie rezonansu dwiema metodami. Pierwsza z nich polega na tym, że przykładamy pole magnetyczne o stałym natężeniu zmieniając częstotliwość promieniowania elektromagnetycznego (radiowego), którym napromieniamy próbkę aż do momentu osiągnięcia rezonansu. Można to zarejestrować za pomocą odpowiedniego urządzenia odbiorczego dzięki wystąpieniu silnego pochłaniania promieniowania o rezonansowej częstotliwości (larmorowskiej).

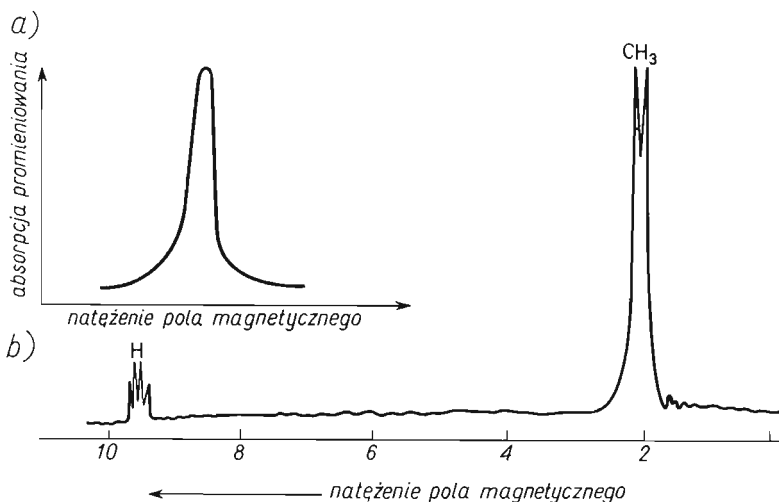
Druga metoda — powszechnie stosowana do badania magnetycznego rezonansu jądrowego — polega na tym, że próbkę napromieniamy falami elektromagnetycznymi o stałej częstotliwości, zmieniając natężenie przyłożonego z elektromagnesu pola magne-

tycznego. Moment osiągnięcia rezonansu jądrowego uwidoczni się przez pojawienie w detektorze wyraźnego ekstremum dla danego natężenia pola zewnętrznego.

Na rysunku 1.28 przedstawiono schemat urządzenia do badania absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, spowodowanej wystąpieniem magnetycznego rezonansu jądrowego. Urządzenie składa się z dwóch dużych elektromagnesów, których pole może być w sposób ciągły zmieniane przez zmianę natężenia prądu. Odrębnym obwodem urządzenia jest obwód oscylatora otaczający badaną próbkę i napromieniający ją falami ele-



Rys. 1.28. Schemat urządzenia do badania magnetycznego rezonansu jądrowego



Rys. 1.29. Wykresy widm absorpcyjnych magnetycznego rezonansu jądrowego

ktromagnetycznymi o stałej częstotliwości. Czujnik detektora stanowi uzwojenie obejmujące naczynie z badaną próbką, w którym wzbudzony prąd ma wartość zależną od pochłaniania fal elektromagnetycznych przez badaną substancję. Detektor jest połączony z samopisem, kreślącym wykres zależności między zmianą natężenia pola magnetycznego a intensywnością pochłaniania promieniowania przez układ będący obiektem doświadczeń.

Za pomocą tego urządzenia można otrzymać swego rodzaju widmo absorpcyjne. Widmo absorpcyjne izolowanych jąder jednego rodzaju, mających moment magnetyczny, przedstawia się w postaci pojedynczego „piku” (rys. 1.29a).

Należy podkreślić, że charakterystyczne pochłanianie rezonansowe zależy od natężenia pola magnetycznego w rejonie samego jądra. Przyłożone pole magnetyczne powoduje uporządkowanie się spinów elektronowych, co z kolei indukuje słaby moment magnetyczny działający w przeciwnym kierunku (w stosunku do przyłożonego pola); pole zatem w obszarze jądra doznaje pewnego osłabienia w stosunku do wartości, której można by się spodziewać dla określonych parametrów elektromagnesów. Jest to przyczyną występowania tzw. *przesunięcia chemicznego pików rezonansowego*. Wielkość tego przesunięcia jest zależna od otoczenia badanych magnetycznych jąder atomowych. Jeśli np. — jak to ma najczęściej miejsce — chodzi nam o stwierdzenie jądrowego rezonansu protonów, które są związane w cząsteczce związku chemicznego zawierającej niemagnetyczne jądra pierwiastków, np. węgla i tlenu, to wówczas wielkość przesunięcia będzie zależna od tego, czy proton jest związany z rdzeniem tlenu czy z rdzeniem węgla oraz od liczby protonów związanych z tym samym rdzeniem. Obok tego tzw. przesunięcia chemicznego — związanego z wpływem konfiguracji elektronowej cząsteczki — występuje na obrazie widma również i pewne rozszczepienie pików na skutek nakładania się spinów blisko leżących jąder magnetycznych.

Na przykład pik protonu „H” grupy aldehydowej w aldehydzie octowym (rys. 1.29b) jest rozszczepiony na cztery maksima na skutek oddziaływania grupy metylowej tej cząsteczki; natomiast pik protonu grupy metylowej jest rozszczepiony na dwa maksima odpowiadające oddziaływaniu pojedynczego protonu grupy aldehydowej.

Przesunięcie chemiczne linii rezonansowej i jej subtelna budowa, będąca skutkiem istnienia efektów nakładania spinów, stwarzają szerokie możliwości w zakresie wykrywania położenia poszczególnych atomów względem siebie w cząsteczce. Szczególnie szeroko rozwinęła się *metoda spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego*, zwana krótko *metodą NMR*, dla określenia położenia protonów w cząsteczkach, co jest niezwykle ważnym problemem w chemii związków węgla. Metoda NMR stała się w chwili obecnej właściwie jedyną metodą pozwalającą na ustalenie rozmieszczenia protonów.

Istotną wielkością, wskazującą na różne chemiczne otoczenie badanego protonu, jest *przesunięcie chemiczne*, zdefiniowane jako:

$$d = \frac{H_x - H_r}{H_r} \quad (1.5)$$

gdzie  $H_r$  jest rezonansowym natężeniem pola elektromagnetycznego substancji wzorcowej dodanej do badanej próbki [substancją wzorcową jest z reguły  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ],  $H_x$  — rezonansowym natężeniem pola magnetycznego jednego z rodzajów protonów substancji badanej (jednego pików).

Zestawiając wartości przesunięć chemicznych w stosunku do danej substancji wzorcowej dla różnych ugrupowań zawierających protony, umożliwiono oznaczanie rozmieszczenia protonów w badanych cząsteczkach.

### 1.11. Spektrometria masowa

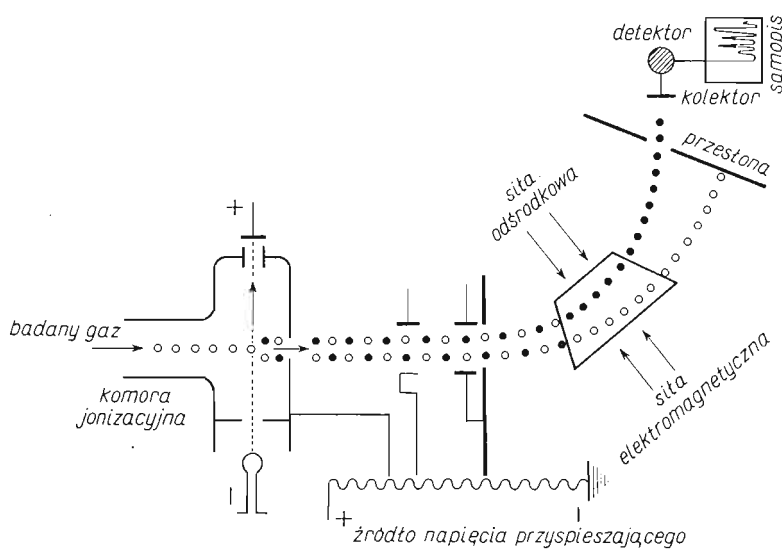
Skład izotopowy pierwiastka można określić za pomocą spektrografu masowego. W urządzeniu tym wytwarza się destrukty atomów pozbawione pewnej liczby zewnętrznych elektronów. Destructy takie, obdarzone ładunkiem dodatnim, przyspieszone i poddane następnie działaniu pól elektrycznego oraz magnetycznego, zostają odchylone od swego



kierunku biegu. Wielkość tego odchylenia jest zależna między innymi od masy danego atomu, która praktycznie równa się masie jądra. Za pomocą spektrografu masowego można wyznaczyć nie tylko jakościowo, ale i ilościowo skład izotopowy danego pierwiastka.

Spektrograf masowy, który pozwala zidentyfikować skład izotopowy pierwiastka, jest stosowany w tzw. spektrometrii masowej, pozwalającej na wykrywanie obecności zespółów atomów obdarzonych pewnymi ładunkami. Okazuje się, że każda substancja chemiczna może zostać zjonizowana w strumieniu elektronów dając szereg naładowanych destruktyw. W określonych warunkach jonizacji w fazie gazowej pod nieznacznym ciśnieniem związek chemiczny, statystycznie rzecz biorąc, rozpada się w pewnych stałych proporcjach na pewne określone destrukty. Naładowane destrukty zostają przyspieszone silnym polem elektrycznym, a następnie odchylone polem magnetycznym i w ten sposób rozdzielone pod względem przede wszystkim swojej masy i ładunku.

Na rysunku 1.30 przedstawiono schemat analitycznego spektrometru masowego. Badana substancja w postaci gazowej w warunkach próżniowych jest wprowadzona do



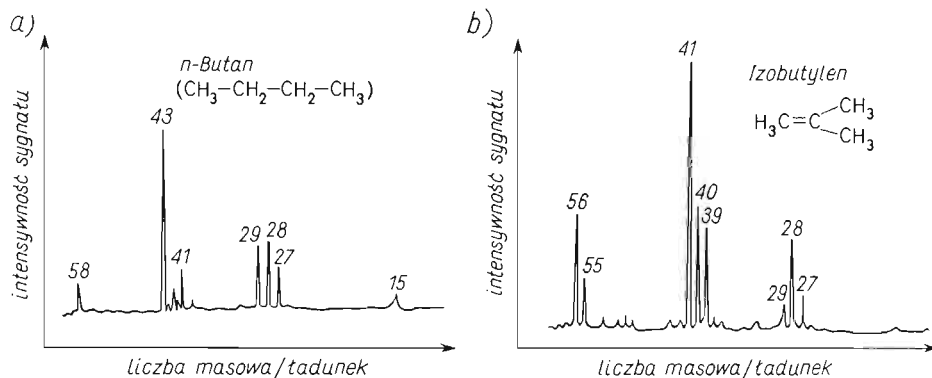
Rys. 1.30. Schemat budowy analitycznego spektrometru masowego

komory jonizacyjnej, w której zostają wytworzone destrukty cząsteczek przyspieszane następnie w polu elektrycznym o wysokim napięciu. Wiązka destruktyw naładowanych dodatnio przechodzi przez odchylające pole magnetyczne, a następnie pada na przesłonę zaopatrzoną w szczelinę, za pomocą której można kolejno wybierać różnie odchylone destrukty. Dodatkowo destrukty padają na płytkę kolektora dając sygnał, który następnie po wzmocnieniu może być zarejestrowany urządzeniem samopiszącym.

Urządzenie samopiszące sprzężone z przesuwem szczeliny pozwala na sporządzenie wykresu zależności między intensywnością sygnału a stosunkiem masy destruktu do jego ładunku, jak to przedstawiono na rys. 1.31.

Tą drogą można nie tylko identyfikować czyste substancje, ale również stwierdzać ich obecność w mieszaninie, a z wysokości pików najbardziej charakterystycznego destruktu można oceniać jej zawartość w badanym materiale.

Spektrometria masowa pozwala również na dokonanie innego typu ważnych badań. Przede wszystkim pozwala stwierdzić, jakie typy rodników powstają podczas rozkładu danej cząsteczki oraz jaki jest ich wzajemny stosunek ilościowy. Za pomocą tego rodzaju badań można określać potencjały jonizacji cząsteczek przez obserwację rodzaju destruktorów powstających podczas stopniowego zwiększania energii strumienia elektronów w komorze jonizacyjnej. Na przykład można stwierdzić, że na pierwszym stopniu jonizacji metanu,



Rys. 1.31. Charakterystyczne widma masowe: a) *n*-butanu, b) izobutylen

przy napięciu 12 V, występuje jon  $\text{CH}_3^+$ ; przy 14, 15 i 22 V powstają jony  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2^+$  i  $\text{CH}^+$ . Stwierdzono np., że potencjał powstawania jonu  $\text{CH}_3^+$  z rodników metylowych wynosi 10 V. Wartość ta w zestawieniu z podanym wyżej potencjałem dla jonu  $\text{CH}_3^+$  otrzymanego z metanu pozwala na obliczenie energii potrzebnej do zerwania wiązań między wodorem a węglem w metanie.

### 1.12. Znaczenie izotopami promieniotwórczymi

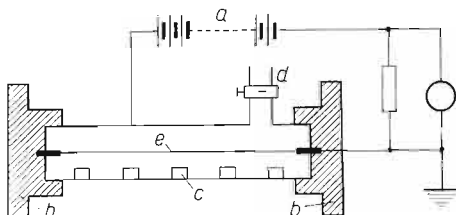
Emitowanie promieni  $\alpha$  lub  $\beta$  i promieni  $\gamma$  przez izotopy promieniotwórcze może być wykryte w rozmaity sposób. Metody wykrywania opierają się na zastosowaniu pola elektromagnetycznego, w którym elektrododatnie cząstki promieniowania  $\alpha$  i elektroujemne cząstki promieniowania  $\beta$  ulegają odpowiednim odchyleniom. Pole elektromagnetyczne nie odchyła promieni  $\gamma$ . Do badania dróg promieni stosujemy często klisze fotograficzne albo specjalne komory (np. tzw. komorę Wilsona), w których drogi promieni  $\alpha$  lub  $\beta$  obserwuje się wtórnie w postaci smug pary wodnej skondensowanej wskutek jonizacji. Najczęściej jednak w praktyce do badania metodami znaczenia izotopowego wystarcza stwierdzić obecność i natężenie promieniowania, a do tego stosuje się licznik Geigera-Müllera (rys. 1.32). Za pomocą tego licznika można zarejestrować każdą cząstkę  $\alpha$  i  $\beta$  wpadającą do aparatu.

Jeżeli naładowana cząstka ( $\alpha$  lub  $\beta$ ) wpadnie w odpowiednio dobrane pole elektrostatyczne, to wówczas spowoduje wyładowanie, które, jeśli jest wzmocnione, może być słyszane w postaci trzasku w słuchawce lub przekazane do urządzenia zliczającego.

Główną częścią składową licznika Geigera-Müllera jest rura metalowa długości od 5 do 30 cm i średnicy od 2 do 25 mm, zaopatrzona w odprowadzenie do pompy próżniowej

$d$  i okienka  $c$ , przez które mogą przenikać promienie. Wewnątrz rury znajduje się drut platynowy, zamocowany na dwóch pokrywkach ebonitowych  $b$ , połączonych ze słuchawką lub innym przyrządem rejestrującym. Pomiędzy ścianką rury a drut platynowy zostaje przyłożone napięcie  $a$ . Po rozrzedzeniu powietrza (lub argonu) w rurze do ciśnienia 60 mm Hg przykładamy na ścianki napięcie ok. 2000 V. Pojawiające się w rurze cząstki  $\alpha$  lub  $\beta$  powodują wyładowanie pomiędzy ścianką rury a drucikiem  $e$ , rejestrowane przez słuchawkę w postaci trzasków.

Rys. 1.32. Schemat budowy licznika Geigera-Müllera



Cząstki  $\alpha$  powodują silniejsze, a cząstki  $\beta$  słabsze wyładowania. Promienie  $\gamma$  również są rejestrowane w liczniku Geigera-Müllera w postaci trzasków powstałych wskutek wtórnego działania. Pochłonięcie kwantu promieniowania przez atom może spowodować oderwanie się odeń elektronu, a zatem powstanie ładunków elektrycznych umożliwiających wyładowanie w rurze.

Ta prosta metoda stwierdzania obecności izotopów promieniotwórczych stwarza szerokie możliwości badania mechanizmów procesów chemicznych i fizycznych w wielu dziedzinach i pozwala rozstrzygać problemy, które są bardzo trudne lub zgoła niemożliwe do rozwiązania innymi metodami. Jeśli np. chcielibyśmy odpowiedzieć na pytanie, czy węgiel wchodzący w skład organizmów roślinnych pochodzi jedynie z dwutlenku węgla zawartego w powietrzu i czy może być również pobierany przez system korzeniowy w postaci anionu węglanowego  $\text{CO}_3^{2-}$  zawartego w glebie, to zagadnienie to łatwo rozstrzygać *metodą znaczenia*. Należy w tym celu do gleby wprowadzić węglany, w skład których wchodzi promieniotwórczy izotop węgla  $^{14}\text{C}$ , a następnie zbadać za pomocą licznika Geigera-Müllera, czy roślina rosnąca na tej glebie zawiera promieniotwórczy izotop.

Stwierdzenie obecności określonej odmiany izotopowej jest najprostsze wtedy, gdy izotop jest promieniotwórczy. Zdarza się jednak, że pierwiastek, jak np. tlen, nie ma takich odmian izotopowych. Stosując metodę znaczenia izotopami musimy w takim przypadku w celu wykrycia wprowadzonego izotopu posłużyć się spektrografem masowym. Jest to bardziej kłopotliwe ze względu na złożoność aparatury, ale daje również dokładne wyniki.

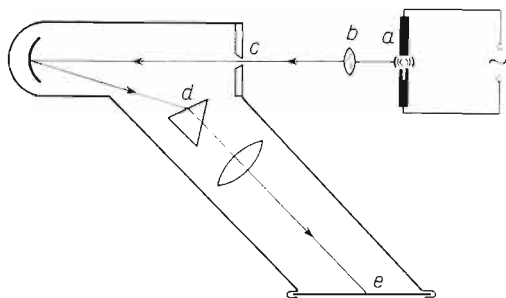
### 1.13. Spektrografia emisyjna

Źródłem promieniowania w spektrografii emisyjnej jest pobudzona do świecenia badana próbka materiału. Jeżeli powodujemy świecenie jakiegokolwiek materiału przez podwyższenie np. jego temperatury, to wówczas w zasadzie możemy otrzymać dwa rodzaje widm — widmo liniowe powstające na skutek zmian stanów energetycznych tych elementów budowy materii, których energia jest ograniczona warunkami kwantowymi, oraz widmo ciągłe o najróżniejszych długościach fal pochodzące ze zmian stanów energetycz-

nych, które nie są ograniczone warunkami kwantowymi. W przypadku widma ciągłego pokrywającego widmo liniowe nie można uzyskać informacji o składzie pierwiastkowym badanego materiału. Okazuje się, że pobudzone do świecenia substancje stałe i ciekłe emitują obok widma liniowego promieniowanie o najróżniejszych długościach fal dających po rozszczepieniu widmo ciągłe. Natomiast pobudzone do świecenia substancje gazowe dają widmo liniowe, którego analiza pozwala na identyfikację jakościową poszczególnych pierwiastków i określenie ich zawartości w badanej próbce.

W celu oznaczenia spektrograficznego należy badaną substancję przeprowadzić w stan gazowy, a następnie pobudzić otrzymany gaz do świecenia. Uniwersalną metodą, która pozwala uzyskać świecenie dowolnej próbki niezależnie od jej stanu skupienia oraz temperatury topnienia czy wrzenia, jest wprowadzenie badanej substancji w obszar wyładowań elektrycznych. Jeżeli badana próbka — jak to bywa najpowszechniej — jest ciałem stałym, to wówczas umieszcza się ją w zagłębieniu pionowo ustawionej elektrody, nad którą w pewnej określonej odległości ustawia się drugą elektrodę. Wyładowania powstające między tymi elektrodami, na skutek przyłożenia prądu zmiennego lub stałego wysokiego napięcia, mogą mieć charakter łuku elektrycznego albo też szybko po sobie następujących wyładowań iskrowych. Z tego też względu rozróżniamy wzbudzenie łukowe i iskrowe prądem zmiennym lub stałym. Najprostszym pod względem aparaturowym sposobem jest pobudzanie za pomocą łuku prądu stałego, co jednak nie pozwala na bardziej precyzyjną ilościową kontrolę intensywności wzbudzenia i prawie uniemożliwia dokonywanie, obok oznaczeń jakościowych, ilościowej oceny zawartości poszczególnych pierwiastków w mieszaninie. Do celów jakościowej i ilościowej analizy stosuje się wzbudzenie iskrą lub łukiem prądu zmiennego, które daje najbardziej powtarzalne wyniki oznaczeń ilościowych.

Promieniowanie pochodzące z wzbudzonej próbki (rys. 1.33) przechodzi przez układ optyczny *b* oraz szczelinę *c* przepuszczającą stosunkowo wąską wiązkę równoległą na przy-



Rys. 1.33. Schemat budowy spektrografu emisyjnego

mat *d*, z którego rozszczepione widmo jest rzucać na kliszę fotograficzną *e*, gdzie zostaje zarejestrowane. Po wywołaniu widmo liniowe przedstawia się w postaci szeregu linii o różnej szerokości oraz intensywności zaczernienia. Na rysunku 1.34 przedstawiono wycinek kliszy spektrograficznej z utrwalonymi na niej widmami emisyjnymi. Otrzymane za pomocą spektrografu widmo, zarejestrowane na kliszy, pozwala przeprowadzić analizę jakościową pierwiastków występujących w badanej próbce na podstawie identyfikacji charakterystycznych dla tych pierwiastków linii widmowych.

Spektrografia emisyjna znalazła przede wszystkim zastosowanie do wykrywania i oznaczania zawartości pierwiastków metalicznych, które stosunkowo łatwo wzbudzają się pod wpływem wyładowań elektrycznych. Widma emisyjne czystych pierwiastków metalicznych

są na ogół bardzo złożone i składają się z wielkiej liczby linii, których rozkład w widmie jest niezwykle trudny do przewidzenia teoretycznego. Z tego też względu w zakresie emisyjnej analizy chemicznej posługujemy się metodyką empiryczną polegającą na wybraniu z widm czystych pierwiastków kilku charakterystycznych silnych linii nie powtarzających się u pozostałych pierwiastków metalicznych, na podstawie których można stwierdzić obecność danego pierwiastka w mieszaninie. Na kliszy fotograficznej można by nanieść



Rys. 1.34. Fragment fotografii wzorcowego widma żelaza obok słabiej naświetlonego widma badanego

skalę długości fal w angstrmach, która umożliwiłaby identyfikację poszczególnych charakterystycznych linii. Jednak klisza musiałaby wówczas być umieszczona w kamerze z bardzo dużą precyzją. Z tego względu okazało się dogodniejsze przyjąć za skalę długości fal widmo prążkowe łatwo dostępnego pierwiastka metalicznego o znacznej liczbie linii, których długości fal zostały z dużą precyzją wyznaczone inną drogą. Wzorcowym w tym sensie widmem, dla potrzeb analizy chemicznej, jest widmo żelaza, które naświetla się powyżej lub poniżej badanych serii próbek, wprowadzając na elektrodę czyste sproszkowane żelazo lub też wymieniając elektrodę badaną na elektrodę żelazną.

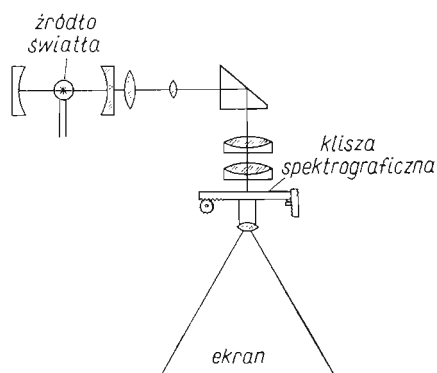
Oddzielnym zagadnieniem jest problem materiału używanego do sporządzania elektrod, w których zagłębieniu umieszcza się badaną substancję. Chodzi o to, żeby materiał, z którego elektroda jest zbudowana, nie emitował promieniowania mogącego utrudnić interpretację otrzymanych wyników. Najczęściej stosuje się tutaj łatwe do obróbki elektrody grafitowe, które co prawda zakrywają pewną część widma prawie ciągłym pasmowym widmem cyjanowym, ale tylko w wąskim i mniej istotnym dla identyfikacji szeregu pierwiastków metalicznych zakresie długości fal.

Stosowane spektrografy emisyjne umożliwiają otrzymanie widma w zakresie długości fal od 2000 do 8000 Å; zakres ten jest uwarunkowany przepuszczalnością materiału — kwarcu, z którego jest zbudowana optyka spektrografu emisyjnego.

Widmo zarejestrowane na kliszy jest analizowane za pomocą *spektroprojektora* — urządzenia pracującego na zasadzie powiększalnika fotograficznego, pozwalającego rzucić na niewielki stolikowy ekran powiększony dowolny fragment całego widma (rys. 1.35).

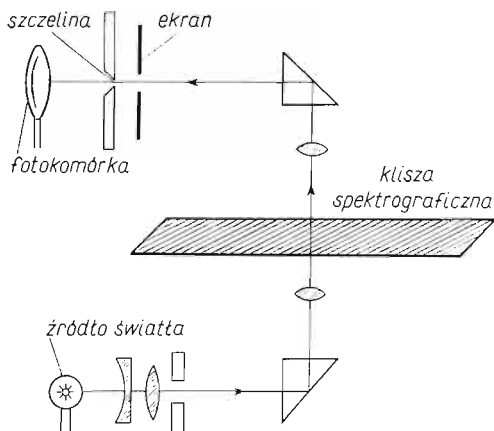
Do celów identyfikacji pierwiastków są sporządzane atlasy, w których na tle wzorco-

wego widma żelaza są rozmieszczone prążki pozwalające na zidentyfikowanie charakterystycznych linii różnych pierwiastków. Atlas taki w postaci kilkunastu odcinków dopasowuje się do powiększenia spektroprojektora w ten sposób, aby naświetlone na kliszy widmo żelaza rzucone na ekran pokrywało się z liniami żelaza nałożonego na ekran



Rys. 1.35. Schemat budowy spektroprojektora

odcinka atlasu. Jeżeli wówczas w widmie substancji badanej stwierdzimy istnienie prążka w miejscu wskazanym na karcie atlasu, to możemy na tej podstawie zidentyfikować obecność określonego pierwiastka. W ten sposób można stosunkowo prosto przeprowadzić pierwiastkową analizę jakościową badanej próbki.

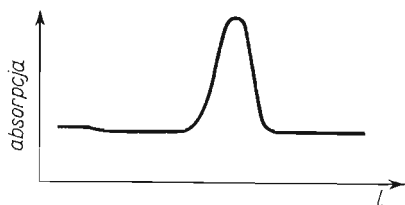


Rys. 1.36. Schemat budowy mikrofotometru

Odrębnym i znacznie trudniejszym zadaniem jest dokonanie oceny ilościowej pierwiastkowego składu badanego materiału. Wnioski ilościowe wyprowadza się na podstawie intensywności zaczernienia charakterystycznego prążka danego pierwiastka. Z tego powodu do celów takiego oznaczenia cały proces wzbudzania próbki, czasu naświetlania i wreszcie wywoływania kliszy fotograficznej musi być przeprowadzony w standardowych warunkach. Wielkości, które wpływają na intensywność zaczernienia linii na kliszy (poza zawartością danego pierwiastka w badanej próbce), muszą być identyczne. Nie ma tu miejsca na szczegółowe omawianie całej trudnej i dość skomplikowanej metodyki postępowania; ogólnie można tylko powiedzieć, że dość szeroko stosuje się tu metodę wzorców, polegającą na badaniach wpływu ilościowej zawartości danego pierwiastka na intensywność zaczernienia linii.

Intensywność zaczernienia linii spektralnej wyznacza się za pomocą *mikrofotometru* (rys. 1.36). Promienie świetlne ze stabilnego źródła światła po przejściu przez układ optyczny padają na badaną kliszę umieszczoną na stoliku. Po przejściu przez kliszę rzucają obraz odpowiedniego i powiększonego wycinka na mały ekran zaopatrzony w dość szeroką szczelinę, za którą znajduje się bardzo precyzyjnie wykonana wąska szczelina. Po przejściu przez szczelinę promieniowanie dochodzi do fotokomórki połączonej z galwanometrem o szerokiej skali lub galwanometrem samopiszącym.

Stolik, na którym umieszcza się kliszę, jest ruchomy względem wiązki światła mikrofotometru. Zaczynając analizę prążka od nienasświetlonego miejsca kliszy, przesuwamy ją powoli ręcznie, a w przypadku urządzenia samopiszącego — automatycznie. Rejestrując kolejno wskazania galwanometru fotokomórki w miarę przesuwania prążka przez wiązkę



Rys. 1.37. Wykres intensywności zaczernienia linii spektrograficznej

światła, otrzymujemy wykres zaczernienia przedstawiony na rys. 1.37. Analiza wykresu pozwala na ocenę ilościową zawartości danego pierwiastka w mieszaninie.

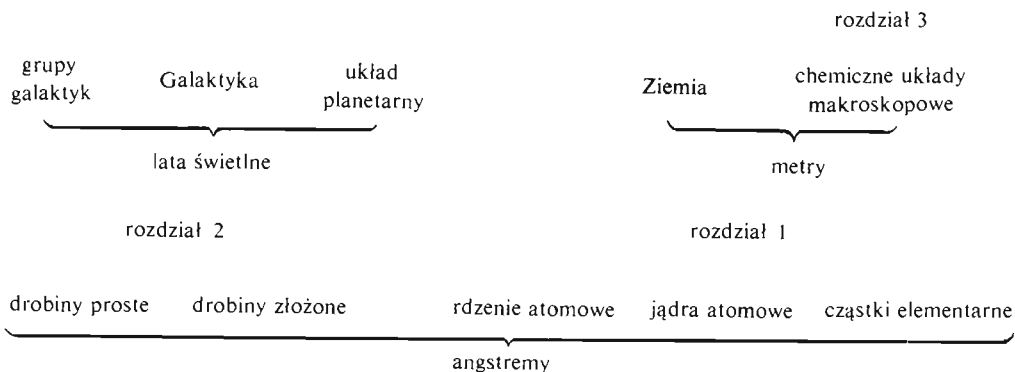
Dokładność wyników uzyskiwanych tego rodzaju metodą analityczną nie jest zbyt wielka i trudno jest uzyskać wyniki obarczone błędem mniejszym niż 10% w stosunku do wyznaczonej zawartości pierwiastka. Szerokie zastosowanie ilościowej analizy spektrograficznej powodują: możliwość identyfikacji około 50 pierwiastków jednocześnie oraz wielka czułość metody, która przy odpowiednich zabiegach wstępnych pozwala na określanie ilościowe pierwiastków przy minimalnych ich zawartościach, dochodzących do rzędu ednego atomu pierwiastka oznaczanego w stosunku do  $10^7$  atomów obcych zawartych w badanym materiale.

Emisyjna analiza chemiczna jest niezwykle wygodną i bardzo szybką metodą oznaczania składu jakościowego w zakresie pierwiastków metalicznych, które stanowią ogromną większość znanych pierwiastków. W sensie ilościowym — ze względu na długotrwałość skalowania urządzenia jak i trudności sporządzania próbek o znanej zawartości badanej substancji niezbędnych do tego skalowania — metoda ta jest opłacalna tylko w przypadku analiz seryjnych oraz takich, w których ze względu na nikłą zawartość badanego pierwiastka inne metody nie gwarantują przeprowadzenia oznaczenia z żądaną dokładnością.

Spektrografia emisyjna znalazła powszechne zastosowanie do identyfikacji składu pierwiastkowego. Z tego też względu charakter wzbudzenia jest taki, ażeby uzyskać jedynie widmo liniowe pochodzące ze zmian energetycznych w atomach. Znane są metody pobudzania substancji chemicznej w taki sposób, aby promieniowanie elektromagnetyczne wynikało jako skutek zmian stanów energetycznych w cząsteczkach związków chemicznych, w wyniku czego otrzymuje się widmo pasmowe. Widmo pasmowe jest zespołem wielkiej liczby linii powtarzających się blisko siebie w cyklicznych odstępach. Na podstawie badania widm pasmowych można w zasadzie określić strukturę cząsteczkową substancji. Z wielu jednak względów metoda ta, aczkolwiek stosowana czasem w badaniach strukturalnych, nie przyjęła się powszechnie w laboratoriach badawczych.

## C. Repetytorium

### 1.14. Przegląd syntetyczny



#### Jednostki:

długości	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
masy	$1 \text{ j.m.a.} = 1/12 \text{ masy } ^{12}\text{C} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
ładunku elektrycznego	$1 e = \text{ładunek elektronu} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
energii	$1 \text{ eV} = E_k \text{ elektronu w polu o gradientie } 1 \text{ V} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

#### Cząstki elementarne:

1) fotony	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$	
kosmiczne	$\lambda < 0,01 \text{ \AA}$	?
$\gamma$	$0,01 < \lambda < 1 \text{ \AA}$	jądro
$X$	$1 < \lambda < 500 \text{ \AA}$	elektrony rdzeni
uV	$500 < \lambda < 4000 \text{ \AA}$	elektrony walencyjne
widzialne	$4000 < \lambda < 8000 \text{ \AA}$	
iR	$8000 < \lambda < 10^7 \text{ \AA}$	drobiny
radiowe	$10^7 < \lambda$	

#### 2) leptony

neutrino  $\nu$  (masa = 0, ładunek = 0) anty  $\bar{\nu}$

elektrony  $\left\{ \begin{array}{l} e^- (\beta^-) \\ \text{masa} = 0,00055 \text{ j.m.a., ładunek} = 1 \\ e^+ (\beta^+) \end{array} \right.$

(mezony  $\mu$ )

#### 3) mezony

$\pi^0, \pi^+, \pi^-$  masa = 0,151 j.m.a., ładunek = 0, +1 lub -1

(mezony  $K$ , mezony  $\eta$ )



#### 4) bariony

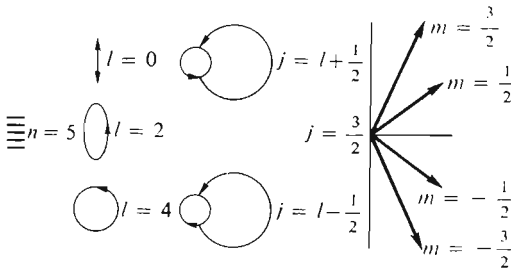
protony  $p$  masa = 1,0072 j.m.a., ładunek = +1, anty  $\bar{p}$   
 nukleony  
 neutrony  $n$  masa = 1,0086 j.m.a., ładunek = 0, anty  $\bar{n}$   
 hiperony  $\Sigma, \Theta, \Lambda, \Omega$  masa = 2 j.m.a., ładunek = 0, +1 lub -1

$p + \nu$   
 $\downarrow \uparrow$   
 $n + \pi^+$

Protony  $p$  i neutrony  $n$  są głównymi składnikami jąder atomowych  
 liczba atomowa =  $\sum p$   ${}^4_2\text{He}$  liczba masowa =  $\sum (p + n)$

#### Teoria powłokowa budowy jądra

Energię nukleonu opisują cztery liczby:

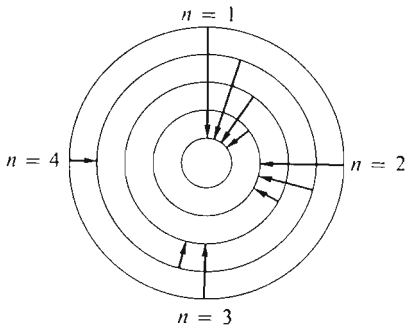


Przy tej samej kombinacji  $n, l, j, m$  może wystąpić 1 proton i 1 neutron.

Liczby „magiczne”: 2, 8, 20, 28, 50, 82,

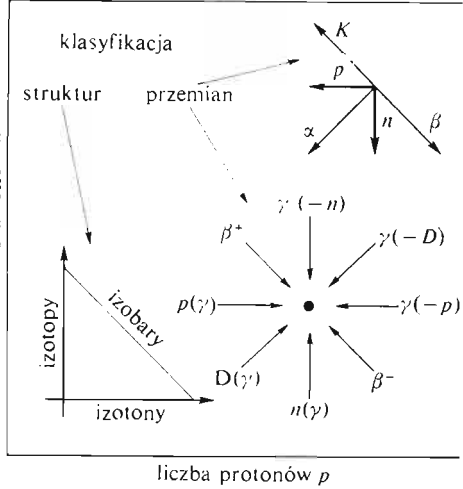
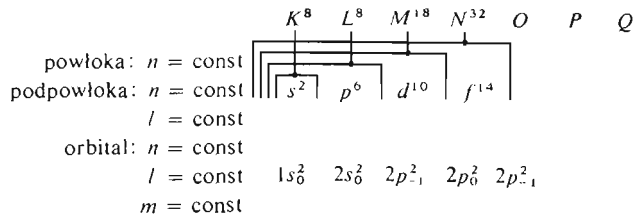
126, 164 (z kombinacji  $n, l, j, m$ ).

Jądra szczególnie trwałe:  ${}^4_2\text{He}$ ,  ${}^{16}_8\text{O}$ ,  ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ ,  ${}^{208}_{82}\text{Pb}$  itp.



#### Liczby kwantowe:

$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$   
 $l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (l < n)$   
 $-l \leq m \leq +l$   
 $s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$



#### Postulaty Bohra:

- $mvr = nh/2\pi \quad n = 1, 2, 3, \dots$
- $h\nu = E_2 - E_1$

$$\sigma = \frac{2\pi^2 me^4 z^2}{ch^3} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

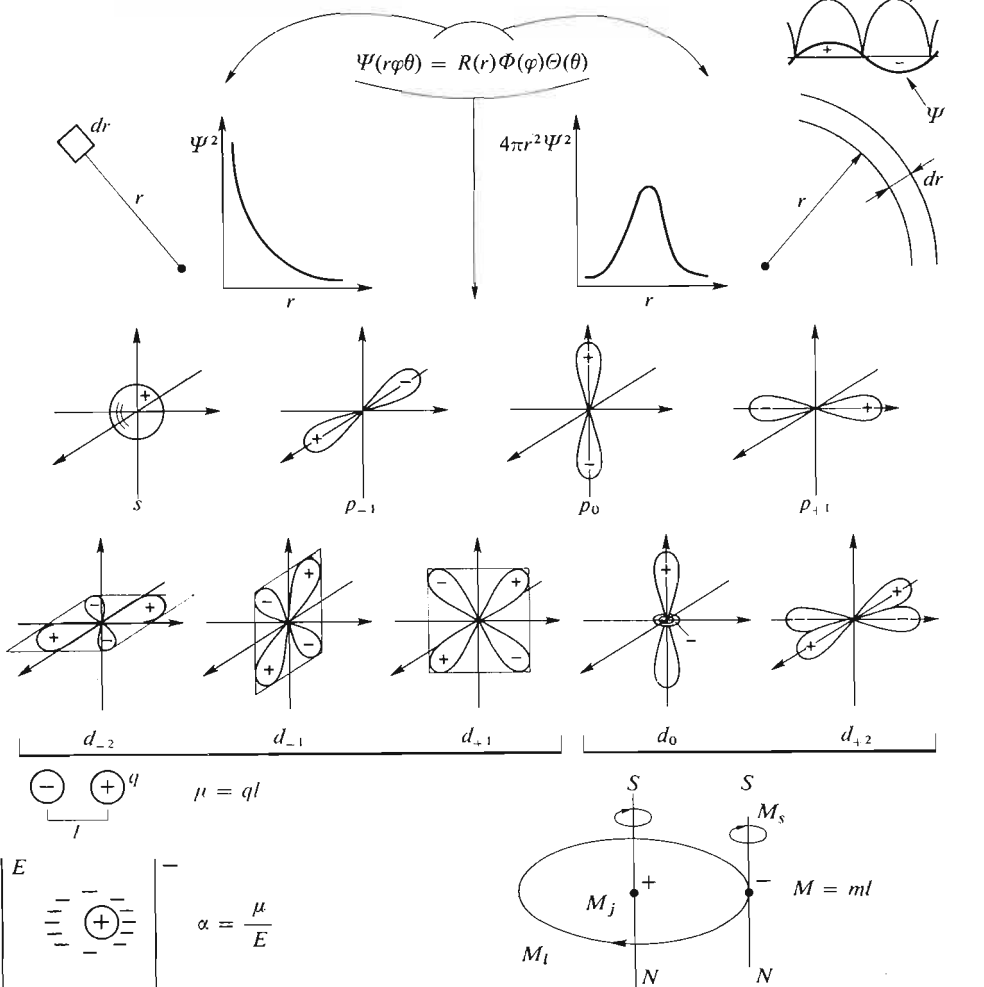
#### Zakazy kwantowe:

- Elektrony w przestrzeni przyjądrowej mogą znajdować się jedynie w stanach opisanych czterema liczbami kwantowymi.
- W danym stanie może znajdować się tylko jeden elektron.

$1\text{H}^+$	$2\text{He}^{2+}$	$K$ $s$
$3\text{Li}^+$	$10\text{Ne}^{8+}; K^2$	$s$ $L$ $p$
$11\text{Na}^+$	$18\text{Ar}^{8+}; K^2L^8$	$s$ $M$ $p$
$19\text{K}^+$	$29\text{Cu}^{11+}; K^2L^8M^8$	$d$ $M$ $s$ $N$ $p$
$30\text{Zn}^{2+}$	$36\text{Kr}^{8+}; K^2L^8M^{18}$	$s$ $N$ $p$
$37\text{Rb}^+$	$47\text{Ag}^{11+}; K^2L^8M^{18}N^8$	$d$ $N$ $s$ $O$ $p$
$48\text{Cd}^{2+}$	$54\text{Xe}^{8+}; K^2L^8M^{18}N^{18}$	$s$ $O$ $p$
$55\text{Cs}^+$	$70\text{Yb}^{16+}; K^2L^8M^{18}N^{18}O^8$	$f$ $N$ $d$ $O$ $s$ $P$ $p$
$71\text{Lu}^{3+}$	$79\text{Au}^{11+}; K^2L^8M^{18}N^{32}O^8$	$d$ $O$ $s$ $P$ $p$
$80\text{Hg}^{2+}$	$86\text{Rn}^{8+}; K^2L^8M^{18}N^{32}O^{18}$	$s$ $P$ $p$
$87\text{Fr}^+$	$102\text{No}^{16+}; K^2L^8M^{18}N^{32}O^{18}P^8$	$f$ $O$ $d$ $P$ $s$ $Q$ $p$
$103\text{Lw}^{3+}$	$111^{11+}; K^2L^8M^{18}N^{32}O^{32}P^8$	$d$ $P$ $s$ $Q$ $p$
$112^{2+}$	$118^{8+}; K^2L^8M^{18}N^{32}O^{32}P^{18}$	$s$ $Q$ $p$

	1	2	3	4	5	6	7	8	
I	H	He							
II	Li			sp				Ne	
III	Na			sp				Ar	9 10 11
IV	K			dsp					Cu
	Zn			sp				Kr	
V	Rb			dsp					Ag
	Cd			sp				Xe	12 13 14 15 16
	Cs			fdsp					Yb
VI		Lu		dsp					Au
		Hg		sp				Rn	
	Fr			fdsp					No
VII		Lw		dsp					111
		112		sp					118

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p) \Psi = 0 \quad \text{prawdopodobieństwo } |\Psi|^2$$



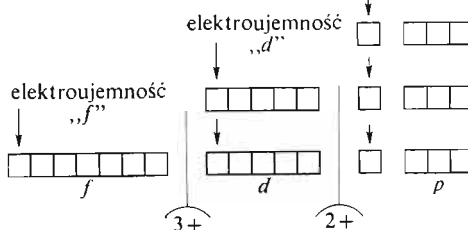
elektroujemność

$R_s^{n+}$

$R_{sp}^{n+}$

$R_{dsp}^{n+}$

$R_{fdsp}^{n+}$



„s”

F	Ne
Ar	
Kr	
Xe	
Rn	

„d”

Ni	Cu
Ag	
Hg	

„f”

Tm	Yb
No	

## 1.15. Pytania

- 1.1. 1. Podaj strukturę chemicznych układów makroskopowych na powierzchni globu ziemskiego.  
2. Jak zmienia się budowa chemicznych układów makroskopowych ze wzrostem temperatury?  
3. Podaj definicje jednostek masy, długości, ładunku i energii światła elementarnego.  
4. Co oznaczają w atomistyce liczby:  $1,66 \cdot 10^{-27}$ ;  $10^{-10}$ ;  $1,602 \cdot 10^{-19}$ ?
- 1.2. 1. Podaj podział cząstek elementarnych.  
2. Czy słuszne jest stwierdzenie, że cząstki elementarne są kresem podziału materii?  
3. Podaj wzór na energię kwantu.  
4. Wymień cząstki „konieczne” i opisz ich budowę.  
5. Przeprowadź podział promieniowania elektromagnetycznego.  
6. Jak powstają kwanty w promieniowaniu różnych długości fali?  
7. Którym z cząstek koniecznych odpowiadają antycząstki?
- 1.3. 1. Jaki jest związek między energią tworzenia jądra a defektem masy?  
2. Jakie wartości liczbowe mogą przybierać nukleonowe liczby kwantowe?  
3. Podaj interpretację mechaniczną nukleonowych liczb kwantowych.  
4. Jakie jądra odznaczają się szczególną trwałością i dlaczego?  
5. Opierając się na klasyfikacji jąder atomowych przedstaw szereg izotopowe, izobarowe i izotonowe.  
6. Przedstaw naturalne przemiany promieniotwórcze w klasyfikacji jąder atomowych.  
7. Przedstaw sztuczne przemiany promieniotwórcze w klasyfikacji jąder atomowych.  
8. Podaj główne cechy fizyczne jądra.
- 1.4. 1. Przeprowadź podział elektronów otaczających jądra atomowe.  
2. Zdefiniuj pojęcie pierwiastka.  
3. Czy pierwiastek to zbiór izotonów, izotopów czy izobarów?  
4. Wyjaśnij przyczyny zmienności tzw. ciężarów atomowych pewnych pierwiastków.  
5. Na podstawie ogólnych reguł rozstrzygnij, który pierwiastek jest częściej spotykany w przyrodzie:

$_{11}\text{Na}$       czy       $_{31}\text{Ga}$

$_{58}\text{Ce}$       czy       $_{59}\text{Pr}$

6. Dlaczego ujmowanie występowania pierwiastków w przyrodzie w tzw. procentach atomowych jest właściwsze niż w tzw. procentach wagowych?
7. Podaj zasadnicze odmienności występowania pierwiastków na powierzchni kuli ziemskiej i we Wszechświecie.
8. Czy pierwiastki „rzadkie” są zawsze drogie, a często występujące tanie?
- 1.5. 1. Jaka jest różnica między elektronami walencyjnymi a rdzeniowymi?  
2. Jakie warunki muszą być spełnione, aby powstało widmo liniowe?  
3. Jaka jest budowa serii widmowych wodoru?  
4. Wyprowadź wzór Rydberga opierając się na modelu atomu Bohra.  
5. Wyprowadź, za pomocą dopuszczalnych wartości liczb kwantowych, maksymalne możliwe liczby elektronów w powłokach, podpowłokach i orbitalach.  
6. Przedstaw budowę elektronową  $_{10}\text{Ne}$  z dokładnością do: a) powłok, b) podpowłok, c) orbitali, d) z uwzględnieniem liczb spinowych.  
7. Podaj warunki trwałości powłok 2-, 8-, 18-, 32-elektronowych.  
8. Podaj dwanaście elektronowych struktur rdzeniowych.
- 1.6. 1. Podaj typy sfer walencyjnych.  
2. Przedstaw budowę rdzeniowo-walencyjną dwunastu pierwiastków strukturalnie wiodących.  
3. Przedstaw kolejność zapełniania elektronami: a) walencyjnych podpowłok  $sp$  na przykładzie  $_{8}\text{O}^{6+}$ , b) walencyjnych podpowłok  $dsp$  na przykładzie  $_{24}\text{Cr}^{6+}$ , c) walencyjnych podpowłok  $fdsp$  na przykładzie  $_{60}\text{Nd}^{6+}$ .
- 1.7. 1. Jakie wartości odkładamy „na osiach” klasyfikacji pierwiastków Mendelegiewa?  
2. Jak w układzie okresowym rozmieszczono pierwiastki  $s$ ,  $sp$ ,  $dsp$ ,  $fdsp$ ?  
3. Jak wzrasta liczba walencyjnych odmian strukturalnych w miarę wzrostu liczby powłok rdzeniowych?

4. Czym się różnią pierwiastki główne leżące za litem od pierwiastków leżących za sodem oraz od leżących za cynkiem, kadmem i rtęcią?
  5. W jakich układach podstawowych uwidaczniają się podobieństwa „grupowe”, a w jakich „okresowe”?
- 1.8.
1. Wyprowadź wzór na długość fali materii.
  2. Dlaczego prawdopodobieństwo znalezienia elektronu można określić za pomocą równania ruchu falowego?
  3. Podaj równanie Schrödingera we współrzędnych uogólnionych.
  4. Dlaczego prawdopodobieństwo znalezienia elektronu określamy przez  $|\Psi|^2$ ?
  5. Na czym polega normowanie funkcji falowej?
  6. Co to jest prawdopodobieństwo radialne i kątowe?
  7. Jak zmienia się radialne prawdopodobieństwo znalezienia elektronów  $1s$ ?
  8. Przedstaw obszary największego prawdopodobieństwa znalezienia elektronów  $s$ ,  $p$ ,  $d$  i  $f$ .
  9. Dlaczego w podpowłoce  $d$  wyróżniamy orbitalne  $d_y$  i  $d_z$ ?
- 1.9.
1. Jak zmienia się promień rdzenia w zależności od jego ładunku i liczby powłok elektronowych?
  2. Podaj wzór określający moment dipolowy rdzenia.
  3. Podaj wzór określający polaryzowalność rdzenia.
  4. Od czego zależy moment magnetyczny układu jądro-elektrony?
  5. Przedstaw różne koncepcje „elektroujemności”.
  6. Jak zmienia się elektroujemność  $s$  i  $p$  pierwiastków głównych?
  7. Jak zmienia się elektroujemność  $d$  i  $s$  pierwiastków przejściowych?
  8. Jakie rodzaje elektroujemności wyróżniamy u pierwiastków wewnątrzprzejściowych?