

Elektronowa budowa atomu

Opis elektronów znajdujących się w atomie jest możliwy jedynie w ramach **teorii kwantowej**. Pojęcie kwantu pojawiło się w fizyce na przełomie XIX i XX wieku. Słowo **kwant** pochodzi od łacińskiego *quantum*, którego jednym ze znaczeń jest „porcja”. W 1900 roku Max Planck wyprowadził wzór, opisujący natężenie światła wysyłanego przez tzw. ciało doskonale czarne w określonej temperaturze, w zależności od długości fali / częstotliwości. Punktem wyjścia tego wzoru jest założenie, że energia wydzielana w tym zjawisku jest „skwantowana”, tzn. zmienia się skokowo, porcjami określonymi zależnością:

$$\Delta E = h\nu ,$$

gdzie ΔE to zmiana energii, ν (greckie „ni”) – częstotliwość wydzielanego światła, h – tzw. stała Plancka ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Js, w przybliżeniu).

Okazuje się, że zjawisko kwantowania, czyli wykazywania skokowych zmian, dotyczy właściwie wszystkich zjawisk w mikroświecie, w szczególności w atomach. Skwantowana jest energia elektronu w atomie, jego moment pędu (wielkość związana z ruchem wokół jądra atomowego), położenie wektora momentu pędu względem kierunku jego pomiaru. Nawet sam elektron ma, niedający się wyjaśnić w żaden klasyczny sposób, własny moment pędu, nazywany **spinem**, który względem kierunku pomiaru może przyjmować tylko dwa możliwe położenia.

Bez zastosowania teorii kwantowej nie da się wyjaśnić istnienia atomów, ponieważ, według klasycznej teorii elektromagnetyzmu, elektron krążąc wokół jądra atomowego powinien w ułamku sekundy spaść na nie, wysyłając błysk światła. Tymczasem elektrony mogą krążyć, a w każdym razie jakiś ruch wokół jądra wykonywać, ale mając energię ze zbioru ściśle określonych wartości.

Równanie opisujące zachowanie elektronu w atomie sformułował w 1926 roku Erwin Schrödinger. Jego rozwiązaniami są funkcje opisujące energię i moment pędu elektronu, zwane **funkcjami falowymi**. Z funkcji tych, oznaczanych grecką literą ψ („psi”) można obliczyć również **prawdopodobieństwo znalezienia elektronu** w określonym obszarze wokół jądra atomowego, czy kształt obszaru, w którym prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest największe. Okazuje się bowiem, że nie jest możliwe ściśle wyznaczenie położenia, czy „orbity” elektronu o danej energii. Dlatego zamiast „orbity” wprowadza się pojęcie **orbitalu**, to jest funkcji falowej opisującej określony stan elektronu. We wzorach tej funkcji pojawiają się pewne parametry, nazywane **liczbami kwantowymi**:

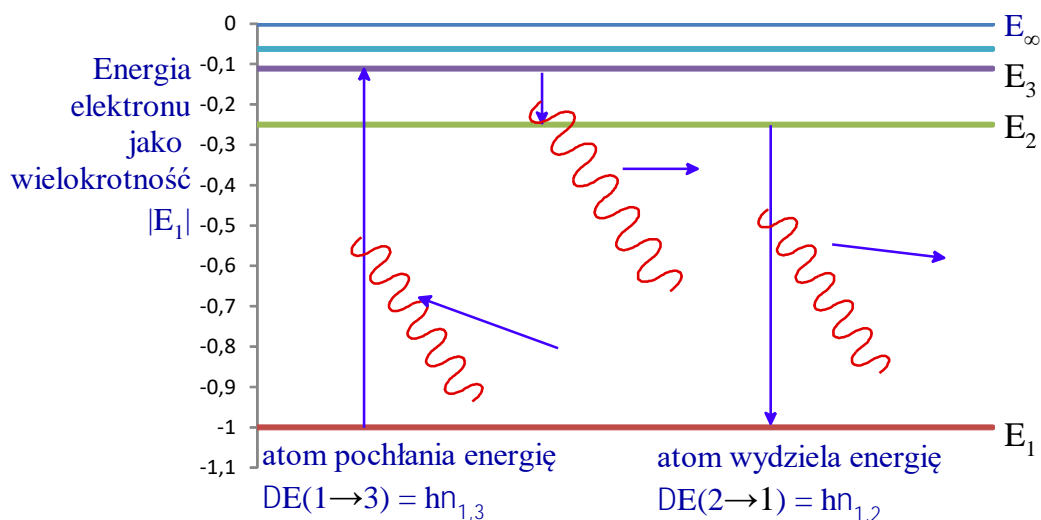
- **Główna liczba kwantowa**, n , przyjmująca wartości naturalne ($n = 1, 2, 3, 4 \dots$), wyznacza przybliżoną energię elektronu. W idealnym przypadku jednego elektronu, energia o danej wartości n , czyli energia n -tego poziomu energetycznego, opisana jest wzorem:

$E_n = - \frac{|E_1|}{n^2}$, gdzie E_1 oznacza najniższą możliwą energię elektronu. Stan o takiej energii jest nazywany **stanem podstawowym**. Znak „-” oznacza, że aby oderwać elektron od atomu, należy dostarczyć energię. Zakłada się przy tym, że elektron oderwany od atomu ma energię równą 0.

Poziomy energetyczne elektronu, wraz ze wzrostem n , stają się coraz bliższe zera, a elektron przebywa z największym prawdopodobieństwem coraz dalej od jądra atomu. W typowych warunkach pomiarowych najwyższe, obserwowane wartości n , dochodzą do kilkunastu,

a w warunkach bardzo dobrej próżni niewiele przekraczają 100, ponieważ najmniejsze zakłócenie wystarczy do oderwania elektronu, czyli zjonizowania atomu.

Energię opisaną powyższym wzorem można zobrazować następującym diagramem:



- **Poboczna (orbitalna) liczba kwantowa, l** , opisuje wartość momentu pędu elektronu o danej energii. Wartości, jakie może ta liczba przyjmować, zależą od wartości głównej liczby kwantowej danego stanu elektronu: $l = 0, 1, \dots, n-1$, zatem jest to n możliwych wartości całkowitych, od 0 do $n-1$. Wzór opisujący wartość momentu pędu elektronu ma postać:

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar,$$

gdzie \hbar („ha kreślone”) oznacza stałą Plancka podzieloną przez 2π . Z powyższego wzoru wynika, że czym wyższą energię posiada elektron, tym więcej może przyjmować wartości momentu pędu. Okazuje się też, że elektron może mieć zerowy moment pędu, co raczej trudno sobie wyobrazić w sposób klasyczny. Od wartości l zależy kształt obszaru, w którym „najczęściej” przebywa elektron. Stosuje się następujące pojęcia: wartość n wyznacza **powłokę elektronową**, oznaczaną, odpowiednio, literami K, L, M, N, O, P, Q, ... , będącą zbiorem stanów kwantowych elektronu o danej wartości n . Wartość l wyznacza z kolei tzw. **podpowłokę elektronową**, będącą zbiorem stanów kwantowych elektronu o danej wartości n oraz l . Oznaczenia podpowłok, pochodzą z pewnych skrótów stosowanych w badaniach światła wysyłanego przez wzbudzone atomy i wiążą się następująco z wartościami l :

$l =$	0	1	2	3	4	...
symbol	s	p	d	f	g	...

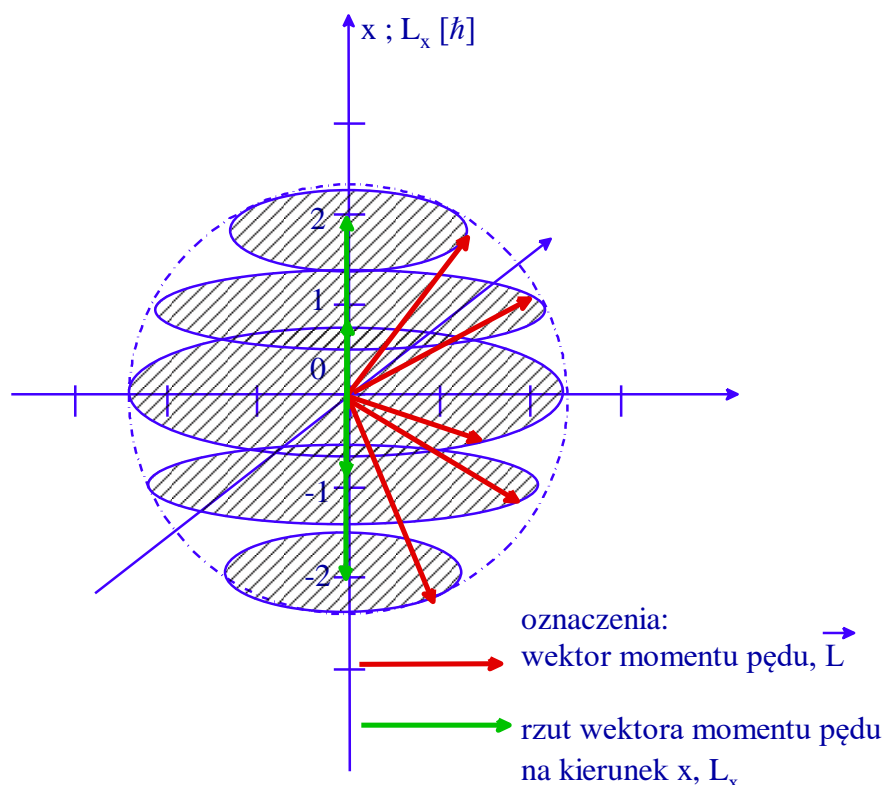
(oznaczenia powłok K, L, M, ... pochodzą z badań promieni Roentgena, emitowanych przez różne pierwiastki).

Zatem, kolejne, możliwe podpowłoki elektronowe to, kolejno, 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s itd. Każda powłoka „mieści” n podpowłok.

- **Magnetyczna liczba kwantowa, m** , opisuje kolejną, kwantowaną wielkość, rzut wektora momentu pędu, \vec{L} , na wyróżniony w badaniu atomu kierunek (np. kierunek zewnętrznego pola magnetycznego, kierunek wiązania tworzonego przez atom itp.), czyli L_x , jeżeli kierunek ten oznaczymy x . Dla danej wartości l , magnetyczna liczba kwantowa może przyjmować wartości całkowite od $-l$ do l , czyli: $-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$, razem $2l+1$ wartości. Komplet wartości

trzech liczb kwantowych, n , l , m , wyznacza już właściwie orbital, np. $3p_{-1}$, czy, w innej konwencji, np.; $3p_x$.

Sens opisu momentu pędu, na przykładzie elektronu o $l = 2$ ($m = -2, -1, 0, 1, 2$), przedstawia schemat:



(schemat utworzony przy pomocy programu ACD/ChemSketch (Freeware) 2018.2.5)

Okazuje się, że jeden orbital może opisywać dwa stany elektronu, różniące się rzutem jego spinu na wyróżniony kierunek, która to wielkość oznaczana jest jako **spinowa magnetyczna liczba kwantowa**, m_s , i może przyjmować jedynie dwie wartości: $+1/2$ oraz $-1/2$. Istnienie spinu nie wynika z równania Schrödingera, pojawia się on w rozwiązaniach równania P. Diraca (1928), uwzględniającego prawa szczególnej teorii względności Einsteina.

Ponieważ dla wszystkich cząstek, których spin jest wielkością połówkową obowiązuje tzw. **zakaz Pauliego** (1925), każdy stan kwantowy o danym komplecie n , l , m , m_s może opisywać tylko jeden elektron. Kolejne stany kwantowe w danym atomie, w stanie podstawowym są obsadzone przez kolejne, dostępne elektrony według wzrostu ich energii, zależącej faktycznie od wartości n oraz l .

Można zatem, podsumowując, stwierdzić, że

- **powłoka elektronowa**, to zbiór stanów kwantowych elektronu w atomie o danej wartości głównej liczby kwantowej, n ; liczba stanów kwantowych w powłoce: $2n^2$;
- **podpowłoka elektronowa**, to zbiór stanów kwantowych elektronu o danych wartościach n i l ; liczba stanów kwantowych w podpowłoce: $2 \cdot (2l+1)$;
- **orbital**, to zbiór stanów kwantowych o danych n , l , m , obejmujący dwa stany o różnych m_s .
- **Konfiguracja elektronowa atomu**, to zbiór stanów kwantowych opisujących wszystkie elektrony w atomie w stanie podstawowym (stanie o najniższej energii), czyli inaczej:

„rozmieszczenie elektronów na powłokach i podpowłokach elektronowych” (ewentualnie też na orbitalach), pamiętając o mocnym cudzysłowie przy słowie „na”.

Możliwe wartości liczb kwantowych o najniższych energiach (dla n od 1 do 3), oznaczenia tych stanów i liczbę elektronów, które mogą je zajmować („obsadzać”), czyli liczbę dostępnych stanów kwantowych przedstawia tabela:

Oznaczenie powłoki	Wartość głównej l. k., n	Oznaczenie podpowłoki	Wartość pobocznej l. k., l	Oznaczenie orbitalu*		Magnetyczna l. k. m	Magnetyczna spinowa l. k. m_s	Liczba stanów w podpowłoce	Liczba stanów w powłoce
K	1	1s	0	1s		0	$+\frac{1}{2}$ lub $-\frac{1}{2}$	2	2
L	2	2s	0	2s		0	$+\frac{1}{2}$ lub $-\frac{1}{2}$	2	8
		2p	1	2p ₋₁	2p _x	-1	$+\frac{1}{2}$ lub $-\frac{1}{2}$	6	
				2p ₀	2p _y	0	$+\frac{1}{2}$ lub $-\frac{1}{2}$		
				2p ₁	2p _z	1	$+\frac{1}{2}$ lub $-\frac{1}{2}$		
M	3	3s	0	3s		0	$+\frac{1}{2}$ lub $-\frac{1}{2}$	2	18
		3p	1	3p ₋₁	3p _x	-1	$+\frac{1}{2}$ lub $-\frac{1}{2}$	6	
				3p ₀	3p _y	0	$+\frac{1}{2}$ lub $-\frac{1}{2}$		
				3p ₁	3p _z	1	$+\frac{1}{2}$ lub $-\frac{1}{2}$		
		3d	2	3d ₋₂	3d _{xy}	-2	$+\frac{1}{2}$ lub $-\frac{1}{2}$	10	
				3d ₋₁	3d _{xz}	-1	$+\frac{1}{2}$ lub $-\frac{1}{2}$		
				3d ₀	3d _{yz}	0	$+\frac{1}{2}$ lub $-\frac{1}{2}$		
				3d ₁	3d _{x²-y²}	1	$+\frac{1}{2}$ lub $-\frac{1}{2}$		
		3d ₂	3d _{z²}	2	$+\frac{1}{2}$ lub $-\frac{1}{2}$				
	n		$0, 1, \dots, n-1$		$-l, \dots, 0, \dots, l$	$+\frac{1}{2}$ lub $-\frac{1}{2}$	$2(2l+1)$	$2n^2$	

Maksymalne liczby elektronów na podpowłokach: $s^2 p^6 d^{10} f^{14} g^{18}, \dots$

Oznaczenia:

numer powłoki elektronowej –

- wartość głównej liczby kwantowej

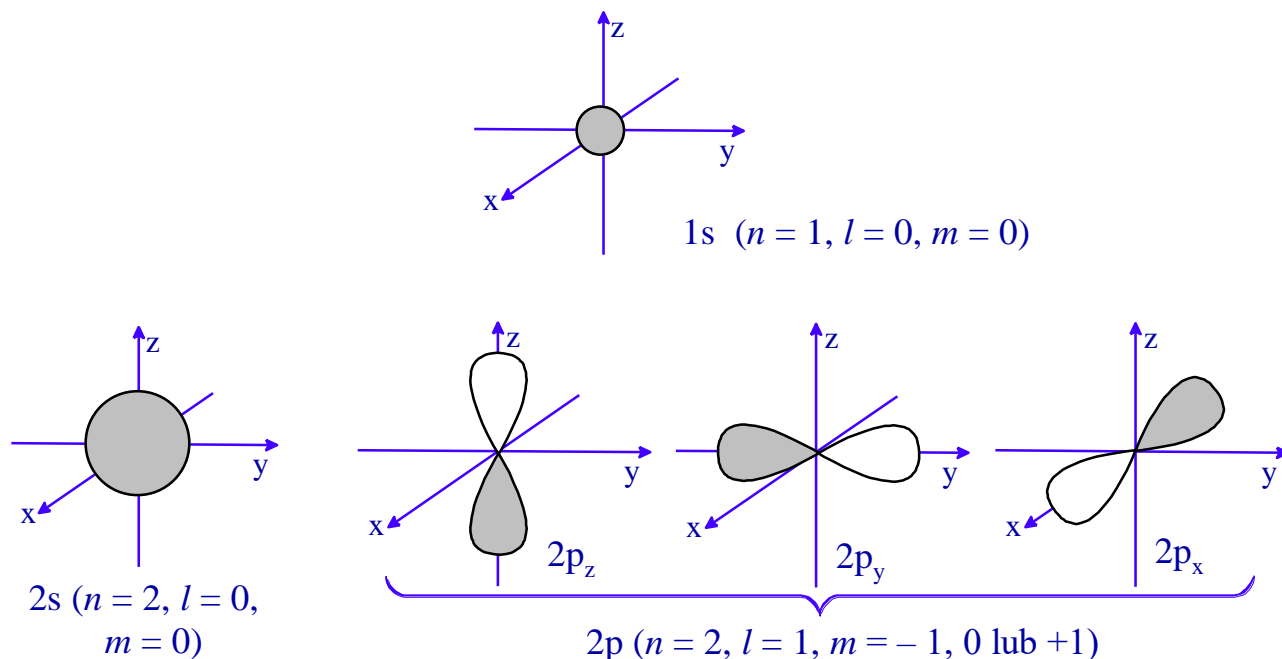
$3d^5$ ← liczba elektronów na danej podpowłoce
 ← oznaczenie podpowłoki elektronowej – „d” odpowiada wartości $l=2$

*Oznaczenia orbitali w dwóch konwencjach nie są tożsame. W rzeczywistości orbitale o danej wartości m muszą być „przeliczone” w taki sposób, żeby dało się przedstawić graficznie ich

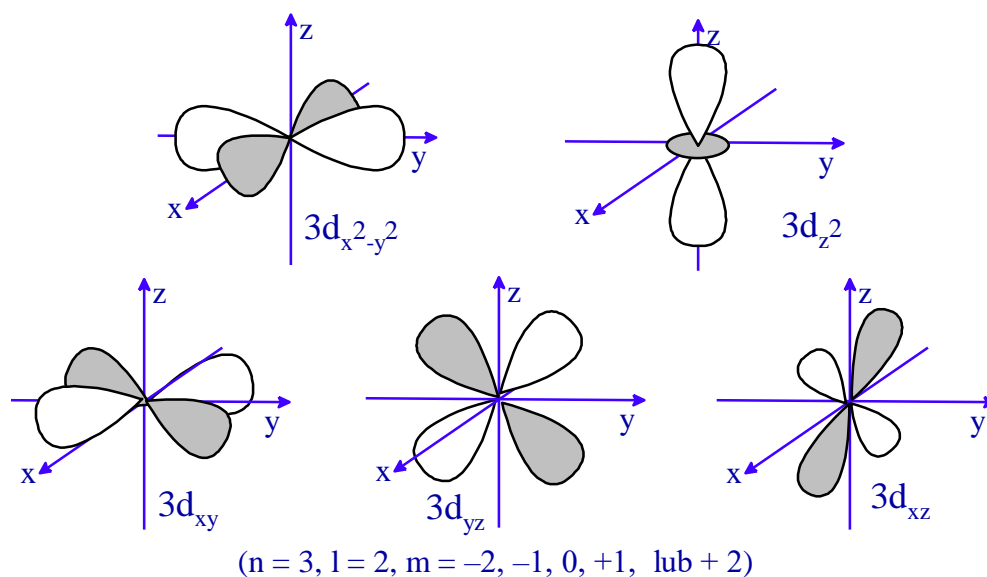
kontury, czyli powierzchnie ograniczające obszary o zadanej wartości prawdopodobieństwa elektronu, np. 90%, a oznaczane indeksami literowymi osi rysunku.

Więcej danych można znaleźć na stronie: <https://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/>

Najprostsze kontury orbitali, dla najniższych wartości n , przedstawia schemat:



Przykładowe kontury orbitali typu d:



(schematy utworzone przy pomocy programu ACD/ChemSketch (Freeware) 2018.2.5)

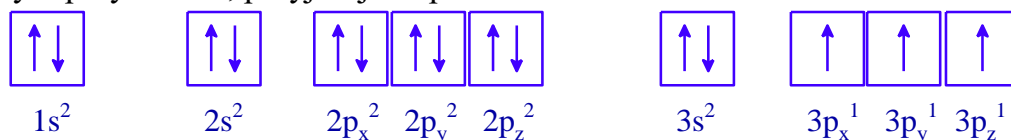
Jak wspomniano wyżej, każdy orbital może opisywać maksymalnie 2 elektrony (zakaz Pauliego). Energia orbitali, teoretycznie, powinna zależeć od wartości głównej liczby kwantowej, jednakże ze względu na oddziaływania elektronów pomiędzy sobą, energia ta zależy faktycznie od wartości głównej i pobocznej liczby kwantowej. Nie należy się przy tym przywiązywać do prostych schematów podręcznikowych, ponieważ kolejność energetyczna danych orbitali może być różna u różnych pierwiastków. Łatwo to zauważyć, śledząc obserwowane doświadczalnie konfiguracje elektronowe atomów pierwiastków grup dodatkowych, ale także analizując istnienie związków, w których liczba wiązań atomów przekracza regułę oktetu.

Konfiguracje elektronowe zapisuje się, jak w przykładzie:

Łącznie, atom fosforu posiada 15 elektronów, którym należy przypisać orbitale o kolejno rosnącej energii: ${}_{15}\text{P}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, co można uprościć, wiedząc, że konfigurację $1s^2 2s^2 2p^6$ posiadają atomy gazu szlachetnego, neonu i zapisując ją jako $[\text{}_{10}\text{Ne}]$, co czytamy: „rdzeń neonu”. Zatem, konfiguracja atomu fosforu: $[\text{}_{10}\text{Ne}]3s^2 3p^3$, z czego 10 elektronów stanowi rdzeń elektronowy atomu, a 5 ($3s^2 3p^3$), to elektrony walencyjne.

Pamiętając, że wartość n określa numer tzw. powłoki elektronowej, możemy zapisać „obsadzenie” powłok w atomie fosforu jako: $K^2L^8M^5$. Jeżeli chodzi o szczegółowe orbitale typu p , opisujące 3 elektrony o najwyższej energii, korzysta się z tzw. reguły Hunda, czyli reguły maksymalnej różnorodności. Stwierdza ona, że jeżeli elektrony „obsadzają” orbitale o identycznej (lub bardzo bliskiej) energii, to układ „dąży” do osiągnięcia maksymalnego możliwego spinu wypadkowego, tj. możliwie największej liczby elektronów o tej samej orientacji spinu (wartości m_s). Można to zobrazować, zapisując konfigurację elektronową atomu za pomocą schematu klatkowego. Każda „klatka” (kwadracik) symbolizuje konkretny orbital, natomiast ustawienie spinu elektronu oznacza się strzałką, skierowaną w górę lub w dół. Dwa elektrony opisane tym samym orbitalem zaznacza się przeciwnie skierowanymi strzałkami i określa się to terminem „spiny sparowane”, albo „elektrony o spinach sparowanych”.

W rozważanym przykładzie, przyjmuje to postać:

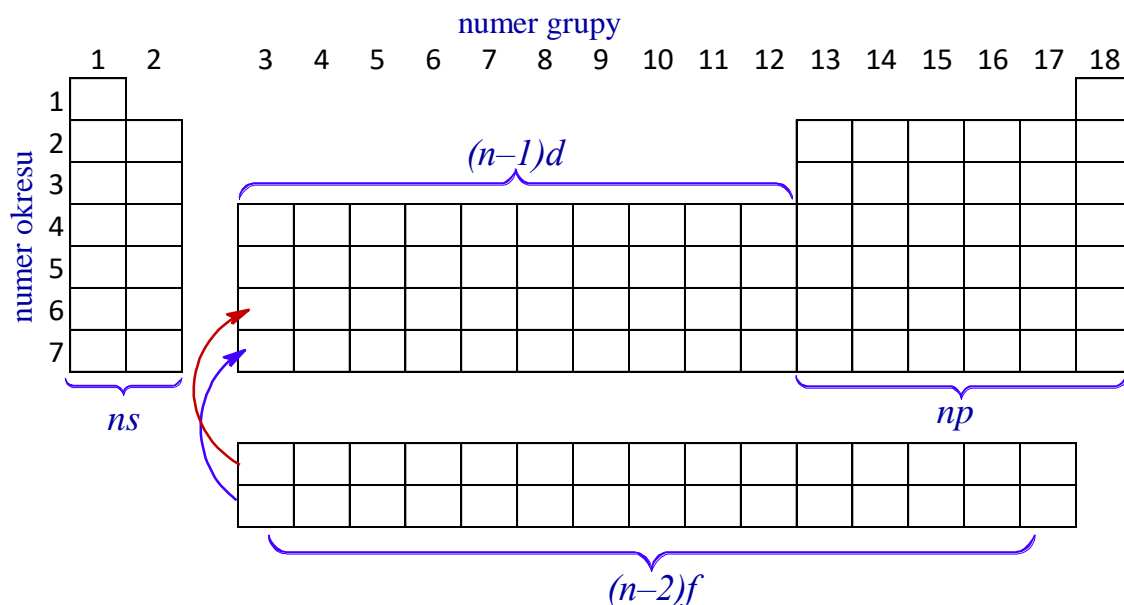


Liczba elektronów w danej konfiguracji pozwala ustalić, jakiego pierwiastka atom jest rozważany – liczba ta wyznacza numer pierwiastka w układzie okresowym (liczbę atomową, Z). Np.:

$[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$ – łącznie daje to 54 (rdzeń ksenonu) + 14 + 9 + 1 = 78 – co daje atom platyny, Pt.

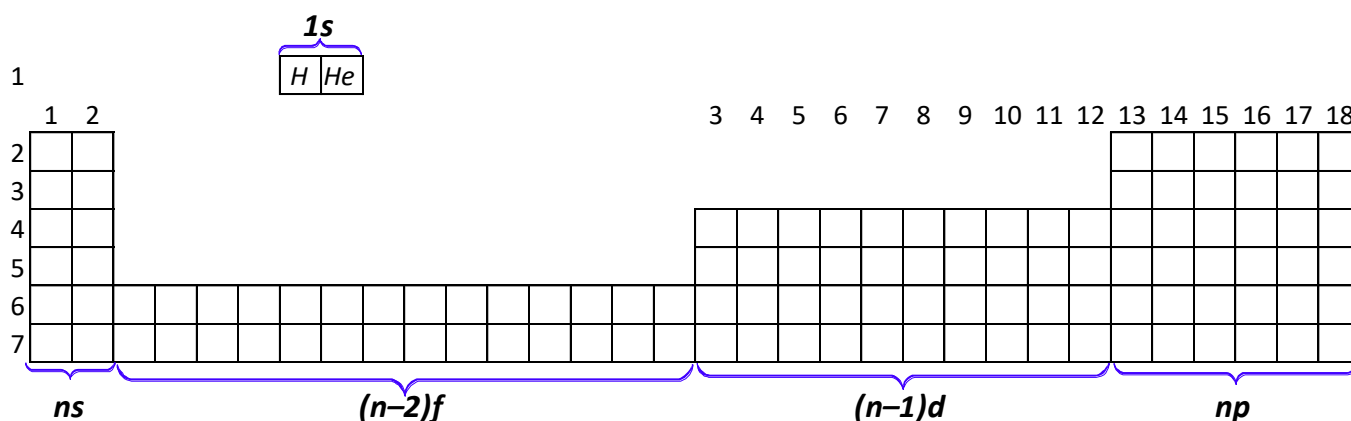
Zauważyć należy, że do rdzenia elektronowego atomu „wchodzą” elektrony całkowicie zapełnionych podpowłok p (6 \bar{e}), d (10 \bar{e}), f (14 \bar{e}), a także całkowicie zapełniona powłoka K , czyli orbital $1s$ (2 \bar{e}). Tak więc, w konfiguracji platyny, do rdzenia elektronowego zaliczymy 68 elektronów: $[\text{Xe}]4f^{14}$. Podobnie, do rdzenia konfiguracji arsenu, zaliczymy $[\text{Ar}]3d^{10}$, czyli $18 + 10 = 28$ elektronów. I tu warto przypomnieć, że kolejność energetyczna orbitali nie wynika z prostego schematu. W konfiguracji arsenu, $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2 4p^3$, elektrony opisane orbitalem $4s$ są walencyjne, mają więc energię większą, niż elektrony z orbitalu $3d$, podczas gdy w atomach potasu i wapnia zapełniane są orbitale $4s$, a nie $3d$, które w atomach tych pierwiastków mają, jak widać, większą energię. Podobna sytuacja pojawia się w atomach, np. żelaza, które, tworząc jon dwuwartościowy, Fe^{2+} , oddają 2 elektrony z orbitalu $4s$, a nie $3d$.

Ponieważ właściwości chemiczne pierwiastków wyznaczają ich elektrony walencyjne, nie dziwi, że położenie pierwiastka w układzie okresowym wyznacza jego konfiguracja elektronowa. Można więc wyróżnić w układzie okresowym bloki pierwiastków, stosownie do tego, która podpowłoka elektronowa ma w atomie najwyższą energię, czy raczej: jest zapełniana. Są to więc bloki, oznaczane symbolem podpowłoki z numerem odpowiadającym zależności pomiędzy numerem okresu w którym znajduje się pierwiastek, a wartością głównej liczby kwantowej podpowłoki zapełnianej w atomach pierwiastków danego bloku:



Na przykład, w okresie szóstym, zapelniane są kolejno podpowłoki 6s, 5d i 4f (kolejność różna), oraz 6p.

Można też tak:



Warto też zauważyć, że liczba pierwiastków w kolejnych okresach ma związek z maksymalną liczbą elektronów w poszczególnych powłokach elektronowych, choć nie jest to zależność „automatyczna”:

okres	1	2	3	4	5	6	7
liczba pierwiastków	2	8	8	18	18	32	32
maksymalna liczba elektronów w powłoce	2	8		18		32	
powłoka elektronowa	K	L		M		N	

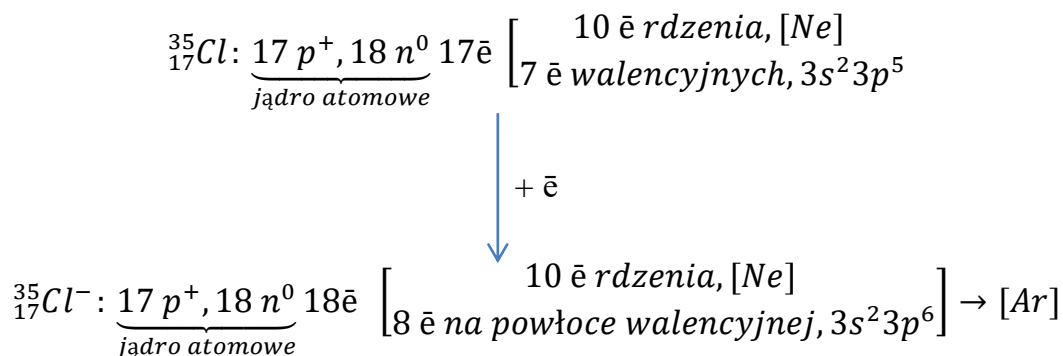
Czy istnieją, albo: czy mogą istnieć pierwiastki chemiczne, należące do okresu ósmego? Na to pytanie nie zna dziś nikt odpowiedzi.

Konfiguracje elektronowe atomów gazów szlachetnych są wyjątkowo trwałe, korzystne energetycznie. Dlatego atomy te nie tworzą w ogóle (hel, neon, argon), albo tworzą nieliczne (krypton, ksenon, radon) trwałe w normalnych warunkach związki chemiczne. Atomy innych pierwiastków zwykle dość łatwo oddają (metale) lub przyłączają (niemetale) elektrony, odpowiednio: „z”, albo „na” powłokę walencyjną. Liczba tych oddawanych lub przyjmowanych elektronów wynika zwykle z możliwości uzyskania trwałej konfiguracji elektronowej atomów

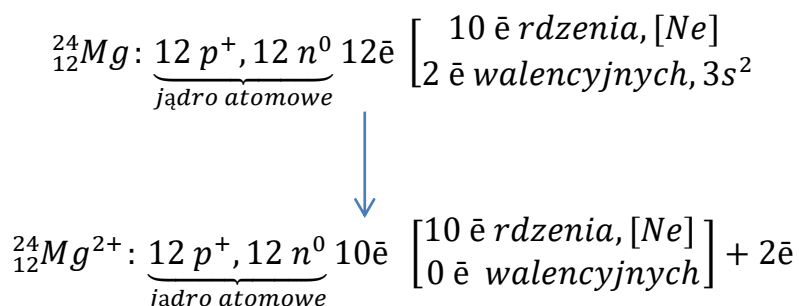
najbliższego gazu szlachetnego, ewentualnie z zapełnionymi podpowłokami d / f. Tworzą się przy tym jony, tzw. jony proste, których ładunek elektryczny, wyrażony w wielokrotności ładunku elementarnego, odpowiada liczbie oddanych (+) lub przyjętych (–) elektronów.

Przykłady:

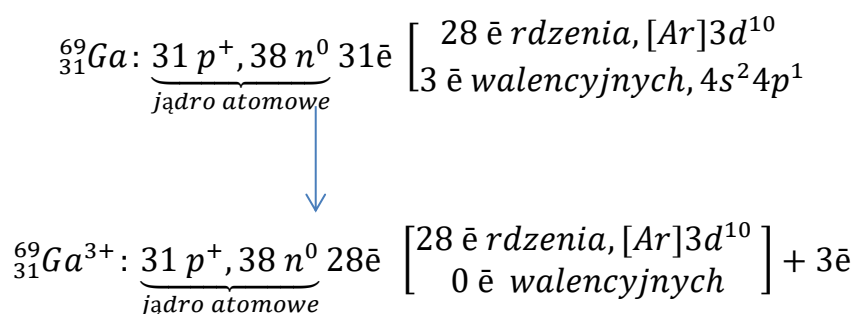
Atom chloru (niemetalu) – przyjmuje jeden elektron na powłokę walencyjną, stając się jonem ujemnym (jednoujemnym, $q = -q_e$):



Atom magnezu (metalu) – oddaje 2 elektrony walencyjne, stając się jonem dodatnim (dwudodatnim, $q = +2q_e$):



Atom galu (metalu) – oddaje 3 elektrony walencyjne, stając się jonem trójdatnim:



Wielkością, która opisuje skłonność atomów danego pierwiastka do oddawania, bądź przyjmowania elektronów, jest **elektroujemność**. Pomijając próbę jej zdefiniowania, warto zauważyć, że metale mają, z reguły, elektroujemność mniejszą od 2,0, ich atomy chętnie oddają elektrony walencyjne, stając się jonami dodatnimi. Nietmetale mają, z reguły, elektroujemność większą od 2,0 i chętnie przyjmują elektrony na powłokę walencyjną, stając się jonami ujemnymi lub tworzą wspólne pary elektronowe. Schematycznie można to przedstawić tak:

← atomy przyjmują elektrony
← atomy oddają elektrony

			H	He	Li	Be	(B)		
C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al		
Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	...	
	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	...	
	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	La	...	
		Po	At	Rn	Fr	Ra	

Do wyjątków należą metale szlachetne (elektroujemność 2,2 do 2,4), niemetale: krzem (1,8).