

Chemie

Atomen en ionen 3

prof. Zeger Hens | zeger.hens@ugent.be | www.nano.ugent.be

Atomaire systematiek

Het periodiek systeem (de tabel van Mendeleev)

Periodic table of the elements																		
period	group	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	1	H												B	C	N	O	He
2	3	Li	Be											Al	Si	P	S	Ne
3	11	Na	Mg											14	15	16	17	Cl
4	19	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	31	32	33	34	Ar
5	37	Rb	Sr	Y	Zr	41	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	47	Ag	48	Cd	In	Kr
6	55	Cs	Ba	La	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	Xe
7	87	Fr	Ra	Ac	Rf	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	Og
lanthanoid series																		
6	58	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
	90	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			
actinoid series																		

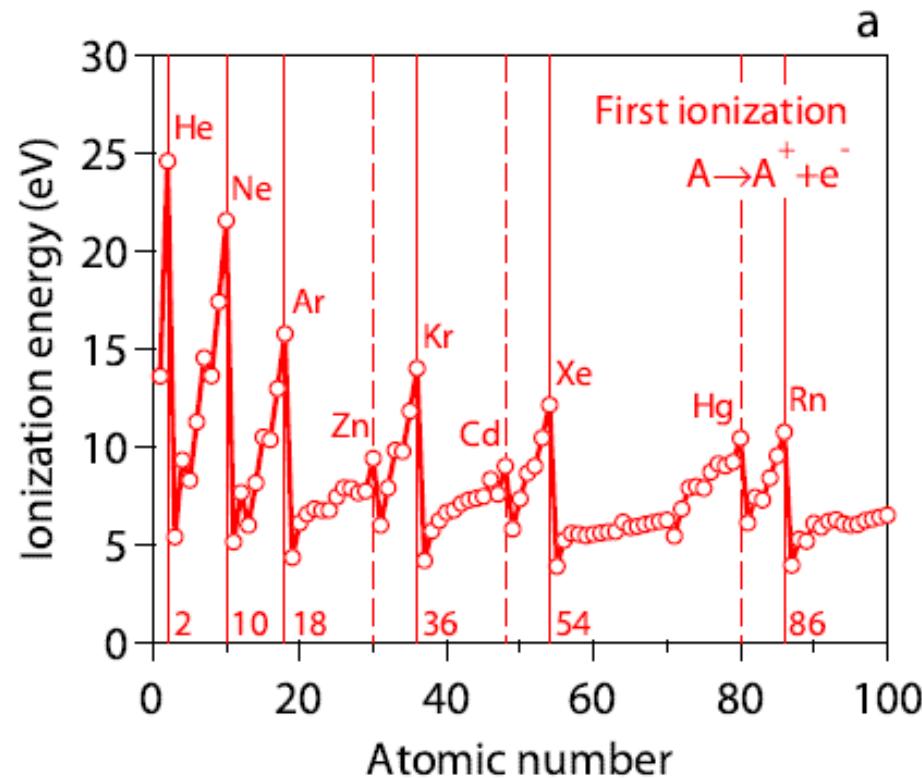
*Numbering system adopted by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). © Encyclopædia Britannica, Inc.

Kwantificatie eigenschappen

- Ionisatie-energie
- Atomaire afmetingen
- (X-stralen) emissiespectra
- ...

Atomaire systematiek

Het periodiek systeem (de tabel van Mendeleev)



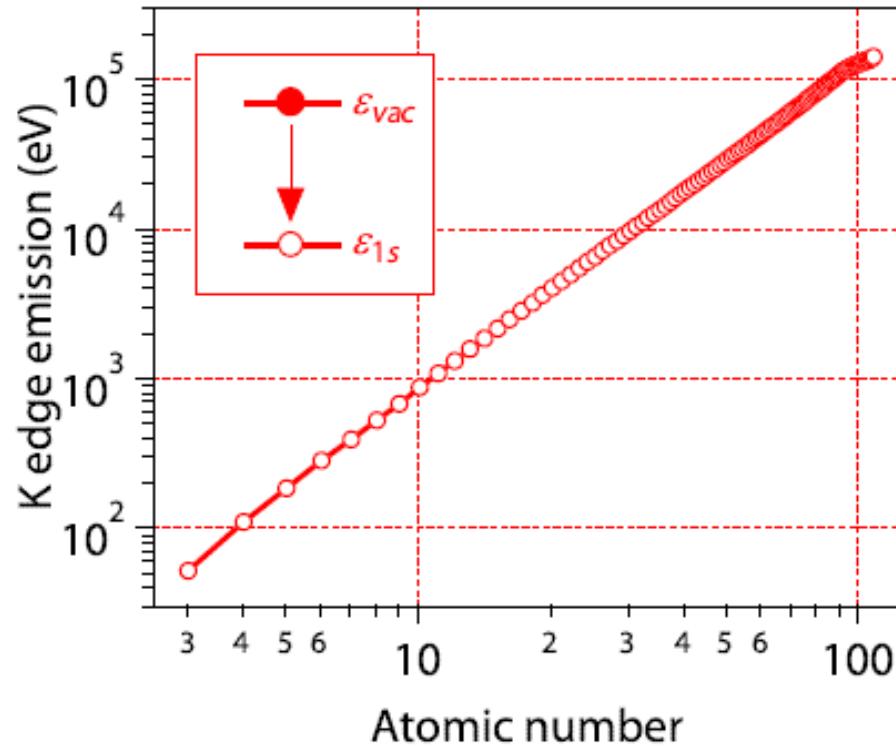
Ionisatie-energie – uitgesproken trends

- Herhaalde opbouw naar maximum bij edelgassen
- Minimale waarde bij alkalinetalen
- Geleidelijke afname met periode

Kunnen we dit begrijpen op basis van de golfmechanica van atomen?

Atomaire systematiek

Het periodiek systeem (de tabel van Mendeleev)



X-stralen emissie

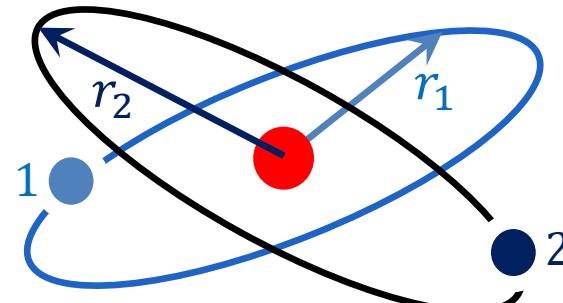
- Lijnen schuiven systematisch naar hogere energie met toenemend atoomgetal
- Identificatie met atomaire schillen?

Kunnen we dit begrijpen op basis van de golfmechanica van atomen?

Benaderende eigentoestanden

De onafhankelijke elektron-benadering

Planetair beeld He-atoom



$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

Coulomb interactie koppelt elektronen

Schroedinger vergelijking

$$\text{elektron 1 en kern} \quad \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1|}$$
$$\text{elektron 2 en kern} \quad \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_2|}$$
$$-\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

elektron-elektron interactie

Geen analytische oplossing gevonden

Benaderende eigentoestanden

De onafhankelijke elektron-benadering

Zonder elektron-elektron interactie

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2Ze^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}_1|} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2Ze^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}_2|} \right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

- Schrijf $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2Ze^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}_1|}$ als \mathbf{H}_1
- Probeer $\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)$ als testoplossing

Schroedinger vergelijking

$$(\mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2)\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2) = (\varepsilon_{1s} + \varepsilon_{1s})\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)$$

- Product $\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)$ is eigentoestand
- Som $\varepsilon_{1s} + \varepsilon_{1s}$ is eigenenergie

Benaderende analytische oplossing

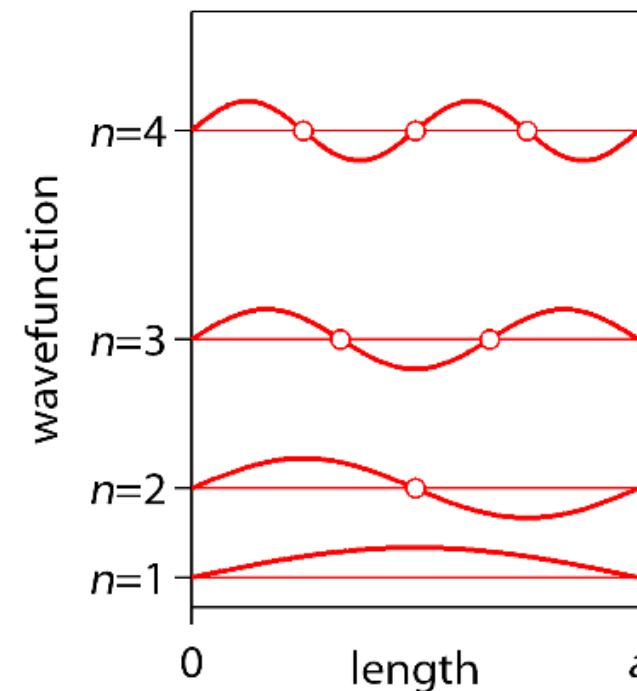
Benaderende eigentoestanden

Eigenschappen van benaderende oplossingen

elektron-in-een-doos
eigentoestanden

$$\psi_n = A_n \sin \frac{n\pi}{a} x$$

$$\int_0^a \psi_n \psi_m dx = 0$$



Benaderende toestanden te schrijven als
lineare combinatie eigentoestanden

Hier voor kan je elke set
oplossingen van een Schroedinger
vergelijking gebruiken

Benaderende eigentoestanden

Eigenschappen van benaderende oplossingen

Benaderende toestanden te schrijven als **lineare combinatie eigentoestanden**
stel bijvoorbeeld

$$\psi(x) = c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x)$$

➤ Wegens normalisatie

$$c_1^2 + c_2^2 = 1$$

➤ Daar ψ_1 en ψ_2 eigentoestanden zijn:

$$\int \psi(x)\mathbf{H}\psi(x)dx = c_1^2\varepsilon_1 + c_2^2\varepsilon_2$$

➤ c_1^2 en c_2^2 ~ kans dat we toestand $\psi(x)$ herkennen als toestand ψ_1 of ψ_2
➤ $\int \psi(x)\mathbf{H}\psi(x)dx$ geeft
verwachtingswaarde van energie voor toestand $\psi(x)$

Het Helium Atoom

Startpunt: onafhankelijke elektron benadering

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1|} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_2|} \right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Of meer compact:

$$(\mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

- Elk product van twee H orbitalen (voor $Z = 2$) is een eigentoestand
- De eigenenergie is de som van beide orbitaalenergieën (voor $Z = 2$)

Grondtoestand

- Product $\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)$ van 2 1s orbitalen
- Som $\varepsilon_{1s} + \varepsilon_{1s}$ van 2 1s energieën
 $-8 \text{ Ry} = -108.8 \text{ eV}$

Het Helium Atoom

Hoe goed is deze benadering?

Bepaal elektron-elektron interactie als

$$\int \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 = 2.5 \text{ Ry}$$

Totale energie van He in grondtoestand in
deze benadering:

$$(2.5 - 8) \text{ Ry} = -5.5 \text{ Ry} = -74.8 \text{ eV}$$

startpunt beschrijving atoomstructuur

Realiteit - bekijk energie nodig in opeenvolging



- He \rightarrow He⁺ ionisatie: [atomic spectra database](#)
- He⁺ \rightarrow He²⁺ 1s orbitaal in Z=2 H-achtig atoom

$$-24.6 - 4 \text{ Ry} = -79.0 \text{ eV}$$

Volgende elementen – poging 1

Onafhankelijk elektronbenadering

Grondtoestand Lithium

- Product van 3 1s orbitalen
- Energie som van 3 1s energieën ($Z=3$)
 $-27 \text{ Ry} = -367.2 \text{ eV}$

Grondtoestand Beryllium

- Product van 4 1s orbitalen
- Energie som van 4 1s energieën ($Z=4$)
 $-64 \text{ Ry} = -870.4 \text{ eV}$

Grondtoestand Boor

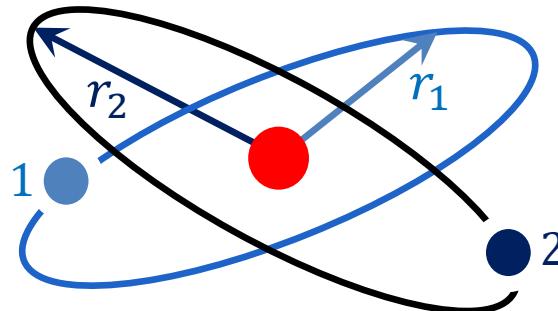
- Product van 5 1s orbitalen
- Energie som van 5 1s energieën ($Z=5$)
 $-125 \text{ Ry} = -1700 \text{ eV}$

Stabiliteit van atomen stijgt
stelselmating met atoomnummer
GEEN basis voor periodiciteit

Het Pauli principe

Elektronen zijn fundamenteel ononderscheidbaar

Planetair beeld He-atoom



Elektronen hebben geen kleur noch
een rugnummer

Rugnummers invoeren kan
MAAR

Toestanden kunnen niet afhangen van
specifieke keuze rugnummers

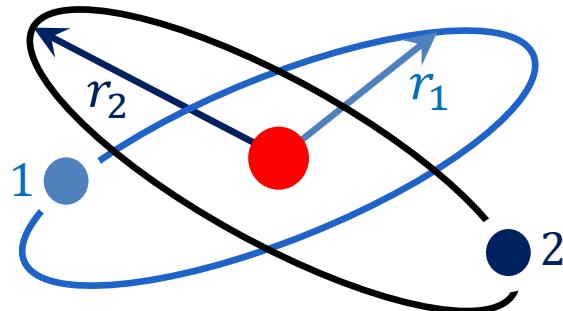
Voor Helium

- Toestand $\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)$ is OK
- Toestand $\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2)$ is NIET OK

Het Pauli principe

Elektronen zijn fundamenteel ononderscheidbaar

Planetair beeld He-atoom



Elektronen hebben geen kleur noch
een rugnummer

Algemeen principe

*Toestand blijft ongewijzigd of verandert
van teken bij wisselen van de nummers*

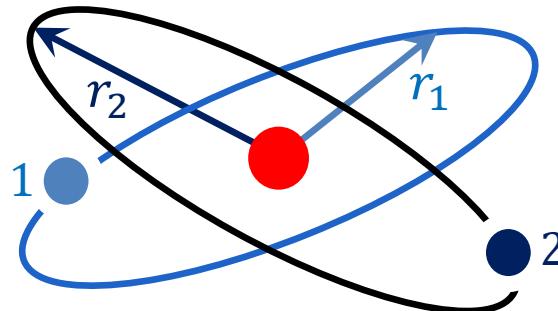
Voor Helium

- $\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)$ is OK
- $\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{2s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)$ is OK

Het Pauli principe

Elektronen zijn fundamenteel ononderscheidbaar

Planetair beeld He-atoom



Elektronen hebben geen kleur noch
een rugnummer

Algemeen principe

**Toestand blijft ongewijzigd of verandert
van teken bij wisselen van de nummers**

Voor Lithium

➤ Toestand $\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{1s}(\mathbf{r}_3)$ is OK
We zien iets over het hoofd

Het Pauli principe

Wat zien we over het hoofd – 1

Algemeen principe

Toestand blijft ongewijzigd of verandert van teken bij wisselen van de nummers

NIET CORRECT

Toestand van elektronen **MOET** van teken omwisselen (bij wisselen rugnummers)



Het Pauli principe

Wat zien we over het hoofd – 2

Elektron Eigenschappen

- **Ruimtelijke uitbreiding** – bevat in de golffunctie
- Lading – neemt slechts 1 waarde aan / onnodig hiermee kwantumtoestand te associëren
- Massa – neemt slechts 1 waarde aan / onnodig hiermee kwantumtoestand te associëren
- **Magnetisch moment of spin** – experimenten tonen aan dat magnetisch moment langs een gegeven richting 2 waarden kan aannemen / toe te voegen aan kwantumtoestand

Het Pauli principe

Toestanden met elektron spin

2 mogelijke toestanden

- ‘op’ – aangeduid als α
- ‘neer’ – aangeduid als β

Toestanden inclusief spin

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\alpha(1)$$

Elektron 1 in 1s orbitaal met spin op

Toestand van elektronen MOET van teken omwisselen (bij wisselen rugnummers)

Voor Helium

- $\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\alpha(1)\alpha(2)$ is NIET OK
- $\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$ is OK

Het Pauli principe

Gepaarde elektronen

Toestand van elektronen MOET van teken omwisselen (bij wisselen rugnummers)

Voor Helium

- $\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\alpha(1)\alpha(2)$ is NIET OK
- $\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$ is OK

Voor Lithium

- Geen antisymmetrische combinatie van 3 spins
- $\psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2)\psi_{1s}(r_3)$ kan niet bestaan

Algemeen principe

Elk orbitaal biedt plaats voor maximaal 2 elektronen met anti-parallel uitgelijnde spin

Het Pauli principe

Gepaarde elektronen

Toestand van elektronen MOET van teken omwisselen (bij wisselen rugnummers)

Voor Helium

- $\psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2)\alpha(1)\alpha(2)$ is NIET OK
- $\psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2)(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$ is OK

Voor Lithium

- Geen anti-

Zonder dit principe zijn atomen kerkers voor elektronen en is er geen chemie
kan niet bestaan

Allgemeen principe

Er biedt plaats voor maximaal 2 elektronen met anti-parallel uitgelijnde spin

Het Pauli principe

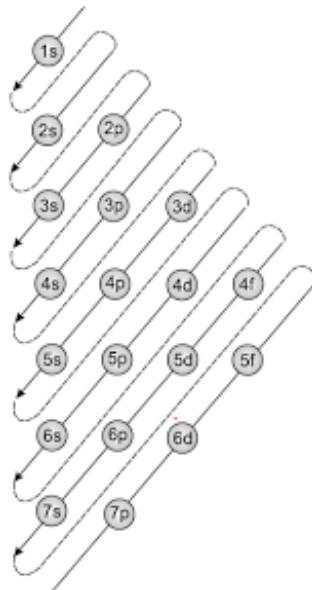
Het Aufbau principe

Binnen onafhankelijke deeltjes benaderingen

H-orbitalen worden progressief gevuld met een stel gepaarde elektronen

Elektronenconfiguratie

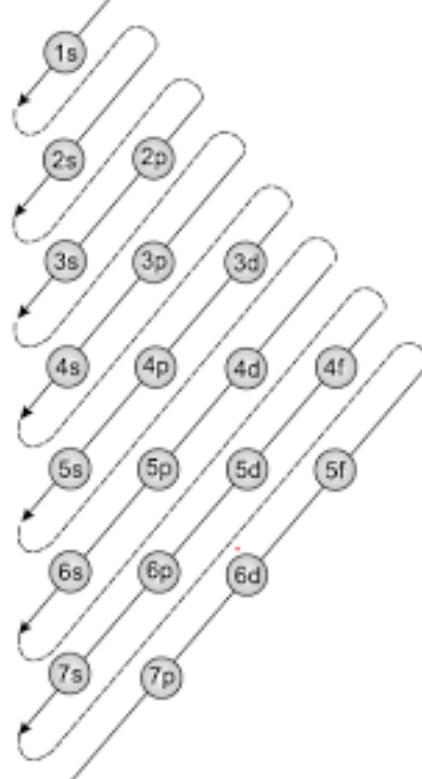
1. Rangschik orbitalen naar stijgende energie
2. Vul progressief de orbitalen met 2 elektronen per orbitaal
3. Geef #elektronen/orbitaal weer met superscript



Element	Z	Elektronenconfiguratie
Li	3	$1s^2 2s^1$
F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$
S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ of $[Ne]3s^2 3p^4$
K	19	$[Ar]4s^1$
Co	27	$[Ar]3d^7 4s^2$
In	49	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p$
Au	79	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s$

Het Pauli principe

Het Aufbau principe



		s orbitalen				d orbitalen					p orbitalen								
period	group	Alkali metals		Halogens			Noble gases		Rare-earth elements (21, 39, 57–71) and lanthanoid elements (57–71 only)		Actinoid elements								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	18	
1	1*	H		Li	Be									B	C	N	O	He	
2				Mg										Al	Si	P	S	Ne	
3														Ge	As	Se	Cl	Ar	
4				Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Br	Kr	
5				Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Xe	
6				La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	Rn	
7				Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
lanthanoid series		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
actinoid series		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				

← 1s orbitaal
← 2s, 2p orbitaal
← 3s, 3p orbitaal
← 4s, 3d, 4p orbitaal
← 5s, 4d, 5p orbitaal
← 6s, 4f, 5d, 6p orbitaal
← 7s, 5f, 6d, 7p orbitaal

*Numbering system adopted by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). © Encyclopædia Britannica, Inc.

Het Pauli principe

Hoe ontaarde orbitalen opvullen?

Regel van Hund

Maximaliseer ongepaarde elektronen met parallel uitgelijnde spin

Achtergrond

Symmetrische spintoestand

~

Antisymmetrische ruimtelijke toestand

~

Minder elektron-elektron repulsie

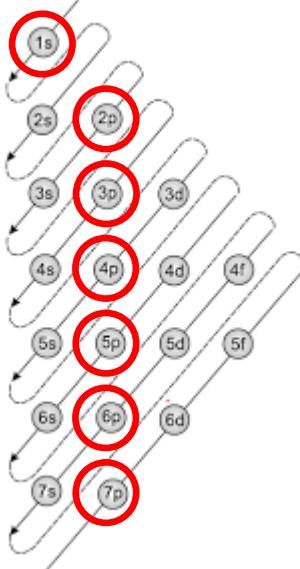
Kijk zelf eens in de

[Atomic spectra database](#)

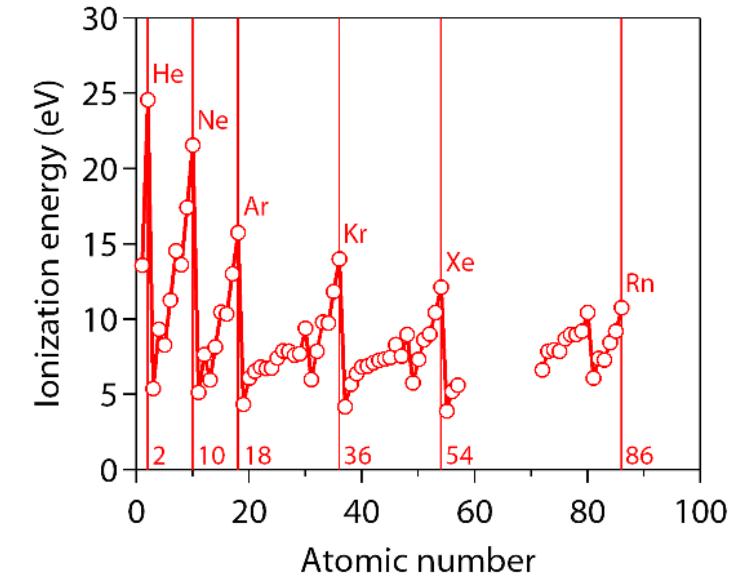
(cijfer links boven bij term symbool geeft aantal ongepaarde spins – 1)

Het Pauli principe

De edelgassen



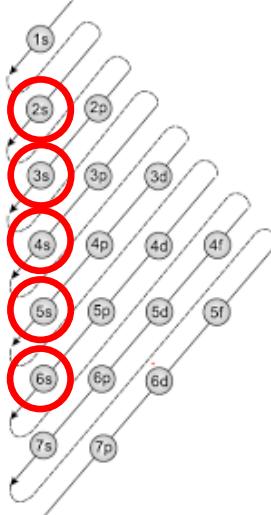
Element	Z	Configuratie
He	2	1s ²
Ne	10	[He]2s ² 2p ⁶
Ar	18	[Ne]3s ² 3p ⁶
Kr	36	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶
Xe	54	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶
Rn	86	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁶



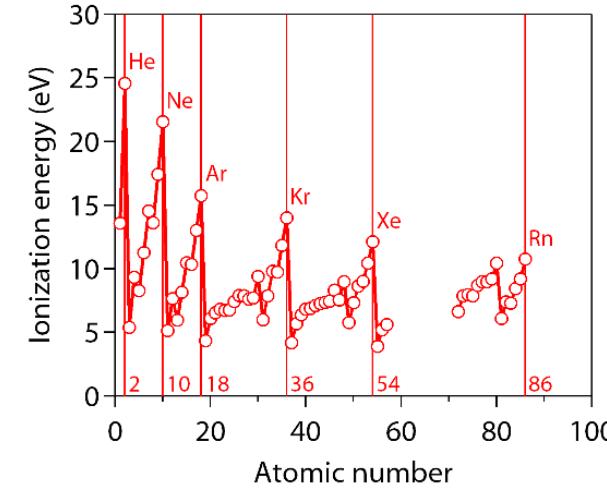
- Systematisch afsluiten van s²p⁶ configuratie (behalve He)
- Meest stabiele configuratie – energiestap naar volgend s orbitaal steeds groot

Het Pauli principe

De Alkalimetalen



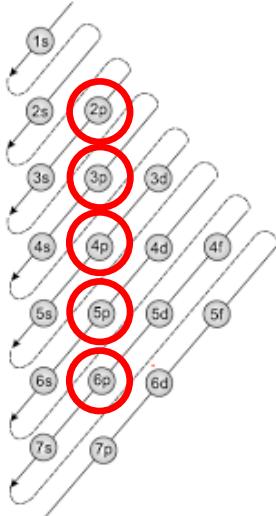
Element	Z	Configuratie
Li	3	[He]2s
Na	11	[Ne]3s
K	19	[Ar]4s
Rb	37	[Kr]5s +
Cs	55	[Xe]6s



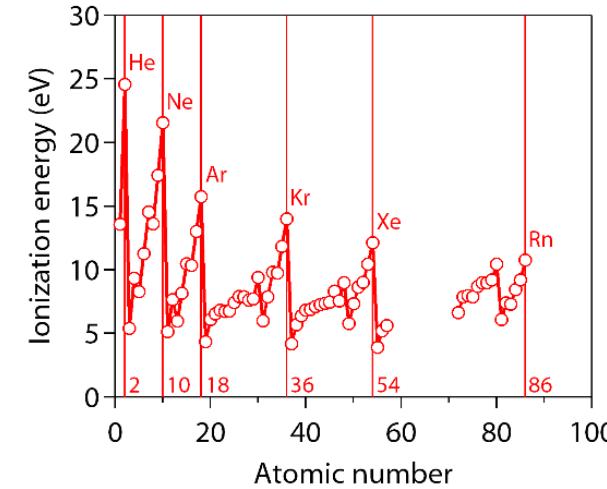
- Systematisch toevoegen van elektron aan s orbitaal van nieuw begonnen schil
- Zwak gebonden ns elektron – steeds element in periode met laagste kernlading
- Overeenkomstige kationen (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) hebben edelgasconfiguratie

Het Pauli principe

De Halogenen



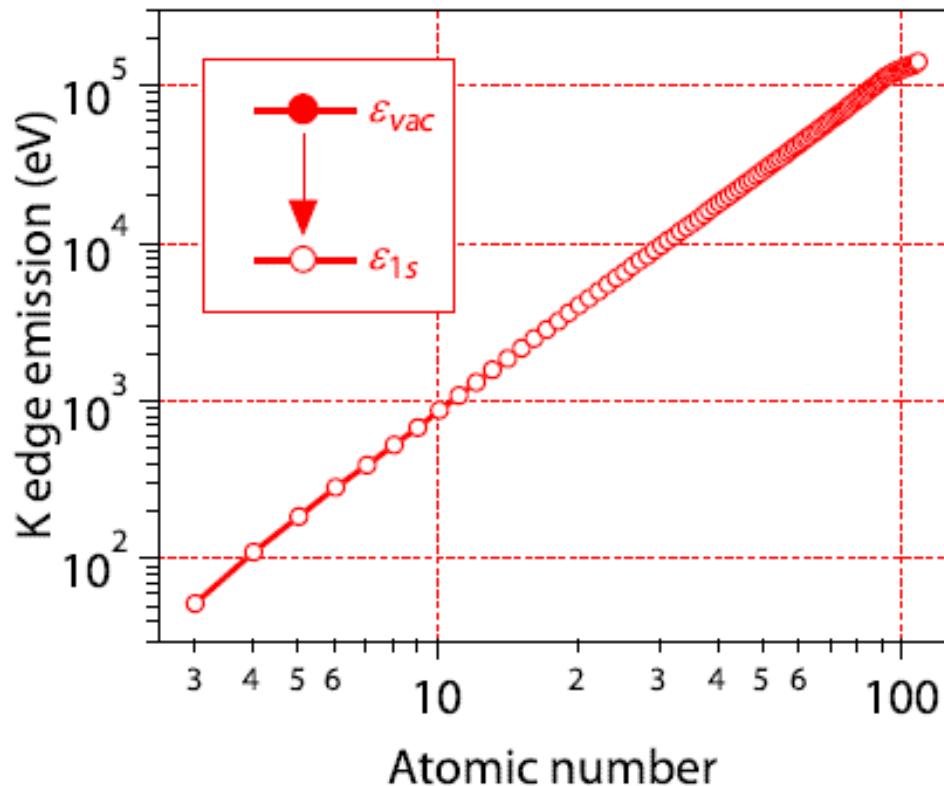
Element	Z	Configuratie
F	9	[He]2s ² 2p ⁵
Cl	17	[Ne]3s ² 3p ⁵
Br	35	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵
I	53	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵
At	85	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ p ⁵



- Systematisch ontbreekt één elektron in p orbitaal
- Sterk gebonden np elektron – steeds element in periode met hoogste kernlading
- Overeenkomstige anionen (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) hebben edelgasconfiguratie

Het Pauli principe

X-stralen emissie



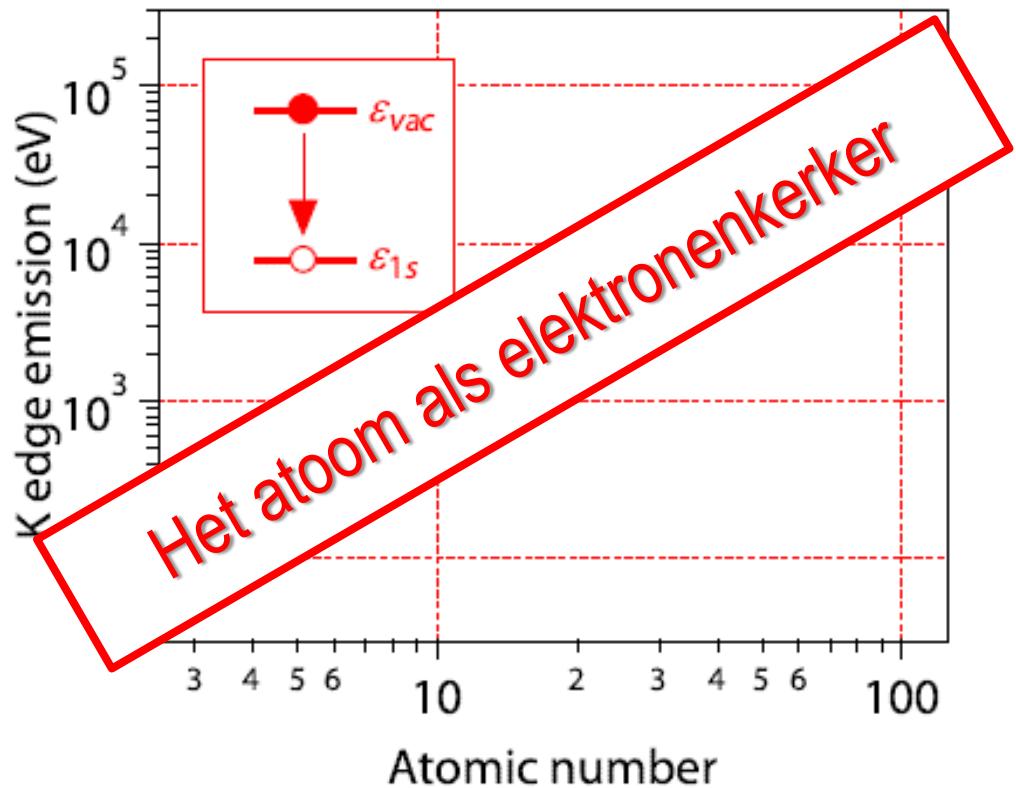
X-stralen emissie

- K-lines ~ elektron dat overgaat naar vrije plaats in K schil
- L-lines ~ electron dat overgaat naar vrije plaats in L schil

GEEN periodiciteit
Toont afname energie K schil evenredig met Z^2

Het Pauli principe

X-stralen emissie



X-stralen emissie

- K-lines ~ elektron dat overgaat naar vrije plaats in K schil
- L-lines ~ electron dat overgaat naar vrije plaats in L schil

GEEN periodiciteit
Toont afname energie K schil evenredig met Z^2