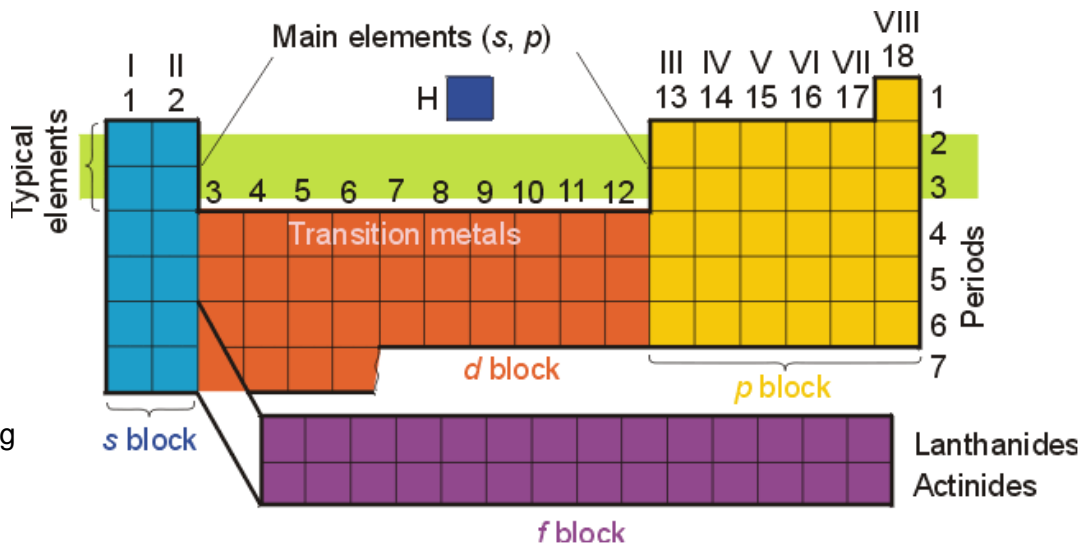


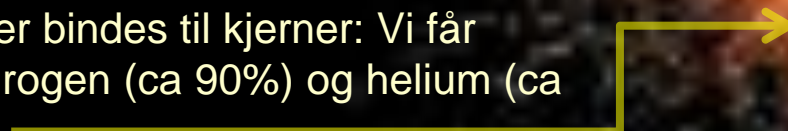
MENA 1001; Materialer, energi og nanoteknologi - Kap. 4

Atomegenskaper



- Universet
- Nukleosyntese
- Elektroner
- Orbitaler
- Kvantetall
- Periodesystemet
- Atomenes egenskaper
- Størrelse
- Ioniseringsenergi
- Elektronaffinitet
- Elektronegativitet

Truls Norby
Kjemisk institutt/
Senter for Materialvitenskap og
nanoteknologi (SMN)
Universitetet i Oslo
Forskningsparken
Gaustadalleen 21
N-0349 Oslo

- 15 milliarder år siden
- Tid = 0: Ett punkt – hele Universets masse – uendelig høy temperatur
- Millisekunder senere: kvarker og elektroner
- Sekunder: 10 milliarder grader; protoner (H^+ , p) og nøytroner (n)
- Minutter og timer: ”Den sterke kraften” begynner å binde protoner og nøytroner sammen til atomkjerner
 - (fortsetter ennå)
- År: Elektroner bindes til kjerner: Vi får atomer. Hydrogen (ca 90%) og helium (ca 10%). Lys. 
- Milliard år: Støv, galakser, stjerner, tyngre elementer
- Milliarder år: Stjerner dør, nye stjerner og planeter dannes av materien som slynges ut





Elementærpartikler og nuklider

- Elektron e^-
- Positron e^+
- Foton γ
- Nøytrino ν
- m.fl.

- Nukleoner:

- Nøytron 1_0n n
- Proton 1_1p p

- I radioaktiv stråling:

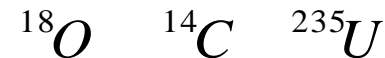
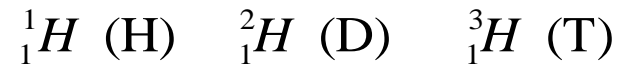
- α -partikler (He^{2+} -kjerner)
- β -partikler (elektroner)
- γ -stråling (foton, elektromagnetisk stråling)

- Nuklider: ${}^A_Z E$

- E kjemisk symbol (gitt av Z)
- Z atomnummer
- A massetall

- Isotop: Bestemt nuklide

- Eksempler:



- Grunnstoff: Blanding av isotoper

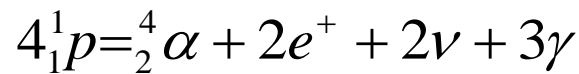
- Eksempel: naturlig H er en blanding av ${}^1\text{H}$ og ${}^2\text{H}$, med atommasse 1,008

Kjernereaksjoner - nukleosyntese

- Syntese av lette elementer (fusjon)

- Eksempel: Hydrogen-brenning

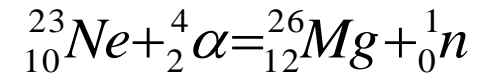
Totalreaksjon:



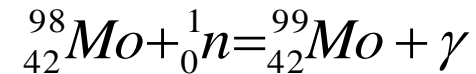
- ${}^{56}\text{Fe}$ er den mest stabile kjernen

- Syntese av tunge elementer

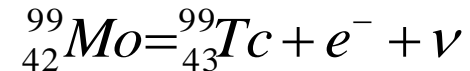
- Nøytroner fra fusjon, eks.:



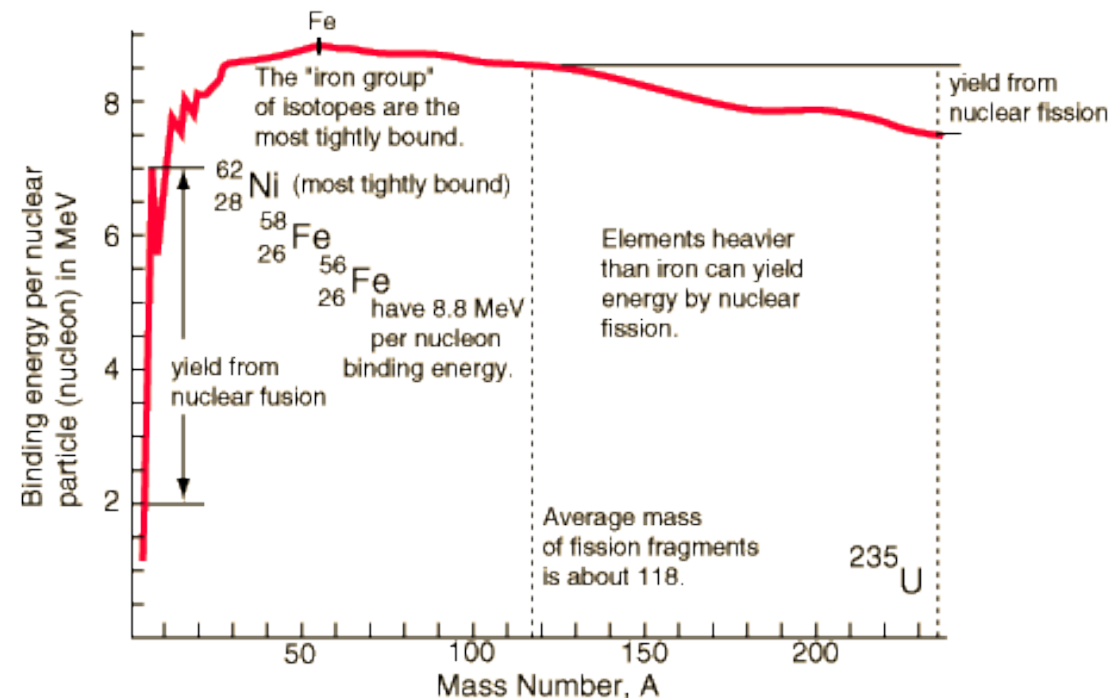
- kolliderer med kjerner, eks.:



- Ustabile kjerner spaltes (fisjon):



(Tc er i sin tur ustabil...)





Øvelse

Eks. 4-1. Heliumkjerner (forskjellige isotoper) kan dannes fra hydrogenkjerner (forskjellige isotoper) ved fusjon. Skriv en ligning som er korrekt mhp masse og ladning for dannelsen av ${}^3_2\text{He}$ fra et deutron og et nøytron?

Løsning: ${}^2_1\text{D} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^3_2\text{He} + \text{e}^-$

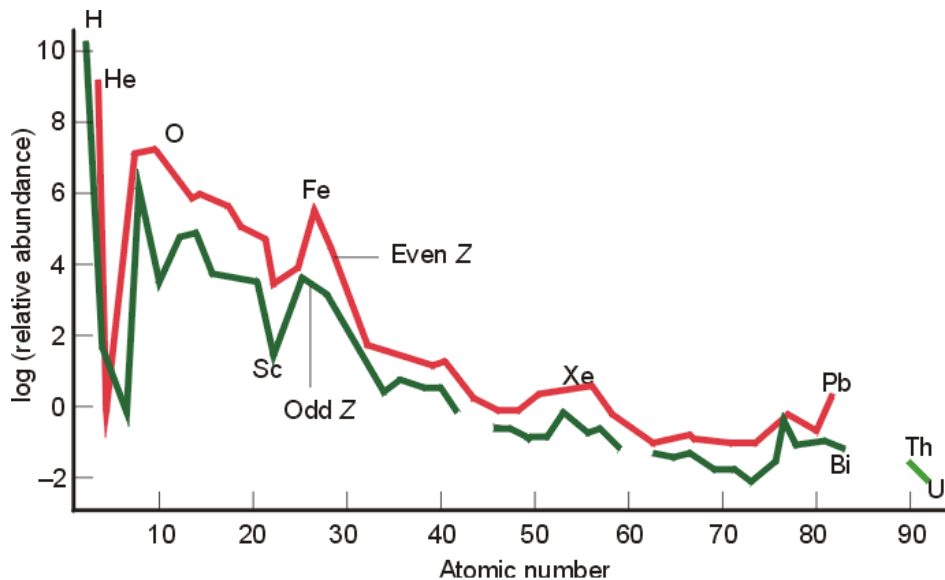
Øv. 4-1. Skriv på samme måte en ligning for dannelsen av ${}^4_2\text{He}$ fra ${}^3_2\text{He}$ og et proton.

Grunnstoffenes forekomst i Universet

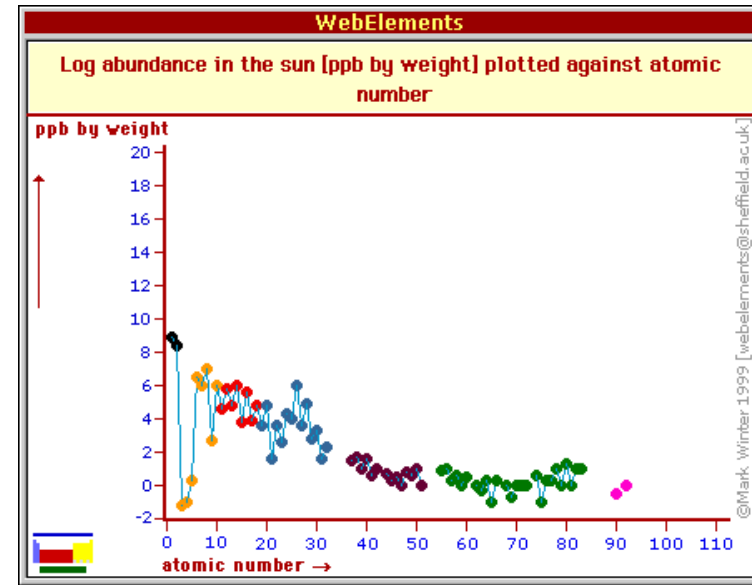
(NB: log-skalaer)

- Universet:
 - De lette grunnstoffene dominerer fortsatt

- Partall-atomnummer-kjerner mer stabile



Solen:



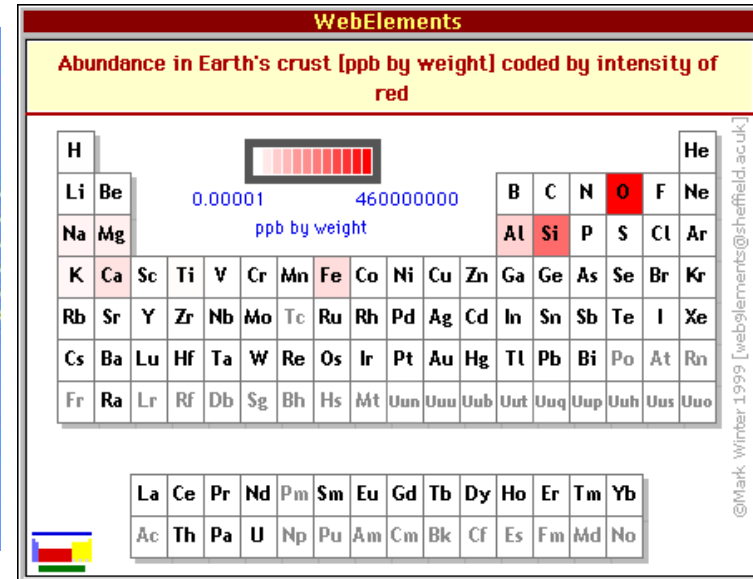
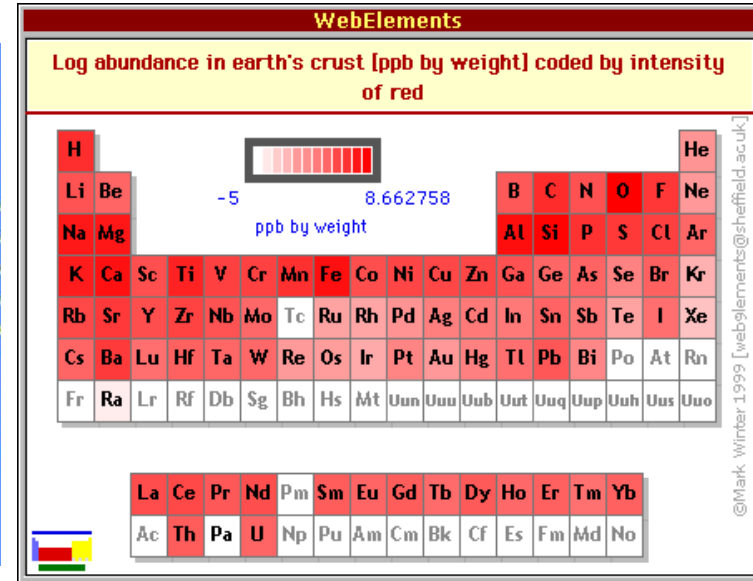
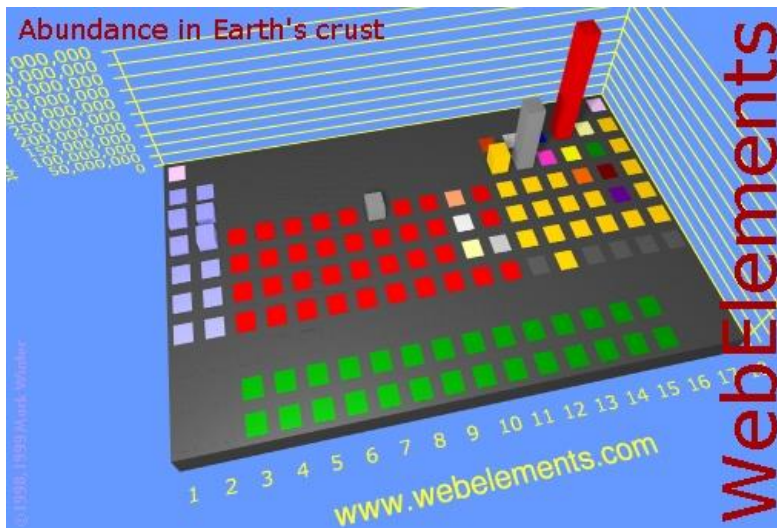
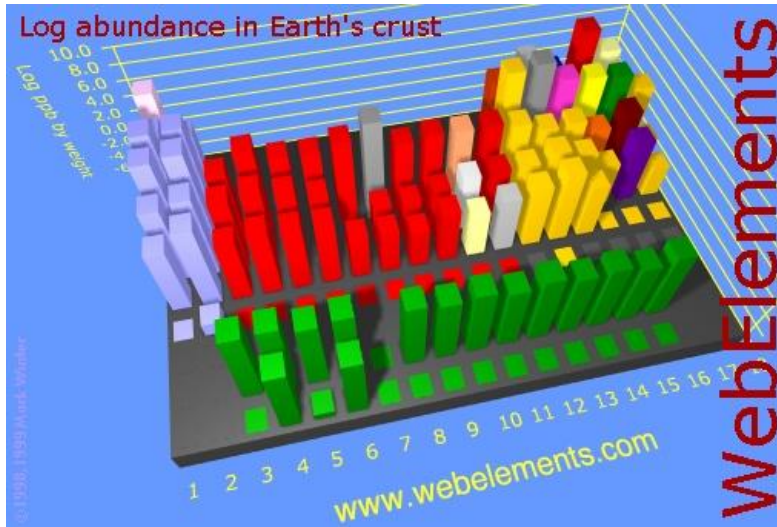
Grunnstoffenes forekomst i jordskorpen

Logaritmiske og lineære plott

Logaritmiske og lineære plott av forekomst i jordskorpen.

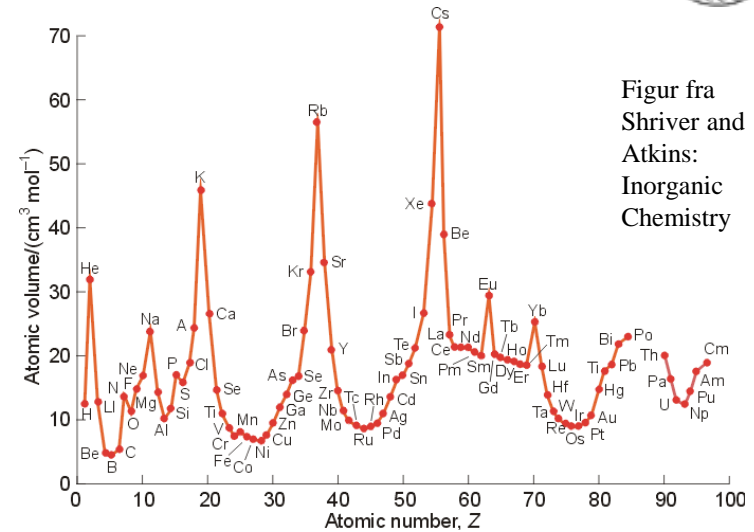
De lineære plottene (nederst) viser at jordskorpen inneholder hovedsakelig (i synkende rekkefølge):

- O
- Si
- Al
- Ca
- Fe
- Mg
- Na



Klassifisering av grunnstoffene - Periodesystemet

- Johann Döbereiner 1817
 - Periodisitet
- John Newlands 1860s
 - Grupper á 8.
 - Oktaver? Noe med musikk å gjøre?
- Lothar Meyer
- Dimitri Mendeleev
 - 1860s-70s
 - Første periodiske tabeller



Figur fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

TABELLE II

| REIHEN | GRUPPE I. — R ² O | GRUPPE II. — RO | GRUPPE III. — R ² O ³ | GRUPPE IV. RH ⁴ RO ² | GRUPPE V. RH ³ R ² O ⁵ | GRUPPE VI. RH ² RO ³ | GRUPPE VII. RH R ² O ⁷ | GRUPPE VIII. — RO ⁴ |
|--------|------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | H=1 | | | | | | | |
| 2 | Li=7 | Be=9,4 | B=11 | C=12 | N=14 | O=16 | F=19 | |
| 3 | Na=23 | Mg=24 | Al=27,3 | Si=28 | P=31 | S=32 | Cl=35,5 | |
| 4 | K=39 | Cd=40 | —=44 | Ti=48 | V=51 | Cr=52 | Mn=55 | Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63. |
| 5 | (Cu=63) | Zn=65 | —=68 | —=72 | As=75 | Se=78 | Br=80 | |
| 6 | Rb=85 | Sr=87 | ?Yt=88 | Zr=90 | Nb=94 | Mo=96 | —=100 | Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108. |
| 7 | (Ag=108) | Cd=112 | In=113 | Sn=118 | Sb=122 | Te=125 | J=127 | |
| 8 | Cs=133 | Ba=137 | ?Di=138 | ?Ce=140 | — | — | — | |
| 9 | (—) | — | — | — | — | — | — | |
| 10 | — | — | ?Er=178 | ?La=180 | Ta=182 | W=184 | — | Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199. |
| 11 | (Au=199) | Hg=200 | Tl=204 | Pb=207 | Bi=208 | — | — | |
| 12 | — | — | — | Th=231 | — | U=240 | — | |

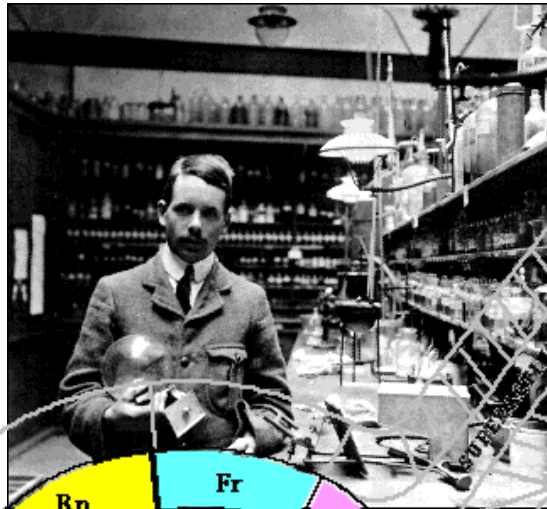
Figure 2.5 Dmitri Mendeleev's 1872 periodic table. The spaces marked with blank lines represent elements that Mendeleev deduced existed but were unknown at the time, so he left places for them in the table. The symbols at the top of the columns (e.g., R²O and RH⁴) are molecular formulas written in the style of the 19th century.



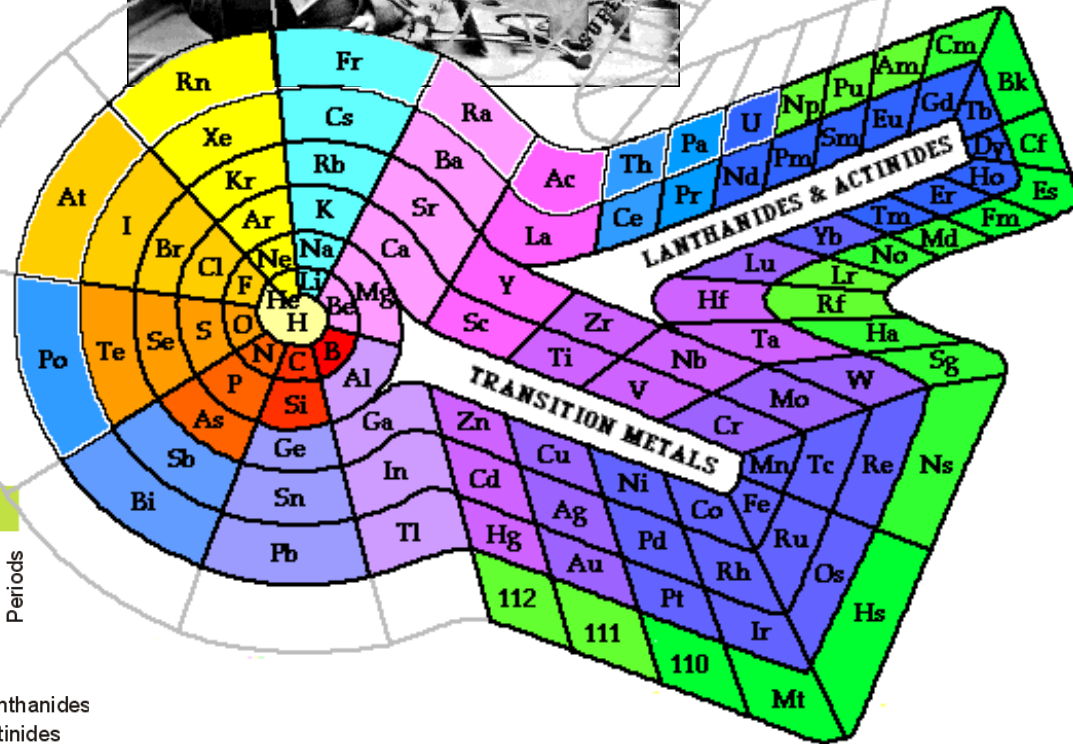
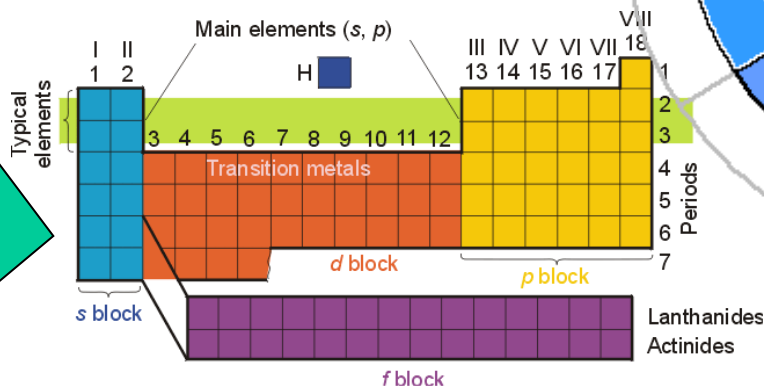
Det moderne periodesystemet

- Henry Moseley 1910s
 - Hvert grunnstoff har et unikt antall protoner

- Mange utgaver:
 - Rektangulært
 - Kort
 - “Normal”
 - Lang



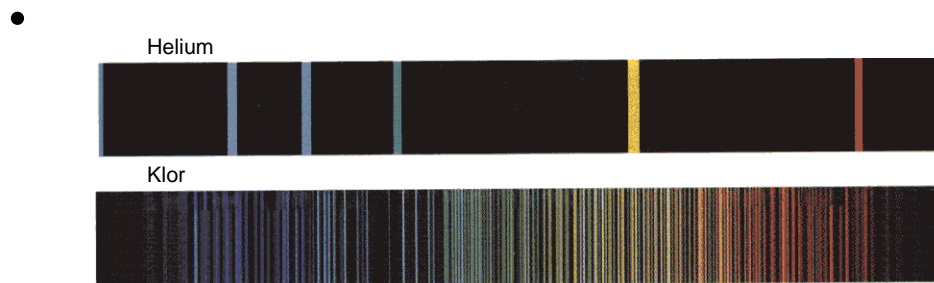
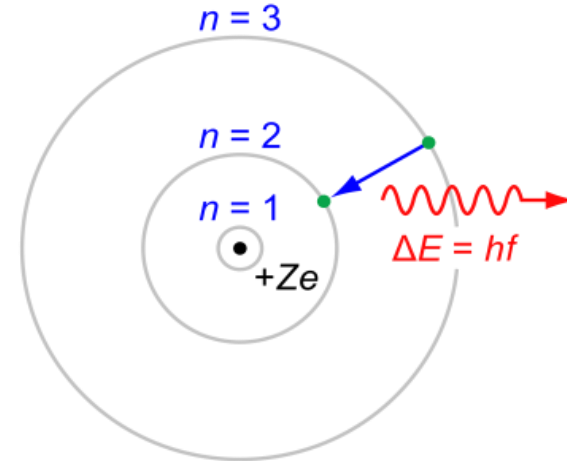
- Spiral
- Triangel



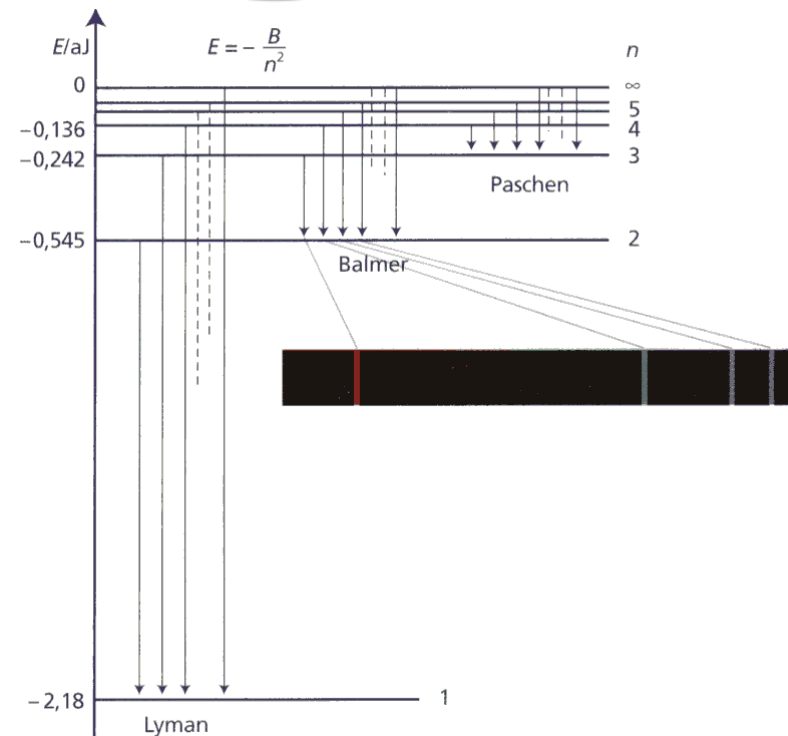


Bohr (& Rutherford) sin atom-modell

- Et atom er en kjerne med elektroner med forskjellige energier i bane rundt.
- Med dette kunne man forstå hvordan forskjellige atomer absorberte og emitterte lys med forskjellige energier (bølgelengder, farger)



- Men ikke egentlig hvordan dette kunne opprettholdes «evig»...



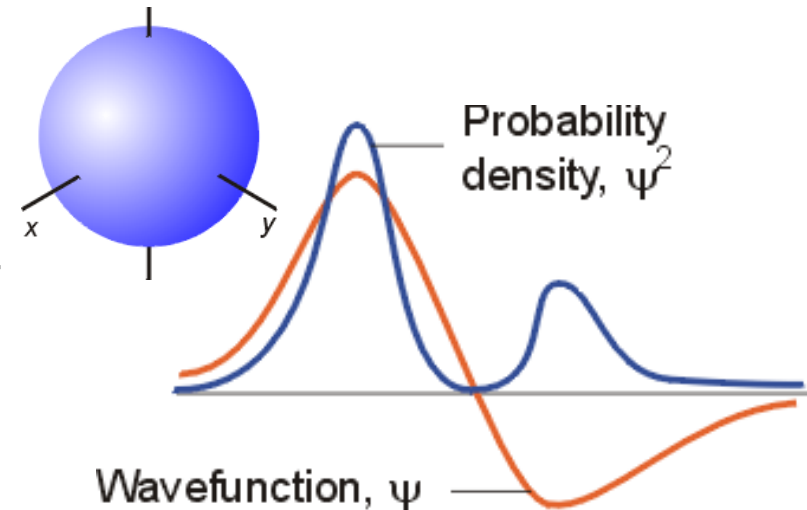


Kvantemekanikk for et elektron

- Schrödinger (1926): Elektronene kan ikke ha klassiske “baner”, de må oppfylle Schrödingerligningen.
- Bølgefunksjonen ψ (psi)
 - Relaterer energier og koordinater x, y, z
- ψ^2 uttrykker sannsynlighet
- Fritt kan elektronet ha alle energier.
- Men fanget rundt en atomkjerne er bare visse energier lovlige løsninger på ligningen (kvantemekanikken).

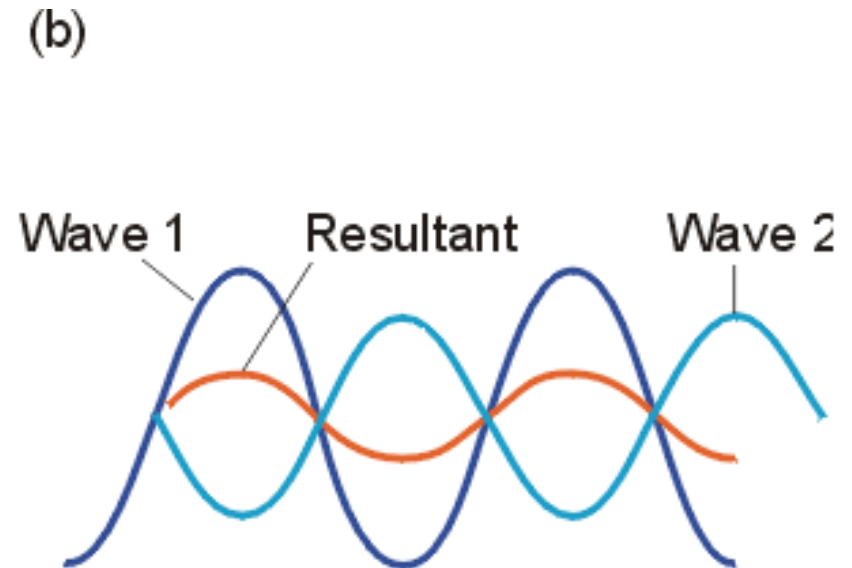
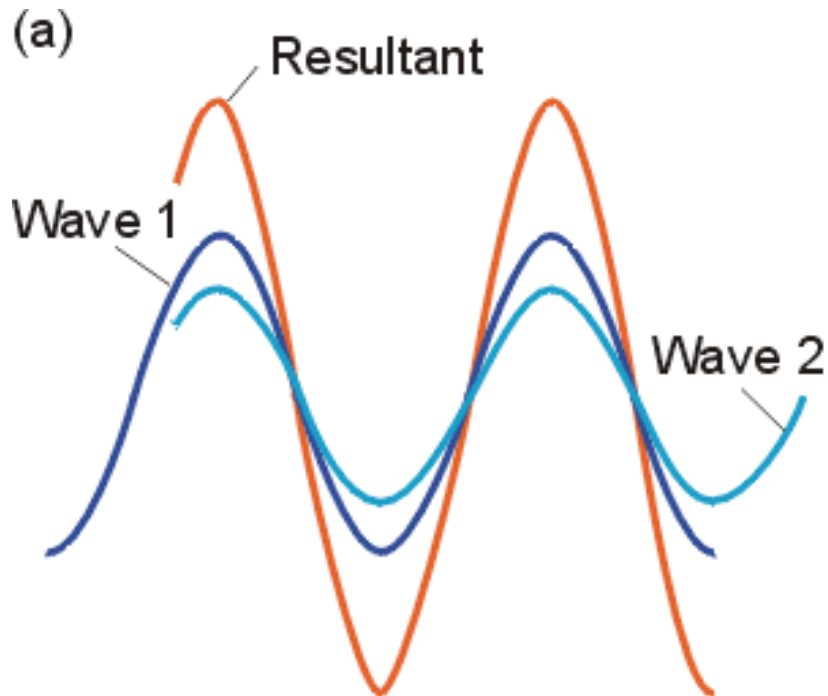
$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

Second derivative with respect to X: $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$
 Shrodinger Wave Function: ψ
 Position: x
 Energy: E
 Potential Energy: V



Interferens

To eller flere bølgefunksjoner (f.eks. fra to atomer) kan addere konstruktivt (a) eller destruktivt (b) til ny funksjon for et elektron – viktig for bindinger.

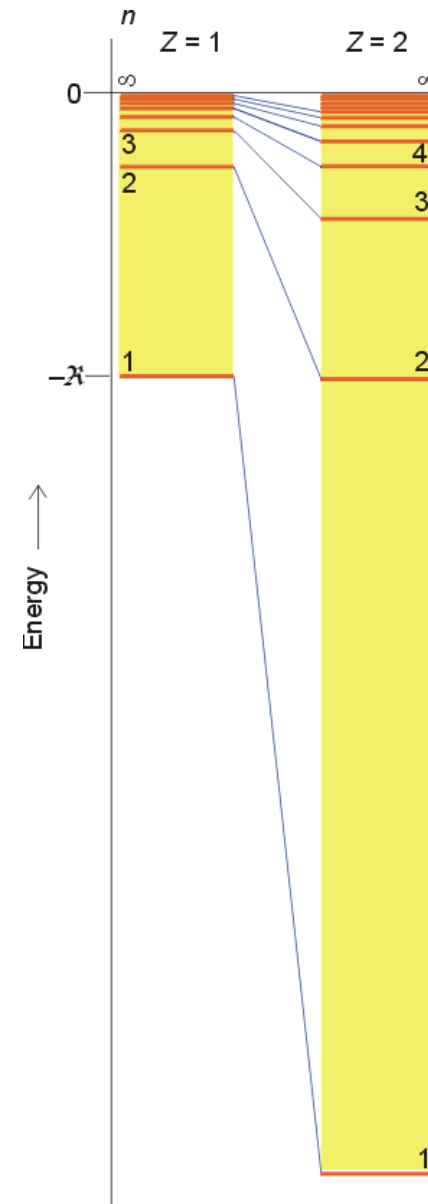


Kvantifisering

- Fri partikkel kan ha “alle” energier.
- Bundet partikkel kan bare ha kvantifiserte, diskrete energier
- Hydrogenisk (én-elektron) atom:

$$E = -\frac{hc\mathcal{R}Z^2}{n^2}$$

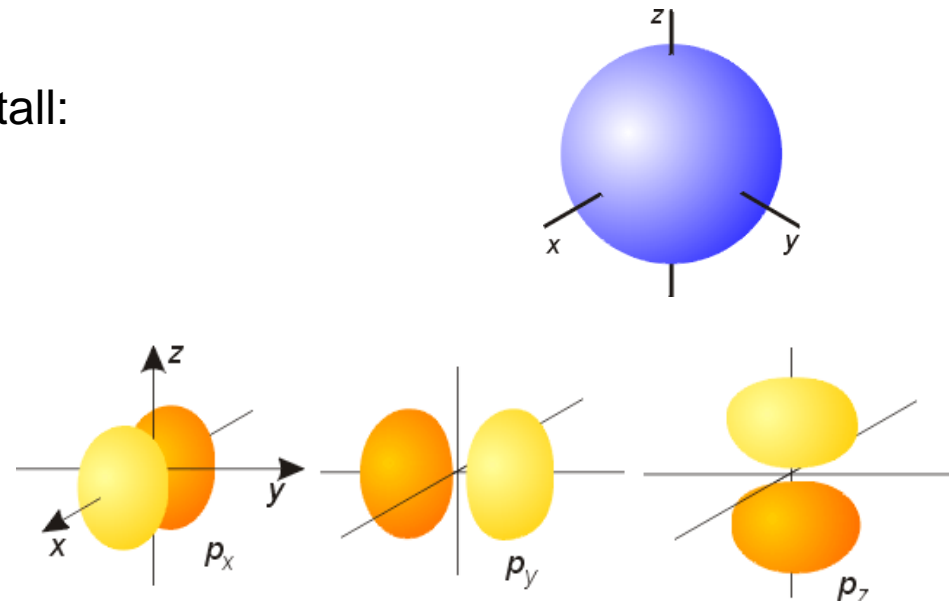
- Z = kjerneladningen (atomnummeret)
- h , c , \mathcal{R} er konstanter
- $n = 1, 2, 3, \dots$ hovedkvantetallet
- Skall K, L, M...



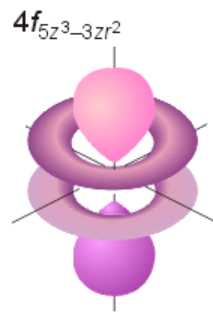
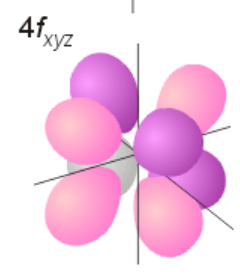
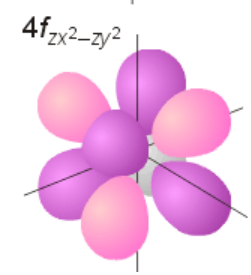
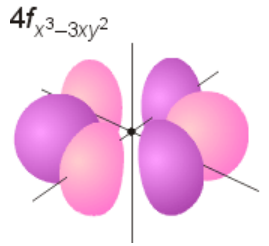
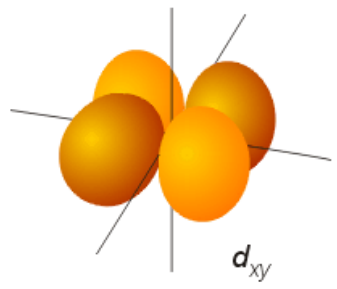
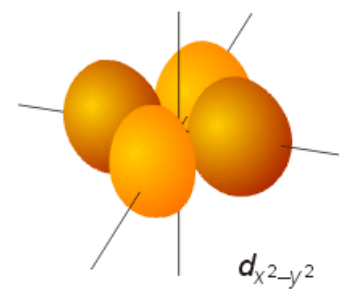
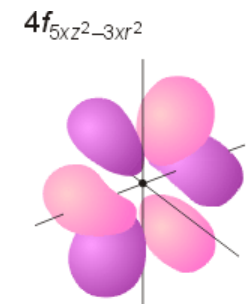
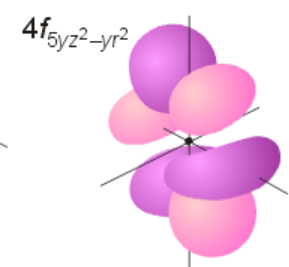
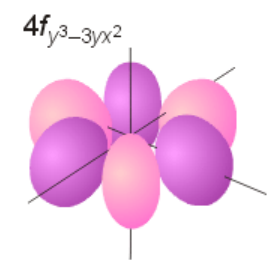
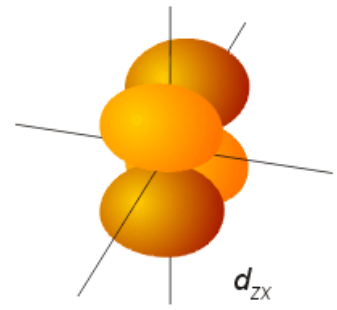
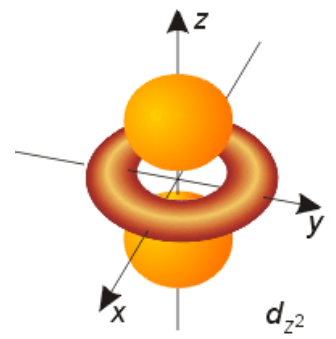
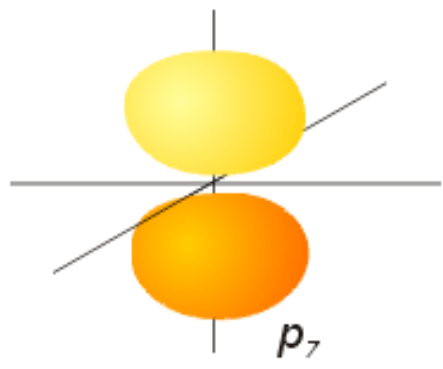
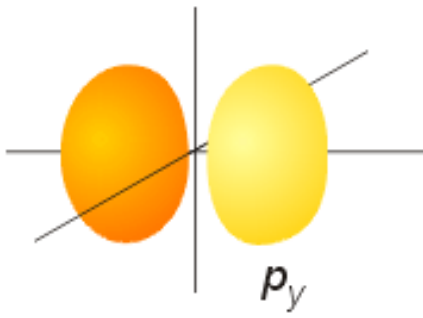
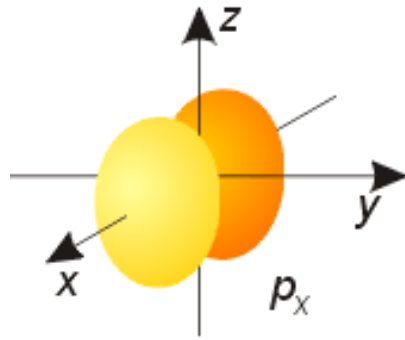
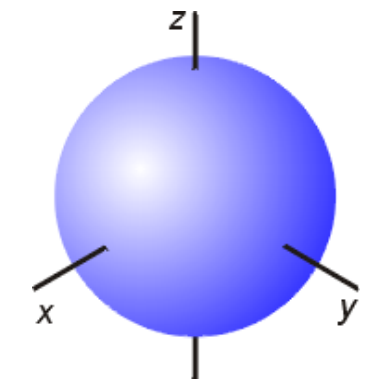
Figur fra Shriver and Atkins:
Inorganic Chemistry

Kvantetall og orbitaler

- Bølgefunksjonen spesifisert ved kvantetall:
- n : hovedkvantetallet
 - avstand; $n = 1, 2, 3, \dots$
 - skall: K, L, M, ...
- l : bikvantetallet
 - vinkelmoment (form); $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$
 - subskall: s, p, d, f, g
- m_l : magnetisk kvantetall
 - orientering (retning); $m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$
 - Orbitaler
 - 1 s-orbital
 - 3 p-orbitaler
 - 5 d-orbitaler
 - 7 f-orbitaler
- m_s spinnkvantetallet
 - $+1/2$ "spinn opp"
 - $-1/2$ "spinn ned"

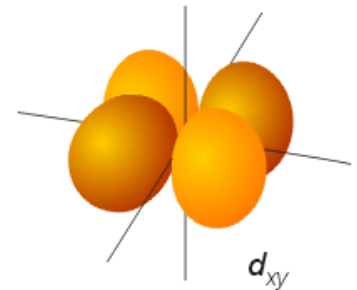
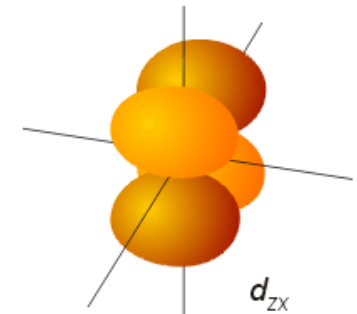
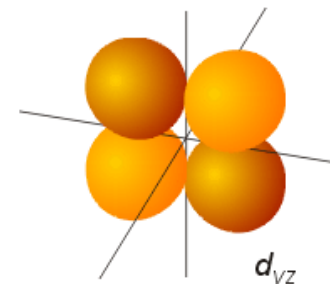
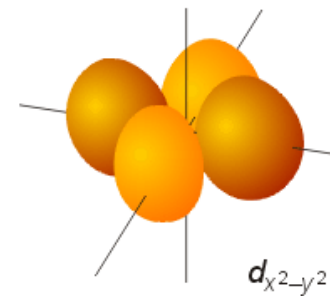
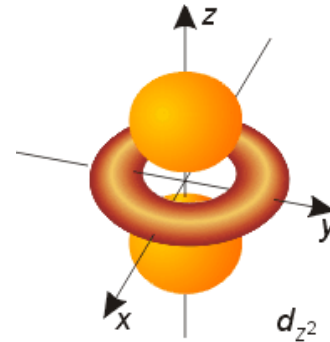


| Hovedkvantetall, n (elektron-skall) | Bikvantetall, l | Orbitalbetegnelse (subskall) | Magnetisk kvantetall, m_l | Antall orbitaler | Spinnkvantetall, s_i | Maksimalt antall elektroner | |
|------------------------------------------|-------------------|---------------------------------|-----------------------------|------------------|------------------------|-----------------------------|-------------------|
| 1 (K) | 0 | 1s | 0 | 1 | $\pm \frac{1}{2}$ | 2 | |
| 2 (L) | 0 | 2s | 0 | 1 } 4 | $\pm \frac{1}{2}$ | 2 } 8 | |
| | 1 | 2p | -1, 0, +1 | | 3 } 4 | | $\pm \frac{1}{2}$ |
| 3 (M) | 0 | 3s | 0 | 1 } 9 | $\pm \frac{1}{2}$ | 2 } 18 | |
| | 1 | 3p | -1, 0, +1 | | 3 } 9 | | $\pm \frac{1}{2}$ |
| | 2 | 3d | -2, -1, 0, +1, +2 | | 5 } 9 | | $\pm \frac{1}{2}$ |
| 4 (N) | 0 | 4s | 0 | 1 } 16 | $\pm \frac{1}{2}$ | 2 } 32 | |
| | 1 | 4p | -1, 0, +1 | | 3 } 16 | | $\pm \frac{1}{2}$ |
| | 2 | 4d | -2, -1, 0, +1, +2 | | 5 } 16 | | $\pm \frac{1}{2}$ |
| | 3 | 4f | -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3 | | 7 } 16 | | $\pm \frac{1}{2}$ |



Orbital-approksimasjonen

- Fler enn ett elektron:
 - Elektronene påvirker hverandre
 - Orbitalene endres i forhold til i ett-elektron-tilfellet.
 - Håpløst vanskelig å beregne og visualisere.
- Orbital-approksimasjonen:
 - **Vi antar at orbitalene likevel er tilnærmet lik dem i én-elektron-tilfellet.**
 - For eksempel: Vi antar at d-elektroner i atomer og ioner har orbitaler som dem vi så i én-elektron-tilfellet.





Pauli eksklusjonsprinsipp

- Pauli eksklusjonsprinsipp:
Kun to elektroner i hver orbital (spinn $+1/2$ og $-1/2$)

To elektroner kan ikke ha samme fire kvantetall.

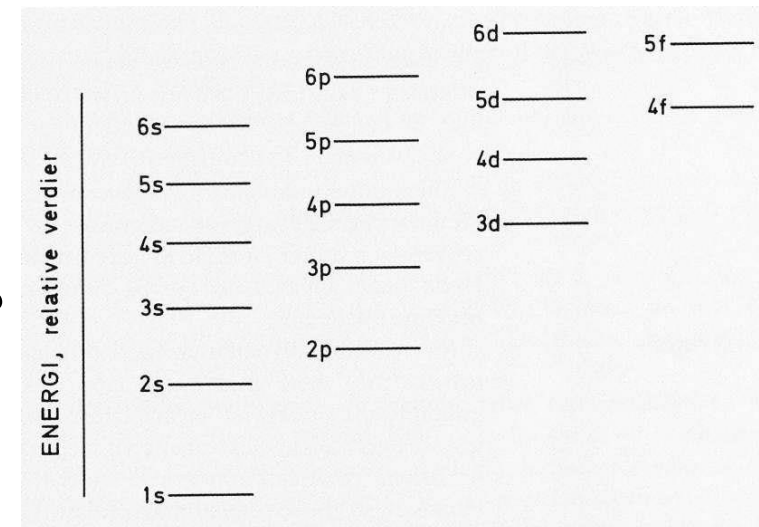
- H
- $1s^1$

- He
- $1s^2$

- Li
- $1s^3$??
- $1s^2 2s^1$!!

Oppfylling av orbitaler

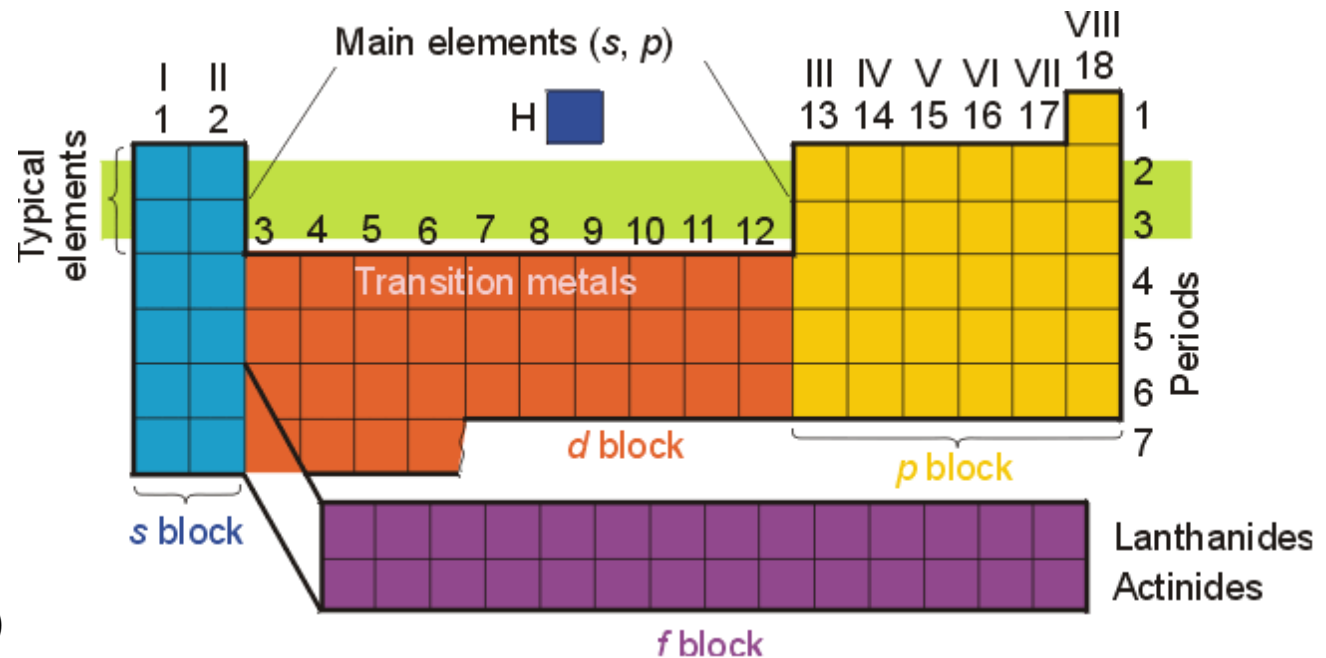
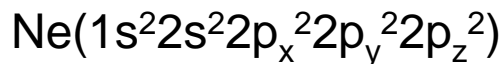
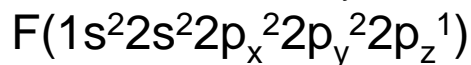
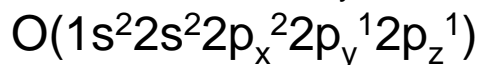
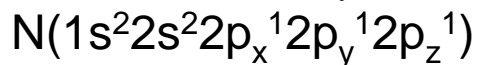
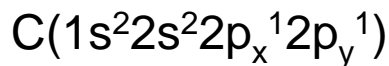
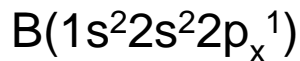
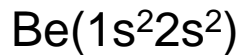
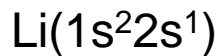
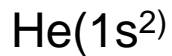
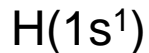
- Oppfylling og benevning:
 - ett elektron: $1s^1$
 - to elektroner: $1s^2$
 - tre elektroner: $1s^2 2s^1$ eller $[\text{He}]2s^1$
- Grunntilstand: lavest mulig energi
- n gir rekkefølge (energi)
 - for ett-elektron-atomer: Alltid
 - for fler-elektron-atomer: Som hovedregel
- Men hvilken har lavest energi av s, p, d ..?
 - Én-elektron: Like
 - Fler elektroner: $s < p < d < f$



Oppbygging av periodesystemet

Hunds regel: Parallele spinn fylles først.

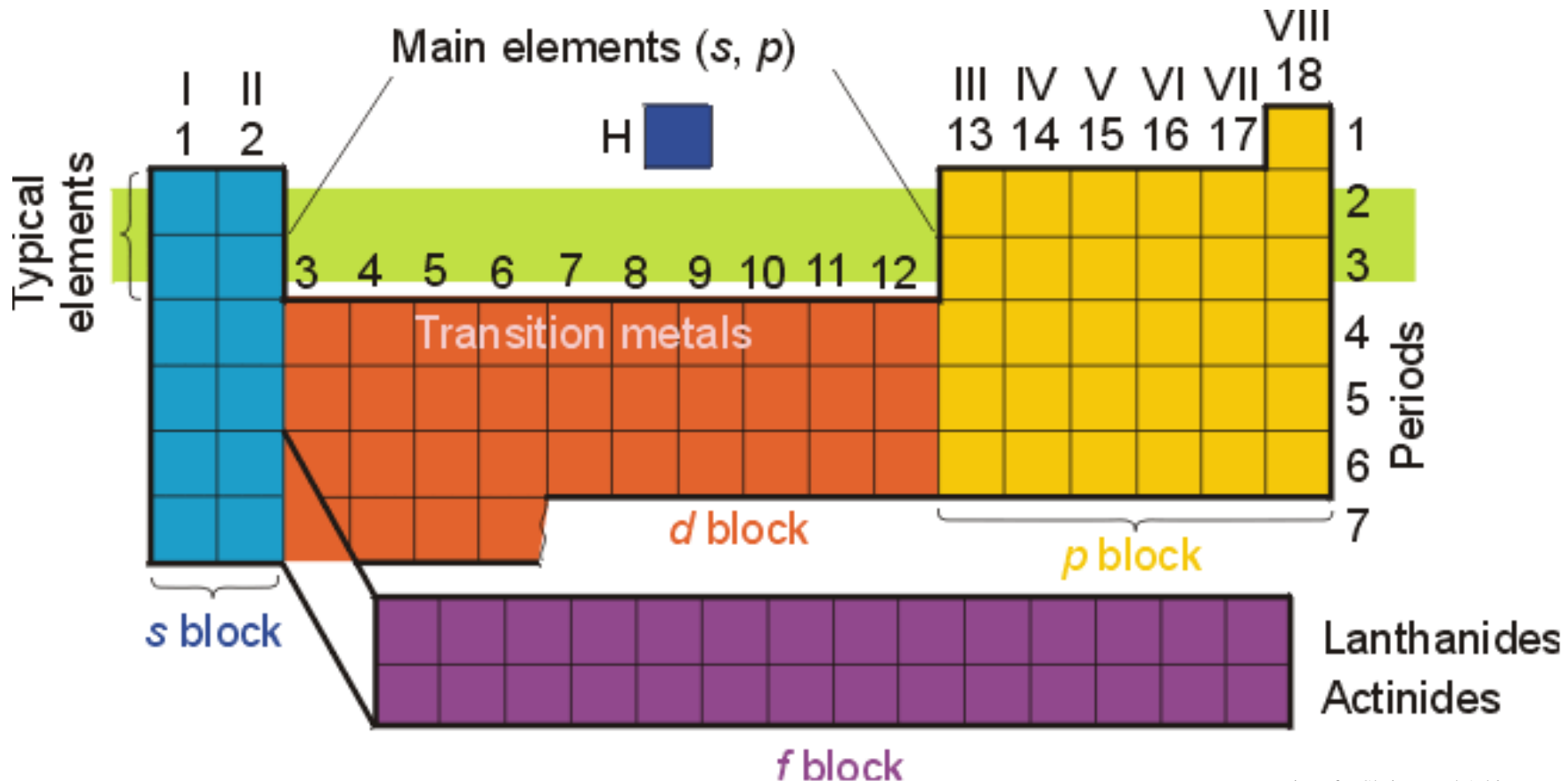
Periode 1 og 2:



Vi unnlater ofte å spesifisere x, y, z, f.eks. $\text{O}(1s^2 2s^2 2p^4)$

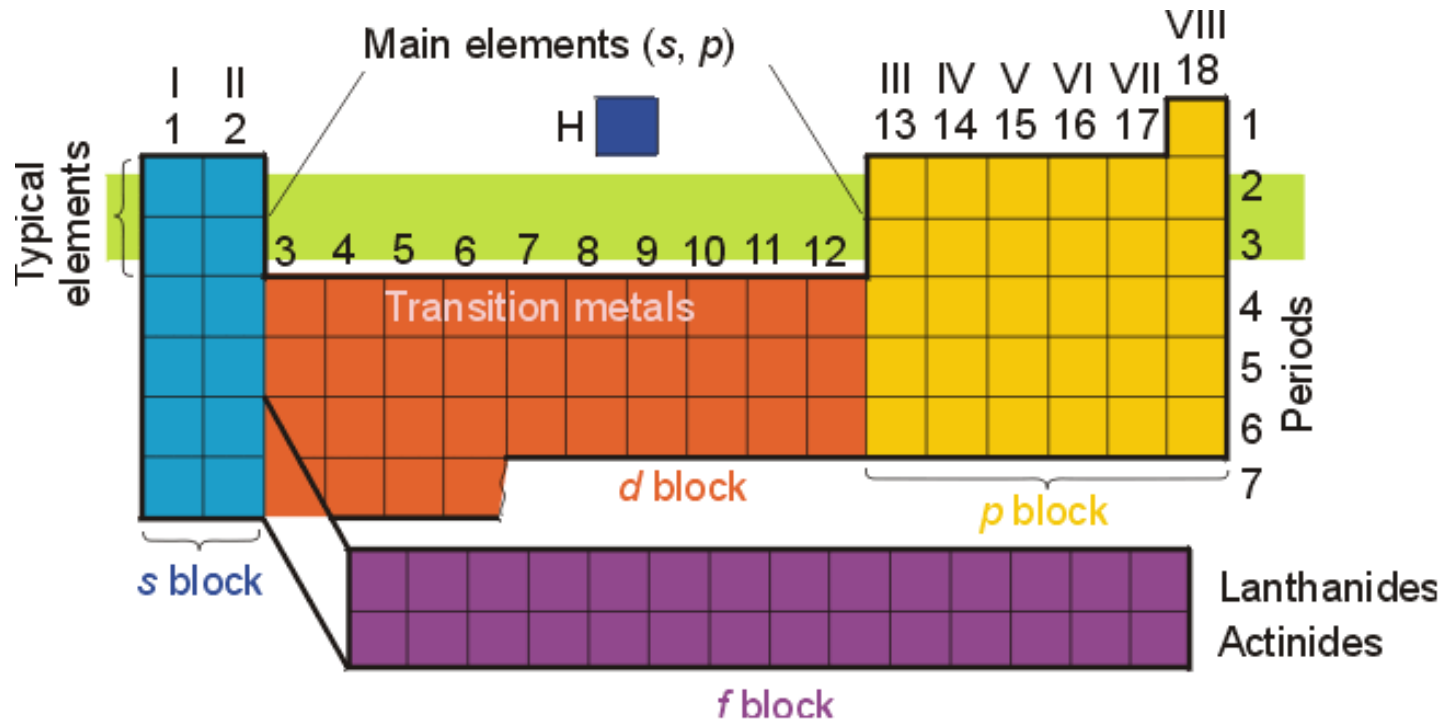
Oppbygging - building-up - Aufbau

- 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f
- Innen hvert skall: ns (n-2)f (n-1)d np
- Degenererte: Hund's regel. Avvik i d- og f-blokker



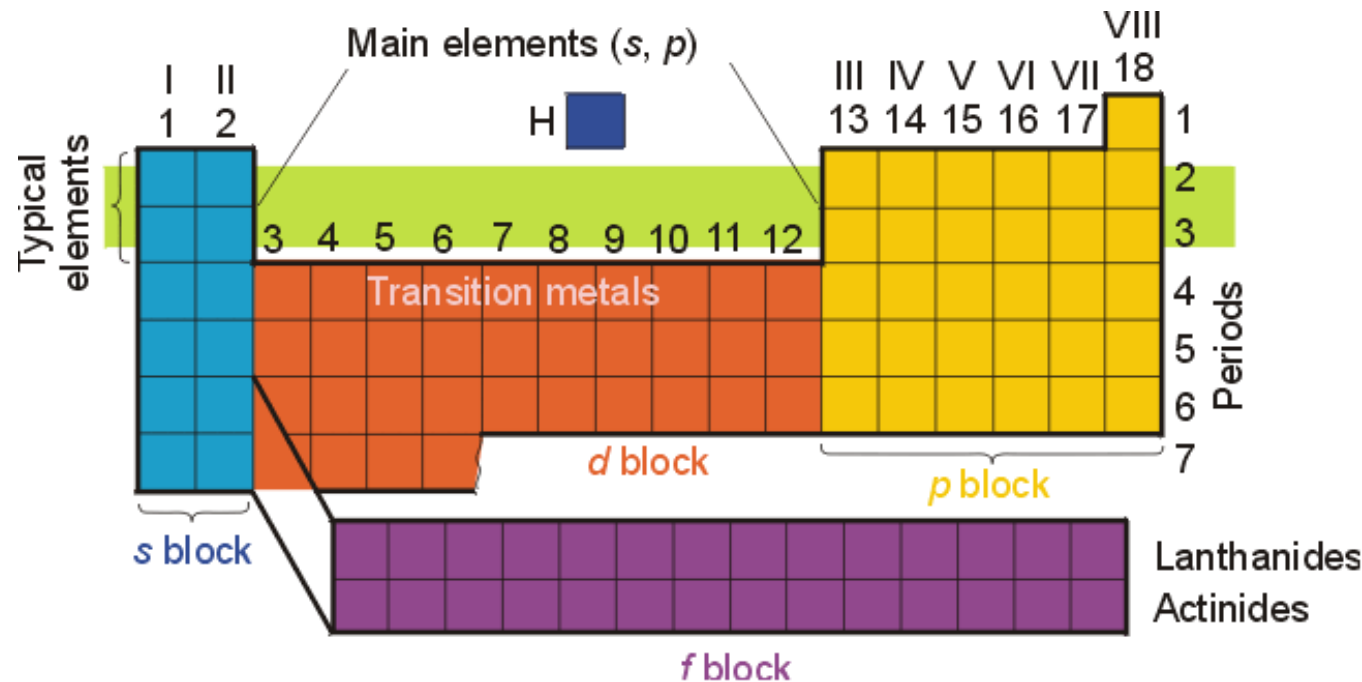
Elektronkonfigurasjoner

- Eksempel:
- Ti
 - $[\text{Ar}]4s^23d^2$
 - eller bedre $[\text{Ar}]3d^24s^2$
- Ti^{3+}
 - $[\text{Ar}]3d^1$



Periodesystemets format

- Perioder; hovedskall n
- Blokker; underskall
 - Geometri
- Gruppe (G) og antall valenselektroner
 - s, d: G
 - p: G - 10
- Oksidasjonstrinn
 - Oppnå
 - Oktett
 - Fullt ytre skall





Øvelser

Eks. 4-2. Skriv elektronkonfigurasjonene for Ca og Al^{3+} .

Løsning: Ca $[\text{Ar}]4s^2$. Vi har Al $[\text{Ne}]2s^22p^1$ slik at vi får $\text{Al}^{3+} [\text{Ne}]$.

Øv. 4-2. Skriv elektronkonfigurasjonene for As, Pb^{2+} , N^{3-}

Øv. 4-3. Natrium og klor er i samme periode i periodesystemet. Hvilken av dem har størst atomradius? Hvordan vil dette påvirkes om de ioniseres, som i natriumklorid?

Øv. 4-4. Grunnstoffet bor (B) danner forbindelser med natrium (Na_3B), silisium (SiB_4) og oksygen (B_2O_3). Vi kan anta at bor i én av dem avgir elektroner og i en annen opptar elektroner, mens det i den tredje deler elektronene omtrent likt. I hvilken skjer hva?

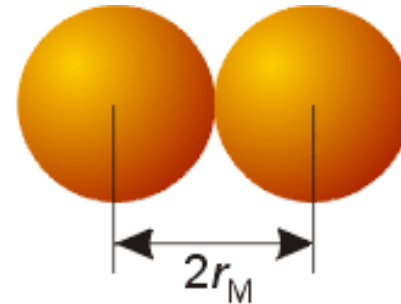


Atomenes egenskaper

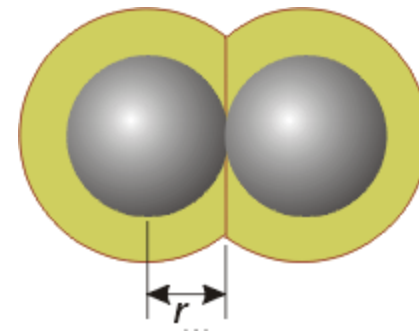
- Noe få viktige egenskaper:
 - Størrelse
 - Energi for å fjerne elektroner
 - Energi for å legge til elektroner
 - Elektronegativitet – evnen til å trekke til seg elektroner i en binding. (et resultat av de to over)
 - Polariserbarhet (“mykhet”)
- Sammen med oksidasjonstall (relatert til antall valenselektroner), bestemmer disse egenskapene grunnstoffenes oppførsel og preferanser og kjemi!

Størrelse - radier

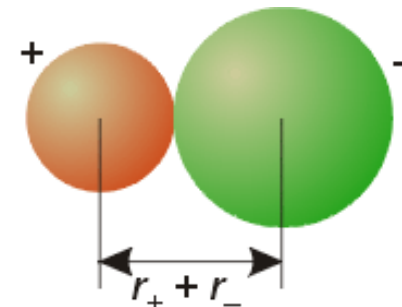
- For atomære størrelser bruker vi
 - 1 Å (ångstrøm) = 10^{-10} m
 - 1 nm = 10^{-9} m = 10 Å
 - 1 pm = 10^{-12} m = 0.01 Å
 - Atomradius er ikke en absolutt størrelse på et fritt atom – den defineres som halve avstanden mellom atomkjerener i en binding.
 - Klassifiseres derfor etter type binding
 - Atomradius
 - van der Waalsk radius
 - Metallradius
 - Kovalent radius
 - Ionisk radius
 - $r(\text{O}^{2-}) = 1,40$ Å
- Fortvil ikke: Vi skal lære mer om disse bindingstypene i neste kapittel!



1 Metallic radius



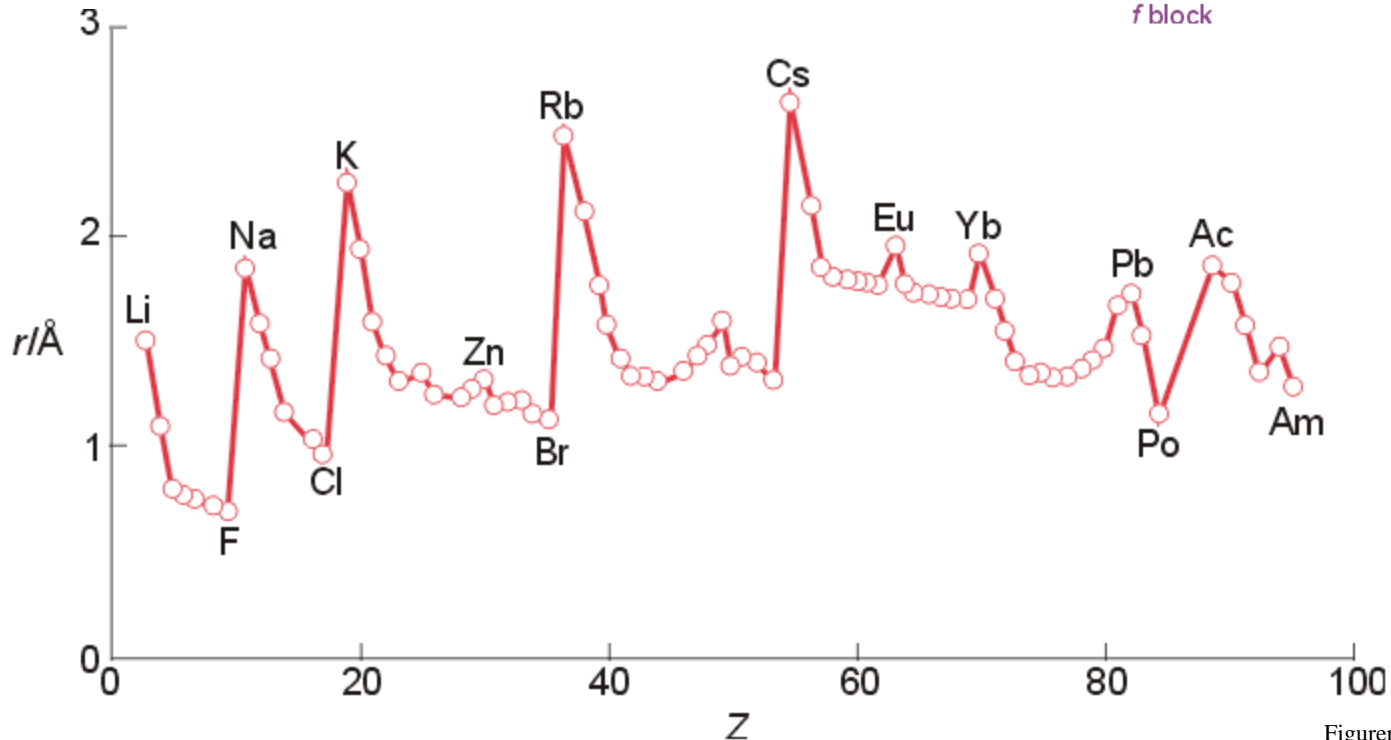
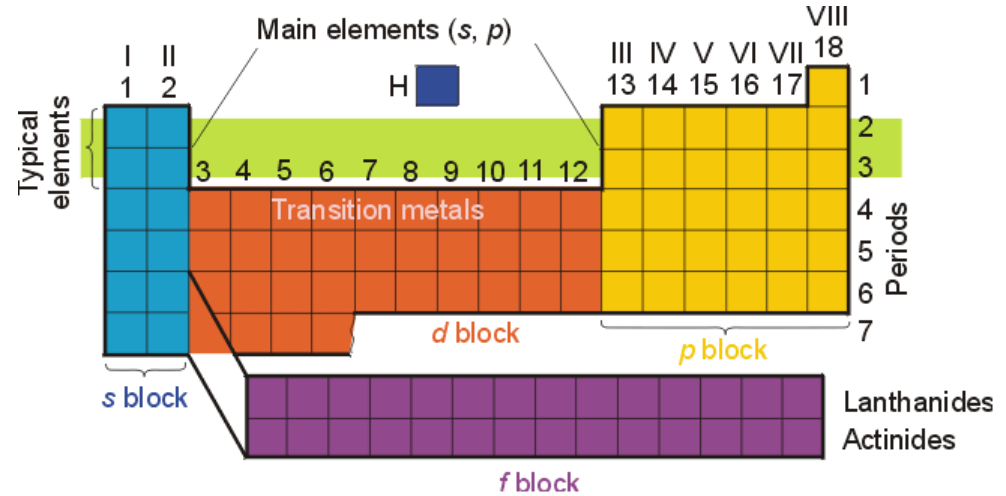
2 Covalent radius



3 Ionic radius

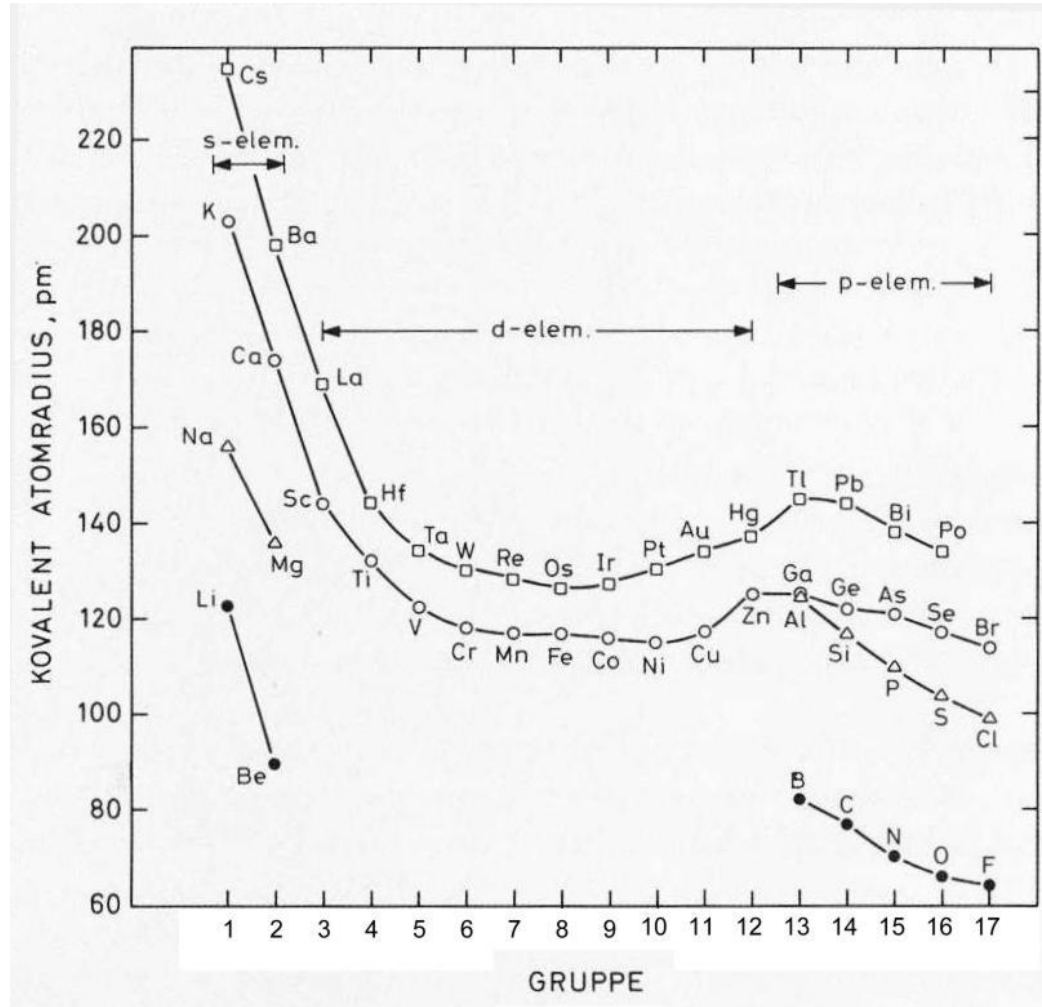
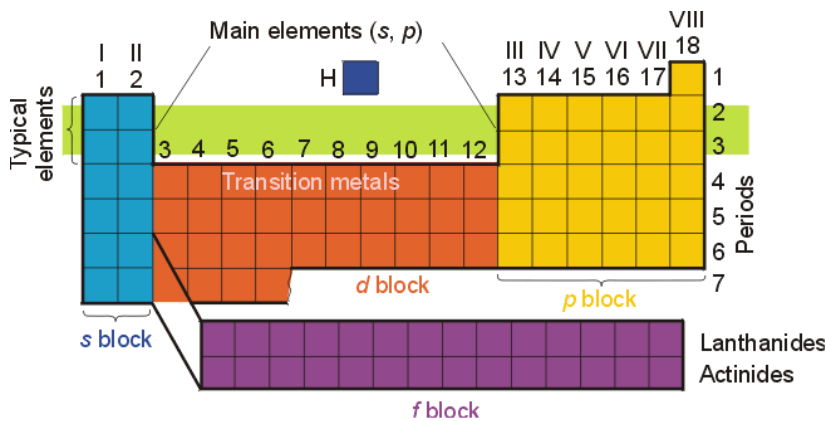
Størrelse - periodiske trender

- Avtar mot høyre i perioden
 - Kjerneladning
- Øker nedover gruppen
 - Skall
- Innskudds-gruppene
- Lantanide-kontraksjonen



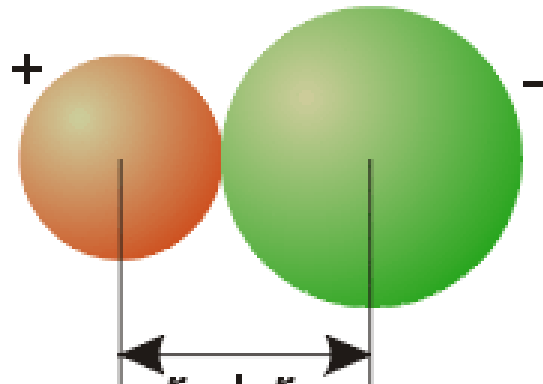
Effekt av innskuddsmetallene (d-blokka)

- Kontraksjon i størrelse Sc-Zn
- Mindre enn ellers, fordi vi fyller opp et underliggende skall (3d) (skjermer den økende kjerneladningen)
- Men kontraksjonen fører til at grunnstoffene i p-blokkens 4. periode får størrelse relativt lik de i 3. periode.
 - Eks.: egenskapene til Al og Ga blir like



Effekt av ionisasjon

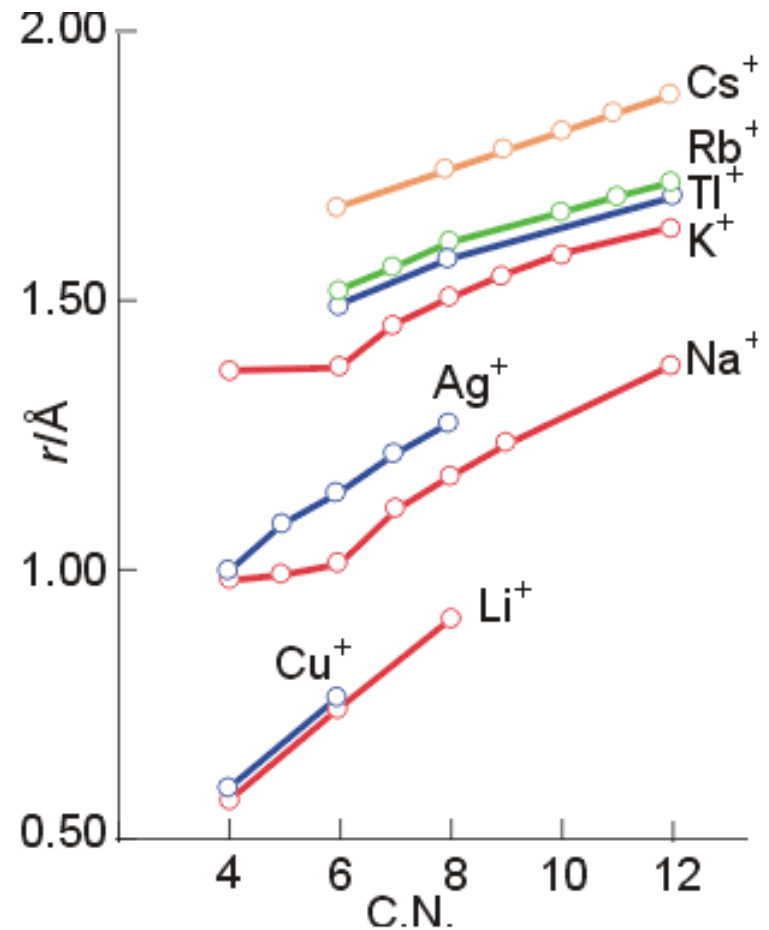
- Kationer
 - eks. Na^+
 - Mindre radius
 - Mindre frastøtning og skjerming
 - Ofte fullstendig tømning av et skall
- Anioner,
 - eks. Cl^-
 - Større radius
 - Mer frastøtning og skjerming



Figur fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

Effekt av koordinasjonstall

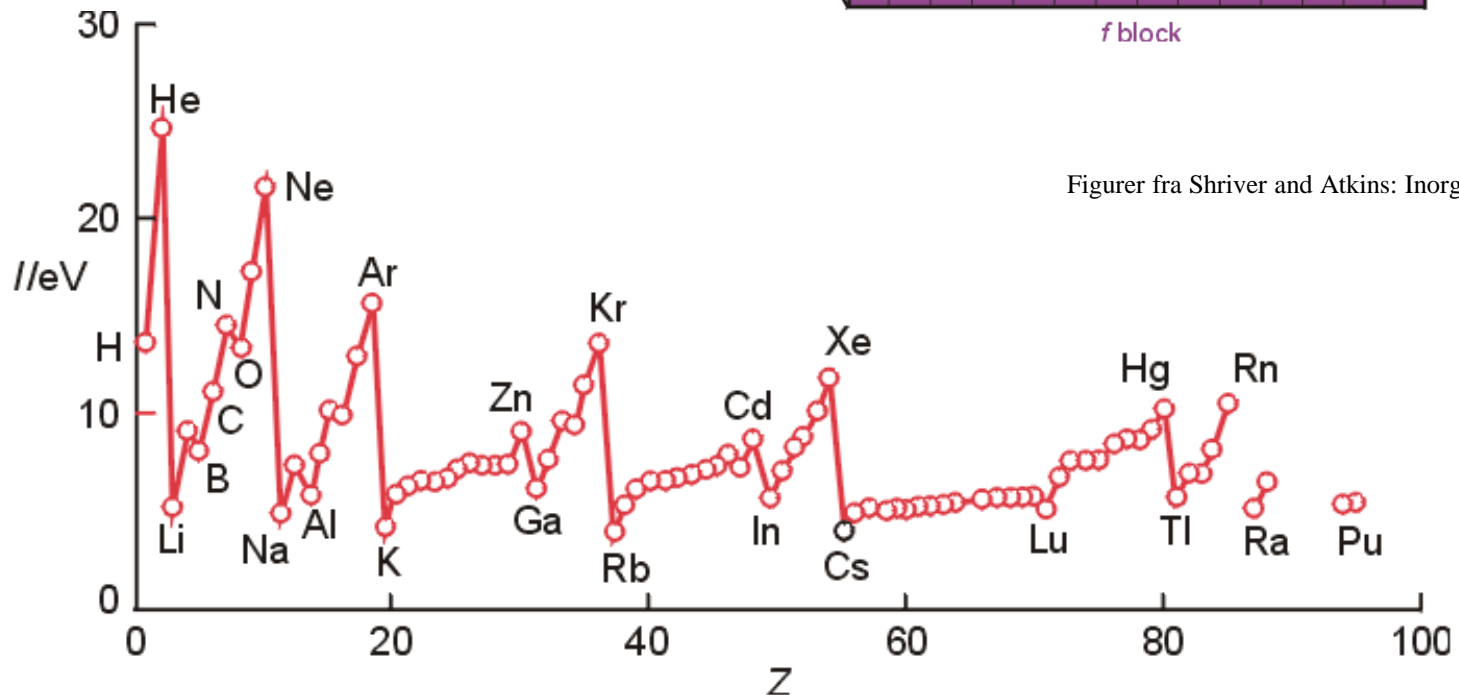
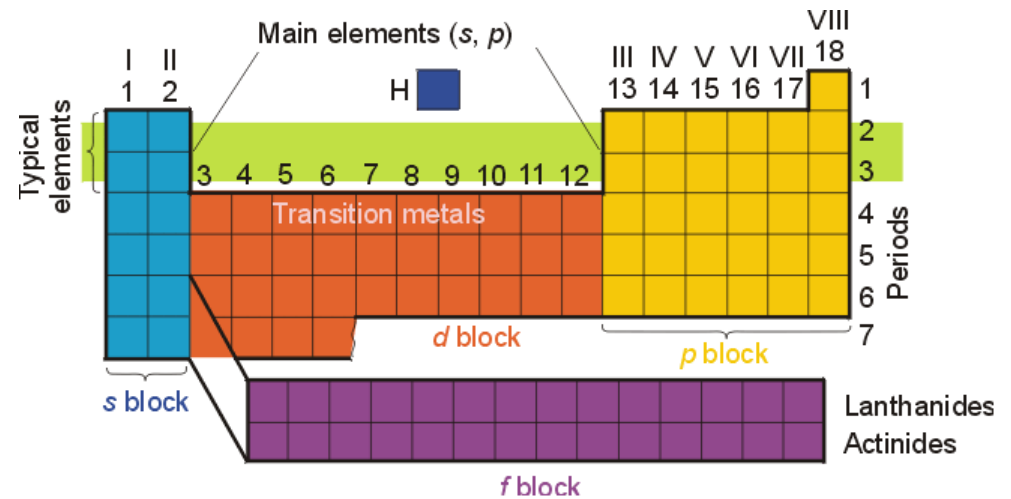
- Radius øker med økende koordinasjonstall (CN) (= antall nærmeste naboer)
- Skyldes at bindingselektronene deles på flere bindinger; hver binding blir svakere.



Figur fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

Ioniseringsenergi, ΔH_i

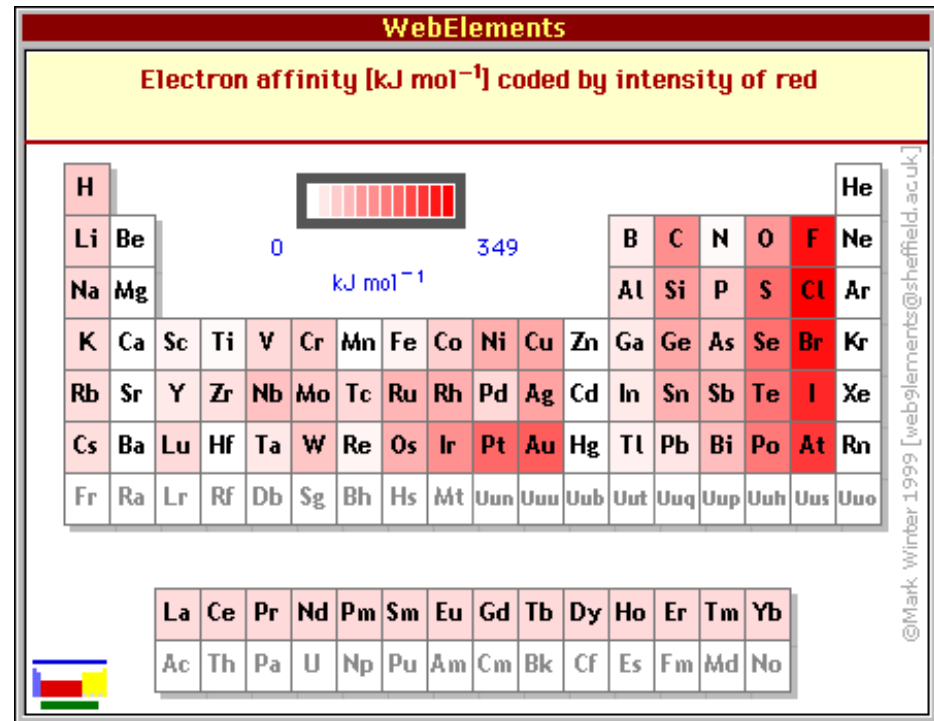
- $A(g) = A^+(g) + e^-(g)$
- Øker bortover perioden
 - Kjerneladning, minkende avstand
- Avtar nedover gruppen
 - Økende avstand
- Små avvik: Fulle og halvfylte subskall relativt stabile



Figurer fra Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

Elektronaffinitet, ΔH_a

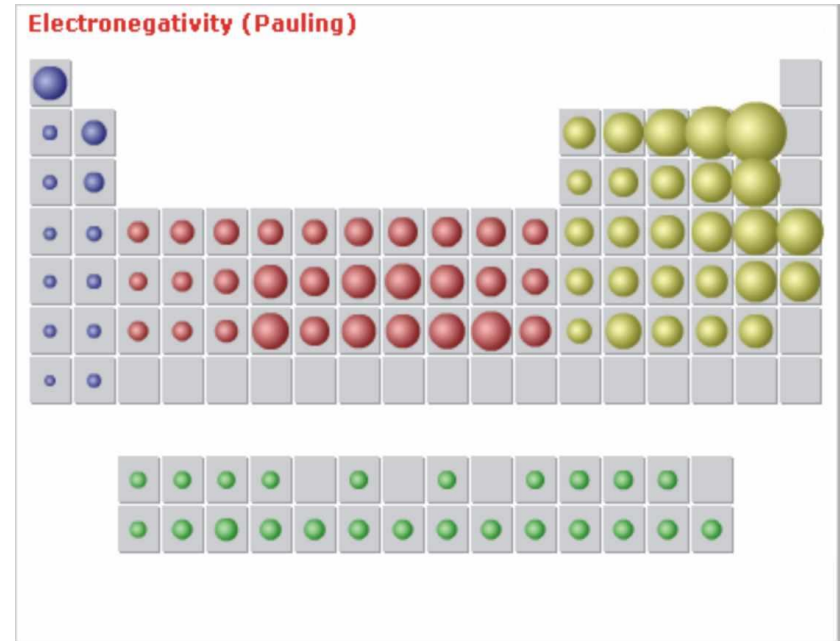
- $A(g) + e^-(g) = A^-(g)$
- Gunstig for ett elektron for de fleste grunnstoffer
 - (men ofte ugunstig for mer enn ett elektron, eks. O^{2-})
- NB: Varierende bruk av fortegn på energien
- Størst for halogenene, minst for edelgassene



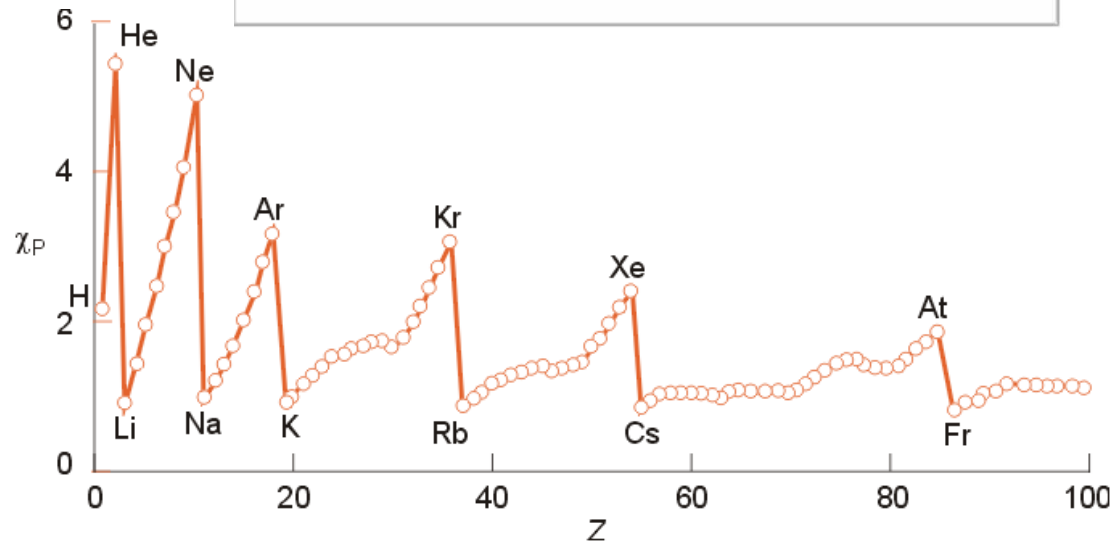
Elektronegativitet, χ

- Evne til å trekke på elektroner i en kjemisk binding
 - Pauling: Fra bindingsenergi
 - Mulliken: Snitt av ioniseringsenergi og elektronaffinitet

$$\chi = (\Delta H_i + \Delta H_a)/2$$
 - Allred-Rochow: Ta hensyn til Z_{eff}

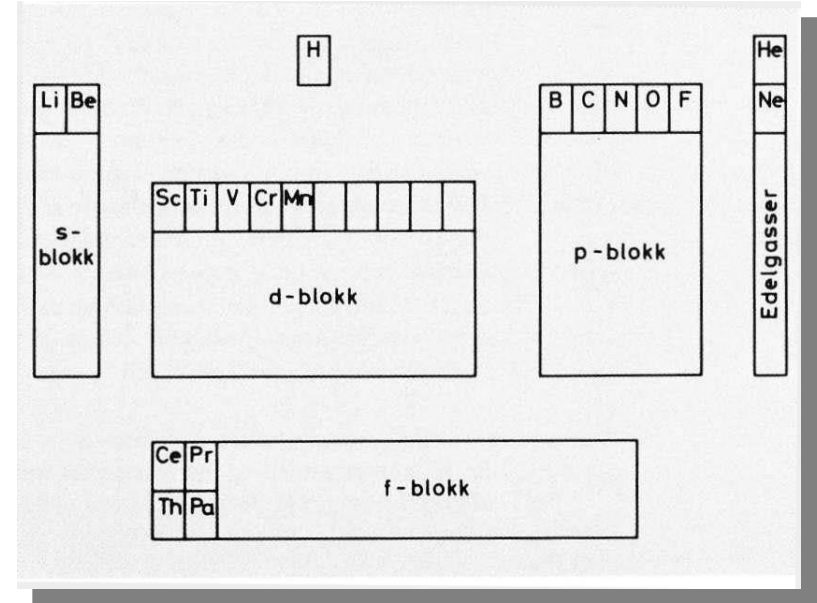
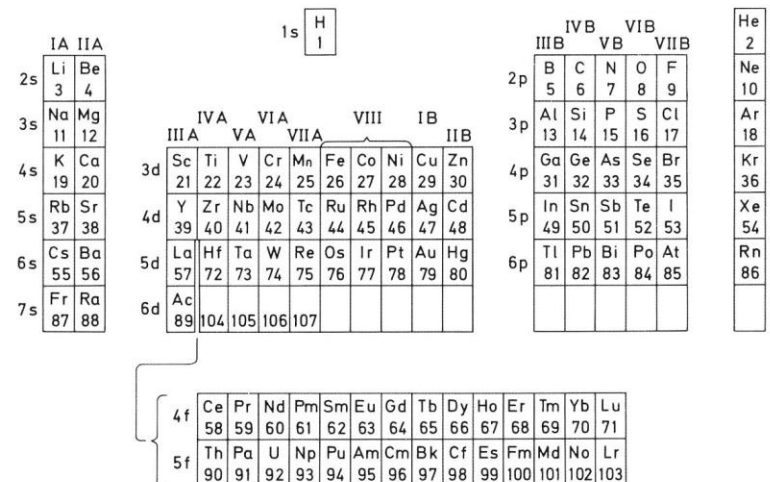


- Empirisk, kvalitativ, relativ, tilfeldig valgt skala ($\chi_{Fluor} \sim 4$).
- Øker diagonalt opp mot høyre i periodesystemet



Oppsummering – Kap. 4

- Universet – kjernereaksjoner – nukleosyntese (lette – Fe – tunge)
- Kvantemekanikk – kvantetall – orbitaler – sannsynlighet
- Oppbygging av det moderne periodesystemet
 - Orbitaler
 - Blokker
- Atomenes egenskaper og deres variasjon i periodesystemet
 - Størrelse
 - Ioniseringsenergier
 - Elektronaffinitet
 - Elektronegativitet
- Viktige og enkle prinsipper
- Begynn å lære plasseringen av viktige grunnstoffer!

A detailed periodic table with element symbols and atomic numbers. The table is organized into periods (rows) and groups (columns).

Periods (rows):

- 1s: H (1)
- 2s: Li (3), Be (4)
- 3s: Na (11), Mg (12)
- 4s: K (19), Ca (20)
- 5s: Rb (37), Sr (38)
- 6s: Cs (55), Ba (56)
- 7s: Fr (87), Ra (88)

Transition metals (d-block):

- 3d: Sc (21), Ti (22), V (23), Cr (24), Mn (25), Fe (26), Co (27), Ni (28), Cu (29), Zn (30)
- 4d: Y (39), Zr (40), Nb (41), Mo (42), Tc (43), Ru (44), Rh (45), Pd (46), Ag (47), Cd (48)
- 5d: La (57), Hf (72), Ta (73), W (74), Re (75), Os (76), Ir (77), Pt (78), Au (79), Hg (80)
- 6d: Ac (89)

Post-transition metals and metalloids (p-block):

- 3p: Al (13), Si (14), P (15), S (16), Cl (17)
- 4p: Ga (31), Ge (32), As (33), Se (34), Br (35)
- 5p: In (49), Sn (50), Sb (51), Te (52), I (53)
- 6p: Tl (81), Pb (82), Bi (83), Po (84), At (85)

Noble gases (group 18):

- He (2), Ne (10), Ar (18), Kr (36), Xe (54), Rn (86)

Inner transition metals (f-block):

- 4f: Ce (58), Pr (59), Nd (60), Pm (61), Sm (62), Eu (63), Gd (64), Tb (65), Dy (66), Ho (67), Er (68), Tm (69), Yb (70), Lu (71)
- 5f: Th (90), Pa (91), U (92), Np (93), Pu (94), Am (95), Cm (96), Bk (97), Cf (98), Es (99), Fm (100), Md (101), No (102), Lr (103)