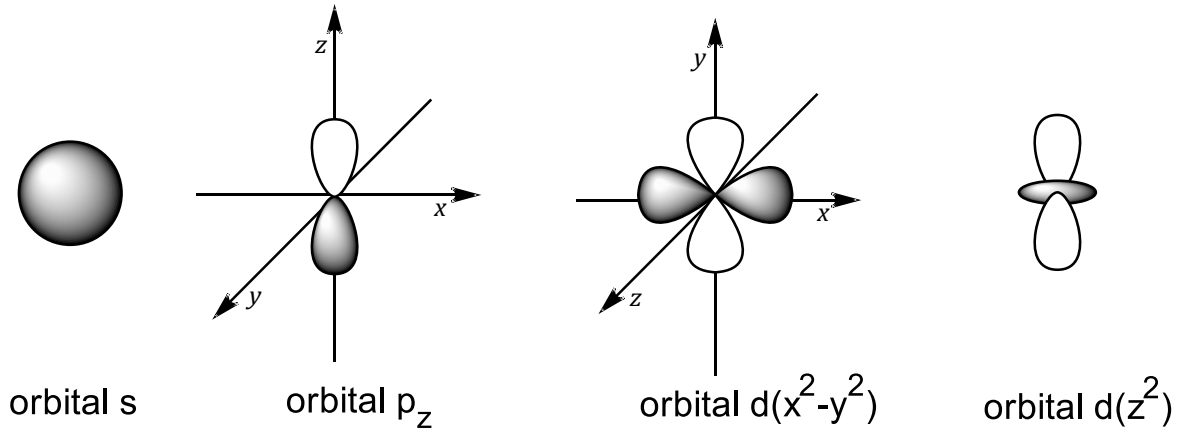
Układ okresowy pierwiastków, budowa atomu i wiązania chemiczne

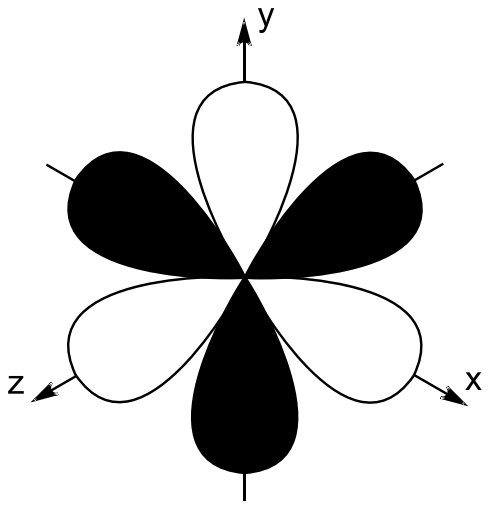
Układ okresowy, zwany także tablicą Mendelejewa, stanowi nieocenioną skarbnicę wiedzy na temat właściwości fizycznych i chemicznych pierwiastków. W układzie okresowym zaproponowanym przez Mendelejewa pierwiastki uporządkowane były według rosnącej masy atomowej z trzema wyjątkami (*nota bene*, jakimi?). Co ciekawe, pierwotnie w żaden sposób nie odwoływał on się do budowy atomu. Dopiero odkrycie jądra atomu przez Rutherforda, opublikowanie przez Moseleya tabeli liczb protonów, neutronów i elektronów w kolejnych pierwiastkach oraz zaproponowanie koncepcji orbit elektronowych przez Bohra, po którym rozwinęła się teoria Schrödingera, pozwoliło powiązać ze sobą budowę atomu danego pierwiastka i jego umiejscowienie w układzie okresowym. Obecnie podstawą uszeregowania pierwiastków w układzie okresowym jest liczba atomowa. Na chwilę obecną rozmieszczenie elektronów wokół jądra można w przybliżeniu opisać przy wykorzystaniu **równania Schrödingera**. Rozwiązanie tego równania wprowadza dodatkowo tak zwane **liczby kwantowe** (główna, poboczna oraz magnetyczna), które to rozmieszczenie określają w sposób ściśle zdefiniowany. Okazuje się, że nie jest ono przypadkowe lecz podlega pewnym regułom, co można określić jako **zasadę rozbudowy**. Wnioski, które płyną z analizy rozwiązania równania Schrödingera wskazują, że:

1. elektrony są rozmieszczone na **powłokach** elektronowych;
2. powłoki elektronowe mogą być podzielone na **podpowłoki** (podpowłoki *s*, *p*, *d*, *f* itd.), którym odpowiadają – mówiąc w uproszczeniu – określone wartości energii, przy czym liczba podpowłok zależy od głównej liczy kwantowej;
3. liczba elektronów na konkretnej powłoce jest stała (pierwsza powłoka – 2 elektrony, druga powłoka – 8 elektronów, trzecia powłoka – 18 elektronów itd.);
4. elektrony wokół jądra poruszają się w wysoce zdefiniowanym wycinku przestrzeni, który określa się mianem **orbitalu**. Jego kształt (rozmieszczenie elektronu w przestrzeni) zależy od magnetycznej liczby kwantowej (patrz Rys. 1). Na jednym orbitalu mogą znajdować się jednocześnie dwa elektrony, przy czym muszą się różnić spinem (magnetyczna spinowa liczba kwantowa).



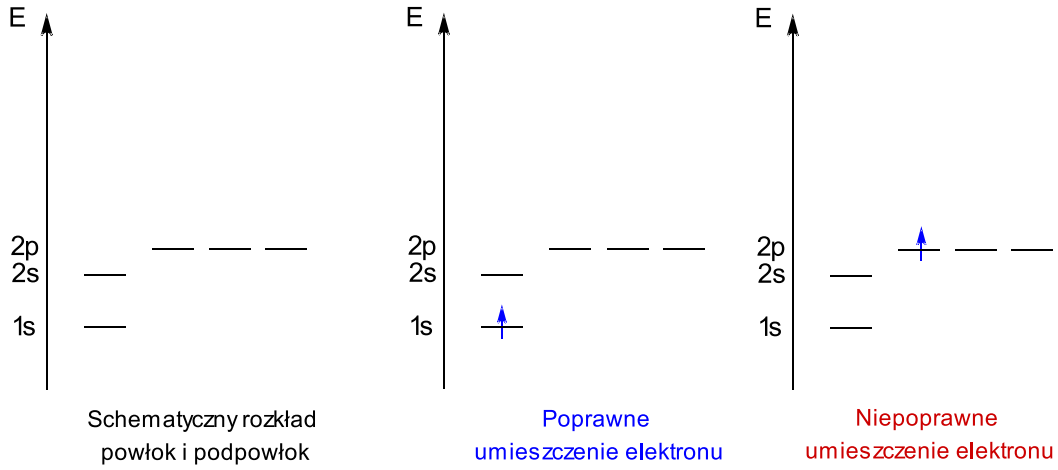
Rys. 1 Kształty wybranych orbitali

Kształty wybranych orbitali ukazane są na Rys. 1. Różnymi kolorami oznaczono – mówiąc w uproszczeniu – „fazy” orbitalu[1], które często oznaczamy znakami „+” i „–”[2]. Z podanych wyżej reguł wynika, że na pierwszej powłoce mogą się znajdować się tylko dwa elektrony, które są umieszczone na orbitalu *s* będącym sferą (kulą). Druga powłoka może zawierać 8 elektronów, które powinny się znaleźć na jednym orbitalu *s* (ściślej: 2*s*) oraz trzech orbitalach 2*p* ($2p_x$, $2p_y$ oraz $2p_z$). Orbitale *p* przypominają swoim kształtem hantlę lub bardziej cyfrę osiem („obróconą” dookoła własnej osi) i muszą być rozmieszczone w sposób równomierny wokół jądra atomu, co najczęściej przedstawia się tak, jak pokazano na Rys. 2. W sposób analogiczny tworzy się orbitale *d* oraz *f*.



Rys 2. Rozmieszczenie orbitali p_x, p_y oraz p_z wokół jądra atomu

Rozmieszczenie elektronów wokół jądra także podlega pewnym regułom. Pierwsza zasada jest taka, iż – w przypadku atomu w tzw. **stanie podstawowym** (tj. w stanie o najniższej energii) – elektron umieszczamy na niezapełnionym orbitalu o jak najniższej energii, co jest pokazane na Rys. 3.

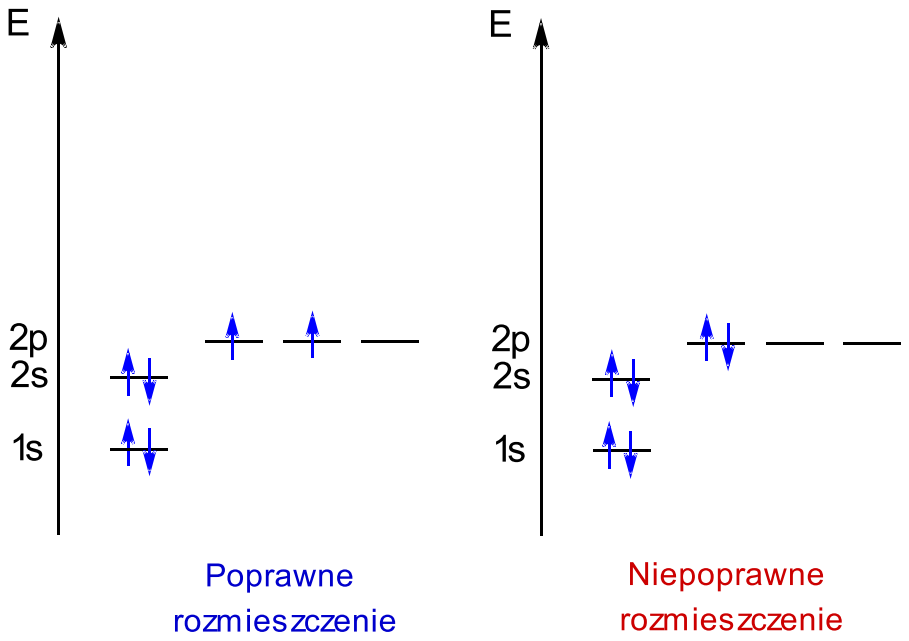


Rys 3. Rozmieszczanie elektronów na powłokach i podpowłokach w stanie podstawowym atomu

Inną ważną regułą jest **reguła Hunda**, która mówi, że w atomie, w celu najbardziej korzystnego energetycznie zapełnienia orbitali, powinno być jak najwięcej elektronów

[1] Problem ten, jako zbyt „matematyczny”, nie będzie dalej rozwijany.
[2] Znaki te nie mają nic wspólnego ze znakami ładunków elektrycznych.

niesparowanych i, dodatkowo, o spinach zgodnych. Dlatego też rozmieszczenie elektronów w atomie węgla będzie takie, jak podano na Rys. 4.



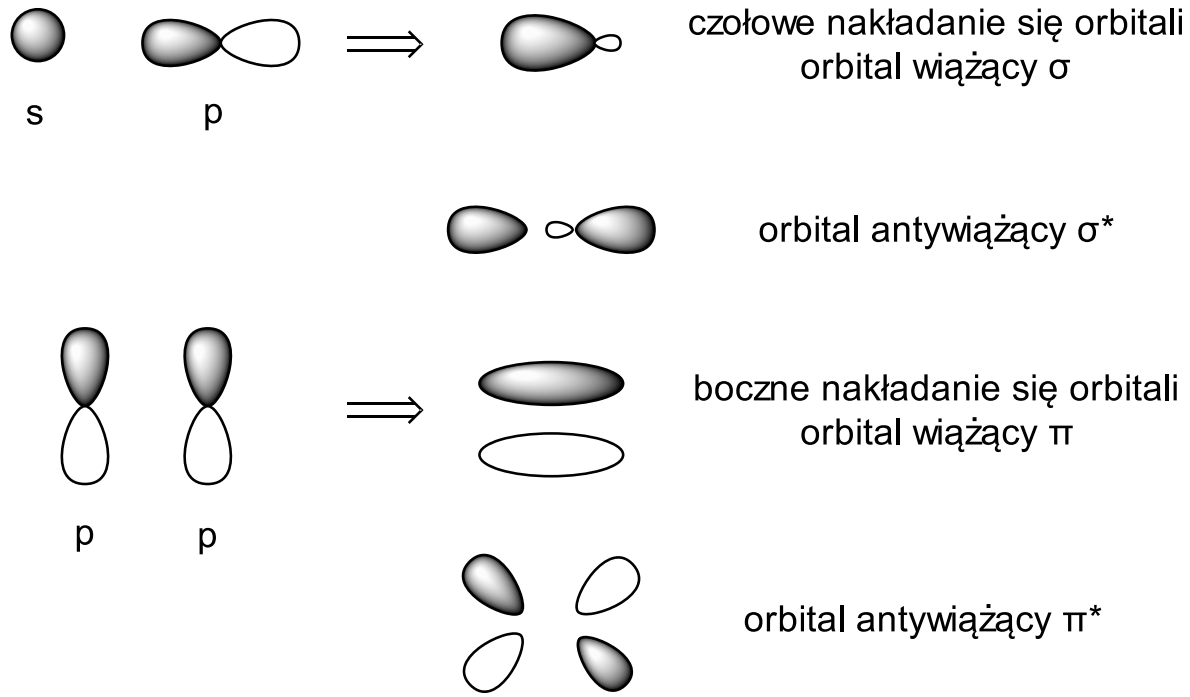
Rys. 4. Poprawne i niepoprawne rozmieszczenie elektronów w atomie węgla w stanie podstawowym

Diagram po lewej stronie przedstawia poprawne rozmieszczenie elektronów na podpowłokach w atomie węgla w stanie podstawowym. Oba orbitale o najniższych energiach (1*s* oraz 2*s*) są zapełnione całkowicie, natomiast elektrony na orbitalu 2*p* są rozmieszczone w ten sposób, aby liczba niesparowanych elektronów była jak największa. Po prawej stronie natomiast jest przedstawiony niepoprawny rozkład elektronów.

Z punktu widzenia reaktywności danego pierwiastka, największą rolę w tworzeniu wiązań odgrywają elektrony z najbardziej zewnętrznej powłoki elektronowej, zwanej **powłoką walencyjną**, a elektrony nazywane są w sposób analogiczny **elektronami walencyjnymi**. Jest to logiczne o tyle, że elektrony na zewnętrznej powłoce elektronowej są najsłabiej związanymi elektronami, co daje możliwość ich wykorzystania do utworzenia wiązań różnego typu z innym atomem (wiązania kowalencyjne niepolarne, wiązania kowalencyjne polarne, wiązania jonowe, wiązania koordynacyjne, tj. typu donor-akceptor, wiązania metaliczne). Utworzenie wiązania pomiędzy dwoma atomami z reguły, aczkolwiek niekoniecznie, wymaga użycia po jednym niesparowanym elektronie z każdego atomu i ich umieszczenia pomiędzy dwoma atomami. Energia stabilizacji wynikająca z uwspólniania elektronów jest siłą napędową tworzenia się wiązania.

Przyjmuje się, że tworzenie wiązania pomiędzy dwoma atomami zachodzi na drodze **nakładania się** dwóch orbitali atomowych, co prowadzi do **utworzenia orbitalu cząsteczkowego**, a właściwie dwóch. Jeden z nich nazywa się orbitalem **wiążącym** i jest odpowiedzialny za stabilizację układu składającego się z dwóch atomów. Drugi natomiast nazywa się orbitalem **antywiążącym** i jest odpowiedzialny za destabilizację układu lub też jego całkowite rozerwanie. Wiążące nakładanie się orbitali atomowych polega na ich zbliżeniu do siebie „częściami" o zgodnych fazach (tj. o tych samych znakach orbitalu, bądź – jak na Rys. 5 – o tych samych kolorach). W ten sposób ładunek elektronowy gromadzony jest w obszarze pomiędzy atomami, niwelując ich odpychanie wskutek odpychania się jąder atomowych, tj. zapobiegając rozerwaniu wiązania. Zbliżenie się orbitali „częściami" o przeciwnych fazach (tj. o różnych kolorach) prowadzi do powstania

orbitalu antywiążącego, który eliminuje ładunek elektronowy z obszaru między dwoma atomami. Sposób, w jaki nakładają się orbitale, zależy od ich kształtu, gdyż orbital *s* ma kształt sfery, a orbital *p* – hantli. Poniżej podane są przykładowe sposoby nakładania się dwóch orbitali.



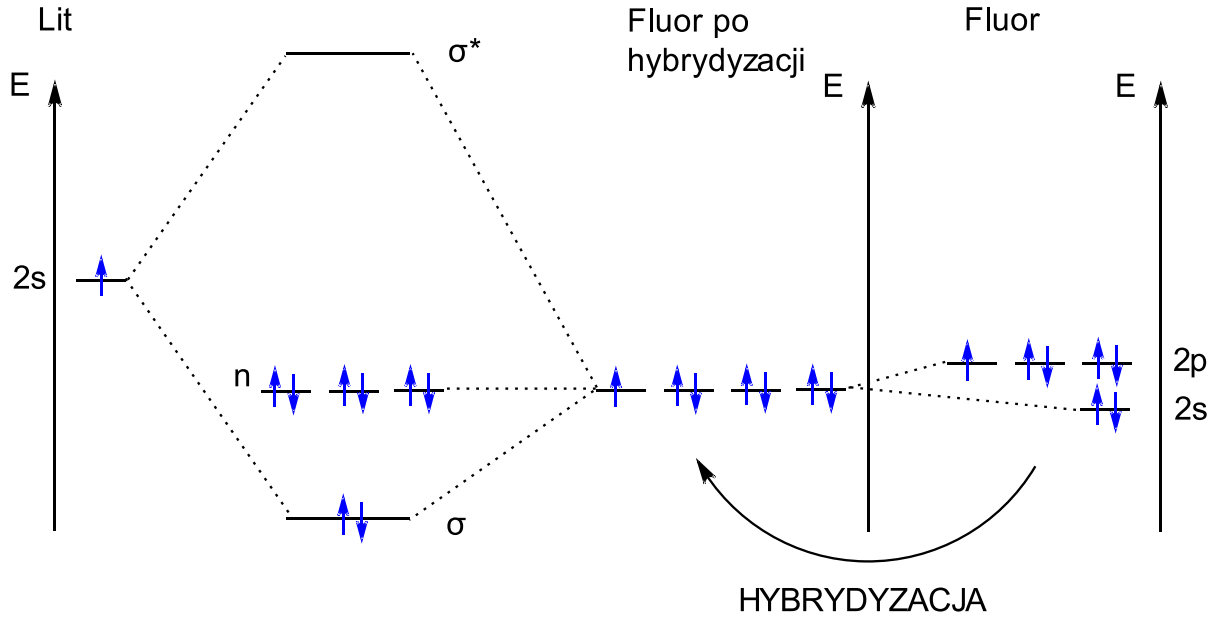
Rys. 5. Sposoby nakładania się orbitali

Mówimy o dwóch sposobach nakładania się orbitali atomowych. Pierwszym z nich jest czołowe (osiowe) nakładanie się orbitali, np. dwóch orbitali *s*, bądź też orbitalu *s* i *p* (jak na Rys. 5), co prowadzi do znaczącego wymieszania się dwóch orbitali, a elektrony znajdują się w przestrzeni pomiędzy dwoma atomami, wzdłuż (wokół) osi, którą można poprowadzić pomiędzy jądrami atomowymi. Ten typ nakładania się skutkuje utworzeniem silnego **wiązania typu σ** (**orbitalu wiążącego typu σ**). W przypadku dwóch orbitali *p* można sobie z kolei wyobrazić dwa sposoby nakładania się orbitali: czołowy, prowadzący do orbitalu σ oraz boczny, gdzie orbitale *p* ułożone są równolegle do siebie, a ich nakładanie się zachodzi poprzez uwspólnianie bocznych fragmentów. W tym drugim przypadku tworzy się orbital wiążący, w którym elektrony znajdują się poza osią łączącą dwa atomy, w przestrzeni pod oraz nad tymi dwoma atomami. Ten typ oddziaływań jest mniej efektywny, a przez to bardziej podatny na zerwanie. Orbital ten zwany jest **orbitalem wiążącym typu π**.

Tworzenie orbitali molekularnych można także przedstawić za pomocą diagramu energetycznego, co zostało pokazane na Rys. 6 na przykładzie tworzenia wiązania pomiędzy atomem fluoru a atomem litu. Zanim dojdzie do tworzenia orbitalu molekularnego atom fluoru musi ulec pewnym przekształceniom, które spowodują, że wszystkie orbitale walencyjne staną się identyczne. Proces ten nazywa się **hybrydyzacją** i polega na „równowagowaniu" orbitali *s* i *p*, co prowadzi do powstania tak zwanych **orbitali zhybrydyzowanych**. Na diagramie energetycznym będzie to oznaczało wyrównanie energii orbitali *s* i *p* oraz utworzenie czterech jednakowych orbitali o tej samej energii. Dopiero taki atom fluoru jest w stanie tworzyć wiązanie (orbital wiążący) z atomem litu. Na diagramie pokazano także, że poziomy energetyczne obu atomów nie są identyczne, co wynika z różnic w budowie i trwałości pojedynczych atomów (orbitale walencyjne

fluoru są na diagramie energetycznym poniżej tych dla litu z uwagi na większy ładunek jądra atomowego).

Uwspólnianie orbitali walencyjnych przez lit i fluor powoduje utworzenie orbitalu wiążącego σ poprzez nałożenie orbitalu 2*s* litu z pojedynczo obsadzonym orbitalem zhybrydyzowanym fluoru. Energia orbitalu σ jest niższa aniżeli energie pojedynczych orbitali dla obu atomów. Oznacza to, że taki układ będzie stabilny, a przez to trwały. Równocześnie z orbitalem wiążącym σ tworzy się **orbital antywiążący σ***, o energii dużo wyższej aniżeli energie poszczególnych orbitali w pojedynczych atomach. Umieszczenie na tym orbitalu obu elektronów spowodowałoby rozpad cząsteczki LiF na atomy. Co więcej, przeniesienie nawet pojedynczego elektronu z orbitalu wiążącego na orbital antywiążący spowodowałoby rozpad wiązania. Wynika to z faktu, że energia stabilizacji wynikająca z umieszczenia jednego elektronu na orbitalu σ jest mniejsza od energii destabilizacji wynikającej z przeniesienia jednego elektronu na orbital σ*.



Rys 6. Tworzenie wiązania pomiędzy atomem fluoru a atomem litu

Na schemacie na Rys. 6 zaznaczono także, co dzieje się z orbitalami obsadzonymi sparowanymi elektronami znajdującymi się na atomie fluoru. Jako że nie biorą one bezpośredniego udziału w tworzeniu orbitali cząsteczkowych, ich energia praktycznie się nie zmienia, a elektrony, które je zajmują, znajdują się w cząsteczce pod postacią **wolnych par elektronowych** na atomie fluoru. Na diagramie energetycznym przypisywana jest im litera *n*, jako że uznawane one są za **orbitale niewiążące**.

Jedna z najbardziej istotnych informacji użyteczna zwłaszcza podczas analizy właściwości wiązań jest również zawarta w układzie okresowym Mendelejewa. Każdy z pierwiastków w stanie wolnym (atomowym) posiada pewną, szczególną dla siebie liczbę elektronów walencyjnych, które może użyć do utworzenia wiązań. Oznacza to, że w związkach każdy z pierwiastków wchodzących w ich skład dąży do uzyskania takiej konfiguracji elektronowej powłoki walencyjnej, która odpowiadałaby najtrwalszej energetycznie konfiguracji elektronowej gazu szlachetnego. Z uwagi na to, że każdy pierwiastek posiada pewną liczbę elektronów walencyjnych, będzie on dążył do uzyskania konfiguracji elektronowej gazu szlachetnego na jeden z dwóch sposobów: oddając albo pozyskując elektrony. Dlatego też wprowadzono pojęcie **elektroujemności**, która określa

zdolność pierwiastka do przyjmowania i stabilizacji dodatkowego elektronu podczas tworzenia wiązania z innym atomem. Każdy z pierwiastków charakteryzuje się swoją własną elektroujemnością, która została przypisana do **skali elektroujemności Paulinga**. W skali tej najmniej elektroujemnym pierwiastkiem spośród pierwiastków posiadających stabilny izotop jest cez (0.79) natomiast najbardziej elektroujemnym jest fluor (3.98). Zbliżanie do siebie atomów znacznie różniących się elektroujemnością (tak jak w opisanym wyżej przypadku LiF) spowoduje utworzenie wiązania, w którym elektrony znajdujące się na orbitalu σ będą znacznie przesunięte w kierunku atomu fluoru jako atomu o wyższej elektroujemności. Może się też okazać, że przesunięcie to będzie na tyle duże, że nastąpi (praktycznie) całkowity przeskok elektronów na fluor, co spowoduje utworzenie anionu fluorkowego oraz kationu pierwiastka mniej elektroujemnego, np. cezu, a samo wiązanie nabędzie cech wiązania jonowego. Atomy, których różnice elektroujemności będą mniejsze, będą tworzyły wiązania kowalencyjne spolaryzowane, w których elektrony będą przesunięte w kierunku bardziej elektroujemnego pierwiastka. To powoduje z kolei powstawanie lokalnego nadmiaru elektronów na jednym końcu wiązania i lokalnego niedoboru elektronów na drugim końcu. Konsekwencją tego jest utworzenie dipolu, który będzie reagował na działające na niego zewnętrzne pole elektryczne pochodzące od otoczenia, np. od innych cząsteczek. Obecność spolaryzowanych wiązań kowalencyjnych w związkach organicznych jest jednym z powodów ich reaktywności.