

kde $m_s = \pm \frac{1}{2}$ je tzv. *spinové kvantové číslo*. S ohľadom na vždy jestvujúci spin elektrónu každá jeho dráha pri obiehaní okolo atómového jadra je teda určená až štyrmi kvantovými číslami: n , l , m a m_s , ktoré splňujú podmienky $0 < n$, $0 \leq l < n$, $-l \leq m \leq l$, $m_s = \pm 1/2$.

17.6. Stavba zložitejších atómov. V predchádzajúcich článkoch sme sa zaoberali len atómom vodíka a iónmi, ktoré sa skladali z jadra s nábojom Ze a z jediného obiehajúceho elektrónu. Keď okolo atómového jadra obiehajú dva elektróny, máme pred sebou známy mechanický problém súčasného pohybu troch telies, ktorý jednoduchými metódami nie je už riešiteľný. Takýmto útvarom je atóm hélia. Pri väčšom počte elektrónov úloha je ešte zložitejšia. Pri používaní fyzikálnych zákonov, predstáv a metód, s ktorými sme sa doteraz oboznámili, nemožno teda deduktívne odvodzovať zloženie elektrónového obalu a vlastnosti zložitejších atómov. Takéto úlohy možno s pozoruhodným úspechom riešiť len na základe princípov a pomocou metód tzv. *vlnovej mechaniky*. Pre túto príčinu v prípade zložitejších atómov obmedzíme sa len na kvalitatívny opis zloženia ich elektrónového obalu, o čom poskytujú cenné informácie najmä chemické vlastnosti prvkov, ďalej ich optické spektrá a v prípade prvkov s väčšími atómovými hmotnosťami aj ich spektrá Röntgenove.

Z periodičnosti chemických vlastností prvkov usúdil Kossel r. 1916, že v atómoch s väčším počtom elektrónov obiehajúcich okolo jadra vždy len ich určitý maximálny počet môže sa pohybovať po dráhach s daným hlavným kvantovým číslom, pričom keď atóm je vo svojom normálnom stave, jeho elektróny sa pohybujú po dráhach, pri ktorých energia atómu ako celku je minimálna. Súbor všetkých elektrónov pohybujúcich sa po jednokvantových dráhach bol nazvaný *K-sférou*, po dvojkvantových dráhach *L-sférou*, po trojkvantových dráhach *M-sférou* atď. Kossel vyslovil tiež predpoklad, že elektrónmi plne obsadená sféra je pevne viazaná na jadro, takže je aj veľmi stabilná. Z toho vyplýva, že prvky, ktorých atómy sa skladajú z jadra a z elektrónov tvoriacich plne obsadené sféry, budú chemicky málo účinné, prípadne nebudú ani schopné sa zlúčovať s inými prvkami. Pretože takýmito prvkami sú tzv. *vzácne plyny* He, Ne, Ar, Kr, X a Rn, ktorých atómové čísla sú 2, 10, 18, 36, 54 a 86, Kossel sa domnieval, že maximálne obsadenie jednotlivých sfér, totožné s počtom prvkov v jednotlivých periódach periodickej sústavy prvkov, je dané číslami

$$K\ 2, L\ 8, M\ 8, N\ 18, O\ 18, P\ 32.$$

Ukázalo sa však, že tieto čísla správne udávajú plné obsadenie len sfér *K* a *L*;

pri ostatných sférach značia len prvý stupeň stabilného obsadenia sféry elektrónmi. Pri sfére M a ďalších plné obsadenie vyžaduje väčší počet elektrónov.

Maximálne obsadenie všetkých sfér elektrónmi správne vyplýva až z *Pauliho princípu*, ktorý ho odvodil nielen zo stavby periodickej sústavy prvkov, ale aj zo zákonitostí pozorovaných v zložení čiarových spektier prvkov, optických aj Röntgenových: *Atóm nemôže obsahovať dva elektróny, ktorých všetky štyri kvantové čísla by boli totožné*. Podľa tohto princípu maximálne obsadenie jednotlivých sfér je dané číslami uvedenými v *tab. 17.1*.

Tabuľka 17.1

Maximálne obsadenie sfér elektrónmi

Sféra	n	l	m	m_s	Počet
K	1	0	0	$\pm 1/2$	2
L	2	0	0	$\pm 1/2$	$2 + 6 = 8 = 2 \cdot 2^2$
		1	1, 0, -1	$\pm 1/2$	
M	3	0	0	$\pm 1/2$	$2 + 6 + 10 = 18 = 2 \cdot 3^2$
		1	1, 0, -1	$\pm 1/2$	
		2	2, 1, 0, -1, -2	$\pm 1/2$	
N	4				$2 + 6 + 10 + 14 = 32 = 2 \cdot 4^2$
..	...	...		...	
	n				$2 \cdot n^2$

Z tejto tabuľky vyplýva, že maximálny počet elektrónov vo sfére určenej hlavným kvantovým číslom n je $2 \cdot n^2$. V jednokvantovej K -sfére môžu byť teda najviac 2 elektróny. Zatiaľ čo okolo jadier vodíkových atómov krúži len jeden elektrón, plné obsadenie K -sféry dvoma elektrónmi je uskutočnené už v atómoch v periodickej sústave po vodíku nasledujúceho prvku, vzácneho plynu hélia 2 He . V atómoch ďalšieho prvku 3 Li tretí elektrón je už v dvojkvantovej sfére L , o čom svedčí veľká podobnosť oblúkového optického spektra tohto prvku a spektra vodíkového. Tretí elektrón atómov lítia v ich normálnom stave sa pohybuje po dráhe $2s$ ($l = 0$), pri ktorej je celková energia atómu menšia, ako v prípade, že by sa tento elektrón pohyboval po dráhe $2p$ ($l = 1$). Pre túto príčinu aj štvrtý elektrón pri prvku 4 Be sa pohybuje po dráhe $2s$.

Obsadzovanie dráhy $2p$ sa začína pri prvku 5 B a je ukončené v atómoch vzácneho plynu 10 Ne . Elektrónový obal atómov tohto prvku sa skladá

z 10 elektrónov, z ktorých 2 tvoria K -sféru a pohybujú sa v nej obidva po dráhach $1s$. Ostatných 8 elektrónov tvorí ukončenú a preto stabilnú L -sféru, pričom 2 z nich sa pohybujú po dráhe $2s$ a 6 po dráhach $2p$.

Obsadzovanie M -sféry, ktorá začína pri alkalickom kove 11 Na, prebieha spočiatku podobne ako obsadzovanie hlbšie položených L -sféry. Od prvku 11 Na až po vzácny plyn 18 Ar obsadzujú sa v nej postupne dráhy $3s$ a $3p$. 8 elektrónov v M -sfére elektrónového obalu atómov argónu predstavuje opäť stabilný celok, a to napriek tomu, že len nimi táto sféra nie je ešte uzavretá. Tým sú vyčerpané prvé tri periódys Mendelejevovej periodickej sústavy.

Štvrtá perióda začína alkalickým kovom 19 K. Podľa chemických vlastností tohto prvku aj podľa vzhľadu jeho oblúkového optického spektra musíme súdiť, že jeho 19. elektrón sa pohybuje už v štvorkvantovej N -sfére, po dráhe $4s$, hoci dráhy $3d$ v M -sfére nie sú ešte vôbec obsadené. Z toho vyplýva, že energia atómu draslíka s 19. elektrónom na dráhe $4s$ je menšia, než keby sa tento elektrón pohyboval po dráhe $3d$. Pri prvku 20 Ca 20-ty elektrón tohto prvku v normálnom stave sa pohybuje tiež po dráhe $4s$ a — ako to vidíme v prehľadnej *tab. 17.2* — až pri prvku 21 Sc sa začínajú obsadzovať dráhy $3d$, ktoré po prvý raz (a tým aj celá M -sféra) sú úplne obsadené pri prvku 29 Cu. Meď nie je však chemicky inertným prvkom, lebo jej atómy majú po jednom elektróne aj v N -sfére. Štvrtá perióda periodickej sústavy prvkov sa končí prvkom 36 Kr, pri ktorom sú v N -sfére úplne obsadené dráhy $4s$ a $4p$.

Piata perióda začína sa alkalickým kovom 37 Rb, ktorého 37. elektrón sa pohybuje po dráhe $5s$ atď. Osobitne treba sa však zmieniť o tzv. *vzácných zeminách*, nazývaných aj *lantanidmi* (57 La až 71 Lu) a patriacich do 6. periódys. Atómy všetkých týchto prvkov majú rovnako obsadenú O -sféru (9 elektrónov) a P -sféru (2 elektróny) a postupne sa v nich obsadzujú dráhy $4f$ v N -sfére. Pretože obsadenie vonkajších sfér, ktoré rozhodujú o chemických vlastnostiach prvkov, je pri týchto prvkoch rovnaké, majú vzácne zeminy prakticky rovnaké chemické vlastnosti a patria preto na to isté miesto v periodickej sústave prvkov. Ten istý jav sa opakuje v siedmej perióde pri rádioaktívnych prvkoch nasledujúcich po prvku 89 Ac, ktoré sa pre túto príčinu nazývajú aj *aktinidmi*.

Podľa práve podaných Kosselových a Pauliho predstáv, zdôvodnených aj výsledkami Rutherfordových a Bohrových prác, atóm sa teda skladá z troch základných častí. Sú to:

1. Jadro atómu. Jeho kladný náboj $+Ze$ určuje poradie prvku v periodickej sústave prvkov a je v ňom sústredená skoro celá hmota atómu. Jadro atómu je zdrojom všetkých tzv. *rádioaktívnych javov* a je v ňom nahromadená aj veľmi značná energia, ktorú sa v posledných rokoch podarilo aj uvoľniť a využiť.

Tabuľka 17.2

Obsadzovanie dráh elektrónového obalu atómov

Z	Prvok	K	L		M			N				O				P			Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
1	H	1																	
2	He	2																	
3	Li	2	1																
4	Be	2	2																
5	B	2	2	1															
6	C	2	2	2															
7	N	2	2	3															
8	O	2	2	4															
9	F	2	2	5															
10	Ne	2	2	6															
11	Na	2	2	6	1														
12	Mg	2	2	6	2														
13	Al	2	2	6	2	1													
14	Si	2	2	6	2	2													
15	P	2	2	6	2	3													
16	S	2	2	6	2	4													
17	Cl	2	2	6	2	5													
18	Ar	2	2	6	2	6													
19	K	2	2	6	2	6		1											
20	Ca	2	2	6	2	6		2											
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2											
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2											
23	V	2	2	6	2	6	3	2											
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1											
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2											
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2											
27	Co	2	2	6	2	6	7	2											
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2											
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1											
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2											
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1										
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2										
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3										
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4										
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5										
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6										
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1							
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2							
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2							
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2							
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1							
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1							
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1							
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1							
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1							
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10									
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1							
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2							

Pokračovanie tabuľky 17.2

Obsadzovanie dráh elektrónového obalu atómov

Z	Prvok	K	L			M			N				O				P			Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
49	In	2	2	6		2	6	10	2	6	10		2	1						
50	Sn	2	2	6		2	6	10	2	6	10		2	2						
51	Sb	2	2	6		2	6	10	2	6	10		2	3						
52	Te	2	2	6		2	6	10	2	6	10		2	4						
53	J	2	2	6		2	6	10	2	6	10		2	5						
54	Xe	2	2	6		2	6	10	2	6	10		2	6						
55	Cs	2	2	6		2	6	10	2	6	10		2	6		1				
56	Ba	2	2	6		2	6	10	2	6	10		2	6		2				
57	La	2	2	6		2	6	10	2	6	10		2	6	1	2				
58	Ce	2	2	6		2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	2				
59	Pr	2	2	6		2	6	10	2	6	10	2	2	6	1	2				
60	Nd	2	2	6		2	6	10	2	6	10	3	2	6	1	2				
61	Pm	2	2	6		2	6	10	2	6	10	4	2	6	1	2				
62	Sm	2	2	6		2	6	10	2	6	10	5	2	6	1	2				
63	Eu	2	2	6		2	6	10	2	6	10	6	2	6	1	2				
64	Gd	2	2	6		2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2				
65	Tb	2	2	6		2	6	10	2	6	10	8	2	6	1	2				
66	Dy	2	2	6		2	6	10	2	6	10	9	2	6	1	2				
67	Ho	2	2	6		2	6	10	2	6	10	10	2	6	1	2				
68	Er	2	2	6		2	6	10	2	6	10	11	2	6	1	2				
69	Tu	2	2	6		2	6	10	2	6	10	12	2	6	1	2				
70	Yb	2	2	6		2	6	10	2	6	10	13	2	6	1	2				
71	Lu	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2				
72	Hf	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	2				
73	Ta	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	2				
74	W	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	2				
75	Re	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	2				
76	Os	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	2				
77	Ir	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	2				
78	Pt	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	8	2				
79	Au	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1				
80	Hg	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2				
81	Tl	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	1			
82	Pb	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2			
83	Bi	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	3			
84	Po	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	4			
85	At	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	5			
86	Rn	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6			
87	Fr	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6		1	
88	Ra	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6		2	
89	Ac	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	1	2	
90	Th	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1	2	6	1	
91	Pa	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	
92	U	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	
93	Np	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	
94	Pu	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6	1	
95	Am	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6	1	
96	Cm	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	

2. Vnútorne elektróny v stabilne obsadených sférach. Tieto elektróny a ich možné dráhy rozhodujú o štruktúre charakteristického čiarového spektra Röntgenovho.

3. Obvodové elektróny vo vonkajšej, úplne (stabilne) ešte neobsadenej sfére. Obvodové elektróny podmieňujú vznik optických spektier prvkov. Pretože rozhodujú aj o ich chemických vlastnostiach, medzi nimi najmä o *mocenstve (valencii)* prvkov, nazývajú sa aj *valenčnými elektrónmi*.

17.7. Niektoré zákonitosti v čiarových optických a röntgenových spektrách. Na doplnenie obsahu predchádzajúceho článku v tomto článku pripomenieme niektoré empiricky zistené zákonitosti v čiarových spektrách optických aj röntgenových, ktoré pre poznanie štruktúry elektrónového obalu jadier atómov mali najväčší význam. Budeme ich hodnotiť už s použitím predstavy o sférach v elektrónovom obale atómových jadier.

Ako sme to už pripomenuli v čl. 17.2, podľa spôsobu budenia pri väčšine prvkov možno rozoznávať optické čiarové spektrá oblúkové a iskrové, pričom je veľmi významné, že oblúkové spektrum určitého prvku sa svojím vzhľadom a štruktúrou veľmi podobá iskrovému spektru prvku s atómovým číslom o jednotku väčším. Napríklad veľmi sú si podobné oblúkové spektrá alkalických kovov a iskrové spektrá kovov alkalických zemín. Obidve sa skladajú z tesných dubletov, usporiadaných do pravidelných sérií.

Pretože neutrálny atóm a jednomocný ión nasledujúceho prvku majú rovnaký počet elektrónov vo vonkajšej sfére, je z uvedeného zrejmé, že oblúkové spektrá sú spektrá neutrálnych atómov, zatiaľ čo spektrá iskrové sú spektrá jednomocných alebo vzácne aj viacmocných iónov.

Prvú zákonitosť v čiarových spektrách našiel — ako už vieme — Balmer r. 1885, ktorý ju vyjadril svojím aj historicky veľmi významným vzorcom 17.3a, určujúcim vlnové dĺžky čiar jeho menom označovanej série, nachádzajúcej sa vo viditeľnej časti spektra vodíkových atómov. Rydberg neskôr ukázal, že vlnopočet každej čiary Balmerovej série, jedinej vtedy známej série, možno vyjadriť v tvare rozdielu konštantného a premenného člena rovnakého tvaru, $\varrho = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$. Keď potom r. 1890 Kayser a Runge

našli série čiar aj v oblúkových spektrách alkalických kovov, zistil Rydberg, že v týchto spektrách vlnopočty čiar tejže série vždy správne vyjadruje vzorec

$$\varrho = \frac{R}{(m+a)^2} - \frac{R}{(n+b)^2} \quad (1)$$

ktorý podobne ako vzorec pre vlnopočty čiar sérií v spektre vodíku má tiež tvar rozdielu dvoch tzv. *termov*, členov rovnakého tvaru.