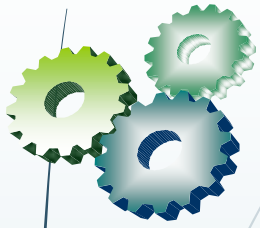
Wykład z Chemii Ogólnej i Nieorganicznej

2.1. 1



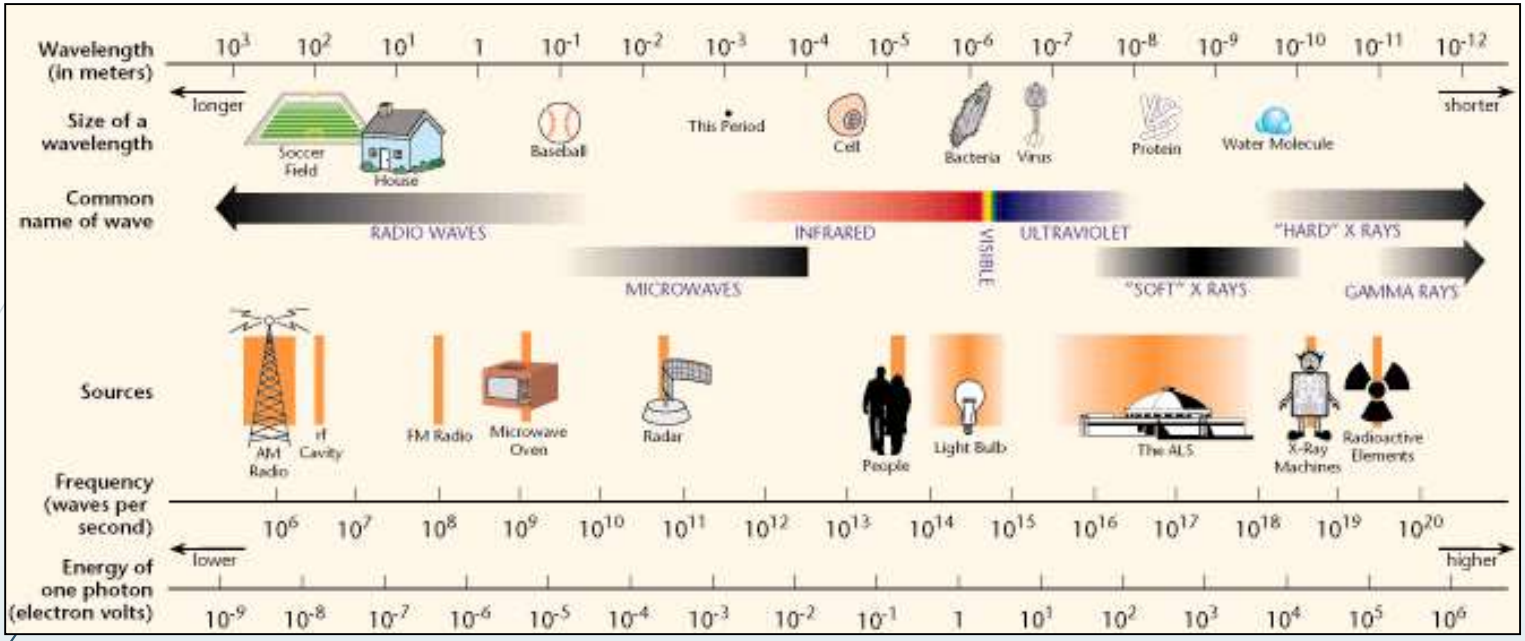
Część 2.
BUDOWA MATERII:
od mikrocząstek do układów (supra) molekularnych

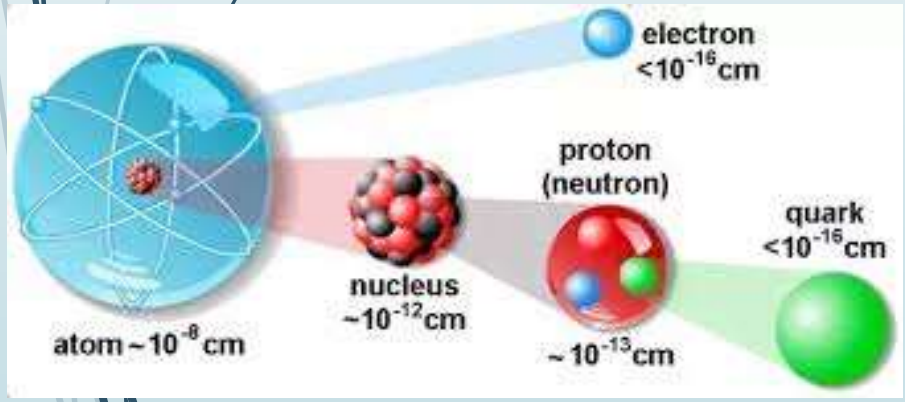
2.1. Dowody na nieciągłość materii oraz istnienia stanów kwantowych
2.2. Modele budowy atomu
2.3. Nowe cechy mikroświata - nowa terminologia
2.4. Współczesne rozumienie budowy atomu
2.5. Budowa cząsteczek
2.6. Wiązania chemiczne i oddziaływania międzycząsteczkowe

Katedra Chemii Fizycznej
Collegium Medicum w Bydgoszczy
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Prof. dr hab. n.chem. Piotr Cysewski
piotr.cysewski@cm.umk.pl
www.chemfiz.cm.umk.pl/dydaktyka

Rozmiary obiektów świata i mikroświata

2.1. 2

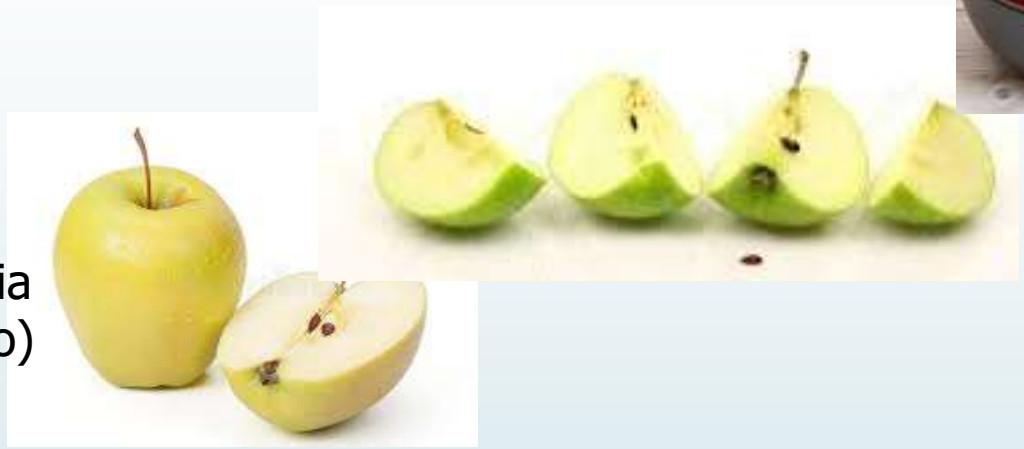




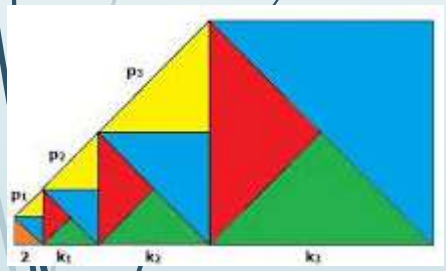
https://www.youtube.com/watch?v=7WhRJV_bAiE

2.1. 3

Ilu krotnie należy pokroić jabłko na pół, aby osiągnąć „drobinę” wielkości atomu?



(przypomnienie pojęcia ciągu geometrycznego)



$$a_n = a_1 \cdot q^{n-1}$$

Zerowy podział → Jabłko o średnicy 10 cm;
Pierwszy podział → połówkę owocu o grubości 5 cm;
Drugi podział → plaster o grubości 2,5 cm itd.

rozmiary atomów są rzędu stumilionowej części centymetra (10^{-8}, czyli 0,000 000 01 cm),

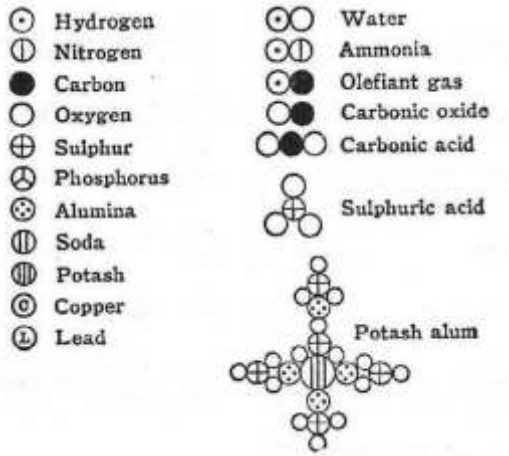
?

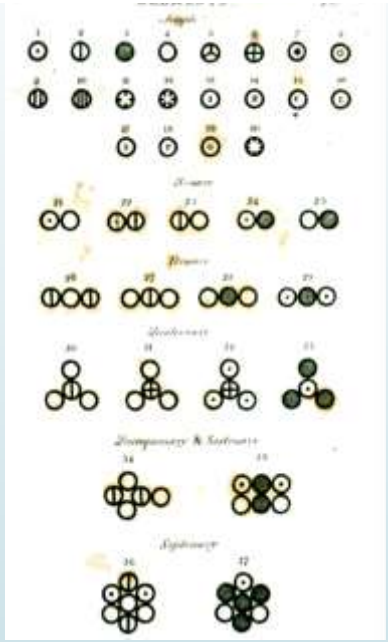
2.1. 5

Teoria atomistyczna Johna Daltona i jej potwierdzenie doświadczalne

1. Cała materia złożona jest z niepodzielnych atomów. Atomy są niezniszczalne i niezmienne (*wykluczało to oczywiście możliwość alchemicznych transmutacji*).
2. Wszystkie atomy danego pierwiastka są jednakowe, czyli mają identyczny kształt, masę i właściwości. Natomiast różne pierwiastki zbudowane są z różnych atomów.
3. W reakcjach chemicznych zmienia się tylko sposób połączenia atomów budujących - w określonych proporcjach - cząsteczki związków chemicznych.

John Dalton
(1766-1844)





Różne atomy i cząsteczki w traktacie Johna Daltona A New System of Chemical Philosophy (1808) – jednej z najstarszych prac naukowych poświęconych atomom
J. Dalton: A New System of Chemical Philosophy, Part 1. London and Manchester: S. Russell, 1808.

Teoria atomistyczna Johna Daltona i jej potwierdzenie doświadczalne

Ruchy Browna

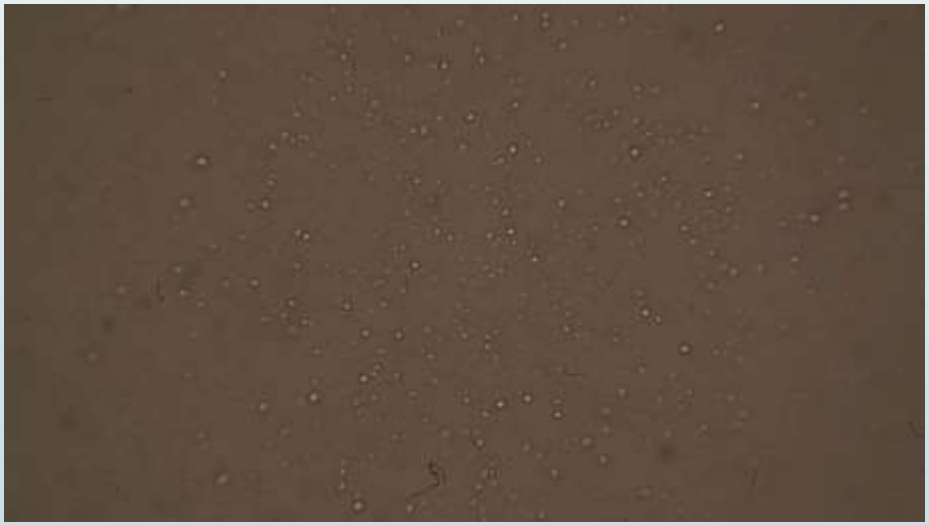
2.1. 6

Fakty doświadczalne mające w przyszłości stanowić dodatkowe potwierdzenie teorii atomów pojawiły się w 1827 roku, gdy botanik Robert Brown odkrył zjawisko spontanicznego chaotycznego ruchu pyłków kwiatowych zawieszonych w wodzie. Zjawisko to zostało potem nazwane ruchami Browna.

Przyjęcie istnienia atomów i cząsteczek o znikomo małych rozmiarach, znajdujących się w ciągłym ruchu oraz oddziałujących na siebie i otoczenie poprzez zderzenia pozwoliło sformułować kinetyczno-molekularną teorię gazów.
Obliczenia oparte tych założeniach okazały się doskonale zgodne z wynikami pomiarów.
Był to mocny argument na rzecz istnienia atomów.

Wyjaśnienie ruchów Browna zasugerował w 1877 roku Joseph Delsaulx, a w 1905 roku Albert Einstein przedstawił jego pełną matematyczną analizę.
Fundamentalny wkład do teorii ruchów Browna wniósł w latach 1906–1917 Marian Smoluchowski (tworząc przy okazji nową gałąź fizyki statystycznej określanej obecnie jako procesy stochastyczne)[28][32].
Analiza Einsteina została potwierdzona eksperymentalnie po raz pierwszy już w 1906 roku przez Theodora Svedberga[28], a Jean Baptiste Perrin wykorzystał teoretyczne prace Einsteina i Smoluchowskiego do eksperymentalnego wyznaczenia mas i „rozmiarów" atomów (1908) potwierdzając ostatecznie teorię Daltona[28][33][34][35].

Ruchy Browna obserwuje się dla mikroskopijnych, mniejszych niż mikrometr, cząstek zawiesiny bez względu na ich rodzaj. Cząsteczki poruszają się ciągle, a ich ruch nie słabnie. Prędkość ruchu jest większa dla mniejszych cząstek i wyższej temperatury.



https://www.youtube.com/watch?v=eP9MM1BhORg

https://pl.wikipedia.org/wiki/Ruchy_Browna

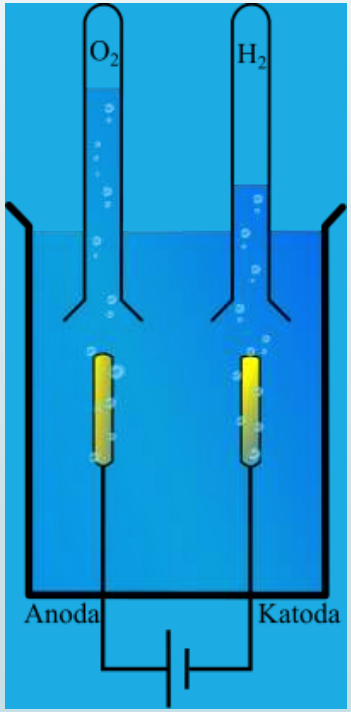
Teoria atomistyczna Johna Daltona i jej potwierdzenie doświadczalne

ogniwa galwaniczne oraz elektroliza

2.1. 7

Podstawowym założeniem teorii atomistycznej była niepodzielność atomu. Niektóre obserwacje zdawały się świadczyć o tym, że atomy mają jakąś wewnętrzną strukturę.

Odkrycie i zastosowanie zjawisk związanych z przepływem prądu w roztworach (ogniwa galwaniczne oraz elektroliza) dowodziły, że atomy mogą przyłączać i tracić ładunki elektryczne.

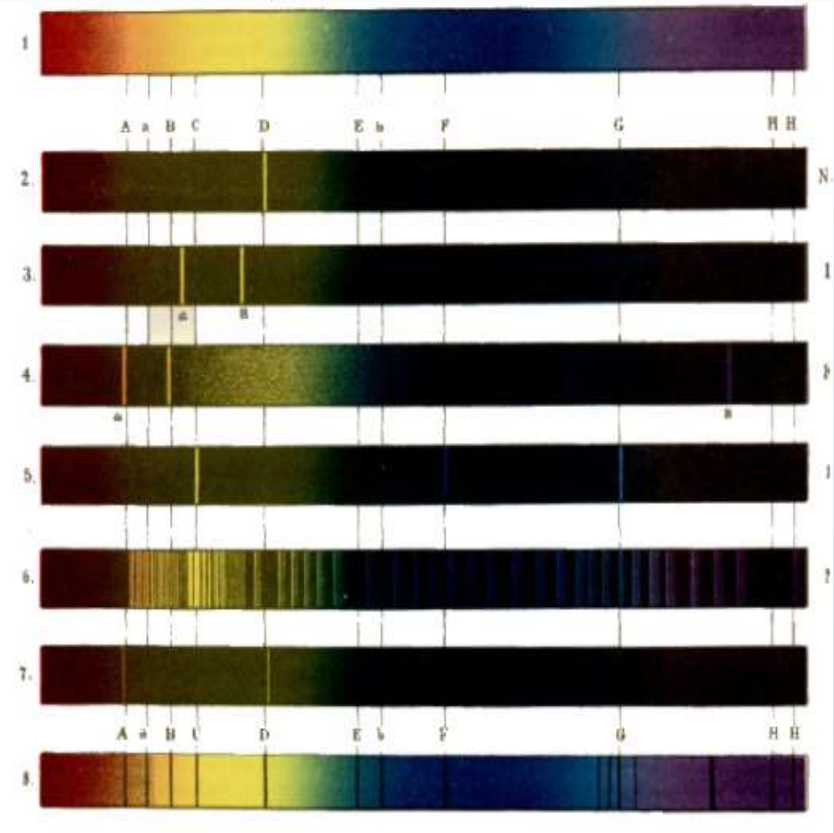


Nazwę elektron wprowadził George Johnstone Stoney w 1891, dla elementarnej jednostki elektryczności ujemnej w procesie elektrolizy.

George Johnstone Stoney

Teoria atomistyczna Johna Daltona i jej potwierdzenie doświadczalne

2.1. 8



1. Widmo ciągłe. 2. Widmo sodu. 3. Widmo litynu 4. Widmo potasu. 5. Widmo wodoru. 6. Widmo azotu. 7. Widmo sodowe odwrócone. 8. Widmo słoneczne.

- Widma atomowe powstające w wyniku emisji światła przez związki chemiczne ogrzewane w płomieniu palnika są charakterystyczne dla każdego pierwiastka.
- Podobieństwa w układzie linii widmowych sugerują istnienie wewnętrznej struktury atomów (co nie powinno być obserwowane, gdyby atomy były jednolicie wypełnione materią).
- Układ okresowy pierwiastków stał się argumentem na rzecz istnienia wewnętrznej struktury atomów. Regularne powtarzanie się pierwiastków o bardzo podobnych właściwościach najłatwiej było wytłumaczyć właśnie podobieństwem budowy ich atomów.

KAMIENIE MILOWE: najważniejsze doświadczenia związane z poznaniem budowy materii

2.1. 9

W 1895 wykazał, że promieniowanie katodowe składa się z ujemnie naładowanych cząstek

a w 1908 obliczył stałą Avogadra i wyjaśnił mechanizm zachodzącej na Słońcu reakcji termojądrowej.

https://www.youtube.com/watch?v=GB86qfad4Ls

Jean Baptiste Perrin

tzw. lampa Crookesa z krzyżem maltańskim. Lampa pokazuje, że promienie katodowe biegną po liniach prostych zatrzymuje je metal, z którego wykonany jest krzyż. Za pomocą magnesu stałego można natomiast odchylać wiązkę promieni, a co za tym idzie obraz krzyża powstały na ekranie pokrytym luminoforem (siarczek cynku). Obraz powstaje w wyniku bombardowania przez rozpędzone w polu elektrycznym elektrony które trafiając w ekran pobudzają go do świecenia, metal z którego jest wykonany krzyż, zatrzymuje owe elektrony stąd jego cień na ekranie. Zasilanie lampy ~ 10kV.

Joseph John Thomson

Thomson jako pierwszy określił jego stałą fizyczną – stosunek e/m.

Aparatura Thompsona do wyznaczenia stosunku ładunku do masy elektronu. Na zewnątrz widoczne uzwojenie elektromagnesu, a pomiędzy nim płytki kondensatora

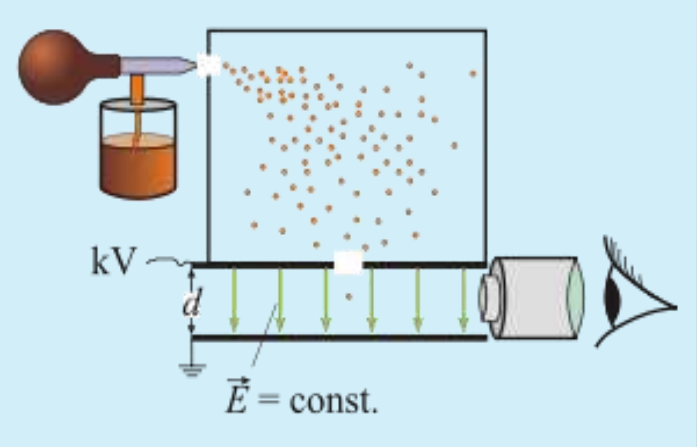
KAMIENIE MILOWE: najważniejsze doświadczenia związane z poznaniem budowy materii

2.1. 10

Wartości masy i ładunku elektronów określił w roku 1909 Robert Millikan. Ładunek okazał się być identycznym z jednostkowym ładunkiem jonów (wyznaczonym podczas elektrolizy), natomiast masa okazała się znikomo mała - równa ok. 1/1840 masy najlżejszego z atomów.

Robert Millikan

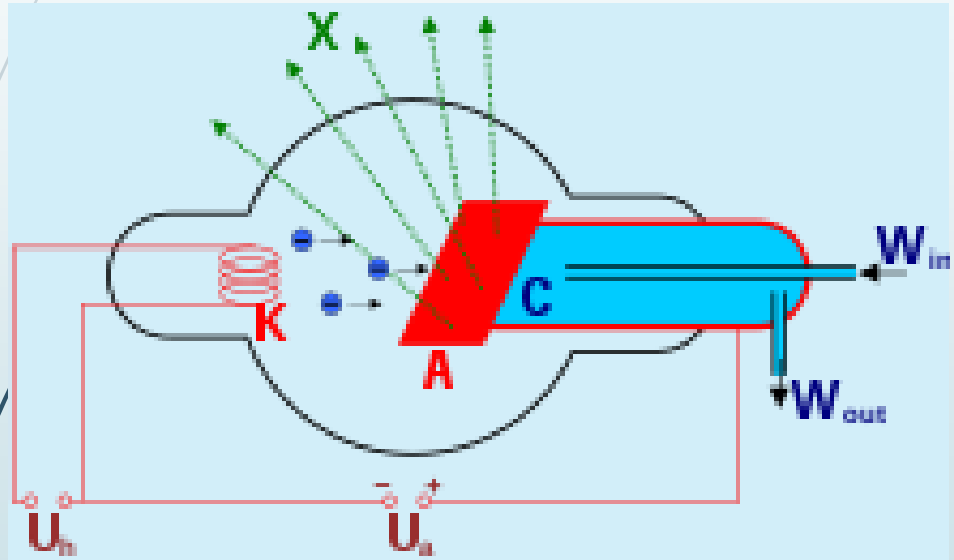
Millikan rozpylał w powietrzu krople oleju, które elektryzowały się podczas rozpylania po czym wpadały do kondensatora, gdzie ich ruch mógł być obserwowany przez mikroskop. Zamknięcie obwodu elektrycznego wytwarzało jednorodne pole elektryczne między poziomymi okładkami kondensatora. Pole to działało dodatkową siłą przeciwstawiającą się opadaniu kropli pod wpływem własnego ciężaru. Obserwowano spadanie kropli przy wyłączonym napięciu i ich ruch w górę przy włączonym. Na podstawie prędkości ruchu kropli możliwe było określenie sił działających na kroplę: grawitacyjnej, elektrycznej i siły oporu, a z nich – wartości ładunku kropli. Opracowując wyniki otrzymane z tego doświadczenia, Millikan stwierdził kwantyzację ładunków kropli.



https://pl.wikipedia.org/wiki/Eksperyment_Millikana

2.1. 11

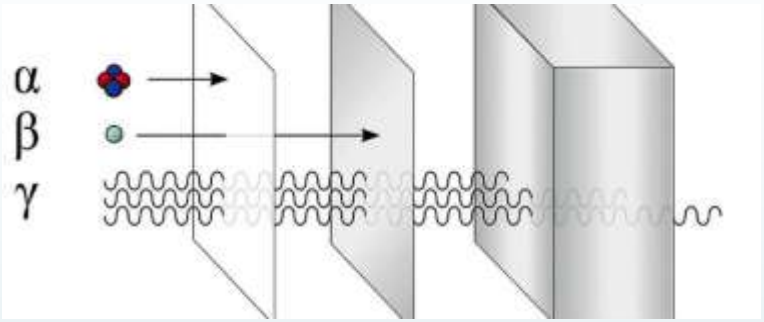
Odkrycie promieniowania rentgenowskiego (Wilhelm Conrad Röntgen, 1895), powstającego w wyniku hamowania rozpędzonego strumienia elektronów w lampie rengenowskiej.



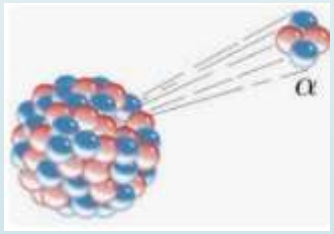
2.1. 12

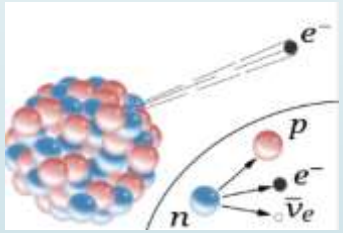
Odkrycie promieni wydzielanych przez uran i jego związki (Antoine Henri Becquerel, 1896).

Fragment kliszy fotograficznej należącej do Becquerela, która została zaciemniona przez promieniowanie jądrowe soli uranu. Cień metalowego krzyża maltańskiego umieszczonego pomiędzy kliszą a solami uranu jest wyraźnie widoczny.



Cząstki alfa są zatrzymywane przez kartkę papieru, cząstki beta przez folię aluminiową, a promienie gamma przechodzą nawet przez grube płyty ołowiane.





Henri Becquerel

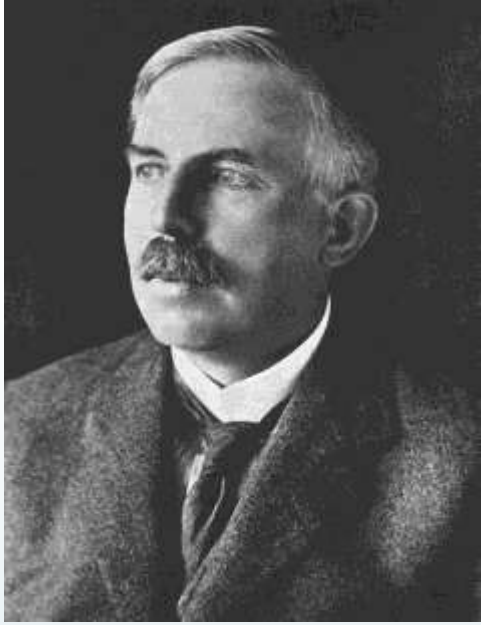
To osiągnięcie zainteresowało skromną doktorantkę z Polski, która wraz z mężem stwierdziła, że również tor wysyła promienie, a w rudzie uranowej odkryła dwa pierwiastki o podobnych własnościach (polon i rad, 1898).

Maria Curie-Skłodowska

2.1. 13

Doświadczenie Geiger i Marsden teoria „ciastowa" Rutherforda

1909: wiadomo było, że atomy są elektrycznie obojętne oraz zawierają elektrony – muszą zatem mieć dodatnie ładunki. Jak te elementy są one jednak rozmieszczone?
Geiger i Marsden: obserwowali wysokie wartości kątów rozproszenia wiązek alfa
1911-1912: Rutherford rozwinął teorię budowy atomu
1913: Geiger i Marsden potwierdzili ją doświadczalnie



Ernst Rutherford

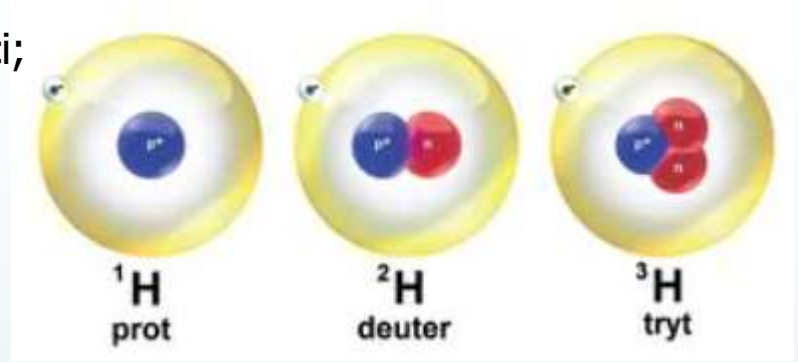
Folia złota (Z=79, n=5,9×10^{28} atomów/ m^3) o grubości 1 mm została użyta do przetestowania modelu jądrowego Rutherforda przez rozproszenie cząstek o energii kinetycznej 5 MeV. Na podstawie modelu zmierzono frakcję cząstek rozproszonych pod kątami q = 90° i porównano z przewidywaniami teoretycznymi.

https://youtu.be/IQ1h_gdVlHg

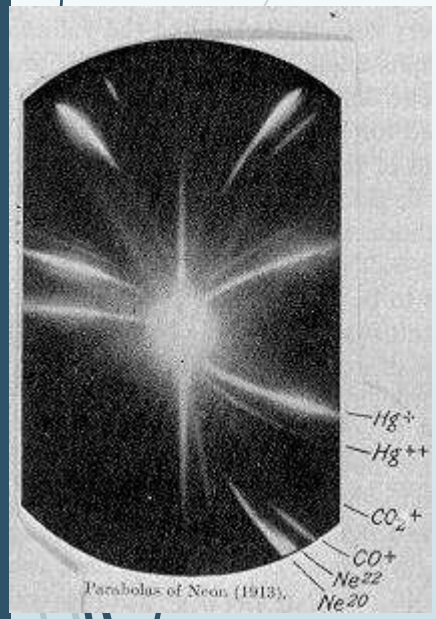
2.1. 14

Odkrycie zjawiska izotropii

wiąże się z odkryciem promieniotwórczości; termin „izotopy” wprowadził F. Soddy, natomiast istnienie izotopów stwierdził doświadczalnie J.J. Thomson (1913).



Współcześnie znanych jest 114 pierwiastków i ponad 3000 ich izotopów



Zdjęcie płyty fotograficznej, na której w 1913 r. podczas badań nad budową lampy wyładowczej, J. J. Thomson zarejestrował ślady odchylonych w polu magnetycznym i elektrycznym izotopów zjonizowanego neonu ^{20}Ne i ^{22}Ne.

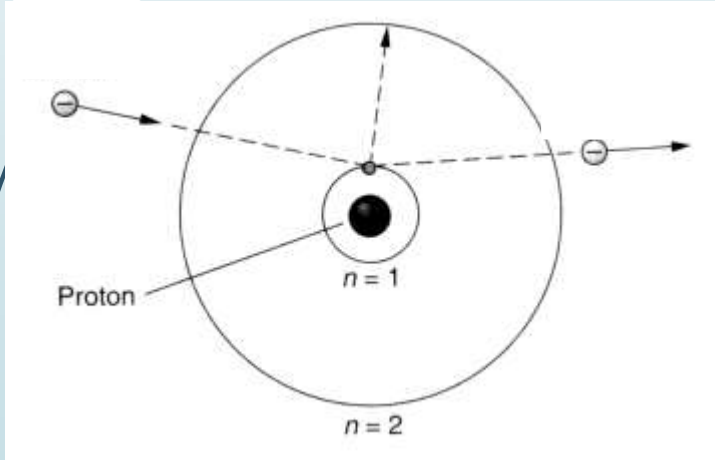
Hipoteza izotopów, po doświadczalnym potwierdzeniu (spektrograf masowy, 1911 r.), pozwoliła również wyjaśnić ułamkowe wartości mas atomowych niektórych pierwiastków - większość z nich jest mieszaniną wielu izotopów, a masa atomowa to średnia ważona mas wszystkich z nich.

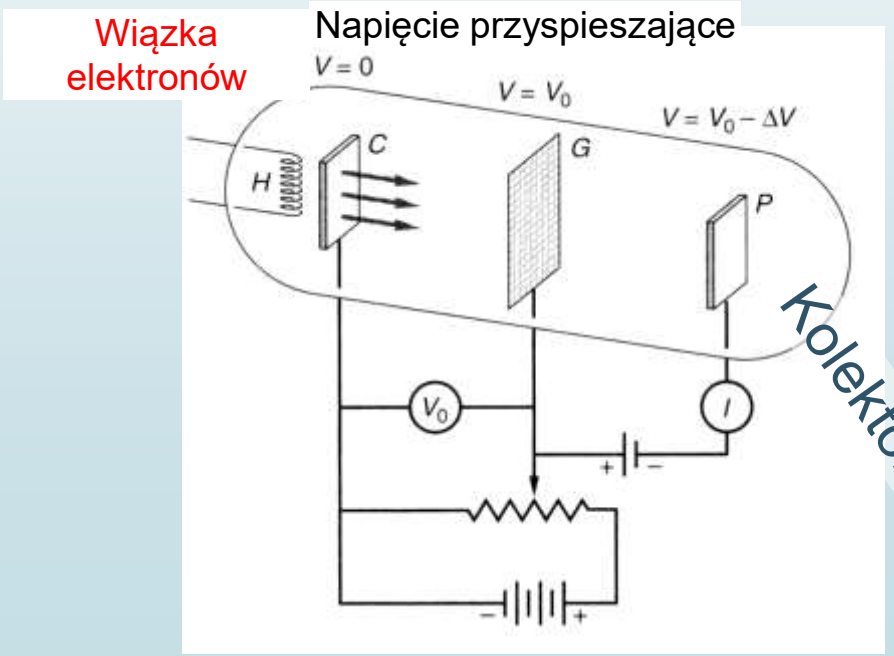
Replika spektrometru masowego J.J. Thompsona z 1911 r.

2.1. 15

Doświadczenie Franck'a-Hertz'a

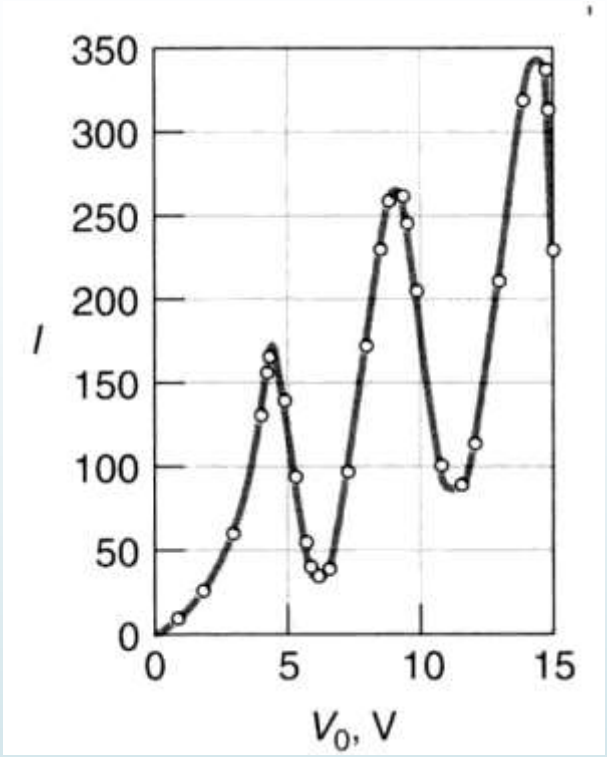
W 1914, Franck oraz Hertz bezpośrednio dokonali pomiaru energii kwantyzacji atomów poprzez nieelastyczne rozproszenie wiązki elektronów. Istotą doświadczenia był pomiar prądu wiązki elektronów (I) w funkcji rosnącego napięcia przyspieszającego (V) wewnątrz szklanej tuby wypełnionej parami rtęci (przejście 5 eV).

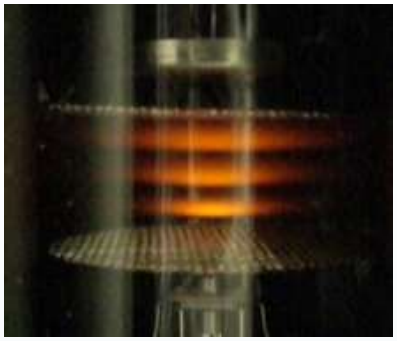




2.1. 16

Doświadczenie Franck'a-Hertz'a





Eksperyment Francka-Hertza z gazem neonowym: 3 świecące obszary

Zależność prądu anodowego od napięcia przyspieszającego

4eV: e⁻ E_K = 4 eV:

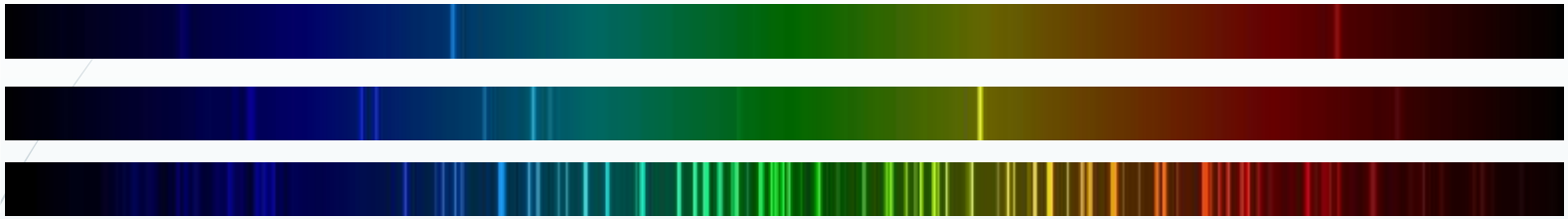
5eV: e⁻ Hg atom Hg do emisji e⁻ ,
E_K = 5eV - 5eV (wzbudzenie Hg) = 0 eV,
e⁻

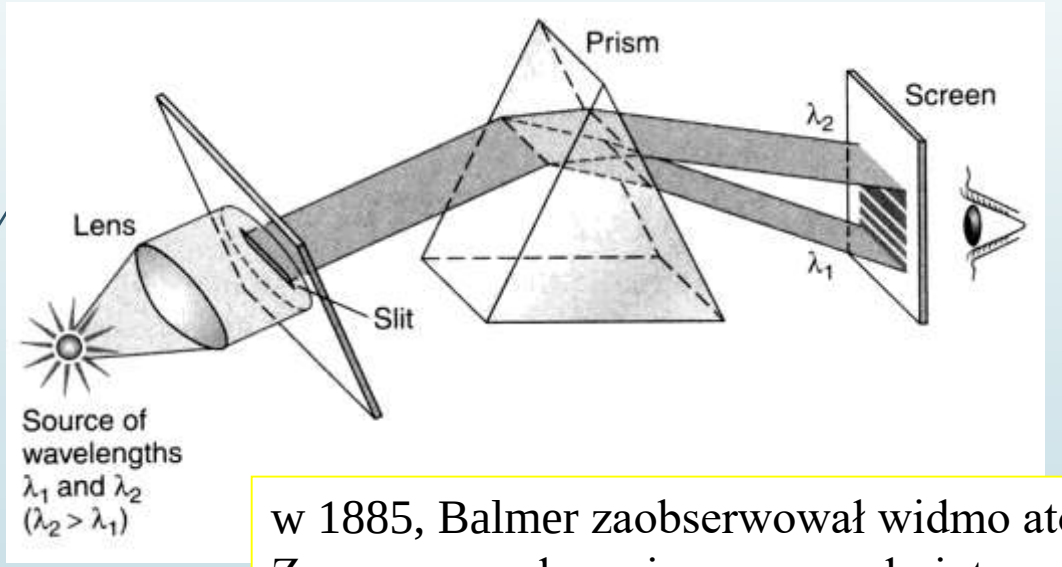
6eV: e⁻ atomy Hg atom E_k = 6eV - 5eV = 1 eV,

10eV: e⁻ Hg, E_k = 10eV - 2(5eV) = 0 eV,
e⁻

2.1. 17

Atomowe widma emisyjno-absorpcyjne





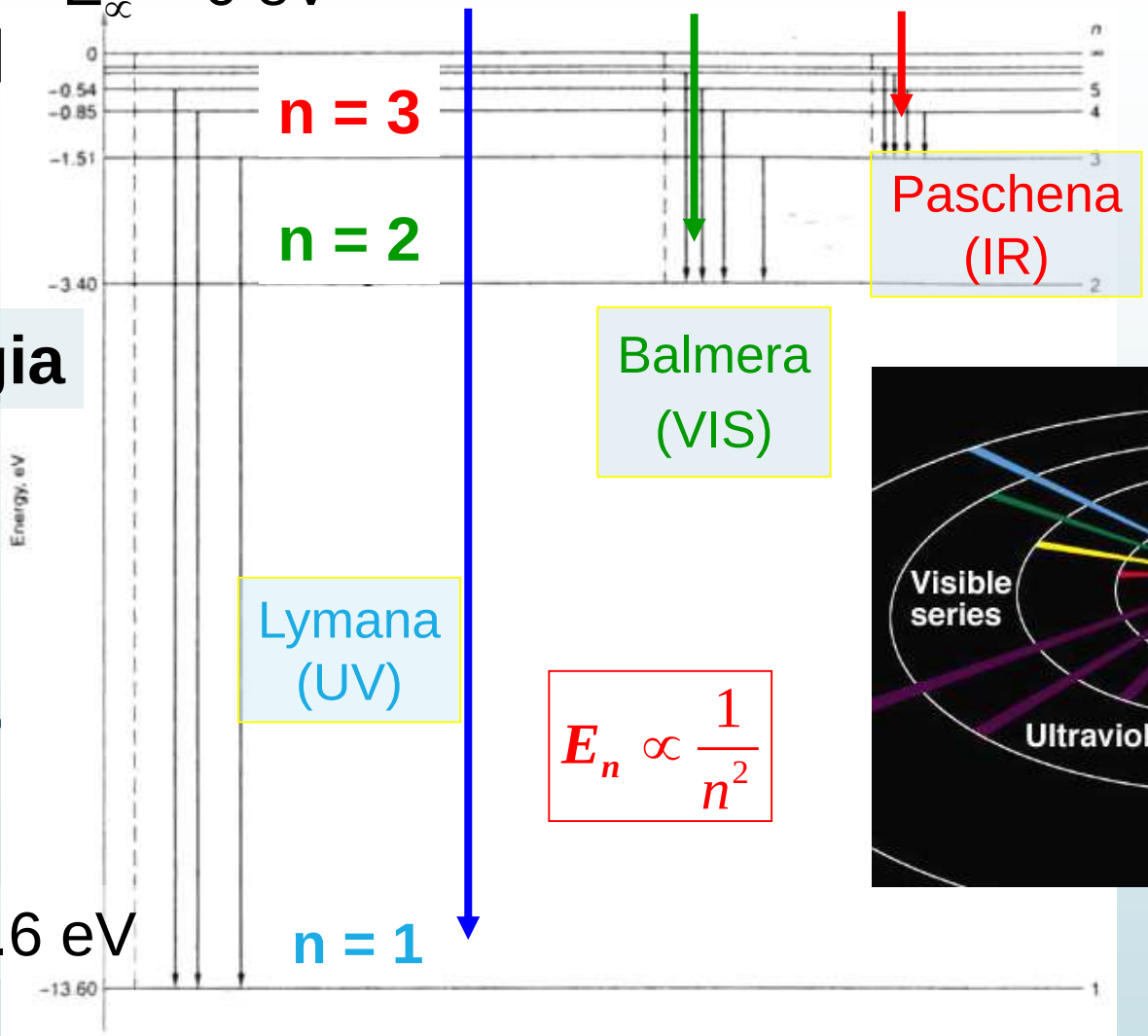
w 1885, Balmer zaobserwował widmo atomu wodoru. Zaproponował empiryczne reguły interpretacji obserwowanych długości fal, Rydberg uogólnił na przypadek wszystkich atomów jedno-elektronowych

Obserwowane widmo atomowe wodoru

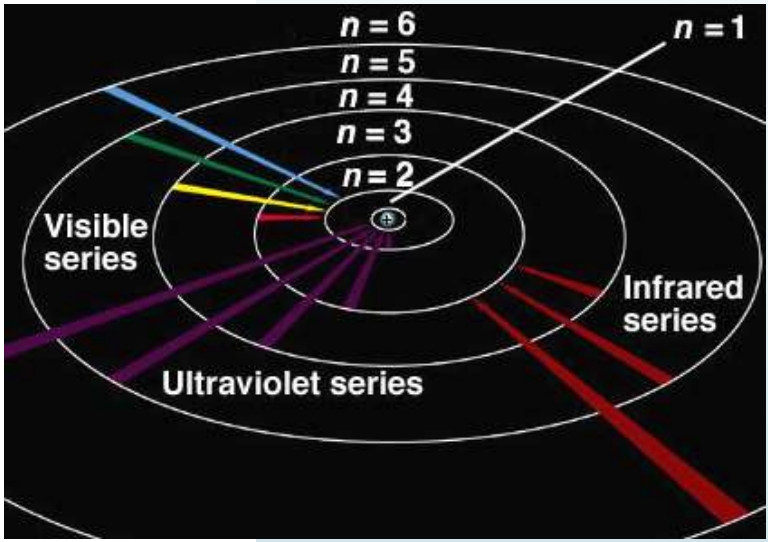
2.1. 18

$E_\infty = 0$ eV

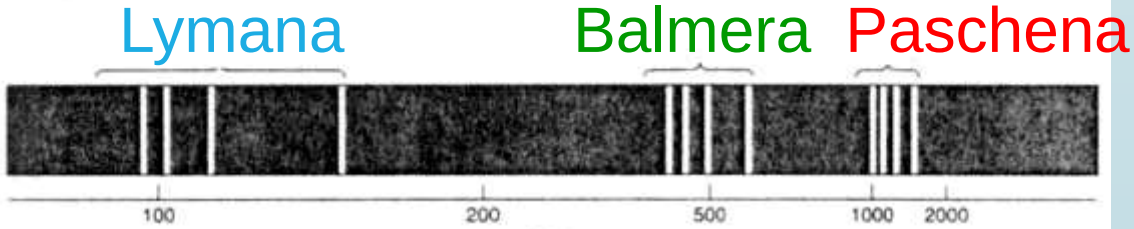
Energia



$$E_n \propto \frac{1}{n^2}$$



$E_1 = -13.6$ eV



Przykładowe widmo

Promieniowanie termiczne

2.1. 20

Promieniowanie termiczne

2.1. 21

promieniowanie cieplne, promieniowanie termiczne, promieniowanie temperaturowe – to promieniowanie elektromagnetyczne o widmie ciągłym, emitowane przez każde ciało mające temperaturę wyższą od zera bezwzględnego;

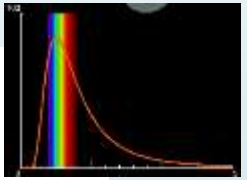
ENCYKLOPEDIA PWN

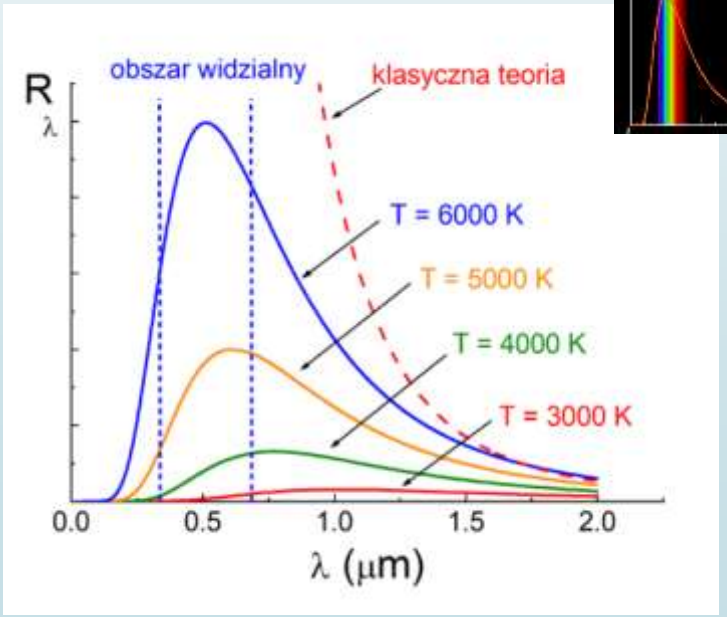
https://youtu.be/84kRlFDo7YU

https://youtu.be/E3WYCq9FSqo

Ciało doskonale czarne

ciało doskonale czarne, ciało całkowicie pochłaniające padające nań promieniowanie niezależnie od długości (częst.) fali, czyli o zdolności absorpcyjnej równej jedności w całym zakresie długości fal.





Promieniowania ciała doskonale czarnego

2.1. 22

- Gorące ciało emituje promieniowanie elektromagnetyczne
- Ze wzrostem temperatury obserwuje się wzrost natężenia krótszych fal
- Zachowanie to opisuje prawo empiryczne PRAWO WIENA:

https://youtu.be/Psvo_XEc784

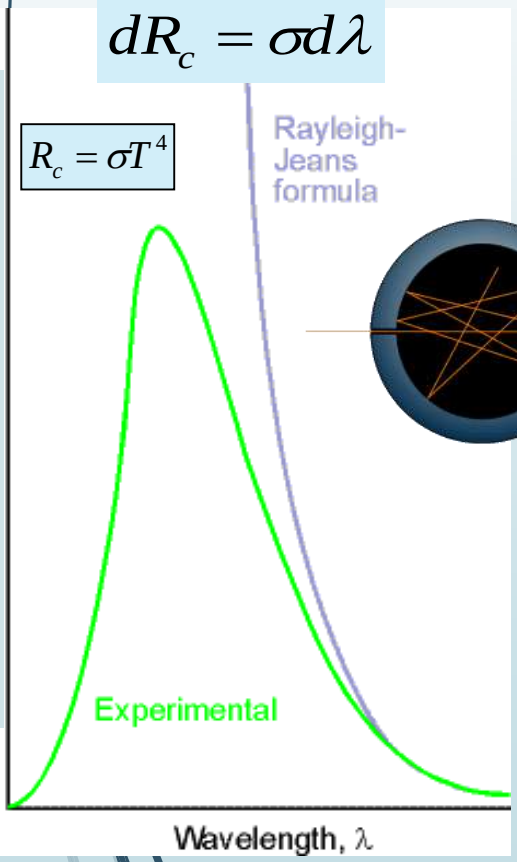
Interpretacja w oparciu o mechanikę klasyczną nie jest możliwa: katastrofa nadfioletowa

$$\lambda_{max} T = 2898\ \mu m \cdot K$$

całkowitej zdolność emisyjna

$$dR_c = \sigma d\lambda$$

$$R_c = \sigma T^4$$



PRAWO PLANCKA

równanie opisujące kształt widm promieniowania ciała doskonale czarnego wyprowadził Planck (1900) wprowadzając pojęcie *kwantu energii* . Planck przyjął minimalną zmianę energii oscylatora emitującego falę, którą nazwał kwantem energii:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

← początek teorii kwantów

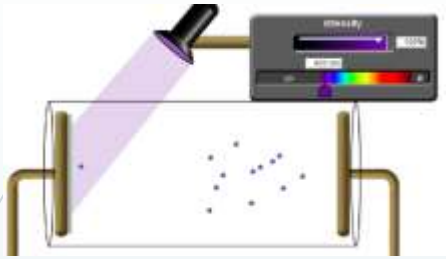
stała Plancka

$$h = 6{,}6253 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s$$

Efekt fotoelektryczny

2.1. 23

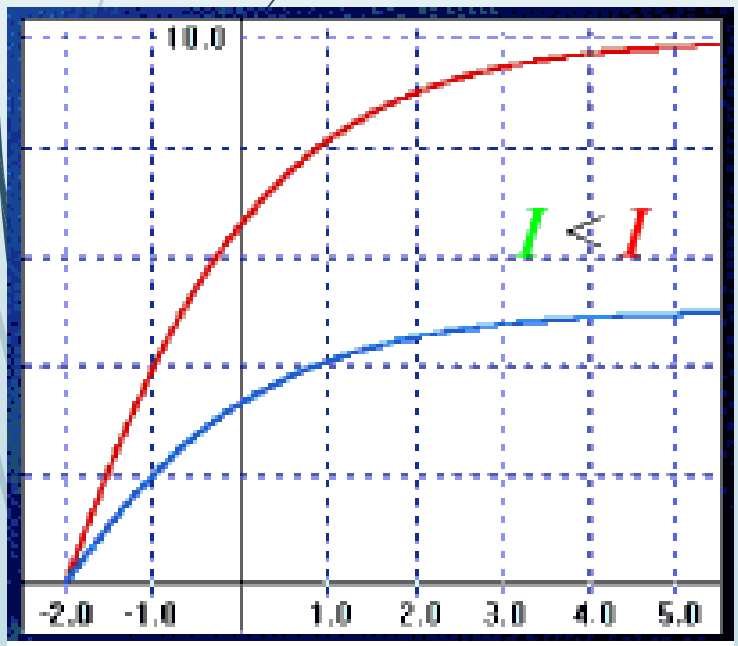
efekt polegający na wywołaniu przepływu prądu elektrycznego pod wpływem padającego promieniowania elektromagnetycznego.



Zależność prądu fotoelektrycznego od częstotliwości promieniowania

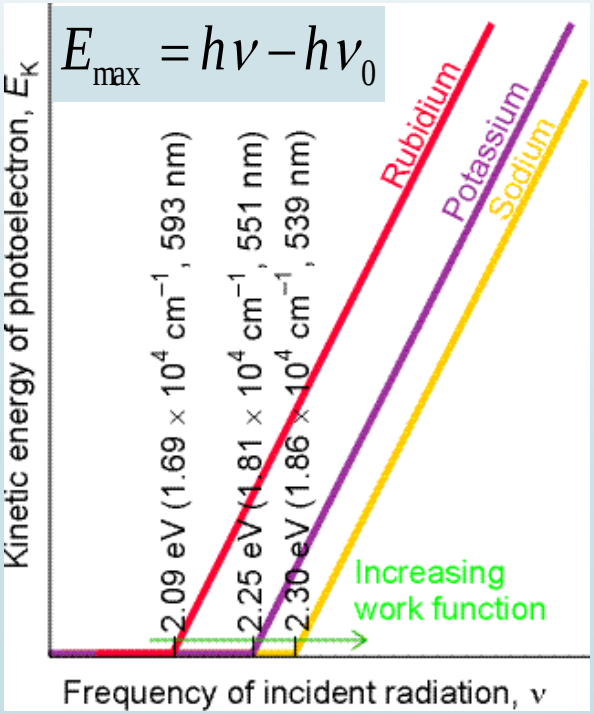
- stosując światło o różnych częstościach stwierdzono zależność E_{max} od długości fali
- Promieniowanie od częstotliwości mniejszej od progowej nie wywołuje efektu fotoelektrycznego. Progowa częstotliwość promieniowania zależy od rodzaju naświetlanej substancji.

zależność natężenia prądu od przyłożonego napięcia dowodzi, że ujemne napięcie zatrzymujące elektrony nie zależy od natężenia światła:



$$W = h\nu_0$$

$$h\nu = W + E_{max}$$



Efekt fotoelektryczny cechy kwantowe materii

2.1. 24

1. Dla odpowiednio dużego natężenia oświetlenia fale elekromagnetyczna o dowolnej długości powinna wywołać fotoefekt
   – ta klasyczna własność nie jest obserwowana
2. Maksymalna energia kinetyczna elektronów powinna zależeć jedynie od natężenia oświetlenia, a nie od częstotliwości padającej fali
   – ta klasyczna własność nie jest obserwowana
3. Aby elektron mógł opuścić metal należy dostarczyć pewną minimalną wartość energii, którą nazywamy **pracą wyjścia**. Energia ta może być uzyskana np. poprzez absorpcję energii fali elektromagnetycznej. Dla większości metali wartość pracy wyjścia jest bliska 4eV.

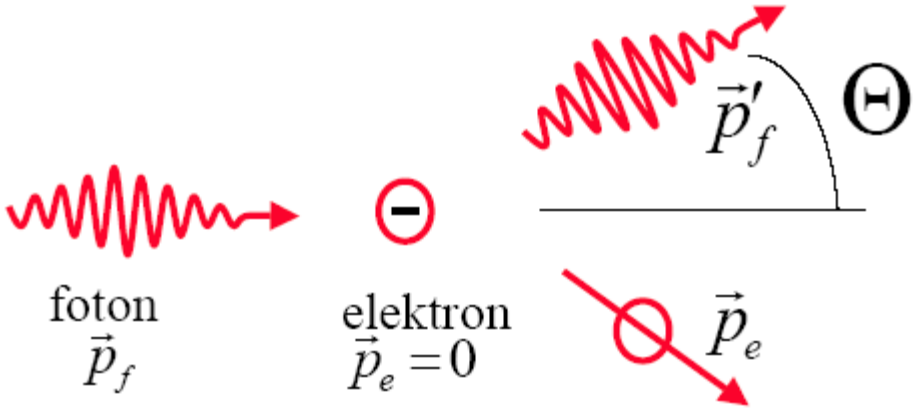
$$W = h\nu_0 \qquad h\nu = W + E_{\max}$$

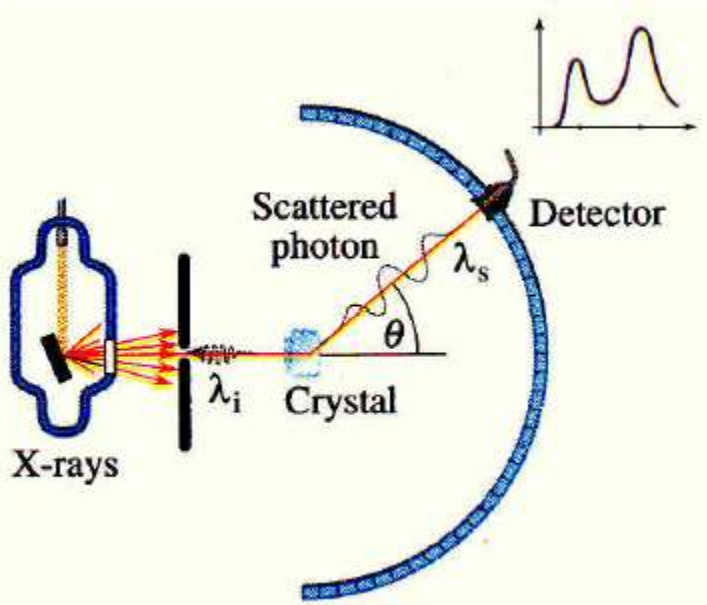
Założenie Einsteina: • Fala elektromagnetyczna o częstotliwości v jest strumieniem cząstek (fotonów) o energii $E=h\nu$. • Jeżeli energia ta jest większa od pracy wyjścia A, elektron może opuścić powierzchnię katody i w układzie płynie fotoprąd. •Wraz ze wzrostem oświetlenia powierzchni katody rośnie ilość elektronów emitowanych z powierzchni, a tym samym wartość fotoprądu nasycenia • Różnicę energii pomiędzy energią fotonu a pracą wyjścia elektron unosi w postaci jego energii kinetycznej.

Efekt Comptona

2.1. 25

Efektem Comptona nazywamy zmianę długości fali elektromagnetycznej w wyniku rozpraszania jej na swobodnych elektronach





- Zderzenia fotonów o pędzie p_f i energii $E=hc/\lambda$ ze spoczywającymi elektronami.
- Elektron uzyskuje pęd p_e, a pęd fotonu maleje do wartości p_f'.
- Długość rozpraszanej fali elektromagnetycznej zwiększa się do wartości $\lambda'=h/p_f'$.
- Kierunek propagacji fali ulega zmianie o kąt θ. Zmiana długości fali jest tym większa, im większy jest kąt rozproszenia. Zależność zmiany długości fali od kąta rozpraszania wyznaczyć można wykorzystując prawa zachowania pędu i energii.

Dyfrakcja elektronu

2.1. 26

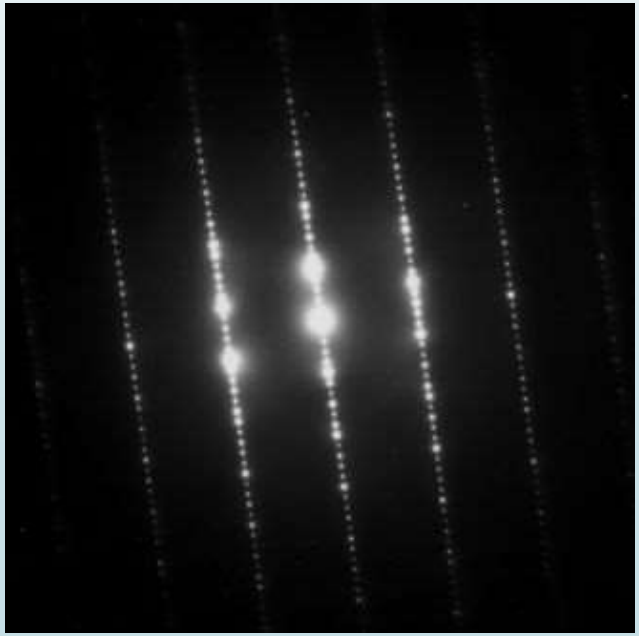
1. Zjawisko dowodzące falowej natury elektronów.
2. Ujemnie naładowane elektrony są rozpraszane na gęstościach elektronowych atomów w kryształach.
3. Aktywne w tym zakresie są zarówno dodatnio naładowane jądra atomowe, jak i ujemnie naładowanej chmury elektronowej.
4. Periodyczność uporządkowania struktur ciała stałego działa jak siatka dyfrakcyjna, dając wzmocnione sygnały w wyszczególnionych kierunkach.
5. Na podstawie uzyskanego wzoru dyfrakcyjnego, możliwe jest odtworzenie struktury kryształu - analogicznie do dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego i dyfrakcji neutronów.

Zjawisko dyfrakcji fal

https://youtu.be/ML_32yLSLaQ

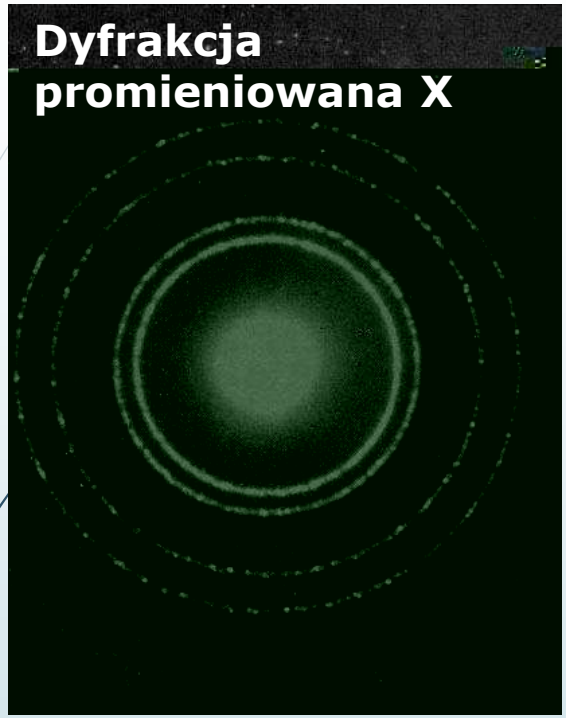
Lester Germer
Clinton Davisson

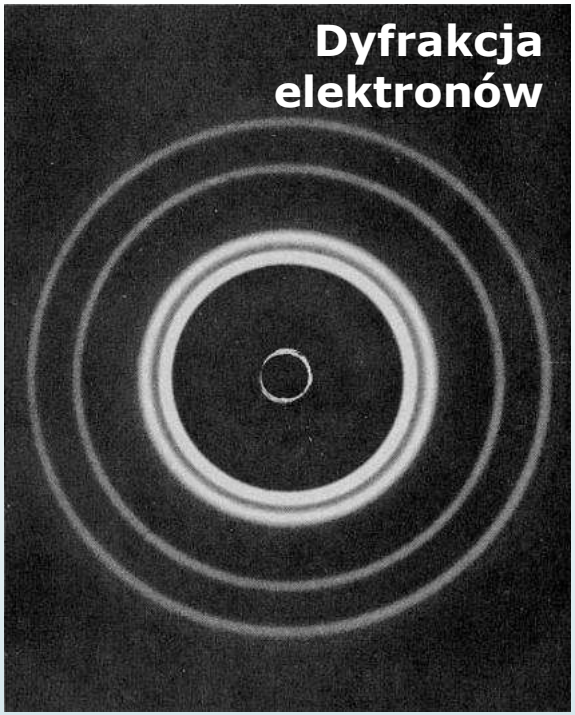
Odkrywcy:
George Thomson i Andrew Reid przepuścili wiązkę elektronów przez cienką warstwę celuloidu i zaobserwowali pierścienie interferencyjne [G.P. Thomson, A. Reid, Diffraction of Cathode Rays by a Thin Film, „Nature", 119 (3007), 1927, s. 890–890, DOI: 10.1038/119890a0]. Clinton Joseph Davisson i Lester Halbert Germer przepuścili wiązkę elektronów przez monokryształ niklu obserwując wzór dyfrakcyjny.
[C. Davisson, L.H. Germer, Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel, „Physical Review", 30 (6), 1927, s. 705–740, DOI: 10.1103/PhysRev.30.705]
W 1937 r. Thomson i Davisson podzielili się Nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki.



https://pl.wikipedia.org/wiki/Dyfrakcja_elektron%C3%B3w

Dyfrakcja na polikrystalicznej folii aluminiowej.





Wzory dyfrakcyjne są podobne, gdyż długości fal wiązki elektronów oraz promieniowania X są zbliżone

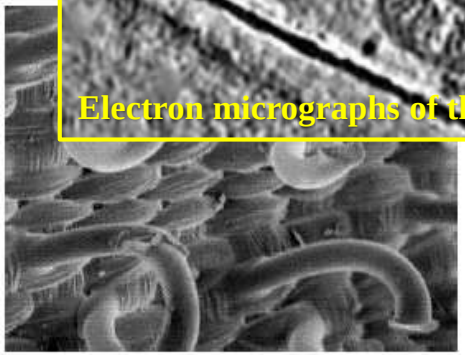
Każdej poruszającej się cząstce materialnej można przypisać falę materii, której długość jest określona wzorem de Broglie'a.

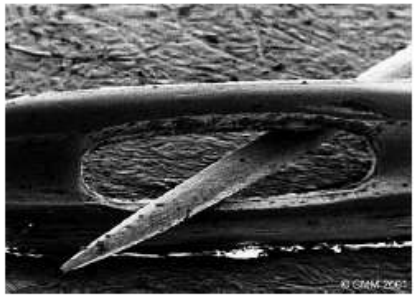
$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

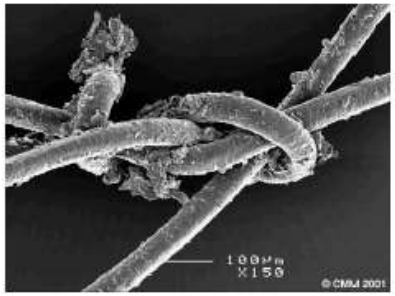
Mikroskop elektronowy

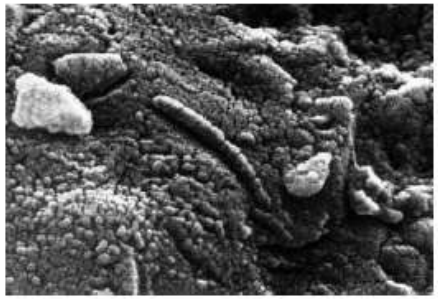
W każdym mikroskopie maksymalna rozdzielczość mikroskopu jest limitowana przez długość fali. W mikroskopie elektronowym wykorzystuje się falową naturę elektronów do celów praktycznych. Długość fali elektronów jest tysiące razy mniejsza od długości fali światła widzialnego. Dzięki temu pozwala on na obserwację szczegółów, które w mikroskopie optycznym są niewidoczne.

Electron micrographs of the spike protein of Sars-CoV-2









PRZYCZYNY NIEPOWODZEŃ TEORII BOHRA

Dualizm korpuskularno-falowy

hipoteza L. de Broglie'a (1924 r), przypisująca elektronom (cząstkom) właściwości falowe, została potwierdzona doświadczalnie:
C. Davisson i L. Germer (1927 r) uzyskali dla wiązki elektronów typowy obraz dyfrakcyjny, podobny do tego, jaki otrzymuje się w przypadku fal rentgenowskich.

Nie tylko elektrony, ale i inne mikrocząstki, mają podwójną naturę, czyli posiadają zarówno cechy korpuskularne, jak i falowe. Interpretacja natury światła lub cząstek elementarnych zależy od rodzaju obserwacji, z jaką mamy do czynienia. Cząstki elementarne w jednych doświadczeniach mogą zachowywać się jak fale, a w innych jak korpuskuły.
Ruch cząstki elementarnej o masie m związany jest z rozchodzeniem się fali, której długość jest tym mniejsza, im większa jest masa i prędkość danej cząstki

Długość fali λ, cząstki poruszającej się z szybkością v, τ - okres

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$E\tau = h$$

$$p\lambda = h$$

2.1. 30

Przykład:

Oblicz długość fali de Broglie dla elektronu oraz protonu?

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$m = 9{,}1 \times 10^{-28}\, g = 9{,}1 \times 10^{-31}\, kg$$

$$v = (0{,}01)(3{,}0 \times 10^{8}\, m/s) = 3{,}0 \times 10^{6}\, m/s$$

$$h = 6{,}6 \times 10^{-34}\, Js$$

$$\lambda = 2{,}4 \times 10^{-10}\, m$$

Przykłady:

2.1. 31

Jaka jest długość fali 50 kg worka poruszającego się z prędkością 100 m/s?

$$\lambda = \frac{6.62 \cdot 10^{-34}\ Js}{50 \cdot 100\ \ kgm\ /\ s} \approx 1.2 \cdot 10^{-33}\ m\ \ !!$$

Jaka jest długość fali de Broglie'a ziarnka grochu o wadze 1g toczącego się z prędkością 1 cm/s?

około $6.7 \times 10^{-29}\ m$

Długość fali elektronu poruszającego się z prędkością 100 m/s

$v \approx 7.1 \bullet 10^{-6}$ m

Długość fal materii jest niewielka, dlatego nie mogą one być wykrywane w doświadczeniach makroskopowych. W tych przypadkach materia wykazuje swoje własności klasyczne.