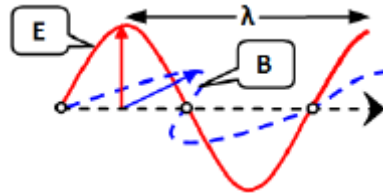


**ΧΡΙΣΤΟΣ ΑΝΕΣΤΗ! ΚΑΛΗ ΔΥΝΑΜΗ! ΚΑΛΛΙΣΘΕΝΗ ΓΕΩΡΓΙΟΥ-Η ΧΗΜΙΚΟΣ
ΣΑΣ ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ.....6. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΚΑΙ
ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ**

6.1 ΤΡΟΧΙΑΚΟ-ΚΒΑΝΤΙΚΟΙ ΑΡΙΘΜΟΙ

Ποιες θεωρίες εξηγούν τη φύση του φωτός;



$$c = \lambda \cdot \nu$$

Η κυματική θεωρία του φωτός
Νόμος της κυματικής

Σύμφωνα με την κυματική θεωρία, το φως είναι ηλεκτρομαγνητικό κύμα που διαδίδεται με σταθερή ταχύτητα ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, στο κενό).

Η θεωρία της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (Maxwell, 1865), δέχεται ότι το φως διαδίδεται ως ένα ηλεκτρικό και ένα μαγνητικό κύμα οι εντάσεις των οποίων μεταβάλλονται χρονικά με τη μορφή ημιτονοειδών συναρτήσεων σε επίπεδα κάθετα μεταξύ τους. Η θεωρία ερμηνεύει πολλές ιδιότητες της ακτινοβολίας, δεν εξηγεί όμως την επίδραση του φωτός πάνω στην ύλη (π.χ. το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο).

Κάθε φωτόνιο συμπεριφέρεται ως σωματίδιο, δηλαδή παρουσιάζει μάζα και ορμή.

Το φως έχει διπλή φύση, την κυματική και την σωματιδιακή, χωρίς η μία να αναιρεί την άλλη.

Η κβαντική θεωρία του φωτός.

$$E = h \cdot \nu$$

όπου h η σταθερά του Planck με τιμή $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ και ν (ή f) η συχνότητα της ακτινοβολίας (σε s^{-1} ή Hz).

«Η ακτινοβολία εκπέμπεται ή απορροφάται όχι κατά τρόπο συνεχή, αλλά κατά «πακέτα» ενέργειας (κβάντα), κατά ορισμένες δηλαδή τιμές».

Το ατομικό πρότυπο του Bohr

1η συνθήκη (μηχανική συνθήκη): Τα ηλεκτρόνια κινούνται γύρω από τον πυρήνα σε ορισμένες μόνο επιτρεπόμενες κυκλικές τροχιές. Κάθε μία από τις τροχιές αυτές έχει καθορισμένη ενέργεια, με άλλα λόγια η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι κβαντισμένη.

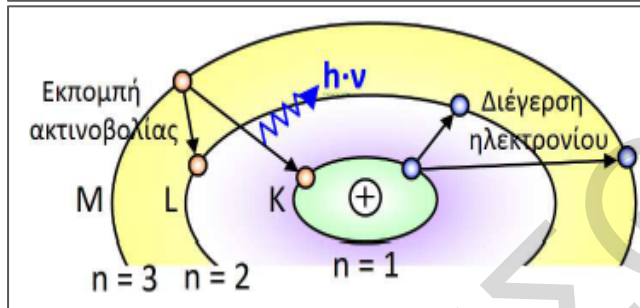
$$E_n = -\frac{2,18 \cdot 10^{-18}}{n^2}$$

Η σταθερά $2,18 \cdot 10^{-18}$ συμπεριλαμβάνει τις τιμές της μάζας του ηλεκτρονίου, του φορτίου του ηλεκτρονίου, της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ_0) και της σταθεράς του Planck.

2η συνθήκη (οπτική συνθήκη): Το ηλεκτρόνιο ενός ατόμου εκπέμπει ενέργεια υπό μορφή ακτινοβολίας, μόνον όταν μεταπηδήσει από τροχιά μεγαλύτερης ενέργειας E_i σε τροχιά μικρότερης ενέργειας E_f .

$$E_i - E_f = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \text{ όπου } \lambda \text{ το μήκος κύματος και } h \text{ η σταθερά του Planck.}$$

Αντίθετα, η μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από τροχιά μικρότερης ενέργειας σε τροχιά μεγαλύτερης ενέργειας απαιτεί απορρόφηση ενέργειας, $\Delta E = h \cdot \nu$, όπου $\Delta E = |E_i - E_f|$ (στην περίπτωση αυτή $E_f > E_i$):



Το ατομικό πρότυπο του Bohr βοήθησε στη μετάβαση από την κλασική θεώρηση στην κβαντομηχανική.

Η κυματική θεωρία της ύλης του de Broglie

Το φωτόνιο, όπως και κάθε κινούμενο μικροσκοπικό σωματίδιο (π.χ. ηλεκτρόνιο, πρωτόνιο) παρουσιάζει διττή φύση, σωματιδίου (κβάντου) και ηλεκτρομαγνητικού κύματος.

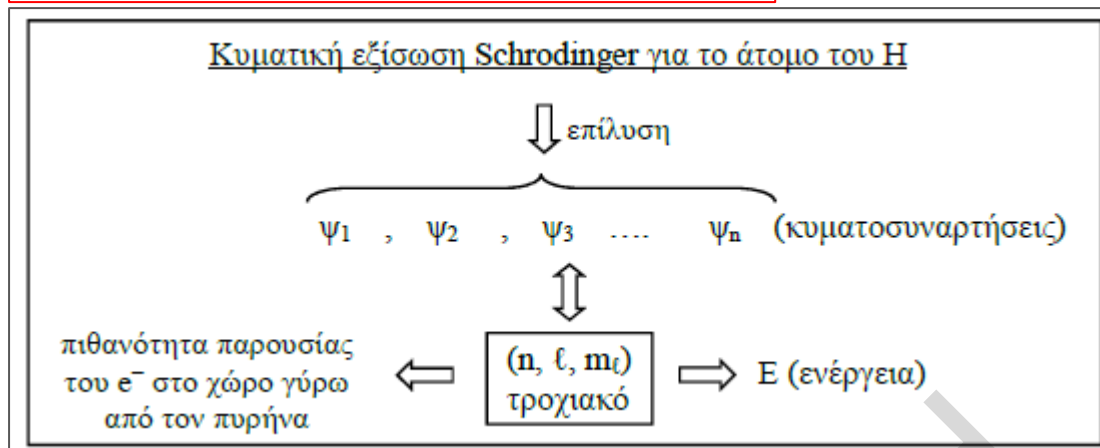
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot u}$$

Οι δύο «όψεις» ενός σωματιδίου, υλική και κυματική, αλληλοσυμπληρώνονται αλλά δεν γίνονται αντιληπτές ταυτόχρονα με το ίδιο πείραμα.

Αρχή αβεβαιότητας (απροσδιοριστίας) του Heisenberg

Είναι αδύνατο να προσδιορίσουμε με ακρίβεια συγχρόνως τη θέση και την ορμή ($p = m \cdot v$) ενός μικρού σωματιδίου π.χ. ηλεκτρονίου (αρχή αβεβαιότητας ή απροσδιοριστίας του Heisenberg).

Η θεωρία του Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου



Ο κύριος κβαντικός αριθμός (n)

κύριος κβαντικός αριθμός	1	2	3	4	...
στιβάδα	K	L	M	N	...

Ο αζιμουθιακός (δευτερεύων) κβαντικός αριθμός (ℓ)

n	ℓ
1	0
2	0, 1
3	0, 1, 2
4	0, 1, 2, 3
...
n	0, 1, 2, 3, ..., (n-1)

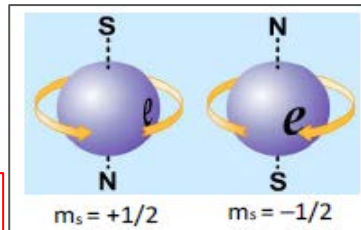
ℓ	0	1	2	3	4	...
τροχιακά	s	p	d	f	g	...
υποστιβάδες	s	p	d	f	g	...

Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_ℓ)

p τροχιακά	
m _ℓ	1 0 -1
συμβολισμός τροχιακών	p _x p _z p _y

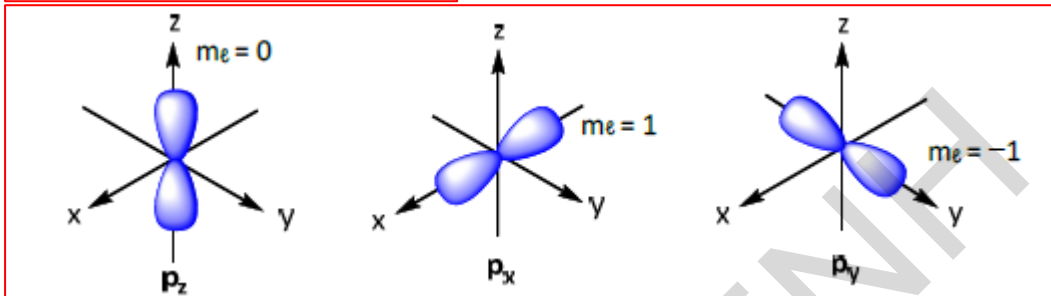
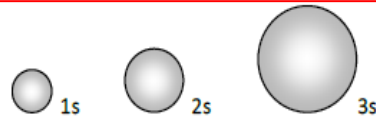
Στιβάδες, υποστιβάδες και τροχιακά

n	ℓ	Χαρακτηρισμός υποστιβάδας	m _ℓ	Αριθμός τροχιακών στην υποστιβάδα
1	0	1s	0	1
2	0	2s	0	4
	1	2p	-1, 0, 1	
3	0	3s	0	9
	1	3p	-1, 0, 1	
	2	3d	-2, -1, 0, 1, 2	



Ο κβαντικός αριθμός του spin (m_s)

Σχήματα των s και p τροχιακών

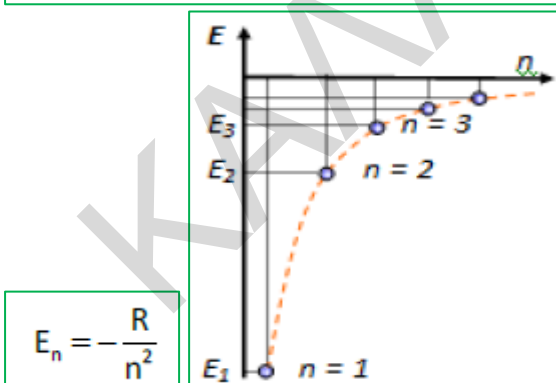


ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

Να παραστήσετε γραφικά την ενέργεια του ηλεκτρονίου του ατόμου του H, ως συνάρτηση του κύριου κβαντικού αριθμού n : $E = f(n)$. Για ευκολία να εκφράσετε την ενέργεια σε υποπολλαπλάσια της ποσότητας $R = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$. Ποιο διαδοχικό ζεύγος στιβάδων χωρίζεται από το μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα; Τι σημαίνει αυτό για την ενέργεια που απαιτείται για την απόσπαση του ηλεκτρονίου από το άτομο του H;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η ενέργεια στιβάδας με κύριο κβαντικό αριθμό n , αν θέσουμε $R = 2,18 \cdot 10^{-18}$, δίνεται από τη σχέση:



$$E_n = -\frac{R}{n^2}$$

Η γραφική παράσταση της $E = f(n)$ φαίνεται στο διπλανό σχήμα. Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα είναι μεταξύ των στιβάδων K ($n = 1$) και L ($n = 2$), όπου η διαφορά ενέργειας είναι:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{2,18 \cdot 10^{-18}}{2^2} + \frac{2,18 \cdot 10^{-18}}{1^2} = \frac{3}{4} \cdot 2,18 \cdot 10^{-18}$$

Η τιμή της E_1 αντιπροσωπεύει και την ενέργεια ιοντισμού του ατόμου του H, την ενέργεια δηλαδή, που απαιτείται, ώστε το ηλεκτρόνιο για να αποκτήσει ενέργεια ίση με το μηδέν και να ξεφύγει από την έλξη του πυρήνα.

Να χαρακτηριστούν οι προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ). Στην περίπτωση λανθασμένων προτάσεων να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.

α) Το μήκος κύματος κατά De Broglie που αντιστοιχεί σε ένα κινούμενο ιόν εξαρτάται από το φορτίο του.

β) Η ενέργεια της υποστιβάδας 1s στο ιόν ${}^2\text{He}^+$ είναι ίση με την ενέργεια της υποστιβάδας 1s του ατόμου του H.

γ) Αν ένα ατομικό τροχιακό έχει $m_l = 1$ θα ανήκει σε p υποστιβάδα.

δ) Για το χαρακτηρισμό ενός ατομικού τροχιακού απαιτούνται οι κβαντικοί αριθμοί n , l και m_l .

ε) Για την πληρέστερη δυνατή περιγραφή ενός ηλεκτρονίου χρειάζονται μόνο οι τρεις πρώτοι κβαντικοί αριθμοί.

στ) Το ηλεκτρόνιο του ατόμου του H βρίσκεται πάντα σε τροχιακό 1s.

ζ) Η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο του ατόμου του H σε μεγάλη απόσταση από τον πυρήνα στη θεμελιώδη κατάσταση είναι πρακτικά ίση με το 0.

η) Όταν σε ένα ατομικό τροχιακό ισχύει $m_l = 0$ αυτό θα είναι τύπου s.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Λ. Το μήκος κύματος ενός κινούμενου σωματιδίου εξαρτάται από την από την ορμή του ($p = m \cdot v$) και όχι από το φορτίο του.

β) Λ. Η ενέργεια της υποστιβάδας 1s στο ιόν ${}^2\text{He}^+$ είναι μικρότερη (πιο αρνητική) από την ενέργεια της υποστιβάδας 1s του ατόμου του H καθώς ο πυρήνας στο ${}^2\text{He}^+$ έχει φορτίο +2 και άρα απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για την απομάκρυνσή του ηλεκτρονίου.

γ) Λ. Μπορεί να ανήκει σε οποιαδήποτε υποστιβάδα εκτός από s, όπου $m_l = 0$. Έτσι, π.χ. σε d υποστιβάδα $l = 2$ και επομένως $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$.

Ένα ατομικό τροχιακό χαρακτηρίζεται από 3 κβαντικούς αριθμούς (n, l, m_l), μία ενεργειακή υποστιβάδα από 2 (n, l), ενώ μία στιβάδα από έναν (n)!

δ) Σωστό.

ε) Λ. Χρειάζεται και ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin (m_s).

στ) Λ. Η κατάσταση που αντιστοιχεί στο τροχιακό 1s χαρακτηρίζεται ως θεμελιώδης. Όμως, το ηλεκτρόνιο μπορεί να βρεθεί και σε τροχιακά μεγαλύτερης ενέργειας (διεγερμένες καταστάσεις).

ζ) Σ. Θεωρητικά η πιθανότητα δεν μηδενίζεται ποτέ, αλλά σε σχετικά μεγάλες αποστάσεις από τον πυρήνα είναι πρακτικά ίση με το μηδέν.

η) Λ. Η δυνατότητα για $m_l = 0$ ισχύει σε τροχιακά s, p, d, f κτλ.

6.2 ΑΡΧΕΣ ΔΟΜΗΣΗΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΩΝ ΑΤΟΜΩΝ

Οι ενέργειες των υποστιβάδων στα πολυηλεκτρονιακά άτομα

Το άτομο του H και τα υδρογονοειδή ιόντα διαθέτουν ένα μόνο ηλεκτρόνιο, με αποτέλεσμα να μην εμφανίζονται ηλεκτρονιακές απόψεις και ο δευτερεύοντας κβαντικός αριθμός (l) δεν επηρεάζει την ενέργεια των τροχιακών της ίδιας στιβάδας. Στα πολυηλεκτρονιακά άτομα οι απόψεις μεταξύ των ηλεκτρονίων έχουν ως αποτέλεσμα την ενεργειακή διαφοροποίηση των υποστιβάδων της ίδιας στιβάδας.

Η τιμή του l αποτελεί μέτρο της άπωσης μεταξύ των ηλεκτρονίων.

Σύγκριση των ενεργειών των διαφόρων υποστιβάδων

Όσο αυξάνεται η τιμή του l αυξάνεται η ενέργεια της υποστιβάδας μιας στιβάδας.

Οι αρχές δόμησης στα πολυηλεκτρονιακά άτομα (aufbau)

aufbau: Γερμανική λέξη που σημαίνει δόμηση.

- Την απαγορευτική αρχή του Pauli.
- Την αρχή της ελάχιστης ενέργειας.
- Τον κανόνα του Hund.

Η απαγορευτική αρχή του Pauli

«Είναι αδύνατο να υπάρχουν στο ίδιο άτομο δύο ηλεκτρόνια με ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών (n, l, m_l, m_s).»

«Μόνο δύο ηλεκτρόνια μπορούν να καταλάβουν το ίδιο τροχιακό και τα δύο αυτά ηλεκτρόνια θα πρέπει να έχουν αντίθετο spin.»

Αρχή ελάχιστης ενέργειας

«Κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση ενός πολυηλεκτρονιακού ατόμου, τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τροχιακά με τη μικρότερη ενέργεια, ώστε να αποκτήσουν τη μεγαλύτερη σταθερότητα στη θεμελιώδη τους κατάσταση.»

1s
2s 2p
3s 3p 3d
4s 4p 4d 4f
5s 5p 5d 5f
6s 6p 6d
7s 7p

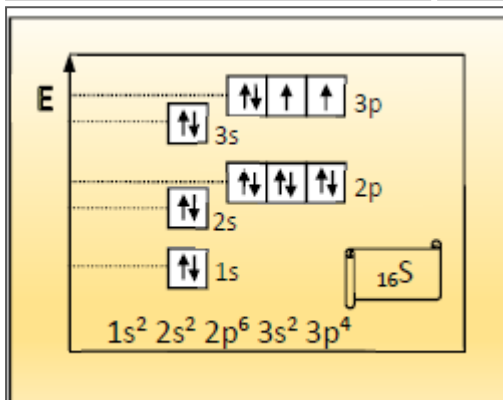
Το διάγραμμα αυτό αναφέρεται στη βιβλιογραφία και ως κανόνας του Madelung.

Ο κανόνας του Hund

«Ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τροχιακά της ίδιας ενέργειας (της ίδιας υποστιβάδας), έχουν κατά προτίμηση παράλληλα spin, ώστε τα ηλεκτρόνια να αποκτούν το μέγιστο άθροισμα των κβαντικών αριθμών spin».

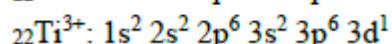
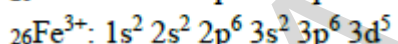
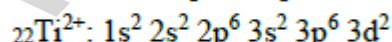
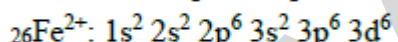
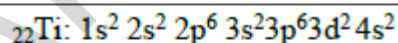
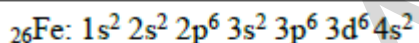
Με βάση τον κανόνα του Hund, η ηλεκτρονιακή δομή του γN γράφεται αναλυτικότερα ως εξής:
 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$.

Η διαδικασία της ηλεκτρονιακής δόμησης



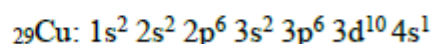
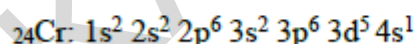
Αν σε ένα πολυηλεκτρονιακό άτομο μας ζητούν να συγκρίνουμε τις ενέργειες των διαφόρων υποστιβάδων μετά την πλήρωση, θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας ότι η ενέργεια της εξωτερικής στιβάδας είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια οποιασδήποτε εσωτερικής.

Κατά το σχηματισμό ενός κατιόντος, «αποσπώνται» ηλεκτρόνια κατά προτεραιότητα από στιβάδες με το μεγαλύτερο κύριο κβαντικό αριθμό (ηλεκτρόνια εξωτερικής στιβάδας ή ηλεκτρόνια σθένους).



Αποκλίσεις από τη σειρά πλήρωσης των υποστιβάδων

Η ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων ${}_{24}\text{Cr}$ και ${}_{29}\text{Cu}$ έχει ως εξής:



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

Θεωρούμε την υποστιβάδα 2p ενός πολυηλεκτρονιακού ατόμου.

α) i. Ποιοι κβαντικοί αριθμοί περιγράφουν την υποστιβάδα 2p; ii. Από πόσα τροχιακά αποτελείται; iii. Ποιες τριάδες κβαντικών αριθμών αντιστοιχούν στα τροχιακά αυτά;

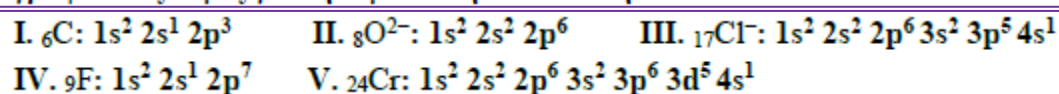
β) i. Ποιος ο μέγιστος αριθμός των ηλεκτρονίων που διαθέτει η υποστιβάδα αυτή; ii. Ποιες τετράδες κβαντικών αριθμών αντιστοιχούν στα ηλεκτρόνια αυτά;

α) i. $n = 2$, $\ell = 1$. ii. Οι δυνατές τιμές του m_ℓ είναι: -1 , 0 , 1 και επομένως η υποστιβάδα 2p αποτελείται από τρία τροχιακά. iii. $(2, 1, -1)$, $(2, 1, 0)$ και $(2, 1, 1)$.

β) i. Σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli, κάθε τροχιακό μπορεί να διαθέτει δύο το πολύ ηλεκτρόνια και επομένως ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων στην υποστιβάδα 2p είναι ίσος με 6.

ii. $(2, 1, -1, +1/2)$, $(2, 1, -1, -1/2)$, $(2, 1, 0, +1/2)$, $(2, 1, 0, -1/2)$, $(2, 1, 1, +1/2)$, $(2, 1, 1, -1/2)$.

Να χαρακτηρίσετε τις ηλεκτρονιακές δομές I - V που ακολουθούν ως θεμελιώδεις, διεγερμένες ή αδύνατες. Για τις ηλεκτρονιακές δομές σε διεγερμένη κατάσταση να γράψετε τις δομές για τη θεμελιώδη κατάσταση.



ΑΠΑΝΤΗΣΗ

I. Διεγερμένη κατάσταση. Θεμελιώδης: $1s^2 2s^2 2p^2$.

II. Θεμελιώδης κατάσταση.

III. Διεγερμένη κατάσταση. Θεμελιώδης: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

IV. Αδύνατη (η υποστιβάδα 2p δεν μπορεί να διαθέτει 7 ηλεκτρόνια, λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli).

V. Θεμελιώδης κατάσταση, λόγω της ειδικής σταθερότητας της ημισυμπληρωμένης 3d υποστιβάδας

Ποιος είναι ο μικρότερος ατομικός αριθμός στοιχείου, που περιέχει:

- α) Τέσσερα συνολικά s ηλεκτρόνια. β) Επτά συνολικά p ηλεκτρόνια.
γ) Δώδεκα συνολικά d ηλεκτρόνια. δ) Ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σε p υποστιβάδα.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) $1s^2 2s^2$ (Z = 4). β) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ (Z = 13).

γ) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$ (Z = 40).

δ) Σύμφωνα με τον κανόνα του Hund, για να υπάρχει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σε p υποστιβάδα αυτή θα πρέπει να έχει δομή p^4 , καθώς με δομή p^3 , p^2 ή p^1 έχω μόνο μονήρη (ασύζευκτα) ηλεκτρόνια. Επομένως, η ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου θα είναι: $1s^2 2s^2 2p^4$ (Z = 8).

Ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή των ιόντων που ακολουθούν στη θεμελιώδη κατάσταση; α) ${}_3\text{Li}^{2+}$, β) ${}_1\text{H}^-$, γ) ${}_{19}\text{K}^+$, δ) ${}_{34}\text{Se}^{2-}$, ε) ${}_{48}\text{Cd}^{2+}$. ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) $1s^1$. Το ${}_3\text{Li}^{2+}$ διαθέτει ένα μόνο ηλεκτρόνιο, καθώς έχει χάσει τα υπόλοιπα δύο.

β) Το ${}_1\text{H}^-$ διαθέτει 2 e. Η ηλεκτρονιακή του δομή είναι: $1s^2$.

γ) ${}_{19}\text{K}^+$ (18 e): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (έχει χάσει το ηλεκτρόνιο 4s).

δ) ${}_{34}\text{Se}^{2-}$ (36 e): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$.

ε) Το άτομο του ${}_{48}\text{Cd}$ διαθέτει 48 e και δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$. Χάνοντας τα δύο e της εξωτερικής στιβάδας, σχηματίζεται το κατιόν Cd^{2+} με 46 e και δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$.

Καλή συνέχεια