ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ

ΧΗΜΕΙΑΣ Γ' ΛΥΚΕΙΟΥ

ΤΕΥΧΟΣ 1ο

➢ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΑΤΟΜΩΝ

➢ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

Υπεύθυνος ψηφιακής εκδόσεως :
Πουλόπουλος Δημήτριος ταμίας
15μελους και 5μελους

ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ: ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΛΑΓΟΥΤΑΡΗΣ - ΧΗΜΙΚΟΣ

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ
ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

Κεφ. 14 | ## ΑΤΟΜΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ ΒΟΗR

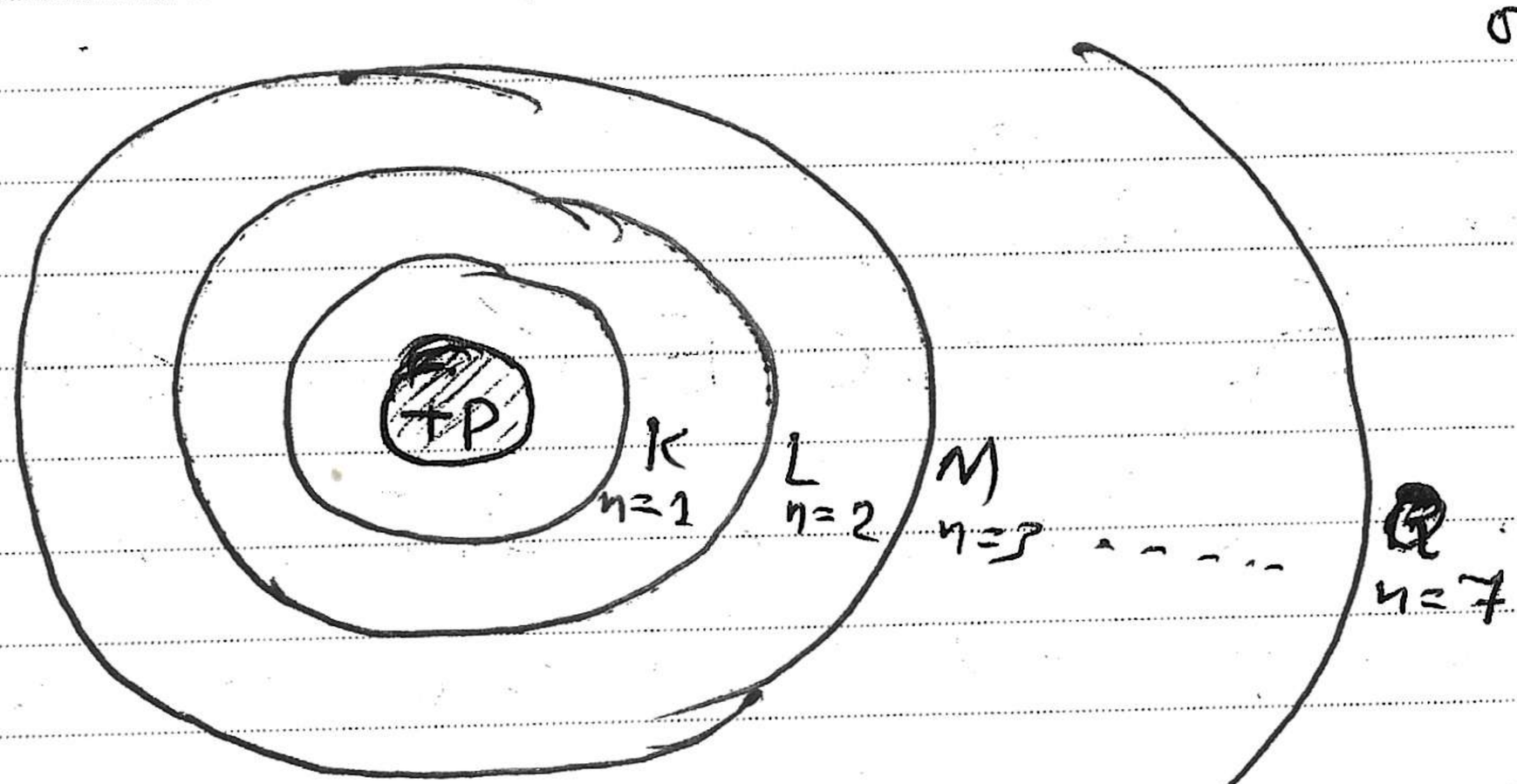
Ισχύει για το άτομο Η και γενικά σε υδρογονοειδή ιόντα (που έχουν 1 e^-) πχ

$_2He^+$, $_3Li^{+2}$

1η συνδήμη (μηχανική συνδήμη): Τα e^- περιστρέφονται γύρω από τον πυρήνα σε ορισμένες κυκλικές τροχιές (στοιβάδες ή φλοιοί ή "επιτρεπόμενες τροχιές"). Κάθε τροχιά έχει ορισμένη ενέργεια

Στοιβάδα	Σύμβολο	Κύριος κβαντικός αριθμός n
1η στοιβάδα	K	$n=1$
2η στοιβάδα	L	$n=2$
3η στοιβάδα	M	$n=3$
4η στοιβάδα	N	$n=4$
5η στοιβάδα	O	$n=5$
6η στοιβάδα	P	$n=6$
7η στοιβάδα	Q	$n=7$

Ο κύριος κβαντικός αριθμός n είναι ο αριθμός της στοιβάδας



Κάθε στιβάδα έχει καθορισμένη ενέργεια
ή πιο σωστά σε μία στιβάδα που έχει e⁻
η ολική ενέργειά της είναι

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

$n=1 \qquad E_1 = -\frac{2,18\cdot10^{-18}}{1^2}\ J < 0$

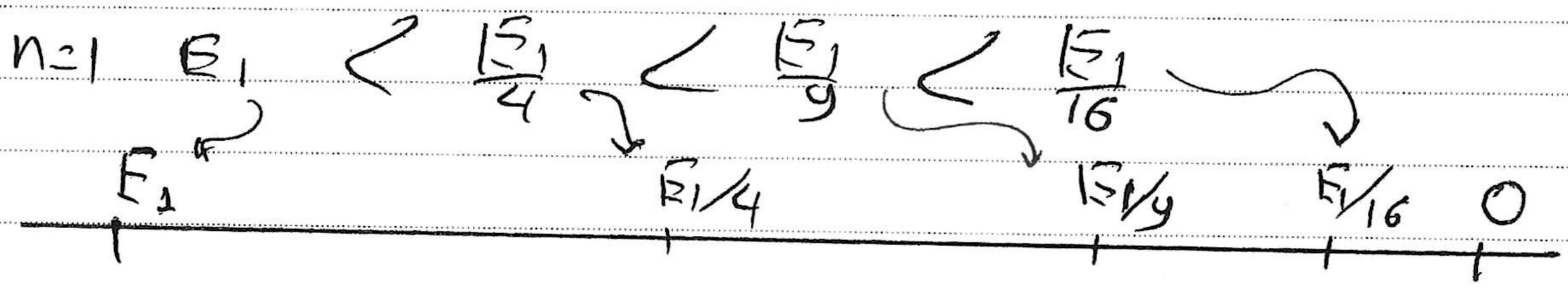
$n=2 \qquad E_2 = -\frac{2,18\cdot10^{-18}}{4} = \frac{E_1}{4} < 0$

$n=3 \qquad E_3 = \frac{E_1}{9}$

Δίνω όπου

$-2,18\cdot10^{-18} = E_1$

$$E_n = \frac{E_1}{n^2}$$



όσο $n \uparrow$ $|E_n| \downarrow$

$\Rightarrow E_n \uparrow$ αλγεβρικά

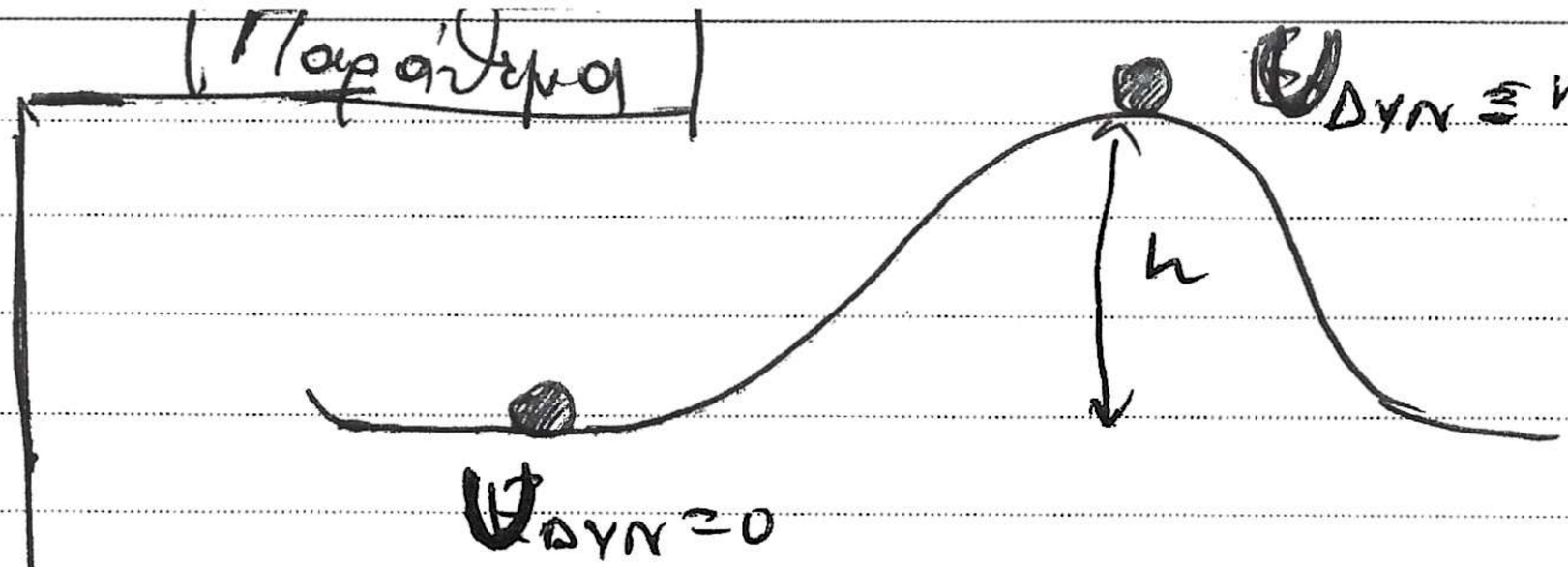
άρα $E_1 < E_2 < E_3 < \dots < E_n < 0$

Όταν το e⁻ πάει στο άπειρο ($n=\infty$)

$E_\infty = \frac{E_1}{n^2} \to 0$ δηλ. το e⁻ στο ∞

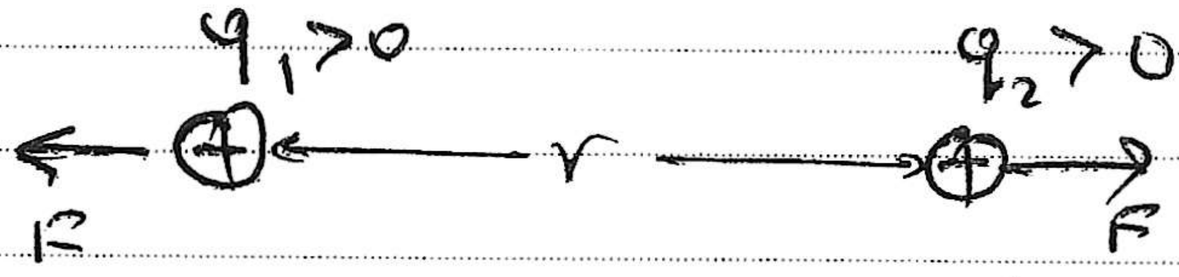
έχει αντίρχεια = 0

Παράδειγμα

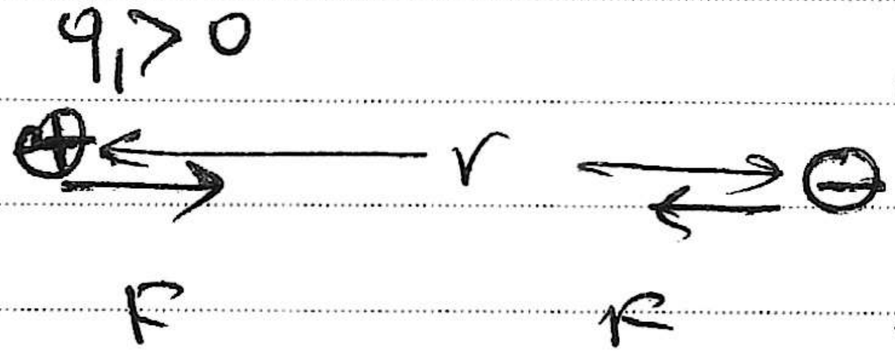


η $E_η$ = Κινητική ενέργεια + Δυναμική ενέργεια λόγω των πηγών

η $E_η$ = K + $U_{ΔΥΝ}^{ΗΛΕΚΤΡ.}$

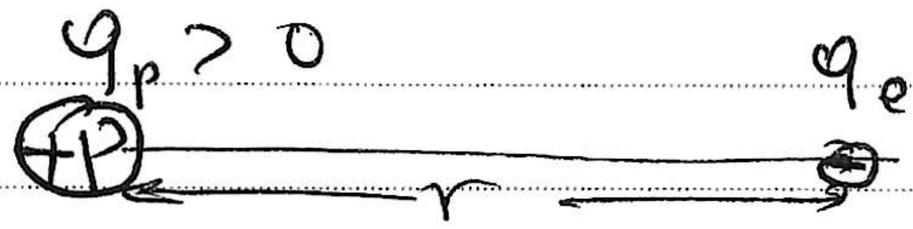


$$U_{ΔΥΝ\ ΗΛΕΚΤΡ.} = k\frac{q_1 q_2}{r} > 0$$



$$U_{ΔΥΝ\ ΗΛΕΚΤΡ} < 0$$

Έτσι και στο άτομο Η



$$U_{ΗΛΕΚΤΡ\ ΔΥΝ} = k\frac{q_p q_e}{r} < 0$$

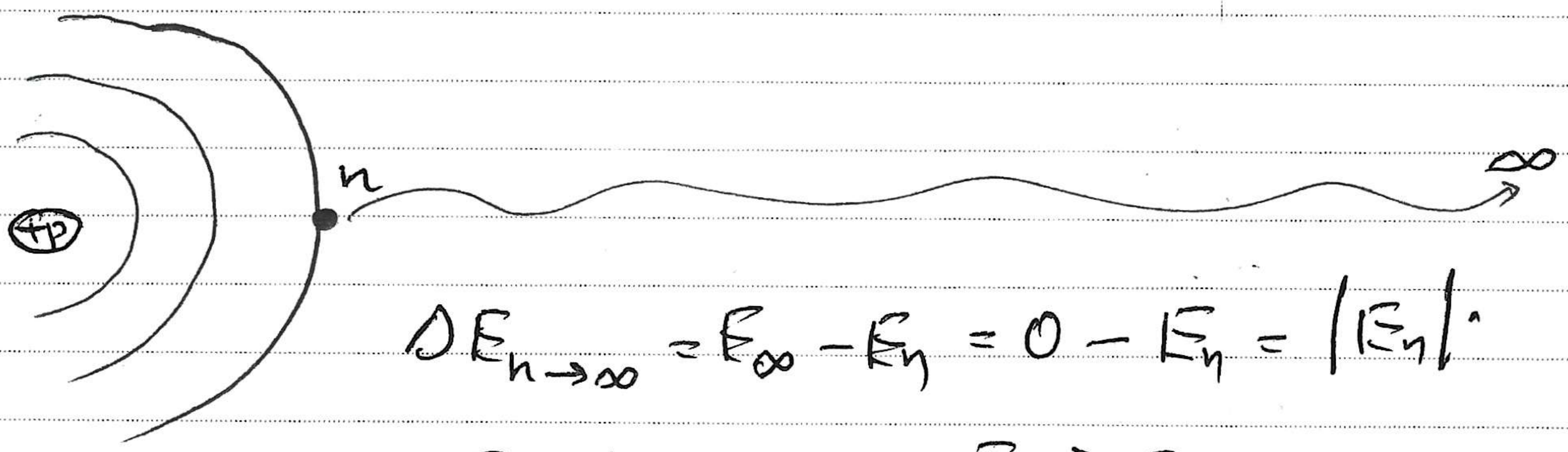
$$|U_{ΔΥΝ}| > K \Rightarrow$$

$$E_η = \underset{(+)}{K} + \underset{(-)}{U_{ΔΥΝ}} < 0$$

Ιονισμός: Λέγεται η απομάκρυνση ενός e^- από τη στιβάδα που είναι προς το άπειρο. (συνήθως φεύγουν e^- από την εξωτερική στιβάδα λόγω απαιτούν μεγάλη ενέργεια). Έτσι αν ένα e^- είναι στη n στιβάδα θα έχει:

$$E_n = \frac{E_1}{n^2}$$

Όταν πάει στο $\infty \rightarrow E_\infty = 0$



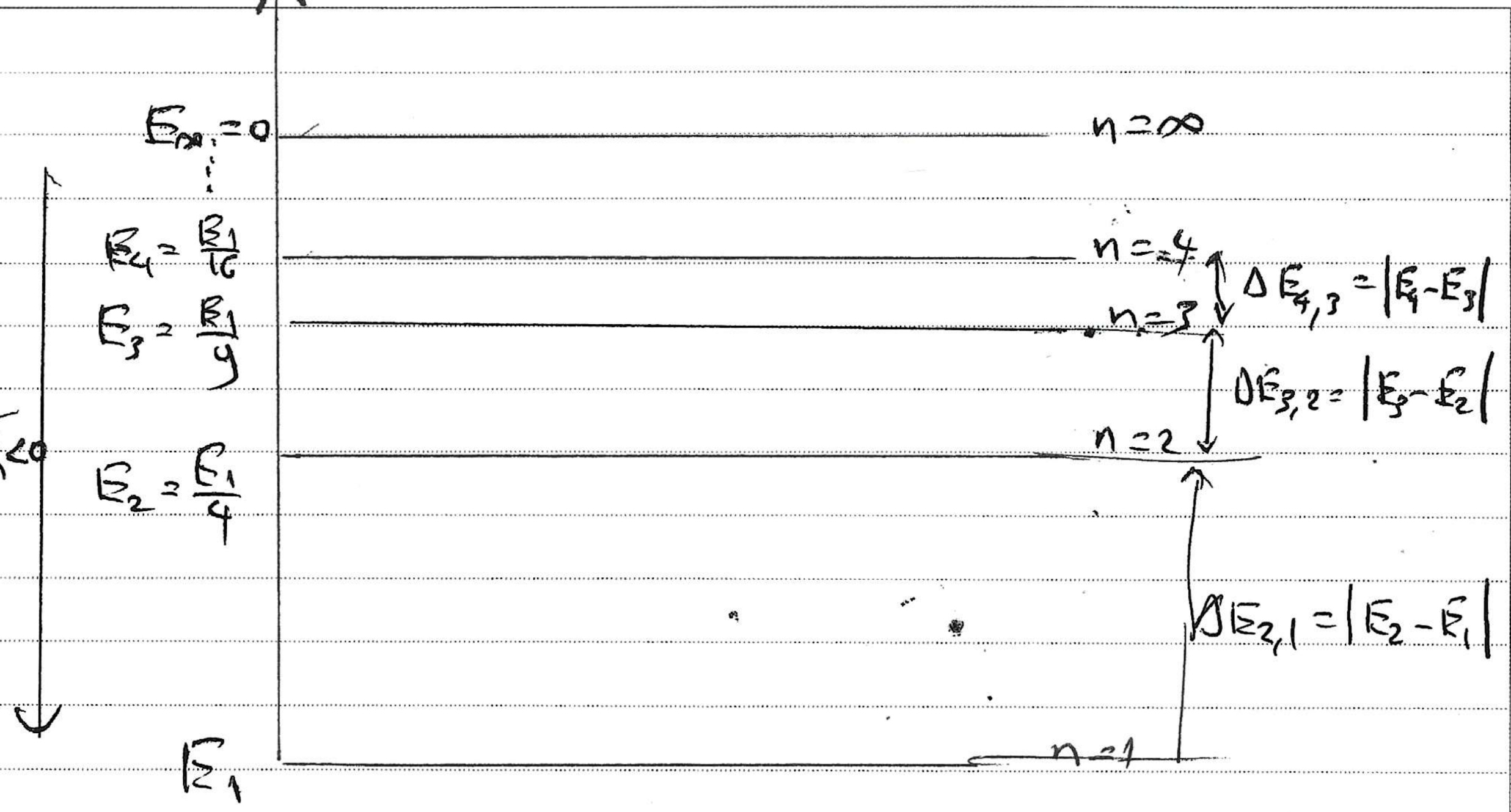
$$\Delta E_{n\to\infty} = E_\infty - E_n = 0 - E_n = |E_n|$$

$E_n < 0 \Rightarrow -E_n > 0$

$$-E_n = |E_n|$$

Άρα για να πάει ένα e^- από τη στιβάδα $n \longrightarrow \infty$ θέλει (πρέπει) να του δώσουμε ενέργεια $\Delta E_{n\to\infty} = |E_n|$

Θεμελιώδης κατάσταση: Είναι η δομή όπου το άτομο έχει τη σταθερότερη κατάσταση δηλ την ελάχιστη ενέργεια (Γι' αυτό συμπληρώνονται οι στιβάδες από το εσωτερικό → εξωτερικό) → δηλ. από τα μέσα προς τα έξω



Δηλ. όσο $n \uparrow$ η διαφορά ΔE μεταξύ δύο διαδοχικών στιβάδων n, $n+1$, μικραίνει:

$$n \uparrow \Rightarrow |\Delta E_{(n+1)-(n)}| \downarrow$$

Πράγματι:

$$\Delta E_{2,1} = E_2 - E_1 = \frac{E_1}{4} - E_1 = \frac{E_1 - 4E_1}{4} = -\frac{3E_1}{4}$$

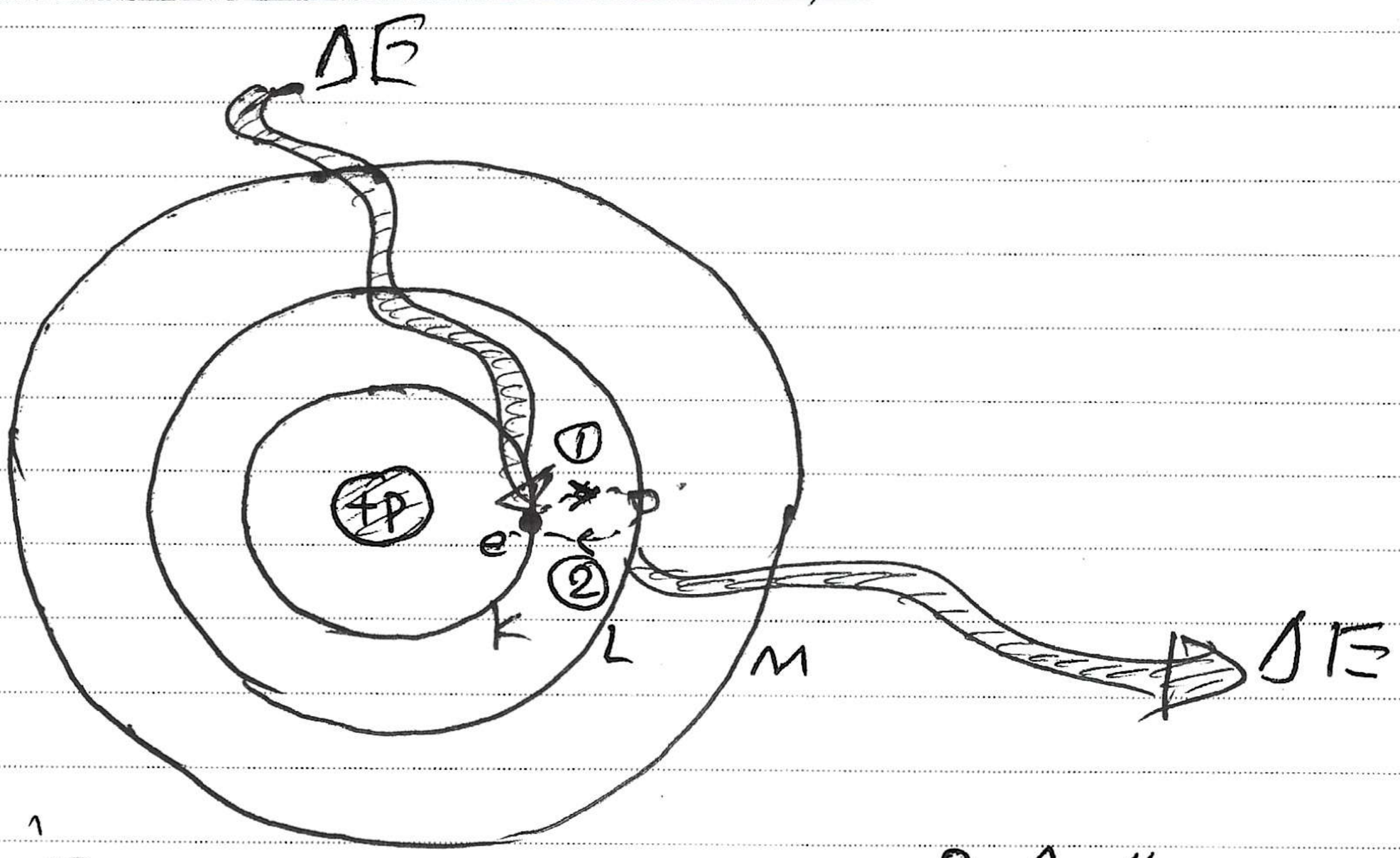
$$\Delta E_{3,2} = E_3 - E_2 = \frac{E_1}{9} - \frac{E_1}{4} = \frac{4E_1 - 9E_1}{36} = -\frac{5E_1}{36}$$

$$\Delta E_{4,3} = E_4 - E_3 = \frac{E_1}{16} - \frac{E_1}{9} = \frac{9E_1 - 16E_1}{144} = -\frac{7E_1}{144}$$

$$|\Delta E_{2,1}| > |\Delta E_{3,2}| > |\Delta E_{4,3}| > \dots$$

η^1 $E_2 - E_1 > E_3 - E_2 > E_4 - E_3 > \dots$

2η συνήκη (Bohr's condition)



Έστω ότι ένα e⁻ "θέλει" να μεταβεί από την K → L. $E_L > E_K$

Άρα πρέπει να του προσφερθεί η ενέργεια που του "λείπει" για να πάει στην L

δηλ. να του προσφερθεί $\Delta E = E_2 - E_1$
(L) (K)

① : το e⁻ από n=1 $\xrightarrow{\text{πάει στην}}$ n=2 με απορρόφηση ενέργειας ΔΕ που του προσέφερε φωτόνιο που είχε ενέργεια ίση με ΔΕ (Διέγερση).

② : όταν το e⁻ επιστρέψει στην n=1 στιβάδα (n=2 → n=1) θα αποβάλλει την ΔΕ που απορρόφησε σε μορφή φωτός (φωτονίου) (αποδιέγερση)

$$\Delta E = |E_L - E_K|$$

i = initial $\quad$ f = final

Γενικά όταν $1e^-$ μεταβαίνει από μία αρχική στιβάδα (i) σε μία τελική στιβάδα (f) τότε πρέπει να του προσφερθεί ενέργεια ίση με

$$\Delta E = |Ef - Ei| = E\phi = hf$$

↓

ενέργεια φωτονίου

h = σταθερά του Planck = $6,63 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s$

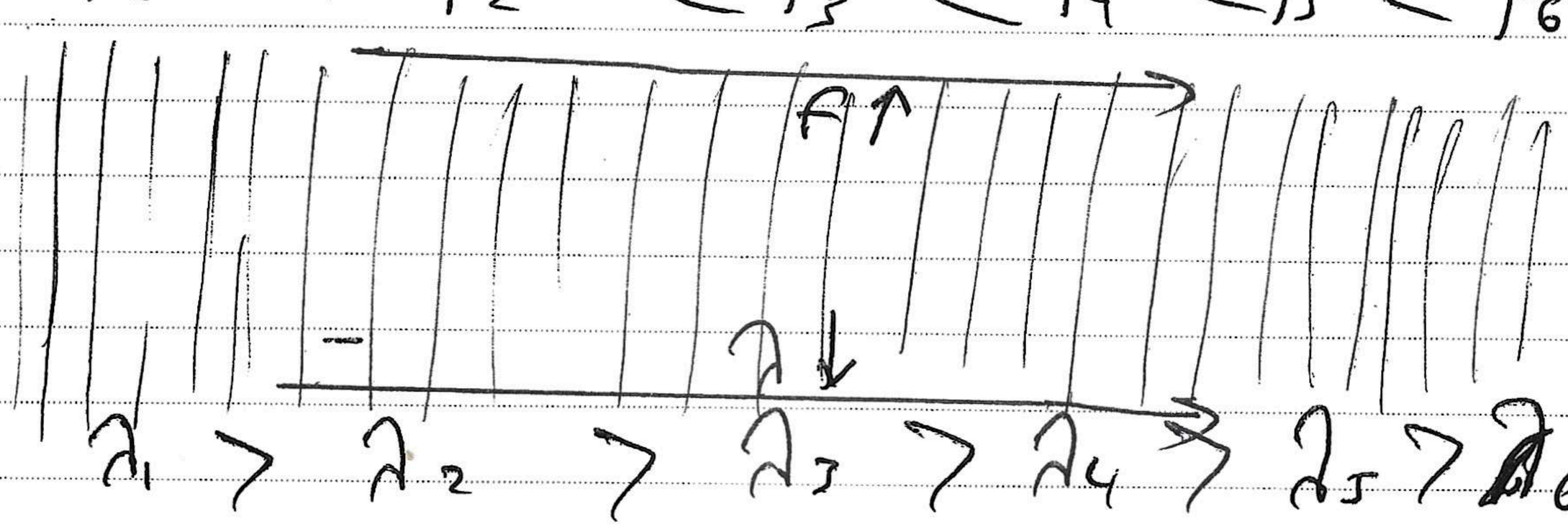
$c = \lambda \cdot f$ $\quad$ f = συχνότητα του φωτονίου

Παράδειγμα: (φύση του φωτός)

Έαν το ορατό φως έχει τα εξής χρώματα

κόκκινο πορτοκαλί κίτρινο πράσινο μπλε ιώδες

$$f_1 < f_2 < f_3 < f_4 < f_5 < f_6$$



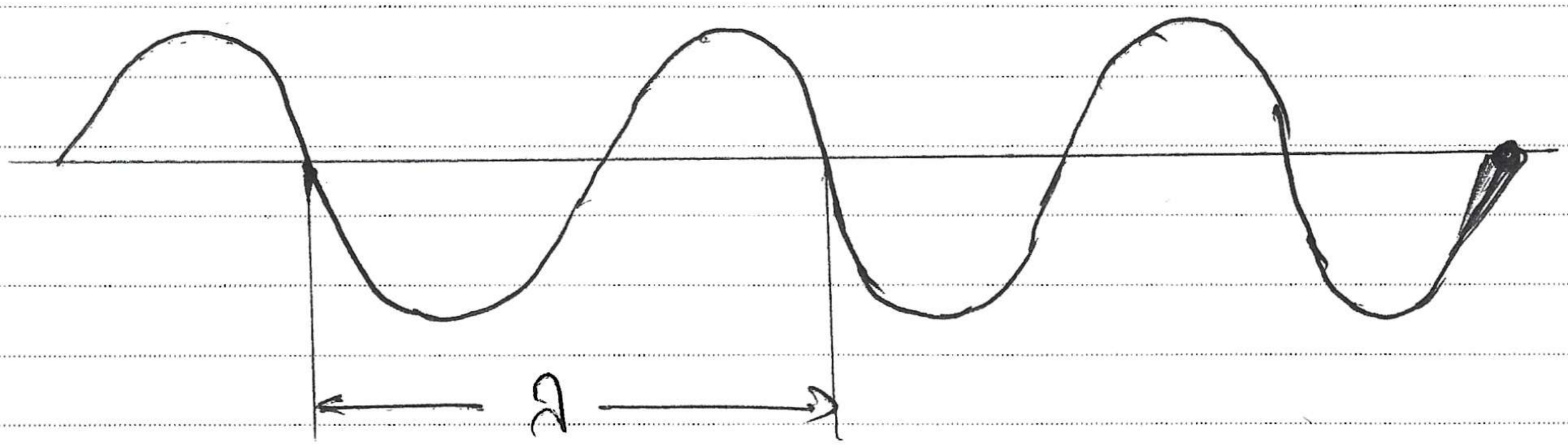
Τα f (και λ) παίρνουν όλες τις τιμές συνεχώς από $f_1 \longrightarrow f_6$ (δηλ είναι μια συνεχή μεταβολή)

και όχι μεμονωμένες ημέρες (αδιάκοπη συνάρτηση)

Τα φωτόνια είναι πολύ μικρής μάζας σωματίδιο, που κινείται με πολύ μεγάλη ταχύτητα (ταχύτητα του φωτός). και έχει διπλή φύση

φωτόνιο ⟶ και σωματίδιο

⟶ και κύμα (ηλεκτρομαγνητικό)



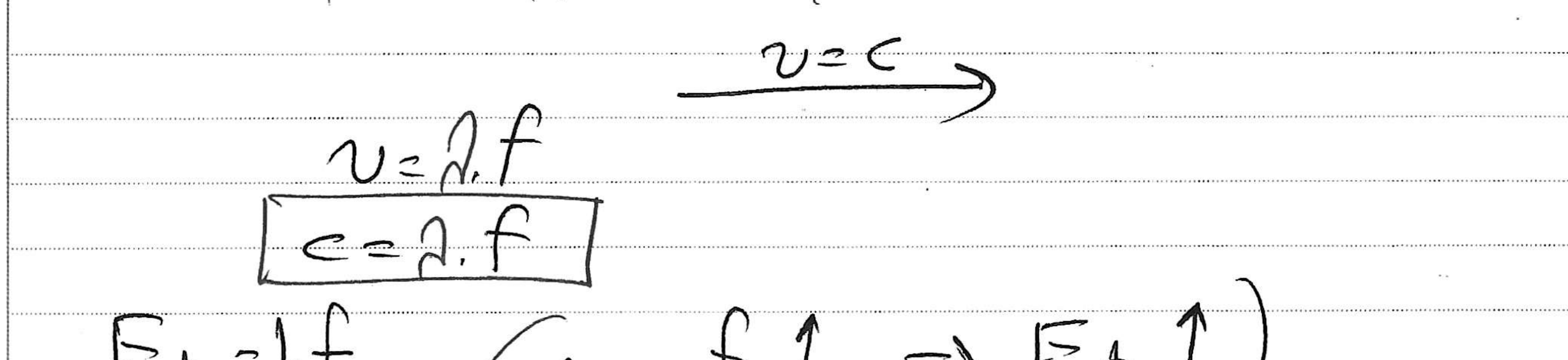
$$\upsilon = c$$

$$\upsilon = \lambda \cdot f$$

$$\boxed{c = \lambda \cdot f}$$

$E_\phi = hf$ (όσο $f \uparrow \Rightarrow E_\phi \uparrow$)

$f_1 < f_2 < f_3 < f_4 < f_5 < f_6$



έστω μία ακτίνα (ή δέσμη ακτίνων), μονοχρωματική ακτινοβολίας που περιέχει

άρα και ενέργεια $E_\phi = h \cdot f$

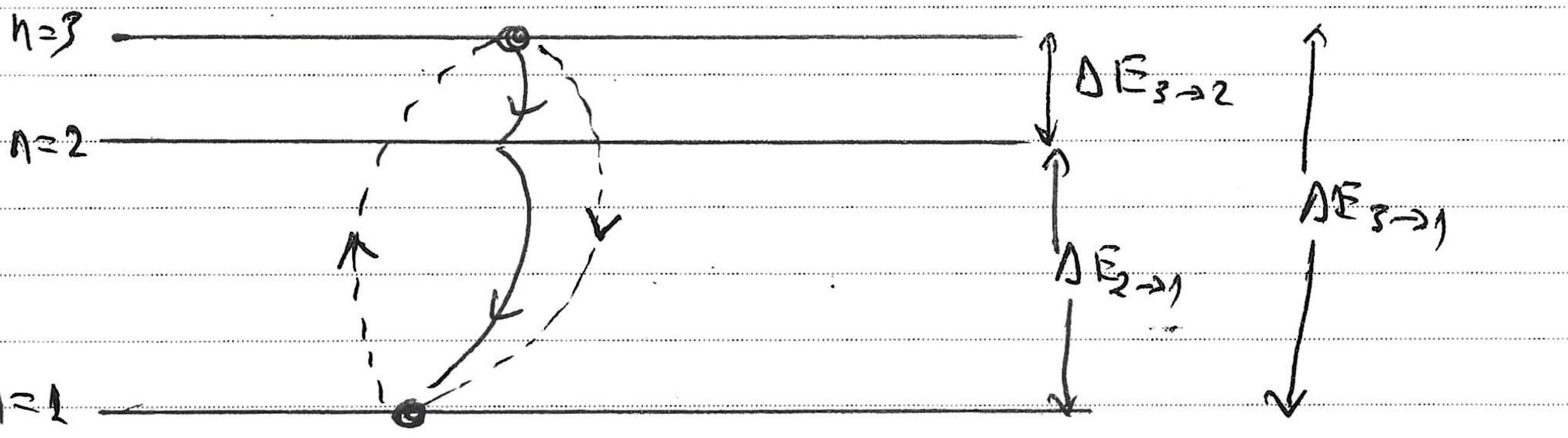
Η ολική ενέργεια $E_{ολ}$ της ακτίνας θα είναι

$$E_{ολ} = N \cdot E_\phi = N(hf)$$

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΑΣΚΗΣΗ

Για την διέγερση <u>ενός</u> e^- σε <u>ένα</u> άτομο Η θέλω την ενέργεια <u>ενός</u> φωτονίου, ορισμένης συχνότητας f

Άρα για N άτομα θέλω N φωτόνια ίδιας f, για την ίδια διέγερση.



Έστω ότι έχω N άτομα Η όλων το e^- στην διηγέρεση και πάει από την $K\,(n=1) \longrightarrow M\,(n=3)$. Οπότε θα απορροφήσει ενέργεια φωτονίου $E_\phi = h f_{1\to3}$ ώστε να πάει το e^- από την $n=1 \longrightarrow n=3$

Στην αποδιέγερση όπου

ότι σε N_1 άτομα Η το e^- θα πάει απευθείας από την $3 \to 1$ οπότε εκπέμπουν ενέργεια $\Delta E_{3\to1}$	Στα υπόλοιπα άτομα $N_2 = N - N_1$ το e^- πάει από $n=3 \to n=2$ και

www.methodiko.net ΜΕΘΟΔΙΚΟ

$\Delta E_{3\to1} = |E_3 - E_1| = h f_{3\to1}$

$\Rightarrow$ παίρνω 1 γραμμή στο φάσμα εκπομπής στη συχνότητα $f_{3\to1}$.

Στη συνέχεια από την $n=2 \longrightarrow n=1$

Άρα για την μετάβαση $n=3 \longrightarrow n=2$ εκπέμπεται ενέργεια $\Delta E_{3\to2} = |E_3 - E_2| =$

$= h f_{3\to2} \longrightarrow$ 1 γραμμή στη συχνότητα $f_{3\to2}$

Για τη μετάβαση $n=2 \to n=1$ εκπέμπεται ενέργεια

$\Delta E_{2\to1} = |E_2 - E_1| = h f_{2\to1}$

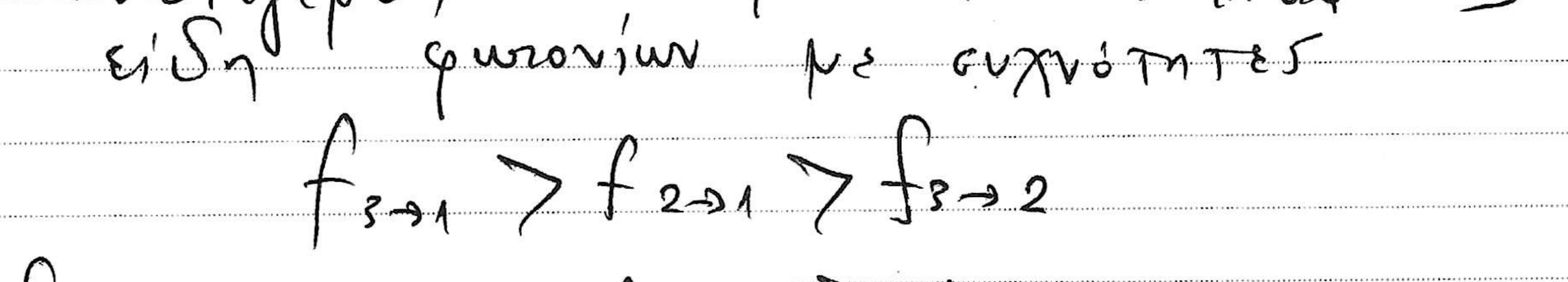
$\longrightarrow$ 1 γραμμή στη συχνότητα $f_{2\to1}$.

Δηλ. παραπάνω την διάγραμμα των N ατόμων H όταν το e^- πάει από π.χ. $n=1 \longrightarrow n=3$ στην συνέχεια στην αποδιέγερση εκπέμπονται συνολικά 3 είδη φωτονίων με συχνότητες

$$f_{3\to1} > f_{2\to1} > f_{3\to2}$$

δίνει $\Delta E_{3\to1} > \Delta E_{2\to1} > \Delta E_{3\to2}$

Άρα οι συχνότητες "φωτογραφίζονται" (απεικονίζονται) σε ένα μαύρο φύλλο και δίνουν το γραμμικό φάσμα εκπομπής του αζ. H



Το γραμμικό φάσμα εκπομπής είναι χαρακτηριστικό για τα άτομα ενός συγκεκριμένου στοιχείου. Δηλ. κάθε στοιχείο έχει το δικό του γραμμικό φάσμα εκπομπής (= είναι η "ταυτότητά" του)

Επειδή $\Delta E_{3\to 1} = \Delta E_{3\to 2} + \Delta E_{2\to 1}$

$\cancel{h} f_{3\to 1} = \cancel{h} f_{3\to 2} + \cancel{h} f_{2\to 1}$

$$\boxed{f_{3\to 1} = f_{3\to 2} + f_{2\to 1}}$$

Συμπέρασμα:

Το ατομικό πρότυπο του Bohr ερμηνεύει τον ατομική δομή και τα γραμμικά φάσματα εκπομπής του $_1H$ και των υδρογονοειδών ιόντων ($_2He^{+1}$, $_3Li^{+2}$). Τα φάσματα των πολυηλεκτρονιακών ατόμων δεν μπορεί να τα ερμηνεύσει, ούτε και την δομή τους

Εισαγωγή Ο Bohr διατύπωσε ότι οι τροχιές των e^- ήταν αυστηρά καθορισμένες κυκλικές διαδρομές (κύκλοι). Δηλ. εξέφρασε τη βεβαιότητα εύρεσης του e^- γύρω από τον πυρήνα πάνω σε ορισμένες κυκλικές (αγκυρισμές στις 3 διαστάσεις) τροχιές.

Αυτό δεν ισχύει τελικά. Θα δούμε ότι δεν (τ) μπορούμε να μιλάμε για βεβαιότητα ύπαρξης του e^- (σε μία ορισμένη χρονική στιγμή) σε ορισμένο σημείο του χώρου. Θα μιλάμε για την πιθανότητα να βρούμε το e^- σε κάποιο μέρος του χώρου όγκου ΔV.

Τα παραπάνω θα τα αποδείξουμε εισάγοντας 2 βασικές Αρχές (Θεωρίες)

1η Κυματική Θεωρία της Ύλης του De Broglie

Κάθε σωματίδιο με πολύ μικρή μάζα π.χ. φωτόνια, ηλεκτρόνια ...) αλλά που έχει μεγάλη ταχύτητα υ, θα έχει διπλή φύση: θα είναι και σωμάτιδιο (σωματιδιακή φύση) και κύμα (κυματική φύση)

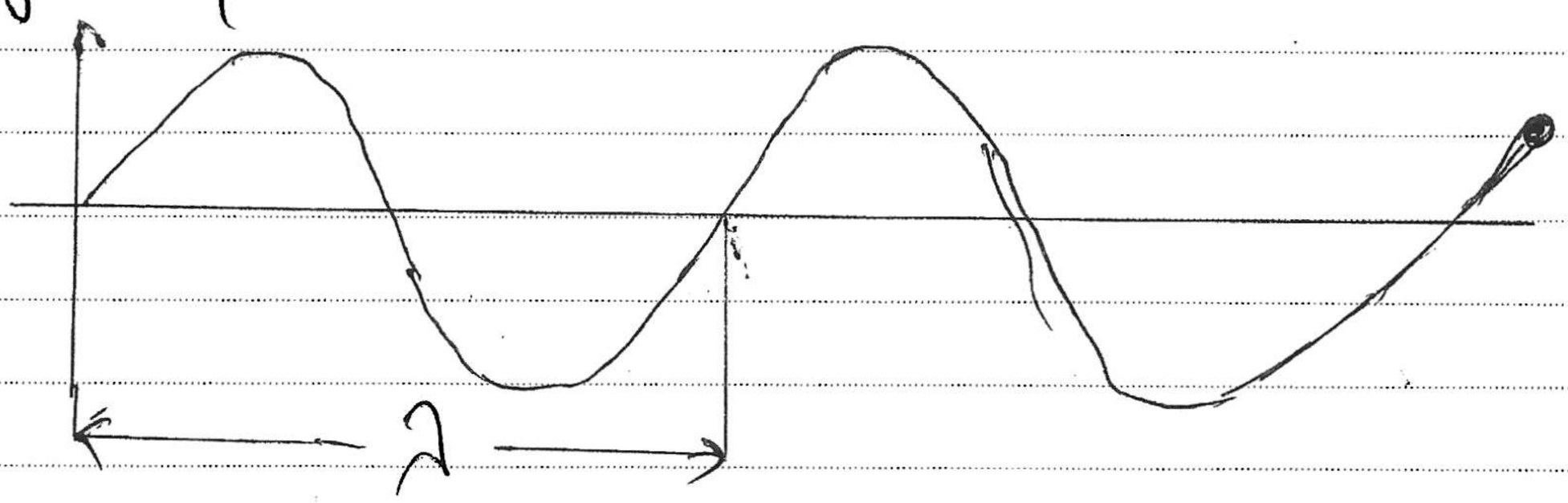
Αποδεικνύεται ότι σωματίδια με μικρή μάζα $m\downarrow$ και μεγάλη ταχύτητα $\upsilon\uparrow$, κινούνται σαν κύματα με μήκος κύματος λ

$$\lambda = \frac{h}{m\cdot\upsilon} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{p}$$

$p = m\cdot\upsilon$ ορμή

$\xi\chi\omega \downarrow m, v \uparrow \Rightarrow mv \downarrow \Rightarrow$

$\Rightarrow \lambda = \frac{h}{(mv)\downarrow} \uparrow$, δηλ. το λ είναι ένας "αβιομηχανικός" σε μεγάλος αριθμός, δηλ. αρκετά μεγαλύτερος από τις διαστάσεις του σωματιδίου



Η θεωρία του De Broglie ισχύει για μικρά σωματίδια του μικρόκοσμου. Δεν ισχύει για σώματα του μακρόκοσμου, π.χ μία μπάλα του τένις έχει $m \simeq 0,2 kg$, $v \simeq 65 km/h \Rightarrow$

$\Rightarrow \lambda \simeq 10^{-34} m$ δηλ. μικρότερο και από τη διάμετρο των ατομικών πυρήνων!

23 Αρχή της Αβεβαιότητας (απροσδιοριστίας) του Heisenberg

Είναι αδύνατον να προσδιορίσουμε στον μικρόκοσμο, ταυτόχρονα με μεγάλη ακρίβεια (δηλ. με μικρό σφάλμα), και την ταχύτητα $\vec{v}$ (άρα κατά προέκταση την ορμή $\vec{p} = m \cdot \vec{v}$) και τη θέση $\vec{x}$ ενός σωματιδίου (ηλεκτρόνιο, φωτόνιο) σε μία ορισμένη χρονική στιγμή t

Υπάρχουν δηλ. τα σφάλματα Δp, Δx και ισχύει $\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{4\pi}$, δηλ. τα Δp, Δx είναι

(συνέχεια της)

αντισχρόφως αν άδυνα.

Ο Schrödinger πρότεινε μία σοβαρότατη κυματική εξίσωση η οποία όμως συνδυάζει την ύπαρξη και των δύο μορφών του e^- (την κυματική και σωματιδιακή φύση)

Αυτή επιλύομενη δίνει:

i) Μία σειρά από κυματοσυναρτήσεις ψ_n, δηλ. ένα πλήθος (ψ_n) για κάθε τιμή των n.
(Δεχόμαστε ότι γενικά, ακόρεστα, υπάρχουν κύριες στιβάδες n, όχι όμως ως ανεπαρκή κυκλική τροχιά).

ii) Σε κάθε στιβάδα η αντιστοιχίζεται και μία ενέργεια E_n (αυτή που έδινε και ο Bohr)

Άρα έχω

$\psi_n \longrightarrow \psi_{n_i} \longleftrightarrow E_n$

δηλ. n		
$n=1$ (K)	$i=1$ ψ_{11}	E_1
$n=2$ (L)	$i=1,\dots,4$, ψ_{2i} $(\psi_{21}, \psi_{22}, \psi_{23}, \psi_{24})$	E_2
$n=3$ (M)	$i=1,\dots 9$, ψ_{3i} $(\psi_{31}, \dots \psi_{39})$	E_3
⋮	⋮	⋮
n	$i=1,\dots k$, ψ_{ni} $(\psi_{n_1}, \dots \psi_{n_k})$	E_n

Τι είναι οι κυματοσυναρτήσεις ψ_{ni};

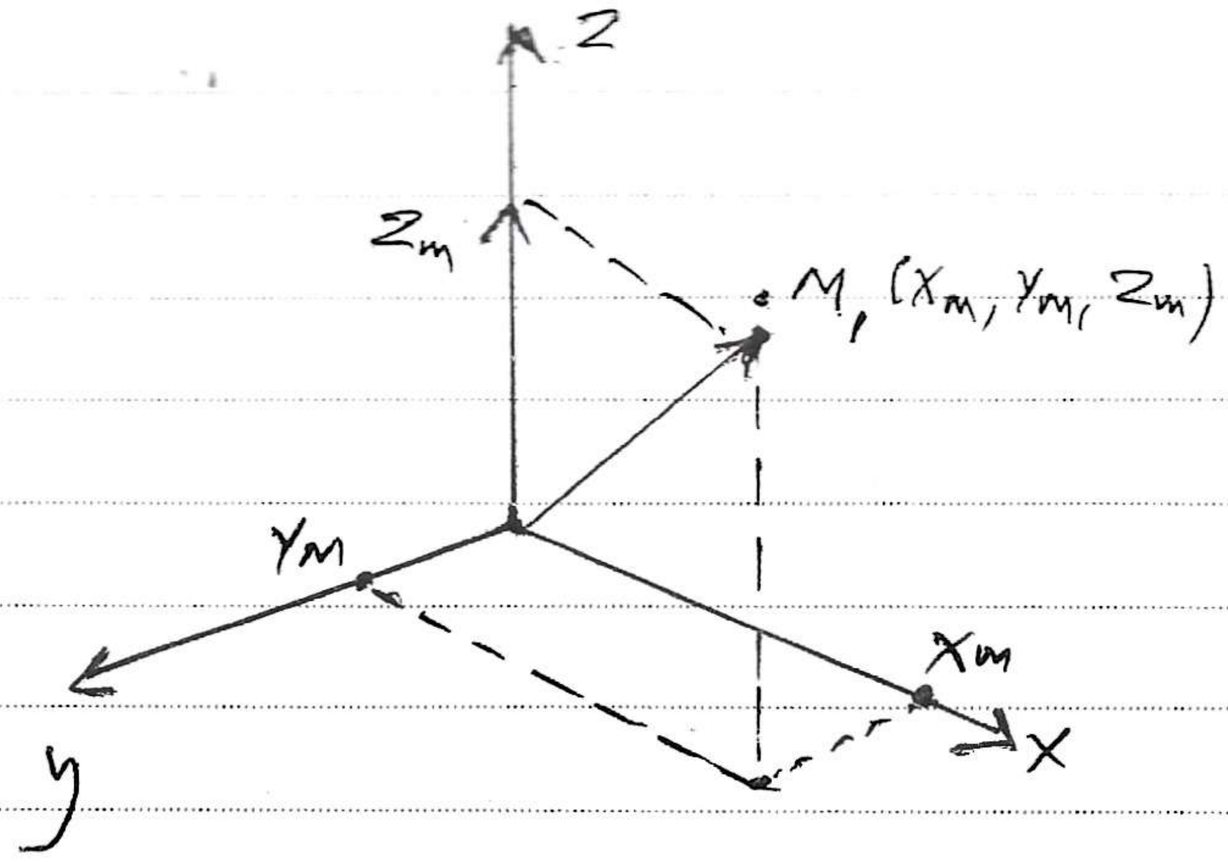
Είναι συναρτήσεις των 3 διαστάσεων

δηλ $\psi_n(x, y, z)$. Όπου οι ψ_n είναι σαν

$\psi_n = \underbrace{f(x, y, z)}_{\text{τύπος}}$ (π.χ $\psi(x,y,z) = 2x^2 - 3y + 5z + 3$)

Άρα για την στιβάδα n=1, είναι η $\psi_1(x, y, z)$

ΜΕΘΟΔΙΚΟ



Έστω σημείο $M_1(x_M, y_M, z_M)$.
Αν δίνω τις συντεταγμένες του M στην ψ_1 δηλ να πάρω τη $\psi_{1M}(x_M, y_M, z_M)$ και βγει $\psi_{1M}(x_M, y_M, z_M) = 0$

$\Rightarrow$ ότι το M δεν ανήκει στην $n=1$ στιβάδα, δηλ. το e^- δεν περνά από το M
Αν βγει $\psi_1(x_M, y_M, z_M) \neq 0 \Rightarrow$ ότι το M ανήκει στην $n=1$ δηλ είναι σημείο της $n=1$
άρα το e^- θα περνά από το M.
Μεγαλύτερη φυσική σημασία έχει το ψ_n^2 που θα μας δείχνει την % πιθανότητα να βρεθεί το e^- σε ένα σημείο του χώρου (της τροχιάς).

π.χ. σε σημείο A, αν $\psi_A = 0,1 \Rightarrow \psi_A^2 = 0,01 = 1\%$
$\Rightarrow$ το e^- έχει 1% πιθανότητα να βρεθεί στο A
σε άλλο σημείο B, αν $\psi_B = -0,3 \Rightarrow \psi_B^2 = 0,09 = 9\%$ $\Rightarrow$ το e^- έχει 9% πιθανότητα να βρεθεί στο B.

ΚΒΑΝΤΙΚΟΙ ΑΡΙΘΜΟΙ

Εισαγωγή Είδαμε ότι η εξίσωση Schrödinger για κάθε στιβάδα n δίνει ένα σύνολο κυματοσυναρτήσεων ψ_{ni}. Αυτές οι κυματοσυναρτήσεις ψ_{ni} ονομαστικά (ως λύσεις της εξίσωσης Schrödinger) είναι, η καθεμία, ένα σύνολο τριών κβαντικών αριθμών (n, l, m_l).
δηλ.

$$\forall\ \psi_n \iff (n, l, m_l)$$

Κάθε τριάδα (n, l, m_l), που είναι συσχετισμένη μία κυματοσυνάρτηση ψ_n, καθορίζει ένα ατομικό τροχιακό του e^- (δηλ. μία τροχιά του e^-).

Παρακάτω θα μελετήσουμε τους κβαντικούς αριθμούς

(1) Ο κύριος κβαντικός αριθμός n

Ο κύριος κβαντικός αριθμός n στο μοντέλο Bohr εισήχθη αυθαίρετα και όριζε τις στιβάδες (φλοιοί).

στιβάδες: $n = 1, 2, 3, 4, \ldots \ldots \infty$

K L M N ... Q.

➡ Εδώ το n καθορίζει το μέγεθος του ηλεκτρονιακού νέφους ↔ μιλάμε για νέφος και όχι για ορισμένη τροχιά αφού πλέον μιλάμε για πιθανότητα εύρεσης του e^- και <u>ΟΧΙ</u> για βεβαιότητα)", δηλ. της στιβάδας

➡ Οι διαφορετικές τιμές του n δίνουν ισοϋψιδμα ενεργειακά επίπεδα. Το n καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την ενέργεια Εη του e^-. Η Εη έχει δύο τμήματα.

$$E_\eta = \underbrace{E_{\text{έλξης}}}_{e^- \text{-πυρήνα}} + \underbrace{E_{\text{απώσης}}}_{e^- \text{-}e^-}$$

$\ominus$ $\oplus$

Όσο το $n \uparrow$ η έλξη του e^- από τον πυρήνα μειώνεται $\Rightarrow$ η $\left(E_{\text{έλξης}}^{e^- \text{-πυρήνα}} < 0\right) \uparrow$ αλγεβρικά.

Άρα όσο $n \uparrow \Rightarrow E_{\text{έλξη}}^{e^- \text{-πυρήνα}} \uparrow$.

(Σημ: Η Εη καθορίζεται κυρίως από την

Ε ξάρτηση ε⁻-πυρ. αφού $|E_{\text{ξάρτ}}^{\text{ε⁻-πυρ}}| > |E_{\text{απώς}}^{\text{ε⁻-ε⁻}}|$.

(2) Ο δεύτερος κβαντικός αριθμός l (αζιμουθιακός)

Για n το l παίρνει τιμές $l = 0, 1, 2, \ldots (n-1)$

$$0 \leq l \leq n-1$$

π.χ

$n=1$ $l=0$ 1 τιμή

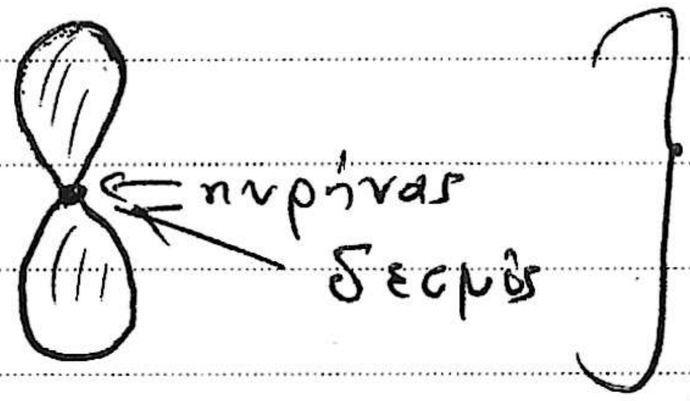
$n=2$ $\left.\begin{matrix} l=0 \\ l=1 \end{matrix}\right\}$ 2 τιμές

$n=3$ $\left.\begin{matrix} l=0 \\ l=1 \\ l=2 \end{matrix}\right\}$ 3 τιμές

Θεωρώ ότι κάθε υπόστιβάδα ("δωρεάν έχει (αποτελείται) κάποιες επιμέρους υποστιβάδες ("δωρεάν κουπόνια")

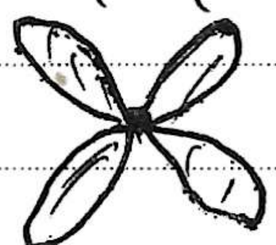
Η υποστιβάδα με τιμή $l=0$ έχει σύμβολο το γράμμα S (sphere = σφαίρα) και έχει σφαιρικό σχήμα.

Η υποστιβάδα με τιμή $l=1$ έχει σύμβολο P και έχει σχήμα δύο λοβών.



} στάσιμο κύμα

Η υποστιβάδα με $l=2$ έχει σύμβολο d και έχει διάφορα σχήματα π.χ



κ.ά.π.

Η $l = 3 \longrightarrow f$

κ.ο.κ

Τι εκφράζει ο l:

⇨ Ανάλογα με την τιμή του l έχω διαφορετική υποστιβάδα άρα διαφορετικό σχήμα. Άρα ο l εκφράζει το σχήμα των ηλεκτρονιακών νεφών

⇨ Όσο το $l \uparrow$, αυξάνεται και το πλήθος των e^- που μπορεί να υπάρξουν στη συγκεκριμένη υποστιβάδα. Επίσης οι "μεγάλες" τιμές l υπάρχουν σε μεγάλες τιμές n άρα μια υποστιβάδα με μεγάλη τιμή l έχει από κάτω της πολλά $e^- \Rightarrow \uparrow$ οι απώσεις μεταξύ των $e^- \Rightarrow$ Καλώς $\uparrow$.
$e^- e^-$

Άρα η τιμή του l είναι ενδεικτική των απώσεων που θα έχουν μεταξύ τους τα e^-

$n = 1 \longrightarrow l = 0 \longrightarrow 1s$ υποστιβάδα

$n = 2$
- $l = 0 \longrightarrow 2s$
- $l = 1 \longrightarrow 2p$

$n = 3$
- $l = 0 \longrightarrow 3s$
- $l = 1 \longrightarrow 3p$
- $l = 2 \longrightarrow 3d$

$n = 4$
- $l = 0 \longrightarrow 4s$
- $l = 1 \longrightarrow 4p$
- $l = 2 \longrightarrow 4d$
- $l = 3 \longrightarrow 4f$

(3) Μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_ℓ)

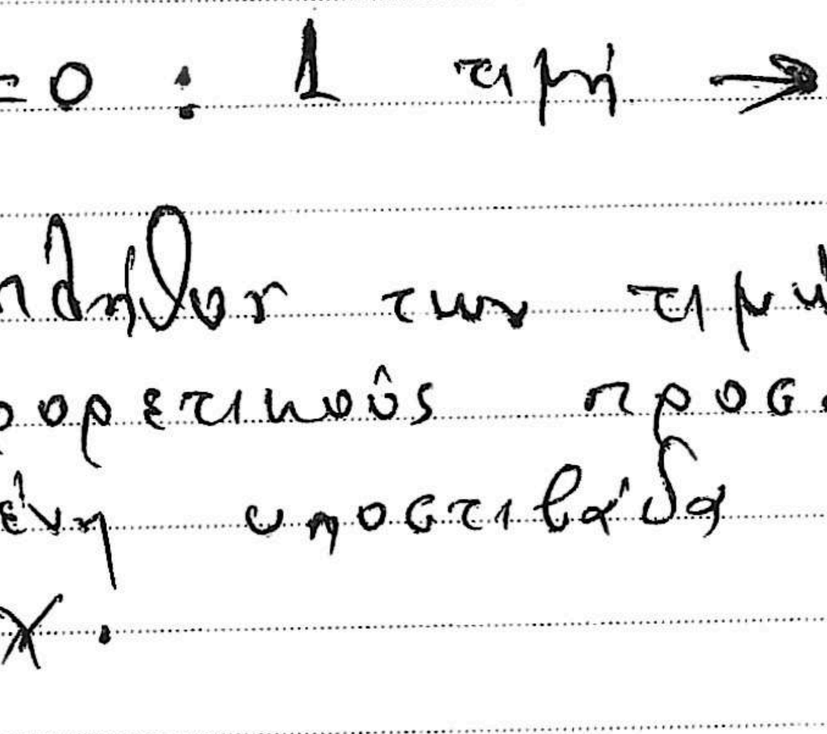
Για κάθε τιμή του ℓ ο m_ℓ παίρνει τιμές

m_ℓ: $\underbrace{-\ell, \ldots, -1}_{\ell \text{ πλήθος τιμών}}, \underbrace{0}_{1 \text{ τιμή}}, \underbrace{+1, \ldots, +\ell}_{\ell \text{ πλήθος τιμών}}$ } $(2\ell+1)$ πλήθος τιμών

$$|m_\ell| \leq \ell \Leftrightarrow -\ell \leq m_\ell \leq +\ell$$

Πως προκύπτει ο m_ℓ:

Η υποστιβάδα $\ell = 0$ (ή s) υπάρχει μια αρχής σε όλες τις κύριες στιβάδες και έχει σφαιρικό σχήμα, συγκεκριμένα: Μία σφαίρα όπως μου να τη βάλεις στο χώρο, ή όπως και να τη δεις έχει την ίδια μορφή (όψη) - προσανατολισμό.



Άρα για $\ell = 0$ (s-υποστιβάδα) έχω:

$m_\ell = 0$: 1 τιμή → σημαίνει ένας προσανατολισμός

Το πλήθος των τιμών του m_ℓ δείχνει πόσους διαφορετικούς προσανατολισμούς έχει μία συγκεκριμένη υποστιβάδα ℓ.

π.χ.

ή $\ell = 0$ (s) ⟶ $m_\ell = 0$ ⟶ 1 τιμή = 1 προσανατολισμός

Κάθε τιμή (n, ℓ, m_ℓ) ⟶ δίνει μία τελική

τροχιά → ατομικό τροχιακό

Άρα

$n=1 \longrightarrow l=0$ (s) $\longrightarrow m_l=0$  (n, l, m_l) $(1,0,0)$ 1 τροχιακό,

$n=2 \longrightarrow l=0$ (2s) $\longrightarrow m_l=0$  → 1 τροχιακό,

$n=2 \longrightarrow l=1$ (2p) →
- $m_l=-1$ $2p_y$ ("y → ψίτ") }
- $m_l=0$ $2p_z$ → (z = zero) } 3 τροχιακά
- $m_l=+1$ $2p_x$ }

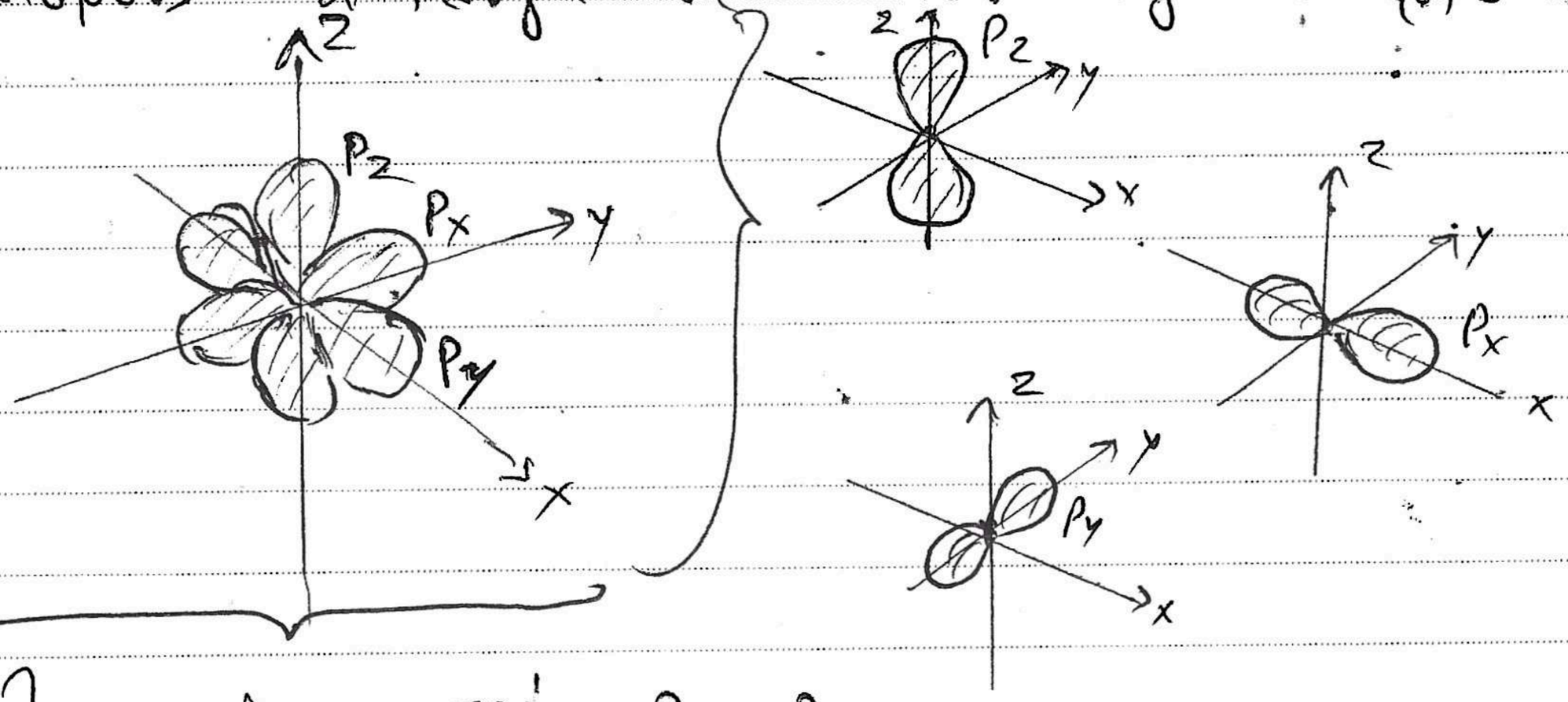
Σταθερές Υποστιβάδες

Παρατηρώ ότι η $n=2$ έχει 4 ατομικά τροχιακά

Η υποστιβάδα p έχει 2 λοβούς



Άρα έχουν 3 χωρικώς διαφορετικούς προσανατολισμούς ανάλογα σε ποιον άξονα βρίσκονται



Όλα αυτά τα τρία p_x, p_y p_z είναι μία υποστιβάδα

κάθε ένα από αυτά π.χ το p_z είναι ένα ατομικό τροχιακό.

Ειδικά στην $l=1$ (p)

p υποστιβάδα

$m_l = -1 \rightarrow p_y$

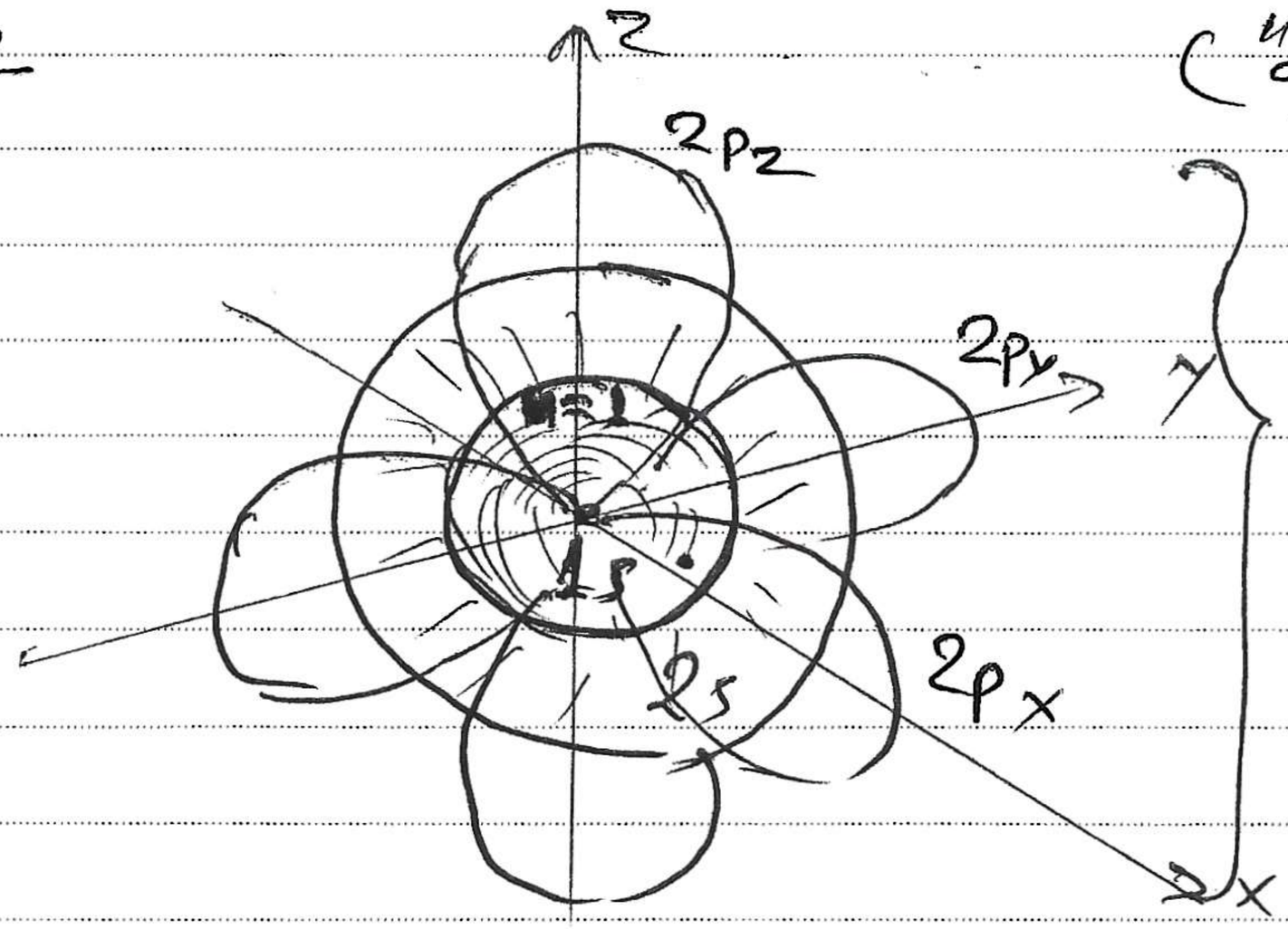
$m_l = 0 \rightarrow p_z$

$m_l = +1 \rightarrow p_x$

3 ατομικά τροχιακά

("αν" & "ζω")

Σχήμα:



Μία τριάδα (n, l, m_l) είναι ένα τροχιακό (δηλ. μία τροχιά του e⁻)

Παρατηρήσεις

Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_l καθορίζει τον προσανατολισμό του ηλεκτρονιακού νέφους. Δεν επηρεάζει την ενέργεια του e⁻

Συμπεράσματα

- Η τιμή του n δείχνει την κύρια στιβάδα
- Ένα ζεύγος τιμών (n, l) καθορίζει μία υποστιβάδα
  Δηλ. μία υποστιβάδα καθορίζεται από την τιμή του l (δείχνει το σχήμα της) και την τιμή του n (δείχνει σε ποιά κύρια στιβάδα ανήκει, άρα το μέγεθός της).
- Μία τριάδα (n, l, m_l) καθορίζει, περιγράφει, ένα ατομικό τροχιακό.

(n, l, m_l)

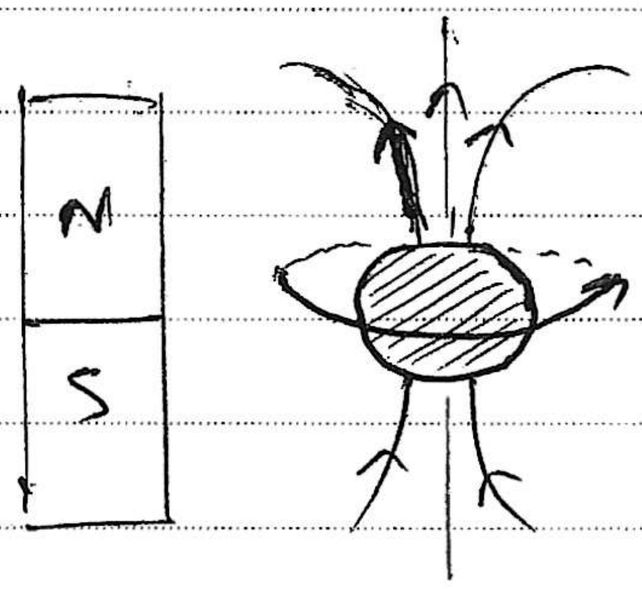
- n: δείχνει σε ποιά κύρια στιβάδα ανήκει το τροχιακό (εμμέσως το μέγεθος)
- l: δείχνει σε ποιά υποστιβάδα ανήκει το τροχιακό (εμμέσως σχήμα)
- m_l: δείχνει τον προσανατολισμό του τροχιακού

n	l	m_l	(n, l, m_l)
1	0 (1s)	0	(1, 0, 0) 1 τροχ.
2	0 (2s)	0	(2, 0, 0) 1 τροχ
	1 (2p)	−1	(2, 1, −1) 2p
		0	(2, 1, 0) $2p_z$ } 3 τροχ
		+1	(2, 1, 1) $2p_x$
3	0 (3s)	0	(3, 0, 0) 1 τροχ
	1 (3p)	−1	(3, 1, −1)
		0	(3, 1, 0) } 3 τροχ
		+1	(3, 1, 1)
	2 (3d)	−2	(3, 2, −2)
		−1	(3, 2, −1)
		0	(3, 2, 0) } 5 τροχ.
		+1	(3, 2, 1)
		+2	(3, 2, 2)

Οι τρεις κβαντικοί αριθμοί που προσδιορίζουν (η, l, ml) εξήγουν από την εξίσωση Schrödinger.
Ο 4ος κβαντικός αριθμός ms (κβαντικός αριθμός του spin) εισάγεται στην φυσική περιστροφής του e⁻ (ιδιοπεριστροφή του e⁻).

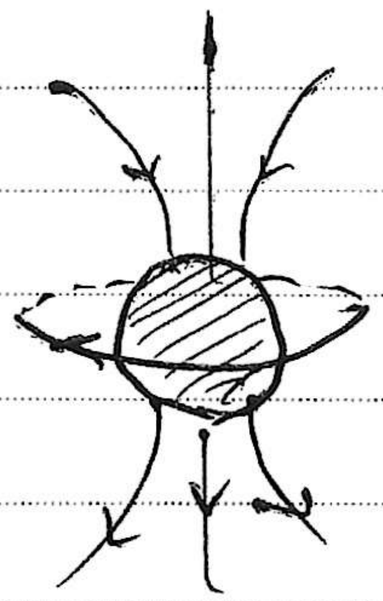
(4) Ο κβαντικός αριθμός του spin (m_s)

Ένα e⁻ κάνει δύο κινήσεις: i) Μία περιφορά γύρω από τον πυρήνα και ii) περιστρέφεται γύρω από τον άξονά του: έχει δύο "φορείς" (διαφορετικές) ιδιοπεριστροφής

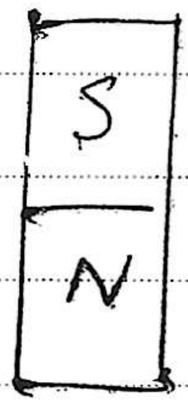


δεξιόστροφη

$m_s = +\frac{1}{2}$



αριστερόστροφη



$m_s = -\frac{1}{2}$

Συμβολ.: ↑

ή spin προς τα επάνω

↓

ή spin προς τα κάτω

Δύο e⁻ με ίδια φορά ιδιοπεριστροφής δηλ. ίδιο spin π.χ. και τα δύο με $m_s = +\frac{1}{2}$ (↑, ↑) ή και τα δύο με $m_s = -\frac{1}{2}$ (↓, ↓) λέμε ότι έχουν παράλληλο spin (συμβολ: ↑↑)

Ενώ δύο e^- με αντίθετο spin π.χ:

$m_s = +\frac{1}{2}$ και $m_s = -\frac{1}{2}$

↑ ↓

λέμε ότι έχουν αντιπαράλληλο spin (↑↓)

Συμπεράσματα:

- Μία στιβάδα καθορίζεται από το n
- Μία υποστιβάδα " από ζεύγος (n, l)
- Ένα ατομικό τροχιακό " από τριάδα (n, l, m_l)
- Ένα e^- καθορίζεται από τετράδα (n, l, m_l, m_s)

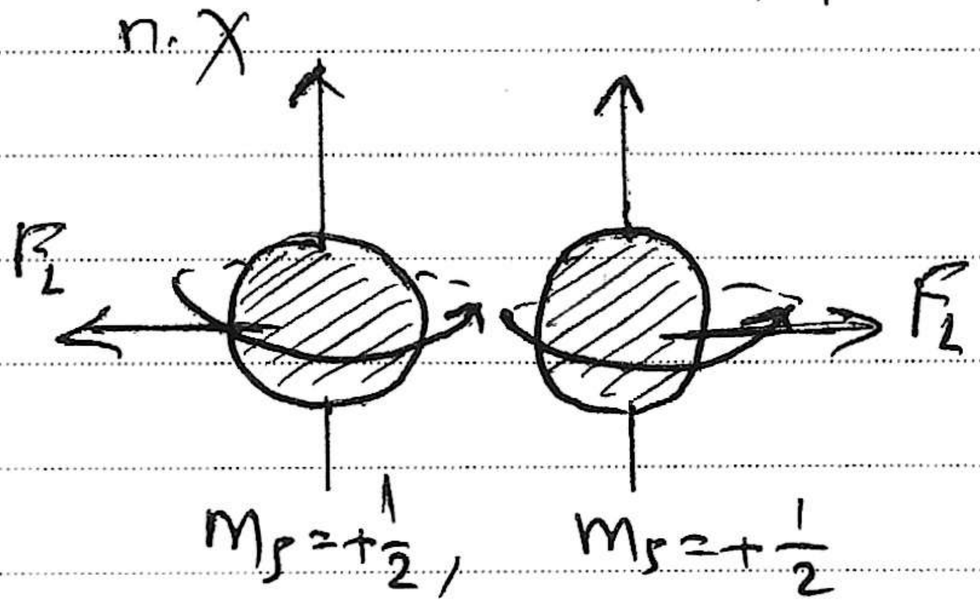
ΚΕΦ.16 ΑΡΧΕΣ ΔΟΜΗΣΗΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΩΝ ΑΤΟΜΩΝ

Εισαγωγή Τα e^- τοποθετούνται στις υποστιβάδες με τέτοια τειρά ώστε να προκύψει για το άτομο μία ηλεκτρονιακή δομή όσο γίνεται πιο σταθερή δηλ. να έχει την ελάχιστη δυνατή ενέργεια (θεμελιώδης κατάσταση)

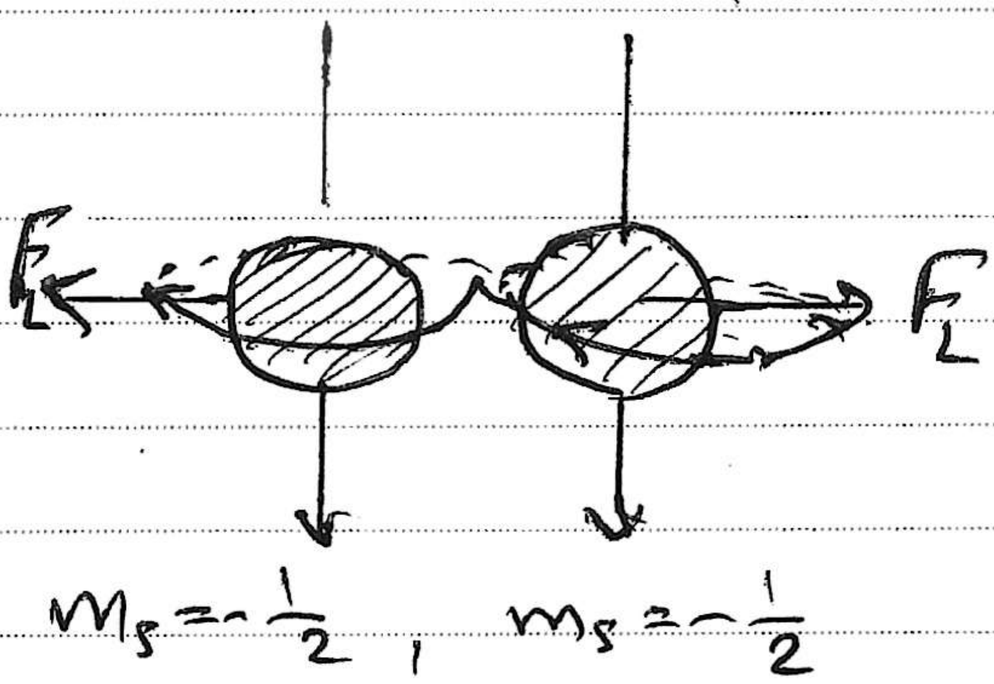
Η δόμηση των πολυηλεκτρονιακών ατόμων καθορίζεται από 3 Αρχές

1η Αρχή Απαγορευτική Αρχή του Pauli:

Δύο e^- δεν έχουν παράλληλα τρία (δηλ. ίδια m_s) π.χ



ή

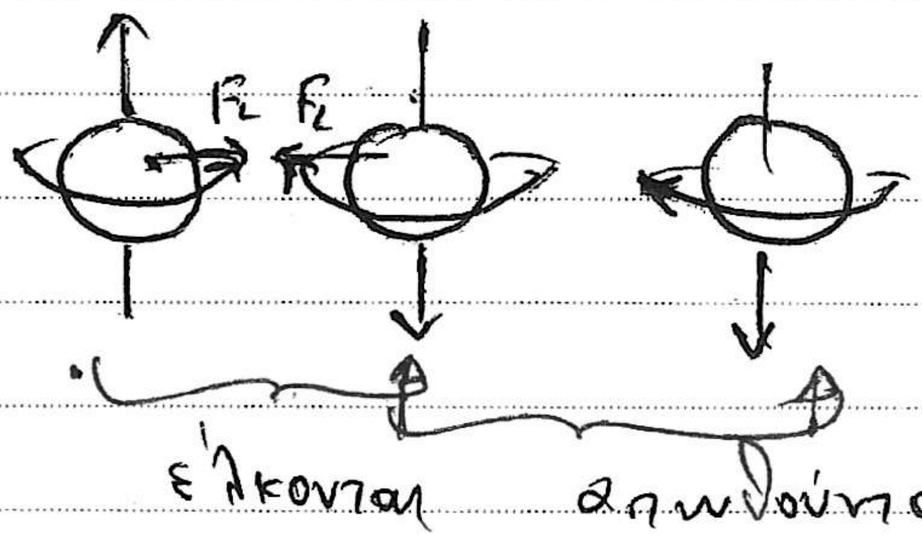


τότε απωθούνται και δρουν δυνάμεις Coulomb και δρουν δυνάμεις Laplace (F_L) άρα δεν μπορούν να συνυπάρξουν $2e^-$ με ↑↑ τρία (ίδια).

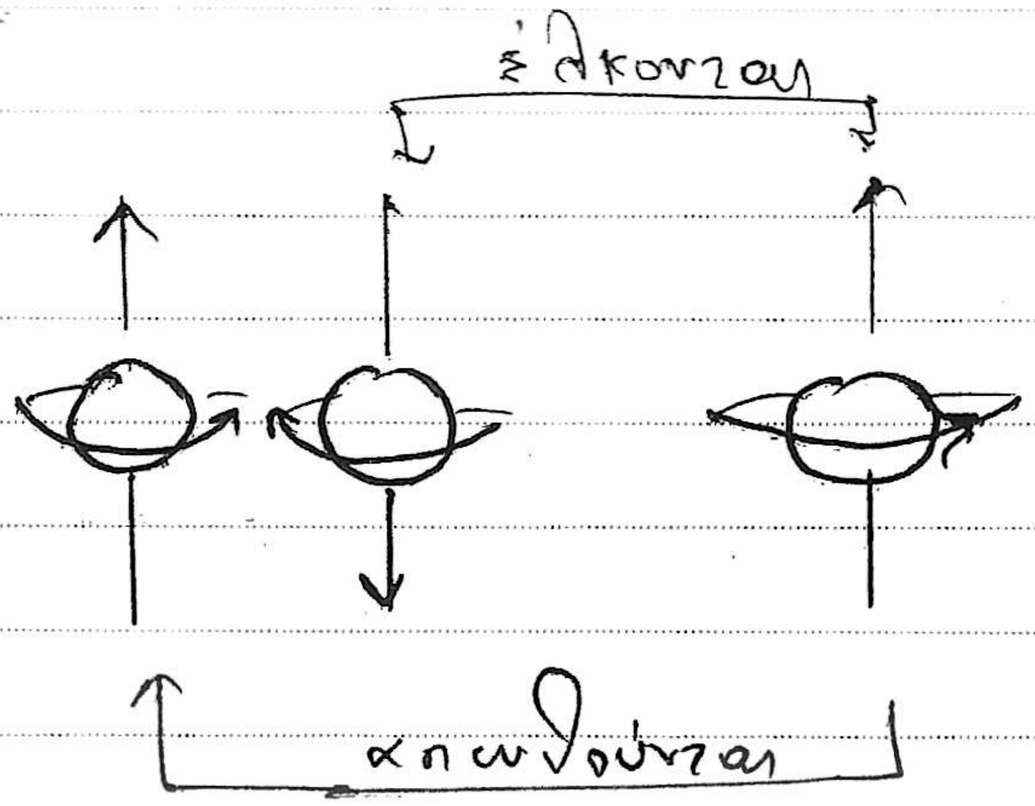
Μόνο αν έχουν αντιπαράλληλα τρία μπορούν να συνυπάρξουν διότι δε φαίνονται με δυνάμεις Laplace (F_L). Άρα σε ένα ατομικό τροχιακό μπορώ να βάλω το πολύ $2e^-$ με αντιπαράλληλα spin. Δεν βάζω 3 e^-, ότι spin και να έχει θα είναι ίδιο με ένα από

τα άτομα δύο άρα θα απωθούνται με ένα από τα άτομα δύο

π.χ



έλκονται απωθούνται



Απαγορευτική Αρχή Pauli: Στο ίδιο άτομο δεν γίνεται να έχω δύο e^- με ίδια τετράδα (n, l, m_l, m_s)

π.χ. Να έχουν έως 3 κβαντικούς αριθμούς ίδιους γίνεται π.χ

n, l, m_l ⟶ είναι στο ίδιο τροχιακό

Το m_s θα είναι ⟶ $+\frac{1}{2}$ στο ένα e^-

⟶ $-\frac{1}{2}$ στο άλλο e^-

Άλλο παράδειγμα: n, m_l, m_s ίδια

↓

το l πρέπει να διαφέρει

↙ ↘

τα $2e^-$ θα ανήκουν σε διαφορετικές υποστιβάδες = δεκτόν ✓

Προσοχή SOS: Αν μας πουν:
Ότι 2e⁻ έχουν ίδια τετράδα (n, l, m_l, m_s) αλλά είναι σε διαφορετική φορά των βρεθεί αν είναι σωστό αυτό ⇒

Θα πούμε: ΝΑΙ είναι σωστό, διότι σε διαφορετική φορά τα 2e⁻ δεν αλληλεπιδρούν (δεν "συγκατοικούν" στο ίδιο τροχιακό).

Συμπεράσματα:

$l=0$ s υποστοιβάδα → 1 τροχιακό ("1 κουτάκι") → $(1\,\text{τροχ})\cdot\left(\frac{2e^-}{\text{τροχ}}\right) = 2e^-$ το πολύ

$l=1$ p υποστοιβάδα → 3 τροχιακά → $(3\,\text{τροχ})\cdot\left(\frac{2e^-}{\text{τροχ}}\right) = 6e^-$ το πολύ

...

$l=2$ d υποστοιβάδα → 5 τροχιακά → $(5\,\text{τροχ})\cdot\left(\frac{2e^-}{\text{τροχ}}\right) = 10\,e^-$ το πολύ

$l=3$ f υποστοιβάδα → 7 τροχιακά → $(7\,\text{τροχ})\cdot\left(\frac{2e^-}{\text{τροχ}}\right) = 14\,e^-$ το πολύ

$s \longrightarrow s^2$

$p \longrightarrow p^6$

$d \longrightarrow d^{10}$

$f \longrightarrow f^{14}$

} μαχ. e^-

2η Αρχή | Αρχή Ελαχίστης Ενέργειας

Η συνολική ενέργεια $E_η$ μιας υποστιβάδας (που έχει e^-) καθορίζεται από:

i) την ενέργεια λόγω έλξης των e^- από τον πυρήνα

$E_{\substack{\text{έλξης} \\ e^- - \text{πυρ}}}$ ⟶ η τιμή της εκφράζεται από τον n

$\ominus$

ii) την ενέργεια λόγω απώσεων μεταξύ των e^-

$E_{\substack{\text{απωσ} \\ e^- - e^-}}$ ⟶ η τιμή της καθορίζεται από το l

$\oplus$

> Άρα το άθροισμα $(n+l)$ καθορίζει την συνολική ενέργεια $E_η$ μιας υποστιβάδας αφού $E_η = E_{\substack{\text{έλξης} \\ e^- - \text{πυρ}}} + E_{\substack{\text{απωσ} \\ e^- - e^-}}$

⏩ Μεταξύ 2 υποστιβάδων μικρότερη ενέργεια (άρα πιο σταθερή) έχει αυτή με το μικρότερο άθροισμα $n+l$. Άρα αυτή θα συμπληρωθεί πρώτη π.χ. $4s$; $n=4$, $l=0 \rightarrow n+l=4$

$3d$: $n=3$, $l=2 \rightarrow n+l=5 \Rightarrow E_{3d} > E_{4s}$

⏩ Αν 2 υποστιβάδες έχουν ίδιο $n+l$, πιο μεγάλη ενέργεια έχει αυτή με το μεγαλύτερο n

π.χ. $4s \rightarrow n=4,\ l=0 \rightarrow n+l=4$

$3p \rightarrow n=3,\ l=1 \rightarrow n+l=4$

$n=4 > n=3 \Rightarrow E_{4s} > E_{3p}$

Παρατήρηση:

$3s \longrightarrow n+\ell = 3$

$3p \longrightarrow n+\ell = 4$

$3d \longrightarrow n+\ell = 5$

$E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$: Σε πολυηλεκτρονιακά

άτομα όταν η=ίδιο, εκεί όσο ↑ℓ, έχω μεγαλύτερες απώσεις $e^- - e^-$.

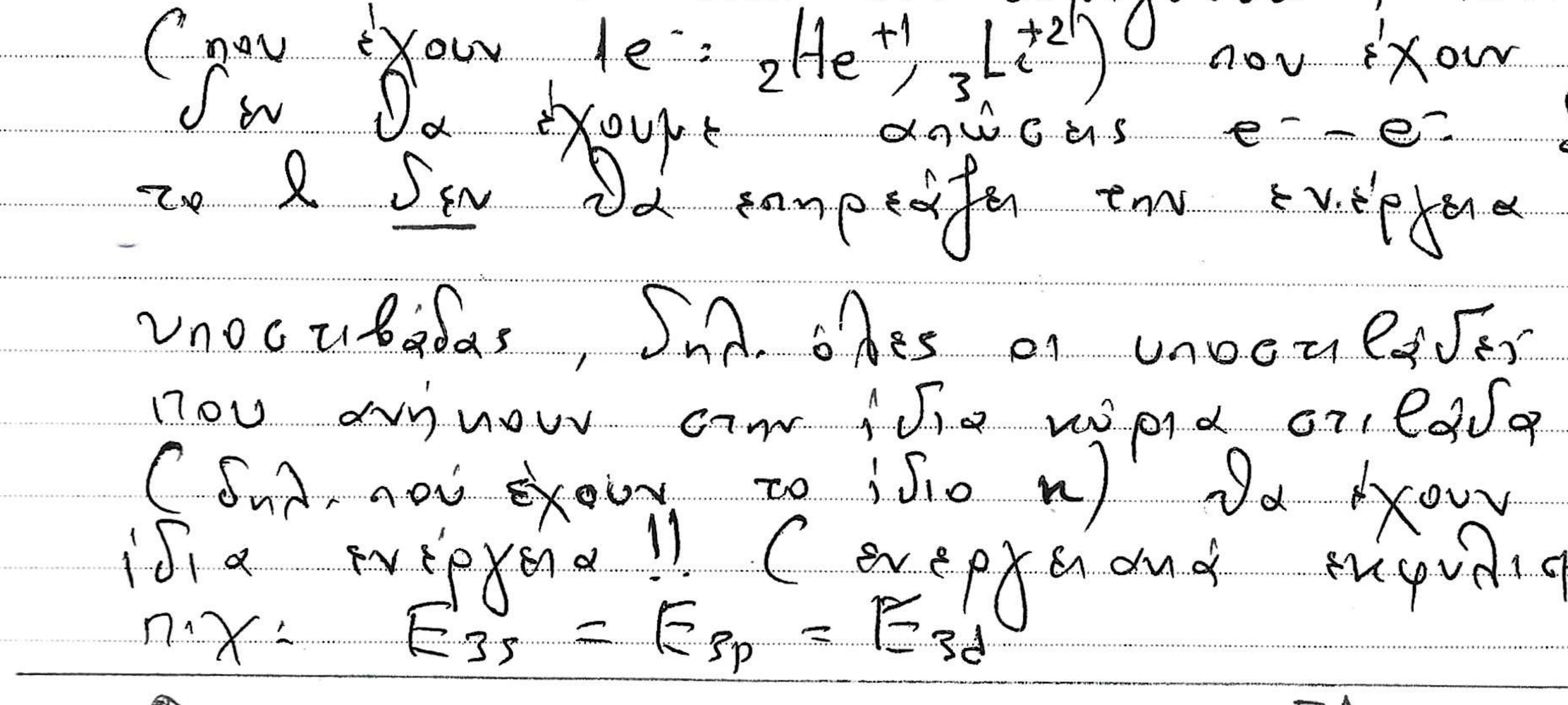
Π.χ: Υποστιβάδα με μεγάλο ℓ π.χ $\ell=2 \rightarrow 3d$ ($n=3$)

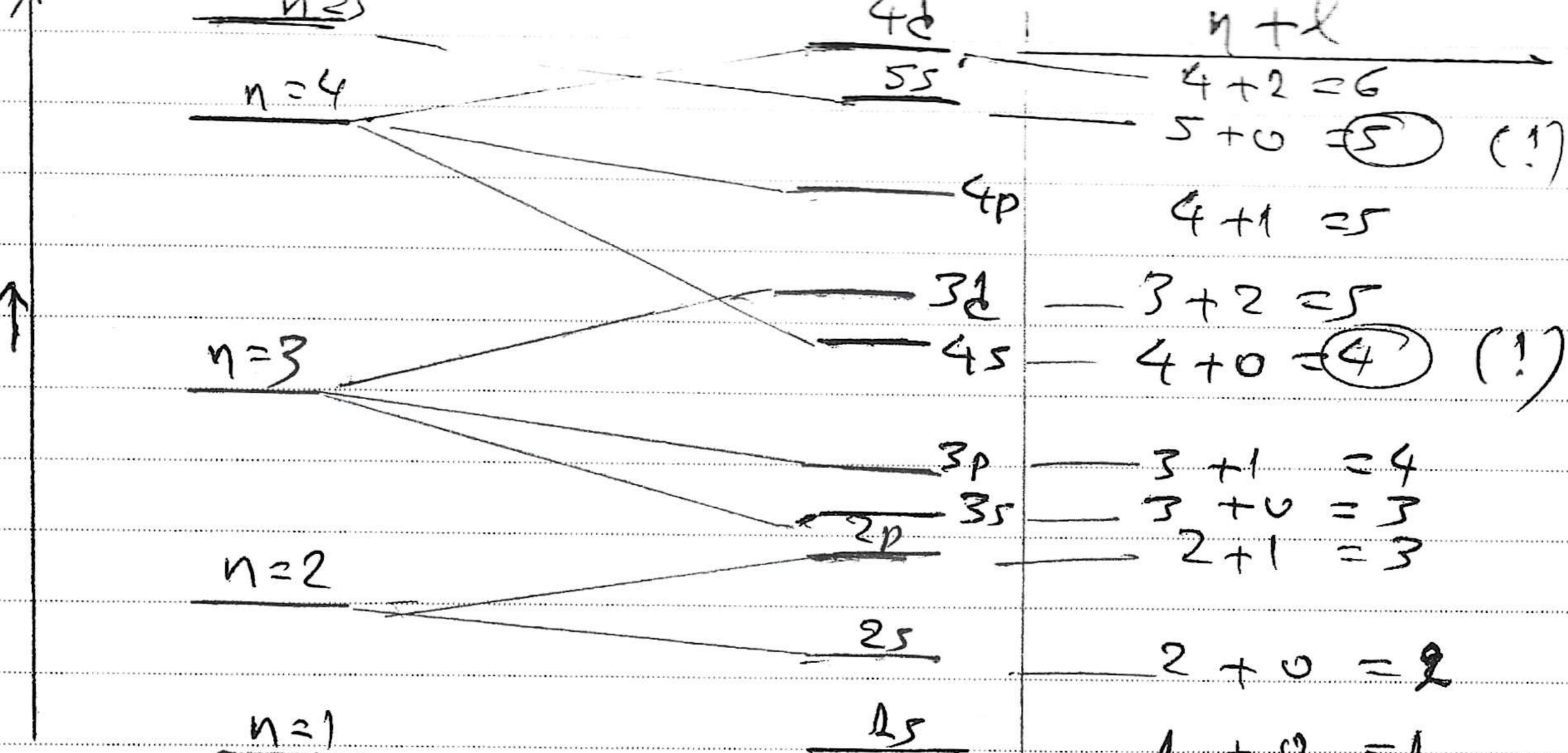
θα έχει τις 3s, 3p "από κάτω" της άρα τα e^- των 3s, 3p θα απωθούν αυτά της 3d.

Στο αΗ και στα υδρογονοειδή ιόντα (που έχουν $1e^-$: ${}_2He^{+1}$, ${}_3Li^{+2}$) που έχουν $1e^-$ δεν θα έχουμε απώσεις $e^- - e^-$ δηλ. το ℓ δεν θα επηρεάζει την ενέργεια μιας

υποστιβάδας, δηλ. όλες οι υποστιβάδες που ανήκουν στην ίδια κύρια στιβάδα (δηλ. που έχουν το ίδιο n) θα έχουν την ίδια ενέργεια!! (ενεργειακά εκφυλισμένες).

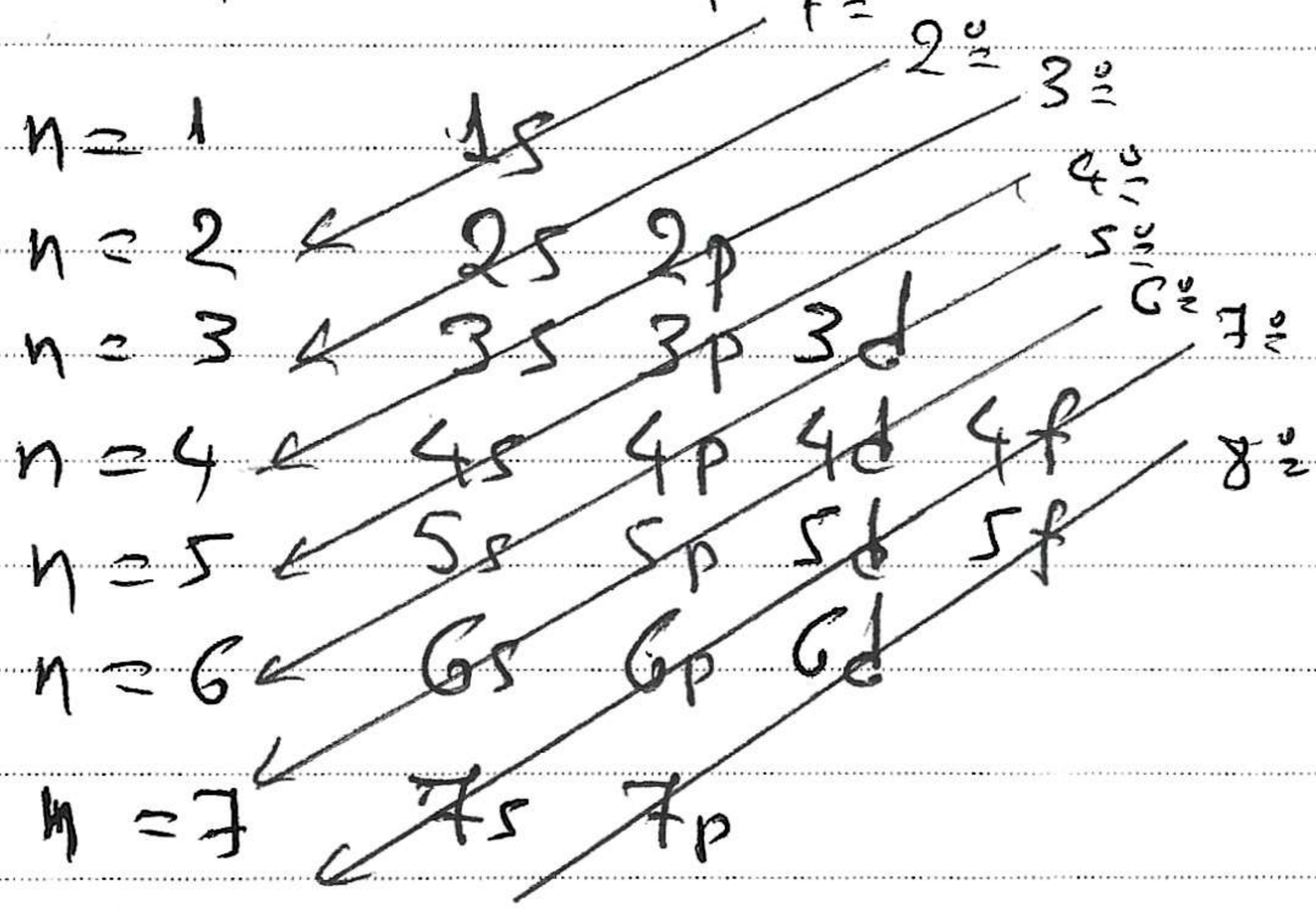
π.χ: $E_{3s} = E_{3p} = E_{3d}$





Σειρά συμπλήρωσης των υποστιβάδων

Υπάρχει ένας "μνημονικός κανόνας" για τη σειρά συμπλήρωσης των υποστιβάδων.



Συμπληρώνω τις υποστιβάδες με τη φορά των βελών ακολουθώντας διαδοχικά με τη σειρά ξεκινώντας πρώτα το 1ο βέλος και συνεχίζω προς τα κάτω.

Παραδείγματα:

Η ηλεκτρονιακή δόμηση σε υποστιβάδες

$_{19}K : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$

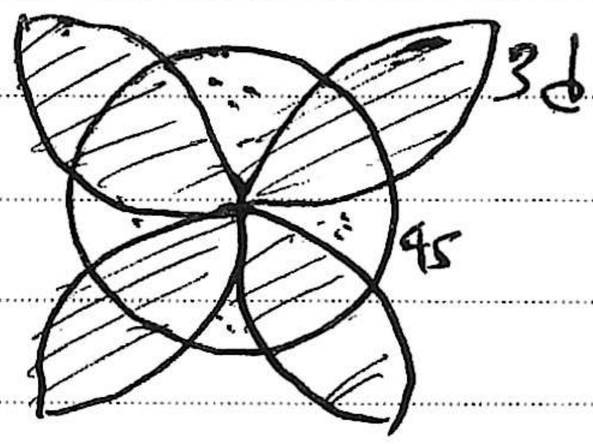
K(2) L(8) M(8) N(1) : η ηλεκτρονιακή δόμηση σε στιβάδες αφαιρείται αν αθροίσω τα ε⁻ των υποστιβάδων σε κάθε Μ

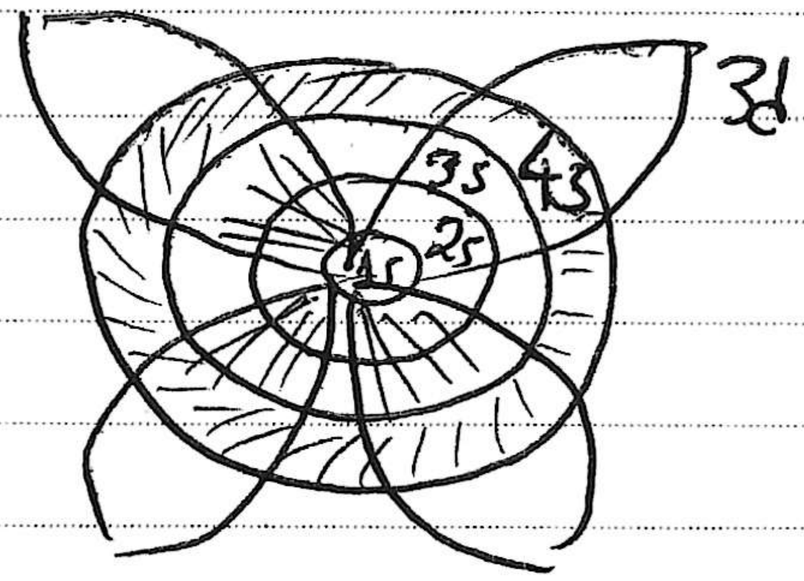
$_{26}Fe : 1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^6\ 4s^2 3d^6$

Παρατηρώ ότι η ενέργεια $E_{4s} < E_{3d}$ η υποστιβάδα 4s συμπληρώνεται πριν την 3d
Γενικά η ns συμπληρώνεται πριν την (n-1)d

Εφαρμογή (εκτός ύλης → Μόνο για ανάβαση)

Αυτό διότι λόγω σχήματος μεγαλύτερο μέρος της 3d είναι μακρύτερα από τον πυρήνα σε σχέση με της 4s





Όταν λέμε e^- στις 3d, 4s τα e^- της 3d συχνάζουν πολύ κοντά στον πυρήνα άρα έχουν από "πάνω" τους τα e^- της 4s
δηλ. τα e^- της 4s απωθούνται από αυτά της 3d άρα όταν μπούνε τα e^- αντιστρέφεται η σειρά ενέργειας των 4s, 3d : δηλ φύλαει οι υποστιβάδες λόγω σχήματος έχουν:

$E_{4s} < E_{3d}$

Με e^- οι υποστιβάδες έχουν $E_{4s} > E_{3d}$

Άρα τελικά θα δώσαν ως δομή:

$_{26}Fe : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

διότι μετά στο ιόν Fe^{+2} θα φύγουν τα δύο από τον $4s^2$

$_{26}Fe^{+2}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

(Αν είχα δώσει στη δομή του 26Fe τις τελευταία την $3d^6$ τότε τα 2e- θα έφευγαν από την $3d^6$: ΛΑΘΟΣ),

★ Ειδικές Περιπτώσεις:

Οι δομές d^{10}, d^5, δηλ. η συμπληρωμένη (d^{10}) και ημισυμπληρωμένη (d^5) υποστιβάδα, είναι εξαιρετικά σταθερές, άρα προτιμώνται σ.χ

$_{24}Cr : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$

$_{24}Cr : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$: Η d^4 δίνει 1e- για να γίνει σταθερή δομή d^5, άρα "δανείζεται" 1e- από την $4s^2 \Rightarrow \ldots 3d^5 4s^1$

Γενικά: Όταν έχω

$$(n-1)d^4 ns^2 \Rightarrow (n-1)d^5 ns^1$$

(παίρνοντας 1e- από την ns^2) ✓

Τελικά έχω: $_{24}Cr : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

Όμοια n $(n-1)d^9 ns^2 \Rightarrow (n-1)d^{10} ns^1$

(παίρνοντας 1e- από την ns^2)

$_{29}Cu : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$

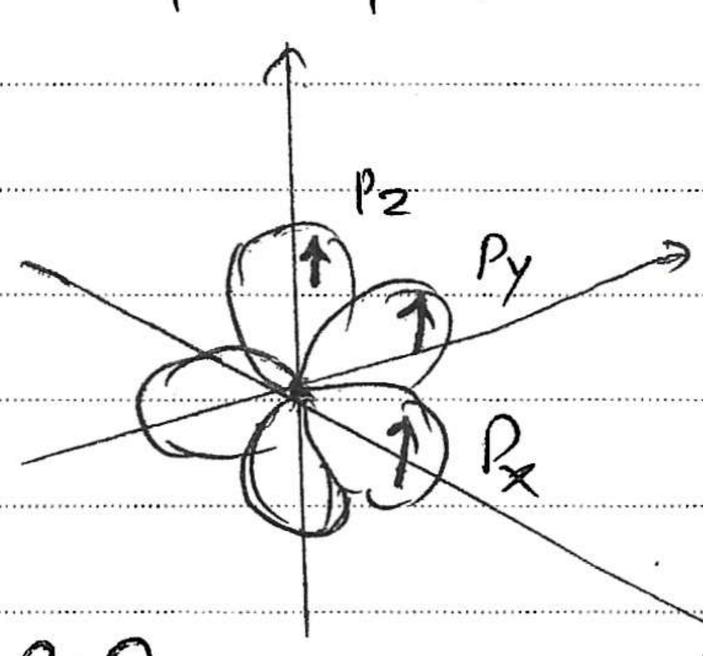
$_{29}Cu : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$

$_{29}Cu : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ ✓

3η Αρχή — Κανόνας του Hund

Όταν βάζω e⁻ σε τροχιακά της ίδιας υποστιβάδας τότε: πρώτα βάζω 1e⁻ σε κάθε τροχιακό ώστε όλα τα τροχιακά να καταλήξουν e⁻ με παράλληλο spin, δηλ. όλα τα e⁻ να έχουν ή spin ↑ ή spin ↓. Αυτό γίνεται διότι η δομή που προκύπτει είναι σταθερότερη, δηλ. έχει τη μικρότερη δυνατή ενέργεια

Σημείωση: Τα e⁻ καταλαμβάνουν άρα προτιμούν αρχικά να μην μπουν ↑↑ στο ίδιο τροχιακό αλλά να "χωριστούν" το ένα όσο γίνεται πιο μακριά απ' το άλλο π.χ



Όταν έχω βάλει από 1e⁻ σε κάθε τροχιακό τότε θα κάνω ξανά e⁻ με αντιπαράλληλα spin,

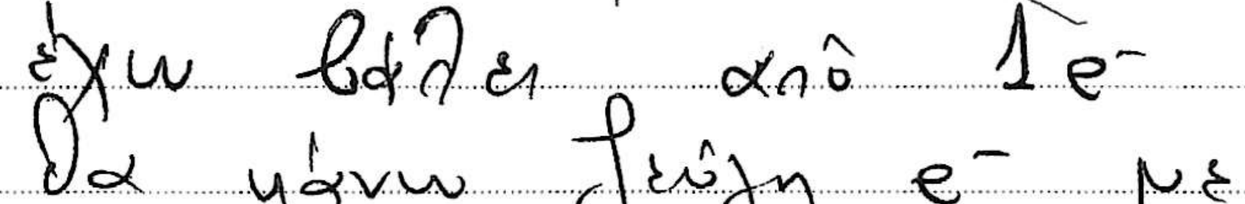
Τα τροχιακά τα συμβολίζω
α) ή με "κουτάκια" π.χ

$_7N$: $1s^2$ $2s^2$ $2p^3$



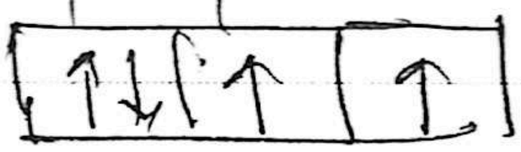
ή

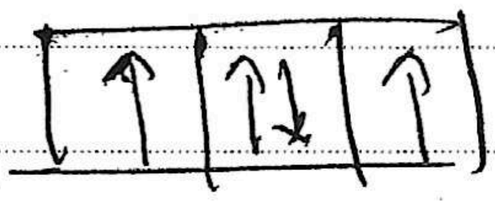
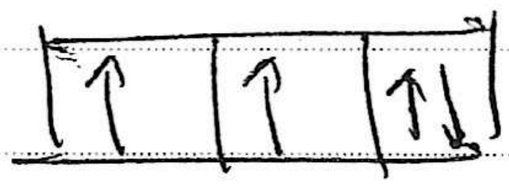
$_8O$: $1s^2$ $2s^2$ $2p^4$



Το 4ο e⁻ θα κάνει ζεύγος

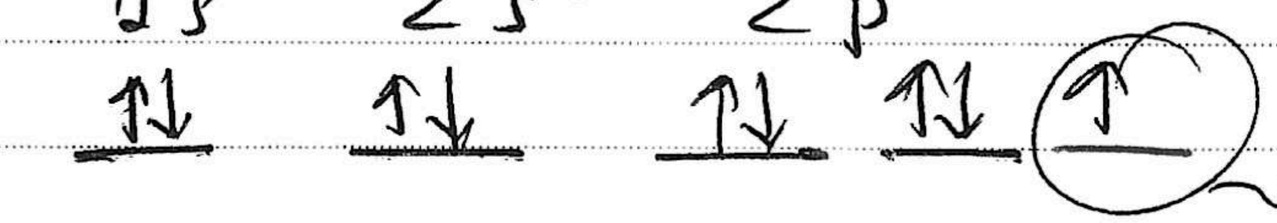
www.methodiko.net
ΜΕΘΟΔΙΚΟ

με οποιοδήποτε τροχιακό της 2p αφού όλα είναι ισοδύναμα άρα μπορώ να γράψω για την $_9F$: η  η

 η'. 

ii) η' με γραμμές (παύλες)

$_9F$: $1s^2$ $2s^2$ $2p^5$



★ (Ηλεκτρονιακή δομή ατόμου (σε υποστιβάδες) με βάση το προηγούμενο (τελευταίο) ευγενές αέριο)

Για να τη γράψω αυτή στηρίζομαι στα εξής: Όλα τα ευγενή αέρια έχουν στην εξωτερική τους στιβάδα δομή ns^2np^6, όπου n=max τιμή (εκτός το 2He που έχει δομή $1s^2$). Άρα αυτή από το τέλος της δομής (ενός δεδομένου στοιχείου) προς την αρχή δηλ (←) και όταν "συναντήσω" για πρώτη φορά δομή τύπου ns^2np^6 ⇒ εκεί έχω την εξωτερική στιβάδα των προηγούμενων ευγενούς αερίου. π.χ

$_{26}Fe$: [$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$] $3d^6 4s^2$

$_{26}Fe$: [ευγενές αέριο] $3d^6 4s^2$ ⟶ $n_{max} = 4$ ⇒ 2e⁻ εξωτερική

Εξωτερική στιβάδα: Είναι αυτή που έχει τη μέγιστη τιμή στο η. Ηλεκτρόνια εξωτερικής στιβάδας είναι αυτά που βρίσκονται στην εξωτερική στιβάδα.

Ηλεκτρόνια σθένους: Είναι τα ηλεκτρόνια πέρα από τη δομή του ευγενούς αερίου. Σε αυτά δεν υπολογίζονται τα e^- των d^{10} και f^{14} πλήρως συμπληρωμένων υποστιβάδων.

Μεθοδολογία Ασκήσεων

Κάθε μία από τις 3 Αρχές μαθαίνω μόνη διαφορετικά:

1ον) **Η Απαγορευτική Αρχή του Pauli:** Απαγορεύει να μπουν 2 e^- με παράλληλο spin σε ίδιο τροχιακό (κουτάκι). Δεν "την νοιάζει" πως μπαίνουν τα μονήρη e^-. Και επίσης μαθαίνω το μέγιστο πλήθος e^-: s^2, p^6 d^{10} f^{14}
Οπότε οι δομές: $s^3 \rightarrow$ λάθος, $p^{\not 7} \rightarrow$ λάθος

VI	VII	VIII

2ον) **Αρχή Ελαχίστης Ενέργειας:** Ρυθμίζει τη σειρά συμπλήρωσης των υποστιβάδων. Αν αυτή αποδουλεύει ⇒ παίρνω τη δεμένη κατάσταση. Αν όμως βάζω e^- σε υποστιβάδα χωρίς να έχει συμπληρωθεί η προηγούμενη ⇒ διεγερμένη κατάσταση.

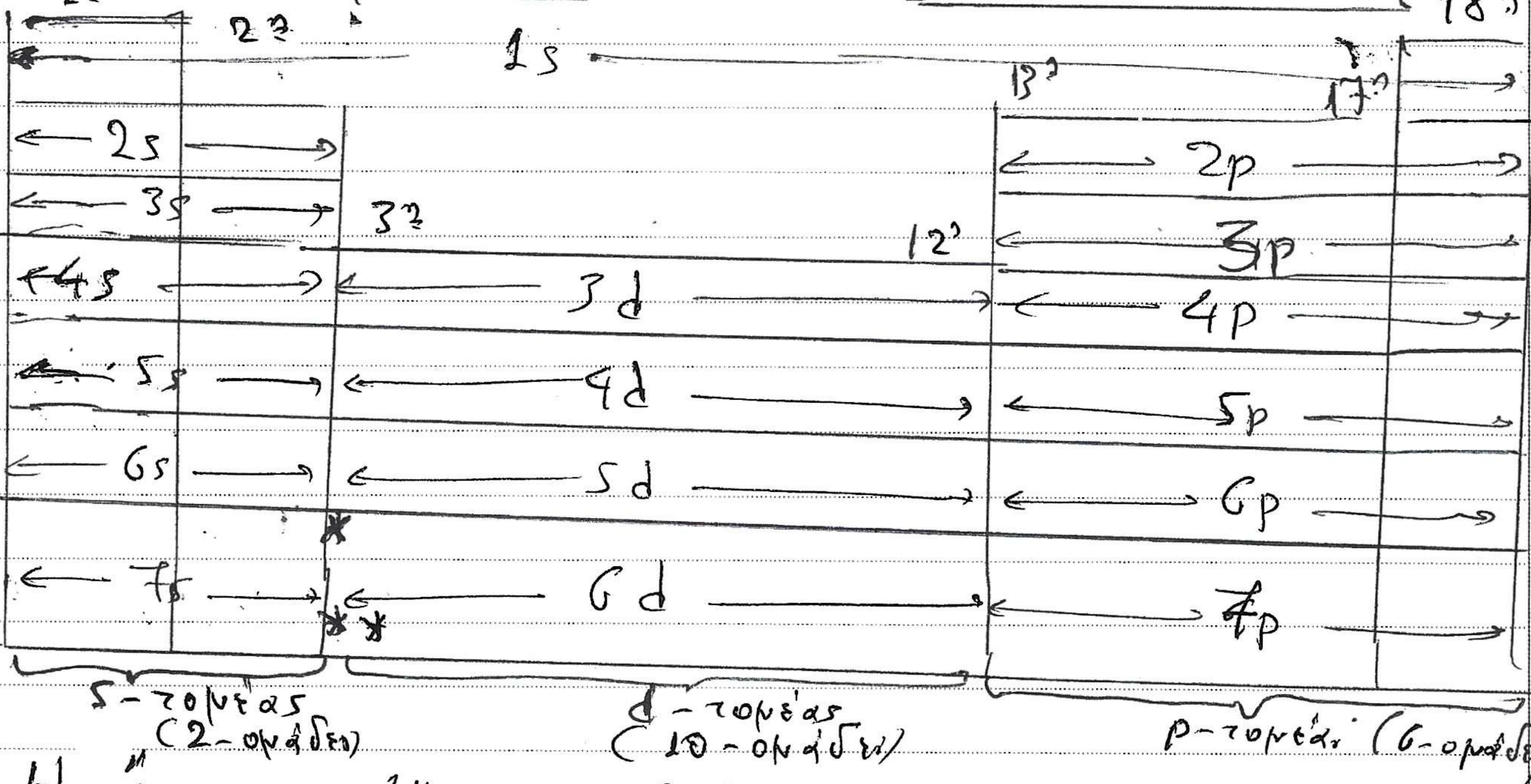
3ον) **Κανόνας του Hund:** Καθορίζω πως μπαίνουν τα μονήρη e^-. Δεν τον "νοιάζει" πως μπαίνουν (με ποιά σειρά) τα ζευγαρωμένα αντιπαράλληλα e^- σε ένα τροχιακό: Από το

καθορίζει και ο Pauli. Δηλ: πριν πάνω βήμος e- (↑↓) πρώτα βάζω ένα e- σε κάθε προχιαιώ με τα μονήρη e- όλα παράλληλα

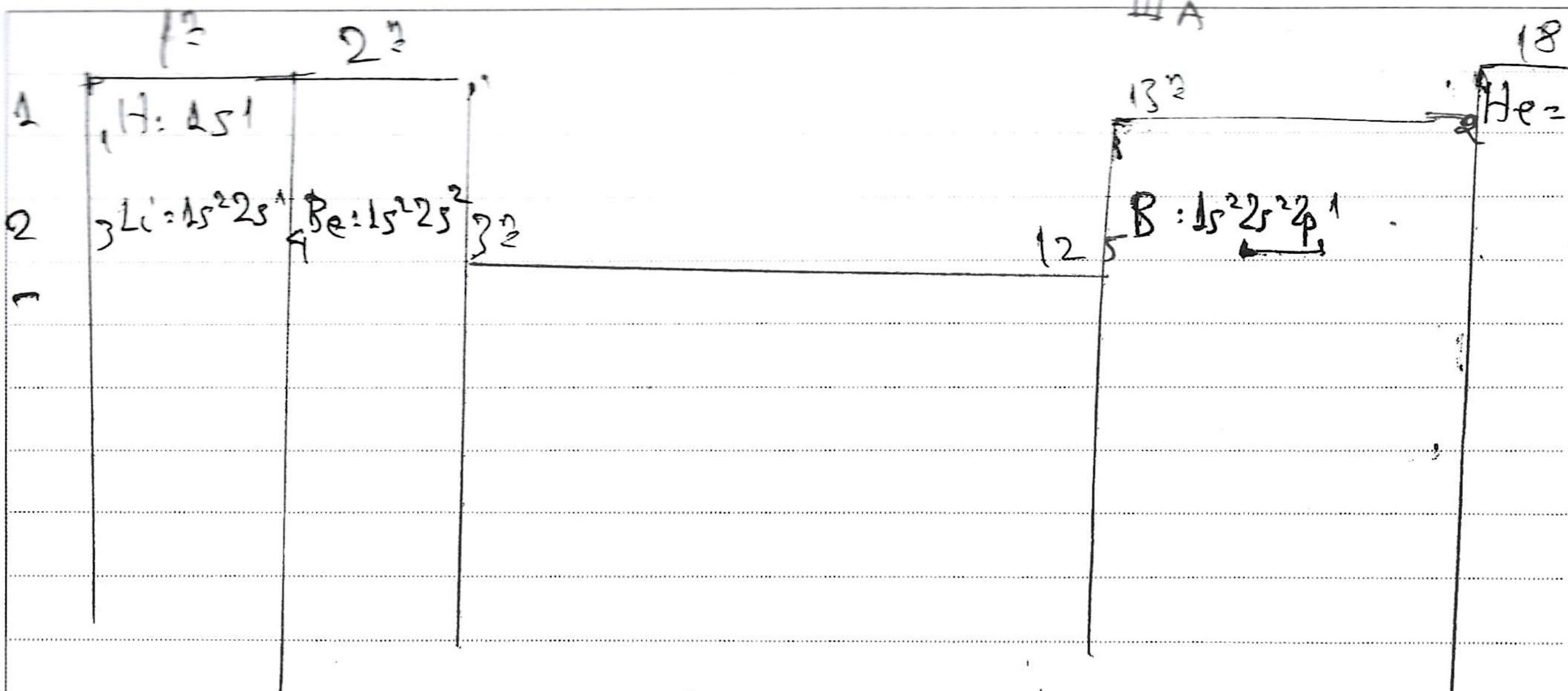
ΚΕΦ.17 ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ (Π.Π)

Τα στοιχεία μπαίνουν κατά αύξοντα Z.
Έχει 7 οριζόντιες σειρές → περιόδοι → κύριες (A)
Έχει 18 κατακόρυφες στήλες → ομάδες → δευτερεύουσες (B)

Ο αριθμός της περιόδου ⟺ πλήθος στιβάδων



Η "κατασκευή" του Π.Π προωθητέι από τη σειρά συμπλήρωσης των υποστιβάδων (Αρχή Ελάχιστης Ενέργειας).



Παρατηρώ ότι το πλήθος των στιβάδων δίνει τον αριθμό της περιόδου

Το πλήθος των e^- της εξωτερικής στιβάδας δίνει τον αριθμό της κύριας στιβάδας (κατανομή αρίθμηση. Ο αριθμός της συγκεκριμένης αρίθμησης προκύπτει από τα παραπάνω.

Ο Π.Π χωρίζεται σε 4 τομείς

S - τομέας

Περιλαμβάνει τα στοιχεία που το τελευταίο τους e^- μπαίνει στη S - υποστιβάδα. Επειδή μπορούν να μπούν εως 2 e^- θα έχουν παιδανές δομές

($S \rightarrow \ell = 0 \rightarrow m_\ell = 0 \rightarrow$ 1 τροχιακό)

	(I_A)	(II_A)
Ομάδα:	1	2
	ns^1	ns^2 $\quad n \geq 1$
	αλκάλια	αλκαλικές γαίες

Εξαιρέσεις: το $_1H: 1s^1$ ανήκει δομικά στην 1η ομάδα αλλά δεν είναι αλκάλιο αλλά είναι αμέταλλο. Αρα το πρώτο αλκάλιο

www.methodiko.net ΜΕΘΟΔΙΚΟ

είναι το $_3Li$. Το $_1H$ "χημικά" ανήκει στην 17η ομάδα (αλογόνα).

$_2He : 1s^2$ → Δεν ανήκει στη 2η ομάδα αλλά ως ευγενές αέριο ανήκει στη 18η ομάδα. (ανήκει στον s - τομέα). Και τα δύο στοιχεία ανήκουν στον s - τομέα

p - τομέας Ανήκουν στοιχεία που το τελευταίο τους e^- μπαίνει σε np - υποστιβάδα ($n \geq 2$) δηλ. έχουν δομή εξωτερικής στιβάδας

$$np^x \quad x = 1 \ldots 6 \qquad n \geq 2$$

* ομάδα	13	14	15	16	17	18
x	1	2	3	4	5	6
δομή	np^1	np^2	np^3	np^4	np^5	np^6

12 (ομάδες)

p - τομέας : 6 στήλες ⇒ ⇒ 6 ομάδες

Πριν τον p τομέα έχουν τις 2 ομάδες του s - τομέα + 10 ομάδες του d - τομέα άρα η ομάδα ενός στοιχείου του p - τομέα θα βρεθεί από τη σχέση

$$\boxed{12 + X}^{*}$$

όπου X ο αριθμός των e^- της p - υποστιβάδας

2 + 10
s - τομέας d - τομέας

π.χ.: $_{15}P = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ → 3 e^- σε p → 3η στήλη

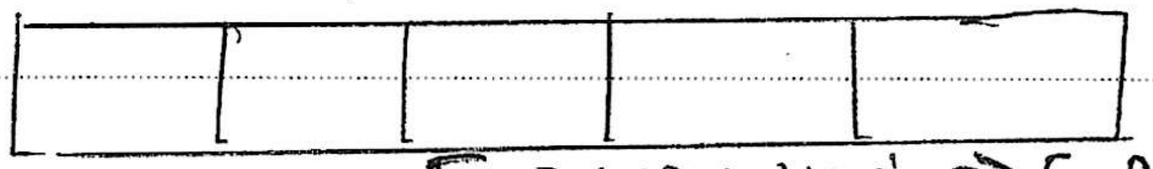
του p - τομέα, X = 3 → ομάδα π.π = 12 + X = 12 + 3 = 15η

$ns^2np^5 \longrightarrow 12+5=17^{η}$ ομάδα $\longrightarrow$ αλογόνα

$ns^2np^6 \longrightarrow 12+6=18^{η}$ " $\longrightarrow$ ευγενή αέρια

d-τομέας τους e^- έχει στοιχεία που το τελευταίο έχει μπει σε d-υποστιβάδα ($l=2$)

$l=2 \longrightarrow m_l = -2, -1, 0, +1, +2$

d-υποστιβάδα: 

5 τροχιακά $\Rightarrow 5 \cdot 2 = 10 e^-$

Γενική δομή: $ns^2(n-1)d^x \longrightarrow (n-1)d^x ns^2$

d^x $x=1,\dots,10$

δομές	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
επειδή προηγούνται οι 2 ομάδες του s-τομέα, η ομάδα του Π.Π προκύπτει από: $X+2 \rightarrow$	$1+2=3^{η}$	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Προσοχή!

$_{24}Cr : [Ar]\,4s^2 3d^4 \longrightarrow [Ar]\,4s^1 3d^5$

$[Ar]\,3d^5 4s^1$: διεγερμένη δομή

η ομάδα του Π.Π που ανήκει το Cr θα βγει από την αρχική του δομή $[Ar]\,4s^2 3d^4 \longrightarrow$

$\longrightarrow 4+2=6^{η}$ ομάδα και ΟΧΙ από τη σταδιακή δομή της διεγερμένης κατάστασης:

$_{24}Cr : [Ar]\,3d^5 4s^1 \longrightarrow 5+2=7^{η}$ ομάδα (ΛΑΘΟΣ !!)

Άσκηση με το $_{29}Cu$: ..... $4s^2 3d^9$ → $2+9 = 11^{η}$ ομάδα
..... $4s^1 3d^{10}$
..... $3d^{10} 4s^1$

Λάθος σχ.
$2+10 = 12^{η}$

Τα στοιχεία των d-τομέα λέγονται και
• στοιχεία μετάπτωσης ή μεταβατικά στοιχεία

Περιλαμβάνει ns^2

περιόδους:	$4^{η}$	$4s^2$	⟷	$3d$	⟶
η	$5^{η}$	$5s^2$	⟷	$4d$	⟶
η	$6^{η}$	$6s^2$	⟷	$6d$	⟶
η	$7^{η}$	$7s^2$	⟷	$7d$	⟶

(1) ενώ έχω $4^{η}$ περίοδο έχω 3d
↓
δηλ. μία υποστιβάδα d εμφανίζεται "καθυστερημένη" κατά 1 αριθμό σε σχέση με τον αριθμό της περιόδου, δηλ που συμπληρώνεται πρώτα η S-υποστιβάδα.

Γενική δομή (τελική) → $(n-1)d^{x} ns^2$

Αντιστοίχιση δεκαδικής αρίθμησης με συνεχή αρίθμηση

δεκαδική	I_A	II_A								III_A	IV_A	V_A	VI_A	VII_A	VIII
συνεχή	1	2	3						12	13	14	15	16	17	18

d-τομέας
(δευτερεύουσες ομάδες)

f-τομέας Έχουν το τελευταίο τους e⁻ σε f-υποστιβάδα.

4f Λανθανίδες (Στοιχεία Λανθανίου)

↳ Εμφανίζονται στην 6η περίοδο (δηλ. 2 μονάδες καλυστερημένα διότι πρώτα συμπληρώνεται η 6s και μετά η 4f.

6η περίοδος

Το 1ο στοιχείο Z=58 ⟶ Z=71

14 στοιχεία

Όλα έχουν δομή ..... $6s^2 5d^1 (4f^x)$

Lα — f-τομέας

πιθανές δομές: $4f^1, 4f^2, - - - - - - - , 4f^{14}$

Αυτά έχουν παρόμοιες ιδιότητες με το La άρα ανήκουν στην ίδια ομάδα με το

$_{57}La : [Xe]\ 6s^2 5d^1$ ↳ 1+2 = 3η ομάδα

Άρα τα στοιχεία της

4f ανήκουν στην 3η ομάδα του Π.Π

όμοια με τη

5f ⟶ όλα ανήκουν στις Ακτινίδες ή στοιχεία Ακτινίου, άρα θα έχουν παρόμοιες ιδιότητες με το

7η περίοδος

$_{89}Ac : [Rn]\ 7s^2 6d^1$ ⟶ 3η ομάδα / 7η περίοδο

και θα έχουν δομή $[Rn]\ 7s^2 6d^1 5f^x$

Οπότε οι Ανθρωπίδες ανήκουν στην 7η περίοδο και 3η ομάδα του Π.Π

Στοιχεία d - τομέα (Στοιχεία μετάπτωσης)

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Δομή: Για $n=4 \longrightarrow 3d$: δομή : $3d^x 4s^2 \rightarrow$ 2 εξωτερικά e^-, $(2+x)$ e^- σθένους

$n=5 \longrightarrow 4d$: " : $4d^x 5s^2 \longrightarrow$ 2 εξω. e^-, $(2+x)$ e^- σθένους

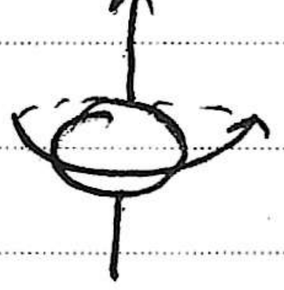
$n=6 \longrightarrow 5d$: " : $5d^x 6s^2 \longrightarrow$ 2 εξω. e^-, $(2+x)$ e^- σθένους

Ιδιότητες:

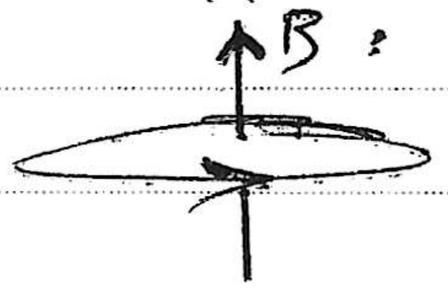
* Τα μέταλλα έχουν αρχικά τις εξής φυσικές ιδιότητες:
↑ σκληρότητα, ασημί χρώμα (ή κίτρινο), καλοί αγωγοί θερμότητας και ηλεκτρισμού

Χημικές Ιδιότητες:

1) Μεταβλητός χαρακτήρας (*)
2) Έχουν πολλούς Αριθμούς Οξείδωσης (Α.Ο): Όσα έχουν δομή $(n-1)d^x ns^2$ μπορούν να αποβάλλουν εκτός από τα 2 εξωτερικά e^- και ακόμα από την $(n-1)d^x$. Όμοια όσα έχουν δομή $(n-1)d^x ns^1$ αποβάλλουν $\rightarrow$ 1 e^- από την ns^1 και από $(n-1)d^x$
3) Είναι παραμαγνητικά (τα περισσότερα ≈ όσα δηλ. έχουν μονήρη e^-. Διότι καθώς μονήρες e^- φέρεται ως μαγνήτης:



$m_s = +\frac{1}{2}$ ⇒ αντιστοιχεί σε κυκλικό ρεύμα

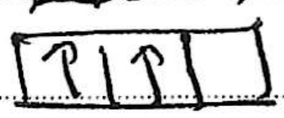


Όπότε καθώς μονήρες e^- αλληλεπιδρά (έλκεται ή απωθείται) με ένα άλλο μαγνητικό πεδίο.



μαγνήτης

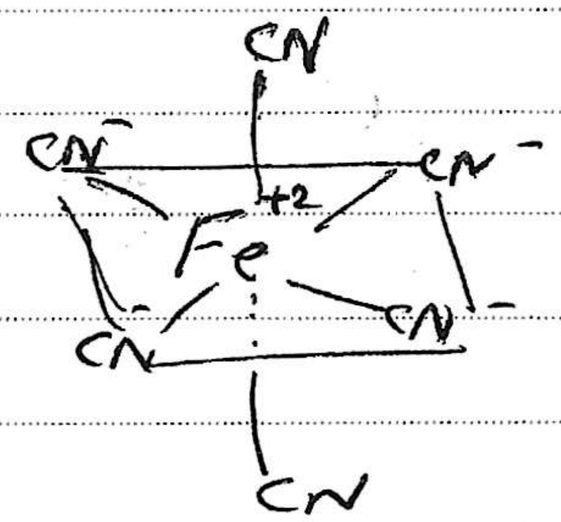
Προσοχή! Και στοιχεία που δεν ανήκουν στον d-τομέα, αν έχουν μονήρη e^-, θα είναι παραμαγνητικά π.χ $_6C: 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$



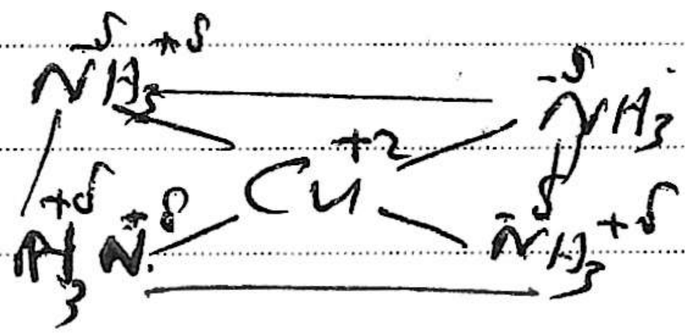
4) Σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα:

π.χ: Fe^{+2} = ιόν απλό

$[Fe(CN)_6]^{-4}$ = σύμπλοκο ιόν



π.χ $[Cu(NH_3)_3]^{+2}$



5) Σχηματίζουν έγχρωμες ενώσεις:

π.χ $Fe^{+3}[Fe(CN)_6]^{-4}$ κυανούν του Βερολίνου (σκούρο μπλε χρώμα)

6) Δρουν ως κατάλυτες: (Μέρινα).

★ Μέταλλα ∈ στις ομάδες: 1, 2, 3 άρα → 13
(s-τομέα)

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13
s d p
s: ίσως το H
p: ίσως το B

Ενώνονται με αμέταλλα → ιοντικές ενώσεις, που είναι στερεές με ↑ σ.τ ή αν είναι υγρές με ↑ σ.τ.

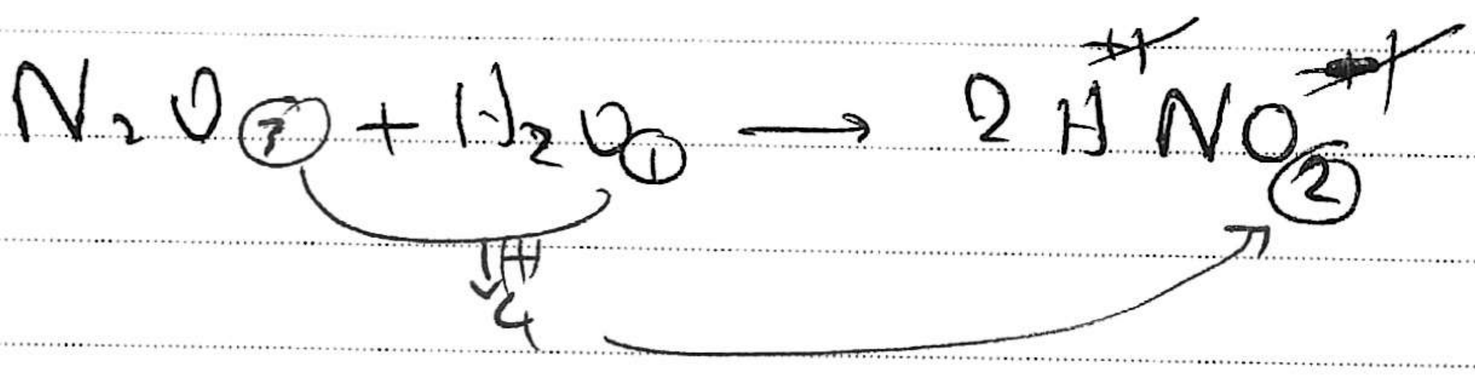
Τα οξείδια τους (κυρίως βάσεων) έχουν βασική συμπεριφορά διότι με νερό δίνουν τα αντίστοιχα

Με νερό τα οξείδια των αμετάλλων δίνουν το αντίστοιχο οξύ (ή' από και δίνονται και όλα οξείδια (ανυδρίτες οξέων)

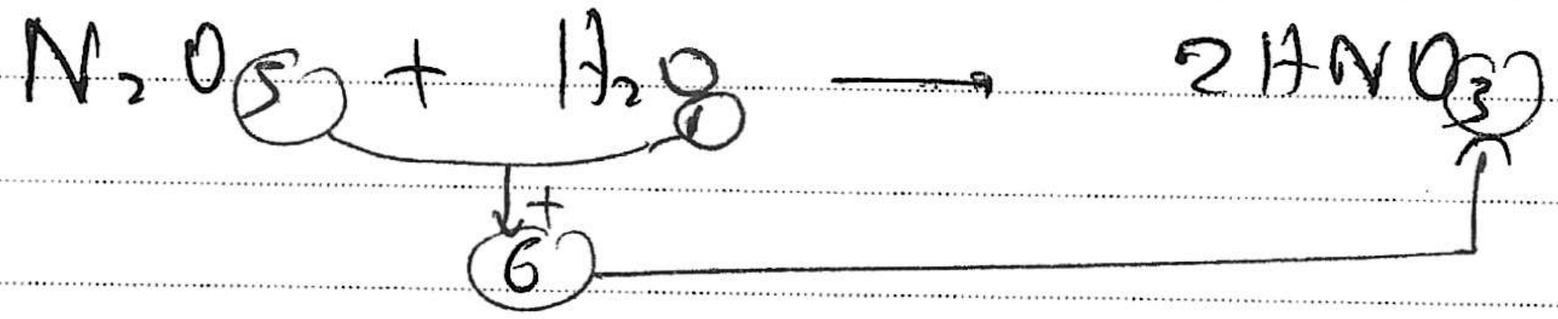
$CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3$ $\quad CO_3^{-2}$

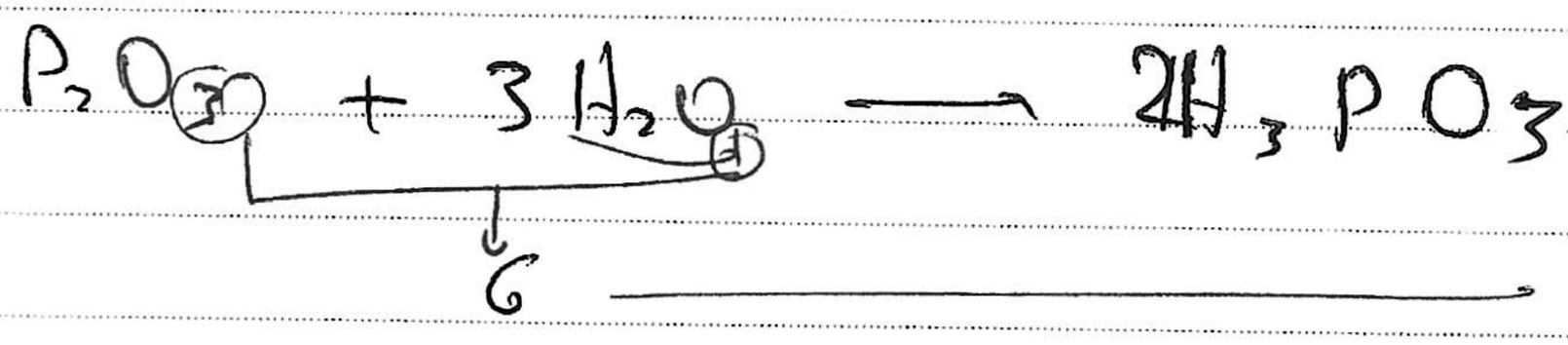
$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$ $\quad SO_3^{-2}$

$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$ $\quad SO_4^{-2}$



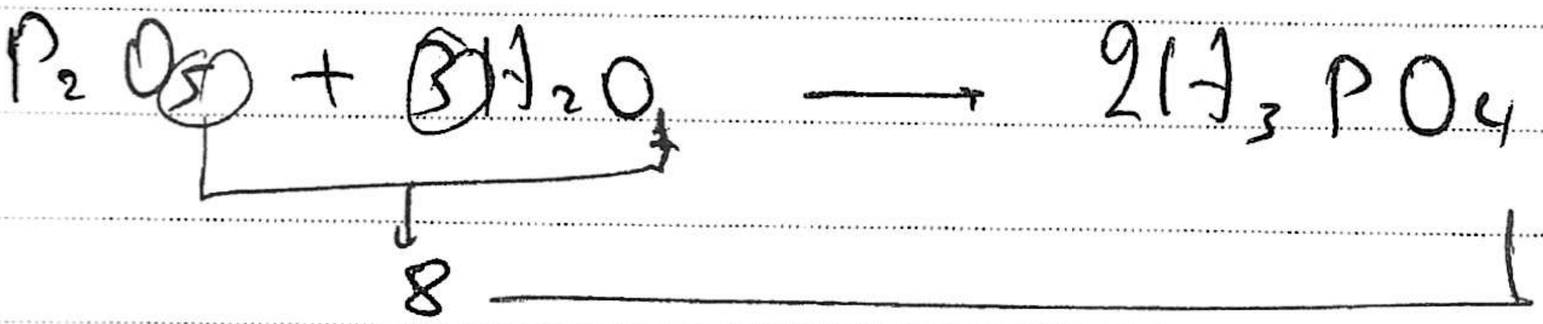
NO_3^{-1}; NO_2^{-1}





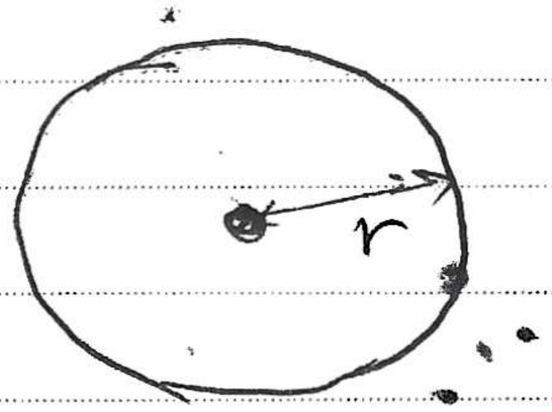
PO_3^{-3}

PO_4^{-3}



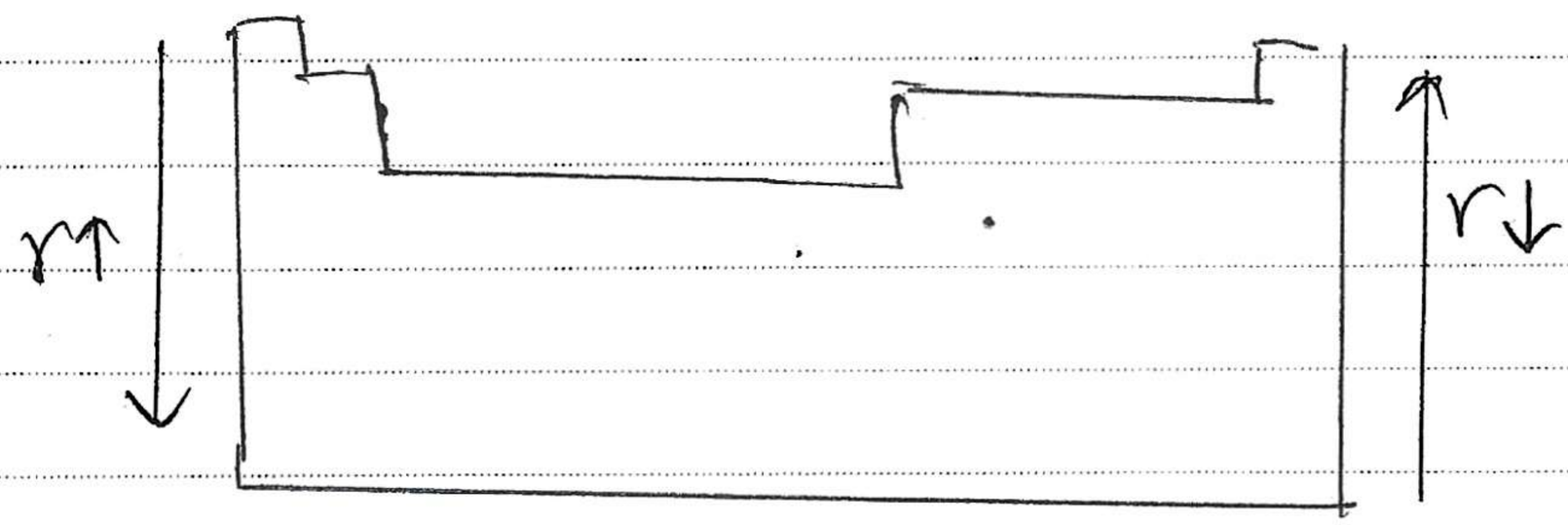
ΚΕΦ. 18: Μεταβολή ορισμένων Περιοδικών Ιδιοτήτων

Ατομική ακτίνα (r)



α) Κατά μήκος μιας ομάδας
(από πάνω ⟶ κάτω)

αυξάνεται το n_{max}, άρα αυξάνονται οι στιβάδες του ατόμου ⟹ $r \uparrow$



β) Κατά μήκος μιάς περιόδου:

Ο αριθμός της περιόδου δείχνει το πλήθος των κύριων στιβάδων (το n), άρα τα στοιχεία της ίδιας περιόδου έχουν ίδιο πλήθος στιβάδων. Παρ' όλα αυτά κατά μήκος μιάς περιόδου η r μεταβάλλεται:

π.χ: Έστω η 3η περίοδος

$_{11}Na: \underbrace{1s^2 2s^2 2p^6}_{10\,e^- \text{εσω}} \underbrace{3s^1}_{1\,e^- \text{εξω}}$ K(2)L(8)M(1)

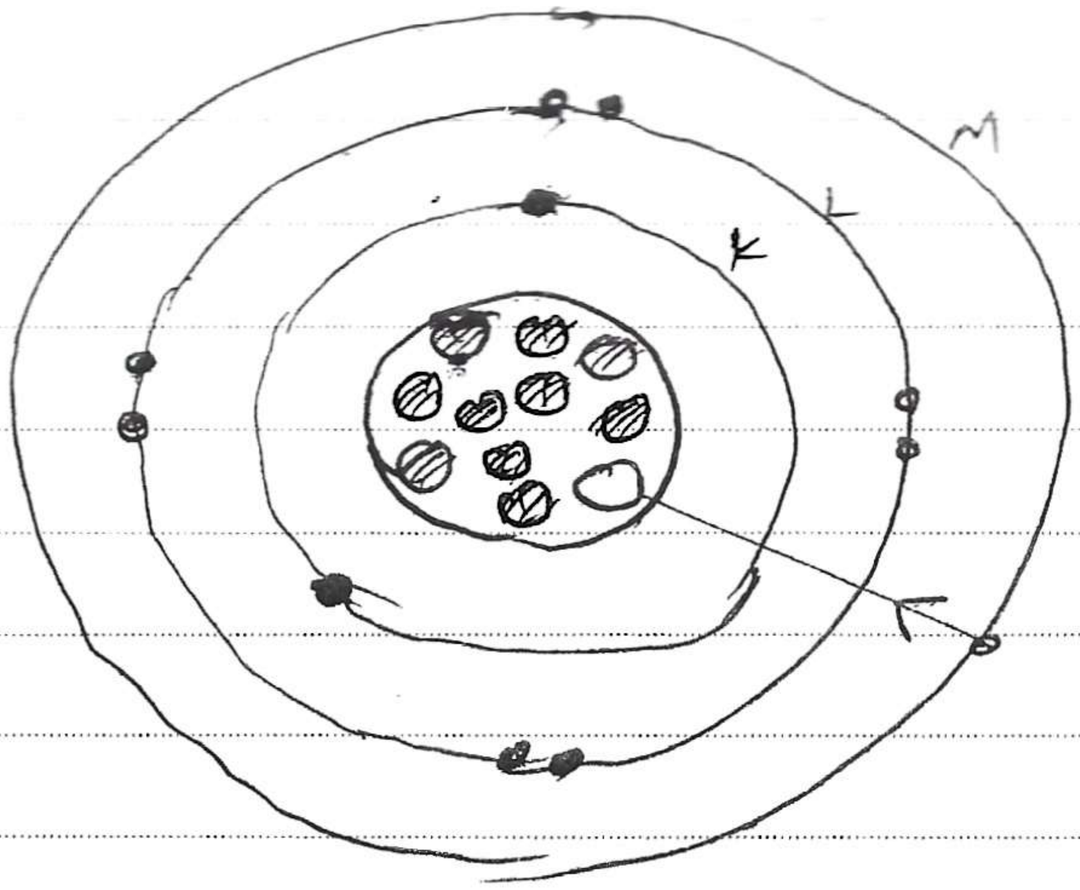
Z = 11 → 11p στον πυρήνα

$_{12}Mg: \underbrace{1s^2 2s^2 2p^6}_{10\,e^- \text{εσω}} \underbrace{3s^2}_{2\,e^- \text{εξω}}$ K(2)L(8)M(2)

Z = 12 → 12p στον πυρήνα

$_{13}Al: \underbrace{1s^2 2s^2 2p^6}_{10\,e^- \text{εσω}} \underbrace{3s^2 3p^1}_{3\,e^- \text{εξω}}$ K(2)L(8)M(3) Z = 13 → 13p στον πυρήνα

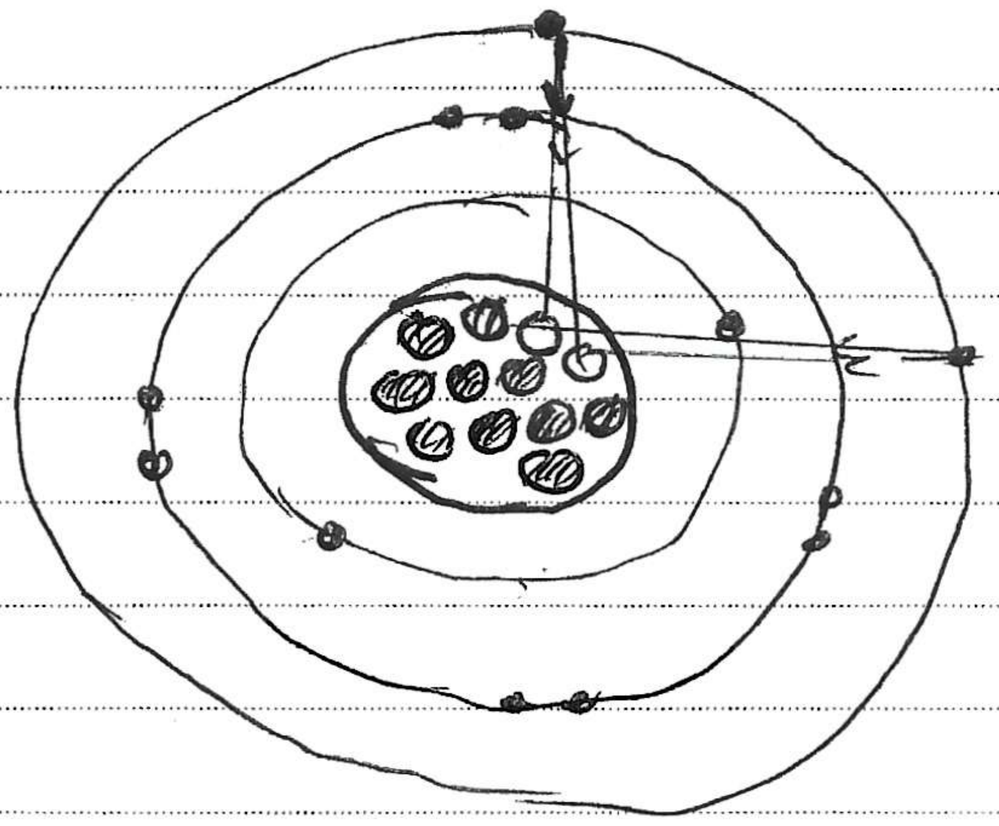
$_{11}Na$



Τα 10 εσω e⁻ "προύσουν" ισάριθμα πρωτόνια (δηλ 10p) άρα τα απωθούν. ⇒ μένει 1p (ενεργό) και δραστικό πυρηνικό* φορτίο για να έλξει το 1 εξωτερικό e⁻

$$Z^*_{Na} = 2-10 = 11-10 = 1$$

$_{12}Mg$



12p
Τα 10 ενδιάμεσα e⁻ "προύσουν" 10p, άρα μένουν 2p ελεύθερα με δραστικό πυρηνικό φορτίο για να δράσουν σε μάζα ένα από τα δύο εξωτερικά e⁻ σχετική την

Δηλ έλξη μάζα ένα εξωτερικό e⁻ σχετική την 2p

$$Z^*_{My} = Z-10 = 12-10 = 2$$

Δραστικό πυρηνικό φορτίο (Z^* ή Z_{eff}): Ισούται με τον ατομικό αριθμό Z μειωμένο κατά το πλήθος των εσωτερικών e⁻ δηλ

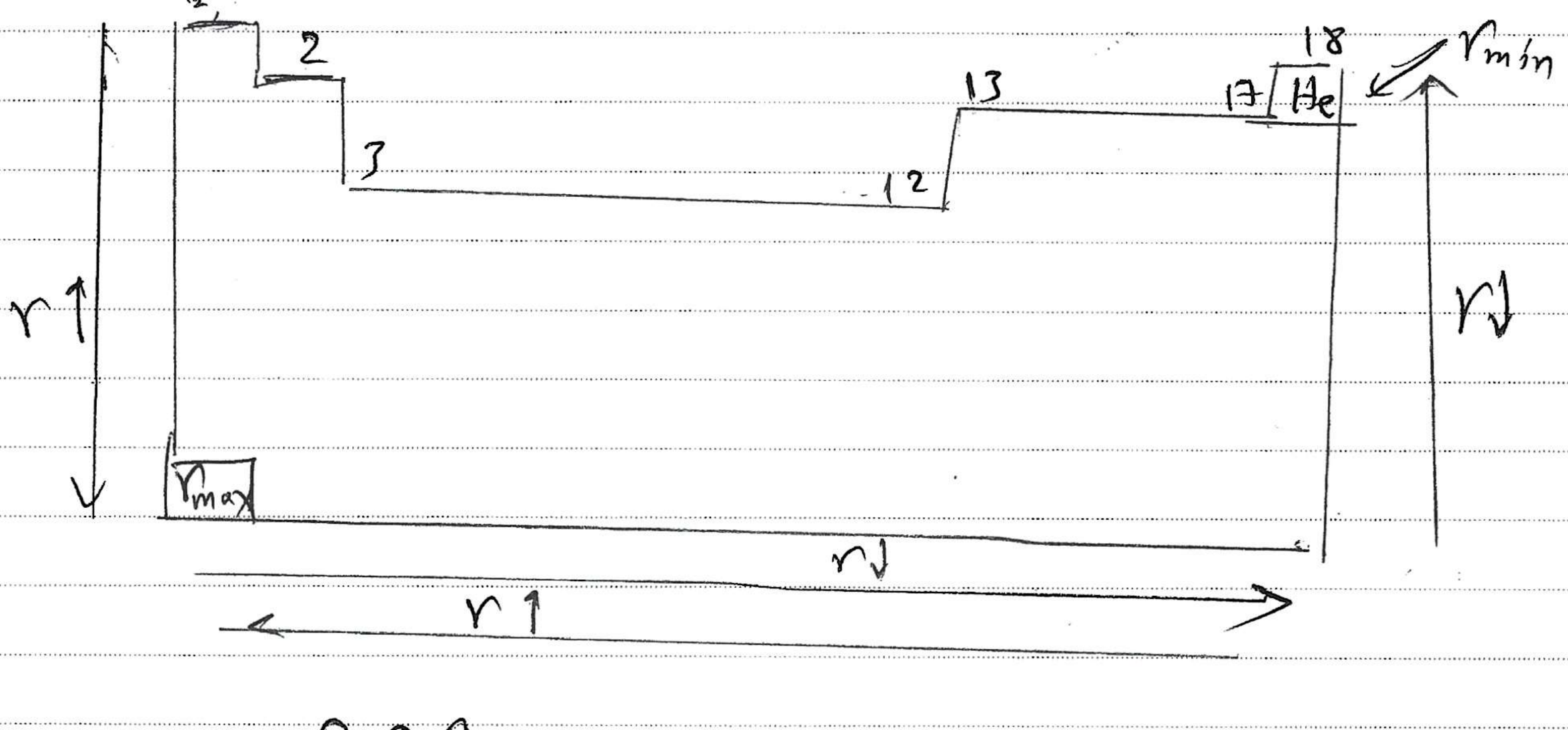
$$Z^* = Z - (\text{εσωτερικά } e^-)$$

Τα πιο ενωμένα e⁻ είναι τα εξωτερικά, άρα μας ενδιαφέρει η ένταση της έλξης τους από τον πυρήνα δηλ

	Z	Εντιάφτεσα e^-	$Z^* = Z - (\text{Εντιάφτεσα } e^-)$
$_{11}Na$	11	10	$Z^*_{Na} = 11 - 10 = 1$
$_{12}Mg$	12	10	$Z^*_{Mg} = 12 - 10 = 2$
$_{13}Al$	13	10	$Z^*_{Al} = 13 - 10 = 3$

Άρα: Σε μία περίοδο από τα αριστερά → δεξιά έχω ότι ↑ το Z, και επειδή το πλήθος των εσωτερικών e^- δεν αλλάζει ⇒ ↑ Z^*

Άρα τα εξωτερικά e^- έλκονται από περισσότερα "ενεργά" πρωτόνια ⇒ πλησιάζουν από τον πυρήνα ⇒ r↓

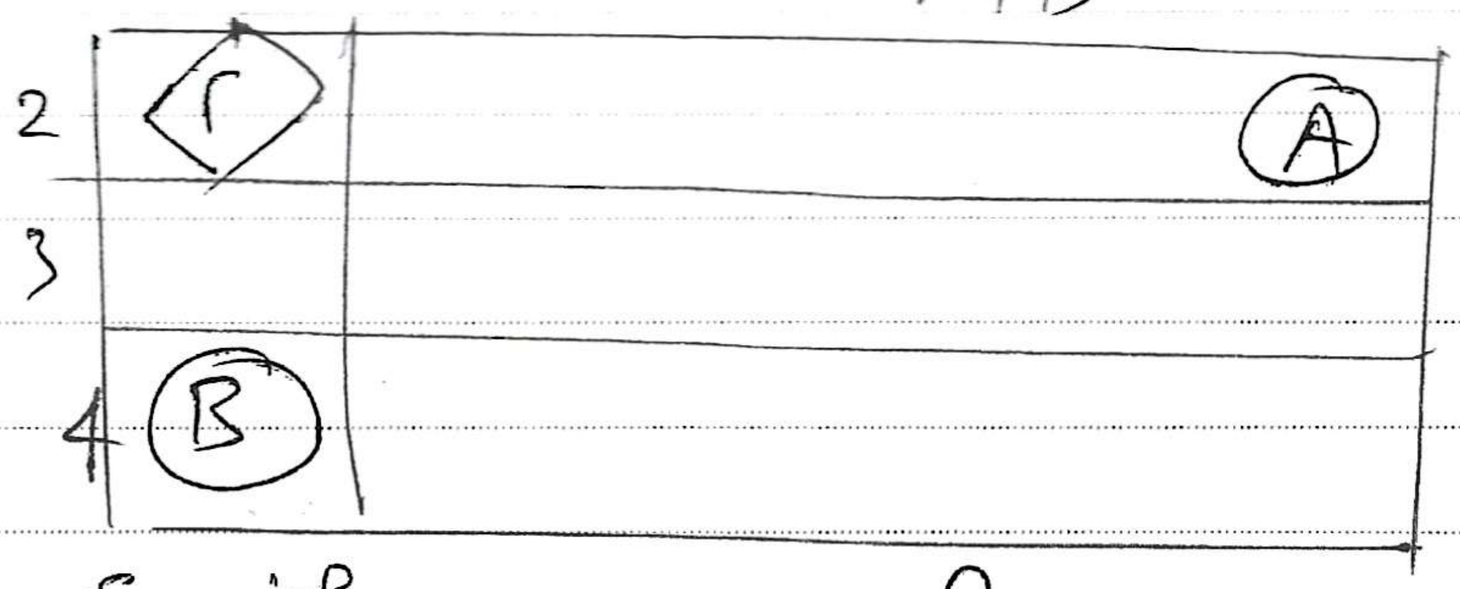


Μεθοδολογία ασκήσεων

1) Για στοιχεία της ίδιας περιόδου (δηλ ίδιο n_{max}) θα βρίσκω το Z^* πάω στοιχείου ⇒ όσο Z^*↑ ⇒ r↓

2) Για στοιχεία της ίδιας ομάδας θα λέει Z^* = ίδιο, οπότε όσο n↑ ⇒ r↑

3) Αν δοθούν 2 στοιχεία με δύο τις Α, Β



Εξηγήσεαν με 2 τρόπους

i) Με βάση τη θέση στον Π.Π : Το στοιχείο της ίδιας περιόδου όσο πάω ⟶ η γ ↓
άρα το Α είναι πιο κοντά στη 2η περίοδο
άρα $r_\Gamma > r_A$

Για στοιχεία της ίδιας ομάδας όσο πάω προς τα κάτω ↑ r ⇒ $r_B > r_\Gamma$ άρα
$r_B > r_A$

ii) Υπολογίζω τα n_{max}, Z^*
Εδώ $n_B > n_A \Rightarrow r_B > r_A$

Θα δω $Z^*_B < Z^*_A \Rightarrow r_B > r_A$

Παράδειγμα: $_{19}K$, $_{16}S$

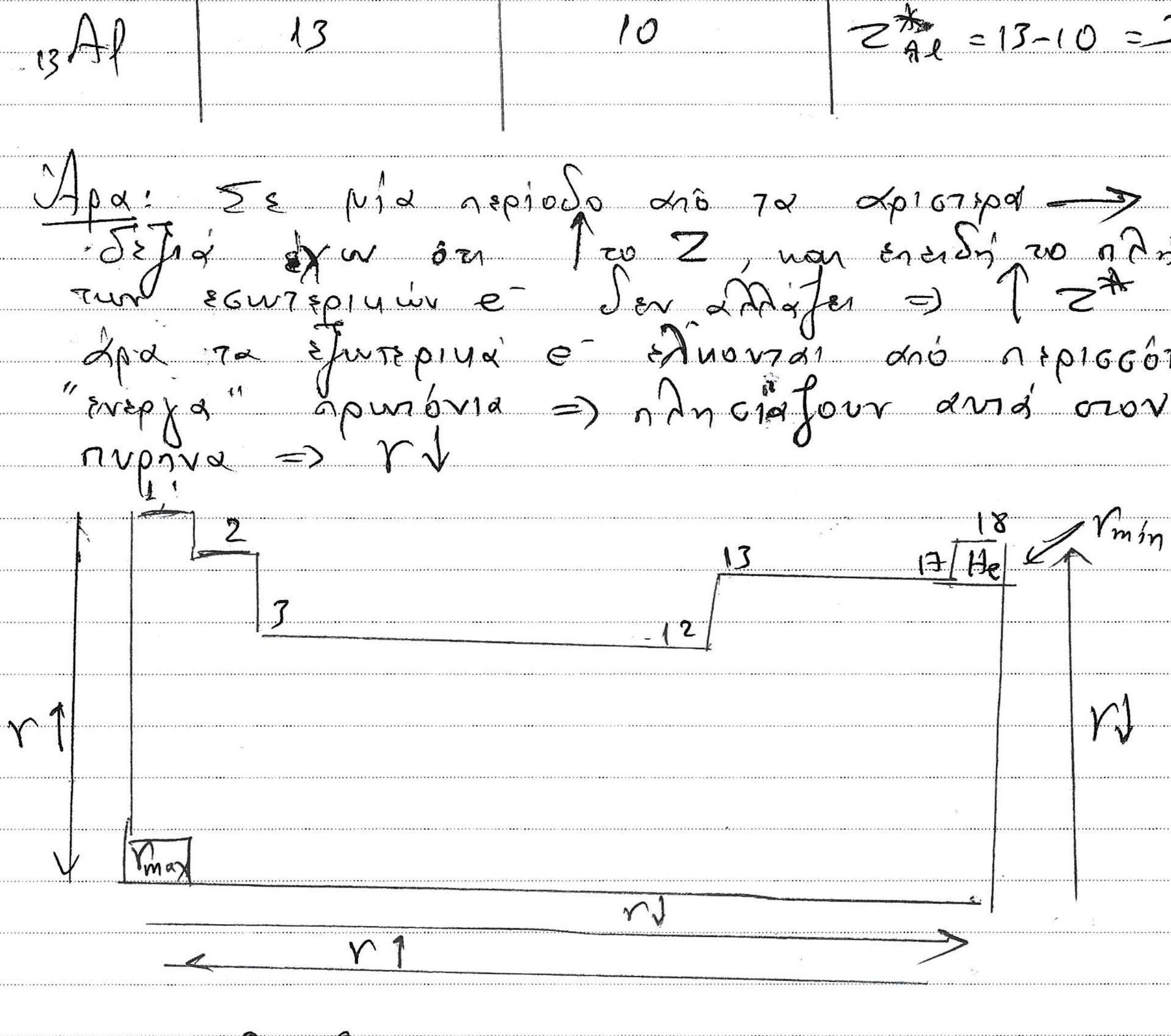
	n_{max}	Z^*
$_{19}K: \underbrace{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6}_{18e^-} 4s^1$	4	$Z^*_K = 19-18 = 1$
$_{16}S: \underbrace{1s^2 2s^2 2p^6}_{10e^-} 3s^2 3p^4$	3	$Z^*_S = 16-10 = 6$

$n_K > n_S \Rightarrow r_K > r_S$
$Z^*_K < Z^*_S \Rightarrow r_K > r_S$
→ άρα $\boxed{r_K > r_S}$

	Z	Εντιάμεσα e^-	$Z^* = Z - (\text{Εντιάμεσα } e^-)$
$_{11}Na$	11	10	$Z^*_{Na} = 11 - 10 = 1$
$_{12}Mg$	12	10	$Z^*_{Mg} = 12 - 10 = 2$
$_{13}Al$	13	10	$Z^*_{Al} = 13 - 10 = 3$

Άρα: Σε μία περίοδο από τα αριστερά → δεξιά έχω ότι ↑ το Z, και επειδή το πλήθος των εσωτερικών e^- δεν αλλάζει ⇒ ↑ Z^*

Άρα τα εξωτερικά e^- έλκονται από περισσότερα "ενεργά" πρωτόνια ⇒ πλησιάζουν από τον πυρήνα ⇒ r↓



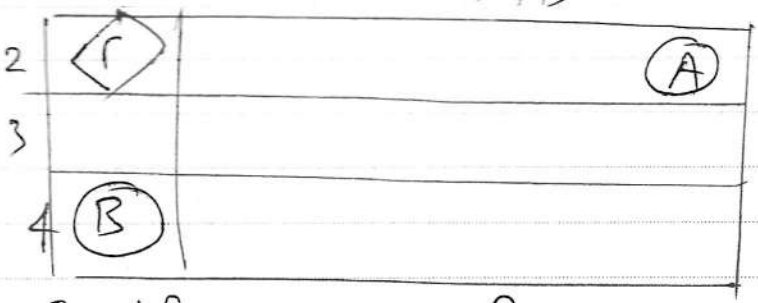
Μεθοδολογία ασκήσεων

1) Για στοιχεία της ίδιας περιόδου (δηλ ίδιο n_{max}) θα βρίσκω το Z^* πάνω στοιχείου ⇒ όσο Z^*↑ ⇒ r↓

2) Για στοιχεία της ίδιας ομάδας θα λέει Z^* = ίδιο, οπότε όσο n↑ ⇒ r↑

3) Αν δοθούν 2 στοιχεία με ίδιο n

A, B



Εφοίβεσαν με 2 τρόπους

i) Με βάση τη θέση στον Π.Π: Τα στοιχεία την ίδια περίοδον όσο πάω → ή γ ↓
άρα το Α είναι δεξιά στη 2η περίοδο
άρα $r_\Gamma > r_A$
Για στοιχεία την ίδιαν ομάδαν όσο πάω προς τα κάτω ↑ r ⇒ $r_B > r_\Gamma$ άρα
$r_B > r_A$

ii) Υπολογίζεις τα n_{max}, Z^*
εδώ $n_B > n_A \Rightarrow r_B > r_A$

Θα δεχεί $Z^*_B < Z^*_A \Rightarrow r_B > r_A$

Παράδειγμα: $_{19}K$, $_{16}S$

	n_{max}	Z^*
$_{19}K$: $\underbrace{1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6}_{18e^-}\,4s^1$	4	$Z^*_K = 19-18 = 1$
$_{16}S$: $\underbrace{1s^2\,2s^2\,2p^6}_{10e^-}\,3s^2\,3p^4$	3	$Z^*_S = 16-10 = 6$

$n_K > n_S \Rightarrow r_K > r_S$
$Z^*_K < Z^*_S \Rightarrow r_K > r_S$
→ άρα $\boxed{r_K > r_S}$

(B) Ενέργεια Ιοντισμού E_i ι' = ionisation

Ενέργεια πρώτου ιοντισμού E_{i1} :

Είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός e^- από ελεύθερο άτομο στη θεμελιώδη κατάσταση σε άπειρη φάση

$$\Sigma_{(g)} \longrightarrow \Sigma_{(g)}^{+1} + e^- \;,\; E_{i1} = \Delta H_1 > 0$$

ουδέτερο άτομο — ιόν — kJ/mol

(προσοχή! $\Sigma_{(s)} \longrightarrow \Sigma_{(g)} + e^-$, $E_{i1} = \Delta H$

↳ <u>πάντα</u> : $\Delta_{sub}H_{(\Sigma)}$

Ενέργεια δεύτερου ιοντισμού E_{i2} :

Είναι η ελάχιστη ενέργεια για την απομάκρυνση του $2^{ου}$ e^- από το ήδη σχηματισθέν ιόν $\Sigma_{(g)}^{+1}$

$$\Sigma_{(g)}^{+1} \longrightarrow \Sigma_{(g)}^{+2} + e^-, \quad E_{i2} = \Delta H_2 > 0$$

Επειδή ένα e^- φεύγει πιο δύσκολα από ιόν $\Sigma_{(g)}^{+1}$ απ' ότι από ελεύθερο άτομο $\Sigma_{(g)}$

$\Rightarrow$ η $E_{i2} > E_{i1}$. Όμοια $E_{i3} > E_{i2} > E_{i1}$

Μεθοδολογία Ασκήσεων

Όταν συγκρίνω ενέργειες ιοντισμού E_{in} οποιασδήποτε "n" τάξης (δηλ πρώτου ή δεύτερου κ.ό.κ. ιοντισμού) μεταξύ δύο ατμοσφαιρίων, πάντα συγκρίνω τις ατομικές τους ακτίνες. (Όσο πιο μικρή η

2*). Από αυτ θα έχει την ↑r ⇒ θφ
έχει την ↓Ein

(βλ. ασκ. 18.16, 17, σελ. 761-762 Σαλτερής)

Δηλ: γράφω τις αντιδράσεις ιοντισμού όπως
την E_{i_1}' που μπορώ να συμβούν, π.χ
για E_{i_2}' έχω

$$Na \longrightarrow Na^{+1} + e^- \quad , \quad E_{i_1 Na}' \qquad \Big| \qquad My \longrightarrow My^{+1} + e^- \quad , \quad E_{i_1 My}'$$

$$Na^{+1} \longrightarrow Na^{+2} + e^- \quad , \quad E_{i_2 Na}' \qquad \Big| \qquad My^{+1} \longrightarrow My^{+2} + e^- \quad , \quad E_{i_2 My}'$$

Συμβαίνει τις $r_{Na^{+1}}$, $r_{My^{+1}}$ που είναι των
αντιδρώντων ⇒ όπου έχει ↓r ⇒ ↑ E_{i_y}'

Προφανώς μπορεί να μπλεχτεί η σύμμιξη ενεργειών
ιοντισμού διαφορετικών (n) τάξεων π.χ
E_{i_1}' με E_{i_2}'.

Τα μέταλλα έχουν χαμηλά ↓ E_{i_1}' ⇒ αποβάλλουν εύκολα e^- ⇒ γίνονται κατιόντα.
Γι' αυτό ονομάζονται <u>ηλεκτροθετικά στοιχεία</u>:
Έχουν τάση να αποβάλλουν e^- και να γίνονται κατιόντα. Τα πιο ηλεκτροθετικά μέταλλα είναι αυτά με την μικρότερη E_{i_1}'.

<u>Ηλεκτροθετικότητα</u>: Είναι η τάση που έχουν τα χημικά στοιχεία να αποβάλλουν e^- και να γίνονται κατιόντα. Τα μέταλλα έχουν ↑ ηλεκτροθετικότητα
ενώ τα αμέταλλα η ↓ η

Τα αμέταλλα είναι <u>ηλεκτραρνητικά στοιχεία</u>:
Έχουν τάση να προσλαμβάνουν e^- και να γίνονται ανιόντα

Ηλεκτραρνητικότητα: Είναι η τάση που έχουν τα χημικά στοιχεία να προσλαμβάνουν ε⁻ και να γίνονται ανιόντα.

Τα μέταλλα έχουν ↑ ηλεκτραρνητικότητα
Ενώ τα μέταλλα " ↓ "
Όσο πιο μεγάλη είναι η Ei1 ⇒ ↑ "

Γενική Μεθοδολογία σύγκρισης ατομικών ακτίνων:

Όταν συγκρίνω τις ατομικές ακτίνες μεταξύ οποιωνδήποτε σωματιδίων (ατόμων, ιόντων) ακολουθώ τα εξής βήματα

Πρώτα βρίσκω τις ηλεκτρονιακές τους δομές και υποστιβάδες και στο κυρίως συγκρίνω

1ον) Τα Ηmax. Όποιο έχει ↑ η_{max} ⇒ έχει ↑r

2ον) τα Z^*: Όποιο έχει ↑ Z^* ⇒ έχει ↓r

3ον) Αν δύο (ή περισσότερα) σωματίδια έχουν ίδιο Ηmax και Z^*, τότε συγκρίνω τον συνολικό αριθμό των ε⁻ τους. Αυτό που έχει τα περισσότερα ε⁻, θα έχει και τον ισχυρότερες απώσεις ε⁻-ε⁻ άρα και τη ↑r.