

8. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΤΗΤΑ

Ηλεκτρονική δομή των ατόμων

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός αυτής της ενότητας είναι γνωρίσουμε τον τρόπο κατανομής των ηλεκτρονίων στα τροχιακά των ατόμων, μέσα από την απόκτηση των απαραίτητων εφοδίων που είναι:

1. Το spin του ηλεκτρονίου και η απαγορευτική αρχή του Pauli
2. Η αρχή δόμησης και ο περιοδικός πίνακας (Π.Π.)
3. Η αναγραφή ηλεκτρονικών δομών με χρήση του Π.Π.
4. Τα διαγράμματα τροχιακών των ατόμων και ο κανόνας του Hund

Προσδοκώμενα αποτελέσματα

Όταν θα έχετε μελετήσει αυτή την ενότητα, θα μπορείτε να:

- ❖ Ορίζετε τι είναι ηλεκτρονική δομή και τι διάγραμμα τροχιακών.
- ❖ Διατυπώνετε και να εφαρμόζετε την απαγορευτική αρχή του Pauli.
- ❖ Διατυπώνετε την αρχή της δόμησης.
- ❖ Ορίζετε τον κορμό ευγενούς και ψευδοευγενούς αερίου, καθώς και τα ηλεκτρόνια σθένους.
- ❖ Διακρίνετε ποια στοιχεία ανήκουν σε κύριες ομάδες και ποια είναι μεταβατικά (τομείς s , p , d και f).
- ❖ Προσδιορίζετε την ηλεκτρονική δομή ενός ατόμου εφαρμόζοντας την αρχή της δόμησης ή ξεκινώντας από τη θέση του στοιχείου στον Π.Π.
- ❖ Διατυπώνετε και να εφαρμόζετε τον κανόνα του Hund.
- ❖ Ορίζετε τις παραμαγνητικές και διαμαγνητικές ουσίες.

Έννοιες κλειδιά

- ❖ Ηλεκτρονική δομή
- ❖ Διάγραμμα τροχιακών
- ❖ Απαγορευτική αρχή του Pauli
- ❖ Αρχή δόμησης
- ❖ Κορμός ευγενούς αερίου
- ❖ Κορμός ψευδοευγενούς αερίου
- ❖ Ηλεκτρόνιο σθένους
- ❖ Κανόνας του Hund
- ❖ Παραμαγνητική ουσία
- ❖ Διαμαγνητική ουσία

Ebbing – Gammon (Ενότητες)

- 8.1 Spin ηλεκτρονίου και απαγορευτική αρχή του Pauli
- 8.2 Αρχή δόμησης και περιοδικός νόμος
- 8.3 Αναγραφή ηλεκτρονικών δομών με χρήση του Π.Π.
- 8.4 Διαγράμματα τροχιακών – Κανόνας του Hund

1. Spin ηλεκτρονίου και απαγορευτική αρχή του Pauli

(α) Ο κβαντικός αριθμός του spin

Υπάρχει και ένας τέταρτος κβαντικός αριθμός, ο κβαντικός αριθμός του spin του ηλεκτρονίου, m_s

Πειράματα με τα φάσματα εκπομπής ατόμων H και Na έδειξαν ότι οι γραμμές αυτών των φασμάτων, με εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, μπορούσαν να υποστούν σχάση, δηλαδή μία γραμμή να χωριστεί σε περισσότερες συνιστώσες (**Zeeman effect**)

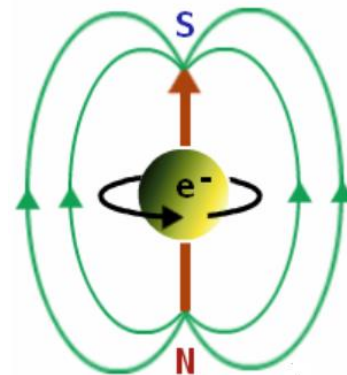
Εξήγηση: Το ηλεκτρόνιο, ως σωματίδιο, συμπεριφέρεται σαν μια φορτισμένη σφαίρα, η οποία περιστρέφεται γύρω από έναν άξονα που διέρχεται από το κέντρο της, όπως η Γη.

Κατά την ηλεκτρομαγνητική θεωρία, ένα περιστρεφόμενο φορτίο δημιουργεί ένα μαγνητικό πεδίο.

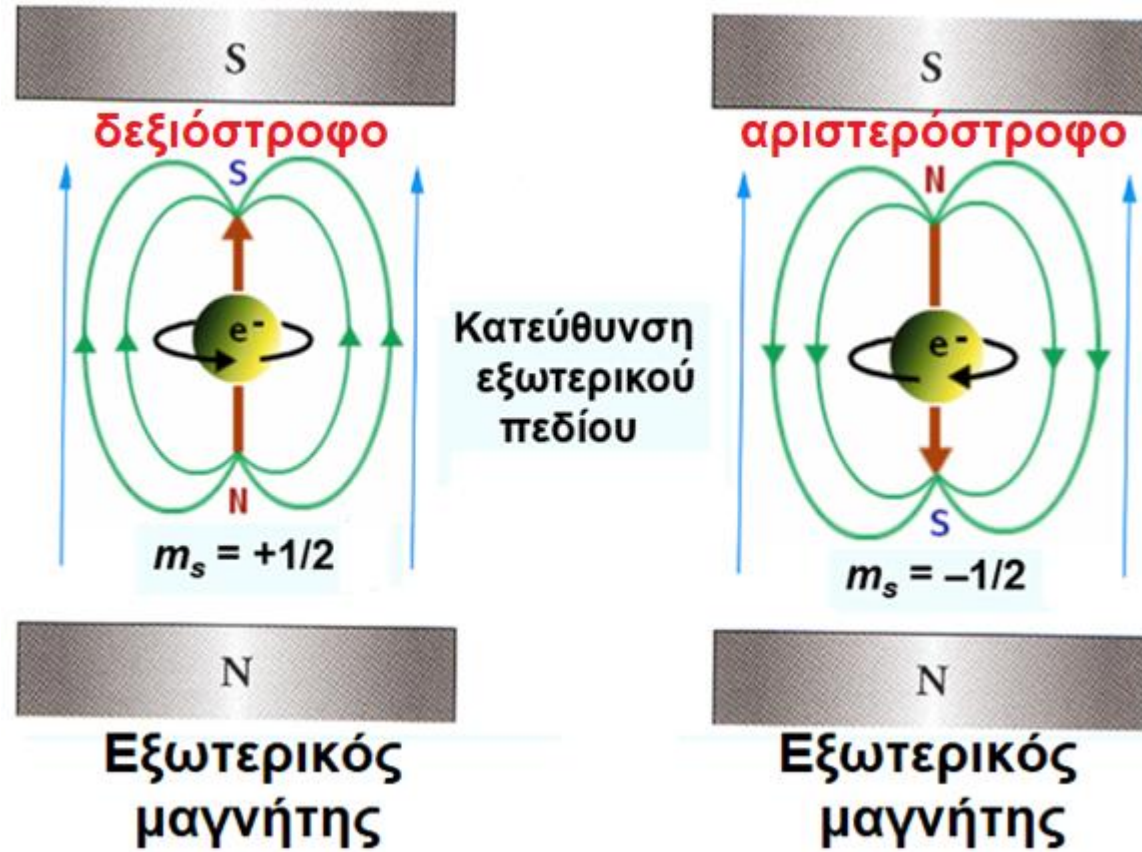
Έτσι, το ηλεκτρόνιο συμπεριφέρεται ως ένας μικροσκοπικός ραβδόμορφος μαγνήτης με βόρειο και νότιο πόλο.

Η στροφορμή από αυτοστροφή του ηλεκτρονίου ονομάζεται **spin** του e .

Τι σημαίνει σπινιάρω; Τύπος στροφορμής: $L = mur$



Οι δύο τιμές του κβαντικού αριθμού του spin



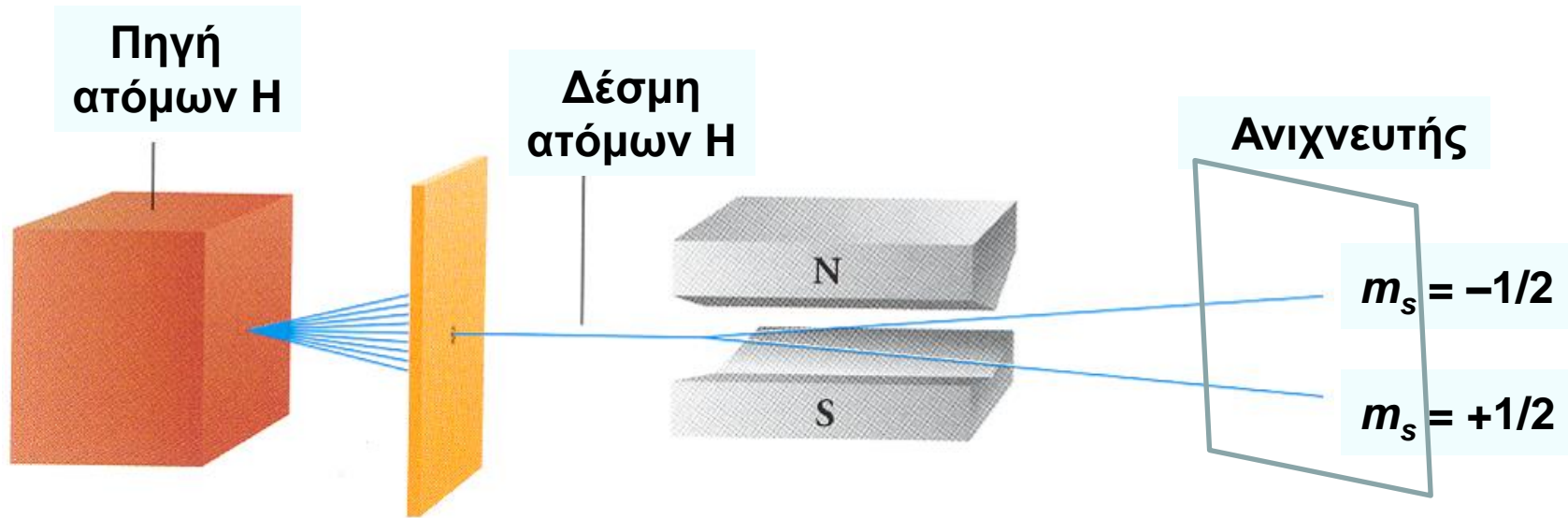
Από πού εξαρτάται η κατεύθυνση (προσανατολισμός) του μαγνητικού πεδίου, το οποίο παράγεται λόγω του spin του e ;

Η κατεύθυνση του πεδίου (κόκκινο βέλος) εξαρτάται από τη φορά του spin (δεξιόστροφο, *spin up* ή αριστερόστροφο, *spin down*).

Σε ποιους κβαντικούς αριθμούς του spin αντιστοιχούν οι δύο προσανατολισμοί του μαγνητικού πεδίου;

Στο δεξιόστροφο spin αντιστοιχεί ο κβαντικός αριθμός του spin $m_s = +1/2$, ενώ στο αριστερόστροφο spin ο κβαντικός αριθμός του spin $m_s = -1/2$ (σε μονάδες $h/2\pi$ ή $\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$)

Το πείραμα των Stern-Gerlach (Απόδειξη της ύπαρξης του spin του ηλεκτρονίου)



Για απλούστευση: άτομα Η αντί ατόμων ^{47}Ag του αρχικού πειράματος.

Η δέσμη ατόμων Η σχάζεται σε δύο από ένα **ανομοιογενές** μαγνητικό πεδίο, επειδή το e σε κάθε άτομο Η συμπεριφέρεται ως στοιχειώδης μαγνήτης με δύο μόνο δυνατούς προσανατολισμούς.

Η μία δέσμη αποτελείται από άτομα Η, καθένα από τα οποία έχει ένα ηλεκτρόνιο με $m_s = +1/2$ και η άλλη δέσμη από άτομα Η, καθένα από τα οποία έχει ένα ηλεκτρόνιο με $m_s = -1/2$

(β) Ηλεκτρονικές δομές, διαγράμματα τροχιακών και απαγορευτική αρχή του Pauli

Τι ονομάζουμε ηλεκτρονι(α)κή δομή (ή αλλιώς ηλεκτρονική διάταξη ή ηλεκτρονική διαμόρφωση);

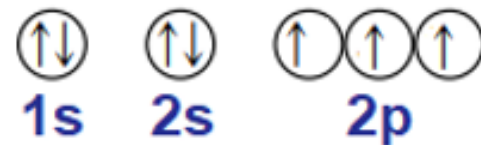
μια συγκεκριμένη κατανομή των ηλεκτρονίων στους διαθέσιμους υποφλοιούς των ατόμων.

Πώς συμβολίζουμε την ηλεκτρονική δομή ενός ατόμου (π.χ. του N);

1. Συμβολισμός *spdf* συμπυκνωμένος: $1s^2 2s^2 2p^3$

2. Συμβολισμός *spdf* εκτενής: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

3. Συμβολισμός με διαγράμματα τροχιακών:



Ποια είναι τα «συν» και τα «πλην» του κάθε συμβολισμού;

Ποια ηλεκτρόνια ονομάζουμε συζευγμένα και ποια ασύζευκτα ή μονήρη;

Τι λέει η απαγορευτική αρχή του Pauli;

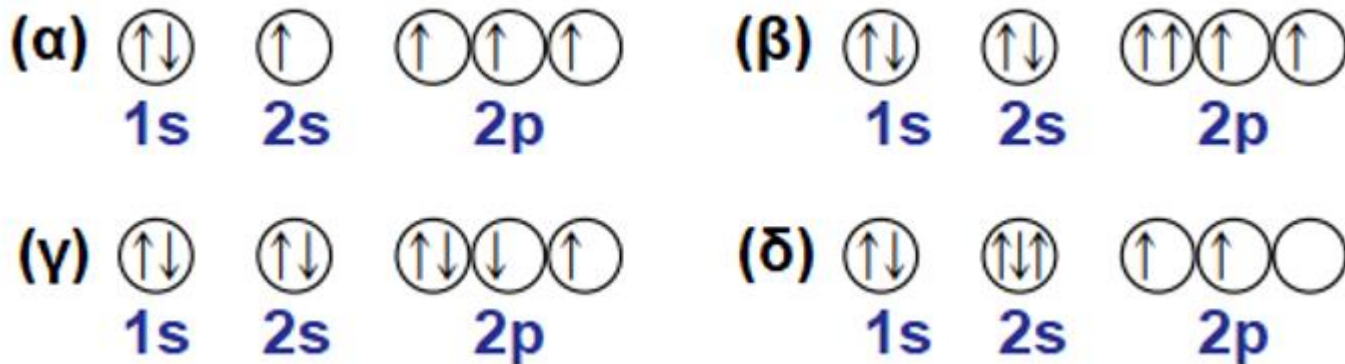
Δύο ηλεκτρόνια σε ένα άτομο δεν μπορούν ποτέ να έχουν και τους τέσσερις κβαντικούς αριθμούς ίδιους ή (με άλλα λόγια):

ένα τροχιακό μπορεί να χωρέσει το πολύ δύο ηλεκτρόνια, τα οποία όμως θα έχουν αντίθετα spin.

Παράδειγμα 8.1

Εφαρμογή της απαγορευτικής αρχής του Pauli

Ποια από τα ακόλουθα διαγράμματα τροχιακών υπακούουν στην απαγορευτική αρχή του Pauli και ποια όχι; Εξηγήστε. Γράψτε τη συμπυκνωμένη ηλεκτρονική δομή για κάθε επιτρεπτό διάγραμμα.



Απάντηση

- (α) **Επιτρεπτό διάγραμμα.** Η ηλεκτρονική δομή είναι $1s^2 2s^1 2p^3$.
- (β) **Μη επιτρεπτό διάγραμμα** (τα ηλεκτρόνια στο πρώτο τροχιακό 2p έπρεπε να έχουν αντίθετα spin).
- (γ) **Επιτρεπτό διάγραμμα** (ως προς την αρχή του Pauli).
Η ηλεκτρονική δομή είναι $1s^2 2s^2 2p^4$.
- (δ) **Μη επιτρεπτό διάγραμμα** (το τροχιακό 2s έπρεπε να περιέχει το πολύ 2 ηλεκτρόνια).

2. Αρχή δόμησης και ο περιοδικός πίνακας

(α) Αρχή της δόμησης

Τι ονομάζουμε θεμελιώδη κατάσταση (ΘΚ) ενός ατόμου και τι διεγερμένη (ΔΚ);

ΘΚ: η ηλεκτρονική δομή που χαρακτηρίζεται από τη χαμηλότερη στάθμη ενέργειας του ατόμου.

ΔΚ: η δομή που χαρακτηρίζεται από ενέργεια διαφορετική από εκείνη της θεμελιώδους κατάστασης.

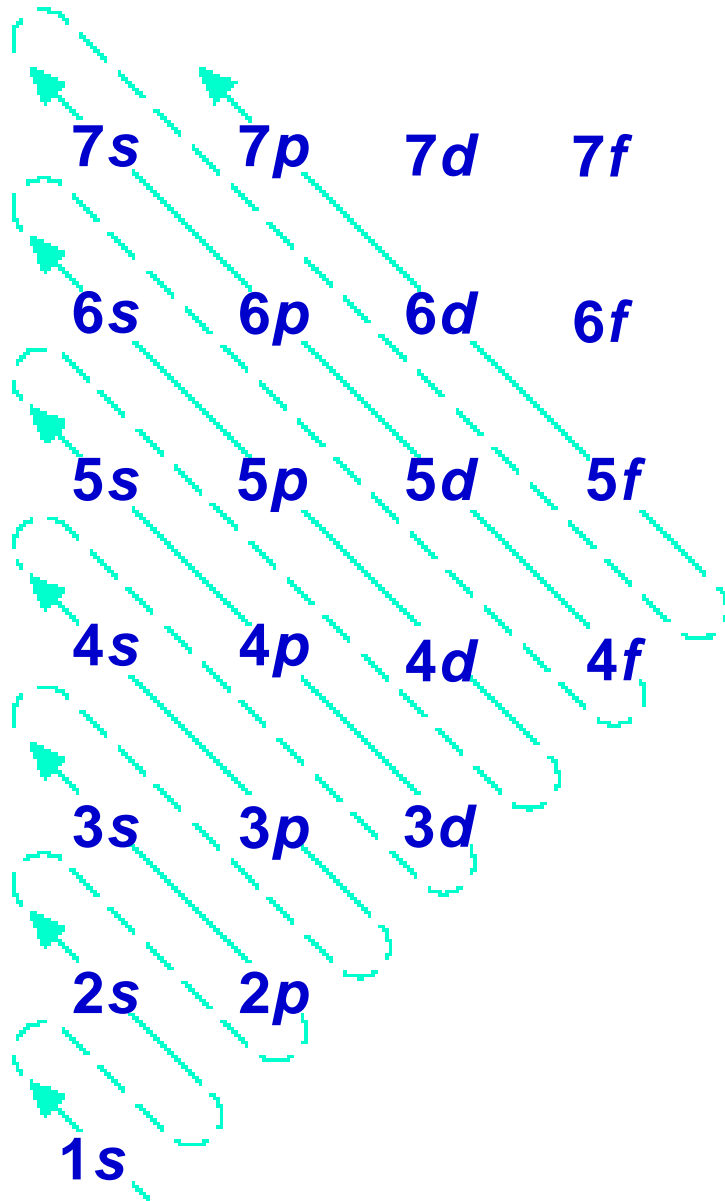
Τι είναι η αρχή δόμησης;

είναι ένα σχήμα που χρησιμοποιείται για αναπαραγωγή των ηλεκτρονικών δομών των θεμελιωδών καταστάσεων ατόμων, μέσω διαδοχικής συμπλήρωσης υποφλοιών με ηλεκτρόνια κατά μια ορισμένη σειρά (τη σειρά δόμησης):

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

Προσοχή: Η σειρά αυτή είναι εμπειρική και δεν μας δείχνει πάντοτε τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν σε δεσμούς ή αποσπώνται κατά τους ιοντισμούς.

Μνημονικό διάγραμμα για τη σειρά δόμησης



(α) Γράφουμε τους υποφλοιούς σε οριζόντιες σειρές, με κάθε σειρά να έχει υποφλοιούς του ίδιου n .

(β) Μέσα σε κάθε σειρά τοποθετούμε τους υποφλοιούς κατά αυξανόμενο l .

(γ) Ξεκινώντας με τον υποφλοιό $1s$, κατασκευάζουμε μια σειρά διαγωνίων, όπως δείχνει το σχήμα.

(δ) Η σειρά δόμησης είναι η σειρά κατά την οποία αυτές οι διαγώνιες συναντούν τους υποφλοιούς.

Ενέργειες τροχιακών πολυηλεκτρονικών ατόμων

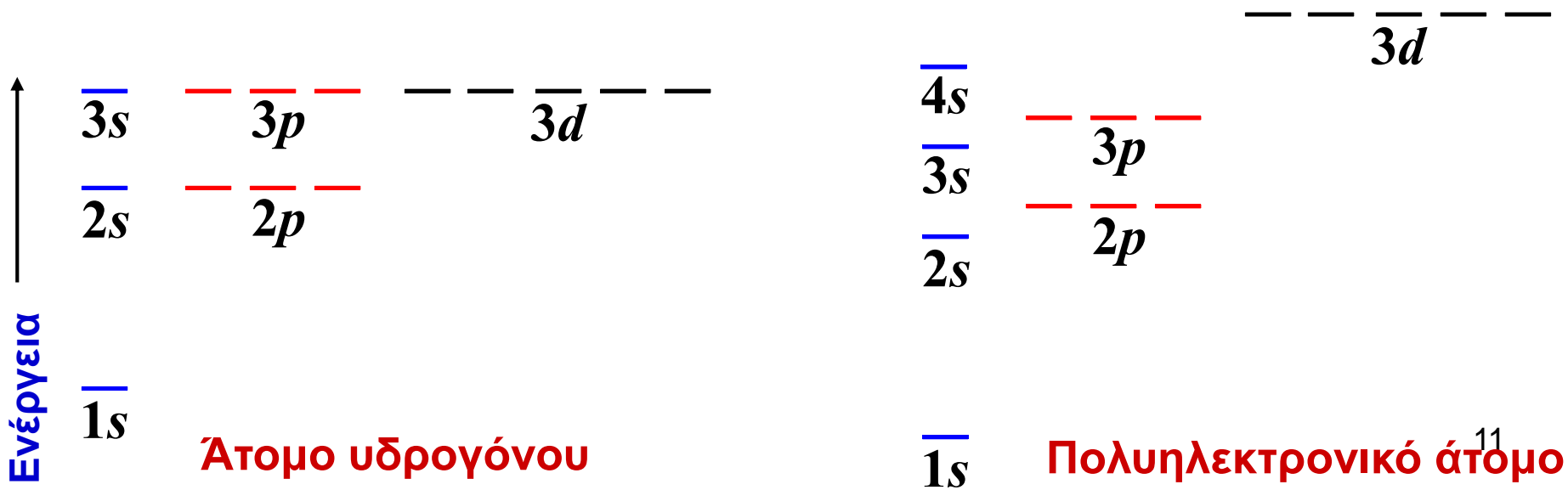
Πώς αυξάνονται οι ενέργειες των τροχιακών στο άτομο H;

Η ενέργεια του ηλεκτρονίου στο άτομο H εξαρτάται μόνο από τον $n \Rightarrow 1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d$ (τροχιακά ενεργειακώς εκφυλισμένα)

Τι ισχύει για τα πολυηλεκτρονικά άτομα;

Εδώ η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου εξαρτάται όχι μόνο από τον n , αλλά και από τον ℓ

\Rightarrow διαχωρισμός των επιπέδων ενέργειας των υποφλοιών καθενός φλοιού = άρση εκφυλισμού (π.χ. $3s < 3p < 3d$)



Παράδειγμα 8.2

Προσδιορισμός της ηλεκτρονικής δομής ενός ατόμου με εφαρμογή της αρχής της δόμησης

Δώστε την ηλεκτρονική δομή της θεμελιώδους κατάστασης του κοβαλτίου, εφαρμόζοντας την αρχή της δόμησης.

Απάντηση

Η σειρά δόμησης είναι $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, \dots$

Το κοβάλτιο, με $Z = 27$, διαθέτει 27 e τα οποία κατανέμονται στους υποφλοιούς ως εξής:



Προσοχή!

Οι ηλεκτρονικές δομές των ατόμων πρέπει να αναγράφονται κατ' αύξουσα ενέργεια τροχιακών και άρα κατ' αύξοντα κύριο κβαντικό αριθμό (n), αφού η ενέργεια εξαρτάται κυρίως από τον n .

Συνεπώς: η ορθή αναγραφή της δομής του ατόμου Co είναι:



(β) Ηλεκτρονικές δομές και περιοδικός πίνακας

Τι ονομάζουμε κορμό ευγενούς αερίου;

μια ηλεκτρονική δομή εσωτερικών φλοιών που αντιστοιχεί σε δομή ευγενούς αερίου, π.χ. δομή $_{13}\text{Al}$: $[\text{Ne}]3s^23p^1$

Τι ονομάζουμε κορμό ψευδοευγενούς αερίου;

είναι ο κορμός ευγενούς αερίου μαζί με τα ηλεκτρόνια $(n-1)d$, π.χ. δομή $_{31}\text{Ga}$: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$

Τι ονομάζουμε ηλεκτρόνιο σθένους; τι φλοιό σθένους;

= το ηλεκτρόνιο ατόμου που βρίσκεται εκτός του κορμού ευγενούς ή ψευδοευγενούς αερίου

Φλοιός σθένους: ο φλοιός που περιέχει τα ηλεκτρόνια σθένους

Τι ονομάζουμε αντιπροσωπευτικά στοιχεία;

τα στοιχεία των κυρίων ομάδων (1A – 8A ή 1,2 και 13-18) με δομές φλοιού σθένους $ns^a np^b$ ($a = 1$ ή 2 και $b = 0 - 6$)

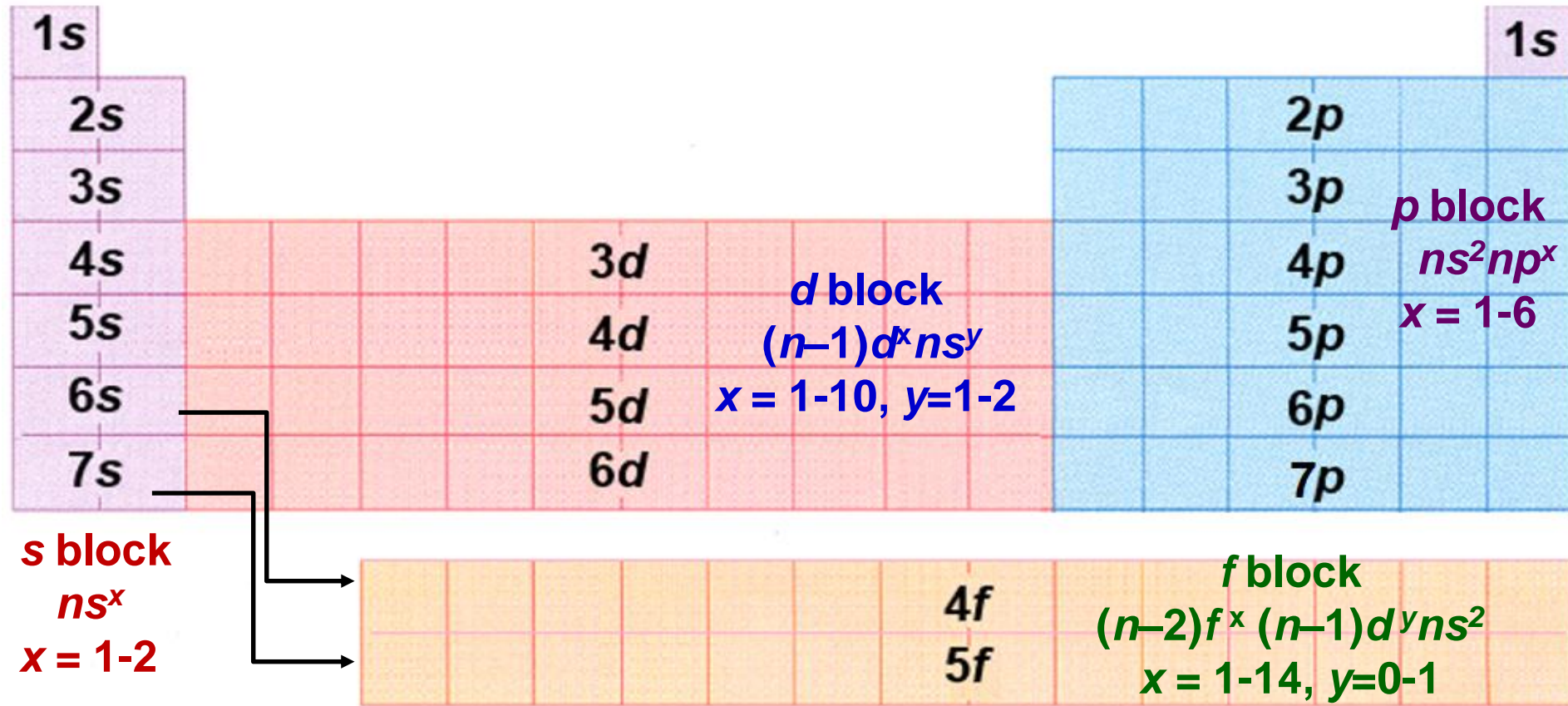
Ποιες είναι οι σημαντικότερες εξαιρέσεις της αρχής δόμησης;

οι συμπληρωμένοι και ημισυμπληρωμένοι υποφλοιοί. Γιατί;

π.χ. χρώμιο, δομή $_{24}\text{Cr}$: $[\text{Ar}]3d^54s^1$ αντί $[\text{Ar}]3d^44s^2$

χαλκός, δομή $_{29}\text{Cu}$: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ αντί $[\text{Ar}]3d^94s^2$

3. Αναγραφή ηλεκτρονικών δομών με χρήση του Π.Π.



Ο Π.Π. χωρισμένος σε **τομείς** ή **blocks**. Οι γενικοί τύποι δείχνουν τη συμπλήρωση με ηλεκτρόνια των υποφλοιών σθένους των στοιχείων ανά τομέα.

!! Για την αναγραφή της ηλεκτρονικής δομής ενός στοιχείου, είναι απαραίτητη η γνώση της ακριβούς θέσεως του στοιχείου στον Π.Π.

Παράδειγμα 8.3

Προσδιορισμός της ηλεκτρονικής δομής ενός ατόμου με
χρησιμοποίηση του Π.Π.

Γράψτε τη δομή του φλοιού σθένους του αρσενικού (As), καθώς και την πλήρη ηλεκτρονική του δομή χρησιμοποιώντας μόνο τη θέση του στοιχείου στον Π.Π..

Απάντηση

As: στοιχείο κύριας ομάδας και ανήκει στην Περίοδο 4, Ομάδα 5A ή 15 (τομέας p) \Rightarrow ηλεκτρονική δομή φλοιού σθένους ns^2np^x

Περίοδος 4 $\Rightarrow n = 4$ Ομάδα 5A $\Rightarrow 2 + x = 5 \Rightarrow x = 3$

Τα πέντε εξώτερα ηλεκτρόνια του As πρέπει να καταλαμβάνουν τους υποφλοιούς $4s$ και $4p$, οπότε η ηλεκτρονική δομή του φλοιού σθένους του As είναι $4s^24p^3$

Ο υποφλοιός $3d$ προηγείται και είναι συμπληρωμένος. Άρα,
η πλήρης ηλεκτρονική δομή του αρσενικού είναι
 $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$

4. Διαγράμματα τροχιακών των ατόμων Κανόνας του Hund

(α) Κανόνας του Hund

Τι ορίζει ο κανόνας του Hund (ή κανόνας της μέγιστης πολλαπλότητας του spin);

Η χαμηλότερη ενεργειακά διάταξη των ηλεκτρονίων ενός φλοιού λαμβάνεται με τοποθέτηση ηλεκτρονίων σε χωριστά τροχιακά του υποφλοιού με το ίδιο spin, πριν από κάθε σύζευξη ηλεκτρονίων (εμπειρικός κανόνας).

Πώς εφαρμόζεται ο κανόνας του Hund στα άτομα C, N και O;



Από τις παρακάτω κατανομές, γιατί η (γ) είναι η πλέον σταθερή;



(β) Μαγνητικές ιδιότητες ατόμων

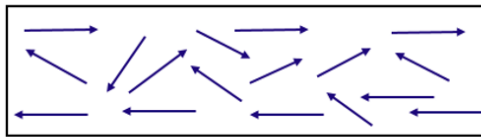
Πότε μια ουσία ονομάζεται παραμαγνητική; Πότε διαμαγνητική;

Όταν η ουσία έλκεται ασθενώς από ένα μαγνητικό πεδίο (μ.π.) και η έλξη αυτή είναι γενικά το αποτέλεσμα ασύζευκτων ηλεκτρονίων.

Διαμαγνητική είναι η ουσία η οποία δεν έλκεται, ή και απωθείται ελαφρά, από ένα μαγνητικό πεδίο. Η ιδιότητα αυτή σημαίνει γενικώς ότι η ουσία έχει μόνο συζευγμένα ηλεκτρόνια.

Σιδηρομαγνητισμός: Ο ισχυρός, μόνιμος μαγνητισμός που παρατηρούμε π.χ. σε σιδερένια αντικείμενα και οφείλεται στην από κοινού ευθυγράμμιση ηλεκτρονικών spin πολλών ατόμων σιδήρου.

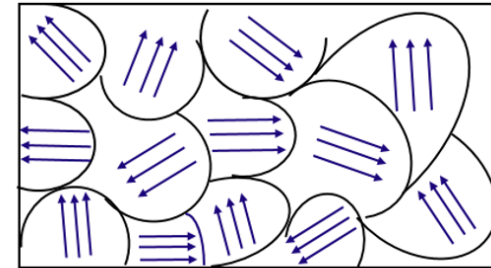
Πώς ερμηνεύονται οι μαγνητικές ιδιότητες των υλικών;



(α)



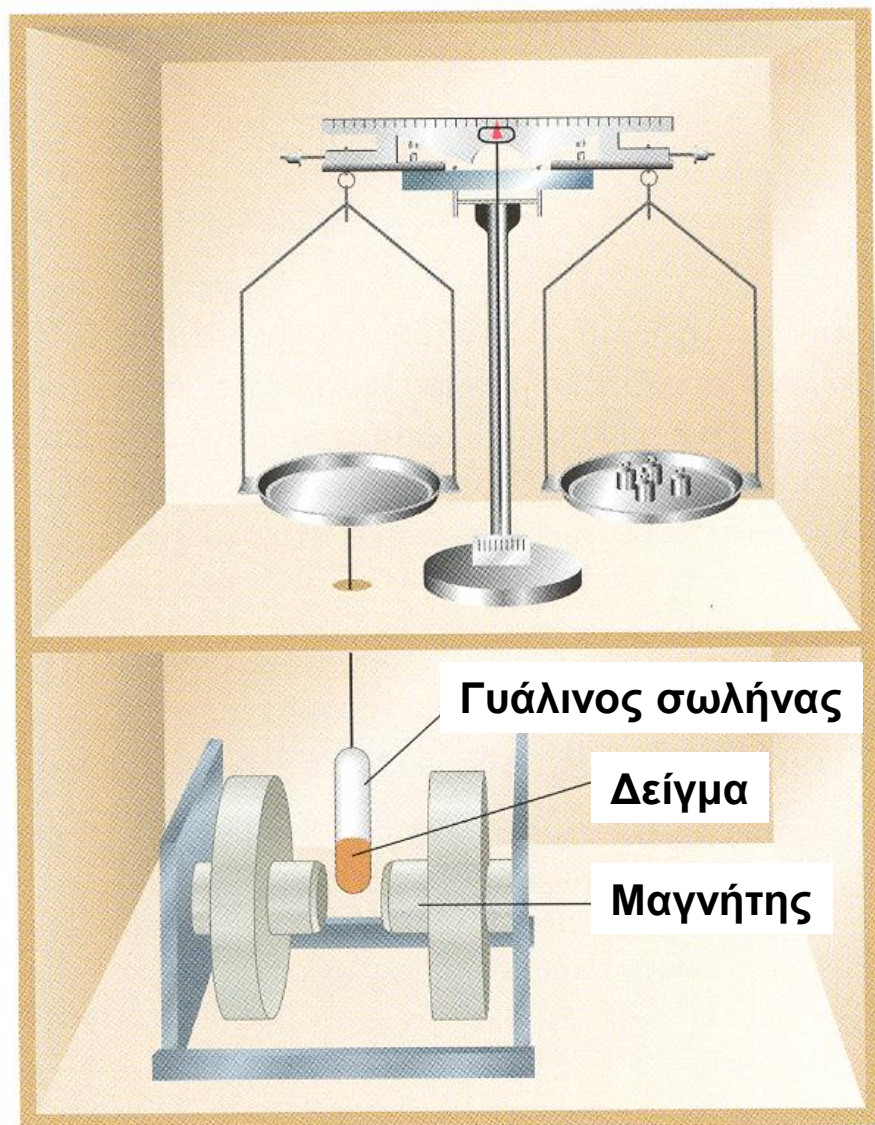
(β)



(γ)

(α) Παραμαγνητικές ουσίες: οι στοιχειώδεις μαγνήτες έχουν τυχαίο προσανατολισμό. (β) Οι στοιχειώδεις μαγνήτες προσανατολίζονται, όταν η παραμαγνητική ουσία βρεθεί εντός μαγνητικού πεδίου. (γ) Περιοχές Weiss σε σιδηρομαγνητική ουσία. Σε κάθε περιοχή ο προσανατολισμός των στοιχειωδών μαγνητών είναι πλήρης. Εντός μ.π. \Rightarrow προσανατολισμός και των περιοχών Weiss.

Ζυγός Gouy για τη μέτρηση του παραμαγνητισμού μιας ουσίας (Σχηματική παράσταση)



Αν το δείγμα έλκεται εντός του πεδίου του μαγνήτη, τότε πάνω στον αριστερό δίσκο του ζυγού θα ασκηθεί μια δύναμη με φορά προς τα κάτω.

Η δύναμη αυτή αντισταθμίζεται με σταθμά που τοποθετούνται στον δεξιό δίσκο.

Τα σταθμά είναι ανάλογα προς τον παραμαγνητισμό της ουσίας.

Πολλά σταθμά, μεγάλος παραμαγνητισμός, πολλά ασύζευκτα ηλεκτρόνια

Παράδειγμα 8.4

Εφαρμογή του κανόνα του Hund

Γράψτε ένα διάγραμμα τροχιακών για τη θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου του νικελίου. Είναι η ατομική ουσία διαμαγνητική ή παραμαγνητική;

Απάντηση

$_{28}\text{Ni}$: μεταβατικό στοιχείο $\Rightarrow (n-1)d^xns^y$, $x = 1-10$, $y = 1-2$

(Περίοδος 4, Ομάδα 10) $\Rightarrow n = 4$ και $x + y = 10$: $y = 2 \Rightarrow x = 8$

Εξωτερική ηλεκτρονική δομή: $3d^84s^2$ (πλήρης δομή: $[\text{Ar}]3d^84s^2$)

Διάγραμμα τροχιακών:



Ni (θεμελιώδης κατάσταση):

2 ασύζευκτα e \Rightarrow ουσία παραμαγνητική

Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα

8.1 Γράψτε όλα τα πιθανά διαγράμματα τροχιακών για την ηλεκτρονική δομή $1s^1 2p^1$.

8.2 Διατυπώστε την ηλεκτρονική δομή της θεμελιώδους κατάστασης του βρωμίου, χρησιμοποιώντας (α) την αρχή της δόμησης, (β) τον Π.Π.

8.3 Χρησιμοποιώντας κορμούς ευγενών αερίων και χωρίς τη χρήση Π.Π., διατυπώστε τις ηλεκτρονικές δομές των ατόμων: (α) στροντίου, (β) αργύρου, (γ) ιωδίου και (δ) καισίου

8.4 Σχεδιάστε από ένα διάγραμμα τροχιακών σθένους για τη θεμελιώδη κατάσταση των ατόμων της Άσκησης 8.3. Ποια από αυτά είναι διαμαγνητικά και ποια παραμαγνητικά;

8.5 Τα ακόλουθα διαγράμματα αποτελούν τμήματα διαγραμμάτων τροχιακών για ηλεκτρονικές δομές από θεμελιώδεις καταστάσεις διαφόρων στοιχείων. Ποιο από αυτά παραβιάζει ταυτόχρονα την απαγορευτική αρχή του Pauli και τον κανόνα του Hund;



(α)



(β)



(γ)



(δ)