

# Αρχές δόμησης πολυηλεκτρονικών ατόμων.

Η συμπλήρωση των τροχιακών των ατόμων με ηλεκτρόνια γίνεται με βάση τους εξής κανόνες:

- Απαγορευτική αρχή του Pauli.
- Αρχή ελάχιστης ενέργειας.
- Κανόνας του Hund.

Η ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων έχει θεμελιώδη σημασία γιατί με βάση αυτή διαμορφώνεται η χημική συμπεριφορά κάθε ατόμου.

# Απαγορευτική αρχή του Pauli.

Η απαγορευτική αρχή του Pauli αναφέρει ότι είναι αδύνατο να υπάρχουν στο ίδιο άτομο δύο ηλεκτρόνια με ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών ( $n, l, m_l, m_s$ ). Συνεπώς, δεν μπορεί ένα τροχιακό να χωρέσει πάνω από δύο ηλεκτρόνια.



W. Pauli  
1900 – 1958  
Αμερικανός φυσικός

Με βάση αυτή την αρχή προκύπτει ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που έχει μια υποστιβάδα και μια στιβάδα.

Δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια σε υποστιβάδες 5 g ή 6 f σε μη διεγερμένα άτομα.

# Απαγορευτική αρχή του Pauli.

ΠΙΝΑΚΑΣ : Πλήρωση στιβάδων, υποστιβάδων, τροχιακών με ηλεκτρόνια

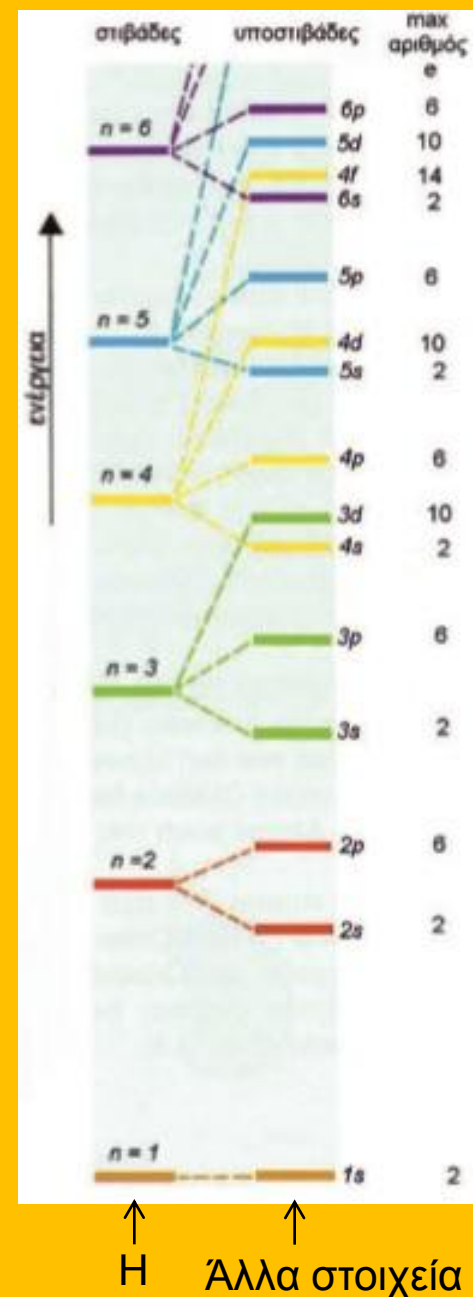
$n$	$l$	$m_l$	$m_s$	
1	0	0	+1/2, -1/2	Η στιβάδα $K$ ( $n = 1$ ) έχει μία υποστιβάδα $s$ ( $l = 0$ ), στην οποία αντιστοιχεί ένα τροχιακό $s$ , στο οποίο μπορούμε να έχουμε το πολύ δύο ηλεκτρόνια με κβαντικούς αριθμούς: $(1, 0, 0, +1/2)$ $(1, 0, 0, -1/2)$
2	0	0	+1/2, -1/2	Η στιβάδα $L$ ( $n = 2$ ) έχει δύο υποστιβάδες ( $l = 0, 1$ ), τις $s$ και $p$ αντίστοιχα. Στην $s$ αντιστοιχεί ένα τροχιακό με δύο το πολύ ηλεκτρόνια, ενώ στην $p$ τρία τροχιακά με $3 \cdot 2 = 6$ το πολύ ηλεκτρόνια.
	1	-1 0 +1	+1/2, -1/2 +1/2, -1/2 +1/2, -1/2	
3	0	0	+1/2, -1/2	Η στιβάδα $M$ ( $n = 3$ ) έχει τρεις υποστιβάδες ( $l = 0, 1, 2$ ), τις $s$ , $p$ και $d$ αντίστοιχα. Στην $s$ αντιστοιχεί ένα τροχιακό με δύο το πολύ ηλεκτρόνια, στην $p$ τρία τροχιακά με $3 \cdot 2 = 6$ ηλεκτρόνια (το μέγιστο) και στην $d$ πέντε τροχιακά με $5 \cdot 2 = 10$ ηλεκτρόνια (το μέγιστο).
	1	-1 0 +1	+1/2, -1/2 +1/2, -1/2 +1/2, -1/2	
	2	-2 -1 0 +1 +2	+1/2, -1/2 +1/2, -1/2 +1/2, -1/2 +1/2, -1/2 +1/2, -1/2	

# Αρχή της ελάχιστης ενέργειας.

Η μορφή των τροχιακών στα πολυηλεκτρονικά άτομα δε διαφέρει αισθητά από αυτήν που περιγράφηκε για το άτομο του υδρογόνου. Αντίθετα, υπάρχει διαφορά στη διαδοχή των ενεργειακών σταθμών του ηλεκτρονίου.

Σε ένα πολυηλεκτρονικό άτομο, πλην των **ελκτικών δυνάμεων πυρήνα - ηλεκτρονίου** (που καθορίζονται από τον  $(\eta)$ ), ασκούνται **απώσεις ηλεκτρονίου - ηλεκτρονίου** (που καθορίζονται από το  $(I)$ ). Για το λόγο αυτό διαφοροποιούνται οι ενεργειακές στάθμες των υποστιβάδων της ίδιας στιβάδας.

Στο υδρογόνο και τα υδρογονοειδή ιόντα οι ενεργειακές στάθμες των υποστιβάδων, που ανήκουν στην ίδια στιβάδα ταυτίζονται.



# Αρχή της ελάχιστης ενέργειας.

Σύμφωνα με την αρχή της ελάχιστης ενέργειας, κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση ενός πολυηλεκτρονικού ατόμου, τα ηλεκτρόνια οφείλουν να καταλάβουν τροχιακά με τη μικρότερη ενέργεια, ώστε να αποκτήσουν τη μέγιστη σταθερότητα στη θεμελιώδη κατάσταση.

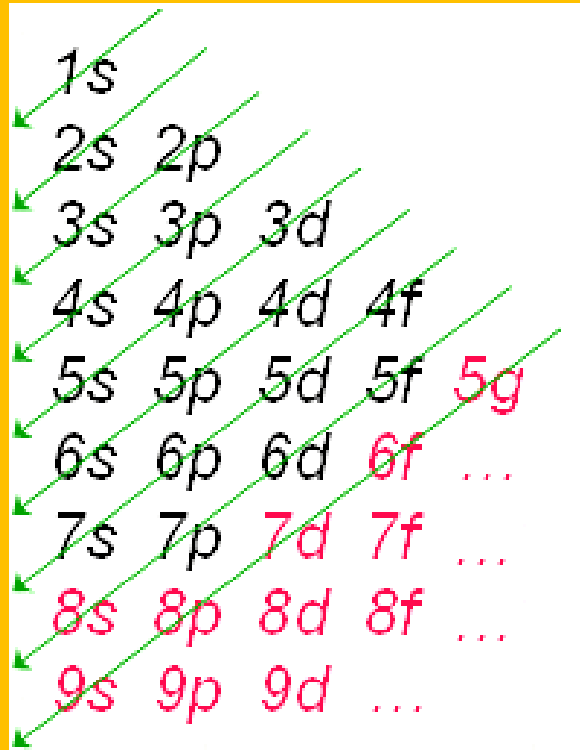
Ανάμεσα σε δύο υποστιβάδες, τη χαμηλότερη ενέργεια έχει εκείνη που έχει το μικρότερο άθροισμα των δύο πρώτων κβαντικών αριθμών ( $n + l$ ).

Στην περίπτωση που το άθροισμα ( $n + l$ ) είναι το ίδιο για δύο υποστιβάδες, τότε μικρότερη ενέργεια έχει η υποστιβάδα με το μικρότερο  $n$ .

# Αρχή της ελάχιστης ενέργειας.

Παρακάτω δίνεται ένα διάγραμμα για να θυμόμαστε τη σειρά συμπλήρωσης των υποστιβάδων με ηλεκτρόνια σε ένα άτομο.

Η συμπλήρωση των τροχιακών ακολουθεί μία - μία, με τη σειρά τις διαγώνιες, με τη φορά που δείχνουν τα βέλη. Κατά αυτό τον τρόπο δομείται ηλεκτρονικά το άτομο στη θεμελιώδη του κατάσταση.



# Αρχή της ελάχιστης ενέργειας.

**Παράδειγμα:** Να γράψετε την ηλεκτρονιακή δομή του  ${}_{26}\text{Fe}$  σε υποστιβάδες και στιβάδες:



Κατανομή ηλεκτρονίων σε υποστιβάδες:



Μετά την εισαγωγή ηλεκτρονίων στην υποστιβάδα 3d αυτή έχει λιγότερη ενέργεια από την 4s. Ανάλογα ισχύει και για την 4d και 5s.

Κατανομή ηλεκτρονίων σε στιβάδες:



# Υποδείξεις για την επίλυση ασκήσεων στην ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων.

1. Αφού γίνει η κατανομή των ηλεκτρονίων σε υποστιβάδες, πραγματοποιείται μια αναδιάταξη των υποστιβάδων όπου χρειάζεται έτσι ώστε να τηρείται η αρχή της ελάχιστης ενέργειας.
2. Στα **θετικά ιόντα** πρώτα κάνουμε την κατανομή ηλεκτρονίων στο αντίστοιχο ουδέτερο άτομο και στη συνέχεια αφαιρούμε από την εξωτερική υποστιβάδα του ατόμου τόσα ηλεκτρόνια όσο είναι το φορτίο του ιόντος.
3. Στα **αρνητικά ιόντα** υπολογίζουμε το συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων που περιέχουν και προχωράμε στην κατανομή των ηλεκτρονίων σε υποστιβάδες.



# Υποδείξεις για την επίλυση ασκήσεων στην ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων.

4. Η ηλεκτρονιακή δόμηση ενός στοιχείου μπορεί να γίνει με βάση το προηγούμενο ευγενές αέριο. Γράφουμε το σύμβολο του προηγούμενου ευγενούς αερίου και στη συνέχεια τα επιπλέον ηλεκτρόνια που έχει το άτομο.

**Παράδειγμα:** Να γράψετε την ηλεκτρονιακή δόμηση του  $_{19}\text{K}$  και του  $_{23}\text{V}$  συναρτήσει του ευγενούς αερίου  $_{18}\text{Ar}$ .

**Λύση:**



Ηλεκτρονιακή δόμηση  $_{18}\text{Ar}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

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

$_{19}\text{K}$ :  $[\text{Ar}] 4s^1$

Ηλεκτρονιακή δόμηση  $_{23}\text{V}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3 \Rightarrow$

αναδιάταξη

$_{23}\text{V}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2 \Rightarrow$

$_{23}\text{V}$ :  $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$

# Υποδείξεις για την επίλυση ασκήσεων στην ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων.

5. Όταν μια υποστιβάδα d είναι ημισυμπληρωμένη ( $d^5$ ) ή πλήρως συμπληρωμένη ( $d^{10}$ ), το άτομο έχει **μεγαλύτερη σταθερότητα** (χαμηλότερη ενέργεια). Για το λόγο αυτό, σε ορισμένες περιπτώσεις η κατανομή των ηλεκτρονίων δεν είναι αυτή που προβλέπεται με βάση τις αρχές δόμησης.

## Παραδείγματα:

**A)** Με βάση τις αρχές δόμησης προβλέπεται η εξής ηλεκτρονιακή δομή για το  ${}_{24}\text{Cr}$ :  
 ${}_{24}\text{Cr}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$

Προτιμάται όμως η σταθερότερη δομή στην οποία η υποστιβάδα 3d είναι ημισυμπληρωμένη ( $d^5$ ):



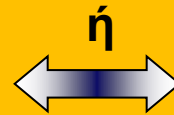
**B)** Με βάση τις αρχές δόμησης προβλέπεται η εξής ηλεκτρονιακή δομή για το  ${}_{29}\text{Cu}$ :  
 ${}_{29}\text{Cu}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$

Προτιμάται όμως η σταθερότερη δομή στην οποία η υποστιβάδα 3d είναι πλήρως συμπληρωμένη ( $d^{10}$ ):



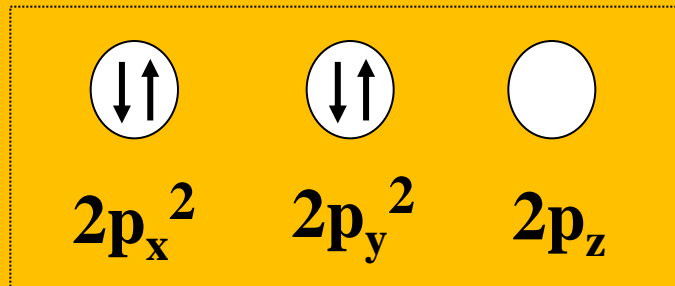
# Κανόνας του Hund .

Τα ηλεκτρόνια  
της ίδιας υποστιβάδας ,  
τοποθετούνται σε τροχιακά έτσι  
ώστε να έχουν κατά προτίμηση  
παράλληλα spin.



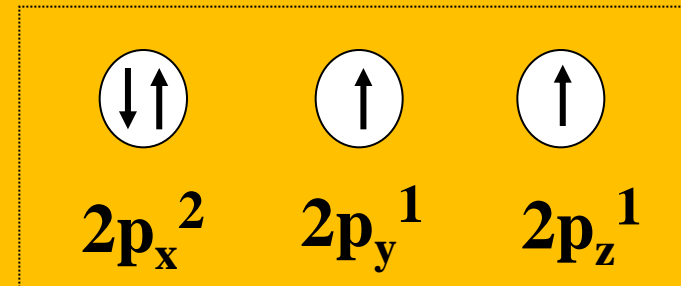
Τα ηλεκτρόνια  
της ίδιας υποστιβάδας  
τοποθετούνται σε τροχιακά  
έτσι ώστε να έχουν το μέγιστο  
συνολικό spin.

**Παράδειγμα:** Στο άτομο του οξυγόνου ( ${}_8\text{O}$ ) με δομή  $1s^2 2s^2 2p^4$ , τα 4 ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα (  $2p$  ) έχουν δυνατότητα να έχουν δύο διαμορφώσεις:



$$S_{ολ} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0$$

**Λάθος διαμόρφωση.**



$$S_{ολ} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

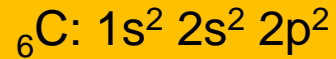
**Σωστή διαμόρφωση.**

# Ασκήσεις πάνω στις αρχές δόμησης πολυηλεκτρονικών ατόμων.

1. Κατανομή ηλεκτρονίων σε υποστιβάδες και στιβάδες σε ουδέτερα άτομα και ιόντα.
2. Εξέταση αν παραβιάζονται οι αρχές δόμησης πολυηλεκτρονικών ατόμων.
3. Διάταξη υποστιβάδων κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας.
4. Εύρεση των μονήρων (ασύζευκτων) ηλεκτρονίων σε ένα άτομο στη θεμελιώδη κατάσταση.

Εφαρμογή σχολικού βιβλίου σελίδα 216: Ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων  ${}_6\text{C}$ ,  ${}_9\text{F}$ ,  ${}_{10}\text{Ne}$ ,  ${}_{15}\text{P}$ ;

Λύση:



**Άσκηση 40 σχολικού βιβλίου** σελίδα 243: Με ποια σειρά θα πληρωθούν τα παρακάτω τροχιακά, σύμφωνα με την αρχή δόμησης (aufbau): 4d, 4f, 5s, 5d, 6s.

### **Λύση:**

Για κάθε τροχιακό θα βρούμε το άθροισμα  $n + l$ . Όσο πιο μικρό άθροισμα, τόσο νωρίτερα συμπληρώνεται το τροχιακό με ηλεκτρόνια.

$$4d: n=4 \text{ και } l=2. n + l = 4 + 2 = 6$$

$$4f: n=4 \text{ και } l=3. n + l = 4 + 3 = 7$$

$$5s: n=5 \text{ και } l=0. n + l = 5 + 0 = 5$$

$$5d: n=5 \text{ και } l=2. n + l = 5 + 2 = 7$$

$$6s \text{ } n=6 \text{ και } l=0. n + l = 6 + 0 = 6$$

Τα παραπάνω τροχιακά θα συμπληρωθούν με της εξής σειρά: 5s, 4d, 6s, 4f, 5d.

**Άσκηση 45 σχολικού βιβλίου** σελίδα 244: Ορισμένες από τις ηλεκτρονιακές δομές που δίνονται αναφέρονται σε διεγερμένη κατάσταση. Να γράψετε τις αντίστοιχες ηλεκτρονιακές δομές στη θεμελιώδη κατάσταση των ατόμων.



Διεγερμένη

Θεμελιώδη:  $1s^2$



Θεμελιώδη:  $1s^2 2s^2 2p^3$



Θεμελιώδη:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$



Θεμελιώδη:  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$



Θεμελιώδη:  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$

