

Χημεία Γ΄ Λυκείου Θετικής Κατεύθυνσης

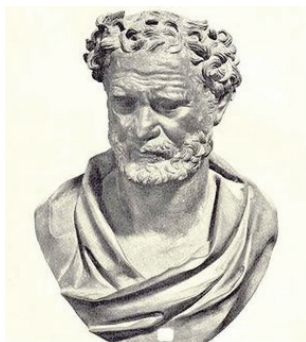
Κεφάλαιο 1

Ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων

Εισαγωγή

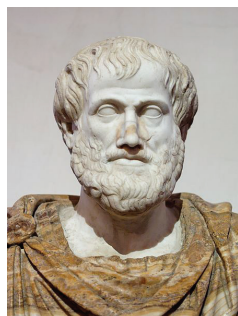
Δομή του ατόμου

Δημόκριτος
400 π.χ.



Απειροελάχιστα τεμάχια ύλης (τα άτομα) που είναι αιώνια, άφθαρτα, αναλλοίωτα και αδιάσπαστα.

Αριστοτέλης
350π.χ.



Οι Έλληνες φιλόσοφοι από την Ιωνία θεωρούσαν ότι στην φύση υπάρχουν τέσσερα στοιχεία ή ουσίες. Γή, ύδωρ, πύρ και αήρ. Ο Αριστοτέλης πρόσθεσε στην τετράδα τον αιθέρα ο οποίος θα αποτελέσει την πέμπτη ουσία την πεμπτουσία. Εντοπίζεται στον «άνω τόπο» όπου κατοικεί η Θεότητα.

Dalton
1808



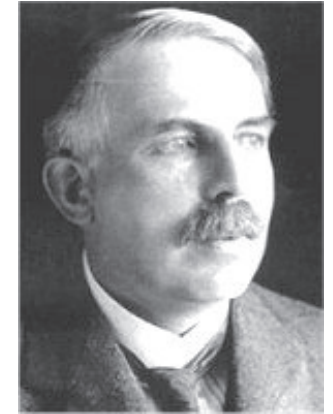
1. Η ύλη αποτελείται από άτομα.
2. Κάθε στοιχείο αποτελείται από το ίδιο είδος ατόμων.
3. Μια χημική ένωση αποτελείται από δύο ή περισσότερα στοιχεία χημικά ενωμένα μεταξύ τους σε σταθερή αναλογία.
4. Χημική αντίδραση είναι μια αναδι-άταξη των ατόμων των ενώσεων που αντιδρούν και η δημιουργία, με τον τρόπο αυτό, νέων χημικών συνδυασμών στις ενώσεις που σχηματίζονται.

Thomson
1897



Θετικό και αρνητικό φορτίο συνυπάρχουν στο άτομο και κινούνται ελεύθερα μέσα σε αυτό. Αν παρομοιαστεί το άτομο με ένα **σταφιδόψωμο**, οι σταφίδες αποτελούν το αρνητικό φορτίο το οποίο κινείται ανεξέλεγκτα μέσα στο σταφιδόψωμο και το ψωμί είναι το θετικό φορτίο.

Πλανητικό μοντέλο (Rutherford 1911)



Το άτομο αποτελείται από μία πολύ μικρή περιοχή στην οποία είναι συγκεντρωμένο όλο το θετικό φορτίο και σχεδόν όλη η μάζα του ατόμου. Η περιοχή αυτή ονομάζεται πυρήνας. Ο πυρήνας περιβάλλεται από ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια πρέπει να κινούνται γύρω από τον πυρήνα σε κυκλικές τροχιές, όπως οι πλανήτες γύρω από τον Ήλιο, γιατί, αν ήταν ακίνητα, θα έπεφταν πάνω στον πυρήνα εξαιτίας της ηλεκτρικής έλξης που δέχονται από αυτόν.

Το μοντέλο του Rutherford αδυνατούσε να εξηγήσει:

- τη σταθερότητα του ατόμου
- τα γραμμικά φάσματα των αερίων

Το ατομικό πρότυπο του Bohr (1913)



1η συνθήκη (μηχανική συνθήκη)

➤ Τα ηλεκτρόνια περιστρέφονται γύρω από τον πυρήνα σε ορισμένες κυκλικές τροχιές. Κάθε επιτρεπόμενη τροχιά έχει καθορισμένη ενέργεια, είναι δηλαδή κβαντισμένη.

Η συνολική ενέργεια για το άτομο του υδρογόνου:

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

2η συνθήκη (οπτική συνθήκη)

➤ Το ηλεκτρόνιο εκπέμπει ή απορροφά ενέργεια υπό μορφή ακτινοβολίας μόνο όταν μεταπηδά από μια τροχιά σε μια άλλη, όταν δηλαδή αλλάζει ενεργειακή στάθμη.

$$\Delta E = |E_f - E_i| = h\nu$$

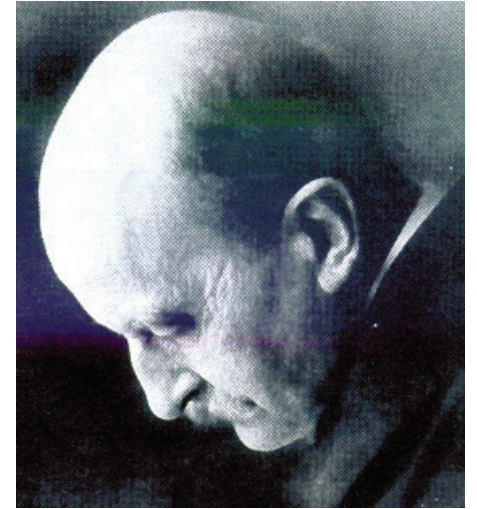
Planck 1900

Η αρχή της κβαντικής θεωρίας

- Η ακτινοβολία εκπέμπεται όχι με συνεχή τρόπο αλλά σε μικρά πακέτα (**κβάντα**). Τα κβάντα φωτός ή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας γενικότερα ονομάζονται **φωτόνια**.

$$E = h\nu$$

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



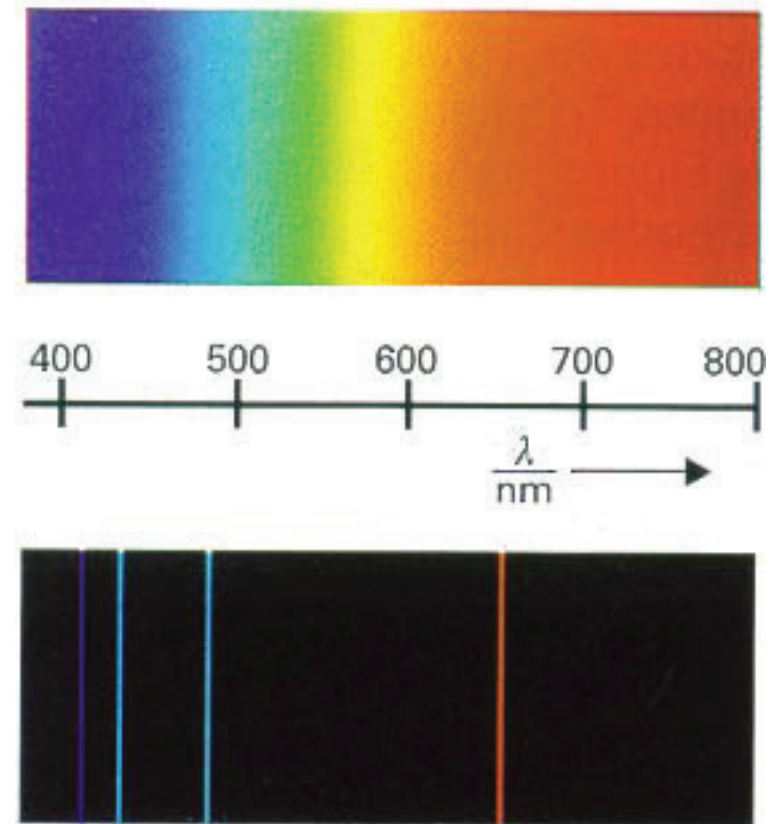
Το πρότυπο του Bohr

κατάφερε να ερμηνεύσει:

- το γραμμικό φάσμα εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου

δεν κατάφερε να ερμηνεύσει:

- τα φάσματα εκπομπής πολυπλοκότερων του υδρογόνου ατόμων
- το χημικό δεσμό



Συνεχές φάσμα (πάνω).
Γραμμικό φάσμα (κάτω).

Κυματική θεωρία της ύλης

Luis De Broglie (1924)

Το φως, του οποίου το κβάντο ονομάζεται φωτόνιο, όπως και κάθε κινούμενο μικρό σωματίδιο π.χ. ηλεκτρόνιο, παρουσιάζει διττή φύση, σωματιδίου (κβάντα) και κύματος (ηλεκτρομαγνητικό κύμα).

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



Η αρχή της αβεβαιότητας (απροσδιοριστίας) Heisenberg (1927)

Είναι αδύνατο να προσδιορίσουμε με ακρίβεια συγχρό-
νως τη θέση και την ορμή ($p = mv$) ενός μικρού σω-
ματιδίου π.χ. ηλεκτρονίου.

Η αποδοχή της αρχής της αβεβαιότητας οδηγεί αυτομάτως στην κατάρρι-
ψη όλων των πλανητικών προτύπων, συμπεριλαμβανομένου και του ατο-
μικού πρότυπου Bohr.



Κυματική εξίσωση

Schrödinger 1926

- Με βάση την εξίσωση Schrödinger υπολογίζεται η ενέργεια, E_n , του ηλεκτρονίου, η οποία βρίσκεται σε **πλήρη ταύτιση** με αυτή που προσδιόρισε ο Bohr (κβάντωση ενέργειας).
- Επιπλέον η εξίσωση προσδιορίζει την πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου σε ορισμένο χώρο, πράγμα που βρίσκεται σε **πλήρη αντίθεση** με τις αντιλήψεις του Bohr (καθορισμένες τροχιές).

Η εξίσωση Schrödinger διατυπώθηκε για να περιγράψει μαθηματικά τη συμπεριφορά του ηλεκτρονίου του ατόμου του υδρογόνου. Μπορεί όμως με κατάλληλες προσεγγίσεις να εφαρμοστεί και σε πολυηλεκτρονικά άτομα.



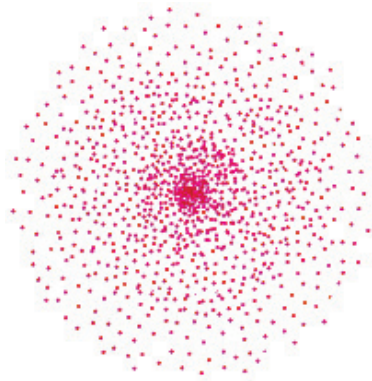
Κυματοσυναρτήσεις

Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger οδηγεί στις κυματοσυναρτήσεις ψ , οι οποίες περιγράφουν την κατάσταση του ηλεκτρονίου με ορισμένη ενέργεια (E_n) και ονομάζονται ατομικά τροχιακά. Η ονομασία αυτή δόθηκε για να τιμηθεί η προσφορά του Bohr.

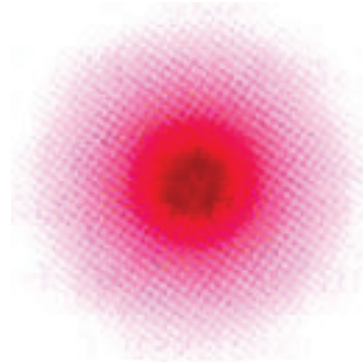
Τα ατομικά τροχιακά αποτελούν συναρτήσεις θέσης του ηλεκτρονίου στο άτομο π.χ. είναι της μορφής $\psi(x, y, z)$, όπου x, y, z , είναι οι συντεταγμένες που καθορίζουν τη θέση του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα.

- Το ψ αυτό καθαυτό δεν έχει φυσική σημασία. Βέβαια, αποτελεί κατά κάποιο τρόπο μια ένδειξη της παρουσίας, ή μη, του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα ($\psi = 0$ υποδηλώνει την απουσία και $\psi \neq 0$ την παρουσία του ηλεκτρονίου).
- Το ψ^2 έχει σημαντική φυσική σημασία. Εκφράζει την πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε ένα ορισμένο σημείο του χώρου γύρω από τον πυρήνα.
- Το $-e\psi^2$ (όπου $-e$ το φορτίο του ηλεκτρονίου) εκφράζει την κατανομή ή την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους στο χώρο γύρω από τον πυρήνα.

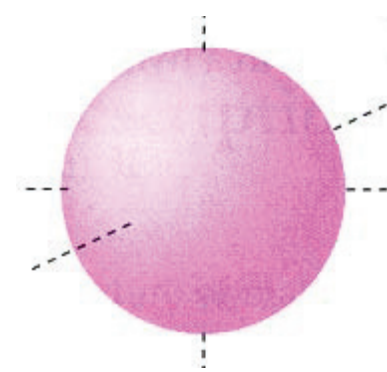
Σχηματική απεικόνιση της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους του ατόμου του υδρογόνου σε μη διεγερμένη κατάσταση.



στιγμές



πυκνότητα χρώματος



οριακές καμπύλες

Γραφική παράσταση της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους σε συνάρτηση με την απόσταση από τον πυρήνα.



Κβαντικοί αριθμοί

Τέσσερις κβαντικοί αριθμοί περιγράφουν πλήρως την κατάσταση του ηλεκτρονίου στο άτομο.

Οι τέσσερις κβαντικοί αριθμοί (n, l, m_l, m_s) προσδιορίζουν, αντίστοιχα:

- τη στιβάδα (φλοιό)
- την υποστιβάδα (υποφλοιό)
- το τροχιακό
- το spin του ηλεκτρονίου

Οι τρεις πρώτοι κβαντικοί αριθμοί (n, l, m_l) , προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου.

Κάθε δυνατή τριάδα κβαντικών αριθμών (n, l, m_l) οδηγεί σε μια λύση της εξίσωσης Schrödinger, καθορίζοντας ένα συγκεκριμένο τροχιακό του ατόμου.

Οι κβαντικοί αυτοί αριθμοί μπορούν άνετα να εφαρμοστούν και σε άλλα άτομα εκτός του υδρογόνου.

Τέλος, ορίστηκε ο τέταρτος κβαντικός αριθμός, ο κβαντικός αριθμός του spin (m_s).

Ο κύριος κβαντικός αριθμός (n):

- παίρνει ακέραιες τιμές 1, 2, 3 ...
- Καθορίζει το μέγεθος του ηλεκτρονιακού νέφους (ή τροχιακού).
- Τροχιακά με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό (n) συγκροτούν τη στιβάδα ή φλοιό.
- Είναι ενδεικτικός της έλξης πυρήνα - ηλεκτρονίου.

Ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός ή αζιμουθιακός (l):

- Παίρνει ακέραιες τιμές από 0 έως $n-1$ δηλαδή 0, 1, 2 ... ($n-1$).
- Καθορίζει το σχήμα του ηλεκτρονικού νέφους (τροχιακού).
- Ατομικά τροχιακά που έχουν το ίδιο n και l αποτελούν υποστιβάδα ή υποφλοιό.
- Είναι ενδεικτικός της άπωσης μεταξύ των ηλεκτρονίων.

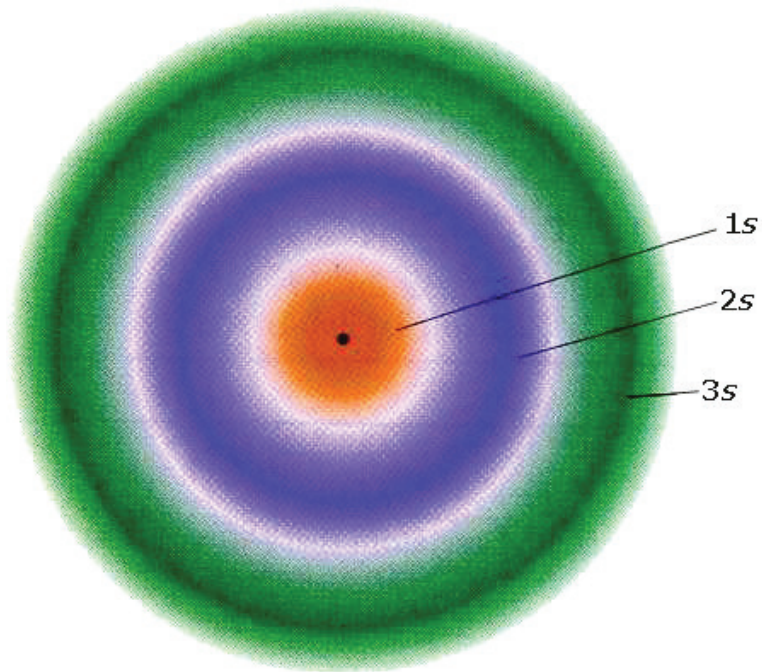
Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_l):

- Παίρνει ακέραιες τιμές ανάλογα με την τιμή του l (από $-l$ έως $+l$).
- Καθορίζει τον προσανατολισμό του ηλεκτρονικού νέφους σε σχέση με τους άξονες x, y, z .
- Σε κάθε τιμή του μαγνητικού κβαντικού αριθμού αντιστοιχεί και ένα τροχιακό, δηλαδή το ατομικό τροχιακό καθορίζεται με βάση τους τρεις πρώτους κβαντικούς αριθμούς, n, l, m_l .

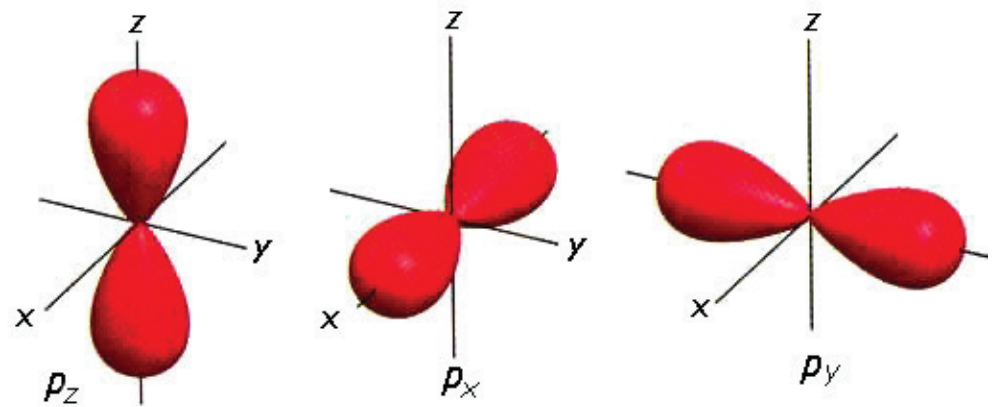
Ο κβαντικός αριθμός του spin (m_s):

- Παίρνει τιμές ή $+1/2$ ή $-1/2$, είναι δηλαδή ανεξάρτητος από τις τιμές των άλλων κβαντικών αριθμών.
- Καθορίζει την ιδιοπεριστροφή του ηλεκτρονίου (spin).
- Δεν συμμετέχει στη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας του ηλεκτρονίου, ούτε στον καθορισμό του τροχιακού.

Γραφική απεικόνιση ατομικών τροχιακών



Σχηματική παρουσίαση των 1s, 2s και 3s τροχιακών (συναρτήσεων ψ_s^2). Η ένταση του χρώματος είναι ανάλογη προς την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους.



Σχηματική παρουσίαση των τριών p τροχιακών, p_x , p_y και p_z (συναρτήσεων ψ_p^2).

Αρχές δόμησης πολυηλεκτρονικών ατόμων

Απαγορευτική αρχή του Pauli

Αρχή ελάχιστης ενέργειας

Κανόνας του Hund

Απαγορευτική αρχή του Pauli

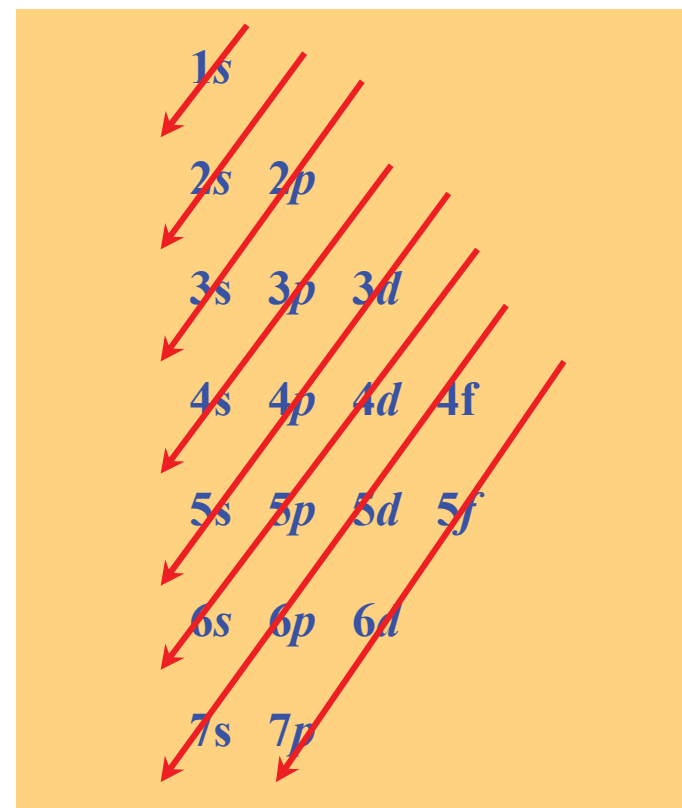
Είναι αδύνατο να υπάρχουν στο ίδιο άτομο δύο ηλεκτρόνια με ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών (n, l, m_l, m_s).



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

Αρχή 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.



Κανόνας του Hund

Ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τροχιακά της ίδιας ενέργειας (της ίδιας υποστιβάδας), έχουν κατά προτίμηση παράλληλα spin.

