

2^η Σειρά Ασκήσεων: Ηλεκτρονική δομή των ατόμων – Περιοδικός Πίνακας

Σύνοψη Θεωρίας

Στην ενότητα της θεωρίας μάθατε ότι η δυναμική των ηλεκτρονίων στα άτομα περιγράφεται από κυματοσυναρτήσεις που ονομάζονται ατομικά τροχιακά και κάθε τροχιακό περιγράφεται από τρεις κβαντικούς αριθμούς, n , l και m_l . Γνωρίσατε ότι το σχήμα και η ενέργεια ενός τροχιακού υπολογίζεται με επίλυση της εξίσωσης Schrödinger σε κατάλληλη μορφή. Επίσης, γνωρίζετε πλέον ότι η δομή του περιοδικού πίνακα επεξηγείται από τη συστηματική κατάληψη των τροχιακών από ηλεκτρόνια, αφού έχετε λάβει υπόψη σας την Απαγορευτική Αρχή του Pauli και τον κανόνα του Hund. Τέλος, έγινε κατανοητό ότι πολλές ιδιότητες των στοιχείων και η περιοδική διακύμανση των ιδιοτήτων αυτών, μπορεί να προβλεφθεί από την εξέταση του Περιοδικού Πίνακα και την επίδραση του θετικού φορτίου του πυρήνα.

Στην παρακάτω ενότητα με τίτλο «Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων» παρουσιάζεται η στρατηγική που ακολουθείται για την πρόβλεψη της ηλεκτρονική δομής ενός ατόμου στη θεμελιώδη κατάσταση, που είναι και η πιο σημαντική γνώση αυτής της ενότητας ύλης.

Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων: Πρόβλεψη της ηλεκτρονική δομή ενός ατόμου στη θεμελιώδη κατάσταση

Θεωρητική Βάση

Τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα τροχιακά με τέτοιο τρόπο, ώστε να ελαχιστοποιούν την ολική ενέργεια του ατόμου, μεγιστοποιώντας τις έλξεις και ελαχιστοποιώντας τις απώσεις. Η κατάληψη των τροχιακών γίνεται σύμφωνα με την Απαγορευτική Αρχή του Pauli και τον Κανόνα του Hund.

Η Διαδικασία

Χρησιμοποιήστε τους ακόλουθους κανόνες ανοικοδόμησης (Aufbau or Building up principle) για να περιγράψετε την ηλεκτρονική δομή, στη θεμελιώδη κατάσταση, του ουδέτερου ατόμου ενός στοιχείου με ατομικό αριθμό Z .

1. Σημειώστε σε ποια περίοδο και ομάδα του Περιοδικού Πίνακα βρίσκεται το στοιχείο. Η σύνθεση του θα είναι αυτή του αμέσως προηγούμενου ευγενούς αερίου μαζί με τα όποια συμπληρωμένα d- και f-τροχιακά. Ο αριθμός της περιόδου δίνει την τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού της στοιβάδας σθένους και ο αριθμός της ομάδας χρησιμοποιείται για να βρείτε τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους.
2. Προσθέστε αριθμό ηλεκτρονίων ίσο με Z , διαδοχικά στα τροχιακά, σύμφωνα με τη σειρά που παρουσιάζεται στις Εικόνες 2.1 και 2.2, αλλά με όχι περισσότερα από δύο ηλεκτρόνια

σε οποιοδήποτε τροχιακό (Απαγορευτική Αρχή του Pauli).

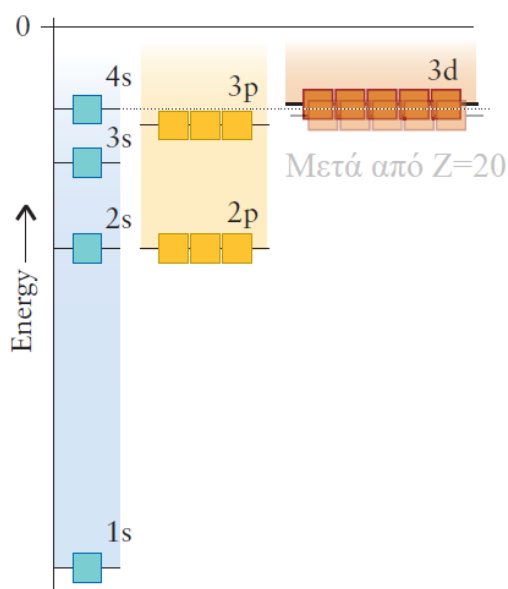
3. Αν περισσότερα από ένα τροχιακά σε μια υποστοιβάδα είναι διαθέσιμα, προσθέστε ηλεκτρόνια σε διαφορετικά τροχιακά της υποστοιβάδας, προτού συμπληρώσετε με ένα ζεύγος ηλεκτρονίων οποιαδήποτε από αυτά (Κανόνας του Hund).
4. Γράψτε τα σύμβολα των τροχιακών με σειρά αύξουσας ενέργειας, με εκθέτη που δείχνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων στο αντίστοιχο τροχιακό. Η σύνθεση μιας συμπληρωμένης στοιβάδας αντιπροσωπεύεται από το σύμβολο του ευγενούς αερίου που έχει την αντίστοιχη σύνθεση. Για παράδειγμα για συμπληρωμένη την $1s^2$ στοιβάδα γράφουμε [He] κοκ.

Στις πλείστες των περιπτώσεων η παραπάνω διαδικασία δίνει την ηλεκτρονική δομή στη θεμελιώδη κατάσταση για ένα άτομο, δηλαδή την ηλεκτρονική δομή του με τη χαμηλότερη ενέργεια. Οποιαδήποτε άλλη σύνθεση, διαφορετική από την θεμελιώδη κατάσταση αντιστοιχεί σε μια διεγερμένη κατάσταση του ατόμου. Σημειώστε ότι μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τη δομή του Περιοδικού Πίνακα για να προβλέψουμε την ηλεκτρονική δομή των περισσότερων στοιχείων, αρκεί να έχουμε κατανοήσει ποια τροχιακά συμπληρώνονται σε κάθε σημείο του Πίνακα (Εικόνα 2.2).

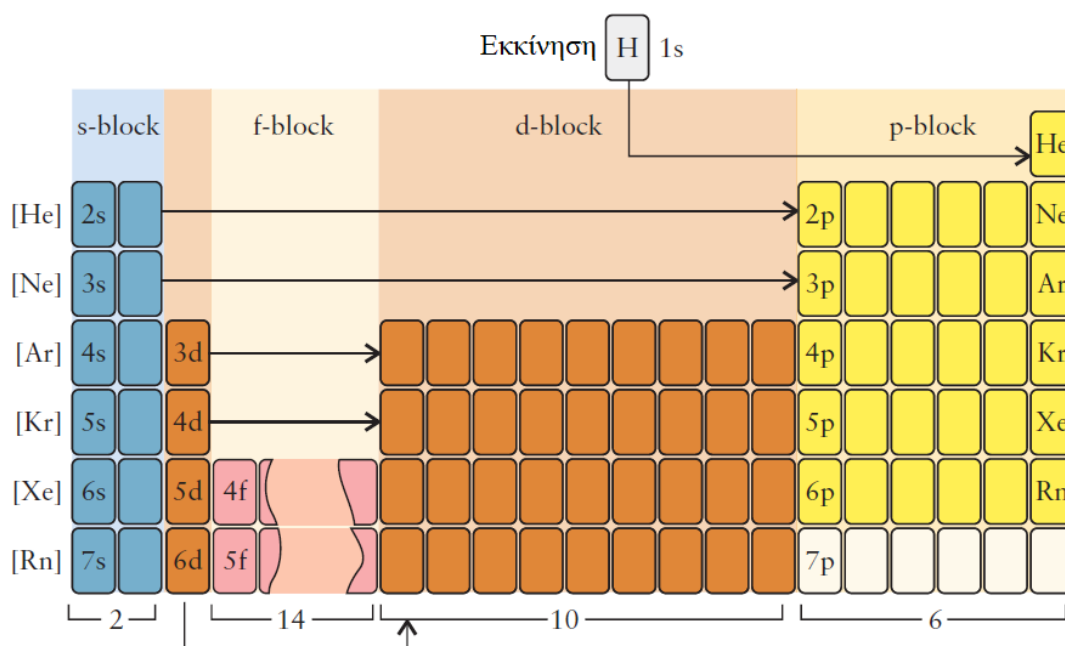
Δεξιότητες που θα αποκτήσετε δια μέσου των ασκήσεων

- Να γράφετε την ηλεκτρονική δομή των στοιχείων στη θεμελιώδη κατάσταση (Παράδειγμα 1)
- Να εξάγετε συμπεράσματα για την περιοδικότητα στο μέγεθος ατόμων και ιόντων (Παραδείγματα 2)

Εικόνα 2.1. Οι σχετικές ενέργειες των στοιβάδων, υποστοιβάδων και τροχιακών σε άτομα με πολλά ηλεκτρόνια. Κάθε ένα από τα κουτιά συμπληρώνεται το μέγιστο με δύο ηλεκτρόνια. Παρατηρήστε την αλλαγή στη σειρά των ενεργειών 3d- και 4s-τροχιακών για άτομα με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο από 20.



Εικόνα 2.2. Τα ονόματα των μπλοκ του Περιοδικού Πίνακα υποδεικνύουν την τελευταία υποστοιβάδα που καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνια σύμφωνα με την διαδικασία της ανοικοδόμησης (Aufbau). Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που κάθε τροχιακό μπορεί να υποδεχτεί φαίνεται στους αριθμούς που αναπτύσσονται κατά πλάτος, στη βάση του Πίνακα.



Λυμένα Παραδείγματα

Για όλες τις ασκήσεις δίνεται ο Περιοδικός Πίνακας των στοιχείων (Εικόνα 2.3).

Εικόνα 2.3. Ο Περιοδικός Πίνακας των στοιχείων

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period 1	1 H																	2 He
Period 2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
Period 3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
Period 4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
Period 5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
Period 6	55 Cs	56 Ba	57 La	* 72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
Period 7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	* 104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
				* 58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
				* 90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Παράδειγμα 1: Πρόβλεψη της ηλεκτρονικής δομής ατόμου στη θεμελιώδη κατάσταση

Οι χημικοί, και ιδιαίτερα όσοι ασχολούνται με την ανόργανη συνθετική χημεία, συχνά αναπτύσσουν νέες ενώσεις παρατηρώντας τη θέση ενός στοιχείου στον Περιοδικό Πίνακα και την σύνθεση των ηλεκτρονίων σθένους του. Υποθέστε ότι εργάζεστε σε ένα εργαστήριο που αναπτύσσει καταλύτες για βιομηχανικές διεργασίες. Προβλέψτε την ηλεκτρονική δομή στη θεμελιώδη κατάσταση (α) ενός ατόμου βαναδίου (V) και (β) ενός ατόμου μόλυβδου (Pb).

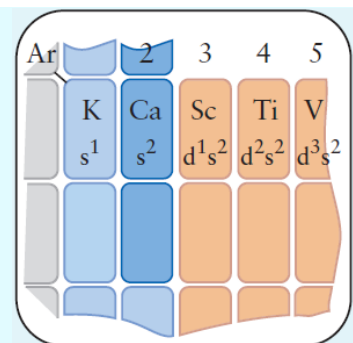
Τι αναμένουμε: Επειδή το βανάδιο ανήκει στο μπλοκ των d- τροχιακών (Εικόνα 2.2), θα αναμένετε ότι τα άτομα του θα έχουν μερικώς συμπληρωμένα κάποια d-τροχιακά. Από την άλλη πλευρά, επειδή ο μόλυβδος ανήκει στην ίδια ομάδα όπως ο άνθρακας, δηλαδή στο μπλοκ των p-τροχιακών (Εικόνα 2.2), αναμένετε ότι τα ηλεκτρόνια σθένους του θα είναι της μορφής ns^2np^2 .

Στρατηγική: Χρησιμοποιήστε τη στρατηγική που αναπτύχθηκε παραπάνω, στο τμήμα «Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων».

Επίλυση

(α) Βήμα 1^ο. Παρατηρήστε στον Περιοδικό Πίνακα σε ποια περίοδο και σε ποια ομάδα βρίσκεται το στοιχείο. Η σύνθεση του θα είναι αυτή του αμέσως προηγούμενου ευγενούς αερίου, με συμπληρωμένες κάποιες από τις d- ή και f- υποστοιβάδες. Η αριθμός της περιόδου δίνει την τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού της στοιβάδας σθένους και ο αριθμός της ομάδας δίνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους.

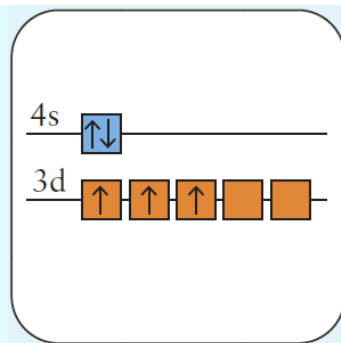
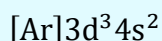
Το βανάδιο (V) βρίσκεται στην Περίοδο 4 και στην Ομάδα 5 (Εικόνα 2.3), συνεπώς η ηλεκτρονιακή του δομή θα είναι αυτή του αργού (Ar) (το ευγενές αέριο της Περιόδου 3) με 5 ηλεκτρόνια σθένους (καθώς βρίσκεται στην Ομάδα 5). Στη διπλανή εικόνα εστιάζουμε σε αυτή την περιοχή του Περιοδικού Πίνακα.



Βήμα 2^ο. Προσθέστε Z ηλεκτρόνια (ίσα με τον ατομικό αριθμό του στοιχείου) διαδοχικά στα τροχιακά με τη σειρά που εμφανίζονται στην Εικόνα 2.2. αλλά με όχι περισσότερα από δύο ηλεκτρόνια σε οποιοδήποτε τροχιακό (Απαγορευτική Αρχή του Pauli). Προσέξτε ότι το βανάδιο έχει ατομικό αριθμό $Z=23$, δηλαδή μεγαλύτερο του 20, οπότε θα συμπληρωθεί η 4s στοιβάδα και στη συνέχεια θα τοποθετηθούν ηλεκτρόνια στα 3d τροχιακά.

Βήμα 3^ο. Με συμπληρωμένες όλες τις στοιβάδες έως την 3p (δομή Αργού), προσθέστε 2 ηλεκτρόνια στο 4s-τροχιακό και τρία μονήρη ηλεκτρόνια σε κάθε ένα από τα διαθέσιμα 3d-τροχιακά όπως φαίνεται στην εικόνα δεξιά.

Βήμα 4^ο. Γράψτε την ηλεκτρονική δομή του ατόμου του Βαναδίου με τη σημειολογία των τροχιακών. Τα τροχιακά εμφανίζονται κατά αύξουσα τιμή ενέργειας.



Εκτίμηση αποτελέσματος: Όπως προβλέψαμε, το βανάδιο διαθέτει μια ηλεκτρονική δομή που αποτελείται από ασύζευκτα d-ηλεκτρόνια.

(β) Βήμα 1^ο. Όπως παραπάνω, βρείτε την περίοδο και την ομάδα του στοιχείου στον περιοδικό πίνακα. Ο μόλυβδος (Pb) ανήκει στην 6^η περίοδο και την 14^η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα. Συνεπώς, η ηλεκτρονική δομή του είναι αυτή του ξένου (Xe) (το ευγενές αέριο της αμέσως προηγούμενης περιόδου του Πίνακα), συμπληρωμένες τις 5d και 4f υποστοιβάδες και 4 ηλεκτρόνια σθένους.

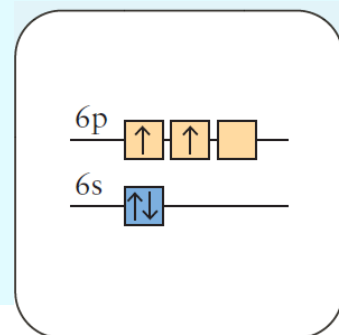
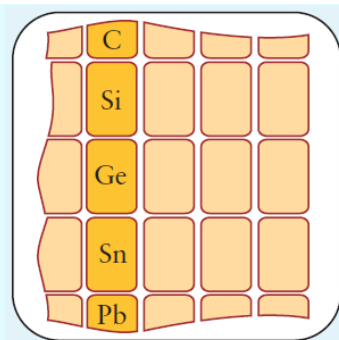
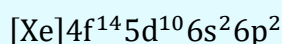
Επειδή είμαστε στην δεξιά πλευρά του Πίνακα, μετά την 13^η ομάδα, ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους προκύπτει από την αφαίρεση του αριθμού της ομάδας με το 10, π.χ. για την 14^η ομάδα,

Ηλεκτρόνια σθένους = (Ομάδα στον Πίνακα – 10) = 14 – 10 = 4.

Βήμα 2^ο. Προσθέστε Z ηλεκτρόνια (ίσα με τον ατομικό αριθμό του στοιχείου) διαδοχικά στα τροχιακά με τη σειρά που εμφανίζονται στην Εικόνα 2.2. αλλά με όχι περισσότερα από δύο ηλεκτρόνια σε οποιοδήποτε τροχιακό (Απαγορευτική Αρχή του Pauli).

Βήμα 3^ο. Ο μόλυβδος διαθέτει δύο ηλεκτρόνια σθένους στο 6s-τροχιακό και δύο ακόμη σε δύο διαφορετικά 6p τροχιακά.

Βήμα 4^ο. Γράψτε την ηλεκτρονική δομή του ατόμου του μόλυβδου με τη σημειολογία των τροχιακών. Τα τροχιακά εμφανίζονται κατά αύξουσα τιμή ενέργειας.



Εκτίμηση αποτελέσματος: Όπως προβλέψαμε, η ηλεκτρονική δομή του μόλυβδου μοιάζει με αυτή του άνθρακα (C), με τον οποίο βρίσκονται στην ίδια ομάδα.

Παράδειγμα 2: Πρόβλεψη σχετικού μεγέθους ιόντων

Οι γεωλόγοι και οι ορυκτολόγοι συχνά πρέπει να αναγνωρίζουν τα σχετικά μεγέθη των ατόμων για να κρίνουν αν ένα ορυκτό μπορεί να τροποποιηθεί από την πρόσληψη «ξένων» ιόντων. Συνήθως οι προσλήψεις αυτών των ιόντων λαμβάνουν χώρα λόγω μικρότερης ιοντικής ακτίνας από τα κύρια ιόντα της δομής. Για παράδειγμα τα διαφορετικά χρώματα των πολύτιμων λίθων προέρχονται από τέτοιου είδους προσλήψεις. Εργάζεστε σε ένα εργαστήριο όπου γίνονται γεωλογικές αναλύσεις και λαμβάνετε δείγματα που περιέχουν μεταξύ άλλων οξείδια του ασβεστίου (ενώσεις Ca και O). Τοποθετήστε τα ακόλουθα ζευγάρια ιόντων σε σειρά αύξουσας ιοντικής ακτίνας και αξιολογήστε αν το δείγμα σας μπορεί να τα προσλάβει ως «ξένα» ιόντα.

(α) Mg^{2+} και Ca^{2+} , (β) O^{2-} και F^- .

Στρατηγική: Όλα τα κατιόντα έχουν μικρότερη ιοντική ακτίνα, από την αντίστοιχη ατομική ακτίνα των στοιχείων τους, γιατί το άτομο χάνει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια για να σχηματίσει το κατιόν και συνεπώς τα εναπομείναντα

ηλεκτρόνια έλκονται πιο ισχυρά. Οι ιοντικές ακτίνες των κατιόντων που βρίσκονται στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα αυξάνουν καθώς κινούμαστε από πάνω προς τα κάτω, αφού τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν στοιβάδες με υψηλότερους κύριους κβαντικούς αριθμούς.

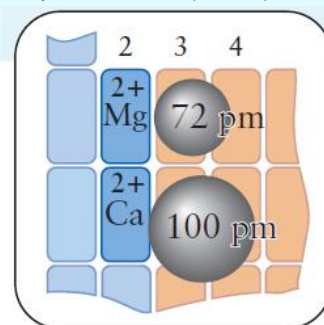
Αντίθετα, όλα τα ανιόντα έχουν μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα, από την αντίστοιχη ατομική ακτίνα των στοιχείων τους. Ο λόγος είναι ο αυξημένος αριθμός ηλεκτρονίων στην στοιβάδα σθένους των ανιόντων και οι απωστικές δυνάμεις. Οι ιοντικές ακτίνες των ανιόντων ακολουθούν σε γενικές γραμμές παρόμοια τάση με τις ακτίνες των ατόμων και των κατιόντων και, συνεπώς, αυξάνονται καθώς κινούμαστε από πάνω προς τα κάτω σε μια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα και ελαττώνονται καθώς κινούμαστε οριζόντια στην ίδια περίοδο του πίνακα.

Επίλυση

(α) Το Mg βρίσκεται σε ανώτερη θέση από το Ca στην 2^η Ομάδα του Περιοδικού Πίνακα. Πρέπει να αναμένουμε ότι το ιόν του Mg θα έχει τη μικρότερη ιοντική ακτίνα σε σχέση με το ιόν του Ca.

Κατά συνέπεια το ιόν του Mg μπορεί να αντικαταστήσει το ιόν του Ca στα ορυκτολογικά δείγματα που επεξεργαζόμαστε και να εμφανίζεται ως «ξένο» στοιχείο στο δείγμα μας.

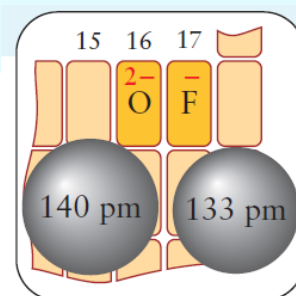
Στη διπλανή εικόνα δίνεται και η ιοντική ακτίνα των ιόντων από φυσικοχημικά δεδομένα προς επιβεβαίωση της πρόβλεψής μας.



(β) Το F βρίσκεται δεξιότερα του O στην 2^η περίοδο του περιοδικού πίνακα. Πρέπει να αναμένουμε ότι το ιόν του F θα έχει μικρότερη ιοντική ακτίνα από το ιόν του O.

Κατά συνέπεια το ιόν του F μπορεί να αντικαταστήσει το ιόν του O στα ορυκτολογικά δείγματα που επεξεργαζόμαστε και να εμφανίζεται ως «ξένο» στοιχείο στο δείγμα μας.

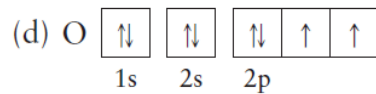
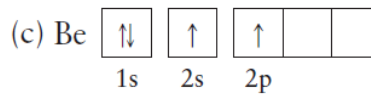
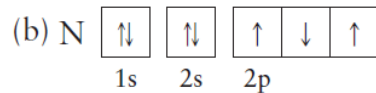
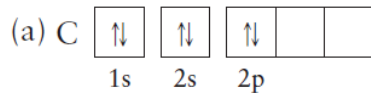
Στη διπλανή εικόνα δίνεται και η ιοντική ακτίνα των ιόντων από φυσικοχημικά δεδομένα προς επιβεβαίωση της πρόβλεψής μας.



Ασκήσεις προς επίλυση

Για όλες τις ασκήσεις δίνεται ο Περιοδικός Πίνακας των στοιχείων (Εικόνα 2.3).

1. Δώστε τις τιμές του κύριου κβαντικού αριθμού (n) και δευτερεύοντα κβαντικού αριθμού (l) που αντιστοιχούν στα παρακάτω ατομικά τροχιακά (α) $3p$ (β) $2s$ (γ) $4f$ (δ) $5d$.
2. Δώστε τις τιμές του κύριου κβαντικού αριθμού (n) του δευτερεύοντα κβαντικού αριθμού (l) και του μαγνητικού κβαντικού αριθμού (m_l) για όλα τα εκφυλισμένα $5d$ ατομικά τροχιακά.
3. Προσδιορίστε αν καθεμιά από τις παρακάτω ηλεκτρονικές δομές αντιπροσωπεύει τη θεμελιώδη ή κάποια διεγερμένη κατάσταση του συγκεκριμένου ατόμου.



4. Ποια προβλέπετε ότι θα είναι η ηλεκτρονική δομή στη θεμελιώδη κατάσταση για τα ακόλουθα στοιχεία: (**α**) άργυρος (Ag), (**β**) βηρύλλιο (Be), (**γ**) αντιμόνιο (Sb), (**δ**) γάλλιο (Ga), (**ε**) βολφράμιο (W), (**στ**) ιώδιο (I);
5. Ποια στοιχεία προβλέπετε ότι έχουν τις ακόλουθες ηλεκτρονικές δομές στη θεμελιώδη κατάσταση:
 - i. $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$
 - ii. $[\text{Ar}]3d^34s^2$
 - iii. $[\text{He}]2s^22p^2$
 - iv. $[\text{Rn}]7s^26d^2$
6. Για κάθε ένα από τα ακόλουθα στοιχεία προβλέψτε από τι τύπου τροχιακό ($1s$, $2p$, $3d$ κοκ) θα αποσπαστεί ένα ηλεκτρόνιο για να σχηματιστεί το αντίστοιχο ιόν με σθένος $+1$: (**α**) Ge, (**β**) Mn, (**γ**) Ba, (**δ**) Au.
7. Προβλέψτε τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους σε κάθε ένα από τα ακόλουθα άτομα (συμπεριλαμβανομένων και των ηλεκτρονίων των εξωτερικών d τροχιακών όπου υπάρχουν): (**α**) Bi, (**β**) Ba, (**γ**) Mn, (**δ**) Zn.
8. Πόσα ασύζευκτα ηλεκτρόνια προβλέπονται για τα παρακάτω στοιχεία στην θεμελιώδη κατάσταση: (**α**) Bi, (**β**) Si, (**γ**) Ta, (**δ**) Ni.
9. Τοποθετήστε τα ακόλουθα ιόντα κατά αύξουσα ιοντική ακτίνα: S^{2-} , Cl^- , P^{3-} .
10. Από τα παρακάτω ζεύγη ιόντων να αναφέρετε ποιο έχει, σε κάθε περίπτωση, την μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα και να αιτιολογήσετε την επιλογή σας:
 - i. Ca^{2+} , Ba^{2+}
 - ii. As^{3-} , Se^{2-}
 - iii. Sn^{2+} , Sb^{4+}