

Κομβικές επιφάνειες

❖ Από τα σχήματα των ατομικών τροχιακών αλλά και από τις μαθηματικές εκφράσεις είναι φανερό ότι υπάρχουν επιφάνειες όπου το Ψ^2 μηδενίζεται, πάνω στις οποίες δηλαδή είναι αδύνατο να βρεθεί το e^- . Οι επιφάνειες αυτές ονομάζονται κομβικές επιφάνειες.

➤ Από τη γνωστή σχέση: $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$

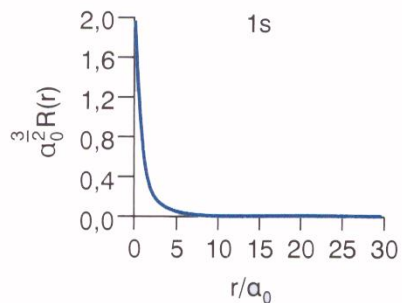
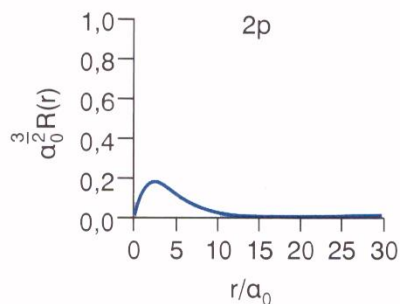
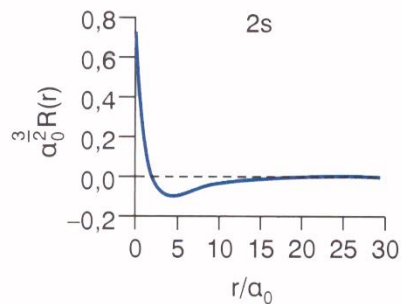
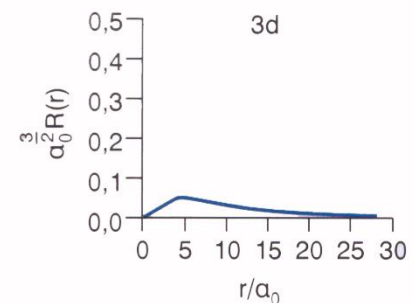
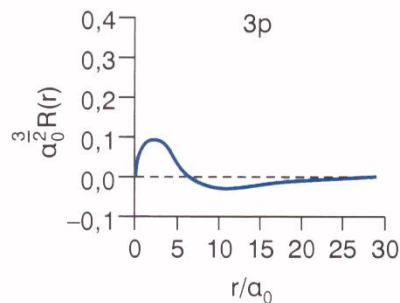
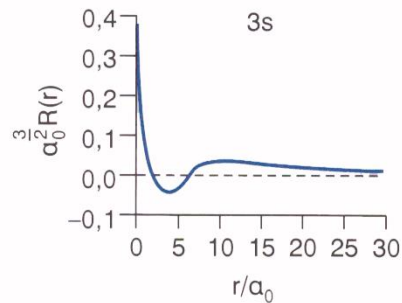
για $\Psi = 0$ θα πρέπει είτε $R(r) = 0$ ή $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) = 0$

✓ Είναι δυνατόν να βρεθεί ο αριθμός και το είδος των κομβικών επιφανειών καθορίζοντας τις συνθήκες υπό τις οποίες $R(r) = 0$ ή $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) = 0$

Ακτινικοί κόμβοι

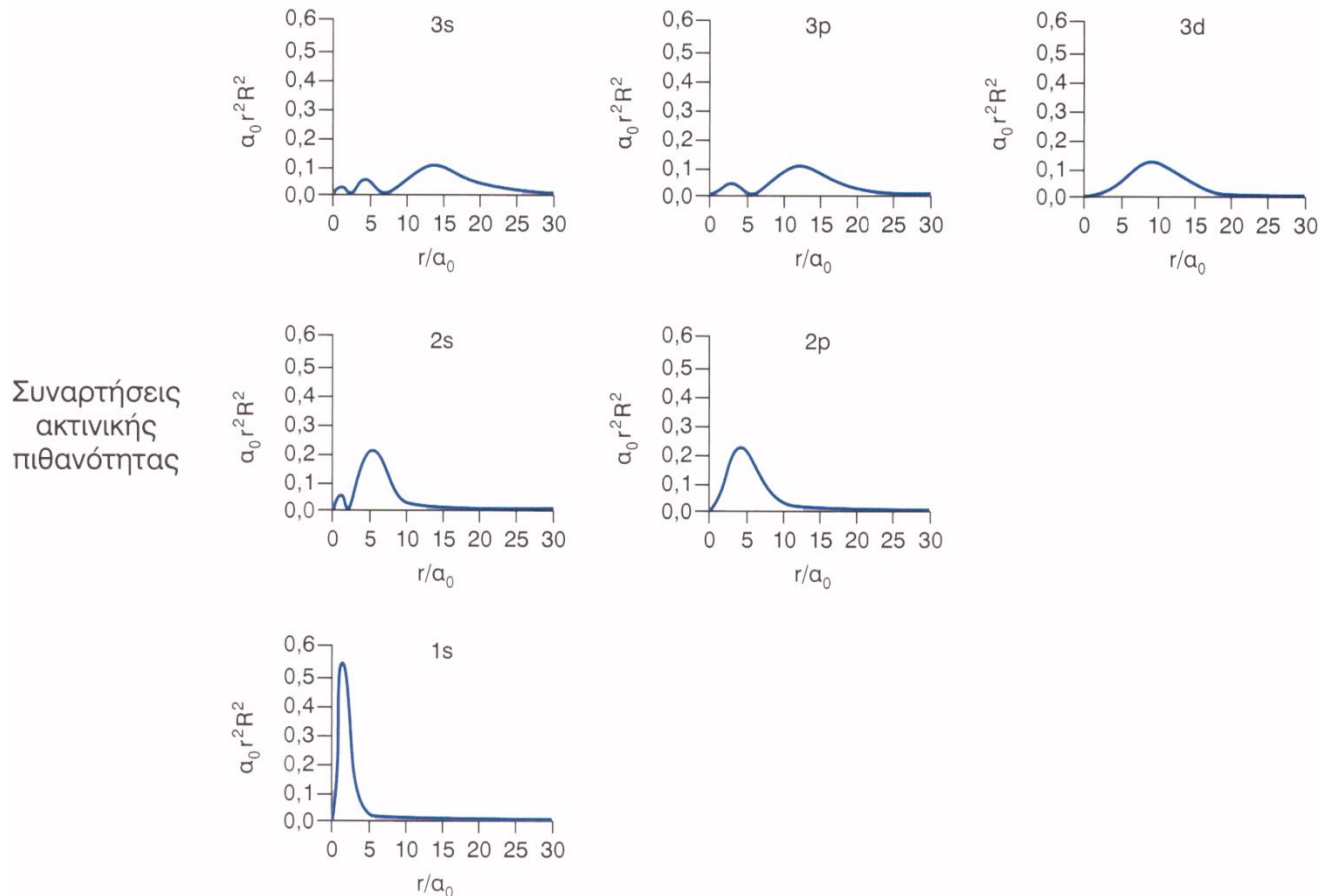
- Προκύπτουν από το μηδενισμό της ακτινικής συνάρτησης.
- Εμφανίζονται όταν η ακτινική συνάρτηση αλλάζει πρόσημο

Ακτινικές
συναρτήσεις



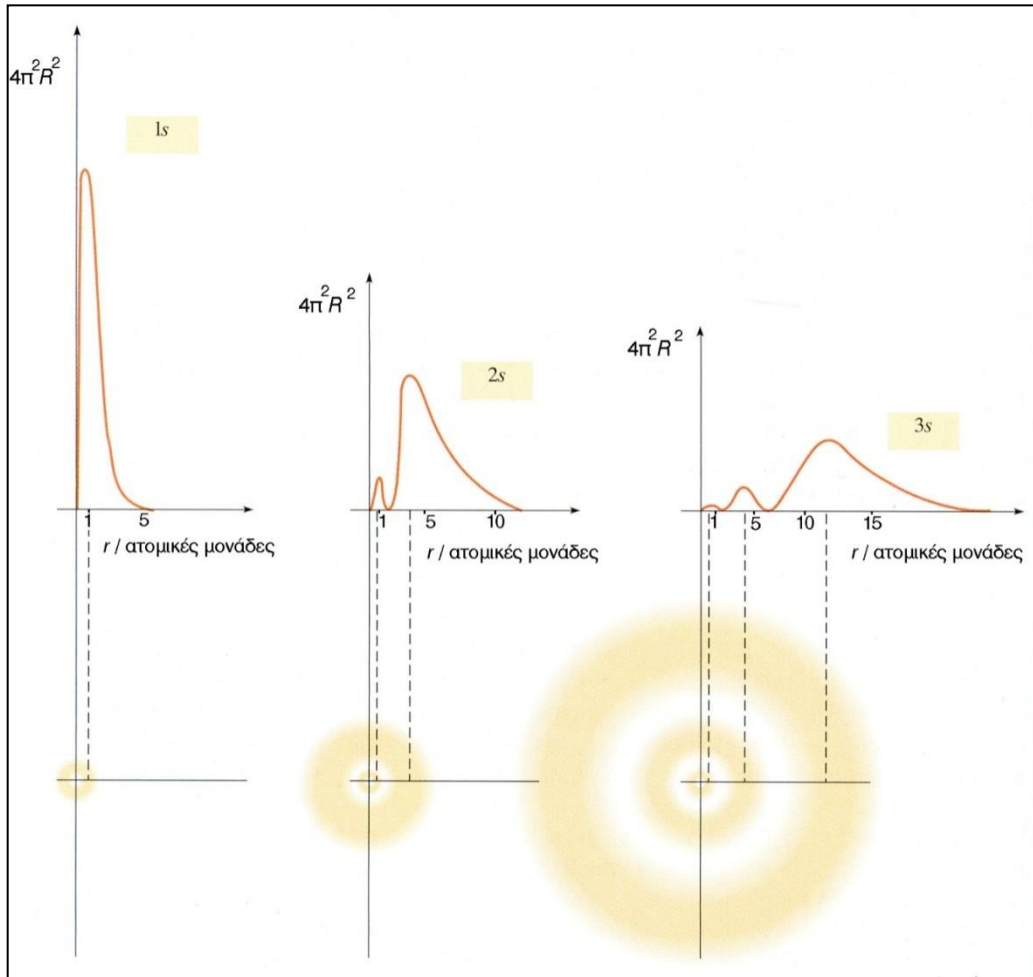
Ακτινικοί κόμβοι

- Διαγράμματα συναρτήσεων ακτινικής πιθανότητας, $R^2 = f(r)$, σε συνάρτηση με την ατομική ακτίνα μας δείχνουν σε ποια απόσταση από τον πυρήνα βρίσκονται οι σφαιρικές κομβικές επιφάνειες και τον αριθμό τους.



Ακτινικοί κόμβοι

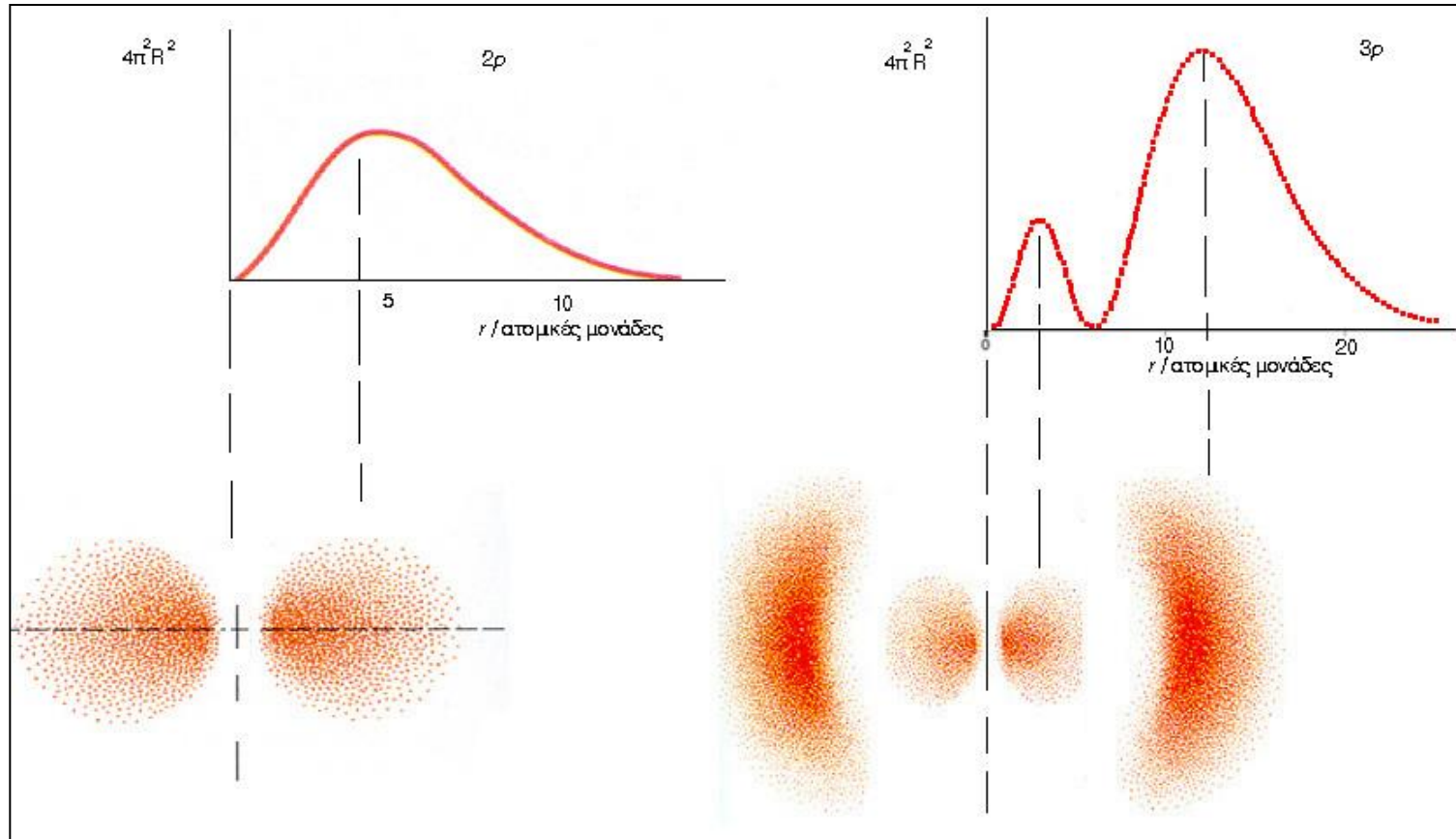
➤ Ο αριθμός σφαιρικών κομβικών επιφανειών ισούται με $n - l - 1$



➤ Γραφική παράσταση της συνάρτησης ακτινικής πιθανότητας $4\pi r^2 R^2$ για τα τροχιακά $1s$, $2s$ και $3s$ και σχηματική παρουσίαση της αντίστοιχης κατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (με τις λευκές περιοχές απεικονίζονται οι κομβικές επιφάνειες).

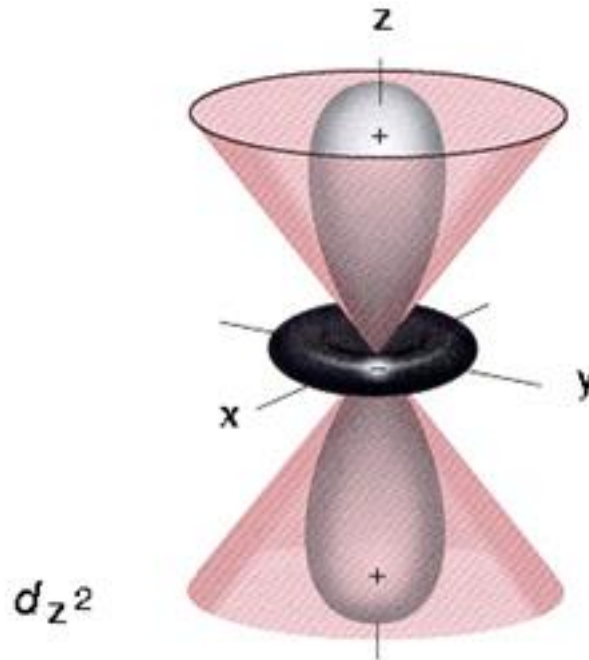
Ακτινικοί κόμβοι

- Γραφική παράσταση της συνάρτησης ακτινικής πιθανότητας $4\pi r^2 R^2$ για τα τροχιακά $2p$, $3p$ και σχηματική παρουσίαση της αντίστοιχης κατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (με τις λευκές περιοχές απεικονίζονται οι σφαιρικές κομβικές επιφάνειες).



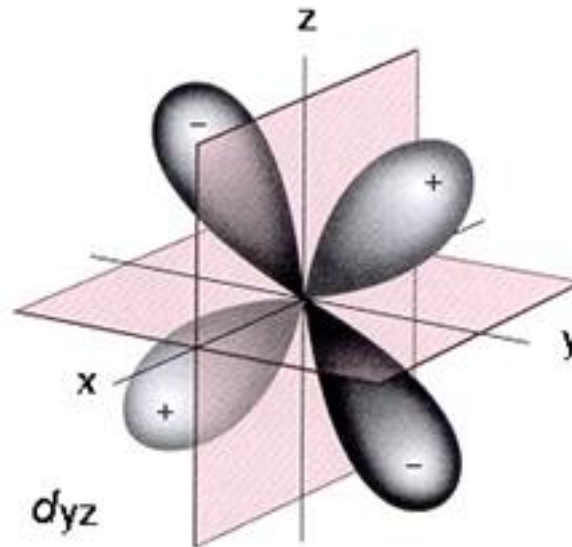
Γωνιακοί κόμβοι

- ❖ Προκύπτουν από τον μηδενισμό της γωνιακής συνάρτησης $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$.
- Από το μηδενισμό της ζενιθιακής συνιστώσας της γωνιακής κυματοσυνάρτησης, $\Theta(\theta)$, προκύπτουν κομβικές επιφάνειες που είναι κωνικές.



Γωνιακοί κόμβοι

- Από το μηδενισμό της αζιμουθιακής συνιστώσας της γωνιακής συνάρτησης, $\Phi(\varphi)$, προκύπτουν κομβικές επιφάνειες που είναι κατακόρυφα επίπεδα.
- Ο αριθμός των γωνιακών κομβικών επιπέδων ισούται με l .
- Σε κάθε τροχιακό, ο συνολικός αριθμός των κομβικών επιφανειών (ακτινικοί και γωνιακοί) ισούται με $n-1$



Ατομικά Τροχιακά – Συνοπτικά

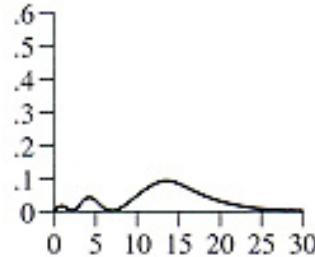
- Τα ατομικά τροχιακά είναι κυματοσυναρτήσεις των θέσεων του ηλεκτρονίου και υπάρχουν δυνητικά ακόμα και όταν δεν είναι κατειλημμένα με ηλεκτρόνια. Διακρίνονται σε s, p, d, f, g, h, κ.λ.π..
- Μπορούν να περιγραφούν πλήρως από τους τρεις κβαντικούς αριθμούς n , l και m_l .
- Ατομικά τροχιακά που έχουν τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό (n), αποτελούν στιβάδα.
- Ατομικά τροχιακά που έχουν τον ίδιο n και l αποτελούν υποστιβάδα.
- Υπάρχουν n τύποι τροχιακών για το n ενεργειακό επίπεδο.
- Ο αριθμός των ατομικών τροχιακών με ίδιο n ισούται με n^2 .
- Υπάρχουν $2l + 1$ τροχιακά από κάθε τύπο. Τόσες είναι και οι τιμές m_l για μια δεδομένη τιμή l .
- Ο μέγιστος αριθμός e που μπορεί να υπάρχει σε μία στιβάδα ισούται με $2n^2$.

Ατομικά Τροχιακά – Συνοπτικά

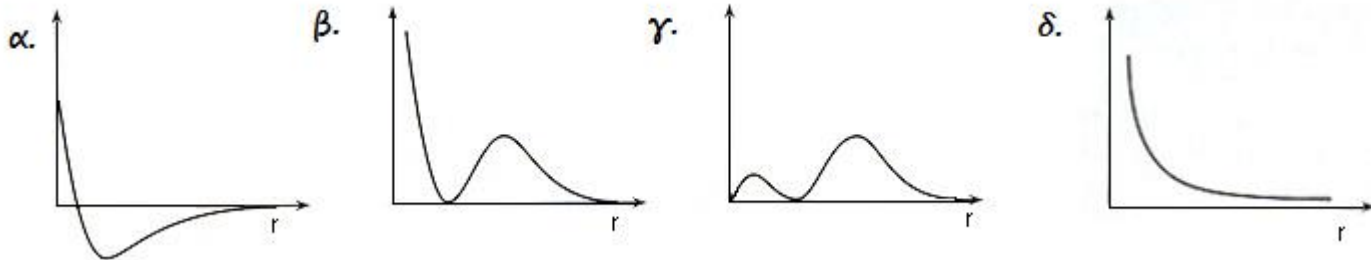
- Υπάρχουν $n-l-1$ σφαιρικές κομβικές επιφάνειες στην ακτινική συνάρτηση ενός τροχιακού
- Υπάρχουν l κομβικά επίπεδα στη γωνιακή συνάρτηση ενός τροχιακού
- Ο συνολικός αριθμός των σφαιρικών κομβικών επιφανειών και γωνιακών κομβικών επιπέδων για τη συνολική κυματική συνάρτηση ισούται με $n - 1$

Άσκηση

1. Πόσοι κόμβοι υπάρχουν στην ακτινική και πόσοι στην γωνιακή συνάρτηση ενός $4p$ τροχιακού;
2. Η παρακάτω γραφική παράσταση της συνάρτησης ακτινικής πιθανότητας $4\pi r^2 R^2(r)$ αφορά το ατομικό τροχιακό (α) $2p$, (β) $3p$, (γ) $3s$ ή (δ) $3d$;

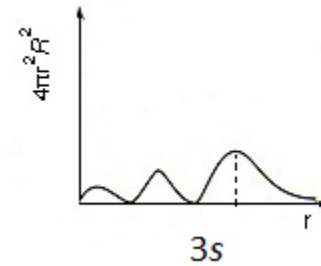
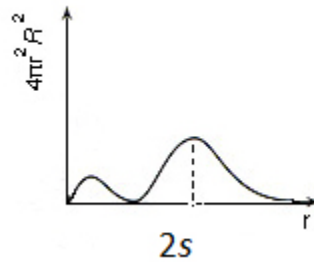
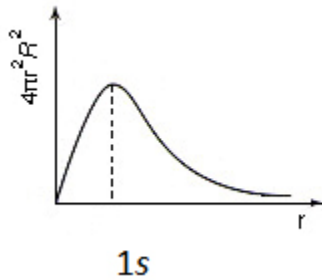


3. Ποιο από τα παρακάτω διαγράμματα αποτελεί γραφική παράσταση της συνάρτησης ακτινικής πιθανότητας $4\pi r^2 R^2(r)$ ενός $2s$ ηλεκτρονίου;



Άσκηση

4. Τι καθορίζει η θέση της μέγιστης κορυφής στα παρακάτω διαγράμματα $4\pi r^2 R^2(r)$;



Ενέργειες Ατομικών Τροχιακών για το Υδρογόνο

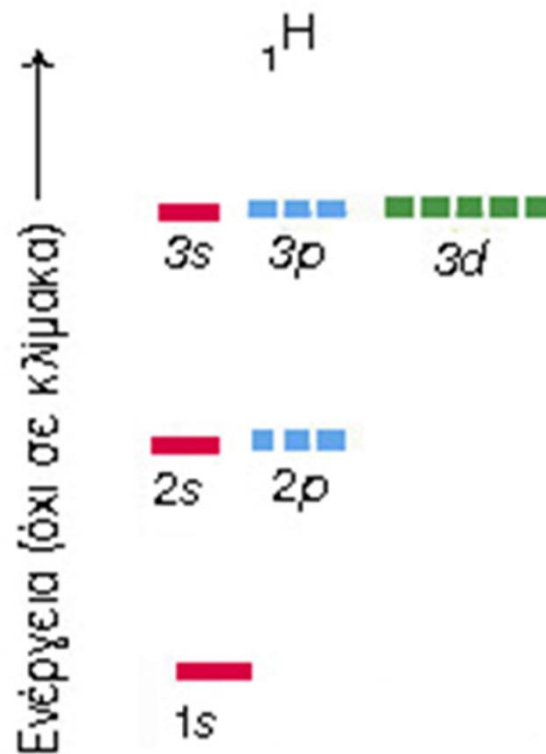
- Η **ενέργεια** του ηλεκτρονίου στο άτομο του υδρογόνου και τα υδρογονοειδή **εξαρτάται μόνο** από τον **κύριο κβαντικό αριθμό**.

$$E = \frac{-2,18 \times 10^{-18} Z^2}{n^2}$$

✓ Έτσι

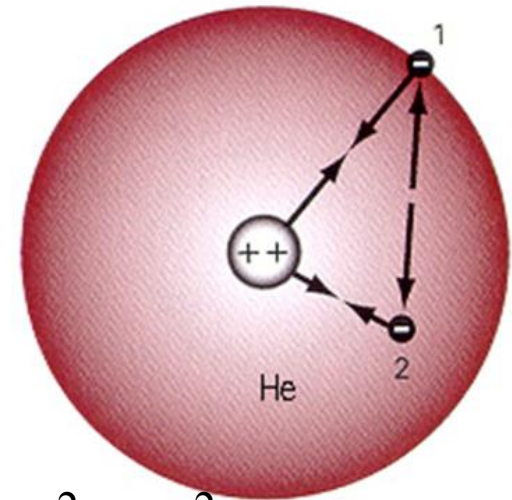
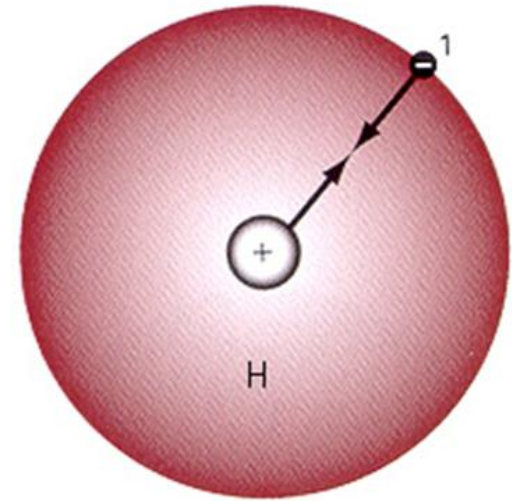
$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < \dots$$

- ✓ Μόνο τα **ατομικά τροχιακά** του **υδρογόνου** και των **υδρογονοειδών** (He^+ , Li^{2+} , Be^{3+}) έχουν αυτήν την ενεργειακή συμπεριφορά



Ενέργειες Ατομικών Τροχιακών για Πολυηλεκτρονιακά άτομα

- Η εξίσωση Schrödinger τροποποιείται για να συμπεριλάβει και τις απώσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων
- Ισχύουν τα τροχιακά που ορίσθηκαν για το υδρογόνο μέσω της εξίσωσης του Schrödinger και επομένως διατηρούνται τα s, p, d, f, g, h... τροχιακά
- Τα τροχιακά της ίδιας στιβάδας δεν είναι πλέον ισοδύναμα ενεργειακά (μη εκφυλισμένα)
- Οι ενέργειες των τροχιακών εξαρτώνται όχι μόνο από τον n αλλά και από τον l .

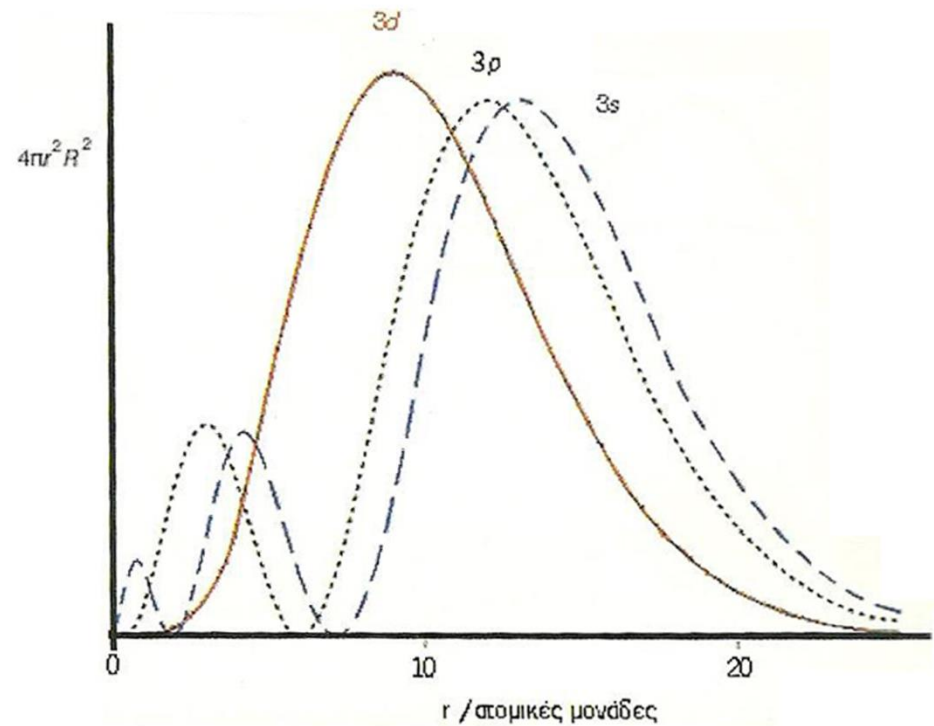


$$\nabla_1^2 \Psi + \nabla_2^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{1,2}} \right) \Psi = 0$$

Διείσδυση και θωράκιση ηλεκτρονίων

- ❖ Η άρση του εκφυλισμού των τροχιακών στο ενεργειακό διάγραμμα των πολυηλεκτρονιακών ατόμων μπορεί να ερμηνευτεί με βάση το φαινόμενο της διείσδυσης και θωράκισης (ή προάσπισης) των ηλεκτρονίων

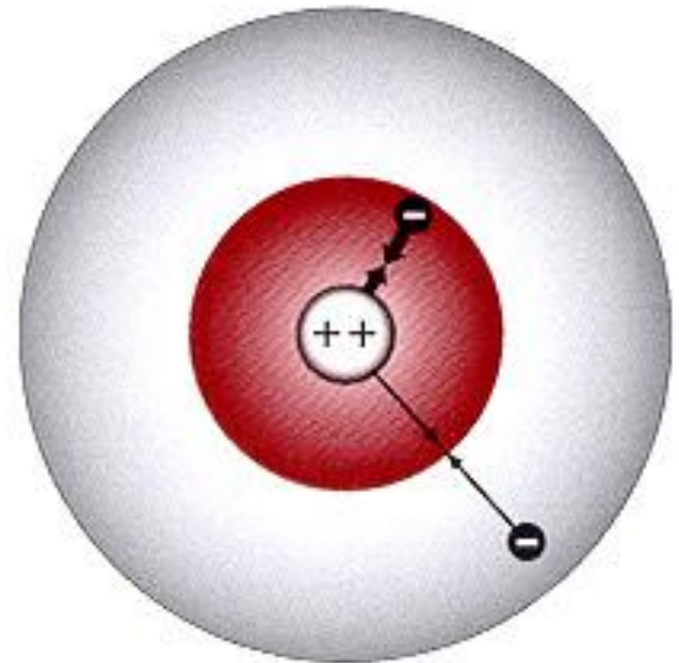
➤ Η διείσδυση εκφράζει την ικανότητα που έχει το ηλεκτρόνιο να προσεγγίζει τον πυρήνα του ατόμου. Όσο μεγαλύτερη είναι η διεισδυτικότητα ενός ηλεκτρονίου, τόσο μικρότερη είναι η ενέργειά του.



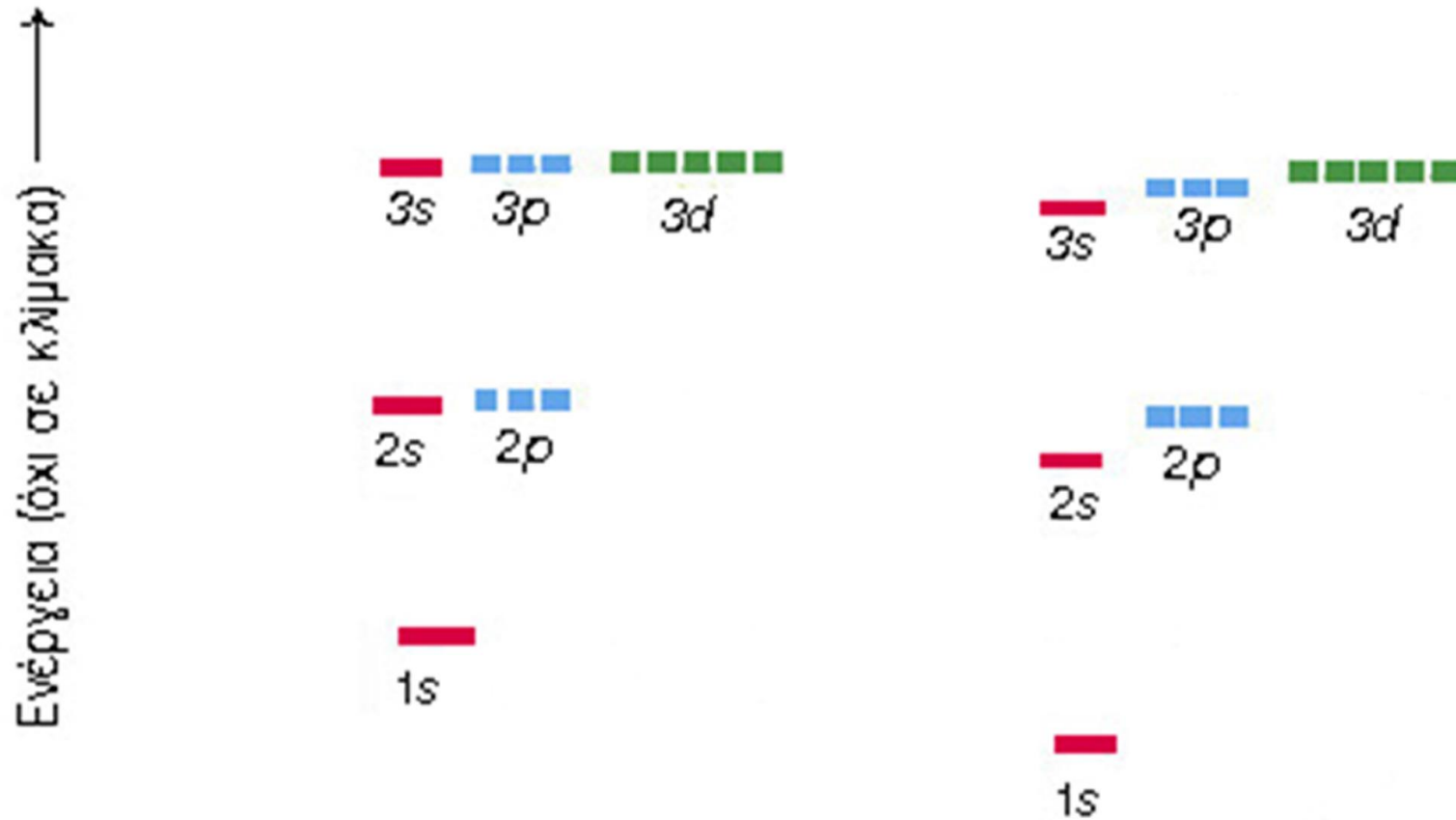
Διείσδυση και θωράκιση ηλεκτρονίων

❖ Η θωράκιση ή προάσπιση ενός ηλεκτρονίου προκαλείται από τα «εσωτερικά» ηλεκτρόνια του ατόμου με αποτέλεσμα να επιφέρεται απομάκρυνση του εξωτερικού ηλεκτρονίου από τον πυρήνα, δηλαδή, αύξηση της ενέργειας του.

❖ Το εσωτερικό ηλεκτρόνιο λόγω μεγάλης διεισδυτικότητας βρίσκεται κοντά στον πυρήνα. Το ηλεκτρόνιο αυτό προασπίζει (θωρακίζει) τον πυρήνα, απωθώντας το δεύτερο (εξωτερικό) ηλεκτρόνιο.



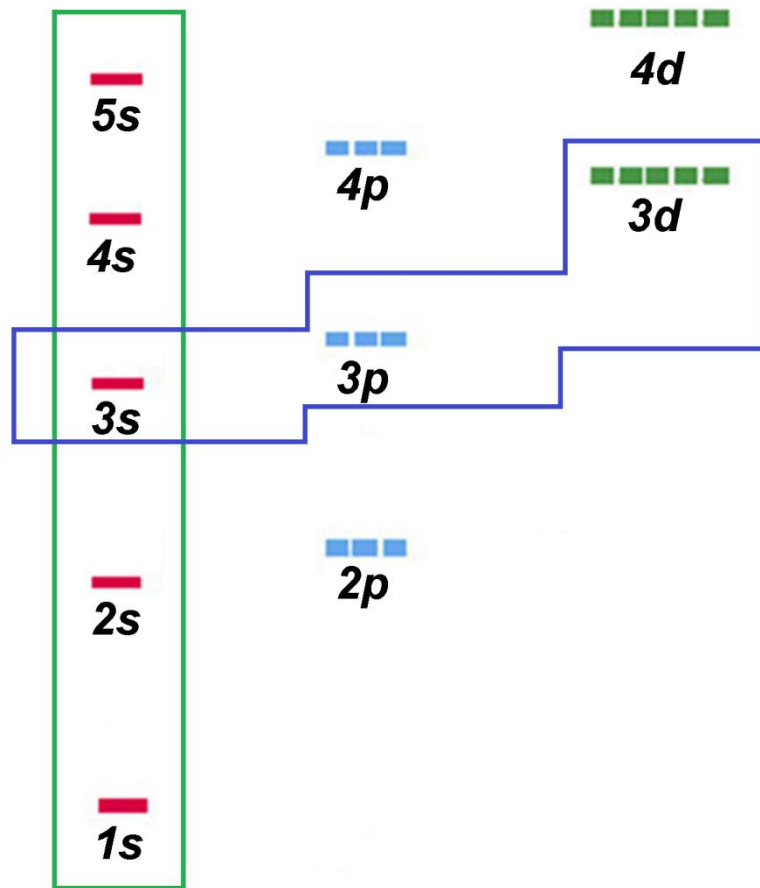
Ενέργειες Ατομικών Τροχιακών για Πολυηλεκτρονιακά άτομα



Υδρογονοειδές άτομο

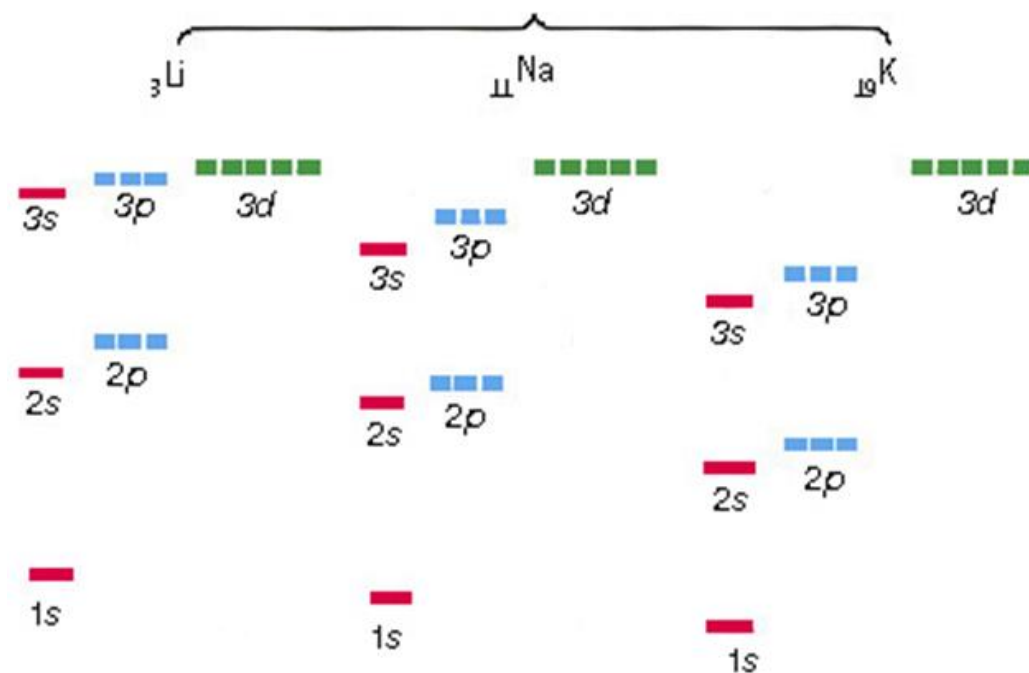
Πολυηλεκτρονιακό άτομο

Ενέργειες Ατομικών Τροχιακών για Πολυηλεκτρονιακά άτομο



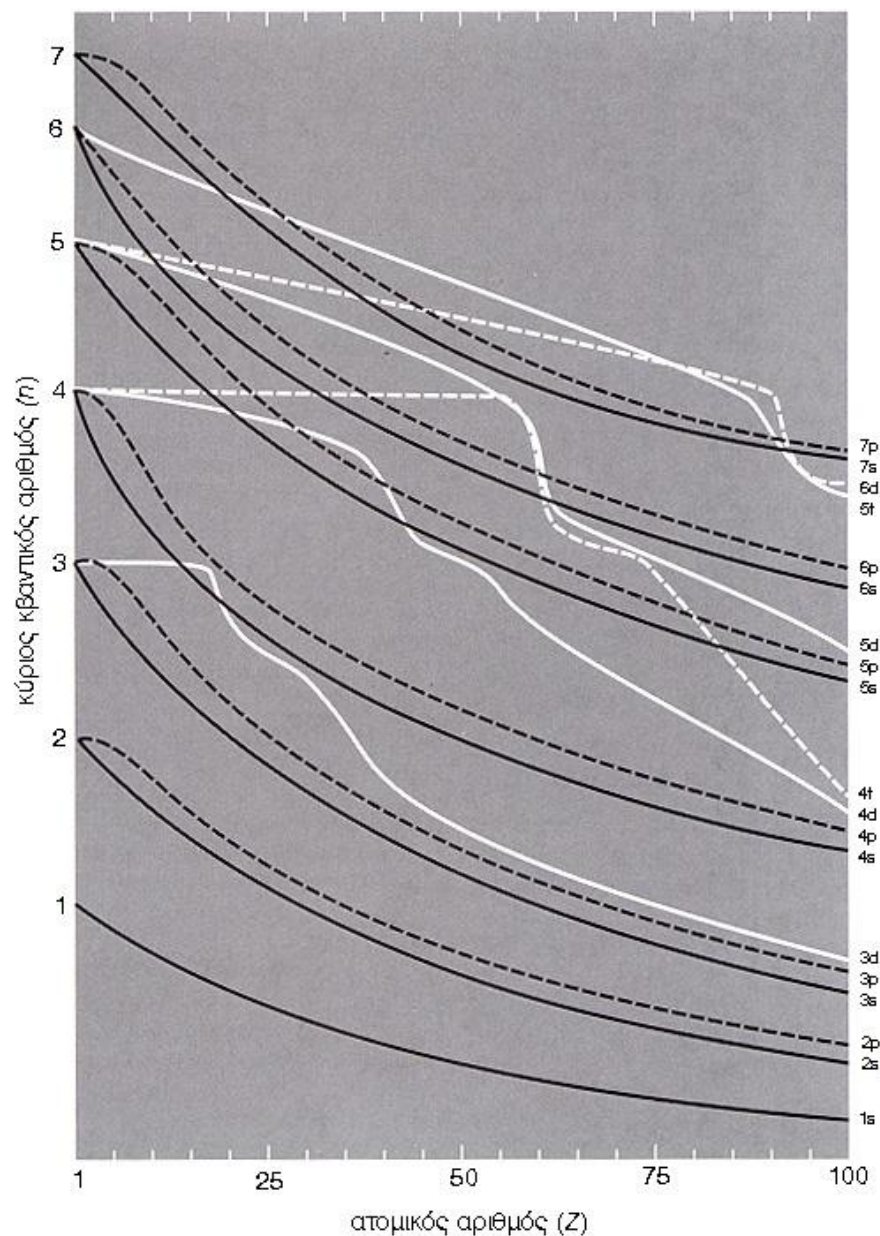
- Η ενέργεια των τροχιακών με τον ίδιο l , αυξάνεται με την αύξηση του n .
- Η ενέργεια των τροχιακών με τον ίδιο n αυξάνεται με την αύξηση του l .
- Όσο αυξάνει το μέγεθος του ατόμου (αύξηση n), τόσο ελαττώνεται η ενεργειακή απόσταση ανάμεσα στα τροχιακά (πυκνές ενεργειακές στάθμες) και η εξάρτηση της ενέργειας των τροχιακών από τον l γίνεται σημαντικότερη ώστε το $4s$ να βρίσκεται χαμηλότερα από το $3d$ ($E_{5s} < E_{4d}$, $E_{6s} < E_{4f}$).

Ενέργειες Ατομικών Τροχιακών για Πολυηλεκτρονιακά άτομα



➤ Η ενέργεια των τροχιακών καθορίζεται από το άθροισμα $n+l$. Όσο μεγαλύτερο είναι το άθροισμα τόσο μεγαλύτερη και η ενέργεια του τροχιακού. Μεταξύ δύο τροχιακών με το ίδιο άθροισμα ($n+l$), χαμηλότερη ενέργεια έχει εκείνο με το μικρότερο n .

Ενέργειες Ατομικών Τροχιακών για Πολυηλεκτρονιακά άτομα



- Οι ενέργειες των τροχιακών τείνουν να ελαττωθούν με την αύξηση του ατομικού αριθμού.

Ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων

- ❖ Με τον όρο **ηλεκτρονιακή δόμηση** εννοούμε τον **τρόπο συμπλήρωσης** των **ηλεκτρονίων** στα διάφορα τροχιακά.
- Η **συμπλήρωση** πραγματοποιείται **με** τέτοιο **τρόπο** ώστε το **άτομο** να περικλείει το **μικρότερο** δυνατόν ποσό **ενέργειας** και επομένως να βρίσκεται στην **σταθερότερη κατάσταση**.
- Η **σταθερότητα** αυτή μπορεί να **επιτευχθεί** όταν τα **ηλεκτρόνια τοποθετηθούν** στα **τροχιακά** με την **χαμηλότερη ενέργεια**. Η κατάσταση αυτή που περικλείει το μικρότερο ποσό ενέργειας ονομάζεται **θεμελιώδης κατάσταση**.
- Εάν το **άτομο απορροφήσει** ένα ποσό **ενέργειας** ικανό να προκαλέσει **διέγερση ηλεκτρονίου** σε **τροχιακό υψηλότερης ενέργειας** τότε η κατάσταση αυτή που προκύπτει ονομάζεται **διεγερμένη κατάσταση**.

Βασικές αρχές ηλεκτρονιακής δόμησης

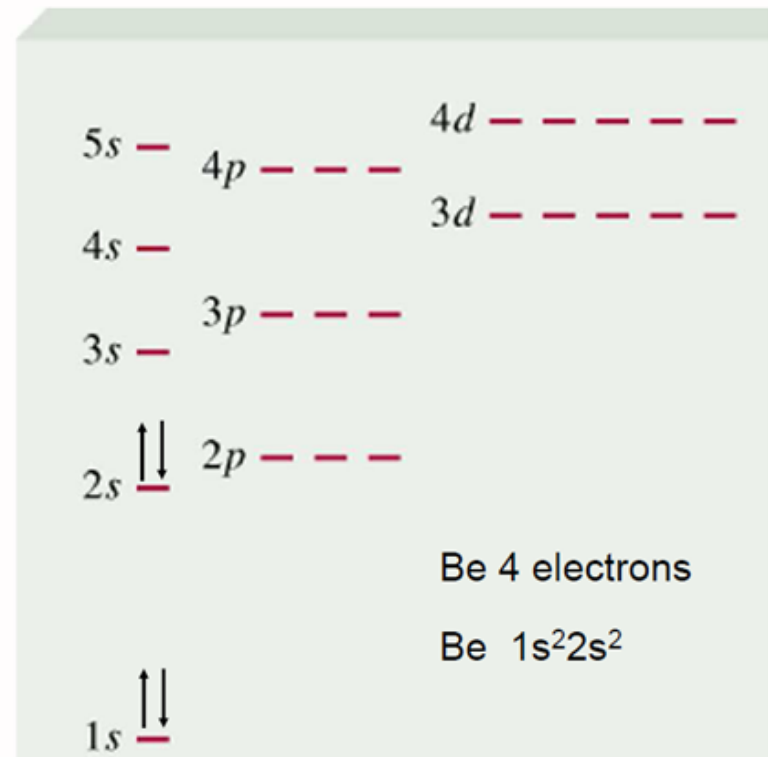
❖ Οι κανόνες που πρέπει πάντα να λαμβάνονται υπόψη κατά την τοποθέτηση των ηλεκτρονίων στα διάφορα τροχιακά είναι οι ακόλουθοι:

1. Αρχή της ελαχίστης ενέργειας
2. Απαγορευτική αρχή του Pauli
3. Κανόνας του Hund

Αρχή Ελαχίστης Ενέργειας

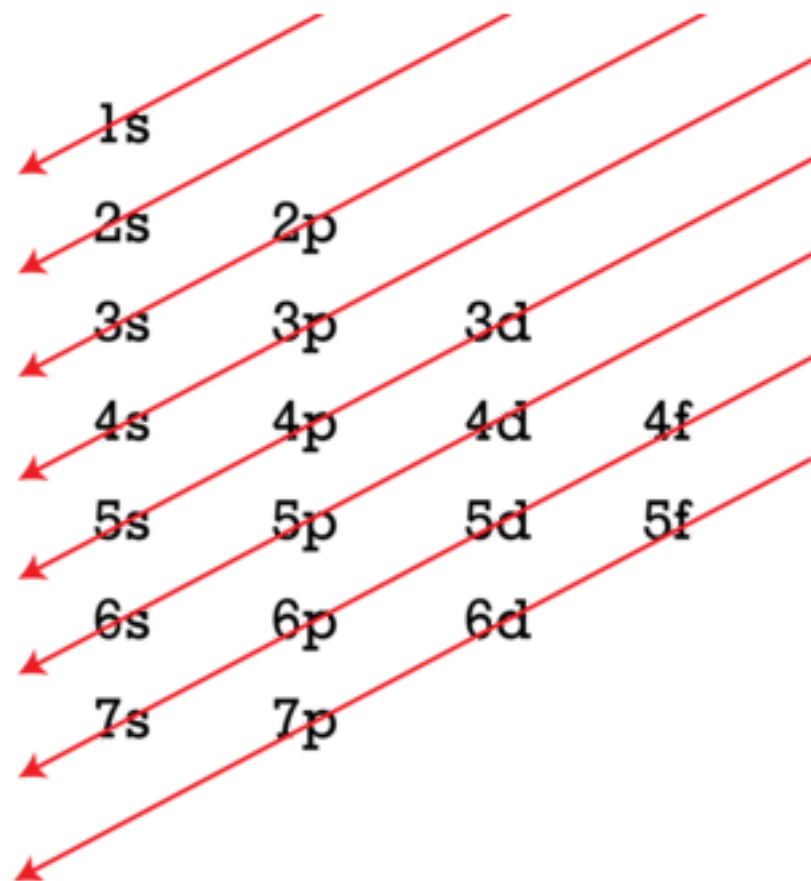
❖ Σύμφωνα με την αρχή της ελαχίστης ενέργειας, **κατά** την **ηλεκτρονιακή δόμηση** ενός πολυηλεκτρονιακού ατόμου, τα **ηλεκτρόνια** οφείλουν να **καταλάβουν τροχιακά** με τη **μικρότερη ενέργεια**, ώστε να **αποκτήσουν** τη **μεγίστη σταθερότητα** στη **θεμελιώδη** τους (βασική) **κατάσταση**.

➤ Πρώτα συμπληρώνονται τα τροχιακά με το **μικρότερο άθροισμα $(n+l)$** και μεταξύ αυτών που έχουν το **ίδιο άθροισμα**, πρώτα εκείνα με το **μικρότερο n**



Αρχή Ελάχιστης Ενέργειας

- ❖ Μνημονικό σχήμα πλήρωσης ατομικών τροχιακών σύμφωνα με την αρχή της ελάχιστης ενέργειας.

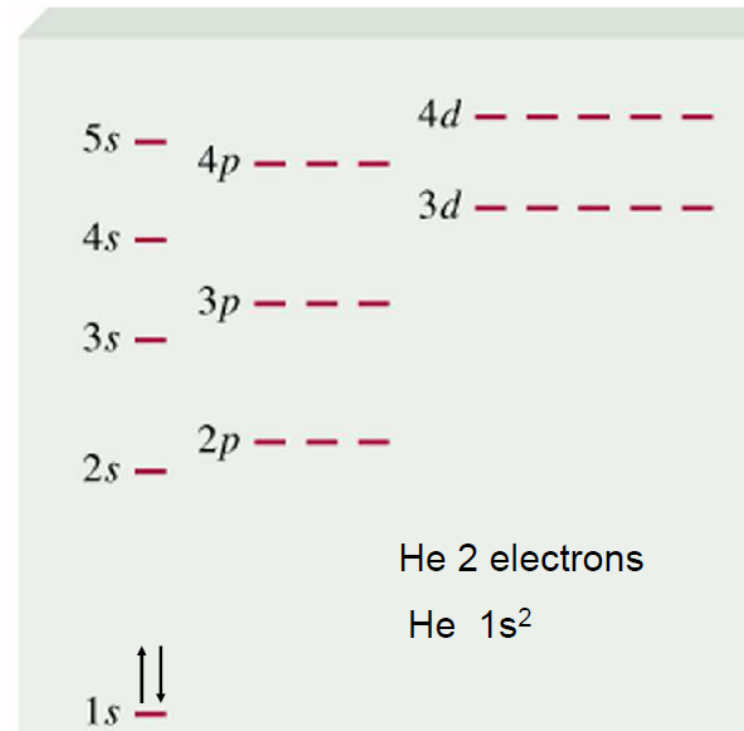


$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$

Απαγορευτική αρχή του Pauli



- ❖ Είναι αδύνατο να υπάρχουν στο ίδιο άτομο δύο ηλεκτρόνια με την ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών (n, l, m_l, m_s).
- Απόρροια της αρχής αυτής αποτελεί το γεγονός ότι, ένα τροχιακό δεν μπορεί να χωρέσει πάνω από δύο ηλεκτρόνια.
- ❑ Τα ηλεκτρόνια αυτά έχουν αντιπαράλληλο spin και είναι συζευγμένα.
- ❑ Για την σύζευξη απαιτείται ενέργεια η οποία ονομάζεται ενέργεια σύζευξης των ηλεκτρονίων.



Πλήρωση στιβάδων και υποστιβάδων με ηλεκτρόνια

Στιβάδα	n	l	υποστιβάδα	αριθμός τροχιακών ($2l+1$)	αριθμός ηλεκτρονίων	
					σε υποστιβάδα $2 \times (2l+1)$	σε στιβάδα $2n^2$
K	1	0	1s	1	2	2
L	2	0	2s	1	2	8
	2	1	2p	3	6	
M	3	0	3s	1	2	18
	3	1	3p	3	6	
	3	2	3d	5	10	
N	4	0	4s	1	2	32
	4	1	4p	3	6	
	4	2	4d	5	10	
	4	3	4f	7	14	

Ηλεκτρονιακή Απεικόνιση

${}_1\text{H}$

$1s^1$

Δείχνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων στο τροχιακό

Δείχνει τον κβαντικό αριθμό l

Δείχνει τον κύριο κβαντικό αριθμό



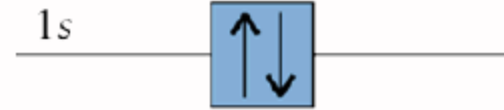
Ηλεκτρονική Απεικόνιση

${}_1\text{H}$



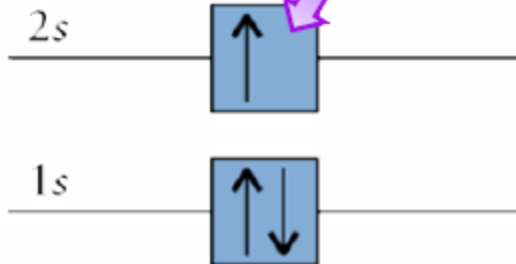
$\text{H } 1s^1$

${}_2\text{He}$



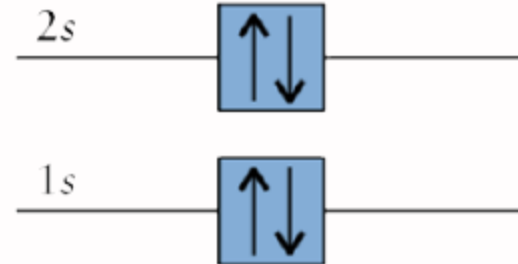
$\text{He } 1s^2$

${}_3\text{Li}$



$\text{Li } 1s^2 2s^1$

${}_4\text{Be}$



$\text{Be } 1s^2 2s^2$

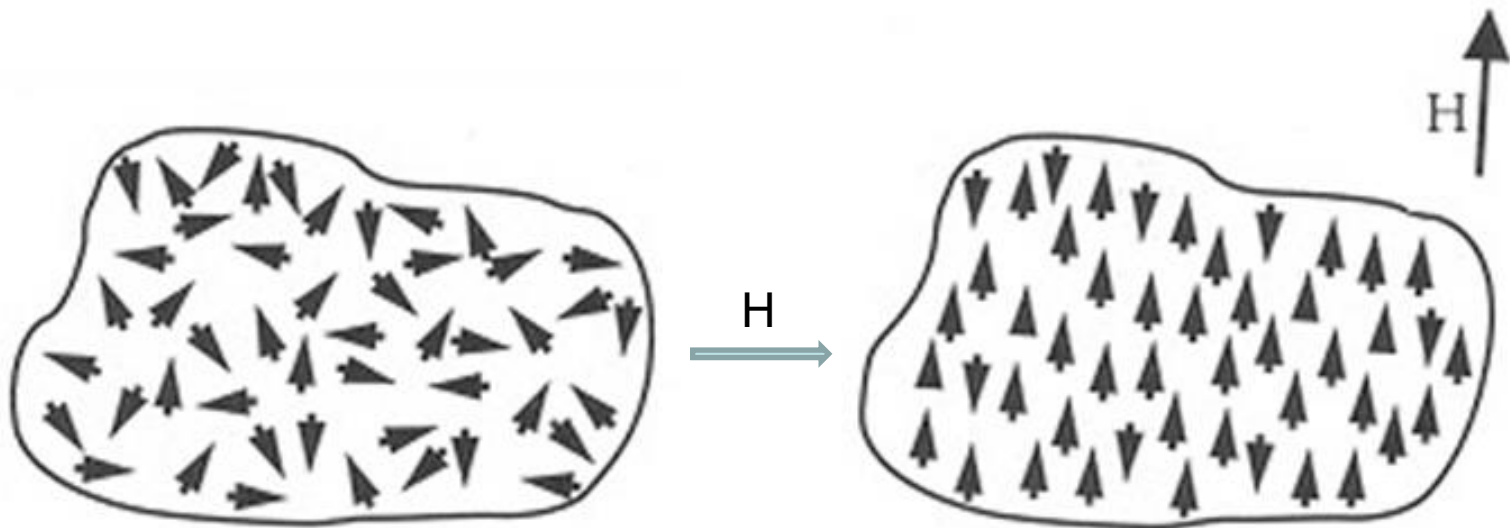
Κανόνας του Hund

- ❖ κατά την τοποθέτηση ηλεκτρονίων σε τροχιακά ίδιας ενέργειας η προτιμώμενη διάταξη είναι αυτή που δίνει το μέγιστο συνολικό spin.
- Δηλαδή όταν τοποθετούνται ηλεκτρόνια σε τροχιακά μιας υποστιβάδας, πρώτα τοποθετείται ένα ηλεκτρόνιο σε κάθε τροχιακό με παράλληλο spin και μετά, εφόσον ο αριθμός των ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερος από τον αριθμό των τροχιακών, σχηματίζονται ζεύγη με αντιπαράλληλο spin.

αριθμός ηλεκτρονίων	διάταξη	ασύζευκτα ηλεκτρόνια
1	$\uparrow$ $\underline{\hspace{1cm}}$ $\underline{\hspace{1cm}}$	1
2	$\uparrow$ $\uparrow$ $\underline{\hspace{1cm}}$	2
3	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	3
4	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	2
5	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	1
6	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	0

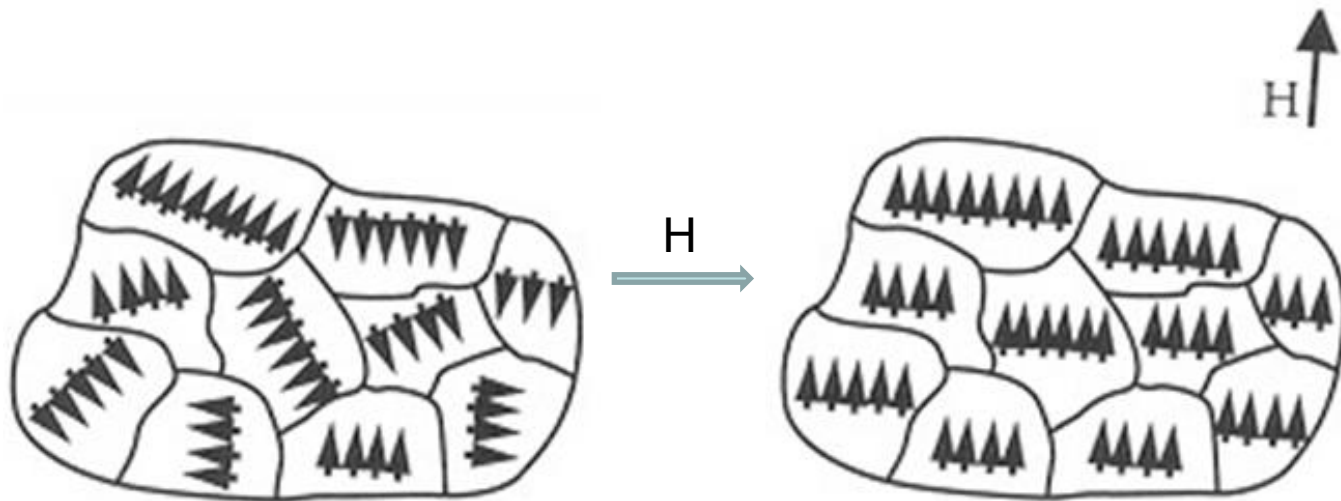
Μαγνητική συμπεριφορά των υλικών

- ❖ **Διαμαγνητικά** που δεν διαθέτουν άτομα ή ιόντα με ασύζευκτα ή μονήρη ηλεκτρόνια, π.χ. NaCl. Οι ουσίες αυτές απωθούνται ελαφρά από τους μαγνήτες.
- ❖ **Παραμαγνητικά** που διαθέτουν μονήρη ηλεκτρόνια, π.χ. είναι το αέριο O_2 και ο $CuSO_4$. Ωστόσο, απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου δεν παρουσιάζουν μαγνήτιση, επειδή στο σύνολο τους τα άτομα δεν εμφανίζουν μαγνητική ροπή. Παρουσία όμως εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, τα μαγνητικά δίπολα προσανατολίζονται μερικώς, με αποτέλεσμα οι ουσίες να έλκονται από τους μαγνήτες.



Μαγνητική συμπεριφορά των υλικών

- ❖ **Σιδηρομαγνητικά** που διαθέτουν άτομα με ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Ωστόσο, διαφοροποιούνται από τα παραμαγνητικά επειδή εμφανίζουν έντονη μαγνήτιση, λόγω αυθόρμητου προσανατολισμού των μαγνητικών τους διπόλων (απουσία εξωτερικού πεδίου). Τη συμπεριφορά αυτή έχουν ο Fe, Co και Ni τα οποία έλκονται ισχυρά από τους μαγνήτες.



Κανόνες Slater

- ❖ Σύμφωνα με τη θεωρία Slater που βασίζεται σε πειραματικά δεδομένα (π.χ. προσδιορισμοί ενέργειας ιοντισμού), η **διδυσδυτικότητα** και κατ' επέκταση η **ενέργεια του τροχιακού** καθορίζεται από το **δραστικό πυρηνικό φορτίο Z^*** , που ορίζεται ως η διαφορά:

$$Z^* = Z - S$$

- όπου, **S σταθερά προάσπισης ή θωράκισης.**
- ❖ Δραστικό πυρηνικό φορτίο είναι το φορτίο που "αισθάνεται" το εξωτερικό ηλεκτρόνιο λόγω του φορτίου του πυρήνα και το φαινόμενο της θωράκισης από εσωτερικά ηλεκτρόνια.
- ❖ Όσο πιο **μεγάλο** είναι το **Z^*** τόσο πιο **μεγάλη** είναι η **διδυσδυτικότητα** του τροχιακού και περισσότερο συγκρατείται το ηλεκτρόνιο, άρα χαμηλότερη ενέργεια.

Υπολογισμός της σταθεράς προάσπισης, S

Η σταθερά S υπολογίζεται με βάση τους παρακάτω εμπειρικούς κανόνες:

1. Γράφονται οι ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις των ατόμων σε ομάδες με την εξής σειρά:

- Ομάδα 1: $1s$
- Ομάδα 2: $2s$ και $2p$
- Ομάδα 3: $3s$ και $3p$
- Ομάδα 4: $3d$
- Ομάδα 5: $4s$ και $4p$
- Ομάδα 6: $4d$
- Ομάδα 7: $4f$
- Ομάδα 8: $5s$ και $5p$ κλπ.

Υπολογισμός της σταθεράς προάσπισης, S

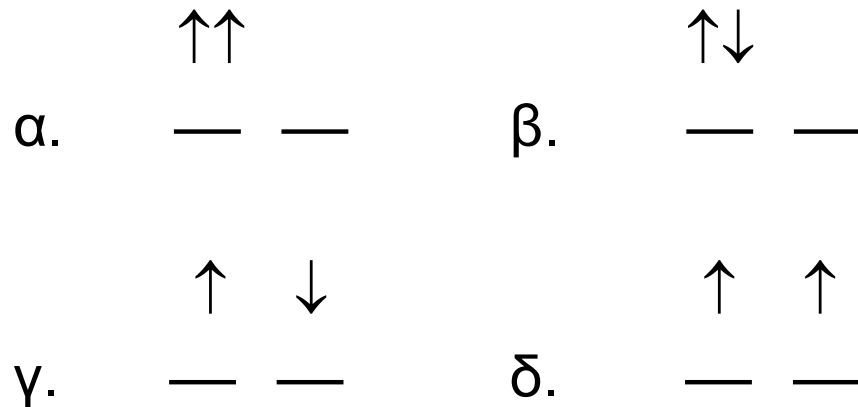
2. Ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε ομάδα μεγαλύτερη από την ομάδα του ηλεκτρονίου που εξετάζουμε δεν συνεισφέρουν στη θωράκιση ($S = 0$).
3. Για τα ηλεκτρόνια που ανήκουν στα τροχιακά ns και np ισχύει:
 - κάθε ηλεκτρόνιο που ανήκει στην ίδια ομάδα με το εξεταζόμενο ηλεκτρόνιο συνεισφέρει στη θωράκιση κατά $S = 0,35$. Εξαιρείται το $1s$ ηλεκτρόνιο που συνεισφέρει $S = 0,30$.
 - Τα ηλεκτρόνια των $n-1$ τροχιακών συνεισφέρουν το καθένα προάσπιση $S = 0,85$.
 - Τα ηλεκτρόνια των $n-2$ τροχιακών (ή αυτά που ανήκουν σε ακόμα χαμηλότερες στιβάδες) συνεισφέρουν το καθένα στη σταθερά προάσπισης κατά $S = 1,00$.

Υπολογισμός της σταθεράς προάσπισης, S

4. Για τα ηλεκτρόνια που ανήκουν στα τροχιακά nd ή nf ισχύει:
- Κάθε ηλεκτρόνιο που ανήκει στην ίδια ομάδα με το nd ή nf συνεισφέρει στη θωράκιση κατά $S = 0,35$.
 - Κάθε ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε χαμηλότερη ομάδα από την nd ή nf συνεισφέρει στη θωράκιση κατά $S = 1,00$.

Ασκήσεις

5. Να υπολογιστεί το δραστικό πυρηνικό φορτίο ενός ηλεκτρονίου σθένους του ατόμου του ${}_8\text{O}$.
6. Να υπολογιστεί το δραστικό πυρηνικό φορτίο ενός $3d$ και ενός $4s$ ηλεκτρονίου του ${}_{28}\text{Ni}$.
7. Ποια από τις παρακάτω p^2 ηλεκτρονιακές δομήσεις αντιπροσωπεύει την ελάχιστη ενέργεια; Ποια ηλεκτρονιακή διαμόρφωση έχει τη μέγιστη ενέργεια; Ποια δόμηση είναι απαγορευτική;



Ασκήσεις

8. Διατάξτε τα τροχιακά $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ και $3d$ των ατόμων ή ιόντων He^+ και K κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας.
9. Κατά ποια σειρά τα παρακάτω τροχιακά θα συμπληρωθούν με ηλεκτρόνια σύμφωνα με την Αρχή της Δομήσεως και γιατί;
 $4d$, $4f$, $5s$, $5p$, $5d$, $6s$
10. Για το άτομο του τιτανίου ($_{22}\text{Ti}$), γράψτε (α) τη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή του δομή, (β) την ηλεκτρονιακή δομή για τη χαμηλότερη ενεργειακά διεγερμένη κατάσταση και (γ) μια απαγορευμένη (ή αδύνατη) ηλεκτρονιακή δομή.
11. Ποιες από τις ακόλουθες ηλεκτρονιακές δομές αντιπροσωπεύουν, στη θεμελιώδη κατάσταση, την ηλεκτρονιακή δομή του ανιόντος που υπάρχει στο καρβίδιο του αργιλίου, Al_4C_3 ; (α) $1s^2 2s^2 2p^2$, (β) $[\text{He}] 2s^2 2p^6$, (γ) $1s^2 2s^2 2p^5$, (δ) $[\text{Ne}]$, (ε) $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2$
12. Ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή των τριών πρώτων διεγερμένων καταστάσεων του ατόμου $_{11}\text{Na}$; Ποια είναι η πρώτη διεγερμένη κατάσταση του $_{11}\text{Na}^+$;

Εξαιρέσεις στις ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις

- ❖ Ακολουθώντας τους κανόνες δόμησης των πολυ-ηλεκτρονιακών ατόμων που αναπτύχθηκαν παραπάνω, θα διαπιστώσουμε ότι σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρούνται αποκλίσεις στην ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων, όπως π.χ. στο Χρώμιο ($Z=24$).
- Με βάση την ενεργειακή σειρά κατάληψης των τροχιακών η ηλεκτρονιακή δομή του στοιχείου θα έπρεπε να είναι $[\text{Ar}]3d^44s^2$.
- Στην πραγματικότητα όμως, όπως προκύπτει από φασματοσκοπικά κυρίως δεδομένα, η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του Χρωμίου είναι $[\text{Ar}]3d^54s^1$.
- ❖ Αυτό συμβαίνει επειδή τα $3d$ και τα $4s$ τροχιακά είναι κοντά σε ενέργεια και η μεταπήδηση ενός ηλεκτρονίου από τα $4s$ στα $3d$ τροχιακά προσδίδει συμμετρική κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους γύρω από τον πυρήνα κάτι που σταθεροποιεί τη συγκεκριμένη δομή.

Εξαιρέσεις στις ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις

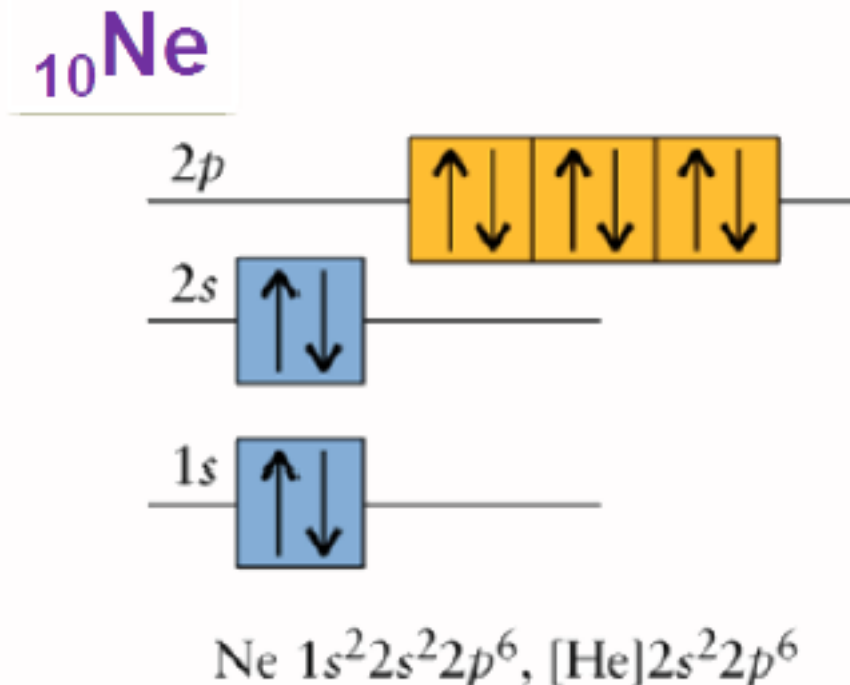
Z			Z		
1	H	$1s^1$	20	Ca	$[\text{Ar}]4s^2$
2	He	$1s^2$	21	Sc	$[\text{Ar}]4s^2 3d^1$
3	Li	$[\text{He}]2s^1$	22	Ti	$[\text{Ar}]4s^2 3d^2$
4	Be	$[\text{He}]2s^2$	23	V	$[\text{Ar}]4s^2 3d^3$
5	B	$[\text{He}]2s^2 2p^1$	24	Cr	$[\text{Ar}]4s^1 3d^5$
6	C	$[\text{He}]2s^2 2p^2$	25	Mn	$[\text{Ar}]4s^2 3d^5$
7	N	$[\text{He}]2s^2 2p^3$	26	Fe	$[\text{Ar}]4s^2 3d^6$
8	O	$[\text{He}]2s^2 2p^4$	27	Co	$[\text{Ar}]4s^2 3d^7$
9	F	$[\text{He}]2s^2 2p^5$	28	Ni	$[\text{Ar}]4s^2 3d^8$
10	Ne	$[\text{He}]2s^2 2p^6$	29	Cu	$[\text{Ar}]4s^1 3d^{10}$
11	Na	$[\text{Ne}]3s^1$	38	Zn	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10}$
12	Mg	$[\text{Ne}]3s^2$	31	Ga	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^1$
13	Al	$[\text{Ne}]3s^2 3p^1$	32	Ge	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^2$
14	Si	$[\text{Ne}]3s^2 3p^2$	33	As	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^3$
15	P	$[\text{Ne}]3s^2 3p^3$	34	Se	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^4$
16	S	$[\text{Ne}]3s^2 3p^4$	35	Br	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^5$
17	Cl	$[\text{Ne}]3s^2 3p^5$	36	Kr	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^6$
18	Ar	$[\text{Ne}]3s^2 3p^6$	37	Rb	$[\text{Kr}]5s^1$
19	K	$[\text{Ar}]4s^1$	38	Sr	$[\text{Kr}]5s^2$

Εξαιρέσεις στις ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις

Z			Z		
39	Y	$[\text{Kr}]5s^2 4d^1$	58	Ce	$[\text{Xe}]6s^2 4f^1 5d^1$
40	Zr	$[\text{Kr}]5s^2 4d^2$	59	Pr	$[\text{Xe}]6s^2 4f^3$
41	Nb	$[\text{Kr}]5s^1 4d^4$	60	Nd	$[\text{Xe}]6s^2 4f^4$
42	Mo	$[\text{Kr}]5s^1 4d^5$	61	Pm	$[\text{Xe}]6s^2 4f^5$
43	Tc	$[\text{Kr}]5s^2 4d^5$	62	Sm	$[\text{Xe}]6s^2 4f^6$
44	Ru	$[\text{Kr}]5s^1 4d^7$	63	Eu	$[\text{Xe}]6s^2 4f^7$
45	Rh	$[\text{Kr}]5s^1 4d^8$	64	Gd	$[\text{Xe}]6s^2 4f^7 5d^1$
46	Pd	$[\text{Kr}]4d^{10}$	65	Tb	$[\text{Xe}]6s^2 4f^9$
47	Ag	$[\text{Kr}]5s^1 4d^{10}$	66	Dy	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{10}$
48	Cd	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10}$	67	Ho	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{11}$
49	In	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^1$	68	Er	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{12}$
50	Sn	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^2$	69	Tm	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{13}$
51	Sb	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^3$	70	Yb	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14}$
52	Te	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^4$	71	Lu	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^1$
53	I	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^5$	72	Hf	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^2$
54	Xe	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^6$	73	Ta	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^3$
55	Cs	$[\text{Xe}]6s^1$	74	W	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^4$
56	Ba	$[\text{Xe}]6s^2$	75	Re	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^5$
57	La	$[\text{Xe}]6s^2 5d^1$	76	Os	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^6$

Διαμόρφωση ευγενών αερίων (ns^2np^6)

- ❖ Χαρακτηριστικό των στοιχείων με ηλεκτρονική διαμόρφωση ευγενών αερίων είναι τα συμπληρωμένα s και p τροχιακά της εξωτερικής στιβάδας με 2 και 6 ηλεκτρόνια, αντίστοιχα.
- Τα ευγενή αέρια (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) έχουν συμπληρωμένη την εξωτερική τους στιβάδα με 8 ηλεκτρόνια.



Τάση ορισμένων στοιχείων να αποκτήσουν δομή ευγενούς αερίου (ns^2np^6)

- ❖ Η ηλεκτρονιακή δομή ευγενούς αερίου είναι πολύ σταθερή (συμπληρωμένη εξωτερική στιβάδα) και γι' αυτό ορισμένα στοιχεία εμφανίζουν την τάση να προσλάβουν ή να αποβάλλουν e^- ώστε να αποκτήσουν δομή ευγενούς αερίου.
- Τα αλκάλια (Li, Na, K, Rb, Cs) τείνουν να αποβάλλουν το μοναδικό e^- της εξωτερικής τους στιβάδας:

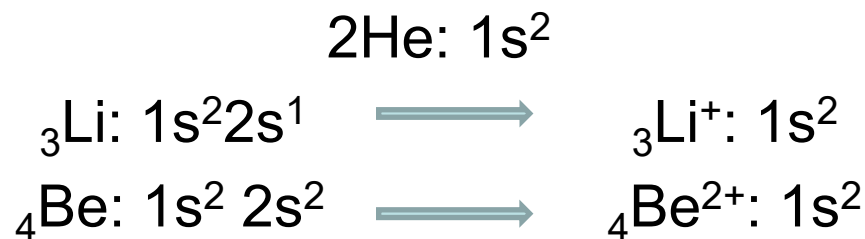


- Τα αλογόνα (F, Cl, Br, I) τείνουν να προσλάβουν 1 e^- .



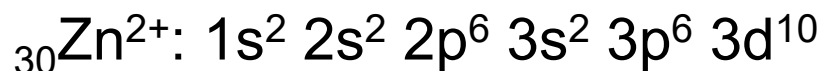
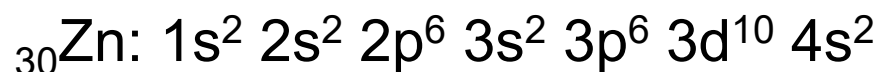
Διαμόρφωση με συμπληρωμένα τα 1s ατομικά τροχιακά ($1s^2$)

- ❖ Η σταθερή αυτή διαμόρφωση αναφέρεται σε στοιχεία ή ιόντα που στην εξωτερική τους στιβάδα έχουν διαμόρφωση $1s^2$, Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα στοιχεία Ήλιο (He), το κατιόν Λιθίου (Li^+) και το κατιόν Βηρυλλίου (Be^{+2}) με ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις:



Αποβολή e- από άτομα για να αποκτήσουν δομή (n-1)d¹⁰

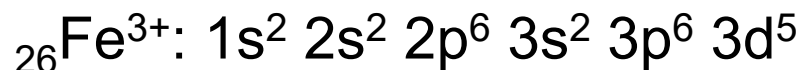
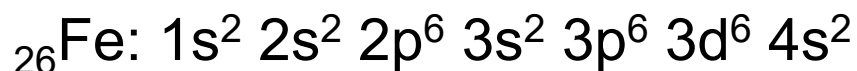
- ❖ Η διαμόρφωση με συμπληρωμένα τα d τροχιακά είναι πολύ σταθερή ενεργειακά με συνέπεια κάποια στοιχεία να αποβάλλουν e- από τα s και p τροχιακά της εξωτερικής στιβάδας προκειμένου να αποκτήσουν την σταθερή δομή (n-1)d¹⁰. Τη διαμόρφωση αυτή αποκτούν τα στοιχεία Zn, Sn κ.α. μετατρέπόμενα στα αντίστοιχα ιόντα τους:



- ✓ Με βάση τις παραπάνω διαμορφώσεις μπορεί να εξηγηθεί γιατί ο Ψευδάργυρος (Zn) εμφανίζεται ως δισθενές ιόν.

Αποβολή e- από άτομα για να αποκτήσουν δομή (n-1)d⁵

- ❖ Η διαμόρφωση με ημισυμπληρωμένα τα d τροχιακά είναι σταθερή ενεργειακά (λιγότερο από την d¹⁰) με συνέπεια κάποια στοιχεία να αποβάλλουν e- από τα s και p τροχιακά της εξωτερικής στιβάδας προκειμένου να αποκτήσουν την σταθερή δομή (n-1)d⁵. Τη διαμόρφωση αυτή αποκτάει ο Fe μετατρέπόμενος στο αντίστοιχο ιόν του:



- ✓ Με βάση τις παραπάνω διαμορφώσεις μπορεί να εξηγηθεί γιατί ο τρισθενής σίδηρος (Fe³⁺) είναι σταθερότερος από το δισθενή (Fe²⁺).

Ασκήσεις

13. Να γίνει η ηλεκτρονιακή δόμηση για τα ακόλουθα άτομα στη θεμελιώδη τους κατάσταση: $_{29}\text{Cu}$, $_{33}\text{As}$, $_{38}\text{Sr}$, $_{42}\text{Mo}$, $_{55}\text{Cs}$. Πόσα ηλεκτρόνια έχει η εξωτερική τους στιβάδα και πόσα ασύζευκτα ηλεκτρόνια έχει το κάθε άτομο; Ποια είναι παραμαγνητικά και ποια διαμαγνητικά;
14. Να γραφεί η ηλεκτρονιακή κατανομή σε υποστιβάδες και στιβάδες για τα ιόντα: $_{20}\text{Ca}^{2+}$, $_{26}\text{Fe}^{3+}$, $_{34}\text{Se}^{2-}$, $_{53}\text{I}^{-}$, $_{56}\text{Ba}^{2+}$.
15. Ποιες από τις επόμενες ηλεκτρονιακές δομές αντιστοιχούν σε διεγερμένη κατάσταση ατόμου και ποιες σε δομή ιόντος; α) $_{5}\text{B}: 1s^2 2s^2 2p^2$, β) $_{10}\text{Ne}: 1s^2 2s^2 2p^4 3s^2$, γ) $_{19}\text{K}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, δ) $_{16}\text{S}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.
16. Να υπολογίσετε τον ελάχιστο ατομικό αριθμό ενός στοιχείου το άτομο του οποίου στη θεμελιώδη κατάσταση έχει: α) 4 ηλεκτρόνια σε p τροχιακά, β) 3 ηλεκτρόνια σε d τροχιακά, γ) άθροισμα των κβαντικών αριθμών του spin ίσο με 1, δ) 3 μονήρη ηλεκτρόνια.

Ασκήσεις

17. Να κατατάξετε τα παρακάτω ιόντα κατά σειρά αυξανόμενου παραμαγνητισμού: $_{14}\text{Si}^{2+}$, $_{22}\text{Ti}^{2+}$, $_{25}\text{Mn}^{2+}$, $_{29}\text{Cu}^{2+}$, $_{47}\text{Ag}^{+}$.
18. Με βάση την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων τους, να βρεθεί ποια από τα επόμενα στοιχεία σχηματίζουν έγχρωμες ενώσεις και σύμπλοκα ιόντα: $_{19}\text{K}$, $_{23}\text{V}$, $_{24}\text{Cr}$, $_{31}\text{Ga}$ και $_{37}\text{Rb}$.