

EBBING · GAMMON

General
Chemistry

NINTH EDITION



Κεφάλαιο 7

Κβαντική Θεωρία του Ατόμου

Περιεχόμενα και Έννοιες

Φως, φωτόνια, και η Θεωρία Bohr

Για να κατανοήσετε το σχηματισμό των χημικών δεσμών, θα πρέπει να γνωρίζετε κάτι σχετικά με την ηλεκτρονική δομή των ατόμων. Επειδή το φως μας δίνει πληροφορίες σχετικά με αυτή τη δομή, ξεκινάμε συζητώντας τη φύση του φωτός. Στη συνέχεια, θα δούμε την εφαρμογή της θεωρίας του Bohr στο απλούστερο άτομο, το υδρογόνο.

1. Η Κυματική Φύση του Φωτός
2. Κβαντική Θεωρία και Φωτόνια
3. Θεωρία του Bohr για το άτομο του Υδρογόνου

Κβαντομηχανική και Κβαντικοί Αριθμοί

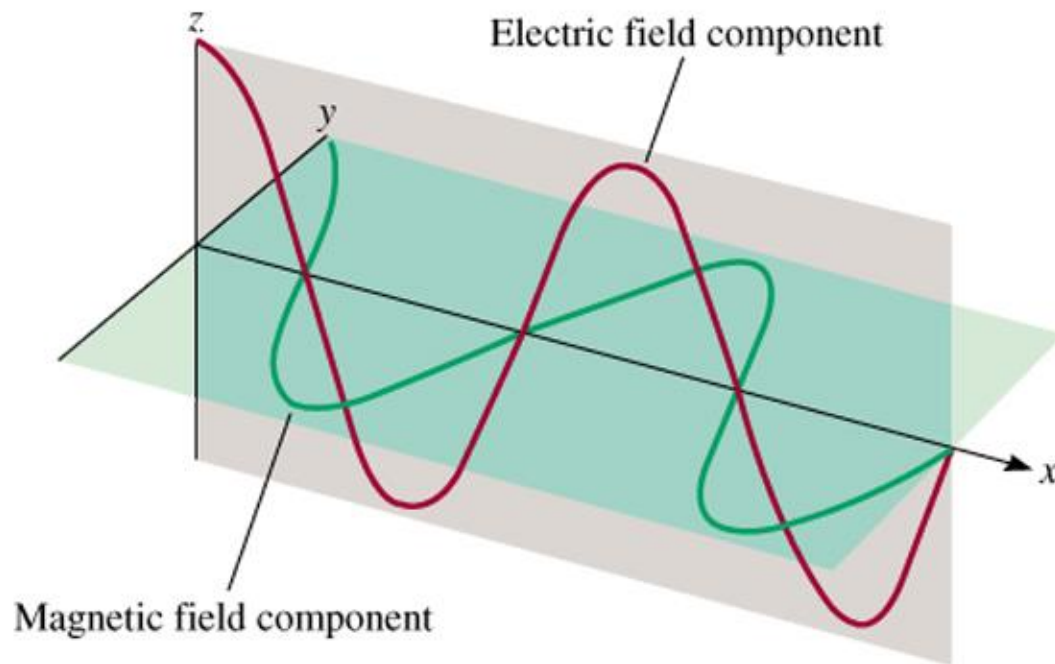
Η θεωρία του Bohr κατοχυρώνει την έννοια των επιπέδων ενέργειας, αλλά αποτυγχάνει να ερμηνεύσει τις λεπτομέρειες της ατομικής δομής. Εδώ συζητάμε κάποιες βασικές έννοιες της κβαντικής μηχανικής, η οποία είναι η θεωρία που εφαρμόζεται σήμερα σε εξαιρετικά μικρά σωματίδια, όπως τα ηλεκτρόνια στα άτομα.

4. Κβαντομηχανική

5. Κβαντικοί Αριθμοί και Ατομικά Τροχιακά

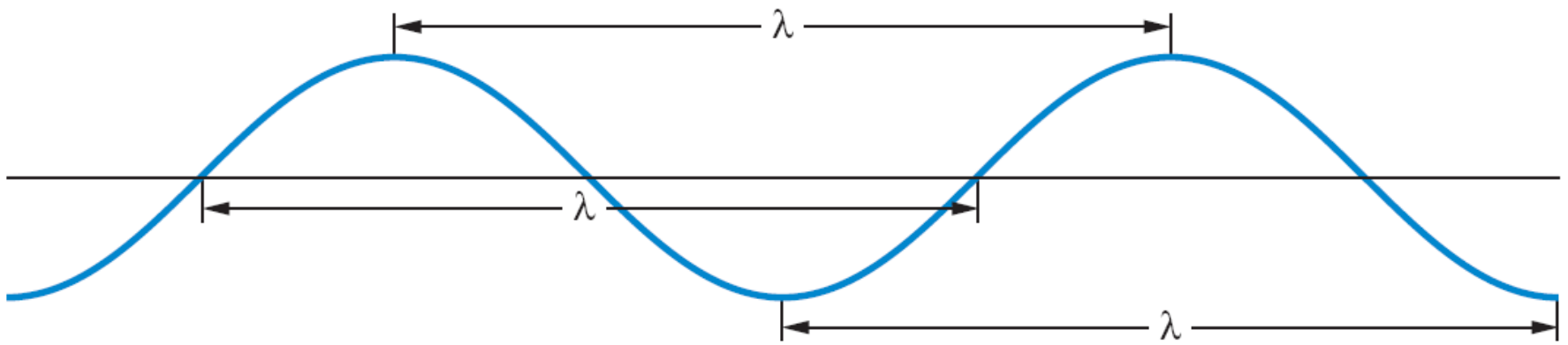
Ένα **κύμα** είναι μια συνεχώς επαναλαμβανόμενη μεταβολή ή ταλάντωση στην ύλη ή σε ένα φυσικό πεδίο.

Το **φως** είναι ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα, το οποίο αποτελείται από ταλαντώσεις σε ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία που ταξιδεύουν μέσα στο χώρο.



Ένα κύμα μπορεί να χαρακτηρίζεται από το μήκος κύματος και τη συχνότητά του.

Το **μήκος κύματος**, που συμβολίζεται με το ελληνικό γράμμα, λ , είναι η απόσταση μεταξύ οποιωνδήποτε δύο πανομοιότυπων σημείων σε γειτονικά κύματα.



Η **συχνότητα**, που συμβολίζεται με το ελληνικό γράμμα, ν , είναι ο αριθμός των μηκών κύματος που περνούν από ένα σταθερό σημείο σε μία μονάδα χρόνου (συνήθως ένα δευτερόλεπτο).

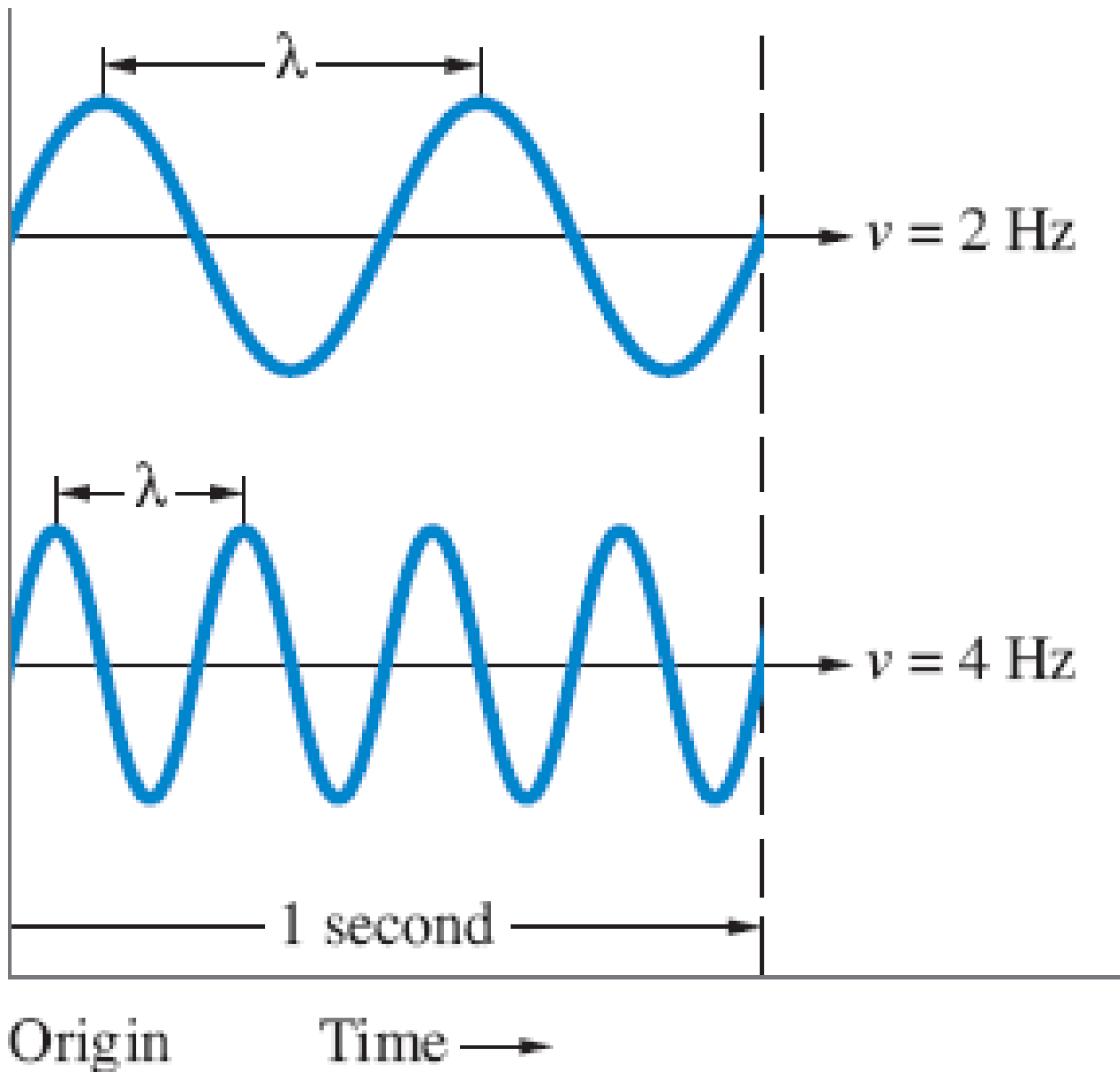
Η μονάδα είναι $1/s$ ή s^{-1} , η οποία επίσης ονομάζεται Hertz (Hz).

.

Το μήκος κύματος και η συχνότητα συνδέονται με την ταχύτητα του κύματος, η οποία για το φως συμβολίζεται με c , και ισούται με $3,00 \times 10^8$ m/s, η οποία είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό.

$$c = \nu\lambda$$

Η σχέση μεταξύ του μήκους κύματος και της συχνότητας λόγω της σταθερής ταχύτητας του φωτός απεικονίζεται στην επόμενη διαφάνεια.



Όταν το μήκος κύματος ελαττώνεται κατά ένα παράγοντα δύο, η συχνότητα αυξάνει κατά έναν παράγοντα δύο.



Υπολογίστε το μήκος κύματος του μπλε φωτός το οποίο έχει συχνότητα

$$\nu = 6,4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}.$$

$$\nu = 6,4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

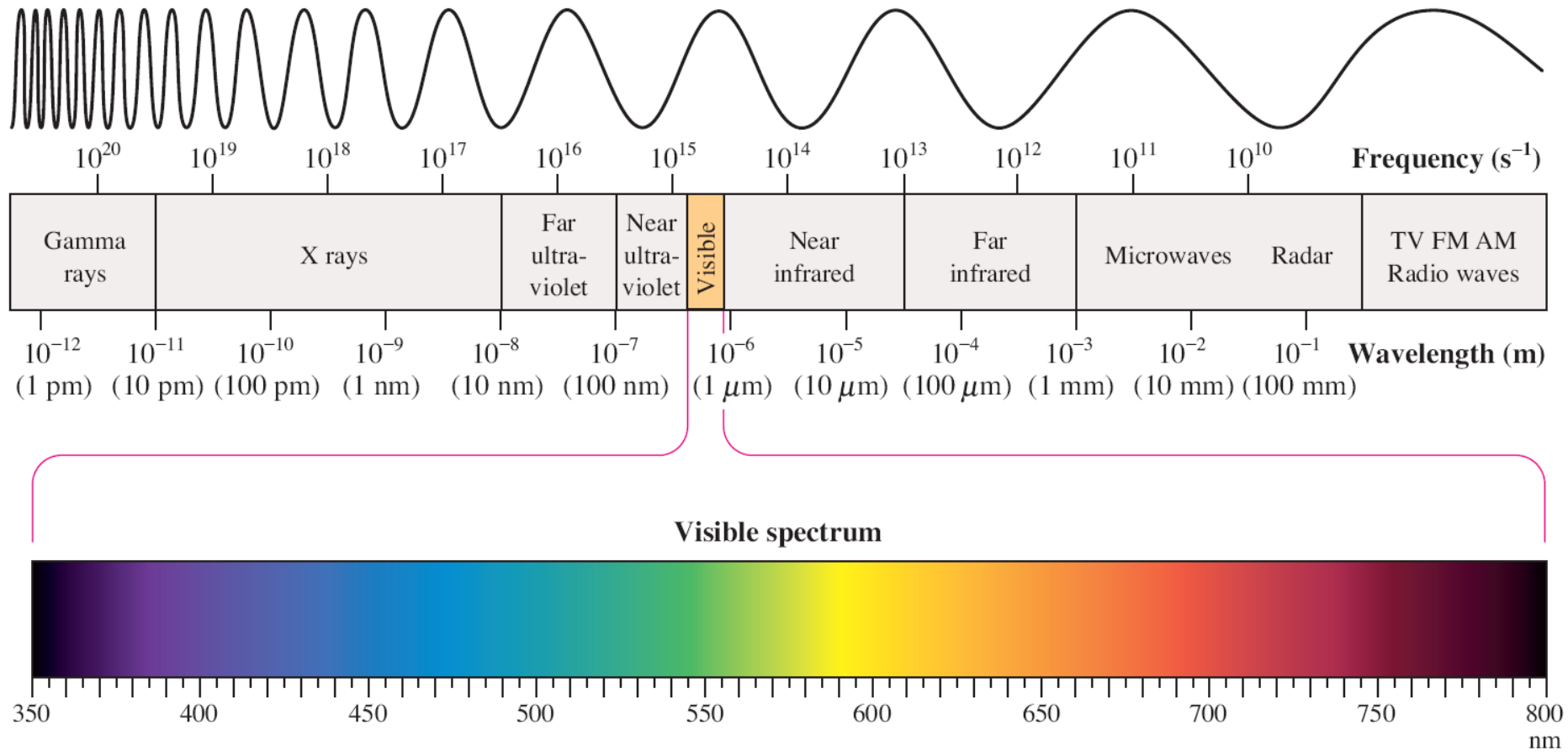
$$c = \nu \lambda \text{ ΟΠΟΤΕ}$$

$$\lambda = c/\nu$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3,00 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\cancel{\text{s}}}}{6,4 \times 10^{14} \frac{1}{\cancel{\text{s}}}}$$

$$\lambda = 4,7 \times 10^{-7} \text{ m ή } 470 \text{ nm}$$

Το φάσμα των συχνοτήτων και των μηκών κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ονομάζεται ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.



Μία ιδιότητα των κυμάτων είναι ότι μπορούν να περιθλώνονται - δηλαδή, να απλώνονται όταν συναντούν ένα εμπόδιο με μέγεθος περίπου ίδιο με το μήκος κύματος.

Το 1801, ο Thomas Young, ένας Βρετανός φυσικός, έδειξε ότι το φως θα μπορούσε να περιθλασθεί. Από τις αρχές του 1900, η κυματική θεωρία του φωτός ήταν καλά εδραιωμένη.

Αποτυχίες της Κλασσικής Φυσικής

Γραμμικά φάσματα των ατόμων

Ακτινοβολία μέλανος σώματος

Θερμοχωρητικότητα των στερεών

Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

The image displays five petri dishes arranged in a semi-circle, each containing a different ion that exhibits characteristic fluorescence. The background is dark, making the glowing colors stand out. From top-left to bottom-right, the dishes are: a red dish labeled Li+, a red dish labeled Sr2+, a blue dish labeled Cu2+, a yellow dish labeled Ca2+, and a green dish labeled Ba2+.

Li^+

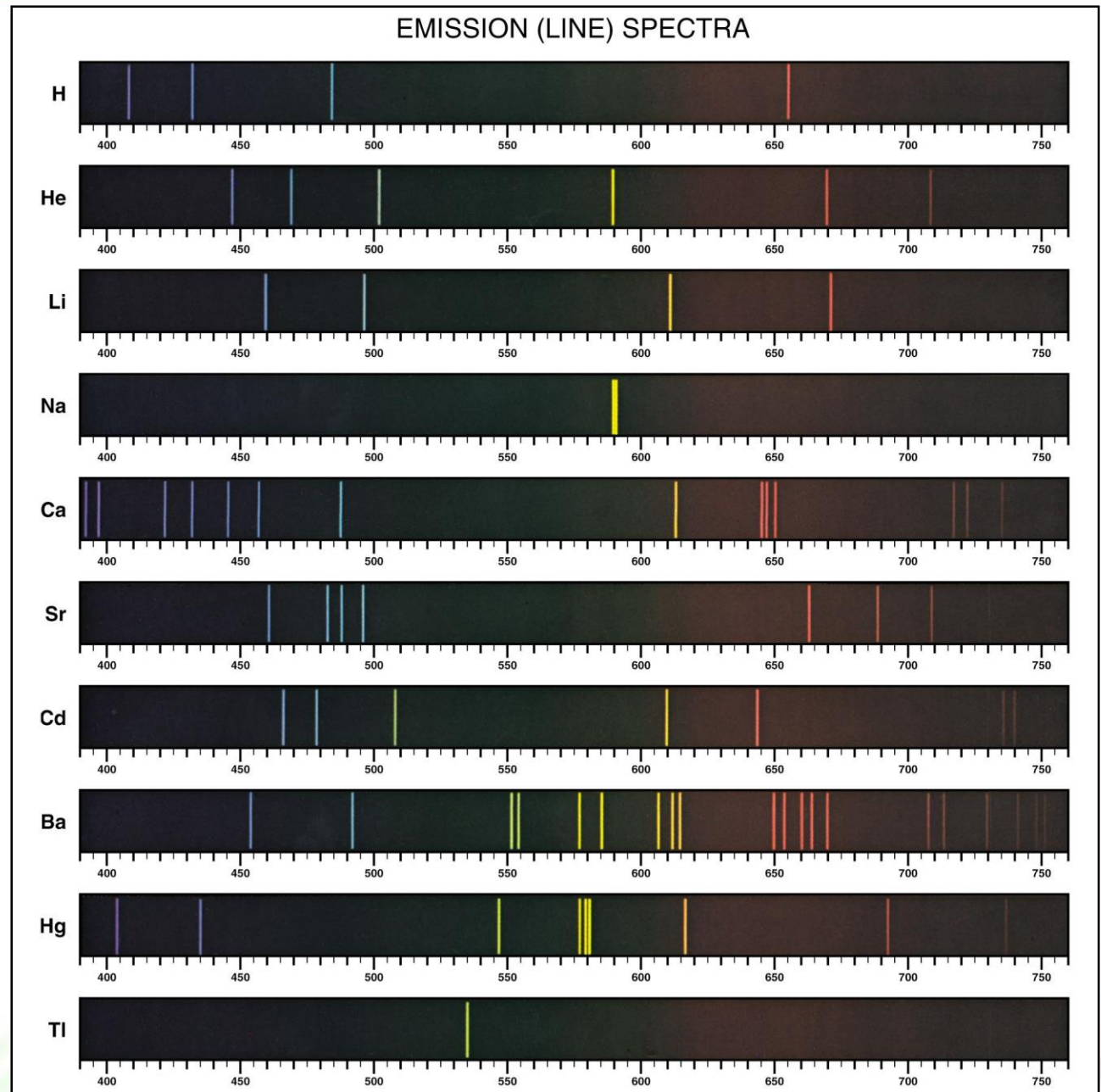
Ca^{2+}

Cu^{2+}

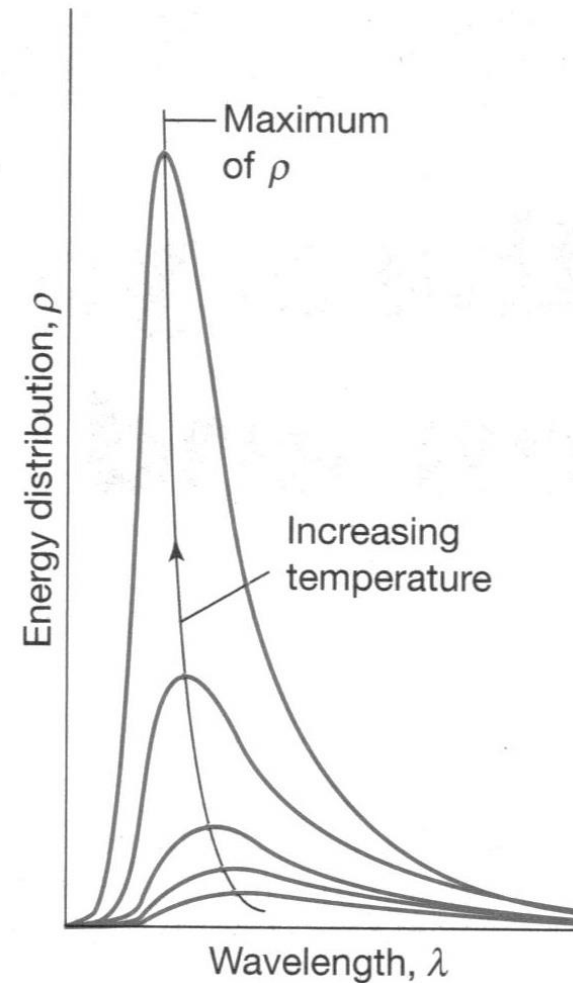
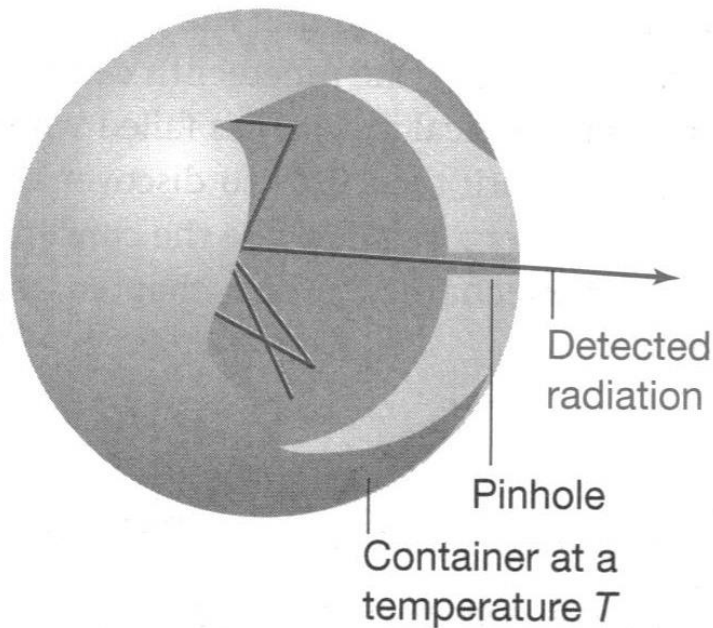
Sr^{2+}

Ba^{2+}

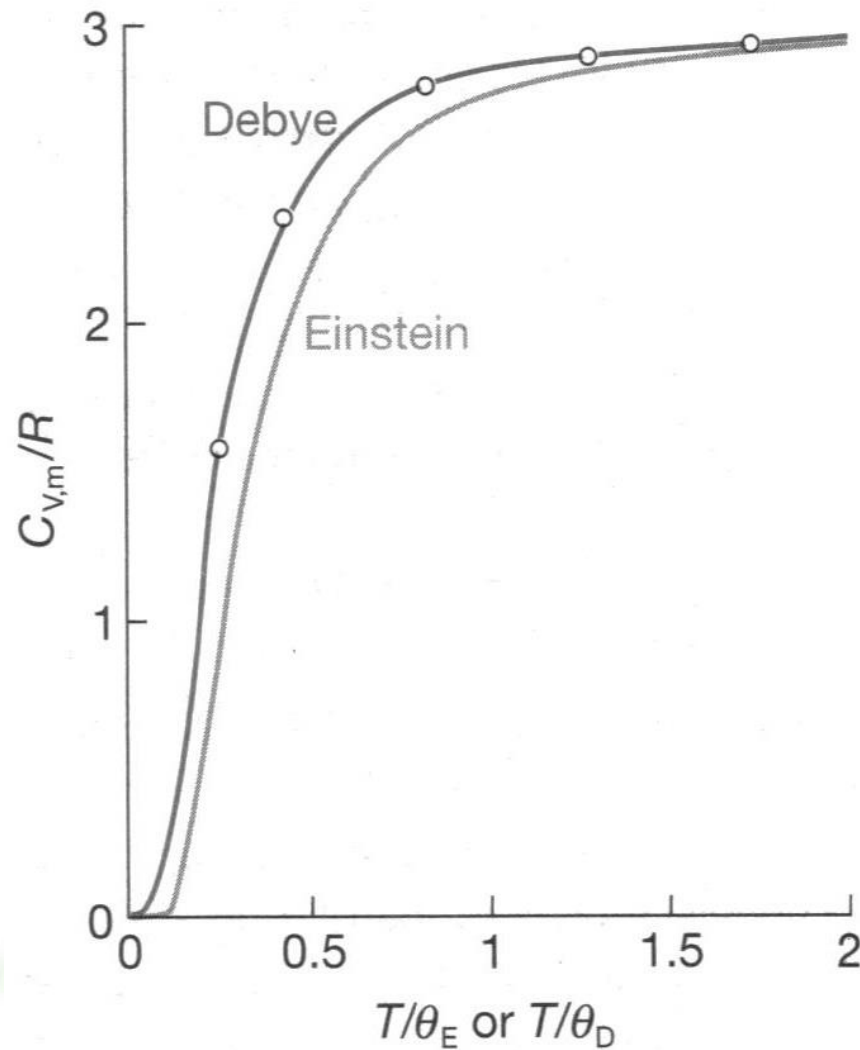
Γραμμικά
φάσματα
εκπομπής
μερικών
στοιχείων.



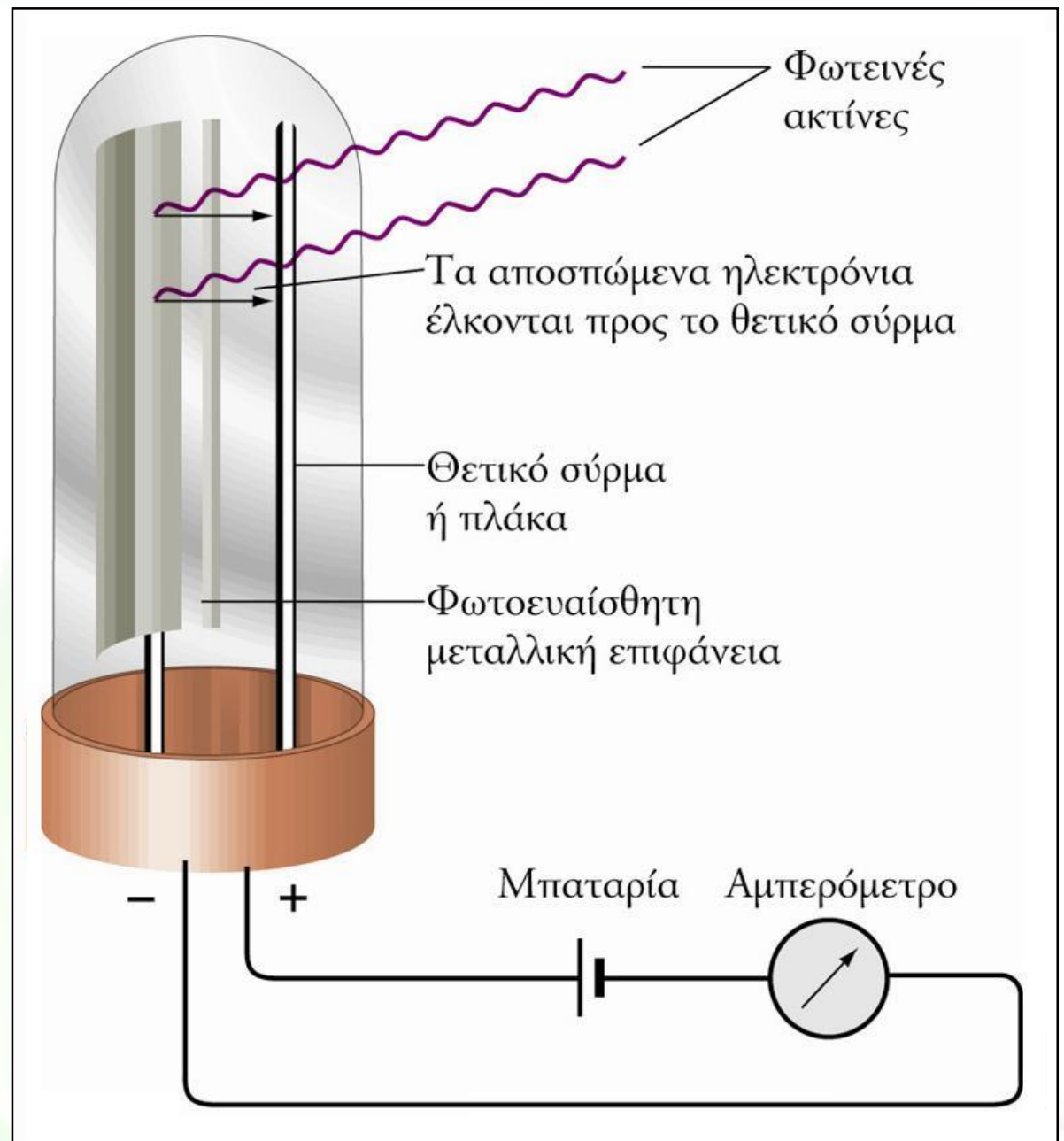
Ακτινοβολία μέλανος σώματος



Θερμοχωρητικότητα μετάλλων



Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο.



Κβαντική Θεωρία και Φωτόνια

Το Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο

- Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο είναι η εκτίναξη ηλεκτρονίων από την επιφάνεια ενός μετάλλου όταν προσπίπτει φως σε αυτό.
- Τα ηλεκτρόνια εκτινάσσονται μόνο αν το φως υπερβαίνει ένα ορισμένο "κατώφλι" συχνότητας.
- Το ιώδες φως, για παράδειγμα, θα προκαλέσει εκτίναξη ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του μεταλλικού Καλίου, ενώ το ερυθρό φως (το οποίο έχει χαμηλότερη συχνότητα) δεν θα έχει καμία επίδραση.

Κβαντική Θεωρία και Φωτόνια

Η κατά Planck Κβάντωση της Ενέργειας (1900)

- Σύμφωνα με τον Max Planck, τα άτομα ενός στερεού ταλαντώνονται με μια καθορισμένη συχνότητα, ν .
- Πρότεινε ότι ένα άτομο θα μπορούσε να έχει μόνο ορισμένες ενέργειες ταλαντώσεων, E , εκείνες που επιτρέπονται από τον τύπο

$$E = nh\nu$$

όπου h (η σταθερά του Planck) ισούται με 6.63×10^{-34} J·s και το n πρέπει να είναι ακέραιος αριθμός.

Κβαντική Θεωρία και Φωτόνια

Η κατά Planck Κβάντωση της Ενέργειας.

- Οι μόνες ενέργειες δόνησης που επιτρέπεται να έχει ένα άτομο είναι $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$, ..., $nh\nu$
- Οι αριθμοί που συμβολίζονται με n είναι κβαντικοί αριθμοί.
- Οι ενέργειες δόνησης των ατόμων λέγεται ότι είναι κβαντισμένες.

Κβαντική Θεωρία και Φωτόνια

Από τις αρχές του εικοστού αιώνα, η κυματική θεωρία του φωτός φάνηκε να είναι καλά εδραιωμένη.

- Το 1905, ο Albert Einstein, για να εξηγήσει τις παρατηρήσεις του φωτοηλεκτρικού φαινομένου, πρότεινε ότι το φως έχει ταυτόχρονα ιδιότητες κύματος και σωματιδίου.
- Ο Einstein στήριξε αυτή την ιδέα του στο έργο του Γερμανού φυσικού, Max Planck.

Κβαντική Θεωρία και Φωτόνια

Το Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο

- Η ενέργεια των φωτονίων, που πρότεινε ο Einstein, θα ήταν ανάλογη με την παρατηρούμενη συχνότητα, και η σταθερά της αναλογικότητας θα ήταν η σταθερά του Planck.

$$E = h\nu$$

- Το 1905, ο Einstein χρησιμοποίησε την έννοια αυτή για να εξηγήσει το «φωτοηλεκτρικό φαινόμενο.»

Κβαντική Θεωρία και Φωτόνια

Το Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο

- Η υπόθεση του Αϊνστάιν ότι ένα ηλεκτρόνιο εκτινάσσεται όταν χτυπηθεί από ένα φωτόνιο σημαίνει ότι το φως συμπεριφέρεται σαν σωματίδιο.
- Όταν το φωτόνιο χτυπήσει το μέταλλο, η ενέργειά του, $h\nu$, προσλαμβάνεται από το ηλεκτρόνιο.
- Το φωτόνιο σταματά να υπάρχει ως σωματίδιο. Λέγεται ότι “απορροφάται” από το μέταλλο.

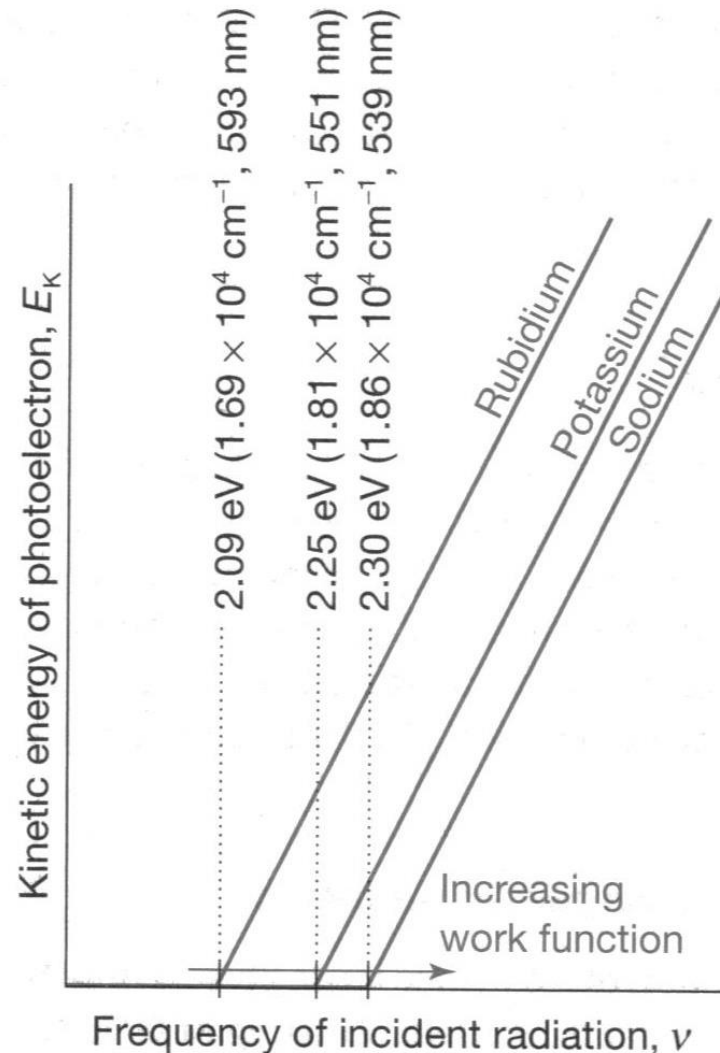
Κβαντική Θεωρία και Φωτόνια

Το Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο

- Οι εικόνες του φωτός ως "κύμα" και "σωματίδιο" θα πρέπει να θεωρηθούν ως συμπληρωματικές όψεις της ίδιας φυσικής οντότητας.
- Αυτό ονομάζεται δυαδικότητα κύματος-σωματιδίου του φωτός.
- Η εξίσωση $E = h\nu$ εμφανίζει αυτή τη δυαδικότητα. E είναι η ενέργεια του φωτονίου ως «σωματίδιο» και ν είναι η αντίστοιχη συχνότητα του φωτονίου ως "κύμα".

Το Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο

- Η απόσπαση ενός ηλεκτρονίου από ένα μέταλλο χρειάζεται μια ορισμένη ποσότητα ενέργειας.
- Αυτή ονομάζεται “συνάρτηση έργου”.
- Δεδομένου ότι $E=h\nu$, για την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου από το μέταλλο, τα φωτόνια πρέπει να έχουν κατάλληλη συχνότητα έτσι ώστε η ενέργειά τους να είναι μεγαλύτερη από τη συνάρτηση έργου.



Στις αρχές της δεκαετίας του 1900, ήταν γνωστό ότι το άτομο αποτελείται από ένα θετικό πυρήνα γύρω από τον οποίο κινούνται τα ηλεκτρόνια (το μοντέλο του Rutherford).

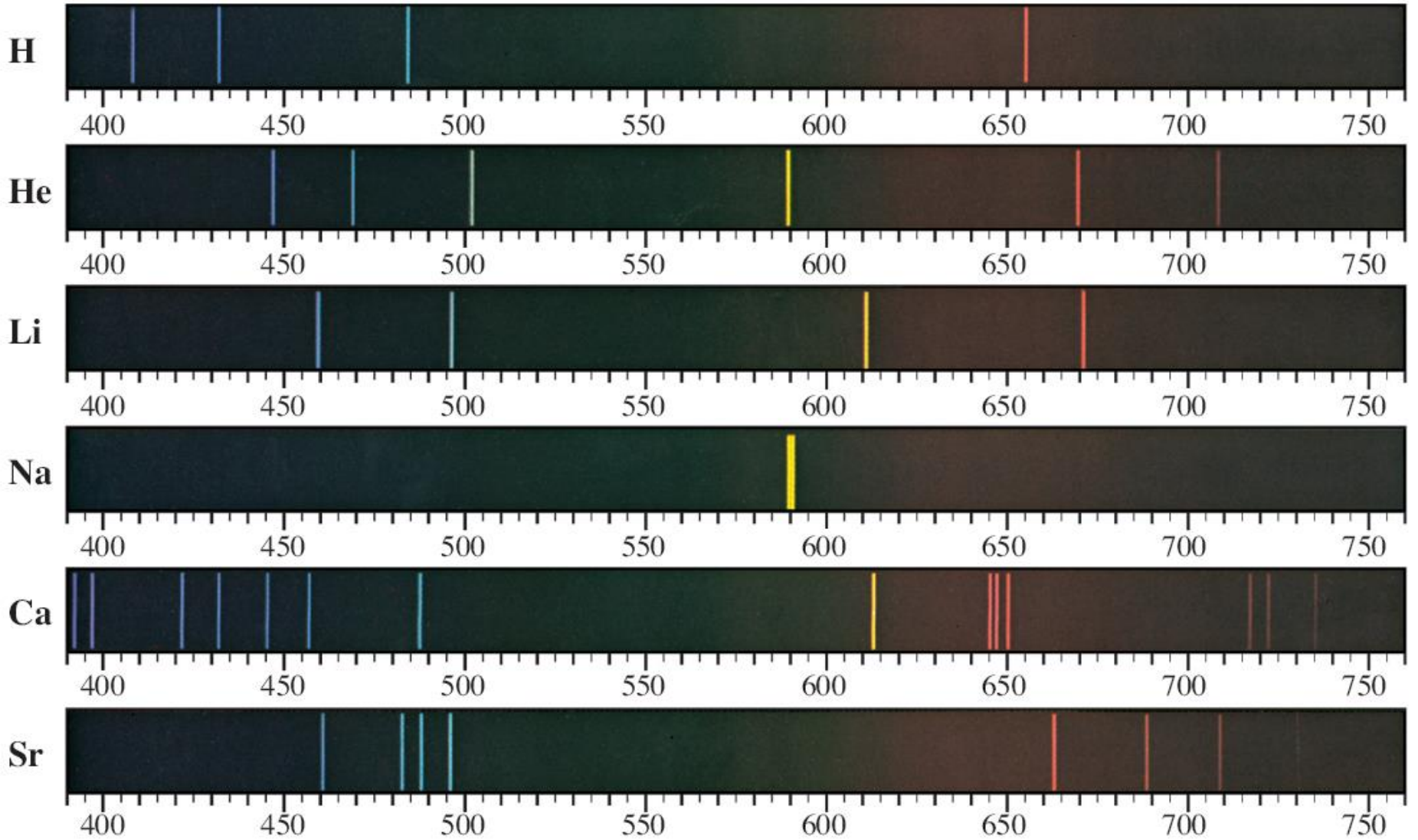
Αυτή η ερμηνεία άφησε ένα θεωρητικό δίλημμα: Σύμφωνα με τη φυσική της εποχής, ένα ηλεκτρικά φορτισμένο σωματίδιο που κινείται κυκλικά γύρω από ένα κέντρο θα έχανε συνεχώς ενέργεια με τη μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Αλλά αυτό δεν συμβαίνει - τα άτομα είναι σταθερά.

Επιπλέον, αυτή η θεώρηση δεν μπορούσε να ερμηνεύσει την παρατήρηση των γραμμικών φασμάτων των ατόμων.

Το **συνεχές φάσμα** περιλαμβάνει όλα τα μήκη κύματος του φωτός.

Το **γραμμικό φάσμα** περιλαμβάνει μερικά χαρακτηριστικά μήκη κύματος φωτός.

Όταν τα άτομα θερμαίνονται, εκπέμπουν φως. Αυτή η διαδικασία οδηγεί στην παραγωγή γραμμικού φάσματος, χαρακτηριστικού του ατόμου. Στην επόμενη διαφάνεια δίδονται τα φάσματα εκπομπής έξι στοιχείων.



Το 1913, ο Neils Bohr, ένας Δανός επιστήμονας, διατύπωσε αξιώματα για:

1. Την σταθερότητα του ατόμου του Υδρογόνου.
2. Το γραμμικό φάσμα εκπομπής του ατόμου.

Αξίωμα των ενεργειακών επιπέδων

Ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να έχει μόνο ορισμένες τιμές ενέργειας, που ονομάζονται ενεργειακά επίπεδα. Τα ενεργειακά επίπεδα είναι κβαντισμένα.

Η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σε ένα άτομο υδρογόνου, δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

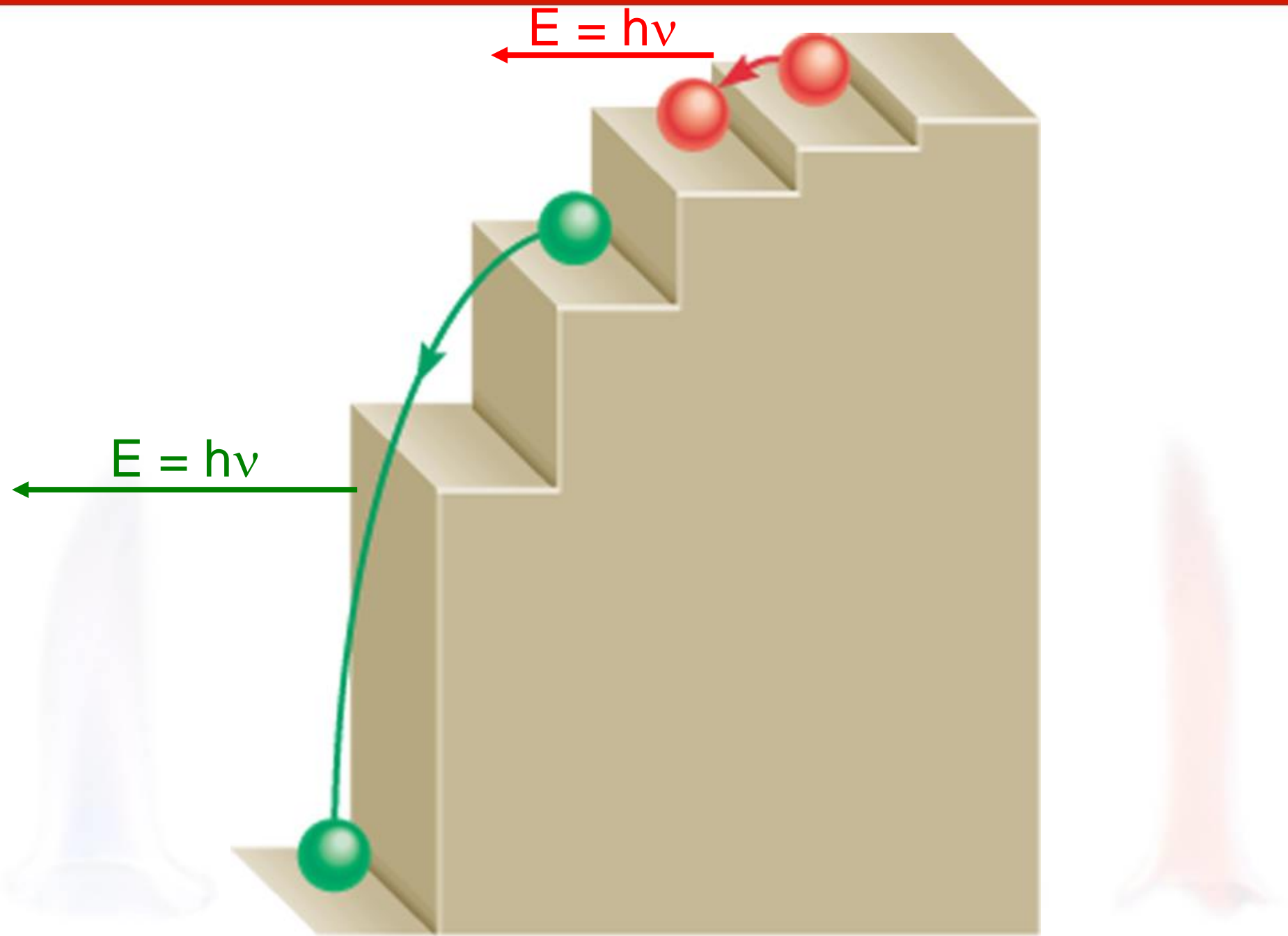
$$E = -\frac{R_H}{n^2}$$

$R_H = 2.179 \times 10^{-18}$ (σταθερά του Rydberg)

$n =$ κύριος κβαντικός αριθμός

Μεταβάσεις Μεταξύ Ενεργειακών Επιπέδων

Ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να αλλάξει ενεργειακό επίπεδο απορροφώντας ενέργεια για να μετακινηθεί σε ένα υψηλότερο επίπεδο ενέργειας, ή εκπέμποντας ενέργεια για να μετακινηθεί προς ένα χαμηλότερο επίπεδο ενέργειας.



Για ένα ηλεκτρόνιο του ατόμου του Υδρογόνου η μεταβολή της ενέργειας δίδεται από την εξίσωση:

$$\Delta E = E_f - E_i$$
$$\Delta E = -R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$R_H = 2.179 \times 10^{-18} \text{ (σταθερά του J, Rydberg)}$$

Η ενέργεια του εκπεμπόμενου ή του απορροφούμενου φωτονίου συνδέεται προς την ΔE με την εξίσωση:

$$E_{\text{photon}} = |\Delta E_{\text{electron}}| = h\nu$$

h = σταθερά του Planck

Συνδυάζοντας τις δύο αυτές εξισώσεις:

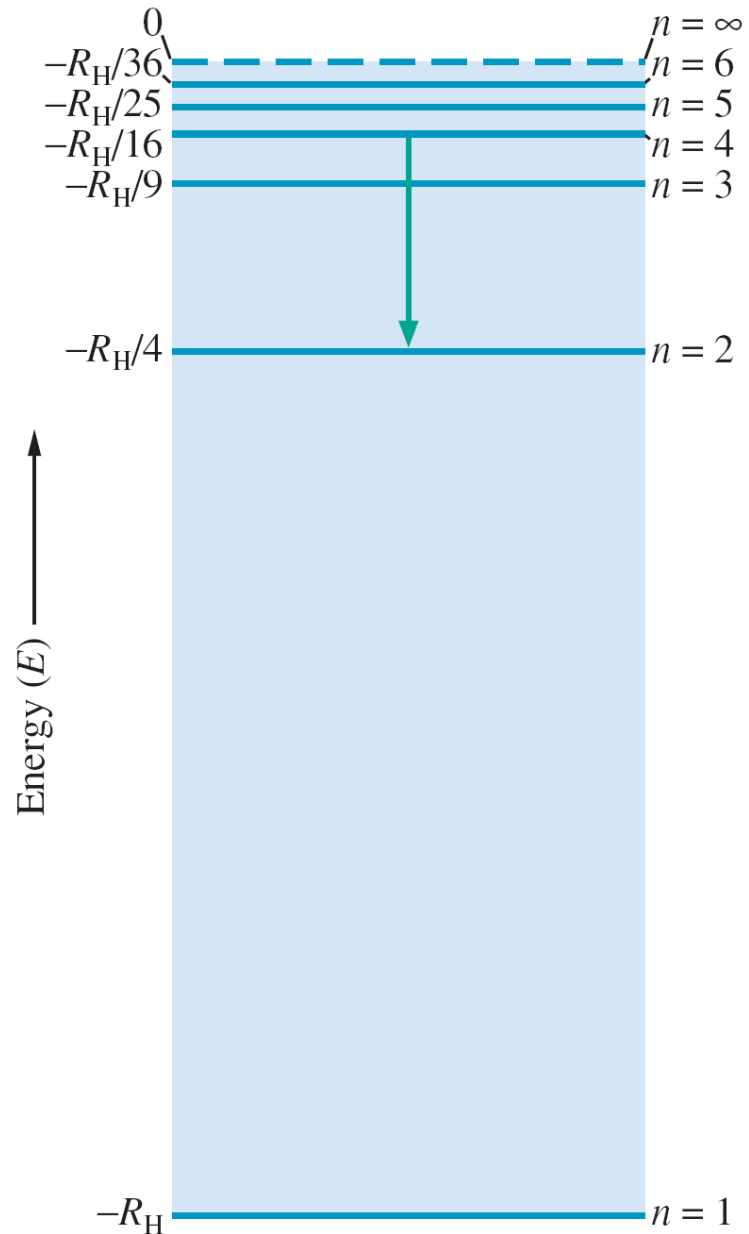
$$h\nu = \left| -R_{\text{H}} \left(\frac{1}{n_{\text{f}}^2} - \frac{1}{n_{\text{i}}^2} \right) \right|$$

Φωτεινή ακτινοβολία **απορροφάται** από ένα άτομο όταν η μετάπτωση του ηλεκτρονίου γίνεται από χαμηλότερο n_i σε υψηλότερο n_f ενεργειακό επίπεδο ($n_f > n_i$). Στην περίπτωση αυτή, το ΔE θα είναι θετικό.

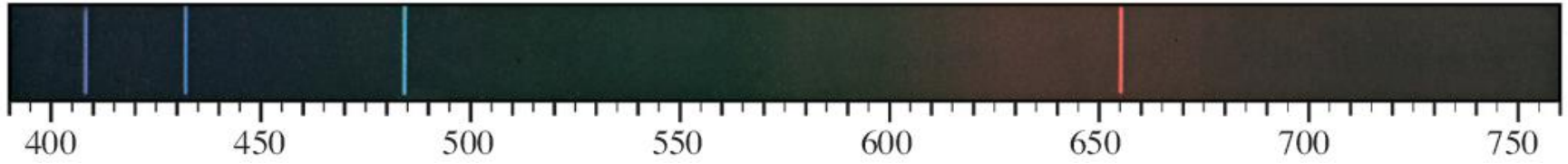
Φωτεινή ακτινοβολία **εκπέμπεται** από ένα άτομο όταν η μετάπτωση του ηλεκτρονίου γίνεται από υψηλότερο n_i σε χαμηλότερο n_f ενεργειακό επίπεδο ($n_f < n_i$). Στην περίπτωση αυτή, το ΔE θα είναι αρνητικό.

Το ηλεκτρόνιο **εκτινάσσεται** όταν $n_f = \infty$.

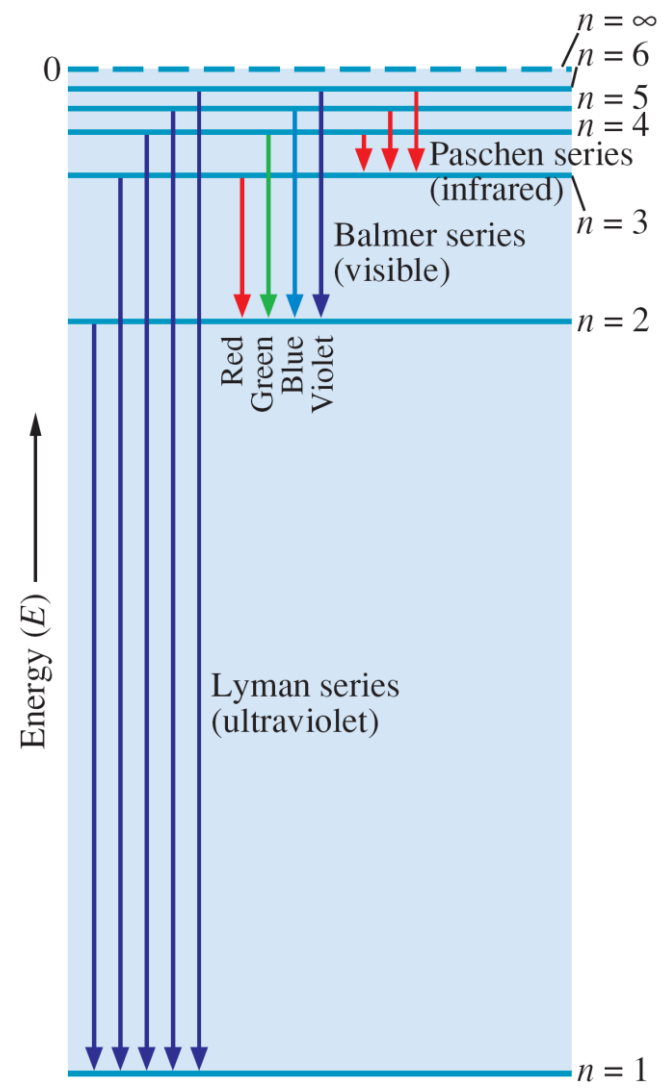
Διάγραμμα
ενεργειακών επιπέδων
για το άτομο του
Υδρογόνου.



H



Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις για ένα ηλεκτρόνιο στο άτομο του Υδρογόνου.





Υπολογίστε το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας όταν ένα ηλεκτρόνιο στο άτομο του Υδρογόνου μεταπίπτει από $n = 6$ σε $n = 3$?

$$n_i = 6$$

$$n_f = 3$$

$$R_H = 2,179 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$\Delta E = -R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$|\Delta E| = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{|\Delta E|}$$

$$\Delta E = (-2,179 \times 10^{-18} \text{ J}) \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{6^2} \right) = -1,816 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\lambda = \frac{(6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \left(2,998 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)}{|(-1,816 \times 10^{-19} \text{ J})|} = 1,094 \times 10^{-6} \text{ m}$$

Planck

Οι ενέργειες δόνησης των ατόμων είναι ορισμένες.

$$E = h\nu \text{ or } 2h\nu \text{ or } 3h\nu$$

Einstein

Το **φωτόνιο** είναι ένα στοιχειώδες σωματίδιο, το **κβάντο** του φωτός και όλων των άλλων μορφών της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

$$E = h\nu$$

Bohr

Τα ηλεκτρόνια στα άτομα μπορεί να έχουν μόνο ορισμένες τιμές της ενέργειας. Για το άτομο του υδρογόνου:

$$E = -\frac{R_H}{n^2}$$

$$R_H = 2,179 \times 10^{-18} \text{ J}, \quad n = \text{κύριος κβαντικός αριθμός}$$

Κβαντομηχανική

Η θεωρία του Bohr καθιέρωσε την έννοια των ενεργειακών επιπέδων του ατόμου, αλλά δεν εξηγεί λεπτομερώς τη συμπεριφορά του ηλεκτρονίου ως κύμα.

Οι σύγχρονες απόψεις για την δομή του ατόμου εξαρτώνται από τις αρχές της κβαντομηχανικής, μιας θεωρίας που ισχύει για τα υποατομικά σωματίδια, όπως τα ηλεκτρόνια.

Η κβαντομηχανική είναι ο κλάδος της φυσικής που περιγράφει μαθηματικά τις κυματικές ιδιότητες των υποατομικών σωματιδίων.

Κβαντομηχανική

Η πρώτη ένδειξη για την ανάπτυξη της κβαντικής θεωρίας ήρθε με την ανακάλυψη της εξίσωσης **de Broglie**.

- Το 1923, ο Louis de Broglie θεώρησε ότι αν το φως εμφανίζεται με τη μορφή σωματιδίων ύλης, ίσως και τα σωματίδια της ύλης να δείχνουν χαρακτηριστικά των κυμάτων.
- Υπέθεσε ότι σε ένα σωματίδιο μάζας m και ταχύτητας v , θα αντιστοιχεί ακτινοβολία μήκους κύματος, λ .
- Έτσι κατέληξε στην εξίσωση de Broglie.

Η εξίσωση de Broglie

Για ένα φωτόνιο που διαθέτει τα χαρακτηριστικά του κύματος και του σωματιδίου ισχύει:

Ως κύμα: $E = h\nu = hc/\lambda$ (θυμηθείτε ότι $c = \nu\lambda$)

Ως σωματίδιο: $E = mc^2$.

Οπότε $mc^2 = hc/\lambda$ or $\lambda = h/mc$

Γενικεύοντας την παραπάνω εξίσωση για σώμα μάζης m και ταχύτητας v , έχουμε:

$$\lambda = h/mv$$

Αυτό υποδηλώνει ότι τα υλικά σώματα έχουν χαρακτηριστικά κύματος!

Κβαντομηχανική

Αν η ύλη έχει χαρακτηριστικά κύματος γιατί δεν μπορούμε να παρατηρήσουμε τα κύματα αυτά;

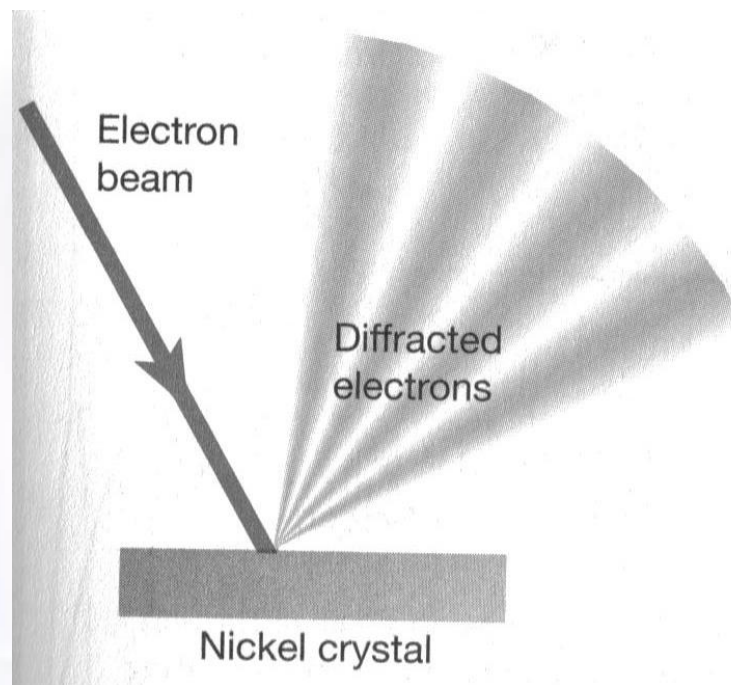
- Η εξίσωση de Broglie προβλέπει ότι μια μπάλα του baseball (0,145 kg) η οποία κινείται με περίπου 60 mph (27 m/s) αντιστοιχεί σε ακτινοβολία μήκους κύματος:

$$\lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34} \frac{\text{kg}\cdot\text{m}^2}{\text{s}}}{(0.145 \text{ kg})(27 \text{ m/s})} = 1.7 \times 10^{-34} \text{ m}$$

- Αυτή η τιμή είναι τόσο απίστευτα μικρή ώστε δεν μπορούν να ανιχνευθούν τέτοια κύματα.

Κβαντομηχανική

Το 1927, οι Davisson και Germer έδειξαν ότι μια δέσμη ηλεκτρονίων μπορεί να υποστεί περίθλαση από ένα κρύσταλλο όπως και οι ακτίνες Χ.

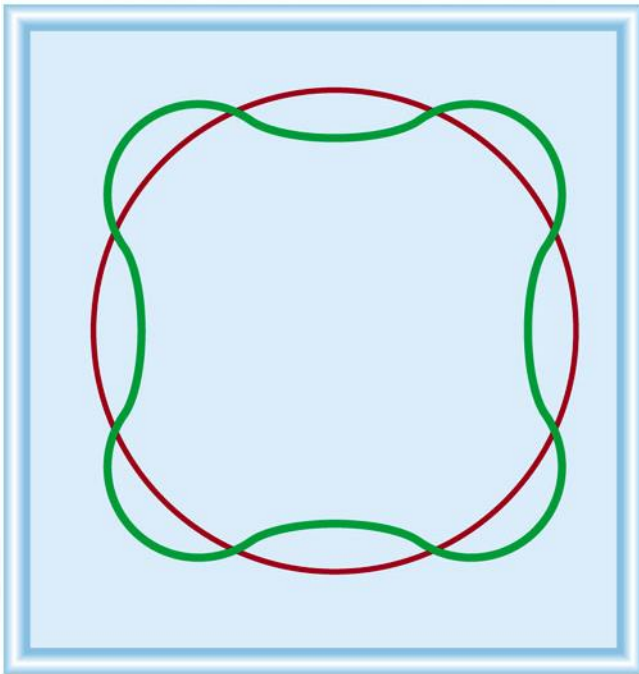


Ο Γερμανός Φυσικός Ernst Ruska χρησιμοποίησε αυτή την ιδιότητα του κύματος για να κατασκευάσει το πρώτο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο το 1933; Για την εργασία του μοιράστηκε το βραβείο Νόμπελ του 1986 στη Φυσική.

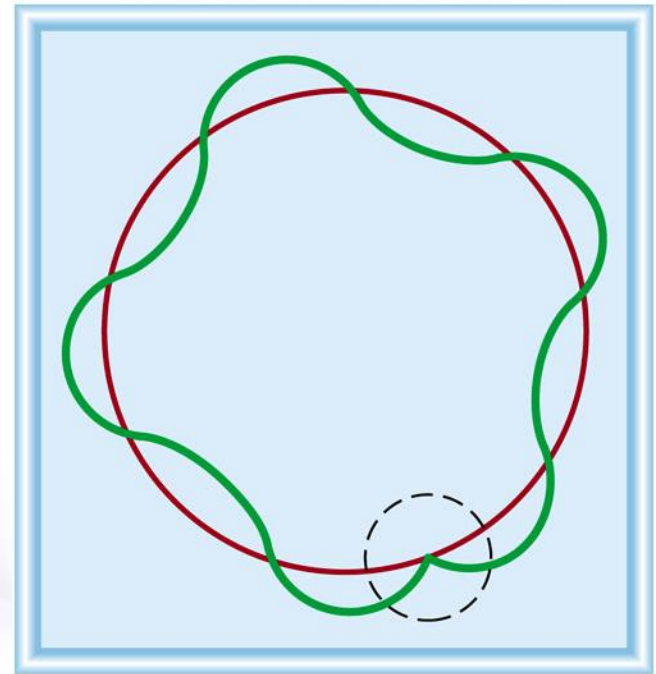
Κβαντομηχανική

Το ηλεκτρόνιο το οποίο περιστρέφεται γύρω από τον πυρήνα, μπορεί να θεωρηθεί και ως ηλεκτρομαγνητικό στάσιμο κύμα της τάξης μερικών picometers ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$).

Στάσιμο κύμα αποδεκτής μορφής.
Ικανοποιεί τη σχέση $2\pi n = n\lambda$
($n=4$)



Στάσιμο κύμα μη αποδεκτής μορφής.
Δεν ικανοποιεί τη σχέση $2\pi n = n\lambda$
($n=4,5$)



Κβαντομηχανική

Το 1927, ο Werner Heisenberg έδειξε με βάση την κβαντομηχανική ότι είναι αδύνατον να γνωρίζουμε ταυτόχρονα με ακρίβεια τη θέση και την ταχύτητα ενός υποατομικού σωματιδίου.

Η απαγορευτική αρχή του Heisenberg είναι η εξίσωση η οποία δείχνει ότι το γινόμενο της αβεβαιότητας της θέσης (Δx) επί την αβεβαιότητα της ορμής ($m\Delta v_x$) ενός σωματιδίου δεν μπορεί να είναι μικρότερο από $h/4\pi$.

$$(\Delta x)(m\Delta v_x) \geq \frac{h}{4\pi}$$

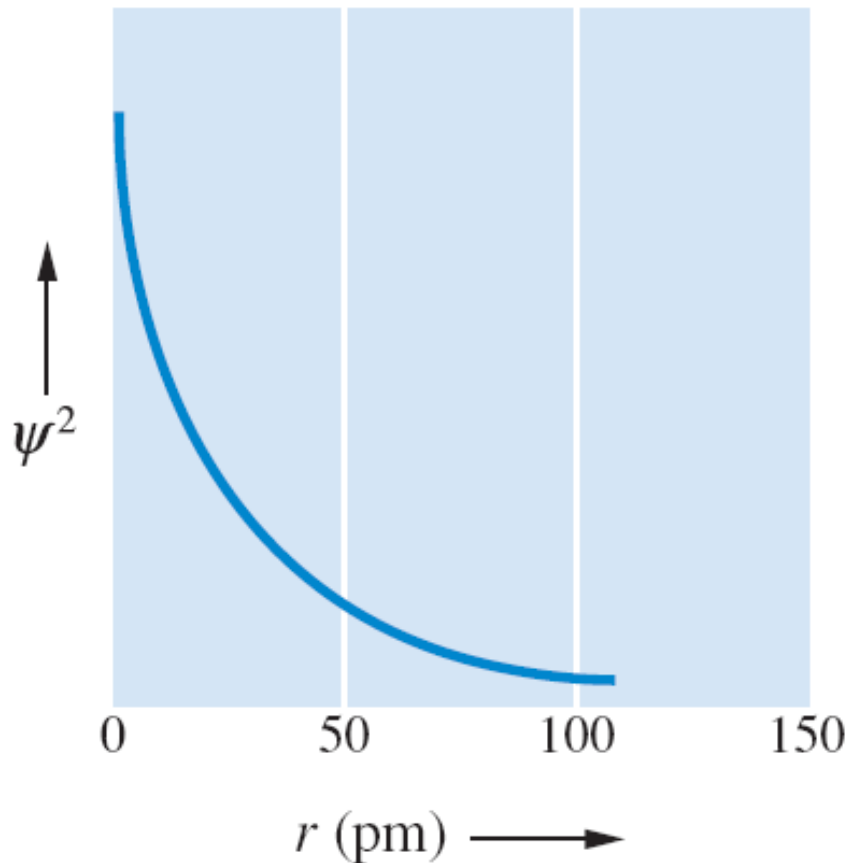
Κβαντομηχανική

- Όταν η μάζα m είναι μεγάλη (π.χ. μια μπάλα) οι αβεβαιότητες είναι μικρές, αλλά για τα ηλεκτρόνια, οι μεγάλες αβεβαιότητες δεν επιτρέπουν τον ορισμό μιας ακριβούς τροχιάς.
- Ο ακριβής καθορισμός μιας τροχιάς απαιτεί την ακριβή γνώση της θέσης και της ταχύτητας του ηλεκτρονίου.
- Δεν μπορούμε πλέον να θεωρήσουμε ότι το ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο έχει ακριβή τροχιά.

Κβαντομηχανική

Αν και δεν μπορούμε να προσδιορίσουμε με ακρίβεια την τροχιά του ηλεκτρονίου, μπορούμε να βρούμε την πιθανότητα να βρούμε ένα ηλεκτρόνιο σε ένα συγκεκριμένο σημείο γύρω από τον πυρήνα.

- Ο Erwin Schrodinger όρισε αυτή την πιθανότητα με μια μαθηματική έκφραση την οποία ονόμασε κυματική συνάρτηση, ψ .
- Η πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου σε μια περιοχή του χώρου γύρω από τον πυρήνα δίδεται από την ψ^2 .



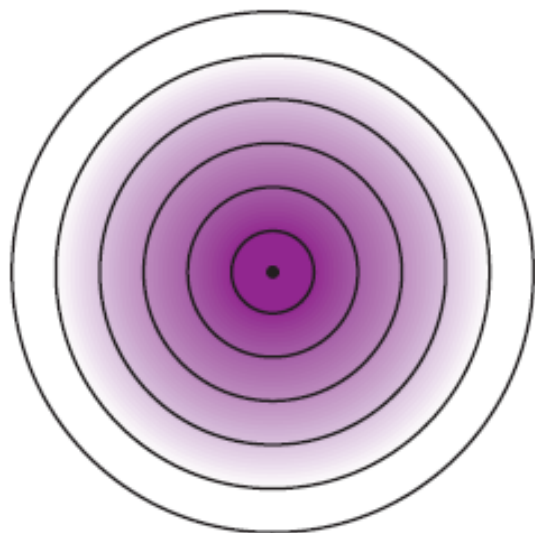
Στην εικόνα φαίνεται η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου στην χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη του ατόμου του υδρογόνου.

Παρατηρήστε ότι οι τιμές είναι μεγαλύτερες κοντά στον πυρήνα ($r = 0$) και ότι ελαττώνονται τάχιστα καθώς απομακρυνόμαστε από αυτόν, αλλά δεν μηδενίζονται ποτέ.

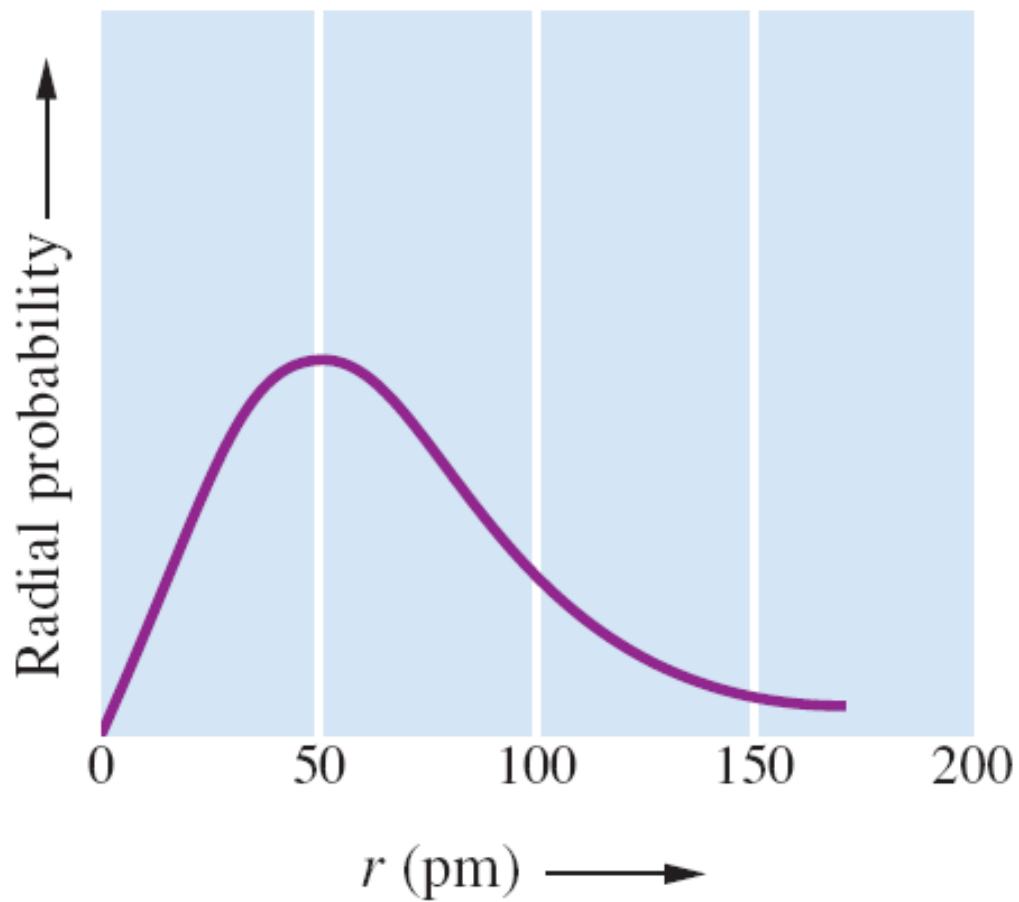
Δύο πρόσθετες προβολές εμφανίζονται στην επόμενη διαφάνεια.

Η εικόνα Α απεικονίζει την πυκνότητα πιθανότητας για ένα ηλεκτρόνιο στο άτομο του υδρογόνου. Οι ομόκεντροι κύκλοι αντιπροσωπεύουν διαδοχικές τροχιές.

Το σχήμα Β δείχνει την πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου σε διάφορες αποστάσεις από τον πυρήνα. Η υψηλότερη πιθανότητα είναι σε απόσταση 50 pm.



A



B

Σύμφωνα με την κβαντομηχανική κάθε ηλεκτρόνιο περιγράφεται από τέσσερις κβαντικούς αριθμούς:

1. Κύριος κβαντικός αριθμός (n)
2. Κβαντικός αριθμός της γωνιακής στροφορμής (l)
3. Μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_l)
4. Κβαντικός αριθμός του Spin (m_s)

Οι πρώτοι τρεις αριθμοί ορίζουν την κυματική συνάρτηση του ηλεκτρονίου. Ο τέταρτος κβαντικός αριθμός αναφέρεται στις μαγνητικές ιδιότητες του ηλεκτρονίου.

Η κυματική συνάρτηση, ψ , για ένα ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο ονομάζεται ατομικό τροχιακό (περιγράφεται από τους τρεις κβαντικούς αριθμούς n, l, m_l). Περιγράφει μια περιοχή στο χώρο γύρω από τον πυρήνα με καθορισμένο σχήμα όπου υπάρχει μέγιστη πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου.

Θα μελετήσουμε αρχικά τους κβαντικούς αριθμούς και μετά θα ασχοληθούμε με τα ατομικά τροχιακά.

Κύριος Κβαντικός Αριθμός, n

Αυτός ο κβαντικός αριθμός είναι εκείνος από τον οποίο εξαρτάται, κατά κύριο λόγο, η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου στο άτομο. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του, τόσο χαμηλότερη είναι η ενέργεια του ηλεκτρονίου. Χαρακτηρίζει τις κύριες στιβάδες.

Ο κύριος κβαντικός αριθμός δύναται να λαμβάνει την τιμή κάθε ακέραιου θετικού αριθμού: 1, 2, 3, . .

Όλα τα τροχιακά που έχουν την ίδια τιμή του n ανήκουν στην ίδια στιβάδα.

Οι κύριες στιβάδες χαρακτηρίζονται μερικές φορές και με κεφαλαία γράμματα του λατινικού αλφαβήτου, ως εξής:

Γράμμα	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	...
<i>n</i>	1	2	3	4	

Ο κύριος κβαντικός αριθμός καθορίζει επίσης και το μέγεθος ενός τροχιακού.

Όσο μεγαλύτερη η τιμή του n , τόσο ογκωδέστερο είναι το αντίστοιχο ατομικό τροχιακό.

Κβαντικός αριθμός της γωνιακής στροφορμής, l
Αυτός ο κβαντικός αριθμός, γνωστός και ως **δευτερεύων ή αζιμουθιακός**, καθορίζει το σχήμα και τον αριθμό των υποστιβάδων κάθε κύριας στιβάδας.

Μπορεί να λαμβάνει τις τιμές $0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$, δηλαδή συνολικά n τιμές.

Για κάθε τιμή του n θα υπάρχουν n διαφορετικές τιμές του l , ή n είδη υποστιβάδων.

Όλα τα τροχιακά με την ίδια τιμή του n και του l ανήκουν στην ίδια στιβάδα και υποστιβάδα.

Οι υποστιβάδες χαρακτηρίζονται συχνά και με μικρά γράμματα του λατινικού αλφαβήτου, ως εξής:

l	0	1	2	3	...
Γράμμα	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	

(sharp) (principal) (diffuse) (Fundamental)

Ο συμβολισμός μιας υποστιβάδας που ανήκει σε μια κύρια στιβάδα γίνεται με την αναγραφή του κύριου κβαντικού της στιβάδας ακολουθούμενου από το γράμμα που αντιστοιχεί στην υποστιβάδα. Παράδειγμα, $2p$ συμβολίζει μια υποστιβάδα με κβαντικούς αριθμούς $n = 2$ και $l = 1$

Μαγνητικός κβαντικός αριθμός, m_l

Αυτός ο κβαντικός αριθμός χαρακτηρίζει τροχιακά με δεδομένους αριθμούς n και l — δηλαδή, δεδομένης ενέργειας και σχήματος τα οποία έχουν διαφορετικούς προσανατολισμούς στο χώρο.

Οι τιμές που λαμβάνει εξαρτώνται από την τιμή του δευτερεύοντος κβαντικού αριθμού l και οι επιτρεπόμενες τιμές του είναι όλες οι ακέραιες τιμές από $-l$ έως 0 έως $+l$, δηλαδή συνολικά $(2l + 1)$ τιμές.

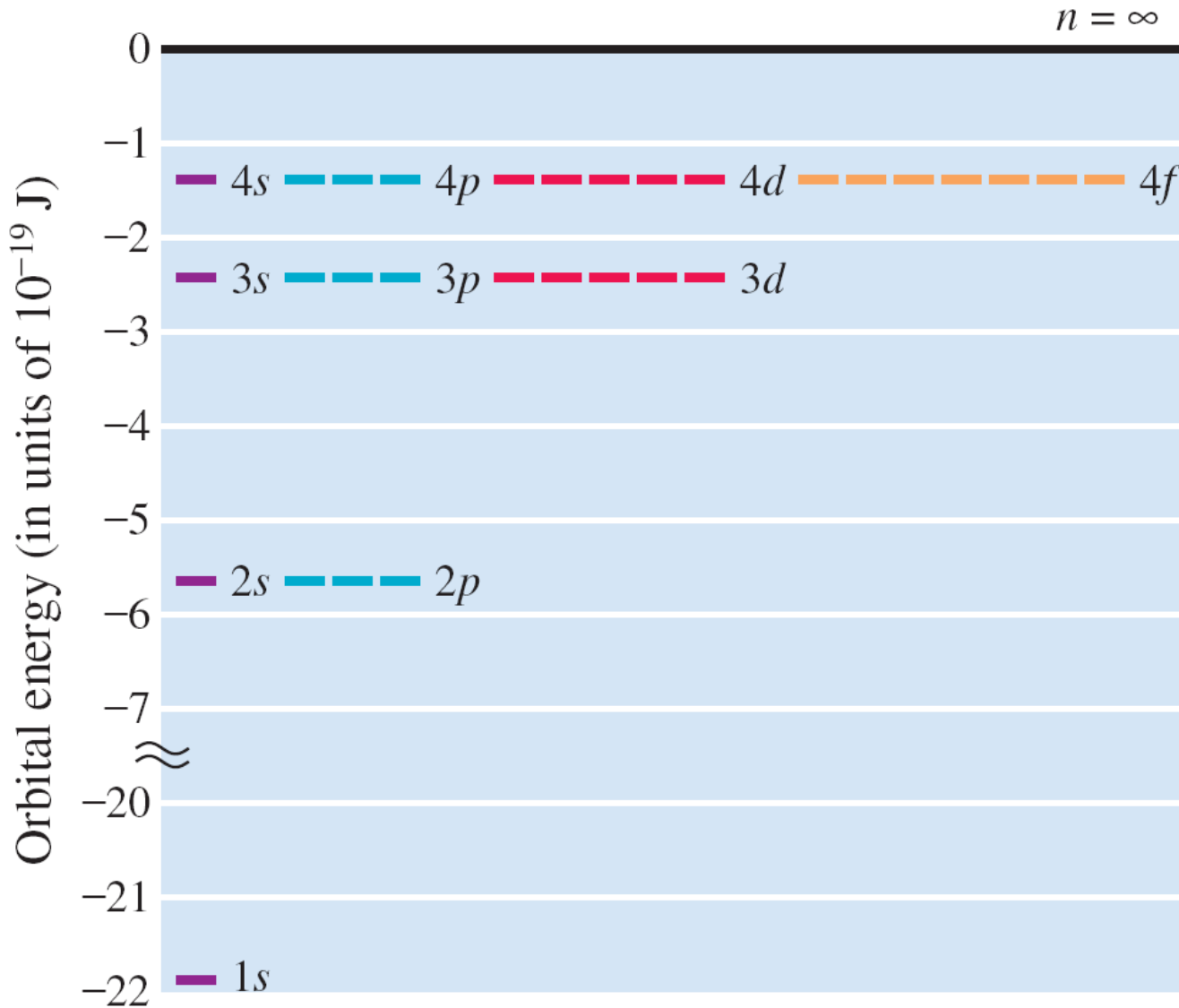
Κάθε τιμή του l παριστά ένα διαφορετικό τροχιακό, άρα θα υπάρχουν $(2l + 1)$ τροχιακά.

TABLE 7.1

Permissible Values of Quantum Numbers for Atomic Orbitals

n	l	m_l^*	Subshell Notation	Number of Orbitals in the Subshell
1	0	0	1s	1
2	0	0	2s	1
2	1	-1, 0, +1	2p	3
3	0	0	3s	1
3	1	-1, 0, +1	3p	3
3	2	-2, -1, 0, +1, +2	3d	5
4	0	0	4s	1
4	1	-1, 0, +1	4p	3
4	2	-2, -1, 0, +1, +2	4d	5
4	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	4f	7

*Any one of the m_l quantum numbers may be associated with the n and l quantum numbers on the same line.

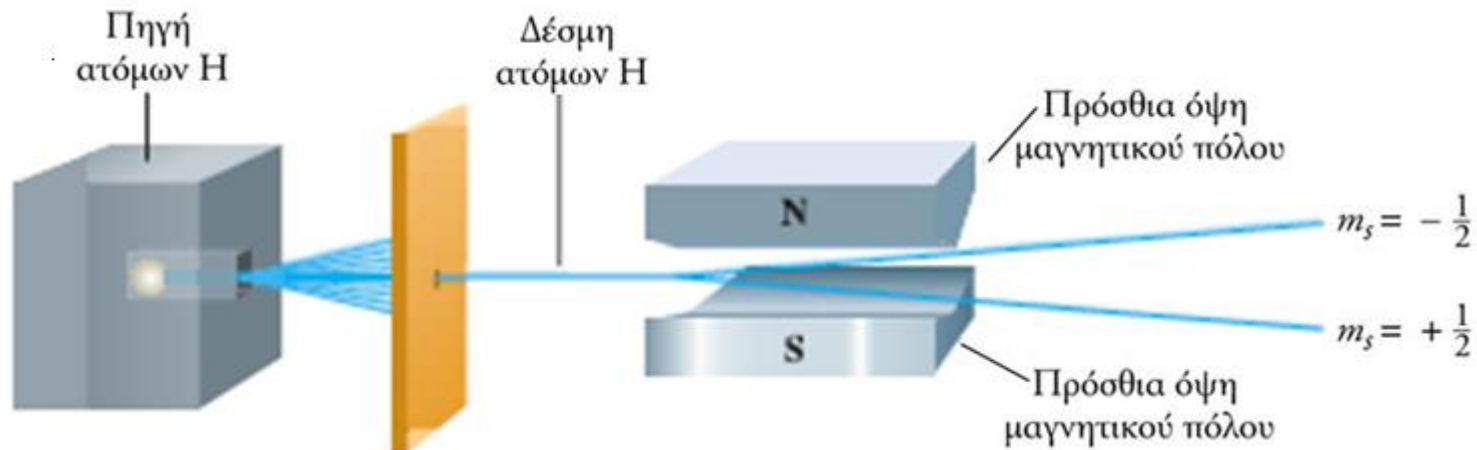


ΣΧΕΤΙΚΕΣ
ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ
ΣΤΙΒΑΔΩΝ ΚΑΙ
ΥΠΟΣΤΙΒΑΔΩΝ
ΓΙΑ ΤΟ ΑΤΟΜΟ ΤΟΥ
ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.

Ο ΑΡΙΘΜΟΣ ΤΩΝ
ΔΙΑΚΕΚΟΜΜΕΝΩΝ
ΓΡΑΜΜΩΝ
ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΙ ΣΤΟΝ
ΑΡΙΘΜΟ ΤΩΝ
ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ ΚΑΘΕ
ΥΠΟΣΤΙΒΑΔΑΣ.

Κβαντικός αριθμός του Spin, m_s

Πείραμα των Otto Stern και Walther Gerlach για την ανακάλυψη του spin του ηλεκτρονίου



Η δέσμη των ατόμων υδρογόνου είναι χωρισμένη σε δύο επειδή το ηλεκτρόνιο σε κάθε άτομο συμπεριφέρεται σαν ένας μικρός μαγνήτης με μόνο δύο πιθανές κατευθύνσεις.

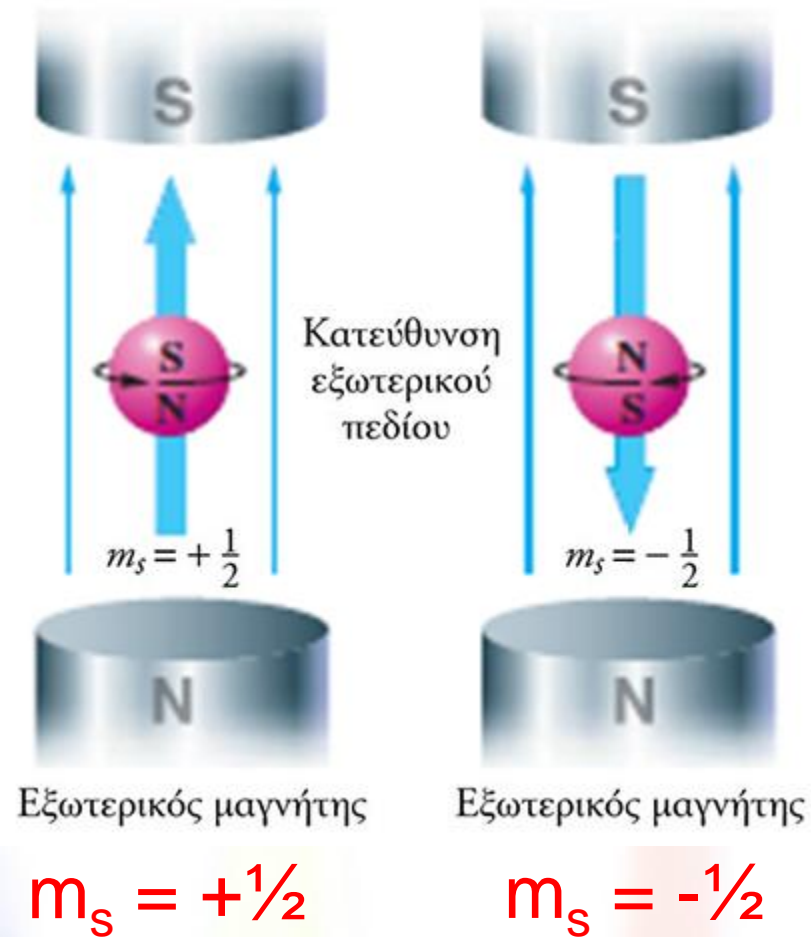
Στην πραγματικότητα, το ηλεκτρόνιο λειτουργεί σαν να ήταν μια μπάλα περιστρεφόμενου φορτίου, το οποίο ως κινούμενο ηλεκτρικό φορτίο, δημιουργεί ένα μαγνητικό πεδίο.

Κβαντικός αριθμός του Spin, m_s

Αυτός ο κβαντικός αριθμός χαρακτηρίζει τους δύο δυνατούς προσανατολισμούς που μπορεί να έχει ο άξονας περιστροφής του ηλεκτρονίου ως προς ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

Μπορεί να λαμβάνει μόνο δύο τιμές:

$$+1/2 (\uparrow) \quad \text{ή} \quad -1/2 (\downarrow)$$



n	Σύμβολο	l	Σύμβολο	m_l	m_s	Μέγιστος Αριθμός e^-	Συμβολισμός
1	K	0	s	0	$\pm 1/2$	2	$1s^1$ και $1s^2$
2	L	0	s	0	$\pm 1/2$	2	$2s^1$ και $2s^2$
		1	p	-1,0,1	$\pm 1/2$	6	$2p^1, 2p^2, \dots 2p^6$
3	M	0	S	0	$\pm 1/2$	2	$3s^1$ και $3s^2$
		1	p	-1,0,1	$\pm 1/2$	6	$3p^1, 3p^2, \dots 3p^6$
		2	d	-2,-1,0,1,2	$\pm 1/2$	10	$3d^1, 3d^2, \dots 3d^{10}$
4	N	0	s	0	$\pm 1/2$	2	$4s^1$ και $4s^2$
		1	p	-1,0,1	$\pm 1/2$	6	$4p^1, 4p^2, \dots 4p^6$
		2	d	-2,-1,0,1,2	$\pm 1/2$	10	$4d^1, 4d^2, \dots 4d^{10}$
		3	f	-3,-2,-1,0,1,2,3	$\pm 1/2$	14	$4f^1, 4f^2, \dots 4f^{14}$
.		
n		$0, \dots, (n-1)$		$-(n-1), \dots, 0, \dots, (n-1)$	$\pm 1/2$	$2n^2$	



Ποιοι από τους παρακάτω συνδυασμούς κβαντικών αριθμών είναι επιτρεπτοί;

(α) $n = 4, l = 4, m_l = 0, m_s = 1/2$

(β) $n = 3, l = 2, m_l = 1, m_s = -1/2$

(γ) $n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = 3/2$

(δ) $n = 5, l = 3, m_l = -3, m_s = 1/2$

(α) Μη επιτρεπτός. Όταν $n = 4$, η μέγιστη επιτρεπτή τιμή του l είναι 3.

(β) Επιτρεπτός.

(γ) Μη επιτρεπτός; m_s μπορεί να είναι $+1/2$ ή $-1/2$.

(δ) Επιτρεπτός.



Ποιοι από τους παρακάτω συνδυασμούς κβαντικών αριθμών είναι επιτρεπτοί;

(α) $n = 1, l = 1, m_l = 0, m_s = 1/2$

(β) $n = 3, l = 1, m_l = -3, m_s = -1/2$

(γ) $n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = 1/2$

(α) Μη επιτρεπτός. Όταν $n = 1$, η μέγιστη επιτρεπτή τιμή του l είναι 0.

(β) Μη επιτρεπτός. Όταν $l=1$ οι δυνατές τιμές του m_l είναι -1, 0 και +1.

(γ) Επιτρεπτός.



Ποιοι από τους παρακάτω συνδυασμούς κβαντικών αριθμών είναι επιτρεπτοί;

(α) $n = 0, l = 1, m_l = 0, m_s = 1/2$

(β) $n = 2, l = 3, m_l = 0, m_s = 1/2$

(γ) $n = 3, l = 2, m_l = 3, m_s = 1/2$

(δ) $n = 3, l = 2, m_l = 2, m_s = 0$

(α) Μη επιτρεπτός. Ο n δεν επιτρέπεται να έχει την τιμή 0.

(β) Μη επιτρεπτός. Όταν $n = 2$, η μέγιστη επιτρεπτή τιμή του l είναι 1.

(γ) Μη επιτρεπτός. Όταν $l = 2$, $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$

(δ) Μη επιτρεπτός; Ο m_s μπορεί να είναι $+1/2$ ή $-1/2$.

Σχήματα των Ατομικών Τροχιακών

Το s τροχιακό είναι σφαιρικό.

Το p τροχιακό έχει δυο λοβούς κατά μήκος μιας ευθείας γραμμής η οποία διέρχεται από τον πυρήνα.

Οι δύο λοβοί βρίσκονται εκατέρωθεν του πυρήνα.

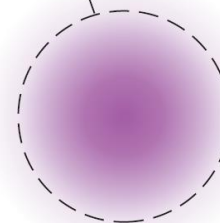
Το d τροχιακό είναι πιο πολύπλοκο και φαίνεται στις επόμενες εικόνες.

Σχήματα ατομικών τροχιακών

Το τροχιακό s είναι σφαιρικό.

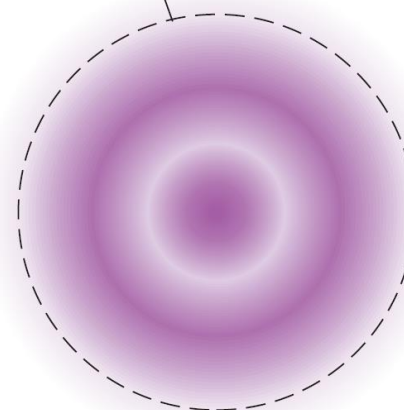
Η όψη της εγκάρσιας τομής ενός $1s$ και ενός $2s$ τροχιακού τονίζει τη διαφορά στα μεγέθη των δύο τροχιακών.

99% contour



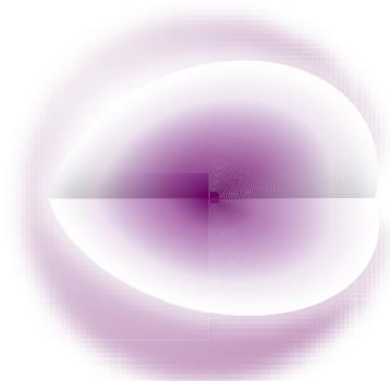
$1s$ orbital

99% contour

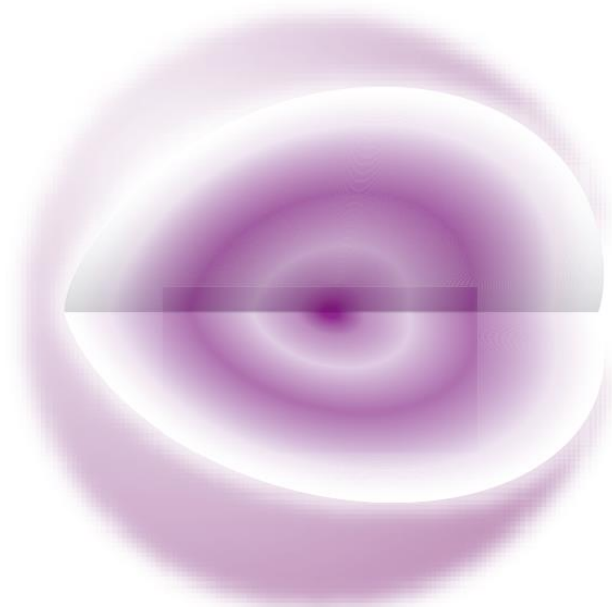


$2s$ orbital

Τα διαγράμματα τομής των 1s και 2s τροχιακών δίδουν μια καλύτερη αίσθηση της δομής τους σε τρεις διαστάσεις.

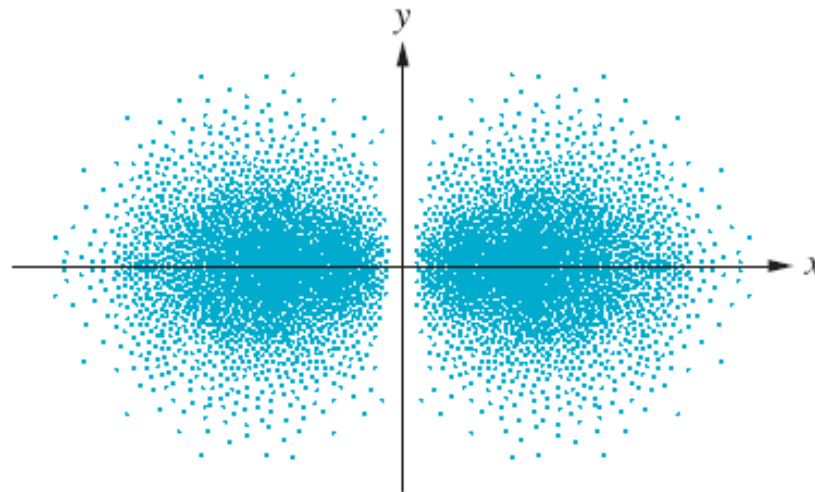


1s orbital

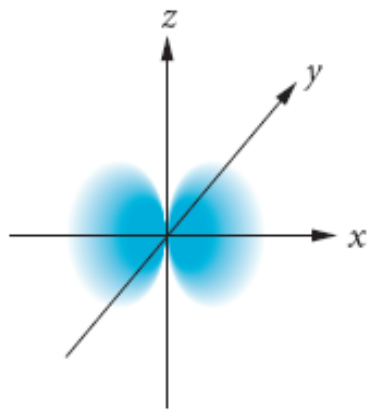


2s orbital

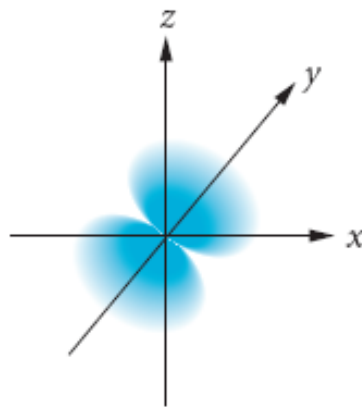
Σχήμα των τριών p τροχιακών.



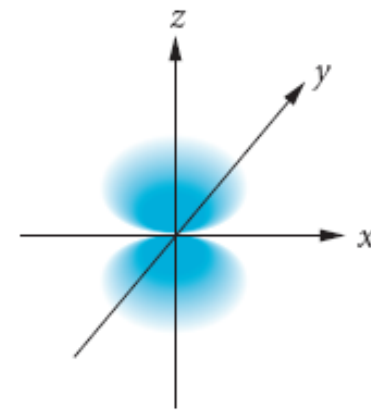
A



$2p_x$ orbital

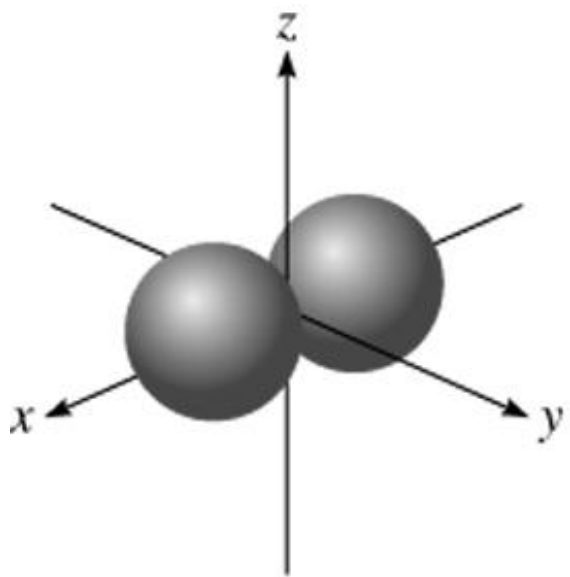


$2p_y$ orbital



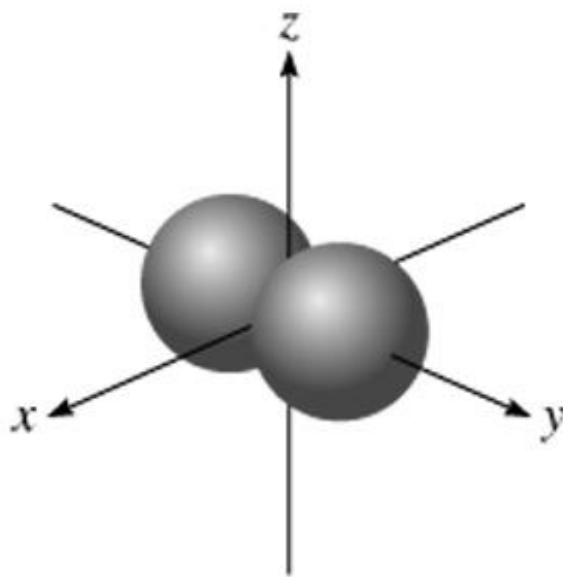
$2p_z$ orbital

B



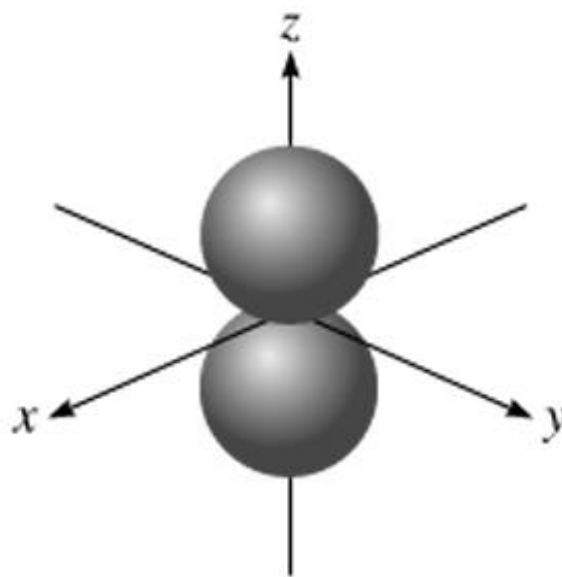
$2p_x$

$m_l = -1$



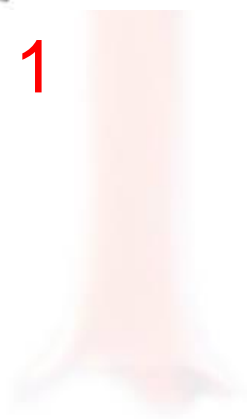
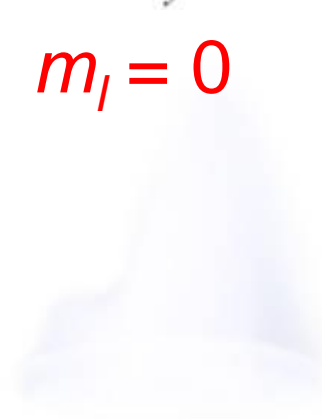
$2p_y$

$m_l = 0$

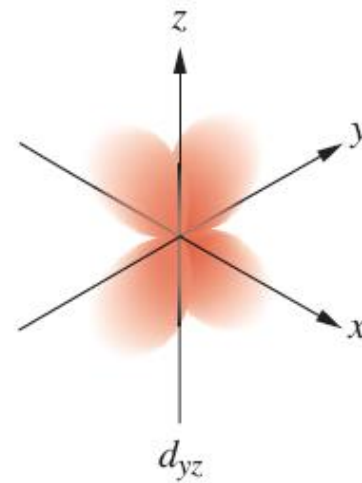
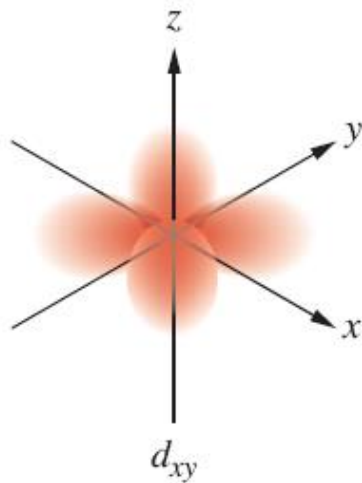
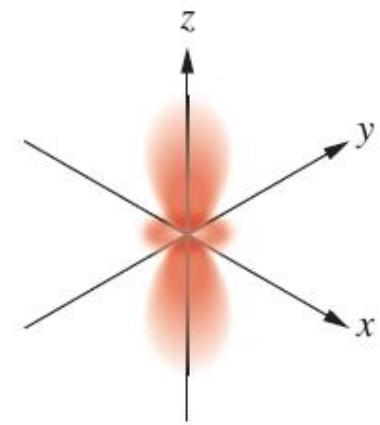
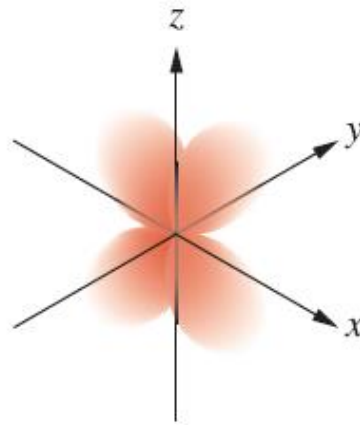
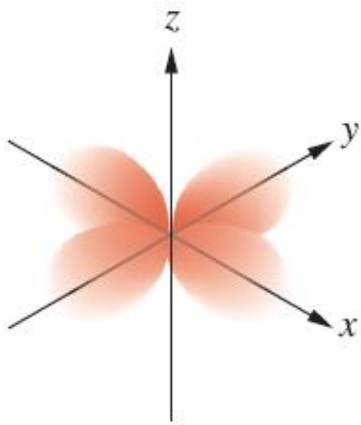


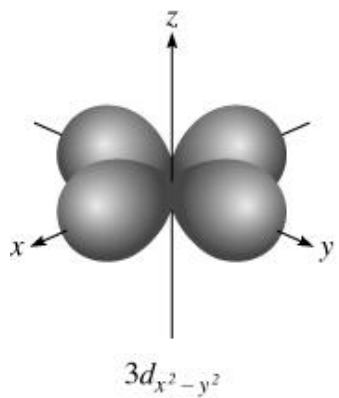
$2p_z$

$m_l = 1$

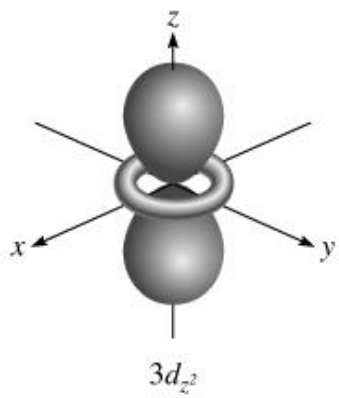


Σχήμα των πέντε d τροχιακών

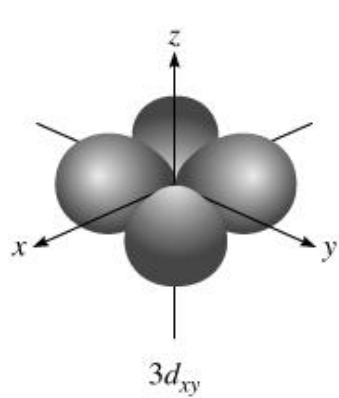




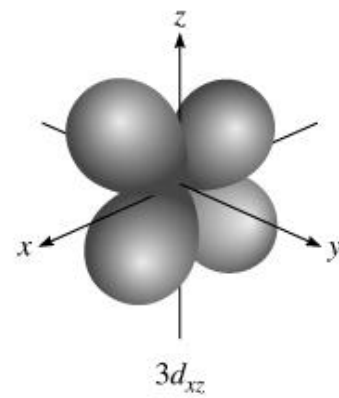
$$m_l = -2$$



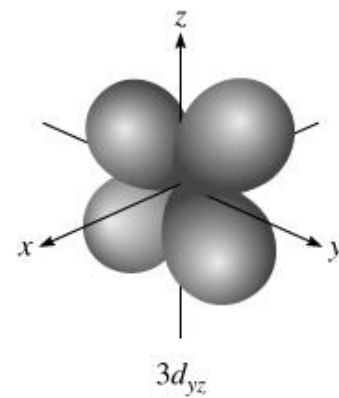
$$m_l = -1$$



$$m_l = 0$$



$$m_l = 1$$



$$m_l = 2$$

