

8.2 Αρχή Δόμησης και ο περιοδικός πίνακας

53

Μας ενδιαφέρει η ηλεκτρονική δομή που συνδέεται με την χαμηλότερη στάθμη ενέργειας ενός ατόμου και η οποία ονομάζεται θεμελιώδης κατάσταση.

Με αυτήν σχετίζονται κυρίως οι χημικές ιδιότητες ενός ατόμου.

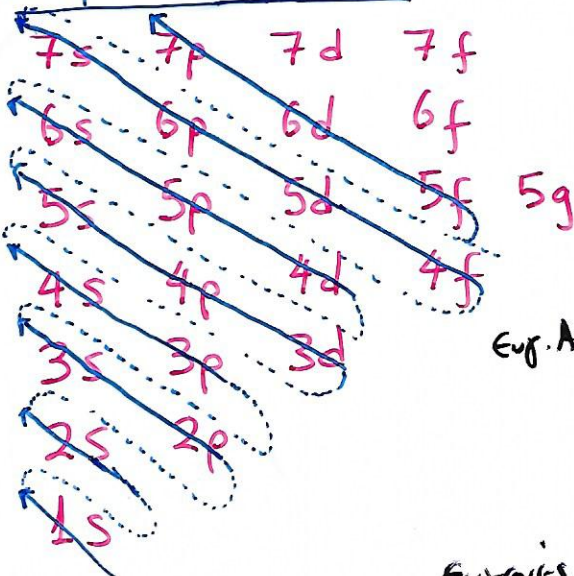
Όλες οι άλλες ηλεκτρονικές δομές (πέραν της θεμελιώδους) αντιστοιχούν σε διεγερμένες καταστάσεις του ατόμου (δηλ. υψηλότερης ενέργειας).

Οι διάφοροι υποφλοιοί συμπληρώνονται διαδοχικά με ηλεκτρόνια με μία ορισμένη σειρά η οποία κατά κανόνα προκύπτει από μια αρχή δόμησης (aufbau principle).

Σειρά δόμησης που, κατά βάση, ακολουθεί τον κανόνα της αντισυνομιμής ενέργειας των υποφλοιών. (ανάστροφη του n+l)

→ Επίσης για τη δομή παίζει ρόλο και η αναπληρωμένη ενέργεια των ατόμων η οποία εξαρτάται και από τις ενέργειες αλληλεπίδρασης των διαφόρων υποφλοιών μεταξύ τους.

Μνημονικός κανόνας



Σειρά δόμησης

	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p...
Μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων	2	2	6	2	6	2	10	6	2	10	6...

Παράδειγματα

Ευρ. Αέριο	Z	Element	Configuration
	1	H	1s ¹
	2	He	1s ² ή [He]
	3	Li	1s ² 2s ¹ ή [He] 2s ¹
	4	Be	1s ² 2s ² ή [He] 2s ²
	5	B	1s ² 2s ² 2p ¹
	6	C	1s ² 2s ² 2p ² ή [He] 2s ² 2p ²
	7	N	1s ² 2s ² 2p ³
	10	Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶ ή [Ne]
Ευρ. Αέριο (E.A.)	11	Na	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹ ή [Ne] 3s ¹

Συνέχεια με παραδείγματα δομών

	Z=12	Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	ή $[Ne] 3s^2$	(σύγκριση με Be, Z=4)
	Z=13	Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	ή $[Ne] 3s^2 3p^1$	(σύγκριση με B, Z=5)
	Z=17	Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	ή $[Ne] 3s^2 3p^5$	(σύγκριση με F, Z=9)
(E.A.)	Z=18	Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	ή $[Ar]$	(σύγκριση με Ne, Z=10)
	Z=19	K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	ή $[Ar] 4s^1$	(σύγκριση με Na, Z=11)
	Z=20	Ca	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	ή $[Ar] 4s^2$	(σύγκριση με Mg, Z=12)
Εξ.1	Z=21	Sc	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$	ή $[Ar] 3d^1 4s^2$	οχι $[Ar] 4s^2 3d^1$
	Z=22	Ti	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$	ή $[Ar] 3d^2 4s^2$	
Εξ.2	Z=23	V	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$	ή $[Ar] 3d^3 4s^2$	
	Z=24	Cr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	ή $[Ar] 3d^5 4s^1$	οχι $[Ar] 3d^4 4s^2$
	Z=25	Mn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$	ή $[Ar] 3d^5 4s^2$	
Εξ.3	Z=28	Ni	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$	ή $[Ar] 3d^8 4s^2$	
	Z=29	Cu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$	ή $[Ar] 3d^{10} 4s^1$	οχι $[Ar] 3d^9 4s^2$
	Z=30	Zn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$	ή $[Ar] 3d^{10} 4s^2$	
	Z=31	Ga	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$	ή $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^1$	(σύγκριση με Al)
(E.A.)	Z=35	Br	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$	ή $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^5$	(σύγκριση με Cl)
	Z=36	Kr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$	ή $[Kr]$	(σύγκριση με Ar)
	Z=37	Rb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$	ή $[Kr] 5s^1$	(σύγκριση με K)

→ Τα ευγενή αέρια (He, Ne, Ar, Kr, ...) έχουν σχετική χημική αδράνεια και όλα έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό στη δομή το $ns^2 np^6$ στα εξωτερικά τροχιακά: Κορμός ευγενούς αερίου

Εξ.1 → Όταν αρχίσει να συμπληρώνεται το τροχιακό 3d (Z=21, Sc), το ήδη συμπληρωμένο τροχιακό 4s^2 απουαί με μεγαλύτερη ενέργεια και γίνεται από εξωτερικό.

Εξ.2 και Εξ.3 → Το τροχιακό d "προτιμά" είτε να είναι ημισυμπληρωμένο (δηλ. d^5 και όχι d^4) είτε πλήρως συμπληρωμένο (d^10 και όχι d^9) (Δες Cr, Z=24) (Δες Cu, Z=29)

→ Κορμός ψευδοευγενούς αερίου: Είναι ο κορμός ευγενούς αερίου και επιπλέον τα ηλεκτρόνια ενός πλήρως συμπληρωμένου υποφλοιού d (δηλ. d^10)
 Π.χ. Ga, Z=31 $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^1$ → Αυτά τα τρία ηλεκτρόνια εμπλέκονται κυρίως σε χημικές αντιδράσεις.

Προσοχή: Όσον αφορά στα στοιχεία του τομέα d και του τομέα f (δες εξάσκηση 1)

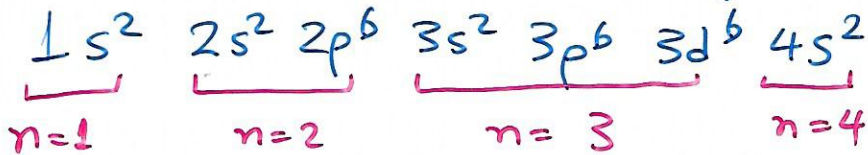
Η ηλεκτρονική δομή γράφεται σωστά όταν χρησιμοποιείται η σειρά του αυξανόμενου κύριου υφαντικού αριθμού n (διαφάνεια 54)

Π.χ. για τον Fe με $Z=6$

Σύμφωνα με την αρχή δομής: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6 \leftarrow$ ΛΑΘΟΣ

Πρέπει πρώτα να γραφτούν όλα τα φοχιακά ενός κύριου υφαντικού αριθμού n και μετά εκείνα του αμέσως επόμενου

Άρα η σωστή ηλεκτρονική δομή για τον Fe είναι:



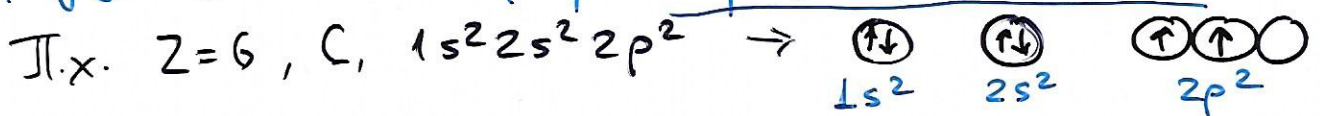
Έτσι όταν δημιουργείται το ιόν Fe^{2+} τα δύο εξωτερικά ηλεκτρόνια που θα φύγουν είναι εκείνα στο 4s και το ιόν Fe^{2+} έχει ηλεκτρονική δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

Αν παίρναμε την λάθος ηλεκτρονική δομή για το Fe τότε θα παίρναμε για τον Fe^{2+} τη δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$

που είναι ΛΑΘΟΣ επίσης. \rightarrow Λανθασμένα συμπέρασματα για τις χημικές αντιδράσεις που εμπλέκονται ο Fe.

8.4 Διαγράμματα φοχιακών των ατόμων - Κανόνας του Hund

Κανόνας του Hund: Η χαμηλότερη ενεργειακή διάταξη (1927) ενός υποφλοιού είναι εκείνη με τον μεγαλύτερο δυνατό αριθμό παράλληλων spin



Κανόνες του Hund (συνέχεια)

Για τον C (Z=6) το διάγραμμα $1s^2 2s^2 2p^2$ είναι ΛΑΘΟΣ.

Δεν παραβιάζει την αναφορτική αρχή του Pauli. Αλλά σύμφωνα με τον Hund, τα ηλεκτρόνια πρέπει, αν μπορούν, να έχουν τα spin τους μαζί το δυνατόν παράλληλα.

Αν ^{είναι} περιοριστών στο ίδιο τροχιακό ("κουτάκι") του υποφλοιού θα τα έχουν αναγκαστικά αντιπαράλληλα (λόγω Pauli).

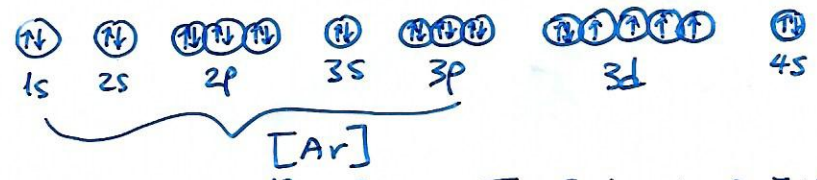
Τα αζευγάρωτα ηλεκτρόνια μέσα σε ένα τροχιακό → μονήρη ή αυθόνητα

Παραμαγνητική ουσία : Έχει άτομα με αυθόνητα ηλεκτρόνια
Έλκεται ασθενώς από ένα μαγνητικό πεδίο

Διαμαγνητική ουσία : Έχει άτομα με όλα τα ηλεκτρόνια συσζευγμένα
Δεν έλκεται από ένα μαγνητικό πεδίο ή και απωθείται ελαφρά

Παραδείγματα

		Ηλεκτρονιακή δομή	Διάγραμμα τροχιακών	Αυθόνητα e ⁻	
N	Z=7	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^3$	3	Παραμαγνητικό
O	Z=8	$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	Παραμαγνητικό
F	Z=9	$1s^2 2s^2 2p^5$	$1s^2 2s^2 2p^5$	1	Παραμαγνητικό
Ne	Z=10	$1s^2 2s^2 2p^6$	$1s^2 2s^2 2p^6$	0	Διαμαγνητικό
Fe	Z=26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$	4	Παραμαγνητικό

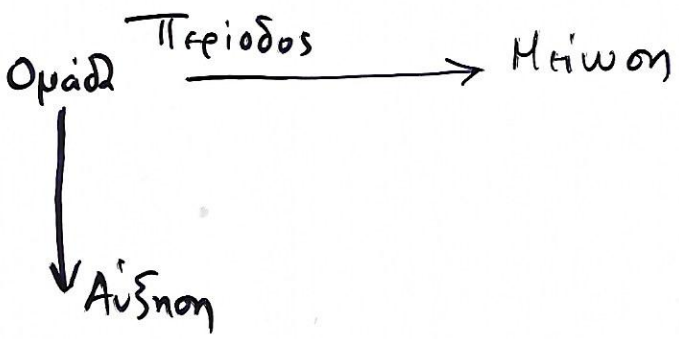


Zn Z=30 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ → Το διάγραμμα τροχιακών του είναι [Ar] $3d^{10} 4s^2$

0 αυθόνητα ηλεκτρόνια → Διαμαγνητικό

8.7 Περιοδικότητα στα στοιχεία των κυρίων ομάδων του
περιοδικού πίνακα

Μεταλλικός χαρακτήρας

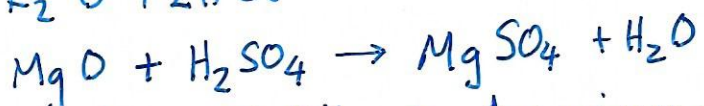


Η βασική ή όξινη συμπεριφορά των οξειδίων των στοιχείων αποτελεί μεγάλο δείκτη του μεταλλικού ή αμέταλλου χαρακτήρα τους.

Βασικό οξείδιο είναι ένα οξείδιο που αντιδρά με οξεία

Τα οξείδια των μετάλλων είναι κυρίως βασικά

Π.χ. K_2O ή MgO



Αλλά $K_2O + NaOH \rightarrow$ Δεν υπάρχει αντίδραση

Όξινο οξείδιο είναι ένα οξείδιο που αντιδρά με βάσεις

Όξινά είναι τα περισσότερα οξείδια των αμέταλλων καθώς και μερικών μεταλλοειδών

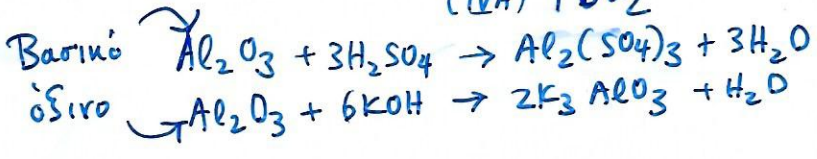
Π.χ. NO, SO_2, As_2O_3
 ↓
 Μεταλλοειδής



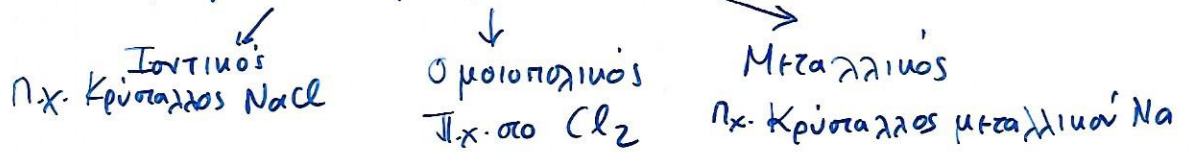
Επιαμφότεριζον οξείδιο: Άλλοτε έχει όξινες ιδιότητες δηλ. αντιδρά με βάσεις και άλλοτε βασική δηλ. αντιδρά με οξεία

Είναι τα οξείδια κλινοίων μετάλλων ή μεταλλοειδών

(IIIΑ) Al_2O_3 ↓
 (IVΑ) PbO_2 ↓
 TeO_2
 Sb_2O_3



Χημικός δεσμός: Μια ισχυρή ελκυστική δύναμη που ασκείται ανάμεσα σε ορισμένα άτομα μιας ουσίας



Τι καθορίζει τον τύπο του δεσμού σε μία ουσία;

Πως περιγράφουμε τον δεσμό στις διάφορες ουσίες;

Ιοντικοί δεσμοί

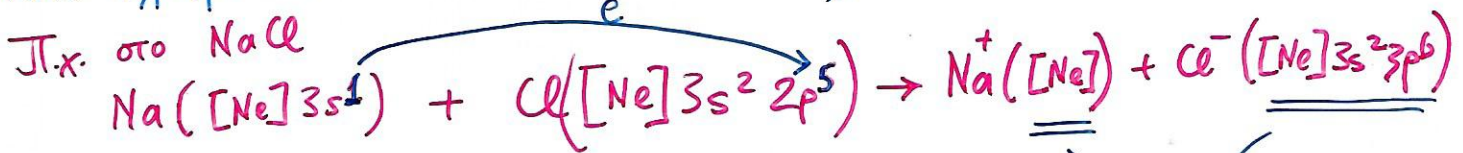
9.1 Περιγραφή ιοντικών δεσμών

Προσπάθεια εξήγησης ιδιοτήτων των αλάτων τα οποία όταν τήκονται (π.χ. κρύσταλλοι NaCl στους 801°C) ή όταν διαλύονται στο νερό άχουν τον ηλεκτρισμό → παρήξη θετικών και αρνητικών ιόντων που μεταξύ τους υφίσταται ηλεκτροστατική έλξη

Πως σχηματίζεται ο ιοντικός δεσμός;

- Ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τον φλοιό σθένος του ενός ατόμου στον φλοιό σθένος του άλλου ατόμου
- Δημιουργία κατιόντος - ανιόντος → Ηλεκτροστατική έλξη

Γιατί σχηματίζεται ο ιοντικός δεσμός;



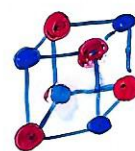
τα δύο έχουν δομή ευγενούς αερίου δηλ. σταθερή.
Δημιουργία ιόντων που και τα δύο έχουν δομή ευγενούς αερίου

Στη συνέχεια, ένα κατιόν ή ανιόν έλκει άλλα αντίθετων φορτίου

1 ιόν Na⁺ έλκει γύρω του 6 ιόντα Cl⁻ και αντίστροφα

Δημιουργία ιοντικού κρυστάλλου

- : Na⁺
- : Cl⁻



Κυβική επαναλαμβανόμενη κυψελίδα στον κρύσταλλο.

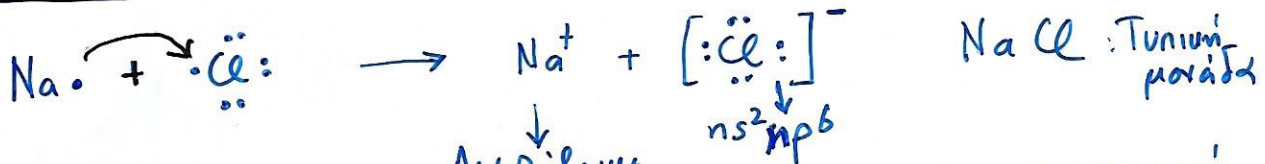
Σύμβολα Lewis με Ηλεκτρόνια-Κουκκίδες

(60)

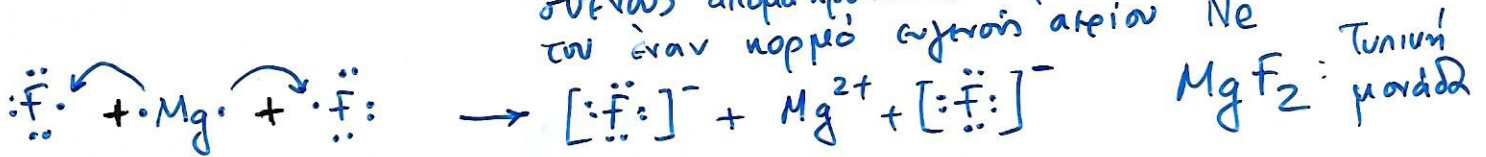
Σύμβολο με το οποίο τα ηλεκτρόνια του φλοιού-σθένος ενός ατόμου ή ιόντος παριστάνονται υπό μορφή κουκκίδων γύρω από το γραμματοσύμβολο του στοιχείου

Περίοδος	I A ns ¹	II A ns ²	III A ns ² np ¹	IV A ns ² np ²	V A ns ² np ³	VI A ns ² np ⁴	VII A ns ² np ⁵	VIII A ns ² np ⁶
2η	Li •	• Be •	• B •	• C •	• N •	• O •	• F •	• Ne •
3η	Na •	• Mg •	• Al •	• Si •	• P •	• S •	• Cl •	• Ar •

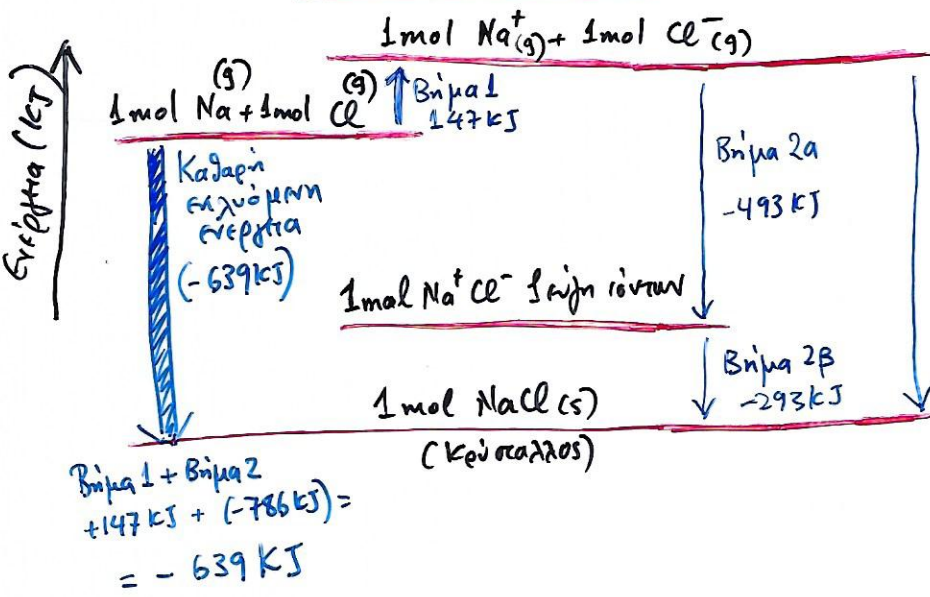
Παράδειγμα: Χρήση συμβόλων για να παρασχεθεί ο σχηματισμός ιοντικού δεσμού



Δηλαδή, δίνουμε κουκκίδες. Το μοναδικό ηλεκτρόνιο του φλοιού σθένος απομακρύνθηκε αφήνοντας πίσω τον έναν κορμό αερίων αερίων Ne



Ενέργεια Ιοντιών Δεσμών



Βήμα 2
-786 kJ
(Ενέργεια πλέγματος)

↓
Η ενέργεια που απαιτείται για τον πλήρη διαχωρισμό ενός mole μιας στερεάς ιοντικής ένωσης στα ιόντα της σε αέρια φάση
π.χ. $\text{NaCl}(s) \rightarrow \text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g)$

↓
Το πρόσημο (-) εκφράζει το γεγονός ότι η δημιουργία του ιοντικού δεσμού είναι προτιμώμενη ενεργειακά αφού ιοντικός δεσμός οδηγεί σε καθαρή ελάττωση της ενέργειας → ο σχηματιζόμενος δεσμός είναι σταθερός και για να σπάσει πρέπει να του δώσουμε ενέργεια.