

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΗ Νο 11 (22/11/2013)

Μελέτη: Η ακτίνα των διαφόρων ατόμων στη βασική τους κατάσταση είναι \bar{r} φορές μεγαλύτερη από την ακτίνα του Bohr, $a_B = \hbar^2 / m_e e^2 = 0,529 \text{ \AA}$, όπου το \bar{r} κυμαίνεται μεταξύ περίπου 1 έως περίπου 5. Η μέση τιμή του \bar{r} για όλα τα άτομα είναι γύρω στο 2,6. Το \bar{r} γενικά αυξάνεται καθώς κατεβαίνει κανείς κάθε στήλη του περιοδικού πίνακα, ενώ έχει πριονωτή δομή κατά μήκος των γραμμών του περιοδικού πίνακα με τοπικά μέγιστα στα αλκάλια και τοπικά ελάχιστα στα ευγενή αέρια. (Βλ. το Σχ. 9.1).

Το **πρώτο έργο ιονισμού** του κάθε ατόμου είναι της μορφής

$$I = \bar{I}(e^2 / 2a_B) = 13,6\bar{I} \text{ eV}, \quad (1)$$

όπου το \bar{I} είναι μεταξύ περίπου 0,3 και περίπου 2 με τοπικά μέγιστα στα ευγενή αέρια και τοπικά ελάχιστα στα αλκάλια. (Βλ. το Σχ. 9.2).

Θεωρήστε δύο σωμάτια, το ένα με μάζα m_1 και ηλεκτρικό φορτίο Ze και το άλλο με μάζα m_2 και ηλεκτρικό φορτίο $-e$. Η ολική ενέργεια της *βασικής* δέσμιας κατάστασης των δύο σωματίων είναι:

$$E_{\text{ολ}} = -(\hbar^2 / 2m_r \tilde{a}_B^2) = -(Ze^2 / 2\tilde{a}_B) = -(Z^2 e^4 m_r / 2\hbar^2) = -13,6(Z^2 m_r / m_e) \text{ eV} \quad (2)$$

όπου το $m_r \equiv m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ είναι η ανηγμένη μάζα και το $\tilde{a}_B = \hbar^2 / m_r Z e^2$ είναι μια **μειωμένη** ακτίνα κατά ένα παράγοντα $m_e / m_r Z$ σχετικά με την ακτίνα του Bohr $a_B = \hbar^2 / m_e e^2$.

Ένα ηλεκτρόνιο που κινείται στο *σφαιρικά συμμετρικό* ηλεκτροστατικό δυναμικό του πυρήνα και των άλλων ηλεκτρονίων (όταν υπάρχουν) έχει ιδιοκαταστάσεις (δηλαδή ατομικά τροχιακά) της μορφής:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n_r, l}(r) \Psi_{l, m}(\theta, \phi) \quad (3)$$

όπου ο δείκτης n_r δίνει τον αριθμό των μηδενισμών της συνάρτησης $R_{n_r, l}(r)$ και επομένως παίρνει τιμές 0, 1, 2, 3, ..., η συνάρτηση $R_{n_r, l}(r)$ εξαρτάται από το ποιο είναι το *σφαιρικά συμμετρικό* ηλεκτροστατικό δυναμικό στο οποίο υπόκειται το ηλεκτρόνιο, ενώ η συνάρτηση $\Psi_{l, m}(\theta, \phi)$ **δεν** εξαρτάται από το δυναμικό αυτό και κατά συνέπεια είναι η ίδια για μια απειρία δυναμικών μεταξύ των οποίων και ένα που ανάγει την εξίσωση του Schroedinger στην εξίσωση του Laplace (βλ. (9.4)). Η τελευταία έχει λύσεις της μορφής $r^l \Psi_{l, m}(\theta, \phi)$ που σε καρτεσιανές συντεταγμένες είναι άθροισμα μονωνύμων του ίδιου βαθμού l , όπου το l μπορεί να πάρει τις τιμές 0, 1, 2, 3, Για $l=0$ το $\Psi_{l, m}(\theta, \phi)$ είναι προφανώς μια σταθερά και οι αντίστοιχες

ιδιοσυναρτήσεις (δηλαδή τα αντίστοιχα ατομικά τροχιακά) είναι γνωστές ως τύπου s. Για $l=1$ έχουμε τρεις διαφορετικές ανεξάρτητες λύσεις της εξίσωσης του Laplace, τις x , y , z οι οποίες αντιστοιχούν στις εξής $\Psi_{l,m}(\theta,\phi)$: $x/r \propto \sin\theta \cos\phi$, $y/r \propto \sin\theta \sin\phi$, $z/r \propto \cos\theta$ που είναι γνωστές ως p_x , p_y , p_z αντίστοιχα. Για $l=2$ έχουμε πέντε ανεξάρτητες διαφορετικές λύσεις της εξίσωσης του Laplace, τις xy , yz , zx , $x^2 - y^2$, $y^2 - z^2$ που αντιστοιχούν στις πέντε $\Psi_{l,m}(\theta,\phi)$ των τύπων (9.6α) έως (9.6ε) και είναι γνωστές ως τροχιακά d_{xy} , κλπ. Για $l=3$ έχουμε επτά ανεξάρτητα διαφορετικά τροχιακά που τα συμβολίζουμε με το γράμμα f και αντίστοιχους δείκτες που καθορίζουν για ποιο από τα επτά τροχιακά f μιλάμε. Κ.ο.κ. Οι ενεργειακές στάθμες που αντιστοιχούν στις λύσεις $\psi(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r)\Psi_{l,m}(\theta,\phi)$ ειδικά για το άτομο του υδρογόνου εξαρτώνται μόνο από το δείκτη n, όπου $n = n_r + l + 1$ είναι ο λεγόμενος κύριος κβαντικός αριθμός που παίρνει τις τιμές 1, 2, 3, 4, 5, ... :

$$\varepsilon_n = -(e^2 / 2a_B n^2) = -13,6 / n^2 \text{ eV} \quad (4)$$

Ο τύπος (4) ισχύει μόνο για το άτομο του υδρογόνου ή για ιόντα που έχουν ένα μόνο ηλεκτρόνιο. Για όλα τα άλλα άτομα ή για ιόντα με περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια η ενέργεια $\varepsilon_{n,l}$ εξαρτάται και από το n και από το l (όχι από το m) και μάλιστα ικανοποιώντας τις εξής πολύ σημαντικές σχέσεις:

$$\varepsilon_{n,l} < \varepsilon_{n',l} \text{ για } n < n' \quad (5\alpha)$$

$$\varepsilon_{n,s} < \varepsilon_{n,p} < \varepsilon_{n+1,s} \quad (5\beta)$$

$$\varepsilon_{n+1,s} \approx \varepsilon_{n,d} \quad (5\gamma)$$

$$\varepsilon_{n+2,s} \approx \varepsilon_{n+1,d} \approx \varepsilon_{n,f} \quad (5\delta)$$

Οι παραπάνω σχέσεις (5α) έως (5δ) συνοψίζονται στον πολύ σημαντικό Πιν. 9.1 στον οποίο βασίζεται ο περιοδικός πίνακας των στοιχείων και επομένως όλη η χημεία.

ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ (ΠΠΣ)

Στο site του μαθήματος υπό τον τίτλο ομιλίες και στο υπ. αριθμ. 6 θέμα τους εξετάζεται το πώς προκύπτουν οι ενεργειακές στάθμες όλων των άλλων ουδέτερων ατόμων (εκτός του υδρογόνου) από τις στάθμες του τελευταίου και πώς προκύπτει ο ΠΠΣ.

Συνιστάται με έμφαση να δείτε αυτό το video

Καλό είναι να δείτε επίσης και τον παρακάτω σύνδεσμο με έναν δυναμικό περιοδικό πίνακα των στοιχείων ο οποίος παρουσιάζει, μεταξύ άλλων και τις γραφικές παραστάσεις των διαφορών τροχιακών

<http://ptable.com>

Ασκήσεις: Κεφ. 9, Προβλήματα 1, 4, 5, 6, 8 σελ. 140-142)

Κεφ. 10: 3, 6, 9

Και οι ακόλουθες ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής:

1. Η ακτίνα του Bohr δίνεται από τον τύπο:

(α) $e^2 m_e / \hbar^2$ (β) $c / m_e \hbar$ (γ) $\hbar^2 / e^2 m_e$ (δ) $\hbar / e^2 m_e$

2. Ένας από τους παρακάτω τύπους που δίνει την ενέργεια της βασικής κατάστασης στο άτομο του υδρογόνου είναι λάθος. Ποιος είναι;

(α) $-e^2 / 2a_B$ (β) $-e^4 / 2m_e \hbar^2$ (γ) $-e^4 m_e / 2 \hbar^2$ (δ) $-\hbar^2 / 2m_e a_B^2$

3. Η μέση τιμή της κινητικής ενέργειας $\langle n, l, m | (p^2 / 2m_e) | n, l, m \rangle$ στο άτομο του υδρογόνου είναι:

(α) $\hbar^2 / 2m_e a_B^2 n^2$ (β) $e^2 / a_B n^2$ (γ) $e^4 m_e / 4 \hbar^2 n^2$ (δ) $e^4 m_e / \hbar^2 n^2$

4. Η μέση τιμή της δυναμικής ενέργειας στη βασική κατάσταση του ατόμου (p, μ^-) είναι: (Η μάζα του μ^- ισούται με $207 m_e$)

(α) $-207e^2 / a_B$ (β) $-207\hbar^2 / 2m_e a_B^2$

(γ) $-186e^4 m_e / \hbar^2$ (δ) $-186e^2 / 2a_B$

$a_B \equiv \hbar^2 / m_e e^2$

5. Η ηλεκτρονιακή διάταξη του ατόμου O είναι:

(α) $2s^2 2p^6$ (β) $1s^4 1p^4$ (γ) $1s^2 2p^6$ (δ) $1s^2 2s^2 2p^4$

6. Η ηλεκτρονιακή διάταξη του ατόμου Cu είναι:

(α) $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$ (β) $[\text{Ar}]3d^9 4s^1 4p^1$ (γ) $[\text{Ar}]3d^8 4s^1 4p^2$ (δ) $[\text{Ar}]3d^{11}$

7. Η γωνιακή εξάρτηση του τροχιακού d_{zx} είναι της μορφής:

(α) $\cos^2 \theta$ (β) $\cos \theta \sin \theta \cos \varphi$ (γ) $\sin^2 \varphi \sin \theta$ (δ) $\cos \theta \sin \theta \sin \varphi$

8. Το στοιχείο που βρίσκεται στην πέμπτη σειρά και την πρώτη στήλη του περιοδικού πίνακα των στοιχείων έχει ατομικό αριθμό ίσο με
 (α) 19 (β) 27 (γ) 35 (δ) 37
9. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης van der Waals μεταξύ δυο ουδετέρων ατόμων που απέχουν κατά ($d \gg a_B$) είναι της μορφής:
 (α) $-A/d^3$ (β) $-A/d^4$ (γ) $-A/d^5$ (δ) $-A/d^6$
10. Το μήκος του δεσμού του μορίου O_2 είναι περίπου (σε 10^{-10} m):
 (α) 3,22 (β) 2,45 (γ) 1,82 (δ) 1,21
11. Η ενέργεια διάσπασης του μορίου Na_2 είναι περίπου (σε eV):
 (α) 5,2 (β) 3,4 (γ) 1,7 (δ) 0,8
12. Η συχνότητα ταλάντωσης του μορίου N_2 είναι περίπου (σε meV):
 (α) 20 (β) 300 (γ) 800 (δ) 1100
13. Το κβάντο, \hbar^2 / J , της περιστροφής του μορίου Na_2 είναι περίπου (σε meV):
 (α) 2 (β) 28 (γ) 0,04 (δ) 0,001
14. Στο σχηματισμό διατομικού μορίου θεωρούμε για απλότητα ότι το κάθε άτομο χρησιμοποιεί ένα μόνο ατομικό τροχιακό ϕ_i με ενέργεια ε_i , ($i=1, 2$). Ο σχηματισμός μορίου στο μοντέλο αυτό επιτυγχάνεται λόγω της ύπαρξης ενός στοιχείου $V_2 \equiv \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle$. Η βασική ενέργεια του μορίου δίνεται από τον τύπο:
 (α) $\varepsilon_b = \bar{\varepsilon} - V_2$, $\bar{\varepsilon} \equiv (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) / 2$ (β) $\varepsilon_b = \bar{\varepsilon} - V_3$, $V_3 \equiv |\varepsilon_1 - \varepsilon_2| / 2$
 (γ) $\varepsilon_b = \bar{\varepsilon} - |V_2| - V_3$ (δ) $\varepsilon_b = \bar{\varepsilon} - \sqrt{V_2^2 + V_3^2}$
15. Στο σχηματισμό διατομικού μορίου θεωρούμε για απλότητα ότι το κάθε άτομο χρησιμοποιεί ένα μόνο ατομικό τροχιακό ϕ_i με ενέργεια ε_i , ($i=1, 2$). Ο σχηματισμός μορίου στο μοντέλο αυτό επιτυγχάνεται λόγω της ύπαρξης ενός στοιχείου $V_2 \equiv \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle$. Η βασική κατάσταση του μορίου δίνεται από τον τύπο:

$$(\alpha) \psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sqrt{1-a_p} \phi_1 + \sqrt{1+a_p} \phi_2]$$

$$(\gamma) \psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1 + \phi_2]$$

$$(\beta) \psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sqrt{1+a_p} \phi_1 + \sqrt{1-a_p} \phi_2]$$

$$(\delta) \psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1 - \phi_2], \quad \varepsilon_1 > \varepsilon_2$$