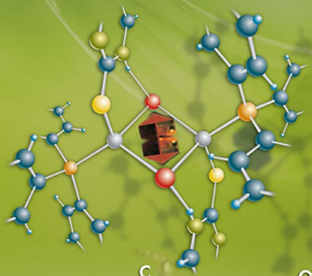


ΠΕΤΡΟΣ Π. ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΙΔΗΣ

ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ



N

C

H

O

Κάθε γνήσιο αντίτυπο υπογράφεται από το συγγραφέα

Στο εξώφυλλο: *Η μεγάλη έκρηξη.*
Σχηματισμός πυρήνων H, CN και O.

ISBN 978-960-456-117-9

© Copyright: Π. Καραγιαννίδης, Εκδόσεις Ζήτη, Οκτώβριος 1999,
Β' έκδοση: Οκτώβριος 2000,
Διορθωμένη ανατύπωση: Νοέμβριος 2001, Νοέμβριος 2003, Σεπτέμβριος 2007, Θεσσαλονίκη
Γ' έκδοση: Οκτώβριος 2008

Το παρόν έργο πνευματικής ιδιοκτησίας προστατεύεται κατά τις διατάξεις του Ελληνικού νόμου (Ν.2121/1993 όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει σήμερα) και τις διεθνείς συμβάσεις περί πνευματικής ιδιοκτησίας. Απαγορεύεται απολύτως η άνευ γραπτής άδειας του εκδότη κατά οποιοδήποτε τρόπο ή μέσο αντιγραφή, φωτοανατύπωση και εν γένει αναπαραγωγή, εκμίσθωση ή δανεισμός, μετάφραση, διασκευή, αναμετάδοση στο κοινό σε οποιαδήποτε μορφή (ηλεκτρονική, μηχανική ή άλλη) και η εν γένει εκμετάλλευση του συνόλου ή μέρους του έργου.



Φωτοστοιχειοθεσία
Εκτύπωση

Π. ΖΗΤΗ & ΣΙΑ ΟΕ
18ο χλμ Θεσ/νίκης-Περαιάς
Τ.Θ. 4171 • Περαιά Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19
Τηλ.: 23920 72.222 (10 γραμ.) - Fax: 23920 72.229
e-mail: info@ziti.gr

Βιβλιοπωλείο

ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ

Αρμενοπούλου 27 • 546 35 Θεσσαλονίκη
Τηλ. 2310 203.720, Fax 2310 211.305
e-mail: sales@ziti.gr

www.ziti.gr

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Παρόλο που στη νέα έκδοση αυτού του βιβλίου, ο σκοπός και η οργάνωση της ύλης παραμένουν ίδια όπως με την προηγούμενη έκδοση, σε μερικά κεφάλαια έχουν γίνει σημαντικές αλλαγές. Αυτά τα κεφάλαια έχουν ξαναγραφεί προκειμένου να καλύπτουν με τον καλύτερο δυνατό τρόπο την περιεχόμενη ύλη και για να είναι πιο κατανοητά από τον αναγνώστη.

Συγκεκριμένα έχουν ξαναγραφεί από την αρχή μερικά τμήματα που αφορούν την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση, το χημικό δεσμό, τον υβριδισμό, τα οξέα και τις βάσεις. Επίσης έχουν γίνει προσθήκες στα κεφάλαια που αναφέρονται στις περιοδικές ιδιότητες των ατόμων, το δεσμό και τις ιδιότητες των μετάλλων και την οξειδοαναγωγή, με σκοπό να υπάρχει διασύνδεση της θεωρίας με την πρακτική εφαρμογή.

Στη νέα έκδοση, στο τέλος κάθε κεφαλαίου έχουν προστεθεί περισσότερα παραδείγματα και σημαντικός αριθμός προσεκτικά επιλεγμένων λυμένων και άλυτων προβλημάτων με σκοπό την καλύτερη εμπέδωση της θεωρίας.

Θέλω να ευχαριστήσω για ακόμη μια φορά τον εκδοτικό οίκο Ζήτη για το μεγάλο ενδιαφέρον που έδειξε για την αριότερη παρουσίαση της νέας έκδοσης.

Υποδείξεις σχετικά με παραλείψεις ή αβλεψίες καθώς και προτάσεις για βελτίωση της ύλης και του κειμένου είναι ευπρόσδεκτες.

Μάρτιος, 2008

Π. Καραγιαννίδης

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Εισαγωγή.....	15
Διεθνές μετρικό σύστημα.....	16

Κεφάλαιο 1. Δομή του Ατόμου

1.1. Φάσματα και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία	19
1.2. Μήκος κύματος και συχνότητα ακτινοβολίας.....	20
1.3. Ατομικό φάσμα του υδρογόνου	23
1.4. Φωτόνιο και ενέργεια των κβάντα	24
1.5. Θεμελιώδη συστατικά του ατόμου	26
1.6. Θεωρία του Rutherford. Ατομικό πρότυπο του Rutherford.....	27
1.7. Δυναμική φύση του φωτός.....	28
1.8. Πρότυπο του Bohr. Πρώτος κβαντικός αριθμός.....	29
1.9. Τα μαθηματικά για το άτομο του Bohr.....	32
1.10. Επέκταση της θεωρίας του Bohr. Δευτερεύων κβαντικός αριθμός	33
1.11. Τρίτος κβαντικός αριθμός	35
1.12. Τέταρτος κβαντικός αριθμός.....	36
1.13. Κυματική φύση του ηλεκτρονίου. Αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg	38
1.14. Εξίσωση Schrödinger	38
1.15. Εξαγωγή της εξίσωσης Schrödinger	39
1.16. Σημασία και ιδιότητες του Ψ	41
1.17. Λύση της κυματικής εξίσωσης του Schrödinger	43
1.18. Δομή του ατομικού πυρήνα	46
1.19. Στάθμες ενεργειακές και σπιν των πυρήνων.....	47
1.20. Νεώτερες απόψεις για τη δομή του πυρήνα	47
Προβλήματα.....	49

Κεφάλαιο 2. Ατομικά τροχιακά.

Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ατόμων

2.1. Ατομικά τροχιακά.....	57
2.2. Ατομικό τροχιακό 1s.....	59

2.3. Ατομικό τροχιακό 2s.....	61
2.4. Ατομικά τροχιακά 2p.....	63
2.5. Ατομικά τροχιακά 3s, 3p και 3d	66
2.6. Διείσδυση ηλεκτρονιακών νεφών	68
2.7. Βασικές έννοιες για ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης των ατόμων	73
2.8. Κανόνες Pauli και Hund.....	74
2.9. Αρχή δόμησης των ηλεκτρονίων στα άτομα.....	75
2.10. Κανόνες Slater	81
2.11. Ευσταθείς ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις	83
<i>Προβλήματα</i>	86

Κεφάλαιο 3. Περιοδικό Σύστημα

3.1. Περιοδικός Πίνακας του Mendeleev	89
3.2. Σύγχρονος Περιοδικός Πίνακας	93
3.3. Περιοδικές ιδιότητες των στοιχείων.....	94
3.4. Ενέργεια ιονισμού	94
3.5. Ηλεκτρονιοσυγγένεια	101
3.6. Ηλεκτραρνητικότητα	105
3.7. Ατομικές και ιοντικές ακτίνες των στοιχείων	109
3.8. Αριθμοί οξείδωσης και Περιοδικός Πίνακας	112
3.9. Ανωμαλίες στον Περιοδικό Πίνακα.....	113
3.10. Διαγωνιακή συσχέτιση.....	114
<i>Προβλήματα</i>	115

Κεφάλαιο 4. Χημικός Δεσμός

4.1. Το μόριο	121
4.2. Τα ηλεκτρόνια στα μόρια	122
4.3. Θεωρία Lewis. Κανόνας των οκτάδων.....	122
4.4. Πολυατομικά ιόντα.....	125
4.5. Αποκλίσεις από τον κανόνα των οκτάδων.....	126
4.6. Τυπικό φορτίο	128
4.7. Σύγχρονες απόψεις για το χημικό δεσμό.....	129
4.8. Θεωρία των μοριακών τροχιακών.....	130
4.9. σ-μοριακά τροχιακά. Ομοιοπολικός δεσμός.....	132
4.10. Απεικόνιση των μοριακών τροχιακών	134
4.11. Άλλα είδη σ-μοριακών τροχιακών. Ομοπυρηνικά διατομικά μόρια	137
4.12. π-μοριακά τροχιακά.....	139

4.13. Ενεργειακές στάθμες μοριακών τροχιακών.....	143
4.14. Παραδείγματα απεικόνισης των μοριακών τροχιακών.....	145
4.15. Ετεροπυρηνικά διατομικά μόρια.....	150
4.16. Πολυατομικά μόρια.....	152
4.17. Θεωρία του δεσμού σθένους. Διατομικά μόρια.....	153
4.18. Ενέργεια δεσμού.....	156
4.19. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά του ομοιοπολικού δεσμού. Μήκη δεσμών.....	160
4.20. Τάξη δεσμού.....	161
4.21. Σύγκριση των δύο θεωριών.....	162
<i>Προβλήματα</i>	164

Κεφάλαιο 5. Ιοντικές Ενώσεις

5.1. Δεσμός ιοντικών ενώσεων.....	173
5.2. Ενέργεια κρυσταλλικού πλέγματος.....	175
5.3. Ιοντικές ακτίνες.....	179
5.4. Γεωμετρία κρυσταλλικών πλεγμάτων.....	181
5.5. Εφαρμογές των ενεργειών πλέγματος.....	183
5.6. Υπολογισμός του λόγου των ακτίνων των ιόντων.....	185
5.7. Πολωσιμότητα του δεσμού.....	186
5.8. Πολωσιμότητα του δεσμού και Ηλεκτραρνητικότητα.....	188
<i>Προβλήματα</i>	190

Κεφάλαιο 6. Άλλα είδη Δεσμών

6.1. Δεσμός ή γέφυρα υδρογόνου.....	195
6.2. Δεσμοί ελλιπείς ηλεκτρονίων.....	199
6.3. Ασθενείς δεσμοί μεταξύ ομοιοπολικών μορίων. Διαμοριακές δυνάμεις ή δυνάμεις van der Waals.....	201
6.4. Γενικά χαρακτηριστικά των μετάλλων. Μεταλλικός δεσμός.....	206
6.5. Φύση του δεσμού στα μέταλλα.....	206
6.6. Αγωγιμότητα των μετάλλων.....	208
6.7. Ενέργεια συνεκτικότητας των μετάλλων.....	210
<i>Προβλήματα</i>	212

Κεφάλαιο 7. Υβριδισμένα τροχιακά – Συντονισμός

7.1. Γενικά για τον υβριδισμό.....	219
7.2. Κανόνες υβριδισμού.....	221

7.3. Είδη υβριδισμένων τροχιακών.....	223
7.4. Συμμετοχή των d τροχιακών στον υβριδισμό	226
7.5. Υβριδισμός με πολλαπλό δεσμό	229
7.6. Συντονισμός (Μεσομέρεια).....	231
7.7. Φύση του πολλαπλού δεσμού στο συντονισμό	235
<i>Προβλήματα</i>	237

Κεφάλαιο 8. Στερεοχημεία

8.1. Γενικά για τη δομή των μορίων.....	245
8.2. Θεωρία της ηλεκτρονιακής άπωσης.....	246
8.3. Στερεοχημεία των ενώσεων με πολλαπλούς δεσμούς	250
8.4. Αποκλίσεις από τις ιδανικές γωνίες.....	251
8.5. Πολικότητα των μορίων και διπολική ροπή	254
8.6. Ισοηλεκτρονιακά μόρια	257
8.7. Μαγνητισμός των απλών ενώσεων.....	258
<i>Προβλήματα</i>	262

Κεφάλαιο 9. Σύμπλοκες ενώσεις

9.1. Γενικές έννοιες και ορισμοί	271
9.2. Ταξινόμηση των συναρμοτών	272
9.3. Χημική ισορροπία στα σύμπλοκα.....	274
9.4. Σταθερότητα συμπλόκων ενώσεων	275
9.5. Αριθμός συναρμογής και στερεοχημεία	281
9.6. Πολυπυρηνικά σύμπλοκα	286
9.7. Ισομέρεια ενώσεων συναρμογής	287
9.8. Στερεοϊσομέρεια	287
9.9. Ισομέρεια δομής	291
9.10. Παρασκευή συμπλόκων ενώσεων.....	292
9.11. Ευκίνητα και αδρανή σύμπλοκα.....	296
9.12. Θεωρίες δεσμού στα σύμπλοκα	297
9.13. Θεωρία του δεσμού σθένους (VBT) στα σύμπλοκα	299
9.14. Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου.....	303
9.15. Θεωρία των μοριακών τροχιακών	304
9.16. Θεωρία του πεδίου των συναρμοτών.....	307
9.17. Ενέργεια σταθεροποίησης. Ενέργεια σύζευξης.....	310
9.18. Χρώμα των συμπλόκων.....	315
9.19. Το μέγεθος Δ_o . Φασματοχημική σειρά	317
9.20. Σύμπλοκα εσωτερικών και εξωτερικών τροχιακών	319

9.21. Μαγνητικές ιδιότητες συμπλόκων.....	320
<i>Προβλήματα</i>	329

Κεφάλαιο 10. Οξέα - Βάσεις - Άλατα

10.1. Γενικά.....	337
10.2. Θεωρία της ηλεκτρολυτικής διάστασης.....	337
10.3. Θεωρία των Brønsted - Lowry.....	338
10.4. Ορισμός οξέων και βάσεων κατά Lewis.....	339
10.5. Ορισμός κατά Lux - Flood.....	339
10.6. Μέτρηση της ισχύος οξέων και βάσεων.....	340
10.7. Ασθενείς ηλεκτρολύτες. Βαθμός διάστασης.....	341
10.8. “Σκληρά” και “μαλακά” οξέα και βάσεις.....	342
10.9. Σύγχρονες απόψεις οξέων - βάσεων.....	343
10.10. Παράγοντες που επηρεάζουν την ισχύ των οξέων και των βάσεων.....	344
10.11. Πρωτονιοσυγγένεια.....	349
10.12. Διάσταση του νερού. pH.....	351
10.13. Δείκτες.....	352
10.14. Ισοδύναμο σημείο. Εξουδετέρωση.....	354
10.15. Υδρόλυση των αλάτων.....	356
10.16. Ρυθμιστικά διαλύματα.....	359
10.17. Γινόμενο διαλυτότητας.....	362
<i>Προβλήματα</i>	364

Κεφάλαιο 11. Ονοματολογία ανοργάνων ενώσεων

11.1. Γενικά για την ονοματολογία.....	369
11.2. Ονόματα και σύμβολα των στοιχείων.....	373
11.3. Αριθμοί και πολλαπλασιαστικά προθέματα.....	373
11.4. Χημικοί τύποι.....	375
11.5. Ονομασία συστατικών.....	375
11.6. Ονόματα για ιόντα και ρίζες.....	377
11.7. Ονομασία οξέων.....	381
11.8. Άλατα και αλατοειδείς ενώσεις.....	383
11.9. Ονομασία ενώσεων συναρμογής.....	386
11.10. Ονομασία συναρμοτών.....	388
11.11. Σύντμηση ονομάτων συναρμοτών.....	391
11.12. Στερεοχημική περιγραφή.....	393
11.13. Ονομασία πολυπυρηνικών συμπλόκων.....	395

Κεφάλαιο 12. Χημική θερμοδυναμική

12.1.	Γενικά.....	397
12.2.	Πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής	398
12.3.	Ενθαλπία	400
12.4.	Μεταβολές της ενθαλπίας κατά τις χημικές αντιδράσεις	403
12.5.	Θερμοχημεία.....	405
12.6.	Πρότυπες ή κανονικές θερμοδυναμικές καταστάσεις.....	406
12.7.	Δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής. Εντροπία.....	406
12.8.	Τρίτος νόμος της θερμοδυναμικής	410
12.9.	Ελεύθερη ενέργεια.....	410
12.10.	Χημική ισορροπία.....	414
12.11.	Αμφίδρομες αντιδράσεις.....	415
12.12.	Ελεύθερη Ενέργεια και σταθερά ισορροπίας.....	417
	<i>Προβλήματα</i>	418

Κεφάλαιο 13. Χημική κινητική

13.1.	Γενικά.....	425
13.2.	Ταχύτητα αντίδρασης.....	425
13.3.	Ταχύτητα στην αρχή της αντίδρασης	428
13.4.	Νόμος ταχύτητας των αντιδράσεων.....	430
13.5.	Εξάρτηση της ταχύτητας από τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων	431
13.6.	Αντιδράσεις πρώτης τάξης	433
13.7.	Χρόνος υποδιπλασιασμού μιας αντίδρασης.....	435
13.8.	Αντιδράσεις δεύτερης τάξης.....	435
13.9.	Αντιδράσεις μηδενικής τάξης.....	437
13.10.	Θερμοκρασία και ταχύτητα αντίδρασης.....	438
13.11.	Θεωρία των συγκρούσεων.....	438
13.12.	Προσανατολισμός των μορίων	439
13.13.	Ενέργεια ενεργοποίησης	439
13.14.	Εξίσωση Arrhenius.....	441
13.15.	Κατάλυση.....	443
13.16.	Ένζυμα.....	445
	<i>Προβλήματα</i>	447

Κεφάλαιο 14. Οξείδωση – Αναγωγή – Ηλεκτροχημεία

14.1.	Γενικά.....	453
14.2.	Αριθμός οξείδωσης.....	454

14.3.	Ισοστάθμιση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων	455
14.4.	Ηλεκτροχημικά στοιχεία	457
14.5.	Γαλβανικά στοιχεία	458
14.6.	Θεωρία της ηλεκτροδιαλυτικής τάσης. Εξίσωση του Nernst.....	460
14.7.	Ημιστοιχείο υδρογόνου	461
14.8.	Κανονικά δυναμικά ημιστοιχείων και ηλεκτροχημική σειρά.....	463
14.9.	Δυναμικά οξειδοαναγωγής	465
14.10.	Διαγράμματα προτύπων δυναμικών αναγωγής.....	467
14.11.	Ελεύθερη ενέργεια και δυναμικό στοιχείου	468
14.12.	Ηλεκτρόδιο καλομέλα.....	469
14.13.	Ηλεκτρόδια με επιλεγμένα ιόντα. Ηλεκτρόδιο υάλου.....	470
14.14.	Ηλεκτρόδια οξειδοαναγωγής.....	471
14.15.	Ηλεκτρολυτικά στοιχεία	472
14.16.	Ηλεκτροχημικές εφαρμογές	474
14.17.	Μπαταρίες επαναφορτιζόμενες	475
14.18.	Στοιχεία καύσης (Fuell cells).....	477
14.19.	Διάβρωση	478
14.20.	Μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση	480
	<i>Προβλήματα</i>	482

Κεφάλαιο 15. Φασματοσκοπία

15.1.	Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και φασματοσκοπικές μέθοδοι.....	491
15.2.	Νόμοι της φωτοχημείας	493
15.3.	Φασματοσκοπία ορατού - υπεριώδους.....	494
15.4.	Φασματοσκοπία υπερύθρου.....	499
15.5.	Φασματοσκοπία Raman.....	504
15.6.	Φάσματα περιστροφής.....	506
15.7.	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.....	508
	<i>Προβλήματα</i>	515

Κεφάλαιο 16. Στερεή κατάσταση

16.1.	Γενικά.....	521
16.2.	Ιδιότητες των στερεών	521
16.3.	Ταξινόμηση των κρυστάλλων	523
16.4.	Υγροί κρύσταλλοι	525
16.5.	Κρυσταλλικά συστήματα	526
16.6.	Συμπαγής συσσώρευση	529

16.7. Ατέλειες κρυστάλλων	531
16.8. Μέθοδοι περίθλασης	531
16.9. Περίθλαση ακτίνων Χ.....	531
16.10. Μοριακή συμμετρία	534
16.11. Θεωρία ομάδας.....	534
16.12. Στοιχεία συμμετρίας.....	535
16.13. Πίνακες πολλαπλότητας	539
<i>Προβλήματα</i>	541
<i>Παράρτημα Α: Ακτινικές κατανομές για το άτομο του υδρογόνου</i>	545
<i>Παράρτημα Β: Παράσταση f τροχιακών</i>	546
<i>Βιβλιογραφία</i>	547
<i>Ευρετήριο όρων</i>	551

Εισαγωγή

Στο ερώτημα τι είναι χημεία, θα μπορούσε να δοθεί απλά η απάντηση ότι χημεία είναι η επιστήμη που εξετάζει τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των διαφόρων ουσιών και τον τρόπο με τον οποίο επιδρά μια ουσία πάνω στην άλλη. Για την ολοκληρωμένη μελέτη των ιδιοτήτων των ουσιών και την κατανόηση των φαινομένων που τα επηρεάζουν είναι απαραίτητη η γνώση των ατόμων και των μορίων καθώς επίσης και η ηλεκτρονιακή τους δομή. Με τη βοήθεια αυτής της γνώσης και κατανόησης είναι δυνατό να γίνουν σημαντικές προβλέψεις.

Η χημεία όμως δεν είναι απλά μόνο ένα σύνολο γνώσεων αλλά χρειάζεται επίσης και μια δραστηριότητα του χημικού που θα τον οδηγήσει ν' απομονώσει και να σχεδιάσει την παρασκευή των ουσιών. Οι χημικοί απομονώνουν τα υλικά από τη φύση και το ζωϊκό κόσμο με διάφορες τεχνικές καθαρισμού. Στη συνέχεια, με διάφορες τεχνικές, γίνεται η παρασκευή και κατόπιν ακολουθεί η σύνθεσή τους. Με τη σύνθεση ο χημικός παρασκευάζει μια ουσία που προηγούμενα ήταν άγνωστη ή ήταν γνωστή μόνο από κάποιο φυσικό προϊόν. Σ' αυτήν την περίπτωση δύο παράγοντες συνδυάζονται, η θεωρητική και η πειραματική κατάρτιση. Με τις φυσικές μεθόδους θα βρει τη δομή του μορίου, θα φανεί πως είναι ταξινομημένα τα άτομα και με ποιους δεσμούς ενώνονται μεταξύ τους. Έτσι ο χημικός μπορεί να σχεδιάσει ένα ανάλογο μόριο και μετά να το συνθέσει. Σ' αυτήν την κατεύθυνση μεγάλη ώθηση έδωσε η ανάπτυξη της μοριακής θεωρίας και η ανακάλυψη της φυσικής τεχνικής. Τα δύο τελευταία οδήγησαν στο νέο κλάδο της σύγχρονης φυσικής χημείας.

Η ανάπτυξη της φυσικής χημείας βοήθησε τους χημικούς να εξαλείψουν την παραδοσιακή ταξινόμηση της χωριστής μελέτης της Χημείας σε ανόργανη, σε οργανική και σε φυσικοχημεία. Σ' αυτό συνετέλεσαν η αυξανόμενη χρησιμοποίηση των φυσικών μεθόδων σ' όλους τους κλάδους της χημείας, η μεγάλη ποικιλία των οργανομεταλικών ενώσεων, η χρησιμοποίηση της δομής για την κατανόηση των ιδιοτήτων και τέλος η εφαρμογή των μηχανιστικών ιδεών στην κατανόηση των χημικών αντιδράσεων. Δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι προσπάθειες γίνονται για μια νέα ταξινόμηση που περιλαμβάνει "σύνθεση, δομή και δυναμικά". Αυτό έχει ως πλεονέκτημα στην προσπάθεια μιας γενικής ταξινόμησης της χημείας στα διάφορα πεδία και στροφής της προσοχής σε σύγχρονα γενικά ενδιαφέροντα.

Διεθνές Μετρικό Σύστημα

Ως μετρικό σύστημα ορίζεται ένα σύνολο μονάδων που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση διαφόρων μεγεθών, όπως για παράδειγμα είναι η μάζα, το μήκος, ο χρόνος κ.ά. Παλιότερα υπήρχαν πολλά μετρικά συστήματα και γι' αυτό πολλές φορές για το ίδιο φυσικό μέγεθος είχαν χρησιμοποιηθεί διάφορες μονάδες, γεγονός που προκαλούσε σύγχυση.

Το 1960 δημιουργήθηκε το Διεθνές Σύστημα Μονάδων που συμβολίζεται με SI από τα αρχικά της γαλλικής ονομασίας Systeme Internationale d' unités. Στο σύστημα αυτό υπάρχουν επτά **βασικές μονάδες** (πίνακας I). Το μέγεθος κάθε βασικής μονάδας έχει προσδιορισθεί με μεγάλη ακρίβεια.

Πίνακας I. Βασικές μονάδες στο σύστημα SI

Μέγεθος	Μονάδα	Σύμβολο
Μήκος	μέτρο (meter)	m
Μάζα	κιλο (kilogram)	kg
Χρόνος	δευτερόλεπτο (second)	s
Ποσότητα ουσίας	γραμμομόριο (mole)	mol
Θερμοκρασία	βαθμός Κέλβιν (Kelvin)	K
Ηλεκτρικό ρεύμα	αμπέρ (Ampere)	A
Ένταση ακτινοβολίας	κερί (candela)	cd

Εκτός από τις βασικές μονάδες το σύστημα περιλαμβάνει και ένα σύνολο από παράγωγες μονάδες που δίνονται στον πίνακα II. Για παράδειγμα η μονάδα της επιφάνειας είναι το τετραγωνικό μέτρο, m^2 , και του όγκου το κυβικό μέτρο, m^3 .

Πίνακας II. Παράγωγοι μονάδες διαφόρων μεγεθών.

Μέγεθος	Μονάδα	Σύμβολο
Δύναμη	Νιούτον (Newton)	$N = kg \cdot m \cdot s^{-1}$
Ενέργεια	Τζάουλ (Joule)	$J = N \cdot m$
Ισχύς	Βατ (Watt)	$W = J \cdot s^{-1}$
Συχνότητα	Χερτζ (Hertz)	$Hz = s^{-1}$
Ηλεκτρικό φορτίο	Κουλόμπ (Coulomb)	$C = A \cdot s$
Δυναμικό	Βόλτ (Volt)	$V = W \cdot A^{-1}$
Ηλεκτρική Αντίσταση	Ωμ (Ohm)	$\Omega = V \cdot A^{-1}$
Ηλεκτρική χωρητικότητα	Φάραντ (Farad)	$F = A \cdot s \cdot V^{-1}$

Στο βιβλίο αυτό για ορισμένα μεγέθη χρησιμοποιούνται εκτός από τις μονάδες SI και μονάδες όπως δίνονται στη χημική βιβλιογραφία. Για παράδειγμα για την ενέργεια εκτός από το Joule χρησιμοποιούνται η θερμίδα (calory), το ηλεκτρονιοβόλτ (electron volt) ή ο αριθμός κυμάτων (wave numbers, cm^{-1}).

Για το μήκος χρησιμοποιείται το Άγκστρομ (angstrom, \AA) 10^{-8} cm, ή το νανόμετρο (nanometer), 10^{-9} m ή το πικόμετρο (pikometer), 10^{-12} m. Στον πίνακα III δίνονται ορισμένοι χρήσιμοι συντελεστές μετατροπής και οι Αριθμητικές Σταθερές διαφόρων μεγεθών.

Πίνακας III. Συντελεστές μετατροπής και σταθερές.

Μονάδα	Συντελεστής Μετατροπής
Θερμίδα (cal)	4,184 Joules (J)
Ηλεκτρονιοβόλτ ανά γραμμομόριο (eV mol^{-1})	96,485 kJ mol^{-1} 23,06 kcal mol^{-1}
Κιλοτζάουλ ανά mol (kJ mol^{-1})	83,54 cm^{-1}
Μονάδα ατομικής μάζας (amu)	$1,66 \times 10^{-27}$ kg 931,5 MeV
Σταθερές	
Αριθμός Avogadro (N)	$6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Σταθερά αερίων (R)	8,314 $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 1,987 $\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 0,082 $\text{L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Ταχύτητα φωτός	$2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Σταθερά Planck (h)	$6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ $6,626 \times 10^{-27} \text{ erg s}$
Σταθερά Boltzmann (k)	$1,38 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Σταθερά Rydberg (R)	$1,09737 \times 10^{-7} \text{ m}^{-1}$
Μάζα ηλεκτρονίου (m_e)	$9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 0,511 MeV
Μάζα πρωτονίου (m_p)	$1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 1,007 amu
Φορτίο ηλεκτρονίου	$1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Διηλεκτρική σταθερά (ϵ_0)	$8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$
Μαγνητόνη Bohr (μ_B)	$9,274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$

Πίνακας IV. Πολλαπλάσια και Υποπολλαπλάσια μονάδων.

Πρόθεμα	Σύμβολο	Υποπολλαπλάσιο
φέμτο (femto)	f	10^{-15}
πίκο (pico)	p	10^{-12}
νάνο (nano)	n	10^{-9}
μίκρο (micro)	μ	10^{-6}
χιλιοστό (mili)	m	10^{-3}
εκατοστό (centi)	c	10^{-2}
δέκατο (deci)	d	10^{-1}
Πρόθεμα	Σύμβολο	Πολλαπλάσιο
δέκα (deca)	da	10
εκατό (hecto)	h	10^2
χίλιο (kilo)	k	10^3
μέγα (mega)	M	10^6
γίγα (giga)	G	10^9
Τέρα (tera)	T	10^{12}

Κεφάλαιο 1

Δομή του Ατόμου

1.1. Φάσματα και Ηλεκτρομαγνητική Ακτινοβολία

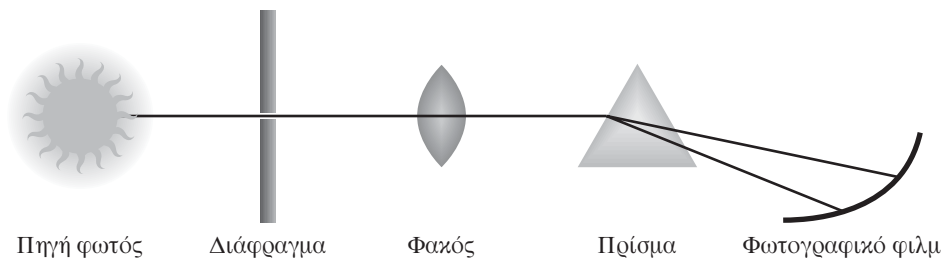
Όλα τα άτομα αποτελούνται από ένα κεντρικό πυρήνα γύρω από τον οποίο περιφέρονται ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που υπάρχουν και ο τρόπος κατανομής τους γύρω από τον πυρήνα προσδιορίζει τη δομή του ατόμου. Μέχρι το 1913 σημαντικό μέρος των γνώσεων στην κατανόηση της ατομικής δομής προσέφερε η **φασματοσκοπία** (spectroscopy). Ο όρος αυτός αναφέρεται στην ανάλυση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκπέμπουν ή απορροφούν οι διάφορες ουσίες και τα άτομα.

Ο Newton έδειξε ότι όταν το λευκό φως περάσει μέσα από πρίσμα διαχωρίζεται σε ορισμένες **δέσμες** ή **ζώνες** (bands) με διαφορετικό χρώμα. Αυτή η ανάλυση αποτελεί το **φάσμα της ακτινοβολίας** και μπορεί να αποτυπωθεί πάνω σε φωτογραφική πλάκα με τη μορφή έγχρωμης ταινίας. Επειδή τα όρια μεταξύ των διαφόρων χρωμάτων δεν είναι σαφή, το **φάσμα** που προκύπτει είναι μια συνεχής σειρά χρωμάτων που αρχίζει από το κυανό και καταλήγει στο κόκκινο. Το φάσμα αυτό ονομάζεται **συνεχές φάσμα**. Το κυανό έχει τα πιο μικρά μήκη κύματος (περίπου 4000 Å). Το φως ενός μόνο μήκους κύματος ονομάζεται **μονοχρωματικό**.

Η ανάλυση του φάσματος των αερίων, με πρίσμα ή διάφραγμα, δείχνει ότι δεν είναι συνεχές αλλά αποτελείται από σειρά γραμμών, κάθε μια από τις οποίες αντιστοιχεί σε διαφορετικό μήκος κύματος. Αυτό είναι το **γραμμικό φάσμα**. Το συνεχές και το γραμμικό φάσμα προέρχονται από την εκπομπή φωτός από τα άτομα και ονομάζονται **φάσματα εκπομπής**. Όταν το λευκό φως περάσει μέσα από ένα αέριο τότε στο φάσμα του εξερχόμενου φωτός σχηματίζονται πάλι χαρακτηριστικές γραμμές στις ίδιες θέσεις αντίστοιχα με τις γραμμές του φάσματος εκπομπής. Το φάσμα αυτό ονομάζεται **φάσμα απορρόφησης**.

Προσεκτική ανάλυση με φασματογράφο δείχνει ότι το φως που εκπέμπεται από κάθε στοιχείο, έχει μήκη κύματος και ένταση (σε κάθε μήκος κύματος) που είναι χαρακτηριστικά για κάθε στοιχείο. Δηλαδή κάθε στοιχείο έχει το δικό του χαρακτηριστικό φάσμα εκπομπής. Στην περίπτωση που ως πηγή φωτός χρησιμοποιείται λάμπα με ατμούς νατρίου στη σειρά των γραμμών του φάσματος επικρατούν οι δύο χαρακτηριστικές κίτρινες γραμμές του νατρίου.

Στο σχήμα 1.1 δίνονται τα κύρια μέρη του φασματογράφου. Τα μέρη αυτά είναι η πηγή, η σχισμή, ο φακός για τη συγκέντρωση του φωτός, το πρίσμα για την



Σχήμα 1.1. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης ενός φασματογράφου.

ανάλυση στα διάφορα μήκη κύματος και η διάταξη για την ανίχνευση (φωτογραφικό φιλμ).

1.2. Μήκος κύματος και συχνότητα ακτινοβολίας

Ένα σώμα θεωρείται ότι εκτελεί περιοδική κίνηση όταν έχει διαγράψει έναν ολόκληρο κύκλο ή έχει πραγματοποιήσει μια πλήρη ταλάντωση. Ο χρόνος που χρειάζεται για να επανέλθει στην αρχική του θέση ή κατάσταση ονομάζεται **περίοδος**. Η **συχνότητα** εκφράζει τον αριθμό των κύκλων ή των ταλαντώσεων που πραγματοποιούνται στη μονάδα του χρόνου. Η συχνότητα συμβολίζεται με το ελληνικό γράμμα ν . Ως μονάδα συχνότητας χρησιμοποιείται το Hertz, σύμβολο Hz, που είναι ίσο με 1 κύκλο ανά δευτερόλεπτο.

$$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$$

Η συχνότητα του φωτός προσδιορίζει το χρώμα του. Όταν η ταλάντωση της ακτινοβολίας βρίσκεται στα $6,4 \times 10^{14}$ Hz, το χρώμα αντιστοιχεί στο κυανό μέρος του φάσματος. Το φως ενός σηματοδότη (κυανό) αλλάζει συχνότητα από $5,7 \times 10^{14}$ σε $5,2 \times 10^{14}$ και κατόπιν σε $4,3 \times 10^{14}$ Hz που αντιστοιχεί στις μεταβολές από το πράσινο στο κίτρινο και τελικά στο κόκκινο.

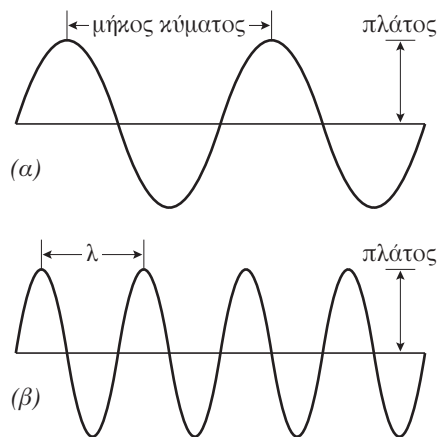
Η ακτινοβολία χαρακτηρίζεται επίσης από το **μήκος κύματος**, λ , που είναι η μικρότερη απόσταση μεταξύ δύο σημείων που βρίσκονται στην ίδια φάση σε δύο διαδοχικούς παλμούς (ή ταλαντώσεις) μιας περιοδικής ταλάντωσης. Παράδειγμα η απόσταση από μια κορυφή στην άλλη ή από κοιλία σε κοιλία. Το μήκος κύματος και η συχνότητα της ακτινοβολίας συνδέονται μεταξύ τους με τη σχέση

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (1.1)$$

Το c παριστάνει την **ταχύτητα του φωτός** που στο κενό θεωρείται ότι είναι ίση με $2,999 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Στο κενό όλα τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα, ανεξάρτητα από το μήκος κύματος διαδίδονται με αυτήν την ταχύτητα. Στο σχ. 1.2 δίνεται η σχέση ανάμεσα στο μήκος κύματος και τη συχνότητα της ακτινοβολίας.

Πίνακας 1.1. Χαρακτηριστικά στοιχεία ηλεκτρομαγνητικού φάσματος

Φάσμα	Μικροκύματα						Υπέυθυρο	Ορατό	Υπεριώδες			Ακτίνες Χ	
Μήκος κύματος	(cm)	10	1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸		
		10 ⁹	10 ⁸	10 ⁷	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁴	10 ³	10 ²	10	1		
Συχνότητα	(Hz)	3×10 ⁹	3×10 ¹⁰	3×10 ¹¹	3×10 ¹²	3×10 ¹³	3×10 ¹⁴	3×10 ¹⁵	3×10 ¹⁶	3×10 ¹⁷	3×10 ¹⁸		
		10 ⁻¹	1	10	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸		
Αριθμός κυμάτων	(cm ⁻¹)	1,2×10 ⁻³	1,2×10 ⁻²	1,2×10 ⁻¹	1,2	1,2×10	1,2×10 ²	1,2×10 ³	1,2×10 ⁴	1,2×10 ⁵	1,2×10 ⁶		



Σχήμα 1.2. Σχηματική παράσταση ενός κύματος. α) Δύο πλήρεις κύκλοι. β) Το μήκος κύματος είναι το μισό του μήκους κύματος του (α). Η συχνότητα είναι διπλάσια του (α).

Το ανθρώπινο μάτι μπορεί να ανιχνεύσει ακτινοβολίες με μήκη κύματος στην περιοχή 700 nm (κόκκινο) μέχρι 400 nm (υπεριώδες). Η ακτινοβολία σ' αυτήν την περιοχή ονομάζεται **ορατό φως** και το φάσμα της αντίστοιχα **ορατό φάσμα**. Στον πίνακα 1.1 δίνονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά στοιχεία του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Το λευκό φως, στο οποίο συμπεριλαμβάνεται και το ηλιακό φως, είναι μίγμα όλων αυτών των μηκών κύματος του ορατού φωτός.

Το **πλάτος κύματος**, A , μιας ταλάντωσης εκφράζεται με τη μέγιστη απόκλιση από τη θέση ισορροπίας (σχ. 1.2). Για την περίπτωση ενός κύματος αυτό δίνεται από το μέγιστο ύψος μιας κορυφής. Η **ένταση ακτινοβολίας** ή **κύματος** είναι ανάλογη με το τετράγωνο του πλάτους.

Πίνακας 1.2. Χρώμα, συχνότητα και μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας του ορατού φωτός.

Χρώμα	Συχνότητα 10^{14} Hz	Μήκος κύματος, nm	Ενέργεια 10^{-19} J phot ⁻¹
ιώδες	7,1	420	4,7
κυανό	6,4	470	4,2
πράσινο	5,7	530	3,7
κίτρινο	5,2	580	3,4
πορτοκαλί	4,8	620	3,2
κόκκινο	4,3	700	2,8

Στη φασματοσκοπία αντί της συχνότητας χρησιμοποιείται συχνά ο **κυματο-αριθμός** ή **αριθμός κυμάτων** ή **αντίστροφα μήκη κύματος** (wave number, cm^{-1}) που εκφράζει τον αριθμό των μηκών κύματος που υπάρχουν στη μονάδα 1 cm και που συμβολίζεται με το $\bar{\nu}$. Η μονάδα cm^{-1} σε ορισμένες περιπτώσεις ονομάζεται kayser και συμβολίζεται με k.

1.3. Ατομικό φάσμα του υδρογόνου

Η μελέτη του φάσματος του υδρογόνου αρχικά έδειξε ότι υπάρχουν τρεις ομάδες γραμμών, η μία από τις οποίες βρίσκεται στο ορατό. Πολύ πριν κατανοηθεί η σημασία των γραμμών αυτών στη δομή, βρέθηκε ότι υπάρχει μια μαθηματική σχέση μεταξύ του μήκους κύματος και των γραμμών του φάσματος. Η πρώτη ομάδα γραμμών αναφέρεται στην ορατή περιοχή του φάσματος. Αυτή ονομάζεται **σειρά Balmer** φέροντας το όνομα του Balmer που πρώτος πρότεινε τη σχέση το έτος 1885. Μαθηματικά αυτή η σχέση είναι πολύ απλή και δίνεται από την εξίσωση

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.2)$$

όπου λ είναι το μήκος κύματος

n είναι ένας ακέραιος αριθμός που σ' αυτή την περίπτωση παίρνει τιμές 3, 4, 5, κ.λ.π., και

R είναι η σταθερά γνωστή ως “σταθερά Rydberg” που για την περίπτωση του υδρογόνου είναι ίση με 109678 cm^{-1} .

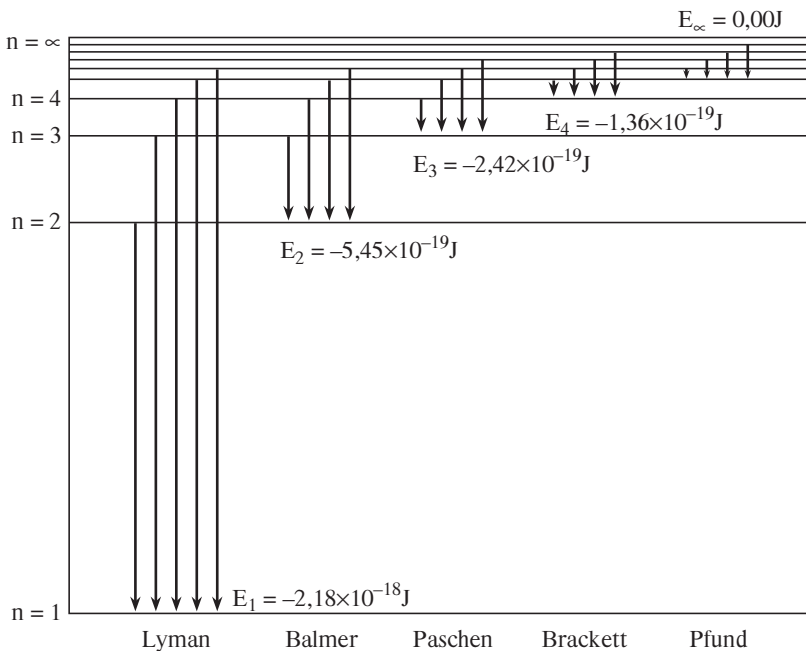
Οι δύο άλλες σειρές είναι η **σειρά Lyman** στην υπεριώδη περιοχή για την οποία η αντίστοιχη σχέση δίνεται από τον τύπο

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.3)$$

και η **σειρά Paschen** στην υπέρυθο περιοχή όπου είναι

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.4)$$

Για τη σειρά Lyman ο n έχει τιμές 2, 3, 4, 5 κ.λ.π. και για την Paschen 4, 5, 6, κ.λ.π. Στη συνέχεια βρέθηκαν παρόμοιες εξισώσεις για $n \geq 5$ (σειρά Brackett) και $n \geq 6$ (σειρά Pfund). Στο σχήμα 1.3 δίνεται το διάγραμμα των ενεργειακών μεταπτώσεων για τις σειρές Lyman, Balmer, Paschen, Brackett και Pfund.



Σχήμα 1.3. Ενεργειακές στάθμες των ηλεκτρονίων στα άτομα. Διακρίνονται οι φασματικές μεταπτώσεις για τις σειρές Lyman, Balmer, Paschen, Brackett και Pfund.

1.4. Φωτόνιο και ενέργεια των κβάντα

Ο Planck μελετώντας τη διάδοση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, διαπίστωσε ότι η ενέργεια στα άτομα ή άλλα σωματίδια δεν βρίσκεται σε οποιαδήποτε αυθαίρετη ποσότητα, αλλά μόνο σε συγκεκριμένα ποσά τα οποία ονόμασε **κβάντα**. Σύμφωνα με τις απόψεις του το σωματίδιο δεν μεταβάλλει την ενέργειά του συνεχώς αλλά μόνο σε ακέραια πολλαπλάσια ενός μοναδιαίου κβάντου (quantum = ποσό, ποσότητα). Αυτά τα κβάντα ονομάζονται **φωτόνια**.

Η μονοχρωματική ακτινοβολία συχνότητας ν αποτελείται από σύνολο φωτονίων καθένα από τα οποία έχει ενέργεια $h\nu$. Όσο πιο έντονο είναι το φως τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των φωτονίων της δέσμης. Μια ασθενής πηγή φωτός εκπέμπει λίγα φωτόνια. Μια λαμπερή πηγή εκπέμπει ισχυρό ρεύμα φωτονίων. Η ζέστη που στέλνει ο ήλιος οφείλεται στην ενέργεια των φωτονίων της υπέρυθρης ακτινοβολίας του.

Η έννοια του φωτονίου συμβαδίζει με την ανάπτυξη της κβαντικής θεωρίας. Η θεωρία αυτή διατυπώθηκε από τον M. Planck για να εξηγήσει τη μελέτη της μεταβολής της θερμοκίνησης ακτινοβολίας που εκπέμπεται από ένα σώμα. Η φωτεινή ενέρ-

γεια (χρώμα ακτινοβολίας) που ακτινοβολείται από το θερμαινόμενο σώμα (ακτινοβολία μέλανος σώματος) δεν εκπέμπεται κατά συνεχή τρόπο αλλά κατά διάκριτα ποσά, τα κβάντα.

Η ύπαρξη των φωτονίων πειραματικά διαπιστώθηκε με το **φωτοηλεκτρικό φαινόμενο**. Η ερμηνεία του φαινομένου που δόθηκε από τον Einstein βασίστηκε στην κβαντική θεωρία του Planck. Όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ορισμένης συχνότητας, όχι μικρότερης από μια οριακή τιμή ν_0 , προσπέσει πάνω σε μεταλλική επιφάνεια, τότε προκαλείται εκπομπή ηλεκτρονίων. Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων που αποσπώνται από τη μεταλλική πλάκα δίνεται από τη σχέση

$$\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - h\nu_0 \quad (1.5)$$

όπου m η μάζα του ηλεκτρονίου, v η ταχύτητά του και ν η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Το ν_0 ονομάζεται **κατώφλι συχνότητας**. Για να αποσπασθεί ένα ηλεκτρόνιο χρειάζεται να καταναλωθεί ενέργεια που εξαρτάται από τη φύση του μετάλλου και τη θερμοκρασία. Με το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο επιβεβαιώνεται ότι υπάρχει σχέση ανάμεσα στην ενέργεια των φωτονίων και τη συχνότητα της ακτινοβολίας.

Η ερμηνεία των διαφόρων φαινομένων με βάση τον ηλεκτρομαγνητισμό στην κλασική φυσική, αντικαθίσταται στην κβαντική με την ιδέα της ανταλλαγής φωτονίων Σύμφωνα με την κβαντική κάθε φορτισμένο σωματίδιο εκπέμπει φωτόνια που μπορούν να απορροφηθούν από ένα άλλο. Κατά συνέπεια τα φωτόνια είναι οι φορείς των ηλεκτρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Από τα παρακάτω παραδείγματα φαίνεται ότι η έκφραση

$$E = h\nu \quad (1.6)$$

δίνει την ενέργεια ενός μόνο φωτονίου και ότι η σταθερά Planck εκφράζεται ως $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}\cdot\text{phot}^{-1}$.

Παράδειγμα 1. Ζητείται να υπολογισθεί η ενέργεια σε Joule ενός φωτονίου στο υπεριώδες που έχει συχνότητα $6,15 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

Απάντηση

$$E = h\nu = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}\cdot\text{phot}^{-1} \times 6,15 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = 4,07 \cdot 10^{-19} \text{ J phot}^{-1}.$$

Παράδειγμα 2. Από πηγή laser παράγεται κόκκινο φως μήκους κύματος 632,8 nm. Να υπολογισθεί η ενέργεια αυτής της ακτινοβολίας σε kJ για ένα γραμμομόριο φωτονίων.

Απάντηση

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}.$$

Για να βρεθεί η ενέργεια ενός γραμμομορίου πρέπει η ενέργεια που αντιστοιχεί στο 1 φωτόνιο να πολλαπλασιασθεί με τον αριθμό του Αβογadro. Έτσι είναι

$$E = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3,0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{\text{phot} \left(632,8 \text{ nm} \times \frac{1 \times 10^{-9}}{1 \text{ mm}} \right)} \times \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ phot}}{1 \text{ mol phot}} =$$

$$= 1,89 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \text{ phot}^{-1} = 189 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ phot}^{-1}.$$

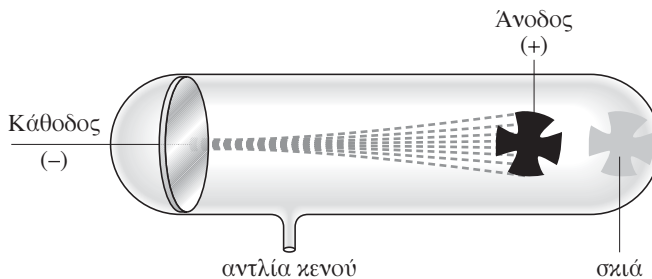
Στην πράξη για απλούστευση η σταθερά Planck λαμβάνεται ότι είναι ίση με $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$, επειδή η ενέργεια $h\nu$ αναφέρεται στην κβαντική ενέργεια του φωτονίου.

1.5. Θεμελιώδη συστατικά του ατόμου

Στις αρχές του εικοστού αιώνα έγιναν προσπάθειες από τους διάφορους ερευνητές να δώσουν μια φυσική εικόνα του ατόμου με την εφαρμογή ηλεκτρικών εκκενώσεων σε αέρια.

Ο Thomson το 1896 έδειξε ότι η ακτινοβολία που εκπέμπουν τα αέρια όταν βρίσκονται σε σωλήνες Crookes (**καθοδική ακτινοβολία**) έχει σωματιδιακή υπόσταση (σχ. 1.4) και εκτρέπεται προς το θετικό πόλο μαγνητικού πεδίου. Κατά συνέπεια τα σωματίδια έχουν αρνητικό φορτίο. Τα σωματίδια ο Thomson τα ονόμασε **ηλεκτρόνια**.

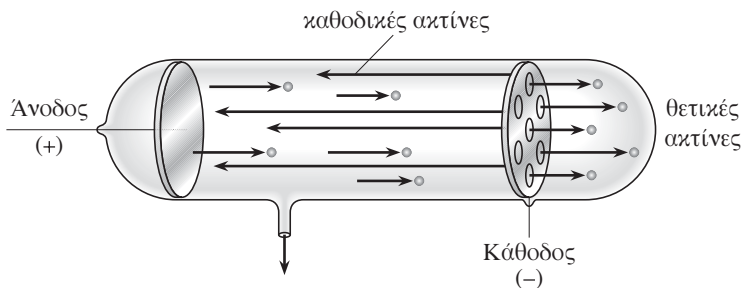
Στο μοντέλο που έδωσε ο Thomson, το άτομο θεωρείται μια σφαίρα με θετικό φορτίο και μέσα σ' αυτό το χώρο τα ηλεκτρόνια είναι διασκορπισμένα για να ισοσταθμίσουν το φορτίο. Το 1909 ο R. Millikan προσδιόρισε το φορτίο και τη μάζα του ηλεκτρονίου. Η μάζα του βρέθηκε ότι είναι $9,11 \times 10^{-28} \text{ g}$ και το φορτίο του $1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$. Η ελάχιστη αυτή τιμή του φορτίου αποτελεί το **στοιχειώδες**



Σχήμα 1.4. Διάταξη που δείχνει την ευθύγραμμη πορεία της καθοδικής ακτινοβολίας.

ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτρονίου.

Στη συνέχεια ανακαλύφθηκε το πρωτόνιο με ηλεκτρικές εκκενώσεις σε ειδικούς σωλήνες που περιείχαν υδρογόνο σε υψηλό κενό (σχ. 1.5). Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται από τη μια οι **καθοδικές ακτίνες** που κινούνται από την κάθοδο προς την άνοδο και από την άλλη οι **θετικές ακτίνες** που είναι σωματίδια με θετικό φορτίο και κινούνται από την άνοδο προς την κάθοδο. Ορισμένα από αυτά τα θετικά ιόντα μπορούν να περάσουν μέσα από οπές (διαύλους) που υπάρχουν πάνω στο αρνητικό ηλεκτρόδιο (**διαυλικές ακτίνες**). Αυτά τα θετικά ιόντα, **τα πρωτόνια**, έχουν μάζα σχεδόν ίση με τη μάζα του ατόμου του υδρογόνου και φορτίο θετικό ίσο με το φορτίο του ηλεκτρονίου.



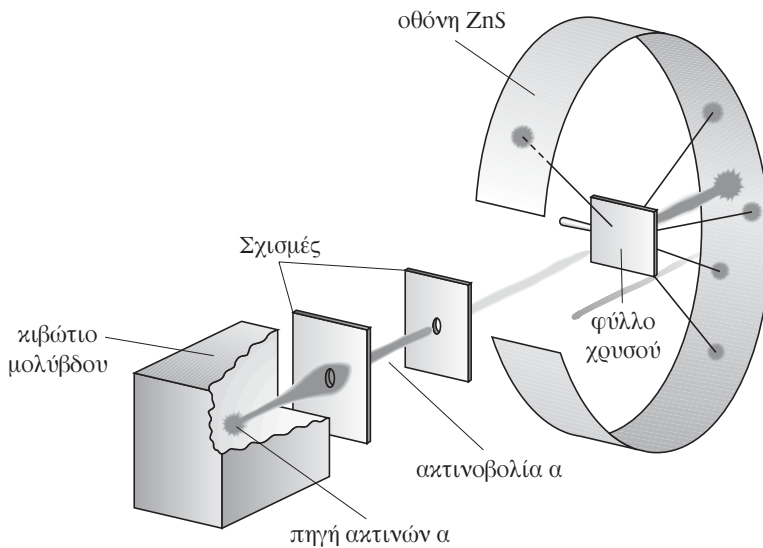
Σχήμα 1.5. Παραγωγή θετικών ακτίνων.

Ο Rutherford το 1920 για θεωρητικούς λόγους είχε προβλέψει την παρουσία ενός επιπλέον συστατικού του ατόμου ως αποτέλεσμα αλληλεξουδετέρωσης του πρωτονίου και του ηλεκτρονίου. Το αφόρτιστο αυτό σωματίδιο ονομάστηκε **νετρόνιο** και η ανακάλυψή του έγινε αργότερα από το Chadwick (1932) στα προϊόντα διάσπασης ορισμένων πυρηνικών αντιδράσεων. Η μάζα του είναι λίγο μεγαλύτερη από τη μάζα του πρωτονίου και έχει φορτίο μηδέν.

1.6. Θεωρία του Rutherford. Ατομικό πρότυπο του Rutherford

Ο Rutherford και οι μαθητές του (H. Geiger, E. Marsden) μετά από σημαντικό αριθμό σπουδαίων πειραμάτων έδωσαν τις βάσεις για την ανάπτυξη των νέων θεωριών σχετικά με τη δομή του ατόμου. Σύμφωνα με τις απόψεις τους το άτομο παρουσιάζεται σα μικρογραφία του πλανητικού συστήματος.

Στο συμπέρασμα αυτό κατέληξαν με “βομβαρδισμό” λεπτών φύλλων μετάλλου (χρυσού ή αργιλίου) με ακτίνες **α** (σχ. 1.6). Οι ακτίνες **α** είναι πυρήνες του ατόμου ήλιου (${}^4_2\text{He}$) και προέρχονται από τη διάσπαση του στοιχείου ράδιο. Με τη χρησιμοποίηση οθόνης με θειούχο ψευδάργυρο ή φωτογραφικής πλάκας ο Rutherford διαπίστωσε την εκτροπή των σωματιδίων.



Σχήμα 1.6. Πείραμα Rutherford.

Επίσης, διαπίστωσε ότι τα περισσότερα σωματίδια α διαπερνούσαν το μεταλλικό φύλλο και υφίσταντο μικρή εκτροπή από την ευθύγραμμη πορεία τους. Σε πολύ σπάνιες περιπτώσεις ένας μικρός αριθμός από τα σωματίδια α είχαν υποστεί πολύ μεγάλη εκτροπή.

Για να εξηγήσει τις σπάνιες αυτές εκτροπές ο Rutherford υποστήριξε ότι τα θετικά φορτισμένα σωματίδια α πλησιάζουν σε ισχυρά θετικά ηλεκτρικά φορτία που στην περίπτωση αυτή είναι συγκεντρωμένα στον **πυρήνα**. Η σπανιότητα των μεγάλων εκτροπών δείχνει τον εξαιρετικά μικρό όγκο του πυρήνα, όπου είναι συγκεντρωμένο και το μεγαλύτερο μέρος της μάζας του ατόμου.

Για να εξηγήσει την ουδετερότητα του ατόμου ο Rutherford υποστήριξε ότι ο θετικός πυρήνας που κατέχει το κέντρο του ατόμου περιβάλλεται από τα αρνητικά ηλεκτρόνια που είναι ομοιόμορφα καταναμημένα σ' όλο τον όγκο της ατομικής σφαίρας και κινούνται γύρω από τον πυρήνα σε διάφορες τροχιές. Αυτά τα ονόμασε **πλανητικά** ή **περιφερειακά ηλεκτρόνια**. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων είναι ίσος με τον αριθμό των θετικών φορτίων του πυρήνα. Η διάταξή τους γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε το άτομο στο σύνολό του να είναι σφαιρικό και ακόμη από την άποψη των φορτίων του ουδέτερο.

1.7. Δυναδική φύση του φωτός

Η σημασία της έκφρασης $E = h\nu$ πρέπει να εξετασθεί προσεκτικά. Το E είναι μεγάλο όταν η συχνότητα είναι υψηλή. Η ενέργεια συνδέεται με το μήκος κύματος

της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Η ολική ενέργεια εξαρτάται από τη συχνότητα και τον αριθμό των κβάντα. Όσο υψηλότερη είναι η συχνότητα της φωτεινής ακτινοβολίας τόσο πιο ενεργά είναι τα φωτόνιά της. Όταν το άτομο απορροφήσει ένα φωτόνιο συχνότητας ν η ενέργειά του αυξάνει κατά $h\nu$. Παρόμοια, όταν το άτομο εκπέμπει ένα φωτόνιο, η ενέργεια του ατόμου ελαττώνεται κατά $h\nu$. Αυτό πάντοτε πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν συσχετίζονται η ενέργεια και η συχνότητα ταλάντωσης. Τα πιο ενδιαφέροντα συμπεράσματα της θεωρίας του Planck είναι ότι συνδέει τις “υλικές ιδιότητες” και τις “κυματικές ιδιότητες” του ηλεκτρονίου ή πιο σωστά συνδυάζει τη δυαδική φύση της ύλης και της ακτινοβολίας.

Η σχέση της ενέργειας με τη μάζα δίνεται από την εξίσωση του Einstein

$$E = mc^2 \quad (1.7)$$

όπου m η μάζα και c η ταχύτητα του φωτός. Το μήκος κύματος, σε μέτρα, συνδέεται με τη συχνότητα ν σε Hertz (κύκλος sec^{-1}) με τη σχέση

$$c = \lambda\nu \quad (1.8)$$

Συνδυασμός της εξίσωσης (1.8) με την (1.6) δίνει

$$mc^2 = h\nu,$$

$$\text{ή} \quad mc = \frac{h}{\lambda} \quad (1.9)$$

Στη φασματοσκοπία, η συχνότητα γενικά εκφράζεται ως **αριθμός κύματος**, $\bar{\nu}$, όπου $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \text{ m}^{-1}$.

Η εξίσωση (1.9) συσχετίζει την ορμή ενός σωματιδίου με το ισοδύναμό του, το μήκος κύματος και είναι γνωστή ως εξίσωση De Broglie. Αυτή μπορεί να γραφεί

$$\text{“κυματική φύση”} \rightarrow \lambda = \frac{h}{mv} \leftarrow \text{“σωματιδιακή φύση”}$$

Το κινούμενο ηλεκτρόνιο (mv) συνδέεται με τα παραγόμενα υλοκύματα (λ).

1.8. Πρότυπο του Bohr. Πρώτος κβαντικός αριθμός

Η κβαντική θεωρία αναπτύχθηκε για πρώτη φορά το έτος 1913 από το Δανό φυσικό N. Bohr για να εξηγήσει το φάσμα του ατόμου του υδρογόνου. Το άτομο του Bohr δεν χρησιμοποιείται σήμερα συχνά ως πρότυπο αλλά είναι χρήσιμο γιατί δίνει σε πρώτη προσέγγιση την εξήγηση του φάσματος του ατόμου του υδρογόνου και συμβάλλει αρκετά στην κατανόηση της ατομικής δομής. Αυτό το πρότυπο στηρίζεται στη θεωρία των κβάντα του Planck σύμφωνα με την οποία η μετα-

βολή της ενέργειας γίνεται κατά ορισμένα ποσά.

Δύο εξισώσεις ορίζουν την κίνηση του ηλεκτρονίου στο πρότυπο του Bohr. Η πρώτη εξάγεται από τη θεωρία του Planck. Η μεταβολή της ενέργειας μεταξύ δύο καταστάσεων δίνεται από τον τύπο

$$\Delta E = h\nu$$

Η δεύτερη εξίσωση ορίζει τη στροφορμή του ηλεκτρονίου

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (1.10)$$

όπου m η μάζα του ηλεκτρονίου, v η ταχύτητά του, r η ακτίνα της τροχιάς και n ακέραιος θετικός αριθμός (1, 2, 3, κ.λ.π.). Ο n είναι γνωστός ως κύριος ή πρώτος κβαντικός αριθμός. Η στροφορμή μπορεί να πάρει ορισμένες μόνο τιμές, που είναι πολλαπλάσια της μονάδας $h/2\pi$, που είναι γνωστή ως **μονάδα κβάντωσης**.

Σταθερή τροχιά σύμφωνα με τη θεωρία των κυμάνσεων είναι αυτή στην οποία το μήκος της περιφέρειάς της είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος. Αυτό μαθηματικά δίνεται από τη σχέση

$$n\lambda = 2\pi r \quad (1.11)$$

όπου n είναι ένας ακέραιος αριθμός και r η ακτίνα της τροχιάς. Αντικατάσταση της τιμής λ από τη σχέση (1.9) καταλήγει στη γνωστή σχέση (1.10).

Τα χαρακτηριστικά του προτύπου του Bohr αποδίδονται από τα δύο παρακάτω αξιώματα.

1ο αξίωμα

Το άτομο δεν ακτινοβολεί όταν το ηλεκτρόνιο κινείται σε ορισμένες τροχιές, τις **στάσιμες τροχιές (στιβάδες ή φλοιούς)**. Κάθε μια από τις τροχιές αυτές αντιστοιχεί σε ορισμένη ενέργεια και αναφέρεται συνήθως ως **ενεργειακή στάθμη** ή **ενεργειακό επίπεδο**, (energy level). Όταν το ηλεκτρόνιο κινείται στις επιτρεπόμενες αυτές τροχιές η στροφορμή του είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του $h/2\pi$. Σύμφωνα με την κλασική μηχανική και τη κβαντική θεωρία, η ενέργεια του ηλεκτρονίου που κινείται σε κυκλική τροχιά γύρω από τον πυρήνα εκφράζεται με τη σχέση

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (1.12)$$

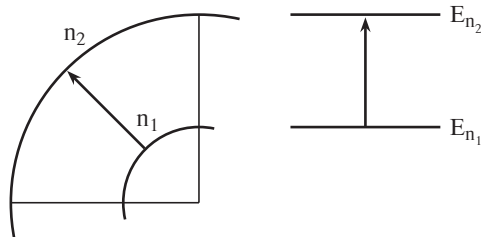
όπου e_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$), e το φορτίο του ηλεκτρονίου και C η στοιχειώδης μονάδα του ηλεκτρικού φορτίου, Coulomb.

Όσο χρόνο το ηλεκτρόνιο παραμένει πάνω στις προκαθορισμένες αυτές τροχιές δεν ανταλλάσσει ενέργεια με το εξωτερικό περιβάλλον του.

2ο αξίωμα

Όταν το ηλεκτρόνιο περνά από μια σταθερή τροχιά σε άλλη, η ενέργεια του

ατόμου παθαίνει απότομη μεταβολή. Η ανύψωση του ηλεκτρονίου από την τροχιά n_1 στην n_2 , για να περάσει δηλαδή από την ενεργειακή στάθμη E_1 στην πιο πάνω στάθμη E_2 γίνεται με απορρόφηση από το άτομο μονοχρωματικής ακτινοβολίας συχνότητας ν (σχ. 1.7).

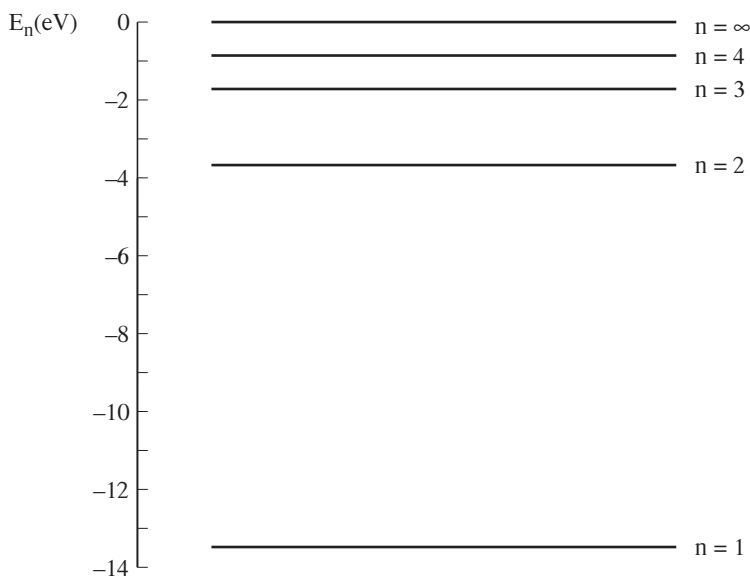


Σχήμα 1.7. Μετάπτωση ηλεκτρονίου από την τροχιά n_1 σε n_2 .

Όταν το ηλεκτρόνιο μεταπηδήσει από την τροχιά n_2 στην n_1 τότε εκπέμπει μονοχρωματική ακτινοβολία συχνότητας ν .

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία η ενέργεια του ατόμου δεν μπορεί να πάρει παρά μόνο ορισμένες τιμές E_n . Αυτές οι ενέργειες παριστάνονται με ένα σύνολο γραμμών που τείνουν προς το άπειρο (σχ. 1.8).



Σχήμα 1.8. Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων για το άτομο του υδρογόνου ($n=1 \dots \infty$).

1.9. Τα μαθηματικά για το άτομο του Bohr

Από τη Νευτώνεια μηχανική είναι γνωστό ότι η φυγόκεντρη δύναμη ισούται με την ηλεκτροστατική έλξη που ασκείται ανάμεσα στο ηλεκτρόνιο και το πρωτόνιο

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad (1.13)$$

Από την (1.10) είναι
$$v = \frac{nh}{2\pi mr}$$

Αντικατάσταση της τιμής v από την τελευταία εξίσωση στην (1.13) δίνει

$$\frac{m}{r} \left(\frac{nh}{2\pi mr} \right)^2 = \frac{e^2}{r^2} \quad (1.14)$$

και
$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2} = n^2 a_0 \quad (1.15)$$

Αυτή η σχέση δίνει τις ακτίνες των τροχιών πάνω στις οποίες μπορούν να κινούνται τα ηλεκτρόνια.

Όταν οι γνωστές τιμές των h , π , m και e αντικατασταθούν στην εξίσωση (1.15) τότε για $n=1$ θα δώσουν τιμή για το $r=0,53 \text{ \AA}$, δηλαδή περίπου $0,5 \text{ \AA}$. Πραγματικά, μετρήσεις του ιξώδους στο αέριο υδρογόνου δίνουν για το μέγιστο του υδρογόνου διάμετρο ίση με 1 \AA . Η τιμή $r = 0,53 \text{ \AA}$ ονομάζεται **ακτίνα του Bohr** και γράφεται a_0 .

Η συχνότητα της ακτινοβολίας βρίσκεται από την ολική ενέργεια του ηλεκτρονίου που είναι το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής του ενέργειας.

$$E = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{e^2}{r}$$

Με τη βοήθεια της (1.13) γίνεται

$$E = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{r} \quad (1.16)$$

Αντικατάσταση του r από την εξίσωση (1.15) δίνει

$$E = -\frac{1}{2} e^2 \left(\frac{4\pi^2 m e^2}{n^2 h^2} \right) = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} \quad (1.17)$$

Η μεταβολή της ενέργειας ΔE από το επίπεδο E_1 , που αντιστοιχεί σε $n=n_1$ στο επίπεδο E_2 που αντιστοιχεί σε $n=n_2$ ($n_2 > n_1$) είναι

$$\Delta E = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.18)$$

Επειδή $\Delta E = h\nu$ θα είναι

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.19)$$

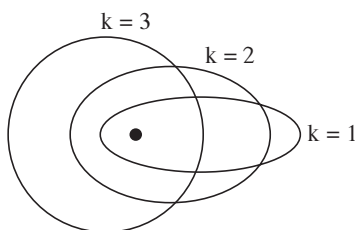
Η επιτυχία της θεωρίας του Bohr έγκειται στο γεγονός ότι η αντικατάσταση στην εξίσωση 1.19 των τιμών n_1 και n_2 λαμβάνονται τιμές συχνότητας που συμπίπτουν με αυτές που βρίσκονται με μεγάλη ακρίβεια πειραματικά από το φάσμα του υδρογόνου. Η σταθερά R υπολογίστηκε θεωρητικά από τις γνωστές τιμές m , e και h και βρέθηκε ότι είναι ίση με την πειραματική τιμή, γεγονός πολύ σημαντικό. Η θεωρία του Bohr εξηγεί ικανοποιητικά την ύπαρξη των γραμμών στο φάσμα εκπομπής, μόνο για το άτομο του υδρογόνου και τα υδρογονοειδή. **Υδρογονοειδή** είναι τα ιόντα που έχουν γύρω από τον πυρήνα τους ένα μόνο ηλεκτρόνιο ανεξάρτητα από τον ατομικό αριθμό του στοιχείου. Παράδειγμα Li^{2+} , Na^{10+} , κ.ά.

Η θεωρία Bohr δεν εξηγεί με επιτυχία το φάσμα των άλλων ατόμων. Με τα ηλεκτρόνια κινούμενα σε κυκλικές τροχιές θα έπρεπε το φάσμα να είναι συνεχές και όχι γραμμικό (ταινιών). Παρουσιάζει επίσης μειονέκτημα επειδή δέχεται ότι το ηλεκτρόνιο κινείται σε κυκλική τροχιά με δημιουργία μιας μεταβαλλόμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Σύμφωνα με την κλασική θεωρία το ηλεκτρόνιο πρέπει να χάνει βαθμιαία ενέργεια και να πέσει στον πυρήνα, πράγμα που δεν γίνεται επειδή το ηλεκτρόνιο έχει και κυματική υπόσταση.

1.10 Επέκταση της θεωρίας του Bohr. Δευτερεύων κβαντικός αριθμός

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η θεωρία του Bohr εξηγεί ικανοποιητικά σε πρώτη προσέγγιση, το φάσμα του υδρογόνου και των υδρογονοειδών. Η παρατήρηση, όμως, του φάσματος με φασματοσκόπιο μεγαλύτερης διαχωριστικής ικανότητας έδειξε ότι κάθε γραμμή στο φάσμα αποτελείται από σύνολο άλλων γραμμών που η ενέργειά τους είναι κβαντισμένη. Αυτό σημαίνει ότι για την ίδια τιμή ενέργειας υπάρχουν και άλλες μεταπτώσεις (**λεπτή υφή του φάσματος**). Για παράδειγμα το φάσμα των ατόμων του Na αποτελείται από μια κίτρινη γραμμή που χαρακτηρίζεται με το γράμμα D . Στην πραγματικότητα όμως αυτή η γραμμή αποτελείται από δύο άλλες με μήκη κύματος 5890 και 5895 \AA .

Ο Sommerfeld ύστερα από σειρά πειραμάτων και υπολογισμών κατέληξε στο συμπέρασμα ότι το ηλεκτρόνιο μπορεί να κινείται εκτός από την κυκλική τροχιά (πρότυπο Bohr) και σε μια ομάδα ελλειπτικών τροχιών που έχουν την ίδια ή σχεδόν την ίδια ενέργεια με την κυκλική τροχιά (σχ. 1.9). Σ' αυτές τις ελλειπτικές τροχιές ο μεγάλος και ο μικρός άξονας της έλλειψης, καθώς διευρύνονται οι τροχιές, τείνουν να εξισωθούν και γίνονται ίσοι όταν η έλλειψη γίνει κύκλος (τροχιά Bohr).



Σχήμα 1.9. Ελλειπτικές τροχιές του ηλεκτρονίου με κύριο κβαντικό αριθμό $n=3$.

Ο αριθμός των ελλειπτικών τροχιών για την ίδια τιμή ενέργειας, δηλαδή για την ίδια τιμή του κβαντικού αριθμού, είναι ορισμένος. Η μία από τις εστίες των ελλειπτικών τροχιών συμπίπτει με το κέντρο της κυκλικής τροχιάς του Bohr και εκεί θεωρείται ότι βρίσκεται ο πυρήνας του ατόμου.

Επειδή η ολική ενέργεια είναι το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής, όταν το ηλεκτρόνιο κινείται κοντά στον πυρήνα, η κινητική του ενέργεια αυξάνει (αύξηση της ταχύτητας) ενώ ταυτόχρονα ελαττώνεται η δυναμική του ενέργεια. Όταν απομακρύνεται από τον πυρήνα γίνεται το αντίστροφο με συνέπεια την ελάττωση της ταχύτητάς του. Αυτή η εναλλαγή έχει ως αποτέλεσμα το ηλεκτρόνιο να διατηρεί σταθερή την ενέργειά του κατά την περιστροφή του γύρω από τον πυρήνα.

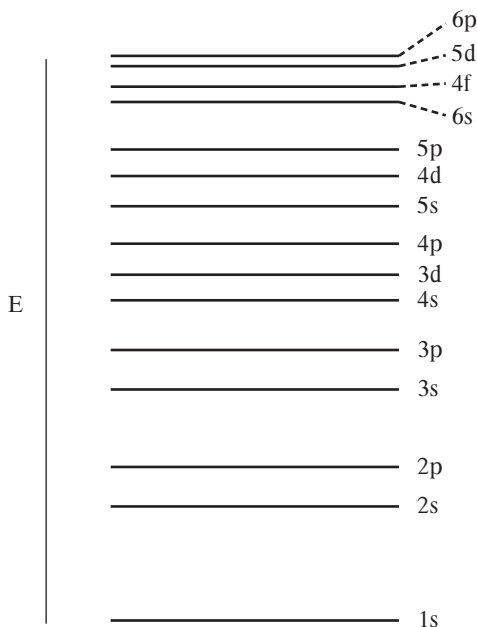
Οι μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων από τη μια ελλειπτική τροχιά στην άλλη είναι η αιτία του διαχωρισμού μιας φασματικής γραμμής σε περισσότερες γραμμές στο φάσμα του υδρογόνου και των υδρογονοειδών. Οι μεταπτώσεις του ηλεκτρονίου γίνονται κατά ποσά πολλαπλάσια του $h/2\pi$, δηλαδή $l(h/2\pi)$ όπου l ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός.

Ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός l καθορίζει το σχήμα της τροχιάς. Για ορισμένη τιμή του n ο l παίρνει τιμές κατά μονάδα μικρότερες από τον n δηλαδή $0, 1, 2, 3, \dots, n-1$. Η τιμή $l=0$ έχει μόνο κβαντομηχανική σημασία και δηλώνει ότι η κίνηση του ηλεκτρονίου και η κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας γύρω από τον πυρήνα γίνονται κατά τρόπο ώστε να δίνουν συνισταμένη της στροφορμής ίση με μηδέν.

Ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός έχει σχέση με την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου. Ο περιορισμός ότι η τιμή του δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερη από το $(n-1)$ σημαίνει από φυσική άποψη ότι η κινητική ενέργεια περιστροφής πρέπει να είναι μικρότερη από τη συνολική ενέργεια που καθορίζεται από το n .

Τα ηλεκτρόνια που έχουν τιμές του $l = 0, 1, 2, 3$, είναι γνωστά ως s, p, d και f ηλεκτρόνια αντίστοιχα. Η ίδια ορολογία αναφέρεται και για τα τροχιακά. Οι σειρές των γραμμών επικράτησε να ονομάζονται με όρους που ήταν γνωστοί νωρίτερα στη φασματοσκοπία. Τα γράμματα s, p, d, f , είναι τα αρχικά των λατινικών όρων και δηλώνουν **οξύς** (sharp), **κύριος** (principal), **διάχυτος** (diffuse) και **θεμελιώδης** (fundamental) και αναφέρονται στην εμφάνιση των φασματοσκοπι-

κών γραμμών που δημιουργούνται από τις μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων που περιέχονται σ' αυτές τις τροχιές (σχ. 1.10).

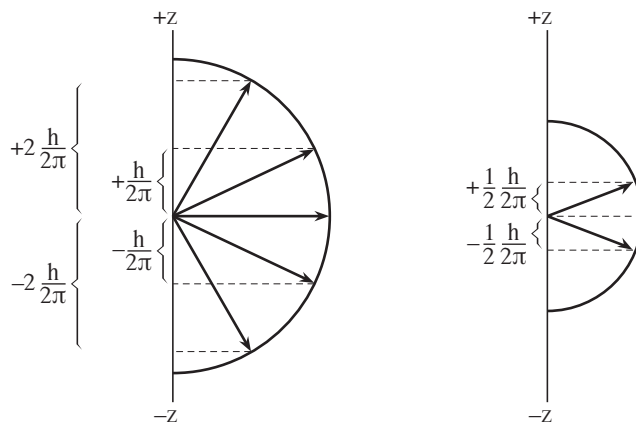


Σχήμα 1.10. Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων των ηλεκτρονίων στα άτομα.

Ένας εμπειρικός κανόνας ορίζει ότι παρατηρούνται μεταπτώσεις όταν το l μεταβάλλεται κατά $+1$. Έτσι, στο ατομικό φάσμα του λιθίου, μεταπτώσεις από τις 3s, 4s κτλ. στη 2s τροχιά δίνουν την **κύρια σειρά**, μεταπτώσεις από 3d, 4d, κ.λ.π. στη 2p τροχιά δίνουν την **οξεία σειρά**, μεταπτώσεις από 3p, 4p κλπ. στη 2p δίνουν τη **διάχυτη σειρά** και μεταπτώσεις από 4f, 5f, κλπ. στην 3d τροχιά δίνουν τη **θεμελιώδη σειρά**.

1.11. Τρίτος κβαντικός αριθμός

Η διάσπαση των φασματικών γραμμών σε περισσότερες συνιστώσες όταν η πηγή της ακτινοβολίας βρεθεί μέσα σε ένα μαγνητικό ή ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να εξηγηθεί με την παραδοχή ενός τρίτου κβαντικού αριθμού, του μαγνητικού αριθμού m_l . Πράγματι με την περιφορά του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα θεωρείται ότι αυτό δημιουργεί ένα μαγνητικό φύλλο με ορισμένη μαγνητική ροπή. Η επίδραση ισχυρού μαγνητικού πεδίου (φαινόμενο Zeeman) ή ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου (φαινόμενο Stark) σε φωτεινή πηγή που δίνει γραμμικό φάσμα προκαλεί ανάλυση κάθε φασματικής γραμμής σε περισσότερες συνιστώσες.



Σχήμα 1.11. α) Πιθανοί προσανατολισμοί που ανύσματος της γωνιώδους ροπής του ηλεκτρονίου για ένα d τροχιακό ($l=2$). β) Πιθανοί προσανατολισμοί του ανύσματος της γωνιώδους ροπής του σπιν για ένα ηλεκτρόνιο ($s=1/2$).

Ο προσανατολισμός της μαγνητικής ροπής των ηλεκτρονίων παίρνει διάφορες κατευθύνσεις - γωνίες ως προς το άνυσμα της έντασης του εφαρμοζόμενου πεδίου. Οι κατευθύνσεις αυτές είναι κβαντισμένες και οι τιμές που παίρνει ο m_l για μια δεδομένη τιμή του l είναι: $+l, +(l-1), \dots, 0, \dots, -(l-1), -l$, που συνολικά είναι $(2l+1)$.

Η τιμή του κβαντικού αριθμού l προσδιορίζει όχι μόνο το σχήμα του τροχιακού του ηλεκτρονίου, αλλά επίσης και το μέγεθος της τροχιακής μαγνητικής ροπής που δίνεται από τη σχέση $\sqrt{l(l+1)} \hbar/2\pi$.

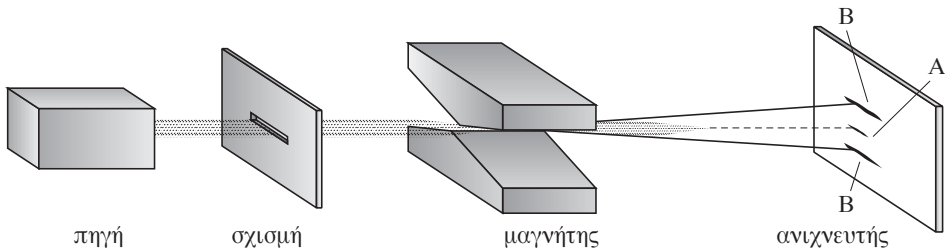
Η συνιστώσα της τροχιακής μαγνητικής ροπής κατά μήκος του άξονα z έχει μια διαφορετική τιμή για τον κάθε προσανατολισμό που μπορεί να πάρει αυτό το άνυσμα. Το πραγματικό μέγεθος της συνιστώσας στον άξονα z βρίσκεται ότι είναι πολλαπλάσιο του $m_l (\hbar/2\pi)$. Για ένα ηλεκτρόνιο στο d τροχιακό ($l=2$) η τροχιακή μαγνητική ροπή είναι $\sqrt{6} (\hbar/2\pi)$ και η συνιστώσα στον άξονα z ανάλογα με τον προσανατολισμό είναι $+2(\hbar/2\pi)$, $+(\hbar/2\pi)$, 0 , $-(\hbar/2\pi)$ και $-2(\hbar/2\pi)$. Η περίπτωση αυτή απεικονίζεται στο σχήμα 1.11α.

Ένα ηλεκτρόνιο στο s τροχιακό ($l=0$) δεν έχει τροχιακή μαγνητική ροπή. Ένα ηλεκτρόνιο στο p τροχιακό ($l=1$) έχει τροχιακή μαγνητική ροπή $\sqrt{2} (\hbar/2\pi)$ κλπ.

1.12. Τέταρτος κβαντικός αριθμός

Τέλος, ένας τέταρτος κβαντικός αριθμός, ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του σπιν, m_s , εισάγεται για να εξηγήσει τη λεπτή υφή πολλών φασματικών γραμμών

όπως για παράδειγμα ο διπλασιασμός των γραμμών στα φάσματα των αλκαλιμετάλλων, όταν πάνω στη δέσμη επιδράσει μαγνητικό ή ηλεκτρικό πεδίο (πείραμα Stern-Gerlach) (σχ. 1.12). Η δέσμη αποτελείται από άτομα αργύρου που βρίσκονται στην αέρια φάση. Αυτά δημιουργούνται από διάλυρο σύρμα Ag που αποτελεί την πηγή της ακτινοβολίας. Απουσία μαγνητικού πεδίου, η δέσμη φθάνει σ' ένα σημείο A. Όταν επιδράσει το μαγνητικό πεδίο τότε διαχωρίζεται σε δύο άλλες και φθάνει σε δύο σημεία B, συμμετρικά ως προς το A, με ίσες αποκλίσεις και σε αντίθετες κατευθύνσεις.



Σχήμα 1.12. Πείραμα Stern-Gerlach

Ο τέταρτος κβαντικός αριθμός καθορίζει τη στροφική ορμή του ηλεκτρονίου λόγω της περιστροφής του γύρω από το δικό του άξονα. Αυτή η περιστροφή του ηλεκτρονίου δημιουργεί μαγνητική ροπή, το μέγεθος της οποίας δίνεται από τη σχέση $\sqrt{s(s+1)} (h/2\pi)$ και η φορά της οποίας εξαρτάται από τη φορά περιστροφής του ηλεκτρονίου (δεξιόστροφη ή αριστερόστροφη). Για την τιμή $s = 1/2$ το άνυσμα της στροφορμής είναι $\sqrt{3}/2 (h/2\pi)$ και η συνιστώσα στον άξονα z θα είναι $+1/2 (h/2\pi)$ και $-1/2 (h/2\pi)$.

Οι τιμές που μπορεί να πάρει ο m_s υποχρεωτικά είναι $+1/2 (h/2\pi)$ και $-1/2 (h/2\pi)$ επειδή πρέπει να είναι ίσες και αντίθετες και να διαφέρουν κατά μονάδα (σχ. 1.11β). Σημειώνεται ότι οι τιμές του τέταρτου κβαντικού αριθμού είναι ανεξάρτητες από τις τιμές των άλλων κβαντικών αριθμών.

Οι μαγνητικοί κβαντικοί αριθμοί (m_l, m_s), έχουν υπόσταση όταν το άτομο βρίσκεται στην επίδραση εξωτερικού πεδίου. Ηλεκτρόνια με τις ίδιες τιμές n και l έχουν, εκτός πεδίου, την ίδια τιμή ενέργειας ανεξάρτητα από την τιμή που έχει ο m_l (**εκφυλισμένες καταστάσεις**). Έτσι όλα τα p τροχιακά (p_x, p_y, p_z) που έχουν την ίδια ενέργεια λέγεται ότι είναι εκφυλισμένα. Το ίδιο βέβαια ισχύει και για τα πέντε d τροχιακά.

Η διαφοροποίηση της ενέργειας των τροχιακών γίνεται με την επίδραση μαγνητικού πεδίου. Με την επίδραση του πεδίου τα εκφυλισμένα $2p$ τροχιακά που χαρακτηρίζονται με τους κβαντικούς αριθμούς $n=2$ και $l=1$ διαφοροποιούνται και παίρνουν τιμές $m_l=1, 0$ και -1 .

1.13. Κυματική φύση του ηλεκτρονίου.

Αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg

Σύμφωνα με τη θεωρία του De Broglie που αφορά την κυματική φύση των σωματιδίων, η θέση του ηλεκτρονίου δεν μπορεί να εντοπισθεί με ακρίβεια. Αυτό είναι ένα γενικό πρόβλημα που αφορά τα σωματίδια με μικρή μάζα και το μελέτησε ο Heisenberg μαθηματικά. Με το γνωστό αξίωμά του, την **Αρχή της αβεβαιότητας**, ο Heisenberg παραδέχτηκε (1927) ότι δεν μπορεί ταυτόχρονα να είναι γνωστά η θέση και η ορμή ενός σωματιδίου. Υπάρχει πάντοτε μια αβεβαιότητα στην ταχύτητα Δv , και μια αβεβαιότητα στη θέση Δx , και το γινόμενο τους δεν μπορεί να είναι μικρότερο από ένα κατώτατο όριο

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi} \quad \text{ή} \quad \Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m} \quad (1.20)$$

όπου Δp και Δx τα σφάλματα στον καθορισμό της ορμής και της θέσης του σωματιδίου, h η σταθερά του Planck και m η μάζα του σωματιδίου.

Για τις μεγάλες μάζες με μεγάλες διαστάσεις, η αβεβαιότητα της θέσης ή της ορμής είναι μικρό κλάσμα σε σχέση με το σύνολο. Για τις μικρές, όμως, μάζες της τάξης των ατομικών διαστάσεων η αρχή της αβεβαιότητας έχει φυσική σημασία. Το ηλεκτρόνιο θεωρείται σαν κάποια αραιή ύλη με φανταστικά κύματα. Με όση μεγαλύτερη ακρίβεια προσδιορίζεται η ορμή του τόσο αβέβαιη είναι η θέση και αντίστροφα. Με άλλα λόγια όταν με ακρίβεια προσδιορίζεται η θέση, δεν είναι γνωστή η ορμή. Όταν είναι γνωστή η ορμή, δεν είναι γνωστό που βρίσκεται το σωματίδιο.

Εαν θεωρηθεί ότι το ηλεκτρόνιο ενός ατόμου έχει αβεβαιότητα στην ορμή του ίδια τάξης μεγέθους με την ορμή του, τότε η αβεβαιότητα της θέσης του είναι περίπου ίση με 0,1 nm δηλαδή περίπου ίση με το μέγεθος ενός ατόμου. Ο εντοπισμός του ηλεκτρονίου με περισσότερη ακρίβεια είναι έξω από κάθε λογική. Δηλαδή για να εντοπισθεί το ηλεκτρόνιο μέσα στο χώρο του ατόμου, διαστάσεων 10^{-13} cm είναι ολότελα εκτός συζήτησης. Κατά συνέπεια, οποιοδήποτε πείραμα, ανεξάρτητα με πόση ακρίβεια μπορεί να γίνει η μέτρηση της θέσης και της ορμής του ηλεκτρονίου, είναι άσκοπο επειδή αυτή η πειραματική διεργασία έχει ως συνέπεια την αλλαγή είτε της θέσης είτε της ορμής του ηλεκτρονίου κατά ένα ποσό που είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τη ζητούμενη τιμή.

1.14. Εξίσωση Schrödinger

Με βάση την υλοκυματική θεωρία του De Broglie, ο Schrödinger ανέπτυξε τη γενικότερη θεωρία της κυματομηχανικής που αργότερα ο Heisenberg την επέκτεινε και την ονόμασε κβαντομηχανική.

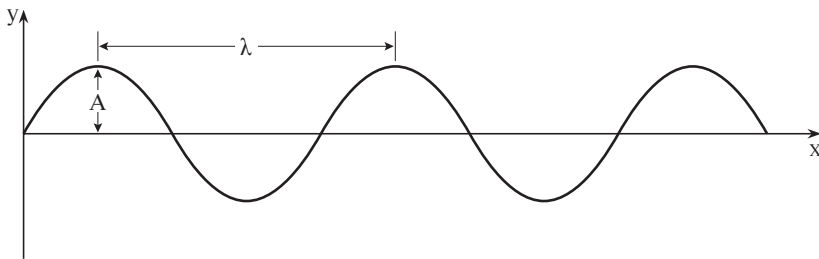
Βασική αρχή στις θεωρίες αυτές είναι η κυματική φύση του ηλεκτρονίου και η παραδοχή ότι το φορτίο του ηλεκτρονίου δεν είναι συγκεντρωμένο μόνο στη μάζα του αλλά επεκτείνεται στο χώρο γύρω από τη μάζα του ως ηλεκτρονιακό νέφος. Η πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους σε κάθε σημείο του χώρου είναι ανάλογη του τετραγώνου μιας κυματικής συνάρτησης που είναι γνωστή ως συνάρτηση Ψ .

Η εξίσωση Schrödinger που περιγράφει ένα σωματίδιο έχει τη μορφή

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0 \quad (1.21)$$

όπου Ψ είναι η κυματική συνάρτηση, E είναι η ολική ενέργεια του σωματιδίου και V είναι η δυναμική του ενέργεια. Δεν είναι δυνατή η ακριβής λύση αυτής της εξίσωσης. Αυτή γίνεται μόνο προσεγγιστικά με βάση την ανάλογη λύση του προβλήματος της δονούμενης χορδής.

Η κυματική εξίσωση θεωρείται ότι παριστάνει την κίνηση μιας δονούμενης χορδής (σχ. 1.13). Μ' αυτά τα δεδομένα συνάγονται δύο συμπεράσματα. Πρώτον, ότι υπάρχουν λύσεις μόνο για ορισμένα μήκη κύματος. Δεύτερον, οι λύσεις δίνουν τιμές για ορισμένες θέσεις του κύματος. Παρόμοια, με την προϋπόθεση της κυματικής φύσης του ηλεκτρονίου, παραδεκτές λύσεις της εξίσωσης Schrödinger υπάρχουν μόνο για ορισμένες τιμές της ενέργειας (κβαντισμένες τιμές).



Σχήμα 1.13. Σχηματική παράσταση μιας κυματοσυνάρτησης.

Η ουσιαστική συνεισφορά του Schrödinger ήταν στο να αναπλάσει τη σχέση του De Broglie σε μια μορφή πιο χρήσιμη παρόλο που φαίνεται πιο περίπλοκη και ακόμη να αποδείξει την εφαρμογή της σε καταστάσεις όπου τα σωματίδια δεν έχουν μόνο κινητική αλλά και δυναμική ενέργεια V .

1.15. Εξαγωγή της εξίσωσης Schrödinger

Η κυματική συνάρτηση Ψ του ηλεκτρονίου είναι συνάρτηση της απόστασης x , του χρόνου t , και του μήκους κύματος λ .

$$\Psi = f(x, t, \lambda) \quad (1.22)$$

Η εξίσωση που συνδέει τη συνάρτηση Ψ με την απόσταση x δηλαδή η εξίσωση που δίνει την πυκνότητα του ηλεκτρονικού νέφους σε ορισμένη απόσταση από τον πυρήνα είναι παρόμοια με την εξίσωση που περιγράφει την αρμονική κίνηση

$$\Psi = A \eta \mu(\omega t + \varphi) \quad (1.23)$$

όπου ω είναι η γωνιακή ταχύτητα, φ η γωνιακή φάση της κίνησης και A το μέγιστο πλάτος. Η εξίσωση αυτή παριστάνει και την πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε απόσταση x από τον πυρήνα. Για $\varphi = 0$ είναι

$$\Psi = A \eta \mu \omega t$$

Επειδή για τη γωνιακή ταχύτητα ω είναι $\omega = 2\pi/T$, θα είναι

$$\Psi = A \frac{\eta \mu 2\pi t}{T} = A \frac{\eta \mu 2\pi x}{vT} = A = \frac{\eta \mu 2\pi v x}{v} \quad (1.24)$$

Για τη γραμμική ταχύτητα $v = c$ επειδή το ηλεκτρόνιο θεωρείται ηλεκτρομαγνητικό κύμα είναι $x = vt$ και $T = 1/\lambda$, οπότε η (1.24) παίρνει τη μορφή

$$\Psi = A \eta \mu 2\pi \frac{x}{\lambda} \quad (1.25)$$

όπου x η απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα και λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Η πρώτη παράγωγος ως προς x της σχέσης (1.25) είναι

$$\frac{d\Psi}{dx} = A \frac{2\pi}{\lambda} \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} \quad (1.26)$$

και η δεύτερη παράγωγος

$$d^2\Psi/dx^2 = -A(2\pi/\lambda)^2 \eta \mu 2\pi \frac{x}{\lambda} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} A \eta \mu 2\pi \frac{x}{\lambda} \quad (1.27)$$

Επειδή $\Psi = A \eta \mu 2\pi \frac{x}{\lambda}$ η (1.27) γίνεται

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi$$

$$\text{ή} \quad \lambda^2 = -\frac{4\pi^2\Psi}{d^2\Psi/dx^2} \quad (1.28)$$

Η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2m} m^2 v^2 \quad (1.29)$$

Επειδή $mv = \frac{h}{\lambda}$ ή $m^2 v^2 = \frac{h^2}{\lambda^2}$ η (1.29) γίνεται

$$E_k = \frac{1}{2m} \frac{h^2}{\lambda^2} = \frac{1}{2m} \cdot \left(-\frac{h^2}{4\pi^2} \Psi \cdot \frac{d^2\Psi}{dx^2} \right) \quad (1.30)$$

$$\text{ή} \quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} (E-V) \Psi = 0 \quad (1.31)$$

Επέκταση για τις τρεις συντεταγμένες x, y και z καταλήγει στην εξίσωση του Schrödinger (1.21).

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{d^2\Psi}{dy^2} + \frac{d^2\Psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E-V)\Psi = 0$$

Η εξίσωση φαίνεται κάπως περίπλοκη αλλά αυτό κυρίως οφείλεται στις μονάδες των διαφόρων μεγεθών που χρησιμοποιούνται. Εάν η μάζα του ηλεκτρονίου m και το φορτίο e ληφθούν ίσα με τη μονάδα και η μονάδα μήκους ίση με την ακτίνα του Bohr a_0 , τότε θα είναι $h = 1\pi$.

Εάν η διπλή διαφορίση στις τρεις συντεταγμένες παρασταθεί με ∇^2 (τελεστής Laplace) η εξίσωση γίνεται

$$\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi + (E-V)\Psi = 0 \quad (1.32)$$

που είναι μια παρόμοια παράσταση με τη μορφή που δίνεται στην εξίσωση 1.21.

1.16. Σημασία και ιδιότητες του Ψ

Η συνάρτηση Ψ που περιγράφεται ως μεταβλητή κυματικού χαρακτήρα δεν έχει ορισθεί με ακρίβεια. Παριστάνει το πλάτος του ηλεκτρονιακού κύματος και ονομάζεται **κυματική συνάρτηση**. Η ερμηνεία της οφείλεται βασικά στο Bohr ο οποίος αντίστοιχα με τις άλλες κυματικές εξισώσεις θεώρησε το Ψ^2 ως μια πιθανότητα. Για ένα σύστημα που περιέχει ένα σωματίδιο το $\Psi^2 dx$ (ή πιο σωστά το $\Psi^* \Psi dx$ όταν το Ψ είναι μια μιγαδική συνάρτηση και το Ψ^* είναι η σύνθετος συζυγής της) παριστάνει την πιθανότητα να βρεθεί το σωματίδιο σε ορισμένη περιοχή dx . Αντίστοιχα η παράσταση $\Psi^* \Psi dx$ δίνει την πυκνότητα της ύλης σε μια ορισμένη περιοχή dx χωρίς να έχει το σωματίδιο κάποιο υπαρκτό χαρακτήρα.

Το Ψ μπορεί να πάρει τιμές θετικές ή αρνητικές. Αλλά η πιθανότητα έχει φυσική σημασία μόνο όταν είναι θετική. Υψώνοντας το Ψ στο τετράγωνο η πιθανότητα γίνεται πάντοτε θετική.

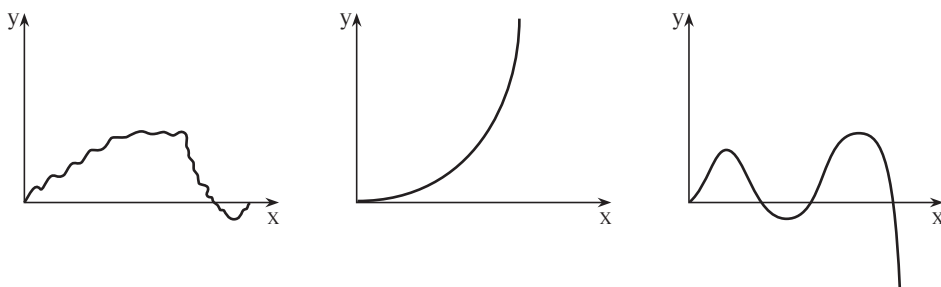
Το Ψ^2 εκφράζει την πιθανότητα ανά μονάδα όγκου και εκφράζεται σε Vol^{-1} . Εάν πολλαπλασιασθεί με τον όγκο θα δώσει τον **αριθμό κατοχής** (occupation number) του ηλεκτρονίου στο στοιχειώδη όγκο dt .

Δεν είναι βέβαια σωστό να γίνεται αναφορά στα *σωματιδιακά νέφη*, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη ότι τα σωματίδια έχουν και συγκεκριμένη μάζα. Η έκφραση του Ψ^2 ως μια πιθανότητα δίνει τη δυνατότητα στη νέα κβαντομηχανική να περικλείει την αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg κάτι που ήταν αδύνατο με την παλιά θεωρία.

Για τη λύση της κυματικής εξίσωσης του Schrödinger κρίνεται σκόπιμο να δοθούν ορισμένες απαραίτητες και αναγκαίες συνθήκες που πρέπει να έχει το Ψ ώστε οι τιμές των κυματικών συναρτήσεων που προκύπτουν να είναι παραδεκτές. Αυτές είναι:

1. Το Ψ πρέπει να είναι πάντοτε ορισμένο σε οποιοδήποτε σημείο

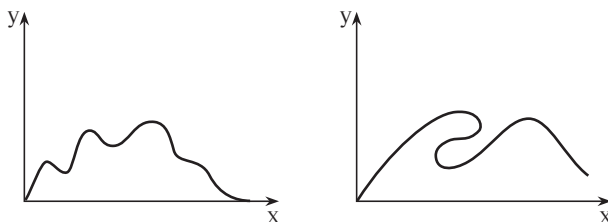
Όταν το Ψ είναι αόριστο σε κάποιο σημείο στο χώρο αυτό αντιστοιχεί σε αβεβαιότητα εντοπισμού του σωματιδίου σ' εκείνο το σημείο γεγονός που βρίσκεται σε αντίθεση με την αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg (σχ. 1.14).



Σχήμα 1.14. Κυματοσυναρτήσεις: (α) επιτρεπτή και (β, γ) απαγορευμένες.

2. Το Ψ πρέπει να έχει μία μόνο τιμή σε ορισμένο σημείο του χώρου

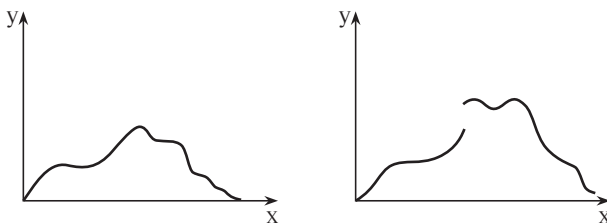
Μόνο σε ορισμένο σημείο του χώρου υπάρχει πιθανότητα να βρεθεί το σωματίδιο. Περισσότερες τιμές σημαίνει την ταυτόχρονη παρουσία του ηλεκτρονίου σε περισσότερες θέσεις πράγμα ασυμβίβαστο (σχ. 1.15). Το Ψ πρέπει να έχει μόνο μία τιμή.



Σχήμα 1.15. Κυματοσυναρτήσεις: (α) επιτρεπτή και (β) απαγορευμένη.

3. Η κυματοσυνάρτηση Ψ πρέπει να είναι συνεχής συνάρτηση

Όταν η πιθανότητα να βρεθεί το σωματίδιο στο σημείο x έχει μια ορισμένη τιμή, αυτή πρέπει να είναι ίδια και για το $(x+\delta x)$ γιατί $\delta x \rightarrow 0$. Όταν αυτό δεν συμβαίνει, η διπλή διαφοροποίηση της εξίσωσης Schrödinger δεν έχει φυσική σημασία, επειδή δεν μπορεί να προσδιορισθεί το $\frac{d^2\Psi}{dx^2}$. Συνέπεια αυτής της συνθήκης είναι ότι στο άπειρο το Ψ τείνει να γίνει μηδέν (σχ. 1.16).



Σχήμα 1.16. Κυματοσυναρτήσεις: (α) επιτρεπτή και (β) απαγορευμένη.

4. Το Ψ να υπακούει στον κανόνα της κανονικοποίησης

Για να ισχύει αυτή η συνθήκη πρέπει η ολοκλήρωση του Ψ^2 για όλο το χώρο να είναι ίση με τη μονάδα

$$\int \Psi^2 dt = 1 \quad (1.33)$$

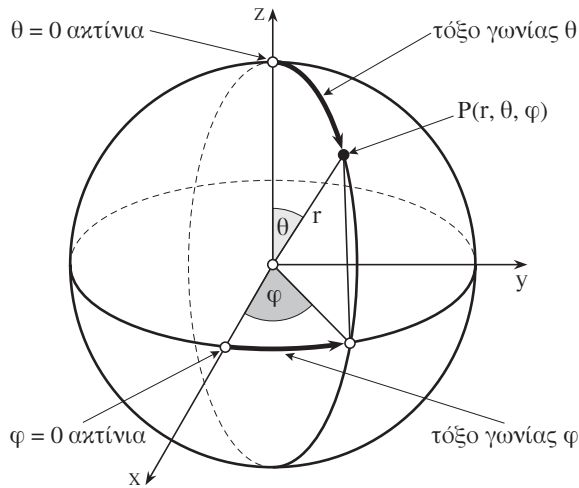
όπου dt ο στοιχειώδης όγκος που παριστάνει το γινόμενο $dx dy dz$ και ονομάζεται στοιχείο χώρου. Εάν η ολοκλήρωση δεν δώσει τιμή ίση με τη μονάδα, τότε πολλαπλασιάζεται με ένα συντελεστή για να γίνει ίση με τη μονάδα. Όταν ισχύει αυτή η συνθήκη η συνάρτηση Ψ ονομάζεται κανονικοποιημένη (normalized).

Η συνάρτηση είναι κανονικοποιημένη, όταν το άθροισμα των πιθανοτήτων εύρεσης του ηλεκτρονίου σε όλο το χώρο ($p_1 + p_2 + \dots p_j$) είναι ίσο με τη μονάδα. Όταν αυτό συμβαίνει η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο στο χώρο είναι βεβαία.

1.17. Λύση της κυματικής εξίσωσης του Schrödinger

Για να βρεθεί η κυματική συνάρτηση ενός σωματιδίου σε ορισμένο περιβάλλον ακολουθείται η παρακάτω σειρά:

- i) Η διαφορική εξίσωση Schrödinger απεικονίζεται σε μια σειρά συντεταγμένων (καρτεσιανές x, y, z για τα απλούστερα προβλήματα και πολικές r, θ, φ για τα προβλήματα με σφαιρική συμμετρία).



Σχήμα 1.17. (α) Καρτεσιανές (x, y, z) και (β) Πολικές (r, φ, θ) συντεταγμένες.

Η θέση ενός σημείο P στο σύστημα των πολικών συντεταγμένων σε σχέση με τις καρτεσιανές συντεταγμένες φαίνεται στο σχήμα 1.17. Η συσχέτιση αυτών των δύο συστημάτων δίνεται από τις ακόλουθες σχέσεις

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi & z &= r \cos \theta \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi & r^2 &= x^2 + y^2 + z^2 \end{aligned}$$

- ii) Η δυναμική ενέργεια V εισάγεται σε μορφή συνάρτησης.
- iii) Η διαφορική εξίσωση λύνεται με τις παραδοχές που αναφέρονται στο προηγούμενο τμήμα.
- iv) Λαμβάνεται σειρά κυματικών συναρτήσεων Ψ_1, Ψ_2, \dots με ενέργειες E_1, E_2, \dots . Υπάρχουν πολύ απλές μαθηματικές συναρτήσεις όπως είναι οι ημιτονοειδείς καμπύλες που ικανοποιούν την κυματική εξίσωση του Schrödinger.

Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι η κυματοσυνάρτηση Ψ είναι γινόμενο των τριών συναρτήσεων $R(r)$, $\Theta(\theta)$ και $\Phi(\varphi)$.

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) \quad (1.34)$$

Καθεμιά απ' αυτές τις συναρτήσεις δεν εξαρτάται παρά μόνο από μια μεταβλητή. Η κυματοσυνάρτηση $R(r)$ είναι συνάρτηση μόνο της r και ονομάζεται **ακτινική κατανομή**. Οι συναρτήσεις $\Theta(\theta)$ και $\Phi(\varphi)$ είναι συναρτήσεις των γωνιών θ και φ αντίστοιχα. Η συνάρτηση $\Psi(\theta, \varphi)$ ονομάζεται **γωνιακή κυματοσυνάρτηση**. Αυτό επιτρέπει την ολοκλήρωση της εξίσωσης (1.35) στις απλές περιπτώσεις όπως είναι το άτομο του υδρογόνου και τα υδρογονοειδή.

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0 \quad (1.35)$$

Η εξίσωση Schrödinger έχει λύσεις μόνο για ορισμένες τιμές E : E_1, E_2, \dots, E_n που αντιστοιχούν στα $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$. Οι παράμετροι που υπεισέρχονται στην εξίσωση (1.35) για να έχει η κυματική συνάρτηση παραδεκτές λύσεις αποτελούν τους **κβαντικούς αριθμούς**.

Οι μαθηματικές εκφράσεις για τη λύση της εξίσωσης (1.34) μπορούν να χωριστούν σε τρεις συναρτήσεις, κάθε μία από τις οποίες εξαρτάται από μια πολική συντεταγμένη. Οι λύσεις της εξίσωσης Schrödinger είναι μαθηματικές συναρτήσεις που δίνουν με γραφική απεικόνιση στο χώρο περιοχές μέσα στις οποίες το ηλεκτρόνιο μπορεί να έχει μαθηματική υπόσταση. Δηλαδή περιοχές του χώρου που εκφράζουν μόνο μαθηματικά το ηλεκτρόνιο. Οι περιοχές αυτές δεν ονομάζονται τροχιές όπως το πρότυπο του Bohr, αλλά περιοχές που μοιάζουν με τροχιές, δηλαδή χώροι στις τρεις διαστάσεις που έχουν τις ιδιότητες των τροχιών και ονομάζονται **τροχιακά** (orbital).

Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger απλουστεύεται όταν γίνεται αναφορά στις πολικές συντεταγμένες και όχι στις καρτεσιανές συντεταγμένες. Η εξίσωση δίνει ποια είναι η συμπεριφορά της κυματικής συνάρτησης αλλά δεν προσδιορίζει τι πρέπει να είναι το Ψ . Το Ψ έχει διαφορετική μορφή για κάθε διαφορετική τιμή του E . Αλλά και πάλι μόνο ορισμένες τιμές του E είναι επιτρεπτές.

Με την αλλαγή του συστήματος των συντεταγμένων η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger θα δώσει.

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0 \quad (1.36)$$

Εκπληκτική συνέπεια αυτού του υπολογισμού είναι ότι οι κατάλληλοι περιορισμοί που τέθηκαν στις κυματικές συναρτήσεις οδήγησαν στην κβάντωση της ενέργειας και της γωνιώδους ροπής.

Εάν θεωρηθεί ότι η κυματική συνάρτηση μεταβάλλεται κατά την κατεύθυνση του άξονα x , η λύση της κυματικής εξίσωσης του Schrödinger θα δώσει τις επιτρεπτές τιμές ενέργειας σύμφωνα με τη σχέση

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + 2(E - V) \Psi = 0 \quad (1.37)$$

Όταν το $V = \infty$ το Ψ είναι μηδέν για ορισμένες τιμές της ενέργειας E . Συναρτήσεις που ικανοποιούν αυτή τη συνθήκη μπορεί να εκφραστούν με την εξίσωση

$$\Psi_n = A \eta \mu \frac{n\pi x}{\lambda}$$

Ο δείκτης n του Ψ αναφέρεται σε συγκεκριμένη λύση και είναι ακέραιος αριθμός. Αυτός δίνει την τιμή του πρώτου κβαντικού αριθμού.

Εάν θεωρηθεί ότι το σωματίδιο ακολουθεί τις δύο διαστάσεις x και y , θα είναι

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + 2E\Psi = 0 \quad (1.38)$$

Επιτρεπτές λύσεις θα υπάρχουν εφόσον η ενέργεια έχει τιμές που ανταποκρίνονται σε δύο ακέραιους αριθμούς ίσους με τους δύο πρώτους κβαντικούς αριθμούς. Επέκταση στις τρεις διαστάσεις δίνει τιμές παραδεκτές για τους τρεις κβαντικούς αριθμούς.

1.18. Δομή του ατομικού πυρήνα

Τα περισσότερα κεφάλαια της Χημείας αναφέρονται κυρίως στην εξωπυρηνική δομή του ατόμου παρά στον πυρήνα επειδή η μελέτη της δομής του παρουσιάζει αρκετές δυσκολίες. Συμπεράσματα για τη δομή του πυρήνα εξάγονται από τη μελέτη των σωματιδίων που εκσφενδονίζονται κατά τις πυρηνικές διασπάσεις (φυσική ή τεχνητή διάσπαση).

Σύμφωνα με τις κλασικές απόψεις τα κυριότερα συστατικά του πυρήνα είναι το **πρωτόνιο** και το **νετρόνιο**. Τα δύο αυτά συστατικά του πυρήνα δεν είναι ανεξάρτητα αλλά σε απειροελάχιστο χρόνο το ένα μετατρέπεται στο άλλο. Γι' αυτό στην πραγματικότητα θεωρείται ότι αποτελούν δύο διαφορετικές καταστάσεις του ίδιου σωματιδίου που ονομάζεται **νουκλεόνιο**. Η συγκράτησή τους μέσα στον πυρήνα επιτυγχάνεται με την αλληλομετατροπή τους. Η σύνδεσή τους εξασφαλίζεται με τις **πυρηνικές δυνάμεις ανταλλαγής** που ασκούνται μεταξύ των A νουκλεονίων, όπου A είναι ο **μαζικός αριθμός**. Εάν Z είναι ο ατομικός αριθμός (αριθμός πρωτονίων) και N ο αριθμός των νετρονίων του πυρήνα θα είναι $A = Z + N$.

Κατά την αλληλομετατροπή ελευθερώνεται ορισμένη ποσότητα ενέργειας που είναι γνωστή ως **ενέργεια σύνδεσης** του ατομικού πυρήνα. Η ενέργεια αυτή έχει τιμή μηδέν για το απλούστερο άτομο του υδρογόνου, το πρώτιο, επειδή ο πυρήνας του έχει μόνο ένα πρωτόνιο και φθάνει σε πολύ μεγάλες τιμές της τάξης 9 μεγαηλεκτρονιοβόλτ (MeV) στους πυρήνες που έχουν περίπου 60 νουκλεόνια.

Κατά την αλληλομετατροπή των πρωτονίων και των νετρονίων επιτυγχάνεται η συγκράτησή τους μέσα στον πυρήνα ενώ ταυτόχρονα, σύμφωνα με τις απόψεις της κβαντομηχανικής, αναπτύσσονται τεράστιες ελκτικές δυνάμεις που ονομάζονται **πυρηνικές δυνάμεις ανταλλαγής**.

Όσο μεγαλύτερες είναι οι δυνάμεις ανταλλαγής τόσο πιο σταθερός είναι ο πυρήνας, γεγονός που παρατηρείται στα στοιχεία που έχουν περίπου ίσο αριθμό πρωτονίων και νετρονίων (ευστάθεια πυρήνων).

1.19. Ενεργειακές στάθμες και σπιν των πυρήνων

Η παραδοχή των ενεργειακών επιπέδων που αναφέρθηκαν για τα ηλεκτρόνια θεωρείται ότι ισχύει ανάλογα και για τα σωματίδια του πυρήνα. Οι ενεργειακές όμως διαφορές στην περίπτωση των πυρηνικών σωματιδίων είναι πολύ μεγαλύτερες και γι' αυτό η συχνότητα της ακτινοβολίας που συνοδεύει αυτές τις διεγέρσεις βρίσκεται στην περιοχή των βραχέων ραδιοκυμάτων.

Επίσης, όπως η περιστροφή των ηλεκτρονίων δημιουργεί το σπιν έτσι και για ορισμένους πυρήνες κατά την περιστροφή τους δημιουργείται το **πυρηνικό σπιν**. Αποτέλεσμα του πυρηνικού σπιν είναι η εμφάνιση **μαγνητικής ροπής** που είναι πολύ μικρότερη από τη μαγνητική ροπή του ηλεκτρονίου. Η μαγνητική ροπή του πρωτονίου είναι 1840 φορές μικρότερη της μαγνητικής ροπής του ηλεκτρονίου (μαγνητόνη Bohr). Η μαγνητόνη Bohr του ηλεκτρονίου είναι $\mu_e = 0,9175 \times 10^{-20}$ erg Gaus cm^{-3} και του πυρήνα $\mu_p = 0,4967 \times 10^{-23}$ erg Gaus cm^{-3} . Με την παραδοχή του πυρηνικού σπιν εξηγείται η ύπαρξη των δύο μορφών του υδρογόνου, ορθο- και παρα-.

1.20. Νεώτερες απόψεις για τη δομή του πυρήνα

Θεωρείται σκόπιμο να αναφερθούν πρόσφατα δεδομένα για τη δομή του πυρήνα που έχουν αλλάξει ουσιαστικά τις απόψεις που επικρατούσαν μέχρι σήμερα. Το πιο σημαντικό δεδομένο είναι ότι τα πρωτόνια και τα νετρόνια αποτελούνται από μικρότερα σωματίδια και το στοιχειώδες συστατικό τους είναι το **κουάρκ** (quark, q) που έχει σπιν 1/2 και φορτίο μικρότερο του ηλεκτρονίου.

Κάθε σωματίδιο, όπως το πρωτόνιο και το νετρόνιο που υπόκειται σε ισχυρές πυρηνικές δυνάμεις αποτελείται από κουάρκ και ονομάζεται **αδρόνιο** (hadron). Έχουν εντοπισθεί περίπου 200 είδη αδρονίων. Αρχικά τα αδρόνια ταξινομήθηκαν σε δύο κατηγορίες: **τα βαρυόνια** (baryon) που έχουν μάζα ίδια με το πρωτόνιο ή μεγαλύτερη και τα **μεσόνια** (meson) που περιλαμβάνουν τα σωματίδια με μάζες μεταξύ του ηλεκτρονίου και του πρωτονίου. Σήμερα ως βαρυόνια χαρακτηρίζονται αυτά που αποτελούνται από 3q όπως είναι το πρωτόνιο και το νετρόνιο.

Το **μεσόνιο** (meson) είναι το αδρόνιο που έχει ακέραιο αριθμό πυρηνικού σπιν και αποτελείται από 1 κουάρκ και 1 αντικουάρκ (antiquark, aq).

Λεπτόνια (lepton) είναι τα σωματίδια που έχουν σπιν 1/2, δεν συγκροτούνται από μικρότερες μονάδες ύλης και δεν υπόκεινται σε ισχυρές δυνάμεις. Λεπτόνια

είναι το ηλεκτρόνιο, το **ποζιτρόνιο** και το χωρίς μάζα **νεutrίνο**. Το ποζιτρόνιο αποτελεί το αντισωματίδιο του ηλεκτρονίου με το οποίο έχει την ίδια μάζα αλλά ίσο και αντίθετο φορτίο, δηλαδή θετικό ηλεκτρικό φορτίο. Για να γίνει διάκριση των λεπτονίων χρησιμοποιείται ο όρος **άρωμα** (flavor).

Για τη σύνθεση όλων των αδρονίων, τα οποία έχουν ανακαλυφθεί σε πειράματα, χρειάζονται τουλάχιστον πέντε (και πιθανόν έξι) τύποι κουάρκ μαζί με τα αντίστοιχα αντικουάρκ. Οι έξι τύποι ονομάζονται **up** (πάνω), **down** (κάτω), **charmed** (γοητευμένο), **strange** (παράδοξο), **top** (ή **true**, αληθινό) και **bottom** (ή **beautiful**, όμορφο) και συμβολίζονται με το πρώτο γράμμα αυτών των αγγλικών λέξεων. Καθένα από αυτά απαντά σε τρία διαφορετικά χρώματα (color), **κόκκινο**, **πράσινο**, **κυανό**, καθώς επίσης και τα αντίθετά τους **-κόκκινο**, **-πράσινο** και **-κυανό**.

Το **χρώμα** σχετίζεται με τη δύναμη που συγκρατεί τα κουάρκ μεταξύ τους. Το πρωτόνιο αποτελείται από τρία κουάρκ με διαφορετικό χρώμα (qqq) που είναι (uud) όπου u είναι το αρχικό από το up και d το αρχικό από το down.

Τα κουάρκ υφίστανται κατά ζεύγη και ποτέ δεν έχουν παρατηρηθεί ελεύθερα. Όταν για παράδειγμα επιδράσει ενέργεια σε βαρυόνιο για την απομόνωση ενός κουάρκ, αυτό μετατρέπεται σε νέο βαρυόνιο και μεσόνιο.

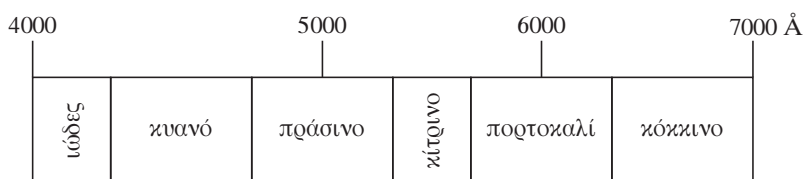


Όπως τα άτομα, ενώ περιέχουν φορτισμένα συστατικά έχουν συνολικό φορτίο μηδέν, έτσι και τα αδρόνια αποτελούνται από έγχρωμα κουάρκ, αλλά συνολικά είναι άχρωμα, επειδή υπάρχουν σ' αυτά και τα τρία χρώματα. Ακόμη, οι πυρήνες μπορεί να σχηματισθούν από άχρωμα πρωτόνια και νετρόνια, όπως τα μόρια σχηματίζονται από ηλεκτρικά ουδέτερα άτομα. Η ανταλλαγή της ενέργειας ανάμεσα από τα κουάρκ γίνεται με τα **γλυνόνια** που είναι αντίστοιχα με τα φωτόνια των ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων.

Η θεωρία που ασχολείται με τις ασθενείς αλληλεπιδράσεις ονομάζεται **κβαντική αρωματοδυναμική** (Quantum Flavordynamics) ενώ η θεωρία που αναφέρεται στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις ονομάζεται **κβαντική χρωμοδυναμική** (Quantum Chromodynamics). Σήμερα οι προσπάθειες των ερευνητών στρέφονται στο συγκερασμό των δύο απόψεων. Έτσι το 1984 αναπτύχθηκε η **θεωρία των υπερχορδών**. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή τα στοιχειώδη σωματίδια - κουάρκ δεν είναι σημεία στο χώρο άλλα αντικείμενα με έκταση, "χορδές" της τάξης 10^{-35} m. Η ενοποίηση όλων των θεωριών σε μια ενιαία, θα οδηγήσει τους επιστήμονες σε μια συναρπαστική περιοχή έρευνας που αναφέρεται στην κοσμολογία και στην κατανόηση των μυστικών της φύσης.

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

- 1.1.** Πόση ενέργεια υπάρχει σε ένα φωτόνιο που έχει $\lambda = 6500 \text{ \AA}$.
- 1.2.** Ποιο είναι το μήκος κύματος του ηλεκτρονίου που έχει ενέργεια $13,6 \text{ eV}$. Δίνεται ότι $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-12} \text{ erg}$.
- 1.3.** Τα μήκη κύματος των διαφόρων χρωμάτων του ορατού φάσματος δίνονται στο σχήμα:



- α)** Τι χρώμα θα δείξει το χλωριούχο κάλιο όταν θερμανθεί πάνω στη φλόγα του λύχνου Bunsen. Η συχνότητα της ακτινοβολίας του είναι $\nu = 7,41 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1}$.
- β)** Στη φλόγα του λύχνου Bunsen τα άτομα του βαρίου δίνουν μια ηλεκτρονιακή μετάπτωση ενέργειας ίση με $3,62 \times 10^{-12} \text{ erg}$. Σύμφωνα με το σχήμα ποιο χρώμα θα δείξει την παρουσία του βαρίου;
- 1.4.** Σε ποια περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος βρίσκεται η μετάπτωση από το δέκατο ενεργειακό επίπεδο στο άτομο του υδρογόνου.
- 1.5. α)** Ποιοι από τους παρακάτω συνδυασμούς των κβαντικών αριθμών δεν παριστάνουν επιτρεπτές λύσεις στην εξίσωση Schrödinger.
- β)** Τι είδους τροχιακά περιλαμβάνονται στη σωστή απάντηση;

	n	l	m_l	m_s
α.	3	0	1	-1/2
β.	2	2	0	+1/2
γ.	4	3	-4	-1/2
δ.	5	2	2	+1/2
ε.	3	2	-2	-3/2

- 1.6.** Δίνονται οι τιμές ενέργειας των διαφόρων ενεργειακών επιπέδων για το άτομο του νατρίου:

3s	0,0 erg	4s	$5,11 \times 10^{-12}$ erg
3p	$3,37 \times 10^{-12}$ erg	4p	$6,01 \times 10^{-12}$ erg
3d	$5,80 \times 10^{-12}$ erg	4d	$6,86 \times 10^{-12}$ erg

Να προσδιορισθούν οι ενεργειακές διαφορές στους παρακάτω συνδυασμούς των κβαντικών αριθμών.

α) $\Delta E(3s4s)$

β) $\Delta E(3p3d)$

γ) $\Delta E(3p4p)$

δ) $\Delta E(4s4p)$.

- 1.7.** Η ενέργεια ιονισμού του ατόμου του υδρογόνου που συνδέεται με τη μετάπτωση του ηλεκτρονίου από την ενεργειακή στάθμη (τροχιά) 1 στο άπειρο είναι 13,6 eV. Εάν θεωρηθεί ότι η ενέργεια στο άπειρο είναι μηδέν, πόση είναι η ενέργεια E_1 σε eV.

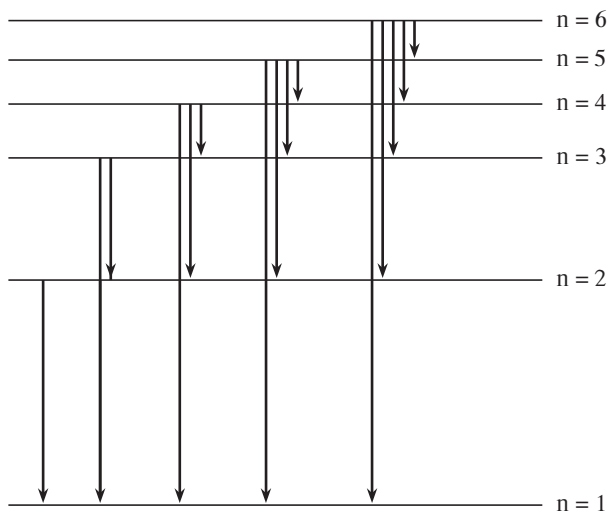
- 1.8.** Να υπολογισθεί το μήκος κύματος ενός ηλεκτρονίου το οποίο επιταχύνεται με διαφορά δυναμικού 54 V.

- 1.9.** Φασματοσκόπιο είναι το όργανο που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του μήκους κύματος των γραμμών στα φάσματα εκπομπής ή απορρόφησης. Δύο από τις κίτρινες γραμμές στο φάσμα εκπομπής, που εκπέμπεται από θερμαινόμενο μεταλλικό νάτριο, οι καλούμενες γραμμές νατρίου –D, χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της ακρίβειας των φασματοφωτομέτρων. Το μήκος κύματος της μιας από αυτές τις γραμμές είναι 5890 Å. Ποια είναι η ενέργεια της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης που συνδέεται με αυτή τη γραμμή.

Απάντηση:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = 3,37 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

- 1.10.** Ποιος είναι ο μέγιστος αριθμός των γραμμών εκπομπής που θα φανούν στο φασματοσκόπιο για το ατομικό υδρογόνο όταν είναι γνωστό ότι τα μόνα ενεργειακά επίπεδα που περιέχονται είναι αυτά που δίνονται στο σχήμα.

**Απάντηση:**

Οι γραμμές εκπομπής προκύπτουν από μεταπτώσεις ηλεκτρονίων από ενεργειακά επίπεδα με υψηλή ηλεκτρονιακή ενέργεια σε επίπεδα με χαμηλότερη ενέργεια. Οι δυνατές μεταπτώσεις για το άτομο του υδρογόνου όταν $n = 1, 2, 3, 4, 5$ ή 6 φαίνονται στο σχήμα. Υπάρχουν 15 μεταπτώσεις. Κατά συνέπεια ο μέγιστος αριθμός που αναμένεται είναι 15 γραμμές εκπομπής. Γενικά, ο συνολικός αριθμός των γραμμών εκπομπής δίνεται από τη σχέση: $\frac{1}{2} 6(6-1) = 15$.

- 1.11.** Σύμφωνα με το μοντέλο του Bohr για το άτομο, ποιο είναι το μέγεθος του ιόντος Ne^{9+} ; Ποια είναι η ενέργεια ιονισμού γι' αυτό το ιόν. Ποια είναι η ενέργεια διέγερσης για την πρώτη διεγερμένη κατάσταση;

Απάντηση:

Το ιόν Ne^{9+} είναι υδρογονοειδές. Έχει ένα ηλεκτρόνιο και πυρηνικό φορτίο $10+$. Σύμφωνα με το πρότυπο του Bohr η ακτίνα γι' αυτά τα άτομα είναι ανάλογη με το n^2/z και η ενέργεια με το z^2/n^2 . Έτσι η ακτίνα είναι $(1/10) a_0$ ή $0,1 a_0$ και η ενέργεια ίση με $-[(10)^2/1^2] E_0$ όπου a_0 και E_0 είναι οι ατομικές μονάδες ίσες με τις βασικές καταστάσεις της ακτίνας και της ενέργειας του ατόμου του υδρογόνου.

Η ενέργεια ιονισμού είναι $1,36 \times 10^3 (1/1^2 - 1/2^2) \text{eV} = 1020 \text{eV}$.

- 1.12.** Να υπολογισθεί όση ενέργεια ελευθερώνεται όταν στο άτομο του υδρογόνου ένα ηλεκτρόνιο μεταπίπτει από την τροχιά $n = 3$ στη $n = 1$. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που εκπέμπεται σ' αυτήν τη μετάπτωση δίνεται από τη

σχέση λ (σε Å) = 12398/E (eV). Συχνά για την απομνημόνευση λαμβάνεται $\lambda = 12345/E$ (eV).

Απάντηση:

Ο τύπος είναι $\Delta E = \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{1^2} \right) E_0$ και $E_0 = -13,6 \text{ eV}$.

1.13. Με τη βοήθεια της θεωρίας του Bohr να βρεθεί η σταθερά Rydberg του υδρογόνου και να αποδειχθεί ότι εκφράζεται σε αντίστροφα μήκη κύματος.

Απάντηση:

Ο τύπος του Balmer περιέχει τη σταθερά του Rydberg

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{ή} \quad \nu = c R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Είναι γνωστό ότι οι ενέργειες του ηλεκτρονίου που περιφέρεται στις τροχιές n_1 και n_2 δίνονται από τους τύπους

$$E_{n_1} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n_1^2} \quad \text{και} \quad E_{n_2} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n_2^2}$$

Είναι γνωστό ακόμα ότι η πτώση του ηλεκτρονίου από την τροχιά n_2 στη n_1 συνοδεύεται από ελάττωση της ενέργειας

$$E_{n_2} - E_{n_1} = \Delta E = h\nu.$$

Κατά συνέπεια θα είναι

$$h\nu = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\text{ή} \quad \nu = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Η σύγκριση αυτού του τύπου με τον τύπο του Balmer επιτρέπει να βρεθεί η έκφραση της σταθεράς του Rydberg.

$$R_H = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$$

Από τον τύπο του Coulomb βρίσκεται ότι οι διαστάσεις του φορτίου είναι

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \quad \text{ή} \quad e^2 = 4\pi\epsilon_0 F r^2$$

Οι διαστάσεις του R_H είναι

$$\frac{M(\epsilon_0 ML^3 T^{-2})^2}{\epsilon_0^2 (ML^2 T^{-1})^3 (LT^{-1})} = L^{-1}$$

Επειδή ως μονάδα μήκους θεωρείται το μέτρο, το R_H μπορεί να εκφρασθεί σε m^{-1} . Επίσης η απάντηση μπορεί να δοθεί πιο απλά με βάση τον τύπο

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

όπου τα n_1 και n_2 είναι καθαροί αριθμοί. Έτσι το R_H θα έχει τις ίδιες διαστάσεις με το $1/\lambda$ δηλαδή cm^{-1} .

1.14. Να υπολογισθούν σε eV οι ενέργειες που αντιστοιχούν στις τέσσερις πρώτες στάθμες E_1, E_2, E_3, E_4 και στο E_∞ .

Απάντηση:

Ο υπολογισμός γίνεται με τη βοήθεια του τύπου

$$E = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$$

$$E = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{(4 \times 9 \times 10^9)^2 \times 9,1 \times 10^{-31} (1,602 \times 10^{-19})^4}{8 \times (6,626 \times 10^{-34})^2}$$

$$E = -\frac{21,81 \times 10^{-19}}{n^2} \text{ J}$$

Επειδή $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$, θα είναι

$$E = \frac{1}{n^2} \frac{21,81 \times 10^{-19}}{1,602 \times 10^{-19}} \text{ eV} \quad \text{και} \quad E = -\frac{13,61}{n^2} \text{ eV}$$

Οι ενέργειες για $n=1, 2, 3$ και 4 θα είναι αντίστοιχα

$$\begin{aligned} E_1 &= -13,61 \text{ eV} & E_2 &= -3,40 \text{ eV} & E_3 &= -1,51 \text{ eV} \\ E_4 &= -0,85 \text{ eV} & E_\infty &= -0. \end{aligned}$$

1.15. Ποια είναι η μικρότερη ποσότητα ενέργειας που πρέπει να απορροφήσει το άτομο του υδρογόνου για να περάσει από τη θεμελιώδη κατάσταση στη διεγερμένη. Ποιο μήκος κύματος αντιστοιχεί σ' αυτή τη διεγερση; Ποια μαθηματική σχέση δίνει τη μετάπτωση του ηλεκτρονίου από τη διεγερμένη στη θεμελιώδη κατάσταση;

Απάντηση:

Το άτομο βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση όταν η ενέργεια του συστήματος πυρήνας – ηλεκτρόνιο είναι πιο χαμηλή. Το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε τροχιά με $n=1$. Εάν προσλάβει μικρή ενέργεια τότε πηγαίνει σε άλλη τροχιά και λέγεται ότι το άτομο είναι διεγερμένο. Η πιο μικρή ποσότητα ενέργειας που είναι ικανή να διεγείρει το άτομο του υδρογόνου είναι

$$(-3,40) - (-13,6) = 10,21 \text{ eV}$$

Το ηλεκτρόνιο πηγαίνει από την τροχιά $n=1$ στην $n=2$. Αυτή η ενέργεια ισοδυναμεί με $10,21 \times 1,602 \times 10^{-19} \text{ Joule}$. Από την εξίσωση του Planck θα είναι

$$\nu = \frac{16356}{h}$$

$$\lambda = \frac{hc}{16356} = 1215 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\lambda = 1215 \text{ \AA}.$$

Αυτή η ακτινοβολία βρίσκεται στην περιοχή του υπεριώδους και ανήκει στη σειρά Lyman

1.16. Να υπολογιστούν οι τιμές των τεσσάρων πρώτων ενεργειών διέγερσης του ηλεκτρονίου στο άτομο του υδρογόνου. Ποια είναι η μέγιστη τιμή ενέργειας στην οποία μπορεί να φθάσει;

Απάντηση:

Όταν το ηλεκτρόνιο πέφτει από μια εξωτερική τροχιά στην $n=1$ εκλύεται ενέργεια που δίνεται από τη σχέση

$$E_n - E_1 = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{1} \right)$$

$$E_n - E_1 = \frac{9,1 \times 10^{-31} (1,60 \times 10^{-19})^4}{8 \times (8,85 \times 10^{-12})^2 (6,62 \times 10^{-34})^2} \times \frac{1}{1,602 \times 10^{-19}} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$E_n - E_1 = 13,57 \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \text{ eV}$$

Οι τέσσερις πρώτες τιμές ενέργειας είναι

$$E_2 - E_1 = 13,57 \left(1 - \frac{1}{4} \right) = 10,17 \text{ eV}$$

$$E_3 - E_1 = 13,57 \left(1 - \frac{1}{9} \right) = 12,06 \text{ eV}$$

$$E_4 - E_1 = 13,57 \left(1 - \frac{1}{16} \right) = 12,72 \text{ eV}$$

$$E_5 - E_1 = 13,57 \left(1 - \frac{1}{25} \right) = 13,03 \text{ eV}$$

Η μέγιστη τιμή της ενέργειας διέγερσης που μπορεί να φθάσει είναι $E_\infty - E_1 = 13,57 \text{ eV}$.

1.17. α) Ποιες είναι οι σταθερές διαστάσεων του h/mv .

β) Ποια είναι η τιμή του h/mv για μια κυκλική τροχιά του Bohr. Εάν θεωρηθεί ότι ένα κύμα διαδίδεται πάνω στην περιφέρεια του κύκλου ποια είναι η συνθήκη για να είναι στάσιμο κύμα.

Απάντηση:

α) Το h έχει διαστάσεις δύναμης, που είναι ίσο με το γινόμενο του έργου επί το χρόνο (ML^2T^{-1}). Οι διαστάσεις της ταχύτητας είναι LT^{-1} .

Κατά συνέπεια οι διαστάσεις του h/mv είναι $ML^2T^{-1}L^{-1}T \cdot M^{-1} = L$.

Δηλαδή το h/mv έχει διαστάσεις μήκους.

β) Από τη συνθήκη του Bohr είναι

$$\frac{h}{mv} = \frac{2\pi r}{n}$$

Το $2\pi r$ είναι το μήκος l της περιφέρειας, δηλαδή $\frac{h}{mv} = \frac{l}{n}$.

Για να είναι στάσιμο ένα κύμα πρέπει όταν κάνει ένα κύκλο να βρίσκεται στην ίδια κατάσταση ταλάντωσης. Αυτό δεν είναι δυνατόν παρά μόνο όταν το μήκος της περιφέρειας l ισούται με ακέραιο αριθμό μηκών κύματος δηλαδή $l = n\lambda$ ή $\lambda = l/n$.

1.18. Η αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg λέει ότι είναι αδύνατο να μετρηθεί με ακρίβεια η θέση ενός σωματιδίου και η ορμή του. Θεωρείται ότι ένα σωματίδιο μάζας ίση με 1 g μετακινείται πάνω σε μια γραμμή. Εάν μπορεί να μετρηθεί η θέση του με ακρίβεια 1μ , να υπολογισθεί η αβεβαιότητα στην ταχύτητά του.

Απάντηση:

Επειδή η σταθερά του Planck είναι $6,62 \times 10^{-34} \text{ J sec}$ από τη σχέση της αβεβαιότητας θα είναι

$$\Delta p_x \cdot \Delta x = h/2\pi$$

Επειδή $\Delta x = 10^{-6} \text{ m}$ και η μάζα είναι 10^{-3} kg η εξίσωση $\Delta p_x = m\Delta v$ θα δώσει

$$\Delta v = \frac{1,05 \times 10^{-34}}{10^{-3} \times 10^{-6}}$$

$$\Delta v = 10^{-25} \text{ ms}^{-1}$$

Κανένα όργανο δεν μπορεί να μετρήσει με ακρίβεια τόσο μικρή ταχύτητα. Στη μακροσκοπική κλίμακα η αρχή της αβεβαιότητας δεν έχει καμιά φυσική σημασία.

1.19. Ένα ηλεκτρόνιο κινείται ευθύγραμμα. Εάν είναι γνωστή η θέση του με προσέγγιση 1 \AA ποια είναι η αβεβαιότητα στην ταχύτητά του.

Απάντηση:

Επειδή η μάζα του ηλεκτρονίου είναι $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ και $\Delta x = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ θα είναι

$$\Delta v = \frac{1,05 \times 10^{-34}}{9,1 \times 10^{-31} \times 10^{-10}}$$

$$\Delta v \approx 1,1 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$$

1.20. Για ένα ηλεκτρόνιο που έχει ταχύτητα 1 m s^{-1} ποια είναι η αβεβαιότητα της θέσης του.

Απάντηση:

$$\Delta x = \frac{1,05 \times 10^{-34}}{9,1 \times 10^{-31} \times 1} = 0,11 \times 10^{-3} \text{ m}$$

ή

$$\Delta x = 0,11 \text{ mm}$$

Αυτά τα παραδείγματα δείχνουν πόσο σημαντική είναι η εφαρμογή της κβαντικής θεωρίας στη μικροσκοπική φυσική για τα μόρια, τα άτομα και τα ατομικά σωματίδια.