Περιοδικότητα των στοιχείων

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός αυτής της ενότητας είναι γνωρίσουμε ορισμένες βασικές ιδιότητες των ατόμων, όπως το μέγεθος, την ενέργεια ιοντισμού και την ηλεκτρονική συγγένεια και να κατανοήσουμε πώς αυτές οι ιδιότητες μεταβάλλονται μέσα στον Π.Π. και πώς χρησιμοποιούνται για την εξήγηση μερικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των στοιχείων.

N. KLOURAS

Προσδοκώμενα αποτελέσματα

Όταν θα έχετε μελετήσει αυτή την ενότητα, θα μπορείτε να:

- **Περιγράφετε τον τρόπο με τον οποίον ο Mendeleev προέβλεψε τις ιδιότητες στοιχείων που δεν είχαν μέχρι τότε ανακαλυφθεί.**
- **Διατυπώνετε τον νόμο της περιοδικότητας.**
- **Ορίζετε το δραστικό πυρηνικό φορτίο.**
- **Ορίζετε τις έννοιες ατομική ακτίνα, ενέργεια ιοντισμού και ηλεκτρονική συγγένεια.**
- **Αναφέρετε τις γενικές περιοδικές τάσεις αναφορικά με τις ατομικές ακτίνες, τις ενέργειες ιοντισμού και τις ηλεκτρονικές συγγένειες.**
- **Εντοπίζετε στον Π.Π. τους υποφλοιούς (*s*, *p*, *d*, *f*) που συμπληρώνονται τελευταίοι με ηλεκτρόνια κατά την αρχή της δόμησης (εξωτερική ηλεκτρονική δομή).**
- **Περιγράφετε τον τρόπο μεταβολής του μεταλλικού ή μη μεταλλικού χαρακτήρα (δραστικότητα) μέσα σε μια οποιαδήποτε κύρια ομάδα στοιχείων.**
- **Διακρίνετε τα οξείδια σε όξινα, βασικά και επαμφοτερίζοντα.**

M. KLOURAS

Έννοιες κλειδιά

- Περιοδικός νόμος
- Ατομική ακτίνα
- Δραστικό πυρηνικό φορτίο
- Ενέργεια ιοντισμού
- Ηλεκτρονική συγγένεια
- Βασικό οξείδιο
- Όξινο οξείδιο
- Επαμφοτερίζον οξείδιο

Ebbing – Gammon (Ενότητες)

8.5 Προβλέψεις του Mendeleev βάσει του Π.Π.

8.6 Μερικές περιοδικές ιδιότητες

8.7 Περιοδικότητα των στοιχείων των κυρίων ομάδων

N. KLOURAS

Dmitri Ivanovich Mendeleev

8.5 Ο πρώτος Π.Π. του Mendeleev (1869): Προβλέψεις

The Russian Journal of General Chemistry

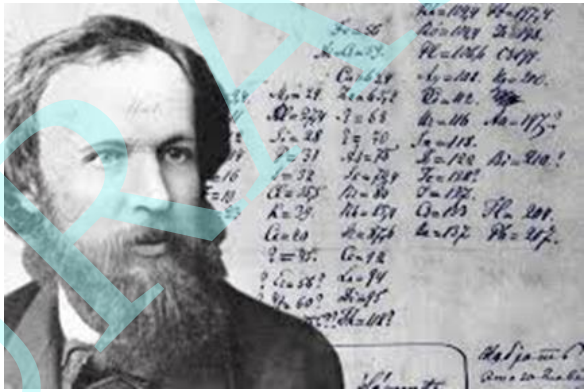
ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ,

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

			Ti=50	Zr= 90	?=180.
			V=51	Nb= 94	Ta=182.
			Cr=52	Mo= 96	W=186.
			Mn=55	Rh=104,4	Pt=197,1.
			Fe=56	Ru=104,4	Ir=198.
			Ni=Co=59	Pd=106,6	Os=199.
H=1			Cu=63,4	Ag=108	Hg=200.
	Be= 9,4	Mg=24	Zn=65,2	Cd=112	
	B=11	Al=27,3	?=68	Ur=116	Au=197?
	C=12	Si=28	?=70	Sn=118	
	N=14	P=31	As=75	Sb=122	Bi=210?
	O=16	S=32	Se=79,4	Te=128?	
	F=19	Cl=35,5	Br=80	I=127	
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85,4	Cs=133	Tl=204.
		Ca=40	Sr=87,6	Ba=137	Pb=207.
		?=45	Ce=92		
		?Er=56	La=94		
		?Yt=60	Di=95		
		?In=75,6	Th=118?		

Zeitschrift für Chemie, 12, 405-406, 1869

Д. Менделѣевъ



1ος Π.Π. του Mendeleev

17 Φεβρουαρίου 1869 (Ρωσία), 1 Μαρτίου 1869 (Ευρώπη)

- **63 Γνωστά στοιχεία (μερικά με ερωτηματικό)**
- **Προβλέψεις ατομικών βαρών για 4 άγνωστα στοιχεία**
- **Οι Ομάδες οριζόντια!**
- **Οι Περίοδοι κάθετα!**
- **Αμφιβολίες για τα Α.Β. 4 γνωστών στοιχείων**

2ος Π.Π. του Mendeleev (1871)

Reihen	Gruppe I.	Gruppe II.	Gruppe III.	Gruppe IV.	Gruppe V.	Gruppe VI.	Gruppe VII.	Gruppe VIII.
	—	—	—	RH^4	RH^3	RH^2	RH	—
	R^2O	RO	R^2O^3	RO^2	R^2O^5	RO^3	R^2O^7	RO^4
1	H=1							
2	Li=7	Be=9.4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27.3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35.5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108.
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199.
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	— — — —

Στον 2ο Π.Π., ο Mendeleev άλλαξε το Α.Β. του Te από 128 σε 125 θεωρώντας το ως εσφαλμένο, αφού θα έπρεπε να είναι μικρότερο από το Α.Β. του I

N. KLOURAS

«Προφητείες» Mendeleev και ανακάλυψη γαλλίου (Ga)

Ιδιότητα	Τι πρόβλεψε ο Mendeleev για το *εκα*-αλουμίνιο (Ea)	Τι βρήκε ο Boisbaudran (1875) για το γάλλιο (Ga)
Ατομικό βάρος	68	68,723
Σημείο τήξεως (°C)	χαμηλό	29,76
Πυκνότητα (g/cm^3)	5,9	5,956
Τύπος οξειδίου	Ea_2O_3 (διαλυτό σε οξέα και βάσεις)	Ga_2O_3 (διαλυτό σε οξέα και βάσεις)
Πυκνότητα οξειδίου (g/cm^3)	5,5	5,88
Τύπος χλωριδίου	Ea_2Cl_6	Ga_2Cl_6
Σημείο ζέσεως χλωριδίου (°C)	πτητικό	πτητικό

Εντυπωσιακή ταύτιση προβλέψεων του Mendeleef με πειραματικά δεδομένα του Boisbaudran!

N. KLOURAS

«Προφητείες» Mendeleev και ανακάλυψη γερμανίου (Ge)

Ιδιότητα	Τι πρόβλεψε ο Mendeleev για το *εκα*-πυρίτιο (Es)	Τι βρήκε ο Winkler (1886) για το γερμάνιο (Ge)
Ατομικό βάρος	72	72,59
Σημείο τήξεως (°C)	υψηλό	947
Πυκνότητα (g/cm^3)	5,5	5,35
Τύπος οξειδίου	EsO_2	GeO_2
Πυκνότητα οξειδίου (g/cm^3)	4,7	4,70
Τύπος χλωριδίου	$EsCl_4$	$GeCl_4$
Σημείο ζέσεως χλωριδίου (°C)	<100	86

Προβλέψεις και για άλλα στοιχεία, π.χ. το σκάνδιο (Sc): Lars Frederik Nilson 1879: Α.Β. 44 (44) Πυκνότητα 3,5 (3,86)

N. KLOURAS

Ο σύγχρονος Περιοδικός Πίνακας των στοιχείων

Στοιχεία κύριων ομάδων
συμπληρώνεται ο υποφλοιός *s*

Στοιχεία κύριων ομάδων
συμπληρώνεται ο υποφλοιός *p*

Μεταβατικά μέταλλα
συμπληρώνεται ο υποφλοιός *d*

Εσωτερικά μεταβατικά μέταλλα
συμπληρώνεται ο υποφλοιός *f*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H Υδρογόνο 1,008																	2 He Ήλιο 4,0026
2	3 Li Λίθιο 6,94	4 Be Βηρύλλιο 9,0122											5 B Βόριο 10,81	6 C Άνθρακας 12,011	7 N Άζωτο 14,007	8 O Οξυγόνο 15,999	9 F Φθόριο 18,998	10 Ne Νέον 20,180
3	11 Na Νάτριο 22,990	12 Mg Μαγνήσιο 24,305											13 Al Αργίλιο 26,982	14 Si Πυρίτιο 28,085	15 P Φωσφόρος 30,974	16 S Θείο 32,06	17 Cl Χλώριο 35,45	18 Ar Αργό 39,948
4	19 K Κάλιο 39,098	20 Ca Ασβέστιο 40,078	21 Sc Σκάνδιο 44,956	22 Ti Τιτάνιο 47,867	23 V Βανάδιο 50,942	24 Cr Χρώμιο 51,996	25 Mn Μαγγάνιο 54,938	26 Fe Σίδηρος 55,845	27 Co Κοβάλτιο 58,933	28 Ni Νικέλιο 58,693	29 Cu Χαλκός 63,546	30 Zn Ψευδάργυρος 65,38	31 Ga Γάλλιο 69,723	32 Ge Γερμάνιο 72,630	33 As Αρσενικό 74,922	34 Se Σελήνιο 78,971	35 Br Βρώμιο 79,904	36 Kr Κρυπτό 83,798
5	37 Rb Ρουβίδιο 85,468	38 Sr Στρόντιο 87,62	39 Y Ύττριο 88,906	40 Zr Ζιρκόνιο 91,224	41 Nb Νιόβιο 92,906	42 Mo Μολυβδένιο 95,95	43 Tc Τεχνήτιο (98)	44 Ru Ρουθήνιο 101,07	45 Rh Ρόδιο 102,91	46 Pd Παλλάδιο 106,42	47 Ag Άργυρος 107,87	48 Cd Κάδμιο 112,41	49 In Ίνδιο 114,82	50 Sn Κασσίτερος 118,71	51 Sb Αντιμόνιο 121,76	52 Te Τελλούριο 127,60	53 I Ιώδιο 126,90	54 Xe Ξένο 131,29
6	55 Cs Καίσιο 132,91	56 Ba Βάριο 137,33	57–71	72 Hf Άφνιο 178,49	73 Ta Ταντάλιο 180,95	74 W Βολφράμιο 183,84	75 Re Ρήνιο 186,21	76 Os Όσμιο 190,23	77 Ir Ιρίδιο 192,22	78 Pt Λευκόχρυσος 195,08	79 Au Χρυσός 196,97	80 Hg Υδράργυρος 200,59	81 Tl Θάλλιο 204,38	82 Pb Μόλυβδος 207,2	83 Bi Βισμούθιο 208,98	84 Po Πολώνιο (209)	85 At Άστατο (210)	86 Rn Ραδόνιο (222)
7	87 Fr Φράγκιο (223)	88 Ra Ράδιο (226)	89–103	104 Rf Ραδερφόρδιο (267)	105 Db Ντουμπνίο (268)	106 Sg Σιμπόργιο (269)	107 Bh Μπόριο (270)	108 Hs Χάσιο (277)	109 Mt Μαϊτνέριο (278)	110 Ds Ντερμστάτιο (281)	111 Rg Ρεντγκένιο (282)	112 Cn Κοπερνίκιο (285)	113 Nh Νιχόνιο (286)	114 Fl Φλερόβιο (289)	115 Mc Μοσχόβιο (290)	116 Lv Λιβερμόριο (293)	117 Ts Τενέσσιο (294)	118 Og Ογκανεσόνιο (294)

57 La Λανθάνιο 138,91	58 Ce Δημήτριο 140,12	59 Pr Πρασεοδύμιο 140,91	60 Nd Νεοδύμιο 144,24	61 Pm Προμηθέο (145)	62 Sm Σαμάριο 150,36	63 Eu Ευρώπιο 151,96	64 Gd Γαδολίνιο 157,25	65 Tb Τέρβιο 158,93	66 Dy Δυσπρόσιο 162,50	67 Ho Όλμιο 164,93	68 Er Έρβιο 167,26	69 Tm Θούλιο 168,93	70 Yb Υττέρβιο 173,05	71 Lu Λουτήτιο 174,97
89 Ac Ακτίνιο (227)	90 Th Θόριο 232,04	91 Pa Προτακτίνιο 231,04	92 U Ουράνιο 238,03	93 Np Νεπτούνιο (237)	94 Pu Πλουτώνιο (244)	95 Am Αμερίκιο (243)	96 Cm Κιούριο (247)	97 Bk Μπερκέλιο (247)	98 Cf Καλιφόρνιο (251)	99 Es Αϊνστάνιο (252)	100 Fm Φέρμιο (257)	101 Md Μενδελέβιο (258)	102 No Νομπέλιο (259)	103 Lr Λωρένσιο (266)

MKTOURAS

Η ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ ΜΑΚΡΑ ΜΟΡΦΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΠΙΝΑΚΑ

Εναλλακτικά, η στήλη με τα στοιχεία Sc και Y μπορεί να βρίσκεται πάνω από το La, αφού Lu και La συμφωνούν στην εξωτερική ηλεκτρονική δομή $(n-1)d^1ns^2$ με τα στοιχεία Sc και Y.

! **Οι πιο "πλούσιες" σε στοιχεία Περίοδοι είναι η 7η και η 8η, με 32 στοιχεία εκάστη. Και οι δύο μαζί, έχουν περισσότερα από τα μισά γνωστά στοιχεία.**

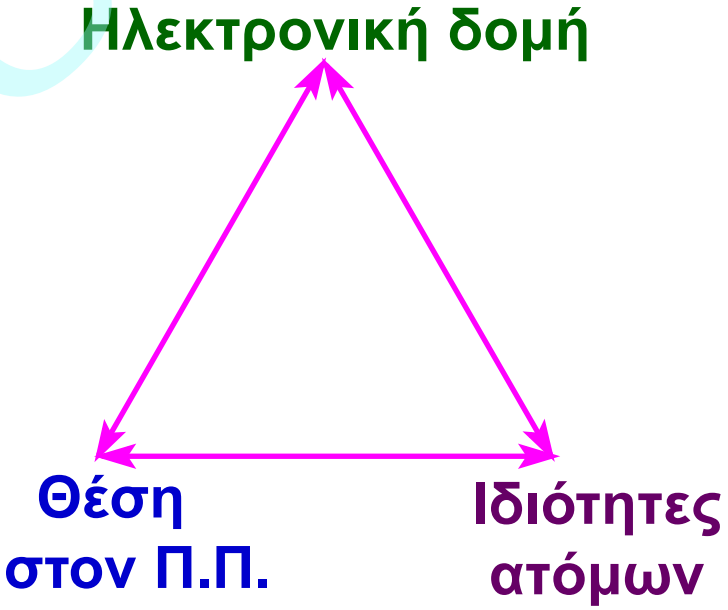
8.6 Μερικές περιοδικές ιδιότητες

Αρχικά, η περιοδική κατάταξη των στοιχείων στο Περιοδικό Σύστημα έγινε με βάση τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες.

Αργότερα, αποδείχθηκε ότι η περιοδική κατάταξη των στοιχείων σχετίζεται άμεσα με την ηλεκτρονική τους δομή.

Συμπέρασμα: Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των στοιχείων σχετίζονται με την ηλεκτρονική δομή των στοιχείων.

Δηλαδή, υπάρχει ένας τριπλός συσχετισμός μεταξύ ηλεκτρονικής δομής, θέσεως στον Περιοδικό Πίνακα και ιδιοτήτων των ατόμων.



Ποιες είναι οι σημαντικότερες από αυτές τις ιδιότητες των ατόμων;

Ατομική ακτίνα, Ενέργεια ιοντισμού, Ηλεκτρονική συγγένεια

(α) Ατομική ακτίνα

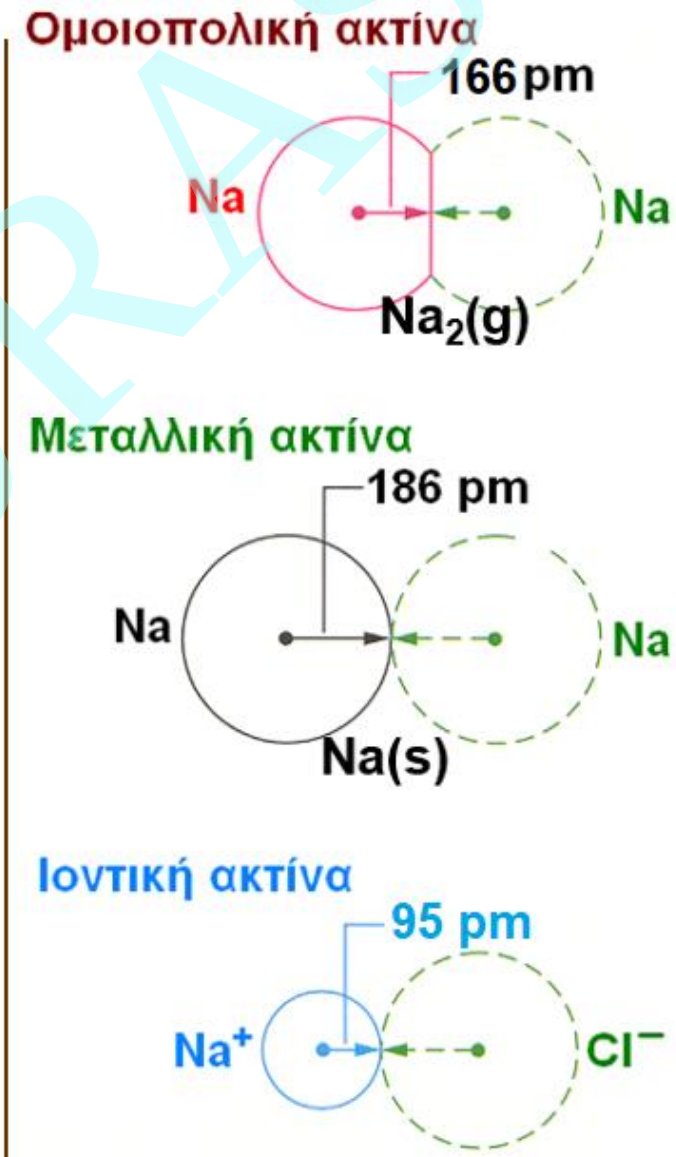
Ακτίνα ελεύθερου ατόμου (π.χ. Na 190 pm)

Ομοιοπολική ακτίνα = το ½ της απόστασης δύο ομοιοπυρηνικών ατόμων ενωμένων με απλό χημικό δεσμό.

Μεταλλική ακτίνα = το ½ της απόστασης μεταξύ των πυρήνων δύο ατόμων που βρίσκονται σε επαφή στο μεταλλικό πλέγμα.

Ατομική ακτίνα = η μεταλλική ακτίνα, αν πρόκειται για μέταλλα, ή η ομοιοπολική ακτίνα για όλες τις άλλες περιπτώσεις, πλην των ιοντικών ενώσεων.

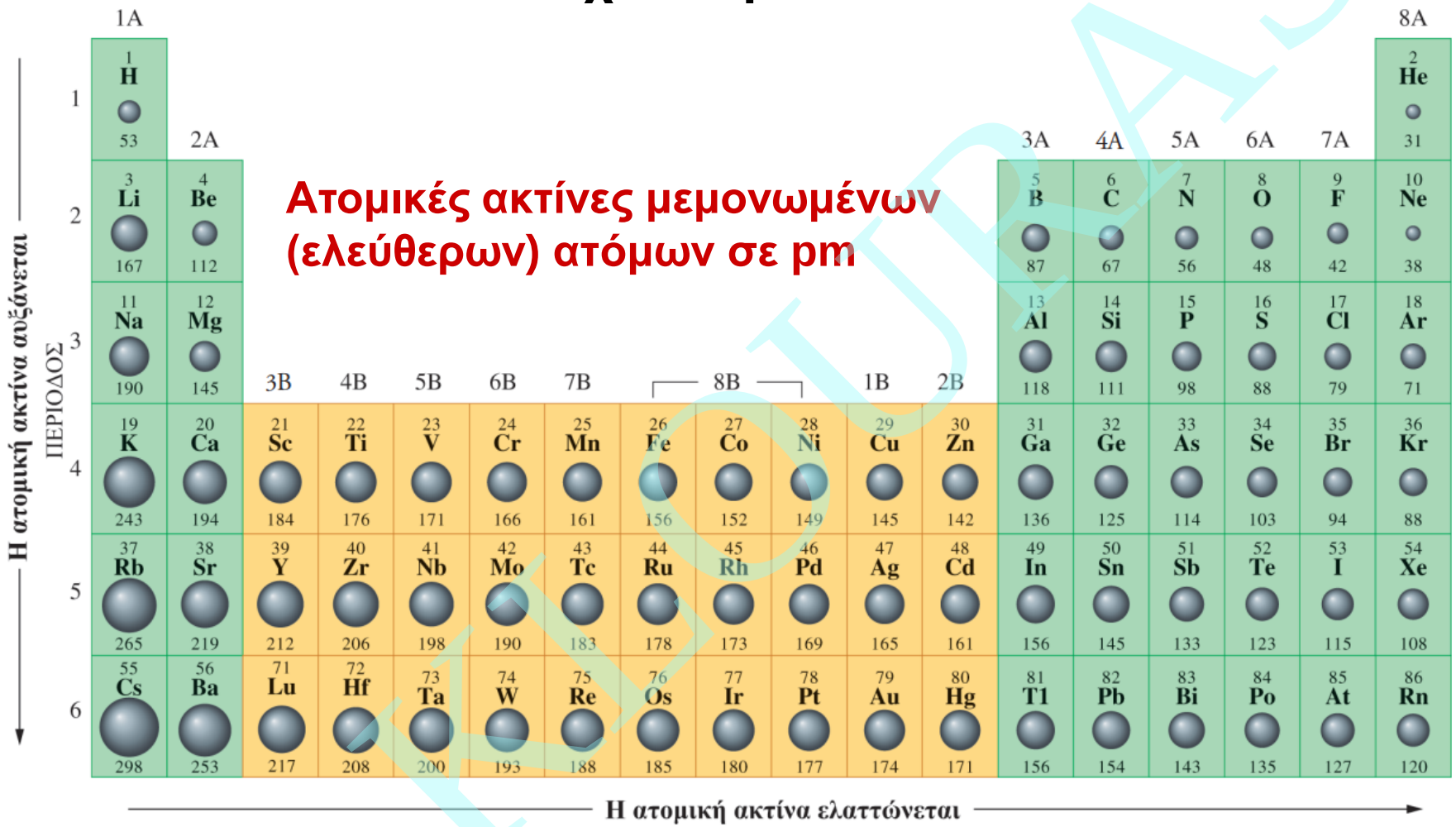
Ιοντική ακτίνα = η συνεισφορά ενός ιόντος στην απόσταση μεταξύ των πυρήνων δύο γειτονικών ιόντων σε μια στερεά ιοντική ένωση.



Συγκρίνετε…

N. KLOURAS

Γενική τάση μεταβολής των ατομικών ακτίνων των στοιχείων μέσα στον Π.Π.



1. Μέσα σε μια <u>περίοδο</u>, η ατομική ακτίνα τείνει να ελαττώνεται από αριστερά προς τα δεξιά.

2. Μέσα σε μια <u>ομάδα</u>, η ατομική ακτίνα τείνει να αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω.

Ποιοι παράγοντες καθορίζουν την ατομική ακτίνα

Είναι οι παράγοντες που καθορίζουν το μέγεθος του εξώτερου τροχιακού του ατόμου:

1. Ο κύριος κβαντικός αριθμός *(n)*

2. Το δραστικό πυρηνικό φορτίο Z_{eff} = το θετικό φορτίο που δρα από πλευράς πυρήνα πάνω σε ένα ηλεκτρόνιο, μειωμένο όμως σε σχέση με το πραγματικό πυρηνικό φορτίο, λόγω της θωράκισης που δημιουργεί κάθε ηλεκτρόνιο που παρεμβάλλεται ανάμεσα στον πυρήνα και το θεωρούμενο ηλεκτρόνιο.

$$Z_{eff} = Z - s \qquad (0 < s < Z)$$

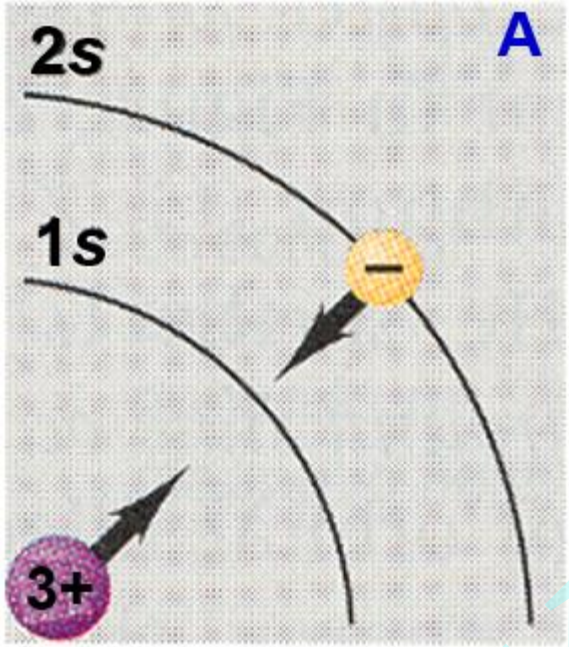
***s* = σταθερά θωράκισης, ή προάσπισης (εξαρτάται από τον αριθμό των παρεμβαλλόμενων *e* και από τον τύπο του υποφλοιού (*s*, *p*, *d*, *f*) στον οποίον ευρίσκονται τα *e*).**

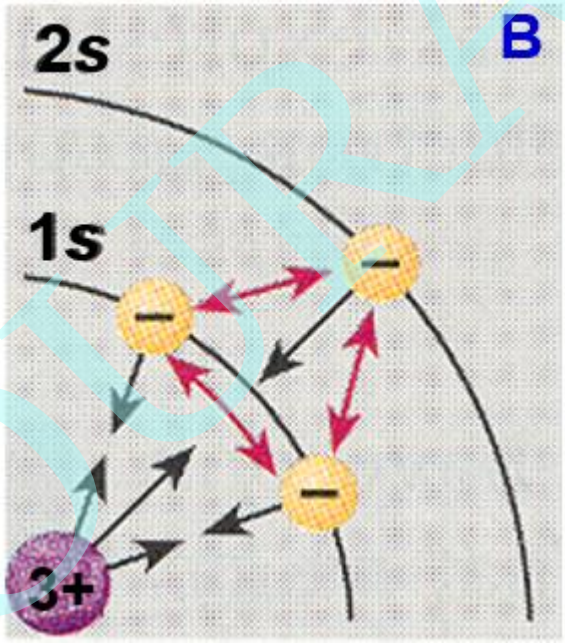
Αξίζει να θυμόμαστε: το Z_{eff} μέσα σε μια περίοδο αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, ενώ μέσα σε μια ομάδα παραμένει σχεδόν σταθερό.

N. KOURAS

Το δραστικό πυρηνικό φορτίο στο παράδειγμα του Li

Τι είναι το φαινόμενο θωράκισης ή προάσπισης ενός e από τη δράση του πυρηνικού φορτίου;





Α. Το μοναδικό *e* του Li^{2+} «αισθάνεται» επάνω του όλη την έλξη του φορτίου 3+ του πυρήνα.

Β. Τα δύο *e* 1*s* που παρεμβάλλονται μεταξύ του πυρήνα και του *e* 2*s* στο άτομο Li μειώνουν αισθητά την ελκτική δράση του πυρηνικού φορτίου πάνω στο 2*s* *e*.

Το καθαρό πυρηνικό φορτίο που έλκει τελικά ένα προστατευμένο ή θωρακισμένο *e* (όπως το 2*s*) ονομάζεται δραστικό πυρηνικό φορτίο (Z_{eff}).

Παράδειγμα 8.5

Σύγκριση ατομικών ακτίνων διαφόρων στοιχείων

Χρησιμοποιώντας περιοδικές τάσεις, τοποθετήστε τα στοιχεία F, S, Cl και Te κατά σειρά αυξανόμενης ακτίνας.

Απάντηση

F < Cl (ίδια ομάδα, το Cl κάτω από το F)

Cl < S (ίδια περίοδος, το S αριστερότερα του Cl)

S < Te (ίδια ομάδα, το Te πιο κάτω από το S)

Έτσι, η κατάταξη κατά αυξανόμενη ατομική ακτίνα είναι

F < Cl < S < Te

N. KLOURAS

(β) Ενέργεια ιοντισμού

Τι ονομάζουμε ενέργεια πρώτου ιοντισμού (I_1);
την ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση του πιο χαλαρά συνδεδεμένου ηλεκτρονίου (δηλαδή του εξώτερου ηλεκτρονίου) από το ουδέτερο άτομο στη θεμελιώδη κατάσταση και σε <u>αέρια φάση</u>.

Ανάλογα ορίζονται οι ενέργειες δεύτερου (I_2), τρίτου (I_3) … ιοντισμού

$Mg(g) \rightarrow Mg^{+}(g) + e^{-}$ $\quad I_1 = 738$ kJ/mol $\quad$ [Ne]$3s^1$

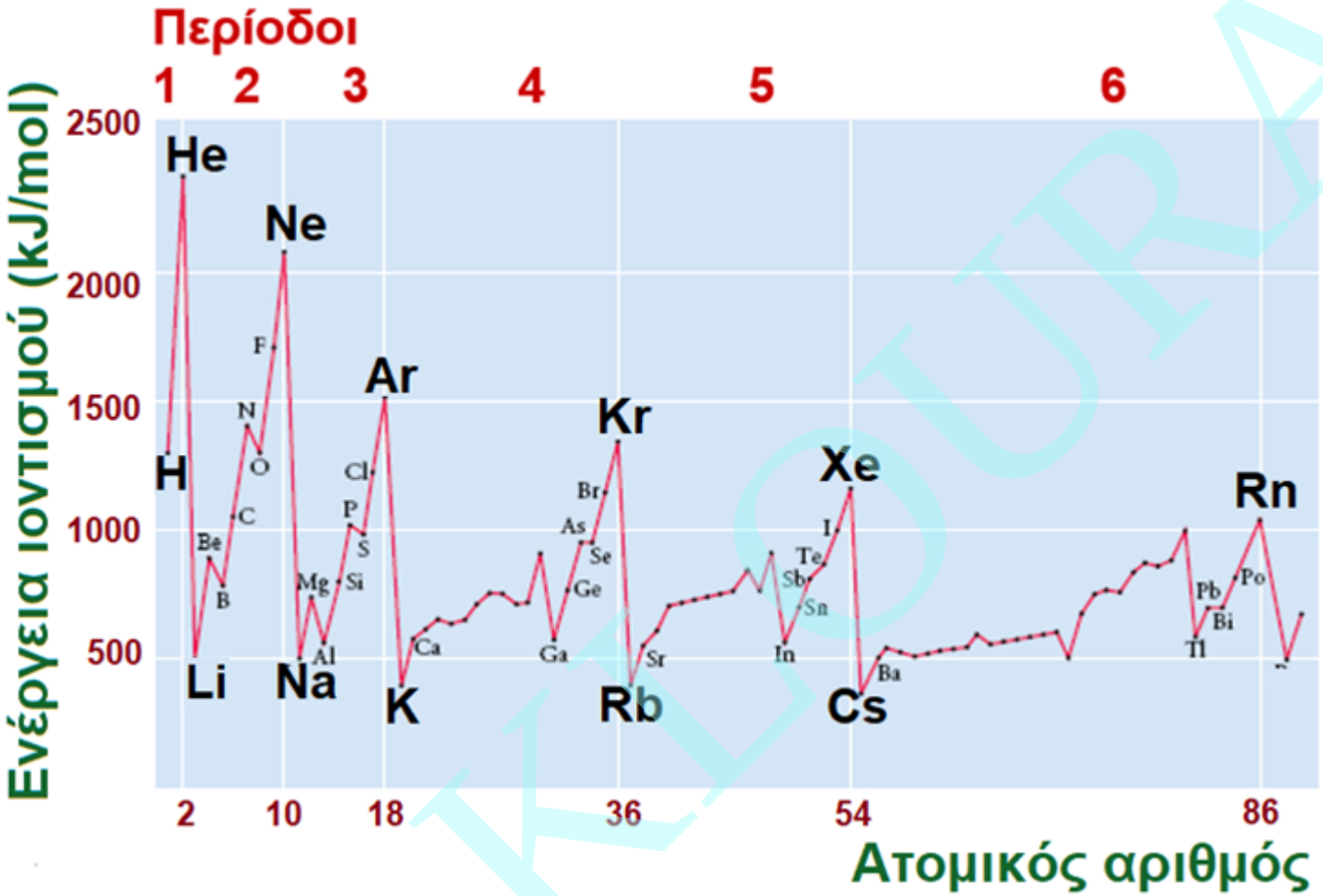
$Mg^{+}(g) \rightarrow Mg^{2+}(g) + e^{-}$ $\quad I_2 = 1451$ kJ/mol $\quad$ [Ne]

$Mg^{2+}(g) \rightarrow Mg^{3+}(g) + e^{-}$ $\quad I_3 = 7733$ kJ/mol

Γιατί η I_2 του μαγνησίου είναι μεγαλύτερη από τη I_1;
Γιατί η I_3 του μαγνησίου είναι <u>πολύ</u> μεγαλύτερη από τη I_2;

N. KLOURAS

Γιατί η ενέργεια ιοντισμού χαρακτηρίζεται ως περιοδική ιδιότητα;



Μεταβολή της ενέργειας ιοντισμού συναρτήσει του ατομικού αριθμού

Παρατηρούμε ότι οι τιμές τείνουν να αυξάνονται μέσα σε κάθε περίοδο, με εξαίρεση κάποιες μικρές μειώσεις στις ενέργειες ιοντισμού των στοιχείων 3Α και 4Α. Μεγάλες πτώσεις έχουμε <u>όταν ξεκινά μια νέα περίοδος</u>. Μέσα σε μια ομάδα, η I_1 μειώνεται από πάνω προς τα κάτω.

Εξήγηση των τάσεων μεταβολής της ενέργειας ιοντισμού

Ένα *e* έλκεται τόσο πιο ισχυρά από τον πυρήνα, όσο μεγαλύτερο είναι το Z_{eff} και όσο μικρότερη είναι η ατομική ακτίνα.

Γενικά ισχύει:

Μέσα σε μια ομάδα του Π.Π. και από πάνω προς τα κάτω:
Η ατομική ακτίνα αυξάνεται, ενώ το Z_{eff} παραμένει σχεδόν αμετάβλητο ⇒ η I_1 ελαττώνεται

Μέσα σε μια περίοδο του Π.Π. και από αριστερά προς τα δεξιά:
Η ατομική ακτίνα ελαττώνεται, ενώ το Z_{eff} αυξάνεται ⇒ η I_1 αυξάνεται.

Εξαιρέσεις: π.χ. I_1(Be) ($2s^2$) > I_1(B) ($2s^22p^1$) αντί I_1(Be) < I_1(B)
Το $2p$ *e* στο B θωρακίζεται αποτελεσματικά από τα $2s$ e ⇒ ευκολότερη απόσπαση ⇒ μικρότερη I_1.

I_1(N) ($2s^22p^3$) > I_1(O) ($2s^22p^4$) αντί I_1(N) < I_1(O)
Για τον ίδιο υποφλοιό, συζευγμένα *e* απωθούνται. Αυξημένη άπωση συνεπάγεται ευκολότερη απόσπαση ⇒ μικρότερη I_1.

Παράδειγμα 8.6

Προσδιορισμός σχετικών ενεργειών ιοντισμού από περιοδικές τάσεις

Χρησιμοποιώντας περιοδικές τάσεις, τοποθετήστε τα στοιχεία Ar, Na, Cl και Al κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας ιοντισμού.

Απάντηση

Όλα τα στοιχεία ανήκουν στην 3η Περίοδο.

Μέσα σε μια περίοδο η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται γενικώς από αριστερά προς τα δεξιά.

Από αριστερά προς τα δεξιά, η σειρά των στοιχείων στον Π.Π. είναι Na, Al, Cl, Ar.

Κανένα από τα στοιχεία αυτά δεν υπάγεται στις εξαιρέσεις.

Άρα, η κατάταξη κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας ιοντισμού είναι

Na < Al < Cl < Ar

N. KLOURAS

(γ) Ηλεκτρονική συγγένεια (*EA*)

Πρώτη ηλεκτρονική συγγένεια (EA_1)

Όταν ένα ουδέτερο άτομο στην αέρια φάση προσλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο για να σχηματίσει ένα <u>σταθερό</u> αρνητικό ιόν, <u>εκλύεται</u> ενέργεια, π.χ.

$$Cl(g)\ ([Ne]3s^2 3p^5) + e^- \rightarrow Cl^-(g)\ ([Ne]3s^2 3p^6) \quad \Delta E = -349\ kJ/mol$$

Αυτό που <u>μετρούμε</u> συνήθως είναι η ενέργεια <u>απόσπασης</u> του ηλεκτρονίου από το <u>αρνητικό ιόν</u>, δηλ. η <u>ενέργεια ιοντισμού</u> του αρνητικού ιόντος:

$$Cl^-(g)\ ([Ne]3s^2 3p^6) \rightarrow Cl(g)\ ([Ne]3s^2 3p^5) + e^- \quad \Delta E = +349\ kJ/mol$$

⇒ Δύο ορισμοί για ηλεκτρονική συγγένεια (electron affinity, *EA*) ενός ατόμου ευρισκόμενου στη θεμελιώδη κατάσταση και σε αέρια φάση:

(α) Η μεταβολή Δ*E* που συνοδεύει την <u>πρόσληψη</u> ενός *e* από το ουδέτερο άτομο.

(β) Η μεταβολή Δ*E* που συνοδεύει την <u>απόσπαση</u> ενός *e* από το αρνητικό ιόν του ατόμου (αντίστροφος ορισμός της *EA*)

Ν. ΚΛΟΥΡΑΣ

Μερικές ηλεκτρονικές συγγένειες (*EA* σε kJ/mol)
(Βάσει της πειραματικής μέτρησης)

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
+60	≤ 0	+27	+122	≤ 0	+141	+328	≤ 0

Cl	Br	I
+349	+325	+295

Μεγάλη θετική τιμή *EA*: το ουδέτερο άτομο έχει ισχυρή συγγένεια προς ένα *e*, δηλ. προσλαμβάνει εύκολα ένα *e* ⇒ σχηματίζει πολύ σταθερό αρνητικό ιόν

Μικρή θετική τιμή *EA* ⇒ λιγότερο σταθερό αρνητικό ιόν, π.χ. Li^-

Τιμές *EA* ≤ 0 υποδηλώνουν ασταθή αρνητικά ιόντα, π.χ. Be^-, Ne^-

Δεύτερη ηλεκτρονική συγγένεια ($\Delta E = EA_2$) π.χ.

$$O^{2-}(g)\ [Ne]3s^2 3p^6) \rightarrow O^-(g)\ ([Ne]3s^2 3p^5) + e^- \quad \Delta E = -744\ kJ/mol$$

Ποια είναι η γενική τάση μεταβολής της ΕΑ μέσα στον Π.Π.;

Η ηλεκτρονική συγγένεια εξαρτάται από τους ίδιους παράγοντες, από τους οποίους εξαρτάται και η ενέργεια ιοντισμού, δηλαδή την ατομική ακτίνα *r* και το Z_{eff} .

Όσο πιο εύκολα αποσπάται ένα e από ένα αρνητικό ιόν, τόσο πιο μικρή η *ΕΑ* και αντιστρόφως.

Μέσα σε μια ομάδα του Π.Π. και από πάνω προς τα κάτω:
Η *r* αυξάνεται, ενώ το Z_{eff} παραμένει σχεδόν αμετάβλητο ⇒ ευκολότερη η απόσπαση e ⇒ μικρότερες τιμές *ΕΑ*, δηλ. η *ΕΑ* ελαττώνεται

Μέσα σε μια περίοδο του Π.Π. και από αριστερά προς τα δεξιά:
Η *r* ελαττώνεται, ενώ το Z_{eff} αυξάνεται ⇒ δυσκολότερη η απόσπαση e ⇒ μεγαλύτερες τιμές *ΕΑ*, δηλ. η *ΕΑ* αυξάνεται.

Τις μεγαλύτερες (θετικές) τιμές *ΕΑ* τις έχουν τα αλογόνα!

N. KLOURAS

Παράδειγμα 8.7

Σύγκριση των ηλεκτρονικών συγγενειών δύο στοιχείων

Με βάση τον γενικό τρόπο μεταβολής της ηλεκτρονικής συγγένειας μέσα στον περιοδικό πίνακα, βρείτε ποιο στοιχείο σε καθένα από τα ακόλουθα ζεύγη έχει τη μεγαλύτερη τιμή:
(α) Cl, S (β) Se, K

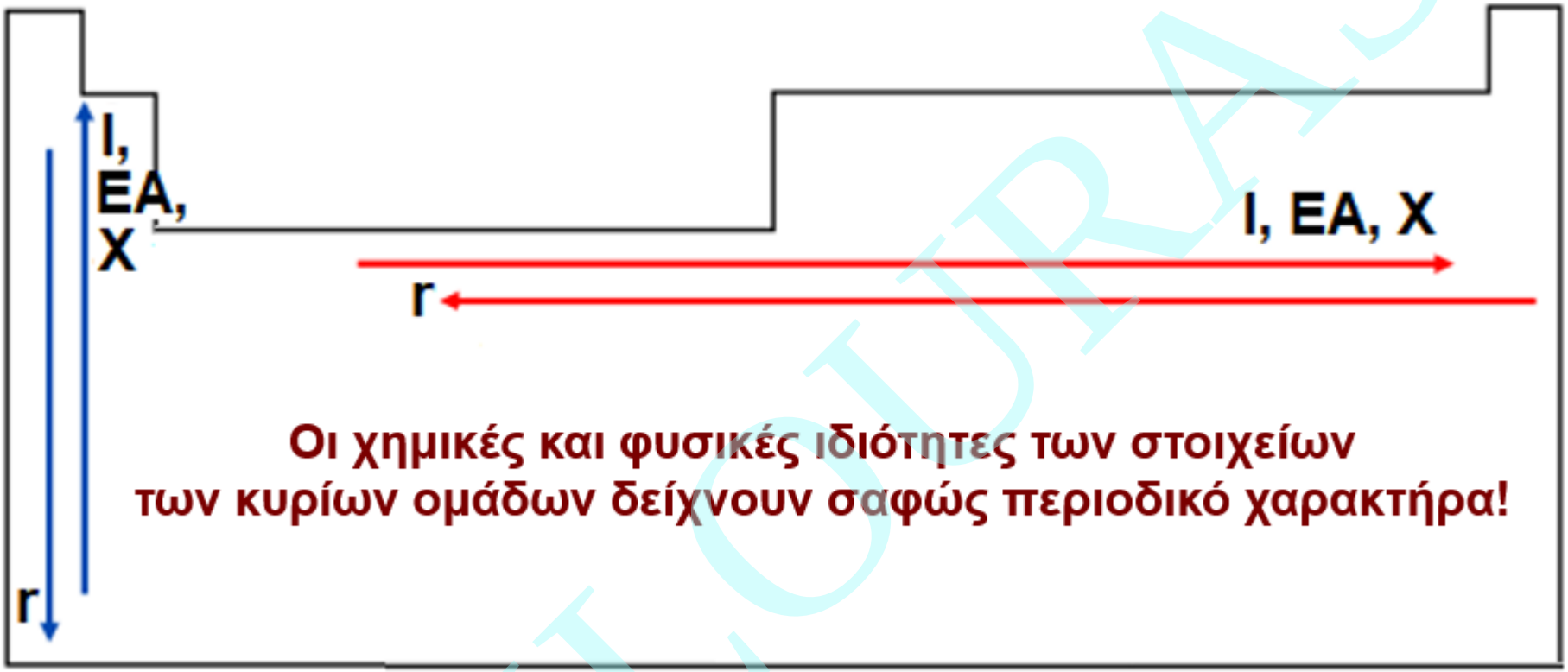
Απάντηση

(α) Γενικά, η ηλεκτρονική συγγένεια αυξάνεται πηγαίνοντας από αριστερά προς τα δεξιά μέσα σε μια περίοδο.
Έτσι, το Cl έχει μεγαλύτερη τιμή ηλεκτρονικής συγγένειας από το S.

(β) Γενικά, ένα αμέταλλο, όπως το Se, έχει μεγαλύτερη τιμή ηλεκτρονικής συγγένειας από ένα μέταλλο, όπως το K.

N. KLOURAS

Ιδιότητες των ατόμων και Περιοδικός Πίνακας



εντονότερος μεταλλικός χαρακτήρας

εντονότερος μη μεταλλικός χαρακτήρας

r **= ατομική ακτίνα,** ***I*** **= ενέργεια ιοντισμού,** ***EA*** **= ηλεκτρονική συγγένεια,**
X **= ηλεκτραρνητικότητα (μη ατομική ιδιότητα)**

N. KLOURAS

8.7 Περιοδικότητα στα στοιχεία των κυρίων ομάδων

Βασική – όξινη συμπεριφορά των οξειδίων των στοιχείων: ένας καλός δείκτης του μεταλλικού – μη μεταλλικού χαρακτήρα των στοιχείων.

π.χ. Na_2O, MgO, Al_2O_3 SiO_2, P_4O_{10}, SO_3, Cl_2O_7

βασικά επαμφοτερίζον όξινα

Βασικό οξείδιο: το οξείδιο που αντιδρά με οξέα (τα περισσότερα οξείδια των μετάλλων, π.χ. Na_2O, Cs_2O, CaO, SrO, BaO)

Όξινο οξείδιο: το οξείδιο που αντιδρά με βάσεις (τα περισσότερα οξείδια των αμετάλλων και κάποιων μεταλλοειδών π.χ. SO_3, SeO_2, P_4O_{10}, As_2O_5, SiO_2)

Επαμφοτερίζον (αμφοτερικό) οξείδιο: το οξείδιο που έχει και όξινες και βασικές ιδιότητες (π.χ. Al_2O_3, Ga_2O_3, SnO_2, Sb_2O_3, Sb_2O_5, TeO_2)

Μεταλλοειδή (ή ημιμέταλλα): τα στοιχεία που έχουν ιδιότητες μετάλλου και αμετάλλου ταυτόχρονα (B, Si, Ge, As, Sb, Te, At)

N. KOURAS

Παράδειγμα 8.8

Περιοδικότητα των στοιχείων των κυρίων ομάδων

Ένα μεταλλοειδές σχηματίζει ένα όξινο οξείδιο του τύπου R_2O_5. Βρείτε ποιο είναι το στοιχείο R.

Απάντηση

Τα μεταλλοειδή που σχηματίζουν οξείδια με τον τύπο R_2O_5 ανήκουν στην Ομάδα 5A (ή 15) του Περιοδικού Πίνακα και είναι το αρσενικό (As) και το αντιμόνιο (Sb).

Το As έχει όξινα οξείδια, ενώ το Sb έχει επαμφοτερίζοντα οξείδια.

Άρα, το στοιχείο R είναι το αρσενικό και το οξείδιο είναι το As_2O_5.

N. KLOURAS

Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα

8.6 Με βάση τον γενικό τρόπο μεταβολής της ατομικής ακτίνας και της ηλεκτρονικής συγγένειας μέσα στον Π.Π., βρείτε ποιο στοιχείο σε καθένα από τα ακόλουθα ζεύγη έχει τη μεγαλύτερη ατομική ακτίνα και ποιο τη μεγαλύτερη ηλεκτρονική συγγένεια:
(α) S, Te (β) Ca, Br.

8.7 Πόση ενέργεια θα απαιτείτο για τον ιοντισμό 5,00 mg ατόμων Na(g) προς ιόντα Na^+(g). Η πρώτη ενέργεια ιοντισμού του νατρίου είναι 496 kJ/mol.

8.8 Ένα αμέταλλο στοιχείο R αναφλέγεται στον αέρα σχηματίζοντας το οξείδιο R_4O_{10}. Αν το R ανήκει στην Περίοδο 3, ποια είναι η ηλεκτρονική δομή του φλοιού σθένους του ατόμου R στη θεμελιώδη του κατάσταση;

8.9 Η ηλεκτρονική δομή της θεμελιώδους κατάστασης ενός ατόμου είναι $[Xe]4f^{14}5d^{9}6s^{1}$. Από αυτή την ηλεκτρονική δομή βρείτε το στοιχείο και γράψτε το σύμβολό του. Εξηγήστε την απάντησή σας.

8.10 Από τα παρακάτω οξείδια, το πλέον βασικό είναι το
(α) Rb_2O, (β) GeO_2, (γ) Ga_2O_3, (δ) MgO

N. KLOURAS