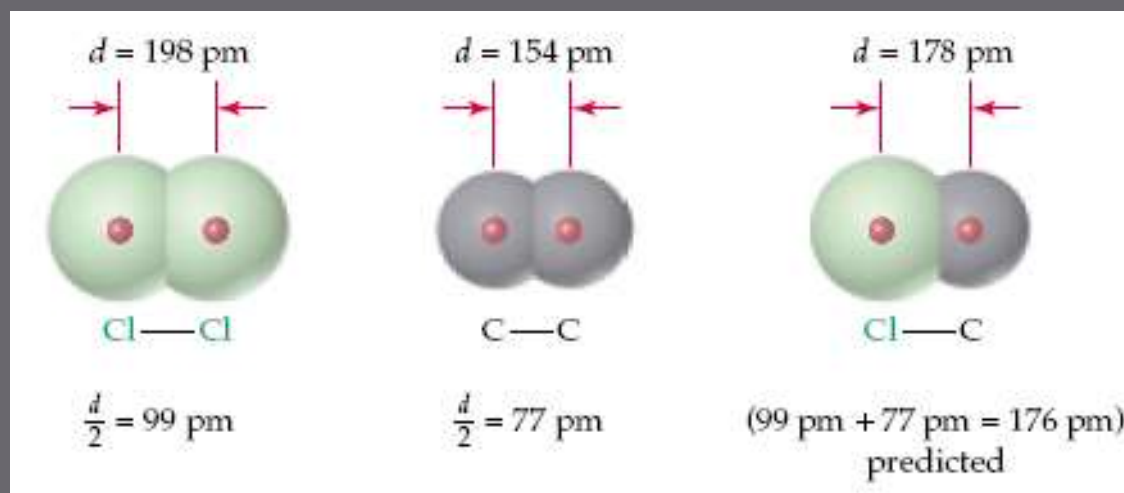


Ενότητα 4<sup>η</sup>: Περιοδικότητα & Ατομική Δομή



## Περιοδικά Μεταβαλλόμενες Ιδιότητες

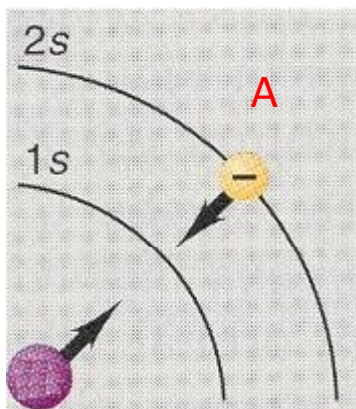
2

- ❑ Ο περιοδικός νόμος ορίζει ότι, όταν τα στοιχεία ταξινομούνται κατ' αύξοντα ατομικό αριθμό, οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες μεταβάλλονται περιοδικά.
- ❑ Υπάρχουν τρεις φυσικές ιδιότητες των ατόμων που είναι πολύ σημαντικές στην περιγραφή του χημικού δεσμού. Πρόκειται για την **ατομική ακτίνα**, την **ενέργεια ιοντισμού** και την **ηλεκτρονική συγγένεια**. Οι τρεις αυτές, **περιοδικά μεταβαλλόμενες ιδιότητες**, σχετίζονται τόσο μεταξύ τους, όσο και με τη γενική συμπεριφορά των στοιχείων.
- ❑ Ο **καθοριστικός παράγοντας** για τον τρόπο μεταβολής των τριών αυτών ιδιοτήτων μέσα στον Περιοδικό Πίνακα είναι το **δραστικό πυρηνικό φορτίο**  $Z_{\text{eff}}$ . = 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.

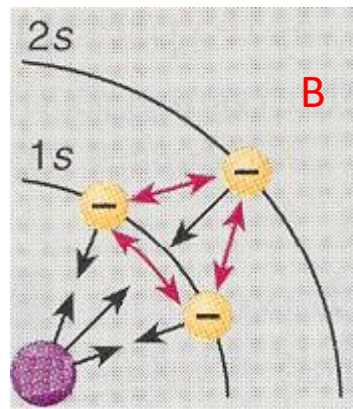
## Δραστικό πυρηνικό φορτίο

3

### □ Φαινόμενο θωράκισης ή προάσπισης



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



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

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

$$Z_{\text{eff}} = Z - s$$

$s$  = σταθερά θωράκισης, ή προάσπισης.

## Δραστικό πυρηνικό φορτίο και ενέργειες τροχιακών

4

Η σταθερά  $s$  εκφράζει την ικανότητα ενός ηλεκτρονίου να θωρακίζει ένα άλλο ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στο ίδιο ή σε διαφορετικό τροχιακό από την ελκτική δύναμη του πυρήνα.

**Από πού εξαρτάται η αποτελεσματικότητα της θωράκισης ενός  $e$ ;**

Από τον αριθμό των παρεμβαλλόμενων  $e$  και από τον τύπο του υποφλοιού ( $s, p, d, f$ ) στον οποίον ευρίσκονται τα  $e$

Πυκνότητα ηλεκτρονικού φορτίου πλησίον του πυρήνα:

$$2s > 2p, 3s > 3p > 3d$$

→ Ένα  $e$   $2s$  έλκεται από τον πυρήνα ισχυρότερα από ότι ένα  $e$   $2p$

(ή, επάνω στο  $2s$  δρα ένα ισχυρότερο  $Z_{\text{eff}}$  από ό,τι στο  $2p$ )

Για ένα  $e$  τύπου  $s$ , είναι  $l = 0$  και για ένα  $e$  τύπου  $p$ , είναι  $l = 1$

→ Σε ένα πολυηλεκτρονικό άτομο και για δεδομένο  $n$ , το  $Z_{\text{eff}}$  αυξάνεται καθώς η τιμή του  $l$  ελαττώνεται.

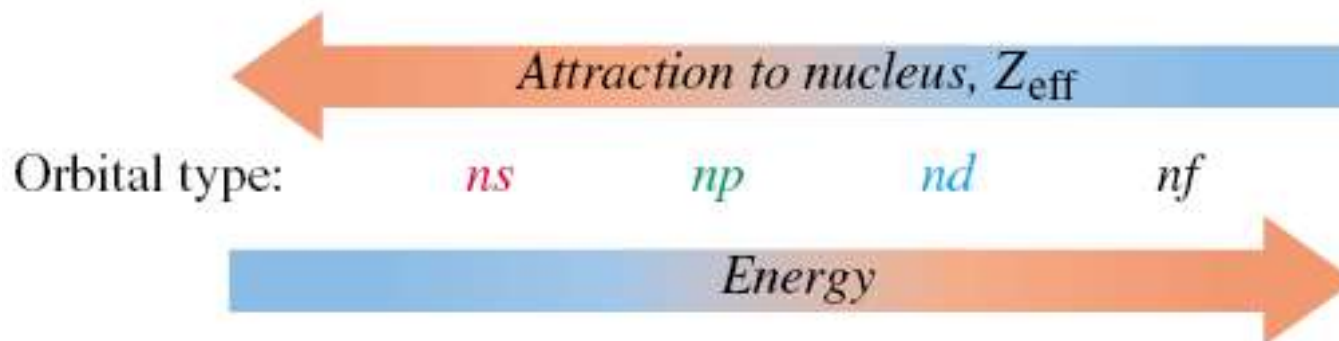
## Δραστικό πυρηνικό φορτίο και ενέργειες τροχιακών

5

Όταν το  $Z_{\text{eff}}$  αυξάνεται, η ενέργεια ενός τροχιακού ελαττώνεται και αντιστρόφως



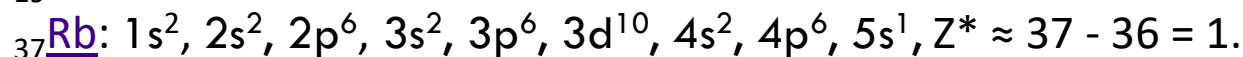
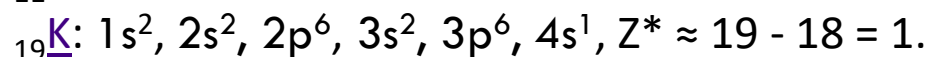
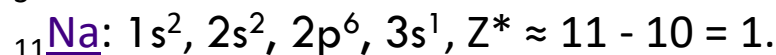
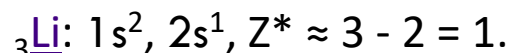
Σε ένα πολυηλεκτρονικό άτομο και για δεδομένο  $n$ , η ενέργεια ενός τροχιακού αυξάνεται, καθώς η τιμή του  $l$  αυξάνεται



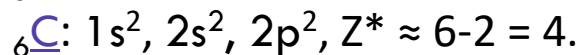
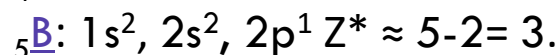
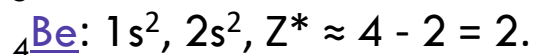
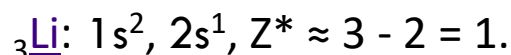
## Δραστικό πυρηνικό φορτίο και περιοδικός πίνακας

6

- Η σταθερά  $s$  υπολογίζεται με ακρίβεια με βάση τους κανόνες του Slater (χονδρικά κάθε ηλεκτρόνιο κορμού μειώνει το πυρηνικό φορτίο κατά  $1e$ ).
- Το  $Z_{\text{eff}}$  μέσα σε μια ομάδα παραμένει σχεδόν σταθερό (περίπου ίσο με το  $e$  επί τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους). Έστω για παράδειγμα τα στοιχεία της IA ομάδας:



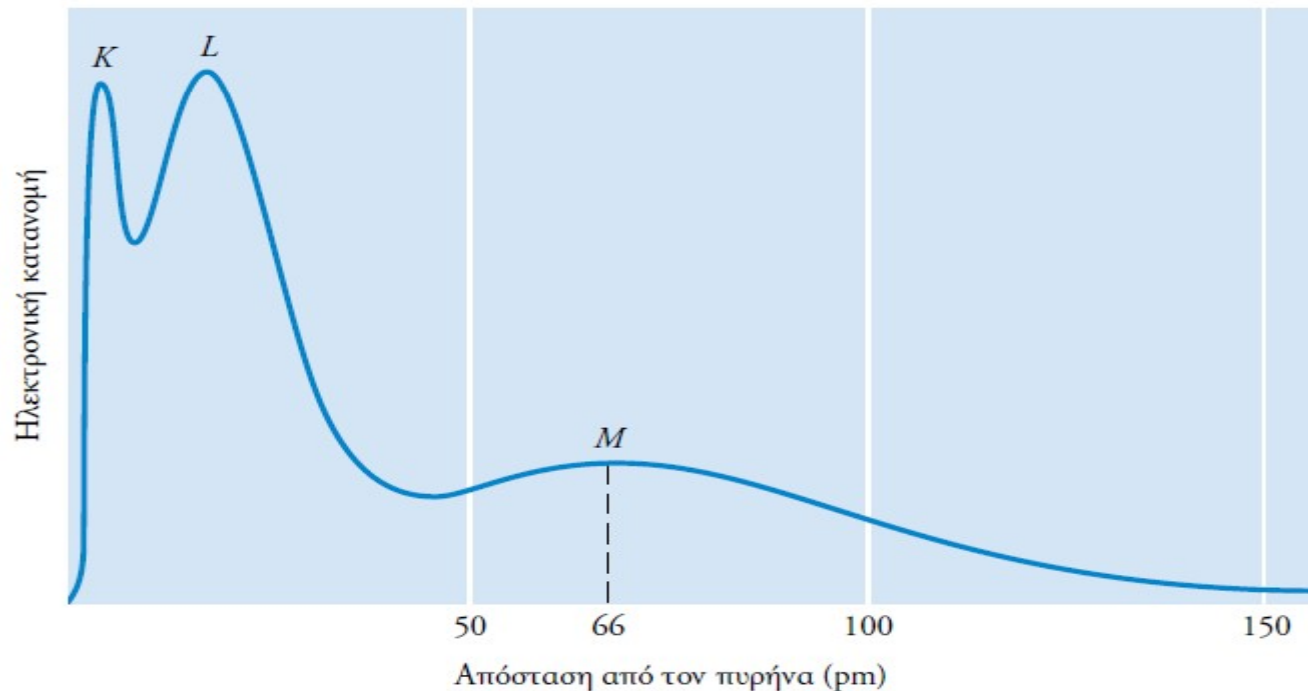
- Το  $Z_{\text{eff}}$  μέσα σε μια περίοδο αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά (αυξάνεται το πυρηνικό φορτίο και ταυτόχρονα ο αριθμός των ηλεκτρονίων κορμού παραμένει σταθερός). Έστω για παράδειγμα τα στοιχεία της 2ης περιόδου:



## Περιοδικά Μεταβαλλόμενες Ιδιότητες: Ατομική Ακτίνα

7

- Ατομική ακτίνα (υπολογιζόμενη θεωρητικά για το μεμονωμένο άτομο): το μέγιστο που εμφανίζει η συνάρτηση ακτινικής κατανομής για τον εξωτερικό φλοιό του ατόμου



# Απεικόνιση ατομικών ακτίνων των στοιχείων των κυρίων ομάδων

8

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
Περίοδος 1	H							He
Περίοδος 2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Περίοδος 3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Περίοδος 4	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Περίοδος 5	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Περίοδος 6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

- Γενικές τάσεις μεταβολής των ατομικών ακτίνων:
  1. Μέσα σε μια περίοδο, η ατομική ακτίνα τείνει να **ελαττώνεται** από αριστερά προς τα δεξιά
  2. Μέσα σε μια ομάδα, η ατομική ακτίνα τείνει να **αυξάνεται** από πάνω προς τα κάτω



## Παράγοντες που καθορίζουν την ατομική ακτίνα

9

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

1. ο κύριος κβαντικός αριθμός ( $n$ )
2. το δραστικό πυρηνικό φορτίο  $Z_{\text{eff}}$

# Εξήγηση των τάσεων μεταβολής των ατομικών ακτίνων

Για τα στοιχεία των κυρίων ομάδων:

- Μέσα σε μια περίοδο και από αριστερά προς τα δεξιά:

Ο  $n$  παραμένει σταθερός. Όμως, το  $Z_{\text{eff}}$  αυξάνεται, οπότε αυξάνεται και η έλξη του πυρήνα πάνω στο εξώτερο ηλεκτρόνιο, με αποτέλεσμα **η ατομική ακτίνα τείνει να ελαττώνεται** από αριστερά προς τα δεξιά μέσα στον Π.Π.

- Μέσα σε μια ομάδα και από πάνω προς τα κάτω:

Το  $Z_{\text{eff}}$  παραμένει σχεδόν σταθερό. Όμως, ο  $n$  αυξάνεται, οπότε αυξάνεται και η απόσταση από το κέντρο του πυρήνα μέχρι την περιοχή του εξώτερου ηλεκτρονίου, δηλαδή **η ατομική ακτίνα αυξάνεται**.

## Εξήγηση των τάσεων μεταβολής των ατομικών ακτίνων

Για τα στοιχεία μεταπτώσεως:

- Κατά μήκος μιας σειράς στοιχείων μεταπτώσεως, η ατομική ακτίνα αρχικά ελαττώνεται σημαντικά, λόγω αυξανόμενου  $Z_{\text{eff}}$ , μετά ελαττώνεται ελαφρά και προς το τέλος της σειράς αυξάνεται.
- Ο λόγος είναι ότι στα στοιχεία αυτά συμπληρώνονται τα εσωτερικά d τροχιακά, οπότε η θωράκιση του  $Z_{\text{eff}}$  ενισχύεται και η επίδρασή του πάνω στα εξώτατα s ηλεκτρόνια, που καθορίζουν και την ατομική ακτίνα, μειώνεται.
- Όταν πληθύνουν τα d ηλεκτρόνια, η μείωση της δράσης του  $Z_{\text{eff}}$  πάνω στα εξώτατα s ηλεκτρόνια σημαίνει αύξηση της ατομικής ακτίνας.

Radius increases ↓

Radius decreases →

Radius increases ↓

H 1																		He 2
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10	
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18	
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36	
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54	
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 58	Ta 59	W 60	Re 61	Os 62	Ir 63	Pt 64	Au 65	Hg 66	Tl 67	Pb 68	Bi 69	Po 70	At 71	Rn 72	

## Σύγκριση των ατομικών ακτίνων διαφόρων στοιχείων

13

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

**Μέσα σε μια ομάδα: η ατομική ακτίνα μεγαλώνει από πάνω προς τα κάτω (π.χ. από το F προς το Cl)**

**→ F < Cl**

**Μέσα σε μια περίοδο: η ατομική ακτίνα μεγαλώνει από δεξιά προς τα αριστερά (από το Cl προς το S) → Cl < S**

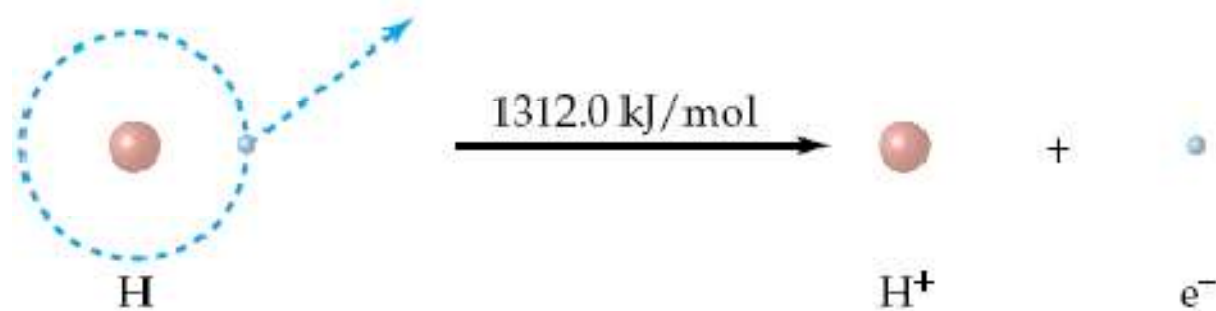
**Έτσι, η κατάταξη κατά αυξανόμενη ατομική ακτίνα είναι**

**F < Cl < S**

## Περιοδικά Μεταβαλλόμενες Ιδιότητες: Ενέργεια ιονισμού

14

Η ποσότητα της ενέργειας που είναι απαραίτητη για την απόσπαση του ηλεκτρονίου με την υψηλότερη ενέργεια από ένα ουδέτερο άτομο στην αέρια φάση του ονομάζεται **ενέργεια ιονισμού ( $E_i$ )**. Η τιμές της ενέργειας ιοντισμού είναι πάντα θετικές.



Οι μικρότερες τιμές  $E_i$  αντιστοιχούν στα στοιχεία της ομάδας 1A (αλκαλιμέταλλα) και οι μεγαλύτερες στα στοιχεία της ομάδας 8A (ευγενή αέρια).

## Ενέργεια Ιοντισμού

15

- Ενέργεια πρώτου ιοντισμού : η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση του ηλεκτρονίου με την υψηλότερη ενέργεια (δηλαδή του εξώτερου ηλεκτρονίου) από το ουδέτερο άτομο στη θεμελιώδη κατάσταση και σε αέρια φάση.
- Ανάλογα ορίζονται οι ενέργειες δεύτερου, τρίτου ιοντισμού



## Μεταβολή της ενέργειας ιοντισμού συναρτήσει του ατομικού αριθμού

16

- Ένα  $e$  έλκεται τόσο πιο ισχυρά από τον πυρήνα, όσο μεγαλύτερο είναι το  $Z_{\text{eff}}$  και όσο μικρότερη είναι η ατομική ακτίνα.
- Μέσα σε μια περίοδο του Π.Π. και από αριστερά προς τα δεξιά:  
Η ατομική ακτίνα ελαττώνεται, ενώ το  $Z_{\text{eff}}$  αυξάνεται  $\longrightarrow$   
Η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται.
- Μέσα σε μια ομάδα του Π.Π. και από πάνω προς τα κάτω:  
Η ατομική ακτίνα αυξάνεται, ενώ το  $Z_{\text{eff}}$  παραμένει σχεδόν αμετάβλητο  $\longrightarrow$   
Η ενέργεια ιοντισμού μειώνεται



# Ηλεκτρονική Συγγένεια

Η **ηλεκτρονική συγγένεια** ( $E_{ea}$ ) ενός ατόμου είναι η μεταβολή της ενέργειας που συμβαίνει όταν ένα ηλεκτρόνιο προστίθεται σ' ένα άτομο στην αέρια φάση του. Αν το αρνητικό ιόν είναι σταθερό (δηλαδή δεν μετατρέπεται αυθόρμητα σε ουδέτερο άτομο και ελεύθερο ηλεκτρόνιο) οι τιμές της ηλεκτρονικής συγγένειας είναι αρνητικές.

Όσο πιο αρνητική μια τιμή  $E_{ea}$ , τόσο μεγαλύτερη η τάση ενός ατόμου να δέχεται ηλεκτρόνια και τόσο μεγαλύτερη η σταθερότητα του προκύπτοντος ανιόντος.

Τα στοιχεία της ομάδας 7A έχουν τις πιο αρνητικές τιμές, που αντιστοιχούν σε μεγάλη έκλυση ενέργειας, ενώ τα στοιχεία των ομάδων 2A και 8A ηλεκτρονικές συγγένειες κοντά στο μηδέν ή θετικές (απορρόφηση ενέργειας).

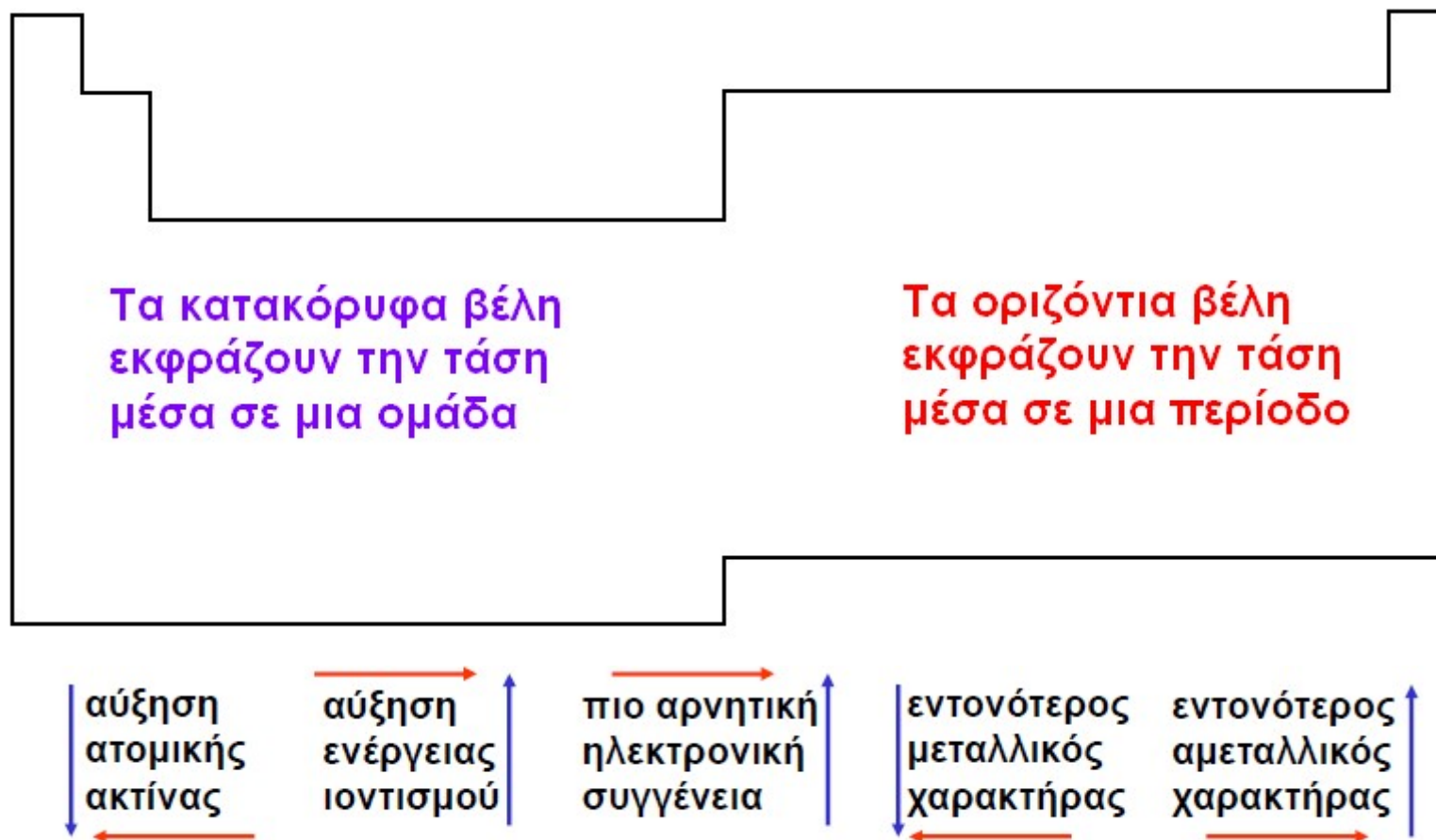
## Μεταβολή της ηλεκτρονικής συγγένειας συναρτήσει του ατομικού αριθμού

18

- Η ηλεκτρονική συγγένεια εξαρτάται από τους ίδιους παράγοντες, από τους οποίους εξαρτάται και η ενέργεια ιοντισμού, δηλαδή την ατομική ακτίνα και το  $Z_{\text{eff}}$ .
- Μέσα σε μια ομάδα του Π.Π. και από πάνω προς τα κάτω:  
Η ατομική ακτίνα αυξάνεται, ενώ το  $Z_{\text{eff}}$  παραμένει σχεδόν αμετάβλητο →  
Η ΗΣ ελαττώνεται
- Μέσα σε μια περίοδο του Π.Π. και από αριστερά προς τα δεξιά:  
Η ατομική ακτίνα ελαττώνεται, ενώ το  $Z_{\text{eff}}$  αυξάνεται →  
Η ΗΣ αυξάνεται.

# Ατομικές ιδιότητες και Περιοδικός Πίνακας

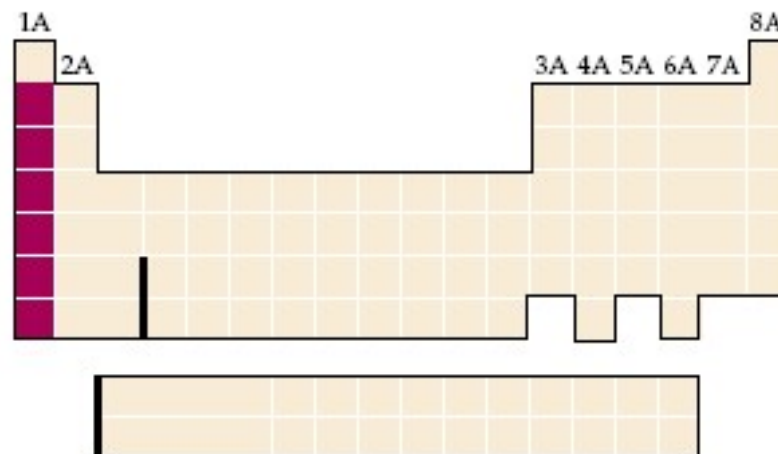
19



## Περιοδικότητα στα στοιχεία των κύριων ομάδων: Τα Αλκαλιμέταλλα (Ομάδα 1A)

20

Τα αλκαλιμέταλλα της ομάδας 1A – Li, K, Na, Ca, Rb, Cs και Fr – έχουν τις μικρότερες ενέργειες ιοντισμού απ' όλα τα στοιχεία, εξαιτίας της  $ns^1$  ηλεκτρονιακής δόμησης της στοιβάδας σθένους. Χάνουν, λοιπόν, εύκολα αυτό το  $ns^1$  ηλεκτρόνιο στις χημικές αντιδράσεις και δίνουν ιόντα +1. Γι' αυτό και συγκαταλέγονται στα πιο ισχυρά αναγωγικά μέσα του περιοδικού πίνακα.



## Properties of Alkali Metals

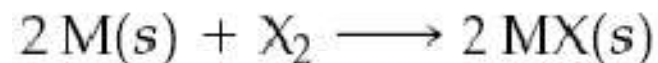
<b>Name</b>	<b>Melting Point (°C)</b>	<b>Boiling Point (°C)</b>	<b>Density (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>First Ionization Energy (kJ/mol)</b>	<b>Abundance on Earth (%)</b>	<b>Atomic Radius (pm)</b>	<b>Ionic (M<sup>+</sup>) Radius (pm)</b>
Lithium	180.5	1342	0.534	520.2	0.0020	152	68
Sodium	97.7	883	0.971	495.8	2.36	186	102
Potassium	63.3	759	0.862	418.8	2.09	227	138
Rubidium	39.3	688	1.532	403.0	0.0090	248	147
Cesium	28.4	671	1.873	375.7	0.000 10	265	167
Francium	—	—	—	≈400	Trace	—	—

## Αντιδράσεις των Αλκαλιμετάλλων

22

### Αντίδραση με αλογόνα

Τα αλκαλιμέταλλα αντιδρούν γρήγορα με τα στοιχεία της ομάδας 7A (αλογόνα) και σχηματίζουν άχρωμα, κρυσταλλικά ιοντικά άλατα που ονομάζονται αλογονίδια (halides).



A metal halide

where M = Alkali metal (Li, Na, K, Rb, or Cs)

X = Halogen (F, Cl, Br, or I)

Η δραστηκότητά τους αυξάνει καθώς μειώνεται η ενέργεια ιοντισμού.

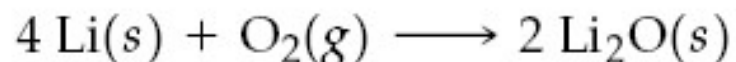


# Αντιδράσεις των Αλκαλιμετάλλων

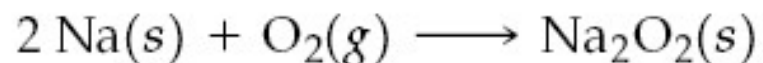
23

## Αντίδραση με οξυγόνο

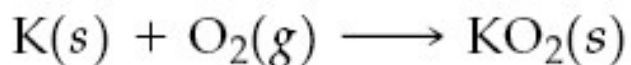
Τα αλκαλιμέταλλα αντιδρούν γρήγορα με το οξυγόνο, αλλά δίνουν διάφορα προϊόντα. Αυτό εξαρτάται από τις συνθήκες της εκάστοτε αντίδρασης (π.χ. ποσότητα  $O_2$ ). Τα ιόντα των αλκαλιμετάλλων έχουν πάντα αριθμό οξείδωσης +1, αλλά ο αριθμός οξείδωσης των ατόμων οξυγόνου στα ιόντα  $O^{2-}$ ,  $O_2^{2-}$  και  $O_2^-$  μπορεί να κυμαίνεται από -2 έως  $-1/2$ .



An *oxide*; oxidation number of O = -2



A *peroxide*; oxidation number of O = -1

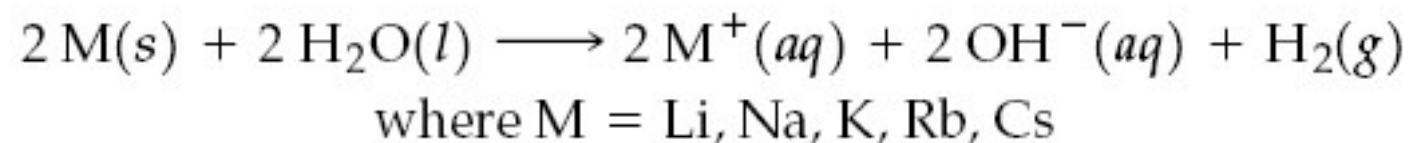


A *superoxide*; oxidation number of O =  $-1/2$

# Αντιδράσεις των Αλκαλιμετάλλων

## Αντίδραση με νερό

Τα αλκαλιμέταλλα αντιδρούν βίαια με το νερό και παράγουν αέριο υδρογόνο και μεταλλικό υδροξείδιο. Το διάλυμα του μεταλλικού υδροξειδίου που προκύπτει από την αντίδραση είναι *αλκαλικό* (βασικό).







(a)



(b)



(c)

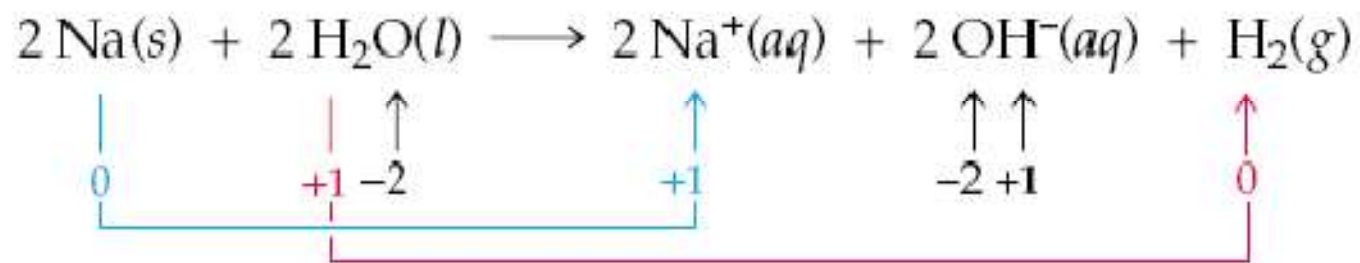
◀ All the alkali metals react with water to generate  $H_2$  gas. (a) Lithium reacts vigorously with bubbling, (b) sodium reacts violently, and (c) potassium reacts almost explosively.

# Αντιδράσεις των Αλκαλιμετάλλων

26

## Αντίδραση με νερό

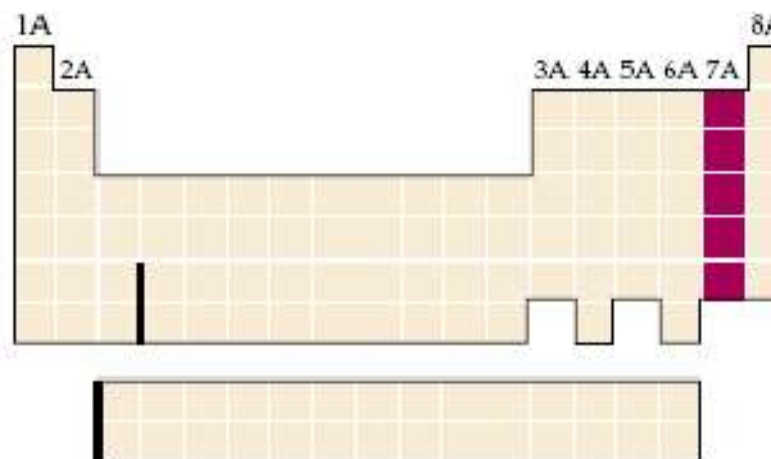
Η αντίδραση με νερό είναι μια διεργασία O/A, κατά τη οποία το μέταλλο χάνει ένα ηλεκτρόνιο και οξειδώνεται σε ιόν +1. Το υδρογόνο προσλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο και ανάγεται σε H<sub>2</sub>. Δεν ανάγονται όμως όλα τα H. Αυτά στο OH<sup>-</sup> έχουν αριθμό οξείδωσης +1.



## Τα Αλογόνα (Ομάδα 7A)

27

Τα αλογόνα – F, Cl, Br, I και At – είναι μη-μέταλλα, υπάρχουν ως διατομικά μόρια και έχουν την τάση να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια όταν συμμετέχουν σε αντιδράσεις O/A, εξαιτίας της  $ns^2 np^5$  ηλεκτρονιακής δομής. Τα αλογόνα, δηλαδή, είναι ισχυρά οξειδωτικά μέσα.



## Properties of Halogens

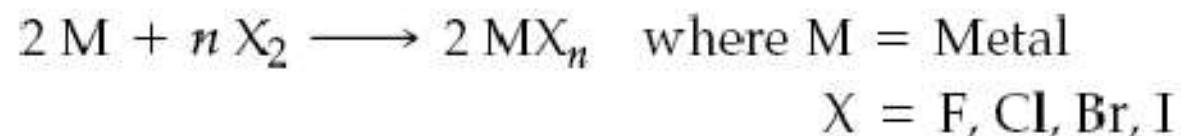
<b>Name</b>	<b>Melting Point (°C)</b>	<b>Boiling Point (°C)</b>	<b>Density (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Electron Affinity (kJ/mol)</b>	<b>Abundance on Earth (%)</b>	<b>Atomic Radius (pm)</b>	<b>Ionic (X<sup>-</sup>) Radius (pm)</b>
Fluorine	-220	-188	1.50 ( <i>l</i> )	-328	0.062	72	133
Chlorine	-101	-34	2.03 ( <i>l</i> )	-349	0.013	99	181
Bromine	-7	59	3.12 ( <i>l</i> )	-325	0.0003	114	196
Iodine	114	184	4.930( <i>s</i> )	-295	0.000 05	133	220
Astatine	—	—	—	-270	Trace	—	—

# Αντιδράσεις Αλογόνων

29

## Αντίδραση με μέταλλα

Τα αλογόνα αντιδρούν με κάθε μέταλλο του περιοδικού πίνακα και παράγουν μεταλλικά αλογονίδια.

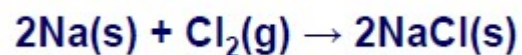
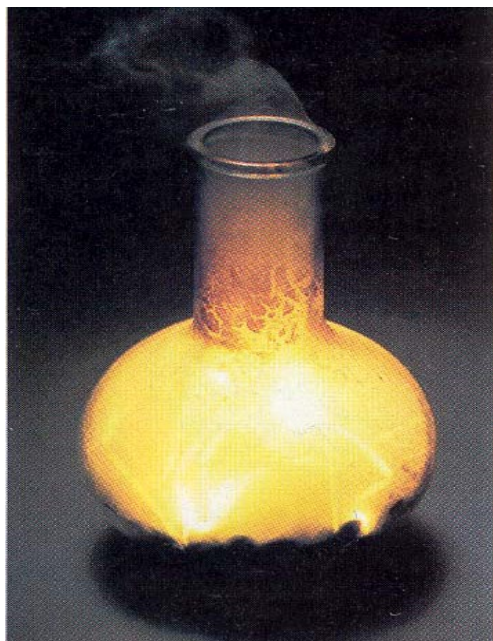


Η δραστηριότητα των αλογόνων μειώνεται προς τα κάτω στον περιοδικό πίνακα, γιατί γενικά μειώνεται η ηλεκτρονιακή τους συγγένεια. Έτσι, η δραστηριότητά τους είναι:

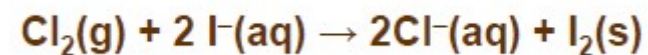
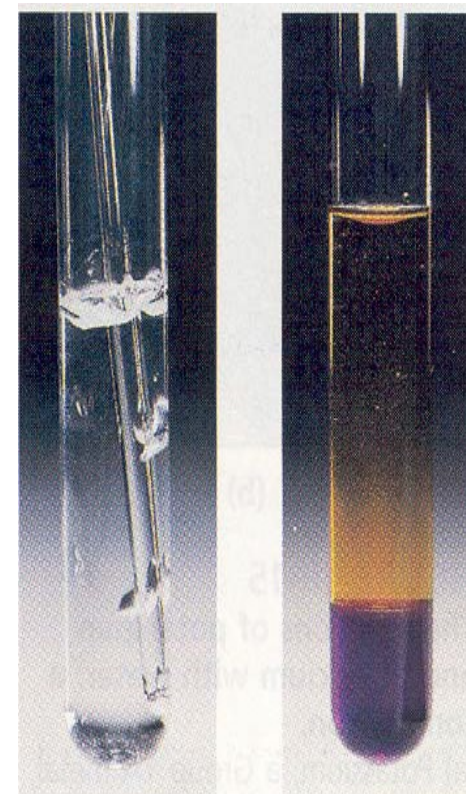


## Αντιδράσεις Αλογόνων (Αντίδραση με μέταλλα)

30



Ένα δραστικό μέταλλο και ένα δραστικό αμέταλλο) αντιδρούν έντονα παράγοντας το ιοντικό στερεό NaCl.



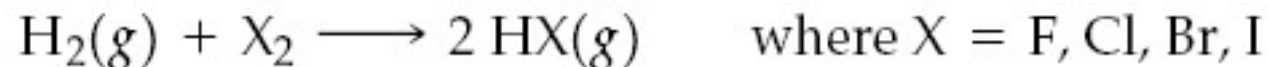
Το  $\text{Cl}_2(\text{g})$  που εισάγεται στο διάλυμα των ιόντων  $\text{I}^-(\text{aq})$ , ως ισχυρότερο οξειδωτικό από το  $\text{I}_2$ , οξειδώνει τα ιόντα  $\text{I}^-$  προς  $\text{I}_2$

# Αντιδράσεις Αλογόνων

31

## Αντίδραση με υδρογόνο

Τα αλογόνα αντιδρούν με αέριο υδρογόνο και παράγουν υδρογονοαλογονίδια, HX:



Τα υδρογονοαλογονίδια είναι χρήσιμα γιατί συμπεριφέρονται ως οξέα όταν διαλυθούν στο νερό.

