

ΧΡΙΣΤΟΣ ΑΝΕΣΤΗ! ΚΑΛΛΙΣΘΕΝΗ ΓΕΩΡΓΙΟΥ-Η ΧΗΜΙΚΟΣ ΣΑΣ
ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ.....6. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΚΑΙ
ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

6.3 ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΠΙΝΑΚΑ –Στοιχεία μετάπτωσης



Ανάλυση του σύγχρονου Περιοδικού Πίνακα (Π.Π.)

«Η χημική συμπεριφορά των στοιχείων είναι περιοδική συνάρτηση του ατομικού τους αριθμού (Z)».

Η αρίθμηση των ομάδων που περιοδικού πίνακα από 1-18 είναι η νέα αρίθμηση της IUPAC. Σύμφωνα με την κλασσική αρίθμηση οι ομάδες κατατάσσονται στις κύριες ομάδες (IA – VIIA) και στις δευτερεύουσες (IB – VIIIB).

Για τις κύριες ομάδες του Π.Π. (ομάδες 1-2 και 13-18), τα ηλεκτρόνια σθένους είναι τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας, δηλαδή το άθροισμα των ηλεκτρονίων στις υποστιβάδες με το μεγαλύτερο n .

Τα στοιχεία που περιλαμβάνονται στις ομάδες από 3-12 (IIIB-VIIIB, IB, IIB) ονομάζονται στοιχεία μετάπτωσης ή μεταβατικά στοιχεία.

Ο αριθμός των στιβάδων που έχουν χρησιμοποιηθεί στην ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου ενός στοιχείου καθορίζει τον αριθμό της περιόδου στην οποία ανήκει το στοιχείο.

Σύμφωνα με την κλασσική αρίθμηση και μόνο για τις κύριες ομάδες του Π.Π., ο αριθμός των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας (ηλεκτρόνια σθένους) καθορίζει τον αριθμό της ομάδας που ανήκει το στοιχείο.

Οι τομείς του περιοδικού πίνακα

Τομέας του περιοδικού πίνακα είναι ένα σύνολο στοιχείων των οποίων τα άτομα έχουν τα τελευταία τους ηλεκτρόνια (με τη μέγιστη ενέργεια, σύμφωνα με την αρχή ηλεκτρονιακής δόμησης) στον ίδιο τύπο υποστιβάδας π.χ. s , p , d ή f .

Ο s -τομέας του Π.Π.

[ευγενές αέριο] ns^1 {για την 1η ομάδα}

[ευγενές αέριο] ns^2 {για την 2η ομάδα}

[n ο αριθμός της περιόδου]

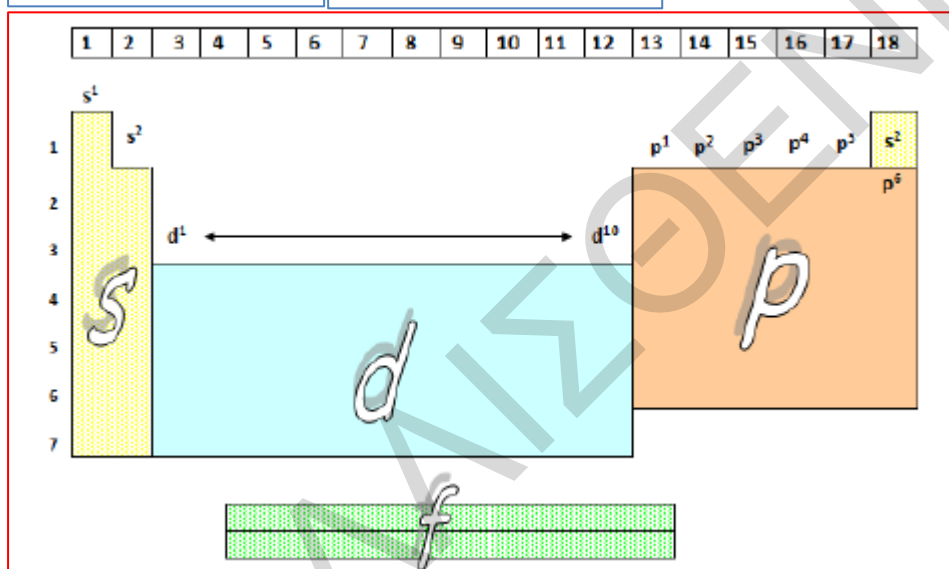
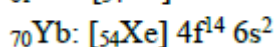
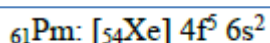
Ο p-τομέας του Π.Π.

Συνοπτικά, οι δομές των υποστιβάδων, που αποτελούν τη λεγόμενη στιβάδα σθένους του τομέα p του Π.Π. είναι: $ns^2 np^x$ (n ο αριθμός της περιόδου, $x = 1-6$). Είναι προφανές, ότι οι ομάδες που περιλαμβάνει ο p-τομέας του Π.Π. είναι 6, αφού οι υποστιβάδες τύπου p διαθέτουν 6 συνολικά ηλεκτρόνια.

Γενικότερα, στον τομέα d και κατά μήκος μιας συγκεκριμένης περιόδου συμπληρώνονται διαδοχικά με ηλεκτρόνια η υποστιβάδα $(n-1)d$.

Ο d-τομέας του Π.Π.

Ο f-τομέας του Π.Π.

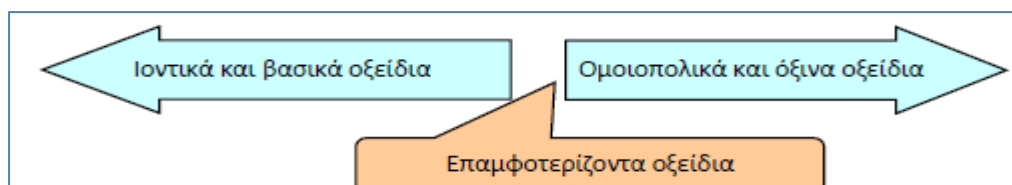


Οι χημικές ιδιότητες των στοιχείων με βάση τον Π.Π.

Τα στοιχεία μετάπτωσης είναι όλα μέταλλα, όπως και όλα του s και του f τομέα. Τα στοιχεία του p τομέα είναι αμέταλλα (πάνω δεξιό άκρο) μέταλλα (κάτω αριστερό άκρο) ή μεταλλοειδή (στη διαχωριστική διαγώνιο).

Τα οξείδια της 3ης περιόδου

ομάδα	1η	2η	13η	14η	15η	16η	17η
οξείδια	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀ P ₂ O ₃	SO ₃ SO ₂	Cl ₂ O κτλ.

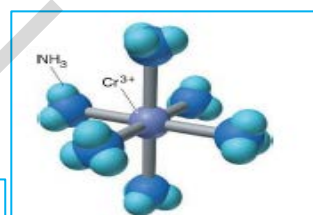


Το AlCl_3 απαντά σε διαφορετικές μορφές, ανάλογα με τη θερμοκρασία και τη φυσική κατάσταση. Σε στερεή μορφή έχει τύπο AlCl_3 , ενώ σε μορφή τήγματος απαντάται ως διμερές, Al_2Cl_6 . Η διμερής μορφή απαντάται και στην αέρια φάση, ενώ σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες διασπάται σε AlCl_3 .

Τα χλωρίδια της 3ης περιόδου του Π.Π.

Σύμφωνα με τον ορισμό της IUPAC, ως στοιχείο μετάπτωσης ορίζεται το στοιχείο το άτομο του οποίου έχει ασυμπλήρωτη d υποστιβάδα ή μπορεί να σχηματίσει κατιόν με ασυμπλήρωτη d υποστιβάδα. Με βάση τον ορισμό αυτό τα στοιχεία $_{30}\text{Zn}$, $_{48}\text{Cd}$ και $_{80}\text{Hg}$ αποκλείονται από τα στοιχεία μετάπτωσης, αλλά εμείς θα εξακολουθήσουμε να τα συμπεριλαμβάνουμε σε αυτά. Π.χ. ο Zn έχει ΑΟ μόνο +2 και δεν σχηματίζει έγχρωμες ενώσεις.

Τα στοιχεία μετάπτωσης



- Είναι όλα μέταλλα.
- Παρουσιάζουν πολλούς αριθμούς οξειδωσης, π.χ. ο Fe έχει +2 και +3, το Mn έχει +2, +3, +4, +6, +7 κτλ.
- Είναι παραμαγνητικά στοιχεία, δηλαδή διαθέτουν ένα ή περισσότερα μονήρη ηλεκτρόνια και έλκονται από μαγνητικό πεδίο.
- Σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα, ιόντα δηλαδή που διαθέτουν ένα κεντρικό στοιχείο ενωμένο με υποκαταστάτες, μόρια ή ιόντα, π.χ. το $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.
- Σχηματίζουν, συνήθως, έγχρωμες ενώσεις.
- Παρουσιάζουν συχνά αξιοσημείωτη καταλυτική δράση, π.χ. η αντίδραση υδρογόνωσης των αλκενίων καταλύεται από το Ni , το Pd ή το Pt .

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

Να γράψετε την ηλεκτρονιακή δομή για τα στοιχεία που βρίσκονται στην:

- α) 3η περίοδο, 1η ομάδα β) 4η περίοδο, 1η ομάδα γ) 3η περίοδο, 13η ομάδα
 δ) 3η περίοδο, 18η ομάδα ε) 4η περίοδο, 7η ομάδα στ) 6η περίοδο, 15η ομάδα

α) Πρόκειται για στοιχείο του τομέα s του Π.Π., με δομή εξωτερικής στιβάδας $3s^1$. Ο ατομικός του αριθμός θα είναι $Z = 2 + 8 + 1 = 11$ και δομή του: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

β) Είναι στοιχείο του τομέα s του Π.Π., με δομή εξωτερικής στιβάδας $4s^1$. Ο ατομικός του αριθμός θα είναι $Z = 2 + 8 + 8 + 1 = 19$ και δομή του: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.

γ) Έχουμε: $Z = 2 + 8 + 3 = 13$ (οι 3 πρώτες περίοδοι δεν περιλαμβάνουν στοιχείο του τομέα d). Η πλήρης του δομή είναι: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

δ) Πρόκειται για ευγενές αέριο με $Z = 2 + 8 + 8 = 18$ με δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

ε) Πρόκειται για στοιχείο μετάπτωσης και θα διαθέτει 5 ηλεκτρόνια στην 3d ($Z = 2 + 8 + 8 + 7 = 25$ και δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$).

στ) $Z = 2 + 8 + 8 + 18 + 18 + (32 - 3) = 83$. Είναι στοιχείο του p τομέα με δομή: $[54\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$, όπου το Xe είναι το ευγενές αέριο της 5ης περιόδου με $Z = 54$.

α) Το άτομο ενός στοιχείου Α έχει 5 ηλεκτρόνια σθένους και ανήκει στον p τομέα του Π.Π. Σε ποια ομάδα του Π.Π. ανήκει το στοιχείο αυτό;

β) Το ανιόν B^{3-} ενός άλλου στοιχείου Β έχει ηλεκτρονιακή δομή: $1s^2 2s^2 2p^6$. Σε ποια ομάδα του περιοδικού πίνακα ανήκει το στοιχείο Β;

γ) Ενόσ τρίτου στοιχείου Γ το άτομο έχει μόνο ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σε p τροχιακά. Σε ποια ομάδα μπορεί να ανήκει το στοιχείο Γ; Ποιο είναι το πιο σταθερό ανιόν που σχηματίζει;

δ) Το άτομο ενός τέταρτου στοιχείου Δ περιέχει 5 μονήρη ηλεκτρόνια στη θεμελιώδη του κατάσταση. Σε ποιο τομέα μπορεί να ανήκει το στοιχείο;

α) Εφόσον διαθέτει 5e σε στιβάδα σθένους, η δομή της στιβάδα αυτής θα είναι: $ns^2 np^3$ (n ο αριθμός της περιόδου). Ανήκει, επομένως στην 15η (VA) ομάδα.

β) Το ανιόν B^{3-} διαθέτει, προφανώς, 3 ηλεκτρόνια παραπάνω σε σχέση με το ουδέτερο άτομο του Β. Η ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου του Β στη θεμελιώδη κατάσταση θα είναι: $1s^2 2s^2 2p^3$ και άρα το στοιχείο ανήκει στην 15η (VA) ομάδα.

γ) Για να έχει το στοιχείο ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σε p τροχιακό, θα πρέπει η αντίστοιχη υποστιβάδα p να διαθέτει 4 ηλεκτρόνια (θυμηθείτε τον κανόνα του Hund!). Επομένως, ανήκει στον τομέα p (p^4) και συγκεκριμένα στην 16η (VIA) ομάδα. Το πιο σταθερό ανιόν θα έχει δομή ευγενούς αερίου. Άρα θα είναι το Γ^{2-} .

δ) Τα 5 αυτά μονήρη ηλεκτρόνια δεν μπορεί να ανήκουν σε υποστιβάδα s, ούτε σε υποστιβάδα p. Θα είναι, επομένως, είτε στοιχείο μετάπτωσης (τομέας d, όπου συμπληρώνονται d τροχιακά), είτε θα ανήκει σε ένα από τα δύο παραρτήματα του Π.Π., τις ακτινίδες ή τις λανθανίδες, όπου συμπληρώνονται f τροχιακά.



Υδατικά διαλύματα ενώσεων του Cr. Από αριστερά: CrCl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, CrCl_3 , K_2CrO_4 .

6.5 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΠΕΡΙΟΔΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ Τι είναι το δραστικό πυρηνικό φορτίο (Z_{eff});

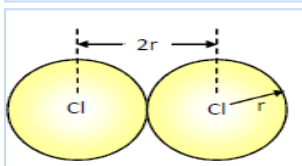
Το δραστικό πυρηνικό φορτίο είναι κατά προσέγγιση το φορτίο του πυρήνα μειωμένο κατά το φορτίο των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στιβάδων.

Γενικά, το δραστικό πυρηνικό φορτίο, για τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας των στοιχείων μιας περιόδου, αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά.

Πως μεταβάλλεται η ατομική ακτίνα στον Π.Π.;

Πει-

ραματικά, η ατομική ακτίνα ενός στοιχείου μπορεί να προσδιοριστεί ως το μισό της απόστασης μεταξύ δύο πυρήνων στο κρυσταλλικό πλέγμα του στοιχείου, όταν αυτό βρίσκεται σε στοιχειακή κατάσταση.



α) Οι ατομικές ακτίνες αυξάνονται από πάνω προς τα κάτω σε μια ομάδα του Π.Π.

β) Γενικά, κατά μήκος μιας περιόδου του Π.Π. η ατομική ακτίνα μειώνεται θεαματικά πηγαίνοντας από αριστερά προς τα δεξιά.

Πως επηρεάζονται οι ακτίνες των ιόντων των στοιχείων;

Τα κατιόντα είναι μικρότερα από τα άτομα από τα οποία προέρχονται.

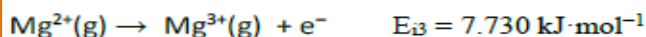
Τα ανιόντα είναι μεγαλύτερα σε μέγεθος από τα αντίστοιχα άτομα.

Στα ισοηλεκτρονιακά άτομα και ιόντα, όσο μεγαλύτερο είναι (αλγεβρικά) το φορτίο του σωματιδίου, τόσο μικρότερο το μέγεθός του.

Τι είναι η ενέργεια ιοντισμού;

Ενέργεια ιοντισμού (E_{I}) είναι η ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να απορροφήσει ένα ελεύθερο άτομο στη θεμελιώδη του κατάσταση και σε αέρια φάση, έτσι ώστε να αποσπαστεί πλήρως ένα ηλεκτρόνιο.

Ειδικά η απόσπαση 3ου ηλεκτρονίου από ουδέτερο άτομο Mg έχει μία επιπλέον «ιδιαιτερότητα»: Γίνεται από τη στιβάδα L ($12\text{Mg}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) και όχι από την M, οπότε η τιμή της E_{I} ανεβαίνει θεαματικά !



Πως μεταβάλλεται η ενέργεια ιοντισμού στον Π.Π.

Η ενέργεια ιοντισμού των ατόμων αυξάνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά σε μία περίοδο του Π.Π. και από τα κάτω προς τα πάνω σε μια ομάδα του Π.Π.

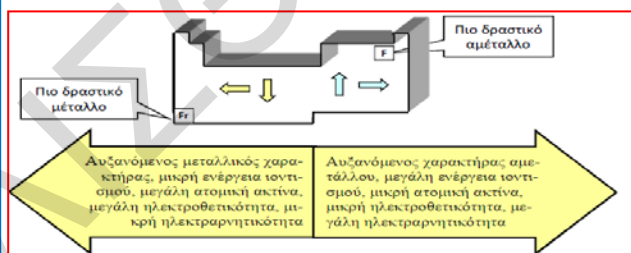
Τα μέταλλα έχουν σχετικά χαμηλές ενέργειες ιοντισμού, ενώ τα αμέταλλα σχετικά υψηλές ενέργειες ιοντισμού. Έτσι, τα μέταλλα έχουν την τάση να αποβάλλουν ηλεκτρόνια και να μετατρέπονται σε κατιόντα. Για το λόγο αυτό τα μέταλλα χαρακτηρίζονται ως **ηλεκτροθετικά** στοιχεία. Από την άλλη μεριά, τα αμέταλλα στοιχεία έχουν την τάση να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και να μετατρέπονται σε ανιόντα. Για το λόγο αυτό τα αμέταλλα χαρακτηρίζονται ως **ηλεκτραρνητικά** στοιχεία.

Πως αποσπώνται ηλεκτρόνια από τα στοιχεία μετάπτωσης;

Θυμάστε τι είχαμε πει στη σειρά πλήρωσης των υποστιβάδων με ηλεκτρόνια; Αρχικά το 4s τροχιακό έχει μικρότερη ενέργεια από το 3d και για το λόγο αυτό συμπληρώνεται πρώτο. Στη συνέχεια, όμως, με τη έναρξη της πλήρωσης του 3d τροχιακού, αυτό αποκτά μικρότερη ενέργεια. Για το λόγο αυτό, στην ηλεκτρονιακή δομή γράφουμε την 4s υποστιβάδα μετά την 3d, παρόλο ότι η σειρά πλήρωσης είναι η αντίστροφη.

Πως μεταβάλλεται η ηλεκτραρνητικότητα στον Π.Π.

Ως ηλεκτραρνητικότητα ορίζεται η ικανότητα έλξης με την οποία ένα άτομο έλκει δεσμικά ηλεκτρόνια προς τα μέρος του (δηλαδή ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στο σχηματισμό χημικού δεσμού μεταξύ δύο ατόμων) μέσα στο μόριο μίας ένωσης. Κατά Pauling οι τιμές της ηλεκτραρνητικότητας κυμαίνονται από 0,8-4.



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

Να εξετάσετε την ισχύ των προτάσεων που ακολουθούν.

α) Το άτομο του στοιχείου ZX έχει πάντοτε μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το άτομο του στοιχείου $Z+1Y$.

β) Για τις ενέργειες ιοντισμού του $8O$ και του $16S$, ισχύει: $E_i(O) > E_i(S)$.

α) Η πρόταση είναι γενικά λανθασμένη. Αν τα δύο στοιχεία ανήκουν στην ίδια περίοδο, το στοιχείο που βρίσκεται προς τα αριστερά θα έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα, καθώς η ατομική ακτίνα αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά στην ίδια περίοδο. Αν όμως το στοιχείο X είναι ευγενές αέριο (18η ομάδα) το στοιχείο Y θα ανήκει στην 1η ομάδα της επόμενης περιόδου με αποτέλεσμα να παρουσιάζει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα.

β) Η πρόταση είναι σωστή. Με βάση την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων των δύο στοιχείων στη θεμελιώδη τους κατάσταση προκύπτει ότι τα δύο στοιχεία ανήκουν στη 16η ομάδα του Π.Π., το Ο στη 2η περίοδο και το S στην 3η περίοδο. Η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται όσο πηγαίνουμε προς τα πάνω στην ίδια ομάδα και επομένως το Ο διαθέτει μεγαλύτερη ενέργεια ιοντισμού από το S. Αυτό συμβαίνει γιατί το άτομο του S έχει περισσότερα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια και μεγαλύτερη ατομική ακτίνα με αποτέλεσμα η απόσπαση του ηλεκτρονίου να είναι ευχερέστερη.

Να συγκρίνετε τις ενέργειες ιοντισμού των στοιχείων ${}_6\text{C}$ και ${}_9\text{F}$. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. **[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]**

${}_6\text{C}$: $1s^2 2s^2 2p^2$ 14η ομάδα, 2η περίοδος, ${}_9\text{F}$: $1s^2 2s^2 2p^5$ (17η ομάδα, 2η περίοδος). Τα στοιχεία ανήκουν στην ίδια περίοδο και επομένως ο C έχει μικρότερη ενέργεια πρώτου ιοντισμού. Πράγματι, όσο πηγαίνουμε προς τα δεξιά στην ίδια περίοδο αυξάνεται το δραστικό πυρηνικό φορτίο (Z_{eff}) και επομένως αυξάνεται η έλξη στα ηλεκτρόνια σθένους με αποτέλεσμα αυξάνεται η ενέργεια ιοντισμού.

Για άτομα τεσσάρων στοιχείων του p-τομέα Α, Β, Γ και Δ έχουν δομή εξωτερικής στιβάδας $2s^2 2p^3$, $3s^2 3p^2$, $4s^2 4p^1$ και $4s^2 4p^2$, αντίστοιχα.

α) Να ταξινομηθούν τα στοιχεία αυτά κατ' αύξουσα ενέργεια ιοντισμού και κατ' αύξουσα ατομική ακτίνα.

β) Ποιο είναι το σταθερότερο ανιόν που μπορεί να σχηματίσει το στοιχείο Α;

α) Με βάση την ηλεκτρονιακή δομή της εξωτερικής στιβάδας συμπεραίνουμε ότι τα στοιχεία Α, Β, Γ και Δ ανήκουν, αντίστοιχα, στην 2η περίοδο και 15η ομάδα, στην 3η περίοδο και 14η ομάδα, στην 4η περίοδο και 13η ομάδα και τέλος στην 4η περίοδο και 14η ομάδα. Γνωρίζοντας ότι η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά σε μία περίοδο και από τα κάτω προς τα πάνω σε μία ομάδα συμπεραίνουμε Η σειρά με την οποία αυξάνεται η ατομική ακτίνα είναι ακριβώς η αντίστροφη: Α, Β, Δ, Γ.

β) Το σταθερότερο ανιόν θα πρέπει να έχει δομή ευγενούς αερίου και επομένως θα πρέπει να προσλάβει τρία ηλεκτρόνια: A^{3-} .

Να συγκρίνετε το μέγεθος των εξής ανιόντων, κατιόντων και ουδέτερων ατόμων:

${}_{16}\text{S}^{2-}$, ${}_{17}\text{Cl}^-$, ${}_{18}\text{Ar}$, ${}_{19}\text{K}^+$, ${}_{20}\text{Ca}^{2+}$.

Το «κουμπί» της άσκησης είναι να δει κανείς ότι όλα τα σωματίδια είναι ισοηλεκτρονιακά.

Όλα τα παραπάνω σωματίδια είναι ισοηλεκτρονιακά με δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Στα ισοηλεκτρονιακά κατιόντα, όσο μεγαλύτερο είναι το πυρηνικό φορτίο, τόσο μικρότερο είναι το κατιόν. Επομένως $\text{Ca}^{2+} < \text{K}^+$. Επίσης, λόγω μεγαλύτερου πυρηνικού φορτίου, το K^+ είναι μικρότερο από το Ar . Τα ισοηλεκτρονιακά ανιόντα, τώρα, είναι τόσο μεγαλύτερα όσο μεγαλύτερο φορτίο διαθέτουν, δηλαδή: $\text{Cl}^- < \text{S}^{2-}$. Τελικά:

$\text{Ca}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Ar} < \text{Cl}^- < \text{S}^{2-}$

ΤΕΛΟΣ –Σας εύχομαι κάθε επιτυχία!

ΚΟΥΡΑΓΙΟ!!!!!!