



# 8

## Ηλεκτρονικές Δομές και Περιοδικότητα

Η γαλάζια φλόγα που δίνει το θείο όταν καίγεται.

### ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

#### ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ ΑΤΟΜΩΝ

##### 8.1 Spin ηλεκτρονίου και απαγορευτική αρχή του Pauli

Ηλεκτρονικές δομές και διαγράμματα τροχιακών • Απαγορευτική αρχή του Pauli  
**ΕΝΟΡΓΑΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ:** Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR)

##### 8.2 Αρχή δόμησης και ο περιοδικός πίνακας

Αρχή δόμησης • Ηλεκτρονικές δομές και ο περιοδικός πίνακας • Εξαιρέσεις της αρχής δόμησης  
**ΕΝΟΡΓΑΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ:** Ακτίνες X, ατομικοί αριθμοί και δομή τροχιακών (Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία)

##### 8.3 Αναγραφή ηλεκτρονικών δομών με χρησιμοποίηση του περιοδικού πίνακα

##### 8.4 Διαγράμματα τροχιακών των ατόμων — Κανόνας του Hund

Κανόνας του Hund • Μαγνητικές ιδιότητες ατόμων  
**ΑΠΟ ΤΗ ΣΚΟΠΙΑ ΕΝΟΣ ΧΗΜΙΚΟΥ:** Βάτραχοι και άνθρωποι σε μετεώριση

#### ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

##### 8.5 Προβλέψεις του Mendeleev βάσει του περιοδικού πίνακα

##### 8.6 Μερικές περιοδικές ιδιότητες

Ατομική ακτίνα • Ενέργεια ιοντισμού • Ηλεκτρονική συγγένεια

##### 8.7 Περιοδικότητα στα στοιχεία των κυρίων ομάδων

Υδρογόνο ( $1s^1$ )

- Στοιχεία της Ομάδας ΙΑ, τα αλκαλιμέταλλα ( $ns^1$ )
- Στοιχεία της Ομάδας ΙΙΑ, τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών ( $ns^2$ )
- Στοιχεία της Ομάδας ΙΙΙΑ, ( $ns^2 np^1$ )
- Στοιχεία της Ομάδας ΙVΑ ( $ns^2 np^2$ )
- Στοιχεία της Ομάδας VΑ ( $ns^2 np^3$ )
- Στοιχεία της Ομάδας VΙΑ, τα χαλκογόνα ( $ns^2 np^4$ )
- Στοιχεία της Ομάδας VΙΙΑ, τα αλογόνα ( $ns^2 np^5$ )
- Στοιχεία της Ομάδας VΙΙΙΑ, τα ευγενή αέρια ( $ns^2 np^6$ )

**ΑΠΟ ΤΗ ΣΚΟΠΙΑ ΕΝΟΣ ΧΗΜΙΚΟΥ:** Φωσφόρος (Ομάδα VΑ)

**Η** Marie Curie, Γαλλίδα χημικός πολωνικής καταγωγής, και ο σύζυγός της, Pierre, ανακοίνωσαν την ανακάλυψη του ραδίου το 1898 (Σχήμα 8.1). Οι δύο τους είχαν κατορθώσει να διαχωρίσουν ένα πολύ ραδιενεργό μίγμα από πουσورانίτη, ένα μέταλλωμα του ουρανίου. Κύριο συστατικό αυτού του μίγματος ήταν μια ένωση του βαρίου. Όταν όμως το μίγμα θερμάνθηκε σε φλόγα, έδωσε, εκτός από το φάσμα του βαρίου, και μια νέα ατομική φασματική γραμμή. Πάνω σε αυτό το εύρημα, το ζεύγος Curie στηρίζε την ανακάλυψη του νέου στοιχείου. Χρειάστηκαν ακόμα τέσσερα χρόνια για να παρασκευάσουν μια καθαρή ένωση του ραδίου. Το ράδιο, όπως το ουράνιο, είναι ένα ραδιενεργό στοιχείο. Όμως στις περισσότερες φυσικές και χημικές ιδιότητές του, το ράδιο μοιάζει με το μη ραδιενεργό στοιχείο βάριο. Αυτή η ομοιότητα ήταν που έκανε τον τελικό διαχωρισμό του νέου στοιχείου τόσο δύσκολο.

Οι χημικοί γνώριζαν από πολύ νωρίς ότι υπάρχουν ομάδες στοιχείων με όμοιες ιδιότητες. Το 1869 ο Dmitri Mendeleev βρήκε ότι όταν τα στοιχεία ταξινομούνται με έναν ορισμένο τρόπο, έφταναν στήλες και τα στοιχεία της ίδιας στήλης παρουσίαζαν όμοιες ιδιότητες. Έτσι, ο Mendeleev τοποθέτησε τα βηρύλλιο, ασβέστιο, στρόντιο και βάριο σε μία στήλη. Τώρα, με την ανακάλυψη του ζεύγους Curie, το ράδιο ήρθε να προστεθεί σε αυτή τη στήλη.

Η ταξινόμηση των στοιχείων από τον Mendeleev, το *περιοδικό σύστημα*, στηρίχθηκε αρχικά σε γνωστές χημικές και φυσικές ιδιότητες των στοιχείων και των ενώσεών τους. Σήμερα, εξηγούμε την ταξινόμηση αυτή βάσει της ηλεκτρονικής δομής των ατόμων. Στο παρόν κεφάλαιο θα δούμε την εν λόγω ηλεκτρονική δομή και τη σχέση της με τον περιοδικό πίνακα των στοιχείων.

## ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ

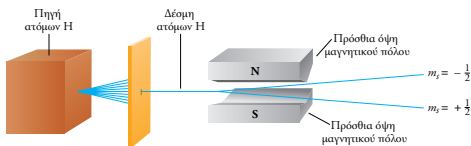
Στο Κεφάλαιο 7 βρήκαμε ότι κάθε ηλεκτρόνιο ενός ατόμου συνδέεται με τέσσερις κβαντικούς αριθμούς, τους  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  και  $m_s$ . Οι τρεις πρώτοι κβαντικοί αριθμοί χαρακτηρίζουν το τροχιακό, το οποίο περιγράφει την περιοχή του χώρου όπου η πιθανότητα

ΣΧΗΜΑ 8.1

### Marie Sklodowska Curie (1867–1934).

Η Marie Sklodowska Curie, γεννημένη στην Βαρσοβία της Πολωνίας, άρχισε τη διδακτορική της διατριβή υπό τον Henri Becquerel, ο οποίος μόλις είχε ανακαλύψει την αυθόρμητη εκπομπή ακτινοβολίας αλάτων του ουρανίου. Η Marie Curie βρήκε ότι αυτή η ακτινοβολία ήταν μια ατομική ιδιότητα, για την οποία έπλασε τη λέξη *ραδιενέργεια*. Το 1903 το ζεύγος Curie και ο Becquerel τιμήθηκαν με το βραβείο Νόμπελ στη φυσική για την ανακάλυψη της ραδιενέργειας. Τρία χρόνια αργότερα, ο Pierre Curie σκοτώθηκε σε αυτοκινητιστικό δυστύχημα. Η Marie Curie συνέχισε το έργο της πάνω στο ράδιο και το 1911 τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ στη χημεία για την ανακάλυψη του πολωνίου και ραδίου και την απομόνωση καθαρού μεταλλικού ραδίου. Ήταν η πρώτη φορά που ένας επιστήμονας ελάμβανε και δεύτερο βραβείο Νόμπελ. (Από τότε, άλλοι δύο επιστήμονες έχουν τιμηθεί με τον ίδιο τρόπο.)





ΣΧΗΜΑ 8.2

**Το πείραμα των Stern–Gerlach.**

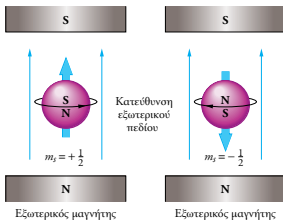
Το διάγραμμα, για απλοποίηση της θεωρητικής ερμηνείας, δείχνει ότι στο πείραμα χρησιμοποιούνται άτομα υδρογόνου, αντί των ατόμων αργύρου με τα οποία πραγματοποιήθηκε το αρχικό πείραμα. Μία δέσμη ατόμων υδρογόνου σχάζεται σε δύο από ένα ανομοιογενές μαγνητικό πεδίο. Η μία δέσμη αποτελείται από άτομα, καθένα από τα οποία έχει ένα ηλεκτρόνιο με  $m_z = +\frac{1}{2}$  και η άλλη δέσμη από άτομα, καθένα από τα οποία έχει ένα ηλεκτρόνιο με  $m_z = -\frac{1}{2}$ .

εύρεσης ενός ηλεκτρονίου είναι μέγιστη. Τότε λέμε ότι το ηλεκτρόνιο “καταλαμβάνει” αυτό το τροχιακό. Ο κβαντικός αριθμός του σπιν περιγράφει τον προσανατολισμό του σπιν ενός ηλεκτρονίου. Στην πρώτη ενότητα, θα εξετάσουμε εκτενέστερα το σπιν του ηλεκτρονίου. Κατόπιν θα συζητήσουμε πώς κατανέμονται τα ηλεκτρόνια στα επιτρεπτά τροχιακά.

## 8.1 SPIN ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΥ ΚΑΙ ΑΠΑΓΟΡΕΥΤΙΚΗ ΑΡΧΗ ΤΟΥ PAULI

Οι Otto Stern και Walther Gerlach ήταν οι πρώτοι που παρατήρησαν τον μαγνητισμό του ηλεκτρονικού σπιν το 1921. Στο πείραμά τους, κατηύθυναν μια δέσμη ατόμων αργύρου μέσα σε πεδίο ενός ειδικά σχεδιασμένου μαγνήτη. Το ίδιο πείραμα μπορεί να γίνει με άτομα υδρογόνου. Η δέσμη των ατόμων υδρογόνου, διερχόμενη μέσω του μαγνητικού πεδίου, χωρίζεται στα δύο: τα μισά από τα άτομα H εκτρέπονται προς τα επάνω και τα άλλα μισά προς τα κάτω (βλ. Σχήμα 8.2). Το γεγονός ότι τα άτομα επηρεάζονται από τον εργαστηριακό μαγνήτη δείχνει ότι αυτά τα ίδια δρουν ως μαγνήτες.

Η δέσμη των ατόμων υδρογόνου σχάζεται σε δύο δέσμες επειδή το ηλεκτρόνιο σε κάθε άτομο συμπεριφέρεται ως ένας στοιχειώδης μαγνήτης με δύο μόνο δυνατούς προσανατολισμούς. Στην πραγματικότητα, το ηλεκτρόνιο δρα ως να ήταν μια μπάλα θάφορτο που περιστρέφεται γύρω από τον εαυτό της (Σχήμα 8.3). Μια τέτοια μπάλα θα δημιουργούσε ένα μαγνητικό πεδίο, όπως γίνεται με ένα κυκλικά κινούμενο ηλεκτρικό



ΣΧΗΜΑ 8.3

**Μια παρουσίαση του σπιν του ηλεκτρονίου.**

Τα δύο μοντέλα δείχνουν τους δύο δυνατούς προσανατολισμούς του σπιν. Συμβατικά, η κατεύθυνση του σπιν δίνεται από το παχύ βέλος που βρίσκεται πάνω στον άξονα του σπιν. Τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται ως μικροσκοπικοί ραβδόμορφοι μαγνήτες, όπως φαίνεται στο σχήμα.

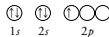
φορτίο. Όμως το spin του ηλεκτρονίου υπόκειται σε έναν κβαντικό περιορισμό ως προς τις δυνατές κατευθύνσεις του άξονα του spin. Οι προκύπτουσες κατευθύνσεις του μαγνητισμού του spin αντιστοιχούν στους κβαντικούς αριθμούς του spin  $m_s = +\frac{1}{2}$  και  $m_s = -\frac{1}{2}$ . ◀

Τα πρωτόνια και πολλοί πυρήνες έχουν επίσης spin. Βλ. το δοκίμιο για ενόργανες μεθόδους στο τέλος αυτής της ενότητας.

### Ηλεκτρονικές δομές και διαγράμματα τροχιακών

**Ηλεκτρονική δομή** ενός ατόμου είναι μια συγκεκριμένη κατανομή των ηλεκτρονίων των στους διαθέσιμους υποφλοιούς. Για την απεικόνιση μιας ηλεκτρονικής δομής γράφουμε τα σύμβολα των υποφλοίων το ένα δίπλα στο άλλο, με έναν εκθέτη που δίνει τον αριθμό ηλεκτρονίων στον αντίστοιχο υποφλοιό. Για παράδειγμα, η ηλεκτρονική δομή του ατόμου του λιθίου (ατομικός αριθμός 3) με δύο ηλεκτρόνια στον υποφλοιό  $1s$  και ένα ηλεκτρόνιο στον υποφλοιό  $2s$  γράφεται  $1s^2 2s^1$ .

Ο συμβολισμός μιας ηλεκτρονικής δομής δίνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων σε καθένα υποφλοιό. Όμως, για να δείξουμε πώς καταλαμβάνονται τα τροχιακά ενός υποφλοιού με ηλεκτρόνια χρησιμοποιούμε ένα διάγραμμα, το οποίο ονομάζεται **διάγραμμα τροχιακών**. Κάθε τροχιακό παριστάνεται από έναν κύκλο. Μία ομάδα τροχιακών ενός υποφλοιού συμβολίζεται με το ίδιο σύμβολο, όπως και ο υποφλοιός. Ένα ηλεκτρόνιο σε τροχιακό συμβολίζεται με ένα βέλος, το οποίο κατευθύνεται προς τα επάνω, όταν  $m_s = +\frac{1}{2}$  ή προς τα κάτω, όταν  $m_s = -\frac{1}{2}$ . Το διάγραμμα τροχιακών



δείχνει την ηλεκτρονική δομή ενός ατόμου στο οποίο υπάρχουν δύο ηλεκτρόνια στον υποφλοιό  $1s$  (το ένα ηλεκτρόνιο με  $m_s = +\frac{1}{2}$  και το άλλο με  $m_s = -\frac{1}{2}$ ), δύο ηλεκτρόνια στον υποφλοιό  $2s$  ( $m_s = +\frac{1}{2}$ ,  $m_s = -\frac{1}{2}$ ) και ένα ηλεκτρόνιο στον υποφλοιό  $2p$  ( $m_s = +\frac{1}{2}$ ). Η ηλεκτρονική δομή είναι  $1s^2 2s^2 2p^1$ .

### Απαγορευτική αρχή του Pauli

Από όλες τις νοητές τοποθετήσεις των ηλεκτρονίων ενός ατόμου στα διάφορα τροχιακά, ορισμένες είναι από φυσική άποψη ανεπίτρεπτες. Η **απαγορευτική αρχή του Pauli**, η οποία συνοψίζει πειραματικές παρατηρήσεις, ορίζει ότι *δύο ηλεκτρόνια σε ένα άτομο δεν μπορούν ποτέ να έχουν και τους τέσσερις κβαντικούς αριθμούς ίδιους*. Αν ένα ηλεκτρόνιο σε κάποιο άτομο έχει τους κβαντικούς αριθμούς  $n = 1$ ,  $l = 0$ ,  $m_l = 0$  και  $m_s = +\frac{1}{2}$ , κανένα άλλο ηλεκτρόνιο αυτού του ατόμου δεν μπορεί να έχει αυτή την τετράδα κβαντικών αριθμών. Με άλλα λόγια, δεν μπορούμε να τοποθετήσουμε δύο ηλεκτρόνια με την ίδια τιμή  $m_s$  σε ένα τροχιακό  $1s$ . Το διάγραμμα τροχιακών



δεν είναι επιτρεπτή διάταξη ηλεκτρονίων.

Επειδή υπάρχουν μόνο δύο δυνατές τιμές του  $m_s$ , ένα τροχιακό μπορεί να δεχθεί το πολύ δύο ηλεκτρόνια και αυτά μόνο εφόσον έχουν διαφορετικούς κβαντικούς αριθμούς spin. Σε διαγράμματα τροχιακών, ένα τροχιακό με δύο ηλεκτρόνια πρέπει να γράφεται με βέλη που κατευθύνονται αντίθετα. Λέμε τότε ότι τα ηλεκτρόνια έχουν αντίθετα spin. Η απαγορευτική αρχή του Pauli μπορεί να επαναδιατυπωθεί ως εξής:

Απαγορευτική αρχή του Pauli: Ένα τροχιακό μπορεί χωρέσει το πολύ δύο ηλεκτρόνια, τα οποία όμως θα πρέπει να έχουν αντίθετα spin.

Εύκολα διαπιστώνουμε ότι κάθε υποφλοιός συγκρατεί το πολύ διπλάσιο αριθμό ηλεκτρονίων από τον αριθμό των τροχιακών του υποφλοιού. Έτσι, ο υποφλοιός  $2p$  ο

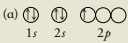
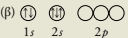
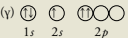
οποίος έχει τρία τροχιακά (με  $m_l = -1, 0$  και  $+1$ ), μπορεί να συγκρατήσει το πολύ έξι ηλεκτρόνια. Ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων σε διάφορους υποφλοιούς δίνεται στον ακόλουθο πίνακα.

Υποφλοιός	Αριθμός τροχιακών	Μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων
$s$ ( $l = 0$ )	1	2
$p$ ( $l = 1$ )	3	6
$d$ ( $l = 2$ )	5	10
$f$ ( $l = 3$ )	7	14

### ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 8.1

#### Εφαρμογή της απαγορευτικής αρχής του Pauli

Ποιο από τα ακόλουθα διαγράμματα τροχιακών και τις ηλεκτρονικές δομές είναι επιτρεπτό και ποιο αδύνατο, σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli; Εξηγήστε.

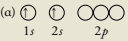
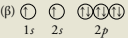
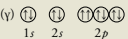
- (α)    
  $1s$   $2s$   $2p$
- (β)    
  $1s$   $2s$   $2p$
- (γ)    
  $1s$   $2s$   $2p$
- (δ)  $1s^3 2s^1$
- (ε)  $1s^2 2s^1 2p^7$
- (στ)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

#### ΛΥΣΗ

(α) **Επιτρεπτό** διάγραμμα τροχιακών. (β) **Αδύνατο** διάγραμμα τροχιακών, επειδή υπάρχουν τρία ηλεκτρόνια στο τροχιακό  $2s$ . (γ) **Αδύνατο** διάγραμμα τροχιακών, επειδή υπάρχουν σε ένα τροχιακό  $2p$  υπάρχουν δύο ηλεκτρόνια με το ίδιο spin. (δ) **Αδύνατη** ηλεκτρονική δομή, επειδή υπάρχουν τρία ηλεκτρόνια στον υποφλοιό  $1s$  (ένα τροχιακό). (ε) **Αδύνατη** ηλεκτρονική δομή, επειδή υπάρχουν επτά ηλεκτρόνια στον υποφλοιό  $2p$ , (ο οποίος μπορεί να χωρέσει το πολύ έξι ηλεκτρόνια). (στ) **Επιτρεπτή** δομή. Σημειώνουμε ότι ο υποφλοιός  $3d$  μπορεί να χωρέσει μέχρι και δέκα ηλεκτρόνια.

### Άσκηση 8.1

Κοιτάξτε τα παρακάτω διαγράμματα τροχιακών και τις ηλεκτρονικές δομές. Ποια από αυτά είναι επιτρεπτά και ποια όχι, σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli; Εξηγήστε.

- (α)    
  $1s$   $2s$   $2p$
- (β)    
  $1s$   $2s$   $2p$
- (γ)    
  $1s$   $2s$   $2p$
- (δ)  $1s^2 2s^2 2p^4$
- (ε)  $1s^2 2s^4 2p^2$
- (στ)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^{10} 3d^{10}$

(Βλ. Προβλήματα 8.31, 8.32, 8.33 και 8.34.)

## ΕΝΟΡΓΑΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

**Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR)**

Είδαμε πριν από λίγο ότι τα ηλεκτρόνια έχουν ένα spin, με αποτέλεσμα να συμπεριφέρονται ως στοιχειώδεις μαγνήτες. Τα πρωτόνια και τα νετρόνια έχουν επίσης spin. Συνεπώς, ανάλογα με τη διεύθυνση πρωτονίων και νετρονίων, ένας πυρήνας είναι δυνατό να έχει spin. Ένας πυρήνας με spin θα συμπεριφέρεται όπως ένας ραβδόμορφος μαγνήτης, δηλαδή θα μοιάζει με αυτόν του ηλεκτρονίου, όμως θα είναι κατά πολύ μικρότερος σε μέτρο. Παραδείγματα πυρήνων με spin είναι το υδρογόνο-1 (πρωτόνιο), ο άνθρακας-13 (όμοιο ο άνθρακας-12, το πιο διαδεδομένο νουκλίδιο του άνθρακα, δεν έχει spin) και το φθόριο-19.

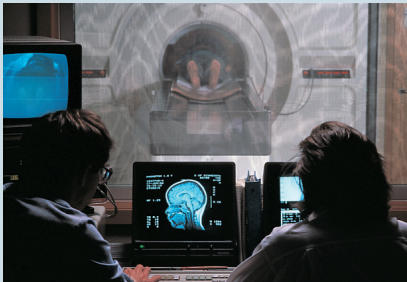
Παρόλο που ο πυρηνικός μαγνητισμός είναι πολύ ασθενέστερος από αυτόν του ηλεκτρονίου, με τη βοήθεια κατάλληλων οργάνων γίνεται εύκολα αντιληπτός και στην πράξη δημιουργεί τη βάση της φασματοσκοπίας *πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού* (NMR), μιας από τις σπουδαιότερες μεθόδους προσδιορισμού μοριακών δομών. Ο πυρηνικός μαγνητισμός αποτελεί επίσης τη βάση του ιατρικού διαγνωστικού εργαλείου *απεικόνιση με μαγνητικό συντονισμό* (MRI) (Σχήμα 8.4).

Τα κύρια χαρακτηριστικά του NMR μπορούν να γίνουν ορατά, αν εξετάσουμε το πρωτόνιο. Όπως το ηλεκτρόνιο, έτσι και το πρωτόνιο έχει δύο καταστάσεις spin. Απουσία μαγνητικού πεδίου, οι δύο αυτές καταστάσεις spin έχουν την ίδια ενέργεια, όμως μέσα στο πεδίο ενός ισχυρού μαγνήτη (εξωτερικό πεδίο), έχουν διαφορετικές ενέργειες. Η κατάσταση κατά την οποία ο μαγνητισμός του πρωτονίου ευθυγραμμίζεται με το εξωτερικό πεδίο, έτσι που ο νότιος πόλος του πρωτονικού μαγνήτη “βλέπει” τον βόρειο πόλο του εξωτερικού μαγνήτη, θα έχει χαμηλότερη ενέργεια. Η κατάσταση κατά την οποία ο πρωτονικός μαγνήτης είναι στραμμένος κατά  $180^\circ$ , με τον νότιο πόλο του να “βλέπει” τον νότιο πόλο του εξωτερικού

μαγνήτη, θα έχει υψηλότερη ενέργεια. Τώρα, αν ένα πρωτόνιο στη χαμηλότερη κατάσταση spin ακτινοβολείται με ηλεκτρομαγνητικά κύματα κατάλληλης συχνότητας (όπου κάθε φωτόνιο έχει ενέργεια ίση με τη διαφορά ενεργειών των δύο καταστάσεων spin), το πρωτόνιο θα μεταβληθεί στην υψηλότερη κατάσταση spin. Η συχνότητα που απορροφάται από το πρωτόνιο εξαρτάται από το μέγεθος του μαγνητικού πεδίου. Για τους μαγνήτες που χρησιμοποιούνται σε τέτοια όργανα, η ακτινοβολία βρίσκεται στην κλίμακα ραδιοσυχνότητων. Οι συχνότητες που έχουμε συνήθως είναι 60 MHz και 100 MHz που ανήκουν στην περιοχή των FM. Μπορούμε να έχουμε συχνότητες μέχρι και 600 MHz.

Το Σχήμα 8.5 δείχνει την αρχή λειτουργίας ενός φασματομέτρου NMR. Το δείγμα βρίσκεται μέσα στο πεδίο ενός μεταβλητού ηλεκτρομαγνήτη, κοντά σε δύο πηνία από τα οποία το ένα είναι πομπός ραδιοκυμάτων και το άλλο δέκτης. Τα δύο πηνία είναι κάθετα μεταξύ τους έτσι ώστε ο δέκτης να μην συλλαμβάνει το σήμα από τον πομπό. Έτσι, το πομπό ακτινοβολεί κύματα των 100 MHz. Αν το δείγμα απορροφά αυτά τα ραδιοκύματα, θα έχουμε μεταπτώσεις πρωτονίων από τη χαμηλότερη στην υψηλότερη κατάσταση spin. Από τη στιγμή που υπάρχουν πρωτόνια στην υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση, αυτά τείνουν να χάσουν ενέργεια, επιστρέφοντας στη χαμηλότερη κατάσταση spin και εκπέμποντας ραδιοκύματα των 100 MHz. Έτσι, το δείγμα λειτουργεί ως πομπός που έχει όμως πηνία σε διάφορες κατευθύνσεις, ώστε το σήμα μπορεί να ανιχνευτεί από το πηνίο του δέκτη.

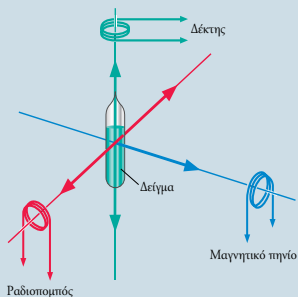
Γενικά, το δείγμα δεν θα απορροφά στην επιλεγμένη συχνότητα. Μπορούμε όμως να μεταβάλλουμε τη διαφορά ενεργειών μεταξύ των καταστάσεων spin, άρα και τη



ΣΧΗΜΑ 8.4

**Απεικόνιση με μαγνητικό συντονισμό.**

Το κεφάλι ενός ασθενούς τοποθετείται σε έναν μεγάλο μαγνήτη και υποβάλλεται σε ραδιοακτινοβολία. Μεταπτώσεις του spin πρωτονίων προκαλούν εκπομπή ραδιοκυμάτων, τα οποία μπορούν να αναλυθούν ηλεκτρονικά και να μετατραπούν από έναν υπολογιστή σε μια διορθωμένη απεικόνιση ενός επιπέδου τμήματος του εγκεφάλου.



ΣΧΗΜΑ 8.5

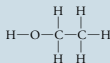
**Πείραμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.**

Ένα δείγμα τοποθετείται σε μαγνητικό πεδίο (που παριστάνεται από ένα μπλε βέλος στην κατεύθυνση του πεδίου). Το μαγνητικό πεδίο μπορεί να τροποποιείται, μεταβάλλοντας τα ηλεκτρικά ρεύματα στο μαγνητικό πηνίο. Ένας ραδιοπομπός εκπέμπει κύματα που παριστάνονται με το διπλό κόκκινο βέλος. Τα κύματα απορροφούνται από το δείγμα όταν η ραδιοσυχνότητα αντιστοιχεί στη διαφορά ενέργειας των καταστάσεων spin των πυρήνων του δείγματος. Όταν τα πυρηνικά spin του δείγματος επιστρέφουν στη θεμελιώδη κατάσταση, εκπέμπονται ραδιοκύματα από το δείγμα προς διάφορες κατευθύνσεις. Το πηνίο του δέκτη συλλαμβάνει εκείνα τα κύματα από το δείγμα που παριστάνονται με το διπλό πράσινο βέλος. (Πηγή: John D. Roberts, *Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, 1959, σελ. 14, Σχήμα 1-5. Αναπαραγωγή κατόπιν αδείας.)

συχνότητα που απορροφάται από το δείγμα, αυξάνοντας ή ελαττώνοντας το μέγεθος του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου με χρήση μικρών πηνίων πάνω στις πρόσθετες όψεις των μαγνητικών πόλων. Με τον τρόπο αυτό μπορούμε στην πράξη να "ρυθμίζουμε" το δείγμα ή να το φέρνουμε σε "συντονισμό" με τη συχνότητα του πομπού. (Εναλλακτικά, πολλά σύγχρονα όργανα μεταβάλλουν τη συχνότητα πομπού, προκειμένου να επιτύχουν συντονισμό.)

Επειδή κάθε πρωτόνιο σε μια ουσία περιβάλλεται από ηλεκτρόνια τα οποία δημιουργούν τα δικά τους μαγνητικά πεδία, το μαγνητικό περιβάλλον ενός πρωτονίου εξαρτάται εν μέρει από το είδος του ατόμου που συνδέεται με το συγκεκριμένο πρωτόνιο. Το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο που απαιτείται για να φέρει ένα spin πρωτονίου σε συντονισμό με την ακτινοβολία των 100 MHz θα μεταβάλλεται με τον τύπο του χημικού δεσμού.

Το Σχήμα 8.6 δείχνει ένα χαμηλής ανάλυσης φάσμα NMR της αιθανόλης, της οποίας η μοριακή δομή είναι

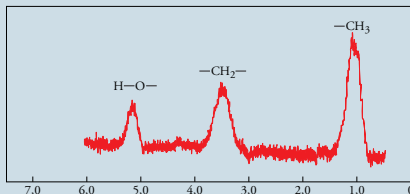


Παρατηρούμε ότι τα πρωτόνια των ατόμων υδρογόνου που είναι ενωμένα με οξυγόνο (H—O—) απορροφούν σε χαμηλότερο μαγνητικό πεδίο από τα πρωτόνια που συνδέονται με άτομα άνθρακα. Επιπλέον, υπάρχουν ελαφρές διαφορές ανάμεσα στα μαγνητικά περιβάλλοντα των πυρήνων υδρογόνου της ομάδας —CH<sub>2</sub>— και σε αυτά των πυρήνων υδρογόνου της ομάδας —CH<sub>3</sub>. Τέλος, το εμβαδόν της επιφάνειας κάτω από κάθε κορυφή απορρόφησης είναι ανάλογο προς τον αριθμό των ατόμων υδρογόνου της αντίστοιχης ομάδας. Έτσι, τα εμβαδά που αντιστοιχούν στις κορυφές των ομάδων H—O—, —CH<sub>2</sub>— και —CH<sub>3</sub> είναι σε σχέση 1 : 2 : 3. Αυτό είναι ένα μικρό μόνο μέρος των πληροφοριών που μπορεί να συγκεντρωθεί από το φάσμα NMR μιας ουσίας, είναι όμως αρκετό για να δείξει τη χρησιμότητα του NMR στον προσδιορισμό της δομής.

ΣΧΗΜΑ 8.6

**Φάσμα NMR της αιθανόλης, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (χαμηλή ανάλυση).**

Παρατηρούμε τις κορυφές για πρωτόνια που βρίσκονται σε διαφορετικά περιβάλλοντα χημικού δεσμού. Το εμβαδόν της επιφάνειας κάτω από κάθε κορυφή είναι ανάλογο του αριθμού των πρωτονίων σε κάθε ένα περιβάλλον δεσμού. Στις υψηλότερες αναλύσεις που επιτυγχάνουμε με σύγχρονα όργανα, οι κορυφές στο μέσον και στα δεξιά σγάζονται σε περισσότερες κορυφές, λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των spin των πρωτονίων. Οι σχέσεις αυτές προφέρουν επιπλέον πληροφορίες για τη δομή του μορίου.



## 8.2 ΑΡΧΗ ΔΟΜΗΣΗΣ ΚΑΙ Ο ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

Κάθε άτομο έχει άπειρο αριθμό πιθανών ηλεκτρονικών δομών. Η δομή που συνδέεται με τη χαμηλότερη στάθμη ενέργειας του ατόμου αντιστοιχεί σε μια κβαντομηχανική κατάσταση που ονομάζεται *θεμελιώδης κατάσταση*. Όλες οι άλλες ηλεκτρονικές δομές αντιστοιχούν σε *διεγερμένες καταστάσεις*, και συνδέονται με ενέργειες διαφορετικές από αυτή της θεμελιώδους κατάστασης. Για παράδειγμα, η θεμελιώδης κατάσταση του ατόμου του νατρίου είναι γνωστό πειραματικά ότι έχει την ηλεκτρονική δομή  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ . Η ηλεκτρονική δομή  $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$  αντιπροσωπεύει μια διεγερμένη κατάσταση του ατόμου του νατρίου. ◀

Η μετάπτωση του ατόμου του νατρίου από τη διεγερμένη κατάσταση  $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$  στη θεμελιώδη κατάσταση  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  συνοδεύεται από την εκπομπή κίτρινου φωτός στα 589 nm. Οι διεγερμένες καταστάσεις ενός ατόμου είναι απαραίτητες για να περιγράψουμε το φάσμα του.

Οι χημικές ιδιότητες ενός ατόμου σχετίζονται πρωτίστως με την ηλεκτρονική δομή της θεμελιώδους κατάστασης του ατόμου. Ο Πίνακας 8.1 παραθέτει τις πειραματικά προσδιορισμένες ηλεκτρονικές δομές της θεμελιώδους κατάστασης ατόμων με  $Z = 1$  έως  $Z = 36$ . (Πλήρης πίνακας υπάρχει στο Παράρτημα Δ.)

## Αρχή της δόμησης

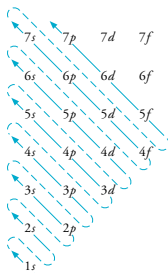
Οι περισσότερες από τις δομές του Πίνακα 8.1 μπορούν να ερμηνευθούν βάσει της *αρχής της δόμησης*, ενός οξήματος που χρησιμοποιείται για αναπαράγηση των ηλεκτρονικών δομών των θεμελιωδών καταστάσεων ατόμων, μέσω διαδοχικής συμπλήρωσης υποφλοιών με ηλεκτρόνια κατά μια ορισμένη σειρά (τη σειρά δόμησης). Ακολουθώντας την αρχή αυτή, βρίσκουμε την ηλεκτρονική δομή ενός ατόμου συμπληρώνοντας διαδοχικά υποφλοιούς κατά την εξής σειρά:  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f$ . Η σειρά αυτή αναπαράγει τις πειραματικά προσδιορισμένες ηλεκτρονικές δομές (με κάποιες εξαιρέσεις, τις οποίες θα συζητήσουμε αργότερα). Η παραπάνω σειρά δεν χρειάζεται απομνημόνευση. Όπως θα δούμε, μπορούμε εύκολα να τη σχηματίσουμε από τον περιοδικό πίνακα. (Μπορούμε επίσης να την αναπαράγουμε χρησιμοποιώντας το μνημονικό διάγραμμα του Σχήματος 8.7).

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.1

Ηλεκτρονικές δομές της θεμελιώδους κατάστασης των ατόμων με  $Z = 1$  έως  $36^*$

Z	Στοιχείο	Δομή	Z	Στοιχείο	Δομή
1	H	$1s^1$	19	K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
2	He	$1s^2$	20	Ca	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
3	Li	$1s^2 2s^1$	21	Sc	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
4	Be	$1s^2 2s^2$	22	Ti	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
5	B	$1s^2 2s^2 2p^1$	23	V	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$	24	Cr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$	25	Mn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$	26	Fe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
9	F	$1s^2 2s^2 2p^5$	27	Co	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	28	Ni	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
11	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	29	Cu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
12	Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	30	Zn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
13	Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	31	Ga	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
14	Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	32	Ge	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
15	P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	33	As	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
16	S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	34	Se	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$
17	Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	35	Br	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$
18	Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	36	Kr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

\*Πλήρης πίνακας υπάρχει στο Παράρτημα Δ.



ΣΧΗΜΑ 8.7

**Μνημονικό διάγραμμα για τη σειρά δόμησης (διαγωνίως κανόνας).**

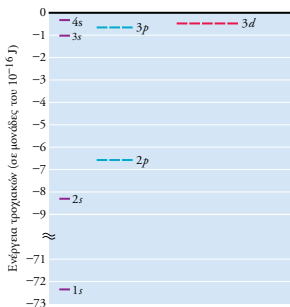
Το διάγραμμα αυτό προκύπτει, αν γράψουμε τους υποφλοιούς σε οριζόντιες σειρές, με κάθε σειρά να έχει υποφλοιούς του ίδιου  $n$ . Μέσα σε κάθε σειρά, τοποθετούμε τους υποφλοιούς κατά αυξανόμενο  $l$  (Μπορούμε να σταματήσουμε, όταν θα έχουμε γράψει τους υποφλοιούς  $nf$ , επειδή κανένα γνωστό στοιχείο δεν διαθέτει ηλεκτρόνια σε  $g$  ή ανώτερους υποφλοιούς.) Τώρα, ξεκινώντας με τον υποφλοιό  $1s$  κατασκευάζουμε μια σειρά διαγωνίων, όπως δείχνει το σχήμα. Η σειρά δόμησης είναι η σειρά, κατά την οποία αυτές οι διαγώνιες συναντούν τους υποφλοιούς.

Οι κβαντικοί αριθμοί και τα χαρακτηριστικά των τροχιακών εξετάστηκαν στην Ενότητα 7.5.

Η σειρά δόμησης αντιστοιχεί κατά το μεγαλύτερο μέρος της σε αυξανόμενη ενέργεια των υποφλοιδών. Αυτό θα έπρεπε να το περιμένουμε. Συμπληρώνοντας πρώτα τα τροχιακά χαμηλότερης ενέργειας, λαμβάνουμε συνήθως τη χαμηλότερη ολική ενέργεια (θεμελιώδη κατάσταση) του ατόμου. Ας θυμηθούμε ότι η ενέργεια ενός τροχιακού εξαρτάται μόνο από τους κβαντικούς αριθμούς  $n$  και  $l$  (Η ενέργεια του ατόμου H εξαρτάται βέβαια μόνο από το  $n$ ). Τροχιακά με τους ίδιους  $n$  και  $l$ , αλλά διαφορετικούς  $m_l$ , (δηλαδή διαφορετικά τροχιακά του ίδιου υποφλοιού) έχουν την ίδια ενέργεια. Η ενέργεια εξαρτάται πρωτίτως από το  $n$  και αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η τιμή του  $n$ . Για παράδειγμα, ένα τροχιακό  $3s$  έχει υψηλότερη ενέργεια από ένα τροχιακό  $2s$ . Με εξαίρεση το άτομο H, οι ενέργειες τροχιακών με το ίδιο  $n$  αυξάνονται με αυξανόμενο κβαντικό αριθμό  $l$ . Ένα τροχιακό  $3p$  έχει ελαφρώς μεγαλύτερη ενέργεια από ένα τροχιακό  $3s$ . Το τροχιακό με τη χαμηλότερη ενέργεια είναι το  $1s$ . Αμέσως υψηλότερα είναι τα  $2s$  και  $2p$  και ακολουθούν τα  $3s$  και  $3p$ . Η σειρά αυξανόμενης ενέργειας αυτών των τροχιακών, δηλαδή από το  $1s$  έως τα  $3p$ , ακολουθεί τη σειρά δόμησης που δόθηκε παραπάνω.

Όταν όμως οι υποφλοιοί έχουν περίπου την ίδια ενέργεια, η σειρά δόμησης δεν καθορίζεται αυστηρά από τη σειρά των ενεργειών τους. Οι ηλεκτρονικές δομές της θεμελιώδους κατάστασης που προσπαθούμε να προβλέψουμε μέσω της σειράς δόμησης, καθορίζονται από τις *συνολικές* ενέργειες των ατόμων. Η συνολική ενέργεια ενός ατόμου εξαρτάται όχι μόνο από τις ενέργειες των υποφλοιδών αλλά και από τις ενέργειες αλληλεπίδρασης των διαφόρων υποφλοιδών μεταξύ τους. Εξαιτίας τέτοιων αλληλεπιδράσεων συμβαίνει π.χ. για όλα τα στοιχεία με  $Z \geq 21$ , η ενέργεια του υποφλοιού  $3d$  να είναι χαμηλότερη από την ενέργεια του υποφλοιού  $4s$  (Σχήμα 8.8), γεγονός αντίθετο με τη σειρά δόμησης. Τη σειρά δόμησης τη χρειαζόμαστε για να προβλέψουμε τις ηλεκτρονικές δομές της θεμελιώδους κατάστασης των ατόμων.

Τώρα μπορούμε να δούμε πώς αναπαράγονται οι ηλεκτρονικές δομές του Πίνακα 8.1 με βάση την αρχή της δόμησης. Θυμόμαστε ότι ο αριθμός ηλεκτρονίων σε ένα ουδέτερο άτομο ισούται με τον ατομικό αριθμό  $Z$ . (Το πηρηνικό φορτίο είναι  $+Z$ .) Στην περίπτωση του απλούστερου ατόμου, του υδρογόνου ( $Z = 1$ ), λαμβάνουμε τη θεμελιώδη κατάσταση τοποθετώντας το μοναδικό ηλεκτρόνιο στο τροχιακό  $1s$ , οπότε η ηλεκτρονική δομή είναι  $1s^1$  (αυτό διαβάζεται "ένα ες ένα"). Τώρα πάμε στο ήλιο ( $Z = 2$ ). Το πρώτο ηλεκτρόνιο εισέρχεται στο τροχιακό  $1s$ , όπως στο υδρογόνο, ακολουθούμενο από το δεύτερο ηλεκτρόνιο, επειδή κάθε τροχιακό μπορεί να χωρέσει δύο ηλεκτρόνια. Η δομή του He είναι  $1s^2$ . Η συμπλήρωση του φλοιού  $n = 1$  δημιουργεί μια πολύ σταθερή δομή και αυτό έχει ως αποτέλεσμα το ήλιο να είναι χημικά αδρανές.



ΣΧΗΜΑ 8.8

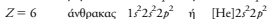
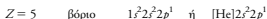
**Ενέργειες τροχιακών για το άτομο του σκανδίου ( $Z = 21$ ).**  
 Παρατηρούμε ότι στο άτομο του σκανδίου, αντίθετα με το άτομο του υδρογόνου, οι υποφλοιοί για κάθε  $n$  διαχωρίζονται ενεργειακά. Έτσι, το ενεργειακό επίπεδο του  $2p$  είναι υψηλότερο από αυτό του  $2s$ . Ομοίως, οι υποφλοιοί με  $n = 3$  διαχωρίζονται δίνοντας τη σειρά  $3s < 3p < 3d$ . Ο υποφλοιός  $3d$  βρίσκεται τώρα χαμηλότερα από τον  $4s$ . (Οι τιμές γι' αυτό το σχήμα υπολογίσθηκαν θεωρητικά από την Charlotte F. Fischer του Πανεπιστημίου του Vanderbilt.)

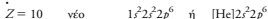
Με τον ίδιο τρόπο συνεχίζουμε και για τα επόμενα στοιχεία, αυξάνοντας κάθε φορά το  $Z$  κατά 1 και προσθέτοντας ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο. Έτσι, η ηλεκτρονική δομή ενός ατόμου προκύπτει από τη δομή του προηγούμενου στοιχείου με την προσθήκη ενός ηλεκτρονίου στο αμέσως επόμενο διαθέσιμο τροχιακό, ακολουθώντας τη σειρά δόμησης. Στο λίθιο ( $Z = 3$ ), τα δύο πρώτα ηλεκτρόνια δίνουν τη δομή  $1s^2$ , όπως στο ήλιο, το τρίτο όμως ηλεκτρόνιο εισέρχεται στο αμέσως υψηλότερο τροχιακό της σειράς δόμησης, επειδή το τροχιακό  $1s$  είναι ήδη συμπληρωμένο. Αυτό δίνει τη δομή  $1s^2 2s^1$ . Στο βηρύλλιο ( $Z = 4$ ), το τέταρτο ηλεκτρόνιο συμπληρώνει το τροχιακό  $2s$  σχηματίζοντας τη δομή  $1s^2 2s^2$ .

Χρησιμοποιώντας τη συντομογραφία [He] για το  $1s^2$ , οι παραπάνω δομές γράφονται



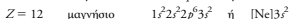
Με το βόριο ( $Z = 5$ ), τα ηλεκτρόνια αρχίζουν να συμπληρώνουν τον υποφλοιό  $2p$ . Έτσι έχουμε



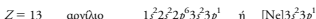
$$\vdots$$


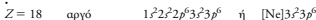
Έχοντας συμπληρώσει τον υποφλοιό  $2p$ , βρίσκουμε πάλι μια ιδιαίτερα σταθερή ηλεκτρονική δομή, με αποτέλεσμα το νέο να είναι χημικά αδρανές.

Με το νάτριο ( $Z = 11$ ), αρχίζει να συμπληρώνεται το τροχιακό  $3s$ . Χρησιμοποιώντας τη συντομογραφία [Ne] για τη δομή  $1s^2 2s^2 2p^6$ , έχουμε



Μετά αρχίζει η συμπλήρωση του υποφλοιού  $3p$ .



$$\vdots$$


Με τη συμπλήρωση του υποφλοιού  $3p$ , έχει επιτευχθεί εκ νέου μια σταθερή ηλεκτρονική δομή και το αργό είναι ένα αδρανές στοιχείο.

Τώρα αρχίζει η συμπλήρωση του τροχιακού  $4s$ . Έτσι, για το κάλιο ( $Z = 19$ ) λαμ-

βάνουμε τη δομή  $[\text{Ar}]4s^1$  και για το ασβέστιο ( $Z = 20$ ) τη δομή  $[\text{Ar}]4s^2$  ( $[\text{Ar}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ). Στο σημείο αυτό αρχίζει να συμπληρώνεται ο υποφλοιός  $3d$ . Για το σκάνδιο ( $Z = 21$ ) έχουμε  $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$  για το τιτάνιο ( $Z = 22$ )  $[\text{Ar}]3d^2 4s^2$  και για το βανάδιο ( $Z = 23$ ) τη δομή  $[\text{Ar}]3d^3 4s^2$ . Παρατηρούμε ότι έχουμε γράψει τις δομές έτσι ώστε οι υποφλοιοί να ακολουθούν τη σειρά των φλοιών, δηλαδή κατά αύξοντα κύριο κβαντικό αριθμό (άρα και κατά αύξουσα ενέργεια).

Ας περάσουμε τώρα στον ψευδάργυρο ( $Z = 30$ ), με τον οποίον συμπληρώνεται ο υποφλοιός  $3d$  και η δομή του είναι  $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$ . Ακολουθεί η συμπλήρωση του υποφλοιού  $4p$ , ξεκινώντας με το γάλλιο ( $Z = 31$ ) που έχει δομή  $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^1$  και τελειώνοντας με το κρυπτό ( $Z = 36$ ) που έχει δομή  $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^6$ .

### Ηλεκτρονικές δομές και ο περιοδικός πίνακας

Μέχρι εδώ είδαμε να δημιουργείται μια κανονικότητα μεταξύ των ηλεκτρονικών δομών των ατόμων στη θεμελιώδη τους κατάσταση. Η κανονικότητα αυτή ερμηνεύει τον περιοδικό πίνακα που περιγράψαμε εν συντομία στην Ενότητα 2.5. Ας θεωρήσουμε τα στοιχεία της Ομάδας VIIA του περιοδικού πίνακα ήλιο, νέο, αργό και κρυπτό. Το νέο, το αργό και το κρυπτό έχουν δομές στις οποίες ένας υποφλοιός  $p$  έχει μόλις συμπληρωθεί. (Το He έχει συμπληρωμένο τον υποφλοιό  $1s$ . Υποφλοιός  $1p$  δεν είναι επιτρεπτός.)

ήλιο	$1s^2$
νέο	$1s^2 2s^2 2p^6$
αργό	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
κρυπτό	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

Τα στοιχεία αυτά είναι τα πρώτα μέλη της Ομάδας VIIA και ονομάζονται *εγγενή αέρια* λόγω της σχετικής χημικής τους αδράνειας.

Ας δούμε τώρα τις δομές των βηρύλλιο, μαγνησίου και ασβεστίου, μελών της ομάδας των *αλκαλικών γαιών* (Ομάδα ΙΑ), τα οποία είναι μέτρα δραστικά μέταλλα και μοιάζουν μεταξύ τους.

βηρύλλιο	$1s^2 2s^2$	ή	$[\text{He}]2s^2$
μαγνήσιο	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	ή	$[\text{Ne}]3s^2$
ασβέστιο	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	ή	$[\text{Ar}]4s^2$

Καθεμία από τις δομές αυτές αποτελείται από έναν **κορμό ευγενούς αερίου**, δηλαδή μια ηλεκτρονική δομή εσωτερικών φλοιών που αντιστοιχεί σε δομή ευγενούς αερίου, συν δύο εξωτερικά ηλεκτρόνια με δομή ένα  $ns^2$ .

Τα στοιχεία βόριο, αργίλιο και γάλλιο (Ομάδα ΙΙΑ) δείχνουν επίσης ομοιότητα. Οι δομές τους είναι

βόριο	$1s^2 2s^2 2p^1$	ή	$[\text{He}]2s^2 2p^1$
αργίλιο	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	ή	$[\text{Ne}]3s^2 3p^1$
γάλλιο	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$	ή	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^1$

Το βόριο και το αργίλιο έχουν κορμούς ευγενών αερίων συν τρία ηλεκτρόνια με δομή  $ns^2 np^1$ . Το γάλλιο έχει έναν επιπλέον συμπληρωμένο υποφλοιό  $3d$ . Ο κορμός ευγενούς αερίου μαζί με τα ηλεκτρόνια  $(n-1)d^{10}$  αναφέρεται συχνά ως **κορμός ψευδοευγενούς αερίου**, επειδή τα ηλεκτρόνια αυτά συνήθως δεν λαμβάνουν μέρος σε χημικές αντιδράσεις.

Ένα ηλεκτρονίο ατόμου που βρίσκεται εκτός του κορμού ευγενούς ή ψευδοευγενούς αερίου ονομάζεται **ηλεκτρόνιο σθένους**. Τέτοια ηλεκτρόνια εμπλέκονται πρωτίτως σε χημικές αντιδράσεις και οι ομοιότητες που παρατηρούνται στις χημικές ιδιότητες

των στοιχείων μιας ομάδας, οφείλονται στις ομοιότητες που εμφανίζουν οι δομές των ηλεκτρονίων σθένους (*δομές των φλοιών σθένους*).

Το Σχήμα 8.9 δείχνει έναν περιοδικό πίνακα στον οποίο περιλαμβάνονται και οι δομές των φλοιών σθένους. Παρατηρούμε την ομοιότητα ως προς την ηλεκτρονική δομή μέσα σε κάθε ομάδα (στήλη) στοιχείων. Η ομοιότητα αυτή εξηγεί εκείνο που γνωρίζαν οι χημικοί από την εποχή του Mendeleev, ότι δηλαδή οι ιδιότητες των στοιχείων που ανήκουν στην ίδια ομάδα είναι όμοιες.

Τα *στοιχεία των κερίων* (ή *αντιπροσωπευτικών*) *στοιχείων* έχουν όλα δομές φλοιού σθένους του τύπου  $ns^a np^b$ , ( $a = 1$  ή  $2$  και  $b = 0$  έως  $6$ ). Με άλλα λόγια, έχουμε συμπλήρωση του εξωτερικού υποφλοιού  $s$  ή  $p$ . Ομοίως, στα *μεταβατικά στοιχεία του τομέα d* (που συχνά λέγονται απλώς *μεταβατικά στοιχεία* ή *μεταβατικά μέταλλα*), πραγματοποιείται η συμπλήρωση ενός υποφλοιού  $d$ . Στα *μεταβατικά στοιχεία του τομέα f* (ή *εσωτερικά μεταβατικά μέταλλα*), συμπληρώνεται ένα υποφλοιού  $f$ . (Βλ. Σχήμα 8.9 ή Παράρτημα Δ για τις δομές αυτών των στοιχείων.)

ΣΧΗΜΑ 8.9

Ένας περιοδικός πίνακας. Ο περιοδικός αυτός πίνακας δείχνει τις ηλεκτρονικές δομές των φλοιού σθένους των στοιχείων.

Στοιχεία κερίων ομάδων συμπληρώνεται ο υποφλοιός $s$																		Στοιχεία κερίων ομάδων συμπληρώνεται ο υποφλοιός $p$									
Ατομικός αριθμός Σύμβολο Δομή φλοιού σθένους																											
I A																		VIIIA									
1																		2									
H 1s <sup>1</sup>																		He 1s <sup>2</sup>									
3																		4									
Li 2s <sup>1</sup>																		Be 2s <sup>2</sup>									
11																		12									
Na 3s <sup>1</sup>																		Mg 3s <sup>2</sup>									
19																		20									
K 4s <sup>1</sup>																		Ca 4s <sup>2</sup>									
21																		22									
Sc 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>																		Ti 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>									
23																		24									
V 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>																		Cr 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>									
25																		26									
Mn 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>																		Fe 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>									
27																		28									
Co 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>																		Ni 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>									
29																		30									
Cu 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>																		Zn 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>									
31																		32									
Ga 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>																		Ge 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>									
33																		34									
As 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>																		Se 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>									
35																		36									
Br 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>																		Kr 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>									
37																		38									
Rb 5s <sup>1</sup>																		Sr 5s <sup>2</sup>									
39																		40									
Y 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>																		Zr 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>									
41																		42									
Nb 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>																		Mo 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>									
43																		44									
Tc 4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>																		Ru 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>									
45																		46									
Rh 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>																		Pd 4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>									
47																		48									
Ag 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>																		Cd 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>									
49																		50									
In 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>																		Sn 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>									
51																		52									
Sb 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>																		Te 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>									
53																		54									
I 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>																		Xe 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>									
55																		56									
Cs 6s <sup>1</sup>																		Ba 6s <sup>2</sup>									
57																		58									
La** 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>																		Pr 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>									
59																		60									
Ce** 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>																		Nd 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>									
61																		62									
Pm 6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup>																		Sm 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>									
63																		64									
Eu 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>																		Gd 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>									
65																		66									
Tb 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>																		Dy 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>									
67																		68									
Ho 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>																		Er 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>									
69																		70									
Tm 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>																		Yb 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>									
71																		72									
Lu 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>																		Hf 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>									
73																		74									
Ta 6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>																		W 6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>									
75																		76									
Re 6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup>																		Os 6d <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>									
77																		78									
Ir 6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>																		Pt 6d <sup>9</sup> 7s <sup>1</sup>									
79																		80									
Au 6d <sup>10</sup> 7s <sup>1</sup>																		Hg 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>									
81																		82									
Tl 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>																		Pb 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>									
83																		84									
Bi 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>																		Po 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>									
85																		86									
At 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>																		Rn 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>									
87																		88									
Fr 7s <sup>1</sup>																		Ra 7s <sup>2</sup>									
89																		90									
Ac** 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>																		Th 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>									
91																		92									
Pa 6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>																		U 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>									
93																		94									
Np 6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>																		Pu 6d <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>									
95																		96									
Am 6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>																		Cm 6d <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>									
97																		98									
Bk 6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>																		Cf 6d <sup>8</sup> 7s <sup>2</sup>									
99																		100									
Es 6d <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>																		Fm 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>									
101																		102									
Md 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>																		No 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>									
103																		104									
Lr 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>																		105									
*Λανθανίδια																											
**Ακτινίδια																											
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #ffcc00; border: 1px solid black;"></div> Στοιχεία κερίων ομάδων           <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #00cccc; border: 1px solid black; margin-left: 20px;"></div> Μεταβατικά μέταλλα           <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; border: 1px solid black; margin-left: 20px;"></div> Εσωτερικά μεταβατικά μέταλλα         </div>																											

## Εξαιρέσεις της αρχής δόμησης

Όπως αναφέραμε, η αρχή της δόμησης αναπαράγει σωστά τις περισσότερες από τις δομές θεμελιωδών καταστάσεων. Υπάρχουν όμως μερικές εξαιρέσεις και η πρώτη που συναντούμε είναι το χρώμιο ( $Z = 24$ ). Η αρχή της δόμησης προβλέπει τη δομή  $[Ar]3d^44s^2$ , αλλά η σωστή δομή βρίσκεται πειραματικά ότι είναι  $[Ar]3d^54s^1$ . Οι δύο αυτές δομές έχουν στην πραγματικότητα σχεδόν την ίδια συνολική ενέργεια, λόγω της πολύ μικρής ενεργειακής διαφοράς των τροχιακών  $3d$  και  $4s$  (βλ. Σχήμα 8.8). Για το λόγο αυτό, ακόμα και μη σημαντικές επιδράσεις μπορούν να αλλάξουν τη σειρά ενέργειας σε τέτοιες περιπτώσεις. Ο χαλκός ( $Z = 29$ ) είναι μια άλλη εξαίρεση της αρχής δόμησης, η οποία προβλέπει τη δομή  $[Ar]3d^94s^2$ , ενώ το πείραμα δείχνει ότι η δομή της θεμελιώδους κατάστασης είναι  $[Ar]3d^{10}4s^1$ .

Δεν χρειάζεται να ασχοληθούμε πολύ με αυτές τις εξαιρέσεις πέρα από το να γνωρίζουμε ότι υπάρχουν. Εκείνο που πρέπει να θυμόμαστε είναι ότι η δομή που προβλέπουμε βάσει της αρχής δόμησης βρίσκεται ενεργειακά πολύ κοντά στη δομή της θεμελιώδους κατάστασης (αν δεν είναι η ίδια η θεμελιώδης κατάσταση). Τα περισσότερα ποιοτικά συμπεράσματα που αφορούν τη χημεία ενός στοιχείου δεν επηρεάζονται ουσιαστικά, όταν οι αιτιολογήσεις στηρίζονται στην ηλεκτρονική δομή που δίνει η αρχή της δόμησης. ◀

Οι περισσότερες εξαιρέσεις παρατηρούνται μεταξύ των βαρύτερων μεταβατικών στοιχείων, των οποίων οι εξωτερικοί υποφλοιοί βρίσκονται ενεργειακά πολύ κοντά μεταξύ τους. Πρέπει να παραδεχθούμε ότι η απλότητα δεν ήταν το υπέρτατο μέλημα κατά την οικοδόμηση του σίμπαντο!

### ΕΛΓΧΟΣ ΚΑΤΑΝΟΗΣΗΣ ΕΝΝΟΙΩΝ 8.1

Φαντασθείτε έναν κόσμο όπου η αρχή του Pauli υποφέρει ότι "σε ένα ατομικό τροχιακό μπορεί να χωρέσει το πολύ ένα ηλεκτρόνιο, ανεξάρτητα από το spin του". Πόσα στοιχεία θα υπήρχαν στη δεύτερη σειρά του περιοδικού πίνακα, αν υποθετίε ότι τίποτα άλλο δεν αλλάζει σε αυτόν τον υποθετικό κόσμο;

## ΕΝΟΡΓΑΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

### Ακτίνες Χ, ατομικοί αριθμοί και δομή τροχιακών (Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία)

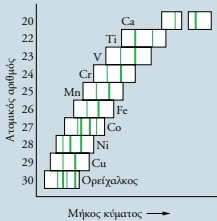
Το 1913 ο Henry G. J. Moseley, ένας μαθητής του Rutherford, χρησιμοποίησε την τεχνική της *φασματοσκοπίας ακτίνων Χ* (που μόλις είχε ανακαλυφθεί από τον Max von Laue) για να προσδιορίσει τους ατομικούς αριθμούς των στοιχείων. Ακτίνες Χ παράγονται σε καθοδικό σωλήνα, όταν η δέσμη ηλεκτρονίων (καθοδικές ακτίνες) προσπίπτει πάνω σε μεταλλικό στόχο. Η ερμηνεία για την παραγωγή των ακτίνων Χ έχει ως εξής: Όταν ένα ηλεκτρόνιο των καθοδικών ακτίνων κτυπήσει ένα μεταλλικό άτομο του στόχου, μπορεί (αν έχει επαρκή ενέργεια) να εκτινάξει ένα ηλεκτρόνιο από κάποιον εσωτερικό φλοιό του ατόμου. Έτσι παράγεται ένα μεταλλικό ιόν, το οποίο έχει χάσει ηλεκτρόνιο από εσωτερικό τροχιακό. Μια τέτοια ηλεκτρονική δομή είναι ασταθής, οπότε ένα ηλεκτρόνιο από τροχιακό υψηλότερης ενέργειας μεταπηδά και συμπληρώνει το κενό στο εσωτερικό τροχιακό, υπό εκπομπή ενός φωτονίου. Το φωτόνιο αυτό αντιστοιχεί σε ηλεκτρομαγνητική εκπομπή στην περιοχή των ακτίνων Χ.

Οι ενέργειες των εσωτερικών τροχιακών ενός ατόμου και οι μεταβολές ενέργειας μεταξύ αυτών εξαρτώνται από

το πυρηνικό φορτίο,  $+Z$ . Συνεπώς, οι ενέργειες των φωτονίων  $h\nu$  και οι συχνότητες  $\nu$  των εκπεμπόμενων ακτίνων Χ εξαρτώνται από τον ατομικό αριθμό  $Z$  του μεταλλικού ατόμου στο στόχο. Το Σχήμα 8.10 δείχνει τα φάσματα ακτίνων Χ που έλαβε ο Moseley για διάφορα μέταλλα-στόχους. Η απευθείας εξάρτηση του φάσματος ακτίνων Χ από τον ατομικό αριθμό παρέχει έναν αδιαμφισβήτητο τρόπο εξακρίβωσης του αν μια ουσία είναι καθαρό στοιχείο ή όχι.

Μια συγγενής τεχνική, η *φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων Χ*, επιβεβαιώνει πειραματικά τη θεωρητική μας άποψη για τη δομή των τροχιακών του ατόμου. Αντί να ακτινοβολήσουμε ένα δείγμα με μια δέσμη ηλεκτρονίων και να αναλύσουμε τις συχνότητες των εκπεμπόμενων ακτίνων Χ, ακτινοβολούμε το δείγμα με ακτίνες Χ και αναλύουμε τις κινητικές ενέργειες των αποσπόμενων ηλεκτρονίων. Με άλλα λόγια, παρατηρούμε το *φωτοηλεκτρικό φαινόμενο* που εξελίσσεται στο δείγμα (βλ. Ενότητα 7.2).

Ως παράδειγμα φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας, ας θεωρήσουμε ένα δείγμα αερίου νέου (άτομο Ne). Υποθέτουμε ότι το δείγμα ακτινοβολείται με ακτίνες Χ ορισμέ-



ΣΧΗΜΑ 8.10

### Φάσματα ακτίνων Χ που έλαβε ο Moseley για τα στοιχεία αοξέσιο έως ψευδάργυρο.

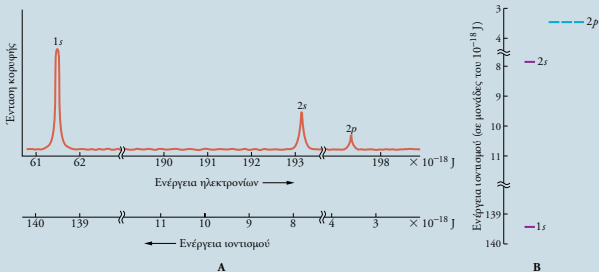
Κάθε γραμμή προκύπτει από εκπομπή φωτονίου ορισμένου μήκους κύματος. Λόγω της πτητικότητας του ψευδαργύρου, ο Moseley χρησιμοποίησε ορείχαλκο (κράμα χαλκού-ψευδαργύρου) για να μελετήσει το φάσμα του ψευδαργύρου. Παρατηρούμε τις γραμμές του χαλκού στον ορείχαλκο. Επίσης παρατηρούμε ότι, καθώς ελαττώνεται ο ατομικός αριθμός, οι γραμμές προχωρούν προς τα δεξιά (όπου το μήκος κύματος αυξάνεται και η διαφορά ενέργειας ελαττώνεται). [Από το βιβλίο του J. J. Lagowski, *The Structure of Atoms* (Boston: Houghton Mifflin, 1964) Σχήμα 26, σ. 80. Χρήση κατόπιν αδείας.]

ΣΧΗΜΑ 8.11

### Φωτοηλεκτρικό φάσμα ακτίνων Χ του νέου (Ne).

(Α) Κάθε κορυφή δείχνει την ενέργεια των αποσπώμενων ηλεκτρονίων. Η ενέργεια κάθε φωτονίου των ακτίνων Χ είναι  $200,9 \times 10^{-18}$  J.

(Β) Το διάγραμμα επιπέδων ενέργειας για το νέο. Οι μεταπτώσεις που εμφανίζονται στο φωτοηλεκτρικό φάσμα είναι μέχρι για  $n = \infty$ , όπου έχουμε ενέργεια = 0 ( $n = 0$  κύριος κβαντικός αριθμός).



της συχνότητας, αρκετά υψηλής για την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου 1s από το άτομο του νέου. Γι' αυτή την απόσπαση χρησιμοποιείται μόνο ένα μέρος της ενέργειας,  $h\nu$ , του φωτονίου των ακτίνων Χ. (Το μέρος αυτό της ενέργειας είναι η *ενέργεια ιοντισμού*,  $E.I.$ , για το ηλεκτρόνιο 1s.) Η υπόλοιπη ενέργεια εμφανίζεται ως κινητική ενέργεια,  $E_k$ , του αποσπασμένου ηλεκτρονίου. Βάσει του νόμου διατήρησης της ενέργειας, μπορούμε να γράψουμε

$$E_k = h\nu - E.I.$$

Επειδή το  $h\nu$  είναι σταθερό, το  $E_k$  θα εξαρτάται γραμμικά από την ενέργεια ιοντισμού,  $E.I.$

Αν κοιτάξουμε τα ηλεκτρόνια που αποσπώνται από το νέο, θα βρούμε ότι έχουν κινητικές ενέργειες οι οποίες σχετίζονται με τις ενέργειες ιοντισμού από όλα τα πιθανά τροχιακά (1s, 2s και 2p) του ατόμου Ne. Σαρώνοντας τις διάφορες κινητικές ενέργειες ηλεκτρονίων που έχουν αποσπασθεί, λαμβάνουμε ένα φάσμα με κορυφές που αντιστοιχούν στα τρία κατελιμμένα τροχιακά 1s, 2s και 2p (βλ. Σχήμα 8.11Α). Αυτές οι ενέργειες ιοντισμού είναι περίπου ίσες με τις θετικές τιμές των ενεργειών των τροχιακών (Σχήμα 8.11Β) και έτσι το φάσμα αυτό παρέχει άμεση πειραματική επαλήθευση των ξεχωριστών επιπέδων ενέργειας που συνδέονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου.

### 8.3 ΑΝΑΓΡΑΦΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΔΟΜΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΠΙΝΑΚΑ

Για να γίνει η συζήτησή μας περί δεσμών και χημείας των στοιχείων κατανοητή, πρέπει να είμαστε σε θέση να αναπαράγουμε τις ατομικές δομές με ευκολία, ακολουθώντας την αρχή δόμησης. Αυτό που χρειαζόμαστε στην ουσία είναι η απόκτηση ευχέρας στην αναγραφή της σειράς της δόμησης των υποφλοιών.

Έναν ασφαλή τρόπο να θυμόμαστε τη σειρά της δόμησης μας παρέχει η συγκρότηση του περιοδικού πίνακα. Επειδή υπάρχει ένα συγκεκριμένο μοντέλο στη σειρά συμπλήρωσης των υποφλοιών καθώς διατρέχουμε τον περιοδικό πίνακα, μπορούμε βάσει αυτού του μοντέλου να γράψουμε τη σειρά δόμησης. Το Σχήμα 8.12 δείχνει έναν περιοδικό πίνακα που τονίζει αυτό το μοντέλο. Για παράδειγμα, στην περιοχή με το βιολετί χρώμα, γίνεται η συμπλήρωση ενός υποφλοιού  $ns$ , ενώ στην κванόχρωμη περιοχή συμπληρώνεται ένας υποφλοιός  $np$ . Η τιμή του  $n$  λαμβάνεται από τον αριθμό της περιόδου. Στην κόκκινη περιοχή, προχωρεί η συμπλήρωση ενός υποφλοιού  $(n - 1)d$ .

Φτιάχνουμε τη σειρά δόμησης ξεκινώντας με την πρώτη περίοδο, στην οποία συμπληρώνεται ο υποφλοιός  $1s$ . Στη δεύτερη περίοδο, έχουμε συμπλήρωση του  $2s$  (βιολετί περιοχή) και μετά, μένοντας στην ίδια περίοδο αλλά πηδώντας απέναντι, έχουμε τη συμπλήρωση του υποφλοιού  $2p$  (κванόχρωμη περιοχή). Στην τρίτη περίοδο, έχουμε τους υποφλοιούς  $3s$  και  $3p$ , ενώ στην τέταρτη περίοδο τους  $4s$  (βιολετί περιοχή),  $3d$  (κόκκινη περιοχή) και  $4p$  (κванόχρωμη περιοχή). Το μοντέλο αυτό πρέπει να το αποτυπώσουμε στο μυαλό μας για να μπορούμε να το εφαρμόσουμε, όταν θα έχουμε μπροστά μας έναν συνήθη περιοδικό πίνακα, όπως αυτόν στην αρχή του βιβλίου, χωρίς τις ενδείξεις των υποφλοιών. Η ακολουθητέα μέθοδος περιγράφεται λεπτομερώς στο επόμενο παράδειγμα. (Έναν εναλλακτικό τρόπο αναπαράγωγής της σειράς δόμησης των υποφλοιών δίνει και το διάγραμμα του Σχήματος 8.7.)

#### ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 8.2

##### Προσδιορισμός της δομής ενός ατόμου με εφαρμογή της αρχής δόμησης

Χρησιμοποιήστε την αρχή δόμησης για να βρείτε την ηλεκτρονική δομή για τη θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου του γαλλίου ( $Z = 31$ ). Δώστε τη δομή σε πλήρη μορφή (χωρίς συντομογραφία κορμού). Ποια είναι η δομή του φλοιού σθένους;

##### ΑΚΟΛΟΥΘΗΤΑ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΗ

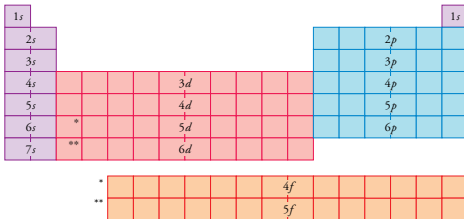
Γράφουμε τους υποφλοιούς σύμφωνα με τη σειρά της δόμησης τους. Για το σκοπό αυτό μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε οποιονδήποτε περιοδικό πίνακα. Το μόνο που χρειάζεται να θυμόμαστε είναι το μοντέλο κατά το οποίο συμπληρώνονται οι υπο-

ΣΧΗΜΑ 8.12

Ένας περιοδικός πίνακας που διασαφηνίζει τη σειρά δόμησης των υποφλοιών.

Οι έγχρωμες περιοχές στοιχείων δείχνουν τους διαφορετικούς υποφλοιούς που συμπληρώνονται για τα στοιχεία αυτά.

- στοιχεία του τομέα  $s$
- στοιχεία του τομέα  $p$
- στοιχεία του τομέα  $d$
- στοιχεία του τομέα  $f$



φλοιοί καθώς διατρέχουμε τον περιοδικό πίνακα (Σχήμα 8.12). Διατρέχουμε τις περιόδους, ξεκινώντας με το υδρογόνο, και γράφοντας τους υποφλοιούς που συμπληρώνονται διαδοχικά, φθάνουμε στο στοιχείο με τη ζητούμενη ηλεκτρονική δομή (στο γάλλιο εν προκειμένω). Τώρα καταθέτουμε τα ηλεκτρόνια (που είναι τόσα όσα και ο ατομικός αριθμός του στοιχείου) στους υποφλοιούς. Η δομή του φλοιού σθένους περιλαμβάνει μόνο τους υποφλοιούς που είναι εκτός του κορμού του ευγενούς ή ψευδοευγενούς αερίου.

#### ΛΥΣΗ

Από έναν περιοδικό πίνακα λαμβάνουμε την ακόλουθη σειρά δόμησης:

$$1s \quad 2s \ 2p \quad 3s \ 3p \quad 4s \ 3d \ 4p$$

Περίοδος: πρώτη δευτέρα τρίτη τέταρτη

Τώρα συμπληρώνουμε τους υποφλοιούς με ηλεκτρόνια, γνωρίζοντας ότι έχουμε για κατανομή συνολικά 31 ηλεκτρόνια. Η κατανομή αυτή δίνει τη δομή

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$$

Με αναδιάταξη των υποφλοίων κατά σειρά φλοίων, λαμβάνουμε την ηλεκτρονική δομή

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$$

Η ηλεκτρονική δομή του φλοιού σθένους είναι  $4s^2 4p^1$ .

### Άσκηση 8.2

Χρησιμοποιήστε την αρχή δόμησης για να βρείτε την ηλεκτρονική δομή για τη θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου του μαγγανίου ( $Z = 25$ ).

(Βλ. Προβλήματα 8.37, 8.38, 8.39 και 8.40.)

Σε πολλές περιπτώσεις χρειαζόμαστε μόνο τη δομή των εξωτερικών ηλεκτρονίων. Η δομή αυτή μπορεί να προσδιορισθεί από τη θέση του στοιχείου στον περιοδικό πίνακα. Να θυμηθούμε ότι η δομή του φλοιού σθένους ενός στοιχείου κύριας ομάδας είναι  $ns^a np^b$ , όπου ο  $n$ , δηλαδή ο κύριος κβαντικός αριθμός του εξωτερικού φλοιού, ισούται ταυτόχρονα με τον αριθμό της περιόδου του στοιχείου. Ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων σθένους (ίσος με  $a + b$ ), μπορεί να υπολογισθεί από τον αριθμό της ομάδας. Για παράδειγμα, το γάλλιο βρίσκεται στην Περίοδο 4 και άρα  $n = 4$ . Επίσης, ανήκει στην Ομάδα IIIA, οπότε ο αριθμός ηλεκτρονίων σθένους είναι 3. Η θέση αυτή του γαλλίου δίνει για το φλοιό σθένους τη δομή  $4s^2 4p^1$ . Η δομή των εξωτερικών φλοίων ενός μεταβατικού στοιχείου βρίσκεται με ανάλογο τρόπο. Το επόμενο παράδειγμα δίνει τις λεπτομέρειες.

### ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 8.3

**Προσδιορισμός της δομής ενός ατόμου από τον αριθμό της περιόδου και τον αριθμό της ομάδας του**

Ποιες είναι οι δομές για τα εξωτερικά ηλεκτρόνια (α) του τελλουρίου,  $Z = 52$  και (β) του νικελίου,  $Z = 28$ ;

#### ΛΥΣΗ

(α) Αναζητούμε το τελλούριο σε έναν περιοδικό πίνακα και το βρίσκουμε στην Περίοδο 5, Ομάδα VIA. Άρα, πρόκειται για στοιχείο κύριας ομάδας και οι εξωτερικοί υποφλοιοί του είναι οι  $5s$  και  $5p$ . Οι υποφλοιοί αυτοί περιέχουν έξι ηλεκτρόνια, επειδή η ομάδα είναι η VIA. Η δομή του φλοιού σθένους είναι  $5s^2 5p^4$ .

(β) Το νικέλιο είναι ένα μεταβατικό στοιχείο της Περίόδου 4, στην οποία η γενική μορφή της δομής των εξωτερικών φλοίων είναι  $3d^x-2 4s^2$ . Για να προσδιορίσουμε το  $x$ , σημειώνουμε ότι αυτό δίνεται από τον λατινικό αριθμό της ομάδας, δηλαδή τον αριθμό 8 πάνω από τον σίδηρο. Μετά από το 8, μετρούμε 9 για το Co και 10 για το Ni. Επομένως, η δομή των εξωτερικών φλοίων είναι  $3d^8 4s^2$ .

**Άσκηση 8.3**

Χρησιμοποιώντας τον περιοδικό πίνακα στην αρχή του βιβλίου, γράψτε τη δομή του φλοιού σθένους του αρσενικού (As).

(Βλ. Προβλήματα 8.41, 8.42, 8.43 και 8.44.)

**Άσκηση 8.4**

Το άτομο του μολύβδου έχει δομή θεμελιώδους κατάστασης  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ . Βρείτε την περίοδο και την ομάδα γι' αυτό το στοιχείο. Από τη θέση του στον περιοδικό πίνακα, θα κατατάσσατε τον μολύβδο στα στοιχεία κύριων ομάδων, στα μεταβατικά ή στα εσωτερικά μεταβατικά στοιχεία;

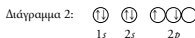
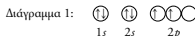
(Βλ. Προβλήματα 8.45 και 8.46.)

**ΕΛΓΧΟΣ ΚΑΤΑΝΟΗΣΗΣ ΕΝΝΟΙΩΝ 8.2**

Δύο στοιχεία της Περιόδου 3 είναι συνεχόμενα στον περιοδικό πίνακα. Η θεμελιώδης κατάσταση του ατόμου του ενός στοιχείου έχει μόνο  $s$  ηλεκτρόνια στον φλοιό σθένους. Το άλλο στοιχείο έχει τουλάχιστον ένα  $p$  ηλεκτρόνιο στον φλοιό σθένους. Για ποια στοιχεία πρόκειται;

**8.4 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ — ΚΑΝΟΝΑΣ ΤΟΥ HUND**

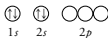
Στη συζήτησή μας για τις θεμελιώδεις καταστάσεις των ατόμων, δεν περιγράψαμε ακόμα το πώς διατάσσονται τα ηλεκτρόνια μέσα σε κάθε υποφλοιό. Για μια συγκεκριμένη ηλεκτρονική δομή θα μπορούσαμε να έχουμε διάφορους τρόπους διάταξης των ηλεκτρονίων. Ας δούμε το άτομο του άνθρακα ( $Z = 6$ ) με τη δομή θεμελιώδους κατάστασης  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Τρεις πιθανές διατάξεις δίνονται στα ακόλουθα διαγράμματα τροχιακών.



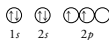
Τα διαγράμματα αυτά των τροχιακών δείχνουν διαφορετικές καταστάσεις του ατόμου του άνθρακα. Καθεμία κατάσταση έχει διαφορετική ενέργεια και, όπως θα δούμε, έχει και διαφορετικές μαγνητικές ιδιότητες.

**Κανόνας του Hund**

Γύρω στο 1927, ο Friedrich Hund ανακάλυψε έναν εμπειρικό κανόνα που δίνει την ενεργειακά χαμηλότερη διάταξη των ηλεκτρονίων ενός υποφλοιού. Ο **κανόνας του Hund** ορίζει ότι η *χαμηλότερη ενεργειακή διάταξη των ηλεκτρονίων ενός υποφλοιού λαμβάνεται με τοποθέτηση των ηλεκτρονίων σε χωριστά τροχιακά του υποφλοιού με το ίδιο spin, πριν από κάθε σύζευξη ηλεκτρονίων*. Ας δούμε πώς εφαρμόζεται αυτό στο άτομο του άνθρακα, του οποίου η δομή στη θεμελιώδη κατάσταση είναι  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Τα τέσσερα πρώτα ηλεκτρόνια εισέρχονται στα τροχιακά  $1s$  και  $2s$ .

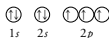


Τα δύο επόμενα ηλεκτρόνια τοποθετούνται σε χωριστά τροχιακά  $2p$ , έχοντας και τα δύο το ίδιο spin, σύμφωνα με τον κανόνα του Hund.

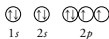


Βλέπουμε ότι το διάγραμμα που αντιστοιχεί στη χαμηλότερη ενέργεια είναι αυτό που προηγουμένως ονομάσαμε Διάγραμμα 1.

Για να εφαρμόσουμε τον κανόνα του Hund στο άτομο του οξυγόνου, το οποίο έχει δομή θεμελιώδους κατάστασης  $1s^2 2s^2 2p^4$ , τοποθετούμε τα επτά πρώτα ηλεκτρόνια ως εξής:



Το όγδοο ηλεκτρόνιο συζευγνύεται με ένα από τα ηλεκτρόνια  $2p$ , δίνοντας ένα διπλά κατειλημμένο τροχιακό. Το διάγραμμα τροχιακών για τη θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου του οξυγόνου είναι



Στο παρακάτω παράδειγμα, εφαρμόζουμε τον κανόνα του Hund προκειμένου να βρούμε το διάγραμμα τροχιακών της θεμελιώδους κατάστασης ενός πιο πολύπλοκου ατόμου. Ο Πίνακας 8.2 δίνει τα διαγράμματα τροχιακών για τις θεμελιώδεις καταστάσεις των δέκα πρώτων στοιχείων.

#### ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 8.4

##### Εφαρμογή του κανόνα του Hund

Γράψτε το διάγραμμα τροχιακών για τη θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου του σιδήρου.

##### ΑΚΟΛΟΥΘΗΤΕΑ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΗ

Αρχικά βρίσκουμε την ηλεκτρονική δομή, όπως περιγράψαμε στο Παράδειγμα 8.2. Μετά σχεδιάζουμε κύκλους για τα τροχιακά καθενός υποφλοιού. Ένας συμπληρωμένος υποφλοιός θα πρέπει να έχει διπλά κατειλημμένα τροχιακά (δύο ηλεκτρόνια με αντίθετα spin). Για έναν μερικώς κατειλημμένο υποφλοιό, εφαρμόζουμε τον κανόνα του Hund τοποθετώντας ηλεκτρόνια σε χωριστά τροχιακά με το ίδιο spin (όλα τα βέλη προς τα επάνω ή όλα προς τα κάτω) πριν από τη συζευξη των ηλεκτρονίων.

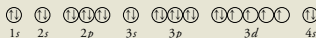
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.2

Διαγράμματα τροχιακών για τις θεμελιώδεις καταστάσεις των ατόμων από  $Z = 1$  μέχρι  $Z = 10$

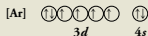
Ατομο	Z	Δομή	Διάγραμμα τροχιακών		
			1s	2s	2p
Υδρογόνο	1	$1s^1$	↑	○	○ ○ ○ ○
Ήλιο	2	$1s^2$	↑↓	○	○ ○ ○ ○
Λίθιο	3	$1s^2 2s^1$	↑↓	↑	○ ○ ○ ○
Βηρύλλιο	4	$1s^2 2s^2$	↑↓	↑↓	○ ○ ○ ○
Βόριο	5	$1s^2 2s^2 2p^1$	↑↓	↑↓	↑ ○ ○ ○
Άνθρακας	6	$1s^2 2s^2 2p^2$	↑↓	↑↓	↑ ↑ ○ ○
Αζώτο	7	$1s^2 2s^2 2p^3$	↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑ ○
Οξυγόνο	8	$1s^2 2s^2 2p^4$	↑↓	↑↓	↑↓ ↑ ↑ ○
Φθόριο	9	$1s^2 2s^2 2p^5$	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑ ○
Νέο	10	$1s^2 2s^2 2p^6$	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓

## ΛΥΣΗ

Η ηλεκτρονική δομή του ατόμου του σιδήρου είναι  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ . Όλοι οι υποφλοιοί είναι συμπληρωμένοι με εξαίρεση τον  $3d$ . Κατά την τοποθέτηση των έξι ηλεκτρονίων στον υποφλοιό  $3d$  προσέχουμε ότι τα πέντε πρώτα ηλεκτρόνια εισέρχονται σε χωριστά τροχιακά  $3d$  με τα spin τους ομόρροπα. Το έκτο ηλεκτρόνιο θα εισέλθει υποχρεωτικά σε ένα ημικατελημμένο τροχιακό  $3d$ . Το διάγραμμα τροχιακών είναι



Το διάγραμμα αυτό μπορούμε να το γράψουμε σε σύντομη μορφή χρησιμοποιώντας τον κορμό [Ar] του αργού:

**Άσκηση 8.5**

Γράψτε ένα διάγραμμα τροχιακών για τη θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου του φωσφόρου ( $Z = 15$ ). Γράψτε όλα τα τροχιακά.

(Βλ. Προβλήματα 8.47 και 8.48.)

**Μαγνητικές ιδιότητες ατόμων**

Οι μαγνητικές ιδιότητες μιας ουσίας μπορούν να δώσουν ορισμένες πληροφορίες γύρω από τη διάταξη των ηλεκτρονίων σε ένα άτομο (ή μόριο). Παρόλο που ένα ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο συμπεριφέρεται όπως ένας μικρός μαγνήτης, οι μαγνητικές έλξεις από δύο ηλεκτρόνια που έχουν αντίθετα spin αλληλοαναιρούνται. Αυτό συνεπάγεται ότι ένα άτομο που έχει μόνο διπλά κατελημμένα τροχιακά δεν εμφανίζει καθαρό μαγνητικό από spin. Όμως, ένα άτομο με *ασύζευκτα* ηλεκτρόνια – δηλαδή με περίσσεια από το ένα είδος spin – εμφανίζει καθαρό μαγνητισμό.

Τις μαγνητικές ιδιότητες ενός ατόμου μπορούμε να τις παρατηρήσουμε. Ο πλέον ευθής τρόπος είναι να προσδιορίσουμε αν η ουσία σε ατομική μορφή έλκεται προς το πεδίο ενός ισχυρού μαγνήτη. **Παραμαγνητική ουσία** είναι μια ουσία που έλκεται ασθενώς από ένα μαγνητικό πεδίο και η έλξη αυτή είναι γενικά το αποτέλεσμα ύπαρξης *ασύζευκτων* ηλεκτρονίων. ◀ Για παράδειγμα, ο ατμός του νατρίου έχει βρεθεί πειραματικά ότι είναι παραμαγνητικός. Η εξήγηση είναι ότι ο ατμός αποτελείται κυρίως από άτομα νατρίου, καθένα από τα οποία διαθέτει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο. (Η δομή του Na είναι  $[\text{Ne}]3s^1$ .) **Διαμαγνητική ουσία** είναι μια ουσία η οποία δεν έλκεται, ή και απωθείται ελαφρά, από ένα μαγνητικό πεδίο. Η ιδιότητα αυτή σημαίνει, γενικά, ότι η ουσία έχει μόνο *συζευγμένα* ηλεκτρόνια. Ο ατμός του υδραργύρου έχει βρεθεί πειραματικά ότι είναι διαμαγνητικός. Η εξήγηση είναι ότι ο ατμός του υδραργύρου αποτελείται από άτομα υδραργύρου με την ηλεκτρονική δομή  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ , η οποία έχει μόνο συζευγμένα ηλεκτρόνια.

Περιμένουμε ότι τα διαφορετικά διαγράμματα τροχιακών που παρουσιάσαμε στην αρχή αυτής της ενότητας για τη δομή  $1s^2 2s^2 2p^2$  του ατόμου του άνθρακα θα έχουν διαφορετικές μαγνητικές ιδιότητες. Το Διάγραμμα 1 που προβλέπεται από τον κανόνα του Hund για τη θεμελιώδη κατάσταση, θα έδινε ένα μαγνητικό άτομο, ενώ τα άλλα διαγράμματα όχι. Αν μπορούσαμε να παρασκευάσουμε ατμό από άτομα άνθρακα, αυτός θα έπρεπε να έλκεται από έναν μαγνήτη. (Θα έπρεπε να είναι παραμαγνητικός.) Είναι δύσκολο να παρασκευάσουμε ατμό από ελεύθερα άτομα άνθρακα σε ικανοποιητική συγκέντρωση για την παρατήρηση του φαινομένου. Όμως, το ορατό-υπεριώδες φάσμα ατόμων άνθρακα μπορεί να ληφθεί εύκολα από αραιό ατμό άνθρακα. Με ανάλυση αυτού του φάσματος, είναι δυνατόν να δείξουμε ότι το άτομο C στη θεμελιώδη του κατάσταση είναι μαγνητικό, γεγονός που συμφωνεί με την πρόβλεψη του κανόνα του Hund.

Ο ισχυρός, μόνιμος μαγνητισμός που παρατηρήσει σε σιδερένια αντικείμενα ονομάζεται *σιδηρομαγνητισμός* και οφείλεται στην από κοινού ευθυγράμμιση ηλεκτρονικών spin πολλών ατόμων σιδήρου. Ο παραμαγνητισμός είναι ένα πολύ ασθενέστερο φαινόμενο. Εντούτοις, οι παραμαγνητικές ουσίες μπορούν να έλκονται προς έναν ισχυρό μαγνήτη. Το υγρό οξυγόνο αποτελείται από παραμαγνητικά μόρια  $\text{O}_2$ . Όταν χυθεί πάνω από έναν μαγνήτη, το υγρό οξυγόνο προσκολλάται στους πόλους. (Βλ. Σχήμα 10.30.)

## ΑΠΟ ΤΗ ΣΚΟΠΙΑ ΕΝΟΣ ΧΗΜΙΚΟΥ

**Βάτραχοι και άνθρωποι σε μετεώριση**

Έχετε δει ποτέ το μαγικό νοήμερο κατά το οποίο ένας άνθρωπος ανυψώνεται πάνω από τη σκινή παραβιάζοντας εκ πρώτης όψεως τη βαρύτητα; Τέτοια νοήμερα “μετεώριση” αποτελούν συχνά μέρος των παραστάσεων που δίνουν διάφοροι θαυματοποιοί. Φυσικά, σε μια μαγική μετεώριση χρησιμοποιούνται τρικ που μας ξεγελούν. Όμως, μπορεί να έχουμε μετεώριση χωρίς τρικ, εφαρμόζοντας τους γνωστούς νόμους του ηλεκτρομαγνητισμού.

Πρόσφατα, κάποιοι ερευνητές θέλησαν να επιδείξουν ότι η μετεώριση σχεδόν οποιοδήποτε πράγματος είναι εφικτή, εφόσον υπάρχει το κατάλληλο πεδίο. Τοποθέτησαν λοιπόν έναν βάτραχο εντός του μαγνητικού πεδίου ισχυρού ηλεκτρομαγνητή (ο οποίος δημιουργείται από ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει ένα πηνίο). Ο βάτραχος ανυψώθηκε στον αέρα πάνω από το πηνίο και έφθασε στο σημείο όπου η προς τα άνω άπωση του βατράχου από το μαγνητικό πεδίο εξισορροπούσε ακριβώς την προς τα κάτω δύναμη της βαρύτητας (Σχήμα 8.13).

Συνήθως, όταν αναφερόμαστε σε μαγνητικά σώματα το μυαλό μας δεν πάει σε βατράχους. Πράγματι, τα περισσότερα υλικά, συμπεριλαμβανομένων και των περισσότερων ουσιών βιολογικών οργανισμών, είναι διαμαγνητικά. Περιέχουν δηλαδή ξένη ηλεκτρονίων, στα οποία ο μαγνητισμός καθενός ηλεκτρονίου αντισταθμίζει τον ίσο και αντίθετο μαγνητισμό του άλλου ηλεκτρονίου. Έτσι, θα περιμέναμε κάθε διαμαγνητικό υλικό να είναι μη μαγνητικό, λόγω αυτής της ισοστάθμισης των αντίθετων ηλεκτρονικών spin. Όμως όταν τοποθετήσουμε ένα διαμαγνητικό υλικό σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, τα ηλεκτρόνια του υλικού κινούνται κατά τρόπον ώστε να επάγουν, ή να παράγουν, ένα μικρότερο μαγνητικό πεδίο που είναι αντίθετο σε κατεύθυνση προς το εξωτερικό πεδίο. Αυτό οδηγεί σε μια απωστική δύναμη μεταξύ του διαμαγνητικού υλικού και του εξωτερικού πεδίου. Η απωστική δύναμη, μολοντί

γενικά είναι μικρή, μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί, αν ο εξωτερικός μαγνήτης είναι αρκετά μεγάλος. Με έναν τέτοιο μαγνήτη θα ήταν πιθανόν δυνατή και η μετεώριση ενός ανθρώπου, όμως οι ερευνητές δεν σχεδιάζουν προς το παρόν κάτι τέτοιο.

**ΣΧΗΜΑ 8.13****Μετεώριση ενός βατράχου.**

Ένας βάτραχος τοποθετημένος μέσα σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο, παραγόμενο από ρεύμα που διαρρέει ένα υδρόψυκτο πηνίο, φαίνεται να αιωρείται στον αέρα, παραβαίνοντας τον νόμο της βαρύτητας. Το σώμα του βατράχου αποτελείται από ουσίες που είναι διαμαγνητικές (όλα τα ηλεκτρόνια τους είναι συζευγμένα) και απωθούνται από το μαγνητικό πεδίο.

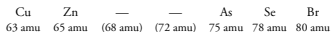
**ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ**

Είδαμε ότι ο περιοδικός πίνακας που επινόησε ο Mendeleev το 1869 μπορεί να εξηγηθεί μέσω της περιοδικότητας που εμφανίζουν οι ηλεκτρονικές δομές της θεμελιώδους κατάστασης των ατόμων. Τώρα θα γνωρίσουμε τις διάφορες πτυχές της περιοδικότητας των στοιχείων.

**8.5 ΠΡΟΒΛΕΨΕΙΣ ΤΟΥ ΜΕΝΔΕΛΕΕΝ ΒΑΣΕΙ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΠΙΝΑΚΑ**

Έναν από τους περιοδικούς πίνακες του Mendeleev παρουσιάζει το Σχήμα 8.14. Ο πίνακας αυτός, αν και κάπως διαφορετικός από τους σύγχρονους πίνακες, δείχνει

ουσιαστικά την ίδια ταξινόμηση. Στην πρώτη αυτή μορφή του περιοδικού πίνακα, μέσα σε κάθε στήλη μερικά στοιχεία τοποθετήθηκαν στην αριστερή πλευρά και μερικά στη δεξιά. Αν παραβλέψουμε κάποιες εξαιρέσεις, τα στοιχεία μιας δεδομένης πλευράς έχουν ίδιες ιδιότητες. Ο Mendeleev άφησε κενά στον περιοδικό του πίνακα για εκείνα τα στοιχεία που πίστευε ότι δεν είχαν ανακαλυφθεί ακόμα. Τέτοια κενά υπάρχουν για παράδειγμα στη σειρά 5, ένα στην ευθεία κάτω από το αργίλιο και ένα κάτω από το πυρίτιο. Γράφοντας τα γνωστά στοιχεία της σειράς αυτής με τα ατομικά τους βάρη, ο Mendeleev μπόρεσε να προσδιορίσει κατά προσέγγιση τα ατομικά βάρη των στοιχείων που έλειπαν (τιμές σε παρενθέσεις).



Το στοιχείο της Ομάδας III στην ευθεία κάτω από το αργίλιο ο Mendeleev το ονόμασε eka-αργίλιο και του έδωσε το σύμβολο Ea (*Eka* στα σανσκριτικά σημαίνει “πρώτο”. Έτσι, eka-αργίλιο σημαίνει το πρώτο στοιχείο κάτω από το αργίλιο.) Τα γνωστά στοιχεία της Ομάδας III σχηματίζουν οξειδία του τύπου  $R_2O_3$  και γι’ αυτό ο Mendeleev πρόβλεψε ότι το eka-αργίλιο θα είχε και αυτό ένα οξείδιο του τύπου  $Ea_2O_3$ .

Οι φυσικές ιδιότητες του άγνωστου αυτού στοιχείου θα μπορούσαν να προβλεφθούν μετά από σύγκριση των τιμών που ισχύουν για τα γειτονικά γνωστά στοιχεία. Για το eka-αργίλιο ο Mendeleev πρόβλεψε πυκνότητα  $5,9 \text{ g/cm}^3$ , χαμηλό σημείο τήξεως (θερμοκρασία όπου η ουσία τήκεται) και υψηλό σημείο ζέσεως (θερμοκρασία όπου η ουσία βράζει).

Το 1874 ο γάλλος χημικός Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran βρήκε δύο άγνωστος ταυτότητας γραμμές στο ατομικό φάσμα ενός δείγματος σφαλερίτη (ορυκτό σουλφίδιο του ψευδαργύρου, ZnS). Συνειδητοποιώντας ότι βρισκόταν μπροστά σε μια ανακάλυψη, ο Lecoq de Boisbaudran συγκέντρωσε γρήγορα μια μεγάλη ποσότητα σουλφιδίου ψευδαργύρου, από την οποία απομόνωσε ένα γραμμάριο ενός νέου στοιχείου. Το νέο αυτό στοιχείο το ονόμασε γάλλιο. Οι ιδιότητες του γαλλίου παρουσιάζαν αξιοπρόσεκτη ομοιότητα με αυτές που είχε προβλέψει ο Mendeleev για το eka-αργίλιο.

ΣΧΗΜΑ 8.14

### Περιοδικός πίνακας του Mendeleev.

Ο πίνακας αυτός δημοσιεύθηκε το 1872.

Reihen	Gruppe I — R <sup>2</sup> O	Gruppe II — RO	Gruppe III — R <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	Gruppe IV. RH <sup>4</sup> RO <sup>2</sup>	Gruppe V. RH <sup>3</sup> R <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	Gruppe VI. RH <sup>2</sup> RO <sup>3</sup>	Gruppe VII. RH R <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	Gruppe VIII. — RO <sup>4</sup>
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	Pt = 204	Pb = 207	Bi = 208	—	—	— — — —
12	—	—	—	Th = 231	—	U = 240	—	— — — —

Ιδιότητα	Πρόβλεψη για το εκα-αργίλιο	Για το γάλλιο βρέθηκε
Ατομικό βάρος	68 amu	69,7 amu
Τύπος οξειδίου	$\text{Ea}_2\text{O}_3$	$\text{Ga}_2\text{O}_3$
Πυκνότητα του στοιχείου	$5,9 \text{ g/cm}^3$	$5,91 \text{ g/cm}^3$
Σημείο τήξεως του στοιχείου	χαμηλό	$30,1^\circ\text{C}$
Σημείο ζέσεως του στοιχείου	υψηλό	$1983^\circ\text{C}$

Η προγνωστική δύναμη του περιοδικού πίνακα του Mendeleev αποδείχθηκε εκ νέου με την ανακάλυψη των στοιχείων σκάνδιο (εκα-βόριο) το 1879 και γερμάνιο (εκα-πυρτίο) το 1886. Και τα δύο στοιχεία είχαν ιδιότητες που συμφωνούσαν πολύ καλά με εκείνες που είχε προβλέψει ο Mendeleev. Οι πρώιμες αυτές επιτυχίες συνέβαλαν στην αναγνώριση της οργανωτικής και προγνωστικής ικανότητας του περιοδικού πίνακα.

## 8.6 ΜΕΡΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΔΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι ηλεκτρονικές δομές των ατόμων δείχνουν μια περιοδική μεταβολή με αυξανόμενο ατομικό αριθμό (πυρηνικό φορτίο). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα στοιχεία να παρουσιάζουν περιοδικές μεταβολές στη φυσική και χημική συμπεριφορά τους. Ο **περιοδικός νόμος** ορίζει ότι *όταν τα στοιχεία ταξινομούνται και με αύξοντα ατομικό αριθμό, οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες μεταβάλλονται περιοδικά*. Στην παρούσα ενότητα θα εξετάσουμε τρεις φυσικές ιδιότητες των ατόμων: την ατομική ακτίνα, την ενέργεια ιοντισμού και την ηλεκτρονική συγγένεια. Οι τρεις αυτές ποσότητες, ιδιαίτερα η ενέργεια ιοντισμού και η ηλεκτρονική συγγένεια, είναι σημαντικές στην περιγραφή του χημικού δεσμού (Κεφάλαιο 9).

### Ατομική ακτίνα

Ένα άτομο δεν έχει καθορισμένο μέγεθος, επειδή η στατιστική κατανομή των ηλεκτρονίων δεν περατώνεται απότομα, αλλά απλώς ελαττώνεται σε πολύ μικρές τιμές, καθώς αυξάνεται η απόσταση από τον πυρήνα. Αυτό μπορούμε να το δούμε στη γραφική παράσταση της ηλεκτρονικής κατανομής για το άτομο του αργού που δείχνει το Σχήμα 8.15. Συνεπώς, το ατομικό μέγεθος πρέπει να οριστεί κάπως αυθαίρετα και γι' αυτό υπάρχουν διάφοροι τρόποι μέτρησης του ατομικού μεγέθους. Οι ατομικές ακτίνες που παριστάνονται γραφικά στο Σχήμα 8.16 και παρουσιάζονται επίσης στο Σχήμα 8.17 είναι *ομοιοπολικές ακτίνες*, οι οποίες λαμβάνονται από μετρήσεις των αποστάσεων μεταξύ πυρήνων ατόμων, ενωμένων με χημικό δεσμό σε μοριακές ενώσεις. (Ο προσδιορισμός και η χρήση ομοιοπολικών ακτίνων συζητούνται στο Κεφάλαιο 9.)

Τα Σχήματα 8.16 και 8.17 δείχνουν τις ακόλουθες γενικές τάσεις ως προς το μέγεθος των ατομικών ακτίνων.

1. Μέσα σε κάθε περίοδο (οριζόντια γραμμή), η ατομική ακτίνα τείνει να ελαττώνεται με αυξανόμενο ατομικό αριθμό (πυρηνικό φορτίο). Το μεγαλύτερο άτομο σε μια περίοδο είναι το άτομο της Ομάδας IA και το μικρότερο είναι το άτομο του ευγενούς αερίου.
2. Μέσα σε μια ομάδα (στήλη), η ατομική ακτίνα τείνει να αυξάνεται, καθώς αυξάνεται ο αριθμός της περιόδου.

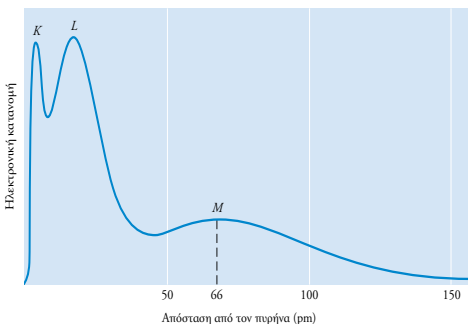
Η ατομική ακτίνα αυξάνεται πολύ κατά τη μετάβαση από άτομο ευγενούς αερίου στο επόμενο άτομο της Ομάδας IA, δίνοντας στην καμπύλη του Σχήματος 8.16 μια πρωινή μορφή.

Τις γενικές αυτές τάσεις ως προς τις ατομικές ακτίνες μπορούμε να τις εξηγήσουμε αν κοιτάσουμε τους δύο παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν κατά βάση το μέγε-

ΣΧΗΜΑ 8.15

**Ηλεκτρονική κατανομή για το άτομο του αργού.**

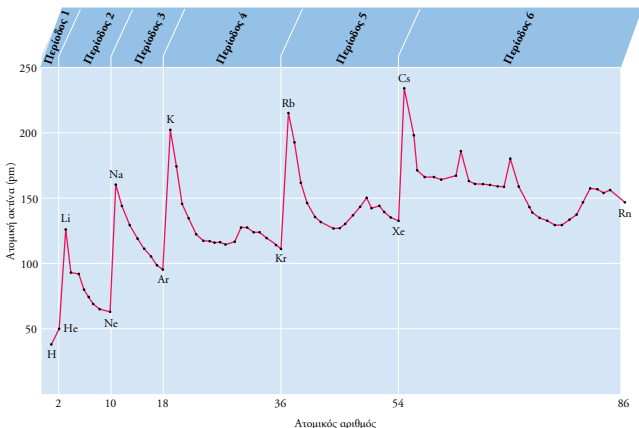
Αυτή είναι μια ακτινική κατανομή που δείχνει την πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου σε δεδομένη απόσταση από τον πυρήνα. Η κατανομή εμφανίζει τρία μέγιστα για τους φλοιούς *K*, *L* και *M*. Το τρίτο κατά σειρά μέγιστο είναι στα 66 pm. Στη συνέχεια, η κατανομή πέφτει συνεχώς και γίνεται ασήμαντα μικρή μετά από μερικές εκατοντάδες pm.



ΣΧΗΜΑ 8.16

**Ατομική ακτίνα (ομοιοπολική ακτίνα) έναντι ατομικού αριθμού.**

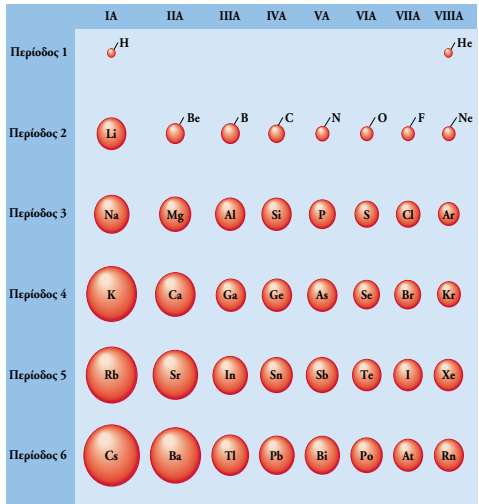
Παρατηρούμε ότι η καμπύλη είναι περιοδική (τείνει να επαναλαμβάνεται). Κάθε περίοδος στοιχείων αρχίζει με άτομο της Ομάδας IA και η ατομική ακτίνα τείνει να μειώνεται μέχρι το άτομο της ομάδας VIIIA. (Οι τιμές για He, Ne και Ar είναι κατ' εκτίμηση, επειδή δεν υπάρχουν γνωστές ενώσεις από αυτά τα στοιχεία.)



ΣΧΗΜΑ 8.17

Απεικόνιση ατομικών ακτίνων (ομοιοπολικών ακτίνων) των στοιχείων των κυρίων ομάδων.

Παρατηρούμε τις τάξεις μέσα σε κάθε περίοδο και σε κάθε ομάδα.



θος του εξώτερου τροχιακού. Ο ένας παράγοντας είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός  $n$  του τροχιακού. Όσο μεγαλύτερος είναι ο  $n$ , τόσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του τροχιακού. Ο δεύτερος παράγοντας είναι το δραστικό πυρηνικό φορτίο που δρα πάνω στα ηλεκτρόνια του εξώτερου τροχιακού. Με αύξηση του δραστικού πυρηνικού φορτίου, το μέγεθος του τροχιακού ελαττώνεται, αφού τα ηλεκτρόνια έλκονται ισχυρότερα προς τα μέσα. Το **δραστικό πυρηνικό φορτίο** είναι *το θετικό φορτίο που δρα από πλεονάζοντα πυρήνα πάνω σε ένα ηλεκτρόνιο, μειωμένο όμως σε σχέση με το πραγματικό πυρηνικό φορτίο, λόγω της θωράκισης (ή προάσπισης) που δημιουργεί κάθε ηλεκτρόνιο που παρεμβάλλεται ανάμεσα στον πυρήνα και το θεωρούμενο ηλεκτρόνιο*. Ας θεωρήσουμε το δραστικό πυρηνικό φορτίο που "αισθάνεται" να δρα επάνω του το ηλεκτρόνιο  $2s$  στο άτομο του λιθίου (δομή  $1s^2 2s^1$ ). Το πυρηνικό φορτίο είναι  $3e$ , όμως η δράση αυτού του φορτίου πάνω στο ηλεκτρόνιο  $2s$  είναι μειωμένη, επειδή ανάμεσα στο ηλεκτρόνιο  $2s$  και στον πυρήνα υπάρχει το "παράπλεγμα" των δύο ηλεκτρονίων  $1s$  (χονδρικά, κάθε ηλεκτρόνιο κορμού μειώνει το πυρηνικό φορτίο κατά  $1e$ ).

Ας θεωρήσουμε μια συγκεκριμένη περίοδο στοιχείων. Ο κύριος κβαντικός αριθμός των εξώτερων τροχιακών παραμένει σταθερός. Όμως, το δραστικό πυρηνικό φορτίο αυξάνεται, αφού αυξάνεται το πυρηνικό φορτίο και ταυτόχρονα ο αριθμός των ηλεκτρονίων κορμού παραμένει σταθερός. Κατά συνέπεια, το μέγεθος του εξώτατου τροχιακού, άρα και η ακτίνα του ατόμου μειώνεται με αυξανόμενο  $Z$  σε κάθε περίοδο.

Ας θεωρήσουμε τώρα μια συγκεκριμένη ομάδα στοιχείων. Το δραστικό πυρηνικό φορτίο παραμένει σχεδόν σταθερό (περίπου ίσο με το  $e$  επί τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους), όμως το  $n$  αυξάνεται, άρα και η ατομική ακτίνα αυξάνεται.

**ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 8.5****Προσδιορισμός σχετικών ατομικών μεγεθών από περιοδικές τάσεις**

Με βάση τις τάσεις που παρατηρούνται μέσα στον περιοδικό πίνακα για το μέγεθος των ατόμων, κατατάξετε τα άτομα των στοιχείων Al, C και Si κατά σειρά αυξανόμενης ατομικής ακτίνας.

**ΛΥΣΗ**

Ο άνθρακας βρίσκεται πάνω από το πυρίτιο στην Ομάδα IVA. Άρα, η ακτίνα του ατόμου C είναι μικρότερη από αυτή του Si (η ακτίνα μεγαλώνει από επάνω προς τα κάτω μέσα σε μια ομάδα). Τα στοιχεία Al και Si βρίσκονται στην ίδια περίοδο και άρα η ακτίνα του Si είναι μικρότερη από αυτή του Al (η ακτίνα ελαττώνεται μέσα σε μια περίοδο με αυξανόμενο Z). Σύμφωνα με αυτά, οι ατομικές ακτίνες αυξάνονται κατά τη σειρά **C, Si, Al**.

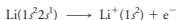
**Άσκηση 8.6**

Με τη βοήθεια ενός περιοδικού πίνακα, κατατάξετε κατά σειρά αυξανόμενης ακτίνας τα άτομα των στοιχείων Na, Be και Mg.

(Βλ. Προβλήματα 8.51 και 8.52.)

**Ενέργεια ιοντισμού**

Η **πρώτη ενέργεια ιοντισμού** (ή **πρώτο δυναμικό ιοντισμού**) ενός ατόμου είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση του ηλεκτρονίου με την υψηλότερη ενέργεια (δηλαδή τον εξώτερο ηλεκτρονίου) από το συνδότερο άτομο στη θεμελιώδη κατάσταση και σε αέρια φάση. (Όταν χρησιμοποιούμε απλά τον όρο *ενέργεια ιοντισμού*, θα εννοούμε την πρώτη ενέργεια ιοντισμού.) Για το άτομο του λιθίου, η πρώτη ενέργεια ιοντισμού είναι η ενέργεια που χρειάζεται για την ακόλουθη διαδικασία (σε παρένθεση οι ηλεκτρονικές δομές):



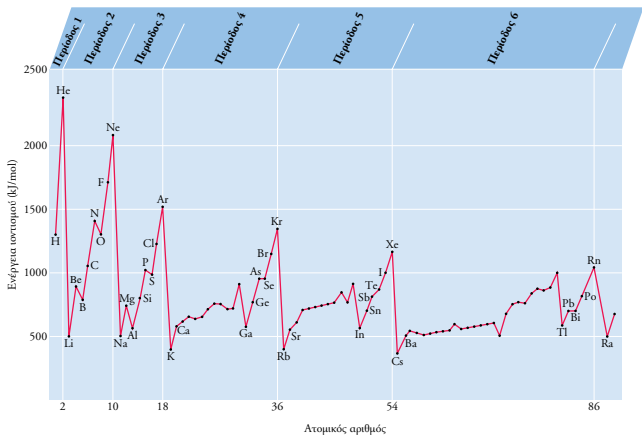
Οι τιμές για τις ενέργειες ιοντισμού δίνονται συνήθως για ένα mole ατόμων ( $6,02 \times 10^{23}$  άτομα). Η πρώτη ενέργεια ιοντισμού του ατόμου του λιθίου είναι 520 kJ/mol. ◀

Οι ενέργειες ιοντισμού εμφανίζουν μια περιοδική μεταβολή, όταν παρασταθούν γραφικά έναντι του ατομικού αριθμού (Σχήμα 8.18). Μέσα σε μια περίοδο, οι τιμές τείνουν να αυξάνονται με αυξανόμενο ατομικό αριθμό. Έτσι, οι χαμηλότερες τιμές σε μια περίοδο βρίσκονται για τα στοιχεία IA (*αλκαλιμέταλλα*). Είναι χαρακτηριστικό των δραστικών μετάλλων, όπως τα αλκαλιμέταλλα, να χάνουν εύκολα ηλεκτρόνια. Οι υψηλότερες ενέργειες ιοντισμού σε κάθε περίοδο απαντώνται στα ευγενή αέρια. Με άλλα λόγια, ένα άτομο ευγενούς αερίου χάνει ηλεκτρόνια με δυσκολία, γεγονός που εν μέρει ευθύνεται για τη σταθερότητα των δομών των ευγενών αερίων και τη χημική αδράνεια των ευγενών αερίων.

Η γενική αυτή τάση – αυξανόμενη ενέργεια ιοντισμού με αυξανόμενο ατομικό αριθμό σε μια περίοδο – μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: Η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από τον εξώτερο φλοιό είναι ανάλογη προς το δραστικό πυρηνικό φορτίο διαιρεμένο με τη μέση απόσταση πυρήνα–ηλεκτρονίου. (Η απόσταση αυτή είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το δραστικό πυρηνικό φορτίο.) Έτσι, η ενέργεια ιοντισμού είναι ανάλογη προς το τετράγωνο του δραστικού πυρηνικού φορτίου και αυξάνεται προχωρώντας από αριστερά προς τα δεξιά σε μια περίοδο.

Από αυτή τη γενική τάση παρατηρούνται μικρές αποκλίσεις. Ένα στοιχείο IIIA ( $ns^2 np^1$ ) έχει μικρότερη ενέργεια ιοντισμού από το προηγούμενο στοιχείο IIA ( $ns^2$ ). Προφανώς το ηλεκτρόνιο *np* του στοιχείου IIIA απομακρύνεται ευκολότερα από ένα ηλεκτρόνιο *ns* του προηγούμενου στοιχείου IIA. Παρατηρούμε επίσης ότι ένα στοιχείο VIA ( $ns^2 np^4$ ) έχει μικρότερη ενέργεια ιοντισμού από αυτή του στοιχείου VA ( $ns^2 np^3$ ) που

Οι ενέργειες ιοντισμού μετρούνται συχνά σε ηλεκτρονιοβόλτ (eV). Αυτό είναι το ποσό ενέργειας που προσδίνεται σε ένα ηλεκτρόνιο, όταν αυτό επιταχύνεται μέσω ηλεκτρικού δυναμικού ενός volt. Ένα ηλεκτρονιοβόλτ είναι περίπου 100 kJ/mol ( $1 \text{ eV} = 96,5 \text{ kJ/mol}$ ).



ΣΧΗΜΑ 8.18

**Ενέργεια ιοντισμού έναντι ατομικού αριθμού.**

Παρατηρούμε ότι οι τιμές τείνουν να αυξάνονται μέσα σε κάθε περίοδο, με εξαίρεση κάποιες μικρές μειώσεις στις ενέργειες ιοντισμού των στοιχείων IIIA και VIA. Μεγάλες μειώσεις έχουμε όταν ξεκινά μια νέα περίοδος.

προηγείται. Ως αποτέλεσμα ηλεκτρονικών απόσθσεων, είναι ευκολότερο να αποσπασθεί ένα ηλεκτρόνιο από ένα διπλά κατελιγμένο τροχιακό *np* του στοιχείου VIA, παρά από ένα απλά κατελιγμένο τροχιακό του στοιχείου VA που προηγείται.

Οι ενέργειες ιοντισμού τείνουν να ελαττώνονται, καθώς προχωρούμε προς τα κάτω μέσα σε μια κύρια ομάδα στοιχείων. Αυτό συμβαίνει επειδή προς την ίδια κατεύθυνση έχουμε αύξηση του ατομικού μεγέθους.

**ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 8.6****Προσδιορισμός σχετικών ενεργειών ιοντισμού από περιοδικές τάσεις**

Με τη βοήθεια μόνο ενός περιοδικού πίνακα, κατατάξτε τα ακόλουθα στοιχεία κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας ιοντισμού: Ar, Se, S.

**ΛΥΣΗ**

Βλέπουμε ότι το Se είναι κάτω από το S στην ομάδα VIA. Άρα, η ενέργεια ιοντισμού του Se θα πρέπει να είναι μικρότερη από αυτή του S. Επίσης, S και Ar είναι στην ίδια περίοδο, με το Z να αυξάνεται από το S προς το Ar. Κατά συνέπεια, η ενέργεια ιοντισμού του S θα είναι μικρότερη από αυτή του Ar και η ζητούμενη σειρά είναι **Se, S, Ar**.

**Άσκηση 8.7**

Η πρώτη ενέργεια ιοντισμού του ατόμου του χλωρίου είναι 1251 kJ/mol. Χωρίς να κοιτάξετε το Σχήμα 8.18, εξακριβώστε ποια από τις παρακάτω τιμές είναι πιθανότερη ως ενέργεια ιοντισμού του ατόμου του ιδιού. Εξηγήστε.

(α) 1000 kJ/mol, (β) 1400 kJ/mol.

(Βλ. Προβλήματα 8.53 και 8.54.)

Τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου μπορούν να απομακρυνθούν διαδοχικά. Οι απαιτούμενες για κάθε στάδιο ενέργειες είναι γνωστές ως *πρώτη ενέργεια ιοντισμού*, *δεύτερη ενέργεια ιοντισμού* κ.ο.κ. Στον Πίνακα 8.3 δίνονται οι διαδοχικές ενέργειες ιοντισμού των δέκα πρώτων στοιχείων. Παρατηρούμε ότι οι ενέργειες ιοντισμού για ένα δεδομένο στοιχείο αυξάνονται, καθώς απομακρύνονται όλο και περισσότερα ηλεκτρόνια. Η πρώτη και δεύτερη ενέργεια ιοντισμού του βηρυλλίου (ηλεκτρονική δομή  $1s^2 2s^2$ ) είναι 899 kJ/mol και 1757 kJ/mol, αντίστοιχα. Η πρώτη ενέργεια ιοντισμού είναι η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου  $2s$  από το άτομο Be. Η δεύτερη ενέργεια ιοντισμού είναι η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση του άλλου ηλεκτρονίου  $2s$  από το θετικό ιόν  $Be^+$ . Η τιμή της είναι μεγαλύτερη από αυτή της πρώτης ενέργειας ιοντισμού επειδή το ηλεκτρόνιο αποσπάται από ένα θετικό ιόν, το οποίο έλκει ισχυρά τα ηλεκτρόνια του.

Αξιοσημείωτο είναι το μεγάλο άλμα στην τιμή από τη δεύτερη ενέργεια ιοντισμού του Be (1757 kJ/mol) προς την τρίτη ενέργεια ιοντισμού (14.848 kJ/mol). Η δεύτερη ενέργεια ιοντισμού αντιστοιχεί στην απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου σθένους (από το τροχιακό  $2s$ ), η οποία είναι σχετικά εύκολη. Η τρίτη ενέργεια ιοντισμού αντιστοιχεί στην απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από τον κορμό του ατόμου (από το τροχιακό  $1s$ ) – δηλαδή από μια δομή ευγενούς αερίου ( $1s^2$ ). Μια κλιμακωτή γραμμή στον Πίνακα 8.3 διαχωρίζει τις ενέργειες που απαιτούνται για την απομάκρυνση ηλεκτρονίων σθένους από εκείνες που απαιτούνται για την απομάκρυνση ηλεκτρονίων κορμού. Για κάθε στοιχείο παρατηρείται μια μεγάλη αύξηση σε ενέργεια ιοντισμού κατά το πέρασμα στα δεξιά αυτής της γραμμής. Η μεγάλη αύξηση προκύπτει από το γεγονός ότι από τη στιγμή που έχουν απομακρυνθεί τα ηλεκτρόνια σθένους, δημιουργείται μια σταθερή ηλεκτρονική δομή ευγενούς αερίου. Έτσι, κάθε επιπλέον ιοντισμός γίνεται πολύ δυσκολότερος. Στο Κεφάλαιο 9 θα δούμε ότι τα μεταλλικά άτομα σχηματίζουν συχνά ενώσεις χάνοντας ηλεκτρόνια σθένους. Τα ηλεκτρόνια κορμού δεν εμπλέκονται σημαντικά στον σχηματισμό ενώσεων.

### Ηλεκτρονική συγγένεια

Όταν ένα ουδέτερο άτομο στην αέρια φάση προσλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο για να σχηματίσει ένα σταθερό αρνητικό ιόν, εκλύεται ενέργεια. Για παράδειγμα, ένα άτομο χλωρίου μπορεί να προσλάβει ένα ηλεκτρόνιο και να δώσει το ιόν χλωρίδου,  $Cl^-$ , υπό έκλυση 349 kJ/mol ενέργειας. Τη διαδικασία αυτή τη γράφουμε ως εξής (σε παρένθεση οι ηλεκτρονικές δομές):



Η *ηλεκτρονική συγγένεια* είναι η μεταβολή ενέργειας που λαμβάνει χώρα κατά τη διαδικασία προσθήκης ενός ηλεκτρονίου σε ένα ουδέτερο άτομο που βρίσκεται στη θεμε-

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.3

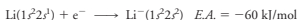
Διαδοχικές ενέργειες ιοντισμού των δέκα πρώτων στοιχείων (kJ/mol)\*

Στοιχείο	Πρώτη	Δεύτερη	Τρίτη	Τετάρτη	Πέμπτη	Έκτη	Εβδομή
H	1312						
He	2372	5250					
Li	520	7298	11,815				
Be	899	1757	14,848	21.006			
B	801	2427	3660	25,025	32.826		
C	1086	2353	4620	6222	37,829	47,276	
N	1402	2857	4578	7475	9445	53,265	64,358
O	1314	3388	5300	7469	10,989	13,326	71,333
F	1681	3374	6020	8407	11,022	15,164	17,867
Ne	2081	3952	6122	9370	12,177	15,238	19,998

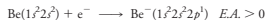
\* Ενέργειες ιοντισμού στα δεξιά της κλιμακωτής γραμμής αντιστοιχούν στην απομάκρυνση ηλεκτρονίων από τον κορμό του ατόμου.

λιώδη κατάδοση και σε αέρια φάση για να σχηματισθεί ένα αρνητικό ιόν. Αν το αρνητικό ιόν είναι σταθερό (δηλαδή δεν μετατρέπεται αυθόρμητα σε ουδέτερο άτομο και ελεύθερο ηλεκτρόνιο), η μεταβολή ενέργειας για τον σχηματισμό του έχει αρνητική τιμή. Έτσι, η ηλεκτρονική συγγένεια του  $\text{Cl}^-$  είναι  $-349 \text{ kJ/mol}$ . Μεγάλες αρνητικές τιμές, όπως αυτή, δείχνουν ότι σχηματίζεται ένα πολύ σταθερό αρνητικό ιόν. Μικρές αρνητικές τιμές δείχνουν ότι το σχηματιζόμενο ιόν είναι λιγότερο σταθερό. Ο Πίνακας 8.4 δίνει τις ηλεκτρονικές συγγενείες για στοιχεία των κυρίων ομάδων.

Οι ηλεκτρονικές συγγενείες (electron affinities, E.A.), μεταβάλλονται περιοδικά, όπως οι ατομικές ακτίνες και οι ενέργειες ionτισμού, αλλά κάπως πιο πολύπλοκα. Για να δούμε τη μεταβολή αυτή, ας θεωρήσουμε καθένα από τα στοιχεία των κυρίων ομάδων ξεκινώντας με την Ομάδα IA. Όλα τα στοιχεία IA έχουν μικρές αρνητικές τιμές ηλεκτρονικής συγγένειας. Όταν για παράδειγμα προσθέτουμε ένα ηλεκτρόνιο στο άτομο του λιθίου, αυτό εισέρχεται στο τροχιακό  $2s$  παρέχοντας ένα μέτρια σταθερό αρνητικό ιόν υπό έκλυση ενέργειας.

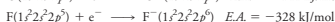
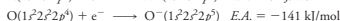
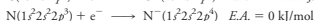
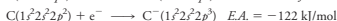
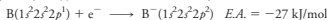


Από τα στοιχεία της Ομάδας IIA κανένα δεν σχηματίζει σταθερό αρνητικό ιόν. Αυτό σημαίνει ότι οι ηλεκτρονικές συγγενείες αυτών των στοιχείων είναι θετικές. Καθένα από τα άτομα IIA έχει συμπληρωμένο τον υποφλοιό  $ns$  και έτσι αν ήταν να προστεθεί ένα ηλεκτρόνιο αυτό θα έπρεπε να εισέλθει στον αμέσως υψηλότερο ενεργειακά υποφλοιό  $np$ . Αντί να ελευθερώσει ενέργεια, το άτομο θα απορροφούσε ενέργεια. Για παράδειγμα,



(Για παρόμοιο λόγο, ούτε και τα στοιχεία της Ομάδας VIIIA σχηματίζουν σταθερά αρνητικά ιόντα.)

Προχωρώντας από την Ομάδα IIIA προς την Ομάδα VIIA, το προστιθέμενο ηλεκτρόνιο εισέρχεται στον υποφλοιό  $np$  του φλοιού σθένους. Με εξαίρεση τα στοιχεία της Ομάδας VA, οι ηλεκτρονικές συγγενείες τείνουν προς περισσότερο αρνητικές τιμές, καθώς προχωρούμε από αριστερά προς τα δεξιά μέσα σε μια περίοδο (ελευθερώνεται περισσότερη ενέργεια και σχηματίζονται πιο σταθερά αρνητικά ιόντα). Η ηλεκτρονική συγγένεια ενός στοιχείου της Ομάδας VA είναι γενικά λιγότερο αρνητική από αυτή του στοιχείου IVA που προηγείται. Ας δούμε την τάση μεταβολής των τιμών ηλεκτρονικής συγγένειας στα ακόλουθα άτομα.



**ΠΙΝΑΚΑΣ 8.4**  
Ηλεκτρονικές συγγενείες των στοιχείων των κυρίων ομάδων (kJ/mol)\*

Περίοδος	IA	IIA	IVA	VA	VIA	VIIA
1	H -73					
2	Li -60	B -27	C -122	N 0	O -141	F -328
3	Na -53	Al -44	Si -134	P -72	S -200	Cl -349
4	K -48	Ga -30	Ge -120	As -77	Se -195	Br -325
5	Rb -47	In -30	Sn -121	Sb -101	Te -190	I -295
6	Cs -45	Tl -30	Pb -110	Bi -110	Po -180	At -270

\* Άτομα των μετάλλων των αλκαλικών γαιών (Ομάδα IIA) και των ευγενών αερίων (Ομάδα VIIA) δεν σχηματίζουν σταθερά αρνητικά ιόντα.

Η γενική τάση πάντως είναι ότι μέσα σε μια περίοδο και από αριστερά προς τα δεξιά οι τιμές ηλεκτρονικής συγγένειας γίνονται όλο και πιο αρνητικές. Ιδιαίτερα παρατηρούμε ότι τα στοιχεία των Ομάδων VIA και VIIA έχουν τις μεγαλύτερες αρνητικές ηλεκτρονικές συγγένειες από όλα τα στοιχεία των κυρίων ομάδων. Συνεπώς, τα στοιχεία αυτά σχηματίζουν ενώσεις που περιέχουν μονατομικά ανιόντα (όπως  $F^-$  και  $O^{2-}$ ).

### Άσκηση 8.8

Χωρίς τη βοήθεια του Πίνακα 8.4, χρησιμοποιώντας μόνο τα γενικά σχόλια αυτής της ενότητας, αποφανθείτε ποιο στοιχείο έχει τη μεγαλύτερη αρνητική ηλεκτρονική συγγένεια, ο άνθρακας ή το φθόριο;

(Βλ. Προβλήματα 8.55 και 8.56.)

## 8.7 ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ ΚΥΡΙΩΝ ΟΜΑΔΩΝ

Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες των στοιχείων των κυρίων ομάδων δείχνουν σαφώς περιοδικό χαρακτήρα. Για παράδειγμα, όπως υπογραμμίσθηκε στην Ενότητα 2.5, τα μεταλλικά στοιχεία βρίσκονται στα αριστερά της κλιμακωτής γραμμής στον περιοδικό πίνακα (βλ. εσωτερική πλευρά εξωφύλλου), τα αμέταλλα στα δεξιά και τα μεταλλοειδή (με ενδιάμεσα χαρακτηριστικά) βρίσκονται παραπλεύρως αυτής της γραμμής. Έτσι, καθώς κινούμαστε από αριστερά προς τα δεξιά μέσα σε μια περίοδο, ο μεταλλικός χαρακτήρας των στοιχείων μειώνεται. Αντίθετα, ο μεταλλικός χαρακτήρας αυξάνεται, καθώς προχωρούμε από επάνω προς τα κάτω μέσα σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα.

Αυτές οι μεταβολές μεταλλικού-αμέταλλου χαρακτήρα μπορούν να αποδοθούν εν μέρει στις μεταβολές των ενεργειών ιοντισμού των αντιστοιχών ατόμων. Στοιχεία με χαμηλή ενέργεια ιοντισμού τείνουν να συμπεριφέρονται ως μέταλλα, ενώ στοιχεία με υψηλή ενέργεια ιοντισμού συμπεριφέρονται ως αμέταλλα. Όπως είδαμε στην προηγούμενη ενότητα, η ενέργεια ιοντισμού είναι μια περιοδική ιδιότητα, οπότε δεν προκαλεί έκπληξη το ότι και ο μεταλλικός-μη μεταλλικός χαρακτήρας ενός στοιχείου είναι ομοίως μια περιοδική ιδιότητα.

Η βασική-όξινη συμπεριφορά των οξειδίων των στοιχείων είναι ένας καλός δείκτης του μεταλλικού-αμέταλλου χαρακτήρα των στοιχείων. Τα οξείδια ταξινομούνται σε βασικά ή όξινα αναλόγως των αντιδράσεων τους με οξέα και βάσεις. **Βασικό οξείδιο** είναι *ένα οξείδιο που αντιδρά με οξέα*. Τα περισσότερα οξείδια των μετάλλων είναι βασικά. **Όξινο οξείδιο** είναι *ένα οξείδιο που αντιδρά με βάσεις*. Τα περισσότερα οξείδια των αμετάλλων είναι όξινα οξείδια. **Επαμφοτερίζον οξείδιο** είναι *ένα οξείδιο που έχει και όξινες και βασικές ιδιότητες*.

Στην ακόλουθη σύντομη περιγραφή των στοιχείων των κυρίων ομάδων, θα δώσουμε προσοχή στον μεταλλικό-αμέταλλο χαρακτήρα των στοιχείων, καθώς επίσης και στην βασική-όξινη συμπεριφορά των οξειδίων. Μολονότι περμινούμε στοιχεία που ανήκουν σε μια δεδομένη ομάδα να συμπεριφέρονται παρόμοια, ο βαθμός ομοιότητας ποικίλει μεταξύ των ομάδων. Τα αλκαλιμέταλλα (Ομάδα IA) δείχνουν αξιοσημείωτες ομοιότητες, όπως και τα αλογόνα (Ομάδα VIIA). Από το άλλο μέρος, τα στοιχεία της Ομάδας IVA ξεκινούν με ένα αμέταλλο (άνθρακας) και καταλήγουν στο τέλος της ομάδας σε ένα μέταλλο (μόλυβδος). Όμως, τόσο στη μία όσο και στην άλλη περίπτωση, οι μεταβολές μέσα σε μια ομάδα από ένα στοιχείο στο αμέσως χαμηλότερο στοιχείο είναι συστηματικές και ο περιοδικός πίνακας μας βοηθά να συσχετίσουμε τις συστηματικές αυτές μεταβολές.

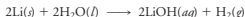
### Υδρογόνο ( $1s^1$ )

Παρόλο που η ηλεκτρονική δομή του υδρογόνου το κατατάσσει στην Ομάδα IA, οι ιδιότητές του είναι εντελώς διαφορετικές και θα ήταν καλύτερα ως στοιχείο να θεωρηθεί ότι ανήκει σε μια ξεχωριστή ομάδα. Το υδρογόνο είναι ένα άχρωμο αέριο, αποπελούμενο από μόρια  $H_2$ . ◀

Πάντως, σε πολύ υψηλές πιέσεις πιστεύεται ότι το υδρογόνο έχει μεταλλικές ιδιότητες.

### Στοιχεία της Ομάδας IA, τα αλκαλιμέταλλα ( $ns^1$ )

Τα *αλκαλιμέταλλα* είναι μαλακά και δραστικά, με τις δραστικότητες να μεγαλώνουν καθώς κινούμεθα προς τα κάτω μέσα στην ομάδα των στοιχείων. Όλα τα αλκαλιμέταλλα αντιδρούν με νερό παράγοντας υδρογόνο.



Η ζωνρότητα της αντίδρασης αυξάνεται από το λίθιο (μέτρια) προς το ρουβίδιο (βίαια). Όλα τα αλκαλιμέταλλα σχηματίζουν βασικά οξειδία με τον γενικό τύπο  $\text{R}_2\text{O}$ .

### Στοιχεία της Ομάδας IIA, τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών ( $ns^2$ )

Τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών είναι επίσης χημικά δραστικά, αλλά πολύ λιγότερο από τα αλκαλιμέταλλα. Οι δραστικότητες βρίνουν αυξητικά μέσα στην ομάδα από επάνω προς τα κάτω. Τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών σχηματίζουν βασικά οξειδία του γενικού τύπου  $\text{RO}$ .

### Στοιχεία της Ομάδας IIIA ( $ns^2 np^1$ )

Ενώ τα στοιχεία των Ομάδων IA και IIA δείχνουν μικρή μόνον αύξηση μεταλλικού χαρακτήρα από επάνω προς τα κάτω μέσα στην ομάδα, για τα στοιχεία της Ομάδας IIIA βλέπουμε μια σημαντική αύξηση. Το πρώτο στοιχείο της Ομάδας IIIA, το βόριο, είναι ένα μεταλλοειδές. Τα άλλα στοιχεία της ομάδας – αργίλιο, γάλλιο, ινδίο και θάλλιο – είναι μέταλλα. (Το γάλλιο είναι ένα παράξενο μέταλλο, αφού όπως δείχνει και το Σχήμα 8.19, λιώνει εύκολα μέσα στην παλάμη μας.)

Τα οξειδία αυτής της ομάδας έχουν τον γενικό τύπο  $\text{R}_2\text{O}_3$ . Το οξείδιο του βορίου,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , είναι ένα όξινο οξείδιο, ενώ το οξείδιο του αργιλίου,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , και το οξείδιο του γαλλίου,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , είναι επαμφοτερίζοντα οξειδία. Η μεταβολή στα οξειδία από όξινο σε επαμφοτερίζον και βασικό είναι ενδεικτική μιας αύξησης σε μεταλλικό χαρακτήρα των στοιχείων.

### Στοιχεία της Ομάδας IVA ( $ns^2 np^2$ )

Η ομάδα αυτή δείχνει την πιο σαφή μεταβολή σε μεταλλικό χαρακτήρα. Αρχίζει με τον αμέταλλο άνθρακα, C, ακολουθούμενο από τα μεταλλοειδή πυρίτιο, Si, και γερμάνιο, Ge, και περατώνεται με τα μέταλλα κασσίτερο, Sn, και μόλυβδο, Pb. Τα δύο τελευταία ήταν γνωστά και στην αρχαιότητα. ◀

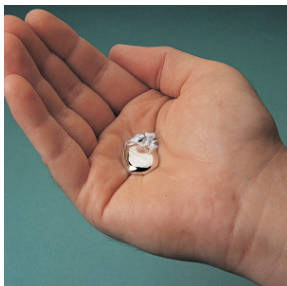
Όλα τα στοιχεία αυτής της ομάδας σχηματίζουν οξειδία του γενικού τύπου  $\text{RO}_2$ , τα οποία προχωρούν από όξινα σε επαμφοτερίζοντα. Το διοξείδιο του άνθρακα,  $\text{CO}_2$ , ένα όξινο οξείδιο, είναι αέριο. (Ο άνθρακας σχηματίζει επίσης το μονοξείδιο  $\text{CO}$ .) Το διοξείδιο του πυρίτιου,  $\text{SiO}_2$ , ένα όξινο οξείδιο, υπάρχει ως χαλαζία και λευκή άμμος (κόκκοι χαλαζία). Το διοξείδιο του γερμανίου,  $\text{GeO}_2$ , είναι όξινο, λιγότερο όμως από όσο το διοξείδιο του πυρίτιου. Το διοξείδιο του κασσίτερου,  $\text{SnO}_2$ , ένα επαμφοτερίζον οξείδιο, απαντάται στον κασσιτέρη, το σημαντικότερο ορυκτό του κασσίτερου. Το διοξείδιο του μόλυβδου,  $\text{PbO}_2$ , είναι επαμφοτερίζον. Ο μόλυβδος έχει ένα σταθερότερο μονοξείδιο, το  $\text{PbO}$ . Το Σχήμα 8.20 δείχνει οξειδία μερικών στοιχείων της Ομάδας IVA.

### Στοιχεία της Ομάδας VA ( $ns^2 np^3$ )

Τα στοιχεία της Ομάδας VA δείχνουν επίσης τη σαφή μετάπτωση από αμέταλλο (άζωτο, N και φωσφόρος, P) σε μεταλλοειδές (αρσενικό, As, και αντιμόνιο, Sb) και τελικά σε μέταλλο (βισμούθιο, Bi). Το άζωτο απαντάται ως άχρωμο, άοσμο και σχετικά αδρανές αέριο αποτελούμενο από μόρια  $\text{N}_2$ . Ο λευκός φωσφόρος είναι ένα λευκό, κηρώδες στερεό με μόρια  $\text{P}_4$ .

Το γκρίζο αρσενικό είναι ένα εύθραυστο στερεό με μεταλλική λάμψη. Το αντιμόνιο

Ο μπιρούντζος, ένα από τα πρώτα κράματα (μεταλλικά μίγματα) που χρησιμοποιήσε ο άνθρωπος, περιέχει περίπου 90% χαλκό και 10% κασσίτερο. Ο μπιρούντζος τήκεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ό,τι ο χαλκός, είναι όμως πολύ σκληρότερος από αυτόν.



ΣΧΗΜΑ 8.19

**Γάλλιο.**

Το μέταλλο τήκεται από τη θερμότητα μιας παλάμης.

είναι επίσης εύθραστο στερεό με αργυρόχρωμη μεταλλική λάμψη. Το βιομούθιο είναι σκληρό, γαλιστερό μέταλλο με ρόδινη χροιά.

Τα στοιχεία της Ομάδας VA σχηματίζουν οξειδία με τους εμπειρικούς τύπους  $R_2O_3$  και  $R_2O_5$ . Σε μερικές περιπτώσεις, οι μοριακοί τύποι είναι το διπλάσιο των εμπειρικών τύπων, δηλαδή  $R_2O_6$  και  $R_4O_{10}$ . Το άζωτο έχει τα όξινα οξειδία  $N_2O_3$  και  $N_2O_5$ , καθώς και ορισμένα άλλα με γνωστότερο το μονοξειδίο NO. Ο φωσφόρος έχει τα όξινα οξειδία  $P_4O_6$  και  $P_4O_{10}$ . Το αρσενικό έχει τα όξινα οξειδία  $As_2O_3$  και  $As_2O_5$ . Το αντιμόνιο έχει τα επαμφοτερίζοντα οξειδία  $Sb_2O_3$  και  $Sb_2O_5$ , ενώ το βισμούθιο έχει το βασικό οξειδίο  $Bi_2O_3$ .

**Στοιχεία της Ομάδας VIA, τα χαλκογόνα ( $ns^2 np^4$ )**

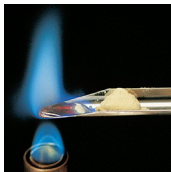
Τα στοιχεία αυτά, τα *χαλκογόνα*, δείχνουν τη μετάπτωση από αμέταλλο (οξυγόνο, O, θείο, S, και σελήνιο, Se) σε μεταλλοειδές (τελλούριο, Te) και τελικά σε μέταλλο (πολώνιο, Po). Το οξυγόνο απαντάται ως άχρωμο, άοσμο αέριο, αποτελούμενο από μόρια  $O_2$ . Έχει και ένα αλλότροπο, το όζον, με μοριακό τύπο  $O_3$ . Το θείο είναι ένα εύθραπτο, κίτρινο στερεό με μοριακό τύπο  $S_8$ . Το τελλούριο είναι ένα γαλιστερό γκριζό, εύθραπτο στερεό, ενώ το πολώνιο είναι ένα αργυρόλευκο μέταλλο.



ΣΧΗΜΑ 8.20

**Οξείδια μερτικών στοιχείων της Ομάδας IVA.**

Κοιντοποιημένο οξείδιο του μολύβδου(II) (κίτρινο), οξείδιο του μολύβδου(IV) (βαθύ καστανό), οξείδιο του κασιτέρου(IV) (λευκό) και κρυσταλλικό διοξείδιο του πυριτίου (διαφανής χαλαζίας).



ΣΧΗΜΑ 8.21

**Καύση θείου.**

Η καύση θείου στον αέρα δίνει μια γαλάζια φλόγα. Το προϊόν είναι κυρίως διοξείδιο του θείου που γίνεται αντιληπτό από τη δριμύεια οσμής του.

Το θείο, το σελήνιο και το τελλούριο σχηματίζουν οξειδία των τύπων  $\text{RO}_2$  και  $\text{RO}_3$ . (Το θείο καίγεται στον αέρα προς διοξείδιο του θείου, βλ. Σχήμα 8.21.) Τα οξειδία αυτά, πλην του  $\text{TeO}_2$  είναι όξινα. Το  $\text{TeO}_2$  είναι επαμφοτερίζον. Το πολώνιο έχει ένα οξειδίο, το  $\text{PoO}_2$ , το οποίο είναι επαμφοτερίζον, αλλά περισσότερο βασικό από ό,τι το  $\text{TeO}_2$ .

**Στοιχεία της Ομάδας VIIA, τα αλογόνα ( $ns^2 np^5$ )**

Τα αλογόνα είναι δραστήρια αμέταλλα του γενικού τύπου  $X_2$ , όπου το X συμβολίζει ένα αλογόνο. Το φθόριο,  $\text{F}_2$ , είναι ένα ωχροκίτρινο αέριο, το χλώριο,  $\text{Cl}_2$ , ένα κτρινοπράσινο αέριο, το βρώμιο,  $\text{Br}_2$ , ένα καστανέρυθρο υγρό και το ιώδιο,  $\text{I}_2$ , ένα κวานίζον μαύρο στερεό με βιολετι ατμούς (Σχήμα 8.22). Για τη χημεία του αστάτου, At, δεν γνωρίζουμε πολλά, επειδή όλα τα ισότοπά του είναι ραδιενεργά με πολύ μικρούς χρόνους υποδιπλασιασμού. (Ο χρόνος υποδιπλασιασμού ενός ραδιενεργού ισότοπου είναι ο χρόνος που απαιτείται, ώστε ο αριθμός των ατόμων του ισότοπου να μειωθεί στο ήμισυ λόγω ραδιενεργού διάσπασης.) Το άστατο περιμένουμε να συμπεριφέρεται ως μεταλλοειδές.

Κάθε αλογόνο σχηματίζει αρκετές ενώσεις με οξυγόνο. Γενικά οι ενώσεις αυτές είναι ασταθή, όξινα οξειδία.

**Στοιχεία της Ομάδας VIIIA, τα ευγενή αέρια ( $ns^2 np^6$ )**

Τα στοιχεία της Ομάδας VIIIA απαντώνται ως μονατομικά αέρια. Για πολλά χρόνια πιστευόταν ότι τα στοιχεία αυτά είναι χημικά αδρανή, επειδή δεν υπήρχαν γνωστές ενώσεις. Στις αρχές όμως της δεκαετίας του 1960 παρασκευάστηκαν αρκετές ενώσεις του ξένου. Σήμερα γνωρίζουμε ενώσεις και από τα στοιχεία κρυπτό και ραδόνιο. Τα στοιχεία αυτής της ομάδας είναι γνωστά ως *ευγενή αέρια* λόγω της σχετικής χημικής τους αδράνειας.

**ΕΛΕΓΧΟΣ ΚΑΤΑΝΟΗΣΗΣ ΕΝΝΟΙΩΝ 8.3**

Ένα στοιχείο είναι μεταλλοειδές και σχηματίζει οξείδιο του τύπου  $\text{R}_2\text{O}_5$ . Βρείτε για ποιο στοιχείο πρόκειται.



ΣΧΗΜΑ 8.22

**Τα αλογόνα.**

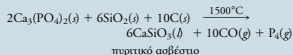
Από τα αριστερά προς τα δεξιά, οι φιάλες περιέχουν χλώριο, βρώμιο και ιώδιο. (Το βρώμιο και το ιώδιο θερμάνθηκαν για να δώσουν ατμούς. (Το βρώμιο είναι κανονικά ένα καστανέρυθρο υγρό και το ιώδιο ένα κνανίζον μαύρο στερεό.)

## ΑΠΟ ΤΗ ΣΚΟΠΙΑ ΕΝΟΣ ΧΗΜΙΚΟΥ

## Ο φωσφόρος (Ομάδα VA)

Ο φωσφόρος είναι το πρώτο γνωστό στοιχείο για το οποίο ξέρουμε το όνομα αυτού που το ανακάλυψε. Το 1669, ο Γερμανός ερασιτέχνης αλχημιστής Hennig Brand, αναζητώντας κάποια θαυματουργή ουσία που θα μετέτρεπε βασικά μέταλλα σε χρυσό, ανακάλυψε ένα λευκό, κηρώδες στερεό που φωτοβολεί γαλαζοπράσινα όταν εκτίθεται στον αέρα. Η φωτοβολία αυτή αποτελούσε μυστήριο και μολονότι ο Brand προσπάθησε να κρατήσει τη συνταγή του μυστική, η παρασκευή της ουσίας έγινε σύντομα ευρέως γνωστή. Η ουσία, η οποία αργότερα αποδείχθηκε ότι ήταν ένα στοιχείο, ονομάστηκε *φωσφόρος* από το ελληνικό “φωσ” και “φέρο”. Η παραγόμενη λάμψη είναι αποτέλεσμα *χημειοφωταύγειας*, ενός φαινομένου εκπομπής φωτός από διεγερμένα μοριακά προϊόντα χημικής αντίδρασης, η οποία σε αυτή την περίπτωση γίνεται μεταξύ φωσφοφόρου και οξυγόνου.

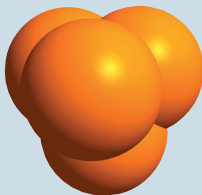
Εντυχώς, η συνταγή του Brand έχει βελτιωθεί πολύ. Εκείνος είχε βράσει αλλοιωμένα ούρα, τα οποία κατόπιν θέρμανε ισχυρά. Ο λευκός φωσφόρος, του οποίου ο μοριακός τύπος είναι  $P_4$  (Σχήμα 8.23), τήκεται στους  $44^\circ\text{C}$  και βράζει στους  $280^\circ\text{C}$  υπό κανονική πίεση. Όταν σχηματίστηκε φωσφόρος στο δοχείο αντίδρασης του Brand, αποστάχθηκε και συμπυκνώθηκε σε ένα άλλο δοχείο. Η σημερινή εμπειρική μέθοδος συνίσταται στη θέρμανση φωσφορικού ασβέστιου,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , με κωκ (άνθρακα), C, και άμμο,  $\text{SiO}_2$ , σε ηλεκτρικό φούρνο. Η συνολική αντίδραση είναι



Στη συνέχεια οι ατμοί του φωσφοφόρου ψύχονται και υγροποιούνται. Επειδή ο λευκός φωσφόρος καίγεται αυθόρμητα στον αέρα, αποθηκεύεται κάτω από νερό. Μεταφέρεται με βυτιοφόρα σε υγρή μορφή ή σε βαρέλια υπό μορφή ράβδων, πάντοτε κάτω από νερό.

Σε θερμοκρασία δωματίου, ο λευκός φωσφόρος είναι ένα μαλακό, κηρώδες στερεό. Το χρώμα του, όταν είναι καθαρός, είναι λευκό, αλλά μετά από έκθεση στο φως αποκτά μια κιτρινωπή χροιά. Ο λευκός φωσφόρος είναι πολύ δραστικός και ο χειρισμός του γίνεται με λαβίδα, επειδή ακόμα και η ελαφρά θερμότητα από τα δάκτυλά μας θα προκαλέσει την ανάφλεξή του. Το στερεό και οι ατμοί του είναι εξαιρετικά δηλητηριώδεις.

Ο φωσφόρος υπάρχει και σε διάφορες αλλοτροπικές μορφές (Σχήμα 8.24). Ο ερυθρός φωσφόρος σχηματίζεται με θέρμανση λευκού φωσφοφόρου για αρκετές ώρες στους  $240^\circ\text{C}$  και απουσία αέρα. Δεν έχει μοριακή δομή και για το λόγο αυτό ο τύπος του γράφεται απλώς ως P(s). Το αλλότροπο αυτό δεν αντιδρά εύκολα με οξυγόνο και είναι σχετικώς μη τοξικό.



ΣΧΗΜΑ 8.23

Μοριακό μοντέλο του μορίου  $P_4$ .

Κάθε άτομο φωσφοφόρου συνδέεται με τρία άλλα άτομα φωσφοφόρου, σχηματίζοντας ένα τετραεδρικό μόριο  $P_4$ .



ΣΧΗΜΑ 8.24

## Αλλότροπα του φωσφοφόρου.

Λευκός φωσφόρος (*αριστερά*) και ερυθρός φωσφόρος (*δεξιά*).

## ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ

### ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΙ ΟΡΟΙ

ηλεκτρονική δομή (8.1)  
 διάγραμμα τροχιακών (8.1)  
 απαγορευτική αρχή του Pauli (8.1)  
 αρχή δόμησης (8.2)  
 κορμός ευγενούς αερίου (8.2)  
 κορμός ψευδοευγενούς αερίου (8.2)

ηλεκτρόνιο σθένους (8.2)  
 διαμαγνητική ουσία (8.4)  
 κανόνas του Hund (8.4)  
 παραμαγνητική ουσία (8.4)  
 περιοδικός νόμος (8.6)  
 δραστικό πυρηνικό φορτίο (8.6)

πρώτη ενέργεια ιοντισμού  
 (πρώτο δυναμικό ιοντισμού) (8.6)  
 ηλεκτρονική συγγένεια (8.6)  
 βασικό οξείδιο (8.7)  
 όξινο οξείδιο (8.7)  
 επαμφότεριζον οξείδιο (8.7)

### ΣΥΝΟΨΗ ΒΑΣΙΚΩΝ ΑΡΧΩΝ ΚΑΙ ΕΝΝΟΙΩΝ

Για να γίνουν κατανοητές οι ομοιότητες που υπάρχουν μεταξύ των στοιχείων μιας ομάδας, είναι απαραίτητη η γνώση των *ηλεκτρονικών δομών* για τις θεμελιώδεις καταστάσεις των ατόμων. Πιθανές είναι εκείνες μόνο οι ηλεκτρονικές δομές που επιτρέπεται η *απαγορευτική αρχή του Pauli*. Η δομή της θεμελιώδους κατάστασης ενός ατόμου παριστάνει τη διευθέτηση των ηλεκτρονίων η οποία έχει τη χαμηλότερη συνολική ενέργεια. Η διευθέτηση αυτή μπορεί να αναπαραχθεί με βάση την *αρχή δόμησης*, κατά την οποία τα ηλεκτρόνια συμπληρώνουν τους υποφλοιούς με μια ορισμένη σειρά (τη σειρά δόμησης), σύμφωνα πάντα με την απαγορευτική αρχή του Pauli. Η διευθέτηση ηλεκτρονίων σε μερικούς συμπληρωμένους υποφλοιοίς υπαγορεύεται από τον *κανόνα του Hund*.

### ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ ΓΙΑ ΕΠΙΛΥΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

- Εφαρμογή της απαγορευτικής αρχής του Pauli** Δίνεται ένα διάγραμμα τροχιακών ή μια ηλεκτρονική δομή και αποφαινεστε εάν αυτό είναι πιθανό ή όχι, σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli (Παράδειγμα 8.1).
- Προδιορισμός της δομής ενός ατόμου με εφαρμογή της αρχής δόμησης** Με δεδομένο τον ατομικό αριθμό ενός ατόμου, γράψετε την πλήρη ηλεκτρονική δομή για τη θεμελιώδη κατάσταση, σύμφωνα με την αρχή δόμησης (Παράδειγμα 8.2).
- Προδιορισμός της δομής ενός ατόμου από τον αριθμό της περιόδου και τον αριθμό της ομάδας του** Δίνεται η

Στοιχεία της ίδιας ομάδας του περιοδικού πίνακα έχουν παρόμοιες δομές φλοιού σθένους. Το αποτέλεσμα είναι ότι οι χημικές και φυσικές ιδιότητες των στοιχείων δείχνουν περιοδική συμπεριφορά. Για παράδειγμα, οι *ατομικές ακτίνες* τείνουν να μειώνονται κατά μήκος μιας περιόδου (από αριστερά προς τα δεξιά) και να μεγαλώνουν από επάνω προς τα κάτω μέσα σε μια ομάδα. Οι *πρώτες ενέργειες ιοντισμού* τείνουν να αυξάνονται κατά μήκος μιας περιόδου και να ελαττώνονται κατά την κάθοδο μέσα σε μια ομάδα. Οι *ηλεκτρονικές συγγένειες* των στοιχείων των Ομάδων VIA και VIIA έχουν μεγάλες αρνητικές τιμές.

περίοδοι και η ομάδα για κάποιο στοιχείο και γράψετε τη δομή των εξώτερων ηλεκτρονίων (Παράδειγμα 8.3).

- Εφαρμογή του κανόνα του Hund** Με δεδομένη την ηλεκτρονική δομή της θεμελιώδους κατάστασης ενός ατόμου, γράψετε το διάγραμμα τροχιακών (Παράδειγμα 8.4).
- Εφαρμογή περιοδικών τάσεων** Χρησιμοποιώντας τις γνωστές τάσεις και αναφερόμενοι στον περιοδικό πίνακα, κατατάσσετε μια σειρά στοιχείων κατά αύξουσα ατομική ακτίνα (Παράδειγμα 8.5) ή ενέργεια ιοντισμού (Παράδειγμα 8.6).

## ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗΣ

- Περιγράψτε το πείραμα των Stern και Gerlach. Πώς εξηγούνται τα αποτελέσματα για το άτομο του υδρογόνου;
- Περιγράψτε το μοντέλο για το spin του ηλεκτρονίου που δίνεται στο κείμενο. Ποιοι περιορισμοί υπάρχουν για το spin του ηλεκτρονίου;
- Πώς περιορίζει η απαγορευτική αρχή του Pauli τις πιθανές ηλεκτρονικές δομές ενός ατόμου;
- Ποιο είναι ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που μπορεί να χωρέσει σε έναν υποφλοιό  $g$  ( $l = 4$ );
- Γράψτε τα τροχιακά μέχρι και το  $3p$  κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας.
- Δώστε τον ορισμό των ακολουθιών: κορμός ευγενούς αερίου, κορμός ψευδοευγενούς αερίου, ηλεκτρόνιο σθένους.
- Δώστε δύο διαφορετικά πιθανά διαγράμματα τροχιακών για τη δομή  $1s^2 2s^2 2p^4$  του ατόμου του οξυγόνου, από τα οποία το

ένα να αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση. Υπογραμμίστε το διάγραμμα της θεμελιώδους κατάστασης.

- Δώστε τον ορισμό της *διαμαγνητικής ουσίας* και της *παραμαγνητικής ουσίας*. Είναι το άτομο του οξυγόνου στη θεμελιώδη του κατάσταση διαμαγνητικό ή παραμαγνητικό; Εξηγήστε.
- Ποιο είδος υποφλοιού συμπληρώνεται στις Ομάδες IA και IIA; Ποιο στις Ομάδες IIIA μέχρι VIIIA; Ποιο στα στοιχεία μετάπτωσης; Ποιο στα λανθανίδια και ακτινίδια;

8.10 Πώς κατόρθωσε ο Mendeleev να προβλέψει τις ιδιότητες του γαλλίου προτού αυτό ανακαλυφθεί;

8.11 Περιγράψτε τις σημαντικότερες τάσεις που εμφανίζονται, όταν παριστάνουμε γραφικά τις ατομικές ακτίνες έναντι των ατομικών αριθμών. Περιγράψτε τις τάσεις που παρατηρούνται στη γραφική παράσταση των πρώτων ενεργειών ιοντισμού έναντι των ατομικών αριθμών.

**8.12** Ποιο άτομο από τα στοιχεία των αλκαλικών γαιών έχει τη μικρότερη ακτίνα;

**8.13** Ποια κύρια ομάδα του περιοδικού πίνακα έχει στοιχεία με τις πλέον αρνητικές τιμές ηλεκτραρνητικότητας; Ποιες ηλεκτρονικές δομές ουδετέρων ατόμων δίνουν ασταθή αρνητικά ιόντα;

**8.14** Τα ιόντα  $\text{Na}^+$  και  $\text{Mg}^{2+}$  απαντώνται σε χημικές ενώσεις, όχι όμως και τα ιόντα  $\text{Na}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{3+}$ . Εξηγήστε.

**8.15** Περιγράψτε τις σημαντικότερες τάσεις αναφορικά με το μεταλλικό χαρακτήρα που παρατηρούνται στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων.

**8.16** Πώς διακρίνεται ένα όξινο από ένα βασικό οξειδίο. Δώστε από ένα παράδειγμα.

**8.17** Ποιο είναι το όνομα του αλκαλιμετάλλου με δομή φλοιού σθένους  $5s^1$ ;

**8.18** Ποιον ατομικό αριθμό θα έχει το αλογόνο που βρίσκεται κάτω από το άστατο στον περιοδικό πίνακα, όταν ανακαλυφθεί;

**8.19** Γράψτε τα στοιχεία των Ομάδων IIIA έως VI A όπως ακριβώς εμφανίζονται στον περιοδικό πίνακα. Σημειώστε δίπλα σε κάθε στοιχείο, αν πρόκειται για μέταλλο, αμέταλλο ή μεταλλοειδές. Δείχνει κάθε στήλη την αναμενόμενη τάση αύξησης του μεταλλικού χαρακτήρα;

**8.20** Σημειώστε δίπλα στα στοιχεία της Ερώτησης 8.19, αν τα οξειδία καθενός στοιχείου είναι όξινα, βασικά ή επαμφοτερίζοντα.

**8.21** Γράψτε την εξίσωση για την αντίδραση μεταλλικού καλίου με νερό.

**8.22** Από αυτά που αναφέρθηκαν για την Ομάδα IIA στην Ενότητα 8.7, γράψτε μερικές ιδιότητες του βαρίου.

**8.23** Δώστε τα ονόματα και τους τύπους δύο οξειδίων του άνθρακα.

**8.24** Ταιριάξτε καθεμιά περιγραφή της αριστερής στήλης με το κατάλληλο στοιχείο της δεξιάς στήλης.

- |   |                           |
|---|---------------------------|
| (α) Ένα κηρώδες, λευκό στερεό που διατηρείται κάτω από νερό | Θείο<br>Νάτριο            |
| (β) Ένα κίτρινο στερεό που καίγεται στον αέρα               | Λευκός φωσφόρος<br>Βρώμιο |
| (γ) Ένα καοτανέρυθρο υγρό                                   |                           |
| (δ) Ένα μαλακό, ελαφρύ μέταλλο που αντιδρά βίαια με νερό    |                           |

## ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΚΡΙΣΗΣ

**8.25** Υποθέστε ότι η απαγορευτική αρχή του Pauli ήταν: "Δεν μπορούν περισσότερα από δύο ηλεκτρόνια να έχουν και τους τέσσερις κβαντικούς αριθμούς ίδιους". Ποιες θα ήταν οι ηλεκτρονικές δομές των θεμελιωδών καταστάσεων για τα έξι πρώτα στοιχεία του περιοδικού πίνακα; Δεχθείτε ότι η συνήθης αρχή δόμησης (με εξαίρεση την αρχή του Pauli) εξακολουθεί να ισχύει.

**8.26** Φαντασθείτε έναν κόσμο στον οποίον όλοι οι κβαντικοί αριθμοί, με εξαίρεση τον  $l$ , είναι ίδιοι με αυτούς που γνωρίζουμε. Στον φανταστικό αυτό κόσμο, το  $l$  παίρνει τιμές από 1 μέχρι και  $n$ . Υποθέστε ότι τα τροχιακά συμπληρώνονται κατά τη σειρά του  $n$  και μετά του  $l$  δηλαδή πρώτο συμπληρώνεται το τροχιακό για το οποίο  $n = 1, l = 1$ , κατόπιν το τροχιακό για το οποίο  $n = 2, l = 1$  κ.ο.κ. Πόσα στοιχεία θα υπήρχαν στην πρώτη περίοδο του περιοδικού πίνακα;

**8.27** Δύο στοιχεία της Περιόδου 5 βρίσκονται δίπλα-δίπλα στον περιοδικό πίνακα. Το άτομο του ενός στοιχείου στη θεμελιώδη κατάσταση έχει μόνο  $s$  ηλεκτρόνια στον φλοιό σθένους. Το άλλο έχει τουλάχιστον ένα  $d$  ηλεκτρόνιο σε ασυμπλήρωτο φλοιό. Βρείτε για ποια στοιχεία πρόκειται.

**8.28** Δύο στοιχεία είναι διαδοχικά στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα. Το άτομο του ενός στοιχείου στη θεμελιώδη κατάσταση έχει δύο  $s$  ηλεκτρόνια στον εξώτερο φλοιό του και καθόλου  $d$  ηλεκτρόνια στη δομή του. Το άλλο στοιχείο έχει  $d$  ηλεκτρόνια στη δομή του. Ποια είναι τα δύο στοιχεία;

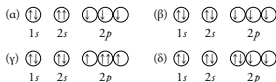
**8.29** Δύο στοιχεία βρίσκονται στην ίδια ομάδα, το ένα κάτω από το άλλο. Το ένα είναι μεταλλοειδές και το άλλο μέταλλο. Σχηματίζουν και τα δύο οξειδία του τύπου  $\text{RO}_2$ , από τα οποία το ένα είναι όξινο και το άλλο επαμφοτερίζον. Βρείτε τα δύο στοιχεία.

**8.30** Κάποιο μεταλλοειδές έχει ένα όξινο οξειδίο του τύπου  $\text{R}_2\text{O}_3$ . Το στοιχείο δεν έχει κανένα οξειδίο του τύπου  $\text{R}_2\text{O}_5$ . Ποιο είναι το όνομα του στοιχείου;

## ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΓΙΑ ΕΞΑΣΚΗΣΗ

### ΑΠΑΓΟΡΕΥΤΙΚΗ ΑΡΧΗ ΤΟΥ PAULI

8.31 Ποια από τα ακόλουθα διαγράμματα τροχιακών υποκόντων στην απαγορευτική αρχή του Pauli; Εξηγήστε πώς φθάσατε στο συμπέρασμά σας. Γράψτε την ηλεκτρονική δομή για κάθε επιτρεπτό διάγραμμα.

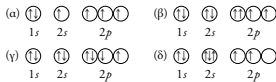


8.33 Ποιες από τις ακόλουθες ηλεκτρονικές δομές είναι πιθανές; Εξηγήστε γιατί οι άλλες δεν είναι.

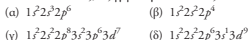


8.35 Γράψτε όλα τα πιθανά διαγράμματα τροχιακών για την ηλεκτρονική δομή  $1s^2 2p^1$ . (Υπάρχουν έξι διαφορετικά διαγράμματα.)

8.32 Ποια από τα ακόλουθα διαγράμματα τροχιακών υποκόντων στην απαγορευτική αρχή του Pauli και ποια όχι; Εξηγήστε. Γράψτε την ηλεκτρονική δομή για κάθε επιτρεπτό διάγραμμα.



8.34 Από τις παρακάτω ηλεκτρονικές δομές, επιλέξτε εκείνες που είναι πιθανές; Εξηγήστε γιατί οι άλλες είναι αδύνατες



8.36 Γράψτε όλα τα πιθανά διαγράμματα τροχιακών για την ηλεκτρονική δομή  $1s^2 2p^1$ . (Υπάρχουν δώδεκα διαφορετικά διαγράμματα.)

### ΑΡΧΗ ΔΟΜΗΣΗΣ ΚΑΙ ΚΑΝΟΝΑΣ ΤΟΥ HUND

8.37 Δώστε την ηλεκτρονική δομή της θεμελιώδους κατάστασης του χλωρίου, εφαρμόζοντας την αρχή της δόμησης.

8.39 Χρησιμοποιήστε την αρχή της δόμησης για να βρείτε τη δομή της θεμελιώδους κατάστασης του βαναδίου.

8.41 Το βρόμιο είναι στοιχείο της Ομάδας VIIA στην Περίοδο 4. Εξάγετε τη δομή του φλοιού σθένους του βρωμίου.

8.43 Το κάδμιο είναι στοιχείο της Ομάδας IIB στην Περίοδο 5. Ποια περιμένετε να είναι η δομή του φλοιού σθένους του καδμίου;

8.45 Το θάλλιο στη θεμελιώδη κατάσταση έχει τη δομή  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$ . Δώστε την ομάδα και την περίοδο αυτού του στοιχείου. Είναι στοιχείο κύριας ομάδας ή ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης (τομείς  $d$  και  $f$ );

8.47 Γράψτε το διάγραμμα τροχιακών για τη θεμελιώδη κατάσταση του νικελίου. Η ηλεκτρονική δομή είναι  $[\text{Ar}]3d^84s^2$ .

8.49 Γράψτε ένα διάγραμμα τροχιακών για τη θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου του καλλίου. Είναι η ατομική ουσία διαμαγνητική ή παραμαγνητική;

8.38 Χρησιμοποιήστε την αρχή της δόμησης για να βρείτε τη δομή της θεμελιώδους κατάστασης του φωσφόρου.

8.40 Δώστε την ηλεκτρονική δομή της θεμελιώδους κατάστασης του κοβαλτίου, εφαρμόζοντας την αρχή της δόμησης.

8.42 Το βιομυθίο είναι στοιχείο της Ομάδας VA στην Περίοδο 6. Γράψτε τη δομή του φλοιού σθένους του βιομυθίου.

8.44 Το τιτάνιο είναι στοιχείο της Ομάδας IVB στην περίοδο 4. Ποια περιμένετε να είναι η δομή των εξώτερων ηλεκτρονίων του τιτανίου;

8.46 Η δομή για τη θεμελιώδη κατάσταση του ιριδίου είναι  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^76s^2$ . Ποια είναι η ομάδα και η περίοδος αυτού του στοιχείου. Είναι στοιχείο κύριας ομάδας ή ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης (τομείς  $d$  και  $f$ );

8.48 Γράψτε το διάγραμμα τροχιακών για τη θεμελιώδη κατάσταση του τερβίου. Η ηλεκτρονική δομή είναι  $[\text{Xe}]4f^96s^2$ .

8.50 Γράψτε ένα διάγραμμα τροχιακών για τη θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου του ψευδαργύρου. Είναι η ατομική ουσία διαμαγνητική ή παραμαγνητική;

### ΠΕΡΙΟΔΙΚΕΣ ΤΑΣΕΙΣ

8.51 Κατατάξτε τα ακόλουθα στοιχεία κατά αυξανόμενη ατομική ακτίνα σύμφωνα με αυτά που περιμένετε από τις περιοδικές τάσεις: Se, S, As.

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

8.52 Χρησιμοποιώντας περιοδικές τάσεις, τοποθετήστε τα παρακάτω στοιχεία κατά σειρά αυξανόμενης ατομικής ακτίνας: F, S, Cl.

8.54 Τοποθετήστε τα παρακάτω στοιχεία κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας ιοντισμού: Mg, Ca, S. Μην κοιτάξετε το Σχήμα 8.18.

**8.55** 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 αρνητική τιμή: (α) As, Br (β) F, Li.

**8.57** Αν το υπερχλωρικό κάλιο έχει τον τύπο  $\text{KClO}_4$ , ποιον τύπο θα περιμένετε να έχει το υπερβρωμικό λίθιο;

**8.56** 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 αρνητική τιμή: (α) Cl, S (β) Se, K.

**8.58** Γράψτε τους απλούστερους τύπους που περιμένετε να διασώσουν οξείδια του τελλουρίου.

## ΓΕΝΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

**8.59** Γράψτε την πλήρη ηλεκτρονική δομή για τη θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου του στρόντιου, Sr, εφαρμόζοντας την αρχή της δόμησης.

**8.61** Βρείτε τη δομή του φλοιού σθένους για το άτομο του πολωνίου, Po, βάσει της θέσης του στοιχείου στον περιοδικό πίνακα.

**8.63** Γράψτε το πλήρες διάγραμμα τροχιακών για τη θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου του αρσενικού.

**8.65** Για το στοιχείο εκα-μόλυβδος, προβλέψτε την ηλεκτρονική του δομή, αν το στοιχείο είναι μέταλλο ή αμέταλλο, καθώς και τον τύπο ενός οξειδίου του.

**8.67** Με τη βοήθεια του Σχήματος 8.18, προβλέψτε την πρώτη ενέργεια ιοντισμού του φραγκίου ( $Z = 87$ ).

**8.69** Γράψτε το διάγραμμα τροχιακών που αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση του Nb, του οποίου η δομή είναι  $[\text{Kr}]4d^45s^1$ .

**8.71** Αντιστοιχίστε καθεμιά περιγραφή ιδιοτήτων της αριστερής στήλης με ένα στοιχείο της δεξιάς στήλης.

- |  |  |
|--|--|
| (α) Δραστικό αμέταλλο. Το άτομο του έχει μεγάλη αρνητική ηλεκτρονική συγγένεια | Νάτριο (Na)<br>Αντιμόνιο (Sb)<br>Αργό (Ar)<br>Χλώριο ( $\text{Cl}_2$ ) |
| (β) Μαλακό μέταλλο. Το άτομο του έχει χαμηλή ενέργεια ιοντισμού                |  |
| (γ) Μεταλλοειδές που σχηματίζει οξείδιο του τύπου $\text{R}_2\text{O}_3$       |  |
| (δ) Χημικά αδρανές αέριο   |  |

**8.73** Βρείτε την ηλεκτρονική δομή του στοιχείου με  $Z = 23$ . Βάσει της δομής, βρείτε την ομάδα και την περίοδο του στοιχείου. Πρόκειται για στοιχείο κύριας ομάδας ή ανήκει σε έναν από τους τομείς  $d$  και  $f$ ;

**8.60** Γράψτε την πλήρη ηλεκτρονική δομή για τη θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου του καοσιτέρου, Sn, εφαρμόζοντας την αρχή της δόμησης.

**8.62** Βρείτε τη δομή του φλοιού σθένους για το άτομο του θαλλίου, Tl, βάσει της θέσης του στοιχείου στον περιοδικό πίνακα.

**8.64** Γράψτε το πλήρες διάγραμμα τροχιακών για τη θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου του γερμανίου.

**8.66** Για το στοιχείο εκα-βιτομίοιθο, προβλέψτε την ηλεκτρονική του δομή, αν το στοιχείο είναι μέταλλο ή αμέταλλο, καθώς και τον τύπο ενός οξειδίου του.

**8.68** Με τη βοήθεια του Σχήματος 8.18, προβλέψτε την πρώτη ενέργεια ιοντισμού του αστάτου ( $Z = 85$ ).

**8.70** Γράψτε το διάγραμμα τροχιακών που αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση του ρουθηνίου. Η δομή του είναι  $[\text{Kr}]4d^75s^1$ .

**8.72** Αντιστοιχίστε καθεμιά περιγραφή ιδιοτήτων της αριστερής στήλης με ένα στοιχείο της δεξιάς στήλης.

- |   |  |
|---|--|
| (α) Δραστικό ωχροκίτρινο αέριο. Το άτομο του έχει μεγάλη αρνητική ηλεκτρονική συγγένεια | Οξυγόνο ( $\text{O}_2$ )<br>Γάλλιο (Ga)<br>Βάριο (Ba)<br>Φθόριο ( $\text{F}_2$ ) |
| (β) Μαλακό μέταλλο που αντιδρά με νερό και παράγει υδρογόνο                             |  |
| (γ) Μέταλλο που σχηματίζει οξείδιο του τύπου $\text{R}_2\text{O}_3$                     |  |
| (δ) Άχρωμο αέριο. Το άτομο του έχει σχετικά μεγάλη αρνητική ηλεκτρονική συγγένεια       |  |

**8.74** Βρείτε την ηλεκτρονική δομή του στοιχείου με  $Z = 33$ . Βάσει της δομής, βρείτε την ομάδα και την περίοδο του στοιχείου. Πρόκειται για στοιχείο κύριας ομάδας ή ανήκει σε έναν από τους τομείς  $d$  και  $f$ ;

## ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΩΝ ΔΕΞΙΟΤΗΤΩΝ

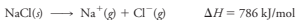
**8.75** Δείγμα βαρίου μάζας 2,50 g αντιδρά πλήρως με νερό. Ποια είναι η εξίσωση γι' αυτήν την αντίδραση; Πόσα mL ξηρού υδρογόνου παράγονται σε 21°C και 748 mm Hg;

**8.77** Ποιος είναι ο τύπος του οξειδίου του ραδίου; Ποια είναι η εκατοστιαία περιεκτικότητα αυτού του οξειδίου σε ράδιο;

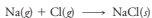
**8.79** Πόση ενέργεια θα απαιτείτο για τον ιοντισμό 5,00 mg ατόμων Na(g) προς ιόντα  $\text{Na}^+(\text{g})$ ; Η πρώτη ενέργεια ιοντισμού του νατρίου είναι 496 kJ/mol.

**8.81** Χρησιμοποιώντας τον τύπο του Bohr για τα επίπεδα ενέργειας, υπολογίστε την ενέργεια που απαιτείται για να ανέλθει το ηλεκτρόνιο ενός υδρογονατόμου από  $n = 1$  σε  $n = \infty$ . Εκφράστε το αποτέλεσμα για 1 mol ατόμων H. Επειδή το επίπεδο  $n = \infty$  αντιστοιχεί στην απομάκρυνση του ηλεκτρονίου από το άτομο, η ενέργεια αυτή ισούται με την ενέργεια ιοντισμού του ατόμου H.

**8.83** Η ενέργεια πλέγματος ενός ιοντικού στερεού, όπως το NaCl, είναι η μεταβολή ενθαλπίας  $\Delta H$  για τη διαδικασία μετατροπής του στερεού σε μεμονωμένα ιόντα. Για παράδειγμα,



Υποθέστε ότι η ενέργεια ιοντισμού και η ηλεκτρονική συγγένεια είναι οι τιμές  $\Delta H$  για τις διαδικασίες που ορίζονται από τους όρους αυτούς. Η ενέργεια ιοντισμού του Na είναι 496 kJ/mol και η ηλεκτρονική συγγένεια του Cl - 349 kJ/mol. Χρησιμοποιώντας και την ενέργεια πλέγματος του NaCl, υπολογίστε τη  $\Delta H$  για την ακόλουθη διαδικασία:



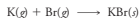
**8.76** Δείγμα μεταλλικού κασίου αντιδράσε πλήρως με νερό παράγοντας 48,1 mL ξηρού υδρογόνου σε 19°C και 768 mm Hg. Ποια είναι η εξίσωση γι' αυτήν την αντίδραση; Πόση ήταν η μάζα του κασίου στο δείγμα;

**8.78** Ποιος είναι ο τύπος του τελλουριδίου του υδρογόνου; Ποια είναι η εκατοστιαία περιεκτικότητα αυτής της ένωσης σε τελλούριο;

**8.80** Πόση ενέργεια εκλύεται όταν 2,65 mg ατόμων Cl(g) προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια για να δώσουν ιόντα  $\text{Cl}^-(\text{g})$ ;

**8.82** Υπολογίστε την ενέργεια ιοντισμού του ιόντος  $\text{He}^+$  σε kJ/mol (αυτή θα ήταν η δεύτερη ενέργεια ιοντισμού του He). Βλ. Πρόβλημα 8.81. Ο τύπος του Bohr για τα επίπεδα ενέργειας ενός ιόντος το οποίο, εκτός από τον πυρήνα φορτίου  $Z$ , έχει και ένα μοναδικό ηλεκτρόνιο, είναι  $-R_H Z^2/n^2$ .

**8.84** Υπολογίστε τη  $\Delta H$  για την ακόλουθη διαδικασία:



Η ενέργεια πλέγματος του KBr είναι 689 kJ/mol. Η ενέργεια ιοντισμού του K είναι 419 kJ/mol και η ηλεκτρονική συγγένεια του Br - 325 kJ/mol. Βλ. Πρόβλημα 8.83.