

Χημεία Γ Λυκείου - Κεφάλαιο 1: Ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων

Ενέργεια που μεταφέρει ένα φωτόνιο: $E_{\text{φωτονίου}} = h \cdot f$

f: συχνότητα φωτονίου

h: σταθερά του Planck

Ενέργεια ηλεκτρονίου: $-\frac{2,18 \cdot 10^{-18}}{n^2} J$

n = 1,2,3.. ο κύριος κβαντικός αριθμός

Η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι αρνητική, γιατί απαιτείται ενέργεια για να απομακρυνθεί το ηλεκτρόνιο από το ηλεκτρικό πεδίο του πυρήνα.

Όσο αυξάνεται η τιμή του n, αυξάνεται αλγεβρικά η τιμή της ενέργειας του ηλεκτρονίου, δηλαδή το ηλεκτρόνιο απομακρύνεται πιο εύκολα.

Ενέργεια που εκπέμπει ή απορροφά το ηλεκτρόνιο όταν αλλάζει ενεργειακή στάθμη:

$\Delta E = |E_f - E_i| = E_{\text{φωτονίου}} = h \cdot f = h \cdot c / \lambda$

$\xrightarrow{\quad} f$ **Διέγερση** σε τροχιά υψηλότερης ενέργειας (απορρόφηση ενέργειας):
 \uparrow $\Delta E = E_f - E_i$

$\xrightarrow{\quad} i$ **Μετάπτωση** σε τροχιά χαμηλότερης ενέργειας (εκπομπή ενέργειας):
 \downarrow $\Delta E = E_i - E_f$

Θεμελιώδης κατάσταση ενός ατόμου: αυτή με τη χαμηλότερη ενέργεια

Διεγερμένη κατάσταση ενός ατόμου: αυτή που έχει ενέργεια υψηλότερη από τη θεμελιώδη.

Σε κάθε άτομο υπάρχει μια θεμελιώδης κατάσταση και άπειρες διεγερμένες.

Για το άτομο του υδρογόνου:

Ενεργειακή στάθμη	$E_1 = -2,18 \cdot 10^{-18} J$	$E_2 = E_1/4$	$E_3 = E_1/9$...	$E_n = E_1/n^2$
Κατάσταση ατόμου	θεμελιώδης	1 ^η διεγερμένη	2 ^η διεγερμένη	...	

Η **διαφορά ενέργειας** μεταξύ δύο διαδοχικών ενεργειακών σταθμών ελαττώνεται με την αύξηση του n: $E_2 - E_1 > E_3 - E_2 > E_4 - E_3 \dots$

(γι' αυτό οι φασματικές γραμμές συγκλίνουν)

Όταν $n \rightarrow \infty$ τότε $E_\infty = 0$ (η ενέργεια του ηλεκτρονίου αποκτά τη μέγιστη τιμή, η έλξη του πυρήνα μηδενίζεται, έχει επέλθει ιοντισμός)

Ενέργεια ιοντισμού για το άτομο του υδρογόνου στη θεμελιώδη κατάσταση:

$E_{\text{ιοντ.}} = E_\infty - E_1 = - E_1$

Ενέργεια ιοντισμού για το άτομο του υδρογόνου σε διεγερμένη κατάσταση:

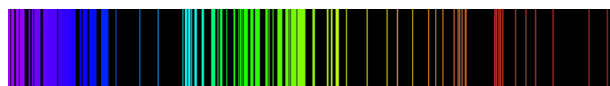
$E_{\text{ιοντ.}} = E_\infty - E_n = - E_n = - E_1/n^2$

Συνεχές φάσμα: περιέχει όλα τα μήκη κύματος

Γραμμικό φάσμα: περιέχει ορισμένα μόνο μήκη κύματος

Στα **γραμμικά φάσματα εκπομπής** των στοιχείων κάθε φασματική γραμμή αντιστοιχεί σε μια μετάπτωση ηλεκτρονίου, δηλαδή σε εκπομπή ενός φωτονίου ορισμένης συχνότητας.

Το γραμμικό φάσμα εκπομπής είναι χαρακτηριστικό (μοναδικό) για το κάθε χημικό στοιχείο. Εφαρμογή στη στοιχειακή χημική ανάλυση.

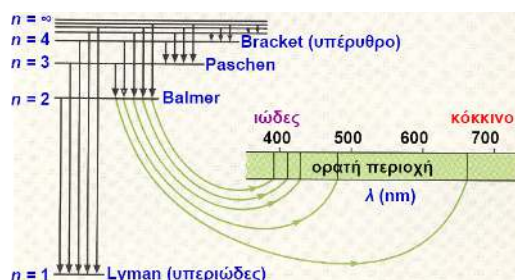


Φάσμα εκπομπής σιδήρου

Το φάσμα εκπομπής ενός χημικού στοιχείου ή χημικής ένωσης είναι το φάσμα των συχνοτήτων της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται, εξαιτίας των μεταπτώσεων των ηλεκτρονίων των ατόμων σε τροχιά χαμηλότερης ενέργειας από την αρχική.

Σχέση μεταξύ των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων στο άτομο του υδρογόνου και των φασματικών γραμμών στο φάσμα εκπομπής του:

Ηλεκτρονιακή μετάπτωση	$n \rightarrow 1$	$n \rightarrow 2$	$n \rightarrow 3$
Ενέργεια φωτονίου που εκπέμπεται ($E_{\text{φωτονίου}} = h \cdot f$)	$E_n - E_1$	$E_n - E_2$	$E_n - E_3$
Περιοχή φάσματος	υπεριώδης	ορατό φως	υπέρουθρη



Το ατομικό πρότυπο του Bohr μπορεί να ερμηνεύσει μόνο: το γραμμικό φάσμα εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου και των υδρογονοειδών ιόντων (ιόντα που έχουν ένα μόνο ηλεκτρόνιο)

Μειονεκτήματα που παρουσιάζει το ατομικό πρότυπο του Bohr:

- Δεν ερμηνεύει τα φάσματα εκπομπής των πολυηλεκτρονιακών ατόμων
- Δεν ερμηνεύει το χημικό δεσμό
- Βασίζεται σε αυθαίρετες παραδοχές (αυθαίρετη εισαγωγή του n)
- Έρχεται σε αντίθεση με την αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg
- Το ηλεκτρόνιο θα έπρεπε να κινείται σε σπειροειδή τροχιά και τελικά να προσπίπτει στον πυρήνα του ατόμου.

Ατομικό πρότυπο Bohr	Κβαντομηχανικό μοντέλο
Το e κινείται σε συγκεκριμένη κυκλική τροχιά	Πιθανότητα εύρεσης του e σε ορισμένο σημείο του χώρου / η τροχιά αντικαθίσταται με την έννοια του τροχιακού (κυματική περιγραφή του e).
Εισάγεται αυθαίρετα ο κβαντικός αριθμός n	Οι κβαντικοί αριθμοί n, l, m _l προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης Schrodinger
Η πιθανότητα να βρεθεί το e στον πυρήνα είναι μηδέν	Σε ορισμένα τροχιακά η πιθανότητα να βρεθεί το e στον πυρήνα είναι διάφορη από το μηδέν

Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο : $K_{\text{ηλεκτρονίου}} = E_{\text{φωτονίου}} - E_0 \Leftrightarrow \frac{1}{2} m u^2 = h f - h f_0$

(πέφτει φως σε επιφάνεια μετάλλου \Leftrightarrow αποσπάται ηλεκτρόνιο)

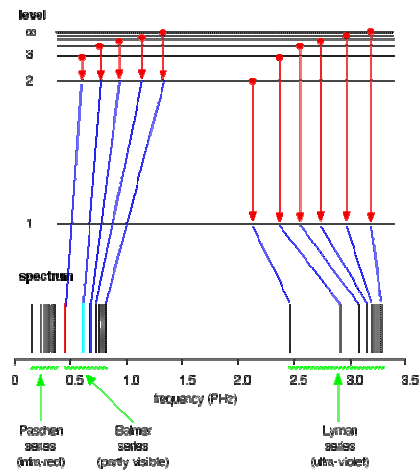
Πρέπει $f \geq f_0$

Κάθε φωτόνιο μεταδίδει ολόκληρη την ενέργειά του σε ένα μόνο ηλεκτρόνιο.

<http://www.chemguide.co.uk/index.html#top> : (κάτι παραπάνω αλλά ενδιαφέρον)

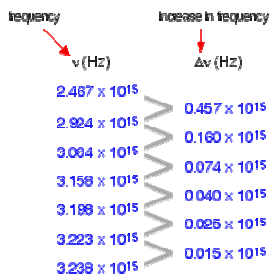
Γραμμικό φάσμα εκπομπής του υδρογόνου

Σειρά **Lyman** στην **υπεριώδη** περιοχή του φάσματος: μεταπτώσεις του ηλεκτρονίου στην ενεργειακή στάθμη n=1. Οι αποστάσεις ανάμεσα στις φασματικές γραμμές αντανακλούν τη διαφορά ενέργειας μεταξύ των ενεργειακών σταθμών. Οι φασματικές γραμμές συγκλίνουν γιατί οι ενεργειακές στάθμες συγκλίνουν με την αύξηση του n.
 Σειρά **Balmer** στην **ορατή** περιοχή του φάσματος: μεταπτώσεις του ηλεκτρονίου στην ενεργειακή στάθμη n=2. Φασματικές γραμμές σε μικρότερες συχνότητες σε σχέση με τη σειρά Lyman, καθώς αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις με μικρότερο ΔΕ, άρα μικρότερη ενέργεια του φωτονίου που εκπέμπεται.
 Σειρά **Paschen** στην **υπέρουθη** περιοχή του φάσματος: μεταπτώσεις του ηλεκτρονίου στην ενεργειακή στάθμη n=3.



Πώς βρίσκουμε την ενέργεια ιοντισμού του υδρογόνου από το φάσμα εκπομπής του

Η ενέργεια ιοντισμού ανά ηλεκτρόνιο είναι ένα μέτρο της ενεργειακής διαφοράς $E_{\infty} - E_n$. Αυτή η μετάπτωση αντιστοιχεί στο οριακό άκρο της σειράς Lyman. Αν ξέρουμε τη συχνότητα της τελευταίας γραμμής της σειράς Lyman, μπορούμε να υπολογίσουμε την παραπάνω ενεργειακή διαφορά ($\Delta E = h \cdot f$). Κατόπιν μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια ιοντισμού ανά mol ατόμων. Είναι πολύ δύσκολο όμως να βρούμε με ακρίβεια αυτή τη συχνότητα από το φάσμα εκπομπής, καθώς σε αυτή την οριακή περιοχή οι φασματικές γραμμές είναι πολύ κοντά η μία στην άλλη. Μπορούμε όμως να βρούμε τη συχνότητα **γραφικά**: Οι συχνότητες 7 φασματικών γραμμών στη σειράς Lyman που μπορούν να καταγραφούν με ακρίβεια και η αντίστοιχη αύξηση της συχνότητας από τη μία γραμμή στην άλλη:

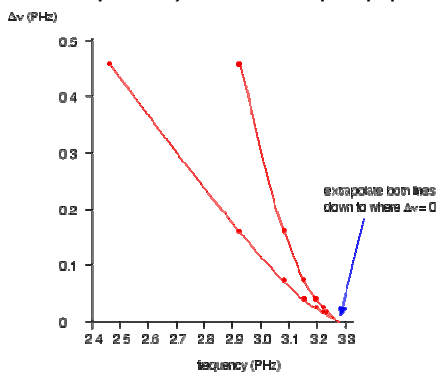


Καθώς οι φασματικές γραμμές συγκλίνουν η αύξηση της συχνότητας γίνεται μικρότερη και τείνει προς το μηδέν.

Παριστάνουμε γραφικά τα δύο μεγέθη (αύξηση συχνότητας-συχνότητα) και προεκτείνουμε την καμπύλη μέχρι το σημείο όπου η αύξηση της συχνότητας γίνεται μηδέν. Η αντίστοιχη συχνότητα θα είναι η ζητούμενη (αυτή που αντιστοιχεί στην ενέργεια ιοντισμού).

Η αύξηση της συχνότητας σχετίζεται με δύο τιμές συχνότητας, οπότε μπορούμε να σχεδιάσουμε δύο καμπύλες χρησιμοποιώντας τα παραπάνω δεδομένα. Στη μια καμπύλη σχετίζουμε την αύξηση της συχνότητας με τη μικρότερη από τις δύο τιμές συχνότητας και στην άλλη καμπύλη σχετίζουμε την αύξηση της συχνότητας με τη μεγαλύτερη από τις δύο τιμές συχνότητας. Στο σημείο που μας ενδιαφέρει (η αύξηση της συχνότητας είναι μηδέν) οι δύο τιμές συχνότητας είναι ίδιες.

Το γεγονός ότι υπάρχουν δύο καμπύλες, μας βοηθάει στο πώς να τις προεκτείνουμε. Οι δύο καμπύλες τείνουν στην τιμή 3.28×10^{15} Hz.



για ένα άτομο:

$$\begin{aligned} \Delta E &= h\nu \\ &= 6.626 \times 10^{-34} \times 3.28 \times 10^{15} \\ &= 2.173 \times 10^{-18} \text{ J} \end{aligned}$$

για ένα mol ατόμων:

$$\begin{aligned} \text{Ionisation energy} &= 2.173 \times 10^{-18} \times 6.022 \times 10^{23} \times \frac{1}{1000} \\ &= 1310 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Υλοκυματική θεωρία de Broglie:

Κάθε κινούμενο μικρό σωματίδιο (π.χ. το ηλεκτρόνιο) έχει διπλή φύση, σωματίδιο και κύμα.

Εξίσωση de Broglie:
$$\lambda = \frac{h}{mu} = \frac{h}{p}$$

όπου λ το μήκος κύματος υλικού σωματιδίου που έχει μάζα m και κινείται με ταχύτητα u.
Για να εκδηλωθεί ο κυματικός χαρακτήρας πρέπει το σωματίδιο να έχει μικρή μάζα - μεγάλη ταχύτητα.

Αρχή της αβεβαιότητας (ή απροσδιοριστίας) του Heisenberg:

Είναι αδύνατον να προσδιορίσουμε με ακρίβεια ταυτόχρονα τη θέση και την ορμή ενός μικρού σωματιδίου (π.χ. ηλεκτρόνιο).

Οδηγεί στην κατάρριψη του ατομικού προτύπου του Bohr.

Κυματική εξίσωση του Schrodinger:

Σχετίζει μαθηματικά τη σωματιδιακή και την κυματική συμπεριφορά του ηλεκτρονίου.

Δίνει ακριβείς λύσεις μόνο για το άτομο του υδρογόνου και τα υδρογονοειδή ιόντα.

Οι λύσεις της κυματικής εξίσωσης Schrodinger είναι οι κυματοσυναρτήσεις ψ_n (ατομικά τροχιακά)

Από την επίλυση της εξίσωσης Schrodinger προσδιορίζονται:

- η ενέργεια του ηλεκτρονίου (E_n) (κβαντισμένη, όπως στο πρότυπο του Bohr)
- η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου σε ορισμένο σημείο του χώρου γύρω από τον πυρήνα

Κάθε ψ_n αντιστοιχεί σε ορισμένο E_n και είναι συνάρτηση της θέσης του ηλεκτρονίου στο άτομο: ψ(x, y, z)

Αφηρημένη έννοια, χωρίς άμεση φυσική σημασία.

ψ = 0 σημαίνει απουσία του ηλεκτρονίου, ψ ≠ 0 σημαίνει την παρουσία ηλεκτρονίου

Το ψ² έχει μεγάλη φυσική σημασία:

(α) **Θεωρώντας το e ως κύμα:** το ψ² δίνει την ηλεκτρονική πυκνότητα στα διάφορα σημεία γύρω από τον πυρήνα του ατόμου.

(β) **Θεωρώντας το e ως σωματίδιο:** το ψ² είναι ανάλογο της πιθανότητας εύρεσης του e σε κάποιο συγκεκριμένο σημείο του ατόμου.

Τρεις τρόποι παρουσίασης του ψ² για το απλούστερο τροχιακό, γνωστό ως 1s



Κβαντικοί αριθμοί:

Η μορφή του ηλεκτρονιακού νέφους (μέγεθος, σχήμα, προσανατολισμός) που αντιστοιχεί σε ένα τροχιακό καθορίζεται από τους τρεις κβαντικούς αριθμούς n, l και m_l, οι οποίοι προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης Schrodinger:

- Παίρνουν ορισμένες μόνο ακέραιες τιμές
- Κάθε δυνατή τριάδα (n, l, m_l) οδηγεί σε μια λύση της εξίσωσης Schrodinger (ένα τροχιακό)

Ο τέταρτος κβαντικός αριθμός, m_s, αναφέρεται σε μια μαγνητική ιδιότητα των e, το spin. (το e περιγράφεται από 4 κβαντικούς αριθμούς)

Ποια είναι η σημασία των κβαντικών αριθμών;

1. Κύριος κβαντικός αριθμός (n)
 Επιτρεπτές τιμές: 1, 2, 3, ... ∞
 Καθορίζει την **ενέργεια** του e και το **μέγεθος** του τροχιακού (n↑ ενέργεια e↑ μέγεθος τροχιακού↑)
 Ενδεικτικός της έλξης πυρήνα - ηλεκτρονίου (n↑ έλξη↓)
 ο n δεν παίρνει ποτέ την τιμή μηδέν
 Φλοιός ή στιβάδα: τροχιακά με τον ίδιο n
 αριθμός τροχιακών: n²
 αριθμός υποστιβάδων: n

2. Δευτερεύων ή αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός (l)
 Επιτρεπτές τιμές: 0, 1, 2, ... (n-1)
 Καθορίζει το **σχήμα** του τροχιακού
 Ενδεικτικός της άπωσης μεταξύ των ηλεκτρονίων
 Στα πολυηλεκτρονικά άτομα:
 για δεδομένο n, η ενέργεια αυξάνεται με την αύξηση l
 Ο l δεν γίνεται ποτέ ίσος με τον n
 Υποφλοιός ή υποστιβάδα: τροχιακά με τον ίδιο n και l
 αριθμός τροχιακών: (2l+1)
 τιμή του l: 0, 1, 2, 3, 4, 5, ...
 γαοακτοπισμοός υποφλοιοού: s, p, d, f, g, h, ...

3. Μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_l)
 Επιτρεπτές τιμές: -l έως +l
 Καθορίζει τον **προσανατολισμό** του τροχιακού στο χώρο
 Σε κάθε τιμή του m_l ένα τροχιακό (για δεδομένες τιμές n και l)

Συμβολισμός ατομικού τροχιακού: n l m_l

Επιτρεπτές τιμές κβαντικών αριθμών και ατομικά τροχιακά

n	ℓ	Υποφλοιός	m_ℓ	Αριθμός τροχιακών σε έναν υποφλοιό	Συνολικός αριθμός τροχιακών σε έναν φλοιό
1	0	1s	0	1	1
2	0	2s	0	1	
2	1	2p	-1, 0, +1	3	4
3	0	3s	0	1	
3	1	3p	-1, 0, +1	3	
3	2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	5	9
4	0	4s	0	1	
4	1	4p	-1, 0, +1	3	
4	2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	5	
4	3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7	16

4. Κβαντικός αριθμός του spin (m_s)
 Επιτρεπτές τιμές: $+1/2$ ή $-1/2$
 Δεν εξαρτάται από τους υπόλοιπους κβαντικούς αριθμούς.
 Καθορίζει τη φορά αυτοπεριστροφής του ηλεκτρονίου.
 Εξηγεί γιατί κάποιες γραμμές στα φάσματα είναι διπλές.
 Σε κάθε τιμή του m_s ένα ηλεκτρόνιο

Διαφορές s και p τροχιακών	
τροχιακό ns	τροχιακό np
σχήμα σφαίρας, στο κέντρο ο πυρήνας	δύο λοβοί συμμετρικά εκατέρωθεν του πυρήνα
σφαιρική συμμετρία (πάντα ο ίδιος προσανατολισμός)	3 διαφορετικοί προσανατολισμοί (p_x, p_y, p_z)
μέγιστη πιθανότητα εύρεσης του e κοντά στον πυρήνα	η πιθανότητα εύρεσης του e κοντά στον πυρήνα είναι μηδενική
έχει χαμηλότερη ενέργεια από το np τροχιακό (στα πολυηλεκτρονιακά άτομα)	έχει υψηλότερη ενέργεια από το ns τροχιακό (στα πολυηλεκτρονιακά άτομα)

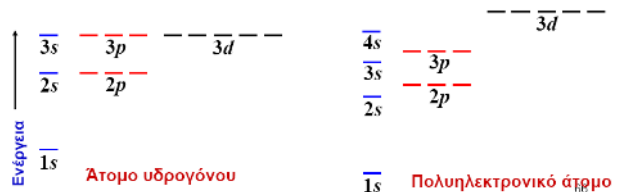
Πώς αυξάνονται οι ενέργειες των τροχιακών στο άτομο H;

Η ενέργεια του ηλεκτρονίου στο άτομο H εξαρτάται μόνο από τον $n \Rightarrow 1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d$ (τροχιακά ενεργειακά εκφυλισμένα)

Τι ισχύει για τα πολυηλεκτρονικά άτομα;

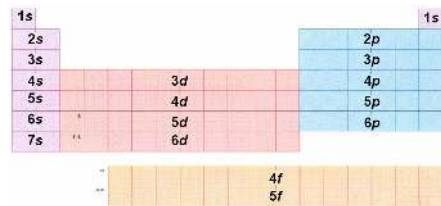
Εδώ η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου εξαρτάται όχι μόνο από τον n , αλλά και από τον $\ell \Rightarrow$ διαχωρισμός των επιπέδων ενέργειας των υποφλοιών καθενός φλοιού = άρση εκφυλισμού (π.χ. $3s < 3p < 3d$)
 Χαμηλότερη ενέργεια έχει η υποστιβάδα με το μικρότερο άθροισμα $(n+l)$.

Όταν το άθροισμα $(n+l)$ είναι το ίδιο, χαμηλότερη ενέργεια έχει η υποστιβάδα με το μικρότερο n .



Η σειρά κατάληψης των τροχιακών με βάση φασματοσκοπικές και μαγνητικές έρευνες:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p (δεν είναι απαραίτητο να συμπληρωθεί μια στιβάδα, για να αρχίσει η τοποθέτηση e στην επόμενη στιβάδα)



Αρχή της ηλεκτρονιακής δόμησης (aufbau principle)

Απαγορευτική αρχή του Pauli: Είναι αδύνατο να υπάρχουν στο ίδιο άτομο δύο ηλεκτρόνια με την ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών. Επομένως σε κάθε τροχιακό το πολύ 2 ηλεκτρόνια με αντίθετο spin.

Αρχή της ελάχιστης ενέργειας: Κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση ενός πολυηλεκτρονιακού ατόμου, τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν πρώτα τα τροχιακά με τη μικρότερη ενέργεια (μέγιστη σταθερότητα στη θεμελιώδη κατάσταση).

Κανόνας του Hund: Τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τροχιακά της ίδιας υποστιβάδας έχουν κατά προτίμηση παράλληλα spin (μέγιστη πολλαπλότητα του spin).

Αποκλίσεις:

- όταν τοποθετηθούν e στην υποστιβάδα 3d, αυτή αποκτά χαμηλότερη ενέργεια από την 4s.
- η ημισυμπληρωμένη (d^5) ή συμπληρωμένη (d^{10}) d υποστιβάδα έχει μεγαλύτερη σταθερότητα.

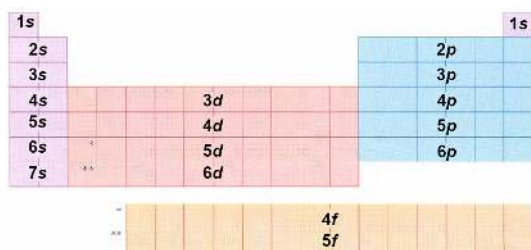
Για τα **κατιόντα**: Αφαιρούμε ηλεκτρόνια από την υποστιβάδα με την υψηλότερη ενέργεια. Κατά την απόσπαση ηλεκτρονίων, τα ηλεκτρόνια της υποστιβάδας ns αποσπώνται πριν από τα ηλεκτρόνια της (n-1)d και της (n-2)f.
 π.χ. ${}_{26}\text{Fe} : [\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ και ${}_{26}\text{Fe}^{3+} : [\text{Ar}] 3d^5$

Εξωτερική στιβάδα: η στιβάδα με το μεγαλύτερο n.
Ηλεκτρόνια σθένους: όλα τα επιπλέον e, σε σύγκριση με τα e του αμέσως προηγούμενου ευγενούς αερίου (όχι τα e των συμπληρωμένων d και f). Δεν συμπίπτει πάντα με τα e της εξωτερικής στιβάδας.

Νόμος της περιοδικότητας του Moseley: η χημική συμπεριφορά των χημικών στοιχείων είναι περιοδική συνάρτηση του ατομικού τους αριθμού (Z).
 (συνέπεια της περιοδικότητας της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης)

Τομέας του Π.Π. είναι ένα σύνολο χημικών στοιχείων των οποίων το τελευταίο ηλεκτρόνιο κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων τους στη θεμελιώδη κατάσταση (σύμφωνα με την αρχή δόμησης κατά Aufbau) τοποθετείται στον ίδιο τύπο υποστιβάδας, δηλαδή s, p, d ή f.

Τομείς του Περιοδικού Πίνακα		
Τομέας	Ηλεκτρονιακή δομή	Ομάδα
s	$\dots ns^1$ ή $\dots ns^2$	1,2 (IA, IIA) (2 ομάδες)
p	$\dots ns^2 np^x$	13,...,18 (IIIA, VIIIA) (6 ομάδες)
d (στοιχεία μετάπτωσης)	$\dots (n-1)d^x ns^2$	3,...,12 (ομάδες B) (10 ομάδες)
f (λανθανίδες, ακτινίδες)	$\dots (n-2)f^x ns^2$	3 (IIIB)



7 περίοδοι
 18 ομάδες
 (8 κύριες, 10 δευτερεύουσες)

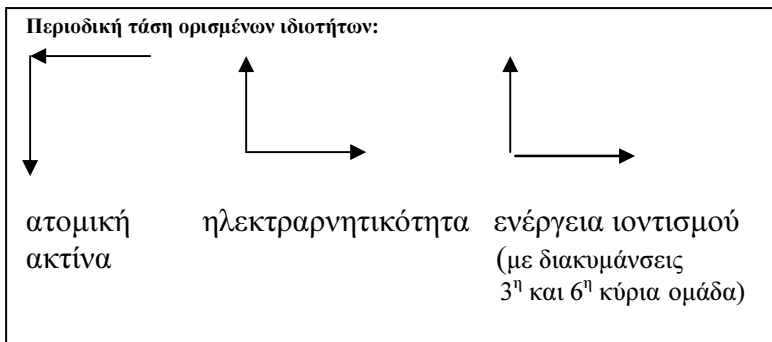
- ▶ αριθμός **περιόδου** = αριθμός στιβάδων (n εξωτερικής στιβάδας)
- ▶ αριθμός **κύριας ομάδας** = αριθμός των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας
 π.χ. IIIA ή 13^η ομάδα: 3 ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα
- ▶ αριθμός ομάδας (κατά IUPAC) για τα στοιχεία του **τομέα d** = άθροισμα των ηλεκτρονίων των υποστιβάδων (n-1)d και ns
 π.χ. IVB ή 4^η ομάδα: $\dots (n-1)d^2 ns^2$

Κλασική αρίθμηση	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
IUPAC (συνεχής)	1	2	13	14	15	16	17	18
	s τομέας		p τομέας					

Κλασική αρίθμηση	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	IB	IIB
IUPAC (συνεχής)	3	4	5	6	7	8, 9, 10	11	12
	d τομέας							

Ιδιότητες στοιχείων μετάπτωσης
(d τομέας: $(n-1)d^xns^2$)

- μεταλλικός χαρακτήρας
- πολλοί αριθμοί οξειδωσης
- παραμαγνητικά
- έγχρωμες ενώσεις
- σύμπλοκα ιόντα
- καταλύτες



Ιδιότητες των χημικών στοιχείων της 2 ^{ης} και 3 ^{ης} περιόδου							
^M Li	^M Be	^{HM} B	^A C	^A N	^A O	^A F	^E Ne
^M Na	^M Mg	^M Al	^{HM} Si	^A P	^A S	^A Cl	^E Ar
← μεταλλικός χαρακτήρας ηλεκτροθετικότητα, ατομική ακτίνα				→ αμεταλλικός χαρακτήρας, ηλεκτραρνητικότητα			
LiCl στερεό, ION.	BeCl ₂ στερεό, OM.	BCl ₃ αέριο, OM.	CCl ₄ υγρό, OM.	NCl ₃ υγρό, OM.	Cl ₂ O αέριο, OM.	ClF αέριο, OM.	—
NaCl στερεό, ION.	MgCl ₂ στερεό, ION.	AlCl ₃ στερεό, OM.	SiCl ₄ υγρό, OM.	PCl ₃ υγρό, OM.	SCl ₂ υγρό, OM.	Cl ₂ αέριο, OM.	—
← ιοντικός χαρακτήρας, σημείο βρασμού				→ ομοιοπολικός χαρακτήρας			
Li ₂ O στερεό, ΒΑΣ.	BeO στερεό, ΕΠ.	B ₂ O ₃ στερεό, ΟΞ.	CO ₂ αέριο, ΟΞ.	N ₂ O ₅ αέριο, ΟΞ.	O ₂ αέριο, ΟΞ.	OF ₂ αέριο, ΟΞ.	
Na ₂ O στερεό, ΒΑΣ.	MgO στερεό, ΒΑΣ.	Al ₂ O ₃ στερεό, ΕΠ.	SiO ₂ στερεό, ΟΞ.	P ₂ O ₅ στερεό, ΟΞ.	SO ₃ αέριο, ΟΞ.	Cl ₂ O, Cl ₂ O ₇ αέρια, ΟΞ.	
← βασικός χαρακτήρας, σημείο βρασμού				→ όξινο χαρακτήρας SiO ₂ < P ₂ O ₅ < SO ₃ < Cl ₂ O ₇ (H ₂ SiO ₃) (H ₃ PO ₄) (H ₂ SO ₄) (HClO ₄) ασθενές ισχυρό ισχυρό στα 3 στάδια στο 1°			

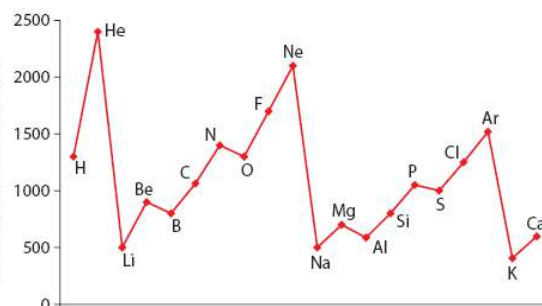
Ατομική ακτίνα: Αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω σε μια **ομάδα** του περιοδικού πίνακα, γιατί αυξάνεται ο κύριος κβαντικός αριθμός των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας. Μειώνεται από αριστερά προς τα δεξιά σε μια **περίοδο**, (ίδιο $n_{εξ}$, $Z^* \uparrow$, $r \downarrow$)

Δραστικό πυρηνικό φορτίο $Z^* = Z - e$ εσωτερικών στιβάδων

Στοιχείο	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Ατομική ακτίνα / 10^{-12} m	186	160	143	117	110	104	99
Ιονική ακτίνα / 10^{-12} m	98 (Na ⁺)	65 (Mg ²⁺)	45 (Al ³⁺)	42 (Si ⁴⁺) 271 (Si ⁴⁻)	212 (P ³⁻)	190 (S ²⁻)	181 (Cl ⁻)

- ✓ Τα **κατιόντα** έχουν πάντα **μικρότερο μέγεθος** από τα αντίστοιχα ουδέτερα άτομα.
(εξωτερική στιβάδα n στο ουδέτερο άτομο, $n-1$ στο κατιόν/ π.χ. Na: 2,8,1 και Na⁺: 2,8)
- ✓ Τα **ανιόντα** έχουν πάντα **μεγαλύτερο μέγεθος** από τα αντίστοιχα ουδέτερα άτομα.
(προστίθενται ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα, ισχυρότερες απώσεις ηλεκτρονίων/
π.χ. Cl: 2,8,7 και Cl⁻: 2,8,8)
- ✓ Ανάμεσα σε **ισοηλεκτρονιακά** σωματίδια μικρότερο μέγεθος έχει εκείνο με το μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο (ισχυρότερη έλξη πυρήνα – ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας).
- ✓ Για ένα χημικό στοιχείο Σ : $\Sigma^{2+} < \Sigma^+ < \Sigma < \Sigma^- < \Sigma^{2-}$
- ✓ Στοιχεία μετάπτωσης: ελάχιστα επηρεάζεται η ατομική ακτίνα (τα επιπλέον e στην εσωτερική $(n-1)d$ υποστιβάδα).

**1^η ενέργεια
ιοντισμού
(kJ/mol)**



- ✓ Η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται κατά μήκος μιας περιόδου.
(αύξηση του δραστικού πυρηνικού φορτίου , ισχυρότερη έλξη πυρήνα – ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας, απομακρύνονται δυσκολότερα)
- ✓ Η ενέργεια ιοντισμού μειώνεται από πάνω προς τα κάτω σε μια ομάδα.
(περίπου το ίδιο δραστικό πυρηνικό φορτίο, αυξάνεται ο αριθμός των στιβάδων)
- ✓ Οι μικρές αποκλίσεις από τη γενική τάση, αποδεικνύουν το διαχωρισμό των στιβάδων σε υποστιβάδες.
2^η ομάδα (*ns²*) → **13^η ομάδα** (*ns² np¹*) χαμηλότερη ενέργεια πρώτου ιοντισμού, ηρ υψηλότερη ενέργεια από ns
15^η ομάδα → **16^η ομάδα**: χαμηλότερη ενέργεια πρώτου ιοντισμού, το ηλεκτρόνιο απομακρύνεται ευκολότερα από διπλά κατειλημένο p τροχιακό

Αντίδραση των αλκαλίων με το νερό:

Από το λίθιο προς το καίσιο γίνεται πιο βίαιη η αντίδραση. Το πιο δραστικό αλκάλιο, το καίσιο, έχει τη χαμηλότερη ενέργεια πρώτου ιοντισμού, οπότε σχηματίζει ευκολότερα κατιόντα.

Ηλεκτροθετικά στοιχεία ⇒ χαμηλές τιμές E_{i1} (αποβάλλουν εύκολα ηλεκτρόνια, οξειδώνονται)
Ευγενή αέρια ⇒ υψηλές τιμές E_{i1} (σταθερή ηλεκτρονιακή δομή)

Για την **ενέργεια πρώτου ιοντισμού**:

Όταν το δραστικό πυρηνικό φορτίο (φορτίο πυρήνα – φορτίο *e* εσωτερικών στιβάδων) αυξάνεται, απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για την απομάκρυνση ηλεκτρονίου.

Γενικά:

Η **ενέργεια ιοντισμού** είναι αντίθετη από την ενέργεια του ηλεκτρονίου που απομακρύνεται ($E_i = -E_{ηλ}$, $E_{ηλ} < 0$, $E_i > 0$)

Όσο αυξάνεται ο κύριος κβαντικός αριθμός **n** μειώνεται η **ενέργεια ιοντισμού** (γιατί αυξάνεται η ενέργεια του ηλεκτρονίου). Οπότε: το ηλεκτρόνιο με το μικρότερο κύριο κβαντικό αριθμό n απαιτεί τη μεγαλύτερη ενέργεια για την απομάκρυνσή του.

Για δεδομένο n, όσο αυξάνεται ο κβαντικός αριθμός **l** μειώνεται η **ενέργεια ιοντισμού** (γιατί αυξάνεται η ενέργεια του ηλεκτρονίου). Οπότε: το ηλεκτρόνιο από το 2s τροχιακό (l = 0) απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια για την απομάκρυνσή του σε σχέση με το ηλεκτρόνιο από το 2p τροχιακό (l = 1).

$n \uparrow$	$E_{ηλ} \uparrow$	$E_i \downarrow$
για δεδομένο n:		
$l \uparrow$	$E_{ηλ} \uparrow$	$E_i \downarrow$

Δες: Επαναληπτικές Πανελλαδικές 2013 (A3)

Διαδοχικές ενέργειες ιοντισμού ενός χημικού στοιχείου: $E_{i1} < E_{i2} < E_{i3} \dots$
(το ηλεκτρόνιο απομακρύνεται δυσκολότερα από θετικά φορτισμένο ιόν)