

# Άτομα, ο περιοδικός πίνακας και περιοδικές ιδιότητες

# 1.1. Ατομική δομή (I)

## Εισαγωγή

Η «κλασική» περιγραφή του ατόμου περιλαμβάνει αρνητικώς φορτισμένα ήλεκτρόνια τα οποία περιφέρονται γύρω από έναν θετικώς φορτισμένο πυρήνα, αποτελούμενο από τα πρωτόνια, που φέρουν το θετικό φορτίο, καθώς και από νετρόνια.<sup>#</sup> Ο αριθμός των πρωτονίων του πυρήνα αναφέρεται ως **ατομικός αριθμός Z** του στοιχείου. Ο αριθμός των πρωτονίων ενός πυρήνα (και κατά συνέπεια ο αριθμός των ηλεκτρονίων σε ένα ουδέτερο άτομο) καθορίζουν τη χημική του ταυτότητα. Όλα τα άτομα που φέρουν ένα πρωτόνιο στον πυρήνα είναι άτομα υδρογόνου ανεξαρτήτως του αριθμού των νετρονίων που συνυπάρχουν σ' αυτόν. Αντιστοίχως, με δύο πρωτόνια στον πυρήνα έχουμε το στοιχείο ήλιο και με 92 πρωτόνια το ουράνιο κ.ο.κ. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων γύρω από έναν πυρήνα εξαρτάται από το χημικό περιβάλλον του ατόμου και μπορεί να μεταβάλλεται, ενώ ο αριθμός των πρωτονίων δεν μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια οποιασδήποτε χημικής διαδικασίας. Οι χημικές διαδικασίες σχετίζονται στενά και άμεσα με τις μετακινήσεις των ηλεκτρονίων μεταξύ ατόμων. Έτσι, η γνώση των ιδιοτήτων των ηλεκτρονίων εντός των ορίων που καθορίζουν τα άτομα και τα μόρια είναι θεμελιώδης για την κατανόηση της χημείας.

## Ηλεκτρονιακές ιδιότητες και κυματοσυναρτήσεις

Ο σύγχρονος τρόπος κατανόησης της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης των ατόμων προέκυψε από θεμελιώδεις ανακαλύψεις οι οποίες αφορούσαν τις ιδιότητες της ύλης σε ατομικό επίπεδο. Η συμπεριφορά της ύλης στην κλίμακα αυτή είναι πολύ διαφορετική από εκείνη την οποία αντιλαμβανόμαστε στην καθημερινή μας ζωή καθώς δεν εφαρμόζονται οι νόμοι της κλασικής μηχανικής, η συμπεριφορά όμως αυτή κατά κανένα τρόπο δεν βασίζεται στην ενόραση του παραπηρητή.

Αποδείχθηκε ότι τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου μπορούν να έχουν μόνον ορισμένες συγκεκριμένες τιμές ενέργειας. Αυτή η **κβάντωση της ενέργειας** σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια έχουν τη δυνατότητα να απορροφήσουν μόνον συγκεκριμένες ποσότητες ενέργειας και κατά τη διαδικασία αυτή πραγματοποιούν μια μετάβαση (ή μετάπτωση) από μία επιτρεπτή ενέργειακή κατάσταση σε μια άλλη (Σχήμα 1.1α). Η ενέργεια, με τη μορφή της ακτινοβολίας, μπορεί να απορροφηθεί ή να ακτινοβοληθεί σε διακριτές ποσότητες (κβάντα) και η συσχέτιση μεταξύ της ενέργειας αυτής ΔΕ (μετρούμενης σε J) και της συχνότητας της ακτινοβολίας (μετρούμενης σε Hz ή σε s<sup>-1</sup>) είναι:

$$\Delta E = h\nu$$

όπου  $h$  η σταθερά του Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ) και  $\nu$  η διαφορά μεταξύ των δύο επιτρεπτών τιμών ενέργειας του ηλεκτρονίου.

Η ύλη σε ατομικό επίπεδο έχει ιδιότητες οι οποίες συνήθως σχετίζονται με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, δηλαδή τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται ως κύματα αλλά και ως σωματίδια. Αυτό είναι γνωστό ως **υλο-κυματικός δυσμός**. Η συσχέτιση μεταξύ της κλασικής ιδιότητας της ορμής  $p$  και του μήκους κύματος  $\lambda$  (μετρούμενου σε m) που είναι χαρακτηριστικό του κύματος είναι:

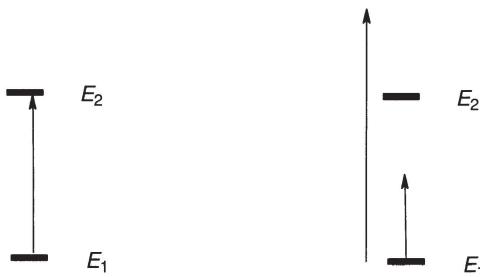
$$p = mv = h/\lambda$$

όπου  $m$  και  $v$  είναι αντιστοίχως η μάζα (σε kg) και η ταχύτητα σε (m s<sup>-1</sup>) του σωματιδίου. Σε αντίθεση με τα συστήματα που περιγράφονται με την κλασική μηχανική, δεν είναι δυνατός ο ταυτόχρονος προσδιορισμός της ενέργειας και της θέσης ενός σωματιδίου. Αυτό είναι γνωστό ως **αρχή της απροσδιοριστίας** (ή αβεβαιότητας) του Heisenberg και συμπυκνώνεται στην ακόλουθη εξίσωση:

$$\Delta p \Delta x \geq h/2\pi$$

όπου  $p$  η ορμή του σωματιδίου και  $x$  η θέση του. Ο όρος  $\Delta$  παριστάνει την αβεβαιότητα που συνοδεύει καθεμιά από τις δεδομένες ποσότητες, δηλαδή  $\Delta p$  είναι η αβεβαιότητα στην ορμή και κατά συνέπεια και στην ενέργεια του σωματιδίου. Κατά συνέπεια στη θέση ενός συνόλου ηλεκτρονίων τα οποία περιστρέφονται γύρω από έναν πυρήνα και έχουν μια εντελώς καθορισμένη ενέργεια, πρέπει να εξετασεί ένα σύνολο από **πιθανές** τιμές ενέργειας και θέσης των ηλεκτρονίων.

<sup>#</sup>Σ.τ.Μ. Ο όρος «κλασική» χρησιμοποιείται για να περιγράψει την χρήση των γνωστών σε όλους, από τα μαθητικά μας χρόνια, εξισώσεων του Newton για την κίνηση καθώς και των συνακόλουθων ορισμών των μεγεθών στη Φυσική, και χρησιμοποιείται κατ' αντιδιαστολήν προς τη σύγχρονη, «κβαντική» περιγραφή του ατόμου).



Αν η ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο καταστάσεων είναι  $\Delta E = E_2 - E_1$ , τότε μόνον όταν η προσφερόμενη ενέργεια είναι ακριβώς ίση μ' αυτήν (αριστερό διάγραμμα) θα συμβεί απορρόφηση. Αντιθέτως δεν θα πραγματοποιηθεί απορρόφηση στις περιπτώσεις του δεξιού διαγράμματος.

**Σχήμα 1.1α** Επιτρεπτές μεταπτώσεις μεταξύ ηλεκτρονιακών ενεργειακών σταθμών.

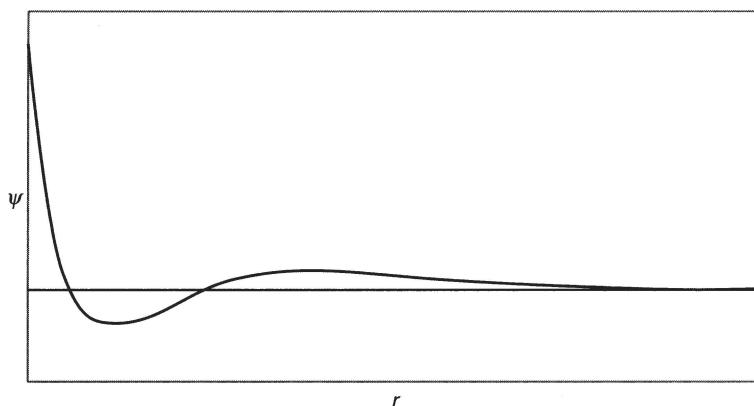
**Κυματομηχανική** ονομάζεται η μαθηματική επεξεργασία των ιδιοτήτων του ηλεκτρονίου η οποία οδηγεί σε ορισμένα σημαντικά αποτελέσματα που σήμερα οι χημικοί χρησιμοποιούν καθημερινά για να εξηγήσουν τη δομή και τη δραστικότητα των χημικών ουσιών χωρίς να είναι υποχρεωμένοι να αντιμετωπίζουν τις μαθηματικές λεπτομέρειες της επιλυσης των εξισώσεων. Μια εξίσωση που περιγράφει την κίνηση του ηλεκτρονίου όταν αυτό βρίσκεται στο ηλεκτρικό πεδίο ενός πυρήνα προτάθηκε από τον Schrödinger (Σχήμα 1.1β). Η εξίσωση αυτή έχει έναν άπειρο αριθμό πιθανών λύσεων, καθεμιά από τις οποίες αποτελεί τιμή της ολικής ενέργειας  $E$ , καθώς και **κυματοσυνάρτηση**,  $\psi$ . Οι κυματοσυναρτήσεις είναι απλώς μαθηματικές συναρτήσεις που περιγράφουν τον χώρο του οποίο καταλαμβάνει το ηλεκτρόνιο, δηλαδή το **ατομικό τροχιακό**, το σχήμα του και τις συμμετρικές του ιδιότητες. Το σχήμα 1.1γ δείχνει την καταγραφή της κυματοσυνάρτησης του 3s τροχιακού  $\psi_{3s} = k(ar - r^2)e^{-br}$ , όπου  $r$  είναι η απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα, και  $k$ ,  $a$  και  $b$  είναι παραστάσεις που περιλαμβάνουν βασικές φυσικές σταθερές. Η κατανομή της **ηλεκτρονιακής πυκνότητας** περιγράφεται από το  $\psi^2$  και δείχνει την **πιθανότητα** της εύρεσης του ηλεκτρονίου σε ορισμένη απόσταση από τον πυρήνα.

$$\frac{-\hbar^2 \nabla^2 \psi}{8\pi^2 m} - \frac{ze^2 \psi}{4\pi \epsilon_0 r} = E\psi$$

ή κινητική ενέργεια + δυναμική ενέργεια = ολική ενέργεια

$\psi$  είναι η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου,  $m$  το φορτίο του,  $z$  η μάζα του και  $r$  η απόστασή του από τον πυρήνα,  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού (ένα μέτρο της ηλεκτρικής μόνωσης που παρέχει) και  $E$  είναι η ενέργεια του ηλεκτρονίου.

**Σχήμα 1.1β** Η εξίσωση Schrödinger.



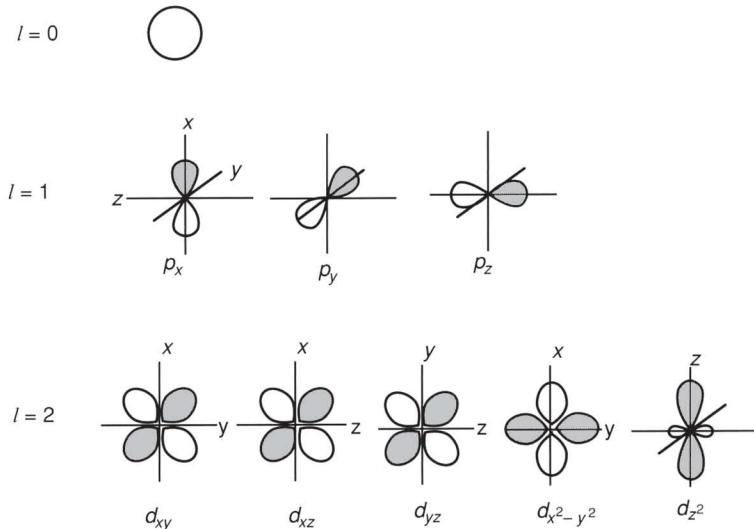
**Σχήμα 1.1γ** Η ακτινική μορφή της κυματοσυνάρτησης για το 3s τροχιακό.

## 1.2. Ατομική δομή (II)

### Οι κβαντικοί αριθμοί

Οι λύσεις της εξίσωσης του Schrödinger οδήγησαν στην έκφραση των ιδιοτήτων των ηλεκτρονίων με βάση ένα σύνολο από **κβαντικούς αριθμούς**. Αυτοί οι κβαντικοί αριθμοί καθορίζουν την ενέργεια, τη συμμετρία και το πλήθος οποιοιδήποτε είδους ατομικού τροχιακού. Κάθε ηλεκτρόνιο περιγράφεται με μοναδικό τρόπο με τη χρήση τεσσάρων κβαντικών αριθμών, των  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  και  $m_s$ . Η σειρά των αριθμών αυτών είναι ιεραρχική, έτσι ώστε η τιμή του ενός καθορίζει τις τιμές που θα λάβουν οι επόμενοι του σύμφωνα με δύο περιγράφονται στη συνέχεια.

**Ο κύριος κβαντικός αριθμός**,  $n$ , καθορίζει την ενέργεια του ηλεκτρονίου και μπορεί να πάρει να πάρει οποιαδήποτε ακέραια τιμή ξεκινώντας από το 1. Για την πρώτη περίοδο  $n = 1$ , για τη δεύτερη  $n = 2$  αλλά στη συνέχεια η προφανής αυτή αιτιλότητα χάνεται, όπως θα φανεί στη συνέχεια της ενότητας. Επόμενος στην ιεραρχία είναι ο **τροχιακός κβαντικός αριθμός**,  $l$ . Αυτός μπορεί να πάρει οποιαδήποτε ακέραια τιμή από το μηδέν έως και το  $n-1$ . Έτσι, για  $n = 1$  η μόνη τιμή για τον  $l$  είναι μηδέν, για  $n = 2$  ο  $l$  μπορεί να έχει τιμή 0 ή 1 κ.ο.κ. Η αριθμητική τιμή του  $l$  καθορίζει το είδος του τροχιακού και σε μικρότερο βαθμό από το  $n$ , την ενέργειά του. Μόνο τέσσερις είναι οι σημαντικές τιμές του  $l$  από χημική άποψη και κατά συνέπεια υπάρχουν τέσσερα είδη ατομικών τροχιακών. Αυτά είναι τα  $s$  ( $l = 0$ ),  $p$  ( $l = 1$ ),  $d$  ( $l = 2$ ) και  $f$  ( $l = 3$ ) ατομικά τροχιακά. Τα σχήματα των τροχιακών  $s$ ,  $p$  και  $d$  παριστάνονται στο Σχήμα 1.2α.



**Σχήμα 1.2α** Τα σχήματα και οι αριθμοί των τροχιακών 1s, 2p και 3d.

**Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός**,  $m_l$ , έχει επιπρεπτές ακέραιες τιμές μεταξύ  $-l$  και  $+l$ , καθορίζει τη συμπεριφορά των ηλεκτρονίων σε μαγνητικό πεδίο και επιπλέον μας δίνει το πλήθος για οποιοδήποτε είδος τροχιακού (ένα s τροχιακό, 3 p, 5 d και 7 f τροχιακά αντίστοιχα). Έτσι, για  $l = 0$  (ένα s τροχιακό), ο  $m_l$  μπορεί να πάρει μόνο την τιμή 0 και κατά συνέπεια υπάρχει μόνο ένα τροχιακό s τύπου για κάθε κύριο κβαντικό αριθμό. Όταν το  $l = 1$  (δηλαδή όταν έχουμε p τροχιακό), ο  $m_l$  μπορεί να έχει τιμές  $-1$ ,  $0$  και  $+1$ . Αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν τρία τροχιακά p τύπου για κάθε κύριο κβαντικό αριθμό. Με τον ίδιο τρόπο εξηγείται γιατί υπάρχουν πέντε d και επτά f τροχιακά για κάθε κύριο κβαντικό αριθμό για τον οποίο μπορεί να υπάρχουν d και f τροχιακά.

Για κάθε συνδυασμό των  $n$ ,  $l$  και  $m_l$  υπάρχουν δύο δυνατές τιμές για τον **κβαντικό αριθμό του σπιν**,  $m_s$ . Αυτός περιγράφει τις ιδιότητες του «σπιν» του ηλεκτρονίου (δηλαδή της ισοδύναμης διαδικασίας περιστροφής του ηλεκτρονίου, θεωρούμενου ως σωματίδιου, γύρω από το κέντρο της μάζας του) και παίρνει τιμή είτε  $+1/2$  είτε  $-1/2$ . Έτσι, κάθε ατομικό τροχιακό περιγράφεται από τις τιμές των κβαντικών αριθμών  $n$ ,  $l$  και  $m_l$  και μπορεί να «υποδεχθεί» δύο ηλεκτρόνια, ένα με  $m_s = +1/2$  και ένα με  $m_s = -1/2$ .

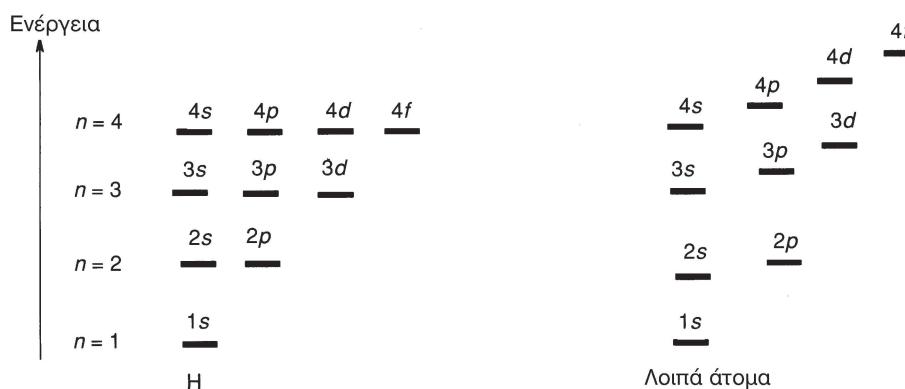
Χρησιμοποιώντας αυτούς τους κβαντικούς αριθμούς είναι δυνατή η εξήγηση της δομής του **Περιοδικού Πίνακα**.<sup>#</sup> Στο

<sup>#</sup> Σ.τ.Μ. Η ορθότερη έκφραση θα ήταν, «Πίνακας Περιοδικότητας» αφού ο πίνακας δεν είναι ο ίδιος περιοδικός αλλά σ' αυτόν καταγράφονται οι περιοδικές μεταβολές ορισμένων ατομικών ιδιοτήτων.

$n = 1$	$l = 0$ $m_l = 0$ $m_s = \frac{1}{2}$	$l = 0$ $m_l = 0$ $m_s = -\frac{1}{2}$
H		He
$n = 2$	$l = 0$ $m_l = 0$ $m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$l = 1$ $m_l = -1$ $m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ $m_l = 0$ $m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ $m_l = 1$ $m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
Li    Be		B    C    N    O    F    Ne

**Σχήμα 1.2β** Περιγραφή της εξήγησης που δίνουν οι κβαντικοί αριθμοί για τη διάταξη των στοιχείων στις δύο πρώτες περιόδους του περιοδικού πίνακα. Η καταγραφή των τιμών για τους  $m_l$  και  $m_s$  είναι τυχαία.

Σχήμα 1.2β φαίνεται ότι για  $n=1$  και  $2$  αναμένονται δύο και οκτώ μοναδικά σύνολα από κβαντικούς αριθμούς και κατά συνέπεια δύο και οκτώ στοιχεία στις σειρές  $1$  και  $2$  αντίστοιχα, κάτι που έρχεται σε πλήρη συμφωνία με την παρατηρούμενη δομή του πίνακα. Για την τρίτη σειρά, όπου  $n=3$ , θα αναμενόταν να βρίσκονται  $18$  στοιχεία αλλά αυτό δεν συμβαίνει. Η αιτία είναι πως παρόλο το γεγονός ότι ο κύριος κβαντικός αριθμός έχει την κύρια επιρροή στην ενέργεια του τροχιακού, σημαντικό ρόλο παίζει και ο  $l$ . Στο Σχήμα 1.2γ παριστάνεται ένα ποιοτικό διάγραμμα των ενεργειακών καταστάσεων για το άτομο του H καθώς και για άλλα άτομα. Για το άτομο του υδρογόνου, όλα τα τροχιακά με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό έχουν την ίδια ενέργεια, ενώ στα υπόλοιπα άτομα η ενεργειακή κατάταξη είναι  $n_s < n_p < n_d < n_f$ , με τα χαμηλότερης ενέργειας τροχιακά να καταλαμβάνονται πρώτα από ηλεκτρόνια σύμφωνα με την **αρχή οικοδόμησης ή αρχή aufbau** όπως είναι γνωστή. Η διάταξη των  $n_d$  σε σχέση με τα  $(n+1)s$  τροχιακά εξαρτάται από το Z. Μετά τη στάθμη  $3p$  θα αναμενόταν η συμπλήρωση των  $3d$  τροχιακών αλλά στην περίπτωση των  $Z=19$  (K) και  $20$  (Ca), το  $4s$  τροχιακό έχει χαμηλότερη ενέργεια από το  $3d$  και είναι αυτό που καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνια κατά προτίμηση. Έτσι η τρίτη περίοδος έχει μόνον οκτώ στοιχεία. Μετά τον  $Z=21$  (Sc), τα  $3d$  τροχιακά αποκτούν ενέργεια παραπλήσια των  $4s$  και κατά συνέπεια και τα δύο είναι κατεχόμενα στη βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση των στοιχείων του τομέα d. Φθάνοντας στο  $Z=30$  (Zn), το  $3d$  βρίσκεται πολύ χαμηλότερα από το  $4s$  και στην ουσία έχει μετατραπεί σε **εσωτερικό τροχιακό (core orbital)**. Συνεπώς τα στοιχεία από το Ca ως το Kr έχουν ως τροχιακά σθένους τα  $4s$  και  $4p$ . Για τους ιδιους λόγους, όπως ήδη εξετάστηκε, τα τροχιακά  $4f$  δεν έχουν αρκετά χαμηλή ενέργεια έτσι ώστε δεν κατέχονται από ηλεκτρόνια πριν από την 6η περίοδο.



**Σχήμα 1.2γ** Ενέργειες των τροχιακών για το άτομο του H και τα λοιπά άτομα.

### Τροχιακά σθένους και εσωτερικά τροχιακά

Οι ενέργειες των τροχιακών εξαρτώνται επίσης από το φορτίο του πυρήνα. Προφανώς, όσο υψηλότερο είναι το πυρηνικό φορτίο τόσο μεγαλύτερη είναι η έλξη μεταξύ του πυρήνα και του ηλεκτρονίου και τόσο χαμηλότερη η ενέργεια του τελευταίου. Συνεπώς με την αύξηση του ατομικού αριθμού οι ενέργειες των τροχιακών μειώνονται. Αυτό σημαίνει ότι δεν είναι όλα τα ηλεκτρόνια γύρω από ένα άτομο διαθέσιμα για να λάβουν μέρος σε χημικές διαδικασίες. Εκείνα τα οποία έχουν πολύ χαμηλές ενέργειες ονομάζονται **εσωτερικά ηλεκτρόνια**. Τα κατεχόμενα τροχιακά με την υψηλότερη ενέργεια σε ένα άτομο, τα ονομαζόμενα **τροχιακά σθένους**, περιλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια τα οποία συγκρατούνται από τον πυρήνα πιο χαλαρά. Αυτά μπορούν να μεταφερθούν σε άλλα άτομα και μόνον αυτά παίρνουν μέρος στον σχηματισμό των χημικών δεσμών. Το μέγεθος των ατομικών τροχιακών για κάθε συγκεκριμένο άτομο αυξάνει με την αύξηση του κύριου κβαντικού αριθμού.