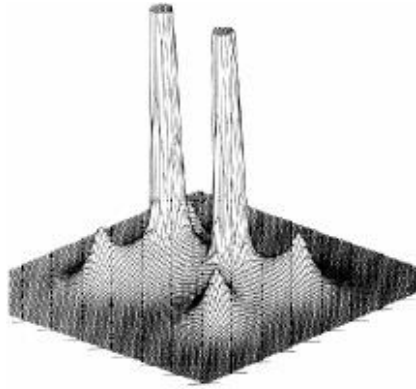


1. Δομή Ατόμου

1.1 Τι είναι το άτομο;

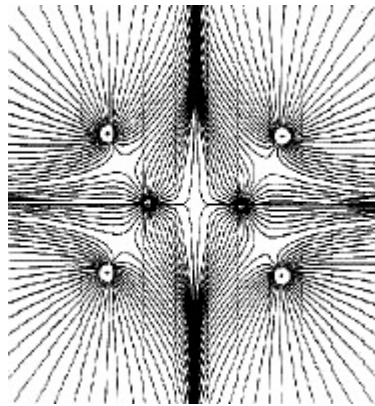
Μια από τις παλαιότερες και συγχρόνως σπουδαιότερες ιδέες της ανθρώπινης νόησης είναι αυτή του ατόμου που συνέλαβαν και ανέπτυξαν οι αρχαίοι έλληνες φιλόσοφοι. Ο Δημόκριτος το 400 περίπου π.Χ. διατύπωσε την ατομική θεωρία του, σύμφωνα με την οποία η ύλη συντίθεται από αδιαίρετα σωματίδια, τα οποία ονόμασε “άτομα”. Τα άτομα, ως δομικά σωματίδια, ενώνονται μεταξύ τους με διαφορετικούς συνδυασμούς σχηματίζοντας όλα τα υλικά σώματα που μας περιβάλλουν. Η ιδέα αυτή αποτελεί ακόμα και σήμερα το θεμέλιο λίθο της επιστήμης της χημείας, που ασχολείται με τους μετασχηματισμούς της ύλης κατά τους οποίους το άτομο παραμένει αμετάβλητο. Αυτό, όμως, που έχει αλλάξει διαχρονικά είναι η αντίληψή μας για το άτομο. Σήμερα, γνωρίζουμε, εξαιτίας κυρίως του έργου του Enrico Fermi και των συνεργατών του, ότι το άτομο είναι διαιρετό και όχι αδιαίρετο και μάλιστα κατά τη διάσπασή του, ανεξέλεγκτη (πυρηνικές εκρήξεις) ή ελεγχόμενη (θερμοπυρηνικοί σταθμοί παραγωγής ενέργειας), εκλύονται τεράστια ποσά ενέργειας.

Τα υποατομικά σωματίδια από τα οποία συντίθεται το άτομο είναι τα πρωτόνια, τα νετρόνια και τα ηλεκτρόνια. Τα πρωτόνια και τα νετρόνια βρίσκονται συγκεντρωμένα στον πυρήνα του ατόμου. Τα πρωτόνια είναι θετικά φορτισμένα σωματίδια με φορτίο $+1$ και μάζα που ισούται περίπου με μια ατομική μονάδα μάζας (amu). Κάθε άτομο έχει τουλάχιστον ένα πρωτόνιο και τα στοιχεία διαφοροποιούνται μεταξύ τους ως προς τον αριθμό πρωτονίων που περιέχει ο πυρήνας τους. Τα νετρόνια είναι ουδέτερα σωματίδια και έχουν μάζα που ελαφρώς υπερβαίνει τη μια ατομική μονάδα μάζας. Τα ηλεκτρόνια είναι πολύ μικρά σωματίδια, τα οποία βρίσκονται έξω από τον πυρήνα, είναι αρνητικά φορτισμένα με φορτίο -1 και έχουν πάρα πολύ μικρή μάζα που είναι περίπου 1836 φορές μικρότερη από τη μάζα του πρωτονίου. Συνεπώς, επειδή τα άτομα είναι αφόρτιστα σωματίδια, ο αριθμός των πρωτονίων τους και των ηλεκτρονίων τους είναι πάντα ίσος. Σήμερα, γνωρίζουμε ότι τα υποατομικά σωματίδια διαιρούνται περαιτέρω σε ακόμη πιο βασικά (στοιχειώδη) σωματίδια που αποκαλούνται κουάρκς (quarks). Παρ’ όλα αυτά, η χημική συμπεριφορά της ύλης μπορεί να εξηγηθεί ικανοποιητικά θεωρώντας το άτομο ως δομική μονάδα και αναλύοντάς το πρωτοβάθμια (σε πρώτο επίπεδο) στα τρία υποατομικά σωματίδια, δηλαδή τα πρωτόνια, τα νετρόνια και τα ηλεκτρόνια. Γι’ αυτό, κάθε άτομο περιγράφεται απολύτως από δύο αριθμούς, τον ατομικό αριθμό και το μαζικό αριθμό. Ο ατομικός αριθμός (Z) ισούται με τον αριθμό των πρωτονίων του πυρήνα και χαρακτηρίζει μοναδικά κάθε στοιχείο. Ο μαζικός αριθμός (A) ισούται με τον αριθμό των πρωτονίων και των νετρονίων του πυρήνα και χαρακτηρίζει μοναδικά τα ισότοπα ενός στοιχείου. Ως ισότοπα χαρακτηρίζονται εκείνα τα άτομα ενός στοιχείου που, ενώ, έχουν τον ίδιο ατομικό αριθμό (επειδή ανήκουν στο ίδιο στοιχείο), έχουν ταυτόχρονα διαφορετικό μαζικό αριθμό. Στο σχήμα 1.1 δίνονται τα ισότοπα του υδρογόνου. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των ισωτόπων του υδρογόνου είναι τα εξής: διαθέτουν μόνο ένα πρωτόνιο και διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τον αριθμό των νετρονίων του πυρήνα. Το κανονικό άτομο του υδρογόνου (πρώτιο) δεν έχει στον πυρήνα κανένα νετρόνιο, το δευτέριο έχει ένα νετρόνιο και το τρίτιο έχει δύο νετρόνια. Τα ισότοπα διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο τόσο στον προσδιορισμό της ηλικίας των απολιθωμάτων όσο και σε διάφορες εφαρμογές της βιοχημείας και της διαγνωστικής ιατρικής.



Σχήμα 1.2. Ηλεκτρονική πυκνότητα στο μόριο του αιθυλενίου.

Συνέπεια αυτής της ιδιότητας είναι το διανυσματικό πεδίο μεταβολής της ηλεκτρονικής πυκνότητας (gradient vector field of the electron density), που καθορίζεται από το διάνυσμα $\nabla\rho(\mathbf{r})$ και δείχνει την κατεύθυνση της μέγιστης αύξησης της ηλεκτρονικής πυκνότητας, να αποτελείται από γραμμές, μη τεμνόμενες μεταξύ τους, που καταλήγουν σε κάθε πυρήνα, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3. Διανυσματικό πεδίο μεταβολής της ηλεκτρονικής πυκνότητας στο μόριο του αιθυλενίου.

Όπως φαίνεται, λοιπόν, κάθε πυρήνας συμπεριφέρεται ως ελκυστής του διανυσματικού πεδίου μεταβολής της ηλεκτρονικής πυκνότητας και γι' αυτό ο χώρος του μορίου είναι σε μεγάλη έκταση επιμερισμένος σε περιοχές που ονομάζονται κοιλάδες (basins). Οι κοιλάδες αυτές αποτελούνται από όλες εκείνες τις γραμμές που καταλήγουν σε ένα συγκεκριμένο πυρήνα ή ελκυστή. Αφού λοιπόν ένας απλός ελκυστής σχετίζεται με μια κοιλάδα, ως άτομο, σύμφωνα με τη σύγχρονη φυσική, μπορούμε να ορίσουμε την ένωση ενός ελκυστή και της κοιλάδας του.

1.2. Ατομικά Πρότυπα

1.2.1. Ατομικό πρότυπο Rutherford

Η εικόνα του ατόμου πριν το 1911 ήταν αυτή που προτάθηκε από τον J.J. Thomson. Ο J.J. Thomson περιγράφει το άτομο ως μια σφαίρα θετικού φορτίου μέσα στην οποία βρίσκονται σφηνωμένα τα ηλεκτρόνια. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, τα ηλεκτρόνια θα έπρεπε να βρίσκονται σε μέγιστη δυνατή απόσταση μεταξύ τους εξαιτίας των απωστικών δυνάμεων και τα πρωτόνια να καταλαμβάνουν όλη την έκταση του ατομικού χώρου.

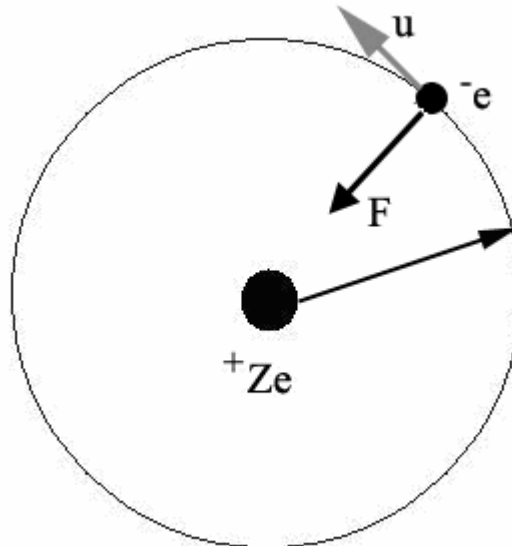
Το πρότυπο αυτό απορρίφθηκε από τον Rutherford και τους συνεργάτες του το 1911, όταν ανακάλυψαν ότι κάθε άτομο έχει μια κεντρική περιοχή υψηλής πυκνότητας, την οποία αποκάλεσαν πυρήνα. Ο πυρήνας καταλαμβάνει έκταση πάρα πολύ μικρή (διάμετρος περίπου 10^{-6} nm) σε σχέση με το συνολικό μέγεθος του ατόμου (μέσης διαμέτρου 0.1 nm) και σ' αυτόν βρίσκεται συγκεντρωμένη περίπου όλη η μάζα αλλά και όλο το θετικό φορτίο του ατόμου. Ολοκληρώνοντας αυτή την εικόνα, ο Rutherford θεωρεί ότι ο πυρήνας θα πρέπει να περιβάλλεται από ηλεκτρόνια, τα οποία θα κινούνται με πολύ μεγάλη ταχύτητα γύρω από αυτόν. Το μοντέλο αυτό δεν ήταν ικανοποιητικό παρ' ότι είχε ενσωματώσει τις γνώσεις μέχρι εκείνη την εποχή. Το κυρίαρχο μειονέκτημά του ήταν ότι το άθροισμα των μαζών των πρωτονίων και των ηλεκτρονίων δεν ήταν ίσο με τη μάζα του ατόμου. Σήμερα, βέβαια, είναι προφανές ότι αυτό οφειλόταν στη μη ικανοποιητική περιγραφή του πυρήνα, εξαιτίας του γεγονότος, ότι αγνοείτο την εποχή εκείνη η ύπαρξη των νετρονίων στον πυρήνα. Η ανακάλυψη των νετρονίων έγινε το 1932 από τον Chadwick και από τότε δημιουργήθηκε το γνωστό μοντέλο του πυρήνα. Σύμφωνα με αυτό, ο πυρήνας περιγράφεται ως περιοχή υψηλής πυκνότητας αποτελούμενη από πρωτόνια και νετρόνια.

Και ενώ για τον πυρήνα είχε αρχίσει να διαμορφώνεται ένα ικανοποιητικό μοντέλο περιγραφής του, για τα ηλεκτρόνια, τα οποία περιφέρονται γύρω από τον πυρήνα και καθορίζουν τη χημική συμπεριφορά του ατόμου, ακόμα δεν υπήρχε μια ικανοποιητική περιγραφή. Η πρώτη ικανοποιητική προσπάθεια περιγραφής έγινε από τον Niels Bohr το 1913.

1.2.2. Ατομικό πρότυπο Bohr – Μοντέλο Υδρογόνου

Ο Bohr υπέθεσε ότι το ηλεκτρόνιο στο άτομο του υδρογόνου κινείται υπό την επίδραση της ελκτικής δύναμης Coulomb που ασκείται σε αυτό από το θετικά φορτισμένο πυρήνα, σύμφωνα με τους νόμους της κλασικής μηχανικής, η οποία προβλέπει κυκλικές ή ελλειπτικές τροχιές με τη δύναμη να κατευθύνεται πάντα προς τη μια εστία. Για λόγους ευκολίας υιοθέτησε για τους υπολογισμούς του την κυκλική τροχιά, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.4. Είναι ένα μοντέλο, το οποίο μοιάζει με την κίνηση των πλανητών γύρω από τον ήλιο και περιγράφει το ηλεκτρόνιο μόνο ως φορτισμένο σωματίδιο, πράγμα που την εποχή εκείνη ήταν πλήρως αποδεκτό. Η εικόνα του σχήματος 1.4 εγείρει δυο πολύ σημαντικά ερωτήματα.

Ερώτημα 1: Αν και η σταθερότητα του ατόμου από την άποψη της κλασικής μηχανικής είναι πλήρως θεμελιωμένη, επειδή η ελκτική δύναμη Coulomb παρέχει την απαραίτητη κεντρομόλο δύναμη, έτσι ώστε το ηλεκτρόνιο να κινείται σε κυκλική τροχιά γύρω από τον πυρήνα, ένα τέτοιο άτομο θα έπρεπε να είναι ασταθές σύμφωνα με την κλασική ηλεκτρομαγνητική θεωρία. Πράγματι, αφού το ηλεκτρόνιο εκτελεί ομαλή κυκλική κίνηση, θα έχει κεντρομόλο επιτάχυνση και συνεπώς ως επιταχυνόμενο ηλεκτρόνιο, σύμφωνα με την κλασική ηλεκτρομαγνητική θεωρία, θα έπρεπε να ακτινοβολεί ηλεκτρομαγνητική ενέργεια συχνότητας ίσης με τη συχνότητα της κυκλικής κίνησης. Ως αποτέλεσμα αυτής της εκπομπής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η ενέργεια του ηλεκτρονίου θα μειωνόταν συνεχώς με αποτέλεσμα το ηλεκτρόνιο να έπρεπε να εκτελεί σπειροειδή κίνηση με κατεύθυνση προς τον πυρήνα, έτσι το άτομο αυτό θα καταστρεφόταν. Κάτι τέτοιο βέβαια δεν συμβαίνει και το άτομο παραμένει σταθερό. Γιατί;



Σχήμα 1.4. Ηλεκτρόνιο περιφερόμενο σε κυκλική τροχιά γύρω από τον πυρήνα του υδρογόνου.

Ερώτημα 2: Αφού, λοιπόν, το άτομο είναι σταθερό και το ηλεκτρόνιο περιφέρεται αενάως γύρω από τον πυρήνα, ένα δεύτερο ερώτημα, αναπόφευκτα, εγείρεται. Γιατί το ηλεκτρόνιο να κινείται σε μία ή περισσότερες διακριτές τροχιές και όχι σε οποιαδήποτε τροχιά οποιασδήποτε ακτίνας; Τι είναι αυτό που το εξαναγκάζει να βρίσκεται πάντα πάνω σε διακριτές τροχιές;

Αδιαμφισβήτητα, και τα δύο ερωτήματα ήταν πάρα πολύ δύσκολο να απαντηθούν την εποχή εκείνη (1913). Ο Bohr, όμως, ξεπέρασε αυτά τα προβλήματα ακολουθώντας την αξιωματική οδό στην επιστημονική μεθοδολογία του. Αφού, λοιπόν, η κλασική ηλεκτρομαγνητική θεωρία δεν μπορεί να εξηγήσει τη σταθερότητα του ατόμου, ο Bohr τροποποίησε τους νόμους του ηλεκτρομαγνητισμού αξιωνοντας ότι:

1^ο αξίωμα Bohr: “τα ηλεκτρόνια θα πρέπει να κινούνται μόνο σε διακριτές τροχιές, τις οποίες ονόμασε στάσιμες (stationary) και στις οποίες δεν επιτρέπεται η εκπομπή ακτινοβολίας”

2^ο αξίωμα Bohr: “Τα ηλεκτρόνια επιτρέπεται να εκπέμπουν ακτινοβολία μόνο όταν μεταπίπτουν από μια στάσιμη τροχιά υψηλής ενέργειας σε μια άλλη χαμηλότερης ενέργειας. Η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (ν) δεν συμπίπτει με τη συχνότητα της κυκλικής κίνησης του ηλεκτρονίου σε καμία από τις δύο στάσιμες τροχιές, αλλά σχετίζεται με τις ενέργειες των στάσιμων τροχιών σύμφωνα με την εξίσωση 1.1”

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} \quad (1.1)$$

όπου

E_i είναι η ολική ενέργεια της αρχικής στάσιμης τροχιάς του ηλεκτρονίου,

E_f είναι η ολική ενέργεια της τελικής στάσιμης τροχιάς του ηλεκτρονίου και

h είναι η σταθερά Planck ($6.63 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$).

Το δεύτερο αξίωμα Bohr είναι απολύτως ισοδύναμο με την αρχή διατήρησης της ενέργειας με την ταυτόχρονη εκπομπή ενός φωτονίου.

Μετά από αυτή την αξιωματική διατύπωση, ο Bohr ανέπτυξε ένα μαθηματικό μοντέλο στηριγμένο στους νόμους της φυσικής, θεμελιώνοντας και μαθηματικά το ατομικό του πρότυπο. Ο στόχος του ήταν να δημιουργήσει ένα μοντέλο που να περιγράφει τις γνωστές, την εποχή εκείνη, φασματικές σειρές εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου. Τα βασικά βήματα κατά τη θεμελίωση του μοντέλου του είναι τα παρακάτω:

Συνθήκη Μηχανικής Σταθερότητας του Ατόμου του Υδρογόνου

Σύμφωνα με την κλασική μηχανική, η αναγκαία και ικανή συνθήκη για να κινείται ένα ηλεκτρόνιο σε κυκλική τροχιά γύρω από τον πυρήνα δίνεται από την εξίσωση 1.2.

$$F_{\text{Coulomb}} = F_{\text{κ}} \Rightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze \cdot e}{r^2} = m \cdot \frac{u^2}{r} \Rightarrow r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m u^2} \quad (1.2)$$

όπου

Z είναι ο ατομικός αριθμός,

e είναι το στοιχειώδες φορτίο του ηλεκτρονίου ($1.6 \times 10^{-19} \text{C}$)

ϵ_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού ($8.854 \times 10^{-12} \text{C/V.m}$)

m είναι η μάζα του ηλεκτρονίου ($9.11 \times 10^{-31} \text{kg}$)

r είναι η ακτίνα της στάσιμης τροχιάς

u είναι η γραμμική ταχύτητα του ηλεκτρονίου

Κβάντωση στροφορμής

Για να δικαιολογήσει την απαίτηση κίνησης των ηλεκτρονίων σε διακριτές τροχιές και εμμέσως να απαντήσει στο δεύτερο ερώτημα που έχει τεθεί παραπάνω, ο Bohr θεώρησε πάλι αξιωματικά ότι, όπως η ενέργεια είναι κβαντωμένο μέγεθος (είναι δηλαδή ακέραιο πολλαπλάσιο της ενέργειας ενός φωτονίου), έτσι και η στροφορμή, που είναι υπεύθυνη για τη διατήρηση του ηλεκτρονίου σε στάσιμη τροχιά, είναι κβαντωμένο μέγεθος και γι' αυτό θα πρέπει να είναι πάντα ακέραιο πολλαπλάσιο μιας θεμελιώδους τιμής, την οποία προσδιόρισε ίση με την ποσότητα $h/2\pi$. Συνεπώς, το τρίτο αξίωμα του Bohr είναι η κβάντωση της στροφορμής του ηλεκτρονίου.

$$\underline{3^{\circ} \text{ αξίωμα Bohr:}} \quad m \cdot u \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (1.3)$$

όπου

n είναι ακέραιος αριθμός, που ονομάστηκε κύριος κβαντικός αριθμός.

Βάσει λοιπόν του τρίτου αξιώματος Bohr, οι στάσιμες τροχιές διαφοροποιούνται μεταξύ τους μέσω του κύριου κβαντικού αριθμού. Πράγματι, συνδυάζοντας τις εξισώσεις 1.2 και 1.3 προκύπτει η παρακάτω εξίσωση προσδιορισμού της ακτίνας των στάσιμων τροχιών του ηλεκτρονίου του υδρογόνου:

$$r = \left(\frac{\epsilon_0 \cdot h^2}{\pi \cdot m \cdot Ze^2} \right) \cdot n^2 \quad (1.4)$$

Η ποσότητα εντός παρενθέσεως είναι μια σταθερά για ένα δεδομένο άτομο και συνεπώς, η εξίσωση 1.4 δείχνει ότι οι επιτρεπόμενες τροχιές ενός ηλεκτρονίου έχουν πάντα ακτίνα που είναι ανάλογη του τετραγώνου του κύριου κβαντικού αριθμού n . Για παράδειγμα, στο άτομο του υδρογόνου, όπου ο ατομικός αριθμός Z ισούται με τη μονάδα, ισχύουν τα παρακάτω:

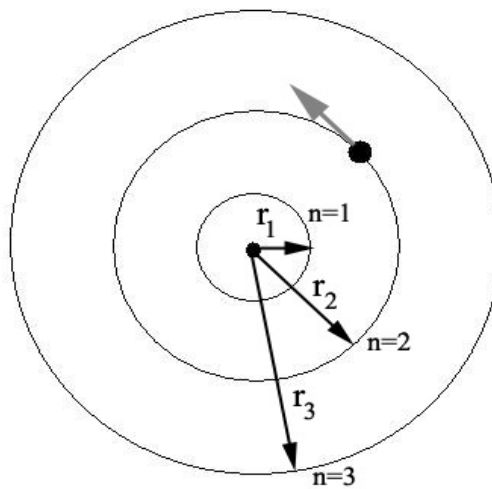
$$\frac{\epsilon_0 \cdot h^2}{\pi \cdot m \cdot Ze^2} = 0.0529 \text{nm} \quad (1.5)$$

για $n = 1 \Rightarrow r_1 = 1^2 \cdot 0.0529 \text{nm}$ (Θεμελιώδης Τροχιά)

$$n = 2 \Rightarrow r_2 = 2^2 \cdot 0.0529 \text{nm} = 2^2 \cdot r_1$$

$$n = 3 \Rightarrow r_3 = 3^2 \cdot 0.0529 \text{nm} = 3^2 \cdot r_1$$

Το μοντέλο Bohr για το άτομο του υδρογόνου δίνεται παραστατικά στο σχήμα 1.5.



Σχήμα 1.5. Πρότυπο Bohr για το άτομο του υδρογόνου

Προσδιορισμός ενέργειας στάσιμων τροχιών

Η ολική ενέργεια του ηλεκτρονίου (E_n) του ατόμου του υδρογόνου, το οποίο κινείται στην τυχαία στάσιμη τροχιά με ακτίνα r_n είναι πάντα το άθροισμα της κινητικής (K_n) και της δυναμικής (U_n) του ενέργειας και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$E_n = K_n + U_n = \frac{1}{2} m \cdot u^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze(-e)}{r_n} \quad (1.6)$$

Επιλύοντας την εξίσωση 1.3 ως προς u και αντικαθιστώντας στην εξίσωση 1.6, προκύπτει η εξίσωση προσδιορισμού της ενέργειας των στάσιμων τροχιών στο άτομο του υδρογόνου.

$$E_n = -\frac{Z^2 \cdot e^4 \cdot m}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (1.7)$$

Γενικά ισχύει ότι:

$$E_0 = \frac{e^4 \cdot m}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} = 13.6 \text{ eV} \quad (1.8)$$

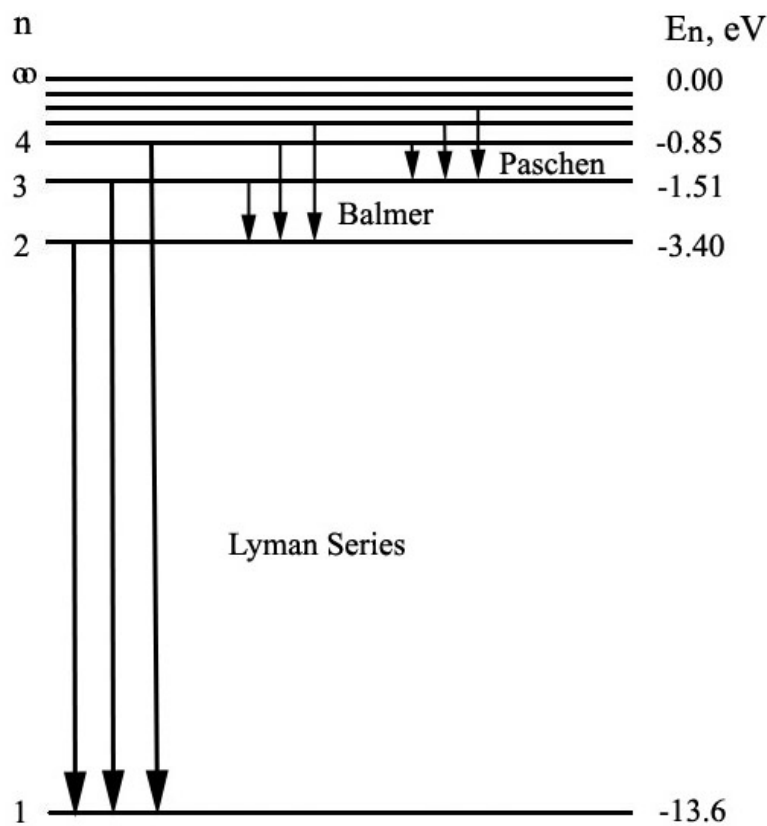
και

$$E_n = -(Z^2 \cdot E_0) \cdot \frac{1}{n^2} \quad (1.9)$$

Συνεπώς, η ενέργεια της θεμελιώδους τροχιάς ($n=1$) του ατόμου του υδρογόνου είναι:

$$E_1 = -E_0 = -13.6 \text{ eV} \quad (1.10)$$

Το διάγραμμα των ενεργειακών επιπέδων των στάσιμων τροχιών για το άτομο του υδρογόνου φαίνεται στο σχήμα 1.6.



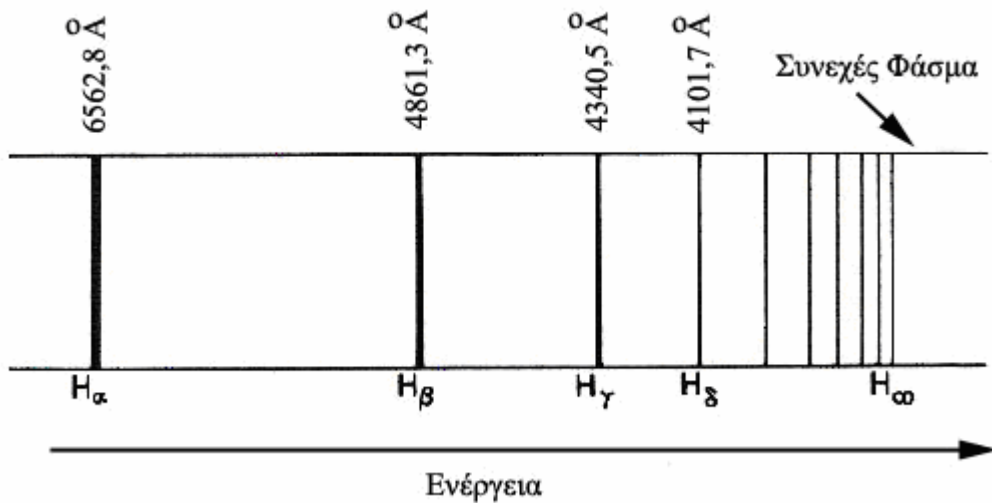
Σχήμα 1.6. Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων στάσιμων τροχιών για το άτομο του υδρογόνου.

Γίνεται φανερό ότι το επίπεδο χαμηλότερης ενέργειας, το οποίο ονομάζεται θεμελιώδης κατάσταση του ατόμου του υδρογόνου είναι αυτό που αντιστοιχεί στην τροχιά με κύριο κβαντικό αριθμό 1. Καθώς ο κύριος κβαντικός αριθμός αυξάνει, αυξάνει και η ενέργεια των αντίστοιχων στάσιμων τροχιών. Συνεπώς, συνάγεται ότι οι κοντινότερες στον πυρήνα τροχιές έχουν χαμηλότερη ενέργεια. Το επίπεδο υψηλότερης ενέργειας ($E_n=0\text{eV}$), όπως φαίνεται από την εξίσωση 1.9, επιτυγχάνεται, όταν ο κύριος κβαντικός αριθμός τείνει στο άπειρο και σε αυτή την περίπτωση η στάσιμη τροχιά έχει άπειρη ακτίνα, όπως προκύπτει από την εξίσωση 1.4. Όταν συμβαίνει αυτό, το άτομο του υδρογόνου χάνει το ηλεκτρόνιο του μέσω μιας διεργασίας που ονομάζεται ιοντισμός του ατόμου. Η ενέργεια για τον ιοντισμό του ατόμου του υδρογόνου υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση και είναι 13.6eV .

$$E_{\text{ιοντισμού}} = E_n (n \rightarrow \infty) - E_1 = 0 - (-13.6\text{eV}) = 13.6\text{eV}$$

Εξήγηση του ατομικού φάσματος του υδρογόνου

Το μεγαλύτερο επίτευγμα του ατομικού προτύπου του Bohr ήταν ότι κατόρθωσε να αναλύσει μαθηματικώς και να εξηγήσει πλήρως το ατομικό φάσμα του υδρογόνου. Όταν τα άτομα θερμαίνονται ή υφίστανται ηλεκτρική εκκένωση, απορροφούν ενέργεια, την οποία, στη συνέχεια, εκπέμπουν ως ακτινοβολία δίνοντας ένα χαρακτηριστικό φάσμα εκπομπής. Το φάσμα εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου στην ορατή περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας έχει βρεθεί ότι αποτελείται από μια σειρά γραμμών σε διαφορετικά μήκη κύματος, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.7.



Σχήμα 1.7. Ατομικό φάσμα υδρογόνου στην ορατή περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Τέσσερις γραμμές μπορούν να παρατηρηθούν άμεσα με γυμνό μάτι, αλλά πολύ περισσότερες γραμμές παρατηρούνται φωτογραφικά στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας. Οι γραμμές του φάσματος πλησιάζουν συνεχώς η μια κοντά στην άλλη καθώς το μήκος κύματος της ακτινοβολίας μικραίνει, μέχρι που, στο τέλος, φθάνουμε σε μια συνεχή σειρά γραμμών, οι οποίες δεν ξεχωρίζουν μεταξύ τους.

Το 1885 ο Balmer έδειξε ότι ο κυματαριθμός ($\bar{\nu}$) κάθε γραμμής στην ορατή περιοχή του ατομικού φάσματος του υδρογόνου μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω απλή εμπειρική εξίσωση:

$$\bar{\nu} = R \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \tag{1.11}$$

όπου

R είναι η σταθερά Rydberg ($1.0974 \times 10^7 \text{m}^{-1}$) και

n είναι ακέραιος αριθμός που παίρνει τιμές 3, 4, 5 κτλ.

$\bar{\nu}$ είναι ο κυματαριθμός, δηλαδή το αντίστροφο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας $\left(\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \right)$

Το σύνολο των γραμμών του φάσματος του υδρογόνου στην ορατή περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ονομάζεται σειρά Balmer. Εκτός αυτής της σειράς υπάρχουν και άλλες σειρές φασματικών γραμμών σε διαφορετικές περιοχές της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, οι οποίες μπορούσαν να περιγραφούν από παρόμοιες εμπειρικές εξισώσεις, όπως φαίνεται παρακάτω.

$$\text{Σειρά Lyman} \quad \bar{\nu} = R \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 2, 3, 4, 5, \dots \quad \text{Περιοχή υπεριώδους} \quad (1.12)$$

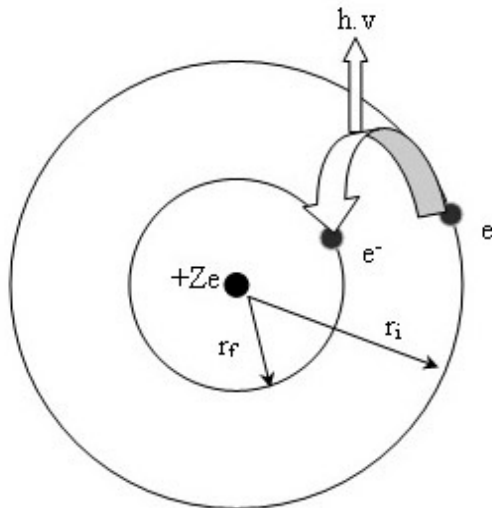
$$\text{Σειρά Paschen} \quad \bar{\nu} = R \cdot \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 4, 5, 6, 7, \dots \quad \text{Περιοχή υπερύθρων} \quad (1.13)$$

$$\text{Σειρά Brackett} \quad \bar{\nu} = R \cdot \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 5, 6, 7, 8, \dots \quad \text{Περιοχή υπερύθρων} \quad (1.14)$$

$$\text{Σειρά Pfund} \quad \bar{\nu} = R \cdot \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 6, 7, 8, 9, \dots \quad \text{Περιοχή υπερύθρων} \quad (1.15)$$

Ο Bohr κατόρθωσε με απλό τρόπο, βάσει της θεωρίας του, να αποδείξει μαθηματικά αυτές τις σχέσεις για το άτομο του υδρογόνου και να προσδιορίσει θεωρητικά τη σταθερά Rydberg με εξαιρετική ακρίβεια.

Έστω, λοιπόν, ότι το ηλεκτρόνιο του ατόμου του υδρογόνου μεταπηδά από μια στάσιμη τροχιά υψηλότερης ενέργειας (E_i) σε μια άλλη χαμηλότερης ενέργειας (E_f), όπως φαίνεται στο σχήμα 1.8. Τότε, βάσει του δεύτερου αξιώματος Bohr, το άτομο του υδρογόνου θα εκπέμψει ενέργεια, η συχνότητα (ν) της οποίας υπολογίζεται συνδυάζοντας τις εξισώσεις 1.1 και 1.7 και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση 1.16.



Σχήμα 1.8. Αποδιέγερση ατόμου υδρογόνου με ταυτόχρονη εκπομπή ηλεκτρο-μαγνητικής ενέργειας.

$$\nu = \frac{Z^2 \cdot e^4 \cdot m}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^3} \cdot \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1.16)$$

Εισάγοντας τον κυματαριθμό στην παραπάνω εξίσωση μέσω της σχέσης 1.17, προκύπτει η μαθητική σχέση (εξίσωση 1.18) προσδιορισμού του κυματαριθμού κάθε γραμμής του ατομικού

φάσματος του υδρογόνου συναρτήσει φυσικών σταθερών και των κύριων κβαντικών αριθμών των στάσιμων τροχιών.

$$\frac{v}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\frac{c}{v}} = \frac{v}{c} \quad (1.17)$$

$$\frac{v}{\lambda} = \frac{Z^2 \cdot e^4 \cdot m}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^3 \cdot c} \cdot \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1.18)$$

όπου

c είναι η ταχύτητα του φωτός (299.800km/s).

Η εξίσωση 1.18 συμπίπτει απόλυτα στη μορφή με τις εμπειρικές εξισώσεις 1.11 έως 1.15, οι οποίες περιγράφουν τις γνωστές φασματικές σειρές του ατόμου του υδρογόνου. Μέσω αυτής, εξάλλου, προσδιορίζεται θεωρητικά η τιμή της σταθεράς Rydberg που βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με την πειραματική της τιμή.

$$R = \frac{e^4 \cdot m}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^3 \cdot c} = 1.0967 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (1.19)$$

Οι διάφορες σειρές φασματικών γραμμών για το άτομο του υδρογόνου μπορούν να προκύψουν μεταβάλλοντας τις τιμές των κύριων κβαντικών αριθμών n_i και n_f . Για παράδειγμα, η σειρά Lyman προκύπτει όταν $n_f = 1$ και $n_i = 2, 3, 4, 5, \dots$. Η σειρά Balmer προκύπτει όταν $n_f = 2$ και $n_i = 3, 4, 5, 6, \dots$ και ούτω καθεξής.

Το μοντέλο Bohr είχε τεράστια και απόλυτη επιτυχία στην περίπτωση του ατόμου του υδρογόνου. Όμως απέτυχε, ουσιαστικά, να περιγράψει πολυπλοκότερα άτομα, όπως π.χ. το He, Li, Be κλπ. Το μοντέλο αυτό είχε τις παρακάτω σημαντικές αδυναμίες:

- Θεωρεί ότι ο πυρήνας παραμένει στάσιμος σε μια θέση και απλά περιστρέφεται ως προς τον άξονα του. Στη πραγματικότητα ο πυρήνας ταλαντώνεται ελαφρά γύρω από το κέντρο μάζας του ατόμου, το οποίο δεν συμπίπτει με το κέντρο του πυρήνα εξαιτίας της πολύ μικρής, αλλά όχι αμελητέας μάζας του ηλεκτρονίου.
- Θεωρεί ότι όλες οι στάσιμες τροχιές είναι κυκλικές
- Αντιμετωπίζει το ηλεκτρόνιο ως σωματίδιο αγνοώντας, πράγμα πολύ λογικό για την εποχή εκείνη, την κυματική του φύση.

Ενώ οι δύο πρώτες αδυναμίες αντιμετωπίστηκαν επιτυχώς με μεταγενέστερες προσπάθειες βελτίωσης του μοντέλου, η τρίτη αδυναμία ήταν ανυπέρβλητη και οδήγησε κατ' ουσίαν σε νέα, εντελώς διαφορετικά στη φύση τους, μοντέλα.

1.2.3. Κβαντομηχανική προσέγγιση

1.2.3.1. Δυαδική φύση του ηλεκτρονίου

Το 1924, ο Luis de Broglie πρότεινε ότι το ηλεκτρόνιο ίσως έχει και κυματικές ιδιότητες επιπλέον των γνωστών, έως τότε, σωματιδιακών ιδιοτήτων του. Με άλλα λόγια, φώτισε για πρώτη φορά τη δυαδική φύση του ηλεκτρονίου, δηλαδή την ιδιότητά του να έχει χαρακτηριστικά τόσο σωματιδίου όσο και κύματος. Σε αυτό το συμπέρασμα κατέληξε ο Luis de Broglie στηριζόμενος στην αρχή της “Συμμετρίας της Φύσης” και όχι σε άμεσες παρατηρήσεις της κυματικής φύσης του ηλεκτρονίου. Η σκέψη του ήταν φαινομενικά πολύ απλή. Αφού το φως (ηλεκτρομαγνητική ενέργεια) ήταν γνωστό ότι είχε σωματιδιακές και κυματικές ιδιότητες, η ύλη (ως το ισοδύναμο της ενέργειας από την αρχή ισοδυναμίας ενέργειας και μάζας) και ειδικά τα ηλεκτρόνια που παίζουν σημαντικό ρόλο στη σύνθεσή της, ίσως έχουν και αυτά και τις δύο παραπάνω ιδιότητες.

Ο Luis de Broglie επέκτεινε τη σκέψη του και διατύπωσε τις παρακάτω δύο εξισώσεις από τις οποίες μπορεί κανείς να προσδιορίσει τη συχνότητα και το μήκος κύματος των ηλεκτρονικών κυμάτων.

$$v = \frac{E}{h} \quad (1.20)$$

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.21)$$

όπου

v είναι η συχνότητα του ηλεκτρονικού κύματος,

E είναι η ενέργεια του ηλεκτρονίου,

λ είναι το μήκος κύματος του ηλεκτρονικού κύματος και

p είναι η ορμή του ηλεκτρονίου.

Και οι δύο ανωτέρω σχέσεις ήταν γνωστό ότι ίσχυαν και για το φωτόνιο. Ειδικά, η εξίσωση 1.20 είναι πανομοιότυπη με την εξίσωση Plank-Einstein, που προσδιορίζει την ενέργεια του φωτονίου, ενώ η εξίσωση 1.21 μπορεί να προκύψει για το φωτόνιο ως ακολούθως:

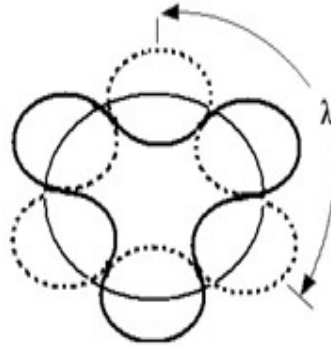
$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{h \cdot c}{h \cdot \nu} = \frac{h \cdot c}{m \cdot c^2} = \frac{h \cdot c}{p \cdot c} = \frac{h}{p}$$

Οι εξισώσεις de Broglie ισχύουν σε όλα τα υλικά σώματα. Παρ’ όλα αυτά, για τα μακροσκοπικά αντικείμενα με μεγάλες μάζες και μικρές ταχύτητες, τα μήκη κύματος που υπολογίζονται είναι πάρα πολύ μικρά, έτσι ώστε είναι απίθανο να γίνει αντιληπτή η κυματική τους φύση. Για παράδειγμα, το μήκος κύματος μιας κινούμενης με ταχύτητα 100km/h μπάλας μπιλιάρδου μάζας 170gr υπολογίζεται ότι είναι 1.4×10^{-34} m ενώ ενός ηλεκτρονίου κινητικής ενέργειας 10eV είναι 0.388nm.

Το σημαντικότερο, όμως, είναι ότι η θεωρία των κυμάτων de Broglie κατόρθωσε να δώσει φυσική σημασία στο τρίτο αξίωμα Bohr περί κβάντωσης της στροφορμής του ηλεκτρονίου. Πράγματι, ο de Broglie απέδειξε ότι το τρίτο αξίωμα Bohr είναι ισοδύναμο με τη συνθήκη στάσιμου κύματος της κλασικής κυματικής θεωρίας, όπως απλά φαίνεται παρακάτω:

$$m \cdot u \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi} \Rightarrow p \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi} \Rightarrow \frac{h}{\lambda} \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi} \Rightarrow 2\pi \cdot r = n \cdot \lambda \quad (1.22)$$

Σύμφωνα με την παραπάνω επαγωγική σκέψη, η συνθήκη κβάντωσης της στροφορμής κατά Bohr είναι απολύτως ισοδύναμη με τη διατύπωση ότι το μήκος της περιφέρειας μιας στάσιμης κυκλικής τροχιάς είναι ίσο με ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος των ηλεκτρονικών κυμάτων, όπως φαίνεται και γραφικά στο σχήμα 1.9:



Σχήμα 1.9. Στάσιμο κύμα σε περιφέρεια κύκλου.

Όμως, η έκφραση “ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος των ηλεκτρονικών κυμάτων” είναι απολύτως ισοδύναμη με την έκφραση “ακέραιο πολλαπλάσιο του μισού μήκους κύματος των ηλεκτρονικών κυμάτων”, η οποία μας παραπέμπει άμεσα στη συνθήκη στάσιμου κύματος σε χορδή της κλασικής κυματικής θεωρίας.

Η ισοδυναμία ανάμεσα στην ιδέα της κβάντωσης της στροφορμής και στη συνθήκη στάσιμου κύματος ήταν επαναστατική. Οι στάσιμες τροχιές κατά Bohr πάνω στις οποίες κινούνται με μεγάλη ταχύτητα τα ηλεκτρόνια γίνονται ξαφνικά στάσιμα ηλεκτρονικά κύματα de Broglie. Συνεπώς, γίνεται θεωρητικά αντιληπτό γιατί τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν μόνο σε στάσιμες τροχιές (αφού θα πρέπει πάντα οι τροχιές αυτές να ικανοποιούν τη συνθήκη στάσιμου κύματος) και γιατί, όταν βρίσκονται σε στάσιμες τροχιές, δεν εκπέμπουν ενέργεια (αφού τα στάσιμα κύματα διατηρούν το πλάτος τους, άρα και την ενέργεια τους, όταν δεν υπάρχουν τριβές). Επιπλέον, η κατανοητή πλέον σε μας κβάντωση των στάσιμων τροχιών οδηγεί αναπόφευκτα και στην άμεση κατανόηση της κβάντωσης των συχνοτήτων και των ενεργειών τους.

$$2\pi \cdot r = n \cdot \lambda \Rightarrow 2\pi \cdot r = n \cdot \frac{u}{v} \Rightarrow v = n \cdot \frac{u}{2\pi \cdot r}$$

$$E = h \cdot v \Rightarrow E = n \cdot \frac{h \cdot u}{2\pi \cdot r}$$

1.2.3.2. Αρχή απροσδιοριστίας Heisenberg

Ο Heisenberg παρατήρησε ότι το πρότυπο του Bohr απαιτεί ακριβή γνώση της ταχύτητας και της θέσης του ηλεκτρονίου. Επίσης παρατήρησε ότι είναι πολύ δύσκολο να μετρηθούν και οι δύο ποσότητες με ακρίβεια την ίδια χρονική στιγμή. Το ηλεκτρόνιο, λόγω του πολύ μικρού μεγέθους του δεν είναι ορατό άμεσα με γυμνό μάτι και επομένως, μπορεί να παρατηρηθεί μόνο εμμέσως μέσω της αλληλεπίδρασης του με άλλο σωματίδιο ή με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Με

όποιο, όμως, τρόπο και αν παρατηρηθεί, αναπόφευκτα θα αλλάξει η θέση του ή η ταχύτητα και η διεύθυνση του. Ο Heisenberg διατύπωσε το 1926 την αρχή στην οποία δηλώνεται ότι “όσο αυξάνει η ακρίβεια προσδιορισμού της θέσης ενός ηλεκτρονίου τόσο μικραίνει η ακρίβεια προσδιορισμού της ταχύτητάς του ή αυξάνει η αβεβαιότητα προσδιορισμού της”. Η μαθηματική διατύπωση αυτής της αρχής, γνωστή ως “αρχή απροσδιοριστίας”, δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\Delta x \cdot \Delta u \geq \frac{h}{4\pi} \quad (1.23)$$

όπου

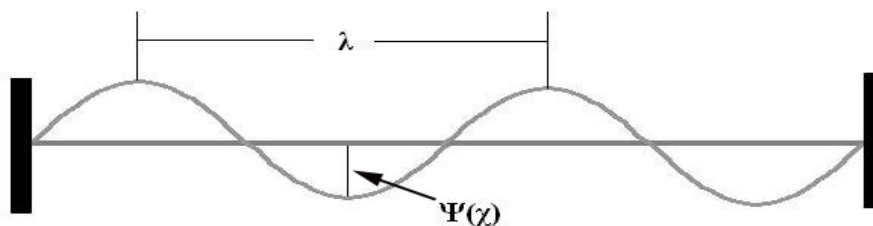
Δx είναι η αβεβαιότητα προσδιορισμού θέσης και
 Δu είναι η αβεβαιότητα προσδιορισμού ταχύτητας.

Η αρχή απροσδιοριστίας καθιστά σαφές το γεγονός, ότι είναι αδύνατον να γνωρίζουμε με ακρίβεια τόσο τη θέση όσο και την ταχύτητα ενός ηλεκτρονίου. Συνεπώς, η ντετερμινιστική ιδέα του Bohr ότι ένα ηλεκτρόνιο ακολουθεί πλήρως καθορισμένη τροχιά, όπου η θέση και η ταχύτητά του είναι ακριβώς γνωστές, είναι ουτοπική και γι’ αυτό πρέπει να αντικατασταθεί με την πιθανότητα να βρίσκεται ένα ηλεκτρόνιο σε μια θέση ή καλύτερα σε μια περιοχή του τρισδιάστατου χώρου γύρω από τον πυρήνα.

Ο Heisenberg και ο de Broglie έδωσαν τα θεωρητικά εργαλεία για μια ικανοποιητική περιγραφή του ατόμου και ώθησαν τον Erwin Schrödinger να αναπτύξει την κβαντομηχανική θεωρία.

1.2.3.3. Από την Τροχιά (orbit) στο Τροχιακό (orbital)

Αφού το ηλεκτρόνιο έχει κυματικές ιδιότητες, μπορεί να περιγραφεί μαθηματικώς η συμπεριφορά του από μια κυματοσυνάρτηση Ψ που υπακούει σε μια κυματική εξίσωση πανομοιότυπη με την κλασική κυματική εξίσωση των στάσιμων κυμάτων. Για ένα στάσιμο κύμα που διαδίδεται μόνο στη διεύθυνση x , όπως φαίνεται στο σχήμα 1.10, η κλασική κυματική εξίσωση έχει τη μορφή της εξίσωσης 1.24.



Σχήμα 1.10. Στάσιμο κύμα διαδιδόμενο κατά τη διεύθυνση x .

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot \Psi \quad (1.24)$$

όπου

η κυματοσυνάρτηση Ψ εκφράζει το πλάτος του κύματος σε κάθε σημείο κατά μήκος του άξονα x και λ είναι το μήκος κύματος.

Επειδή τα στάσιμα ηλεκτρονικά κύματα διαδίδονται στο χώρο των τριών διαστάσεων, η κυματοσυνάρτηση Ψ δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot \Psi \quad (1.25)$$

όπου ο τελεστής $\nabla^2 \Psi$ εκφράζει:

$$\nabla^2 \Psi = \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) \quad (1.26)$$

Λαμβάνοντας υπόψη την εξίσωση 1.21 από τη θεωρία των κυμάτων de Broglie, η εξίσωση 1.25 μετασχηματίζεται ως ακολούθως:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{4\pi^2 m^2 u^2}{h^2} \cdot \Psi = 0 \quad (1.27)$$

Επίσης, ισχύει πάντα ότι:

$$E = K + U = \frac{1}{2} m \cdot u^2 + U \Rightarrow m \cdot u^2 = 2 \cdot (E - U) \quad (1.28)$$

Συνεπώς, η εξίσωση 1.27 μετασχηματίζεται στην εξίσωση 1.29 που αποτελεί την πασίγνωστη μορφή της χρονικά ανεξάρτητης εξίσωσης Schrödinger για ένα ηλεκτρόνιο.

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot (E - U) \cdot \Psi = 0 \quad (1.29)$$

Επειδή η εξίσωση Schrödinger περιέχει ως παράμετρο την ολική ενέργεια του ηλεκτρονίου που είναι κβαντωμένο μέγεθος, θα πρέπει να ικανοποιείται από διάφορες κυματοσυναρτήσεις, κάθε μία από τις οποίες θα αντιστοιχεί χωριστά σε κάθε κβαντική κατάσταση του ηλεκτρονίου. Κάθε κυματοσυνάρτηση που αποτελεί λύση της εξίσωσης Schrödinger περιγράφει ένα τροχιακό. Τροχιακή κατάσταση ηλεκτρονίου ή απλά τροχιακό ονομάζεται η περιοχή του χώρου μέσα στην οποία υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να βρίσκεται το ηλεκτρόνιο. Η πιθανότητα δε αυτή είναι ανάλογη του τετραγώνου της κυματοσυνάρτησης Ψ δίνοντας πλέον με αυτόν τον τρόπο φυσική σημασία σε αυτό το μέγεθος.

1.2.3.3.1. Περιγραφή κβαντικής κατάστασης ηλεκτρονίου

Είναι, λοιπόν, φανερό ότι, για να λυθεί η εξίσωση Schrödinger, πρέπει να καθοριστεί εκ των προτέρων η κβαντική κατάσταση του ηλεκτρονίου για την οποία αναζητείται η κυματοσυνάρτηση Ψ . Η κβαντική κατάσταση ενός ηλεκτρονίου περιγράφεται από τους τρεις παρακάτω κβαντικούς αριθμούς:

α. Κύριος κβαντικός αριθμός n (principal quantum number)

Ο κύριος κβαντικός αριθμός είναι απολύτως ισοδύναμος με τον ακέραιο αριθμό n των ενεργειακών επιπέδων του μοντέλου Bohr. Θεωρητικά παίρνει όλες τις ακέραιες θετικές τιμές 1, 2, 3, 4,.....,∞ και προσδιορίζει αμφιμονοσήμαντα τα κύρια ενεργειακά επίπεδα σε ένα άτομο. Καθώς αυξάνει το n , τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από τον πυρήνα και συνεπώς, κατέχουν μεγαλύτερη ολική δυναμική ενέργεια. Οι μη διεγερμένες κβαντικές καταστάσεις των ηλεκτρονίων σε όλα τα γνωστά στοιχεία περιγράφονται πλήρως με τους επτά (7) πρώτους κύριους κβαντικούς αριθμούς $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$. Όλες, οι μεγαλύτερες του επτά τιμές του κύριου κβαντικού αριθμού είναι δυνατές και περιγράφουν διεγερμένες κβαντικές καταστάσεις των ατόμων. Η τιμή $n = \infty$ αντιπροσωπεύει την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από ένα άτομο και τη δημιουργία ιόντος, φαινόμενο γνωστό ως ιοντισμός.

β. Δευτερέων κβαντικός αριθμός l (Subshell quantum number)

Ο δευτερέων κβαντικός αριθμός l προσδιορίζει τα διάφορα ενεργειακά επίπεδα (υποστοιβάδες) στα οποία υποδιαιρούνται τα κύρια ενεργειακά επίπεδα που περιγράφονται από τον κύριο κβαντικό αριθμό n και ταυτόχρονα καθορίζει το σχήμα των διαφόρων τύπων ατομικών τροχιακών. Ο δευτερέων κβαντικός αριθμός l δύναται να πάρει μόνο συγκεκριμένες τιμές, οι οποίες εξαρτώνται άμεσα από τον κύριο κβαντικό αριθμό n και είναι όλες οι ακέραιες τιμές 0, 1, 2, 3,....., $(n-1)$. Συνεπώς, ο ολικός αριθμός των ενεργειακών επιπέδων στα οποία υποδιαιρείται κάθε κύριο ενεργειακό επίπεδο ισούται πάντα με την τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού n . Τα τέσσερα πρώτα ατομικά τροχιακά ονομάζονται s, p, d and f και αντιστοιχούν στις παρακάτω τιμές του δευτερέωντος κβαντικού αριθμού 0, 1, 2, 3. Με τα τέσσερα αυτά ατομικά τροχιακά μπορούμε να περιγράψουμε πλήρως τις μη διεγερμένες κβαντικές καταστάσεις των ηλεκτρονίων όλων των γνωστών στοιχείων. Για την κατανόηση των διεγερμένων κβαντικών καταστάσεων απαιτείται η χρήση τροχιακών που αντιστοιχούν σε τιμές του δευτερέωντος κβαντικού αριθμού μεγαλύτερες από 3.

γ. Μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_l (Orbital quantum number)

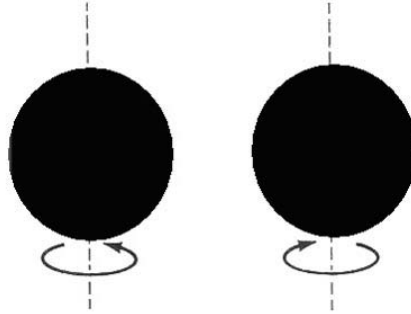
Επειδή τα ηλεκτρόνια μπορεί να καταλαμβάνουν διαφορετικές περιοχές του χώρου, τα ατομικά τροχιακά συνήθως υποδιαιρούνται σε ισοδύναμης ενέργειας τροχιακά (εκφυλισμένα τροχιακά), τα οποία διαφοροποιούνται χωρικά ως προς την περιοχή στην οποία εμφανίζεται η μεγαλύτερη ηλεκτρονική πυκνότητα. Αυτό επιτυγχάνεται με το μαγνητικό κβαντικό αριθμό m_l που παίρνει όλες τις ακέραιες τιμές από $-l$ έως $+l$. Συνεπώς, το τροχιακό s ($l=0$) είναι μοναδικό, ενώ υπάρχουν τρία ισοδύναμα p τροχιακά ($l=1$), πέντε ισοδύναμα d τροχιακά ($l=2$) και επτά ισοδύναμα f τροχιακά ($l=3$).

Ένας τέταρτος επιπλέον κβαντικός αριθμός, ο κβαντικός αριθμός του spin, είναι αναγκαίος για να καθοριστεί η ιδιοστροφορμή του ηλεκτρονίου στο τροχιακό.

δ. Κβαντικός αριθμός του spin m_s (Orbital quantum number)

Κάθε ηλεκτρόνιο μέσα σε ένα τροχιακό εκτός από την περιφορά του γύρω από τον πυρήνα περιστρέφεται και γύρω από τον εαυτό του. Επομένως τα ηλεκτρόνια έχουν ιδιοστροφορμή (spin). Επειδή τα ηλεκτρόνια είναι ηλεκτρικά φορτισμένα, η ιδιοστροφορμή τα αναγκάζει να συμπεριφέρονται σαν μικροσκοπικοί μαγνήτες, αποκτώντας μαγνητική ροπή. Η περιστροφή των ηλεκτρονίων γύρω από τον εαυτό τους μπορεί να έχει δύο προσανατολισμούς, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.11 και συνεπώς, ο κβαντικός αριθμός του spin m_s παίρνει δύο τιμές την $-\frac{1}{2}$ και την $+\frac{1}{2}$ που εκφράζουν τις δύο αντίθετες κατευθύνσεις της μαγνητικής τους ροπής.

Ο κβαντικός αριθμός του spin m_s καθορίζει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που καταλαμβάνουν κάθε τροχιακό. Έτσι σε κάθε τροχιακό μπορεί να συνυπάρξουν μόνο δύο ηλεκτρόνια, τα οποία θα έχουν αντιπαράλληλη ιδιοστροφομή, δηλαδή αντίθετες κατευθύνσεις στη μαγνητικής τους ροπή.



Σχήμα 1.11. Οι δύο δυνατοί προσανατολισμοί της ιδιοπεριφοράς των ηλεκτρονίων.

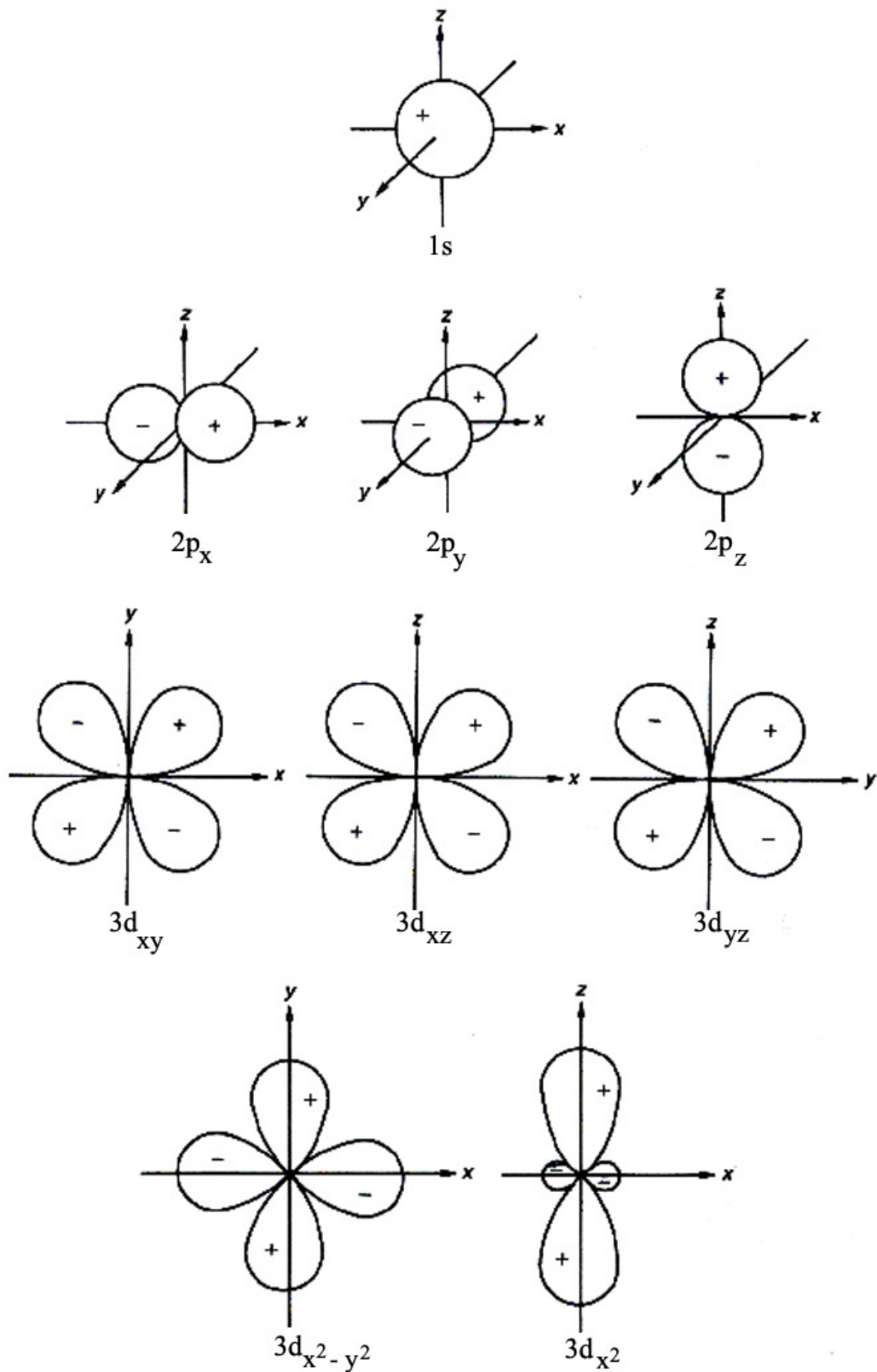
1.2.3.3.2. Συμβολισμός και απεικόνιση των τροχιακών

Τα τροχιακά συμβολίζονται με τον κύριο κβαντικό αριθμό που περιγράφει το κύριο ενεργειακό επίπεδο στο οποίο ανήκει το τροχιακό, ακολουθούμενο από το γράμμα που συμβολίζει το είδος του τροχιακού. Για παράδειγμα, ο παρακάτω συμβολισμός $2p$ περιγράφει το τροχιακό p που ανήκει στο δεύτερο κύριο ενεργειακό επίπεδο (στοιβάδα). Τα ατομικά τροχιακά που συνθέτουν κάθε κύρια ενεργειακή στάθμη, καθώς επίσης και ο αριθμός των ηλεκτρονίων σε κάθε μια από αυτές δίνονται αναλυτικά στον πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1. Διαίρεση ενεργειακών σταθμών σε τροχιακά						
Κβαντικοί αριθμοί			Τροχιακά		Αριθμός ηλεκτρονίων	Ολικός αριθμός ηλεκτρονίων
n	l	m_l	Είδος	Αριθμός		
1	0	0	s	1	$2 \times 1 = 2$	2
2	0	0	s	1	$2 \times 1 = 2$	
	1	-1,0,+1	p	3	$2 \times 3 = 6$	8
3	0	0	s	1	$2 \times 1 = 2$	
	1	-1,0,+1	p	3	$2 \times 3 = 6$	
	2	-2,1,0,+1,+2	d	5	$2 \times 5 = 10$	18
4	0	0	s	1	$2 \times 1 = 2$	
	1	-1,0,+1	p	3	$2 \times 3 = 6$	
	2	-2,1,0,+1,+2	d	5	$2 \times 5 = 10$	
	3	-3,-2,1,0,+1,+2,+3	f	7	$2 \times 7 = 14$	32

Η απεικόνιση των τροχιακών είναι πολύ δύσκολη διαδικασία, διότι τα τροχιακά περιγράφουν την πιθανότητα να βρίσκεται το ηλεκτρόνιο σε μια περιοχή γύρω από τον πυρήνα. Ένας εύχρηστος τρόπος απεικόνισης των ατομικών τροχιακών φαίνεται στο σχήμα 1.12. Στην απεικόνιση αυτή τα τροχιακά ορίζουν περιοχές στην επιφάνεια των οποίων υπάρχει πιθανότητα, συνήθως 90%, να βρίσκεται ένα ηλεκτρόνιο.

Τα s ατομικά τροχιακά εικονίζονται ως σφαιρικές επιφάνειες που έχουν ως γεωμετρικό κέντρο τον πυρήνα. Κάθε κύρια ενεργειακή στάθμη έχει ένα μόνο s ατομικό τροχιακό, το μέγεθος του οποίου αυξάνει, καθώς αυξάνεται ο κύριος κβαντικός αριθμός n. Με άλλα λόγια, τα s ατομικά τροχιακά όλων των ενεργειακών σταθμών (στοιβάδων) δομούνται στο χώρο, όπως ακριβώς δομείται και το κρεμμύδι με τα διαδοχικά του στρώματα.

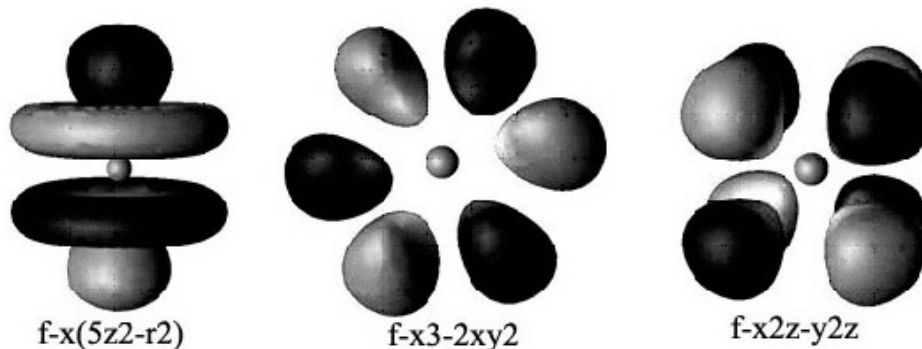


Σχήμα 1.12. Απεικόνιση των ατομικών τροχιακών.

Κάθε κύρια ενεργειακή στάθμη με $n \neq 1$ έχει τρία p ατομικά τροχιακά το καθένα από τα οποία έχει δύο λοβούς εκατέρωθεν του πυρήνα. Οι λοβοί των τριών εκφυλισμένων p ατομικών τροχιακών κατευθύνονται κατά μήκος των αξόνων x , y , z ενός καρτεσιανού συστήματος συντεταγμένων που έχει αρχή τον πυρήνα. Γι' αυτόν το λόγο, τα τρία εκφυλισμένα p ατομικά τροχιακά συμβολίζονται ως p_x , p_y , p_z . Αυτή η χωροταξική διεύθυνση των p ατομικών τροχιακών επιτρέπει στα ηλεκτρόνια τους να βρίσκονται στη μεγαλύτερη δυνατή απόσταση το ένα από το άλλο.

Κάθε κύρια ενεργειακή στάθμη με $n \geq 3$ έχει πέντε d ατομικά τροχιακά, η μορφή των οποίων είναι πολύπλοκη τόσο στο σχήμα όσο και στον προσανατολισμό. Τα τέσσερα από αυτά περιγράφονται με ένα σύστημα τεσσάρων λοβών που κατευθύνονται κατά μήκος δύο αξόνων καθέτων μεταξύ τους. Σε ένα από αυτά τα τροχιακά, που συμβολίζεται με $d_{x^2-y^2}$, οι τέσσερις λοβοί κατευθύνονται κατά μήκος των αξόνων x , y ενός καρτεσιανού συστήματος συντεταγμένων που έχει αρχή τον πυρήνα. Στα άλλα τρία τροχιακά, οι τέσσερις λοβοί κατευθύνονται κατά μήκος καθέτων αξόνων που σχηματίζουν γωνίες 45° με τους άξονες x , y , z του καρτεσιανού συστήματος συντεταγμένων. Τα τρία αυτά τροχιακά συμβολίζονται με d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , όπως φαίνεται στο σχήμα 1.12. Τέλος, το πέμπτο d ατομικό τροχιακό, το οποίο συμβολίζεται με d_{z^2} , αποτελείται από ένα σύστημα δύο λοβών που διευθύνονται κατά μήκος του άξονα των z και ένα δακτύλιο υψηλής ηλεκτρονικής πυκνότητας που βρίσκεται στο επίπεδο xy και περιβάλλει το πυρήνα.

Η μορφή των f τροχιακών είναι εξαιρετικά πολύπλοκη και η απεικόνισή τους καθίσταται δυσχερής. Στο παρακάτω σχήμα 1.13, απεικονίζονται τρεις διαφορετικές πιθανές μορφές των f ατομικών τροχιακών.



Σχήμα 1.13. Απεικόνιση των f ατομικών τροχιακών.

1.2.3.3.3. Ηλεκτρονική δομή ατόμων

Η ηλεκτρονική δομή κάθε ατόμου προσδιορίζεται με την εφαρμογή των τριών παρακάτω αρχών:

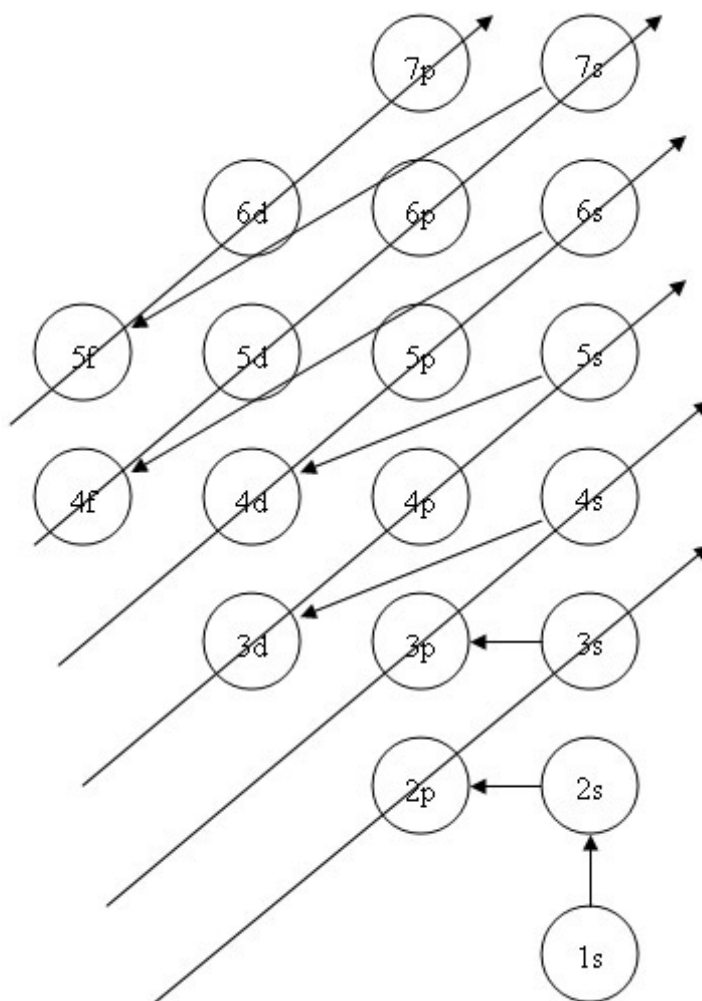
➤ Απαγορευτική αρχή Pauli

“Δεν είναι δυνατόν στο ίδιο άτομο να υπάρχουν δυο ηλεκτρόνια που να έχουν ίδιους και τους τέσσερις κβαντικούς αριθμούς τους (n , l , m_l , m_s)”

➤ Αρχή Ελάχιστης Ενέργειας

“Τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν πρώτα τα διαθέσιμα ατομικά τροχιακά χαμηλότερης ενέργειας και μετά, εφόσον υπάρχει περίσσεια ηλεκτρονίων, καταλαμβάνουν τροχιακά υψηλότερης ενέργειας δημιουργώντας μια δομή με τη μικρότερη δυνατή ενέργεια”

Η σειρά πλήρωσης των τροχιακών δίνεται παραστατικά στο σχήμα 1.14:



Σχήμα 1.14. Ενεργειακή σειρά πλήρωσης ατομικών τροχιακών με ηλεκτρόνια.

➤ Αρχή Hund

“Τα εκφυλισμένα τροχιακά (ισοδύναμης ενέργειας) καταλαμβάνονται πρώτα από μονήρη ηλεκτρόνια και, εφόσον πλεονάζουν ηλεκτρόνια, δημιουργούνται ζεύγη με αντιπαράλληλο spin”

Η αρχή αυτή ικανοποιεί την ανάγκη σε κάθε κύριο ενεργειακό επίπεδο ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων να είναι ο μέγιστος δυνατός. Τα άτομα που διαθέτουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια εμφανίζουν την ιδιότητα του παραμαγνητισμού, δηλαδή έλκονται από ένα μαγνητικό πεδίο, ενώ εκείνα που δεν διαθέτουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια εμφανίζουν την ιδιότητα του διαμαγνητισμού, δηλαδή απωθούνται από ένα μαγνητικό πεδίο (δες & 2.2.2.5.6).

Η ηλεκτρονική δομή των ατόμων όλων των γνωστών στοιχείων, συμπεριλαμβανομένων και εκείνων που ακόμα δεν έχουν ανακαλυφθεί, όπως τα στοιχεία με ατομικούς αριθμούς 113, 115, 116, 117, 118, δίνεται στον πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2. Ηλεκτρονική δομή ατόμων σε σχέση με τη θέση τους στο περιοδικό πίνακα.

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	----	VIII B	----	IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Περίοδος																		
1	1																	2
	<u>H</u>																	<u>He</u>
1s	1																	2
2	3	4											5	6	7	8	9	10
	<u>Li</u>	<u>Be</u>											<u>B</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>	<u>Ne</u>
2s	1	2											2	2	2	2	2	2
2p													1	2	3	4	5	6
3	11	12											13	14	15	16	17	18
	<u>Na</u>	<u>Mg</u>											<u>Al</u>	<u>Si</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Cl</u>	<u>Ar</u>
3s	1	2											2	2	2	2	2	2
3p													1	2	3	4	5	6
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	<u>K</u>	<u>Ca</u>	<u>Sc</u>	<u>Ti</u>	<u>V</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Ga</u>	<u>Ge</u>	<u>As</u>	<u>Se</u>	<u>Br</u>	<u>Kr</u>
4s	1	2	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2	2	2	2	2	2	2
3d			1	2	3	5	5	6	7	8	10	10	10	10	10	10	10	10
4p													1	2	3	4	5	6
5	37	38	39	40	41	42	(43)	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	<u>Rb</u>	<u>Sr</u>	<u>Y</u>	<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	<u>Mo</u>	<u>Tc</u>	<u>Ru</u>	<u>Rh</u>	<u>Pd</u>	<u>Ag</u>	<u>Cd</u>	<u>In</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>	<u>Te</u>	<u>I</u>	<u>Xe</u>
5s	1	2	2	2	1	2	2	2	2	0	1	2	2	2	2	2	2	2
4d			1	2	4	4	5	6	7	10	10	10	10	10	10	10	10	10
5p													1	2	3	4	5	6
6	55	56		72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	<u>Cs</u>	<u>Ba</u>		<u>Hf</u>	<u>Ta</u>	<u>W</u>	<u>Re</u>	<u>Os</u>	<u>Ir</u>	<u>Pt</u>	<u>Au</u>	<u>Hg</u>	<u>Tl</u>	<u>Pb</u>	<u>Bi</u>	<u>Po</u>	<u>At</u>	<u>Rn</u>
6s	1	2	-	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
4f				14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
5d			71	2	3	4	5	6	7	8	9	10	10	10	10	10	10	10
6p													1	2	3	4	5	6
7	87	88		(104)	(105)	(106)	(107)	(108)	(109)	(110)	(111)	(112)	(113)	(114)	(115)	(116)	(117)	(118)
	<u>Fr</u>	<u>Ra</u>		<u>Rf</u>	<u>Db</u>	<u>Sg</u>	<u>Bh</u>	<u>Hs</u>	<u>Mt</u>	<u>Ds</u>	<u>Uuu</u>	<u>Uub</u>	<u>Uut</u>	<u>Uuq</u>	<u>Uup</u>	<u>Uuh</u>	<u>Uus</u>	<u>Uuo</u>
7s	1	2	-	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
5f				14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
6d			103	2	3	4	5	6	7	8	9	10	10	10	10	10	10	10
7p													1	2	3	4	5	6
Λανθανίδες			57	58	59	60	(61)	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
			<u>La</u>	<u>Ce</u>	<u>Pr</u>	<u>Nd</u>	<u>Pm</u>	<u>Sm</u>	<u>Eu</u>	<u>Gd</u>	<u>Tb</u>	<u>Dy</u>	<u>Ho</u>	<u>Er</u>	<u>Tm</u>	<u>Yb</u>	<u>Lu</u>	
6s			2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
4f				2	3	4	5	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14	
5d			1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	
Ακτινίδες			89	90	91	92	(93)	(94)	(95)	(96)	(97)	(98)	(99)	(100)	(101)	(102)	(103)	
			<u>Ac</u>	<u>Th</u>	<u>Pa</u>	<u>U</u>	<u>Np</u>	<u>Pu</u>	<u>Am</u>	<u>Cm</u>	<u>Bk</u>	<u>Cf</u>	<u>Es</u>	<u>Fm</u>	<u>Md</u>	<u>No</u>	<u>Lr</u>	
7s			2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
5f				0	2	3	4	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14	
6d			1	2	1	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	

1.3. Περιοδικός πίνακας στοιχείων

Οι πληροφορίες για τη χημική συμπεριφορά των στοιχείων και των ενώσεών τους μπορούν να οργανωθούν με διάφορους τρόπους. Εκείνος, όμως, ο τρόπος που έχει κερδίσει τη γενική αναγνώριση και αποτελεί τετριμμένο αντικείμενο στην επιστήμη της χημείας είναι ο τρόπος της συσχέτισης των γενικών ιδιοτήτων των στοιχείων και των ενώσεών τους με τη θέση τους στον Περιοδικό Πίνακα.

Ο περιοδικός πίνακας αποτελεί μια ταξινόμηση των στοιχείων, η οποία αρχικά στηρίχθηκε στις παρατηρούμενες ιδιότητες των στοιχείων, ενώ σήμερα έχει πλήρως αιτιολογηθεί και κατανοηθεί μέσω της ηλεκτρονικής δομής των ατόμων όλων των στοιχείων. Στον περιοδικό πίνακα τα στοιχεία ταξινομούνται κατά αύξοντα ατομικό αριθμό, δηλαδή κατά αύξον θετικό φορτίο στον πυρήνα τους ή ακόμα καλύτερα κατά αύξοντα αριθμό ηλεκτρονίων στα τροχιακά τους. Συνεπώς, κάθε στοιχείο περιέχει ένα ηλεκτρόνιο περισσότερο από το ακριβώς προηγούμενό του στοιχείο. Αντί όμως να δημιουργηθεί μια μακρά λίστα στοιχείων τοποθετώντας το ένα στοιχείο μετά το άλλο, τα στοιχεία διατάσσονται στον περιοδικό πίνακα σε οριζόντιες γραμμές, που ονομάζονται περίοδοι και κατακόρυφες γραμμές, που ονομάζονται ομάδες. Αυτό δεν έγινε τυχαία, αλλά απλώς συσχετίστηκε η ομοιότητα των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων των στοιχείων με την ηλεκτρονική δομή τους και ιδιαίτερα με τον αριθμό των ηλεκτρονίων στο εξώτατο κύριο ενεργειακό επίπεδό τους (εξωτερική στοιβάδα). Καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός των στοιχείων και προστίθενται σταδιακά ηλεκτρόνια σε ένα κύριο ενεργειακό επίπεδο, κάποια στιγμή αυτό το ενεργειακό επίπεδο θα γεμίσει με ηλεκτρόνια και συνεπώς, το επόμενο ηλεκτρόνιο θα πρέπει να λάβει θέση στο επόμενο κύριο ενεργειακό επίπεδο υψηλότερης ενέργειας καθιστώντας τα γεμάτα χαμηλότερης ενέργειας ενεργειακά επίπεδα εσωτερικά. Τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών ενεργειακών επιπέδων δεν είναι πλέον διαθέσιμα για αλληλεπίδραση με το περιβάλλον και συνεπώς, έχουν μειωμένη επίδραση στις ιδιότητες των στοιχείων. Αυτός, άλλωστε, είναι ο λόγος που η ηλεκτρονική δομή του εξώτατου κύριου ενεργειακού επιπέδου κάθε ατόμου παίζει το μεγαλύτερο ρόλο στον καθορισμό των χημικών και φυσικών του ιδιοτήτων. Επομένως, οι ιδιότητες ενός στοιχείου εξαρτώνται, αφενός μεν από το ποιος είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός του εξώτατου ενεργειακού επιπέδου του αφετέρου δε από τον αριθμό ηλεκτρονίων που περιέχονται σε αυτό. Κάθε, λοιπόν, περίοδος του περιοδικού πίνακα αντιστοιχεί σε ένα εξώτατο κύριο ενεργειακό επίπεδο και επομένως, θα περιέχει τόσα στοιχεία όσος είναι και ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που μπορούν να περιέχονται σε αυτό, όπως φαίνεται στον πίνακα 1.3:

Πίνακας 1.3. Αριθμός στοιχείων σε κάθε περίοδο							
Περίοδος	Κύριος κβαντικός αριθμός, n	Ενεργειακή σειρά τροχιακών			Μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων	Αριθμός στοιχείων	
1 ^η Περίοδος	1	1s			2	2	
2 ^η Περίοδος	2	2s		2p	8	8	
3 ^η Περίοδος	3	3s		3p	8	8	
4 ^η Περίοδος	4	4s	3d	4p	18	18	
5 ^η Περίοδος	5	5s	4d	5p	18	18	
6 ^η Περίοδος	6	6s	4f	5d	6p	32	32
7 ^η Περίοδος	7	7s	5f	6d	7p	32	32

Κάθε ομάδα του περιοδικού πίνακα περιέχει στοιχεία, τα οποία έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων στην εξωτερική τους στοιβάδα (εξώτερο κύριο ενεργειακό επίπεδο) και συνεπώς, εμφανίζουν ανάλογες ιδιότητες. Οι ομάδες χωρίζονται σε κύριες και δευτερεύουσες.

Στις κύριες ομάδες περιέχονται τα στοιχεία στα οποία πληρώνονται με ηλεκτρόνια τα ατομικά τροχιακά s και p του εξώτερου κύριου ενεργειακού επιπέδου. Γι' αυτόν το λόγο οι κύριες ομάδες είναι οκτώ, όσα είναι και τα ηλεκτρόνια, τα οποία χωρούν συνολικά στα ατομικά τροχιακά s ($2e^-$) και p ($6e^-$). Τα στοιχεία που απαντούν στις κύριες ομάδες ονομάζονται κύρια στοιχεία (representative elements ή main group elements) και χωρίζονται σε δύο ενότητες: Την s-ενότητα που περιέχει τα στοιχεία, τα οποία έχουν ως εξώτερο ατομικό τροχιακό, το τροχιακό s (s-block) και την p-ενότητα που περιέχει τα στοιχεία, τα οποία έχουν ως εξώτερο ατομικό τροχιακό, το τροχιακό p (p-block), όπως φαίνεται στο σχήμα 1.15.

Περίοδος	1	2	Κύρια στοιχεία										2																																		
1	H	He											He																																		
2	Li	Be	← s-ενότητα												← p-ενότητα		B	C	N	O	F	Ne																									
3	Na	Mg	← d-ενότητα										Al	Si	P	S	Cl	Ar																													
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																													
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																													
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																													
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo																													
			↑ Στοιχεία μετάπτωσης ↓																																												
Λανθανίδες	<table border="1"> <tr> <td>57</td><td>58</td><td>59</td><td>60</td><td>61</td><td>62</td><td>63</td><td>64</td><td>65</td><td>66</td><td>67</td><td>68</td><td>69</td><td>70</td><td>71</td> </tr> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> </table>																	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																																	
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																	
Ακτινίδες	<table border="1"> <tr> <td>89</td><td>90</td><td>91</td><td>92</td><td>93</td><td>94</td><td>95</td><td>96</td><td>97</td><td>98</td><td>99</td><td>100</td><td>101</td><td>102</td><td>103</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																																	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																	
			← f-ενότητα																																												

Σχήμα 1.15. Θέση των κύριων στοιχείων και των στοιχείων μετάπτωσης στον περιοδικό πίνακα.

Στις κύριες ομάδες του περιοδικού πίνακα αποδίδεται συνήθως ένας λατινικός αριθμός αρχής γενομένης από τα αριστερά του περιοδικού πίνακα, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.16. Έτσι απαντούν στον περιοδικό πίνακα επτά κύριες ομάδες με την αρίθμηση IA, IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA και μια κύρια ομάδα με την αρίθμηση 0 ή VIIIA, η οποία συνηθέστερα είναι γνωστή με το όνομα κύρια ομάδα των ευγενών αερίων. Ο αριθμός της κύριας ομάδας συμπίπτει πάντα με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που περιέχονται στα ατομικά τροχιακά του εξώτερου κύριου ενεργειακού επιπέδου. Πράγματι, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.16, τα στοιχεία των ομάδων I και II του περιοδικού πίνακα περιέχουν ένα (1) και δύο (2) ηλεκτρόνια αντιστοίχως στο ατομικό τροχιακό ns που αποτελεί την εξωτερική στοιβάδα κάθε στοιχείου. Γι' αυτόν ακριβώς το λόγο, τα στοιχεία των κύριων ομάδων I και II ανήκουν στην s-ενότητα στοιχείων.

Ομάδα	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0 ή VIIIA
Περίοδος								
1	1 <u>H</u>							2 <u>He</u>
<i>1s</i>	1							2
2	3 <u>Li</u>	4 <u>Be</u>	5 <u>B</u>	6 <u>C</u>	7 <u>N</u>	8 <u>O</u>	9 <u>F</u>	10 <u>Ne</u>
<i>2s</i>	1	2	2	2	2	2	2	2
<i>2p</i>			1	2	3	4	5	6
3	11 <u>Na</u>	12 <u>Mg</u>	13 <u>Al</u>	14 <u>Si</u>	15 <u>P</u>	16 <u>S</u>	17 <u>Cl</u>	18 <u>Ar</u>
<i>3s</i>	1	2	2	2	2	2	2	2
<i>3p</i>			1	2	3	4	5	6
4	19 <u>K</u>	20 <u>Ca</u>	31 <u>Ga</u>	32 <u>Ge</u>	33 <u>As</u>	34 <u>Se</u>	35 <u>Br</u>	36 <u>Kr</u>
<i>4s</i>	1	2	2	2	2	2	2	2
<i>3d</i>			10	10	10	10	10	10
<i>4p</i>			1	2	3	4	5	6
5	37 <u>Rb</u>	38 <u>Sr</u>	49 <u>In</u>	50 <u>Sn</u>	51 <u>Sb</u>	52 <u>Te</u>	53 <u>I</u>	54 <u>Xe</u>
<i>5s</i>	1	2	2	2	2	2	2	2
<i>4d</i>			10	10	10	10	10	10
<i>5p</i>			1	2	3	4	5	6
6	55 <u>Cs</u>	56 <u>Ba</u>	81 <u>Tl</u>	82 <u>Pb</u>	83 <u>Bi</u>	84 <u>Po</u>	85 <u>At</u>	86 <u>Rn</u>
<i>6s</i>	1	2	2	2	2	2	2	2
<i>4f</i>			14	14	14	14	14	14
<i>5d</i>			10	10	10	10	10	10
<i>6p</i>			1	2	3	4	5	6
7	87 <u>Fr</u>	88 <u>Ra</u>						
<i>7s</i>	1	2						
<i>5f</i>								
<i>6d</i>								
<i>7p</i>								
	s-ενότητα		p-ενότητα					

Σχήμα 1.16. Αρίθμηση των κύριων ομάδων του περιοδικού πίνακα.

Τα κύρια στοιχεία που ανήκουν στις ομάδες IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA περιέχουν πάντα στην εξωτερική στοιβάδα τους δύο (2) ηλεκτρόνια στο ατομικό τροχιακό ns και από ένα (1) έως πέντε (5) ηλεκτρόνια στο ατομικό τροχιακό np, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.16. Ως εκ τούτου, περιέχουν στην εξωτερική τους στοιβάδα συνολικά τρία έως επτά ηλεκτρόνια αντιστοίχως. Η μηδενική κύρια ομάδα ή ομάδα των ευγενών αερίων περιέχει τα λιγότερο δραστήρια στοιχεία του περιοδικού πίνακα και γι' αυτόν το λόγο αποκαλείται μηδενική ομάδα. Η χημική αδράνεια των στοιχείων αυτών οφείλεται στο γεγονός ότι έχουν πλήρως συμπληρωμένη την εξωτερική τους στοιβάδα με ηλεκτρόνια, δηλαδή κάθε στοιχείο της μηδενικής ομάδας περιέχει στην εξωτερική στοιβάδα του δύο (2) ηλεκτρόνια στο ατομικό τροχιακό ns και έξι (6) ηλεκτρόνια στο ατομικό

τροχιακό np , όπως φαίνεται στο σχήμα 1.16. Εξαιρέση αποτελεί το στοιχείο He, το οποίο περιέχει μόνο ένα s τροχιακό στην εξωτερική του στοιβάδα. Συνεπώς, τα στοιχεία των κύριων ομάδων IIIA-VIIA καθώς και αυτά της μηδενικής ομάδας ανήκουν στην p -ενότητα στοιχείων του περιοδικού πίνακα.

Επιπροσθέτως, τα στοιχεία κάθε κύριας ομάδας αποκαλούνται και συγκεντρωτικά ως οικογένειες στοιχείων και παίρνουν το όνομα τους από το πρώτο στοιχείο κάθε ομάδας, όπως φαίνεται στον πίνακα 1.4.

<i>Κύρια Ομάδα</i>	<i>Όνομα Οικογένειας</i>
Ομάδα I	Οικογένεια Λιθίου
Ομάδα II	Οικογένεια Βηρυλλίου
Ομάδα III	Οικογένεια Βορίου
Ομάδα IV	Οικογένεια Άνθρακα
Ομάδα V	Οικογένεια Αζώτου
Ομάδα VI	Οικογένεια Οξυγόνου
Ομάδα VII	Οικογένεια Φθορίου

Τέλος, υπάρχουν τρεις οικογένειες στοιχείων που διαθέτουν ξεχωριστά ονόματα και είναι συνήθως γνωστές με αυτά. Αυτές είναι οι οικογένειες Λιθίου, Βηρυλλίου και Φθορίου, που αντίστοιχα ονομάζονται ομάδα των αλκαλίων, ομάδα των αλκαλικών γαιών και ομάδα των αλογόνων.

Στην τέταρτη, πέμπτη, έκτη και έβδομη περίοδο του περιοδικού πίνακα υπάρχουν στοιχεία που περιέχουν ηλεκτρόνια σε d και f ατομικά τροχιακά χωρίς να έχουν κανένα ηλεκτρόνιο σε p ατομικό τροχιακό της εξωτερικής τους στοιβάδας (πίνακας 1.2). Τα στοιχεία αυτά ονομάζονται στοιχεία μεταπτώσεως και ανήκουν όλα στις δευτερεύουσες ομάδες του περιοδικού πίνακα που παρεμβάλλονται ανάμεσα στην δεύτερη και τρίτη ομάδα του περιοδικού πίνακα. Δηλαδή, τα στοιχεία μετάπτωσης απαντούν ανάμεσα στην s -ενότητα στοιχείων και την p -ενότητα στοιχείων του περιοδικού πίνακα, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.15. Τα στοιχεία μετάπτωσης υποδιαιρούνται σε δύο ενότητες στοιχείων, στα στοιχεία της d -ενότητας και στα στοιχεία της f -ενότητας. Υπάρχουν τρεις πλήρεις σειρές στοιχείων της d -ενότητας που απαντούν στις περιόδους 4 έως 6 και μια μη πλήρης σειρά, η οποία περιέχει στοιχεία που δεν έχουν ανακαλυφθεί ακόμα και αντιστοιχεί στην έβδομη περίοδο. Στην πρώτη πλήρη σειρά της d -ενότητας στοιχείων (τέταρτη περίοδος) τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν σταδιακά τα $3d$ ατομικά τροχιακά της εξωτερικής στοιβάδας, στην επόμενη πλήρη σειρά (πέμπτη περίοδος) καταλαμβάνουν σταδιακά τα $4d$ ατομικά τροχιακά και στην τελευταία πλήρη σειρά (έκτη περίοδος) καταλαμβάνουν σταδιακά τα $5d$ ατομικά τροχιακά. Στη μη πλήρη σειρά της d -ενότητας στοιχείων (έβδομη περίοδος) τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν σταδιακά τα $6d$ ατομικά τροχιακά της εξωτερικής στοιβάδας, όπως φαίνεται στους πίνακες 1.2 και 1.3.

Στην έκτη και έβδομη περίοδο εμφανίζονται οι δύο πλήρεις σειρές των στοιχείων της f -ενότητας. Στην πρώτη πλήρη σειρά της f -ενότητας στοιχείων (έκτη περίοδος) τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν σταδιακά τα $4f$ ατομικά τροχιακά της εξωτερικής στοιβάδας, ενώ στην επόμενη πλήρη σειρά (έβδομη περίοδος) καταλαμβάνουν σταδιακά τα $5f$ ατομικά τροχιακά (πίνακας 1.2). Επομένως, υπάρχουν δύο σειρές που ανήκουν στην f -ενότητα στοιχείων και περιέχουν από δεκατέσσερα στοιχεία η κάθε μία, όσα ακριβώς είναι και τα ηλεκτρόνια που χωρούν συνολικά

στα f ατομικά τροχιακά. Η πρώτη σειρά στοιχείων που ανήκουν στην f-ενότητα ονομάζεται σειρά των Λανθανίδων ή Λανθανίδες από το όνομα του πρώτου στοιχείου της σειράς, ενώ εξαιτίας του ίδιου λόγου η δεύτερη σειρά ονομάζεται σειρά των Ακτινίδων ή Ακτινίδες (σχήμα 1.15).

Στα στοιχεία μετάπτωσης τα ηλεκτρόνια των d και f ατομικών τροχιακών έχουν περίπου ίση ενέργεια με αυτά των s ατομικών τροχιακών της εξωτερικής στοιβάδας και γι' αυτό επηρεάζουν τις ιδιότητες των στοιχείων και τη χημική τους συμπεριφορά. Σε αντίθεση με τα στοιχεία μετάπτωσης, τα ηλεκτρόνια των d και f ατομικών τροχιακών στα κύρια στοιχεία του περιοδικού πίνακα δεν παίζουν κανένα σημαντικό ρόλο στη χημική τους συμπεριφορά, η οποία καθορίζεται πλήρως από τα ηλεκτρόνια των s και p ατομικών τους τροχιακών.

Τα στοιχεία μετάπτωσης ταξινομούνται στις δευτερεύουσες ομάδες του περιοδικού πίνακα που αριθμούνται με τους λατινικούς αριθμούς IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB και VIIIB (πίνακας 1.2). Το κύριο χαρακτηριστικό αυτής της ταξινόμησης είναι ότι τα στοιχεία που ανήκουν στην ίδια δευτερεύουσα ομάδα παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες στη χημική συμπεριφορά τους. Τέλος, αξίζει να τονιστεί ότι τα στοιχεία στον περιοδικό πίνακα μπορούν να διακριθούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες, τα μέταλλα, τα αμέταλλα και τα ημιαγώγιμα στοιχεία, όπως φαίνεται παραστατικά στο σχήμα 1.17. Στην κατηγορία των μετάλλων ανήκουν όλα τα στοιχεία της s-ενότητας στοιχείων, όλα τα στοιχεία μετάπτωσης και μερικά από τα στοιχεία της p-ενότητας στοιχείων. Η χαρακτηριστική ιδιότητα των μετάλλων, η οποία τα διακρίνει από τα άλλα στοιχεία, είναι η ικανότητά τους να άγουν εύκολα το ηλεκτρικό ρεύμα. Η ιδιότητα αυτή, όπως και πολλές άλλες ιδιότητες των μετάλλων, αποδίδεται στο μικρό αριθμό s ή s και p ηλεκτρονίων, που μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν από τα άτομα των μετάλλων (δες & 2.2.3).

1	1															2		
	H															He		
2	3	4											5	6	7	8	9	10
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	11	12											13	14	15	16	17	18
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112						
	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Rb	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub						

Λανθανίδες	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ακτινίδες	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Rk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Σχήμα 1.17. Μέταλλα, αμέταλλα και ημιαγώγιμα στοιχεία.

Τα ημιαγώγιμα στοιχεία, όπως φαίνεται από τη θέση τους στο σχήμα 1.17, βρίσκονται ανάμεσα στα μέταλλα και τα αμέταλλα. Τα επτά ημιαγώγιμα στοιχεία (βόριο, πυρίτιο, γερμάνιο, αρσενικό, σελήνιο, αντιμόνιο και τελλούριο) ομοιάζουν ως προς την εμφάνιση στα μέταλλα αλλά εμφανίζουν πολλές κοινές ιδιότητες στη χημική συμπεριφορά τους με τα αμέταλλα (βλέπε & 2.2.3.2.1).

Τα αμέταλλα βρίσκονται στη δεξιά μεριά του περιοδικού πίνακα ανήκοντας εξ' ολοκλήρου στην p-ενότητα στοιχείων και έχουν ως κύρια ιδιότητα την έλλειψη ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Η ιδιότητα αυτή τα διακρίνει από όλα τα άλλα στοιχεία.

1.3.1. Περιοδικότητα στις ιδιότητες των στοιχείων

Οι ιδιότητες των στοιχείων μεταβάλλονται περιοδικά με τον ατομικό τους αριθμό, γεγονός που επιτρέπει την ταξινόμησή τους στον περιοδικό πίνακα. Το μέγεθος των ατόμων και των ιόντων, η ενέργεια ιοντισμού, η ηλεκτραρνητικότητα και οι αριθμοί οξείδωσης των στοιχείων είναι μερικές από τις ιδιότητες των στοιχείων, τις οποίες αξίζει κανείς να μελετήσει, για να κατανοήσει τον τρόπο μεταβολής τους στον περιοδικό πίνακα.

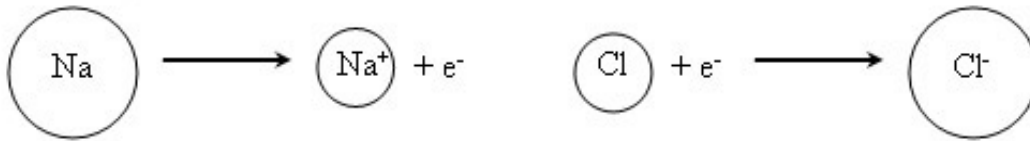
➤ Μέγεθος ατόμων και ιόντων

Τα μεγέθη των ατόμων και των ιόντων συγκρίνονται μεταξύ τους, εάν προσδιοριστεί η ακτίνα τους. Ο προσδιορισμός της ακτίνας ενός ατόμου ή ενός ιόντος δεν είναι τόσο απλή διαδικασία, όσο φαίνεται. Τα άτομα και τα ιόντα δεν είναι στερεά σώματα και γι' αυτόν το λόγο δεν έχουν πλήρως καθορισμένα όρια. Πράγματι, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2, η ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από ένα άτομο φθίνει απότομα προς όλες τις κατευθύνσεις. Επιπλέον, τα άτομα και τα ιόντα δεν μπορούν να απομονωθούν για να μετρηθεί η ακτίνα τους. Μόνο η απόσταση ανάμεσα στους πυρήνες ενός στοιχείου ή μιας ένωσης μπορεί να μετρηθεί, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3. Αλλά ακόμα και αυτή η απόσταση εξαρτάται από το περιβάλλον μέσα στο οποίο βρίσκονται τα άτομα, δηλαδή από το είδος και την ισχύ του υπάρχοντος χημικού δεσμού.

Η ατομική ακτίνα προσδιορίζεται με μέτρηση της απόστασης ανάμεσα στους πυρήνες δύο ατόμων χημικά συνδεδεμένων μεταξύ τους (μήκος δεσμού). Αν τα δύο άτομα είναι ίδια μεταξύ τους, τότε ως ατομική ακτίνα ορίζεται το μισό της απόστασης ανάμεσα στους πυρήνες τους. Για παράδειγμα, το μήκος του δεσμού στο μόριο του χλωρίου (Cl_2) είναι 0.198nm. Γι' αυτόν το λόγο, η ατομική ακτίνα του χλωρίου θεωρείται ότι είναι 0.099nm, δηλαδή είναι ίση με το μισό του μήκους του δεσμού Cl-Cl. Η ατομική ακτίνα που βρέθηκε με αυτόν τον τρόπο χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ατομικής ακτίνας άλλων στοιχείων. Για παράδειγμα, το μήκος του δεσμού Sn-Cl έχει μετρηθεί ότι είναι 0.240nm. Επομένως, η ατομική ακτίνα του κασσιτέρου μπορεί να προσδιοριστεί αφαιρώντας από το μήκος του δεσμού την ατομική ακτίνα του χλωρίου. Συνεπώς, η ατομική ακτίνα του κασσιτέρου είναι 0.141nm.

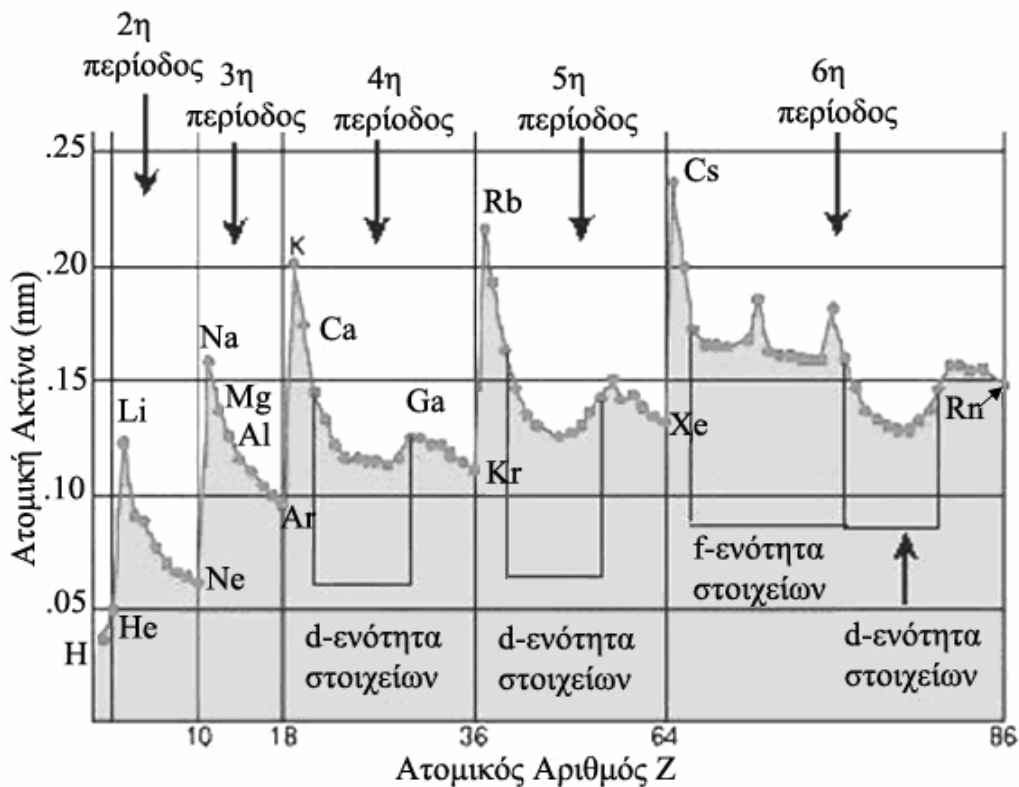
Η ιοντική ακτίνα ορίζεται ως η ακτίνα των ανιόντων και κατιόντων στις κρυσταλλικές ιοντικές ενώσεις. Η ακτίνα των κατιόντων είναι πάντα μικρότερη από την ακτίνα των ατόμων από τα οποία προέκυψαν, όπως φαίνεται παραστατικά στο σχήμα 1.18. Αυτό οφείλεται σε δύο, κυρίως, λόγους. Η απώλεια ενός ηλεκτρονίου διαταράσσει το πεδίο δυνάμεων και επιτρέπει στα εναπομείναντα ηλεκτρόνια να βρεθούν κοντύτερα στο πυρήνα. Στα περισσότερα κατιόντα, τα άτομα έχουν χάσει όλα τα ηλεκτρόνια σθένους τους, έτσι έχουν πλέον σαν εξωτερικό ενεργειακό επίπεδο το ακριβώς προηγούμενο, που βρίσκεται πιο κοντά στον πυρήνα και γι' αυτό έχουν μικρότερο μέγεθος. Η ακτίνα των ανιόντων είναι πάντα μεγαλύτερη από την ακτίνα των ατόμων από τα οποία προέκυψαν, όπως φαίνεται παραστατικά στο σχήμα 1.18. Η προσθήκη ενός

επιπλέον ηλεκτρονίου διαταράσσει το πεδίο δυνάμεων απωθώντας τα άλλα ηλεκτρόνια και διογκώνοντας την ηλεκτρονική πυκνότητα.



Σχήμα 1.18. Μεταβολές της ατομικής ακτίνας κατά το σχηματισμό ανιόντων και κατιόντων.

Η περιοδική μεταβολή της ατομικής ακτίνας συναρτήσει του ατομικού αριθμού φαίνεται στο σχήμα 1.19. Κατά μήκος κάθε περιόδου, η ατομική ακτίνα των κύριων στοιχείων (s- και p-ενότητες στοιχείων) μειώνεται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά μήκος της κάθε περιόδου αυξάνει το φορτίο του πυρήνα (effective nuclear charge), λόγω της αύξησης του ατομικού αριθμού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ωθούνται τα ηλεκτρόνια πιο κοντά στον πυρήνα. Ταυτόχρονα όμως, στα κύρια στοιχεία μιας περιόδου δεν εμφανίζεται αλλαγή στο κύριο ενεργειακό επίπεδο που πληρώνεται με ηλεκτρόνια. Με άλλα λόγια, σε κάθε περίοδο όλα τα στοιχεία έχουν την ίδια κύρια στοιβάδα ως εξωτερική. Συνεπώς, η μείωση της ατομικής ακτίνας των κύριων στοιχείων κατά μήκος της κάθε περιόδου οφείλεται αποκλειστικά στην αύξηση του φορτίου του πυρήνα.



Σχήμα 1.19. Περιοδικότητα της ατομικής ακτίνας των στοιχείων.

Η σημαντική μείωση της ατομικής ακτίνας των στοιχείων που ανήκουν στην p-ενότητα σε σχέση με τα στοιχεία που ανήκουν στην s-ενότητα, οφείλεται στην παρεμβολή των στοιχείων μετάπτωσης ανάμεσα στις δύο ενότητες, η οποία προκαλεί σημαντική αύξηση στον ατομικό αριθμό και κατά συνέπεια, σημαντική αύξηση στο φορτίο του πυρήνα. Για παράδειγμα, στην τέταρτη περίοδο η ατομική ακτίνα του γαλλίου είναι κατά πολύ μικρότερη αυτής του ασβεστίου, που είναι το ακριβώς προηγούμενο κύριο στοιχείο σε αυτήν την περίοδο, επειδή ανάμεσα τους

παρεμβάλλεται ένας μεγάλος αριθμός στοιχείων μετάπτωσης (10 στοιχεία). Αντιθέτως, όταν δεν υφίσταται αυτή η παρεμβολή, όπως στην τρίτη περίοδο, η μείωση του ατομικού μεγέθους είναι πολύ μικρή (σύγκρισε τα μεγέθη του Mg που βρίσκεται πάνω από το Ca με το Al που βρίσκεται πάνω από το Ga). Επίσης, παρ' ότι το Ga έχει ως κύρια εξωτερική στοιβάδα την τέταρτη ($n=4$) και θεωρητικά θα έπρεπε να είχε μεγαλύτερο μέγεθος από αυτό του Al που έχει ως κύρια εξωτερική στοιβάδα την τρίτη ($n=3$), πρακτικά έχει παραπλήσιο μέγεθος (σχήμα 1.19). Η αντίφαση αυτή οφείλεται στην πολύ μεγάλη αύξηση του φορτίου του πυρήνα που ωθεί τα ηλεκτρόνια να βρίσκονται πιο κοντά στον πυρήνα του Ga από ότι στον πυρήνα του Al.

Κατά μήκος κάθε κύριας ομάδας του περιοδικού πίνακα, η ατομική ακτίνα εν γένει μεγαλώνει, γεγονός που αποδίδεται στην κατοχή από τα ηλεκτρόνια συνεχώς αυξανόμενης ενέργειας εξώτερων κύριων ενεργειακών επιπέδων. Βέβαια, υπάρχουν οι εξαιρέσεις που παρατηρούνται στα στοιχεία της p-ενότητας, όπως αυτή του Ga, και εξηγούνται με αναλυτικό τρόπο στο προηγούμενο παράδειγμα.

Τα πρώτα στοιχεία κάθε κύριας ομάδας έχουν σαφώς διαφοροποιημένες ιδιότητες από όλα τα άλλα στοιχεία της ίδιας ομάδας, γεγονός που οφείλεται κυρίως στο πολύ μικρότερο μέγεθος τους. Γενικά, τα πρώτα στοιχεία κάθε κύριας ομάδας προσομοιάζουν ως προς τις ιδιότητες τους στα στοιχεία των αμέσως επόμενων κυρίων ομάδων που βρίσκονται διαγωνίως ως προς αυτά. Για παράδειγμα, το Li προσομοιάζει στο Mg, το Be στο Al, το B στο Si κλπ (σχήμα 1.16).

Η μείωση της ατομικής ακτίνας των στοιχείων μετάπτωσης κατά μήκος μιας περιόδου είναι πολύ μικρότερη από αυτή που παρατηρείται στα κύρια στοιχεία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα στοιχεία μετάπτωσης συμπληρώνονται d ή f τροχιακά που ανήκουν σε εσωτερικές ενεργειακές στάθμες με αποτέλεσμα να περιορίζουν την επίδραση του αυξημένου πυρηνικού φορτίου στα ηλεκτρόνια των εξωτερικών s-τροχιακών (screening effect). Η βαθμιαία μείωση του ατομικού μεγέθους κατά μήκος της πρώτης σειράς της f-ενότητας στοιχείων (έκτη περίοδος) από το λανθάνιο (La) έως το λουτέτιο (Lu) είναι γνωστή στη χημεία με τον όρο συστολή λανθανιδών (Lanthanide contraction).

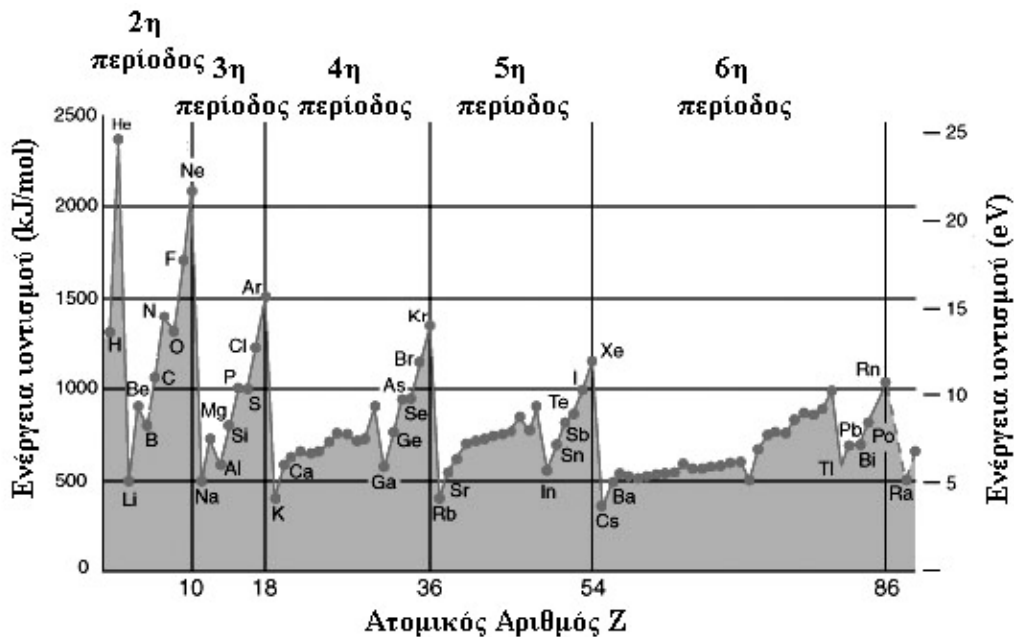
Στην έκτη περίοδο του περιοδικού πίνακα, η f-ενότητα στοιχείων παρεμβάλλεται της d-ενότητας στοιχείων (σχήμα 1.19) με αποτέλεσμα τα στοιχεία της d-ενότητας της έκτης περιόδου να έχουν σχεδόν το ίδιο μέγεθος με τα στοιχεία της d-ενότητας της πέμπτης περιόδου. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η αναμενόμενη αύξηση της ατομικής ακτίνας, εξαιτίας της κατοχής από τα ηλεκτρόνια υψηλότερων ενεργειακών σταθμών, εξισορροπείται περίπου από την αύξηση του φορτίου του πυρήνα, λόγω της προσθήκης των λανθανιδών.

Τέλος, η ιοντική ακτίνα ακολουθεί περίπου την ίδια περιοδικότητα με την ατομική ακτίνα. Για ιόντα ίδιου φορτίου, η ιοντική ακτίνα αυξάνει από πάνω προς τα κάτω κατά μήκος κάθε ομάδας του περιοδικού πίνακα. Το αποτέλεσμα της αύξησης του φορτίου του πυρήνα στην ιοντική ακτίνα φαίνεται εύκολα αν συγκριθούν τα μεγέθη ισοηλεκτρονικών ιόντων, δηλαδή ιόντων με ακριβώς την ίδια ηλεκτρονική δομή. Στον πίνακα 1.5 δίνονται τα μεγέθη τεσσάρων ισοηλεκτρονικών ιόντων. Τα ιόντα N^{3-} και O^{2-} έχουν κερδίσει ηλεκτρόνια και έχουν αποκτήσει τη δομή του ευγενούς αερίου Ne, ενώ τα ιόντα Na^{+} και Mg^{2+} έχουν αποβάλλει ηλεκτρόνια και έχουν αποκτήσει επίσης τη δομή του ίδιου ευγενούς αερίου. Καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός και συνεπώς, το φορτίο του πυρήνα, ασκείται μεγαλύτερη έλξη στα ηλεκτρόνια των βαρύτερων ιόντων με αποτέλεσμα να μειώνεται η ιοντική τους ακτίνα.

Πίνακας 1.5. Επίδραση ατομικού αριθμού στο μέγεθος ισοηλεκτρονικών ιόντων				
Ισοηλεκτρονικά ιόντα	N^{3-}	O^{2-}	Na^+	Mg^{2+}
Ατομικός αριθμός (Z)	7	8	11	12
Ιοντική ακτίνα (nm)	0.171	0.140	0.097	0.066

➤ Ενέργεια ιοντισμού

Η ενέργεια ιοντισμού εκφράζει το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για την απομάκρυνση του ασθενέστερα συνδεδεμένου με τον πυρήνα ηλεκτρονίου από ένα άτομο ή ιόν στην αέρια φάση. Ο όρος «ασθενέστερα συνδεδεμένο με τον πυρήνα ηλεκτρόνιο» αναφέρεται στην απομάκρυνση ηλεκτρονίου από το ενεργειακό επίπεδο υψηλότερης ενέργειας. Η σειρά απομάκρυνσης ηλεκτρονίων είναι αντιστρόφως ανάλογη της σειράς των κύριων ενεργειακών επιπέδων. Πρώτα απομακρύνονται τα ηλεκτρόνια από το ενεργειακό επίπεδο με το μεγαλύτερο κύριο κβαντικό αριθμό και μετά από το ενεργειακό επίπεδο με το μικρότερο κύριο κβαντικό αριθμό. Μέσα στο ίδιο κύριο ενεργειακό επίπεδο, τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται πρώτα από τα f-τροχιακά, μετά από τα d-τροχιακά, μετά από τα p-τροχιακά και τέλος από τα s-τροχιακά. Η ενέργεια ιοντισμού μετρείται σε kJ/mol ατόμου ή ιόντος και υποδιαιρείται σε πρώτη ενέργεια ιοντισμού, δεύτερη ενέργεια ιοντισμού, τρίτη ενέργεια ιοντισμού κλπ., ανάλογα με την απομάκρυνση των διαδοχικών ηλεκτρονίων από το άτομο ή το ιόν. Γενικά, η απομάκρυνση ηλεκτρονίων από ιόντα με συνεχώς αυξανόμενο θετικό φορτίο καθίσταται συνεχώς δυσκολότερη. Οι ενέργειες ιοντισμού επηρεάζονται αφενός μεν από το φορτίο του πυρήνα αφετέρου δε από την ηλεκτρονική δομή του ατόμου ή του ιόντος. Η περιοδική μεταβολή της ενέργειας ιοντισμού φαίνεται στο σχήμα 1.20.



Σχήμα 1.20. Περιοδικότητα της πρώτης ενέργειας ιοντισμού των ατόμων.

Γενικά, όσο μεγαλώνει το φορτίο του πυρήνα τόσο πιο δύσκολη καθίσταται η απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από ένα άτομο και επομένως, τόσο αυξάνεται η πρώτη ενέργεια ιοντισμού. Επιπλέον, όταν όλοι οι άλλοι παράγοντες είναι ισοδύναμοι, η ευκολία απομάκρυνσης ενός ηλεκτρονίου από ένα άτομο ή ιόν είναι ανάλογη του μεγέθους του ατόμου ή του ιόντος. Μεγάλο μέγεθος σημαίνει μεγάλη ευκολία απομάκρυνσης και το αντίστροφο. Συνεπώς, καθώς κινούμαστε από αριστερά προς τα δεξιά κατά μήκος μιας περιόδου και από κάτω προς τα πάνω κατά μήκος

μιας ομάδας, αυξάνει η πρώτη ενέργεια ιοντισμού. Καθώς τα μέταλλα στον περιοδικό πίνακα βρίσκονται αριστερά και τα αμέταλλα δεξιά, συνάγεται ότι τα μέταλλα έχουν μεγαλύτερο μέγεθος και χάνουν ευκολότερα ηλεκτρόνια από τα αμέταλλα. Αυτό έχει ως συνέπεια τα μέταλλα να εμφανίζουν εντελώς διαφορετικές ιδιότητες από τα αμέταλλα, όπως για παράδειγμα την ηλεκτρική αγωγιμότητά τους. Επιπλέον, αφού τα στοιχεία μεταπτώσεως δεν εμφανίζουν σημαντικές μεταβολές στο μέγεθός τους, οι ενέργειες ιοντισμού τους δεν εμφανίζουν σημαντικές διακυμάνσεις, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.20.

Τέλος, η απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από ένα άτομο ή ιόν με πολύ σταθερή ηλεκτρονική δομή, όπως αυτή των ευγενών αερίων είναι εξαιρετικά δύσκολη διεργασία. Γι' αυτόν ακριβώς το λόγο τα ευγενή αέρια έχουν τις υψηλότερες ενέργειες ιοντισμού, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.20.

➤ Ηλεκτραρνητικότητα

Ηλεκτραρνητικότητα είναι η ικανότητα ενός ατόμου που συμμετέχει σε ομοιοπολικό δεσμό (δες & 2.2.2) να έλκει ηλεκτρόνια προς το μέρος του. Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για να αποδοθούν αριθμητικές τιμές στην ηλεκτραρνητικότητα, μια από αυτές είναι η κλίμακα ηλεκτραρνητικότητας του Pauling που στηρίζεται σε υπολογισμούς χρησιμοποιώντας ενέργειες δεσμών. Η κλίμακα ηλεκτραρνητικότητας κατά Pauling έχει ρυθμιστεί με τέτοιο τρόπο, ώστε το φθόριο να είναι το ηλεκτραρνητικότερο των στοιχείων έχοντας τιμή ηλεκτραρνητικότητας 4 που αποτελεί τη μεγαλύτερη τιμή της κλίμακας. Οι τιμές ηλεκτραρνητικότητας των στοιχείων σύμφωνα με την κλίμακα του Pauling δίνονται στον πίνακα 1.6.

Πίνακας 1.6. Κλίμακα ηλεκτραρνητικότητας κατά Pauling																
H 2.1																
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2
Fr 0.7	Ra 0.9															

Η ηλεκτραρνητικότητα είναι μια περιοδική ιδιότητα. Κατά μήκος μιας περιόδου, η ηλεκτραρνητικότητα αυξάνει από αριστερά προς τα δεξιά. Κατά μήκος μιας ομάδας, η ηλεκτραρνητικότητα μειώνεται από πάνω προς τα κάτω. Συνεπώς, το ηλεκτραρνητικότερο όλων των στοιχείων είναι το φθόριο ενώ το λιγότερο ηλεκτραρνητικό ή ισοδύναμα το περισσότερο ηλεκτροθετικό στοιχείο είναι το φράνκιο (Fr).

Ενώ οι διακυμάνσεις της ηλεκτραρνητικότητας είναι κανονικές για τα κύρια στοιχεία του περιοδικού πίνακα, κάτι τέτοιο δεν ισχύει για τα στοιχεία μετάπτωσης. Οι τιμές ηλεκτραρνητικότητας των στοιχείων μετάπτωσης κατά Pauling ποικίλουν μεταξύ 1.1 και 2.4.

Τα μέταλλα, όπως, άλλωστε, ήταν αναμενόμενο, έχουν τις μικρότερες τιμές ηλεκτραρνητικότητας, ενώ τα αμέταλλα έχουν τις μεγαλύτερες τιμές ηλεκτραρνητικότητας.

➤ Αριθμός οξείδωσης

Επειδή τα άτομα διαφόρων στοιχείων έχουν διαφορετικές τιμές ηλεκτραρνητικότητας, όταν ενώνονται μέσω χημικών δεσμών, ασκούν διαφορετική έλξη στα ζεύγη ηλεκτρονίων, τα οποία μοιράζονται μεταξύ τους. Προκύπτει, λοιπόν, η ανάγκη να ποσοτικοποιηθεί η έκταση των αλλαγών που συμβαίνουν στις στοιβάδες σθένους των ατόμων που συμμετέχουν στο δεσμό. Τα στοιχεία που έχουν μεγάλη τιμή ηλεκτραρνητικότητας έλκουν πολύ ισχυρότερα τα κοινά ηλεκτρόνια από τα στοιχεία με μικρότερη τιμή ηλεκτραρνητικότητας. Επομένως, σε κάθε χημικό δεσμό υπάρχουν άτομα στοιχείων που κερδίζουν φαινομενικά ή πραγματικά ηλεκτρόνια και άτομα στοιχείων που χάνουν φαινομενικά ή πραγματικά ηλεκτρόνια. Ο όρος «φαινομενικά» τίθεται για να δώσει έμφαση στο γεγονός ότι, όταν η διαφορά στις τιμές ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων του χημικού δεσμού είναι μέτρια προς μικρή, τότε απλώς τα ηλεκτρόνια βρίσκονται μετατοπισμένα προς τη μεριά του ατόμου με τη μεγαλύτερη τιμή ηλεκτραρνητικότητας χωρίς, όμως, να έχουν αποσπαστεί από το άλλο άτομο. Με άλλα λόγια, τα ηλεκτρονικά ζεύγη των δεσμών είναι κοινά, μόνο που το ποσοστό ιδιοκτησίας των δύο ατόμων σε αυτά δεν είναι ίδιο. Το ηλεκτραρνητικότερο άτομο έχει πάντα υψηλότερο ποσοστό συνιδιοκτησίας που μπορεί να φθάσει μέχρι και σε πλήρη ιδιοκτησία στις ακραίες περιπτώσεις κατά τις οποίες υπάρχει πολύ μεγάλη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας ανάμεσα στα δεσμικά άτομα.

Η ποσοτικοποίηση των αλλαγών στις στοιβάδες σθένους των δεσμικών ατόμων γίνεται μέσω ενός αριθμού που ονομάζεται αριθμός οξείδωσης (Oxidation Number) ή οξειδωτική βαθμίδα (Oxidation State). Στις περισσότερες των περιπτώσεων ο αριθμός οξείδωσης εκφράζει τη σχετική μετατόπιση των ηλεκτρονίων προς ή από ένα άτομο (φαινομενική απόκτηση ή απώλεια ηλεκτρονίων). Υπάρχουν όμως περιπτώσεις κατά τις οποίες ο αριθμός οξείδωσης δεν έχει αυτή τη σημασία, όπως στις περιπτώσεις της πραγματικής απόκτησης ή απώλειας ηλεκτρονίων. Παρ' όλα αυτά οι αριθμοί οξείδωσης είναι ιδιαίτερα χρήσιμοι στη γραφή χημικών εξισώσεων, στην πρόβλεψη των πιθανών προϊόντων αντιδράσεων και στην πρόβλεψη των ιδιοτήτων των χημικών ενώσεων.

Κανόνες προσδιορισμού αριθμών οξείδωσης στοιχείων

Ο στόχος των κανόνων προσδιορισμού των αριθμών οξείδωσης είναι η απόδοση αρνητικού αριθμού οξείδωσης στο ηλεκτραρνητικότερο στοιχείο κάθε ένωσης.

- Κανών 1. Ο αριθμός οξείδωσης κάθε στοιχείου σε ελεύθερη κατάσταση είναι πάντα μηδέν.
- Κανών 2. Ο αριθμός οξείδωσης των μονοατομικών ιόντων ισούται πάντα με το φορτίο του ιόντος.
- Κανών 3. Το φθόριο (F), ως το ηλεκτραρνητικότερο όλων των στοιχείων, έχει αριθμό οξείδωσης πάντα -1 σε όλες τις ενώσεις του.
- Κανών 4. Το οξυγόνο (O), ως το δεύτερο σε σειρά ηλεκτραρνητικότερο στοιχείο, έχει σχεδόν πάντα αριθμό οξείδωσης -2 με εξαίρεση το δεσμό O-O στα υπεροξείδια, όπου έχει αριθμό οξείδωσης -1 και σε λίγες ενώσεις, όπου εμφανίζεται ο δεσμός O-F και το φθόριο είναι ηλεκτραρνητικότερο.
- Κανών 5. Το υδρογόνο (H) έχει αριθμό οξείδωσης $+1$ σε σχεδόν όλες τις ενώσεις του με εξαίρεση τα υδρίδια των μετάλλων, όπου, ως ηλεκτραρνητικότερο, έχει αριθμό οξείδωσης -1 .
- Κανών 6. Σε κάθε χημική ένωση, το αλγεβρικό άθροισμα των αριθμών οξείδωσης όλων των ατόμων ισούται πάντα με το μηδέν.
- Κανών 7. Σε κάθε πολυατομικό ιόν, το αλγεβρικό άθροισμα των αριθμών οξείδωσης όλων των ατόμων ισούται πάντα με το φορτίο του ιόντος.

Οι αριθμοί οξείδωσης των στοιχείων εμφανίζουν περιοδικότητα. Οι οδηγίες που παρατίθενται παρακάτω είναι πολύ χρήσιμες στην απομνημόνευση των συνηθισμένων αριθμών οξείδωσης των κυριότερων στοιχείων.

- ❶ Ο μέγιστος δυνατός θετικός αριθμός οξείδωσης όλων των κύριων στοιχείων συμπίπτει πάντα με τον αριθμό της κύριας ομάδας του περιοδικού πίνακα στην οποία ανήκει το στοιχείο. Για παράδειγμα, ο αριθμός οξείδωσης του K είναι +1, επειδή ανήκει στην πρώτη κύρια ομάδα του περιοδικού πίνακα (σχήμα 1.21). Ο μέγιστος θετικός αριθμός οξείδωσης του Cl είναι +7, επειδή ανήκει στην έβδομη κύρια ομάδα του περιοδικού πίνακα.
- ❷ Όλα τα μέλη της s-ενότητας στοιχείων του περιοδικού πίνακα μαζί με τα στοιχεία μετάπτωσης της οικογένειας του σκάνδιου (Sc) έχουν πάντα ένα μόνο αριθμό οξείδωσης, ο οποίος είναι θετικός, εφόσον όλα αυτά τα στοιχεία είναι μέταλλα και συνεπώς, πολύ λίγο ηλεκτραρνητικά. Συνδυάζοντας τους δυο κανόνες, καταλαβαίνει εύκολα κανείς ότι, για παράδειγμα το Ca, ως μέλος της s-ενότητας στοιχείων, έχει πάντοτε έναν αριθμό οξείδωσης που είναι το +2, επειδή ανήκει στη δεύτερη κύρια ομάδα του περιοδικού πίνακα.
- ❸ Η πλειονότητα των μελών της p-ενότητας στοιχείων του περιοδικού πίνακα έχει περισσότερους από έναν αριθμούς οξείδωσης. Τα αμέταλλα και τα ημιαγώγιμα στοιχεία ή μεταλλοειδή έχουν ως αρνητικό αριθμό οξείδωσης τον αριθμό που προκύπτει αφαιρώντας το οκτώ (8) από τον αριθμό της κύριας ομάδας του περιοδικού πίνακα στην οποία ανήκουν. Για παράδειγμα, ο αρνητικός αριθμός οξείδωσης του S είναι -2. Αυτό προέκυψε μετά την αφαίρεση του 8 από τον αριθμό 6 που αποτελεί την κύρια ομάδα στην οποία ανήκει το θείο (A.O. = 6-8 = -2). Ομοίως, ο αρνητικός αριθμός οξείδωσης του Sb είναι -3 (A.O. = 5-8 = -3) και του Si είναι -4 (A.O. = 4-8 = -4).
- ❹ Πολλά μέλη της p-ενότητας στοιχείων του περιοδικού πίνακα έχουν θετικούς αριθμούς οξείδωσης που διαφέρουν από το μέγιστο θετικό αριθμό οξείδωσής τους (ο οποίος συμπίπτει με τον αριθμό της κύριας ομάδας του περιοδικού πίνακα στην οποία ανήκουν) κατά πολλαπλάσιο του αριθμού 2. Για παράδειγμα, το Cl έχει ως θετικούς αριθμούς οξείδωσης +7, +5, +3, +1, το S +6, +4 και ο P +5, +3.
- ❺ Τα στοιχεία μετάπτωσης, δηλαδή όλα τα μέλη των d- και f-ενότητων του περιοδικού πίνακα, έχουν πολλούς αριθμούς οξείδωσης και μάλιστα είναι δύσκολο να προβλεφθούν οι συνηθέστεροι αριθμοί οξείδωσής τους από την ηλεκτρονική δομή τους και συνεπώς τη θέση τους στον περιοδικό πίνακα.

IA		IIA		IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA	
				H									
				+1									
				-1									
Li	Be	B	C	N	O	F							
+1	+2	+3	-4	-3	-2	-1							
			+2	+2	-1								
			+4	+3									
				+4									
				+5									
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl							
+1	+2	+3	-4	-3	-2	-1							
			+4	+3	+4	1							
				+5	+6	+3							
						+5							
						+7							
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br							
+1	+2	+3	+2	-3	-2	-1							
			+4	+3	+4	+1							
				+5	+6	+5							
						+7							
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I							
+1	+2	+3	+2	-3	-2	-1							
			+4	+3	+4	+1							
				+5	+6	+5							
						+7							
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po								
+1	+2	+1	+2	-3	+4								
		+3	+4	+3									
				+5									
		Fr	Ra										
		+1	+2										

Σχήμα 1.21. Περιοδικότητα των συνηθισμένων αριθμών οξείδωσης των κύριων στοιχείων του περιοδικού πίνακα