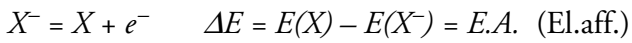
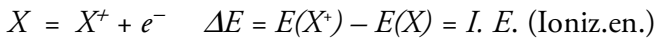


I.8. Atomi tulajdonságok

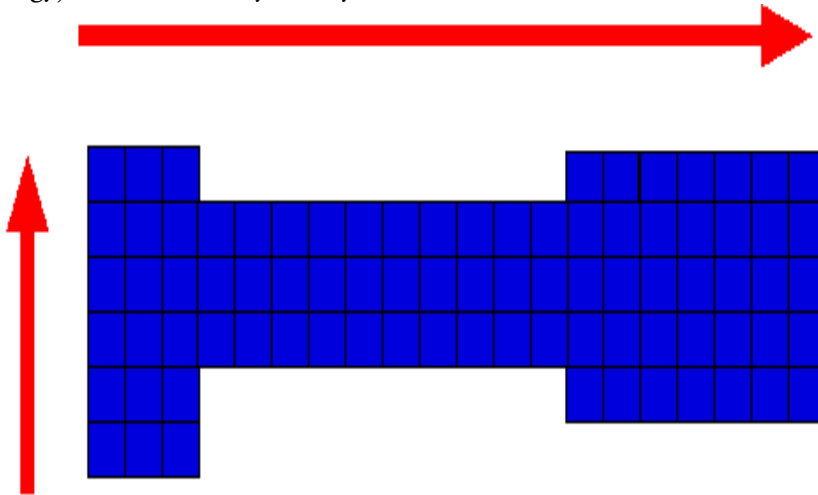
I.8.1. Ionizációs energia és elektronaffinitás



Mérés: fotoelektron-spektroszkópia; tömegspektroszkópia.

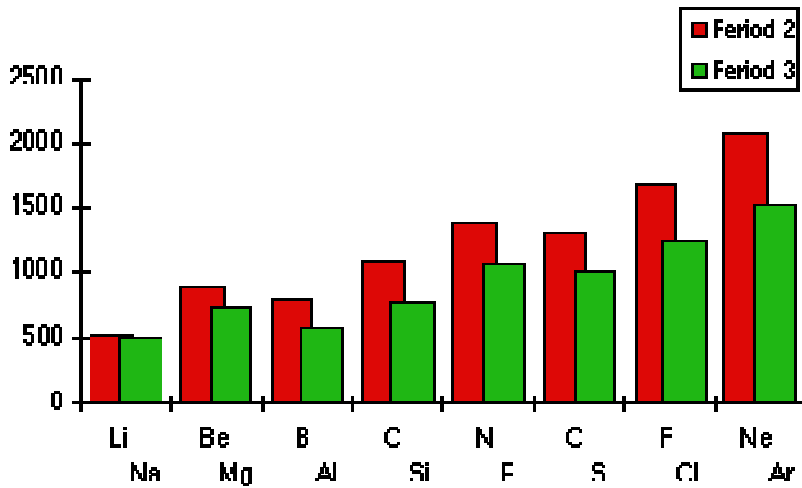
Elmélet: kvantumkémiai számítás (az IE közelítőleg a pályae energiákkal azonosítható – EA sokkal kevésbé).

Nagyjából, a trend: nyíl irányában nő mind IE , mind EA :

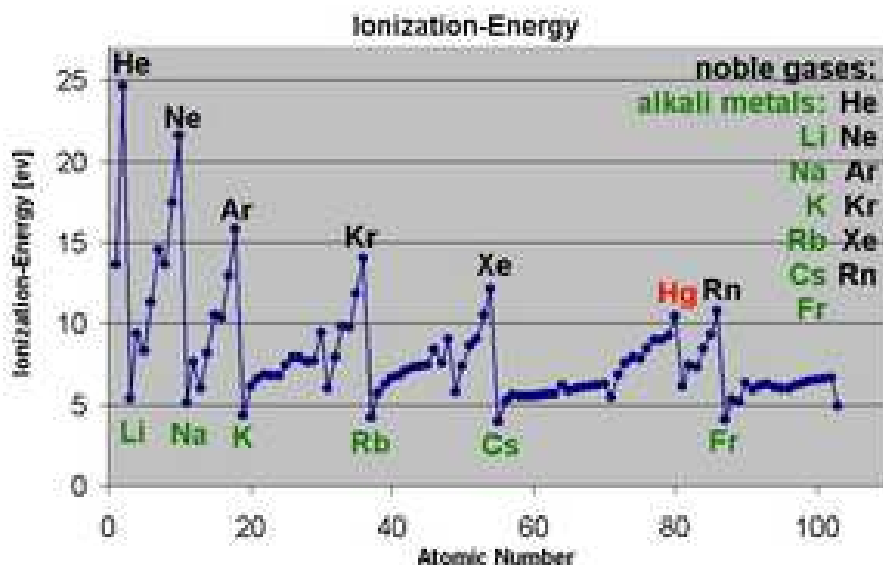


De pontosítsunk:

First ionisation energies (kJ per mole)



Valóban, IE változása a periódusos rendszerben:



Néhány számadat: IE-k a 3. periódusban, kJ/mol.

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
496	738	578	789	1012	1000	1251	1521

1.8.2. Az elektronegativitás (különböző definíciók!)

Az atom jellemzése egy számmal, mely arra utal, hogy egy kovalens *kötésben levő* atom milyen mértékben képes magához vonzani elektronokat.

(FG: Kísérlet arra, hogy egy elem kémiai viselkedését egyetlen számmal jellemezzük; nyilván csak tájékoztató adat lehet.)

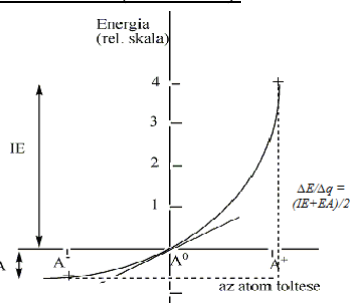
1. **Pauling** elektronegativitás különbség: $\chi_A - \chi_B = \Delta^{1/2}$

Itt Δ az 'extraionos energia': $\Delta = D_{AB} - 1/2(D_{AA} + D_{BB})$, ahol D a vonatkozó kétatomos molekula *disszociációs energiája*.

Fix pontok (mai formájában): ..F: 4.0, C 2.5...

2. **Mulliken** ... $x = \text{const } 1/2 (IE + EA)$

„Házi”
szerinti *derivált*
numerikusan



értelmezés: A semleges atom elektronkötő képességét a töltés jellemezhetné; Mulliken definíciója ezt véges differenciákból közelíti.

3. **Allred Rochow** $x = \text{const } Z_{\text{eff}} / (r_{\text{kov}})^2 + X_0$

(Konkrétan: $x = 0.359 Z_{\text{eff}} / (r_{\text{kov}})^2 + 0.744$)

Elve: az 'elektronhéjon', az atomra jellemző „kovalens kötéstávolságban” (r_{kov} ld. később) a mag töltése még nem teljesen leárnyékolta; a Z_{eff} töltés által kifejtett Coulomb-vonzás (mint erő) legyen az E.N. mértéke.

[Az effektív magtöltés fogalma: egy kiszemelt elektronra ható erőket tekintve, így gondolkodunk: a pozitív mag vonzását a többi elektron 'töltésfelhője' többé-kevésbé árnyékolja: $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$;

Slater félkvantitatív szabályai az „árnyékolási tényező”-re (σ):

n főkvantumszámú s és p elektronokra, ha az árnyékoló elektron főkvantumszáma n' :

ugyanazon héjon $n' = n$; $\sigma = 0.35$; alatta: $n' = n-1$; $\sigma = 0.85$;

$n' = n-2$; $\sigma = 1$; a d-elektronokra nagyobb a belső héjak árnyékoló hatása: már $n' = n-1$ -től, $\sigma = 1$].

Példa: számoljuk ki pl. a Si-ra

Slater's Rules are a set of rules devised by [John C. Slater](#) that give an approximate estimate of effective nuclear charge (Z^*).

$Z^* = Z - \sigma$; where σ is the screening constant.

Fentiek táblázatosan:

	$n' > n$	$n' = n$	$n' = n-1$	$n' = n-2,$
			1	..
[1s]	0	0.3	-	-
[ns,np]	0	0.35	0.85	1
[nd] or	0	0.35	1	1
[nf]				

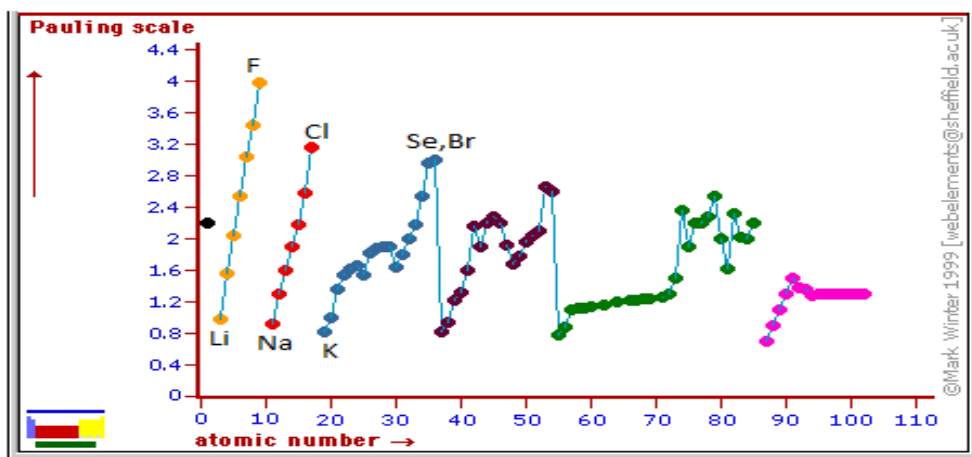
Az elektronegativitás hozzávetőleges értékei:

Leginkább a főcsoportbeli elemekre megbízhatóak. De még ott is legfeljebb 1 tizedesnek van értelme.

d-mezőben a trend is bizonytalanabb.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
H 2.1												B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Li 1.0	Be 1.5											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
Na 0.9	Mg 1.2															
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 0.8	Ba 0.9	La* 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.4	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	Ac† 1.1	*Lanthanides: 1.1–1.3 †Actinides: 1.3–1.5													

Az elektronegativitás változása a rendszámmal



I.8.3. Az atomok „mérete”

Elterjedten használt, de valójában nem jól definiálható fogalom az „atomrádiusz”. (Ne feledjük: az atomnak NINCS határozott mérete, az elektronfelhő diffúz.)

Különböző célokra különböző definíciók lehetségesek!!

Az atomsugár négy alaptípusa:

kovalens, fémes, ionos, van der Waals rádiusz.

(Szokásos dimenziók: pm=10⁻¹² m; Å = 100 pm.)

1. Kovalens rádiusz

Kísérleti adat a d(X-X) kötéstávolság; logikus: legyen ennek fele az atomsugár. Pl. d(C-C) ≈ 1.54 Å = 154 pm (egyeskötés szénhidrogénekben) ⇒ r_C = 77 pm;

Hasonlóan d(H-H) ≈ 0.74 Å = 74 pm. ⇒ r_H = 37 pm.

De: ebből a C-H kötéstávolság 111 pm lenne, kísérletileg 107-109 pm. Jobb, egyik lehetséges konvenció: a C rádiuszát rögzítjük, s ezen keresztül definiáljuk a többi.

<http://www.iumsc.indiana.edu/radii.html>

A szén rögzített kovalens rádiuszán alapuló értékek

A.1 Carbon-based Covalent Radii (pm), single bonds

H : 29.9 (FG: H-H-ból 37 pm lenne, ld. fent!)

Be	B	C	N	O	F
106	83.0	76.7	70.2	65.9	61.9
	Al	Si	P(III)	S(II)	Cl
	118	109.0	108.8	105.2	102.3
	Ga	Ge	As(III)	Se(II)	Br
	125	122	119.6	120.3	119.9
	In	Sn	Sb(III)	Te(II)	I
	141	139	137	139.1	139.5

De így sem ellentmondásmentesek az „adatok”!

Ellenőrizzük a definíció korlátjait: Számoljuk ki a megfelelő kovalens rádiuszok összegét fentről és hasonlítsuk össze néhány kísérleti kötéstávolsággal: H-H : 74.1; HF : 91.7; CH₄ : 108.5; H₂O : 95.7 CH₃F: CF= 138.3, CH= 108.6; CHF₃: CF= 132.8 CH= 109.1

Másrészt: többszörös kötésekre más érték kell, tehát nem igazán atomi adat!

	C	N	O
Single	76.7	70.2	65.9
Double	66.1	61.8	54.9
Triple	59.1	54.5	

2. Fémes rádiusz.

Elvileg jól megfogható: két szomszédos rácspont távolságának a fele; de: függhet a rácstípustól.

Főcsoportbeli fémekre: *Metallic radii (12-coordinate) (pm)*

Li	156.2	Be	112.8				
Na	191.1	Mg	160.2	Al	143.2		
K	237.6	Ca	197.4	Ga	141.1		
Rb	254.6	Sr	215.1	In	166.3	Sn	162.3
Cs	273.1	Ba	224.3	Tl	171.6	Pb	175.0

Figyeljük meg a tendenciát felülről lefelé, ill. balról jobbra!

A 3d-mező fémei (<http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/TMintro.html>)

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
164	147	135	129	137	126	125	125	128	137

Általában nincs nagy, jellemző változás.

f-mezőre jellemző: „lantanida-kontrakció”. Az adatok: 1. a lantanidákon belül az atomok mérete erősen csökken; 2. az 5d-mező (6. periódus) atomjai – a várakozással ellentétben - nem nagyobbak, mint a felettük levő elemek atomjai (pl. Hf \approx Zr, Ta \approx Nb). Magyarázat: a lantanidáknál az 5d6s alatt töltődik a 4f alhéj; ennek során – mint általában – balról jobbra haladva egyre csökken az atom mérete; mire a betöltődött 4f fölött folytatódik a d-elektronok beépülése, alatta akkora volt a zsugorodás, hogy összességében alig nő az atom mérete. Elektronkonfigurációk, pl.: $_{40}\text{Zr}$: [Kr] 4d²5s², $_{72}\text{Hf}$: [Xe] 4f¹⁴5d²6s².

3. Ionos rádiusz (hasonlítsuk össze a semleges fémmel)

Alapelv evidens: kation kisebb, anion nagyobb, mint a semleges atom.



Főcsoportbeli fémek. *Cation radii (6-coordinate) (pm)*

Li ⁺	90	Be ²⁺	59	B:	—
Na ⁺	116	Mg ²⁺	86.0	Al ³⁺	67.5
K ⁺	152	Ca ²⁺	114	Ga ³⁺	76.0

Néhány átmenetifém ionja:

Ti ³⁺	81.0	V ²⁺	93	Cr ²⁺	87/94*	Mn ²⁺	81/97.0*
T ⁴⁺	74.5	V ³⁺	78	Cr ³⁺	75.5	Mn ³⁺	72/78.5*

* *Low spin and high spin values*

Anionok: *Anion radii (6-coordinate) (pm)*

O(-2)	126	F(-1)	119
S(-2)	170	Cl(-1)	167
Se(-2)	184	Br(-1)	182
Te(-2)	207	I(-1)	206

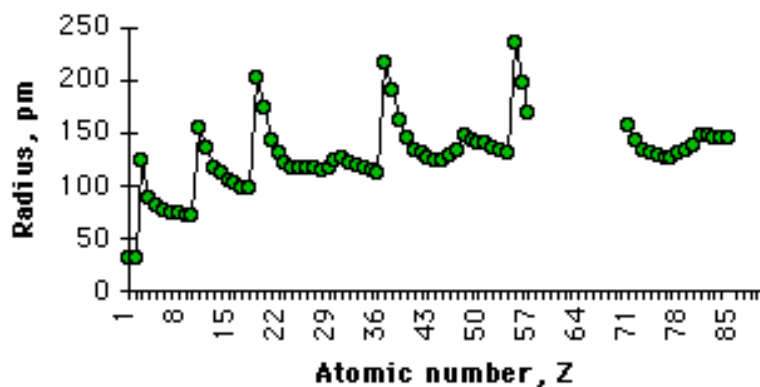
4. van der Waals-rádiusz

Azt szeretné kifejezni, hogy két – nem kötésben levő! - atom mennyire közelítheti meg egymást. Többféle meghatározás, pl. a reális gázok állapotegyenlete, molekulakristályokban az atomtávolságok, stb. S persze, többféle, jelentős szórást mutató adat. A **Bondi**-féle értékek a legelterjedtebbek, holott ő maga csak bizonytalan ajánlásnak tekintette őket. van der Waals-rádiuszok (pm)(Bondi, 1964)

A bizonytalanságoktól függetlenül,

általános tendencia az atomok méretében: perióduson belül balról jobbra méret csökken, oszlopokban lefelé nő. Magyarázat: miként pl. az ionizációs energiáknál láttuk, az eggyel megnőtt magtöltést az „új” elektron nem tudja kompenzálni, mert nem teljes az árnyékoló hatása (ld. Slater-szabályok) ⇒

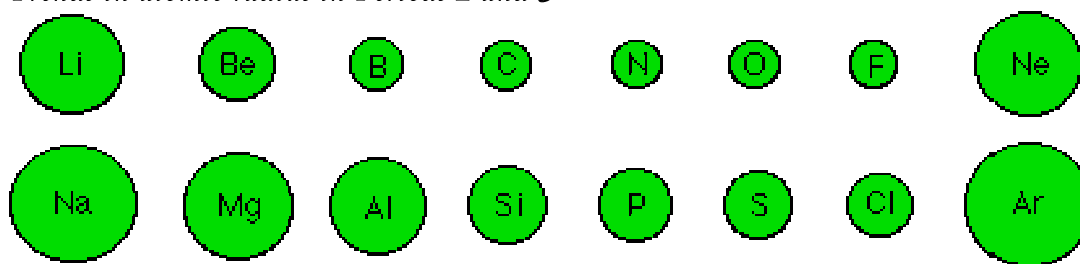
Nonpolar covalent radii



<http://www.chemguide.co.uk/atoms/properties/atradius.html>

(Figyelem! The following diagram uses metallic radii for metallic elements, covalent radii for elements that form covalent bonds, and van der Waals radii for those (like the noble gases) which don't form bonds.

Trends in atomic radius in Periods 2 and 3



Trends in the transition elements



Although there is a slight contraction at the beginning of the series, the atoms are *all much the same size*.

Note: Confusingly, once the orbitals have electrons in them, the 4s orbital has a higher energy than the 3d -. That means that it is the 4s electrons which can be thought of as being on the outside of the atom, and so determine its size.

(Emlékszünk a 3s – 4d kérdésre!?)

Olvasmányként az atomrádiuszok meghatározásának módjairól;

figyeljük a megfontolások logikáját!

Covalent Radii. *The simplest values for covalent radii are therefore half the distances between identical singly bonded atoms. Unfortunately, these radii do not give very consistent results, Subtraction of pairs of bond lengths can be used to examine the consistency of covalent radii. A simple example ...*

NH ₂ -CH ₃	147.4	CH ₃ -CH ₃	153.4
NH ₃	101.5	CH ₄	109.3
difference	45.9	diff.	43.8 pm

Metallic Radii *The metallic radii in these structures [close-packed structures] can easily be obtained, by taking half of the M-M distance. Standard metallic radii have been derived for 12-coordinate metals,...*

Ionic radii. *When we know one ionic radius, say for Na⁺, it is easy to obtain others, e.g. $r_{Cl^-} = d_{NaCl} - r_{Na^+}$; $r_{K^+} = d_{KCl} - r_{Cl^-}$, etc. A rather more sophisticated treatment avoids the arbitrary picking of NaCl+KCl rather than, say, NaF +KF to calculate r_{K^+} . We can express all the radii in terms of one unknown value and minimise the errors in the predicted interatomic distances (Waddington, 1966). The problem of finding this unknown value still remains...*