

Chương II. HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC CẤU TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA CÁC NGUYÊN TỬ

I. HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC

1. Định luật tuần hoàn

Đến giữa thế kỷ 19, thế giới đã biết được hơn 60 nguyên tố hóa học và các hợp chất của các nguyên tố đó cũng như một số tính chất hóa – lý của chúng. Do đó cần phải hệ thống hóa các nguyên tố để tìm ra quy luật chung nói lên mối liên hệ giữa chúng.

Năm 1869 Mendeleev (người Nga) chọn khối lượng nguyên tử và tính chất hóa học của các nguyên tố làm tiêu chuẩn để hệ thống hóa các nguyên tố, trong đó quan trọng nhất là khối lượng nguyên tử. Dựa trên mối liên quan giữa các nhóm nguyên tố giống nhau và không giống nhau Mendeleev đã xây dựng bảng hệ thống tuần hoàn và trên cơ sở đó đã phát biểu định luật tuần hoàn.

«Tính chất các đơn chất cũng như dạng và tính chất các hợp chất thay đổi tuần hoàn theo chiều tăng của khối lượng nguyên tử của các nguyên tố»

Theo quan niệm hiện đại, tính chất của các nguyên tố phụ thuộc vào cấu trúc electron nguyên tử. Ở trạng thái bình thường cấu trúc electron nguyên tử được xác định bằng số electron trong nguyên tử, tức là điện tích hạt nhân. Do đó, ngày nay định luật tuần hoàn được phát biểu một cách chính xác hơn là :



«Tính chất các đơn chất cũng như dạng và tính chất của các hợp chất thay đổi tuần hoàn theo chiều tăng điện tích hạt nhân nguyên tử của các nguyên tố»

2. Nguyên tắc sắp xếp các nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn

* Các nguyên tố được sắp xếp theo thứ tự tăng dần của số điện tích hạt nhân Z.

* Các nguyên tố có tính chất giống nhau (có cùng cấu hình electron hoá trị) được xếp trong cùng một cột.

* Mỗi hàng được gọi là một chu kỳ. Mỗi chu kỳ được bắt đầu bằng kim loại kiềm và kết thúc bằng khí trơ. (trừ chu kỳ 1)

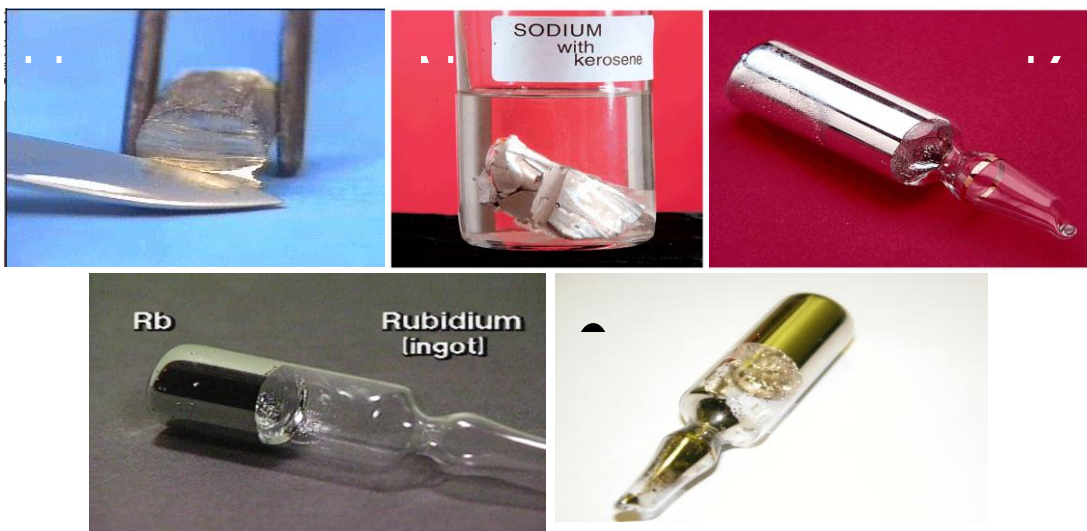
3. Cấu hình điện tử của các nguyên tố s, p, d, f.

a) Các nguyên tố họ s ($ns^{1,2}$)

NGUYÊN TỐ HỌ S

Nguyên tố họ s - là các nguyên tố có electron cuối cùng điền vào phân lớp s thuộc lớp ngoài cùng, chúng là các kim loại kiềm hoặc kiềm thổ.

KIM LOẠI KIỀM

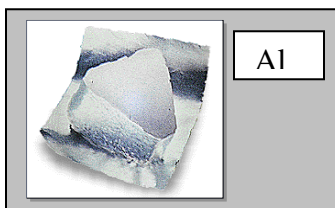


b) Các nguyên tố họ p (ns^2np^{1-6})

NGUYÊN TỐ HỌ P

Nguyên tố họ p - là các nguyên tố có electron cuối cùng điền vào phân lớp p thuộc lớp ngoài cùng, chúng có thể là kim loại, phi kim, á kim hoặc khí trơ.

B – Al	C – Si	N – P	O – S	halogen	khí trơ
--------	--------	-------	-------	---------	---------



* Các nguyên tố họ s và họ p là các nguyên tố không chuyển tiếp.

c) Các nguyên tố họ d ($(n-1)d^{1-10} ns^{1,2}$)

NGUYÊN TỐ HỌ d

Nguyên tố họ d - là các nguyên tố có electron cuối cùng điền vào phân lớp d thuộc lớp thứ hai tính từ ngoài vào, chúng đều là các kim loại chuyển tiếp.

Chromium	Iron	Copper
		

d) Các nguyên tố họ f. ($(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{0,1} ns^2$)

NGUYÊN TỐ HỌ f ($4f^{1-14}$: các lantanoid; $5f^{1-14}$: các actinoid)

Nguyên tố họ f - là các nguyên tố có electron cuối cùng điền vào phân lớp f thuộc lớp thứ ba tính từ ngoài vào, chúng là các nguyên tố đất hiếm.

	Cerium $[Xe] 6s^2 5d^1 4f^1$	
		Uranium $[Rn] 7s^2 6d^1 5f^3$

Chú ý

Tất cả các nguyên tố d và f đều là kim loại, chúng là các nguyên tố chuyển tiếp.

4. Cấu trúc bảng hệ thống tuần hoàn

a) Chu kỳ -

		Group																									
Period	1	1A											2A						3A	4A	5A	6A	7A	8A			
	2	1s																			2p					1s	
	3	2s																			3p						
	4	3s																			4p						
	5	4s						3d									5p										
	6	5s						4d									6p										
	7	6s						5d																			
	8	7s						6d																			
																		</									

b)Nhóm:

NHÓM

Nhóm là cột dọc các nguyên tố có có số electron hóa trị giống nhau nên tính chất hóa học tương tự nhau (ngoại trừ VIIIB, các nguyên tố f).

Mỗi nhóm thường được chia thành 2 phân nhóm :

Phân nhóm chính (A)

Phân nhóm chính gồm các nguyên tố họ **s và p** điển hình. Có 8 phân nhóm chính. Số thứ tự phân nhóm chính bằng tổng số electron ở lớp ngoài cùng (ngoại trừ He và H).

IA
 ns^1 **IIA**
 ns^2 **IIIA**
 ns^2np^1 **IVA**
 ns^2np^2 **VA**
 ns^2np^3 **VIA**
 ns^2np^4 **VIIA**
 ns^2np^5 **VIIIA**
 ns^2np^6 **Phân nhóm phụ (B)**

Phân nhóm phụ gồm các nguyên tố họ **d và f** . Có 8 phân nhóm phụ.
(bắt đầu từ chu kỳ IV có nguyên tố họ d, bắt đầu từ chu kỳ VI có nguyên tố họ f)

Nhóm IIIB: gồm các nguyên tố d ($ns^2(n-1)d^1$)
và **tất cả các nguyên tố f** thuộc 14 phân nhóm phụ thứ cấp (các lantanoid và actinoid)

Nhóm IVB ($ns^2(n-1)d^2$)**Nhóm VB** ($ns^2(n-1)d^3$)

Nhóm VIB ($ns^2(n-1)d^4$) –
riêng ở chu kỳ IV và V có cấu hình bán bão hòa sớm $ns^1(n-1)d^5$ ($_{24}\text{Cr}$, $_{42}\text{Mo}$)

Nhóm VIIB ($ns^2(n-1)d^5$)**Nhóm VIIIB** ($ns^2(n-1)d^{6,7,8}$) có ba cột.

Nhóm IB ($ns^2(n-1)d^9$) → $ns^1(n-1)d^{10}$ (bão hòa sớm) ($_{29}\text{Cu}$, $_{47}\text{Ag}$, $_{79}\text{Au}$)

Nhóm IIB ($ns^2(n-1)d^{10}$)

5. Cách xác định vị trí của nguyên tố trong bảng HTTH

a) Số thứ tự

SỐ THỨ TỰ

Số thứ tự bằng với số điện tích hạt nhân của nguyên tử.

b) Chu kỳ

CHU KỲ

Số thứ tự của chu kỳ bằng số lượng tử chính (n) lớn nhất xuất hiện trong công thức điện tử của nguyên tử của nguyên tố đó.

c) Nhóm

PHÂN NHÓM CHÍNH A (nguyên tố họ s và p)

Số thứ tự của nhóm bằng tổng số điện tử thuộc lớp ngoài cùng.

PHÂN NHÓM PHỤ B (nguyên tố họ d và f)

Nguyên tố d ($(n-1)d^a ns^{1,2}$ với $a = 1 \div 10$)

Nếu phân lớp d bão hòa ($a=10$) - số thứ tự nhóm bằng tổng số điện tử lớp ngoài cùng.

Nếu $a < 10$ - số thứ tự nhóm bằng tổng số các điện tử hoá trị.

Nguyên tố f - thuộc phân nhóm phụ III B.

II. QUI LUẬT THAY ĐỔI TÍNH CHẤT CÁC NGUYÊN TỐ TRONG HỆ THỐNG TUẦN HOÀN.

Tính chất các nguyên tố hóa học trong hệ thống tuần hoàn thay đổi một cách tuần hoàn theo ba chiều: ngang, dọc và đường chéo (không quan trọng):

Trong một phân nhóm - cấu trúc electron hóa trị tương tự nhau \rightarrow tính chất hóa học tương tự nhau. Xét từ trên xuống dưới, do số lớp electron tăng dẫn đến lực hút của hạt nhân đối với electron ngoài cùng giảm nên:

- + Tính kim loại tăng, tính phi kim giảm.
- + Tính khử tăng, tính oxi hóa giảm.

Trong một chu kỳ: từ trái sang phải, số lớp electron không thay đổi, tổng số electron lớp ngoài cùng tăng → lực hút của hạt nhân đối với electron ngoài cùng tăng, dẫn đến:

- + Tính kim loại giảm, tính phi kim tăng.
- + Tính khử giảm, tính oxi hóa tăng.

1. Bán kính nguyên tử và ion

a) Khái niệm

- Đám mây điện tử là vô cùng nên không thể xác định bán kính nguyên tử hay ion một cách chính xác.
- Thường có một số quy ước tính toán và xác định như sau:

Bán kính thực nghiệm quy ước (bán kính hiệu dụng)

- + Trong thực tế ở điều kiện bình thường nói chung các nguyên tử không ở vào trạng thái tự do mà ở vào trạng thái liên kết theo kiểu này hay kiểu khác. Thực nghiệm cho thấy trong những điều kiện nhất định, khoảng cách giữa hai nguyên tử nhất định nằm cạnh nhau trong phân tử hay trong tinh thể có một giá trị nhất định.

BÁN KÍNH HIỆU DỤNG

- ✚ Là bán kính nguyên tử ở trạng thái liên kết.
- ✚ Thường được sử dụng trong thực tế.

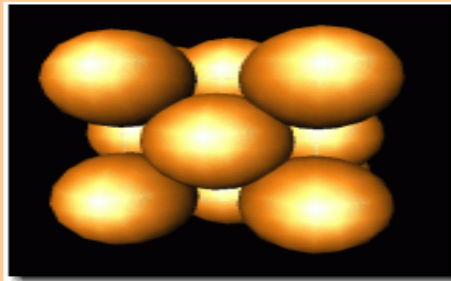
QUI ƯỚC.

- ✚ Coi các nguyên tử hay ion như những quả cầu cứng nằm tiếp xúc nhau.
- ✚ Khoảng cách d giữa hai hạt nhân là tổng bán kính của hai nguyên tử (ion) cạnh nhau tạo nên đơn chất hay hợp chất tương ứng.
- ✚ Phụ thuộc vào bản chất nguyên tử tương tác, đặc trưng lk hoá học, trạng thái liên hợp.
- ✚ Các loại bán kính hiệu dụng : bán kính kim loại, bán kính cộng hoá trị, bán kính ion , bán kính Vanderwaals....

BÁN KÍNH KIM LOẠI

Bán kính kim loại được xác định bằng một nửa khoảng cách giữa hai nhân gần nhất trong mạng tinh thể kim loại.

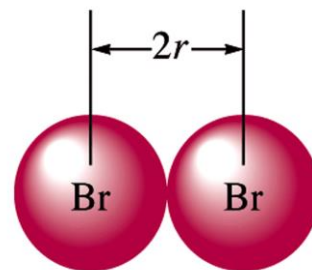
Ví dụ – khoảng cách nhỏ nhất giữa các hạt nhân trong tinh thể vàng là 288pm, do đó bán kính nguyên tử vàng là $288/2 = 144(\text{pm})$.



BÁN KÍNH CỘNG HOÁ TRỊ

Bán kính cộng hoá trị bằng một nửa khoảng cách giữa các hạt nhân trong tinh thể hay phân tử đơn chất (có liên kết cộng hoá trị)

Ví dụ – bán kính cộng hoá trị của nguyên tử Brom được xác định bằng nửa chiều dài liên kết Br-Br trong phân tử Br_2 .

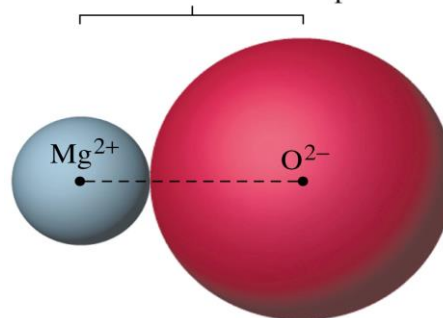


BÁN KÍNH ION

Đối với hợp chất ion thì khoảng cách giữa hai ion dương và âm gần nhau nhất trong tinh thể được xem là tổng bán kính của hai ion dương và âm, do đó khi biết bán kính của một ion sẽ tính được bán kính của ion kia.

Ví dụ – bằng phương pháp quang học và tính toán người ta xác định được bán kính của anion O^{2-} bằng 140 pm, khoảng cách giữa hai hạt nhân Mg^{2+} và O^{2-} trong mạng tinh thể MgO bằng 205 pm, từ đó bán kính của ion Mg^{2+} bằng $205\text{pm} - 140\text{ pm} = 65\text{pm}$.

Internuclear distance: 205 pm



$r_{\text{O}^{2-}} = 140\text{ pm}$
 $r_{\text{Mg}^{2+}} = 65\text{ pm}$

BÁN KÍNH VANDERWAALS

Đối với khí trơ, vì tương tác giữa các nguyên tử trong mạng tinh thể rất yếu, nên bán kính xác định được có giá trị đặc biệt lớn so với bán kính của các nguyên tử của các nguyên tố cùng chu kỳ .

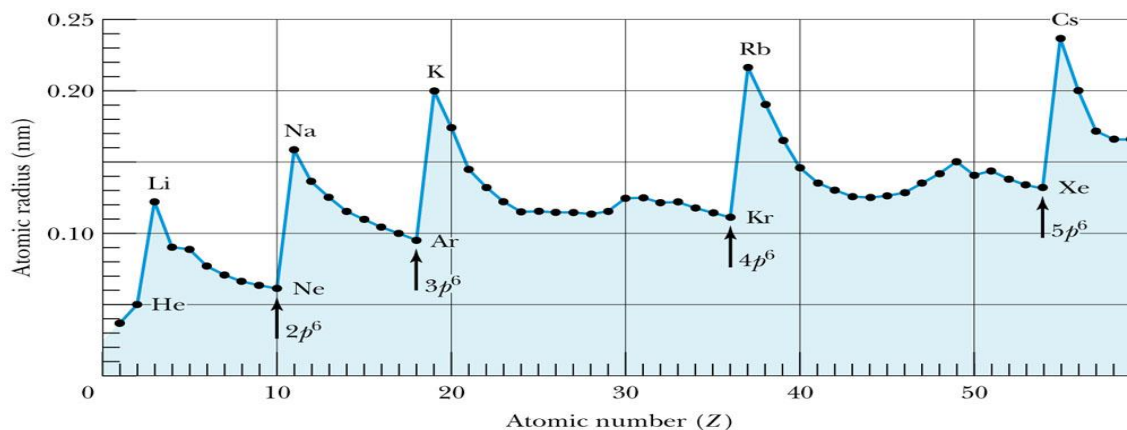
Chú ý : đối với cùng một nguyên tố, các bán kính hiệu dụng (cộng hoá trị, kim loại và ion) không trùng nhau bởi vì nó phụ thuộc vào bản chất của nguyên tử tương tác, trạng thái liên hợp, kiểu liên kết hoá học, số phối trí...

Mặc dù bán kính hiệu dụng là một đại lượng qui ước nhưng nó vẫn là một đặc trưng quan trọng của các nguyên tố cho phép chúng ta hiểu được sự biến đổi một số tính chất quan trọng của nguyên tử như : năng lượng ion hoá , ái lực electron, số phối trí

b) Quy luật biến đổi bán kính nguyên tử

***Sự thay đổi bán kính nguyên tử theo chu kỳ.**

CHU KỲ



Nhận xét - trong một chu kỳ khi đi từ trái sang phải nhìn chung bán kính nguyên tử giảm do Z tăng. (bán kính lớn nhất ở IA và nhỏ nhất ở VIIA)

- Trong chu kỳ nhỏ, bán kính nguyên tử giảm rõ ràng và tương đối đều đặn.
- Trong chu kỳ lớn , bán kính nguyên tử giảm chậm, không đều và phức tạp.

CHU KỲ NHỎ (chu kỳ II và III)

Na, 186



Mg, 160



Al, 143



Si, 117



P, 115



S, 104



Cl, 99

Trong chu kỳ nhỏ, bán kính nguyên tử giảm rõ ràng và tương đối đều đặn do việc xây dựng lớp vỏ điện tử xảy ra ở lớp ngoài cùng nên hiệu ứng chắn nhỏ, Z tăng nên bán kính giảm đều đặn.

Sự giảm bán kính xảy ra rõ nhất khi electron được xây dựng vào phân lớp s và giảm dần khi xây dựng vào phân lớp np. Điều này được giải thích là do các orbital s có đối xứng cầu có tác dụng thấm sâu vào các lớp electron bên trong nên chịu ảnh hưởng chắn của lớp electron bên trong không nhiều. Vì vậy bán kính nguyên tử giảm mạnh từ nhóm IA sang phân nhóm IIA. Càng về cuối chu kỳ, sự gia tăng số điện tử làm tăng lực đẩy giữa các điện tử dẫn đến bán kính nguyên tử có tăng lên.

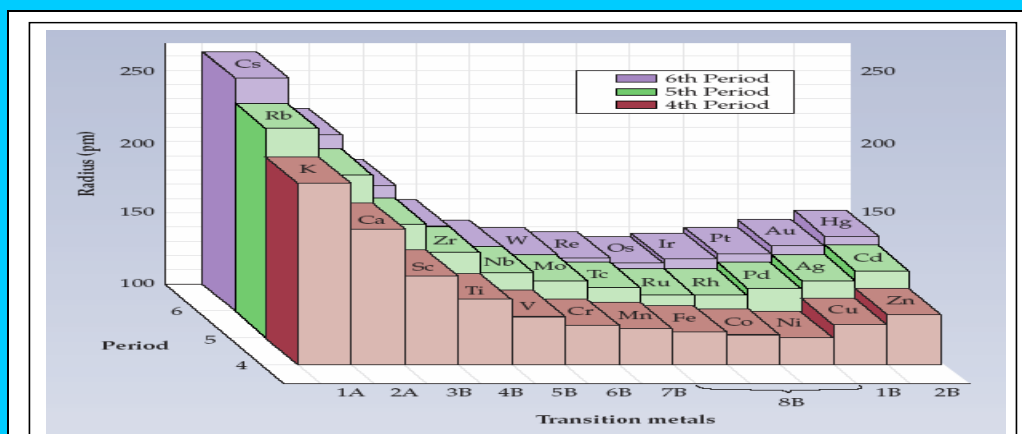
CHU KỲ LỚN (chu kỳ IV,V,VI,VII)

Trong chu kỳ lớn, bán kính nguyên tử giảm chậm, không đều và phức tạp.

Trong các chu kỳ dài, khi đi qua các nguyên tố d và f, điện tích hạt nhân tăng nhưng do electron được xây dựng vào lớp phân lớp bên trong $(n-1)d$ và $(n-2)f$, do tác dụng chắn giữa các electron trong cùng phân lớp d và f kém nên các phân lớp này sẽ bị co lại (**hiện tượng này gọi là co d và co f**) và chúng có tác dụng chắn tương tác giữa hạt nhân với các electron ở lớp ngoài cùng, do đó làm bán kính nguyên tử giảm chậm.

Ví dụ – bán kính nguyên tử của các nguyên tố chu kỳ IV.

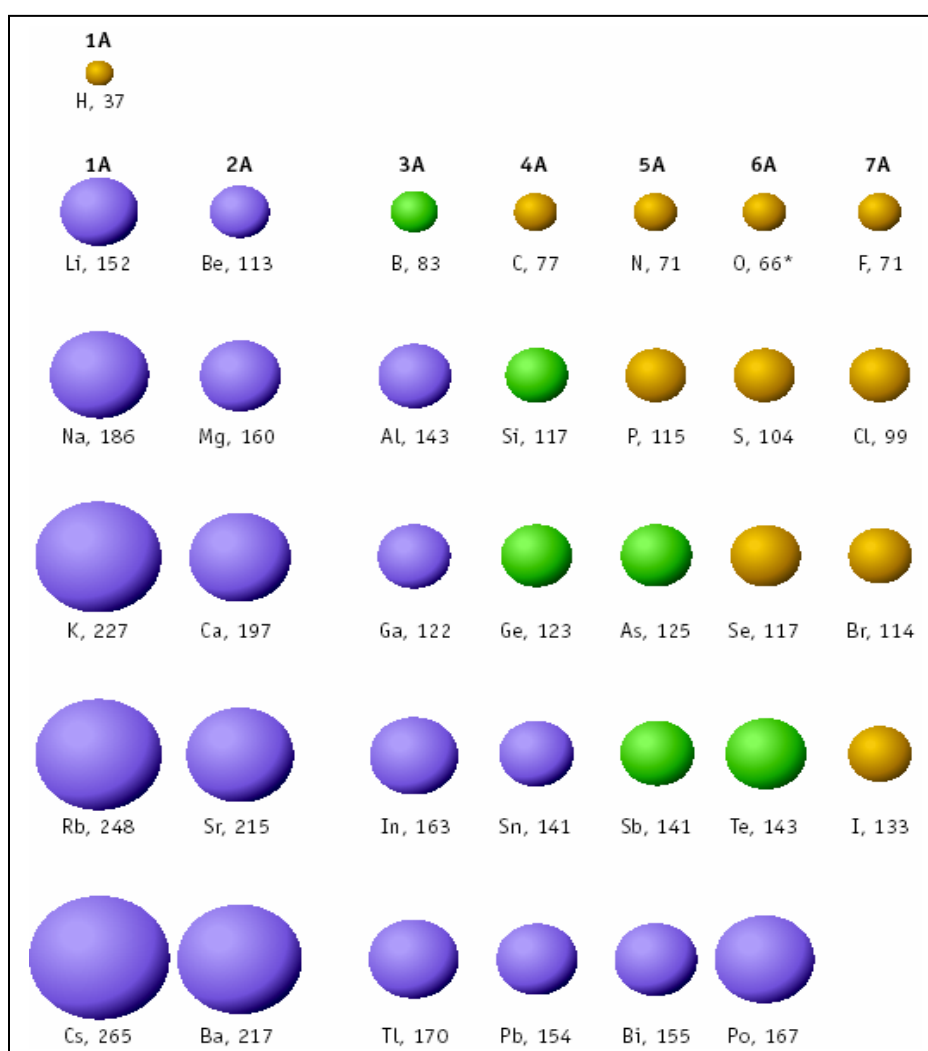
Nguyên tố	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Kr
r (Å)	2,27	1,97	1,61	1,45	1,31	1,25	1,37	1,24	1,25	1,25	1,28	1,34	1,22	1,22	1,21	1,17	1,10



✚ **Các nguyên tố d** thuộc cùng một dãy chuyển tiếp (cùng chu kỳ) do sự co d nên bán kính không khác nhau nhiều như ở các nguyên tố s và p nên *tính chất của các nguyên tố d giống nhau nhiều.*

✚ **Các nguyên tố f** trong cùng một chu kỳ (các lantanoid và các actinoid) chịu ảnh hưởng đồng thời sự co d và co f nên bán kính giảm rất chậm (bán kính rất gần nhau) nên *tính chất của các nguyên tố f càng giống nhau nhiều.*

*** Sự thay đổi bán kính nguyên tử theo phân nhóm.**



Trong một phân nhóm chính, khi đi từ trên xuống nhìn chung bán kính nguyên tử tăng dần. Điều này là do số lớp e tăng và hiệu ứng chắn chiếm ưu thế so với sự tăng điện tích hạt nhân dẫn đến lực hút giữa nhân với các điện tử ngoài cùng giảm, làm cho bán kính tăng lên.

Tuy nhiên, sự tăng bán kính không đều đặn :

- ✚ Từ chu kỳ I đến chu kỳ IV – bán kính tăng nhanh.
- ✚ Từ chu kỳ IV đến chu kỳ V – bán kính tăng chậm hơn do ảnh hưởng của sự co d
- ✚ Từ chu kỳ V đến chu kỳ VII – bán kính tăng chậm hơn nữa do sự co d và co f.

Bán kính của các nguyên tố thuộc chu kỳ IV, V, VI của cùng một phân nhóm chính thường gần nhau hơn, cho nên hoá học của các nguyên tố có nhiều điểm giống nhau hơn so với các nguyên tố ở chu kỳ I, II, III .

* **Sự thay đổi bán kính nguyên tử theo phân nhóm phụ.**

PHÂN NHÓM PHỤ

IVB	VB	VIB
^{22}Ti 1,45 Å	^{23}V 1,33 Å	^{24}Cr 1,25 Å
^{40}Zr 1,59 Å	^{41}Nb 1,41 Å	^{42}Mo 1,36 Å
^{72}Hf 1,56 Å	^{73}Ta 1,43 Å	^{74}W 1,37 Å

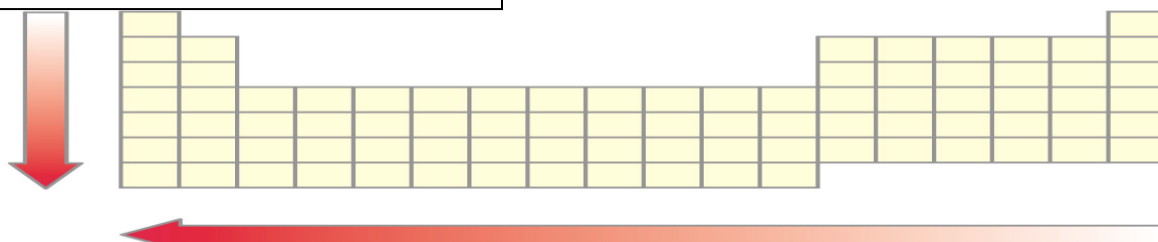
Trong một phân nhóm phụ, khi đi từ trên xuống, nhìn chung bán kính nguyên tử tăng chậm nhưng không đều đặn như ở phân nhóm chính. Điều này được giải thích do tác dụng thẩm cao của electron ns và sự tăng nhanh điện tích hạt nhân.

- ✚ Từ chu kỳ IV đến chu kỳ V – bán kính nguyên tử tăng lên một chút
- ✚ Từ chu kỳ V đến chu kỳ VI – bán kính nguyên tử hầu như không tăng (do sự tăng bán kính rất chậm, thậm chí có thể không tăng mà giảm).

Sự hiện diện của chuỗi Lantanoid trước các nguyên tố thuộc chu kỳ VI làm cho mỗi nguyên tố trong chuỗi này có nhiều hơn 32 proton trong nhân so với các nguyên tố ngay trên chúng (chu kỳ V), trong khi mỗi nguyên tố trong chu kỳ V chỉ nhiều hơn 18 proton trong nhân so với các nguyên tố chu kỳ IV. Sự gia tăng nhiều giá trị điện tích hạt nhân làm cho bán kính của các nguyên tố thuộc chu kỳ VI gần như không đổi so với chu kỳ V.



Bán kính nguyên tử
tăng dần



Bán kính nguyên tử
tăng dần

***Bán kính ion-** bán kính của các ion đơn giản thường thay đổi theo quy luật sau đây

BÁN KÍNH ION													
1A		2A		3A		4A		5A		6A		7A	
Li 152		Be 111		B 80		C 77		N 75		O 73		F 71	
59 Li ⁺		31 Be ²⁺		20 B ³⁺				N ³⁻ 171		O ²⁻ 140		F ⁻ 133	
Na 186		Mg 160		Al 143		Si 118		P 110		S 103		Cl 99	
99 Na ⁺		65 Mg ²⁺		50 Al ³⁺				P ³⁻ 212		S ²⁻ 184		Cl ⁻ 181	
K 227		Ca 197		Ga 122		Ge 123		As 125		Se 116		Br 114	
K ⁺ 138		99 Ca ²⁺		62 Ga ³⁺				69 As ³⁺		Se ²⁻ 198		Br ⁻ 196	
Rb 248		Sr 215		In 163		Sn 141		Sb 145		Te 143		I 133	
Rb ⁺ 148		113 Sr ²⁺		92 In ³⁺		93 Sn ²⁺		89 Sb ³⁺		Te ²⁻ 221		I ⁻ 220	
Cs 265		Ba 217		Tl 170		Pb 175		Bi 155					
Cs ⁺ 169		135 Ba ²⁺		149 Tl ⁺		132 Pb ²⁺		96 Bi ³⁺					
3B		4B		5B		6B		7B		8B		1B	
Sc 161		Ti 145		V 132		Cr 125		Mn 124		Fe 124		Co 125	
83 Sc ³⁺		80 Ti ²⁺		72 V ²⁺		Cr ³⁺ 64		91 Mn ²⁺		Fe ³⁺ 67		Co ³⁺ 64	
						84 Cr ²⁺				82 Fe ²⁺		82 Co ²⁺	
												96 Cu ⁺	83 Zn ²⁺

r(cation) < r(nguyên tử) ; r(nguyên tử) < r(anion)

Nguyên tử và ion được tạo thành từ cùng một nguyên tố hoá học.

Các ion có cùng điện tích của các nguyên tố cùng phân nhóm, khi tăng số lớp vỏ electron tức Z tăng thì bán kính của ion sẽ tăng .

Ví dụ – sự thay đổi bán kính của ion X⁺ thuộc phân nhóm 1A.

Các ion đẳng electron (có cùng số điện tử quanh nhân) điện tích hạt nhân càng lớn thì bán kính ion càng nhỏ.

Ví dụ – các ion đẳng electron sau: ⁸O²⁻, ⁹F⁻, ¹¹Na⁺, ¹²Mg²⁺, ¹³Al³⁺ đều có 10 điện tử ứng với cấu hình 1s²2s²2p⁶, bán kính của ion giảm dần theo trật tự trên.

$r(\text{cation}) < r(\text{nguyên tử}) ; r(\text{nguyên tử}) < r(\text{anion})$

Nguyên tử và ion được tạo thành từ cùng một nguyên tố hoá học.

Các ion có cùng điện tích của các nguyên tố cùng phân nhóm, khi tăng số lớp vỏ electron tức Z tăng thì bán kính của ion sẽ tăng.

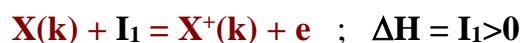
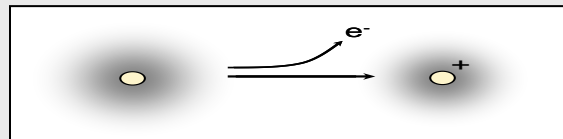
Ví dụ – sự thay đổi bán kính của ion X⁺ thuộc phân nhóm 1A.

Các ion đẳng electron (có cùng số điện tử quanh nhân) điện tích hạt nhân càng lớn thì bán kính ion càng nhỏ.

Ví dụ – các ion đẳng electron sau: ${}^8\text{O}^{2-}$, ${}^9\text{F}^-$, ${}^{11}\text{Na}^+$, ${}^{12}\text{Mg}^{2+}$, ${}^{13}\text{Al}^{3+}$ đều có 10 điện tử ứng với cấu hình $1s^2 2s^2 2p^6$, bán kính của ion giảm dần theo trật tự trên.

2. Năng lượng ion hóa (I)**a) Khái niệm****NĂNG LƯỢNG ION HÓA****Năng lượng ion hóa**

là năng lượng tối thiểu cần thiết để tách một điện tử ra khỏi nguyên tử ở thể khí và không bị kích thích. ($I > 0$)



Năng lượng ion hoá được qui ước là năng lượng cần tiêu tốn với dấu (+) (cùng dấu với nhiệt động học) thường được biểu diễn bằng kJ/ntg hay eV/nt

Người ta phân biệt năng lượng ion hoá thứ nhất, thứ hai và thứ ba ...tùy thuộc vào việc electron được tách ra là electron thứ nhất, thứ hai hay thứ ba .

I_2 - năng lượng tách electron thứ hai ra khỏi ion $X^+(k)$.

I_3 - năng lượng tách electron thứ ba ra khỏi ion $X^{2+}(k)$.

Đối với cùng một nguyên tố hoá học, năng lượng ion thay đổi theo trật tự sau :

$$I_1 < I_2 < I_3 < I_4 \dots$$

TABLE 7.5 Successive Ionization Energies in Kilojoules per Mole for the Elements in Period 3

Element	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Na	495	4560					
Mg	735	1445	7730	Core electrons*			
Al	580	1815	2740	11,600			
Si	780	1575	3220	4350	16,100		
P	1060	1890	2905	4950	6270	21,200	
S	1005	2260	3375	4565	6950	8490	27,000
Cl	1255	2295	3850	5160	6560	9360	11,000
Ar	1527	2665	3945	5770	7230	8780	12,000

*Note the large jump in ionization energy in going from removal of valence electrons to removal of core electrons.

General increase

I - đặc trưng cho khả năng nhường điện tử của nguyên tử, I càng nhỏ nguyên tử càng dễ nhường điện tử, do đó tính kim loại và tính khử càng mạnh.

Năng lượng ion hoá phụ thuộc vào các yếu tố sau :

Điện tích hạt nhân nguyên tử.

Số lượng tử chính n .

Khả năng xâm nhập của các electron bên ngoài vào lớp bên trong($s > p > d$).

Tác dụng chắn của các electron bên trong đến tương tác giữa hạt nhân với electron hoá trị

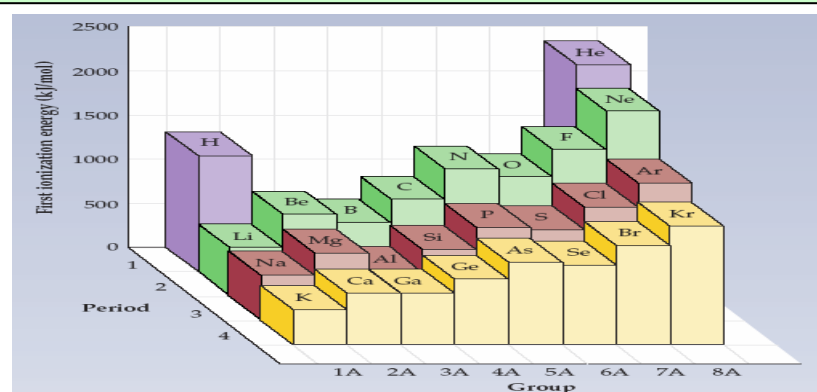
Đặc điểm cấu trúc electron hoá trị.

- ✚ Khi điện tích hạt nhân và khả năng xâm nhập của electron bên ngoài tăng thì năng lượng ion hoá tăng.
- ✚ Khi số lượng tử chính và tác dụng chắn của các lớp electron bên trong tăng thì năng lượng ion hoá lại giảm.
- ✚ Các trạng thái phân lớp bão hoà hoặc bán bão hoà khá bền vững, nên nguyên tử có cấu trúc đó sẽ có giá trị năng lượng ion hoá lớn hơn bình thường.

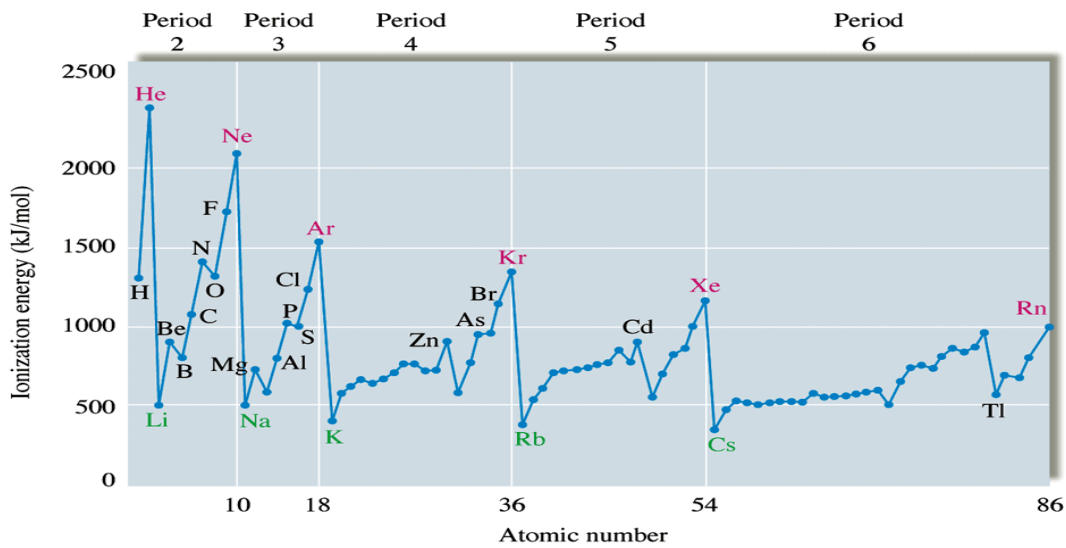
b) Quy luật biến đổi

QUI LUẬT BIẾN ĐỔI NĂNG LƯỢNG ION HÓA THEO CHU KỲ

Trong một chu kỳ - theo chiều tăng dần của điện tích hạt nhân, nhìn chung năng lượng ion hoá (I_1) tăng dần, có giá trị nhỏ nhất ở kim loại kiềm (IA) và cực đại ở khí hiếm (VIIIA).



Điều này được giải thích là do số lớp vỏ electron không tăng, bán kính giảm, còn điện tích hiệu dụng tăng dần.



Tuy nhiên sự tăng năng lượng ion hoá (I_1) không thực hiện một cách đều đặn và đơn điệu trong cả chu kỳ.

- ✚ Các nguyên tố s, p có giá trị I tăng rõ ràng hơn ở các nguyên tố d, f do có hiện tượng co d hoặc $co f$.
- ✚ Thường xuất hiện các cực đại nhỏ ứng với cấu hình electron bão hoà hoặc bán bão hoà các phân lớp s, p, d .
- ✚ Các cực tiểu nhỏ cũng gặp ở các nguyên tố kế tiếp có cấu hình kém bền vững hơn do tương tác đẩy của các electron trong cùng một orbital hoặc do sự xuất hiện electron trên orbital có năng lượng cao hơn.

Ví dụ – năng lượng ion hoá của các nguyên tố thuộc chu kỳ II (eV)

Phân nhóm	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Nguyên tố	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
I_1	5,39	9,32	8,30	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56
	$(I_1)_{\min}$							$(I_1)_{\max}$
	$2s^1$	$2s^2$	$2s^2 2p^1$		$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$		$2s^2 2p^6$
I_2	75,64	18,21	25,15	24,38	29,60	35,12	34,97	40,96
	$(I_2)_{\max}$	$(I_2)_{\min}$						

Năng lượng ion hoá I_2 cũng biến thiên một cách tuần hoàn, tuy nhiên các cực tiểu và cực đại của I_2 được dịch chuyển đi một nhóm so với I_1 .

QUI LUẬT BIẾN ĐỔI NĂNG LƯỢNG ION HOÁ THEO PHÂN NHÓM**PHÂN NHÓM CHÍNH (A)**

Trong phân nhóm chính(A) - khi đi từ trên xuống trong phân nhóm chính giá trị năng lượng ion hoá giảm song song với sự tăng bán kính nguyên tử, nên tính kim loại tăng dần.

Ví dụ – năng lượng ion hoá của các nguyên tố thuộc phân nhóm IA .

Chu kỳ	II	III	IV	V	VI	VII
Phân nhóm IA	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
$I_1(\text{eV})$	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	3,98

- + Tuy nhiên, sự thay đổi này cũng không đơn điệu mà khá phức tạp do ảnh hưởng đồng thời của việc tăng lớp vỏ electron, việc tăng điện tích hạt nhân và hiệu ứng chắn.
- + Khi chuyển từ các nguyên tố chu kỳ II xuống chu kỳ III và IV thường năng lượng ion hoá giảm khá nhanh do bán kính nguyên tử tăng nhanh. Ở các chu kỳ lớn phía dưới, do ảnh hưởng khá lớn của sự co d và co f, giá trị của năng lượng ion hoá giảm khá chậm, thậm chí có trường hợp còn tăng .

PHÂN NHÓM PHỤ (B)

Trong phân nhóm phụ–khi đi từ trên xuống dưới năng lượng ion hoá tăng dần, nên tính kim loại giảm dần.

- + Điều này được giải thích là do khả năng xâm nhập mạnh của electron ns, sự tăng nhanh điện tích hạt nhân (đặc biệt khi chuyển từ chu kỳ V xuống chu kỳ VI) còn bán kính nguyên tử lại ít thay đổi.

Ví dụ – năng lượng ion hoá của các nguyên tố thuộc phân nhóm phụ IVB .

Chu kỳ	Nguyên tố	$I_1(\text{eV})$
IV	$_{22}\text{Ti}$	6,82
V	$_{40}\text{Zr}$	6,84
VI	$_{72}\text{Hf}$	7,0

Chú ý – trong phân nhóm phụ IIIB khi đi từ trên xuống I_1 của các nguyên tố d giảm dần .

3.Ái lực electron (F)

a) Khái niệm



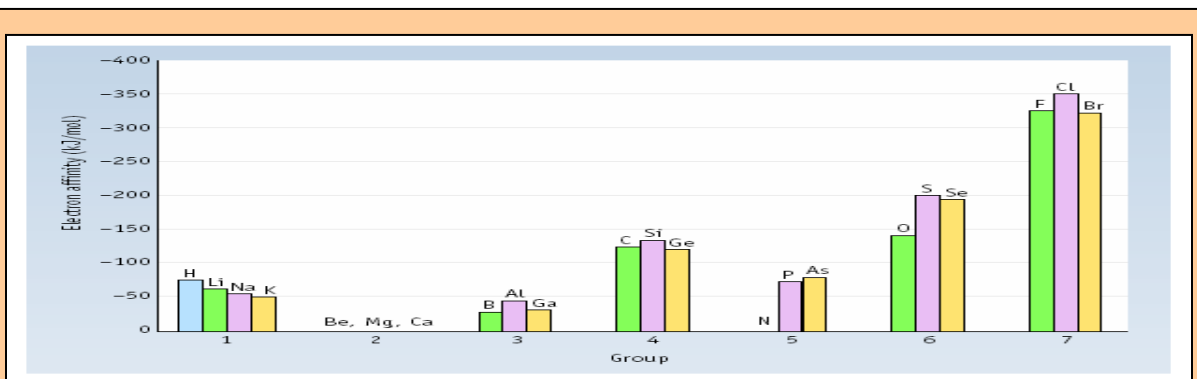
Ái lực electron là năng lượng phát ra ($F < 0$) hay thu vào ($F > 0$) khi kết hợp một điện tử vào nguyên tử ở thể khí không bị kích thích

F có giá trị càng âm thì nguyên tử có ái lực điện tử càng mạnh ,càng dễ nhận điện tử, nên tính phi kim và tính oxihóa của nguyên tố càng mạnh.

Ái lực electron của X = năng lượng ion hóa của X^- nhưng ngược dấu : $F(X) = -I(X^-)$

Ái lực điện tử thường được biểu diễn bằng kJ/ntg hay eV/nt.

b) Quy luật biến đổi



Trong một chu kỳ, ái lực điện tử mạnh nhất ở các Halogen, yếu nhất ở các khí hiếm.

✚ Các nguyên tử của các nguyên tố s, p có cấu hình electron hoá trị s^2, p^6, p^3 có ái lực điện tử nhỏ.

✚ Các nguyên tố đứng trước nguyên tố có cấu hình bão hoà hay nửa bão hoà đều có ái lực điện tử tương đối mạnh.

Trong một phân nhóm, khi đi từ trên xuống nhìn chung ái lực điện tử giảm dần.

Đặc biệt ái lực điện tử có giá trị nhỏ hơn hẳn ở các nguyên tố có bán kính quá nhỏ vì lúc đó mật độ electron lớn gây khó khăn cho việc kết hợp thêm electron. Chính vì lý do này mà nguyên tố Flo do có kích thước nhỏ hơn Clo nên có ái lực điện tử yếu hơn Clo : $F(F) = -3,45\text{eV}$; $F(Cl) = -3,61\text{eV}$

4. Độ âm điện χ **a) Khái niệm**

Độ âm điện là đại lượng đặc trưng cho khả năng của nguyên tử một nguyên tố hút mật độ điện tử về phía mình khi tạo liên kết với nguyên tử của nguyên tố khác.

Độ âm điện của nguyên tử càng lớn thì tính oxihoá của nó càng mạnh. Độ âm điện của nguyên tử càng nhỏ thì tính khử càng mạnh.

Nguyên tử của nguyên tố có độ âm điện lớn hơn sẽ hút mật độ điện tử về phía mình khi tương tác với nguyên tử của nguyên tố khác có độ âm điện nhỏ hơn.

Độ âm điện không phải là một hằng số nguyên tử mà phụ thuộc vào nhiều yếu tố như : trạng thái hoá trị, số oxyhoá của nguyên tử, thành phần của các hợp chất hay các nguyên tử bao quanh nguyên tử cần xét. Vì vậy một cách chặt chẽ, ta phải nói độ âm điện của một nguyên tố trong những điều kiện cụ thể xác định.

Không thể đo trực tiếp độ âm điện của một nguyên tố vì khái niệm này không gắn với nguyên tử tự do mà gắn liền với nguyên tử trong phân tử. Vì vậy, chỉ có thể tính độ âm điện tương đối của các nguyên tố. Có nhiều cách khác nhau để xác định độ âm điện tương đối của các nguyên tố. Vào khoảng giữa thế kỉ 20 người ta đã đề nghị khoảng 20 hệ thống độ âm điện khác nhau dựa trên những thuộc tính khác nhau của nguyên tử và phân tử như năng lượng liên kết, bán kính cộng hoá trị của nguyên tử, số điện tích hiệu dụng của hạt nhân nguyên tử ...

- **Phương pháp được dùng nhiều nhất là phương pháp của Pauling** tính độ âm điện tương đối của các nguyên tố dựa vào năng lượng liên kết. Pauling đã tiến hành tính toán độ âm điện các nguyên tố dựa trên sự so sánh với độ âm điện của Flo được chọn bằng bốn.

$$\Delta E = \text{const} (\chi_A - \chi_B)^2$$

$$\Delta E = E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} - E_{B-B}}$$

trong đó E_{A-B} là năng lượng liên kết A-B; E_{A-A} là năng lượng liên kết A-A; E_{B-B} là năng lượng liên kết B-B.

Nếu χ và ΔE

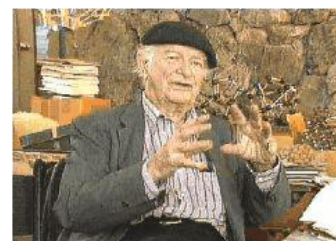
+ Tính theo eV thì $\text{const} = 1$

+ Tính theo kJ/ mol thì $\text{const} = 96,5$

Linus Pauling, 1901-1994

The only person to receive two unshared Nobel prizes
(for Peace and Chemistry).

Chemistry areas: bonding, electronegativity, protein structure



1A 2A												3A 4A 5A 6A 7A				
Li 1.0	Be 1.6											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3	3B	4B	5B	6B	7B	8B					Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
K 0.8	Ca 1.0	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb 0.8	Sr 1.0	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs 0.8	Ba 0.9	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au 2.5	Hg 2.0	Tl	Pb	Bi	Po	At

 <1.0	 1.5-1.9	 2.5-2.9
 1.0-1.4	 2.0-2.4	 3.0-4.0

b) Quy luật biến đổi

Nhìn chung, trong mỗi chu kỳ khi đi từ trái sang phải, độ âm điện tăng lên và trong cùng một phân nhóm khi đi từ trên xuống độ âm điện giảm.

Những nguyên tố có giá trị độ âm điện lớn nằm phía góc bên phải của bảng hệ thống tuần hoàn những nguyên tố có giá trị độ âm điện nhỏ nằm phía góc bên trái

Các nguyên tố He, Ne, Ar không có giá trị độ âm điện vì đến nay chưa tìm thấy hợp chất nào giữa các khí trơ này với các nguyên tố khác.

Mối liên hệ giữa độ âm điện và các loại liên kết được tóm tắt trong bảng sau:

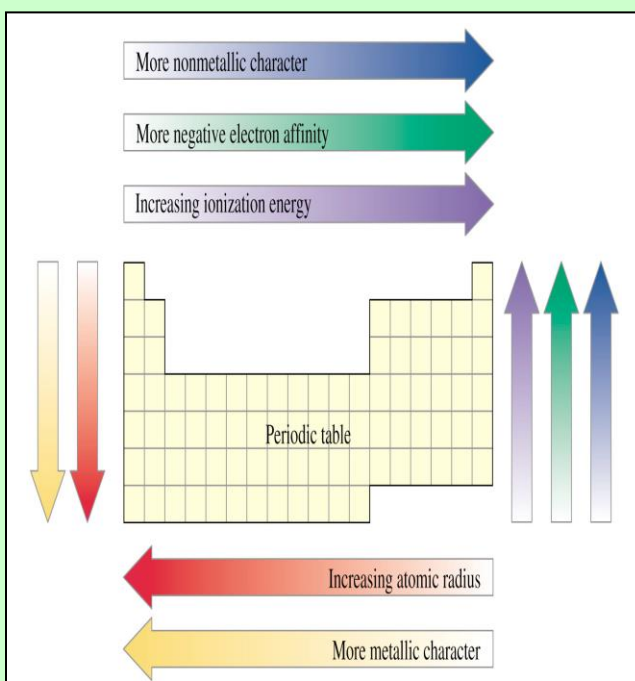
Độ khác biệt về độ âm điện giữa hai nguyên tử liên kết	Loại liên kết
0	Cộng hoá trị
Trung bình	Cộng hoá trị có tính ion
Trung bình lớn	Ion có tính cộng hoá trị
lớn	Ion

+ Khi hai nguyên tử tương tác có cùng giá trị độ âm điện, cặp điện tử liên kết được phân bố đồng đều giữa hai nguyên tử tương tác và liên kết là cộng hoá trị không phân cực.

+ Khi hai nguyên tử tương tác có độ âm điện khác nhau rất nhiều ($\chi_A - \chi_B \geq 1,7$) thì sẽ có sự chuyển dời điện tử xảy ra giữa hai nguyên tử, kết quả là hình thành hai ion tích điện trái dấu, hai ion này hút nhau bằng lực hút tĩnh điện hình thành liên kết ion.

+ Nếu hai nguyên tử có độ âm điện khác nhau không nhiều thì cặp điện tử liên kết sẽ bị lệch đến một mức độ nào đó về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn và liên kết là cộng hoá trị phân cực hay cộng hoá trị có một phần tính ion. Cũng có trường hợp liên kết ion có một phần tính cộng hoá trị (sẽ gặp ở chương sau)

NHẬN XÉT



1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At

Acidic
 Basic
 Amphoteric

5. Hoá trị và số oxi hóa

a) Hóa trị

Hóa trị của một nguyên tố bằng số liên kết hóa học mà một nguyên tử của nguyên tố đó tạo nên trong phân tử.

b) Số oxi hóa

Số oxi hóa là điện tích dương hay âm của nguyên tố trong hợp chất được tính với giả thiết rằng hợp chất được tạo thành từ các ion.

Nguyên tắc xác định số oxi hóa:

- + Số oxi hóa của nguyên tử tự do = 0
- + Số oxi hóa của ion 1 nguyên tử = điện tích của ion đó.
- + Trong phân tử trung hòa điện, tổng số oxi hóa của các nguyên tố = 0
- + Số oxi hóa của nguyên tố trong hợp chất cộng hóa trị = điện tích của nguyên tử đó khi xem cặp electron liên kết chuyển hẳn về nguyên tử có độ âm điện lớn hơn.
- + Số oxi hóa của kim loại kiềm = +1
- + Số oxi hóa của oxi = -2
- + Số oxi hóa của hydro = +1

Các nguyên tố thuộc phân nhóm chính và phụ (trừ IB, VIIIB, VIIIA) số oxi hóa dương cao nhất của các nguyên tố có thể đạt được là bằng số thứ tự của nhóm.

Số oxi hóa âm thấp nhất của phi kim (từ IVA đến VIIA) = số thứ tự nhóm - 8