

- ① Τα κατιόντα έχουν γενικώς μικρότερο μέγεθος από τα αντίστοιχα ουδέτερα άτομα τους, επειδή τα κατιόντα δημιουργούνται με απομάκρυνση ηλεκτρονίων από το άτομο. Για παράδειγμα:

$$r_{\text{Na}^+} (= 96 \text{ pm}) < r_{\text{cov Na}} (= 154 \text{ pm}).$$

- ② Τα ανιόντα έχουν μεγαλύτερο μέγεθος από το αντίστοιχο άτομο, αφού προστίθενται ηλεκτρόνια στο άτομο. Για παράδειγμα:

$$r_{\text{Cl}^-} (= 170 \text{ pm}) > r_{\text{cov Cl}} (= 99 \text{ pm}).$$

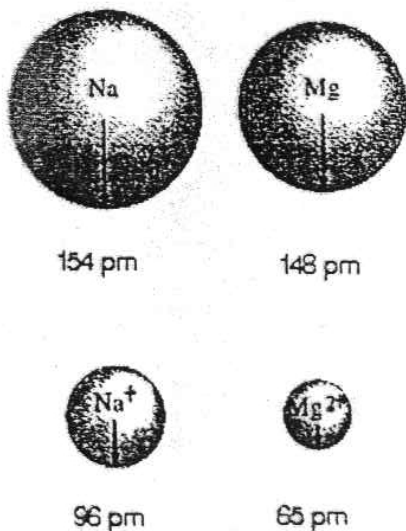
- ③ Μεταξύ ισοηλεκτρονιακών θετικών ιόντων, μικρότερη ακτίνα έχει εκείνο που έχει μεγαλύτερο θετικό φορτίο, καθώς έχει μεγαλύτερο δραστικό πυρηνικό φορτίο  $Z^*$ . Για παράδειγμα:

$$r_{\text{Be}^{2+}} (= 59 \text{ pm}) < r_{\text{Li}^+} (= 90 \text{ pm}).$$

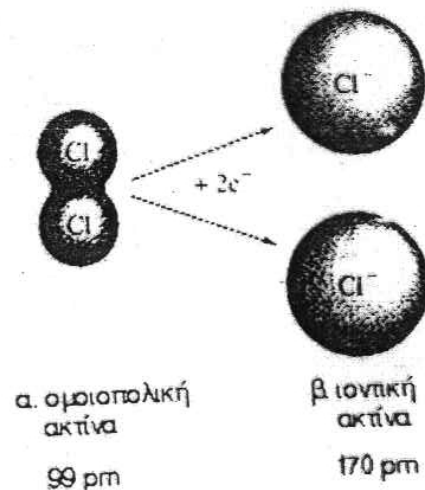
- ④ Μεταξύ ισοηλεκτρονιακών αρνητικών ιόντων, μεγαλύτερη ακτίνα έχει εκείνο που έχει μεγαλύτερο αρνητικό φορτίο, καθώς έχει μικρότερο δραστικό πυρηνικό φορτίο  $Z^*$ . Για παράδειγμα:

$$r_{\text{O}^{2-}} (= 126 \text{ pm}) > r_{\text{F}^-} (= 119 \text{ pm}).$$

- ⑤ Μεταξύ ισοηλεκτρονιακών θετικών και αρνητικών ιόντων, μεγαλύτερη ακτίνα έχει το ανιόν, αφού έχει μεγαλύτερο δραστικό πυρηνικό φορτίο  $Z^*$ . Για παράδειγμα:  $r_{\text{Cl}^-} (= 167 \text{ pm}) > r_{\text{K}^+} (= 152 \text{ pm})$ .

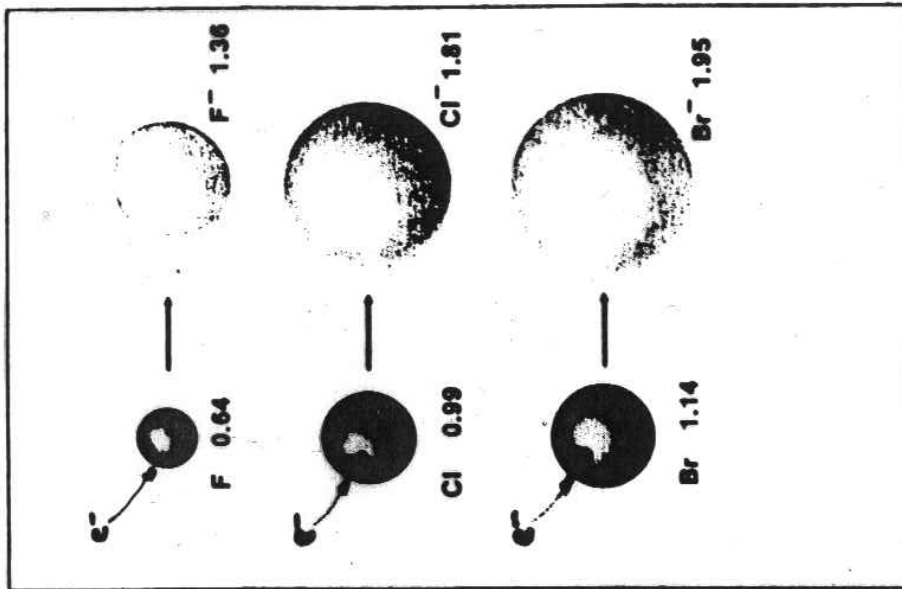


Συγκριτική παρουσίαση του μεγέθους ατόμων και των κατιόντων τους.

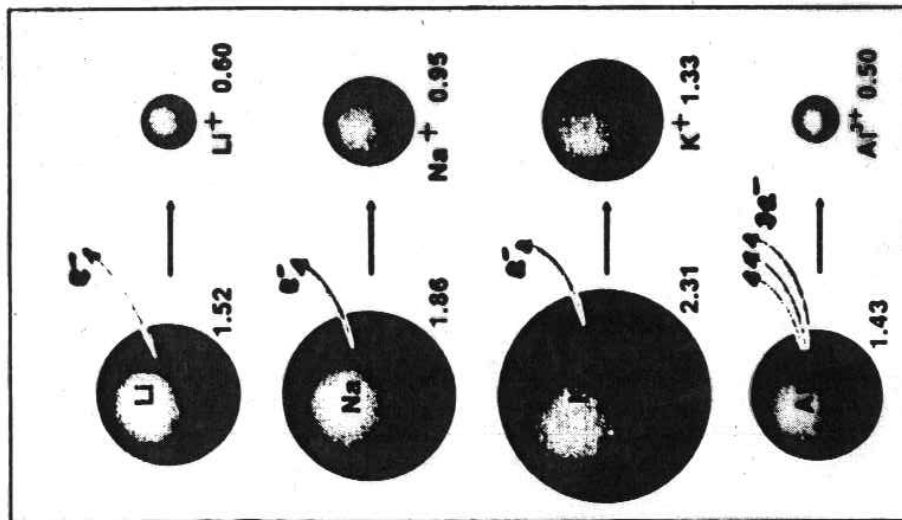


Συγκριτική παρουσίαση του μεγέθους ατόμων και των ανιόντων τους.

**NONMETALS**

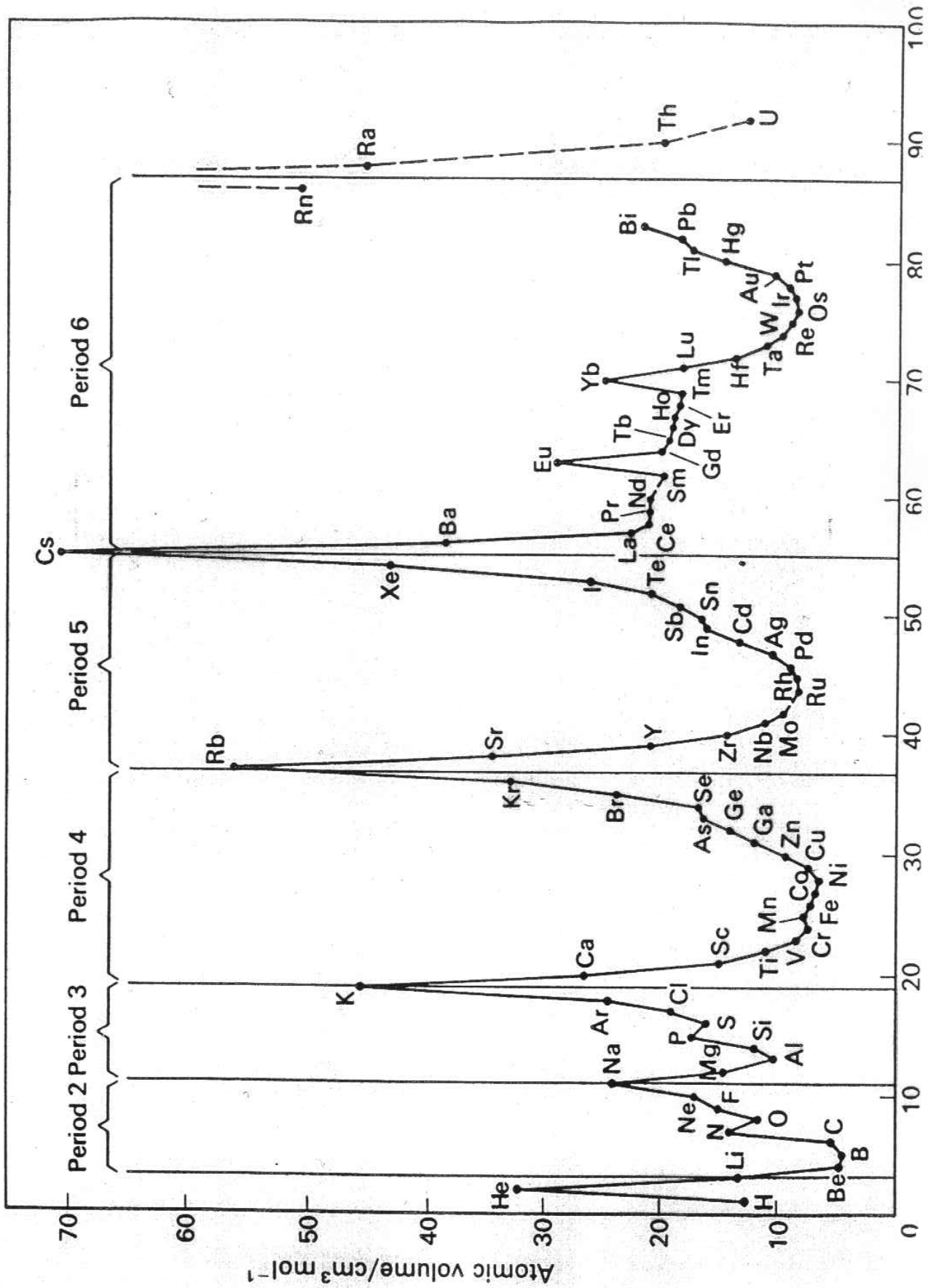


**METALS**

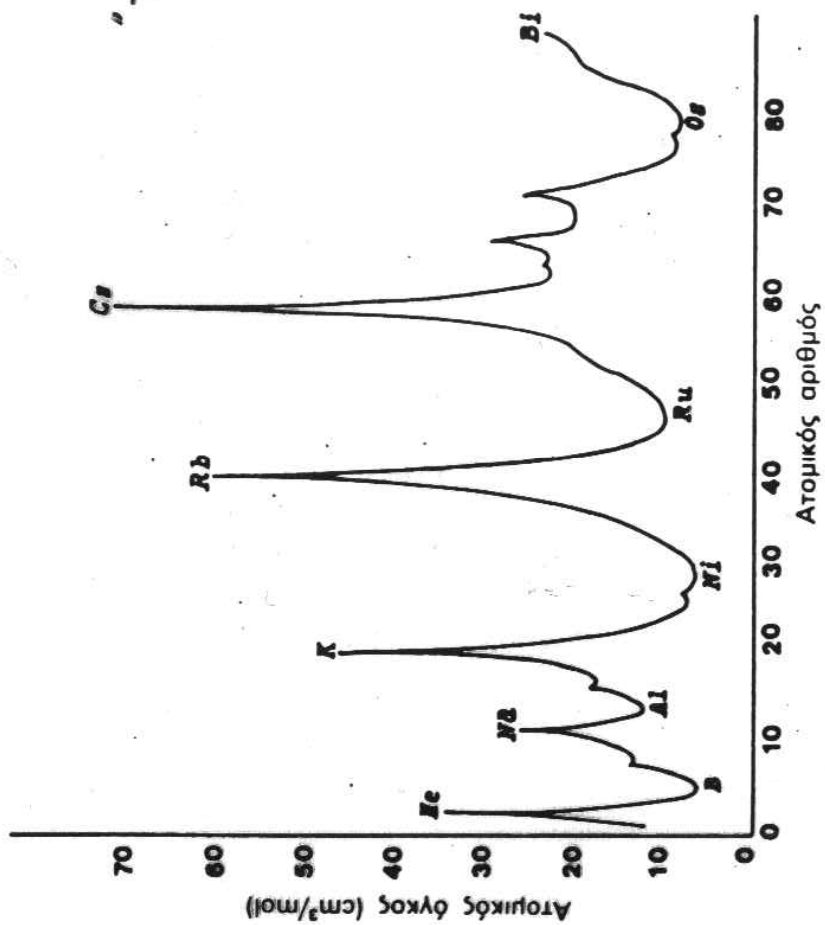


Relative sizes of selected atoms and ions. Numbers given are atomic or ionic radii in Angstrom units.

Atomic volume plotted  
against atomic number



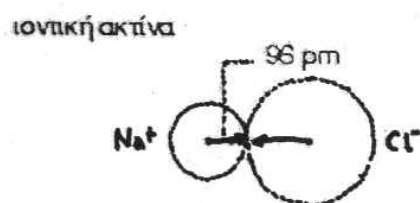
Σχετικός  
 " Ατομικός Όγκος =  
 =  $\frac{\text{Ατομικό Βάρος}}{\text{Πυκνότητα (βρεθεί κατάσταση)}}$

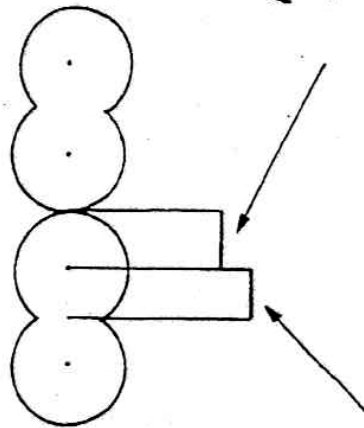


Περιοδικότητα στον ατομικό όγκο, συνάρτησε του ατομικού αριθμού.

### 3. Ιοντικές ακτίνες (ionic radii) $r_{\text{ion}}$

Οι ιοντικές ακτίνες αναφέρονται στις ακτίνες ιόντων στοιχείων σε ιοντικές ενώσεις.





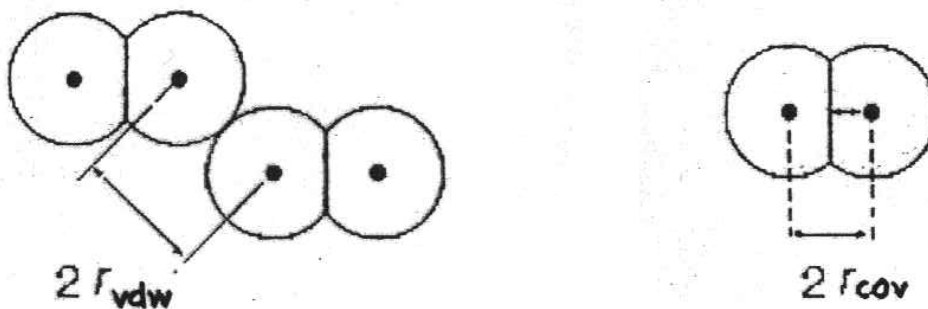
AKTINA  
VAN DER WAALS

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΗ  
ΑΚΤΙΝΑ

### Ακτίνα Van der Waals, $r_{vdw}$

Η ακτίνα Van der Waals ισούται με το ήμισυ της απόστασης δύο ομοιοπυρηνικών ατόμων τα οποία βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους, χωρίς όμως να συνδέονται με ομοιοπολικό δεσμό.

Να παρατηρήσουμε ότι η ακτίνα van der Waals γενικώς είναι μεγαλύτερη από την ομοιοπολική ακτίνα, καθώς οι διαμοριακές δυνάμεις είναι πολύ ασθενέστερες των ενδομοριακών ομοιοπολικών δεσμών. Στο παρακάτω σχήμα συγκρίνονται σχηματικά η ομοιοπολική με την van der Waals ακτίνα:



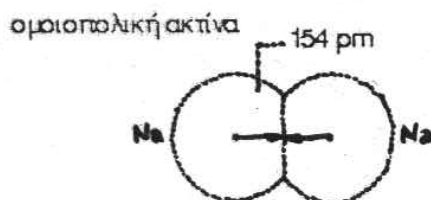
Η ομοιοπολική ακτίνα ( $r_{cov}$ ) σε σύγκριση με την ακτίνα van der Waals ( $r_{vdw}$ ).

Όμως, τα άτομα δεν είναι ελεύθερα, αλλά συμμετέχουν σε χημικούς δεσμούς. Γι' αυτό οι εκτιμήσεις του μεγέθους των ατόμων είναι προσεγγιστικές, εξαρτώμενες από το περιβάλλον τους. Έχουν προταθεί διάφοροι ορισμοί για την ατομική ακτίνα, όπως είναι:

**1. Ομοιοπολική ακτίνα απλού δεσμού (single-bond covalent radius),  $r_{cov}$**

Η ομοιοπολική ακτίνα ισούται με το ήμισυ του μήκους του ομοιοπολικού δεσμού, δηλαδή της διαπυρηνικής απόστασης μεταξύ δύο ομοιοπολικά με απλό δεσμό ενωμένων ομοιοπυρηνικών ατόμων.

Για παράδειγμα η ομοιοπολική ακτίνα του ατόμου του φθορίου ( $r_{cov} = 0,54 \text{ \AA}$ ) είναι το μισό της διαπυρηνικής απόστασης του μορίου F-F ( $1,07 \text{ \AA}$ ).





## ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΚΤΙΝΑ

Σύμφωνα με την κβαντομηχανική, το μέγεθος των ατόμων (ή ιόντων) δεν είναι καθορισμένο, αφού τα ηλεκτρόνια δεν διαγράφουν ορισμένες τροχιές, αλλά υπάρχει πάντοτε ορισμένη -μεγάλη ή μικρή- πιθανότητα να βρεθούν σε όλα τα σημεία του χώρου γύρω από τον πυρήνα του ατόμου.

Ωστόσο, αν θεωρήσουμε το άτομο σαν σφαίρα, τότε μπορούμε να ορίσουμε την ακτίνα του ατόμου ως την απόσταση από το κέντρο του πυρήνα μέχρι την περιοχή του τροχιακού του εξωτάτου ηλεκτρονίου. Ο ορισμός αυτός βέβαια δεν είναι ακριβής, καθώς τα όρια των ηλεκτρονιακών νεφών δεν είναι σαφή. Επιπλέον, το θέμα γίνεται πιο περίπλοκο αν λάβουμε υπόψη ότι τα άτομα δεν είναι ελεύθερα, αλλά συμμετέχουν σε χημικούς δεσμούς με όμοια ή διαφορετικά άτομα. Έτσι, το μέγεθος των ατόμων διαφοροποιείται, ανάλογα με το είδος των δεσμών που αναπτύσσεται μεταξύ τους. Παρά τις δυσκολίες αυτές υπάρχουν διάφοροι τρόποι προσέγγισης του υπολογισμού της ακτίνας του ατόμου ή ιόντος.

Θεωρητικά, η ακτίνα ενός ελεύθερου ατόμου δίνεται από την εμπειρική εξίσωση:

$$r = (n^*)^2 a_0 / Z^* \quad (5.5.1)$$

Όπου,

$n^*$  : ο δραστικός κβαντικός αριθμός του τελευταίου κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση ηλεκτρονίου (αυτού με τη μέγιστη ενέργεια), ο οποίος συνδέεται με τον κύριο κβαντικό αριθμό  $n$  με την αντιστοιχία:

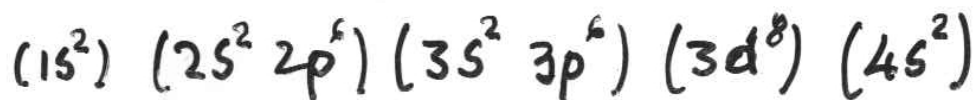
$n =$	1	2	3	4	5	6
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
$n^* =$	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

$a_0$ : η ακτίνα του Bohr (=53pm)

$Z^*$ : το δραστικό πυρηνικό φορτίο του τελευταίου κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση ηλεκτρονίου (αυτού με τη μέγιστη ενέργεια), το οποίο υπολογίζεται με βάση τους κανόνες του Slater

(2) Δραβτικό πυρηνικό φορτίο για ηλεκτρόνιο 45

(α) Κατάσταση 6i σειράς.



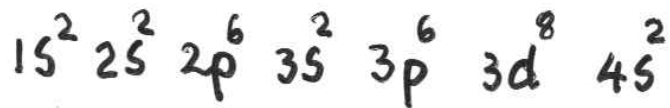
$$\begin{aligned} (\beta) \quad b &= (1 \times 0.35) + (16 \times 0.85) + (10 \times 1) = \\ &= 0.35 + 13.60 + 10.00 = 23.95 \end{aligned}$$

$$Z^* = Z - b = 28 - 23.95 = 4.05$$

$$\frac{4.05}{28} \times 100 = 15\%$$

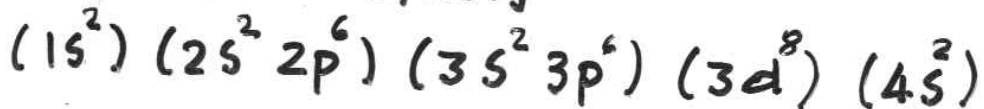
Το 45 ηλεκτρόνιο συμρατίζεται, λόγω του φαινομένου της "θωράκισης", με το 15% της δύναμης που θα είχε ο πυρήνας των 28 πρωτονίων στο ελεύθερο ηλεκτρόνιο.

- Ηλεκτρονική δομή  $_{28}\text{Ni}$



(i) Δραβτικό πυρηνικό φορτίο για ηλεκτρόνιο 3d

(α) Κατάταξη σε ομάδες



$$(β) b = (7 \times 0.35) + (18 \times 1) = 2.45 + 18 = 20.45$$

$$Z^* = Z - b = 28 - 20.45 = 7.55$$

$$\frac{7.55}{28} \times 100 = 27\%$$

Το 3d ηλεκτρόνιο συμμετέχει, λόγω του φαινομένου της "δωρακιότητας", με το 27% της δύναμης που ασκεί ο πυρήνας του  $_{28}\text{Ni}$  στο εξωτερικό ηλεκτρόνιο.

Η σταθερά  $s$  υπολογίζεται με βάση τους παρακάτω εμπειρικούς κανόνες:

1. Γράφονται οι ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις των ατόμων σε ομάδες με την εξής σειρά:
  - Ομάδα 1:  $1s$
  - Ομάδα 2:  $2s$  και  $2p$
  - Ομάδα 3:  $3s$  και  $3p$
  - Ομάδα 4:  $3d$
  - Ομάδα 5:  $4s$  και  $4p$
  - Ομάδα 6:  $4d$
  - Ομάδα 7:  $4f$
  - Ομάδα 8:  $5s$  και  $5p$  κλπ.
2. Ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε ομάδα μεγαλύτερη από την ομάδα του ηλεκτρονίου που εξετάζουμε δεν συνεισφέρουν στη θωράκιση ( $s = 0$ ).
3. Για τα ηλεκτρόνια που ανήκουν στα τροχιακά  $ns$  και  $np$  ισχύει:
  - Κάθε ηλεκτρόνιο που ανήκει στην ίδια ομάδα με το εξεταζόμενο ηλεκτρόνιο συνεισφέρει στη θωράκιση κατά  $s = 0,35$ . Εξαιρείται το  $1s$  ηλεκτρόνιο που συνεισφέρει  $s = 0,30$ .
  - Τα ηλεκτρόνια των  $n-1$  τροχιακών συνεισφέρουν το καθένα προάσπιση  $s = 0,85$ .
  - Τα ηλεκτρόνια των  $[n-2]$  τροχιακών (ή αυτά που ανήκουν σε ακόμα χαμηλότερες στιβάδες) συνεισφέρουν το καθένα στη σταθερά προάσπισης κατά  $s = 1,00$ .
4. Για τα ηλεκτρόνια που ανήκουν στα τροχιακά  $nd$  ή  $nf$  ισχύει:
  - Κάθε ηλεκτρόνιο που ανήκει στην ίδια ομάδα με το  $nd$  ή  $nf$  συνεισφέρει στη θωράκιση κατά  $s = 0,35$ .
  - Κάθε ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε χαμηλότερη ομάδα από την  $nd$  ή  $nf$  συνεισφέρει στη θωράκιση κατά  $s = 1,00$ .

- Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του δραστικού πυρηνικού φορτίου  $Z^*$ , τόσο μεγαλύτερη είναι η διεισδυτικότητα του τροχιακού και τόσο μικρότερη η ενέργεια του.

## KANONEΣ SLATER

Στα πολυηλεκτρονιακά άτομα οι ενεργειακές στάθμες των τροχιακών είναι δύσκολο να προσδιοριστούν ποσοτικά.

Η εξάρτηση αυτή της ενέργειας από τον ατομικό αριθμό δεν είναι κανονική και οφείλεται στους διαφορετικούς βαθμούς θωράκισης των ηλεκτρονίων στα διάφορα τροχιακά.

Ο Slater πρότεινε μια σειρά εμπειρικών κανόνων για τον προσδιορισμό του δραστικού πυρηνικού φορτίου  $Z^*$  που εξασκείται σε ένα «εξωτερικό» ηλεκτρόνιο, λόγω προάσπισης που προκαλούν τα «εσωτερικά» ηλεκτρόνια

Σύμφωνα με τη θεωρία Slater που βασίζεται σε πειραματικά δεδομένα (π.χ. προσδιορισμοί ενέργειας ιοντισμού), η ενέργεια του τροχιακού καθορίζεται από το *δραστικό πυρηνικό φορτίο*  $Z^*$ , που ορίζεται ως η διαφορά:

$$Z^* = Z - s$$

Όπου,  $s$  *σ* σταθερά προάσπισης ή θωράκισης.