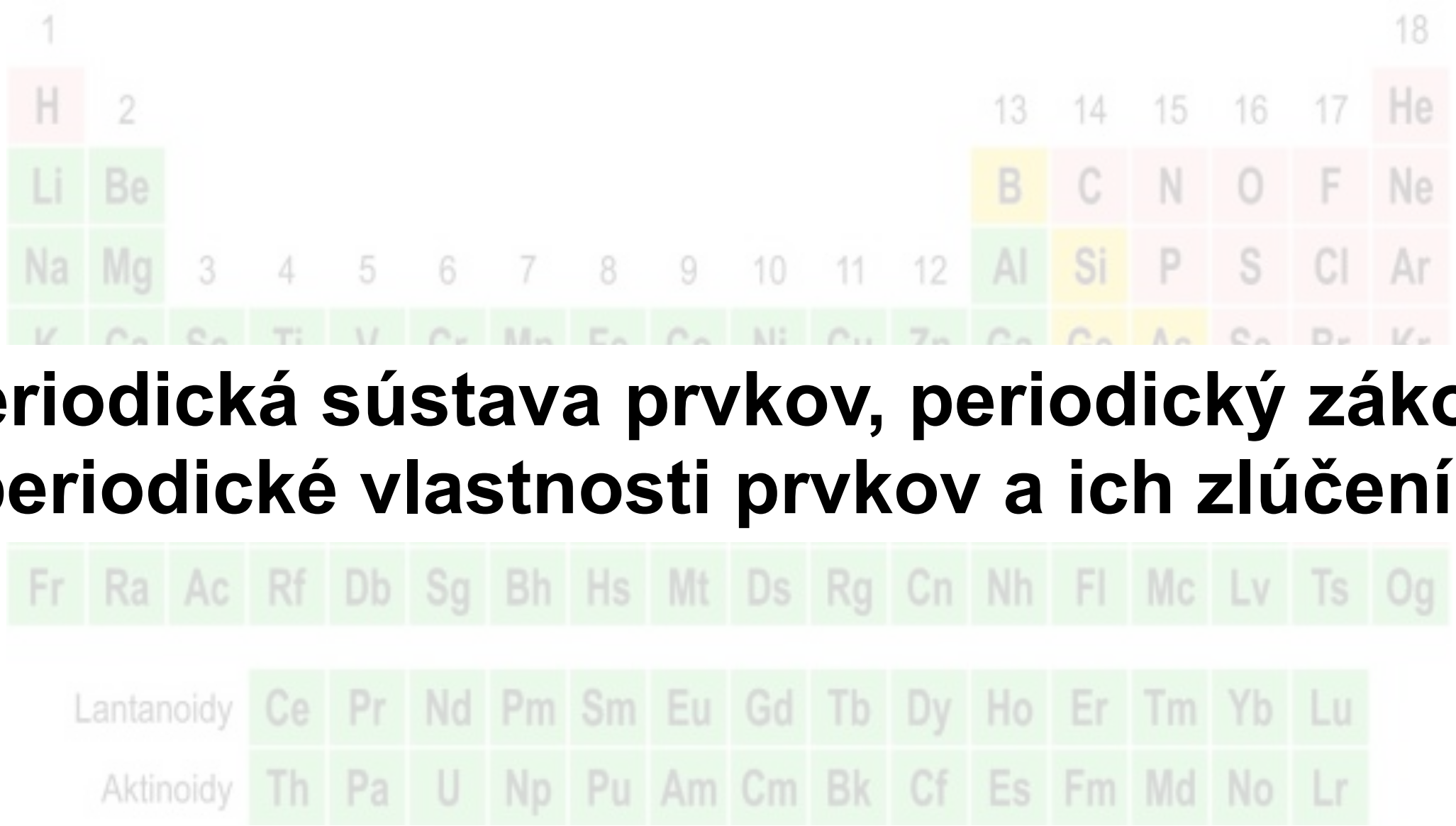
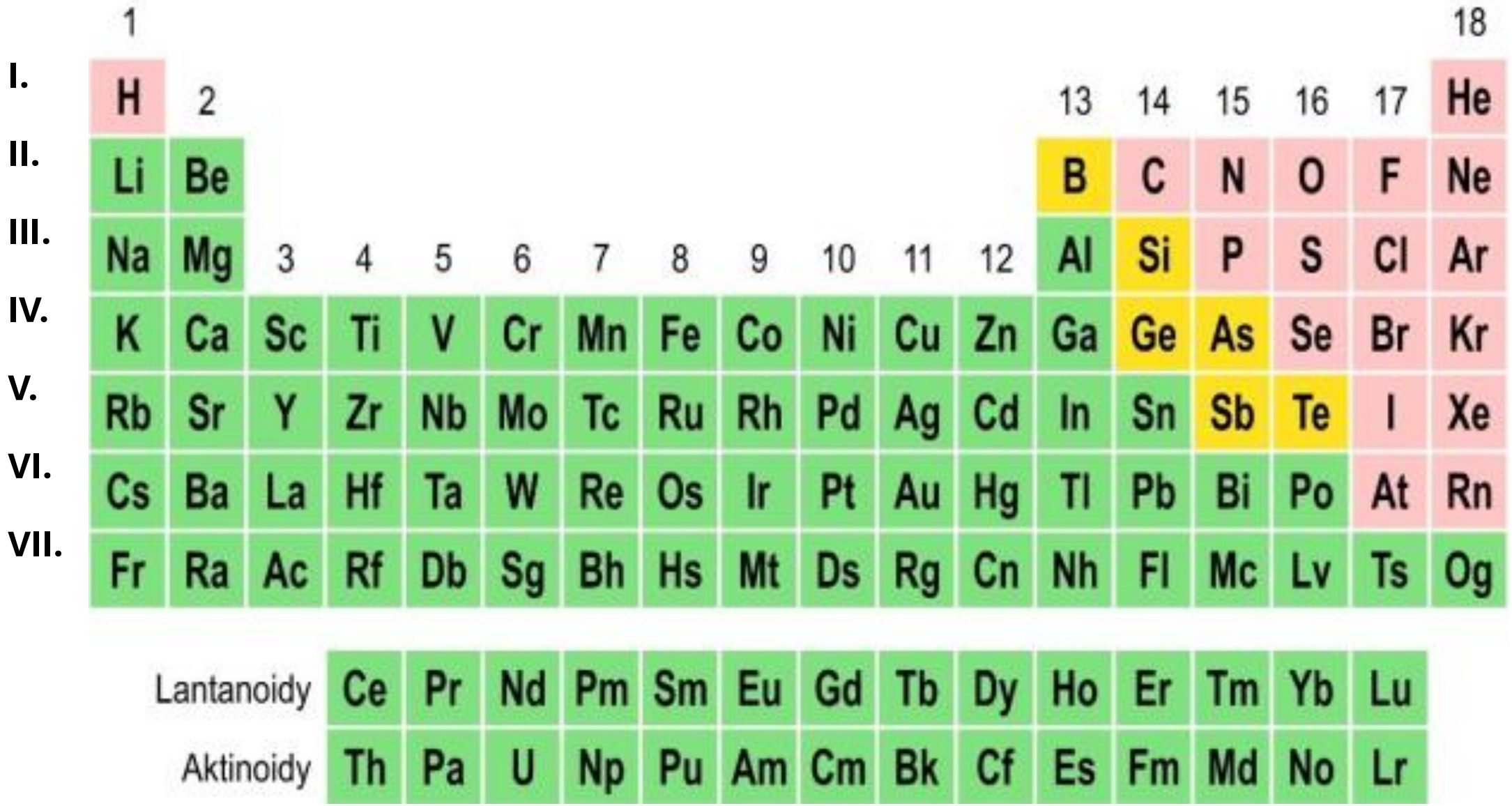
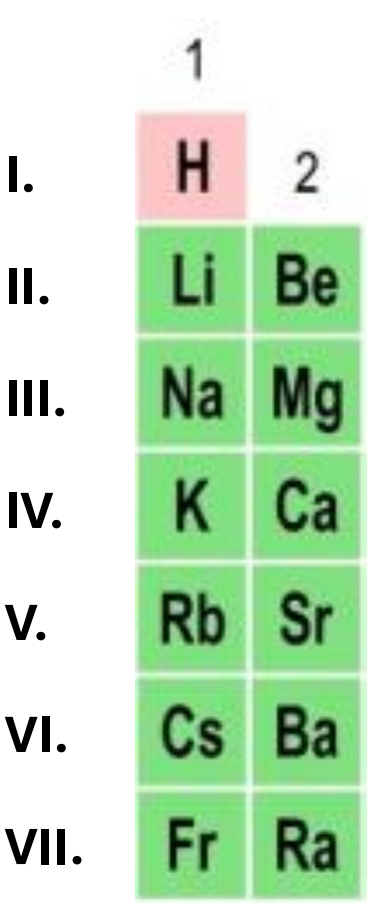


Periodická sústava prvkov, periodický zákon, periodické vlastnosti prvkov a ich zlúčenín

KLASIFIKÁCIA PRVKOV PODĽA ELEKTRÓNOVEJ KONFIGURÁCIE



KLASIFIKÁCIA PRVKOV PODĽA ELEKTRÓNOVEJ KONFIGURÁCIE



s-prvky

všeobecná konfigurácia ns^{1-2}

- 1. skupina, všeobecná konfigurácia ns^1
- 2. skupina a He, všeobecná konfigurácia ns^2

KLASIFIKÁCIA PRVKOV PODĽA ELEKTRÓNOVEJ KONFIGURÁCIE

p-prvky

všeobecná konfigurácia

ns^2np^{1-6}

- 13. skupina: ns^2np^1
- 14. skupina: ns^2np^2
- 15. skupina: ns^2np^3
- 16. skupina: ns^2np^4
- 17. skupina: ns^2np^5
- 18. skupina: ns^2np^6

	13	14	15	16	17	18
I.						
II.	B	C	N	O	F	Ne
III.	Al	Si	P	S	Cl	Ar
IV.	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
V.	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
VI.	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
VII.	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

KLASIFIKÁCIA PRVKOV PODĽA ELEKTRÓNOVEJ KONFIGURÁCIE

d-prvky

všeobecná konfigurácia

$(n–1)d^{1–10}ns^{0–2}$

- Prvý prechodný rad (3*d* prvky)
  $3d^{1–10}4s^{1–2}$
- Druhý prechodný rad (4*d* prvky)
  $4d^{1–10}5s^{1–2}$
- Tretí prechodný rad (5*d* prvky)
  $5d^{1–10}6s^{1–2}$

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
IV.	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
V.	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
VI.	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
VII.	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn

KLASIFIKÁCIA PRVKOV PODĽA ELEKTRÓNOVEJ KONFIGURÁCIE

f-prvky

všeobecná konfigurácia

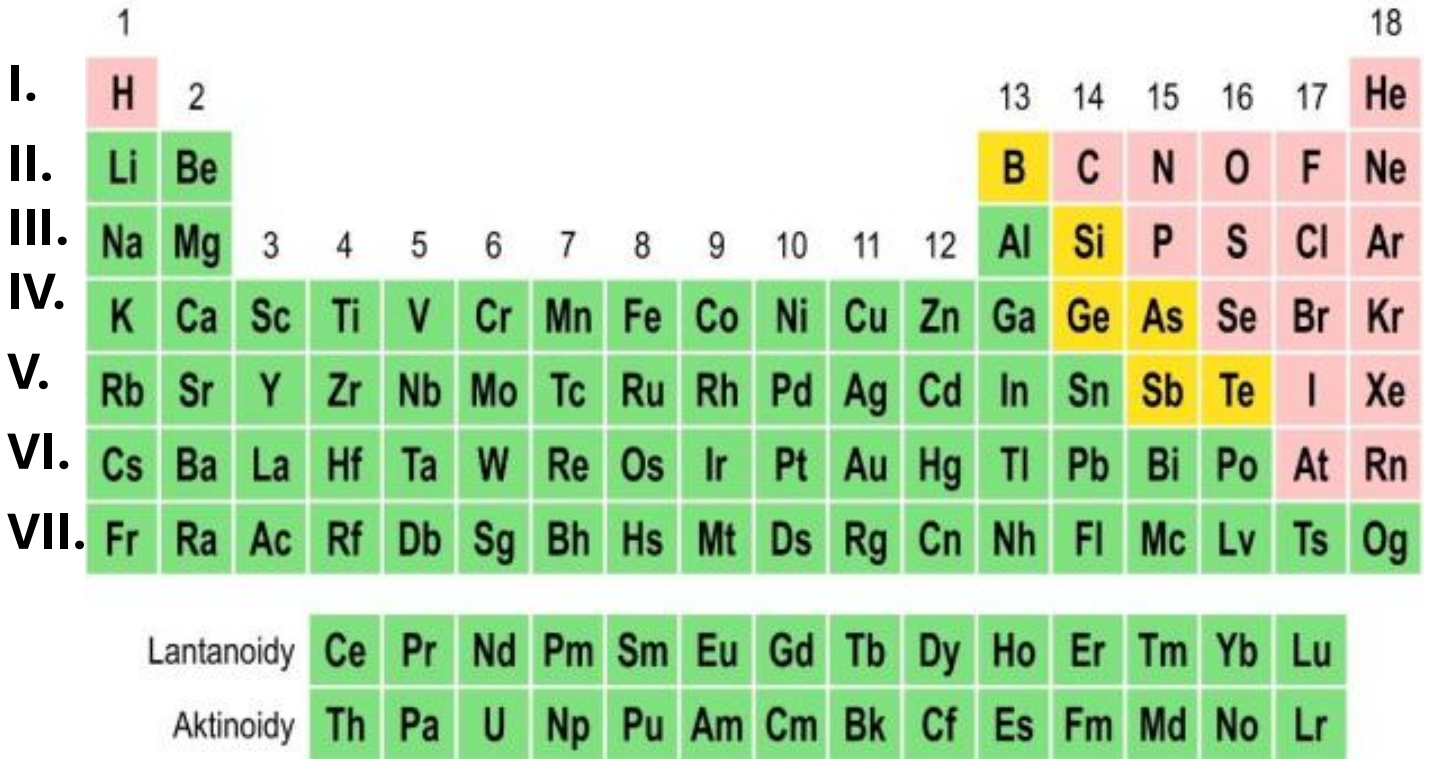
$(n–2)f^{1–14}(n–1)d^{0–2}ns^2$

Lantanoidy (4*f* prvky)

Aktinoidy (5*f* prvky)

Lantanoidy	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Aktinoidy	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

KLASIFIKÁCIA PRVKOV



Osobitné (historické) názvy niektorých skupín prvkov PSP:

- ***Alkalické kovy***: Li-Fr
- ***Kovy alkalických zemín***: Ca-Ra
- ***Kovy vzácnych zemín***: Sc, Y, La a lantanoidy
- ***Triáda železa***: Fe, Co, Ni
- ***Ľahké platinové kovy***: Ru, Rh, Pd
- ***Ťažké platinové kovy***: Os, Ir, Pt
- ***Mincové kovy***: Cu, Ag, Au
- ***Triely***: 13. skupina
- ***Tetrely*** : 14. skupina
- ***Pentely*** : 15. skupina
- ***Chalkogény*** : 16. skupina
- ***Halogény*** : 17. skupina
- ***Vzácne plyny***: 18. skupina
- ***Lantanoidy***: Ce-Lu
- ***Aktinoidy***: Th-Lr
- ***Transurány***: Np-Lr
- ***Transaktinoidy***: od Rf (Rutherfordium) po Og (Oganesón)

PERIODICKÝ ZÁKON

Periodický zákon: Vlastnosti prvkov sú periodickou funkciou ich atómovej váhy. Podstatou periodicity je opakovanie podobnosti obsadenia valenčných orbitálov elektrónmi v atómoch a iónoch prvkov. Na základe tejto podobnosti valenčnej konfigurácie sa v skupinách a v periódach prejaví určitý ***trend atómových vlastností***

Pojem **trend** sa používa na vyjadrenie viac-menej pravidelnej zmeny určitých vlastností (stúpanie, klesanie) vo zvolenej skupine prvkov. Pritom zmena (napr. pokles určitej hodnoty, t. j. klesajúci trend) môže byť nielen nerovnomerná a môžu existovať aj určité nepravidelnosti (napr. dve rovnaké hodnoty vedľa seba, alebo aj malý nárast hodnoty) a tým sa napríklad *klesajúci trend* odlišuje od *klesajúcej funkcie*.

Atómové vlastnosti prvkov:

- Atómový polomer (kovalentný r_k, kovový r_m, iónový r_i, vad der Waalsov polomer r_{vdw})
- Ionizačná energia I_1
- Elektrónová afinita A_1
- Elektronegativita χ
- Kovový charakter prvku

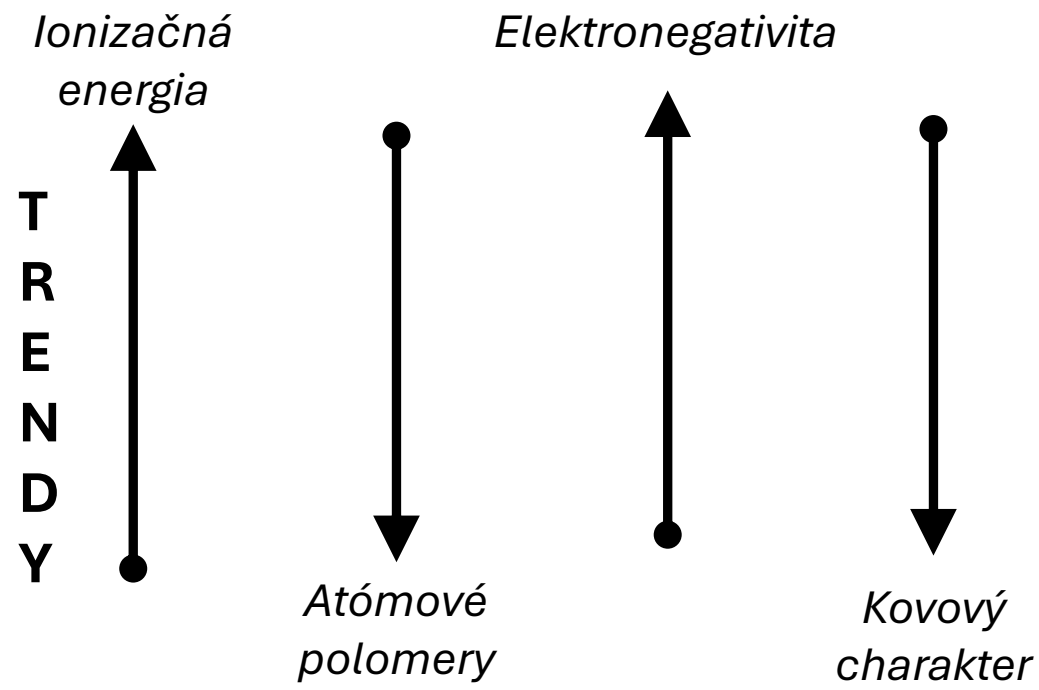
PERIODICKÝ ZÁKON

Periodický zákon: Vlastnosti prvkov sú periodickou funkciou ich atómovej váhy. Podstatou periodicity je opakovanie podobnosti obsadenia valenčných orbitálov elektrónmi v atómoch a iónoch prvkov.

1. Periodicita atómových vlastností **v skupinách**:

Postupným zapĺňaním orbitálov podľa výstavbového princípu sa v rade prvkov vždy objaví prvok s rovnakým počtom elektrónov vo valenčných orbitáloch a takéto prvky vytvárajú v PSP **skupiny** prvkov. Na základe tejto podobnosti valenčnej konfigurácie sa v skupinách prejaví určitý ***trend atómových vlastností***.

Group → / Period ↓	1	ns¹	2	ns²	17	ns² np⁵	18	ns² np⁶
1							2 He	1s²
2	3 Li	2s¹	4 Be	2s²	9 F	2s²2p⁵	10 Ne	2s²2p⁶
3	11 Na	3s¹	12 Mg	3s²	17 Cl	3s²3p⁵	18 Ar	3s²3p⁶
4	19 K	4s¹	20 Ca	4s²	35 Br	4s²4p⁵	36 Kr	4s²4p⁶
5	37 Rb	5s¹	38 Sr	5s²	53 I	5s²5p⁵	54 Xe	5s²5p⁶
6	55 Cs	6s¹	56 Ba	6s²	85 At	6s²6p⁵	86 Rn	6s²6p⁶
7	87 Fr	7s¹	88 Ra	7s²	117 Ts	7s²7p⁵	118 Og	7s²7p⁶

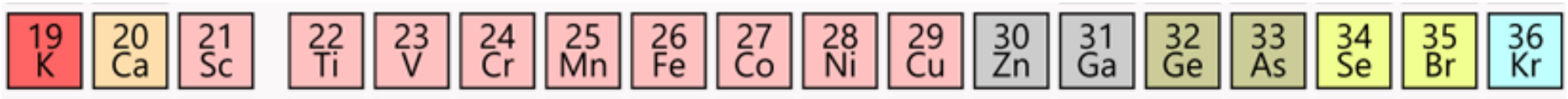


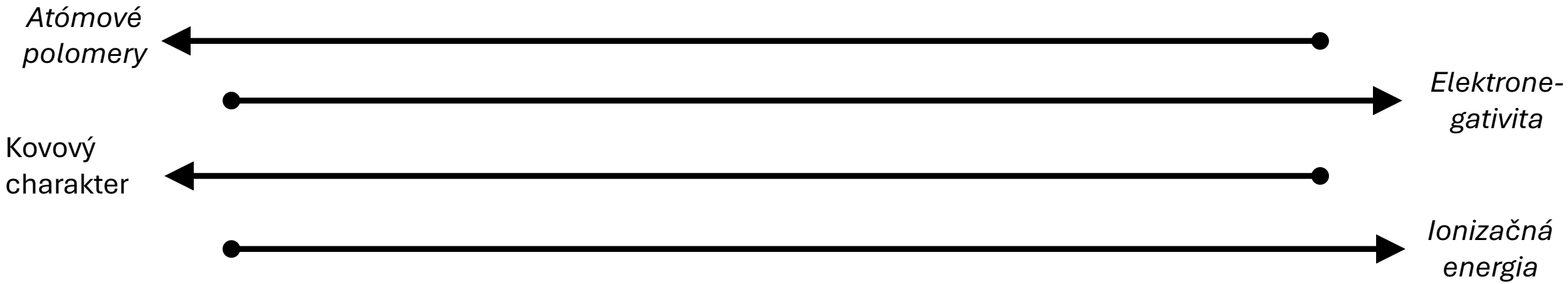
PERIODICKÝ ZÁKON

Periodický zákon: Vlastnosti prvkov sú periodickou funkciou ich atómovej váhy. Podstatou periodicity je opakovanie podobnosti obsadenia valenčných orbitálov elektrónmi v atómoch a iónoch prvkov.

2. Trendy atómových vlastností **v periódach**:

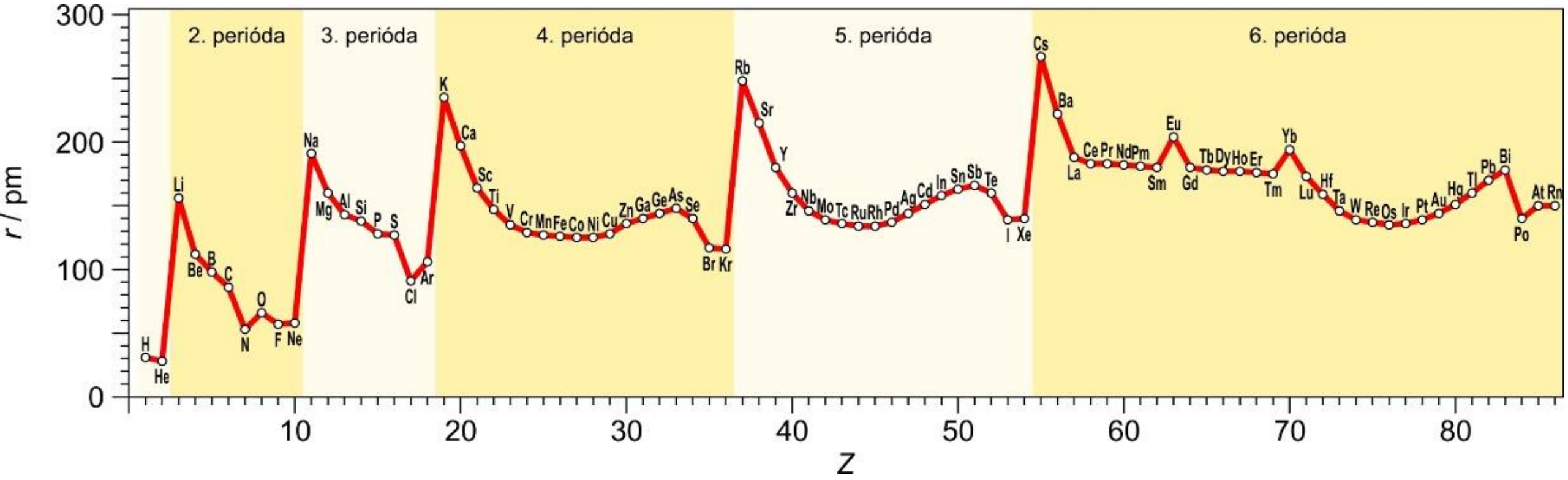
V rámci jednotlivých periód sú vedľa seba umiestnené prvky, ktorých atómy sa z hľadiska elektrónovej štruktúry odlišujú od predchádzajúceho prvku vždy len o jeden elektrón. Je logické, že zväčšovanie počtu elektrónov vo valenčných orbitáloch (samozrejme zároveň s tým aj rastúci náboj jadra atómu) sa tiež musí prejaviť ako určitý ***trend atómových vlastností***.

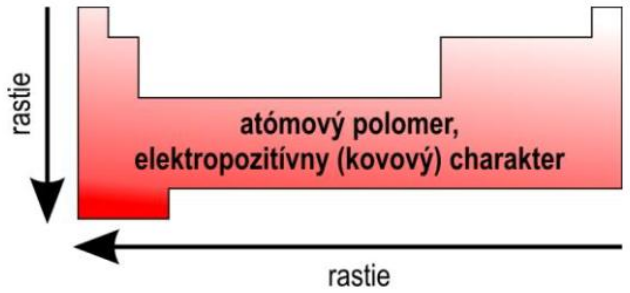




PERIODICKÝ ZÁKON

Atómové polomery



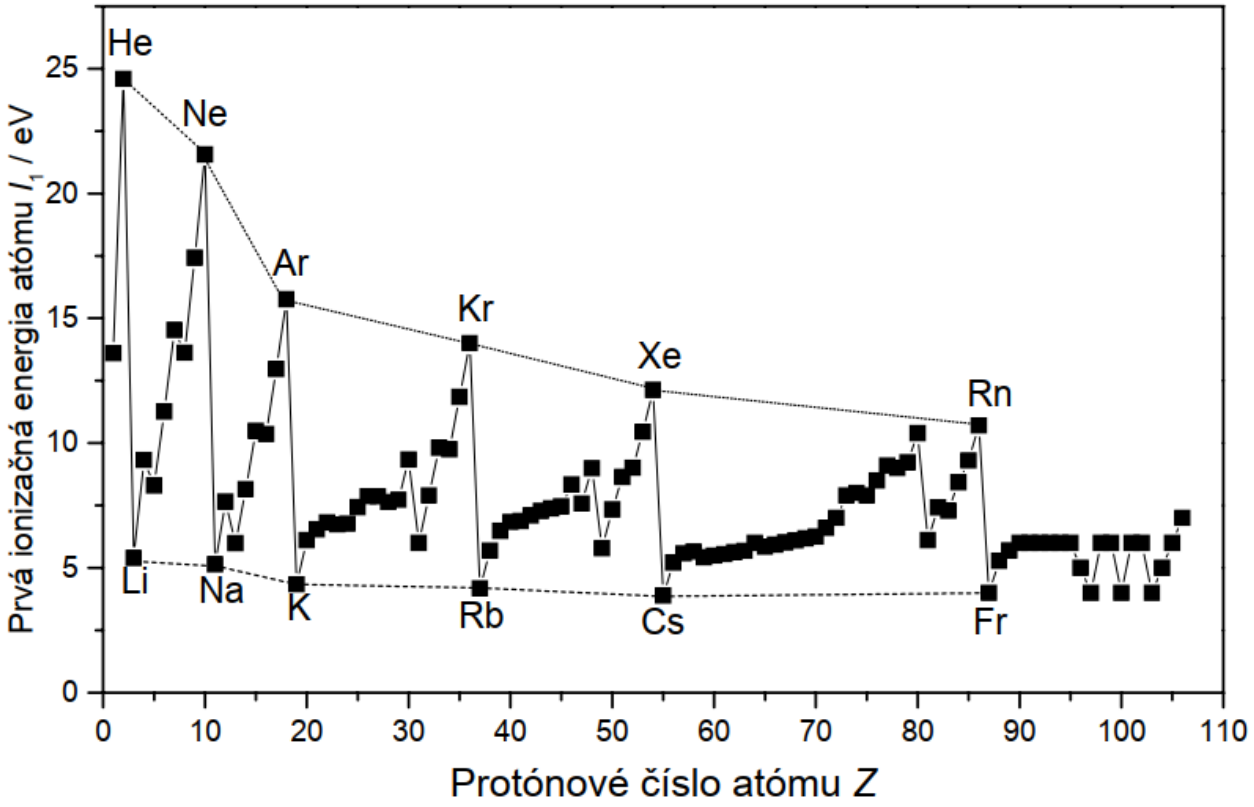


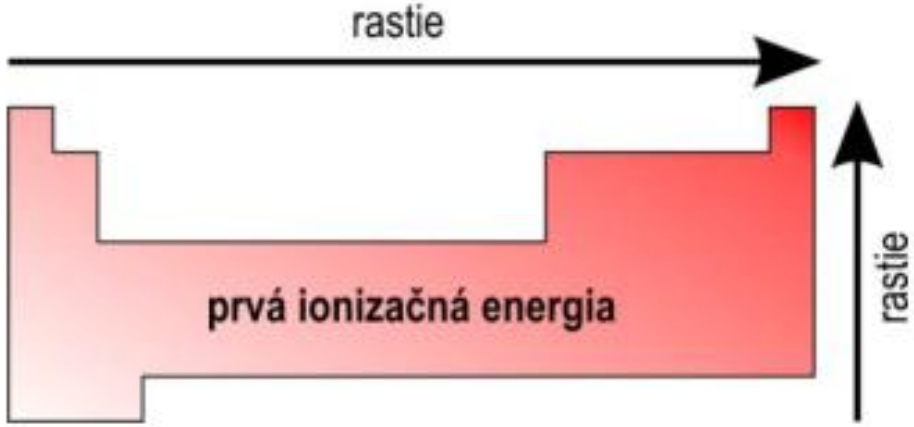
PERIODICITA FYZIKÁLNYCH A CHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ PRVKOV

Ionizačná energia

Prvá ionizačná energia, I_1, vyjadruje energiu potrebnú na odstránenie najslabšie pútaného valenčného elektrónu z atómu alebo molekuly v plynnom stave:

$$X(g) \rightarrow X^{+}(g) + e^{-} \qquad I_1(X)$$

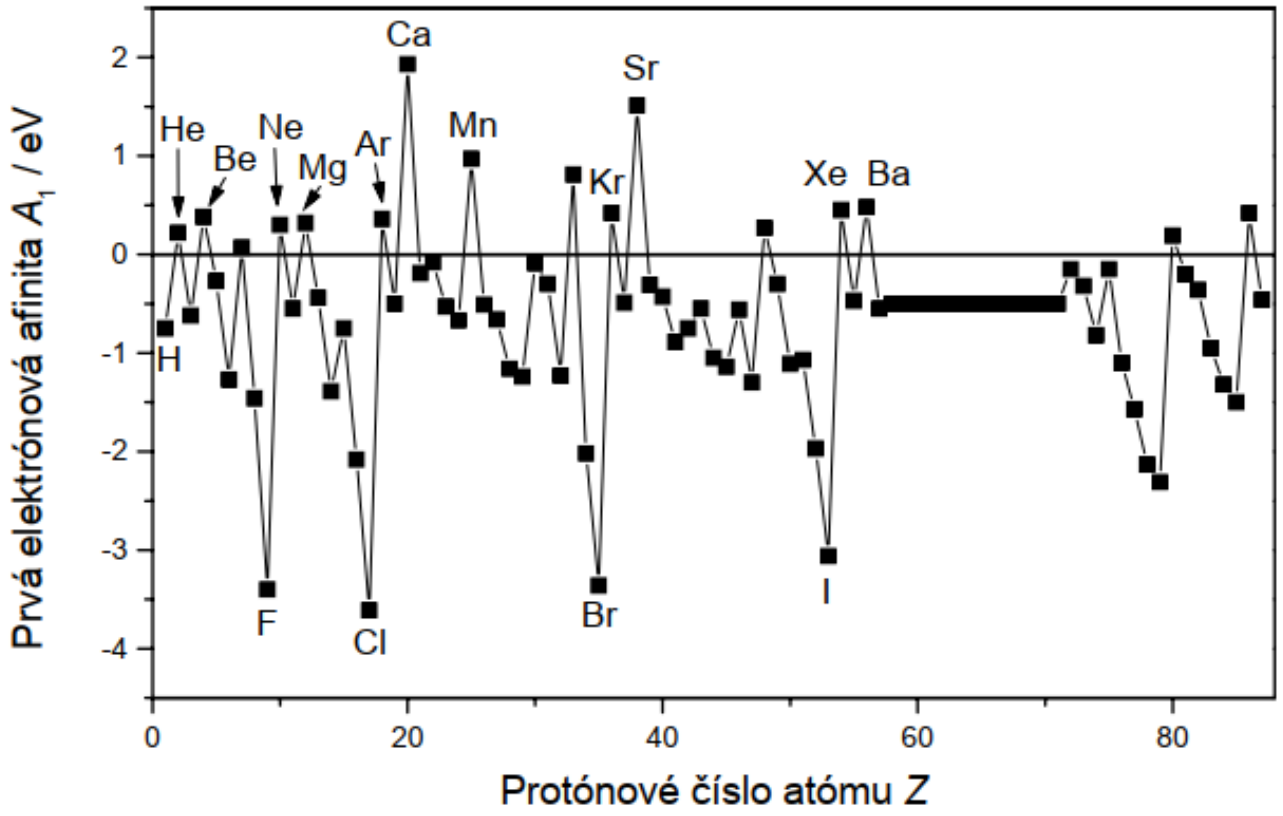


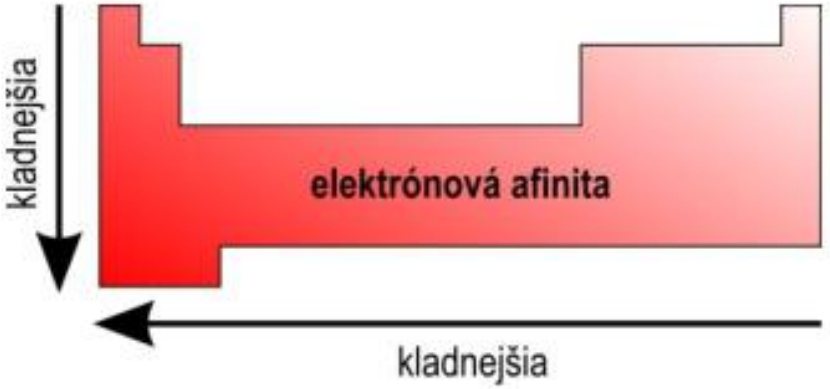


Elektrónová afinita

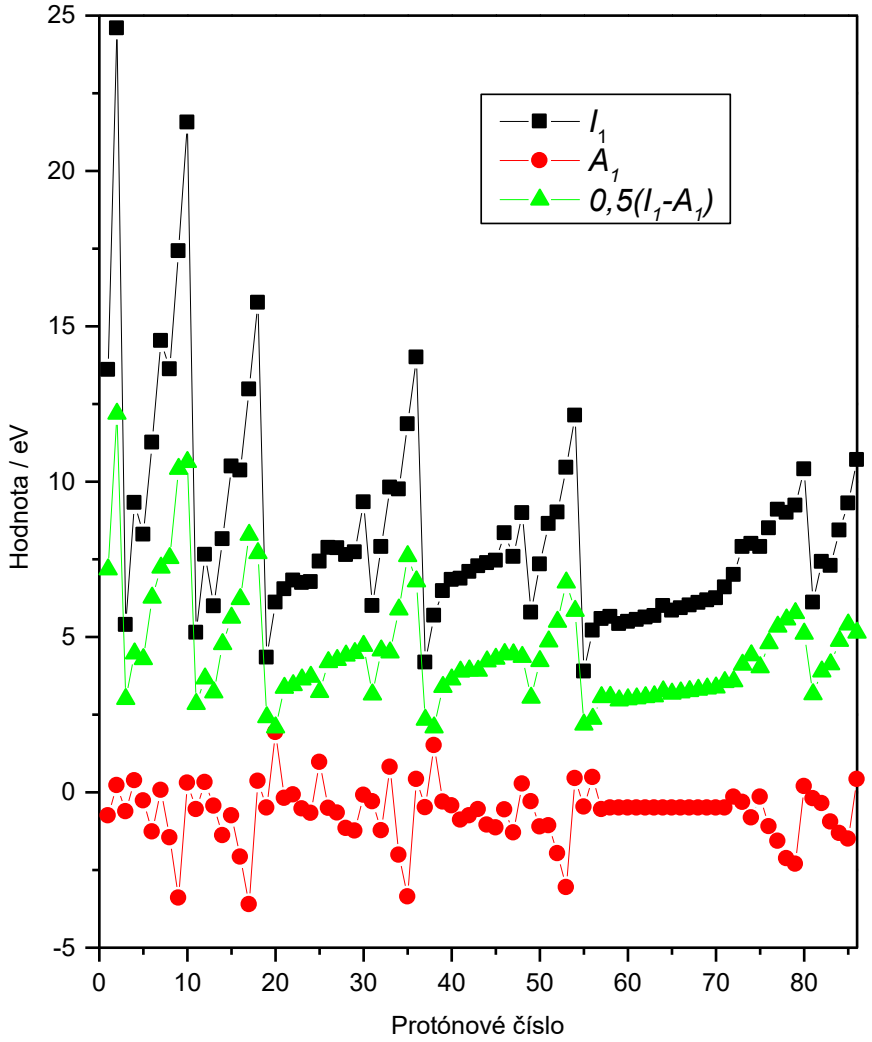
Elektrónová afinita, A_1, vyjadruje energiu potrebnú na prijatie elektrónu časticou X v plynnom stave:

$$X(g) + e^- \rightarrow X^-(g) \qquad A(X)$$





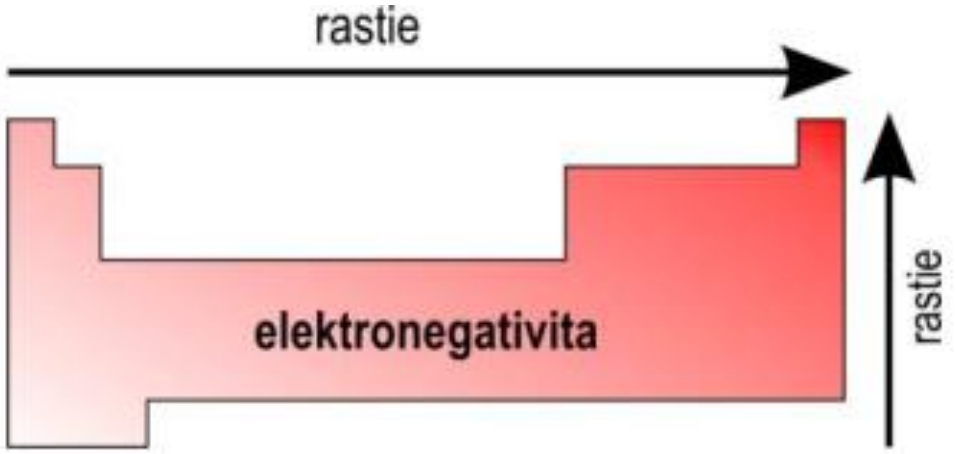
Elektronegativita



Obrázok 11.6. Závislosť prvej ionizačnej energie I_1, elektrónovej afinity A_1 a Mullikanovej elektronegativity od protónového čísla prvku.

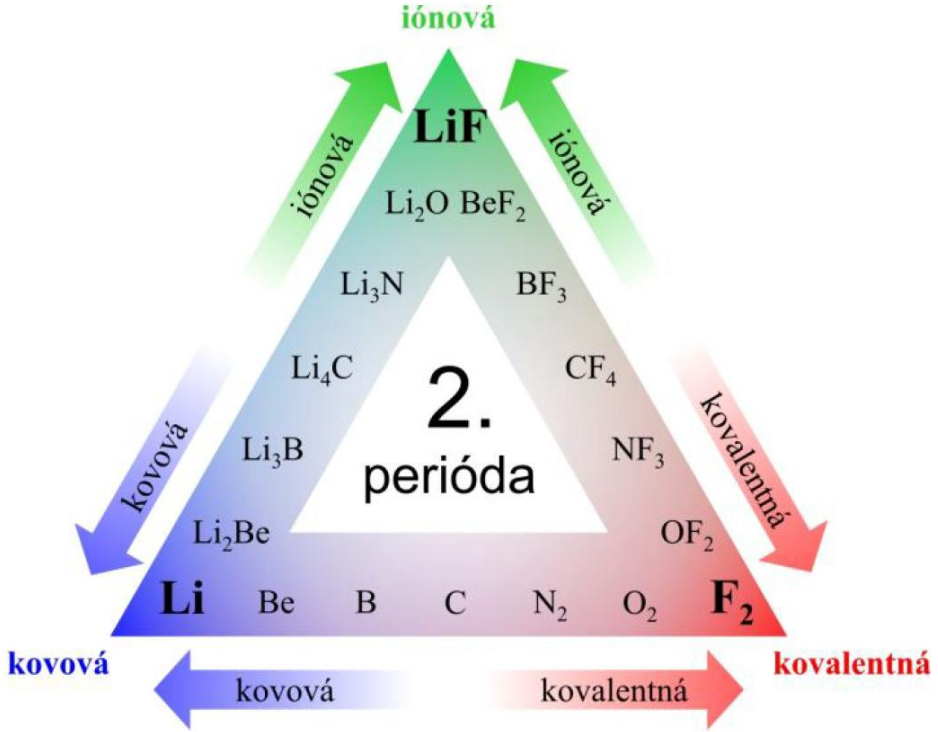
Mullikenova elektronegativita $\chi^{M} = \frac{I - A}{2}$

Paulingova elektronegativita $\chi_M \approx 3{,}15\chi_P$



TRENDY VLASTNOSTÍ ZLÚČENÍN PRVKOV

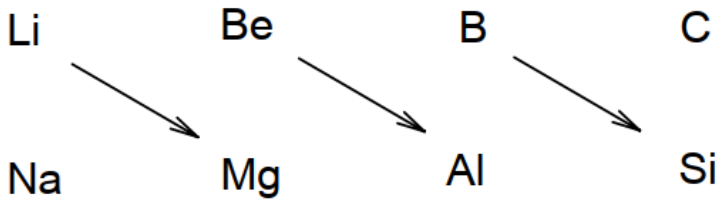
Trend prvkov k tvorbe určitého typu chemických väzieb je tiež periodickou, aj keď len kvalitatívnou vlastnosťou. Pomôckou na určenie typu väzby môže byť tzv. *trojuholníkový diagram*, ktorého využitie si ukážeme na príklade zlúčenín druhej periódy. Trojuholníkový diagram je zostrojený v podobe rovnostranného trojuholníka, ktorý obsahuje na základni reaktívne prvky 2. periódy – F_2, O_2, N_2, C, B, Be a Li. Na pravom ramene sú uvedené fluoridy prvkov OF_2, NF_3, CF_4, BF_3 a BeF_2 a na ľavom ramene sú binárne zlúčeniny lítia s ostatnými prvkami 2. periódy Li_2O, Li_3N, Li_4C, Li_3B a Li_2Be. Vo vrcholoch trojuholníka je vždy umiestnený typický predstaviteľ chemickej väzby. V „kovalentnom“ vrchole trojuholníka je nekovový difluór F_2, v ktorom sú atómy viazané nepolárnou kovalentnou väzbou. V „kovovom“ vrchole trojuholníka je kovové lítium s delokalizovanou kovovou väzbou. V „iónovom“ vrchole trojuholníka sa nachádza fluorid lítny, ktorého väzba je na 84 % iónová.



TRENDY VLASTNOSTÍ ZLÚČENÍN PRVKOV

Diagonálna podobnosť

Mnohé vlastnosti prvkov a ich zlúčenín zo začiatku druhej a tretej periódy (typy tvorených zlúčenín, podobnosť ich vlastností) sa viac podobajú prvkom na diagonále vpravo než prvkom vlastnej skupiny.



Takéto podobnosti týchto dvojíc prvkov je možné vysvetliť v niektorých prípadoch blízkym iónovým polomerom (napr. polomery iónov Li^+ a Mg^{2+} sú 70 a 72 pm, a iónov Na^+ a Ca^{2+} sú 102 a 100 pm), alebo podobnými hodnotami hustoty kladného náboja na povrchu gule s daným iónovým polomerom (napr. pre katióny Be^{2+} a Al^{3+}) čím je spôsobený podobný polarizačný účinok týchto katiónov na okolité anióny.

Diagonálna podobnosť

Podobnosti Li a Mg

- tvrdosť kovového Li je väčšia ako ostatných alkalických kovov a je podobná ako tvrdosť Mg.

- reakciou Li s kyslíkom vzniká oxid Li_2O, reakciou Mg s kyslíkom vzniká MgO. V prípade ostatných alkalických kovov vzniká Na_2O_2 alebo superoxidy MO_2(M=K, Rb a Cs)

- Li je jediný alkalický kov, ktorý reaguje s N_2 za tvorby Li_3N (podobne ako Mg na Mg_3N_2).

- Tri lítne soli – Li_2CO_3, Li_3PO_4 a LiF sú vo vode veľmi málo rozpustné, podobne ako $MgCO_3$, $Mg_3(PO_4)_2$ a MgF_2. M_2CO_3, M_3PO_4 a MF (M= Na, K, Rb a Cs) sú vo vode dobre rozpustné.

-Li_2CO_3 a $MgCO_3$ sa tepelné rozkladajú na zodpovedajúce oxidy a CO_2. M_2CO_3 (M= Na, K, Rb a Cs) sa tavia bez rozkladu.

- mnoho lítnych solí vykazuje značne kovalentný charakter väzby, podobne ako v prípade Mg.

- Li tvorí organokovové zlúčeniny podobne ako Mg (Grignardove činidlá), ktoré sa používajú v organickej chémii.

TRENDY VLASTNOSTÍ ZLÚČENÍN PRVKOV

Sekundárna periodicita

Pojem sekundárna periodicita sa používa na označenie výraznejšej podobnosti vlastnosti zlúčenín (najmä redoxných) *p*-prvkov párnych (prípadne nepárnych) períód 15. až 17 skupiny. Zlúčeniny prvkov druhej a štvrtej periódy obsahujúce príslušný prvok v maximálnom oxidačnom stave sú oveľa silnejšie oxidovadlá než zodpovedajúce zlúčeniny prvkov tretej a piatej periódy.

Group / Period	15	16	17
1			
2	7 N	8 O	9 F
3	15 P	16 S	17 Cl
4	33 As	34 Se	35 Br
5	51 Sb	52 Te	53 I
6	83 Bi	84 Po	85 At
7	115 Mc	116 Lv	117 Ts

15. skupina: Kyselina dusičná a dusičnany patria k silným oxidovadlám podobne ako arzeničnany, zatiaľ čo kyselina fosforečná a fosforečnany podobne ako zlúčeniny antimoničné nevykazujú prakticky oxidačné vlastnosti.

16. skupina: kyselina sírová aj sírany, podobne ako kyseliny telúrové a telúrany majú len mierne oxidačné vlastnosti, zatiaľ čo kyselina selénová a selénany sú silné oxidovadlá.

TRENDY VLASTNOSTÍ ZLÚČENÍN PRVKOV

Efekt inertného elektrónového páru

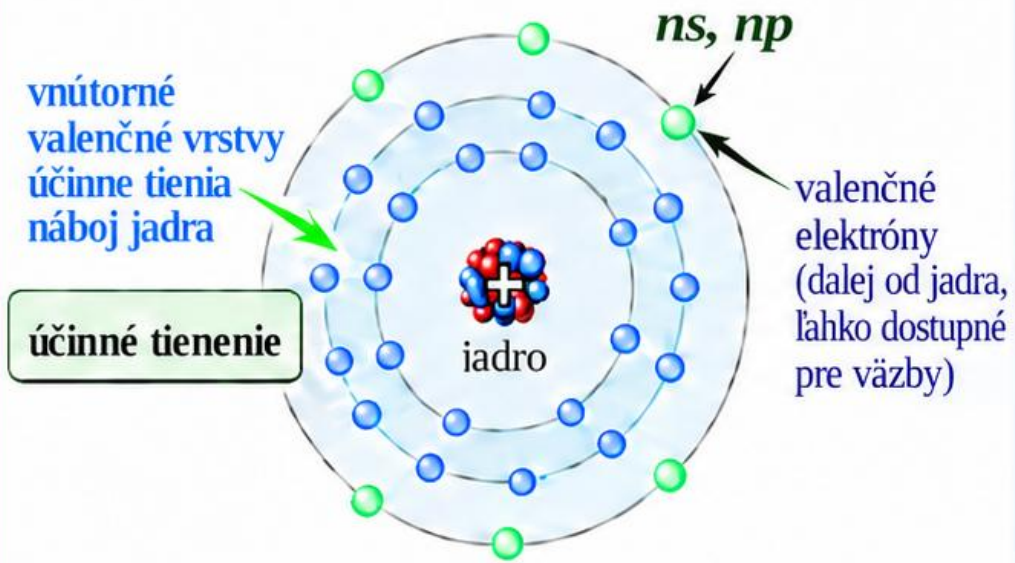
Tento efekt dominuje pri ***p*-prvkoch šiestej a čiastočne aj piatej periódy** a odtiaľ bol na základe používaného vysvetlenia pomenovaný. Zaužívané vysvetlenie efektu je, že $6s^2$ resp. $5s^2$ elektróny v orbitáloch prvkov trinástej až šestnástej skupiny sa vyznačujú väčšou stabilitou a preto sa nepodieľajú na tvorbe väzieb, čo spôsobuje, že prvky tejto periódy nedosahujú maximálny oxidačný stav prislúchajúci danej skupine, ale len **stav o dve jednotky nižší.**



		Skupinové oxidačné číslo	Stabilné oxidačné číslo prvku
Tl:	$[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^1$	III	Tl^{I}
Pb:	$[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^2$	IV	Pb^{II}
Bi:	$[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^3$	V	Bi^{III}

Efekt inertného elektrónového páru

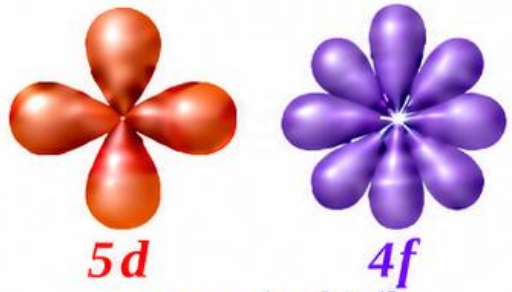
Ľahšie *p*-prvky



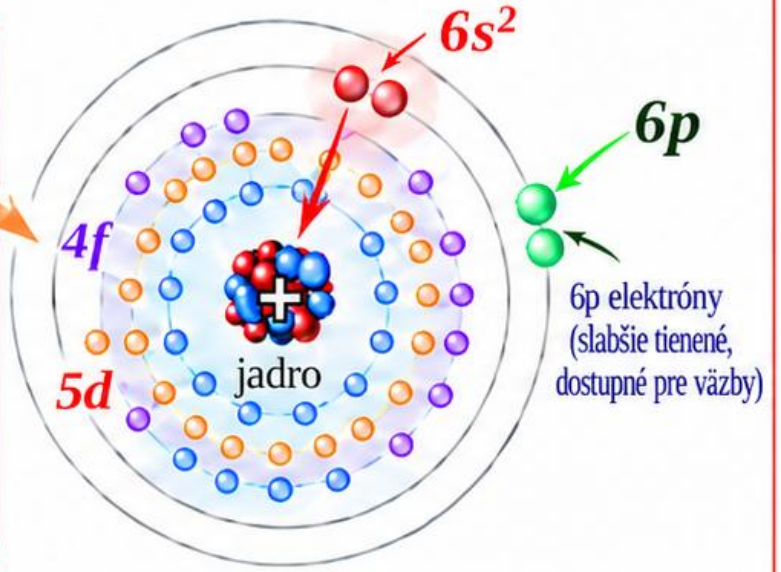
valenčné *ns* elektróny sa ľahko zapájajú do väzieb

Ťažké *p*-prvky 6. periódy

nižšia symetria orbitálov
4f a *5d* → neefektívne tienenie



smerové orbitály,
slabšie tienia náboj jadra



6*s* elektróny sú silno pútané k jadru

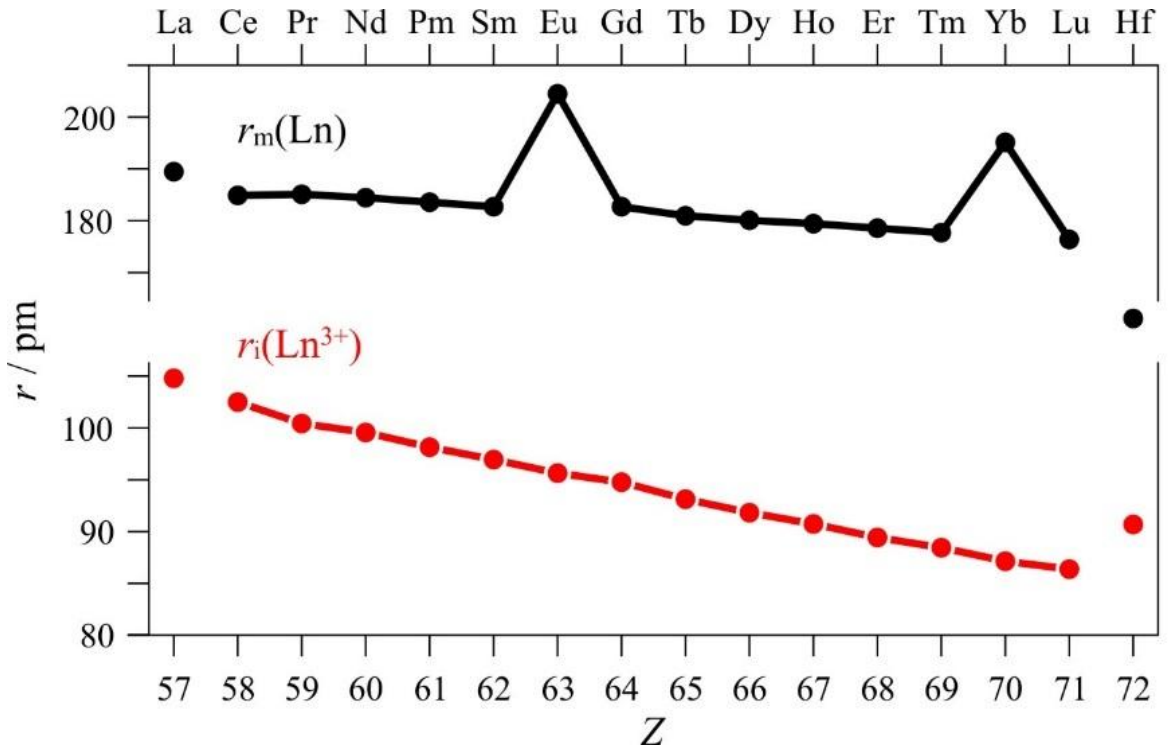
neefektívne tienenie → vyšší efektívny náboj jadra → kontrakcia orbitálov 6s → $6s^2$ pár sa nezapája ochotne do väzieb

Dôsledok: prvky 13.-16. skupiny 6. periódy existujú v zlúčeninách v stabilných oxidačných stavoch o **2 stupné nižších** než je maximálne skupinové oxidačné číslo

Tl(I) > Tl(III) **Pb(II) > Pb(IV)** **Bi(III) > Bi(V)**

Lantanoidová kontrakcia

Lantanoidová kontrakcia je jav pozvoľného poklesu najmä iónových a čiastočne aj kovových polomerov lantanoidov s narastajúcim protónovým číslom.

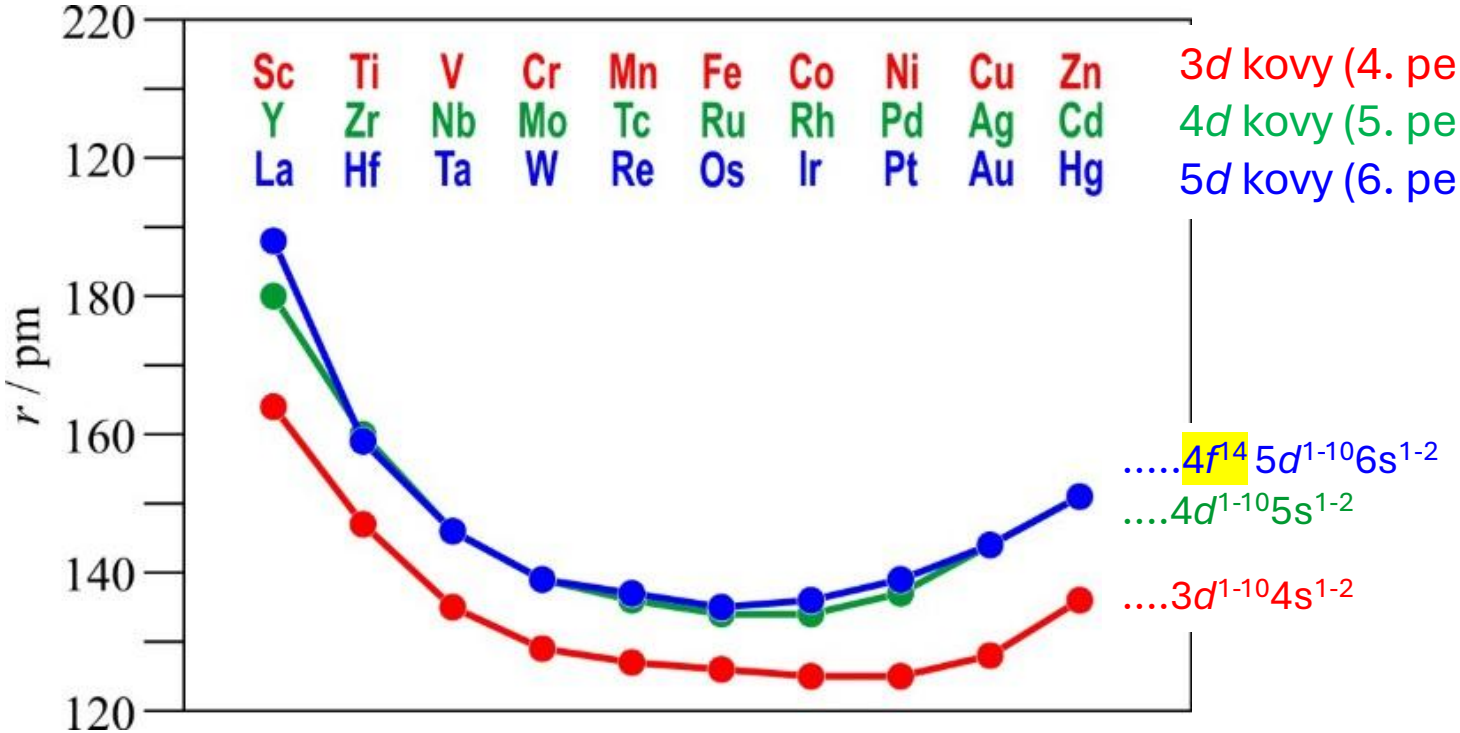


	Valenčná elektrónová konfigurácia	
	Ln	**Ln^{3+}**
$_{58}$Ce	$[_{54}Xe]\ 4f^1\,5d^1\,6s^2$	$[_{54}Xe]\ 4f^1$
$_{59}$Pr	$[_{54}Xe]\ 4f^3 5d^0\,6s^2$	$[_{54}Xe]\ 4f^2$
$_{60}$Nd	$[_{54}Xe]\ 4f^4\,5d^0\,6s^2$	$[_{54}Xe]\ 4f^3$
$_{61}$Pm	$[_{54}Xe]\ 4f^5\ 5d^0\,6s^2$	$[_{54}Xe]\ 4f^4$
$_{62}$Sm	$[_{54}Xe]\ 4f^6\ 5d^0\,6s^2$	$[_{54}Xe]\ 4f^5$
$_{63}$Eu	$[_{54}Xe]\ 4f^7\ 5d^0\,6s^2$	$[_{54}Xe]\ 4f^6$
$_{64}$Gd	$[_{54}Xe]\ 4f^7\ 5d^1\,6s^2$	$[_{54}Xe]\ 4f^7$
$_{65}$Tb	$[_{54}Xe]\ 4f^9\ 5d^0\,6s^2$	$[_{54}Xe]\ 4f^8$
$_{66}$Dy	$[_{54}Xe]\ 4f^{10}\,5d^0\,6s^2$	$[_{54}Xe]\ 4f^9$
$_{67}$Ho	$[_{54}Xe]\ 4f^{11}\,5d^0\,6s^2$	$[_{54}Xe]\ 4f^{10}$
$_{68}$Er	$[_{54}Xe]\ 4f^{12}\,5d^0\,6s^2$	$[_{54}Xe]\ 4f^{11}$
$_{69}$Tm	$[_{54}Xe]\ 4f^{13}\,5d^0\,6s^2$	$[_{54}Xe]\ 4f^{12}$
$_{70}$Yb	$[_{54}Xe]\ 4f^{14}\,5d^0\,6s^2$	$[_{54}Xe]\ 4f^{13}$
$_{71}$Lu	$[_{54}Xe]\ 4f^{14}\,5d^1\,6s^2$	$[_{54}Xe]\ 4f^{14}$

TRENDY VLASTNOSTÍ ZLÚČENÍN PRVKOV

Post-lantanoidový efekt

Dôsledky lantanoidovej kontrakcie pozorujeme aj pri prechodných prvkoch, ktoré nasledujú po lantanoidoch, teda pri *d*-prvkoch tretej prechodovej rady (*d*-prvky v 6. perióde). Tieto prvky majú výrazne menšie atómové polomery v porovnaní s tým aké by sa dali očakávať bez lantanoidovej kontrakcie a preto sú len malé rozdiely v atómových (ale aj iónových a ostatných) polomeroch *d*-prvkov druhého a tretieho prechodného radu. Táto blízkosť polomerov sa prejavuje v podobnosti chemických vlastností prvkov druhého a tretieho prechodného radu. Preto sa chemické vlastnosti prvkov prvého prechodného radu odlišujú od vlastností ostatných dvoch prechodných radov.



Postlantanoidový efekt predstavuje menší než očakávaný nárast atómových, kovových a iónových polomerov 5*d*-prvkov voči polomerom 4*d*-prvkov v rámci danej skupiny periodickej sústavy.