



2.tunti

JAKSOLLINEN JÄRJESTELMÄ



Historiaa

- Kreikkalainen *Demokritos* (n. 460-370 eaa.) esitti jo 400-luvulla eaa, että jos ainetta jaetaan yhä pienempiin osasiin, päädytään lopulta jakamattomiin perushiukkasiin eli atomeihin. Tämä selittää sen, että aine voi muuttua, mutta ei hävitä eikä syntyä tyhjästä.
- Myöhemmin kristityt torjuivat atomiopin, koska katsoivat ikuisesti muuttumattomien atomien olevan ristiriidassa ehtoollisopin kanssa.
- Fyysikkojen 1600-luvulta alkaen tekemät havainnot kaasujen käyttäytymisestä viittasivat siihen, että kaasu todellakin koostuisi atomeista.
- Koska atomeja ei voitu suoraan havaita, positivistit halusivat hylätä koko käsitteen. 1800-luvun alussa fyysikot uskoivat yleisesti atomien olemassaoloon, mutta eivät kyenneet osoittamaan sitä.

Daltonin havainnot

- *John Dalton* (1766–1844), englantilainen kutojan poika, päätti muodolliset opintonsa 12-vuotiaana ja ryhtyi opettajaksi. Hänellä ei ollut luonnontieteellistä koulutusta ja hänen sanotaan olleen keho kokeiden tekijä ja ajatustensa esittäjä.
- Dalton etsi ongelmiin yksinkertaisia ratkaisuja eivätkä ajan tieteelliset käsitykset olleet hänelle painolastina. Dalton oli värisokea ja kuvasi ensimmäisenä tämän sairauden. Hän teki kokoaikuisikänsä säähavaintoja ja kirjoitti kirjan meteorologiasta. Ilmakehän tutkiminen johti Daltonin kiinnostumaan ensin kaasuista ja myöhemmin aineesta yleisesti.
- Dalton havaitsi, että häkää (hiilimonoksidia) syntyy, kun hiili ja happi reagoivat keskenään massasuhteessa 3:4. Sen sijaan hiilidioksidin muodostuessa hiilen ja hapen massojen suhde on 3:8. Tämän perusteella Dalton ehdotti, että hiilimonoksidi koostuu yhden hiili- ja yhden happiatomin muodostamista molekyyleistä ja hiilidioksidi yhden hiili- ja kahden happiatomin muodostamista molekyyleistä.
- Vastaavien kokeellisesti määritettyjen suhteiden avulla Dalton määrittä monien aineiden atomien suhteellisia massoja. Hän julkaisi tuloksensa vuonna 1808. Useimmat kemistit hyväksyivät ne, mutta pitivät atomeja kuitenkin vain hyvänä työhypoteesina.

Einstein

- Ensimmäisen vakuuttavan todistuksen atomien todellisuudesta antoi vasta *Albert Einstein* (14.3.1879–18.4.1955).
- Hän tutki *Robert Brownin* (21.12.1773–10.6.1858) tekemää havaintoa, jonka mukaan veden pinnalle asetettu siitepölyhiukkanen liikkuu satunnaisesti pitkin murtoviivaa.
- Einstein osoitti vuonna 1905, että tämän ns. Brownin liikkeen tilastollisesta käsittelystä saadaan lasketuksi atomin massa.
- Tämä vakuutti viimeisetkin atomien olemassaolon epäilijät.

Jaksollisen järjestelmän ryhmät

- Jaksollisen järjestelmän pystyrivejä kutsutaan ryhmiksi. Saman ryhmän alkuaineilla on samantapainen uloimman elektronikuoren rakenne, joten niiden ominaisuudet muistuttavat toisiaan. Jaksollisessa järjestelmässä on 18 ryhmää. Kemian järjestö IUPAC suosittaa, että ne numeroidaan luvuin 1–18. Ryhmien numerointitapoja on kuitenkin erilaisia. Niin sanotut pääryhmät (1, 2, 13–18) voidaan joskus merkitä roomalaisin numeroin. Kolmas tapa on käyttää sekaisin roomalaisia numeroita ja kirjaimia. Jaksollisen järjestelmän pääryhmät voidaan nimetä myös nimin alkalimetallit, maa-alkalimetallit, booriryhmä, hiiliryhmä, typpiryhmä, happiryhmä, halogeenit ja jalokaasut.

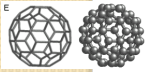
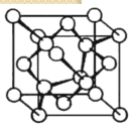
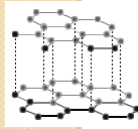
IUPAC	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
American ABA	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B		1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A	
European AB	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A		1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B	
Day & Selbin	R1	R2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	R2'	R3	R4	R5	R6	R7	R8

Linkkejä

- <http://www.periodicspiral.com/> - jaksollinen järjestelmä spiraalina
- <http://ir.chem.cmu.edu/applets/pertable.php> - java-appletti
- <http://www.vanderkrogt.net/elements/index.html> - nimien historiaa

Syksy 1995/+7. ja 2003/+8.tehtävä

Timantti ja grafiitti ovat hiilen allotrooppisia muotoja. Kuva timantin ja grafiitin rakennetta, selvitä, millaisia sidoksia aineissa on, sekä tarkastele aineiden fysikaalisia ominaisuuksia. Mitä muita hiilen allotrooppisia muotoja tunnetaan?



- Allotropialla tarkoitetaan sitä, että *alkuaine* esiintyy useammassa kuin yhdessä *rakennemuodossa* samoissa olosuhteissa. Ero voi olla sidoksissa, kuten grafiitilla ja timantilla, tai kiderakenteessa, kuten tinan ja raudan allotroopeilla, tai atomien lukumäärässä, kuten hapella O₂ ja otsonilla O₃.
- Hiilen allotrooppisiin muotoihin kuuluvat **grafiitin** ja **timantin** lisäksi **fullereenit (uusimpia ovat nanoputket ja grafeeni)**.
- Tehtävän kuvassa **vasemmanpuoleinen rakenne kuuluu grafiitille**, jossa hiiliatomit ryhmittyvät fuusioituneiksi kuusirenkaiksi siten, että kukin hiiliatomi sitoutuu samassa tasossa kolmeen naapuriinsa. Renkaissa hiilten välillä on yhden elektroniparin muodostamia kovalenttisia sidoksia. Tasojen välillä puolestaan on heikkoja van der Waalsin sidoksia (dispersiovoimia). Vain puolet tasojen hiiliatomeista osuu kohdakkain. Tasojen välimatka on huomattavasti pitempi kuin renkaan C-C-sidos. Kunkin hiiliatomin ulkokuoren elektroneista yksi jää kovalenttisiin sidoksiin käyttämättä. Näistä elektroneista syntyy hiiliatomelle yhteinen elektronipilvi, joka sijoittuu rengastasojen väliin ja jossa elektronit pääsevät liikkumaan suhteellisen vapaasti. Niinpä kerrokset eivät olekaan lujasti kiinni toisissaan vaan pystyvät liukumaan. Grafiitti onkin siksi hieman "rasvamaista" ja soveltuu voiteluaineeksi. Helposti liikkuvien elektronien ansiosta se myös johtaa sähköä. Väritään grafiitti on läpinäkyvä, tummaa ja hieman kiiltävää. Läpinäkyväisyys ja tumma väri kertovat siitä, että grafiitti pystyy absorboimaan valoa laajalla aallonpituusalueella, ts. elektroneille ovat useat energiatilat mahdollisia. Kiilto puolestaan osoittaa, että osa valosta heijastuu. Synnä on grafiitin suhteellisen tiivis rakenne.

Vrt. Syksy +8/s98

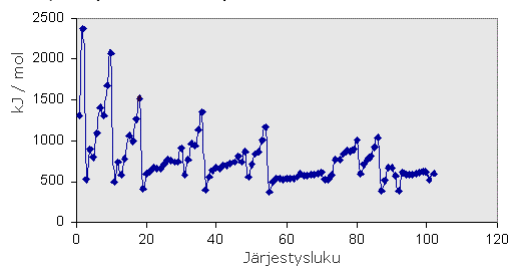
- Vasen kuva esittää timantin kiderakennetta.** Kaikki hiiliatomit ovat sitoutuneet toisiinsa kovalenttisiin sidoksiin, ja sidokset suuntautuvat tetraedrisesti jokaisesta hiiliatomista. Elektronit liikkuvat suhteellisen rajatulla alueella, minkä takia rakennelma on jäykkä. Kun sidokset lisäksi ovat lujia, on ymmärrettävää, että timantti on kovimpia tunnettuja aineita. Sen sulamispiste on korkea, ja se on kemiallisesti kestävää. Elektronien rajatun liikkumatilan vuoksi timantti ei myöskään johda sähköä. Timantti on läpinäkyvä ja sitä käytetään valontaitto-ominaisuksiensa takia korukivenä.
- Timanteja voidaan valmistaa keinotekoisesti, faasinmuutos grafiitista vaatii korkean paineen ja lämpötilan. Timanttirakenteisia ohuita kalvoja valmistetaan kiteyttämällä kaasufaasista sopiville pinoille. Timanttikalvoja käytetään esim. kirurgissa instrumenteissa, laakereissa ja partakoneen terissä.
- Fullereenit** muodostuvat ontoista hiiliatomipalloista, suurista molekyyleistä, joissa hiiliatomit ovat sitoutuneet kovalenttisiin sidoksiin fuusioituneiksi viisi- ja kuusirenkaiksi. Esim. ensimmäisenä fullereenina tunnetussa C₆₀-molekyylissä on 12 viisirengasta ja 20 kuusirengasta. Rakenneperiaate on siinä sama kuin jalkapallossa. Fullereeneja esiintyy luonnostaan mm. neossa ja joissakin kivilajeissa (shungjiitti). Grafiitti ja timantti eivät liukene mihinkään tunnettuun liuottimeen, mutta fullereenit liukenevat mm. tolueniini ja benseeniin, joten ne voi uuttaa erilleen neosta (neossa on pääasiassa C₆₀, C₇₀, noin 2 % – 10 % noin lähteestä riippuen). Fullereenikiteissä molekyyliapallojen väliin jää tilaa, johon voi absorboitua kaasuja, esim. vety ja helium absorboituvat nopeasti, happi hitaammin. Kiteissä molekyyliapallot pyörivät noin 20 miljardia kierrosta sekunnissa. Niinpä fullereeneista saadaan sopivilla lisäaineilla käsittelemällä magneettista orgaanista materiaalia.
- Muodoltaan putkimaisia fullereenimolekyyliä ja myös onnistuttu valmistamaan. Ne ovat ikään kuin grafiittista lohkaistuja kerroksia, jotka on kierretty rullaksi. Tällaisilla molekyyleillä on mahdollista käyttää sähköjohteina.

Huomautus (hiilen allotropia)

Kevät 2006/5.tehtävä

Mitä tarkoitetaan atomin ionisoitumisenergialla? Oheisessa kuvassa on esitetty ensimmäisen ionisoitumisenergian arvo (kJ/mol) eri alkuaineille. Miten kuvassa näkyviä muutoksia voidaan perustella, ja mitä johtopäätöksiä tällä perusteella voidaan tehdä atomien elektronirakenteista?

- Ionisoitumisenergialla tarkoitetaan energiaa, joka tarvitaan elektronin irrottamiseen perustilaisesta atomista (kaasutilassa). Ensimmäinen ionisoitumisenergia tarkoittaa uloimman elektronin irrottamiseen kuluvaa energiaa, toinen ionisoitumisenergia seuraavan elektronin irrottamiseen kuluvaa energiaa jne.



- Ensimmäinen elektroni irtoaa helpoiten. Seuraavien elektronien poistamiseen tarvittavat energiat ovat aina suurempia kuin edelliset ionisaatioenergiat.
- Kuvaajassa ensimmäinen ionisoitumisenergia pienenee järjestysluvun ja atomin koon kasvaessa. Atomytimen varaus muuttuu järjestysluvun mukaisesti, ja atomin elektroniverho kasvaa ytimen varauksen myötä. Ydinvarauksen vaikutus elektroniverhon uloimpiin osiin riippuu siitä, kuinka suuri varaus on ja mikä on uloin miehittetty elektronikuori. Kuviossa näkyy jaksollinen vaihtelu: jaksos alussa ensimmäinen ionisoitumisenergia on pienempi kuin sen lopussa, sillä ydinvaraus on pienempi jaksos alussa kuin lopussa, huiput osuvat pääasiassa jalokaasujen kohdalle. Kuvaajan alkupuolen minimikohdat taas osuvat alkametallien kohdalle, esim. 18 Ar, argon, (huippu), 19 K, kalium (minimi). Ionisoitumisenergia pienenee myös ryhmässä alaspäin, sillä elektronien etäisyys ytimestä kasvaa tässä suunnassa. Kemiallisesti inerteillä aineilla on suuri ionisoitumisenergia, esim. jalokaasut ja 79 Au.
- Ionisoitumisenergiat ovat yllättävän alhaisia välillä $Z = 57 - 71$ eli lantanoidien kohdalla, mikä kertoo niiden atomien pienestä koosta ("tiiviydestä").
- Käyrän tulkinnan (joka katsottaneen 5 pisteen arvoiseksi) osalta vastauksen voi rakentaa usealla tavalla. Oleellista on atomin koko, ydinvaraus ja elektroniverho. Elektroniverhon rakennetta olisi ehkä ollut hyvä käsitellä tarkemmin kuin yllä (energiatasot ja orbitaalit toivottiin mukaan MAOLin piteityssuosituksessa). Toisaalta oppikirjojen esitysten syvyys tämän aihepiirin kohdalla vaihtelee.

Syksy 2006 / 9.tehtävä

Alla on kuvattu eräiden atomien kokoa. Mistä atomien erilainen koko johtuu? Millainen on kationien ja anionien koko verrattuna saman varauksettoman atomin kokoon?

- Atomien kokoon vaikuttavat *elektroniverho* ja *ytimen varaus*. Elektroniverhon osalta oleellisia tekijöitä ovat *elektronikuorten määrä* ja *miehitys*.

- Vety (H) on atomikooltaan pienin, koska sillä on vain yksi protoni ytimessään ja yksi elektroni K-kuorella. H⁺-ioni on H-atomia pienempi, koska elektroni on poistunut kokonaan.

- Alkalimetallien ryhmässä (Li — Cs) atomien koko kasvaa järjestysluvun, siis myös ytimen varauksen, kasvaessa, koska elektronikuorten määrä kasvaa. Uloimmalla kuorella on yksi lelektroni, joka irtaoo positiivisen alkalimetalli-ionin syntyessä. Ionin koko on näin ollen pienempi kuin vastaavan atomin koko. Vastaava kokomuutos esiintyy selvästi myös ryhmässä maa-alkalimetalleilla (Be — Ba). Booriryhmässä ja sitä seuraavissa ryhmissä atomien koon kasvu järjestysluvun kasvaessa ei ole yhtä selvä, mikä johtuu lähinnä uloimman elektronikuoren runsaammasta elektronimäärästä, johon ytimen varaus ulottaa hyvin vaikutuksensa.

- Jaksossa alkalimetalleista halogeeneihin atomien koko pienenee järjestysluvun kasvaessa — tosin monet jaksos loppupään atomeista ovat liiki samankokoisia. Elektronikuorten lukumäärä ei kasva samassa jaksossa vasemmalta oikealla siirryttäessä vaikka elektronin määrä lisääntyikin. Jotkin raskaat alkuaineet poikkeavat hieman säännöstä (Te ja Po) runsaan elektronimääränsä ja ytimen varauksen vaikutusta hajottavan neutronimäärän takia.

- Elektronin menettäminen pienentää kokoa ja elektronien vastaanottaminen taas suurentaa: metalliatomien muodostamat positiiviset ionit ovat varauksetonta atomia pienempiä, kun taas epämetallien negatiiviset ionit (esim. halogeeneien ionit) ovat alkuperäistä atomia suurempia. Metallionien koko pienenee jaksossa siten, että alkalimetallien ionit ovat suurimpia (Na⁺-ionista alkaen). Ilmiö osoittaa, että elektroni — vaikka onkin massaltaan pieni hiukkanen — vaatii tilaa varauksensa vuoksi ja hylkiessään toisia elektroneja. Lisäksi ilmiö osoittaa, että sähköisen vuorovaikutuksen ollessa riittävän voimakas (protoneja runsaasti) ytimen ja elektroniverhon välillä, elektronit pakkautuvat lähemmäs toisiaan ja ydintä.

