

CHƯƠNG 2

ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN, HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC

Sơ lược lịch sử phát triển HTTH

- * Cổ nhất: Aristotle phân loại vật chất làm 4 loại chính: Khí, lửa, đất và nước.
- * Cùng thời, triết học Trung Hoa cũng phân vật chất thành ngũ hành: Kim, mộc, thủy, hỏa, thổ.
- * Năm 1829, nhà bác học Đức, Johann Wolfgang Dobereiner, đã nhóm 3 nguyên tố một và đưa ra luật Nhóm ba: Nguyên tố ở giữa có khối lượng nguyên tử bằng trung bình của hai nguyên tố lân cận. Ngay sau đó các nhà khoa học khác phát triển thêm các nhóm lớn hơn.
 - Ví dụ: Nhóm Cl/Br/I , nhóm sulfur, oxy, selen và tellu, nhóm nito, phospho, arsen, antimon, và bismuth và các nhóm khác.

- Năm 1864-1865, nhà bác học người Anh, John Newlands đã cố gắng sắp xếp các nguyên tố theo nhóm 8 và đưa ra luật nhóm 8:

– Các nguyên tố hóa học sắp xếp theo trật tự tăng dần khối lượng nguyên tử, tính chất các nguyên tố lặp lại từng nhóm 8 nguyên tố.

Ông sắp xếp các nguyên tố như sau :

Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca					

- Nhưng luật nhóm 8 của Newland sai do:
 1. Không phù hợp với các nguyên tố có khối lượng nguyên tử lớn hơn Ca.
 2. Khi nhiều nguyên tử mới được phát hiện, như cấu trúc khí trơ He, Ne, Ar, thì không thích hợp theo sắp xếp này.

- Năm 1869 nhà bác học Nga Dmitri Ivanovich Mendeleev và 4 tháng sau, nhà bác học Đức Julius Lothar Meyer độc lập đưa ra bảng tuần hoàn. Nhưng bảng của Mendeleev hoàn chỉnh hơn và không có nhiều ngoại lệ như của Meyer. Bảng của Mendeleev được chứng minh là đúng đắn dựa trên cấu trúc điện tử về sau, cuối thế kỷ 19 đầu thế kỷ 20.
- **Định luật tuần hoàn Mendeleev**
- *Tính chất các đơn chất cũng như dạng và tính chất các hợp chất của những nguyên tố hóa học phụ thuộc tuần hoàn vào trọng lượng nguyên tử của các nguyên tố.*
- Bảng hệ thống tuần hoàn ban đầu của Mendeleev có dạng như sau:

Row	Group I — R ₂ O	Group II — RO	Group III — R ₂ O ₃	Group IV RH ₄ RO ₂	Group V RH ₃ R ₂ O ₅	Group VI RH ₂ RO ₃	Group VII RH R ₂ O ₇	Group VIII — RO ₄
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9.4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27.3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35.5	
4	K = 39	Ca = 40	___ = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63
5	(Cu = 63)	Zn = 65	___ = 68	___ = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 83	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	___ = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	I = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140				
9								
10			?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184		Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208			
12				Th = 231		U = 240		



Dmitri Ivanovich
Mendeleev

Bảng này còn thiếu nhiều nguyên tố, các nguyên tố trong dấu hỏi được Mendeleev đề cập nhưng chưa biết tên, sau này được lấp vào.

Bảng hệ thống tuần hoàn hiện đại



- Năm 1913 Henry Gwyn Jeffreys Moseley (Anh, 1887-1915) qua các nghiên cứu và thí nghiệm của mình chứng minh rằng số thứ tự nguyên tố (Z) bằng với điện tích hạt nhân. Từ đó định luật tuần hoàn được phát biểu như sau:
- *Tính chất các đơn chất cũng như dạng và tính chất các hợp chất của những nguyên tố hóa học phụ thuộc tuần hoàn vào điện tích hạt nhân nguyên tử các nguyên tố.*

	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B		VIII B		I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A	
1	1 H 1.008																1 H 1.008	2 He 4.0026	
2	3 Li 6.939	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.183	
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.312											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.064	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948	
4	19 K 39.102	20 Ca 40.08	21 Sc 44.956	22 Ti 47.89	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.932	28 Ni 58.71	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.909	36 Kr 83.8	
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc * 98	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.9	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.61	53 I 126.9	54 Xe 131.29	
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 **La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.21	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.29	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po * 209	85 At * 210	86 Rn * 222	
7	87 Fr * 223	88 Ra 226.03	89 ***Ac 227.03	104 Rf * 261	105 Ha * 262	106 Sg * 263	107 Ns * 262	108 Hs * 265	109 Mt * 268	110 Uun * 269	111 Uuu * 272	112 Uub * 277	113 Uut *284	114 Uuq *285	115 Uup *288	116 Uuh *292			
												Based on symbols used by ACS						S.M.Condren 2003	
					58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm * 145	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.51	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97	
	* Designates that all isotopes are radioactive		**Lanthanum Series																
			*** Actinium Series																
					90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu * 244	95 Am * 243	96 Cm * 247	97 Bk * 247	98 Cf * 251	99 Es * 252	100 Fm * 257	101 Md * 258	102 No * 259	103 Lr * 260	

- **Cấu trúc Bảng Hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học**
 - **Chu kỳ**: Có 7 chu kỳ từ 1 đến 7 (ứng với $n=1$ đến 7).
 - **Nhóm**: Có 8 nhóm gồm có nhóm chính và nhóm phụ (hay còn gọi là phân nhóm A và phân nhóm B).
 - **Ô**: Là vị trí cụ thể của mỗi nguyên tố trong bảng, là số thứ tự nguyên tố trùng số Z , cũng là số electron trong nguyên tử. (*Về nguyên tắc, khi biết nguyên tố nằm ở ô nào là xác định được cấu trúc electron nguyên tử*).

• Chu kỳ

- Khởi đầu chu kỳ là các nguyên tố kim loại kiềm (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) kết thúc bằng những nguyên tố khí trơ (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) (trừ chu kỳ 1).
- Ba chu kỳ đầu là chu kỳ nhỏ, chỉ gồm một dãy nguyên tố.
 - Chu kỳ 1 gọi là kỳ đặc biệt, chỉ có H và He ($1s^1$, $1s^2$).
 - Chu kỳ 2, 3 gọi là chu kỳ điển hình, có 8 nguyên tố ($2s^1$ đến $2s^22p^6$).

- Bốn chu kỳ còn lại gọi là chu kỳ lớn:
 - Chu kỳ 4, 5 có 18 nguyên tố (8 nguyên tố phân nhóm chính ns^1 đến ns^2np^6 , 10 nguyên tố phân nhóm phụ hay nguyên tố chuyển tiếp $ns^2(n-1)d^{1-10}$).
 - Chu kỳ 6 có 32 nguyên tố (8 nguyên tố phân nhóm chính $6s^1$ đến $6s^26p^6$, 10 nguyên tố phân nhóm phụ $6s^25d^{1-10}$ và 14 nguyên tố họ lantanit $6s^24f^{1-14}$).
 - Chu kỳ 7 về lý thuyết cũng có 32 nguyên tố nhưng chỉ mới phát hiện 31 (7 chính, 10 chuyển tiếp và 14 actinit) gọi là chu kỳ dở dang.

- Vào năm 2006, bảng chứa 117 nguyên tố hóa học đã được xác nhận.
 - 92 nguyên tố được tìm trong tự nhiên trong quả đất, còn lại là các nguyên tố tổng hợp trong phòng thí nghiệm.
 - Nguyên tố thứ 43 (technetium) và 61 (promethium), mặc dù số thứ tự nhỏ hơn nguyên tố tự nhiên 92, uranium, cũng là do tổng hợp.
 - Nguyên tố 93 (neptunium) và 94 (plutonium) mặc dù được xếp chung với các nguyên tố tổng hợp, nhưng thực ra được tìm thấy trong vỏ quả đất dạng vết.
- *Nguyên tố thứ 117 là ununseptium (Uus), nguyên tố thứ 118 dự kiến là Uuo (ununoctium).*

- ***Một số nhận xét:***

- Số thứ tự nguyên tố ($ô$) trùng với số điện tích hạt nhân Z .
- Số thứ tự chu kỳ trùng với số n (số lớp electron).
- Nguyên tố s (họ s) là các nguyên tố có electron cuối cùng điền vào phân mức s ngoài cùng (kiềm, kiềm thổ), có 2 nguyên tố s ở đầu chu kỳ.
- Nguyên tố p (họ p) có electron cuối cùng điền vào phân mức p ngoài cùng, đó là 6 nguyên tố cuối chu kỳ.
- Giữa chu kỳ là 10 nguyên tố d có electron điền vào ON ($n - 1$) d sau nguyên tố d thứ nhất là 14 nguyên tố f có electron điền vào ON ($n - 2$) f .

- **Nhóm**

- Là dãy dọc các nguyên tố có tổng số electron hóa trị bằng nhau và bằng số thứ tự của nhóm hay phân nhóm.
- Phân nhóm chính: (A) gồm các nguyên tố s hoặc p có công thức electron ở lớp ngoài cùng tương ứng với ns^x hoặc ns^2np^{x-2} .
- Phân nhóm phụ: (B) gồm các nguyên tố d có công thức electron lớp ngoài cùng $(n-1)d^{x-2}ns^2$, mỗi nhóm có 4 nguyên tố.

- Ngoại lệ:
- - Các nguyên tố ở nhóm VIII B (Co, Ni...) tuy có số electron hóa trị cùng lớn hơn 8 (cụ thể 9, 10) vẫn được đặt vào nhóm VIIIB (Fe, Co, Ni có cấu hình electron là $4s^2 3d^{6,7,8}$), vì vậy nhóm này có 12 nguyên tố.
- - Các nguyên tố lantanit và actinit có cấu tạo đặc biệt được xếp vào nhóm IIIB (cấu hình electron lớp hóa trị là $ns^2(n-2)f^{1-14}$).
- - Các nguyên tố d có tổng electron hóa trị là 11 thuộc nhóm IB, 12 thuộc nhóm IIB.
- - Các trường hợp gần cấu trúc bão hòa hoặc bán bão hòa đều chuyển về đó.
- $$(n-1)d^4ns^2 \rightarrow (n-1)d^5ns^1$$

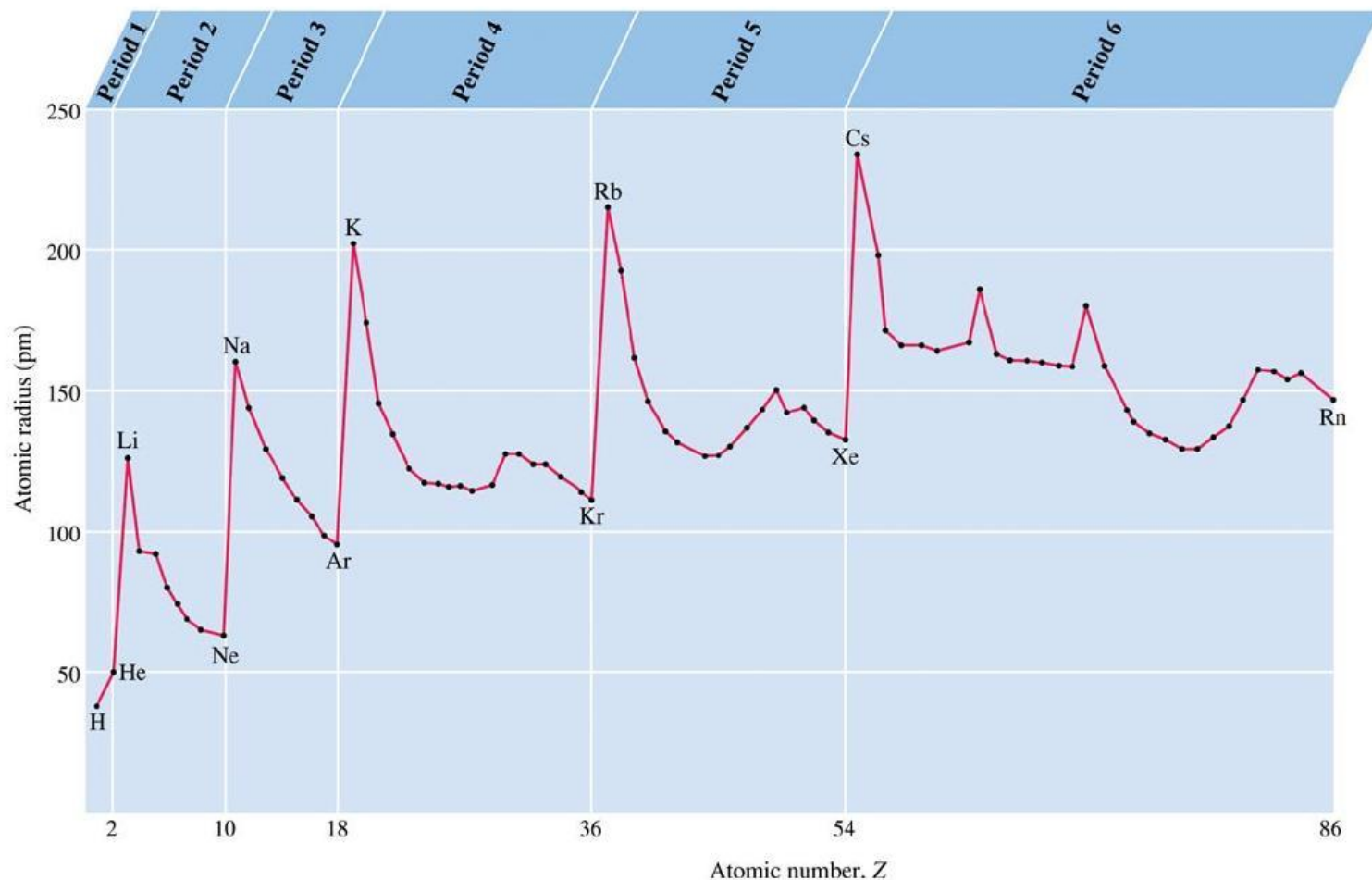
$$(n-1)d^9ns^2 \rightarrow (n-1)d^{10}ns^1$$
- Cụ thể: Phân nhóm IB có $(n-1)d^9ns^2 \rightarrow (n-1)d^{10}ns^1$

Cấu trúc electron, nguyên tử và sự thay đổi tính chất của các nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn

- **Bán kính nguyên tử và ion (r)**

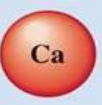
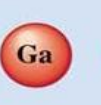
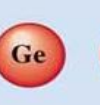
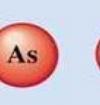
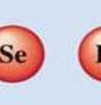
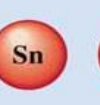
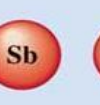
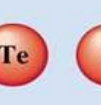
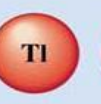
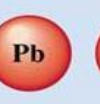
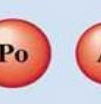
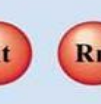
- Trong cùng chu kỳ: Từ trái sang phải bán kính nguyên tử giảm, do Z tăng và n không đổi. Ở các chu kỳ lớn không rõ ràng, do hiệu ứng chắn.
- Trong nhóm chính: Trên xuống bán kính nguyên tử tăng do n tăng và hiệu ứng chắn chiếm ưu thế so với Z tăng.
- Phân nhóm phụ: Nguyên tố 1 nguyên tố 2 bán kính nguyên tử tăng, sau đó hầu như không tăng.
- Bán kính ion có xu hướng biến thiên giống nguyên tử.
- Bán kính ion dương nhỏ hơn nguyên tử trung hòa.
- Bán kính ion âm lớn hơn nguyên tử trung hòa.

Biến thiên của bán kính nguyên tử theo số nguyên tố



©Houghton Mifflin Company. All rights reserved.

Bán kính nguyên tử

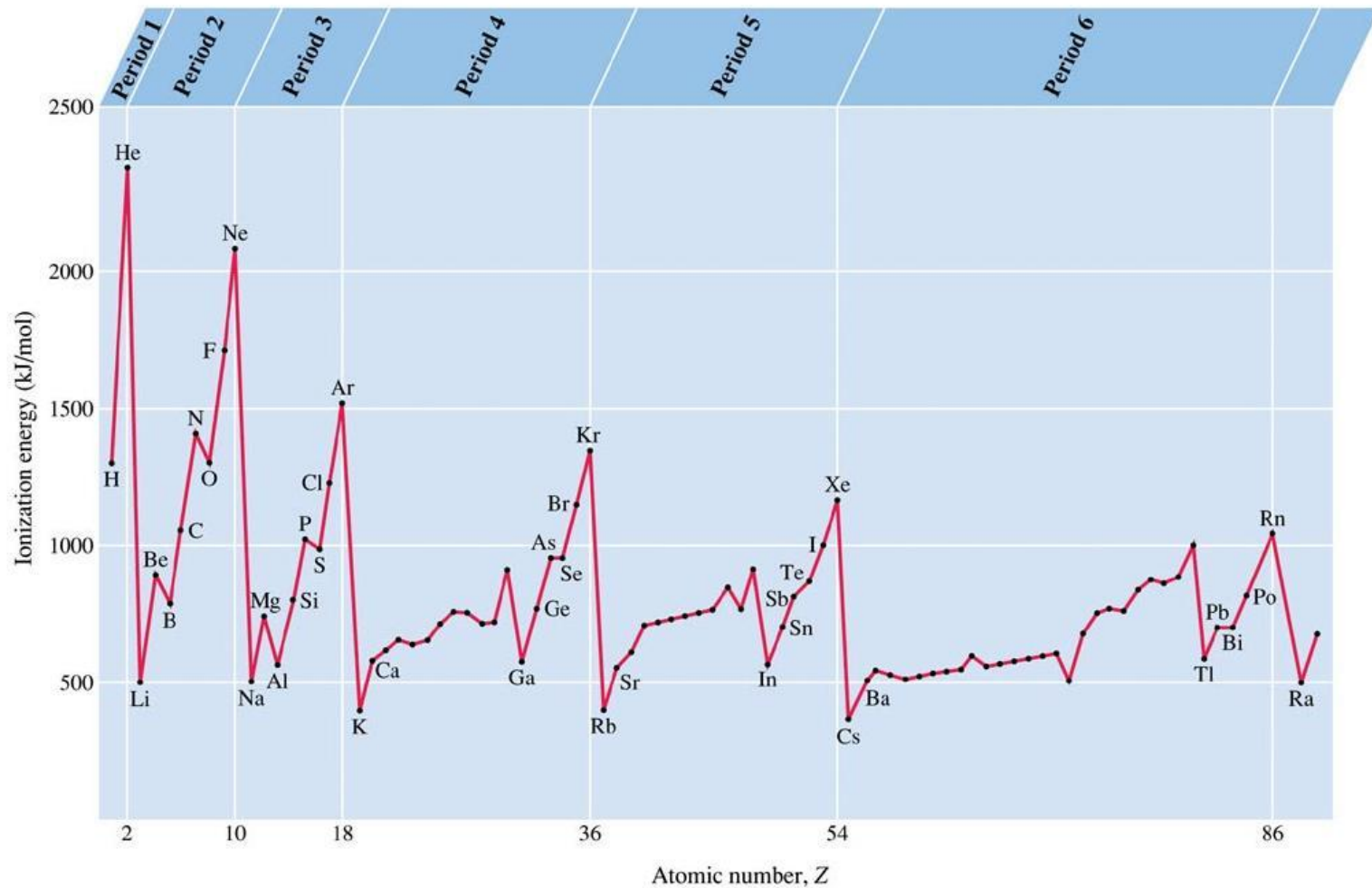
	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Period 1	 H							 He
Period 2	 Li	 Be	 B	 C	 N	 O	 F	 Ne
Period 3	 Na	 Mg	 Al	 Si	 P	 S	 Cl	 Ar
Period 4	 K	 Ca	 Ga	 Ge	 As	 Se	 Br	 Kr
Period 5	 Rb	 Sr	 In	 Sn	 Sb	 Te	 I	 Xe
Period 6	 Cs	 Ba	 Tl	 Pb	 Bi	 Po	 At	 Rn

©Houghton Mifflin Company. All rights reserved.

- **Năng lượng ion hóa (I hay E_I)**

- *Là năng lượng cần thiết bứt một electron (khỏi nguyên tử hay ion dương) để tạo ion dương (hay ion dương cao hơn) ở trạng thái khí.*
- Năng lượng ion hóa càng nhỏ thì càng dễ nhường electron, do đó tính kim loại và khử tăng.
- Tách electron để tạo cation càng về sau càng khó.
 - Ví dụ: Tách electron thứ hai cho ra X^{+2} có $I_2 \gg I_1$.
- Z tăng và hiệu ứng xâm nhập tăng dẫn đến I tăng.
- Trong 1 chu kỳ từ trái sang phải I tăng, tính kim loại giảm (Z tăng).
- Hiệu ứng chắn tăng dẫn đến I giảm $\Rightarrow$ Từ trên xuống, phân nhóm chính I giảm.
- Phân nhóm phụ I tăng (ít) do hiệu ứng xâm nhập tăng

Năng lượng ion hóa và số nguyên tử



©Houghton Mifflin Company. All rights reserved.

Successive ionization energies (in kJ/mol)

Element	First	Second	Third	Fourth	Fifth	Sixth	Seventh
Na	496	4,560					
Mg	738	1,450	7,730				
Al	577	1,816	2,881	11,600			
Si	786	1,577	3,228	4,354	16,100		
P	1,060	1,890	2,905	4,950	6,270	21,200	
S	999.6	2,260	3,375	4,565	6,950	8,490	27,107
Cl	1,256	2,295	3,850	5,160	6,560	9,360	11,000
Ar	1,520	2,665	3,945	5,770	7,230	8,780	12,000

- **Ái lực electron (F hay E_{ea})**

- *Là năng lượng phát ra khi kết hợp một electron vào nguyên tử trung hòa ở trạng thái khí, tạo ion âm.*



- Tính phi kim tăng $\Leftrightarrow$ ái lực electron (F) tăng.
- Trong chu kỳ: Trái sang phải F tăng.
- Phân nhóm chính: Từ trên xuống F giảm.
- Clo có ái lực electron lớn nhất trong bảng HTTH.

- - Chú ý là ký hiệu quy ước cho E_{ea} ngược với nhiệt động học: E_{ea} dương nghĩa là năng lượng thoát ra từ nguyên tử để tạo anion.
- - Tất cả các nguyên tố có E_{ea} dương.
- - Chlorin có ái lực electron mạnh nhất, thủy ngân thuộc loại yếu nhất.
- - Tổng quát, phi kim có ái lực electron lớn hơn kim loại.

E_{ea} được tính bằng KJ/mol

1	H 73																	He *
2	Li 60	Be *											B 27	C 122	N *	O 141	F 328	Ne *
3	Na 53	Mg *											Al 42	Si 134	P 72	S 200	Cl 349	Ar *
4	K 48	Ca 2	Sc 18	Ti 8	V 51	Cr 65	Mn *	Fe 15	Co 64	Ni 112	Cu 119	Zn *	Ga 41	Ge 119	As 79	Se 195	Br 343	Kr *
5	Rb 47	Sr 5	Y 30	Zr 41	Nb 86	Mo 72	Tc *	Ru 101	Rh 110	Pd 54	Ag 126	Cd *	In 39	Sn 107	Sb 101	Te 190	I 295	Xe *
6	Cs 46	Ba 14	*	Hf 31	Ta 79	W 104	Re *	Os 150	Ir 205	Pt 223	Au 223	Hg *	Tl 36	Pb 35	Bi 91	Po	At	Rn *
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Ub	Uut	Uuq	Up	Uu	Uus	Uuo

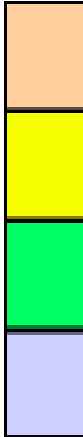
* Lanthanides	La 45	Ce 92	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm 99	Yb	Lu 33
** Actinides	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

• Độ âm điện

- Cho biết khả năng một nguyên tử của một nguyên tố hút mật độ electron về phía mình khi tạo liên kết với nguyên tử của một nguyên tố khác.
- χ lớn thì sự hút electron lớn.
- Trong chu kỳ: Trái sang phải χ tăng.
- Trong nhóm chính: Từ trên xuống χ giảm.

Electronegativities of the Elements

1A																					
H 2.1	2A															3A	4A	5A	6A	7A	
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0					
Na 0.9	Mg 1.2	3B	4B	5B	6B	7B	8B		1B	2B	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0						
K 0.8	Ca 1.0	Sc	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	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	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 0.7	Ba 0.9	La	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2					



3.0-4.0
2.0-2.9
1.5-1.9
<1.5

• Số oxy 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.
- *Một số quy tắc xác định số oxy hóa của các nguyên tố:*
 - Số oxy hóa của nguyên tố tự do bằng 0.
 - Số oxy hóa của mỗi ion một nguyên tử bằng điện tích của ion đó.
 - Số oxy hóa của mỗi nguyên tố trong hợp chất cộng hóa trị bằng điện tích của nguyên tử đó khi xem cặp electron liên kết sẽ chuyển hẳn về nguyên tử có độ âm điện lớn hơn. (Ví dụ NH_3 N là +3).
 - Số oxy hóa của kim loại kiềm luôn bằng +1, kiềm thổ +2.
 - Số oxy hóa của Oxy bằng -2 (trừ F_2O và O^{2-} là +2 và -1)
 - Số oxy hóa Hydro bằng +1 (trừ các hợp chất Hidrua của kim loại hoạt động bằng -1)
- “Tổng số oxy hóa trong phân tử trung hòa của các nguyên tố bằng 0”
 - Theo nguyên tắc này tính số oxy hóa của các nguyên tố

Từ tính

- Kết quả của sự tự quay của các electron (spin).
- Nghịch từ (diamagnetism) – Không có electron tự do
- Thuận từ (paramagnetism) – Có 1 hay nhiều electron tự do.
- Sắt từ (ferromagnetism) – Là trường hợp thuận từ nhưng ở đây bản thân vật chất có từ tính.