



# KEMIJSKI ELEMENTI



**UVOD**

U uvodnom smo poglavlju geokemiju definirati kao znanost koja proučava sastav Zemlje, raspodjelu kemijskih elemenata i njihovih izotopa, u i na Zemlji, kao i zakone koji tu raspodjelu uvjetuju. Dakle, osnovni parametar od interesa u geokemiji je **kemijski element**. U poglavlju koji slijedi razmotrit ćemo definiciju elementa i njegove sastavnice, **atoma**. Opisat ćemo povijesni razvoj teorije o strukturi atoma i detaljnije se upoznati s modernom teorijom građe atoma i njegove elektronske strukture. Obradit ćemo i tabeliranje kemijskih elemenata na osnovama periodičnosti njihovih kemijskih i fizičkih svojstava.

# DEFINICIJA KEMIJSKOG ELEMENTA I ATOMA

Kemičari dijele čiste tvari u dvije klase: one koje se ne mogu i one koje se mogu razgraditi kemijskim procesima. A pod pojmom *čiste tvari* podrazumijevamo homogeni uzorak materije (tvari) koji ima identični sastav i identična kemijska i fizička svojstva.

Čiste tvari koje se kemijskim procesima *ne mogu dalje razgraditi* nazivaju se *elementi (elementarna tvar)*, kao što su željezo, bakar, zlato, sumpor, kisik, ugljik, itd. Do danas je poznato (otkriveno) 109 elemenata; njihova lista nalazi se u prilogu knjige. Od tih elemenata, 88 se javljaju prirodno na Zemlji, a preostalih 21 stvoreni su u laboratoriju (posljednji 1984. godine).

Čiste tvari koje se kemijskim procesima *mogu dalje razgraditi* nazivaju se *spojevi*. Razgradnja spoja može dati bilo elemente bilo druge spojeve, ili oboje. Živin oksid, primjerice, može se termički razgraditi na elemente živu i kisik. Zagrijavanjem šećera u odsustvu zraka možemo dobiti element ugljik i spoj vodu. Voda se elektrolizom može razgraditi na sastavne elemente, vodik i kisik.

Svojstva elemenata u kombinaciji različita su od elementa u slobodnom, nevezanom stanju. Ipak, pojam *element* upotrebljava se da označi *elementarnu tvar*, slobodnu ili u kombinaciji. Primjerice, slobodni natrij je mekani sjajni metal, a slobodni klor je žutozeleni plin. U kemijskoj kombinaciji daju natrijev klorid, kuhinjsku sol, bijelu čvrstu tvar.

Iako postoje samo 109 poznatih elemenata, različite kombinacije tih elemenata daju nekoliko milijuna spojeva, od kojih svaki posjeduje određena i, za tu kemijsku tvar, karakteristična kemijska i fizička svojstva.

Jedanaest od 88 elemenata poznatih u prirodi grade oko 99% Zemljine kore i atmosfere. Kisik čini skoro polovicu, a silicij četvrtinu ukupnog sadržaja elemenata u atmosferi i Zemljinoj kori, zajedno. Samo je oko jedne četvrtine poznatih elemenata poznato u slobodnom (elementarnom) stanju; ostali se javljaju u kemijskim kombinacijama s drugim elementima.

***Atom*** je najmanja čestica nekog elementa koja može ući u kemijske kombinacije. Zlato je element i ako uzmemo, primjerice, prsten od zlata i imamo mogućnost da ga podijelimo u manje i sve manje dijelove, na kraju ćemo doći do atoma zlata. Ako ga dalje podijelimo atom više neće biti zlato (tj. te nove čestice neće imati svojstva zlata). Takav je pojedinačni atom zlata ekstremno malen, svega oko 0.0000000287 cm u promjeru. Trebalo bi nam 34.65 milijuna atoma zlata jedan do drugoga da napravimo liniju dugu 1 centimetar.

# Označavanje atoma

Svaki pojedinačni atom (ili njegova jezgra) označeni su s dva njima pridružena cijela broja: **atomski broj  $Z$** , i **maseni broj  $A$** . Vrsta atoma određenog sastava jezgre, tj. s određenim brojem protona i određenim brojem neutrona, odnosno određenog atomskog broja ( $Z$ ) i određenog masenog broja ( $A$ ) naziva se **nuklid**.

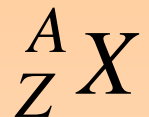
*Atomski broj  $Z$*  je broj protona u jezgri;

*Maseni broj  $A$*  je ukupni broj čestica u jezgri tj. ukupni broj protona i neutrona u jezgri.

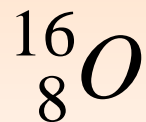
Iz ovih je definicija vidljivo da je **broj neutrona u jezgri jednak  $A - Z$** .



**Određeni se atom označava svojim simbolom i kojem prethode atomski broj Z (dole) i maseni broj (gore). Tako :**



**označava element X s atomskim brojem Z i masenim brojem A, primjerice :**



**označava atom kisika s atomskim brojem 8 i masenim brojem 16.**

**Svi atomi određenog elementa imaju isti atomski broj, jer svi imaju isti broj protona u jezgri. Iz toga razloga donji broj lijevo od simbola elementa se najčešće ispušta iz oznake pojedinačnog atoma, pa se u našem primjeru kisika piše,  ${}^{16}O$  ili duže, kisik-16.**



# *Izotopi i atomska masa*

Pokazali smo da atomi istog elementa imaju isti broj protona u jezgri. A što je s brojem neutrona u jezgri, odnosno masenim brojem? **Atomi određenog elementa mogu imati različite masene brojeve, i različite mase, zbog različitog broja neutrona u jezgri. Takvi se atomi nazivaju izotopi.** Kao primjer možemo navesti tri u prirodi poznata izotopa kisika  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  i  $^{18}\text{O}$ , svaki od kojih ima po 8 protona u jezgri. (To ih i čini kisikovim atomom). Ali svaki također ima  $(A - Z)$  neutrona, tj. 8, 9, i 10 neutrona. Svi poznati elementi imaju dva ili više izotopa. U nekim slučajevima (primjerice, berilij, fluor, natrij, aluminij) postoji u prirodi samo jedan izotop jer su ostali nestabilni (radioaktivni). Najveći broj stabilnih izotopa, njih 10, ima kositar. Element vodik sastoji se od dva stabilna izotopa u odnosu 1 : 0.0002, tj. na 5.000 lakšeg izotopa dolazi jedan dio težeg izotopa.

Atomska jezgra lakšeg izotopa, tzv. običnog vodika (u starijoj literaturi naziva se i protij) sastoji se od jednog protona (bez neutrona), a jezgra težeg izotopa nazvanog deuterij (često označen simbolom D kao ekvivalentom kemijskog simbola) sastoji se od jednog protona i jednog neutrona. Postoji i treći izotop vodika, nazvan tricij s jednim protonom i dva neutrona u jezgri, ali on je nestabilan. Ili primjerice, prirodni izotopi kisika kojih ima tri, u omjeru 99.795% izotopa  $^{16}\text{O}$ , 0.037% izotopa  $^{17}\text{O}$  i 0.204% izotopa  $^{18}\text{O}$ . Izotopni sastav elemenata određuje se masenim spektrofotom.

Kemijske su osobine svih izotopa jednog te istog elementa iste jer uglavnom ovise o atomskom broju jezgre, a ne o njezinoj masi. Međutim, brzina kemijske reakcije ovisi i o masi, dakle o vrsti izotopa dotičnog elementa. To je tzv. *izotopni efekt*.

Kako izotopi nekog elementa imaju različiti broj neutrona, oni nužno imaju i različite mase. Mnogi su elementi ustvari smjesa izotopa različite zastupljenosti. Zbog toga su i atomske težine često decimalni brojevi jer predstavljaju utežane prosjeke masa svakog izotopa prisutnog u uzorku nekog elementa; što znači da su jednake sumi masa svakog izotopa množenog s udjelom (postotkom) dotičnog izotopa. Ovdje se kao **jedinica atomske mase, definirana 1971. g. uzima 1/12 mase atoma izotopa ugljika-12, a naziva se unificirana atomska jedinica mase,  $m_u$ , u.a.j.m. (engl. kraćenica amu) :**

$$m_u = m(^{12}\text{C})/12 = 1.66053 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Ova se jedinica mnogo ne razlikuje od mase atoma vodika. Prema tome, relativna atomska masa  $A_r$  je broj koji kaže koliko je puta masa nekog atoma veća od jedinice atomske mase  $m_u$

# Kvantno mehanički model atoma

Daljnje važno otkriće učinjeno je 1923. kada je francuski fizičar L. de BROGLIE ustanovio da elektroni imaju ne samo korpuskularna (tj. forme čestica) već i valna svojstva. Na temelju teorijskog razmatranja de BROGLIE je zaključio da između zraka svjetlosti i zraka elektrona (tj. katodnih zraka) postoji potpuna analogija s obzirom na korpuskularna (materijalna) i valna svojstva.

Slijedeći razmišljanja PLANCKA i EINSTEINA o energiji fotona kada se manifestira kao val ( $E = h \times \nu$ ) i, prema EINSTEINU, energije fotona kada se manifestira kao materijalna čestica ( $E = m \times c^2$ ) de BROGLIE je ustanovio odnos između valne dužine fotona i njegove mase i brzine, prikazan jednadžbom :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (3-11)$$

Ta se jednadžba naziva *de Broglieva jednadžba*.

De Broglieva jednađba kvantitativno se odnosi samo na čestice u okolišu u kojem ne djeluju dodatne sile i u tom se obliku ne može direktno primijeniti na kretanje elektrona u atomu na koga, pri tom, djeluje privlačna sila jezgre. Tako je 1926. g. austrijski fizičar Erwin SCHRÖDINGER, nastavljajući se na de Brogliev rad, razradio tu teoriju na način da se može primijeniti na valna svojstva elektrona u atomu. *Dio fizike koji matematički opisuje valna svojstva submikroskopskih čestica naziva se kvantna mehanika ili valna mehanika, pa se i model atoma koji se zasniva na tim postavkama naziva kvantno mehanički model atoma.*

Kvantno mehanički model vodikovog atoma sastoji se od jednog protona (kao jezgre) i jednog elektrona koji se kreće oko jezgre. Veći atomi imaju nekoliko elektrona koji se kreću oko pozitivne jezgre, ali njihova se točna putanja ne može odrediti. To je pravilo, 1927., izrazio njemački fizičar W. HEISENBERG tzv. principom ili relacijom neodređenosti koji glasi : **nemoguće je istodobno točno ustanoviti brzinu, odnosno impuls ( $m \times c$ ) elektrona i njegov položaj u prostoru.** Drugim riječima, *što točnije odredimo položaj elektrona, to neizvjesniji postaje impuls (tj. brzina) elektrona.* Ipak, iako ne možemo točno odrediti položaj ili putanju elektrona **možemo izračunati vjerojatnost nalaženja elektrona na određenoj poziciji u atomu.**



Rezultati kvantno mehaničkog pristupa tom problemu E. SCHRÖDINGERA, pokazali su da se elektron može predstaviti u brzom kretanju unutar jednog ili nekoliko dijelova prostora oko jezgre. **Svaki od tih područja nazivaju se orbitale ili atomske orbitale.** Iako elektron može biti smješten bilo gdje unutar orbitale u bilo kojem dijelu vremena, on će najveći dio svog vremena provesti u izvjesnim *područjima velike vjerojatnosti*. Primjerice, u jednom izoliranom atomu vodika u osnovnom stanju, elektron efektivno zauzima sav prostor udaljen oko 1 Å od jezgre. To daje vodikovom atomu sferičan oblik. Unutar sferične orbitale elektron ima najveću vjerojatnost pojavljivanja na udaljenosti od 0.529 Å od jezgre. Ovdje treba uočiti razliku između Bohrove orbite i kvantno mehaničke orbitale; orbita je kružna putanja, a orbitala je trodimenzionalni prostor oko jezgre.



**Zauzimanje orbitale od strane elektrona naziva se i elektronska gustoća. *Elektronska gustoća je velika u onom dijelu orbitale gdje je vjerojatnost nalaženja elektrona relativno velika, i niska u dijelu orbitale gdje je ta vjerojatnost mala.***

**Svaki se elektron u atomu može opisati matematičkim izrazom koji se naziva valna funkcija, prikazana simbolom  $\psi$ . Poznavajući vrijednost za  $\psi$ , možemo odrediti oblik orbitale koju elektron zauzima, energiju elektrona u orbitali (koja se još naziva i *energija orbitale*) i vjerojatnost nalaženja elektrona u određenom području unutar orbitale. Primjerice, kvadrat valne funkcije,  $\psi^2$ , je mjera vjerojatnosti nalaženja elektrona na određenoj udaljenosti  $r$  od jezgre; i  $4\pi r^2 \psi^2$  (*radijalna vjerojatnost gustoće*) je mjera vjerojatnosti nalaženja elektrona unutar volumena tanke sferične ljuske radijusa  $r$  i debljine  $dr$  (gdje je  $dr$  vrlo mali dio od  $r$ ). Često se prostor vjerojatnosti nalaženja elektrona (*elektronski oblak*) slikovito, odnosno modelom prikazuje samo *graničnom površinom* unutar koje se nalazi 90-95 % (kod nekih modela i 99%) gustoće elektrona (odnosno unutar koje elektron provede 90-95 ili 99% svog vremena), tzv. *prostor velike vjerojatnosti*.**

# *Kvantni brojevi*

Prema kvantnoj mehanici, svaki elektron u atomu opisan je sa četiri različita kvantna broja, od kojih tri (*n*, *l*, i *m*) određuju valnu funkciju koja daje vjerojatnost nalaženja elektrona u različitim točkama prostora. Četvrti kvantni broj, *s*, odnosi se na magnetna svojstva elektrona koja se nazivaju *spin*. Dopuštene vrijednosti i opće značenje svakog od četiri različita kvantna broja elektrona u atomu su sljedeći :

**1. Osnovni kvantni broj ( $n$ )** - *Taj kvantni broj u osnovi određuje energiju nekog elektrona i može imati samo pozitivne vrijednosti : 1, 2, 3,, i više.* Energija nekog elektrona u atoma *osnovno* ovisi o veličini  $n$  ; što je manji  $n$ , manja je energija. U slučaju vodikovog atoma ili nekog drugog atoma s jednim elektronom (kao što je to napr.,  $\text{He}^{1+}$ ), to je jedini kvantni broj koji određuje energiju. Za druge atome energija također ovisi, ali slabije, i o kvantnom broju  $l$ . Za vrijednosti  $n$  veće od 1, postoje nekoliko različitih orbitala s istom vrijednošću  $n$ . *Veličina* orbitale također ovisi o  $n$ ; što je veće vrijednost  $n$ , veća je i orbitala- Orbitale istog kvantnog stanja  $n$  pripadaju istoj ljusci koje se označuju bilo s brojem od  $n$  ili s velikim slovima,  $K, L, M, N, O, \dots$ ,

Slovo :     $K$   $L$   $M$   $N$   $O$   $P$   $Q$

$n$     :    1   2   3   4   5   6   7

**2. Pomoćni ili azimutalni kvantni broj ( $l$ )** - *Ovaj kvantni broj razlikuje orbitale određenog  $n$  koji imaju različite oblike ;  $l$  kvantni broj može biti bilo koji cijeli broj između 0 do  $n - 1$ .* Tako, unutar svake ljuske kvantnog broja  $n$ , postoji  $n$  različitih vrsta orbitala (*podljuski*), svaka određenog oblika označenog kvantnim brojem  $l$ . U atomu s dva ili više elektrona s različitim  $l$  vrijednostima imat će različite energije. Neki elektron s  $l = 0$  zauzima sferičnu orbitalu. Takva se orbitala naziva *s orbitala*, a elektron koji zauzima prostor te orbitale *s elektron*. Elektron s  $l = 1$  zauzima dio prostora označen koji se naziva *p orbitala*, a elektron *p elektron*; *d elektron* zauzima *d orbitalu* za koju je  $l = 2$ ; *f orbitala* s *f elektronom* za koju je  $l = 3$  zauzima prilično kompleksni prostorni volumen

Iako su vrijednosti od  $l$  veće od 3 moguće, one dolaze jedino u slučaju da je atom pobuđen apsorpcijom neke energije, i odgovarajuće orbitale se tada označavaju slovima koji slijede nakon  $f$  napr.:

$l$  :     0   1   2   3   4   5   6

Slova:     s   p   d   f   g   h   I

U svakom atomu s dva ili više elektrona, energije elektrona u orbitalama unutar određene ljuske rastu na sljedeći način :

*s elektron < p elektrona < d elektrona < f elektrona*

Kako vrijednost  $l$  može imati samo određene vrijednosti između 0 i  $(n - 1)$ , ljuske mogu imati samo određene tipove orbitala.

Da bi se označila podljuska unutar određene ljuske pišemo  $n$  vrijednost za ljusku, a zatim slovo koje označava podljusku; napr.  $2p$  označava podljusku s kvantnim brojevima  $n = 2$  i  $l = 1$ .

**3. Magnetni kvantni broj ( $m$ )** - *Taj kvantni broj razlikuje orbitale određenih vrijednosti  $n$  i  $l$ , što znači određene energije i oblika, ali i različite orijentacije u prostoru; dopuštene vrijednosti su cijeli brojevi od  $-l$  do  $+l$ , uključujući i  $0$ .* Prema tome postoje  $(2l + 1)$  orbitala istog kvantnog broja  $l$ , a koji se razlikuju po orijentaciji. Kugla (sfera) ima samo jednu orijentaciju u prostoru pa prema tome postoji samo jedan tip sferične  $s$  orbitale (jer  $m$  može za  $l = 0$  biti samo  $0$ ). Tri su moguće vrijednosti od  $m$  ( $m = -1, 0$  i  $+1$ ) za orbitalu  $p$  za  $l = 1$  i, prema tome, tri moguće orijentacije. Slika 3-8a prikazuje se  $p$  orbitala može orijentirati na tri načina uzduž osi  $x$ ,  $y$  i  $z$  u koordinatnom  $xyz$  sustavu. Da bi se označio njihov smjer, te se orbitale označavaju s  $p_x$ ,  $p_y$  i  $p_z$ . Slika 3-8b prikazuje pet mogućih orijentacija  $d$  orbitala ( $l = 2$ ;  $m = -2, -1, 0, +1, +2$ ). Prikaz sedam mogućih  $f$  orbitala je nešto kompliciraniji i mi ga ovdje nećemo oslikavati.



**4. Kvantni broj spina (s)** - *Taj se kvantni broj odnosi na dvije moguće orijentacije osi spina elektrona; moguće vrijednosti su  $+1/2$  i  $-1/2$ .* Spin (vrtnja) može biti u smjeru kazaljke na satu (+) i obrnuto od kazaljke na satu (-). Za elektrone koji imaju isti kvantni broj spina kažemo da imaju paralelni spin. Za svaku moguću kombinaciju  $n$ ,  $l$  i  $m$  mogu biti dva elektrona koji se međusobno razlikuju po smjeru vrtnje oko vlastite osi. Spin elektrona proizvodi električni naboj koji će generirati magnetsko polje pa se elektron, kažemo, ponaša kao mali magnet, sa sjevernim i južnim polom.



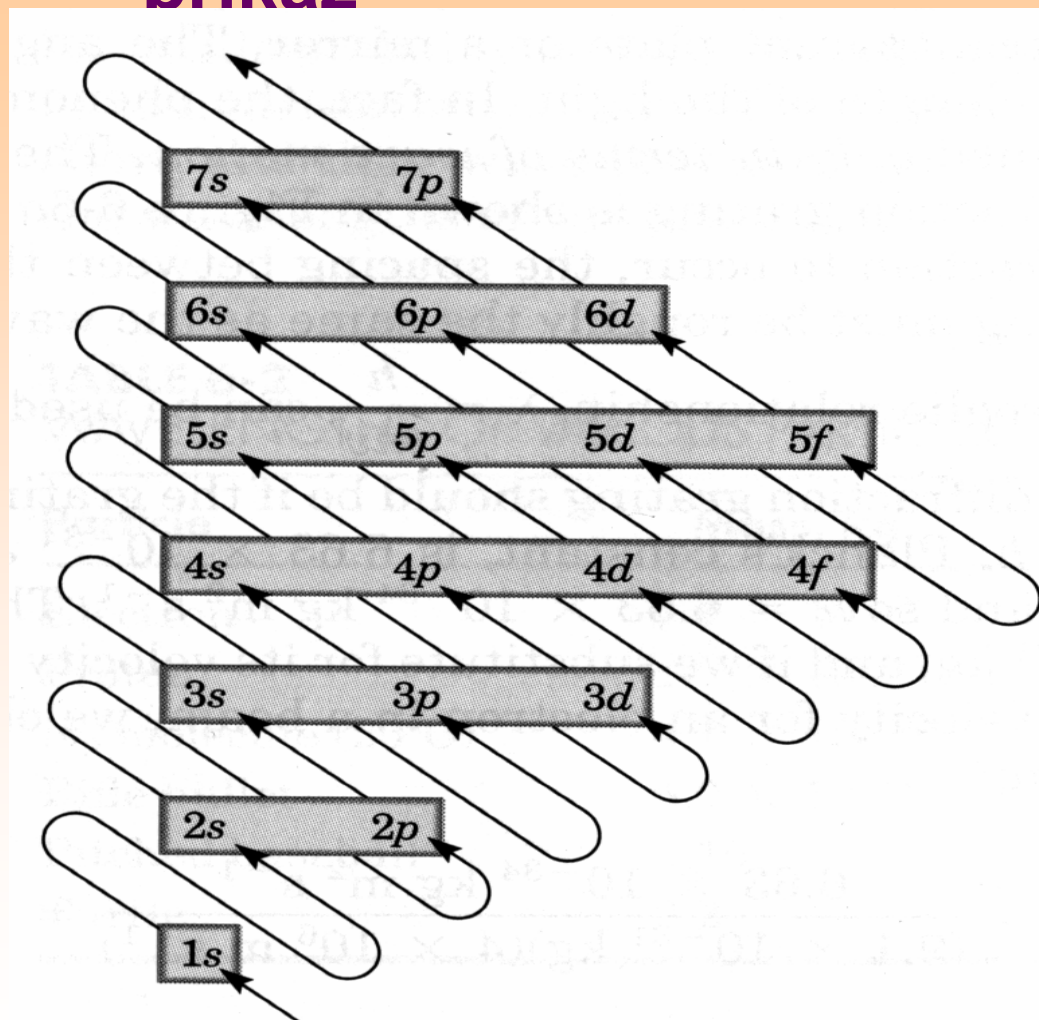
# *Elektronska konfiguracija atoma*

Uređenje i raspored elektrona u orbitalama nekog atoma naziva se **elektronska konfiguracija** i opisuje se brojem koji označava *broj glavne ljuske, slovom koje označava podljusku i sufiksom koji označava broj elektrona u određenoj podljusci.*

Primjerice, oznaka  $2p^4$  označava 4 elektrona u  $p$  podljusci ljuske za koju je  $n = 2$

# Raspored popunjavanja orbitala- shematski prikaz

- U pravilu elektroni ispunjavaju orbitale od dna prema vrhu dijagrama na slici 3-9a. Svaki se set orbitala ispuni prije negoli elektroni zauzmu prvu sljedeću orbitalu. Dijagram prikazuje uobičajni i lako uočljiv redoslijed popunjavanja orbitala.



**Elektronsku konfiguraciju atoma u osnovnom stanju moguće je predvidjeti ako se slijede sljedeća *pravila* :**

**1. Elektroni u nekom atomu zauzimaju najmanji mogući energetski nivo ili orbitalu najniže energije. Prvi elektron od nekog niza elektrona prvo popunjava 1s orbitalu. Kada je ta orbitala ispunjena sljedeći elektron ispunjava 2s orbitalu, itd., u redoslijedu popunjavanja prema prethodnoj slici.**

2. Maksimalan broj elektrona u nekoj orbitali je dva, prema tzv. Paulijevom principu isključenja ili zabrane koji kaže :**U atomu ne mogu dva elektrona imati iste vrijednosti sva četiri kvantna broja  $n$ ,  $l$ ,  $m$  i  $s$ .** Tako je 1s orbitala ispunjena kada sadrži dva elektrona; prvi elektron u toj orbitali ima kvantne brojeve :  $n = 1$ ,  $l = 0$ ,  $m = 0$ , i  $s = +1/2$ , a drugi elektron kvantne brojeve :  $n = 1$ ,  $l = 0$ ,  $m = 0$ , i  $s = -1/2$ . Kako za elektron u 1s orbitali ne postoji neka druga kombinacija kvantnih brojeva, treći elektron mora zauzeti mjesto u 2s orbitali , itd. Općenito je maksimalan broj elektrona u nekoj ljusci

3. Podljuske koje sadrže više od jedne orbitale popunjavaju se u suglasju sa tzv. **Hundovim pravilom**, koje kaže : **Elektroni se razmještaju unutar istovrsnih orbitala tako da broj nesparenih elektrona s paralelnim spinovima, a time i sumarni spinski zamah bude maksimalan, jer je tada ukupni oblak naboja elektrona maksimalno raspršen po atomu i atom ima najniže energetske stanje. Skraćeno, elektroni u istoj podljusci nastoje ostati nespareni (u odvojenim orbitalama), s paralelnim spinovima (tj. njihov kvantni broj spina je isti).** Primjerice, elektronska konfiguracija  $3p^2$  ima po jedan nespareni elektron u svakoj od dvije  $3p$  orbitale. Oba elektrona imaju istu orijentaciju spina i isti kvantni broj spina.

4. Elektroni popunjavaju orbitale u atomu prema strogo utvrđenom redoslijedu, tzv. **principu izgradnje** ("aufbau" ili "building-up principle"), koji kaže da : **svaki sljedeći elektron ispunjava podljusku najmanje moguće energije (prema pravilima iz točke 1). Elektroni ulaze u višu energetska podljusku tek nakon što je ispunjena niže energetska podljuska do svog punog kapaciteta.** Prema tom pravilu redoslijed popunjavanja orbitala, a time i niz orbitala poredanih prema porastu energije njihovih elektrona (*redoslijed izgradnje*) je sljedeći :

**$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f.$**



Energija osnovno ovisi o vrijednosti  $n$ , i raste s porastom njegove vrijednosti. Tako  $3s$  orbitala ima veću energiju (odnosno njezini elektroni) od  $2s$  orbitale. Osim za vodikov atom, energija orbitale s istim  $n$  raste s porastom vrijednosti kvantnog broja  $l$ ; tako  $3p$  orbitala ima nešto veću energiju od  $3s$  orbitale jer je  $l$  veći. Orbitala najniže energije je  $1s$ ; zatim slijede  $2s$ , pa  $2p$ ,  $3s$  i  $3p$ . Podljuska  $3d$  ima energiju nešto nižu (ali blisku) od energije  $4s$  orbitale. Zbog toga što je energija  $3d$  podljuske vrlo blizu energije  $4s$  orbitale, ukupna energija atoma (koja ovisi i o energiji orbitala, ali i o odbijanju između elektrona) je *manja* za konfiguraciju koja se dobije ako se  $4s$  orbitala ispunjava prije  $3d$  orbitale. Sličan je primjer za  $5s$  i  $4d$  i druge parove podljuski kod atoma s većim brojem elektrona gdje se sljedeće (po brojčanoj oznaci) orbitale ispunjavaju prije orbitala s nižim brojčanim oznakama.