

General Chemistry I

제8장. 원소의 주기성

Periodic Relationships Among the Elements

1

주기율표의 발전

- 원자에 관한 양자 역학적 모형에 의해 주기율표에서의 원소 배치를 설명 가능.
 - Newland: 원소들이 매 여덟 번째에서 반복된다는 개념에 근거하여 원소들을 8음계 (octaves)에 따라 배열해야 한다고 제안.
 - Mendeleev (1834-1907):
 - 1872년까지 아직 발견되지 않은 원소들의 존재 및 이들 원소들의 성질들을 정확하게 예측.
 - 주기율표를 사용하여 여러 개의 원자 질량값들을 수정.
- * Mendeleev의 주기율표: 원소들의 원자량으로 나열.
- * 현재 주기율표: 원소들을 원자번호로 나열.

2

TABELLE II

REIHEN	GRUPPE I. — R ² O	GRUPPE II. — RO	GRUPPE III. — R ² O ³	GRUPPE IV. RH ⁴ RO ²	GRUPPE V. RH ³ R ² O ⁵	GRUPPE VI. RH ² RO ³	GRUPPE VII. RH R ² O ⁷	GRUPPE 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 = 85	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	J = 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	—	— — — —

1872년 발표된 Mendeleev의 초기 주기율표. 빈 공간으로 남아 있는 원소들은 원자량이 44(스칸듐), 68(갈륨), 72(저마늄), 100(테크네튬)인 원소들.

Mendeleev가 예측한 저마늄의 성질과 실제로 관찰되는 성질과 비교

저마늄의 성질	1871년에 예측된 값	1886년에 측정된 값
원자 질량	72	72.3
밀도	5.5 g/cm ³	5.47 g/cm ³
비열	0.31 J/(°C · g)	0.32 J/(°C · g)
녹는점	매우 높음	960 °C
산화물의 실험식	RO ₂	GeO ₂
산화물의 밀도	4.7 g/cm ³	4.70 g/cm ³
염화물의 실험식	RCl ₄	GeCl ₄
염화물의 끓는점	100 °C	86 °C

When the Elements Were Discovered

Ancient times

1735–1843

1894–1918

Middle Ages–1700

1843–1886

1923–1961

1965–

1																	2
H																	He
3	4															10	
Li	Be															Ne	
11	12															18	
Na	Mg															Ar	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	(117)	118
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

5

Ground State Electron Configurations of the Elements

																		ns^1		ns^2																				ns^2np^1		ns^2np^2		ns^2np^3		ns^2np^4		ns^2np^5		ns^2np^6	
																		1A			2A																			3A	4A	5A	6A	7A			8A				
																		1			2																			13	14	15	16	17			18				
																		H			He																			B	C	N	O	F			Ne				
																		3			4																			5	6	7	8	9			10				
																		Li			Be																			Al	Si	P	S	Cl			Ar				
																		11			12																			19	20	21	22	23			24				
																		Na			Mg																			K	Ca	Sc	Ti	V	Cr			Fe			
																		39			40																			49	50	51	52	53			54				
																		K			Ca																			Cu	Zn	Ga	Ge	As			Kr				
																		57			58																			67	68	69	70	71			72				
																		Rb			Sr																			Pd	Ag	Cd	In	Sn			Xe				
																		87			88																			107	108	109	110	111			112				
																		Fr			Ra																			Rf	Db	Sg	Bh	Hs			Mc				
																		105			106																			115	116	117	118	119			120				
																		Db			Sg																			Mc	Lr	Uub	Uut	Uuq			Uup				

														$4f$																$5f$															
														58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																		
														Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																		
														90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																		
														Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																		

6

원소의 주기적 분류

- 주족원소(representative element 혹은 main group element): 1A~7A 족에 속해있는 원소들로 이들 원소 모두는 최대 주양자수의 s나 p 부껍질이 완전히 채워지지 않은 원소들.
- 원자가전자 (valence electron): 원자에서 가장 바깥의 주양자 준위에 있는 전자. 결합에 관여하기에 중요.
 - N 원자의 원자가전자는 2s와 2p 전자들 (합이 5개).
 - Na 원자의 원자가전자는 3s의 전자 (1개).
- 같은 족에 있는 원소들은 동일한 원자가전자의 배치. 동일한 원자가전자의 배치를 갖는 원소들은 유사한 화학적 성질 가짐.
- 내부의 전자들을 핵심부 전자 (core electron)이라.

7

- 포타슘은 아르곤에서 3p를 꽉 채웠으므로 3d 궤도함수에 들어가는 것이 아니고 4s 궤도함수에. 또한 그 화학적 성질도 리튬이나 소듐과 유사.
 K: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ 또는 $[\text{Ar}]4s^1$ Ca: $[\text{Ar}]4s^2$
- 다음 원소인 스칸듐부터, 전이 금속 (transition metal)이라 부르는 열 개 원소들은 3d 궤도함수들에 전자를 채움.
- 스칸듐 Sc: $[\text{Ar}]4s^2 3d^1$
- 타이타늄 Ti: $[\text{Ar}]4s^2 3d^2$
- 바나듐 V: $[\text{Ar}]4s^2 3d^3$
- 다음 원소인 크로뮴의 예상되는 배치는 $[\text{Ar}]4s^2 3d^4$ 이나 실제 배치는
 Cr: $[\text{Ar}]4s^1 3d^5$

8

원소의 분류

1A		2A		주족 원소										아연 카드뮴 수은										18A									
1 H	2 He	비활성 기체										란타넘족										8A											
3 Li	4 Be	전이 금속										악티늄족																					
11 Na	12 Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8	9	10	11B	12B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112	113	114	115	116	(117)	118																

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

1. $(n+1)s$ 궤도함수들은 항상 nd 전에 채워짐.

예를 들어 둘째 줄의 전이 금속 (이트륨에서 카드뮴까지)에서 $4d$ 가 채워지기 전에 루비듐과 스트론튬에서 $5s$ 가 채워진다. 그 이유는 침투효과로 설명 가능.

$4s$ 의 경우, 핵 근처로 침투해 들어가는 정도가 매우 커서 그 에너지가 $3d$ 보다

더 낮아짐. 이와 같은 일이 $5s$ 와 $4d$, $6s$ 와 $5d$, $7s$ 와 $6d$ 에서도 일어남.

2. 란타넘 계열 (란타넘족): $[Xe]6s^25d^1$ 의 배치를 갖는 란타넘 이후에 있는 14개의 원소들.

이 계열의 원소들의 전자들로 일곱 개의 $4f$ 궤도함수들이 채워짐.

때로는 $4f$ 대신에 하나의 $5d$ 에 한 개의 전자가 채워지는데 이것은 $4f$ 와 $5d$ 들의 에너지가 매우 비슷하기 때문에.

3. **악티늄 계열** (악티늄족): $[Rn]7s^26d^1$ 의 배치를 갖는 **악티늄 이후에 있는 14개의 원소들**.

이 계열의 원소들의 전자들로 **일곱 개의 5f 궤도함수들이 채워짐**.

때로는 5f 대신에 6d 에 하나 또는 두 개의 전자가 채워지는데 이것은 5f와 6d 들의 에너지가 매우 비슷하기 때문에.

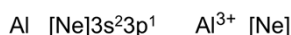
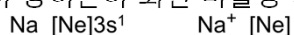
4. **1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8A족의 이름들**은 그 족에 있는 **원자가전자** (ns 와 np)의 총 **개수**를 나타낸다. 예를 들어 5A족의 모든 원소들은 ns^2 와 np^3 의 전자 배치 가짐 (d 전자들은 한 주기 뒤에 채워지며, 대체로 원자가전자로 간주되지 않음) 전이 금속에 대한 족번호의 의미는 주족 (A족)에서처럼 명확하지 않음.

5. 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8A로 나타낸 족들을 **주족** (main-group) 또는 **전형 원소** (representative elements)라 함.

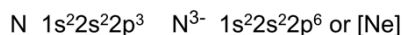
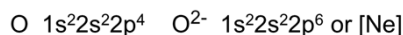
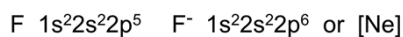
11

양이온과 음이온의 전자 배치

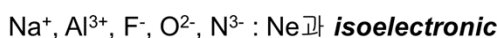
- 원자가 전자를 잃어 양이온이 되면 비활성 기체의 전자 배치를 갖는다.



- 원자가 전자를 얻어 음이온이 되면 비활성 기체의 전자 배치를 갖는다.



- 등전자(Isoelectronic) : 전자수가 같으며, 동일한 바닥 상태 전자 배치를 가진다



12

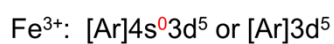
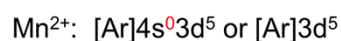
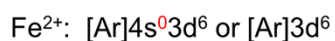
주족 원소의 양이온과 음이온

[illegible]

13

전이 금속 양이온의 전자 배치

- 양이온이 전이 금속의 원자로부터 형성될 때 전자는 ns 궤도로부터 항상 제거되고 그 다음 $(n-1)d$ 궤도의 것이 제거된다.



14

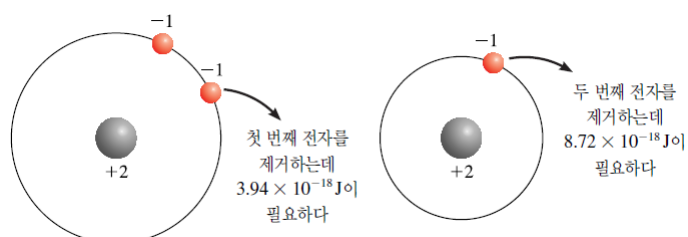
물리적 성질의 주기적 변화

- 유효 핵전하(*Effective nuclear charge*, Z_{eff}) : 실제 핵전하와 다른 전자의 반발 효과 모두를 고려할 때 하나의 전자에 의해 느껴지는 핵전하

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma \quad 0 < \sigma < Z \quad (\sigma = \text{가리움 상수})$$

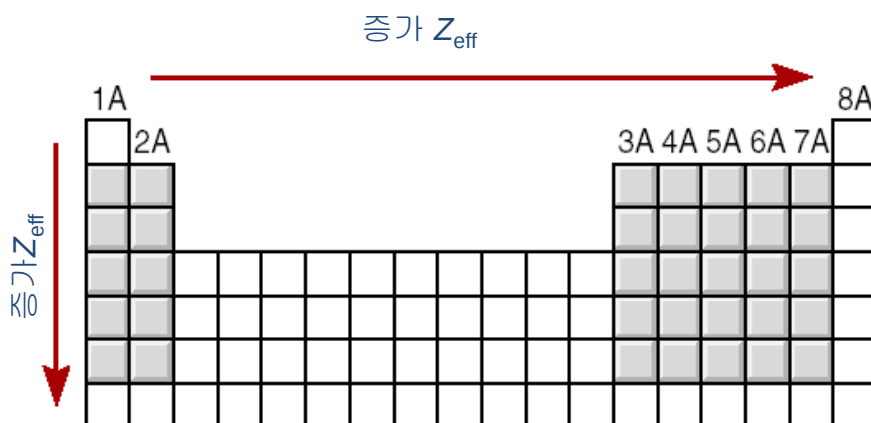
$$Z_{\text{eff}} \approx Z - \text{핵심부 전자수}$$

	Z	Core	Z_{eff}	Radius (pm)
Na	11	10	1	186
Mg	12	10	2	160
Al	13	10	3	143
Si	14	10	4	132



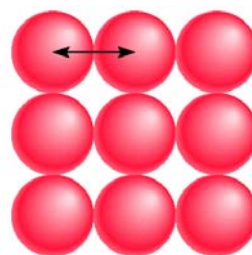
15

유효 핵전하 (Z_{eff})

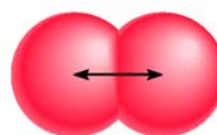


원자 반지름(Atomic Radii)

- 공유 원자 반지름: 공유 결합을 하고 있는 원자들 간의 거리로부터 구한 반지름.
- 원자 반지름은 독립된 원자들의 90% 전자 밀도 부피로 예상되는 값보다 작다. ∴결합을 형성하면서 원자들의 전자 구름이 서로 겹쳐지기 때문.
- 한 주기에서 오른쪽으로 가면서 원자 반지름 감소. ∴오른쪽으로 가면서 유효 핵전하가 증가하기때. (원자가전자들이 핵에 더 가까이 가게 되면서 원자 반지름도 감소).
- 한 족에서 아래로 갈수록 원자 반지름 증가. ∴주양자 수가 증가하면서 궤도함수의 크기가 증가.



금속 원자 반지름

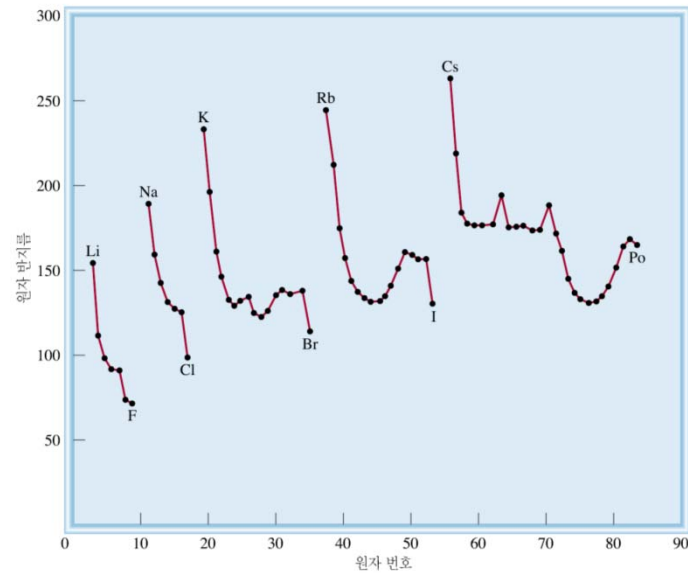


공유결합 반지름

17

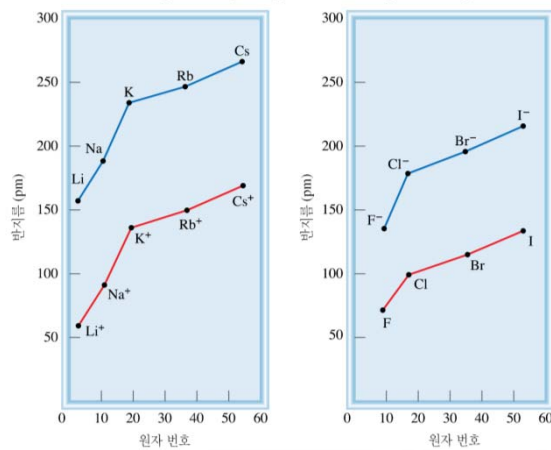


원자 반지름 경향성

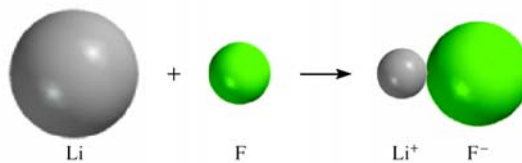


19

원자 반지름과 이온 반지름 비교



- 양이온은 이온을 이루는 중성이온보다 항상 작다.
- 음이온은 이온을 이루는 중성이온보다 항상 크다.



20

이온화 에너지

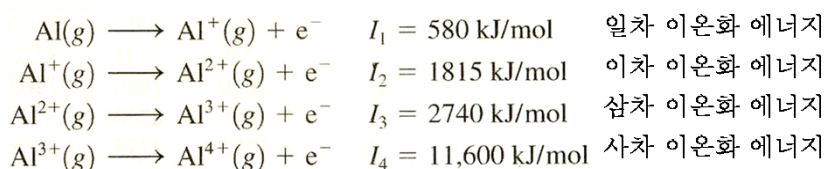
- 바닥 상태에 있는 기체 상태의 원자나 이온으로부터 전자 하나를 제거할 때 요구되는 에너지. $X(g) \longrightarrow X^+(g) + e^-$

일차 이온화 에너지 (I_1): 원자에서 가장 높은 에너지 상태의 전자를 제거하는 데 필요한 에너지.

Al 원자의 경우 $3p$ 궤도함수에서 제거. Al: $[\text{Ne}]3s^23p^1$

Al^+ 이온의 경우 $3s$ 궤도함수에서 제거. Al^+ : $[\text{Ne}]3s^2$

→ 이차 이온화 에너지가 일차 이온화 에너지 보다 큼. ∵ 주된 요인은 단순히 전하: 첫 번째 전자는 중성 원자로 부터 제거. 두 번째 전자는 $1+$ 이온으로 부터 제거 (양의 전하가 증가하면서 전자들을 더 강하게 당기기 때문). $I_3 > I_2$ 등도 마찬가지로 설명 가능.



21

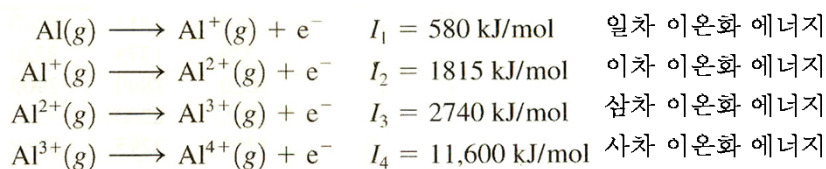
$I_2 > I_1$ 인 또 하나의 이유는

Al 원자의 경우 $3p$ 궤도함수에서 제거.

Al^+ 이온의 경우 $3s$ 궤도함수에서 제거.

$I_4 \gg I_3$ 인 이유는

Al^{3+} 이온의 전자 배치는 $1s^22s^22p^6$ 즉, I_4 가 원자가 전자들에 비하여 훨씬 더 강하게 결합되어 있는 핵심부 전자를 제거하기에.



22

표 7.5 몰당 kJ로 나타낸 3주기 원소들에 대한 이온화 에너지

원소	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Na	495	4560					
Mg	735	1445	7730	핵심부 전자*			
Al	580	1815	2740	11,600			
Si	780	1575	3220	4350	16,100		
P	1060	1890	2905	4950	6270	21,200	
S	1005	2260	3375	4565	6950	8490	27,000
Cl	1255	2295	3850	5160	6560	9360	11,000
Ar	1527	2665	3945	5770	7230	8780	12,000

*원자가전자들을 제거하다가 핵심부 전자를 제거하면서 이온화 에너지가 크게 증가하는 것을 주목하라.

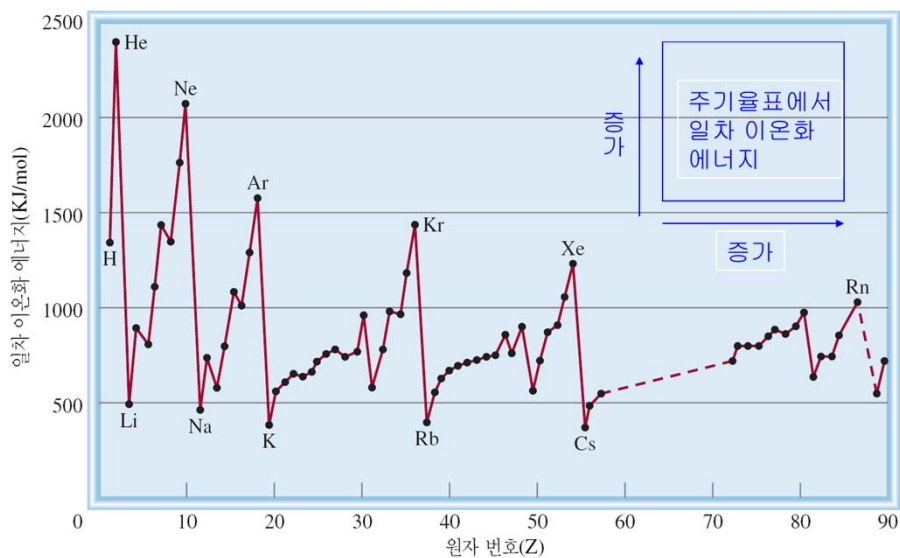
일반적인 증가

동일한 주양자 준위 (같은 주기)에 더해지는 전자들이
더해진 양성자에 의해 증가한 핵 전하를 완전히 가리지 못하기 때문.

→ 같은 주기에서 오른쪽으로 갈수록 더 큰 이온화에너지.

23

원자 번호에 따른 일차 이온화 에너지의 변화

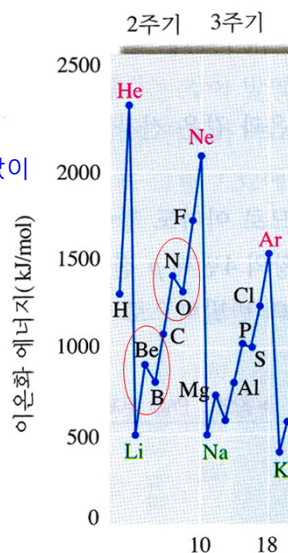


24

- 주기율표에서 일차 이온화 에너지의 경향: **주기의 오른쪽으로 갈수록 증가**: 동일한 주양자 준위 (같은 주기)에 더해지는 전자들이 더해진 양성자에 의해 **증가한 핵 전하**를 완전히 가리지 못하기 때문.

→ 같은 주기에서 오른쪽으로 갈수록 더 큰 이온화에너지.

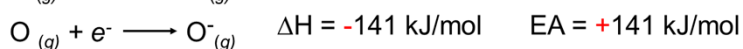
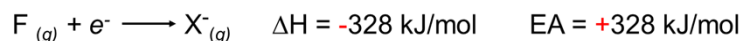
- 족의 위로 갈수록 증가: 족에서 위로 갈수록 → n 값이 감소 → 궤도함수 크기 감소 → 전자 제거 위해 더 큰 에너지 필요 → 더 큰 이온화에너지
- 2주기에서 베릴륨에서 붕소로 가면서 이온화 에너지 감소. ∴ 짝한 2s 궤도 함수의 전자들이 2p 궤도 함수의 전자들로부터 핵 전하를 차폐하여, 이 2p 전자를 제거하기에 용이.
- 질소에서 산소로 가면서 이온화 에너지 감소. ∴ 산소의 2p 에 전자가 짝으로 채워지기 시작함에 따라 전자 반발력이 증가.



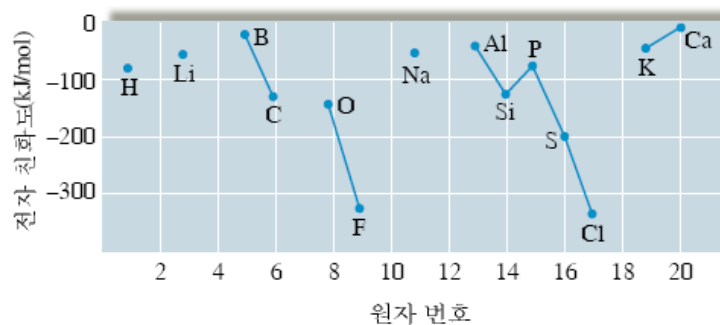
25

전자 친화도(Electron affinity)

- 기체 상태에 있는 원자가 전자 하나를 받아들여 음이온을 형성할 때 발생하는 음의 에너지 변화 $X_{(g)} + e^- \longrightarrow X^-_{(g)}$



- 한 주기에서 오른쪽으로 갈수록 더 큰 음의 값.



26

탄소는 $C^-(g)$ 를 형성하는 반면, 질소는 안정한 $N^-(g)$ 를 형성하지 않음.
 $\therefore$ 질소 ($1s^2 2s^2 2p^3$)로부터 $N^-(g)$ 이온을 ($1s^2 2s^2 2p^4$)을 형성하기 위하여는
 전자가 이미 하나의 전자를 가지고 있는 $2p$ 에 들어가야.
 $N^-(g)$ 는 불안정.

탄소 ($1s^2 2s^2 2p^2$)로부터 $C^-(g)$ 이온을 ($1s^2 2s^2 2p^3$)을 형성하는 경우는,
 이와 같은 반발력이 없음.

질소 원자와는 대조적으로, 산소 원자는 하나의 전자를 받아 안정한 $O^-(g)$ 를 형성.
 $\therefore$ 산소의 핵전하가 질소보다 크기에
 이미 차있는 $2p$ 에 또 하나의 전자를 더하는 데 따른 반발력을 극복.

주족 원소의 화학적 성질 변화

- Home Work: **8.6** 주족 원소의 화학적 성질 변화를 각자 정리할 것 (제출 안함).
- 7-8장 개념복습, 실전문제 리포트 제출 (5월 19일 까지)