

Лекция №6 ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Основные понятия и законы: периодический закон; периодическая система элементов, период, ряд, группа, подгруппа; полные и неполные электронные аналоги; высшая, низшая и промежуточная степени окисления; энергии ионизации и сродства, электроотрицательность; металлические и неметаллические свойства; кислотно-основные свойства; взаимосвязь свойств и положения элемента в периодической системе.

Перечень умений: по электронной формуле атома находить положение элемента в периодической системе: период, группу, подгруппу и наоборот; определять полные и неполные электронные аналоги среди элементов данной группы; объяснять характер изменения по периодам и группам периодической системы важнейших свойств химических элементов и их соединений: энергии ионизации и сродства к электрону, электроотрицательности, степени окисления элементов в соединениях, металлических и неметаллических свойств, кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов; давать краткую общую характеристику свойств элемента и его соединений по его положению в периодической системе.

Периодичность изменения свойств химических элементов и их соединений обусловлена периодической повторяемостью строения внешних, валентных электронных оболочек атомов при последовательном заполнении электронами атомных энергетических уровней и подуровней. Сила научного предвидения Д. И. Менделеева проявилась в том, что он открыл *периодический закон* (1869 г.) задолго до обнаружения сложного строения атомов. Разработка ядерной модели атома (Э. Резерфорд, 1911) и основ квантовой теории атома (Н. Бор, 1913), доказательство численного равенства порядкового номера элемента в периодической системе заряду атомного ядра (Ван ден Брук, Г. Мозли, 1913) легли в основу физической теории периодического закона и привели к современной его формулировке: *свойства химических элементов, а также образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от заряда атомных ядер.*

Периодический закон – фундаментальный закон Вселенной и сохраняет силу везде, где материя существует в виде атомов. Он не имеет количественного выражения в форме какого-либо математического уравнения. Наглядным графическим отображением периодического закона является *периодическая система элементов*, которую можно рассматривать как своеобразную карту – диаграмму электронного строения атомов элементов.

Современная периодическая система включает около 110 химических элементов, из которых в природных объектах обнаружены 89, а остальные (все элементы, следующие за U – трансурановые элементы, а также Tc, Pm и At) синтезированы искусственно с помощью ядерных реакций. В наиболее распространенной – короткой форме таблицы Д.И. Менделеева выделяют 7 периодов и 8 групп, включающих известные к настоящему времени элементы. *Периодом называется совокупность расположенных в порядке возрастания порядкового номера элементов, начинающаяся щелочным металлом (водородом в первом периоде) и заканчивающаяся благородным газом.* В атомах элементов одного периода заполняются электронами орбитали одной и той же валентной оболочки.

Количество элементов в периодах закономерно возрастает и, начиная со второго, повторяется попарно: 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32, ... Элементы больших периодов (начиная с четвертого) подразделяются кроме того на два горизонтальных ряда.

В каждой группе элементы больших периодов подразделяются на две группы: главную (A) и побочную (B). Элементы II и III малых периодов (типические элементы) в каждой из восьми групп относятся к главным подгруппам. Все элементы s- и p-электронных семейств входят в главные подгруппы (A), все элементы d-семейства – в

побочные подгруппы (В). Элементы *f*-семейств VI периода (лантаноиды) и VII периода (актиноиды) обычно включают в побочную подгруппу IIIВ (в клетки La и Ac соответственно), а в развернутом виде размещают в дополнительных рядах.

Особое внимание следует уделить закономерностям взаимосвязи электронной структуры атома с положением элемента в периодической системе (табл.1).

Таблица 1

Положение элемента в Периодической системе и электронная структура атома			
№	Положение в Периодической системе	Форма взаимосвязи	Характеристика электронной структуры атома
1	Порядковый номер элемента $N_{эл}$	$N_{эл} = z_я$	Заряд ядра $z_я$ (число протонов), численно равный общему количеству электронов на всех оболочках нейтрального атома
2	Номер периода	$N_{пер} = n_{внешн}$	Главное квантовое число n электронов внешней оболочки; число электронных оболочек (слоев)
3	Номер группы	$N_{гр} = x + y$ (для s и p) $N_{гр} = x + u$ (для d при $u \leq 6$) $N_{гр} = 2 + 1 = 3$ (для f)	Общее число валентных электронов а) для s - и p -элементов $ns^x np^y$ ($1 \leq x \leq 2, 0 \leq y \leq 6$); б) для d -элементов $ns^x(n-1)d^u$ (обычно $x=2$, реже $x=1$, у Pd $x=0$; $1 \leq u \leq 10$)*; в) для f -элементов $ns^2(n-1)d^1(n-2)f^{1 \rightarrow 14}$.
4	Подгруппы а) главные б) побочные в) вторичные побочные	А В Дополнительные ряды	В атомах электронами заполняются подуровни: s и p d f

* Следует запомнить распределение d -элементов по группам при $u > 6$: а) при $6 \leq u \leq 8$ ($s^2 d^6, s^2 d^7, s^2 d^8$) – триады VIII группы; б) при $u = 9$ ($s^2 d^9$ или $s^1 d^{10}$) – I группа; в) при $u = 10$ ($s^2 d^{10}$) – II группа.

Не меньшее значение, чем периодическая повторяемость конфигураций валентных орбиталей, и следовательно, свойств элементов и их соединений, имеет закономерный характер изменения свойств при движении по периодам, группам, подгруппам и даже по диагоналям таблицы Д.И. Менделеева. Эти закономерности – лучшая основа для понимания, систематизации и даже предсказания свойств необъятного мира химических веществ.

Валентность и *степень окисления* (СО) элемента – одно из самых важных химических свойств. Запомните, что постоянную (положительную) степень окисления в соединениях, равную номеру группы, проявляют следующие элементы: s -элементы подгруппы IA (щелочные) и IIA (в частности, щелочно-земельные Ca, Sr, Ba), p -элементы В и Al (IIIA), d -элементы подгрупп IIIВ и IIIВ (кроме Hg), стоящие в самом начале и конце ряда из 10 d -элементов в каждом периоде. Постоянную отрицательную СО = -1 проявляет в соединениях наиболее электроотрицательный из всех элементов – фтор. Все остальные элементы проявляют переменную степень окисления.

Высшая степень окисления (ВСО) элементов положительна и совпадает с номером группы, равным общему количеству валентных электронов. Исключения: He, Ne (для них до сих пор не обнаружены химические соединения), O, F, d -элементы в триадах подгруппы VIIIВ (здесь ВСО достигает номера группы – 8 только у Os и Ru) и в подгруппе меди IB (здесь ВСО = +3, т.е. больше номера группы).

Низшая степень окисления (НСО) в соединениях *p*-элементов IV–VII групп отрицательна и равна $N_{гр}-8$ (объясните, почему, приняв во внимание особую устойчивость октатной электронной конфигурации ns^2np^6 и склонность атомов неметаллов притягивать к себе «чужие» электроны).

НСО *d*-элементов определяются количеством электронов на внешнем подуровне *ns* и в большинстве случаев равна +2. (Тривиальный случай нулевой степени окисления элемента в простом веществе здесь не учитывается – имеется в виду НСО элемента в его соединениях).

Обратите внимание, что (за рядом исключений) при движении по горизонтальным рядам таблицы Д.И. Менделеева слева направо разница ВСО и НСО и число возможных промежуточных СО возрастают.

На фундаментальном уровне всякое химическое превращение сводится к перераспределению электронной плотности между атомами взаимодействующих частиц. Поэтому химические свойства элементов зависят в первую очередь от того, насколько легко или трудно их атомы отдают «свои» или притягивают «чужие» электроны. По этому признаку элементы делят прежде всего на *металлы* (их атомы легко отдают валентные электроны, проявляя восстановительные свойства) и *неметаллы* (их атомы достаточно легко присоединяют к своей валентной оболочке электроны других атомов, проявляя окислительные свойства).

Количественной мерой этих свойств (металличности-неметалличности, окислительно-восстановительных) атомов являются *энергия ионизации* $E_{и}$, *энергия сродства* $E_{ср}$ и *электроотрицательность* ЭО. Чем меньше $E_{и}$, тем сильнее выражены металлические свойства. Чем больше $E_{ср}$, тем сильнее выражены неметаллические свойства. Чем выше ЭО, тем слабее металлические и сильнее неметаллические свойства элемента.

Как и любая энергетическая величина, $E_{и}$ и $E_{ср}$ могут быть выражены в расчете либо на одну частицу, что удобнее в атомной физике, либо на один моль вещества, что привычнее в химии. В первом случае единицей измерения чаще всего является *электрон-вольт* (эВ), равный энергии, приобретаемой электроном, который проходит разность потенциалов $\Delta U = 1В$:

$$1\text{эВ} = q_e \cdot \Delta U = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 1В = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

При расчете энергии на один моль вещества одному электрон-вольту соответствует

$$(1\text{эВ}) \cdot N_A = (1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}) \cdot (6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}) = 96500 \text{ Дж/моль} = 96,5 \text{ кДж/моль}$$

что численно совпадает с числом Фарадея F – зарядом одного моля электричества (одного моля элементарных электрических зарядов).

Электроотрицательность может быть выражена в тех же энергетических единицах. Например, по Малликену $\text{ЭО} = (E_{и} + E_{ср})/2$. Однако в химии чаще пользуются относительными шкалами ЭО. Например, в распространенной шкале Л. Полинга принимается, что у лития $\text{ЭО} = 1$, а у фтора $\text{ЭО} = 4$, так что во втором периоде ЭО увеличивается на 0,5 при переходе к каждому последующему элементу.

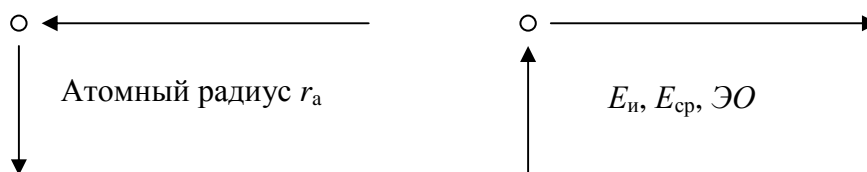
На величины $E_{и}$, $E_{ср}$ и ЭО наибольшее влияние оказывают три фактора: а) заряд ядра $z_{я}$ ($=N_{эл}$); б) количество электронов $N_{экр}$, экранирующих ядро и потому снижающих его эффективный (т.е. реально действующий) заряд для рассматриваемого валентного электрона; в) атомный радиус r_a . По закону Кулона: $E_{и} = q_e \cdot z_{эф}/r_a$, где q_e – электрический заряд электрона, $z_{эф} = (z_{я} - N_{экр})$ – эффективный заряд, действующий на данный электрон. Отсюда следует, что величина $E_{и}$ тем больше, чем больше $z_{эф}$ и чем меньше r_a . (Величины $E_{ср}$ и ЭО аналогично зависят от этих факторов).

Основной вклад в величину $N_{экр}$ дают электроны внутренних оболочек атома, а электроны наружной оболочки сравнительно слабо экранируют друг друга. Поэтому при перемещении слева направо по периоду величина $z_{эф}$ растет, т.к. $z_{я}$ растет с возрастанием порядкового номера, а количество электронов на внутренних слоях при этом не

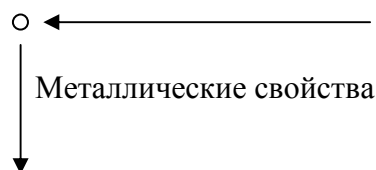
изменяется, и величину $N_{\text{экp}}$ для оценки можно принять постоянной. Вследствие этого и величина r_a (равная среднему расстоянию от ядра валентных электронов) снижается в том же направлении. Следовательно, величина $E_{\text{и}}$ (и аналогично $E_{\text{сp}}$ и ЭO) по периоду возрастает слева направо.

В главных подгруппах сверху вниз величина $z_{\text{эф}}$ практически не изменяется ($z_{\text{я}}$ растет, но соответственно растет и $N_{\text{экp}}$ за счет увеличения числа внутренних электронных оболочек эффективно экранирующих заряд ядра), а радиус атома r_a увеличивается. Следовательно, величины $E_{\text{и}}$, $E_{\text{сp}}$ и ЭO по главным подгруппам сверху вниз уменьшаются.

Наглядно и удобно для запоминания можно представить характер изменения различных свойств с помощью приводимых ниже условных картинок – пиктограмм. Горизонтальные линии обозначают изменения по периодам, вертикальные – по главным подгруппам. Стрелки указывают, в каком направлении рассматриваемая величина возрастает.



Зная характер изменения $E_{\text{и}}$, $E_{\text{сp}}$ и ЭO , легко понять и изменения металлических и неметаллических свойств в Периодической системе. Объясните и запомните приведенную ниже пиктограмму



Неметаллические свойства усиливаются в противоположных направлениях.

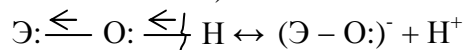
Большинство элементов Периодической системы – металлы. К ним относятся все s -элементы (исключая H и He), все d -и f -элементы, а также меньшая часть p -элементов (та, что лежит левее и ниже диагонали, идущей от В к At). В соответствии с пиктограммой наиболее активный металл находится внизу и слева – это Fr.

К неметаллам относятся p -элементы V–VIII групп (кроме Bi и Sb), а также C, Si (IVA), B (IIIA) и s -элементы I периода H и He. Наиболее активный неметалл находится в правом верхнем углу – F.

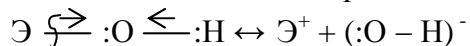
Как изменяются в Периодической системе кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов элементов? Сравните структурные формулы типичных кислородсодержащей кислоты и основания:



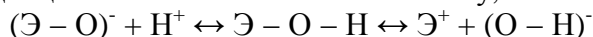
В каждом гидроксиде имеется цепочка Э – O – H. В зависимости от того, в каком месте этой цепочки разрывается связь при диссоциации, различают либо кислоты (диссоциация с отщеплением ионов H^+):



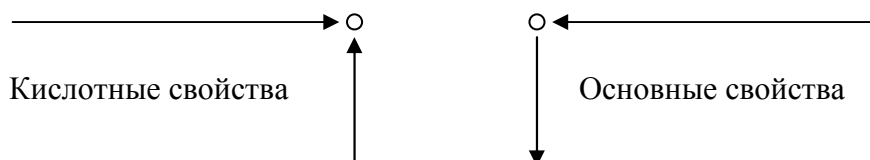
либо основания (диссоциация с отщеплением гидроксид-ионов OH⁻):



У амфотерных гидроксидов прочность обеих связей в цепочке Э – О – Н примерно одинакова и диссоциация возможна как по кислотному, так и по основному механизму:



Чем более электроотрицателен центральный атом Э, чем выше заряд и меньше радиус его иона, тем сильнее он смещает к себе валентные электроны от атома Н по цепочке Э – О – Н (направление этих смещений показаны выше на схемах стрелками) и тем вероятнее кислотный характер диссоциации. Это приводит к следующему изменению кислотно-основных свойств по периодам и главным подгруппам



Проследите выполнение этих закономерностей, проанализировав содержания табл. 2.

Таблица 2

Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов

Свойства оксидов и гидроксидов		
Основные	Амфотерные	Кислотные
Все <i>s</i> -элементы (кроме H, He и Be); <i>d</i> -элементы в HCO (кроме Zn); все <i>f</i> -элементы	<i>s</i> -элемент Be; <i>p</i> -элементы Al, Ga, In (IIIА), Ge, Sn, Pb (IVА); Zn и многие <i>d</i> -элементы в промежуточных СО = +3, +4	Все неметаллы; <i>d</i> -элементы V-VIII групп в BCO

Усвоив материал этой темы, вы должны научиться давать характеристику основных свойств химического элемента и его соединений по положению элемента в Периодической системе.

Придерживайтесь следующей схемы:

- укажите период, группу, подгруппу, электронное семейство, к которым относится элемент;
- покажите распределение всех электронов атома элемента по уровням, напишите краткую электронную формулу, укажите валентные электроны;
- проанализируйте величины $E_{и}$, $E_{ср}$ и ЭО элемента, сопоставьте их с величинами для соседних элементов по периоду и подгруппе;
- оцените металлические или неметаллические свойства элемента;
- определите BCO и HCO, а также возможные промежуточные степени окисления;
- напишите формулы оксидов и гидроксидов и охарактеризуйте их кислотно-основные свойства.