

Периодический закон и периодическая система элементов Д.И.Менделеева

4.1. Периодический закон Д.И.Менделеева

Открытие периодического закона и разработка периодической системы химических элементов Д.И.Менделеева явились вершиной развития химии в XIX веке.

Обширная сумма знаний о свойствах 63 элементов, известных к тому времени была приведена в стройный порядок. Таблица Менделеева состояла из 12 горизонтальных рядов и 8 групп. Номер группы соответствовал высшей валентности элементов по кислороду.

Попытки классифицировать химические элементы имели место и до Менделеева.

Менделеев считал, что основной характеристикой элементов является их атомные веса (относительные атомные массы) и в 1869г. Впервые сформировал периодический закон, к которому шел 15 лет.

Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов.

При размещении элементов в периодической системе (таблице) Менделеев руководствовался не только правилом постепенного возрастания атомного веса, но и принципом периодичности химических свойств, что позволило ему в нескольких местах системы правильно расположить элементы не в порядке возрастания атомных весов, а с нарушением этого порядка, как требовали химические аналоги (Co – Ni, Te – J). Для некоторых элементов он изменил общепринятые в то время атомные веса в 1,5 – 2 раза (Vt, Jn, Ce, U и др.).

Менделеев предсказал многие неизвестные тогда элементы, для которых в периодической системе были оставлены места, а для 3-х из них названных экаалюминием, экабором и экасилицист, подробно описал ожидаемые свойства. Вскоре эти элементы были открыты: аналог алюминия Al – гелий Ga Лекоком де Буабодраном в 1875г; аналог бора B – скандий Sc Л. Нильюном в 1879г; аналог кремния Si – германий Ge А. Вильклером в 1886г.

Формулировка периодического закона была ошибочной, несмотря на всю огромную его значимость, так как в XIX веке совершенно отсутствовали какие-либо представления о сложности строения атома.

В 1914г. Английский физик Г. Мозли, опираясь на знания о сложном строении атома, установил закон, сущность которого заключалась в том. Что величина зарядов ядер атомов последовательно возрастает от элемента к элементу на 1.

На основании закона Мозли можно было однозначно определить заряд ядра любого элемента и тем самым порядковым номером его в периодической системе.

Мозли установил, что заряд ядра атома элемента равен порядковому номеру элемента в таблице Менделеева.

Периодический закон получил новую формулировку:

Свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра атома (порядкового номера)

Но причина периодического изменения свойств элементов оставалась по-прежнему не вскрытой, т. к. заряды ядер изменяются от 1 до 118 (последний открытый элемент)

Основным ключом к разгадке природы периодичности является строение электронной оболочки атомов.

Причина периодичности свойств элементов, открытая Менделеевым, заключается в том, что по мере возрастания числа электронов, окружающих ядро, наступает такая стадия, когда заканчивается заполнение следующего. При этом элементы с 1, 2, 3 и т.д. электронами в этом новом наружном слое воспроизводят химические свойства элементов, имеющих также 1, 2, 3 и т.д. электронов в предшествовавшем теперь уже глубинном слое. Например:

Период	I гр.	II гр.	III гр.
2	Li $2s^1$	Be $2s^2$	B $2s^2 2p^1$
3	Na $3s^1$	Mg $3s^2$	Al $3s^2 3p^1$
4	K $4s^1$	Ca $4s^2$	Ja $4s^2 4p^1$

	ns^1	ns^2	$ns^2 np^1$

Современная формулировка периодического закона:

Строение и свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов, и определяется периодически повторяющимися однотипными электронными конфигурациями их атомов.

4.2 Структура периодической системы элементов Д. М. Менделеева.

Периодическая система элементов является графическим изображением периодического закона. Их известно более 500, но наиболее широко используются три: 1) короткая, 8- клеточная; 2) полудлинная, 18- клеточная; 3) длиннопериодическая, 32- клеточная.

Во всех таблицах элементы располагаются в порядке возрастания заряда ядра их атомов.

Физической основой структуры периодической системы элементов служит определенная последовательность формирования электронных конфигураций атомов по мере роста порядкового (атомного) номера элемента Z .

В зависимости от того, какой энергетический подуровень заполняется электронами последним, различают четыре электронных семейства s -, p -, d -, f - элементов:

- 1) s - элементы – последним заполняется s - подуровень внешнего энергетического уровня;
- 2) p - элементы – p - подуровень внешнего энергетического уровня;
- 3) d - элементы – d - подуровень предпоследнего энергетического уровня;
- 4) f - элементы – f - подуровень третьего снаружи уровня.

Элементы со сходной электронной конфигурацией внешних энергетических уровней обладают и сходными химическими свойствами.

Химические элементы по структуре невозбужденных атомов подразделяются на естественные совокупности, что отражено в периодической системе в виде горизонтальных и вертикальных рядов – периодов и групп.

4.2.1 ПЕРИОДЫ

Периодом называется последовательный ряд элементов (расположенных в порядке возрастания ядер их атомов), электронная конфигурация внешнего энергетического уровня которых изменяется от ns^1 до $ns^2 np^6$ (первого периода ns^1 и ns^2)

Всего 7 периодов.

Номер периода	Заполняемые энергетические подуровни	Максимальное число элементов
1	1s	2
2	2s 2p	8
3	3s 3p	8
4	4s 3d 4p	18
5	5s 4d 5p	18
6	6s 4f 5d 6p	32
7	7s 5f 6d 7p	32

При этом номер периода совпадает со значением главного квантового числа n внешнего энергетического уровня.

Различие в последовательности заполнения внешних и более близких к ядру уровней объясняет причину различной длины периодов.

Каждый из периодов (исключая первый) начинается типичным металлом (металл щелочной группы) и заканчивается благородным газом, которому предшествует неметалл, т.е. в периоде с увеличением заряда ядра атомов наблюдается постепенное изменение свойств от металлических к типично неметаллическим, что связывается с увеличением числа электронов на внешнем энергетическом уровне.

Первые три периода (малые) содержат только s- и p- элементы, у которых наиболее отчетливо проявляются отличия в свойствах.

Остальные 4 периода называются большими (двухрядными в короткой 8-клеточной)

Четвертый и пятый периоды содержат вставные декады из 10d-элементов каждая, называемая переходными

(соответственно элементы Sc ÷ Zn Y)

21 30 39 48

То есть отличительной особенностью элементов 4-го и 5-го периодов является то,

что между элементами с электронной конфигурацией $4s^2$ и $4p^{1-6}$; $5s^2$ и $5p^{1-6}$ вклиниваются 10 элементов с электронной конфигурацией соответственно $3d^{1-10}$ и $4d^{1-10}$.

Шестой период, кроме переходных металлов $6s^25d^{1-10}$ имеет вторую вставку из 14 f-элементов, именуемых лантаноидами ($_{58}\text{Ce} \div _{71}\text{Lu}$), т.е. после $_{57}\text{La}$ идет застройка электронами 4 подуровня.

Седьмой период содержит неполную декаду d-элементов (они представлены лишь началом вставки), а есть вставки 14 f-элементов, называемых актиноидами ($_{90}\text{Th} \div _{103}\text{Lr}$), т.е. после $_{89}\text{Ac}$ в седьмом периоде идет застройка электронами 5f-подуровня.

Лантаноиды и актиноиды обычно выносятся за пределы таблицы.

4.2.2 ГРУППЫ И ПОДГРУППЫ

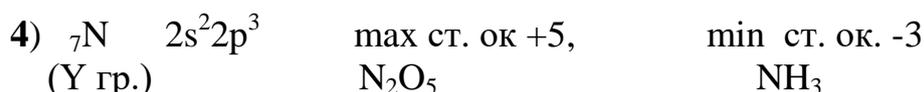
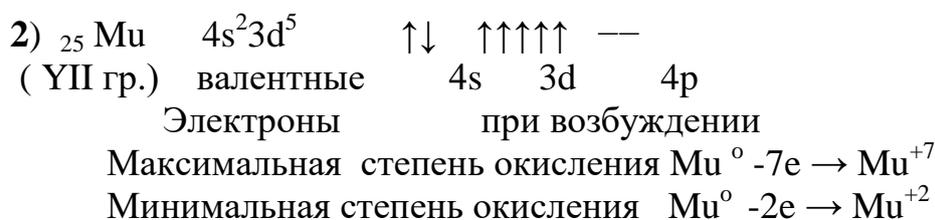
В соответствии с максимальным числом электронов на внешнем энергетическом уровне невозбужденных атомов элементы периодической системы подразделяются на 8 вертикальных рядов – групп.

Положение в группах s- и p-элементов определяется общим числом электронов внешнего энергетического уровня.

Например, **P** ($3s^2 3p^3$), имеющий на внешнем уровне 5e, относится к V группе; **Ar** ($3s^2 3p^6$) – к VIII группе; **Ca** ($4s^2$)- к II группе и т.д.

Положение в группах d-элементов обуславливается общим числом s-электронов внешнего и d-электронов предвнешнего уровней.

По этому признаку первые 6 элементов каждого семейства d-элементов располагаются в одной из соответствующих групп: Sc ($4s^2 3d^1$), в III группе; Mn ($4s^2 3d^5$) в VII группе; Fe ($4s^2 3d^6$) в VIII группе и т.д. Zn ($4s^2 3d^{10}$), у которого предвнешний уровень завершен и внешними являются $4s^2$ - электроны, относятся во II группе.



4.3 Периодичность изменения свойств химических элементов

Периодическая зависимость элементов от заряда ядра атомов распространяется на самые разнообразные химические и физические характеристики элементов: атомные и ионные радиусы, ионизационные потенциалы, сродство к электрону, электроотрицательность, степень окисления, окислительно-восстановительные свойства и др.

4.3.1 АТОМНЫЕ И ИОННЫЕ РАДИУСЫ ЭЛЕМЕНТОВ.

Химические свойства элемента определяются его способностью образовывать соединения с другими элементами.

В наибольшей мере эти свойства зависят от размера атома или иона, им образованного

Атомные радиусы $r_{\text{ат}}$ в периоде слева направо уменьшаются. Это объясняется тем, что внутри периода число электронных слоев остается постоянным, а заряд ядра атомов растет, увеличивая притяжение внешних электронной оболочки.

Происходит сжатие электронной оболочки.

Это особенно наглядно видно в периодах, содержащих типические элементы:

2-ой период	Li	Be	B	C	N	O	F
$r_{\text{ат}}$	1.55	1.1	0.83	0.65	0.55	0.47	0.42

У переходных d –элементов в больших периодах убывает не столь быстро и немонотонно, как это имеет место для непереходных элементов этого периода. Еще медленнее уменьшаются радиусы атомов в рядах f –элементов.

Таким образом, в изменении радиусов атомов сохраняется принцип периодичности.

Радиусы атомов в А - группах с возрастанием порядкового номера элемента закономерно увеличивается (сверху вниз в группе), что связано с ростом числа электронных слоев,

I A-группа	$r_{ат} A$
Li	1.55
Na	1.89
K	2.36
Rb	2.48
Cs	2.68
Fr	2.80

У переходных элементов В-групп рост $r_{ат}$ происходит в меньшей степени, чем у непереходных, и осуществляется в основном при переходе от первого элемента данной В - группы ко второму.

↑	IV-группа	$r_{ат} A^0$
Период 4	Ti	1.46
5	Zr	1.57
6	Hf	≈ —

То же для $r_{ат} Nb \approx r_{ат} Ta$. Это объясняется тем, что увеличение $r_{ат}$ при переходе из 5-го в 6-ой период за счет роста числа электронных слоев с 5 до 6 успевает компенсироваться уменьшением радиусов вдоль шестого периода элементов Cs-Ba – лантаноиды (Ce-Lu), т.е. вследствие удлинения 6-го периода на 14 элементов.

То же для радиусов Nb- Ta W-M₀, семейства платиновых элементов.

Рассмотренное явление обусловлено лантаноидным сжатием, т. е. сжатием электронной оболочки атомов элементов- лантаноидов.

Таким образом,



Чем больше $r_{ат}$, тем легче атом отдает электроны. Поэтому одни элементы (щелочные и щелочноземельные металлы) проявляют тенденцию отдавать электроны, другие (прежде всего галогены и халькогены), типические неметаллы - присоединять электроны. Металлы являются восстановителями, неметаллы - окислителями.

Восстановительные свойства в периоде слева направо ослабляются, а окислительные - увеличиваются.

Поскольку в А - группах и группе III В радиусы атомов увеличиваются и, следовательно, становятся слабее связи с ядром внешних электронов, восстановительные свойства металлов сверху вниз усиливаются, а окислительные свойства неметаллов- ослабляются.

Для металлов В - групп (кроме III) восстановительные свойства нарастают в обратном порядке – снизу вверх.

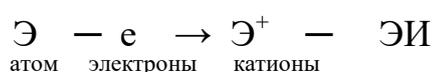
Таким образом, наиболее сильные восстановители размещаются в левом нижнем углу периодической системы, наиболее сильные окислители в правой верхней части ее.

В изменении радиусов ионов наблюдается так же периодичность, причем

$$r_{\text{аниона}} > r_{\text{атома}} > r_{\text{катиона}}$$

4.3.2 ЭНЕРГИЯ ИОНИЗАЦИИ (потенциал ионизации ПИ)

Минимальная энергия, необходимая для отрыва наиболее слабо связанного электрона от невозбужденного атома, называется энергией ионизации (ЭИ).



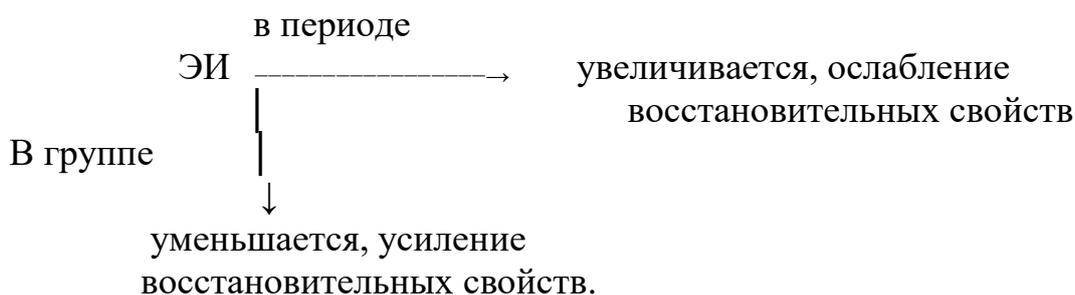
Например:



Энергия ионизации равна потенциалу ионизации (ПИ) численно. Для атомов, у которых число электронов во внешнем уровне больше одного, существует несколько ПИ: ПИ₁, ПИ₂, ПИ₃ ... соответственно отрыву первого, второго, третьего и т. д. электронов, причем ПИ₁ < ПИ₂ < ПИ₃ ...

Таким образом, ЭИ количественно характеризует энергию связи электрона в атоме.

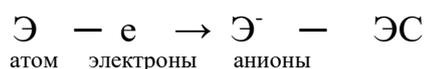
Энергия ионизации является мерой восстановительных свойств, или мерой металличности элемента. Чем < ЭИ, тем > восстановительная способность элемента, тем он более выраженный металл.



В В-группах (кроме III В группы) восстановительные свойства усиливаются снизу вверх.

4.3.3 СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ (энергия сродства к электрону ЭС)

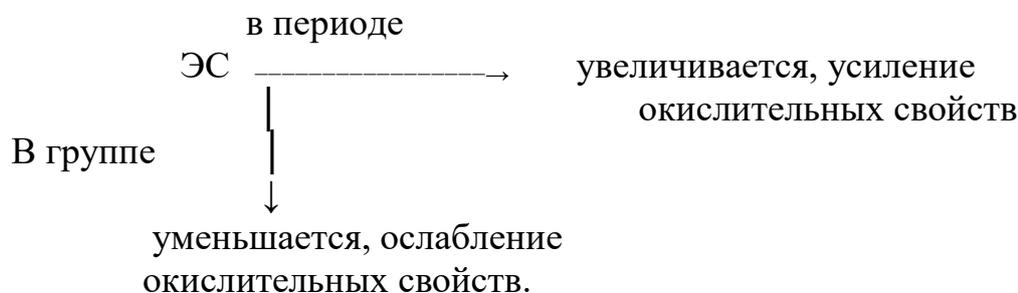
Энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому, называется энергией сродства к электрону (ЭС)



Например:



Поскольку присоединять электроны способны элементы – окислители, постольку ЭС характеризует количественно окислительные свойства атомов.

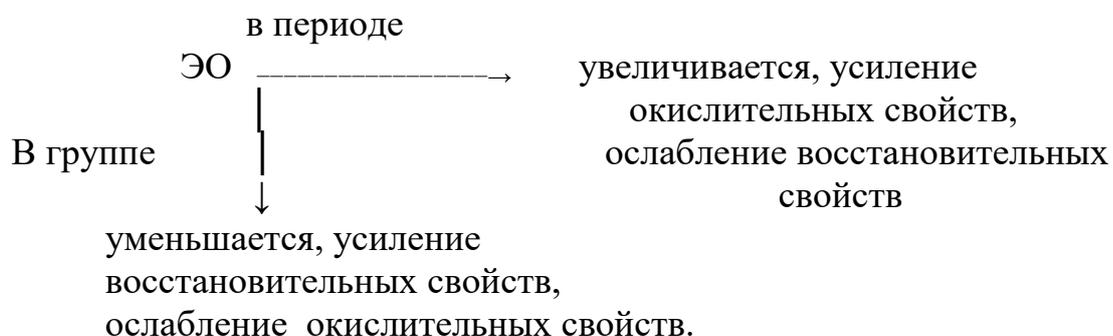


Сродство к электрону для металлов не характерно.

4.3.4 ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ (ЭО)

Электроотрицательность (ЭО) – условная величина, характеризующая способность атома в молекуле притягивать к себе электроны.

$$\text{ЭО} = \frac{\text{ЭИ} + \text{ЭС}}{2}$$



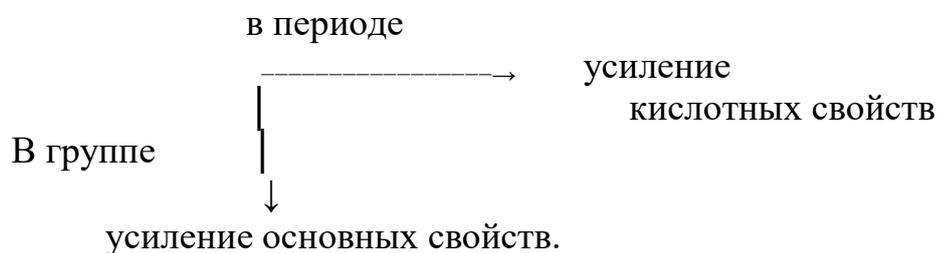
ЭО лития принимается за 1. Наибольшей ЭО обладают самые маленькие атомы с 7 внешними электронами – атомы галогенов малых периодов. Наименьшая ЭО у самых больших атом с одним внешним электроном – атомом щелочных металлов больших периодов. То есть самая большая ЭО у элементов, расположенных в верхнем правом углу таблицы, р-элементов VII А группы ($\text{ЭО}_{\text{F}} = 4$); самая маленькая ЭО у элементов, расположенных в нижнем левом углу таблицы, S-элементов I А группы ($\text{ЭО}_{\text{Fr}} = 0.7$)

4.3.5 ПЕРИОДИЧНОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ВЫСШЕЙ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ,

Изменение кислотно-основных свойств особенно четко проявляется у элементов 3-го периода. Это видно из ряда их гидроксидов, химический характер которых меняется от основного к кислотному:

Na OH ;	Mg (OH)_2 ;	Al(OH)_3 ;	H_2SiO_3 ; H_3PO_4	H_2SO_4 ;
HClO_4				
основания		аморфное основание	слабые кислоты	сильные кислоты

Таким образом,



Эта периодическая закономерность в целом сохраняется и для больших периодов, но для них характер изменения свойств повторяется дважды:

От I A - группы к VII B –группе и от I B - группы к VII A-группе.