

Лекция №3

Периодический закон и периодическая
система элементов Д. И. Менделеева.
Теория строения веществ.

План:

1. Периодический закон Д.И.Менделеева
2. Структура периодической системы элементов Д. М. Менделеева.
3. Периодичность изменения свойств химических элементов

Периодический закон Д.И.Менделеева

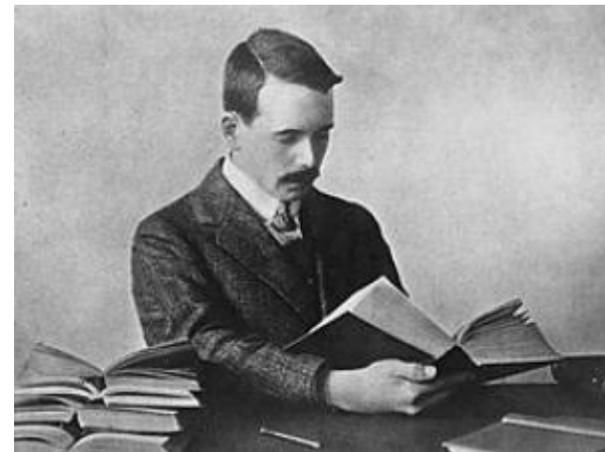
Открытие периодического закона и разработка периодической системы химических элементов Д.И.Менделеева явились вершиной развития химии в XIX веке.

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.

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.



Генри Мозли
(1887-1915)

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).**

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 группа	II группа	III группа
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 $4s^2$	Ga $4s^2 3p^1$
	$n s^1$	$n s^2$	$n s^2 p^1$

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.

Структура периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ

www.calc.ru

Д.И. МЕНДЕЛЕЕВ
1834-1907

СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА

НАЗВАНИЕ ЭЛЕМЕНТА

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СЛОЯМ

ОСНОВНЫЕ СТЕПЕНИ ОКСИДАЦИИ

ЛАНТАНОИДЫ

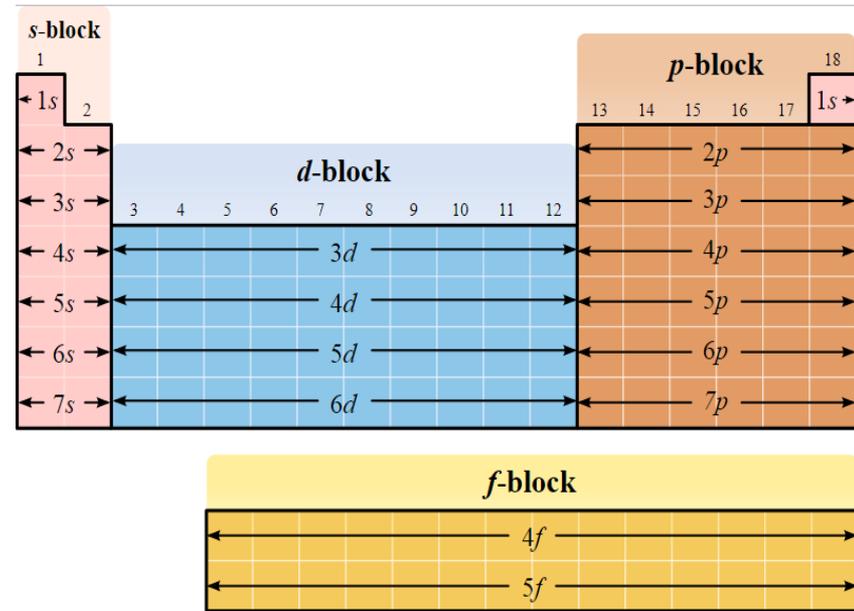
АКТИНОИДЫ

Периодическая система элементов является графическим изображением периодического закона. Их известно более 500, но наиболее широко используются три:

- 1) короткая, 8- клеточная;
- 2) полу длинная, 18 клеточная;
- 3) длиннопериодичная, 32- клеточная.

По решению [ООН](#) 2019 год объявлен Международным годом Периодической таблицы химических элементов.

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



1s- элементы - последним заполняется s- подуровень внешнего энергетического уровня;

2p- элементы - p- подуровень внешнего энергетического уровня;

3d- элементы - d- подуровень предпоследнего энергетического уровня;

f- элементы - f- подуровень третьего снаружи уровня.

Периоды - горизонтальные ряды химических элементов, всего 7 периодов. Периоды делятся на малые (I,II,III) и большие (IV,V,VI), VII-незаконченный.

Каждый период (за исключением первого) начинается типичным металлом (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) и заканчивается благородным газом (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), которому предшествует типичный неметалл.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

www.calc.ru

Периоды	Ряды	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																Энергетические уровни	
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII			
		а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б		
1	1	H водород 1,008																He ГЕЛИЙ 4,003	2
2	2	Li ЛИТИЙ 6,941	Be БЕРИЛЛИЙ 9,0122	B БОР 10,811	C УГЛЕРОД 12,011	N АЗОТ 14,007	O КИСЛОРОД 15,999	F ФТОР 18,998										Ne НЕОН 20,179	10
3	3	Na НАТРИЙ 22,99	Mg МАГНИЙ 24,312	Al АЛЮМИНИЙ 26,092	Si КРЕМНИЙ 28,086	P ФОСФОР 30,974	S СЕРА 32,064	Cl ХЛОР 35,453										Ar АРГОН 39,948	18



Д.И. Менделеев

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

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 10 d-элементов каждая, называемая переходными (соответственно элементы ${}_{21}\text{Sc} \rightarrow {}_{30}\text{Zn}$; ${}_{39}\text{Y} \rightarrow {}_{48}\text{Cd}$)

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 ($_{58}\text{Ce} \rightarrow_{71}\text{Lu}$), 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 ($_{90}\text{Th} \rightarrow_{103}\text{Lr}$), т.е. после $_{89}\text{Ac}$ в седьмом периоде идет застройка электронами 5 f - подуровня.

Лантаноиды и актиноиды обычно выносятся за пределы таблицы.

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

Группы - вертикальные столбцы элементов с одинаковым числом электронов на внешнем электронном уровне, равным номеру группы.

Различают главные (А) и побочные подгруппы (Б).

Главные подгруппы состоят из элементов малых и больших периодов.

Побочные подгруппы состоят из элементов только больших периодов.

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

Например:

P ($3s^2 3p^3$), имеющий на внешнем уровне, 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 - электроны, относятся к II группе.

«Проскок» электрона

Внешние оболочки с конфигурациями d^4 и d^9 нестабильны и стремятся перейти в устойчивые заполненные d^5 - и d^{10} -конфигурации.



«Проскок» электрона имеет место у
Cr, Cu, Ag, Tl, Mo, Nb, Tc, Ru, Rh, Pt, и Au

Элементы групп подразделяются на подгруппы:

s- и p- элементы составляют главную подгруппу или подгруппу **A**,

d- элементы побочную или подгруппу **B**.

Элементы, размещенные на одной вертикали в подгруппе, являются **аналогами**, а в группе - **неполными аналогами**.

Элементы **I A** подгруппы называются **щелочными металлами**, а **II A** (кроме Be) - **щелочно-земельными**.

**Периодичность изменения
свойств химических
элементов**

Закономерности изменения свойств атомов и ионов

К числу важнейших свойств элементов, определяемых электронным строением, относятся:

- радиусы;
- потенциалы ионизации;
- сродство к электрону;
- электроотрицательность;
- кислотно-основные свойства;
- окислительно-восстановительные свойства

Все эти характеристики закономерно изменяются по
периодам и группам

Окислительно-восстановительные свойства

Поскольку окислительно — восстановительные свойства атомов оказывают влияние на свойства простых веществ и их соединений, то металлические свойства простых веществ элементов главных подгрупп возрастают, в периодах — убывают, а неметаллические — соответственно, наоборот — в главных подгруппах убывают, а в периодах — возрастают.

Восстановительные свойства атомов (способность терять электроны при образовании химической связи) в главных подгруппах возрастают, в периодах — уменьшаются.

Окислительные (способность принимать электроны), наоборот, - в главных подгруппах уменьшаются, в периодах - возрастают



Некоторые закономерности изменения окислительно-восстановительных свойств

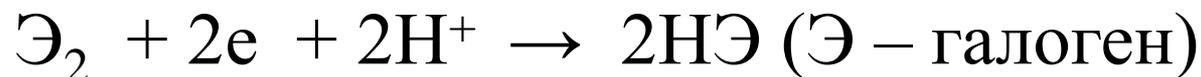


Элемент	$E_o, \text{В}$
O	1,23
S	0,14
Se	-0,40
Te	-0,72

Окислительные свойства уменьшаются в ряду O_2 , S, Se, Te.

Восстановительные свойства увеличиваются в ряду: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te .

Аналогичные закономерности для галогенов:



Электроотрицательность

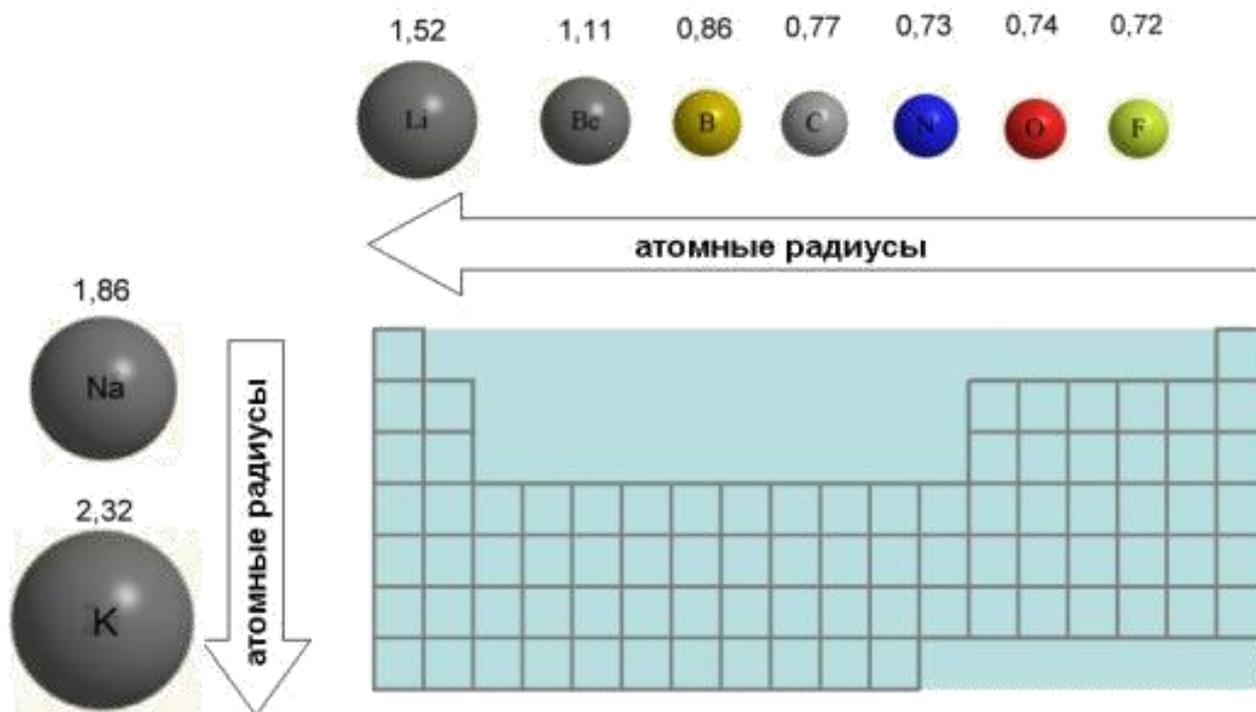
Электроотрицательность в периоде увеличивается с возрастанием заряда ядра химического элемента, то есть слева направо. В группе с увеличением числа электронных слоев электроотрицательность уменьшается, то есть сверху вниз. Значит самым электроотрицательным элементом является фтор (F), а наименее электроотрицательным – франций (Fr).



Изменение радиуса атома в группе

Радиус атома с увеличением зарядов ядер атомов в периоде **уменьшается**, т.к. притяжение ядром электронных оболочек усиливается. В начале периода расположены элементы с небольшим числом электронов на внешнем электронном слое и большим радиусом атома. Электроны, находящиеся дальше от ядра, легко от него отрываются, что характерно для элементов-металлов.

В одной и той же группе с увеличением номера периода атомные радиусы **возрастают**. Атомы металлов сравнительно легко отдают электроны и не могут их присоединять для достраивания своего внешнего электронного слоя.



Ионный радиус

Это одна из двух частей межъядерного расстояния между соседними одноатомными (простыми) ионами в кристаллическом ионном соединении (соли).

Ионный радиус зависит от координационного окружения (КЧ) – чем больше КЧ, тем больше радиус.

В пределах периода размеры анионов больше размеров катионов (упрощенно: катионы – маленькие, анионы – большие).

Ионный радиус **увеличивается** в группе при увеличении атомного номера: Li^+ ([He] \rightarrow Cs^+ ([Xe]).

Энергия ионизации ($E_{\text{ион.}}$) - это энергия, необходимая для отрыва наименее связанного с атомом электрона.

Энергия ионизации выражается в кДж/моль, или в эВ/атом ($1\text{эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж).

Энергия ионизации характеризует восстановительную способность элемента или его металлические свойства. Чем меньше значение энергии ионизации тем проще атому отдать свой электрон.

Горизонтальная периодичность – в пределах одного периода значения $E_{\text{ион.}}$ увеличиваются, так как увеличивается заряд ядра.

Вертикальная периодичность – в пределах одной группы значения $E_{\text{ион.}}$ уменьшаются (не сильно): например, Li ($[\text{He}]2s^1$) \rightarrow Cs ($[\text{Xe}]6s^1$).

Потенциал ионизации – это разность потенциалов, при которой происходит ионизация.

$$I_1 < I_2 < I_3 < \dots < I_n$$

Энергия сродства к электрону ($E_{\text{сродства}}$)

- это энергия, которая выделяется при присоединении одного электрона к атому.

Сродство к электрону характеризует окислительные или неметаллические свойства атома элемента. Принимая электроны, атом превращается в отрицательно заряженный ион.

Энергия сродства к электрону выражается в кДж/моль, или в эВ/атом.

В периодах слева направо сродство к электрону и окислительные свойства элементов возрастают.

В группах сверху вниз сродство к электрону, как правило, уменьшается.

Электроотрицательность (ЭО) - способность атома химического элемента к оттягиванию на себя электронной плотности по сравнению с другими элементами соединения. Эта способность зависит от энергии ионизации атома и его сродства к электрону.

$$\text{ЭО} = \frac{E_{\text{ион}} + E_{\text{сродства}}}{2}$$

Чем больше ЭО, тем больше выражены металлические свойства.

ЭО – мера неметалличности элемента.

Степень окисления

Степень окисления – это условный заряд атома в соединении, вычисленный из предположения, что соединение состоит только из ионов.

Степени окисления могут быть:

- отрицательными (атомы принимают электроны от других атомов)
- положительными (атомы отдают свои электроны другим атомам)
- иметь нулевое значение (степень окисления атома, входящего в состав простого вещества)

Закономерности изменения кислотно-основных свойств элементов

Гидроксиды

Основные свойства: $\text{ЭОН} \rightarrow \text{Э}^+ + \text{ОН}^-$

Кислотные свойства: $\text{ЭОН} \rightarrow \text{ЭO}^- + \text{H}^+$

Гидроксид	Ионный радиус Э^{2+}	Свойства
$\text{Be}(\text{OH})_2$	0,27 Å	Амфотерный
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0,49 Å	Основание средней силы
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1,00 Å	Сильное основание
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	1,16 Å	Сильное основание
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	1,49 Å	Сильное основание

Изменение по группе:

увеличение ионного радиуса приводит к ослаблению связи с OH^-

Гидроксид	Ионный радиус Э ⁿ⁺	Свойства
NaOH	0,99 Å	Сильное основание
Mg(OH) ₂	0,49 Å	Основание средней силы
Al(OH) ₃	0,39 Å	Амфотерный
"Si(OH) ₄ "		Слабая кислота

Уменьшение основных свойств коррелирует с увеличением заряда катиона и уменьшением радиуса катиона

Кислотные свойства бескислородных кислот НЭ

Соединение	Кислотные св-ва (K_1 в воде)	Радиус аниона Э^{n-} , Å	Заряд аниона
NH_3	Основание	1,71	-3
H_2O	10^{-16}	1,38	-2
HF	10^{-3}	1,31	-1
H_2O	10^{-16}	1,38	-2
H_2S	10^{-7}	1,84	-2
H_2Se	10^{-4}	1,98	-2
H_2Te	10^{-3}	2,21	-2

Два фактора (изменение радиуса аниона и изменение заряда аниона) действуют в противоположных направлениях.

Главным является изменение заряда аниона.

Эмпирическая корреляция между строением и силой кислоты (правила Полинга)

Можно предсказать относительную силу кислот:

для кислородсодержащих кислот: сила кислоты $\text{Э}(\text{ОН})_n\text{O}_m$ тем выше, чем больше m

- $\text{pK}_a \sim 8 - 5m$;

- для многоосновных кислот: при отщеплении каждого последующего H^+ pK_a увеличивается на ~ 5 .

$\text{HClO} \equiv \text{Cl}(\text{OH})$ ($m=0$) – очень слабая кислота ($\text{pK}_a \sim 10^{-8}$);

$\text{HClO}_2 \equiv \text{Cl}(\text{OH})\text{O}$ ($m=1$) – кислота средней силы ($\text{pK}_a \sim 10^{-2}$);

$\text{HClO}_3 \equiv \text{Cl}(\text{OH})\text{O}_2$ ($m=2$) – сильная кислота;

$\text{HClO}_4 \equiv \text{Cl}(\text{OH})\text{O}_3$ ($m=3$) – очень сильная кислота.

H_3PO_4 : $\text{pK}_{a1} \sim 10^{-2}$; $\text{pK}_{a2} \sim 10^{-6}$; $\text{pK}_{a3} \sim 10^{-12}$.

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:

NaOH; Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃ ;	H ₂ SiO ₃ ; H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄ ; HClO ₄
Основания	Аморфное основание	Слабые кислоты	Сильные кислоты

Закономерность периодичности сохраняется и для больших периодов, но для них характер изменения свойств повторяется дважды:

От I A - группы → VII B -группе
I B - группы → VII A- группе.

Диагональная периодичность

химические свойства элементов 2 периода (от Li до F) несколько отличаются от свойств их более тяжелых аналогов, но приближаются к свойствам более тяжелых элементов последующих периодов.

	водород 1,0079	II	III	IV	V	VI	VII	гелий 4,0026
II	3 Li литий 6,941	4 Be бериллий 9,01218	5 B бор 10,811	6 C углерод 12,011	7 N азот 14,0067	8 O кислород 15,9994	9 F фтор 18,9984	10 Ne неон 20,179
III	11 Na натрий 22,98977	12 Mg магний 24,305	13 Al алюминий 26,98154	14 Si кремний 28,0855	15 P фосфор 30,97376	16 S сера 32,066	17 Cl хлор 35,453	18 Ar аргон 39,948

$\text{Be}(\text{OH})_2$ – амфотерный	$\text{B}(\text{OH})_3$ – слабая кислота	
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ – слабое основание	$\text{Al}(\text{OH})_3$ – амфотерный	" $\text{Si}(\text{OH})_4$ " – слабая кислота



114

116

Flerov

Liv

Благодарю за
внимание