

## 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.

За счет "проскока" одного  $ns$  электрона на  $(n-1)d$ -подуровень  $ns^2(n-1)d^9 \rightarrow ns^1(n-1)d^{10}$  элементы Cu ( $4s^13d^{10}$ ); Ag ( $5s^14d^{10}$ ); Au ( $6s^15d^{10}$ ) относятся к I группе.

Co ( $4s^23d^7$ ) и Ni ( $4s^23d^8$ ); Rn ( $5s^14d^8$ ) и Pd ( $5s^04d^{10}$ )  
Yr ( $6s^25d^9$ ) и Pt ( $6s^15d^9$ ) вместе с Fe, Ru и Os обычно помещаются в VIII группу.

В соответствии с электронными структурами семейства  $4f$ - (лантаноиды) и  $5f$ - (актиноиды) элементов помещают в III группу.

#### 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.

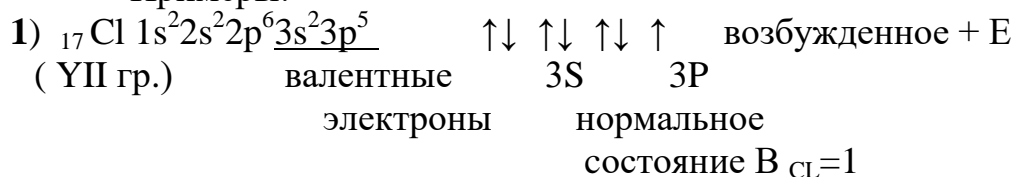
Номер группы соответствует числу валентных электронов и равен высшей валентности и высшей степени окисления атомов в возбужденном состоянии (исключение составляют O, F, Br, At, Po, Fe, Cu, Ag, Au и большинство благородных газов).

У  $s$ - и  $p$ -элементов валентными являются электроны внешнего уровня  $n$ , у  $d$ -электронов  $s$ - электроны внешнего уровня  $n$  и  $d$ - электроны предвнешнего уровня  $(n-1)$ .

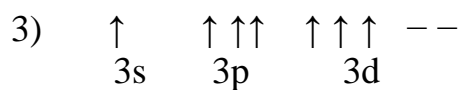
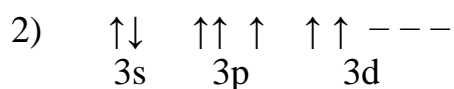
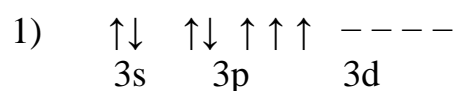
Степень окисления - это условный заряд атома в молекуле, исходя из предположения, что молекула состоит из ионов.

Итак максимальная степень окисления соответствует номеру группы, а минимальная степень для неметаллов равна  $-(8 - \text{номер группы})$ .

Примеры:



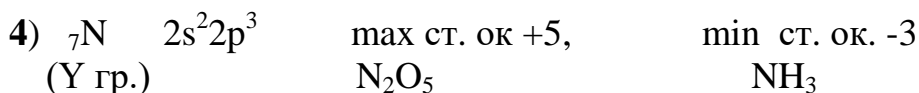
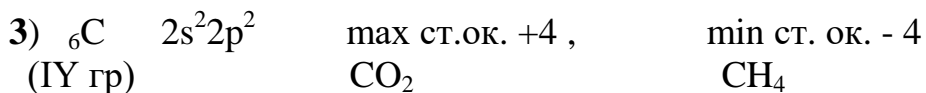
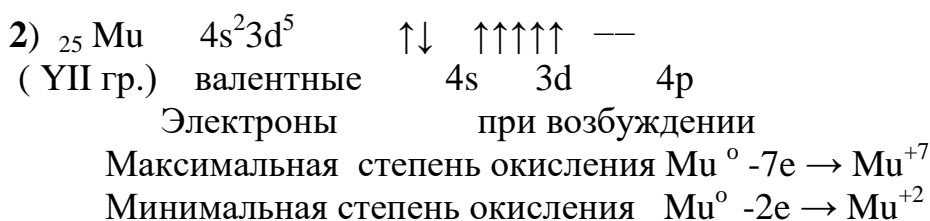
$\rightarrow \text{Cl}^{*1}$



$$V_{\text{Cl}}^* = 3, 5, 7$$

Максимальная валентность = 7, максимальная степень окисления =  $\text{Cl}^{\circ} - 7e \rightarrow \text{Cl}^{+7}$ .

Минимальная степень окисления =  $\text{Cl}^{\circ} - 7e \rightarrow \text{Cl}^{-}$



### 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.

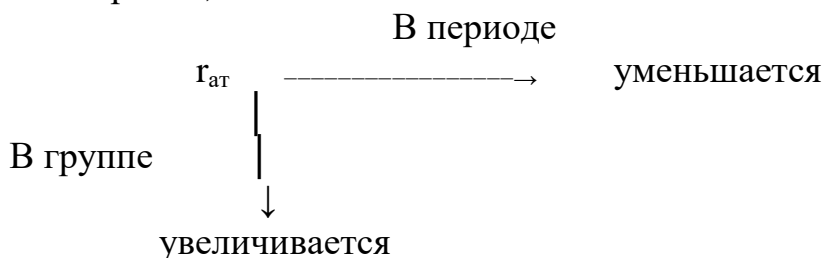
↑	IV-группа	$r_{ат} A^0$
Период 4	Ti	1.46
5	Zr	1.57
6	Hf	≈ —

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-M<sub>0</sub>, 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.

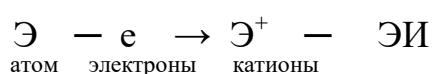
Таким образом, наиболее сильные восстановители размещаются в левом нижнем углу периодической системы, наиболее сильные окислители в правой верхней части ее.

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).**



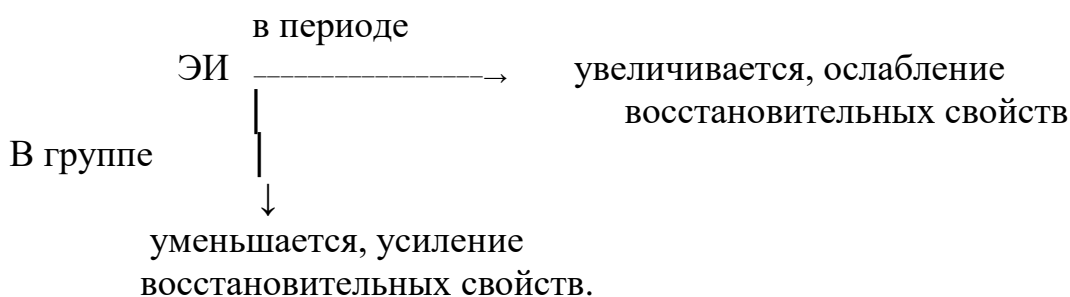
Например:



Энергия ионизации равна потенциалу ионизации (ПИ) численно. Для атомов, у которых число электронов во внешнем уровне больше одного, существует несколько ПИ: ПИ<sub>1</sub>, ПИ<sub>2</sub>, ПИ<sub>3</sub> ... соответственно отрыву первого, второго, третьего и т. д. электронов, причем ПИ<sub>1</sub> < ПИ<sub>2</sub> < ПИ<sub>3</sub> ...

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.

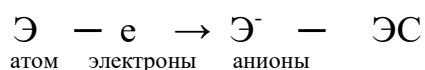


В В-группах (кроме III В группы) восстановительные свойства усиливаются снизу вверх.

#### 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)**

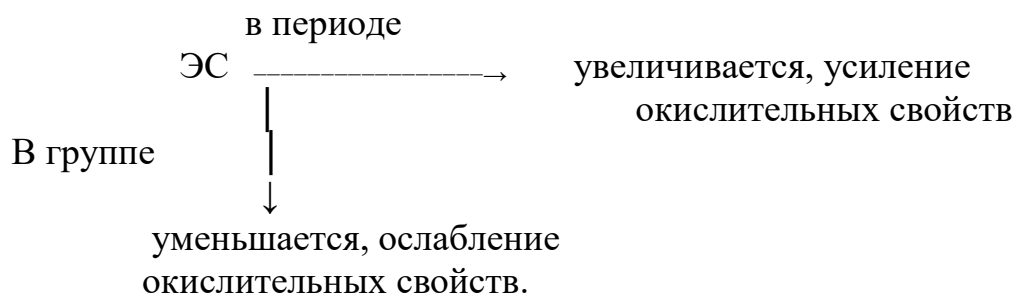




Например:



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

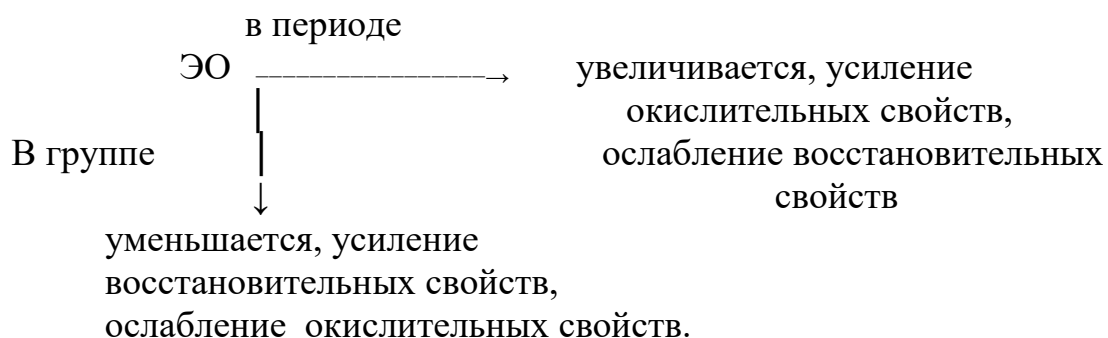


Сродство к электрону для металлов не характерно.

#### 4.3.4 ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ (ЭО)

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

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



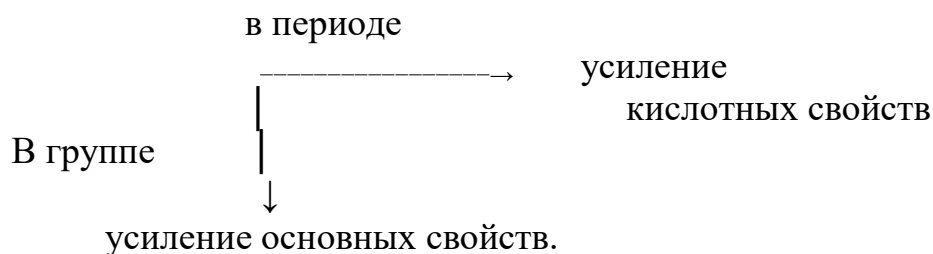
ЭО лития принимается за 1. Наибольшей ЭО обладают самые маленькие атомы с 7 внешними электронами – атомы галогенов малых периодов. Наименьшая ЭО у самых больших атом с одним внешним электроном – атомом щелочных металлов больших периодов. То есть самая большая ЭО у элементов, расположенных в верхнем правом 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:

$\text{Na OH}$ ;	$\text{Mg (OH)}_2$ ;	$\text{Al(OH)}_3$ ;	$\text{H}_2\text{SiO}_3$ ; $\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
$\text{HClO}_4$				
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.