

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

**ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН КАК ОСНОВА
ХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМАТИКИ. ХИМИЯ
ЭЛЕМЕНТОВ I И II ГРУПП
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

Учебное пособие для вузов

И.Я. Миттова,
Е.В. Томина,
Б.В. Сладкопевцев

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета
2009

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН КАК ОСНОВА ХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМАТИКИ

Периодический закон – один из фундаментальных законов в современном естествознании. Он является руководящим принципом, обеспечивающим систематическое, целенаправленное и осознанное изучение огромного фактического материала современной неорганической химии. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева представляет собой графическое выражение Периодического закона.

Периодический закон в своём развитии прошёл три этапа:

1. Менделеевский этап – создание закона и системы Д.И. Менделеевым. Основа систематики – атомная масса. Формулировка закона на тот момент выглядит следующим образом: «Свойства элементов, а также формы и свойства образуемых ими простых и сложных тел находятся в периодической зависимости от атомных масс».

2. Открытие закона Мозли. Новая формулировка: «Свойства элементов, а также образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от заряда ядра».

3. Современный этап. Периодичность обусловлена периодическим повторением строения электронных оболочек.

Периодическая система – таблица с горизонтальными строками (периодами) и вертикальными столбцами (группами). Можно рассматривать её как своеобразную матрицу, в которой положение элемента определяется пересечением строки и столбца – *инвариантность положения элемента*. Инвариантность может нарушаться в некоторых случаях (как пример – положение водорода). Номер периода отвечает номеру внешнего слоя, который не завершён и заполняется электронами. Номер группы определяется числом электронов на заселяющихся внешних и предвнешних подуровнях, независимо от типа заполняемых орбиталей. Номер группы также определяет высшую положительную степень окисления. Далее рассмотрим виды аналогий, которые можно обнаружить в Периодической системе.

ГЛАВА 1. ВИДЫ АНАЛОГИЙ

1.1. Групповая и типовая аналогии.

Электронная аналогия и кайносимметрия

Первый тип аналогий – *групповая аналогия* – объединение в группы элементов, у которых наблюдается аналогия в высшей степени окисления, отвечающей номеру группы. Пример: главные и побочные группы (группы А и группы В) объединяются в одну группу. Однако имеются исключения: среди элементов VIIIВ-группы только для рутения и осмия известна степень окисления +8, другие же элементы проявляют более низкие степени

Для атомов переходных элементов отмечаются две тенденции, существенно влияющие на их химические свойства. С одной стороны, увеличение числа электронов на предвнешнем уровне способствует увеличению экранирования внешних s -электронов, что должно приводить к усилению металлических свойств. С другой стороны, увеличение заселённости внутренних орбиталей приводит к уменьшению атомного радиуса, что должно ослаблять металлические свойства. Это явление получило название *лантанидной контракции*. Для d -элементов это называется *d -сжатием*. В результате наложения двух тенденций оказывается, что хотя d -элементы и являются металлами, но металлические свойства у них выражаются менее ярко, чем у s - и p -металлов.

Следует также отметить, что у d -элементов IV периода заполняющаяся $3d$ -оболочка является кайносимметричной. Также кайносимметричной оболочкой является $4f$ -оболочка у лантанидов, которой они отличаются от актинидов. В то же время на d -элементах VI периода, начиная с IVB-группы, сказывается лантанидная контракция, приводящая к тому, что их атомные радиусы такие же, как и у их аналогов из V периода. А близость атомных радиусов определяет близость энергий ионизации и сходство свойств элементов V и VI периода в целом. На этом основана ещё одна тонкая аналогия, которая называется *контракционной*. Она наблюдается у d -элементов V и VI периодов, начиная с IVB-группы, весьма похожих по свойствам, и особенно это заметно у циркония и гафния.

Совместное действие кайносимметричности и лантанидной контракции приводит к своеобразному явлению, называемому *вторичной периодичностью*. Она наблюдается у d -элементов (кроме IIIB-группы) и проявляется в том, что $3d$ -элемент IV периода «отлетает» по свойствам от своего аналога в V периоде, а элемент VI периода к нему подтягивается по свойствам.

1.3. Атомные орбитальные радиусы элементов. Внутренняя периодичность

На рис. 3 приведены атомные орбитальные радиусы элементов. Общая закономерность состоит в том, что чем на меньшем промежутке заполняется соответствующий подуровень, тем резче уменьшается радиус в пределах одного периода. s -подуровень заполняется на промежутке из двух элементов, поэтому в пределах периода орбитальный радиус резко уменьшается. У p -элементов заполнение на промежутке из шести элементов, поэтому в пределах периода радиус меняется более плавно. У d -элементов радиус меняется ещё более плавно.

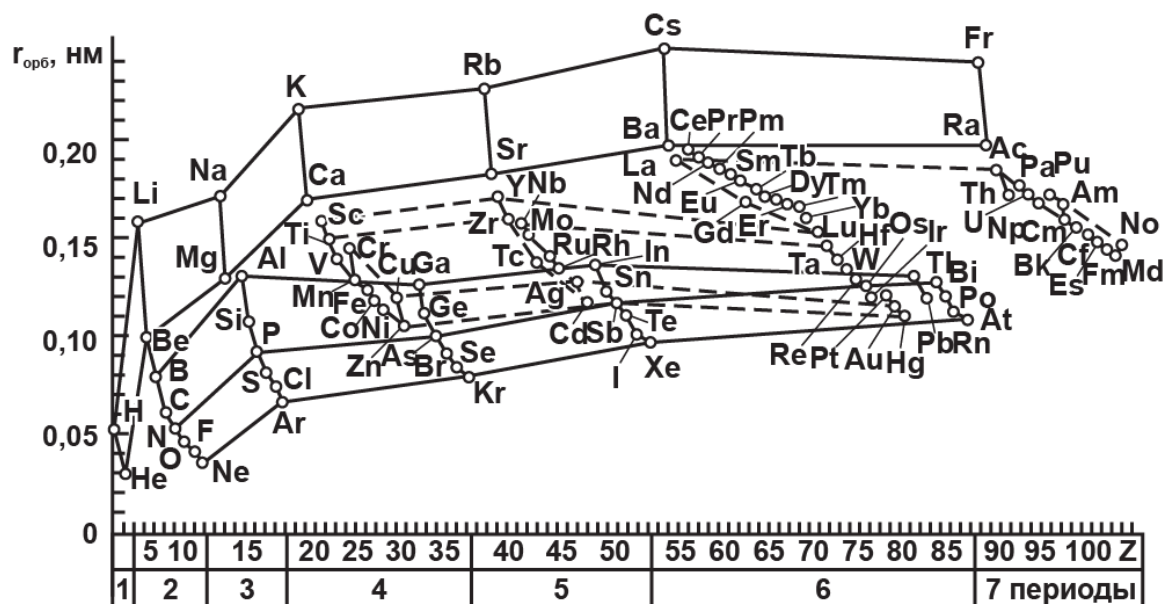


Рис. 3. Атомные орбитальные радиусы элементов

Наряду с упомянутой вторичной периодичностью, существует так называемая внутренняя периодичность (внутри периода, по горизонтали). Она обусловлена тем, что вырожденные орбитали в соответствии с правилом Гунда заселяются сначала по одному электрону, а затем повторно. Благодаря этому *p*-элементы разбиваются на две тройки, *d*-элементы – на две пятёрки, *f*-элементы – на две семёрки.

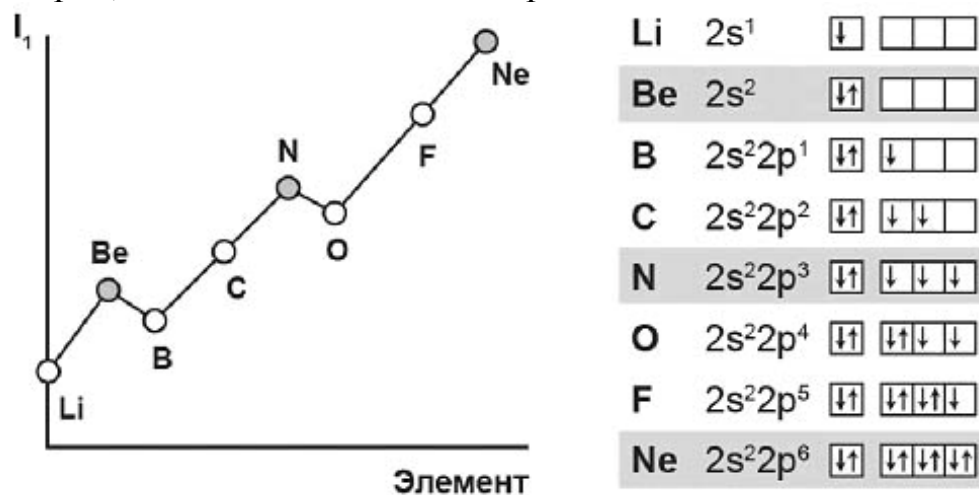
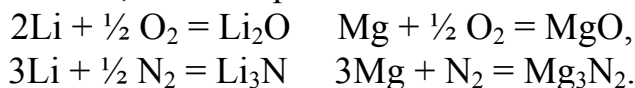


Рис. 4. Изменение первого потенциала ионизации для элементов второго периода. I_1 максимален у элементов с полностью заполненными валентными оболочками (у благородных газов), при переходе к следующему периоду. I_1 резко понижается – он минимален у щелочных металлов

Наибольшей стабильностью обладают полностью вакантные подуровни, полностью завершённые, а также наполовину завершённые в соответствии с правилом Гунда (рис. 4). Аналогичная картина наблюдается для

d- и f-элементов, только необходимо смотреть третий потенциал ионизации. При этом наблюдается известная закономерность: элементы второй пятёрки или элементы второй семёрки особенно близки по свойствам – это так называемая горизонтальная аналогия. Этим, в частности, можно объяснить особое строение VIIIВ-группы, состоящей из триад, здесь проявляется данный вид аналогии: Fe – Co – Ni, Ru – Rh – Pd, Os – Ir – Pt. Такую же аналогию можно проследить для элементов 2-й семёрки лантанидов (Tb – Lu), Ho – Er – Tm. Другими примерами являются аналогия элементов 2-й семёрки актинидов (кюриды) и аналогия p-элементов больших периодов (Ge – As, Pb – Bi).

Наконец, существует ещё один вид аналогии, которая называется диагональной. Наиболее известна диагональная аналогия в парах элементов II и III периода: Li – Mg, Be – Al, B – Si. Это так называемая диагональная аналогия в широком смысле, т. е. сходство общего химического характера элементов. Например, литий в отличие от щелочных металлов при сгорании на воздухе даёт оксид, а не пероксид, и так же, как и магний, образует не только оксид, но и нитрид:



Гидроксид лития так же, как и гидроксид магния, довольно трудно растворим в воде, хотя и является сильным основанием.

Бериллий так же, как и алюминий, амфотерный элемент, склонен к образованию гидроксобериллатов $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, подобно гидроксоалюминатам $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Al}(\text{OH})_6]^-$. Их гидриды не солеобразны, BeH_2 – полимерен, AlH_3 представляет собой димер. Также данный вид аналогии можно проследить для бора и кремния: B_2H_6 , SiH_4 , B_2O_3 , SiO_2 . Здесь проявляется кислотный характер оксидов и гидроксидов, также характерно для обоих элементов стеклообразование оксидов и образование полимерных структур.

Объясняется диагональная аналогия существенным изменением электроотрицательности по периоду (возрастание) и по группе (уменьшение) (рис. 5).

При этом оказывается, что для элементов по диагонали электроотрицательности оказываются очень близкими, хотя сами по себе орбитальные радиусы для диагональных пар не столь близки.