



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Кафедра биологии растений и химии

ХИМИЯ

**Теоретический раздел
Лекция
Периодический закон и
периодическая система элементов**



3. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

3.1. Периодический закон и свойства элементов

Периодический закон (современная формулировка): Свойства химических элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.

Значение данного закона состоит в том, что он является главным инструментом систематизации и классификации химической информации, очень важным средством интерпретации, толкования химической информации, мощным инструментом предсказания свойств химических соединений и средством направленного поиска соединений с заранее заданными свойствами.

Существует много вариантов периодических таблиц химических элементов. Наибольшее распространение получили коротко- и длиннопериодный варианты.

В коротком варианте таблицы в больших периодах появляются элементы четных и нечетных подгрупп. У элементов четных подгрупп металлические свойства выражены более заметно, чем у элементов нечетных подгрупп. Поэтому вместе с типическими элементами 2-го периода (Li – Ne) элементы четных подгрупп в каждом конкретном случае объединяются в главную подгруппу.

Другая подгруппа называется побочной. Так, Li, Na, K, Rb и Fr – щелочные металлы – объединяются в главную подгруппу I группы. Cu, Ag и Au составляют побочную подгруппу I группы. C, Si, Ge, Sn и Pb составляют главную подгруппу IV группы. В основных свойствах это неметаллы. Ti, Zr и Hf составляют побочную подгруппу IV группы. Это металлы. В подгруппах металлов валентными являются s- и d-электроны (sd-подгруппы), в подгруппах неметаллов валентными являются s- и p-электроны (sp-подгруппы).

Изменение свойств химических элементов по мере возрастания их атомной массы носит периодический характер. Это обусловлено повторением строения внешних оболочек атомов, от которого зависят химические свойства.

Через определенное число элементов происходит как бы возврат к определенной точке, после чего повторяются свойства предыдущих элементов с некоторыми различиями. В горизонтальных рядах Периодической системы происходит изменение свойств элементов от типичных металлов в начале ряда до неметаллов в конце. В вертикальных столбцах или группах находятся элементы, обладающие сходными свойствами. В I группе находятся элемен-

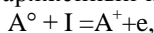


ты, образующие оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}$, во II группе – ЭО, В III группе – $\text{Э}_2\text{O}_3$ и т.д. Наибольшая валентность элементов каждой группы в их кислородных соединениях равна номеру группы.

Атомы химических элементов состоят из положительно заряженных ядер и окружающих их отрицательно заряженных электронов. Положительный заряд ядра равен сумме отрицательных зарядов окружающих ядро электронов, поэтому атом в целом электронейтрален. Заряд электрона равен $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Согласно современным представлениям, электрон имеет двойственную корпускулярно-волновую природу. Длина волны движущейся частицы определяется формулой $\lambda = h/mv$, где h – постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж * с = $6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг-с; m – масса частицы, масса покоя электрона $9,1 \cdot 10^{-28}$ г = $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг; v – скорость частицы.

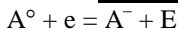
Радиус атома – это расстояние от центра ядра до внешней электронной оболочки. Эффективные радиусы атомов элементов периодически изменяются в зависимости от заряда ядра их ядер и числа электронов.

При получении электроном энергии возможен переход электрона на иной энергетический уровень, отвечающий меньшей прочности его связи с ядром или большему радиусу атома $r > r_1$. Энергия, требуемая для полного удаления электрона на бесконечно большое расстояние от ядра ($r \infty$), называется **энергией ионизации** или **потенциалом ионизации**. При этом нейтральный атом превращается в положительно заряженный ион:



где A° – нейтральный атом, A^{+} – положительно заряженный ион, e^{-} – электрон, I ($E_{\text{ион}}$) – энергия ионизации. Наименьшим значением энергии ионизации обладают атомы щелочных металлов, наибольшим – атомы галогенов и благородных газов. Различают первый, второй и т.д. потенциалы ионизации, отвечающие отрыву первого, второго и т.д. электронов, при этом $\text{I}_1 < \text{I}_2 < \text{I}_3 \dots < \text{I}_n$. Таким образом, возрастание I_1 может служить характеристикой металлических свойств элементов.

Атомы элементов могут присоединять электроны, превращаясь в отрицательно заряженные ионы. Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому, называется **сродством к электрону**:



где A° – нейтральный атом, A^{-} – отрицательно заряженный ион, e^{-} – электрон, E ($E_{\text{срод}}$) – сродство атома к электрону. Сродство к электрону наиболее велико у галогенов и элементов подгруппы кислорода.

Существует величина, называемая электроотрицательностью (ЭО), которая позволяет учесть возможность нейтрального атома как присоединять электрон, так и его отдавать. **Электроотрицательность** – это также способность атома элемента смещать к себе электронную плотность других ато-



мов при образовании химической связи. Она обозначается греческой буквой χ («хи»), при этом $\chi = 1/2(I_1 + E)$, где I_1 – первый потенциал ионизации и E – сродство к электрону. Базируясь на энергетических характеристиках процессов присоединения электрона к нейтральному атому и его отдачи, ЭО является обобщенной характеристикой, позволяющей более строго количественно описать свойства атомов элементов. Наименьшие значения ЭО имеют атомы щелочных металлов, наибольшие – атомы галогенов и благородных газов. Обычно используют шкалу относительных электроотрицательностей ОЭО по Л. Поллингу, в которой ЭО (Li) равна 1, а ЭО (F) принята равной 4. Существует также шкала ЭО по Малликену, в основу которой положены величины χ , для вычисления которых значения I и E получены с использованием так называемых орбитальных радиусов атомов. Потенциалы ионизации (энергии ионизации), сродство к электрону и электроотрицательность измеряются обычно в электрон-вольтах (эВ) или в килокалориях ($1 \text{ ккал} = 4,1840 \text{ кДж}$), $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 23060 \text{ кал/моль} = 96,48 \text{ кДж/моль}$.

3.2. Вторичная периодичность свойств элементов

Вторичная, дополнительная, периодичность свойств элементов и их соединений выражается в том, что свойства sd -элементов оказываются наиболее близкими у элементов 2-го и 3-го длинных периодов, а у sp -элементов – для элементов 1-го и 2-го длинных периодов. Причиной подобной вторичной периодичности, т. е. повторяемости свойств внутри подгруппы, в некоторых случаях на количественном уровне, служит своеобразная зависимость эффективного заряда ядра и ионного радиуса от порядкового номера элемента.

В основе анализа явления вторичной периодичности лежит рассмотрение строения электронных оболочек атомов или ионов, радиусов ионов в одинаковых степенях окисления, структурных и термодинамических свойств простых веществ и однотипных соединений. Вследствие лантанидного сжатия радиусы атомов sd -элементов 3-го длинного периода от гафния до платины практически совпадают с радиусами их аналогов во 2-м длинном периоде от циркония до палладия. Поэтому вследствие одинакового поляризующего действия катионов на однотипные анионы следует ожидать большего сходства соединений в парах элементов $Zr - Hf$, $Nb - Ta$ и т.д., чем в парах $Ti - Zr$, $V - Nb$ и т.д. С точки зрения химических проявлений вторичной периодичности можно заключить, что тенденция к образованию соединений с характеристической для группы степенью окисления проявляется в большей степени для sd -элементов 2-го и 3-го длинных периодов. Тенденция



к проявлению низших степеней окисления более характерна для sd -элементов 1-го длинного периода.

Вторичная периодичность внутри **sd -подгруппы** изображается графически объединением наиболее близких по свойствам элементов:

1		– длинный период
2		– длинный период
3		– длинный период

Иное проявление вторичной периодичности наблюдается у sp -элементов. В подгруппах sp -элементов более близкими по свойствам являются элементы 1-го и 2-го длинных периодов, хотя целом степень близости их свойств ниже, чем для sd -металлов. По-видимому, основное влияние в этом случае оказывает не радиус иона в соединении, который монотонно возрастает с увеличением порядкового номера элемента, а эффективный заряд ядра. У sp -элементов 3-го длинного периода внешние электроны находятся под сильным воздействием возрастающего эффективного заряда ядра и тенденция к проявлению высшей степени окисления ослабляется. Характеристические оксиды в этом случае являются сильными окислителями (Tl_2O_3 , PbO_2) или вовсе нестабильны (Bi_2O_5). Вторичную периодичность внутри **sp -подгруппы** можно изобразить графически, объединив близкие по свойствам элементы:

1		– длинный период
2		– длинный период
3		– длинный период

Каждый элемент в Периодической системе имеет свой порядковый номер, зная который можно определить место элемента, т. период, ряд, группу и, следовательно, его свойства, а также свойства и формы соединений.

3.3. Диагональное сходство

Зависимости свойств элементов и их соединений обычно рассматриваются по вертикали в группе и по горизонтали в периоде. Однако еще Д. И. Менделеевым был сделан вывод о близости мольных объемов у соседей по диагональному направлению в Периодической системе. Особенно часто диагональное сходство элементов проявляется в явлении изоморфного замещения одними элементами других в кристаллах – гетеровалентный изоморфизм. В группах химически сходных элементов изоморфизм часто отсутствует (например, пары $Na-K$, $Mg-Ca$, $Si-Ti$). Причиной этого является значитель-



ное увеличение ионных радиусов R при продвижении в группе сверху вниз: ионные радиусы возрастают более чем на 12–15%, в то время как допуск ΔR для изоморфного замещения обычно около 12%. С другой стороны, примерно на столько же уменьшается радиус катиона в характеристической степени окисления при переходе по периоду слева направо. Поэтому вдоль диагонального направления изоморфное замещение ионов обычно выражено четко. Примером является диагональ $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Y}^{3+}$ с ионными радиусами 0,98; 1,06 и 1,06 Å.

Применительно к приближенной ионной модели свойства катиона могут быть охарактеризованы его электронной оболочкой, степенью окисления и радиусом. При близких значениях ионных потенциалов Z/R , где Z – заряд иона, следует ожидать примерно одинакового поляризующего действия катионов на однотипные анионы. В этом случае физико-химические характеристики разных соединений могут оказаться близкими.

1.4. Кислотно-основные свойства

Наиболее электроположительные металлы – щелочные – образуют самые сильные основания. Электроотрицательные элементы образуют сильные кислородные кислоты. Изменение кислотно-основных свойств по периоду хорошо видно из свойств следующих соединений элементов третьего периода:



сил. основ. слабое основ. амфотер.основ. очень сл.к-та к-та средняя сильная к-та очень сил.к-та

По периодам уменьшается способность к образованию оснований и растет способность к образованию кислот. В группах электроположительных элементов нарастает сила оснований: $\text{Be}(\text{OH})_2$ является амфотерным соединением, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – сильное основание.

В группах электроотрицательных элементов нарастает сила бескислородных кислот: H_2O – амфолит, H_2Te – довольно сильная кислота.

3. 5. Окислительно-восстановительные свойства

Наиболее электроположительные элементы, щелочные металлы являются самыми сильными восстановителями, наиболее электроотрицательные элементы проявляют свойства сильных окислителей.

По периодам ослабевают восстановительные и усиливаются окислительные свойства элементов. Например, в третьем периоде восстановительная способность уменьшается, в последовательности: Na, Mg, Al, Si, P; окислительная способность растет в последовательности: P, S, Cl. Окислительно-восстановительные свойства элементов зависят от числа проявляемых им степеней окисления. По периоду число проявляемых элементами степеней окисления возрастает: Na проявляет две степени окисления, а Cl – шесть.



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



По группам нарастает восстановительная способность и уменьшается окислительная: во второй группе (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) самым сильным восстановителем является барий, в седьмой группе (F, Cl, Br, I) самый слабый окислитель – иод.

Способность к комплексообразованию изменяется по периодам и группам, подчиняясь сложным периодическим закономерностям.



ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: Учеб. пособие/ Е. В. Барковский. – Мн.: Высш. шк., 2004. – 351 с.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб. пос./ Е. В. Барковский, С. В. Ткачев и др. – М.: Высш. шк., 1997. –126 с.
4. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1983.
5. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.–М.:ООО «Издательство Астрель»,2004.–383с
6. Грандберг, И.И. Органическая химия: Учеб. для студ. вузов обучающихся на агрономических специальностях/ И. И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2004. –672 с.
7. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
8. Рукводство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
9. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Т. В. Булак.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
10. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
11. Химия: учебно-методический комплекс: Учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с. ISBN 978-985-467-359-2
12. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия: Учебник для вузов/ Р. А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988.
13. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
14. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.
15. Щербина, А.Э. Органическая химия. Задачи и упражнения: Учеб. пособие / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич, И.В. Сенько. – Минск : Новое знание, 2007. – 304 с.

Дополнительная

1. Белясова, Н.А. Биохимия и молекулярная биология: Учеб. пособие/ Н.А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
2. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Выш. шк., 2003. – 96 с.
3. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.
4. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
5. Практикум по общей и биоорганической химии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
6. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
7. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Справочники:

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1977.
2. Кольман, Я. Наглядная биохимия: Пер. с нем/ Я.Кольман, К.Г. Рем. – М.: Мир, 2000. – 469 с.
3. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.

Составители
Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна
Мохова Елена Владимировна