

Міністерство освіти і науки України

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

Е. Б. ХОБОТОВА
Л. М. ЄГОРОВА
Т. О. НЕНАСТІНА
В. В. ДАЦЕНКО

Конспект лекцій з дисципліни «Хімія»

Розділ

«Періодичний закон і періодична система Д. І. Менделєєва»

Харків, 2014

ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

1.1 Періодичний закон та таблиця Д. І. Менделєєва

У 1869 р. Д. І. Менделєєв сформулював закон, згідно з яким властивості хімічних елементів, а також форми і властивості їх сполук знаходяться в періодичній залежності від атомних мас елементів.

Графічним вираженням періодичного закону Д. І. Менделєєва є його таблиця. Розглянемо будову короткої форми таблиці, оскільки є ще декілька інших видів таблиць. Таблиця складається з 7 періодів (горизонтальні ряди) і 8 груп (вертикальні ряди).

Три перші періоди – малі періоди – однорядні (2, 8 елементів). Останні періоди – великі (IV, V – по 18 елементів, VI – 32 елементи – найбільший, VII – незавершений). По періодах елементи сильно відрізняються за хімічними властивостями. Кожен період починається типовим металом (*s*-елемент) і закінчується інертним газом (*p*-елемент). У великих періодах є вставні декади *d*- і *f*-елементів. Це метали, які мало відрізняються за своїми властивостями.

Групи – це сімейства схожих елементів. Групи діляться на головні і побічні. Всі елементи побічних підгруп – метали. Головні підгрупи починаються елементами малих періодів. Побічні підгрупи починаються елементами великих періодів.

Коротко зупинимося на значенні відкритого Д. І. Менделєєвим закону. Спроби якимсь чином класифікувати хімічні елементи, знайти групи речовин, що володіють загальними властивостями, робилися ще до Д. І. Менделєєва. Наприклад, одночасно з Д. І. Менделєєвим схожі таблиці були складені англійським ученим Ньюлендсом, французьким ученим Шанкуртуа і також німецьким вченим Майєром. Проте загальне визнання отримала саме таблиця Д. І. Менделєєва. Чому? Попередники Д. І. Менделєєва не зуміли побачити фундаментального закону природи в розподілі елементів. Вони просто більш менш вдало намагалися систематизувати елементи, спираючись на експериментальні дані, що були, часто помилкові. У той час було відомо лише 63 елементи, атомні маси 17 з них були визначені неправильно. Тому в їх таблицях багато елементів

було розташовано невірно. Відмінність таблиці Д. І. Менделєєва від інших полягає в наступному:

1. Менделєєв розташував 17 елементів (серед них Os, Ir, Pt, Au, Te, I, Ni, Co та ін.) всупереч відомим у той час атомним масам (наприклад, Te і I помінялися місцями, оскільки в Ті переважають важкі ізотопи).

2. Теоретично розрахував і на цій підставі змінив атомні маси інших елементів (In, La, U та ін.).

3. Допустив можливість існування ще деяких елементів і залишив для них порожні клітки: № 21 – Sc; № 31 – Ga; № 32 – Ge; № 84 – Po; № 43 – Tc; № 75 – Re.

Експериментальну перевірку закон отримав ще за життя Д. І. Менделєєва. Були відкриті Sc, Ga, Ge, Po, які зайняли залишені для них порожні клітки в таблиці. Первинне відкриття Д. І. Менделєєва не отримало визнання на науковому світі. І лише відкриття передбачених елементів, і експериментальне підтвердження передбачених атомних мас зумовило загальне визнання закону до 1890 р. Після того, як закон отримав загальне визнання, з різних сторін неодноразово робилися спроби оспорювати право його відкриття на пользу того чи іншого вченого. Але Д. І. Менделєєв відстояв свій пріоритет.

З моменту свого відкриття і до теперішнього часу в таблицю Д. І. Менделєєва не було внесено жодного виправлення. Це унікальний випадок в історії розвитку науки. А ось формулювання самого закону зазнало істотні зміни в результаті розробки квантової теорії будови атома.

Сучасне формулювання періодичного закону: властивості хімічних елементів, а також їх сполук знаходяться в періодичній залежності від заряду ядра (або від порядкового номера елемента). Таке формулювання періодичний закон отримав після відкриття закону Мозлі.

1.2 Закон Мозлі

Мозлі отримував рентгенівські спектри елементів. Рентгенівське випромінювання виникає при бомбардуванні речовини електронами або опроміненні рентгенівськими променями. Відбувається виривання електронів з внутрішніх шарів атома. На орбіталі, що

звільнилися, переходять електрони з дальших від ядра шарів (рис. 1.1).

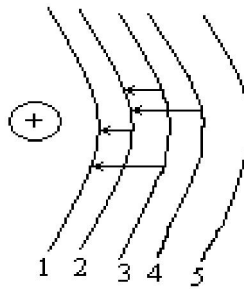


Рис. 1.1. Рух електронів по орбіталях в атомі

Це супроводжується виділенням квантів енергії, так званого характеристичного рентгенівського випромінювання. Згідно з рівнянням Планка:

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (1.1)$$

кожному переходу електрона відповідає своя частота ν .

Мозлі відмітив, що спектри всіх елементів схожі між собою і складаються з одних і тих же ліній, але для кожного елемента ці лінії в спектрі зміщені по відношенню до ліній сусіда на постійну величину. Або іншими словами: для будь-яких двох сусідніх елементів різниця частоти випромінювання рентгенівського спектру є постійною величиною: $\nu_1 - \nu_2 = \text{const}$.

Для кожного елемента характерна своя частота випромінювання:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \text{ або хвильове число } \nu = \frac{1}{\lambda}.$$

У 1913 р. Мозлі встановив закон: корінь квадратний з частоти ліній рентгенівського спектру будь-якого елемента є лінійною функцією його порядкового номера:

$$\sqrt{\nu'} = a(z - b) \text{ або } \sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(z - b), \quad (1.2)$$

де a і b – експериментальні константи.

Це рівняння вказує на залежність порядкового номера (z) від частоти випромінювання (ν). За законом Планка, частота ν пов'язана з енергією взаємодії електрона з ядром (формула 1.1). Встановлюється

прямий зв'язок z з E : чим більше z , тим більше ν , тим більше енергія тяжіння електрона до ядра. Негативний електрон тим сильніше притягується до ядра, чим більше його заряд. Таким чином, чим більше порядковий номер елемента z , тим більше позитивний заряд ядра. Графічно закон Мозлі можна представити прямолінійною залежністю $\nu' = f(z)$ (рис. 1.2).

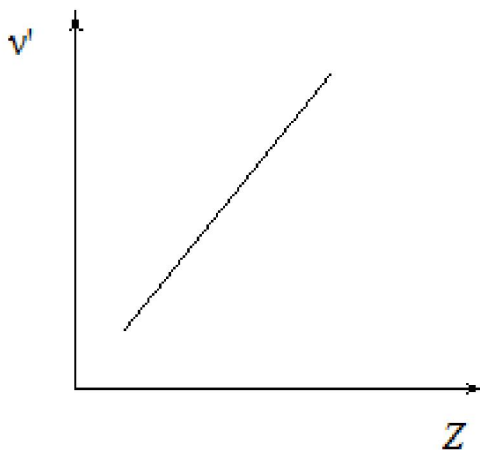


Рис. 1.2. Графічне представлення закону Мозлі

Значення закону Мозлі:

1. підтверджує шарувату будову атома;
2. дозволяє експериментально визначати порядковий номер хімічного елемента;
3. підтверджує правильність розташування елементів в таблиці Д. І. Менделєєва;
4. дозволів розрахувати рентгенівські спектри у той час ще невідомих елементів Re і Hf.

Особливо яскравим підтвердженням закону стало відкриття лантанноїду під порядковим номером № 61 – Прометію Pm. В таблиці Д. І. Менделєєва усі лантанноїди знаходилися в одній клітці з La. І лише рентгенівські спектри показали, що повинен бути елемент під № 61.

1.3 Енергія іонізації та спорідненість до електрону

Існує класифікація елементів в таблиці по кількості електронів на зовнішньому енергетичному рівні. Якщо у елемента на зовнішньому енергетичному рівні знаходиться 1-3 електрони – це метал, а якщо від 4 до 7 електронів – це неметалл, 8 електронів – це

інертні гази, що мають саму стійку електрону конфігурацію, ці сполуки не вступають в хімічні реакції. При утворенні хімічного зв'язку одні елементи, щоб отримати на зовнішньому енергетичному рівні стійку електрону конфігурацію, прагнуть віддати електрони, інші – приєднати.

З метою кількісної оцінки здатності атомів віддавати або приєднувати електрони були введені такі поняття, як «енергія іонізації», «спорідненість до електрону», «електронегативність».

Мірою металевих властивостей елемента є енергія іонізації I . *Енергія іонізації* (або потенціал іонізації) – це кількість енергії, необхідна для відриву електрона від незбудженого атома. Енергія іонізації, виражена в електрон-вольтах на атом (eV/атом), чисельно дорівнює потенціалу іонізації:

$$A^0 - e^- = A^+ + I, \quad (1.3)$$

де A^0 – атом елемента.

Чим менше енергія іонізації, тим легше атом віддає електрон. Таким чином, найнижчу енергію іонізації мають лужні метали, а найвищу – Нітроген, Оксиген, галогени та інертні гази. Енергію іонізації експериментально визначають з спектральних даних.

У багатоелектронних атомах існує кілька енергій іонізації (стільки, скільки в атомі електронів). При цьому завжди $I_1 < I_2 < I_3$, тому що чим більше позитивний заряд іона, тим сильніше він притягає електрони. Для хімічних реакцій мають значення лише перші енергії іонізації. У кожному періоді величина енергії іонізації із збільшенням порядкового номера зростає, тому зростає заряд ядра і все важче відірвати електрони від ядра металеві властивості в періоді зменшуються.

У межах однієї групи енергія іонізації зверху вниз зменшується, тому що чим більше радіус атома, тим легше від нього відірвати електрон (він розташований далі від ядра). Металеві властивості в групах ростуть зверху вниз. Fr має більш виражені металеві властивості, ніж Li.

У декададах d -елементів енергія іонізації мало змінюється. Енергія іонізації змінюється періодично. Найменше значення I мають s -елементи I групи (лужні метали), найбільше – s - і p - елементи VIII групи.

Мірою прояви неметалевих властивостей є енергія спорідненості до електрону. *Енергія спорідненості до електрону* (E) –

це кількість енергії, яка виділяється при приєднанні електрона до нейтрального атома A^0 (eV):

$$A^0 + e^- = A^- - E. \quad (1.4)$$

Чим більше E , тим більше неметалевими властивостями володіє елемент. Якщо E величина позитивна, то електрон притягається до атома і утворює стійкий однозарядний негативний іон (Cl^- , Br^- , I^-). При приєднанні двох і більше електронів до атома енергія спорідненості до електрону завжди має негативне значення, тобто такі іони дуже нестійкі (O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} і т.д.). У вільному стані вони не можуть існувати. E визначена далеко не для всіх атомів. Але однозначно можна сказати, що найбільшою енергією спорідненості до електрону володіють атоми з електронною конфігурацією s^2p^5 VII групи, тобто галогени, найменшою – атоми елементів з конфігурацією електронів s^1 , s^2 (лужні і лужноземельні метали), s^2p^6 (інертні гази).

У періодах і групах спорідненість до електрону атомів змінюється закономірно відповідно з характером електронних структур атомів елементів. У періодах енергія спорідненості до електрону збільшується зліва направо (неметалічні властивості збільшуються), а в групах зменшується зверху вниз (неметалічні властивості убувають). Наприклад, Хлор і Флуор більшою мірою неметали, ніж Астат. У Астату більше електронів в атомі на електронних шарах і вони сильніше відштовхують електрон, який приєднається до атома.

Енергію спорідненості до електрону розраховують за даними теплових ефектів хімічних реакцій.

1.4 Електронегативність

Ще однією характеристикою елемента може служити його електронегативність. Сучасне визначення електронегативності дав американський учений Л. Полінг в 1932 році. *Електронегативність* – це здатність атомів в молекулі притягувати до себе електрони. Мається на увазі електрони, які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку. Очевидно, що у інертних елементів електронегативність відсутня, бо зовнішній рівень в їх атомах завершений і стійкий.

Для кількісної характеристики прийнято вважати міру електронегативності, рівну арифметичній сумі енергії іонізації атома (I) і спорідненості до електрону (E):

$$X = I + E, \quad (1.5)$$

де X – електронегативність атома, а отже, і елемента.

Точно визначити електронегативність неможливо, зазвичай користуються порівняльними величинами. Електронегативність Літію приймають за одиницю і порівнюють з нею електронегативність інших елементів. У періодах електронегативність збільшується зліва направо. У групах електронегативність зменшується зверху вниз. Найбільшу електронегативність мають неметали 6 і 7 груп, а найменшу – лужні метали. Найменше значення електронегативності має Францій – 0,86. При утворенні хімічного зв'язку електрони зміщуються від атома з найменшою електронегативністю до атома з найбільшою електронегативністю: $\text{H}_2^+\text{O}^{2-}$, $\text{Na}_2^+\text{O}^{2-}$, $\text{F}_2^+\text{O}^{2-}$, Na^+H^- .

Значення електронегативності необхідне для визначення таких характеристик хімічного зв'язку як іонності, полярності зв'язку, енергії зв'язку.

Принцип вирівнювання значення електронегативності постулював Сандерс: якщо два і більше атома з різними значеннями електронегативності з'єднуються, то в молекулі їх значення електронегативності вирівнюються і набувають деякого середнього значення. Один атом при утворенні зв'язку притягує електрон і його значення електронегативності зменшується; інший атом втрачає електрон, і його значення електронегативності збільшується. Тому процес утворення зв'язку супроводжується вирівнюванням енергій цих атомів.

Питання для самоконтролю

1. В чому полягає відмінність сучасного формулювання періодичного закону від того, що було дано Д. І. Менделєєвим?
2. Як періодичний закон ілюструє і підтверджує закон переходу кількості в якість?
3. Який фізичний смисл має порядковий номер і чому хімічні властивості елемента у кінцевому рахунку визначаються зарядом ядра його атома?

4. В чому полягає значення закону Мозлі?
5. Як змінюються радіуси атомів, спорідненість до електрону та електронегативність елементів всередині періоду та при переході від одного періоду до іншого в межах однієї групи?
6. Як змінюються властивості елементів головних підгруп по періодам і в межах однієї групи? Що є причиною цих змін?
7. Чим визначається число *s*-, *p*-, *d*-, *f*- елементів в періодах?
8. Які періоди періодичної системи називають малими, а які великими? Чим визначається число елементів в кожному з них?

Тестові завдання за змістовним модулем «Періодичний закон і періодична система Д. І. Менделєєва»

Встановіть літеру правильної відповіді

1. РОЗТАШУЙТЕ ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ ЗА ЗМЕНШЕННЯМ РАДІУСІВ АТОМІВ

A. Al B. Si B. Mg Г. С

2. ЯКЕ ТВЕРДЖЕННЯ ЩОДО ПОЛОЖЕННЯ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У ПЕРІОДИЧНІЙ СИСТЕМІ Д. І. Менделєєва ПРАВИЛЬНЕ?

- A. неметалічні елементи розміщені наприкінці кожного періоду
- Б. кожний період починається неметалічним елементом
- В. головні підгрупи містять лише металічні елементи
- Г. побічні підгрупи містять лише неметалічні елементи

3. КОЖНА ГРУПА СКЛАДАЄТЬСЯ ІЗ ЕЛЕМЕНТІВ ГРУП

- A. головної
- Б. побічної
- В. головної і побічної

Встановіть відповідність між літерами та цифрами

4. ЕЛЕКТРОННА ФОРМУЛА ВИРАЖАЄ КОНФІГУРАЦІЮ ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ В АТОМАХ

- | | |
|-------------|-------|
| А. d^1s^2 | 1. Sc |
| Б. d^2s^2 | 2. Ti |
| В. d^3s^2 | 3. V |
| Г. d^5s^1 | 4. Cr |
| Д. d^5s^2 | 5. Mn |

Доповніть твердження

5. ЕЛЕКТРОННА ФОРМУЛА ІОНУ S^{2-} МАЄ ВИД _____

Встановіть відповідність між літерами та цифрами

6. ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК МІЖ ПЕРІОДИЧНОЮ СИСТЕМОЮ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ І БУДОВОЮ ЇХНІХ АТОМІВ

- | | |
|------------------------------|--|
| А. Порядковий номер елемента | 1. Величина заряду ядра атома |
| Б. Номер періоду | 2. Кількість протонів у ядрі |
| В. Номер групи | 3. Кількість електронів у атомі |
| | 4. Кількість електронних шарів |
| | 5. Максимальна кількість електронів, які можуть брати участь в утворенні хімічних зв'язків |

ЛІТЕРАТУРА

1. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія. – Київ, Ірпінь: ВТФ «Перун», 1998. – 480 с.
2. Глинка Н. Л. Общая химия. – Л.: Хімія, 1981. – 704 с.
3. Корчинський Г. А. Хімія. – Вінниця: «Поділля-2000», 2002. – 525 с.
4. Басов В. П., Родіонов В. М. Хімія. – К.: Каравела, 2004. – 329 с.
5. Кириченко В. І. Загальна хімія. – К.: Вища шк., 2005. – 639 с.
6. Вдовенко О. П. Загальна хімія – Вінниця: Нова Книга, 2005. – 288 с.