

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Свойства простых веществ и соединений, которые они образуют, находятся в *периодической зависимости* от величины атомного номера элемента.

В основу современной классификации элементов положен главный признак – электронная конфигурация атомов.

Периодический закон был сформулирован почти за полстолетия до открытия электрона

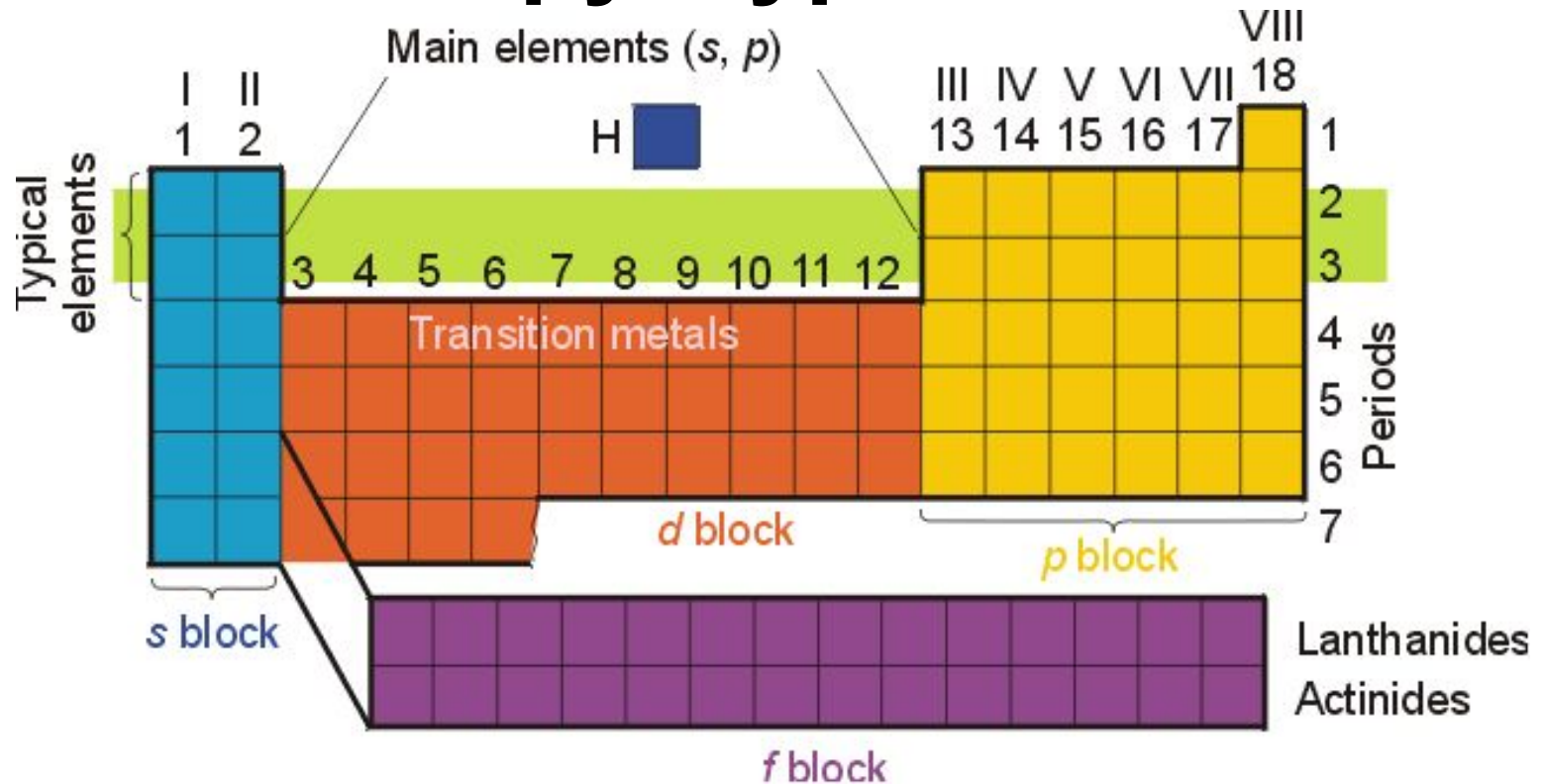
ОФИЦИАЛЬНАЯ ПС ЭЛЕМЕНТОВ ИЮПАК (2012 г.)

IUPAC Periodic Table of the Elements

											13	14	15	16	17	18																
1 H hydrogen (1.007; 1.008)																	2 He helium 4.003															
3 Li lithium (6.938; 6.997)	4 Be beryllium 9.012												5 B boron (10.80; 10.83)	6 C carbon (12.00; 12.02)	7 N nitrogen (14.00; 14.01)	8 O oxygen (15.99; 16.00)	9 F fluorine 19.00	10 Ne neon 20.18														
11 Na sodium 22.99	12 Mg magnesium 24.31												13 Al aluminium 26.98	14 Si silicon [28.08; 28.09]	15 P phosphorus 30.97	16 S sulfur [32.05; 32.08]	17 Cl chlorine [35.44; 35.46]	18 Ar argon 39.95														
19 K potassium 39.10	20 Ca calcium 40.08	21 Sc scandium 44.96	22 Ti titanium 47.87	23 V vanadium 50.94	24 Cr chromium 52.00	25 Mn manganese 54.94	26 Fe iron 55.85	27 Co cobalt 58.93	28 Ni nickel 58.69	29 Cu copper 63.55	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.72	32 Ge germanium 72.63	33 As arsenic 74.92	34 Se selenium 78.96(3)	35 Br bromine 79.90	36 Kr krypton 83.80															
37 Rb rubidium 85.47	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.91	40 Zr zirconium 91.22	41 Nb niobium 92.91	42 Mo molybdenum 95.96(2)	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.1	45 Rh rhodium 102.9	46 Pd palladium 106.4	47 Ag silver 107.9	48 Cd cadmium 112.4	49 In indium 114.8	50 Sn tin 118.7	51 Sb antimony 121.8	52 Te tellurium 127.6	53 I iodine 126.9	54 Xe xenon 131.3															
55 Cs caesium 132.9	56 Ba barium 137.3	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.5	73 Ta tantalum 180.9	74 W tungsten 183.8	75 Re rhenium 186.2	76 Os osmium 190.2	77 Ir iridium 192.2	78 Pt platinum 195.1	79 Au gold 197.0	80 Hg mercury 200.6	81 Tl thallium [204.3; 204.4]	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 209.0	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon															
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium		114 Fl flerovium		116 Lv livermorium																	
																		57 La lanthanum 138.9	58 Ce cerium 140.1	59 Pr praseodymium 140.9	60 Nd neodymium 144.2	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.4	63 Eu europium 152.0	64 Gd gadolinium 157.3	65 Tb terbium 158.9	66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.9	68 Er erbium 167.3	69 Tm thulium 168.9	70 Yb ytterbium 173.1	71 Lu lutetium 175.0
																		89 Ac actinium	90 Th thorium 232.0	91 Pa protactinium 231.0	92 U uranium 238.0	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium

Key:
atomic number
Symbol
name
standard atomic weight

Структура ПС



Лантаниды (лантаноиды) – 4f-элементы (*ид* – от греч. *следующий за*; *оид* – от греч. *подобный*).

Аналогично **актиниды (актиноиды)** – 5f-элементы.

Галогены – элементы 17 группы.

Халькогены – элементы 16 группы.

Пниктогены – элементы 15 группы

Закономерности изменения свойств атомов и ионов

Одна из основных характеристик атомов и ионов – их размеры.

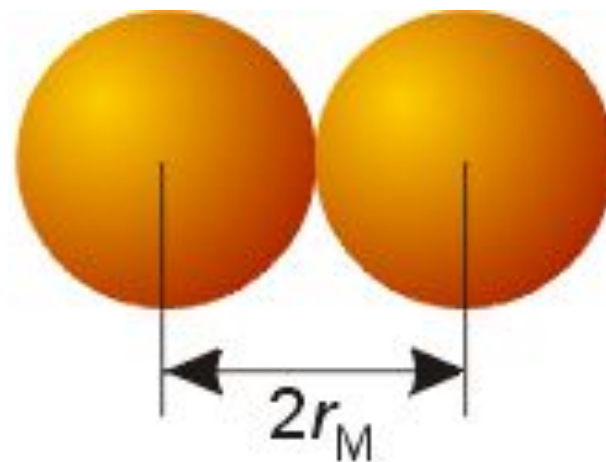
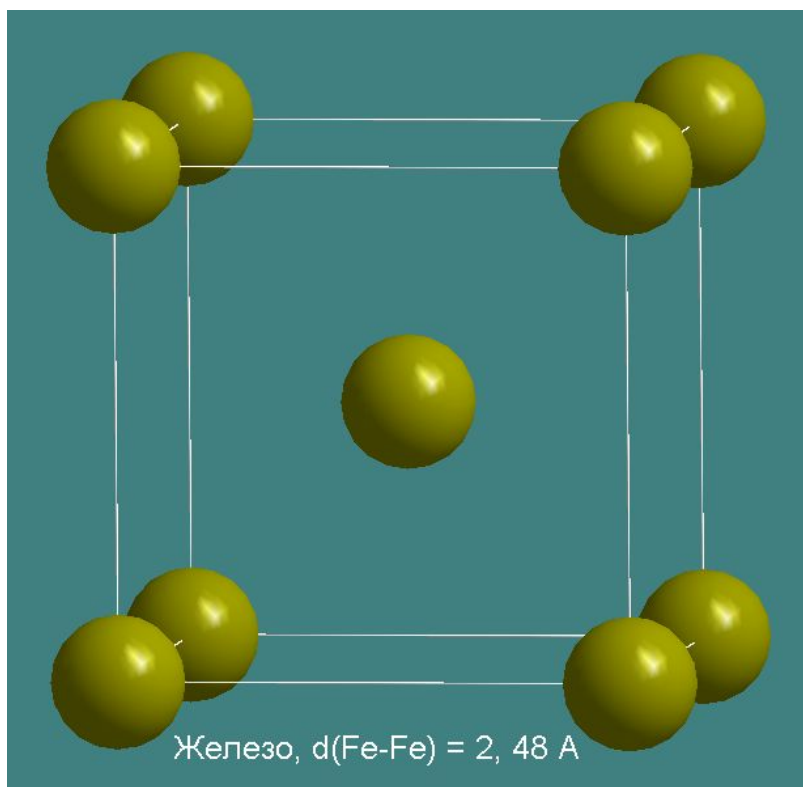
Строение соединений – расположение атомов в пространстве (расстояния между атомами, углы).

Единица измерения расстояний – 1\AA

Методы определения строения – *рентгеноструктурный анализ (РСА)*, электронография, нейтронография и некоторые другие

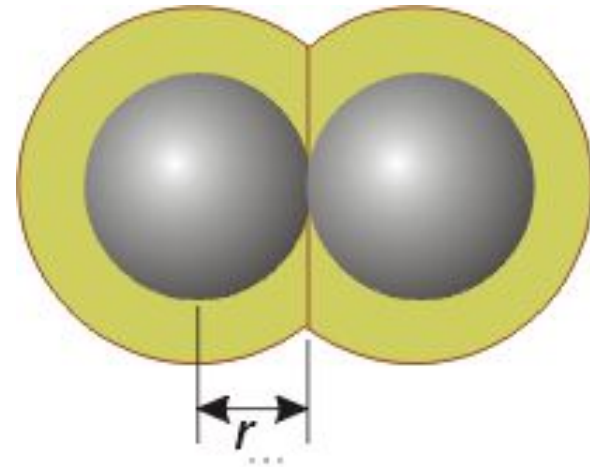
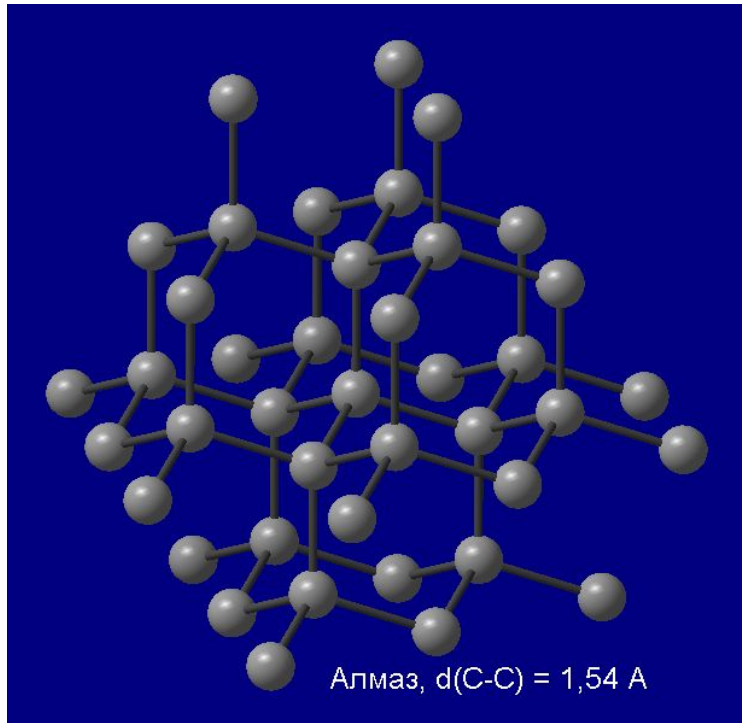
Металлический радиус

Металлический радиус (для металлов) – половина расстояния между ядрами соседних атомов.



Ковалентный радиус

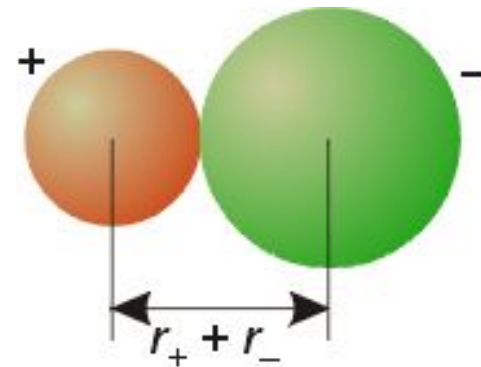
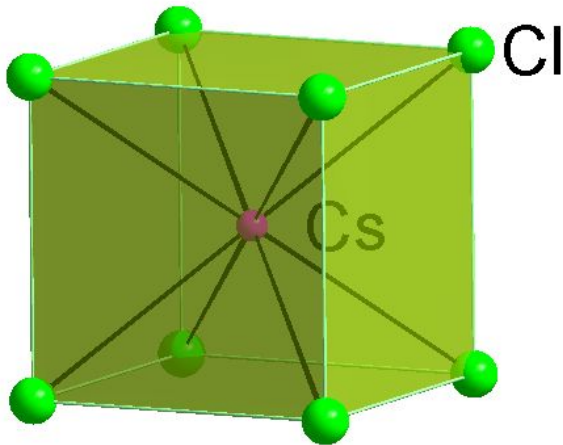
Ковалентный радиус (для неметаллов) – половина расстояния между ядрами соседних атомов.



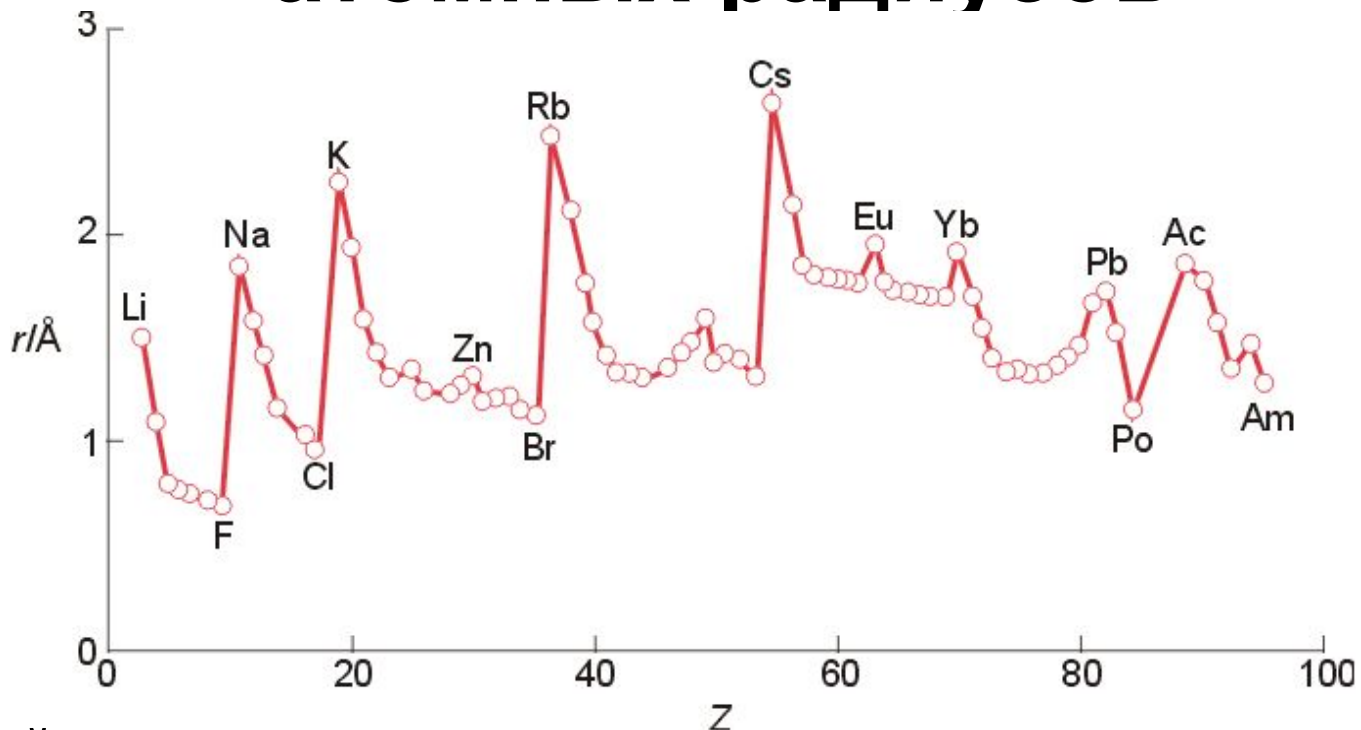
Металлический радиус и ковалентный радиус называют атомными радиусами

Ионный радиус

Ионный радиус (для ионных соединений) – пример CsCl: из данных PCA определяют карту электронной плотности и там, где минимум электронной плотности на прямой Cs–Cl, проводят границу между Cs⁺ и Cl⁻:



Закономерности изменения атомных радиусов



Атомный радиус уменьшается в Z периоде при увеличении атомного номера:

$\text{Li}(1s^2 2s^1) \rightarrow \text{F}(1s^2 2s^2 2p^5)$ – валентные электроны занимают орбитали одной оболочки, но увеличивается заряд ядра.

Атомный радиус увеличивается в группе при увеличении атомного номера:

$\text{Li}([\text{He}]2s^1) \rightarrow \text{Cs}([\text{Xe}]5s^1)$ – валентные электроны занимают орбитали с большим главным квантовым числом

Закономерности изменения ионных радиусов

Li⁺ 0.59(4) 0.76(6)	Be²⁺ 0.27(4)	B³⁺ 0.12(4)			N³⁻ 1.71	O²⁻ 1.35(2) 1.38(4) 1.40(6) 1.42(8)	F⁻ 1.28(2) 1.31(4) 1.33(6)
Na⁺ 0.99(4) 1.02(6) 1.16(8)	Mg²⁺ 0.49(4) 0.72(6) 0.89(8)	Al³⁺ 0.39(4) 0.53(6)			P³⁻ 2.12	S²⁻ 1.84(6)	Cl⁻ 1.67(6)
K⁺ 1.38(6) 1.51(8) 1.59(10) 1.60(12)	Ca²⁺ 1.00(6) 1.12(8) 1.28(10) 1.35(12)	Ga³⁺ 0.62(6)			As³⁻ 2.22	Se²⁻ 1.98(6)	Br⁻ 1.96(6)
Rb⁺ 1.49(6) 1.60(8) 1.73(12)	Sr²⁺ 1.16(6) 1.25(8) 1.44(12)	In³⁺ 0.79(6) 0.92(8)	Sn²⁺ 1.22(8)	Sn⁴⁺ 0.69(6)		Te²⁻ 2.21(6)	I⁻ 2.06(6)
Cs⁺ 1.67(6) 1.74(8) 1.88(12)	Ba²⁺ 1.49(6) 1.56(8) 1.75(12)	Tl³⁺ 0.88(6)					

В таблице ионные радиусы приведены в Å, в скобках указано КЧ

Закономерности изменения ионных радиусов

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])**.

Изоэлектронные катионы – **Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}** имеют одинаковую электронную конфигурацию [Ne], но отличаются зарядом, ионный радиус сильно уменьшается.

Изоэлектронные анионы – **P^{3-} , S^{2-} , Cl^-** имеют одинаковую электронную конфигурацию [Ar], но отличаются зарядом, ионный радиус уменьшается

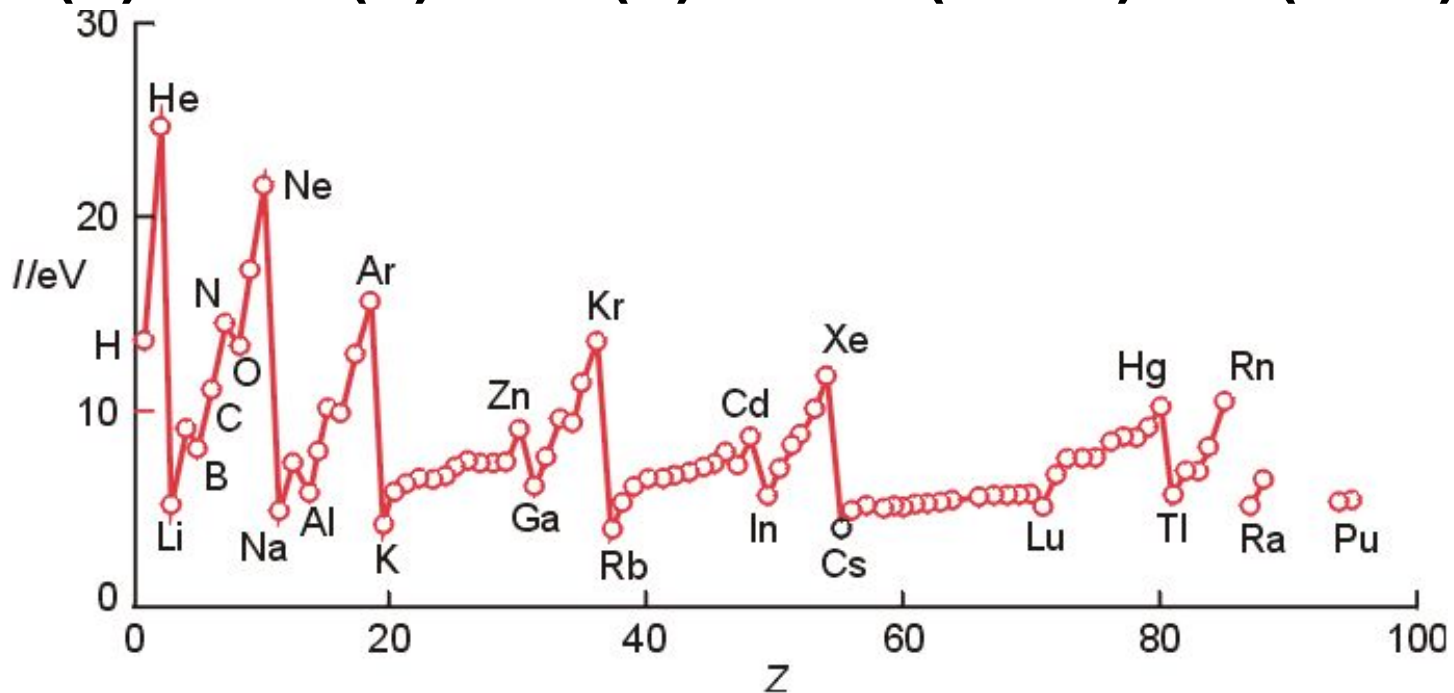
Закономерности изменения ионных радиусов для переходных металлов

В периоде Ti^{2+} (1,00 Å) \rightarrow Ni^{2+} (0,83 Å) – уменьшение радиуса катиона, но различия небольшие.

Зависимость от заряда: Fe^{2+} (0,75 Å) \rightarrow Fe^{3+} (0,69 Å). Больше положительный заряд, меньше ионный радиус

Энергия ионизации

Энергия ионизации атома (или иона) (I , эВ) – минимальная энергия для удаления электрона от атома (или иона), находящегося в газообразном состоянии:



Максимальное значение I имеют инертные газы, минимальные – щелочные металлы

Энергия ионизации

Горизонтальная периодичность – в пределах одного периода значения I увеличиваются, так как увеличивается заряд ядра.

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

Примеры отклонений в плавном изменении значений I :
Be – 9,32 эВ, B – 8,30 эВ. Различия в электронном строении – у B один электрон находится на 2p-орбитали, p-орбитали более диффузные по сравнению с s-орбиталями.

N – 14,53 эВ, O – 13,62 эВ. Катион O^+ имеет три электрона на 2p-уровне (p-уровень заполнен ровно на половину – это выгодно энергетически)

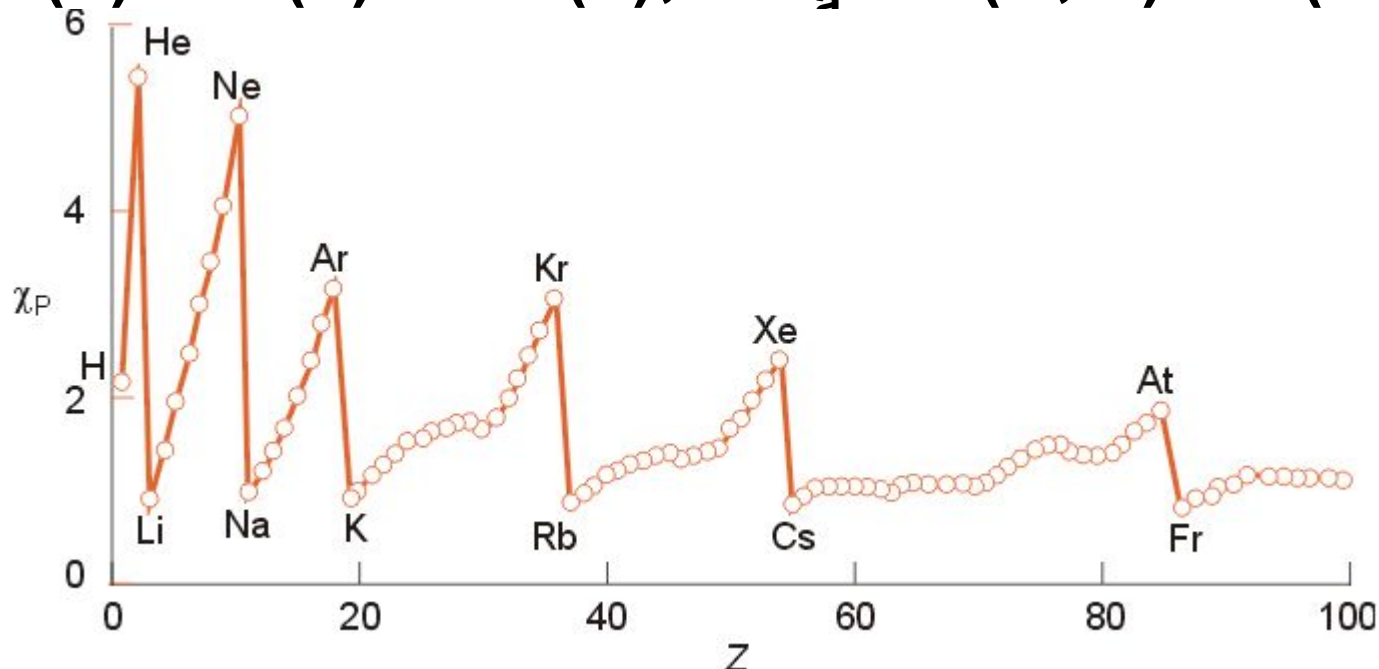
Электроотрицательность

Электроотрицательность (χ) – способность элемента притягивать электроны, когда элемент входит в состав химических соединений.

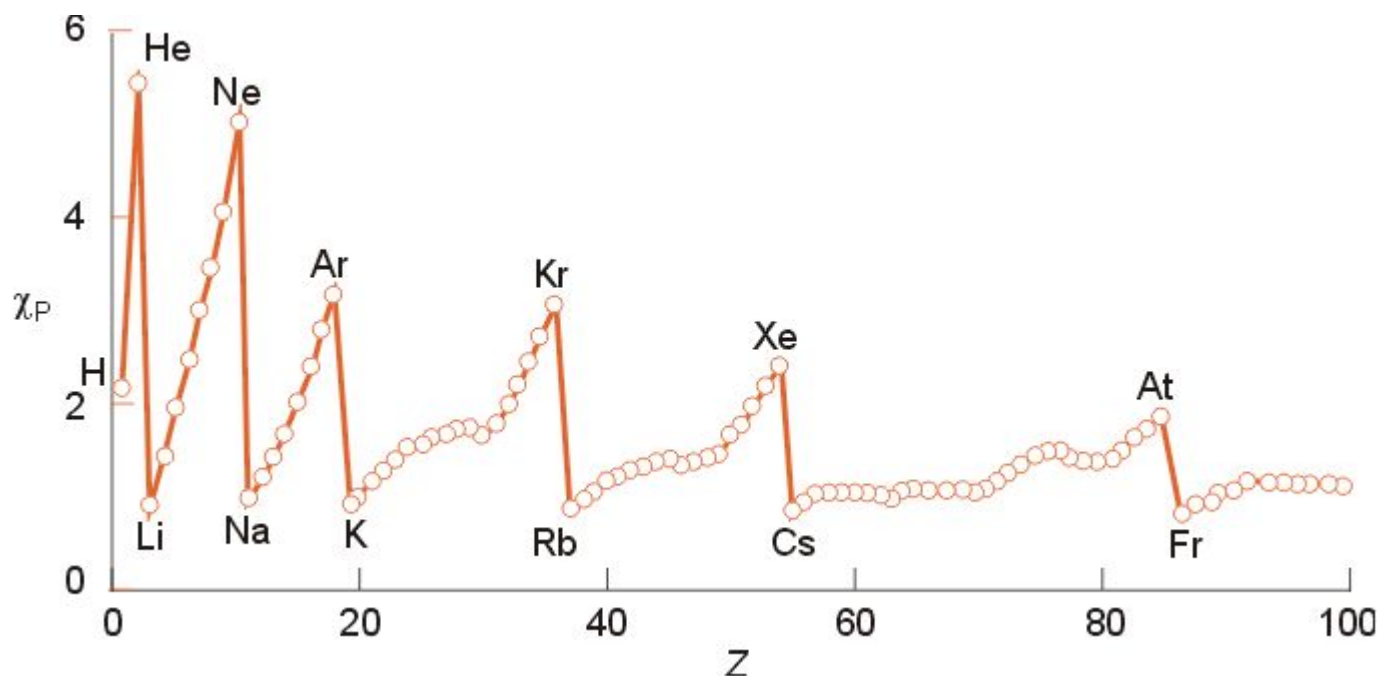
Определение электроотрицательности по Малликену:

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I + E_a)$$

Сродство к электрону (E_a , эВ) :



Электроотрицательность



Электроотрицательность увеличивается в периоде при увеличении атомного номера элемента.
Электроотрицательность уменьшается в группе при увеличении атомного номера элемента

Закономерности изменения кисотно-основных свойств гидроксидов элементов

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

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

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

Изменение по группе: увеличение ионного радиуса приводит к ослаблению связи с ОН^-

Закономерности изменения кисотно-основных свойств гидроксидов элементов

Гидроксид	Ионный радиус E^{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

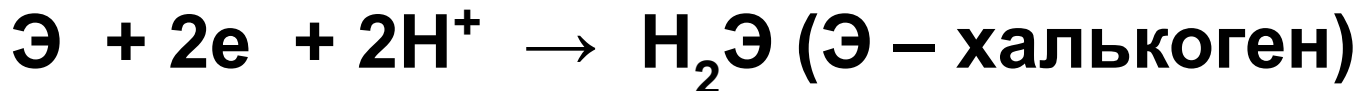
с увеличением заряда катиона и уменьшением радиуса катиона

Кислотные свойства бескислородных кислот

Соединение	Кислотные свойства (K_1 в воде)	Радиус аниона r_{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

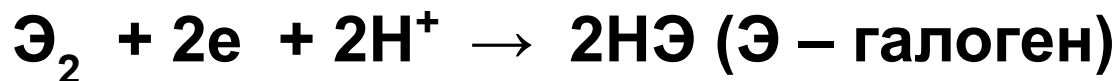
Некоторые закономерности изменения окислительно-восстановительных свойств



Элемент	$E_0, \text{В}$
O	1,23
S	0,14
Se	-0,40
Te	-0,72

Окислительные свойства уменьшаются в ряду $\text{O}_2, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$.
Восстановительные свойства увеличиваются в ряду:
 $\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{Se}, \text{H}_2\text{Te}$.

Аналогичные закономерности для галогенов:



Окислительно-восстановительные свойства соединений элементов в высших степенях окисления

- **Главные элементы – s и p:**

**14 группа: CO_2 , SiO_2 , GeO_2 – практически не являются окислителями;
 PbO_2 – сильный окислитель.**

- **Переходные металлы:**

5 группа: V(V) – окислитель, Nb(V) и Ta(V) не являются окислителями;

6 группа: Cr(VI) – окислитель, Mo(VI) и W(VI) не являются окислителями;

7 группа: Mn(VII) – окислитель, Tc(VII) и Re(VII) не являются окислителями

Диагональная периодичность

$\text{Be}(\text{OH})_2$ – 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