

Периодический закон

История создания периодической системы

В истории каждого научного открытия можно определить два основных этапа:

- 1) установление частных закономерностей;
- 2) сам факт открытия и признания этого открытия.

До того как Д.И. Менделеев сформулировал периодический закон и предложил его графическое изображение (периодическую систему) существовали и другие попытки систематизировать знания о свойствах элементов. Ученые предлагали свои таблицы и графики элементов. Некоторые из ученых утверждали, что именно им принадлежит право первенства открытия.

Закон триад

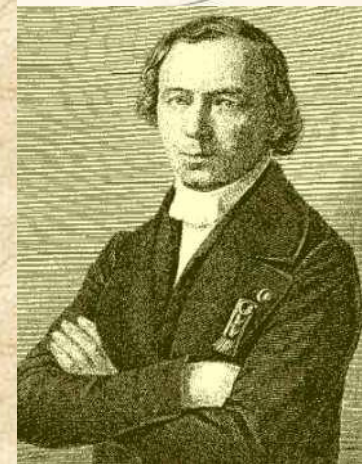
Начало 19 века Дж. Дальтон (основатель атомистики) ввел важнейшую характеристику элементов – атомный вес (позже атомная масса).

Первым применил количественные характеристики элементов немецкий ученый Иоганн Вольфганг Деберейнер (1780 – 1849).

Позднее ученые Макс Петтенкофер (1850) и Жан Батист Дюма (1857) объединили большее число элементов в триады.



Max Pettenkofer



Cl – 35.5
Br – 80
I – 125

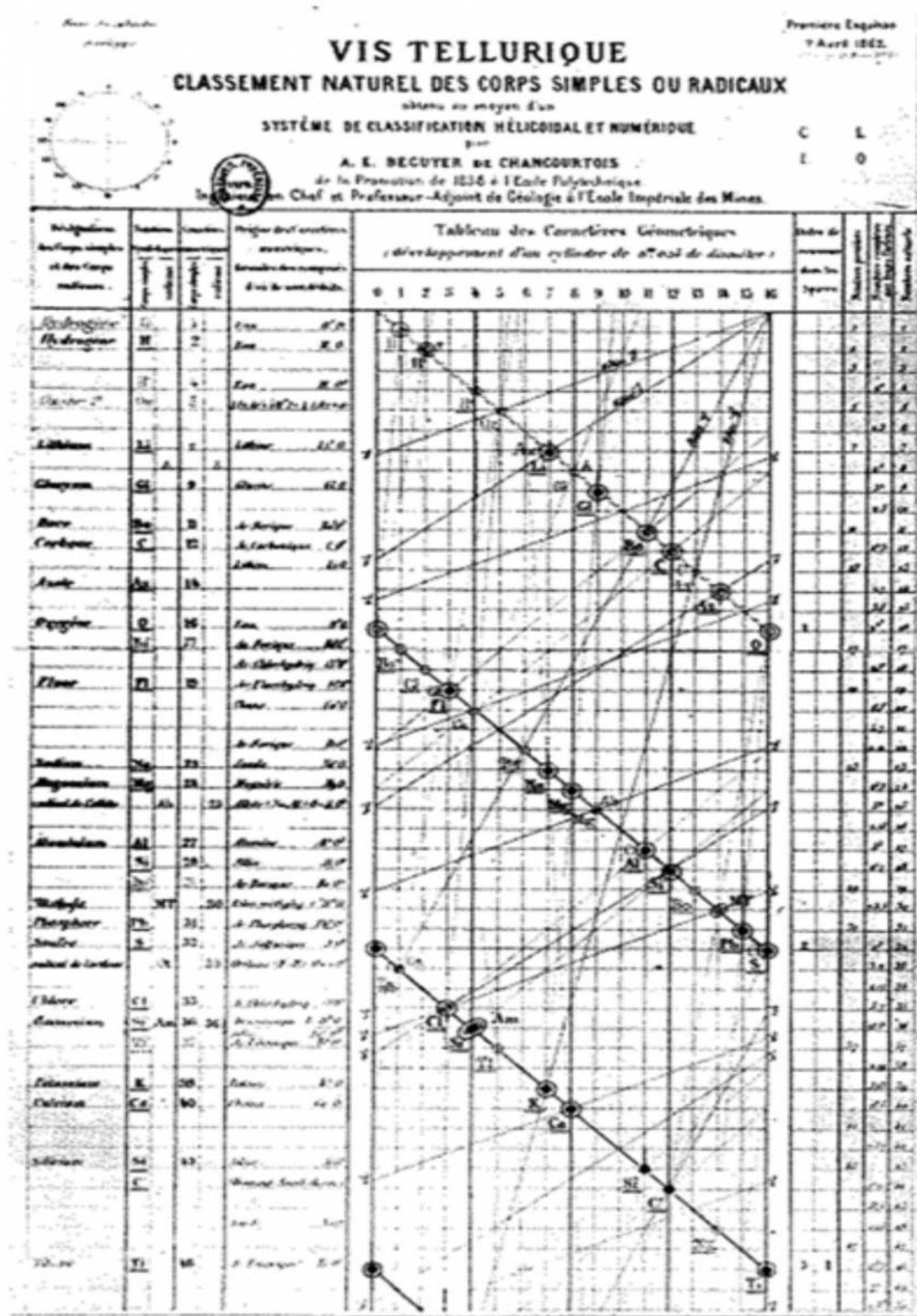
P – 31
As – 75
Sb – 122

S – 32
Se – 79
Te – 129

Ca – 41
Sr – 88
Ba – 137

Li – 7
Na – 23
K – 39

Винтовая линия Шанкартуа



Закон октав



1863 – Джон Александер Рейна Ньюлендс.
Английский химик.

No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.
H 1	F 9	Cl 15	Co & Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt & Ir 50
Li 2	Na 8	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Tl 53
G 3	Mg 10	Ca 17	Zn 24	Sr 31	Cd 38	Ba & V 45	Pb 54
Bo 4	Al 11	Cr 18	Y 25	Ce & La 33	U 40	Ta 46	Th 56
C 5	Si 12	Ti 19	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Hg 52
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di & Mo 34	Sb 41	Nb 43	Bi 55
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Rh & Ru 35	Te 43	Au 49	Os 51

Если сходные элементы расположить друг за другом, то каждый восьмой элемент располагается под первым, свойства элементов повторяются подобно октавам в музыке. В таком графическом изображении без пропусков исключалась возможность открытия новых элементов, кроме того многие элементы попадали на несоответствующие им места.

Таблица Мейера



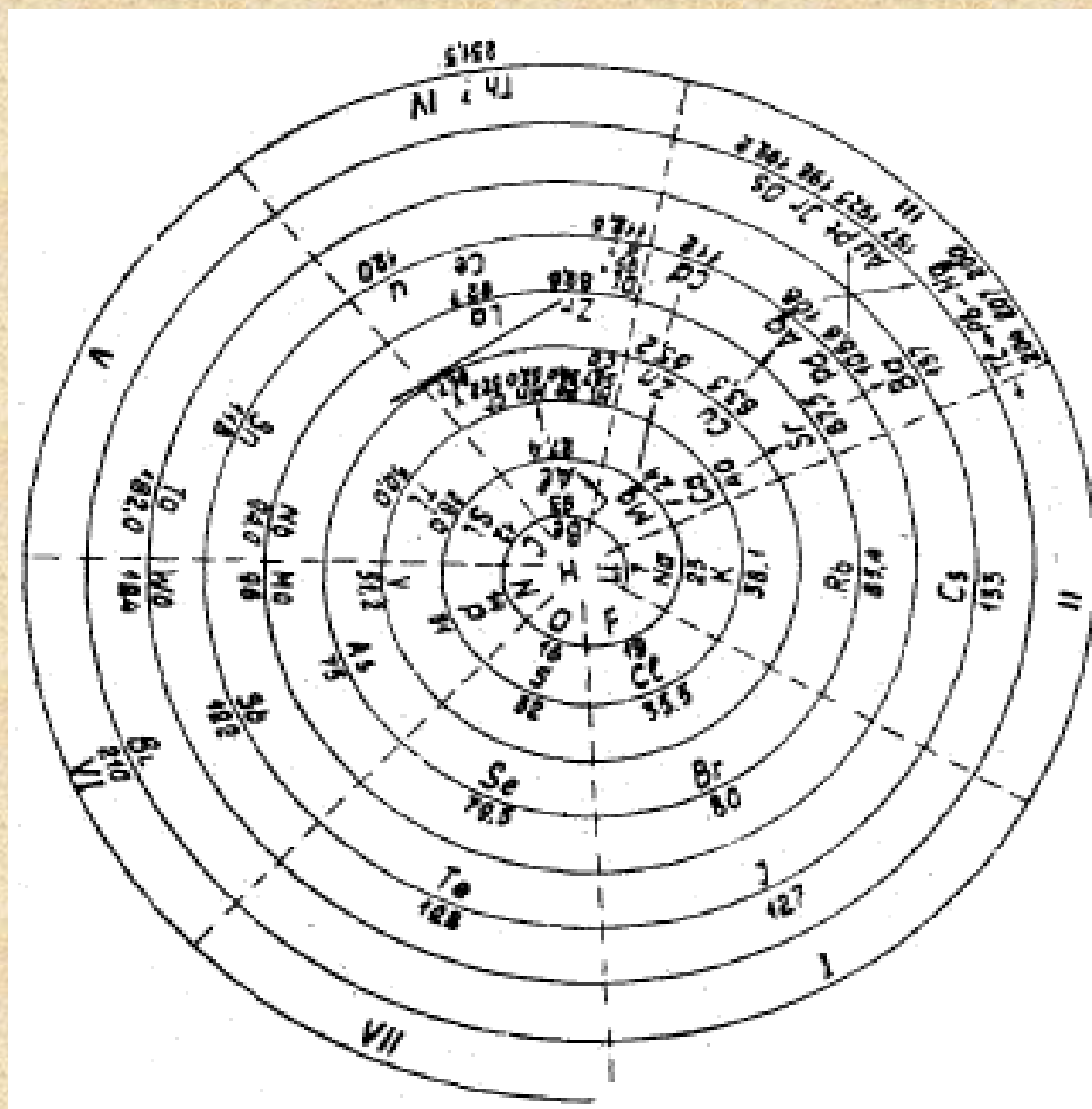
Таблица Мейера 1864 г. (фрагмент)

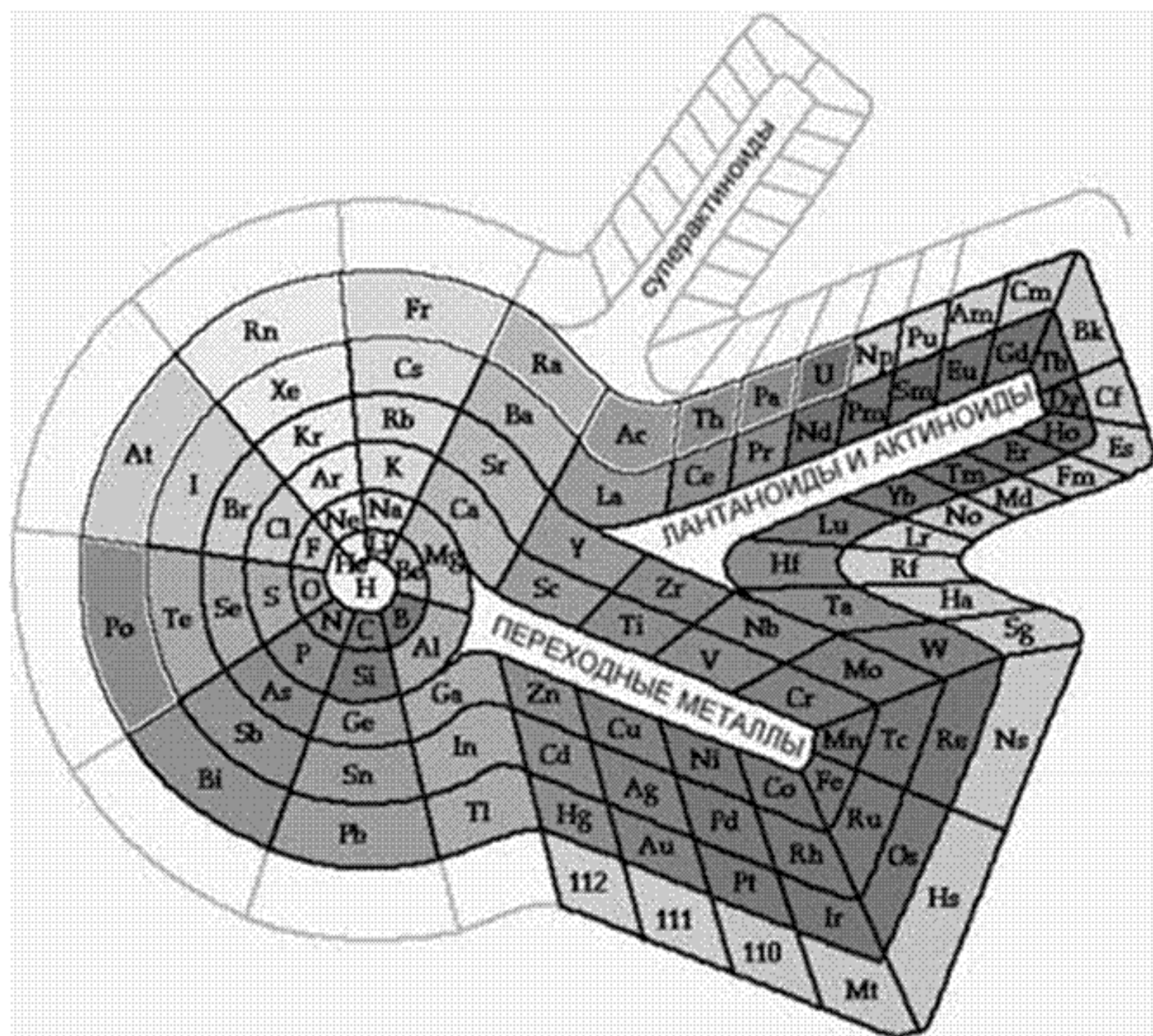
<i>4 val</i>	<i>3 val</i>	<i>2 val</i>	<i>1 val</i>	<i>1 val</i>	<i>2 val</i>
C=12	N=14.4	O=16	F=19	Na=23	Mg=24
Si=28.5	P=31	S=32	Cl=35.5	K=39	Ca=40
...	As=75	Se=78.8	Br=80	Rb=85.4	Sr=87
Sn=117.6	Sb=120.6	Te=128.3	I=126.8	Cs=133	Ba=137.4
Pb=207	Bi=208	...	...	(Tl=204)	...

1864 – немецкий ученый Юлиус Лотар Мейер

Расположил 44 элемента из известных 62-х в шести столбцах в соответствии с их валентностью по водороду. Однако эта таблица не отражала периодичности свойств. В 1870 г. статья «Природа химических элементов как функция их атомных весов», приведена графическая зависимость атомных объемов от атомных масс (кривая Мейера).

Спиралевидная периодическая таблица Баумгауэра Г. (Baumhaur H.), 1870.





Systematische Gruppierung der chemischen Elemente

Elektropositive Elemente.

Li 7.23 Na
Be 9.24 Mg
B 11.27 Al
C 12.28 Si
N 14.31 P
O 16.82 S
F 19.85 Cl

K 39.85 Rb
Ca 40.87 Sr
Sc 44.89 Y
Ti 48.91 Zr
V 51.94 Nb
Cr 52.96 Mo
Mn 55. — —
Fe 56.102 Ru
Co 59.108 Rh
Ni 59.107 Pd
Cu 63.108 Ag
Zn 65.112 Cd
Ga 69.114 In
Ge 72.119 Sn
As 75.120 Sb
Se 79.125 Te
Br 80.127 J

Ca 133
Ba 137
La 138
Ce 140
Ne 141
Pr 144

Sm 15
— —
Gd 158
Tb 160
— —
Er 168
— —
Th 171
Yb 173
— —
— —
Ta 183
W 184
— —
Os 191
Ir 193
Pt 195
Au 197
Hg 200
Tl 204
Pb 207
Bi 209

Elektronegative Elemente.

Периодический закон и его графическое отображение

1869 – русский ученый Д.И.Менделеев открыл периодический закон и опубликовал свой первый вариант периодической системы химических элементов **«Опыт системы элементов основанный на их атомном весе и химическом сходстве»**. В этом первоначальном варианте таблицы многое было неясно, требовало уточнений и изменений. На протяжении **37 лет** Менделеев продолжает творческую разработку таблицы.

Итогом работы Менделеева в развитии периодического закона является следующий вариант таблицы, который был помещен в 8 издании Основ химии.

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Таблица 25

Ряды	Группы элементов									
	II	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
1	—	Водород H 1,008	—	—	—	—	—	—		
2	Гелий He 4,0	Литий Li 7,03	Бериллий Be 9,1	Бор B 11,0	Углерод C 12,0	Азот N 14,04	Кислород O 16,00	Фтор F 19,0		
3	Неон Ne 19,9	Натрий Na 23,05	Магний Mg 24,3	Алюминий Al 27,0	Кремний Si 28,4	Фосфор P 31,0	Сера S 32,06	Хлор Cl 35,45		
4	Аргон Ar 38	Калий K 39,1	Кальций Ca 40,1	Скандий Sc 44,1	Титан Ti 48,1	Ванадий V 51,4	Хром Cr 52,1	Марганец Mn 55,0	Железо Fe 55,9	Кобальт Co 59
5		Медь Cu 63,6	Цинк Zn 65,4	Галлий Ga 70,0	Германий Ge 72,3	Мышьяк As 75	Селен Se 79	Бром Br 79,95		Никель Ni (Cu) 59
6	Криптон Kr 81,8	Рубидий Rb 85,4	Стронций Sr 87,6	Иттрий Y 89,0	Цирконий Zr 90,6	Ниобий Nb 94,0	Молибден Mo 96,0	—	Рутений Ru 101,7	Родий Rh 103,0
7		Серебро Ag 107,9	Кадмий Cd 112,4	Индий In 114,0	Олово Sn 119,0	Сурьма Sb 120,0	Теллур Te 127	Иод I 127	Палладий Pd (Ag) 106,5	
8	Ксенон Xe 128	Цезий Cs 132,9	Барий Ba 137,4	Лантан La 139	Церий Ce 140	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	Иттербий Yb 173	—	Тантал Ta 183	Вольфрам W 184	—	Осмий Os 191	Иридий Ir 193
11		Золото Au 197,2	Ртуть Hg 200,0	Таллий Tl 204,1	Свинец Pb 206,9	Висмут Bi 208			Платина Pt (Au) 194,9	
12	—	—	Радий Ra 224	—	Торий Th 232	—	Уран U 239			
	R	R ₂ O	RO	Высшие солеобразные окислы:					RO ₄	
				R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇		
				Высшие газообразные водородные соединения:						
				RH ₃	RH ₂	RH ₃	RH ₂	RH		

Значение периодического закона

- ❑ Периодическая система элементов представляет собой конспект химии всех элементов, график по которому можно читать свойства элементов и их соединений.
- ❑ Система позволила уточнить положение, величины атомных масс, значение валентности некоторых элементов.
- ❑ На основе таблицы можно было предсказать существование и свойства еще не открытых элементов.
- ❑ Менделеев предсказал и описал свойства не открытых в то время элементов, которые он назвал экабор (скандий), экаалюминий (галий), экасилиций (германий).

Открытия, позволившие развить периодический закон

1875 – французский ученый П.Э. Лекок де Буабодран открыл
новый элемент галлий.



1879 – шведский ученый Ларс Фредерик Нильсон открыл новый элемент скандий.



1886 – немецкий ученый Клеменс Александр Винклер –открыл элемент германий.



германиевый диод

1893-1898 — английский ученый Уильям Рамзай открыл сначала инертный газ аргон, а позже и остальные.





1913 – английский физик Генри Мозли на основании экспериментальных данных (исследование рентгеновских спектров химических элементов) установил, что порядковый номер элемента совпадает с зарядом ядра атома

Периодическое изменение свойств элементов зависит от их порядкового номера.

Современная формулировка периодического закона

Свойства химических элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.

Структура периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева

Период – горизонтальный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания порядкового номера от первого s-элемента (ns^1) до шестого p-элемента(ns^2np^6)

Каждый период начинается активным щелочным металлом и заканчивается инертным газом

Периоды: 1) малые – 1-й (2 элемента), 2-й и 3-й(8 элементов)
2) большие – 4-й, 5-й (18 элементов) 6-й (32 элемента) 7-й (19 элементов, незавершенный)

Состоят из 2-х рядов: четный содержит только металлы; нечетный содержит металлы и неметаллы

Группы – вертикальные ряды. Номер группы определяет максимальную валентность элемента, максимальную положительную степень окисления, число валентных электронов (исключения кислород и фтор)

Группы делятся на подгруппы. Подгруппа – это вертикальный ряд элементов, имеющих однотипное электронное строение и являющихся электронными аналогами.

Главные подгруппы (А-подгруппы)- содержат элементы s- и p-электронных семейств, которые расположены и в больших и в малых периодах. **S**-элементы только металлы **p**-элементы металлы и неметаллы.

Побочные подгруппы(В-подгруппы) содержат элементы **d**-электронных семейств. В побочных подгруппах элементы только больших периодов, только металлы.

Порядковый номер, массовое число.

Из закона Мозли следует, что порядковый номер элемента соответствует положительному заряду ядра атома. Атом характеризуют три фундаментальных элементарных частицы. Протон, нейтрон, электрон. Ядро заряжено положительно и в нем сосредоточена основная масса. Ядро состоит из протонов и нейтронов. Сумма количества протонов и нейтронов
МАССОВОЕ ЧИСЛО – A.

$$A = N({}^1_1p) + N({}^1_0n)$$

A соответствует относительной атомной массе элемента, которые приведены в п.с.: $A = A_r$.

**Число протонов равно порядковому номеру:
 $N({}^1_1p) = Z$**

Число нейтронов: $N({}^1_0n) = A - Z$

Число электронов равно заряду ядра □ число электронов равно порядковому номеру: $N(e) = Z$

Характеристики элементарных частиц

Наименов. Частицы	Символ	Заряд		Масса	
		<i>Кл</i>	О. е.	<i>кг</i>	а.е.м.
Протон	${}^1_1\text{p}$	$1,6 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,7 \cdot 10^{-27}$	1
Нейтрон	${}^1_0\text{n}$	0	0	$1,7 \cdot 10^{-27}$	1
Электрон	$\bar{e}$	$-6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,11 \cdot 10^{-31}$	0,0005486

Изотопы

Атомы одного элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но разные массовые числа называются изотопами.

Изотопы содержат одинаковое число протонов, но разное число нейтронов.

Примеры: ${}^1_1\text{H}$ – протий, ${}^2_1\text{H}$ -дейтерий ${}^3_1\text{H}$ -тритий

${}^{35}_{17}\text{Cl}$ (77,3%), ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ (22,7%)

$Ar(\text{Cl}) = (35 \cdot 77,3 + 37 \cdot 22,7) / 100 = 35,454$ - относительная атомная масса – среднее арифметическое масс изотопов с учетом их % содержания

Периодическая система и строение атомов.

В настоящее время периодическую систему элементов Менделеева можно рассматривать как классификацию атомов по строению их электронной оболочки. Таблица дает исчерпывающую информацию о разнообразии и подобии в строении электронной оболочки, а следовательно классификацию элементов по строению их атомов. Физико-химические свойства элементов тесно связаны со строением электронной оболочки атома, следовательно таблица представляет классификацию элементов и по физико-химическим свойствам.

Классификация атомов

1. По способу застраивания электронной оболочки

s-элементы заполняется *s*-подуровень наружного слоя. Внутренние электронные слои остаются неизменными. Это два первых элемента любого периода

p-элементы заполняется *p*-подуровень наружного слоя Внутренние электронные слои остаются неизменными. Это шесть последних элементов периода (кроме 7-го)

d – элементы. Застраивается соседний с наружным уровень. В наружном слое этих элементов на s -подуровне находится чаще 2 реже 1 электрон. Таких элементов по 10 в каждом большом периоде (кроме 7-го)

f – элементы. В атомах этих элементов заполняется f -подуровень третьего уровня, считая от внешнего. Сейчас известно 28 таких элементов. Они делятся на два семейства лантаноидов (заполняется $4f$ -подуровень) и актиноиды (заполняется $5f$ -подуровень).

2. По числу электронов в наружном квантовом слое электронной оболочки

металлы – все элементы в наружном квантовом слое которых 1-3 электрона (кроме водорода, бора, гелия). Могут только отдавать электроны, поэтому не образуют отрицательно заряженных ионов.

К ним относятся s -, некоторые p -, а также d -, f -элементы.

d -, f -металлы могут проявлять переменную степень окисления. Максимальная положительная степень окисления равна номеру группы в которой находится элемент.

Неметаллы – элементы наружный слой которых содержит 4 - 7 электронов, а также водород и бор. Неметаллы способны как принимать так и отдавать электроны. Поэтому могут проявлять как отрицательные, так и положительные степени окисления. Однако тенденция к приему электронов у них выражена сильнее. Все неметаллы кроме водорода относятся к *p*-элементам.

Инертные (благородные) газы – элементы в наружном слое которых находится 8 (*p*-элементы :неон, аргон, криптон, ксенон, радон) или 2 электрона (гелий *s*-элемент)

Выводы :

1) в группе сверху вниз радиус атома увеличивается. Число электронов остается постоянным равным номеру группы. Чем меньше электронов на внешнем уровне и чем дальше эти электроны находятся от ядра, тем слабее электростатические силы между «+» ядром и электронами легче атом элемента отдает эти электроны. Элементы легко отдающие электроны проявляют металлические свойства, восстановительные свойства. Их оксиды и гидроксиды проявляют основные свойства (реже амфотерные)

2) В периоде слева направо радиус атома уменьшается, т.к. число энергетических уровней в пределах одного периода постоянно, но увеличивается число электронов на внешнем уровне. Следовательно электростатическое взаимодействие между «+» ядром и электронами усиливается, а радиус уменьшается (эффект р-сжатия). В связи с этим элементы конца периода будут легче принимать электроны. Такие элементы проявляют неметаллические и окислительные свойства. Их оксиды носят кислотный характер

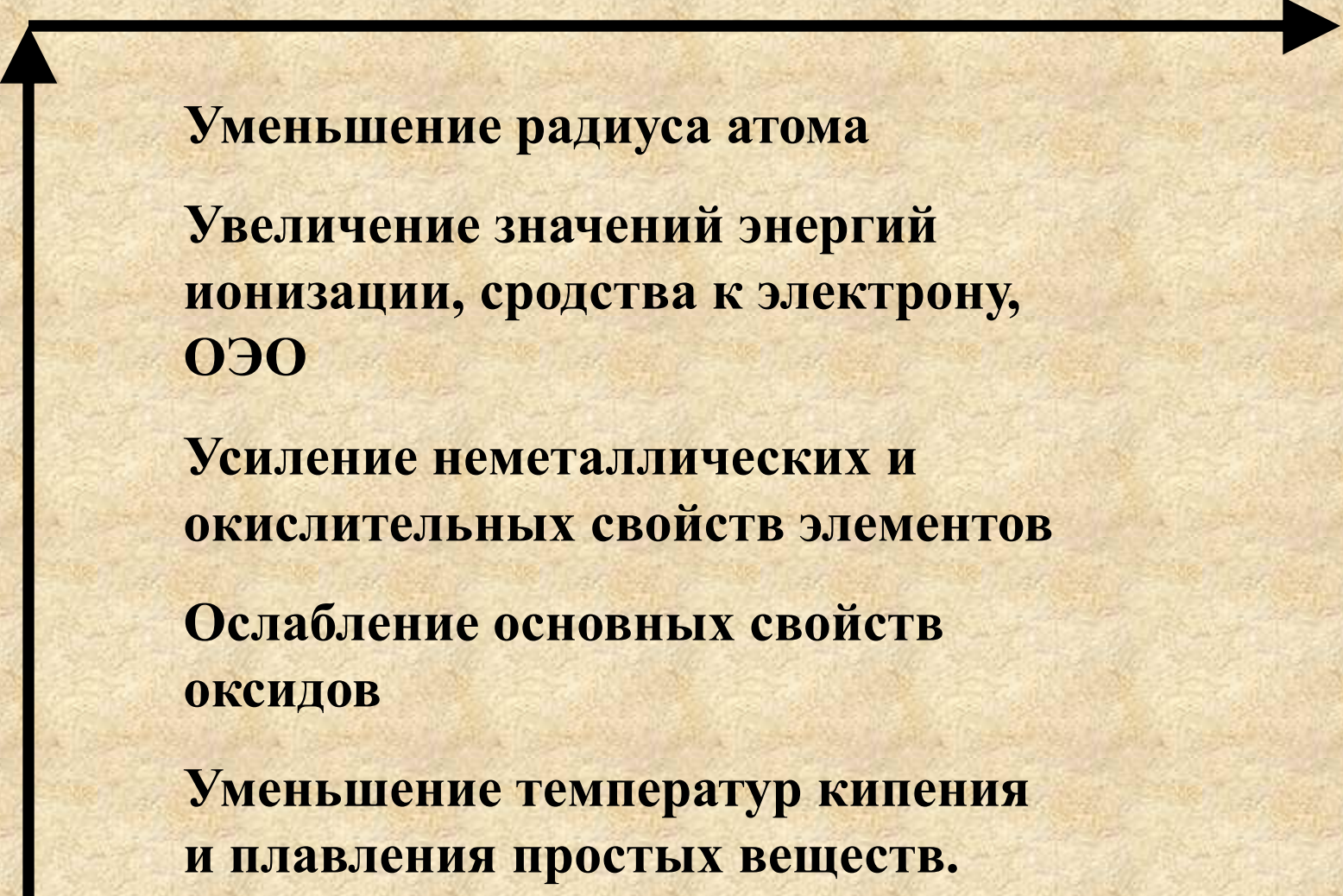
Электроотрицательность

Определение: электроотрицательность – способность атома притягивать к себе электроны в химическом соединении.

На практике пользуются относительными значениями электроотрицательности. Величины приводятся в таблицах. Существует несколько шкал ОЭО. Мы будем пользоваться значениями ОЭО по Полингу.

Характер изменения ОЭО аналогичен уже рассмотренным характеристикам. За единицу принята ОЭО лития. Самая высокая ОЭО у фтора. По величине ОЭО можно судить о свойствах элемента, его заряде в соединении, типах связи.

Изменение некоторых характеристик атомов и свойств элементов в периодической системе Д.И. Менделеева



Уменьшение радиуса атома

**Увеличение значений энергий
ионизации, сродства к электрону,
ОЭО**

**Усиление неметаллических и
окислительных свойств элементов**

**Ослабление основных свойств
оксидов**

**Уменьшение температур кипения
и плавления простых веществ.**

Подгруппы аналогов

1. Подгруппа щелочных металлов. Общая электронная формула $\dots ns^1$. Возбужденного состояния нет. Максимальная степень окисления +1. Общая формула оксидов Me_2O . Водородные соединения MeH -гидриды.
2. Подгруппа бериллия. Общая электронная формула $\dots ns^2$. Возбужденное состояние есть. Максимальная степень окисления +2. Общая формула оксидов MeO . Водородные соединения MeH_2 -гидриды.
3. Подгруппа бора. Общая электронная формула $\dots ns^2np^1$. Возбужденное состояние есть. Максимальная степень окисления +3. Общая формула оксидов $Э_2O_3$. Бор – неметалл. Простейшее водородное соединение BH_3 -бороводород. Остальные элементы металлы. Водородные соединения MeH_3 -гидриды

4. Подгруппа углерода. Общая электронная формула $\dots ns^2np^2$. Возбужденное состояние есть. Максимальная степень окисления +4. Минимальная степень окисления –4. Общая формула оксидов $ЭО_2$. Формула водородных соединений $ЭН_4$

5. Подгруппа азота. Общая электронная формула $\dots ns^2np^3$. Возбужденное состояние есть (исключение азот). Максимальная степень окисления +5. Минимальная степень окисления –3. Общая формула оксидов $Э_2О_5$. Формула водородных соединений $ЭН_3$

6. Подгруппа кислорода. Общая электронная формула $\dots ns^2np^4$ Возбужденное состояние есть (исключение кислород). Максимальная степень окисления +6 (исключение кислород). Минимальная степень окисления –2. Общая формула оксидов $ЭО_3$. Формула водородных соединений $Н_2Э$

7. Подгруппа галогенов (фтора). Общая электронная формула $\dots ns^2 np^5$. Возбужденное состояние есть (исключение фтор). Максимальная степень окисления +7. Минимальная степень окисления –1. Общая формула оксидов $Э_2O_7$. Формула водородных соединений НЭ. К этой же подгруппе следует отнести и водород, т.к. его свойства схожи с галогенами, в частности в соединениях с металлами он проявляет степень окисления –1. Соединения водорода с металлами относятся к солеподобным.

***d*-элементы не имеют аналогов в 1-3 периодах. Для них неизвестна отрицательная степень окисления. Валентные электроны располагаются на внешнем *s*-подуровне и соседним с внешним *d*-подуровне. В возбужденное состояние могут переходить только электроны с внешнего *s*- на внешний *p*-подуровень. Всего подгрупп аналогов 10. Рассмотрим некоторые из них.**

Примеры

1. Дайте характеристику элемента № 56 по положению в п.с.

1) Элемент №56 – барий $_{56}\text{Ba}$. Ba находится в 6 периоде во второй группе главной подгруппы.

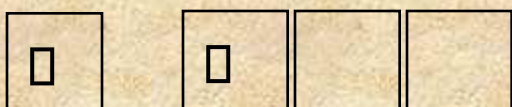
2) $Z=+56$, $N(^1_1\text{p})=56$, $N(\text{e})=56$,

$N(^1_0\text{n})=A-N(^1_1\text{p})=137-56=81$

Электронная формула:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 \underline{6s^2}$

Основное состояние: ...6s²6p⁰ B(Ba)=0

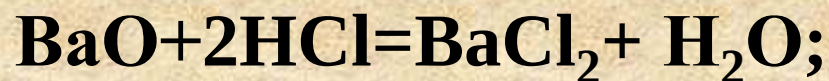
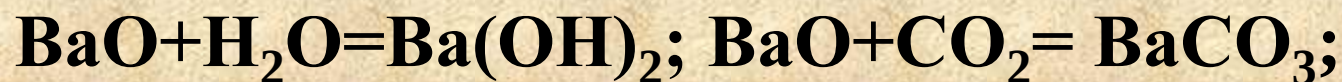


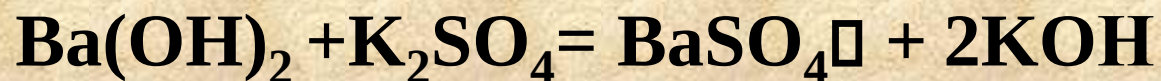
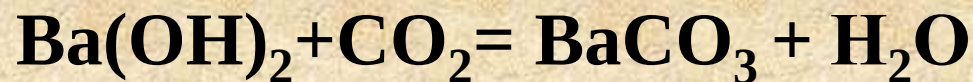
Возбужденное состояние ...6s¹6p¹ B(Ba*)=2

3. Ba – s-элемент, металл, ОЭО=0,9.

Высший оксид BaO – основной.

Гидрат – Ba(OH)₂-основание





2. Дайте характеристику элемента №6, 16, 17, 25, 74 по положению в п.с.

<http://margo1.nm.ru>