

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

План

- 1. Периодический закон Д.И. Менделеева*
- 2. Структура периодической системы элементов*
- 3. Изменение свойств элементов по периодам и группам*

Анализируя состав различных веществ и минералов, химики за 100 лет с середины XVIII до середины XIX века, открыли гораздо больше новых элементов, чем их было известно на протяжении многовекового предшествующего периода. Правда, открытие каждого нового элемента происходило совершенно случайно, а его свойства никто не мог предсказать заранее.

При изучении физических и химических свойств элементов обнаруживалось, что одни элементы резко отличаются по своим свойствам от других, вместе с тем оказывалось, что некоторые элементы проявляют сходные свойства. Я. Берцелиус сделал первую попытку классифицировать элементы по их свойствам, подразделяя их на металлы и неметаллы, однако, позже выяснилось, что соединения некоторых элементов (например, цинка, алюминия) проявляют амфотерные свойства (ведут себя в одних условиях как кислоты, а в других как основания) и, следовательно, такие элементы, строго говоря, нельзя охарактеризовать как металлы, либо как неметаллы. В 1860 г. Э. Митчерлих установил, что существуют триады (тройки) сходных между собой элементов, которые образуют изоморфные (одинаковые по структуре) кристаллические соединения. В 1829 г. И. Деберейнер обратил внимание на то, что атомная масса каждого среднего члена в таких триадах (например, S, Se, Te, Cl, Br, I, Ca, Ba) приблизительно равна среднему арифметическому из атомных масс крайних членов триады. В 1863 г. Д. Ньюлендс, располагая элементы по возрастанию атомных масс, сгруппировал их так, что каждый восьмой элемент, считая от данного, оказался подобен ему по свойствам. По аналогии с музыкальными октавами (восьмерками), Ньюлендс назвал эту закономерность правилом октав. В 1864 г. Мейер составил таблицу элементов, расположив их в порядке увеличения атомной массы, и отметил, что элементы со сходными химическими свойствами группируются в одни и те же вертикальные столбцы.

Эти поиски подобия свойств химических элементов и попытки их систематизировать завершились открытием одного из важнейших законов химии - Периодического закона Д.И. Менделеева.

1. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Основной закон химии - Периодический закон - был открыт Д.И. Менделеевым в 1869 г. Д.И. Менделеев сформулировал его следующим образом: “свойства простых тел, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов”.

Открытие Д.И. Менделеевым периодического закона обобщило результаты той огромной работы, которую проделали до этого химики. Ведь чтобы открыть периодический

закон, нужно было иметь данные о многих элементах и их соединениях. Для этого необходимо было изучить каждый известный в то время элемент, получить его соединения, определить их свойства и т.д.

Из предшественников и современников до Д.И. Менделеева никто не сформулировал периодического закона, не исправил, исходя из него, ряд неправильно определенных атомных масс и не предсказывал свойств еще не открытых элементов. Приоритет открытия периодического закона Менделеевым неоспорим.

Д.И. Менделеев был убежден, что важнейшим и основным свойством элементов является их атомная масса, которая определяет все остальные свойства каждого элемента. Ученый рассказывал, что при окончательном оформлении своей классификации элементов он написал на отдельных карточках каждый элемент и его соединения и затем, расположив их в порядке рядов и групп, получил первую наглядную таблицу периодического закона. При составлении периодической системы Д.И. Менделеев обратил внимание на резкие скачки в свойствах некоторых элементов, оказавшихся по соседству друг с другом при размещении в ряд по атомным массам, но не находящихся на противоположных границах периодов. Будучи твердо убежденным, что открытая им периодическая зависимость элементов от их атомной массы является объективной закономерностью, Д.И. Менделеев предположил наличие в природе еще не открытых элементов, которые могли бы “сгладить” резкие скачки между элементами внутри периодов. Оставив место в таблице, пустые клетки, между элементами, свойства которых менялись внутри периода, гениальный ученый смог предсказать атомные массы и многие свойства еще не открытых элементов путем сопоставления свойств известных элементов в соседних заполненных клетках таблицы. Эти предсказания блестяще подтвердились.

Хотя Д.И. Менделеев считал, что все свойства элементов определяются атомной массой и выбрал эту переменную как основу для их систематизации, в двух случаях он отступил от принципа расположения элементов в порядке возрастания атомных масс. Сопоставление всех физических и химических свойств элементов указывало, что кобальт (58,9) - никель (58,7), а также теллур (127,6) - йод (126,9) должны быть расположены в последовательности обратной увеличению их атомных масс. Позднее были обнаружены еще две такие “аномальные” пары: аргон (39,9) - калий (39,1) и торий (232,1) - протактиний (231).

Физическая основа периодического закона стала понятной много лет спустя после открытия периодического закона. Изучение строения атома показало, что периодическая система Д.И. Менделеева, являющаяся выражением периодического закона, составлена так, что элементы в ней расположены в порядке возрастания заряда ядер атомов элементов. Заряды ядер однозначно определяют энергетические уровни и подуровни атома и порядок их заполнения электронами, т.е. заряд ядра является характеристикой, определяющей электронное строение атомов, а следовательно, и свойства образованных из них простых и сложных веществ. Отсюда вытекает современная формулировка периодического закона Д.И. Менделеева: “Свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра их атомов”.

В установлении современной формулировки периодического закона важную роль сыграли работы английского ученого Мозли, выполненные в 1913 г.

Мозли исследовал рентгеновские спектры элементов. Для этого он помещал различные элементы на антикатод рентгеновской трубки и изучал спектр получающегося рентгеновского излучения. Рентгеновские спектры похожи на видимые. Расположенные близко друг к другу линии рентгеновского спектра группируются в несколько серий, обозначаемых буквами K, L, M, N, O. Линий в рентгеновском спектре немного, и это облегчает их исследование.

Мозли обнаружил, что если расположить элементы в ряд в порядке возрастания их атомных масс (как это сделал в свое время Менделеев), то линии в рентгеновских спектрах закономерно смещаются в сторону более коротких волн при переходе от одного элемента к другому. Он нашел простое уравнение, описывающее данную зависимость:

$$\sqrt{\nu} = A(Z - b)$$

где: ν - волновое число (величина, обратная длине волны $\nu = 1/\lambda$) определенной линии рентгеновского спектра;

Z - порядковый номер элемента в периодической системе;

A и b - константы, одинаковые для аналогичных линий данной серии:

$$A = \sqrt{3,29 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{n\delta^2} - \frac{1}{nq^2} \right)}$$

n - экранирующий коэффициент, равный 1 для линий серии К, 7,4 - для линий серии L и т.д.

Эту зависимость называют законом Мозли: “Корни квадратные из волновых чисел находятся в линейной зависимости от порядковых номеров элементов”.

Работы Мозли показали, что номер элемента в периодической системе - неслучайная цифра, а величина, имеющая глубокий физический смысл. В результате дальнейших исследований было установлено, что порядковый номер равен заряду ядра и стали называть его числом Менделеева.

Уравнение Мозли позволяет определить порядковый номер элемента. Исследуемый элемент помещают на антикатод рентгеновской трубки, получают его спектр, определяют ν (волновое число) и находят Z .

Исследование рентгеновских спектров широко используется для химического анализа. Серийно выпускаются приборы - рентгеновские спектрометры, которые быстро определяют в исследуемом веществе содержание более 20 элементов. Рентгеновский спектрометр для анализа минералов был установлен на Луноходе-1.

Периодический закон указывает, что с ростом заряда ядра атомов свойства элементов изменяются периодически, т.е. зависимость данного свойства от Z выражается кривой, имеющей ряд максимумов. Физический смысл периодического закона заключается в периодическом изменении свойств элементов в результате периодически возобновляющихся сходных электронных оболочках атомов при последовательном возрастании значений заряда ядра Z .

2. СТРУКТУРА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Функциональные зависимости могут быть выражены тремя способами: аналитически - при помощи уравнений, графически - в виде графиков и с помощью таблиц. Для выражения периодического закона таблица оказалась наиболее удобной формой.

В зависимости от заряда ядра атом каждого химического элемента имеет индивидуальную, характерную только для данного атома структуру электронной оболочки.

В периодической системе, являющейся табличным выражением периодического закона Д.И. Менделеева, все элементы располагаются строго последовательно в порядке возрастания зарядов их атомов, от атома с зарядом ядра +1 до атома с зарядом ядра +107.

По мере роста заряда ядра происходит закономерная периодическая повторяемость сходных электронных структур, а следовательно, и повторяемость свойств элементов.

Химические элементы по структуре невозбужденных атомов подразделяются на естественные совокупности.

Это отражено в периодической системе горизонтальные ряды, называемые периодами и вертикальные ряды, называемые группами.

На пересечении периодов и групп имеются клетки. Каждый элемент занимает свою клетку, т.е. свое научно-обоснованное место.

В каждой клетке периодической системы дается характеристика данного химического элемента, а именно:

- символ и название элемента;
- порядковый номер элемента;
- заряд ядра;
- строение ядра, число протонов и нейтронов;
- атомная масса и молярная масса элемента;
- число электронов в электронной оболочке атома;
- распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням;
- химические свойства элемента, а также простых и сложных веществ, образуемых данным элементом.

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева - это краткий конспект химии, величайший по своему значению справочник. Без знания этого справочника изучение химии невозможно.

Чтобы успешно изучать химию, необходимо отлично знать и умело пользоваться этим справочником.

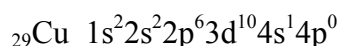
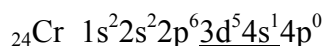
Периодом называется совокупность элементов, расположенных в порядке возрастания зарядов ядер, в которой электронные оболочки атомов содержат одинаковое число электронных уровней, но постепенно возрастающее до определенного предела количество электронов.

В своем настоящем виде периодическая система состоит из 7 периодов. Существует множество вариантов периодической системы элементов, различающихся взаимным расположением периодов, а следовательно, размещением s-, p-, d-, f-элементов. Наиболее популярен короткопериодный вариант системы элементов. В нем большой период разбит на два ряда так, что в первом ряду располагаются первые 10 элементов данного периода, а все остальные элементы, кроме f-элементов, помещаются во втором ряду. f-элементы - лантаноиды и актиноиды - помещают в двух рядах за рамками системы.

Вертикальные ряды элементов называются группами. Группа - это объединение элементов в соответствии с максимальным числом валентных электронов на внешнем уровне невозбужденных атомов. Номер группы указывает число электронов на внешнем уровне.

Групп всего 8. Каждая группа разделена на подгруппы. Подгруппа объединяет элементы одного семейства. Главная подгруппа объединяет s- и p-элементы, побочная - только d. В подгруппе расположены элементы - аналоги. Аналоги - это элементы, обладающие сходным электронным строением и, следовательно, сходными химическими свойствами.

Из особенностей электронного строения элементов следует отметить так называемый "провал" электрона у атома хрома и у атома меди. Один электрон с внешней 4s-оболочки как бы "проваливается" на предыдущую 3d-оболочку:



"Провал" электрона объясняется особой устойчивостью атома с наполовину заполняемым d-подуровнем (d^5) и с полностью занятым d-подуровнем (d^{10}). Выигрыш в энергии от пяти- или десятиэлектронного комплекта электронов на d-подуровне перекрывает проигрыш в энергии за счет перехода одного электрона из более выгодного 4s-состояния в менее выгодное 3d-состояние.

3. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ПЕРИОДАМ И ГРУППАМ

Атомные радиусы

Вследствие волнового характера движения электрона атом не имеет строго определенных границ.

Поэтому измерить абсолютные размеры атомов невозможно. За радиус свободного атома принять теоретически рассчитанное положение главного максимума плотности внешних электронных облаков. Это так называемый орбитальный радиус. Практически приходится иметь дело с радиусами атомов, связанных друг с другом тем или иным типом химической связи.

Такие радиусы следует рассматривать как некоторые эффективные (т.е. проявляющие себя в действии) величины. Эффективные радиусы определяют при изучении строения молекул и кристаллов.

Ионные радиусы

Когда нейтральный атом теряет или приобретает электрон, то образуется ион.

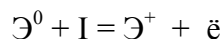
При этом положительные ионы становятся меньше, а отрицательные - больше, чем исходные атомы. Это становится понятным, если иметь в виду число электронов, которые удерживает заряд ядра.

При превращении атома в ион заряд его ядра не изменяется. Следовательно, в положительном ионе заряд ядра действует на меньшее число электронов и притягивает их ближе к себе, т.е. радиус иона становится меньше, чем у исходного атома. В отрицательном ионе заряд ядра действует на большее число электронов, каждый из них удерживается менее прочно, электронное облако расширяется, радиус отрицательного иона становится больше, чем у исходного атома.

Энергия ионизации

Химическая природа элемента обуславливается способностью его атома терять и приобретать электроны. Эта способность может быть количественно оценена энергией ионизации атома и его сродством к электрону.

Энергией ионизации называется количество энергии, которое необходимо для отрыва электрона от невозбужденного атома:



Энергия ионизации выражается в кДж/моль или эВ/атом. Значения энергии ионизации в эВ/атом численно равны потенциалам ионизации в В.

Это очень важная характеристика атомов. От нее зависит характер и прочность химической связи, восстановительные свойства атомов.

В зависимости от порядкового номера элемента кривая изменения энергии ионизации имеет явно выраженный периодический характер.

Энергия ионизации приблизительно равна по значению и обратна по знаку той энергии, которой обладает наиболее слабо связанный электрон атома, находящегося в основном состоянии. Поэтому для выяснения закономерностей, характерных для энергии ионизации, необходимо рассмотреть факторы, определяющие энергию электронов в атомах.

Если бы в атоме был только один электрон, то его энергия зависела бы только от заряда ядра Z и главного квантового числа n . Чем больше Z и чем меньше n , тем ниже лежит энергетический уровень в одноэлектронной системе, тем более прочно электрон связан с

ядром. Наличие других электронов, кроме рассматриваемого, вносит значительные изменения в эту простую зависимость. Основные особенности влияния электронов можно объяснить с помощью двух взаимосвязанных понятий: экранирование заряда ядра и эффект проникновения электронов к ядру.

Эффект экранирования состоит в уменьшении воздействия на электрон положительного заряда ядра, что обусловлено наличием между рассматриваемым электроном и ядром других электронов. Этот эффект может быть количественно учтен введением постоянной экранирования. Представление об экранировании - это формальный способ учета взаимного отталкивания электронов. Очевидно, что экранирование возрастает с увеличением числа электронных слоев, окружающих ядро.

Эффект проникновения обусловлен тем, что согласно квантовой механики электрон может находиться в любой точке атома. Поэтому даже внешний электрон определенную долю времени находится в области близкой к ядру, где мало проявляется экранирующее действие других электронов. Можно сказать, что наружный электрон проникает к ядру через слои внутренних электронов. Ясно, что эффект проникновения электрона увеличивает прочность его связи с ядром. При одинаковом значении в непосредственной близости к ядру сконцентрирована тем большая часть электронного облака, чем меньше l , поэтому наиболее проникающими являются s -электроны, менее - p -электроны и еще менее - d -электроны.

Этим объясняется уже известная последовательность энергетических уровней s -, p -, d - и f -электронов: при одинаковых n и Z наиболее низкая энергия характерна для s -состояния, более высокая - для p -состояния и т. д.

Кроме указанных факторов некоторое влияние на прочность связи электронов в атоме имеет отталкивание электронов, принадлежащих к одному и тому же слою. Этот эффект также иногда называют экранированием. Такое отталкивание особенно сильно, когда два электрона с противоположными спинами находятся на одной орбитали.

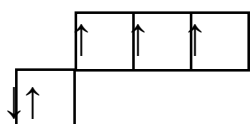
Пользуясь изложенными выше сведениями, можно объяснить закономерности изменения энергии ионизации элементов в периодической системе.

Значение первых энергий ионизации атомов щелочных металлов от лития к цезию (от 5,39 эВ до 3,89 эВ) равномерно уменьшается. Энергии ионизации этих элементов являются наиболее низкими. Это объясняется сильным экранирующим действием электронных слоев, предшествующих внешнему электрону. Уменьшение энергии ионизации от лития к цезию обусловлено увеличением размера атомов.

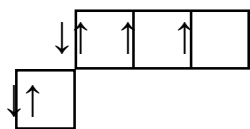
Рассмотрим изменение энергий ионизаций атомов элементов во втором периоде:

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	элемент
5,39	9,32	8,30	11,26	14,53	13,61	17,42	21,56	I (эВ)

Таким образом, при переходе от лития к неону энергия ионизации возрастает. Это объясняется увеличением заряда ядра при неизменном числе электронных слоев. Однако, это возрастание происходит неравномерно, у следующих за бериллием и азотом соответственно бора и кислорода, наблюдается даже некоторое уменьшение I . Эта закономерность вытекает из особенностей электронного строения. У бериллия, имеющего конфигурацию $1s^2 2s^2$, внешняя s -оболочка заполнена, поэтому у следующего за ним бора электрон поступает в p -оболочку. p -электрон менее прочно связан с ядром, чем s -электрон, поэтому первая энергия ионизации у бора меньше, чем у бериллия. Строение внешнего электронного слоя атома азота в соответствии с правилом Гунда выражается схемой:



из которой видно, что на каждой p-орбитали имеется по одному электрону. У следующего за азотом кислорода электрон поступает на p-орбиталь, уже занятую одним электроном:



Два электрона, находящиеся на одной и той же орбитали, сильно отталкиваются, поэтому оторвать электрон от атома кислорода легче, чем от атома азота.

Аналогичная последовательность в изменении I наблюдается для элементов всех периодов - наименьшую энергию ионизации имеет начинающий период щелочной металл, наибольшую - завершающий период благородный газ. Во вставных декадах энергии ионизации сравнительно мало изменяются при переходе от одного элемента к другому и они выше, чем для металлов главных подгрупп. Это обусловлено тем, что при одинаковом числе электронных слоев заряд атомов элементов побочных подгрупп больше.

В подгруппах s- и p-элементов с увеличением порядкового номера элемента энергии ионизации в общем уменьшаются, тогда как в подгруппах d-элементов при переходе от 3d- к 5d-элементу энергии ионизации увеличиваются.

Это видно, например, на элементах V группы:

p-элемент		
	Z	I_1 эВ
As	33	9,81
Sb	51	8,64
Bi	83	7,29

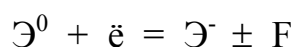
d-элемент		
	Z	I_1 эВ
V	23	6,74
Nb	41	6,88
Ta	73	7,88

Уменьшение энергии ионизации в подгруппах s- и p-элементов объясняется усиливающимся по мере увеличения числа электронных слоев экранированием заряда ядра электронами, предшествующими внешним электронам.

Повышение же энергии ионизации в подгруппах d-элементов можно объяснить эффектом проникновения электронов к ядру. Так, если у d-элементов IV периода 4 s-электрона попадают под экран 3 d-электронов, то у элементов VI периода 6 s-электроны попадают уже под двойной экран 5 d- и 4 f-электронов. Отсюда при переходе от IV к VI периоду прочность связи внешних s-электронов с ядром повышается, а потому и энергия ионизации d-элементов возрастает. Энергия ионизации - количественная характеристика восстановительной активности элемента.

Сродство к электрону

Сродством к электрону называется энергетический эффект процесса присоединения электрона к нейтральному атому Э^0 с превращением его в отрицательный ион Э^- :



Сродство к электрону может быть выражено в кДж/моль или эВ/атом. оно численно равно, но противоположно по знаку энергии ионизации отрицательно заряженного иона Э^- .

Поле ядра атома, удерживающее электроны, притягивает также и свободный электрон, если он окажется вблизи атома, правда этот электрон испытывает отталкивание со стороны электронов атома.

Теоретический расчет и экспериментальные данные показывают, что для многих атомов энергия притяжения дополнительного электрона к ядру превышает энергию его отталкивания от электронных оболочек. Эти атомы могут присоединять электрон, образуя устойчивый отрицательный однозарядный ион.

Квантовомеханические расчеты показывают, что при присоединении двух и более электронов к атому энергия отталкивания всегда больше энергии притяжения - сродство атома к двум и более электронам всегда отрицательно. Поэтому одноатомные многозарядные отрицательные ионы (O^{2-} , N^{3-} и т. п.) в свободном состоянии существовать не могут.

Надежные значения сродства к электрону найдены лишь для небольшого числа элементов. Понятно, что сродство к электрону зависит от электронной конфигурации атома, и в характере его изменения с увеличением порядкового номера элемента наблюдается отчетливо выраженная периодичность.

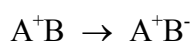
Максимальным сродством к электрону обладают атомы галогенов. Наименьшее и даже отрицательное сродство к электрону имеют атомы с конфигурацией s^2 (Be, Mg, Zn) и s^2p^6 (Ne, Ar, Kr) или с наполовину заполненным p-подслоем (N, P, Sb).

Энергия сродства к электрону характеризует окислительную способность атома. Чем больше сродство атома к электрону, тем более сильный окислитель данный атом. Из-за сложности определения значения сродства к электрону известны только для некоторых элементов.

Электроотрицательность

Электроотрицательность характеризует способность атома оттягивать от других атомов электроны при образовании химической связи. Очевидно, что эта способность зависит от энергии ионизации атома и его сродства к электрону.

Пусть два различных атома А и В соединяются, образуя ионную молекулу A^+B^-



Электрон будет переходить от атома А к атому В, если при этом выделяется больше энергии, чем при обратном процессе:

$$F_B - I_A > F_A - I_B$$

Перегруппировывая неравенство, имеем

$$F_B + I_B > F_A + I_A$$

где: F - сродство к электрону

I - энергия ионизации

Таким образом, направление перехода электрона определяется величиной суммы сродства к электрону и энергии ионизации. Электроотрицательностью ЭО атома принято считать полусумму этих величин:

$$ЭО = 1/2 (F + I)$$

Этот способ ограничен тем, что сродство к электрону известно лишь для немногих элементов.

Известно около 20 шкал электроотрицательности. Широко используется относительная шкала электроотрицательностей, предложенная Полингом. В системе Полинга ОЭО у фтора 4,0, кислорода - 3,5, азота - 3 и т. д.

Наиболее электроотрицательный элемент фтор, наименее - франций. Чем больше величина электроотрицательности, тем сильнее выражены неметаллические свойства элемента.

В периодах наблюдается общая тенденция роста величины электроотрицательности, а в подгруппах ее падения. Наименьшими значениями электроотрицательности характеризуются элементы I группы, а наибольшими р-элементы VI группы.

Строго говоря, элементу нельзя приписать постоянную электроотрицательность. Она зависит от многих факторов, в частности, от валентного состояния элемента, типа соединения, в которое он входит и пр. Тем не менее это понятие полезно для качественного объяснения свойств химической связи и соединений.

Степень окисления

Пользуясь величинами электроотрицательностей элементов, можно дать количественную оценку состояния атома в соединении в виде так называемой степени окисления. Под степенью окисления понимают условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что соединение условно состоит из ионов. Степень окисления обозначают арабскими цифрами со знаком “+” или “-” перед цифрой - для обозначения степени окисления элемента, когда он не пишется в формуле соединений, пользуются римскими цифрами в скобках после символа элемента.

При определении степени окисления элемента в соединении исходят из следующих положений:

1. Сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю. Более электроотрицательные элементы оттягивают электроны от менее электроотрицательных.

2. Ряд элементов имеет практически постоянную степень окисления в соединениях.

В молекуле ${}^+1\text{HCl}^{-1}$ степень окисления более электроотрицательного хлора (3,0) принимается равной -1, а менее электроотрицательного водорода (2,1) - +1. В молекулах аммиака NH_3 , трифторида NF_3 в соответствии с электроотрицательностью N (3,06); F (4,0) азоту приписывается отрицательная степень окисления -3 в NH_3 и +3 в NF_3 . В нитриде хлора Cl_3N степень окисления азота -3, хлора +1.

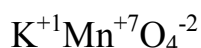
Как подсчитать степень окисления элемента в более сложных соединениях? Определить степень окисления элементов в молекуле перманганата калия: KMnO_4

Степень окисления калия +1 (постоянная).

Степень окисления кислорода -2 (постоянная).

Один атом калия и четыре атома кислорода дают в сумме семь отрицательных зарядов.

Следовательно, чтобы данная молекула была нейтральной, степень окисления марганца в этом соединении должна быть +7.

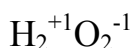
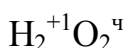


Определить степень окисления элементов в молекуле перекиси водорода H_2O_2

Степень окисления водорода +1.

Два атома водорода дают в сумме два положительных заряда.

Следовательно, чтобы молекула была нейтральной два атома кислорода должны дать два отрицательных заряда, т. е. степень окисления кислорода в этом соединении -1.



Аналогично поступают и в других случаях:



Степень окисления элемента - понятие условное, однако оно весьма полезно.

Высшая степень окисления за редким исключением отвечает номеру группы, к которой относится данный элемент. Так, у элемента V группы азота высшая степень окисления равна пяти, у элементов VII группы хлора и марганца высшая степень окисления равна семи, а у элементов VIII группы ксенона, осмия - восьми и т. д.

Исключения составляют фтор, кислород, гелий, неон, аргон, а также железо и элементы подгрупп кобальта и никеля, высшая степень окисления которых ниже, чем номер группы, к которой они относятся. У элементов подгруппы меди, наоборот, высшая степень окисления равна 3, хотя они и относятся к I группе.

Изменение свойств элементов и их соединений

Рассмотренные свойства элементов определяют свойства простых и сложных веществ.

Металличность (окислительно-восстановительные свойства).

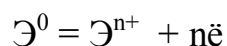
Все элементы периодической системы делят на металлы и неметаллы, хотя четкое разграничение невозможно. переход от одного полюса свойств (щелочного металла) к другому полюсу свойств (галогена) совершается от элемента к элементу постепенно и отнести однозначно некоторые элементы к той или иной категории не всегда возможно.

Периодическая зависимость свойств простых веществ проявляется не столь отчетливо как у свободных атомов. Это объясняется тем, что свойства простых веществ определяются не только природой образующих их атомов, но зависят также от типа химической связи между атомами, от структуры молекул и кристаллов, т. е. аллотропных модификаций простого вещества, которые в свою очередь, зависят от условий образования простого вещества.

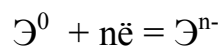
Так, хорошо известно, что молекулярный азот в обычных условиях значительно химически менее активен, чем белый фосфор, тогда как сродство к электрону и электроотрицательность, т. е. окислительная способность, а, следовательно, и химическая активность атомарного азота больше, чем атомарного фосфора. Причина в том, что в молекуле азота два атома связаны между собой тройной ковалентной химической связью и на разрыв этой связи в ходе химической реакции требуется затратить много энергии - энергии активации химической реакции, а в молекуле белого фосфора 4 атома связаны между собой одинарной химической связью, которая, конечно, менее прочна, чем тройная. Таким образом, атомарный азот химически более активен, чем атомарный фосфор, а молекулярный азот значительно менее активен, чем молекулярный фосфор. Влияние структуры простого вещества на его свойства видны на примерах белого и красного фосфора, графита и алмаза. Однако, физические и химические свойства простых веществ в последовательном ряду образующих их химических элементов, изменяются более или менее периодически.

Деление элементов на металлы и неметаллы часто проводят на основании их окислительно-восстановительных способностей.

Металлы - это элементы, проявляющие только восстановительные свойства:



Неметаллы - это элементы, проявляющие окислительные свойства, все они, кроме фтора, могут проявлять и восстановительные свойства:



В этом смысле, т. е. с точки зрения оценки окислительно-восстановительных свойств элементов, говорят об изменении металлических свойств элементов.

В периоде металлические свойства уменьшаются: увеличение заряда ядра, количество электронов, уменьшение радиуса атомов приводит к усилению связи валентного электрона с ядром.

В малых периодах уменьшение металлических свойств происходит скачкообразно.

В больших и сверхбольших периодах это уменьшение происходит замедленное в соответствии с замедленным убыванием радиусов атомов.

В главных подгруппах и в побочной подгруппе III группы, металлические свойства сверху вниз возрастают. У этих элементов происходит скачкообразное увеличение радиусов. И хотя растет и заряд ядра, но квадрат радиуса растет быстрее, чем заряд. Поэтому связь ядро - валентный электрон ослабевает, т. е. возрастают металлические свойства.

В остальных побочных подгруппах металличность сверху вниз убывает. Это объясняется тем, что у d-элементов (кроме IIIВ группы) увеличение радиуса атома в группе за счет появления нового электронного слоя частично компенсируется медленным убыванием радиусов атомов d-элементов в периоде за счет d-сжатия и f-сжатия. Это приводит к тому, что разница между радиусами атомов элементов в побочных подгруппах растет незначительно, особенно, для 5d- и 6d-элементов данной побочной подгруппы. В результате этого, в побочных подгруппах сверху вниз растет и заряд ядра атомов и радиусы атома. Однако, вследствие того, что заряд растет быстрее, чем квадрат радиуса атома, связь ядра с валентным электроном сверху вниз возрастает, следовательно, металлические свойства убывают.

Можем сказать, что окислительно-восстановительные свойства элементов зависят не только от характера изменения радиуса и заряда атома, но и от соотношения между ними.

В общем случае, в периодической системе слева направо металлические свойства убывают, сверху вниз - возрастают. Наиболее активный элемент-восстановитель (франций) находится в нижней левой части таблицы, наиболее активный элемент-окислитель (фтор) находится в верхней правой части таблицы.

В подгруппе благородных газов, из которых только ксенон, криптон и радон вступают в химическое взаимодействие с другими элементами, проявляя восстановительные свойства, сверху вниз происходит усиление восстановительных способностей. Хотя ксенон, криптон, радон проявляют только восстановительные свойства - это типичные неметаллы.

Периодичность свойств сложных соединений

Действие периодического закона распространяется и на сложные вещества. Здесь периодичность проявляется менее четко, так как происходит накладывание изменений нескольких атомов.

Однако, в целом ряде химических свойств наблюдается достаточно четкая периодичность изменения свойств соединений в зависимости от строения образующих их атомов.

Химическая природа однотипных соединений закономерно изменяется в периодах и группах.

Например, если рассмотреть однотипные соединения элементов III периода:

Сульфид	Na ₂ S	MgS	Al ₂ S ₃	SiS ₂	P ₂ S ₅	-	-
---------	-------------------	-----	--------------------------------	------------------	-------------------------------	---	---

Оксид	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
Гидроксид	NaOH	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	H_4SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4	HClO_4
	└──────────┘ основные		 амфотерные	└──────────────────────────────────┘ кислотные			

то четко просматривается изменение химических свойств приведенных соединений.

Основные свойства соединений элементов начала периода через амфотерные свойства соединений элементов середины периода переходят в кислотные свойства соединений конца периода, т. е. основные свойства проявляют соединения наиболее типичных металлических элементов, кислотные - соединения неметаллических элементов.

В периоде слева направо основной характер соединений постепенно ослабевает, переходит в амфотерный, а затем в кислотный, усиливающийся в конце периода.

В группах сверху вниз усиливаются основные свойства. В ряду B , Al , Ga , In , Tl происходит усиление восстановительных свойств. Рост металличности элемента приводит к усилению основных свойств его соединения. В ряду N , P , As , Sb , Bi происходит ослабление окислительных свойств. Ослабление неметаллических свойств элемента приводит к ослаблению кислотных свойств его соединений.