

## 2. Строение атомов и систематика химических элементов

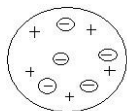
За 400 лет до нашей эры греческий философ Демокрит выдвинул идею, что вещество можно делить не до бесконечности, а до тех пор, пока не будут получены его наименьшие возможные частицы, которые он назвал атомами («atomos» - греч. «неделимый»). Но взгляды его не получили признания и лишь в 18 веке химики начали истолковывать свои результаты с использованием понятия «атом». М.В. Ломоносов дал понятие атомам как мельчайшим частицам химического элемента. В 1808 году английский химик Дж. Дальтон сформулировал атомистическую теорию и его идеи восприняли быстро. Но до конца 19 века, несмотря на отдельные теоретические предпосылки и высказывания, атомы считались неделимыми. Однако к этому времени достижения экспериментальной физики доказали неправомочность таких представлений.

Каковы же экспериментальные предпосылки сложного строения атома?

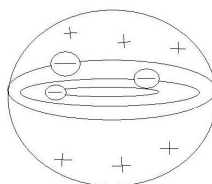
- 1) Открытие термоэлектронной эмиссии (испускание электронов металлами при нагревании) – 1881 год, Эдисон;
- 2) Открытие фотоэффекта (испускание металлами или полупроводниками электронов под действием света) - 1889 год, Столетов;
- 3) Открытие катодных лучей - 1895 год, Крукс;
- 4) Открытие радиоактивности - 1896 год, Беккерель. Он установил, что уран излучает невидимые лучи, вызывающие почернение фотографической пластинки в темноте и ионизацию воздуха. В дальнейшем Мария и Пьер Кюри, изучая радиоактивность, открыли два новых радиоактивных элемента – полоний (Po) и радий (Ra) и назвали их радиоактивными. Было установлено, что радиоактивное излучение неоднозначно и существует три вида радиоактивных лучей:  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Препарат был помещён в свинцовую коробочку и взяты две металлические пластинки положительно и отрицательно заряженные.  $\alpha$ -лучи отклонялись к отрицательно заряженной пластинке – ядра атома гелия;  $\beta$  - поток электронов;  $\gamma$  – электромагнитные колебания с малыми длинами волн, обладают ничтожной массой и не несут электрического заряда.
- 5) В 1897г. Томсон изучал катодные лучи в трубке Крукса (прохождение тока через разряженные газы) и установил, что катодные лучи состоят из электронов, исходящих из катода. По отклонению катодных лучей в магнитном поле было определено отношение  $\frac{e}{m}$ , а затем масса  $m$  электрона – Милликен, 1909 год. Заряд электрона  $e = 1,602 * 10^{-19}$  Кл, а  $m = 9,1 * 10^{-28}$  грамм;

### Атомные модели

- 1) **Уильям Томсон (1902 год)** – *статическая или электронно-ионная теория строения атома* – это первая теория атома. В положительный заряд, «размазанный» по всему объёму атома, «как изюминки в пудинг», вкраплены электроны, нейтрализующие заряд.



В 1904 году Джон Томсон предложил модель, согласно которой электроны располагаются внутри положительного шара в одной плоскости и образуют концентрические кольца.



- 2) **Эрнест Резерфорд (1906 – 1911 гг.)** – провёл опыты по рассеянию  $\alpha$ -частиц и выдвинул *динамическую (или ядерную) теорию* строения атома и предложил *планетарную модель строения атома* (1911 г.).

- 1) Атом состоит из очень маленького тяжёлого ядра (размер атома  $10^{-8}$  см, ядра –  $10^{-13}$  см), имеющего положительный заряд;
- 2) Вокруг ядра по орбитам движутся  $Z$  отрицательно заряженных электронов;
- 3) В целом атом нейтрален. Заряд  $Z$  соответствовал атомному номеру элемента в периодической системе и вскоре это было подтверждено Мозли (закон Мозли  $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(Z-b)$ ).

Недостатки теории:

1. Движение электронов по орбите является ускоренным, т.е. это есть переменный ток, а он индуцирует в пространстве переменное магнитное поле, на создание которого расходуется энергия электростатического взаимодействия электрона с ядром, следовательно, электрон должен двигаться по спирали, а не по замкнутой орбите, и упасть на ядро. Это равносильно ликвидации атома (расчёт показал, что продолжительность жизни атома  $10^{-8}$  с, а в действительности они очень устойчивы);
2. теория не могла объяснить линейчатый характер спектров атомов (если энергия излучается непрерывно, то спектр должен быть сплошной (непрерывный)).

Вывод: при создании своей теории Резерфорд для описания движения микрочастицы (электрон) использовал *законы классической физики. Законы классического мира не применимы для описания явлений атомного мира.*

- 3) Выход из этого положения найден **Нильсом Бором**. Он использовал:

- 1) представления Резерфорда;

2) созданную немецким физиком Планком (1900 год) квантовую теорию для разработки в 1913 году *теории водородоподобного атома и первой квантовой модели атома* (модель атома Бора).

Планк показал, что способность нагретого тела к лучеиспусканию можно объяснить и правильно количественно описать, если предположить, что лучистая энергия поглощается и испускается не непрерывно, а дискретно – отдельными порциями – квантами и энергия каждой порции  $E=h\nu$ , где  $\nu$  – частота излучения ( $1/c$ ),  $h$  – постоянная Планка,  $6,625 \cdot 10^{-34}$  (Дж·с).

То есть Бор разрешил противоречие, используя ядерную модель атома Резерфорда и применив идею квантования, и объяснил строение атома водорода.

В теории имеются два постулата:

1) Электрон в атоме не должен излучать энергию, если он движется по некоторым строго определённым стационарным орбитам. Каждой такой орбите соответствуют строго определённые значения энергии  $E_1, E_2, \dots, E_n$ . Для стационарных состояний момент количества движения электрона  $M$  равен целому, кратному постоянной Планка:

$$M = m_e \cdot v \cdot r = n \cdot (h/2\pi), \text{ где:}$$

$m_e$  – масса электрона;

$v$  – скорость движения электрона по орбите;

$r$  – радиус орбиты;

$n$  – любое целое (квантовое) число.

(I постулат – условие квантования орбит).

2) При переходе с одной стационарной орбиты на другую электрон излучает или поглощает квант света, частота которого определяется соотношением:

$$E_n - E_m = h \cdot \nu.$$

Бор нашёл радиусы стационарных орбит, энергию электрона на орбите (пользуясь законами классической физики), скорость движения электрона для атома водорода. Была рассчитана энергия ионизации водорода (совпадала с экспериментом) и предсказал существование неизвестных спектральных серий водорода в УФ и ИК – областях.

Но недостатки:

1) неприменима к многоэлектронным атомам;

2) не объясняла химической связи.

Однако основная идея теории – *квантование энергии атома* – сохранила значение до настоящего времени.

Почему теория неудовлетворительна?

Используются *и законы квантовой механики и законы классической физики*, электрон рассматривался как частица, не было сделано различия между механикой движения микро- и макрообъектов, и движения с малыми и очень большими скоростями.

4) Далее развитие теория получила в трудах **Зоммерфельда**.

В настоящее время принята *волновая модель атома*, которая основывается только на представлениях *квантовой механики*. Квантовая механика рассматривает движение и взаимодействие микрочастиц (ядер, электронов, атомов), там свои законы, отличные от законов классической физики. В разработку волновой модели внесли вклад Луи де Бройль, Гейзенберг, Шредингер, Дирак и др.

*Главный тезис квантовой механики* – микрочастицы имеют волновую природу, а волны – свойства частиц.

Далее разговор пойдет об электронах. Электрон – это такое образование, которое ведёт себя и как частица, и как волна (сначала это было установлено для света. Эйнштейн предположил, что свет – это не только электромагнитная волна с  $E = h\nu$ , но и поток частиц – фотонов, движущихся со скоростью света  $E = mc^2$ , но фотоны не имеют массы покоя. Эйнштейн объяснил фотоэффект). Воззрения Эйнштейна французский учёный де Бройль распространил на электрон, который раньше считали только частицей, т.е. электрон – это волна, следовательно ему присущ корпускулярно-волновой дуализм. Математически это выражается уравнением де Бройля:

$$\lambda = h/mv$$

Из волновых свойств микрообъектов вытекает вывод – *соотношение неопределённостей Гейзенберга* (1927 год):

*Невозможно одновременно точно определить положение микрочастицы (её координаты) и её количество движения (импульс, скорость, массу).*

$$\Delta x \Delta p_x \geq h/2\pi \text{ или } \Delta x \Delta v_x \geq h/2\pi m_e$$

$\Delta x$  – неопределённость положения движущегося электрона вдоль оси  $x$ ;

$\Delta p_x$  – неопределённость проекции импульса электрона;

$\Delta v_x$  – неопределённость скорости электрона, движущегося вдоль оси  $x$ ;

$m_e$  – масса электрона.

Аналогично можно вывести уравнение для проекции на ось  $y$  или  $z$  (произвольно выбираем направление).

Таким образом: 1) квантование энергии ( $E = h\nu$ , Планк);

2) волновой характер движения микрочастиц ( $\lambda = h/mv$ );

3) принцип неопределённостей ( $\Delta x \Delta p_x \geq h/2\pi$ )

говорят о том, что для описания поведения микрочастиц непригодны законы классической физики. Таким образом, нельзя рассматривать движение электрона по некоторой орбите, и квантовая механика вместо определения точного положения частицы в пространстве рассматривает статистическую вероятность нахождения электрона в данной точке пространства (то есть отказывается от уточнения положения электрона в пространстве).

Таким образом, мы приходим к *вероятностной или волновой модели атома*. Электрон обладает волновыми свойствами, его движение можно описать волновым уравнением, подобно тому как описывают световые и

звуковые волны. Это уравнение было предложено в 1926 году австрийским учёным Эрвином Шредингером и носит его имя.

Быстро движущийся электрон, обладающий свойствами волны, может находиться в любой точке пространства окружающего ядро, причём с большей или меньшей вероятностью. Совокупность различных его положений рассматривается как *электронное облако* с определённой плотностью отрицательного заряда. (Термин «орбита» Бор заменил представлением об электронном облаке). Плотность электронного облака неравномерна. Максимальна его плотность там, где вероятность пребывания электрона наибольшая. Электронное облако не имеет чётких границ. Задаётся его граничная поверхность, которая ограничивает область пространства, где заключено 90% плотности электронного облака. Граничная поверхность определяет форму электронного облака.

Пространство вокруг ядра, где пребывание электрона наиболее вероятно (вероятность нахождения электрона в орбитали достигает 90%), называется *атомной орбиталью*. Орбитали различаются размерами и формой.

### Квантовые числа

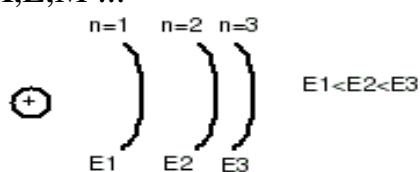
Изучение атомных спектров и химических свойств элементов показало, что электроны в атоме распределяются по *энергетическим уровням* (их также называют электронными слоями или оболочками), т.е. важная характеристика электрона – его энергия.

Чтобы решить вопрос, сколько электронов может находиться на энергетическом уровне, надо рассмотреть квантовые числа, так как они определяют состояние электрона в атоме (4 квантовых числа определяют состояние электрона в атоме).

1) *n* – *главное квантовое число*. Характеризует энергию уровня, на котором находится электрон и размеры электронного облака

$$n = 1, 2, 3 \dots \infty \text{ (от 1 до 7 практически)}$$

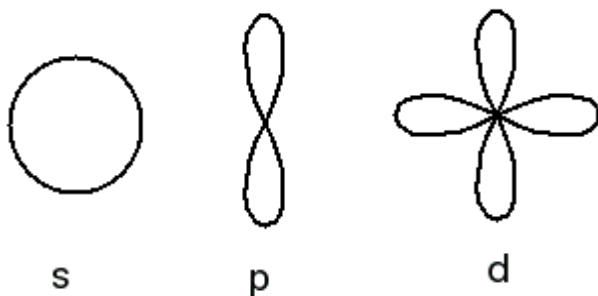
K, L, M ...



2) *l* – *побочное квантовое число или орбитальное*. Характеризует энергетическое состояние электрона в подуровне и форму электронного облака (орбитали).

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 \dots n-1$$

*s p d f g h ...*



3)  $m$  – магнитное квантовое число. Характеризует ориентацию орбитали в пространстве, связано с числом  $l$ :

$m = -l; 0; +l$ ; всего  $(2l + 1)$  значений

Пример:

Если  $l=0$ , то  $m=0$ , значит облако имеет одну ориентацию ( $s$  – подуровень);

если  $l=1$ , то  $m=-1; 0; +1$  ( $p$  – подуровень), 3 ориентации орбитали в пространстве;

если  $l=2$ , то  $m=-2; -1; 0; +1; +2$  (всего 5 значений);  $d$  – облако имеет 5 ориентаций в пространстве;

если  $l=3$ , то принимает 7 значений ( $f$  – облако имеет 7 ориентаций в пространстве).

4)  $s$  – спиновое квантовое число – характеризует собственное вращение электрона вокруг своей оси (от англ. «spin» – веретено).

$s = \pm \frac{1}{2}$  (2 значения) – различные направления вращения – по часовой стрелке и против часовой стрелки.

Два электрона с одинаковыми значениями  $n, l, m$ , но разными  $s$  называются *спаренными* (они имеют антипараллельные спины). Связь между квантовыми числами подробнее можно посмотреть в учебнике (Н.Л. Глинка «Общая химия», стр. 85).

### **Принципы заполнения атомных орбиталей**

1) **Принцип Паули.** В атоме не может быть двух электронов с одинаковым значением всех четырёх квантовых чисел.

Отсюда следует, что на энергетическом уровне  $n$  может поместиться максимально столько электронов, сколько возможно различных сочетаний из  $l, m, s$ .

$N_n = 2n^2$  На подуровне максимальное число электронов  $N_l = 2(2l + 1)$

2) **Принцип минимума энергии** – заполнение орбиталей электронами происходит в порядке увеличения энергии:

$1s^2 < 2s^2 < 2p^6 < 3s^2 < 3p^6 < 4s^2 < 3d^{10} < 4p^6 < 5s^2 < 4d^{10} < 5p^6 < 6s^2 < 4f^{14} < 5d^{10} < 6p^6 < 7s^2 < 5f^{14} < 6d^{10} < 7p^6 \dots$

(В 7 периоде – 22 элемента).

3) **Правило октета.** На внешнем слое у атома не может быть более 8 электронов.

$N_{\max} = 2n^2$   $n = 1$   $N_{\max} = 2$  электронов

$n = 2$   $N_{\max} = 8$

$$n = 3 \quad N_{\max} = 18$$

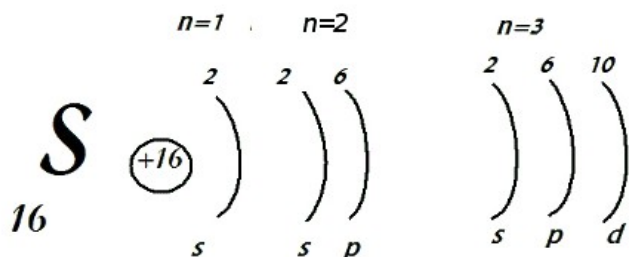
4) *Правило Хунда. При данном значении  $l$  (в пределах одного подуровня) электроны в атоме располагаются так, что суммарное спиновое число их максимально.*

*Другая формулировка: орбитали подуровня заполняются сначала по одному электрону, а затем по второму с противоположно направленным спином. (В пределах одного подуровня электроны заполняют сначала свободные ячейки, а потом уже спариваются).*

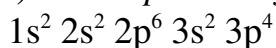
### Формы записи строения электронных оболочек

Рассмотрим на примере атома серы.

1) *Схема*

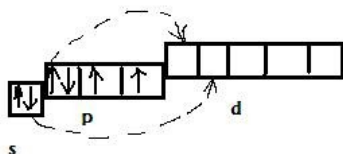


2) *Электронная формула*

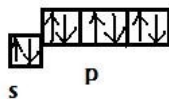


3) *Графический способ выражения (распределение по квантовым ячейкам)*

**n = 1**



**n = 2**



**n = 3**



$V_s = 2$  (число связей)

Валентность основное состояние

$S^*$  - возбуждённое состояние

$V_s = 4$  ( $SO_2$ )

$V_s = 6$  ( $SO_3$ )

## Периодический закон и периодическая система химических элементов

### Д.И. Менделеева

Открытие периодического закона и разработка периодической системы химических элементов Д.И. Менделеевым явились вершиной развития химии в 19 веке.

Сумма знаний о свойствах 63 элементов, известных к тому времени, была приведена в стройный порядок. До Менделеева предпринимались попытки классифицировать химические элементы. Его предшественники замечали сходство некоторых элементов и объединяли их в отдельные группы (Лотар Мейер (Германия) и У. Одлинг (Англия)). Другие исследователи отмечали, что свойства веществ в порядке возрастания атомного веса повторяются через 7 элементов. (Д. Ньюлендс, Англия), выделяли периоды элементов, в которых свойства среднего элемента являлись средними между свойствами крайних элементов (И. Деберейнер, Германия). Но во всех этих работах исследователи: а) объединяли только некоторые элементы в отдельные группы (замечали и сравнивали только сходные элементы); б) не видели причины замеченных изменений свойств.

Менделеев, в отличие от предшественников:

- а) сравнивал между собой несходные естественные группы элементов;
- б) считал, что основной характеристикой элементов являются их атомные веса.

В то время известны были такие несходные по свойствам естественные группы элементов, как, например, галогены, щелочные и щелочно-земельные металлы. Он располагал элементы этих групп в порядке возрастания их атомных весов и обнаружил периодическое изменение свойств элементов, а так же форм соединений элементов.

В 1869 году (1 марта) он впервые сформулировал периодический закон.

*Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов.*

Периодический закон и периодическая система долгое время представляли лишь эмпирическое обобщение фактов (опытное), а физический смысл периодического закона долго оставался непонятным, так как в 19 веке совершенно отсутствовали представления о сложности строения атома.

Физическое обоснование периодического закона стало возможным лишь в 20 веке, когда разработали теорию строения атома. Стало ясно, что положительный заряд ядра, а не атомная масса являются главной характеристикой атома, а значит и элемента.

В 1912 году молодой английский физик Г. Мозли (ученик Резерфорда) установил закон, согласно которому (сущность) величина заряда ядер атомов последовательно возрастает от элемента к элементу на единицу, то есть на основании этого закона можно было однозначно определить заряд ядра

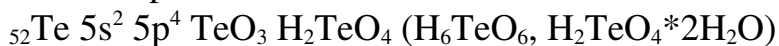
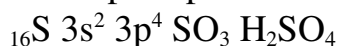


любого элемента и порядковый номер его в периодической системе. Закон Мозли подтвердил гениальную интуицию Менделеева, который в некоторых местах периодической системы отошёл от возрастающей последовательности атомных весов (например, Co поставил перед Ni, хотя это противоречило формулировке), а Мозли подтвердил правильность размещения Менделеевым этого и других элементов в таблице.

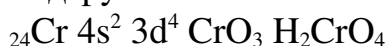
Таким образом, с открытием закона Мозли и современной трактовки строения атома, вскрывшего глубокий физический смысл периодического закона, *современная формулировка* звучит так:

*Свойства химических элементов, а так же формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда атомных ядер, т.к. периодически повторяется строение внешних электронных оболочек.*

Пример:



Сходными свойствами обладает и хром, находящийся в побочной подгруппе



Таким образом, возрастание положительного заряда атомных ядер приводит к *периодическому повторению строения электронных оболочек*, а поскольку от строения внешних электронных оболочек зависят *химические свойства*, то они *периодически повторяются*. В этом физический смысл периодического закона.

Рассмотрим, как меняются электронные конфигурации атомов, т.к. отсюда прослеживается периодичность свойств элементов и соединений.

Число электронов, находящихся на внешнем уровне, в периоде возрастает, причём строение внешней электронной оболочки (т.е. число электронов на внешнем уровне) повторяется при переходе от одного периода к другому. Каждый период начинается, когда начинается заполнение нового энергетического уровня. Число периодов определяется числом энергетических уровней (1-ый период – электронная оболочка состоит из 1-ого энергетического уровня, 2-ой – из 2-х, 3-ий – из 3-х энергетических уровней).

Для 1, 2, 3 – малых периодов число электронов на внешнем уровне увеличивается:

от 1 до 2 (1 период)

от 1 до 8 (2, 3 период)

4 период – большой, и все последующие, но число электронов на внешнем уровне 8 (здесь появляется d – подуровень).

Таким образом, каждый период начинается элементами, атомы которых имеют на внешнем уровне 1 электрон (атомы щелочных металлов), а

заканчивается элементами, атомы которых на внешнем уровне имеют 2 (1-ый период) или 8 (2-ой и все следующие периоды) электронов – атомами благородных газов. Внешние электронные оболочки сходны у атомов элементов Li, Na, K, Rb, Cs;

Be, Mg, Ca, Sr;

F, Cl, Br, I;

He, Ne, Ar, Kr, Xe и т.д.

В зависимости от того, какой подуровень заполняется, различают s-, p-, d- и f-элементы. Именно поэтому каждая из этих групп элементов оказывается в определённой главной группе периодической системы. Вследствие сходства строения внешних электронных оболочек атомов сходны их физические и химические свойства, а также свойства их соединений. Номер группы указывает на число электронов, способных участвовать в образовании химической связи (физический смысл номера группы).

Рассмотрим более подробно *I часть закона*. Периодичность изменения свойств химических элементов. Периодически изменяются:

1. радиус атома (размер электронного облака);
2. энергия сродства к электрону;
3. энергия ионизации;
4. электроотрицательность;
5. степень окисления

Эти свойства связаны с электронной конфигурацией атомов.

1.  $r$  – радиус атома – атомы не имеют строгих границ, поэтому в расчётах используют эффективные (кажущиеся) радиусы, то есть радиусы шарообразных атомов сближенных между собой при образовании кристалла (определяют экспериментально).

В периоде радиус уменьшается (рост силы притяжения электрона с увеличением заряда ядра). В главной подгруппе (сверху вниз) – радиус растёт (так как увеличивается число электронных слоёв, возникают новые электронные слои).

2. Энергия сродства к электрону ( $E_{\text{ср-ва}}$ , эВ) – энергия, которая выделяется при присоединении к атому одного чужого электрона (при этом образуется соответствующий анион). Наиболее велика она у галогенов, то есть возрастает в периоде; в главной подгруппе – уменьшается. Возрастание энергии сродства указывает на усиление неметаллических свойств.

3. Энергия ионизации ( $E_{\text{ион}}$ , эВ) – энергия, необходимая для отрыва одного электрона от атома с образованием соответствующего иона. Наименьшие величины энергии ионизации у щелочных металлов, т.е. это ярко выраженные металлические свойства. В периоде – увеличивается (рост заряда, уменьшение радиуса). В главной подгруппе – уменьшается (радиус увеличивается).

4. Электроотрицательность (Э.О.) – способность атомов удерживать свои и притягивать чужие электроны. Обозначают  $X$ , имеет размерность энергии, эВ.

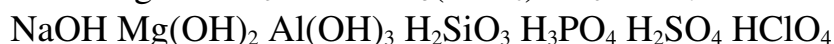
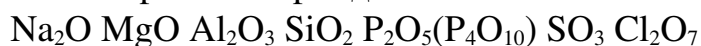
$$X = E_{\text{ср-ва}} + E_{\text{ион}}$$

В периоде Э.О. увеличивается (F – самый электроотрицательный элемент), в главной подгруппе – уменьшается. Удобнее пользоваться не абсолютными, а относительными величинами электроотрицательности. Принято, что Э.О. Li = 1 и с ней сравнивают Э.О. других элементов. Получают безразмерные величины (максимальная электроотрицательность у фтора, равна 4,1). Впервые таблица относительных Э.О. была предложена Л. Полингом в 1932 г.

5. Высшая степень окисления равна, как правило, номеру группы и тоже периодически повторяется.

*II часть закона.* Периодическое изменение форм и свойств соединений.

Рассмотрим III период



лет.



соед.            силан    фосфин    сероводород    хлороводород

$\text{NaOH}$  – сильное основание

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  – основание средней силы

$\text{Al}(\text{OH})_3$  – амфотерный гидроксид

$\text{H}_2\text{SiO}_3$  – слабая кислота

$\text{H}_3\text{PO}_4$  – кислота средней силы

$\text{H}_2\text{SO}_4$  – сильная кислота

$\text{HClO}_4$  – самая сильная кислота

Таким образом, в периоде свойства меняются от основных через амфотерные к кислотным.

В главных подгруппах – сверху вниз, то есть с увеличением металлических свойств, увеличиваются и основные свойства их соединений (а неметаллические свойства элементов в главной подгруппе уменьшаются).

Рассмотрим на примере элементов пятой группы:

N азот -  $\text{N}_2\text{O}_5$  - кислотный оксид,  $\text{HNO}_3$  - сильная кислота;

P фосфор -  $\text{P}_2\text{O}_5$  - кислотный оксид,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{HPO}_3$ ) - кислота средней силы;

As мышьяк,  $\text{AsO}_5$  - амфотерный оксид,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  - слабая кислота;

Sb сурьма,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  - амфотерный оксид,  $\text{HSb}(\text{OH})_6$  - слабая кислота;

Bi висмут,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  – неустойчивый оксид,  $\text{HBiO}_3$  - неустойчивая и слабая.

Таким образом, сверху вниз основные свойства усиливаются, а кислотные – уменьшаются.

### *Водородные соединения*

Рассмотрим, как меняются в периоде свойства летучих водородных соединений.

Летучие водородные соединения имеют состав:

I	II	III	IV	V	VI	VII
---	----	-----	----	---	----	-----

$R^{+1}H^{-1}$	$R^{+2}H_2^{-1}$	$R^{+3}H_3^{-1}$	$R^{+4}H_4^{+1}$	$RH_3$	$H_2R$	$HR$
<i>Нелетучие водородные соединения</i>			<i>Летучие водородные соединения</i>			

С металлами водород образует нелетучие водородные соединения, которые являются твёрдыми веществами немоллекулярного строения со сравнительно высокой температурой плавления ( $T_{пл}$ ). С неметаллами водород образует летучие вещества молекулярного строения – это в обычных условиях газы или летучие жидкости (реже твёрдые вещества).

Рассмотрим, как меняются свойства водородных соединений в периодах – с увеличением зарядов ядер. Для этого необходимо сравнивать водные растворы данных соединений. Например:

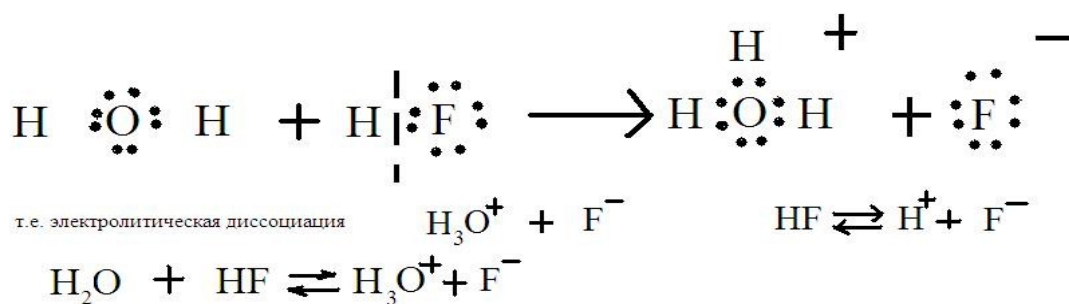
II период:  $NH_3$  – основные свойства ...  $HF$  – кислотные свойства;

III период:  $PH_3$  – основные свойства ...  $HCl$  – кислотные свойства.

В периоде с увеличением зарядов атомных ядер элементов кислотные свойства летучих водородных соединений неметаллов в водных растворах усиливаются.

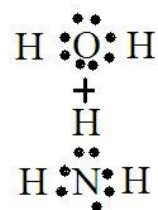
Почему?

а) Рассмотрим на конкретном примере: растворение  $HF$  в воде. Здесь необходимо привлечь протолитическую теорию, с точки зрения которой кислота рассматривается как соединение, легко отдающее протон, а основание – легко его принимающее:



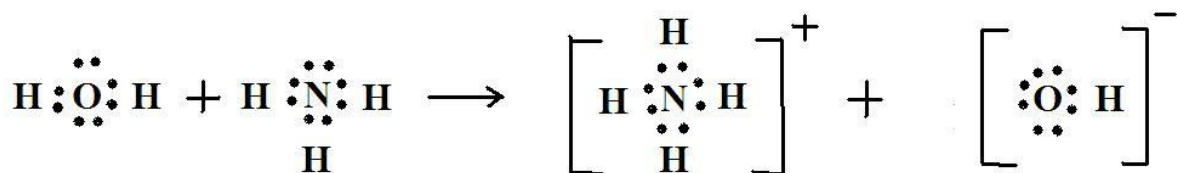
Чем легче отдает протон соединение, тем сильнее кислота.

У атома фтора заряд ядра +9, у кислорода - +8, следовательно, фтор сильнее отталкивает от себя положительные ионы водорода (протоны), чем кислород, следовательно,  $H^+$  отщепляется от  $HF$ , и он проявляет кислотные свойства. Кроме того, атом кислорода имеет неподелённую пару электронов, а ион водорода - свободную орбиталь – это тоже способствует протеканию процесса в данном направлении (донорно-акцепторный механизм образования дополнительной ковалентной связи).



б) рассмотрим растворение  $\text{NH}_3$  в воде:

Заряд ядра атома кислорода +8, азота +7, следовательно, кислород сильнее отталкивает  $\text{H}^+$ , кроме того, N имеет неподелённую электронную пару, а  $\text{H}^+$  - свободную орбиталь, следовательно, донорно-акцепторный механизм и образование дополнительной ковалентной связи.



Таким образом, молекулы аммиака присоединяют ионы водорода и он проявляет основные свойства. Вывод: таким образом, в пределах данного периода у водородных соединений слева направо в водных растворах усиливаются кислотные свойства.

Сравним свойства соединений при переходе сверху вниз в пределах главной подгруппы

V группа (главная подгруппа), сравним  $\text{NH}_3$  и  $\text{PH}_3$ . VII группа (главная подгруппа), сравним  $\text{HF}$  и  $\text{HCl}$ .

В V группе  $\text{PH}_3$  проявляет более слабые основные свойства, чем  $\text{NH}_3$ , в VII -  $\text{HF}$  – более слабая кислота, чем  $\text{HCl}$ , а  $\text{HCl}$  слабее, чем  $\text{HI}$ . Поскольку радиус атома фосфора значительно больше радиуса атома азота, то атомы фосфора гораздо слабее притягивают к себе ионы водорода от молекул воды и, следовательно, гидроксид-ионов образуется в растворе меньше, чем в случае  $\text{NH}_3$ . Значит,  $\text{PH}_3$  более слабое основание, чем  $\text{NH}_3$ . Радиус атома фтора значительно меньше радиуса атома хлора, следовательно, фторид-ионы сильнее притягивают к себе ионы водорода, чем хлорид-ионы и, тем более, иодид-ионы, следовательно, фтороводородная кислота слабее соляной, а соляная - слабее йодоводородной.

Таким образом, в главных подгруппах с увеличением зарядов атомных ядер размеры радиусов увеличиваются и, следовательно, отрицательно заряженные ионы ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) все слабее притягивают ионы водорода ( $\text{H}^+$ ), облегчается процесс отщепления  $\text{H}^+$  и кислотные свойства усиливаются.

Графическим выражением периодического закона является таблица. Закон – первичен, таблица – вторична.

*Структура таблицы*

1 вариант – длинная форма – неудобна (предложен в 1869 году Менделеевым)

2 вариант – короткая форма (1870 г. Менделеев).

В настоящее время известно более 500 вариантов графического изображения периодической системы. Наилучшим остаётся вариант, предложенный Менделеевым.

В России наиболее распространена короткая форма периодической системы, как более компактная, но она имеет недостаток – сочетание в 1-ой группе несходных элементов, т.е. сильное различие свойств элементов главных и побочных подгрупп.

Рассмотрим структуру короткой формы периодической системы.

Периодов всего 7 .

*Период* – горизонтальный ряд элементов расположенных в порядке возрастания заряда ядра, начинающийся щелочными металлами и заканчивающийся инертным газом. Периоды бывают малые и большие. Малые – 1, 2, 3 – в них соответственно находятся 2, 8, 8 элементов.

4 и 7 – большие периоды , они состоят из рядов. Ряды – чётные и нечётные, но они не имеют физического смысла. В 4 периоде – 18 элементов, в 5 – 18 элементов , в 6 – 32 элемента, 7 период – пока не завершен (24). Элементы 2 и 3 периодов Менделеев назвал типическими, т.к. их свойства изменяются закономерно – от типичных металлов до инертных элементов.

*Группы* – вертикальные столбы объединяющие сходные по строению (валентные электроны) и свойствам элементы. Всего 8 групп. Главная подгруппа ( или А)– элементы малых и больших периодов. Валентными являются только электроны внешних уровней. Побочная подгруппа (или В) – элементы больших периодов. Валентными являются электроны внешнего и предпоследнего (2-ого снаружи) слоя (это – d-элементы). В 3 подгруппе (побочной) имеются также 14 f-элементов (6 период –лантаноиды, 7 период – актиноиды). Они вынесены в низ периодической системы.

Студент должен уметь дать характеристику химического элемента по плану.

### **ПЛАН ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА**

1. По положению элемента в периодической системе опишите строение атома (заряд ядра, электронная конфигурация – распределение электронов по квантовым ячейкам), его возможные степени окисления.
2. По структуре атома сделайте заключение:
  - А) образует ли элемент в обычных условиях молекулу простого вещества?
  - Б) какую кристаллическую решетку (атомную, молекулярную, металлическую) имеет простое вещество в твердом состоянии?
  - В) какие можно предположить физические свойства данного простого вещества: металлический блеск, электрическая проводимость, теплопроводность, хрупкость, легко- или тугоплавкость?

3. Исходя из возможных степеней окисления элемента, определите, в какой роли – окислителя или восстановителя – может выступать простое вещество?

4. По положению элемента в периодической системе и его возможным степеням окисления определите:

А) форму высшего оксида и его гидроксида;

Б) кислотно-основные свойства оксида и гидроксида.

### ***Контрольные вопросы***

1. Каковы экспериментальные предпосылки сложного строения атома?
2. На каких представлениях основывается современная модель строения атома?
3. Каков физический смысл квантовых чисел?
4. Какова современная формулировка и физический смысл Периодического закона химических элементов Д.И.Менделеева?
5. Что такое энергия ионизации, энергия сродства к электрону и электроотрицательность? как изменяются эти свойства в пределах периодической системы (группа, период)?
6. На основании плана изучения химического элемента дайте характеристику элементам: Cu, As, I.
7. Какие 4 принципа заполнения орбиталей электронами Вы знаете?
8. Чему равно максимальное число электронов на энергетическом уровне?
9. Напишите электронную формулу атома селена. Нарисуйте размещение электронов в квантовых ячейках в нормальном и возбужденном состоянии. Какие степени окисления характерны для селена?
10. Какие электронные семейства элементов Вы знаете? К какому электронному семейству относится: а) кремний; б) бром; в) рубидий; г) серебро? Объясните, пользуясь электронными формулами или распределением электронов по квантовым ячейкам.