

Лекція 1.3

Періодичний закон Д. І. Менделєєва

План

1. Електронні оболонки атомів
2. Радіуси атомів
3. Вправи

1. Електронні оболонки атомів

Періодичний закон - фундаментальний закон природи - був відкритий Д.І.Менделєєвим в 1869 р. Закон встановлює певну залежність між властивостями елемента (елемент - сукупність атомів, що характеризуються однаковим зарядом ядра) і його найважливішою характеристикою - порядковим номером в періодичній системі хімічних елементів.

Спочатку періодичний закон мав таке формулювання: властивості простих речовин, а також форми і властивості сполук елементів перебувають у періодичній залежності від атомних мас елементів.

З розвитком знань про будову атома періодичний закон отримав суворе теоретичне обґрунтування, а з ним і нове формулювання: властивості простих речовин, а також форми і властивості сполук елементів перебувають у періодичній залежності від заряду ядер їх атомів. Це формулювання не змінює сутність періодичного закону, вона тільки поглиблює наше розуміння його.

Закономірно припустити, що властивості простих речовин, а також властивості сполук в значній мірі визначаються властивостями атомів, що їх утворюють. На цій підставі можна запропонувати третє формулювання періодичного закону: властивості індивідуальних атомів знаходяться в періодичній залежності від заряду їх ядер.

Безперечно, що властивості індивідуальних атомів пов'язані насамперед з будовою їх електронних оболонок (способом розподілу електронів в атомах).

Тому можна запропонувати четверте формулювання періодичного закону: електронна будова атомів знаходиться в періодичній залежності від заряду їх ядер.

Розглянемо залежність від заряду ядра наступних властивостей індивідуальних атомів: максимальної кількості електронів, здатних одночасно і стійко перебувати в полі тяжіння ядра атома, енергій електронних рівнів, орбітальних і ефективних радіусів атомів, енергій іонізації, спорідненості до електрону.

Почнемо з максимальної кількості електронів, здатних перебувати в полі тяжіння ядра. Періодичність у властивостях атомів пов'язана насамперед із цією характеристикою. Так, в атомах 1-го періоду неможливо одночасне перебування більше 2 електронів, в атомах 2-го періоду - більше 10 (2 електрони в першому електронному шарі і 8 у другому), а в атомах 3-го періоду - більше 18 електронів (рис. 1.1).

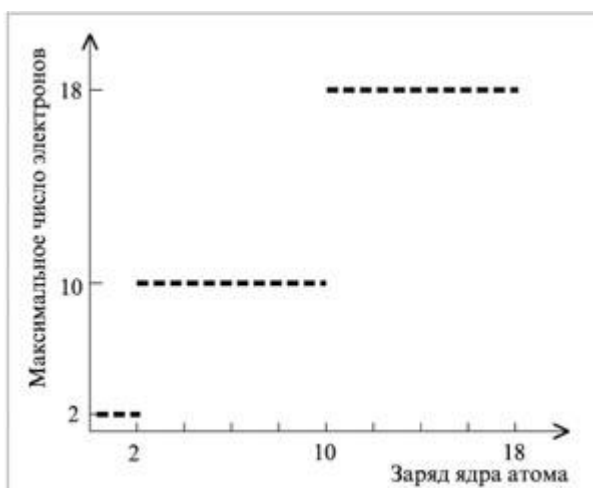


Рис. 1.1. Залежність максимального числа електронів в атомі від заряду його ядра

Один електрон не здатний повністю екранувати ядро із зарядом +1 або +2, а два електрони чудово з цим справляються. Тому гелій повністю інертний, не утворює сполук. Атом водню також здатний до приєднання електрона з утворенням досить стійкого гідрид-іона H^- , а частка H^{2-} невідома.

Із зростанням заряду ядра до +3 (Li) двох електронів стає недостатньо. Однак у випадку літію є значне екранування ядра електронами першого електронного шару (здатного містити лише два електрони). Третій електрон вимушено виявляється в другому електронному шарі (2-й період). Внаслідок

цього він слабо пов'язаний з ядром, і звідси здатність літію до легкої віддачі електрона.

Оскільки ємність другого електронного шару становить вісім електронів, у ядра атома літію в принципі може перебувати одночасно десять електронів (два в першому електронному шарі і вісім у другому). Однак таке ніколи не спостерігалось внаслідок незначного заряду ядра літію в порівнянні із загальним зарядом передбачуваної кількості електронів.

Подальше збільшення заряду ядра призводить до зростання здатності утримувати електрони в другому електронному шарі. Повне екранування ядра досягається за наявності у другому електронному шарі восьми електронів (атом Ne). У разі третього електронного шару повне екранування здійснюється за наявності в ньому вісімнадцяти електронів, хоча вже восьми електронам в цьому шарі відповідає досить ефективне «метастабільне» екранування ядра (інертний газ Ar).

Метастабільність електронної конфігурації аргону підтверджується його хімічними властивостями. Аргон з донорами електронів (вода, фенол, гідрокінон, ацетон) утворює сполуки включення, а з електронегативними атомами - ексимери. Гелій і аргон дійсно інертні - сполуки цих газів невідомі.

Ємність аж до вісімнадцяти електронів у третього електронного шару істотно збільшує валентні можливості елементів 3-го періоду. Наприклад, валентність сірки в SO_3 дорівнює шести (у зовнішній (валентній) електронній оболонці атома сірки знаходиться шість електронів).

2. Радіуси атомів

Залежні від радіусів атомів енергії атомних орбіталей, точніше, енергії електронів, що знаходяться на різних орбіталях (орбітальні енергії), визначаються взаємним тяжінням ядра і електронів, взаємним відштовхуванням електронів і відображають розміри та електронна будова атома.

Орбітальний радіус незв'язаного атома розраховується квантово-хімічними методами як відстань від його ядра до максимуму електронної щільності, що відноситься до останньої зайнятої електронної орбіталі. Розглянемо зміни орбітальних радіусів для деяких елементів періодичної системи Д. І. Менделєєва (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Орбітальні радіуси деяких атомів, пм

Періоди	Групи елементів							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H 53							He 29
2	Li 159	Be 104	B 78	C 60	N 49	O 41	F 39	Ne 35
3	Na 171	Mg 128	Al 131	Si 107	P 92	S 81	Cl 73	Ar 66
4	K 216	Ca 169	Sc 157	Ti 148	V 140	Cr 145	Mn 128	Fe 123 Co 118 Ni 114
5	Cu 119 Rb 229	Zn 107 Sr 184	Ga 125	Ge 109	As 99	Se 91	Br 84	

Відхилення від такого закономірного зменшення орбітальних радіусів спостерігається, наприклад, при переході від Mg до Al і пояснюється тим, що останній електрон в атомі Al вже займає 3p-орбіталь, а це сприяє збільшенню орбітального радіуса. Аналогічне зростання орбітального радіуса атома з тієї ж причини відбувається і при переході від Zn до Ga.

Наведені нижче радіуси пов'язаних атомів (атомні, металеві) знайдені шляхом ділення пополам найкоротших міжатомних відстаней в кристалічних структурах простих речовин з координаційним числом 12. При інших значеннях координаційні числа у відповідні дані внесені необхідні поправки (табл. 2.2).

Звернемо увагу, що в кристалі радіус атома гелію набагато більше аналогічного для атома водню. Пояснити це можна, якщо взяти до уваги заборону на перекривання атомних орбіталей для атомів гелію і відсутність такої заборони для атомів водню.

Таблиця 2.2

Атомні радіуси деяких атомів, пм

Періоди	Групи елементів							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H 48							He 122
2	Li 155	Be 113	B 91	C 77	N 71	O 66	F 64	Ne 160
3	Na 189	Mg 160	Al 143	Si 134	P 130	S 100	Cl 95	Ar 192
4	K 236	Ca 197	Sc 164	Ti 146	V 134	Cr 127	Mn 130	Fe 126 Co 125 Ni 124
5	Cu 128 Rb 248	Zn 139 Sr 215	Ga 139	Ge 139	As 148	Se 160	Br –	Kr 198

На рис. 2.1 порівняно орбітальні й атомні радіуси атомів, наведені в табл. 2.1 і 2.2.

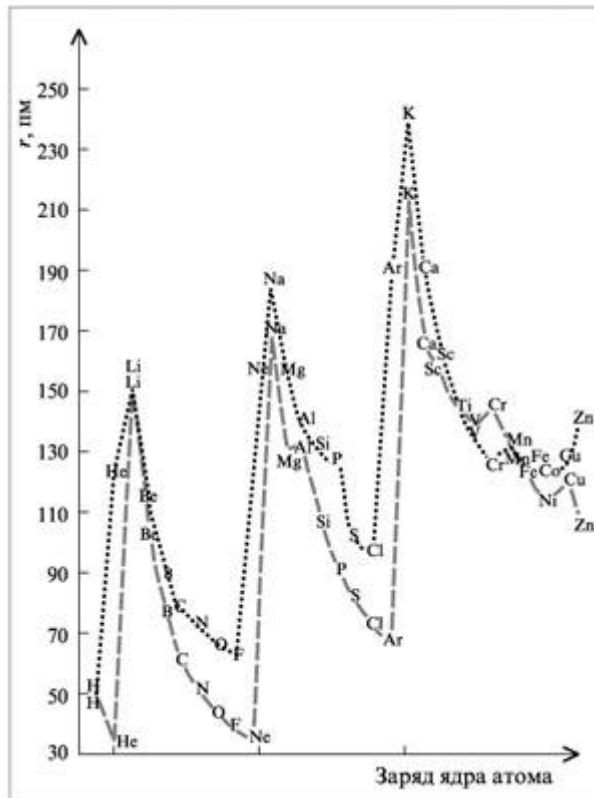


Рис. 2.1. Графічне порівняння орбітальних (пунктир) і атомних (точки) радіусів атомів

3. Вправи

1. У чому полягає суть періодичного закону?
2. Які формулювання періодичного закону існують? У чому полягає їх відмінність?
3. Якими особливостями електронної будови атома обумовлена періодичність?
4. Які експериментальні дані підтверджують справедливість періодичного закону?
5. Які види радіусів атомів ви знаєте? У чому полягає їх відмінність? Які радіуси отримані з експериментальних даних, а які з розрахунків?