

1.2. Периодический закон и Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

По мере накопления сведений о свойствах химических элементов возникла острая необходимость их классификации. Многие химики пытались разрабатывать систематику элементов. Так, английский химик Джон Ньюлендс, размещая элементы в порядке возрастания их атомных масс, заметил, что химические свойства восьмого элемента подобны свойствам первого, то есть существует периодичность в свойствах. Этой закономерности он дал название *закон октав*. Немецкий химик Иоганн Вольфганг Деберейнер составлял триады из сходных по химическим свойствам элементов и указывал, что в триадах атомная масса среднего элемента приблизительно равна среднему арифметическому атомных масс двух крайних элементов. Александр Эмиль Шанкуртуа, французский геолог и химик, разместил элементы в порядке возрастания их атомных масс по винтовой линии, описанной вокруг цилиндра. Сходные элементы при этом располагались друг под другом. Немецкий ученый Виктор Мейер, разместив элементы в порядке увеличения их атомных масс, получил шесть групп подобных элементов.

Однако никто из названных исследователей не сумел за этими отдельными аналогиями увидеть один из основных законов химии. Задача была решена в 1869 г. великим русским ученым Д.И. Менделеевым. Открытый им **Периодический закон** и созданная на его основе **Периодическая система элементов** стали фундаментом современной химии.

Изучая свойства химических элементов, Д.И. Менделеев пришел к выводу, что многие свойства определяются атомной массой элементов, поэтому в основу систематики элементов он положил атомную массу как *«точное, измеримое и никакому сомнению не подлежащее»* свойство. По мнению Менделеева, *«масса вещества есть именно свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства. Поэтому ближе или естественнее всего искать зависимость между свойствами и сходствами элементов, с одной стороны, и атомными весами их, с другой стороны»*.

Менделеев разместил все известные в то время элементы в порядке возрастания их атомных масс и обнаружил, что в полученном ряду наблюдается периодичность изменения свойств элементов. Например, в ряду от Li к F по мере увеличения атомной массы наблюдалось закономерное изменение химических свойств элементов и их соединений. Литий является типичным металлом, у следующего за ним элемента – бериллия – металлические свойства выражены значительно слабее. По

величине атомной массы за бериллием идет бор – элемент с неметаллическими свойствами. В ряду элементов от углерода до фтора происходит усиление неметаллических свойств, и фтор уже выступает как типичный неметалл. Следующий за фтором элемент – натрий – резко отличается по свойствам от фтора, но проявляет большое сходство с литием. При переходе от натрия к хлору вновь наблюдается постепенное ослабление металлических и нарастание неметаллических свойств. Периодически повторяются не только химические свойства элементов, но и формулы их соединений. Например, литий образует с кислородом соединение состава Li_2O ; аналогичную формулу имеет соединение натрия с кислородом – Na_2O .

Д.И. Менделеев сформулировал открытый им закон так:

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

Первый вариант Периодической системы элементов Менделеев опубликовал в 1869 г. Все элементы он разместил в порядке увеличения их атомных масс, однако с таким расчетом, чтобы подобные по свойствам элементы оказались друг над другом. Сходные элементы, вошедшие в один вертикальный ряд, Менделеев объединил в группы. Последовательность элементов, в пределах которой закономерно изменяются свойства элементов от типичного металла до типичного неметалла, была названа периодом.

При составлении периодической системы Менделеев, беря за основу атомные массы элементов, не оставлял без внимания и их химические свойства. Так, в некоторых случаях, в таблице нарушен принцип расположения элементов по возрастанию их атомных масс. Например, теллур, атомная масса которого больше атомной массы йода, стоит перед йодом. В противном случае йод находился бы в одной группе с серой, а не с хлором, с которым он проявляет большое сходство. Так же поступил ученый с парой элементов калий – аргон. Атомная масса калия меньше атомной массы аргона, однако, в таблице калий был помещен после аргона и оказался в одной группе с другими щелочными металлами.

При составлении Периодической системы Д.И. Менделееву пришлось преодолеть немало трудностей, связанных с тем, что одни элементы в то время еще не были открыты, свойства других были мало изучены, атомные массы третьих были определены неправильно. Ученый глубоко верил в правильность открытого им закона, был твердо убежден в том, что Периодический закон отражает объективную реальность. На основании Периодической системы он исправил

атомные массы ряда элементов, предсказал существование в природе нескольких еще не открытых элементов и даже описал свойства этих элементов и их соединений. Эти элементы были открыты в течение последующих пятнадцати лет: в 1875 г. П.Э. Лекок де Буабодран открыл элемент номер 31, назвав его галлием. В 1879 г. Л.Ф. Нильсон открыл элемент номер 21 и назвал его скандием. В 1886 г. К.А. Винклер открыл элемент 32, который был назван германием.

Менделеев предсказал физические и химические свойства этих трех элементов на основании свойств окружающих их в таблице элементов. Например, атомную массу и плотность элемента номер 21 он рассчитал как среднее арифметическое атомных масс и плотностей бора, иттрия, кальция и титана.

Современная формулировка Периодического закона:

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

Причина периодичности свойств элементов объясняется электронным строением атомов. Периодичность структуры электронных оболочек приводит к периодичности свойств элементов, а поэтому и свойств простых и сложных веществ.

Периодическую систему элементов графически можно изобразить в виде таблицы. Существует около 20 вариантов Периодической таблицы химических элементов, наиболее распространены клеточные варианты – короткопериодный (предложенный Д.И. Менделеевым) и длиннопериодный (рис. 11 и приложение).

Все элементы Периодической системы пронумерованы в том порядке, в каком они следуют друг за другом. Номера элементов называются порядковыми или атомными номерами и соответствуют заряду ядра атома.

В периодической системе по горизонтали имеется 7 периодов, из них 1, 2 и 3 называются малыми, а 4, 5, 6 и 7 – большими.

Период объединяет элементы, в атомах которых происходит последовательное заполнение электронами одинаковых электронных уровней.

Номер периода совпадает с **главным** квантовым числом внешнего электронного уровня. В первом периоде находится 2 элемента ($\text{H } 1s^1$ и $\text{He } 1s^2$), во втором и третьем – по 8 [от $2s^1$ до $2s^2 2p^6$ и от $3s^1$ до $3s^2 3p^6$], в четвертом и пятом периодах находится по 18 элементов [от ns^1 до $ns^2(n-1)d^{10}np^6$], в шестом – 32 [от $6s^1$ до $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$], в седьмом (незавершенном) – 24 элемента.

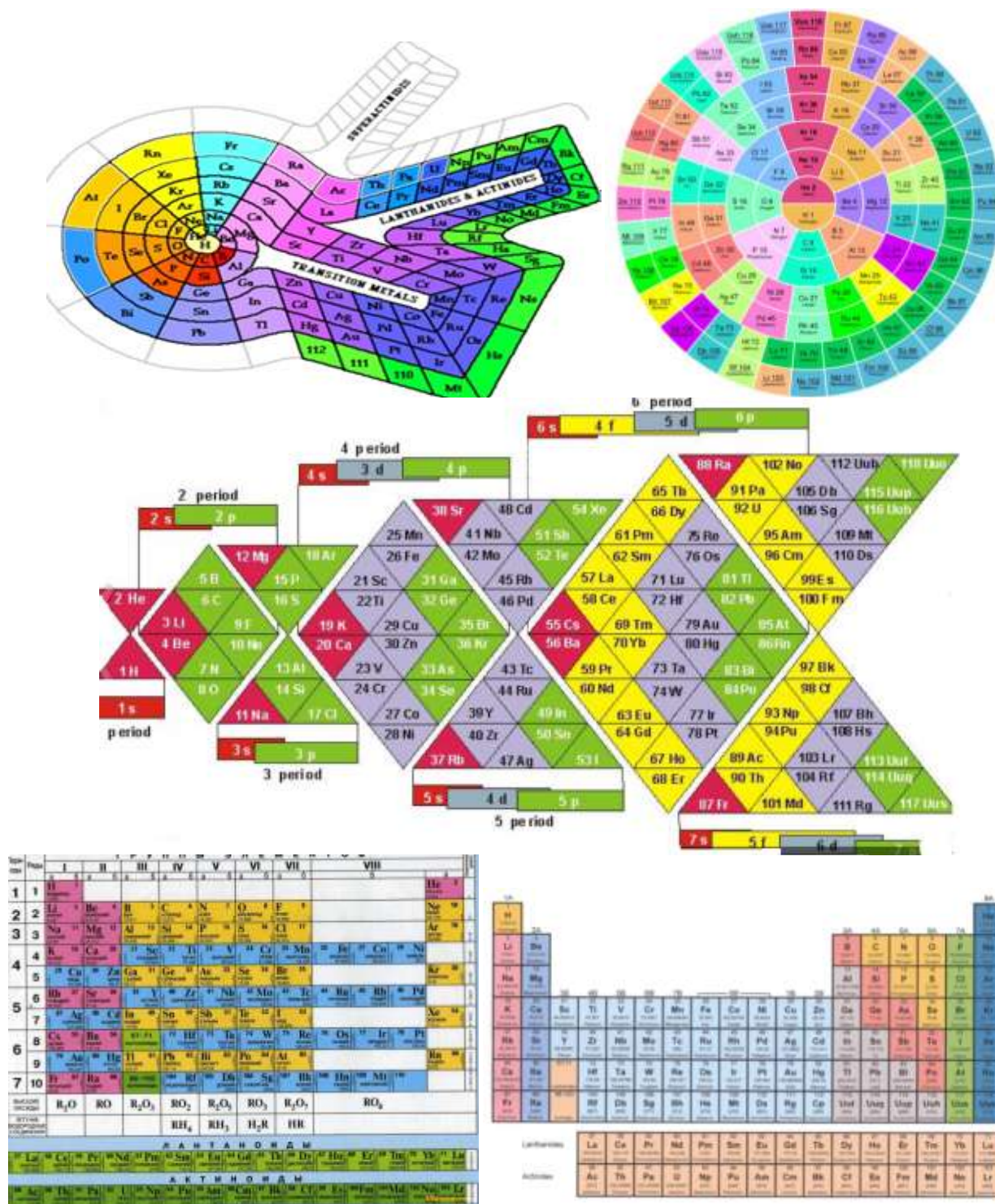
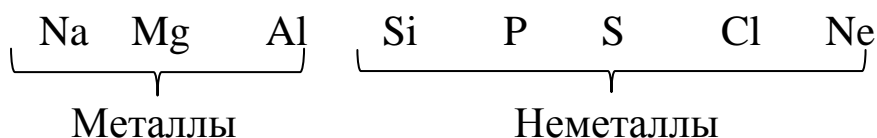


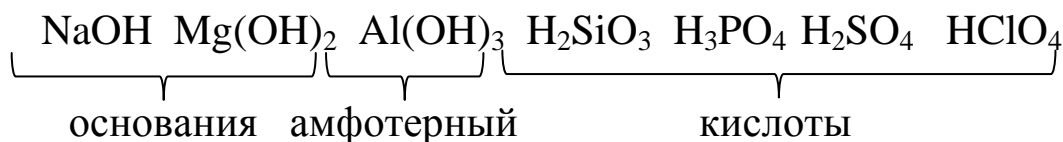
Рисунок 11 – Различные варианты Периодической таблицы элементов

Каждый период, за исключением первого и седьмого (незавершенного), начинается щелочным металлом и заканчивается благородным газом (ns^2np^6).

Элементы II и III периодов Д.И. Менделеев назвал типическими. Свойства их закономерно изменяются от типичного металла до благородного газа.



Закономерно изменяются в периодах и формы соединений элементов.



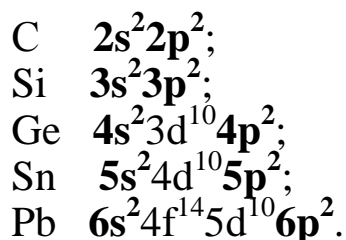
В системе 10 рядов. Каждый малый период состоит из одного ряда, каждый большой период – из двух рядов: четного (верхнего) и нечетного (нижнего).

В четных рядах больших периодов (четвертом, шестом, восьмом и десятом) находятся одни металлы, и свойства элементов в ряду слева направо изменяются слабо. В нечетных рядах больших периодов (пятого, седьмого и девятого) свойства элементов в ряду слева направо изменяются, как у типических элементов.

Горизонтальные ряды Периодической таблицы называются **группами**. Группы объединяют атомы элементов, имеющих одинаковое количество электронов на внешнем уровне.

В коротком варианте Периодической таблицы по вертикали расположены восемь групп. Группы разбиты на **подгруппы**.

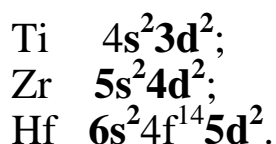
В главных (или А) подгруппах расположены s- и p-элементы. Например, IVA-подгруппа:



В побочных подгруппах (В) располагаются элементы, у которых идет заполнение электронами предвнешнего d-подуровня.

Для элементов побочных подгрупп номер группы равен общему числу электронов на (n-1)d и ns-подуровне.

Например, IVB-подгруппа:



В VIII группе в главной подгруппе располагаются инертные газы, а побочную подгруппу составляют триады d-элементов: триада железа (Fe, Co, Ni), триада рутения (Ru, Rh, Pd) и триада осмия (Os, Ir, Pt). Триады рутения и осмия называются платиновые металлы.

Количество электронов на $(n-1)d$ и ns - подуровнях для двух последних элементов триад больше номера группы.

В длинном варианте таблицы группы не делят на подгруппы, а d-элементы выносят отдельно (3–12 группа)

Особое положение в Периодической системе занимают элемент номер 57 – лантан и следующие за ним 14 f-элементов, объединенных под названием **лантаноиды** [от $6s^2 4f^1$ до $6s^2 4f^{14}$]. Эти элементы по химическим свойствам похожи на лантан и очень сходны между собой. Поэтому в периодической системе лантану и лантаноидам отведена одна клетка. Аналогичным образом в одну клетку VII периода помещены элемент номер 89 – актиний – и следующие за ним 14 элементов – так называемые **актиноиды** [от $7s^2 5f^1$ до $7s^2 5f^{14}$].

Свойства элементов главных подгрупп значительно отличаются от элементов побочных подгрупп. Особенно наглядно это различие в VII и VIII группах Периодической системы элементов. Например, главную подгруппу в VIII группе составляют благородные газы He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, а побочная подгруппа представлена триадами элементов: Fe, Co, Ni – в IV периоде, Ru, Rh, Pd – в V периоде, Os, Ir, Pt – в VI периоде. В отличие от благородных газов эти элементы имеют ярко выраженные металлические свойства.

Номер группы, как правило, показывает высшую валентность⁸ элемента. Ряд исключений существует для элементов подгруппы меди, VII и VIII групп. Так, медь, серебро и золото образуют соединения, в которых валентность этих элементов достигает 3. Элемент VII группы – фтор – имеет только валентность 1, а высшая валентность других элементов по кислороду равна 7. В VIII группе валентность 8 проявляют только осмий, рутений и ксенон.

Типы аналогии элементов

Зная закономерности изменений свойств, в зависимости от нахождения элемента в Периодической системе, и находя похожести – аналогии с типическими элементами, можно охарактеризовать свойства любого элемента и его соединения.

⁸Валентность – способность атомов химических элементов образовывать определенное число химических связей с атомами других элементов.

Аналогии свойств элементов связаны с похожестью строения их электронных оболочек.

Групповые аналоги – это элементы одной группы.

Одинаковое количество электронов на внешнем и незавершенном предвнешнем электронных уровнях приводит к одинаковой высшей степени окисления и близости свойств соединений элементов в этой степени окисления. Химические свойства элементов главных и побочных подгрупп и их соединений в степенях окисления ниже высшей значительно различаются.

Типовые аналоги – это элементы одной подгруппы. Их свойства близки в любой степени окисления, схожесть обусловлена одинаковой структурой последних электронных оболочек.

Например, в VII группе главную подгруппу составляют неметаллы F, Cl, Br, I, At, побочную – металлы Mn, Tc, Re.

Слоевые аналоги – элементы, которые являются типовыми аналогами, но не имеют внешних или предвнешних $1s$, $2p$.

Например,

Li $1s^2 2s^1$;

Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$;

K $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$;

Rb $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$;

Cs $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2$.

Свойства слоевых аналогов во всех степенях окисления очень близки. Еще более близки свойства у шринк-аналогов (контракционных) из-за близости их радиусов, вследствие f-сжатия. К ним относятся пары Zr – Hf, Nb – Ta, Mo – W.

Горизонтальная аналогия присуща триадам Fe-Co-Ni, платиновым металлам, лантаноидам.

Химические свойства лантаноидов очень сходны. Например, все они являются реакционноспособными металлами, реагируют с водой с образованием гидроксида и водорода.

Из-за близости радиуса атома и электроотрицательности среди элементов 2 и 3 периода наблюдается *диагональная аналогия*.

Например, многие соединения лития, похожи на аналогичные соединения магния больше, чем на соединения натрия.

Диагональная аналогия наблюдается между парами

Li-Mg;

Be-Al;

B-Si.

Контрольные вопросы

1. Периодический закон Д.И. Менделеева. Его современная формулировка.
2. Структура периодической системы элементов: группы, подгруппы, периоды, семейства элементов, виды периодичности свойств элементов.
3. В каких группах периодической системы все элементы являются металлами?
4. Какое общее свойство имеют элементы главной и побочной подгруппы одной группы?
5. Какие элементы являются полными электронными аналогами?
6. Какие элементы называются слоевыми аналогами?
7. Какие элементы называются типовыми аналогами?
8. Какие элементы называются групповыми аналогами?
9. Какие элементы называются диагональными аналогами?
10. Какие элементы называются горизонтальными аналогами?
11. Деление простых веществ на металлы и неметаллы, границы металл-неметалл.
12. Как меняется ионный характер бинарных соединений по периоду, по группе?
13. Как меняется сила кислородсодержащих кислот по группе?
14. Как меняется сила бескислородных кислот по группе?
15. Как меняется сила оснований по группе?
16. Как изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов элементов в высшей степени окисления по периоду?