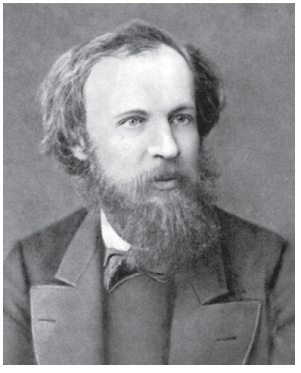
§ 10. Периодический закон в свете теории строения атома



В ходе кропотливого труда по систематизации свойств простых и сложных веществ профессор Санкт-Петербургского университета Д. И. Менделеев обнаружил периодическую зависимость состава высших оксидов и водородных соединений химических элементов от их атомной массы. Расположив символы химических элементов в порядке возрастания атомной массы и объединив элементы с одинаковой формулой высшего оксида в группы, в 1869 году Д. И. Менделеев создал таблицу, которую назвал периодической. Оказалось, что элементы, объединённые в одну группу по признаку общей валентности, имеют близкие химические свойства. На основе установленной закономерности он сформулировал закон, который получил название *периодического*.

В отличие от физических законов, которые обычно представляются в виде формул, периодический закон был отображён Д. И. Менделеевым в виде *периодической системы химических элементов*.

В 1913 году было экспериментально установлено, что химический элемент — это вид атомов с определённым положительным зарядом ядра, значение которого соответствует порядковому номеру химического элемента в периодической системе. После этого периодический закон получил новую формулировку:

свойства атомов химических элементов, а также состав и свойства образуемых ими веществ находятся в периодической зависимости от заряда атомных ядер.

Таким образом, порядковый номер химического элемента приобрёл физический смысл. Как вы уже знаете, если за единицу измерения заряда принять заряд электрона, то относительный заряд ядра любого атома будет численно равен порядковому номеру Z соответствующего химического элемента.

Следующим этапом развития теории периодической системы стало выяснение причины периодической зависимости свойств химических элементов от заряда ядра атомов, обоснование интервалов периодичности.

Для выяснения этих причин давайте проследим, как по мере возрастания заряда атомных ядер изменяются состояния электронов в атомах химических элементов. Для каждого элемента запишем формулу электронной конфигурации и построим электронно-графическую схему в соответствии с рисунком 20.

При решении вопроса о последовательности заполнения электронами атомных орбиталей будем руководствоваться следующими правилами.

1. Электроны в атоме в первую очередь заполняют свободные атомные орбитали с наиболее низкой энергией. Энергия атомных орбиталей возрастает в следующей последовательности:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p...$$

2. На одной атомной орбитали может находиться не более двух электронов, причём электроны должны иметь антипараллельные спины.

3. Число неспаренных электронов на данном энергетическом подуровне должно быть максимальным.

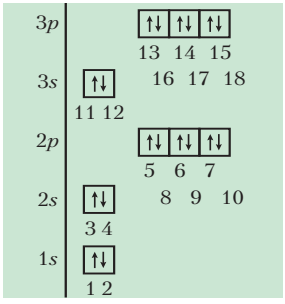


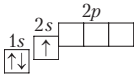
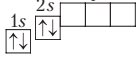
Рис. 20. Последовательность заполнения электронами атомных орбиталей

Состояние атома, у которого атомные орбитали заполнены электронами в указанной последовательности, является *основным состоянием*, то есть состоянием с наименьшей энергией. Все остальные состояния будут *возбуждёнными*.

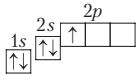
Итак, у атома водорода с относительным зарядом ядра $Z = 1$ единственный электрон должен занять самую низкую по энергии атомную орбиталь 1*s*. У атома следующего элемента оба электрона заселяют ту же 1*s*-орбиталь, но должны иметь противоположные спины:

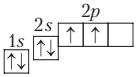
$_1$H $1s^1$ $_1$H ↑ $_2$He $1s^2$ $_2$He ↑↓

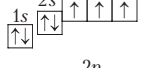
Так как на первом энергетическом уровне есть только одна атомная орбиталь, которая не может вместить более двух электронов, то третий и четвёртый электроны в атомах с $Z = 3$ и $Z = 4$ занимают следующую по энергии 2*s*-орбиталь. Атомы этих элементов начинают второй период:

$_3$Li $1s^22s^1$ $_3$Li  $_4$Be $1s^22s^2$ $_4$Be 

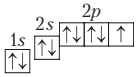
В атомах следующих элементов электроны заполняют 2*p*-подуровень: сначала по одному электрону на каждую из трёх *p*-орбиталей; затем, начиная с атома кислорода (Z = 6), каждая *p*-орбиталь заполняется вторым электроном:

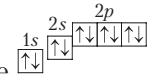
$_5$B $1s^22s^22p^1$ $_5$B 

$_6$C $1s^22s^22p^2$ $_6$C 

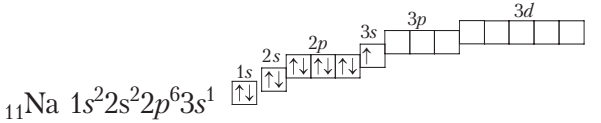
$_7$N $1s^22s^22p^3$ $_7$N 

$_8$O $1s^22s^22p^4$ $_8$O

$_9$F $1s^22s^22p^5$ $_9$F 

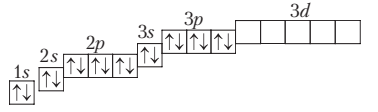
$_{10}$Ne $1s^22s^22p^6$ $_{10}$Ne 

Так как второй энергетический уровень не может содержать более 8 электронов, то элемент с относительным зарядом ядра атома +11 ($Z = 11$) начинает третий период:



$_{11}Na\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Последовательность заполнения электронами атомных орбиталей на третьем энергетическом уровне аналогична той, что мы наблюдали для второго уровня (Приложение 1). Состояние электронов последнего элемента третьего периода аргона ($Z = 18$) описывается так:



$_{18}Ar\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

При этом у атома Ar, в отличие от атомов предыдущих благородных газов He и Ne, не заканчивается заполнение электронами третьего энергетического уровня. У него остаются незаполненными 3*d*-орбитали. Поскольку на внешнем электронном слое не может быть более 8 электронов, то следующий за аргоном элемент (Z = 19) начинает новый, четвёртый период.

Для компактности записи заполненные электронные оболочки в формулах электронных конфигураций заменим символом благородного газа, атом которого имеет такую же электронную конфигурацию. Так, запись $1s^2$ можно заменить на [He], $1s^2 2s^2 2p^6$ — на [Ne], $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ — на [Ar] и т. д. Например, формулу электронной конфигурации атома лития можно записать как $[He]2s^1$, хлора — $[Ne]3s^2 3p^5$.

На этом остановим рассмотрение электронных конфигураций атомов химических элементов.

Сопоставив формулы электронных конфигураций атомов с положением соответствующих им химических элементов в периодической системе, можно обратить внимание на следующие закономерности.

Во-первых, начало каждого периода совпадает с началом заполнения нового *энергетического уровня* в атоме. Значение номера этого уровня (n) равно номеру периода. В этом заключается *физический смысл номера периода*.

Во-вторых, число электронов на внешней электронной оболочке атома А-группы равно номеру группы, в которой размещён соответствующий этому атому химический элемент. В этом заключается *физический смысл номера группы*. Максимальное число электронов на внешней электронной оболочке атомов не превышает восьми (табл. 6).

Таблица 6. **Электронная конфигурация атомов химических элементов А-групп**

Параметры сравнения	**Группы**							
	IA	**IIA**	**IIIA**	**IVA**	**VA**	**VIA**	**VIIA**	**VIIIA**
Внешняя оболочка	ns^1	ns^2	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6
Число e^- на внешней оболочке	1	2	3	4	5	6	7	8
Высший оксид	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	–
Водородное соединение	RH	RH_2	RH_3	RH_4	RH_3	RH_2	RH	–

Третья закономерность следует из анализа следующей логической схемы, которую мы построим с учётом знаний, полученных в 8–10-х классах.

В одной группе размещены химические элементы, образующие соединения со сходными химическими свойствами	Атомы химических элементов, расположенных в одной группе, имеют одинаковую электронную конфигурацию внешней электронной оболочки

↓

Вывод. Химические свойства веществ обусловлены строением внешних электронных оболочек атомов, поэтому внешнюю электронную оболочку называют валентной, а размещённые на ней электроны — валентными.

Четвёртую закономерность нам позволит сделать логическая схема.

Свойства химических элементов изменяются периодически с ростом заряда их атомных ядер	Электронная конфигурация внешней электронной оболочки атомов повторяется периодически с ростом заряда их ядер

↓

Вывод. Периодичность изменения свойств химических элементов совпадает с периодичностью изменения электронной структуры их атомов.

Проведённое сопоставление позволяет заключить: *свойства химических элементов изменяются периодически потому, что периодически изменяется электронная конфигурация внешней электронной оболочки их атомов.*

Структура периодической системы химических элементов с точки зрения строения атомов

Основными структурными составляющими периодической системы химических элементов являются группа и период. **Группа** — *это вертикальный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра их атомов, объединённых общим признаком — однотипной электронной конфигурацией внешней электронной оболочки.*

Элементы IA- и IIA-групп относят к *s*-элементам, поскольку у них электроны внешней оболочки находятся на *s*-подуровне. Элементы IIIA–VIIIA-групп — соответственно к *p*-элементам. Элементы, расположенные в периодической системе между *s*- и *p*-элементами в 4–8-м периодах, называются *d*- и *f*-элементами. У них электронами заполняется *d*- и *f*-подуровни предвнешней электронной оболочки. Такие элементы относят к B-группам.

Периоды — *это горизонтальные ряды в периодической системе, в которых химические элементы расположены в порядке увеличения заряда ядра атома и числа электронов на внешнем энергетическом уровне.* У атомов элементов 2-го и 3-го периодов происходит постепенное заполнение электронами *s*-, а затем *p*-орбиталей.

Каждый период начинается *s*-элементами (щелочные металлы), в атомах которых электроны заполняют новый энергетический уровень. Последним элементом в каждом периоде является благородный газ, атомы которого имеют полностью заполненный электронами *p*-подуровень.

Таким образом, развитие теории строения атома позволило дать физическое обоснование периодическому закону и структуре периодической системы химических элементов. В настоящее время периодическую систему можно рассматривать как естественную классификацию химических элементов по электронным структурам их атомов.

Свойства атомов химических элементов, а также состав и свойства образуемых ими простых веществ и соединений находятся в периодической зависимости от заряда атомных ядер.

Порядковый номер химического элемента равен числу протонов в ядре атома этого элемента.

Номер A-группы соответствует числу электронов на внешней электронной оболочке атомов химических элементов данной группы. Элементы, находящиеся в одной группе периодической системы, имеют одинаковую электронную конфигурацию внешнего электронного слоя.

Номер периода совпадает с числом энергетических уровней, на которых размещены электроны в атомах всех элементов этого периода.

Вопросы, задания, задачи

1. Поясните на примере азота физический смысл порядкового номера химического элемента, номера А-группы, номера периода.

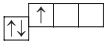
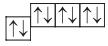
2. Почему элементы IA- и IIA-групп называют *s*-элементами, а элементы IIIA–VIIIA-групп — *p*-элементами?

3. Постройте электронно-графические схемы и запишите электронные формулы атомов химических элементов 3-го периода.

4. Почему свойства химических элементов и их соединений подчиняются периодическому закону? Обоснуйте свой ответ.

5. Почему элементы одной группы проявляют сходство в свойствах? В чём причина различия свойств химических элементов, расположенных в одной группе?

6. Из анализа приведённых электронно-графических схем, отметьте, какие состояния атома являются основными, а какие возбуждёнными:

а)  б) в) г) д) 

7. Определите число энергетических уровней, на которых в атомах кислорода, магния, кальция и свинца в основном состоянии расположены электроны.

8. Укажите: а) число электронов на внешней электронной оболочке у атомов химических элементов с порядковыми номерами 5, 15, 20, 32, 53; б) символы элементов, в атомах которых полностью заполнены внешние электронные оболочки.

9. Определите массу соли, полученной при растворении в кислоте состава НЭ металла Ме массой 5 г. При этом известно, что элемент, входящий в состав кислоты имеет электронную конфигурацию $[Ne]3s^2 3p^5$, а электронная схема металла $2e^-$, $8e^-$, $2e^-$.

10. Составьте электронно-графическую схему атома химического элемента Э, соединения которого широко используются в сельском хозяйстве. Одно из них имеет состав $(ЭH_2)_2CO$, а массовая доля элемента в нём равна 46,67 %.

§ 11. Периодичность изменения свойств атомов химических элементов и образуемых ими веществ

Объяснить и предсказать химические свойства веществ (металлические и неметаллические, окислительно-восстановительные и кислотно-основные) можно, используя сведения о периодическом изменении свойств атомов по мере увеличения заряда их ядра, важнейшие из которых — радиус атома, значения его электроотрицательности и степени окисления. Проанализируем, как эти свойства зависят от электронного строения атомов.

Периодичность изменения радиусов атомов элементов

Радиус атома определяется размером его электронной оболочки. С точки зрения вероятности нахождения электрона в околоядерном пространстве атом не имеет чётких границ. Поэтому радиус атома — это условная величина.

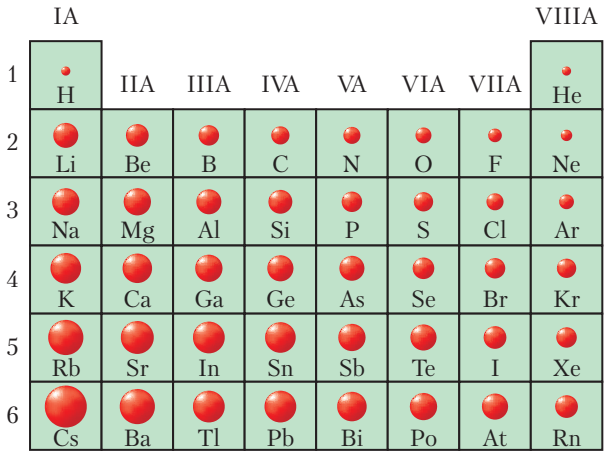


Рис. 21. Относительные размеры атомов

За *радиус* атома будем принимать расстояние от ядра до внешней электронной оболочки, занятой электронами. Как указано в § 9, в сфере с таким радиусом сосредоточено около 90 % электронной плотности.

Сопоставив характер изменения радиусов атомов (рис. 21) с их электронным строением, можно сделать следующие выводы:

• в периоде радиусы атомов уменьшаются, так как с ростом заряда ядра электроны сильнее притягиваются к ядру;

• в группе радиусы атомов увеличиваются из-за роста числа электронных слоёв;

• изменение значений радиусов атомов с ростом заряда ядра носит периодический характер. В пределах каждого периода наибольшим радиусом обладают атомы щелочных металлов, а наименьшим — атомы благородных газов.

Значения радиусов атомов являются важной характеристикой химических элементов, поскольку они определяют связь внешних, валентных, электронов с атомом. Чем меньше радиус, тем сильнее валентные электроны удерживаются в атоме и наоборот.

Силы притяжения или отталкивания заряженных частиц определяются законом Кулона: сила взаимодействия двух заряженных тел прямо пропорциональна произведению модулей их зарядов и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними: $F = k\frac{|q_1|\cdot|q_2|}{r^2}$.

Периодичность изменения электроотрицательности атомов

В 1932 году Л. Полинг ввёл в химию понятие **электроотрицательности** как *меры способности данного атома притягивать к себе электроны от химически связанных с ним других атомов.*

Значения электроотрицательности (χ) приводятся в справочниках (рис. 22, табл. 7). Существует несколько шкал и способов определения электроотрицательности. Мы будем использовать шкалу Полинга.

Анализ данных рисунка 22 указывает на периодический характер изменения электроотрицательности с ростом атомного номера элемента: по периоду она увеличивается, по группе — уменьшается. Объяснить это можно тем, что в периоде по мере *роста заряда ядра* электроны сильнее притягиваются к ядру, в группе *с ростом числа электронных слоёв* притяжение ослабевает.

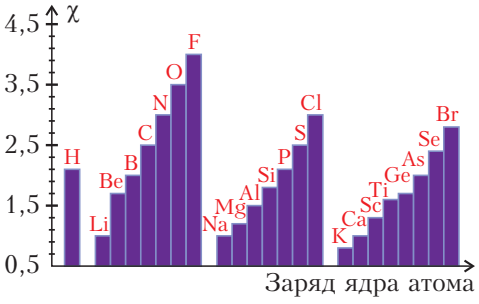


Рис. 22. Изменение электроотрицательности атомов с ростом заряда их ядер

К элементам с наибольшей электроотрицательностью относятся F, O, N, Cl. Самым электроотрицательным элементом является фтор (χ = 4,0). Самая низкая электроотрицательность у щелочных металлов.

Периодичность изменения степеней окисления

Напомним, что **степень окисления** — *это условный заряд атома в химическом соединении, вычисленный из предположения, что это соединение состоит из ионов.* При определении степени окисления считают, что электроны, участвующие в химической связи, полностью переходят к более электроотрицательному атому. Число присоединённых атомом электронов показывает значение отрицательной степени окисления, число отданных — значение положительной степени окисления.

Анализ высших и низших степеней окисления, значения которых приведены в таблице 7, позволяет сделать следующие выводы:

• у атомов металлов наблюдаются только положительные степени окисления, у неметаллов — как отрицательные, так и положительные;

• высшая положительная степень окисления атома равна максимальному числу электронов на внешней электронной оболочке атома, поэтому она по каждому периоду возрастает;

• низшая отрицательная степень окисления атомов неметаллов определяется числом электронов, которые атом может принять до заполнения внешней электронной оболочки, поэтому она отрицательна и в периоде убывает по абсолютной величине от 4 (элементы IVA-группы) до 1 (элементы VIIA-группы);

• атомы в химических соединениях могут быть в промежуточных степенях окисления; чем больше на внешнем электронном слое электронов, тем больше у атома возможных степеней окисления и, следовательно, больше вариантов возможных химических соединений.

Таблица 7. **Наиболее характерные степени окисления и электроотрицательность атомов элементов 1–3-го периодов**

Группа		IA	IIA	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Элементы		**H**	**He**	**Li**	**Be**	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**	**Na**	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
Электроотрицательность		**2,2**		**1,0**	**1,6**	**2,0**	**2,5**	**3,0**	**3,5**	**4,0**		**0,9**	**1,3**	**1,6**	**1,9**	**2,2**	**2,6**	**3,0**	
Степени окисления	+7																	+7	
	+6																+6		
	+5							+5								+5		+5	
	+4						+4	+4							+4		+4		
	+3					+3		+3						+3		+3		+3	
	+2				+2		+2	+2	+2				+2						
	+1	+1		+1				+1				+1						+1	
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	−1	−1							−1	−1								−1	
	−2						−2		−2								−2		
	−3							−3								−3			
	−4						−4								−4				
Формула электронной конфигурации внешнего электронного слоя		$1s^1$	$1s^2$	$2s^1$	$2s^2$	$2s^22p^1$	$2s^22p^2$	$2s^22p^3$	$2s^22p^4$	$2s^22p^5$	$2s^22p^6$	$3s^1$	$3s^2$	$3s^23p^1$	$3s^23p^2$	$3s^23p^3$	$3s^23p^4$	$3s^23p^5$	$3s^23p^6$

Периодичность в изменении свойств простых и сложных веществ

При делении химических элементов на металлы и неметаллы используют критерии, связанные со свойствами образуемых ими простых и сложных веществ (табл. 8).

Таблица 8. **Отличительные признаки металлов и неметаллов**

Строение и свойства	Металлы	Неметаллы
Строение и свойства атомов	При взаимодействии с неметаллами отдают им свои электроны	При взаимодействии с металлами притягивают к себе их электроны
	На внешнем электронном слое содержится 1–3 электрона	На внешнем электронном слое содержится 4–8 электронов, кроме атомов B, He и H
	Имеют низкие значения электроотрицательности	Имеют высокие значения электроотрицательности
Физические свойства простых веществ	Высокая электро- и теплопроводность простых веществ. Электропроводность снижается с ростом температуры	Теплоизоляционные свойства простых веществ высокие. Низкая электропроводность
	Пластичность простых веществ	Хрупкость простых веществ
Общие свойства соединений	В водных растворах солей преимущественно существуют в виде катионов	В водных растворах солей существуют в составе анионов
	Образуют преимущественно основные и амфотерные оксиды	Образуют кислотные оксиды
	Образуют сильные и слабые основания	Образуют сильные и слабые кислоты

Проявление металлических свойств простыми веществами связано со способностью атомов, имеющих низкие значения электроотрицательности, терять электроны. В периодах с уменьшением размеров атомов электроотрицательность растёт, ослабевают металлические и восстановительные свойства простых веществ. Периоды начинаются щелочными металлами, а заканчиваются неметаллами — благородными газами. В группах с увеличением радиуса атома электроотрицательность уменьшается, усиливаются металлические и восстановительные свойства простых веществ, соответственно, неметаллические и окислительные — ослабевают.

Ослабление металлических свойств по периоду выражается ещё и в том, что у оксидов и гидроксидов элементов основные свойства постепенно ослабевают и переходят в амфотерные, а далее нарастают кислотные свойства (табл. 9). Атомы с наиболее высокими значениями электроотрицательности образуют кислоты.

Таблица 9. **Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов элементов третьего периода**

Параметры сравнения	**Группа**						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Высшая степень окисления	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Высший оксид и его свойства	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
	Основные оксиды		Амфотерный оксид	Кислотные оксиды			
Гидроксид и его свойства	NaOH	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	H_2SiO_3	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$
	Основания		Амфотерный гидроксид	Очень слабая кислота	Слабая кислота	Сильная кислота	Очень сильная кислота
Водородные соединения (гидриды)	NaH	MgH_2	AlH_3	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
	Нелетучие водородные соединения металлов			Летучие водородные соединения неметаллов			

При одинаковом значении степеней окисления атомов основные свойства гидроксидов (и оксидов) возрастают с увеличением размера атомов и уменьшением их электроотрицательности, так как ослабевает взаимодействие катионов металлов с гидроксид-ионами. Поэтому сила оснований возрастает по группам периодической системы.

В *группах* с увеличением радиусов атомов элементов кислотные свойства оксидов и гидроксидов постепенно ослабевают (табл. 10).

Следует отметить, что водородные соединения металлов — твёрдые вещества, а неметаллов — как правило, газообразные вещества.

Таблица 10. **Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов некоторых элементов IIA-группы**

Период	Группа IIA		
	Элемент	Высший оксид и его свойства	Гидроксид и его свойства
2	Be	BeO — амфотерный оксид	$Be(OH)_2$ — амфотерный гидроксид
3	Mg	MgO — основный оксид	$Mg(OH)_2$ — основание
4	Ca	CaO — основный оксид	$Ca(OH)_2$ — сильное основание
5	Sr	SrO — основный оксид	$Sr(OH)_2$ — сильное основание

С увеличением заряда атомных ядер происходит периодическое изменение:

• свойств атомов (радиусов, электроотрицательности, степеней окисления);

• свойств образуемых элементами простых веществ (металлических и неметаллических, окислительных и восстановительных);

• свойств сложных веществ (окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств оксидов, гидроксидов, а также водородных соединений).

Вопросы, задания, задачи

1. Расположите в порядке возрастания атомных радиусов элементы: Cl, N, Si, He, Li, Al. Дайте объяснение.

2. Объясните, почему атомный радиус при переходе: а) от алюминия к кремнию уменьшается; б) от неона к натрию резко возрастает.

3. Используя закономерности в изменении атомных радиусов, объясните изменение электроотрицательности атомов в ряду элементов: а) F, Cl, Br, I; б) S, P, Si.

4. Вам известно, что сходство свойств элементов одной и той же группы объясняется одинаковым числом валентных электронов. Укажите, чем обусловлено различие свойств элементов одной группы.

5. Укажите максимальные и минимальные степени окисления атомов: Ca, Cl, K, Na, Mg, Si, P.

6. Нарисуйте в тетради и заполните таблицу «Изменение свойств атомов и их соединений по периодам и группам».

Свойства	Характер изменения при движении в таблице	
	По периоду →	По группе ↓
Заряд ядра атома		
Число электронных слоёв в атоме		
Число электронов на внешнем слое атома		
Радиус атома		
Электроотрицательность		
Способность притягивать электроны		
Способность отдавать электроны		
Металлические свойства простых веществ		
Неметаллические свойства простых веществ		
Основные свойства оксидов и гидроксидов элементов		
Кислотные свойства оксидов и гидроксидов		

7. Из предложенного перечня характеристик выберите те, которые линейно (а не периодически) изменяются с ростом заряда ядра атома: электроотрицательность, число протонов, радиус атома, масса атома, общее число электронов, число электронов на внешнем слое, степень окисления.

8. Для азота характерны следующие степени окисления: +5, +4, +3, +2, +1, 0, –1, –2, –3. Какие свойства — окислительные или восстановительные — выражены у азота в каждой из этих степеней окисления?

9. Исходя из положения элементов N, P, C, Al, S в периодической системе, сравните кислотные свойства: а) HNO_3 и H_3PO_4; б) $Al(OH)_3$ и H_3PO_4; в) H_3PO_4 и H_2SO_4.

10. Массы двух водородных соединений равны. Сравните численно их объёмы при н. у., если известно, что оба соединения газообразны и образованы элементами с конфигурацией $[Ne]3s^23p^5$ и $[He]2s^22p^3$.