

## Лекция 3 Периодическая система Д.И. Менделеева

План лекции:

1. Периодический закон, его значение.
2. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева.
3. Периодическая система и электронные конфигурации атомов.
4. Периодические изменения свойств элементов. Атомные и ионные радиусы, их зависимость от электронного строения и степени окисления элементов.

### 1 Периодический закон, его значение

Периодический закон – величайшее достижение химической науки, основа всей современной химии. С его открытием химия перестала быть описательной наукой, в ней стало возможным научное предвидение.

Периодический закон открыт **Д. И. Менделеевым** в 1869 г. Ученый сформулировал этот закон так: «Свойства простых тел, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов».

Более детальное изучение строения вещества показало, что периодичность свойств элементов обусловлена не атомной массой, а электронным строением атомов.

Заряд ядра является характеристикой, определяющей электронное строение атомов, а, следовательно, и свойства элементов. Поэтому в современной формулировке Периодический закон звучит так:

**свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от порядкового номера (от величины заряда ядра их атомов).**

Выражением Периодического закона является периодическая система элементов.

### 2 Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

Существует много вариантов изображения периодической системы элементов Д. И. Менделеева (более 400). Наиболее распространены клеточные варианты, а из них - восьми-, восемнадцати и тридцатидвухклеточные, соответствующие емкости квантовых слоев из 8, 18 и 32 электронов. Восемнадцатиклеточный вариант приведен на рисунке 3.1.

Химические элементы по структуре невозбужденных атомов подразделяются на естественные совокупности, что отражено в периодической системе в виде горизонтальных и вертикальных рядов — *периодов и групп*.

Период	Ряд	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ										
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	1	(H)						H 1,00797 Водород	He 4,0026 Гелий	Обозначение элемента Атомный номер Li 3 Литий 6,939 Относительная атомная масса		
2	2	Li 6,939 Литий	Be 9,0122 Бериллий	B 10,811 Бор	C 12,01115 Углерод	N 14,0067 Азот	O 15,9994 Кислород	F 18,9984 Фтор	Ne 20,179 Неон			
3	3	Na 22,9898 Натрий	Mg 24,305 Магний	Al 26,9815 Алюминий	Si 28,086 Кремний	P 30,9738 Фосфор	S 32,064 Сера	Cl 35,453 Хлор	Ar 39,948 Аргон			
4	4	K 39,102 Калий	Ca 40,08 Кальций	Sc 44,956 Скандий	Ti 47,90 Титан	V 50,942 Ванадий	Cr 51,996 Хром	Mn 54,9380 Марганец	Fe 55,847 Железо	Co 58,9332 Кобальт	Ni 58,71 Никель	
	5	Cu 63,546 Медь	Zn 65,37 Цинк	Ga 69,72 Галлий	Ge 72,59 Германий	As 74,9218 Мышьяк	Se 78,96 Селен	Br 79,904 Бром	Kr 83,80 Криpton			
5	6	Rb 85,47 Рубидий	Sr 87,62 Стронций	Y 88,905 Иттрий	Zr 91,22 Цирконий	Nb 92,906 Нюбий	Mo 95,94 Молибден	Tc [98] Технеций	Ru 101,07 Рутений	Rh 102,905 Родий	Pd 106,4 Палладий	
	7	Ag 107,868 Серебро	Cd 112,40 Кадмий	In 114,82 Индий	Sn 118,69 Олово	Sb 121,75 Сурьма	Te 127,60 Теллур	I 126,9044 Иод	Xe 131,30 Ксенон			
6	8	Cs 132,905 Цезий	Ba 137,34 Барий	La* 138,91 Лантан	Hf 178,49 Гафний	Ta 180,948 Тантал	W 183,85 Вольфрам	Re 186,2 Рений	Os 190,2 Осний	Ir 192,2 Иридий	Pt 195,09 Платина	
	9	Au 196,967 Золото	Hg 200,59 Ртуть	Tl 204,37 Таллий	Pb 207,19 Свинец	Bi 208,980 Висмут	Po [210]* Полоний	At [210] Астат	Rn [222] Радон			
7	10	Fr [223] Франций	Ra [226] Радий	Ac** [227] Актиний	Rf [261] Рифордий	Db [262] Дубний	Sg [263] Сибургий	Bh [264] Бергвий	Hs [265] Хассий	Mt [266] Мейтнерий	Ds [267] Дэбнерий	
	11	Rg [272] Рэнгений	Cn [285] Коперниций	Nh [286] Нихоний	Fl [289] Флеровий	Mc [290] Московский	Lv [293] Ливерморский	Ts [294] Теннессин	Og [294] Оганссон			

58	Ce 140,12 Церий	59	Pr 140,907 Прометий	60	Nd 144,24 Неодим	61	Pm [147] Прометий	62	Sm 150,36 Самарий	63	Eu 151,96 Европий	64	Gd 157,25 Гадолиний	65	Tb 158,925 Тербий	66	Dy 162,50 Дистролий	67	Ho 164,930 Гольмий	68	Er 167,26 Ербий	69	Tm 168,934 Тулий	70	Yb 173,04 Иттербий	71	Lu 174,967 Лютеций
90	Th [232,038] Торий	91	Pa [231] Прометий	92	U 238,03 Уран	93	Np [237] Нептуний	94	Pu [244] Плутоний	95	Am [243] Америций	96	Cm [247] Кюрий	97	Bk [247] Берклий	98	Cf [251]* Калифорний	99	Es [252] Эйнштейний	100	Fm [257] Фермий	101	Md [258] Мэдделлендий	102	No [259] Нобелий	103	Lr [260] Лоренсвий

Рисунок 3.1 – Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

**Периоды.** Периодическая система элементов Д. И. Менделеева состоит из семи периодов, которые представляют собой горизонтальные последовательности элементов, расположенные по возрастанию заряда их атомного ядра. Периоды 1, 2, 3, 4, 5, 6 содержат соответственно 2, 8, 8, 18, 18, 32 элемента. Седьмой период не завершен. Периоды 1, 2 и 3 называют *малыми*, остальные - *большими*.

Каждый период (за исключением первого) начинается атомами щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) и заканчивается благородным газом (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), которому предшествует типичный неметалл. В периодах слева направо постепенно ослабевают металлические и усиливаются неметаллические свойства, поскольку с ростом положительного заряда ядер атомов возрастает число электронов на внешнем уровне.

В первом периоде, кроме гелия, имеется только один элемент - водород. Его условно размещают в IA или VIIA подгруппе, так как он проявляет сходство и со щелочными металлами, и с галогенами. Сходство водорода со щелочными металлами проявляется в том, что водород, как и щелочные металлы является восстановителем и, отдавая один электрон, образует однозарядный катион. Больше общего у водорода с галогенами: водород, как и галогены неметалл, его молекула двухатомна, он может проявлять окислительные свойства, образуя с активными металлами солеподобные гидриды, например, NaH, CaH<sub>2</sub>.

В четвертом периоде вслед за Ca расположены 10 переходных элементов (декада Sc - Zn), за которыми находятся остальные 6 основных элементов периода (Ga - Kr). Аналогично построен пятый период. Понятие

*переходный элемент* обычно используется для обозначения любого элемента с валентными d- или f-электронами.

Шестой и седьмой периоды имеют двойные вставки элементов. За элементом Ba расположена вставная декада d-элементов (La - Hg), причем после первого переходного элемента La следуют 14 f-элементов - *лантаноидов* (Ce - Lu). После Hg располагаются остальные 6 основных p-элементов шестого периода (Tl - Rn).

В седьмом (незавершенном) периоде за Ac следуют 14 f-элементов-*актиноидов* (Th - Lr). В последнее время La и Ac стали причислять соответственно к лантаноидам и актиноидам. Лантаноиды и актиноиды помещены отдельно внизу таблицы.

Таким образом, каждый элемент в периодической системе занимает строго определенное положение, которое отмечается порядковым, или **атомным**, номером.

**Группы и подгруппы.** В соответствии с максимальным числом электронов на внешнем слое невозбужденных атомов элементы периодической системы подразделяются на **восемь групп**. Положение в группах s- и p-элементов определяется общим числом электронов внешнего слоя. Например, фосфор ( $3s^23p^3$ ), имеющий на внешнем слое пять электронов, относится к V группе, аргон ( $3s^23p^6$ ) — к VIII, кальций ( $4s^2$ ) — ко II группе и т.д.

Положение в группах d-элементов обуславливается общим числом s-электронов внешнего и d-электронов предвнешнего слоев. По этому признаку первые шесть элементов каждого семейства d-элементов располагаются в одной из соответствующих групп: скандий ( $3d^14s^2$ ) в III, марганец ( $3d^54s^2$ ) в VII, железо ( $3d^64s^2$ ) в VIII и т.д. Цинк ( $3d^{10}4s^2$ ), у которого предвнешний слой завершен и внешними являются  $4s^2$ -электроны, относится ко II группе.

По наличию на внешнем слое лишь одного электрона (за счет «провала» одного из 4s-электронов в 3d-подслой) медь ( $3d^{10}4s^1$ ), а также серебро ( $4d^{10}5s^1$ ) и золото ( $5d^{10}6s^1$ ) относят к I группе. Кобальт ( $3d^74s^2$ ) и никель ( $3d^84s^2$ ), родий ( $4d^85s^1$ ) и палладий ( $4d^{10}$ ), иридий ( $5d^76s^2$ ) и платину ( $5d^96s^1$ ) вместе с Fe, Ru и Os обычно помещают в VIII группу.

В соответствии с особенностями электронных структур семейства 4f- (лантаноиды) и 5f- (актиноиды) элементов помещают в III группу.

Элементы групп подразделяются на **подгруппы**. s- и p-Элементы составляют так называемую **главную** подгруппу, или подгруппу А, d-элементы — **побочную**, или подгруппу В. Кроме того, часто в особую подгруппу так называемых типических элементов выделяют элементы малых периодов. В последнем случае, согласно Б. В. Некрасову, элементы группы подразделяются на три подгруппы: типические элементы и две подгруппы, составленные из элементов больших периодов. Например, IV группа периодической системы состоит из следующих подгрупп:

Типические элементы	
C $1s^2 2s^2 2p^2$	
Si $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	
Элементы подгруппы германия	Элементы подгруппы титана
Ge $3s^2 3s^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$	Ti $3s^2 3s^6 3d^2 4s^2$
Sn $4s^2 4s^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$	Zr $4s^2 4s^6 4d^2 5s^2$
Pb $5s^2 5s^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$	Hf $5s^2 5s^6 5d^2 6s^2$

Подгруппа VIII-особая, она содержит триады элементов, составляющих семейства железа (Fe, Co, Ni) и платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Лантаноиды и актиноиды иногда объединяют во вторые побочные подгруппы. В каждой из них по два элемента — один лантаноид и один актиноид.

В главных подгруппах сверху вниз усиливаются металлические свойства и ослабевают неметаллические. При этом происходит увеличение устойчивости соединений элементов в низшей для данной подгруппы степени окисления. В побочных подгруппах — наоборот — сверху вниз металлические свойства ослабевают и увеличивается устойчивость соединений с высшей степенью окисления.

### 3 Периодическая система и электронные конфигурации атомов

**Элементы малых периодов.** Первый период состоит из двух элементов. В атоме водорода электрон должен, находиться на первом энергетическом уровне, т. е. электронная формула невозбужденного атома водорода  $1s^1$ . Поскольку s-электронные облака имеют форму шара, модель атома водорода можно представить схемой (рисунок 3.2).

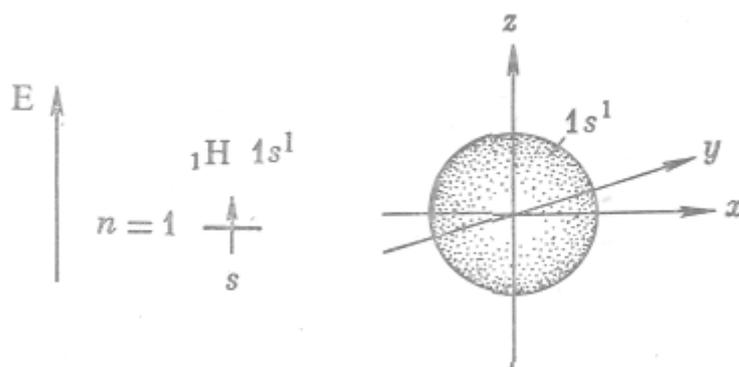


Рисунок 3.2 – Электронное строение атома водорода

В соответствии с **принципом Паули** на одной орбитали могут находиться два электрона с противоположными спинами. Следовательно, электронная формула следующего после водорода элемента — гелия  $1s^2$ .

Модель атома гелия аналогична модели атома водорода, так как два s-электрона образуют двухэлектронное облако (рисунок 3.3).

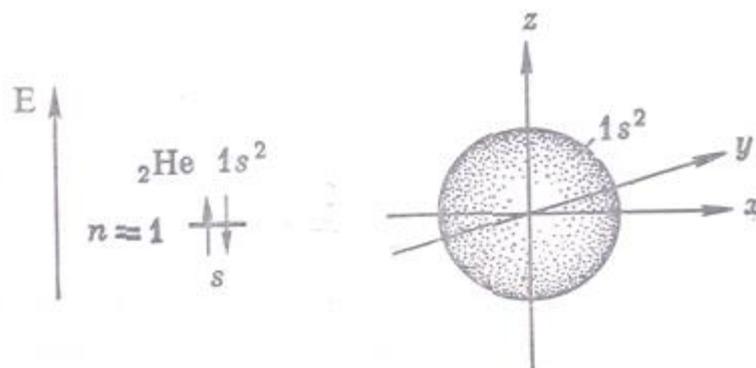


Рисунок 3.3 – Электронное строение атома гелия

Второй и третий периоды содержат по 8 элементов. У элементов 2-го периода заполняется слой L ( $n=2$ ): сначала 2s-орбиталь, затем последовательно три 2p-орбитали (рисунок 3.4).

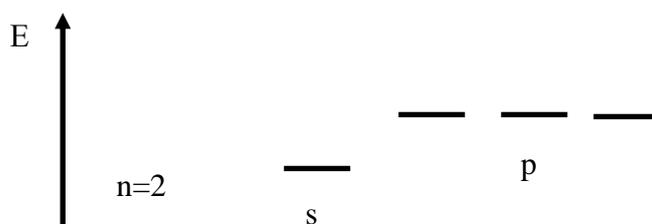


Рисунок 3.4 – Электронное строение элементов 2-го периода

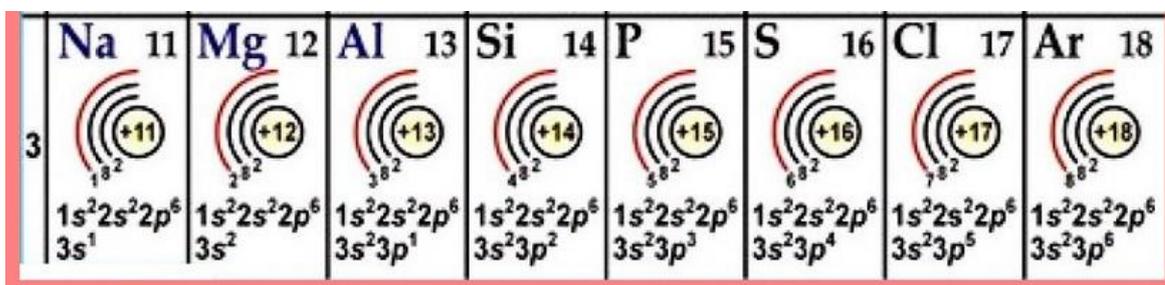
Ниже приведены электронные формулы атомов элементов 2-го периода (рисунок 3.5).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	<b>H</b> 1  $1s^1$							<b>He</b> 2  $1s^2$
2	<b>Li</b> 3  $1s^2 2s^1$	<b>Be</b> 4  $1s^2 2s^2$	<b>B</b> 5  $1s^2 2s^2 2p^1$	<b>C</b> 6  $1s^2 2s^2 2p^2$	<b>N</b> 7  $1s^2 2s^2 2p^3$	<b>O</b> 8  $1s^2 2s^2 2p^4$	<b>F</b> 9  $1s^2 2s^2 2p^5$	<b>Ne</b> 10  $1s^2 2s^2 2p^6$

Рисунок 3.5 - Электронные строения атомов элементов 2-го периода

Начиная с кислорода, 2p-орбитали заполняются по второму электрону. У неона восемь внешних электронов образуют высокосимметричную структуру из четырех двухэлектронных облаков. В атоме неона достигается, максимально возможное число электронов во втором квантовом слое. Таким образом, общее число элементов во 2-м периоде соответствует числу электронов второго энергетического уровня.

У элементов 3-го периода заполняется слой M ( $n = 3$ ), состоящий из 3s-, 3p- и 3d-орбиталей. Как и во 2-м периоде, у двух первых элементов (Na и Mg) заполняются s-орбитали, у шести последних (Al - Ar) - p-орбитали (рисунок 3.6).



или

	1s	2s	2p			3s	3p		
Na	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑			
Mg	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			
Al	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑		
Si	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	
P	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
S	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
Cl	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
Ar	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Рисунок 3.6 - Электронные строение атомов элементов 3-го периода

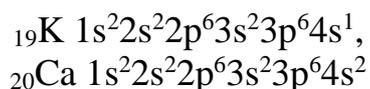
У последнего элемента 3-го периода — аргона Ar (как и у Ne) завершается заполнение s- и p-орбиталей, т. е. внешний слой представляет собой совокупность четырех двух-электронных облаков (одного в форме шара, трех других — в форме гантели).

В отличие от 2-го периода в 3-м периоде во внешнем слое свободными остаются 3d-орбитали.

### *Элементы больших периодов*

**Периоды 4-й и 5-й** содержат по 18 элементов. У атомов элементов 4-го периода начинает заполняться 4s-орбиталь слоя N ( $n=4$ ). Появление электрона в 4s-состоянии при наличии свободных 3d-орбиталей обуславливается экранированием (заслонением) ядра плотным и симметричным электронным слоем  $3s^23p^6$ . В связи с отталкиванием от этого

слоя для 19-го электрона атома кальция и 20-го электрона атома кальция оказывается энергетически выгодным 4s-состояние:



При дальнейшем возрастании эффективного заряда ядра у следующего после кальция элемента — скандия состояние 3d становится энергетически более выгодным, чем 4p.

Последовательность энергетических уровней в порядке возрастания энергии следующая:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p.$$

Поскольку в d-состоянии может находиться десять электронов, 3d-орбитали заполняются и в атомах последующих элементов (рисунок 3.7).

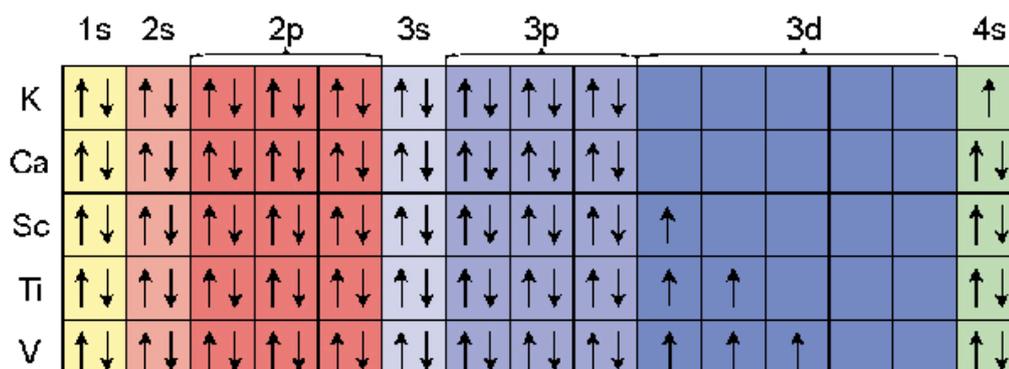


Рисунок 3.7 - Электронные строение атомов некоторых элементов 4-го периода

Следует отметить существование двух аномалий: у атомов Cr и Cu на 4s-оболочке находятся не два электрона, а один, т.е. происходит так называемый «провал» внешнего 4s-электрона на предшествующую 3d-оболочку. Электронное строение атома хрома можно представить следующим образом (рисунок 3.8).

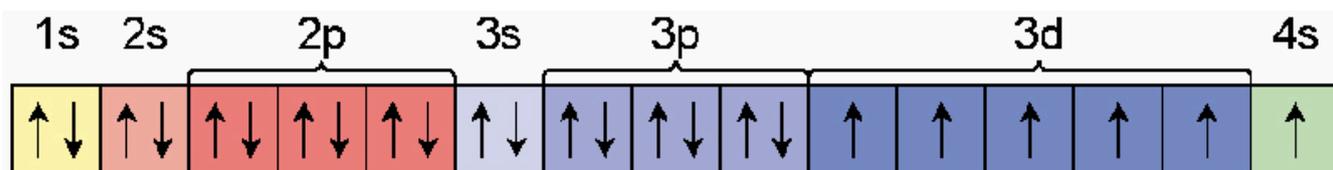
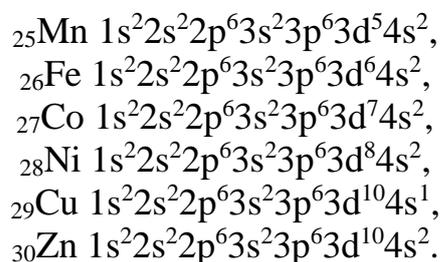


Рисунок 3.8 - Распределение электронов по орбиталям для атома хрома

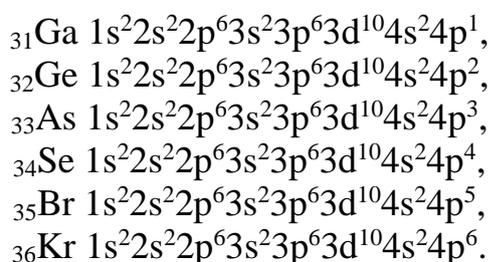
Физическая причина «нарушения» порядка заполнения связана с различной проникающей способностью электронных орбиталей к ядру, особой устойчивостью электронных конфигураций d5 и d10, f7 и f14, отвечающих заполнению электронных орбиталей одним или двумя

электронами, а также экранирующим действием внутренних электронных слоев заряда ядра.

Электронные конфигурации атомов Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn отражены следующими формулами:



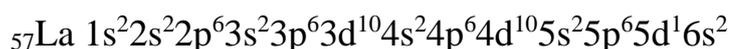
После цинка, начиная с 31 элемента - галлия вплоть до 36 элемента - криптона продолжается заполнение четвертого слоя (4p – оболочки). Электронные конфигурации этих элементов имеют следующий вид:



Таким образом, 4-й период начинается двумя s-элементами и заканчивается шестью p-элементами, но в отличие от 2-го и 3-го периодов между s- и p-элементами располагаются десять d-элементов.

**В 5-м периоде** заполнение электронных слоев и подслоев происходит, как и в 4-м периоде, а именно: у двух первых (s-элементов Rb и Sr) и шести последних (p-элементов In - Xe) заполняется внешний слой. Между s- и p-элементами располагаются десять d-элементов (Y - Cd), у которых заполняются d-орбитали предвнешнего слоя (4d-подслой).

**Шестой период** содержит 32 элемента и тоже начинается двумя s-элементами (Cs и Ba). Далее, у лантана начинает заполняться d-орбиталь предвнешнего слоя (5d-подслой):



У следующих за лантаном 14 элементов (Ce - Lu) вследствие роста эффективного заряда ядра 4f-состояние энергетически более выгодное, чем 5d-состояние. Поэтому у этих элементов происходит заполнение 4f-орбитали (второй снаружи квантовый слой). Затем продолжается заполнение 5d-орбитали (Hf - Hg). И этот период завершается шестью p-элементами (Tl - Rn). Таким образом, в 6-м периоде кроме двух s-элементов, десяти d-элементов и шести p-элементов располагаются еще четырнадцать f-элементов.

В седьмом периоде имеются два s-элемента (Fr, Ra), за ними следуют d-элемент Ac и четырнадцать f-элементов (Th - Lr), далее снова d-элементы (Ku и элемент с  $Z = 105$ ). 7-й период не завершен.

Изложенное показывает, что по мере роста заряда ядра происходит закономерная периодическая повторяемость сходных электронных структур, а, следовательно, и повторяемость свойств элементов.

### Типы химических элементов

Все элементы периодической системы подразделяются на четыре типа:

1. У атомов **s-элементов** заполняются s-оболочки внешнего слоя (n). К s-элементам относятся водород, гелий и первые два элемента каждого периода.

2. У атомов **p-элементов** электронами заполняются p-оболочки внешнего уровня (np). К p-элементам относятся последние 6 элементов каждого периода (кроме первого).

3. У **d-элементов** заполняется электронами d-оболочка второго снаружи уровня (n-1) d. Это элементы вставных декад больших периодов, расположенных между s- и p-элементами.

4. У **f-элементов** заполняется электронами f-подуровень третьего снаружи уровня (n-2) f. К семейству f-элементов относятся лантаноиды и актиноиды.

Из рассмотрения электронной структуры невозбужденных атомов в зависимости от порядкового номера элемента следует:

- число энергетических уровней (электронных слоев) атома любого элемента равно номеру периода, в котором находится элемент. Значит, s-элементы находятся во всех периодах, p-элементы – во втором и последующих, d-элементы – в четвертом и последующих и f-элементы – в шестом и седьмом периодах.

- номер периода совпадает с главным квантовым числом внешних электронов атома.

- s- и p-элементы образуют главные подгруппы, d-элементы – побочные подгруппы, f-элементы образуют семейства лантаноидов и актиноидов. Таким образом, подгруппа включает элементы, атомы которых обычно имеют сходное строение не только внешнего, но и предвнешнего слоя (за исключением элементов, в которых имеет место «провал» электрона).

- номер группы, как правило, указывает число электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей. В этом состоит физический смысл номера группы. У элементов побочных подгрупп валентными являются электроны не только внешних, но и предпоследних оболочек. Это является основным различием в свойствах элементов главных и побочных подгрупп.

Элементы с валентными d- или f-электронами называются **переходными**.

Номер группы, как правило, равен высшей положительной степени окисления элементов, проявляемой ими в соединениях. Исключением является фтор – его степень окисления равна  $-1$ ; из элементов VIII группы только для Os, Ru и Xe известна степень окисления  $+8$ .

#### 4 Периодические изменения свойств элементов

Такие характеристики атомов, как их радиус, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, степень окисления, связаны с электронным строением атома.

##### *Атомные и ионные радиусы*

Вследствие волнового характера движения электрона атом не имеет строго определенных границ. Поэтому измерить абсолютные размеры атомов невозможно. За радиус свободного атома можно 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.

Изменение атомных и ионных радиусов в периодической системе имеет периодический характер. В *периодах* атомные и ионные радиусы по мере увеличения заряда ядра в общем уменьшаются. Наибольшее уменьшение радиусов наблюдается у элементов малых периодов, так как у них происходит заполнение внешнего электронного слоя. В больших же периодах в пределах семейств d- и f-элементов наблюдается более плавное уменьшение радиусов. Это уменьшение называется соответственно d- и f-сжатием.

В *подгруппах* элементов радиусы атомов и одновалентных ионов в общем увеличиваются. Однако увеличение радиусов при том же возрастании заряда ядра в подгруппах s- и p-элементов больше такового в подгруппах d-элементов, например, в V группе:

p - элементы			d-элементы		
	Z	r, нм		Z	r, нм
As	33	0,148	V	23	0,134
Sb	51	0,161	Nb	41	0,145
Bi	83	0,182	Ta	73	0,146

Как видно, в подгруппе мышьяка при переходе от As к Bi атомный радиус увеличивается на 0,034 нм, а в подгруппе ванадия при переходе от V к Ta - всего на 0,012 нм.

Существенно подчеркнуть еще одну особенность для подгрупп d-элементов. Увеличение атомных и ионных радиусов в подгруппах d-

элементов в основном отвечает переходу от элемента 4-го к элементу 5-го периода. Соответствующие же радиусы d-элементов 5-го и 6-го периодов данной подгруппы примерно одинаковы. Это объясняется тем, что увеличение радиусов за счет возрастания числа электронных слоев при переходе от 5-го к 6-му периоду компенсируется f-сжатием, вызванным заполнением 4f-подслоя у f-элементов 6-го периода. При аналогичных электронных конфигурациях внешних слоев и примерно одинаковых размерах атомов и ионов для d-элементов 5-го и 6-го периодов данной подгруппы характерна особая близость свойств.

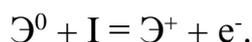
Радиус катиона меньше радиуса соответствующего ему атома, причем с увеличением положительного заряда катиона его радиус уменьшается. Наоборот, радиус аниона всегда больше радиуса соответствующего ему атома.

Изоэлектронными называют частицы (атомы и ионы), имеющие одинаковое число электронов. В ряду изоэлектронных ионов радиус снижается с уменьшением отрицательного и возрастанием положительного радиуса иона. Такое уменьшение имеет место, например, в ряду:  $O^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ .

### ***Энергия ионизации, сродство к электрону***

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.

***Энергия ионизации атома.*** Энергией ионизации  $I$  называется количество энергии, необходимое 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.

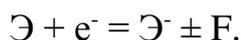
Для многоэлектронных атомов энергии ионизации  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ ... соответствуют отрыву первого, второго и т. д. электронов. При этом всегда  $I_1 < I_2 < I_3$ , так как увеличение числа оторванных электронов приводит к возрастанию положительного заряда образующегося иона.

Энергия ионизации атома сильно зависит от его электронной конфигурации. В частности, завершённые слои обнаруживают повышенную устойчивость. Наименьшими значениями энергии ионизации  $I_1$  обладают s-элементы первой группы (Li - 5,390 эВ, Na - 5,138 эВ, K - 4,338 эВ). Значение же энергий ионизации  $I_2$  у них резко возрастает, что отвечает удалению электрона из завершённого слоя ( $ns^2np^6$  и  $2s^2$  у Li).  $I_2$  равны 18,206, 15,031, 11,868 эВ соответственно для Li, Na и K.

Аналогично для s-элементов II группы (Be, Mg, Ca) удалению электрона из завершённого слоя ( $ns^2np^5$  и  $2s^2$  у Be) отвечает резкое повышение энергии ионизации  $I_3$ .

Кривая зависимости энергии отрыва первого электрона от порядкового номера элемента имеет явно выраженный периодический характер. Наименьшей энергией ионизации (3 - 5 эВ) обладают s-элементы I группы, наибольшей - s- и p-элементы VIII группы. Возрастание энергии ионизации при переходе от s-элементов I группы к p-элементам VIII группы обуславливается возрастанием эффективного заряда ядра.

**Сродство к электрону.** Сродством к электрону называется энергетический эффект  $F$  процесса присоединения электрона к нейтральному атому  $\text{Э}$  с превращением его в отрицательный ион  $\text{Э}^-$ :



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

Понятно, что сродство к электрону зависит от электронной конфигурации атома, и в характере его изменения с увеличением порядкового номера элемента наблюдается отчетливо выраженная периодичность.

Наибольшим сродством к электрону обладают p-элементы VII группы. 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, As). Это служит дополнительным доказательством повышенной устойчивости указанных электронных конфигураций.

Выделением энергии сопровождается присоединение одного электрона к атомам кислорода, серы, углерода и некоторым другим. Таким образом, для указанных элементов силы притяжения к ядру дополнительного электрона оказываются большими, чем силы отталкивания между дополнительным электроном и электронной оболочкой атома

Присоединение последующих электронов, т. е. двух, трех электронов и более к атому, согласно квантовомеханическим расчетам, невозможно. Поэтому одноатомные (простые) многозарядные анионы ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{N}^{3-}$ ) в свободном состоянии существовать не могут.

### ***Электроотрицательность***

Понятие электроотрицательности позволяет оценить способность атома данного элемента к оттягиванию на себя электронной плотности по сравнению с другими элементами соединения. Очевидно, что эта способность зависит от энергии ионизации атома и его сродства к электрону.

Согласно одному из определений (Малликен) электроотрицательность атома  $\chi$  может быть выражена как полусумма его энергии ионизации и сродства к электрону:

$$\chi = 1/2 (I + F).$$

Имеется около 20 шкал электроотрицательности, в основу расчета значений которых положены разные свойства веществ. Значения электроотрицательностей разных шкал отличаются, но относительное расположение элементов в ряду электроотрицательностей примерно одинаково. В шкале электроотрицательностей по Полингу (рисунок 3.9) электроотрицательность фтора принята равной 4,0.

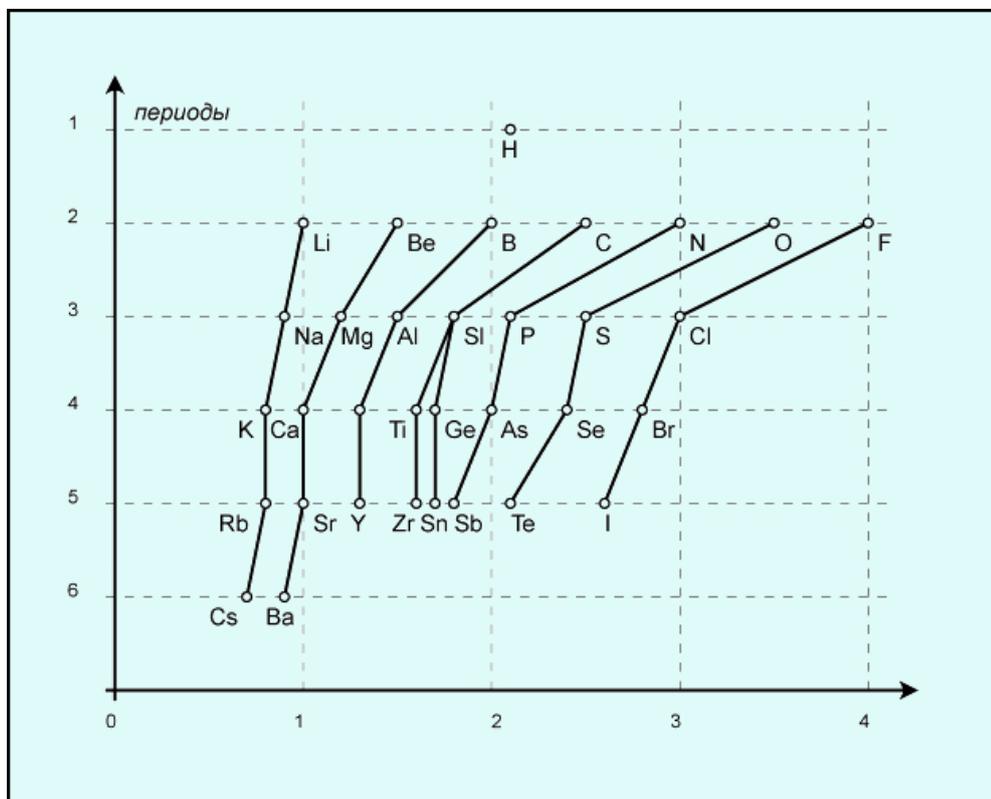


Рисунок 3.9 - Шкала электроотрицательности по Полингу

Как видно из рисунка, в периодах наблюдается общая тенденция роста величины электроотрицательности, а в под группах - ее падения. Наименьшими значениями электроотрицательности характеризуются s-элементы I группы, а наибольшими — p-элементы VII 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.