

Лекция 3

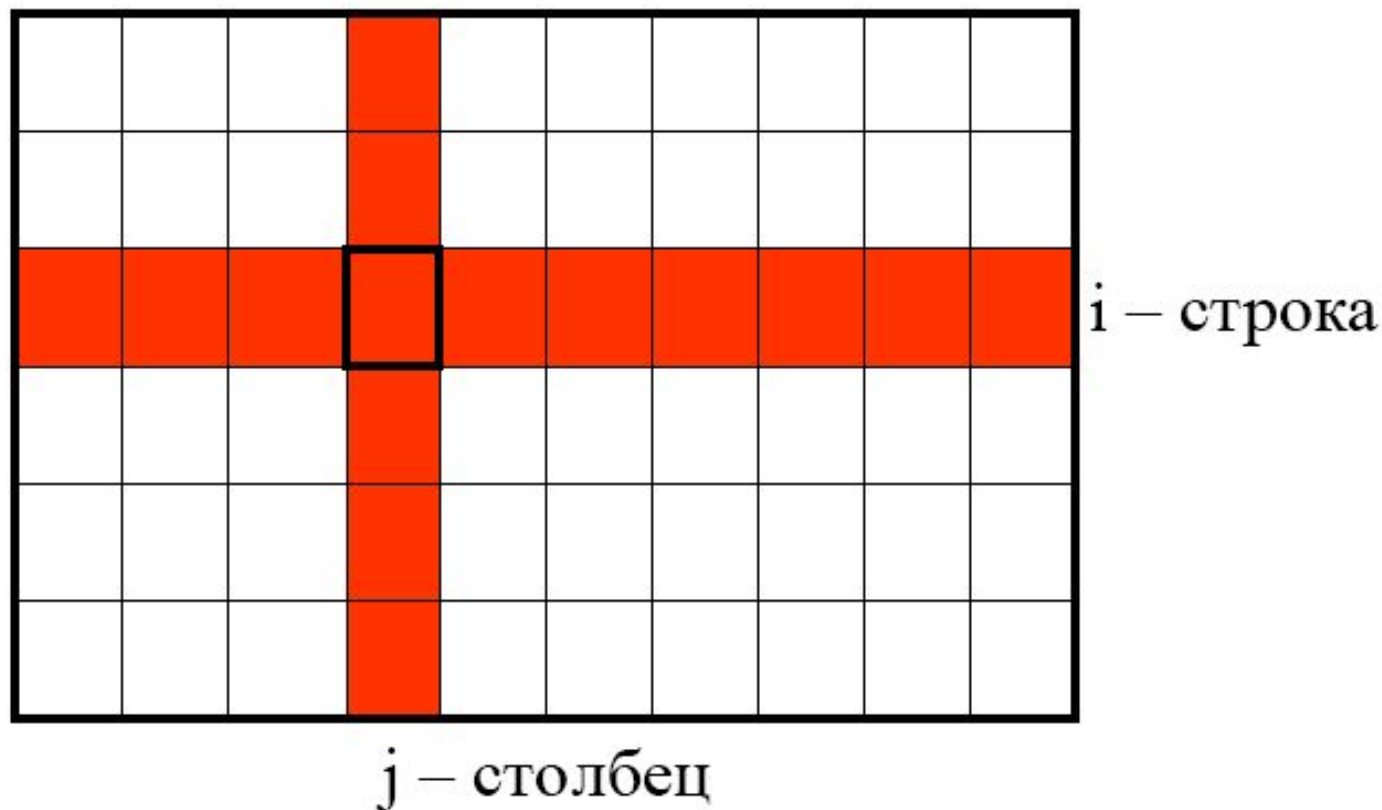
Периодический закон и свойства химических элементов

*Структура периодической системы.
Периодический закон. Закономерности
изменения различных свойств элементов в
периодах и группах. Связь периодической
системы с современными представлениями о
строении атома. Периодические свойства
атомов (атомные и ионные радиусы, энергия
ионизации, сродство к электрону,
электроотрицательность.)*



- 1869 г. Д. И. Менделеев сформулировал периодический закон:
- "Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел находятся в периодической зависимости от их атомного веса"
- Современная формулировка: **свойства элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома**

Структура периодической системы элементов



Строки – периоды, ряды

Столбцы – группы, подгруппы

периоды	группы элементов									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
I	1 H водород 1,0079							2 He гелий 4,0026		
II	3 Li литий 6,941	4 Be бериллий 9,01218	5 B бор 10,811	6 C углерод 12,011	7 N азот 14,0067	8 O кислород 15,9994	9 F фтор 18,9984	10 Ne неон 20,179		
III	11 Na натрий 22,98977	12 Mg магний 24,305	13 Al алюминий 26,98154	14 Si кремний 28,0855	15 P фосфор 30,97376	16 S сера 32,066	17 Cl хлор 35,453	18 Ar аргон 39,948		
IV	19 K калий 39,0983	20 Ca кальций 40,078	21 Sc скандий 44,95591	22 Ti титан 47,88	23 V ванадий 50,9415	24 Cr хром 51,9961	25 Mn марганец 54,9380	26 Fe железо 55,847	27 Co кобальт 58,9332	28 Ni никель 58,69
	29 Cu медь 63,546	30 Zn цинк 65,39	31 Ga галлий 69,723	32 Ge германий 72,59	33 As мышьяк 74,9216	34 Se селен 78,96	35 Br бром 79,904	36 Kr криптон 83,80		
V	37 Rb рубидий 85,4678	38 Sr стронций 87,62	39 Y иттрий 88,9059	40 Zr цирконий 91,224	41 Nb ниобий 92,9064	42 Mo молибден 95,94	43 Tc технеций 98,9062	44 Ru рутений 101,07	45 Rh родий 102,9055	46 Pd палладий 106,42
	47 Ag серебро 107,8682	48 Cd кадмий 112,41	49 In индий 114,82	50 Sn олово 118,710	51 Sb сурьма 121,75	52 Te теллур 127,60	53 I йод 126,9045	54 Xe ксенон 131,29		
VI	55 Cs цезий 132,9054	56 Ba барий 137,33	57* La лантан 138,9055	72 Hf гафний 178,49	73 Ta тантал 180,9479	74 W вольфрам 183,85	75 Re рений 186,207	76 Os осмий 190,2	77 Ir иридий 192,22	78 Pt платина 195,08
	79 Au золото 196,9665	80 Hg ртуть 200,59	81 Tl таллий 204,383	82 Pb свинец 207,2	83 Bi висмут 208,9804	84 Po полоний 208,9824	85 At астат 210,9871	86 Rn радон 222,0176		
VII	87 Fr франций 223,0197	88 Ra радий 226,0254	89** Ac актиний 227,0278	104 Rf резерфордий [261]	105 Db дубний [262]	106 Sg сиборгий [263]	107 Bh борий [264]	108 Hs хассий [265]	109 Mt мейтнерий [268]	110 Ds дармштадтий [271]

1 2 13 14 **15** 16 17 18

H							(H)	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

- Деление элементов на группы и подгруппы зависит от структуры двух внешних слоев. В соответствии с количеством электронов в этих слоях элементы периодической системы разделены на 8 групп. Номер группы совпадает с числом валентных электронов элемента.
- *Период – последовательный ряд элементов, атомы которых различаются числом электронов в наружном слое.* Каждый период начинается типичным металлом и завершается благородным газом и завершается благородным газом. Номер периода совпадает со значением главного квантового числа внешнего электронного уровня.

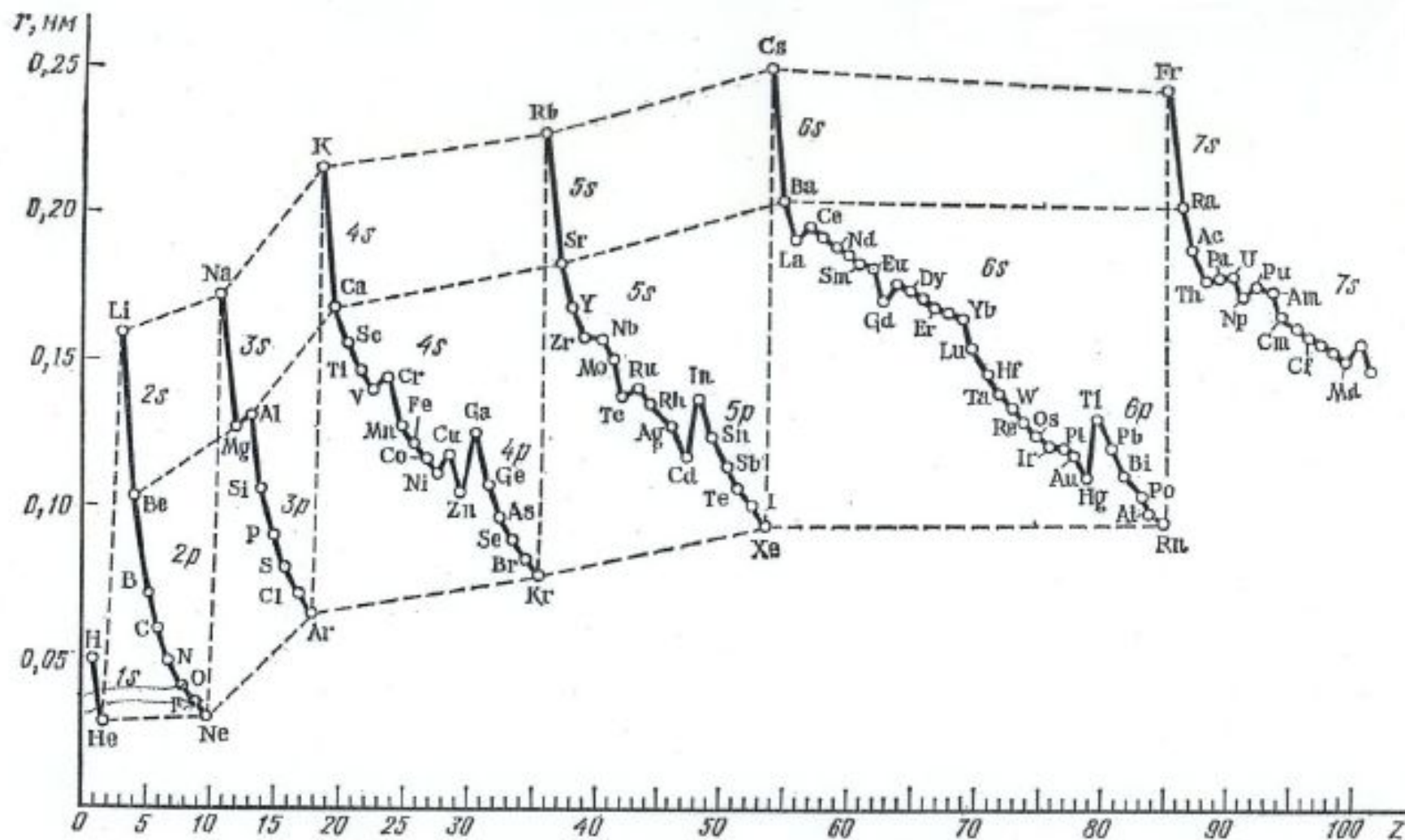
Согласно **правилу Клечковского**, заселение электронами энергетических уровней и подуровней происходит с увеличением порядкового номера элемента в порядке увеличения суммы $(n + l)$, а при одинаковом значении $(n + l)$ – в порядке увеличения главного квантового числа n .

$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow$
 $5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d \rightarrow 7p$

Исключения:

У **Cr** и **Mo** электронная конфигурация $(n-1)d^5ns^1$ оказывается более выгодной, чем $(n-1)d^4ns^2$; а для **Cu**, **Ag** и **Au** – $(n-1)d^{10}ns^1$, чем $(n-1)d^9ns^2$.

Зависимость орбитальных радиусов атомов от атомного номера элемента



Изменение радиусов атомов в периоде

	Li	Be	B	C	N	O	F
$r, \text{ нм}$	0,155	0,113	0,091	0,077	0,071	0,066	0,064



Изменение радиусов атомов в группе

		$r, \text{ нм}$			$r, \text{ нм}$
	Li	0,155		N	0,071
	Na	0,189		P	0,130
	K	0,236		As	0,148
	Rb	0,248		Sb	0,161
	Cs	0,268		Bi	0,182

Периодичность свойств химических элементов и их соединений

Изменение радиусов ионов в группе и с увеличением заряда

	r , нм		r , нм
Li^+	0,068	F^-	0,133
Na^+	0,098	Cl^-	0,181
K^+	0,133	Br^-	0,196
Rb^+	0,149	I^-	0,220

	Cr^0	Cr^{2+}	Cr^{3+}
r , нм	0,127	0,083	0,064

Уменьшение радиуса с увеличением заряда иона

- **Энергией ионизации** (первый потенциалом ионизации) **I_1** называется количество энергии, необходимое для отрыва электрона от невозбужденного атома с образованием катиона:
- $X - e^- = X^+ \quad I_1$ кДж/моль или эВ
- ($1\text{эВ} = 1,602 \times 10^{-19}$ Дж)
- $X^+ - e^- = X^{2+} \quad I_2 \quad (I_2 > I_1)$
- В **группах** потенциал ионизации **уменьшается** с увеличением атомного номера элемента



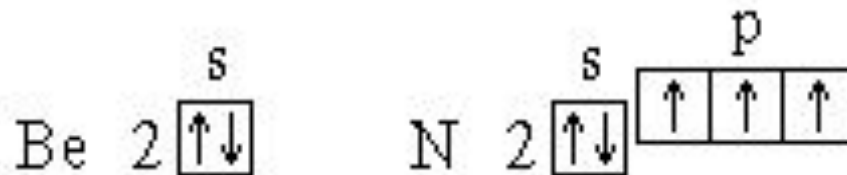
	Li	Na	K	Rb	Cs
$I, \text{эВ}$	6,39	5,14	4,34	4,18	3,89

- В **периодах** слева направо заряд ядра возрастает, а радиус атома уменьшается. Поэтому **потенциал ионизации** постепенно **увеличивается**, а металлические свойства ослабевают:

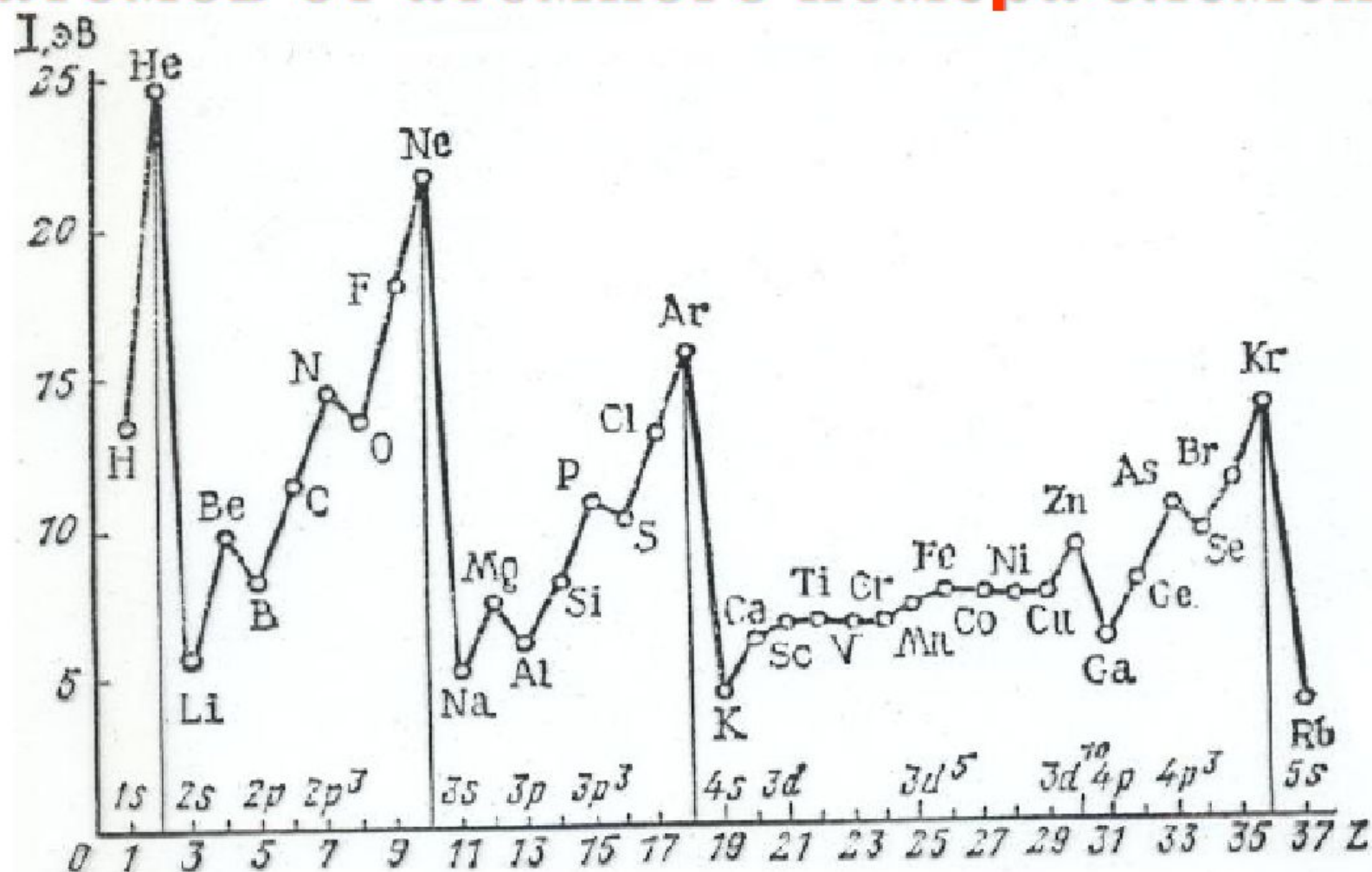
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
<i>I</i> , эВ	5,39	<u>9,32</u>	8,30	11,26	<u>14,53</u>	13,61	17,42	21,56



- Нарушение тенденции возрастания / наблюдается для атомов с **целиком** заполненным внешним энергетическим подуровнем, либо для атомов, у которых внешний энергетический подуровень заполнен ровно **наполовину**



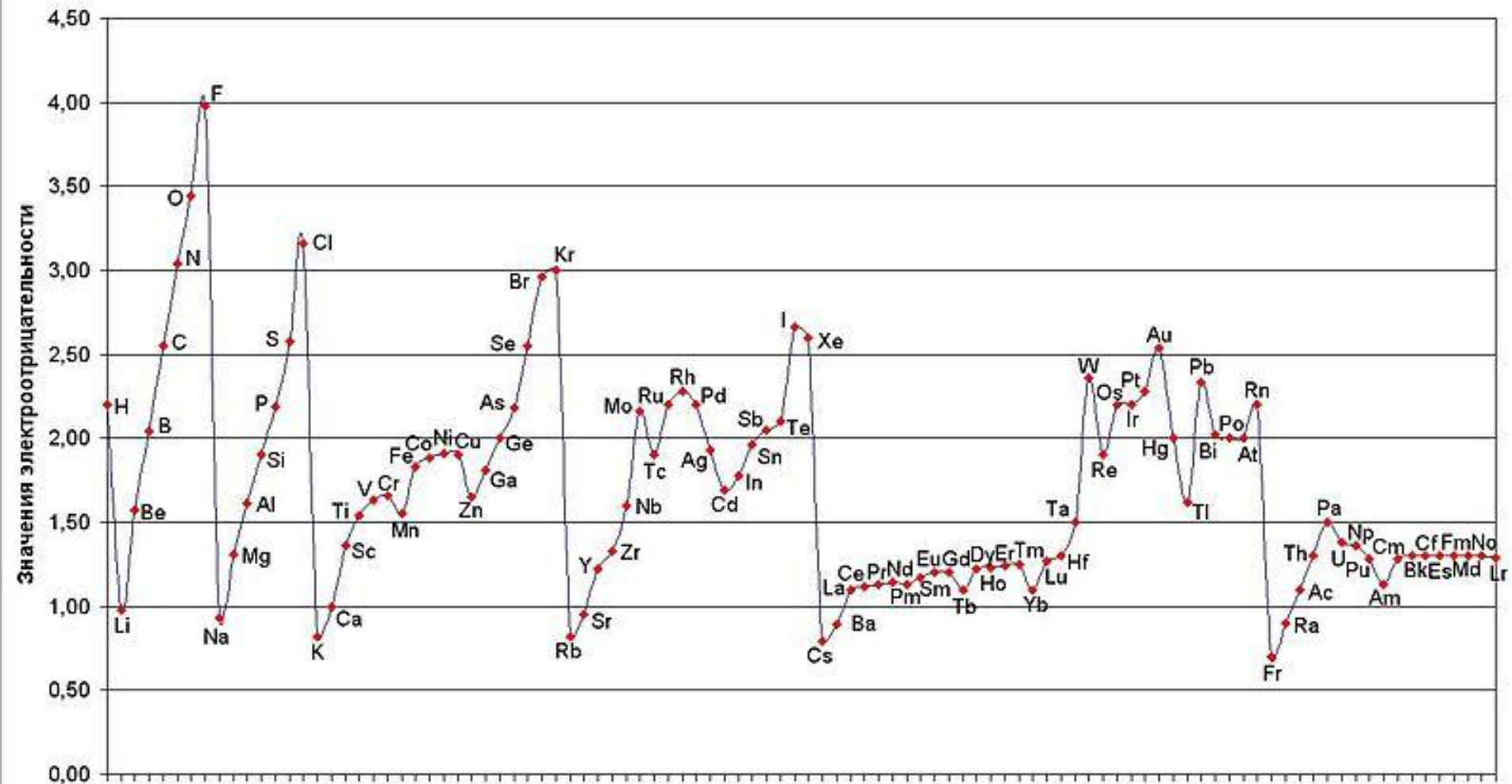
Зависимость энергии ионизации атомов от атомного номера элемента



- Энергию отрыва электрона от отрицательного однозарядного иона в процессе
- $X^- - e = X^0$ называют **сродством атома к электрону** (A), кДж/моль или эВ
- **Электроотрицательность** - характеризует способность атома в молекуле притягивать к себе связующие электроны. **$AЭО = 1/2(I + A)$**

$$ОЭО = \frac{AЭО}{AЭО(Li)} = \frac{AЭО}{535}$$

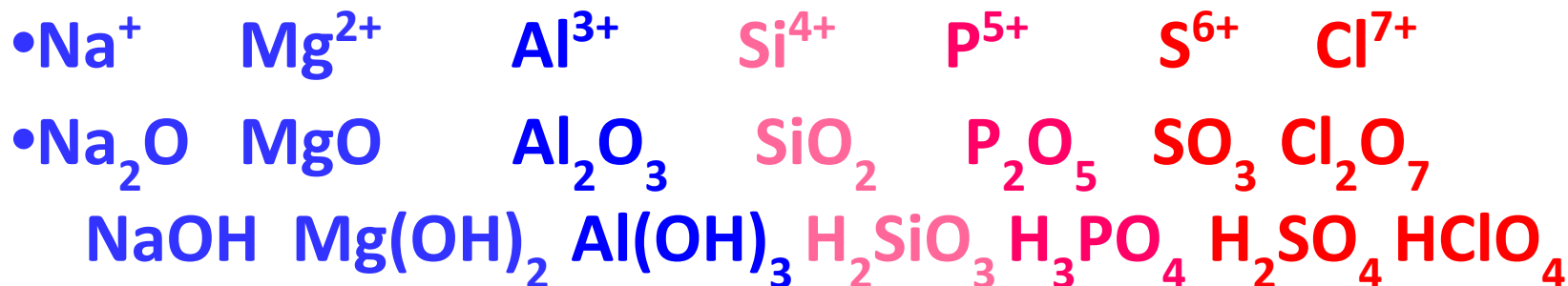
Зависимость ЭО атомов от атомного номера элемента



Окислительно-восстановительные свойства

- В **периоде** слева направо восстановительные свойства ослабевают, т.к. потенциал ионизации возрастает.
- В **подгруппах** сверху вниз восстановительные свойства нейтральных атомов усиливаются, поскольку потенциал ионизации в этом направлении уменьшается.

Кислотно-основные свойства



Основные амфотер. сл. кисл. сред кисл. сильно кисл



Кислотные свойства возрастают

Сверху вниз в подгруппе при одинаковости степени окисления атома **кислотные** свойства оксидов и гидроксидов ослабевают, а **основные** – усиливаются

B^{3+}	H_3BO_3	слабая кислота
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Амфотерные гидроксиды
Ga^{3+}	$\text{Ga}(\text{OH})_3$	
In^{3+}	$\text{In}(\text{OH})_3$	
Tl^{3+}	$\text{Tl}(\text{OH})_3$	Более выражены основные свойства

H_2SO_4 , H_2SeO_4 , H_2TeO_4

Сила кислот убывает



Химическая связь и строение молекул

Принципы возникновения химической связи. Внутримолекулярные взаимодействия. Ионная связь. Ковалентная связь и ее разновидности. Современные методы описания ковалентной связи-методы ВС и МО. Гибридизация связи. Основные характеристики связи; энергия, длина, углы между связями, направленность, насыщенность. Межмолекулярные взаимодействия. Особенности водородной связи.

Общие положения

- **Химическая связь** - это взаимодействие атомов, обуславливающее устойчивость химической частицы или кристалла как целого.
- **Химическая связь** образуется за счет электростатического взаимодействия между заряженными частицами: катионами и анионами, ядрами и электронами. При сближении атомов начинают действовать силы притяжения между ядром одного атома и электронами другого, а также силы отталкивания между ядрами и между электронами. На некотором расстоянии эти силы уравнивают друг друга, и образуется устойчивая химическая частица.

- 1861 г.- А.М. Бутлеров. Теория химического строения:

- 1) Атомы в молекуле соединены друг с другом в определенной последовательности. Изменение этой последовательности приводит к новому веществу с новыми свойствами.
- 2) Соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью.
- 3) Свойства веществ зависят не только от их состава, но и от порядка соединения атомов в молекулах и характера их взаимного влияния. Наиболее сильно влияют друг на друга атомы, непосредственно связанные между собой.

- **Силы, объединяющие атомы в молекулы:**

1. Электростатические взаимодействия:
взаимодействия зарядов

2. Ковалентные взаимодействия:
перераспределение электронной плотности

3. Дипольное взаимодействие: ван-дер-ваальсовы силы

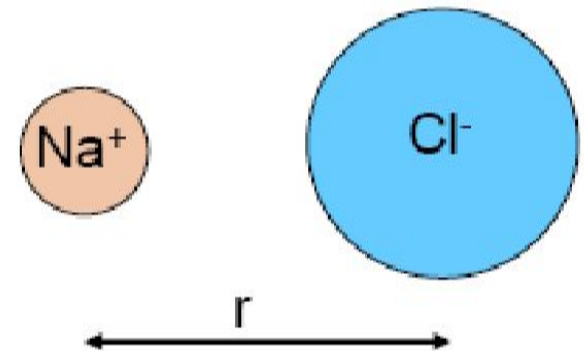
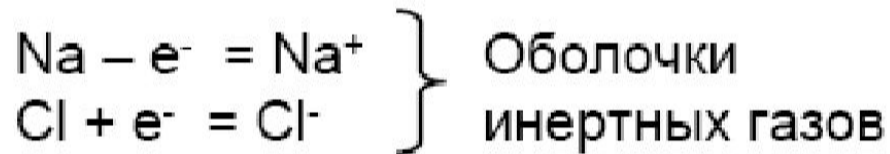
- **1 Ионная связь**

- **2 Ковалентная связь**

- **3 Ван-дер-ваальсова связь**

Ионная связь

Ионная связь это взаимодействие
противоположных зарядов



Характеристики ионной связи:

- 1) Ненаправленность;
- 2) Ненасыщаемость

$$E = (|Z_+| \cdot |Z_-| \cdot e^2) / r$$

Ковалентная связь

Методы описания ковалентной связи:

МВС

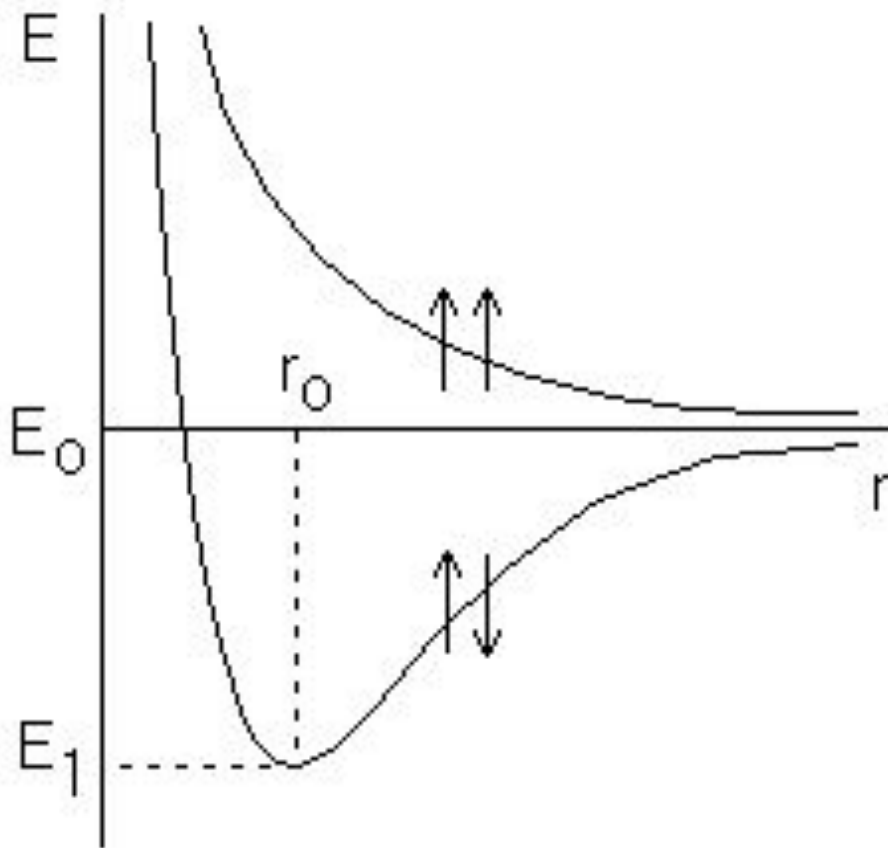
ММО



Метод валентной связи (Льюис, Полинг, Лондон, Гайтлер, Слэйтер)

- **Метод валентных связей (МВС)** иначе теория локализованных электронных пар. В основе лежит предположение, что **химическая связь между двумя атомами осуществляется с помощью одной или нескольких электронных пар, которые локализованы преимущественно между ними.**
- в **МВС** она всегда **двухэлектронная** и обязательно **двухцентровая**.
- Число элементарных химических связей, которые способен образовывать атом или ион, равно его **валентности**. В образовании химической связи принимают участие валентные электроны.
- Волновая функция, описывающая состояние электронов, образующих связь, называется локализованной орбиталью (ЛО).

Зависимость энергии от расстояния между атомами водорода при однонаправленных и противоположно направленных спинах электронов



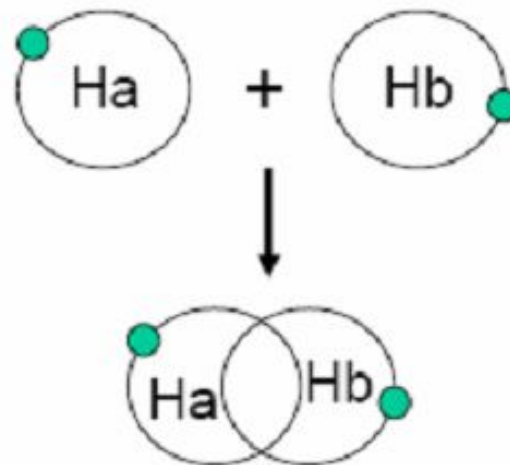
r_0 - ДЛИНА СВЯЗИ

$$E_{\text{св}} = E_0 - E_1$$

Общий подход:

Волновая функция электронной пары есть наложение волновых функций отдельных фрагментов

$$\Psi_{H_2} = \underbrace{\varphi_{Ha}(1) \cdot \varphi_{Hb}(2)}_{\text{индивидуальные}} + \underbrace{\varphi_{Ha}(2) \cdot \varphi_{Hb}(1)}_{\text{взаимодействие}}$$



Распределение электронной плотности описывается уравнением Шредингера

1) Ковалентная связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, причем эта электронная пара принадлежит двум атомам.

2) Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются электронные облака.

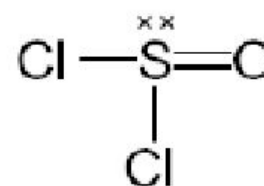
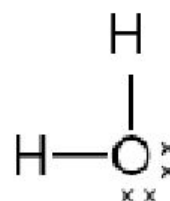
Концепция Льюиса

Согласно Льюису:

Ковалентная связь образуется, если два соседних атома имеют общую электронную пару

$A-B$	1 электронная пара	одинарная связь
$A=B$	2 электронные пары	двойная связь
$A\equiv B$	3 электронные пары	тройная связь

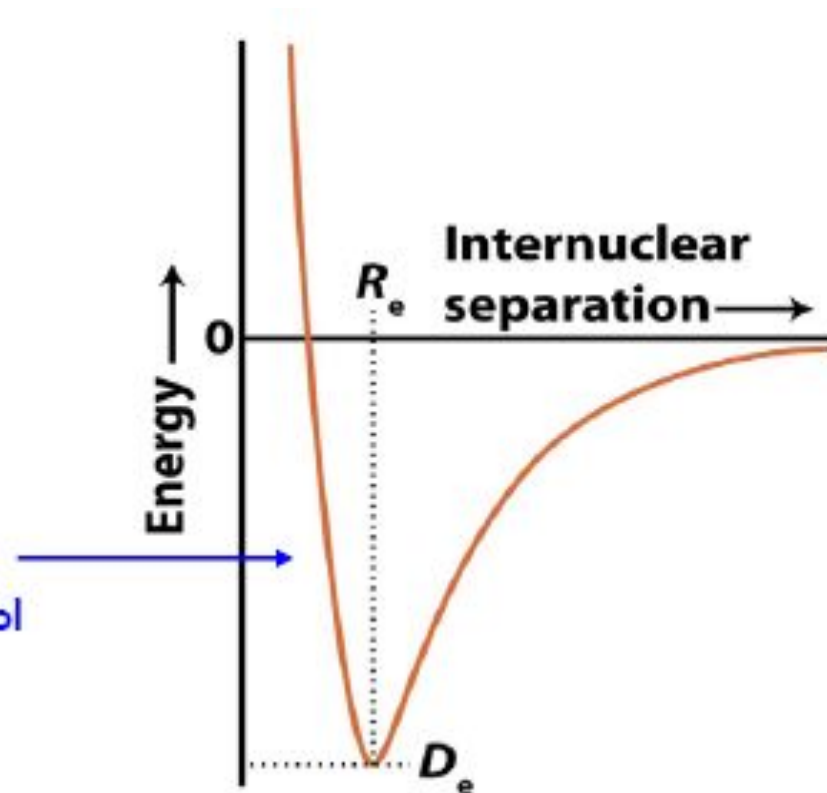
Графическое представление:
структуры Льюиса



- При образовании химической связи энергия выделяется, при ее разрыве – поглощается. Энергия, необходимая для того, чтобы разъединить атомы и удалить их друг от друга на расстояние, на котором они не взаимодействуют, называется энергией связи.

$$E = -D$$

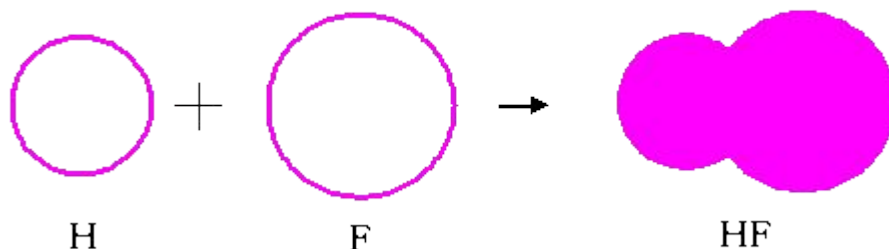
Оптимальная длина связи и
потенциальная энергия молекулы



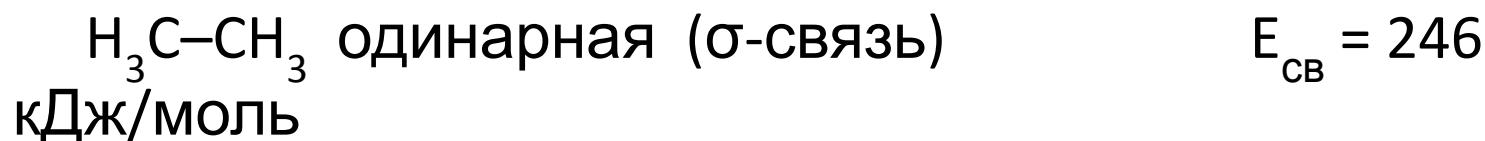
- **Длина связи** определяется расстоянием между ядрами связанных атомов в молекуле.



- Как правило, длина химической связи меньше, чем сумма **радиусов атомов**, за счет перекрывания электронных облаков. **Кратность связи** определяется количеством электронных пар, связывающих два атома.

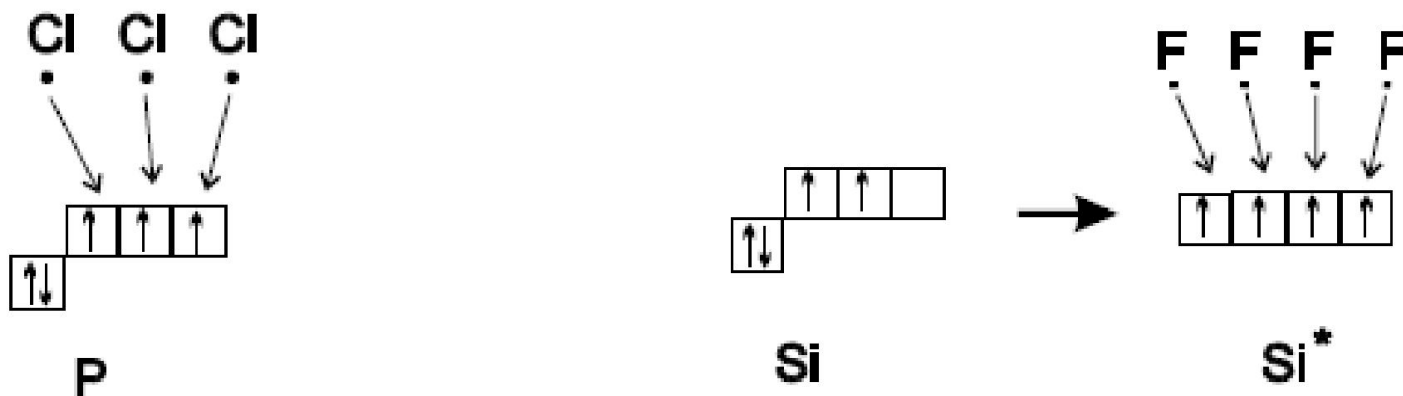


С увеличением кратности возрастает **энергия связи**, однако это возрастание не пропорционально кратности, т.к. π -связи менее прочны, чем σ -связь.



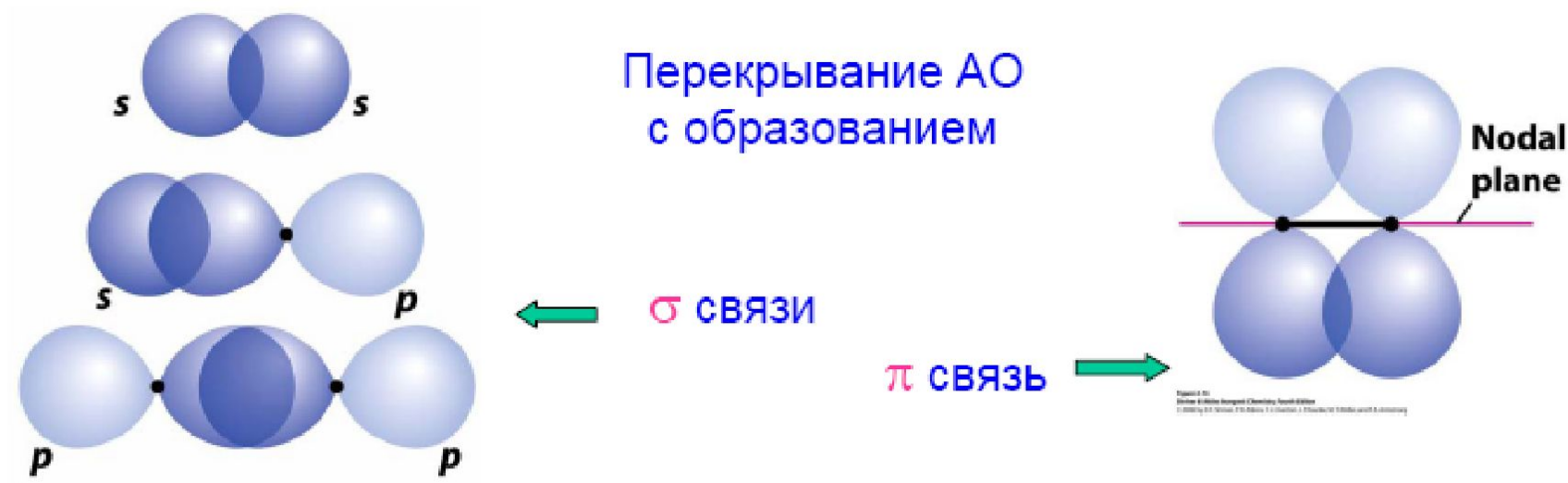
Свойства ковалентной связи

- Насыщаемость связи: поделенные электронные пары образуются до тех пор, пока не

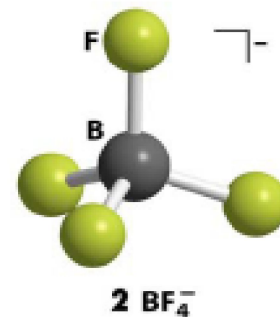


Общее число валентных орбиталей в атоме, т.е. тех, которые могут быть использованы для образования химических связей, определяет максимально возможную **валентность** элемента.

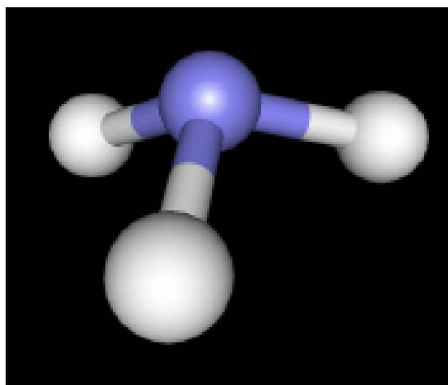
- **Направленность** ковалентной связи является результатом стремления атомов к образованию наиболее прочной связи за счет возможно большей **электронной плотности** между ядрами. Это достигается при такой пространственной направленности перекрывания электронных облаков, которая совпадает с их собственной.



- Образование σ -связей фиксирует пространственное положение атомов относительно друг друга, поэтому число σ -связей и углы между линиями связи, которые называются **валентными углами**, определяют пространственную геометрическую конфигурацию молекул.



Молекула NH_3



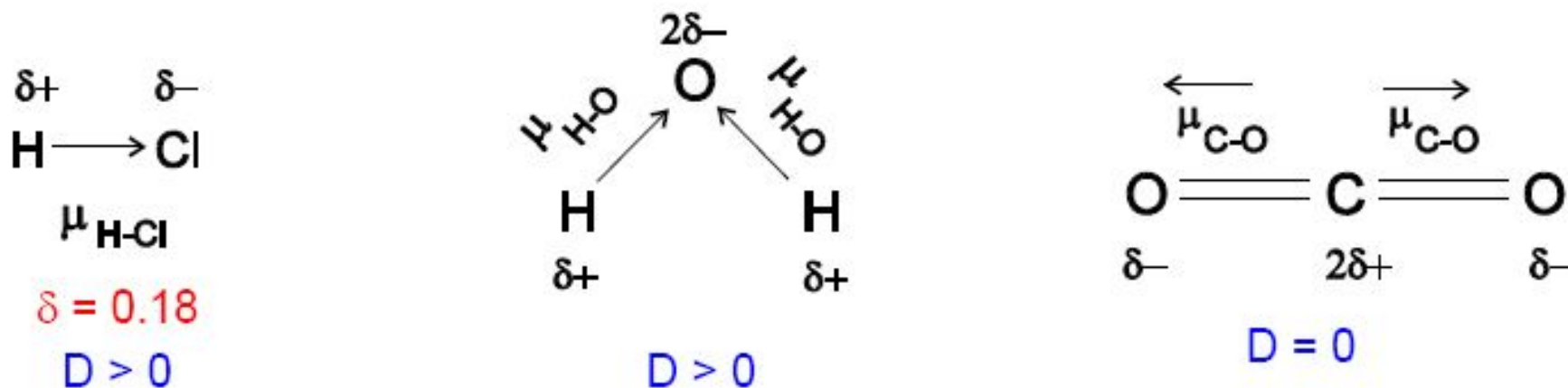
$$\angle \text{H} - \text{N} - \text{H} = 107.3^\circ$$

Поляризуемость связи

Когда химическая связь образуется между элементами с разной электроотрицательностью, электронная плотность между атомами смещена в сторону более **электроотрицательного** атома.

Такая связь называется **полярной**.

Перераспределение электронной плотности приводит к возникновению **частичных зарядов** на атомах



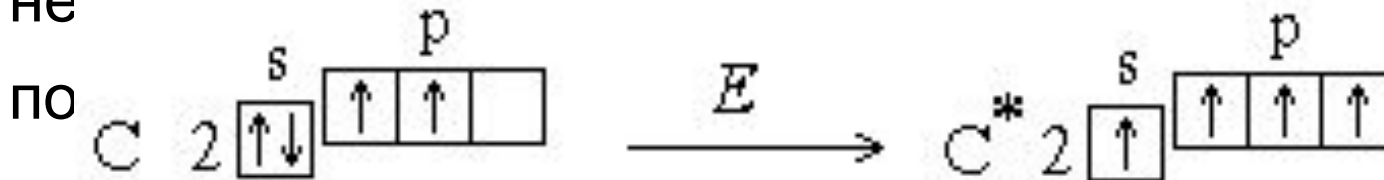
$\vec{\mu} = q \cdot \vec{r}$, где q – заряд полюса диполя, равный для двухатомной молекулы эффективному заряду, r – межъядерное расстояние.

$$1 \text{ D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

Два способа образования ковалентной связи:

- 1) **Электронная пара**, образующая связь, может образоваться за счет неспаренных электронов, имеющихся в невозбужденных атомах (основное состояние);

Поскольку **валентность** атома зависит от числа неспаренных электронов, возбуждение приводит к



Увеличение числа создаваемых ковалентных связей сопровождается выделением большего количества энергии, чем затрачивается на возбуждение атома.