Лекція. 3.

Тема. **ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ ТА ЇХ СИСТЕМАТИКА.**

Мета. глибоко зрозуміти сутність Періодичного закону; виявити характер зміни по періодах і групах Періодичної системи найважливіших властивостей хімічних елементів і їх сполук: енергії іонізації, спорідненості до електрона, електронегативності, ступенів оксидації, металічних і неметалічних властивостей, кислотно-основних характеристик оксидів і гидроксидів.

Вступ. Величина заряду ядра дорівнює (в одиницях елементарного заряду) числу протонів і, відповідно, числу електронів у нейтральному атомі. Ця величина визначає порядковий номер у Періодичній системі і тим самим – хімічну індивідуальність кожного елемента. Періодичність зміни властивостей хімічних елементів обумовлена періодичною повторюваністю будови зовнішніх, валентних оболонок при послідовному заповненні електронами енергетичних рівнів і підрівнів атома.

План.

1. Періодичний закон та Періодична система хімічних елементів.
2. Електронні формули атомів хімічних елементів. Явище провалу електронів.
3. Зміна розміру атомів по Періодичній системі.
4. Енергетичні характеристики атомів хімічних елементів.
5. Ступінь оксидації хімічних елементів як фундаментальна величина в неорганічній хімії.

Зміст лекції.

1. Періодичний закон та Періодична система хімічних елементів.

На сьогодні існує 3 формулювання періодичного закону:

І. Формулювання Д.І.Менделєєва:

В цьому формулюванні за основу взята атомна маса хімічних елементів (простих речовин) і звучить воно так: ***властивості речовин (хімічних елементів) змінюються періодично по мірі зростання атомних мас.***

Відповідно до цього формулювання атоми з однаковою атомною масою мають мати однакові властивості, а це не так (ізобари). Відповідно до цього формулювання є порушення по місцю знаходження хімічних елементів у таблиці (Ar і K , Th і Pa , Te і I ,Co і Ni). А якщо врахувати явище ізотопії, то закон Менделєєва зовсім не відповідає його змісту. Проте, заслуга Д.І.Менделєєва полягає в тому, що він, на відміну від інших, прогнозував хімічні елементи, які в той час були невідомі.

ІІ. Формулювання сучасне (ядерне):

Воно є більш відповідним до змісту закону: ***хімічні властивості, а також інші властивості змінюються періодично по мірі зростання заряду ядра атома***.

Тоді недоліки атомного формулювання виправляються (їх немає). Заряд ядра атома збільшується безперервно, хімічні властивості змінюються періодично. Відповідно до цього формулювання заряд ядра Ar 18, K 19, Co 27, Ni 28. Проте дане формулювання містить недоліки: цей закон відкрили фізики-ядерники, у зв'язку з напруженою роботою по створенні ядерної зброї; і ядро атома безпосередньо не впливає на хімічні властивості.

ІІІ. Формулювання – сучасне:

Вперше застосували в американській літературі і на сьогодні воно найточніше. Хімічні властивості визначаються електронною будовою, тобто електрони приймають

участь в хімічних процесах (зв'язок полярний і неполярний, окисно-відновні процеси, комплексні сполуки). Електрони теж є елементарними частинками, фізичними об'єктами дослідження, але крім цього в атомах є електрони, які зумовлюють хімічні властивості.

Таким чином, сучасне формулювання є таким:

Властивості елементів, особливо хімічні, змінюються періодично по мірі зростання порядкового номера. Це пояснюється тим, що по мірі зростання порядкового номера періодично змінюється електронна будова (за квантово-механічними властивостями).

Порядковий номер **–** це є величина, яка визначає місце хімічного елемента в періодичній системі. Таким чином порядковий номер визначає хімічні властивості елемента.

Хімічний елемент **–** це вид атомів з однаковою електронною будовою, яка визначає хімічні властивості. Електронна будова природно визначається зарядом ядра, тобто кількістю протонів, які входять до складу ядра. В ядрі, крім протонів є і нейтрони. Маса протона і нейтрона (нуклони) в хімії приймаються за одиницю – 1 а.о.м. Протони мають заряд +1 (умовно), нейтрони електрично нейтральні. Що стосується електронів, то маса кожного з них нескінченно мала, в хімії масою електрона нехтують.

Масове число **–** це сума протонів і нейтронів у ядрі: A=Z+N, де Z – сума протонів; N – сума нейтронів.

Масове число повинно бути цілим. Маса одного нуклону = 1а.о.м. Маса атома визначається масою ядра і є цілим числом. Не дивлячись на те, що маса окремих атомів є цілим числом, атомні маси хімічних елементів в абсолютній більшості є дробові числа.

В періодичній таблиці наведені не маси окремих атомів, а записані маси атомів хімічних елементів. Поняття «хімічний елемент» включає в собі декілька атомів з однаковою електронною будовою і тоді атомна маса хімічного елемента є середньою масою всіх атомів.

Розглянемо приклад хімічного елементу Cl. Хлор в природі існує в двох видах: атоми хлору з масовим числом 35 ($_{17}Cl^{35}$) – 75% та 37 ($_{17}Cl^{37}$) – 25%. Обидва сорти атомів належать до одного хімічного елемента, тому в них однакові властивості.

Розглянемо 100 атомів натурального хлору, з них 75 атомів буде Cl^{35}, 25 атомів Cl^{37}. Тоді маса атомів буде дорівнювати 35*75+37*25=3550 а.о.м. Тоді середня маса 1 атома буде дорівнювати $\frac{3550}{100}$ =35,5. Це атомна маса хімічного елемента. В природі $_{35,5}Cl$ не існує, це не реально.

Відомо, що хімічні властивості головним чином визначаються електронною будовою. Число електронів у атомі дорівнює порядковому номеру хімічного елементу.

Ізотопи – атоми, що містять однакове число протонів, але різне число нейтронів.

Ізобари – атоми, що містять різне число протонів і нейтронів, але однакове масове число (Ar 18p, 22n , K 19p, 21n, Ca 20 p, 20n).

Ізотони – атоми, що містять однакове число нейтронів, але різне число протонів.

2. Електронні формули атомів хімічних елементів. Явище провалу електронів.

Всі хімічні елементи періодичної системи поділяються на чотири категорії:

s - елементи – це елементи першої і другої головних підгруп.

p - елементи –це головні підгрупи починаючи з IIIA - VIIA.

d - елементи – це елементи побічних підгруп таких підгруп є десять. Першою побічною підгрупою є підгрупа Sc.

f - елементи – це лантаноїди та актиноїди їх є 14 підгруп.

Скорочені електронні формули **s-елементів** записують ns^1 (IA), ns^2 (IIA).

p-елементів записується np^{1-6} (IIIA – VIIIA).

У атомів елементів головних підгруп заповнюється останні підрівні s і p.

Скороченою електронною формулою елементів побічних підгруп буде $(n-1)d^{1-10}$.

Скороченою електронною формулою лантаноїдів і актиноїдів буде $(n-2)f^{1-14}$.

$_{29}Cu$ $1s^2 2s^2 2p^6 2s^2 3p^6 3d^9 4s^2$.

$_{63}Eu$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{10} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$.

Для всіх лантаноїдів $5s^2 5p^6 5d^1$. (n-1)

$_{74}W$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^{14}\ 5s^2\ 5p^6\ 5d^4\ 6s^2$

$n=6$, $n-2=4$, $n-1=5d^4$

$_{103}Lr$ | $5s^2\ 5p^6\ 5d^{10}\ 5f^{14}\ 6s^2\ 6p^6\ 6d^1\ 7s^2$

$n=7$, $n-2=5f^{14}$,$n-1=6d^1$

$_{23}V$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^3 4s^2$

$n=4$, $n-1=3d^3$.

<u>Явище провалу електронів</u>: існує значна кількість атомів хімічних елементів, коли теоретична електронна формула не співпадає з практичною, це стосується перш за все d-елементів та f-елементів і пояснюється наявністю стійких електронних конфігурацій.

$d^0\ d^5\ d^{10}$ - стійкі

$f^0\ f^7\ f^{14}$ – стійкі

Тому в деяких елементів може відбуватися провал електрона. Наприклад:

$_{24}Cr$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^4\ 4s^2$

$_{79}Au$ $5d^9\ 6s^2$ – теоретична формула

$5d^{10}\ 6s^1$ – реальна формула

Це питання обгрунтовується не повністю і є випадки коли провал електронів для ізольованих атомів не пояснюється. Наприклад: проблемним є питання знаходження лантану і актинію. Лантан повинен бути зі своєю родиною елементів тобто разом з лантаноїдами. Актиній також повинен бути разом з актиноїдами. Але тоді кількість f-елементів буде 15. Якщо ми заберемо лантан то треба ставити лютецій. Аналогічно актиній. Тоді провали електронів буде значно менше.

$_{63}Eu$ $4f^6\ 5s^2\ 5p^6\ 5d^1\ 6s^2$

$(4f^7\ 5s^2\ 5p^6\ 5d^0\ 6s^2)$

3. Зміна розміру атомів по Періодичній системі.

Для визначення розміру атома існують спеціальні одиниці Ангстреми.

$1Å = 10^{-8}$см$=10^{-10}$м

Існує також інша одиниця для розміру атома - нанометр.

1 нм$=10^{-9}$м.

10Å = 1нм

Наприклад: атом Феруму має розмір (атомний радіус) 1,241 Å.

Fe (1,24 Å), Li(1,52 Å), Cs(2,655 Å).

Якщо атом переходить в іон, то розмір буде збільшений або зменшений. Якщо відбувається окислення атома (атом віддає електрон) тобто перетворюється в катіон, то розмір буде зменшуватися

$Li^0 - 1e = Li^+$

А якщо атом приймає електрони і перетворюється в аніон, то розмір його збільшується

$O^0 + 2e = O^{-2}$.

0,604 Å 1,40 Å

По періодах при переході від першого елементу до наступних розмір атома зменшується тому що збільшується заряд ядра при однаковій кількості енергетичних рівнів. В другому і третьому періоді зменшення розмірів атомів спостерігається на протязі 8 елементів. У IV та V періодах зменшення атомного радіусу спостерігається на протязі 18 елементів, у V – також, у VI періоді – на протязі 32 елементів. В цей період включаються 14 лантаноїдів. І тоді на протязі 14 лантаноїдів буде відбуватися зменшення розмірів

атомів, тобто відбувається так би мовити стиснення атомів. Це явище зменшення розміру атомів лантаноїдів називається **лантаноїдне стиснення**. Для лантаноїдів і актиноїдів це стиснення називається f- стиснення (4f, 5f).

Лантаноїдне стиснення сильно впливає на розмір атомів хімічних елементів, які йдуть після них. В першу чергу сильно заниженим буде розмір Hf. Тому після лантаноїдів ідуть благородні метали (платинові) Pt, Au, які є пасивними (бо малий розмір атомів).

Розмір атомів змінюється також ***по підгрупах***. В *головних підгрупах* розмір атомів збільшується, тому що збільшується кількість енергетичних рівнів. Розмір атома повинен був би зменшитись за рахунок збільшення заряду ядра ($_3$Li, $_{87}$Fr). Але при збільшенні кількості енергетичних рівнів виникає ***ефект екранування ядра***, що приводить до збільшення розміру.

В *побічних підгрупах* розмір атома збільшується при переході від першого до другого елемента Ti, Zr, Hf, а при переході від другого до третього розмір атомів не змінюється, бо це компенсується лантаноїдним стисненням. Відповідно, Hf більш пасивний, ніж Zr, бо у гафнію заряд більший, а розмір такий як у цирконію.

4. Енергетичні характеристики хімічних елементів.

Кількісними характеристиками активності хімічних елементів є наступні енергетичні характеристики: енергія іонізації, енергія спорідненості до електрона, електронегативність, які розраховуються на один моль атомів в одиницях енергії (еВ- електрон вольт).

<u>Енергія іонізації (E_i)</u> - це енергія, яка витрачається для того, щоб відірвати електрон від нейтрального атома.

Розглянемо на прикладі елементів II періоду.

$Li^0 - 1e = Li^+ - E_i(Li)$; $E_i(Li) = 5{,}392eV$

Цей процес реальний в хімічних реакціях, тому що Li має ступінь оксидації +1.

$F^0 - 1e = F^+ - E_i(F)$; $E_i(F)=17{,}42eV$

Цей процес не є хімічним, тому що F у сполуках ніколи плюсом не буває. Цей процес не природній для хімічних реакцій, а фізично можна поміряти (в іонізаційних трубках).

Енергія іонізації металів менша, ніж енергія іонізації неметалів, тому що метали - це ті елементи, які віддають електрони, а неметали - ті, які їх приєднують. По величині енергії іонізації можна характеризувати активність металу: чим менша енергія іонізації, тим більш активний метал.

Що стосується неметалів, то їх активність вимірюють по **<u>енергії спорідненості ($E_{сп}$) до електрона</u>** – показує, скільки виділяється енергії в результаті приєднання одного електрону до нейтрального атома.

$Li^0 + 1e = Li^{-1} + E_{сп}(Li)$;

Процес відновлення атомарного атома Li не є природнім. Практично не відбувається, тому $E_{сп}(Li) \approx 0$.

$F^0 + 1e = F^{-1} + E_{сп}(F)$; $E_{сп}(F) >> E_{сп}(Li)$

Фтор дуже енергійно приєднує електрони і в нього велике значення спорідненості до електрона.

По величині спорідненості можна характеризувати активність неметалів: чим більша спорідненість, тим сильніші неметалічні властивості, тим сильніший буде окисник.

Таким чином активність металів визначається енергією іонізації, а активність неметалів визначається енергією спорідненостю до електрона.

Але поряд з металами і неметалами існують проміжні хімічні елементи, для яких можна застосовувати і енергію іонізації, і енергію спорідненості. Загальною енергетичною характеристикою в цьому випадку є та, яка об'єднує енергію іонізації і енергію спорідненості до електрону – це і є **<u>електронегативність(ЕН)</u>**. Електронегативність є

характеристикою для всіх хімічних елементів, вона представляє собою суму абсолютних величин енергії іонізації і енергії спорідненості до електронів.

$ЕН = /E_i/ + E_{сп}$

$ЕН(Li) = /E_i(Li)/ + E_{сп}(Li) = 5,392eV$

$ЕН(F) = 17,42eV + E_{сп}(F)$

ЕН металів як правило значно менша, ніж неметалів. Вона включає величину E_i, яка показує на скільки легко або важко атом віддає електрон. Есп показує, як енергійно атом приєднує електрони.

Для зручності електронегативність літію умовно приймають за 1. Якщо брати F, то він має найбільшу із усіх елементів електронегативність, яка дорівнює 4. Метали більш активні ніж Li мають електронегативність менші за 1. Наприклад у Cs=0,7.

Розмір атомів повністю зв'язаний з електронегативністю і є оберненими величинами до електронегативності. Наприклад F має найбільшу електронегативність і найменший атомний радіус. А у Cs найбільший атомний радіус і найменший ЕН. ЕН елементів II періоду змінюється прямолінійно від Li до F.

Li	Be	B	C	N	O	F
1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0

Поняття енергії іонізації, $E_{сп}$, ЕН не застосовується для гелію, аргону і неону.

Не плутати E_i та $E_{сп}$ як однакові величини зворотних процесів.

1. $Li^0 - 1e = Li^+ - E_i(Li)$
2. $Li^+ + 1e = Li^0 + E_i(Li)$
3. $Li^0 + 1e = Li^- + E_{сп}(Li)$

Процес 1 і процес 2 це зворотні процеси і для них енергії будуть одинакові, але з оберненим знаком. Що стосується спорідненості до електрона, то у випадку 3 процесу електрон приєднується до атома, а не до іону.

Електронегативність водню =2,2.

5. Ступінь оксидації хімічних елементів як фундаментальна величина в неорганічній хімії.

Ступінь оксидації – це умовний заряд, який би виник на атомі в складі хімічної сполуки, якщо припустити, що електронні пари, якими він сполучений з іншими атомами, зміщені до більш електронегативних атомів.

Наприклад, гематит Fe_2O_3 іони Феруму не мають заряд +3, вони мають значно менший заряд. Іони Оксигену не мають -2, а менше. Але в хімії не зручно цим користуватися, тому що в багатьох випадках реальні заряди не є цілі числа, а дробові. Тому умовність полягає в тому, що ми мислено переводимо 3 електрона від атома Fe і робимо його +3. Аналогічно до кисню ми приєднуємо електрони мислено до -2.

Першим питанням є встановити знак ступеня оксидації. Це робиться застосовуючи величину електронегативності.

$^{+0,18}H^{-0,18}CI = H^+ + CI^-$

За кількістю найтиповіших ступенів оксидації z (тобто таких, коли елемент, виявляючи певне значення z, утворює стійкі сполуки) елементи можна умовно розподілити на дві групи:

- елементи, що виявляють здебільшого один стійкий ступінь оксидації, тобто тільки +1, тільки +2 чи тільки +3;
- елементи, що виявляють два і більше значень ступенів оксидації, наприклад Нітроген: -3, -2, -1, 0 +1, +2, +3, +4, +5.

У зв'язку з таким поділом елементів серед тих, які здатні виявляти два і більше значень ступенів, прийнято відрізняти певні їх категорії, що мають значення: вищі, нижчі додатні, нижчі від'ємні, проміжні.

Вищий ступінь оксидації – це найбільше додатне його значення, яке завжди відповідає номеру групи періодичної системи, тобто кількості електронів валентного рівня, і є важливою кількісною характеристикою цього елемента в його сполуках. Очевидно, що вищий ступінь оксидації в сполуках забезпечується, як правило, за умови такого найбільш збудженого стану атома, коли всі електрони валентного його рівня будуть неспареними, здатними утворювати певну кількість хімічних зв'язків.

Нижчий додатний ступінь оксидації виявляють метали і неметали в своїх сполуках з більш електронегативними елементами за рахунок тієї мінімальної кількості неспарених електронів, яку вони мають на валентному рівні атомів у нормальному (не збудженому) стані.

Нижчий від'ємний ступінь оксидації виявляють неметали у своїх сполуках з менш електронегативними елементами (найчастіше це метали і Н) за рахунок тієї мінімальної кількості електронів, які вони мають на валентному рівні атомів за нормальних умов.

$Z = N_{гр} – 8$,

де $N_{гр}$ – номер групи елемента.

Проміжні ступені оксидації мають атоми елементів у сполуках за рахунок певної кількості неспарених електронів (між мінімальним і максимальним числом) валентних рівнів їх у проміжних збуджених станах, коли пари електронів розпаровуються почергово.

Усі елементи (метали і неметали) в будь-яких додатних ступенях оксидації характеризуються оксигеновими сполуками (оксидами і гідроксидами) певної структури і, отже, певних властивостей. Елементи-неметали, що здатні виявляти ще й від'ємні ступені оксидації, характеризуються також гідрогеновими сполуками певних структур та властивостей.

Закономірності зміни ступенів оксидації елементів у періодах зліва направо:

- поступове зростання додатних значень від +1 до +8;
- поступове зростання від'ємних значень від -4 до -1 (серед неметалів);
- сума абсолютних значень нижчого від'ємного і вищого додатного ступенів оксидації елементів однієї групи дорівнює восьми.

Ступінь оксидації є своєрідною кількісною характеристикою цього елемента, а зміна ступенів оксидації елементів у групах періодичної системи відображає періодичність зміни хімічних властивостей елементів та їхніх сполук зі зростанням порядкових номерів. Значення ступенів оксидації елементів дає змогу значною мірою передбачити найважливіші хімічні властивості як простих речовин цього елемента, так і цілої групи елементів – електронних аналогів, а саме:

- кислотно-основних властивостей оксидів і гідроксидів;
- окисно-відновних властивостей елементів та їхніх сполук.

Крім розглянутого вище поняття «ступінь оксидації» у хімії користуються ще одним класичним (історично сформованим) поняттям – валентністю. Між цими двома характеристичними поняттями можна знайти спільні ознаки, що споріднюють їх і водночас відрізняють.

Валентність атома в молекулі – це число електронних пар, якими атом сполучений з іншими атомами. Число електронних пар (зв'язків), які атом може утворити, дорівнює числу його неспарених електронів валентного енергетичного рівня. При цьому не враховується полярність хімічних зв'язків, що утворюються, тому валентність не має знаку.

N^0_2 – Валентність = 3, ступінь оксидації = 0, тому що обидва атома одинакові і однакова електронегативність.

Ступінь окислення і валентність це зовсім різні поняття, хоча вони часто чисельно співпадають.

<u>Валентність</u> визначається числом атомних орбіталей, які приймають участь у хімічному зв'язку. Кожен атом азоту має три валентні орбіталі Px, Py, Pz тому в молекулі азоту обидва атоми трьохвалентні.

Якщо ступень окислення завжди має знак „+" або "-„ то валентність знаку немає.

Для N_2 валентність 3, в молекулі NH_3 валентність N 3, а ступінь окислення -3.

Чисельно ступінь окислення визначають в основному по електронних формулах.

Ступені оксидації хімічних елементів А-підгруп.

<u>s – елементи</u> мають ступінь окислення +1, +2.

Ступінь окислення будемо розглядати для оксидів, тобто для сполук, коли ступінь оксидації кисню -2.

ns^1 (**IA**) +1

ns^2 (**IIA**) +2

IIIA ns^2np^1 B, AL, Ga, In, TL (+1, +3) (2s-електрони переходять на p-орбіталь).

Теоретично елементи IIIA групи можуть мати ступінь окислення +1, +3. Але практично верхні елементи B, Al як правило тільки +3. Нижні елементи (Tl) крім +3, має +1. Це можна пояснити тим, що у *верхніх елементів* електрони знаходяться близько від ядра і тому при недостатній енергії всі три електрони належать ядру, а при невеликому надлишку всі три відходять від ядра (всі 3 енергетично зв'язані). У *талію* зовнішні електрони знаходяться далеко від ядра і тому окреме відділення електрону тут є реальне. Це дуже важливо, тому що хімічні формули сполук записуються виходячи зі формули сполуки.

B $2s^22p^1$ B_2O_3 (H_3BO_3)

Al $3s^23p^1$ Al_2O_3 ($Al(OH)_3$)

Tl $6s^26p^1$ Tl_2O_3 (Tl_2O)

IVA ns^2np^2 C, Si, Ge, Sn, Pb (+2, +4)

Для елементів IV головної підгрупи ступінь оксидації може бути +2, +4, але верхні елементи C, Si більш стійкими є в сполуках +4 ($C^{+2}O$, $C^{+4}O_2$, $Si^{+4}O_2$). Нижні елементи, особливо свинець стійкішим буде +2 ($Pb^{+2}O$).

Германій і олово в своїх сполуках може бути +2, +4. Тут спостерігається така ж аналогія як і в IIIA групі.

VA ns^2np^3 (+3, +5) $\underbrace{N,\ P}_{+5}$ $\underbrace{As, Sb}_{+3,+5}$ $\underbrace{Bi}_{+3}$

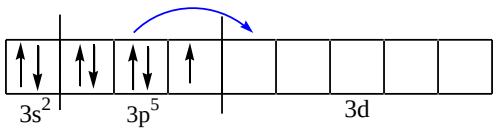
Аналогічно попереднім головним підгрупам верхні елементи будуть +5, нижні елементи, особливо Bi +3, а середні +3, +5. Азот крім +3, +5 може мати і +1, +2, +4 – ступінь окислення. Це пояснюється координативним зв'язком та методом молекулярних орбіталей.

VIA ns^2np^4 O, S, Se, Te, Po (+4, +6)

Кисень завжди -2, крім сполуки $O^{+2}F^{-1}{}_2$ –фторид кисню

VIIA ns^2np^5 F, CI, Br, I, At (+5, +7, +3, +1)

Фтор має завжди -1. Ступені окислення для галогенів крім F, пояснюється розпарюванням та гібридизацією електронів. Розглянемо це питання на прикладі хлору. Атом хлору має три енергетичних рівні. CI ($3s^23p^53d^0$). Наявність повністю вільного d енергетичного підрівня пояснює всі непарні ступені окислення (за рахунок розпарювання).



1. В не збудженому стані атом хлору має один неспарений електрон, який забезпечує ступінь окислення +1. Але в хімічних реакціях з виділенням енергії відбувається за рахунок цієї енергії розпарювання, атом переходить в перший збуджений стан і тоді буде три непарних електрона і ступінь окислення +3.
2. $3s^2 3p^4 3d^1$ (+3)
3. Друге розпарювання дасть 5 непарних електронів. $3p^3 3d^2$ (+5)
4. Останнє третє розпарювання дасть 7 непарних електронів. $3s^1 3p^3 3d^3$ (+7)

Аналогічний процес може відбуватися і для інших галогенів, але інших енергетичних рівнях. Що стосується гібридизації, то вона часто відбувається і на інших хімічних елементах. І тому при визначенні ступенях окислення треба це врахувати.

VIIIA ns^2np^6 He ($1s^2$) , Ne, Ar, Kr, Xe, Rn (+2, +4, +6, +8).

Ступінь окислення гелію нуль. Неон також є інертний елемент зі ступенем окислення нуль, тому що у нього відсутній третій енергетичний рівень. Теоретично Ar міг би вступити в хімічну взаємодію, в зв'язку з наявністю d – підрівня. Але хімічні сполуки Ar – не відомі. Це очевидно зв'язано з високим значення енергії іонізації яка необхідна була б для іонізації.

Криптон, ксенон і радон мають хімічні сполуки і свої ступені окислення. Для радону повинно було б бути найбільше хімічних сполук, але оскільки радон є радіоактивним елементом, він незручний у дослідженні. Тому найбільша кількість хімічних сполук досліджено у ксенона.

Благородні гази мають парні ступені окислення +2, +4, +6, +8. Благородні гази мають найбільше сполук з фтором , і всі вони є небезпечними.

Ступені оксидації хімічних елементів В-підгруп.

Для d – елементів характерним є те, що тут електрони передостаннього рівня (d-підрівня) приймають участь у створенні хімічного зв'язку і тому вони поряд з s – електронами останнього рівня визначають ступінь окислення елемента.

IIIB $(n-1)d^1ns^2$ Sc, Y, La, Ac (+3)

IVB $(n-1)d^2ns^2$ Ti (+2, +4), Zr, Hf (+4).

VB $(n-1)d^3ns^2$ V(+2, +3, +4, +5), Nb, Ta (+5).

На відміну від головних підгруп для елементів побічних підгруп більш стійкими для нижніх елементів є сполуки з максимальною ступеню окислення. У багатьох випадках для елементів побічних підгруп ступінь окислення не співпадає з теоретичною електронною формулою атома. Це пояснюється тим що ступінь окислення проявляє себе в сполуках або в речовинах, а електронні формули ми записуємо для ізольованих атомів. В сполуці атом завжди оточений іншими атомами – лігандами. Ліганди впливають на електронні формули. Тут треба брати не ізольовані атоми, а такі, які знаходяться в оточенні інших атомів. Ці інші атоми (ліганди) в твердих тілах утворюють кристалічне поле, яке впливає на ступінь оксидації. Наприклад тетраедричне, октаедричне кристалічне поле.

VIB $(n-1)d^4ns^2$ Cr (+2, +3, +6), Mo, W (+6).

VIIB $(n-1)d^5ns^2$ Mn (+2, +4, +6, +7), Te, Re (+7).

Ступінь окислення Mn перемінні від +2 до +7, у ренію Re стійка ступень окислення +7. тобто реній має сталу ступінь оксидації. Тому для Mn можна записати електронні рівняння в хімічних процесах, коли відбуваються зміни ступеня окислення.

$Mn^{+7}+5e=Mn^{+2}$ (кисле середовище $Mn^{+2}SO_4$)

$Mn^{+7}+3e=Mn^{+4}$ (нейтральне середовище $Mn^{+4}O_2$)

$Mn^{+7}+1e=Mn^{+6}$ (лужне середовище $K_2Mn^{+6}O_4$).

Перманганат калію відповідно до цих реакцій є сильним окисником, тому що Mn+7 приймає електрон. Для ренію відповідною сполукою є пер ренат $KreO_4$. В зв'язку з тим, що для ренію ступінь окислення +7 є стабільною, перренат калію не є окисником на відміну від перманганату.

VIIIB Включає три d-підгрупи:

$(n-1)d^6 ns^2$ Fe, Ru, Os. (+2, +3, +6).

$(n-1)d^7ns^2$ Co, Rh, Zr.

$(n-1)d^8ns^2$ Ni, Pd, Pt.

Всі ці метали поділяють на дві родини тому що в них є аналогія по горизонталі. Перші три метали Fe, Co, Ni – метали родини заліза. Інші шість металів відносять до родини платинових металів

Ru Rh Pd

Os Ir Pt

Не дивлячись на те, що в елементах VIIIB підгруп існує аналогія по вертикалі, вона є не меншою по горизонталі. Тріада заліза має між собою аналогію. Родина платинових металів (їх 6) має аналогію властивостей, які відповідають найбільш поширеному з цих металів - платині Pt.

Ступінь оксидації Fe +2, +3, +6

Co +2, +3

Ni +2, +3

Ступінь окислення металів платинової групи будемо брати +2, +4.

IB $(n-1)d^9ns^2 \rightarrow (n-1)d^{10}ns^1$

Cu $3d^{10}|4s^1$ (+1, +2)

Ag $4d^{10}|5s^1$ (+1)

Au $5d^{10}6s^1$ (+1, +3)

IIB $(n-1)d^{10}ns^2$ Zn, Cd (+2), Hg (+2, +1)

Ступінь окислення +2 для цих елементів узгодження з теоретичною електронною формулою, але для ртуті +1 не узгодженою з електронною формулою. Щоб пояснити Hg^{+1} візьмемо сполуку хлориду ртуті Hg_2Cl_2. Доведено експериментально, що у водному розчині Hg_2Cl_2 існують іони Hg_2^{+2}

$Hg_2Cl_2=2Cl^-+Hg_2^{+2}$

$Hg_2^{+2}=[-Hg-Hg-]^{+2}$

Ртуть +1 – це формальна ступінь окислення, реально меркурій буде двохвалентним. Cl-Hg-Hg-Cl

Таким чином хлорид ртуті (I) має ртуть двохвалентну, а ступінь окислення +1. Тут експериментально доведено наявність метал-металічного зв'язку.

Ступені оксидації лантаноїдів та актиноїдів.

Для цих елементів одним з головних факторів є вплив електронів (n-2)f-підрівня. Лантаноїди 4f, актиноїди 5f – стійкі електронні конфігурації (f^0, f^7, f^{14}).

Ce $4f^1|5s^25p^65d^1|6s^2 - 4e = 4f^0|5s^25p^65d^0|6s^0$ (Ce^{+4}).

Eu $4f^6|5s^25p^65d^1|6s^2 - 2e = Eu^{+2}$ ($4f^7|5s^25p^65d^0|6s^0$)

Yb $4f^{13}|5s^25p^65d^1|6s^2 - 2e = +2$

Література.

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия.Учеб.для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд.центр «Академия», 2001.– 743 с., ил.
2. Кириченко В.І. Загальна хімія: Навчальний посібник. [для студ. інженер.–техн. спец. вищ. навч. закл.] / Віктор Іванович Кириченко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №14/18.2–1285 від 03.06.2005]. – Київ: Вища шк., 2005. –639с.:

іл., 83 рис., 80 табл. – Інформаційне середовище: на поч. розд. – Контрол. запитання: після розд. – Структурно-логічні схеми: після розд. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.

3. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навчальний посібник / Михалічко Борис Миронович; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 1.4/18-Г-1180 від 22.11.2006]. – Київ: Знання, 2009. – 548 с. - Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Предм. покажч.: с. 543–548. – ISBN 978-966-346-712-2.
4. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков; - М.: Издательский центр «Академия», 2004.-240 с. ISBN 5-7695-1446-9.
5. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2004.-368 с. ISBN 5-7695-1436-9.
6. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.1 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-352 с. ISBN 5-7695-2532-0.
7. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.2 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-400 с. ISBN 5-7695-2533-9.
8. Загальна та неорганічна хімія у двох частинах: Підручник. Частина II [для студ. вищ. навч. закл.] / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Іванов; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 212 від 03.06.1999]. – Київ: Пед. преса, 2000. – 784с.: іл., 125 рис., 63 табл. – Бібліогр.: с. 771 (28 назв). – Імен. покажч.: с.772–773. – Предметн. покажч.: с.774–783. – ISBN 955-7320-13-8.
9. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія: Підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / Неоніла Володимирівна Романова; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №13710594 від 30.06.1995]. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2004. – 480с.: 54 рис., 30 табл. – Бібліогр.: с. 465 (25 назв). – Імен. покажч.: с. 466–467. – Предм. покажч.: с. 468–477. – ISBN 966-569-106-6.
10. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 1997. – 527 с.
11. Самостійна робота студентів при вивченні хімії: навч. посіб. / Ю.В. Ліцман, Л.І. Марченко, С.Ю. Лебедєв.– Суми: Сумський державний університет, 2011. – 349 с. ISBN 978-966-657-338-7.
12. Методичні вказівки до практичних робіт з загальної хімії (для студентів усіх спеціальностей) (Уклад.: Т.М.Волох, Н.М.Максименко, В.В.Приседський, Л.І.Рубльова, С.Г.Шейко; Під ред. В.В.Приседського. – Донецьк: ДонНТУ, 2005. – 183 с.
13. Буря О.І., Повхан М.Ф., Чигвінцева О.П., Антрапцева Н.М. Загальна хімія: Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2002. – 306 с.

Запитання для самоперевірки.

1. Які випадки «провалу» електронів на прикладі елементів IV періоду вам відомі? Як пояснюються ці випадки?
2. Як визначити належність елемента до певної електронної родини?
3. Як за електронною будовою атома хімічного елемента можна визначити, чи є елемент металом або неметалом?

4. Як за електронною будовою атома хімічного елемента можна спрогнозувати його валентні можливості?
5. Яких правил необхідно дотримуватися, щоб скласти електронну формулу та електронно-графічну схему атома хімічного елемента?
6. Чому у запропоноване Д. І. Менделєєвим формулювання періодичного закону з часом було внесено зміни?
7. Як можна пояснити випадки розміщення деяких хімічних елементів у ПС з порушенням закономірності щодо зростання їх атомної маси (Калій / Аргон, Кобальт / Нікель, Телур / Йод)?
8. Де у ПС розміщені s-, p-, d- та f-елементи?
9. Які періоди називаються короткими, а які - довгими?
10. Які елементи утворюють головні підгрупи, а які – побічні?
11. В яких групах ПС знаходяться елементи, що утворюють леткі сполуки з Гідрогеном?
12. Яких елементів у ПС більше: металів чи неметалів?
13. Як змінюються металічні властивості елементів у головних підгрупах і періодах?
14. Чому у d- та f- елементів значення атомних радіусів мають близькі значення?