

Курта С.А. Будова речовини. Лекція №4

Тема 4. Періодична система і будова атомів елементів. Відомості про форми і властивості хімічних сполук.

Мета: розглянути та вивчити сучасне формулювання періодичного закону Д.І.Менделєєва, закономірності в зміні енергій іонізації та явище вторинної періодичності. Ознайомитися з основними відомостями про форми і властивості хімічних сполук. Розглянути і вивчити поняття про ступінь окиснення, атомні та іонні радіуси, валентність, координаційне число. Розглянути та вміти навести сполуки елементів з воднем і киснем.

План:

1. Сучасне формулювання періодичного закону.
2. Структура періодичної таблиці.
3. Передбачення властивостей речовин за допомогою періодичного закону.
4. Заповнення електронних шарів і оболонок атома.
5. Закономірності в зміні енергій іонізації.
6. Вторинна періодичність.
7. Ступінь окиснення.
8. Атомні та іонні радіуси.
9. Координаційне число.

Зміст лекції

Частина II

2.1. Розділ перший

Періодичний закон Д.І.Менделєєва і будова атомів елементів

2.1.1. Виникнення сучасного формулювання періодичного закону.

Періодичний закон був сформульований Д. І. Менделєєвим у 1869 р. таким чином: *властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів знаходяться у періодичній залежності від атомних мас елементів.*

Д. І. Менделєєв припускав, що періодичний закон є відображенням глибоких закономірностей у внутрішній будові речовини. Він писав у “Основах хімії”: *“...періодичний закон не тільки досягнув взаємні відношення елементів, але і надав деяку завершеність вченню про форми сполук, які утворюють елементи, дозволив побачити правильність у змінах фізичних і хімічних властивостей простих і складних тіл. Подібні співвідношення дають можливість передбачити властивості досвідом ще не вивчених простих і складних тіл, а тому готує основу для побудови атомної і молекулярної механіки”.*

Вираженням періодичного закону є періодична система елементів. Як відомо, функціональні залежності можуть бути виражені трьома способами: за допомогою рівнянь, у вигляді графіків та у вигляді таблиць. Для періодичного закону найбільш зручним став останній табличний спосіб вираження. Були

представлені сотні різноманітних варіантів періодичної системи, проте широкого використання набули лише ті з них, які дуже близькі до таблиці, котру склав Д.І. Менделєєв [1].

Вивчення будови атомів показало, що періодична система може бути представлена таблицею, в якій елементи розташовані у визначеному порядку у відповідності до будови електронних оболонок їх атомів. Вражає геніальність Д.І. Менделєєва, який склав цю таблицю так, що вона, будучи достатньо простою, відображає всі основні деталі у будові атома. Протягом 140 років вона не зазнала жодних принципових змін.

Електронна будова атома у нормальному (не збудженому) стані визначається числом електронів у атомі. Якщо атом не збуджений, то електрони займають такі орбіталі, на яких енергія мінімальна. Число електронів у атомі дорівнює позитивному заряду ядра. Таким чином, заряд ядра є характеристикою, яка визначає електронну будову атома і властивості елементів. Тому у наш час періодичний закон формулюють таким чином: *властивості елементів знаходяться у періодичній залежності від заряду ядра їх атомів.*

У більшості випадків зростання заряду ядра (збільшення у ньому числа протонів) супроводжується також збільшенням середнього значення мас ізотопів, які утворюють елемент, та атомної ваги елемента. Завдяки цьому, Д. І. Менделєєву вдалося скласти періодичну систему, розташувавши елементи у порядку зростання їх атомних мас. Дане правило не виконується для чотирьох пар елементів: Ar і K, Co і Ni, Te і I, Th і Pa. Перший із елементів кожної пари має дещо більшу атомну масу, ніж другий, хоча заряд ядра першого елемента пари менший. Цікаво, що Д. І. Менделєєв розташував K, Ar, Co, Ni, Te і I у таблиці не в порядку зростання атомних мас, а в порядку зростання їх заряду ядра, тобто правильно. Сучасне формулювання періодичного закону пояснило цю невідповідність. Це пов'язано з тим, що кожен перший елемент вказаних пар містить в своєму складі більший процентний вміст важкого ізотопу. Це приводить до збільшення його середньої атомної маси в порівнянні з другим елементом в парі і приводить до вказаної невідповідності атомних мас вказаних елементів в періодичній таблиці.

Періодичний закон вказує на періодичний характер функціональної залежності властивостей елементів від заряду ядра атомів. Такий вигляд має ця залежність для значного числа найрізноманітніших характеристик елементів. Періодичність властивостей може проявлятися дуже нечітко, або не проявлятися взагалі, якщо при вивченні елементів не будуть виконуватися відповідні умови. Так, більшість фізичних властивостей (температура плавлення, густина, твердість і т.д.) залежать від будови речовини. Тому співставляти значення цих властивостей потрібно для тотожних структур. Зовсім мало є властивостей, для яких відсутня періодична залежність від порядкових номерів.

На перший погляд, до неперіодичних властивостей можна віднести питому теплоємність простих речовин. Так, атомна теплоємність (С) – добуток

питомої (c) теплоємності в (кал/г·град) на атомну масу A . Яка згідно з правилом *Пті і Дюлонга* є величиною приблизно сталою:

$$C = cA \approx 6,3 \quad (2.1)$$

Правило Пті і Дюлонга мало у свій час велике значення для знаходження величин атомних мас. Воно показує, що з ростом атомної маси питома теплоємність плавно зменшується. Таким чином, дана властивість на перший погляд не має періодичності. Правильність цього значення ілюструється, якщо виключити найлегші елементи. Тоді точки на графіку в [1] при 273 К дійсно групуються навколо однієї горизонталі. Проте, якщо точки на графіку $C=f(Z)$ при 273 К тяжіють до горизонталі 6,3, то положення точок на цьому графіку при 50 К свідчить про періодичність зміни теплоємності.

2.1.2. Структура періодичної таблиці. У відповідності із періодичними змінами властивостей елементів періодична система у вигляді періодичної таблиці Д. І. Менделєєва складається із семи *періодів*. Схематично це представлено на рис. 21, де вказані порядкові номери першого, передостаннього і останнього елемента кожного періоду. Три періоди (1, 2 і 3) – *мали*, однорядні. Перший містить тільки 2 елементи, другий і третій – по вісім. Інші періоди – великі; два з них (4 і 5) містять по 18 елементів, шостий – 32. Сьомий період незавершений. Якщо не розглядати перший період, то стає очевидним, що кожна пара періодів – відповідно 2 і 3, 4 і 5, 6 і 7 – побудована однаково.

Тепер перейдемо від схеми періодичної системи до її детального розгляду.

Кожен із періодів (за винятком першого) починається типовим лужним металом (відповідно Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) і завершується благородним, інертним газом (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), якому передує типовий неметал [5].

Благородний газ є елементом, який відділяє типовий неметал даного періоду від типового металу, що відкриває наступний період. У першому періоді, крім гелію, є тільки один елемент-гідроген. Це означає, що гідроген має властивості, характерні як металам, так і неметалам. Дворядові четвертий і п'ятий періоди, на відміну від другого і третього періодів, мають *вставні декади* елементів. За другим елементом четвертого періоду (Ca) розкладено 10 перехідних елементів (декада Sc-Zn), за якими знаходяться 6 основних елементів періоду (Ga-Kr). Такий же і 5 період. Через те, що елементи вкладених декад є металами, то у четвертому ряду 4 і 5 періодів є тільки метали. В цих двох періодах між металами і неметалами є 15 елементів. Це призводить до того, що у 4 і 5 періодах елементи менше відрізняються один від одного. Якщо у ряду Mg-Cl набір внутрішніх електронів неоднаковий, то ряди Sc-Zn і Y-Cd за одним винятком однакові.

Наступні два періоди характеризуються наявністю подвійних вставок. За другим елементом 6 періоду (Ba) повинна бути розкладена вставна декада (перехідні елементи La-Hg), але вже після першого перехідного елемента (La) вкладено 14 f-елементів (Ce-Lu). Після Lu продовжується вставна декада d-елементів (Hf-Hg), а далі розташовані 6 основних p-елементів 6 періоду

(Tl-Rn). Аналогічно побудований незавершений 7 період. Друга вставка f-елементів також має тільки метали. При чому схожість між ними більша, ніж у елементів вставної декади d-елементів. Це дозволяє покласти всі 14 елементів умовно в одну клітинку, що перетворить 6 і 7 періоди у дворядкові, і що зробить їх схожими на 4 і 5 періоди. Схожість цих елементів відповідно з La і Ac робить зрозумілими, їх назви: *лантаноїди* (Ce-Lu) і *актиноїди* (Th-Lr). Різні властивості тих і інших пов'язані з різними енергетичними рівнями $(n-1)f$ і $(n-2)f$.

Розділення елементів за періодами горизонтально, одночасно призводить до того, що по вертикалі таблиці їх розкладено у вертикальні стовпці, які утворюють групи. Наявність вставлених декад d-елементів у 4, 5, 6 і 7 періодах, а також вставок з 14 f-елементів у двох останніх періодах призводить до формування трьох видів підгруп.

Основні підгрупи складаються з елементів кожного періоду. Ці групи найдовші і починаються з елементів другого періоду. Основні підгрупи – це підгрупи елементів другого періоду Li, Be, B, N, O, F і Ne. Елементи вставних декад d-елементів формують побічні підгрупи. Вони коротші від основних і починаються з 4 періоду. Їх 10 (за числом перехідних елементів) – це підгрупи Cu, Zn, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni. Елементи перших 7 періодів об'єднані з елементами основних підгруп у групи.

Найкоротшою є друга побічна підгрупа, що складається з актиноїдів і лантаноїдів. У кожній з них по два елементи – один актиноїд і один лантаноїд. Вони починаються з 6 періоду. Таких підгруп 14, і всі вони входять у третю групу. Таким чином, третя група займає особливе місце. Це найбільша група, у якій 37 елементів.

В межах кожної групи властивості елементів основних і перших побічних підгруп не співпадають, але вони змінюються від групи до групи. Будучи значними в першій групі, далі вони послаблюються, тоді посилюються і знову стають значними у сьомій групі. Але якщо у підгрупу купруму входять малоактивні метали, які різко відрізняються від активних підгруп літію, то елементи третьої групи дуже подібні за властивостями, а елементи підгрупи мангану дуже відрізняються від галогенів. В будь-якому випадку треба пам'ятати про схожість елементів даної групи.

IA		IIA												III A	IV A	V A	VIA	VII A	VIII A	Периоды
3	4											5	6	7	8	9	10	1		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	2		
11	12	III B	IV B	V B	VIB	VII B	VIII B				IB	II B	13	14	15	16	17	18	3	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar			
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	4		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zr	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	5		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	6		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
87	88	89	104	105														7		
Fr	Ra	Ac	Ku																	
s		d										p								

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
f													

Рис. 21. а) Періодична таблиця Д.І.Менделєєва (варіант 1, коротка);

IA		IIA												III A	IV A	V A	VIA	VII A	VIII A	Периоды												
3	4											5	6	7	8	9	10	1														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	2														
11	12	III B											IV B	V B	VIB	VII B	VIII B				IB	II B	13	14	15	16	17	18	3			
Na	Mg																															
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	4														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr															
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	5														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe															
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	6
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105														7
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Ku															
s		d	f										d										p									

в) Періодична таблиця Д.І.Менделєєва; (варіант 2, довга).

2.1.3. Передбачення властивостей речовин за допомогою періодичного закону. Періодичний закон Д.І.Менделєєва дає можливість визначати

невідомі властивості простих речовин і хімічних сполук. Вперше велику кількість таких передбачень було здійснено самим Д.І.Менделєєвим. Він розраховував властивості і тих елементів, які ще не були відкриті. Як відомо, передбачення Д.І.Менделєєва цілком підтвердились. Історія природознавства не має подібних прикладів настільки точного прогнозу.

Для визначення властивостей невідомого елемента Д.І.Менделєєв знаходив середнє арифметичне із властивостей сусідів, що оточували невідомий елемент. Наприклад, сусідами селену з ліва і з права є арсен та бром, які створюють гідрогенні з'єднання H_2As і HBr . Селен може утворювати з'єднання H_2Se , і властивості цього з'єднання (температура плавлення і кипіння, розчинність у воді) будуть близькі до середнього арифметичного із відповідних властивостей H_2As і HBr . Щоб вирахувати властивості H_2Se , треба обчислити середнє значення із властивостей чотирьох з'єднань: H_3As , HBr , H_2S , H_2Te . Даний метод широко використовується для оцінки значення властивостей невивчених речовин.

Але є й інші застосування періодичного закону для визначення фізико-хімічних констант. Тут потрібно зупинитись на використанні періодичного закону у методах порівняльного розрахунку, розроблених М. Х. Карапетьянцом [1].

У цих методах, як і в методі Д. І. Менделєєва фізико-хімічні константи знаходяться співставленням відомих величин. Розглянемо два приклади використання періодичного закону у методі, який називається *першим методом порівняльного розрахунку*.

В своїй книзі М. Х. Карапетьянц [1] приводить відстані між атомами сульфуру і зв'язаними з нею атомами елементів четвертої групи С, Si, Pb у газоподібних CS_2 , SiS_2 і PbS_2 розкладені у залежності від порядкового номеру елемента. Як видно, із простої залежності, це дозволяє визначити невідомі значення відстаней Ge-S, Sn-S. Аналогічна залежність для відстаней у з'єднаннях CO_2 , SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , VbO_2 .

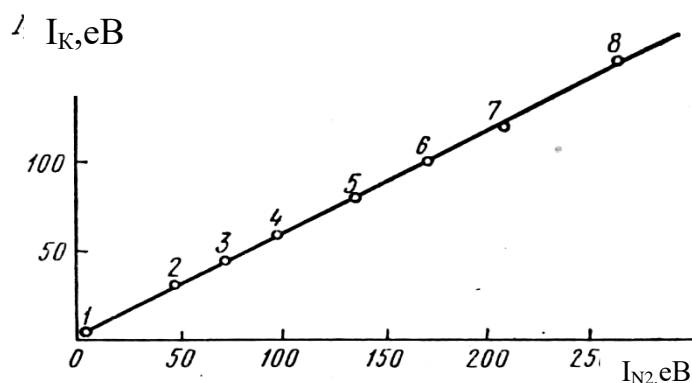


Рис. 24. Залежність енергії іонізації нітрогену і калію.

На рис. 24 співставлені енергії іонізації атома нітрогену і калію. Подібні залежності можна використовувати для знаходження значень I .

Як бачимо, у двох розглянутих випадках проводиться порівняння властивостей подібних речовин. Періодичний закон показує схожі об'єкти,

придатні для подібного співставлення по властивостях серед неорганічних і навіть органічних речовин.

2.2. Розділ другий

Періодична система і будова атомів елементів

2.2.1. Заповнення електронних шарів і оболонок. Розглянемо зв'язок між електронною будовою атомів і розміщенням елементів у періодичній системі.

Першим серед елементів в періодичній системі розміщений гідроген. Мінімальне значення енергії для його єдиного електрона відповідає К шару ($n = 1$), тобто стану $1S^1$.

У гелію присутні два електрони ($1S^2$), які відрізняються спінами.

Починаючи з літію, формується L-шар другого періоду ($n = 2$). Оскільки попадання третього електрона в перший шар означало б порушення принципу Паулі, то другий шар завершується неонем, в якого заповнені $2s^2$ і $2p^6$ орбіталі. Від нітрогену до аргону комплектується третій період [5].

У третьому періоді залишається вільною оболонка (10 вакансій), проте у наступних калію і кальцію починає заповнюватися 4-й шар електронів – 4 період. І тільки із скандію відновлюється будова третього шару (формування d -оболонки). Ця добудова закінчується купрумом. Заповнення d -оболонки в декаді Sc і Zn відбувається не зовсім регулярно – у атомів Cr і Cu відбувається “провал” зовнішнього s -електрона на d -оболонку. $3d$ - і $4s$ стани у декаді Sc-Zn близькі за енергією, і додавання електронів може викликати зміну взаємного розміщення цих рівнів. “Провал” електрона в атомі хрому приводить до заповнення d -оболонки наполовину (конфігурація d^5), а в купруму її повного укомплектування d -оболонки (конфігурація d^{10}). Аналогічна нерівномірність в забудові d і f -оболонок спостерігається і в наступних періодах.

Від цинку і аж до криптому продовжується заповнення 4-го шару ($4p$ -оболонки). Таким чином, після двох восьмиелементних періодів іде великий період, який вміщує 18 елементів.

Заповнення електронних оболонок у наступних 18 елементів (Rb – Xe) аналогічне заповненню електронних оболонок розглянутих 18 елементів 4 періоду (K – Kr). Після Rb ($5S^1$) і Sr($5S^2$) комплектується $4d$ оболонка. Тоді послідовність порушується, і електрони поступають у p -оболонку 5-го шару, хоча вільна вся $4f$ оболонка.

Подальша забудова супроводжується вже двома порушеннями послідовності у межах одного періоду. Після Cs ($6S^1$) і Ba ($6S^2$) іде La ($5d^1$), проте попадання електронів у недобудований раніше шар на цьому елементі тимчасово переривається. Потім утворюється $4f$ -оболонка, тобто від Ce ($4f^2$) до Lu ($4f^{14}$) електрони поступають у недобудований раніше більш глибокий 4-й шар. Після лутецію від Hf ($5d^2$) до Au ($5d^{10}$) закінчується забудова $5d$ оболонки. Починаючи від Hg і закінчуючи Rn, продовжується забудова 6-го шару. Так закінчується шостий період, який містить 32 елементи.

Сьомий період аналогічний до шостого. За $7s^2$ – елементами (Fr,Ra) починається вставна декада Ac ($6d$), яка переривається вставкою з 14 актиноїдів – від Th ($5f^2$) до Lr ($5f^{14}$). Після них відновлюється вставна декада. Тут відомий курчатовій ($Z=104$) та інші елементи. Таким чином, сьомий період – не закінчений.

Порушення послідовності заповнення електронних оболонок спостерігається по одному разу у 4 і 5 періодах і по два рази у 6 і 7 періодах. Це пояснюється тим, що тимчасовий пропуск відповідних оболонок виявляється енергетично більш вигідним. Так, послідовність $3p^6 \rightarrow 4s^2 \rightarrow 3d^{10}$ (замість $3p^6 \rightarrow 3d^{10} \rightarrow 4s^2$) зумовлена тим, що попадання нового електрона у третій шар, де їх уже вісім, зв'язане із значним їх відштовхуванням. Зростання заряду ядра робить енергетично вигідним попадання електронів у раніше пропущені оболонки. Із ростом заряду ядра зростає і ступінь екранування ядра електронами. Порушення охоплює більшу частину шарів. Заряд ядра стає меншим, і наступні електрони все більше відштовхують попередні. “Провали” електронів на більш низькі електронні оболонки у Cr, Nb та інших елементів також енергетично вигідні.

Потрібно зазначити, що енергія електронів кожної оболонки залежить не тільки від її номера, але й від заряду ядра. Іншими словами, енергія даного рівня змінюється від одного атома до іншого.

Це показано на рис. 25, по осі абсцис якого відкладений (в логарифмічній шкалі) квадратний корінь із енергії електрона (зі зворотним знаком). Хід кривих означає зменшення енергії кожного рівня, що зв'язане із зростанням заряду ядра.

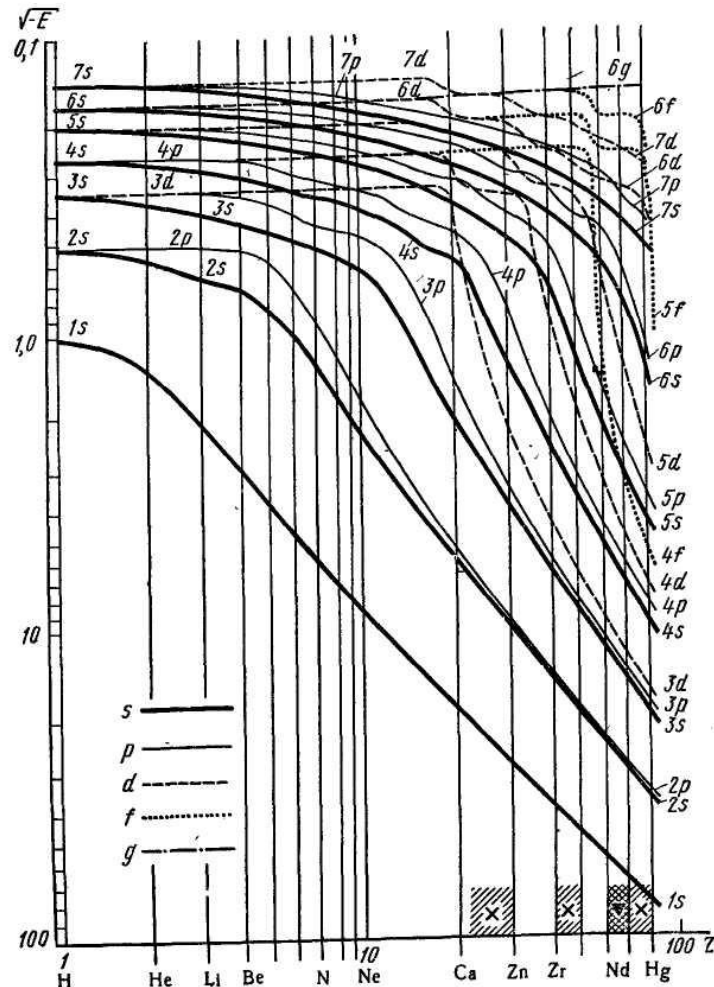


Рис. 25. Залежність енергії електронів від порядкового номера елементів.

Різкий спад d -кривих зумовлює появу перехідних елементів (штриховка над віссю абсцис), а ще більший спад f -кривих – появу лантіноїдів (подвійна штриховка над віссю абсцис).

Правило, яке описує атомні структури (в загальних рисах, без врахування “провалів” електронів), було сформульоване В. М. Клечковським.

Заповнення електронних оболонок в атомах елементів відбувається у порядку зростання суми квантових чисел $n+l$. При рівності цих сум для двох оболонок спочатку заповнюється оболонка з меншим значенням n .

Отже, кожний наступний елемент у періодичній системі відрізняється від попереднього тим, що у нього на один електрон більше. Цей електрон або починає новий шар (Li, Na), або входить у склад уже існуючого внутрішнього шару (Be, Mg).

Таким чином, основні особливості заповнення електронних шарів і оболонок атомів у періодичній системі такі:

1. Початок періоду співпадає з початком утворення нового електронного шару. Період являє собою послідовний ряд елементів, атоми яких відрізняються числом електронів у зовнішньому шарі. Кожний період закінчується

благородним газом. У них (крім гелію) зовнішній шар складається з 8 електронів, чому відповідає символіка ns^2np^6 ($n > 1$)

2. Елементи головних і побічних підгруп відрізняються заповненням електронних оболонок. У всіх елементів головних підгруп заповнюються або зовнішні ns -оболонки (I – II групи) – ці елементи називають s -елементами, або зовнішні np -оболонки (III – VIII групи), такі елементи називають p -елементами. У елементів перших побічних підгруп (за виключенням Mn, Zn, Tc, Ag, Cd, Hg) заповнюються внутрішні $(n - 1) d$ -оболонки. Елементи побічних підгруп утворюють вставні декади: 21 (Sc) – 30 (Zn); 39 (Y) – 48 (Cd); 57 (La), 72 (Hf) – 80 (Hg); початок четвертої вставної декади 89 (Ac) в незавершеному 7 періоді. Елементи цих декад називаються d -елементами.

3. У других побічних підгрупах – підгрупі лантаноїдів 58 (Ce) – 71 (Lu) і підгрупі актиноїдів 90 (Th) – 103 (Lr) відбувається заповнення $(n - 2) f$ -оболонки – відповідно $4f$ і $5f$ -оболонки. Тому ці елементи називають f -елементами.

Головні закономірності зміни властивостей елементів в періодичній системі:

1. Елементи першого періоду (гідроген і гелій), у атомах яких заповнюється перший електронний шар, за багатьма властивостями є унікальними. Деякі їхні властивості не зустрічаються у жодного іншого елемента (властивості іона H^+ , рідкого He і т.д)

2. Елементи другого періоду, у атомах яких заповнюється другий електронний шар, дуже сильно відрізняються від всіх інших елементів. Це пояснюється тим, що енергія електронів у другому шарі значно менша від енергії електронів у наступних шарах, а також тим, що в другому шарі не може знаходитись більше, ніж 8 електронів.

3. Елементи вставних декад, у атомах яких заповнюються внутрішні d -оболонки, значно менше відрізняються один від одного, ніж елементи головних підгруп, у яких заповнюються внутрішні електронні шари.

4. Відмінності у властивостях лантаноїдів, у атомах яких заповнюється f -оболонка, є незначним [1].

Дуже подібні один до одного і актиноїди в атомах яких заповнюється f -оболонка. Проте відмінності у властивостях більш значні, ніж у лантаноїдів, тому що заповнена в їх атомах $5f$ -оболонка знаходиться далі від ядра, ніж $4f$ -оболонка лантаноїдів, тобто є “більш зовнішньою”, ніж у лантаноїдів. Через це різниця між енергіями електронів в оболонках $5f$ і $6d$ в атомах актиноїдів стає невеликою. Вона значно менша, ніж різниця для оболонок $4f$ і $5d$ лантаноїдів. Тому додавання електронів до $5f$ -оболонки у актиноїдів зумовлює приблизно таку ж зміну властивостей, як і додавання d -електронів в рядок перехідних елементів.

2.2.2. Закономірності в зміні енергії іонізації. Енергія іонізації є дуже важливою характеристикою атомів. Від неї залежать характер і міцність хімічного зв'язку та відповідні властивості атомів. Чим менший іонізаційний потенціал, тим легше атом віддає електрон.

Енергія іонізації рівна за величиною і зворотна за знаком енергії, якою володіє найслабше зв'язаний електрон, коли атом (або іон) знаходиться в основному стані. Тому для вивчення закономірностей енергії іонізації необхідно більш детально розглянути фактори, які визначають енергію електронів у атомах.

Як би крім досліджуваного електрона інших електронів в атомі не було, то енергія даного електрона залежала б тільки від заряду ядра Z і головного квантового числа n . Чим більший заряд Z і чим менше число n , тим нижче лежить енергетичний рівень у одноелектронній системі, і тим більш міцніше електрон зв'язаний із ядром.

Наявність інших елементів у атомі зумовлює значні зміни. Пояснити основні особливості їх впливу можна за допомогою двох взаємозв'язаних понять: екранування заряду ядра і проникнення електронів до ядра.

Ефект екранування полягає у зменшенні дії на електрон позитивного заряду ядра, що обумовлено наявністю між даним електроном і ядром інших електронів. Цей ефект може бути кількісно вирахований введенням сталої екранування. Поняття про екранування – це формальний спосіб вирахування взаємного відштовхування електронів. Екранування зростає із збільшенням числа електронних шарів, які оточують ядро.

Ефект проникнення обумовлений тим, що згідно квантової механіки електрон може знаходитися в будь-якій точці атома. Зовнішній електрон деякий час знаходиться в області, яка близька до ядра, де повинна проявлятися екрануюча дія інших електронів. Можна сказати, що зовнішній електрон проникає до ядра через шар внутрішніх електронів. Ефект проникнення збільшує міцність зв'язку електрона з ядром при безпосередній близькості до ядра. Найбільш проникаючими є s -електрони. Цим пояснюється послідовність енергетичних рівнів s -, p -, d - і f -електронів. При однакових n і z найнижчу енергію має s -стан, а найвищу – p -стан.

Крім вказаних факторів, деякий вплив на міцність зв'язку електронів в атомі має взаємне відштовхування електронів. Таке відштовхування особливо сильне, коли два електрони з протилежними спінами знаходяться на одній орбіталі.

Спираючись на наведені вище дані, можна пояснити закономірності зміни енергії іонізації у періодичній системі.

Величини перших енергій іонізації атомів лужних металів складають (ев): 5,39 (Li), 5,14 (Na), 4,34 (K), 4,18 (Rb), 3,89 (Cs). Енергії іонізації цих елементів є найнижчими. Це пояснюється сильним екрануванням заряду ядра електронними шарами, які передують зовнішньому електрону. Зменшення енергії іонізації від літію до цезію обумовлено зростанням відстані електрона від ядра по мірі збільшення розміру атома.

Елементи другого періоду мають, такі величини енергій іонізації (ев): 5,39 (Li), 9,32 (Be), 8,30 (B), 11,26 (C), 14,53 (N), 13,61 (O), 17,42 (F), 21,56 (Ne). Таким чином, при переході від Li до Ne відбувається зростання енергії іонізації. Це пояснюється збільшенням заряду ядра, при цьому число електронних шарів залишається незмінним [5].

Аналогічна послідовність спостерігається в усіх періодах. Найменшу енергію іонізації має лужний метал, який починає період, а найбільшу – благородний газ, що завершує період. У вставних декадах енергії іонізації порівняно мало змінюються при переході від 1-го елемента до іншого. Вони вищі, ніж для металів головних підгруп, що обумовлено проникненням зовнішніх s -електронів під екран інших електронів.

2.2.3. Вторинна періодичність. Думка про те, що властивості елементів у підгрупах завжди монотонно змінюються разом з порядковим номером, є неправильною. Відкладемо, наприклад, по осі ординат суму перших чотирьох енергій іонізації елементів IV групи, а по осі абсцис – їх порядковий номер (рис. 26) [1].

Із отриманого графіка видно, що хід кривих немонотонний (тому не можна знайти сумарний потенціал).

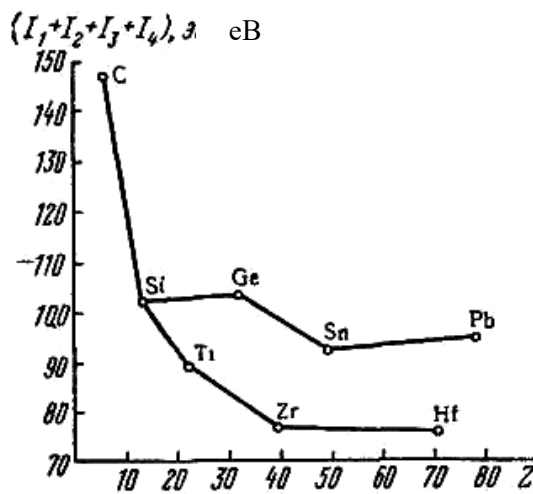


Рис. 26. Залежність суми перших чотирьох енергій іонізації атомів елементів від порядкового номеру.

Аналогічний результат дає графік залежності кількості енергії, що виділилась при утворенні оксидів типу EO_2 із простих речовин для елементів IV групи, від порядкового номера елементів. Ці немонотонні властивості називаються *вторинною періодичністю*.

Відкрите Е.В. Біроном у 1915 р. явище вторинної періодичності було встановлено для багатьох елементів. Це явище пояснював С.А. Щукарев. Воно пов'язане із заповненням у відповідних місцях системи d - і f -зв'язку з ядром зовнішніх s - і p -електронів. Це найінтенсивніше відбувається для s -електронів, менше для p -електронів і ще менше для d -електронів. Тому вторинна періодичність з'являється найчастіше у властивостях сполук основних підгруп, які відповідають валентності, що рівна номеру групи.

2.3. Розділ третій

Елементарні відомості про форми і властивості хімічних сполук

2.3.1. Ступінь окиснення. Одним із основних понять у неорганічній хімії є ступінь окиснення. Ступінь окиснення – заряд атома елемента у

сполуці, який обчислений з припущенням того, що речовина складається з іонів.

Для вирахування ступенів окиснення користуються такими правилами:

1. Ступінь окиснення атомів у простих речовинах, що складаються з атомів одного і того елемента дорівнює нулю.

2. У нейтральних молекулах алгебраїчна сума ступенів окиснення рівна нулю, для іонів ця сума дорівнює заряду іона.

3. Ступінь окиснення лужних металів завжди рівний +1.

4. Гідроген у всіх сполуках, крім гідридів металів (NaH, CaH₂), має ступінь окиснення +1. У гідридах металів ступінь окиснення гідрогену дорівнює -1.

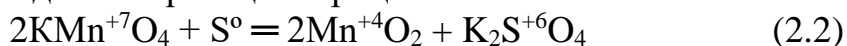
5. Ступінь окиснення кисню рівний -2. Виключення становлять пероксиди (сполуки, які містять -O-O- групу) і деякі інші речовини (супероксиди, озоніди, фториди кисню).

Потрібно відмітити, що ступінь окиснення – формальна величина, яка не дає уявлення про істинний заряд атома в сполуці. У багатьох випадках ступінь окиснення не дорівнює валентності даного елемента. Наприклад, для карбону в метані CH₄, метиловому спирті CH₃OH, формальдегіді CH₂O, мурашиній кислоті HCOOH і діоксиді карбону CO₂ ступені окиснення карбону дорівнюють відповідно -4, -2, 0, +2, +4, а валентність карбону у всіх сполуках рівна 4.

Проте поняття “ступінь окиснення” дуже корисне при класифікації речовин і при складанні хімічних рівнянь [6]

Особливо широко використовується це поняття при вивченні окисно-відновних реакцій, де змінюється ступінь окиснення елементів. У процесі окиснення відбувається збільшення ступеня окиснення, а в процесі відновлення – зменшення цього ступеня. Тому речовини, в яких відбувається збільшення ступеня окиснення елемента, називаються *відновниками*. А речовини, у яких відбувається зменшення ступеня окиснення елемента, називаються *окисниками*.

Прикладом окисно-відновної реакції є процес:



Окисником у цьому рівнянні є KMnO₄, відновником – сульфур. В результаті реакції Mn відновлюється, його ступінь окиснення зменшується від +7 до +4. Сульфур окиснюється від 0 до +6.

2.3.2. Атомні та іонні радіуси. Атомні та іонні радіуси є умовними. Вони вираховуються із міжатомних відстаней, що залежать не тільки від природи атомів, а також і від характеру зв'язку між ними та від агрегатного стану речовини.

При розгляді простих речовин та органічних сполук звичайно використовують поняття про атомні радіуси $r_{\text{ат}}$. При розгляді неорганічних сполук – уявлення про іонні радіуси $r_{\text{іон}}$.

Сьогодні атомні та іонні радіуси більшості металів добре відомі. Розділивши надвоє відстань між центрами будь-яких двох суміжних атомів, ми одержимо атомний радіус. Атомні радіуси металів в періоді зменшуються,

через те, що у них при однаковому числі електронних шарів зростає заряд ядра, а відповідно і притягування ним електронів.

В головних підгрупах радіуси атомів зростають зверху вниз, так як зростає число електронних шарів (таблиця 2).

В побічних підгрупах при переході від першого елемента до другого відбувається зростання $r_{ат}$, а при переході від другого до третього – навіть деяке зменшення $r_{ат}$.

В таблиці 1 приведені ковалентні радіуси неметалів. Вони також вираховуються як половина міжатомної відстані у молекулах простих речовин.

Ковалентні радіуси неметалів.

Табл.1.

Елемент	H	B	C	N	O	F	Si	P
$R_{ат}, \text{Å}^\circ$	0,37	0,80	0,77	0,55	0,60	0,71	1,18	0,95
Елемент	C	Cl	Ge	As	Se	Br	Te	I
$R_{ат}, \text{Å}^\circ$	1,02	0,99	1,15	1,25	1,16	1,14	1,35	1,33

В групах періодичної системи атоми неметалів з великим порядковим номером мають великий радіус. Це зумовлено зростанням числа електронних шарів. В періодах залежність радіусів атомів неметалів від порядкового номеру більш складна. Радіуси атомів благородних газів He, Ne, Ar, Kr і Xe дорівнюють відповідно 1,22; 1,60; 1,91; 2,01; і 2,20 Å. Наведені величини одержані із міжатомних відстаней у кристалах даних речовин, що існують при низьких температурах.

Особливо важливе значення мають величини радіусів іонів. Якщо кристал складається з іонів (Na^+Cl^- , $\text{Ca}^{+2}\text{F}^{-2}$), то між'ядерну відстань можна розглядати як суму іонних радіусів $r_{ат}$.

Атомні радіуси металів.

Табл.2.

Метал	$r_{ат}, \text{Å}$	Метал	$r_{ат}, \text{Å}$	Метал	$r_{ат}, \text{Å}$	Метал	$r_{ат}, \text{Å}$
Li	1.55	Cu	1.28	Cs	2.68	Pr	1.82
Be	1.13	Zn	1.39	Ba	2.21	Eu	2.02
Na	1.89	Rb	2.48	La	1.87	Gd	1.79
Mg	1.60	Sr	2.15	Yf	1.59	Tb	1.77
Al	1.43	Y	1.81	Ta	1.46	Dy	1.77
K	2.36	Zr	1.60	W	1.40	Ho	1.76
Ca	1.97	Nb	1.45	Re	1.37	Er	1.75
Sc	1.64	Mo	1.39	Os	1.35	Tm	1.74
Ni	1.46	Tc	1.36	Ir	1.35	Yb	1.93
V	1.34	Ru	1.34	Pt	1.38	Lu	1.74
Cr	1.27	Rh	1.34	Au	1.44	Th	1.80
Mn	1.30	Pd	1.37	Hg	1.60	Pa	1.62
Fe	1.26	Ag	1.44	Tl	1.71	U	1.53
Co	1.25	Cd	1.56	Pb	1.75	Np	1.50
Ni	1.24	In	1.66	Ce	1.83		

На основі даних експериментальних і теоретичних досліджень вважається, що радіуси іонів O^{2-} і F^- дорівнюють відповідно 1,32 і 1,33 А. При допомозі цих величин із міжатомних відстаней у кристалах знаходять радіуси іонів. На рис. 27 зображені відносні розміри окремих іонів.

Іонні радіуси елементів [6].

Табл.3.

Ион	r, Å	Ион	r, Å	И Ион	r, Å	И Ион	r, Å
Li ⁺	0,68	Mn ⁷⁺	0,46	Cd ²⁺	0,97	Lu ³⁺	0,85
Be ²⁺	0,35	Fe ²⁺	0,74	In ³⁺	0,81	Hf ⁴⁺	0,78
B ³⁺	0,23	Fe ³⁺	0,64	Sn ²⁺	0,93	Ta ⁵⁺	0,68
C ⁴⁺	0,16	Co ²⁺	0,72	Sn ⁴⁺	0,71	W ⁶⁺	0,62
N ³⁺	0,16	Co ³⁺	0,63	Sb ³⁺	0,76	Re ⁷⁺	0,56
N ⁵⁺	0,13	Ni ²⁺	0,69	Sb ⁵⁺	0,62	Os ⁶⁺	0,69
O ²⁻	1,32	Cu ⁺	0,96	Te ²⁻	2,11	Ir ⁴⁺	0,66
F ⁻	1,33	Cu ²⁺	0,72	Te ⁴⁺	0,70	Pt ²⁺	0,80
Na ⁺	0,97	Zn ²⁺	0,83	Te ⁶⁺	0,56	Pt ⁴⁺	0,65
Mg ²⁺	0,66	Ga ³⁺	0,62	I ⁻	2,20	Au ³⁺	0,85
Al ³⁺	0,51	Ge ²⁺	0,73	I ⁶⁺	0,62	Hg ²⁺	1,10
Si ⁴⁺	0,42	As ³⁺	0,58	I ⁷⁺	0,50	Tl ⁺	1,47
P ³⁺	0,44	As ⁵⁺	0,46	Cs ⁺	1,67	Tl ³⁺	0,95
P ⁵⁺	0,35	Se ²⁻	1,91	Ba ²⁺	1,34	Pb ²⁺	1,20
S ²⁻	1,74	Se ⁴⁺	0,50	La ³⁺	1,14	Pb ⁴⁺	0,84
S ⁴⁺	0,37	Se ⁶⁺	0,42	Ce ³⁺	1,07	Bi ³⁺	0,96
S ⁶⁺	0,30	Br ⁻	1,96	Ce ⁴⁺	0,94	Bi ⁵⁺	0,74
Cl ⁻	1,81	Br ⁵⁺	0,47	Rf ³⁺	1,06	Po ⁶⁺	0,67
Cl ⁵⁺	0,34	Rb ⁺	1,47	Nd ³⁺	1,04	At ⁷⁺	0,62
Cl ⁷⁺	0,27	Sr ²⁺	1,12	Pm ³⁺	1,06	Fr ⁺	1,80
K ⁺	1,33	Y ³⁺	1,06	Sm ³⁺	1,00	Ra ²⁺	1,43
Ca ²⁺	0,99	Zr ⁴⁺	0,87	Eu ³⁺	0,97	Ac ³⁺	1,18
Sc ³⁺	0,81	Nb ⁵⁺	0,69	Gd ³⁺	0,97	Th ⁴⁺	1,02
Ti ⁴⁺	0,68	Mo ⁶⁺	0,62	Tb ³⁺	0,93	Pa ⁴⁺	0,65
V ⁵⁺	0,59	Tc ⁷⁺	0,56	Dy ³⁺	0,92	U ⁶⁺	0,80
Cr ³⁺	0,63	Ru ⁴⁺	0,67	Ho ³⁺	0,91	Np ⁴⁺	0,95
Cr ⁶⁺	0,52	Rh ³⁺	0,68	Er ³⁺	0,89	Pu ⁴⁺	0,93
Mn ²⁺	0,80	Pd ²⁺	0,80	Tm ³⁺	0,87	Am ³⁺	1,07
Mn ⁴⁺	0,60	Ag ⁺	1,26				

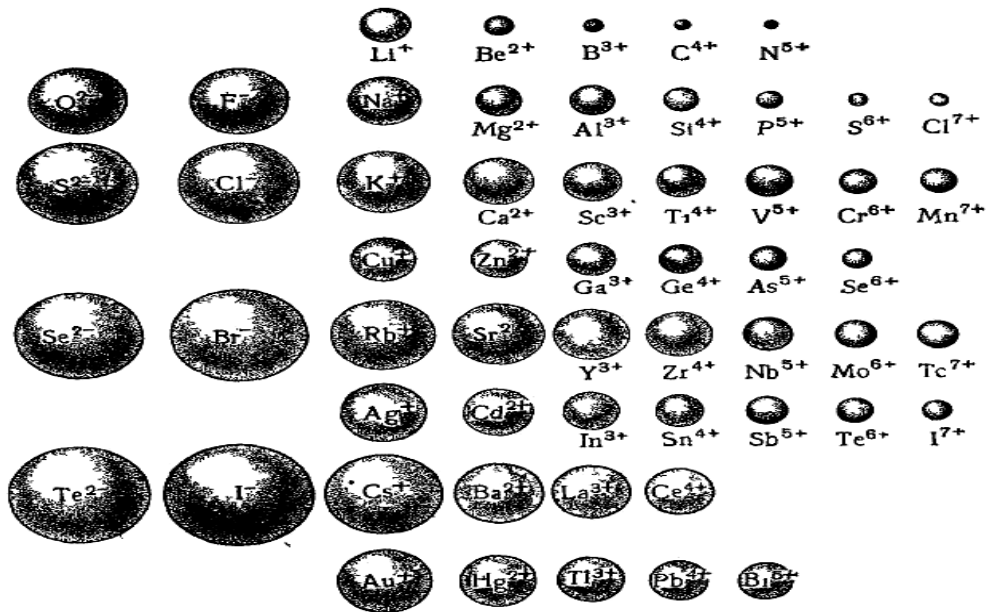


Рис. 27. Порівняльні розміри іонів.

Порівняння $r_{ат}$ і $r_{ион}$ показує, що радіус катіона $r_{к}$ менший від радіус атома $r_{ат}$. Наприклад, так $r_{Mn}=1,30A$, а $r_{Mn^{2+}}=0,80A$. Зміна $r_{ион}$ у порівнянні з $r_{ат}$ тим

значніша, чим більший заряд іону. Так $r_{Mn^{2+}} = 0,80\text{Å}$, а $r_{Mn^{4+}} = 0,60\text{Å}$. Це пояснюється тим, що перетворення атомів в катіони викликає стискання електронних оболонок.

Розглядаючи рис. 27 та таб.3, можна виявити такі закономірності для величин радіусів елементарних іонів:

1. Для іонів однакового заряду з схожою електронною будовою радіус тим більший, чим більше електронних шарів містить іон.

2. Для іонів, які містять однакоvu кількість електронів (ізоелектронних іонів), радіус іона зменшується із ростом його заряду. Так, у ряду S^{2-} , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} радіуси дорівнюють відповідно 1,74; 1,81; 1,33; 0,99Å. Зменшення обумовлено двома причинами:

- при збільшенні заряду іона електрони сильніше притягуються до центра іона;

- іони більшого заряду сильніше взаємодіють з іонами протилежного знаку, що веде до зменшення міжіонної відстані, а відповідно і радіусів іонів.

3. Іони благородноподібного типу, тобто ті, що мають зовнішні оболонки атомів благородних газів (s - і p -оболонки), володіють більшими радіусами, ніж іони, які мають у зовнішньому шарі d -електрони. Наприклад, радіуси іонів K^+ і Rb^+ складають 1,33 і 1,47 Å, а радіус іона Cu^+ рівний 0,96 Å. Це пов'язано з тим, що у періодах при переході від s - і p -елементів до d -елементів заряд ядра збільшується. Зменшення радіусів іонів d -елементів називається *d-стисненням*. Воно особливо помітне для елементів VIII групи.

4. Аналогічно зменшуються радіуси іонів з ростом порядкового номера елементів, утворених лантанідами. Ця закономірність називається лантанідним стисненням. В іонах лантанідів число електронних шарів однакове. Збільшення заряду ядра підсилює притягнення електронів до ядра, внаслідок чого зменшується радіус іонів [1].

Закономірність зміни $r_{\text{іон}}$ можна описати кількісно і використовувати метод порівняльного розрахунку.

Ця можливість на двох прикладах ілюструється на рис. 28.

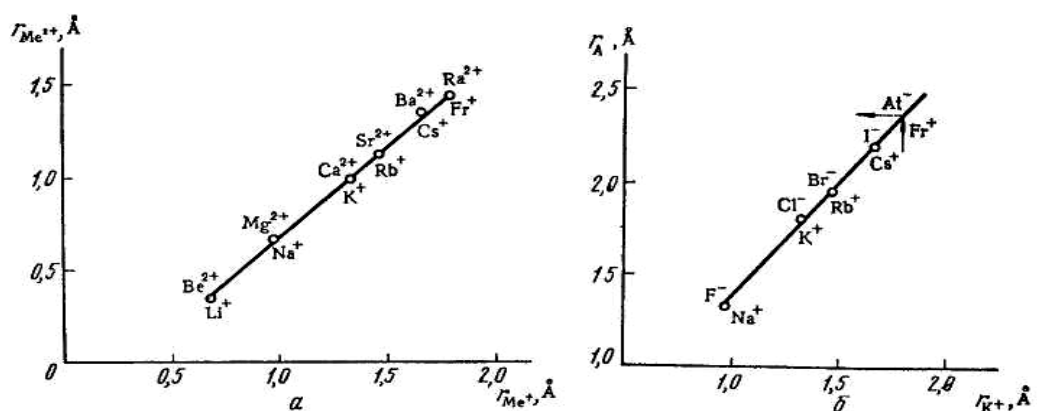


Рис. 28. Порівняння радіусів:

- іонів металів основних підгруп першої і другої групи;
- ізоелектронних іонів металів і галогенів.

На основі даних, наведених на рис. 28 б, можна оцінити значення іонних радіусів r_{At} .

2.3.3. Координаційне число. Кожний атом або іон в кристалічній речовині завжди оточений іншими атомами, іонами або молекулами. У багатоатомних іонах кисневмісних кислот, наприклад в аніонах $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{ClO}_4)^-$ навколо атома неметалу знаходяться атоми гідрогену або металу.

Дослідження показують, що число сусідів, які оточують атом або іон, не може бути будь-яким. Воно, як правило, буває визначеним і залежить як від природи атома (іона), так і від його оточення. Число частин (іонів або молекул), які безпосередньо оточують даний іон (або атом), називається *координаційним числом*.

Так в іонах $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{ClO}_4)^-$ координаційне число атомів фосфору, сульфуру і хлору рівне 4; в іонах $(\text{SO}_3)^{2-}$, $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^-$ – координаційне число сульфуру, карбону і нітрогену рівне 3.

Для більшості металів координаційне число дорівнює 12, що відповідає найбільш густій упаковці. Радіуси атомів та іонів залежать від координаційного числа. Так при зменшенні координаційного числа атома n від 12 до 8, 6, і 4, атомний радіус $r_{\text{ат}}$, що відповідає $n = 12$, потрібно помножити на коефіцієнти відповідно 0,97, 0,96 і 0,88.

В сполуках найчастіше зустрічаються координаційні числа 3, 4 і 6. Наприклад, у кристалі хлориду натрію, в якому чергуються іони Na^+ і Cl^- , координаційне число для двох іонів однакове і дорівнює 6. Для іонів, які мають аналогічну електронну будову, координаційне число, як правило, збільшується із збільшенням розміру іона.

Висновки

1. Періодичний закон був сформульований Д. І. Менделєєвим у 1869 р. таким чином: властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів знаходяться у періодичній залежності від атомних мас елементів. Сучасне формулювання періодичного закону: властивості елементів знаходяться у періодичній залежності від заряду ядра їх атомів.

2. Вираженням періодичного закону є періодична система елементів. Для нього характерний табличний спосіб вираження.

3. Електронна будова атома у нормальному (не збудженому) стані визначається числом електронів у атомі. Якщо атом не збуджений, то електрони займають такі орбіталі, на яких енергія мінімальна. Число електронів у атомі дорівнює позитивному заряду ядра.

4. Заряд ядра є характеристикою, яка визначає електронну будову атома і властивості елементів. У більшості випадків зростання заряду ядра (збільшення у ньому числа протонів) супроводжується також збільшенням середнього значення мас ізотопів, які утворюють елемент, та атомної ваги елемента. Дане правило не виконується для чотирьох пар елементів: Ar і K , Co і Ni , Te і I , Th і Pa . Перший із елементів кожної пари має дещо більшу атомну масу, ніж другий, хоча заряд ядра першого елемента пари менший. Це

пов'язано з тим, що кожен перший елемент вказаних пар містить в своєму складі більший процентний вміст важкого ізотопу.

5. Періодичний закон вказує на періодичний характер функціональної залежності властивостей елементів від заряду ядра атомів. Більшість фізичних властивостей (температура плавлення, густина, твердість і т.д.) залежать від будови речовини. Тому співставляти значення цих властивостей потрібно для тотожних структур. Зовсім мало є властивостей, для яких відсутня періодична залежність від порядкових номерів. Правило Пті і Дюлонга мало у свій час велике значення для знаходження величин атомних мас. Воно показує, що з ростом атомної маси питома теплоємність плавно зменшується.

6. Періодична система у вигляді періодичної таблиці Д. І. Менделєєва складається із семи періодів. Три періоди (1, 2 і 3) – малі, однорядні. Перший містить тільки 2 елементи, другий і третій – по вісім. Інші періоди – великі; два з них (4 і 5) містять по 18 елементів, шостий – 32. Сьомий період незавершений. Якщо не розглядати перший період, то стає очевидним, що кожна пара періодів – відповідно 2 і 3, 4 і 5, 6 і 7 – побудована однаково. Кожен із періодів (за винятком першого) починається типовим лужним металом (відповідно Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) і завершується благородним, інертним газом (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), якому передує типовий неметал.

7. Дворядові четвертий і п'ятий періоди мають вставні декади елементів. У 4 і 5 періодах елементи менше відрізняються один від одного (ряди Sc-Zn і Y-Cd за одним винятком однакові). Наявність вставлених декад d-елементів у 4, 5, 6 і 7 періодах, а також вставок з 14 f-елементів у двох останніх періодах призводить до формування трьох видів підгруп.

8. Найкоротшою є друга побічна підгрупа, що складається з актиноїдів і лантаноїдів. У кожній з них по два елементи – один актиноїд і один лантаноїд. Вони починаються з 6 періоду.

9. В межах кожної групи властивості елементів основних і перших побічних підгруп не співпадають, але вони змінюються від групи до групи. Будучи значними в першій групі, далі вони послаблюються, тоді посилюються і знову стають значними у сьомій групі. Але якщо у підгрупу купруму входять малоактивні метали, які різко відрізняються від активних підгруп літію, то елементи третьої групи дуже подібні за властивостями, а елементи підгрупи мангану дуже відрізняються від галогенів.

10. Періодичний закон Д.І.Менделєєва дає можливість визначати невідомі властивості простих речовин і хімічних сполук, використовується для визначення міжатомних відстаней, фізико-хімічних констант (методи порівняльного розрахунку).

11. Порухення послідовності заповнення електронних оболонок спостерігається по одному разу у 4 і 5 періодах і по два рази у 6 і 7 періодах. Це пояснюється тим, що тимчасовий пропуск відповідних оболонок виявляється енергетично більш вигідним. Послідовність $3p^6 \rightarrow 4s^2 \rightarrow 3d^{10}$ (замість $3p^6 \rightarrow 3d^{10} \rightarrow 4s^2$) зумовлена тим, що попадання нового електрона у третій шар, де їх уже вісім,

зв'язане із значним їх відштовхуванням. Зростання заряду ядра робить енергетично вигідним попадання електронів у раніше пропущені оболонки. Із ростом заряду ядра зростає і ступінь екранування ядра електронами. Порушення охоплює більшу частину шарів. Заряд ядра стає меншим, і наступні електрони все більше відштовхують попередні. “Провали” електронів на більш низькі електронні оболонки у Cr, Nb та інших елементів також енергетично вигідні.

12. Енергія електронів кожної оболонки залежить не тільки від її номера, але й від заряду ядра. Зменшення енергії кожного рівня зв'язане із зростанням заряду ядра. Різниця між енергіями електронів в оболонках $5f$ і $6d$ в атомах актиноїдів є невеликою. Вона значно менша, ніж різниця для оболонок $4f$ і $5d$ лантаноїдів. Тому додавання електронів до $5f$ - оболонки у актиноїдів зумовлює приблизно таку ж зміну властивостей, як і додавання d – електронів в рядок перехідних елементів.

13. Правило, яке описує атомні структури (в загальних рисах, без врахування “провалів” електронів), було сформульоване В. М. Клечковським: заповнення електронних оболонок в атомах елементів відбувається у порядку зростання суми квантових чисел $n+1$. При рівності цих сум для двох оболонок спочатку заповнюється оболонка з меншим значенням n .

14. Чим менший іонізаційний потенціал, тим легше атом віддає електрон. Енергія іонізації рівна за величиною і зворотна за знаком енергії, якою володіє найслабше зв'язаний електрон, коли атом (або іон) знаходиться в основному стані.

15. Вторинна періодичність з'являється найчастіше у властивостях сполук основних підгруп, які відповідають валентності, що рівна номеру групи.

16. Ступінь окиснення – заряд атома елемента у сполуці, який обчислений з припущенням того, що речовина складається з іонів. Це формальна величина, яка не дає уявлення про істинний заряд атома в сполуці. У багатьох випадках ступінь окиснення не дорівнює валентності даного елемента. У процесі окиснення відбувається збільшення ступеня окиснення, а в процесі відновлення – зменшення цього ступеня. Тому речовини, в яких відбувається збільшення ступеня окиснення елемента, називаються відновниками. А речовини, у яких відбувається зменшення ступеня окиснення елемента, називаються окисниками.

17. Атомні та іонні радіуси є умовними. Вони вираховуються із міжатомних відстаней, що залежать не тільки від природи атомів, а також і від характеру зв'язку між ними та від агрегатного стану речовини. Атомні радіуси металів в періоді зменшуються, через те, що у них при однаковому числі електронних шарів зростає заряд ядра, а відповідно і притягування ним електронів. В головних підгрупах радіуси атомів зростають зверху вниз, так як зростає число електронних шарів.

18. Вважається, що радіуси іонів O^{2-} і F^- дорівнюють відповідно 1,32 і 1,33 А. При допомозі цих величин із міжатомних відстаней у кристалах знаходять радіуси іонів. Для іонів однакового заряду з схожою електронною

будовою радіус тим більший, чим більше електронних шарів містить іон. Для іонів, які містять однакову кількість електронів (ізоелектронних іонів), радіус іона зменшується із ростом його заряду.

19. Число частин (іонів або молекул), які безпосередньо оточують даний іон (або атом), називається координаційним числом. Воно, як правило, є визначеним і залежить як від природи атома (іона), так і від його оточення. Для більшості металів координаційне число дорівнює 12, що відповідає найбільш густій упаковці.

20. Радіуси атомів та іонів залежать від координаційного числа. Так при зменшенні координаційного числа атома n від 12 до 8, 6, і 4 атомний радіус $r_{\text{ат}}$, що відповідає $n = 12$, потрібно помножити на коефіцієнти відповідно 0,97, 0,96 і 0,88. В сполуках найчастіше зустрічаються координаційні числа 3, 4 і 6. Для іонів, які мають аналогічну електронну будову, координаційне число, як правило, збільшується із збільшенням розміру іона.

Рекомендована література

Основна

1. Курта С.А. Будова речовини, навчально-методичний посібник, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника м.Івано-Франківськ-Калуш, 2007 р., 162 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.. № 25395, від 20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
2. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 599 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
3. Курта С.А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук. Монографія. Видавництво “Плай” ЦІТ ПНУ, опуб. 12.03.2009 р., -262 с. тираж 300 шт., 76000, м. Івано-Франківськ, вул. С. Бандери 1, свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2009 р.
4. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія та технологія високомолекулярних речовин, навчально-методичний посібник, м.Івано-Франківськ, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2006 р., -132 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25394 від 20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
5. Алесковский В.М. Хімія твердого тіла. М. 1987.-205с. “Химия”, 1982

Допоміжна

6. М.Х.Карапетьянц, С.Н.Дракин. Строения вещества. Учб. Пос. Для вузов.3-т из.. М. Висшая школа, 1978.-304с.

7. Інструкції до лабораторних робіт з курсу органічної хімії. Кафедра хімії ПНУ. 2016 р. 58с.

Завдання для самоконтролю

Питання 1. Виникнення сучасного формулювання періодичного закону.

Питання 2. Неперіодичні властивості елементів. Правило Пті і Дюлонга.

Питання 3. Структура періодичної таблиці.

Питання 4. Передбачення властивостей речовин за допомогою періодичного закону. Метод порівняльного розрахунку.

Питання 5. Особливості заповнення електронних шарів і оболонок атомів у періодичній системі. Правило В. М. Клечковського.

Питання 6. Зв'язок між електронною будовою атомів і розміщенням елементів у періодичній системі.

Питання 7. Порухення послідовності заповнення електронних оболонок та їх причини. Явище «провалу електронів». Стійкі електронні конфігурації.

Питання 8. Головні закономірності зміни властивостей елементів в періодичній системі.

Питання 9. Закономірності зміни енергії іонізації.

Питання 10. Явище вторинної періодичності.

Питання 11. Поняття про ступінь окиснення. Правила його обчислення. Окисники та відновники у реакціях.

Питання 12. Атомні та іонні радіуси. Закономірності зміни їх величини.

Питання 13. Координаційне число. Значення координаційних чисел у сполуках.