

Житомирський державний університет імені Івана Франка

Кашпор В.М., Кусяк Н.В., Гриців В.І.

# *Періодичний закон*

Текст лекцій для студентів  
природничого факультету

Житомир 2005

Друкується за рішенням Вченої ради Житомирського державного університету імені Івана Франка від \_\_\_\_ грудня 2005 року (протокол № \_\_)

Періодичний закон.

Укладачі: Кашпор В.М., Кусяк Н.В., Гриців В.І

У посібнику розглядається історія відкриття періодичного закону, основні форми періодичної системи, зв'язок між знаходженням елемента в періодичній системі та будовою його атома, зміна властивостей елементів у періодах і групах та значення періодичного закону. Розглянуто питання про межі періодичної системи.

Для студентів спеціальностей „хімія і біологія” та „біологія і хімія” відповідно до програми університетів.

Рецензенти:

доцент Озерова Н.Л. (Державний агроєкологічний університет),  
доцент Федішин Б.М. (Державний агроєкологічний університет),  
доцент Листван В.В. (Житомирський державний університет імені Івана Франка)

Періодичний закон за значущістю й наслідками можна назвати революційним відкриттям поряд із законами спадковості Г.Менделя чи теорією відносності А.Ейнштейна.

Цей закон започаткував новий етап у розвитку хімії, сприяв перетворенню її в точну науку, вніс ясність і порядок у різноманітні й розрізнені дані про природу та хімічні властивості елементів і їх сполук.

Незважаючи на те, що за своєю глибиною періодичний закон значно перевищував рівень хімічної і фізичної науки того часу, він був викладений у вигляді досить чітко сформульованого наукового узагальнення.

"Основи хімії", в яких були викладені основні результати роботи Д.І.Менделєєва, перевидавались вісім разів і перекладені багатьма мовами світу. Не втратили вони цінності і нині.

Матеріалів, присвячених періодичному закону і періодичній системі, дуже багато, розглядаються ці питання в усіх підручниках та посібниках із загальної та неорганічної хімії. Але важко відшукати джерело, з якого стисло, відповідно до програми з спеціальностей „Хімія та біологія” і „Біологія та хімія”, на доступному, але водночас і сучасному науковому рівні можна було б ознайомитися з основними питаннями вчення про періодичність хімічних властивостей. Для виправлення такого становища студентам природничого факультету пропонується дана лекція.

## **ПЕРШІ СПРОБИ КЛАСИФІКАЦІЇ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ**

Питання про класифікацію хімічних елементів виникло тоді, коли їх було відкрито достатню кількість, вивчено основні властивості і помічено подібність між деякими з них (наприклад, подібність властивостей Оксигену, Сульфуру, Селену, Телуру чи Нітрогену, Фосфору і Арсену). Відкриття великої кількості хімічних елементів (на кінець першої половини XIX ст. їх налічувалось п'ятдесят шість) поставило нагальне питання про класифікацію.

Першу спробу класифікації хімічних елементів було зроблено у кінці XVIII ст. - Лавуазьє і Берцеліус поділили усі елементи на метали й неметали (тоді їх було відомо 25). Фактично це був поділ простих речовин за зовнішніми ознаками (на той час поняття

"хімічний елемент" ототожнювалося з простою речовиною). Так, метали добре куються, проводять теплоту і електрику, мають характерний блиск. У хімічних реакціях метали виступають тільки відновниками, в розчині утворюють стійкі позитивно заряджені йони. Неметали мають протилежні властивості. Цією класифікацією ми користуємося і донині, але недосконалість її була очевидною з самого початку, тому що багато простих речовин мали водночас властивості як металів, так і неметалів (особливо такі, як стибій, арсен, телур чи навіть йод). Так, стибій має металічний блиск, невелику електропровідність, не кується, крихкий. То до якої групи елементів його віднести? Крім того, при порівнянні властивостей простих речовин потрібно мати на увазі, що фізичні властивості найбільш металічні в міді, срібла, золота, а хімічні властивості найсильніше виражені у лужних металів.

У 1816 р. Праут висловив гіпотезу про те, що атоми всіх елементів побудовані з атомів Гідрогену і їх атомні маси повинні бути кратними атомній масі Гідрогену. Ця гіпотеза нашттовхнула хіміків на думку про зв'язок атомної маси елементів з їх властивостями. Тому більшість класифікацій оснований на атомній масі як фундаментальній властивості, але були також спроби об'єднати елементи за валентністю чи іншими ознаками.

В 1829 р. німецький вчений Доберейнер опублікував таблицю „Тріади”, що містила всього 12 відомих на той час елементів. Елементи в тріадах були подібні за властивостями й розташовувалися в порядку збільшення атомної маси /табл. 1/. Доберейнер помітив, що значення атомної маси проміжного елемента приблизно дорівнює середньому арифметичному атомних мас двох крайніх. Наприклад, атомна маса Літію 6,94, Калію - 39,10, атомна маса Натрію

$$\frac{6,94+39,10}{2} = 23,02$$

Тріади Доберейнера

Таблиця 1

Li	Ca	P	S	Cl
Na	Sr	As	Se	Br
K	Ba	Sb	Te	I

Пізніше, в 1857 р., Ленсен збільшив число тріад до 20, але ніякого зв'язку між ними, як і Доберейнер, не виявив.

У 1864 р. німецький вчений Майер опублікував таблицю з шести груп подібних за валентністю елементів, але жодних узагальнень з неї не зробив. Сюди включено лише 27 елементів, не допускалася також змінна валентність. Цю таблицю Майер вважав зручною для викладання хімії - і не більше. В 1870 р., вже після відкриття Д.І.Менделєєвим періодичного закону, Майер вказував на періодичність залежності атомних об'ємів від атомних мас, але на цю працю значно вплинув Менделєєв.

Згаданих щойно вчених цікавило лише складання таблиць і вони навіть не намагалися осмислити закономірність, яка лежить в основі створених ними класифікацій.

Другу групу становили вчені, що стояли на шляху до відкриття, але не зуміли довести почату справу до кінця. Такими були французький вчений Шанкуртуа і англійський вчений Ньюлендс.

У 1862-1863 рр. Шанкуртуа на поверхні циліндра наніс гвинтову лінію, а на неї - знаки хімічних елементів у порядку збільшення атомних мас, так щоб подібні елементи лежали один під одним. Він помітив, що атомні маси подібних елементів відрізняються на 16 або кратне йому число. Недоліком цієї системи виявилось те, що в неї можна було вмістити будь-яку кількість елементів існуючих і неіснуючих, а тому серед вчених помічена закономірність не дістала схвалення.

Навпаки, система Ньюлендса (1864 р.) виявилася дуже тісною. В клітинці інколи знаходилося по два елементи, причому в одній групі об'єднувалися такі неподібні елементи як Хлор і Нікол, Сульфур і Ферум, чи Карбон і Платина (табл. 2). Елементи розташовувалися в порядку зростання атомних мас, властивості кожного восьмого повторювалися як крайні ноти однієї октави в музиці. На основі такої аналогії своє спостереження Ньюлендс виразив як „правило октав”, яке не здалося хімікам того часу чимось серйозним і вартим уваги.

Зауважимо, що в Ньюлендса вперше з'являється поняття „порядковий номер”.

Таблиця Ньюлендса\*

Таблиця 2

1 H	8 F	15 Cl	22 Co,Ni	29 Br	36 Pd	43 I	50 Pt,Ir
2 Li	9 Na	16 K	23 Cu	30 Rb	37 Ag	44 Cs	51 Os
3 Be	10 Mg	17 Ca	24 Zn	31 Sr	38 Cd	45 Ba,V	52 Hg
4 B	11 Al	18 Cr	25 Y	32 Ce,La	39 U	46 Ta	53 Ti
5 C	12 Si	19 Ti	26 In	33 Zr	40 Sn	47 W	54 Pb
6 N	13 P	20 Mn	27 As	34 Di**,Mo	41 Sb	48 Nb	55 Bi
7 O	14 S	21 Fe	28 Se	35 Rh,Ru	42 Te	49 Au	56 Ir

\* елементи розміщені в порядку зростання еквівалентних мас і понумеровані

\*\*Di – елемент дидим, який пізніше названий празеодимом (Pr)

## ВІДКРИТТЯ МЕНДЕЛЄЄВИМ ПЕРІОДИЧНОГО ЗАКОНУ І ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

Відшукати закон, який визначав би природу й основу класифікації хімічних елементів, вдалося лише великому російському вченому Дмитру Івановичу Менделєєву (1834-1907). Він узяв за основу корінну властивість елемента – атомну масу і розташував відомі елементи в ряд за зростаючою атомною масою. (Треба зазначити, що спочатку Д. І. Менделєєв описував елементи відповідно до валентності, але успіху такий підхід не приніс). У цьому ряді, незважаючи на неправильність деяких атомних мас і наявність невідкритих елементів, через певний інтервал зустрічалися подібні за властивостями елементи:

...F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca... Br, Rb...

Так, кожного разу перед лужнометальними елементами виявлялися галогени, за лужнометальними - лужноземельні. Ряд Менделєєв розбив на відрізки, в яких ішло поступове послаблення металічних властивостей від лужнометальних елементів до галогенів. Між окремими відрізками властивості різко змінювалися. Проаналізувавши кожний такий відрізок і виявивши зв'язок не тільки між подібними, а й між неподібними елементами, Д.І.Менделєєв зробив висновок у вигляді періодичного закону: „Властивості простих тіл, а також форми й властивості сполук елементів, знаходяться в періодичній залежності від величини атомних ваг елементів”. (Термін „атомна вага” у формулюванні періодичного закону нині відповідає терміну „атомна маса”).

Доповідь про періодичність у зміні властивостей хімічних елементів була прочитана вперше 17 березня 1869 р. на засіданні Російського хімічного товариства; цей день і вважається датою відкриття періодичного закону. На той час геніальному вченому було лише 35 років.

Чому ж якраз Д. І. Менделєєву вдалося відкрити періодичний закон? За Освальдом, у нього була особливо „щаслива рука”, інший вчений (Лапшин) твердив, що періодична система приснилася Менделєєву ві сні. Насправді для цього відкриття існували певні передумови. Зокрема відомо, що Д. І. Менделєєв мав широкий світогляд, надзвичайно велику працездатність і значний запас знань. Існували і об'єктивні фактори:

1. Праці попередників (на 1869 р. опубліковано понад 30 праць з питань класифікації). Д. І. Менделєєв говорив: „Я вивчив їх і вони спонукали мене шукати справжній закон”.

2. Міжнародний з'їзд хіміків (1860 р.), на якому були прийняті єдині визначення атома й молекули, атомної і молекулярної маси, запропоновані надійні способи визначення цих мас.

3. Робота Д.І.Менделєєва над створенням систематичного підручника для студентів „Основи хімії”, в якому він намагався в найкомпактнішій формі впорядкувати відомі на той час знання з неорганічної хімії.

Багато праці вклав Д. І. Менделєєв у вдосконалення форм періодичної системи, над чим працював до кінця свого життя.

Періодична система - це природний ряд елементів, у якому

вони йдуть один за одним у певній послідовності. Д. І. Менделєєв першим пізнав цей ряд, визначив місце кожного елемента порядковим номером:

H	He	Li	Be	B	C	N	O	F
1	2	3	4	5	6	7	8	9 ...

але, звичайно, не створив його. Тепер відомо, що будова кожного наступного елемента в періодичній системі складніша, ніж у попереднього (на одиницю більше протонів у ядрі).

Таблиця 3

Перший варіант періодичної системи, опублікований  
Д.І. Менделєєвим у 1869 р.

H = 1			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197
			Fe = 56	Rn = 104,4	Ir = 198
			Ni=Co =59	Pl = 106,6	Os = 199
			Cu =63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
Li = 7	N = 14	P = 31	As = 75	Sb =122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se =70,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl =35,5	Br = 80	I = 127	
	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		Yt = 60	Di = 95		
		?In =75,6	Th = 118		

Будь-який закон природи можна виразити різними способами: за допомогою рівняння, графіком чи таблицею. Для періодичного закону і періодичної системи найзручнішим способом зображення виявилася таблиця. На сьогодні існує понад 400 варіантів таблиць, але всі вони зводяться до таких типів: короткої (8-клітинної) шахматного розподілу елементів (табл. 6); довгої (32-клітинної)

(табл. 4), драбинчастої (табл. 5) та спіралевидного графіка, що йде від Шанкуртуа (в теперішньому варіанті його подав Баумгауер) (мал. 1).

### Таблица 4

Довга форма періодичної системи (Сиборг, 1945)

Периоды	Г Р У П П Ы   Э Л Е М Е Н Т О В																															
	IA	IIA	IIIB											IVB	VB	VIB	VIB	VIII B			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA				
1	<div><div></div><div>1H2He</div></div>																															
2	3Li	4Be																				5B	6C	7N	8O	9F	10Ne					
3	11Na	12Mg																				13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar					
4	19K	20Ca	21Sc											22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr				
5	37Rb	38Sr	39Y											40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe				
6	55Cs	56Ba	57La	58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn
7	87Fr	88Ra	89Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	(No)	(Lr)	Ku	(Ns)	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118

У 1869 р. Д. І. Менделєєв опублікував перший варіант довгої форми таблиці (табл. 3), в якому передбачив існування чотирьох невідомих елементів (тепер це Галій, Скандій, Германій і Гафній). Всі відомі на той час 63 елементи були включені до таблиці. Але не легко вдалося це зробити Д. І. Менделєєву, тому що для багатьох елементів атомні маси були неправильно визначені і не всі елементи відкриті. Це ускладнило пошуки єдиного правильного місця кожного елемента в системі. Таблицю приходилося часто переписувати, на що витрачалося багато часу. І тут ідея пасьянсу підказала Менделєєву правильний шлях. Він підготував картки з нанесеними на них хімічними знаками елементів і їх атомними масами та деякими властивостями. Картки можна було легко переставляти, після чого робота над системою прискорилася і полегшилася.

У 1871 р. Д. І. Менделєєв дає варіант короткої форми періодичної системи, яка для практичних цілей виявилася більш зручною. Вона широко використовується в шкільних кабінетах хімії, вузівських аудиторіях.

# Драбинчаста форма періодичної системи елементів за Бором (1921 р.)

																1	2																														
																H	He																														
																3	4	5	6	7	8	9	10																								
																Li	Be	B	C	N	O	F	Ne																								
																11	12	13	14	15	16	17	18																								
																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																														
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																														
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																
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Vb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																
87	88	89	90	91	92																																										
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U																																										

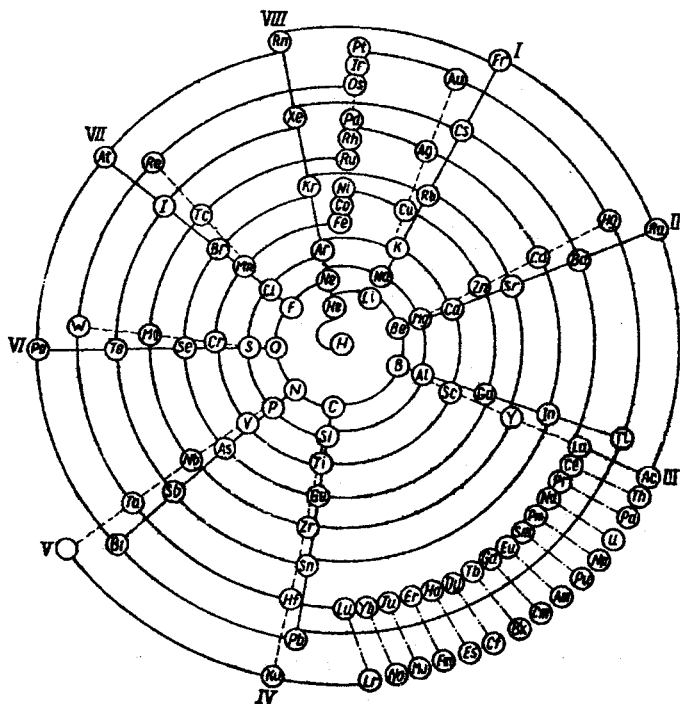
## СТРУКТУРА КОРОТКОЇ ФОРМИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

Періодична система містить 110 хімічних елементів, кожен з яких займає певну клітину, в якій подана назва елемента, знак, протонне число (порядковий номер), відносна атомна маса, часто також валентні електрони. У сучасному варіанті короткої форми, порівняно з менделєєвським, є деякі зміни, але принцип побудови зберігся (табл. 6).

Основними структурними одиницями короткої форми є період і група. Період - горизонтальний ряд елементів, який починається лужнометальним елементом (крім першого) і закінчується благородним газом (у 1871 р. закінчувався галогеном). Існує сім періодів: три малі, інші великі, сьомий період - незакінчений. Великі періоди діляться на два підперіоди (ще їх називають рядами). Перехід від лужного металу до галогену в малих періодах пов'язаний з поступовим послабленням металічних властивостей у простих

речовин і посиленням неметалічних. У великих періодах металічні властивості елементів і простих речовин спочатку послаблюються, потім посилюються (II-B - III-A), і знову послаблюються при переході до неметалів. Елементи малих періодів Д. І. Менделєєв назвав типовими. В малих періодах зміна властивостей іде різко, у великих - більш плавно.

Група - вертикальний стовпчик подібних елементів періодичної системи. В короткій формі вісім груп, кожна з яких складається з головної та побічної підгруп. Номер групи



Мал.1 Спіралеподібний графік

позначається римською цифрою, головна підгрупа носить назву „А-підгрупа”, побічна – „Б-підгрупа”.

Наприклад, головна підгрупа четвертої групи позначається IV-A, побічна підгрупа – IV-B. VIII-B підгрупа особлива, бо до неї входять родини: фероїди (Ферум, Кобальт, Нікол) і платиноїди (Рутеній, Родій, Паладій, Осмій, Іридій, Платина ). Родини лантаноїдів і

### Таблица 6

Период	Группы																
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII									
1	H Водород 1,0079																
2	Li Литий 6,941	Be Бериллий 9,012	B Бор 10,81	C Углерод 12,011	N Азот 14,007	O Кислород 15,999	F Фтор 18,998	Ne Неон 20,179									
3	Na Натрий 22,990	Mg Магний 24,305	Al Алюминий 26,981	Si Кремний 28,086	P Фосфор 30,973	S Сера 32,06	Cl Хлор 35,453	Ar Аргон 39,948									
4	K Калий 39,098	Ca Кальций 40,078	Sc Скандий 44,956	Ti Титан 47,88	V Ванадий 50,942	Cr Хром 51,996	Mn Марганец 54,938										
5	Rb Рубидий 85,468	Sr Стронций 87,62	Zn Цинк 65,39	Ga Галлий 69,723	As Мышьяк 74,922	Se Селен 78,96	Br Бром 79,904	Kr Криптон 83,80									
6	Cs Цезий 132,905	Ba Барий 137,33	Lanthanides La-Lu	Hf Гафний 178,49	Ta Тантал 180,948	W Вольфрам 183,84	Re Рений 186,207										
7	Fr Франций [223]	Ra Радий [226]	Actinides Ac-Lr	Unq [261]	Uup [262]	Uuh [263]	Uns [264]										
8	R <sub>2</sub> O																
9	RO																
10	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
11	RH <sub>4</sub>																
12	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
13	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
14	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
15	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
16	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
17	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
18	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
19	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
20	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
21	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
22	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
23	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
24	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
25	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
26	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
27	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
28	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
29	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
30	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
31	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
32	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
33	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
34	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
35	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
36	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
37	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
38	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
39	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
40	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
41	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
42	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
43	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
44	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
45	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
46	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
47	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
48	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
49	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
50	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
51	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
52	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
53	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
54	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
55	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
56	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
57	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
58	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
59	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
60	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
61	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
62	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
63	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
64	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
65	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
66	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
67	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
68	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
69	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
70	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
71	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
72	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
73	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
74	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
75	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
76	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
77	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
78	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
79	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
80	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
81	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
82	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
83	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
84	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
85	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
86	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
87	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
88	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
89	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
90	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
91	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
92	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>																
93																	

Передбачення нових елементів було початком кількох висновків і узагальнень, які випливають з періодичного закону.

## ВИСНОВКИ, ЗРОБЛЕНІ Д.І.МЕНДЕЛЕЄВИМ НА ОСНОВІ ПЕРІОДИЧНОГО ЗАКОНУ

1. Описані властивості трьох з передбачених елементів: екабору (Скандію), екаалюмінію (Галію) і екасиліцію (Германію). З цією метою Менделєєв використав метод інтерполяції – на основі закономірної зміни властивостей хімічних елементів у періодах і групах властивості невідомого елемента знаходив як середнє арифметичне з властивостей сусідів справа й зліва, зверху й знизу, а також по діагоналі (з восьми елементів). Оточення елемента вісьмома елементами і їх вплив на властивості середнього носить назву *зірковості* періодичної системи, наприклад властивості Магнію є середніми зображених вісьмох елементів – сусідів.

Li	Be	B
Na ←	↑ Mg	Al →
K	↓ Ca	Sc

Виявилося, що властивості, передбачені Д. І. Менделєєвим і визначені експериментально для всіх трьох елементів дуже близькі (табл. 7).

Таблиця 7

Порівняльна характеристика фізичних властивостей Галію і  
екаалюмінію

Фізична властивість	Екаалюміній	Галій
Валентність за киснем (ступінь окиснення)	3	3
Атомна маса	68	69,9
Густина	Біля 6	5,94
Температура топлення, °C	низька	-30,15
Атомний об'єм	11,5	11,78

Галій відкрив і дослідив у 1875 р. французький вчений Лекок де Буабодран, Скандій - у 1879 р. шведський учений Нільсон, Германій - у 1886 р. німецький учений Вінклер. Історія природознавства ще не знала прикладу такого всебічного прогнозу, який би так блискуче справдився.

2. Виправлені атомні маси багатьох елементів (табл. 8), про що Л.Майер, який стояв найближче до відкриття періодичності, в своїй праці в 1870 р. писав: „Було б передчасно на підставі таких хитких опорних точок робити зміну загальнопоширених тепер атомних ваг”.

Атомні маси деяких елементів

Хімічний елемент	Атомна маса до виправлення	Атомна маса після виправлення	Сучасне значення атомної маси
<b>Be</b>	13.7	9,4	9,01
<b>Ti</b>	52	48	47,90
<b>In</b>	75,4	113,1	114,82
<b>La</b>	94	137	138,90
<b>U</b>	120	240	238,03

3. До відкриття періодичного закону була невідома межа валентності елементів у сполуках. Д. І. Менделєєв показав, що вища валентність за киснем (за сучасною термінологією „вищий ступінь окиснення”), визначається номером групи, однак і до цього питання він підійшов діалектично. Вищі оксиди типу  $\text{EO}_4$  не були відомі для Феруму, Кобальту, Ніколу, багатьох елементів родини Платини, але за спільністю їх властивостей з Осмієм і Рутенієм (для яких характерні оксиди формули  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{RuO}_4$ ) Д. І. Менделєєв розташовує їх у восьмій групі. Елементи підгрупи Купруму, навпаки, мали вищу валентність, що дорівнювала трьом, але вчений залишає їх у першій групі. Вища валентність - це те, що об'єднує елементи головних та побічних підгруп, бо в сполуках інших валентних станів а також у простих речовинах часто подібності взагалі не спостерігається. За Менделєєвим сума валентностей за киснем і воднем (в найнижчому ступені окиснення) дорівнює восьми. Внизу системи він дав загальні формули сполук з Оксигеном та летких сполук з Гідрогеном, які властиві елементам даної групи.

4. Д. І. Менделєєв вперше звернув увагу на відмінність понять „хімічний елемент” і „проста речовина” та вказав на її природу. На цій основі він дещо змінив формулювання періодичного закону і дав його в такому вигляді: **„ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕМЕНТІВ, А ТОМУ І ВЛАСТИВОСТІ УТВОРЕНИХ НИМИ ПРОСТИХ І СКЛАДНИХ ТІЛ, ЗНАХОДЯТЬСЯ В ПЕРІОДИЧНІЙ ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ЇХ АТОМНИХ ВАГ”**. Таким чином, основним систематизуючим критерієм виступають властивості елементів, а властивості утворених

речовин є похідними. За видатний вклад Д. І. Менделєєва у вчення про хімічні елементи синтезований елемент № 101 за пропозицією американського вченого Сіборга названо „Менделевієм”.

Відмітимо, що терміни „хімічний елемент” і „проста речовина” змішувалися аж до наших часів. Це обумовлено тією обставиною, що і елемент (окремий атом), і проста речовина (з'єднання атомів одного елемента) носили в багатьох випадках однакові назви. Однак за роки існування незалежної Української держави були використані можливості для створення сучасної української термінології. Вона розроблена вченими з використанням надбань українських хіміків ще з кінця XIX ст. і до кінця XX ст. (Анатолій Вовк, Андрій Голуб, Іван Горбачевський), а також з урахуванням останніх досягнень міжнародної термінології, зокрема рекомендацій Міжнародної спілки з чистої і практичної хімії (IUPAC).

Відповідно до цих змін хімічний елемент і проста речовина переважно носять різні назви:

Хімічні елементи	Прості речовини
Карбон	алмаз, графіт, карбін, фулерен
Оксиген	кисень, озон
Нітроген	азот
Аурум	золото
Аргентум	срібло

Крім того, назви елементів записуються з великої літери. Назви елементів у сполуках пишуться з малої літери:  $\text{CO}_2$  – карбон (IV) оксид,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – алюміній оксид.

5.Здебільшого зростання заряду ядра супроводжується збільшенням атомної маси, через що і вдалося відкрити періодичний закон. Але з цієї закономірності випадали Аргон і Калій ( $\text{Ar}_{(19\text{K})} \angle \text{Ar}_{(18\text{Ar})}$ ), Телур та Іод ( $\text{Ar}_{(53\text{I})} \angle \text{Ar}_{(52\text{Te})}$ ), Кобальт і Нікол ( $\text{Ar}_{(28\text{Ni})} \angle \text{Ar}_{(27\text{Co})}$ ) і деякі інші пари елементів. Д. І. Менделєєв помістив ці елементи в періодичній системі відповідно до їх властивостей. Через 42 роки стало відомо, що кожен хімічний елемент - це є сукупність ізотопів, а відносна атомна маса є середнім арифметичним із нуклонних чисел ізотопів, враховуючи поширеність їх у природі. Так, Аргон містить ізотопи  $^{38}\text{Ar}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{40}\text{Ar}$ , причому  $^{40}\text{Ar}$  становить 99 %. Калій містить ізотопи  $^{39}\text{K}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{41}\text{K}$ , з них 93%

становить <sup>39</sup>К. Це і є причиною того, що атомна маса Калію менша за атомну масу Аргону.

Відкриття Аргону в 1893 р. стало серйозним випробуванням для періодичного закону. Аргон повинен був розміститися між Калієм і Кальцієм, але вільних місць там не було. Лише після відкриття Гелію та інших благородних газів стало ясно, що вони є членами особливої групи (спочатку нульової, а тепер VIII-A). Система після цього стала ще більш завершеною. „По-видимому, периодическому закону не грозит разрушение, а только надстройка и развитие обещается”, - писав Д. І. Менделєєв у 1905 р.

Однак періодичний закон поставив низку запитань перед наукою: яка причина періодичної зміни властивостей хімічних елементів; чи можливі елементи між Гідроеном і Гелієм; яке загальне число лантаноїдів і їх місце в системі; чому періоди неоднакові за довжиною; чому не всі елементи деяких підгруп проявляють вищу валентність та ін. Д. І. Менделєєв інтуїтивно відчував, що відповідь на ці питання криється в складній будові атома і підтримував ідею про його дискретну природу. І він не помилився.

### **СУЧАСНЕ ФОРМУЛЮВАННЯ ПЕРІОДИЧНОГО ЗАКОНУ**

На початку XX століття було показано, що атом складається з ядра і електронів, ядро - з протонів і нейтронів. Заряд ядра визначається числом протонів, бо нейтрони заряду не мають. Резерфорду і Чадвіку (1920 р.) вдалося визначити заряди ядер атомів усіх елементів. Порядкові номери елементів і заряди їх ядер збіглися без жодного винятку. Стало ясно, що основною характеристикою атома є не маса, а заряд ядра. Періодичний закон набув сучасного формулювання: „ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕМЕНТІВ ЗНАХОДЯТЬСЯ В ПЕРІОДИЧНІЙ ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ЗАРЯДІВ ЯДЕР ЇХ АТОМІВ”. Питання про розташування Аргону, Калію, Кобальту, Ніколу, Телуру й Іоду було вирішене остаточно. Оскільки у Гідроєну заряд ядра +1 (один протон), а у гелію +2 (два протони), то між ними якихось інших елементів бути не може. Стало очевидним і можливе число елементів між Гідроєном і Ураном.

За цими відкриттями відбулися пошуки елементів № 72 і № 75, клітини яких залишалися вільними, і в 1922 році відкрили Гафній, а в

1925 р. - Реній. Штучно одержані елементи Технецій (№43), Прометій (№61), Астат (№85) і Францій (№87), в природі яких не виявлено, заповнили всі вільні клітини періодичної системи до Урану, який на той час вважався останнім елементом. За зарядами ядер встановлено число лантаноїдів.

## МІСЦЕ ЕЛЕМЕНТА В ПЕРІОДИЧНІЙ СИСТЕМІ І БУДОВА ЙОГО АТОМА

Найбільш визначною властивістю періодичної системи хімічних елементів виявилась та, що положення елемента в цій системі тісно пов'язане з будовою його електронної оболонки. Електронна структура атомів встановлена на основі вивчення атомних спектрів. Розглянемо її, не враховуючи можливі збуджені стани.

Елементи першого періоду мають таку електронну конфігурацію:  $[1\text{H}] 1s^1$ ,  $[2\text{He}] 1s^2$

Відповідно до принципу Паулі  $1s$ - підрівень уже заповнений. При утворенні наступного елемента (Літію) формується другий електронний шар. Електронна структура Літію  $1s^2 2s^1$ , Берилію –  $1s^2 2s^2$ , Бору –  $1s^2 2s^2 2p^1$ . Повністю другий електронний шар завершується на Неоні:  $[10\text{Ne}] 1s^2 2s^2 2p^6$ , ним і закінчується другий період.

У Натрію формується третій електронний шар:  $[10\text{Na}] 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ , він також розпочинає третій період. Аргон закінчує третій період, у нього укомплектованою є структура  $3s^2 3p^6$ , а  $3d$  - підрівень залишається вільним.

Відповідно до принципу найменшої енергії в наступного елемента - Калію - електрон попадає на  $4s$  -підрівень, тобто формується новий електронний шар, а водночас і новий період. Після заповнення  $4s$  - підрівня (у Кальцію) забудовується  $3d$  - підрівень. Його заповнення починається в Скандію, а потім іде не зовсім регулярно: у атомів Хрому і Купруму відбувається „провал” зовнішнього  $4s$  електрона на  $3d$  - підрівень, тому що структури  $d^5$  і  $d^{10}$  виявляються більш стійкими. Елементи, в яких іде забудова  $d$  - підрівня передостаннього енергетичного рівня, називаються *перехідними*. У Хрому і Купруму, таким чином, на  $d$  - підрівні з'являється зразу по два електрони, а у Цинку, який повинен би завершувати групу перехідних металів, електрон попадає на  $4s$  -

підрівень. Тому Цинк належить до перехідних елементів тільки за близькими до них властивостями, У елементів після Цинку заповнюється 4p - підрівень, і Криптон з конфігурацією зовнішнього електронного шару  $4s^2 4p^6$  закінчує четвертий період. Отже, четвертий період містить 18 елементів.

У елементів п'ятого періоду аналогічно заповнюються по чергову  $5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p$  підрівні.

При заповненні електронних оболонок елементів шостого періоду спостерігається та особливість, що при переході від Лантану ( $6s^2 5d^1$ ) до наступного елемента заповнення електронами 5d - підрівня припиняється, а замість нього формується 4f - підрівень (лантаноїди). Далі від Гафнію до Ауруму електрони йдуть на 5d - підрівень знову, у Меркурію - на 6s, як у Цинку чи Кадмію, від Талію до Радону завершується шар  $6p^6$ , а отже, і шостий період, який налічує 32 елементи

Сьомий період не закінчений. Більшість його складають радіоактивні, штучно одержані, елементи. В природі (на Землі) збереглися лише ядра Торію-232 ( $T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$  років), Урану-235 ( $T_{1/2} = 7 \cdot 10^8$  років), Урану-238 ( $T_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$  років). Всі трансуранові (ті, що стоять після Урану) елементи одержані синтезом вченими Каліфорнійського університету (м.Берклі) під керівництвом Сіборга і Об'єднаного інституту ядерних досліджень (м. Дубна, СРСР) під керівництвом Флерова. Період напіврозпаду  $T_{1/2}$  швидко зменшується зі збільшенням заряду ядра:  ${}_{97}\text{Вк}$  - 7000 років,  ${}_{99}\text{Es}$  - 2 роки,  ${}_{101}\text{Md}$  - 80 діб,  ${}_{104}\text{Rf}$  - 0,08 с,  ${}_{105}\text{Db}$  - 40... 1,5 с,  ${}_{106}\text{Sg}$  - 1...0,001 с. Про практичне використання і вивчення властивостей таких нестабільних нуклідів елементів не може бути навіть мови.

Починається цей період, як і кожний попередній, з елемента, при утворенні якого електрон займає 7s - підрівень (з Францію).

Зіставляючи електронні структури атомів елементів з їх місцем у періодичній системі, можна зробити такі висновки:

1. Номер періоду збігається з кількістю електронних шарів у атома елемента, який в ньому знаходиться. Починається період елементом із структурою  $ns^1$  (лужнометальний) і закінчується елементом, зовнішні електрони якого мають конфігурацію  $ns^2 np^6$  (благородний газ). Так, Плюмбум  ${}_{82}\text{Pb}$  - елемент шостого періоду, отже, його електронна оболонка складається з шести шарів, зовнішні

електрони  $6s^2 6p^6$  належать шостому шару;

2. За заповненням відповідних атомних орбіталей елементи належать до s-, p-, d-, f-родин. У головних підгрупах елементи I A - ( $ns^1$ ) і II A - ( $ns^2$ ) підгруп є s - елементами; III A ( $ns^2 np^1$ ) – VIII A ( $ns^2 np^6$ ) підгруп p - елементами; перехідні елементи - d елементами; лантаноїди і актиноїди належать до f – елементів.

3. Електрони останнього від ядра шару називаються зовнішніми. Звичайно, це s- і p - електрони. Але атом може утворювати хімічні зв'язки не лише цими електронами, а й d електронами передостаннього шару (крім випадку, коли цей шар заповнений і стабільний, як у елементів підгрупи Цинку). Як правило, число електронів, які можуть брати участь в утворенні хімічних зв'язків (їх називають валентними електронами) дорівнює номеру групи періодичної системи. Винятки становлять елементи підгрупи Купруму, Кобальту, Ніколу. Для елементів головних підгруп поняття „валентні” і „зовнішні” електрони тотожні. Так, для VII A - підгрупи електрони  $ns^2 np^5$  є і зовнішніми, і валентними, хоча при цьому вищий ступінь окиснення може не проявлятися (як у Флуору).

Для елементів побічних підгруп зовнішніми є ns -електрони. Число валентних електронів, що визначається номером групи, є сумою ns і  $(n-1)d$  -електронів, за винятком підгруп Кобальту, Ніколу, Купруму, Цинку. Наприклад, для побічної підгрупи сьомої групи валентними є електрони  $(n-1)d^5 ns^2$ , зокрема для Мангану  $3d^5 4s^2$ .

Користуючись періодичною системою, можна встановити конфігурацію валентних електронів будь-якого елемента, наприклад, Гафнію - елемента № 72. Він знаходиться в шостому періоді, отже, зовнішній шар у нього шостий; в побічній підгрупі четвертої групи, що вказує на наявність чотирьох валентних електронів, з яких  $6s^2$  - на останньому і  $5d^2$  - на передостанньому шарах.

Легко також визначити структуру кожного електронного шару, виходячи з місця елемента в періодичній системі. Для прикладу візьмемо той самий Гафній. Ґрунтуючись на валентних електронах  $5d^2 6s^2$  і знаючи, що  $5d$  - підрівень на основі принципу найменшої енергії заповнюється після  $5s$  і  $5p$  - підрівнів, запишемо конфігурацію п'ятого електронного шару:  $5s^2 5p^6 5d^2$ .

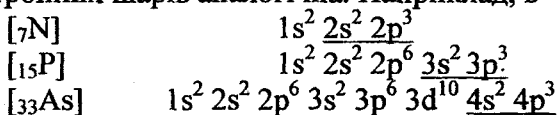
Четвертий шар заповнений повністю, бо Гафній розміщується в

системі після лантаноїдів:  $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$ . Загальна електронна формула має такий вигляд:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^2 6s^2$ , що становить 72 електрони.

## ПРИЧИНА ПЕРІОДИЧНОЇ ЗМІНИ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

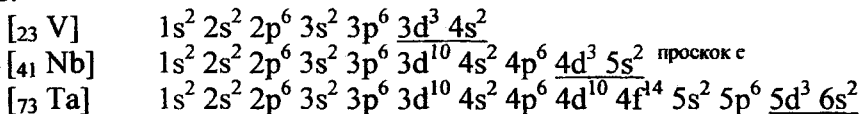
При розгляді електронних конфігурацій подібних за властивостями елементів легко помітити, що будова їх зовнішніх електронних шарів аналогічна. Наприклад, в V А-підгрупі:



Очевидно, у наступного елемента підгрупи – Стибію – на зовнішньому шарі повинні міститися  $5s^2 5p^3$  - електрони, що й підтверджується на основі атомних спектрів.

Отже, причина періодичної зміни властивостей хімічних елементів і їх сполук обумовлена періодичним повторенням на вищих енергетичних рівнях електронних структур, які, в свою чергу, визначаються зарядом і структурою ядра.

Для елементів V Б - підгрупи, як і всіх побічних підгруп, подібність спостерігається у структурі зовнішнього і передостаннього шарів:



## ПЕРІОДИЧНІ Й НЕПЕРІОДИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕМЕНТІВ ТА РЕЧОВИН

Хімічний елемент – це різновид атомів з однаковим зарядом ядра (протонним числом), нехай навіть з різними нуклонними числами (ізотопи) чи різним числом електронів (нейтральні атоми або йони цього елемента  $Fe^0$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). Виходячи з цього, властивостями елемента є властивості окремих атомів. Серед них є властивості вільних атомів, незв'язаних з іншими атомами – енергія йонізації  $E_i$ , спорідненість до електрона  $E_e$ , електронна конфігурація, а також властивості атомів у сполуках – електронегативність  $\chi$ , тип

зв'язку, ковалентність, ступінь окиснення, координаційне число. Всі ці властивості визначаються структурою зовнішніх (валентних) електронів, яка змінюється періодично відповідно до величини заряду ядра. Суть цих понять розкривається в наступних розділах.

Неперіодичними властивостями елементів є частота<sup>V</sup> (чи обернено пропорційна до неї довжина хвилі  $\lambda$ ) однотипної лінії рентгенівського спектра атомів і атомна маса. Перша властивість визначається внутрішніми (не зовнішніми) близькими до ядра електронами, а атомна маса взагалі не залежить від електронної будови.

Властивості простих і складних речовин визначаються властивостями елементів, а тому в основному теж змінюються періодично, хоча на них впливає також структура і енергія кристалічної ґратки. Сюди належать фізичні властивості: температури топлення і кипіння, густина, твердість, електро- і теплопровідність, ковкість та ін.

Хімічні властивості речовин можна звести до трьох типів:

1. Кислото-основні;
2. Окисно - відновні;
3. Здатність до комплексоутворення.

Хімічні властивості речовин є здатністю їх вступати в хімічні реакції з іншими речовинами, або перетворюватися в інші речовини при зміні зовнішніх умов (  $C_{\text{графіт}} \rightarrow C_{\text{алмаз}}$ ,  $P_{\text{червоний}} \rightarrow P_{\text{білий}}$  ). З окремими елементами хіміки не працюють, тому не можна говорити про хімічну активність елементів. Не Флуор є найактивнішим елементом, а речовина  $F_2$  є найактивнішим окисником (окисником).

## МЕТАЛИ Й НЕМЕТАЛИ

На метали і неметали можна поділити лише прості речовини, а не елементи, оскільки властивості елементів - це властивості окремих атомів. Окремий атом не може бути ні металом, ні неметалом, бо метал характеризується такими властивостями як металічний блиск, тепло- і електропровідність, пластичність, ковкість, а окремі атоми таких властивостей мати не можуть. Так само неметали мають свої групові властивості: вони є діелектриками (або напівпровідниками), погано проводять тепло, крихкі, не пластичні, в хімічних реакціях

можуть проявляти і окисні, і відновні властивості, а метали лише відновні. Для елементів потрібно вживати назви „металічний елемент” (йому відповідає за стандартних умов проста речовина метал), „неметалічний елемент” (відповідно прості речовини є неметали). Перші володіють великими атомними радіусами, малими енергіями йонізації, малим числом (1-3) електронів на зовнішньому шарі, легко втрачають електрони і утворюють позитивні йони. Неметалічні елементи мають протилежні властивості: малі атомні радіуси, великі  $E_i$  і  $E_e$ ,  $\chi$ , отже, легко приєднують електрони і утворюють негативні йони. Оскільки поділ на метали і неметали умовний, то не існує чіткої межі і між металічними та неметалічними елементами. Деякі прості речовини як германій, арсен, стибій, телур мають характерний металічний блиск, деяку електропровідність (значно меншу ніж у типових металів), не куються. Крім того навіть один елемент може утворити декілька алотропних видозмін простих речовин, одні з яких є металами, а інші діелектриками чи напівпровідниками, наприклад, елемент Стибій утворює жовтий неметалічний стибій і сірий металічний стибій.

Якщо в періодичній системі провести діагональ через елементи B – Si – As – Te – At (лінія Цинтля), то зліва від неї в головних підгрупах знаходяться металічні елементи, а справа – неметалічні. Граничні металічні – Be, Al, Ge, Sb, Po, граничні неметалічні – B, Si, As, Te. Побічні підгрупи містять тільки металічні елементи, VIII A – підгрупа – елементи, що утворюють благородні гази. Якщо обмежитися 105 хімічними елементами, то 81 елемент у періодичній системі належить до металічних. Металічні становлять майже 3/4 загального числа елементів.

Виходячи з будови електронної оболонки, металічними є s - елементи (крім Гідрогену і Гелію), d-, f-елементи, а також десять p -елементів: (Al, Ga, Ge, Sn, Pb, Bi, Po, In, Tl), які мають на зовнішньому електронному шарі 1-3 електрони, або характеризуються досить великими атомними радіусами і малими енергіями йонізації, якщо електронів більша кількість. Інертні елементи містять стійкий зовнішній шар з восьми електронів  $ns^2np^6$ , але деякі з них можуть втрачати електрони в хімічних взаємодіях (з флуором).

## ЗМІНА ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛЕМЕНТІВ У ПЕРІОДАХ І ГРУПАХ

За своїми властивостями від усіх інших і між собою різко відрізняються елементи першого періоду. Вони унікальні. Властивості протона зовсім не схожі з властивостями інших катіонів, а рідкий гелій не має аналогів серед благородних газів. Це пов'язано з сильним зв'язком електронів з ядром через близькість їх до ядра у Гідрогену і Гелію і відсутністю між зовнішніми електронами і ядром інших електронів; при збільшенні кількості електронних шарів і зростанні розмірів атома додавання ще одного електрона на зовнішній шар менше впливає на властивості атомів і їх відмінність між собою. Ще менше за властивостями відрізняються сусідні елементи, в яких заповнюються передостанні шари:  $(n-1)d-1$  і  $(n-2)f$  - підрівень. Тому  $s$ -,  $p$ - елементи шостого періоду ближчі за властивостями, ніж елементи другого;  $d$ - і  $f$ -елементи одного періоду теж дуже близькі між собою.

З цих причин Гідроген довгий час не мав певного місця в таблиці Д. І. Менделєєва: його відносили то до I А, то до VII А, то до обох цих підгруп водночас. Зараз Гідроген вважається аналогом галогенів, хоч і не повним. До VII А- підгрупи його віднесено за фізичними властивостями простої речовини (газ, молекулярна кристалічна ґратка, погана розчинність у воді та ін.) та на основі існування подібних галогенам сполук Гідрогену в ступені окиснення -1:  $\text{NaN}$ ,  $\text{CaH}_2$ , як  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ , а не за електронною конфігурацією.

Розглянемо зміну деяких властивостей елементів в періодах і групах.

**Енергія йонізації**  $E_i$  - енергія, необхідна для повного відриву електрона від атома і перетворення його в позитивний йон. Виражається в кілоджоулях на моль /кДж/моль/ або в електрон-вольтах (1 еВ/моль - 96,495 кДж/моль). Її можна визначити за атомними спектрами поглинання світла.  $E_i$  характеризує здатність атома втрачати електрони: чим менша  $E_i$ , тим легше електрон відірвати від атома. Прості речовини, утворені елементами з малими значеннями енергії йонізації, є добрі відновники і належать до металів.

В періоді внаслідок зростання заряду ядра, кількості електронів і незмінного числа електронних шарів посилюється кулонівська

електростатична взаємодія між ядром і електронами, і енергія йонізації збільшується. Прикладом можуть бути значення  $E_i$  елементів другого періоду:

елемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$E_i$ , eV	5.39	9.32	8.30	11.26	14.53	13.61	17.42	21.56

Значення енергій йонізації змінюється, як ми бачимо, немонотонно. У Бору з'являється  $p$  - електрон, який має дещо більший запас енергії порівняно з  $s$  - електронами Берилію. Тому він слабше зв'язаний з ядром і  $E_i$  зменшується. В Оксигену за рахунок спарення  $p$  - електронів зростає відштовхування, внаслідок чого відірвати електрон від Оксигену легше, ніж від Нітрогену. Явище немонотонної зміни властивостей елементів у періодах названо „внутрішньою періодичністю”.

Зміна енергії йонізації в групах (зверху вниз) залежить від заряду ядра, числа електронних шарів і від такого важливого фактора як проникнення електронів до ядра.

У головних підгрупах хоч заряд ядра і зростає, але збільшується також кількість електронних шарів, внаслідок чого зовнішні електрони ніби екрановані від ядра шаром внутрішніх, від них відштовхуються й притягання до ядра послаблюється. Енергія йонізації при цьому зменшується:

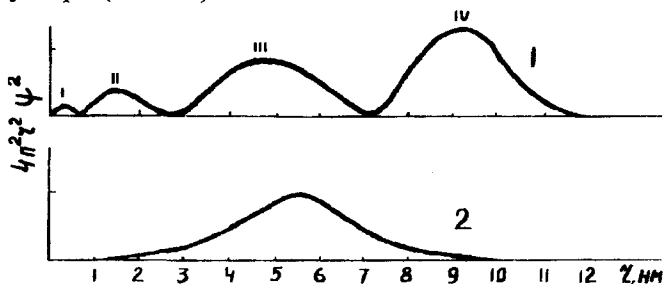
елемент	Li	Na	K	Rb	Cs
$E_i$ , eV	5.39	5.14	4.34	4.18	3.809
елемент	B	Al	Ga	In	Tl
$E_i$ , eV	8.298	5.986	5.998	5.786	6.110

У другому прикладі проявляється така сама тенденція до зменшення  $E_i$ , але через вторинну періодичність. Вторинною називають періодичність у зміні властивостей елементів у підгрупах.

У побічних підгрупах порівняно з головними енергії йонізації вищі, бо при однаковому числі електронних шарів заряди ядер їх атомів більші. Так, Купрум і Калій знаходяться в четвертому періоді, мають по чотири електронних шари, але заряд ядра Калію 19, а Купруму - 29,  $E_i(K) = 4,341$  eV,  $E_i(Cu) = 7,726$  eV.

На зміну  $E_i$  в побічних підгрупах впливає ефект проникнення електронів до ядра, а відповідно, і збільшення заряду ядра. Зовнішні електрони, маючи властивості хвилі, проникають до самого ядра,

тому якась частина їх густини з певною імовірністю розподіляється поблизу ядра (Мал. 2)



Мал. 2. Залежність імовірності знаходження 4s і 3d-електронів від відстані до ядра

З графіка видно, що електронна густина 4s- орбіталі (крива I) розподіляється, проходячи через чотири максимуми, частина з яких перебуває зовсім близько біля ядра (максимуми I, II, III). Оскільки проникна здатність у s -електронів найбільша, а у пр -, (n - 1) d -, (n-2) f - електронів поступово зменшується (див. мал. 2, крива 2), то зі збільшенням заряду ядра вплив його на зовнішні електрони посилюється і енергія йонізації збільшується. Прикладом можуть бути значення  $E_i$  для елементів VB-підгрупи:

елемент	V	Nb	Ta
$E_i$ , eV	6.74	6.88	7.88

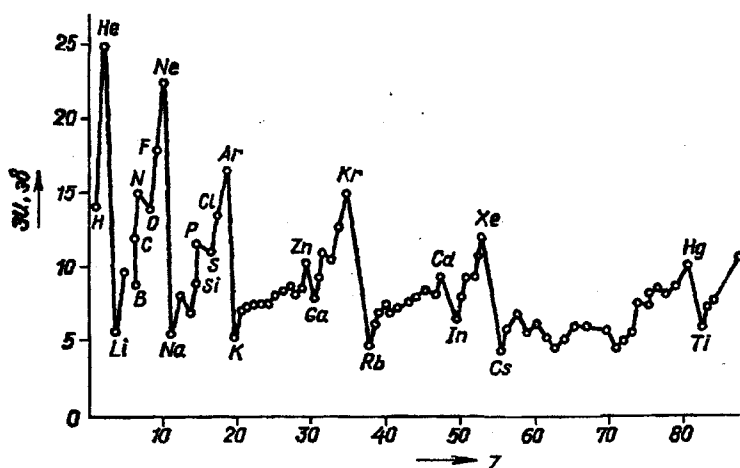
Енергія йонізації елементів, що знаходяться всередині деяких підгруп може трохи зменшуватися: для 1B-підгрупи (Cu, Ag, Au)  $E_i$  становить відповідно 7,73; 7,57; 9,23 eV.

Вторинна періодичність у головних підгрупах, про яку йшла мова вище, теж пов'язана з проникненням зовнішніх електронів до ядра. В наведеному прикладі у Галію зовнішні електрони проникають до ядра через 3d – оболонку (чого не було в Алюмінію) і тим посилюється їх зв'язок з ядром, внаслідок чого відірвати їх від ядра важче. В Талію знову енергія йонізації зростає, оскільки зовнішні s і p електрони перебувають під екраном 5d і 4f – електронів.

У цілому залежність енергії йонізації від порядкового номера елемента носить чітко періодичний характер (Мал. 3).

Спорідненість до електрона  $E_e$  - енергія, яка виділяється при

приєднанні електрона до атома і перетворенні його в негативний йон. Виражається в кілоджоулях на моль /кДж/моль/ чи електрон-вольтах.  $E_e$  є мірою здатності атома приєднувати електрони: чим  $E_e$  більша, тим краще виражена ця властивість. Спорідненість до електрона позитивна для всіх неметалів (крім Нітрогену), а для металів близька до нуля чи має негативне значення; отже, метали електронів не приєднують (табл.9)



Мал. 3. Залежність енергії йонізації від порядкового номера елемента

Таблиця 9

Спорідненість до електрона атомів деяких елементів

Елемент	$E_e$ еВ	Елемент	$E_e$ , еВ	Елемент	$E_e$ , еВ
H	0,754	N	-0,21	Al	0,52
He	-0,22	O	1,47	Cl	3,61
Li	0,59	F	3,45	K	0,52
Be	-0,19	Ne	-0,22	Br	3,54
B	0,30	Na	0,34	I	3,29
C	1,27	Mg	-0,22		

Для багатьох елементів ця величина невідома. Найбільших значень вона набуває у атомів галогенів. В головних підгрупах

(зверху донизу)  $E_e$  спадає, проходячи через максимум в елементів третього періоду. Так, не у Флуору, а в Хлору спорідненість максимальна, тому що атомні орбіталі Флуору мають дуже малі розміри (створюється щільна електронна густина навколо ядра, від якої надлишковий електрон сильно відштовхується).

Електронегативність  $\chi$  оцінює здатність атома відтягувати на себе електронну густину при утворенні хімічного зв'язку з іншими атомами. Ця величина введена в хімію Полінгом в 1932 р. На відміну від попередніх величин електронегативність не вимірюється, а обчислюється різними способами. Існує близько 20 шкал електронегативності. Чіткий фізичний зміст має шкала Маллікена, в якій електронегативність вираховується як півсума енергії йонізації та спорідненості до електрона:  $\chi = \frac{1}{2}(E_i + E_e)$

При утворенні хімічного зв'язку атом з більшим значенням  $\chi$  відтягує на себе електронну густину від атома з меншим її значенням. Перший атом набуває надлишкового негативного заряду (одержує негативний ступінь окиснення), другий атом має надлишковий позитивний заряд (позитивний ступінь окиснення). Так, при взаємодії атома Оксигену (більша електронегативність) з атомами Гідрогену спільна електронна густина обох зв'язків переміщується в бік ядра атома Оксигену:



Оскільки спорідненість до електрона для багатьох елементів не знайдена, шкала Маллікена не повна.

Шкала Полінга містить значення електронегативностей майже всіх елементів, хоча спосіб обчислення  $\chi$  тут значно складніший. Треба зазначити, що розміщення елементів за електронегативністю здебільшого збігається для різних шкал.

Як правило, користуються не реальною, а відносною електронегативністю, яка є безрозмірною величиною. В системі Полінга електронегативність Літію умовно дорівнює одиниці, а електронегативності всіх інших елементів виражені відносно цього значення. Електронегативність елемента із зростанням його порядкового номера змінюється періодично: в періодах вона збільшується, а в підгрупах спадає.

Радіус атома - величина умовна, бо чіткої його межі не існує внаслідок імовірного характеру розподілу електронної густини. Розмір атома характеризують орбітальним радіусом - відстанню від ядра атома до максимуму електронної густини останньої атомної орбіталі, заселеної електронами (його обчислюють за методом Слетера).

Практичне значення має розмір атома в сполучі з певним типом зв'язку - атомний радіус  $r_a$ . Це є половина найкоротшої міжатомної відстані в простій речовині (часто виражається в нанометрах:  $1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м}$ ), яку отримують експериментально.

Радіуси атомів у періодах зменшуються внаслідок зростання заряду ядра, незмінної кількості електронних шарів і, відповідно, посилення притягання електронів до ядра. Ці фактори є визначальними для орбітальних радіусів, а на атомні радіуси впливають ще тип зв'язку, його кратність, тому значення обох радіусів не зовсім ідентичні. Наприклад, на значення атомних радіусів елементів другого періоду вплинув той факт, що в простій речовині - азоті ковалентний хімічний зв'язок потрійний, у кисню - подвійний, у флуорі порядок зв'язку дорівнює одиниці. У Неону атомний радіус називається ван-дер-ваальсовим, бо він визначається з довжини не ковалентного, а міжмолекулярного зв'язку, який значно

елемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
атомний радіус $r_a$ , нм	0.155	0.113	0.080	0.087	0.055	0.060	0.071	0.160

слабший. Все сказане можна проілюструвати цифрами:

орбітальний радіус, нм	0.159	0.104	0.078	0.060	0.049	0.041	0.036	0.032
------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

У головних підгрупах атомні радіуси зростають із збільшенням порядкового номера, бо зростає число електронних шарів, наприклад, у ІА – підгрупі:

елемент	Li	Na	K	Rb	Cs
атомний радіус $r_a$ , нм	0.155	0.189	0.236	0.248	0.268

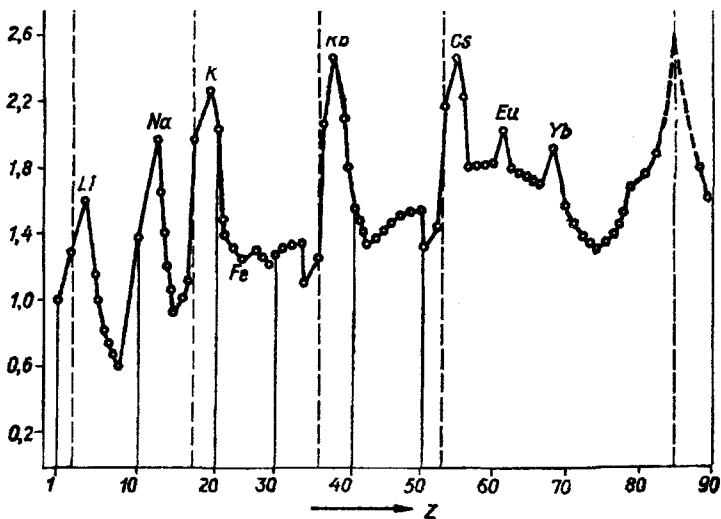
У побічних підгрупах при переході від елементів четвертого періоду до елементів п'ятого періоду атомний радіус збільшується, а далі до шостого періоду майже незмінний:

елемент	Ti	Zr	Hf	Cu	Ag	Au
атомний радіус $r_a$ , нм	0.146	0.160	0.159	0.129	0.144	0.144

Причина цього явища в тому, що збільшення атомного радіуса через зростання числа електронних парів (з п'яти до шести) компенсується зменшенням  $r_a$  через лантаноїдне стиснення. Лантаноїдним стисненням називають поступове зменшення атомних радіусів у лантаноїдів, які знаходяться в шостому періоді після Лантану.

Зміна атомних і орбітальних радіусів, таким чином, носить періодичний характер, що добре видно на мал. 4.

Крім атомних радіусів, в хімії застосовується система йонних радіусів - умовних радіусів атомів, обчислених при допущенні йонного зв'язку в сполуках з довжини цього зв'язку. Закономірності у зміні йонних радіусів аналогічні тим, що і в зміні атомних.



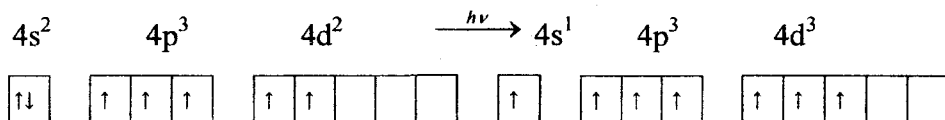
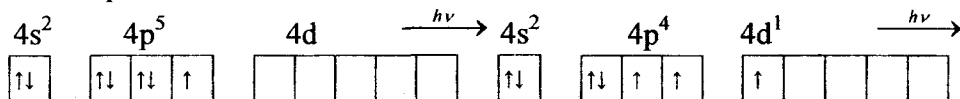
Мал. 4. Залежність орбітальних радіусів атомів від атомного номера елемента

## СТУПЕНІ ОКИСНЕННЯ ЕЛЕМЕНТІВ

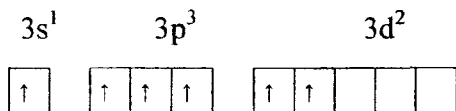
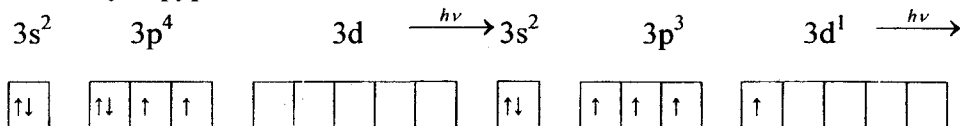
1. В головних (А) підгрупах валентними є електрони і

орбіталі зовнішнього рівня атома. Число зовнішніх електронів, як правило, дорівнює номеру групи в ПС, ними ж визначається вищий ступінь окиснення елемента. Енергетично стабільні ступені окиснення визначаються числом неспарених електронів у атомі в основному та збудженому станах і відповідно змінюються через два: в парних групах – це парні ступені окиснення, в елементів непарних груп – непарні. Наприклад, електронні структури валентних електронів елементів Бром та Сульфуру в основному та збудженому станах мають такий вигляд:

Бром



Сульфур



Позитивні ступені окиснення відповідають заряду атома при умові втрати ним електронів з s, p, d - підрівнів, негативні - при умові приєднання їх на p – підрівень (створюється оболонка благородного газу з 8 електронів). Отже, можливі ступені окиснення у Бромі: -I, 0, +I, +III, +V, +VII; у Сульфурі: -II, 0, +II, +IV, +VI.

Здатність утворювати сполуки у найвищому ступені окиснення зменшується зі зростанням порядкового номера елемента,

а також по періоду. Так, у Бору і Алюмінію (III A) стійкими за звичайних умов є сполуки в ступені окиснення III, в Талію – (I); Карбон і Силіцій (IVA) утворюють стійкі сполуки у вищому ступені окиснення, однак для Плюмбума (IV) існує небагато сполук і вони є мало стійкими.

Цей факт пояснюють зростанням різниці енергій зовнішніх  $s$  і  $p$ -орбіталей по підгрупах з наявністю вторинної періодичності

Елемент	C	Si	Ge	Sn	Pb
Різниця $E_p - E_s$ , eV	5,3	5,2	6,7	5,8	9
	2p - 2s	3p - 3s	4p - 4s	5p - 5s	6p - 6s

Тому сполуки у вищому ступені окиснення (коли необхідний перехід електрона  $s \rightarrow p$ ) (оксиди, хлориди, флуориди, тощо) у Силіцію і Стануму більш міцні, ніж у Германію і, особливо, у Плюмбуму. З цієї ж причини сполуки Плюмбуму (IV) є сильними окисниками в хімічних реакціях, а C (II) і Si (II) - сильними відновниками.

По періодах різниця  $p - s$  підрівнів зростає і зменшується стійкість сполук у вищих ступенях окиснення, що вимагає участі  $s$ -електронної пари. Так, різке збільшення різниці енергій 3p і 3s-орбіталей у низці Si – P – S – Cl від 5,2 eV до 11,6 eV значно зменшує стійкість йонів  $\text{SiO}_4^{4-}$  -  $\text{PO}_4^{3-}$  -  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{ClO}_4^-$ .

2. В побічних (B) підгрупах у  $d$ -елементів валентними є 1 – 2 електрони зовнішнього шару та  $d$ -електрони передостаннього. Ступені окиснення у них змінюються не через 2 одиниці, як у головних, а від II до номера групи, хоча стійкість сполук у цих ступенях різна. Так, у  $d$ -елемента IV періоду Хрому можливими є сполуки у ступенях окиснення II, III, IV, V, VI, але стійкими є сполуки Хрому III і VI.

На відміну від головних підгруп в побічних стійкість вищого ступеня окиснення зростає. Наприклад, при згорянні Хрому утворюється оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , при згорянні Молібдену і Вольфраму утворюються оксиди  $\text{MoO}_3$  і  $\text{WO}_3$ ; оксид  $\text{FeO}_4$  взагалі не відомий, а  $\text{OsO}_4$  – найстійкіша сполука Осмію.

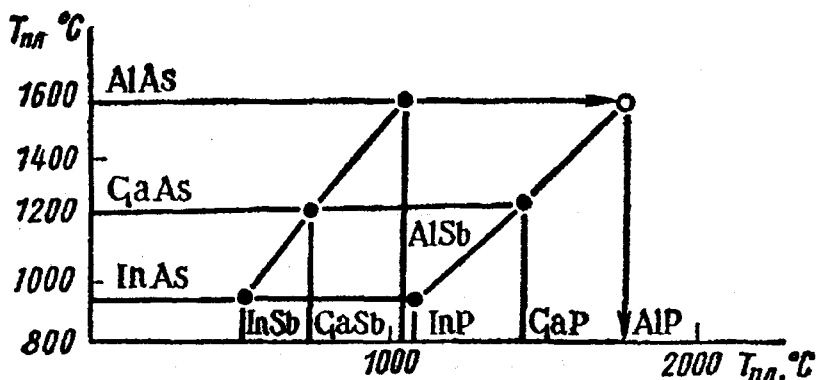
## ЗНАЧЕННЯ ПЕРІОДИЧНОГО ЗАКОНУ

Передбачення існування і властивостей ще невідомих елементів, а також невідомих сполук, виправлення атомних мас і

валентності багатьох елементів не обмежують усі можливості періодичного закону. Нільс Бор назвав періодичну систему „вказівною зіркою” для досліджень у галузі хімії, фізики, мінералогії, техніки, а ще можна додати і геології, геохімії, хімічної технології, тощо. Періодичний закон постійно збагачує науку. Важко переоцінити роль періодичного закону в розвитку будови атома, яка в свою чергу розкрила його фізичний сенс.

Періодичний закон і періодична система і на сьогодні є основою наукової хімічної класифікації. З'явилися цілі класи неорганічних сполук: гідриди, карбіди, нітриди, бориди, сульфідиди, галіди, властивості яких повністю визначаються знаходженням родоначального елемента в періодичній системі. Виникли нові поняття: нуклід, ізоотоп (ізоотоп із грецької — однаковий, топонім — місце, що означає однакове місце в періодичній системі), ізобари (барос — вага, тобто це є атоми, що мають однакову масу, але різні заряди ядер); по-новому сформульовано поняття "хімічний елемент".

Періодичним законом можна користуватися для передбачення певних властивостей простих речовин і хімічних сполук. Наприклад, великого значення для напівпровідникових сполук  $A^{III}B^V$  ( $A$  — атом елемента III  $A$  — підгрупи,  $B$  — атом елемента VA — підгрупи) набула температура топлення. Виявилось, що коли на осі ординат відкласти температуру топлення арсенідів, а по осі абсцис — стибідів, то точки перетину координат утворюють пряму лінію (мал. 5)



Мал.5. Взаємозв'язок температур топлення сполук типу  $A^{III}B^V$ .

Якщо взяти замість стибідів фосфіди, серед яких температура топлення AlP- невідома, то аналогічно на перетинах координат  $T_{\text{топл}}$  арсенідів –  $T_{\text{топл}}$  фосфідів теж одержимо пряму лінію, екстраполяцією якої можна знайти невідому температуру топлення AlP. Ця точка виділена на графіку кільцем і відповідає температурі близькій до 1750°C.

Великим є філософське значення періодичного закону. Він стверджує взаємозв'язок елементів, а періодична система - це лінія неперервного розвитку матерії від простого (атом Гідрогену) до складного (атоми важких металів), хоч мова йде про складність будови, а не властивостей. Періодичний закон підтверджує матеріальну єдність світу і його пізнаваність, У ньому чітко проявляється дія основних законів діалектики. Єдність і боротьба протилежностей проявляються в металічності і неметалічності простих речовин водночас, поєднанні відновних і окисних, кислотних і основних властивостей у сполук одного і того самого елемента.

Збільшення заряду ядра на одиницю викликає появу нового елемента, що ілюструє закон переходу кількісних змін у якісні. Причому якісні стрибки можуть бути невеликими, як від Натрію до Магнію, і досить значними, як від галогенів до благородних газів, а потім від них до лужнометальних елементів.

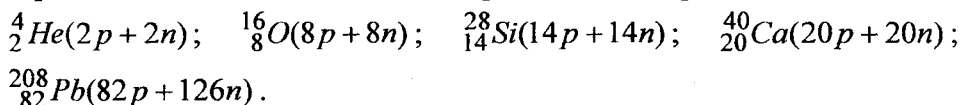
Кожний наступний період повторює властивості попереднього після подвійного заперечення: метал - неметал - метал. Наприклад, Флуор своїми властивостями заперечує Літій, а Натрій заперечує властивості Флуору; тільки спостерігається не просто повторення, а й поглиблення металічних властивостей у Натрію. Тут проявляється дія закону заперечення заперечення - більш високий розвиток на кожному новому витку, тобто рух матерії являє собою рух не до старого, а вперед, до нових ступенів розвитку.

## МЕЖІ Й ЕВОЛЮЦІЯ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

Нижньою межею періодичної системи вважається елемент №1 - Гідроген. Питання про верхню межу остаточно не вирішене. Д. І. Менделєєв дуже обережно підходив до цього питання, вважаючи, що якщо і існують елементи важчі за Уран, то число їх обмежене. І справді, як було раніше зазначено, періоди напіврозпаду швидко зменшуються в елементів з порядковими номерами після ста.

Можна було б вважати, що синтез елементів з  $Z > 106$  не має сенсу, хоча б тому, що на формування ядром електронної оболонки витрачається  $10^{-7} \dots 10^{-6}$  с. За цей час починають розпадатися ядра нестійких ізотопів, а ядро без електронної оболонки не можна вважати ні атомом, ні елементом, тим більше не можна встигнути дослідити властивості таких частинок чи десь їх використати.

Однак існують властивості елементів, які не залежать від електронної структури атомів, але теж змінюються періодично: поширеність в земній корі, кількість ізотопів у плеяді, підвищена стійкість елементів з числом протонів 2, 8, 20, 50, 82, які називають „магічними”. Наявність таких властивостей привела до створення теорії оболонкової структури ядра, відповідно до якої протони (p) й нейтрони (n) в ядрі розподіляються за енергетичними рівнями і підрівнями, як і електрони в оболонці атома. Найстабільнішими є ядра, в яких повністю заповнені і протонні, і нейтронні оболонки:



Є всі підстави вважати, що ядра з „магічними” числами протонів 114, 126 і 184 теж повинні бути стабільними, а найбільше такі ізотопи, як  ${}^{298}_{114}\text{E}$ ,  ${}^{310}_{126}\text{E}$ , в яких „магічним” є й число нейтронів - 184.

Передбачається, що періоди напіврозпаду цих ізотопів дорівнюватимуть  $10^6 \dots 10^7$  років.

Тому пошуки в природі і роботи із синтезу таких ядер продовжуються. Результати цих пошуків і дадуть відповідь на питання про верхню межу періодичної системи.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. І. Карапотьяиц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества, - М.: Высш. шк., 1978.
2. Терешин Г.С. Химическая связь и строение вещества. - М.: Просвещение, 1980.
3. Делимарский Ю.К. Неорганическая химия. - К.: Вища шк., 1973.
4. Ахметов Н.С, Общая й неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 1988.
5. Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія. - К.: Вид-во Київськ. ун-ту, 1968.
6. Телегуз В.С., Бодак О.І., Заречнюк О.С., Кінжибало В.В. Основи загальної хімії. – Львів: Світ, 2000. – 424 с.
7. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. - М.: Химия, 1969.
8. Кемпбел Дж. Современная общая химия. - М.: Мир, 1975.
9. 8. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. - М.: Мир, 1966.
10. Д.И.Менделеев. Основы химии. - М.-Л.: Госнаучтехиздат. -Т.І, 2, 1947.
11. В.М.Кедров. День одного великого открытия. - М.: Соцэкономиздат, 1958.

## ЗМІСТ

Перші спроби класифікації хімічних елементів .....	3
Відкриття Д.І.Менделєєвим періодичного закону і періодичної системи .....	6
Структура короткої форми періодичної системи .....	10
Висновки, зроблені Д.І.Менделєєвим на основі періодичного закону .....	13
Сучасне формулювання періодичного закону .....	16
Місце елемента в періодичній системі і будова його атома .....	17
Причина періодичної зміни властивостей хімічних елементів .....	20
Періодичні й неперіодичні властивості елементів .....	20
Метали й неметали .....	21
Зміна властивостей елементів у періодах і групах .....	23
Ступені окиснення елементів .....	30
Значення періодичного закону .....	31
Межі й еволюція періодичної системи .....	34
Список літератури .....	35

---