

Лекція. 2.

Тема. БУДОВА АТОМА. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН ТА ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ.

Мета. Засвоїти основи теорії будови атома (основні ідеї квантової механіки, апарат квантових чисел електронів в атомі, принцип Паулі, правило Хунда, правила Клечковського, будова оболонок багатоелектронних атомів); навчитися складати електронні формули і графічні схеми електронних конфігурацій атомів і їх валентних оболонок у стаціонарному і збудженому станах; глибоко зрозуміти сутність Періодичного закону; виявити характер зміни по періодах і групах Періодичної системи найважливіших властивостей хімічних елементів і їх сполук: енергії іонізації, спорідненості до електрона, електронегативності, ступенів окисації, металічних і неметалічних властивостей, кислотно-основних характеристик оксидів і гідроксидів.

Вступ. Відповідно до сучасних уявлень атом являє собою складну систему з позитивно зарядженого ядра і електронів, що рухаються навколо нього, зв'язаних силами електричної взаємодії. У ядрі сили ядерної взаємодії утримують разом протони, кожний з яких несе один позитивний елементарний заряд, і електрично нейтральні нейтрони. Величина заряду ядра дорівнює (в одиницях елементарного заряду) числу протонів і, відповідно, числу електронів у нейтральному атомі. Ця величина визначає порядковий номер у Періодичній системі і тим самим – хімічну індивідуальність кожного елемента. Періодичність зміни властивостей хімічних елементів обумовлена періодичною повторюваністю будови зовнішніх, валентних оболонок при послідовному заповненні електронами енергетичних рівнів і підрівнів атома.

План.

1. Історія розвитку уявлень про будову атома. Ядро атома. Протони, нейтрони.
2. Квантові числа як характеристика стану електрона в атомі, межі їх змін.
3. Багатоелектронні атоми. Принцип Паулі. Правило Гунда. Правило Клечковського.
4. Будова атомних ядер. Радіоактивність. Типи і властивості радіоактивного випромінювання.
5. Періодичний закон та Періодична система хімічних елементів.
6. Електронні формули атомів хімічних елементів. Явище провалу електронів.
7. Зміна розміру атомів по Періодичній системі.
8. Енергетичні характеристики атомів хімічних елементів.
9. Ступінь окисації хімічних елементів як фундаментальна величина в неорганічній хімії.

Зміст лекції.

1. Історія розвитку уявлень про будову атома. Ядро атома. Протони, нейтрони.

Весь навколишній світ складається із речовин. У природі речовини бувають *прості та складні*. Прості речовини складаються із однорідних атомів якого-небудь елемента.

Атомом називається найменша частка хімічного елемента, яка зберігає його властивості. Всі речовини складаються із атомів, але атом не є найменшою неподільною складовою частиною речовини, а складається із великої кількості більш дрібних, так званих елементарних частинок, які мають різну природу та властивості.

Найбільш важливими із декількох сотен відомих елементарних частинок, які визначають властивість елемента, є *протони, нейтрони, електрони та позитрони*.

Протони (p) – це частинки, які мають масу, що дорівнює 1 (1 вуглецева одиниця (в.о.), та елементарний позитивний заряд величиною у $4,8 \cdot 10^{-10}$ електростатичних одиниць. **Нейтрони (n)** – частинки, що не мають заряду, мають масу, яка дорівнює 1 в.о. **Електрони (e^-)** – частинки, які мають негативний електричний заряд, рівний за величиною заряду протона і масу, рівну 1/1840 частині маси протона ($9,1 \cdot 10^{-28}$ г). **Позитрони (e^+)** – частинки, які мають позитивний заряд, рівний за величиною заряду електрона, і такої ж величини масу.

Елементарна частинка	Заряд	Маса, в.о.
Нейтрон, n	не має	1
Протон, p	+ 1	1
Електрон, e^-	- 1	1/1840
Позитрон, e^+	+ 1	1/ 1840

На початку ХХ століття англійський вчений Резерфорд розробив **ядерну модель будови атома**. Згідно з цією моделлю, атом складається із позитивно зарядженого ядра, в якому знаходяться протони, нейтрони та інші елементарні частинки, а навколо ядра обертаються негативно заряджені електрони. Розрахунки діаметрів атома та ядра показали, що вони відповідно складають 10^{-8} і 10^{-12} - 10^{-14} см.

Позитивний заряд ядра визначається кількістю протонів у ядрі і дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі Д.І. Менделєєва.

Оскільки атом електронейтральна частинка, тоді він має таку ж саму кількість негативно заряджених частинок – електронів, як і протонів. Електрони безперервно обертаються навколо ядра по орбітах, які розташовані на енергетичних рівнях і підрівнях.

Елементи відрізняються один від одного кількістю елементарних частинок, з яких складається атом. Електрони утворюють так звану **електронну оболонку атома**. Так найпростіший елемент водень можна уявити як елемент, що має позитивно заряджене ядро +1, навколо якого обертається один електрон (-1) (рис. 1).

Електрони утримуються в атомі на певній відстані від ядра завдяки дії двох сил: сили електростатичного тяжіння ядра, яка утримує їх в позитивному електричному полі, та відцентрової сили, що виникає в результаті обертання електрона навколо ядра з величезною швидкістю.

Рівновага цих двох сил не дає можливості електрону впасти на ядро або відірватись від атома.

Постійно рухаючись, електрони заповнюють певну частину простору навколо ядра, утворюючи електронну оболонку атома, яка складається з енергетичних рівнів та підрівнів.

Максимальна кількість електронів, які можуть бути на енергетичному рівні, визначається за формулою:

$$N = 2n^2,$$

де n – порядковий номер енергетичного рівня.

Рух елементарних частинок, що мають дуже незначні величини маси і швидкості, близькі до швидкості світла, не підкоряється законам класичної механіки Ньютона. Для характеристики поведінки мікрочасток застосована квантова механіка Планка, основу якої складає уявлення про дискретність руху та випромінювання енергії, що відбувається не безперервно, а порціями, так званими квантами енергії. Енергія кожної такої порції випромінювання залежить від частоти коливання у відповідності з формулою:

$$E = h\nu,$$

де h – стала Планка, що дорівнює $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с, ν – частота коливання, яка залежить від довжини хвилі випромінювання λ ($\nu = 1/\lambda$).

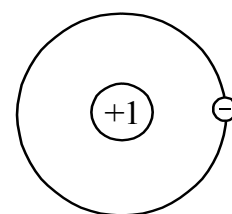


Рис. 1. Ядерна модель будови атома водню

Датський фізик Нільс Бор, застосувавши основні положення квантової механіки, розрахував можливі орбіти руху електрона в атомі водню. Згідно з розрахунками Бора, можливі радіуси руху електронів у атомі водню відносяться як квадрати цілих чисел:

$$1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots : n^2$$

Ці радіуси відповідають так званим енергетичним рівням, які визначають величину енергії електрона. Чим далі знаходиться енергетичний рівень від ядра, тим вища його енергія. Найменша енергія у електрона, що рухається на першому рівні, із збільшенням порядкового номера рівня енергія електрона зростає.

При обертанні на найближчому до ядра рівні електрон не випромінює енергію і атом знаходиться у так званому **нормальному (основному) стані**.

Електрони можуть переходити на більш високий енергетичний рівень при одержанні енергії ззовні у кількості, яка відповідає різниці енергій рівнів. Наприклад, для переходу з рівня 1 на рівень 2 різниця енергії складає:

$$\Delta E = E_2 - E_1.$$

Атом, у якому електрон перейшов на більш високий енергетичний рівень знаходиться у так званому **збудженому стані**. При зворотньому переході електрону на попередній рівень енергія його випромінюється і атом знову переходить у нормальний (основний) стан.

Відповідно до цих уявлень електронна оболонка атома заповнюється електронами поступово, починаючи з першого рівня.

2. Квантові числа як характеристика стану електрона в атомі, межі їх змін.

Для опису стану електрона в атомі квантова механіка дає чотири квантові числа, які мають суворо визначені величини.

Головне квантове число n характеризує енергетичний рівень, тобто величину енергії рівня і може мати значення ряду цілих чисел від 1 до n ($1 \dots \infty$). Відповідно енергетичні рівні позначаються великими літерами латинського алфавіту, починаючи з K ($K, n = 1$; $L, n = 2$; $M, n = 3$ і т.д.).

Побічне квантове число (орбітальне) l . На енергетичному рівні електрони можуть обертатись як по кругових, так і по еліптичних орбітах. В цьому випадку запас їх енергії буде відрізнятись. Отже, в межах рівня є енергетичні **підрівні**. Орбітальне квантове число вказує на можливу кількість під-рівнів на енергетичному рівні і може набувати значення від 0 до $(n-1)$.

Відповідно підрівні позначаються малими літерами латинського алфавіту, починаючи з s (s, p, d, f). Так, на енергетичному рівні K ($n = 1$), орбітальне число буде мати значення $l = n - 1 = 0$, тобто одне значення і тому на першому енергетичному рівні буде тільки один підрівень s .

На другому рівні	$n = 2$	$l = 0$	підрівень s
		$l = 1$	підрівень p

На третьому рівні	$n = 3$	$l = 0$	підрівень s
		$l = 1$	підрівень p
		$l = 2$	підрівень d

Магнітне квантове число m показує число можливих орбіталей в межах підрівня. Воно може мати значення від $+l \dots 0 \dots -l$, тобто всього може приймати значень $2l + 1$. Так, для підрівня s побічне квантове число має тільки одне значення, $l = 0$; магнітне буде мати теж одне значення, отже, на цьому підрівні може існувати лише одна орбіта.

На підрівні p магнітне квантове число має три значення $+1, 0, -1$, на цьому підрівні можуть бути три орбіталі. Відповідно для підрівня d число значень магнітного числа буде п'ять ($+2, +1, 0, -1, -2$), отже і орбіталей може бути п'ять.

Спін електрона s (від англійського слова “*spin*” – веретено, обертання навколо власної осі) показує, що електрон може обертатись і навколо власної осі. Таких можливих напрямків обертання існує тільки два: за та проти годинникової стрілки, отже, квантова механіка дає два значення спіну електрона $+1/2$ та $-1/2$. Обертання електрона навколо власної осі подібне до руху електричного струму по замкнутому контуру і викликає появу магнітного поля, силові лінії якого будуть спрямовані у просторі за правилом гвинта (правило буравчика).

Магнітні силові лінії двох електронів з антипаралельним спіном спрямовані в протилежних напрямках і можуть замикатись. Тому такі електрони можуть існувати на одній орбіталі. Третій електрон не може існувати на тій самій орбіталі, бо він буде відштовхуватись від одного з електронів пари.

Отже, спін електрона показує, що на одній орбіталі не може бути більш ніж два електрони. В той же час при наявності на орбіталі пари електронів з обертанням навколо власної осі в протилежних напрямках (електрони з анти-паралельним спіном) утворюється стійка електронна конфігурація.

3. Багатоелектронні атоми. Принцип Паулі. Правило Гунда. Правило Клечковського.

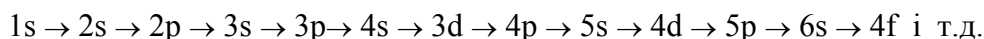
Для складання електронних формул використовують три правила, за якими, згідно з сучасною теорією будови атома, утворюються електронні оболонки атомів.

Перше правило – **принцип Паулі**, який формулюється так: ***в атомі не може бути двох електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел.***

За цим принципом можна розрахувати максимальне число електронів на орбіталі, підрівні, рівні. Так, на s -орбіталі не може бути більш ніж 2, на p -орбіталі – 6, на d -орбіталі – 10 електронів. Звідси, максимальне число електронів, яке може бути на 1 енергетичному рівні – 2, на другому енергетичному рівні – 8, на третьому – 18 і т.д.

Друге правило – **правило найменшого запасу енергії (правило Клечковського): заповнення електронами енергетичних підрівнів відбувається зі зростанням їх енергії, яка характеризується сумою $n + l$.**

В багатоелектронних атомах заповнення електронами енергетичних рівнів і підрівнів відбувається залежно від їх енергії у такій послідовності:



Третє правило – **правило Гунда**. Воно стосується заповнення електронами еквівалентних орбіталей.

При складанні електронних формул атомів елементів ми повинні пам'ятати, що число електронів дорівнює позитивному заряду ядра, тобто порядковому номеру елемента. Позначаючи енергетичні рівні числами відповідно до головного квантового числа, підрівні – літерами латинського алфавіту (s, p, d, f), а число електронів на підрівні у вигляді показника ступеня над під-рівнем, одержимо електронну формулу атома. Наприклад, елемент №1 во-день Н має в ядрі один протон (тобто заряд ядра $+1$), відповідно навколо ядра на s -підрівні першого рівня обертається один електрон:



у гелію заряд ядра $+2$ і навколо ядра обертаються два електрони:



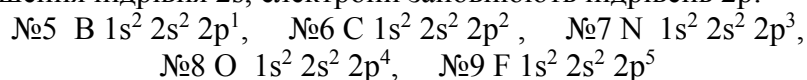
Це максимальна кількість електронів, яка може бути на першому рівні, і, зокрема, на s -підрівні. Отже, перший період періодичної системи не може мати більше двох елементів.

При збільшенні порядкового номера елементів буде збільшуватись як позитивний заряд ядра, так і кількість електронів, що обертаються навколо нього. Але ці електрони

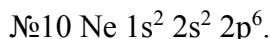
вже будуть заповнювати підрівні наступного енергетичного рівня. Так, елемент №3 Li вже буде мати один, а №4 Be – два електрони на підрівні 2s



Після завершення підрівня 2s, електрони заповнюють підрівень 2p:



Останній елемент у другому періоді неон має повністю заповнений електронами зовнішній шар:



Елементи третього періоду будуть мати електрони вже на третьому енергетичному рівні. Наприклад, №11 Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

Існує ще одна, зручна для розуміння можливих хімічних властивостей елементів, форма запису електронних формул у **виді енергетичних комірок**. Енергетична комірка схематично позначається клітинкою. Для комірки маємо три квантові числа n , l та m , що є координатами певної орбіти, на якій обертається електрон в атомі. Електрони в цих комірках показують відповідними стрілками, спрямованими вгору \uparrow та вниз \downarrow . Ці стрілочки показують напрямок магнітних силових ліній (спін) електронів, а їх кількість відповідає кількості електронів на орбіті. Так, для атома водню електронній формулі $1s^1$ відповідає одна комірка:

На підрівнях p і d кількість орбіт відповідно 3 та 5.



Заповнення цих підрівнів електронами здійснюється у відповідності з **правилом Гунда**: *при заповненні електронами енергетичних комірок в межах підрівня, електрони розташовуються спочатку по одному, а потім дозаповнюють енергетичні комірки по два, тобто таким чином, щоб їх сумарний спін був максимальний.*

Наприклад, електронні формули азоту та кисню будуть мати такий вигляд:



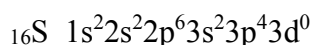
Число неспарених електронів, які має або може мати атом, відповідає його валентності. Змінна валентність характерна для атомів з незаповненими до кінця енергетичними рівнями, завдяки чому електронні пари при отриманні енергії ззовні можуть розпаруватись.

Атоми елементів, вступаючи у хімічну взаємодію, залежно від будови зовнішнього енергетичного рівня або втрачають електрони (це, як правило, метали), або приєднують їх (неметали). Здатність атома елемента віддавати електрони вважають мірою металічності, приєднувати – мірою неметалічності. Для порівняння металічних властивостей елемента використовують **енергію іонізації**, неметалічних – **спорідненість до електрона** або значення **відносної електронегативності**.

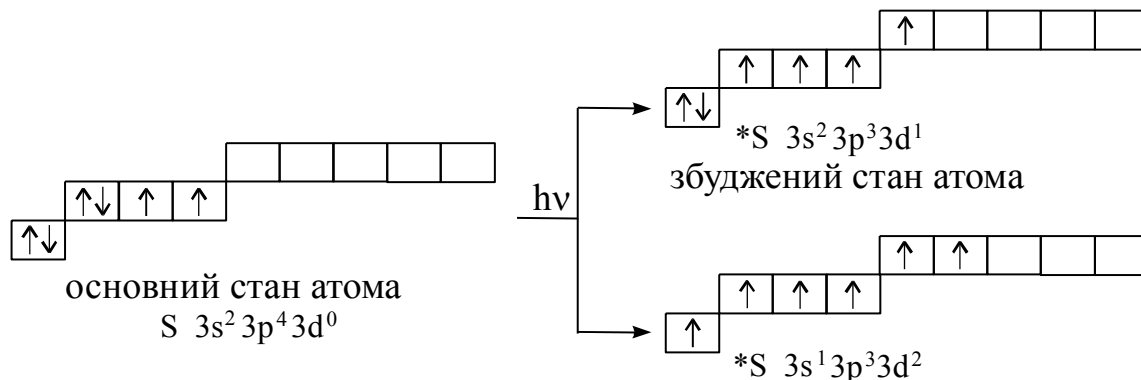
Хімічні властивості елементів змінюються періодично зі зміною їх положення у періодичній системі і, відповідно, будови електронної оболонки атомів.

Приклад. Скласти електронну формулу атома сірки. Зобразити графічно розподіл електронів за енергетичними рівнями та підрівнями. Проаналізувати валентні можливості та ступені окислення сірки в основному та збудженому станах. Навести приклади сполук, що їм відповідають.

Відповідь: Згідно з розміщенням у періодичній таблиці електронна формула атома сірки має вигляд:



Графічно зовнішній енергетичний рівень за допомогою електронно-графічних формул зображують таким чином:



Валентність сірки чисельно дорівнює кількості неспарених електронів які є або можуть утворитись у атомі при отриманні енергії ззовні (збудженні). В основному стані атома вона дорівнює 2, у збудженому – 4, 6.

Ступені окислення, які сірка може виявляти у сполуках: 2-, 0, 2+, 4+, 6+.

Приклади сполук: $\overset{2-}{\text{H}_2\text{S}}$, $\overset{0}{\text{S}}$, $\overset{2+}{\text{SO}}$ (нестійка сполука), $\overset{4+}{\text{H}_2\text{SO}_3}$, $\overset{6+}{\text{H}_2\text{SO}_4}$.

Аналізуючи електронні конфігурації атомів, були одержані ті ж періодичні залежності, які Д.І. Менделєєв встановив, вивчаючи хімічні властивості елементів:

- в одному періоді містяться елементи, атоми яких мають однакове число енергетичних рівнів, але різну кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні і тому їхні властивості змінюються по періоду від активних металів (ІА група – лужні метали) до неметалів (закінчується період інертними газами);
- число елементів у кожному періоді визначається максимально можливим числом електронів на енергетичному рівні, який заповнюється у атомів елементів цього періоду;
- число електронів на зовнішньому енергетичному рівні атомів елементів головних підгруп (крім He) дорівнює номеру групи, в якій міститься елемент;
- в одній підгрупі містяться елементи, атоми яких мають однакову будову зовнішніх енергетичних рівнів, а, відповідно, і подібні хімічні властивості.

Електронні оболонки інертних газів мають повністю заповнені зовнішні рівні та підрівні, тобто в кожній комірці знаходиться по два електрони. Це енергетично дуже стійка електронна конфігурація і практично “вирвати” електрон із такої оболонки неможливо. Ось чому атоми інертних газів не утворюють валентні зв’язки і не утворюють сполуки, подібні до інших елементів періодичної системи.

Електронні орбіталі. Вивчення властивостей електрона показало, що він одночасно має властивості корпускули (частинки) з певною масою, і в той же час має властивості хвилі, доказом чого є явище дифракції електронних променів. Такі властивості призводять до того, що електрон, обертаючись навколо ядра з великою швидкістю, заповнює певний простір утворюючи електронну хмару. Ці електронні хмари різні для електронів, що знаходяться на різних підрівнях і називаються **орбіталями**. Так, *s*-орбіталь має форму сфери, *p*-орбіталь має форму витягнутої вісімки, спрямованої по координатній осі (p_x , p_y і p_z).

4. Будова атомних ядер. Радіоактивність. Типи і властивості радіоактивного випромінювання.

Французький вчений А. Беккерель у 1896 р. відкрив здатність сполук ^{238}U випромінювати промені, подібні до рентгенівських. Такі ж самі промені були відкриті М.Кюрі-Склодовською та П. Кюрі для сполук торію, радію і полонію. Здатність речовин до самодовільного випромінювання було названо **радіоактивністю**, що в перекладі з латинської означає “здатність випромінювати”.

Радіоактивність може бути виявлена за такими властивостям, які мають промені:

- здатність викликати світіння люмінесцентних матеріалів;
- здатність викликати іонізацію газів;
- здатність засвічувати фоточутливі матеріали.

Вивчення радіоактивності показало, що промені, які випромінюють вка-зані речовини, не є однорідними. Якщо тоненький пучок променів помістити у електричне або магнітне поле, то виявляється, що вони розділяються на три промені, які по-різному реагують на магнітне та електричне поле. До негати-вного полюса пластини відхиляється пучок променів, який має позитивну природу – **α -промені**. Дослідження показали, що це ядра атома гелію, які мають заряд $2+$ і масу 4, тобто це He^{2+} , причому вони мають швидкість 22000 км/с.

β -промені, які являють собою потік негативно заряджених частинок – електронів. β -частинки рухаються з різними швидкостями – від 100000 до 300000 км/с.

γ -промені не відхиляються під впливом електричного та магнітного поля. За своєю природою вони подібні світловим променям, але, на відміну від них, характеризуються дуже малою довжиною хвилі та мають велику проникну здатність.

Характерними особливостями природного радіоактивного розкладу слід назвати такі:

- при радіоактивному розпаді утворюються нові елементи;
- радіоактивні процеси незворотні;
- глибина радіоактивного перетворення не залежить ні від температури, ні від тиску, ні від того знаходиться атом у вільному стані чи у сполуках.
- при перетворенні 1 грам-атома радіоактивної речовини енергія, що виділяється, у мільйон разів більша, ніж при будь-якій хімічній реакції.

Згодом у ядрі атома були відкриті нейтрони (n), протони (p) та позитрони (e^+).

Таким чином, стало можливим розробити теорію будови ядра атома, яке, за думкою Д. Іваненко (1932), складається із нейтронів та протонів, причому маса атома (масове число) A складається із суми мас нейтронів та протонів, що його утворюють, тобто:

$$A = Z + N$$

де Z – це позитивний заряд ядра, який дорівнює порядковому номеру елемента у періодичній системі, а N – число нейтронів у ядрі.

При даному значенні N можуть існувати ядра з різними значеннями A , що обумовлено вмістом різного числа нейтронів. Такі ядра називаються **ізотопами** даного елемента.

Для позначення визначеного ізотопу даного елемента його масове число показують як верхній індекс ліворуч від символу хімічного елемента. Усі ізо-топи елемента мають однакові хімічні властивості, але різниця в масах може виявлятися у швидкостях реакцій і деяких термодинамічних властивостях. Такі відмінності суттєві лише для ізотопів водню: протію ^1H , дейтерію ^2H та тритію ^3H , у яких відносні зміни мас ізотопів надзвичайно великі. Для ін-ших елементів вони не суттєві.

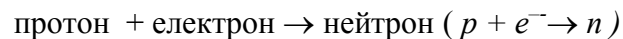
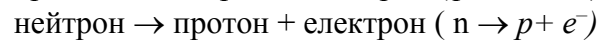
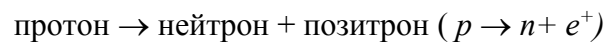
Більшість елементів зустрічається у природі як суміш двох чи більше ізотопів. Наприклад, олово складається із суміші 9 ізотопів, починаючи з ^{112}Sn , природний вміст якого складає лише 0,96% до ^{124}Sn (5,94%). Найбільший природний вміст має

^{118}Sn (24,03%). Деякі розповсюджені елементи зустрічаються в джерелах природного походження лише у вигляді одного ізотопу: ^{27}Al , ^{31}P , ^{55}Mn .

Ядра, для яких масове число однакове, а кількість протонів у ядрі різна називаються **ізобарами**. Наприклад, $^{40}_{19}\text{K}$ і $^{40}_{20}\text{Ca}$.

Виявилось, що до певних кількостей протони та нейтрони можуть утворюватись у ядрі на дуже невеликій відстані одне від одного і утворювати стабільне ядро елемента.

Проте згідно сучасної протонно-нейтронної теорії, протони і нейтрони можуть перетворюватись одне в одне з утворенням позитронів та електронів:



На практиці такі перетворення елементарних частинок спостерігається при **радіоактивному розпаді**.

Сучасна теорія будови ядра вказує, що стабільними являються ядра атомів, у яких співвідношення числа нейтронів до числа протонів n/p складає величину, яка приблизно дорівнює одиниці. Наприклад, для елемента №12 Mg це співвідношення складає $12 : 12 = 1$, для №6 C – $6 : 6 = 1$, для №16 S – $16 : 16 = 1$. Якщо це співвідношення приймає значення, більше за 1, тоді такі ядра стають менш стійкими і починають розпадатись з утворенням менших частинок і випромінюванням різного типу променів. Цей розпад з відщепленням елементарних частинок буде тривати до утворення стабільного елемента. Якщо взяти елемент Ra (радій), то у нього при порядковому номері в періодичній системі Д.І. Менделєєва №88, атомна маса складає 226, тобто число нейтронів дорівнює $226 - 88 = 138$, відношення кількості нейтронів до протонів буде складати $138 : 88 = 1,56$, тому цей атом нестабільний і може розпадатись на менші частинки. Крім елементарних частинок при радіоактивному розпаді можуть утворюватись атоми елементів з меншим порядковим номером та атомною масою. Фактично здійснюється перетворення елементів із більш складного у простіший. Сукупність усіх продуктів розпаду радіоактивного елемента складає **радіоактивний ряд**. **Материнським елементом** називається елемент з якого розпочинається радіоактивний ряд, **дочірнім елементом** – безпосередній продукт розпаду.

Кількісною характеристикою здатності до радіоактивного розпаду є **період напіврозпаду** $T_{1/2}$ – час, за який **інтенсивність радіоактивного випромінювання зменшується наполовину**. Існує експериментальна формула для розрахунку періода напіврозпаду:

$$T_{1/2} = \frac{0,6935}{\lambda}$$

де λ – константа розпаду, с^{-1}

Для різних радіоактивних елементів період напіврозпаду коливається від часток секунди до мільярдів років. Так, для радону він становить 3,85 доби, радію – 1620 років, урану – 4,5 мільярди років.

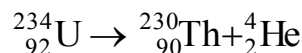
Часто при розпаді утворюються газоподібні продукти розпаду, які називаються **еманаціями**. Як правило це інертні гази.

Важливим виявилось те, що радіактивність – це **властивість** атомів, яка **не залежить** від того, чи це буде елемент у вільному стані, чи це буде атом елемента у його сполучі.

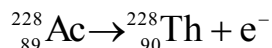
Типи радіоактивного розпаду

В залежності від того, які елементарні частинки приймають участь у радіоактивному розпаді, розрізняють такі типи радіоактивного розпаду:

α -розпад. Цей розпад супроводжується виділенням α -частинки і утворенням нового елемента, що має порядковий номер, менший на дві одиниці, а масове число – на чотири одиниці:

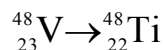


β -розпад. Розпад супроводжується випромінюванням електрона, що є результатом перетворення нейтрона у протон: $n \rightarrow p + e^-$, тобто порядковий номер елемента збільшиться на одиницю, а масове число не зміниться:

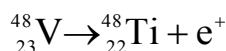


Ці елементи будуть ізобарами: при однаковій атомній масі вони мають різний позитивний заряд ядра.

K -захват або e^- захват. Розпад супроводжується перетворенням протона в нейтрон в результаті захоплення електрона з енергетичного рівню K за схемою: $p + e^- \rightarrow n$ і порядковий номер утвореного елемента зменшиться на одиницю внаслідок зменшення протонів у ядрі:



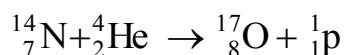
β^+ -розпад. Випромінювання позитронів відбувається за рахунок перетворення протонів у ядрі у нейтрони за схемою: $p \rightarrow n + e^+$, що приводить до збільшення порядкового номера продукту розпаду:



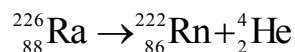
Радіоактивний розпад може проходити одночасно за декількома із перелічених типів з виділенням декількох видів випромінювання. Радіоактивні елементи можуть також випромінювати інтенсивний потік γ -променів.

Природні матеріали, метали та сплави можуть накопичувати радіоактивне випромінювання і з часом повертати одержану радіоактивність у навколишнє середовище. Це вже явище **вторинної радіоактивності**. Штучно можна отримати радіоактивні ізотопи різних елементів. Такі ізотопи елементів-органогенів як ${}^{14}\text{C}$, ${}^{15}\text{N}$, ${}^{18}\text{O}$, ${}^{32}\text{P}$ та ін. мають різний період напіврозпаду (наприклад, у ${}^{14}\text{C}$ – 5600 років, у ${}^{32}\text{P}$ – 14,3 днів) і випромінюють β -промені, які можуть бути зафіксовані відповідними приладами. Це використовується при вивченні фізіології живлення сільськогосподарських рослин та тварин.

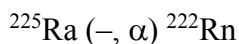
Першу штучну ядерну реакцію здійснив у 1919 році англійський фізик Е. Резерфорд. Діючи на атоми азоту потоком α -частинок, йому вдалося здійснити такий процес:



Звичайно застосовують скорочені записи ядерних реакцій. При цьому нижні індекси в материнському та дочірньому ядрах не пишуть. Вони відповідають порядковим номерам відповідних елементів і визначаються за таблицею Д.І. Менделєєва. В дужках зображають: на першому місці – частинку, яка “бомбардує”, на другому – вторинні частинки ядерної реакції. В радіоактивних процесах, які проходять самодовільно, частинки, що “бомбардує”, немає, тому в дужках ставлять тире. Наприклад, ядерну реакцію



в скороченому вигляді можна зобразити таким чином:

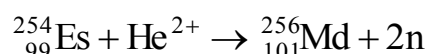


Радіоактивні ізотопи знайшли широке застосування в різноманітних галузях науки і техніки. Вони використовуються у приладах промислового контролю, наприклад, для визначення дефектів у металах і сплавах; при випробовуваннях зносостійкості двигунів; в медицині для діагностики та лікування; в радіоактиваційному аналізі та ін.

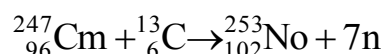
Штучне перетворення елементів досліджується вченими різних країн і в результаті таких реакцій здійснюється пошук використання можливостей ядерних реакцій для відкриття нових елементів.

Більшість нових елементів періодичної системи Д.І. Менделєєва, відкритих у другій половині ХХ століття, одержано саме при бомбардуванні атомів одних елементів атомами інших з використанням складних систем, які дозволяють розігнати атоми до великої швидкості з використанням змінного електричного та магнітного поля. Наведемо деякі приклади.

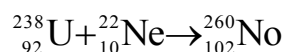
Так, при бомбардуванні елемента №99 Es (ейнштейній) був отриманий елемент №101 менделєєвій (Md) з періодом напіврозпаду 30 хвилин:



Елемент №102 нобелій (No) був одержаний шведськими вченими при бомбардуванні елемента №96 кюрію атомами ізотопа вуглецю ${}^{13}\text{C}$:



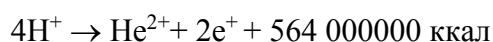
Цей самий елемент був одержаний російськими вченими при бомбардуванні урану атомами інертного газу неону за реакцією:



Період напіврозпаду елемента нобелію складає 10-16 хвилин.

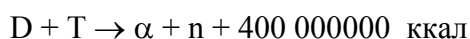
Вивчення ядерних реакцій відкрило шлях до практичного використання внутрішньоядерної енергії.

Величезний запас енергії, який містять у собі ядра атомів, став предметом уважного вивчення у передових наукових центрах світу. Адже енергія Сонця також є результатом ядерної реакції, яка там здійснюється: із чотирьох про-тонів утворюється ядро атома гелію і при цьому виділяється величезна кількість енергії:



Промислове використання сонячної енергії знаходиться лише на ранній стадії свого розвитку, і цей вид енергії в загальному енергетичному балансі діяльності людини зараз займає досить незначне місце.

Якщо створити умови для реакції між ізотопами водню дейтерієм (D) та тритієм (T), то виділяється величезна кількість енергії за реакцією:



Однак для проведення термоядерної реакції подібного типу потрібна дуже висока температура (понад 1 млн градусів). Поки вдалося здійснити тільки некеровану термоядерну реакцію, що призводить до вибуху величезної потужності: на цьому процесі ґрунтується дія водневої бомби.

Ядерні реакції мають величезний енергетичний потенціал, проте дуже важко знайти безпечний механізм управління ними. Використання їх у мирних цілях небезпечно для навколишнього середовища та існування людства. У ряді країн провадять інтенсивні дослідження з метою одержання керованого процесу термоядерного синтезу. Вирішення цієї проблеми призведе до практичного використання невичерпних запасів внутрішньоядерної енергії.

Число нейтронів, здатних до продовження ядерної реакції, можна регулювати введенням в реакційний об'єм стержнів, які уповільнюють чи поглинають нейтрони. При цьому ядерна реакція стає керованою і використовується в атомних реакторах для отримання електричної енергії на електростанціях (АЕС), електричної і теплової енергії на атомоходах. Як ядерне паливо в атомних реакторах використовують уран-235, плутоній-239 та уран-233.

Важливою проблемою енергетики є зберігання відходів атомної промисловості. Ці відходи можна захоронити під землею. Однак, немає повної впевненості у тому, що при зберіганні вони не попадуть у підземні води. Тому необхідне подальше вивчення цієї проблеми.

5. Періодичний закон та Періодична система хімічних елементів.

На сьогодні існує 3 формулювання періодичного закону:

I. Формулювання Д.І.Менделєєва:

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

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

II. Формулювання сучасне (ядерне):

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

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

III. Формулювання – сучасне:

Вперше застосували в американській літературі і на сьогодні воно найточніше. Хімічні властивості визначаються електронною будовою, тобто електрони приймають участь в хімічних процесах (зв'язок полярний і неполярний, окисно-відновні процеси, комплексні сполуки). Електрони теж є елементарними частинками, фізичними об'єктами дослідження, але крім цього в атомах є електрони, які зумовлюють хімічні властивості.

Таким чином, сучасне формулювання є таким:

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

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

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

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

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

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

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

Розглянемо 100 атомів натурального хлору, з них 75 атомів буде Cl^{35} , 25 атомів Cl^{37} . Тоді маса атомів буде дорівнювати $35 \cdot 75 + 37 \cdot 25 = 3550$ а.о.м. Тоді середня маса 1 атома

буде дорівнювати $\frac{3550}{100} = 35,5$. Це атомна маса хімічного елемента. В природі ${}_{35,5}\text{Cl}$ не існує, це не реально.

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

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

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

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

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

Всі хімічні елементи періодичної системи поділяються на чотири категорії:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

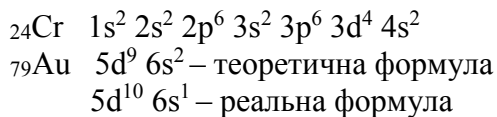
$n=4, n-1=3d^3$.

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

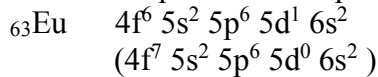
$d^0 d^5 d^{10}$ - стійкі

$f^0 f^7 f^{14}$ – стійкі

Тому в деяких елементів може відбуватися провал електрона. Наприклад:



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



7. Зміна розміру атомів по Періодичній системі.

Для визначення розміру атома існують спеціальні одиниці Ангстремі.

$$1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-10} \text{ м}$$

Існує також інша одиниця для розміру атома - нанометр.

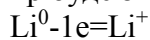
$$1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$$

$$10 \text{ \AA} = 1 \text{ нм}$$

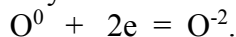
Наприклад: атом Феруму має розмір (атомний радіус) 1,241 \AA.

Fe (1,24 \AA), Li(1,52 \AA), Cs(2,655 \AA).

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



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



$$0,604 \text{ \AA} \quad 1,40 \text{ \AA}$$

По періодах при переході від першого елемента до наступних розмір атома зменшується тому що збільшується заряд ядра при однаковій кількості енергетичних рівнів. В другому і третьому періоді зменшення розмірів атомів спостерігається на протязі 8 елементів. У IV та V періодах зменшення атомного радіусу спостерігається на протязі 18 елементів, у V – також, у VI періоді – на протязі 32 елементів. В цей період включаються 14 лантаноїдів. І тоді на протязі 14 лантаноїдів буде відбуватися зменшення розмірів атомів, тобто відбувається так би мовити стиснення атомів. Це явище зменшення розміру атомів лантаноїдів називається **лантаноїдне стиснення**. Для лантаноїдів і актиноїдів це стиснення називається f- стиснення (4f, 5f).

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

Розмір атомів змінюється також **по підгрупах**. В *головних підгрупах* розмір атомів збільшується, тому що збільшується кількість енергетичних рівнів. Розмір атома повинен був би зменшитись за рахунок збільшення заряду ядра (${}_{3}\text{Li}$, ${}_{87}\text{Fr}$). Але при збільшенні кількості енергетичних рівнів виникає **ефект екранування ядра**, що приводить до збільшення розміру.

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

8. Енергетичні характеристики хімічних елементів.

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

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

Розглянемо на прикладі елементів II періоду.



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



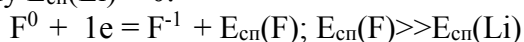
Цей процес не є хімічним, тому що F у сполуках ніколи плюсом не буває. Цей процес не природній для хімічних реакцій, а фізично можна поміряти (в іонізаційних трубках).

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

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



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



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

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

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

Але поряд з металами і неметалами існують проміжні хімічні елементи, для яких можна застосовувати і енергію іонізації, і енергію спорідненості. Загальною енергетичною характеристикою в цьому випадку є та, яка об'єднує енергію іонізації і енергію спорідненості до електрона – це і є **електронегативність (ЕН)**. Електронегативність є характеристикою для всіх хімічних елементів, вона представляє собою суму абсолютних величин енергії іонізації і енергії спорідненості до електронів.

$$EN = /E_i/ + E_{сп}$$

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

$$EN(\text{F}) = 17,42\text{eV} + E_{сп}(\text{F})$$

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

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

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

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

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

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

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

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

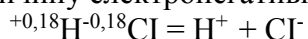
Електронегативність водню = 2,2.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

$$Z = N_{\text{гр}} - 8,$$

де $N_{\text{гр}}$ – номер групи елемента.

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

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

Закономірності зміни ступенів оксидації елементів у періодах зліва направо:

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

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

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

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

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

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

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

Валентність визначається числом атомних орбіталей, які приймають участь у хімічному зв'язку. Кожен атом азоту має три валентні орбіталі P_x , P_y , P_z тому в молекулі азоту обидва атоми трьохвалентні.

Якщо ступінь окислення завжди має знак „+” або „-”, то валентність знаку немає.

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

Чисельно ступінь окислення визначають в основному по електронних формулах.

Ступені оксидації хімічних елементів А-підгруп.

s – елементи мають ступінь окислення +1, +2.

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

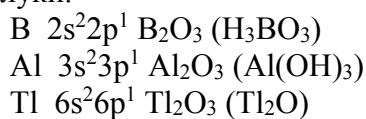
ns^1 (IA) +1

ns^2 (IIA) +2

IIIA ns^2np^1 В, Al, Ga, In, Tl (+1, +3) (2s-електрони переходять на р-орбіталь).

Теоретично елементи IIIA групи можуть мати ступінь окислення +1, +3. Але практично верхні елементи В, Al як правило тільки +3. Нижні елементи (Tl) крім +3, має +1. Це можна пояснити тим, що у *верхніх елементів* електрони знаходяться близько від ядра і тому при недостатній енергії всі три електрони належать ядру, а при невеликому

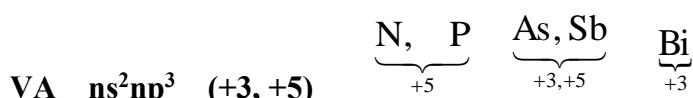
надлишку всі три відходять від ядра (всі 3 енергетично зв'язані). У *талію* зовнішні електрони знаходяться далеко від ядра і тому окреме відділення електрону тут є реальне. Це дуже важливо, тому що хімічні формули сполук записуються виходячи зі формули сполуки.



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

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

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



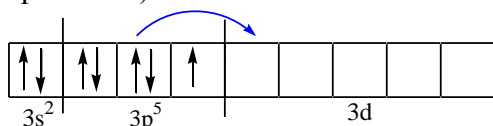
Аналогічно попереднім головним підгрупам верхні елементи будуть +5, нижні елементи, особливо Bi +3, а середні +3, +5. Азот крім +3, +5 може мати і +1, +2, +4 – ступінь окислення. Це пояснюється координативним зв'язком та методом молекулярних орбіталей.

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

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

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

Фтор має завжди -1. Ступені окислення для галогенів крім F, пояснюється розпарюванням та гібридизацією електронів. Розглянемо це питання на прикладі хлору. Атом хлору має три енергетичних рівні. Cl ($3s^2 3p^5 3d^0$). Наявність повністю вільного d енергетичного підрівня пояснює всі непарні ступені окислення (за рахунок розпарювання).



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

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

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

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

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

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

Ступені окисації хімічних елементів В-підгруп.

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

IIIB (n-1)d¹ns² Sc, Y, La, Ac (+3)

IVB (n-1)d²ns² Ti (+2, +4), Zr, Hf (+4).

VB (n-1)d³ns² V(+2, +3, +4, +5), Nb, Ta (+5).

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

VIB (n-1)d⁴ns² Cr (+2, +3, +6), Mo, W (+6).

VII B (n-1)d⁵ns² Mn (+2, +4, +6, +7), Tc, Re (+7).

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

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

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

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

Перманганат калію відповідно до цих реакцій є сильним окисником, тому що Mn^{+7} приймає електрон. Для ренію відповідною сполукою є пер ренат $KReO_4$. В зв'язку з тим, що для ренію ступінь окислення +7 є стабільною, перренат калію не є окисником на відміну від перманганату.

VIII B Включає три d-підгрупи:

(n-1)d⁶ ns² Fe, Ru, Os. (+2, +3, +6).

(n-1)d⁷ns² Co, Rh, Zr.

(n-1)d⁸ns² Ni, Pd, Pt.

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

Ru Rh Pd

Os Ir Pt

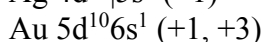
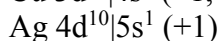
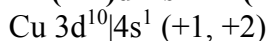
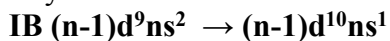
Не дивлячись на те, що в елементах VIII B підгруп існує аналогія по вертикалі, вона є не меншою по горизонталі. Тріада заліза має між собою аналогію. Родина платинових металів (їх 6) має аналогію властивостей, які відповідають найбільш поширеному з цих металів - платині Pt.

Ступінь окисації Fe +2, +3, +6

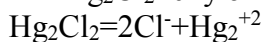
Co +2, +3

Ni +2, +3

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



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

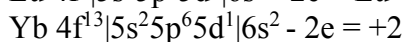
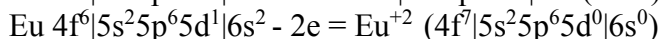
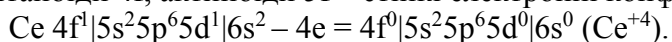


Ртуть +1 – це формальна ступінь окислення, реально меркурій буде двохвалентним. Cl-Hg-Hg-Cl

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

Ступені оксидації лантаноїдів та актиноїдів.

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



Література.

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с., ил.
2. Кириченко В.І. Загальна хімія: Навчальний посібник. [для студ. інженер.–техн. спец. вищ. навч. закл.] / Віктор Іванович Кириченко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №14/18.2–1285 від 03.06.2005]. – Київ: Вища шк., 2005. – 639 с.: іл., 83 рис., 80 табл. – Інформаційне середовище: на поч. розд. – Контрол. запитання: після розд. – Структурно-логічні схеми: після розд. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.
3. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навчальний посібник / Михалічко Борис Миронович; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 1.4/18-Г-1180 від 22.11.2006]. – Київ: Знання, 2009. – 548 с. - Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Предм. покажч.: с. 543–548. – ISBN 978-966-346-712-2.
4. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков; - М.: Издательский центр «Академия», 2004.-240 с. ISBN 5-7695-1446-9.
5. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2004.-368 с. ISBN 5-7695-1436-9.
6. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.1 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-352 с. ISBN 5-7695-2532-0.

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

Запитання для самоперевірки.

1. Яку інформацію про стан електрона в атомі можна отримати за значенням певного квантового числа: а) головного n ; б) орбітального l ; в) магнітного m ; г) спінового s ?
2. Значення якого квантового числа необхідно знати, щоб визначити розміщення електрона: а) на енергетичному рівні; б) на енергетичному підрівні?
3. Як, використовуючи правило Клечковського, можна скласти енергетичну шкалу, яка відображає послідовність розміщення електронів в атомі?
4. Як можна визначити максимально можливе число електронів: а) на енергетичному рівні; б) на енергетичному підрівні; в) на орбіталі?
5. Які випадки «провалу» електронів на прикладі елементів IV періоду вам відомі? Як пояснюються ці випадки?
6. Як визначити належність елемента до певної електронної родини?
7. Як за електронною будовою атома хімічного елемента можна визначити, чи є елемент металом або неметалом?
8. Як за електронною будовою атома хімічного елемента можна спрогнозувати його валентні можливості?
9. Яких правил необхідно дотримуватися, щоб скласти електронну формулу та електронно-графічну схему атома хімічного елемента?
10. Чому у запропоноване Д. І. Менделєєвим формулювання періодичного закону з часом було внесено зміни?
11. Як можна пояснити випадки розміщення деяких хімічних елементів у ПС з порушенням закономірності щодо зростання їх атомної маси (Калій / Аргон, Кобальт / Нікель, Телур / Йод)?
12. Де у ПС розміщені s-, p-, d- та f-елементи?
13. Які періоди називаються короткими, а які - довгими?
14. Які елементи утворюють головні підгрупи, а які – побічні?

15. В яких групах ПС знаходяться елементи, що утворюють леткі сполуки з Гідрогеном?
16. Яких елементів у ПС більше: металів чи неметалів?
17. Як змінюються металічні властивості елементів у головних підгрупах і періодах?
18. Чому у d- та f- елементів значення атомних радіусів мають близькі значення?