

П. Н. Савицкий

ЧИСЛО И МЕРА

Чем глубже разум проникал
В обетованные пределы,
Тем вдохновенней постигал,
Священный дух числа и меры.

Число и мера! Тайный смысл
В них бездны звездной мирозданья,
И устремляющая мысль,
И волевое указанье.

Ведь в ритмах стройных и простых
Живет и движется природа.
Растут, мужают, крепнут в них
И государства, и народы.

Периодический закон.
Животворящая идея.
Следим за бегом мерных волн,
Пред тайною благоговя.

Петр Николаевич Савицкий (1895—
1965) — экономист, ученик В. И.
Вернадского, П. Б. Струве, один из
представителей евразийского дви-
жения.

В. М. ТАЛАНОВ, Г. М. ЖИТНЫЙ

Сборник вопросов и задач по периодическому закону

ББК 24.1
Т 16
УДК 541.9(076.5)

«Периодическому закону не грозит разрушение, а только надстройки и развитие обещает...»

Д. И. Менделеев

Рецензенты: канд. хим. наук **Р. М. Сагинашвили**

Таланов В. М., Житный Г. М.

Т 16 Сборник вопросов и задач по периодическому закону /Новочерк. гос. техн. ун-т. — Новочеркасск: НГТУ, 1995. — 116 с. ISBN 5-85386-002-Х.

Настоящий сборник предназначен для студентов-химиков в дополнение к обычным задачникам по неорганической химии. Хотя все известные задачники содержат разделы или параграфы, относящиеся к периодическому закону, пока в отечественной и, насколько нам известно, в зарубежной методической литературе не было издания подобного рода, целиком посвященного этой теме. Другое принципиальное отличие предлагаемого издания состоит в более глубоком и систематическом освещении периодического закона.

Т 1704000000-26
7К2(03)-95

Без объявл.

УДК 541.9(076.5)

ISBN 5-85386-002-Х

©Новочеркасский государственный
технический университет, 1995
©Таланов В. М., Житный Г. М., 1995

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс неорганической химии занимает особое место в системе подготовки специалистов-химиков. Как в университетах, так и в технических вузах он хронологически начинается с собой химическую подготовку студентов, и одной из его приоритетных задач является формирование у них фундаментальных представлений, служащих научной основой для освоения последующих химических дисциплин—органической, аналитической, физической химии и т. д.

Вместе с тем содержание, построение и принцип изложения этого курса до сих пор вызывают справедливую неудовлетворенность как у педагогов, так и у студентов. Это прежде всего относится к самой структуре курса, представляющего собой совокупность разделов, зачастую слабо, а иногда и вовсе не связанных между собой. Отсутствие опорного стержня порождает фрагментарность, логическую нестыковку отдельных частей, что существенно снижает познавательную и мировоззренческую ценность курса. Поэтому на протяжении многих лет постоянно предпринимаются попытки хотя бы частично устранить эти недостатки и пропитать ткань курса неким связующим началом, способным придать ему целостность и логическую стройность.

С этой точки зрения достаточно плодотворна идея введения в курс общей и неорганической химии элементов термодинамики, которая последовательно воплощается на протяжении последних двух десятилетий. «Термодинамизация» позволила хотя бы частично связать между собой ранее разрозненные элементы курса, повысила его прогностический потенциал и наряду с основными стехиометрическими законами химии стала основой для многих полезных расчетов. Однако не следует забывать, что термодинамика сама по себе не может дать объяснения химическим явлениям на микроскопическом уровне, не позволяет объяснять

химические явления, исходя из особенностей электронного строения вещества, она служит лишь импульсом для теоретической интерпретации проблем, выдвигаемых экспериментом.

Особое положение занимает в курсе неорганической химии его описательная часть — химия элементов. Здесь кроется одна из главных трудностей, состоящая в рациональной классификации и отборе фактологического материала, огромного по своему объему. К сожалению, в современной учебно-методической литературе эта важная часть курса представляет собой зачастую набор рецептов и фактов, подлежащих, как правило, механическому запоминанию.

В свете изложенных проблем представляется весьма целесообразным в качестве научной и методологической основы курса неорганической химии использовать периодический закон и периодическую систему элементов Д. И. Менделеева.

Практически во всех имеющихся в настоящее время учебниках, учебных пособиях и задачниках по курсу общей и неорганической химии всегда есть разделы, посвященные периодическому закону, но, как правило, они не охватывают всего многообразия проблем, связанных с ним, что обедняет и даже в какой-то мере выхолащивает его научную ценность, его прогностические и познавательные возможности.

По нашему убеждению, периодический закон должен быть не одной из неперемных глав курса неорганической химии, а его концептуальной основой. Именно на базе этого фундаментального закона природы возникает возможность перебросить мост от химии к другим естественным наукам, широко и плодотворно использовать методы сопоставления и аналогий, интерпретировать и прогнозировать химические явления. Здесь появляется возможность разуть устоявшиеся штампы, сложившиеся на протяжении многих десятилетий, охватить в сопоставлении более широкий круг явлений и проблем, уменьшить имеющий место разрыв между научной и учебной химической литературой.

В более широком смысле построение курса неорганической химии на основе периодического закона должно способствовать формированию творческого мышления, побуждая к интерпретации бесчисленного множества закономерностей, вытекающих из явления периодичности, но до сих пор не нашедших своего объяснения.

Настоящий сборник представляет собой составную часть комплекса методических материалов курса теоретических основ периодического закона.

Несмотря на огромное количество работ, посвященных периодическому закону и периодической системе, идеи периодичности не заняли еще достойного места в учебной литературе. Предлагаемый сборник имеет целью хотя бы частично восполнить этот пробел и с этой точки зрения не имеет аналогов. Широко известное учебное пособие С. А. Щукарева «Неорганическая химия» является единственным в своем роде оригинальным изданием, полностью базирующимся на периодическом законе, но этот труд, при всей его уникальности и неоспоримых достоинствах, носит слишком авторизованный характер, не охватывает всего курса неорганической химии и не имеет методической разработанности.

Предлагаемые задачи и упражнения могут служить полезным дополнением к имеющимся учебникам и задачникам. Собранные здесь задачи, упражнения и вопросы охватывают некоторые традиционно сложившиеся разделы курса с привлечением современных теоретических представлений в области неорганической химии. Некоторые возникли в результате анализа современной научной и научно-популярной литературы, причем большинство из них оригинальны.

Многие задачи, по нашему мнению, имеют определенную познавательную ценность, поскольку содержат дополнительную научную информацию, по-новому высвечивают некоторые аспекты известных явлений. Уровень представленных заданий колеблется в широких пределах — от простых вопросов, нацеленных на уточнение тех или иных понятий, до сравнительно сложных задач, решение которых требует серьезной работы со справочной, учебной и монографической литературой. Поэтому сборник адресован студентам, имеющим самый различный уровень подготовки. Некоторые задачи могут служить основой для курсовых и реферативных работ.

Во многих случаях решение предлагаемых задач требует привлечения обширного справочного материала, небольшая часть которого приведена в приложении. В других случаях следует обратиться к более полным справочным, монографическим и учебным изданиям, краткий перечень которых приведен в конце сборника.

Следует отметить, что некоторые задачи не имеют однозначного решения. В таких случаях даваемый в конце сбор-

ника ответ или указание к решению следует рассматривать лишь как один из вариантов.

Существенная часть предлагаемых задач родилась в результате размышлений над трудами многих ученых. Отметим только некоторых из них: Н. В. Белов, Е. В. Биром, М. Г. Веселов, А. А. Годовиков, В. И. Гольданский, В. К. Григорович, А. А. Гринберг, М. Х. Карапетьянц, В. М. Ключковский, Д. И. Менделеев, И. Н. Семенов, Г. Сиборг, В. И. Спицын, Я. К. Сыркин, Д. Н. Трифонов, Н. А. Фигуровский, Г. Н. Флеров, И. Хагенмюллер, В. П. Шишочкин, С. А. Щукарев, К. Б. Яцимирский и другие.

ВВЕДЕНИЕ

Периодический закон Д. И. Менделеева является универсальным законом природы, фундаментом учения о веществе. Вот уже более века он служит неисчерпаемым источником научной информации, питающим как саму химию, так и многие другие области познания природы. Развитие науки о веществе после открытия периодического закона не только не поколебало его основ, но наполнило новым содержанием, а также выявило — хоть и не до конца — его сложность и многосторонность.

Сейчас уже является аксиомой тот факт, что периодический закон является отражением особенностей электронной структуры атомов, которые в силу квантовомеханических закономерностей периодически воспроизводятся в зависимости от порядкового номера элемента. По этой причине систему правильнее было бы назвать периодической системой атомов. При образовании простых веществ вследствие агрегирования одинаковых атомов, а также сложных веществ, представляющих собой продукт объединения различных атомов, возникают новые явления и появляются новые свойства вещества, также проявляющие периодичность, которая, по мере усложнения возникающих систем, приобретает все новые особенности. Отсюда вытекает, что характеристики элементов и их соединений можно подразделить на три уровня: общие, специфические и индивидуальные. Переход от одного уровня к другому происходит по мере усложнения атомных систем. Если, например, все атомы какой-то подгруппы периодической системы непременно имеют одинаковую групповую валентность, то речь идет об их общей характеристике. Однотипные соединения элементов одной и той же подгруппы обладают целым рядом специфических свойств или характеристик (например, ярко выраженный основной характер оксидов и гидроксидов щелочных металлов). Наконец, отдельные соединения того или иного элемента могут обладать чисто индивидуальными свойствами, не имеющими аналогий ни с каким другим элементом данной подгруппы, например способность ионов никеля образовывать характерное соединение с диметилглиоксимом.

Наложение характеристик разного уровня друг на друга по мере усложнения атомных систем приводит к все более сложным, часто еще не объясненным, проявлениям периодичности, что непременно следует учитывать при сопоставлении элементов и их соединений в свете периодического закона.

С этой точки зрения периодическая система, являющаяся выражением периодического закона, представляет собой исключительно сложную систему — совокупность отдельных связанных между собой элементов. В свою очередь, каждый элемент также является системой и т. д.

Вышесказанное приводит к тому, что проявления периодичности в свойствах элементов и их соединений весьма разнообразны. Наличие общих, специфических и индивидуальных особенностей веществ часто приводит к тому, что в различных сечениях системы на фоне более или менее явственно выраженной «главной» периодичности свойств имеют место многочисленные отклонения от монотонности, причем последние имеют часто регулярный характер, повторяясь от одного сечения системы к другому. Так, проявляются дополнительные виды периодичности — вторичная, внутренняя и др., которые иногда можно прогнозировать и учет которых при интерпретации и предсказании свойств соединений совершенно необходим.

Одной из целей настоящего сборника является выявление и интерпретация подобного рода «тонкой структуры» периодической системы, что приучит студентов отказаться от примитивной интерполяции и экстраполяции свойств в зависимости от атомного номера элемента, побуждая глубже вникать в закономерности периодичности.

Сборник состоит из четырех основных разделов, каждому из которых предпослано очень короткое вступление, ориентирующее читателя на важнейшие моменты, затрагиваемые в данном разделе. Внутри раздела задачи, как правило, расположены в порядке возрастания их сложности, а также систематизированы по признаку их принадлежности к определенному кругу проблем. Некоторые задачи содержат обстоятельное изложение сути рассматриваемого вопроса, особенно в тех случаях, когда исходный фактический материал не отражен в обычной учебной литературе.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПЕРИОДИЧЕСКОМ ЗАКОНЕ И ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Данный раздел посвящен двум сторонам периодического закона и периодической системы: проблеме размещения некоторых элементов в системе и основным типам функциональных связей «свойство—заряд ядра» в различных сечениях системы (эволюция свойств в группах, периодах, диагональное и обратодиагональное сходство, элементы-близнецы, типы аналогий и т. д.).

В настоящее время известно более 500 вариантов периодической системы, и их число продолжает увеличиваться. Такое многообразие является отражением богатства содержания периодического закона, неисчерпаемости его основы. Каждый вариант системы имеет свои преимущества и недостатки. Критический анализ этих вариантов, их сопоставление помогают глубже вникнуть в сущность периодического закона.

До настоящего времени остается спорным вопрос размещения некоторых элементов в периодической системе. Это касается, в первую очередь, водорода, элементов триад, лантаноидов и актиноидов. В некоторых из предлагаемых в данном разделе вопросах и задачах обращено внимание на закономерность общепринятого в настоящее время положения этих элементов в системе, а также на альтернативные варианты.

В вопросах и задачах, касающихся основных типов функциональных связей «свойство — заряд ядра», речь идет преимущественно о фундаментальных свойствах изолированных атомов: орбитальных радиусах, ионизационных потенциалах и энергии сродства к электрону. Под орбитальным радиусом атома или иона понимается расстояние между ядром и главным максимумом радиальной плотности орбиталей электронов внешнего энергетического уровня. Следует особо подчеркнуть, что орбитальный радиус не определяет границ распространения электронов рассматриваемой орбитали, а лишь максимум их электронной плотности. Значения орбитальных радиусов атомов и ионов вычислены Т. Вебером и Д. Кромером в 1965 г.

Что касается сродства к электрону, то под ним подразумевают не энергию, выделяющуюся при присоединении избыточного электрона (или электронов) к нейтральному атому, а энергию, затрачиваемую на отрыв электрона (или электронов) от отрицательного иона, способного к самостоятель-

ному существованию в определенных условиях. Иными словами, сродство к электрону можно рассматривать как «энергию ионизации» отрицательно заряженного иона.

На графиках зависимости фундаментальных свойств атомов от порядкового номера элемента проявляются различные типы периодичности, каждый из которых зависит от особенностей электронного строения атомов. Обычно различают следующие типы периодичности:

1. *Главная периодичность* — общая тенденция изменения той или иной характеристики атома в зависимости от порядкового номера элемента в пределах рассматриваемой подгруппы. Например, главная периодичность выражается в общем увеличении орбитальных радиусов атомов в подгруппах сверху вниз.

2. *Вторичная периодичность*, открытая русским физико-химиком Е. В. Бироном в 1915 г., лучше всего может быть определена словами самого Бирона, который в своей статье «Явление вторичной периодичности» писал: «В подгруппах периодической системы элементы многие свойства элементов и их соединений изменяются при последовательном увеличении атомного веса элемента не последовательно тоже, а периодически. Эту своеобразную периодичность, как бы накладывающуюся на основную периодичность Д. И. Менделеева, я предлагаю называть вторичной периодичностью».

Однозначного ответа на вопрос о причине вторичной периодичности до настоящего времени нет, но сейчас общепризнано, что одной из важнейших причин является кайносимметрия, т. е. первое проявление орбиталей новой симметрии (откуда и термин «кайносимметрия», т. е. «новая симметрия» от греческого «кайнос» — новый). Кайносимметриками являются водород и гелий, где впервые появляются орбиталь *s*, элементы от бора до неона (первое появление орбитали *p*), элементы первого переходного ряда от скандия до цинка (появление орбитали *d*), а также лантаноиды (появление орбитали *f*). Как известно, элементы, являющиеся кайносимметриками, во многих отношениях имеют физико-химические свойства, отличные от свойств других элементов, принадлежащих к той же самой подгруппе.

3. *Внутренняя периодичность* проявляется как наличие характерных и, как правило, повторяющихся особенностей зависимости различных свойств элементов от порядкового номера в пределах периода. Так, общеизвестно, что на графиках большинства физико-химических свойств *d*-элементов одного и того же периода имеются два экстремума (максимума

или минимума), вследствие чего эти зависимости часто называют чашевидными или двугорбыми (С. А. Щукарев).

Следует отметить, что термины «главная периодичность», «вторичная периодичность» и «внутренняя периодичность» не являются общепринятыми и в некоторых изданиях имеют смысл, отличный от того, который принят в данном задачнике.

Наряду с функциональными зависимостями, имеющими место в вертикальных и горизонтальных сечениях периодической системы (т. е. по группам, подгруппам и периодам), в данном разделе обращено внимание и на диагональные сечения, где обнаруживаются диагональное и обратнодиagonальное сходство элементов. Под прямыми диагоналями подразумеваются диагональные направления, объединяющие элементы, расположенные слева (вниз) направо, а под обратными — в противоположном направлении — справа (вниз) налево.

Проявления прямого диагонального сходства элементов весьма многочисленны и объясняются тем, что оно является своеобразным равнодействующим результатом изменения фундаментальных характеристик атомов в горизонтальных рядах системы и в вертикальных столбцах.

Обратнодиagonальное сходство проявляется значительно реже, и его природа до сих пор неясна.

Предлагаемые в данном разделе вопросы и задачи способствуют более глубокому пониманию закона периодичности, эволюции его содержания в хронологическом аспекте, выявляют связанные с этим законом проблемы, до сих пор не имеющие однозначного решения.

Варианты периодической системы и проблема размещения элементов

1.1. Первые биологические классификации основывались на несущественных признаках, например, на способах передвижения: летают — птицы; бегают — звери; ползают — гады; плавают — рыбы; не двигаются — растения.

Такая классификация была искусственной, хотя и давала в целом правильное представление о биологических объек-

тах. Правда, были и исключения: кит — это не рыба, летучая мышь — не птица, губки и кораллы — не растения и т. д.

а) Почему периодический закон является основой естественной системы элементов?

б) Какие признаки химического элемента являются существенными?

в) Могут ли быть построены принципиально иные естественные системы элементов?

г) Существуют ли ограничения (если существуют — то какие) на число и тип существенных признаков химического элемента?

д) Какие признаки должны лежать в основе системы химических соединений?

1.2. Первая попытка создания системы элементов, точнее — системы простых тел, имеющая большое историко-химическое значение, принадлежит А. Л. Лавуазье. В своем труде «Элементарный курс химии» он привел таблицу, в которой собрал все известные в то время простые тела.

Таблица простых тел Лавуазье (табл. 1) основана на классификации их по химическим свойствам (элементы, неметаллы и не известные еще радикалы кислот, металлы и земли). Классификация Лавуазье в целом отобразила сложившееся в эпоху флогистона представление об основных, сходных по химическим свойствам, группах простых тел. Однако эта таблица по форме и содержанию, конечно, очень далека от периодической системы. Важно, тем не менее, что таблица Лавуазье — первый пример классификации по группам «элементов» со сходными химическими свойствами. Она оказала существенное влияние на все дальнейшие попытки классификации и систематизации элементов.

Почему таблица Лавуазье, будучи выдающимся обобщением химических знаний эпохи флогистона, тем не менее не является законом природы?

1.3. После работ Одлинга и Ньюлендса, посвященных созданию системы элементов, наиболее интересной была попытка француза Шанкуртуа (1862 г.), получившая в литературе название «винтовой линии Шанкуртуа». Он воспользовался «винтовой линией», т. е. линией, нанесенной на образующую поверхность цилиндра под углом 45° к его основанию. Поверхность цилиндра разделена на 16 частей (16-атомный вес кислорода), т. е. на части в $22,5^\circ$ окружности. Атомные веса элементов отделены на кривой в соответствующем

масштабе (за единицу принят атомный вес кислорода). Если теперь развернуть цилиндр, то на плоскости из «винтовой линии» получится ряд отрезков прямых, параллельных друг другу. Первый сверху отрезок прямой (от 0 до 16) фиксирует характерные точки для элементов с атомными весами от 1 до 16, второй — от 16 до 32, третий — от 32 до 48 и т. д.

Таблица 1*

	Новые названия	Старые названия
1	2	3
Простые вещества, принадлежащие к трем стихиям, которые можно рассматривать как элементы тел	Свет	Свет
	Теплота	Теплота Тепловой элемент Огненный флюид Огонь Огненная и тепловая материя
	Кислород	Антифлогистонный воздух Царский воздух Жизненный воздух Основа жизненного воздуха
	Азот	Флогистонный газ Мофетта Основа газа, не поддерживающего жизнь
Водород	Горючий газ Основа горючего газа	
Простые неметаллические вещества кислотного характера, способные к окислению	Сера	Сера
	Фосфор	Фосфор
	Углерод	Чистый уголь
	Радикал muriæ	Неизвестно
	Фтористый радикал Борный радикал	Неизвестно Неизвестно

Цитируется по кн.: Фигуровский Н. А. Очерк общей истории химии. М.: Наука, 1969. С. 365.

1	2	3
Простые металлические вещества, способные к окислению	Сурьма Серебро Мышьяк Висмут Кобальт Медь Олово Железо Марганец Ртуть Молибден Никель Золото Платина Свинец Вольфрам Цинк	Сурьма Серебро Мышьяк Висмут Кобальт Медь Олово Железо Марганец Ртуть Молибден Никель Золото Платина Свинец Вольфрам Цинк
Простые солеобразующие вещества земли	Известь Магнезия Барит Глина Кремнезем	Известняк, известь Магнезия, горькая соль Барит, тяжелый шпат Глинозем, глина Кремнезем

Постройте график Шанкуртуа.

Известный русский химик Л. А. Чугаев, анализируя систему Шанкуртуа, писал: «При таком расположении сходные элементы часто, но не всегда попадают на одну и ту же образующую цилиндра (из числа 16 «главных» образующих, проведенных через деления окружности), а атомные веса их выражены общей формулой $A = n + 16$. Таким образом, ясно выступает периодическое чередование свойств... Ясно, что в этой системе заключается уже зародыш периодического закона. Но система де Шанкуртуа дает обширный простор произволу. С одной стороны, среди элементов-аналогов попадают нередко элементы совершенно посторонние. Так, за кислородом и серой между S и Te попадает титан; Mn попадает в число аналогов Li, Na и K; железо помещается на одну образующую с Ca и т. д. С другой стороны, та же система дает два места для углерода: одно для C с атомным весом 12, другое — отвечающее атомному весу 44».

а) Проверьте, имеют ли место на построенном Вами графике Шанкуртуа те особенности, о которых пишет Л. А. Чугаев.

б) Приведите другие критические замечания, относящиеся к системе Шанкуртуа.

в) Можно ли усовершенствовать эту систему, устранив указанные недостатки?

г) Попытайтесь придумать свою форму периодической системы.

1.4. Необычную спиральную форму системы, содержащую все известные в то время элементы, предложил в 1870 г. Баумгауэр (рис. 1).

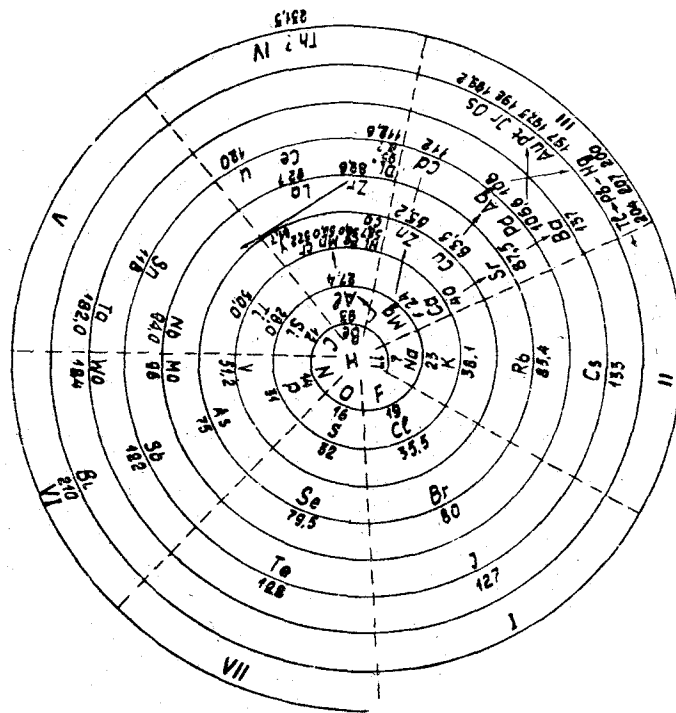


Рис. 1. Спиральная форма периодической системы Баумгауэра.

Спираль Баумгауэра появилась после первых сообщений Д. И. Менделеева, на которые Баумгауэр и ссылается. По мнению Д. И. Менделеева, эта форма принципиального новшества не содержит. «Господин Баумгауэр применяет даже упомя-

нутое мною спиральное распределение элементов, которое я считаю мало приложимым и в значительной мере искусственным».

а) Какие достоинства формы Баумгауэра Вы можете отметить?

б) Согласны ли Вы с утверждением о том, что эта форма более естественно согласуется с идеей развития, усложнения состава элементов, чем более распространенная короткая форма периодической системы?

в) Постройте график Баумгауэра, включив в него все известные элементы.

г) Разрешаются ли проблемы размещения водорода, лантаноидов, актиноидов и других на таком графике?

1.5. Известны предложения о расширении периодической системы за счет введения нулевого периода, состоящего из двух элементов—нейтрона и электрона. Один из аргументов в пользу этой идеи состоит в том, что все периоды в системе, кроме первого, парные: второй и третий, четвертый и пятый, шестой и седьмой. Первый период в сочетании с нулевым окажется тоже парным.

Правомерно ли включение элементарных частиц в качестве полноправных элементов системы? Приведите все возможные доводы «за» и «против».

1.6. В западной научной и учебной литературе, посвященной периодическому закону, иногда не упоминается имя Д. И. Менделеева. Это, в частности, связано с притязаниями некоторых ученых на приоритет открытия периодического закона. В связи с этим обстоятельством укажем на имя немецкого химика Лотара Мейера. Уже через несколько месяцев после появления первых сообщений Д. И. Менделеева об открытии им периодического закона Мейер выступил с заявлениями на приоритет этого открытия и с большой настойчивостью в течение ряда лет продолжал выступать с претензиями по этому вопросу.

Ниже приведена таблица, предложенная Л. Мейером (табл. 2).

Проанализируйте эту таблицу, в которой 44 элемента расставлены в шести столбцах в соответствии с их валентностью по водороду.

Содержится ли в этой таблице идея периодичности свойств?

Впоследствии Л. Мейер предлагал другие таблицы, однако периодическое чередование свойств элементов при рас-

положении их в порядке возрастания атомных весов им не отмечалось, пока не появилась 1 марта 1869 г. публикация Д. И. Менделеева.

Таблица 2

Валентность	4	3	2	1	1	2
Разность					Li 7,03 16,02	Be 9,3 (14,7)
Разность	C12,0 16,5 Si28,5 89,1	N14,4 16,96 P31,0	O16,6 16,7 S32,0	F19,0 16,46 Cl35,46	Na23,5 16,08 K39,13	Mg 24,0 16,0 Ca40,0
Разность	$\frac{89,1}{2}$ 44,45	44,0	46,7	44,51	46,3	47,0
Разность	$\frac{89,1}{2}$	As75,0	Se78,8	Br79,97	Rb85,4	Sr87,0
Разность	$\frac{89,1}{2}$	45,6	49,5	46,8	47,6	49
Разность	Sn117,6 89,4 $\frac{89,4}{2}$ 44,7	Sb120,6 87,4 $\frac{87,4}{2}$ 43,7	Te128,3	I 126,8	Cs133,0	
Валентность	4	4	4	2	1	
Разность	Mn55,1 Fe56,0 49,2	Ni58,7	Co58,7	Zn 65,0	Cu 63,5	
Разность	48,3	45,6	47,3	46,9	44,4	
Разность	Ru104,3 92,8 $\frac{92,8}{2}$ 46,0	Rh104,3 92,8 $\frac{92,8}{3}$ 46,4	Pd106,0 93 $\frac{93}{2}$ 46,5	Cd111,9 88,3 $\frac{88,3}{2}$ 44,5	Ag107,94 88,2 $\frac{88,2}{2}$ 44,1	
Валентность	4	4	4	2	1	
Разность	Pt197,1	Jr197,1	Os 199,0	Hg200,2	Au196,7	(Ti204,0?) Ba137,1

1.7. Водород в различных вариантах периодической таблицы расположен в первой или седьмой группах или же, значительно реже, над углеродом в четвертой группе.

Приведите теоретические соображения, расчетные и экспериментальные данные, как подтверждающие, так и опровергающие эти известные варианты размещения водорода.

1.8. d-элементы восьмой группы обычно классифицируют двояким образом: их либо делят на элементы семейства железа и платиновые металлы, либо делят на триады: железо—рутений—осмий; кобальт—родий—иридий; никель—палладий—платина.

Какие принципы при этом кладутся в основу того или иного варианта деления? Строго ли обосновано электронным

строением атомов и высшими степенями окисления элементов размещение их в виде триад?

1.9. Д. И. Менделеев так писал о проблеме размещения в системе редкоземельных элементов: «Тут я вижу одну из важнейших задач, представляемых периодической законностью».

Автор периодического закона не допускал даже мысли о возможности исключения из системы и выделения в отдельные подтабличные ряды (как это делается в некоторых современных таблицах) лантаноидов и актиноидов.

Проанализируйте все известные степени окисления этих элементов и попробуйте расположить их в качестве побочной подгруппы (наряду с подгруппами d-элементов) в группы таблицы. Проанализируйте достоинства и недостатки полученной формы таблицы. А может быть и Вас есть аргументированные альтернативные варианты? Приведите их и обоснуйте как можно полнее.

1.10. Известный американский ученый Г. Сиборг, успешно работавший в области химии трансуранических элементов, предложил так называемую актиноидную гипотезу, согласно которой 5f-элементы являются аналогами трехвалентного элемента актиния.

Согласуется ли эта гипотеза с современными данными о степенях окисления актиноидов? Ответ обоснуйте, приведя как можно более полные данные о степенях окисления актиноидов, известных в настоящее время.

1.11. Одним из наиболее крупных мыслителей, увидевших в системе Менделеева принципиально новое, был англичанин Г. Мозли, вышедший из семьи талантливых натуралистов.

Судьба Мозли была трагична: он погиб молодым человеком в 1916 г. в Дарданеллах. Перед уходом на войну успел сдать в печать незаконченную работу (после его смерти друзья и сотрудники завершили ее).

Г. Мозли доказал, что в системе Менделеева основой является не атомный вес, а место, занимаемое элементами, порядок их чередования; этот порядок должен отвечать количеству электронов, движущихся вокруг ядра в атоме. Этот порядок распределения химических элементов в современной науке описывают с помощью порядковых (атомных) номеров элементов. Может быть, справедливо, как полагал еще В. И. Вернадский, называть эти номера числами Мозли. Кстати, упомянем высказывание В. И. Вернадского о Г. Мозли: «Я

считаю нужным остановиться на несколько минут на гибели Г. Мозли. Это одно из величайших несчастий, и среди великих бедствий и ужасов, принесенных преступной мировой войной, его гибель не может быть оставлена без упоминания. Это надо помнить. Человеческая личность, как все в окружающем нас мире, не есть случайность, а создана долгим ходом прошлых поколений. И такие крупные умы, как Г. Мозли, являются редко и должны всячески оберегаться. Что погибло с его безвременной кончиной — мы не знаем».

Г. Мозли дал простой способ определить порядковый номер элемента, исходя из изучения рентгеновских спектров.

а) Сформулируйте закон Мозли и объясните, каким образом он связывает рентгеновские спектры элементов с их атомным номером.

б) На каком основании Мозли сделал вывод о существовании неизвестных в его время элементов?

1.12. Необычна судьба ученого-энциклопедиста Николая Александровича Морозова: самоучка, народник, почти 30 лет провел в царских тюрьмах. Внес существенный вклад в астрономию, математику, историю, химию. Писал стихи, повести. Широко известны его воспоминания «Повести моей жизни». Находясь в заключении за революционную деятельность в Шлиссельбургской крепости, увлекся исследованиями периодического закона и периодической системы Д. И. Менделеева. В частности, он заинтересовался: а не наблюдается ли периодическая повторяемость свойств среди углеводородов (карбогидратов)? Н. А. Морозов создает свою таблицу (табл. 3), состоящую из восьми вертикальных рядов — классов углеводородов, их радикалов и семи горизонтальных рядов.

Таблица 3

Периоды	1	CH ₄	CH ₃	CH ₂	CH	C		
	2	C ₂ H ₆	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄	C ₂ H ₃	C ₂ H ₂	C ₂ H	C ₂
	3	C ₃ H ₈	C ₃ H ₇	C ₃ H ₆	C ₃ H ₅	C ₃ H ₄	C ₃ H ₃	C ₃ H ₂
	4	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₉	C ₄ H ₈	C ₄ H ₇	C ₄ H ₆	C ₄ H ₅	C ₄ H ₄
	C _n H _{2n+2}	C _n H _{2n+1}	C _n H _{2n}	C _n H _{2n-1}	C _n H _{2n-2}	C _n H _{2n-3}	C _n H _{2n-4}	
Группы (типы)	0	I	II	III	IV	V	VI	

Рассматривая явное сходство своей таблицы и таблицы Д. И. Менделеева, он приходит к неожиданному, исключительно красивому научному прогнозу. Н. А. Морозову удалось предсказать то, что не удалось сделать самому автору периодического закона. Он обратил внимание на то, что во всех группах его таблицы, за исключением нулевой, находятся химически активные вещества.

Продолжите ход этого рассуждения. Что же предсказал Н. А. Морозов?

Основные типы функциональных связей «свойство — заряд ядра» в различных сечениях системы

1.13. Какие свойства химических элементов в зависимости от порядкового номера изменяются: а) периодически б) неперiodически? Приведите как можно больше примеров таких свойств.

Почему Д. И. Менделеев назвал свой закон периодическим?

Какие факторы могут ограничивать действие периодического закона?

1.14. Вопреки собственной формулировке, Д. И. Менделеев поставил в системе теллур перед иодом, а никель перед кобальтом. Обоснуйте расчетом эти перестановки, зная изотопный состав природных элементов и атомные массы (A) отдельных изотопов (табл. 4):

Кобальт: ^{59}Co (100%), $A=58,93$ а.е.м.,

Иод: ^{127}I (100%), $A=126,90$ а.е.м.

Таблица 4

Никель			Теллур		
Изотоп	Содержание в природном элементе, %	A	Изотоп	Содержание в природном элементе, %	A
^{58}Ni	67,88	57,93	^{120}Te	0,09	119,90
^{60}Ni	26,23	59,93	^{122}Te	2,46	121,90
^{61}Ni	1,19	60,93	^{123}Te	0,87	122,90
^{62}Ni	3,66	61,93	^{124}Te	4,16	123,90
^{64}Ni	1,08	63,93	^{125}Te	6,99	124,90
			^{126}Te	18,71	125,90
			^{127}Te	31,80	127,90
			^{130}Te	34,90	129,90

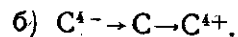
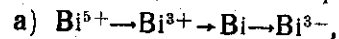
1.15. Орбитальные радиусы атома марганца и некоторых его катионов имеют следующие значения, нм:

$\text{Mn}: 0,128; \text{Mn}^{2+}: 0,039; \text{Mn}^{4+}: 0,038.$

Как можно объяснить:

- а) уменьшение радиусов при переходе от Mn к Mn^{4+} ?
 б) значительно более резкое уменьшение радиуса при переходе от Mn к Mn^{2+} , чем при превращении Mn^{2+} в Mn^{4+} ?

1.16. Не пользуясь справочными данными, предскажите изменение радиуса частиц при следующих превращениях:



Обоснуйте ответ.

1.17. Пользуясь справочными данными приложения, представьте графически на одном и том же графике зависимость орбитальных радиусов элементов 2-го и 3-го периодов от порядкового номера элемента и поясните:

а) Чем можно объяснить общую тенденцию — уменьшение атомных радиусов с увеличением порядкового номера элемента в периоде?

б) Почему радиусы атомов элементов 3-го периода больше, чем атомные радиусы элементов 2-го периода?

в) Почему кривая для элементов 2-го периода имеет монотонный характер, в то время как в 3-м периоде имеет место увеличение атомного радиуса при переходе от Mg к Al ?

г) Чем объяснить, что переход от Li к Be (2-й период) и от Na к Mg (3-й период) сопровождается очень резким уменьшением радиуса («s-сжатие»), а уменьшение радиуса в рядах p-элементов обоих периодов происходит значительно медленнее («p-сжатие»)?

1.18. Пользуясь справочными данными приложения (табл. 1), постройте графики изменения орбитальных радиусов атомов элементов 4-го и 5-го периодов в зависимости от порядкового номера. Обратите внимание на то, что при сохранении общей тенденции — уменьшение атомного радиуса с ростом порядкового номера в пределах периода — на графиках имеется целый ряд отклонений от монотонности. Попытайтесь дать им объяснение, ответив на следующие вопросы:

а) Выделите на графиках области s-, p и d-сжатия, объясните следующую закономерность:
 $s\text{-сжатие} > p\text{-сжатие} > d\text{-сжатие}.$

б) Почему у Sr и Cu (4-й период) атомные радиусы имеют аномально высокие значения?

в) Чем объясняется значительное увеличение атомных радиусов при переходе от последнего d-элемента к первому p-элементу в каждом периоде?

г) С чем можно связать аномально низкое значение атомного радиуса Pd и отсутствие этого явления у Ni , хотя оба элемента находятся в одной и той же подгруппе?

д) Среди p-элементов 4-го периода Br «выпадает» из общей закономерности, имея больший атомный радиус, чем у предыдущего элемента (Se). В 5-м периоде этот максимум отсутствует — атомный радиус I меньше, чем у предшествующего элемента Te . Дайте объяснение этой особенности.

1.19. На рис. 2 представлена зависимость орбитальных радиусов f-элементов 6-го периода от атомного номера, куда включен и лантан, относящийся к d-элементам.

Обратите внимание на общую тенденцию — уменьшение атомных радиусов в ряду лантаноидов, называемое «лантаноидным сжатием» или «f-сжатием». Это явление накладывает существенный отпечаток на свойства как самих лантаноидов, так и элементов, стоящих в системе после них.

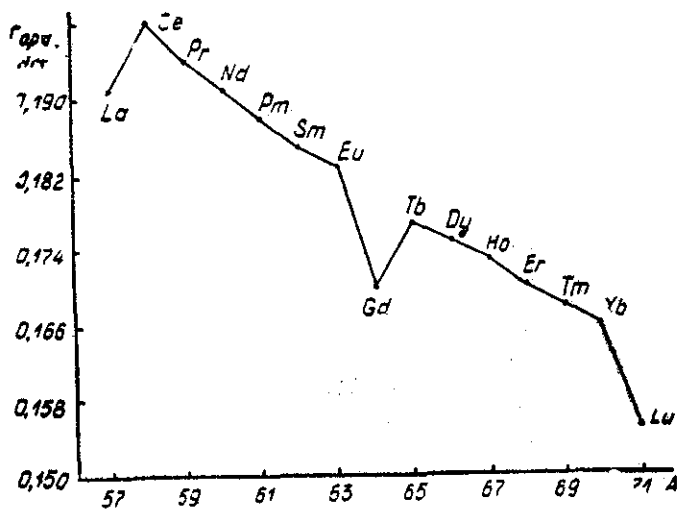


Рис. 2. Зависимость орбитального радиуса ($r_{\text{орб}}$) f-элементов 6-го периода от атомного номера элемента (A).

Объясните следующие особенности кривой;

а) Увеличение радиуса при переходе от La к Ce .

б) Ярко выраженный минимум на кривой, принадлежащий гадолинию.

в) Резкое уменьшение атомного радиуса у последнего члена ряда — лютеция.

1.20. Изoeлектронными называют частицы, имеющие одно и то же общее число электронов и одинаковое их количество на внешнем энергетическом уровне. Так, катионы элементов 3-го периода Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} , S^{6+} , Cl^{7+} и анионы 2-го периода C^{4-} , N^{3-} , O^{2-} и F^- изoeлектронны, и все имеют электронную структуру инертного газа неона. Орбитальные радиусы этих частиц имеют следующие значения, нм:

3-й период: $\text{Na}^+—0,028$; $\text{Mg}^{2+}—0,025$; $\text{Al}^{3+}—0,022$;
 $\text{Si}^{4+}—0,020$; $\text{P}^{5+}—0,018$; $\text{S}^{6+}—0,017$; $\text{Cl}^{7+}—0,016$.

2-й период: $\text{C}^{4-}—0,0260$; $\text{N}^{3-}—0,0171$; $\text{O}^{2-}—0,0140$; $\text{F}^-—0,0136$.

Орбитальный атомный радиус неона равен 0,0354 нм.

Представьте графически ход изменения орбитальных радиусов изoeлектронных частиц 2-го и 3-го периодов, проанализируйте ход полученных кривых.

а) Чем объяснить монотонное уменьшение радиусов изoeлектронных частиц как третьего, так и второго периодов?

б) Почему все изoeлектронные катионы элементов 3-го периода меньше, а все анионы элементов 2-го периода больше атома неона?

в) Какое принципиальное отличие наблюдается в ходе двух кривых и чем его можно объяснить?

г) Напишите формулы всех катионов и анионов s- и p-элементов, изoeлектронных аргону. Предскажите приблизительный ход кривых, выражающих изменение радиусов изoeлектронных катионов и анионов в зависимости от порядкового номера элемента.

д) Большинство катионов и анионов, о которых идет речь в условии данной задачи, реально не существует, а между тем их орбитальные радиусы известны. Как это объяснить?

1.21. Что такое кайно- и некайносимметричные орбитали и электроны? Приведите примеры кайносимметричных и некайносимметричных орбиталей. Укажите в периодической системе места, где расположены атомы, содержащие кайносимметричные орбитали в нормальном (невозбужденном) состоянии. Каковы особенности пространственного распределения электронной плотности кайносимметричных орбиталей?

1.22. Представьте графически изменение первого потенциала ионизации (I_1) от атомного номера (Z) для элементов

2-го периода, пользуясь справочными данными приложения (табл. 3). Проанализируйте полученный график и ответьте на следующие вопросы:

а) Какова общая тенденция изменения I_1 от атомного номера?

б) Чем объясняется уменьшение I_1 при переходе от Be к В и от N к O?

в) График $I_1=f(z)$ как бы распадается на три прямые, отличающиеся друг от друга углом наклона. Что, с точки зрения электронного строения, объединяет элементы, лежащие на одной и той же прямой?

г) Постройте аналогичный график для элементов 3-го периода. Сохраняются ли отмеченные закономерности для этого периода?

д) Сопоставьте полученные графики с кривыми $r_{орб}=f(z)$ для соответствующих периодов. Обсудите вопрос о взаимосвязи величин орбитальных радиусов атомов и их первых потенциалов ионизации.

1.23. Пользуясь справочными данными приложения (табл. 3), нанесите на график зависимость n -го потенциала ионизации для атома титана, взяв первые пять потенциалов ионизации (I_1, I_2, I_3, I_4, I_5).

а) Почему на полученном графике наблюдается увеличение потенциалов ионизации с ростом их номера?

б) Чем объяснить наличие перегибов на кривой, наблюдаемых для переходов от I_2 к I_3 и от I_4 к I_5 ?

в) Не прибегая к справочным данным, предскажите номера потенциалов ионизации, для которых можно ожидать резкое увеличение их численных значений для следующих атомов: а) S; б) As; в) Tc.

1.24. Постройте графики изменения первого и второго потенциала ионизации от атомного номера для s-элементов первой группы: $I_1=f(z)$ и $I_2=f(z)$. Обратите внимание на различный ход кривых. Дайте возможные объяснения различиям, в частности, с точки зрения кайносимметрии. Объясните весьма резкое уменьшение I_2 при переходе от Li к Na, в то время как на кривой $I_1=f(z)$ этот переход значительно менее резкий.

1.25. В 1973 году Либман установил, что сумма первых потенциалов ионизации для двух непериодных (т. е. s- или p-) элементов одного и того же периода, у которых общее число валентных электронов равно восьми, удивительно мало

изменяется в пределах периода. Например, для второго периода

$$\begin{aligned} I_1(\text{Li}) + I_1(\text{F}) &= 5,4 + 17,4 = 22,8 \text{ эВ;} \\ I_1(\text{Be}) + I_1(\text{O}) &= 9,3 + 13,6 = 22,9 \text{ эВ;} \\ I_1(\text{B}) + I_1(\text{N}) &= 8,3 + 14,5 = 22,8 \text{ эВ;} \\ I_1(\text{C}) + I_1(\text{C}) &= 11,3 + 11,3 = 22,6 \text{ эВ;} \end{aligned}$$

Проверьте, выполняется ли эта закономерность для непериодных элементов 3-го и 4-го периодов, и объясните это явление.

1.26. Пользуясь справочными данными приложения (табл. 4), постройте и проанализируйте график зависимости сродства к электрону атомов элементов 2-го периода от атомного номера элемента. Обратите внимание на сложный вид зависимости, имеющей как максимумы, так и минимумы. Объясните причины этих экстремумов на основании особенностей электронного строения соответствующих атомов.

1.27. На рис. 3 представлена зависимость сродства к электрону d-элементов 4-го периода (куда включен и Ca) от атомного номера. Кривая имеет характерный вид, ее иногда называют «двугорбой».

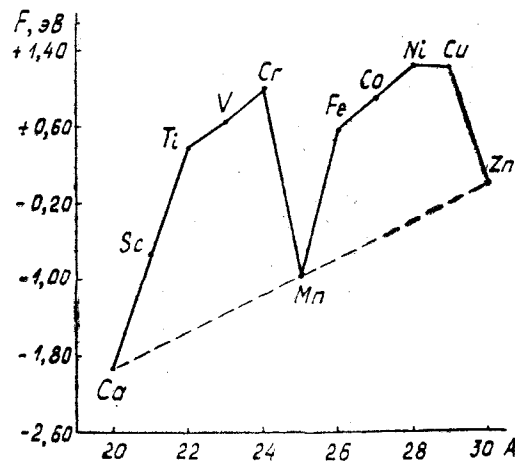


Рис. 3. Зависимость сродства к электрону (F) d-элементов 4-го периода от атомного номера элемента (A)

а) Объясните ход кривой с обоснованием положения на ней каждой точки.

б) Почему вторая половина кривой (после Mn) лежит выше, чем первая?

в) Как следует из графика, элементы Ca, Mn и Zn лежат на одной восходящей прямой. Почему? С чем можно связать то, что эта прямая имеет именно восходящий характер, т. е. $F_{Ca} < F_{Mn} < F_{Zn}$?

1.28. На рис. 4 приведена зависимость сродства к электрону от атомного номера для переходных элементов 5-го и 6-го периодов (с включением в эти последовательности соответственно Ba и Sr, не относящихся к переходным элементам, но вплотную к ним примыкающим).

Подробный анализ этих графиков, сопоставление их между собой, а также сравнение с кривой для 3d-элементов (см. предыдущую задачу) позволяет выделить следующие особенности:

- а) наличие минимума сродства к электрону у Tc и Re;
- б) аномально низкое сродство к электрону у Hf и Pd;
- в) несовпадение максимумов на второй половине кривой: у d-элементов 5-го периода он приходится на Rh, а у элементов 6-го периода — на Au.

Объясните перечисленные особенности кривых.

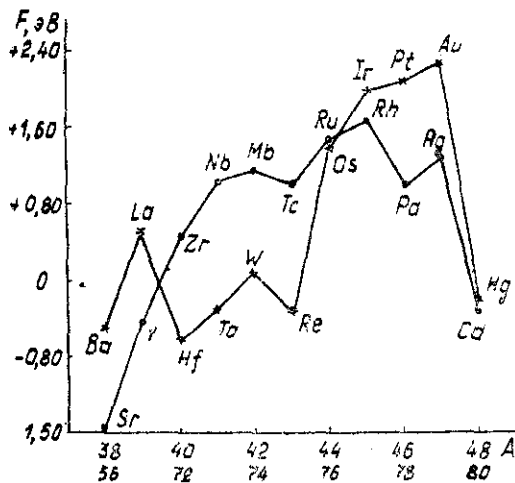


Рис. 4. Зависимость сродства к электрону (F) d-элементов 5-го и 6-го периодов от атомного номера элемента (A)

1.29. Воспользовавшись справочными данными, приведенными в приложении (табл. 1 и 2), изобразите на одном и том же графике зависимость ионных (Me^{2+}) и атомных (Me) орбитальных радиусов s-элементов второй группы. Обратите внимание на то, что обе кривые имеют приблизительно моно-

тонный характер и по своему виду весьма похожи одна на другую. Это означает, что для каждого элемента значение атомного радиуса можно сопоставить со значением ионного радиуса т. е. график зависимости $r_{ион} = f(r_{ат})$ должен представлять собой в первом приближении прямую линию. Проверьте это предположение, откладывая на оси абсцисс атомные, а на ось ординат — ионные радиусы для каждого элемента. Через полученные точки проведите прямую и ответьте на следующие вопросы:

а) Укладываются ли полученные на графике точки на прямую?

б) Чем можно объяснить, что на полученной кривой расстояние между точками, соответствующими Mg и Ca, больше, чем расстояние между другими соседними точками?

в) На основании полученного графика представьте зависимость $r_{ион} = f(r_{ат})$ в форме уравнения прямой линии $r_{ион} = Ar_{ат} + B$, определив для этого коэффициенты A и B.

г) С помощью полученного уравнения, считая атомные радиусы известной величиной (см. табл. 1 прил.), вычислите ионные радиусы всех элементов рассматриваемой группы и сопоставьте вычисленные значения с табличными. Сделайте заключение о применимости данного сравнительного метода расчета для определения неизвестных величин.

1.30. Отношение $(I_1 + I_2 + \dots + I_n)/n$ называют средним ионизационным потенциалом (I_{cp}) элемента. Здесь I_1, I_2, \dots, I_n соответственно первый второй и n-ионизационный потенциал, а n — номер группы, в которой находится элемент.

Так, для Li $I_{cp} = I_1$, для Be $I_{cp} = (I_1 + I_2)/2$ и т. д.

Установлено, что в периодах системы между электроотрицательностью (ЭО) s- и p-элементов по Полингу и корнем квадратным из среднего ионизационного потенциала имеется прямая пропорциональная зависимость вида $ЭО = A\sqrt{I_{cp}}$, A — коэффициент пропорциональности, зависящий от номера периода.

а) Пользуясь справочными данными приложения (табл. 5), определите коэффициент A для 2-го, 3-го, 4-го, 5-го, 6-го периодов. Сильно ли отличаются полученные значения. А друг от друга?

б) Попытайтесь найти объяснение прямой зависимости ЭО непереходных элементов от I_{cp} .

1.31. Считается, что квантовая теория дала полное объяснение системы элементов. Известный ученый, посвятивший теории периодической системы многие свои труды, про-

фессор С. А. Щукарев, отмечает некоторую расплывчатость понятия о группах системы и затруднения в размещении по этим группам, например, редкоземельных элементов, платиновых металлов, железа, кобальта, никеля и т. д. По его мнению, не вполне ясно, почему периоды начинаются с заселения в атомах электронных s-вакансий и кончаются сериями р-элементов. По мнению ученого, неожиданным является и результат компьютерных расчетов длины периодов. В частности, в восьмом периоде ожидается не 50 элементов, а только 46, после чего сразу по расчетам должен начинаться девятый период: в него перешли четыре р-вакансии, не заполненные в восьмом периоде.

а) Что же, все-таки, квантовая теория позволила объяснить и что остается до сих пор не вполне ясным? Перечислите все известные Вам факты, не укладывающиеся в традиционные объяснения, основанные на квантовой теории.

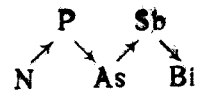
б) Появление первых электронов на новых подуровнях, согласно статистической теории Томаса-Ферми, определяется выражением

$$Z_c = \gamma_a(2l+1)^3,$$

где Z_c — соответствующий критический атомный номер, принадлежащий элементу, с которого начинается заполнение соответствующего подуровня, l — орбитальное квантовое число и γ_a — некоторая константа, численное значение, которой равно 0,169.

С помощью этого уравнения вычислите атомные номера элементов, с которых начинается заполнение подуровней 1s, 2p, 3d, 4f, а также порядковые номера еще не открытых элементов, с которых должно начинаться заполнение подуровней 5g и 6h. Совпадают ли расчеты с номерами уже известных элементов?

1.32. Русский ученый Е. В. Бирон, первым изучивший явление вторичной периодичности, на примере реакций окисления водородных соединений элементов главной подгруппы V группы заключил, что «легче всего окисляются и переходят в соединения высшего типа соединения сурьмы и фосфора, затем идут соединения мышьяка, далее — азота и, наконец, висмута: последовательного изменения интенсивности реакции с изменением атомного веса не наблюдается». Этот вывод подтвердился при изучении реакции восстановления: наиболее прочными оказались кислородные соединения фосфора и сурьмы. Е. В. Бирон графически иллюстрирует эти выводы схемой



«Такой своеобразный ход изменения свойств я и предлагаю назвать вторичной периодичностью в отличие от основной, первичной периодичности элементов, открытой Д. И. Менделеевым», — заключает автор.

В каких группах периодической системы и для каких свойств элементов наблюдается вторичная периодичность? Проанализируйте этот вопрос, рассмотрев характер изменения термодинамических свойств однотипных соединений (в первую очередь — высших оксидов и хлоридов) элементов главных подгрупп IV — VIII групп.

1.33. Воспользовавшись данными табл. 3 прил., постройте графики зависимости первого (I_1), второго (I_2), третьего (I_3) и четвертого (I_4) потенциалов ионизации р-элементов IV группы от атомного номера.

а) Какова общая тенденция изменения ионизационных потенциалов в ряду элементов от углерода до свинца? Чем можно объяснить эту тенденцию?

б) Почему для любого элемента всегда $I_1 < I_2 < I_3 < I_4 \dots$?

в) Для каких кривых графика наблюдается вторичная периодичность и почему?

г) Представьте графически сумму $I_1 + I_2 + I_3 + I_4$ в зависимости от атомного номера и прокомментируйте полученную кривую.

д) Для потенциалов ионизации I_2 , I_3 и I_4 вычислите «приведенные ионизационные потенциалы», разделив I_2 , I_3 и I_4 соответственно на 2, 3 и 4. Нанесите полученные значения на график.

В каких случаях и почему ход кривой выявляет вторичную периодичность? Почему для приведенных потенциалов ионизации явление вторичной периодичности выражается в более явном виде, чем для I_1 , I_2 , I_3 ?

1.34. В табл. 5 приведены, кДж/моль: стандартные энтальпии образования трихлоридов р-элементов III группы из простых веществ (ΔH_{298}°), энтальпии образования газообразных трихлоридов этих же элементов из простых веществ при стандартной температуре ($\Delta H_{r,298}$) и энтальпии образования этих же соединений в газообразном состоянии из свободных атомов при стандартной температуре ($\Delta H_{at,298}^\circ$):

Представьте графически изменение каждой термодинамической характеристики для ряда элементов от В до Тl и

Таблица 5

Энтальпия образования	BCl_3	AlCl_3	GaCl_3	InCl_3	TlCl_3
ΔH_{298}°	-395	-695	-524	-537	-351
$\Delta H_{\text{г}, 298}$	-401	-585	-443	-371	-212
$\Delta H_{\text{св}, \text{г}, 298}$	-1329	-1271	-1078	-970	-756

Примечание. При стандартных условиях трихлорид бора—газ, а остальные вещества—твердые тела.

на основании сопоставления полученных графиков ответьте на следующие вопросы:

а) Чем и почему отличаются друг от друга представленные зависимости?

б) На каком из графиков вторичная периодичность является в наиболее «чистом» виде?

в) Что можно сказать о термической устойчивости и относительной реакционной способности трихлоридов алюминия и индия?

1.35. Замечено, что в случае бинарных водородных соединений р-элементов вторичная периодичность не проявляется. Убедитесь в этом, построив график изменения стандартных энтальпий образования галоидоводородов $\Delta H_{\text{г}}^\circ$, кДж/моль, в зависимости от природы галогена, воспользовавшись данными HF: -271; HCl: -92; HBr: -36; HI: +26.

Объясните причину излома на полученном графике.

Подтвердите справедливость этого утверждения, воспользовавшись справочными данными для бинарных соединений водорода и элементов других групп р-элементов.

1.36. Теплоты плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/моль) и температуры кипения ($t_{\text{к}}$, $^\circ\text{C}$); галогеноводородов имеют значения, представленные в табл. 6.

Таблица 6

Параметр	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta H_{\text{пл}}$	4,58	1,99	2,41	2,87
$t_{\text{к}}$	19,5	-8,5	-67	-35

Представьте графически приведенные данные. Обратите внимание на сходство обоих графиков. Связан ли ход кривых с явлением вторичной периодичности, или его можно объяснить другими причинами?

1.37. Вторичная периодичность для соединений р-элементов проявляется тогда, когда элемент в соединении находится в своей высшей степени окисления, равной номеру группы, тогда как соединения, содержащие элемент в более низкой степени окисления, вторично-периодической зависимости, как правило, не обнаруживают.

Проиллюстрируйте это утверждение, представив графически изменение стандартных энтальпий образования (кДж·моль), оксидов ЭО и диоксидов ЭО₂ элементов от С до Рв, пользуясь данными табл. 7.

Таблица 7

Оксид	C	Si	Ge	Sn	Pb
ЭО	-110	-88	-42	-4,2	+46
ЭО ₂	-393	-878	-552	-581	-267

Дайте объяснение этому явлению.

Какие из диоксидов ЭО₂ имеют наибольшую термическую устойчивость и наименее реакционноспособны? Наиболее реакционноспособны?

1.38. Окислительно-восстановительные реакции, протекающие в водных растворах, являются весьма сложными процессами, представляющими собой совокупность множества этапов и характеризующихся различными, часто взаимно противоположными энергетическими эффектами. Поэтому даже для однотипных окислительно-восстановительных реакций с участием элементов одной и той же группы явление вторичной периодичности, как правило, затушевывается и не проявляется в явном виде. Однако в некоторых случаях даже для этих сложных реакций можно наблюдать вторично-периодическое изменение окислительно-восстановительных свойств. Это относится, например, к реакциям восстановле-

ния высших кислородных соединений р-элементов V группы в кислой среде по схеме



При этом сила окислителя и восстановителя количественно характеризуется величиной стандартного окислительно-восстановительного потенциала E° , В, соответствующей полуреакции.

Для соединений р-элементов V группы известны стандартные окислительно-восстановительные потенциалы следующих полуреакций:

- 1) $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $E^\circ = +0,94$ В;
- 2) $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $E^\circ = -0,276$ В;
- 3) $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; $E^\circ = +0,560$ В;
- 4) $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$; $E^\circ = +0,580$ В;
- 5) $\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$; $E^\circ > 1,8$.

а) Представьте графически изменение E° в ряду элементов от азота до висмута. Проявляется ли на графике явление вторичной периодичности?

б) Основываясь на полученном графике, представьте схематически окислительную способность соединений Э(V) и восстановительную способность соединений Э(III) подобно тому, как это делал Е. В. Бирон (см. задачу 1.32).

в) Объясните причину вторичной периодичности для данного случая.

г) Попытайтесь найти в справочной литературе данные и по ним построить аналогичные графики для окислительно-восстановительных свойств р-элементов других групп в сопоставимых условиях.

1.39. В 1914 году Р. Мейер предложил поместить редкоземельные элементы (кроме церия) в III группу периодической системы элементов в виде «малой периодической системы». Мейер считал, что внутри редкоземельного семейства имеется собственная, внутренняя периодичность. Он предложил расположить их в три ряда по пять элементов: лантан-европий (кроме церия), гадолиний-эрбий, тулий-лютеций, причем оставил место для двух неизвестных элементов между тулнием и эрбием.

Рассмотрите вопрос о внутренней периодичности в семействе 4f-элементов. Для этого:

а) постройте график зависимости первых трех потенциалов ионизации от заряда ядра. Какие степени окисления проявляют лантаноиды? Приведите примеры устойчивых соединений с различной степенью окисления;

б) проследите за характером изменения энергии атомизации, температуры плавления и температуры кипения простых веществ с ростом порядкового номера вдоль периода. Объясните ход кривых.

1.40. Диагональное сходство некоторых элементов проявляется как своеобразный равнодействующий результат увеличения ионизационных потенциалов элементов в горизонтальных рядах системы и их уменьшения по вертикали. В результате получается компенсация этих влияний и, следовательно, функциональное сходство атомов, лежащих на диагонали.

На основании расчета силовых характеристик покажите, что диагональное сходство должно проявляться в парах элементов Na—Ca, K—Sr, Rb—Ba, Cs—Ra, Li—Mg, Tl—Nb, V—Mo и других (каких еще?) и выражается в явлении изоморфизма.

1.41. Обратные диагональные пары, объединяющие элементы в направлении справа — вниз — налево (например, S—As, Se—Sb, Te—Bi) проявляют определенное сходство в халькогенидах. Природа этого явления не ясна.

а) Приведите как можно больше примеров проявления сходства элементов в указанных парах.

б) Предложите возможные объяснения причин обратного диагонального сходства.

1.42. Подобие свойств соединений лития и магния проявляется, например, в том, что фторид лития и оксид магния изоморфны. Аналогичные ионы в них имеют весьма близкие радиусы:

$$\text{Li}^+ : 0,060 \text{ нм}; \text{F}^- : 0,136 \text{ нм};$$

$$\text{Mg}^{2+} : 0,065 \text{ нм}; \text{O}^{2-} : 0,140 \text{ нм}.$$

Между тем температуры плавления LiF и MgO соответственно равны 848°C и 2850°C . Чем объяснить такую большую разницу температур плавления у этих соединений?

У какого из соединений каждой пары (BeF_2 и SiO_2 ; CaF_2 и CeO_2) температура плавления выше? (Учесть, что соединения каждой пары изоморфны, а радиусы соответствующих ионов близки).

1.43. Рассмотрите диагональное сходство алюминия и бериллия (на примере свойств простых веществ, оксидов, гидроксидов, катионов в водном растворе, фторидов).

Для характеристики степени сходства указанных элементов воспользуйтесь методом графического сопоставления (см. задачу 1.44), для чего соберите как можно больше количественных характеристик этих элементов и их соединений, воспользовавшись необходимой справочной литературой.

Сопоставляя свойства бериллия и алюминия, сравните соответствующие свойства этих элементов и их групповых аналогов (для бериллия—магния, а для алюминия—бора). Где сходство проявляется более явно: в случае диагонально-сходных элементов или в парах элементов—групповых аналогов?

1.44. Для полуколичественной оценки степени сходства элементов и их соединений можно воспользоваться графическим сопоставлением каких-либо характеристик этих элементов. Так, если по одной координатной оси откладывать количественные характеристики одного элемента, а по другой оси — те же характеристики другого элемента, то при наличии сходства между элементами точки укладываются на одну прямую, причем тем ближе к этой прямой, чем больше степень сходства между элементами.

Воспользуйтесь этим методом, сопоставив стандартные энтальпии образования галидов лития и магния — элементов, лежащих на одной диагонали и, следовательно, проявляющих диагональное сходство.

Энтальпии образования ΔH_f° , кДж/моль, галидов Li и Mg:

	F	Cl	Br	I
Li	-612	-408	-350	-271
Mg	-1113	-641	-518	—

Для этого по оси абсцисс откладывайте ΔH_f° галидов лития LiF, а по оси ординат — эквивалентные значения (т. е. $\Delta H^\circ/2$) соответствующих галидов магния MgF_2 .

а) Что можно сказать о сходстве галидов этих двух элементов на основании графического сопоставления?

б) С помощью построенного графика определите приблизительное значение ΔH_f° иодида магния, отсутствующее в термодинамических таблицах.

1.45. Если в периодической системе оставить только s- и p-элементы, кроме инертных газов, то получим табл. 8.

Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At
Fr	Ra					

Здесь пустые клетки принадлежат еще не открытым аналогам соответствующих элементов.

Если эту таблицу повернуть на 45° против часовой стрелки, то в горизонтальных строках окажутся элементы, лежащие на диагональных сечениях такой таблицы. Так (не считая углового элемента фтора), первая диагональ будет включать в себя O и Cl, вторая — N, S, Br и т. д.*

Элементы, принадлежащие к одной и той же диагонали, имеют близкие значения первых ионизационных потенциалов и относительных электроотрицательностей, что указывает на их диагональное сходство.

а) Начертите «повернутую» таблицу s- и p-элементов, пронумеруйте диагонали. Для каждой диагонали рассчитайте среднее значение первого ионизационного потенциала и относительной электроотрицательности.

б) Охарактеризуйте сходство элементов, принадлежащих одной и той же диагонали, по следующим признакам: 1) металличность (неметалличность); 2) окислительно-восстановительные свойства простых веществ; 3) кислотно-основные свойства простых веществ (диэлектрики, полупроводники, проводники с металлической проводимостью). Где возможно, проиллюстрируйте сопоставляемые свойства уравнениями соответствующих реакций.

в) В каком направлении (в сторону увеличения или уменьшения) изменяются указанные свойства с ростом номера диагонали?

г) Как изменяются с ростом номера диагонали средние значения первых ионизационных потенциалов и относительных электроотрицательностей — периодически или монотонно?

д) Начертите другую таблицу, повернутую на 45° по часовой стрелке. Проанализируйте каждую «обратную» диагональ по тем же признакам, что и в пункте б. Какой вид сходства элементов проявляется более явственно: диагональное или обратнодиagonальное?

е) Проследите за изменением свойств элементов в «обратных» диагоналях по тем же признакам, что и ранее. Как изменяются эти свойства в пределах каждой «обратной» диагонали?

1.46. Рассмотрите проявление диагонального сходства между литием и магнием на примерах получения и химических свойств оксидов, нитридов, гидроксидов, карбонатов, фторидов, ортофосфатов, перхлоратов.

1.47. Проиллюстрируйте диагональное сходство бора и кремния на примере гидролиза их хлоридов. В чем отличие характера гидролиза хлоридов бора и алюминия, являющихся групповыми аналогами?

1.48. Проведите широкое сопоставление свойств элементов, проявляющих диагональное сходство, пользуясь справочным и монографическим материалом (литий-магний, бериллий-алюминий); при этом воспользуйтесь следующим примерным планом сопоставления:

- физические и химические свойства простых веществ;
- свойства оксидов и гидроксидов;
- свойства бинарных соединений: гидридов, нитридов, карбидов;
- свойства солей (в частности, галидов, карбонатов, фосфатов, перхлоратов и т. д.);
- свойства катионов в водных растворах.

1.49. Наряду с ионными потенциалами Картледжа, представляющими собой отношение валентности иона к эффективному ионному радиусу, сила связи валентных электронов с ядром (атомным остовом) может быть охарактеризована так называемой силовой характеристикой (СХ). Для нейтральных изолированных атомов силовая характеристика равна отношению сродства к электрону к орбитальному радиусу атома $\gamma_a = F/r_a$, а для катионов — отношению n -го потенциала ионизации к орбитальному радиусу $\gamma_k = I_n/r_{n+}$.

Преимущество СХ перед ионными потенциалами заключается в том, что СХ более объективно характеризует свойства свободных атомов и ионов по следующим причинам: 1) валентность — слишком грубая мера заряда иона, не отвечающая его действительному эффективному заряду. С этой точки зрения она иногда уравнивает ионы, существенно отличающиеся друг от друга по многим своим свойствам, хотя и имеющие близкие эффективные ионные радиусы и одинаковые валентности (например: Ti^{3+} и As^{3+} ; Y^{3+} и Tl^{3+} т. д.); 2) ионные радиусы, используемые для расчета потенциалов Картледжа, относятся к ионам в определенных химических соединениях, а отнюдь не к свободным атомам и ионам.

Как ионные потенциалы Картледжа, так и силовые характеристики, позволяя оценить силу кулоновского взаимодействия отрываемого электрона с атомом (или ионом в n -й валентности), очевидно, непосредственно связаны с кислотно-основными свойствами атомов и ионов. Так, все катионы s - и p -элементов в зависимости от величины их СХ можно разделить на щелочные, основные, амфотерные, слабокислотные, сильнокислотные. Границы значений, определяющие кислотно-основные свойства катионов, можно принять для щелочных катионов меньше 200, основных — 200—630, амфотерных — 630—1400, слабокислотных — 1400—3400, сильнокислотных — больше 3400.

В случае d -элементов щелочные катионы вообще отсутствуют. Основными считаются катионы d -элементов с величиной γ_k менее 490, к амфотерным можно отнести катионы, имеющие γ_k от 490 до 1000.

На основании вышеизложенного:

а) пользуясь табл. 1 и 2 прил., вычислите СХ всех катионов, для которых имеются данные по орбитальным радиусам;

б) в зависимости от величины СХ распределите катионы на щелочные, основные, амфотерные, слабокислотные, сильнокислотные (отдельно для s - и p -элементов и для d -элементов);

в) выразите в процентах долю катионов, относящихся к каждой группе. Распределите эти группы в ряд в порядке уменьшения их многочисленности;

г) сопоставьте СХ для катионов одних и тех же элементов, но имеющих разный заряд. Сделайте вывод об изменении кислотно-основных свойств катионов с ростом их заряда;

д) выберите катионы, имеющие близкие значения силовых характеристик, и на основании справочных данных сопос-

тавьте силу образуемых ими кислот или оснований. В принципе, для таких катионов константы кислотности (или основности) должны иметь близкие значения. Если этот прогноз не оправдывается, приведите возможные объяснения.