

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Таланов В.М., Житный Г.М.

## Сборник вопросов и задач по Периодическому закону

Рекомендовано Российской Академией Естествознания  
в качестве учебного пособия  
для студентов химических специальностей  
высших технических учебных заведений

Москва – 2007

ББК 241  
Т 16  
УД К 541.9(076.5)

Сборник вопросов и задач по Периодическому закону / Таланов В. М.,  
Житный Г. М. Под редакцией профессора Таланова В.М. - М.: Издательство  
«Академия Естествознания», 2007. – 103 с.

ISBN 978-5-91327-002-3

Настоящий сборник предназначен для студентов-химиков, в дополнение к обычным задачникам по неорганической химии. Хотя все известные задачки 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.

**Рецензент:**

доктор химических наук, профессор Аминов Т.Г.

ISBN 978-5-91327-002-3

Т 1704000000-26  
7 К 2 (03)-95

© МОО «Академия Естествознания»  
© ИД «Академия Естествознания»  
© Таланов В. М., Житный Г. М., 2006

**Н.П. 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 мироздания,  
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 движения.

"Периодическому закону не грозит разрушение, а только надстройки и пазвитие обещает..."

Д.И. Менделеев

## ПРЕДИСЛОВИЕ

*Курс неорганической химии занимает особое место в системе подготовки специалистов-химиков. Как в университетах, так и в технических вузах он хронологически начинается с химической подготовки 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 вообще 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 разрушить 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. Шукарева «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 сборника 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. Бирон, М.Г. Веселов, А.А. Годовиков, В.И. Гольданский, В.К. Григорович, А.А. Гринберг, М.Х. Карапетьянц, В.М. Клечковский, Д.В. Корольков, 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. Шукарев, 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 квантово-механических 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 всё 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 выра-

женной «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, рас положены 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 первоосновы. Каждый вариант системы имеет свои преимущества и недостатки. Критический анализ этих вариантов, их сопоставление помогают глубже проникнуть 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 правомерность 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 самостоятельному 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 выражает-

ся 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 элементов многие свойства элементе 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 общепризнанно, 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 появляется 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 обратодиагональное 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.

Обратнодиагональное 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.

## 1.1 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 объектах. 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 известны Вам подходы к систематике химических соединений? На основе каких параметров строились эти системы?*

**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 восполь-

зовался «винтовой линией», т. е. линией, нанесенной на образующую поверхность цилиндра под углом  $45^\circ$  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.

*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  $A = n+16$ .

*Таблица 1\**

	Новые названия	Старые названия
1	2	3
Простые вещества, принадлежащие к трём стихиям, которые можно рассматривать как элементы тел.	Свет	Свет
	Теплота	Теплота Тепловой элемент Огненный флюид Огонь Огненная 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

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

1	2	3
Простые не металлические вещества, кислотного характера, способные к окислению.	Сера Фосфор Углерод Радикал мурия Фтористый радикал Борный радикал Сурьма Серебро Мышьяк Висмут Кобальт Медь Олово Железо Марганец Ртуть Молибден Никель Золото Платина Свинец Вольфрам Цинк	Сера Фосфор Чистый уголь Неизвестно Неизвестно Неизвестно 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

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 попадаются нередко элемен-

ты 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) Попробуйте придумать свою форму Периодической системы.*

**1.4.** Среди многочисленных вариантов изображения Периодической системы особое место занимают спиральные формы. Впервые такую необычную форму, содержащую все известные на то время элементы, предложил в 1870 г. Баумгауэр. 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. "Г-н Баумгауэр применяет даже упомянутое мною спиральное распределение элементов, которое я считаю мало принятым и в значительной мере искусственным"

Несмотря на это высказывание автора периодического закона, в дальнейшем предпринимались неоднократные попытки спирального изображения Периодической системы. Одной из последних является спиральная периодическая таблица Т. Бенфи (1960 г.) (рис.1). Её отличительная особенность состоит в том, что в ней нашли своё место как d-элементы (переходные металлы), так и f-элементы (лантаноиды и актиноиды), кроме того, оставлены места для еще неоткрытых элементов.

*а) Какие достоинства таблицы Бенфи Вы можете отметить?*

*б) Согласны ли вы с утверждением о том, что эта форма более естественно согласуется с идеей развития, усложнения состав элементов, чем более распространенная короткопериодная форма Периодической систем?*

*в) Разрешаются ли проблемы размещения водорода, лантаноидов, актиноидов и других элементов на таком графике?*

*г) Внесите номера ещё не открытых элементов в пустые клетки спиральной периодической таблицы Бенфи.*

**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».*

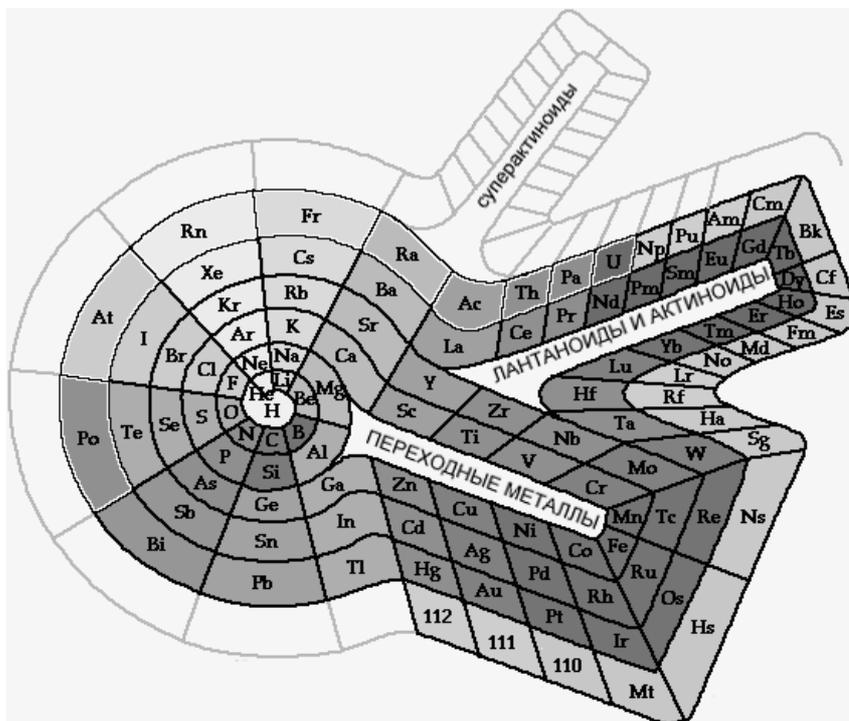


Рис. 1. Спиральная периодическая таблица  
(разработана проф. Т. Бенфи в 1960 г.)

**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.

*а) Найдите в литературе по истории химии таблицу, предложенную Л.Мейером.*

*б) Содержится ли в этой таблице идеи периодичности свойств химических элементов?*

**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, у Вас есть аргументированные альтернативные варианты? Приведите их и обоснуйте как можно полнее.*

**1.10.** Известный американский ученый Г. Сиборг, успешно работавший в области химии трансурановых 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 предложил простой способ определения порядковых номеров элементов, 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? Н.А. Морозов создает свою таблицу (табл. 2), состоящую из восьми вертикальных рядов – классов углеводородов, их радикалов и семи горизонтальных рядов.

Таблица 2

Периоды	1	$\text{CH}_4$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}$	$\text{C}$		
	2	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_3$	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}$	$\text{C}_2$
	3	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_5$	$\text{C}_3\text{H}_4$	$\text{C}_3\text{H}_3$	$\text{C}_3\text{H}_2$
	4	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_4\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_7$	$\text{C}_4\text{H}_6$	$\text{C}_4\text{H}_5$	$\text{C}_4\text{H}_4$
	5	$\text{C}_{11}\text{H}_{2n+2}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$
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?*

## 1.2 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) непериодически? 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 (А) отдельных изотопов (табл. 3):

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

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

Таблица 3

Никель			Теллур		
Изотоп	Содержание в природном элементе, %	A	Изотоп	Содержание в природном элементе %	A
$^{58}\text{Ni}$	67,88	57,93	$^{120}\text{Te}$	0,09	119,90
$^{60}\text{Ni}$	26,23	59,93	$^{122}\text{Te}$	2,46	121,90
$^{61}\text{Ni}$	1,19	60,93	$^{123}\text{Te}$	0,87	122,90
$^{62}\text{Ni}$	3,66	61,93	$^{124}\text{Te}$	4,16	123,90
$^{64}\text{Ni}$	1,08	63,93	$^{125}\text{Te}$	6,99	124,90
			$^{126}\text{Te}$	18,71	125,90
			$^{128}\text{Te}$	31,80	127,90
			$^{130}\text{Te}$	34,90	129,90

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

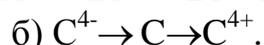
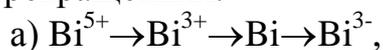
$$\text{Mn} : 0,128; \text{Mn}^{2+} : 0,039; \text{Mn}^{4+} : 0,038.$$

Как можно объяснить:

а) уменьшение радиусов при переходе от  $\text{Mn}$  к  $\text{Mn}^{4+}$ ?

б) значительно более резкое уменьшение радиуса при переходе от  $\text{Mn}$  к  $\text{Mn}^{2+}$ , чем при превращении  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{Mn}^{4+}$ ?

**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-сжатие > p-сжатие > d-сжатие.

б) Почему у Cr 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 Вг «выпадает» из общей закономерности, имея больший атомный радиус, чем у предыдущего элемента (Se). В 5-ом периоде этот максимум отсутствует – атомный радиус I меньше, чем у предшествующего элемента Те. 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.

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.

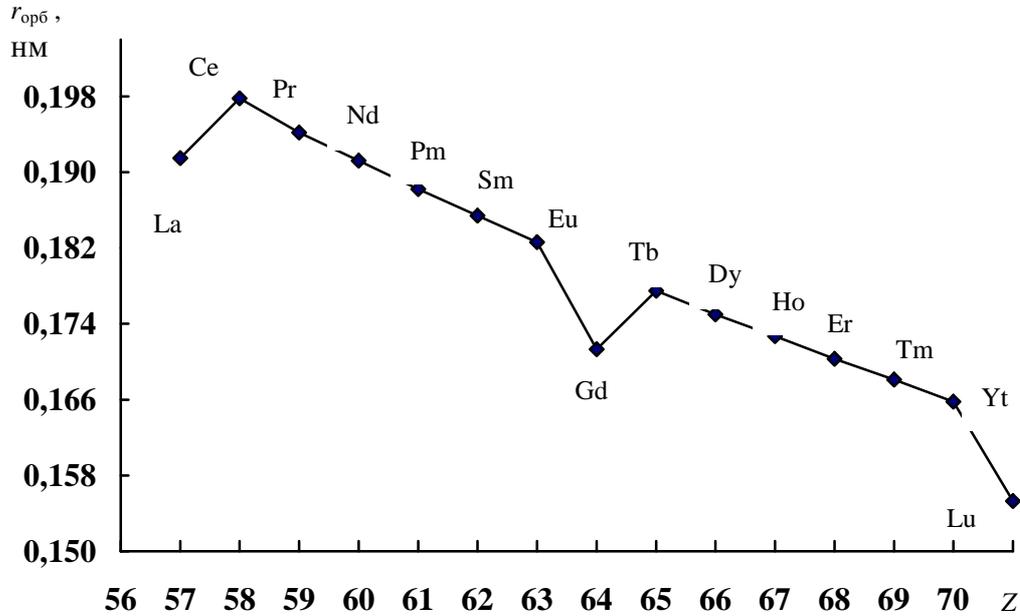


Рис. 2. Зависимость орбитального радиуса (радиусы внешних орбиталей)  $f$ -элементов 6-го периода от заряда ядра

**1.20.** Изoeлектронными называют частицы, имеющие одно и то же общее число электронов и одинаковое их распределение на внешнем энергетическом уровне. Так, катионы элементов 3-го периода  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{S}^{6+}$ ,  $\text{Cl}^{7+}$  и анионы 2-го периода  $\text{C}^{4-}$ ,  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{F}^-$  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:  $\text{C}^{4-} - 0,260$ ;  $\text{N}^{3-} - 0,171$ ;  $\text{O}^{2-} - 0,140$ ;  $\text{F}^- - 0,136$ .

Орбитальный атомный радиус неона равен  $0,0354$  нм.

*Представьте графически ход изменения орбитальных радиусов изoeлектронных частиц 2-го и 3-го периодов в зависимости от порядкового номера, 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 некаиносимметричные орбитали и электроны? Приведите примеры кайносимметричных и некаиносимметричных 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 Ве 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  $r_{\text{орб}} = f(z)$  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) Te.

**1.24.** Постройте графики изменения первого и второго потенциалов 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 непериодических (т. е.  $s$ - или  $p$ -) элементов одного и того же периода, у которых сумма валентных электронов равно восьми, удивительно мало изменяется в пределах периода. Например, для второго периода

$$I_1(\text{Li}) + I_1(\text{F}) = 5,4 + 17,4 = 22,8 \text{ эВ};$$

$$I_1(\text{Be}) + I_1(\text{O}) = 9,3 + 13,6 = 22,9 \text{ эВ};$$

$$I_1(\text{B}) + I_1(\text{N}) = 8,3 + 14,5 = 22,8 \text{ эВ};$$

$$I_1(\text{C}) + I_1(\text{C}) = 11,3 + 11,3 = 22,6 \text{ эВ};$$

Проверьте, выполняется ли эта закономерность для непереходных 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».

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.  $F_{\text{Ca}} < F_{\text{Mn}} < F_{\text{Zn}}$ ?

**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 примыкающих).

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.

**1.29.** Воспользовавшись справочными данными, приведенными в приложении (табл. 1 и 2), изобразите на одном и том же графике зависимость ионных ( $\text{Me}^{2+}$ ) и атомных (Me) орбитальных радиусов  $s$ -элементов второй группы в зависимости от атомного номера. Обратите внимание на то, что обе кривые имеют приблизительно монотонный 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  $r_{\text{ион}} = f(r_{\text{орб}})$  должен представлять собой в первом приближении прямую линию. Проверьте это предположение, откладывая на оси абсцисс атомные, а на

оси ординат — ионные радиусы для каждого элемента. Через полученные точки проведите прямую и ответьте на следующие вопросы:

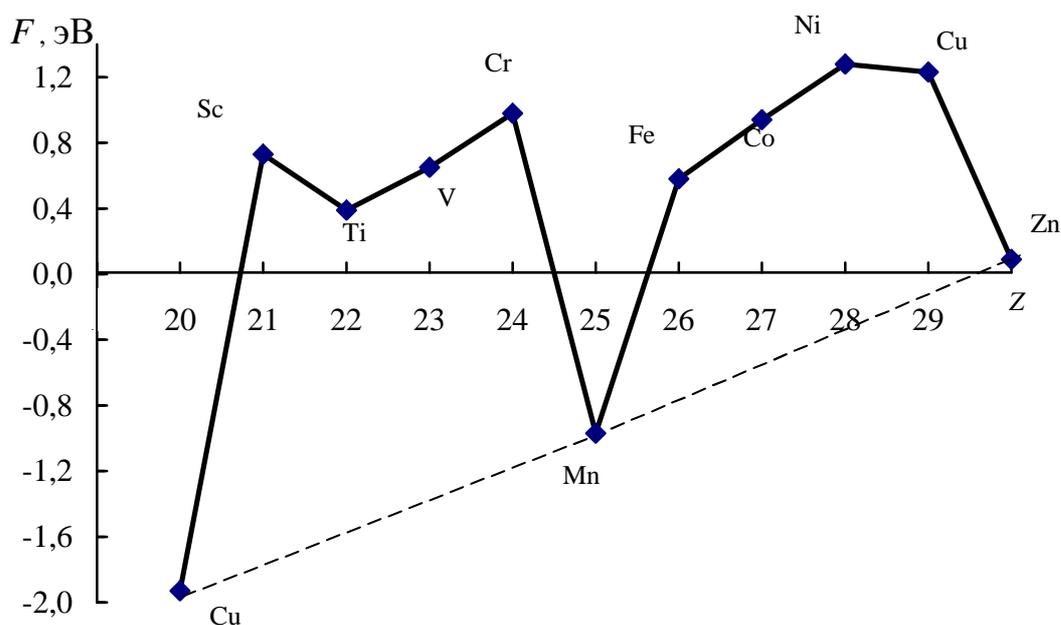


Рис. 3. Зависимость сродства к электрону ( $F$ ) атомов элементов 4 периода от заряда ядра

- укладываются ли полученные на графике точки на прямую?
- Чем можно объяснить, что на полученной кривой расстояние между точками, соответствующими Mg и Ca, больше, чем расстояние между другими соседними точками?
- На основании полученного графика представьте зависимость  $r_{\text{ион}} = f(r_{\text{ат}})$  в форме уравнения прямой линии  $r_{\text{ион}} = Ar_{\text{ат}} + B$ , определив для этого коэффициенты  $A$  и  $B$ .
- 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 ( $I_{\text{cp}}$ ) элемента. Здесь  $I_1, I_2, \dots, I_n$  соответственно первый, второй и  $n$ -ый ионизационный потенциал, а  $n$  – номер группы, в которой находится элемент. Так, для Li  $I_{\text{cp}} = I_1$ , для Be  $I_{\text{cp}} = (I_1 + I_2)/2$  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  $\text{ЭО} = A\sqrt{I_{\text{cp}}}$ , где  $A$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от номера периода.

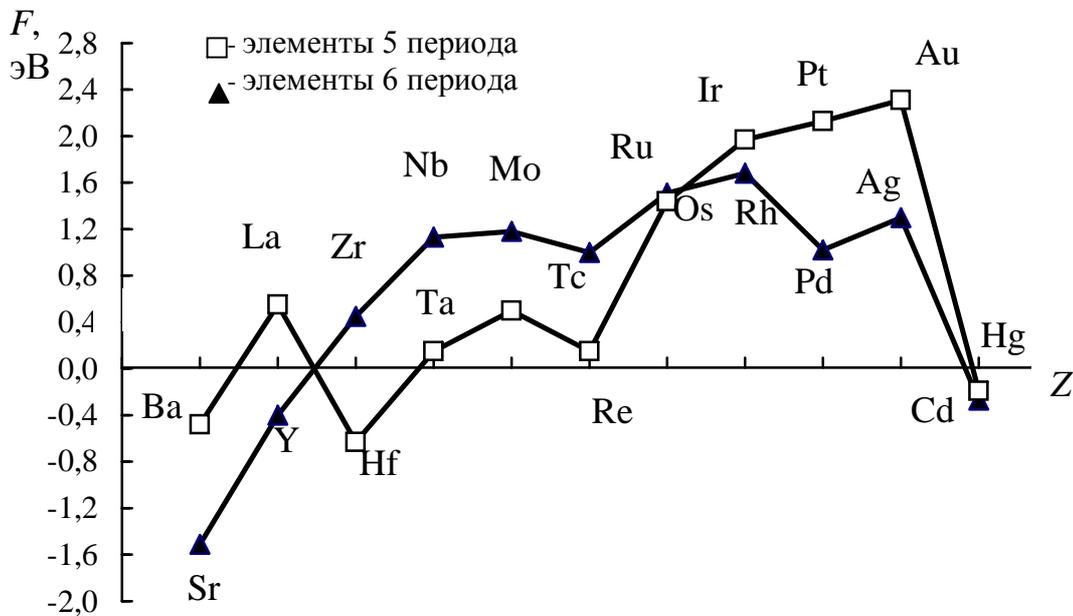


Рис. 4. Зависимость сродства к электрону ( $F$ ) атомов d-элементов 5 и 6 периодов от заряда ядра ( $Z$ )

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  $A$  друг от друга?

б) Попробуйте найти объяснение прямой зависимости ЭО непреходящих элементов от  $I_{ср}$ .

**1.31.** Некоторые ученые считают, что квантовая теория дала полное объяснение системы элементов. Известный ученый, посвятивший теории Периодической системы многие свои труды, профессор 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  $p$ -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  $p$ -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.

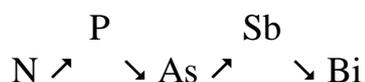
б) Появление первых электронов на новых подуровнях, согласно статистической теории Томаса-Ферми, определяется выражением

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

где  $Z_e$  – соответствующий критический атомный номер, принадлежащий элементу, с которого начинается заполнение соответствующего подуровня,  $l$  – орбитальное квантовое число и  $\gamma_a$  – 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 реакций 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 одноступенчатых соединений (в первую очередь – высших оксидов и фторидов) элементов главных подгрупп IV – VIII групп.*

**1.33.** Воспользовавшись данными табл. 3 приложения, постройте графики зависимости первого ( $I_1$ ), второго ( $I_2$ ) третьего ( $I_3$ ) и четвертого ( $I_4$ ) потенциалов ионизации  $p$ -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  $I_1 < I_2 < I_4 \dots$ ?

а) 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  $I_2 + I_3 + I_4$  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. 4 приведены, кДж/моль: стандартные энтальпии образования трихлоридов  $p$ -элементов III группы из простых веществ ( $\Delta H_{298}^0$ ), энтальпии образования газообразных трихлоридов этих же элементов из простых веществ при стандартной температуре ( $\Delta H_{г,298}$ ) и энтальпии образования этих же соединений в газообразном состоянии из свободных атомов при стандартной температуре ( $\Delta H_{г,298}^{св}$ ).

Представьте графически изменение каждой термодинамической характеристики для ряда элементов от В до Тl и 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 выявляется в наиболее «чистом» виде?

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

Таблица 4

Энтальпия образования	BCl	AlCl <sub>3</sub>	GaCl <sub>3</sub>	InCl <sub>3</sub>	TlCl
$\Delta H_{298}^0$	-395	-695	-524	-537	-351
$\Delta H_{г}$	-401	-585	-443	-371	-212
$\Delta H_{г,298}^{св}$	-1329	-1271	-1078	-970	-756

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

**1.35.** Замечено, что для бинарных водородных соединений  $p$ -элементов вторичная периодичность не проявляется. Убедитесь в этом, построив график изменения стандартных энтальпий образования галоидоводородов  $\Delta H_{г}^0$ , 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  $p$ -элементов.

**1.36.** Теплоты плавления ( $\Delta H_{пл}$ , кДж/моль) и температуры кипения ( $t_{к}$ , °C) галогеноводородов имеют значения, представленные в табл. 5.

Таблица 5

Параметр	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta H_{пл}$	4,58	1,99	2,41	2,87
$t_{к}$	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 *p*-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.

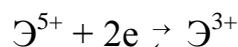
Проиллюстрируйте это утверждение, представив графически изменение стандартных энтальпий образования (кДж /моль) оксидов ЭО и диоксидов ЭО<sub>2</sub> элементов от С до Рb, пользуясь данными табл. 6.

Таблица 6

Оксид	С	Si	Ge	Sn	Pb
ЭО	- 110	- 88	- 42	- 4,2	+ 46
ЭО <sub>2</sub>	- 393	- 878	- 552	- 581	- 267

Дайте объяснение этому явлению. Какие из диоксидов ЭО<sub>2</sub> 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 стадий 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, затухает 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 восстановления высших кислородных соединений *p*-элементов V группы в кислой среде по схеме:



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

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

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

а) Представьте графически изменение  $E^\circ$  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 редко земельные 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 элементе между тулием 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 Li-Mg, Na-Ca, K-Sr, Rb-Ba, Cs-Ra, , Ti-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 обратно-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 нм;  $\text{Mg}^{2+}$  : 0,065 нм;  $\text{F}^-$  : 0,136 нм;  $\text{O}^{2-}$  : – 0,140.

Между тем температуры плавления  $\text{LiF}$  и  $\text{MgO}$  соответственно равны  $848^\circ\text{C}$  и  $2850^\circ\text{C}$ . Чем объяснить такую большую разницу температур плавления у этих соединений?

У какого из соединений каждой пары ( $\text{BeF}_2$  и  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CaF}_2$  и  $\text{CeO}_2$ ) температура плавления выше? (Учтите, 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  $\Delta H_f^0$ , кДж/моль, галидов  $\text{Li}$  и  $\text{Mg}$ :

	F	Cl	Br	I
Li	- 612	- 408	- 350	- 271
Mg	- 1113	- 648	- 518	-

По оси абсцисс откладывайте  $\Delta H_f^0$  - галидов лития  $\text{Li}\Gamma$ , а по оси ординат - эквивалентные значения (т. е.  $\Delta H^\circ/2$ ) соответствующих галидов магния  $\text{Mg}\Gamma_2$ .

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

б) С помощью построенного графика определите приблизительное значение  $\Delta H_f^\circ$  иодида магния, отсутствующее в термодинамических таблицах.

**1.45.** Если в Периодической системе оставить только s-и p-элементы, кроме инертных газов, то получим, табл. 7

Таблица 7

Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	P
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  $45^\circ$  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 и их соединений; 4) электрические 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  $45^\circ$  по часовой стрелке. Проанализируйте каждую «обратную» диагональ по тем же признакам, что и в пункте б. Какой вид сходства элементов проявляется более явно: диагональное или обратнодиагональное?

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:

- а) физические и химические свойства простых веществ;*
- б) свойства оксидов и гидроксидов;*
- в) свойства бинарных соединений: гидридов, нитридов, карбидов;*
- г) свойства солей (в частности галидов, карбонатов, фосфатов, перхлоратов и т. д.);*
- 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  $Th^{3+}$  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 СХ, 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  $\gamma_k$  менее 490, к амфотерным можно отнести катионы, имеющие  $\gamma_k$  от 490 до 1000.

На основании выше изложенного:

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 сопоставьте 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.

## 2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Периодичность проявляется не только в изменении свойств изолированных атомов, простых веществ или химических соединений, но сопровождает практически любое химическое явление, если это явление представить как функцию порядкового номера элемента. Поэтому при изучении любых разделов современной химии можно выявить часто весьма сложные Периодические зависимости, многие из которых еще не получили убедительного объяснения.

Интерпретация таких зависимостей осложняется наложением друг на друга отдельных факторов или стадий, из которых складывается рассматриваемое явление.

В данном разделе рассматриваются некоторые аспекты проявления периодичности при образовании химических связей и в комплексообразовании.

### 2.1 Химическая связь

**2.1.** Энергия диссоциации двухатомных гомонуклеарных молекул  $\text{Э}_2$  и длины связей в них для элементов второго периода имеют следующие значения:

Молекула	$\text{Be}_2$	$\text{B}_2$	$\text{C}_2$	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{F}_2$	$\text{Ne}_2$
Энергия диссоциации, кДж/моль	0	274	602	941	493	155	0
Длина связи, нм	—	0,160	0,120	0,110	0,120	0,140	—

На основании метода молекулярных орбиталей объясните изменение прочности связи в молекуле по периоду, а также изменение длины связей.

**2.2.** Экспериментально установлено, что элементы второго периода образуют намного более прочные  $\pi$ -связи, чем элементы других периодов.

*Предложите возможное объяснение этого экспериментального факта,*

**2.3.** Степень ионности связи А-В приближенно характеризуется следующим эмпирическим соотношением:

степень ионности, % =  $16(X_A - X_B) + 3,5(X_A - X_B)^2$ , где  $X_A$  и  $X_B$  соответственно электроотрицательности элементов А и В.

*а) Пользуясь табл. 5 прил. вычислите степень ионности связей в гидридах и фторидах элементов второго периода. Дайте объяснение полученным результатам.*

*б) То же – для гидридов и фторидов s и p-элементов, принадлежащих к одной и той же группе.*

**2.4.** Правило числа соседей Юм-Розери, связывающее состав молекул элементов с их положением в Периодической системе, гласит: число соседей у атома неметалла в молекуле равно разности  $(8 - N)$ , где  $N$  - номер группы в системе. Под «соседями» подразумеваются соседние атомы, с которыми может быть связан любой атом молекулы ординарными ковалентными связями. На основании этого правила ответьте на следующие вопросы:

*а) Почему молекулы инертных газов одноатомны?*

*б) Почему молекулы галогенов двухатомны?*

*в) Почему молекула фосфора имеет пирамидальное строение?*

*г) Почему многоатомные молекулы серы имеют кольцеобразное строение?*

**2.5.** Согласно модели локализованных электронных пар (метод Гиллеспи), все дигалогениды s-элементов второй группы должны быть линейными. Между тем примерно половина этих соединений имеют нелинейную конфигурацию, что отражено в табл. 8.

Таблица 8

Элемент	F	Cl	Br	I
Be	л	л	л	л
Mg	н	л	л	л
Ca	н	л	л	л
Sr	н	н	л	л
Ba	н	н	н	н

Здесь: л-линейная молекула; н-нелинейная молекула (угловая).

*а) Какие возможные причины отклонения от модели локализованных электронных пар Вы могли бы указать?*

*б) Как и почему влияет величина орбитальных радиусов катиона и аниона на геометрию молекул на примере дигалогенидов s-элементов второй группы?*

**2.6.** Вероятность гибридизации определяется по меньшей мере двумя факторами: 1) энергетической близостью гибридизирующихся орбиталей; 2) энергетическим эффектом образования гибридных связей.

а) Расчетным путем оцените значение первого фактора. Для этого найдите разность между потенциалом ионизации последнего  $p$ -электрона и первого  $s$ -электрона для различных  $p$ -элементов.

б) На основании проведенного расчета подтвердите или опровергните утверждение о том, что в пределах каждого периода вероятность  $sp$ -гибридизации быстро уменьшается с увеличением атомного номера; с увеличением же номера периода она увеличивается.

в) Энергетический эффект образования связи в первом, грубом приближении можно считать пропорциональным силовым характеристикам атомов ( $\gamma_a$ ) или ионов ( $\gamma_k$ ), представляющим собой следующие соотношения:

$$\gamma_a = F/r_a, \quad \gamma_k = I_n/r_{n+},$$

где  $r_a$  - орбитальный радиус атома;  $r_{n+}$  - орбитальный радиус иона с зарядом  $n$ ;  $F$  - сродство к электрону атома;  $I_n$  -  $n$ -й потенциал ионизации атома;  $\gamma_a$  - силовая характеристика атома;  $\gamma_k$  - силовая характеристика катиона.

На основании приведенных формул, энергетический эффект образования связи должен расти с увеличением атомного номера в пределах периода и уменьшаться с увеличением номера периода.

Проверьте и это утверждение расчетом.

г) Два указанных фактора имеют противоположные знаки. Какова их относительная роль в образовании линейных молекул  $MCl_2$ , где  $M$  - двухзарядные ионы  $Be$ ,  $Mg$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ?

**2.7.** Как известно, простые вещества - хотя и достаточно условно - делятся на металлы и неметаллы. Характерной чертой металлов является наличие в них металлической связи, в то время как неметаллы представляют собой вещества, структурные единицы которых связаны между собой преимущественно ковалентной связью. Переходными свойствами обладают так называемые полуметаллы. Граница между металлами и неметаллами более четко проявляется на диаграммах зависимостей обратных орбитальных радиусов от атомного номера, а также энергии сродства к электрону от орбитальных радиусов.

а) Постройте обе указанные диаграммы. Прямыми линиями разбейте совокупность полученных точек на два поля, одно из которых принадлежит металлам, а другое - неметаллам. Где находятся точки, принадлежащие мышьяку, сурьме, висмуту, теллуру, полонию - элементам, которые можно отнести к полуметаллам? К металлам или неметаллам следует отнести астат?

б) Примечательно, что из всех известных элементов лишь два оказываются на первой диаграмме не на своем поле - бериллий и магний, - которые, образуя простые металлические вещества, попадают в поле неметаллов. Случайно ли это? На второй диаграмме в поле неметаллов попадает также палладий, для которого, по-видимому, неверно найден орбитальный радиус.

## 2.2 Комплексообразование

**2.8.** Обобщение экспериментальных данных о способности атомов к комплексообразованию приводит к следующим выводам:

А. Минимум способности к комплексообразованию приходится на элементы нулевой группы (инертные газы) и непосредственно примыкающие к ней главные подгруппы седьмой и первой групп.

Б. Максимум способности к комплексообразованию совпадает с нахождением элемента в восьмой группе. То же наблюдается у элементов побочных подгрупп, примыкающих к восьмой группе.

В. В больших периодах способность к комплексообразованию оказывается наименьшей по краям и примерно максимальной в центре. Такое же положение, в основном, характерно и для малых периодов.

Г. В пределах главных подгрупп способность к комплексообразованию связана с некоторой оптимальной областью значений силы ионного поля, приближенно характеризующейся отношением  $e/r^2$  (где  $e$  – заряд иона комплексообразователя, а  $r$  – его радиус). Очень малые значения этой величины ( $e/r^2 < 1$ ) резко снижают тенденцию к комплексообразованию, а очень большие ( $e/r^2 > 10-15$ ) способствуют увеличению прочности комплексов с некоторыми определенными лигандами, но зато снижают разнообразие возможных лигандов.

*а) Дайте объяснение каждой из указанных закономерностей.*

*б) Проиллюстрируйте отмеченные закономерности как можно большим количеством примеров с привлечением справочного и фактического материала.*

**2.9.** При образовании комплексного соединения формируются молекулярные орбитали из атомных орбиталей центрального атома и лигандов. Последние образуют связи с центральным атомом металла по  $\sigma$ -донорному типу ( $s$ - и  $p$ -орбитали атомов лигандов) или по  $\pi$ -донорному типу ( $p$ - и  $d$ -орбитали атомов лигандов). В последнем случае используется одна из двух возможностей: лиганд выступает в качестве донора электронов (прямые  $\pi$ -донорные связи) или в качестве акцептора  $d$ -электронов (а может быть и  $f$ -электронов) центрального атома (обратные  $\pi$ -донорные или дативные связи). Донорные свойства лиганда реализуются за счет его  $s$ - и  $p$ -атомных орбиталей, а  $\pi$ -акцепторные свойства – за счет вакантных  $p$ - и  $d$ -орбиталей.

Центральный атом предоставляет для комплексообразования  $s$ -орбитали (только  $\sigma$ -связи),  $p$ -орбиталей ( $\sigma$ - и  $\pi$ -связи),  $d$ -орбитали ( $\sigma$ - и  $\pi$ -связи),  $f$ -орбитали ( $\sigma$  и  $\pi$ -связи). При наличии частично заполненных  $d$ - и  $f$ -орбиталей центрального атома могут возникнуть обратные  $\pi$ -связи (в этом случае атом металла яв-

ляется донором электронов) и связи типа металл-металл,  $\sigma$ ,  $\pi$ - и  $\delta$ -типа), а также кластерные комплексные соединения.

Возможность участия тех или иных орбиталей центрального атома в комплексообразовании меняется от периода к периоду (табл. 9).

Как видно из этой таблицы, способность к комплексообразованию от периода к периоду у атомных орбиталей увеличивается. В первом периоде комплексообразование может идти только за счет  $1s$ -орбитали, во втором – участвуют одна  $s$ - и три  $p$ -орбитали, в третьем к ним присоединяются  $3d$ -орбитали, способные принимать электроны от донорных атомов лигандов; в четвертом – впервые появляется возможность образования дативных  $\pi$ -связей. Наконец, в шестом и седьмом периодах возникает возможность участия в комплексообразовании  $f$ -орбиталей.

Таким образом, в каждом новом периоде сохраняются возможности координации предыдущего и появляются новые возможности.

Таблица 9

Периоды		Атомные орбитали				
		$s$	$p$	$d$ (акцепторные)	$d$ (донорные)	$f$
1	H–He	+	–	–	–	–
2	Li–Ne	+	+	–	–	–
3	Na–Ar	+	+	+	–	–
4	K–Kr	+	+	+	+	–
5	Rb–Xe	+	+	+	+	–
6	Cs–Rn	+	+	+	+	+
7	Fr–Ku	+	+	+	+	+

Приведите как можно больше примеров комплексных соединений, в состав которых входят элементы различных периодов системы, иллюстрирующих табл. 10.

**2.10.** В табл. 10 показаны типы химических связей комплексообразователей с лигандами различного типа.

Данные этой таблицы непосредственно вытекают из табл. 9 и до известной степени ее повторяют. Они показывают увеличение разнообразия и типов связей при переходе от периода к периоду.

Проанализируйте на примерах, подобранных Вами к предыдущей задаче, какие типы химических связей встречаются в комплексных соединениях.

**2.11.** Усложнение типа химических связей ведет и к усложнению типа координации. В первом периоде реализуется только координационное число 2 (например, в  $\text{HF}^-$ ), хотя при наличии водородной связи о координации можно говорить только при равноценности обеих связей в группе  $\text{XHX}$ . Координационные числа и геометрия комплексных соединений для других периодов приводятся в табл. 11.

Таблица 10

Периоды		Химические связи				
		$\sigma$ - донорные	$\pi$ - донорные	$\pi$ - акцепторные	Металл- металл	Кластерные соединения
1	H–He	+	–	–	–	–
2	Li–Ne	+	+	–	–	–
3	Na–Ar	+	+	–	–	–
4	K–Kr	+	+	+	+	–
5	Rb–Xe	+	+	+	+	–
6	Cs–Rn	+	+	+	+	+
7	Fr–Ku	+	+	+	+	+

**Примечание.** Во всех случаях термины «донорный» и «акцепторный» относятся к атомам лигандов.

Описанные ранее тенденции к усложнению координации в каждом новом периоде отчетливо видны здесь: сохранение типов, свойственных предыдущему периоду, и появление новых, как правило, более сложных. При переходе от одного периода к другому увеличивается координационное число. В первом его предельное значение равно 2, во втором – 4 (одна  $s$ - и три  $p$ -орбитали). В третьем периоде у центральных атомов появляются  $3d$ -орбитали, и в связи с этим координационное число может достигнуть 6 ( $s$ -,  $p$ -,  $d$ -орбитали).

В четвертом периоде в координации могут участвовать частично заполненные  $3d$ -орбитали. Это ведет к новой геометрии (квадратные комплексы), а также к новым, более высоким, координационным числам (7 и 8). В пятом и последующих периодах появляются комплексные числа с координационным числом 9.

Таблица 11

Периоды		Координационные числа								
		2	3	4 тетра- ра- эдр	5	6	4 квад- рат	7	8	9
1	H–He	+	–	–	–	–	–	–	–	–
2	Li–Ne	+	+	+	–	–	–	–	–	–
3	Na–Ar	+	+	+	+	+	–	–	–	–
4	K–Kr	+	+	+	+	+	+	+	+	–
5	Rb–Xe	+	+	+	+	+	+	+	+	+
6	Cs–Rn	+	+	+	+	+	+	+	+	+
7	Fr–Ku	+	+	+	+	+	+	+	+	+

*а) Приведите примеры, комплексных (координационных) соединений со всеми координационными числами, указанными в табл. 12. Какие атомные ор-*

битали комплексообразователя принимают участие в формировании координационных полиэдров?

б) Известно, что центральной атом не всегда в полной мере использует свои потенциальные возможности комплексообразования, и его координационное число может и не достигать своих предельных значений. Обсудите возможные причины этого явления.

**2.12.** Специфика образования определенных типов химических связей в различных периодах лежит в основе приведенной ниже классификации (табл. 12).

Таблица 12

Группы лигандов	Лиганды	Примеры	Свойства		
			$\sigma$ -донорные	$\pi$ -донорные	$\pi$ -акцепторные
1	$\sigma$ -донорные	$\text{NH}_3, \text{NR}_3$	+	–	–
2	$\sigma$ - $\pi$ -донорные	$\text{F}^-, \text{OH}^-$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{ROH}$ , ами- нокислоты комплексон- ны	+	+	–
3	$\sigma$ - $\pi$ -донорные со слабыми $\pi$ -акцепторными свойствами	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ , $\text{S}^{2-}, \text{SeH}^-$ , $\text{R}_2\text{S}, \text{R}_2\text{Se}$ , $\text{R}_3\text{PO}$	+	+	+
4	$\sigma$ -донорные $\pi$ -акцепторные	$\text{CN}^-$ $\text{CO}, \text{NO}, \text{PR}_3$	+	–	+
5	$\pi$ -донорные $\pi$ -акцепторные	$\text{C}_2\text{H}_5^-$ , $\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_6$	–	+	+

Лиганды третьей группы особенно характерны для металлов побочных подгрупп (IB, II B, IIIB), четвертая и пятая группы образуют комплексы с неметаллами, имеющими во внешней оболочке частично или полностью заполненные  $d$ -орбитали.

Здесь проявляется известная классификация ионов на две подгруппы А и В; ионы подгруппы А образуют комплексы с первыми двумя группами лигандов (особенно со второй), подгруппы В – с третьей и четвертой группами лигандов.

При движении вдоль периода можно наблюдать две тенденции, изменяющиеся в противоположных направлениях:

– уменьшение числа вакантных орбиталей (появление несвязывающих и антисвязывающих орбиталей), что приводит к уменьшению максимально возможного координационного числа и некоторому ограничению возможностей координации;

– понижение энергии валентных орбиталей (углубление энергетических уровней), приближение ее к энергии орбиталей лигандов, что увеличивает эффект связывания, а следовательно, ведет к увеличению прочности связи.

*Покажите на примерах, что эти две тенденции приводят к тому, что оптимальные условия для комплексообразования реализуются примерно в середине периода. Так, в частности, наиболее стабильные соединения с координационным числом 6 образуются при электронной конфигурации  $d^6$ . Как в этом можно убедиться?*

**2.13.** В химии координационных соединений установлена интересная особенность: повышенная стабильность комплексов, содержащих катион с электронной оболочкой, заполненной наполовину. Это приводит к появлению своеобразной двойной периодичности и к повторению некоторых свойств ионов в парах  $d^5-d^{5+S}$  ( $S=0-5$ ) (здесь  $S$ -число электронов на подуровне  $d$ , изменяющееся от 0 до 5). Так, например, в комплексах типа  $MeL_6$ , со структурами  $d^3$  и  $d^8$  (так же, как и в  $MeL_4$  с конфигурациями  $d^2$  и  $d^7$ ) много общего: правильное октаэдрическое строение (тетраэдрическое – в структурах  $d^2$  и  $d^7$ ), повышенная стабильность по сравнению с соседними ионами, замедленность реакций замещения и т. д. Наблюдается сходство между октаэдрическими комплексами со структурой  $d^3$  и низкоспиновыми октаэдрическими комплексами со структурой  $d^6$ : в первом случае орбитали  $t_{2g}$  заполнены наполовину, во втором – полностью (сравните, например, комплексы типа  $[Cr^{III}L_6]$  и  $[Co^{III}L_6]$ ).

Используя справочный материал, расширьте перечень примеров, подтверждающих приведенную закономерность. Если Вам удалось найти убедительные доказательства ограниченности указанной особенности химии координационных соединений (что является особенно ценным результатом), подумайте над возможными причинами этих отклонений.

**2.14.** С помощью данных, приведенных в табл. 13, постройте кривые зависимости теплоты образования комплексных ионов от порядкового номера металла-комплексообразователя.

*а) Сделайте оценку неизвестных теплот образования.*

*б) Объясните появление «горбов» на этой кривой в рамках теории поля лигандов.*

**2.15.** Проанализируйте термодинамические характеристики некоторых реакций комплексообразования в связи с положением элементов - комплексообразователей в Периодической системе. Для сопоставления термодинамических характеристик можно избрать универсальный лиганд - второй группы - этилендиаминтетраацетат. В табл. 14 и 15 приведены значения логарифмов констант устойчивости ( $\lg K$ ) комплексов с этилендиаминтетраацетатом. Экспериментальные данные, приведенные в табл. 14 и 15, в большинстве своем точ-

ны, хотя некоторые из них вызывают сомнение. По-видимому, завышенное значение получено для  $\text{ScEdta}^-$ . Несколько завышено, вероятно, и значение  $\lg K_1$  для индия – оно значительно больше соответствующих значений  $\lg K_1$  для элементов IIIA и IIIB групп.

Таблица 13

Металл	Теплота образования газообразных комплексов, кДж/моль		Металл	Теплота образования газообразных комплексов, кДж/моль	
	$\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Me}(\text{NH}_3)_6^{2+}$		$\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Me}(\text{NH}_3)_6^{2+}$
$\text{Ca}^{2+}$	1219,3	1143,9	$\text{Co}^{2+}$	1554,5	1684,4
$\text{Cr}^{2+}$	–	1508,4	$\text{Ni}^{2+}$	1562,9	1717,9
$\text{Mn}^{2+}$	1290,5	1420,4	$\text{Cu}^{2+}$	1567,7	1717,9
$\text{Fe}^{2+}$	–	1546,1	$\text{Zn}^+$	1504,2	1650,9

Таблица 14

IA	IB	IIA	IIB	IIIA	IIIB
Li 2,8		Be –			
Na 1,7		Mg 8,7		Al 16,1	
K –		Ca 10,6		Sc 23,1	
Rb –	Cu 7,3	Sr 8,6	Zn 16,6	Y 17,4	Ga 20,3
Cs –	Ag 7,3	Ba 7,8	Cd 16,5	La-Lu 14,7-19,1	In 24,9
			Hg 22,1		Tl 22,5

Таблица 15

$d^0$	$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$
$\text{Ca}^{2+}$ 10,6	$\text{Sc}^{2+}$ –	$\text{Ti}^{2+}$ –	$\text{V}^{2+}$ 12,7	$\text{Cr}^{2+}$ –	$\text{Mn}^{2+}$ 13,5	$\text{Fe}^{2+}$ 14,4	$\text{Co}^{2+}$ 16,1	$\text{Ni}^{2+}$ 18,5	$\text{Cu}^{2+}$ 18,9	$\text{Zn}^{2+}$ 16,6
$\text{Sc}^{3+}$ 23,1	$\text{Ti}^{3+}$ 21,3	$\text{V}^{3+}$ 25,9	$\text{Cr}^{3+}$ –	$\text{Mn}^{3+}$ –	$\text{Fe}^{3+}$ 25,1	$\text{Co}^{3+}$ 36	$\text{Ni}^{3+}$ –	Cu –	$\text{Zn}^{3+}$ –	–

**2.16.** Для инертных газов давно известны кристаллогидраты типа  $\text{X} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , которые можно рассматривать как комплексные соединения этих элементов в их нулевой степени окисления.

Связь атомов инертных газов с молекулами воды в таких кристаллогидратах осуществляется за счет сил межмолекулярного взаимодействия, которые складываются из: 1) ориентационных сил притяжения постоянных диполей; 2) индукционных сил притяжения индуцированных диполей; 3) дисперсионных сил притяжения временных диполей, возникающих за счет временного смещения электронных оболочек относительно ядра.

*Учитывая указанные типы межмолекулярных взаимодействий, объясните известный факт уменьшения устойчивости кристаллогидратов инертных газов в направлении  $Rn \rightarrow He$ . Какая из составляющих межмолекулярного взаимодействия имеет при этом решающее значение? При каких условиях могут существовать эти кристаллогидраты?*

**2.17.** Для катионов  $s$ -элементов первой группы Периодической системы комплексообразование мало характерно. Эти катионы способны образовывать немногочисленные комплексы, имеющие невысокую устойчивость, главным образом, за счет ионного или ионно-дипольного взаимодействия. Сила поля, создаваемого этими ионами, способствующая образованию комплексов, приближенно характеризуется отношением  $e/r^2$  (где  $e$  – заряд, а  $r$  – радиус иона).

*а) Как и почему изменяется способность ионов  $s$ -элементов первой группы образовывать кристаллогидраты? Приведите примеры таких кристаллогидратов.*

*б) Только для иона лития установлено существование комплексных аммиакатов в водных растворах, концентрированных по отношению к аммиаку. Почему другие ионы этой группы не образуют аммиакатов?*

**2.18.** Что можно сказать о способности к комплексообразованию ионов  $s$ -элементов второй группы по сравнению с ионами  $s$ -элементов первой группы? Какой из ионов  $s$ -элементов второй группы должен давать наиболее прочные и разнообразные комплексные соединения и почему?

Как должна изменяться способность к комплексообразованию в ряду щелочноземельных элементов от кальция до радия?

Приведите известные Вам примеры комплексных соединений рассматриваемых элементов и охарактеризуйте их свойства, пользуясь справочным материалом.

**2.19.** Ионы лития и магния в присутствии избытка аммиака способны образовывать в водном растворе довольно устойчивые комплексные аммиакаты. Ион бериллия вследствие своего малого размера создает вокруг себя поле высокой напряженности, и следовало бы ожидать, что и он тоже должен давать аммиакаты, устойчивые в водном растворе, однако такие комплексы для него не обнаружены.

*Объясните возможную причину такого «аномального» поведения иона бериллия*

**2.20.** Для трехзарядных ионов  $p$ -элементов III группы вычислите отношение  $e/r^2$ , характеризующее силу электростатического поля, создаваемого ионом.

В качестве  $r$  возьмите орбитальные радиусы соответствующих ионов из приложения (табл. 2).

Рассчитайте, во сколько раз отношение  $(e/r^2)$  бора больше, чем  $(e/r^2)$  алюминия; аналогично сопоставьте  $(e/r^2)$  для галлия и т. д.

Сравнение полученных величин выявляет особенности иона  $B^{3+}$ , которые проявляются в следующих экспериментально установленных фактах:

1) для бора не характерны аквакомплексы типа  $[B(H_2O)_n]^{3+}$ , вместо которых в водных растворах образуются гидроксо- и даже оксо-группы;

2) бор никогда не образует не только кристаллогидраты, но и вообще катионные комплексы;

3) наиболее характерны для бора анионные комплексы (в частности, фторидные), где он проявляет координационное число, равное 4.

*а) Объясните приведенные экспериментальные факты, характеризующие особенности комплексных соединений, образуемых бором. Почему для него наиболее характерно координационное число, равное 4? Какова геометрическая форма комплексного иона  $[BF_4]^-$ ?*

*б) Почему, в отличие от бора, алюминий склонен к образованию аквакомплексов и солей, содержащих кристаллизационную воду? Приведите примеры таких соединений алюминия. Почему для алюминия характерно координационное число, равное 6, что никогда не реализуется для бора?*

*в) Константы нестойкости комплексных фторидов типа  $ЭF^{2+}$  возрастают в ряду  $Al < Ga < In < Tl$ . Как объяснить такую последовательность, если принять, что в данном случае преобладающая роль принадлежит электростатическому взаимодействию между комплексообразователем и лигандом?*

**2.21.** Несмотря на весьма различные химические свойства ионов щелочных металлов, ионов галогенов и инертных газов с точки зрения способности к комплексообразованию эти три группы веществ проявляют явное сходство: все они характеризуются слабо выраженными комплексообразующими свойствами и, кроме малочисленных и непрочных комплексных ионов, образующихся за счет координации молекул воды, других комплексных соединений, как правило, не дают.

*а) Чем можно объяснить это сходство в отношении комплексообразования у указанных групп веществ?*

*б) Какую закономерность в изменении устойчивости аквакомплексов можно ожидать в ряду галогенидионов от фтора до иода?*

### 3. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Описательная часть неорганической химии – химия элементов – характеризуется колоссальным объемом фактического материала, накопленного к настоящему времени. Систематизация этого массива экспериментальных данных,

их научная интерпретация, да и сам отбор материала, подлежащего освещению в учебной литературе по неорганической химии, представляют собой нелегкую задачу. Освоение химии элементов студентами будет успешным только в том случае, если свойства элементов и их соединений рассматривать в сопоставлении, с обоснованием проявлений их индивидуальностей на основе современных теоретических представлений. Такой подход наиболее плодотворно может быть реализован при анализе эволюции свойств простых веществ и химических соединений по группам и периодам Периодической системы с одновременной интерпретацией особенностей проявления периодичности. Именно с таких позиции подобраны вопросы и задачи по химии элементов в настоящем сборнике.

Не претендуя на всеохватность фактического материала (что само по себе является невыполнимой задачей), авторы сборника затрагивают лишь те свойства, которые, по их мнению, представляют наибольший интерес или являются определяющими для элементов отдельных электронных семейств Периодической системы.

**s-элементы.** Химия этих элементов относительно проста. Ее важнейшие черты сводятся к следующим основным положениям: 1) все элементы данного семейства являются в большей или меньшей степени типичными металлами, а их соединения проявляют основные свойства; 2) в водных растворах s-элементы существуют в виде простых катионов с постоянным зарядом; 3) как щелочные, так и щелочноземельные металлы химически весьма активны, хоть и в неодинаковой степени; 4) типические элементы этого семейства – литий и бериллий – по своим свойствам во многом отличаются от своих групповых аналогов.

Все вышеперечисленные свойства s-элементов, а также некоторые другие, рассматриваются в предложенных вопросах и задачах с точки зрения их изменения в группах в зависимости от атомного номера элемента.

**p-элементы.** Семейство p-элементов объединяет элементы, проявляющие преимущественно неметаллический или амфотерный характер, а их соединения в большинстве случаев имеют кислотные свойства. В отличие от s-элементов, здесь, в силу особенностей электронного строения атомов, наблюдается большее разнообразие степеней окисления, а проявления химической индивидуальности элементов и их соединений значительно богаче.

Из всего многообразия фактического материала, относящегося к p-элементам, предпочтение отдано лишь некоторым вопросам, в частности, свойствам бескислородных и кислородных кислот, а также некоторым другим, также представляющим определенный интерес, особенно в контексте Периодического изменения свойств в отдельных группах Периодической системы.

**d-элементы.** В данном разделе затронуты ключевые вопросы химии d-элементов, среди которых в первую очередь следует назвать их ярко выраженную склонность к образованию комплексных соединений. Не менее важной особенностью этих элементов является чрезвычайно широкое многообразие их

валентных состояний, вытекающее из особенностей электронной структуры атомов. В рядах *d*-элементов часто проявляется внутренняя периодичность свойств, что также нашло свое отражение в наборе предлагаемых вопросов и задач.

***f*-элементы.** Здесь, наряду с фундаментальными свойствами атомов, основное внимание уделяется проблеме степеней окисления элементов с точки зрения внутренней периодичности, наблюдаемой в сериях лантаноидов и актиноидов. Затрагиваются также вопросы свойств *f*-элементов и их места в Периодической системе.

### 3.1 *s*-элементы

**3.1.** *s*-элементы I группы при их окислении свободным кислородом наряду с нормальными оксидами Э<sub>2</sub>O имеют склонность к образованию пероксидов Э<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, надпероксидов ЭO<sub>2</sub>, и озонидов ЭO<sub>3</sub>, однако стремление к образованию более богатых кислородом соединений выражено у них в разной степени и может быть количественно оценено величиной ( $\Delta G^\circ_{298}$ ) образования кислородных соединений.

На основании значений ( $\Delta G^\circ_{298}$ )<sub>обр</sub> кДж/2 моль металла различных кислородных соединений щелочных металлов, приведенных в табл. 16 определите, образование каких соединений наиболее характерно для различных щелочных металлов.

Таблица 16

Элемент	Э <sub>2</sub> O <sub>(Т)</sub>	Э <sub>2</sub> O <sub>2(Т)</sub>	ЭO <sub>2(Т)</sub>	ЭO <sub>3(Т)</sub>
Li	- 560	- 564	- 468	-
Na	- 376	- 439	- 433	-
K	- 322	- 422	- 475	- 380
Rb	- 290	- 351	- 439	- 577
Cs	- 290	- 332	- 418	- 577

Чем можно объяснить наблюдаемые закономерности?

**3.2.** Элементы подгруппы Be образуют с кислородом оксиды ЭO и пероксиды ЭO<sub>2</sub>. ( $\Delta G^\circ_{298}$ )<sub>обр</sub>, кДж/моль, кислородных соединений этих элементов имеют значения, указанные в табл. 17.

Таблица 17

Оксиды	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
ЭO <sub>(Т)</sub>	- 599	- 602	- 635	- 591	- 559
ЭO <sub>2(Т)</sub>	-	- 623	- 654	- 641	- 636

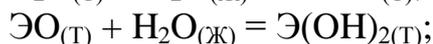
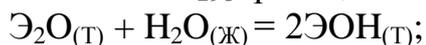
На основании приведенных данных ответьте на следующие вопросы:

а) Какие из *s*-элементов II группы преимущественно образуют оксиды; пероксиды?

б) Какой из рассматриваемых элементов обладает наибольшим сродством к кислороду?

в) Оцените методом экстраполяции ( $\Delta G^{\circ}_{298}$ )<sub>обр</sub> оксида и пероксида радия, построив для этого график изменения ( $\Delta G^{\circ}_{298}$ )<sub>обр</sub> ЭО и ЭО<sub>2</sub> в зависимости от атомного номера элемента.

**3.3.** Способность оксидов s-элементов образовывать основания можно количественно оценить величиной  $\Delta G^{\circ}_{298}$  реакций:



Пользуясь справочными данными, вычислите  $\Delta G^{\circ}_{298}$  для s-элементов I и II групп.

а) На основании справочных данных по энергиям связи Э - О качественно оцените сравнительную силу оснований ЭОН и Э(OH)<sub>2</sub>. Наблюдается ли корреляция между значениями  $\Delta G^{\circ}_{298}$  приведенных реакций и основными свойствами гидроксидов?

б) Как и почему изменяются основные свойства оксидов в каждой подгруппе с ростом атомного номера элемента?

в) Сопоставьте проявление основного характера оксидов s-элементов I и II групп. Оксиды элементов какой группы и почему образуют более сильные основания?

г) Как изменяется термическая устойчивость гидроксидов ЭОН и Э(OH)<sub>2</sub> в отношении их распада на соответствующий оксид и воду в пределах, каждой подгруппы с увеличением атомного номера?

д) Какие гидроксиды и почему термически более устойчивы: ЭОН или Э(OH)<sub>2</sub>?

**3.4.** Известно, что ион аммония NH<sub>4</sub><sup>+</sup> во многих отношениях имеет свойства, близкие свойствам ионов s-элементов первой группы, особенно K<sup>+</sup>.

Приведите как можно больше примеров как сходства, так и различия физико-химических свойств этих ионов и содержащих их соединений. С чем можно связать сходство рассматриваемых ионов?

**3.5.** Для описания поведения иона в водном растворе применяется параметр, называемый подвижностью и характеризующий скорость движения иона вдоль поля, напряженность которого равна 1 В/см. Подвижность иона в первую очередь зависит от его радиуса: чем меньше радиус, тем подвижность иона больше.

В табл. 18 представлены численные значения подвижностей ионов щелочных металлов и их энергий гидратации.

Таблица 18

Параметры	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
Энергия гидратации, кДж/моль	520	405	322	300	255
Подвижность, Ом <sup>-1</sup> , см	33	44	65	67	68

а) Почему подвижность ионов при переходе от лития к цезию возрастает, несмотря на увеличение ионного радиуса в этом же ряду?

б) Как связать увеличение подвижности ионов щелочных металлов с атомным номером и уменьшением энергии гидратации в этом же ряду?

в) Почему самому маленькому иону ( $\text{Li}^+$ ) соответствует наименьшая подвижность и наибольшая энергия гидратации?

**3.6.** Химическая активность щелочных металлов закономерно возрастает с увеличением атомного номера элемента: наиболее химически активен из них цезий, наименее – литий. Стандартные электродные потенциалы щелочных металлов в водных растворах имеют следующие значения, В:

$\text{Li}^+ / \text{Li}$	$\text{Na}^+ / \text{Na}$	$\text{K}^+ / \text{K}$	$\text{Rb}^+ / \text{Rb}$	$\text{Cs}^+ / \text{Cs}$
-3,04	-2,71	-2,91	-2,92	-2,92

а) Чем объяснить, что не цезий, и литий в водных растворах является наиболее сильным восстановителем?

б) Почему стандартные электродные потенциалы рубидия и цезия одинаковы?

**3.7.** Вычислите  $\Delta G_{298}$  для реакций термического разложения карбонатов s-элементов II группы по реакции  $\text{ЭСО}_2 = \text{ЭО} + \text{СО}_2$  на основании справочных данных.

Рассчитайте температуры начала термического разложения ( $T_p$ ) карбонатов этих элементов и сделайте вывод об изменении их термической устойчивости в зависимости от атомного номера. Как объяснить полученные результаты?

Постройте график зависимости  $T_p = f(Z_a - \text{атомный номер})$ . Методом экстраполяции определите  $T_p$  радия.

**3.8.** Металлические свойства s-элементов I группы от лития к цезию возрастают, а электропроводность металлов в этом же ряду уменьшается. С чем это можно связать?

**3.9.** Важной характеристикой простых катионов является их ионный потенциал - отношение заряда иона к его радиусу.

Пользуясь справочными данными, рассчитайте ионные потенциалы для s-элементов II группы. Какие из этих ионов должны иметь наибольшее сходство с  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ ? В чем проявляется это сходство?

**3.10.** На примере орбитальных атомных и ионных ( $\text{Me}^+$  и  $\text{Me}^{2+}$ ) радиусов, потенциалов ионизации ( $I_1$  для элементов первой группы и  $I_1 + I_2$  для элементов второй группы) и стандартных энтропий газообразных атомов исследуйте наличие или отсутствие проявлений вторичной периодичности свойств s-элементов, построив соответствующие графики зависимостей указанных параметров от атомного номера элемента.

Дайте объяснение особенностей хода кривых. Для ответа на вопрос воспользуйтесь справочными данными приложения.

**3.11.** Ниже представлены зависимости стандартных энтальпий образования кристаллических галидов s-элементов первой (рис. 5) и второй (рис. 6) групп.

а) Как и почему изменяется термическая устойчивость галидов в рядах  $\text{MeF} - \text{MeI}$  и  $\text{MeF}_2 - \text{MeI}_2$ ?

б) Чем объяснить особенно высокую термическую устойчивость фторидов металлов обеих подгрупп по сравнению с остальными галидами?

в) Почему термическая устойчивость фторидов щелочных металлов монотонно уменьшается в ряду  $\text{LiF}-\text{CsF}$ , тогда как для остальных галидов этих элементов наблюдается тенденция к увеличению устойчивости в этом же ряду?

г) Как можно объяснить аномально низкую устойчивость иодида цезия?

д) Проанализируйте график зависимости энтальпии образования галидов  $s$ -элементов второй группы (рис. б): 1) Почему на всех кривых наблюдается излом на галидах кальция? 2) Чем объяснить некоторое снижение термической устойчивости фторидов в ряду  $\text{CaF}-\text{BaF}_2$ , тогда как для остальных галидов в этом же ряду наблюдается монотонное увеличение энтальпии образования? 3) Данные для энтальпии образования иодида магния в справочной литературе отсутствуют. Оцените эту величину методом интерполяции.

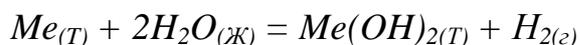
е) Сравните графики обоих рисунков и дайте сравнительный анализ хода аналогичных кривых для элементов первой и второй групп с объяснением сходства и различия термических характеристик галидов элементов этих двух групп.

**3.12.** Стандартные электродные потенциалы ( $E^\circ$ , В)  $s$ -элементов второй группы в водных растворах имеют следующие значения:

$\text{Be}^{2+}/\text{Be}$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$	$\text{Sr}^{2+}/\text{Sr}$	$\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}$	$\text{Ra}^{2+}/\text{Ra}$
-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,90	-2,92

а) Объясните причину последовательного усиления восстановительной активности металлов с точки зрения особенностей их электронного строения.

б) Стандартный окислительно-восстановительный потенциал полуреакции восстановительного разложения воды  $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}$  при  $\text{pH}$  7 равен - 0,41 В. Какие металлы способны взаимодействовать с водой по реакции



в) Вычислите  $\Delta G^\circ_{298}$  для реакций взаимодействия металлов с водой. Согласуются ли полученные значения с ответом на вопрос б)? Как изменяются восстановительные свойства металлов в зависимости от атомного номера?

г) Почему, несмотря на отрицательные значения  $E^\circ$  и  $\Delta G^\circ_{298}$ , бериллий и магний при обычных условиях не взаимодействуют с водой?

д) Представьте графически зависимость стандартного электродного потенциала от атомного номера элемента. Почему потенциалы металлов от кальция до радия лежат практически на одной прямой, что свидетельствует о близости свойств этих металлов? Дайте ответ на основании особенностей электронного строения элементов.

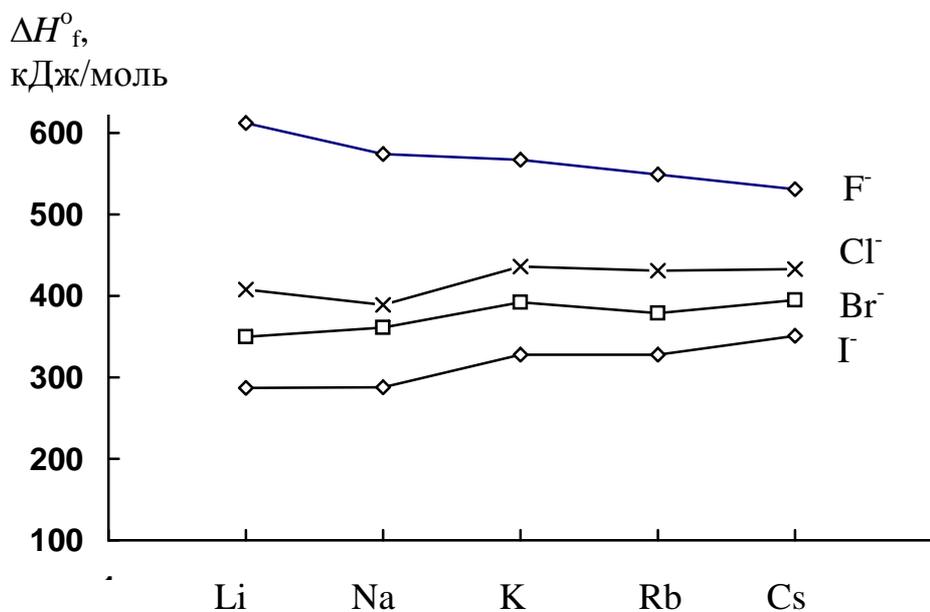


Рис. 5. Стандартные энтальпии образования кристаллических галидов  $s$ -элементов первой группы

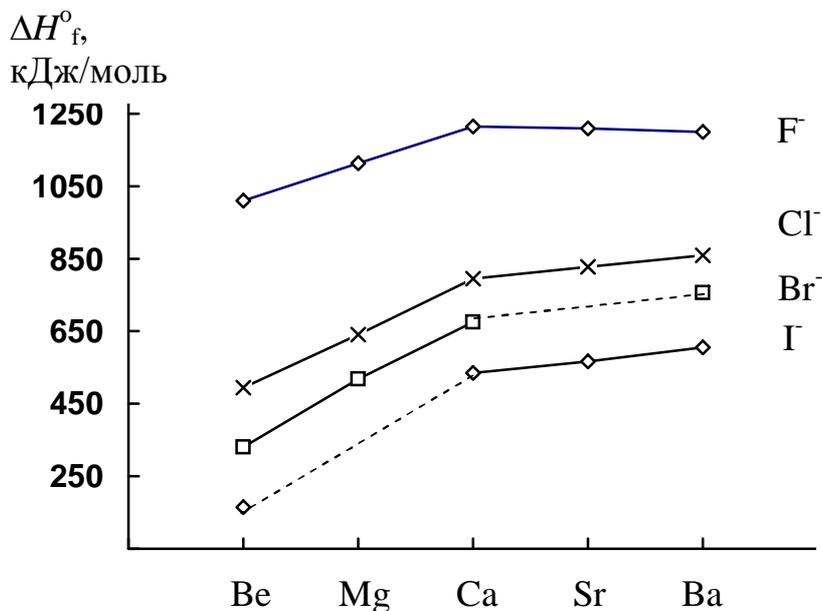


Рис. 6. Стандартные энтальпии образования кристаллических галидов  $s$ -элементов второй группы

е) Ниже приведены энергии гидратации ионов  $s$ -элементов второй группы  $\Delta G_h^\circ$ , кДж/моль:  $Be^{2+}$   $Mg^{2+}$   $Ca^{2+}$   $Sr^{2+}$   $Ba^{2+}$   $Ra^{2+}$   
 -2407 -1840 -1517 -1385 -1261 -1232

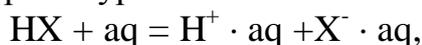
Представьте графически зависимость энергии гидратации от атомного номера элемента и сопоставьте полученный график с тем, который Вы по-

строили в пункте д) задачи. Что можно сказать о влиянии гидратации катионов на величину стандартного электродного потенциала металлов? Обратите внимание на то, что, как и в предыдущем пункте, для металлов от кальция до радия наблюдается монотонная зависимость (соответствующие точки практически укладываются на прямую линию).

**3.13.** Рассмотрите изменение растворимости в воде сульфатов и гидроксидов по ряду Mg–Ca–Sr–Ba и определите, каким (большим или меньшим) будет значение растворимости соответствующих соединений радия по сравнению с аналогичными соединениями бария.

### 3.2 p-элементы

**3.14.** Сила бинарных бескислородных кислот, т. е. их способность диссоциировать в водном растворе по уравнению



должна зависеть от электроотрицательности кислотообразующего элемента X: чем она больше, тем в большей степени электронная пара смещена в сторону элемента X, тем слабее этот атом связан с протоном и тем легче последний подвержен отщеплению в водном растворе.

Для галогеноводородных кислот в ряду HF – HCl – HBr – HI сила кислот увеличивается, в то время как электроотрицательность галогена убывает, о чем свидетельствуют данные табл. 19, в которой сила кислот характеризуется экспериментально определенными значениями показателя  $pK_a$ .

Вероятно, электроотрицательность не является единственным фактором, определяющим силу бескислородных кислот. Другими факторами являются: –энергия диссоциации газообразных молекул HX на атомы ( $E_{\text{дис}}$ );

Таблица 19

Параметры	HF	HCl	HBr	HI
$pK_a$ (эксп)	3	–7	–9	–10
Электроотрицательность по Полингу	4,0	3,0	2,9	2,5

- энергия сродства к электрону  $E_{\text{ер}}$  атома галогена X;
- энергия гидратации атома X  $\Delta H_2^0$ ;
- энергия ионизации атома водорода I;
- энергия гидратации протона  $\Delta H_1^0$ .

Численные значения указанных величин даны в табл. 20. Разумеется, значения I и  $\Delta H_1^0$  для всех кислот одинаковы и равны соответственно, кДж/моль, +1308 и – 1112.

Таблица 20

Параметры	HF	HCl	HBr	HI
$E_{\text{дис}}$ , кДж/моль	585	430	364	297
$E_{\text{ср}}$ , кДж/моль	-334	-351	-338	-326
$\Delta H_2^0$ , кДж/моль	-485	-351	-318	-280
$S_p^0$ , Дж/(моль·К)	-168	-114	-154	-198

а) Представьте процесс диссоциации кислот  $HX$  в виде отдельных этапов и на основании закона Гесса выведите выражение для расчета изменения энтальпии диссоциации  $HX$  в водном растворе  $\Delta H_p^\circ$ .

б) Вычислите величину  $\Delta H_p^\circ$  для галогеноводородных кислот, используя данные табл. 20.

в) Рассчитайте изменение энергии Гиббса  $\Delta G_p^\circ$ , сопровождающее процесс диссоциации, воспользовавшись значениями  $S_p^\circ$ , приведенными в табл. 20. Попутно объясните, почему процесс диссоциации кислот сопровождается уменьшением энтропии, хотя, на первый взгляд, распад молекулы на составные части должен был бы сопровождаться увеличением энтропии.

г) Сделайте заключение о влиянии различных факторов на силу бескислородных кислот, образуемых элементами одной и той же группы Периодической системы. Свое заключение проверьте на примере кислот  $H_2X$ , где  $X$  – элемент группы VIA. Для этого воспользуйтесь необходимым справочным материалом.

**3.15.** Сила бескислородных кислот, образуемых  $p$ -элементами, быстро увеличивается вдоль периода Периодической системы, о чем свидетельствуют значения  $pK_a$  для  $NH_3$ ,  $H_2O$  и  $HF$ , которые равны соответственно 34, 14, 3.

Попытайтесь связать это явление с такими характеристиками кислотообразующих элементов, как атомные и ионные радиусы, электроотрицательность, дипольный момент молекулы кислоты. Какая (или какие) из перечисленных характеристик наилучшим образом коррелирует с увеличением силы бескислородных кислот вдоль периода?

**3.16.** По своей силе кислородсодержащие кислоты можно разделить на четыре группы: к первой относятся очень слабые кислоты, для которых  $pK_a$  находится приблизительно в пределах от 8 до 11; вторую группу образуют кислоты средней силы с  $pK_a$  от 1,5 до 3,0; в третью группу входят сильные кислоты, имеющие, в основном, отрицательные значения  $pK_a$  (приблизительно от 0,8 до -3,0). Наконец, четвертая, очень немногочисленная, группа кислот, куда можно отнести лишь хлорную и марганцевую, характеризуется  $pK_a \sim -10$ . Установлено, что структура кислот, принадлежащих к той или иной из перечисленных групп, отличается разным числом негидроксильных атомов кислорода, т. е. таких кислородных атомов, которые не связаны непосредственно с водородом. Это явление иллюстрирует табл. 21.

Таблица 21

№ группы	I группа кислот	II группа кислот	III группа кислот	IV группа кислот
Пример	$H_4SiO_4$	$H_3PO_4$	$HNO_3$	$HClO_4$
Графическая формула	$\begin{array}{c} OH \\ Si \\ OH \\ OH \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{c} OH \\ O=P \\ OH \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ N-OH \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ O=Cl-OH \\ O \end{array}$
Общая формула	$\Xi(OH)_m$	$\Xi O(OH)_m$	$\Xi O_2(OH)_m$	$\Xi O_3(OH)_m$

а) Дайте объяснение указанной закономерности.

б) Распределите по группам кислородсодержащие кислоты, образуемые всеми р-элементами в их высшей степени окисления.

в) Как изменяется сила кислородных кислот, образуемых р-элементами в их высшей степени окисления, в периодах Периодической системы? Проиллюстрируйте Ваш ответ значениями констант кислотности (или  $pK_A$ )

г) Как изменяется сила однокислотных кислородных кислот в группах р-элементов? С чем можно связать эту закономерность?

**3.17.** В табл. 22 приведены приблизительные значения первой константы ионизации некоторых кислородных кислот р-элементов.

Таблица 22

Кислота	$K_1$	Кислота	$K_1$	Кислота	$K_1$
$H_3BO_3$	$10^{-9}$	$H_3AsO_3$	$10^{-9}$	$HClO$	$10^{-8}$
$H_2CO_3$	$10^{-3}$	$H_3AsO_4$	$10^{-3}$	$HClO_2$	$10^{-2}$
$H_4GeO_4$	$10^{-9}$	$H_2SO_3$	$10^{-2}$	$HClO_4$	Очень велика
$HNO_2$	$10^{-3}$	$H_2SO_4$	Велика	$HBrO$	$10^{-8}$
$HNO_3$	Велика	$H_2SeO_3$	$10^{-3}$	$H_5IO_6$	$10^{-3}$
$H_3PO_4$	$10^{-2}$	$H_2SeO_4$	Велика	$HMnO_4$	Очень велика

а) Разделите приведенные кислоты на группы, в соответствии с их силой (см. задачу 3.16).

б) Какова должна быть структура теллуровой кислоты  $H_6TeO_6$ , если ее  $K_1 \sim 10^{-9}$ ?

в) Какова должна быть структура ортофосфористой кислоты  $H_3PO_3$ , если ее  $K_1 \sim 10^{-2}$ ?

г) Для ортофосфорной кислоты  $H_3PO_4$   $K_1=10^{-2}$ ,  $K_2=10^{-7}$  и  $K_3=10^{-12}$ . Почему константы, последовательной диссоциации уменьшаются так резко?

**3.18.** Рассматривая кислоты и основания как гидроксиды соответственно неметаллов и металлов с общей формулой  $\Xi(OH)_m$ , Картледж показал, что критерием кислотности, основности или амфотерности гидроксида может служить потенциал  $\Phi$ , представляющий собой отношение формального заряда центрального иона к его радиусу. По Картледжу, если  $\sqrt{\Phi} < 2,2$ , то гидроксид яв-

ляется основанием, при  $2,2 < \sqrt{\Phi} < 3,2$  – гидроксид амфотерен, а при  $\sqrt{\Phi} > 3,2$  он является кислотой.

а) Воспользовавшись значениями орбитальных радиусов катионов (прил., табл. 2), вычислите  $\sqrt{\Phi}$  для катионов всех s- и p-элементов в их высшей степени окисления. Результаты расчета сведите в таблицу, расположив катионы и соответствующие им значения  $\sqrt{\Phi}$  по периодам и группам.

б) Основываясь на данных составленной таблицы, проследите, как должен изменяться кислотно-основной характер гидроксидов в периодах Периодической системы.

в) Разделите гидроксиды на три группы: основания; амфотерные гидроксиды; кислоты. Какая группа является наиболее многочисленной? Обратите внимание на относительность такого деления гидроксидов.

**3.19.** Большинство p-элементов имеет переменную валентность и, следовательно, один и тот же элемент в зависимости от проявляемой валентности может образовывать несколько гидроксидов.

а) Как должна изменяться сила кислот, образуемых одним и тем же элементом, в зависимости от его степени окисления?

б) Как изменяется сила однотипных кислот p-элементов в группах Периодической системы с ростом атомного номера элемента?

Для кислородных кислот галогенов  $pK_a$  имеют следующие численные значения:

HClO	HClO <sub>2</sub>	HClO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>
7,5	2,0	0	-9
HBrO	HBrO <sub>2</sub>	HBrO <sub>3</sub>	HBrO <sub>4</sub>
8,6	-	0,7	-
HO	HO <sub>2</sub>	HO <sub>3</sub>	HO <sub>4</sub>
12,4	-	0,8	-1,6

Несмотря на отсутствие справочных данных для некоторых кислот (почему они отсутствуют, по Вашему мнению?), общая тенденция вполне очевидна: в ряду однотипных кислот их сила уменьшается по группе с ростом порядкового номера элемента, а для одного и того галогена сила кислот быстро увеличивается с ростом числа кислородных атомов в молекуле кислоты.

Дайте объяснения этим закономерностям. Ваши объяснения свяжите с положениями, содержащимися в задачах 3.16 и 3.17.

**3.20.** Перечислите факторы, влияющие на температуру плавления химических соединений.

Температуры плавления галидов натрия равны, °C:

NaF	NaCl	NaBr	NaI
995	800	750	662

Чем можно объяснить снижение температур плавления в этом ряду?

Галиды иона  $\text{Cu}^+$ , имеющего такой же радиус, как и  $\text{Na}^+$ , плавятся при более низкой температуре, но при переходе от  $\text{CuCl}$  к  $\text{CuI}$  температуры плавления возрастают:

$\text{CuCl}$	$\text{CuBr}$	$\text{CuI}$
430	488	588

*Как можно объяснить эти факты?*

*При объяснении в качестве рабочей гипотезы примите идею о поляризации ионов.*

**3.21.** Напишите уравнения реакций взаимодействия кристаллических фторида, хлорида, бромиды и иодида натрия с концентрированной серной кислотой и объясните причину различия в поведении галогенидов.

Найдите в справочной литературе значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов  $G_2/2G^-$  ( $G^-$  – галоген). Как согласуются эти потенциалы с характером процессов, протекающих при действии концентрированной серной кислоты на галогениды?

**3.22.** Стандартные энтальпии гидратации галогенидионов  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  соответственно равны, кДж/моль:  $-485$ ,  $-351$ ,  $-318$ ,  $-280$ . Постройте график зависимости энергии гидратации ионов галогенов от порядкового номера элемента.

*а) Почему с ростом порядкового номера энергия гидратации уменьшается?*

*б) На том же графике постройте кривую зависимости орбитальных радиусов ионов  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  (они соответственно равны  $0,037$ ;  $0,074$ ;  $0,087$ ;  $0,106$  нм). Что можно сказать о влиянии радиуса иона на величину энергии его гидратации, сравнивая кривые на графике?*

*в) На обоих графиках характеристики, относящиеся к  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и  $I^-$ , лежат практически на одной прямой, тогда как значения, относящиеся к  $F^-$ , явно выпадают из общей закономерности. Чем это можно объяснить?*

**3.23.** Вычислите стандартную энтальпию образования газообразных ионов  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и  $I^-$ .

*а) Как изменяется  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  ионов в ряду от фтора к иоду и чем это объясняется?*

*б) Сравните характер изменения в подгруппе стандартных электродных потенциалов  $G_2/2G^-$  и  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  ионов  $G^-$ . Как изменяется окислительная активность в ряду галогенов?*

**3.24.** Вычислите  $\Delta G_{298}^0$  реакций образования  $\text{AgG}_{(\text{T})}$  и  $\text{CaG}_{2(\text{T})}$  из ионов в растворе, используя термодинамические данные, приведенные в табл. 23.

*а) Как изменяется растворимость  $\text{AgG}$  и  $\text{CaG}_2$  в ряду  $F^- - Cl^- - Br^- - I^-$ ? Сопоставьте характер изменения в этом ряду значений  $\Delta G_{\text{обр}}^0$  и произведений растворимости (ПР). Величины ПР для галогенидов серебра в этом ряду имеют следующие значения соответственно (кроме фторида серебра):  $1,8 \cdot 10^{-10}$ ;  $5,3 \cdot 10^{-13}$ ;  $8,37 \cdot 10^{-17}$ . Почему для фторида серебра отсутствуют данные по произведению растворимости?*

Таблица 23

Ионы	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$S^0_{298}$ , Дж/(моль·К)
Ag <sup>+</sup> (р)	105	73
Ca <sup>2+</sup> (р)	– 543	– 53
F <sup>–</sup> (р)	– 333	– 14
Cl <sup>–</sup> (р)	– 167	57
Br <sup>–</sup> (р)	– 121	83
I <sup>–</sup> (р)	– 57	107
AgF <sub>(Т)</sub>	– 205	84
AgCl <sub>(Т)</sub>	– 127	96
AgBr <sub>(Т)</sub>	– 100	107
AgI <sub>(Т)</sub>	– 62	115
CaF <sub>2(Т)</sub>	– 1220	69
CaCl <sub>2(Т)</sub>	– 796	105
CaBr <sub>2(Т)</sub>	– 683	130
CaI <sub>2(Т)</sub>	– 535	142

б) Можно предположить, что катионы, имеющие радиус, близкий радиусу иона серебра, будут давать малорастворимые галогениды. Проверьте такую гипотезу, отыскав однозарядные катионы соответствующего радиуса и данные, относящиеся к растворимости.

**3.25.** Постройте график зависимости атомного радиуса, первого потенциала ионизации и сродства к электрону от порядкового номера для атомов *p*-элементов шестой группы.

*Подробно опишите ход кривых и объясните его.*

**3.26.** Проведите сопоставление бинарных водородных соединений элементов, принадлежащих к одному и тому же периоду, взяв для рассмотрения второй и третий периоды Периодической системы. На основании имеющегося в Вашем распоряжении справочного и фактического материала выявите и объясните закономерности изменения физических и химических свойств водородных соединений элементов вдоль по периоду.

**3.27.** Известны температуры кипения ( $t_{\text{кип}}$ ) и плавления ( $t_{\text{пл}}$ ) бинарных водородных соединений *p*-элементов VI группы H<sub>2</sub>Э (табл.24).

Таблица 24

Соединения	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se	H <sub>2</sub> Te
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	0,00	– 85,54	– 65,72	– 51,00
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	100,00	– 60,35	– 41,50	– 1,80

а) Постройте графики зависимости  $t_{\text{пл}} = f(Z_э)$  и  $t_{\text{кип}} = f(Z_э)$ , где  $Z_э$  - атомный номер элемента.

б) Объясните аномальный (с точки зрения периодичности) ход графиков.

в) Методом экстраполяции найдите гипотетическое значение температур плавления и кипения воды в соответствии с закономерностью изменения этих величин для других соединений  $H_2E$ .

г) Предскажите значения температур плавления и кипения для  $H_2Po$ .

**3.28.** В термодинамических таблицах найдите значения стандартных энтальпий образования газообразных водородных соединений  $H_2E$  элементов группы VIA группы. На основании сопоставления этих характеристик сделайте вывод о сравнительной химической активности этих соединений, их термической устойчивости и поведении в реакциях окисления-восстановления. Предскажите устойчивость и окислительно-восстановительные свойства  $H_2E$ . По известным стандартным энтальпиям образования  $H_2E$  и энергиям атомизации элементов E (найдите их в термодинамических таблицах) вычислите энергии связи E - H. Сопоставьте вычисленные значения и объясните их изменение при возрастании атомного номера элемента E.

**3.29.** В табл. 25 приведены некоторые свойства водородных соединений  $ЭН_3$  p-элементов пятой группы: длина связей E - H ( $d_{Э-Н}$ ), энергия связи E - H ( $E_{Э-Н}$ ), стандартная энтальпия образования  $ЭН_3$  ( $\Delta H^0_{298}$ ) угол связи HЭH (<HЭH) и дипольный момент молекул  $ЭН_3$  ( $\mu_{ЭН_3}$ , D).

Таблица 25

Параметр	$d_{Э-Н}$ НМ	$E_{Э-Н}$ , кДж/моль	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	<HЭH	$\mu_{ЭН_3}$ , D
$ЭН_3$					
$NH_3$	0,102	391	-46,1	$107,8^0$	1,47
$PH_3$	0,142	321	+5,4	$93,5^0$	0,58
$AsH_3$	0,152	297	+66,4	$91,8^0$	0,22
$SbH_3$	0,171	257	+141,5	$91,3^0$	0,12

а) Как и почему изменяется устойчивость и реакционная способность водородных соединений  $ЭН_3$  в ряду  $NH_3 - SbH_3$ ?

б) Как изменяется восстановительная способность  $ЭН_3$  в этом же ряду?

в) Почему уменьшается угол связи HЭH с увеличением атомного номера элемента E? Каково предельное значение этого угла с точки зрения метода валентных связей?

г) Объясните уменьшение дипольного момента молекул  $ЭН_3$  при переходе от  $NH_3$  к  $SbH_3$ .

д) Почему отсутствуют данные для  $BiH_3$ ? Методом экстраполяции оцените значения рассматриваемых параметров этой молекулы.

е) Какова геометрическая форма молекул  $ЭН_3$ ?

ж) Соберите справочный материал по тем же параметрам для водородных соединений p-элементов IV и VI групп и проанализируйте его по такому же плану, как это было сделано для соединений  $ЭН_3$  пятой группы.

**3.30.** На основании электронного строения атомов *p*-элементов IV и V групп, изменения их атомных радиусов, их металлических и неметаллических свойств решите вопрос об изменении наиболее устойчивой степени окисления этих элементов по группам. Ответ мотивируйте составлением уравнений реакций растворения в азотной кислоте: а) углерода, кремния, олова, свинца; б) мышьяка, сурьмы, висмута.

**3.31.** На примере соединений  $\text{PCl}_3$  и  $\text{BiCl}_3$  сравните следующие свойства  $\text{Э}^{3+}$ :

а) взаимодействие с водой (назовите продукты реакции, укажите среду конечного раствора);

б) переход  $\text{Э}^{3+} \rightarrow \text{Э}^{5+}$  (укажите условия проведения реакций, приведите их уравнения, назовите продукты окисления, охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства соединений  $\text{Э}^{5+}$  на основании численных значений соответствующих окислительно-восстановительных потенциалов, взятых из справочника);

в) приведите примеры переходов  $\text{Э}^{5+} \rightarrow \text{Э}^{3+}$ .

**3.32.** Опишите кристаллическое строение элементарных углерода, кремния, германия, олова, свинца.

а) Как изменяются структура, координационные числа атомов, тип и энергия химической связи в ряду от углерода до свинца?

б) Постройте и объясните график зависимости стандартной энтропии и твердости простых веществ от порядкового номера *p*-элемента IV группы (табл. 26).

Таблица 26

Элементы	C (алмаз)	Si	Ge	$\alpha$ -Sn	Pb
Относительная твердость (по алмазу)	10	7	6	1,8	1

Как согласуется характер изменения твердости и стандартной энтропии в ряду от углерода до свинца со строением соответствующих простых веществ? Значения стандартных энтропий возьмите из справочника.

**3.33.** В табл. 27 приведены энтальпии плавления ( $\Delta H_{\text{пл}}$ ), температуры плавления ( $t_{\text{пл}}$ ) и ширина запрещенной зоны ( $E$ ) элементов главной подгруппы IV группы в свободном состоянии.

Таблица 27

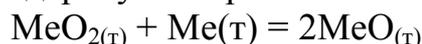
Элемент	$\Delta H_{\text{пл}}$ , кДж/моль	$t_{\text{пл}}$ , К	$E$ , эВ
C (алмаз)	0	-	5,2
C (графит)	126	4100	-
Si	46,5	1683	1,21
Ge	31,8	1210	0,78
$\alpha$ -Sn (серое)	7,2	505	0,09
Pb	4,8	600	-

а) Объясните закономерности изменения температур и теплот плавления простых веществ в ряду от углерода до свинца.

б) Как изменяется ширина запрещенной зоны в этом ряду и почему?

в) Какого типа полупроводники (*p* или *n*) будут получаться при добавлении *Sb* к *Ge*, *In* к *Si*, *Se* к *Ge*?

**3.34.** Рассчитайте стандартную энергию Гиббса при 298 К для реакции



где *Me* – олово и свинец.

а) По результатам расчета укажите наиболее устойчивую степень окисления олова и свинца.

б) Какая степень окисления наиболее характерна для более легких представителей этой подгруппы? Объясните наблюдаемую закономерность.

**3.35.** В течение последних 20 лет проводились интенсивные исследования реакционной способности инертных газов. Установлено, что гелий, неон, аргон не образуют никаких соединений. Криптон имеет высшую степень окисления 2+, радон проявляет степени окисления 2+, 4+, 6+ и лишь один ксенон образует малоустойчивые соединения  $\text{XeO}_4$ ,  $\text{XeF}_2\text{O}_3$  и  $\text{XeF}_2\text{O}_4$ , где он восьмивалентен.

Выскажите суждение о правомерности размещения благородных газов в восьмой группе.

**3.36.** В табл. 28 представлены значения некоторых характеристик элементов подгруппы гелия: энтальпия испарения веществ ( $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ ), вандерваальсовские радиусы ( $r_a$ ), межатомные расстояния в кристаллах этих веществ ( $d$ ) и молярные объемы веществ в жидком состоянии ( $V$ );

Таблица 28

Параметр	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$\Delta H_{\text{исп}}$ , кДж/моль	0,092	1,84	6,27	9,66	13,67	17,97
$r_a$ , нм	0,14	0,154	0,1888	0,202	0,216	0,22
$d$ , нм	0,357	0,32	0,382	0,394	0,436	-
$V$ , см <sup>3</sup> /моль	31,7	16,8	24,2	24,2	48,6	55,5

а) Составьте общую характеристику химических свойств элементов подгруппы гелия с учетом следующих факторов: электронной структуры атомов, валентных возможностей и степеней окисления, атомных радиусов, ионизационных потенциалов, наиболее характерных типов связей, химической активности простых веществ, основных типов химических соединений.

б) Объясните закономерность в изменении величин энтальпии испарения веществ элементов подгруппы гелия.

в) Как объяснить тот факт, что при сравнительно монотонном увеличении вандерваальсовских радиусов атомов ( $r_a$ ) в ряду от гелия до радона межатомные расстояния ( $d$ ) в кристаллах этих веществ и молярные объемы ( $V$ ) веществ в жидком состоянии изменяются немонотонно?

г) На основании фактического материала, имеющегося в учебной и монографической литературе, составьте сводку известных соединений инертных газов с характеристикой их важнейших физико-химических свойств.

### 3.3 *d*-элементы

**3.37.** Для каждой группы *d*-элементов составьте обзор соединений по следующему плану:

- склонность элементов рассматриваемой группы образовывать комплексные соединения;
- цветность образуемых соединений;
- металлические свойства и их проявления;
- возможные электрические и магнитные состояния элементов и их соединений;
- кластерообразование в оксидах, сульфидах и других классах неорганических соединений;
- склонность к образованию нестехиометрических соединений.

Все рассматриваемые свойства возможно полнее объясните с точки зрения особенностей электронной структуры атомов *d*-элементов.

**3.38.** Пользуясь табл. 3 приложения, постройте график, выражающий зависимость первого потенциала и суммы первых двух, трех и четырех потенциалов ионизации от порядкового номера для серии 3*d*-элементов, включив в эту серию и кальций.

а) Как объяснить общую тенденцию к возрастанию величины первого потенциала ионизации с ростом порядкового номера?

б) Кривая  $I_1 + I_2 = f(z)$  имеет приблизительно монотонный характер, отличающийся отсутствием ярко выраженных экстремумов. О чем это может свидетельствовать?

в) Какие из элементов образуют ионы  $Me^{3+}$  легче, чем их соседи? Какова электронная конфигурация ионов  $Me^{3+}$ ? Какие из элементов не образуют ионов  $Me^{3+}$  в химических соединениях и как это согласуется с электронным строением их атомов?

г) Какие элементы легче всего образуют ионы  $Me^{4+}$ ? Какова электронная конфигурация у каждого из этих атомов?

д) Какие из рассматриваемых элементов не могут образовывать ионы  $Me^{4+}$  и как это согласуется с их электронным строением?

**3.39.** Постройте графики зависимости стандартной энтальпии образования оксидов  $MeO$ ,  $Me_2O_3$  и  $MeO_2$  3*d*-элементов в зависимости от атомного номера.

а) Для каких оксидов и почему отсутствуют справочные данные?

б) Укажите наиболее и наименее термически устойчивые оксиды среди соединений  $MeO$ ;  $Me_2O_3$ ;  $MeO_2$ .

в) Сопоставьте графики данной и предыдущей задач и подробно опишите, в каких случаях имеет место и в каких отсутствует корреляция между соответствующими кривыми. Дайте объяснение этой корреляции на основании особенностей электронного строения соответствующих атомов.

г) Энтальпия образования оксидов косвенно характеризует восстановительную способность соответствующих металлов. Как изменяется восстановительная способность 3d-элементов по периоду при образовании оксидов MeO?

**3.40.** Постройте график зависимости значений третьего потенциала ионизации  $I_3$  от атомного номера для 3d-элементов от скандия до марганца включительно, выразив  $I_3$  в кДж/моль (прил., табл. 3).

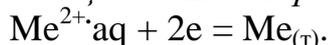
Обратите внимание на то, что точки, соответствующие скандию, ванадию и марганцу, лежат практически на одной прямой. В то же время для титана точка лежит примерно на 42 кДж/моль ниже этой прямой. Чем объясняются эти отклонения?

**3.41.** Стандартная энергия Гиббса образования гидратированных двухзарядных ионов некоторых 3d-элементов  $\Delta G_f^0$  (Me<sup>2+</sup>·aq) кДж/моль, имеет следующие значения:

Sc <sup>2+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
–	–	–	–	–228,0	–89,7	–54,0	–54,0	+64,77	–153,89

а) Почему для металлов от скандия до хрома включительно отсутствуют справочные данные?

б) Для элементов с известными значениями  $\Delta G_f^0$  (Me<sup>2+</sup>·aq) вычислите стандартные электродные потенциалы  $E^\circ$  для реакций.



Сопоставьте полученные значения со справочными, данными для стандартных электродных потенциалов соответствующих металлов.

в) Постройте график зависимости стандартных электродных потенциалов рассматриваемых металлов от порядкового номера элемента. Обратите внимание на особое положение точек, соответствующих меди и цинку, стандартный электродный потенциал которых имеет сильно положительное (медь) и сильно отрицательное (цинк) значение. Попытайтесь объяснить эту особенность на основании термодинамического цикла, выражающего процесс перехода ионов металла из металла в раствор.

**3.42.** В табл. 29 приведены теплоты гидратации  $\Delta H$ , кДж/моль, при 25 °С и величины расщепления в октаэдрическом поле лигандов ( $\Delta$ ) для некоторых двухзарядных ионов 3d-элементов, а также кальция. Постройте график зависимости величины  $\Delta H$  от числа d-электронов ( $n$ ).

а) Объясните общее увеличение теплоты гидратации и наличие двух максимумов на кривой.

б) Определите энергию стабилизации в поле лигандов в единицах  $\Delta$  для высокоспиновых конфигураций (от  $d^1$  до  $d^9$ ), принимая, что энергия стабилиза-

ции кристаллическим полем (ЭСКП) для октаэдрических комплексов приближенно определяется соотношением  $(0,4n_{t_{2g}} - 0,6n_{e_g})\Delta$ , где  $\Delta$  - величина расщепления в поле лигандов, а  $n_{t_{2g}}$  и  $n_{e_g}$  - число электронов соответственно на уровнях  $t_{2g}$  и  $e_g$ .

Таблица 29

Ион	$\Delta H$	$\Delta$ , $\text{см}^{-1}$
$\text{Ca}^{2+}$	2466	0
$\text{V}^{2+}$	2775	12600
$\text{Cr}^{2+}$	2792	13900
$\text{Mn}^{2+}$	2734	7800
$\text{Fe}^{2+}$	2842	10400
$\text{Co}^{2+}$	2913	9300
$\text{Ni}^{2+}$	2993	8500
$\text{Cu}^{2+}$	2007	12600
$\text{Zn}^{2+}$	2930	0

Полученные значения  $\Delta$  пересчитайте для каждого иона в кДж/моль, учитывая, что 1 кДж приближенно соответствует  $84 \text{ см}^{-1}$ .

в) Найденные величины представляют собой поправки ( $\Delta H_{\text{попр}}$ ) к значениям теплот гидратации, появляющиеся за счет эффекта стабилизации в поле лигандов.

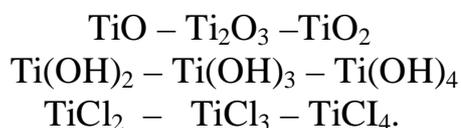
Вычтя эти поправки из приведенных в табл. 29 теплот гидратации  $\Delta H$  для каждого иона, получим зависимость теплот гидратации от числа  $d$ -электронов при отсутствии эффекта поля лигандов ( $\Delta H_{\text{корр}}$ ). Какой вид имеет кривая? Как согласуется этот график с особенностями электронного строения соответствующих ионов?

г) На тот же график нанесите орбитальные радиусы ионов  $\text{Me}^{2+}$  ( $r_{\text{орб}}$ ), взятые из табл. 2 прил. Сопоставьте ход кривых  $\Delta H_{\text{корр}} = f(n)$  и  $r_{\text{орб}} = f(n)$ . Сделайте вывод о влиянии энергии стабилизации в поле лигандов на энергию гидратации и о взаимосвязи орбитальных радиусов ионов  $\text{Me}^{2+}$   $3d$ -элементов и энергии гидратации без учета поправок на стабилизацию  $\Delta H_{\text{корр}}$ .

**3.43.** Чем обусловлена близость атомных и ионных радиусов ниобия и тантала и как это сказывается на характере изменения свойств в ряду  $\text{V} - \text{Nb} - \text{Ta}$ ? Какие степени окисления наиболее характерны для ванадия, ниобия, тантала? Как изменяется устойчивость высшей степени окисления в ряду  $\text{V} - \text{Nb} - \text{Ta}$ ?

Ответьте на аналогичные вопросы для подгрупп  $d$ -элементов четвертой, шестой и седьмой групп.

**3.44.** Как изменяются химические свойства (кислотно-основные и окислительно-восстановительные) соединений титана при повышении его степени окисления в следующих рядах:



Подтвердите свои выводы, объясните наблюдаемые закономерности. Охарактеризуйте аналогичные ряды для соединений других *d*-элементов.

**3.45.** Элементы, принадлежащие к одной и той же группе, но к разным подгруппам Периодической системы, как правило, существенно отличаются по своим свойствам. Это особенно заметно при сопоставлении свойств *d*- и *p*-элементов III и IV групп. Однако соединения, где эти элементы проявляют высшую степень окисления, имеют много общего. Так,  $\text{Cl}_2\text{O}$  и  $\text{MnO}$  весьма различны, а  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  во многих отношениях сходны.

а) Сравните свойства следующих оксидов:  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\text{CrO}_3$  и  $\text{SO}_3$ ;  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  и  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , иллюстрируя ответ уравнениями соответствующих реакций и фактическим материалом, почерпнутым из химической литературы.

б) Дайте теоретическое объяснение этой закономерности.

**3.46.** Кристаллическое поле кубической симметрии лишь частично снимает вырождение *d*-электрона, т. к. первоначальный пятикратно вырожденный уровень расщепляется в этом поле на дуплет  $e_g$  и триплет  $t_{2g}$ . Это обуславливает существование вырожденных состояний ионов переходных элементов (табл. 30 – состояние  $3d^n$ -ионов в октаэдрическом промежуточном поле; табл. 31 – состояние  $3d^n$ -ионов в тетраэдрическом промежуточном поле).

Таблица 30

Число <i>d</i> – электронов	Ионы	Числа заполнения		Вырождение
		$n_{t_{2g}}$	$n_{e_g}$	
1	$\text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+}$	1	0	3
2	$\text{Ti}^{2+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{4+}$	9/5	1/5	3
3	$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$	3	0	1
4	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	3	1	2
5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	3	2	1
6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	4	2	3
7	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+}$	24/5	11/5	3
8	$\text{Ni}^{2+}$	6	2	1
9	$\text{Cu}^{2+}$	6	3	2

**Примечания.** 1. Точное решение двухэлектронной задачи показывает, что состояние с двумя электронами на уровне  $t_{2g}$  неустойчиво, так как возникающая симметрия оказывается неблагоприятной в отношении корреляционных сил. Устойчивому состоянию соответствует статистическое распределение электронов по орбиталям  $t_{2g}:e_g$  в соотношении 9/5:1/5. Аналогичная ситуация возникает также и у ионов с  $d^7$  конфигурацией.

2. Кратность вырождения равна числу возможных способов размещения соответствующего количества электронов на эквивалентных вырожденных орбиталях.

Таблица 31

Число $d$ – элек- элек- тронов	Ионы	Числа заполнения		Вырож- дение
		$n_{t_{2g}}$	$n_{e_g}$	
1	Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup>	1	0	2
2	Ti <sup>2+</sup> , V <sup>3+</sup> , Cr <sup>4+</sup>	2	0	1
3	V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>4+</sup>	2	1	3
4	Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup>	2	2	3
5	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	2	3	1
6	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup>	3	3	2
7	Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>3+</sup>	4	3	1
8	Ni <sup>2+</sup>	4	4	3
9	Cu <sup>2+</sup>	4	5	1

Согласно теореме Яна-Теллера, системы, основное состояние которых орбитально вырождено, за некоторым исключением являются неустойчивыми. Вследствие этого существует тенденция к снятию вырождения путем понижения собственной симметрии. Так, в комплексах, содержащих ионы переходных элементов, основное состояние которых орбитально вырождено, может происходить спонтанное искажение окружения этих ионов и соответственно снижение симметрии кристаллического поля и снятие вырождения (эффект Яна-Теллера, в дальнейшем сокращенно ЯТ).

а) На основании электронных конфигураций и чисел заполнения в полях октаэдрической и тетраэдрической симметрии (промежуточное поле) выясните, какие из ионов  $Sd$ -элементов могут обнаруживать эффект ЯТ.

б) Какие можно сделать прогнозы о характере искажения комплексных частиц?

### 3.4 $f$ -элементы

**3.47.** В табл. 32 и рис. 7 приведены некоторые свойства лантаноидов.

а) Как можно объяснить нерегулярности в заполнении электронных оболочек у лантаноидов?

б) Чем обусловлено очень большое сходство свойств лантаноидов и лантана?

Таблица 32

№	Элемент	Электронная конфигурация	Орбитальный атомный радиус, Å	Орбитальный радиус иона $\text{Ln}^{3+}$ , Å	$\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ , В (эксперимент)	$\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}$ , В (эксперимент)
57	La	$5d^1 6s^2$	1,915	0,819	–	- 2,52
58	Ce	$4f^2 6s^2$	1,978	0,800	$- 2,92 \pm 0,08$	- 2,48
59	Pr	$4f^3 6s^2$	1,942	0,783	$- 2,84 \pm 0,06$	- 2,46
60	Nd	$4f^4 6s^2$	1,912	0,767	$- 2,62 \pm 0,05$	- 2,43
61	Pm	$4f^5 6s^2$	1,882	0,751	$- 2,44 \pm 0,05$	- 2,42
62	Sm	$4f^6 6s^2$	1,854	0,737	$- 1,50 \pm 0,01$	- 2,41
63	Eu	$4f^7 6s^2$	1,826	0,723	$- 0,31 \pm 0,01$	- 2,40
64	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	1,713	0,710	$- 2,85 \pm 0,07$	- 2,40
65	Tb	$4f^9 6s^2$	1,775	0,698	$- 2,83 \pm 0,07$	- 2,39
66	Dy	$4f^{10} 6s^2$	1,750	0,686	$- 2,56 \pm 0,05$	- 2,35
67	Ho	$4f^{11} 6s^2$	1,727	0,674	$- 2,79 \pm 0,06$	- 2,32
68	Er	$4f^{12} 6s^2$	1,703	0,664	$- 2,87 \pm 0,08$	- 2,30
69	Tm	$4f^{13} 6s^2$	1,681	0,652	$- 2,22 \pm 0,05$	- 2,28
70	Yb	$4f^{14} 6s^2$	1,658	0,642	$- 1,18 \pm 0,01$	- 2,27
71	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	1,553	0,632	–	- 2,25

Степень окисления	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1						?	?								
2		?	?	?	?	II	=	?	?	?	?	?	II	II	
3	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
4		II	II	II					?	?			II		

Рис. 7. Степени окисления лантаноидов: X – неустойчивые; = – устойчивые; II – наиболее устойчивые

в) Из рис. 7 следует, что для большинства лантаноидов наиболее характерная степень окисления равна  $3+$ . Объясните этот факт.

г) Изобразите графически зависимость орбитальных атомных радиусов и орбитальных радиусов ионов  $\text{Ln}^{3+}$  от порядкового номера элемента. Составьте полученные графики. Как объяснить немонотонности на одном из них и отсутствие таковых на другом? С чем связана общая тенденция, наблюдаемая на обоих графиках – уменьшение радиусов с ростом порядкового номера?

д) В ряду лантаноидов наблюдается внутренняя периодичность. Установлено, что элементы от Pr до Eu во многих отношениях сходны с элементами от Dy до Yb. Как можно объяснить наличие внутренней периодичности, основываясь на электронном строении атомов и имея, в частности, в виду определенную симметрию распределения электронов (какую?) в парах Ce–Er, Pr–Ho, Nd–Dy, Pm–Tb, Eu–Yb?

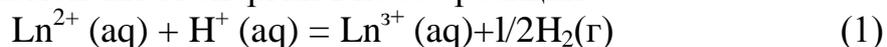
Проиллюстрируйте проявление внутренней периодичности в ряду лантаноидов, например, ходом кривых зависимости стандартных окислительно-восстановительных потенциалов  $E^\circ \text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$  от порядкового номера элемента. Аналогичные кривые постройте для энергий атомизации, температур плавления и кипения простых веществ. Прокомментируйте ход кривых.

е) Что можно сказать о химической активности лантаноидов в свободном состоянии, судя по их стандартным электродным потенциалам  $E^\circ \text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ ? Способны ли эти металлы взаимодействовать с водой и кислотами? Какой из металлов должен наиболее энергично разлагать воду? Напишите уравнения его взаимодействия с водой и серной кислотой.

ж) Какими кислотно-основными свойствами должны обладать оксиды  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  и гидроксиды  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  и как эти свойства должны изменяться в ряду от церия до иттербия? Приведите уравнения реакций, иллюстрирующие Ваш ответ.

з) Объясните тот факт, что соединения  $\text{LnI}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) обладают металлической проводимостью, сопоставимой с проводимостью натрия и калия. Какова степень окисления атомов металлов в этих соединениях?

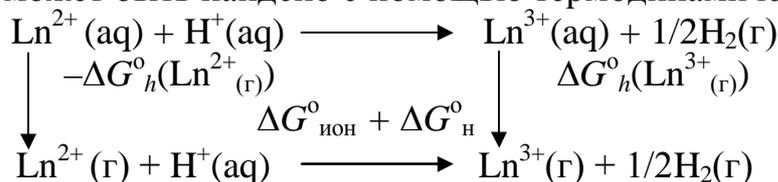
**3.48.** Одним из важнейших вопросов химии f-элементов является выяснение их возможных степеней окисления. Известно (см. табл. 32 и рис. 7), что большая часть лантаноидов имеет электронную конфигурацию  $4f^n 6s^2$ , исходя из чего можно предположить, что их основная степень окисления должна равняться  $2+$ . В действительности основная степень окисления лантаноидов равна  $3+$ . Что же касается двухвалентного состояния, то оно хоть и известно для всех лантаноидов, но его устойчивость, особенно в водных растворах, весьма неодинакова для различных представителей этого семейства и определяется величиной стандартного окислительно-восстановительного потенциала  $E^\circ (\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+})$ . Этот потенциал связан с изменением энергии Гиббса реакции



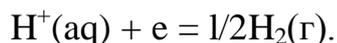
уравнением

$$\Delta G^\circ = -FE^\circ(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+})$$

$\Delta G^\circ$  реакции (1) может быть найдено с помощью термодинамического цикла:



где  $\Delta G^\circ_h(\text{Ln}^{2+}_{(г)})$  и  $\Delta G^\circ(\text{Ln}^{3+}_{(г)})$  соответственно изменения энергии Гиббса при гидратации ионов  $\text{Ln}^{2+}$  и  $\text{Ln}^{3+}$ ;  $\Delta G^\circ_{\text{ион}}$  – изменение энергии Гиббса, соответствующее ионизации двухзарядных ионов с превращением их в трехзарядные;  $\Delta G^\circ_{\text{H}}$  – изменение энергии Гиббса реакции восстановления протонов до газообразного водорода;



Эта последняя величина, по некоторым данным, составляет приблизительно – 458 кДж/моль. Энергии гидратации ионов  $\Delta G^\circ$  и энергии ионизации  $\Delta G^\circ_{\text{ион}}$  приведены в табл. 33.

Таблица 33

Элемент	$\Delta G^\circ_{\text{ион}}$ , кДж/моль	$-\Delta G^\circ_h(\text{Ln}^{3+}_{(г)})$ , кДж/моль	$-\Delta G^\circ_h(\text{Ln}^{2+}_{(г)})$ , кДж/моль
Ce	1949	3192	1397
Pr	2086	3233	1309
Nd	2132	3266	1317
Pm	2152	3297	1346
Sm	2258	3310	1341
Eu	2404	3362	1361
Gd	1990	3379	1550
Tb	2114	3414	1463
Dy	2200	3448	1437
Ho	2204	3469	1433
Er	2194	3489	1453
Tm	2285	3513	1451
Yb	2417	3555	1461

а) На основании приведенного термодинамического цикла и используя данные табл. 33, вычислите стандартные окислительно-восстановительные потенциалы  $E^\circ(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+})$  лантаноидов. Рассчитанные Вами значения сопоставьте с экспериментальными данными, приведенными в табл. 32. Обратите внимание на то, что при некоторой завышенности рассчитанных значений по сравнению с экспериментальными, общий характер изменения  $E^\circ(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+})$  в зависимости от атомного номера элемента сохраняется.

б) Какие из ионов  $\text{Ln}^{2+}$  наиболее устойчивы в водном растворе и какие наименее устойчивы? Для одного из ионов  $\text{Ln}^{2+}$ , явно неустойчивого в водной среде, напишите уравнение реакции его взаимодействия с водой, составив уравнения полуреакций. Учтите, что стандартный окислительно-восстановительный потенциал восстановительного разложения воды равен – 0,41 В.

в) Как согласуются с известными экспериментальными значениями  $E^\circ(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+})$  следующие наблюдения:

1. Все  $\text{Ln}^{2+}$  относятся к сильным восстановителям.

2. В водных растворах устойчив лишь  $\text{Eu}^{2+}$ , водные растворы которого (бесцветные на вид) стабильны в течение более чем 10 дней в отсутствие окислителей.

3. Растворы  $\text{Yb}^{2+}$ , приготовленные при использовании воды, не содержащей  $\text{O}_2$ , длительное время сохраняются с присущей им светло-зеленой окраской.

4. Растворы  $\text{Sm}^{2+}$  менее устойчивы, но характерный для них красный цвет сохраняется несколько часов.

5. Соединения  $\text{Tm}^{2+}$  практически мгновенно окисляются водой, давая кратковременное красно-фиолетовое окрашивание.

На основании всех этих экспериментальных наблюдений и соответствующих окислительно-восстановительных потенциалов расположите в ряд в порядке уменьшения их устойчивости в водных растворах те ионы, о которых шла речь выше.

г) Чем, с точки зрения электронной конфигурации ионов  $\text{Ln}^{2+}$ , объясняется повышенная устойчивость двухвалентного состояния европия и иттербия по сравнению с другими лантаноидами?

**3.49.** Изобразите термодинамический цикл, соответствующий реакции



На основании этого цикла:

а) Получите выражение для  $\Delta G^0$  этой реакции.

б) Какая величина будет определять изменение энергии Гиббса реакции разложения для различных лантаноидов?

в) Согласуется ли Ваш ответ с тем фактом, что температуры разложения  $\text{CeF}_4$ ,  $\text{PrF}_4$  и  $\text{TbF}_4$  - примерно составляют 1070, 360 и 470 К соответственно и что тетрафториды других лантаноидов неизвестны?

**3.50.** До настоящего времени проблема размещения  $f$ -элементов в Периодической системе остается предметом дискуссий. Выделение лантаноидов и актиноидов в отдельные семейства, вынесенные за пределы Периодической системы, вызывает возражения со стороны многих исследователей, справедливо считающих, что, согласно идее Д.И. Менделеева каждый химический элемент, должен иметь в системе строго определенное место в соответствии с его химическими свойствами, а также, по современным представлениям, в соответствии с особенностями строения его атома.

Важнейшим критерием принадлежности элемента к той или иной группе Периодической системы является число валентных электронов в его атоме. Для элементов главных подгрупп – это сумма  $s$ - и  $p$ -электронов. Так, щелочные металлы с одним электроном вне заполненных оболочек относятся к подгруппе 1А, щелочноземельные элементы с двумя такими электронами образуют подгруппу 2А, элементы подгруппы бора с тремя электронами ( $ns^2 + np^1$ , где  $n$  – номер периода) – к 3А и т. д. Номер группы  $d$ -элементов определяется суммой валентных электронов  $(n-1)d+ns$ : скандий с тремя валентными электронами  $3d^14s^2$  относится к группе 3В и т. д.

Если исходить из этой закономерности, то для лантаноидов и актиноидов необходимо суммировать не только их внешние электроны  $(n-1)d$  и  $ns$ , но и электроны, находящиеся на застраиваемом подуровне  $(n-2)f$ . Такое суммирование для многих лантаноидов и актиноидов привело бы к слишком большому числу валентных электронов, которых не может быть более восьми, ибо Периодическая система имеет только восемь групп. Например, для диспрозия с распределением валентных электронов  $4f^{10}6s^2$  не нашлось бы места в системе.

Для устранения этого противоречия В.К. Григорович предложил исключить из числа валентных электроны наполовину заполненной подоболочки  $(n-2)f^7$ . Тогда число валентных электронов, например, у европия  $[4f^7]6s^2$  оказывается равным двум, и его можно поместить в подгруппу IIc, гадолиний  $[4f^7]5d^16s^2$  окажется в подгруппе IIIc, тербий  $[4f^7]^{+2}6s^2$  – в подгруппе IVc и т. д.

а) На основании изложенных соображений распределите лантаноиды и актиноиды по группам Периодической системы, продолжив заполнение табл. 34.

Таблица 34

Периоды	Группы						
	IIc	IIIc	IVc	Vc	VIc	VIIc	VIIIc
6	Ba $6s^2$	La $5d^16s^2$	Ce $4f^2s^2$	...	...	...	...
	...	...	...	...	...	...	...

б) Обсудите достоинства и недостатки такого распределения.

в) Воспользовавшись справочной, монографической и учебной литературой, сопоставьте свойства элементов по группам, обратите особое внимание на выявленные сходства и различия элементов, попадающих в одну и ту же группу. На основании этого сопоставления сделайте заключение о правомерности, такого подхода к проблеме размещения  $f$ -элементов в Периодической системе.

#### 4. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН, ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ И КУЛЬТУРЫ

Периодический закон Д.И. Менделеева является одним из основополагающих законов природы, фундаментом учения о веществе. Вот уже более века он выступает не только как концентрированное отображение химической конкретики, но и как неисчерпаемый источник для размышлений ученых самых различных, порой не связанных непосредственно с химией, областей науки, а также деятелей культуры. Дело в том, что идея периодичности, являясь своеобразным выражением всеобщей гармонии мира, в явном или неявном виде пропитывает все области человеческого знания. Как любое фундаментальное открытие, Периодический закон обогащает не только сокровищницу знаний собственно химии и сопредельных наук, но и множеством незримых нитей связан

со всем знанием и опытом человечества, являясь неотъемлемой частью культуры.

В данном разделе сборника сделана попытка конкретизации многочисленных связей Периодического закона с различными областями науки, искусства, современной техники. Такой расширительный подход к Периодическому закону способствует решению одной из важнейших проблем современного высшего образования – его фундаментализации.

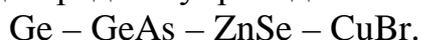
Предлагаемые в данном разделе вопросы и задачи разбиты на две группы: целью первой из них является попытка выявления связей Периодического закона с проблемами некоторых естественных наук; вторая группа вопросов посвящена выявлению менее очевидных, но в то же время объективно существующих связей этого закона с философско-гуманитарной областью.

Сверхзадачей настоящего раздела сборника является стимулирование познавательной активности студентов, попытка через Периодический закон приобщить их к общекультурным и философским вопросам. При этом предпочтение отдается не столько количеству поставленных вопросов, сколько попытке выявления идей периодичности там, где они присутствуют в неявном, скрытом виде.

#### **4.1 Идеи Периодического закона в кристаллохимии, геохимии, физике**

**4.1.** Для того чтобы проследить за изменением свойств веществ с изменением их химического состава, в химии применяется сопоставление свойств в рядах аналогов. Известный немецкий геохимик и кристаллохимик В. Гольдшмидт первым предложил сопоставлять свойства вещества в так называемых изоэлектронных рядах.

В качестве примера приведем ряд полупроводников:



В бинарных соединениях атомы равноудалены от германия в Периодической таблице

*Составьте аналогичные ряды, взяв в качестве первого элемента ряда C; GeSi; SiO<sub>2</sub> и докажите, пользуясь справочной литературой, близость электрофизических (полупроводниковых) и структурных свойств приведенных Вами веществ.*

**4.2.** В 1926 г. Г. Гримм и А. Зоммерфельд сформулировали правило, названное впоследствии «правилом Гримма и Зоммерфельда». Они установили, что бинарные соединения кристаллизуются в тетраэдрической структуре с близкими параметрами решетки, если они образованы атомами, равноотстоящими от четвертой группы Периодической системы. Так,  $\alpha$ -Sn, InSb, CdTe, AgI имеют одну и ту же структуру алмаза и близкие периоды решетки: 0,6489; 0,6479; 0,6482; 0,5502 соответственно.

*Предскажите структуры следующих соединений: BN, BeO, LiF, равноудаленных от углерода, и AlP, MgS, NaCl, равноудаленных от кремния.*

*Что можно сказать о характере изменения свойств соединений и структуры в этих рядах? Как изменяется характер химической связи в соединениях по мере удаления от исходного элемента?*

**4.3.** Как известно, SiO<sub>2</sub> характеризуется следующей цепочкой полиморфных превращений:

870 °С            1470 °С            1720 °С

кварц → тридимит → кристобалит → плавление,

Оказывается, что кристаллы фосфата алюминия изоструктурны всем модификациям кварца. При этом схема фазовых Превращений имеет вид:

815 °С            1025 °С            1600 °С

форма кварца → форма тридимита → форма кристобалита → плавление.

*Попытайтесь объяснить эту удивительную аналогию. Какие еще соединения могут быть изоструктурны кварцу и его модификациям? Укажите возможные составы.*

**4.4.** Периодический закон лежит в основе геохимических классификаций элементов. Все химические элементы подразделяются на четыре основные геохимические группы: литофильные, халькофильные, сидерофильные и атмосферные. В особую группу иногда выделяют элементы биофильные, склонные концентрироваться в живых организмах.

Название «литофильные» происходит от греческих слов «литос» (камень) и «фило» (любовь). Эти элементы имеют специфическое сродство к кислороду и в условиях земной коры образуют кислородсодержащие минералы (оксиды, гидроксиды, соли кислородных кислот). Сюда относятся 53 элемента: Li, Be, B, C, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, I, Cs, Ba, Hf, Ta, W, At, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U, РЗЭ.

Халькофильные элементы (их название происходит от греческого слова «халькос» – медь) имеют склонность давать природные соединения с серой и ее аналогами по Периодической системе - селеном и теллуrom. К числу халькофильных элементов относятся: S, Cu, Zn, Ga, As, Se, Ag, Cd, Sb, Te, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po.

Сидерофильные элементы («сидерос» - железо) растворяются в железных расплавах и дают сплавы с железом. Большинству сидерофильных элементов свойственно самородное состояние. К их числу относятся 11 следующих элементов: Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt.

И наконец, атмосферные элементы («атмос» - пар, испарение) - это элементы, характерные для атмосферы: это все инертные газы, азот, водород (кислород не входит в число атмосферных элементов).

*а) Какие основные особенности электронной структуры элементов каждой из групп Вы могли бы отметить?*

б) *Атомный объем - это величина, которая получается при делении относительной атомной массы на плотность элемента либо как произведение относительной атомной массы на удельный объем.*

*Пользуясь справочными данными, постройте кривую атомных объемов как функцию заряда ядра. Где на этой кривой располагаются элементы каждой из геохимических групп?*

**4.5.** Геохимическая классификация элементов по Гольдшмидту (см. предыдущую задачу) предопределяет их химическую дифференциацию в жидких расплавленных системах, прообразом которых может служить шихта в доменных печах.

Известно, что при плавлении вещества в домне происходит следующее разделение: горячие газы выделяются вверх и наружу, наверх всплывает шлак, под шлаком скапливаются сульфиды, а металлическое железо стекает вниз, т. е. происходит химическое разделение элементов на атмофильные (газовая фаза), литофильные (шлак – скопление оксидов), халькофильные (сульфидная фаза) и сидерофильные (металлическая фаза).

*Конкретизируйте приведенную выше аналогию, рассмотрев процессы, которые происходят при плавлении шихты из кокса и сульфидных руд.*

**4.6.** Явление изоморфизма было открыто Митчерлихом в 1819 г. Д.И. Менделеев внес существенный вклад в учение об изоморфизме. В своей магистерской диссертации «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу», опубликованной в 1856 г., он приводит и рассматривает большой список (42 случая) «классических изоморфов», использованных Митчерлихом для обоснования явления изоморфизма. В изложении Д.И. Менделеева явление изоморфизма характеризуется следующим образом: «... в некоторых случаях известное число атомов одного вещества может быть заменено тем же числом атомов другого, без перемены формы. Митчерлих назвал это явление изоморфизмом, а вещества, обладающие одинаковой формой и составленные из одинакового числа атомов, изоморфными, т. е. тождественными, ибо «изос» значит подобный, тождественный, а «морфэ» вид, форма. Изоморфами или телами изоморфическими начали также называть соединения, которые при замене друг другом не изменяют формы соединений. Например, горькая соль есть соединение изоморфное с цинковым купоросом\*».

Важным шагом в учении об изоморфизме является переход от представления об изоморфизме кристаллов в духе Митчерлиха к представлению об изоморфизме элементов, входящих в состав природных изоморфных смесей-кристаллов. В 1909 г. В.И. Вернадский в своей речи «Парагенез химических элементов в земной коре» выдвинул и обосновал свои известные «природные изоморфные ряды элементов». По Вернадскому, «изоморфный ряд элементов ...

---

\* То есть  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  изоморфно  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

ряд, аналогичные соединения элементов которого дают изоморфные смеси, т. е. способны давать взаимно растворы в твердом состоянии".

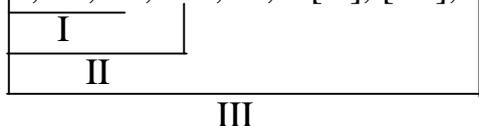
Ниже приведены эти 18 изоморфных рядов элементов.

*На основании известных функциональных связей между элементами Периодической системы проанализируйте эти ряды. Какие основные выводы Вы могли бы сделать о сходстве и различии элементов и их соединений, их способности к изоморфизму?*

### Природные изоморфные ряды В. И. Вернадского

(здесь I – кора выветривания; II – область метаморфизации; III – глубокие слои литосферы);

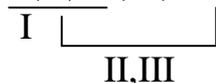
1. Al, Fe, Cr, Mn, Ti, B[Y], [Ce], V



2. Ba, Ca, Sr, Pb



3. Ba, I, Cl, F, OH.



4. V, P, As, Sb?

I

5. B, Sb, As.

II,III

6. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K, Na, Cs, Rb, Ti, Li, H



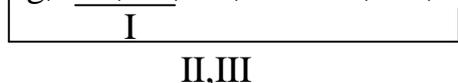
7. W, Mo

I

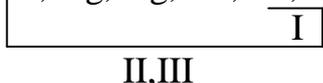
8. Ge, Sn

I

9. Mg, Mn, Fe, Zn, Be? Cd, Cu, Ni, Co



10. Au, Ag, Hg, Cu, Pb, Tl



11. Pt, Fe, Pb, Ir, Rh, Cu

III

12. Os, Ru, Rh, Ir

III

**4.7.** Правило равенства ионных радиусов при всей огромной роли, которую оно играет в объяснении процессов изоморфизма, не является исчерпы-

вающим и универсальным. Известны многие пары элементов, обладающие одинаковыми ионными радиусами, но никогда не образующие изоморфные смеси:

Na(0,098 нм) - Cd(0,099 нм);

Na(0,098 нм) - Cu(0,098 нм);

K(0,133 нм) - In(0,130 нм);

Sc(0,083 нм) - Zn(0,083 нм);

а) Объясните отсутствие изоморфных смесей перечисленных пар элементов.

б) Как согласуется с Вашим суждением следующий поразительный факт: совершенный изоморфизм наблюдается между катионами  $\text{Si}^{4+}$  (0,039 нм) и  $\text{Ti}^{4+}$  (0,064 нм), ионные радиусы которых значительно отличаются?

**4.8.** В одной из монографий по проблеме сверхпроводимости читаем: «В последние годы было открыто большое количество новых сверхпроводящих элементов (табл. 35, 36). Среди них большую часть составляют металлические элементы, которые являются сверхпроводниками при низких температурах. В условиях высоких давлений сверхпроводниками являются некоторые переходные элементы (Si, P, Ge, As, Se, Sb, Te, Bi) и ряд металлов (V, Cs, Ba). Несколько новых сверхпроводников (например, Li, Cs, Cr, Si, Ge, Pr, Nd, Eu, Yb) были обнаружены в тонких пленках. По мнению известного физика Маттиаса, в настоящее время сложилась такая ситуация, когда вместо вопроса: «Почему некоторые элементы становятся сверхпроводниками?» следует задаться выяснением другого вопроса: «Почему не все элементы Периодической системы являются сверхпроводниками?»

*Выясните особенности распределения сверхпроводящих элементов по группам и периодам Периодической таблицы. Какие элементы не являются сверхпроводниками? Какие особенности их электронного строения Вы могли бы отметить? Подчиняется ли температура сверхпроводящего перехода ( $T_c$ ) Периодическому закону?*

**4.9.** Известно, что медь и серебро образуют оксиды CuO и AgO, а соединения AuO не существует. В CuO медь находится в степени окисления +2, а AgO содержит  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Ag}^{3+}$ . Тенденция к диспропорционированию усиливается при продвижении вниз по группе настолько сильно, что соединения, которые могли бы содержать  $\text{Au}^{2+}$ , в действительности всегда содержат смесь  $\text{Au}^+$  и  $\text{Au}^{3+}$ . Диспропорционирование  $\text{Cu}^{2+}$  в оксидных системах никогда не обнаруживалось. Можно предположить, что при увеличении ковалентности связей  $\text{Cu}^{2+}$  - O возникает ситуация, когда диспропорционирование станет возможным. В ряду соединений  $\text{A}_2\text{CuO}_4$ , обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью, ковалентность связей Cu-O возрастает с увеличением электроположительности катиона А, т. е. с увеличением ионности связей.

*С помощью таблицы значений электроотрицательностей (приложение табл. 5) «сконструируйте» составы, обладающие наибольшей ионностью связи А - О и, возможно, высокотемпературной сверхпроводимостью.*

Таблица 35

Элемент	$T_c$ , К	$H_0$ , Э
Al	1,175	104,9
Be	0,026	
Cd	0,52	29,6
Ga	1,08	59,3
Ga ( $\beta$ )*	5,9-6,2	560
Ga ( $\gamma$ )	7,62	950
Ga ( $\delta$ )	7,85	815
Hg ( $\alpha$ )	4,15	411
Hg ( $\beta$ )	3,95	339
In	3,40	285,5
Ir	0,11-0,14	19
La ( $\alpha$ )	4,88	808
La ( $\beta$ )	6,0	1,09
Lu	0,1	
Mo	0,916	90-98
Nb	9,25	1920
Os	0,655	65
Pa	1,4	
Pb	7,23	803
Re	1,697	188-211
Ru	0,493	66
Sb	2,6-2,7	
Sn	3,721	305
Ta	4,47	831
Te	7,78	1410
Th	1,39	159
Ti	0,39	56-100
Tl	2,39	181
V	5,43	1100-1400
W	0,0154	1,15
Zn	0,875	55
Zr	0,53	47
Zr ( $\omega$ )	0,65	

\*Обозначения в скобках соответствуют различным структурным модификациям.  $T_c$  – температура сверхпроводящего перехода;  $H_0$  – напряженность критического поля.

Таблица 36

Элемент	$T_c$ , К	$P$ , кбар
As	0,31-0,50	220-140
Ba(II)*	1,3	55
Ba(III)	3,05	88
Ba(III)	5,2	>140
Bi(II)	3,91	25
Bi(III)	6,55	37
Bi(IV)	7,0	43-62
Bi(V)	8,3	81
Bi(VI)	8,55	90-101
Ce	1,7	50
Cs	1,5	>125
Se(II)	6,95	130
Si	6,7-7,1	120
P	4,7-5,8	100-170
Sb	3,40	150
Te(II)	2,05	43
Te(III)	4,28	70
Te(IV)	4,25	84
U	2,3	10
Y	1,2-2,7	120-170

\* Обозначения в скобках отвечают различным полиморфным модификациям.  $T_c$  – температура сверхпроводящего перехода;  $P$  – давление.

**4.10.** Ионы  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Ag}^+$  имеют тенденцию к двукратной линейной координации ионов кислорода и образуют изоструктурные оксиды  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Ag}_2\text{O}$ . При переходе от  $\text{Cu}_2\text{O}$  к  $\text{Ag}_2\text{O}$  ширина запрещенной зоны сужается; по-видимому, при дальнейшем переходе к гипотетическому соединению  $\text{Au}_2\text{O}$  запрещенная зона сужается настолько сильно, что это соединение не образуется. Это изменение в ряду  $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Au}$  можно рассматривать как отражение роста ковалентности связей металл - кислород вниз по группе Периодической таблицы.

*С какими физическими и физико-химическими свойствами коррелирует изменение ширины запрещенной зоны? Ответ иллюстрируйте графиками.*

**4.11.** Существует несколько гипотез о происхождении нашей Солнечной системы. Одна из них, которую современные астрономы считают наиболее обоснованной, предполагает, что Солнце и планеты образовались из рассеянного в космическом пространстве вещества – космической пыли – в результате процесса ее постепенного сгущения и разогревания. Автор этой гипотезы – советский ученый-математик и знаменитый исследователь Арктики О.Ю. Шмидт.

Хотя астрономия много знает о Солнце и звездах, но проблема происхождения атомов различных элементов пока не решена.

Атомы рождаются в звездах. Этот удивительный процесс начинается с превращения водорода в гелий. Предполагается, что именно эта реакция и служит источником энергии Солнца, которое на 75 % состоит из водорода, на 24 % из гелия и лишь 1 % приходится на все остальные атомы.

*Схематически представьте уравнения ядерного синтеза гелия. По каким уравнениям протекает ядерный синтез других элементов, например лития и натрия?*

**4.12.** Существует точка зрения, что углерод не является необходимой основой для соединений, функционирующих в живых организмах, что в иных условиях, на других планетах, быть может, вне нашей Галактики, возможно существование жизни на безуглеродной основе. Еще в 1909 г. Рейнольдсом была высказана версия о возможности существования жизни на основе соединений кремния - ближайшего соседа углерода в таблице Д.И. Менделеева.

*а) Почему ученые допускают такую возможность?*

*б) В чем близость и отличие химии углерода и кремния? Для ответа на этот вопрос проведите широкое сопоставление типов соединений, образуемых углеродом и кремнием, их строения и свойств. Обратите внимание на поразительные аналогии в способностях атомов углерода и кремния образовывать цепи и циклы, образовывать связи с гетероатомами (сера, азот и др.), формировать полимеры.*

*в) Объясните причины многообразия химических связей углерода и кремния, сопоставьте энергетический запас химической энергии, активность в воде и способность давать коллоидные системы.*

*г) Сравните физико-химические условия устойчивого существования соединений углерода и кремния, обратив внимание на способность органических соединений к спонтанному окислительно-восстановительному диспропорционированию.*

**4.13.** В табл. 37 представлены биологически активные элементы. Проанализируйте положение этих элементов в Периодической системе по следующему плану:

*а) Наблюдается ли какая-нибудь закономерность в расположении биоэлементов в Периодической системе?*

*б) Как приблизительно изменяется содержание биоэлементов в организмах в группах элементов в зависимости от атомного номера (C–Si, N–P–As, O–S–Se)?*

*в) Какой из ионов галогенов содержится в организмах в наибольших количествах?*

*г) Биохимические свойства ионов натрия и калия отличаются весьма существенно. В большинстве случаев калий относится к внутриклеточным элементам, а натрий - к внеклеточным. Главная причина заключается в резком*

различии радиусов ионов  $Na^+$  и  $K^+$  (~ 35 %). Чем объяснить, что при полной замене  $K^+$  на  $Rb^+$  животные могут жить некоторое время?

д) Какие биохимические свойства можно ожидать от Sr, Sn, Sb, Te?

е) Где группируются в Периодической системе токсические элементы, и какие из них с точки зрения их положения в системе представляют собой исключения?

ж) Какие еще закономерности, связывающие биохимические свойства элементов с их положением в Периодической системе, Вы можете отметить, анализируя таблицу?

Таблица 37

Периоды	Г Р У П П Ы																		
	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	VIII B	VIII B	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A	
1	H б																		He
2	Li м	Be т											B б	C б	N б	O б	F б		Ne
3	Na б	Mg б											Al б	Si б	P б	S б	Cl б		Ar
4	K б	Ca б	Sc	Ti	V б	Cr б	Mn б	Fe б	Co б	Ni б	Cu б	Zn б	Ga	Ge м	As б	Se б	Br б		Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo б	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag м	Cd т	In	Sn	Sb	Te	I б		Xe
6	Cs	Ba т	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt м	Au м	Hg т	Tl т	Pb т	Bi м	Po	At		Rn

Условные обозначения: б – биоэлементы; т – токсические элементы;  
м – соединения которых применяются в медицине.

## 4.2 Периодический закон как составная часть мировой культуры

**4.14.** В научной литературе (труды С.А. Щукарева) высказывалась мысль о необходимости расширения понятия периодичности до более общего и свободного для вариаций представления о ритмике. Под ритмикой вообще наука понимает единство целого, состоящего из внутренне согласованных между собой, соразмерных по своему объему и стройных по форме частей, имеющих строго продуманное содержание. Специалисты находят ритмику в архитектуре высокохудожественных зданий, в поэтических произведениях, в танцах и, конечно, в музыке – например, в трехчастной по композиции симфонии, состоящей из прелюдии, средней части и заключительной коды; симфонии, содержащей внутреннее согласование (контрапункт) хода отдельных сопровождающих друг друга мелодий, партий отдельных инструментов и человеческих голосов.

Если распределить атомные электроны нейтральных атомов на два типа-поверхностные, т. е.  $s$ - и  $p$ - (или в научной литературе «дор-электроны» – от греческого «дор», что означает «поверхностная кожица предмета») и глубинные, т. е.  $d$ -,  $f$ - и  $g$ - («бент-электроны», по-гречески «глубокие»), то можно увидеть ритмику как в строении периодов системы, так и в ходе важнейших атомных свойств: орбитальных радиусов ( $r_{орб}$ -,  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -,  $g$ -электронов) и их ионизационных потенциалов ( $I_n$ ).

*Для того, чтобы убедиться в этом, постройте графики  $r_{орб}=f(z)$  и  $I_n=f(z)$  для всех элементов Периодической системы в целом, воспользовавшись справочными данными приложения.*

**4.15.** В одном из сочинений Д.И. Менделеева встречаем загадочную, полную не раскрытого еще смысла мысль о том, что видимое неисчерпаемое и кажущееся хаотическим богатство изменчивых химических индивидуальностей подчиняется общей гармонии природы. Он писал: «... В атомах одновременно открывается и своеобразие индивидуальности, и беспредельная повторяемость особей, и подчиненность кажущегося произвола индивидуумов общему гармоническому порядку Природы».

*Как Вы понимаете эту мысль Д. И. Менделеева? Приведите химические факты «своеобразности индивидуальности и беспредельной повторяемости особей».*

**4.16.** А. Эйнштейна однажды спросили: «Вы верите в Бога?» «Я верю в бога Спинозы, который постигается в гармонии всего сущего» - был ответ ученого.

*В чем, по Вашему мнению, состоит гармония и дисгармония Периодической системы?*

Интересно, что Ньюлэндс, предваряя открытие Д. И. Менделеева, в своей таблице расставил 62 элемента в порядке возрастания эквивалентных весов; при этом оказалось, что номера аналогичных элементов отличаются друг от друга на величину, равную 7 или величину, кратную 7. Иными словами, наблюдается такая же картина, как и в музыке – восьмая нота повторяет первую. Поэтому свое расположение элементов он назвал «законом октав». Один из наиболее ярких исследователей Периодического закона профессор С.А. Щукарев ввел в теорию закона целый ряд музыкальных терминов: «ритмы Периодической системы», «прелюдии», «коды» и т. д.

*Какие поэтические, музыкальные, архитектурные образы ассоциируются у Вас с творением Д. И. Менделеева?*

*Какие общекультурные параллели связаны для Вас с Периодическим законом и Периодической системой?*

**4.17.** Великий немецкий философ И. Кант писал: «Две вещи наполняют душу всегда новым и все более сильным удивлением и благоговением, чем чаще и продолжительнее мы размышляем о них, – это звездное небо надо мной и моральный закон во мне».

Размышляя над словами философа, Д.И. Менделеев отметил: «Канту казалось, что в мире есть два предмета, постоянно вызывающих людское удивление и благоговение: нравственный закон внутри нас и звездное небо над нами. Вдумываясь в природу элементов и в Периодический закон, следует сюда присокупить третий предмет – природу элементарных индивидуумов, рядом фактов всюду выраженную...»

*Попытайтесь пояснить слова Д. И. Менделеева. В чем состоит чудо «природы элементарных индивидуумов»?*

**4.18.** На протяжении более ста лет Периодическая система служит пищей для размышления ученых, музыкантов, литераторов; по аналогии создаются Периодические системы ядер и элементарных частиц в физике, таблицы простых чисел в математике, химики работают над Периодической системой химических соединений. «Менделеевым в биологии» называют академика Н.И. Вавилова, который создал систему гомологических рядов растений. Академик Л.В. Щерба разработал классификацию звуков – своего рода «фонетическую таблицу Менделеева». Так же как и великий русский химик, он оставил в своей системе пустые клетки для тех звуков, которые пока не известны, но обязательно должны существовать в языках мира. Некоторые исследователи-композиторы провели разбивку таблицы элементов на ритмические единицы и пытаются установить соответствие отношений этих единиц числам музыкального звукоряда. Писатели-фантасты делают попытку распространить Периодический закон на любые объекты, встречающиеся в обозримой Вселенной.

*Приведите известные Вам необычные применения идеи Периодического закона в различных областях культуры, науки, техники.*

*Критически относясь к известным Вам фактам, подумайте, в чем заключается притягательная сила Периодического закона и Периодической системы, заставляющая вновь и вновь ученых, деятелей культуры и техники обращаться 'к этому великому достижению человеческой мысли?*

**4.19.** XIX век – необыкновенный век в истории русской и мировой культуры. В сокровищницу знаний и опыта русскими учеными и писателями внесены открытия, поражающие воображение своей глобальностью, глубиной, масштабностью и универсальностью. Стиль мышления, рассматривающий объект изучения как целое в его взаимосвязях со средой, с Космосом, получил название «русский космизм». Одним из ярких представителей русского космизма был библиотекарь Румянцевского музея, мыслитель-утопист Н.А. Федоров, предложивший в основном своем сочинении «Философия общего дела» идею регуляции природы средствами науки и техники (высшая цель регуляции – воскрешение предков; путь к нему лежит через овладение природой, переустройство человеческого организма, освоение Космоса). Важнейшую роль в развитии идей космизма сыграла русская художественная литература, представленная прежде всего именами Ф.М. Достоевского и Л. Н. Толстого. «Я есмь» перед лицом Вселенной – один из основных лейтмотивов творчества Ф.М. Достоевского. Выдающимися представителями русского космизма в ес-

тествознании были И.М. Сеченов, Д.И. Менделеев, К.Э. Циолковский, В.И. Вернадский. Так, И.М. Сеченов – один из основоположников современной психологии и физиологии – изучал человека как единое целое его духовного, психического и физиологического бытия.

Мы называем эпохой ноосферы тот этап развития биосферы, на котором ответственность за дальнейшую судьбу жизни на Земле принимает на себя человек. Учение о ноосфере неразрывно связано с именем В.И. Вернадского.

Имя русского мыслителя, ученого К.Э. Циолковского широко известно, прежде всего, как имя одного из основоположников научной космонавтики. Однако, наряду с научно-техническими аспектами освоения Космоса, К.Э. Циолковский разрабатывал «космическую философию» о месте разума и его ответственности за Землю и Вселенную.

В ряду этих выдающихся имен достойное место принадлежит Д.И. Менделееву.

*Почему Периодическая система является одним из наиболее ярких примеров русского космизма? Какие аспекты теории Периодического закона и Периодической системы связаны с общенаучными проблемами (какими?) Вселенной?*

*В чем, по Вашему мнению, мировоззренческое значение Периодического закона и Периодической системы?*

## УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ НЕКОТОРЫХ ЗАДАЧ

**1.12.** В таблице Н.А. Морозова есть химически малоактивные предельные углеводороды, а в системе Д.И. Менделеева в то время не было аналогичных им инертных газов. Н.А. Морозов предсказал: в природе должны существовать инертные элементы, что это газы и искать их следует в воздухе.

В 1893 году, продолжая находиться в заключении, Н.А. Морозов узнает из газет, что английский ученый У. Рамзай открыл в воздухе инертный газ аргон. Вскоре последовало открытие и других инертных газов. Последний из них - радон, был открыт в 1901 году.

**1.14.** В качестве примера рассчитаем среднюю атомную массу никеля с учетом содержания в нем природных изотопов:

$$67,88 \times 0,5793 = 39,3229$$

$$26,23 \times 0,5993 = 15,7196$$

$$1,18 \times 0,6093 = 0,7251$$

$$3,66 \times 0,6193 = 2,2666$$

$$\underline{1,08 \times 0,6393 = 0,6904}$$

Сумма;  $58,7246 \approx 58,72$  а. е. м.

Атомная масса кобальта, состоящего только из одного природного изотопа, равна 58,93 а. е. м. Сопоставление показывает, что средняя атомная масса кобальта больше, чем у никеля, что обусловлено своеобразным изотопным составом последнего. Аналогичный расчет средней атомной массы теллура показывает, что она больше, чем атомная масса единственного природного изотопа йода.

**1.15.** Обратите внимание на то, что при переходе  $Mn \rightarrow Mn^{2+}$  атом теряет четвертый электронный слой ( $4s^2$ ). Превращение  $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$  связано с потерей электронов с одного и того же подуровня  $3d$  при его сохранении.

**1.17.** При ответе на вопросы в) и г) учтите, что на орбитальный радиус атомов существенное влияние оказывает эффект экранирования внешних электронов. При переходе от Mg к Al характер экранирования принципиально меняется. Почему?

**1.18.**

б) Это связано с явлением "провала" электрона. У Cr в результате этого явления формируется энергетически стабильный полузаполненный подуровень  $3d^5$ , обладающий повышенной экранирующей способностью по отношению к электрону подуровня  $4s$ .

Аналогичное явление имеет место и в случае Cu электронная валентная конфигурация которого  $3d^{10} 4s^1$ .

в) Последний  $d$ -элемент периода имеет завершённый  $(n-1)d^{10}$  подуровень (здесь  $n$  – номер периода). При переходе к первому – элементу появляющийся у него электрон на  $np$ -подуровне особенно сильно экранируется атомным остовом.

г) Уникальность Pd заключается в том, что у его атома имеет место двойной "провал электрона", т. е. этот атом лишен внешнего электронного слоя.

д) попытайтесь объяснить эту аномалию, сопоставить особенности электронной конфигурации атомов Вг и I.

**1.47.** Хлориды бора и кремния гидролизуются необратимо и полностью до соответствующей кислоты (борной или кремниевой) и хлороводорода. Хлорид алюминия подвергается гидролизу обратимо, давая в качестве продуктов гидролиза смесь основных солей. Напишите уравнения соответствующих реакций.

### 2.1.

От  $\text{Be}_2$  (несуществующая молекула) до  $\text{N}_2$  связь между атомами становится все более прочной в результате увеличения числа электронов на связывающих молекулярных орбиталях. Параллельно с упрочением связи происходит уменьшение её длины.

Начиная с  $\text{O}_2$  появляются электроны на разрыхляющих молекулярных орбиталях, что приводит к уменьшению порядка (крайности) связи.

**2.3.** Пример расчета для гидрида и фторида бериллия:

$\text{BeH}_2$ : степень ионности =  $16(2,2-1,5) + (2,2-1,5)^2 \approx 13\%$

$\text{BeF}_2$ : степень ионности =  $16(4,0-1,5) + 3,5(4,0-1,5)^2 \approx 62\%$ .

**2.16.** Вероятно, решающее значение в уменьшении устойчивости кристаллогидратов имеет дисперсионная составляющая, уменьшающаяся по своей величине при переходе к атомам малого радиуса и потому более «жестким», т.е. в меньшей степени подверженным смещениям электронных оболочек относительно ядра.

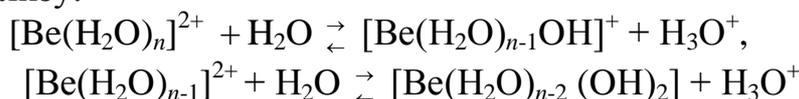
### 2.17.

а) Катион лития  $\text{Li}^+$  по сравнению с другими катионами этой же группы, обладает уникальными свойствами. Будучи очень малым по размерам, он создает вокруг себя сильное поле и потому особенно склонен к ион-дипольному взаимодействию. По этой причине он энергично взаимодействует с полярными молекулами воды и атомами. В целом, с ростом порядкового номера элементов той группы радиусы катионов возрастают и образование как аквакомплексов, так и аммиакатов становится все менее характерным.

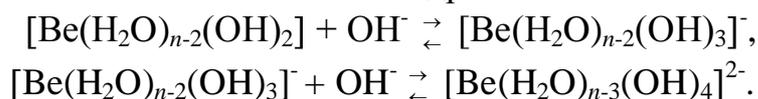
б) Существование комплексных аммиакатов в водных растворах для лития объясняется тем, что ион  $\text{Li}$  среди щелочных металлов обладает наиболее сильным ионным полем и наибольшим поляризующим действием, что существенно увеличивает силу электростатического притяжения к нему полярных молекул аммиака. Убедитесь в этом, вычислив ионные потенциалы  $e/r^2$  для ионов щелочных металлов и разность ионных потенциалов при переходе от одного катиона к другому в подгруппе.

**2.18.** Очевидно, для щелочноземельных элементов по сравнению с щелочными металлами в целом можно ожидать повышения способности к комплексообразованию. Это зависит как от увеличения силы ионного поля, приближенно определяемого в данном случае выражением  $2e/r^2$ , так и от того, у какого из этих элементов ковалентная составляющая может уже играть заметную роль.

**2.19.** В водных растворах катионы бериллия существуют в виде аквакомплекса  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ , обладающего кислотными свойствами и способного к ступенчатому протолитизу:



В щелочной (аммиачной) среде эти равновесия смещаются в прямом направлении с образованием комплексных гидроксоанионов:



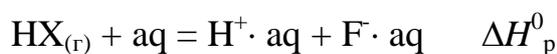
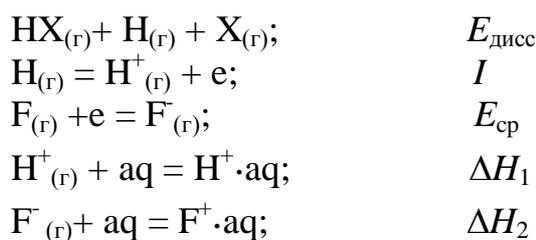
**2.20.** Ионный потенциал катиона бора  $\text{B}^{3+}$  так велик и настолько отличается от ионных потенциалов его групповых аналогов, что в водных растворах не образует аквакомплексов, так как силой своего поля вызывает деструкцию молекул воды, давая с ними гидроксо- или даже оксокомплексы.

**2.21.** Ионы щелочных металлов, галогенов и инертные газы имеют одинаковую по своей структуре завершённую восьмиэлектронную оболочку, что и является причиной их низкой способности образовывать комплексные соединения.

**3.6.** Это главным образом связано с тем, что катионы лития, имея малый радиус по сравнению с другими катионами щелочных металлов, в наибольшей степени подвержены гидратации. Сильно экзотермический эффект гидратации катиона лития способствует переходу его из металла в раствор. Чтобы лучше разобраться в этом вопросе, составьте термодинамический цикл для процесса



**3.14.** Процесс диссоциации можно представить в виде последовательности этапов:



Отсюда:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_p &= E_{\text{дисс}} + I + E_{\text{ср}} + \Delta H^0_1 + \Delta H^0_2 = E_{\text{дисс}} + E_{\text{ср}} + \Delta H^0_2 + (I + \Delta H^0_1) = \\ &= E_{\text{дисс}} + E_{\text{ср}} + \Delta H^0_2 + 196 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

б), в) Результаты расчетов представлены в таблице:

Параметры	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta H^0_p$ , кДж	- 38	- 76	- 96	- 113
$T\Delta S^0$ , Дж	- 50	- 34	- 46	- 59
$\Delta G^0_p$ , кДж	+ 12	- 42	- 50	- 54
$pK_a$ (вычисл.)	2	- 7	- 9	- 9,5

Сравнение вычисленных значений  $pK_a$  (вычисл.) с экспериментальными (см. табл. 19) показывает их хорошее совпадение. Это свидетельствует о том, что все составляющие процесса учтены правильно и что подобный метод расчета может служить теоретическим обоснованием изменения силы бескислородных кислот элементов одного и того же периода.

г) Расчет и найденные значения  $\Delta H_p^\circ$  показывают, что основное влияние на величину  $\Delta G_p^\circ$  и, следовательно, на силу кислот оказывает энергия диссоциации  $E_{\text{дис}}$  молекул  $\text{HX}$ , абсолютное значение которой велико и изменяется в ряду кислот также значительно. Существенный, но меньший, вклад вносит и энергия гидратации ионов  $X^-$ . Что же касается величин  $E_{\text{ср}}$  и энтропийного фактора  $T\Delta S^\circ$ , то они в ряду рассматриваемых кислот изменяются незначительно, а потому их вклад не имеет решающего значения.

Следует ожидать, что и в других группах Периодической системы, где возможно образование бинарных бескислородных кислот, их сила должна возрастать с ростом атомного номера кислотообразующего элемента. Так, показатели констант кислотности для кислот  $\text{H}_2\text{X}$ , образуемых  $p$ -элементами VI группы, имеют следующие значения:

$\text{H}_2\text{X}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{Se}$	$\text{H}_2\text{Te}$
$pK_a$ (эксп.)	14	7,0	3,6	2,6

(здесь представлены показатели констант кислотности, соответствующих первой ступени диссоциации:



**3.15.** Изменение упомянутых характеристик в ряду от азота до фтора представлено в таблице:

Характеристика	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HF}$
Атомный радиус, $r_{\text{ат}}$ , нм	0,052	0,045	0,040
Ионный радиус, $r_{\text{ион}}$ , нм	0,015	0,014	0,013
Электроотрицательность	3,07	3,50	4,00
Дипольный момент, $\mu, \text{D}$	1,46	1,84	1,91

Как следует из данных таблицы, изменение атомных и ионных радиусов трудно увязать с увеличением силы кислот. Напротив, наблюдается хорошая и вполне объяснимая корреляция с изменением величины электроотрицательности и дипольного момента: вдоль периода электроотрицательность существенно возрастает, следствием чего является и увеличение дипольного момента молекул. Это приводит к последовательному ослаблению связи между водородом и кислотообразующим элементом, т. е. к увеличению силы кислот.

**3.16, 3.19.** Одно, из объяснений базируется на положениях теории поляризации ионов, которая подробно освещена в учебнике Б. В. Некрасова (см. список рекомендуемой литературы).

### 3.21.

Данное явление связано с усилением восстановительной активности галогенид-ионов от  $\text{F}^-$  к  $\text{I}^-$  (сравните стандартные потенциалы  $\text{G}_2$  ( $2\text{G}^-$ ). При действии концентрированной серной кислоты на  $\text{NaF}$  и  $\text{NaCl}$  образуется соответственно

HF и HCl. В случае NaBr первоначально образующихся HBr за счет аниона Br восстанавливает H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в основном, до SO<sub>2</sub>, а сам бромид-анион окисляется до свободного брома. Аналогичное явление имеет место и для NaI, но в этом случае происходит восстановление серной кислоты до H<sub>2</sub>S (ион I – наиболее сильный восстановитель в ряду галогенид-ионов).

**3.24.** Расчет (проделайте его) дает следующие значения образования твердых галидов серебра и кальция из ионов в водном растворе, кДж/моль:

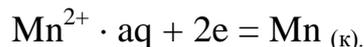
	F <sub>(p)</sub>	Cl <sub>(p)</sub>	Br <sub>(p)</sub>	I <sub>(p)</sub>
Ag <sup>+</sup> <sub>(p)</sub>	+ 16	- 55	- 63	- 91
Ca <sup>2+</sup> <sub>(p)</sub>	-56	+ 68	+ 97	+ 128

Полученные результаты находятся в полном соответствии с тем экспериментальным фактом, что в ряду AgCl – AgBr – AgI растворимость галидов резко уменьшается. Фторид серебра растворим, о чем свидетельствует положительное значение  $\Delta G^0_{298}$  для галидов кальция наблюдается обратное явление: нерастворим в воде только фторид ( $\Delta G_{298} < 0$ ), а в ряду CaCl<sub>2</sub> – CaBr<sub>2</sub> – CaI<sub>2</sub> растворимость солей увеличивается (увеличение положительных значений  $\Delta G^0_{298}$ ).

**3.41.** б) Стандартный электродный потенциал E связан с изменением энергии Гиббса уравнением

$$\Delta G^0 = - nFE^0$$

Учитывая, что указанная реакция обратна по отношению к реакции образования гидратированных ионов знак  $\Delta G^0_f(\text{Me}^{2+} \cdot \text{aq})$  следует изменить на обратный, например, для реакции



имеем:

$$E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = - \Delta G^0/nF = - 228,0 \cdot 10^3/2 \cdot 9,6 \cdot 10^4 = - 1,19 \text{ В.}$$

Результаты расчетов сведём в таблицу:

Элемент	E <sup>0</sup> , В	
	Вычислено	Справочные данные
Mn	- 1,19	- 1,18
Fe	- 0,47	- 0,44
Co	- 0,28	- 0,28
Ni	- 0,28	- 0,25
Cu	+ 0,34	+ 0,34
Zn	- 0,80	- 0,76

Сопоставление показывает хорошее соответствие вычисленных значений справочным данным.

**3.42.** а) С увеличением числа d-электронов экранирование возрастающего заряда ядра становится эффективным и ионный радиус уменьшается. Электростатическое притяжение между ионом и диполями воды поэтому возрастает и приводит к увеличению теплоты гидратации.

Наличие максимумов на кривой объясняется тем, что все ионы, за исключением Ca<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup>, дополнительно стабилизируются полем лигандов, но

в разной степени, причем для  $V^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  имеет место наибольший выигрыш энергии.

б), в). Применяя указанное соотношение и учитывая электронную конфигурацию октаэдрических аквакомплексов, имеем:

Ион	Электронная конфигурация	Эффект поля лигандов			$\Delta H_{\text{корр}} = H -$ $-\Delta H_{\text{попр}},$ кДж/моль
		В единицах $\Delta$	$\text{см}^{-1}$	$\Delta H_{\text{попр}},$ кДж/моль	
$Ca^{2+}$	$d^0$	0	0	0	2466
$V^{2+}$	$d^3, t^3_{2g}$	1,2	15120	180	2595
$Cr^{2+}$	$d^4, t^3_{2g}e^1_g$	0,6	8340	99	2693
$Mn^{2+}$	$d^5, t^3_{2g}e^2_g$	0	0	0	2734
$Fe^{2+}$	$d^6, t^4_{2g}e^2_g$	0,4	4160	50	2792
$Co^{2+}$	$d^7, t^5_{2g}e^2_g$	0,8	7440	89	2824
$Ni^{2+}$	$d^8, t^6_{2g}e^2_g$	1,2	10200	121	2872
$Cu^{2+}$	$d^9, t^6_{2g}e^3_g$	0,6	7560	90	2907
$Zn$	$d^{10}, t^6_{2g}e^4_g$	0	0	0	2930

График зависимости теплот гидратации при отсутствии эффекта поля лигандов ( $\Delta H_{\text{корр}}$ ) от числа  $d$ -электронов представляет собой практически прямую линию.

Сопоставление кривых  $\Delta H_{\text{корр}} = f(n)$  и  $r_{\text{орб}} = f(n)$  показывает, что они практически представляют собой зеркальное отображение друг друга, что свидетельствует о решающем влиянии ионных радиусов на величину энергии гидратации.

**3.46.** Ионами, где проявляется эффект ЯТ, могут быть те, которые обладают в кубическом поле орбитально вырожденным состоянием. Покажем это на примере иона с конфигурацией  $d^4$  (например,  $Mn^{3+}$ ). В промежуточном октаэдрическом поле ион с этой конфигурацией обладает наполовину заполненным  $t_{2g}$  подуровнем ( $t^3_{2g}$ ) и одним электроном на подуровне  $e_g$ , состояние которого можно описать одной из двух волновых функций:  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ . Если бы рассматриваемый ион вместо четырех электронов имел пять ( $t^3_{2g}, e^2_g$ ) то две орбитали  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$  были бы заполнены и вся электронная оболочка была бы сферически симметричной. Удаление электрона с одной из этих орбиталей нарушает симметрию.

Если, например, состояние  $d_{x^2-y^2}$  не заполнено, то распределение электронной плотности в заполненном  $d_{z^2}$ -состоянии таково, что ядро катиона сильнее экранируется от обоих анионов (лигандов), расположенных на оси  $Z$ , чем от анионов, лежащих в плоскости  $XY$ . Вследствие этого на анионы, лежащие в плоскости  $XY$ , действуют более значительные силы притяжения, чем на два остальных аниона, расположенных на оси  $Z$ . Это приводит к искажению решетки, возникновению вытянутого, тетрагонально деформированного октаэдра. На-

оборот, если заполнено состояние  $d_{x^2-y^2}$ , то возникает противоположное искажение, октаэдр сокращается по оси  $Z$ . Оба искажения изображены на рис. 8.

С такой же ситуацией, как у ионов с конфигурацией  $d^1$  мы сталкиваемся и в случае ионов с конфигурацией  $d^9$ , а также в случае  $d^7$ -ионов (низкоспиновое состояние, сильное поле лигандов). Приведите примеры ионов с такими электронными конфигурациями и подробно опишите проявление для них эффекта ЯТ со всеми вытекающими из него последствиями.

Во всех указанных случаях эффект ЯТ вызывался электронами, занимающими  $e_g$ -подуровень. Однако в принципе он должен возникать и при частичном заполнении  $t_{2g}$ -подуровня, но в этом случае ориентация орбиталей  $t_{2g}$ -электронов относительно лигандов такова, что искажения, вызываемые эффектом ЯТ, незначительны. Попробуйте в этом убедиться на примерах соответствующих ионов.

Если катион находится в тетраэдрической ориентации, то орбитали  $t_{2g}$  и  $e_g$  меняются ролями: тогда большие искажения могут быть вызваны лишь  $t_{2g}$ -электронами, орбитали которых близки к отрицательно заряженным лигандам. Поэтому в тетраэдрическом поле можно ожидать появления явно выраженных

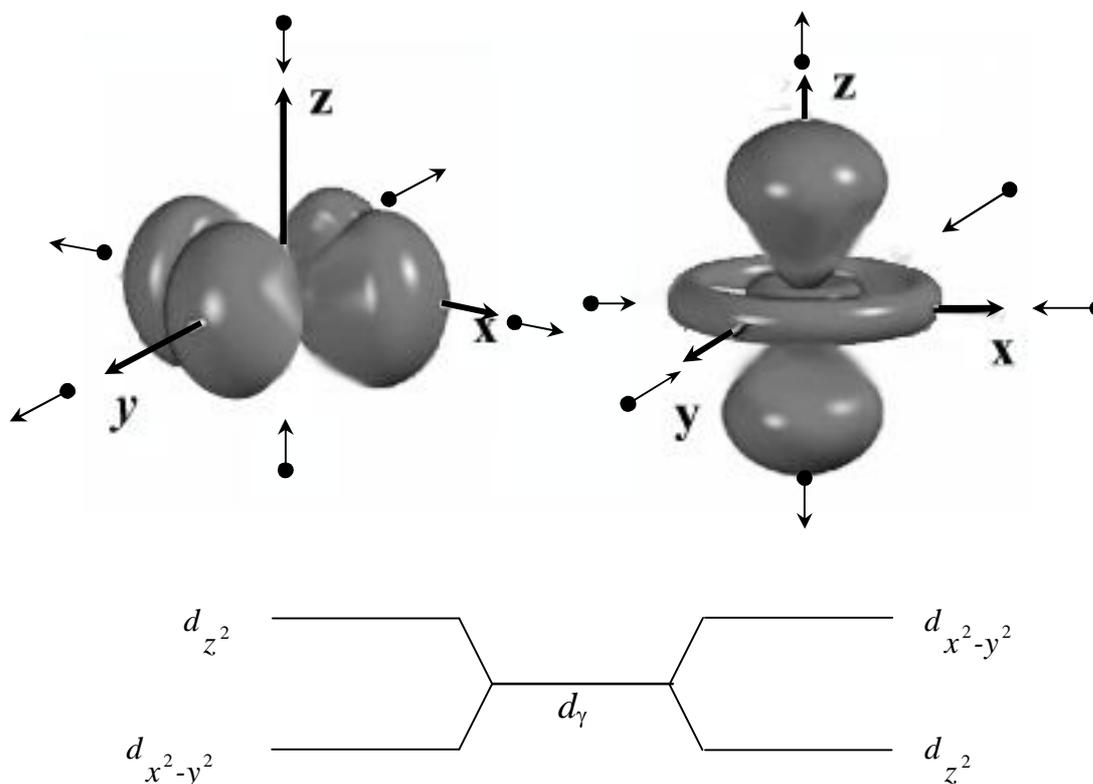


Рис. 8. Проявления эффекта Яна-Теллера

искажений при наличии ионов с электронными конфигурациями  $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^8$  и  $d^9$ . Опишите эти случаи на конкретных примерах, приведите рисунки, аналогичные рис. 8, поясняющие проявление эффекта ЯТ в каждом конкретном случае.

**3.48.** Исходя из приведенного термодинамического цикла, имеем:

$$\Delta G^\circ = -\Delta G_h^\circ(\text{Ln}^{2+}, \text{г}) + \Delta G_{\text{ион}}^\circ + \Delta G_h^\circ + \Delta G_h^\circ(\text{Ln}^{3+}, \text{г})$$

Вычислим величину  $\Delta G^\circ$  для церия с использованием табл. 33:

$$\Delta G_{\text{Ce}}^\circ = 1397 + 1949 - 458 - 3192 = -304 \text{ кДж/моль.}$$

Рассчитаем для этого же элемента стандартный окислительно-восстановительный потенциал  $E^\circ_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{2+}}$ :

$$E^\circ_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{2+}} = \Delta G^\circ / F = -304 / (96487 \cdot 10^{-3}) = -3,1 \text{ В.}$$

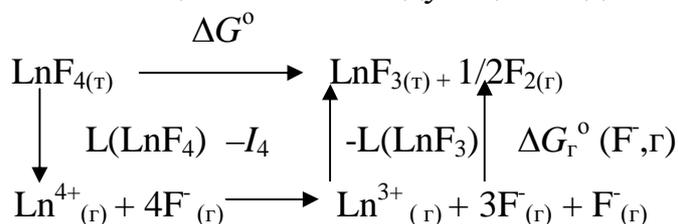
Аналогично найдем  $E^\circ$  для других лантаноидов. Результаты расчетов сведем в табл. 38.

Несмотря на некоторую завышенность расчетных значений по сравнению с экспериментальными, они в целом удовлетворительно коррелируют с последними.

Таблица 38

Элемент	$E^\circ_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}}$	
	Экспериментальное значение	Рассчитанное значение
Ce	-2,92 ± 0,08	-3,1
Pr	-2,84 ± 0,06	-3,1
Nd	-2,62 ± 0,05	-2,8
Pm	-2,44 ± 0,05	-2,7
Sm	-1,50 ± 0,01	-1,7
Eu	-0,34 ± 0,01	-0,6
Gd	-2,85 ± 0,07	-3,1
Tb	-2,83 ± 0,07	-3,0
Dy	-2,56 ± 0,05	-2,8
Ho	-2,79 ± 0,06	-3,0
Er	-2,87 ± 0,08	-3,1
Tm	-2,22 ± 0,05	-2,4
Yb	-1,18 ± 0,01	-1,4

**3.49.** Термодинамический цикл имеет следующий вид:



Учитывая, что энтропийный член  $T\Delta S^\circ$  и  $\Delta G_f^\circ(\text{F}^-, \text{г})$  постоянны, имеем:

$$\Delta G^\circ = \text{L}(\text{LnF}_4) - I_4 - \text{L}(\text{LnF}_3) + \text{const}$$

где  $L(\text{LnF}_4)$  и  $L(\text{LnF}_3)$  – энергии кристаллической решетки  $\text{LnF}_4$  и  $\text{LnF}_3$  соответственно;  $I_4$  – четвертый потенциал ионизации лантаноидов.

б), в). Учитывая, что энергии кристаллических решеток в зависимости от атомного номера изменяются плавно, и к тому же в выражение для  $\Delta G^\circ$  входит их разность, можно предположить, что величина  $\Delta G^\circ$  будет в основном зависеть от  $I_4$ . Для наглядности постройте график зависимости  $I_4$  от атомного номера лантаноида, из которой видно, что величина  $I_4$  наибольшая для Се, Пр, Тб. Из этих трех металлов ионы  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Tb}^{4+}$  имеют наиболее энергетически выгодную электронную конфигурацию (какую?), что согласуется с экспериментальными данными.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1987.
2. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия, М.: Химия, 1981.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж Современная неорганическая химия: В 3 т. М.: Мир, 1969.
4. Некрасов Б. В. Основы общей химии: В 2 т. М.: Химия, 1973.
5. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. Пер. с англ. /Под ред. И. В. Тананаева М.: Мир, 1968.
6. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. Пер. с англ. /Под ред. И. В. Тананаева. М.: Мир, 1968.
7. Грей Г. Электроны и химическая связь: Пер. с англ. /Под ред. М. Е. Дяткиной. М.: Мир, 1967.
8. Басоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. Пер. с англ. /Под ред. К. В. Астахова. М.: Мир, 1966.
9. Химия и Периодическая таблица /Под ред. К. Сайто; Пер. с яп. М.: Мир, 1982.
10. Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии. Пер. с англ. М.: Мир, 1985..
11. Рэмсден Э. Н. Начала современной химии: Пер. с англ. Л.: Химия, 1989.
12. Браун Т., Лемей Г. Ю. Химия – в центре наук. Пер. с англ. М.: Мир, 1983. Ч. 1.
13. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: в 2 т. Пер. с англ. /Под ред. Е. Л. Роденберга. М.: Мир, 1982.
14. Айлетт Б., Смит Б. Задачи и упражнения по неорганической химии: Пер. с англ. /Под ред. К. Н. Семеновко. М.: Мир, 1967.
15. Кемпбелл Дж. Современная общая химия: в 3 т. Пер с англ. /Под ред. Е. М. Соколовской. М.: Мир, 1975.
16. Лидин Р. А., Аликберова Л. Ю., Логинова Г. П. Неорганическая химия в вопросах. М.: Химия, 1991.

17. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Задачи по неорганической химии. М.: Высш. шк., 1990.
18. Воробьева О. И., Немкова О. Г., Тамм Н. С. Вопросы, упражнения и задачи по неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1975.
19. Витинг Л. М., Резницкий Л. А. Задачи и упражнения по общей Химии. М.: Изд-во. МГУ, 1976.
20. Зайцев О.С. Познавательные задачи по общей химии. М.; Изд-во МГУ, 1982.
21. Корольков Д. В. Электронное строение и свойства соединений непереходных элементов. СПб.; Химия, 1992.

## Приложение

Таблица 1

Орбитальные радиусы атомов  $r_{орб}$ , нм

№	Атом	1s	2s	2p
1	H	0,053		
2	He	0,029		
3	Li	0,019	0,159	
4	Be	0,014	0,104	
5	B	0,011	0,077	
6	C	0,009	0,062	0,060
7	N	0,078	0,052	0,049
8	I	0,0068	0,045	0,041
9	F	0,0060	0,040	0,036
10	Ne	0,0054	0,035	0,032
		3s	3p	
11	Na	0,171		
12	Mg	0,128		
13	Al	0,104	0,131	
14	Si	0,090	0,107	
15	P	0,080	0,092	
16	S	0,072	0,081	
17	Cl	0,066	0,072	
18	Ar	0,061	0,066	
		3p	3d	4s
19	K	0,059		0,216
20	Ca	0,054		0,169
21	Sc	0,050	0,54	0,157
22	Ti	0,047	0,049	0,148
23	V	0,044	0,045	0,140
24	Cr	0,042	0,043	0,145
25	Mn	0,039	0,039	0,123
26	Fe	0,037	0,036	0,123
27	Co	0,035	0,034	0,118
28	Ni	0,034	0,032	0,114
29	Cu	0,032	0,031	0,119
30	Zn	0,031	0,029	0,106
31	Ga	0,126	0,096	
32	Ge	0,109	0,089	
33	As	0,083	0,100	
34	Se	0,078	0,092	

35	Br	0,073	0,085		
36	Kr	0,069	0,079		
		<i>4d</i>	<i>5s</i>		
37	Rb		0,229		
38	Sr		0,184		
39	Y	0,086	0,169		
40	Zr	0,079	0,159		
41	Nb	0,075	0,159		
42	Mo	0,070	0,152		
43	Tc	0,065	0,139		
44	Ru	0,062	0,141		
45	Rh	0,059	0,136		
46	Pb	0,057			
		<i>4d</i>	<i>5s</i>	<i>5p</i>	
47	Ag	0,054	0,128		
48	Cd	0,050	0,118		
	In	0,048	0,109	0,138	
50	Sn	0,046	0,103	0,124	
51	Sb	0,044	0,097	0,119	
52	Te	0,042	0,092	0,111	
53	I	0,040	0,087	0,104	
54	Xe	0,039	0,084	0,099	
		<i>4f</i>	<i>5d</i>	<i>6s</i>	
55	Cs			0,252	
56	Ba			0,206	
57	La		0,108	0,191	
		<i>4f</i>	<i>5d</i>	<i>6s</i>	
58	Ce	0,037		0,198	
59	Pr	0,035		0,194	
60	Nd	0,034		0,191	
61	Pm	0,032		0,188	
62	Sm	0,031		0,185	
63	Eu	0,031		0,183	
64	Gd	0,029		0,171	
65	Tb	0,029		0,177	
66	Dy	0,028		0,175	
67	Ho	0,027		0,173	
58	Er	0,026		0,170	
59	Tm	0,026		0,168	
70	Yb	0,025		0,166	
71	Lu	0,024	0,088	0,155	
72	Hf		0,083	0,147	
73	Ta		0,078	0,141	

		<i>4f</i>	<i>5d</i>	<i>6s</i>	<i>6p</i>
74	W		0,075	0,136	
75	Re		0,071	0,131	
76	Os		0,070	0,126	
77	Ir		0,067	0,123	
78	Pt		0,066	0,122	
79	Au		0,063	0,119	
80	Hg		0,060	0,113	
81	Tl		0,058	0,106	0,132
82	Pb		0,056	0,101	0,122
83	Bi		0,54	0,096	0,129
84	Po		0,052	0,092	0,121
85	At		0,050	0,088	0,115
86	Rn		0,049	0,085	0,109
			<i>5f</i>	<i>6d</i>	<i>7s</i>
87	Fr				0,245
88	Ra				0,204
89	Ac			0,127	0,189
90	Th			0,119	0,180
91	Pa		0,057	0,120	0,180
92	U		0,054	0,117	0,178
93	Np		0,52	0,115	0,174
94	Pu		0,050		0,178
95	Am		0,050		0,176
96	Cm		0,048	0,109	0,166
97	Bk		0,046	0,107	0,163
98	Cf		0,045	0,105	0,160
99	Es		0,044	0,104	0,158
100	Fm		0,043	0,103	0,156

## Орбитальные радиусы катионов, нм

Катион	$1_{1/2}$		
Li <sup>+</sup>	0,0189		
Be <sup>2+</sup>	0,0139		
Катион	$2p_{3/2}$		
Na <sup>+</sup>	0,0278		
Mg <sup>2+</sup>	0,0246		
Al <sup>3+</sup>	0,0221		
Катион	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	
K <sup>+</sup>	0,0592	-	
Ca <sup>2+</sup>	0,0538	-	
Sc <sup>3+</sup>	0,0493	-	
Ti <sup>3+</sup>	0,0462	0,0464	
Ti <sup>4+</sup>	0,0456	-	
V <sup>2+</sup>	0,0439	0,0447	
Катион	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	
V <sup>3+</sup>	0,0435	0,0400	
V <sup>5+</sup>	0,0424	-	
Cr <sup>2+</sup>	0,0414	0,0414	
Cr <sup>3+</sup>	0,0411	0,0401	
Катион	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$
Mn <sup>2+</sup>	0,0392	0,0387	0,0388
Mn <sup>3+</sup>	0,0390	0,0376	-
Mn <sup>4+</sup>	0,0386	0,0365	-
Fe <sup>2+</sup>	0,0373	0,0363	0,0364
Fe <sup>3+</sup>	0,0370	0,0354	0,0355
Co <sup>2+</sup>	0,0355	0,0342	0,0343
Co <sup>3+</sup>	0,0353	0,0335	0,0336
Ni <sup>2+</sup>	0,0339	0,0328	0,0325
Ni <sup>2+</sup>	0,0337	0,0317	0,0319
Cu <sup>+</sup>	0,0325	0,0310	0,0312
Cu <sup>2+</sup>	0,0324	0,0307	0,0308
Zn <sup>2+</sup>	0,0311	0,0292	0,0293
Ca <sup>3+</sup>	0,0298	0,0274	0,0276

Продолжение табл. 2

Катион	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$
Rb <sup>+</sup>	0,0734	-	-
Sr <sup>2+</sup>	0,0683	-	-
Y <sup>3+</sup>	0,0640	-	-
Zr <sup>4+</sup>	0,0603	-	-
Nb <sup>3+</sup>	0,0580	0,0703	-
Nb <sup>5+</sup>	0,0550	-	-
Катион	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$
Mo <sup>3+</sup>	0,0555	0,0661	-
Mo <sup>5+</sup>	0,0547	0,0630	-
Mo <sup>6+</sup>	0,0542	-	-
Ru <sup>3+</sup>	0,0512	0,0504	0,0598
Ru <sup>4+</sup>	0,0509	0,0582	-
Катион	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$
Rh <sup>3+</sup>	0,0493	0,0565	0,0570
Rh <sup>4+</sup>	0,0490	0,0556	0,0560
Pd <sup>2+</sup>	0,0447	0,0548	0,0553
Pd <sup>4+</sup>	0,0473	0,0531	0,0556
Ag <sup>+</sup>	0,0462	0,0529	0,0536
Ag <sup>2+</sup>	0,0461	0,0523	0,0529
Cd <sup>2+</sup>	0,0445	0, 0501	0,0607
In <sup>3+</sup>	0,0430	0, 0476	0,0481
Катион	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$	$5s_{1/2}$
Sn <sup>2+</sup>	0,0416	0,0455	0,0460
Sn <sup>4+</sup>	0,0416	0,0454	0,0458
Sb <sup>2+</sup>	0,0402	0,0435	0,0440
Sb <sup>5+</sup>	0,0042	0,0433	0,0438
Катион	$5p_{3/2}$	$4f_{5/2}$	$4f_{7/2}$
Cs <sup>+</sup>	0,0921	-	-
Ba <sup>2+</sup>	0,0866	-	-
La <sup>3+</sup>	0,0819	-	-
Ce <sup>3+</sup>	0,0800	0,0356	-
Ce <sup>4+</sup>	0,0778	-	-
Катион	$5p_{5/2}$	$4f_{5/2}$	$4f_{7/2}$
Pr <sup>2+</sup>	0,0783	0,0343	-
Pr <sup>4+</sup>	0,0763	0,0355	-
Nd <sup>3+</sup>	0,0767	0,0331	-
Pm <sup>3+</sup>	0,0751	0,0320	-
Sm <sup>3+</sup>	0,0737	0,0310	-

Окончание табл. 2

Катион	$5p_{3/2}$	$4f_{5/2}$	$4f_{7/2}$	
$\text{Eu}^{2+}$	0,0741	0,0304	0,0307	
$\text{Eu}^{3+}$	0,0723	0,0304	-	
Катион	$5p_{3/2}$	$4f_{5/2}$	$4f_{5/2}$	
$\text{Gd}^{3+}$	0,0710	0,0291	0,0294	
$\text{Tb}^{3+}$	0,0698	0,0283	0,0285	
$\text{Dy}^{3+}$	0,0686	0,0275	0,0278	
$\text{Ho}^{3+}$	0,0674	0,0268	0,0270	
$\text{Er}^{3+}$	0,0664	0,0261	0,0263	
$\text{Tm}^{3+}$	0,0652	0,0254	0,0257	
$\text{Yb}^{2+}$	0,0656	0,0250	0,0253	
$\text{Yb}^{3+}$	0,0642	0,0248	0,0251	
$\text{Lu}^{3+}$	0,0632	0,0242	0,0245	
Катион	$5p_{3/2}$	$5d_{3/2}$	$5d_{5/2}$	$6s_{1/2}$
$\text{Hf}^{4+}$	0,0610	-	-	-
$\text{Ta}^{5+}$	0,0589	-	-	-
$\text{W}^{6+}$	0,0570	-	-	-
$\text{Os}^{4+}$	0,0547	0,0655	-	-
$\text{Ir}^{4+}$	0,0532	0,0633	0,0649	-
$\text{Pt}^{4+}$	0,0500	0,0613	0,0633	-
$\text{Au}^+$	0,0508	0,0600	-	-
$\text{Au}^{3+}$	0,0497	0,0583	0,0607	0,1099
$\text{Hg}^+$	0,0497	0,0587	0,0605	-
$\text{Hg}^{2+}$	0,0485	0,0566	0,0583	0,1049
$\text{Tl}^+$	0,0485	0,0564	0,0580	-
$\text{Tl}^{3+}$	0,0473	0,0545	0,0501	0,0986
$\text{Pb}^{2+}$	0,0472	0,0542	0,0558	-
Катион	$5p_{3/2}$	$5d_{3/2}$	$5d_{5/2}$	$6s_{1/2}$
$\text{Pb}^{4+}$	0,0472	0, 0542	0,0558	-
$\text{Bi}^{3+}$	0,0461	0, 0525	0,0540	0,0933
Катион	$6p_{3/2}$	$5f_{5/2}$		
$\text{Th}^{4+}$	0,0880	-		
$\text{U}^{3+}$	0,0858	0, 0534		
$\text{U}^{4+}$	0,0843	0, 0525		
$\text{U}^{5+}$	0,0827	0,0516		
$\text{U}^{6+}$	0,0811	-		
$\text{Np}^{3+}$	0,0842	0,0515		
$\text{Np}^{4+}$	0,0826	0,0507		
$\text{Np}^{6+}$	0,096	0,0493		
$\text{Pu}^{3+}$	0,0825	0,0498		
$\text{Pu}^{4+}$	0,0810	0,0490		

Таблица 3

## Энергия (потенциалы) ионизации атомов

Атомный номер	Элемент	$I_1$		$I_2$		$I_3$		$I_4$		$I_5$	
		кДж;	эВ	кДж	эВ	кДж	эВ	кДж	эВ	кДж	эВ
		моль		моль		моль		моль		моль	
1	H	1312	13,599	-	-	-	-	-	-	-	-
2	He	2372	24,59	5250	54,52	-	-	-	-	-	-
3	Li	520	5,39	7298	76,62	11815	122,42	-	-	-	-
4	Be	899	9,32	1757	18,21	14848	153,85	21006	-	-	-
5	B	801	8,30	2427	25,15	3666	37,92	25025	259,30	32826	34013
6	C	1086	11,26	2353	24,38	4620	47,86	6222	64,48	37829	391,99
7	N	1402	14,54	2856	29,60	4578	47,43	7475	77,45	9445	97,86
8	O	1314	13,61	3388	35,15	5300	54,93	7469	77,39	10989	113,87
9	F	1681	17,42	3374	34,98	6041	62,65	8407	87,23	11022	114,21
10	Ne	2081	21,56	3952	41,07	6122	63,5	9370	97,16	12177	126,4
11	Na	496	5,14	4562	47,29	6912	71,8	9543	98,88	13352	138,6
12	Mg	738	7,64	1451	15,03	7733	78,2	10540	109,3	13629	141,23
13	Al	578	5,98	1817	18,82	2745	28,44	11577	119,96	14831	153,8
14	Si	786	8,15	1577	16,34	3231	3346	4355	45,13	16091	166,73
15	P	1012	10,55	1903	19,65	2912	30,16	4956	51,35	6274	65,01
16	S	1000	10,36	2251	23,4	3361	34,8	4564	47,29	7012	72,5
17	Cl	1251	13,01	2297	23,80	3822	39,9	5158	53,3	6542	67,8
18	Ar	1521	15,75	2666	27,6	3931	40,90	5771	59,79	7238	75,0
19	K	419	4,34	3051	31,81	4411	45,9	5877	61,1	7975	82,6
20	Ca	590	6,11	1145	11,87	4912	51,21	6474	67,3	8144	84
21	Sc	631	6,56	1235	12,89	2389	24,75	7089	73,9	8844	91,8
22	Ti	658	6,83	1310	13,57	2652	28,14	4175	43,24	9573	99,8
23	V	650	6,74	1413	14,2	2828	29,7	4507	48,0	6294	65,2
24	Cr	653	6,76	1595	1649	2987	31	4737	(51)	6686	73
25	Mn	717	7,43	1509	15,64	3248	33,69	4940	(53)	6985	(76)
26	Fe	759	7,90	1561	16,18	2957	30,64	5287	(56)	7326	(79)
27	Co	758	7,86	1646	17,05	3232	33,49	4950	(53)	7671	(82)
28	Ni	737	7,63	1753	18,15	3393	36,16	5297	(56)	7285	(79)
29	Cu	745	7,72	1958	20,29	3554	36,83	5326	(59)	7709	(83)
30	Zn	906	9,39	1733	1796	3833	39,70	5731	(62)	7970	(86)
31	Ga	579	6,00	1979	20,51	2963	30,70	6175	64,2	-	-
32	Ge	762	7,88	1537	15,98	3303	34,21	4410	45,7	9021	93,4
33	As	947	9,81	1798	18,6	2735	28,3	4837	50,1	6043	62,9
34	Se	941	9,75	2045	21,5	2974	32,0	4143	42,9	6590	68,3
35	Br	1140	11,84	2103	21,6	4373	35,9	4564	47,3	5760	59,7
36	Kr	1351	14,00	2350	24,56	3565	36,9	5065	52,5	6243	64,7

Продолжение табл. 3

37	Rb	403	4,18	2632	27,56	3859	40	5075	52,6	6850	71,0
38	Sr	549	5,69	1064	11,03	4207	43,6	5500	57,1	6908	71,6
39	Y	616	6,38	1181	12,23	1980	20,5	5963	61,8	7429	77,0
40	Zr	660	6,83	1267	12,92	2218	24,8	3313	33,97	7863	82,3
41	Nb	664	6,88	1382	13,90	2416	28,1	3695	38,3	4877	50
42	Mo	685	7,13	1558	15,72	2621	29,6	4477	46,4	5905	61,2
43	Tc	702	7,23	1472	14,87	-	-	-	-	-	-
44	Ru	711	7,36	1617	16,60	2747	30,3	-	-	-	-
45	Rh	720	7,46	1744	15,92	2997	32,8	-	-	-	-
46	Pd	805	8,33	1875	19,42	3177	(33)	-	-	-	-
47	Ag	731	7,57	2073	21,48	3361	35,10	-	-	-	-
48	Cd	868	8,99	1631	16,90	3616	44,5	-	-	-	-
49	In	558	5,78	1821	18,86	2704	28,0	5210	68	-	-
50	Sn	709	7,33	1412	14,6	2943	30,7	3930	46,4	6974	91
51	Sb	834	8,64	1595	16,7	2441	24,8	4265	44,1	5403	63,8
52	Te	869	9,01	1795	18,8	2698	31,0	3609	38	5668	66
53	I	1008	10,44	1846	19,0	3184	33	-	-	-	-
54	Xe	1170	12,13	2046	21,2	3097	32,1	-	-	-	-
55	Cs	376	3,89	2422	25,1	-	-	-	-	-	-
56	Ba	503	5,81	965	10,00	-	-	-	-	-	-
57	La	538	5,61	1067	11,43	1850	19,17	4819	(52)	-	-
58	Ce	527	6,54	1047	12,31	1940	19,87	3547	36,7	-	-
59	Pr	523	5,42	1018	10,55	2086	21,6	3761	39	5543	57
60	Nd	530	5,49	1035	10,73	2132	22	3899	40	-	-
61	Pm	536	5,56	1052	10,91	2152	22,3	3966	41	-	-
62	Sm	543	5,63	1068	11,07	2258	23,4	3994	41	-	-
63	Eu	547	5,67	1085	11,25	2404	24,9	4110	43	-	-
64	Gd	593	6,15	1166	12,09	1990	20,6	4245	44	-	-
65	Tb	565	5,86	1112	11,53	2114	21,9	3839	40	-	-
66	Dy	572	5,93	1126	11,67	2213	22,9	4001	41	-	-
67	Ho	581	6,02	1139	11,81	2204	22,8	4101	42	-	-
68	Er	589	6,11	1151	11,93	2194	22,7	4115	43	-	-
69	Tm	597	6,19	1163	12,06	2285	23,7	4119	43	-	-
70	Yb	603	6,25	1176	12,19	2415	25,0	4220	44	-	-
71	Lu	524	5,43	1341	13,90	2022	21,0	4360	45	-	-
72	Hf	642	6,66	1438	14,91	2248	23,3	3216	33,3	-	-
73	Ta	761	7,89	1560	16,2	-	-	-	-	-	-
74	W	770	7,98	1710	17,7	-	-	-	-	-	-
75	Re	760	7,88	1600	16,6	-	-	-	-	-	-
76	Os	839	8,70	1600	16,5	-	-	-	-	-	-
77	Ir	878	9,10	1640	17,0	-	-	-	-	-	-

Продолжение табл. 3

78	Pt	868	9,00	1791	18,6	-	-	-	-	-	-
79	Au	890	9,23	1978	20,5	-	-	-	-	-	-
80	Hg	1007	10,44	1810	18,8	3300	34,2	-	-	-	-
81	Tl	589	6,11	1971	20,4	2878	29,8	-	-	-	-
82	Pb	716	7,42	1450	15,0	3081	31,9	4083	4083	42,3	6638
83	Bi	703	7,29	1610	16,7	2466	25,6	4371	4371	45,3	5403
84	Po	813	8,43	1870	19,4	-	-	-	-	-	-
85	At	890	9,2	1940	20,1	-	-	-	-	-	-
86	Rn	1037	10,75	-	-	-	-	-	-	-	-
87	Fr	384	3,98	-	-	-	-	-	-	-	-
88	Ra	509	5,28	1134	11,7	-	-	-	-	-	-
89	Ac	499	5,17	1164	12,1	-	-	-	-	-	-
90	Th	590	6,1	1110	11,5	-	-	-	-	-	-
91	Pa	570	5,9	-	-	-	-	-	-	-	-
92	U	597	6,2	1120	11,6	-	-	-	-	-	-
93	Np	600	6,2	-	-	-	-	-	-	-	-
94	Pu	585	6,06	-	-	-	-	-	-	-	-
95	Am	578	5,99	-	-	-	-	-	-	-	-
96	Cm	588	6,00	-	-	-	-	-	-	-	-
97	Bk	608	6,30	-	-	-	-	-	-	-	-
98	Cf	620	6,4	-	-	-	-	-	-	-	-
99	Es	630	6,5	-	-	-	-	-	-	-	-
100	Fm	640	6,6	-	-	-	-	-	-	-	-
101	Md	650	6,7	-	-	-	-	-	-	-	-
102	No	660	6,8	-	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 4

Сродство атомов к электрону  $F$ 

Атомный №	Элемент	$F$ , эВ	$F$ , кДж/моль	Атомный №	Элемент	$F$ , эВ	$F$ , кДж/моль
1	H	0,75	72,3	37	Rb	0,27	26,0
2	He	-0,22	-21,2	38	Sr	-1,51	-145,6
3	Li	0,59	56,9	39	Y	-0,4	-38,6
4	Be	- 0,19	-18,3	40	Zr	0,45	43,4
5	B	- 0,30	28,9	41	Nb	1,13	109,0
6	C	1,27	122,5	42	Mo	1,18	113,8
7	N	- 0,21	-20,2	43	Tc	1,00	96,4
8	O	1,47	141,8	44	Ru	1,51	145,6
9	F	3,45	332,7	45	Rh	1,68	162,0
10	Ne	- 0,22	-21,2	46	Pd	1,02	98,4
11	Na	0,34	32,8	47	Ag	1,30	125,4
12	Mg	- 0,22	-21,2	48	Cd	-0,27	-26,0
13	Al	0,5	48,2	49	In	0,2	19,3
14	Si	1,36	131,1	50	Sn	1,03	99,3
15	P	0,8	77,1	51	Sb	0,94	90,6
16	S	2,08	200,6	52	Te	2	192,9
17	Cl	3,61	348,1	53	I	3,08	297,1
18	Ar	-0,37	-35,7	54	Xe	-0,45	-43,4
19	K	0,30	28,9	55	Cs	0,23	22,2
20	Ca	-1,93	0186,1	56	Ba	-0,48	-46,3
21	Sc	- 0,73	-70,4	57	La	(0,55)	(53,1)
22	Ti	0,39	37,6	72	Hf	-0,63	-60,8
23	V	0,65	62,7	73	Ta	0,15	14,5
24	Cr	0,98	94,5	74	W	0,5	48,2
25	Mn	- 0,97	-93,5	75	Re	0,15	14,5
26	Fe	0,58	55,9	76	Os	1,44	138,9
27	Co	0,94	90,6	77	Ir	1,97	190,1
28	Ni	1,28	123,4	78	Pt	2,13	205,5
29	Cu	1,23	118,6	79	Au	2,31	222,9
30	Zn	0,09	8,7	80	Hg	-0,19	-18,3
31	Ga	0,39	37,6	81	Tl	0,5	48,2
32	Ge	1,74	167,8	82	Pb	1,03	99,4
33	As	1,07	103,2	83	Bi	0,95	91,6
34	Se	2,02	194,8	84	Po	1,32	127,3
35	Br	3,37	325,0	85	At	2,79	269,2
36	Kr	- 0,42	-40,5				

Таблица 5

Относительные электроотрицательности атомов (по Полингу)

Атомный номер	Элемент	Электроотрицательность	Атомный номер	Элемент	Электроотрицательность
1	H	2,2	46	Pd	2,2
3	Li	1,0	47	Ag	1,9
4	Be	1,5	48	Cd	1,7
5	B	2,0	49	In	1,7
6	C	2,5	50	Sn	1,8
7	N	3,0	51	Sb	1,9
8	O	3,5	52	Te	2,1
9	F	4,0	53	I	2,5
11	Na	0,9	55	Cs	0,7
12	Mg	1,2	56	Ba	0,9
13	Al	1,5	57-71	La-Lu	1,1-1,2
14	Si	1,8	72	Hf	1,3
15	P	2,1	73	Ta	1,5
16	S	2,5	74	W	1,7
17	Cl	3,0	75	Re	1,9
19	K	0,8	76	Os	2,2
20	Ca	1,0	77	Ir	2,2
21	Sc	1,3	78	Pt	2,4
22	Ti	1,5	79	Au	2,2
23	V	1,6	80	Hg	1,9
24	Cr	1,6	81	Tl	1,8
25	Mn	1,5	82	Pb	1,8
26	Fe	1,8	83	Bi	1,9
27	Co	1,7	84	Po	2,0
28	Ni	1,8	85	At	2,2
29	Cu	1,9	87	Fr	0,7
30	Zn	1,6	88	Ra	0,9-1,1
31	Ga	1,6	89	Ac	1,3
32	Ge	2,0	90	Th	1,5
33	As	2,0	91	Pa	1,7
34	Se	2,4	92	U	1,3
35	Br	2,9	93	Np	1,3
37	Rb	0,8	94	Pu	1,3
38	Sr	1,0	95	Am	1,3

*Продолжение таблицы 5*

39	Y	1,2	96	Cm	1,3
40	Zr	1,4	97	Bk	1,3
41	Nb	1,6	98	Cf	1,3
42	Mo	1,8	99	Es	1,3
43	Tc	1,9	100	Fm	1,3
44	Ru	2,2	101	Md	1,3
45	Rh	2,2	102	No	1,3

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	
ВВЕДЕНИЕ	4
1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПЕРИОДИЧЕСКОМ ЗАКОНЕ И ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ	9
1.1 Варианты Периодической системы и проблема размещения элементов	11
1.2 Основные типы функциональных связей «свойство–заряд ядра» и различных сечениях системы	17
2 ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИ ВОПРОСЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	32
2.1 Химическая связь	32
2.2 Комплексообразование	35
3 ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ	42
3.1 s-элементы	44
3.2 p-элементы	49
3.3 d-элементы	58
3.4 f-элементы	62
4 ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН. ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ И КУЛЬТУРЫ	67
4.1 Идеи Периодического закона в кристаллохимии, геохимии, физике	68
4.2 Периодический закон как составная часть мировой культуры.	76
УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ НЕКОТОРЫХ ЗАДАЧ	80
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	88
ПРИЛОЖЕНИЕ	90

## УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Сборник вопросов и задач по Периодическому закону / Таланов В. М.,  
Житный Г. М. Под редакцией профессора Таланова В.М. - М.: Издательство  
«Академия Естествознания», 2007. – 103 с.

Компьютерный набор, корректура  
и форматирование авторов.  
Технический редактор Н.И. Коробкова  
Подписано в печать 10.07.07  
Бумага офсетная  
Гарнитура Times New Roman  
Формат 60x90 1/16  
Печать оперативная. Печ. л. 6,4  
Тираж 100 экз. Заказ № 007-07

АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ  
105037, г. Москва, а/я 47  
[www.rae.ru](http://www.rae.ru)

Отпечатано в типографии ИД «Академия Естествознания»  
440026, г. Пенза, ул. Лермонтова, 3