

НОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Н.Н.Рунов

Периодичность свойств элементов. Закономерности в изменении энергий ионизации

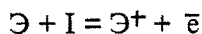
Основу современной общей химии составляют четыре фундаментальных теоретических положения: учение о направленности и энергетике химических процессов (химическая термодинамика), их скорости и механизме (химическая кинетика), теория строения вещества и учение о периодическом изменении свойств элементов и их соединений.

Следует подчеркнуть, что периодический закон, сформулированный Д.И.Менделеевым, относится прежде всего к свойствам химических элементов, что отражено в самом названии закона. Поскольку химический элемент - это вид атома с определенным зарядом ядра, свойства элемента - это свойства его атома. К ним относятся: электронное строение, радиус атома, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, степени окисления, валентность, магнитные свойства, атомные спектры.

Энергия ионизации (в школьном курсе химии - свойство атома отдавать электроны другим атомам) - наиболее существенная характеристика атома. Она может быть измерена экспериментально с большой точностью (в отличие, например, от сродства к электрону). Энергия ионизации - это мера металлических или неметаллических свойств элемента. От ее значения зависят характер и прочность химических связей, формы соединений элемента с другими элементами.

Закономерностям в изменении энергий ионизации и посвящена данная статья.

Энергией ионизации называется количество энергии, необходимое для отрыва электрона от невозбужденного атома:



Она выражается в кДж/моль или эВ/атом. Различают первую, вторую и последующие энергии ионизации, т.е. энергии, отвечающие удалению первого, второго и последующих электронов от многоэлектронных атомов. Обычно химика интересует первая энергия ионизации, так как в этом случае за-

трата энергии соизмерима с энергией химической связи.

Для того, чтобы понять закономерности в изменении энергий ионизации, необходимо рассмотреть факторы, определяющие энергию электронов в атомах: экранирование заряда ядра и проникновение электронов к ядру.

Оба эти фактора взаимосвязаны и определяют энергию связи удаляемого с внешнего уровня электрона с ядром.

Эффект экранирования обусловлен наличием в атоме (кроме атома водорода) между удаляемым электроном и ядром других электронов, которые ослабляют связь с ядром удаляемого электрона. Экранирование возрастает с увеличением числа внутренних электронных слоев и может быть количественно учтено постоянной экранирования S . Представление об экранировании - это способ учета взаимного отталкивания электронов многоэлектронного атома. Таким образом, на внешние электроны атома действует гораздо меньший заряд ядра по сравнению с числом протонов, которое определяется порядковым номером элемента. Этот заряд называют эффективным ($Z_{\text{эф}}$). Он равен разности заряда ядра Z и постоянной экранирования:

$$Z_{\text{эф}} = Z - S.$$

Эффект проникновения связан с особенностями законов микромира. Его сущность заключается в том, что любой электрон может проникать к ядру через внутренние электронные слои, что увеличивает прочность его связи с ядром. Энергия ионизации при этом возрастает.

Эффект проникновения зависит от орбитального квантового числа: чем оно меньше, тем больше (для данного электрона) концентрация электронной плотности вблизи ядра атома. Таким образом, эффект проникновения электронов уменьшается в порядке: $ns > np > nd > nf$, где n - главное квантовое число. Например, $4s$ - электрон более прочно связан с ядром, чем $4p$ - электрон, который, в свою очередь, связан прочнее, чем $4d$ - электрон и т.д. Вследствие этого можно заключить, что s - электроны в большей степени экранируют ядро, чем p - электроны, а последние - сильнее, чем d - электроны и т.д. Например, 18 электронов третьего энергетического уровня ато-

ма меди экранируют его ядро почти так же, как $3s^2 - 3p^6$ - электроны - ядро атома калия.

Пользуясь этими представлениями, можно оценить постоянную экранирования для отдельных электронов, которая является мерой того, в какой степени «уменьшается» заряд ядра атома для данного электрона. Метод расчета состоит в следующем. Все электроны атома делят на группы: $1s$; $2sp$; $3sp$; $3d$; $4sp$; $4d$; $4f$; $5sp$ и т.д. Каждому электрону одной группы приписывают определенную долю экранирования, принимая во внимание следующее:

а) доля экранирования ядра каждым из электронов из той же группы, что и рассматриваемый, составляет по 0,35 (исключая $1s$ - группу, для которой она равна 0,30);

б) доля экранирования ядра каждым электроном ближайшего более глубокого подуровня составляет 0,85;

в) доля экранирования каждым электроном, находящимся на подуровне более близком к ядру, чем $(n - 1)$, составляет 1,00.

Сумма этих долей для всех электронов, кроме рассматриваемого, и составляет постоянную экранирования S . Например, эффективный заряд ядра атома калия (№ 19), действующий на внешний электрон, будет равен (с учетом электронной структуры $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$):

$$Z_{эф} = 19 - (8 \times 0,85 + 10 \times 1,00) = 19 - 6,8 - 10 = 2,2;$$

где 8 - число электронов на третьем энергетическом уровне, 10 - число электронов на втором и первом уровнях с долей экранирования 0,85 и 1,00 соответственно. Для атома меди (№ 29) - элемента того же периода и той же группы $Z_{эф} = 3,7$. Это больше в 1,7 раза по сравнению с калием. Примерно во столько же раз энергия ионизации атома меди больше, чем калия (754,4 и 418,8 кДж/моль соответственно).

Кроме указанных факторов значительное влияние на прочность связи электрона с ядром оказывает взаимное отталкивание электронов, которые принадлежат одному и тому же слою. Такое отталкивание особенно велико для двух электронов, занимающих одну орбиталь.

Учитывая изложенные выше факторы, определяющие энергию ионизации, рассмотрим закономерности в ее изменении в периодах и группах периодической системы.

Отметим, прежде всего, главную закономерность: зависимость энергии отрыва первого электрона от порядкового номера элемента имеет ярко выраженный периодический характер. В пределах периода энергия иони-

зации в целом растет, достигая максимального значения у элемента VIII группы, затем резко уменьшается (у элементов IA группы) далее - снова возрастает и т.д. Вместе с тем, увеличение энергии ионизации в пределах периода происходит немонотонно.

В качестве примера рассмотрим изменение энергии ионизации элементов 2-го периода (для сравнения приведены данные и для натрия):

Элемент	Li	Be	B	C	N
I, кДж/моль	520,2	899,5	800,6	1086,4	1402,3
$Z_{эф}$	1,3	1,95	2,60	3,25	3,90
Орбитальный радиус, нм	0,159	0,104	0,078	0,060	0,049

Элемент	O	F	Ne	Na
I, кДж/моль	1314	1681	2081	495,8
$Z_{эф}$	4,55	5,2	5,85	2,20
Орбитальный радиус, нм	0,041	0,036	0,032	0,171

Из приведенных данных следует, что с увеличением эффективного заряда ядра и накоплением электронов на внешнем уровне энергия ионизации увеличивается от лития до неона, а затем резко уменьшается у первого элемента третьего периода - натрия. Орбитальный атомный радиус (т.е. расстояние от ядра до максимума электронной плотности) уменьшается в пределах второго периода, а у натрия вновь увеличивается.

Из этой закономерности выпадают два элемента - бор и кислород, у которых энергия ионизации оказывается меньше по сравнению с левее стоящим элементом. Для атома бора это объясняется тем, что его собственный электрон удаляется с орбитали $2p$, которая энергетически расположена выше по сравнению с орбиталью $2s$ атома бериллия. Последняя сильно экранирует заряд ядра, что ослабляет силу притяжения $2p$ - электрона атома бора.

Снижение энергии ионизации при переходе от азота к кислороду обусловлено тем, что наполовину занятая орбиталь атома азота p^3 отличается повышенной устойчивостью (правило Гунда), в то время как в атоме кислорода происходит спаривание его собственного электрона с одним из электронов, находящихся на $2p$ - орбитали. Из-за электронного отталкивания связь удаляемого с этой орбитали электрона с ядром ослабевает, что и приводит к снижению энергии ионизации.

Аналогичная закономерность, получившая название внутренней периодичности,

характерна и для других элементов III A и VI A групп.

Резкое уменьшение энергии ионизации у атома натрия объясняется очень небольшим эффективным зарядом его ядра, который действует на внешний $3s^1$ - электрон (+2,2, в то время как у неона + 5,85). Уменьшение энергии ионизации связано и с тем, что у атома натрия собственный электрон поступает на новый более высокий энергетический уровень, что влечет увеличение радиуса атома.

В соответствии с электронной структурой атомов элементов d - и f - электронных семейств энергия ионизации с увеличением порядкового номера изменяется сравнительно мало. Например, от скандия до цинка она увеличивается всего на 43% (для сравнения: от лития до неона рост почти на 400%!). Объясняется это тем, что в атомах переходных элементов очередной электрон поступает на внутренние энергетические уровни.

Увеличение энергии ионизации с ростом порядкового номера переходных элементов происходит также немонотонно. Так, у ванадия, кобальта, никеля энергия ионизации несколько меньше, чем у предшествующих элементов, хотя эффективные заряды ядер их атомов - больше.

Причина этого - в одновременном влиянии на энергию ионизации ряда противоположных факторов: медленно растущие радиусы атомов (снижают энергию ионизации), увеличивающиеся эффективные заряды ядер атомов (повышают ее), экранирующее действие электронов, заполняющих внутренние энергетические уровни (частично компенсирует увеличение эффективных зарядов).

В главных подгруппах с увеличением порядкового номера элемента энергия ионизации уменьшается. Это объясняется увеличением главного квантового числа внешних электронов и усиливающимся экранированием заряда ядра электронами внутренних слоев.

В побочных подгруппах при переходе от $3d$ - к $5d$ - элементу энергия ионизации увеличивается. Например, в подгруппе ванадия V-Nb-Ta энергии ионизации соответственно равны (в кДж/моль): 650,3; 664; 761. Это можно объяснить эффектом проникновения внешних s - электронов к ядру атома. Если у элементов четвертого периода $4s$ - электроны проникают под слой $3d$ - электронов, то у элементов шестого периода электроны $6s$ проникают под двойной экран $5d$ - $4f$ - электронов. При этом прочность связи внешних электронов с ядром увеличивается, что приводит к повышению энергии ионизации.

Следует подчеркнуть, что изменение энергии ионизации и других свойств элементов в подгруппах носит также немонотонный характер. Это явление получило название вторичной периодичности.

Периодический характер изменения энергии ионизации и других свойств элементов обусловлен периодически повторяющейся электронной структурой атомов. Поскольку электронные структуры атомов в подгруппах не тождественны, а только сходны, свойства элементов не повторяются полностью.

Периодичность - явление универсальное. Оно проявляется всюду - от атома до Вселенной. Повторяемость, периодичность - в движении Земли вокруг Солнца, в смене дня и ночи, времен года и т.д. Все живое может существовать только благодаря периодически повторяющимся химическим и биохимическим процессам. Нарушение периодического ритма - это болезнь или гибель живого.

С.В.Скородумов

Особенности религиозно-философских взглядов В.В.Розанова

В философии Василия Васильевича Розанова религиозная проблематика занимает доминирующее положение. Известный русский писатель, публицист, философ В.В.Розанов, размышлявший «о процессах в духе и жизни» [1], важнейшее место в бытии человеческого отводил религиозному творчеству. Давая характеристики разнообразным социальным феноменам, философ, как правило, обращался к их связям с религией. Для него «родник жизни всякого народа лежит в его (народа) отношениях к трансцендентному миру, в его понятиях о Боге, о душе, о совести, о жизни здесь и судьбе души после смерти» [2]. Сказанное философом о «роднике жизни народа» вполне может быть отнесено к источнику его собственных философских взглядов. Мировоззрение писателя детерминировано прежде всего религиозной составляющей этого мировоззрения. Изменения в религиозных взглядах мыслителя вызывали изменения в выборе объектов осмысления, сосредоточенность внимания на тех или иных аспектах явлений жизни. И именно поэтому столь важным представляется вопрос о характере религиозности философа в различные периоды его жизни.