

Об основаниях периодической системы элементов

Д.т.н., проф. В.А.Эткин

Институт интегративных исследований (Хайфа, Израиль)

v_a_etkin@bezeqint.net

Аннотация

Показывается, что учет параметра пространственной неоднородности валентной оболочки непосредственно приводит к периодической зависимости свойств химических элементов от её структуры. Предложено математическое выражение и графическое изображение этой зависимости и предсказано существование таковой и в группе лантаноидов и актиноидов.

1. Введение.

Прошло полтора столетия с тех пор, когда Менделеев сообщил о своем периодическом законе научному сообществу [1]. Однако несмотря на долгую историю поисков исчерпывающего её обоснования, физические основания этой системы остаются большой загадкой для науки. Это в особенности относится к так называемой *короткопериодной* таблице элементов, которую Д. И. Менделеев опубликовал через два года после открытия периодического закона и до конца жизни считал наиболее совершенной формой отображения этого закона. Именно такую таблицу он использовал для предсказания свойств неоткрытых элементов, именно она увековечена на стене менделеевского мемориала в С-Петербурге. Эта «короткая» периодичность оказалась едва ли не единственным крупным обобщением в химии и физике, перед которым квантовая механика XX века отступила, не найдя ей объяснения [2]. Поскольку же электронные или иные структуры, определяющие существование «коротких» периодов, десятки лет остаются невыявленными, само существование «короткой» периодичности ставится в настоящее время под сомнение. Так, Международный союз чистой и прикладной химии (ИЮПАК) в 1989 году официально рекомендовал отказаться от «коротких» периодов. В результате практически везде, кроме России и стран СНГ предпочтение отдано *длиннопериодной* таблице. Между тем и эта схема заполнения оболочек (2, 8, 8, 18, 18, 32, 32) не отвечает требованиям квантовой механики, согласно которой эта схема должна подчиняться правилу $2n^2$ (где n – номер периода), т.е. представлять последовательность чисел 2, 8, 18, 32, 50. Природа наблюдаемого систематического «удвоения» оболочек и периодов до настоящего времени не выяснена [3,4].

Строго говоря, и периодическая система Менделеева также допускает исключения в зависимости свойств элементов от их атомной массы или от их атомных номеров, помещая группу переходных металлов Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt с разным атомным номером в одну и ту же 8-ю группу, а еще более обширные группы лантаноидов и актиноидов – в одну и ту же клетку таблицы периодических свойств [4,5]. Это побуждает к дальнейшему поиску объяснения периодической системы, поскольку истинное знание – это знание причин, а не следствий.

2. Мера неоднородности валентной оболочки.

Изучение свойств таких структурированных систем, как совокупность атомов или их соединений, не может быть полным без учета пространственного распределения их

экстенсивных и интенсивных свойств. В частности, изучение химических свойств элементов требует учета пространственной неоднородности распределения электронов в атомах химических элементов. Такую возможность предоставляет энергодинамика [6], которая предлагает специфические параметры пространственной неоднородности исследуемых систем – моменты распределения каких-либо её экстенсивных свойств Z_i (в данном случае – моменты распределения электронов в оболочке атома Z_e). Представляет интерес показать, что именно эта неравномерность распределения электронов является причиной появления у атома периодически изменяющихся свойств электрического диполя, что проявляется и в энергии ионизации атома, его сродстве к электрону, способности объединяться с диполями других атомов (электроотрицательности), плотности упаковки электронных оболочек и т.д. С этой целью попытаемся хотя бы приближенно найти моменты распределения электронов в атоме Z_e и выясним связь этого параметра с атомным номером элемента, лежащим в основе периодической системы элементов.

Представим себе атом как совокупность разноименных зарядов: положительных Θ_e^+ , сосредоточенных в ядре атома, находящегося в точке пространства с радиусом-вектором \mathbf{r}_e^+ , и отрицательных Θ_e^- , окружающих ядро в виде некоторого многослойного электронного облака¹ с центром в точке с координатой \mathbf{r}_e^- . Тогда положение центра всей совокупности зарядов определяется известным выражением

$$\mathbf{Z}_e = \Theta_e^+ \mathbf{r}_e^+ + \Theta_e^- \mathbf{r}_e^- \quad (1)$$

Поскольку $\Theta_e^+ = -\Theta_e^-$ (уединённый атом электронейтрален), это выражение можно записать в виде

$$\mathbf{Z}_e = \Theta_e^- (\mathbf{r}_e^- - \mathbf{r}_e^+) = \Theta_e^- \Delta \mathbf{r}_e \quad (2)$$

где $\Delta \mathbf{r}_e = \mathbf{r}_e^- - \mathbf{r}_e^+$ – плечо диполя, имеющее смысл смещения центра электронного облака относительно ядра. Таким образом, электрически нейтральный атом при несимметричном распределении электронов относительно ядра приобретает свойства электрического диполя с зарядом $\Theta_e = \Theta_e^-$ и плечом диполя $\Delta r_e = |\Delta \mathbf{r}_e|$. Естественно предположить, что именно этой поляризацией и обусловлены химические свойства атомов и их соединений.

Чтобы облегчить нахождение Δr_e , учтем, что химические соединения изменяют конфигурацию лишь так называемой валентной оболочки. Поэтому в выражении (2) достаточно учитывать только суммарный заряд валентных электронов $\Theta_e^- = e n_e$, где e – заряд электрона; n_e – валентность химического элемента. Учтём, далее, что чем полнее заполнена валентная электронная оболочка атома и чем равномернее распределение в ней электронов, тем меньше плечо диполя Δr_e и момент их распределения $Z_e = \Theta_e \Delta r_e$. В частности, для нейтральных элементов типа «благородных» газов, имеющих полностью заполненную оболочку с числом электронов n_{max} , этот момент оказывается равным нулю. Иначе обстоит дело, когда внешняя оболочка занята валентными электронами лишь частично ($n_e < n_{max}$). В таком случае центр электронного облака оказывается смещённым относительно ядра атома. При этом атом образует «динамический» (изменяющийся по величине и направлению) электрический диполь, среднестатистическая величина которого и определяет дипольный момент атома.

Согласно энергодинамической концепции равновесия, пространственно неоднородные системы (в данном случае совокупность валентных электронов) будучи изолированными,

¹ Здесь мы будем придерживаться принятого в энергодинамике детерминистского подхода, не нуждающегося в постулатах квантовой механики.

стремятся к равновесию, где $Z_e = 0$. В случае химических элементов это означает стремление их к наиболее устойчивой электронной конфигурации с завершенным внешним электронным слоем из n_{max} электронов. Для нейтральных газов $n_{max} = 8$, что лежит в основе известного «правила октета» Г.Н.Льюиса (1916). Для других случаев n_{max} может быть другим, например, равным 18. Примем в первом приближении, что относительная величина плеча диполя $\Delta r_e/r_A$ (по отношению к радиусу атома r_A) возрастает пропорционально «степени заполнения» электронной оболочки k_z , определяемой выражением:

$$k_z = (n_e - 1)/(n_{max} - 1). \quad (3)$$

Как следует из (3), при $n_e = n_{max}$, когда валентная оболочка заполнена полностью и расположена симметрично относительно ядра атома, $k_z = 1$ и $\Delta r_e = r_A$, что соответствует максимальной величине плеча диполя Δr_e . Напротив, при $n_e = 1$, когда заполнение оболочки минимально, $k_z = 0$, а атом электрически и химически нейтрален.

В таком случае дипольный момент атома Z_e определяются выражением:

$$Z_e = e n_e r_A (n_{max} - n_e)/(n_{max} - 1), \quad (4)$$

где $e = 1,6021 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона; r_A – радиус атома; n_e – валентность химического элемента. В частном случае простых веществ, подчиняющихся правилу октета ($n_{max} = 8$) это выражение принимает вид [7]:

$$Z_e = e r_A n_e (8 - n_e)/7. \quad (5)$$

3. Периодичность свойств химических элементов.

Согласно выражению (5), дипольный момент атомов $Z_e = Z_e(n_e, r_A)$, т.е. зависит в общем случае как от валентности атомов n_e , так и от их радиуса r_A . Поскольку r_A в свою очередь зависит от атомного номера элемента N_A , то $r_A = r_A(N_A, n_e)$. Таким образом, полученная зависимость приближенно учитывает не только номер химического элемента, но и степень заполнения валентной зоны (её структуру). График этой зависимости, полученный расчетным путем по выражению (4) с использованием имеющихся в литературе данных о ковалентных атомных радиусах химических элементов периодической системы [8] показана на рис. 1.

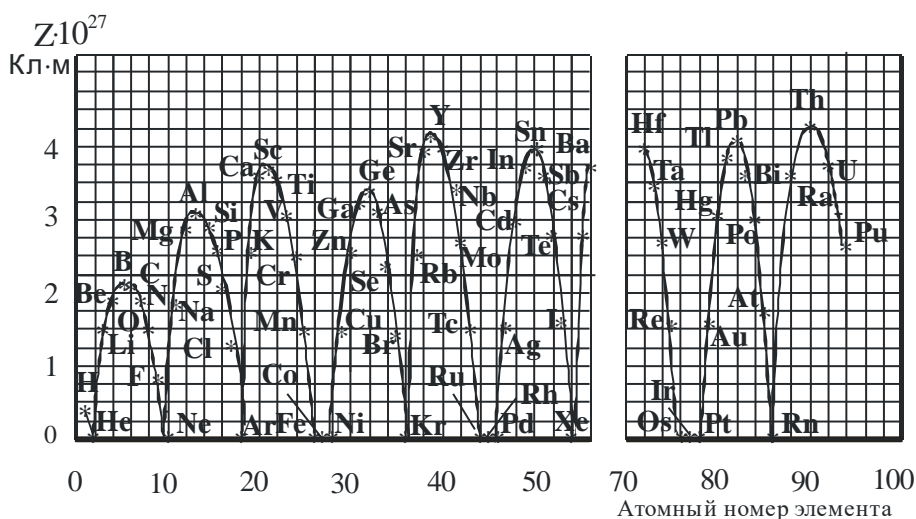


Рис.1. График подобия химических элементов

На этом рисунке обращает на себя внимание не только строгая периодичность изменения величины Z_e , т.е. дипольного момента атома, но и подобие повторяющихся фигур. каждая из которых выражает зависимость момента распределения валентных электронов Z_e от порядкового номера элемента в данном периоде, т.е. от его валентности (или более строго – от максимальной степени окисления). Это обстоятельство можно назвать *принципом подобия химических элементов*. При $r_A = \text{const}$ этот принцип выражает *периодическую зависимость свойств химических элементов от структуры их валентной оболочки*. Поскольку при $n_e = \text{const}$ зависимость дипольного момента от радиуса $Z_e = Z_e(r_A)$ уже не носит периодического характера, принцип подобия утверждает, что периодичность свойств элементов обусловлена исключительно структурой их валентной оболочки, которая для элементов с подобной структурой ($n_e = \text{const}$) не зависит от атомного номера элемента. Это подтверждает гипотезу, высказанную в 1921 г. Н.Бором и требует переформулировки периодического закона Менделеева, согласно которому свойства химических элементов и соединений, образованных ими, находятся в периодической зависимости от их атомных масс (позднее, от атомных номеров). С позиций энергодинамики становится ясным, что «*свойства химических элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от структуры их внешних оболочек*». Такое смещение акцента с атомного номера элемента на структуру его валентной оболочки означает, что искомой физической причиной периодического изменения свойств химических элементов является повторение структуры их валентных оболочек¹.

Соотношению (4), являющемуся математическим выражением принципа подобия, легко придать форму критериального уравнения, если в качестве определяющего безразмерного критерия подобия выбрать степень заполнения валентной оболочки k_z (3), а в качестве определяемого критерия – безразмерную величину $K_e = 1 - Z_e / n_e r_A$, которую целесообразно назвать «критерием электроотрицательности» атома ввиду сходства его поведения с понятием электроотрицательности по Л. Полингу [9]. В таком случае критериальное уравнение, отражающее подобие химических элементов, примет вид функциональной зависимости

$$K_e = f(k_z) \quad (6)$$

Как и в теориях подобия гидродинамики и тепло-массообмена, характер этой зависимости устанавливается теоретико-экспериментальным путем. При принятых выше упрощающих допущениях эта зависимость имеет вид:

$$K_e = k_z = (n_e - 1) / (n_{\text{max}} - 1) . \quad (7)$$

Как следует из этого уравнения, к концу каждого периода критерий электроотрицательности K_e линейно возрастает, как и сама электроотрицательность по Полингу (т.е. средняя величина энергии связи наружных электронов атомов, характеризующая способность атома в молекуле «притягивать» к себе общие электронные пары). Таким образом, свойство подобия периодической системы можно выразить единственной формулой (4), которую можно считать математическим выражением периодического закона химических элементов и принципа их подобия. Разумеется, это

¹ Строго говоря, периодическая система Менделеева также отражала скорее зависимость свойств элементов от валентности, нежели от атомной массы элементов или от их атомных номеров, поскольку она допускала существование элементов с разным атомным номером, но с близкими свойствами.

подобие приближенное, поскольку оно не учитывает явным образом ни магнитных свойств атомов, ни спинов ядерных частиц или других их квантовых свойств.

Другим принципиальным отличием графика подобия рис.1 является плавное увеличение момента распределения валентных электронов Z_e в каждом коротком периоде до некоторого максимума (вблизи $n_A = 4$) с последующим столь же плавным уменьшением его до нуля, т.е. непрерывность зависимости $Z_e = Z_e(n_e)$. Это отличает его от эмпирических зависимостей от n_e других известных параметров: *энергии ионизации атомов, их сродства к электрону и атомных радиусов*. Такие зависимости претерпевают разрыв непрерывности не только при переходе от элементов 8-й группы к 1-й, но и внутри одной и той же 8-й группы элементов. Между тем максимальная степень окисления переходных металлов этой группы Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, и Pt достигает $n_{max} = 8$ далеко не всегда ². Для таких элементов графики рис.1 обладают тем преимуществом, что позволяют выражать реальную валентность элемента отрезком кривой соответствующего периода, а не единственной точкой графика или клеткой периодической таблицы.

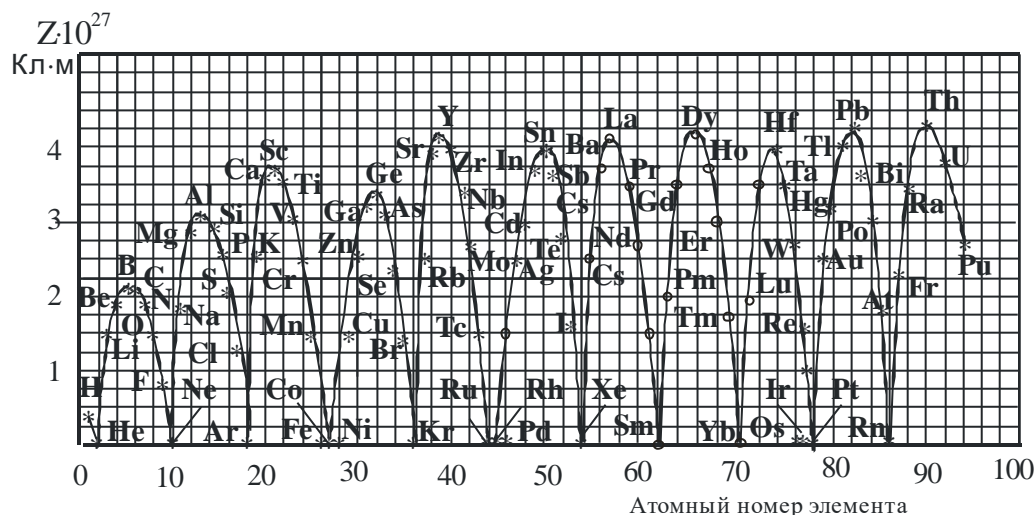
Сравнение зависимости Z_e от номера элемента с энергией ионизации атомов обнаруживает их противоположный характер. Это вполне объяснимо, если учесть физический смысл этой энергии как работы, которую необходимо затратить на отрыв электрона: чем меньше работа, затрачиваемая на удаление всех валентных электронов, тем больше величина Z_e . Что же касается не имеющего четкого определения понятия «активности» элемента, то его отличие от Z_e более заметно. По существующим представлениям, активность максимальна у элементов 1-й группы и снижается по мере увеличения атомного номера элемента, вновь возрастая лишь к концу короткого периода (у галогенов), когда в электронной оболочке недостает лишь одного электрона. Таким образом, «активность» возрастает в начале и конце периода, в то время как значение параметра Z_e , напротив, в начале и конце каждого периода снижается до минимума.

Другое отличие принципа подобия элементов от периодической системы проявляется в предсказании существования у лантаноидов и актиноидов внутренней периодичности при наличии у них различной (переменной) валентности. На это недвусмысленно указывает незавершённость (обрыв) кривых рис.1 в области лантаноидов и актиноидов. Принцип подобия элементов (4) дает возможность включения их в периодическую систему. Такая система показана на рис.2. Как следует из него, группа лантаноидов хорошо вписывается в периодическую систему, хотя общее число периодов в ней естественным образом отличается как от короткопериодной, так и от длиннопериодной таблиц периодических свойств. Тем самым принцип подобия предсказывает существование у элементов группы лантаноидов и актиноидов переменной валентности и, соответственно, дипольного момента (предполагаемые значения величины Z_e обозначены на этом рисунке кружочками).

Рис.2 указывает также на то, что водород по своему дипольному моменту ближе к элементам 7-й группы, несмотря на то, что его валентность равна единице³. Наконец, этот график предсказывает монотонное возрастание величины Z_e с возрастанием периода, что обусловлено увеличением размеров атомов и их радиусов. В таком случае «провалы» в величине упомянутого максимума указывают на необходимость уточнения размеров атома.

² Примером достижения химической нейтральности может служить знаменитая делийская колонна из железа, не поддающаяся коррозии уже в течение многих столетий.

³ Впервые поместил водород в 7-ю группу в 1895 г. О.Мэссон, который предложил также 8-ю группу из нейтральных газов.



Оценивая графики подобию элементов $Z_e = Z_e(n_e)$ в целом, можно заключить, что здесь мы сталкиваемся со вполне закономерным явлением, подтверждающим связь параметра пространственной неоднородности Z_e со структурой и свойствами химических элементов. При этом принципиально важным представляется то обстоятельство, что приближение к химическому равновесию сопровождается упорядочиванием структуры электронной оболочки атомов, а не возрастанием «хаоса».

Литература.

1. Менделеев Д. И., Периодический закон. Основные статьи, М., 1958.
2. Spronsen J. W., van. The periodic system of chemical elements. A history of the first hundred years, Amst.— L.— N. Y., 1969.
3. Гордеев Г. П. Три проблемы теории периодической системы химических элементов и их общее решение. //Журнал общей химии, 42(1972); 46 (1976); 49 (1979)).
4. Кедров Б. М., Трифонов Д. Н. О современных проблемах периодической системы, М., 1974.
5. Сто лет периодического закона химических элементов. Сборник статей, М., 1969; 1971.
6. Эткин В.А. Энергодинамика.- СПб., «Наука», 2008.-409 с.
7. Эткин В.А. К основаниям периодической системы элементов. // Вестник Дома ученых Хайфы, 2008.-Т.XV.- С.16-20.
8. Periodic table of the elements. – VWR Scientific Products, 2000.
9. Pauling L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals. L.: Cornell Univ. press, 1939. 429 p.; 3rd ed., 1960. 644 p. Рус. пер.: Паулинг Л. Природа химической связи / Пер. с англ. под ред. Я.К.Сыркина. М.: Госхимиздат, 1947. 440 с.