

ГЕОХИМИЯ

Карпиченко Александр Александрович

**доцент кафедры почвоведения и
геоинформационных систем**

40 ч. лекций

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева является графическим выражением периодического закона. Периоды в системе последовательно отражают ряды химических элементов, расположенных в порядке возрастания зарядов ядер их атомов на единицу.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Номер периода показывает число *энергетических уровней (электронных слоев)*, на которых находятся электроны в атомах данного элемента.

По вертикали (в столбцах таблицы) выделяются группы элементов, указывающие (как правило) *максимальное число электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей*.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Электроны, задействованные в образовании химических связей, называются *валентными*. Таким образом, в вертикальном ряду элементов (группе) все элементы содержат одинаковое число валентных электронов: в первой группе – по одному, во второй – по два, в третьей – по три и т. д. *В вертикальных группах химические элементы имеют сходные свойства.*

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

В зависимости от того, какой энергетический подуровень заполняется электронами последним, различают четыре семейства элементов:

- *s*-элементы IA и IIA групп (включая гелий) – последним заполняется *s*-подуровень внешнего электронного слоя;
- *p*-элементы IIIA–VIIIA групп – последним заполняется *p*-подуровень внешнего электронного слоя;

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

- d -элементы В-групп (кроме лантаноидов и актиноидов) – последним заполняется d -подуровень предпоследнего электронного слоя;
- f -элементы, к которым относятся лантаноиды (4 f -элементы) и актиноиды (5 f -элементы), – происходит заполнение f -подуровня третьего снаружи электронного слоя; все лантаноиды находятся в 6-м периоде и группе IIIВ, все актиноиды – в 7-м периоде группы IIIВ.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Периодичность изменения свойств атомов и их соединений объясняется периодической повторяемостью строения энергетических уровней и подуровней, содержащих валентные электроны.

Периодическая зависимость свойств атомов и их соединений зависит от заряда ядра. Периодически от заряда ядра изменяются следующие свойства свободных или химически связанных атомов: радиус атома или иона, энергия ионизации, энергия сродства к электрону, металлические и неметаллические свойства, электроотрицательность, высшая валентность и высшая степень окисления.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Эти свойства влияют на миграцию химических элементов, усиливая или ослабляя их. Рассмотрим эти зависимости на конкретных примерах, памятуя при этом, что для электронейтрального атома справедливо равенство

*порядковый номер элемента = заряд ядра атома
(Z) = число протонов P в ядре = число электронов в
электронейтральном атоме.*

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Радиус атома зависит от числа электронных слоев в нем и заряда ядра. Оба фактора действуют в противоположном направлении: рост Z способствует более сильному притяжению электронов к ядру и уменьшает атомный радиус (r_a); увеличение числа электронных слоев приводит к резкому увеличению r_a . По этой причине в периодах с ростом Z радиус атома уменьшается, а в группах сверху вниз с увеличением Z и в связи с добавлением электронных слоев радиус атома увеличивается.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Атом электронейтрален. Получив или отдав один или несколько электронов, он превращается в ион. В ионном состоянии атомы обладают активной способностью вступать в химическую связь с другими ионами. Если атомный вес элемента увеличивается, то химическая активность его уменьшается. Более тяжелые атомы с той же валентностью (Si) ведут себя при высоких температурах почти так же, как и легкие атомы (их аналоги – C) при низких температурах.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

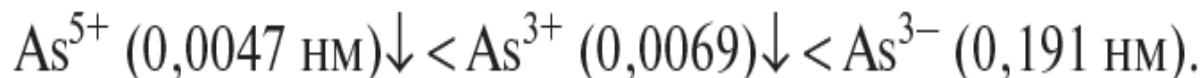
С увеличением порядкового номера (заряда Z) происходит немонотонное уменьшение радиуса атомов по периоду благодаря возрастанию притяжения электронов к ядру. Энергетическое различие по периоду увеличивается. Увеличение числа внешних p -электронов приводит к увеличению межэлектронного отталкивания. Энергия между уровнями уменьшается при переходе от низшего уровня к высшему.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

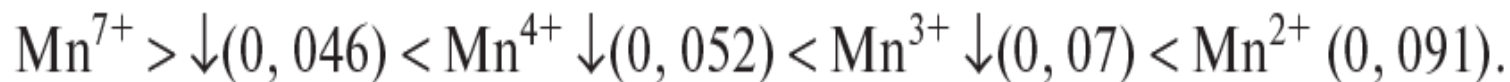
Величины атомных и ионных радиусов определяют миграционные способности элементов. Атомы и ионы слишком больших (Cl , $\text{Cs} - r > 0,16 \text{ нм}$) или слишком малых (B , N , C , Be , $\text{Se} - r < 0,04 \text{ нм}$) радиусов обладают повышенной способностью к миграции.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

С отрицательным зарядом величина ионного радиуса одного и того же элемента возрастает, с положительным зарядом – уменьшается, как у мышьяка, поэтому мышьяк в роли аниона кислотного остатка образует растворимые соединения, а мышьяк в роли катиона с положительным зарядом в соединениях осаждается:



С увеличением положительного заряда величина ионного радиуса уменьшается, сила притяжения электронов к ядру увеличивается, миграция элемента ослабевает или прекращается, как у марганца (нм):



ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Таким образом, миграционная способность элементов, меняющих знак или величину заряда, растет с увеличением ионного радиуса. Она выше у мышьяка с ионным радиусом 0,191 нм и у марганца с ионным радиусом 0,091 нм.

С увеличением порядкового номера ионный радиус, как правило, возрастает: ${}^3\text{Li}$ (0,068 нм) < ${}^{19}\text{K}$ (0,133 нм). Радиусы ионов редкоземельных элементов, наоборот, уменьшаются от ${}^{57}\text{La}$ (0,104 нм) до ${}^{71}\text{Lu}$ (0,08 нм). Это явление называется «лантаноидным сжатием» и объясняется строением атомов тяжелых элементов. У таких элементов наблюдается эффект «актиноидного сжатия» (начиная с актиния).

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Зависимость между величиной положительного заряда ядра атома Z и ионным радиусом r Дж. Картледж (1928) назвал *ионным потенциалом* (ρ). Эта величина используется для характеристики свойств и растворимости оксидов и гидроксидов. Исходя из величины ионного потенциала, отражающего их миграционную способность, В. М. Гольдшмидт (1933) все химические элементы разделил на три группы.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Первую группу образуют щелочные, щелочноземельные элементы и лантан с величиной ионного потенциала от 0 до 3 (Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ca, Ba, Zn, Sr, Mn^{2+} , Fe^{2+} , La). Их оксиды и гидроксиды хорошо мигрируют в воде в гумидном климате и выпадают в осадок в аридном.

Вторую группу образуют элементы с ионным потенциалом от 3 до 10 с металлическими свойствами (Al, Ti, Be, Zr, Sn, V, Nb, Th, Fe^{3+} , Mn^{4+} , Cr, Ga, Sc, Hf, Mo). Оксиды и гидроксиды этих элементов осаждаются в воде.

Третью группу составляют оксиды и гидроксиды элементов неметаллов (анионы кислот), имеющие ионный потенциал от 10 до 50 (C, P, N, B, S, As, Se, Te). Они активно мигрируют в воде, а свободный ион водорода этих кислот повышает кислотность воды и растворимость ею других минеральных соединений.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

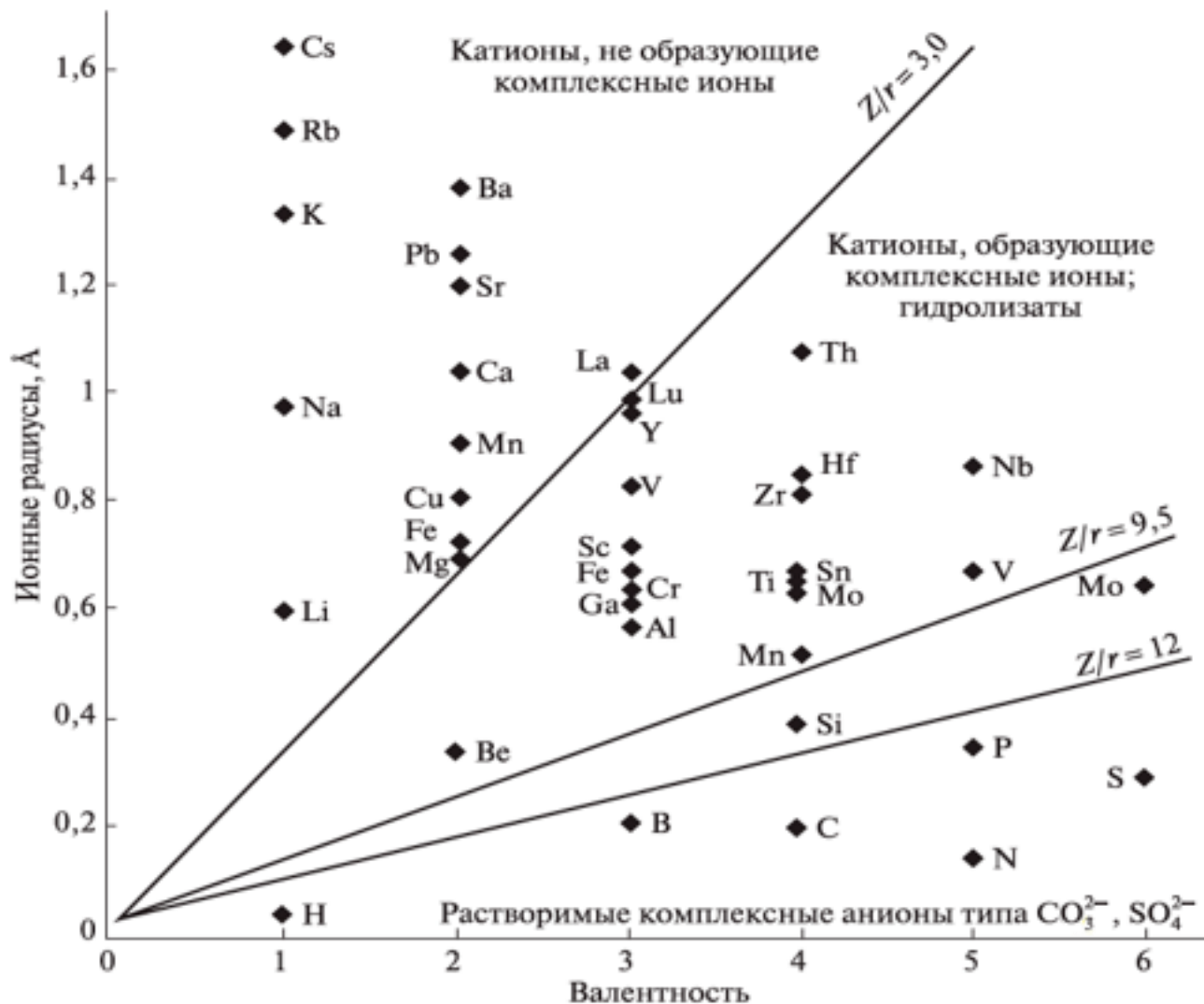


Рис. 3. Величины ионных потенциалов и связанные с ними свойства ионов (по В. М. Гольдшмидту с дополнениями В. В. Щербины)

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Валентность — способность атомов химических элементов образовывать определённое число химических связей.

Понятие валентности применимо только для соединений с ковалентными связями.

Степень окисления. В связи с ограниченными возможностями использования понятия «валентность» для неорганических соединений предлагается применять понятие «степень окисления», которое обозначает условный заряд (положительный, отрицательный или нулевой) атома в химическом соединении, рассчитанный в предположении, что все образованные атомом связи (кроме ковалентных неполярных) являются ионными.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Количественно степень окисления равна числу валентных электронов, отданных или принятых атомом. Каждый отданный атомом электрон приводит к появлению на атоме единичного положительного заряда, а каждый принятый электрон – к появлению единичного отрицательного заряда.

Валентность и степень окисления атомов некоторых элементов

Соединение (ион)	Валентность	Степень окисления
H_2O_2	O = II	O = -1
NH_4^+	N = IV	N = -3
CO	O и C = II	C = +2, O = -2
BF	B и F = III	B = +1, F = -1
$\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$	N и B = IV	N = -3, B = +3
HNO_3	N = IV	N = +5

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Максимальное значение степеней окисления атомных частиц равно номерам групп, за исключением O, F, Cu, Ag, Au, Co, Ni, He, Ar, Kr, некоторых лантаноидов и актиноидов.

Минимальные значения степеней окисления атомных частиц металлов всегда равны нулю, а неметаллов, кроме водорода, – разности «номер группы минус 8».

Для элементов с переменной валентностью (Fe, Mn и др.) характерна зависимость интенсивности растворения данного соединения от валентности элемента в соединении.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Соединения $\text{Fe}^{2+}(\text{II})$ хорошо растворимы, а $\text{Fe}^{3+}(\text{III})$ – практически нерастворимы. Соединения ванадиевой кислоты, наоборот, хорошо растворимы, если ванадий пятивалентный, и практически нерастворимы в соединениях, где ванадий двухвалентный. Однако это характерно только для ванадия и хрома.

Увеличение ионного радиуса ($> 0,16$ нм) уменьшает силу связи между атомами, поэтому такие соединения легко растворимы и активно мигрируют.

Аналогично ведут себя элементы с очень малыми радиусами ($< 0,04$ нм) – В, N, С, Ве, Se, лантаноиды и актиноиды.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

ПЕРИОДЫ	П О Д Г Р У П П Ы																		
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa			Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	
1																H 1 ⁺ 0,134 1 ⁺ 0,000	He 0 0,022		
2	Li 1 ⁺ 0,068	Be 2 ⁺ 0,034											B 3 ⁺ 10,020	C 4 ⁺ 0,02 4 ⁺ 10,015 4 ⁺ 10,280	N 3 ⁺ 5 ⁺ 0,015 3 ⁻ 0,148	O 2 ⁻ 0,136	F 1 ⁻ 0,133	Ne 0 0,160	
3	Na 1 ⁺ 0,098	Mg 2 ⁺ 0,074											Al 3 ⁺ 0,067	Si 4 ⁺ 0,039	P 5 ⁺ 0,035 3 ⁻ 0,160	S 2 ⁻ 0,182 4 ⁺ 10,0129	Cl 1 ⁻ 0,161 3 ⁻ 0,028	Ar 0	
4	K 1 ⁺ 0,133	Ca 2 ⁺ 0,104	Sc 3 ⁺ 0,083	Ti 2 ⁺ 0,078 3 ⁺ 0,069 4 ⁺ 0,064	V 2 ⁺ 0,072 3 ⁺ 0,067 4 ⁺ 0,061 5 ⁺ 0,04	Cr 2 ⁺ 0,083 3 ⁺ 0,064 6 ⁺ 0,035	Mn 2 ⁺ 0,091 3 ⁺ 0,070 4 ⁺ 0,052 5 ⁺ 0,045	Fe 2 ⁺ 0,080 3 ⁺ 0,067	Co 2 ⁺ 0,078 3 ⁺ 0,064	Ni 2 ⁺ 0,074	Cu 1 ⁺ 0,098 2 ⁺ 0,080	Zn 2 ⁺ 0,083	Ga 3 ⁺ 0,062	Ge 2 ⁺ 0,068 4 ⁺ 0,044	As 3 ⁺ 0,069 5 ⁺ (0,047) 3 ⁻ 0,119	Se 2 ⁻ 0,193 4 ⁺ 0,089 6 ⁺ 0,035	Br 1 ⁻ 0,196 3 ⁻ 0,039	Kr 0 0,198	
5	Rb 1 ⁺ 0,149	Sr 2 ⁺ 0,120	Y 3 ⁺ 0,087	Zr 4 ⁺ 0,082	Nb 4 ⁺ 0,067 5 ⁺ 0,060	Mo 4 ⁺ 0,068 6 ⁺ 0,065	Tc	Ru 4 ⁺ 0,062	Rh 3 ⁺ 0,075 4 ⁺ 0,065	Pd 4 ⁺ 0,064	Ag 1 ⁺ 0,113	Cd 2 ⁺ 0,099	In 3 ⁺ 0,130 3 ⁻ 0,092	Sn 2 ⁺ 0,102 4 ⁺ 0,067	Sb 3 ⁺ 0,090 5 ⁺ 0,062 3 ⁻ 0,208	Te 2 ⁻ 0,211 4 ⁺ 0,089 6 ⁺ 0,059	I 1 ⁻ 0,220 3 ⁻ 0,050	Xe 0 0,218	
6	Cs 1 ⁺ 0,165	Ba 2 ⁺ 0,136	La 3 ⁺ 0,104 4 ⁺ 0,099	Hf 4 ⁺ 0,082	Ta 5 ⁺ 0,066 6 ⁺ 0,055	W 4 ⁺ 0,068 6 ⁺ 0,055	Re 6 ⁺ 0,052	Os 4 ⁺ 0,065	Ir 4 ⁺ 0,065	Pt 4 ⁺ 0,064	Au 1 ⁺ 0,137	Hg 2 ⁺ 0,112	Tl 3 ⁺ 0,136 3 ⁻ 0,105	Pb 2 ⁺ 0,126 4 ⁺ 0,075	Bi 3 ⁺ 0,120 5 ⁺ 0,074 3 ⁻ 0,213	Po	At	Rn 0	
7	Fr	Ra 2 ⁺ 0,144	Ac 3 ⁺ 0,111	Ku															

ЛАНТАНОИДЫ

Ce 3 ⁺ 0,102 4 ⁺ 0,068	Pr 3 ⁺ 0,100	Nd 3 ⁺ 0,099	Pm 3 ⁺ (0,098)	Sm 3 ⁺ 0,097	Eu 3 ⁺ 0,097	Gd 3 ⁺ 0,094	Tb 3 ⁺ 0,089	Dy 3 ⁺ 0,088	Ho 3 ⁺ 0,086	Er 3 ⁺ 0,085	Tm 3 ⁺ 0,085	Yb 3 ⁺ 0,081	Lu 3 ⁺ 0,082
--	----------------------------	----------------------------	------------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------

АКТИНОИДЫ

Th 3 ⁺ 0,106 4 ⁺ 0,093	Pa 4 ⁺ 0,106 5 ⁺ 0,091	U 3 ⁺ 0,104 4 ⁺ 0,089	Np 3 ⁺ 0,102 4 ⁺ 0,088	Pu 3 ⁺ 0,101 4 ⁺ 0,086	Am 3 ⁺ 0,100 4 ⁺ 0,085	Cm	Bk	Cf	Fa	Fm	Md	No	Lr
--	--	---	--	--	--	----	----	----	----	----	----	----	----

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Металлические и неметаллические свойства. Под металлическими свойствами атомов элементов понимают их способность отдавать электрон. Чем легче атом отдает электрон, тем сильнее выражены у него металлические свойства элемента. С ростом Z металлические свойства атомов элементов убывают, а в группах возрастают.

Атомы с неметаллическими свойствами способны присоединять электроны. Критерием неметаллических свойств элементов и атомов может быть сродство к электрону. Чем оно больше, тем сильнее выражены неметаллические свойства. Критерием металличности или неметалличности элемента может служить электроотрицательность.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

У фтора самая высокая электроотрицательность, поэтому он типичный неметалл.

Электроотрицательность изменяется в ряду: $H < C < S < Cl < N < O < F$. Активнее мигрируют элементы с низкой электроотрицательностью.

Электроотрицательность (ЭО) элемента – способность атома приобретать электроны – определяется взаимодействием двух факторов: готовности принять электрон (E_c) и трудности, с которой он теряет электрон (E_i).

Электроотрицательность понижается сверху вниз в Периодической системе, а в периоде возрастает слева направо. Наибольшая ЭО у элементов F, O, N.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Изменение свойств химических элементов по периодам и группам в Периодической системе Д. И. Менделеева

Свойства элементов	По периодам слева направо →	По группам сверху вниз ↓
Заряд ядра	Увеличивается	Увеличивается
Число электронных слоев	Не изменяется	Увеличивается
Радиус атома	Уменьшается	Увеличивается
Энергия ионизации	Увеличивается	Уменьшается
Сродство к электрону	Увеличивается	Уменьшается
Электроотрицательность	Увеличивается	Уменьшается
Металличность элемента	Ослабевает	Усиливается
Неметалличность элемента	Усиливается	Ослабевает
Окислительная способность	Усиливается	Ослабевает
Восстановительная способность	Ослабевает	Усиливается