

Лекция 3

Свойства свободных атомов (часть 3)



ВКЛЮЧЕННЫЙ



ВЫКЛЮЧЕННЫ



КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ



- *Конфигурационная энергия валентной оболочки*
 - *Поляризуемость атомов и ионов*
- *Магнитные свойства атомов и применение ч-б симметрии*
- *Кислотно – основные свойства атомов и ионов*

Конфигурационная энергия валентной оболочки

Трудности, которые возникают при вычислении энергетических параметров валентных состояний атомов, приводили к неоднократным попыткам найти более простые или прямые способы характеристики таких состояний.

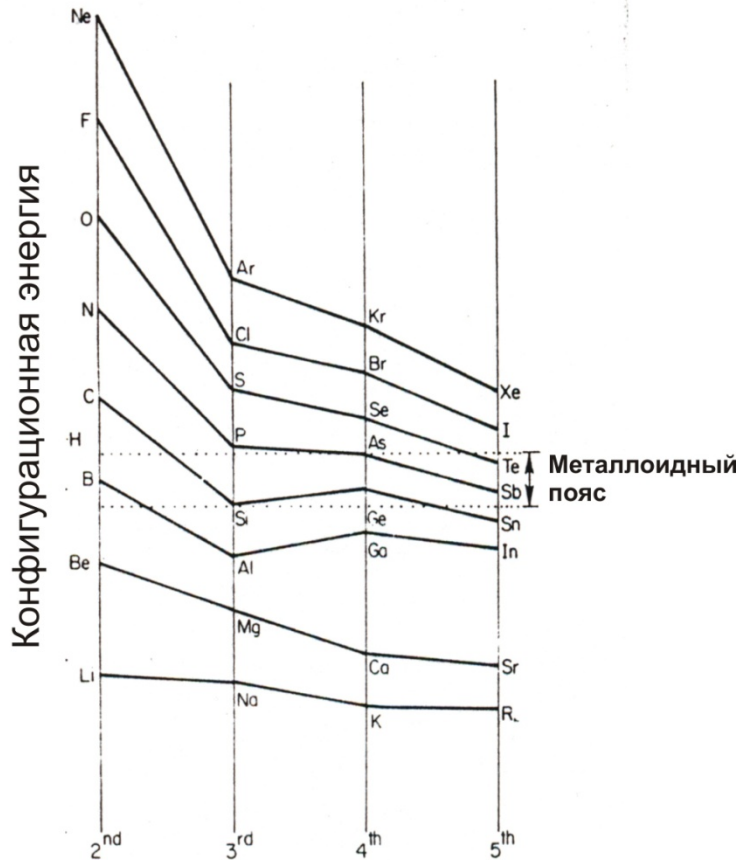
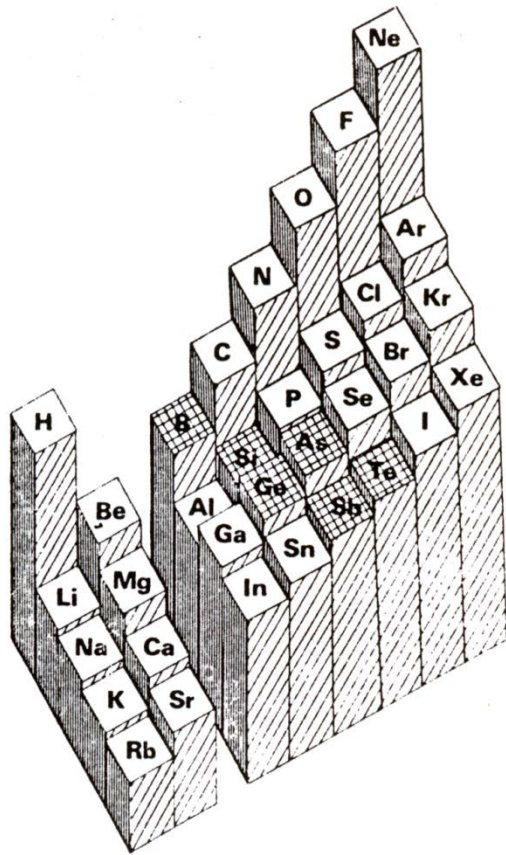
Одним из них является оценка так называемой *конфигурационной энергии валентной оболочки атома E_K , в расчете на один электрон* (Аллен) Leland C. Allen 1989, Electronegativity Is the Average One-Electron Energy of the Valence-Shell Electrons in Ground-State Free Atoms *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 9003-9014

$$E_K = (mI_p + nI_s) / (m+n)$$

где m и n – числа валентных s - и p -электронов, а I_p и I_s являются усредненными по всем разрешенным спектроскопическим состояниям энергиями s - и p -орбиталей.

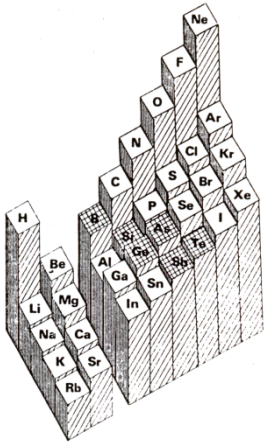
Например, для азота $m=2$, $n=3$

Конфигурационная энергия валентной оболочки



Конфигурационная энергия валентных состояний атомов *sp*-подгрупп. На рисунке слева – металлоидный пояс показан перекрестной штриховкой, на рисунке справа – металлоидный пояс ограничен точечным пунктиром. На обоих рисунках видно особое положение энергии электрона атома водорода.

Конфигурационная энергия валентной оболочки



Особое положение E_K водорода: оправдывает те варианты Периодической Системы, в которых Н условно помещается и в первую, и в седьмую группы

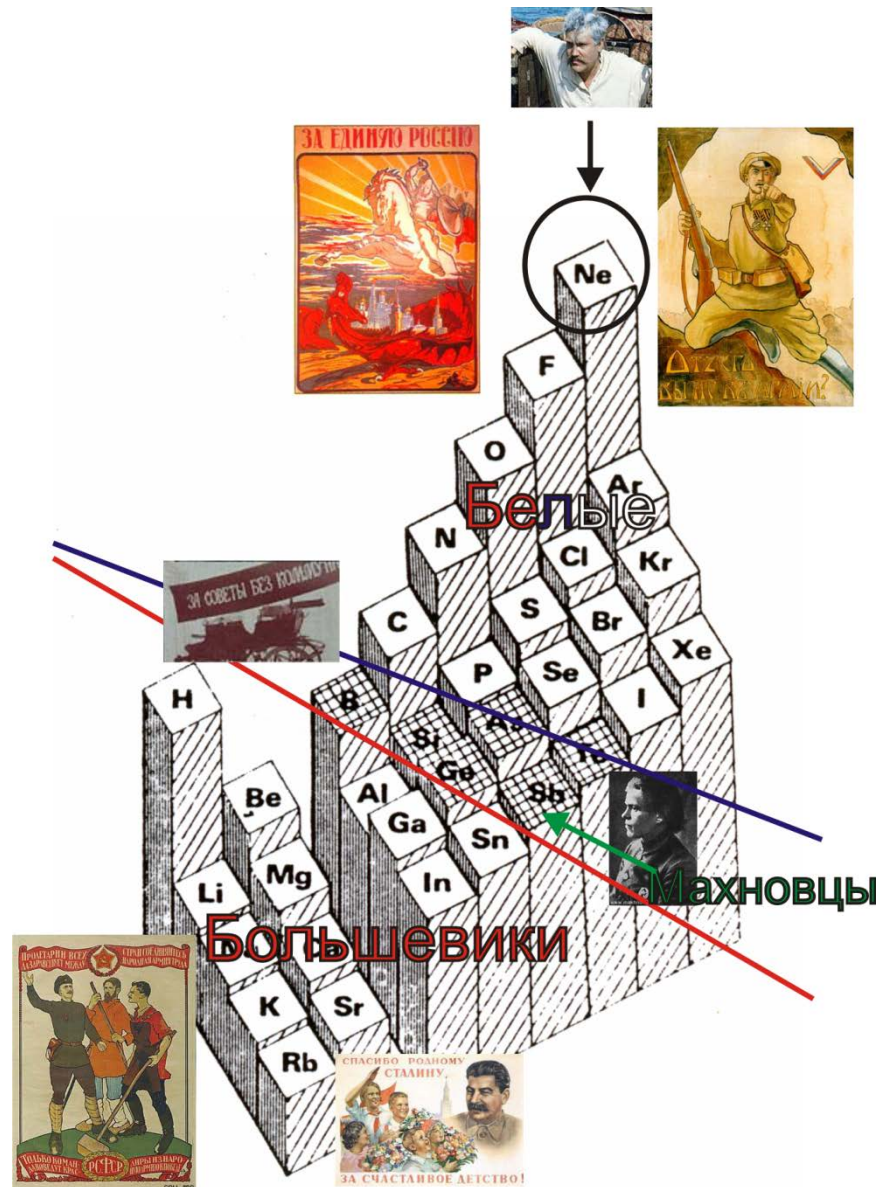
Можно выделить *металлоидный пояс* элементов с промежуточными E_K

Он занимает диагональное положение в Периодической Системе (от В в третьей группе к Si и Ge в четвертой, As и Sb в пятой и Te в шестой)

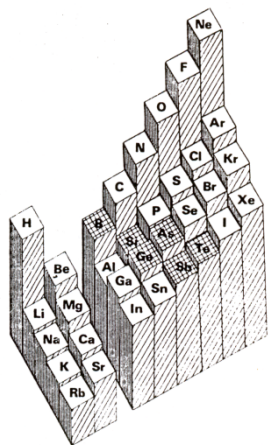
Выше него находятся атомы-неметаллы (легкие элементы VIb, VIIb-подгрупп и нулевой группы), а ниже – металлы (элементы I, II и III групп).

Граница металлы-неметаллы определяется E_k

В целом, благодаря усилению металлических свойств сверху вниз и справа налево в Периодической Системе, полуметаллы (металлоиды) образуют *диагональный пояс*, передвигаясь от третьей (В, Ga), к четвертой (β -Sn), пятой (Sb, Bi) и шестой (Ta, Po) группам. Слева от них располагаются типичные **металлы**, а справа – **неметаллы**.



Конфигурационная энергия валентной оболочки

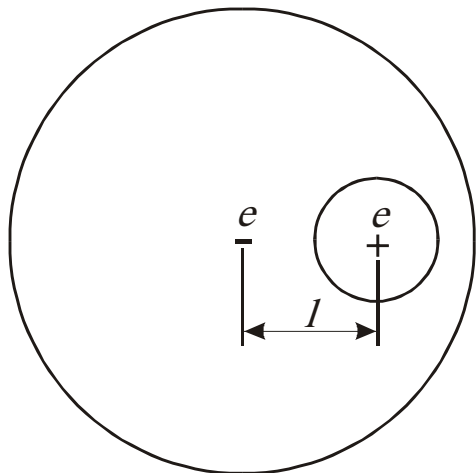


Только E_k Ne (и He) больше, чем для наиболее активных неметаллов (F и O). Это объясняет факты неполной химической инертности тяжелых инертных газов и образование целого ряда их оксидов и фторидов (KrF_2 , XeO_4 и др.)

С другой стороны, разность значений E_k Xe и Cl, Xe и N слишком мала, чтобы можно было допустить стабильное существование хлоридов или нитридов инертных газов.

Кроме того, ясно, что инертные газы, обладающие заполненными электронными оболочками, не могут выступать в качестве акцепторов электронов – анионов, и поэтому не вступают в соединение с более электроположительными элементами (с более низкими значениями E_k)

Поляризуемость атомов и ионов



Поляризация иона в модели «жесткой сферы» (смещение внешней электронной оболочки относительно положительно заряженного остова под действием электростатического поля: l - длина образующегося диполя, e – заряд

Под действием электромагнитных полей (в частном случае, электростатического потенциала кристалла) происходит смещение электронных оболочек атомов и ионов так, что внешняя и более слабо связанная электронная оболочка сдвигается на некоторое расстояние в направлении вектора напряженности поля. Такое смещение может быть охарактеризовано

электронной поляризуемостью α

$$el = \mu = \alpha P$$

μ - индуцированный дипольный момент,
 P - напряженность электрического поля

Поляризуемость атомов и ионов

Экспериментальное определение величин свободных атомов и ионов проводится несколькими методами:

- С помощью определения диэлектрических констант и показателей преломления газа с точностью $\pm 0,5\%$ измерены для всех инертных газов, кроме Rn.
- Путем измерения отклонений атомного пучка в электрическом поле поляризуемость атомов щелочных и щелочноземельных металлов была определена с ошибкой 2-8%.
- Для остальных элементов экспериментальный путь остается затруднительным, и более точные значения дают современные теоретические расчеты α .

Поляризуемости некоторых свободных ионов (\AA^3)

Экспериментальное определение α для свободных ионов представляет еще большие трудности

Особенно это относится к отрицательным ионам, поэтому наиболее надежные оценки для них получены теоретическим путем

Давно было замечено, что величины α
близки к атомным объемам $V_{\text{ат}}$

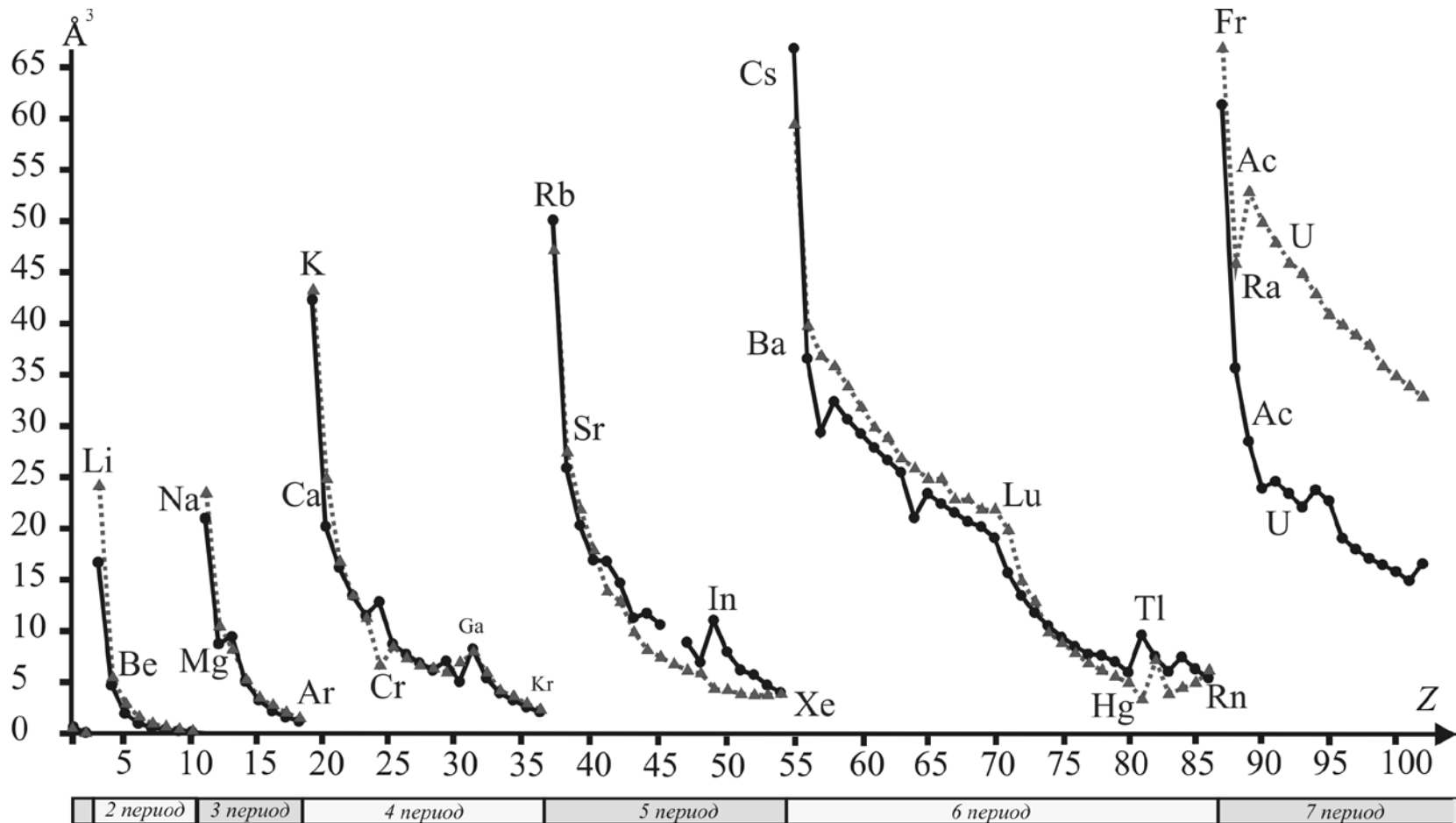
Если определить атомный объем как $(4\pi/3)r_0^3$

где r_0 орбитальный радиус внешней электронной
оболочки, то для водорода

$$\alpha_{\text{H}} = (4\pi/3)r_0^3 = 4,19r_0^3 = 0,620\text{\AA}^3,$$

что только на 7% меньше точного значения.

Величины α близки к атомным объемам $V_{ат}$



Атомные объемы (кружки) в сравнении с поляризуемостями атомов (треугольники)

Поляризуемости некоторых свободных ионов (Å^3)

Ион	α	Ион	α	Ион	α
Li⁺	0,038	K⁺	0,79	H⁻	30,2 !!!!
Be²⁺	0,007	Ca²⁺	0,47	O⁻	3,2
B³⁺	0,003	Sc³⁺	0,35	F⁻	2,24
C⁴⁺	0,001	Ti⁴⁺	0,24	Cl⁻	5,6
Na⁺	0,14	Rb⁺	1,42	Br⁻	6,4-6,9
Mg²⁺	0,07	Sr²⁺	0,65	I⁻	10,0-10,5
Al³⁺	0,05	Cs⁺	2,44		
Si⁴⁺	0,04	Ba²⁺	1,56		

Поляризуемость атомов и ионов

Поляризуемость атома α пропорциональна их объемам

Отсюда следует гораздо большая поляризуемость анионов, чем катионов. Только наиболее крупные катионы (Cs^+ , Ba^{2+}) приближаются по поляризуемостям к самым мелким анионам (F^- , O^{2-}).

Диапазон различий в значениях α очень велик и составляет 10^4

Следует подчеркнуть особенно низкую поляризуемость мелких и высокозаряженных катионов (Be^{2+} , B^{3+} , C^{4+})

Огромная поляризуемость такого аниона как H^- , которая втрое больше, чем поляризуемость одного из наиболее крупных анионов I^- .

Потренируемся (из задач интерактива)



Сказочный атомарный микромир. Сферический Пятачок, забежав на минутку в гости к воспитанному кролику в воскресное утро, был ровно в 8 раз менее поляризуем, чем сферический Винни-Пух, который ободрался, залезая в круглое входное отверстие гостеприимной кроликовской норы. Пятачок, будучи неумерен в еде, стал к вечеру мерзким сферическим поросенком, увеличив свою талию в 2 раза, но все-таки пролез (с трудом) назад. Винни-Пух, сидевший на диете, ел мало и его талия выросла всего в 1,1 раза. Тем не менее, на выходе он застрял..... Известно, что каждые сутки Винни-Пух теряет 5% своего веса. Сможет ли он покинуть гостеприимного кролика в пятницу?
(Считать плотность героев постоянной).

Решение



1. Внимательно проанализировав вводную можно понять, что условие выхода - это исходная талия Винни-Пуха

обозначим ее за единицу, тогда:

День недели r Винни-Пуха V (поляризуемость)

вокресенье	1,1	1,331	
понедельник	1,081352	1,26445	объем уменьшается на 5%
вторник	1,063021	1,201228	
среда	1,045	1,141166	
четверг	1,027285	1,084108	
пятница	1,00987	1,029902	НЕТ!
суббота	0,99275	0,978407	Только в субботу!!

Магнитные свойства атомов



Магнетизм — форма взаимодействия **движущихся** электрических зарядов, осуществляемая на расстоянии посредством магнитного поля.

Наряду с электричеством, магнетизм — одно из проявлений электромагнитного взаимодействия.

Магнитные свойства атомов

Все атомы делятся по их магнитным свойствам
на:

диамагнитные,

в которых в отсутствие поля магнитные
моменты равны нулю,

парамагнитные,

в которых существуют постоянные
магнитные моменты

К Диамagnetным относятся:

- Имеющие завершённые электронные оболочки, т. е. все инертные газы и ионы с электронной конфигурацией инертных газов,
- Все ионы с завершёнными d - или f - оболочками (Ag^+ , Cd^{2+} , W^{6+} и др.)
- Ионы с содержащие выше заполненных оболочек еще ns^2 -электроны, т. е, например, Be , Zn , Pb^{2+} , P^{3+} , Se^{4+} .

К парамагнитным относятся:

- Ионы и атомы с незавершенными электронными оболочками, т.е. **все** переходные *d*- и *f*-элементы

Магнитные свойства атомов

В магнитном поле любые атомы (ионы, молекулы), независимо от того, парамагнитны они или нет, обнаруживают диамагнитный эффект, направленный против поля и не зависящий от температуры

В постоянный магнитный момент парамагнитных атомов дают свой вклад как движение электрона вокруг ядра (орбитальный магнитный момент), так и его собственное вращение (спиновый магнитный момент).

Магнитные свойства атомов

Орбитальный магнитный момент

обусловлен орбитальным движением (заряда) электрона вокруг ядра.

Орбитальным магнитным моментом атома

называется геометрическая сумма орбитальных магнитных моментов всех электронов атома

Спиновый магнитный момент

обусловлен вращением электрона вокруг своей оси

Об единицах измерения
магнитного момента:

Единица измерения
магнетон Бора, равный

— $\frac{e\hbar}{4\pi m_e}$

\hbar

- постоянная Планка

m_e

- масса электрона

Магнитные свойства атомов

**Орбитальный
магнитный момент**
для электрона с
квантовым числом l
равен

$$\mu_l = \mu_B \sqrt{l(l+1)}$$

**Спиновый
магнитный момент**
составляет для
одного электрона в
первом
приближении

$$\mu_s = \sqrt{3} \mu_B = 1,73 \mu_B$$

(такое значение имеют легкие атомы и ионы с одним неспаренным электроном: H, Li, Be⁺, B и др.)

Магнитные свойства атомов

С учетом так называемого спин-орбитального взаимодействия (возникающего благодаря изменению относительных ориентаций спинового и орбитального магнитных моментов в атоме), постоянный магнитный момент равен (в μ_B)

$$\mu_{ls} = g \sqrt{I(I+1)}$$

где полный момент электронов $I = L+S$

L – полный орбитальный момент,

S – полный спин электронов),

g – так называемый фактор Ланде

Магнитные свойства атомов

$$g = 1 + \frac{I(I + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2I(I + 1)}$$

$g = 1$ для чисто орбитального момента ($S=0, I=L$)

$g = 2$ для чистого спина ($L=0, I=S$)

парамагнетизм переходных ионов в основном обусловлен спинами электронов т.е.

$$\mu_s = 2\sqrt{S(S + 1)}$$

Магнитные моменты ионов 3d-переходных металлов (в магнетонах Бора)

Ион	Конф. <i>e</i>	<i>S</i>	Магн. момент	Ион	Конф. <i>e</i>	<i>S</i>	Магн. момент
K ⁺ - V ⁵⁺	(ОСЛОВ)	0	0	Cr ²⁺	3d ⁴	2	4,9
Sc ²⁺	3d ¹	1/2	1,73	Mn ³⁺	3d ⁴	2	4,9
Ti ³⁺	3d ¹	1/2	1,73	Mn ²⁺	3d ⁵	5/2	5,92
V ⁴⁺	3d ¹	1/2	1,73	Fe ³⁺	3d ⁵	5/2	5,92
Ti ²⁺	3d ²	1	2,83	Fe ²⁺	3d ⁶	2	4,9
V ³⁺	3d ²	1	2,83	Co ²⁺	3d ⁷	3/2	3,87
V ²⁺	3d ³	3/2	3,87	Ni ²⁺	3d ⁸	3/2	2,83
Cr ³⁺	3d ³	3/2	3,87	Cu ²⁺	3d ⁹	1	1,73
Mn ⁴⁺	3d ³	3/2	3,87	Zn ²⁺	3d ¹⁰	0	0

Магнитные свойства атомов

Как видно из таблицы:

- магнитный момент вначале растет и максимален для конфигурации d^5 ($S=2,5$),
- затем уменьшается в результате спаривания электронов с противоположными направлениями спинов и уменьшения суммарного числа S .
- Становится равным нулю для заполненных электронных оболочек (V^{5+} , Zn^{2+} и др.)

Для тяжелых атомов, содержащих незаполненные $4d$ -, $5d$ - и $4f$ - оболочки, тем более необходимо учитывать ***спин-орбитальное взаимодействие*** возникающего благодаря изменению относительных ориентаций спинового и орбитального магнитных моментов в атоме

$$\mu_{ls} = g \sqrt{I(I + 1)}$$

$$g = 1 + \frac{I(I + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2I(I + 1)}$$

Магнитные моменты ионов лантаноидов

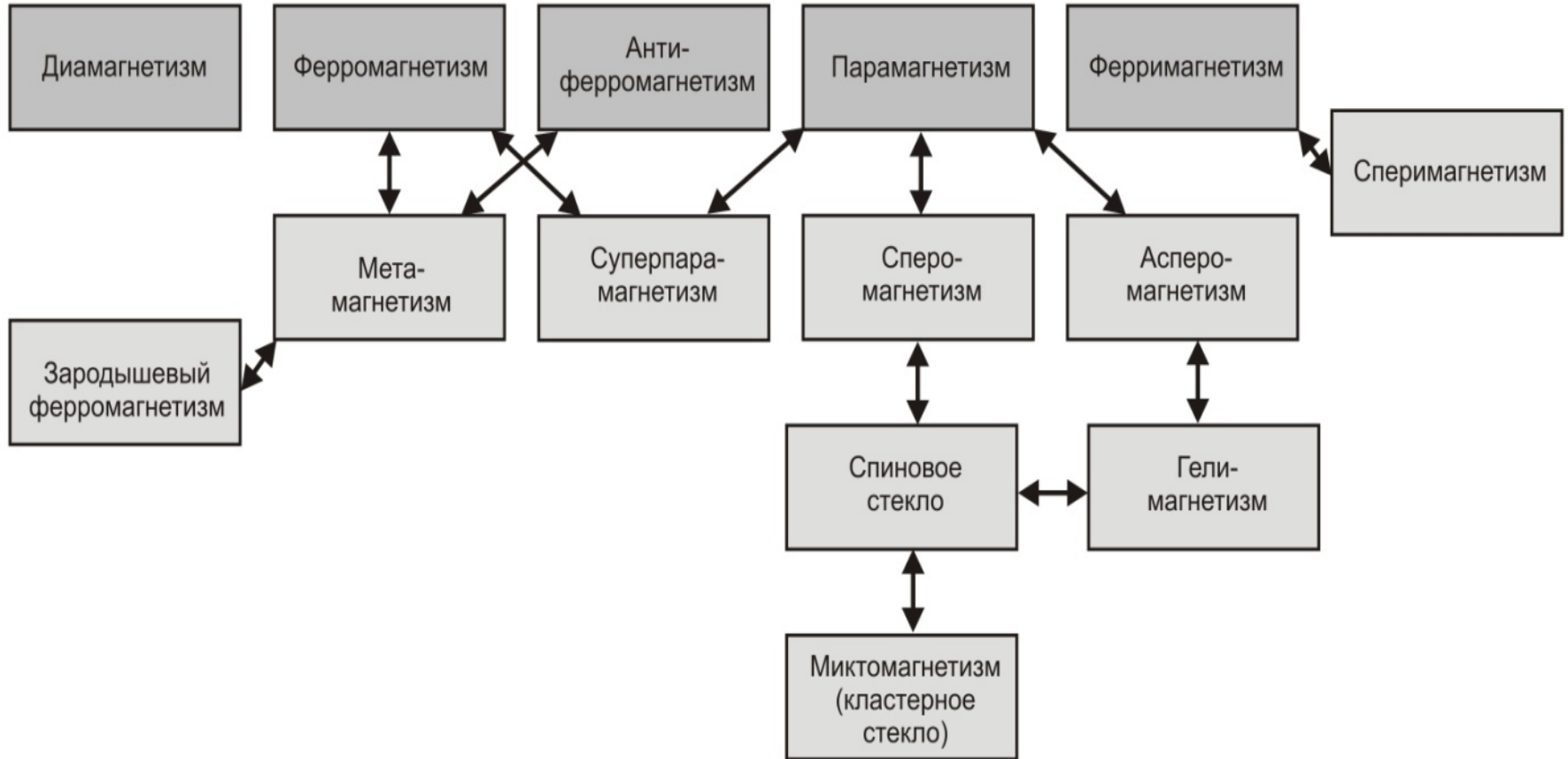
Ион	Конф. e	Магнитный момент
$\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{4+}$	$4f^0$ (остов)	0
$\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{4+}$	$4f^1$	2,54
Pr^{3+}	$4f^2$	3,58
Nd^{3+}	$4f^3$	3,62
Pm^{3+}	$4f^4$	2,68
Sm^{3+}	$4f^5$	0,84
$\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{2+}$	$4f^6$	0
$\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$	$4f^7$	7,94
Tb^{3+}	$4f^8$	9,72
Dy^{3+}	$4f^9$	10,65
Ho^{3+}	$4f^{10}$	10,61
Er^{3+}	$4f^{11}$	9,6
Tm^{3+}	$4f^{12}$	7,56
Yb^{3+}	$4f^{13}$	4,53
$\text{Lu}^{3+}, \text{Yb}^{2+}$	$4f^{14}$	0

Магнитные свойства



Разновидности магнетизма в кристаллах

• Разновидности магнетизма в кристаллах



- В кристалле (когда атомов много!!)
Ферромагнетизм — явление усиления внешнего магнитного поля в миллионы раз. Особенность заключается в том, что после удаления внешнего поля атомы сохраняют параллельную ориентацию магнитных моментов, т.е. становятся постоянными магнитами.

- **Ферромагнетизм** – природа явления.

Возникает особое (обменное) взаимодействие между электронами внутренних незаполненных подуровней у атомов в кристаллах

Почему обменное? Электроны перестают быть привязанными к определенным атомам и коллективизируются.

• Температура превращения ферромагнетик-парамагнетик называется температурой Кюри

Fe ферромагнетик \rightarrow 770 C \rightarrow парамагнетик

Co ферромагнетик \rightarrow 1127 C \rightarrow парамагнетик

Ni ферромагнетик \rightarrow 358 C \rightarrow парамагнетик

Gd ферромагнетик \rightarrow 16 C \rightarrow парамагнетик

Dy ферромагнетик \rightarrow -168 C \rightarrow парамагнетик

MnBi ферромагнетик \rightarrow 357 C \rightarrow парамагнетик

MnSb ферромагнетик \rightarrow 314 C \rightarrow парамагнетик

Пьер Кюри (1859—1906) - французский учёный-физик, один из первых исследователей радиоактивности, член Французской Академии наук, лауреат Нобелевской премии по физике за 1903 год «в знак признания ... их совместных исследований явлений радиации, открытых профессором Анри Беккерелем».



Луи Неель (1904-2000) - французский физик, лауреат Нобелевской премии по физике в 1970 году «за фундаментальные труды и открытия, касающиеся антиферромагнетизма и ферромагнетизма, которые повлекли за собой важные приложения в области физики твердого тела»



Ферримагнетизм

Возникает при усилении обменного взаимодействия, приводящего к тому, что магнитные моменты соседних атомов частично упорядоченно устанавливаются антипараллельно друг другу но суммарный магнитный момент не равен 0

Примеры – ферриты со структурным типом *шпинели*

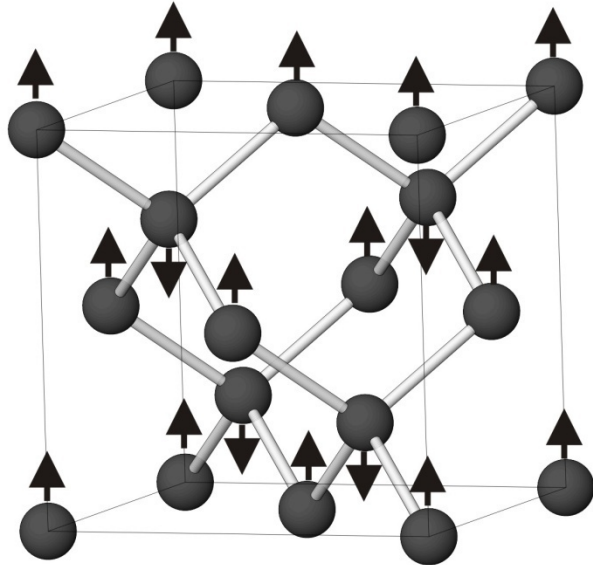
- **Антиферромагнетизм** – природа явления.

Возникает при усилении обменного взаимодействия, приводящего к тому, что магнитные моменты соседних атомов упорядоченно устанавливаются антипараллельно друг другу и суммарный магнитный момент = 0

Характерно для элементов с N от 23 до 29 их сплавов и соединений (близость энергий 3d и 4s уровней). При повышении T (температура Нееля происходит превращение в парамагнетик)

Примеры - MnO , FeO , NiS , MnF_2

- **Антиферромагнетизм**

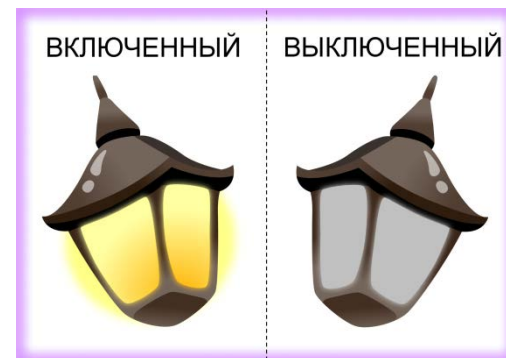


Положение атомов кобальта в структуре CoAl_2O_4 . Стрелками обозначены ориентации магнитных моментов.

Как видно из рисунка, магнитные моменты антипараллельны, что меняет магнитную симметрию структуры – если расположение атомов в пространстве описывается пространственной группой $Fd\bar{3}m$

то магнитная симметрия – группой $Fd'\bar{3}m'$

Магнитные свойства описываются в терминах черно-белой симметрии (антисимметрии)



Группа антисимметрии — группа, состоящая из преобразований, которые могут менять не только геометрическое положение объекта,

но также его некоторую двухзначную характеристику.

Такой двухзначной характеристикой может быть, например:

заряд (плюс-минус),

цвет (чёрный-белый),

направление спина или магнитного момента.

Группы антисимметрии называются также группами магнитной симметрии, а также группами чёрно-белой симметрии.

Тот факт, что для ферромагнитных, ферримагнитных и антиферромагнитных кристаллов характерна упорядоченная ориентация магнитных моментов атомов в элементарной ячейке, позволяет использовать для описания магнитных свойств таких объектов аппарат черно-белой симметрии.

Идея антисимметрии была выдвинута в 1930 г. Хеешем и получила развитие в трудах Шубникова в середине прошлого века (см., например, *Шубников, 1951*). Поэтому группы антисимметрии часто называют шубниковскими группами. Для того чтобы связать между собой, например, атомы с противоположными свойствами (в данном случае – направлениями магнитных моментов), удобно снабдить их знаками «+» и «-» либо «белым» и «черным» цветом (поэтому вместо термина антисимметрия можно употребить термин черно-белая, или двухцветная, симметрия).

Список пространственных групп антисимметрии впервые был предложен в 1953 г. Заморзаевым и впоследствии неоднократно исправлялся и дополнялся. В итоге была выведена 1651 «Шубниковская» группа симметрии.

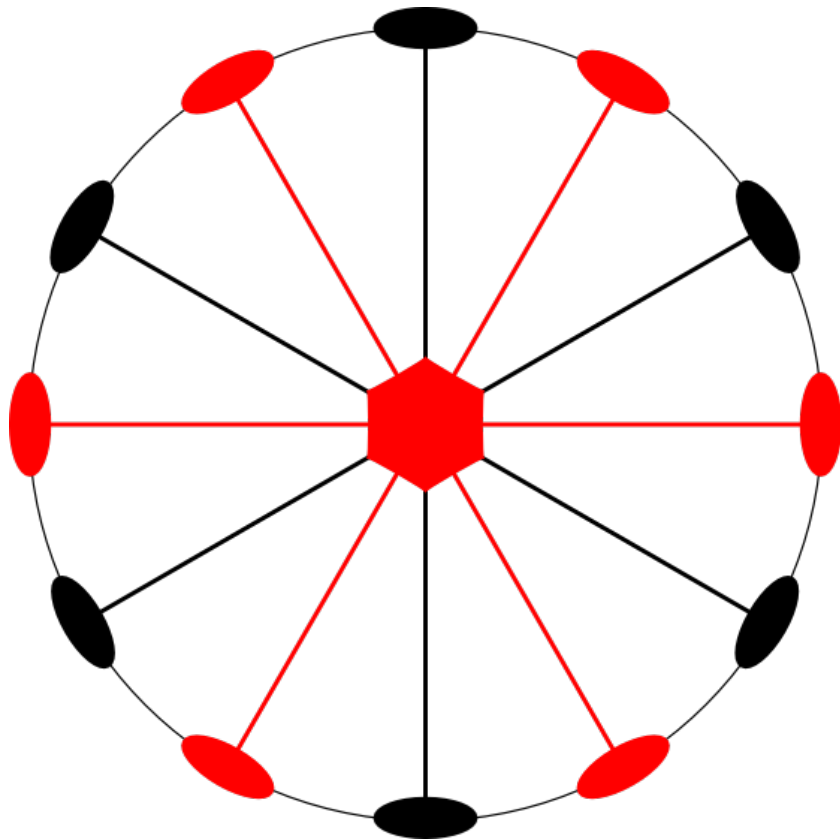
Из этого количества 230 групп являются одноцветными, 230 нейтральных (серые) и 1191 являются собственно черно-белыми \square группами антисимметрии.

Заметим, что на точечном уровне замена обычных элементов симметрии на черно-белые увеличивает число возможных кристаллографических классов симметрии с 32 до 90 (+32).

Шубниковские группы обозначаются аналогично классическим 230 группам, но со штрихами, если элемент является антиэлементом. Графики таких групп дают двумя цветами – черными показываются элементы симметрии, а красным цветом выделяют элементы антисимметрии.

Тогда антиравные точки на графике будут иметь различные цвета.

Магнитные свойства описываются в терминах черно-белой симметрии (антисимметрии)



Проекция
группы 622

Чёрным цветом
обозначены элементы
обычной симметрии.
Красным - элементы
антисимметрии

Существует:

58 чёрно-белых класса,
32 «серых» класса.
+32 обычных.

Итого, 122 точечных групп
(классов) антисимметрии.

В том случае, когда магнитные моменты атомов в структуре могут принимать не две, а несколько ориентаций, то для описания упорядоченных магнитных структур можно использовать так называемые цветные (Беловские) группы симметрии (группы с кратностью цветов более двух).

Всего насчитывается
2942 такие группы,
из которых 111 трехцветных,
2170 четырехцветных
и 379 шестицветных.

Кисотно-основные свойства атомов

КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ



Концепция кислот и оснований появилась в химии более 300 лет назад и три столетия непрерывно развивалась. Достаточно подробное изложение истории развития этой концепция от ее возникновения до взглядов конца 20-ого века дано в книге *Дея и Селбина (1971)*.

Дея К., Селбин Д. (1971) Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 416 стр.

Кислотно-основные свойства атомов и ионов

КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ



С точки зрения *обобщенной теории кислот и оснований* Льюиса - Бренстеда - Усановича **кислотой** является всякое вещество, способное отдавать катионы и **присоединять электроны** или анионы, а **основанием** - любое вещество, способное отдавать электроны или анионы и присоединять катионы.



- Кислотно–основные свойства всегда *относительны*. Существуют различные способы для установления шкалы кислотности - основности. Наиболее естественный из них - использование для этих целей системы ЭО.

- ЭО близко связана с величинами потенциалов ионизации I и поэтому последние часто используются в качестве характеристик кислотности - основности. Чем больше потенциал ионизации атома или иона, тем обычно более выражены его кислотные свойства

Однако, надо помнить, что первые потенциалы ионизации атомов в основном состоянии не всегда точно передают соотношение химических свойств (в частности, электроотрицательностей) атомов.

По этой причине конфигурационные энергии E_k обладают очевидными преимуществами с химической точки зрения.

Чем больше потенциал ионизации или конфигурационная энергия валентной оболочки атома или иона, тем обычно более выражены его кислотные свойства.

В реакции между двумя частицами с разными I в роли кислоты выступает та из них, которая обладает большим значением потенциала ионизации.

Например, в реакции нейтрализации с образованием соли $\text{Fe} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2$ кислотой является Cl ($I=10.5$ эВ), а основанием Fe ($I=7.9$ эВ)

Кислотно-основные свойства можно оценивать и с помощью поляризуемости.

Чем меньше поляризуемость (размер атома или иона), тем выше кислотность и наоборот.

Поэтому синонимом понятия «слабости» кислоты является ее «мягкость» (большая поляризуемость), а «силы» кислоты - ее «жесткость» (малая поляризуемость).

Особенно удобно характеризовать таким путем кислотно-основные свойства катионов и анионов:

Малые по размеру и обладающие часто высокими зарядами катионы с малой поляризуемостью - жесткие кислоты (Be^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} и др.),

крупные анионы с большой поляризуемостью - мягкие основания (I^- , Br^- , S^{2-} , Te^{2-} и др.).

Первые, согласно Пирсону (Пирсон, 1963).

особенно охотно присоединяют электроны или анионы,

а вторые - присоединяют катионы или отдают электроны

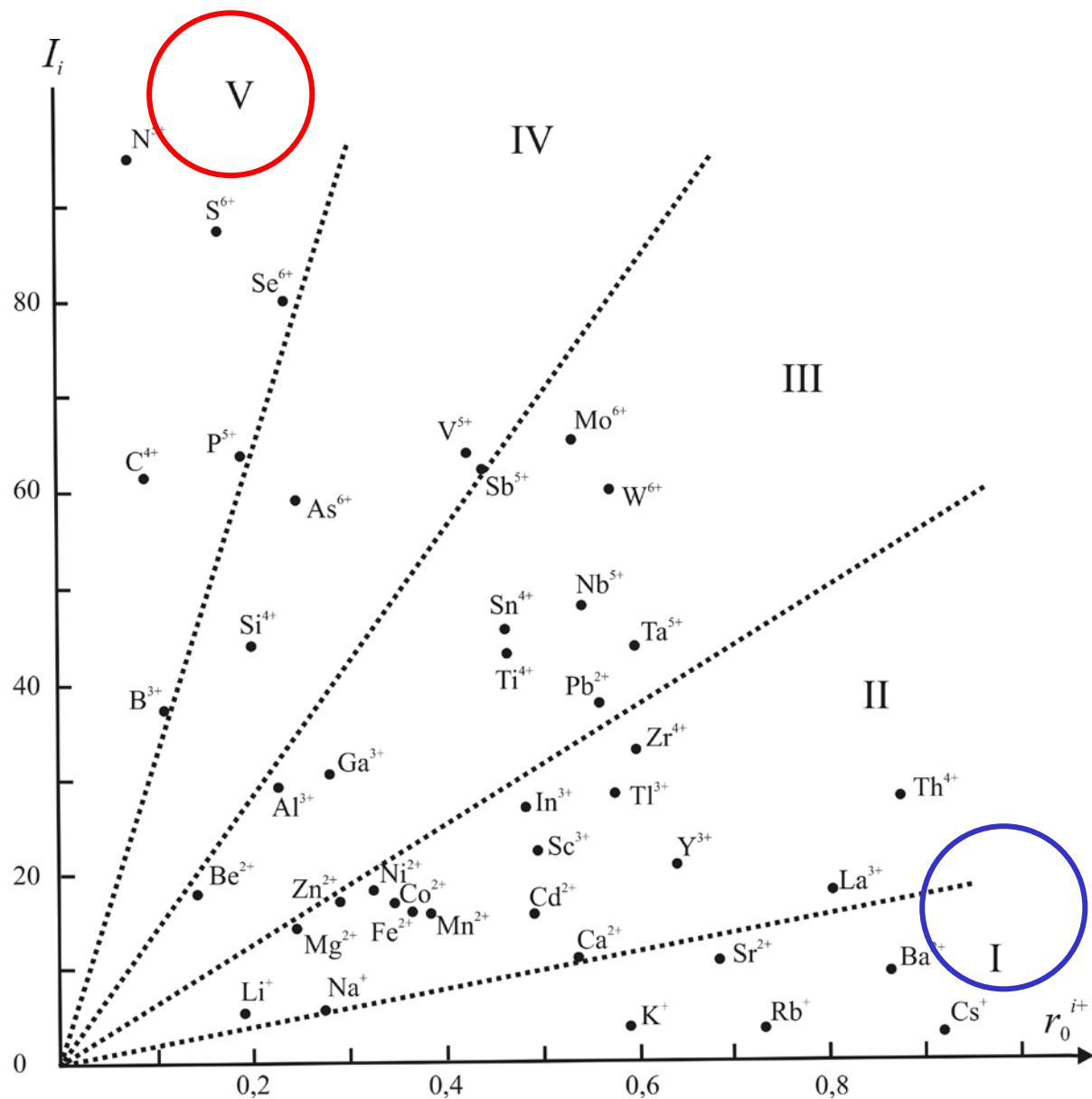
- Для тех же целей оказывается удачным одновременное использование таких двух свойств атомов или ионов, которые изменяются в противоположных направлениях. Как уже отмечалось ранее, потенциалы ионизации I и радиусы атомов и ионов обнаруживают обратные друг другу периодические зависимости

- Их отношение будет наиболее резко изменяющейся периодической функцией порядкового номера Z .

$$\gamma = \frac{I}{r_0}$$

имеет размерность силы и может быть названа «силовой характеристикой» (Годовиков, 1977)

Кисотно-основные свойства атомов



Кислотно-основные свойства катионов в зависимости от I_i (эВ) и r (Å).

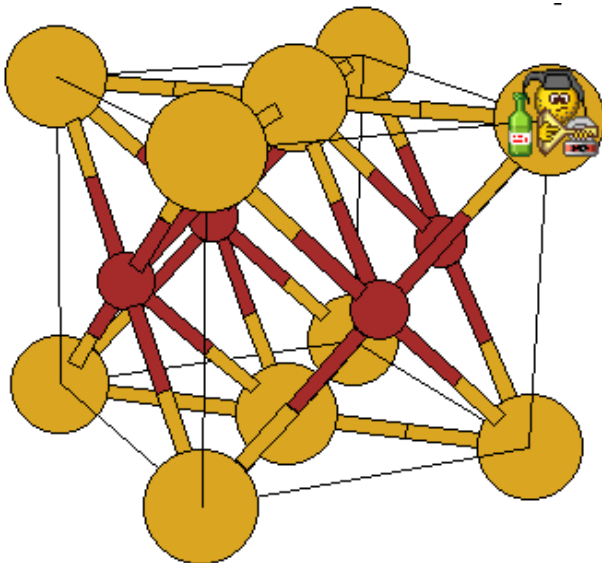
Катионы, образующие в водном растворе:

- I – щелочи;
- II – основания;
- III – амфотерные частицы;
- IV – слабые кислоты;
- V – **сильные кислоты**

Как живем дальше.

- 1) Исторические рефераты выложены
- 2) Следующие 2 занятия – семинары по структурам!
- 3) Следующая лекция – 14 марта! В программе:

Атом в кристалле



**О чем говорили бабки на лавочке
в Нью-Йорке в 1927 году**



1927 год... Где-то на лавочке в Нью-Йорке