

# Лекция 6

## **Атом, как объект кристаллохимического анализа**

*«Когда мы говорим об атомах, язык можно использовать  
лишь поэтический»  
(Нильс Бор)*

# НЕКОТОРЫЕ ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ



1) Кристаллохимия рассматривает атом в кристалле как безусловную реальность



2) Если в физике или квантовой химии твердого тела кристалл представляется как коллектив ядер и электронов, то для кристаллохимии он прежде всего КОЛЛЕКТИВ АТОМОВ

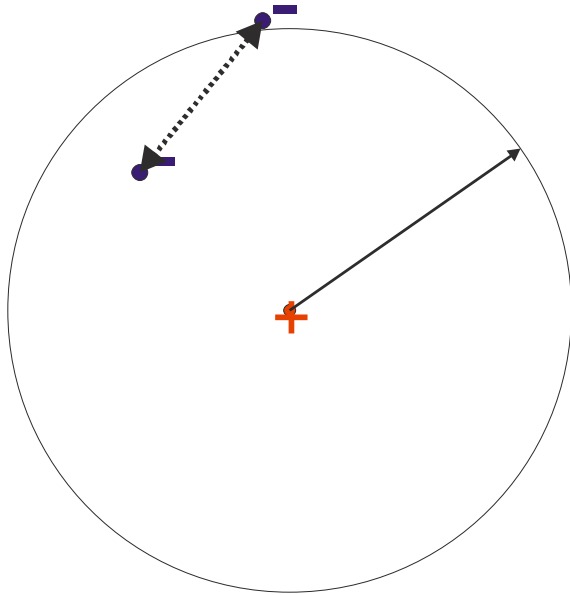
# НЕКОТОРЫЕ ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

На всех этапах изучения структуры кристалла и его свойств кристаллохимия старается сохранить за атомами химических элементов их индивидуальность

Изложение теоретических основ кристаллохимии необходимо начать с рассмотрения свойств свободных атомов и ионов, чтобы проследить в дальнейшем, как эти свойства преобразуются при переходе атома в ту или иную кристаллическую структуру

# Форма и протяженность электронных оболочек

- Электроны в атоме находятся в сферически симметричном кулоновском поле положительно заряженного ядра и отталкиваются друг от друга за счет электростатических сил.



“Физические законы, составляющие основу математической теории большей части физики и всей химии, досконально изучены; трудность заключается лишь в том, что строгое применение этих законов приводит к уравнениям настолько сложным, что их невозможно решить. Поэтому желательно разработать на основе квантовой механики приближенные практические методы, с помощью которых можно было бы без лишних расчетов выяснять особенности систем, состоящих из атомов.”

(П. Дирак, 1929)

- Решение задачи об устойчивости такой системы дается волновой механикой, согласно которой стационарные состояния электронов в атоме описываются волновыми функциями  $\psi$  (решениями уравнения Шредингера )



# Форма и протяженность электронных оболочек

- Каждое из таких решений характеризуется определенной комбинацией квантовых чисел: главного **квантового числа  $n$** , **орбитального квантового числа  $l$**  и **магнитного квантового числа  $m$** . При данном квантовом числе  $n$  возможны столько комбинаций в соответствии со следующей схемой:

- $n = 1, 2, \dots$ ;  $l = 0, 1, \dots (n - 1)$ ,  $m = 0, \pm 1; \pm 2, \dots, \pm l$ .

- Состояния с  $l=0, 1, 2, 3$  и т. д. обозначаются соответственно буквами  $s, p, d, f$  и т. д.

- Кроме того, состояние электрона описывается одним из двух направлений спина и спиновым квантовым числом

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

# Потренируемся

- $n = 1, 2, \dots$ ;  $l = 0, 1, \dots (n - 1)$ ,  $m = 0, \pm 1; \pm 2, \dots, \pm l$ .

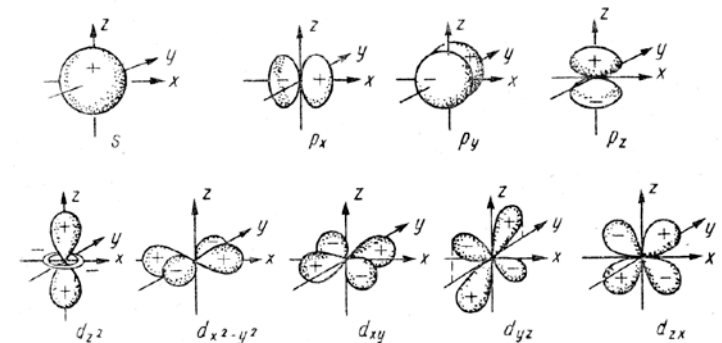
- $n = 1$   $l = 0$   $m = 0$  - только 1s орбиталь
- $n = 2$   $l = 0$ ,  $m = 0$  - 2s орбиталь  
 $n = 2$   $l = 1$ ,  $m = -1, 0, 1$  – три 2p орбитали .
- $n = 3$   $l = 0$ ,  $m = 0$  - 3s орбиталь  
 $n = 3$   $l = 1$ ,  $m = -1, 0, 1$  – три 3p орбитали  
 $n = 3$   $l = 2$ ,  $m = -2, -1, 0, 1, 2$  – пять 3d орбиталей
- $n = 4$   $l = 0$ ,  $m = 0$  - 4s орбиталь  
 $n = 4$   $l = 1$ ,  $m = -1, 0, 1$  – три 4p орбитали  
 $n = 4$   $l = 2$ ,  $m = -2, -1, 0, 1, 2$  – пять 4d орбиталей  
 $n = 4$   $l = 3$ ,  $m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$  – семь 4f орбиталей

# Форма и протяженность электронных оболочек

- Согласно **принципу запрета Паули**, в одном атоме может находиться не более двух электронов, описываемых одним и тем же набором квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m$ , или, иначе говоря, находящихся на одной атомной орбитали и обладающих противоположными спинами.
- Волновая функция состоит из радиальной  $R$  и угловой  $Y$  частей

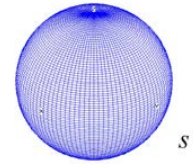
$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

- В зависимости от набора квантовых чисел  $\psi$  может иметь *различную симметрию*. Последняя определяется *видом угловой составляющей* и описывается одной из предельных групп симметрии Кюри

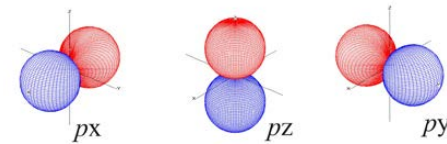


# Форма и протяженность электронных оболочек

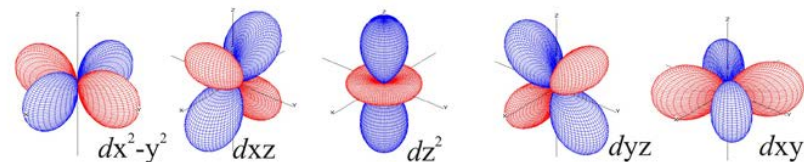
- при этом  $s$ -состояния сферически симметричны

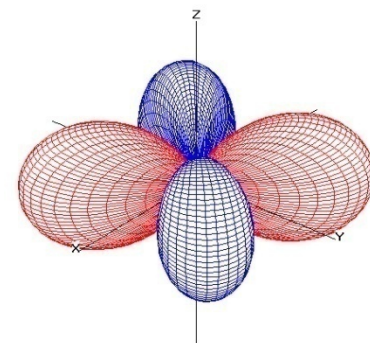
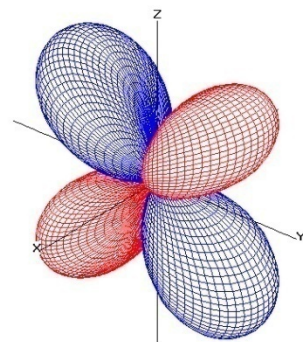
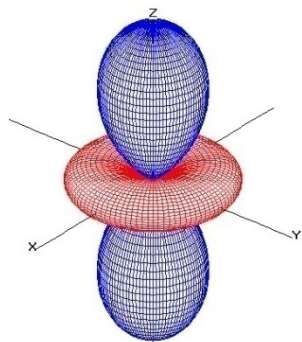
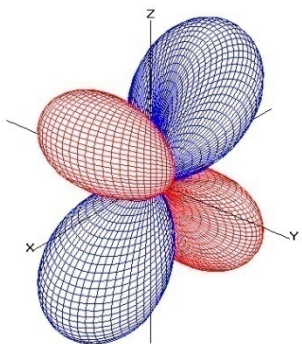
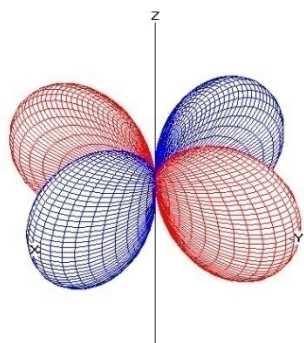
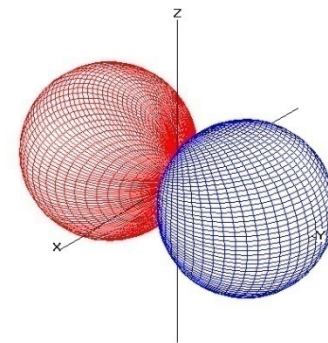
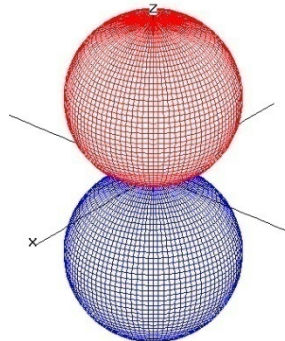
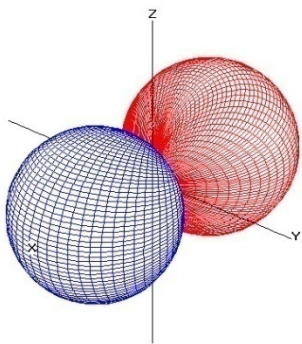
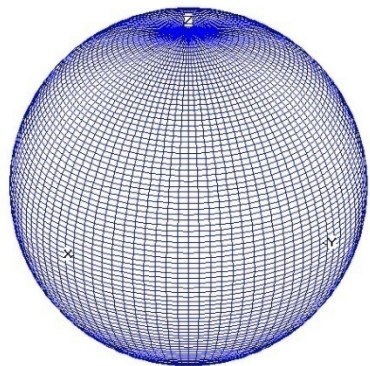


- каждая из  $p$ -орбиталей антисимметрична, т.е. меняет знак при отражении в одной из плоскостей симметрии (например,  $p_x$ -орбиталь относительно плоскости  $yz$ ), и симметрична относительно двух других плоскостей.



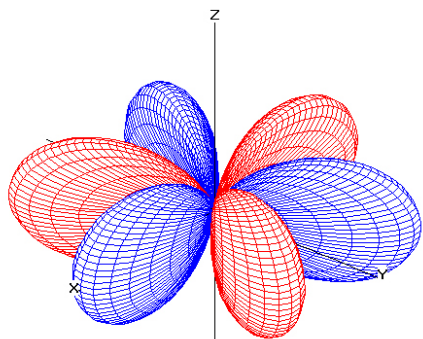
- Угловые части волновых функций пяти  $d$ -состояний ( $l=2$ ) похожи на лопасти, расположенные либо между осями координат в трех взаимно перпендикулярных плоскостях либо вдоль осей координат в плоскости  $xu$  и в плоскости  $xz$ . Симметрия последней орбитали цилиндрическая.



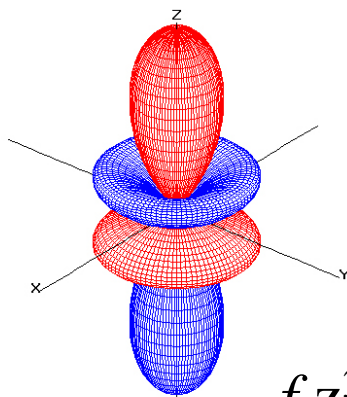


*Симметрия s, p и d- орбиталей*

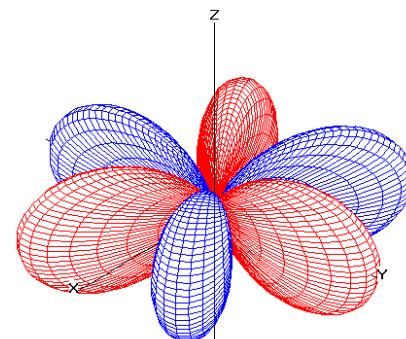
- Еще более сложные угловые конфигурации и соотношения симметрии и антисимметрии имеют семь  $f$ -орбиталей  
( $l = 3$ )



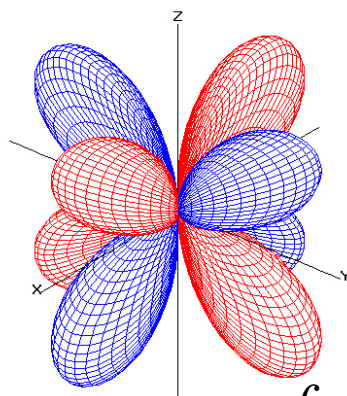
$$f_x(x^2-3y^2)$$



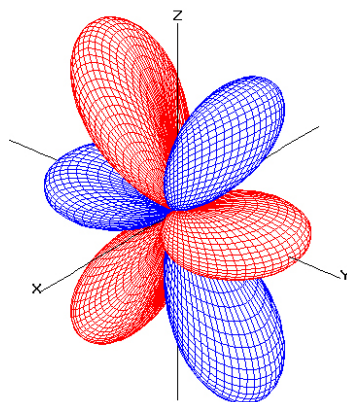
$$f_z z^3$$



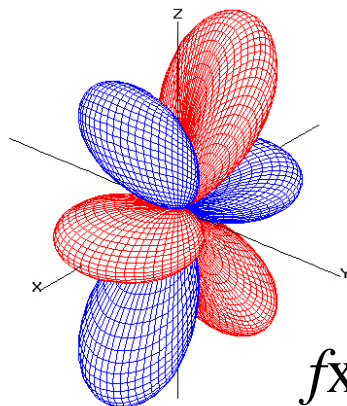
$$f_y(x^2-3y^2)$$



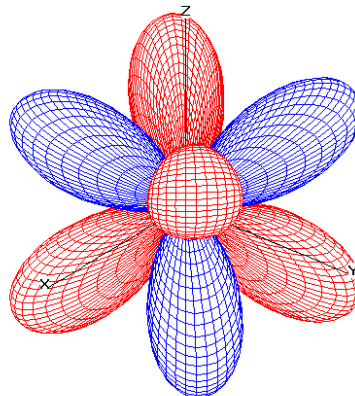
$$f_z(x^2-3y^2)$$



$$f_y z^2$$



$$f_x z^2$$



$$f_{xyz}$$

***Симметрия  
f-орбиталей***

# Форма и протяженность электронных оболочек

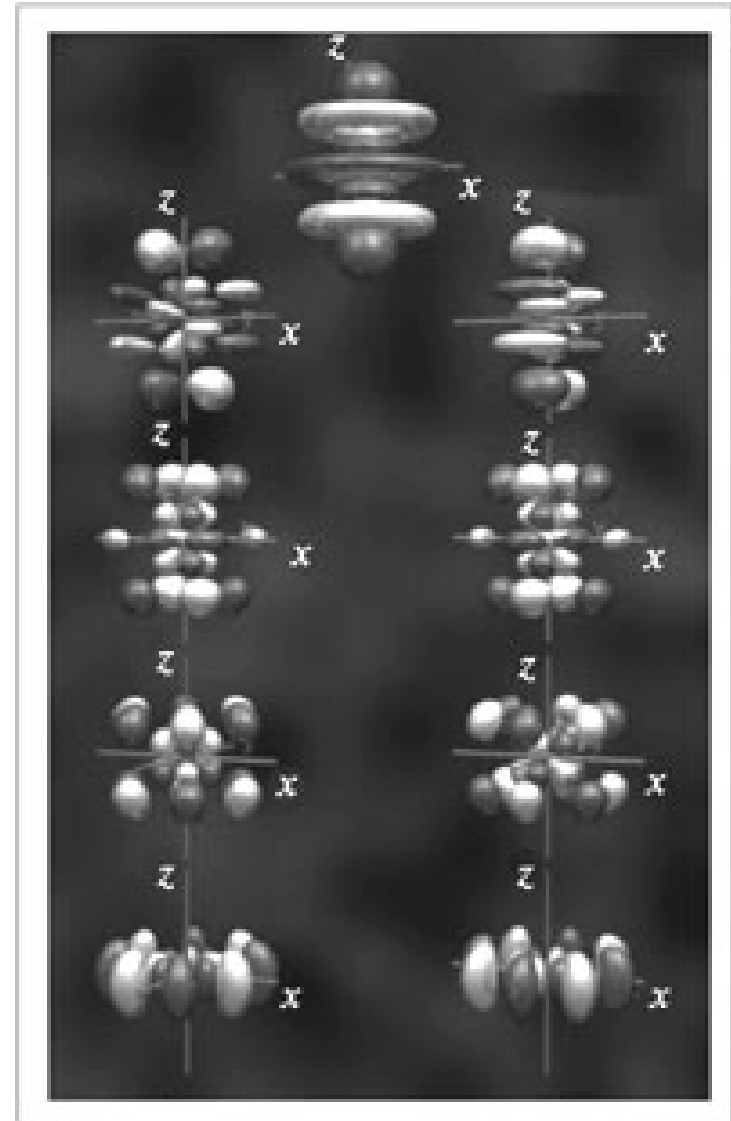
За  $f$ -орбиталями следуют девять  $g$ -орбиталей. Расчеты показали, что впервые электрон сможет разместиться на этой орбитали у химического элемента № 125.

Эти элементы будут принципиально новыми, аналогов в таблице

Менделеева у них нет.

Их не просто будет получить, еще труднее будет изучить их свойства, поскольку это будут короткоживущие радиоактивные элементы.

Не дожидаясь того момента, когда они будут получены, мы можем уже сейчас посмотреть как выглядят  $g$ -орбитали

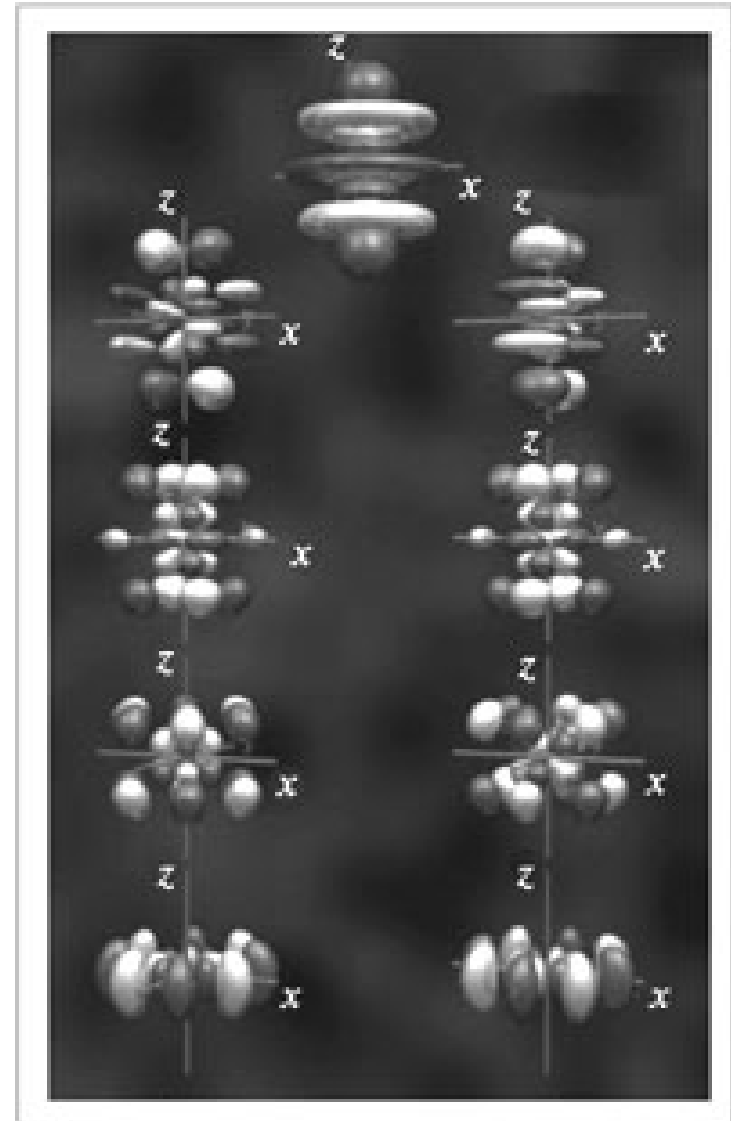


# Форма и протяженность электронных оболочек

За  $f$ -орбиталями следуют девять  $g$ -орбиталей. Расчеты показали, что впервые электрон сможет разместиться на этой орбитали у химического элемента № 125.

Волновые функции этих орбиталей представляют, наверное, лишь методический интерес.

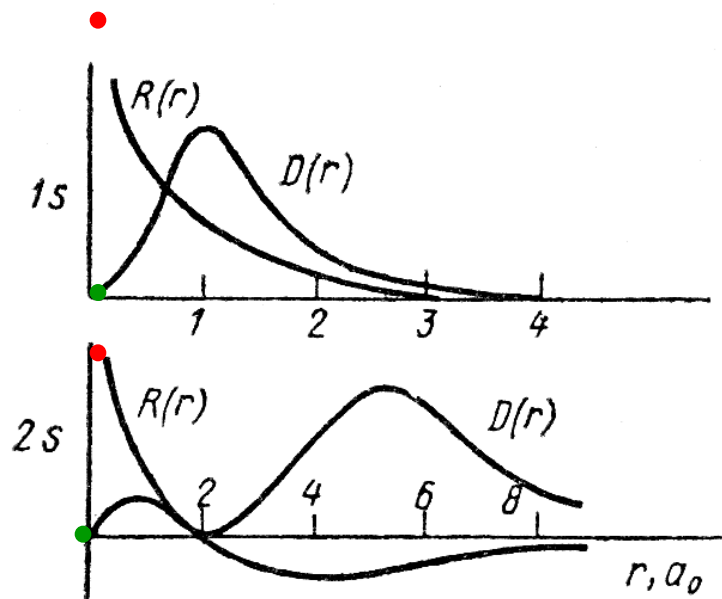
**Эти элементы не смогут претендовать даже в будущем на заметную роль в кристаллохимии неорганических соединений.**



# Форма и протяженность электронных оболочек

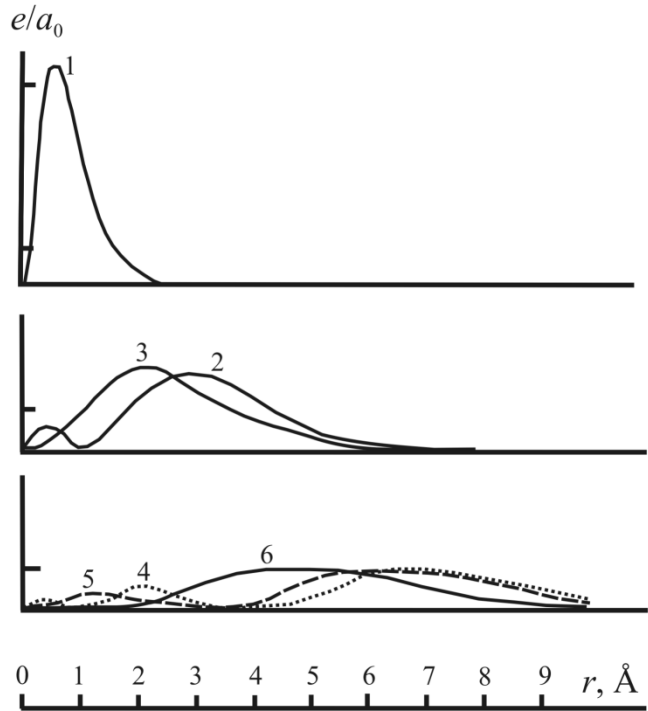
- **Радиальное распределение электронного облака.** Удобно (исчезает угловая составляющая) перейти от **радиальной составляющей волновой функции** к **плотности вероятности нахождения электрона**, которая определяется **квадратом модуля волновой функции**

$$D_{nl}(r) = e_0 4\pi r^2 R_{nl}^2(r)$$



Соотношение между **радиальной составляющей волновой функции  $R(r)$**  и **радиальным распределением  $D(r)$**  для 1s- и 2s- уровней атома водорода.

# Форма и протяженность электронных оболочек



Графики **радиальных функций**

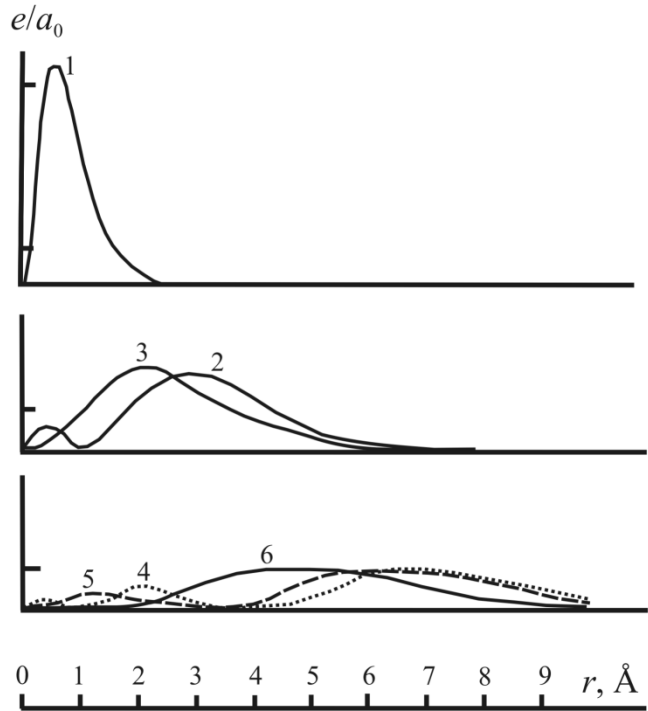
электрона в атоме водорода для разных наборов  $n$  и  $l$

1-  $1s$ , 2-  $2s$ , 3-  $2p$ , 4-  $3s$ , 5-  $3p$ , 6-  $3d$

Функция  $D(r)$  становится равной 0 при бесконечном  $r$ . При некоторых значениях  $r$  имеет хорошо выраженные **максимумы**.

Для основного состояния атома водорода ( $n=1$ ,  $l=0$ ) максимум  $1s$ -орбитали находится на расстоянии  $r_0 = a_0 = 0,529177 \text{ \AA}$ , которое называется **боровским радиусом** и является **атомной единицей длины**. Другие состояния электрона в атоме водорода гораздо более диффузны, их максимумы находятся на значительных удалениях от ядра

# Форма и протяженность электронных оболочек



Распределение электронной плотности имеет несколько макс. и мин., число последних составляет

$$\text{Минимумы} = n - l - 1.$$

$1s$  - 1 макс + 0 минимум,

$2s$  - 2 макс + 1 минимум,

$2p$  - 1 макс + 0 минимум.

При увеличении  $l$  в оболочке с одним и тем же  $n$  *последний максимум функции распределения приближается к ядру.*

(Макс  $2p$ - ближе к ядру, чем последний  $2s$ -, а  $3d$ -макс ближе к ядру, чем последние макс  $3s$ - и  $3p$ ).

Такая особенность отражается на порядке заполнения электронных оболочек элементов в ПС

# Порядок заполнения электронных оболочек

- Современное объяснение заполнения электронных оболочек элементов Периодической Системы основывается на двух правилах: требовании *минимума энергии* и *принципе Паули*.
- Имеется только одна особенность в ходе этого заполнения, которая описывается *правилом Гунда*.

Согласно этому правилу, для уменьшения электростатического межэлектронного отталкивания электроны стремятся занимать разные орбитали, сохраняя одинаковые (параллельные) спины, так что наиболее низкие энергетические уровни возникают при максимально возможном числе нескомпенсированных спиновых моментов

# Порядок заполнения электронных оболочек

$d$ - и особенно  $f$ -состояния слишком сильно проникают в те близкие к ядру области атома, которые уже плотно заняты внутренними оболочками.

В заполняющейся оболочке  $s$ -электроны меньше всего экранируются внутренними электронами, а  $d$ - и особенно  $f$ -электроны испытывают усиленное межэлектронное отталкивание

Именно поэтому  $4s$ -состояния оказываются энергетически более глубокими, чем  $3d$ , и заселяются раньше последних ( $3d$ -электроны, пропускают вперед себя «вне очереди» более низкие по энергии (более прочно связанные)  $4s$ -электроны

# Порядок заполнения электронных оболочек

Подобным образом на один период происходит запаздывание с заселением электронами  $4d$ -состояний: они появляются впервые у иттрия Y **после заполнения  $5s$ -уровня** (Rb, Sr), т.е. только в 5-ом периоде

$f$ - электроны по той же причине, но более отчетливо выраженной, запаздывают уже на целых два периода:  $4f$ -подоболочка заполняется у семейства лантаноидов, помещающихся в **6-ом** периоде

$5f$ -подоболочка заполняется у актиноидов, т. е. только в **7-ом** периоде, где возникает их конкуренция за место во внешней оболочке с близко расположенными по энергии  $6d$ - электронами

# В целом эта закономерность описывается

*правилом суммы главного и орбитального квантовых чисел*

*Орбитали занимаются электронами в порядке увеличения суммы квантовых чисел  $(n+l)$  и при этом орбиталь с меньшим значением  $n$  занимаетя первой. правило Маделунга*

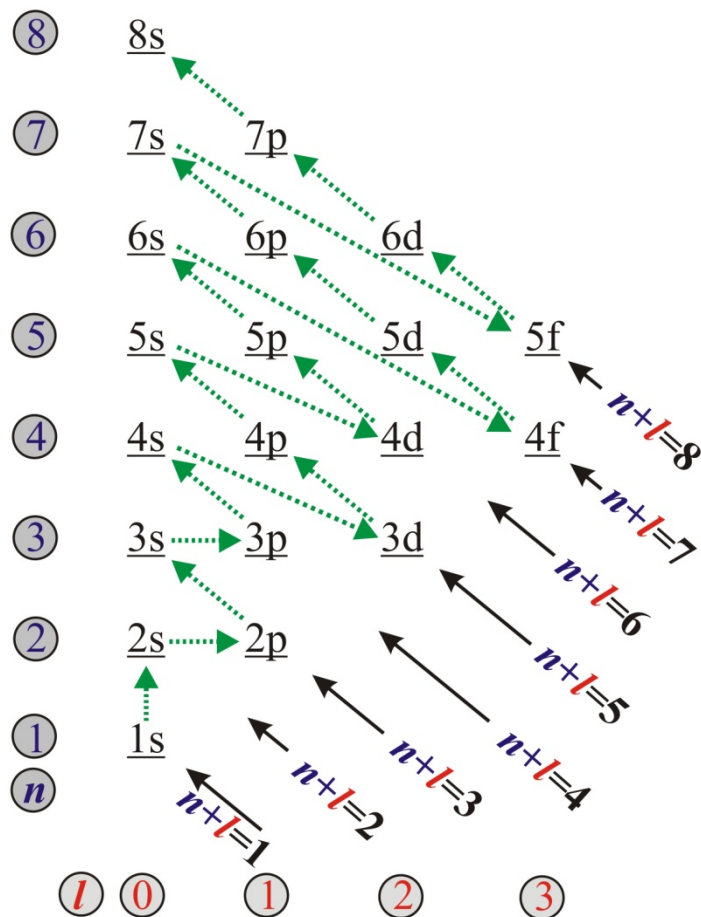
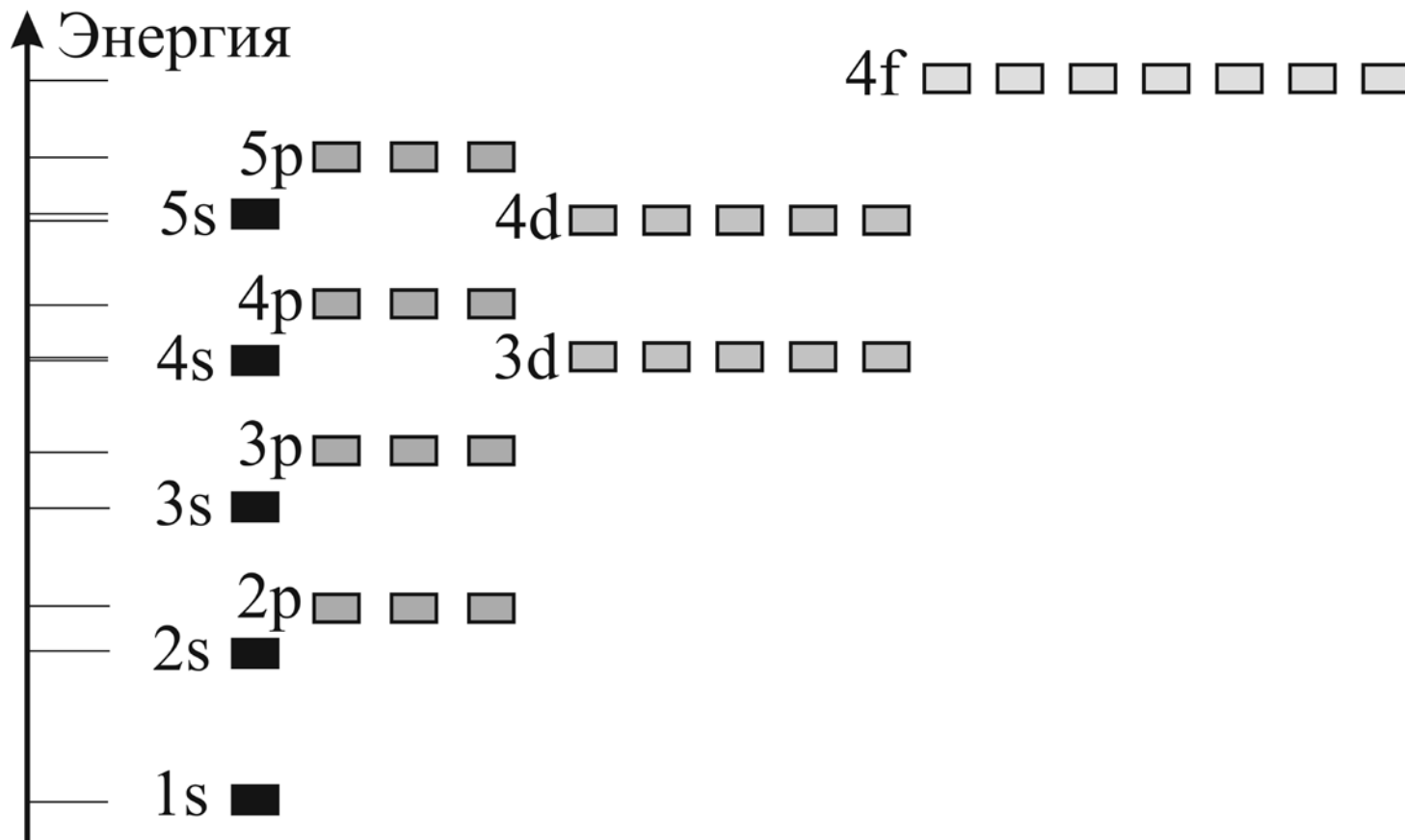


диаграмма помогает  
использовать указанное выше

правило:

так, для  $(n+l) = 5$  первыми должны быть заполнены орбитали  $3d$ , затем  $4p$  и только после этого появляются  $5s$ -электроны.

# Схематичная последовательность уровней энергии в многоэлектронных атомах



$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 4f \approx 5d < 6p < 7s \approx 5f \approx 6d < 7p$$

По признаку, какой из внешних уровней заполняется, элементы делятся на  $s$ ,  $p$ -,  $d$ - ( $3d$ -,  $4d$ - и  $5d$ -элементы в 4, 5 и 6 периодах соответственно) и  $f$ -элементы (лантаноиды и актиноиды в 6 и 7 периодах соответственно).

Среди  $s$ -,  $p$ - элементов обычно различают те, которые содержат остовы, построенные по типу благородных газов (8), и те, остовы которых имеют строение типа «купро» (18). Первые относятся к подгруппам « $a$ », вторые - к « $b$ » - подгруппам Периодической Системы.

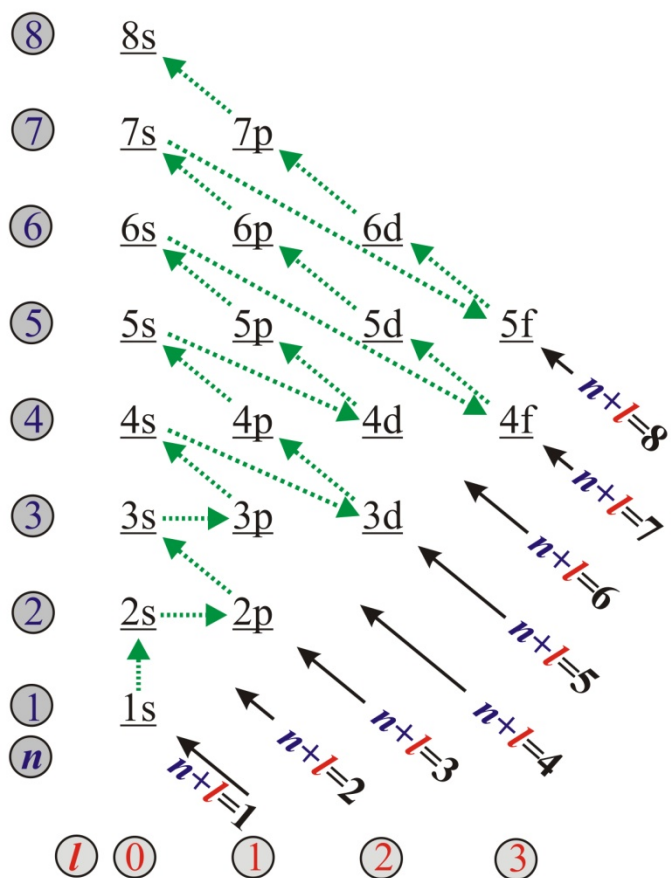
Поэтому число химических элементов в периодах не отвечает правилу  $2n^2$ : 2, 8, 18, 32, 50... (множитель 2 учитывает две ориентации спина электронов с одинаковыми квантовыми числами  $n, l, m$ ). В действительности последовательность другая:

2, 8, 8, 18, 18, 32...

# Схематическая последовательность уровней энергии в многоэлектронных атомах

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		I	II	III	IV	V	VI	VII	( )
$n = 2$	2	3 Li	4 Be	5 B									6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne

$l = 0$  ( $2s$ ) ( $n+l=2$ ) и  $l = 1$  ( $2p$ ) ( $n+l=3$ )



$1s^2 2s^1$   
 $1s^2 2s^2$   
 $1s^2 2s^2 2p^1$   
 $1s^2 2s^2 2p^2$   
 $1s^2 2s^2 2p^3$   
 $1s^2 2s^2 2p^4$   
 $1s^2 2s^2 2p^5$   
 $1s^2 2s^2 2p^6$

	$l=0$	$l=1$		
Li	↑			
Be	↑↓			
B	↑↓	↑		
C	↑↓	↑	↑	
N	↑↓	↑	↑	↑
O	↑↓	↑↓	↑	↑
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓



	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII	( )	
$n = 4$	4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr

$l = 0$  (4s) ( $n+l=4$ ) ;  $l = 1$  (4p) ( $n+l=5$ ) ;  $l=2$  (3d) ( $n+l=5$ )

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
		↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
			↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
				↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
					↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
												↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓
													↑	↑	↑	↑↓	↑↓
														↑	↑	↑	↑↓

$\xrightarrow{\hspace{10em}}$   
*b подгрупа (купро!)*

Немногочисленные отклонения от строгого выполнения этого правила связаны с 2 причинами:

1) относительной стабильностью, по правилу Гунда, **наполовину** заполненных электронных оболочек

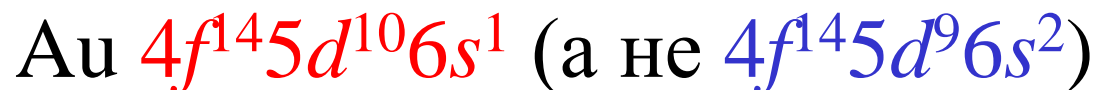


Mo

и тем более **заполненных до конца** электронных оболочек

Rd

Pt



2) близостью по энергии  $s$  и  $d$ -орбиталей



близостью по энергии  $d$ - и  $f$ -орбиталей



# РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ - 17 хим. элементов

## III гр. : скандий, иттрий, лантан и лантаноиды:

Sc 3* 0,083
Y 3* 0,097
La 3* 0,104 4* 0,090

Ce 3* 0,102 4* 0,088	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* 0,080
----------------------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------

Лантаноиды

Ce	
Pr	
Nd	
Pm	
Sm	
Eu	
Gd	
Tb	
Dy	
Ho	
Er	
Tm	
Yb	
Lu	

# РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ - 17 хим. элементов III гр. : скандий, иттрий, лантан и лантаноиды:

Sc 3* 0,083
Y 3* 0,097
La 3* 0,104 4* 0,090

Лантаноиды

Ce 3* 0,102 4* 0,088	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* 0,080
----------------------------	----------------	----------------	------------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------

В 1787 году в шведском селении Иттербю был найден минерал иттербит (позднее переименованный в гадолинит). В нем Гадолин обнаружил в 1794 году новую "землю", названную **иттриевой**. В 1803 году И. Я. Берцелиус и В. Гизингер в "тяжелом камне из Бастноса" открыли **цериевую** "землю" (названную по малой планете Церере). Первоначально обе эти "земли" считались оксидами неизвестных прежде металлов - иттрия и церия. В 1843 году швед, химик К. Г. Мосандер разложил иттриевую "землю" на собственно иттриевую, **эрбиевую** и **тербиевую** (все три названия - от Иттербю). Ж. Мариньяк (1878) выделил из эрбиевой "земли" еще **иттербиевую**



Юхан (Иоганн) Гадолин  
1760-1852  
финский химик, физик и  
минералог

# РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ - 17 хим. элементов III гр. : скандий, иттрий, лантан и лантаноиды:

Sc 3 <sup>+</sup> 0,083
Y 3 <sup>+</sup> 0,097
La 3 <sup>+</sup> 0,104 4 <sup>+</sup> 0,090

Лантаноиды

Ce 3 <sup>+</sup> 0,102 4 <sup>+</sup> 0,088	Pr 3 <sup>+</sup> 0,100	Nd 3 <sup>+</sup> 0,099	Pm 3 <sup>+</sup> (0,098)	Sm 3 <sup>+</sup> 0,097	Eu 3 <sup>+</sup> 0,097	Gd 3 <sup>+</sup> 0,094	Tb 3 <sup>+</sup> 0,089	Dy 3 <sup>+</sup> 0,088	Ho 3 <sup>+</sup> 0,086	Er 3 <sup>+</sup> 0,085	Tm 3 <sup>+</sup> 0,085	Yb 3 <sup>+</sup> 0,081	Lu 3 <sup>+</sup> 0,080
--	----------------------------	----------------------------	------------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------

Ce - церий

Pr - празеодим

Nd - неодим

Pm - прометий

Sm - самарий

Eu - европий

Gd - гадолиний

Tb - тербий

Dy - диспрозий

Ho - гольмий

Er - эрбий,

Tm - тулий

Yb - иттербий

Lu - лютеций.

Элемент	Электронная конфигурация	Степень окисления	Элемент	Электронная конфигурация	Степень окисления
Церий	Ce	$4f^2 6s^2$	Тербий	Tb	$4f^9 6s^2$
Празеодим	Pr	$4f^3 6s^2$	Диспрозий	Dy	$4f^{10} 6s^2$
Неодим	Nd	$4f^4 6s^2$	Гольмий	Ho	$4f^{11} 6s^2$
Прометий	Pm	$4f^5 6s^2$	Эрбий	Er	$4f^{12} 6s^2$
Самарий	Sm	$4f^6 6s^2$	Тулий	Tm	$4f^{13} 6s^2$
Европий	Eu	$4f^7 6s^2$	Иттербий	Yb	$4f^{14} 6s^2$
Гадолиний	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	Лютеций	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

Подразделяются на иттриевую (Y, La, Gd-Lu) и цериевую (Ce-Eu) подгруппы.

Элементы Ce-Eu называют легкими лантаноидами

Элементы Gd-Lu называют тяжелыми лантаноидами

# Актиноиды - семейство радиоактивных химических элементов, состоящее из актиния и 14 подобных ему

- Th - торий
- Pa - проактиний
- U - уран
- Np - нептуний
- Pu - плутоний
- Am - америций
- Cm - кюрий
- Bk – берклий
- Cf - калифорний
- Es – энштейний
- Fm - фермий
- Md - менделеевский (электронов, нейтрино, альфа-частиц, фотонов)
- Nb - нобелий
- Lr - лоуренсий

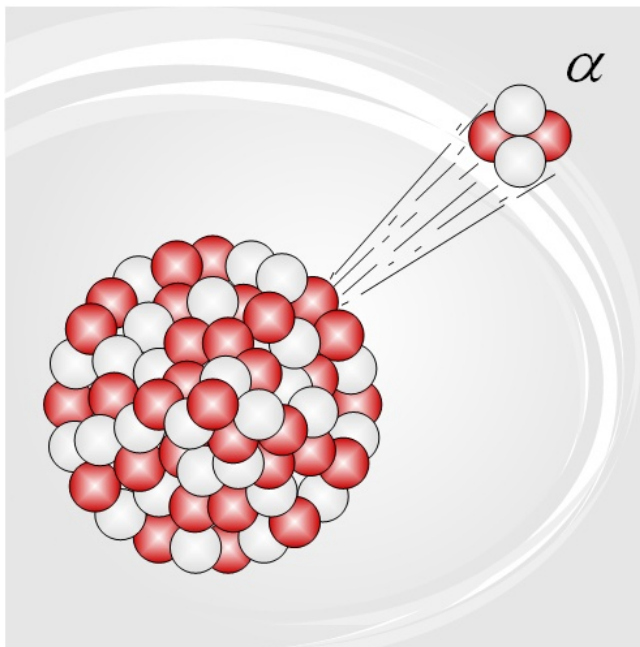
Элемент		Электронная конфигурация	Степень окисления	Элемент		Электронная конфигурация	Степень окисления
Торий	Th	$5f^0 7s^2$	3, 4	Берклий	Bk	$5f^9 7s^2$	3, 4
Протактиний	Pa	$5f^2 7s^2$	3, 4, 5	Калифорний	Cf	$5f^{10} 7s^2$	2, 3
Уран	U	$5f^3 6d^1 7s^2$	3, 4, 5, 6	Эйнштейний	Es	$5f^{11} 7s^2$	2, 3
Нептуний	Np	$5f^4 7s^2$	3, 4, 5, 6	Фермий	Fm	$5f^{12} 7s^2$	2, 3
Плутоний	Pu	$5f^6 7s^2$	3, 4, 5, 6, 7	Менделеевский	Md	$5f^{13} 7s^2$	2, 3
Америций	Am	$5f^7 7s^2$	2, 3, 4	Нобелий	Nb	$5f^{14} 7s^2$	2, 3
Кюрий	Cm	$5f^7 5d^1 7s^2$	3, 4	Лоуренсий	Lr	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	3

Лантаноиды	Ge	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Актиноиды	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Все актиноиды радиоактивны.

**Радиоактивный распад** — явление спонтанного превращения атомного ядра в другое ядро, с испусканием частиц

Из них только торий и уран встречаются в природе в заметных количествах



Альфа частица ( $\alpha$ -частица), положительно заряженная частица, образованная 2 протонами и 2 нейтронами. Идентична ядру атома гелия-4 ( ${}^4\text{He}^{2+}$ ). Образуется при альфа-распаде ядер



## Геохронология

- 1) Уран - свинцовый метод
- 2) Калий - аргоновый метод
- 3) Рубидий - стронциевый метод

Вот так примерно это происходит



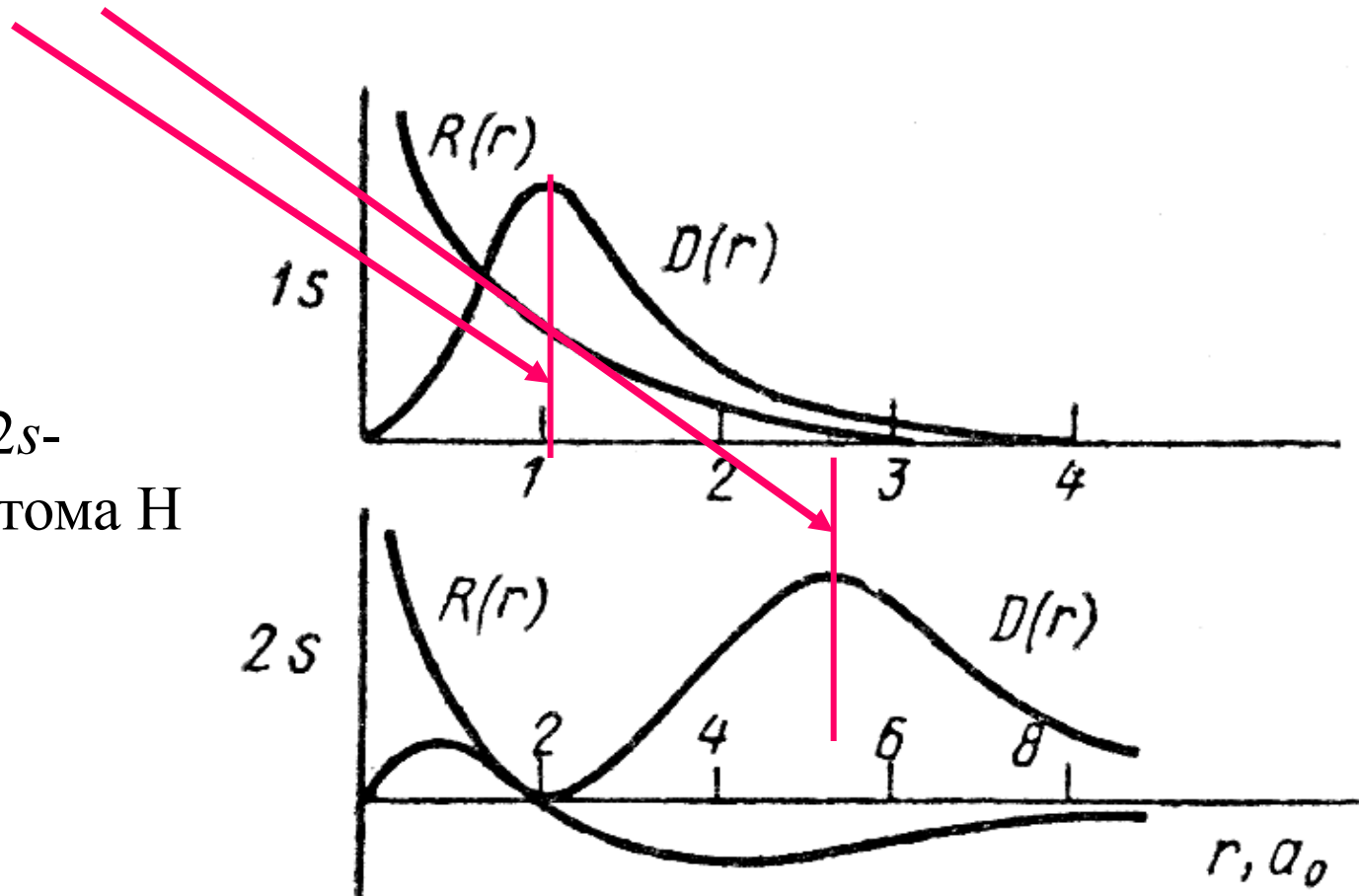
Похоже, правда?



# Орбитальный радиус атома (иона)

Рассчитанные методами квантовой механики радиусы главных максимумов радиальной плотности электронов на отдельных орбиталях атомов и ионов называются *орбитальными радиусами*  $r_0$ .

для 1s- и 2s-  
уровней атома H



# Орбитальный атома (иона)

- Как видно, *орбитальный радиус не является! границей распространения электронной плотности* в данном состоянии, а указывает только **на наибольшую вероятность** встретить электрон именно на этом расстоянии от ядра.
- Вероятность пребывания электрона на больших расстояниях еще довольно велика, хотя и быстро уменьшается с удалением электрона от ядра.
- Так, в случае  $1s$ -состояния атома H вне сферы радиуса  $r_0 = a_0 = 0.53 \text{ \AA}$  находится более половины (**60%**) электронной плотности.

# Орбитальный и средний радиус

- *Средний радиус* орбитали  $nl$  определяется по формуле

$$\langle r \rangle_{nl} = \int_0^{\infty} r^3 |R(r)_{nl}|^2 dr$$

$R(r)_{nl}$  радиальная составляющая волновой функции.

средний радиус  $1s$ -орбитали атома Н равен  $=1.5a_0 = 0.79\text{\AA}$ .

Внутри сферы - 60% электронной плотности орбитали.

Даже при выборе радиуса сферы равным  $1.4\text{\AA}$  вне её остается около 10% полного электронного заряда.

И только сфера с радиусом  $4a_0 \approx 2\text{\AA}$  практически полностью исчерпывает область вероятного пребывания  $1s$ -электрона атома Н.

# Орбитальный и средний радиус

*Средний радиус для электронных уровней атома водорода:*

$nl$	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$	$4p$	$4d$	$4f$
$\langle r \rangle_{nl}$	1,5	6	5	14	13	11	24	23	21	18

*И для орбитальных и для средних радиусов  $d$ - и особенно  $f$ -электроны в среднем оказываются ближе к ядру, чем  $p$ - и особенно  $s$ -электроны.*

Если средний радиус  $1s$ -электрона Н в 1,5 раза больше орбитального радиуса  $a_0$ , то отношение между и для других состояний меньше 1,5:

для  $2p$ - функций оно равно  $5/4 = 1,25$ ,

для  $3d$ -  $7/6 = 1,17$ ,

для  $4f$ -  $18/16 = 1,12$ .

Расстояния от ядра до максимума электронной плотности *внешней орбитали атома или иона*

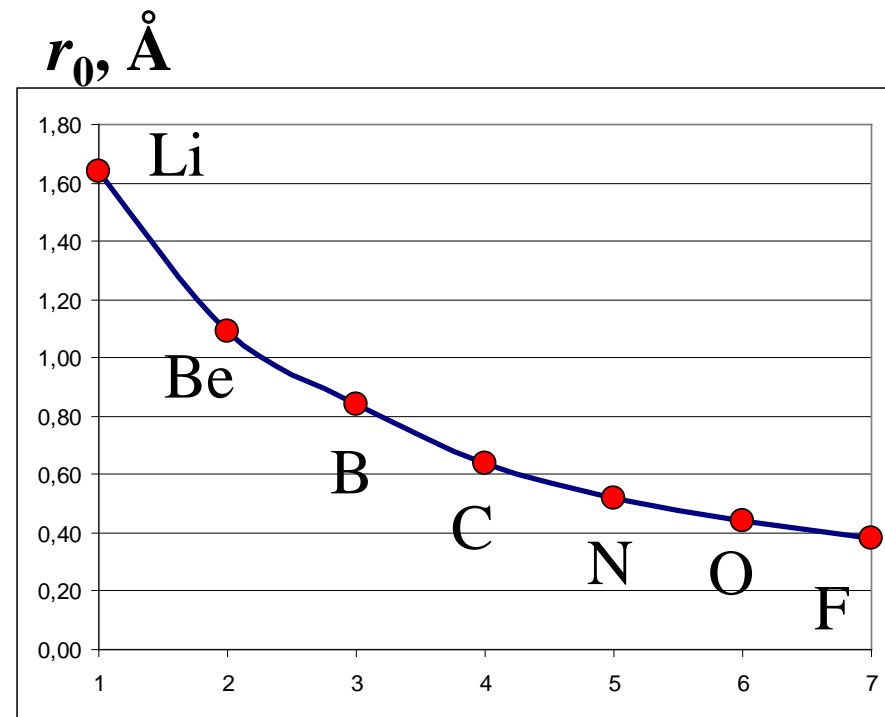
определяют

*атомный* или *ионный орбитальный радиусы*

*(аналогично - средние атомные (ионные) радиусы )*

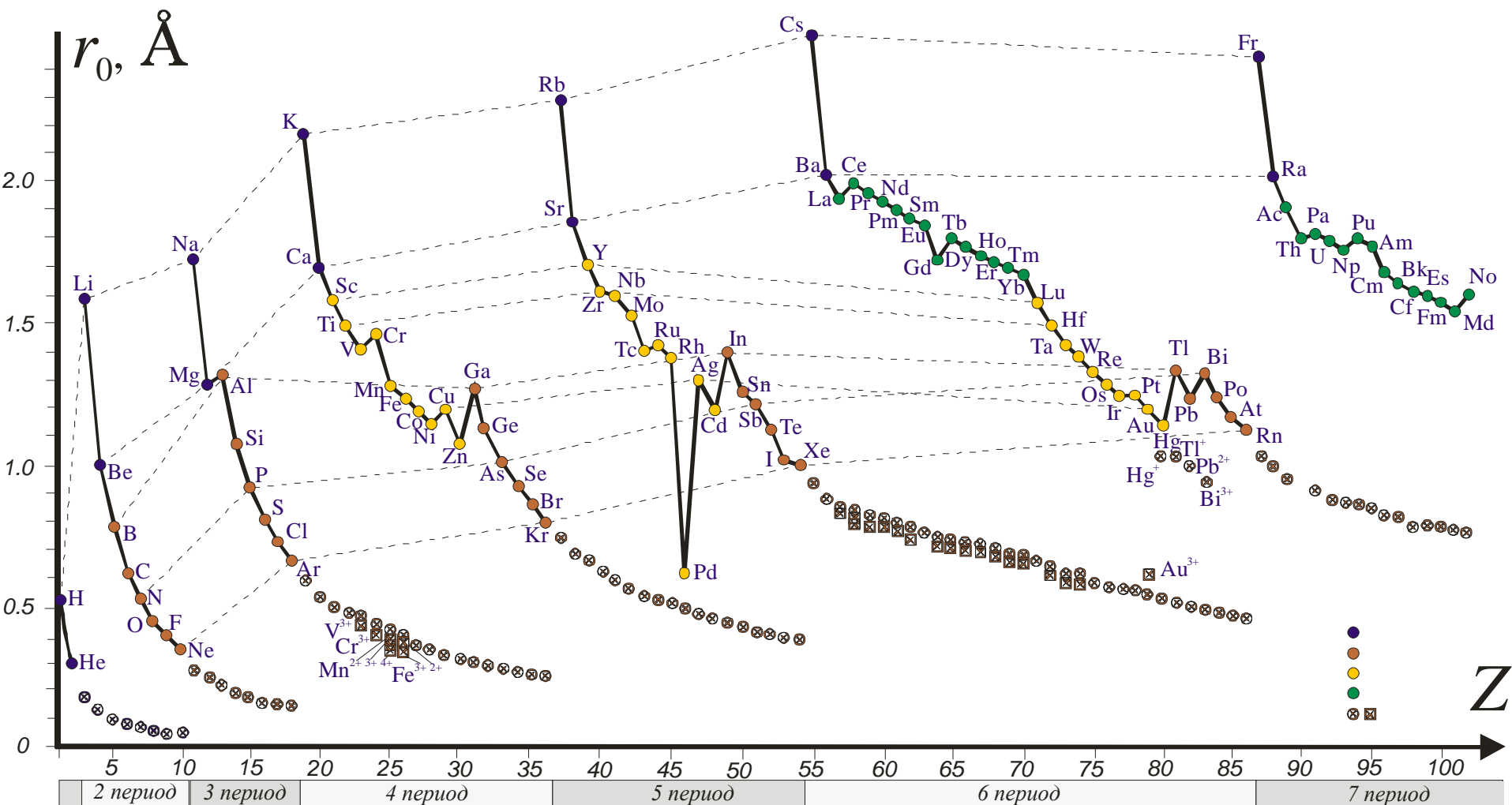
Они указывают на размеры атома или иона в свободном состоянии, т. е. *до образования ими химической связи.*

Эл-т	$r_0, \text{Å}$	$\langle r \rangle, \text{Å}$
H	0,53	0,79
He	0,3	0,49
Li	1,64	2,05
Be	1,09	1,4
B	0,84	1,17
C	0,64	0,92
N	0,52	0,76
O	0,44	0,65
F	0,38	0,57

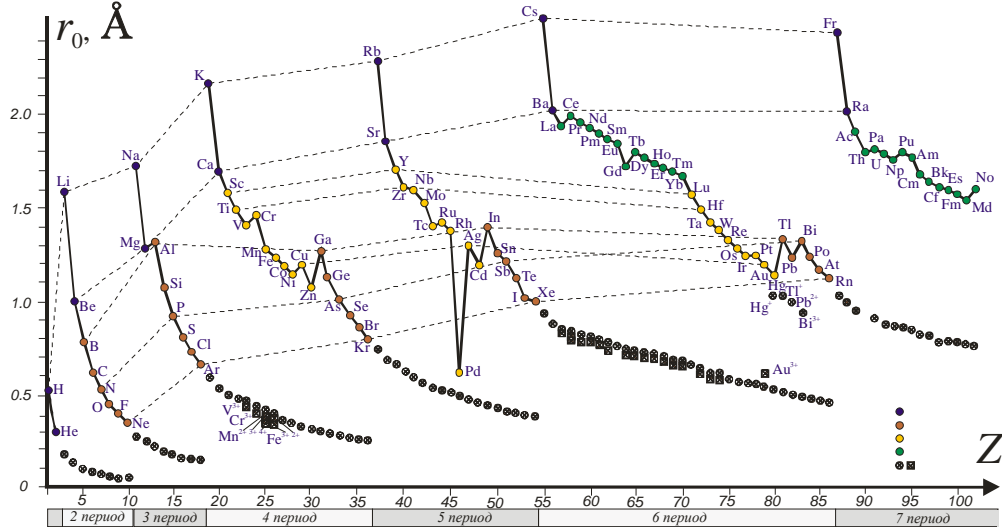


**В периоде радиус уменьшается!!!**

# Орбитальные радиусы атомов (1) и ионов (2)



ОРИГИНАЛ : [http://cryst.geol.msu.ru/appliances/pics/prop\\_a4.jpg](http://cryst.geol.msu.ru/appliances/pics/prop_a4.jpg)

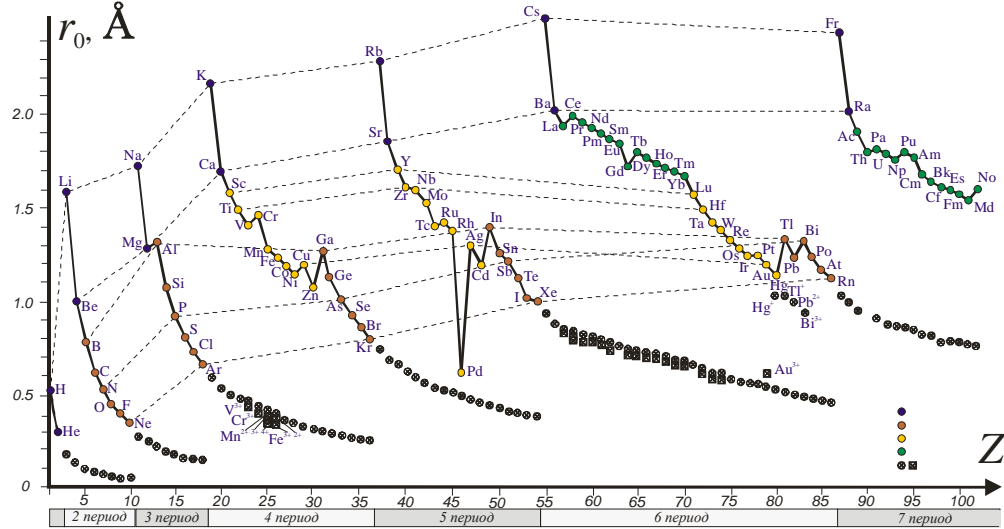


## Особенности:

1) Резкое уменьшение орбитального и среднего радиусов нейтральных атомов от начала к концу каждого периода:

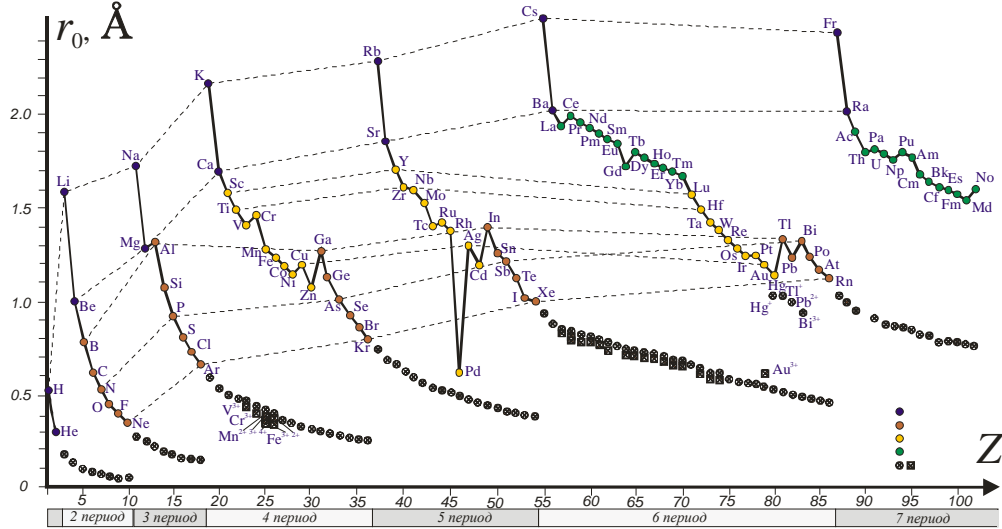
В начале периода находится щелочной элемент с максимальным радиусом, в конце периода - инертный газ с минимальным радиусом.

Это отражает уменьшение размеров внешней электронной оболочки при увеличении заряда ядра, сменяющееся скачкообразным увеличением радиуса при появлении электронного состояния с новым главным квантовым числом и переходом к следующему периоду



## Особенности:

- 2) небольшие скачки в величинах  $r_0$  после заселения наполовину электронной оболочки с одним значением квантового числа  $l$ . Так, в семействе лантаноидов Ce-Lu минимум орбитальных и средних радиусов появляется у гадолия, Gd, (7  $4f$ -электронов с параллельной ориентацией спинов в соответствии с правилом Гунда). Появление восьмого  $f$ -электрона (у тербия) с противоположной ориентацией спина вызывает в результате усиления отталкивания между ними некоторый рост орбитального и среднего радиусов. Это оказывается главной причиной обычного деления семейства редких земель на две подгруппы (легкие и тяжелые лантаноиды)



## Особенности:

3) Для изменения орбитальных радиусов в группах Периодической Системы характерно быстрое увеличение при переходе от 2-ого периода к 3-ему (Li → Na, Be → Mg и т. д.), от 3-его к 4-ому (Na → K, Mg → Ca и т. д.), а затем более медленное, вплоть до некоторого уменьшения радиусов наиболее тяжелых элементов (Cs → Fr, Ba → Ra и т. д.) Это явление связано со значительным (почти на 0,4 Å) уменьшением орбитальных и средних радиусов при длительном заполнении  $4f$ -оболочек в группе редких земель (так называемое *лантаноидное сжатие*)

# Потенциалы ионизации и сродство к электрону

- **Потенциал ионизации** атома или иона определяется как работа, которая требуется для отрыва электрона от атома или иона и удаления его *на бесконечно большое расстояние*
- По абсолютной величине он равен потенциальной энергии отрываемого электрона, но имеет обратный знак.
- Потенциал ионизации  $I$  является количественной характеристикой энергии (прочности) связи электрона с атомным остовом
- При отрыве от атома первого, второго...,  $i$ -электрона говорят о первом ( $I_1$ ), втором ( $I_2$ )...,  $i$ -потенциалах ионизации ( $I_i$ ).

## Потенциалы ионизации и сродство к электрону

Неравенства  $I_1 < I_2 \dots < I_i$  очевидны, так как требуется больше энергии, чтобы удалить электрон от частицы с зарядом  $+i$ , чем с зарядом  $+(i+1)$

Так для атома Si :

$$I_1 = 7 \text{ эВ}$$

$$I_2 = 13 \text{ эВ}$$

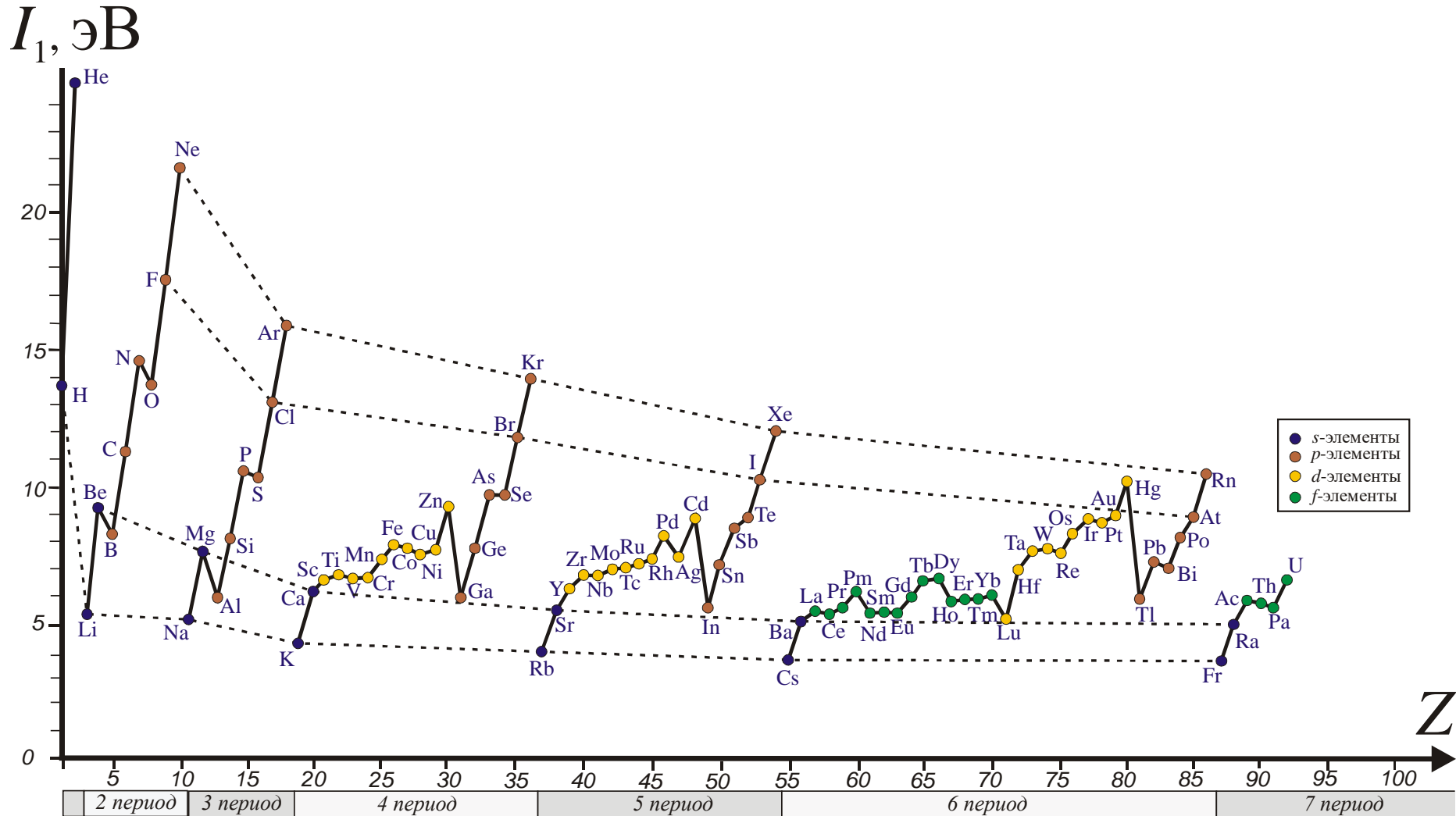
$$I_3 = 24 \text{ эВ}$$

$$I_4 = 58 \text{ эВ}$$

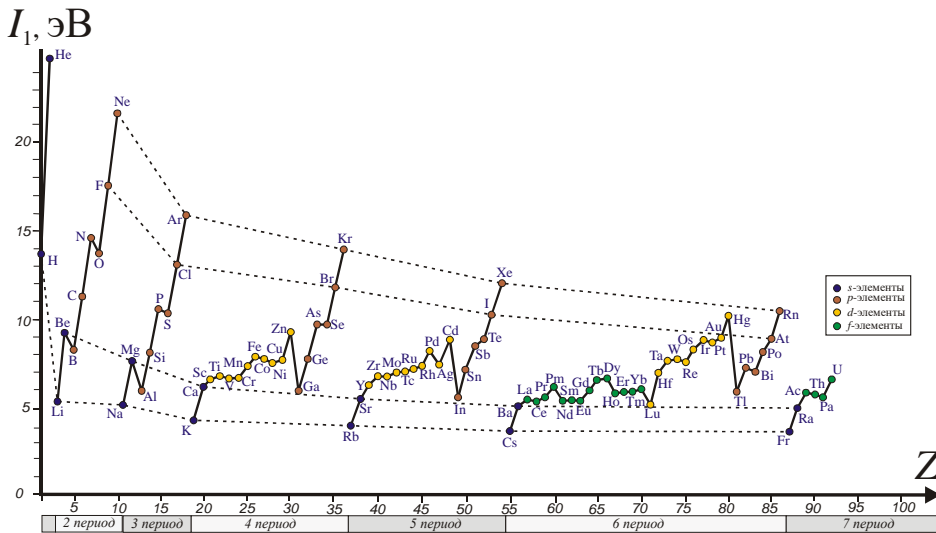
Сумма всех потенциалов ионизации  
равна 103,12 эВ

Отметим, что квант с достаточно большой энергией способен вырвать из атома, в принципе, любой его электрон, в том числе и из самого глубокого  $K$ -уровня. Энергия, которую потребуется затратить на такую ионизацию, будет меньше  $I_i$ , измеряемого в процессе последовательной ионизации, на величину энергии взаимодействия  $K$ -электрона со всеми остальными электронами. Так,  $I_7$  атома азота (переход  $N^{6+} \rightarrow N^{7+}$ ) составляет 667 эВ, тогда как для отрыва  $K$ -электрона из нейтрального атома  $N^0$  требуется только 399 эВ. Разность этих энергий появляется из-за межэлектронного отталкивания, которое уменьшает прочность связи электрона с ядром.

Тем не менее, особенно характерными являются *первые потенциалы ионизации*, отражающие энергетическую устойчивость внешней электронной конфигурации нейтрального атома, от которой зависят его химические и кристаллохимические свойства



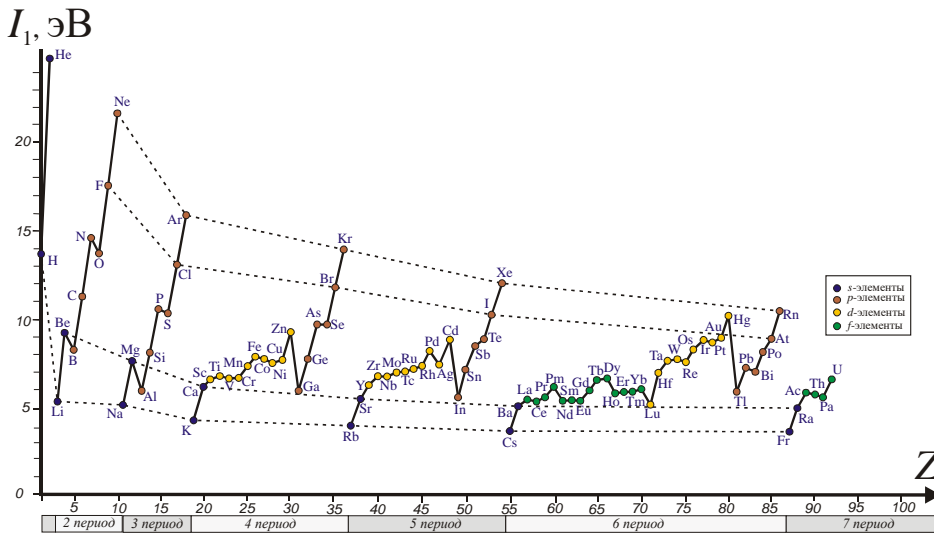
Первые потенциалы ионизации атомов в зависимости от порядкового номера  $Z$



## Периодические зависимости потенциалов ионизации

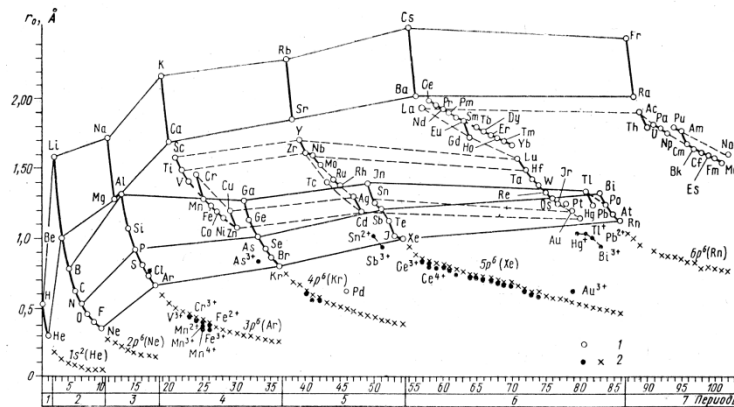
- Первые потенциалы ионизации увеличиваются вдоль периода от первой группы до восьмой (нулевой)
- В соответствии с правилом Гунда наиболее устойчивой является наполовину заполненная конфигурация ( $p^3$ ,  $d^5$  и т.д.)
- Относительно устойчива конфигурация с заполненными  $ns^2$  оболочками (He и вторая группа элементов)

# Периодические зависимости потенциалов ионизации

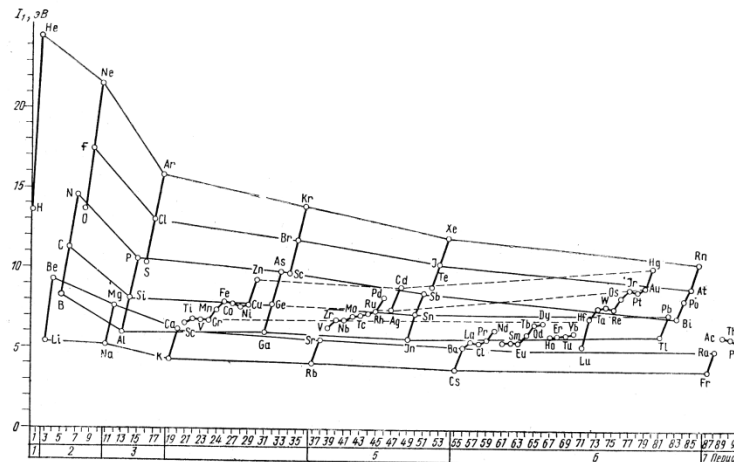


- Потенциалы ионизации уменьшаются в *a* подгруппах элементов сверху вниз. Для *b* подгрупп характерно некоторое увеличение  $I_1$  для более тяжелых элементов – эффект лантаноидного сжатия ( $I_1(\text{Au}) > I_1(\text{Ag})$ ,  $I_1(\text{Hg}) > I_1(\text{Cd})$ )
- Особое положение водорода по величине его потенциала ионизации между первой и седьмой группами
- И...

- **Зеркально антисимметричное соотношение** между орбитальными радиусами и потенциалами ионизации. Произведение этих величин приблизительно постоянно для всех элементов ПС.



$$I_1 \approx e^2/2r_0.$$



$$I_1 \approx e^2/2r_0$$

Это соотношение является точным только для атома водорода, в котором отсутствует межэлектронное отталкивание и экранирование ядра. Его ошибки постепенно возрастают в среднем от 10% для легких атомов и до 50% для более тяжелых, причем в результате неполного экранирования внешнего электрона внутренними почти всегда справедливо неравенство:  $I_1 > e^2/2r_0$ .

Произведение  $I_1 \cdot r_0$  в среднем составляет  $0,7 \pm 0,1 e^2$  и мало зависит от положения элемента в Периодической Системе (ср.:  $r_0 (e^2/2r_0) = 0,5 e^2$  для атома H). Это объясняет тот факт, что зависимости  $r_0$  и  $I_1$  от  $Z$  на рис. 3-9 и 3-10 выглядят как отражение в слегка неровной вертикальной зеркальной плоскости симметрии (псевдосимметрии), проходящей через ось  $Z$ .

# Потенциалы ионизации и сродство к электрону

- Кроме нейтральных атомов и положительно заряженных ионов, могут существовать и устойчивые отрицательно заряженные ионы
- Энергия, которая требуется, чтобы оторвать электрон от такого отрицательного иона, называется *сродством к электрону* ( $F$ ).
- Она характеризует энергию связи электрона с нейтральным атомом.

# Потенциалы ионизации и сродство к электрону

- По величине  $F$  значительно меньше  $I_1$ . Даже самые большие из них (значения сродства к электрону галогенов) — сравнимы, но все же меньше первых потенциалов ионизации щелочных металлов

# Потенциалы ионизации и сродство к электрону

Значения сродства к электрону

*F*

для галогенов и водорода хорошо  
известны и измерены  
экспериментально.

# Потенциалы ионизации и сродство к электрону

Следует также обратить внимание на то, что ионы  $O^-$ ,  $S^-$ ,  $N^-$ ,... не способны присоединить один, а тем более два дополнительных электрона: теоретические значения  $F$  для них отрицательны.

$$\sum F \begin{array}{l} (O^{2-}) = -680(-60) \text{ кДж } (-7.0 \pm 0.6 \text{ эВ}), \\ (S^{2-}) = -410(-60) \text{ кДж } (-4.2 \pm 0.6 \text{ эВ}), \\ (N^{3-}) = -2150(-200) \text{ кДж } (-22.3 \pm 2.1 \text{ эВ}) \end{array}$$

# Потенциалы ионизации и сродство к электрону

Это значит, что таких многозарядных ионов, как  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $N^{3-}$

***НЕ СУЩЕСТВУЕТ!!!  
В СВОБОДНОМ СОСТОЯНИИ***

# Потенциалы ионизации и сродство к электрону

Эл-т	$r_0, \text{Å}$	$I, \text{эВ}$	$F, \text{эВ}$
H	0,529	13,60	0,754
He	0,291	24,59	0,08
Li	1,586	5,39	0,62
Be	1,040	9,32	(-0,3)
B	0,776	8,29	0,30
C	0,620	11,26	1,27
N	0,521	14,53	(-0,2)
O	0,450	13,62	1,47
F	0,396	17,42	3,45

# Единицы измерения

## Энергия

$$1 \text{ эВ/ (атом!)} = 23.045 \text{ ккал/моль} = 96.42 \text{ кДж/моль}$$

$$1 \text{ ккал/моль} = 4.184 \text{ кДж/моль}$$

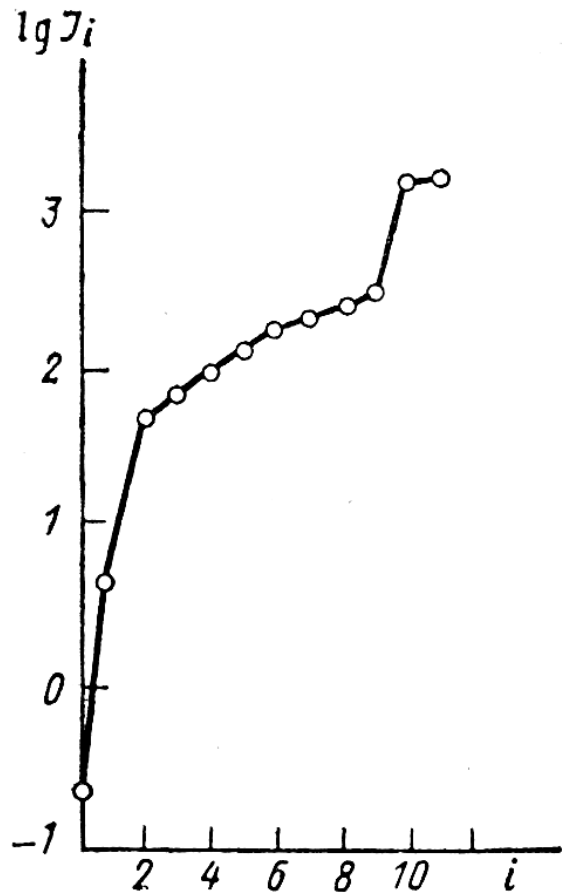
И еще:

$$1 \text{ эВ/ (атом!)} =$$

$$1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 1.6022 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 8065.48 \text{ см}^{-1}$$

**!!!** Хотя правильные с точки зрения термодинамики значения энергии связи отрицательные, очень часто знак минус перед этими величинами опускают

# Электроотрицательность атома



Если нанести на график логарифмы всех последовательных потенциалов ионизации, включая сродство к электрону, например, атома магния, то можно заметить, что рост  $I_i$  с числом вырываемых электронов обнаруживает резкие скачки при изменении главного квантового числа  $n$ .

Однако при данном  $n$  зависимость  $\lg I_i$  от  $i$  почти линейна.

Это означает, что в пределах одного электронного слоя энергия, требуемая на последовательную ионизацию, может быть точно передана степенным рядом.

## Электроотрицательность атома

$$\Delta E(i) = ai + bi^2 + ci^3 + \dots$$

( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ...—эмпирические константы), в котором с достаточно хорошим приближением можно ограничиться двумя первыми членами:

$$\Delta E(i) = ai + bi^2$$

Число удаленных электронов  $i$  есть не что иное, как заряд иона.

# Электроотрицательность атома

Тогда производная энергии атома по его заряду

$$\frac{d\Delta E}{di}$$

может рассматриваться как потенциал, который действует на электрон на данной орбитали

$$\Delta E(i) = ai + bi^2$$

Эта функция получила название **орбитальной электроотрицательности**. Величина  $\chi$  определяет способность атома или иона удерживать электрон в своей оболочке: чем больше  $\chi$ , тем более электроотрицательной является атомная частица и тем легче она образует отрицательно заряженный ион.

Орбитальная электроотрицательность (ЭО) не константа, а функция состояния ионизации атома.

Особый интерес представляет значение  $\chi(1)$ , характеризующее электроотрицательность нейтрального атома и измеряемое полусуммой первого потенциала ионизации и сродства к электрону. Такое определение ЭО было впервые получено американским химиком **Р. Малликеном** еще в 1934 г.



$$\chi(1) = (1/2)(I + F)$$

*(это – формула Малликена!!!)*



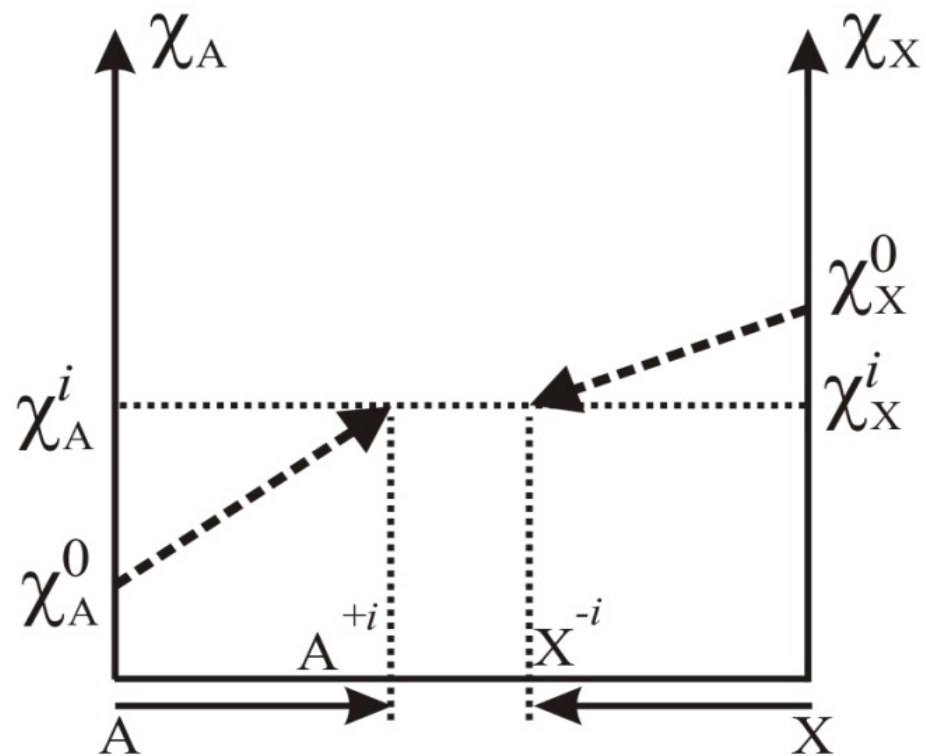
**МАЛЛИКЕН (Mulliken), Роберт Сандерсон**

7 июня 1896 г. – 31 октября 1986 г.

Американский химик

Нобелевская премия по химии, 1966 г.

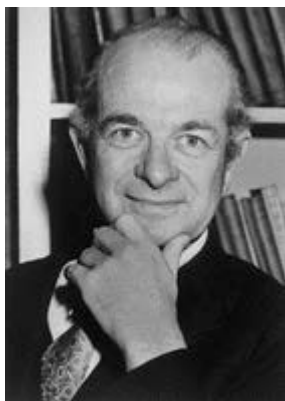
«за фундаментальную работу по химическим связям и электронной структуре молекул, проведенную с помощью метода молекулярных орбиталей. Существовавшие ранее идеи исходили из представления, что... образование химических связей **зависит** от полного взаимодействия между атомами. Метод молекулярных орбиталей, напротив, опираясь, на положения квантовой механики, **отталкивается от взаимодействия между всеми атомными ядрами и всеми электронами молекулы.** Этот метод внес чрезвычайно важный вклад в понимание нами качественного аспекта образования химических связей и электронной структуры молекул».



Схема, поясняющая метод выравнивания  
 электроотрицательностей (*Van Genechten et al, 1987*)  
 EEM

*Van Genechten K.A., Mortier W.J., Geerlings P. (1987) Intrinsic framework electronegativity: A novel concept in solid state chemistry. // J. Chem. Phys. V.86, pp. 5063-5071.*

Заметим, что большое распространение в кристаллохимии получила безразмерная эмпирическая шкала электроотрицательностей Л. Полинга.



**ПОЛИНГ (Pauling), Лайнус Карл**

28 февраля 1901 г. – 19 августа 1994 г.

Нобелевская премия по химии, 1954 г.

Нобелевская премия мира, 1962 г.

Американский химик и кристаллохимик

В 1954 г. Нобелевская премия по химии «за исследование природы химической связи и ее применение для определения структуры соединений». Полинг предсказал, что будущие химики станут «опираться на новую структурную химию, в т.ч. на точно определенные геометрические взаимоотношения между атомами в молекулах и строгое применение новых структурных принципов, и что благодаря этой технологии будет достигнут значительный прогресс в решении проблем биологии и медицины с помощью химических методов».

# Соотношение шкалы Полинга и ЭО Малликена

$$\chi_M(1) = (1/2)(I + F)$$

$$\chi_{\text{Pol}} = \chi_{\text{Mal}} \cdot 2,8 \text{ (эВ!!)}$$

Шкала ЭО Полинга – эмпирическая и безразмерная  
(ЭО F=4; ЭО Li=1)

# Электроотрицательности в безразмерной шкале Полинга

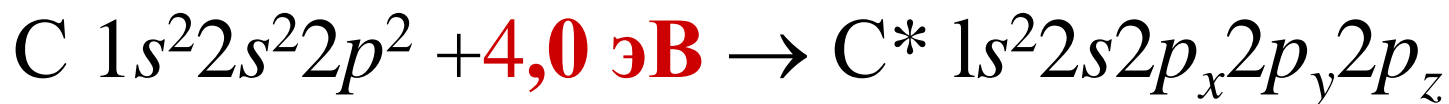
Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО
H	2,2	V <sup>V</sup>	1,9	Rb	0,8	Re <sup>V</sup>	1,9	Tl <sup>III</sup>	1,9
Li	1,0	Cr <sup>II</sup>	1,5	Sr	1,0	Re <sup>VII</sup>	2,1	Pb <sup>II</sup>	1,8
Be	1,6	Cr <sup>III</sup>	1,6	Y	1,2	Os <sup>III</sup>	2,0	Pb <sup>IV</sup>	2,1
B	2,0	Cr <sup>IV</sup>	2,4	Zr	1,4	Os <sup>IV</sup>	2,1	Bi <sup>III</sup>	2,0
C	2,6	Mn <sup>II</sup>	1,4	Nb	1,6	Os <sup>VIII</sup>	2,4	Bi <sup>V</sup>	2,2
N	3,0	Mn <sup>III</sup>	1,5	Mo <sup>IV</sup>	1,7	Te	2,3	Po	2,2
O	3,1	Mn <sup>IV</sup>	2,1	Mo <sup>VI</sup>	2,3	I	2,6	At	2,3
F	4,0	Mn <sup>VII</sup>	2,5	Tc <sup>V</sup>	1,9	Cs	0,7	Fr	0,7
Na	0,9	Fe <sup>II</sup>	1,8	Tc <sup>VII</sup>	2,3	Ba	0,9	Ra	0,9
Mg	1,2	Fe <sup>III</sup>	1,9	Ru <sup>III</sup>	2,0	La	1,1	Ac	1,1
Al	1,6	Co <sup>II</sup>	1,8	Ru <sup>IV</sup>	2,1	Lu	1,2	U <sup>IV</sup>	1,4
Si	1,9	Ni <sup>II</sup>	1,8	Rh	2,1	Hf	1,4	U <sup>VI</sup>	1,9
P	2,2	Cu <sup>I</sup>	1,8	Pd	2,1	Ta	1,5		
S	2,6	Cu <sup>II</sup>	2,0	Ag	1,9	Ir	2,1		
Cl	3,2	Zn	1,6	Cd	1,7	Pt <sup>II</sup>	2,1		
K	0,8	Ga	1,7	In	1,8	Pt <sup>IV</sup>	2,2		
Ca	1,1	Ge	2,0	Sn <sup>II</sup>	1,8	Pt <sup>VIII</sup>	2,6		
Sc	1,3	As	2,1	Sn <sup>IV</sup>	2,0	Au	2,3		
Ti <sup>II</sup>	1,4	Se	2,5	Sb <sup>III</sup>	1,9	Hg	2,0		
V <sup>IV</sup>	1,7	Br	3,0	Sb <sup>V</sup>	2,2	Tl <sup>I</sup>	1,4		

# Валентное состояние и гибридизация орбиталей

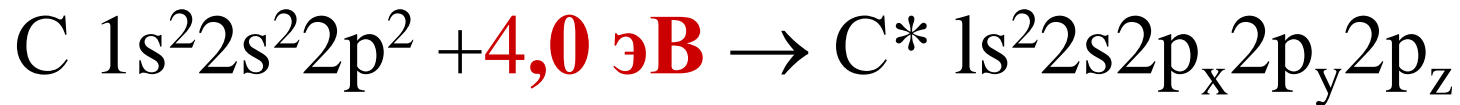
- До сих пор атомы рассматривались только в **основном состоянии**, обладающем наименьшей энергией
- Однако в целом ряде случаев основное состояние атома не обеспечивает для него той валентности, с которой он вступает в химическое соединение
- В таких случаях необходимо обратиться к анализу **некоторых виртуальных** возбужденных состояний атомов, называемых их **валентными состояниями**.
- Хотя такие состояния проявляются только в процессе образования химической связи, их свойства можно представить, используя характеристики свободных атомов.

# Валентное состояние и гибридизация орбиталей

- Все атомы с электронными конфигурациями, в которых нет неспаренных электронов (например, элементы второй группы Периодической Системы) в основном состоянии химически инертны и не способны образовать химическую связь по той причине, что в их внешней оболочке  $ns^2$  на одной орбитали спарены два  $s$ -электрона.
- Чтобы эти атомы стали потенциально двухвалентными, один из пары внешних  $s$ -электронов **должен с затратой значительной энергии** перейти в  $p$ -состояние.

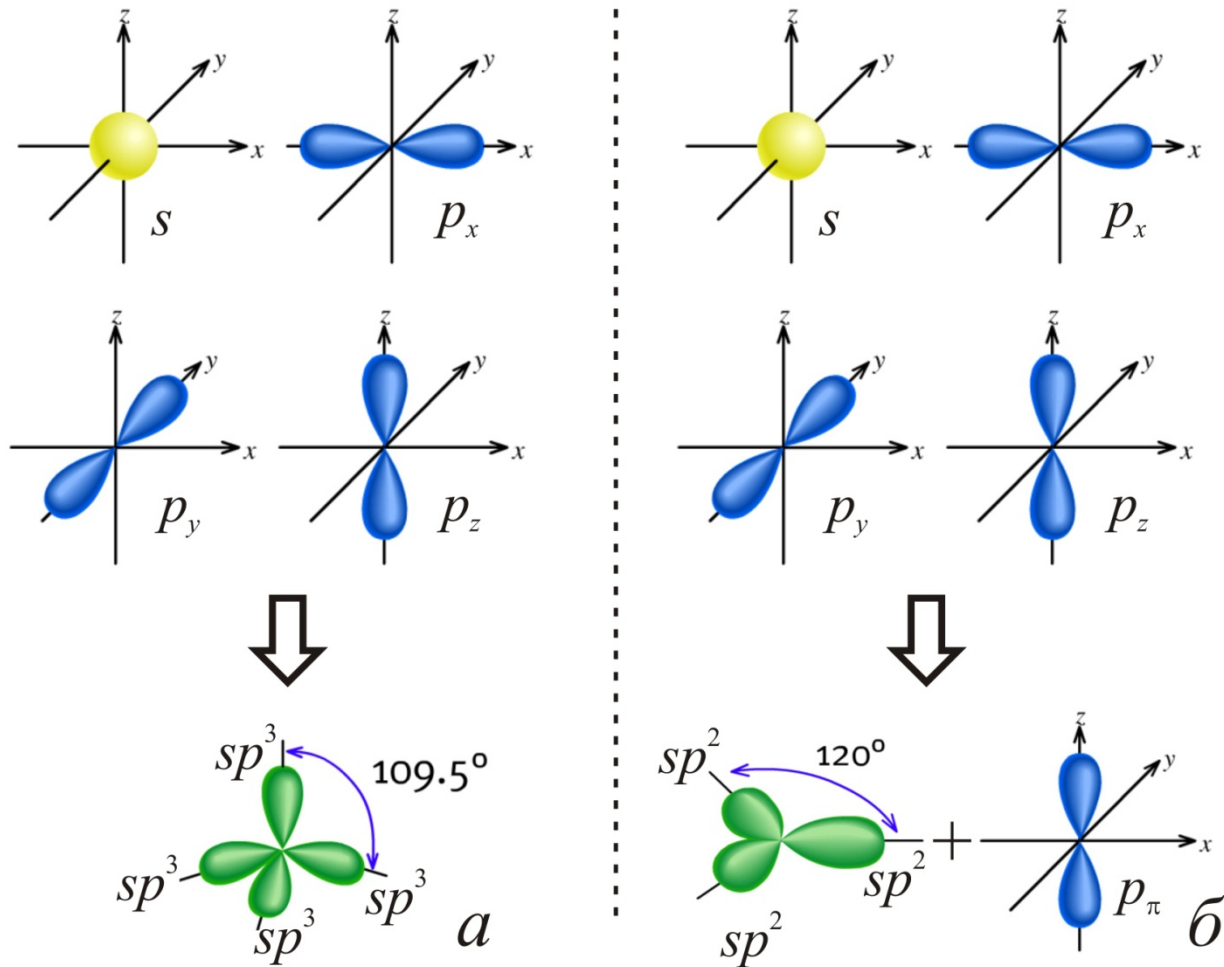


# Гибридизация орбиталей в углероде

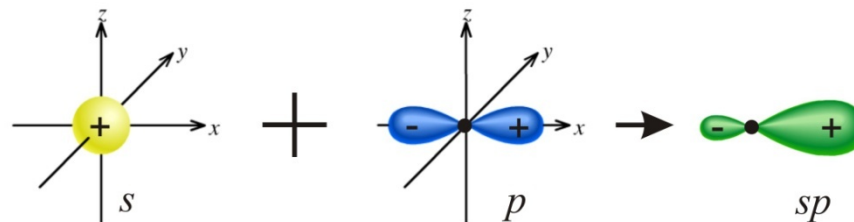


- Но валентные электроны в таком состоянии неэквивалентны и три связи, которые способен образовать такой углерод, будут отличаться от четвертой, что противоречит экспериментальным данным (алмаз, метан)
- Так возникло понятие *смешанных*, или *гибридных орбиталей* (Полинг, 1931)
- В случае углерода и других элементов IV группы образование смеси из одной *s*- и трех *p*-орбиталей называется *sp<sup>3</sup>-гибридизацией*; она приводит к четырем орбиталям, направленным к вершинам тетраэдра под углом 109,5° друг к другу

# Гибридизация орбиталей в углероде



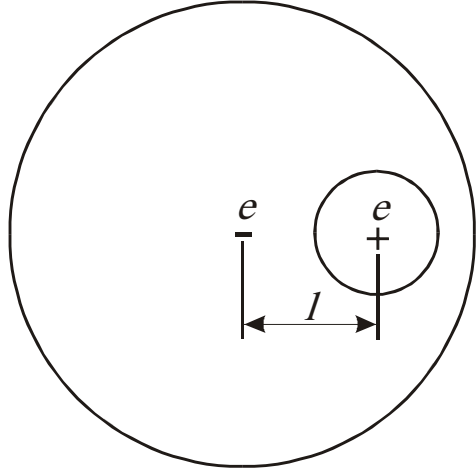
Схемы образования  $sp^3$  (а) и  $sp^2$  (б) гибридных атомных орбиталей



Исходные АО	Гибридные орбитали	
	Число	Конфигурация
$sp$	2	Линейная
$dp$	2	Линейная
$sp^2$	3	Тригональная плоская
$dp^2$	3	Тригональная плоская
$d^2s$	3	Тригональная плоская
$sp^3$	4	Тетраэдрическая
$d^3s$	4	Тетраэдрическая
$dsp^2$	4	Тетрагональная плоская
$dsp^3$	5	Тригональная бипирамидальная
$d^3sp$	5	Тригональная бипирамидальная
$d^4s$	5	Тетрагональная пирамидальная
$d^2sp^3$	6	Октаэдрическая

Исходные АО	Гибридные орбитали	
	Число	Конфигурация
$d^4sp$	6	Тригонально-призматическая
$d^5p$	6	Тригонально-призматическая
$d^3p^3$	6	Тригонально-призматическая

# 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  $\alpha$***

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

$\mu$ - индуцированный дипольный момент,  
 $P$  - напряженность электрического поля

# Поляризуемость атомов и ионов

Экспериментальное определение величин поляризуемости 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  $\alpha$ .

## Поляризуемости некоторых свободных ионов ( $\text{\AA}^3$ )

Экспериментальное определение  $\alpha$  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  $\alpha$   
близки к атомным объемам  $V_{\text{ат}}$

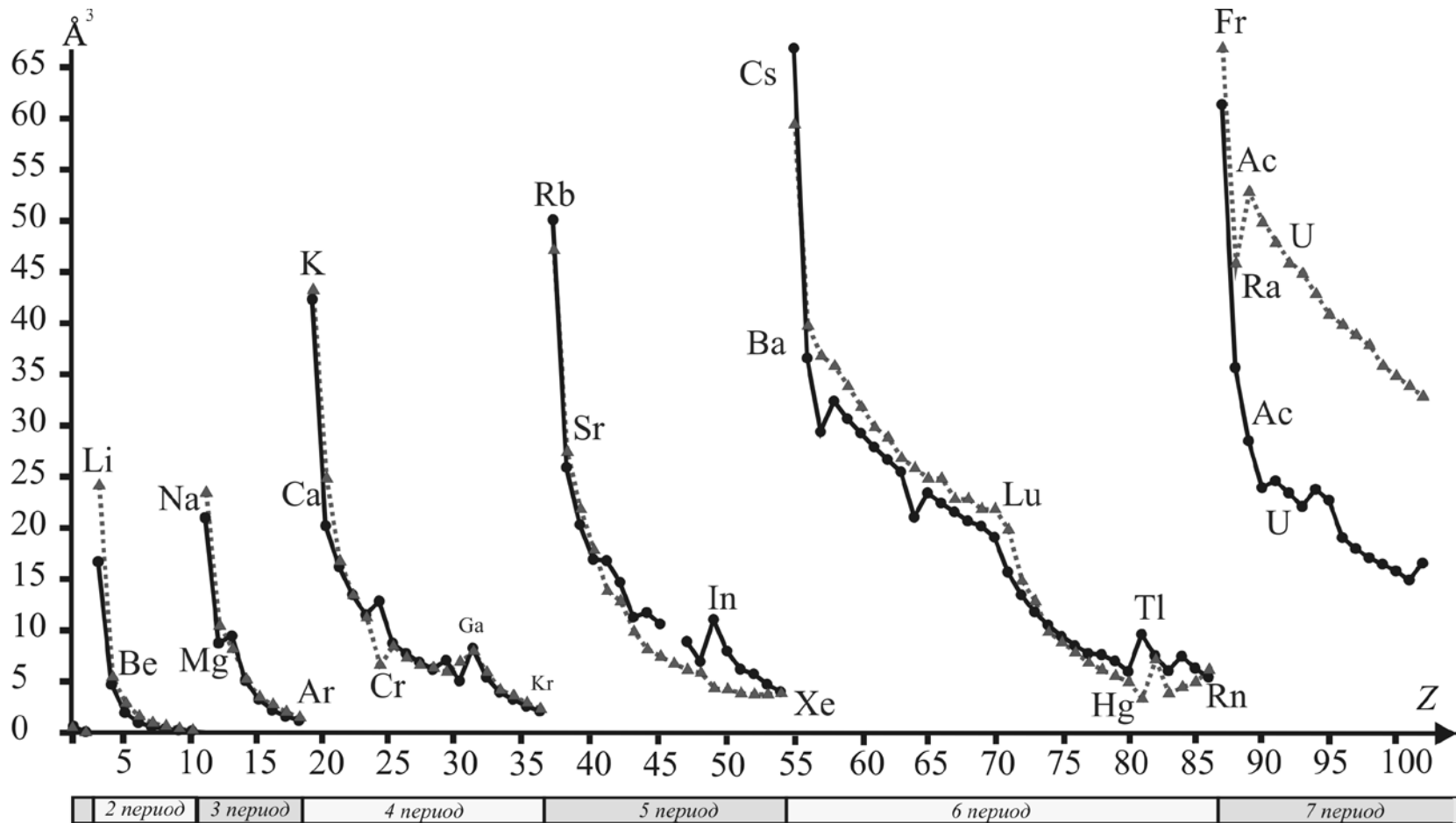
Если определить атомный объем как  $(4\pi/3)r_0^3$

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 $\alpha$ близки к атомным объемам $V_{ат}$



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

## Поляризуемости некоторых свободных ионов ( $\text{Å}^3$ )

Ион	$\alpha$	Ион	$\alpha$	Ион	$\alpha$
<b>Li<sup>+</sup></b>	<b>0,038</b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>0,79</b>	<b>H<sup>-</sup></b>	<b>30,2 !!!!</b>
<b>Be<sup>2+</sup></b>	<b>0,007</b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>0,47</b>	<b>O<sup>-</sup></b>	<b>3,2</b>
<b>B<sup>3+</sup></b>	<b>0,003</b>	<b>Sc<sup>3+</sup></b>	<b>0,35</b>	<b>F<sup>-</sup></b>	<b>2,24</b>
<b>C<sup>4+</sup></b>	<b>0,001</b>	<b>Ti<sup>4+</sup></b>	<b>0,24</b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>5,6</b>
<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>0,14</b>	<b>Rb<sup>+</sup></b>	<b>1,42</b>	<b>Br<sup>-</sup></b>	<b>6,4-6,9</b>
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>0,07</b>	<b>Sr<sup>2+</sup></b>	<b>0,65</b>	<b>I<sup>-</sup></b>	<b>10,0-10,5</b>
<b>Al<sup>3+</sup></b>	<b>0,05</b>	<b>Cs<sup>+</sup></b>	<b>2,44</b>		
<b>Si<sup>4+</sup></b>	<b>0,04</b>	<b>Ba<sup>2+</sup></b>	<b>1,56</b>		

# Поляризуемость атомов и ионов

Поляризуемость атома  $\alpha$  пропорциональна их объемам

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

Диапазон различий в значениях  $\alpha$  очень велик и составляет  $10^4$

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

**Огромная поляризуемость такого аниона как  $\text{H}^-$ , которая втрое больше, чем поляризуемость одного из наиболее крупных анионов  $\text{I}^-$ .**