

КУРС
КРИСТАЛЛОХИМИЯ
2 и 3 семестр
читается ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО
студентам геохимического
отделения

2 семестр : Коллоквиум 1 Зачет

3 семестр : Коллоквиум 2, Коллоквиум 3
Экзамен

Основная литература

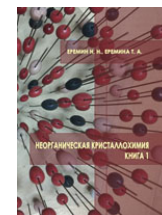
Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия.
Краткий курс М, 2010



Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия,
М, 1987 (только библиотека)



Еремин Н.Н., Еремина Т.А. Неорганическая кристаллохимия.
Книга 1. М.: КДУ, 2018. 394 стр.



Егоров-Тисменко Ю.К. «Кристаллография и кристаллохимия»,
изд. КДУ, 2005 г



<https://bookonlime.ru/product-pdf>



Войти + Регистрация

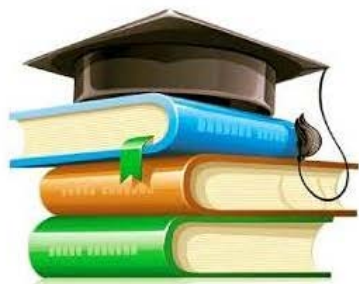


Главная > PDF-библиотека

PDF-библиотека

ОНЛАЙН КНИГИ

PDF КНИГИ



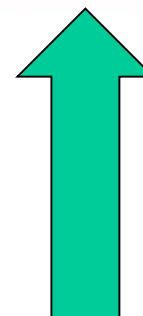
1455 PDF-КНИГ

Основной (учебная литература)



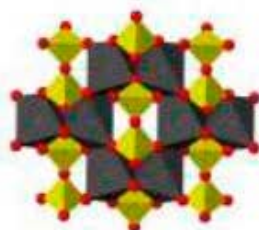
5 PDF-КНИГ

Научные публикации
(монографии, статьи и т.п.)



Курсовая работа по предмету «Химия»

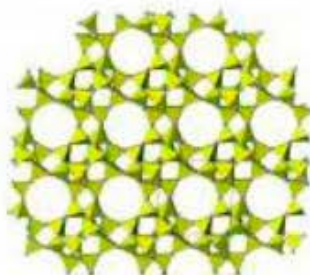
ОТДЕЛЬНЫЕ ГЛАВЫ
СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ



МГУ имени
М.В.Ломоносова

Отдельные главы
структурной химии

Кристаллохимия:
Адаптированный курс
(электронная версия)



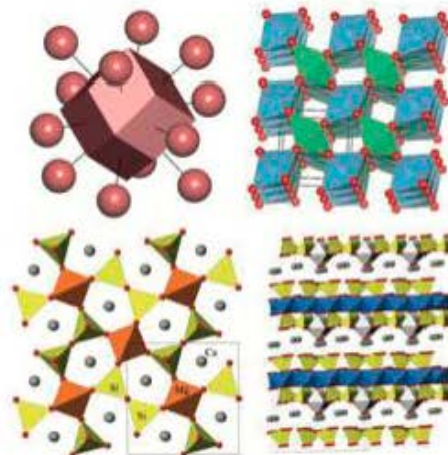
МГУ имени
М.В.Ломоносова

Кристаллохимия:
адаптированный
курс (электронная...

Структурная химия и кристаллохимия

Учебное пособие

Еремин И.Н., Еремича Т.А., Марченко Е.И.



Лекции в Teach-in

Весенний семестр:

<https://teach-in.ru/course/crystal-chemistry-eremin>



КУРСЫ ЛЕКТОРЫ МАТЕРИАЛЫ О ПРОЕКТЕ

🔍 Войти



ГЕОЛОГИЯ 9 ЛЕКЦИЙ

Кристаллохимия. Часть 1

👁 1

ЛЕКТОР



Ерёмин Николай Николаевич

#ЛЕКЦИИ
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
II СЕМЕСТР
2022

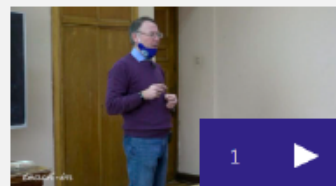
ПОДЕЛИТЬСЯ:

ВИДЕОЛЕКЦИИ

МАТЕРИАЛЫ

О КУРСЕ

лекции



Лекция 1. Атом как объект кристаллохимического анализа

1



🕒 01:12:23

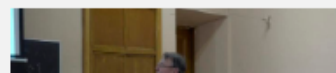


Лекция 2. Размерные характеристики свободных атомов

2



🕒 01:14:58



Лекция 3. Некоторые свойства свободных атомов



Лекция 4. Атомы в кристаллах. Часть 1

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии



Учебные курсы

Наименование дисциплины	Кол-во часов ауд./всего	Семестр	Преподаватели
Общефакультетские курсы.			
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ – КРАТКИЙ КУРС, ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ПОТОК (для групп 101, 102, 103, 119)	54	1	доц. Копорулина Е.В., проф. Н.Н.Еремин, асс Гурбанова О.А., асс. Еремина Т.А.
Современные проблемы геологии	1	11	заведующие кафедрами факультета
Курсы специальности «Геохимия» группы 105, 112, 205, 212			
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ – ПОЛНЫЙ КУРС, ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ПОТОК (для групп 105 и 112)	102	1, 2	проф. Н.Н.Еремин, с.н.с. Яннова Н.А., асс Гурбанова О.А., асс. Еремина Т.А.
КРИСТАЛЛОХИМИЯ	60	2, 3	проф. Н.Н. Еремин
РЕНТГЕНОГРАФИЯ МИНЕРАЛОВ (для групп 205 и 212)	72	3	проф. Д.Ю. Пушаровский, доц. Н.В. Зубкова, с.н.с. Ксенофонов Д.А.
Курсы для совместного университета МГУ - ППИ г. Шеньжень			
Кристаллохимия и структурная химия (для бакалавров материаловедческого направления совместного университета МГУ-ППИ)	108	3	проф. Н.Н.Еремин, н.с. Марченко Е.И., асс. Еремина Т.А.
Курсы для Естественно-научного факультета филиала МГУ в г. Душанбе			
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ (для Геологического направления филиала МГУ в г. Душанбе)	28	3	проф. Н.Н.Еремин, с.н.с. Боровикова Е.Ю., доц. Копорулина Е.В.,
КРИСТАЛЛОХИМИЯ (для направления Физика-Химия и Механика Материалов филиала МГУ в г. Душанбе)	48	6	проф. Н.Н. Еремин
Отдельные главы структурной химии. Часть 1 (для направления Физика-Химия и Механика Материалов филиала МГУ в г. Душанбе)	54/108	7	проф. Н.Н. Еремин
Отдельные главы структурной химии. Часть 2 (для направления Физика-Химия и Механика Материалов филиала МГУ в г. Душанбе)	22/72	8	проф. Н.Н. Еремин
Межфакультетские курсы для студентов НЕ Геологического факультета МГУ			
Симметрия Кристаллического Микромира Страница курса на сайте кафедры	28	1-11	проф. Белоконова Е.Л.
Симметрия Кристаллического Макромира Страница курса на сайте кафедры ИДЕТ ЗАПИСЬ!	26	1-11	проф. Еремин Н.Н., асс. Еремина Т.А.
Курсы для бакалавров кафедры кристаллографии и кристаллохимии (группы 314 и 414)			
ТЕОРИЯ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ	176	5-8	проф. Белоконова Е.Л.
РОСТ И MORFOLOGИЯ КРИСТАЛЛОВ	284	5-9	проф. Н.И. Леонюк, ст. преп. Е.В. Копорулина
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ	152	6-8	проф. Д.Ю. Пушаровский
Кристалломорфология	48	5	доц. Копорулина Е.В.
КОМПЬЮТЕРНОЕ ПО В КРИСТАЛЛОГРАФИИ	28	6	проф. Еремин Н.Н.
Математическое моделирование кристаллических структур	28	7	проф. Еремин Н.Н.
СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ И МИКРОЗОНДОВЫЙ АНАЛИЗ	356	7	кафедра минералогии: проф. А.А. Ульянов, доц. Т.В. Посухова
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА	24	8	с.н.с. Е.Ю.Боровикова
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА	29	9	проф. Д.Ю. Пушаровский
ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В КРИСТАЛЛОГРАФИИ (ЭВМ)	14	9	доц. Зубкова
Курсы магистерской программы «Кристаллография и кристаллохимия» (группы M114 и M214)			



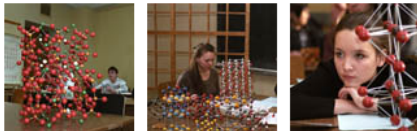
Информация о кафедре
Исторический обзор
Страница памяти
Сотрудники, аспиранты
Научная работа
Публикации сотрудников
Информация для аспирантов
Информация для магистров
Информация для студентов
Учебный план
Учебные курсы
Учебные пособия
Практики
Абитуриенту
Новости
Конференции
Полезные ресурсы
Спорт на кафедре

2,936 Pageviews
Dec 30th - Jan 30th



Рейтинг@Mail.ru

Кристаллохимия



Курс кристаллохимии читается студентам отделения геохимии на 2-ом и 3-ем семестре. Цель курса - получение студентами знаний об атомном строении кристаллов, являющихся для понимания процессов минералообразования, для направленного синтеза кристаллов с заранее заданными свойствами.

[Программа курса](#)

Основные задачи курса

1. Изучение истории развития кристаллохимии;
2. Получение современных представлений о свойствах атомов и основных факторах, определяющих структуру кристалла; связь структуры с физико-химическими свойствами кристаллов;
3. Изучение важнейших кристаллохимических явлений (морфотропии, полиморфизма и изоморфизма). Получение знаний о кристаллохимии важнейших породообразующих минералов;
4. Кристаллохимическая интерпретация минералообразующих и геохимических процессов.

Содержание 2-ого семестра

Видеозаписи лекций на платформе teach-in

1. [Весенний семестр](#)

Содержание 3-его семестра

ИНТЕРАКТИВНОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ

1. [1-ый осенний. Для Нестерова. Открыто до 1 февраля](#)
2. [2-ой осенний. Для спортивного интереса Шика. Открыто до 1 февраля](#)

ИНФОРМАЦИЯ К Экзамену

Справочный материал

1. [Основной учебник. Приобрести можно по адресу ул. Хохлова, 11](#)
2. [Таблица электроотрицательностей Полинга](#)
3. [Учимся правильно писать и произносить греческие буквы](#)
4. [Статья Урусова В.С. в СОЖ - Естественный отбор минеральных видов](#)
5. [Статья Урусова В.С. в СОЖ - Твердые растворы в мире минералов](#)
6. [Статья Урусова В.С. в СОЖ - Как кристаллохимия предсказывает структуру и свойства кристаллов](#)
7. [Часть 1 Часть 2 Часть 3](#)
8. [Свойства свободных атомов - плакат](#)
9. [Ионные радиусы - новый плакат](#)
10. [Таблица электроотрицательностей атомов - плакат](#)
11. [Таблица ионных и атомных радиусов - плакат](#)
12. [Координационные полиэдры - интерактивное учебное пособие](#)

Лектор



Предполагается самостоятельная работа со справочными кристаллографическими источниками информации, такими как:

- <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/index.php> - Минкрис (Черноголовка)
- <http://www.mindat.org/index.php> база данных Mindat
- <http://www.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> База данных структур American Mineralogist.

И другие (потом расскажу)

Лекция 0
История
и методология кристаллохимии.
Предмет
кристаллохимии

НЕ теряем времени – для самостоятельного изучения.

Будет выложена в виде презентации.

Контроль материала этой
лекции – в экзаменационных
вопросах.

Лекция 1

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

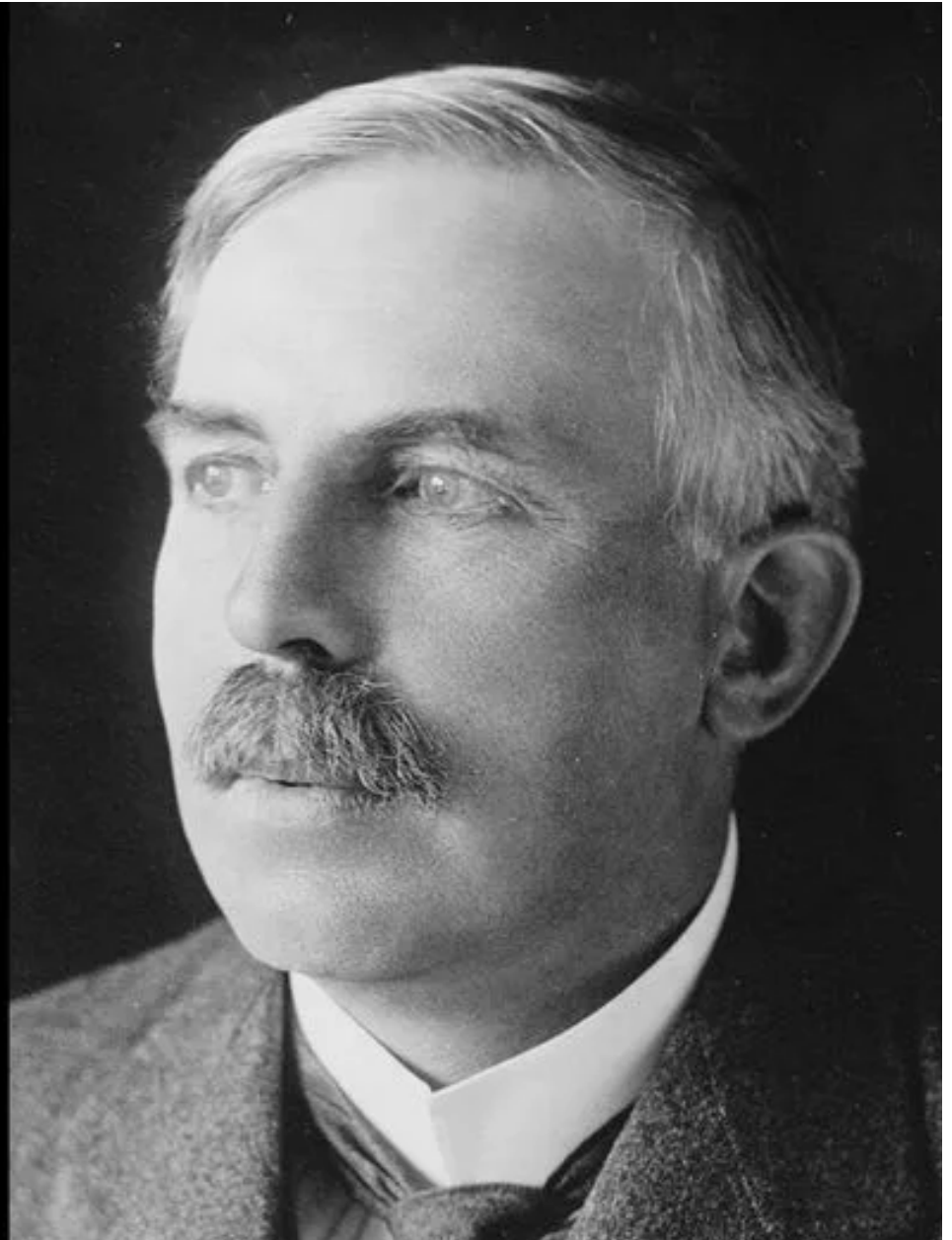
На всех этапах изучения структуры кристалла и его свойств кристаллохимия старается сохранить за атомами химических элементов их индивидуальность

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

НЕКОТОРЫЕ ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

“All science is
either physics
or stamp
collecting.”

Ernest Rutherford, physicist,
born August 30, 1871



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 ψ (решениями уравнения Шредингера)



Буква	Произношение	Буква	Произношение
Αα	альфа	Νν	ню
Ββ	бета	Ξξ	кси
Γγ	гамма	Οο	омикрон
Δδ	дельта	Ππ	пи
Εε	эпсилон	Ρρ	ро
Ζζ	зета	Σσ	сигма
Ηη	эта	Ττ	тау
Θθ	тета	Υυ	ипсилон
Ιι	йота	Φφ	фи
Κκ	каппа	Χχ	хи
Λλ	лямбда	Ψψ	пси
Μμ	мю	Ωω	омега

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 возможно следующее число комбинаций в соответствии со следующей схемой:

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

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

Форма и протяженность электронных оболочек

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

Эти обозначения соответствуют английским названиям

s – «sharp (резкая)»,

p – «principle (главная)»,

d – «diffusive»(диффузная),

f – «fundamental (фундаментальная)»

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

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

Потренируемся

- $n = 1$ $l = 0$ $m = 0$ - 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.



Принцип ПАУЛИ (1925 г. швейцарский физик)

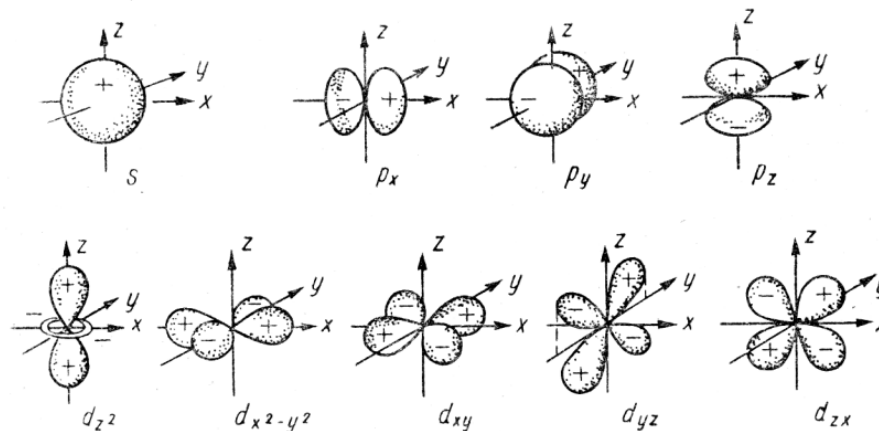
В атоме не может быть двух электронов, обладающих одинаковыми свойствами, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми.

Форма и протяженность электронных оболочек

- Волновая функция состоит из радиальной R и угловой Y частей

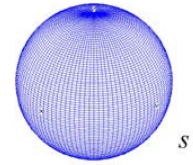
$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

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

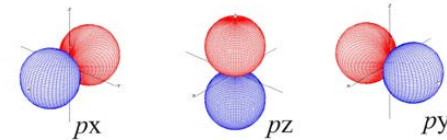


Форма и протяженность электронных оболочек

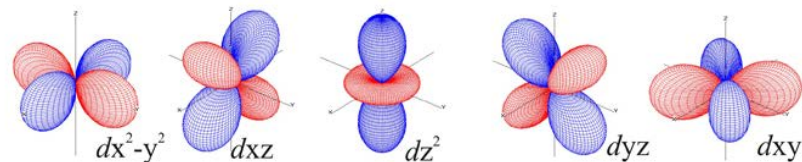
- при этом s -состояния сферически симметричны

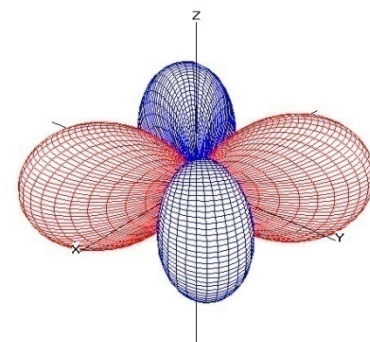
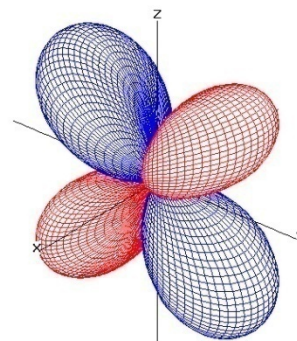
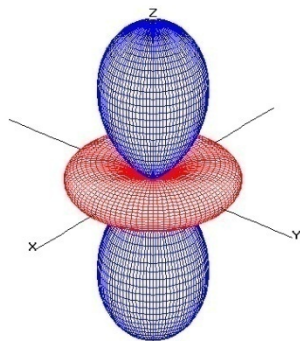
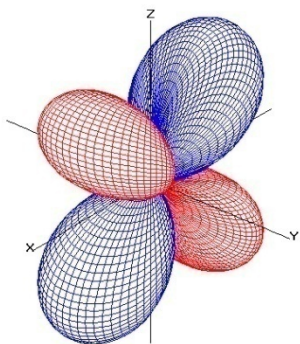
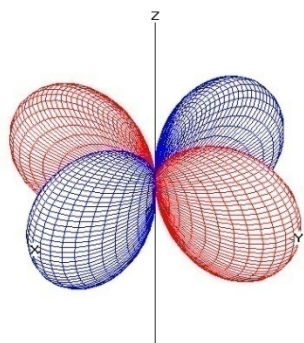
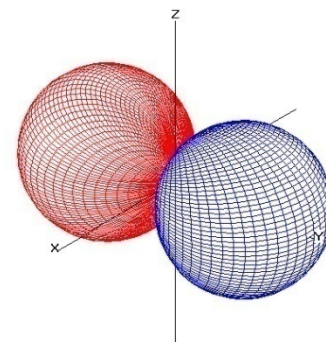
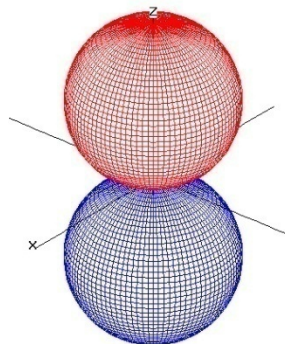
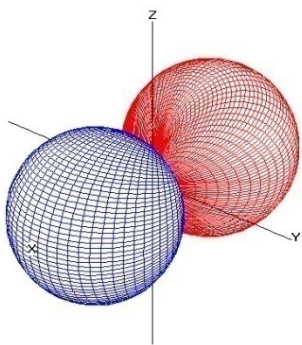
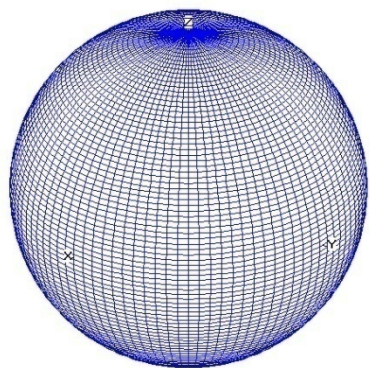


- каждая из p -орбиталей антисимметрична, т.е. меняет знак при отражении в одной из плоскостей симметрии (например, p_x -орбиталь относительно плоскости yz), и симметрична относительно двух других плоскостей.



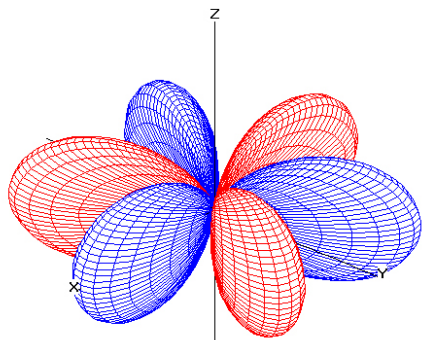
- Угловые части волновых функций пяти d -состояний ($l=2$) похожи на лопасти, расположенные либо между осями координат в трех взаимно перпендикулярных плоскостях либо вдоль осей координат в плоскости xu и в плоскости xz . Симметрия последней орбитали цилиндрическая.



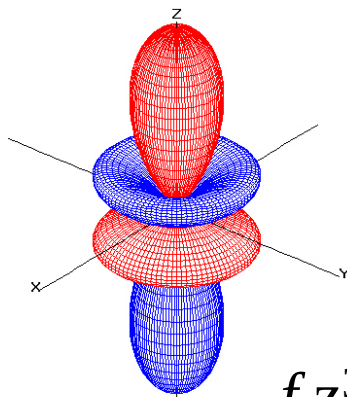


Симметрия s, p и d- орбиталей

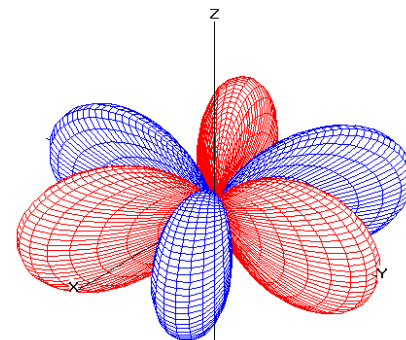
- Еще более сложные угловые конфигурации и соотношения симметрии и антисимметрии имеют семь *f*-орбиталей
($l = 3$)



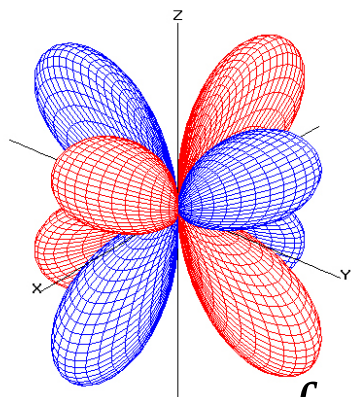
$$f_x(x^2-3y^2)$$



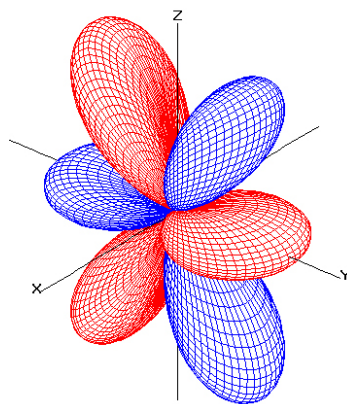
$$f_z^3$$



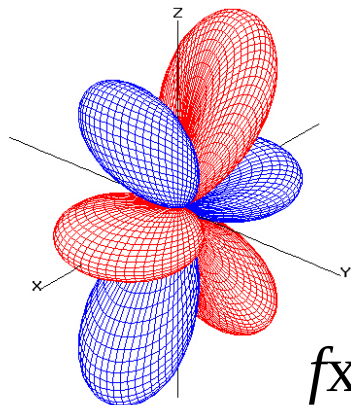
$$f_y(x^2-3y^2)$$



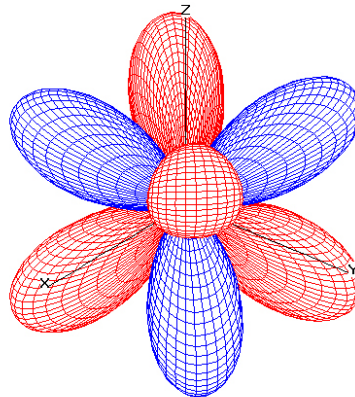
$$f_z(x^2-3y^2)$$



$$f_yz^2$$



$$f_{xz}^2$$



$$f_{xyz}$$

***Симметрия
f-орбиталей***

Форма и протяженность электронных оболочек

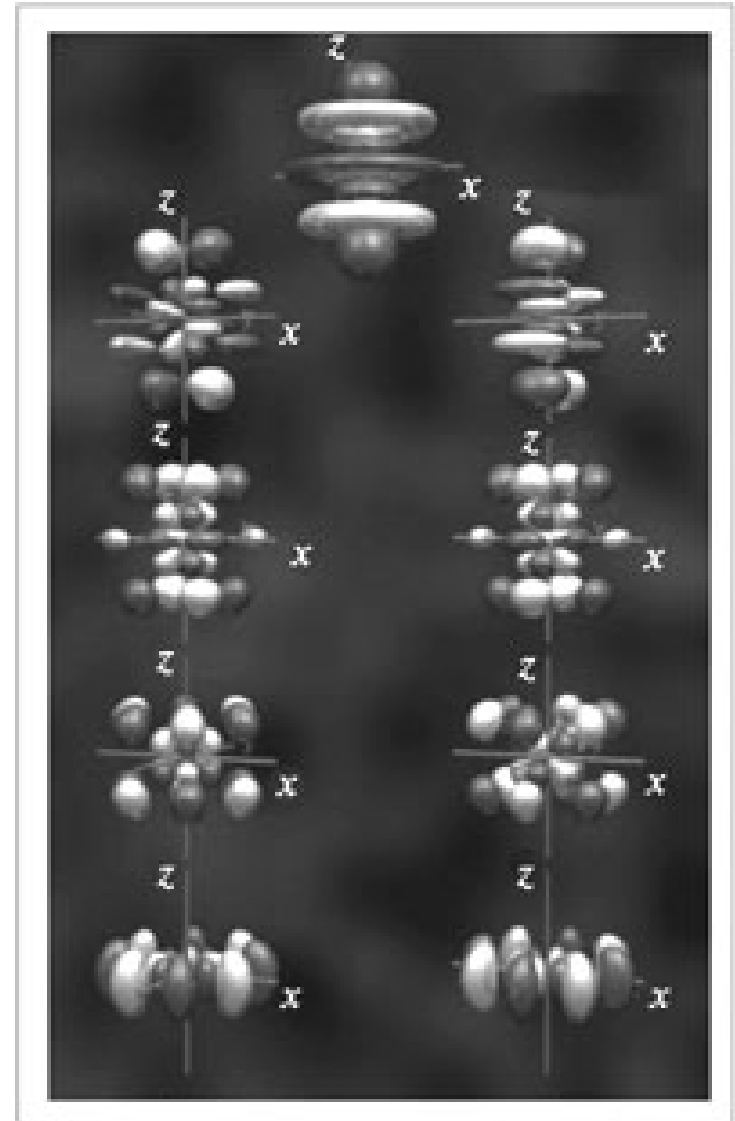
За f -орбиталями следуют девять g -орбиталей. Расчеты показали, что впервые электрон сможет разместиться на этой орбитали у химического элемента № 125.

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



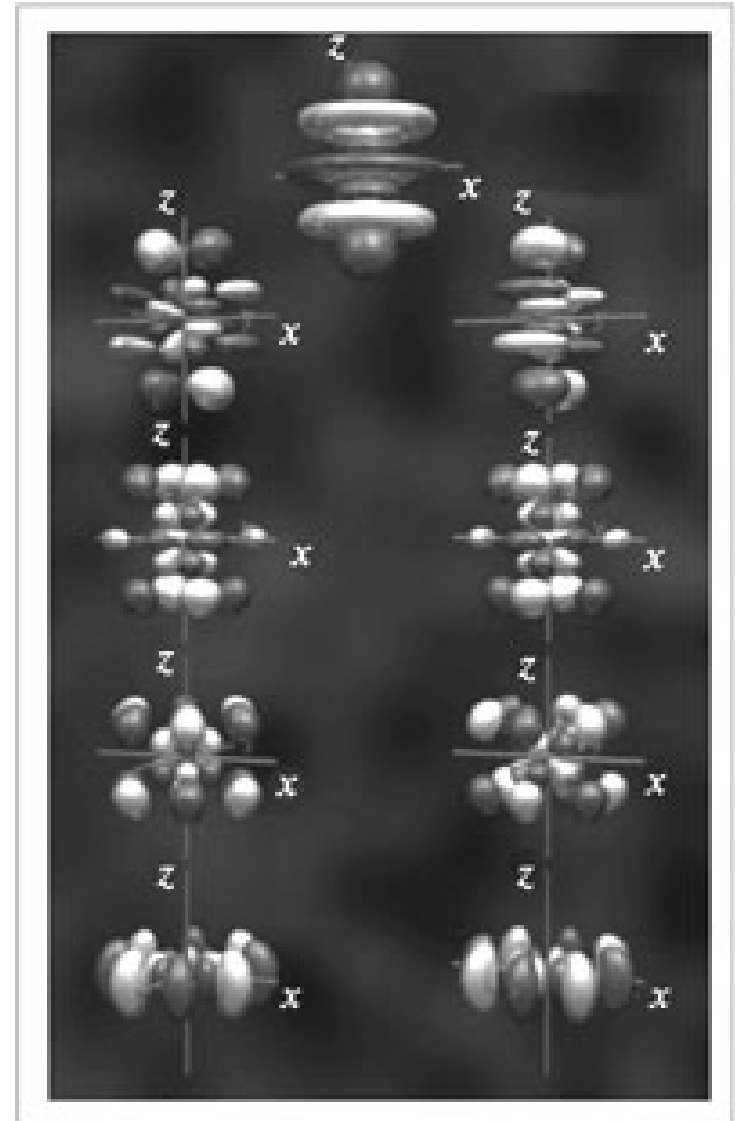
Форма и протяженность электронных оболочек

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, для нас, наверное, лишь методический интерес.

ПОСКОЛЬКУ

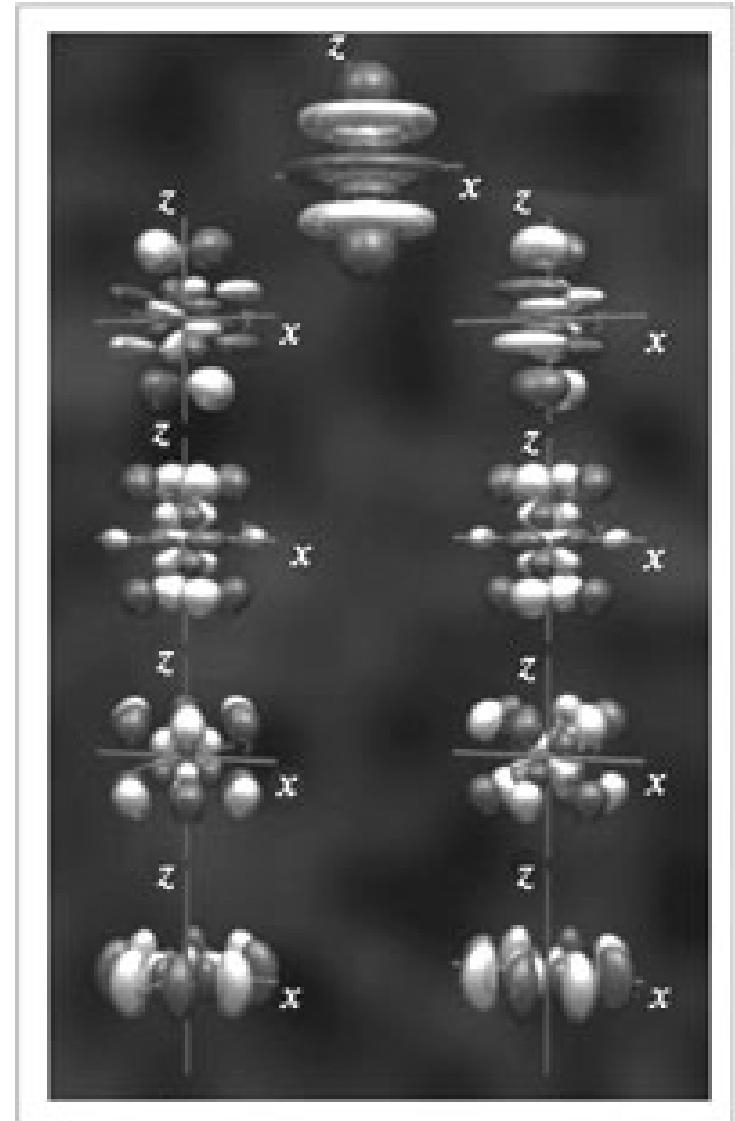
Эти элементы не смогут претендовать даже в отдаленном будущем на какую либо заметную роль в кристаллохимии неорганических соединений.



Форма и протяженность электронных оболочек

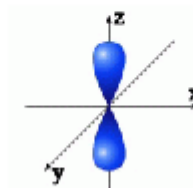
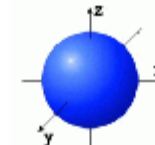
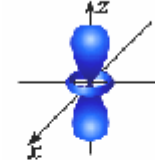
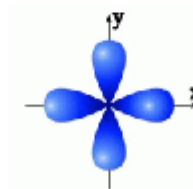
За f -орбиталями следуют девять g -орбиталей. Расчеты показали, что впервые электрон сможет разместиться на этой орбитали у химического элемента № 125.

Во всяком случае, их предшественники 7-ого периода с номерами 113-118, полученные в ходе экспериментов последних лет физиками крайне нестабильны и распадаются за доли секунды.



Задача интерактивного коллоквиума

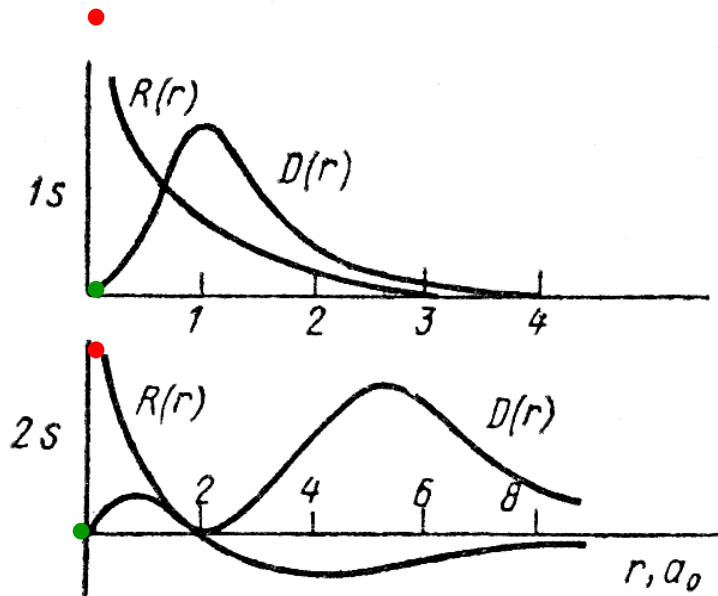
Установите соответствие между типом электронной орбитали и ее графическим изображением

	ТИП ЭЛЕКТРОННОЙ ОРБИТАЛИ		ГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ ОРБИТАЛИ
1	$3d_{x^2-y^2}$	А	
2	$3d_{xy}$		
3	$3d_{xz}$		
4	$3d_{yz}$	Б	
5	$3d_{z^2}$	В	
6	$3p_x$		
7	$3p_y$	Г	
8	$3p_z$		
9	$3s$		

Форма и протяженность электронных оболочек

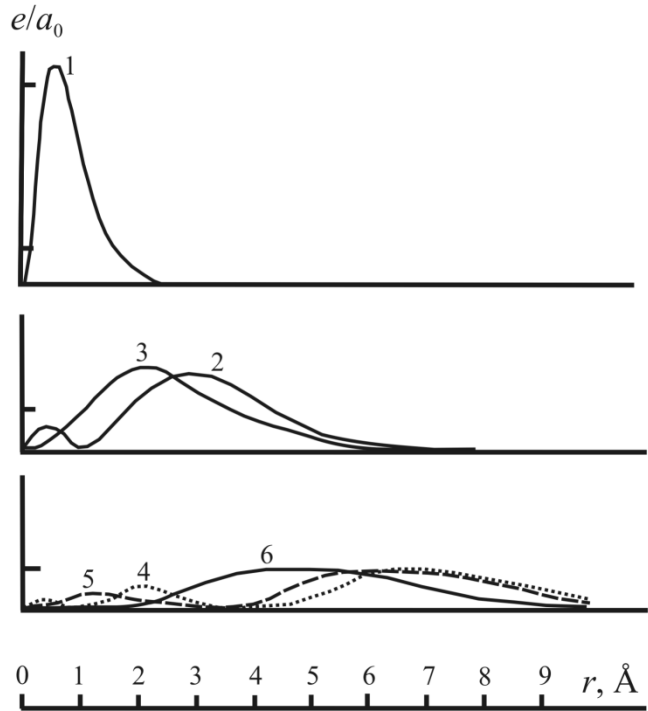
- **Радиальное распределение электронного облака.** Удобно (исчезает угловая составляющая) перейти от **радиальной составляющей волновой функции** к **плотности вероятности нахождения электрона**, которая определяется квадратом модуля волновой функции

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



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**

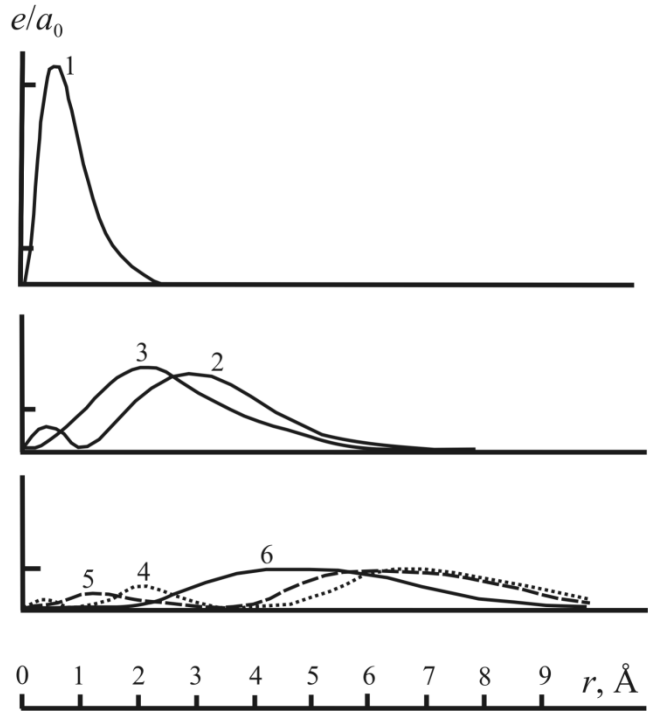
электрона в атоме водорода для разных наборов ***n*** и ***l***

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.

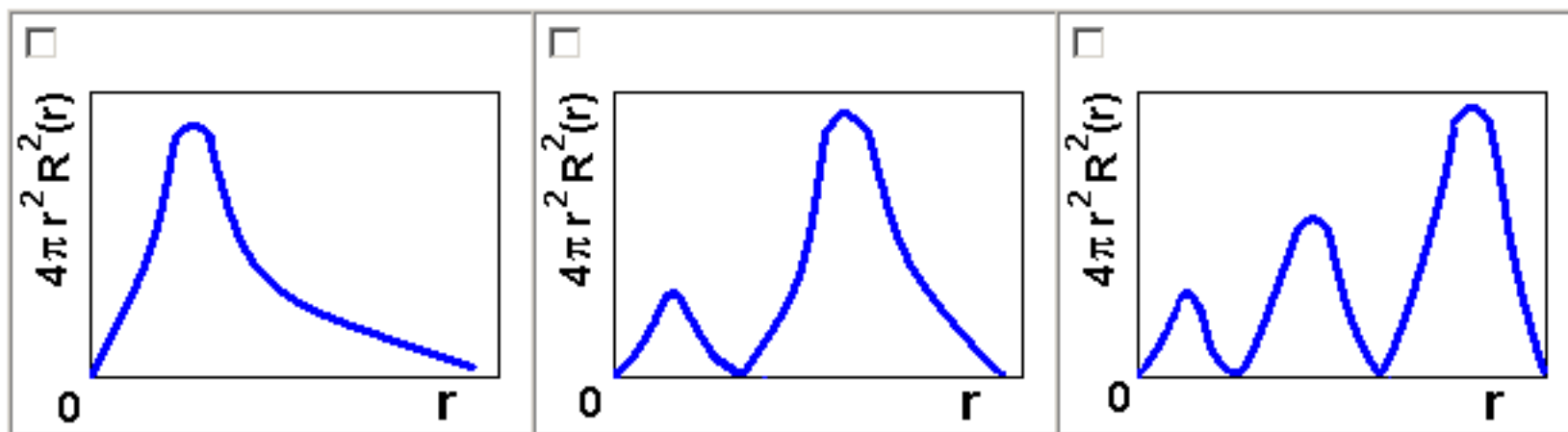
При увеличении l в оболочке с одним и тем же n *последний максимум функции распределения приближается к ядру.*

(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

Задача из интерактивного коллоквиума

Функция радиального распределения вероятности пребывания электрона в атоме водорода для состояния $3p$



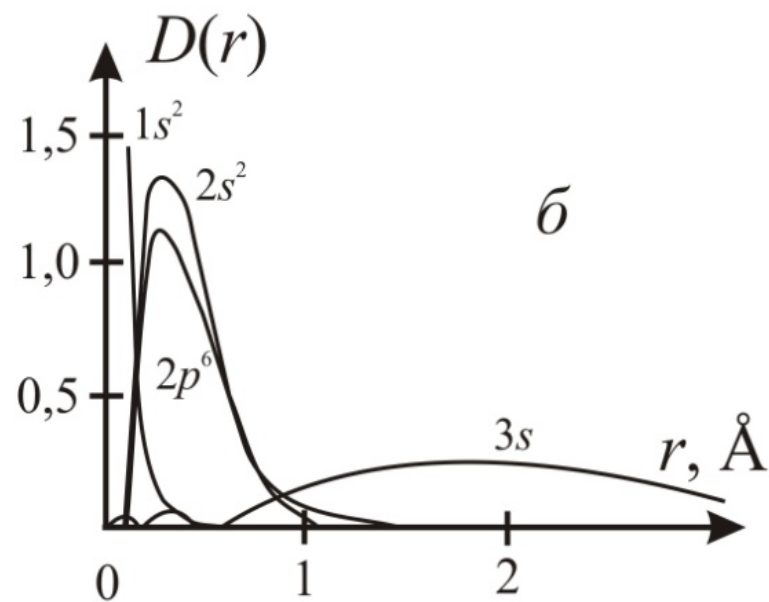
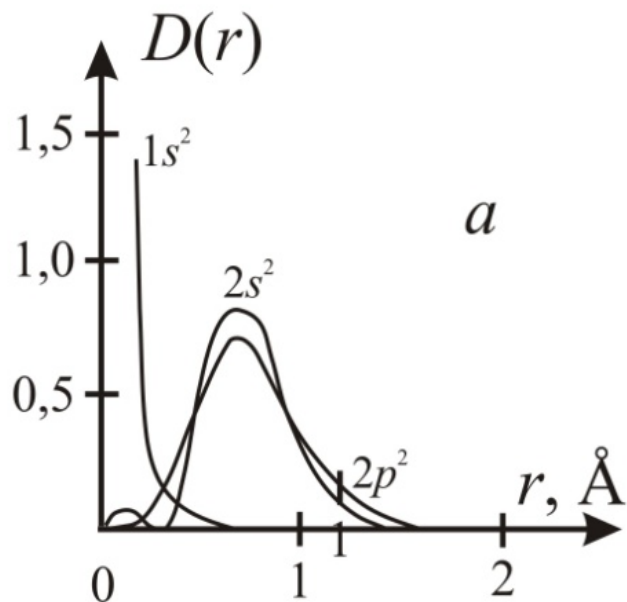
Описанные выше характеристики атомных орбиталей (угловая конфигурация и пространственная протяженность) строго находятся из решения уравнения Шредингера только для атома водорода.

Задача атома с многими (и даже с двумя) электронами, аналитически абсолютно точно не решается. Однако разработаны успешные приближенные методы решения такой задачи, основанные на том предположении, что движение электрона в многоэлектронном атоме рассматривается как движение в поле, созданном всеми остальными электронами вместе с ядром.

На основе подобных идей разработаны очень близкие к точным методы решения указанной задачи.

Отметим, что для целого ряда относительно легких атомов, таких как He, Li, Be и др., точность современных теоретических расчетов даже превосходит точность экспериментальных измерений целого ряда их свойств.

К настоящему времени с помощью современных суперкомпьютеров проведены расчеты волновых функций, распределений электронной плотности и уровней энергии для всех элементов Периодической Системы.



Радиальные функции распределения $D(r)$ электронных оболочек атомов: углерода (а) и натрия (б).

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

Правило Гунда

На энергетическом подуровне электроны распределяются так, чтобы их суммарный спин был максимален.

	1s	2s	2p	Simpl
3Li	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$		$1s^2 2s^1$
4Be	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		$1s^2 2s^2$
5B	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$ $--$ $--$	$1s^2 2s^2 2p^1$
6C	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$ $\uparrow$ $--$	$1s^2 2s^2 2p^2$
7N	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^3$
8O	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^4$
9F	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^5$
10Ne	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2 2p^6$



Фридрих Хунд
(Гунд)
(1896-1997)

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 (Правило Клечковского)

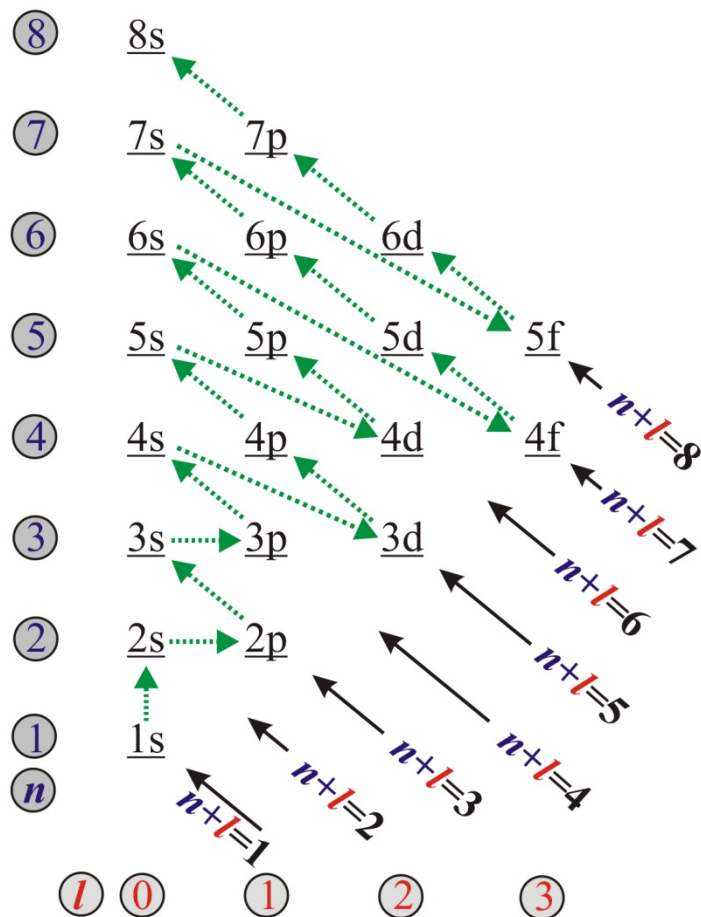
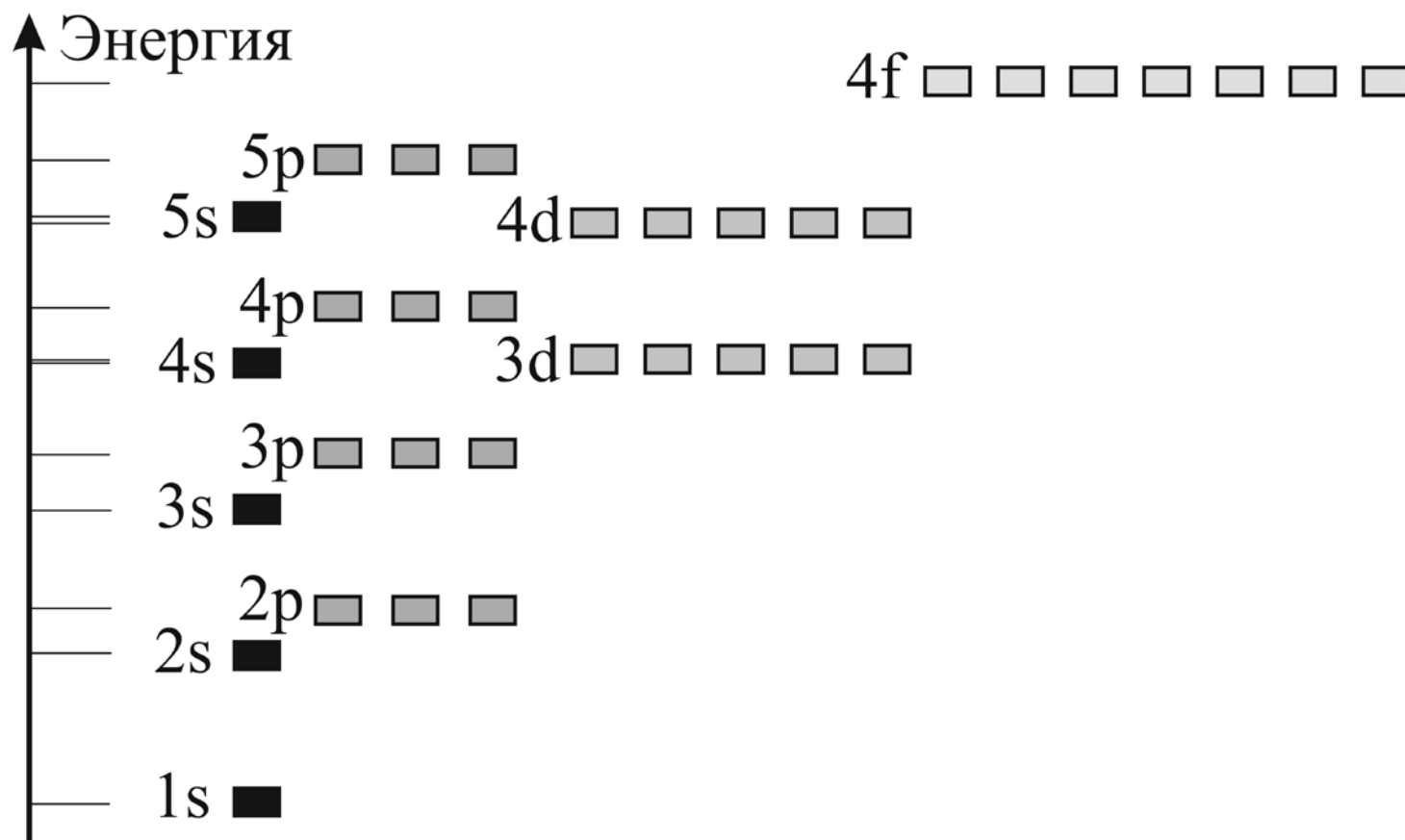


диаграмма помогает
использовать указанное выше

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



Уровни энергии

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

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). Соответственно, они относятся к разным к подгруппам Периодической Системы.

Поэтому число химических элементов в периодах не отвечает правилу $2n^2$: (множитель 2 учитывает две ориентации спина электронов с одинаковыми квантовыми числами n , l , m). Это приводит к следующей последовательности заполнения уровней:

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

Таблица ионных радиусов

Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb
----	-----	------	-----	----	-----	------	-------	----	-----	------	-----	----	-----	------	-------

																¹ H 1- 1.36 Å 1+ 0.01 Å	² He 0 1.22 Å
³ Li 1+ 0.68 Å	⁴ Be 2+ 0.34 Å											⁵ B 3+ 0.20 Å	⁶ C 4+ 0.15 Å	⁷ N 3- 1.48 Å 5+ 0.15 Å	⁸ O 2- 1.36 Å	⁹ F 1- 1.33 Å	¹⁰ Ne 0 1.60 Å
¹¹ Na 1+ 0.98 Å	¹² Mg 2+ 0.74 Å											¹³ Al 3+ 0.57 Å	¹⁴ Si 4+ 0.39 Å	¹⁵ P 3- 1.86 Å 3+ 0.45 Å 5+ 0.35 Å	¹⁶ S 2- 1.82 Å 6+ 0.29 Å	¹⁷ Cl 1- 1.81 Å	¹⁸ Ar 0 1.92 Å
¹⁹ K 1+ 1.38 Å	²⁰ Ca 2+ 1.04 Å	²¹ Sc 3+ 0.83 Å	²² Ti 2+ 0.78 Å 3+ 0.69 Å 4+ 0.64 Å	²³ V 2+ 0.79 Å 3+ 0.64 Å 4+ 0.61 Å 5+ 0.40 Å	²⁴ Cr 2+ 0.83 Å 3+ 0.64 Å 6+ 0.35 Å	²⁵ Mn 2+ 0.91 Å 3+ 0.67 Å 4+ 0.53 Å 7+ 0.25 Å	²⁶ Fe 2+ 0.80 Å 3+ 0.67 Å	²⁷ Co 2+ 0.78 Å 3+ 0.64 Å	²⁸ Ni 2+ 0.74 Å	²⁹ Cu 1+ 0.98 Å 2+ 0.77 Å	³⁰ Zn 2+ 0.80 Å	³¹ Ga 3+ 0.62 Å	³² Ge 2+ 0.65 Å 4+ 0.44 Å	³³ As 3- 1.91 Å 3+ 0.69 Å 5+ 0.47 Å	³⁴ Se 2- 1.93 Å 4+ 0.69 Å 6+ 0.35 Å	³⁵ Br 1- 1.96 Å	³⁶ Kr 0 1.98 Å
³⁷ Rb 1+ 1.52 Å	³⁸ Sr 2+ 1.21 Å	³⁹ Y 3+ 0.90 Å	⁴⁰ Zr 4+ 0.82 Å	⁴¹ Nb 4+ 0.68 Å 5+ 0.64 Å	⁴² Mo 4+ 0.68 Å 6+ 0.59 Å	⁴³ Tc 4+ 0.65 Å	⁴⁴ Ru 4+ 0.62 Å	⁴⁵ Rh 3+ 0.75 Å 4+ 0.65 Å	⁴⁶ Pd 4+ 0.64 Å	⁴⁷ Ag 1+ 1.13 Å	⁴⁸ Cd 2+ 0.99 Å	⁴⁹ In 3+ 0.92 Å	⁵⁰ Sn 2+ 1.22 Å 4+ 0.68 Å	⁵¹ Sb 3- 2.08 Å 3+ 0.76 Å 5+ 0.60 Å	⁵² Te 2- 2.21 Å 4+ 0.90 Å 6+ 0.56 Å	⁵³ I 1- 2.20 Å 7+ 0.50 Å	⁵⁴ Xe 0 2.18 Å
⁵⁵ Cs 1+ 1.74 Å	⁵⁶ Ba 2+ 1.40 Å	⁵⁷ La 3+ 1.03 Å 4+ 0.90 Å	⁷¹ Hf 4+ 0.81 Å	⁷³ Ta 5+ 0.64 Å	⁷⁴ W 4+ 0.68 Å 6+ 0.60 Å	⁷⁵ Re 6+ 0.52 Å	⁷⁶ Os 4+ 0.65 Å	⁷⁷ Ir 4+ 0.65 Å	⁷⁸ Pt 4+ 0.64 Å	⁷⁹ Au 1+ 1.37 Å	⁸⁰ Hg 1+ 1.19 Å 2+ 1.12 Å	⁸¹ Tl 1+ 1.50 Å 3+ 0.95 Å	⁸² Pb 2+ 1.29 Å 4+ 0.76 Å	⁸³ Bi 3+ 1.17 Å 5+ 0.76 Å	⁸⁴ Po 4+ 1.01 Å 6+ 0.67 Å	⁸⁵ At 7+ 0.62 Å	⁸⁶ Rn -
⁸⁷ Fr 1+ 1.70 Å	⁸⁸ Ra 2+ 1.48 Å	⁸⁹ Ac 3+ 1.12 Å															

Для элементов VIIIb приведены атомные радиусы



2
8
8
18
18
32

Для элементов VIIIb приведены атомные радиусы

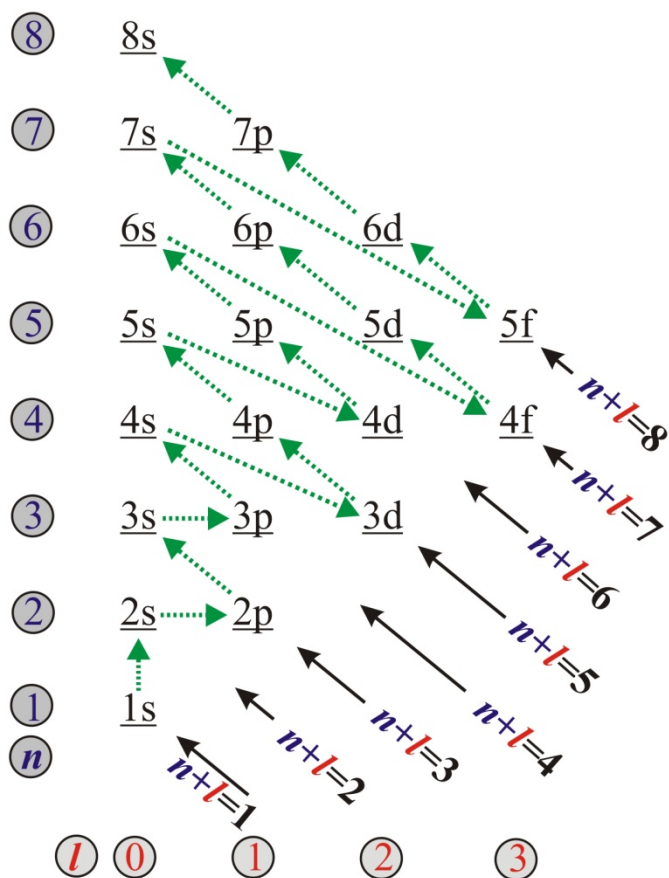
s - элементы	⁵⁸ Ce 3+ 1.02 Å 4+ 0.87 Å	⁵⁹ Pr 3+ 0.99 Å	⁶⁰ Nd 3+ 0.98 Å	⁶¹ Pm 3+ 0.97 Å	⁶² Sm 3+ 0.96 Å	⁶³ Eu 2+ 1.17 Å 3+ 0.95 Å	⁶⁴ Gd 3+ 0.94 Å	⁶⁵ Tb 3+ 0.92 Å	⁶⁶ Dy 3+ 0.91 Å	⁶⁷ Ho 3+ 0.90 Å	⁶⁸ Er 3+ 0.89 Å	⁶⁹ Tm 3+ 0.88 Å	⁷⁰ Yb 3+ 0.87 Å	⁷¹ Lu 3+ 0.86 Å
p - элементы	⁹⁰ Th 3+ 1.08 Å 4+ 0.95 Å	⁹¹ Pa 3+ 1.04 Å 4+ 0.90 Å	⁹² U 3+ 1.03 Å 4+ 0.89 Å 5+ 0.76 Å 6+ 0.52 Å	⁹³ Np 3+ 1.01 Å 4+ 0.87 Å	⁹⁴ Pu 3+ 1.00 Å 4+ 0.86 Å	⁹⁵ Am 3+ 0.99 Å 4+ 0.85 Å	⁹⁶ Cm 3+ 0.97 Å	⁹⁷ Bk 3+ 0.96 Å	⁹⁸ Cf 3+ 0.95 Å	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	¹⁰³ Lr
d - элементы														
f - элементы														

Лантаноиды
Актиноиды

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) ($n+l=3$)



$1s^2 2s^1$

$1s^2 2s^2$

$1s^2 2s^2 2p^1$

$1s^2 2s^2 2p^2$

$1s^2 2s^2 2p^3$

$1s^2 2s^2 2p^4$

$1s^2 2s^2 2p^5$

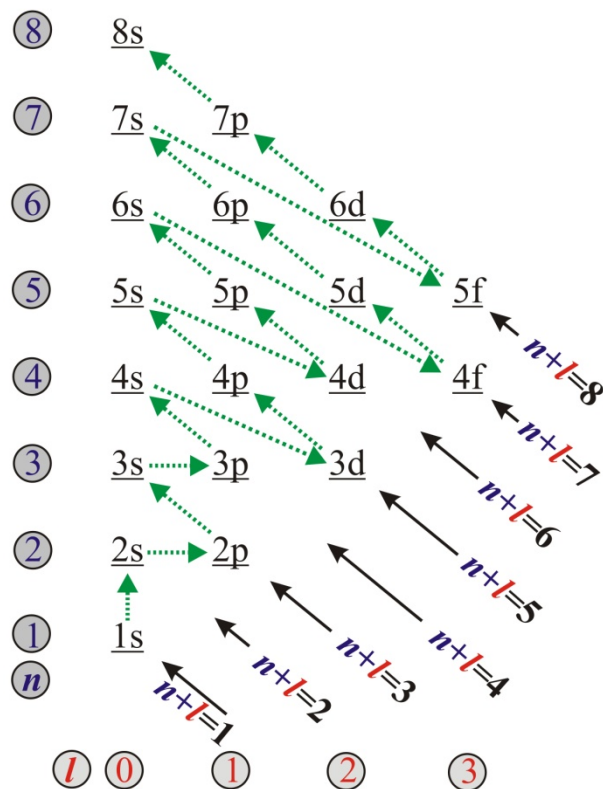
$1s^2 2s^2 2p^6$

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

Схематическая последовательность уровней энергии в многоэлектронных атомах

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		I	II	III	IV	V	VI	VII	()
$n = 3$	3	11 Na	12 Mg	13 Al									14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar

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



$[\text{Ar}] + 3s^1$

$[\text{Ar}] + 3s^2$

$[\text{Ar}] + 3s^2 3p^1$

$[\text{Ar}] + 3s^2 3p^2$

$[\text{Ar}] + 3s^2 3p^3$

$[\text{Ar}] + 3s^2 3p^4$

$[\text{Ar}] + 3s^2 3p^5$

$[\text{Ar}] + 3s^2 3p^6$

Na	↑			
Mg	↑↓			
Al	↑↓	↑		
Si	↑↓	↑	↑	
P	↑↓	↑	↑	↑
S	↑↓	↑↓	↑	↑
Cl	↑↓	↑↓	↑↓	↑
Ar	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII	()
$n = 4$	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
↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
		↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
			↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
				↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
					↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
												↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓
													↑	↑	↑	↑↓	↑↓
														↑	↑	↑	↑↓

подгруппа (кучпо!)

Немногочисленные отклонения от строгого выполнения правил связаны с 2 причинами:

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

Cr $3d^5 4s^1$ (а не $3d^4 4s^2$)

Mo

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

Pd

Pt

Au $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ (а не $4f^{14} 5d^9 6s^2$)

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
Y
La

Лантаноиды

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

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

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



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

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**



В 1787 году в окрестностях Иттербю офицером Карлом Акселем Аррениусом был найден необычно тяжелый минерал, который впоследствии называли гадолинитом, который содержал в себе неизвестные науке химические элементы...

Четыре из вновь найденных элементов были позже названы в честь поселения с населением 3000 человек!

иттрий (Y), тербий (Tb), эрбий (Er), иттербий (Yb).

Европейское химическое общество присудило руднику Иттербю награду «Исторические достопримечательности» за 2018 год «*в знак признания той роли, которую она сыграла в истории химии и европейского чувства принадлежности между людьми и идеями*»



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	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
3* 0,102 4* 0,088	3* 0,100	3* 0,099	3* (0,098)	3* 0,097	3* 0,097	3* 0,094	3* 0,089	3* 0,088	3* 0,086	3* 0,085	3* 0,085	3* 0,081	3* 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	$4f^2 6s^2$	3, 4	Тербий	Tb	$4f^9 6s^2$	3, 4
Празеодим	Pr	$4f^3 6s^2$	3, 4	Диспрозий	Dy	$4f^{10} 6s^2$	3, 4
Неодим	Nd	$4f^4 6s^2$	3	Гольмий	Ho	$4f^{11} 6s^2$	3
Прометий	Pm	$4f^5 6s^2$	3	Эрбий	Er	$4f^{12} 6s^2$	3
Самарий	Sm	$4f^6 6s^2$	2, 3	Тулий	Tm	$4f^{13} 6s^2$	2, 3
Европий	Eu	$4f^7 6s^2$	2, 3	Иттербий	Yb	$4f^{14} 6s^2$	2, 3
Гадолиний	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	3	Лютеций	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	3

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

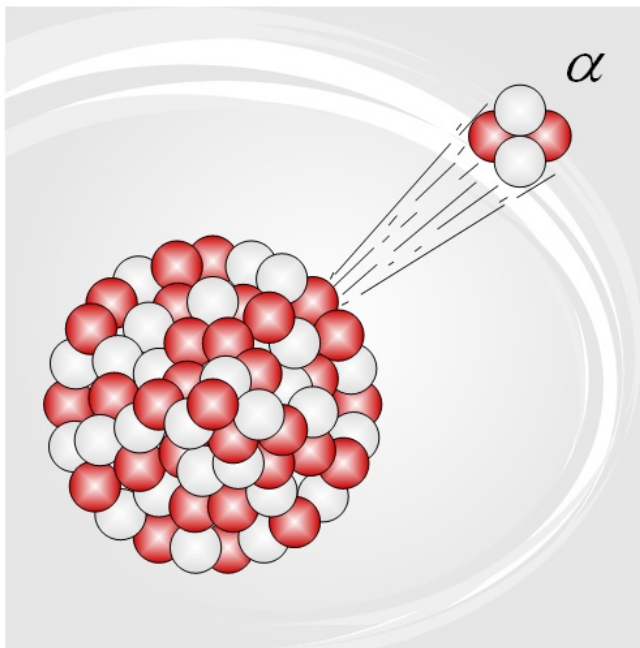
Элемент		Электронная конфигурация	Степень окисления	Элемент		Электронная конфигурация	Степень окисления
Торий	Th	$5f^2 7s^2$	3, 4	Берклий	Bk	$5f^9 7s^2$	3, 4
Протаكتиний	Pa	$5f^3 7s^2$	3, 4, 5	Калифорний	Cf	$5f^{10} 7s^2$	2, 3
Уран	U	$5f^3 6d^1 7s^2$	3, 4, 5, 6	Эйнштейний	Es	$5f^{11} 7s^2$	2, 3
Нептуний	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
	$5f^0 0,102$ $4^+ 0,088$	$5f^1 0,100$	$5f^2 0,099$ $5^+ (0,098)$	$5f^3 0,097$	$5f^4 0,097$	$5f^5 0,094$	$5f^6 0,089$	$5f^7 0,088$	$5f^8 0,086$	$5f^9 0,085$	$5f^{10} 0,085$	$5f^{11} 0,085$	$5f^{12} 0,081$	$5f^{13} 0,080$
Актиноиды	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
	$5f^0 0,108$ $4^+ 0,095$	$5f^1 0,106$ $4^+ 0,091$	$5f^2 0,104$ $4^+ 0,089$	$5f^3 0,102$ $4^+ 0,088$	$5f^4 0,101$ $4^+ 0,086$	$5f^5 0,100$ $4^+ 0,085$								

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 (α-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

Уран-свинцовый метод

Применим к геологическим объектам, содержащим уран, и основан на определении того, какая его доля успела распасться за время существования объекта (*с момента кристаллизации минералов в нём*). Используются два изотопа урана, цепочки распада которых кончаются разными изотопами свинца; это сильно повышает надёжность результатов.

$^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ с периодом полураспада 4,47 млрд лет,

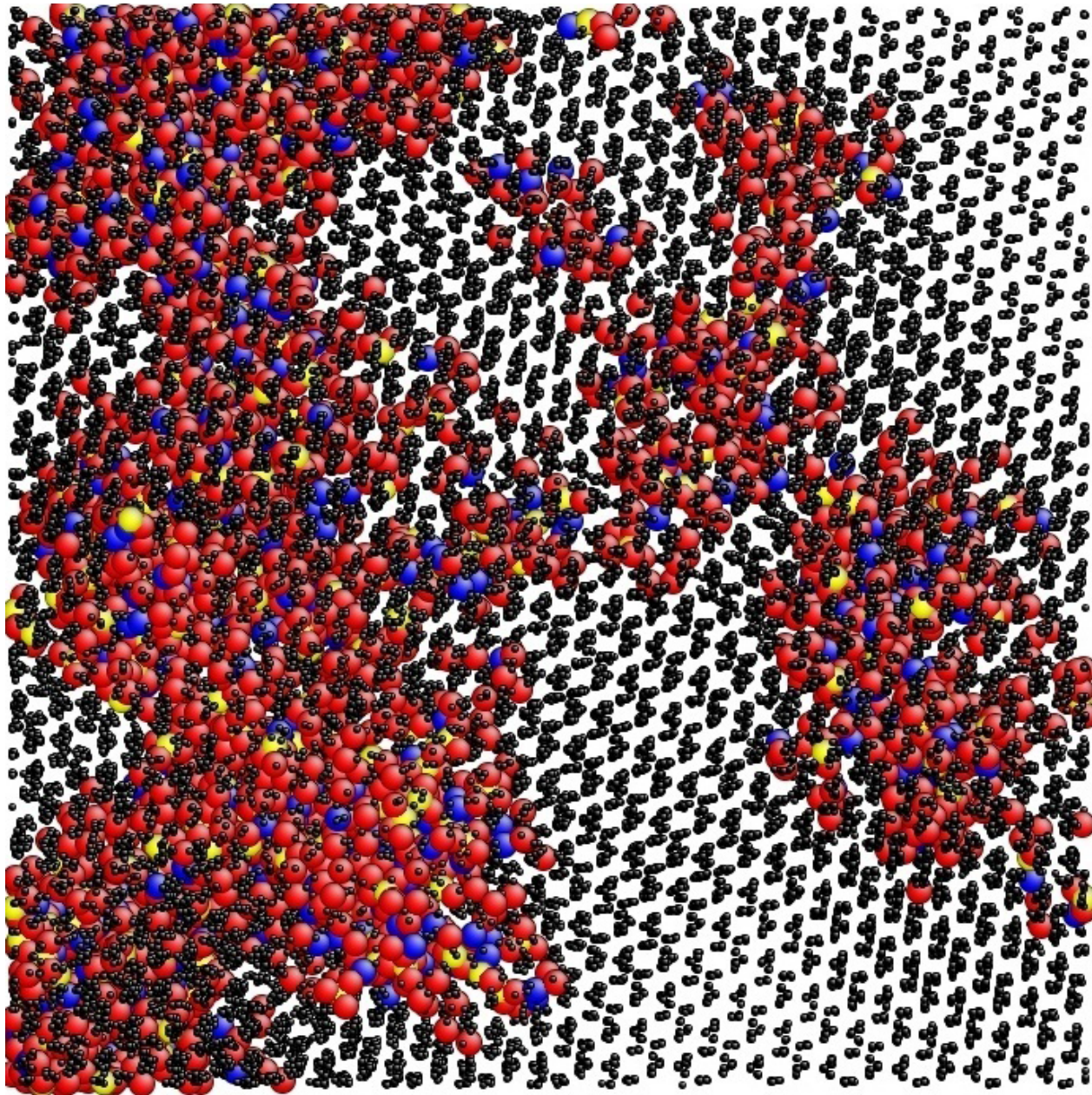
$^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ с периодом полураспада 0,70 млрд лет

Иногда в дополнение к ним используют распад тория-232 (**уран-торий-свинцовый метод**):

$^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$ с периодом полураспада 14,0 млрд лет

Чаще всего для датировок уран-свинцовым методом используют циркон. Следующие по важности применяемые минералы — монацит

Вот так примерно это происходит



Похоже, правда?



Анонс

ЛЕКЦИЯ 2

- Орбитальный и средний радиус атома (иона)
- Потенциал ионизации
- Сродство к электрону
- Сколько энергетических батончиков в 1 эВ
- О 2- существует?

