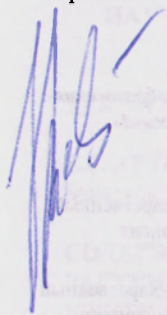


Учреждение образования
«Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина»



Менделеевские чтения 2016

Сборник материалов
Международной научно-практической конференции
по химии и химическому образованию

Брест, 26 февраля 2016 года

Брест
БрГУ имени А.С. Пушкина
2016

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов, Ф. М. Коррозионностойкие бетоны и железобетонные-струкции / Ф. М. Иванов, Г. В. Любарская. – М. : Наука, 1981. – 302 с.
2. Ступень, Н. С. Исследование системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в присутствии ионов SO_4^{2-} и HCO_3^- / Н. С. Ступень, Б. С. Шевченко, Ю. В. Волынчук // Весн. Брэсц. ун-та. – 2003. – № 2 (34). – С. 55–61.

УДК 541

С.Ю. ЕЛИСЕЕВ

Беларусь, Минск, БГПУ имени М. Танка

**ОТНОСИТЕЛЬНОСТЬ РАЗМЕРОВ РАДИУСОВ
АТОМОВ И ИОНОВ**

От величины радиусов атомов и ионов элементов зависят многие физические и химические свойства соединений, поэтому знание радиусов атомов или ионов принципиально важно.

Существует несколько систем определения радиусов атомов и ионов. Это может вызывать определенные затруднения у студентов. Необходимо постоянно акцентировать внимание студента на строении электронных оболочек элементов, входящих в соединение, характере связей рассматриваемого соединения. Необходимо четко определять о каком виде радиуса идет речь и о способе его определения.

Значения радиусов атомов зависят от метода их определения, свойств самого атома, характера его окружения (координационного числа – кч) и типа химической связи в кристаллической структуре.

Размеры атома или иона в основном определяются электронным строением взаимодействующих друг с другом атомов или ионов. Электронные облака не имеют резко очерченных границ. Принимается, что атомы и ионы обладают сферически симметричной электронной конфигурацией и в первом приближении их можно считать шарами¹. Конечно, их нельзя считать «бильярдными шарами», скорее их можно представить «резиновыми мячиками», в определенных условиях, меняющих свой размер [1].

С точки зрения квантовой механики невозможно определить абсолютные размеры атомов, т.к. электронная плотность теоретически обращается в нуль лишь на бесконечном удалении электрона от ядра. В то же время электронное облако сильно размывается уже на отрезке в несколько

¹ Ионы в большей степени можно считать жесткими несжимающимися заряженными шарами.

десятков нанометров² от ядра. Поэтому радиусы атомов и ионов рассматривают как *эффективные*³, зависящие от того, в каком химическом соединении они определены, т.е. должны учитываться такие факторы, как – структура вещества, характер связи, степень окисления элементов и т.д. Из-за различного состояния атомов в молекуле или кристалле не может быть единого типа атомных радиусов, и, следовательно, надо определить несколько видов радиусов и в дальнейшем оперировать ими.

Существует понятие о радиусах несвязанных и связанных атомов, а среди последних – о радиусах ван-дер-ваальсовых, ковалентных, ионных, металлических.

Ван-дер-ваальсовы радиусы. Ван-дер-ваальсовыми радиусами считают половину межъядерного расстояния между ближайшими одноимёнными атомами, не связанными между собой химической связью и принадлежащими разным структурным единицам (например, в атомных или молекулярных кристаллах). Сила, удерживающая их вместе, – это слабое дисперсионное притяжение, точно уравновешенное силой отталкивания заполненных энергетических уровней. В этом случае половина межъядерного расстояния может быть приписана каждому из атомов; она определяет радиус валентно-несвязанного атома, или ван-дер-ваальсов радиус.

Их значения могут быть использованы для расчета межъядерных расстояний между валентно-несвязанными атомами [2].

Ионные радиусы. В твердом состоянии⁴ ионы упакованы так плотно, что каждый из них окружен, возможно, большим числом ионов противоположного заряда. Это число ионов, окружающих данный ион, называют *координационным числом* (кч) этого иона. Межионное расстояние r в кристалле КА можно рассматривать как сумму радиуса катиона K^+ (r_K) и радиуса аниона A^- (r_A), предполагая, что эти *ионные радиусы* постоянны, независимо от окружения иона. Это предположение справедливо только в случае, если ионы действительно несжимаемы. Экспериментальные определения дают только межионное расстояние r , и его необходимо распределить между этими двумя ионами. Для этого применяют различные методы. Например, в кристалле, где анионы велики, а катионы малы, анионы могут соприкасаться друг с другом (катионы занимают места между анионами), межионное расстояние определяется анионами. Радиусы анионов равны половине межатомного расстояния.

Современные методы исследования структур позволяют получить экспериментальные контурные диаграммы электронной плотности в ионных кристаллах. Если на такой диаграмме межатомное расстояние разде-

² 1 нм (нанометр) = 10^{-9} м. 1 Å (ангстрем) = 10^{-10} м. 1 Å = 0,1 нм. 1 пм (пикометр) = 10^{-12} м.

³ Эффективные радиусы часто называют кажущимися.

⁴ Непосредственное измерение радиусов изолированных атомов или ионов невозможно, обычно измеряют межатомные расстояния либо в кристаллах, либо в молекулах в газообразном состоянии.

лить на два отрезка в том месте, где электронная плотность между ионами минимальна, то можно вычислить радиусы ионов⁵.

Если такими способами получены надежные значения для нескольких ионов, остальные легко вычислить, предположив аддитивность их величин. В действительности экспериментальные результаты показывают, что ионные радиусы не постоянны, а изменяются с изменением координационного числа. Обычно приводят значения для координационного числа 6 и эти значения известны как *кристаллические радиусы* (могут приводиться данные и для иных координационных чисел, что обязательно указывается).

Для катионов одного элемента повышение заряда ведет к сжатию не только потому, что ион становится меньше из-за потери электронной плотности, но и потому, что с повышением заряда катион в большей степени притягивает анионы.

Как для катионов, так и для анионов кристаллические радиусы увеличиваются с возрастанием координационного числа. При повышении координационного числа сила отталкивания между противоионами возрастает и заставляет их немного раздвигаться [2].

Потеря атомом электронов приводит к уменьшению его эффективных размеров, а присоединение – к увеличению. Поэтому радиус положительно заряженного иона (катиона) всегда меньше, а радиус отрицательно заряженного иона (аниона) всегда больше радиуса соответствующего электронейтрального атома: $r_{\text{аниона}} > r_{\text{атома}} > r_{\text{катиона}}$.

Радиус иона тем сильнее отличается от радиуса атома, чем больше заряд иона. Например, орбитальные радиусы атома хрома и ионов Cr^{2+} и Cr^{3+} соответственно равны 43, 41 и 40 пм.

Необходимо четко акцентировать внимание студентов на следующих тенденциях: у элементов, принадлежащих к одному периоду, атомные и ионные радиусы по мере увеличения заряда ядра, в общем, уменьшаются. Наибольшее уменьшение радиусов наблюдается у *s*- и *p*-элементов малых периодов, т.к. у них происходит заполнение внешнего электронного слоя. Прибавляющиеся электроны описываются орбиталями с почти равными характеристиками (главное квантовое число электронов внешней оболочки *n* – постоянно). Поэтому увеличивающийся по периоду заряд ядра притягивает электроны с большей силой, что уменьшает радиус. В больших же периодах в пределах семейств *d*- и *f*-элементов наблюдается более плавное уменьшение радиусов, т.к. происходит заполнение глубинных подоболочек. Это уменьшение называется соответственно *d*- и *f*-сжатием.

В подгруппах элементов радиусы атомов и одновалентных ионов увеличиваются. Однако увеличение радиусов при одинаковом возрастании заряда ядра в подгруппах *s*- и *p*-элементов больше такового в подгруппах

⁵ Карты распределения электронной плотности имеются лишь для небольшого числа ионных кристаллов.

d-элементов. Для *d*-элементов характерна особенность – увеличение атомных и ионных радиусов в основном отвечает переходу от элементов 4-го к элементам 5-го периода. Радиусы же *d*-элементов 5-го и 6-го периодов одной подгруппы примерно одинаковы. Объясняется это тем, что увеличение радиусов за счет возрастания числа электронных слоев при переходе от 5-го к 6-му периоду компенсируется *f*-сжатием, вызванным заполнением 4*f*-подслоя у *f*-элементов 6-го периода [3].

Ковалентные радиусы. За ковалентный радиус атома при одинарной связи принимают половину расстояния (*l*) между ядрами двух одинаковых атомов. Известно, что длина связи C–C в алмазе и у большого числа органических соединений равна 154 ± 1 пм, откуда ковалентный радиус равен 77 пм. Аналогично ковалентный радиус атома Si равен 117 пм. Вычисленная на основании этих значений длина одинарной связи C–Si равна 194 пм, что хорошо совпадает с экспериментально найденным значениям длины C–Si в SiC и $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$.

Поскольку при образовании ковалентных гомоатомных молекул происходит перекрывание внешних электронных оболочек, ковалентные радиусы атомов зависят, главным образом, от размеров внутренней электронной оболочки [3].

Во многих случаях измерить длину одинарной гомоатомной связи невозможно, поэтому значение ковалентного радиуса атома элемента В можно получить вычитанием ковалентного радиуса атома элемента А из длины гетероатомной связи А–В ($l_{AB} = r_A + r_B$).

В молекулах с несколькими крупными атомами-заместителями вокруг небольшого центрального атома (CBr_4 , Cl_4) взаимное отталкивание заместителей приводит к удлинению связи.

Приближение правила аддитивности становится неудовлетворительным, когда изменяется (увеличивается) кратность связи и когда велико различие в электроотрицательности химически связанных атомов (т.е. при увеличении ионности связи). Зависимость от электроотрицательности атомов может быть выражена эмпирическим соотношением, предложенным Полингером и Стивенсоном:

$$r_{AB} = r_A + r_B - 0,9 (\chi_A - \chi_B),$$

где χ_A и χ_B – электроотрицательности элементов А и В по Полингу [4].

Металлический радиус. Металлический радиус также (как и ковалентный) в молекулах или кристаллах соответствующих простых веществ) равен половине расстояния между центрами двух соседних ионов элементов в кристаллической решетке металла, и так же, как и ионные радиусы, зависит от координационного числа (обычно рассматривают $kч = 12$) [5].

За последние десятилетия (начиная с середины 60-х годов) в связи с бурным развитием электронно-вычислительной техники получило широ-

кое распространение понятие об *орбитальных радиусах атомов* (радиусы Слейтера). **Орбитальные радиусы** – это расстояния от ядра до наиболее удаленного от него максимума функции радиального распределения электронной плотности. Для любого атома может быть только один орбитальный радиус в нормальном состоянии и сколько угодно значений орбитального радиуса в возбужденных состояниях [6].

Из самого понятия орбитального радиуса следует, что он ближе к истинному размеру атома, чем эффективный радиус. В отличие от эффективного, орбитальный радиус является характеристикой свободного атома или иона и не зависит от природы химической связи и других факторов.

Для предсказания межатомных расстояний в молекулах и кристаллах необходимо знание орбитальных радиусов атомов не только в нормальном, но и возбужденных состояниях. Однако проблема их вычисления пока не решена.

Для металлических элементов характерно удовлетворительное совпадение значений эффективных и орбитальных радиусов [6].

На наш взгляд, орбитальные радиусы наиболее применимы для соединений с металлической и ковалентной связью. Понятие размера атома не является строгим и зависит от способа определения. Но, как правило, различные способы определения дают близкие друг другу результаты, во всяком случае – коррелируют друг с другом. Эволюция понятия радиуса включает в себя несколько этапов: установление различных видов радиусов для описания различных кристаллов и типов связей и детализацию правил, устанавливающих связь одних видов радиусов с другими, для получения большего согласия с экспериментальными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барнард, А. Теоретические основы неорганической химии / А. Барнард. – М. : Мир, 1968. – 362 с.
2. Хьюи, Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи. – М. : Химия, 1987. – 696 с.
3. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М. : Высш. шк., 1981. – 680 с.
4. Дей, К. Теоретическая неорганическая химия / К. Дей, Д. Селбин. – М. : Химия, 1976. – 568 с.
5. Общая химия в формулах, определениях, схемах / И. Е. Шиманович [и др.]. – Минск : Універсітэцкае, 1996. – 328 с.
6. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия / Я. А. Угай. – М. : Высш. шк., 1997. – 528 с.