

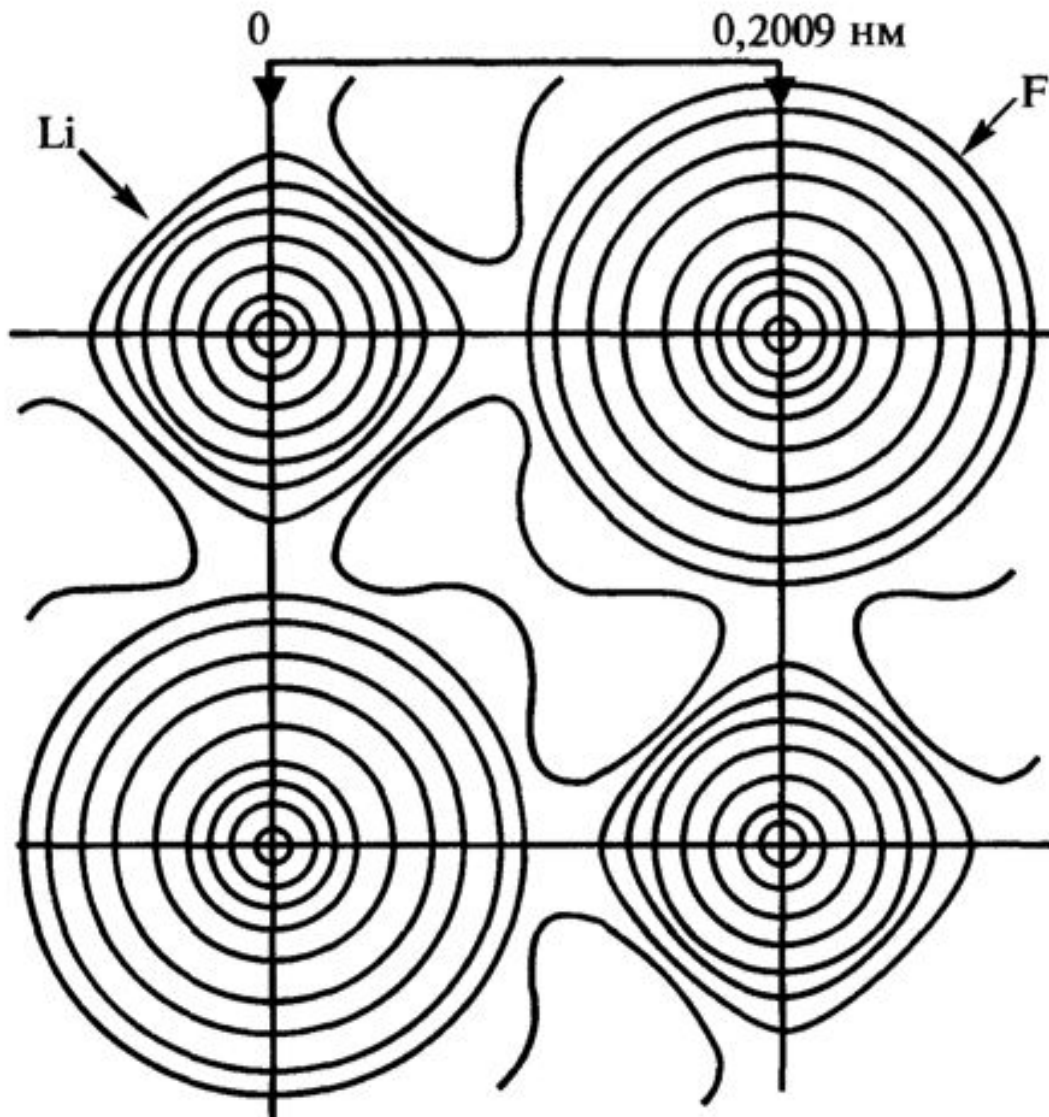
Концепции химической СВЯЗИ



Лекцию подготовил: [Шлапаков Никита](#),
студент 6 курса Химического факультета
МГУ.

Вороново,
2019

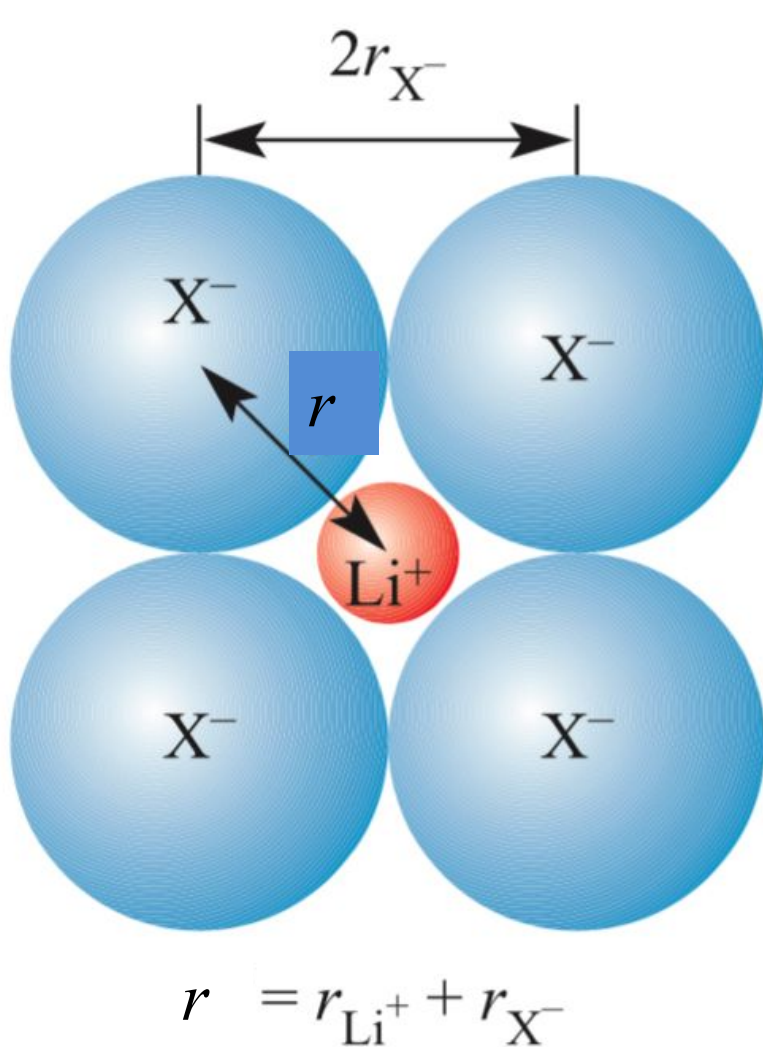
Ионная связь



Жёсткие
шарики...

... с
зарядом

Теоретический подход



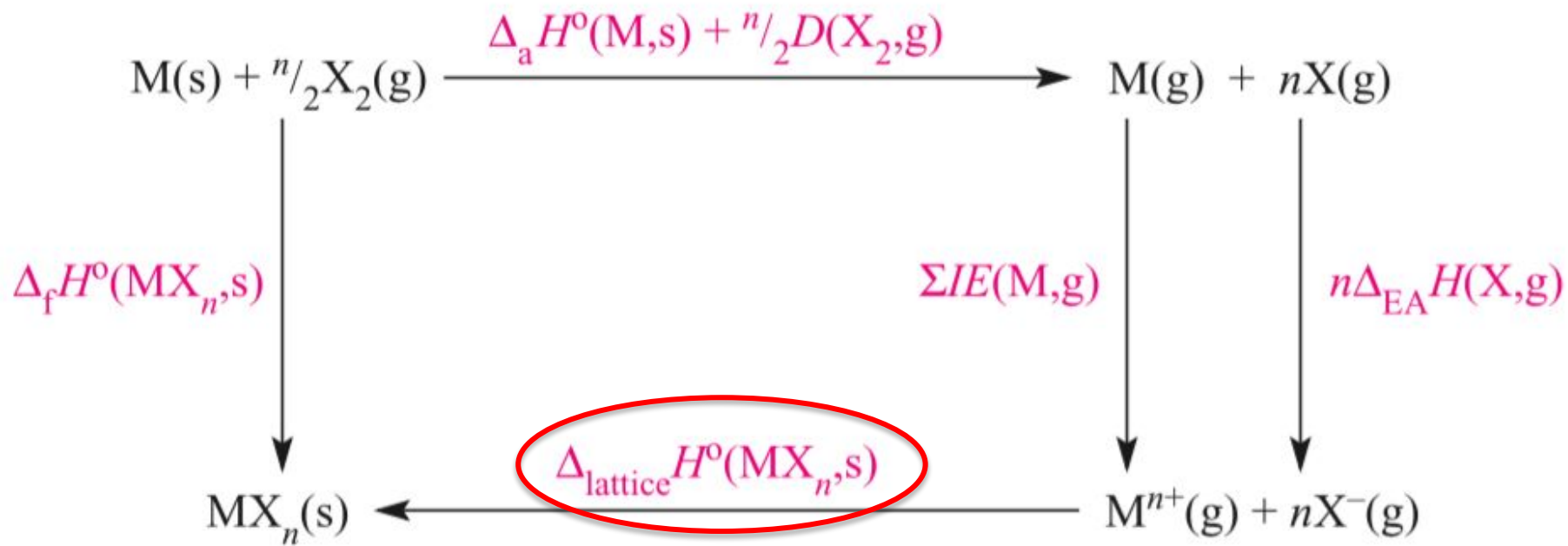
$$\Delta U = -\frac{LA|z_+||z_-|e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Из структуры кристалла
находим LA и r

Cation	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
r_+ / pm	76	102	138	149	170
Anion	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	
r_- / pm	133	181	196	220	

Экспериментальный подход

Цикл Борна-Габера



Несоответствие $\Delta H_{\text{расчёт}} - \Delta H_{\text{эксперимент}}$



Что же делать???

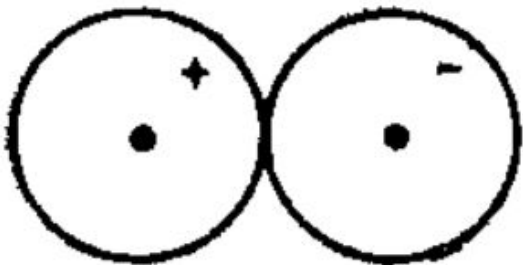
Поляризуемость

$$\Phi = Z^+ / r$$

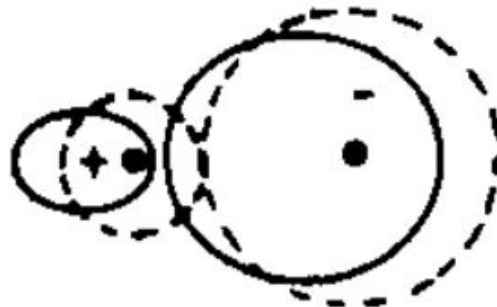
Потенциал поляризации

Li ⁺	17	Be ²⁺	64	B ³⁺	150
Na ⁺	10	Mg ²⁺	31	Al ³⁺	60
K ⁺	8	Ca ²⁺	20	Ga ³⁺	48

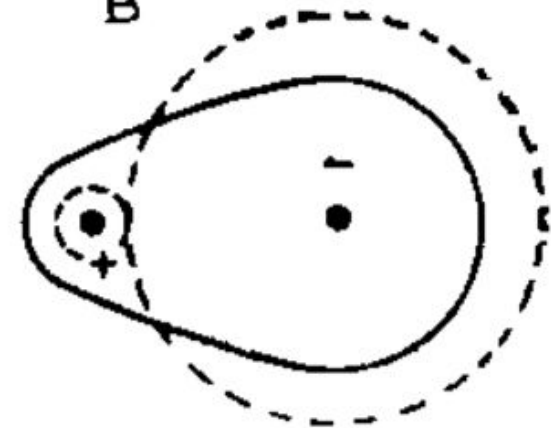
а



б



в



Правила Фаянса

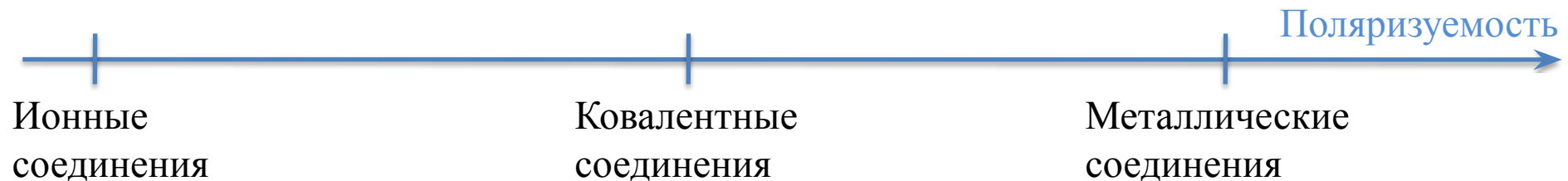
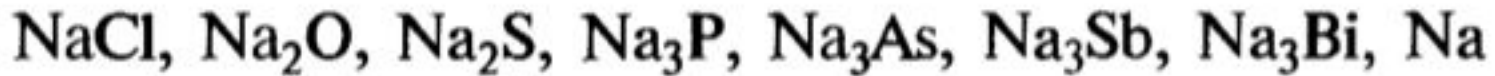
1. Поляризующая способность катиона характеризуется величиной его потенциала поляризации (чем меньше и беднее катион, тем больше ему хочется чего-нибудь отнять)
2. Поляризуемость аниона выше с увеличением заряда и размера аниона (чем больше и богаче анион, тем легче он теряет своё добро)
3. Поляризующая способность катиона, имеющего оболочку благородного газа ниже по сравнению с катионом, имеющим частично заполненную внешнюю электронную оболочку (катионы d-элементов опаснее, чем катионы s- и p-элементов)

Поменяем ионы

Меняем катион



Меняем анион



Влияние на физические свойства

Температуры плавления солей

BeCl_2 450 °C

NaBr 755 °C

LiF 870 °C

CaCl_2 772 °C

MgBr_2 700 °C

LiCl 613 °C

HgCl_2 276 °C

AlBr_3 97,5 °C

LiBr 547 °C

LiI 446 °C

Влияние на химические свойства

Температуры разложения карбонатов

BeCO_3 100 °C

MgCO_3 400 °C,

CaCO_3 900 °C

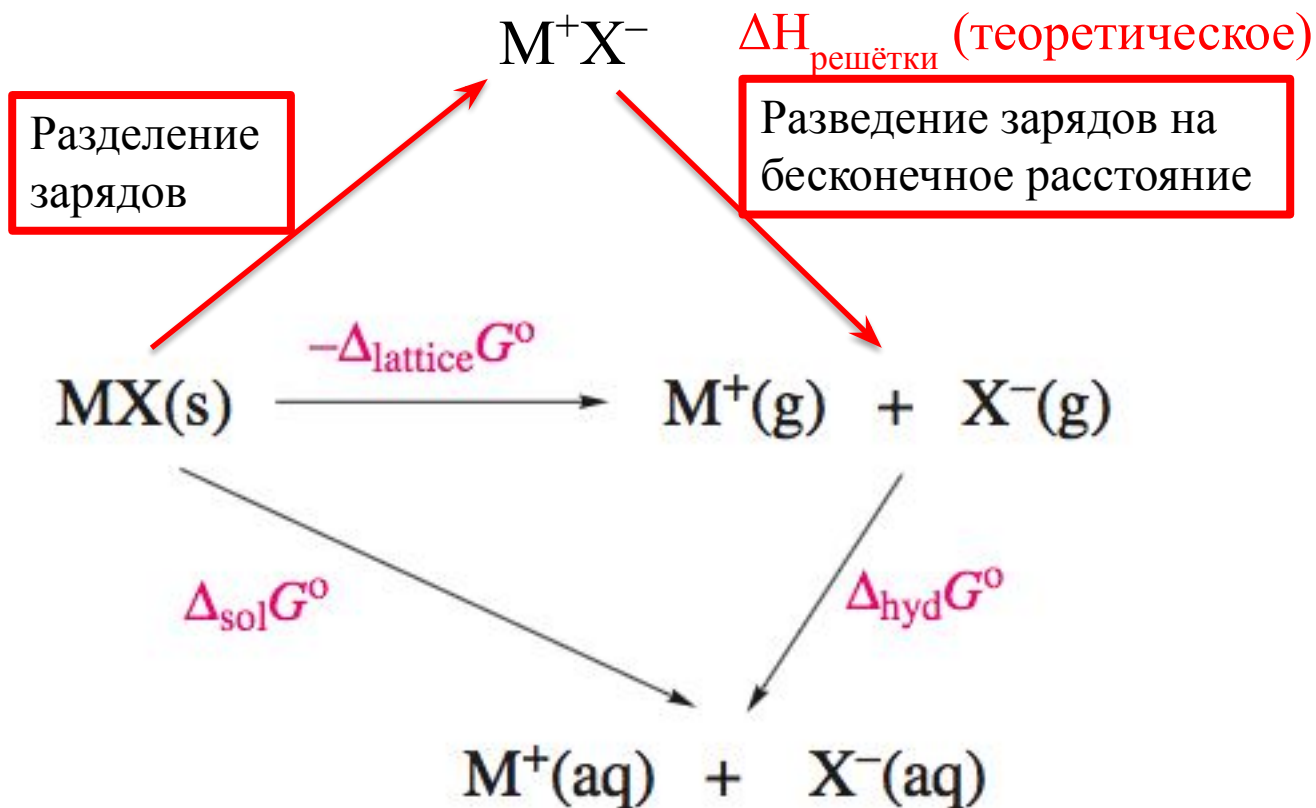
SrCO_3 1290 °C

BaCO_3 1360 °C

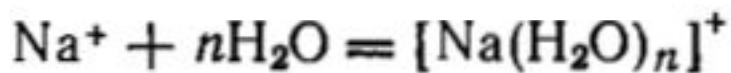
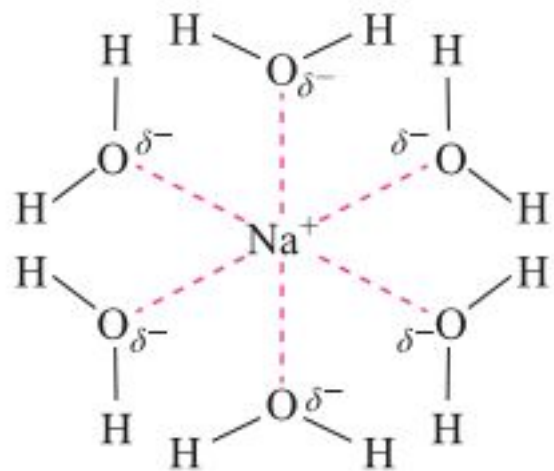
CdCO_3 и PbCO_3 ≈ 350 °C

Влияние на химические свойства

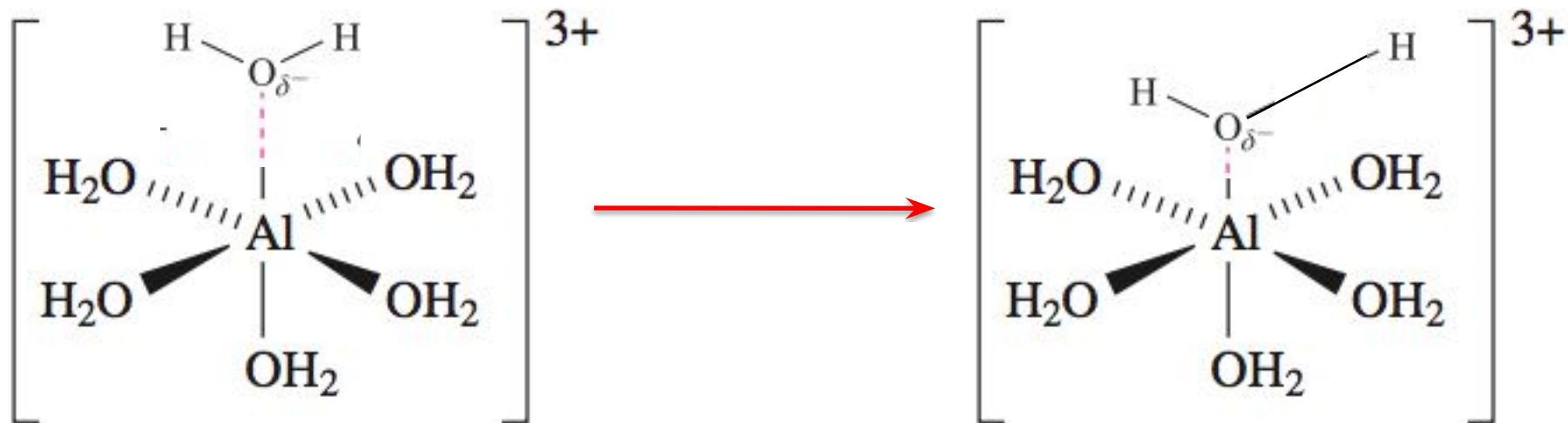
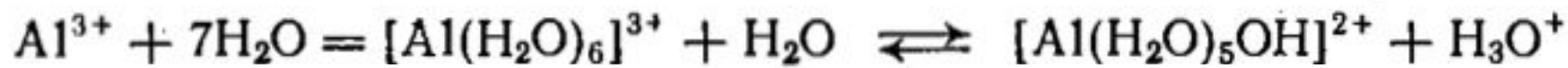
Приращение величины $\Delta H_{\text{решётки}}$



Гидролиз – удел «плохих парней»

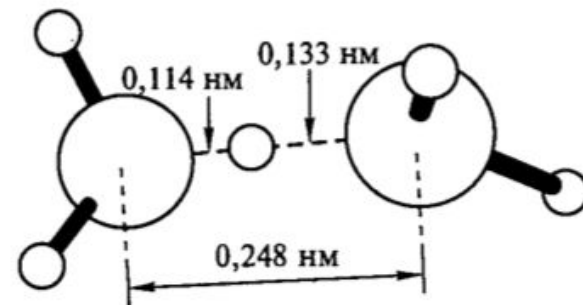
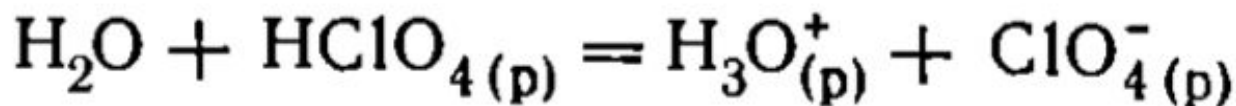


рК_г	Na^+	14,48	Al^{3+}	5,14
	Li^+	13,82	Fe^{3+}	2,19
	Ba^{2+}	13,82	V^{3+}	2,92
	Cd^{2+}	11,70	Cr^{3+}	4,01
	Mn^{2+}	10,70	Ga^{3+}	3,40
	Fe^{2+}	10,1	Zr^{4+}	0,22
	Zn^{2+}	9,60	Hf^{4+}	0,12
	Co^{2+}	9,6		
	Cu^{2+}	7,53		

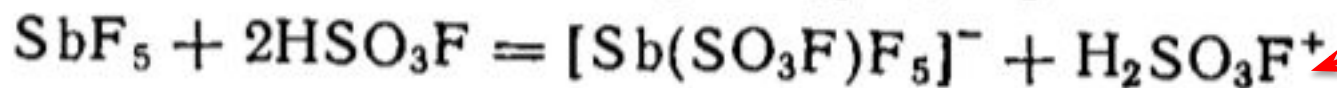
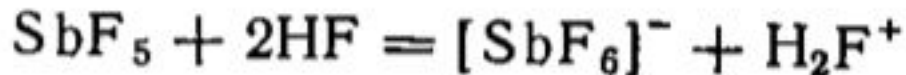


Протон – самый опасный катион

Протон никогда не гуляет один!!!

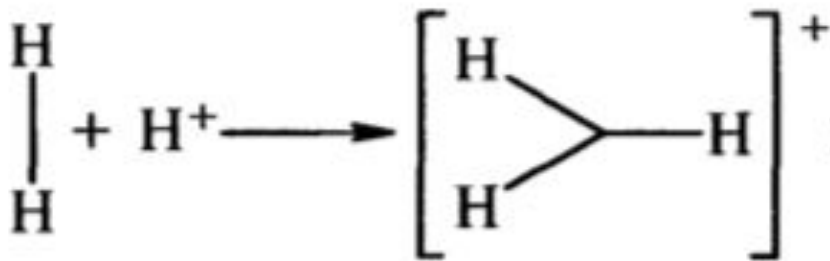


Суперкислоты – среда, где протон не стесняется!



Крайне
кислые
частицы

Даже столь непохожие на основания вещества, как Хе, Н₂, Cl₂, Вг₂ и СО₂, могут принимать ионы Н⁺ от сверхкислот

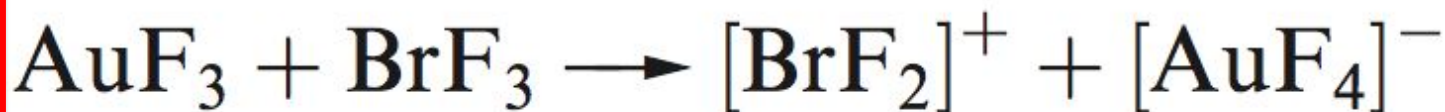
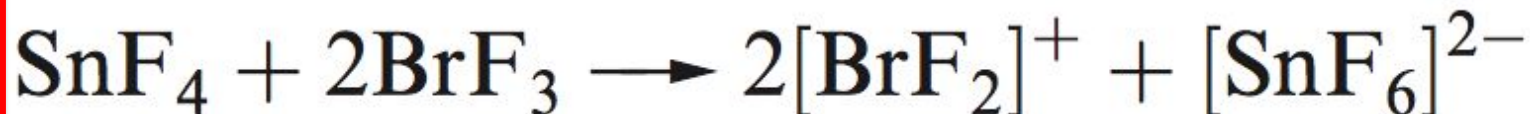
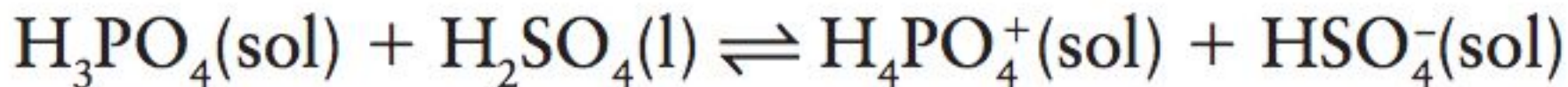
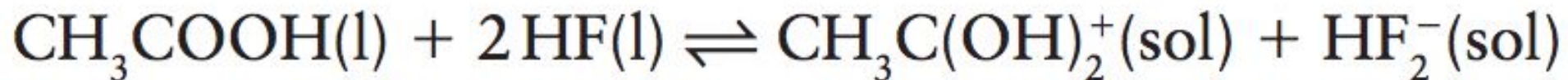


Двухэлектронная трёхцентровая связь!
«Голый» протон чувствует даже
связанные пары электронов!

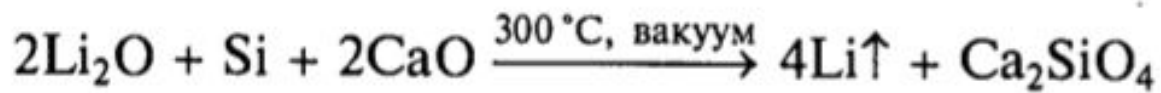
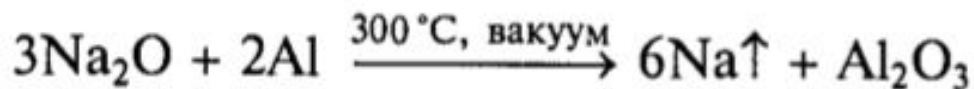
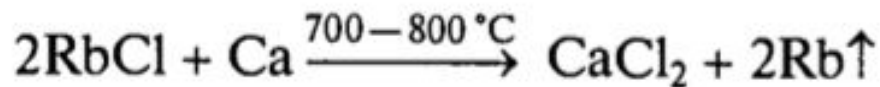
Кислотность Льюиса



Амфотерность повсюду!



Энтропийные факторы

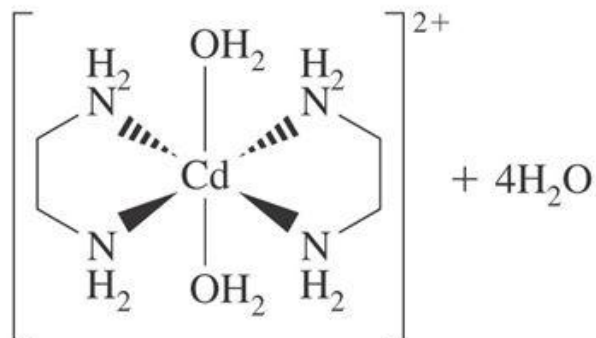
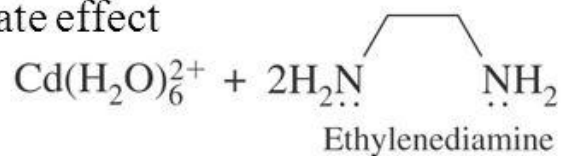


Менее щелочные
элементы вытесняют
более щелочные!
Это неслыханно!!!

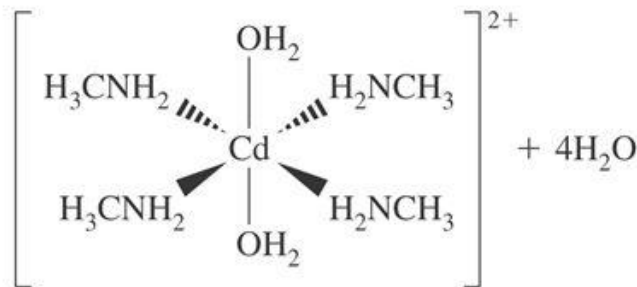
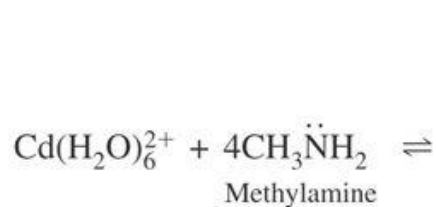
Chelating ligand

Chelation

Chelate effect



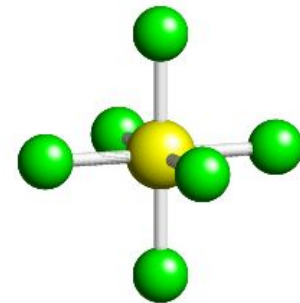
$$K \equiv \beta_2 = 8 \times 10^9$$



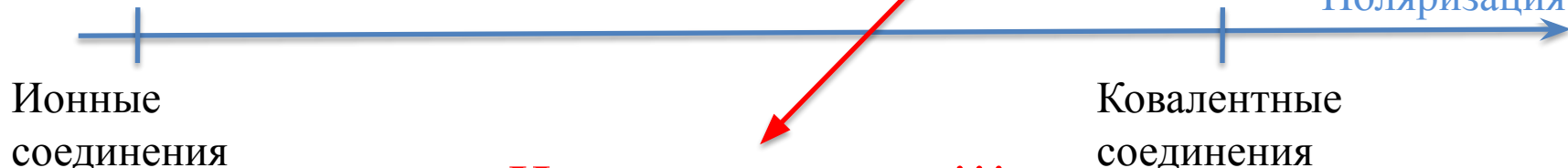
$$K \equiv \beta_4 = 4 \times 10^6$$

Одна связь
внутри лиганда
увеличивает
устойчивость
комплекса в 1000
раз!

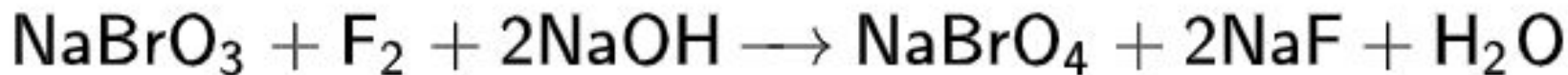
Факторы симметрии



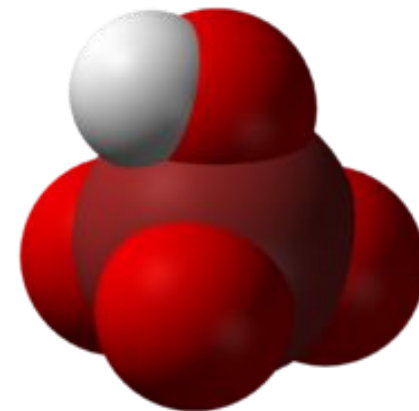
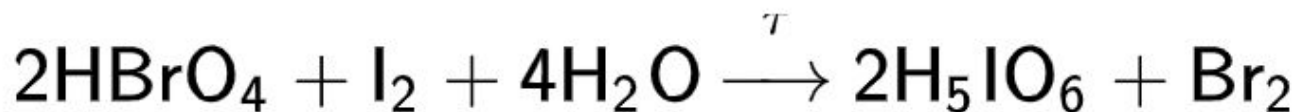
NaF, MgF₂, AlF₃, SiF₄, PF₅, SF₆, IF₇, F₂



Не гидролизуется!!!

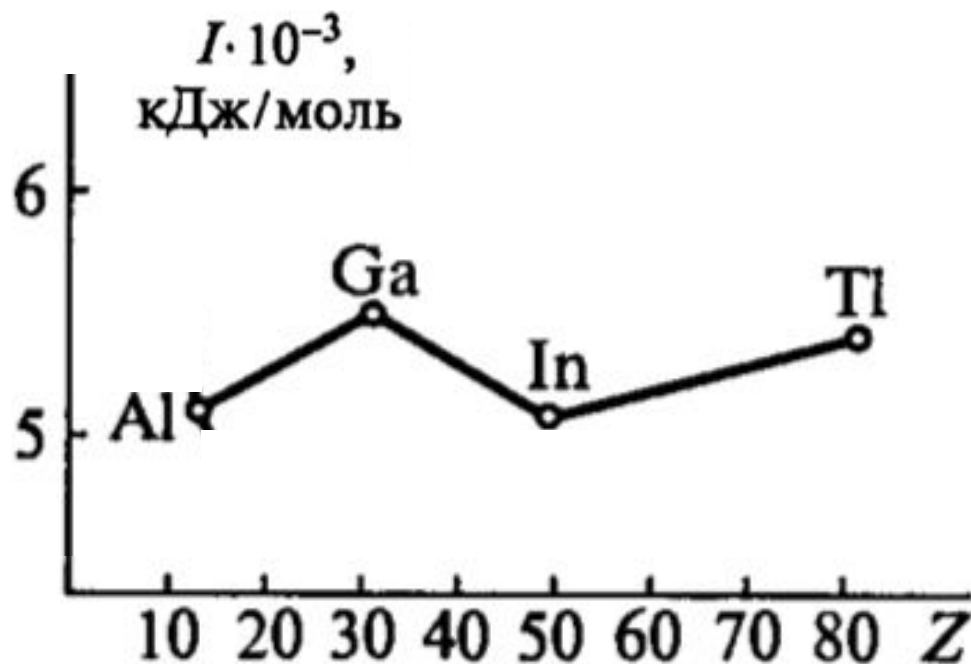


Ну оооооочень
медленно!!!



Что-то пошло не так...

r_{K_r}	
Al^{3+}	5,14
Ga^{3+}	3,40
In^{3+}	3,70
Tl^{3+}	1,15



Что стряслось???

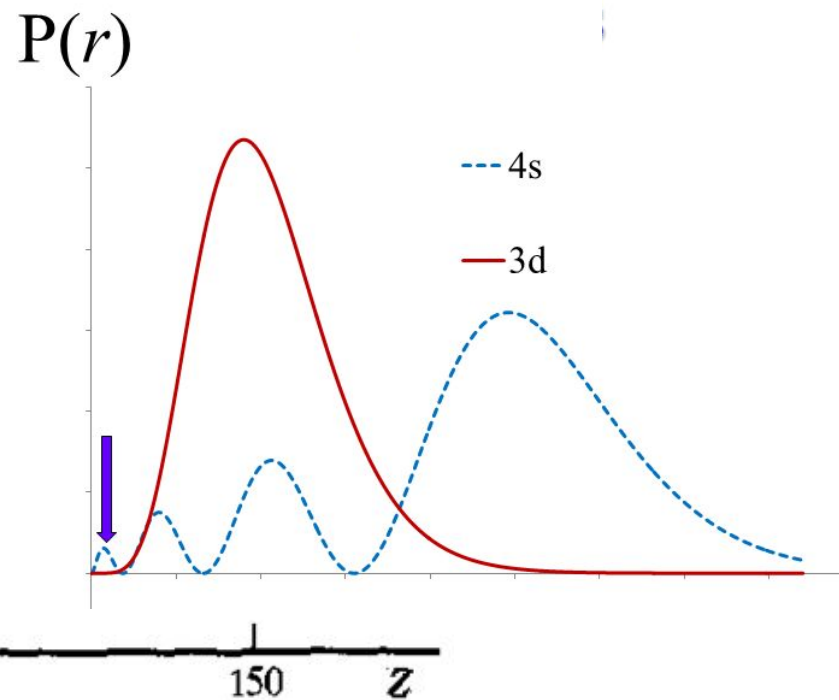
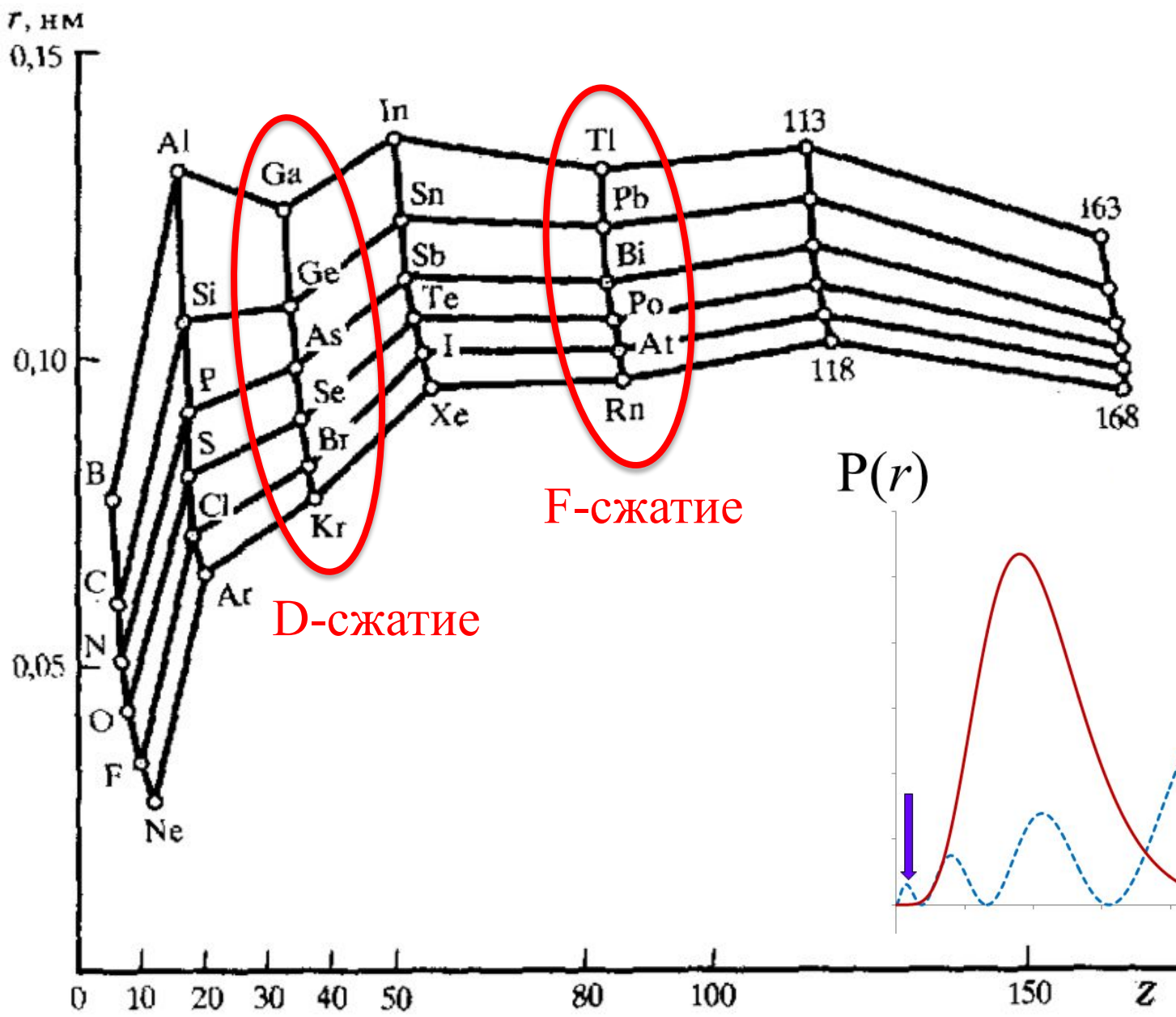
Радиус же увеличивается!!!

Al	Ga	In	Tl
13	31	49	81
$[Ne]3s^23p^1$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
	d-сжатие		f-сжатие
по Полингу	1,61	1,78	2,04
по Оллреду—Рохову	1,47	1,49	1,44

Электроотрицательность:

по Полингу
по Оллреду—Рохову

Вторичная периодичность



Когда сложно нарисовать

