

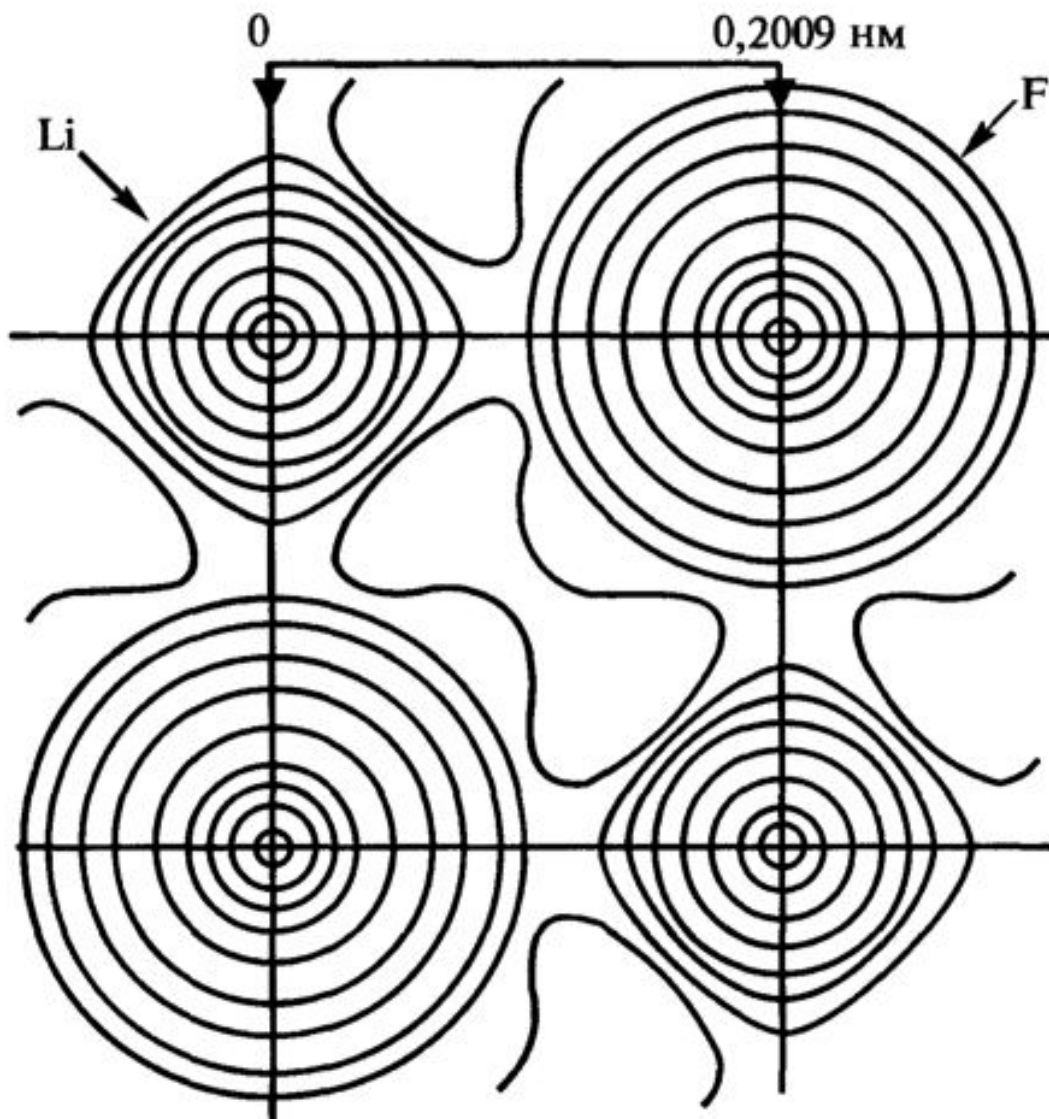
# Концепции химической СВЯЗИ



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

Вороново,  
2019

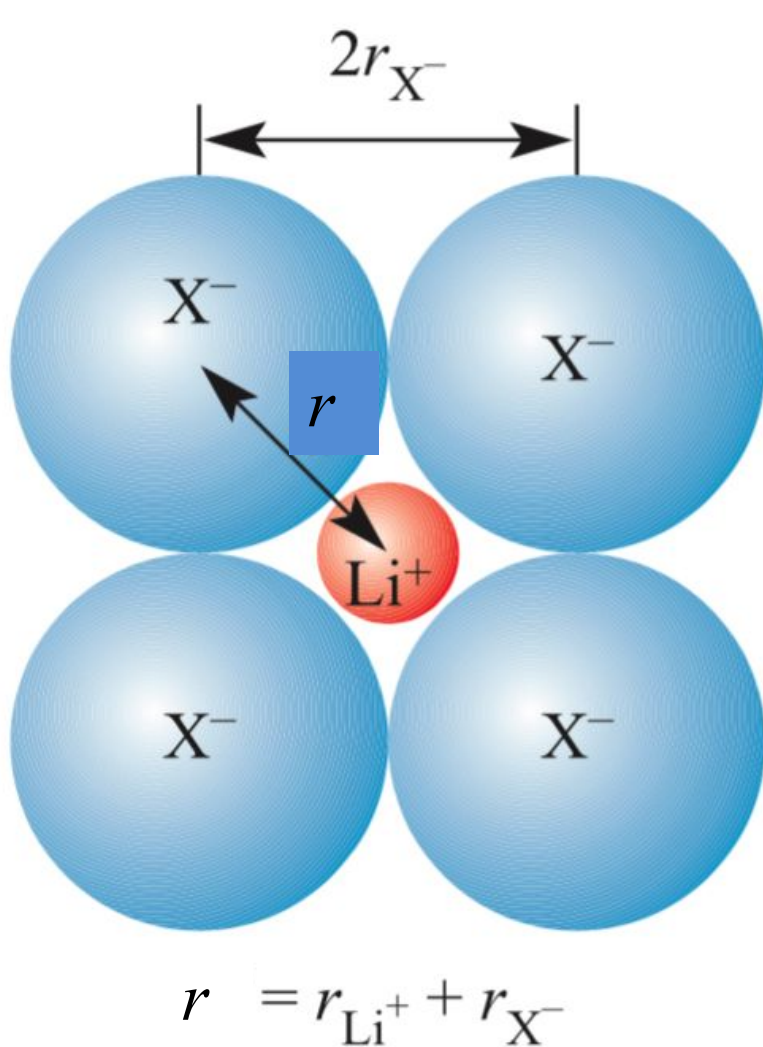
# Ионная связь



Жёсткие  
шарики...

... с  
зарядом

# Теоретический подход



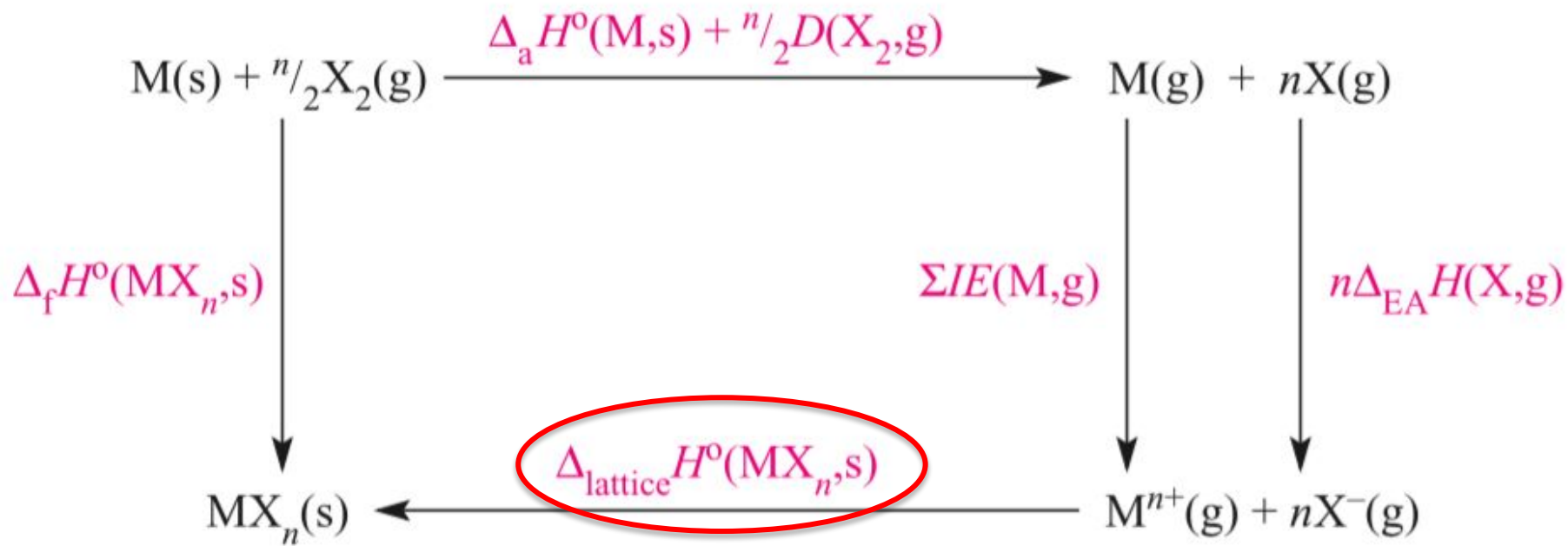
$$\Delta U = -\frac{LA|z_+||z_-|e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Из структуры кристалла  
находим  $LA$  и  $r$

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

# Экспериментальный подход

## Цикл Борна-Габера



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



Что же делать???

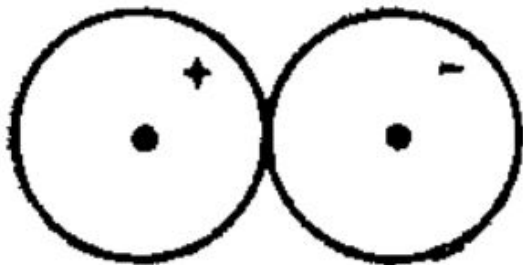
# Поляризуемость

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

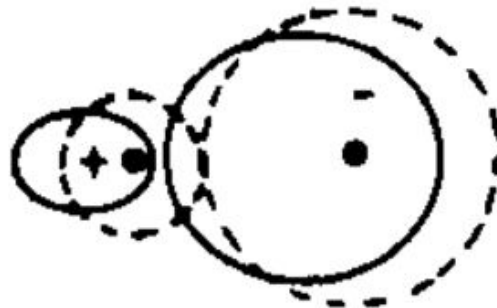
Потенциал поляризации

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

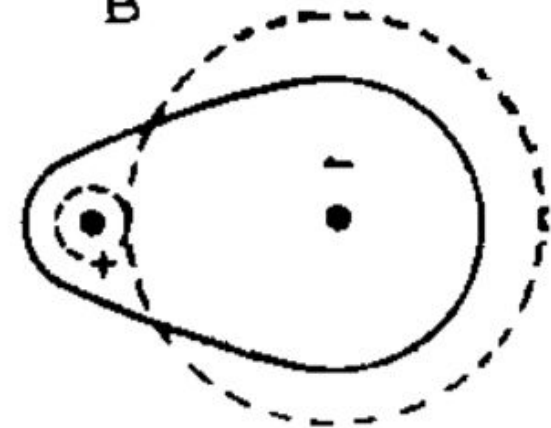
а



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)

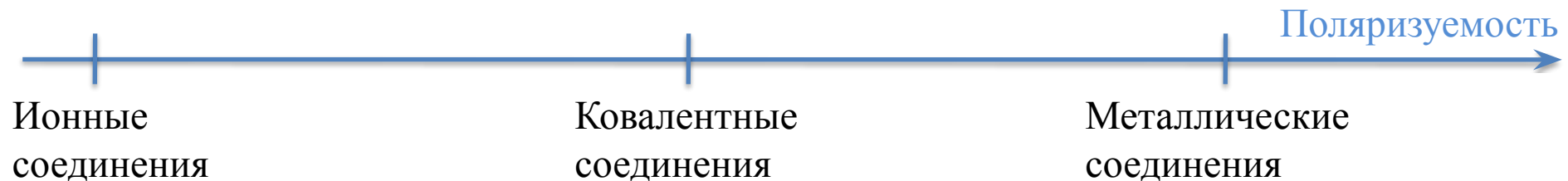
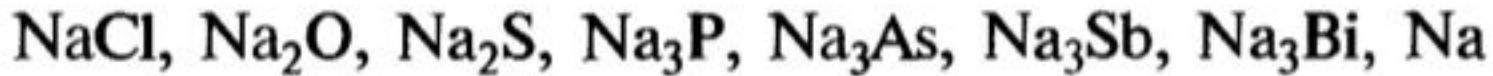


# Поменяем ионы

## Меняем катион



## Меняем анион



# Влияние на физические свойства

## Температуры плавления солей

$\text{BeCl}_2$  450 °C

$\text{NaBr}$  755 °C

$\text{LiF}$  870 °C

$\text{CaCl}_2$  772 °C

$\text{MgBr}_2$  700 °C

$\text{LiCl}$  613 °C

$\text{HgCl}_2$  276 °C

$\text{AlBr}_3$  97,5 °C

$\text{LiBr}$  547 °C

$\text{LiI}$  446 °C



# Влияние на химические свойства

## Температуры разложения карбонатов

$\text{BeCO}_3$  100 °C

$\text{MgCO}_3$  400 °C,

$\text{CaCO}_3$  900 °C

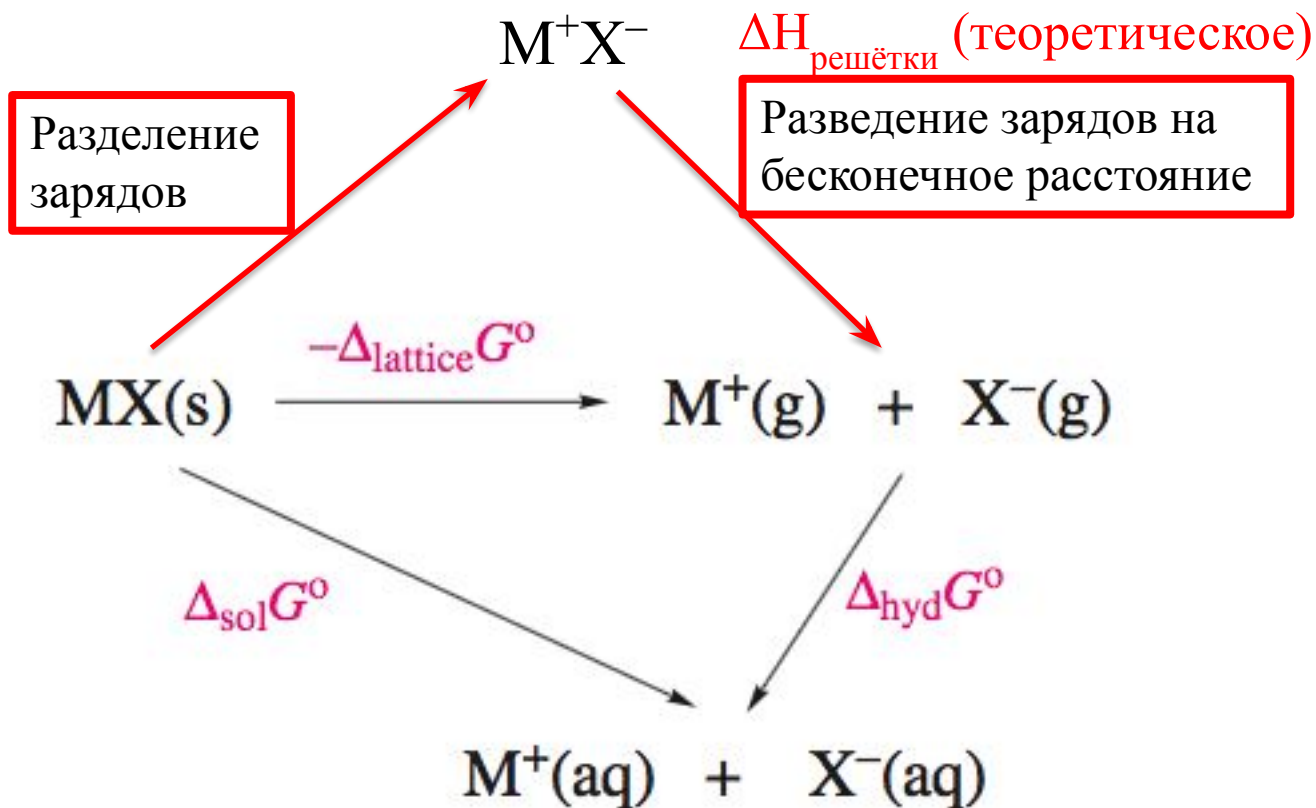
$\text{SrCO}_3$  1290 °C

$\text{BaCO}_3$  1360 °C

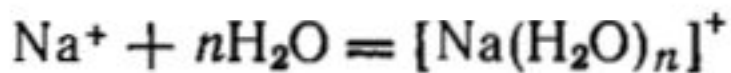
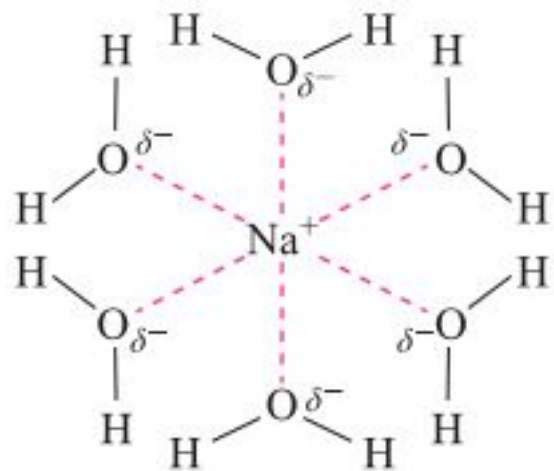
$\text{CdCO}_3$  и  $\text{PbCO}_3$   $\approx 350$  °C

# Влияние на химические свойства

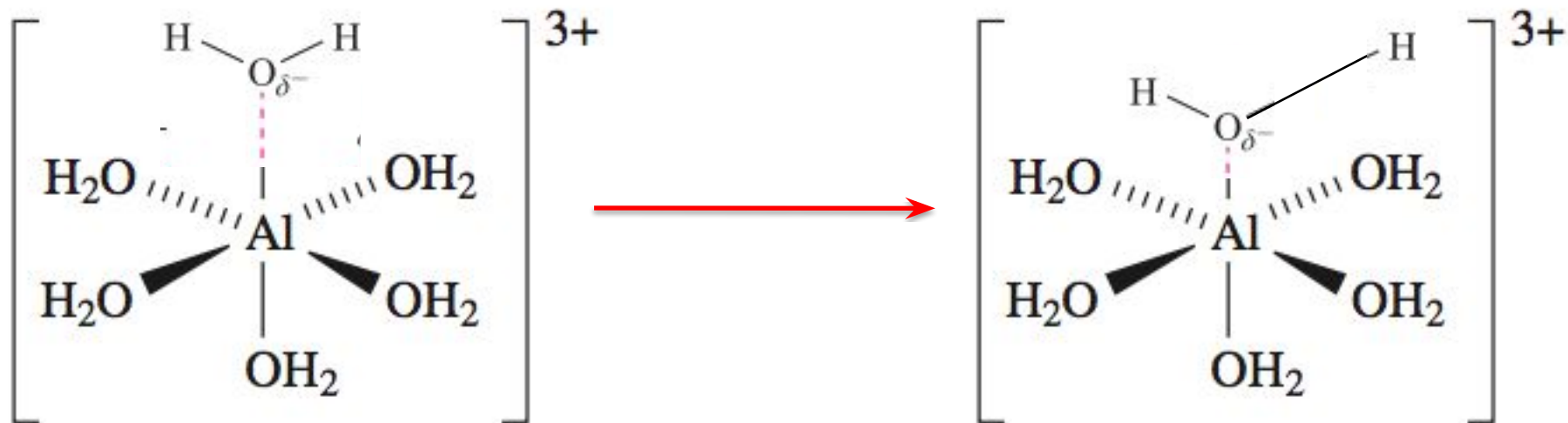
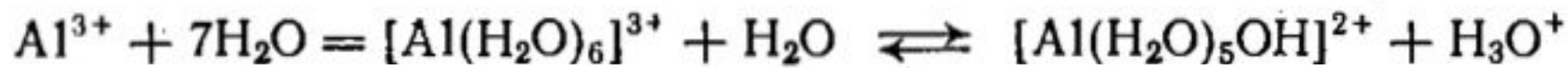
Приращение величины  $\Delta H_{\text{решётки}}$



# Гидролиз – удел «плохих парней»

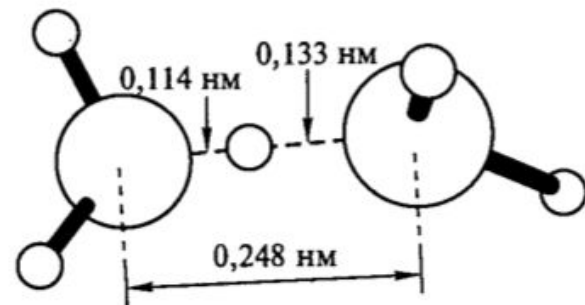
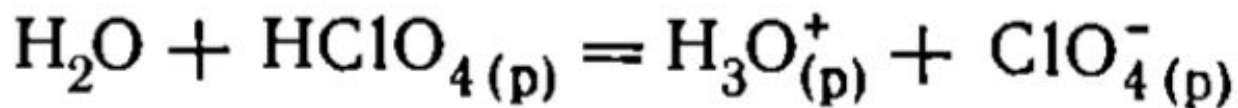


<b>рК<sub>г</sub></b>	$\text{Na}^+$	14,48	$\text{Al}^{3+}$	5,14
	$\text{Li}^+$	13,82	$\text{Fe}^{3+}$	2,19
	$\text{Ba}^{2+}$	13,82	$\text{V}^{3+}$	2,92
	$\text{Cd}^{2+}$	11,70	$\text{Cr}^{3+}$	4,01
	$\text{Mn}^{2+}$	10,70	$\text{Ga}^{3+}$	3,40
	$\text{Fe}^{2+}$	10,1	$\text{Zr}^{4+}$	0,22
	$\text{Zn}^{2+}$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

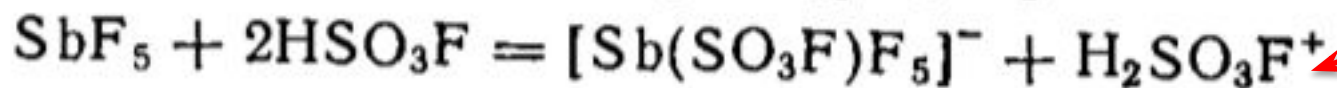
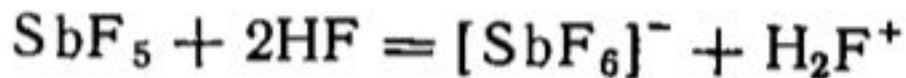


# Протон – самый опасный катион

Протон никогда не гуляет один!!!

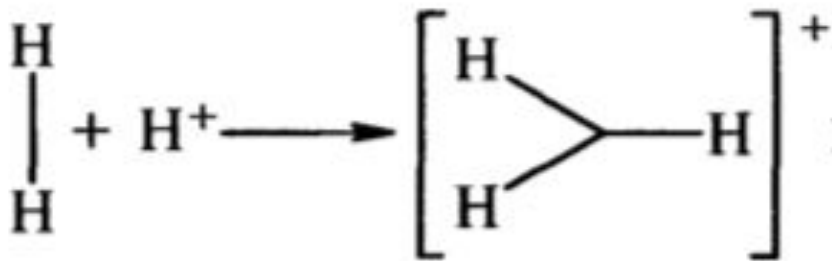


Суперкислоты – среда, где протон не стесняется!



Крайне  
кислые  
частицы

Даже столь непохожие на основания вещества, как Хе, Н<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Вг<sub>2</sub> и СО<sub>2</sub>, могут принимать ионы Н<sup>+</sup> от сверхкислот

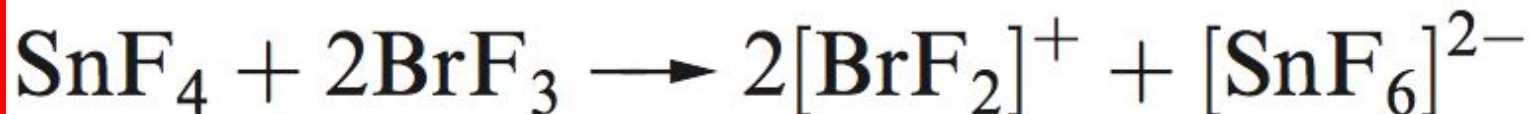
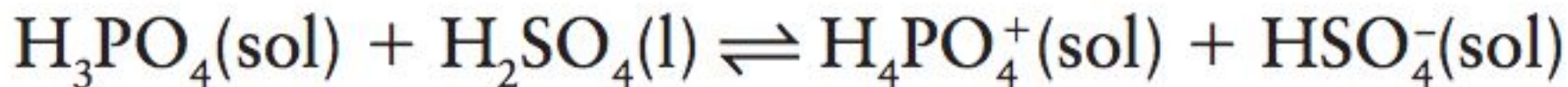
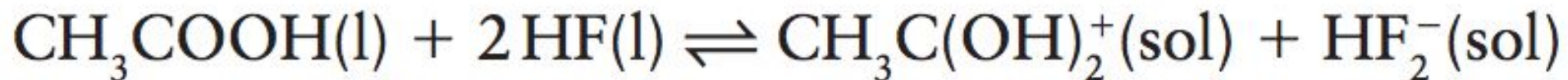


Двухэлектронная трёхцентровая связь!  
«Голый» протон чувствует даже  
связанные пары электронов!

# Кислотность Льюиса

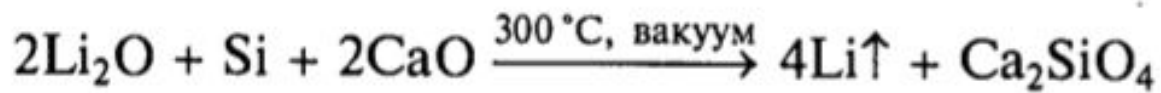
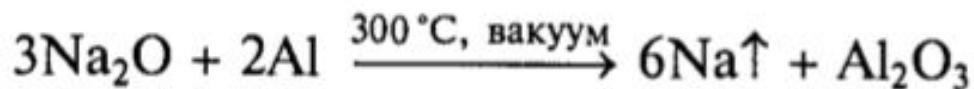
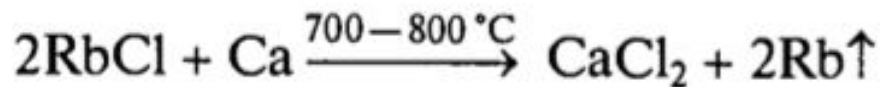


# Амфотерность повсюду!





# Энтропийные факторы

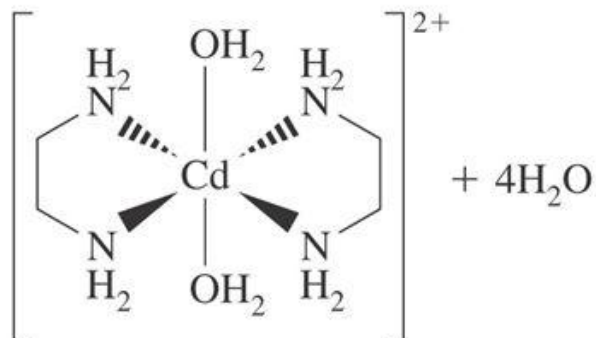
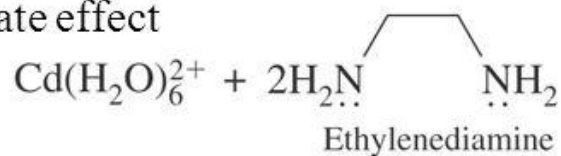


Менее щелочные  
элементы вытесняют  
более щелочные!  
Это неслыханно!!!

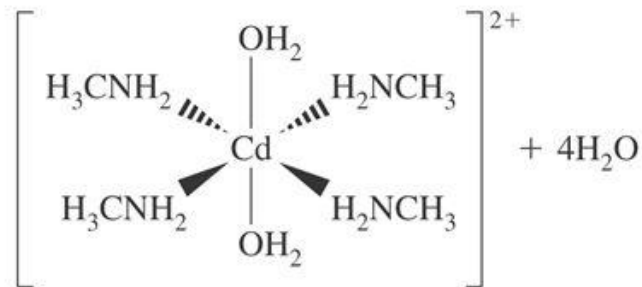
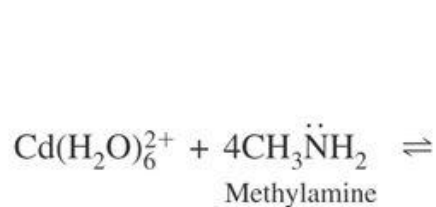
Chelating ligand

Chelation

Chelate effect



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

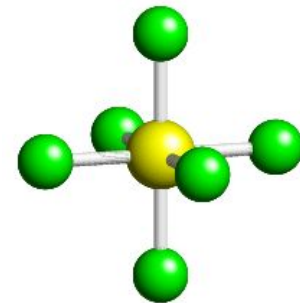


$$K \equiv \beta_4 = 4 \times 10^6$$

Одна связь  
внутри лиганда  
увеличивает  
устойчивость  
комплекса в 1000  
раз!



# Факторы симметрии



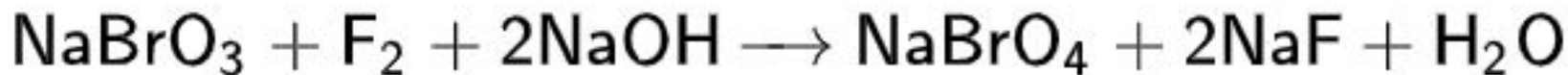
NaF, MgF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub>, PF<sub>5</sub>, SF<sub>6</sub>, IF<sub>7</sub>, F<sub>2</sub>

Ионные  
соединения

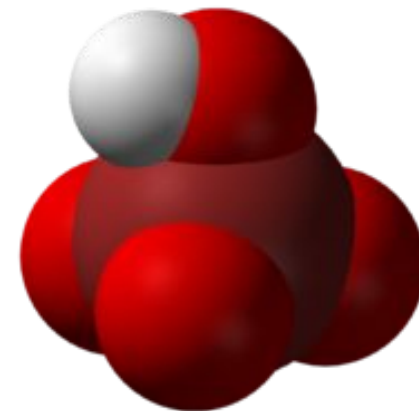
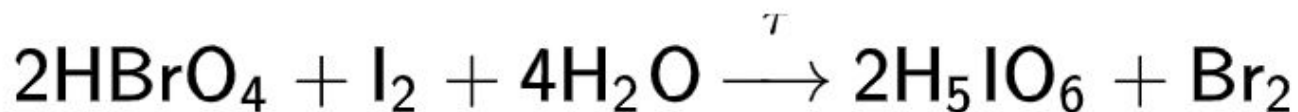
Ковалентные  
соединения

Поляризация

Не гидролизуется!!!

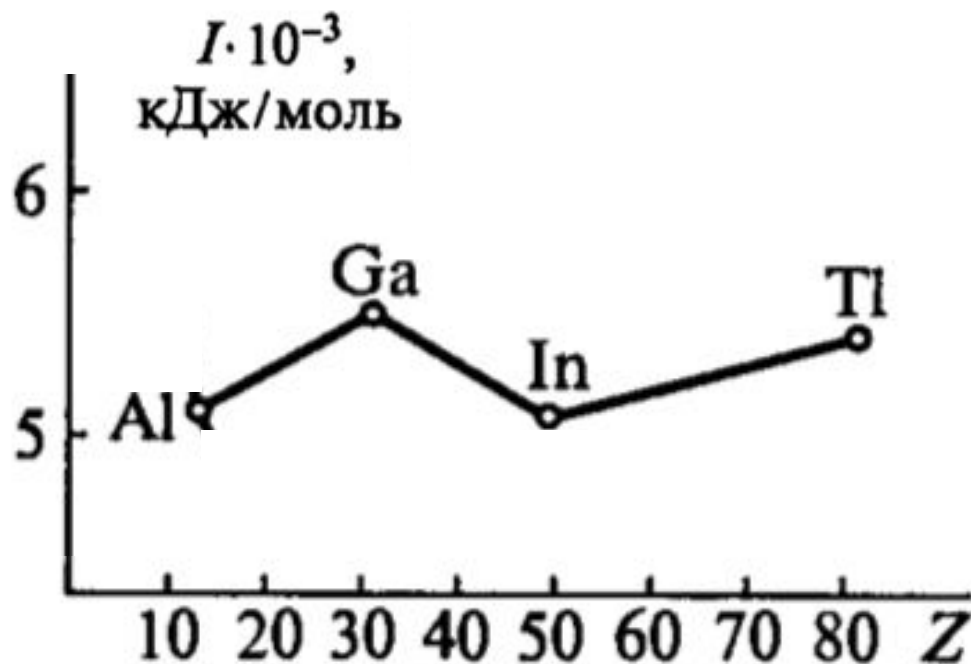


Ну оооооочень  
медленно!!!



# Что-то пошло не так...

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

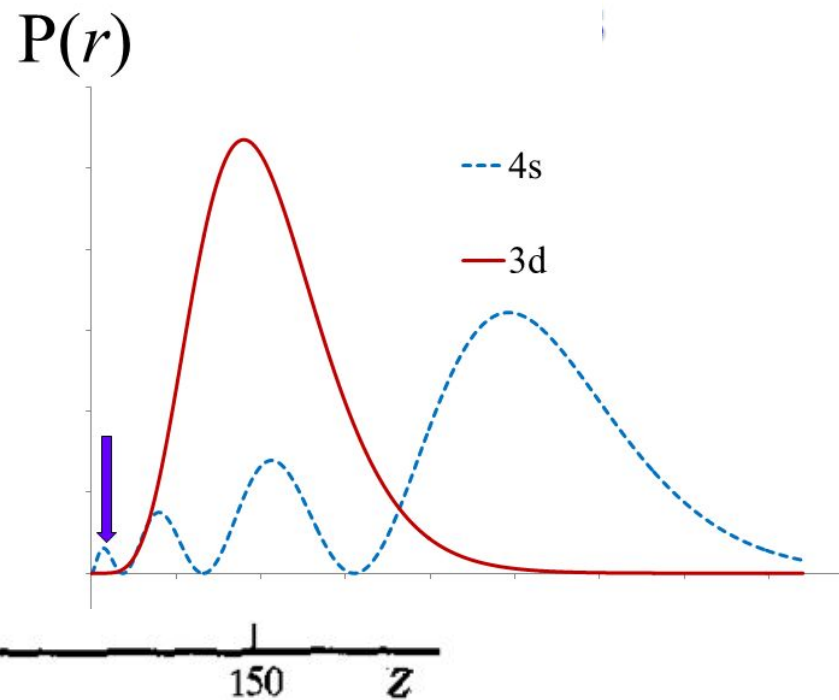
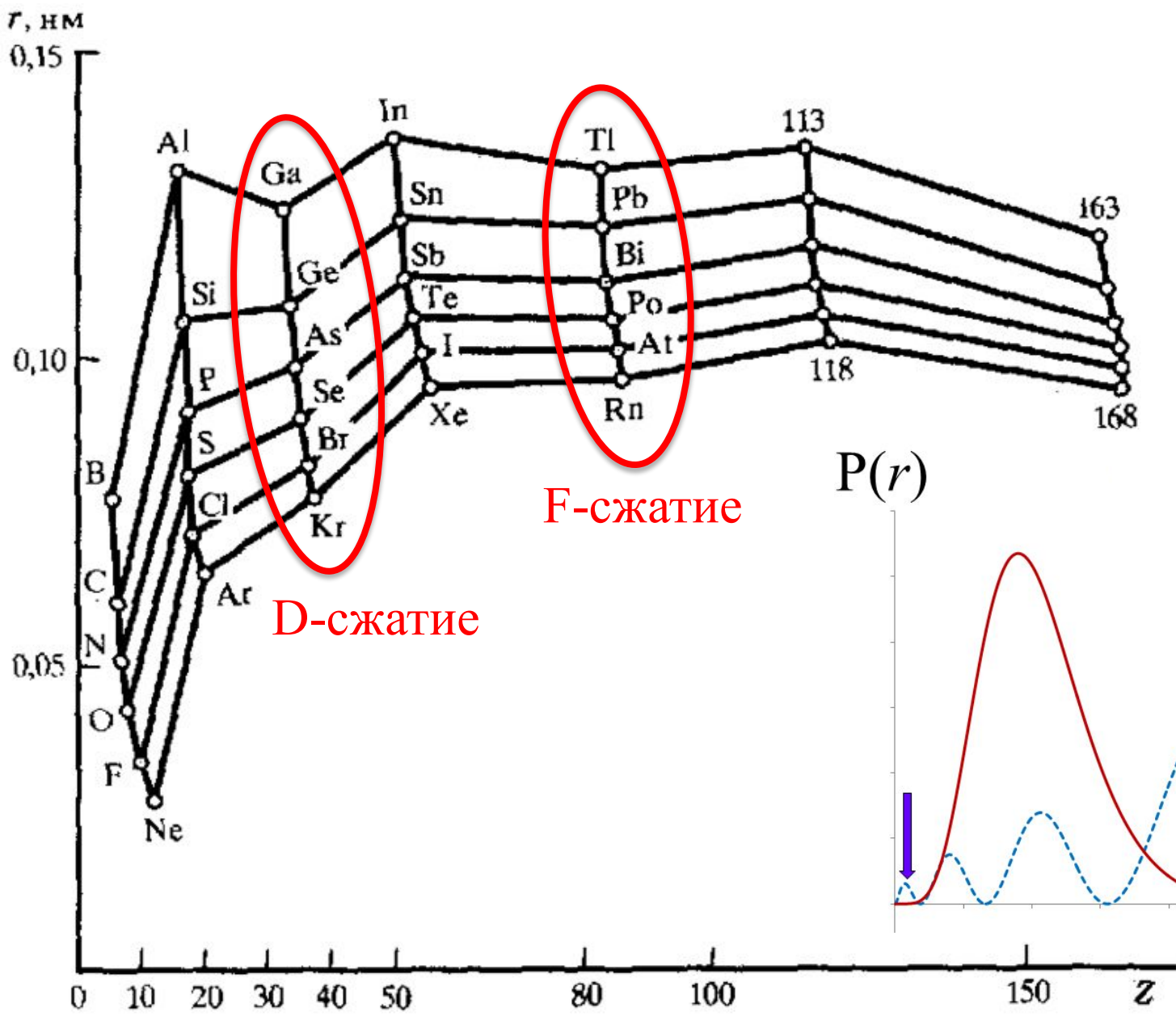


Что стряслось???

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
Электроотрицательность:				
по Полингу	1,61	1,81	1,78	2,04
по Оллреду—Рохову	1,47	1,82	1,49	1,44

# Вторичная периодичность



# Когда сложно нарисовать

