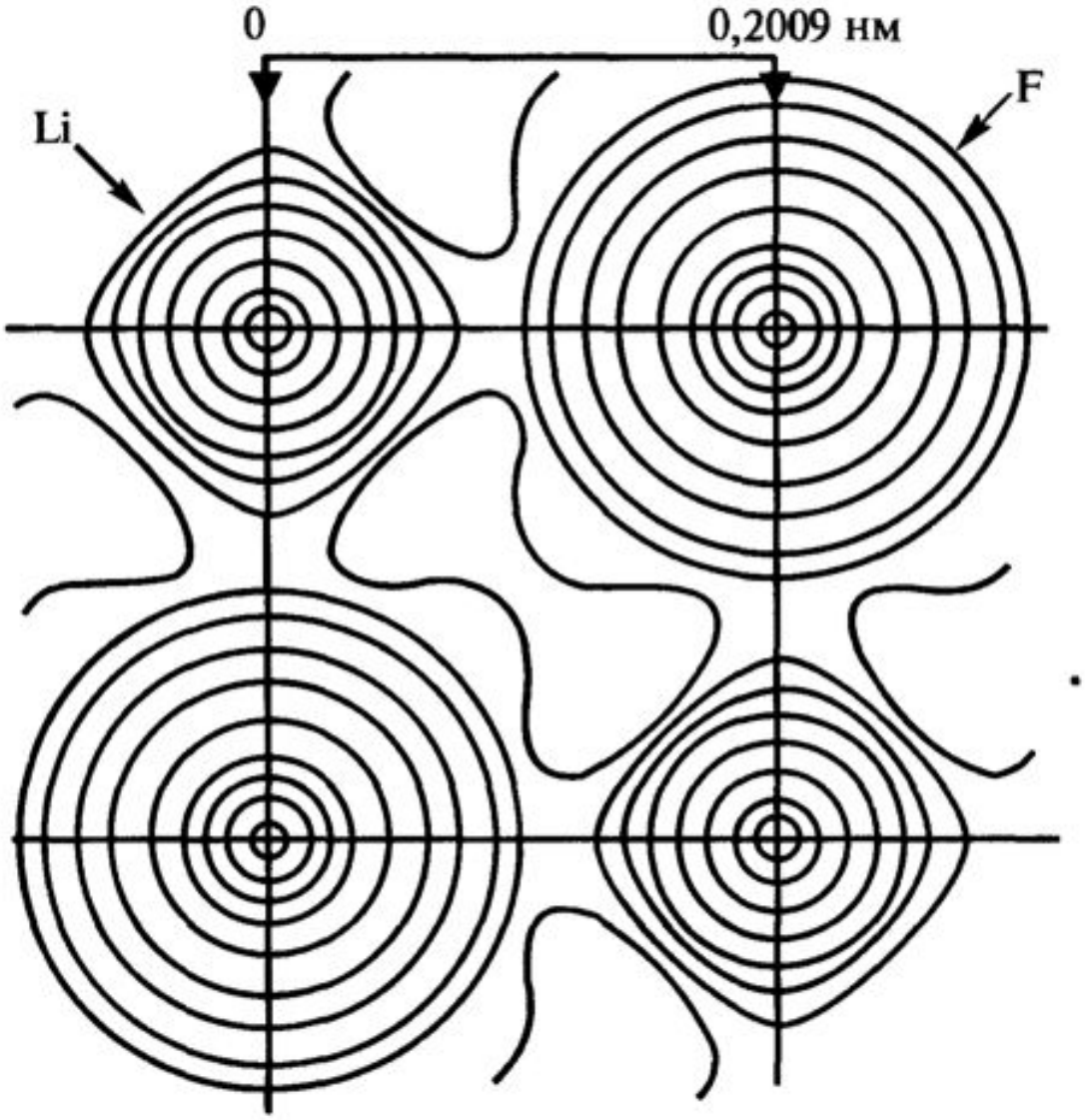
Концепции химической связи

Лекцию подготовил: Шлапаков Никита,
студент 6 курса Химического факультета МГУ.

Вороново,
2019

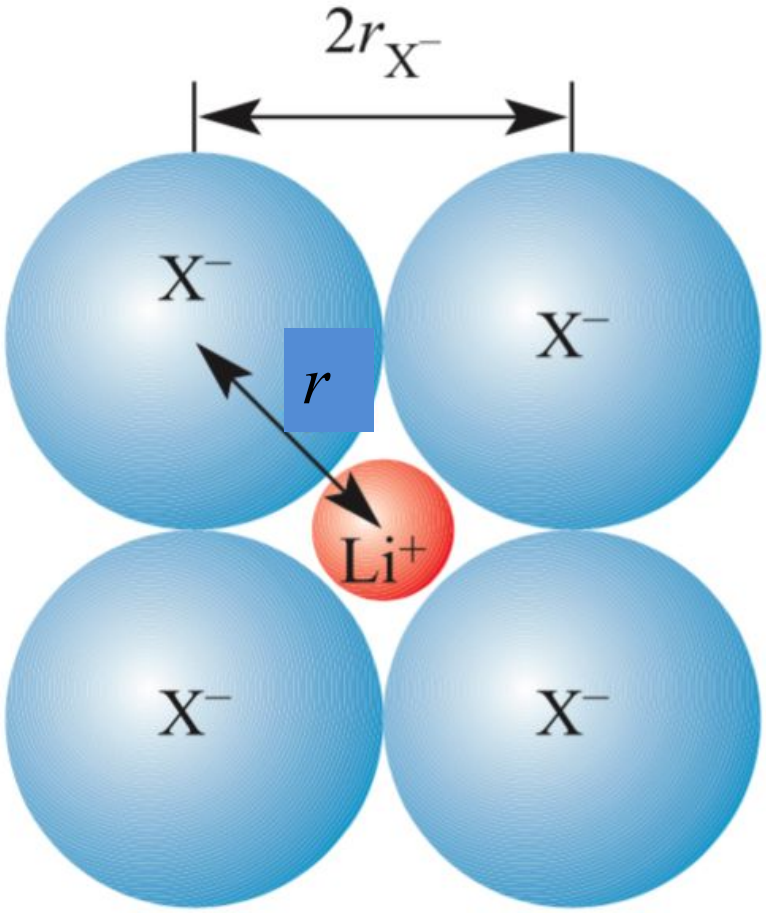
Ионная связь

Жёсткие шарики...



... с зарядом

Теоретический подход



$$r = r_{Li^+} + r_{X^-}$$

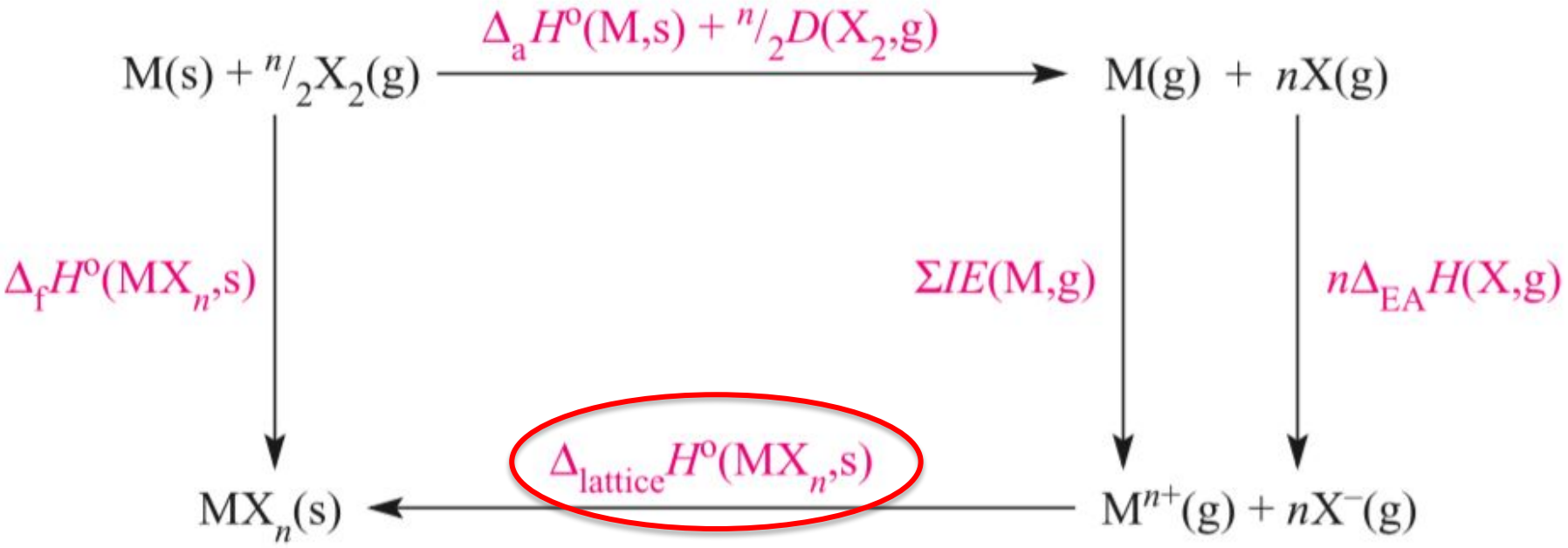
$$\Delta U = -\frac{LA|z_+||z_-|e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

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 $\Delta H_{\text{рассчёт}} - \Delta H_{\text{эксперимент}}$

$$AgF < AgCl < AgBr < AgI$$

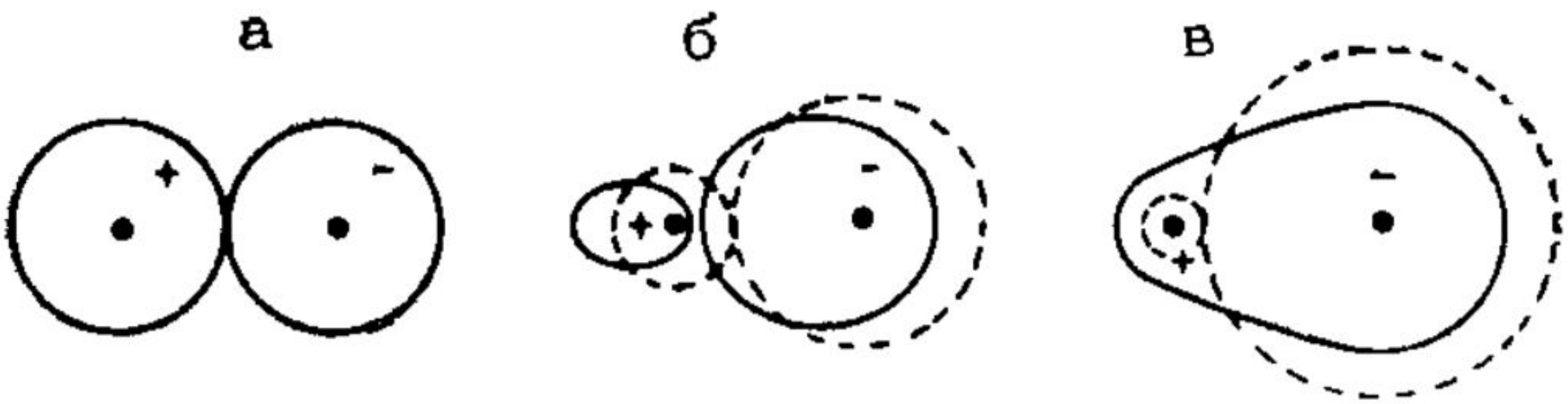
Что же делать???

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



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, имеющем частично заполненную внешнюю электронную оболочку (катионы d-элементов опаснее, чем катионы s- и p-элементов)

Поменяем ионы

Меняем катион

$NaF,\ MgF_2,\ AlF_3,\ SiF_4,\ PF_5,\ SF_6,\ IF_7,\ F_2$

Ионные соединения

Ковалентные соединения

Меняем анион

$NaCl,\ Na_2O,\ Na_2S,\ Na_3P,\ Na_3As,\ Na_3Sb,\ Na_3Bi,\ Na$

Ионные соединения

Ковалентные соединения

Металлические соединения

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

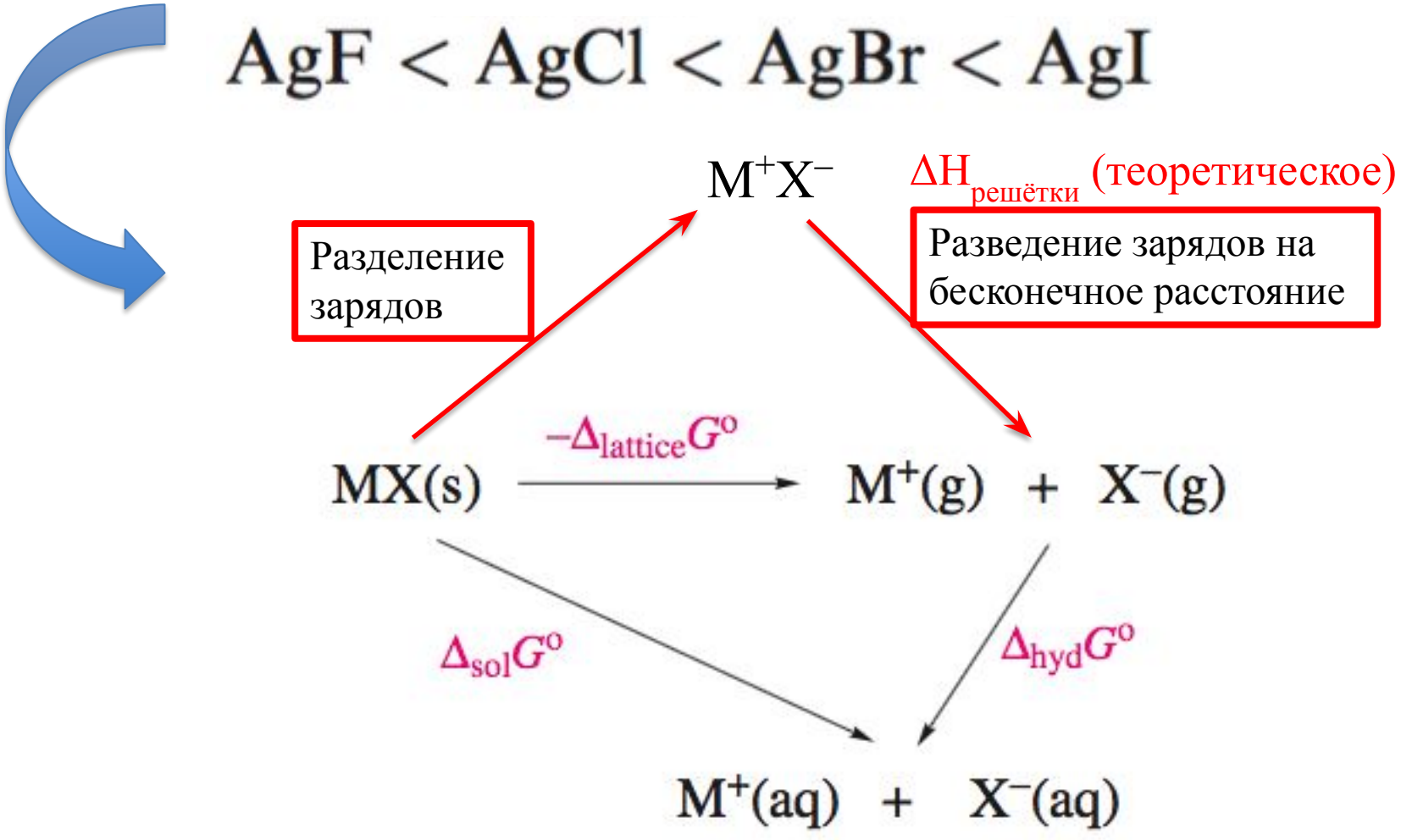
$BaCO_3$ 1360 °C

$CdCO_3$ и $PbCO_3$ $\approx$350 °C

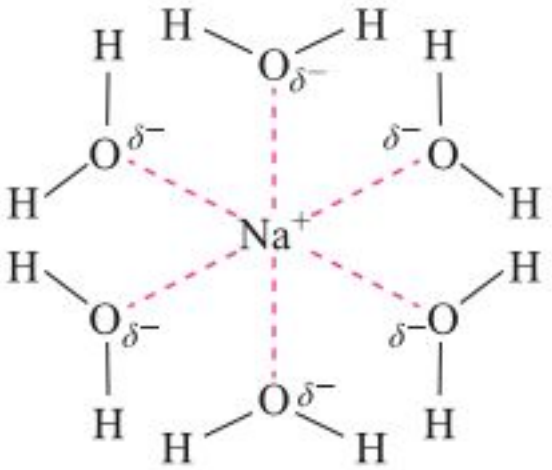
Влияние на химические свойства

Приращение величины $\Delta H_{решётки}$

$$AgF < AgCl < AgBr < AgI$$



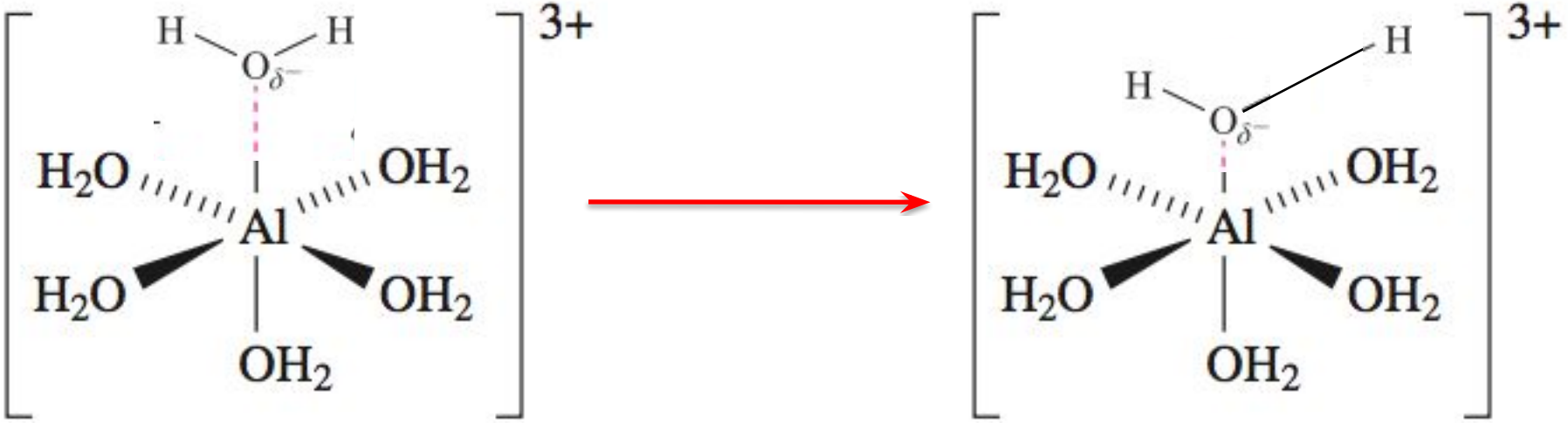
Гидролиз – удел «плохих парней»



$$Na^+ + nH_2O = [Na(H_2O)_n]^+$$

$pK_г$				
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		

$$Al^{3+} + 7H_2O = [Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$

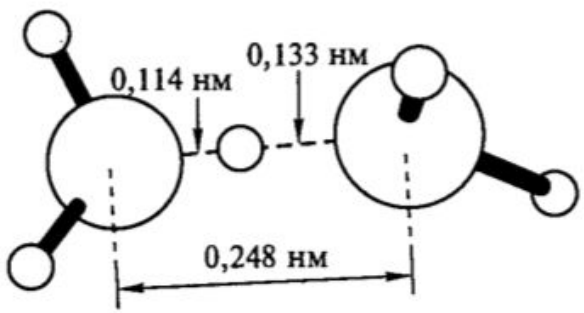


Протон – самый опасный катион

Протон никогда не гуляет один!!!

$$H_2O + HClO_{4\,(р)} = H_3O^+_{(р)} + ClO^-_{4\,(р)}$$

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$



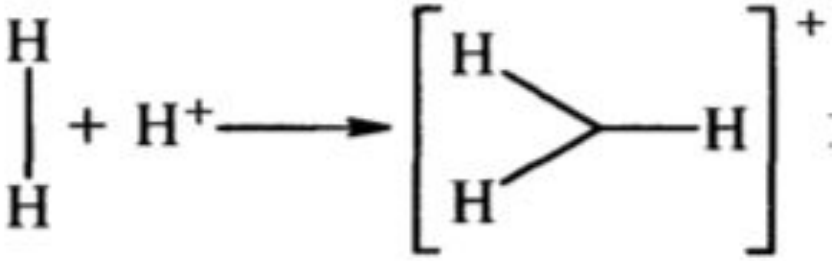
Суперкислоты – среда, где протон не стесняется!

$$SbF_5 + 2HF = [SbF_6]^- + H_2F^+$$

$$SbF_5 + 2HSO_3F = [Sb(SO_3F)F_5]^- + H_2SO_3F^+$$

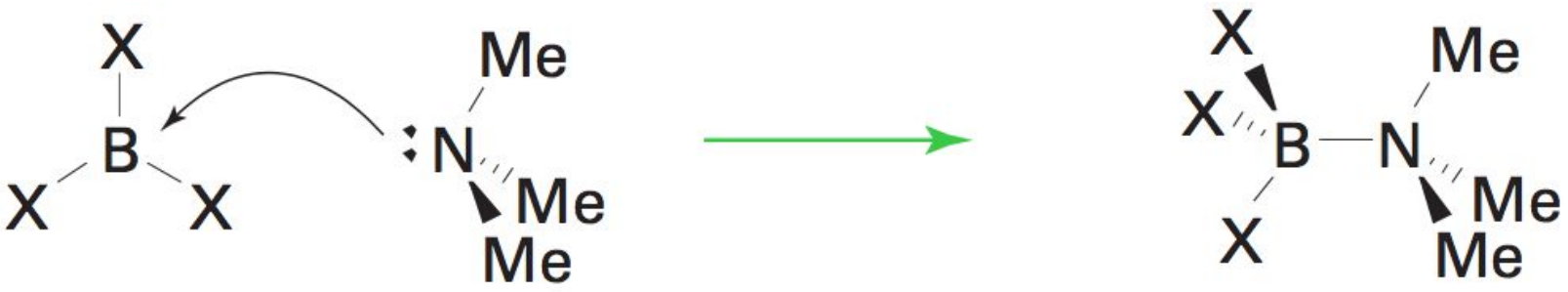
Крайне кислые частицы

Даже столь непохожие на основания вещества, как Xe, H_2, Cl_2, Br_2 и CO_2, могут принимать ионы H^+ от сверхкислот



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

Кислотность Льюиса



$$SnCl_4 + 2\,Cl^- \rightarrow SnCl_6^{2-}$$

Амфотерность повсюду!

$$CH_3COOH(l) + 2\,HF(l) \rightleftharpoons CH_3C(OH)_2^+(sol) + HF_2^-(sol)$$

$$H_3PO_4(sol) + H_2SO_4(l) \rightleftharpoons H_4PO_4^+(sol) + HSO_4^-(sol)$$

$$KF + BrF_3 \longrightarrow K^+ + [BrF_4]^-$$

$$SbF_5 + BrF_3 \longrightarrow [BrF_2]^+ + [SbF_6]^-$$

$$SnF_4 + 2BrF_3 \longrightarrow 2[BrF_2]^+ + [SnF_6]^{2-}$$

$$AuF_3 + BrF_3 \longrightarrow [BrF_2]^+ + [AuF_4]^-$$

Энтропийные факторы

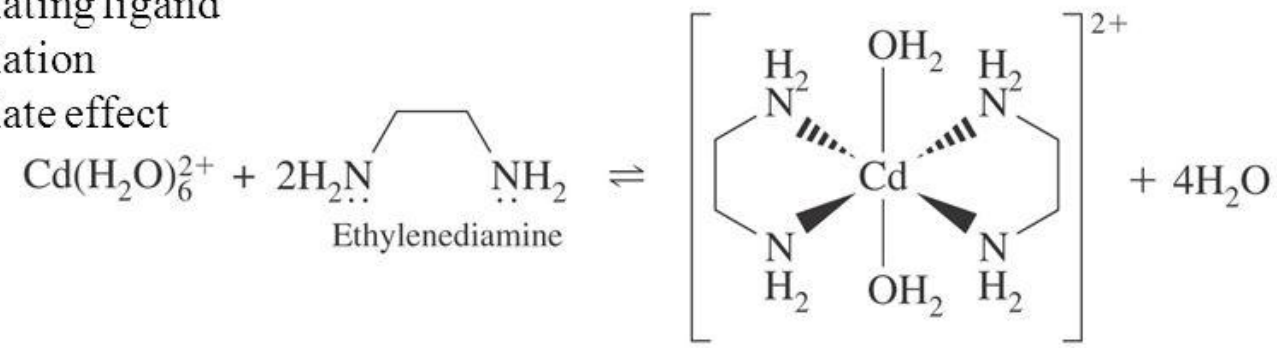
$$2RbCl + Ca \xrightarrow{700-800\,^\circ C} CaCl_2 + 2Rb\uparrow$$

$$3Na_2O + 2Al \xrightarrow{300\,^\circ C,\ \text{вакуум}} 6Na\uparrow + Al_2O_3$$

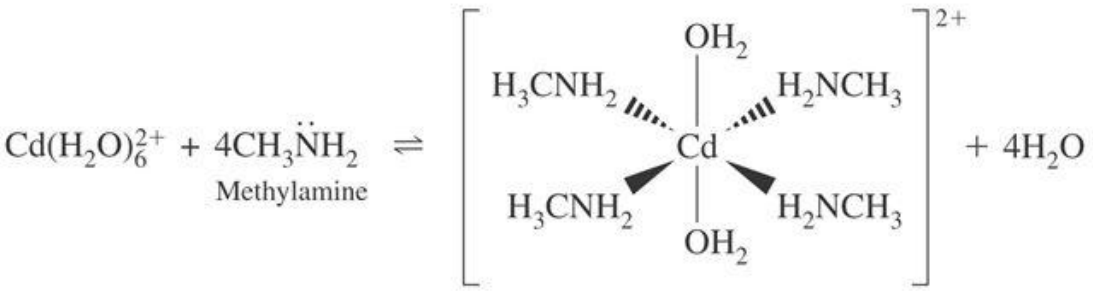
$$2Li_2O + Si + 2CaO \xrightarrow{300\,^\circ C,\ \text{вакуум}} 4Li\uparrow + Ca_2SiO_4$$

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

Chelating ligand
Chelation
Chelate effect



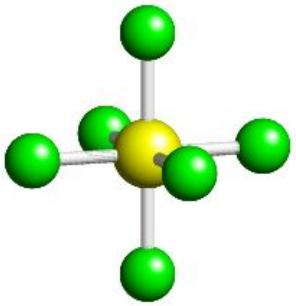
$$K \equiv \beta_2 = 8 \times 10^9$$



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

Одна связь внутри лиганда увеличивает устойчивость комплекса в 1000 раз!

Факторы симметрии



$NaF,\ MgF_2,\ AlF_3,\ SiF_4,\ PF_5,\ SF_6,\ IF_7,\ F_2$

Поляризация

Ионные соединения

Ковалентные соединения

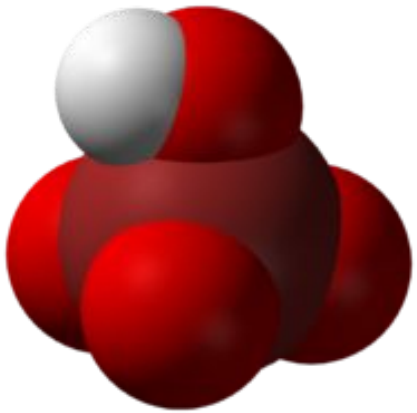
Не гидролизуется!!!

$$HBrO_3 + XeF_2 + H_2O \longrightarrow HBrO_4 + 2HF + Xe\uparrow$$

$$NaBrO_3 + F_2 + 2NaOH \longrightarrow NaBrO_4 + 2NaF + H_2O$$

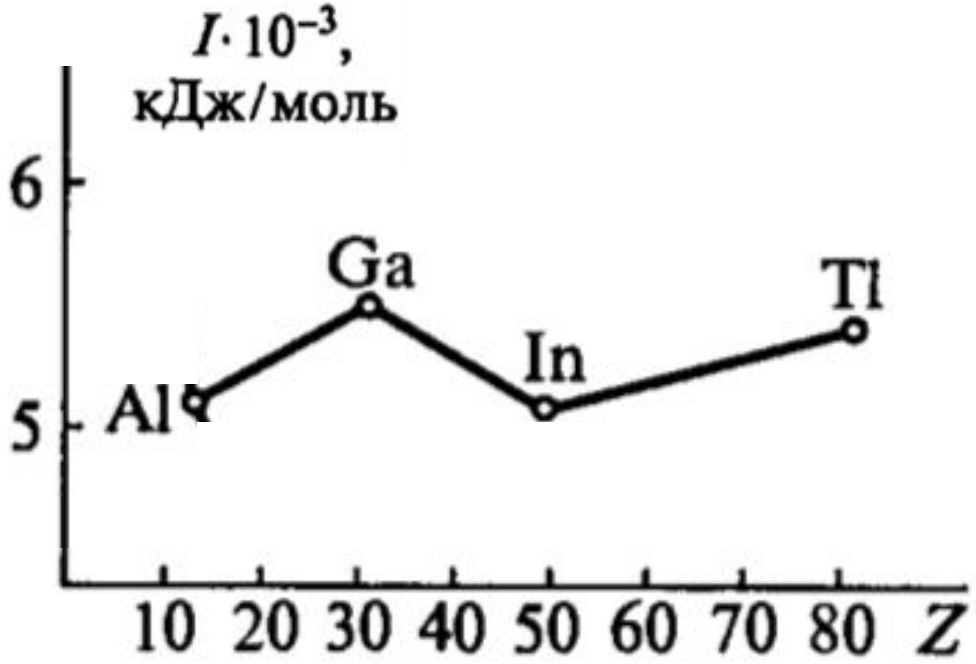
Ну ооооооочень медленно!!!

$$2HBrO_4 + I_2 + 4H_2O \xrightarrow{T} 2H_5IO_6 + Br_2$$



Что-то пошло не так...

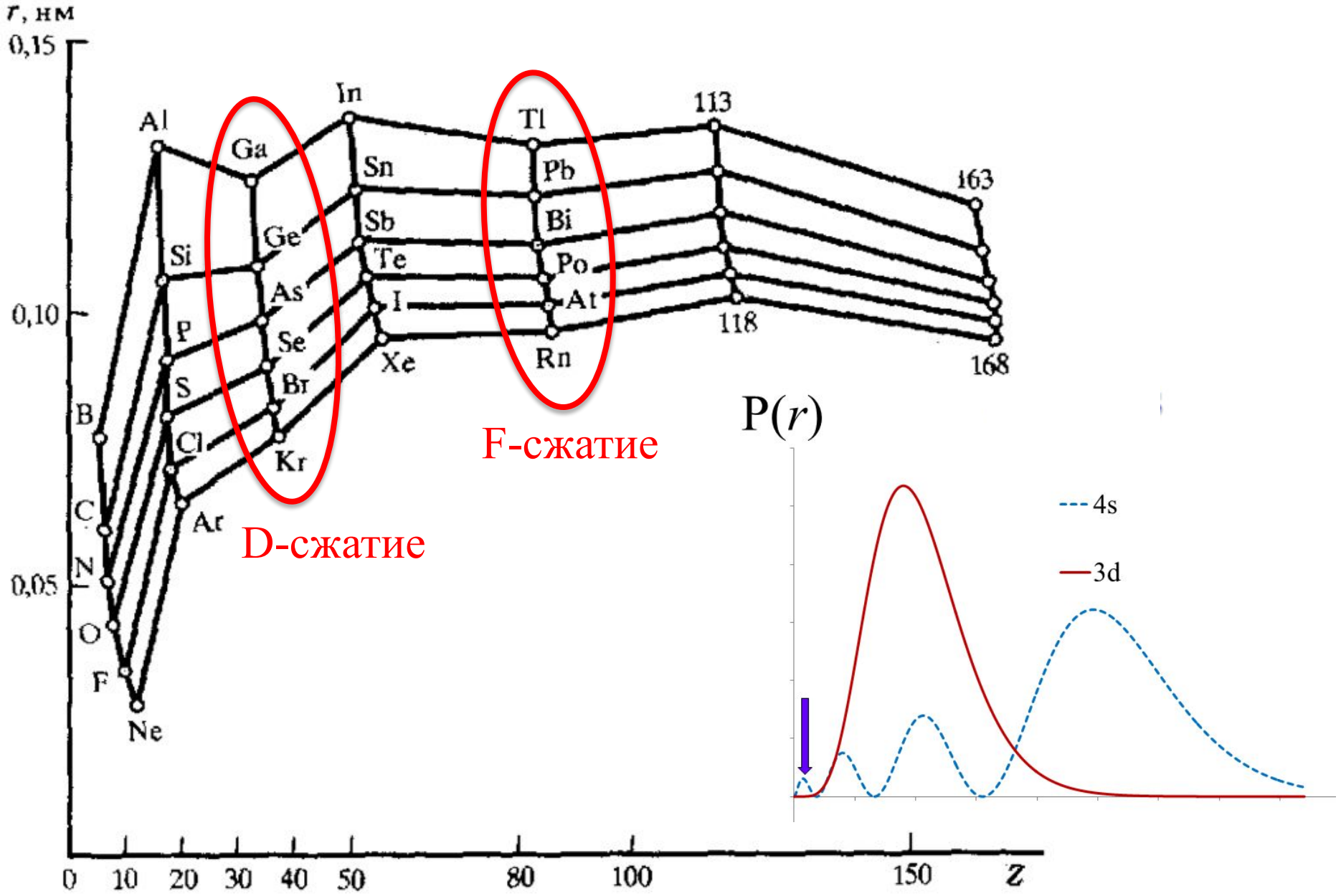
	$pK_г$
Al^{3+}	5,14
Ga^{3+}	3,40
In^{3+}	3,70
Tl^{3+}	1,15



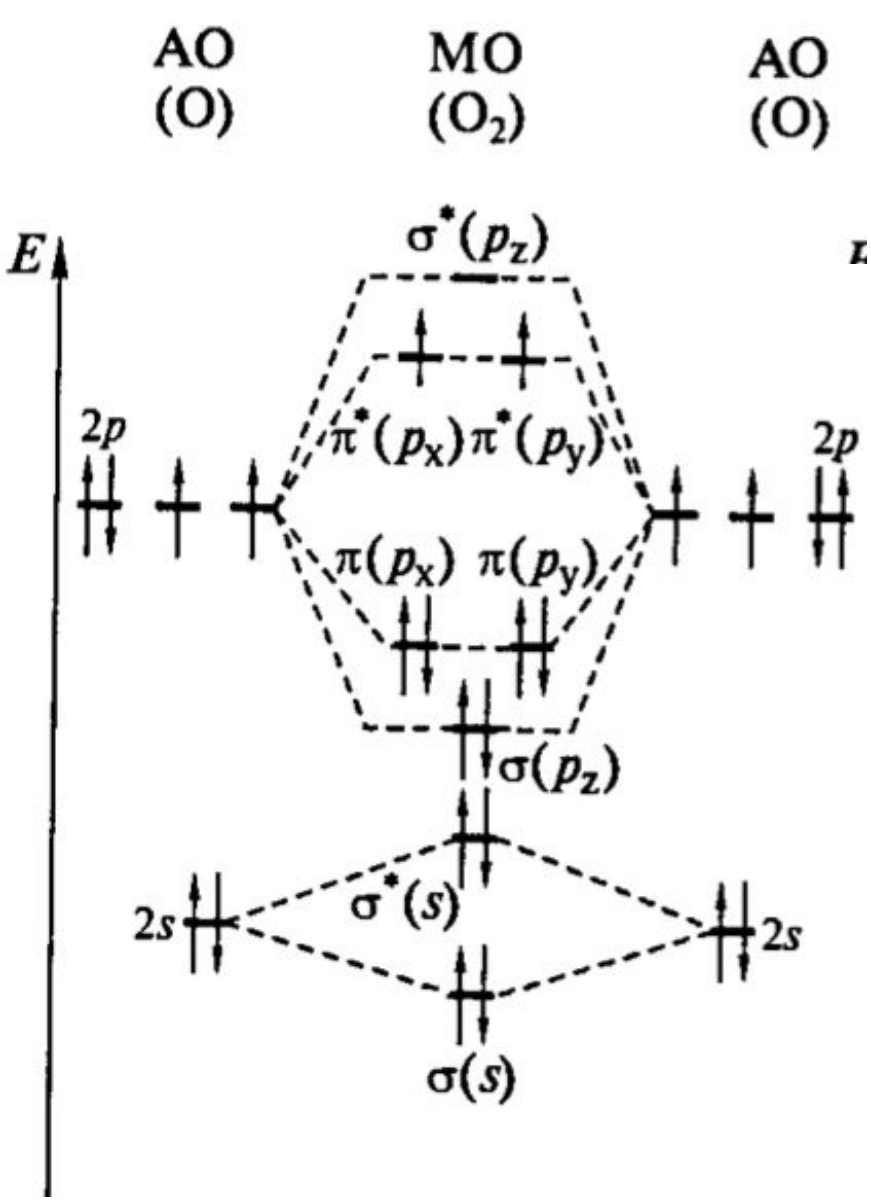
Что стряслось???
Радиус же увеличивается!!!

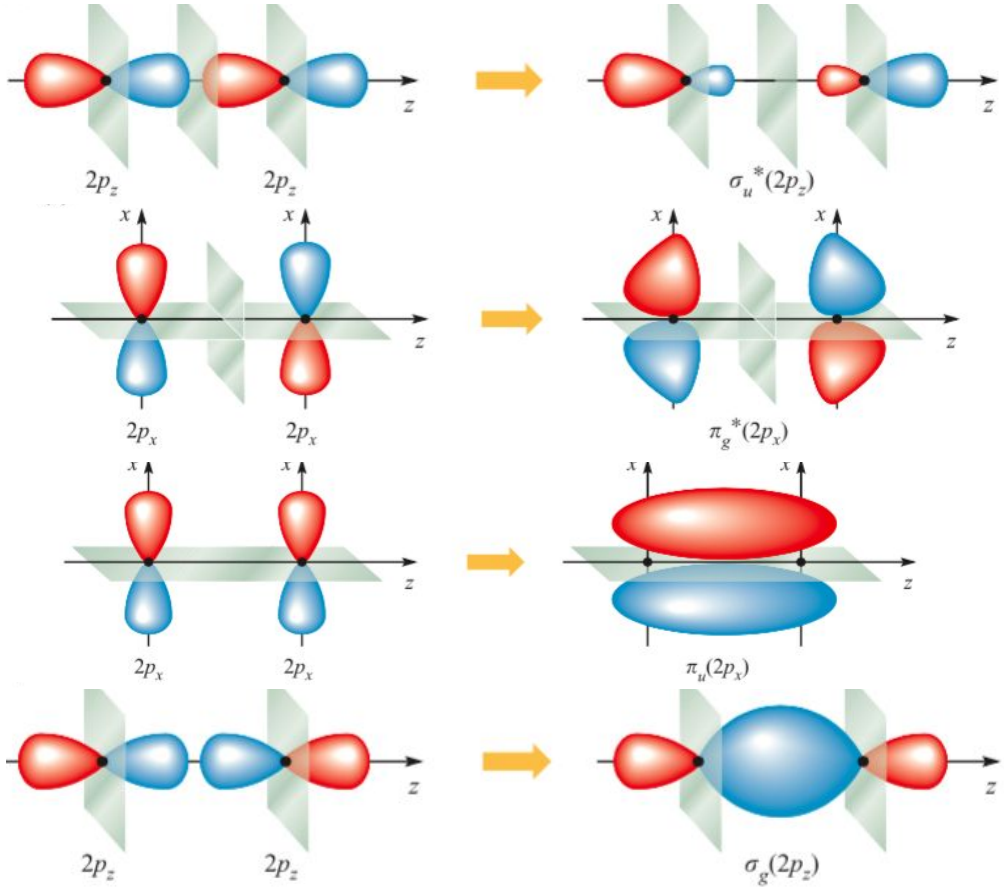
	Al	Ga	In	Tl
	13	31	49	81
	$[Ne]3s^23p^1$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
Электроотрицательность:		d-сжатие		f-сжатие
по Полингу	1,61	1,81	1,78	2,04
по Оллреду—Рохову	1,47	1,82	1,49	1,44

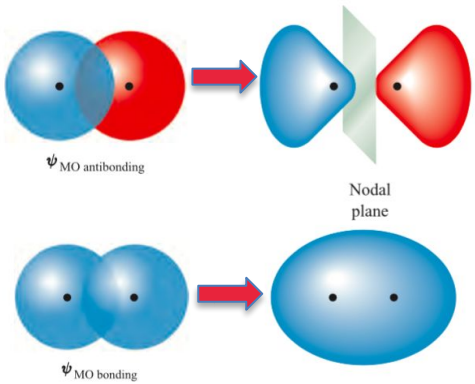
Вторичная периодичность



Когда сложно нарисовать







$O_2^{-\bullet}$	KO_2
O_2^{2-}	Na_2O_2
$O_2^{+\bullet}$	$[O_2][PtF_6]$