

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
Высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Кафедра «Прикладные и естественнонаучные дисциплины»

РЕФЕРАТ

ТЕМА: «Ионная химическая связь. »

Выполнила: ст.гр. БФПП-22-
01

Сафина М.Р.

Проверила: Хайбуллин М.М

Уфа – 2023

СОДЕРЖАНИЕ

- 1. Ионная связь 3
- 1.2 Взаимодействие ионов 3
- 1.2 Определение Ионной связи 4
- 1.3 Ионные радиусы 6
- 1.4 Энергия ионной связи 8
- 1.5 Поляризация ионов 10
- 1.6 Влияние поляризации ионов на свойства веществ и свойства Ионной связи и ионных соединений 12
- 1.7 Кристаллическая решётка 14

1. Ионная связь

Теория химической связи занимает важнейшее место в современной химии. Она объясняет, почему атомы объединяются в химические частицы, и позволяет сравнивать устойчивость этих частиц. Используя теорию химической связи, можно предсказать состав и строение различных соединений. Понятие о разрыве одних химических связей и образовании других лежит в основе современных представлений о превращениях веществ в ходе химических реакций.

Химическая связь - это взаимодействие атомов, обуславливающее устойчивость химической частицы или кристалла как целого. Химическая связь образуется за счет электростатического взаимодействия между заряженными частицами: катионами и анионами, ядрами и электронами. При сближении атомов начинают действовать силы притяжения между ядром одного атома и электронами другого, а также силы отталкивания между ядрами и между электронами. На некотором расстоянии эти силы уравниваются друг друга, и образуется устойчивая химическая частица.

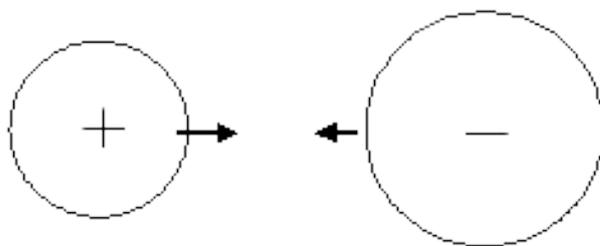
При образовании химической связи может произойти существенное перераспределение электронной плотности атомов в соединении по сравнению со свободными атомами.

В предельном случае это приводит к образованию заряженных частиц - ионов (от греческого "ион" - идущий).

1.1 Взаимодействие ионов

Если атом теряет один или несколько электронов, то он превращается в положительный ион - катион (в переводе с греческого – «идущий вниз»). Так образуются катионы водорода H^+ , лития Li^+ , бария Ba^{2+} . Приобретая электроны, атомы превращаются в отрицательные ионы - анионы (от греческого "анион" - идущий вверх). Примерами анионов являются фторид ион F^- , сульфид-ион S^{2-} .

Катионы и анионы способны притягиваться друг к другу. При этом возникает химическая связь, и образуются химические соединения. Такой тип химической связи называется ионной связью:



1.2 Определение Ионной связи

Ионная связь - это химическая связь, образованная за счет электростатического притяжения между катионами и анионами.

Механизм образования ионной связи можно рассмотреть на примере реакции между натрием и хлором. Атом щелочного металла легко теряет электрон, а атом галогена - приобретает. В результате этого возникает катион натрия и хлорид-ион. Они образуют соединение за счет электростатического притяжения между ними.

Взаимодействие между катионами и анионами не зависит от направления, поэтому о ионной связи говорят как о ненаправленной. Каждый катион может притягивать любое число анионов, и наоборот. Вот почему ионная

связь является ненасыщенной. Число взаимодействий между ионами в твердом состоянии ограничивается лишь размерами кристалла. Поэтому "молекулой" ионного соединения следует считать весь кристалл.

Для возникновения ионной связи необходимо, чтобы сумма значений энергии ионизации E_i (для образования катиона) и сродства к электрону A_e (для образования аниона) должна быть энергетически выгодной. Это ограничивает образование ионной связи атомами активных металлов (элементы IA- и IIA-групп, некоторые элементы IIIA-группы и некоторые переходные элементы) и активных неметаллов (галогены, халькогены, азот).

Идеальной ионной связи практически не существует. Даже в тех соединениях, которые обычно относят к ионным, не происходит полного перехода электронов от одного атома к другому; электроны частично остаются в общем пользовании. Так, связь во фториде лития на 80% ионная, а на 20% - ковалентная. Поэтому правильнее говорить о степени ионности (полярности) ковалентной химической связи. Считают, что при разности электроотрицательностей элементов 2,1 связь является на 50% ионной. При большей разности соединение можно считать ионным.

Ионной моделью химической связи широко пользуются для описания свойств многих веществ, в первую очередь, соединений щелочных и щелочноземельных металлов с неметаллами. Это обусловлено простотой описания таких соединений: считают, что они построены из несжимаемых заряженных сфер, отвечающих катионам и анионам. При этом ионы стремятся расположиться таким образом, чтобы силы притяжения между ними были максимальными, а силы отталкивания - минимальными.

Ионная связь — прочная химическая связь, образуемая между атомами с большой разностью ($>1,7$ по шкале Полинга) электроотрицательностей, при которой общая электронная пара полностью переходит к атому с большей электроотрицательностью. Это притяжение ионов как разноименно

заряженных тел. Примером может служить соединение CsF, в котором «степень ионности» составляет 97 %.

Ионная связь — крайний случай поляризации ковалентной полярной связи. Образуется между типичными металлом и неметаллом. При этом электроны у металла полностью переходят к неметаллу. Образуются ионы.

Если химическая связь образуется между атомами, которые имеют очень большую разность электроотрицательностей ($\Delta\chi > 1.7$ по Полингу), то общая электронная пара полностью переходит к атому с большей ЭО. Результатом этого является образование соединения противоположно заряженных ионов:



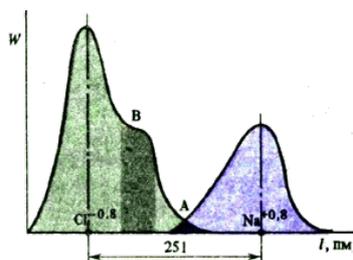
Между образовавшимися ионами возникает электростатическое притяжение, которое называется ионной связью. Вернее, такой взгляд удобен. На деле ионная связь между атомами в чистом виде не реализуется нигде или почти нигде, обычно на деле связь носит частично ионный, и частично ковалентный характер. В то же время связь сложных молекулярных ионов часто может считаться чисто ионной. Важнейшие отличия ионной связи от других типов химической связи заключаются в ненаправленности и ненасыщаемости. Именно поэтому кристаллы, образованные за счёт ионной связи, тяготеют к различным плотнейшим упаковкам соответствующих ионов.

1.3 Ионные радиусы

В простой электростатической модели ионной связи используется понятие ионных радиусов. Сумма радиусов соседних катиона и аниона должна равняться соответствующему межъядерному расстоянию:

$$r_0 = r_+ + r_-$$

При этом остается неясным, где следует провести границу между катионом и анионом. Сегодня известно, что чисто ионной связи не существует, так как всегда имеется некоторое перекрывание электронных облаков. Для вычисления радиусов ионов используют методы исследования, которые позволяют определять электронную плотность между двумя атомами. Межъядерное расстояние делят в точке, где электронная плотность минимальна.



Размеры иона зависят от многих факторов. При постоянном заряде иона с ростом порядкового номера (а, следовательно, заряда ядра) ионный радиус уменьшается. Это особенно хорошо заметно в ряду лантаноидов, где ионные радиусы монотонно меняются от 117 пм для (La^{3+}) до 100 пм (Lu^{3+}) при координационном числе 6. Этот эффект носит название лантаноидного сжатия.

В группах элементов ионные радиусы в целом увеличиваются с ростом порядкового номера. Однако для d -элементов четвертого и пятого периодов вследствие лантаноидного сжатия может произойти даже уменьшение ионного радиуса (например, от 73 пм у Zr^{4+} до 72 пм у Hf^{4+} при координационном числе 4).

В периоде происходит заметно уменьшение ионного радиуса, связанное с усилением притяжения электронов к ядру при одновременном росте заряда ядра и заряда самого иона: 116 пм у Na^{+} , 86 пм у Mg^{2+} , 68 пм у Al^{3+} (координационное число 6). По этой же причине увеличение заряда иона

приводит к уменьшению ионного радиуса для одного элемента: Fe^{2+} 77 пм, Fe^{3+} 63 пм, Fe^{6+} 39 пм (координационное число 4).

Сравнение ионных радиусов можно проводить только при одинаковом координационном числе, поскольку оно оказывает влияние на размер иона из-за сил отталкивания между противоионами. Это хорошо видно на примере иона Ag^+ ; его ионных радиус равен 81, 114 и 129 пм для координационных чисел 2, 4 и 6, соответственно.

Структура идеального ионного соединения, обусловленная максимальным притяжением между разноименными ионами и минимальным отталкиванием одноименных ионов, во многом определяется соотношением ионных радиусов катионов и анионов. Это можно показать простыми геометрическими построениями.

Отношение $r_+ : r_-$	Координационное число катиона	Окружение	Пример
0,225–0,414	4	Тетраэдрическое	ZnS
0,414–0,732	6	Октаэдрическое	NaCl
0,732–1,000	8	Кубическое	CsCl
>1,000	12	Додекаэдрическое	В ионных кристаллах не обнаружено

1.4 Энергия ионной связи

Энергия связи для ионного соединения - это энергия, которая выделяется при его образовании из бесконечно удаленных друг от друга газообразных противоионов. Рассмотрение только электростатических сил соответствует около 90% от общей энергии взаимодействия, которая включает также вклад неэлектростатических сил (например, отталкивание электронных оболочек).

При возникновении ионной связи между двумя свободными ионами энергия их притяжения определяется законом Кулона:

$$E(\text{прит.}) = q^+ q^- / (4\pi r \epsilon),$$

где q^+ и q^- - заряды взаимодействующих ионов, r - расстояние между ними, ϵ - диэлектрическая проницаемость среды.

Так как один из зарядов отрицателен, то значение энергии также будет отрицательным.

Согласно закону Кулона, на бесконечно малых расстояниях энергия притяжения должна стать бесконечно большой. Однако этого не происходит, так как ионы не являются точечными зарядами. При сближении ионов между ними возникают силы отталкивания, обусловленные взаимодействием электронных облаков. Энергия отталкивания ионов описывается уравнением Борна:

$$E(\text{отт.}) = B / r^n,$$

где B - некоторая константа, n может принимать значения от 5 до 12 (зависит от размера ионов). Общая энергия определяется суммой энергий притяжения и отталкивания:

$$E = E(\text{прит.}) + E(\text{отт.})$$

Её значение проходит через минимум. Координаты точки минимума отвечают равновесному расстоянию r_0 и равновесной энергии взаимодействия между ионами E_0 :

$$E_0 = q^+ q^- (1 - 1/n) / (4\pi r_0 \epsilon)$$

В кристаллической решетке всегда имеет место большее число взаимодействий, чем между парой ионов. Это число определяется в первую очередь типом кристаллической решетки. Для учета всех взаимодействий

(ослабевающих с увеличением расстояния) в выражение для энергии ионной кристаллической решетки вводят так называемую константу Маделунга A :

$$E(\text{прит.}) = A q^+ q^- / (4\pi r \epsilon)$$

Значение константы Маделунга определяется только геометрией решетки и не зависит от радиуса и заряда ионов. Например, для хлорида натрия она равна 1,74756.

1.5 Поляризация ионов

Помимо величины заряда и радиуса важной характеристикой иона являются его поляризационные свойства. Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее. У неполярных частиц (атомов, ионов, молекул) центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают. В электрическом поле происходит смещение электронных оболочек в направлении положительно заряженной пластины, а ядер - в направлении отрицательно заряженной пластины. Вследствие деформации частицы в ней возникает диполь, она становится полярной.

Источником электрического поля в соединениях с ионным типом связи являются сами ионы. Поэтому, говоря о поляризационных свойствах иона, необходимо различать поляризующее действие данного иона и способность его самого поляризоваться в электрическом поле.

Поляризующее действие иона будет тем большим, чем больше его силовое поле, т. е. чем больше заряд и меньше радиус иона. Поэтому в пределах подгрупп в Периодической системе элементов поляризующее действие ионов понижается сверху вниз, так как в подгруппах при постоянной величине заряда иона сверху вниз увеличивается его радиус.

Поэтому поляризующее действие ионов щелочных металлов например растет от цезия к литию, а в ряду галогенид-ионов - от I к F. В периодах

поляризующее действие ионов растет слева направо вместе с увеличением заряда иона и уменьшением его радиуса.

Поляризуемость иона, способность его к деформации растут с уменьшением силового поля, т. е. с уменьшением величины заряда и увеличением радиуса. Поляризуемость анионов обычно выше, чем катионов и в ряду галогенидов растет от F к I.

На поляризационные свойства катионов оказывает влияние характер их внешней электронной оболочки. Поляризационные свойства катионов как в активном, так и в пассивном смысле при одинаковом заряде и близком радиусе растут при переходе от катионов с заполненной оболочкой к катионам с незаконченной внешней оболочкой и далее к катионам с 18-электронной оболочкой.

Например, в ряду катионов Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} поляризационные свойства усиливаются. Эта закономерность согласуется с изменением в приведенном в ряду радиуса иона и строения его электронной оболочки:

Катион	Mg^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
Радиус, нм	0,078	0,079	0,083
Электронная оболочка	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^8$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$

Для анионов поляризационные свойства ухудшаются в такой последовательности:

I^- , Br^- , Cl^- , CN^- , OH^- , NO_3^- , F^- , ClO_4^- .

Результатом поляризационного взаимодействия ионов является деформация их электронных оболочек и, как следствие этого, сокращение межионных расстояний и неполное разделение отрицательного и положительного зарядов между ионами.

Например, в кристалле хлорида натрия величина заряда на ионе натрия составляет +0,9, а на ионе хлора - 0,9 вместо ожидаемой единицы. В молекуле KCl, находящейся в парообразном состоянии, величина зарядов на ионах калия и хлора составляет 0,83 единицы заряда, а в молекуле хлороводорода - лишь 0,17 единицы заряда.

Поляризация ионов оказывает заметное влияние на свойства соединений с ионной связью, понижая их температуры плавления и кипения, уменьшая электролитическую диссоциацию в растворах и расплавах и др.

Ионные соединения образуются при взаимодействии элементов, значительно различающихся по химическим свойствам. Чем больше удалены друг от друга элементы в периодической системе, тем в большей степени проявляется в их соединениях ионная связь. Напротив, в молекулах, образованных одинаковыми атомами или атомами элементов, близких по химическим свойствам, возникают другие типы связи. Поэтому теория ионной связи имеет ограниченное применение.

1.6 Влияние поляризации ионов на свойства веществ и свойства Ионной связи и ионных соединений

Представления о поляризации ионов помогают объяснить различия в свойствах многих однотипных веществ. Например, сравнение хлоридов натрия и калия с хлоридом серебра показывает, что при близких ионных радиусах

поляризуемость катиона Ag^+ , имеющего 18-электронную внешнюю оболочку, выше, что приводит к увеличению прочности связи металл-хлор и меньшей растворимости хлорида серебра в воде.

Взаимная поляризация ионов облегчает разрушение кристаллов, что приводит к понижению температур плавления веществ. По этой причине температура плавления TlF (327 °C) существенно ниже, чем RbF (798 °C).

Температура разложения веществ также понижается с усилением взаимной поляризации ионов. Поэтому иодиды обычно разлагаются при более низких температурах, чем остальные галогениды, а соединения лития - термически менее устойчивы, чем соединения других щелочных элементов.

Деформируемость электронных оболочек сказывается и на оптических свойствах веществ. Чем более поляризована частица, тем ниже энергия электронных переходов. Если поляризация мала, возбуждение электронов требует более высокой энергии, что отвечает ультрафиолетовой части спектра. Такие вещества обычно бесцветны. В случае сильной поляризации ионов возбуждение электронов происходит при поглощении электромагнитного излучения видимой области спектра. Поэтому некоторые вещества, образованные бесцветными ионами, окрашены.

Характеристикой ионных соединений служит хорошая растворимость в полярных растворителях (вода, кислоты и т. д.). Это происходит из-за заряженности частей молекулы. При этом диполи растворителя притягиваются к заряженным концам молекулы, и, в результате Броуновского движения, «растаскивают» молекулу вещества на части и окружают их, не давая соединиться вновь. В итоге получаются ионы окружённые диполями растворителя.

При растворении подобных соединений, как правило, выделяется энергия, так как суммарная энергия образованных связей растворитель-ион больше энергии связи анион-катион. Исключения составляют многие соли азотной кислоты (нитраты), которые при растворении поглощают тепло (растворы охлаждаются). Последний факт объясняется на основе законов, которые рассматриваются в физической химии.

1.7 Кристаллическая решётка

Ионные соединения (например, хлорид натрия NaCl) - твердые и тугоплавкие от того, что между зарядами их ионов ("+" и "-") существуют мощные силы электростатического притяжения.

Отрицательно заряженный ион хлора притягивает не только "свой" ион Na^+ , но и другие ионы натрия вокруг себя. Это приводит к тому, что около любого из ионов находится не один ион с противоположным знаком, а несколько (рис. 1).

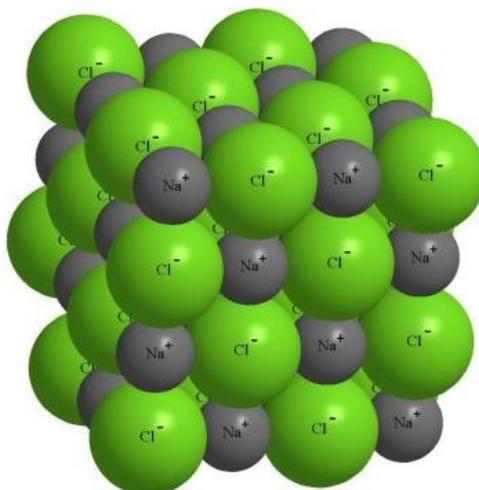


Рис. 1. Структура кристалла поваренной соли NaCl .

Фактически, около каждого иона хлора располагается 6 ионов натрия, а около каждого иона натрия - 6 ионов хлора.

Такая упорядоченная упаковка ионов называется ионным кристаллом. Если в кристалле выделить отдельный атом хлора, то среди окружающих его атомов натрия уже невозможно найти тот, с которым хлор вступал в реакцию.

Притянутые друг к другу электростатическими силами, ионы крайне неохотно меняют свое местоположение под влиянием внешнего усилия или повышения температуры. Но если температура очень велика (примерно

1500°C), то NaCl испаряется, образуя двухатомные молекулы. Это говорит о том, что силы ковалентного связывания никогда не выключаются полностью.

Ионные кристаллы отличаются высокими температурами плавления, обычно значительной шириной запрещенной зоны, обладают ионной проводимостью при высоких температурах и рядом специфических оптических свойств (например, прозрачностью в ближней области ИК спектра). Они могут быть построены как из одноатомных, так и из многоатомных ионов. Пример ионных кристаллов первого типа - кристаллы галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов; анионы располагаются по закону плотнейшей шаровой упаковки или плотной шаровой кладки, катионы занимают соответствующие пустоты. Наиболее характерные структуры такого типа - NaCl, CsCl, CaF₂. Ионные кристаллы второго типа построены из одноатомных катионов тех же металлов и конечных или бесконечных анионных фрагментов. Конечные анионы (кислотные остатки) - NO₃⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ и др. Кислотные остатки могут соединяться в бесконечные цепи, слои или образовывать трехмерный каркас, в полостях которого располагаются катионы, как, например, в кристаллических структурах силикатов. Для ионных кристаллов можно рассчитать энергию кристаллической структуры U (см. табл.), приближенно равную энтальпии сублимации; результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Согласно уравнению Борна-Майера, для кристалла, состоящего из формально однозарядных ионов:

$$U = -A/R + Be-R/r - C/R^6 - D/R^8 + E_0$$

(R - кратчайшее межионное расстояние, A - константа Маделунга, зависящая от геометрии структуры, B и r - параметры, описывающие отталкивание между частицами, C/R⁶ и D/R⁸ характеризуют соответствующие диполь-дипольное и диполь-квадрупольное взаимодействие ионов, E₀ - энергия нулевых колебаний, e - заряд электрона). С укрупнением катиона возрастает вклад диполь-дипольных взаимодействий.

