**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**, **обусловливающее 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 уравновешивают друг друга**, и **образуется устойчивая химическая частица**.

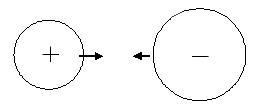
При **образовании химической связи может произойти существенное перераспределение электронной плотности атомов в соединении по сравнению со свободными атомами**.

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

**1 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 Н+, лития Li+, бария Ва2+**. **Приобретая электроны, атомы превращаются в отрицательные ионы - анионы** (от греческого "анион" - **идущий вверх**). Примерами анионов являются **фторид ион F−, сульфид-ион S2−**.

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



**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 *Ei* (для образования катиона)** и **сродства к электрону *Ae* (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, образующаяся 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 (ЭО > 1.7 по Полингу)**, то общая электронная пара полностью **переходит к атому с большей ЭО**. Результатом этого является образование соединения **противоположно заряженных ионов**:



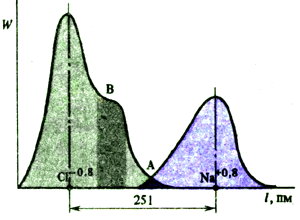
Между образовавшимися ионами возникает **электростатическое притяжение**, которое называется **ионной связью**. Вернее, такой взгляд **удобен**. На деле **ионная связь** между атомами в **чистом виде не реализуется нигде или почти нигде**, обычно на деле связь носит **частично ионный**, **и частично 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.**

**3 Ионные радиусы**

В простой **электростатической модели ионной связи** используется понятие **ионных радиусов**. **Сумма радиусов соседних катиона и аниона должна равняться соответстующему 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 (La3+) до 100 пм (Lu3+) 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 Zr4+ до 72 пм у Hf4+ 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 Mg2+, 68 пм у Al3+ (координационное число 6). По этой же причине **увеличение заряда иона приводит к уменьшению ионного радиуса для одного элемента**: Fe2+ 77 пм, Fe3+ 63 пм, Fe6+ 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** |

**4 Энергия ионной связи**

**Энергия связ**и **для ионного соединения** - это **энергия**, которая в**ыделяется 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(прит.) = q+ q− / (4π r ε),

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**:

Е(отт.) = В / rn,

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

Е = Е(прит.) + Е(отт.)

Её значение проходит через **минимум**. **Координаты точки минимума отвечают равновесному расстоянию** **r0** и **равновесной энергии взаимодействия между ионами** **E0**:

E0 = q+ q− (1 - 1 / n) / (4π r0 ε)

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 А**:

E(прит.) = A q+ q− / (4π r ε)

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

**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 Mg2+, Ni2+, Zn2+ поляризационные свойства **усиливаются**. Эта закономерность согласуется с изменением в приведенном в ряду радиуса иона и строения его электронной оболочки:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Катион** | **Мg 2+** | **Ni 2+** | **Zn 2+** |
| Радиус, нм | 0,078 | 0,079 | 0,083 |
| Электронная оболочка | 2s22р6 | 3s23р63d8 | 3s23р63d10 |

Для анионов **поляризационные свойства ухудшаются** в такой последовательности:

I-, Br-, Cl-, CN-, OH-, NO3-, F-, ClO4-.

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**.

**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 oС) **существенно ниже**, чем RbF (798 oC). **Температура разложения веществ также понижатся 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**.

**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).

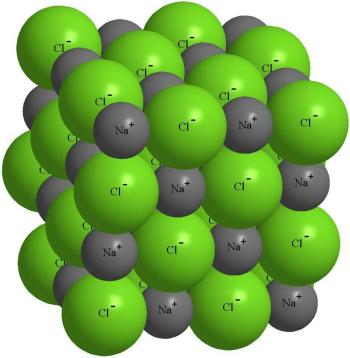


Рис. 1. **Строение кристалла** **поваренной соли NaCl**.

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 темпертурами 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-, СО32- 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 + Ве-R/r - C/R6 - D/R8 + E0

(**R** - **кратчайшее межионное расстояние**, **А** - **константа Маделунга**, **зависящая** от **геометрии структуры**, **В** 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**, **е - заряд электрона**). С **укрупнением катиона возрастает вклад диполь-дипольных взаимодействий**.