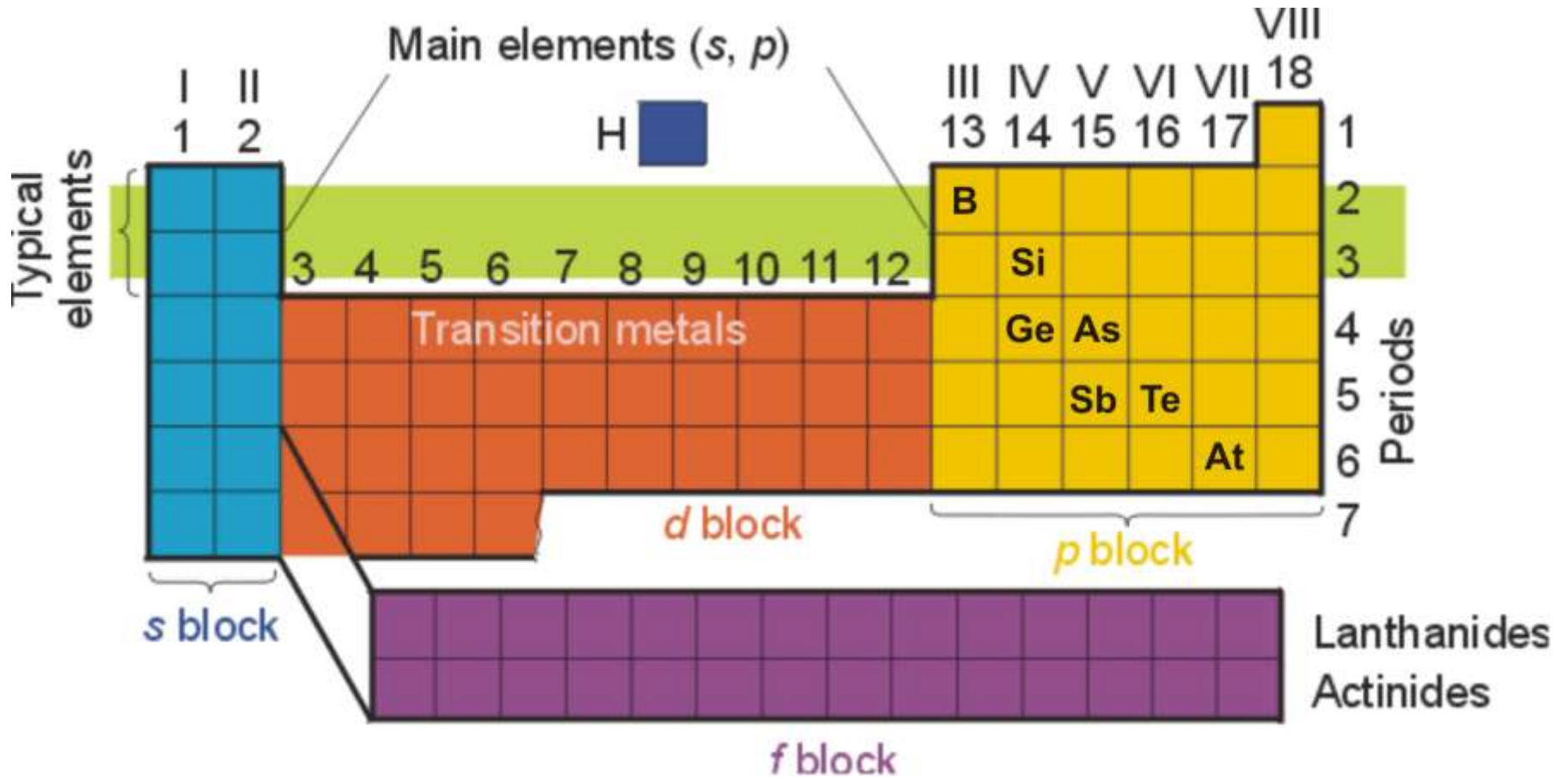


Лекции 9-11

Неорганическая химия. Химия элементов

А.В. Шевельков

Структура Периодической системы



Водород – особый элемент

1 2 13 14 15 16 17 18

Простейшее
электронное
строение: $1s^1$



Особое
положение
водорода в ПС

H								(H)	He	
Li	Be			B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg			Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	<i>d</i> -block			Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr				In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba				Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra									



1 группа: ион H^+ аналогичен катионам щелочных металлов – нет электронов на валентном уровне

17 группа: ион H^- аналогичен анионам галогенов – оболочка инертного газа

Изотопы водорода

	^1H	^2H (D)	^3H (T)
название	протий	дейтерий	тритий
распростр. в природе	99.984 %	0.016 %	10^{-15} %
масса изотопа	1.0078	2.0141	3.0160
период полураспада	стабилен	стабилен	12.3 года
спин ядра	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$

$$E_{\text{св}}(\text{H-H}) - E_{\text{св}}(\text{D-D}) = 7.76 \text{ кДж/моль}$$

	H_2O	D_2O
т. пл., °C	0	3.83
т. кип., °C	100	101.42
d_{max} , г/см ³	1	1.1053
K_w (298)	$1 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-15}$

Свойства атомарного водорода



Радиус 21 pm 37 pm 133 pm

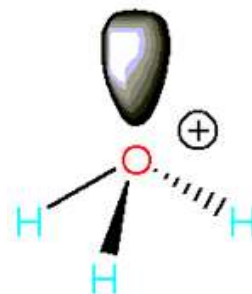
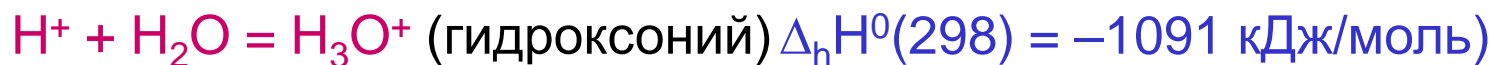
Эл. конф. $1s^0$ $1s^1$ $1s^2$



$$I_1 = 13.6 \text{ эВ (1312 кДж/моль)}$$



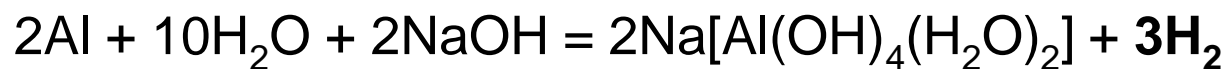
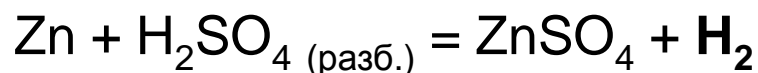
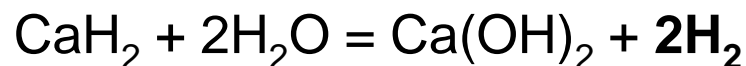
$$A_e = 0.75 \text{ эВ (72.35 кДж/моль)}$$



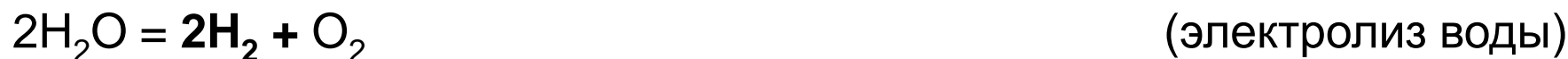
Получение и свойства водорода

$$d(\text{H-H}) = 74 \text{ pm}, \Delta_{\text{ат}} \text{H}_{298}^0 = 435 \text{ кДж/моль}$$

1. Получение в лаборатории:

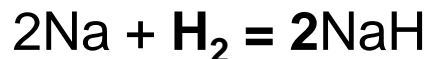


2. Получение в промышленности:

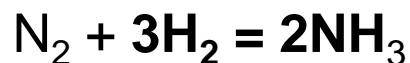


Получение и свойства водорода

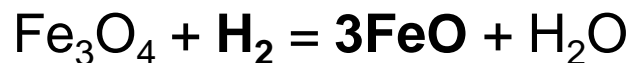
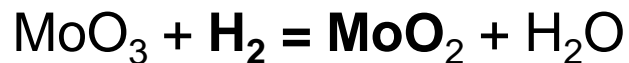
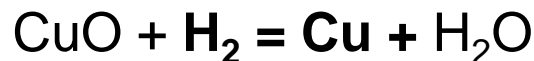
3. Образование гидридов:



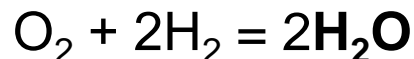
4. Восстановительные свойства:



500 °C, кат. Fe₂O₃, Al₂O₃

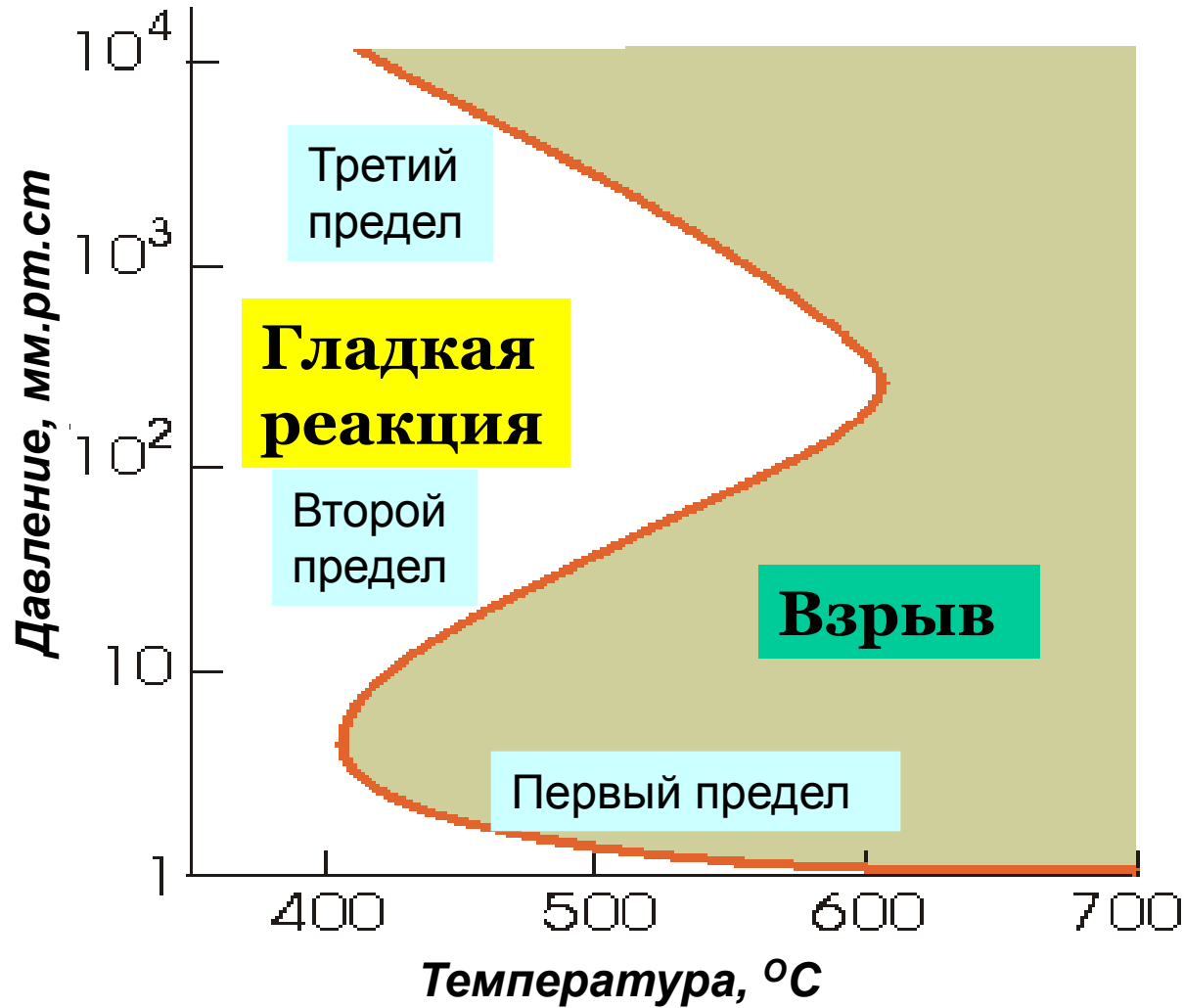


5. Цепные реакции:



Взрывоопасность водорода

Для реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$



Гидриды

	1	2																18/VIII	
																			He
2	Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sr	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn



солеобразные

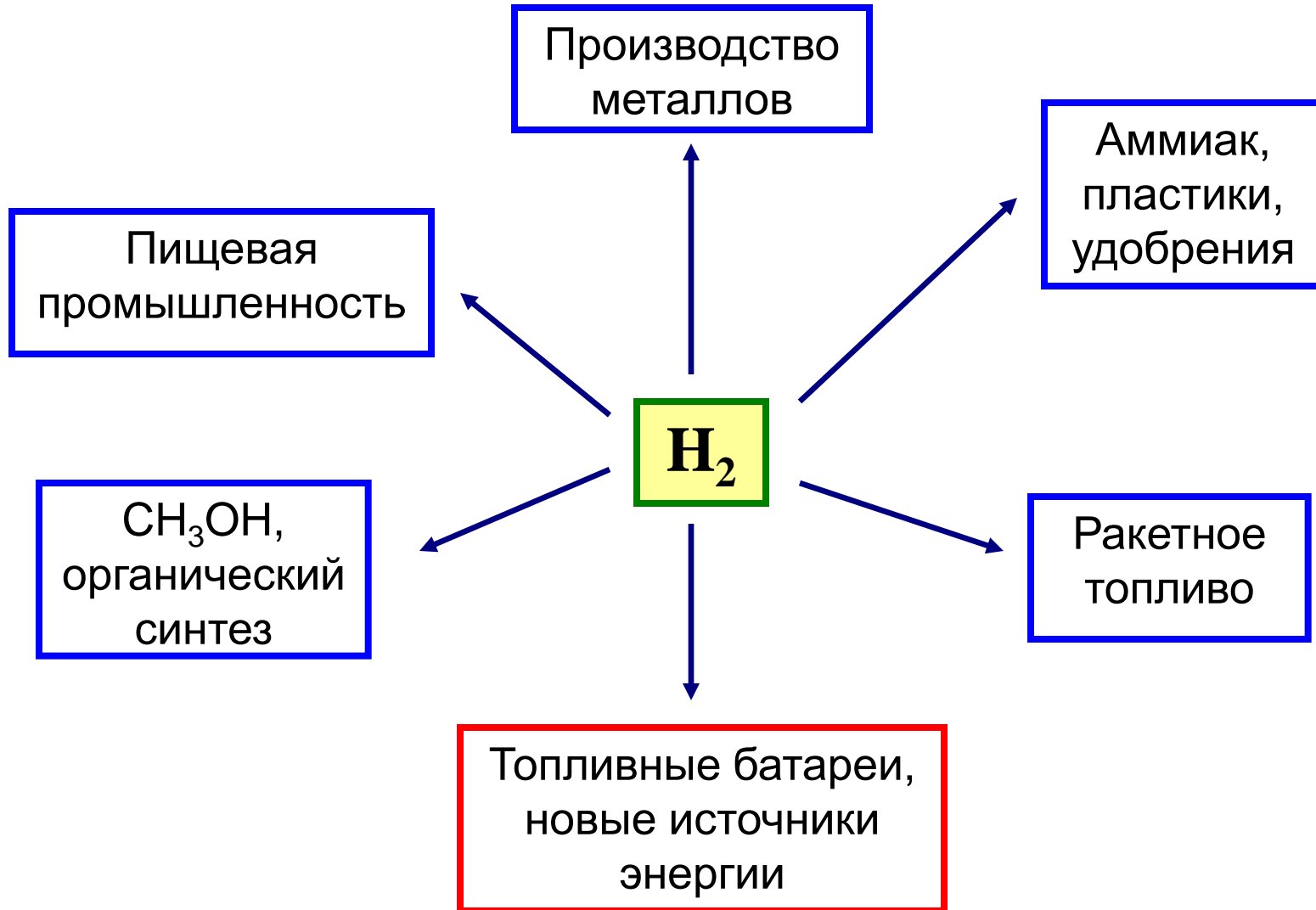
металлические

полимерные

молекулярные

неизвестны

Применение водорода



Водородная связь

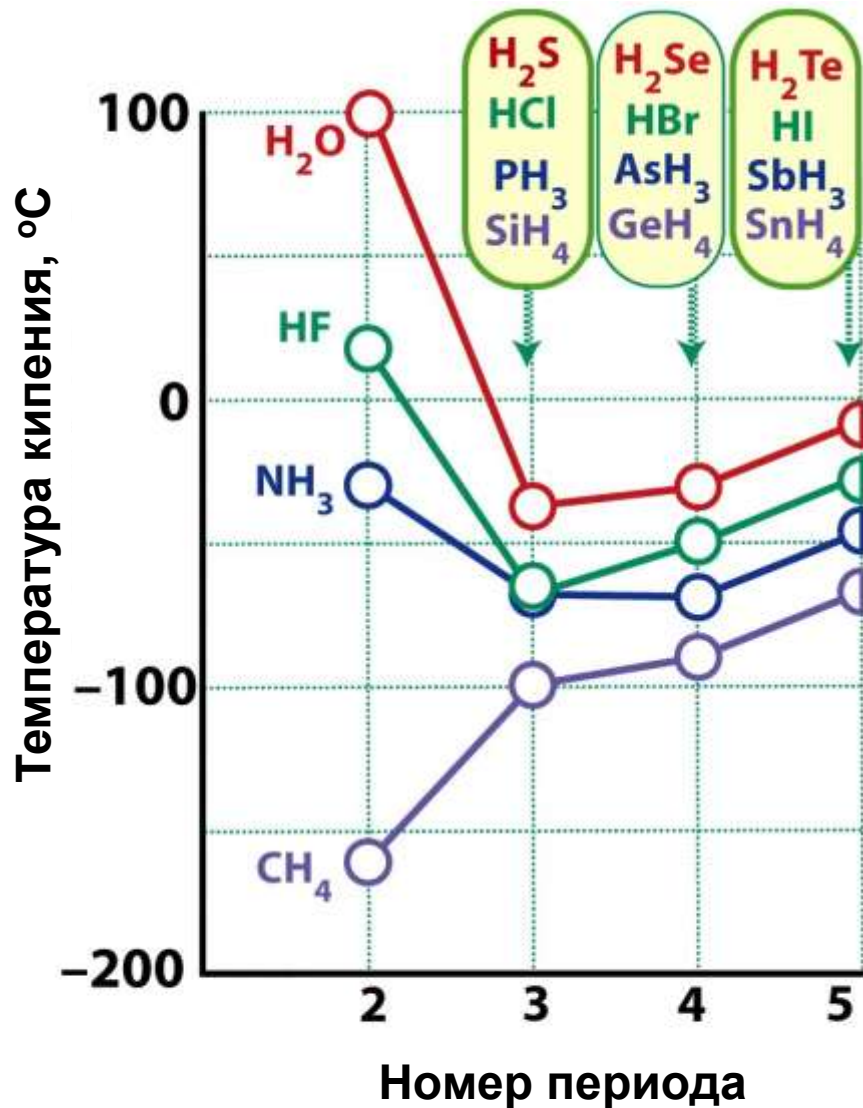
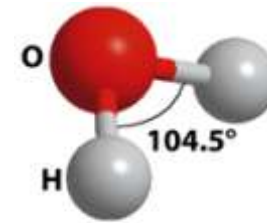
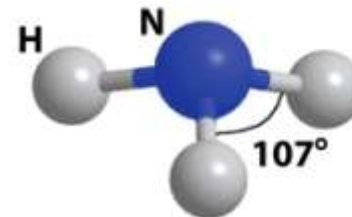


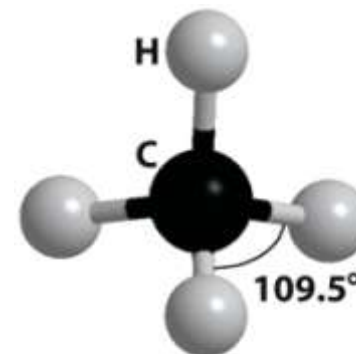
Figure 9-4
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



вода H₂O



аммиак NH₃



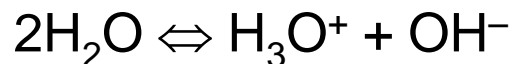
метан CH₄

Вода

1. Физические свойства:

Т.пл. = 0 °С, Т.кип. = 100 °С, $\varepsilon_{298} = 78.39$, $\mu = 1.84 \text{ D}$,
 $d_{\text{ж}} = 1 \text{ г/см}^3$, $d_{\text{ТВ}} = 0.92 \text{ г/см}^3$

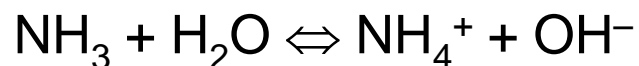
2. Кислота и основание:



$$K_w = 1 \cdot 10^{-14}$$

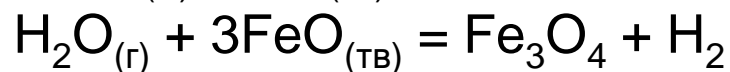
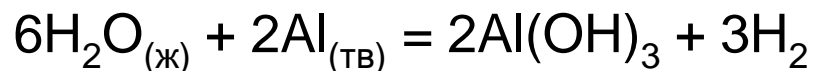


основание

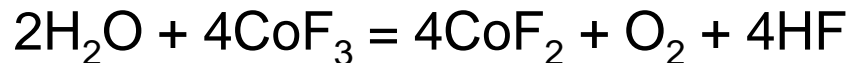


кислота

3. Окислитель:

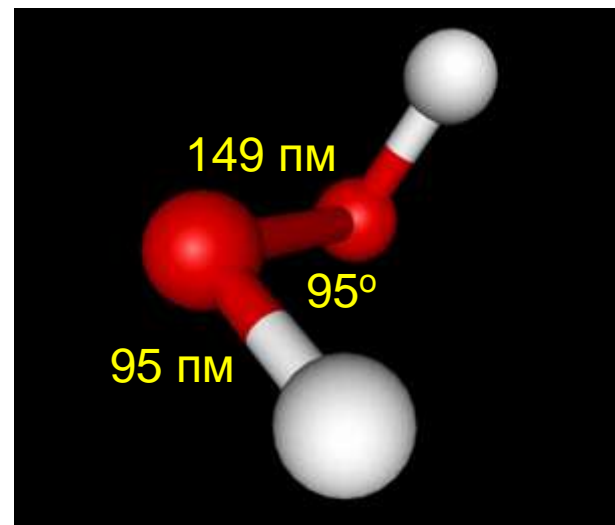


4. Восстановитель:

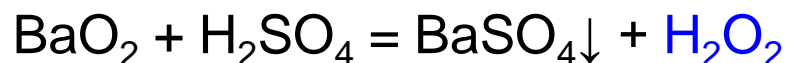


Пероксид водорода

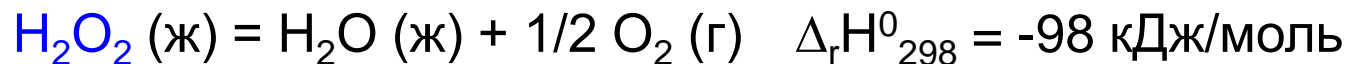
H_2O_2 бледно-голубая жидкость
 $T_{\text{пл.}} = -0.4 \text{ }^\circ\text{C}$
 $T_{\text{кип}} = 152 \text{ }^\circ\text{C}$ (с разложением)
 $\Delta_f G^0_{298} = -120.5 \text{ кДж/моль}$
 $\mu = 1.57 \text{ D}$



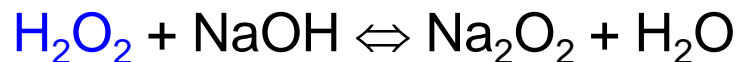
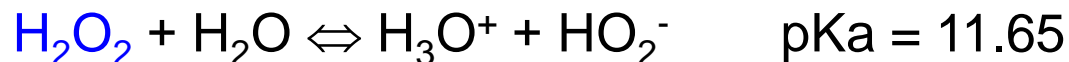
Получение:



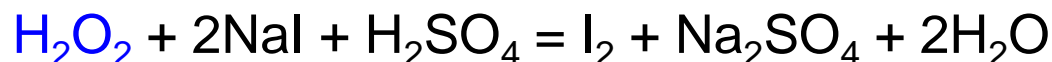
Разложение:



Кислота:



Сильный окислитель в кислой среде:



$$E^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1.78 \text{ V}$$

Элементы-неметаллы

1	2		13	14	15	16	17	18
H							(H)	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

Всего **25** элементов-
неметаллов, из них **3**
радиоактивны

1. Число валентных e^- :
 $n=N-10$
2. Электроотрицательность
увеличивается слева
направо и снизу вверх
3. Основные
положительные степени
окисления $n, n-2$
4. Основная отрицательная
степень окисления $-(8-n)$

Основные характеристики неметаллов

1. Молекулярные, слоистые или цепочечные структуры с малыми к.ч.
2. Плохо проводят электричество, $d\sigma/dT > 0$
3. Обладают малой эластичностью и большой хрупкостью
4. Имеют высокие значения электроотрицательности, больше потенциалы ионизации
5. Легко образуют анионы, реагируя с металлами
6. Не выделяют водород из кислот
7. Образуют ковалентные оксиды, обычно с кислотными свойствами
8. Образуют молекулярные фториды
9. Образуют молекулярные гидриды, обладающие восстановительными свойствами

Благородные газы

18я группа ПС

Ранее 8а группа

Ранее 0я группа

He гелий (солнечный)

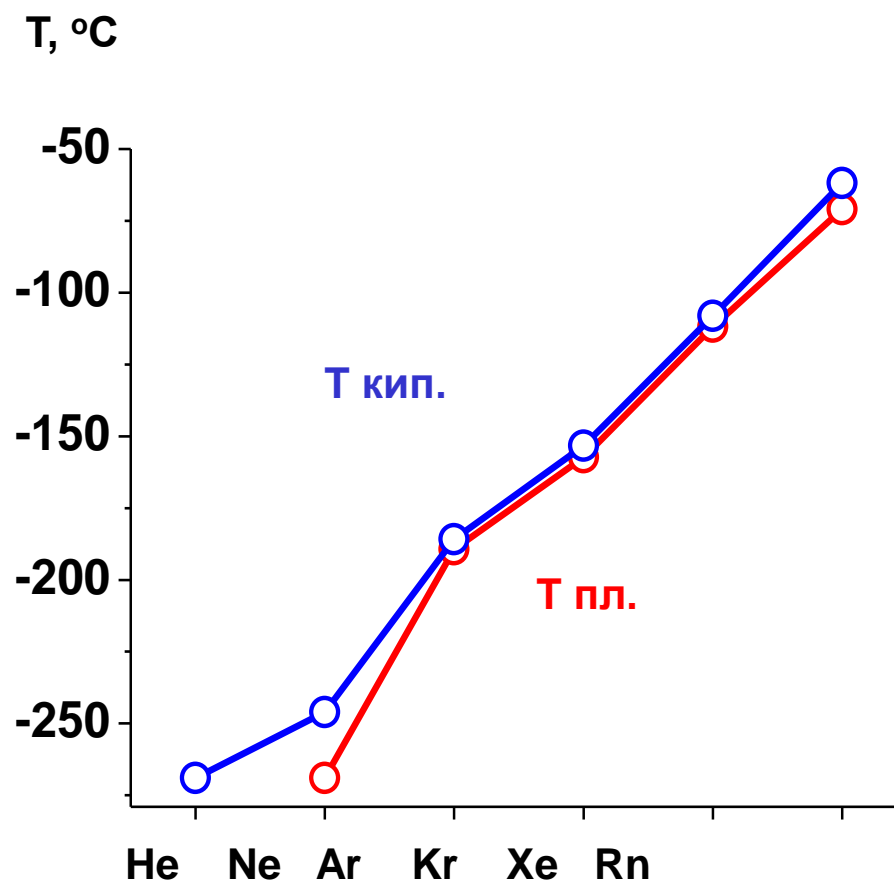
Ne неон (новый)

Ar аргон (недеятельный)

Kr криптон (скрытный)

Xe ксенон (чужой)

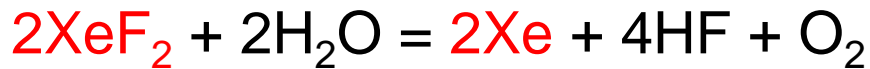
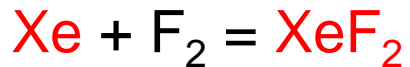
Rn радон (радиоактивный)



Благородные газы

Также известны как инертные газы

1. Имеют завершённые электронные оболочки
2. Очень не реакционноспособны
3. He, Ne, Ar не образуют химических соединений
4. Известны производные ксенона в с.о. +2, +4, +6, +8



Галогены

	F	Cl	Br	I
Название	Фтор	Хлор	Бром	Иод
Электр. Конфиг.	[He]2s ² 2p ⁵	[Ne]3s ² 3p ⁵	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵
Агр. сост.	Газ (F ₂)	Газ (Cl ₂)	Жидкость (Br ₂)	Тв. в-во (I ₂)
Т.кип., К	85	239	332	458
Т.пл., К	54	172	266	387
I ₁ , эВ	17.45	12.97	11.82	11.19
Радиус, пм	71	99	114	133
Степени окисления	-1,0	-1,0,1,3,5,7	-1,0,3,5	-1,0,3,5,7

Свойства галогенов

1. Растворимы в органических растворителях

2. Взаимодействуют с водой

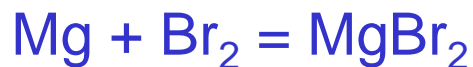
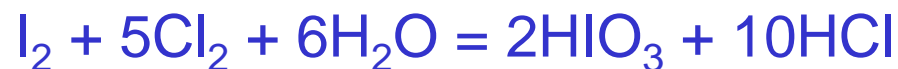
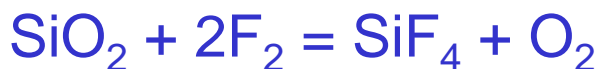
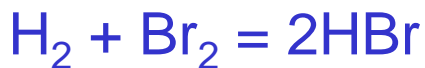


3. Реагируют с щелочами



4. Реагируют с водородом $\text{F}_2 \gg \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$

5. Окислители $\text{F}_2 \gg \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$

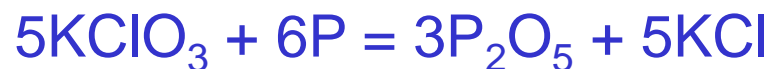


Свойства галогенов

6. Cl, Br, I образуют кислородные соединения

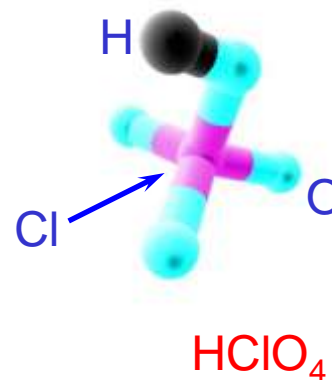
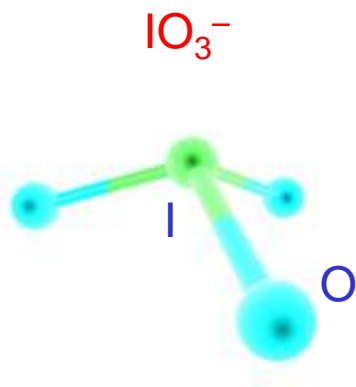


7. Кислородные соединения – окислители



$\text{HClO}_4 = \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$ сильная кислота

$\text{pK}_a \approx -11$



Галогеноводороды

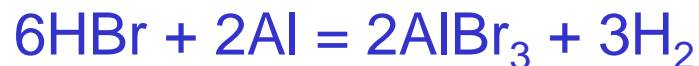
	HF	HCl	HBr	HI
Т.кип., °C	20	-85	-67	-35
Т.кип. раствора, °C	112	109	124	127
Е связи, кДж/моль	565	431	364	297
pK _a	3.2	-9.0	-11.2	-12.4



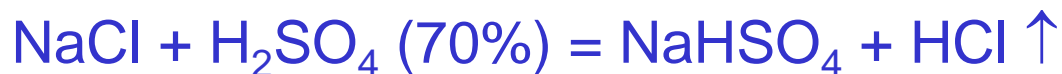
Двухатомные молекулы, полярные

Галогеноводороды

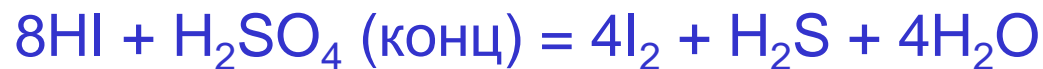
1. Сильные кислоты $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$



2. Получение:



3. Восстановители $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} \text{ (HF)}$



4. HF реагирует со стеклом:



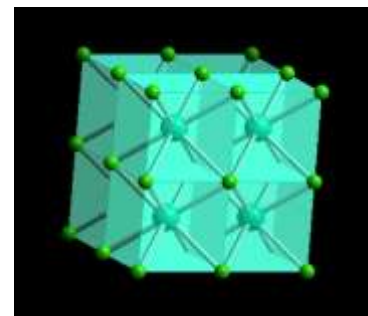
Галогениды металлов

Все металлы образуют галогениды

3 группы – классификация на основе особенностей строения

1. Ионные галогениды

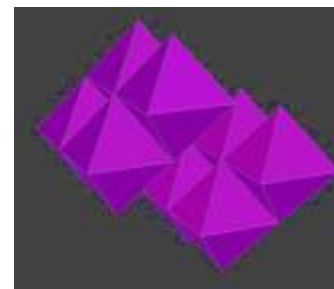
щелочные, щелочноземельные металлы, РЗЭ



CsCl

2. Ковалентные галогениды

d-металлы в низких с.о., p-металлы, имеющие низкую электроотрицательность



CdI_2

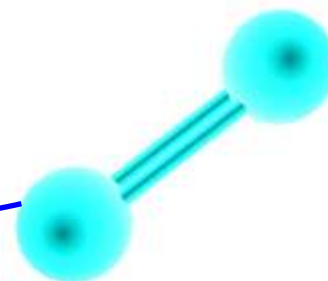
3. Молекулярные галогениды

электроотрицательные p-металлы, d-металлы в высших с.о.

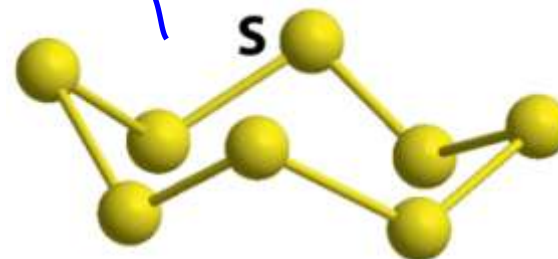


Кислород, сера

	O	S
Электр. Конфиг.	[He]2s ² 2p ⁴	[Ne]3s ² 3p ⁴
Агр. сост.	Газ	Тв. в-во
Форма	O ₂	S ₈
Т.кип.	90 К	718 К
I ₁	13.62 эВ	10.36 эВ
Радиус	73 пм	103 пм
Степени окисления	-2, 0	-2, 0, 2, 4, 6



К.С. = 2
 $E(\text{O}=\text{O}) = 494 \text{ кДж/моль}$



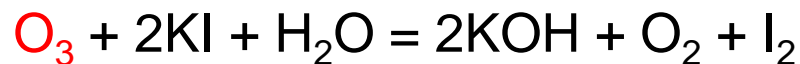
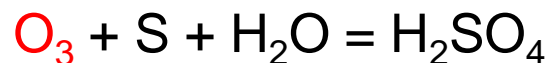
2 S₈

Свойства кислорода

1. Плохо растворим в воде, не реагирует с кислотами и щелочами
2. Существует в виде O_2 и O_3 (озон)
3. Кислород парамагнитен, озон – диамагнитен
4. Кислород – сильный окислитель

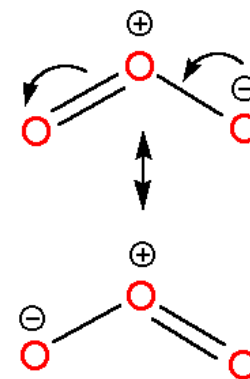
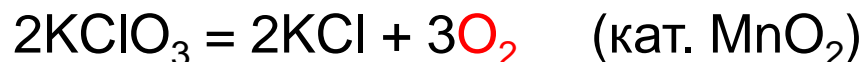


5. Озон – сильнейший окислитель



$$E^\circ (O_3/O_2) = +2.08 \text{ В}$$

6. Получение



Оксиды

Типы бинарных кислородных соединений:

Оксиды	O^{2-}	все элементы, кроме Ng
Пероксиды	O_2^{2-}	} только самые активные металлы
Супероксиды	O_2^-	
Озониды	O_3^-	только K, Rb, Cs

Все металлы образуют оксиды

Типы оксидов:

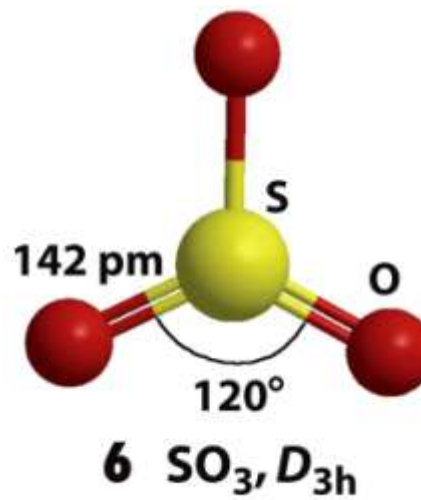
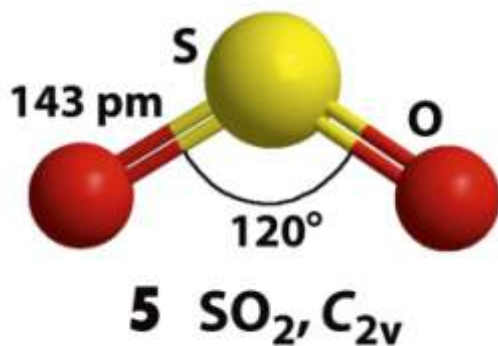
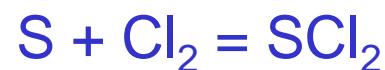
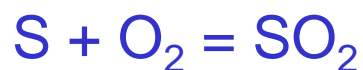
- 1) Оксиды активных металлов M_2O (ЩМ), MO (ЩЗМ), M_2O_3 (РЗМ)
высокие к.ч., ионная связь, реагируют с водой
- 2) Оксиды p- и d-элементов в низких с.о. (от +1 до +3, иногда +4)
ковалентные оксиды с полимерными структурами, не реагируют с водой, не растворяются в воде
- 3) Оксиды p- и d-элементов в высоких с.о.
молекулярные структуры, часто повышенная кратность связи, растворимы в воде с образованием кислот

Свойства серы

1. Желтый порошок, плавится при 115 °С
2. Не растворяется в воде, растворяется в щелочах

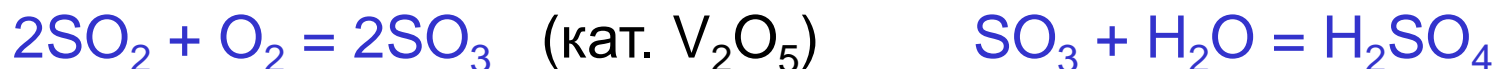


3. Легко окисляется



Серная кислота

1. Получение



2. H_2SO_4 – сильная кислота

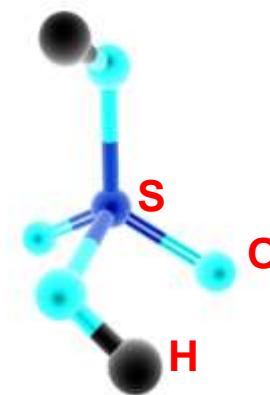
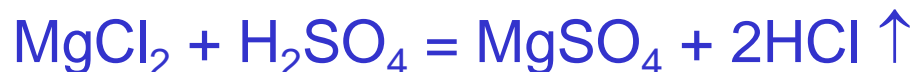


$$pK_a(1) = -3.0; pK_a(2) = 1.9$$

3. Окислитель при больших концентрациях



4. Минерализатор

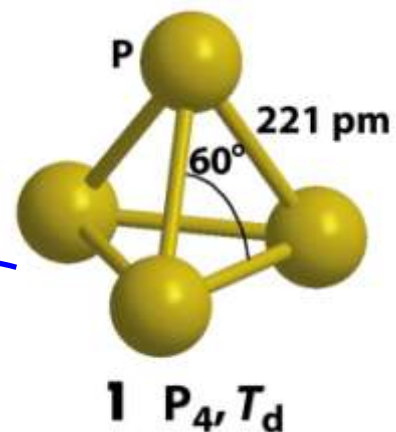


Азот, фосфор

	N	P
Электр. Конфиг.	[He]2s ² 2p ³	[Ne]3s ² 3p ³
Агр. сост.	Газ	Тв. в-во
Форма	N ₂	P ₄
Т.кип.	77 К	550 К
I ₁	14.53 эВ	10.45 эВ
Радиус	75 пм	110 пм
Степени окисления	Все от -3 до +5	-3, 0, 1, 3, 5



К.С. = 3
E(N≡N) = 946 кДж/моль



Свойства азота

1. Нерастворим в воде, не реагирует с кислотами и щелочами

2. Инертен $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ 500 °C, кат. Fe_2O_3, Al_2O_3

$N_2 + O_2 = 2NO$ эл. разряд ≈ 3000 °C

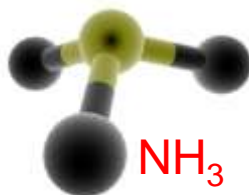
3. Окисляет некоторые металлы $3Mg + N_2 = Mg_3N_2$ 500 °C

Аммиак, его свойства, соли аммония:

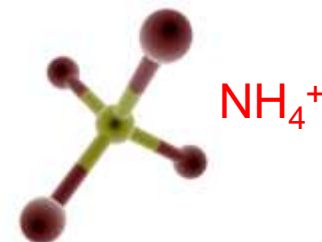
1. $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons [NH_4OH] \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ основание средней силы

2. Окисление $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$
 $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$ (кат.)

3. Разложение солей аммония при нагревании



+ H^+

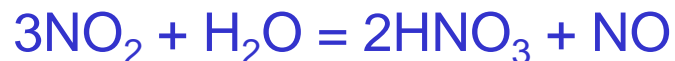


Азотная кислота

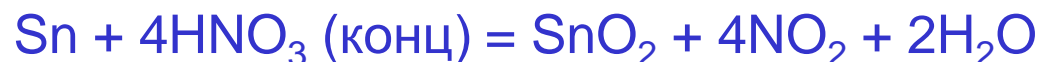
1. Азотная кислота HNO_3 – сильная кислота, $\text{pK}_a = -1.3$



2. Получение $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$



3. Окисление металлов



4. Пассивация в концентрированной кислоте



5. Разложение нитратов при нагревании

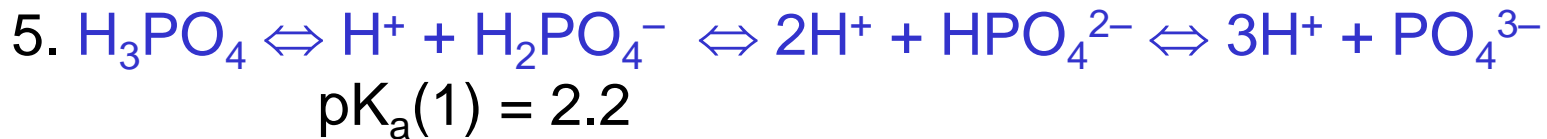
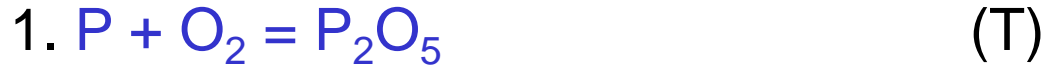


*Зависит от
активности
металла*

Фосфор

Белый	Красный	Черный
Очень мягкий	Мягкий	Твердый
Самовоспламеняется на воздухе	Горит при 200 °С	Окисляется без возгорания
Растворим в сероуглероде	Растворим в ртути	Растворитель неизвестен
Переходит в красный при 320 °С в инертной атм.	Переходит в черный при 12000 атм	Стабилен
Реагирует с щелочами	Окисляется в растворе	Инертен

Фосфор

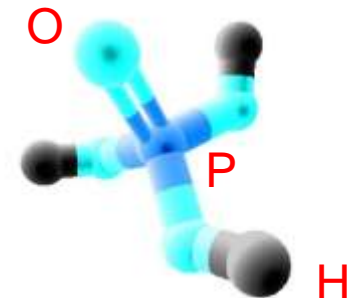


6. Фосфаты устойчивы, не разлагаются, не окислители

$H_2PO_4^-$ все соли растворимы

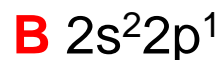
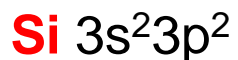
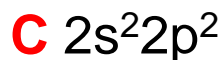
HPO_4^{2-} } растворимы только

PO_4^{3-} } соли ЩМ, кроме Li



Углерод, кремний, бор

Электронная конфигурация:



Особенности:

1. Углерод (графит) имеет анизотропную металлическую проводимость
2. Кремний имеет невысокую электроотрицательность (χ^{AR}) = 1.74
3. Бор имеет кристаллическую структуру с высокими к.ч.

Общие свойства:

1. Нерастворимы в кислотах
2. Тугоплавки и нелетучи
3. Реагируют с F_2 при слабом нагревании
4. Реагируют с O_2 при сильном нагревании
5. Не реагируют с водородом
6. Проявляют восстановительные свойства

Строение C, Si и B

Аллотропия углерода:

Алмаз	Графит	Фуллерен
Трехмерная структура Изолятор Высокая теплопроводность Высокая твердость Химически инертен	Слоистая структура Двумерный проводник Низкая твердость Адсорбент	Молекулярная структура  Растворим в неполярных растворителях

Кремний:
структура алмаза

Бор: структура образована объединением икосаэдров



Новые формы углерода

Нобелевская премия по физике 2010 года

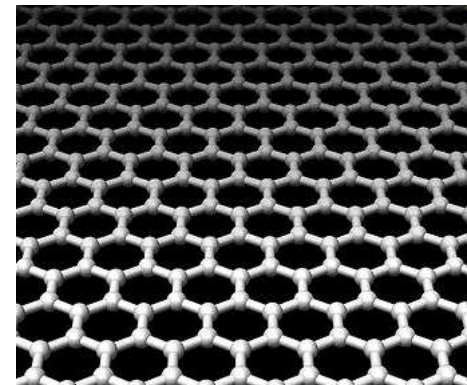


Андрей Гейм



Константин Новоселов

«за новаторские эксперименты с двумерным материалом – графеном»

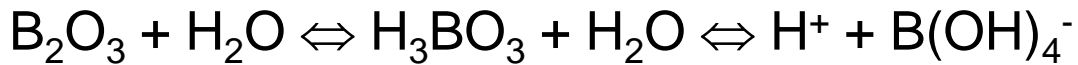


Свойства С, Si и В

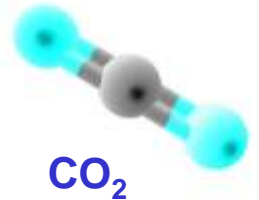
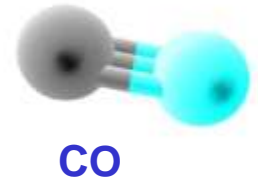
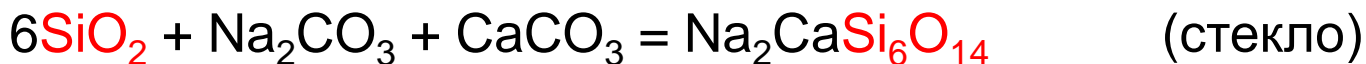
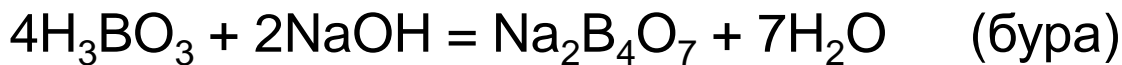
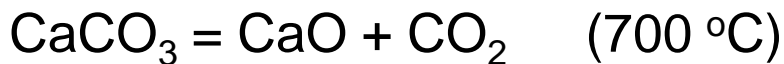
1. Восстановители:



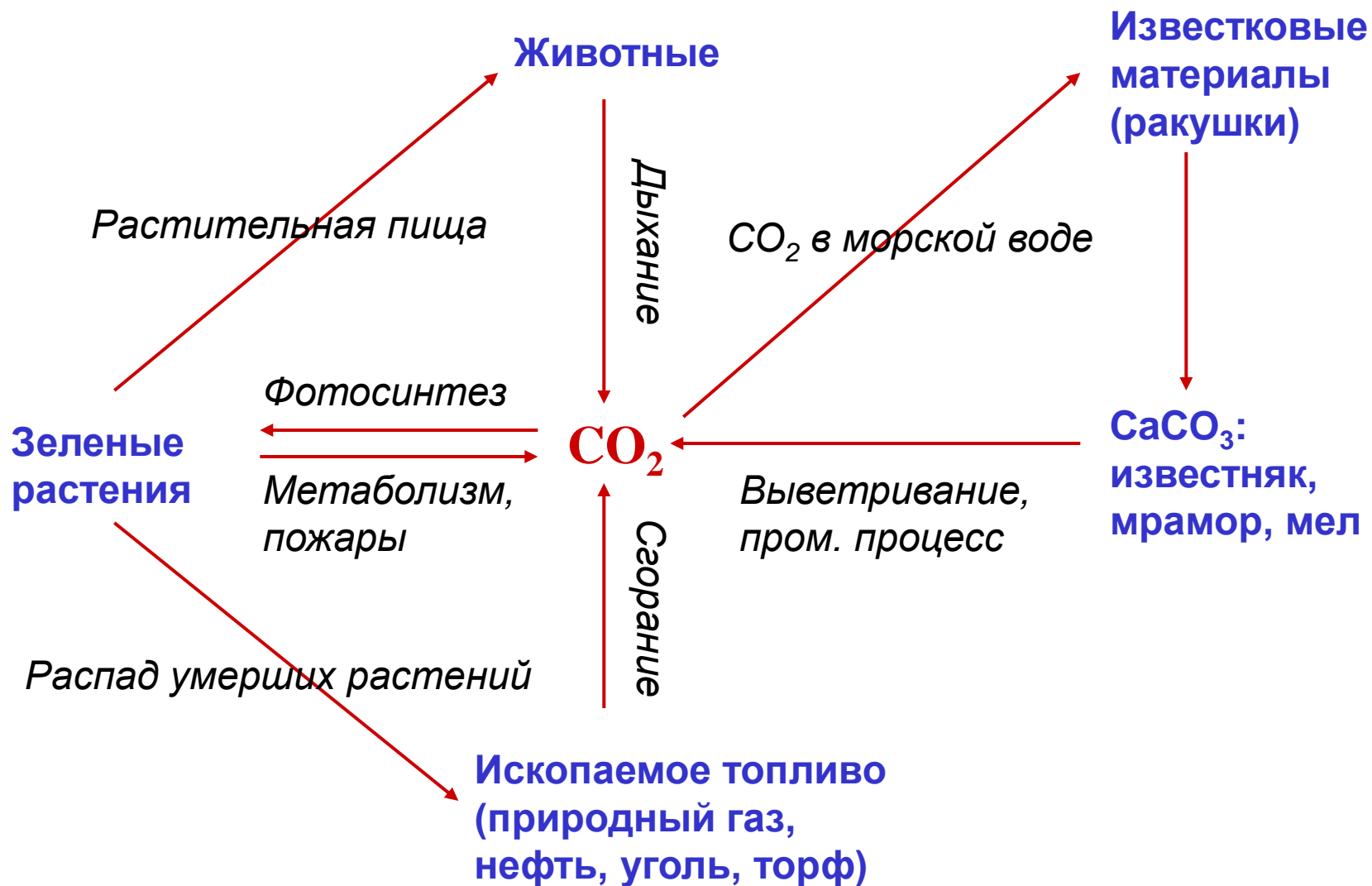
2. Кислотные оксиды:



3. Карбонаты, бораты, силикаты:



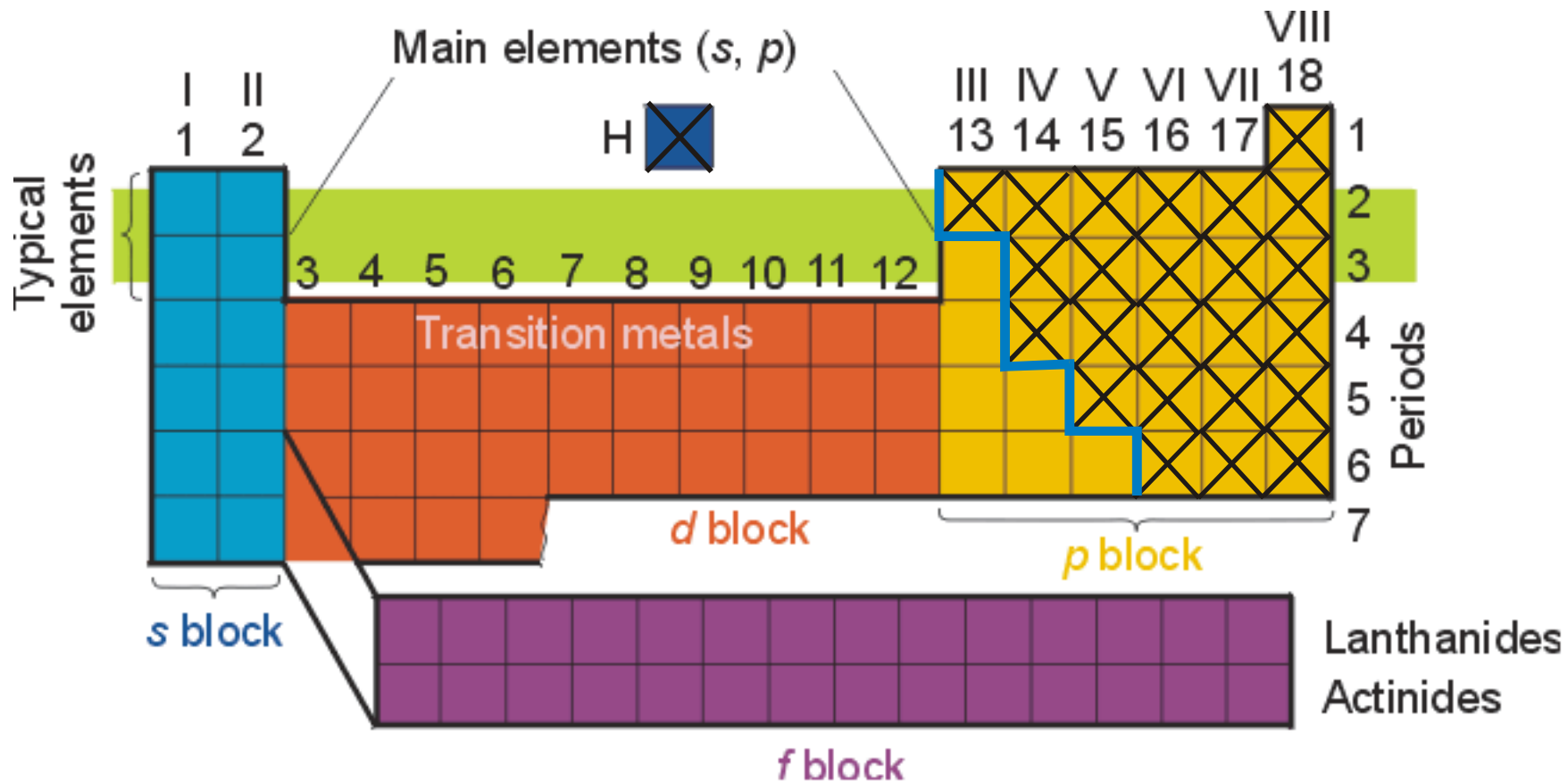
Оборот CO₂ – парниковый газ



Примеры вопросов по теме «Неметаллы»

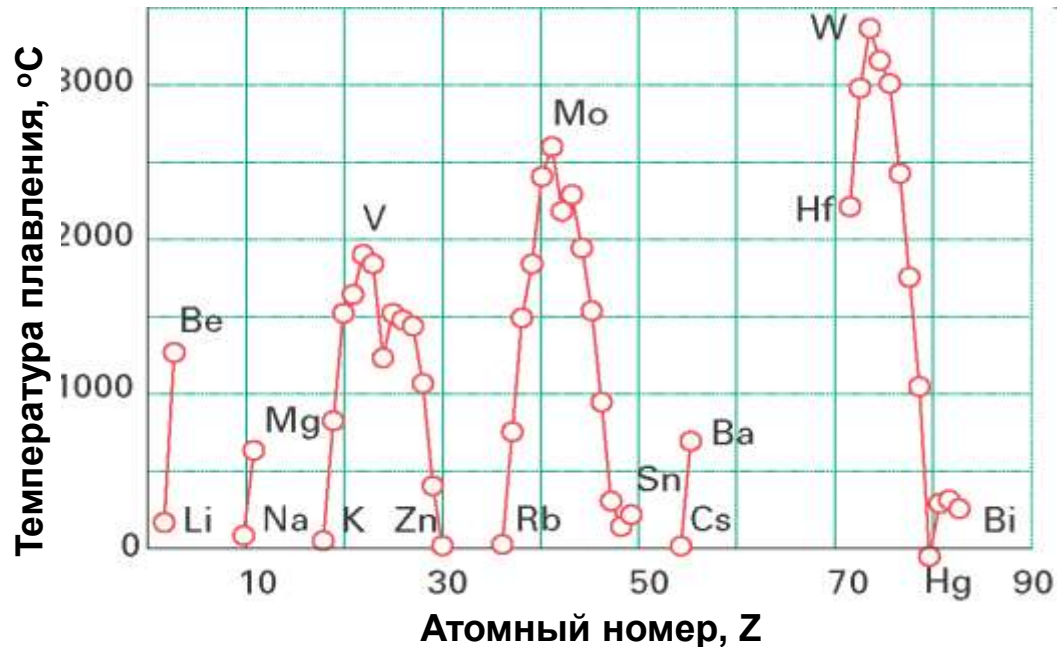
1. Почему водород образует соединения только в степенях окисления +1 и -1?
2. Как можно объяснить относительно низкую реакционную способность водорода?
3. Составьте уравнения реакций, демонстрирующих окислительную и восстановительную способность водорода.
4. Пользуясь закономерностями Периодической системы, определите наиболее устойчивую положительную степень окисления следующих элементов: С, Р, Ge, Se, I.
5. Составьте уравнения реакций взаимодействия бора и кремния с кислородом и фтором.
6. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующим цепочкам превращений:
 - а) $N_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow NO \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2$
 - б) $CaCO_3 \rightarrow CaO \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow P \rightarrow H_3PO_4$

Элементы-металлы в ПС



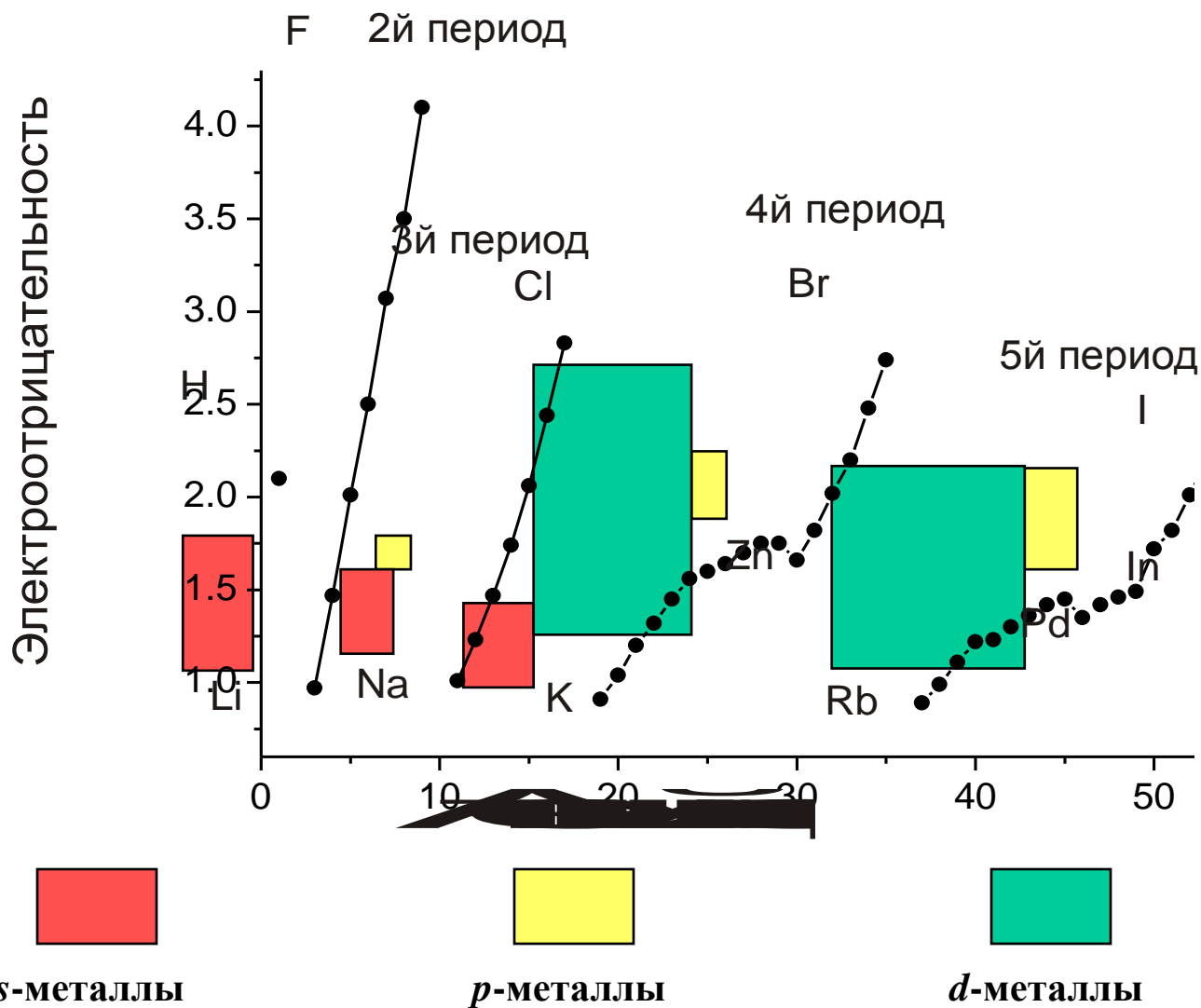
Особенности элементов-металлов

1. Широкий диапазон твердости и пластичности
2. Широкий диапазон температур плавления



3. Различная реакционная способность
4. Различная электроотрицательность, но $\chi \leq 2$.
5. Различная удельная проводимость, но $d\sigma/dT < 0$

Электроотрицательность металлов



Щелочные и щелочноземельные металлы

	1	2		13	14	15	16	17	18
	H							(H)	He
s-металлы	Li	Be	d-block	B	C	N	O	F	Ne
	Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
	K	Ca		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	Fr	Ra							

Щелочные металлы

Щелочноземельные металлы

Свойства s-металлов

1. Простые электронные конфигурации:



2. Низкие **т.пл.** и малые значения I_1

3. Близкие соотношения **Z/R**

4. Высокая реакционная способность

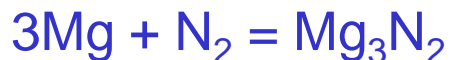
5. Взаимодействуют с водой



6. Горят при нагревании на воздухе

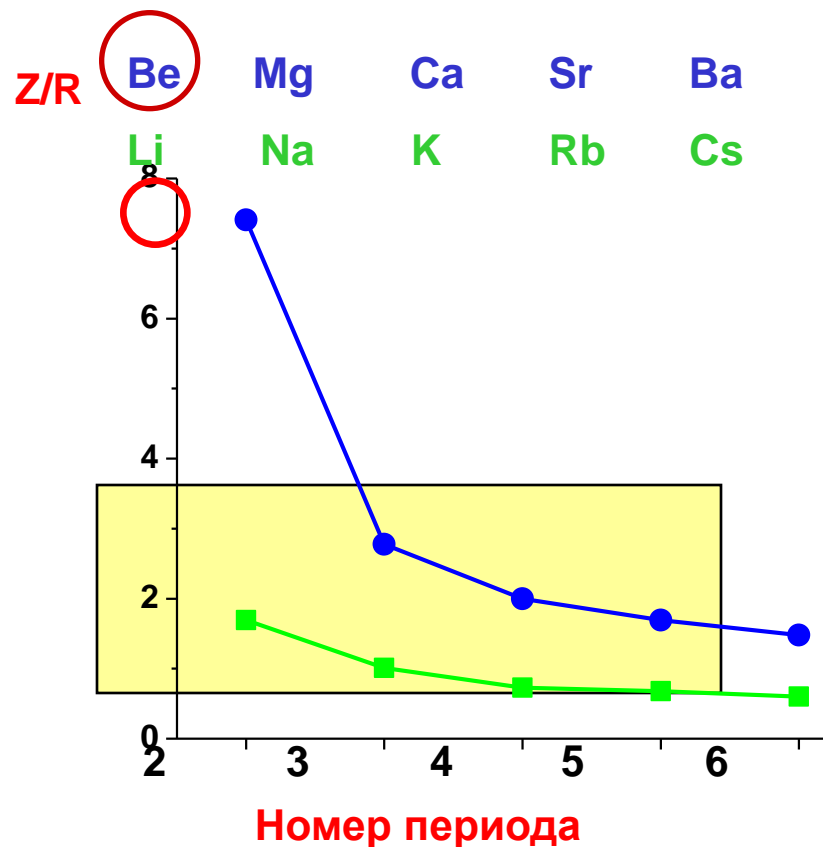


7. Li и Mg горят в азоте

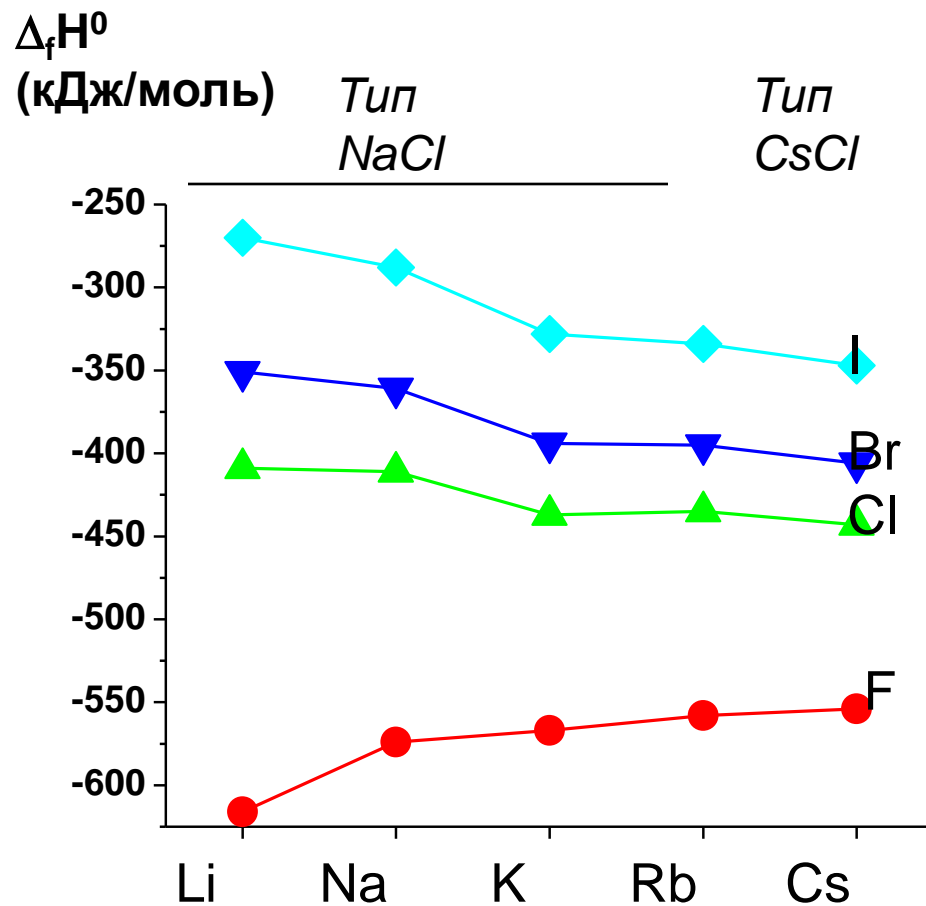
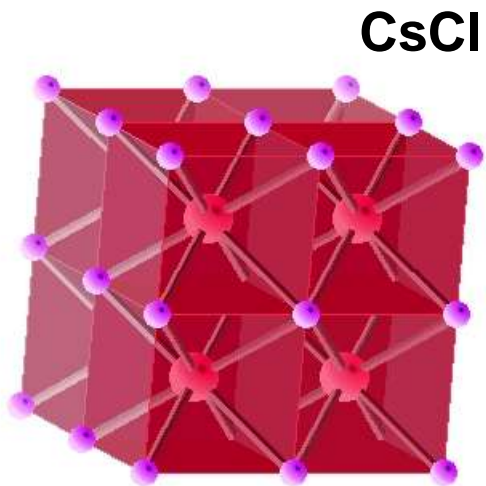
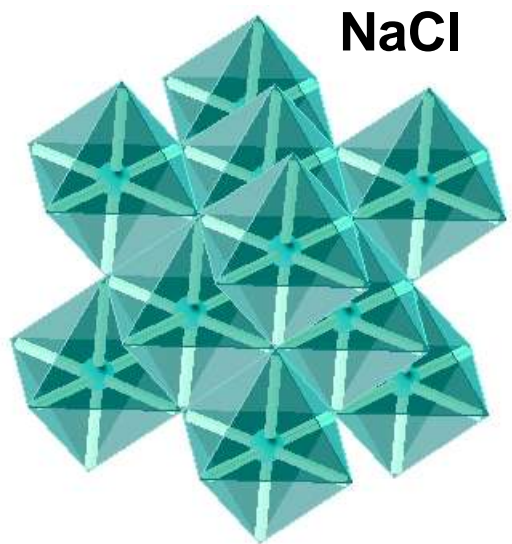


8. Растворяются в жидком аммиаке

9. Гидроксиды – сильные основания



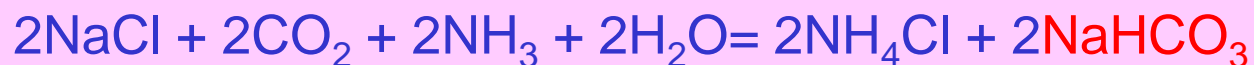
Галогениды щелочных металлов



Получение s-металлов и их соединений

Получение соды методом Сольвэ (30 млн. тонн в год):

1. Насыщение рассола аммиаком и углекислым газом



2. Разложение бикарбоната натрия



Промышленное получение натрия (процесс Даунса):

Электролиз расплава $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ при 580°C

На катоде: $\text{Na}^+(\text{ж}) + \text{e}^- = \text{Na}(\text{ж})$

На аноде: $2\text{Cl}^-(\text{ж}) = \text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{e}^-$

Хлоралкалиновое производство:

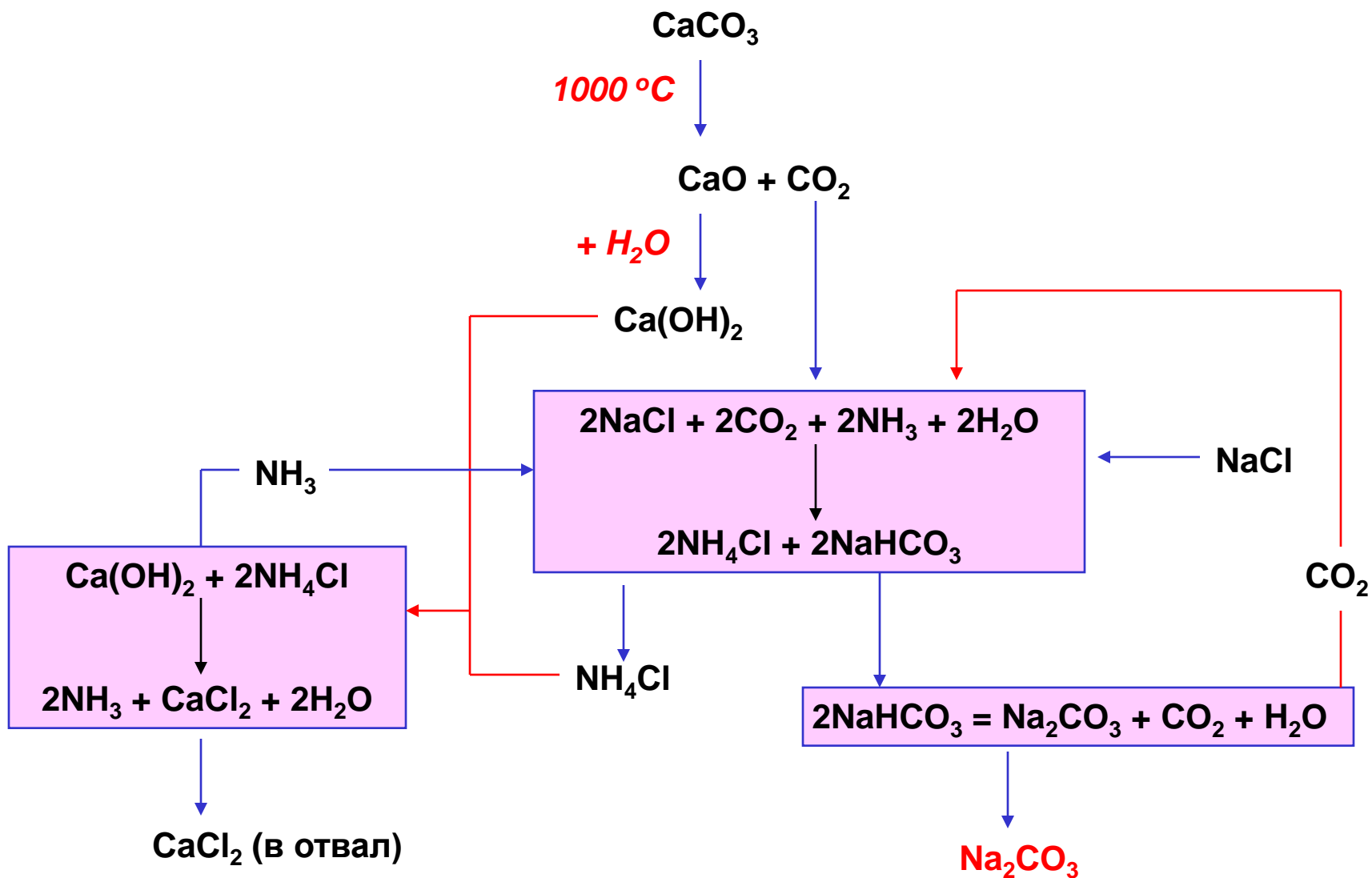
Электролиз раствора NaCl с инертным анодом и диафрагмой

На катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$

На аноде: $2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{e}^-$

Суммарно: $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$

Получение соды методом Сольвэ



p-Металлы

1	2		13	14	15	16	17	18
H							(H)	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	d-block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

Al
Sn
Bi

Pb

p-металлы

1. Электронные конфигурации, как у неметаллов – незавершенный p-подуровень

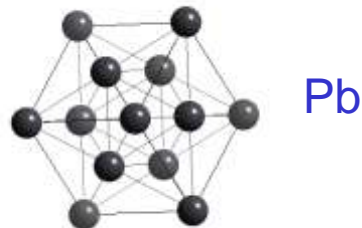
2. Легкоплавкие металлы

3. Малые значения I_1

4. Устойчивы положительные степени окисления $+n$ и $+(n - 2)$

5. Вниз по подгруппе увеличивается стабильность с.о. $+(n - 2)$

6. Химическая активность меньше, чем у s-металлов



Получение алюминия

Al – самый распространенный на Земле металл:
8.5 массовых процентов в земной коре

Основные минералы: бокситы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
корунд Al_2O_3
каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
криолит Na_3AlF_6



Получение: Электролиз Al_2O_3
в расплаве Na_3AlF_6

Основной катодный процесс:



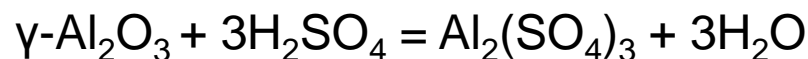
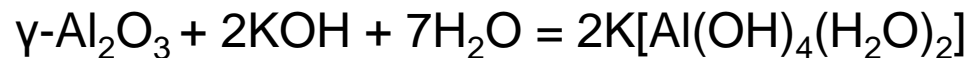
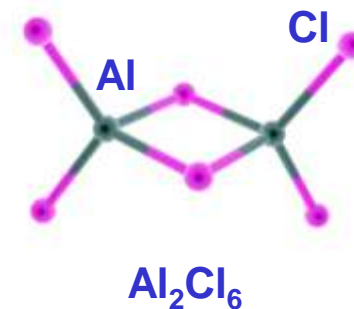
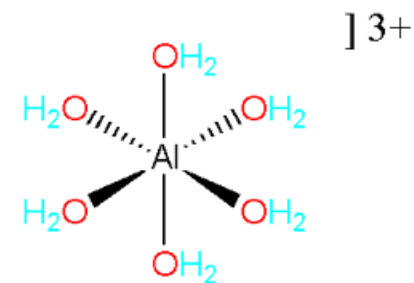
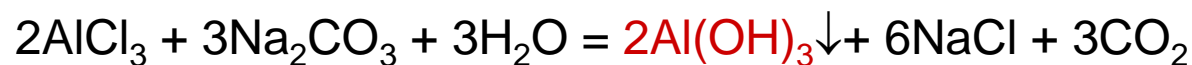
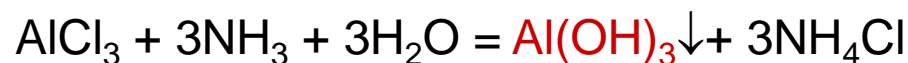
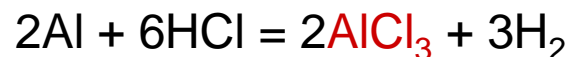
Основной анодный процесс:



Суммарная реакция:



Свойства алюминия



Примеры вопросов по теме «Непереходные металлы»

1. Нарисуйте схематично кристаллические структуры хлоридов натрия и цезия, укажите координационные числа металлов и объясните причины их различия.
2. Обсудите причины особых свойств бериллия в ряду металлов 2й группы.
3. Предложите способ получения оксида кальция из его хлорида
4. Объясните, почему AlCl_3 проявляет свойства сильной кислоты Льюиса. Приведите примеры подтверждающих реакций.
5. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующим цепочкам превращений:
 - а) $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$
 - б) $\text{Al} \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

d-Металлы

3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

1 ряд	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
2 ряд	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
3 ряд	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg



+ лантаниды



триада железа



платиновые металлы



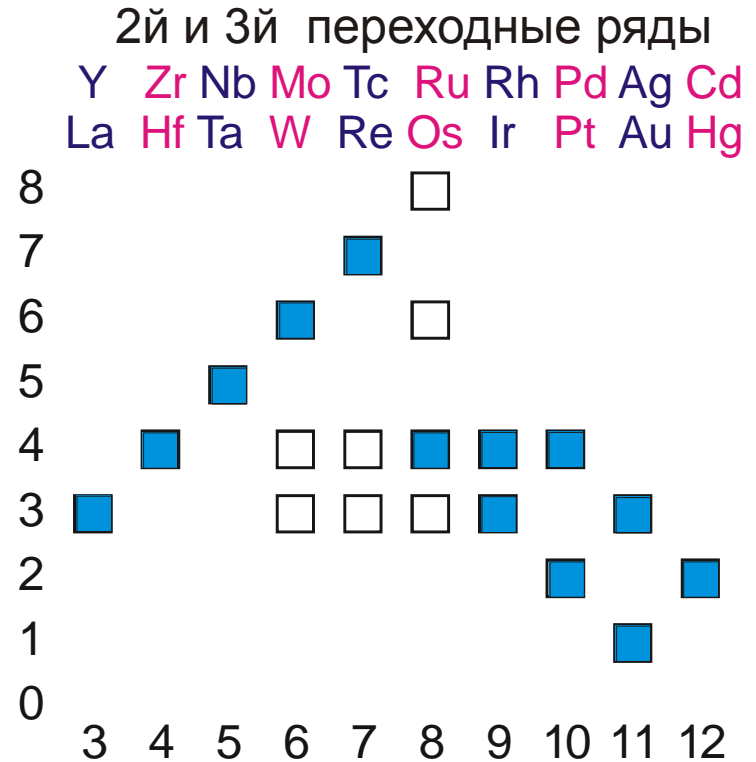
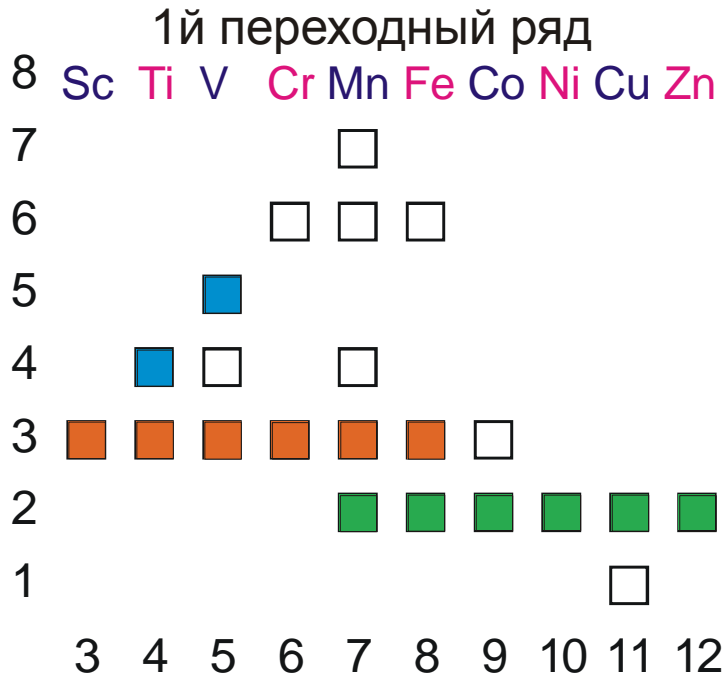
монетные металлы

*Изменение
электронной
конфигурации:*

от $[\text{Ng}]ns^2(n-1)d^1$

до $[\text{Ng}]ns^2(n-1)d^{10}$

Степени окисления *d*-металлов



Характерная степень окисления +2



Характерная степень окисления +3



Наиболее характерная степень окисления

3d-металлы

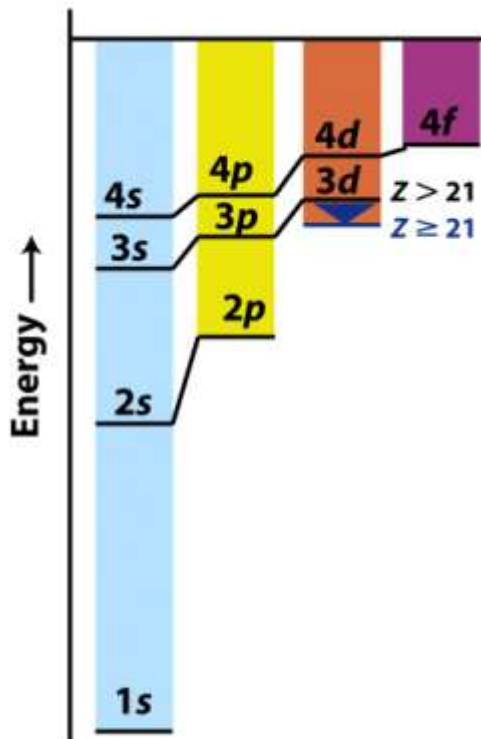
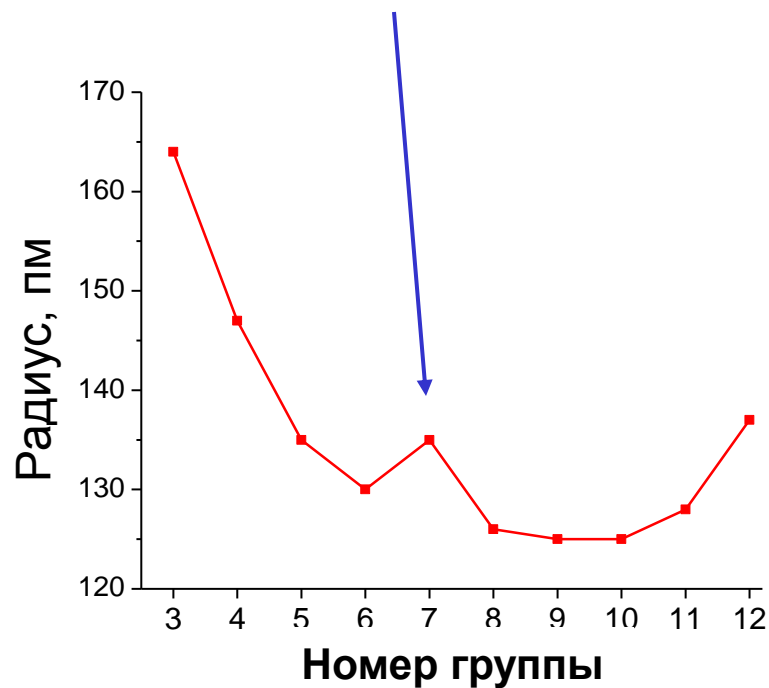


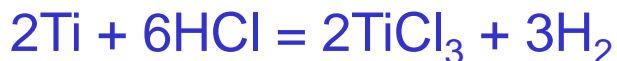
Figure 1-21
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$3d^1$ $4s^2$	$3d^2$ $4s^2$	$3d^3$ $4s^2$	$3d^5$ $4s^1$	$3d^5$ $4s^2$	$3d^6$ $4s^2$	$3d^7$ $4s^2$	$3d^8$ $4s^2$	$3d^{10}$ $4s^1$	$3d^{10}$ $4s^2$



Свойства 3d-металлов

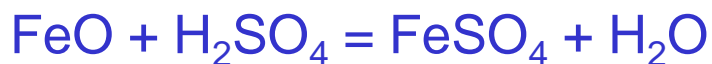
1. Растворяются в кислотах:



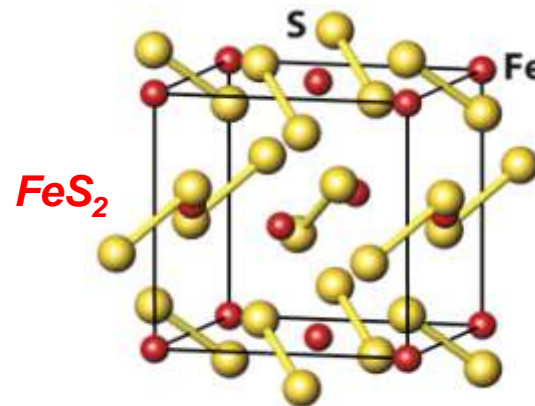
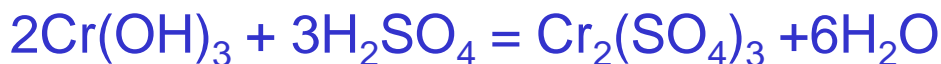
исключение – медь:



2. Образуют основные оксиды в низких с.о. и кислотные в высоких с.о.:

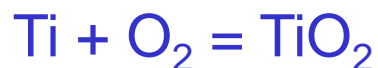
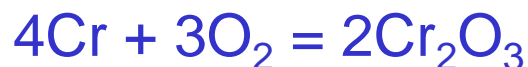


3. Оксиды в с.о. +3 амфотерны:



Свойства 3d-металлов

4. Реагируют при нагревании с кислородом и галогенами:



5. Реагируют с неметаллами (серой, фосфором, углеродом и т.д.), образуя соединения с необычными степенями окисления):



6. Получаются восстановлением оксидов:

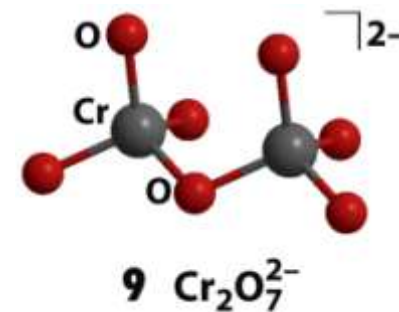


Свойства 3d-металлов – тенденции

1. От **Sc** до **Cr** устойчива с.о. **+3**; от **Mn** до **Zn** устойчива с.о. **+2**
2. От **Sc** до **V** самая устойчивая с.о. соответствует номеру группы
3. В низших с.о. все 3d-металлы – восстановители:

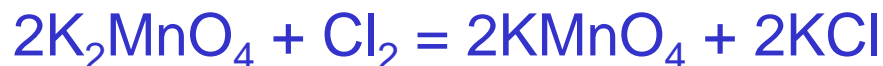
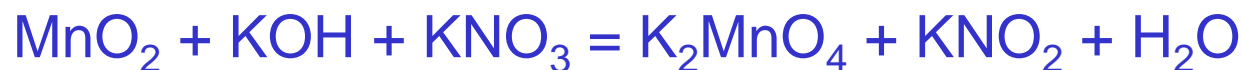


4. В высших с.о. все 3d-металлы – окислители:



Свойства 3d-металлов – тенденции

5. Самая высокая с.о. 3d-металла +7 для Mn:

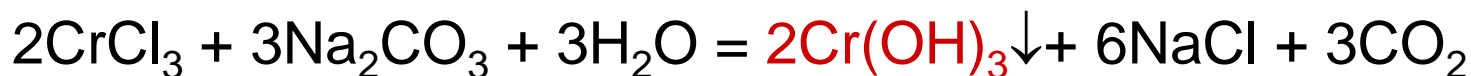
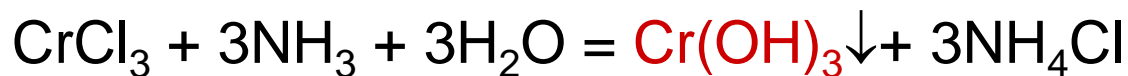
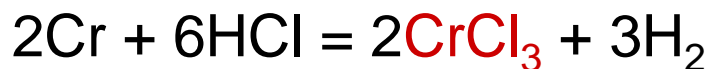


6. Самая низкая с.о. 3d-металла +1 для Cu:

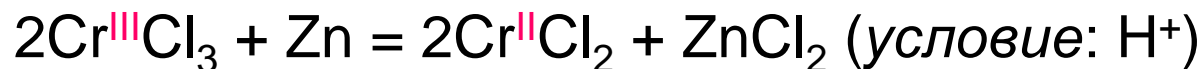


Особенности Cr

1. Аналогия с алюминием



2. Особые свойства



Оксиды Mn

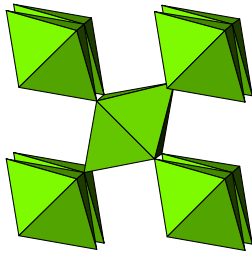


(HMnO₄)

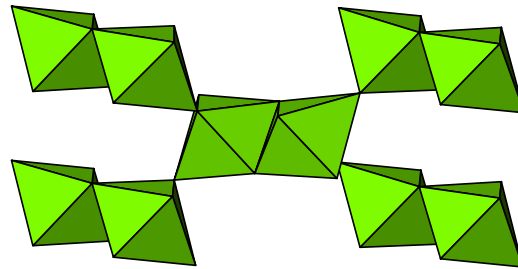
кислотный

основный

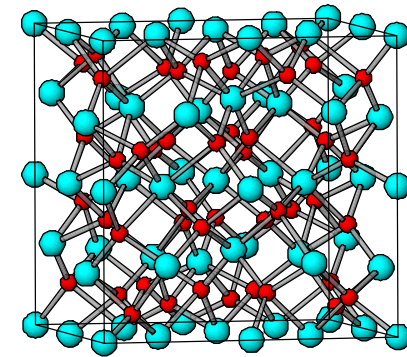
Mn(OH)₂



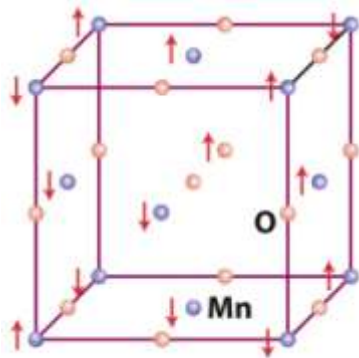
α -MnO₂ пиролюзит



γ -MnO₂ рамсделлит



Mn₂O₃



MnO:

Антиферромагнитное
упорядочение

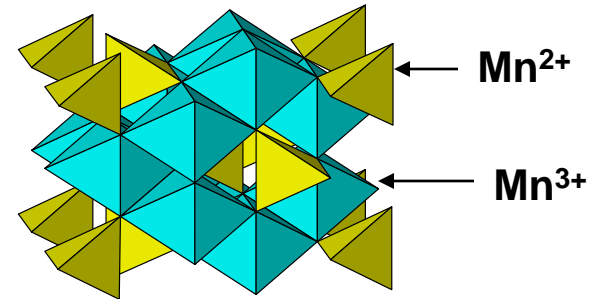
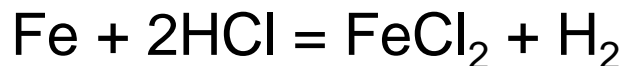


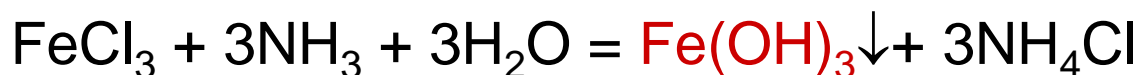
Figure 8.14
MnO and MnO₂ Crystal Structures
© 2004 McGraw-Hill Education. All rights reserved. Printed in the United States of America.

Особенности Fe

1. Растворение в кислотах



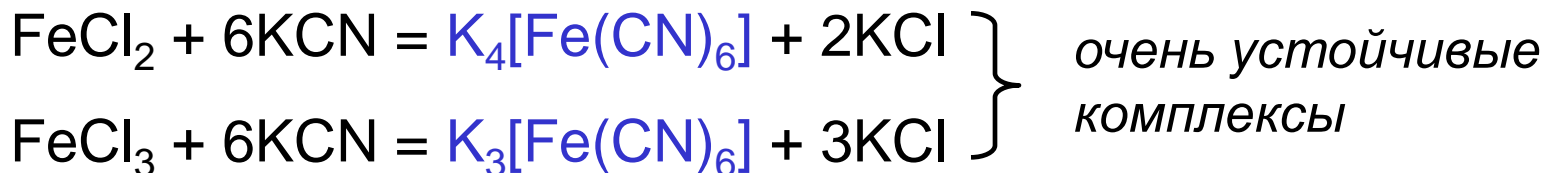
2. Гидроксиды



3. Окисление-восстановление

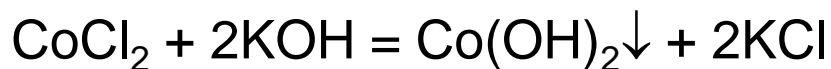
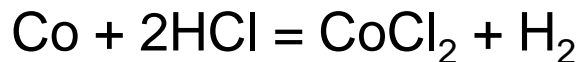


4. Комплексообразование

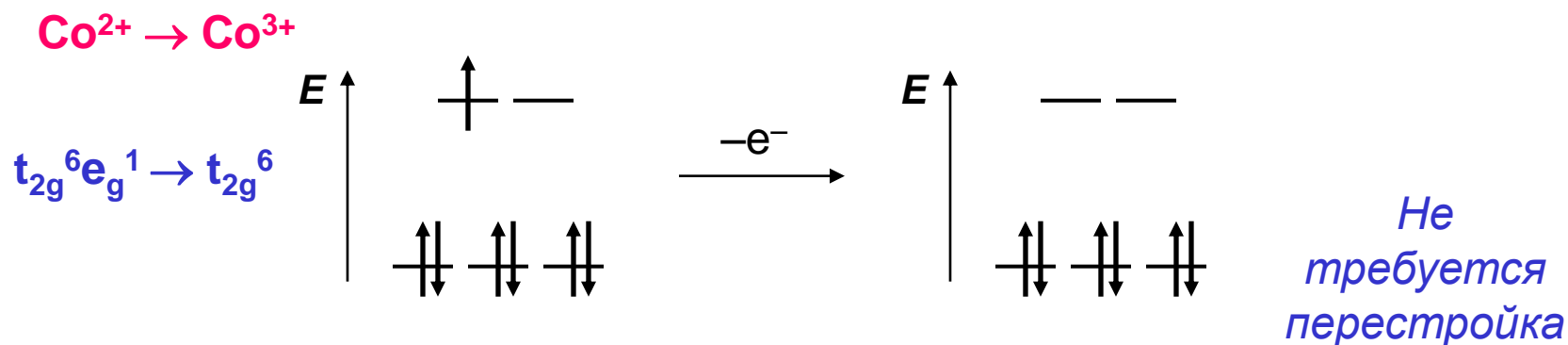
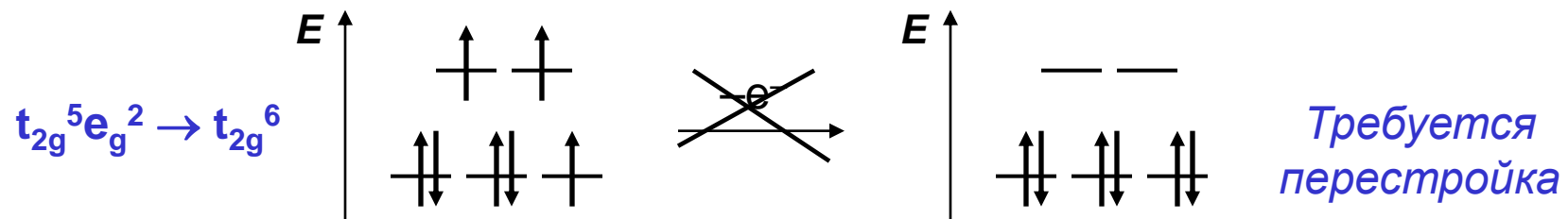
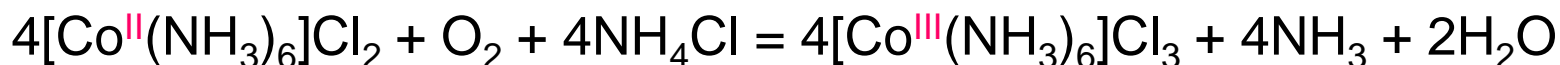
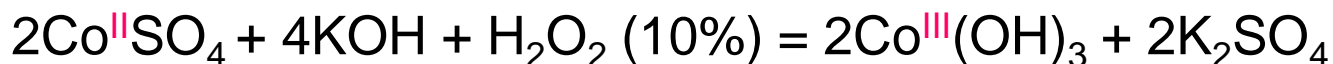


Особенности Co

1. Основная С.О. +2

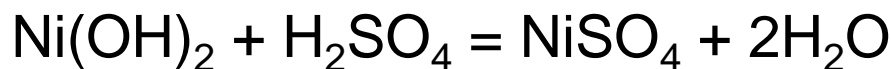
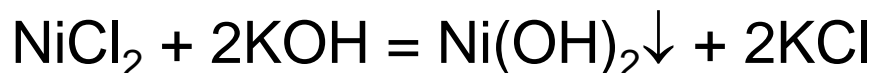
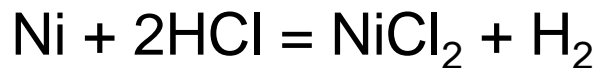


2. Окисление до С.О. +3

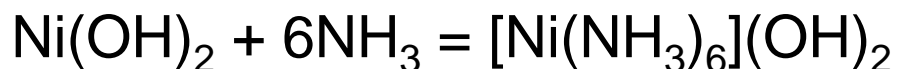


Особенности Ni

1. Основная С.О. +2



Водные растворы – **зеленые**



Аммиачные растворы – **фиолетовые**

2. Окисление до С.О. +3 только сильными окислителями

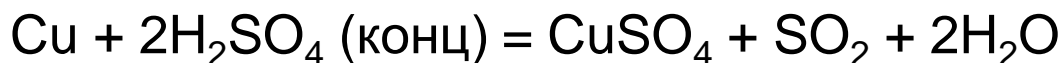
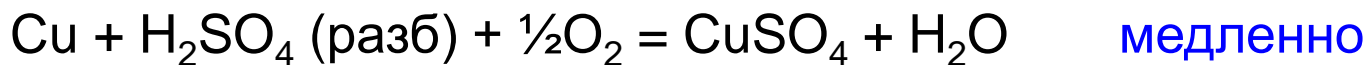


Особенности Cu

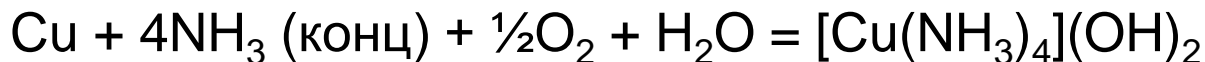
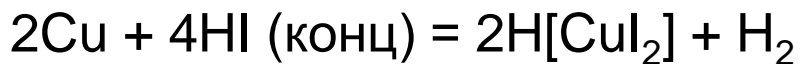
1. Cu – наименее реакционноспособный 3d металл



2. Cu растворяется в кислотах-окислителях



3. Cu растворяется в результате комплексообразования



4. Гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ амфотерен

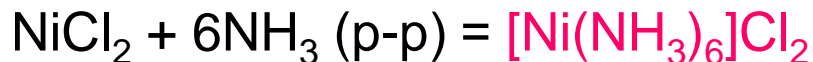


Комплексы 3d-металлов

1. Для 3d-металлов начала ряда устойчивы *оксо*- и *фторо*-комплексы:



2. Для 3d-металлов конца ряда устойчивы *амино*- и *хлоро*-комплексы:

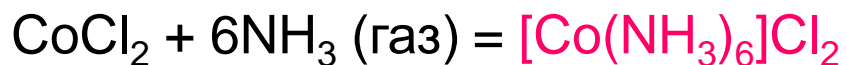


3. Для всех 3d-металлов в низких с.о. устойчивы *аква*-комплексы:

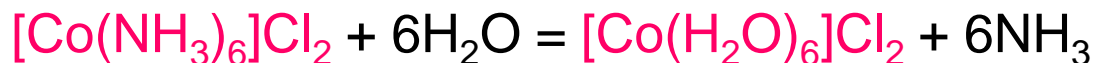


Комплексы 3d-металлов

4. Окраска комплексов зависит от к.ч. и природы лиганда:



желто-розовый



красный



розовый



голубой



синий



красный

d-Металлы 2-го и 3-го переходных рядов

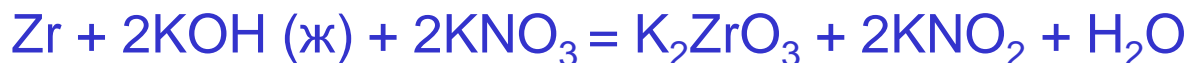
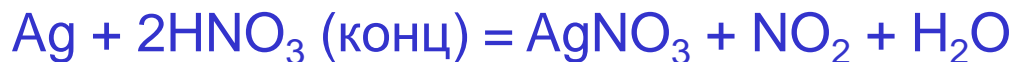
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
<u>+3</u>	<u>+4</u>	+4	+2	+3	+2	+1	<u>+2</u>	<u>+1</u>	+1
		<u>+5</u>	<u>+3</u>	+4	<u>+3</u>	+2	<u>+4</u>	<u>+3</u>	<u>+2</u>
			<u>+4</u>	+5	<u>+4</u>	<u>+3</u>			
			+5	+6	+6	<u>+4</u>			
			<u>+6</u>	<u>+7</u>	+8	+5			

Тенденции:

1. От 3 до 7 группы наиболее устойчива высшая степень окисления
2. От 8 до 12 группы устойчивость высоких степеней окисления падает
3. Наибольшее разнообразие степеней окисления для 6-9 групп

Свойства *d*-металлов 2-го и 3-го переходных рядов

1. Металлы плохо растворимы в кислотах и щелочах (*окисление!*):

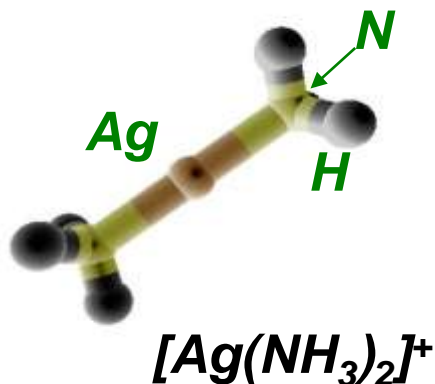


2. В высших с.о. устойчивы *оксо*- и *фторо*-производные

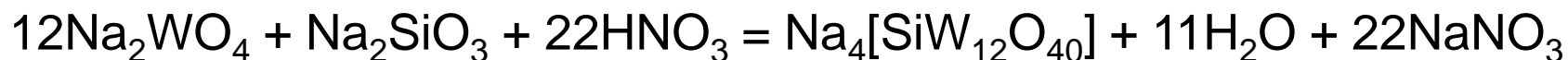
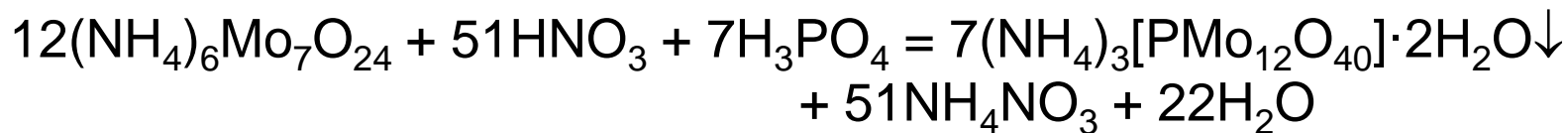


Свойства *d*-металлов 2-го и 3-го переходных рядов

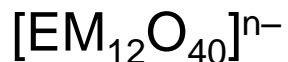
3. В низших с.о. устойчивы производные, содержащие *Cl*, *Br*, *I*, *S* и *N*



Гетерополисоединения



Анионы Кеггина:



M = Mo, W

E = P, As

n=3

E = Si

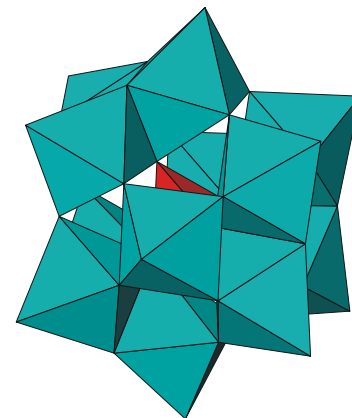
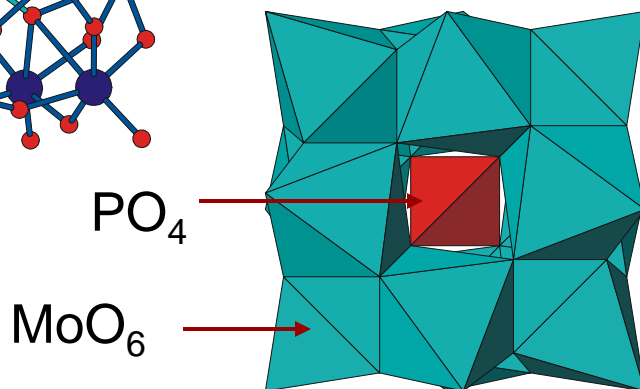
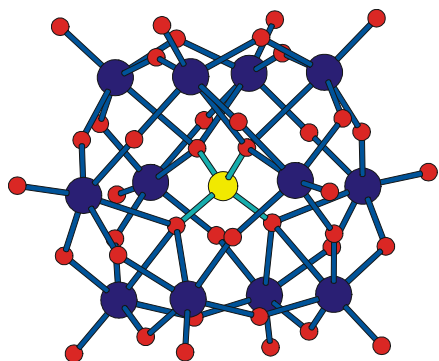
n=4

E = B

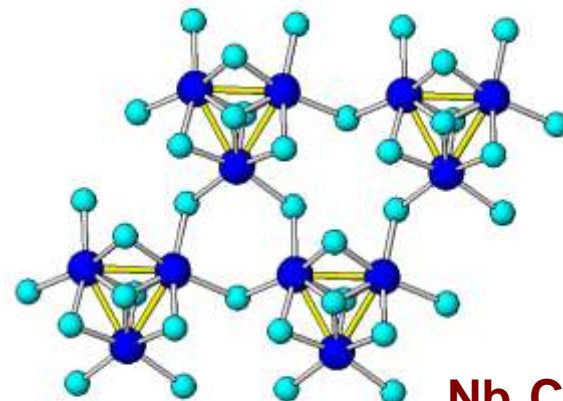
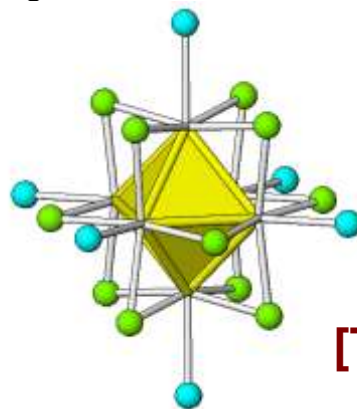
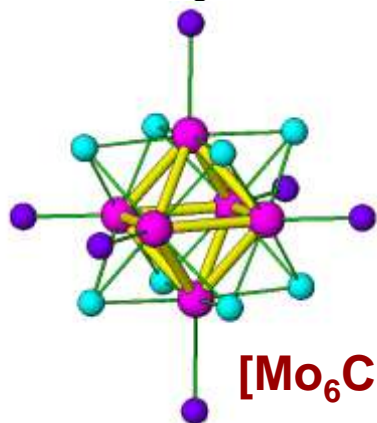
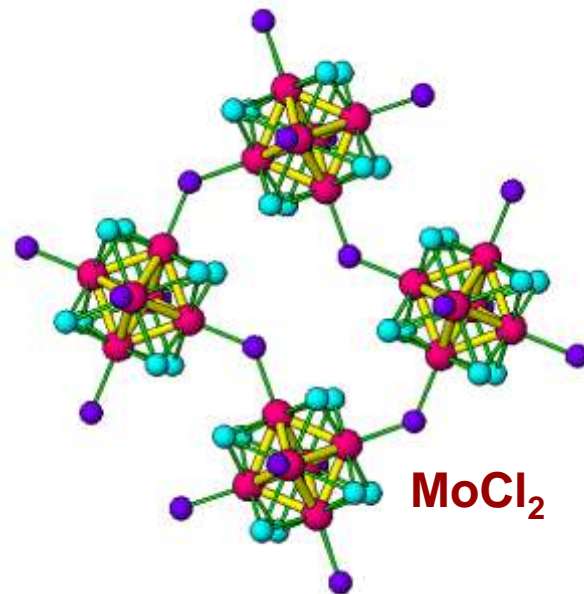
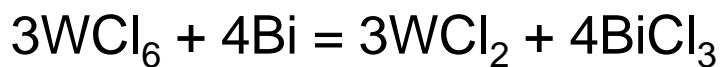
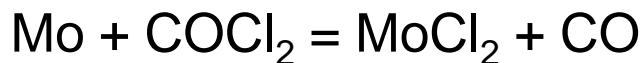
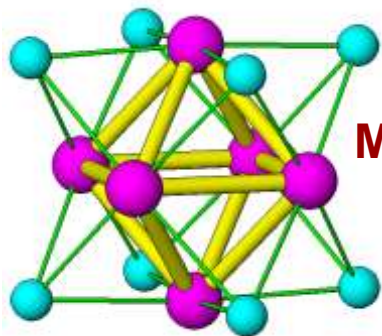
n=5

к.ч. (E) = 4

к.ч. (M) = 6



Кластеры



f-металлы

4f-металлы – лантаниды

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf

Chapter 22 Opener

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

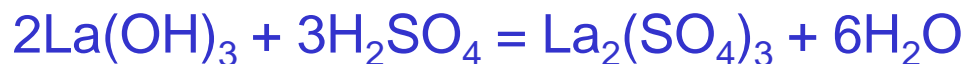
5f-металлы – актиниды



1. Заполняется f-подуровень n–2 периода
2. Лантаниды: степени окисления +3 для всех элементов, а также Ce⁺⁴, Eu⁺²
3. Лантаниды: радиус уменьшается от La до Lu (*лантанидное сжатие*)
4. Актиниды: химически очень разнообразны, с.о. от +2 до +7
5. Все актиниды, а также Pm радиоактивны
6. Для всех f-элементов характерны высокие координационные числа

Свойства *f*-металлов

1. **Лантаниды**: химически активные металлы, предпочитают с.о. +3, образуют сильные основания:

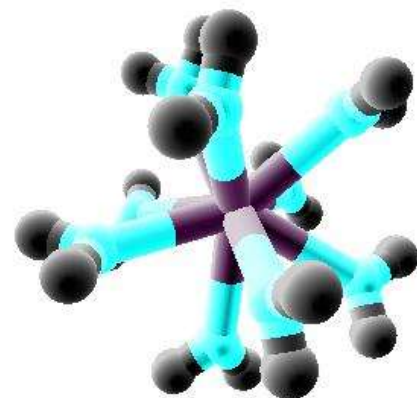
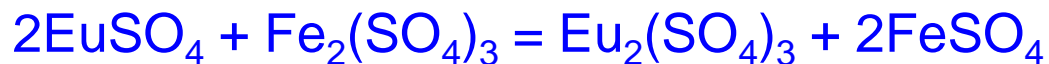
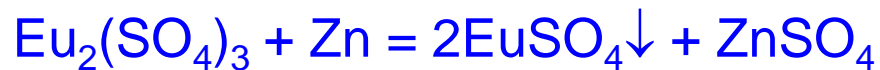


Не образуют устойчивых комплексов

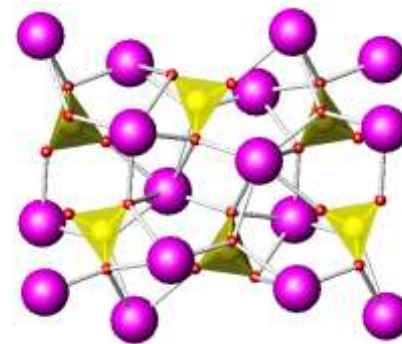
2. Получение и свойства **Ce⁴⁺**:



3. Получение и свойства **Eu²⁺**



$2\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$



EuSO_4

Свойства *f*-металлов

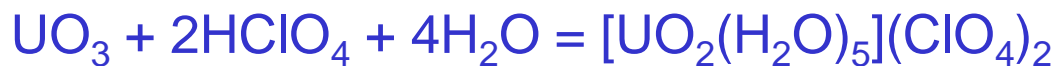
1. Для **актинидов** от Pa до Cm характерны разные с.о.:



U⁺⁴



U⁺⁶

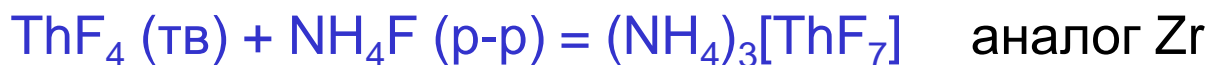


U⁺⁶



U⁺³

2. Актиниды начала ряда похожи на d-металлы



3. Химия актининов конца ряда плохо изучена



UO₂



[UO₂(H₂O)₅]

Примеры вопросов по теме «Переходные металлы»

1. Обсудите основные степени окисления металлов первого переходного ряда.
2. Приведите реакции, подтверждающие сходство химии соединений железа и хрома в степени окисления +3
3. Для комплексного катиона $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ приведите строение геометрических изомеров и нарисуйте схему расщепления d-орбиталей в кристаллическом поле.
4. Предложите методы получения MnSO_4 из KMnO_4 , CuI из $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Na_2CrO_4 из $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ из AgCl , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ из Fe .
5. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующим цепочкам превращений:
 - а) $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{MnSO}_4$
 - б) $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$