

3. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Описательная часть неорганической химии — химия элементов — характеризуется колоссальным объемом фактического материала, накопленного к настоящему времени. Систематизация этого массива экспериментальных данных, их научная интерпретация, да и сам отбор материала, подлежащего освещению в учебной литературе по неорганической химии, представляют собой нелегкую задачу. Освоение химии элементов студентами будет успешным только в том случае, если свойства элементов и их соединений рассматривать в сопоставлении, с обоснованием проявлений их индивидуальностей на основе современных теоретических представлений. Такой подход наиболее плодотворно может быть реализован при анализе эволюции свойств простых веществ и химических соединений по группам и периодам периодической системы с одновременной интерпретацией особенностей проявления периодичности. Именно с таких позиций подобраны вопросы и задачи по химии элементов в настоящем сборнике.

Не претендуя на всеохватность фактического материала (что само по себе является невыполнимой задачей), авторы

сборника затрагивают лишь те свойства, которые, по их мнению, представляют наибольший интерес или являются определяющими для элементов отдельных электронных семейств периодической системы.

s-элементы. Химия этих элементов относительно проста. Ее важнейшие черты сводятся к следующим основным положениям: 1) все элементы данного семейства являются в большей или меньшей степени типичными металлами, а их соединения проявляют основные свойства; 2) в водных растворах s-элементы существуют в виде простых катионов с постоянным зарядом; 3) как щелочные, так и щелочноземельные металлы химически весьма активны, хоть и в неодинаковой степени; 4) типические элементы этого семейства — литий и бериллий — по своим свойствам во многом отличаются от своих групповых аналогов.

Все вышеперечисленные свойства s-элементов, а также некоторые другие рассматриваются в предложенных вопросах и задачах с точки зрения их изменения в группах в зависимости от атомного номера элемента.

p-элементы. Семейство p-элементов объединяет элементы, проявляющие преимущественно неметаллический или амфотерный характер, а их соединения в большинстве случаев имеют кислотные свойства. В отличие от s-элементов, здесь, в силу особенностей электронного строения атомов, наблюдается большее разнообразие степеней окисления, а проявления химической индивидуальности элементов и их соединений значительно богаче.

Из всего многообразия фактического материала, относящегося к p-элементам, предпочтение отдано лишь некоторым вопросам, в частности, свойствам бескислородных и кислородных кислот, а также некоторым другим, также представляющим определенный интерес, особенно в контексте периодического изменения свойств в отдельных группах периодической системы.

d-элементы. В данном разделе затронуты ключевые вопросы химии d-элементов, среди которых в первую очередь следует назвать их ярко выраженную склонность к образованию комплексных соединений. Не менее важной особенностью этих элементов является чрезвычайно широкое многообразие их валентных состояний, вытекающее из особенностей электронной структуры атомов. В рядах d-элементов часто проявляется внутренняя периодичность свойств, что также нашло свое отражение в наборе предлагаемых вопросов и задач.

f-элементы. Здесь, наряду с фундаментальными свойствами атомов, основное внимание уделяется проблеме степеней окисления элементов с точки зрения внутренней периодичности, наблюдаемой в сериях лантаноидов и актиноидов. Затрагиваются также вопросы свойств f-элементов и их места в периодической системе.

s-элементы

3.1. s-элементы I группы при их окислении свободным кислородом наряду с нормальными оксидами $\text{Э}_2\text{O}$ имеют склонность к образованию пероксидов $\text{Э}_2\text{O}_2$, надпероксидов ЭO_2 и озонидов ЭO_3 , однако стремление к образованию богатых кислородом соединений выражено у них в разной степени и может быть количественно оценено величиной (ΔG°_{298}) кислородных соединений.

На основании значений (ΔG°_{298})_{обр}, кДж/2 моль металла, различных кислородных соединений щелочных металлов, приведенных в табл. 17, определите, образование каких соединений наиболее характерно для различных щелочных металлов.

Таблица 17

Элемент	$\text{Э}_2\text{O}_{(т)}$	$\text{Э}_2\text{O}_{2(т)}$	$\text{ЭO}_{2(т)}$	$\text{ЭO}_{3(т)}$
Li	-560	-564	-468	-301
Na	+376	-439	-433	—
K	-322	-422	-475	-380
Rb	-290	-351	-439	-577
Cs	-290	-332	-418	-577

Чем можно объяснить наблюдаемые закономерности?

3.2. Элементы подгруппы Be образуют с кислородом оксиды ЭO и пероксиды ЭO_2 . (ΔG°_{298})_{обр}, кДж/моль, кислородных соединений этих элементов имеют значения, указанные в табл. 18.

Таблица 18

Оксиды	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$\text{ЭО}_{(т)}$	-599	-602	-635	-591	-559
$\text{ЭО}_{2(т)}$	—	-623	-654	-641	-636

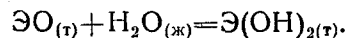
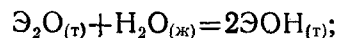
На основании приведенных данных ответьте на следующие вопросы:

а) Какие из s-элементов II группы преимущественно образуют оксиды; пероксиды?

б) Какой из рассматриваемых элементов обладает наибольшим сродством к кислороду?

в) Оцените методом экстраполяции $(\Delta G^{\circ}_{298})_{\text{обр}}$ оксида и пероксида радия, построив для этого график изменения $(\Delta G^{\circ}_{298})_{\text{обр}}$ ЭО и ЭО₂ в зависимости от атомного номера элемента.

3.3. Способность оксидов s-элементов образовывать основания можно количественно оценить величиной ΔG°_{298} реакций:



Пользуясь справочными данными, вычислите ΔG°_{298} для s-элементов I и II групп.

а) На основании справочных данных по энергиям связи Э—О качественно оцените сравнительную силу оснований ЭОН и Э(ОН)₂. Наблюдается ли корреляция между значениями ΔG°_{298} приведенных реакций и основными свойствами гидроксидов?

б) Как и почему изменяются основные свойства оксидов в каждой подгруппе с ростом атомного номера элемента?

в) Сопоставьте проявление основного характера оксидов s-элементов I и II групп. Оксиды элементов какой группы и почему образуют более сильные основания?

г) Как изменяется термическая устойчивость гидроксидов ЭОН и Э(ОН)₂ в отношении их распада на соответствующий оксид и воду в пределах каждой подгруппы с увеличением атомного номера?

д) Какие гидроксиды и почему термически более устойчивы: Э(ОН) или Э(ОН)₂?

3.4. Известно, что ион аммония NH_4^+ во многих отношениях имеет свойства, близкие свойствам ионов s-элементов первой группы, особенно K^+ .

Приведите как можно больше примеров как сходства, так и различия физико-химических свойств этих ионов и содержащих их соединений. С чем можно связать сходство рассматриваемых ионов?

3.5. Для описания поведения иона в водном растворе применяется параметр, называемый подвижностью и характеризующий скорость движения иона вдоль поля, напряженность которого равна 1 В/см. Подвижность иона в первую очередь зависит от его радиуса: чем меньше радиус, тем подвижность иона больше.

В табл. 19 представлены численные значения подвижностей ионов щелочных металлов и их энергий гидратации.

Таблица 19

Параметры	Li+	Na+	K+	Rb+	Cs+
Энергия гидратации, кДж/моль	520	405	322	300	255
Подвижность, Ом ⁻¹ , см	33	44	65	67	68

а) Почему подвижность ионов при переходе от лития к цезию возрастает, несмотря на увеличение ионного радиуса в этом же ряду?

б) Как связать увеличение подвижности ионов щелочных металлов с атомным номером и уменьшением энергии гидратации в этом же ряду?

в) Почему самому маленькому иону (Li^+) соответствует наименьшая подвижность и наибольшая энергия гидратации?

3.6. Химическая активность щелочных металлов закономерно возрастает с увеличением атомного номера элемента: наиболее химически активен из них цезий, наименее — литий.

Стандартные электродные потенциалы щелочных металлов в водных растворах имеют следующие значения, В:

Li ⁺ /Li	Na ⁺ /Na	K ⁺ /K	Rb ⁺ /Rb	Cs ⁺ /Cs
-3,04	-2,71	-2,91	-2,92	-2,92

а) Чем объяснить, что не цезий, а литий в водных растворах является наиболее сильным восстановителем?

б) Почему стандартные электродные потенциалы рубидия и цезия одинаковы?

3.7. Вычислите ΔG°_{298} для реакций термического разложения карбонатов s-элементов II группы по реакции $\text{ЭСО}_3 = \text{ЭО} + \text{CO}_2$ на основании справочных данных.

Рассчитайте температуры начала термического разложения (T_p) карбонатов этих элементов и сделайте вывод об изменении их термической устойчивости в зависимости от атомного номера. Как объяснить полученные результаты?

Постройте график зависимости $T_p = f(Z_a)$. Методом экстраполяции определите T_p радия.

3.8. Металлические свойства s-элементов I группы от лития к цезию возрастают, а электропроводность металлов в этом же ряду уменьшается. С чем это можно связать?

3.9. Важной характеристикой простых катионов является их ионный потенциал—отношение заряда иона к его радиусу.

Пользуясь справочными данными, рассчитайте ионные потенциалы для s-элементов II группы. Какие из этих ионов должны иметь наибольшее сходство с Ga^{3+} и Al^{3+} ? В чем проявляется это сходство?

3.10. На примере орбитальных атомных и ионных (Me^+ и Me^{2+}) радиусов, потенциалов ионизации (I_1 для элементов первой группы и $I_1 + I_2$ для элементов второй группы) и стандартных энтропий газообразных атомов исследуйте наличие или отсутствие проявлений вторичной периодичности свойств s-элементов, построив соответствующие графики зависимостей указанных параметров от атомного номера элемента.

Дайте объяснение особенностей хода кривых. Для ответа на вопрос воспользуйтесь справочными данными приложения.

3.11. Ниже представлены зависимости стандартных энтальпий образования кристаллических галидов s-элементов первой (рис. 5) и второй (рис. 6) групп.

а) Как и почему изменяется термическая устойчивость галидов в рядах $\text{MeF} - \text{MeI}$ и $\text{MeF}_2 - \text{MeI}_2$?

б) Чем объяснить особенно высокую термическую устойчивость фторидов металлов обеих подгрупп по сравнению с остальными галидами?

в) Почему термическая устойчивость фторидов щелочных металлов монотонно уменьшается в ряду $\text{LiF} - \text{CsF}$, тогда

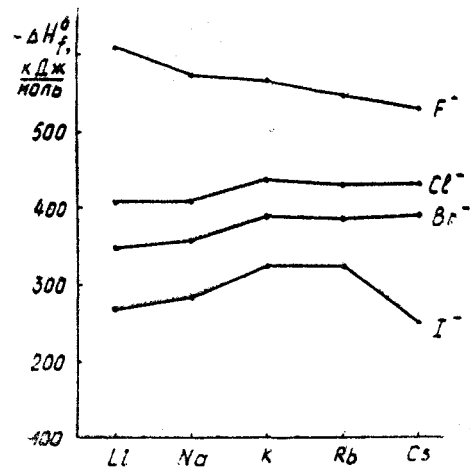


Рис. 5. Стандартные энтальпии образования (ΔH_f°) кристаллических галидов s-элементов первой группы

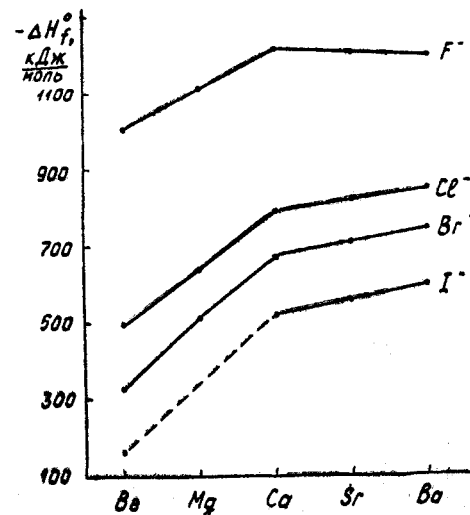


Рис. 6. Стандартные энтальпии образования (ΔH_f°) кристаллических галидов s-элементов второй группы

как для остальных галидов этих элементов наблюдается тенденция к увеличению устойчивости в этом же ряду?

г) Как можно объяснить аномально низкую устойчивость иодида цезия?

д) Проанализируйте график зависимости энтальпии образования галидов s-элементов второй группы (рис. 6): 1) Почему на всех кривых наблюдается излом на галидах кальция? 2) Чем объяснить некоторое снижение термической устойчивости фторидов в ряду $\text{CaF}_2\text{—BaF}_2$, тогда как для остальных галидов в этом же ряду наблюдается монотонное увеличение энтальпии образования? 3) Данные для энтальпии образования иодида магния в справочной литературе отсутствуют. Оцените эту величину методом интерполяции.

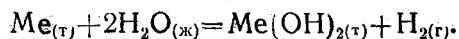
е) Сравните графики обоих рисунков и дайте сравнительный анализ хода аналогичных кривых для элементов первой и второй групп с объяснением сходства и различия термических характеристик галидов элементов этих двух групп.

3.12. Стандартные электродные потенциалы (E° , В) s-элементов второй группы в водных растворах имеют следующие значения:

Be^{2+}/Be	Mg^{2+}/Mg	Ca^{2+}/Ca	Sr^{2+}/Sr	Ba^{2+}/Ba	Ra^{2+}/Ra
-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,90	-2,92

а) Объясните причину последовательного усиления восстановительной активности металлов с точки зрения особенностей их электронного строения.

б) Стандартный окислительно-восстановительный потенциал полуреакции восстановительного разложения воды $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ при $\text{pH} = 7$ равен $-0,41$ В. Какие металлы способны взаимодействовать с водой по реакции



в) Вычислите ΔG°_{298} для реакций взаимодействия металлов с водой. Сопоставятся ли полученные значения с ответом на вопрос б)? Как изменяются восстановительные свойства металлов в зависимости от атомного номера?

г) Почему, несмотря на отрицательные значения E° и ΔG°_{298} , бериллий и магний при обычных условиях не взаимодействуют с водой?

б) Представьте графически зависимость стандартного электродного потенциала от атомного номера элемента. Почему потенциалы металлов от кальция до радия лежат практически на одной прямой, что свидетельствует о близости

свойств этих металлов? Дайте ответ на основании особенностей электронного строения элементов.

е) Ниже приведены энергии гидратации ионов s-элементов второй группы $\Delta G^\circ_{\text{г}}$, кДж/моль:

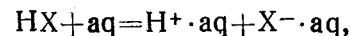
Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Ra^{2+}
-2407	-1840	-1517	-1388	-1261	-1232

Представьте графически зависимость энергии гидратации от атомного номера элемента и сопоставьте полученный график с тем, который Вы построили в пункте д) задачи. Что можно сказать о влиянии гидратации катионов на величину стандартного электродного потенциала металлов? Обратите внимание на то, что, как и в предыдущем пункте, для металлов от кальция до радия наблюдается монотонная зависимость (соответствующие точки практически укладываются на прямую линию).

3.13. Рассмотрите изменение растворимости в воде сульфатов и гидроксидов по ряду Ca—Sr—Ba и определите, каким (большим или меньшим) будет значение растворимости соответствующих соединений радия по сравнению с аналогичными соединениями бария.

p-элементы

3.14. Сила бинарных бескислородных кислот, т. е. их способность диссоциировать в водном растворе по уравнению



должна зависеть от электроотрицательности кислотообразующего элемента X: чем она больше, тем в большей степени электронная пара смещена в сторону элемента X, тем слабее этот атом связан с протоном и тем легче последний подвержен отщеплению в водном растворе.

Для галогеноводородных кислот в ряду HF—HCl—HBr—HI сила кислот увеличивается, в то время как электроотрицательность галогена убывает, о чем свидетельствуют данные табл. 20, в которой сила кислот характеризуется экспериментально определенными значениями показателя pK_a .

Вероятно, электроотрицательность не является единственным фактором, определяющим силу бескислородных кислот. Другими факторами являются:

—энергия диссоциации газообразных молекул HX на атомы ($E_{\text{дис}}$);

Таблица 20

Параметры	HF	HCl	HBr	HI
$pK_A(\text{экс})$	3	-7	-9	-10
Электроотрицательность по Полингу	4,0	3,0	2,9	2,5

- энергия сродства к электрону $E_{\text{ср}}$ атома галогена X;
- энергия гидратации атома $X\Delta H_2^\circ$;
- энергия ионизации атома водорода I;
- энергия гидратации протона ΔH_1°

Численные значения указанных величин даны в табл. 21. Разумеется, значения I и ΔH_1° для всех кислот одинаковы и равны соответственно, кДж/моль, +1308 и -1112.

Таблица 21

Параметры	HF	HCl	HBr	HI
$E_{\text{дис}}$, кДж/моль	585	430	364	297
$E_{\text{ср}}$, кДж/моль	-334	-351	-338	-326
ΔH_2° , кДж/моль	-485	-351	-318	-280
ΔS_p° , Дж/моль	-168	-114	-154	-198

а) Представьте процесс диссоциации кислот HX в виде отдельных этапов и на основании закона Гесса выведите выражение для расчета изменения энтальпии диссоциации HX в водном растворе ΔH_p° .

б) Вычислите величину ΔH_p° для галогеноводородных кислот, используя данные табл. 21.

в) Рассчитайте изменение энергии Гиббса ΔG_p° , сопровождающее процесс диссоциации, воспользовавшись значениями ΔS_p° , приведенными в табл. 21. Попутно объясните, почему процесс диссоциации кислот сопровождается уменьшением энтропии, хотя, на первый взгляд, распад молекулы

на составные части должен был бы сопровождаться увеличением энтропии.

г) Сделайте заключение о влиянии различных факторов на силу бескислородных кислот, образуемых элементами одной и той же группы периодической системы. Свое заключение проверьте на примере кислот H_2X , где X—элемент группы VIA. Для этого воспользуйтесь необходимым справочным материалом.

3.15. Сила бескислородных кислот, образуемых р-элементами, быстро увеличивается вдоль периода периодической системы, о чем свидетельствуют значения pK_A для NH_3 , H_2O и HF, которые равны соответственно 34, 14, 3.

Попытайтесь связать это явление с такими характеристиками кислотообразующих элементов, как атомные и ионные радиусы, электроотрицательность, дипольный момент молекулы кислоты. Какая (или какие) из перечисленных характеристик наилучшим образом коррелирует с увеличением силы бескислородных кислот вдоль периода?

3.16. По своей силе кислородсодержащие кислоты можно разделить на четыре группы: к первой относятся очень слабые кислоты, для которых pK_A находится приблизительно в пределах от 8 до 11; вторую группу образуют кислоты средней силы с pK_A от 1,5 до 3,0; в третью группу входят сильные кислоты, имеющие, в основном, отрицательные значения pK_A (приблизительно от 0,8 до -3,0). Наконец, четвертая, очень немногочисленная, группа кислот, куда можно отнести лишь хлорную и марганцевую, характеризуется $pK_A \sim -10$.

Таблица 22

№ группы	I группа кислот	II группа кислот	III группа кислот	IV группа кислот
Пример	H_4SiO_4	H_3PO_4	HNO_3	$HClO_4$
Графическая формула	$Si \begin{matrix} \diagup OH \\ OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$	$O=P \begin{matrix} \diagup OH \\ OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$	$O \parallel N-OH$	$O \parallel O=Cl-OH$
Общая формула	$\text{Э}(\text{OH})_m^-$	$\text{ЭO}(\text{OH})_m$	$\text{ЭO}_2(\text{OH})_m$	$\text{ЭO}_3(\text{OH})_m$

Установлено, что структура кислот, принадлежащих к той или иной из перечисленных групп, отличается разным числом негидроксильных атомов кислорода, т. е. таких кислородных атомов, которые не связаны непосредственно с водо-

родом. Это явление проиллюстрирует табл. 22.

а) Дайте объяснение указанной закономерности.

б) Распределите по группам кислородсодержащие кислоты, образуемые всеми р-элементами в их высшей степени окисления.

в) Как изменяется сила кислородных кислот, образуемых р-элементами в их высшей степени окисления, в периодах периодической системы? Проиллюстрируйте Ваш ответ значениями констант кислотности (или pK_A).

г) Как изменяется сила одготипных кислородных кислот в группах р-элементов? С чем можно связать эту закономерность?

3.17. В табл. 23 приведены приблизительные значения первой константы ионизации некоторых кислородных кислот р-элементов.

Таблица 23

Кислота	K_1	Кислота	K_1	Кислота	K_1
H_3BO_3	10^{-9}	H_3AsO_3	10^{-9}	$HClO$	10^{-8}
H_2CO_3	10^{-3}	H_3AsO_4	10^{-3}	$HClO_2$	10^{-2}
H_4GeO_4	10^{-9}	H_2SO_3	10^{-2}	$HClO_4$	Очень велика
HNO_2	10^{-3}	H_2SO_4	Велика	$HBrO$	10^{-8}
HNO_3	Велика	H_2SeO_3	10^{-3}	H_5IO_6	10^{-3}
H_3PO_4	10^{-2}	H_2SeO_4	Велика	$HMnO_4$	Очень велика

а) Разделите приведенные кислоты на группы в соответствии с их силой (см. задачу 3.16).

б) Какова должна быть структура теллурической кислоты H_6TeO_6 , если ее $K_1 \sim 10^{-9}$?

в) Какова должна быть структура ортофосфористой кислоты H_3PO_3 , если ее $K_1 \sim 10^{-2}$?

г) Для ортофосфорной кислоты H_3PO_4 $K_1 = 10^{-2}$, $K_2 = 10^{-7}$ и $K_3 = 10^{-12}$. Почему константы последовательной диссоциации уменьшаются так резко?

3.18. Рассматривая кислоты и основания как гидроксиды соответственно неметаллов и металлов с общей формулой $\Sigma(OH)_m$, Карлледж показал, что критерием кислотности, основности или амфотерности гидроксида может служить потенциал Φ , представляющий собой отношение формального заряда центрального иона к его радиусу. По Карлледжу, если

$\sqrt{\Phi} < 2,2$, то гидроксид является основанием, при $2,2 < \sqrt{\Phi} < 3,2$ — гидроксид амфотерен, а при $\sqrt{\Phi} > 3,2$ он является кислотой.

а) Воспользовавшись значениями орбитальных радиусов катионов (прил., табл. 2), вычислите $\sqrt{\Phi}$ для катионов всех s- и р-элементов в их высшей степени окисления. Результаты расчета сведите в таблицу, расположив катионы и соответствующие им значения $\sqrt{\Phi}$ по периодам и группам.

б) Основываясь на данных составленной таблицы, проследите, как должен изменяться кислотно-основный характер гидроксидов в периодах периодической системы.

в) Разделите гидроксиды на три группы: основания; амфотерные гидроксиды; кислоты. Какая группа является наиболее многочисленной? Обратите внимание на относительность такого деления гидроксидов.

3.19. Большинство р-элементов имеет переменную валентность и, следовательно, один и тот же элемент в зависимости от проявляемой валентности может образовывать несколько гидроксидов.

а) Как должна изменяться сила кислот, образуемых одним и тем же элементом, в зависимости от его степени окисления?

б) Как изменяется сила одготипных кислот р-элементов в группах периодической системы с ростом атомного номера элемента?

Для кислородных кислот галогенов pK_A имеют следующие численные значения:

$HClO$	$HClO_2$	$HClO_3$	$HClO_4$
7,5	2,0	0	—9
$HBrO$	$HBrO_2$	$HBrO_3$	$HBrO_4$
8,6	—	0,7	—
HIO	HIO_2	HIO_3	HIO_4
12,4	—	0,8	—1,6

Несмотря на отсутствие справочных данных для некоторых кислот (почему они отсутствуют, по Вашему мнению?), общая тенденция вполне очевидна: в ряду одготипных кислот их сила уменьшается по группе с ростом порядкового номера элемента, а для одного и того же галогена сила кислот быстро увеличивается с ростом числа кислородных атомов в молекуле кислоты.

Дайте объяснения этим закономерностям. Ваши объяснения свяжите с положениями, содержащимися в задачах 3.16 и 3.17.

3.20. Перечислите факторы, влияющие на температуру плавления химических соединений.

Температуры плавления галидов натрия равны, °С:

NaF	NaCl	NaBr	NaI
995	800	750	662

Чем можно объяснить снижение температур плавления в этом ряду?

Галиды иона Cu^+ , имеющего такой же радиус, как и Na^+ , плавятся при более низкой температуре, но при переходе от CuCl к CuI температуры плавления возрастают:

CuCl	CuBr	CuI
430	488	588

Как можно объяснить эти факты?

При объяснении в качестве рабочей гипотезы примите идею о поляризации ионов.

3.21. Напишите уравнения реакций взаимодействия кристаллических фторида, хлорида, бромиды и иодида натрия с концентрированной серной кислотой и объясните причину различия в поведении галогенидов.

Найдите в справочной литературе значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов $\Gamma_2/2\Gamma^-$ (Γ^- — галоген). Как согласуются эти потенциалы с характером процессов, протекающих при действии концентрированной серной кислоты на галогениды?

3.22. Стандартная энтальпия гидратации галогенид-ионов F^- , Cl^- , Br^- , I^- соответственно равна, кДж/моль: —485, —351, —318, —280. Постройте график зависимости энергии гидратации ионов галогенов от порядкового номера элемента.

а) Почему с ростом порядкового номера энергия гидратации уменьшается?

б) На том же графике постройте кривую зависимости орбитальных радиусов ионов F^- , Cl^- , Br^- , I^- (они соответственно равны 0,037; 0,074; 0,087; 0,106 нм). Что можно сказать о влиянии радиуса иона на величину энергии его гидратации, сравнивая кривые на графике?

в) На обоих графиках характеристики, относящиеся к Cl^- , Br^- и I^- , лежат практически на одной прямой, тогда как значения, относящиеся к F^- , явно выпадают из общей закономерности. Чем это можно объяснить?

3.23. Вычислите стандартную энтальпию образования газообразных ионов F^- , Cl^- , Br^- и I^- .

а) Как изменяется $\Delta H_{\text{обp}}^\circ$ ионов в ряду от фтора к иоду и чем это объясняется?

б) Сравните характер изменения в подгруппе стандартных электродных потенциалов $\Gamma_2/2\Gamma^-$ и $\Delta H_{\text{обp}}^\circ$ ионов Γ . Как изменяется окислительная активность в ряду галогенов?

3.24. Вычислите ΔG_{298}° реакций образования $\text{Ag}\Gamma_{(\text{r})}$ и $\text{Ca}\Gamma_{2(\text{r})}$ из ионов в растворе, используя термодинамические данные, приведенные в табл. 24.

Таблица 24

Ионы	ΔH_{298}° , кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К
$\text{Ag}^+(\text{p})$	105	73
$\text{Ca}^{2+}(\text{p})$	—543	—53
$\text{F}^-(\text{p})$	—333	—14
$\text{Cl}^-(\text{p})$	—167	57
$\text{Br}^-(\text{p})$	—121	83
$\text{I}^-(\text{p})$	—57	107
$\text{AgF}_{(\text{r})}$	—205	84
$\text{AgCl}_{(\text{r})}$	—127	96
$\text{AgBr}_{(\text{r})}$	—100	107
$\text{AgI}_{(\text{r})}$	—62	115
$\text{CaF}_{2(\text{r})}$	—1220	69
$\text{CaCl}_{2(\text{r})}$	—796	105
$\text{CaBr}_{2(\text{r})}$	—683	130
$\text{CaI}_{2(\text{r})}$	—535	142

а) Как изменяется растворимость $\text{Ag}\Gamma$ и $\text{Ca}\Gamma_2$ в ряду F^- — Cl^- — Br^- — I^- ? Сопоставьте характер изменения в этом ряду значений $\Delta G_{\text{обp}}^\circ$ и ПР. Величины ПР для галогенидов серебра в этом ряду имеют следующие значения соответственно (кроме фторида серебра): $1,8 \cdot 10^{-10}$; $5,3 \cdot 10^{-13}$; $8,37 \cdot 10^{-17}$. Почему для фторида серебра отсутствуют данные по произведению растворимости?

б) Можно предположить, что катионы, имеющие радиус, близкий радиусу иона серебра, будут давать малорастворимые галогениды. Проверьте такую гипотезу, отыскав однозарядные катионы соответствующего радиуса и данные, относящиеся к их растворимости.

3.25. Постройте график зависимости от порядкового номера атомного радиуса, первого потенциала ионизации и сродства к электрону для атомов р-элементов шестой группы.

Подробно опишите ход кривых и объясните его.

3.26. Проведите сопоставление водородных соединений элементов, принадлежащих к одному и тому же периоду, б) Какая величина будет определять изменение энергии Гиббса для различных лантаноидов?

взяв для рассмотрения второй и третий периоды периодической системы. На основании имеющегося в Вашем распоряжении справочного и фактического материала выявите и объясните закономерности изменения физических и химических свойств водородных соединений элементов вдоль по периоду.

3.27. Известны температуры кипения ($t_{\text{кип}}$) и плавления ($t_{\text{пл}}$) водородных соединений р-элементов VI группы $\text{H}_2\text{Э}$ (табл. 25).

Таблица 25

Соединение	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	0,00	-85,54	-65,72	-51,00
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	100,00	-60,35	-41,50	-1,80

а) Постройте графики зависимости $t_{\text{пл}}=f(Z_{\text{э}})$ и $t_{\text{кип}}=f(Z_{\text{э}})$.

б) Объясните аномальный (с точки зрения периодичности) ход графиков.

в) Методом экстраполяции найдите гипотетическое значение температур плавления и кипения воды в соответствии с закономерностью изменения этих величин для других соединений $\text{H}_2\text{Э}$.

г) Предскажите значения температур плавления и кипения для H_2Po .

3.28. В термодинамических таблицах найдите значения стандартных энтальпий образования газообразных водородных соединений $\text{H}_2\text{Э}$ элементов главной подгруппы VI группы. На основании сопоставления этих характеристик сделайте вывод о сравнительной химической активности этих соединений, их термической устойчивости и поведении в реакциях окисления-восстановления. Предскажите устойчивость и окислительно-восстановительные свойства $\text{H}_2\text{Э}$. По известным стандартным энтальпиям образования $\text{H}_2\text{Э}$ и энергиям атомизации элементов Э (найдите их в термодинамических таблицах) вычислите энергии связи Э—Н. Сопоставьте вычисленные значения и объясните их изменение при возрастании атомного номера элемента Э.

3.29. В табл. 26 приведены некоторые свойства водородных соединений ЭH_3 р-элементов пятой группы: длина связей Э—Н ($d_{\text{э-н}}$), энергия связи Э—Н ($E_{\text{э-н}}$), стандартная энтальпия образования ЭH_3 (ΔH_{298}°), угол связи НЭН ($\angle \text{НЭН}$) и дипольный момент молекул ЭH_3 ($\mu_{\text{ЭH}_3}$, D).

Параметр ЭH_3	$d_{\text{э-н}}$, нм	$E_{\text{э-н}}$, кДж/моль	ΔH_{298}° , кДж/моль	$\angle \text{НЭН}$	μ ЭH_3 , D
NH_3	0,102	391	-46,1	$107,8^\circ$	1,47
PH_3	0,142	321	+5,4	$93,5^\circ$	0,58
AsH_3	0,152	297	+66,4	$91,8^\circ$	0,22
SbH_3	0,171	257	+141,5	$91,3^\circ$	0,12

а) Как и почему изменяется устойчивость и реакционная способность водородных соединений ЭH_3 в ряду NH_3 — SbH_3 ?

б) Как изменяется восстановительная способность ЭH_3 в этом же ряду?

в) Почему уменьшается угол связи НЭН с увеличением атомного номера элемента Э? Каково предельное значение этого угла с точки зрения метода валентных связей?

г) Объясните уменьшение дипольного момента молекул ЭH_3 при переходе от NH_3 к SbH_3 .

д) Почему отсутствуют данные для BiH_3 ? Методом экстраполяции оцените значения рассматриваемых параметров этой молекулы.

е) Какова геометрическая форма молекул ЭH_3 ?

ж) Соберите справочный материал по тем же параметрам для водородных соединений р-элементов IV и VI групп и проанализируйте его по такому же плану, как это было сделано для соединений ЭH_3 пятой группы.

3.30. На основании электронного строения атомов р-элементов IV и V групп, изменения их атомных радиусов, их металлических и неметаллических свойств решите вопрос об изменении наиболее устойчивой степени окисления этих элементов по группам. Ответ мотивируйте составлением уравнений реакций растворения в азотной кислоте: а) углерода, кремния, олова, свинца; б) мышьяка, сурьмы, висмута.

3.31. На примере соединений PCl_3 и BiCl_3 сравните следующие свойства Э^{3+} :

а) взаимодействие с водой (назовите продукты реакции, укажите среду конечного раствора);

б) переход $\text{Э}^{3+} \rightarrow \text{Э}^{5+}$ (укажите условия проведения реакций, приведите их уравнения, назовите продукты окисления, охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства соединений Э^{5+} на основании численных значений со-

ответствующих окислительно-восстановительных потенциалов, взятых из справочника);

в) приведите примеры переходов $\text{Э}^{5+} \rightarrow \text{Э}^{3+}$.

3.32. Опишите кристаллическое строение элементарных углерода, кремния, германия, олова, свинца.

а) Как изменяются структура, координационные числа атомов, тип и энергия химической связи в ряду от углерода до свинца?

б) Постройте и объясните график зависимости стандартной энтропии и твердости простых веществ от порядкового номера р-элемента IV группы (табл. 27)

Таблица 27

Элементы	C (алмаз)	Si	Ge	α -Sn	Pb
Относительная твердость (по алмазу)	10	7	6	1,8	1

Как согласуется характер изменения твердости и стандартной энтропии в ряду от углерода до свинца со строением соответствующих простых веществ? Значения стандартных энтропий возьмите из справочника.

3.33. В табл. 28 приведены энтальпии плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$), температуры плавления ($t_{\text{пл}}$) и ширина запрещенной зоны (E) элементов главной подгруппы IV группы в свободном состоянии.

Таблица 28

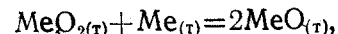
Элемент	$\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/моль	$t_{\text{пл}}$, K	E, эВ
C (алмаз)	—	—	5,2
C (графит)	126	4100	—
Si	46,5	1683	1,21
Ge	31,8	1210	0,78
α -Sn (серое)	7,2	505	0,09
Pb	4,8	600	—

а) Объясните закономерности изменения температур и теплот плавления элементарных веществ в ряду от углерода до свинца.

б) Как изменяется ширина запрещенной зоны в этом ряду и почему?

в) Какого типа полупроводники (р или n) будут получаться при добавлении Sb к Ge, In к Si, Se к Ge?

3.34. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса при 298 K для реакций



где Me — олово и свинец.

а) По результатам расчета укажите наиболее устойчивую степень окисления олова и свинца.

б) Какая степень окисления наиболее характерна для более легких представителей этой подгруппы? Объясните наблюдаемую закономерность.

3.35. В течение последних 20 лет проводились интенсивные исследования реакционной способности инертных газов. Установлено, что гелий, неон, аргон не образуют никаких соединений. Криптон имеет высшую степень окисления 2^+ , радон проявляет степени окисления 2^+ , 4^+ , 6^+ и лишь один ксенон образует малоустойчивые соединения XeO_4 , XeF_2O_3 и XeF_2O_4 , где он восьмивалентен.

Выскажите суждение о правомерности размещения благородных газов в восьмой группе.

3.36. В табл. 29 представлены значения некоторых характеристик элементов подгруппы гелия: энтальпия испарения веществ ($\Delta H_{\text{исп}}^\circ$), вандерваальсовские радиусы (r_a), межатомные расстояния в кристаллах этих веществ (d) и молярные объемы веществ в жидком состоянии (V).

Таблица 29

Параметр	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$\Delta H_{\text{исп}}^\circ$, кДж/моль	0,092	1,84	6,27	9,66	13,67	17,97
r_a , нм	0,14	0,154	0,188	0,202	0,216	0,22
d, нм	0,357	0,32	0,382	0,394	0,436	—
V, см ³ /моль	31,7	16,8	24,2	24,2	48,6	55,5

а) Составьте общую характеристику химических свойств элементов подгруппы гелия с учетом следующих факторов: электронной структуры атомов, валентных возможностей и степеней окисления, атомных радиусов, ионизационных потенциалов, наиболее характерных типов связей, химической активности простых веществ, основных типов химических соединений.

б) Объясните закономерность в изменении величин энтальпии испарения веществ элементов подгруппы гелия.

в) Как объяснить тот факт, что при сравнительно моно-

тонном увеличении вандерваальсовских радиусов атомов (r_a) в ряду от гелия до радона межатомные расстояния (d) в кристаллах этих веществ и молярные объемы (V) веществ в жидком состоянии изменяются немонотонно?

г) На основании фактического материала, имеющегося в учебной и монографической литературе, составьте сводку известных соединений инертных газов с характеристикой их важнейших физико-химических свойств.

d-элементы

3.37. Для каждой группы d-элементов составьте обзор соединений по следующему плану:

—склонность элементов рассматриваемой группы образовывать комплексные соединения;

—цветность образуемых соединений;

—металлические свойства и их проявления;

—возможные электрические и магнитные состояния элементов и их соединений;

—кластерообразование в оксидах, сульфидах и других классах неорганических соединений;

—склонность к образованию нестехиометрических соединений.

Все рассматриваемые свойства возможно полнее объясните с точки зрения особенностей электронной структуры атомов d-элементов.

3.38. Пользуясь табл. 3 прил., постройте график, выражающий зависимость первого потенциала и суммы первых двух, трех и четырех потенциалов ионизации от порядкового номера для серии 3d-элементов, включив в эту серию и кальций.

а) Как объяснить общую тенденцию к возрастанию величины первого потенциала ионизации с ростом порядкового номера?

б) Кривая $I_1 + I_2 = f(z)$ имеет приблизительно монотонный характер, отличающийся отсутствием ярко выраженных экстремумов. О чем это может свидетельствовать?

в) Какие из элементов образуют ионы Me^{3+} легче, чем их соседи? Какова электронная конфигурация ионов Me^{3+} ? Какие из элементов не образуют ионов Me^{3+} в химических соединениях и как это согласуется с электронным строением их атомов?

г) Какие элементы легче всего образуют ионы Me^{4+} ? Какая электронная конфигурация у каждого из этих атомов?

д) Какие из рассматриваемых элементов не могут образовывать ионы Me^{4+} и как это согласуется с их электронным строением?

3.39. Постройте графики зависимости стандартной энтальпии образования оксидов MeO , Me_2O_3 и MeO_2 3d-элементов в зависимости от атомного номера.

а) Для каких оксидов и почему отсутствуют справочные данные?

б) Укажите наиболее и наименее термически устойчивые оксиды среди соединений MeO ; Me_2O_3 ; MeO_2 .

в) Сопоставьте графики данной и предыдущей задачи подробно опишите, в каких случаях имеет место и в каких отсутствует корреляция между соответствующими кривыми. Дайте объяснение этой корреляции на основании особенностей электронного строения соответствующих атомов.

г) Энтальпия образования оксидов косвенно характеризует восстановительную способность соответствующих металлов. Как изменится восстановительная способность 3d-элементов по периоду при образовании оксидов MeO ?

3.40. Постройте график зависимости значений третьего потенциала ионизации I_3 от атомного номера для 3d-элементов от скандия до марганца включительно, выразив I_3 в ккал/моль на моль (прил., табл. 3).

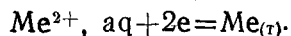
Обратите внимание на то, что точки, соответствующие скандию, ванадию и марганцу, лежат практически на одной прямой. В то же время для титана точка лежит примерно на 42 кДж/моль ниже этой прямой. Чем объясняются эти отклонения?

3.41. Стандартная энергия Гиббса образования гидратированных двухзарядных ионов некоторых 3d-элементов $\Delta G^\circ_f(Me^{2+}, aq)$, кДж/моль, имеет следующие значения:

Sc ²⁺	—
Ti ²⁺	—
V ²⁺	—
Cr ²⁺	—
Mn ²⁺	—228,0
Fe ²⁺	—89,7
Co ²⁺	—54,0
Ni ²⁺	—54,0
Cu ²⁺	+64,77
Zn ²⁺	—153,89

а) Почему для металлов от скандия до хрома включительно отсутствуют справочные данные?

б) Для элементов с известными значениями $\Delta G_f^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{aq})$ вычислите стандартные электродные потенциалы E° для реакций



Сопоставьте полученные значения со справочными данными для стандартных электродных потенциалов соответствующих металлов.

в) Постройте график зависимости стандартных электродных потенциалов рассматриваемых металлов от порядкового номера элемента. Обратите внимание на особое положение точек, соответствующих меди и цинку, стандартный электродный потенциал которых имеет сильно положительное (медь) и сильно отрицательное (цинк) значение. Попытайтесь объяснить эту особенность на основании термодинамического цикла, выражающего процесс перехода ионов металла из металла в раствор.

3.42. В табл. 30 приведены теплоты гидратации ΔH , кДж/моль, при 25 °С и величины расщепления в октаэдрическом поле лигандов (Δ) для некоторых двухзарядных ионов 3d-элементов, а также кальция. Постройте график зависимости величины ΔH от числа d-электронов (n).

Таблица 30

Ион	ΔH	Δ , см ⁻¹
Ca ²⁺	2466	0
V ²⁺	2775	12600
Cr ²⁺	2792	13900
Mn ²⁺	2734	7800
Fe ²⁺	2842	10400
Co ²⁺	2913	9300
Ni ²⁺	2993	8500
Cu ²⁺	2007	12600
Zn ²⁺	2930	0

а) Объясните общее увеличение теплоты гидратации и наличие двух максимумов на кривой.

б) Определите энергию стабилизации в поле лигандов в единицах Δ для высокоспиновых конфигураций (от d¹ до d⁹), принимая, что энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) для октаэдрических комплексов приближенно опре-

деляется соотношением $(0,4n_{t_2g} - 0,6n_{e_g})\Delta$, где Δ — величина расщепления в поле лигандов, а n_{t_2g} и n_{e_g} — число электронов соответственно на уровнях t_{2g} и e_g .

Полученные значения Δ пересчитайте для каждого иона в кДж/моль, учитывая, что 1 кДж приближенно соответствует 84 см⁻¹.

в) Найденные величины представляют собой поправки ($\Delta H_{\text{попр}}$) к значениям теплот гидратации, появляющиеся за счет эффекта стабилизации в поле лигандов.

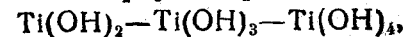
Вычтя эти поправки из приведенных в табл. 30 теплот гидратации ΔH для каждого иона, получим зависимость теплот гидратации от числа d-электронов при отсутствии эффекта поля лигандов ($\Delta H_{\text{хорр}}$). Какой вид имеет кривая? Как согласуется этот график с особенностями электронного строения соответствующих ионов?

г) На тот же график нанесите орбитальные радиусы ионов $\text{Me}^{2+}(r_{\text{орб}})$, взятые из табл. 2 прил. Сопоставьте ход кривых $\Delta H_{\text{хорр}} = f(n)$ и $r_{\text{орб}} = f(n)$. Сделайте вывод о влиянии энергии стабилизации в поле лигандов на энергию гидратации и о взаимосвязи орбитальных радиусов ионов Me^{2+} 3d-элементов и энергии гидратации без учета поправки на стабилизацию $\Delta H_{\text{хорр}}$.

3.43. Чем обусловлена близость атомных и ионных радиусов ниобия и тантала и как это сказывается на характере изменения свойств в ряду V—Nb—Ta? Какие степени окисления наиболее характерны для ванадия, ниобия, тантала? Как изменяется устойчивость высшей степени окисления в ряду V—Nb—Ta?

Ответьте на аналогичные вопросы для подгрупп d-элементов четвертой, шестой и седьмой групп.

3.44. Как изменяются химические свойства (кислотно-основные и окислительно-восстановительные) соединений титана при повышении его степени окисления в следующих рядах:



Подтвердите свои выводы, объясните наблюдаемые закономерности. Охарактеризуйте аналогичные ряды для соединений других d-элементов.

3.45. Элементы, принадлежащие к одной и той же группе, но к разным подгруппам периодической системы, как правило, существенно отличаются по своим свойствам. Это осо-

бенно заметно при сопоставлении свойств d- и p-элементов III и IV групп. Однако соединения, где эти элементы проявляют высшую степень окисления, имеют много общего. Так, Cl_2O и MnO весьма различны, а Cl_2O_7 и Mn_2O_7 во многих отношениях сходны.

а) Сравните свойства следующих оксидов: TiO_2 и SiO_2 ; V_2O_5 и P_2O_5 ; CrO_3 и SO_3 ; Mn_2O_7 и Cl_2O_7 , иллюстрируя ответ уравнениями соответствующих реакций и фактическим материалом, почерпнутым из химической литературы.

б) Дайте теоретическое объяснение этой закономерности.

3.46. Кристаллическое поле кубической симметрии лишь частично снимает вырождение d-электрона, т. к. первоначальный пятикратно вырожденный уровень расщепляется в этом поле на дуплет e_g и триплет t_{2g} . Это обуславливает существование вырожденных состояний ионов переходных элементов (табл. 31 — состояние $3d^n$ -ионов в октаэдрическом промежуточном поле; табл. 32 — состояние $3d^n$ -ионов в тетраэдрическом промежуточном поле).

Таблица 31

Число d-электронов	Ионы	Числа заполнения		Вырождение
		t_{2g}	e_g	
1	$\text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+}$	1	0	3
2	$\text{Ti}^{2+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{4+}$	9/5	1/5	3
3	$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$	3	0	1
4	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	3	1	2
5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	3	2	1
6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	4	2	3
7	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+}$	24/5	11/5	3
8	Ni^{2+}	6	2	1
9	Cu^{2+}	6	3	2

Примечания. 1. Точное решение двухэлектронной задачи показывает, что состояние с двумя электронами на уровне t_{2g} неустойчиво, так как возникающая симметрия оказывается неблагоприятной в отношении корреляционных сил. Устойчивому состоянию соответствует статистическое распределение электронов по орбиталям t_{2g} и e_g в соотношении 9/5:1/5. Аналогичная ситуация возникает также и у ионов с d^7 конфигурацией.

2. Кратность вырождения равна числу возможных способов размещения соответствующего количества электронов на эквивалентных вырожденных орбиталях.

Число d-электронов	Ионы	Числа заполнения		Вырождение
		t_{2g}	e_g	
1	$\text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+}$	1	0	2
2	$\text{Ti}^{2+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{4+}$	2	0	1
3	$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$	2	1	3
4	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	2	2	3
5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	2	3	1
6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	3	3	2
7	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+}$	4	3	1
8	Ni^{2+}	4	4	3
9	Cu^{2+}	4	5	1

Согласно теореме Яна-Теллера, системы, основное состояние которых орбитально вырождено, за некоторым исключением, являются неустойчивыми. Вследствие этого существует тенденция к снятию вырождения путем понижения собственной симметрии. Так, в комплексах, содержащих ионы переходных элементов, основное состояние которых орбитально вырождено, может происходить спонтанное искажение окружения этих ионов и соответственно снижение симметрии кристаллического поля и снятие вырождения (эффект Яна-Теллера, в дальнейшем сокращенно ЯТ).

а) На основании электронных формул и чисел заполнения в полях октаэдрической и тетраэдрической симметрии (промежуточное поле) выясните, какие из ионов $3d$ -элементов могут обнаруживать эффект ЯТ.

б) Какие можно сделать прогнозы о характере искажения комплексных частиц?

f-элементы

3.47. В табл. 33 и на рис. 7 приведены некоторые свойства лантаноидов.

а) Как можно объяснить нерегулярности в заполнении электронных оболочек у лантаноидов?

б) Чем обусловлено очень большое сходство химических свойств лантаноидов и лантана?

Таблица 33

№	Элемент	Электронная конфигурация	Орбитальный атомный радиус, А	Орбитальный радиус иона Ln^{3+} , А	$E^\circ_{Ln^{3+}/Ln^{2+}}$ В (эксперимент)	$E^\circ_{Ln^{3+}/Ln^{2+}}$ В (эксперимент)
57	La	5d ¹ 6s ²	1,915	0,819	—	-2,52
58	Ce	4f ² 6s ²	1,978	0,800	-2,92±0,08	-2,48
59	Pr	4f ³ 6s ²	1,942	0,783	-2,84±0,06	-2,46
60	Nd	4f ⁴ 6s ²	1,912	0,767	-2,62±0,05	-2,43
61	Pm	4f ⁵ 6s ²	1,882	0,751	-2,44±0,05	-2,42
62	Sm	4f ⁶ 6s ²	1,854	0,737	-1,50±0,01	-2,41
63	Eu	4f ⁷ 6s ²	1,826	0,723	-0,34±0,01	-2,40
64	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	1,713	0,710	-2,85±0,07	-2,40
65	Tb	4f ⁷ 6s ²	1,775	0,698	-2,83±0,07	-2,39
66	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	1,750	0,686	-2,56±0,05	-2,35
67	Ho	4f ¹¹ 6s ²	1,727	0,674	-2,79±0,06	-2,32
68	Er	4f ¹² 6s ²	1,703	0,664	-2,87±0,08	-2,30
69	Tm	4f ¹³ 6s ²	1,681	0,652	-2,22±0,05	-2,28
70	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	1,658	0,642	-1,18±0,01	-2,27
71	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	1,553	0,632	—	-2,25

Степень окисления	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1						?	?								
2		×	×	×	×		≡	×	×	×	×	×			
3	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
4									×	×					

Рис. 7. Степени окисления лантаноидов: × — неустойчивые; ≡ — устойчивые; ||| — наиболее устойчивые

в) Из рис. 7 следует, что для большинства лантаноидов наиболее характерная степень окисления равна 3+. Объясните этот факт.

г) Изобразите графически зависимость орбитальных атомных радиусов и орбитальных радиусов ионов Ln^{3+} от порядкового номера элемента. Сопоставьте полученные графики. Как объяснить немонотонности на одном из них и отсутствие таковых на другом? С чем связана общая тенденция, наблюдаемая на обоих графиках — уменьшение радиусов с ростом порядкового номера?

д) В ряду лантаноидов наблюдается внутренняя периодичность. Установлено, что элементы от Pr до Eu во многих отношениях сходны с элементами от Dy до Yb. Как можно объяснить наличие внутренней периодичности, основываясь на электронном строении атомов и имея, в частности, в виду определенную симметрию распределения электронов (какую?) в парах Pr—Dy, Nd—Ho, Pm—Er, Sm—Tm, Eu—Yb?

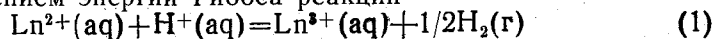
Проиллюстрируйте проявление внутренней периодичности в ряду лантаноидов, например, ходом кривых зависимости стандартных окислительно-восстановительных потенциалов $E^\circ_{Ln^{3+}/Ln^{2+}}$ от порядкового номера элемента. Аналогичные кривые постройте для энергий атомизации, температур плавления и кипения простых веществ. Прокомментируйте ход кривых.

е) Что можно сказать о химической активности лантаноидов в свободном состоянии, судя по их стандартным электродным потенциалам $E^\circ_{Ln^{3+}/Ln}$? Способны ли эти металлы взаимодействовать с водой и кислотами? Какой из металлов должен наиболее энергично разлагать воду? Напишите уравнения его взаимодействия с водой и серной кислотой.

ж) Какими кислотно-основными свойствами должны обладать оксиды Ln_2O_3 и гидроксиды $Ln(OH)_3$ и как эти свойства должны изменяться в ряду от церия до иттербия? Приведите уравнения реакций, иллюстрирующие Ваш ответ.

з) Объясните тот факт, что соединения LnI_2 ($Ln=La, Ce, Pr, Gd, Dy$) обладают металлической проводимостью, сопоставимой с проводимостью натрия и калия. Какова степень окисления атомов металлов в этих соединениях?

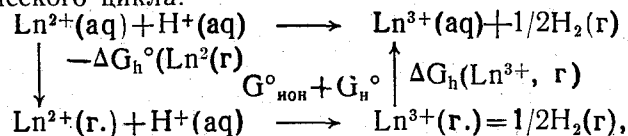
3.48. Одним из важнейших вопросов химии f-элементов является выяснение их возможных степеней окисления. Известно (см. табл. 33 и рис. 7), что большая часть лантаноидов имеет электронную конфигурацию $4f^n6s^2$, исходя из чего можно предположить, что их основная степень окисления должна равняться $2+$. В действительности основная степень окисления лантаноидов равна $3+$. Что же касается двухвалентного состояния, то оно хоть и известно для всех лантаноидов, но его устойчивость, особенно в водных растворах, весьма неодинакова для различных представителей этого семейства и определяется величиной стандартного окислительно-восстановительного потенциала $E^\circ_{Ln^{3+}/Ln^{2+}}$. Этот потенциал связан с изменением энергии Гиббса реакции



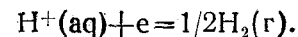
уравнением

$$\Delta G^\circ = FE^\circ(Ln^{3+}/Ln^{2+}).$$

ΔG° реакции (1) может быть найдено с помощью термодинамического цикла:



где $\Delta G_h^\circ(Ln^{2+}, g)$ и $\Delta G_h^\circ(Ln^{3+}, g)$ соответственно изменения энергии Гиббса при гидратации ионов Ln^{2+} и Ln^{3+} ; $\Delta G^\circ_{ион}$ — изменение энергии Гиббса, соответствующее ионизации двухзарядных ионов с превращением их в трехзарядные; ΔG_h° — изменение энергии Гиббса реакции восстановления протонов до газообразного водорода;



Эта последняя величина составляет приблизительно —458 кДж/моль. Энергии гидратации ионов ΔG_h° и энергии ионизации $\Delta G^\circ_{ион}$ приведены в табл. 34.

Таблица 34

Элемент	$\Delta G^\circ_{ион}$, кДж/моль	$-\Delta G_h^\circ(Ln^{3+}, g)$, кДж/моль	$-G_h^\circ(Ln^{2+}, g)$, кДж/моль
Ce	1949	3192	1397
Pr	2086	3233	1309
Nd	2132	3266	1317
Pm	2152	3297	1346
Sm	2258	3310	1344
Eu	2404	3362	1361
Gd	1990	3379	1550
Tb	2114	3414	1463
Dy	2200	3448	1437
Ho	2204	3469	1433
Er	2194	3489	1453
Tm	2285	3513	1451
Yb	2417	3555	1461

а) На основании приведенного термодинамического цикла и используя данные табл. 34, вычислите стандартные окислительно-восстановительные потенциалы $E^\circ \text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ лантаноидов. Рассчитанные Вами значения сопоставьте с экспериментальными данными, приведенными в табл. 33. Обратите внимание на то, что при некоторой завышенности рассчитанных значений по сравнению с экспериментальными общий характер изменения $E^\circ \text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ в зависимости от атомного номера элемента сохраняется.

б) Какие из ионов Ln^{2+} наиболее устойчивы в водном растворе и какие наименее устойчивы? Для одного из ионов Ln^{2+} , явно неустойчивого в водной среде, напишите уравнение реакций его взаимодействия с водой, составив уравнения полуреакций. Учтите, что стандартный окислительно-восстановительный потенциал восстановительного разложения воды равен $-0,41 \text{ В}$.

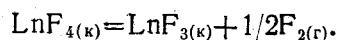
в) Как согласуются с известными экспериментальными значениями $E^\circ \text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ следующие наблюдения:

1. Все Ln^{2+} относятся к сильным восстановителям.
2. В водных растворах устойчив лишь Eu^{2+} , водные растворы которого (бесцветные на вид) стабильны в течение более чем 10 дней в отсутствие окислителей.
3. Растворы Yb^{2+} , приготовленные при использовании воды, не содержащей O_2 , длительное время сохраняются за присущей им светло-зеленой окраской.
4. Растворы Sm^{2+} менее устойчивы, но характерный для них красный цвет сохраняется несколько часов.
5. Соединения Tm^{2+} практически мгновенно окисляются водой, давая кратковременное красно-фиолетовое окрашивание.

На основании всех этих экспериментальных наблюдений и соответствующих окислительно-восстановительных потенциалов расположите в ряд в порядке уменьшения их устойчивости в водных растворах те ионы, о которых шла речь выше.

г) Чем, с точки зрения электронной конфигурации ионов Ln^{2+} , объясняется повышенная устойчивость двухвалентного состояния европия и иттербия по сравнению с другими лантаноидами?

3.49. Изобразите термодинамический цикл, соответствующий реакции



На основании этого цикла:

а) Получите выражение для ΔG° этой реакции.

б) Какая величина будет определять изменение энергии Гиббса для различных лантаноидов?

в) Согласуется ли Ваш ответ с тем фактом, что температуры разложения CeF_4 , PrF_4 и TbF_4 примерно составляют 1070, 360 и 470 К соответственно и что тетрафториды других лантаноидов неизвестны?

3.50. До настоящего времени проблема размещения f-элементов в периодической системе остается предметом дискуссий. Выделение лантаноидов и актиноидов в отдельные семейства, вынесенные за пределы периодической системы, вызывает возражения со стороны многих исследователей, справедливо считающих, что, согласно идее Д. И. Менделеева, каждый химический элемент должен иметь в системе строго определенное место в соответствии с его химическими свойствами, а также, по современным представлениям, в соответствии с особенностями строения его атома.

Важнейшим критерием принадлежности элемента к той или иной группе периодической системы является число валентных электронов в его атоме. Для элементов главных подгрупп — это сумма s- и p-электронов. Так, щелочные металлы с одним электроном вне заполненных оболочек относятся к подгруппе Ia, щелочноземельные элементы с двумя такими электронами образуют подгруппу IIa, элементы подгруппы бора с тремя электронами ($ns^2 + np^1$, где n — номер периода) — к IIIa и т. д. Номер группы d-элементов определяется суммой валентных электронов $(n-1)d + ns$: скандий с тремя валентными электронами $3d^1 4s^2$ — к группе IIIb и т. д.

Если исходить из этой закономерности, то для лантаноидов и актиноидов необходимо суммировать не только их внешние электроны $(n-1)d$ и ns , но и электроны, находящиеся на застраиваемых подуровне $(n-2)f$. Такое суммирование для многих лантаноидов и актиноидов привело бы к слишком большому числу валентных электронов, которых не может быть более восьми, ибо периодическая система имеет только восемь групп. Например, для диспрозия с распределением валентных электронов $4f^{10} 6s^2$ не нашлось бы места в системе.

Для устранения этого противоречия В. К. Григорович предложил исключить из числа валентных электроны наполовину заполненной подоболочки $(n-2)f^7$. Тогда число валентных электронов, например, у европия $[4f^7]6s^2$ оказывается равным двум, и его можно поместить в подгруппу IIc, гадолиний $[4f^7]5d^1 6s^2$ окажется в подгруппе IIIc, тербий $[4f^7]^+ 2s^2$ — в подгруппе IVc и т. д.

а) На основании изложенных соображений распределите лантаноиды и актиноиды по группам периодической системы, продолжив заполнение табл. 35.

Таблица 35

Период	Группа						
	IIc	IIIc	IVc	Vc	VIc	VIIc	VIIIc
6	Ba 6s ²	La 5d ¹ 6s ²	Ge 4f ² s ²

б) Обсудите достоинства и недостатки такого распределения.

в) Воспользовавшись справочной, монографической и учебной литературой, сопоставьте свойства элементов по группам, обратите особое внимание на выявленные сходства и различия элементов, попадающих в одну и ту же группу. На основании этого сопоставления сделайте заключение о правомерности такого подхода к проблеме размещения f-элементов в периодической системе.