



ХИМИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА

*teach-in*  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

# ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

РУМЯНЦЕВА  
МАРИЯ НИКОЛАЕВНА

ХИМФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН  
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ  
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ  
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.  
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ  
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ  
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,  
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,  
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ  
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА  
АСПИРАНТА ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ  
**КИХАЙ ТАТЬЯНУ ФЕДОРОВНУ**



## Оглавление

<b>Лекция 1. Введение в термодинамику</b> .....	<b>6</b>
Понятие термодинамики .....	6
Первый закон термодинамики .....	9
Закон Гесса .....	11
<b>Лекция 2. Второй закон термодинамики</b> .....	<b>16</b>
Типы процессов .....	16
Второй закон термодинамики .....	17
3-ий Закон Термодинамики .....	18
Температурная зависимость энергии Гиббса химической реакции .....	21
<b>Лекция 3. Химическое равновесие</b> .....	<b>23</b>
Химическая работа и химический потенциал .....	23
Константа равновесия .....	25
Способы смещения положения равновесия .....	26
<b>Лекция 4. Фазовые равновесия</b> .....	<b>28</b>
Правило фаз Гиббса .....	29
Равновесия в водных растворах. Кислоты и основания .....	32
Определение силы кислоты и правила Полинга .....	36
Теория кислот и оснований по Льюису .....	37
<b>Лекция 5. Окислительно – восстановительные процессы</b> .....	<b>39</b>
Основные определения .....	39
Гальванический элемент .....	40
<b>Лекция 6. Строение атома</b> .....	<b>45</b>
Решение уравнения Шредингера для атома водорода .....	45
Характеристики атома .....	49
Периодический закон .....	50
Гибридизация .....	54
<b>Лекция 7. Химические связи (продолжение)</b> .....	<b>56</b>
Недостатки МВС .....	56
Положения метода Гиллеспи .....	56
Метод молекулярных орбиталей (ММО) .....	57
Ионная связь .....	62
<b>Лекция 8. Водород. Элементы I группы. Элементы II группы</b> .....	<b>63</b>
Общая характеристика элементов .....	63
Свойства водорода .....	65
Щелочные металлы (1 группа) .....	69
<b>Лекция 9. Элементы 2-й группы</b> .....	<b>74</b>
Общая характеристика элементов .....	74
Галогениды металлов 2 группы .....	77

Оксиды металлов 2 группы .....	77
<b>Лекция 10. Элементы 13 группы.....</b>	<b>80</b>
Общая характеристика элементов.....	80
Химические свойства бора .....	81
Свойства простых веществ .....	84
Тригалогениды металлов 13 группы.....	86
<b>Лекция 11. Элементы 14 группы.....</b>	<b>91</b>
Общая характеристика элементов.....	91
Оксиды Si, Ge, Sn, Pb .....	96
Галогениды Si, Ge, Sn, Pb .....	98
<b>Лекция 12. Элементы 15 группы.....</b>	<b>101</b>
Общая характеристика элементов.....	101
Свойства простых веществ .....	102
Гидриды пниктогенов .....	104
Оксиды азота .....	107
<b>Лекция 13. Группа 15. Продолжение .....</b>	<b>110</b>
Оксиды P, As, Sb, Bi .....	110
Химические свойства оксидов As, Sb, Bi.....	112
Галогениды и оксогалогениды азота .....	113
Свойства галогенидов P(V).....	115
<b>Лекция 14. Элементы 16 группы.....</b>	<b>116</b>
Общая характеристика элементов.....	116
Оксиды.....	118
Оксиды серы, селена и теллура.....	120
Кислородные кислоты S, Se, Te .....	121
<b>Лекция 15. Элементы 17 группы (Галогены) .....</b>	<b>126</b>
Общая характеристика элементов.....	126
Химические свойства галогенов .....	127
Кислородные кислоты галогенов.....	132
<b>Лекция 16. Комплексные соединения .....</b>	<b>137</b>
Основные термины .....	137
Номенклатура комплексных соединений.....	138
Электронное строение комплексов.....	140
<b>Лекция 17. Комплексные соединения (продолжение).....</b>	<b>143</b>
Теория кристаллического поля .....	143
Особенности ТКП.....	147
<b>Лекция 18. Комплексные соединения (Химические свойства) .....</b>	<b>148</b>
Магнитные свойства комплексов.....	148
Устойчивость комплексных соединений .....	149

Кинетическая устойчивость комплексов .....	150
<b>Лекция 19. Переходные металлы. Элементы 4-й группы. ....</b>	<b>152</b>
Общая характеристика элементов.....	152
Химические свойства .....	153
Диоксиды Ti, Zr, Hf .....	154
Соединения Ti(III), Ti(II).....	155
<b>Лекция 20. Элементы 5-й группы .....</b>	<b>156</b>
Общая характеристика элементов.....	156
Химические свойства V, Nb, Ta .....	157
Соединения V(IV).....	159
<b>Лекция 21. Химия элементов 6-й группы. Хром .....</b>	<b>162</b>
Общая характеристика элементов.....	162
Химические свойства Cr .....	163
Хроматы (Cr (VI)) .....	164
Молибден и вольфрам.....	166
<b>Лекция 22. Химия элементов 7 группы .....</b>	<b>171</b>
Общая характеристика элементов.....	171
Химические свойства металлов 7 группы.....	172
Высшие степени окисления Tc, Re .....	175
Низшие степени окисления Tc, Re.....	176
<b>Лекция 23. Железо, кобальт и никель .....</b>	<b>178</b>
Общая характеристика элементов.....	178
Химические свойства Fe, Co, Ni .....	180
Соединения Fe(VI).....	180
Соединения Fe, Ni, Co (III) .....	181
<b>Лекция 24. Химия элементов 11 группы .....</b>	<b>185</b>
Общая характеристика элементов.....	185
Свойства металлов 11 группы .....	186
Соединения Cu, Ag и Au (III) .....	188
<b>Лекция 25. Химия элементов 12 группы .....</b>	<b>194</b>
Общая характеристика элементов.....	194
Свойства металлов.....	195
Соединения Hg(I).....	199

## Лекция 1. Введение в термодинамику

### Понятие термодинамики

Термодинамика – это раздел науки, описывающий явления, сопровождаемые взаимными превращениями теплоты и работы. Энергия – физическая величина, являющаяся единой мерой форм движения материи и мерой перехода движения материи из одной форм в другие. Важно заметить, что общая энергия макроскопической системы – НЕ измеряема. Пример макроскопической системы – канистра с бензином. Эта система включает в себя оболочку и содержимое канистры, однако мы не можем в абсолютном виде определить энергию данного объекта, но мы можем определить энергию содержимого канистры, если сожжем топливо, находящееся внутри. По сути, мы измерим выделяющееся количество тепла, которое получится в результате горения бензина (химический процесс). Тепло (Q) – это измеряемый процесс превращения энергии. Другим измеряемым результатом превращения является работа (A). Вид работы: расширение газа, которое сопровождается увеличением его объема, поскольку мы достаточно легко можем измерить объем газа. Работа расширения газа также является измеряемым результатом превращения энергии

Термодинамическая система – интересующая нас макроскопическая часть пространства, отделенная от окружающей среды видимой или воображаемой поверхностью. Для полного понимания представим открытую пробирку с раствором. В качестве системы мы можем взять раствор, находящийся внутри, тогда все остальное, включая газовую фазу, будет окружающей средой. Можно взять содержимое пробирки, включая газовую фазу над ней, как систему. Тогда все, что находится за пределами пробирки, будет являться окружающей средой.

### Типы термодинамических систем

По тому, каким образом система обменивается с окружающей средой веществом и энергией, выделяют три типа термодинамических систем:

а) Открытая (Обмен с окружающей средой веществом и энергией. Пример: открытая пробирка может обмениваться веществом (верхнее отверстие) и энергией с окружающей средой через стенки).

б) Закрытая (Обмен с окружающей средой только энергией. Пример: закрытая пробирка, которая лишена возможности обмена веществами).

в) Изолированная (Обмен с окружающей средой энергией и веществом исключен. Пример: поместили закрытую пробирку в пенопластовую форму, лишив возможности обмениваться теплом).

### Термодинамические параметры

Свойства системы можно описать с помощью термодинамических параметров, и классификация данных параметров бывает различная.

1 – я классификация (по типу измерения):

Измеряемые – температура ( $T$ ); давление ( $p$ ); объем ( $V$ ); количество вещества ( $n$ ).

- Неизменяемые (вычислительные) – энергия, энтропия, химический потенциал (смотри следующую лекцию).

2 – я классификация (зависимость от массы):

- Экстенсивные (зависят от массы) – объем ( $V$ ); энергия, энтропия.
- Интенсивные – не зависят от массы – температура, давление.

Необходимо обсудить некоторые измеряемые параметры и каким образом их можно определять.

Температура определяет направление перехода энергии при соприкосновении двух тел (рис.1.1.). Представьте две металлические пластинки, одна из которых имеет высокую температуру, другая – низкую. Очевидно, что происходит переход энергии в виде тепла из области с высокой температурой в область низкой температуры. Процесс будет идти до тех пор, пока температура этих двух пластинок не станет одинаковой (тепловое равновесие).

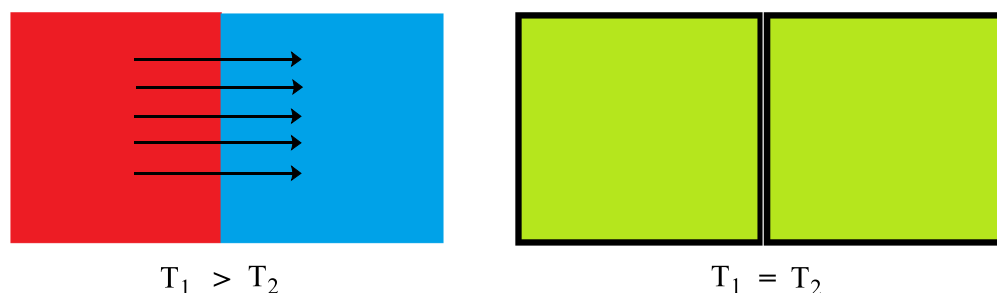


Рис.1.1. Переход тепла между телами разной температуры.

Существуют различные температурные шкалы для измерения температур. Наиболее понятная и близкая нам шкала – это шкала температур Цельсия, в которой  $0^{\circ}\text{C}$  соответствует точке плавления льда, а  $100^{\circ}\text{C}$  – точке кипения воды. Однако в термодинамике используют шкалу абсолютных температур (шкала Кельвина). Точка плавления льда –  $273\text{ K}$ , а кипения воды –  $373\text{ K}$  (рис.1.2.)

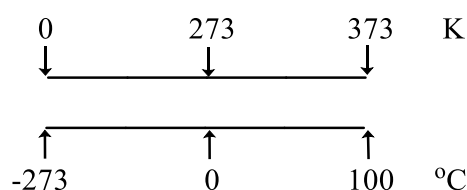


Рис. 1.2. Сравнение температурных шкал Цельсия и Кельвина.

Формула для перевода из шкалы Цельсия в шкалу Кельвина:

$$T(\text{K}) = t^{\circ}\text{C} + 273$$

Следующий измеряемый параметр – давление. Из школьного курса физики:  $p = F/S$ , где  $F$  – сила,  $S$  – площадь, на которую действует сила. Существуют различные шкалы для измерения давления. Первая шкала связана с созданием ртутного барометра.

Давление в ней одну атмосферу отвечает высоте ртутного столба в 760 мм.рт.ст. (миллиметры ртутного столба). В системе СИ давление измеряется в паскалях и давление в 1 атмосфере соответствует величине 101325 Па (Паскаль).

Термодинамические параметры используются для описания системы через уравнение состояния. Уравнение состояния – уравнение, описывающее взаимосвязь между параметрами состояния ( $p, T, V$ ). В термодинамике часто для описания процессов используют идеальный газ. Идеальный газ, между атомами или молекулами которого отсутствует взаимодействие. Для идеального газа состояние описывается уравнением Менделеева – Клапейрона:

$$pV = nRT \quad (1.1)$$

где  $n$  – число молей газа,  $R$  – универсальная газовая постоянная  $R = 8,314$  Дж/(моль \* К),  $p$  – давление (Па),  $V$  – объем ( $m^3$ ),  $T$  – температура (К).

Следующая характеристика – теплота и работа.

Теплота( $Q$ ) – мера энергии, переходящей от одного тела к другому в процессе теплопередачи.

Работа термодинамическая ( $A$ ) – способ передачи энергии, связанный с изменением внешних параметров системы.

$$A = p\Delta V \quad (1.2)$$

Рассмотри понятие работы на примере. Пусть наше исходное состояние на рисунке 1.3. в точке 1.

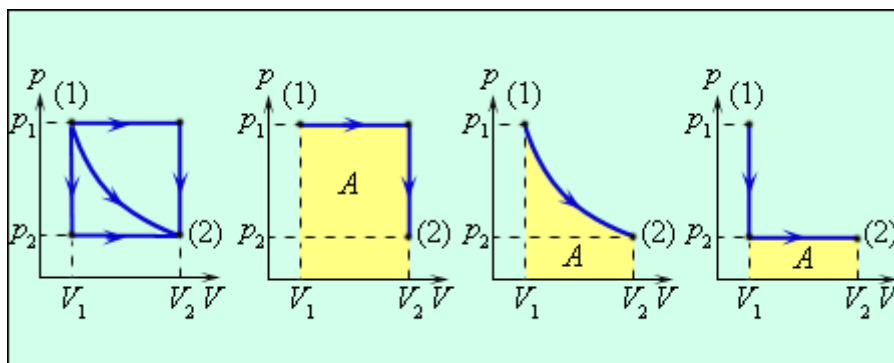


Рис.1.3. Три различных пути измерения работы газа из состояния 1 в состояние 2. Во всех трех случаях газ совершает разную работу, равную площади под графиком процесса.

Эта точка соответствует давлению и объему в системе  $p_1$  и  $V_1$ . Мы перейдем в состояние 2, где давление и объем  $p_2$  и  $V_2$ . В данном примере произошло увеличение объема, которое сопровождалось понижением давления. Мы можем найти множество способов перехода из точки 1 в точку 2 (на рис. 1.3 показано 3 различных способа). В первом случае изменяют сначала объем, а затем давление. При этом работа, которая совершается, будет равна площади под кривой (показано желтым). В другом варианте одновременно изменяют давление и объем. Совершенная работа равна площади под кривой и можно заметить, что величина работы не такая же, как в первом случае. В третьем варианте перехода сначала изменяют давление, а затем объем. Работа



аналогично определяется площадью фигуры под графиком. И снова эта площадь не равна предыдущим.

Работа – это произведение силы на расстояние ( $A = F * L$ ), измеряется в Джоулях:  $A = N * m = кг * м^2 * сек^{-2} = Дж$  или в калориях (кал) (1 кал = 4,1868 Дж). Вернемся к работе расширения газа:  $A = p * (V_2 - V_1) = p * \Delta V$  или

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1.3)$$

Иными словами, работа рассчитывается как давление, умноженное на разность между конечным объемом системы и начальным. Как ранее обсуждалось, величина работы зависит от пути процесса. По этой причине работа не является свойством системы.

Внутренняя энергия системы (U) – общий запас энергии в системе. Она включает в себя ВСЕ виды энергии движения и взаимодействия частиц, составляющих систему (атомов, ядер, электронов, молекул) и не включает кинетическую энергию системы в целом и ее потенциальную энергию в поле внешних сил. Рассчитать абсолютную величину внутренней энергии невозможно, поэтому рассчитывают только изменение при переходе из одного состояния в другое:  $\Delta U = U_2 - U_1$ .

### Первый закон термодинамики

Теперь мы можем сформулировать первый закон термодинамики, который, по сути, отражает закон сохранения энергии.

Существует несколько современных формулировок первого закона термодинамики:

- Количество теплоты, полученное системой, идет на изменение ее внутренней энергии и совершение работы над внешними телами.
- Теплота, сообщаемая системе извне, расходуется на увеличение внутренней энергии и на работу, совершаемую системой
- Изменение внутренней энергии  $\Delta U$  неизолированной системы равно разности между количеством теплоты  $Q$ , переданной системе, и работой  $A$ , совершенной системой над внешними телами

$$Q = \Delta U + A \quad (1.4)$$

Все три формулировки являются равнозначными и лишь отражают способ чтения формулы, которая описывает первый закон термодинамики. Под работой понимается работа системы против внешних сил или внешних сил над системой. Под теплотой понимается либо количество тепла, получаемое системой из окружающей среды, либо количество тепла, отдаваемое в окружающую среду. Соответственно, разностью между этими двумя величинами является изменение внутренней энергии системы. Индекс 2 всегда будет соответствовать конечному состоянию системы, а индекс 1 – начальному состоянию системы.

## Тепловой эффект реакции

Тепловой эффект реакции непосредственно связан с количеством теплоты, которое выделяется системой в окружающую среду или поглощается системой из окружающей среды и эту величину можно определить при соблюдении следующих условий:

- 1) Постоянное давление ( $p = \text{const}$ ) – изобарный процесс или постоянный объем ( $V = \text{const}$ ) – изохорный процесс.
- 2) Не совершается работы, кроме механической работы расширения газов
- 3) Термическое равновесие ( $T$  продуктов реакции =  $T$  реагентов)

$Q > 0$  – экзотермические реакций (выделение тепла)

$Q < 0$  – эндотермические реакций (поглощение тепла)

Функция состояния – величина, зависящая только от начального и конечного состояния системы, но не зависящая от пути перехода в это состояние. Пример: человек поднимается с первого этажа на третий. Вариант первый – по лестнице, вариант второй – дойти до лифта и проехать на нем. Пути, пройденные человеком, в этом случае будут разные, но важна лишь конечная точка, независимо от того, как он в нее попал. Данной точкой является высота, на которую он поднялся. Высота – функция состояния. И аналогично высоте, внутренняя энергия не зависит от пути. А изменение внутренней энергии системы будет функцией состояния. Заметим, что работа зависит от пути и, следовательно, не является функцией состояния. Тепловой эффект также будет зависеть от способа перехода. Вывод: теплота не является функция состояния.

## Энтальпия (H)

Реакции могут происходить при различных условиях: обычно мы имеем дело с изобарными процессами ( $p = \text{const}$ ) или изохорными ( $V = \text{const}$ ).

$$\Delta U = Q - A, \quad A_{\text{мех}} = p \cdot \Delta V$$

Тепловой эффект при  $V = \text{const}$ :

$$Q_v = \Delta U, \text{ следовательно } A = 0 \text{ и } \Delta V = 0.$$

Тепловой эффект, при  $p = \text{const}$ :

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + A = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1), \end{aligned}$$

где

$$U + pV \equiv H. \quad (1.5)$$

Энтальпия (1.5) – «полная энергия» (функция состояния) (тождественно равно)

$$Q_p - Q_v = \Delta H - \Delta U = \Delta(pV) = \Delta nRT$$

Энергетический эффект реакции, протекающей при  $p = \text{const}$ , отличается от энергетического эффекта реакции, протекающего при  $V = \text{const}$ .

Разница между энтальпией и теплотой реакции в том, что теплота фиксируется в окружающей среде, а изменение внутренней энергии и изменение энтальпии – это изменение в самой системе. Соответственно, если

$\Delta H_{\text{реакции}} < 0$ , то  $Q_{\text{реакции}} > 0$  для экзотермического процесса (тепло выделилось).

$\Delta H_{\text{реакции}} > 0$ , то  $Q_{\text{реакции}} < 0$  для эндотермического процесса (тепло поглотилось)

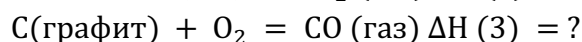
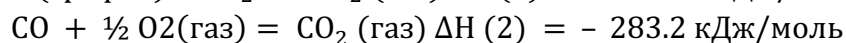
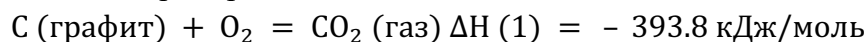
### Закон Гесса

Тепловые эффекты реакции изучает термохимия, а основным законом, изучаемым в рамках данного курса, является закон Гесса.

Закон Гесса: тепловой эффект химической реакции определяется только природой и состоянием продуктов реакции и не зависит от способа перехода от исходного состояния к конечному.

Следствие: тепловой эффект прямой реакции равен по величине, но противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции

Например:



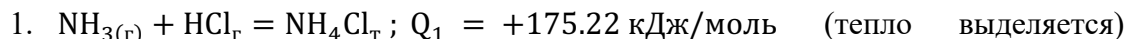
Чтобы посчитать изменение энтальпии третьей реакции, воспользуемся законом Гесса:

$$\Delta H(3) = \Delta H(1) - \Delta H(2) = -393.8 - (-283.2) = -110.6 \text{ кДж/моль (экзотермический процесс)}$$

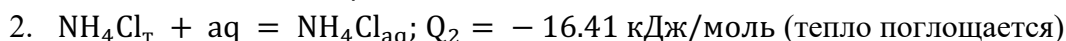
Другой пример использования Закона Гесса:

Рассмотрим взаимодействия аммиака и хлороводорода в воде с образованием раствора хлорида аммония:

Первый способ:



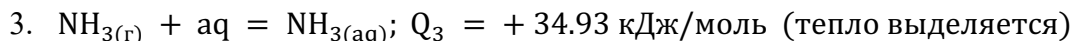
$$\Delta H = -175.22 \text{ кДж/моль}$$



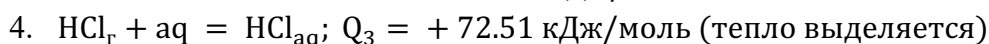
$$\Delta H = +16.41 \text{ кДж/моль}$$

$$\Sigma Q_1 + Q_2 = +158.81 \text{ кДж/моль}$$

Второй способ:

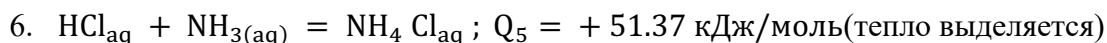


$$\Delta H = -34.93 \text{ кДж/моль}$$



5.

$$\Delta H = -72.51 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H = -51.37 \text{ кДж/моль}$$

$$\Sigma Q_3 + Q_4 + Q_5 = +158.81 \text{ кДж/моль}$$

Как видно из расчетов, тепловой эффект реакции не зависит от пути. Кроме того, конструируя различные наборы химических реакций оказывается возможным определить эффекты тех реакций, которые невозможно измерить экспериментально, но их можно рассчитать, если у нас есть набор других реакций, тепловые эффекты которых известны.

### Стандартные условия и стандартное состояние вещества

Для перехода к дальнейшим аналитическим расчетам необходимо договориться о условиях относительно которых будут производиться все расчеты. ИЮПАК установила следующие стандартные условия:

- Стандартное давление для газов, жидкостей, и твердых тел, равное  $10^5$  Па
- Стандартная температура для газов, равная 298,15 К (25°C)
- Стандартная молярность для растворов, равная 1 моль/л.

Стандартное состояние – состояние вещества, устойчивое при стандартных условиях

Точка отсчета энтальпии:

Для простого вещества (вещество, состоящие из атомов только 1 хим. элемента), находящегося в стандартном состоянии энтальпия равна нулю (0).

$\Delta H_{298}^{\circ} \text{H}_{2(\text{г})}; \text{O}_{2(\text{г})}$  и т.д. = 0. (Верхний индекс 0 обозначает стандартное состояние).

Аллотропные модификации: Углерод – графит, алмаз;  $\Delta H_{298}^{\circ} \text{C}(\text{графит}) = 0$ ,  $\Delta H_{298}^{\circ} \text{C}(\text{алмаз}) = 1.83$  кДж/моль.

### Стандартная энтальпия образования

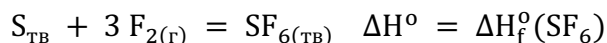
Энтальпия образования сложных веществ записывается как образование из простых веществ в стандартном состоянии для одного моля вещества.

Например, для воды при стандартных условиях:

$\text{H}_{2(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ ,  $\Delta H_{\text{реакции} 298}^{\circ} = \Delta H_{f 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = -286$  кДж/моль (тепло выделяется). При этом совсем необязательно, чтобы реакция была осуществима в реальной жизни.

Энтальпия реакции образования 1 моль соединения из простых веществ в стандартном состоянии называется стандартной энтальпией образования  $\Delta H_f^{\circ}$  (f – от англ. “formation” – образование)

Рассмотрим пример :



Для такого вещества все довольно просто, но если взять молекулу спирта, то формальная запись образования данного соединения сведется к взаимодействию углерода, водорода и кислорода, но в реальной жизни процесс маловероятен. Однако именно тепловой эффект такой гипотетической реакции будет равен стандартной энтальпии образования.

По определению: стандартная энтальпия состояния простого вещества в обычном состоянии равна нулю, однако  $\Delta H_f^\circ(\text{Fe, тв}) = 0$ , но  $\Delta H_f^\circ(\text{Fe, газ}) = 416.3$  кДж/моль. Стандартное состояние железа – твердое, так как в стандартных условиях железо находится в твердом состоянии. Для получения железа в твердом состоянии необходимо затратить определенное количество энергии, что и отражает энтальпия образования газообразного железа.

### Расчет теплового эффекта химической реакции

Для расчета теплового эффекта химической реакции используется закон Гесса, который можно трансформировать следующим образом:

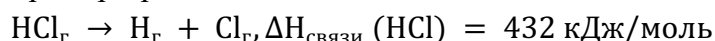
Тепловой эффект химической реакции (изобарный процесс) равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ.

$$\Delta H_{\text{реакции}}^\circ = \frac{d\Delta H_f^\circ D + e\Delta H_f^\circ E}{\text{Продукты}} - \frac{a\Delta H_f^\circ A + b\Delta H_f^\circ B + c\Delta H_f^\circ C}{\text{Исходные вещества}} \quad (1.6)$$

### Энергия различных процессов

Необходимо определить, какими терминами обозначают энергию некоторых процессов и какие формальные химические реакции этим процессом отвечают.

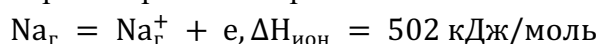
Энергия связи – энергия разрыва связи



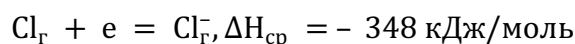
Энергия атомизации – энергия процесса превращения твердого простого вещества металла в газообразное вещество



Энергия ионизации – энергия отрыва электрона от атома в газовой фазе



Энергия сродства к электрону – энергия присоединения электрона к атому в газовой фазе:



Энергия гидратации – энергия перехода вещества из газообразного состояние в раствор



Энергия кристаллической решетки – энергия разрушения кристаллической решетки



### Энтальпийная диаграмма

Можно построить энтальпию диаграмму, которая показывает, каким образом связаны между собой тепловые эффекты различных процессов. Рассмотрим изменение агрегатного состояния какого-то вещества. Плавление – переход из твердого состояния в жидкое (требует затраты энергии). На энтальпийной диаграмме (рисунок 1.4.) переход из твердого состояния в жидкое будет соответствовать увеличению энтропии системы.

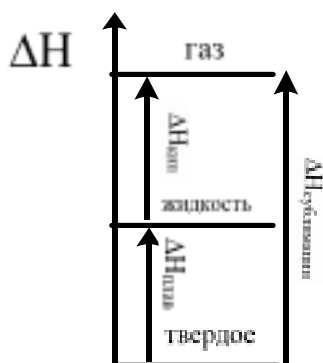
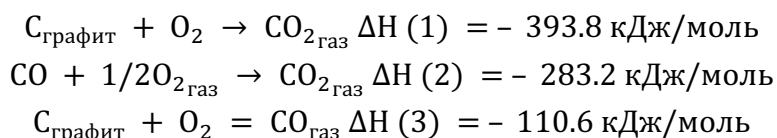


Рис.1.4. Общая энтальпийная диаграмма.

Кипение – переход из жидкого состояния в газообразное. Аналогично процесс требует затрат энергии. На энтальпийной диаграмме переход из жидкого состояния в газообразное будет также отвечать увеличению энтропии системы. Мы также можем осуществить сублимацию – прямой переход из твердого состояния в газообразное. Переход на энтальпийной диаграмме сопровождается увеличением энтальпии системы. Кроме того, заметим, что тепловой эффект процесса сублимации будет равен сумме тепловых эффектов кипения и плавления. Таким образом, энтальпия диаграмма показывает взаимосвязь между различными процессами и направление (знак) теплового эффекта. Процесс перехода из газа в жидкость – конденсация. Мы можем сказать, что такой переход будет сопровождаться понижением энергии системы, то есть тепло будет выделяться в окружающую среду.

Аналогичная энтальпийную диаграмму можно построить для любой реакции.

Пример:



И построим диаграмму (рисунок 1.5.)

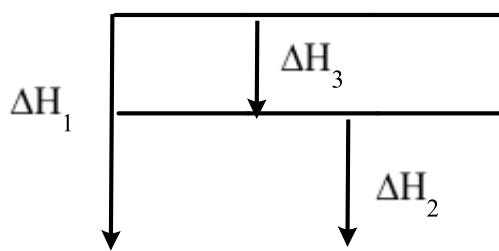


Рис.1.5. Энтальпийная диаграмма для реакции взаимодействия углерода и кислорода.

По диаграмме видно, что процесс горения графита является экзотермическим процессом.

### Основные выводы

Первый закон термодинамики постулирует существование внутренней энергии (U), являющейся величиной не измеряемой, но ее изменение может быть рассчитано из измеряемых величин – теплоты (Q) и работы (A) – в виде:

$$\Delta U = Q - A \quad (1.7)$$

Внутренняя энергия (U) (но не A и Q!) является функцией состояния (не зависит от пути протекания процесса, а только от конечного и начального состояния). Из этого следует закон Гесса и для химических реакций тепловой эффект ( $\Delta U$  или  $\Delta H$ ) могут быть рассчитаны в виде:

$$\Delta H_{\text{реакции}}^{\circ} = \underbrace{d\Delta H_f^{\circ}D + e\Delta H_f^{\circ}E}_{\text{Продукты}} - \underbrace{a\Delta H_f^{\circ}A - b\Delta H_f^{\circ}B - c\Delta H_f^{\circ}C}_{\text{Исходные вещества}} \quad (1.8)$$

## Лекция 2. Второй закон термодинамики

### Типы процессов

Для введения нового понятия необходимо рассмотреть возможность самопроизвольного или несамопроизвольного течения процесса

Виды процессов:

#### Самопроизвольные

Признаки:

- Проходят без затраты работы
- С их помощью можно получить работу

#### Несамопроизвольные

Признаки:

- Проходят только с затратой работы
- С их помощью нельзя получить работу

Рассмотрим несколько примеров самопроизвольных процессов:

- Теплота передается от горячего тела к холодному, но не наоборот
- Вода самопроизвольно не разлагается на водород и кислород
- Газ занимает весь предоставленный объем

Рассмотрим подробнее пример с передачей тепла от горячего тела к холодному (рис.2.1.).

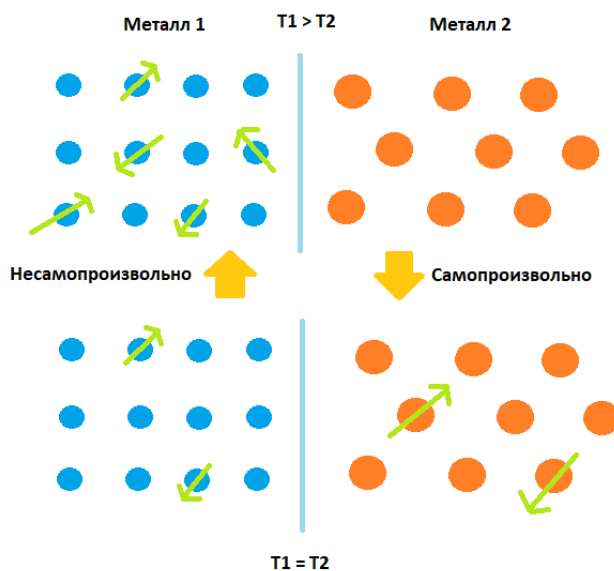


Рис. 2.1. Схематичное изображение передачи тепла от горячего тела к холодному.

Металл 1 с температурой  $T_1$  и металл 2 имеет температуру  $T_2$ .  $T_1 > T_2$ . Колебания в узлах решетки металла 1 будут интенсивнее, чем у металла 2. Кроме того разница в температурах очень большая. Рассмотрим изменения в этой системе при контакте двух металлов: перенос энергии (понижится температура металла 1 и уменьшится



интенсивность колебаний в узлах решетки), понизится внутренняя энергия. Металл 2 примет более высокую температуру и колебаний в узлах станет больше. Из упорядоченной системы мы получим систему с колебаниями в обеих частях. Энергия стремится к разупорядочению.

2-й пример: газ находится в небольшом объеме (расстояния между частицами небольшое). Далее происходит расширение газа в весь предоставленный ему объем. Расстояние между частицами увеличивается. Материя стремится к самопроизвольную к разупорядочению.

## Второй закон термодинамики

Именно об этом разупорядочении идет речь во втором законе термодинамике.

Основные формулировки:

Клаузиус: Невозможен процесс, единственным результатом которого является переход теплоты от более холодного тела к более горячему.

Томсон: Теплота наиболее холодного из участвующих процессе тел не может служить источником работы.

Основной смысл 2-го закона - постулирование существования энтропии, причем энтропия изолированной системы не может уменьшаться.

Формула энтропии:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (2.1)$$

где  $\Delta S$  – энтропия (функция состояния),  $T$  – абсолютная температура в Кельвинах,  $Q$  – количество тепла, которое поступило или выделилось.

Единицы измерения  $\Delta S$ : [Дж/(моль \* К)] или энтропийные единицы (э.е.)

Энтропия является функцией состояния (не зависит от пути перехода).

Существует некоторое экстенсивное свойство (зависит от массы) системы  $S$ , называемое энтропией, изменение которого следующим образом связано с поглощаемой теплотой и температурой:

$$dS > \delta Q/T \text{ (самопроизвольный процесс)}$$

$dS = \frac{\delta Q}{T}$  (равновесный процесс),  $\delta Q = T\delta S$ ,  $\delta S < \delta Q/T$  (несамопроизвольный процесс).  $\delta$  – обозначение крайне малого изменения.

Физический смысл энтропии: мера беспорядка в системе.

С точки зрения теории вероятности:

Формула Больцмана:

$$S = k * \ln W \quad (2.2)$$

где  $k = R/Na = 1.38 * 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана,  $W$  – число микросостояний, которыми реализуется данное макросостояние.



Рис. 2.2. Число способов ( $W$ ), которыми 6 различных частиц могут быть распределены по 3-м различным ящикам.

Рассмотрим, как работает величина  $W$ . У нас есть система, которая состоит из 6 частиц и 3-х ящиков (рис. 2.2.). И эти частицы мы можем разложить по 3-м ящикам различными способами. Рассчитать количество состояний можно по формуле:

$W = \frac{N!}{N_1! * N_2! * \dots * N_i!}$ , где  $W$  – число столбцов,  $N$  – число частиц,  $i$  – число и номер ящика.

$$W_1 = \frac{6!}{6! * 0! * 0!} = 720/720 = 1 \quad S_1 = k * \ln 1 = 0$$

$$W_2 = \frac{6!}{2! * 2! * 2!} = 720/8 = 90 \quad S_2 = k * \ln 90 = 6.2 * 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

#### Выводы:

- Наиболее выгодно равномерное распределение (система II) - максимальная энтропия.
- Энтропия полностью упорядоченной системы равна 0 (система I)

Энтропия изолированной системы стремится к максимуму и достигает его при равновесии.

### 3-ий Закон Термодинамики

Энтропия идеального кристалла равна 0 при 0 К. Идеальный кристалл. Все атомы находятся в своих позициях, нет пропущенных атомов или атома в чужой позиции. Без дефектов. И при 0 К все движения заморожены.

Возможен расчет АБСОЛЮТНОГО значения энтропии (отличие от внутренней энергии). Это возможно из-за того, что есть реперная точка (идеальный кристалл при 0 К). При другой температуре (хотя бы 1 К) - энтропия системы будет отличной от нуля (0).

#### Изменение энтропии в различных процессах

Фазовый переход с ростом температуры:

- Температура растет
- Увеличение беспорядка

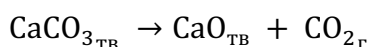
В твердом состоянии частицы упорядочены, а при увеличении температуры частицы получают энергию, начнут двигаться, начинает увеличиваться расстояние между частицами.

Пример: Растворение твердой соли в воде

Твердая соль – кристаллы, упорядоченные частицы со строгим расположением ионов в пространстве. Естественно, при любой температуре больше 0 К, существуют некоторые колебания. При растворении соли в воде происходит разрыв связи между катионами и анионами, вода окружает ионы, далее эти ионы имеют возможность передвигаться на большие расстояния. Таким образом, мы имеем увеличение беспорядка в системе. Это отражается в увеличении энтропии.

$$S_{298}^0 (\text{NaCl}_{\text{ТВ}}) = 72.4 \text{ Дж/моль} * \text{К} \quad S_{298}^0 (\text{NaCl}_{\text{р-р}}) = 115.4 \text{ Дж/моль} * \text{К}$$

Пример: Химическая реакция с выделением газообразных веществ



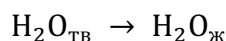
Изначальное состояние: твердое вещество, в котором атомы связаны в кристаллическую структуру. В результате химической реакции снова образуется твердое вещество с другой структурой и выделяется газ. Газ имеет большое количество возможностей движения. Таким образом, общее изменение беспорядка в системе связано с выделением газообразного вещества. Увеличение энтропии системы будет довольно большим и составлять:  $\Delta_r S^0 = 248.05 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$

Пример: Усложнение химического состава

Рассмотрим энтропию молекулы оксида азота (II) и оксида азота (IV). У второй молекулы она больше. Такая разница в энтропии связана с дополнительной возможностью изменению угла между O – N – O, а также уменьшением и/или удлинением длины связи между O – N. Таким образом у NO<sub>2</sub> больше микросостояний и это дает увеличение энтропии.

**Расчет изменения энтропии**

Пример: Фазовый переход. Рассмотрим процесс плавления воды.

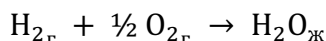


Процесс сопровождается поглощением тепла, так как необходимо разрушить связи между молекулами воды в кристалле и перевести систему в жидкое состояние. Энтальпия данной реакции равна:

$$\Delta H_{\text{пл}} = 6.01 \text{ кДж/моль}, T_{\text{пл}} = 273 \text{ К}, \Delta S = \Delta H/T = 6010/273 = 22 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

При расчете обратного процесса – кристаллизации, получим отрицательную величину, так как при кристаллизации упорядоченность системы вырастет. С ростом температуры энтропия системы всегда растет.

Пример: Измерение энтропии при химической реакции:



Расчет изменение энтропии идет с помощью закона Гесса:

	$\text{H}_{2\text{Г}}$	$\text{O}_{2\text{Г}}$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{Ж}}$
$S_{298}^0, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$	132	205	70

$$\Delta S_{298}^0_{\text{реакции}} = S_{\text{H}_2\text{O}_{\text{Ж}}}^0 - S_{\text{H}_{2\text{Г}}}^0 - \frac{1}{2} S_{\text{O}_{2\text{Г}}}^0 = 70 - 131 - 205/2 = -163.5 \text{ Дж/К} < 0$$

Замечание: важно не забывать учитывать стехиометрические коэффициенты.

Пример: изменение энтропии с объемом.

Изменение энтропии газа при изменении объема. Расширение газа – самопроизвольный процесс. Изменение энтропии в таком процессе должно быть положительным. И действительно:

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (2.3)$$

Формула отражает концентрационную зависимость энтропии.

### Направление самопроизвольного протекания процесса

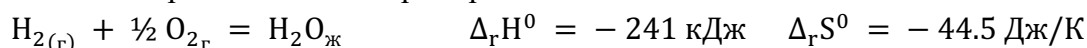
Для протекания самопроизвольного процесса необходимо условие  $\Delta S > 0$ . В изолированной системе энтропия стремится к максимуму (примером служит газ, занимаемый весь объем, который ему предоставлен)

Для открытых и закрытых систем:

Проблемы:

- Система стремится к минимуму энергии (усложнение химического состава)
- Система стремится к максимуму беспорядка (разрыв химических связей)

Какой путь выберет система предпочтёт система? И какой процесс будет протекать самопроизвольно? Например:



Реакция идет с выделением тепла (экзотермический процесс), но, с другой стороны, энтропия понижается. Пойдет ли процесс самопроизвольно при комнатной температуре? Для ответа на этот вопрос вводятся новые функции состояния:

Функция (энергия или свободная энергия) Гиббса:

$$G = H - TS$$

При  $p, T = \text{const}$  критерий самопроизвольного протекания процесса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0.$$

Функция (энергия или свободная энергия) Гельмгольца:

$$F = U - TS$$

При  $V, T = \text{const}$  критерий самопроизвольного протекания процесса:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0$$

Поскольку химики работают при постоянном атмосферном давлении, чаще используется энергия Гиббса.

Возвращаясь к процессу горения водорода (смотрите выше) и ответим на вопрос, поставленный ранее.  $T = 298 \text{ К}$   $\Delta_{\text{г}}G^0 = \Delta_{\text{г}}H^0 - T\Delta_{\text{г}}S^0 = -241000 - (298 * (-44.5)) = -227739 \text{ Дж} < 0$ . С точки зрения термодинамики реакция идет при комнатной температуре самопроизвольно (замечание: мы ничего не знаем про скорость реакции).

Для расчета изменения энергии Гиббса в любой реакции по закону Гесса:

$$\Delta G_{\text{реакции}}^0 = \underbrace{d\Delta G_f^0 D + e\Delta G_f^0 E}_{\text{Продукты}} - \underbrace{a\Delta G_f^0 A - b\Delta G_f^0 B - c\Delta G_f^0 C}_{\text{Исходные вещества}}$$

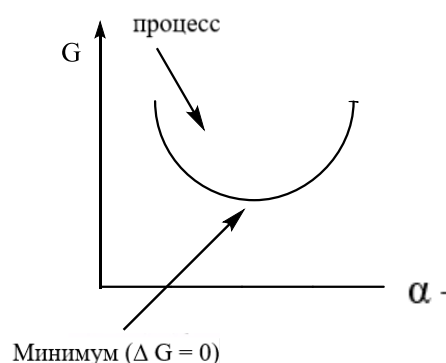


Рис. 2.3. Зависимость энергии Гиббса от параметра  $\alpha$  ( $\alpha$  - степень превращения вещества)

Когда процесс остановится или наступит равновесие?

$$\Delta G = 0 \text{ при равновесии с учетом } p, T = \text{const}$$

Критерий самопроизвольного протекания процесса:

Изолированная система:  $\Delta S > 0$  (энтропия стремится к максимуму)  $p, T = \text{const}$ :  $\Delta G < 0$  (энергия Гиббса системы стремится к минимуму);  $V, T = \text{const}$ :  $\Delta F < 0$  (энергия Гельмгольца системы стремится к минимуму). Критерий равновесия системы: Изолированная система:  $\Delta S = 0$   $p, T = \text{const}$ :  $\Delta G = 0$   $V, T = \text{const}$ :  $\Delta F = 0$

### Температурная зависимость энергии Гиббса химической реакции

Рассмотрим, какие возможны варианты протекания самопроизвольного процесса:  $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$ ,  $\Delta_r H$  и  $\Delta_r S$  – не зависят от  $T$  (строго говоря это не совсем так, но мы накладывает дополнительные условия для упрощения расчета). На рисунке 2.4. показаны 4 диаграммы зависимости энергии Гиббса при разных условиях.

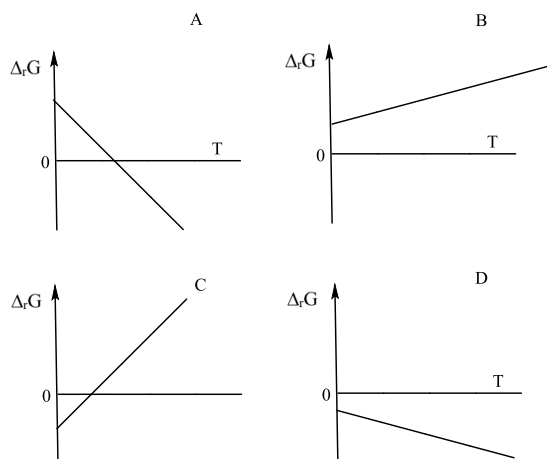


Рис. 2. 4. Графики зависимости  $\Delta G(T)$  при разных значениях  $\Delta H$  и  $\Delta S$ .

- A)  $\Delta H > 0$ ;  $\Delta S > 0$  – реакция идет при высоких  $T$
- B)  $\Delta H > 0$ ;  $\Delta S < 0$  – реакция не идет при любых  $T$  (любые значения ниже  $\Delta G > 0$ )
- C)  $\Delta H < 0$ ;  $\Delta S < 0$  – реакция идет при низких  $T$
- D)  $\Delta H < 0$ ;  $\Delta S > 0$  – реакция идет при любых  $T$

Вернемся к реакции взаимодействия кислорода с водородом:



При каких  $T$  пойдет реакция?  $\Delta H < 0$ , а  $\Delta S < 0$ , что соответствует графику C на рисунке 2.4. Данная реакция идет при низких температурах и мы можем рассчитать, при какой  $T$  реакция не сможет протекать. Для этого необходимо приравнять энергию Гиббса к нулю  $\Delta G = 0$  и таким образом посчитать, при какой температуре  $\Delta G$  обращается в 0.

### Основные выводы

- Второй закон термодинамики объясняет направление протекания процессов и вводит понятие энтропии  $\Delta S = Q/T$ . Критерием самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе является  $\Delta S > 0$ , равновесия –  $\Delta S = 0$ .
- Энтропия является функцией состояния и ее смысл расшифровывается в статистической термодинамике как меры беспорядка системы. Чем больше беспорядок, тем больше энтропия.
- Критериями самопроизвольного протекания процессов при  $p, T = \text{const}$  является  $\Delta G < 0$ ;  $V, T = \text{const}$  –  $\Delta F < 0$ . Критериями равновесия –  $\Delta G = 0$  при  $p, T = \text{const}$  и  $\Delta F = 0$  при  $V, T = \text{const}$ .

ЗАМЕЧАНИЕ: рассчитывая  $\Delta G$  и  $\Delta F$  мы можем оценить лишь термодинамическую вероятность протекания процесса. При реальном предсказании возможности протекания процесса надо учитывать скорость его протекания, т.е. КИНЕТИКУ.

### Лекция 3. Химическое равновесие

Запишем 1-й закон термодинамики в виде:

$$\Delta U = Q - A_{\text{мех}} + A_{\text{немех}} \text{ или } dU = dQ - dA_{\text{мех}} + dA_{\text{немех}}$$

Разница в знаках механической работы (с минусом) и немеханической (с плюсом):

По определению: В механике - работа положительна, если система совершает работу НАД окружающей средой (рост объема); В термодинамике - работа положительна, если при этом растет внутренняя энергия системы

Запишем 2-ой Закон Термодинамики:

$$\Delta S = Q/T \text{ или } Q = T * \Delta S$$

Суммируя 1-ый и 2-ой закон термодинамики:

$$dU = T * dS - p * dV + dA_{\text{НеМех}} \quad (3.1)$$

#### Концепция обобщенных сил и координат

Необходимо ввести понятие работы:

$A = \text{сила (или что производит работу) (F) умножить на то, что меняется в процессе (координата, l)}$

Сравним разные виды работы:

Механическая работа: Сила - давление (p); координата - объем (V);

$$A_{\text{мех}} = p * \Delta V$$

Электрическая работа: Сила - потенциал (φ); координата - заряд (e):

$$A_{\text{эл}} = \phi * \Delta e$$

Теплота (Q): Сила - температура (T); координата - энтропия (S)

$$Q = T * \Delta S$$

Возникает вопрос о понятии химической работы и что понимают под этим термином.

#### Химическая работа и химический потенциал

В термодинамике химическая работа возникает там, где есть изменение количества вещества в ходе процесса.

##### Химическая реакция

$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$  - количество продуктов ( $H_2O$ ) растет, реагентов падает – идет химическая работа.

##### Перенос массы вещества

Растворение соли  $NaCl_{\text{ТВ}} = NaCl_{\text{р-р}}$  ;

Кипение  $H_2O_{\text{ж}} = H_2O_{\text{пар}}$

Вопрос: что меняется в ходе совершения химической работы (что является координатой)?

Ответ: Количество вещества ( $\Delta n$ )

Работа = Сила x Координата

Химическая работа = СИЛА x изменение количества вещества ( $\Delta n$ )

Введем понятие силы химической реакции. Силой в данном случае будет химический потенциал( $\mu$ ):

$$A_{\text{хим}} = \mu * \Delta n$$

Химический потенциал ( $\mu$ ) - парциальная мольная энергия Гиббса. С точки зрения математики это производная энергии Гиббса по изменению количества вещества при  $p, V = \text{const}$ :

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p, T} \quad (3.2)$$

Если в систему добавить 1 моль вещества  $i$ , энергия Гиббса системы изменится на величину  $\mu_i$ , которая называется молярной энергией Гиббса или химическим потенциалом.

Зависимость химического потенциала от давления (газ) или от концентрации (жидкость):  $\mu^\circ(T)$  - стандартный химический потенциал при давлении чистого компонента 1 атм (газы) или концентрации компонента 1 моль/л (жидкость). Если условия отличаются от стандартных:

$$\begin{aligned} \mu &= \mu^\circ + RT \ln \left( \frac{p}{p^\circ} \right) \text{ или} \\ \mu &= \mu^\circ + RT \ln C \end{aligned} \quad (3.3)$$

где  $\frac{p}{p^\circ} = a$  – активность – безразмерная величина, которая показывает различия реального стандартного состояний каждого компонента реакционной смеси.

Химическое равновесие – состояние системы, в которой протекают химические реакций, но:

- Количества веществ не зависят от времени
- Отсутствуют потоки массы и энергии



Рис. 3.1. Зависимость энергии Гиббса.

Это означает, что скорость прямых и обратных процессов равны. С точки зрения энергии Гиббса:

Самопроизвольный протекает процесс с понижением энергии Гиббса, при этом при достижении 0 (минимального значения) процесс достигнет равновесия (рис.3.1):

$$\Delta G = 0.$$

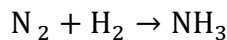
Однако это не означает, что реакция не идет. Просто скорость прямой реакции равна скорости обратной.



Замечание: речь идет **не** о стандартной энергии Гиббса

Представим две группы людей, перетягивающие канат. В момент равновесия силы обеих групп равны, и середина каната находится в одной точке пространства.

Пример:



Химический потенциал продуктов = химическому потенциалу реагентов:

$$2\mu_{\text{NH}_3} = \mu_{\text{N}_2} + 3\mu_{\text{H}_2}$$

Распишем потенциалы:

$$2\mu_{\text{NH}_3}^0 + 2RT\ln a_{\text{NH}_3} = \mu_{\text{N}_2}^0 + RT\ln a_{\text{N}_2} + 3\mu_{\text{H}_2}^0 + 3RT\ln a_{\text{H}_2}$$

Перенесем все стандартные потенциалы в одну сторону:

$$2\mu_{\text{NH}_3}^0 - \mu_{\text{N}_2}^0 - 3\mu_{\text{H}_2}^0 = RT\ln a_{\text{N}_2} + 3RT\ln a_{\text{H}_2} - 2RT\ln a_{\text{NH}_3}$$

Объединим все под одним знаком логарифма, внимательнее со стехиометрическими коэффициентами:

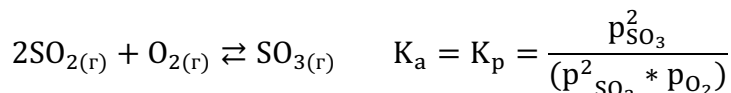
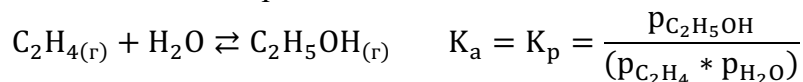
$$2\mu_{\text{NH}_3}^0 - \mu_{\text{N}_2}^0 - 3\mu_{\text{H}_2}^0 = -RT\ln\left(\frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} * a_{\text{H}_2}^3}\right), \text{ где } a = \frac{p}{p^0}$$

По определению  $\Delta_r G^0$ :

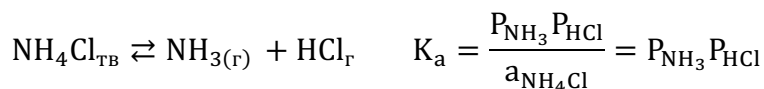
$$\Delta_r G^0 = 2\mu_{\text{NH}_3}^0 - \mu_{\text{N}_2}^0 - 3\mu_{\text{H}_2}^0$$

$$\Delta_r G^0 = -RT\ln\left(\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 * p_{\text{N}_2}}\right) \text{ или } \Delta_r G^0 = -RT\ln K_p, \text{ где } K_p - \text{ константа равновесия}$$

Примеры записи констант равновесия:

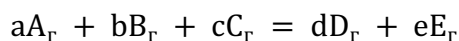


Необходимо внимательно смотреть на стехиометрические коэффициенты при записи константы равновесия. Для твердых и жидких веществ используем активности. И в реакциях с газообразными и твердыми соединениями для твердых веществ и жидкостей  $a = 1$ :



Под давлением понимается парциальное давление компонента. Парциальное давление – это то давление, которое создавал бы чистый компонент в одиночку в предоставленном объеме.

### Константа равновесия



$$K_p = (p_D^d * p_E^e) / (p_A^a * p_B^b * p_C^c), \text{ где } p - \text{ парциальное давление газов.}$$

$$\Delta_r G^0 = -RT\ln K_p, \text{ где } \Delta_r G^0 = d\Delta G_f^0 D + e\Delta G_f^0 E - a\Delta G_f^0 A - b\Delta G_f^0 B - c\Delta G_f^0 C$$

$\Delta_r G^0 < 0$ , то  $\ln K_p > 0$ , значит  $K_p > 1$ , следовательно, равновесие сдвинуто в сторону продуктов.

$\Delta_r G^0 > 0$ , то  $\ln K_p < 0$ , значит  $K_p < 1$ , следовательно, равновесие сдвинуто в сторону реагентов.

Замечание: только ТЕМПЕРАТУРА влияет на  $K_p$ .

Пример: что будет происходить, если мы выведем систему из состояния равновесия:  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$

Запишем энергию Гиббса для наших условий (не стандартных):

$$\Delta_r G = 2\mu_{NH_3} - \mu_{N_2} - 3\mu_{H_2}$$

Используем именно энергию Гиббса для неравновесных условий и запишем уравнение изотермы химической реакции или изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \left( \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 * p_{N_2}} \right), \text{ где } p - \text{неравновесные давления.}$$

$\Delta_r G > 0$  – реакция идет в сторону реагентов

$\Delta_r G < 0$  – реакция идет в сторону продуктов.

Пример:



Условие:  $T = 298 \text{ К}$ ,  $p_{H_2} = p_{I_2} = 1 \text{ атм}$ ;  $p_{HI} = 0,1 \text{ атм}$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \left( \frac{p_{HI}^2}{p_{H_2} * p_{I_2}} \right) = 148 + 8.314 * 298 * \ln \left( \frac{0,01}{1*1} \right) = -11262 < 0$$

Следовательно, реакция идет.

Возникает другой вопрос, если  $\Delta_r G^0 < 0$ , то всегда ли реакция идет? На самом деле все определяется знаком  $\Delta_r G$ , то есть в тех условиях, которые мы задали.

### Способы смещения положения равновесия

Принцип Ле Шателье:

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то в результате протекающих в ней процессов положение равновесия смещается в сторону, ослабляющую это воздействие.

Пример:  $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$

- Влияние концентраций: с ростом концентрации реагентов увеличивается концентрация продуктов и наоборот:

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 * p_{N_2}}$$

- Влияние давления: с ростом давления равновесие смещается в сторону уменьшения объема газообразных веществ

Рост давления  $\rightarrow$  Рост выхода  $NH_3$

- Влияние температуры: с ростом  $T$  равновесие сдвигается в сторону реакции, в которой идет поглощение тепла, т.е. эндотермической реакции.

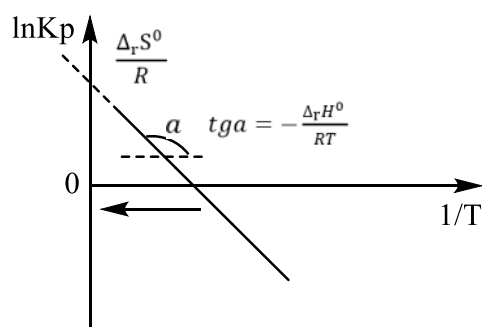


Рис. 3.2. Зависимость  $\ln K_p$  от  $1/T$

$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p$ , кроме того, мы знаем, что  $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$

Приравняем правые части уравнений:  $\Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -RT \ln K_p$

$$\ln K_p = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{\Delta_r H^0}{RT} \quad (3.4)$$

$$y = a + bx, y = \ln K_p; x = 1/T \quad tga = -\frac{\Delta_r H^0}{RT}$$

Если  $\Delta_r H > 0$  ( $a > 0$ ,  $tga < 0$ ), то  $K_p$  растет с ростом  $T$

Если  $\Delta_r H < 0$  ( $a < 0$ ,  $tga > 0$ ), то  $K_p$  падает с ростом  $T$

Расчет энтропии и энтальпии реакции из данных по равновесию:

$$\ln K_{p,T_1} = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{\Delta_r H^0}{RT_1}, \quad \Delta_r H^0 = -R * ((\ln K_2 - \ln K_1) / (\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}))$$

$$\ln K_{p,T_2} = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{\Delta_r H^0}{RT_2}, \quad \Delta_r S^0 = -R * ((T_1 * \ln K_1 - T_2 * \ln K_2) / (T_1 - T_2))$$

#### Основные выводы

- Химический потенциал выполняет роль силы при химической работе
- Равновесию при химическом процессе отвечает равенство химических потенциалов продуктов и реагентов
- Константа равновесия химической реакции зависит только от температуры, причем из ее температурной зависимости можно рассчитать энтропию и энтальпию процесса
- Способами смещения химического равновесия являются:
  - а) изменение концентрации реагентов и продуктов реакции;
  - б) изменение давления;
  - в) изменение температуры.

Направление смещения равновесия определяется принципом Ле Шателье

- Для того, что определить направление протекания реакции необходимо рассчитать изотерму химической реакции:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \left( \frac{\prod_j p_j^{n_j}(\text{продукты})}{\prod_j p_j^{n_j}(\text{реагенты})} \right) \quad (3.5)$$

Если  $\Delta_r G < 0$ , то в ходе реакции растет концентрация продуктов, если  $\Delta_r G > 0$  - реагентов.

## Лекция 4. Фазовые равновесия

В первую очередь в фазовых равновесиях рассматривают такие процессы как:

- Плавление:  $A_{\text{ТВ}} = A_{\text{ж}}$
- Кипение:  $A_{\text{ж}} = A_{\text{газ}}$
- Растворение:  $A_{\text{ТВ}} + aq = A_{(\text{р-р})}$
- Полиморфные превращения:  $S_{\text{монокл}} = A_{\text{ромб}}$

Компоненты – вещества, из которых построена система.

Число компонентов (K) – число веществ, которые необходимы и достаточны для описания состава системы.

Пример: стакан с водным раствором и кристаллами KCl, NaCl, а также водяной пар над поверхностью раствора. 3 компонента:  $\text{H}_2\text{O}$ ; KCl; NaCl.

Пример:

Смесь газообразных  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  между которыми НЕТ химической реакции (задали такие условия). В данной системе 3 компонента ( $K=3$ ).

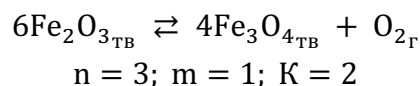
Смесь  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в произвольных соотношениях, между которыми ЕСТЬ химическая реакция (заданы условия для возможной химической реакции):  
 $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ .  $\mu(\text{H}_2\text{O}) = \mu(\text{H}_2) + 1/2\mu(\text{O}_2)$ .

В данной системе 2 компонента ( $K=2$ ).

Общее правило: если среди  $n$ -веществ идут  $m$ -реакций, то число компонентов ( $K$ )

$$K = n - m$$

Пример:



Типы систем (по числу компонентов):

- однокомпонентные ( $K=1$ );
- двухкомпонентные (бинарные) ( $K=2$ )

Следующее определение необходимо хорошо понять и осознать для понимания темы.

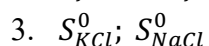
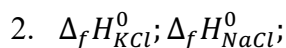
Фаза – совокупность частей системы, которая описывается одним и тем же уравнением состояния. При переходе от одной фазы к другой свойства меняются скачкообразно.

Пример: вернемся к нашему стакану с водным раствором и кристаллами KCl, NaCl. Какие фазы могут присутствовать здесь:

1. Водный раствор KCl и NaCl
2. Пары воды над раствором (газовая фаза)
3. Твердый KCl
4. Твердый NaCl

Число фаз ( $\Phi$ ) = 4. У каждой фазы разные физические свойства, а особенно у последних 2-х:

1.  $T_{\text{плKCl}}$ ;  $T_{\text{плNaCl}}$



Другие формулировки понятия фаза:

Фаза – совокупности всех гомогенных частей гетерогенной системы с постоянным составом и свойствами, отделенной от других частей системы межфазными границами.

Фаза – гомогенная часть равновесной гетерогенной системы, характеризующаяся одинаковыми физическими и химическими свойствами во всех ее частях.

Фаза – это вещество или раствор (?), все составные части которого описываются одним и тем же уравнением состояния (та часть равновесной системы, которая имеет одинаковые термодинамические свойства).

Система будет называться гетерогенной, если она состоит из множества (по меньшей мере, двух) фаз, которые отделены друг от друга поверхностями раздела. Отдельные части (фазы) должны иметь такие размеры (содержать достаточно большое число частиц), чтобы можно было применить понятия температуры, давления, концентрации и т.д.

Опишем уже знакомую нам систему с водным раствором и кристаллами KCl, NaCl. Описание термодинамической системы:

1. T
2. p
3. Концентрация NaCl в растворе
4. Концентрация KCl в растворе
5. Количество твердой соли NaCl на дне
6. Количество твердой соли KCl на дне

Замечание: эти параметры в равновесии НЕ независимы.

При повышении температуры, например, будет идти интенсивнее процесс парообразования, а, значит, повышается давление пара. Кроме того, повысится растворимость солей. Повысится концентрации в растворе и уменьшится количество твердой соли.

Для описания состояния системы вводится понятие степеней свободы. Число степеней свободы (C) - число независимых параметров состояния системы, которые можно менять независимо друг от друга, не изменяя природы и числа фаз, находящихся в равновесии.

### Правило фаз Гиббса

Правило фаз Гиббса записывается следующим образом:

$$c = K + 2 - \Phi - \alpha \quad (4.1)$$

где C – число степеней свободы, K - число компонентов,  $\Phi$  - число фаз,  $\alpha$  – число ограничений, накладываемых на число степеней свободы (T, p = const, химическая реакция и т.д.)

Пример: стакан с двумя растворенными в нем солями.

$$K = 3; \Phi = 4; \alpha = 0$$

$$C = 3 + 2 - 4 - 0 = 1$$

Для системы, описанной выше, число степеней свободы 1, так как при замене одного параметра все остальные поменялись, то есть остальные являются функциями этого параметра.

*Использование правила фаз Гиббса*

По сути, правило фаз Гиббса отражает каким образом мы можем менять состояние системы без изменения числа фаз, которые существуют в равновесии.

Пример: Однокомпонентная система ( $K = 1$ ):

$$C = 1 + 2 - \Phi = 3 - \Phi$$

- В однокомпонентной системе максимальное число сосуществующих фаз  $\Phi = 3$  и они сосуществуют при фиксированных  $P$  и  $T$  ( $C = 0$ )
- Если число сосуществующих фаз  $\Phi = 2$ , то можно менять или  $P$ , или  $T$ , и они зависимы друг от друга ( $C = 1$ )
- Если число сосуществующих фаз  $\Phi = 1$ , то можно менять и  $p$ , и  $T$  ( $C = 2$ )

Удобным представлением фазовых равновесий является фазовая диаграмма. Фазовая диаграмма (диаграмма состояния) – графическое представление фазового равновесия. Координаты -  $p, T, x$  (состав). ( $p - T - x$  - диаграммы). Если система однокомпонентная, ее состав меняться не может. Диаграмма однокомпонентной системы строится в координатах ( $p, T$ )

Пример:

Представим, что нагреваем воду от  $-30^\circ\text{C}$  до  $300^\circ\text{C}$ . Начальное состояние – лед. Медленное нагревание системы. Далее мы приходим в точку  $0^\circ\text{C}$ , где лед начинает плавиться (фазовый переход). При это происходит скачок энтальпии и энтропии системы. Лед превращается в воду. Происходит нагревание системы до  $100^\circ\text{C}$ . Температура второго фазового перехода – кипения (температура, при которой давление паров равно внешнему давлению). Аналогично скачок энтальпии и энтропии системы. Далее существует пар, который нагревают до  $100^\circ\text{C}$ . Все температуры приведены для давления 1 атм. Если же будем производить те же действия на вершине Эвереста (давление там ниже), то температура будет другой ( $70^\circ\text{C}$ ).

Рассмотрим фазовую диаграмму воды (рис.4.1). Возьмем условия низкой температуры и высокого давления, в таких условиях вода находится в виде льда. При высокой температуре и высоком давлении вода будет находится в виде пара. При средних условиях вода существует в виде жидкости. Линии, которые мы видим на диаграмме, отвечают равновесию между различными агрегатными состояниями. На этой диаграмме есть несколько важных точек. Тройная точка, в которой сходятся все три линии, отвечающая условиям 0,006 атм,  $0,01^\circ\text{C}$ . В ней существуют все три агрегатных состояния одновременно и находятся в равновесии. Воспользуемся правилом фаз Гиббса:  $\Phi = 3, C = 0$ . Это означает, что при малейшем изменении давления или температуры равновесие будет нарушено и исчезнет одна из фаз.

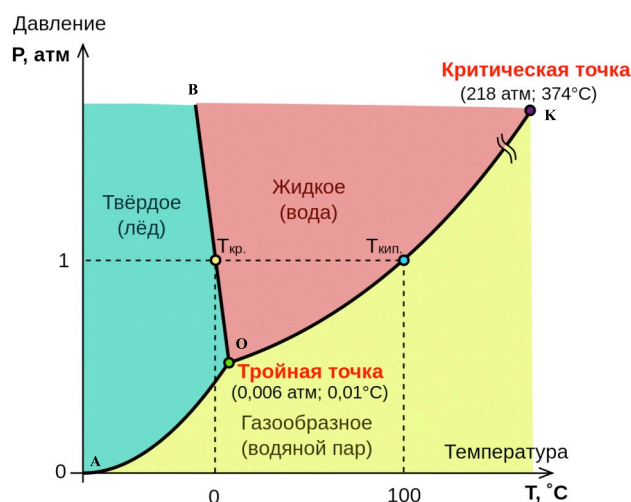
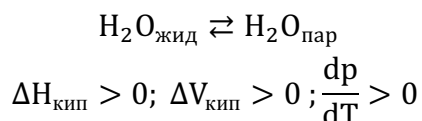


Рис. 4.1. Фазовая диаграмма воды

Все двухфазные диаграммы описываются через уравнение Клайзиуса-Клайперона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T_{ф.п.} \cdot \Delta V_{ф.п.}} \quad (4.2)$$

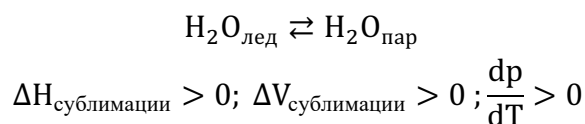
Посмотри на диаграмму и обозначим линии, которые на ней присутствуют. О – тройная точка (3 фазы в равновесии). Линии ОВ; ОК и ОА - линии двухфазных равновесий. ОК – зависимость температуры кипения воды от давления:



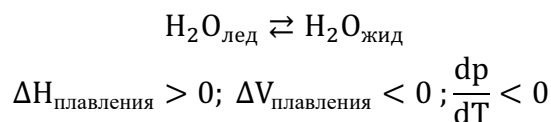
ОА –

зависимость

температуры сублимации от давления:



ОВ – зависимость температуры плавления от внешнего т давления:



Объем льда больше объема воды.  $\rho(\text{H}_2\text{O}_{\text{лед}}) = 0.9168 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$  (0°C, 1 атм)

$$\rho(\text{H}_2\text{O}_{\text{жид}}) = 0.9971 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$
 (25°C, 1 атм)

Лед всегда плавает на поверхности воды. Превращение воды в лед сопровождается увеличением объема.

К – критическая точка (отсутствует разница в свойствах между жидкостью и паром).

Аналогично будут выглядеть другие однокомпонентные системы.

### Равновесия в водных растворах. Кислоты и основания

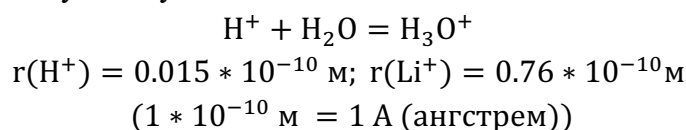
Вспомним определение кислоты и основания. Исторически используется названия, основанные на ощущениях: кислоты – кислые на вкус, основания – мылкие на ощупь. По теории кислот и оснований Аррениуса:

Кислота – вещество, которое при растворении в воде увеличивает концентрацию  $H^+$

Основание – вещество, которое при растворении в воде увеличивает концентрацию  $OH^-$

Недостатки:

Протон  $H^+$  НЕ существует в воде:



Для простоты мы будем записывать протон в виде  $H^+$

Не работает для неводных растворителей:  $NH_{3(g)} + HCl_g = NH_4Cl_{тв}$

Протолитическая теория (теория Брэнстеда-Лоури):

Сравним две теории:

	КИСЛОТА	ОСНОВАНИЕ
Аррениус	Вещество, увеличивающее концентрацию $H^+$ в воде	Вещество, увеличивающее концентрацию в воде $OH^-$
Брэнстед-Лоури	<b>Донор протонов</b>	<b>Акцептор протонов</b>

Таблица 4.1. Сравнение теорий

Протолитическая теория является более общей. Она не рассматривает гидроксильные группы как отдельный элемент. И позволяет перейти от водных растворов к неводным.

Примеры, которые можно описать:

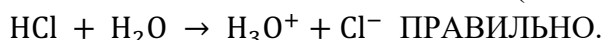


Акцептор **Донор**



**Донор** Акцептор Акцептор **Донор**

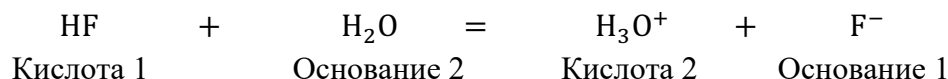
Пример: что происходит при растворении кислоты в воде? Молекула воды (основание) отрывает протон от молекулы  $HCl$  (кислота). Образуется ион  $Cl^-$  (сопряженное  $HCl$  основание и катион гидроксония  $H_3O^+$  (сопряженная  $H_2O$  кислота). При кислотно-основной реакции ВСЕГДА существует донор и акцептор протонов:



Сопряженные кислотно-основные пары: каждой кислоте соответствует *сопряженное* основание, получающееся при удалении от молекулы кислоты протона.



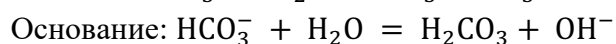
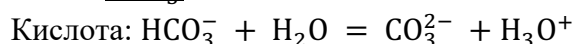
Пример:



Результатом взаимодействия между кислотой и основанием является образование сопряженных основания и кислоты.

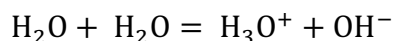
Молекула вода может выступать как кислотой, так и основанием. Вода относится к амфолитам. Амфолиты – частицы, которые могут выступать как в качестве кислоты, так и качестве основания.

Примеры:



Для того, чтобы узнать в качестве чего будет выступать соединение, необходимо найти константу равновесия обеих реакции, наибольшая будет показывать, какой процесс идет вероятнее.

Автопротолиз воды:



Константа диссоциации (автопротолиза, самоионизации) воды:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1.8 \cdot 10^{-16}, \text{ при } 22^\circ\text{C } [\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55.56 \text{ моль/л}$$

$K_w = [\text{H}^+] * [\text{OH}^-] = 1.8 \cdot 10^{-16} * 55.56 = 10^{-14}$ , где  $K_w$  – ионное произведение воды.

Произведение концентраций  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в ЛЮБОМ водном растворе есть величина постоянная (константа равновесия) и равно  $10^{-14}$  при  $22^\circ\text{C}$ .

В чистой воде  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$

Кислый раствор:  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$  (соответственно  $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ )

Щелочной раствор:  $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$  (соответственно  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ )

Шкала pH

В нейтральном растворе  $\text{pH} = 7$ ; в кислом  $\text{pH} < 7$ ; в щелочном  $\text{pH} > 7$

$$\text{pH} = -\lg([\text{H}_3\text{O}^+]);$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 - \text{ в любом водном растворе}$$

Рассмотрим шкалу кислотности (рис. 4.2.):

для нейтрального раствора  $\text{pH} = 7, \text{pOH} = 7$ , концентрации  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  равны. Для кислотного раствора  $\text{pH} > \text{pOH}$ , то есть концентрация  $\text{H}^+$  больше концентрации  $\text{OH}^-$  (на шкале значения 0-7). Для щелочного раствора  $\text{pOH} > \text{pH}$ , концентрация  $\text{OH}^-$  больше  $\text{H}^+$  (на шкале 7-14). Соответственно, 0 – это точка, в которой концентрация  $\text{H}^+$  (или одноосновной кислоты) равна 1 моль/л. А точка 14 – концентрации  $\text{OH}^-$  (основания) равной 1 моль/л. Эти точки отвечают стандартным условиям.



Рис. 4.2. Шкала кислотности

Примеры pH различных жидкостей:

Желудочный сок: pH = 1

Кока-кола: pH = 2

Кожа: pH = 5,5

Кровь: pH = 7,4

Сода: pH = 8,5

Отбеливатель: pH = 12,5

Задача:

Каково значение pH водного раствора 0.01M HCl?

Решение:

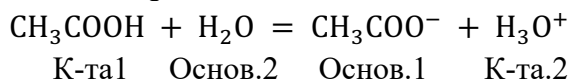
HCl диссоциирует полностью (сильный электролит),  $[H^+] = C_{HCl} = 10^{-2}$ ,  $\lg(10^{-2}) = -2$ , pH = 2

Задача: Каково значение pH водного раствора 0.01M CH<sub>3</sub>COOH?

Решение:

Нужно знать константу диссоциации CH<sub>3</sub>COOH

**По протолитической теории:**



$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][H_2O]} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ , где  $K_a$  - константа кислотности (acid (англ) – кислота)  $pK_a = -\lg(K_a)$ , значит  $pK_a(CH_3COOH) = 4.74$ . Следовательно, pH будет сильно больше, чем у HCl. Мы видим примеры слабой кислоты и сильной кислоты.

### Сильные и слабые кислоты и основания

Сильная кислота  $HCl_{aq}$ . Легко отдает протоны. Кисотно-основное равновесие сдвинуто в сторону переноса протона к молекулам воды. Молекулы кислоты в растворе практически полностью депротонированы.

$K_a \gg 1 - pK_a$  большое отрицательное число.

Сильное основание:  $O^{2-}$  — сильное основание. Практически полностью протонировано (до  $OH^-$ ).

Слабая кислота  $HF_{aq}$

- Прочно удерживает протоны.

• Кисотно-основное равновесие сдвинуто в сторону неионизированной формы кислоты.

Молекулы кислоты в растворе практически полностью протонированы.

$K_a \ll 1$  –  $pK_a$  большое положительное число

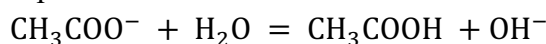
Слабое основание  $NH_3(aq.)$  практически полностью существует в виде молекул

Кислота	HA	A <sup>-</sup>	K <sub>a</sub>	pK <sub>a</sub>
Хлорная	HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>10</sup>	-10
Хлористо- водородная	HCl	Cl <sup>-</sup>	10 <sup>7</sup>	-7
Серная	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10 <sup>2</sup>	-2
Ион гидроксония	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	1	0
Сернистая	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.5 * 10 <sup>-2</sup>	1.81
Угльная	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.3 * 10 <sup>-7</sup>	6.37
Цианисто- водородная	HCN	CN <sup>-</sup>	4.9 * 10 <sup>-10</sup>	9.31

Таблица 4.2. Константы кислотности (вода, 25°C)

Ведем понятие константы основности:

Константа основности сопряженного основания:



Константа основности (b - base)

$$K_b = \frac{[OH^-] * [CH_3COOH]}{[CH_3COO^-] * [H_2O]} = \frac{[OH^-] * [CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.8 * 10^{-5}} = 5.56 * 10^{-10}$$

$$K_a * K_b = K_w = 10^{-14}$$

Ацетат анион в растворе будет активно присоединять протон и находится в растворе в протонированной форме (уксусная кислота).

Замечания:

- Произведение константы кислотности кислоты и константы основности сопряженного с ней основания есть величина постоянная для данного растворителя
- Чем СИЛЬНЕЕ кислота, тем СЛАБЕЕ сопряженное основание и наоборот  
 Посмотрим на рисунок 4.3. На ней видно, что сильным кислотам отвечают слабые основания. А для слабых кислот – сильные основания.

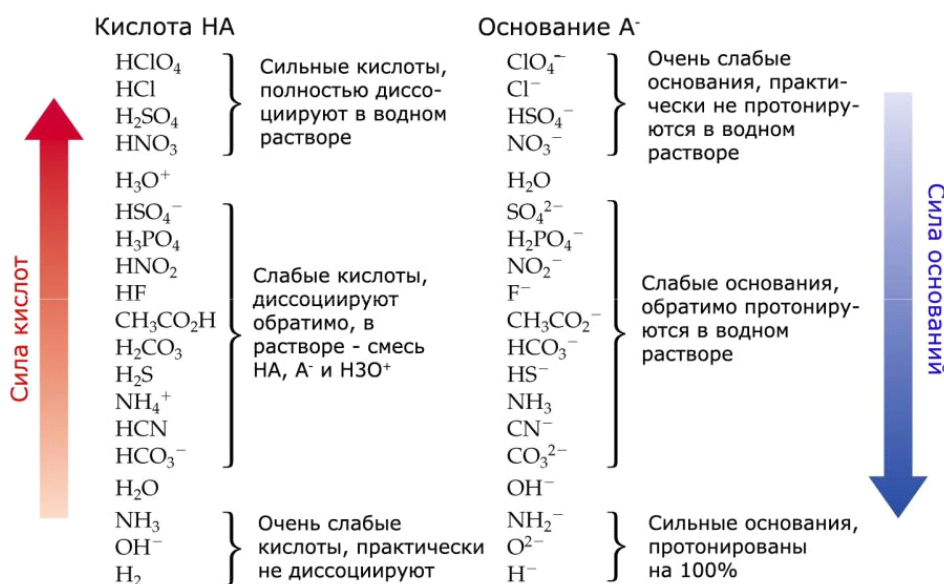


Рис. 4.3. Диаграмма сопоставления силы кислот и соответствующих оснований

### Определение силы кислоты и правила Полинга

#### 1. Правило Полинга 1:

Для кислородных кислот Э(OH)<sub>n</sub>O<sub>m</sub> кислотность растет с ростом m: pK<sub>a</sub> = 8 - m  
 Причина: Индукционный эффект. На рисунке показаны кислородсодержащие кислоты хлора.

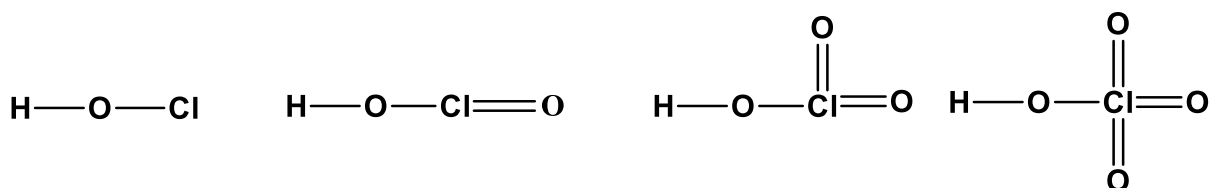


Рис. 4.4. Кислоты хлора. Слева направо: хлорноватистая, хлористая, хлорноватистая, хлорная.

Воспользуемся правилом Полинга. Для хлорноватистой кислоты: n = 1, m = 1, K<sub>a</sub> = 3 \* 10<sup>-8</sup>; Для хлористой кислоты: n = 1, m = 1, K<sub>a</sub> = 3 \* 10<sup>-2</sup>; Для хлорноватой кислоты: n = 1, m = 2, сильная; Для хлорной кислоты: n = 1, m = 3, сильная кислота.

#### 2. Правило Полинга 2:

Для многоосновных кислот для каждой последующей диссоциации pK<sub>a</sub> уменьшается на 5. Причина: Рост заряда аниона. Пример:

	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
K <sub>a</sub>	7.6 * 10 <sup>-3</sup>	6.2 * 10 <sup>-8</sup>	2.1 * 10 <sup>-13</sup>
pK <sub>a</sub>	2.12	7.12	12.67

Кроме того, на кислотность влияет электроотрицательность атома, который присоединен к атому кислорода. Рассмотрим хлорноватистую и иодноватистую кислоты.

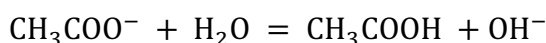
Иод имеет меньшую ЭО, чем хлор, следовательно константы кислотности у иодноватистой кислоты будет меньше, чем у хлорноватистой кислоты.

Четвертый фактор, который влияет на силу кислоты – это резонанс. Если в анионе, образующемся при диссоциации кислоты, отрицательный заряд распределен между атомами за счет явления резонанса, то такой анион стабилизируется и кислотность соединения возрастает.

### Гидролиз

Гидролиз – частный случай протеолитического равновесия.

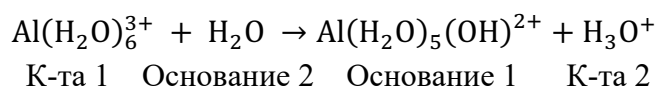
Гидролиз аниона = основные свойства аниона:



$$K_{\Gamma} = K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.56 \cdot 10^{-10}, \text{ где } K_{\Gamma} - \text{ константа гидролиза.}$$

Гидролиз катиона = кислотные свойства катиона

Сравним соли и их рН в водном растворе -  $\text{NaNO}_3$  рН = 7;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  рН = 6.9;  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  рН = 5.5;  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  рН = 3.5. Как видно из ряда, кислотность повышается по мере замены иона металла. Все катионы металлов в растворе окружены водой. Например, катион алюминия окружен 6 молекулами воды (водородные связи). Запишем равновесие:



Глубина протекания реакции зависит от прочности связи М – ОН. На прочность данной связи влияет: размер катиона металла. Например, у бериллия :  $r(\text{Be}^{2+}) = 0,27\text{Å}$ ,  $K_a = 5,6$ , а у атома бария :  $r(\text{Ba}^{2+}) = 1,36\text{Å}$ ,  $K_a = 13,4$ . С ростом размера катиона уменьшается кислотность гидратированного иона металла.

Следующий фактором является заряд катиона. Чем выше заряд, тем больше кислотность гидротированного катиона. Электроотрицательность металла аналогично влияет на кислотность гидротированного атома. Чем больше ЭО металла, тем больше кислотность гидратированного иона.

### Теория кислот и оснований по Льюису

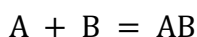
Наиболее общая теория кислот и оснований.

Кислота – акцептор электронной пары ( $\text{H}^+$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ )

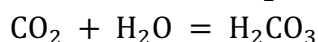
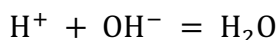
Основание – донор элетронной пары ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ )

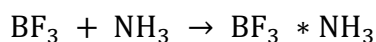
Эта теория применима даже к тем соединениям, которые не имеют в своем составе водород. Взаимодействуют основание и кислота с образованием донорно акцепторной связи:

Кислота + основание = кислотно-основный комплекс



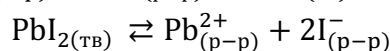
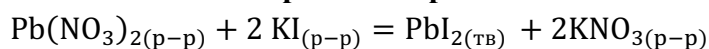
Например:





Таким образом, теория Льюиса является самой общей из всех обсуждаемых ранее теорий.

### Гетерогенные равновесия



Константа данного процесса

$$K = \frac{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^{-}]^2}{a_{\text{PbI}_2}} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^{-}]^2 = \text{PP}_{\text{PbI}_2} = 5.56 \cdot 10^{-10}, \text{ где PP} - \text{ произведение}$$

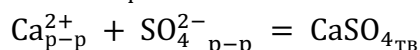
растворимости йодида свинца (II).

Произведение растворимости – произведение концентрации ионов малорастворимого сильного электролита в его насыщенном растворе при 25°C.

Пример использования PP:

Условия осаждения осадка.

Будет ли выпадать осадок  $\text{CaSO}_4$  при смешении 100 мл 0.1M  $\text{CaCl}_2$  и 100мл 0.01M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , если  $\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = 2.4 \cdot 10^{-5}$ ?



Используем уравнение изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(1/([\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}])) < 0, \text{ где } \Delta_r G^0 = -RT \ln \frac{1}{\text{PP}_{\text{CaSO}_4}}$$

Будет выпадать осадок, если  $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] > \text{PP}_{\text{CaSO}_4}$

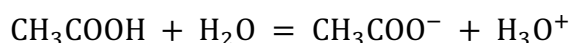
$$[\text{Ca}^{2+}] = (0.1 \cdot 0.1)/(0.1 + 0.1) = 0.05; [\text{SO}_4^{2-}] = (0.01 \cdot 0.1)/(0.1 + 0.1) = 0.005$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0.05 \cdot 0.005 = 2.5 \cdot 10^{-5} > \text{PP}_{\text{CaSO}_4} = 2.4 \cdot 10^{-5} - \text{осадок}$$

**выпадает.**

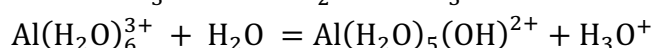
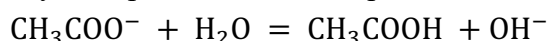
### Основные выводы

- 1) Согласно протолитической теории (Бренстед-Лоури) кислота - ДОНОР протонов, а основание - АКЦЕПТОРОВ протонов.
- 2) В кислотно-основной реакции всегда принимают участие две кислотно-основные пары.

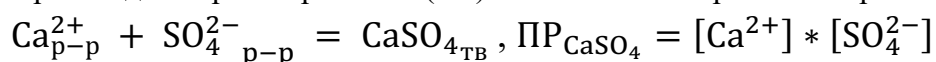


- 3) В любом водном растворе:  $K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$

- 4) Гидролиз - частный случай протолитического равновесия.



- 5) Произведение растворимости (PP) - константа гетерогенного равновесия



Будет выпадать осадок, если  $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] > \text{PP}_{\text{CaSO}_4}$ .

## Лекция 5. Окислительно – восстановительные процессы

### Основные определения

Окислительно - восстановительные реакции – это такие химические реакции, в которых происходит передача ЭЛЕКТРОНОВ от одних частиц (атомов, молекул, ионов) к другим, в результате чего изменяется степень окисления атомов, входящих в состав этих частиц.

Степень окисления – формальный заряд, который можно приписать атому, входящему состав какой - либо частицы, исходя из (гипотетического) предположения о чисто ионном характере связи в данной частице.

Окислитель (Ox) – частица, которая в ходе ОВР приобретает электроны

Восстановитель (Red) – частица, которая в ходе ОВР отдает электроны.

Восстановление – процесс, в ходе которого окислитель приобретает электроны и переходит в сопряженную восстановленную форму.

Окисление – процесс, в ходе которого восстановитель отдает электроны и переходит в сопряженную окисленную форму.

В любой ОВР всегда принимают участие две пары конкурирующих за электроны сопряженных окислителей и восстановителей (редокс - пары).

Окислительно-восстановительные реакции – реакции, в которых происходит изменение степеней окисления, участвующих в ней частиц.

Пример:

Горение натрия в хлоре:  $2\text{Na}_{\text{ТВ}} + \text{Cl}_{2(\text{Г})} = 2\text{NaCl}_{\text{ТВ}}$

$\text{Na}^0 \rightarrow \text{Na}^+ (-1 e)$ , то есть натрий потерял один электрон, окислился, является восстановителем

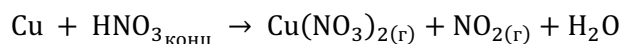
$\text{Cl}^0 \rightarrow \text{Cl}^- (+1 e)$ , то есть хлор приобрел электрон, восстановился, является окислителем.

Окислитель - ПОНИЖАЕТ свою степень окисления ("окислитель - он ГРАБИТЕЛЬ")

Восстановитель - ПОВЫШАЕТ свою степень окисления

В окислительно-восстановительной (Red-Ox) реакции всегда ДВА участника - ОКИСЛИТЕЛЬ и ВОССТАНОВИТЕЛЬ. Процессы окисления и восстановления можно разнести в пространстве.

### Уравнивание окислительно-восстановительных реакций



Методика:

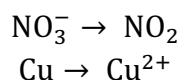
1. Установить в каком виде существуют вещества в растворе (знание химии)

Слабая кислота - в виде кислоты ( $\text{HNO}_3$ ); сильная - в виде ионов ( $\text{NO}_3^- + \text{H}^+$ ),

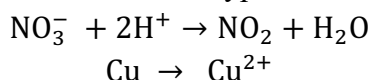
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$  - сильный электролит.

2. Установить какая среда – если есть кислота (слева или справа) – кислая; основание – щелочная.

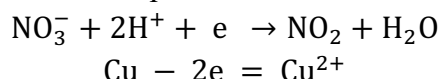
3. Написать какие частицы меняют степень окисления:



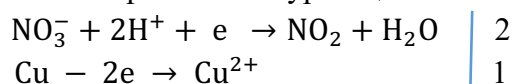
4. Написать материальный баланс в полуреакциях с учетом среды реакции:



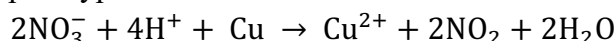
5. Уравнять заряд слева и справа:



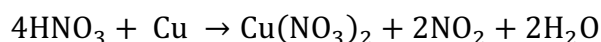
6. Уравнять число электронов в полуреакциях:



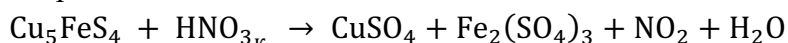
7. Написать суммарное уравнение:



Полное уравнение:



Замечание: нигде не было использовано понятие степени окисления. Такой подход может быть полезным, если мы не можем определить степень окисления в веществе. Например:



В этой реакции невозможно определить степени окисления в первом реагенте и метод полуреакции помогает его уравнять.

### Гальванический элемент

Рассмотрим, что происходит при погружении цинковой пластинки (Zn) в раствор соли цинка ( $\text{Zn}^{2+}$ ). Из-за стремления системы к максимуму энтропии  $\text{Zn}_{\text{мет}}$  частично из металла в виде  $\text{Zn}^{2+}$  переходит в раствор. В результате на поверхности электрода будет накапливаться отрицательный заряд, который будет компенсирован ионами цинка. Таким образом, на поверхности образуется двойной электрический слой, который можно сравнить с конденсатором. Между границами двойного электрического слоя будет образовываться разность потенциалов, которую сложно измерить. Однако если подключить две такие системы, то измерить разницу между этими системами будет возможно (рис.5.1). Система состоит из двух электродов (медного и цинкового), соединенных между собой. Кроме того, электроды опущены в растворы солей тех металлов, из которых сделаны электроды (сульфаты цинка и меди). И при замыкании данной цепи мы сможем измерить разность потенциалов между ними. Электроны будут переноситься от анода к катоду. И цинк будет растворяться, а медь оседать на электроде.



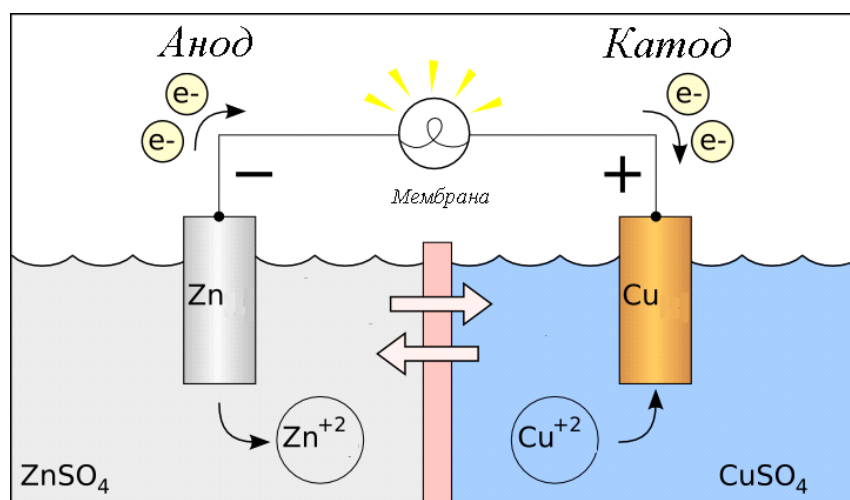
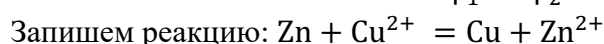


Рис.5.1. Схема электрохимической ячейки

Мы можем измерить разность потенциалов в данной реакции, это будет называться ЭДС (электродвижущей силой):

$$E = \varphi_1 - \varphi_2$$



Чтобы сравнивать между собой необходимо установить точку отсчета — стандартный окислительно-восстановительный потенциал.

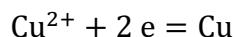
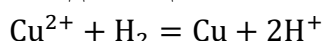
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал определяется как электродный потенциал относительно стандартного водородного потенциала.

По определению:  $E^0 \left( \frac{\text{H}^+}{\text{H}_2} \right) = 0.000 \text{ В}$

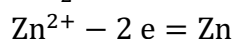
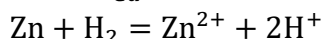
Стандартные условия: активности всех ионов равны 1, давления всех газов — 1 бар. Пояснение: для измерения потенциала электрода необходима один из электродов в ячейке надо заменить на стандартный.

Стандартный водородный электрод представляет собой платиновая проволока, которая имеет пластинку из платиновой черни. Пластинка погружена в кислый раствор с  $C(\text{H}^+) = 1 \text{ М}$ , в эту систему подается водород с  $p = 1 \text{ атм}$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\Delta\varphi = 0$ .

Если собрать ячейки из интересующего для нас электрода и стандартного, то можно измерить стандартный окислительно-восстановительный потенциал. Вернемся к нашему примеру с медью и цинком:



$$E = E_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}}}^0 = +0.34 \text{ В}$$



$$E = -0.76 \text{ В}$$

Для реакции с медью получаем потенциал положительный, с цинком — отрицательный. В случае с медью происходит восстановление, с цинком —

окисление. Мы получили полуреакции. Всегда эти полуреакции записываются в таблицах для реакции ВОССТАНОВЛЕНИЯ.

Соответственно, чем больше потенциал, тем проще происходит данная полуреакция. Если стандартный окислительно-восстановительный потенциал отрицательный, вещество – восстановитель, если положительный – окислитель.

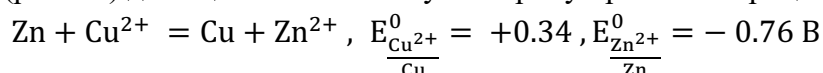
Важнейшие окислители:

- Кислород  $O_2$
- Озон  $O_3$
- Галогены  $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$
- Пероксиды  $H_2O_2, KO_2$
- Азотная кислота  $HNO_3$
- Серная кислота(конц.)  $H_2SO_4$
- Хлорная кислота  $HClO_4$
- Царская водка: смесь  $HNO_3$  и  $HCl_{конц}$  в соотношении 1:3 об.
- Оксид марганца (IV)  $MnO_2$
- Перманганат калия  $KMnO_4$
- Дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$
- Фториды благородных газов  $XeF_6$

Важнейшие восстановители:

- Углерод: C
- Оксид углерода (II): CO
- Водород:  $H_2$
- Водород в момент выделения, (H):  $Zn + HCl, Al + NaOH$
- Активные металлы: Na, Ca, Al
- Сероводород и растворимые сульфиды:  $H_2S, Na_2S$
- Гидриды металлов:  $NaN, CaH_2, Li[AlH_4]$
- Соединения, содержащие неметаллы в отрицательных степенях окисления:  $HI, PH_3$
- Аммиачные растворы щелочных и щелочноземельных металлов

Рассчитаем ЭДС нашей электрохимической ячейки из седи и цинка (рис.5.1) для оценки того в какую сторону протекает процесс:



$$\Delta E = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 1.1 \text{ В}$$

Или в общем виде:

$$\Delta E = E_{восстановления}^0 - E_{окисления}^0 \quad (5.1)$$

Разность потенциалов показывает какая электрическая работа происходит в процессе.  $A_{эл} = \text{разность потенциалов} * \text{заряд}$ . Заряд можно записать в виде:

$$Z = n * e * Na \quad (5.2)$$

где  $n$  – число электронов, перешедшее от восстановителя к окислителю,  $e$  - заряд электрона,  $Na$  – число Авогадро.

Введем постоянную Фарадея:  $F = e * Na = 96500$  Кл/моль. Перезапишем работу:  $A_{эл} = n * F * E$ , где  $E$  – потенциал (ЭДС) реакции. Изменение энергии Гиббса реакции:

$$\Delta G = - A_{эл} = - n * F * E \quad (5.3)$$

Для того, чтобы реакция пошла:  $E > 0, \Delta G < 0$  – реакция идет.  $E < 0, \Delta G > 0$  – реакция НЕ идет.

При стандартных условиях, вспомним выражение для энергии Гиббса и приравняем к полученному:

$$\Delta G^0 = - n * F * E = - R * T * \ln K \quad (5.4)$$

Посчитаем для нашего примера:

$Zn - 2 e = Zn^{2+}$ ,  $E_{\frac{Zn^{2+}}{Zn}}^0 = - 0.76$  В,  $\Delta G^0 = 146.68$  кДж, величина положительная,

катионы цинка водородом не восстанавливаются. Идет обратная реакция.

$Cu^{2+} + 2 e = Cu$ ,  $E_{\frac{Cu^{2+}}{Cu}}^0 = +0.34$  В,  $\Delta G^0 = -65.62$  кДж, величина отрицательная,

идет прямая реакция.

Для суммарной реакции:



Реакция идет в том направлении, который записан.

### Основные выводы

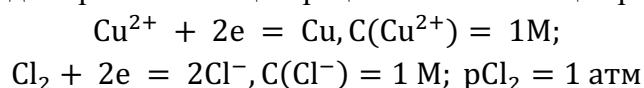
1)  $\Delta G^0 = -nFE^0$ , где  $n$  - число электронов, фигурирующее в полуреакции,  $F = 96500$  Кл/моль - число Фарадея. То есть электродный потенциал – это взятое с противоположным знаком и выраженное в более удобных единицах изменение энергии Гиббса для окислительно-восстановительной полуреакции.

2)  $E^0$  (в отличие от  $\Delta G^0$ ) не зависит от числа электронов, фигурирующих в полуреакции, а зависит только от выбора конкретной пары окислитель восстановитель, то есть отнесен к одному электрону.

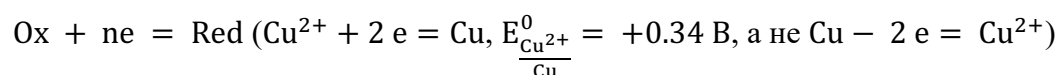
3) Величина  $E^0$  полуреакции всегда записывается для процесса восстановления, то есть  $E^0(\frac{M^{2+}}{M})$  соответствует полуреакции  $M^{2+} + ze = M^0$ .

4) Если  $E^0 > 0$ , то  $\Delta G^0 < 0$ , следовательно, полуреакция идет самопроизвольно. Поэтому чем больше  $E^0$ , тем более сильный окислитель и более слабый восстановитель образуют данную окислительно-восстановительную пару.

5) Стандартный электродный потенциал Red-Ox пары ( $E^0_{Ox/Red}$ ) – это ЭДС электрохимического элемента, построенного изданной пары и стандартного водородного электрода. При этом концентрации ВСЕХ частиц пары равны 1:



6) Электродный потенциал ВСЕГДА приводится в таблицах для реакции ВОССТАНОВЛЕНИЯ:



7) ЭДС реакции ( $\Delta E$ ) ВСЕГДА равен без учета количества электронов в реакции:

$$\Delta E = E_{\text{восстановления}}^0 - E_{\text{окисления}}^0$$

8)  $\Delta G^0 = -n * F * E$ , где  $n$  - наименьшее общее кратное количества электронов в полуреакциях.

## Лекция 6. Строение атома

В этой главе пойдёт речь о строении атома, химической связи и периодическом законе М.В. Менделеева. Все эти аспекты необходимы для полного понимания химии элементов. Начнем с определений.

Атом состоит из ядра, содержащего протоны, нейтроны, и окружающих ядро электронов (нейтрализуют положительный заряд ядра). Количество протонов = количеству электронов в нейтральном атоме. Количество нейтронов может различаться. Для одного и того же элемента количество нейтронов может различаться, давая разную массу, это отвечает различным изотопам одного и того же элемента.

Необходимо описать то, как происходит движение электронов вокруг ядра. Если описывать это движение с помощью классической механики (макромир), то нам необходимо знать координаты  $(x, y, z)$  и импульс частицы  $(p)$  и их зависимость от времени. Если же переходить в микромир, то частица по данной концепции имеет двойственную природу, то есть является еще и волной. Для такой частицы нельзя точно описать координату  $(x, y, z)$  и импульс  $(p)$ . По принципу неопределенности Гейзенберга:  $\Delta x = \Delta p \geq \left(\frac{\hbar}{2}\right)$ , где  $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34}$  Дж/с. Таким образом мы говорим о вероятности нахождения частицы в какой-то точке пространстве. Движение частиц описывается уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (6.1)$$

где решением является  $\Psi$  – волновая функция, которая не имеет физического смысла. Гамильтониан ( $\hat{H}$ ) расписывается в виде:

$$\hat{H} = \frac{h^2}{8\pi^2m} * \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U \quad (6.2)$$

где  $\hat{H}$  – оператор полной энергии (Гамильтониан), первое слагаемое – кинетическая энергия,  $U$  – потенциальная энергия. По интерпретации Борна решение уравнения:  $\Psi^2 * \Delta V$  – вероятность найти электрон в объеме  $\Delta V$ ,  $\Psi^2$  – плотность вероятности (аналогия – масса  $m = \rho * V$ ).

### Решение уравнения Шредингера для атома водорода

Принимая планетарную систему строения атома, логично взять не декартовую систему координат, а сферическую (рис.6.1), где координатами будут выступать:

$r$  – расстояние от начала координат (ядра) до электрона

$\theta$  – угол между  $r$  и осью  $z$

$\phi$  – угол между проекцией электрона на плоскость  $XY$  и осью  $X$

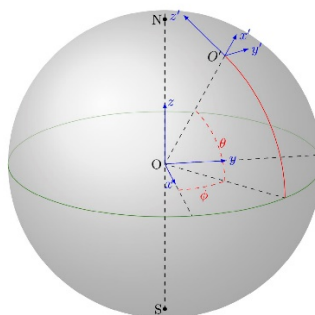


Рис. 6.1. Сферические координаты

Волновую функцию можно расписать:  $\Psi(x, y, z)$  переходит в  $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) * Y(\theta, \phi)$ , где  $R(r)$  – радиальная составляющая (зависимость от расстояния до ядра) и  $Y(\theta, \phi)$  – угловая составляющая (форма и пространственная ориентация электронного облака).

Решением для радиальной функции является:  $E = \frac{h*c*R*Z^2}{n^2}$ , где  $R$  – постоянная Ридберга (13.606 эВ),  $n$  – главное квантовое число. Решение для уравнения Шредингера будет дискретным (набор волновых функции), главное квантовое число – определяет энергию электрона в зависимости от расстояния от ядра.

Угловое составляющее волновой функции  $Y(\theta, \phi)$  – орбитали. Орбиталь – это некоторый объем пространства, в котором вероятность нахождения электрона ( $\Psi^2$ ) будет больше 95 %. Угловая составляющая задает форму и пространственную ориентацию орбиталей. При решении возникают квантовые числа  $l$  (орбитальное) и  $m$  (магнитное) квантовые числа.

$$l = 0, \dots, n - 1$$

$$m = -1, \dots, 0, +1 \text{ (всего } 2l + 1 \text{ значение)}$$

$$l = 0 \text{ s - орбиталь (всего 1 (} m = 0 \text{))}$$

$$l = 1 \text{ - p - орбиталь (всего 3 (} m = -1, 0, +1 \text{)) (рис.6.2.)}$$

$$l = 2 \text{ - d - орбиталь (всего 5 (} m = -2, -1, 0, +1, 2 \text{))}$$

$l = 3 \text{ - f - орбиталь (всего 7 (} m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3 \text{))}$ . Это для лантаноидов и актиноидов, это в данном курсе не осуждается.

Есть еще одно квантовое число – спиновое квантовое число ( $s$ ) – показывает ориентацию собственного магнитного момента. В таблице 6.1 обобщены данные по всем данным числам.

$E = \frac{h*c*R*Z^2}{n^2}$ ,  $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) * Y(\theta, \phi)$  Функция  $R(r)$  зависит от  $n$  и  $l$ .  $Y(\theta, \phi)$  – от  $l$  и  $m_l$ ,  $\Phi(\phi)$  – от  $m_l$ .

Обсудим, каким образом распределяется вероятность нахождения электрона внутри орбитали. Внутри орбитали существуют области с наибольшей вероятностью нахождения электрона и с меньшей вероятностью. Радиальная часть волновой функции определяет изменение электронной плотности как функции расстояния (рис 6.3).

Главное(n)	1, 2, 3, ..., ∞	Энергия (E) уровня. Среднее расстояние (r) от ядра	n = ∞ — отсутствие взаимодействия с ядром, E = 0
Орбитальное (l)	0, 1, (n - 1) всего n значений для данного n	Орбитальный момент количества движения — форма орбитали	Обычно используют буквенные символы: -1 0 1 2 3 4 s p d f g
Магнитное (m <sub>l</sub> )	-l, ..., 0, ..., l Всего 2l + 1 значение для данного l	Ориентация момента количества движения — расположение орбитали в пространстве	При помещении в магнитное поле орбитали с различными m <sub>l</sub> имеют разную энергию
Спиновое (m <sub>s</sub> )	±1/2 не зависит от свойств	Ориентация собственного магнитного момента	Обозначают ↑ или ↓

Таблица 6.1. Квантовые числа

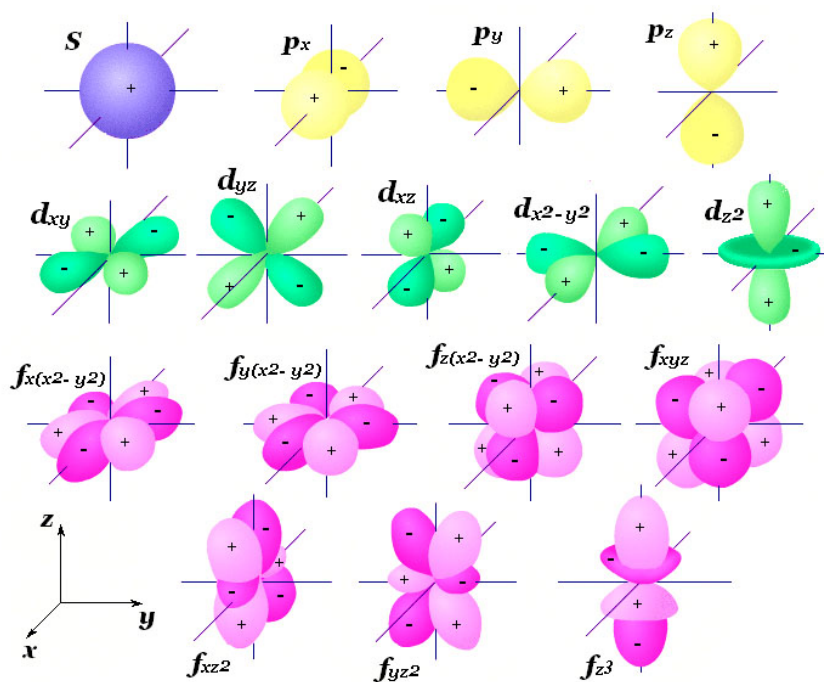


Рис. 6.2. Форма разных орбиталей

При детальном рассмотрении радиальной части, при изменении расстояния от ядра для разных орбиталей, мы заметим, что максимумы плотности находятся в различных позициях. В целом, можно оценить, что электроны с главным квантовым числом 1, будут находится ближе к ядру, чем электроны с  $n = 2, 3$ . Но при детальном рассмотрении можно увидеть помимо основных максимумов, если менее интенсивные максимумы. Может показаться, что максимум для p находится ближе, чем s, но у s-

электрона есть небольшой пик раньше, чем у *p*. Можно сказать, что 2*s*-электроны с большей вероятностью будут с большей вероятностью, находится ближе к ядру и имеют большую энергию взаимодействия с ядром.

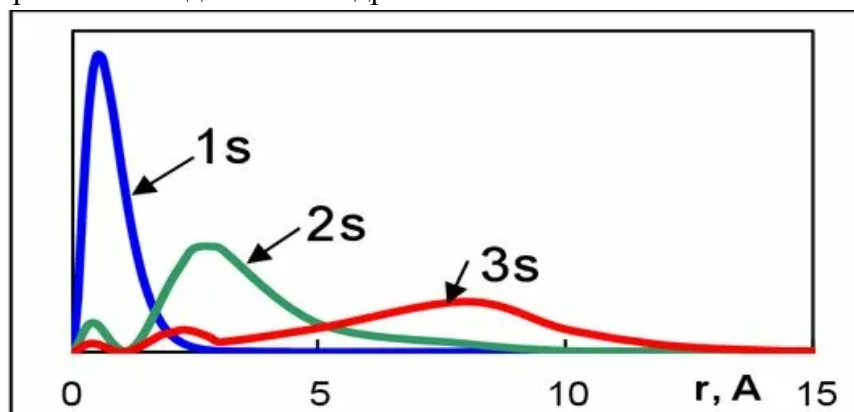


Рис. 6.3. Радиальная функция распределения

Рассмотрим, как влияют друг на друга электроны, находящиеся в одном атоме. Допустим, у нас атом с 2 электронами и зарядом ядра +2. На электрон 1 действует заряд +2 (ядро). На электрон 2 – заряд +1. Электрон 1 – имеет более низкую энергию (прочнее связан с ядром), чем электрон 2. Если у электрона 2 есть вероятность нахождения у ядра, то на него действует заряд не +1, а больше, а на электрон не +2, а меньше. Если ситуация первая, то значит, электрон 2 экранирован электроном 1 (электрон 2 не проникает под электрон 1). Данный эффект можно оценить:  $Z_{\text{эфф}} = Z - S$ , где  $S$  – константа экранирования. Константа экранирования показывает эффективные заряды ядер, которые действует на различные электроны. Для элементов 2 периода (литий, бериллий, бор и т.д.). Для бора на 1*s* действует заряд 4.68, 2*s*-электроны действует эффективный заряд – 2.58, а для 2 *p* – 2.42. На 2*s*-электроны действует > эффективный заряд ядра, чем на 2*p*-электроны. Энергия 2*s*-электронов < энергия 2*p*-электронов.

### Принцип заполнения электронных оболочек

$$Z_{\text{эфф}}(ns) > Z_{\text{эфф}}(np) > Z_{\text{эфф}}(nd) > Z_{\text{эфф}}(nf)$$

По принципу наименьшей энергии:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \\ < 5d < 6p < 7s < 5f$$

*Правило Клечковского:* электроны заполняют орбитали в порядке роста  $n + l$ . Если величины одинаковы, то с наименьшим  $n$  (посмотри на ряд выше).

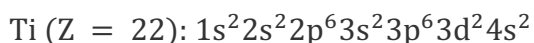
*Принцип запрета Паули:*

В атоме не существует одинаковых электронов, то есть, с одинаковым набором квантовых чисел:  $n, l, m$  и  $s$ .

*Правило Хунда (максимального спина):*

Распределение электронов идет так, что наименьшую энергию имеет конфигурация с максимальным спином.

Атом титана:

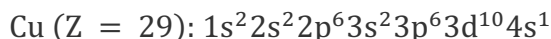




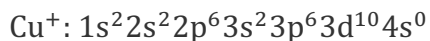
Катион титана:



Атом меди:



Катион меди:



Как видно из примеров, при образовании катионов в первую очередь удаляется электроны с s-орбитали.

## Характеристики атома

### 1. Размер атома (радиус)

Половина расстояния между центрами атомов дает радиус атома:

Металлический радиус: Na – 1.9 Å

Ковалентный радиус: Na – 1.56 Å (несколько меньше металлического)

Ионный радиус: Очень сильно зависит от координационного числа (КЧ): растет с увеличением КЧ: Na – 1.02 Å (КЧ = 6); 1.13 Å (КЧ = 6); 1.16 Å (КЧ = 6); 1.32 Å (КЧ = 6) .

При удалении одного электрона от атома, заполненным становится более низкая по энергии, наименьшая по размерам орбиталь. Размер катиона оказывается гораздо меньше нейтрального атома.

### 2. Потенциал ионизации

Потенциал ионизации – энергия, которую надо затратить для отрыва электрона от нейтрального атома.

Первый потенциал ионизации равен энергии высшей заполненной атомной орбитали с обратным знаком.

Возьмем в качестве примера литий и бериллий (на рисунке 6.5) Если рассматривать абсолютные величины. Для атома бериллия необходимо больше энергии, чем для атома лития для отрыва электрона с s уровня. А для атома бора первый потенциал ионизации будет еще ниже, чем у бериллия (понижение энергии для s уровня).

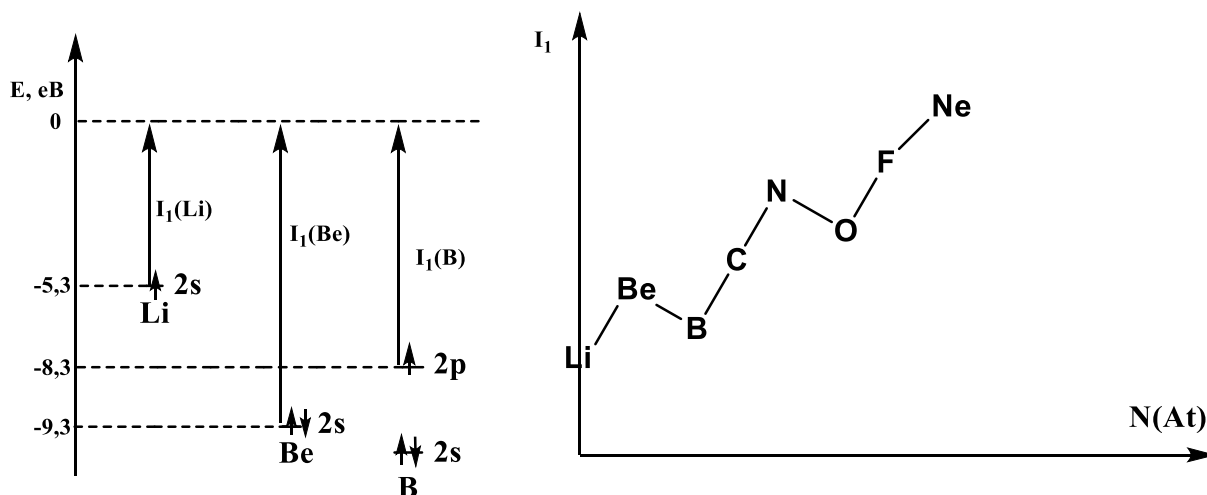


Рис. 6.4. Первый потенциал ионизации

Если двигаться по периоду, то мы увидим увеличение потенциала ионизации для атомов, у которых заполнена одна и та же орбиталь s (Li, Be), и при заполнении следующего электронного уровня мы увидим скачкообразное повышение первого потенциала ионизации, так как мы перешли на другой энергетический уровень. Кроме того, мы увидим понижение еще при переходе от азота к кислороду, так как у кислорода необходимо затратить меньше энергии для отрыва электрона, который уже спарен (меньшая энергия, чем у неспаренного).

### 3. Средство к электрону

Средство к электрону – это энергия, которую необходимо затратить для того, чтобы присоединить к атому электрон.



Если посмотреть на таблицу с величинами средства к электрону, то можно заметить, что для 1,3,4,5,6,7 группы – это величина положительная. Для 2 и 8 группы — это величины отрицательные. Это можно объяснить тем, что у 2 и 8 уровней заполненные энергетические уровни s и p, соответственно. Присоединении на более высокую орбиталь энергетически является не выгодным.

### 4. Электроотрицательность

Электроотрицательность – это сила, действующая на электроны на расстоянии ковалентного радиуса R элемента A:  $\text{ЭО}(A) = e^2 * Z_{\text{elf}}/R^2$ , где  $Z_{\text{elf}}$  – эффективный заряд атома A на расстоянии нахождения внешнего электрона. Электроотрицательность увеличивается периодически при переходе от щелочного металла к благородному газу.

### Периодический закон

В 1869 году Д.И. Менделеев сформулировал: свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находится в периодической зависимости от атомных весов элементов.

Следующая формулировка принадлежит Мозли (1913) – закон, связывающий частоту спектральных линий характеристического рентгеновского излучения атома

химического элемента с его порядковым номером. И она более правильная, так как не зависит от атомных весов.

Современная формулировка звучит так:

Свойства простых веществ, а также формы и свойств соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов.

Современный вид периодического закона отражен в периодической таблице (рис.6.5). Это длинный вариант периодической таблицы, который позволяет в явной виде отслеживать изменение электронной конфигурации от заряда ядра. В ней можно выделить блоки: s –элементы (1, 2 группа – Li, Na, K, Be, Mg и тд), p-элементы, у которых на внешнем уровне заполняются p-орбитали. d-элементы, у которых на внешнем уровне происходит заполнение d-подуровня; f-элементы, внешний уровень заполнен f-электронами.

Периодичность в изменении свойств атомов.

Закономерности:

1. Радиус в периоде уменьшается (увеличивается эффективный заряд ядра, электроны с большей энергией притягиваются к ядру)
2. Радиус в группе растет (меняется главное квантовое число, меняется уровень энергии, электрон все больше удаляется от ядра)
3. Потенциал ионизации в периоде растет (растет эффективный заряд ядра, электроны больше притягиваются к ядру, нужно больше энергии для отрыва)
4. Потенциал ионизации падает в группе (увеличение радиуса атома с увеличением главного квантового числа)
5. С увеличением n потенциал ионизации в периоде уменьшается.



Рис. 6.5. Современный вид периодической таблицы

**Основные выводы**

1. Основные характеристики атома – радиус, потенциал ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность

2. Периодический Закон - свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов.

3. Периодическая Таблица - графическое изображение Периодического Закона.

### Химическая связь

Химическая связь – это совокупность сил, удерживающих вместе два или несколько атомов или ионов.

Химическая связь – это результат одновременного действия притяжения и отталкивания сближающихся атомов.

Притяжение – а) электростатическое взаимодействие между противоположно заряженными ионами или частичными (эффективными) зарядами, б) электронное взаимодействие с образованием связывающих орбиталей, в) дисперсионные (дипольные) силы.

Отталкивание – а) электростатическое взаимодействие одноименно заряженных ионов или частичных зарядов, б) электронное взаимодействие замкнутых оболочек, в) электростатическое отталкивание сблизившихся ядер.

При сближении двух атомов, атомы начинают сближаться под действием сил притяжения, но, когда атомы сближаются на расстояние большее чем критическое, начинают действовать силы отталкивания (рис.6.6) Силы отталкивания будут препятствовать дальнейшему сближению атомов.

#### Параметры химической связи:

1. Длина связи
2. Валентный угол (взаимное расположение в пространстве между атомами)
3. Энергия связи (энергия, которую нужно затратить на разрыв связи или поглощается при образовании связи)
4. Распределение электронной плотности

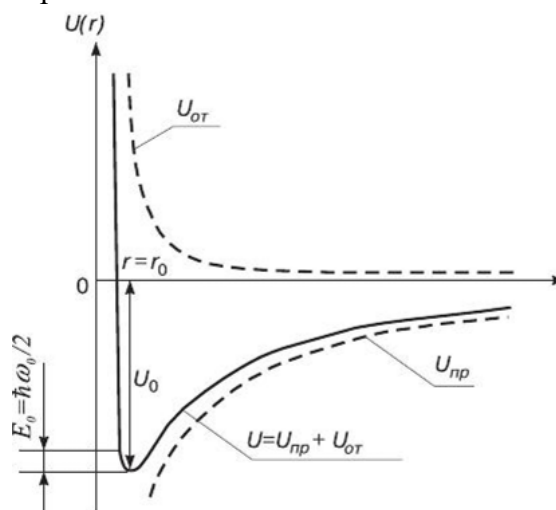


Рис. 6.6. Зависимость энергии связи от расстояния между атомами.

### Типы химической связи

1. Электронная плотность полностью смещена к одному из атомов – ионная связь (крайний случай полярной ковалентной связью).
2. Электронная плотность сосредоточена в пространстве между атомами – ковалентная связь, может быть полярной (связь образована двумя разными элементами) и неполярной (связь из одного и того же элемента)
3. Электронная плотность рассредоточена по всему кристаллу – Металлическая связь.
4. Ван-дер-ваальсова связь – диполь-дипольное взаимодействие между молекулами.

### Распределение электронной плотности

Химическая связь характеризуется распределением электронной плотности вблизи ядер, образующих молекулу. Распределение электронной плотности описывается уравнением Шредингера:  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ . Решить уравнение Шредингера – значит найти  $\Psi$  и значение её  $E$ . Точное решение существует только для  $H_2^+$ . Для более сложных систем - выбор приближений.

#### Методы описания ковалентной связи:

Метод Валентной Связи (МВС)	Метод Молекулярных Орбиталей
Полинг, Лондон, Гайтлер, Слэйтер, Льюис	Малликен, Хунд, Хюккель, Хоффман
Волновая функция электронной пары есть наложение волновых функций отдельных фрагментов	

Таблица 6.3. Сравнение методов описания ковалентной связи

Если рассмотреть атом водорода А (1) и атом водорода В (2). Рассмотрим индивидуальные волновые функции (атомы изолированы) и волновые функции при взаимодействии (электрон 1 в поле ядра В и наоборот):

$$\Psi_{H_2} = \varphi_{H_a}(1) * \varphi_{H_b}(2) + \varphi_{H_a}(2) * \varphi_{H_b}(1)$$

Индивидуальные      Взаимодействие

Метод Валентной Связи (МВС) базируется на концепции Льюиса:

Ковалентная связь образуется, если два соседних атома имеют общую электронную пару (2-х электронная 2-х центровая связь):

A-B    1 электронная пара    одинарная связь    H – F

A=B    2 электронные пары    двойная связь    O = C = O

A≡B    3 электронные пары    тройная связь    N ≡ N

Насыщаемость связи:

Правило октета:

Каждый атом объединяет электроны с соседними атомами, стремясь к достижению 8-электронной валентной конфигурации.

Пример:

$O(6e) + O(6e) = O_2(12e)$ ,  $4e$  из них общие. У каждого атома кислорода в молекуле  $O_2$  стало 8 валентных электронов ( $8 =$  ОКТЕТ). Поделенные электронные пары образуются до тех пор, пока не реализуется октет.

Резонанс:

Пример: молекула  $SO_2$  (рис.6.7)

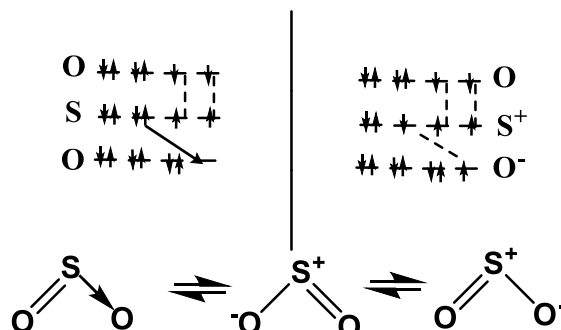


Рис. 6.7. Резонансные структуры оксида серы (IV)

У атома серы на  $p$  орбитали 4 электрона (2 спаренных, два неспаренных), у атома кислорода (аналогично). Связи могут образовываться с неспаренными электронами (между одним атомом  $S$  и  $O$ . Что делать со вторым атомом кислорода, у серы не осталось неспаренных электронов? У кислорода должна быть свободная ячейка. Кислород может спарить два электрона (нужна энергия) и сера может образовать связь по донорно акцепторному механизму. Или же атом серы может полностью перенести электрон на орбиталь атома кислорода. Сера приобретает формальный заряд  $+$ , а кислород  $-$ . И у серы получается 3 неспаренных электрона. Получается 3 связи суммарно. Но атомы кислорода равнозначны. Поэтому могут реализовываться разные структуры, получается все эти структуры находятся в резонансе (резонансные гибриды). Получается порядок связи  $SO = 1.5$ .

## Гибридизация.

Направленность связи.

Ковалентная связь имеет такой параметр как направленность. Связь образуется в каком-то направлении между атомами. Посмотрим на атом углерода. В основном состоянии 2 электрона на  $2s$ , 2 неспаренных по одному на  $2$ -х их  $3$ -х  $p$  орбиталях. Возможен переход в возбужденное состояние, когда один электрон с  $s$ -орбитали переносится на более высокую по энергии свободную  $p$ -орбиталь. В результате углерод имеет 4 неспаренных электрона и может образовать 4 ковалентные связи с атомом водорода. Молекула метана с 4 равнозначными связями. Это связано с тем, что образуется 4 одинаковых по энергии орбиталями ( $sp^3$  гибридизация). Реализуется форма тетраэдра. Валентный угол  $109^\circ 28'$ . Если в гибридизации принимает только 3 орбитали из  $4$ -х то – это  $sp^2$  гибридизация, форма – треугольник, угол  $120^\circ$ . Если только 2 орбитали –  $sp$  гибридизация, форма – гантель, угол  $180^\circ$ .

Метод валентных связей описывает и молекулу с гипервалентными орбиталями. Молекулы, для образования которых недостаточно валентных орбиталей центрального атома, называют гипервалентными.

Пример:  $PF_5$ . В возбужденном состоянии атом фосфора будет содержать 5 неспаренных электронов, по одному на уровнях:  $3s^1, 3p^3, 3d^1$ . В результате происходит гибридизация (форма орбиталей становится одинаковой) –  $sp^3d$  (форма – тригональная бипирамида, в основании – равносторонний треугольник).

### Поляризуемость связи

Когда химическая связь образуется между элементами с разной электроотрицательностью, электронная плотность между атомами смещена в сторону более электроотрицательного атома. Такая связь называется полярной. Перераспределение электронной плотности приводит к возникновению частичных зарядов на атомах.

Пример: молекула  $H-F$  (расстояние между атомами –  $d_{HF}$ ). У водорода – частичный положительный заряд, у фтора – частичный отрицательный.

Дипольный момент молекулы = Заряд \* расстояние. Единицы - Дебай (D)

$D_{HF} = \delta * d_{HF}$ ,  $D$  - вектор; Направление: от + к - (от H к F).

Для многоатомных молекул при расчете дипольного момента необходимо учитывать геометрию молекулы.

Пример: молекула воды ( $H_2O$ ) (рис.6.8), атом кислорода имеет большую ЭО, чем атом водорода. От обоих атомов водорода электронная плотность смещена к атому кислорода. Молекула имеет угловую форму и суммарно дипольный момент направлен от атомов водорода к атому кислорода как векторная сумма.

Пример:  $SO_2$ . Оба атома кислорода смещают электронную плотность к себе вдоль связи и суммарный дипольный момент будет считаться как сумма векторов.

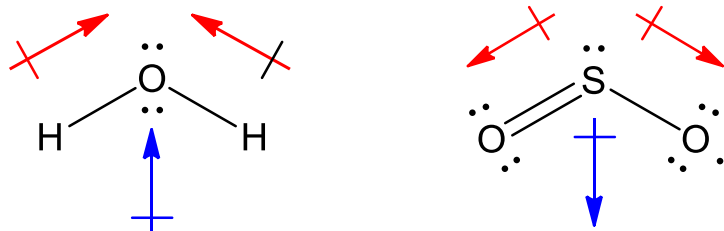


Рис. 6.8. Молекулы воды и оксида серы (IV)

Пример:  $CH_4$ , тоже есть смещение вдоль связей, но когда считаем сумму векторов, то получается, что векторы уравновешивают друг друга.

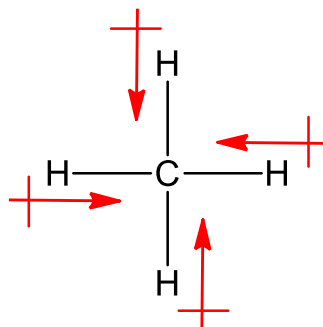


Рис. 6.9. Молекула метана

## Лекция 7. Химические связи (продолжение)

### Недостатки МВС

- Не рассматривается связь, образованная другим числом электронов:  $H_2^+$
- Нельзя объяснить магнитные свойства молекул:  $O_2$
- Нельзя предсказать и объяснить спектральные свойства молекул:  $CH_4$
- Нельзя правильно интерпретировать гипервалентные соединения:  $SF_6$

### Положения метода Гиллеспи

Правило 1. Поделенные и неподеленные электронные пары располагаются вокруг центрального атома таким образом, чтобы быть максимально удаленными друг от друга.

Число электронных пар	Координация центрального атома
2	Линейная
3	Треугольная
4	Тетраэдрическая
5	Тригонально-пирамидальная
6	Октаэдрическая

Таблица 7.1. Координация центрального атома

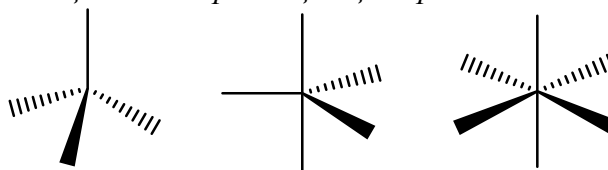


Рис. 7.1. Изображение координации центрального атома слева направо: тетраэдр, тригональная пирамида, октаэдр

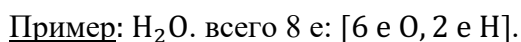
#### Пример:



4 2-х электронные 2-х центровые связи-4 пары, тип  $AB_4$ , геометрия – тетраэдр.

#### Правило 2.

Неподеленная (несвязывающая) электронная пара занимает больший объем, чем поделенная (связывающая). Отталкивание связ-связ пара < неподеленная связ.< неподел. – неподел.



2 2-х электронные 2-х центровые связи + 2 неподеленные электронные пары. Тип  $AB_2E_2$ , угол  $104.5^\circ$  тетраэдр, угловая геометрия.



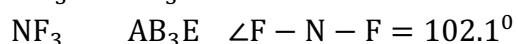
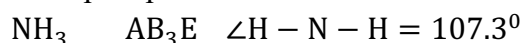
Тип	Общее число пар	Число связывающих пар	Число свободных пар	Геометрия молекул (свободные пары)	Геометрия молекулы (только связывающие пары)
AB <sub>2</sub> E	3	2	1	Треугольная	Угловая
AB <sub>3</sub> E	4	3	1	Тетраэдр	Тригональная пирамида
AB <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	4	2	2	Тетраэдр	Угловая
AB <sub>4</sub> E	5	4	1	Тригональная бипирамида	Дисфеноид

Таблица 7.2. Метод Гиллеспи

Дополнение к методу Гиллеспи

Правило 3

Объем, занимаемый электронной парой, уменьшается с ростом электроотрицательности лиганда



Правило 4

Две электронные пары одной двойной связи занимают больший объем, чем одна пара простой связи.

SOCl<sub>2</sub> 10 e : [ 6 (S) + 2(O) + 2 \* 1(Cl) ], двойная связь S = O, следовательно, AB<sub>3</sub>E, псевдотетраэдр.

Ограничения метода Гиллеспи.

1. Неприменимость к большинству соединений s и d -элементов.

NiCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 16 e : [ 10 (Ni) + 4 \* 1(Cl) + 2(q) ], 8 e пар - AB<sub>4</sub>E<sub>4</sub>, но в реальности форма тетраэдр. Описание с помощью модели Гиллеспи – неверна.

2. Невозможность предсказания инертности электронной пары:

BiBr<sub>6</sub><sup>3-</sup> – 14 e – AB<sub>6</sub>E – октаэдр? НЕТ, здесь присутствует инертная электронная пара.

**Метод молекулярных орбиталей (ММО)**

(Малликен, Хунд, Хюккель, Хоффман)

Каждый электрон движется в поле остальных электронов и всех ядер (распространение квантовомеханических законов на молекулу в целом)

Молекулярная орбиталь есть линейная комбинация атомных орбиталей (МО-ЛКАО)

$$\Psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b \quad (7.1)$$

Для любой молекулы число МО равно числу всех АО. (c<sub>j</sub>)<sup>2</sup> – степень участия данной АО в МО.

## Правила построения МО

### Правило 1:

В образовании МО принимают участие только ВАЛЕНТНЫЕ атомные орбитали.

Пример: в образовании молекулы  $O_2$  из атомов  $O$  ( $1s^2 2s^2 2p^4$ ) принимают участие только  $2s$  и  $2p$  атомные орбитали, но не  $1s$ .

### Правило 2:

Число МО равно числу АО.

Пример: если взаимодействуют ДВА атома, имеющих по  $1s$  орбитали ( $H$ ), то образуется 2 МО; если атомы 2-го периода ( $2s$  (1 орбиталь) и  $2p$  (три орбитали)), то образуются 8 МО.

При образовании молекулы бензола  $C_6H_6$  должно получиться 30 МО.

### Правило 3:

При заполнении МО электронами действуют те же правила, что и для заполнения АО: принцип запрета Паули, правило Хунда: принцип минимальной энергии (сначала заполняются МО с наименьшей энергией).

### Связывающие и разрыхляющие МО

Для молекулы  $H_2^+$  (2 ядра, 1 e)

1)  $(c_A)^2 = (c_B)^2$   $c_A = c_B$ ; ;  $\Psi = \phi_a + \phi_b$  (связывающая МО) одинаковые знаки волновых функции;  $\sigma$  или  $1\sigma_g, g$  – четный (gerade). Электроны в межатомном пространстве.

2)  $c_A = 1$ ;  $c_B = -1$ ;  $\Psi = \phi_a - \phi_b$  (разрыхляющая МО) разные знаки волновых функции;  $\sigma^*$  или  $1\sigma_u, u$  – нечетный (ungerade). Электроны вне межатомного пространства.

### Диаграмма МО для иона $H_2^+$

Атом водорода имеет  $s$ -орбиталь и электрон на ней (рис.7.2). Второй не имеет электрон на  $s$ -орбитали. Электрон обозначен стрелочкой. При образовании молекулы образуется все молекулярные орбитали – разрыхляющая (выше по энергии)-  $\sigma_{1s}^*$  и связывающая МО (ниже по энергии) -  $\sigma_{1s}$ .

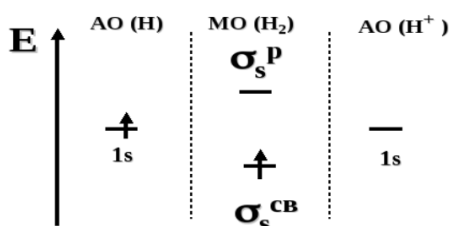


Рис. 7.2. Энергетическая диаграмма для катиона водорода

Теперь распределим электроны в этой системе. У нас один электрон. И заполнение начинается с орбитали с минимальной энергией. На связывающей орбитали оказывается один электрон. Порядок связи (П.С.) =  $\frac{n_b - n_a}{2} = 1(H_2)$ . При образовании МО молекула понижает энергию, так как связывающие МО имеют более низкую энергию, чем АО. Выигрыш тем больше, чем сильнее понижение в энергии МО. Для

молекулы  $H_2$  энергия понижается на 218 кДж/моль (на 1 электрон), соответственно, энтальпия диссоциации  $H_2$  436 кДж/моль (на 2 электрона).

### МО молекул и ионов 1го периода

Используем правило Хунда и принцип Паули. У нас 1 s-орбиталь. И при образовании молекул образуются 1 разрыхляющая и 1 связывающая орбиталь (рис.7.3). В случае с водородом оба электрона будут на связывающей орбитали. Порядок связи = 1. Если мы говорим про катион, то один электрон располагается на связывающей, порядок связи =  $\frac{1}{2}$ . Расстояние между центрами атомов увеличивается, энергия связи уменьшилась. Чем больше порядок связи, тем короче связь, тем большую энергию эта связь имеет. Если к водороду присоединим еще 1 электрон. Он будет располагаться на разрыхляющую орбиталь. Порядок связи =  $\frac{1}{2}$ . Длина связи больше, чем у катиона, энергия связи меньше, чем в катионе. Хотя порядок связи одинаковый. Это связано с эффектом разрыхления – увеличение расстояния и уменьшение энергии связи.

	$H_2^+$	$H_2$	$H_2^-$	↑ E	$He_2^+$	$He_2$
$\sigma_{1s}^*$	—	—	↑		↑	↑↓
$\sigma_{1s}$	↑	↑↓	↑↓		↑↓	↑↓
П.С.	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$	0
d, Å	1.06	0.74	1.12		1.08	—
E, кДж/моль	255	435	142		230	—

Рис. 7.3. Молекулярные орбитали для разных вариантов водорода и гелия

Аналогично посмотрим и атом и катион гелия. В молекуле гелия 4 электрона, 2 на разрыхляющей и 2 на связывающей. Порядок связи = 0. Это значит молекула  $He_2$  не существует. Что же касается катиона  $He_2^+$  - может существовать. У нас 3 электрона. Порядок связи =  $\frac{1}{2}$ . Длина связи будет меньше, чем у аниона, и энергия связи больше, чем у аниона  $H_2^-$ . Это связано с тем, что ядро заряжено больше, и, соответственно, связывающая орбиталь у катиона гелия будет ниже, чем у аниона водорода. Это называется эффект заряда.

### Образование $\sigma$ и $\pi$ связей

Для элементов 2 – ого периода становится возможным образование  $\sigma$  и  $\pi$  связей. Сигма связь может образоваться из комбинаций s – s, s – p, p – p (если расположены по линии, которая соединяет центры атомов).  $\pi$  – связь образуется, если p-орбитали перекрываются перпендикулярно плоскости, связывающей центры атомов. Чем больше степень перекрывания – тем прочнее связь,  $\sigma$  – связь всегда более прочная, чем  $\pi$  – связь.

Энергия 2s и 2p электронов во втором периоде. Для атома бора разница между энергиями электронов 2s 2p довольно мала, по сравнению с другими элементами 2 периода. Чем дальше по периоду, тем больше разница. Это приводит к тому, что по-разному происходит перекрывание s и p орбиталей. И для атома фтора оказывается невозможным перекрывание s- и p-орбиталей по  $\sigma$ -механизму. Таким образом для

молекулы  $F_2$  реализуется следующие возможные МО, показанные на рисунке 7.4. Всего у нас 8 МО, 14 е. Что соответствует тому, что каждый атом фтора имеет по 4 АО.

Молекула фтора будет иметь суммарно 14 электронов. Построим диаграмму МО молекулы  $F_2$ . Разница в энергии между  $\sigma$  и  $\pi$  **связывающими** орбиталями будет меньше, чем между  $\sigma$  и  $\pi$  разрыхляющими орбиталями. Молекула фтора будет иметь суммарно 14 электронов. Распределим их по правилам. Кратность связи = 1.

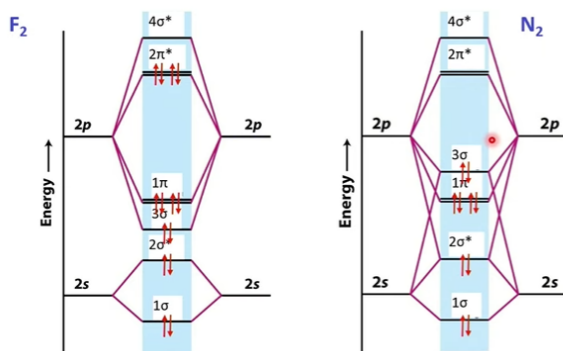


Рис. 7.4. Диаграммы МО для азота и фтора

Сравним диаграммы для азота и фтора. Для азота возможно взаимодействие 2s и 2p орбиталей по сигма механизму. Это приводит к тому, что сигма связывающая будет выше по энергии, чем пи – связывающая. Кратность связи = 3.

Энергия МО для молекул 2 периода падает с ростом заряда ядра. Резко понижается энергия  $2\sigma_z$  орбитали (для кислорода и фтора самые низкие). К чему это ведет описано выше. Посчитаем порядок связи для всего 2 периода (рис.7.5):

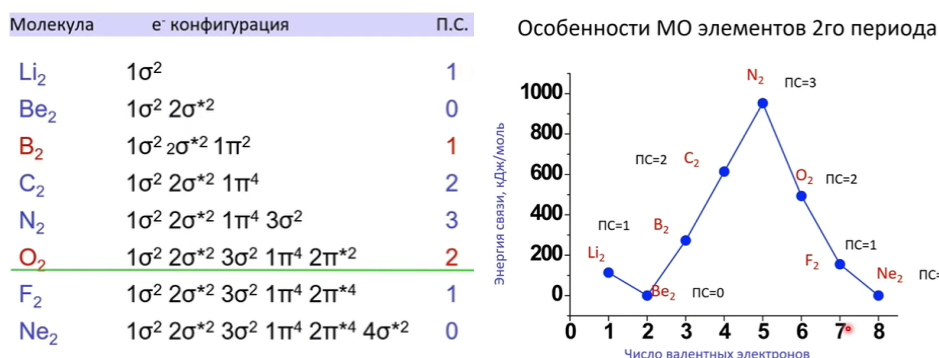


Рис. 7.5. Подсчет порядка связи для элементов 2 периода

У тех молекул, где порядок связи равен 0, образование двухатомных молекул невозможно. У кислорода в молекуле связь двойная, а у азота – тройная.

На рисунке 7.5. показаны особенности МО элементов 2-го периода. Мы увидим сначала небольшое уменьшение энергии связи (и порядка связи), потом увеличение и энергии, и порядка связи (заполнены все связывающие орбитали) до азота, а потом снова падение энергии и порядка, связанного с заполнение разрыхляющих орбиталей.

### Парамагнитные молекулы и ионы

Если молекула имеет в своем составе неспаренный электрон, то такая частица является парамагнитной. Она будет втягиваться в магнитное поле. Если же частица имеет только спаренные электроны, то она – диамагнитна, выталкивается из магнитного поля. Возвращаясь ко второму периоду, можно сказать, что неспаренные электроны есть у  $V_2$  и  $O_2$  – парамагнетики. Молекулы  $N_2$ ,  $C_2$ ,  $F_2$  – диамагнетики.

Эта способность ММО объяснять магнитные свойства молекул отличает его от МВС (невозможно объяснить магнитные свойства). При сохранении порядка связи равному 2 в молекуле кислорода, молекула имеет 2 неспаренных электрона. И если варьировать количество электронов в такой молекуле (рис 7.6.) то можно увидеть, что при удалении одного электрона ( $O_2^+$ ) – в результате остается 1 неспаренный электрон (парамагнитная частица). Если же присоединить электрон ( $O_2^-$ ) – остается 1 неспаренный электрон (парамагнитная частица). При присоединении второго электрона ( $O_2^{2-}$ ) – нет неспаренных электронов (диамагнетик).

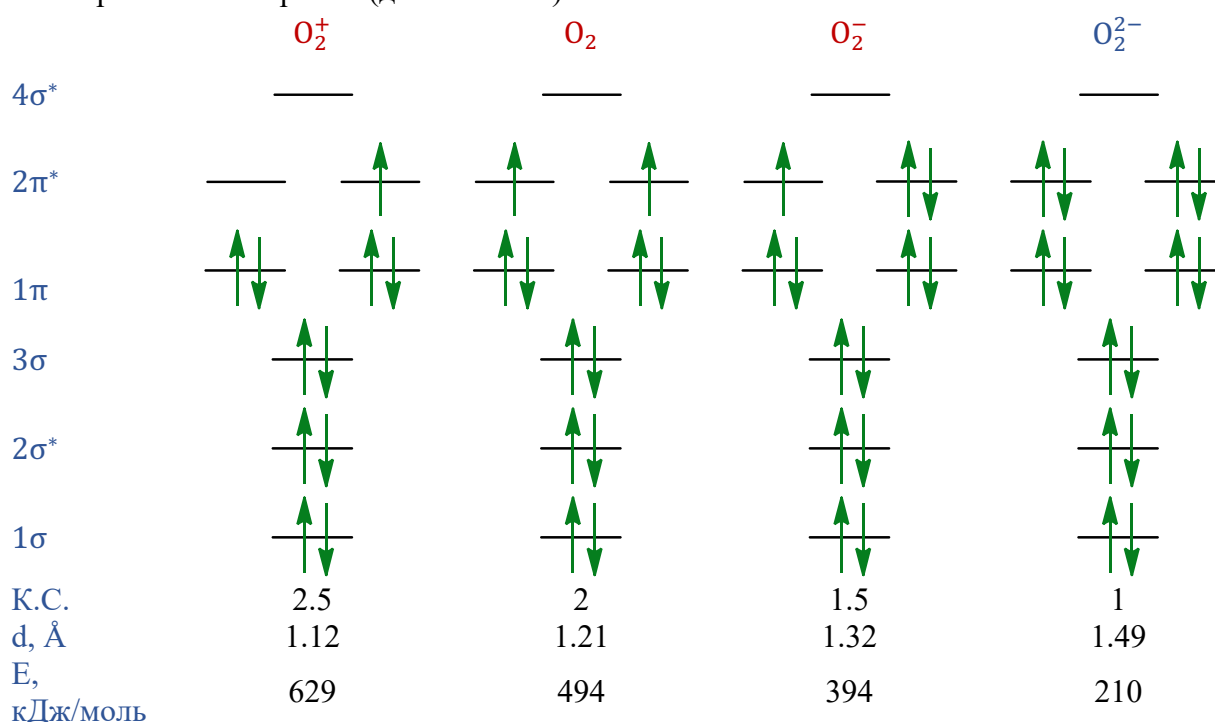


Рис. 7.6. Молекулярные орбитали для вариаций кислорода

При уменьшении количества электронов в частице кратность связи увеличивается, длина связи увеличивается и энергия связи растет, а добавление электрона приводит к уменьшению кратности связи, увеличению длины связи и уменьшению энергии связи.

### Гетероатомные молекулы

При рассмотрении гетероатомных молекул нужно учитывать изоэлектронность молекул. Молекулы, имеющие одинаковое число электронов на одинаковых орбиталях, называют изоэлектронными.

Пример:

$N_2$ : 10 валентных электрона ( $5 (2s^2 2p^3)$  у каждого N)

Изоэлектронны молекуле  $N_2$ : CN; CO;  $NO^+$ ;  $N_2$ ;  $C_2^{2-}$  (схемы как у  $N_2$ )

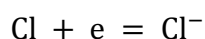
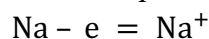
Для П. С. = 3, E, кДж/моль: 896; 1069; 1046; 946; 811

Энергия связи разная, поскольку определяется взаимным расположением орбиталей.

Пример: молекула CO. Заряд атома O выше, чем у C, то 2s-орбитали углерода оказываются выше, чем у кислорода. 2p углерода будут выше по энергии, чем у кислорода. Разница в энергии у 2s – 2p орбиталями C будет меньше, чем у O. Набор молекулярных орбиталей будет аналогичен N<sub>2</sub>. Суммарно мы имеем 4 e от углерода и 6 от O. Располагаем им по правилу наименьшей энергии (получается аналогично молекуле азота)

### Ионная связь

При обсуждении ионной связи говорят о том, что электронная плотность полностью перенесена от одного атома к другому, то есть ионная связь — это взаимодействие противоположных зарядов (положительного катиона и отрицательного аниона). Типичным примером является соединения щелочных металлов с галогенами. При этом для обоих атомов реализуется электронная оболочка инертного газа:



$E = \frac{|Z_+| * |Z_-| * e^2}{r}$  – энергия ионной связи, где r – расстояние между центрами атомов.

Характеристики ионной связи:

- 1) Ненаправленность (электростатическое взаимодействие)
- 2) Недеформируемость электронных оболочек
- 3) Энергия сильно зависит от кристаллической структуры:  $E_{\text{крист}} = A * \frac{|Z_+| * |Z_-| * e^2}{r}$ , где A – константа Маделунга (учитывает взаимное расположение катионов и анионов в пространстве)

### Ван-дер-ваальсовы силы

Ван-дер-ваальсовы силы существуют всегда между атомами и молекулами, но могут быть пренебрежимо малы при наличии ионных или ковалентных взаимодействий

Три типа ван-дер-ваальсовых сил:

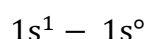
1. Диполь-дипольное притяжение (взаимодействие постоянных диполей, образование водородных связей – (HCl – HCl))
2. Индукционное притяжение (взаимодействие постоянного и наведенного диполей) – (I<sub>2</sub>-спирт)
3. Дисперсионное притяжение (взаимодействие мгновенных диполей, самое слабое) – (Ar – Ar).

## Лекция 8. Водород. Элементы I группы. Элементы II группы

### Общая характеристика элементов

Водород – самый распространённый элемент во вселенной, если рассматривать вселенную в целом – 95 % всех атомов, 75 % - от массы (хотя водород самый легкий элемент). Если рассмотреть нашу планету – 15 % от всех атомов – водород, и 0,15 % от массы планеты. Существуют разные варианты расположения водорода в периодической системе. У него не полностью заполненная электронная оболочка: 1 e на 1s-орбитали и ему не хватает 1 e до заполнения уровня (до оболочки электронного газа). И такая двойственность роднит водород с щелочными металлами и галогенами. Сравним водород с галогенами и щелочными металлами:

#### Щелочные металлы



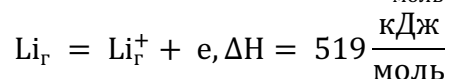
Имеет 1 валентный электрон

Восстановитель

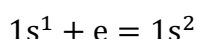
Простые спектры

НО:

Высокая энергия ионизации ( $I_A$ ):  $H_r = H_r^+ + e, \Delta H = 1310 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$



#### Галогены



Недостает одного валентного электрона до оболочки инертного газа

Гидриды:  $Li^+H^-$ ;  $Li^+Cl^-$

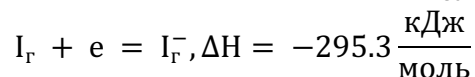
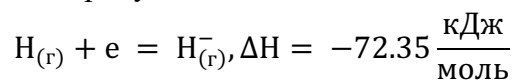
Двухатомные молекулы:  $H_2$  и  $F_2$ .

Слабое межмолекулярное взаимодействие:

	$H_2$	$F_2$
$T_{пл}$	- 259°C	- 223°C
$T_{кип}$	- 253°C	- 187°C

НО:

Низкое сродство к электрону:

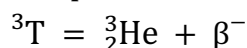
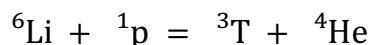


В таблице 8.1 показаны изотопы водорода. Напоминание: изотопы – это атомы, в ядрах которых одинаковое количество протонов, но разное количество нейтронов. Изотопы одного элемента обладают одинаковыми химическими свойствами. Протий и дейтерий являются стабильными изотопами, в отличие от радиоактивного трития (довольно большой период полураспада). Кроме того, если посмотреть на физические свойства молекул из протия и дейтерия: то увидим, что температура кипения будет чуть выше и, аналогично, энергия связи будет чуть выше (таблица 8.2).

	$^1\text{H}$	$^2\text{H(D)}$	$^3\text{H(T)}$
Название	протий	дейтерий	Тритий
распростр. в природе	99.984 %	0.016%	$10^{-15}\%$
масса изотопа	1.0078	2.0141	3.0160

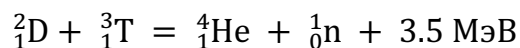
Таблица 8.1. Изотопы водорода

Уравнение получения Т:



Распад трития

Водородная бомба:

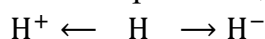


**Сравнение свойств  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$**

	$\text{H}_2$	$\text{D}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{D}_2\text{O}$
Температура кипения, °C	-252.8	-249.7	100.0	101.4
Энергия связи Э-Э, кДж/моль	436.0	443.3	463.5	470.9

Таблица 8.2. Сравнение свойств водорода и дейтерия

Рассмотрим свойства атомарного водорода:



Радиус 0.21 А 0.37 А 1.33 А

Эл. конф.  $1s^0$   $1s^1$   $1s^2$

$\text{H} - e = \text{H}^+$  (протон)  $I_1 = 13.6 \text{ эВ}$  (1312 кДж/моль)

$\text{H} + e = \text{H}^-$  (гидрид)  $A_e = 0.75 \text{ эВ}$  (72.35 кДж/моль)

$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$  (гидроксоний);  $\Delta_f H_{298}^0 = -1091 \text{ кДж/моль}$

Молекулярный водород:

$\text{H}_2$  газ без цвета, запаха и вкуса. Плохо растворим во всех растворителях.

$T_{\text{пл}} = -259.3^\circ\text{C}$  (13.7 К);  $T_{\text{кип}} = -252.7^\circ\text{C}$  (20.3 К);  $\Delta_{\text{ат}} H_{298}^0 = 435 \text{ кДж/моль}$

Последняя величина связана с тем насколько низко расположена по энергии связывающая орбиталь по сравнению с атомными.

Для водорода мы можем получить молекулярные ионы:

Катион  $\text{H}_2^+$ :  $\sigma_{\text{св}}^1$  п. с. =  $\frac{1}{2}$ ; анион  $\text{H}_2^-$   $\sigma_{\text{св}}^2 \sigma^{*1}$  п. с. =  $1/2$

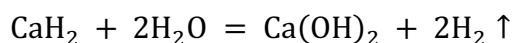
Для водорода существуют две модификации: орто- и пара- водород  $\text{H}_2$ . Они отличаются разными спинами ЯДЕР. Для орто-водорода (75% от всех молекул водорода) – спины ядра сонаправлены. Для пара-водорода (25%) спины разнонаправлены.



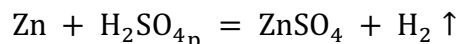
## Получение водорода

### 1. Получение в лаборатории

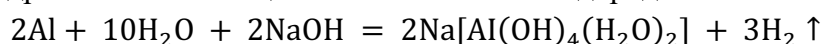
При взаимодействии гидридов металлов с водой получается гидроксид металла и водород:



При взаимодействии цинка с разбавленными кислотами (обычно серная или соляная кислота) получается соль цинка и водород:

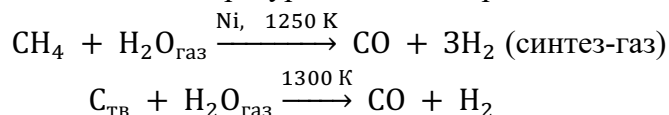


Водород может быть получен при действии алюминия на раствор щелочи. Получается гидроксиалюминат щелочного металла и водород:

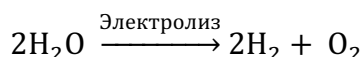


### 2. Получение в промышленности

В промышленность обычно используют такие реакции, которые протекают в газовой фазе и требуют больших температур и катализаторов:



### 3. Электролиз воды



Катод:  $3\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e} \xrightarrow{\text{Pt}} \text{H}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

Анод:  $4\text{OH}^- - 4\text{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

## Свойства водорода

Особенность  $\text{H}_2$ : низкая реакционная способность связана с высокой энергией связи:  $E(\text{H}-\text{H}) = 435 \text{ кДж/моль}$ . Если посмотреть на температуру зависимость диссоциации водорода, то увидим, что степень диссоциации  $\alpha$  растет:

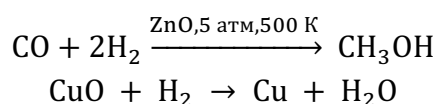
$$\text{H}_{2\text{r}} = 2\text{H}_{\text{r}}, T = 2000 \text{ K}, \alpha_{\text{H}_2} = 0.0405 \%; T = 3000 \text{ K}, \alpha_{\text{H}_2} = 7.85\%.$$

На холоде в темноте реагирует только с  $\text{F}_2$ :

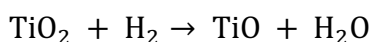


Для того, чтобы водород успешно вступал во взаимодействие, нужно активировать либо гомолитический (образование одинаковых частиц), либо гетеролитический (образование разных частиц) разрыв связи.

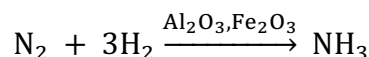
- Активация гетеролитической диссоциации  $\text{H}_2$  (реакции катализируются оксидами – облегчают разрыв связи внутри газообразным молекула):



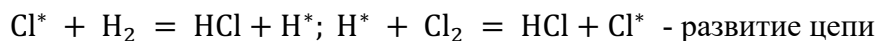
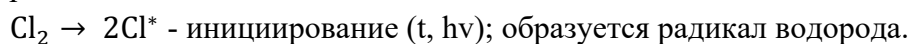
Если восстановление не может пройти до простого вещества, происходит восстановление до более низких степеней окисления:



Другой пример реакции, где катализатором также выступает оксид:



2. Некоторые реакции протекают по цепному механизму и это требует активации гомолитического разрыва связи Н-Н. Примером являются радикальные цепные реакции:

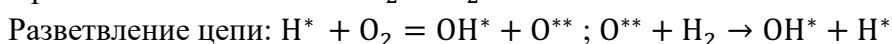
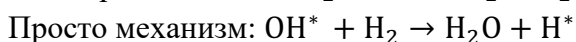
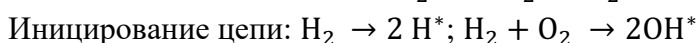
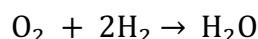


Данный цепной механизм взаимодействия водорода с галогенами и кислородом определяет взрывоопасность водорода. Для реакции взаимодействия водорода и кислорода существует определенная область условий (рис.8.1), в которых реакция идет гладко (без взрыва), однако при превышении температуры или давления реакции происходит со взрывом (в этих условиях происходит цепная реакция)



Рис. 8.1. Зависимость давления от температуры для реакции водорода с кислородом

Причиной этого процесса является сочетание простого и разветвленного цепного механизма реакции. Разберем на примере:



При разветвлении цепи образуется множество новых радикалов. На рисунке 8.1 в белой области реакции протекает по простому механизму, в коричневой по разветвленному.

### Применение водорода

- Производство металлов
- Производства аммиака, пластика, удобрении
- Производство ракетного топлива
- Органический синтез ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )
- В пищевой промышленности (маргарин)
- Топливные элементы, новые источники энергии

Водород может образовывать химические связи с различными элементами. Величина ЭО по шкале Полинга составляет 2.1. Если водород образует связь с элементом, у которого больше ЭО, то водород приобретает частичный положительный заряд ( $H^{\delta+} - S^{\delta+} - H^{\delta+}$ ). Если же водород образует связь с элементом, который имеет меньшую ЭО, то водород имеет частично отрицательный заряд ( $Na^{\delta+} - H^{\delta-}$ ). Чем выше ЭО элемента, с которыми образуется связь в соединении, тем больше энергия связи между водородом и этим элементом. Энергия связи также связана со стандартной энергией Гиббса образования бинарных гидридов s – и p –элементов. Для элементов 2-го периода величина энергии образования будет зависеть от энергии связи внутри молекула и от ЭО соответствующего элемента. Для HF будет самая большая по модулю, но отрицательная величина, что говорит о том, что реакция образования протекает с большим тепловым эффектом.

### Водородная связь

Помимо связей внутримолекулярных водород способен на образование вне молекулярных связей. Водородная связь образуется между связанными водородом и наиболее электроотрицательными элементами, имеющими неподеленную электронную пару. Природа данного взаимодействия:

- Диполь -дипольное взаимодействие (рис. 8. 2 а)
- Донорно-акцепторное взаимодействие (рис. 8.2.б)

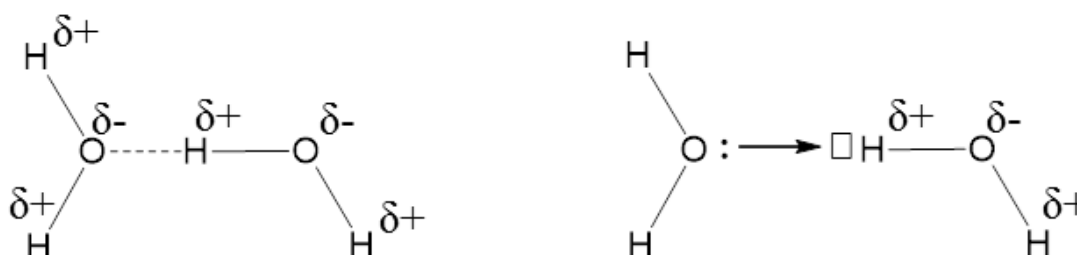


Рис. 8.2. Образование водородных связей

Образование межмолекулярных водородных связей приводит к тому, что элементы 15, 16, 17 групп, первые члена ряда (кислород, азот и фтор), а точнее их водородные соединения имеют более высокие температуры кипения, чем другие члены ряда. Сравнивая энергию водородной связи с ковалентной внутримолекулярной связью, то можно заметить, что водородная связь более слабая. Пример:  $E(H-O) = 464$  кДж/моль;  $E(H-OH \cdots OH_2) = 22$  кДж/моль).

### Гидриды

Гидриды, образуются для разных элементов. В зависимости от того, с каким элементом связан водород, гидриды формируют разные структуры:

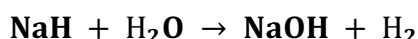
- Для щелочных и щелочноземельных металлов характерно образование солеобразных соединений. По свойствам близки к солям щелочных металлов. Водород имеет заряд -1.
- Для элементов p-блока. Водородные соединения имеют молекулярную структуру (вода, аммиак, фтороводород)

- Некоторые переходные металлы образуют металлические гидриды (V, Cr, Pd, Ti, Sr). По сути, водород растворяется в металле, образуя связь Me – H, фактически сохраняя свойства металлов.
- Be, Mg, Cu, Zn, Al – образуют полимерные гидриды.
- Некоторые элементы не образуют соединений с водородом (благородные газы, Mn, Fe, Co, Ni, Pt, Au и т.д.)

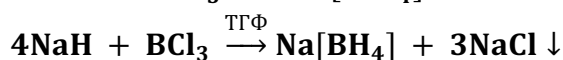
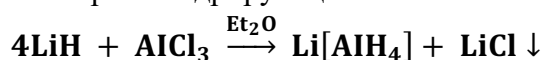
### Солеобразные гидриды



При взаимодействии с водой образуется гидроксид металла, при этом выделяется водород:



Гидриды выступают в роли гидрирующих агентов и восстановителей:



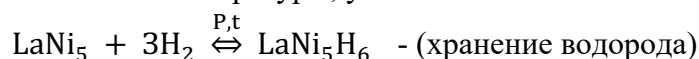
Солеобразные гидриды обладают структурами галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов – ионные соединения!

### Металлические гидриды

Для металлических гидридов характерна металлическая проводимость, нестехиометричность (нет строгого кратного соотношения атомов):

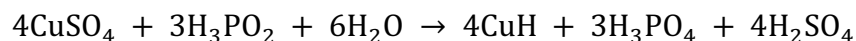


Под давлением можно увеличить содержание водорода в соответствующем гидриде или при увеличении температуры, уменьшить:



### Полимерные гидриды

Устойчивы к действию воды и разбавленных кислот и имеют полимерную структуру, в которой атомы металла связаны между собой мостиковыми атомами водорода.



### Вода

Поскольку кислород более ЭО атом, чем водород, то степень окисления водорода в H<sub>2</sub>O равна -1. Свойства воды:

$$\Delta_f G^\circ_{298} = -237.1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \varepsilon_{298} = 78.39; \mu = 1.84 \text{ D}; d_{\text{ж}} = 1 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$

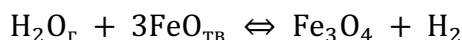
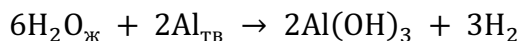
$$d_{\text{тв}} = 0.92 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}; sp^3 \text{ – гибридикация } \text{AB}_2\text{E}_2 \text{ – по Гиллеспи.}$$

Вода подвергается автопротолизу:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-; K_w = 1 \cdot 10^{-14}$

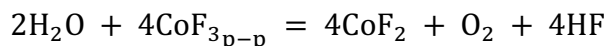
$\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$  выступает в качестве основания

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$  выступает в качестве кислоты

Вода может является окислителем:



Вода может является восстановителем:



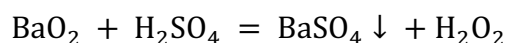
За счет водородных связей вода имеет определенную структуру. В кристалле она образует 6-ти членные кольца. Кроме того, возможно образование так называемых клатратов (пример:  $(\text{Xe})_2(\text{CCl}_4)_6 * 46\text{H}_2\text{O}$ ).

### Пероксид водорода

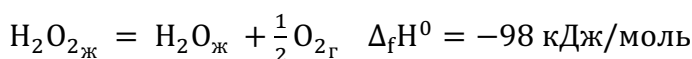
$\text{H}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$  - бледно-голубая жидкость  $T_{\text{пл}} = -0.4^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{кип}} = 152^\circ\text{C}$  (с разложением);

$\Delta_f G^\circ_{298} = -120.5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ ;  $\mu = 1.57 \text{ D}$ .

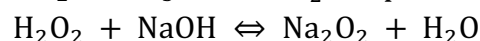
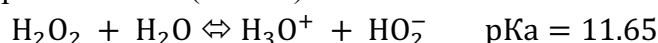
Получение:



Разложение:

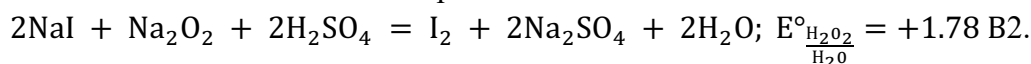


Выступает в роли кислоты(слабой):

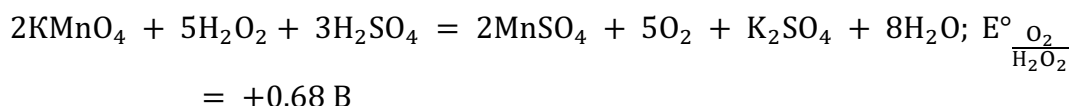


### Окислительно-восстановительные свойства $\text{H}_2\text{O}_2$

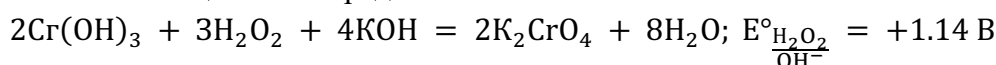
Сильный окислитель в кислой среде:



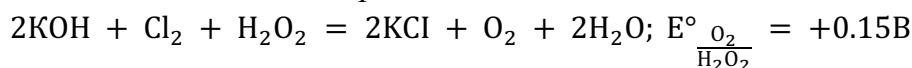
Восстановитель в кислой среде:



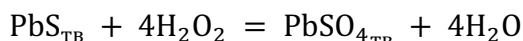
Окислитель в щелочной среде:



Восстановитель в щелочной среде:



Гетерогенный окислитель:



### Щелочные металлы (1 группа)

Представителями первой группы кроме водорода являются: Li, Na, K, Rb, Cs. Общим свойством для элементов первой группы является их электронная конфигурация (см. таблицу 8.3). Вниз по группе увеличивается радиус атома и катиона. Первый потенциал ионизации уменьшается вниз по группе (катион цезия образуется проще, чем

катион лития). Уменьшается величина ЭО (для соединения цезия будет характерно более ионный тип связи, чем у лития). Степени окисления у всех будут одинаковые.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Электронная Конфигурация	(He)2s <sup>1</sup>	[Ne]3s <sup>1</sup>	[Ar]4s <sup>1</sup>	(Kr)5s <sup>1</sup>	[Xe]6s <sup>1</sup>
R <sub>m</sub> (А)	1.52	1.86	2.31	2.44	2.62
R <sub>m+</sub> (А)	0.74	1.02	1.38	1.49	1.70
I <sub>1</sub> (кДж/моль)	520.2	495.8	418.8	403.0	375.7
χ <sup>P</sup>	0.98	0.93	0.82	0.82	0.70
С.О.	0, +1	0,+1	0, +1	0.+1	0,+1

Таблица 8.3. Свойства элементов 1-й группы

Рассмотрим первый потенциал ионизации щелочных металлов и радиус. Тут можно выделить подгруппу калия (K, Rb, Cs - они обладают близкими свойствами и относительно близкими потенциалами ионизации и радиусами), литий (самый большой потенциал ионизации и самый маленький радиус) и натрий (промежуточное положение между подгруппой K и Li).

Посмотрим на физические свойства металлов, как простых веществ (таблица 8.4.). Температура плавления падает вниз по группе (цезий плавится в руках). Температура кипения аналогично понижается от лития к цезию (чем больше атом металла, тем больше плотность и больше расстояния металл-металл, что ослабляет данную связь, и температура кипения падает). Плотность увеличивается вниз по группе (увеличение размера атома). Первый электронный потенциал (восстановление металла из катиона) имеет немонотонный характер: уменьшает при переходе от натрия к цезию, но самый маленький у лития. Такая аномалия связана с очень большой энергией гидратации ионов лития. Энергия атомизации (тепловой эффект перехода из твердого состояния в газообразное) уменьшается при переходе от лития к цезию. Энергия связи металл – металл уменьшается вниз по группе. Цвета пламени представлены в таблице 8.4.

#### Природные минералы

Li: Сподумен LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

K: Сильвин KCl; Карналлит KCl \* MgCl<sub>2</sub> \* 6H<sub>2</sub>O Сильвинит KCl \* NaCl

Na: Галит NaCl; Мирабилит Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> \* 10H<sub>2</sub>O; Бура Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> \* 10H<sub>2</sub>O; Криолит Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>

Rb, Cs: сопутствуют калию

	Li	Na	K	Rb	Cs
Т.пл. (°С)	180	98	64	40	29
Т.кип. (°С)	1342	883	759	688	671

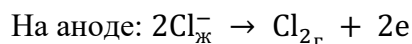
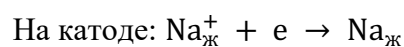
d (г/см <sup>3</sup> )	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90
E <sub>M+/M</sub> (В)	-3.04	-2.71	-2.94	-2.92	-3.03
Δ <sub>ат</sub> Н <sup>о</sup> <sub>298</sub> (кДж/моль)	161	108	90	82	78
E <sub>M,м</sub> (кДж/моль)	110	74	55	49	44
Цвет в пламени	Красный	Желтый	Фиолетовый	красно-фиолет.	голубой

Таблица 8.4. Характеристика простых веществ I группы

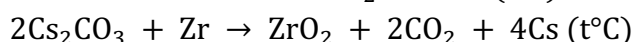
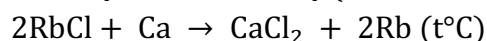
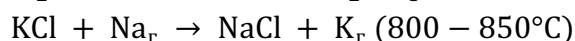
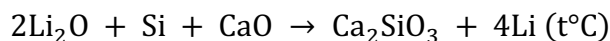
### Получение металлов I группы

#### Промышленное получение натрия (процесс Даунса):

Электролиз расплава NaCl + CaCl<sub>2</sub> при 580°C (у такой смеси более низкая температура плавления):

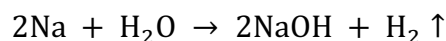


#### Получение других металлов:



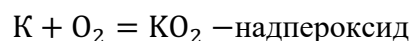
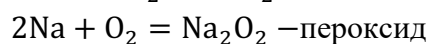
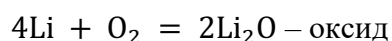
### Основные химические свойства

#### 1. Взаимодействие с водой:

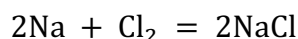


Реакция идет бурно для всех металлов.

#### 2. Окисление кислородом:

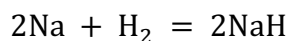


#### 3. Окисление галогенами:

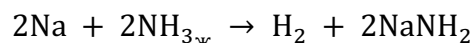


Реакция идет бурно для всех металлов и галогенов.

#### 4. Образование солеобразных гидридов:



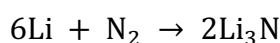
#### 5. Растворение в жидком аммиаке:



Реакция аналогично взаимодействию с водой.

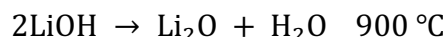
### Особые свойства лития

#### 1. Литий реагирует с азотом, образуя устойчивый нитрид:



#### 2. Литий реагирует с углем, образуя карбиды Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub> и Li<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.

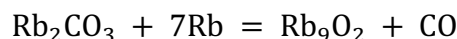
3. Фторид, карбонат и фосфат лития плохо растворимы в воде.
4. Литий не образует квасцов.
5. Гидроксид лития разлагается при нагревании:



Другие гидроксиды металлов 1 группы плавятся без разложения. Растворимость гидроксидов растёт вниз по группе. Кроме того, с ростом размера катиона наблюдаем увеличение силы основания.

### Особые свойства рубидия и цезия

Образуют субоксиды:

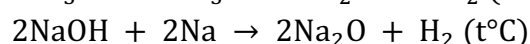
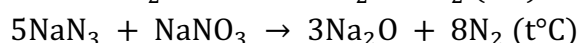
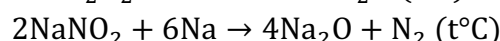
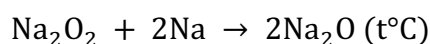


Аналогично:  $\text{Rb}_6\text{O}$ ,  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ ,  $\text{Cs}_4\text{O}$ ,  $\text{Cs}_7\text{O}$

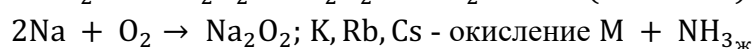
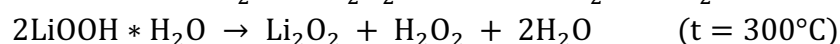
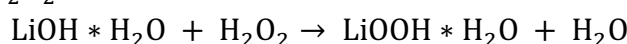
### Оксиды, пероксиды, надпероксиды и озониды

1. Получение:

Оксидов  $\text{M}_2\text{O}$ :

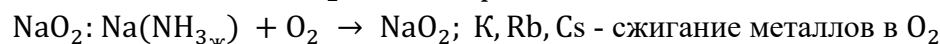


Пероксидов  $\text{M}_2\text{O}_2$ :



Надпероксидов  $\text{MO}_2$ :

$\text{LiO}_2$ : синтез при 15K



Озонидов  $\text{MO}_3$  ( $\text{M} = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ):

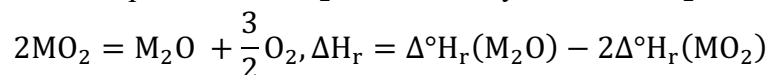


Самопроизвольно:  $\text{KO}_3 \rightarrow \text{KO}_2 + 1/2\text{O}_2, \Delta^\circ G_r = -34 \text{ кДж}$

Кислородные соединения устроены по-разному и их устойчивость зависит от некоторых параметров. Для мелких катионов устойчивы соединения с мелкими анионами; для крупных катионов – с крупными анионами (смотри окисление щелочных металлов кислородом). Из этого следует правило: наиболее устойчивы соединения с близкими по размеру ионами.

Пример 1:

Разложение надпероксидов:  $\text{MO}_2$  – наименее устойчив  $\text{LiO}_2$ , наиболее  $\text{CsO}_2$ :



Пример 2:

Растворимость солей

Правило: Растворимость солей с близкими по размеру ионами невелика



Причина - высокая энергия решетки солей

$$\Delta H_{\text{растворения}} = U_{\text{кр.реш.}} + \Delta H_{\text{гидратации}}$$

$\text{Li}^+$  : малорастворимы соли с маленькими анионами:  $\text{LiF}$ ;  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Li}_3\text{PO}_4$

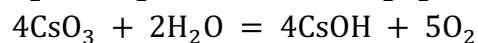
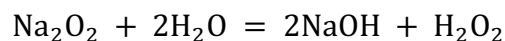
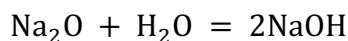
$\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  : малорастворимы соли с крупными анионами:

Гидротартраты  $\text{MHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , хлораты  $\text{MClO}_3$ , перхлораты  $\text{MClO}_4$ ,  
гексахлороплатинаты  $\text{M}_2[\text{PtCl}_6]$

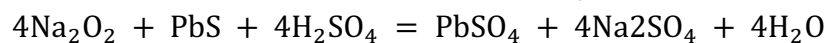
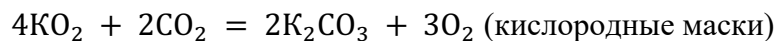
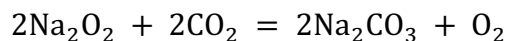
$\text{Na}^+$ : гексагидроксоантимонат  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$

### Химические свойства кислородных соединений

Взаимодействие с водой:



Окислительные свойства:



## Лекция 9. Элементы 2-й группы

### Общая характеристика элементов

Переходим ко второй группе периодической системы, в которую входят Be, Mg, Ca, Sr, Ba. Ra – радиоактивный металл и его в данном курсе не рассматривают, но все химические свойства можно проследить исходя из свойств других элементов в группе. Рассмотрим свойства элементов 2 группы (смотри таблицу 9.1). На внешнем валентном слое оказываются 2 электрона на s-уровне. Радиус атома и радиус катиона при переходе от бериллия к барию увеличивается. Первый и второй потенциал ионизации уменьшаются вниз по группе. Электроотрицательность уменьшается от Be к Ba (усиливаются основные свойства). Степени окисления всего 2: 0, +2. Координационное число – количество ближайших соседей в кристаллической структуре или молекуле. Особенности данного параметра смотрите в таблице 9.1.

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Электронная конфигурация	[He]2s <sup>2</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup>	[Ar]4s <sup>2</sup>	[Kr]5s <sup>2</sup>	[Xe]6s <sup>2</sup>
Rm(А)	1.12	1.60	1.97	2.15	2.17
Rm <sup>2+</sup> (А)	0.27	0.72	1.00	1.18	1.35
I <sub>1</sub> , (кДж/моль)	899.5	737.7	589.8	549.5	502.8
I <sub>2</sub> , (кДж/моль)	1757	1451	1145	1064	965
χ <sup>P</sup>	1.57	1.31	1.00	0.95	0.89
С.О.	0, +2	0, +2	0, +2	0, +2	0, +2
КЧ	4	4,6	6, 7, 8	6, 7, 8, 9, 10,12	6, 7, 8, 9,

Таблица 9.1. Свойства элементов 2 группы

Рассмотрим, как меняется 1 и 2 потенциалы ионизации. 2-й потенциал больше, чем 1-й (второй отвечает за отрыв электрона от уже положительного иона). При переходе Be к Mg и Ca существенно понижается 2-й потенциал ионизации (Ca проще образует катион, чем Be). При переходе от Ca к Be потенциал тоже понижается, но уже не так резко, как в первом случае (увеличивается радиус электрон слабее связан с ядром). По данному признаку можно выделить щелочно-земельные металлы (ЩЗМ): Ca, Ba, Sr.

При сравнении свойства ионов 1 и 2 группы, то заметим, что с увеличением номера периода для обеих групп наблюдается увеличение радиуса. Для элементов 2-й группы радиус меньше, чем 1-й. (заряд ядра больше, сильнее притягиваются электроны, радиус меньше). Отношение заряда к радиусу в зависимости от номера периода (размера атома) у бериллия будет сильно выше, чем у других элементов. Из-за этого эффекта у бериллия высокая ковалентность связи даже с кислородом. Mg занимает промежуточное положение между Be и ЩЗМ.

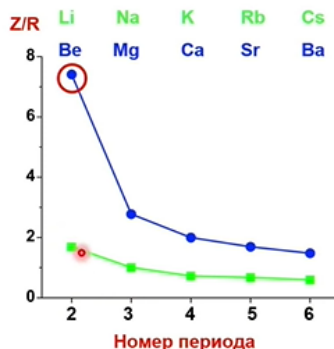


Рис. 9.1. Отношение заряда к радиусу для элементов 1 и 2 периодов

#### Свойства металлов 2 группы

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Т.пл. (°C)	1280	650	850	768	714
Т.кип. (°C)	2472	1090	1494	1382	1805
$d$ (г/см <sup>3</sup> )	1.85	1.74	1.54	2.62	3.51
$E \left( \frac{M^{2+}}{M} \right)$ (В)	-1.85	-2.38	-2.87	-2.89	-2.90
$\Delta_{\text{ат}} H^{\circ}_{298}$ (кДж/моль)	324	146	178	164	178

Таблица 9.2. Свойства простых веществ 2 группы

Перейдем к свойствам простых веществ металлов 2 группы. Температура плавления и кипения понижаются. Плотность увеличивается. Стандартный электродных потенциал всегда отрицательный и понижается вниз по группе (Ba самый сильный восстановитель). Стандартная энтальпия атомизации понижается. В отличие от 1-ого периода ЩЗМ имеют разную кристаллическую структуру (сильно меняется координационное число). Be, Mg имеют гексагональную плотнейшую упаковку, а Ca, Sr реализуется гранецентрированная кубическая упаковка.

Из минералов наибольшую распространённость имеют магний и кальций. Примеры минералов:

Be: берилл, изумруд, аквамарин  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ; хризоберилл  $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$

Mg: магнезит  $\text{MgCO}_3$ , доломит  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , оливин  $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$  карналлит  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , тальк  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Ca: гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , мел, мрамор, известняк  $\text{CaCO}_3$ , апатит  $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH, Cl, F}))$ ; флюорит  $\text{CaF}_2$

Sr: стронцианит  $\text{SrCO}_3$ , целестин  $\text{SrSO}_4$

Ba: барит  $\text{BaSO}_4$ , витерит  $\text{BaCO}_3$ .

#### Вскрытие берилла

Берилл является алюмосиликатом (довольно инертное соединение), и чтобы достать бериллий в чистом виде (используется в легких сплавах), придумали несколько методов вскрытия(перевод в растворимое состояние) такого минерала.

1. Серноокислый метод:

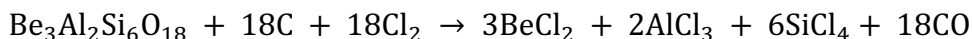
а) термообработка берилла (1650°C);

б)  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$ , (300°C):



в) нейтрализация  $\text{NH}_{3\text{aq}}$ ; г) отделение 70% Al в виде квасцов  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

2. Хлоридный метод:

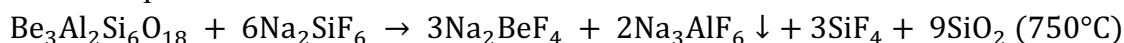


3. Щелочной метод:



Далее подкисление и фильтрация  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

4. Фторидный метод:



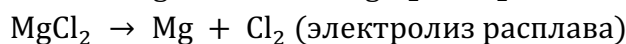
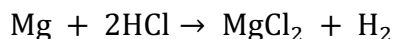
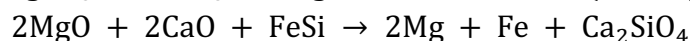
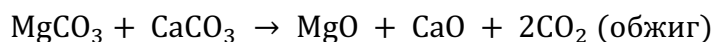
### Получение металлов

Получение бериллия:

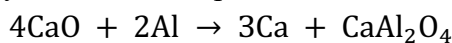
а) Электролиз расплава  $\text{BeCl}_2 : \text{NaCl} = 1 : 1$  (масс.); 350°C

б)  $\text{BeF}_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{MgF}_2 + \text{Be}$ ; 1200°C

Получение магния:



Другие металлы получают алюмотермией:



Sr, Ba - аналогично Ca.

### Применение металлов второй группы

Бериллий:

1. конструкционные сплавы;
2. ядерные реакторы (замедлители нейтронов)
3. окошки рентгеновских трубок

Магний:

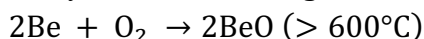
1. Конструкционные сплавы (Mg/Al)
2. Медицина (MgO - жженая магнезия)

Кальций:

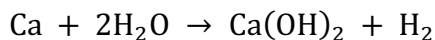
1. Металлотермия
2. Строительство, химическая промышленность ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )

### Основные химические свойства

1. Все металлы взаимодействуют с  $\text{O}_2$ ; Be и Mg – с  $\text{N}_2$ :

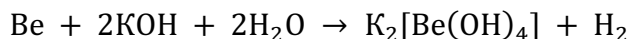


2. Ca, Sr, Ba реагируют с водой, магний - при нагревании:

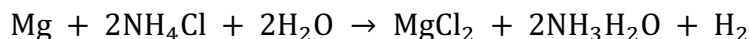


3. Все металлы реагируют с кислотами

4. Бериллий растворяется в щелочах:

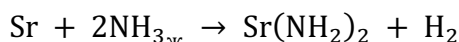


5. Магний растворим в  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , бериллий – в  $\text{NH}_4\text{F}$ :



6. Все металлы реагируют с галогенами, серой и фосфором

7. Ca, Sr, Ba растворяются в жидком аммиаке:

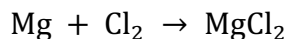


### Галогениды металлов 2 группы

Рассмотрим галогениды металлов второй группы. Тут есть несколько любопытных особенностей. Температуры фторидов существенно выше, связано это с тем, что у фтора высокая ЭО и все фториды второй группы – ионные соединения (высокая энергия связи – высокая температура плавления). Хлориды, бромиды, иодиды бериллия имеют низкую температуру плавления. Однако при увеличении размера катиона происходит увеличение щелочных свойств и увеличивается ионность связи ( $\text{BaCl}_2$  – ионное соединение).

### Получение и свойства $\text{MX}_2$

1. Прямое галогенирование



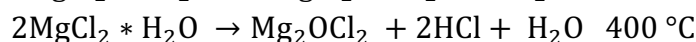
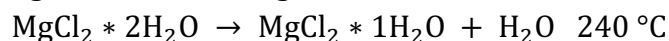
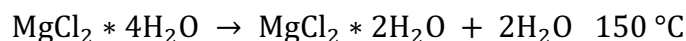
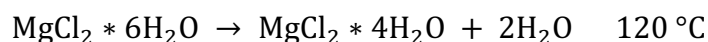
2. Галогенирование оксидов



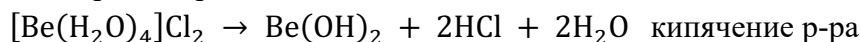
3. Обезвоживание гидратов в токе  $\text{HCl}$  (кроме Be)



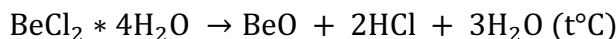
4. Образование оксогалогенидов



5. Гидролиз хлорида бериллия



или сухой:



Получать безводные галогениды бериллия НЕЛЬЗЯ из водного раствора.

### Оксиды металлов 2 группы

В таблице 9.3 представлены физические свойства оксидов 2 группы. Они имеют высокие температуры плавления, с некоторым понижением для оксида бария. У всех

оксидов отрицательная энтальпия образования (энергетически выгодный процесс). При переходе от оксида бериллия к оксиду бария понижается твердость.

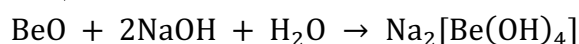
	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Т. пл., °С	2470	2850	2614	2420	1920
$\Delta H^\circ_{298}$ кДж/моль	-598	-602	-636	-590	-558
Твердость	9.0	6.5	4.5	3.5	3.0
К.Ч.	4	6	6	6	6

Таблица 9.3. Свойства оксидов 2 группы

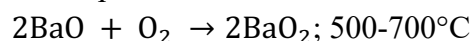
Свойства:

1. Растворяются в кислотах (кроме оксида бериллия)

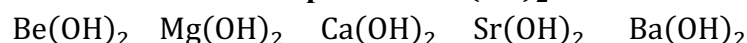
2. BeO растворяется в щелочах



3. SrO и BaO окисляются до пероксида

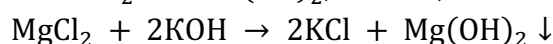
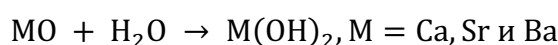


#### Гидроксиды $\text{M}(\text{OH})_2$

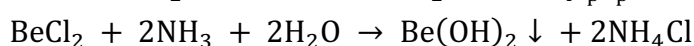
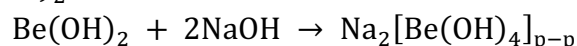


Рост основности  $\rightarrow$

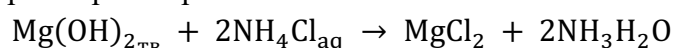
Получение:



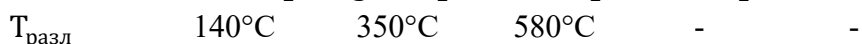
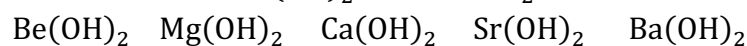
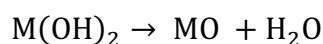
Амфотерность  $\text{Be}(\text{OH})_2$ :



$\text{Mg}(\text{OH})_2$  растворим в растворах солей аммония:



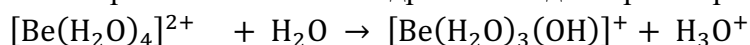
Термическая устойчивость



Температура разложения гидроксидов по группе растет, аналогично растет растворимость гидроксидов (гидроксид бария – плохо растворимое соединение, а бария – хорошо).

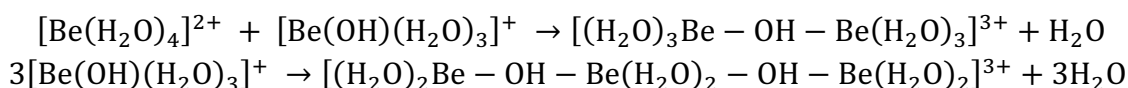
#### Поведение солей бериллия в водных растворах

Соли бериллия - сильный гидролиз в водном растворе:



Образуется тетраэдрический катион с к.ч. = 4

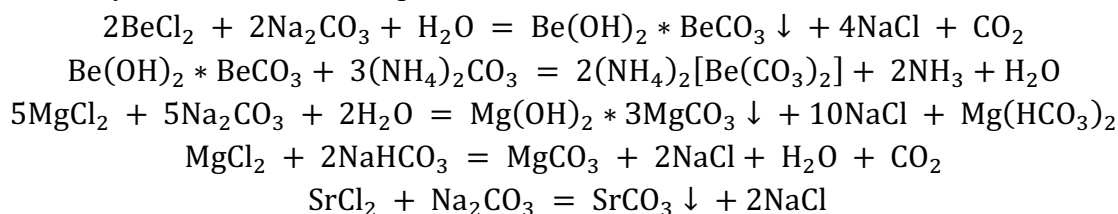
Далее конденсация:



### Соли кислородных кислот

Фосфаты, карбонаты и сульфаты Ca – Ba плохо растворимы. Если сравнить температуры разложения карбонатов, то заметим, что она растет с увеличением радиуса катиона (более устойчивые соединения).

Получение и свойства карбонатов:

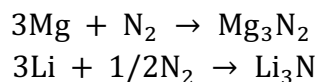


Карбонаты магния и бериллия гидролизуются, именно по этой причине получают основные карбонаты. По мере роста силы основания степень гидролиза уменьшается. При получении карбонатов бария, стронция и кальция получают средние соли.

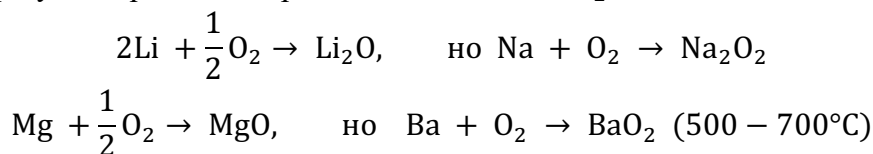
### Диагональное сходство Li и Mg

Основная причина диагонального сходства лития и магния – это сходство Z/R. Сравним химические свойства.

1. Реагируют с N<sub>2</sub>:

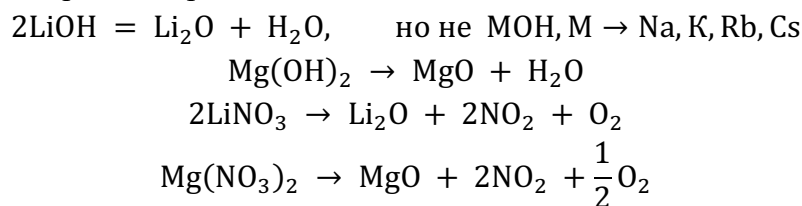


2. Не образуют пероксидов при взаимодействии с O<sub>2</sub>



3. Образуют малорастворимые фториды

4. Нитраты, гидроксиды разлагаются до оксидов:



## Лекция 10. Элементы 13 группы.

### Общая характеристика элементов

Начинаем обсуждать химию р-элементов. Представители: В, Al, Ga, In, Tl. Необходимо заметить, что наблюдается диагональное сходство бора и кремния, бериллия и алюминия. Посмотрим на свойства элементов, представленные в таблице 10.1. Все имеют 2 электрона на внешнем s-уровне и 1 электрона на внешнем р-уровне. Для галлия появляется заполненный d-уровень, а для таллия f-уровень. Такое заполнение электронных оболочек приводит к тому, что радиус элемента вниз по группе растет не монотонно (смотрите таблицу 10.1). При увеличении заряда ядра происходит заполнение внутреннего электронного уровня и радиус изменяется незначительно.

	B	Al	Ga	In	Tl
Электронная конфигурация	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$3d^{10}4s^2 4p^1$	$4d^{10}5s^2 5p^1$	$4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^1$
Rm(А)	0,85	1.25	1.25	1.5	1.55
$I_1$ , (кДж/моль)	800.6	577.5	578.8	558.3	589.4
$X^p$	2.04	1.61	1.81	1.78	2.04
С.О.	0, +3	0, +3	0, (1),+3	0, +1,+3	0,+1, (+3)

Таблица 10.1. Свойства элементов 13 группы

Если рассматривать 1-й потенциал ионизации, то можно заметить, что самый большой – у бора (бор – единственный неметалл в 13 группе), далее идет резкое падение и слабые изменения при переходе от алюминия к таллию (аналогично связано с тем, что заполняются внутренние электронные оболочки). Если же рассматривать сумму всех трех потенциалов ионизации, то можно заметить, что от алюминия к галлию, и от индия к таллию происходит существенный скачок (тоже влияние d, f-оболочки). Величина электроотрицательности у алюминия самая минимальная, а для бора и таллия величина схожа.

### Строение бора

Рассмотрим элемент бор, для элементарного бора характерна структура – икосаэдра,  $B_{12}$  (рисунок 10.1). Икосаэдр имеет 12 вершин, 20 граней, 25 ребер. Такие полиэдры невозможно собрать и плотно упаковать (в самой плотной модификации – 73% пустоты), что приводит к тому, что дополнительные атомы бора можно внедрить в пустоты.



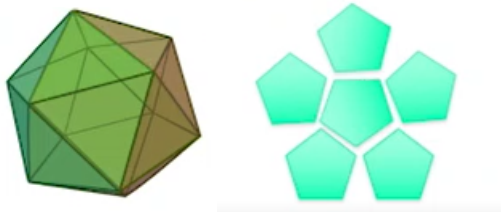
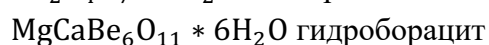
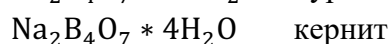
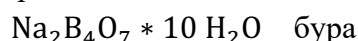


Рис. 10.1. Икосаэдр

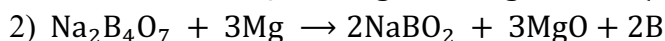
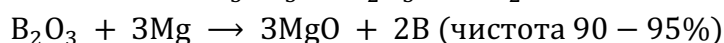
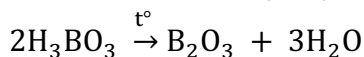
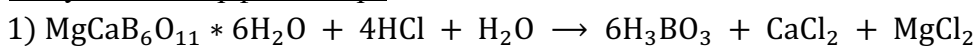
Наиболее устойчивая модификация –  $\alpha$ -ромбоэдрический бор (икосаэдры, соединенные между собой связью В – В, при этом длина связи в икосаэдре меньше, чем между икосаэдрами). Данная структура очень твердая.

### Получение бора

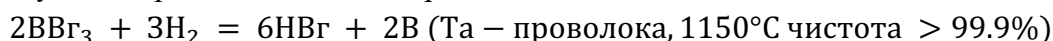
Бор встречается в виде оксидных минералов:



### Получение аморфного бора

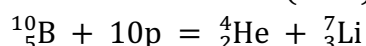


### Получение кристаллического бора



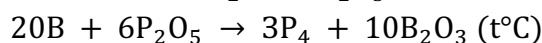
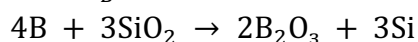
### Свойства бора

1. Единственный неметалл в 13 группе
2. Очень высокие  $T_{\text{пл}} = 2573^\circ\text{C}$  и  $T_{\text{кип}} = 3660^\circ\text{C}$ .
3.  $d = 2.35 \text{ г/см}^3$  - черный, кристаллический бор;  $d = 1.73 \text{ г/см}^3$  - коричневый, аморфный бор.
4. Бор имеет 2 стабильных изотопа изотопа  $^{10}\text{B}$  (20%),  $^{11}\text{B}$  (80%) :



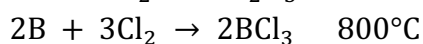
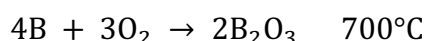
Бор используется в качестве замедлителя протонов.

6. Бор - восстановитель,  $E_{\frac{\text{H}_3\text{BO}_3}{\text{B}}}^0 = -0.87 \text{ В}$  :

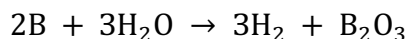


### Химические свойства бора

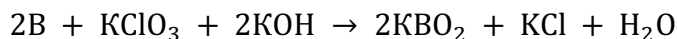
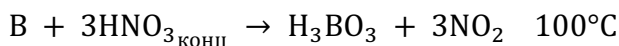
1. Бор химически инертен. Не реагирует с водой, кислотами и щелочами при н.у.
2. При нагревании реагирует с неметаллами



3. При  $T > 1000\text{ }^\circ\text{C}$  реагирует со многими металлами и оксидами



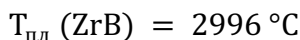
4. Окисляется кислотами-окислителями и в щелочных расплавах



### Бориды

1. Образуются большинством металлов

2. Бориды d-металлов тугоплавки, часто нестехиометричны:



3. Получаются прямым взаимодействием при высокой  $t^\circ$

4. По кристаллическому строению делятся на 2 группы

- Образованные внедрением атомов B в структуру металла ( $MgB_2$ )
- Содержащие кластеры B ( $CaB_6$ )

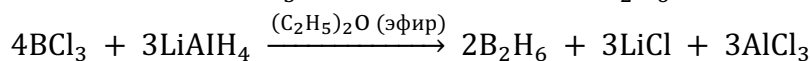
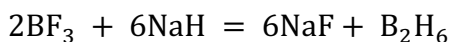
### Особенности образования связей у бора

Для бора характерно образование электрон дефицитных связей, это связано с особенностями возбужденного состояния атома бора. В основном состоянии атом бора имеет электронную конфигурацию:  $1s^2 2s^2 2p^1$ , в возбужденном состоянии электронная пара распаривается:  $1s^2 2s^1 2p^2$ , таким образом бор имеет 3 неспаренных электрона и 1 свободную орбиталь. В таком состоянии могут быть реализованы 2 типа гибридизации:  $sp^2$  (плоский треугольник)  $sp^3$  (тетраэдр).

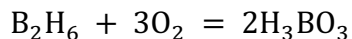
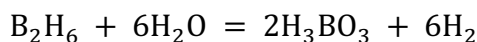
### Гидриды бора (бораны)

Поскольку разница в электроотрицательности бора и водорода небольшая, то бораны являются ковалентными соединениями. Известно  $> 50$  боранов  $B_n H_m$ .

1.  $BH_3$  крайне неустойчив. Простейший боргидрид - диборан  $B_2H_6$ .



2. Гидролиз, окисление  $B_2H_6$

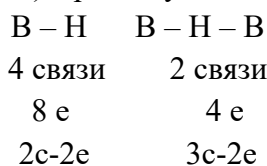


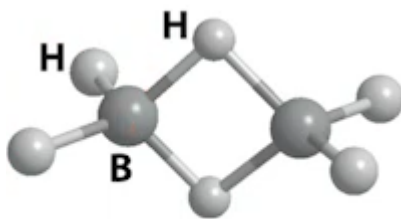
### Строение $B_2H_6$

Рассмотрим строение диборана. Общее число электронов:

$$3e(B) * 2 = 6; 1e(H) * 6 = 6. \text{ Итого: } 12e.$$

Связей всего 8 (должно быть 16 e) – реализуется электрон-дефицитное состояние:



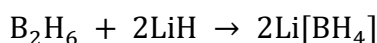


$sp^3$ -гибридизация В

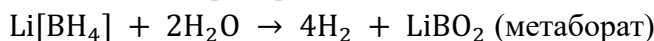
Рис. 10.2. Строение диборана  
**Тетрагидробораты  $BH_4$**

1. Получение.

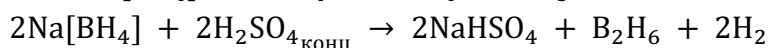
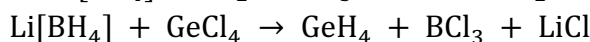
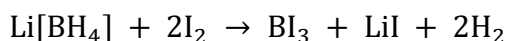
Тетрагидробораты получают при взаимодействии с  $H^-$  по донорно-акцепторному механизму:



2.  $Na[BH_4]$  растворим в воде,  $Li[BH_4]$  – гидролизуется

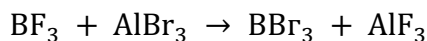
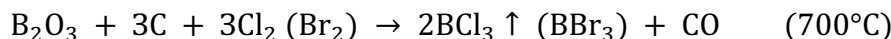
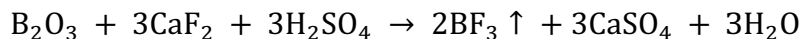


3. Тетрагидробораты обладают сильными восстановительными свойствами



**Галогениды бора**

Для бора известны все галогениды, но получают их при разных условиях:

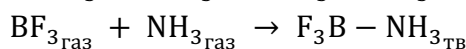
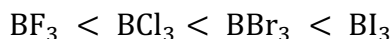


Тригалогениды являются плоскими молекулами и угол  $\angle(B - B - B) = 120^\circ$ . Но кратность связи больше 1, так как галоген дополнительно переносит электронную пару на бор.

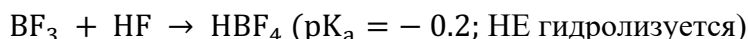
**Химические свойства  $BHal_3$**

Одна пустая p-орбиталь определяет то, что бор может принять лишние электроны и это определяет  $BHal_3$  – кислотой Льюиса (акцептор электронных пар).

Акцепторная способность (кислотность) усиливается в ряду:

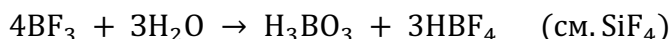
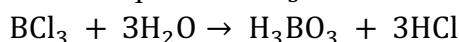


акцептор      донор      трифторборазан



Тетрафторборная кислота, существует только в растворе!

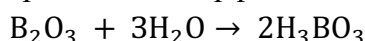
Для других галогенидов происходит гидролиз  $BHal_3$ :



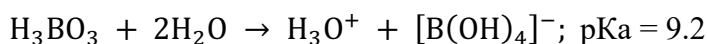
### Кислородные соединения бора

1. Оксид бора  $B_2O_3$   $T_{пл} = 577\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{кип} = 1860\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\Delta_f G^\circ_{298} = -1193.7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ .

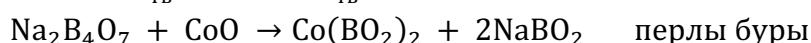
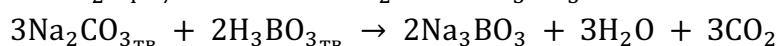
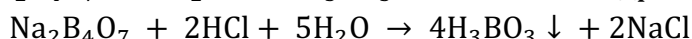
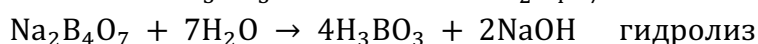
Ангидрид борной кислоты легко переходит в аморфное состояние (стекло):



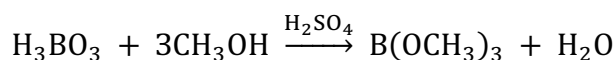
2. Ортоборная кислота  $H_3BO_3$  – твердое, белое вещество, растворимое (15% при н.у.), одноосновная кислота:



3. Бораты. Солями борной кислоты являются бораты, причем в зависимости от катиона из растворов кристаллизуются различные соединения:



4. Эфиры борной кислоты окрашивают пламя в зеленый цвет (качественная реакция):



### Свойства простых веществ

	B	Al	Ga	In	Tl
Т.пл. ( $^\circ\text{C}$ )	2092	660	30	157	303
Т.кип. ( $^\circ\text{C}$ )	3660	2519	2204	2073	1473
$\Delta_{ат} H^\circ_{298}$ кДж/моль	560	330	286	243	182
$E(M^{3+}/M)$ , В	-0.89	-1.68	-0.55	-0.34	+0.72
$E(M^{1+}/M)$ , В	-	-	-0.8	-0.18	-0.34
$d$ , г/см <sup>3</sup>	2.35	2.70	5.90	7.31	11.85

Таблица 10.2. Свойства простых веществ 13 группы

В таблице 10.2 представлены свойства простых веществ 13 группы. Все, кроме бора, являются металлами, образующие различные кристаллические структуры и из-за этого они имеют разные температуры плавления (минимальная для Ga):

Al – плотнейшая кубическая решетка типа меди, к.ч.=14

Ga – сложная структура,  $d(\text{Ga-Ga}) = 247$  пм

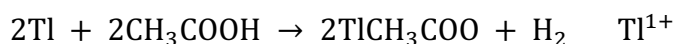
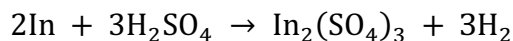
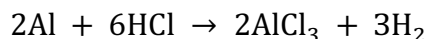
In – тетрагональная решетка, искажение структуры железа, к.ч.=12

Tl – гексагональная структура типа магния, к.ч.=12

Стандартные электродные потенциалы в группе имеют довольно специфичный вид. При переходе от бора к алюминию происходит уменьшение потенциала, при переходе от алюминия к таллию происходит увеличение потенциала (у Та – величина положительная, это значит  $Tl^{3+}$  – окислитель, в отличие от других элементов 13 группы).

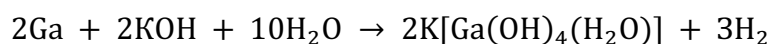
## Химические свойства Al, Ga, In, Tl

### 1. Все металлы растворимы в кислотах-неокислителях:

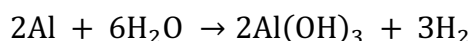


### 2. Только Al пассивируется концентрированной $\text{HNO}_3$

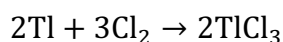
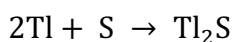
### 3. Al, Ga, In растворимы в щелочах:



### 4. Только Al реагирует с водой:



### 5. Реагируют с неметаллами:



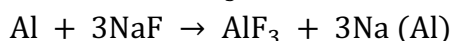
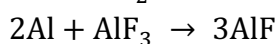
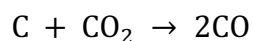
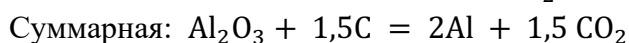
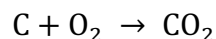
## Получение Al

Алюминий – самый распространенный на Земле металл – 8.5 масс. % в земной коре. Основные минералы: бокситы  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; каолинит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; криолит  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Основной метод получения: электролиз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплаве  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ :

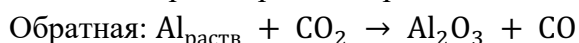
Основной катодный процесс:  $\text{Al}^{3+} + e = \text{Al}$

Основной анодный процесс:  $2\text{O} = 2\text{O}^{2-} - 4e + \text{C} = \text{CO}_2$

Химические реакции:



Алюминий растворился в криолите:



## Применение алюминия

- Фольга (медицина, в быту)

- Легкие сплавы (дюраль, авиаль, силумин применяются в авиации, автомобилестроении, космосе)
- Химическая аппаратура (пассивация концентрированными кислотами)
- Провода (электротехника)
- Керамика (огнеупорная керамика - тигли, огнеупоры, катализ)

### Получение и применение Ga, In, Tl

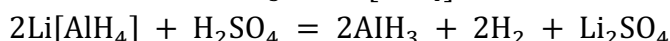
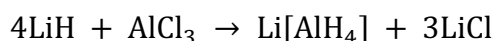
Ga, In, Tl своих значимых минералов не имеют. Ga, In - из отходов производства Al или Zn. Tl - сопутствует свинцу в сульфидных рудах. Ga, In, Tl получают электролизом водных растворов солей, очищают переплавкой в инертной атмосфере.

#### Ga, In применяют:

- В качестве жидкой эвтектики или в составе легкоплавких сплавов (Ga – низкая температура плавления)
- В полупроводниковой технике в виде GaN, GaP, а Tl практически не применяется ввиду высокой токсичности.

### Соединения Al, Ga, In, Tl с водородом

#### 1. Получение



#### 2. Гидриды In, Tl неустойчивы

Основные химические свойства  $\text{LiAlH}_4$  представлены на рисунке 10.2.

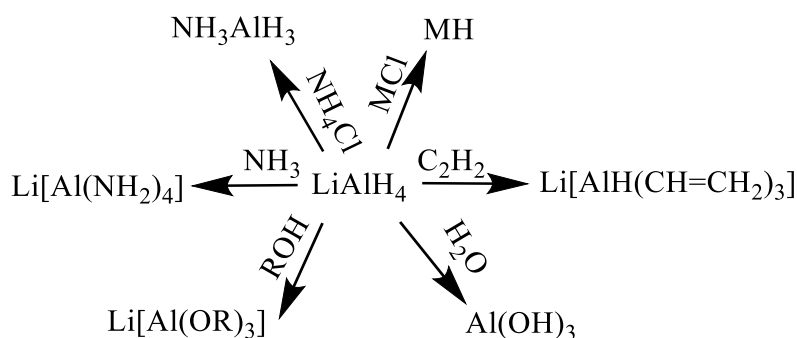


Рис. 10.2. Основные химические свойства  $\text{LiAlH}_4$

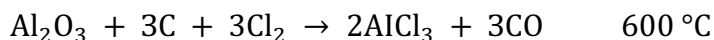
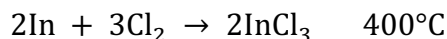
### Тригалогениды металлов 13 группы

Для Al, Ga, In, Tl известны тригалогениды. Рассмотрим, как меняются координационные числа в данных соединениях. Для алюминия с фтором и хлором к.ч. = 6, а с бромом и иодом меньше (к.ч. = 4). У галлия с фтором к.ч. = 6, а с остальными к.ч. = 4. Индий имеет к.ч. = 6 со всеми галогенидами, кроме иода. Таллий с фтором, иодом имеет к.ч. = 6 (иодид и бромид не существуют). Из-за изменения координационных чисел немонотонно меняется температура плавления данных соединений.

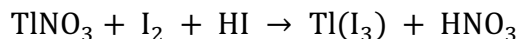
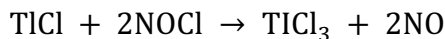
Фториды алюминия имеют ионный тип решетки, а хлорид – полимерный. Из-за этого огромная разница в температурах плавления (у ионных соединений она выше).

### Получение и свойства $\text{MX}_3$

1. Все  $\text{MX}_3$  (кроме  $\text{TlCl}_3$ ,  $\text{TlBr}_3$ ,  $\text{Tl}_3$ ) синтезируют прямым взаимодействием или галогенированием оксидов

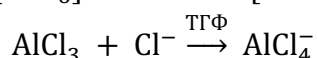
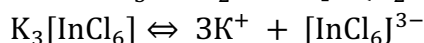


2. Получение  $\text{TlCl}_3$ ,  $\text{TlBr}_3$ ,  $\text{Tl}_3$



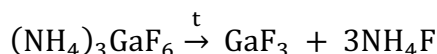
3. Все  $\text{MX}_3$  (кроме  $\text{MF}_3$ ) растворимы в полярных растворителях

4.  $\text{MX}_3$  не гидролизуются нацело, образуют гидраты, комплексы:

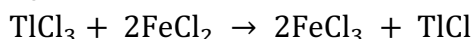
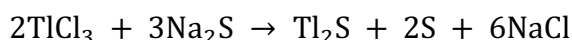


### Получение и свойства $\text{MX}_3$

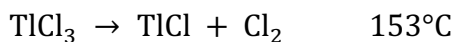
5. Комплексы Ga, In, Tl разлагаются при нагревании:



6.  $\text{TlX}_3$  - сильные окислители:



7.  $\text{TlX}_3$  легко разлагаются при нагревании:



### Низшие галогениды Ga, In, Tl:

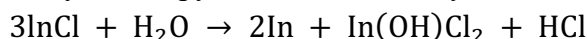
1. Известны все  $\text{MX}$  (кроме GaF, InF)

2. GaX, InX диспропорционируют при нагревании



3. Только TlF хорошо растворим в воде

4. TlX, InI не гидролизуются, другие взаимодействуют с водой:



5. Известны  $\text{M}_2\text{X}_4 = \text{M}^I[\text{M}^{III}\text{X}_4]$ .

### Оксиды Al, Ga, In, Tl

Свойства оксидов 13 группы представлены в таблице 10.4. Температура плавления оксидов падает при повышении атомного номера:

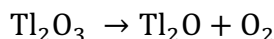
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	$\text{In}_2\text{O}_3$	$\text{Tl}_2\text{O}_3$
Цвет	Белый	Белый	Желтый	коричневый
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	2045	1795	1900	716(p)

К.Ч.	6	6	6	6
$\Delta G_{298}^0$ кДж/моль	-1570	-996	-837	-318

Таблица 10.4. Свойства оксидов

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  имеют 2 модификации.  $\text{In}_2\text{O}_3$  имеет собственный структурный тип.

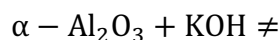
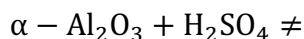
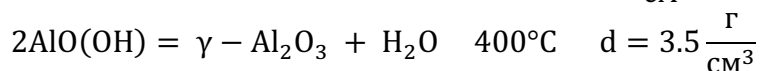
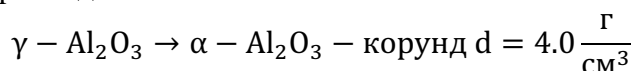
$\text{Tl}_2\text{O}_3$  разлагается при нагревании:



$\text{Al}_2\text{O}_3$  образует сложные оксиды:

$\text{BeAl}_2\text{O}_4$  - хризоберилл,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  - шпинель

Оксиды и гидроксиды алюминия:

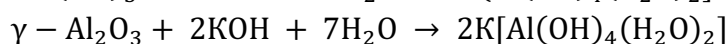
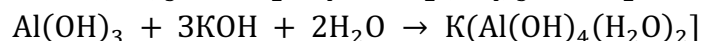
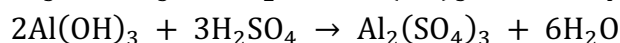
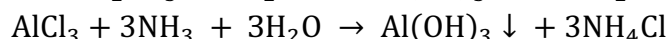
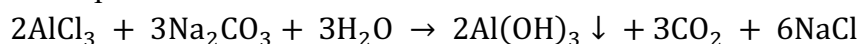


$\alpha - \text{AlO}(\text{OH})$  – диаспор;  $\alpha - \text{Al}(\text{OH})_3$  гидрогиллит

$\gamma - \text{AlO}(\text{OH})$  бёмит;  $\gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$  – гиббсит.

Амфотерность:

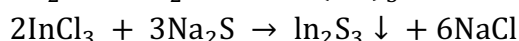
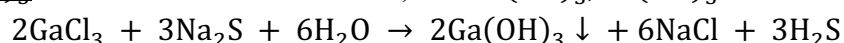
Гидролиз карбоната алюминия:



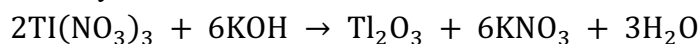
Гидроксиды Ga аналогичны по строению и свойствам гидроксидам Al

$\text{Ga}(\text{OH})_3$ :  $pK_a = 6.8$ ;  $pK_b = 6.9$  - идеальная амфотерность

$\text{In}(\text{OH})_3$  - более сильное основание, чем  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ga}(\text{OH})_3$



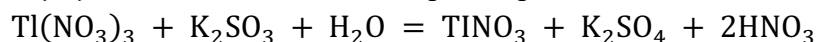
$\text{Tl}(\text{OH})_3$  крайне неустойчив



Только  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  - сильный окислитель



Соединения  $\text{Tl}(\text{III})$  - сильные окислители в растворе



Сравнение кислот/гидроксидов В, Al, Ga, In, Tl представлено на картинке 10.3.

Усиление силы оснований показано красными стрелочками. Борная кислота является



кислотой, и при переходе к алюминию сила основания растет. Самым слабым основанием является гидроксид галлия. А самым сильным является гидроксид таллия.

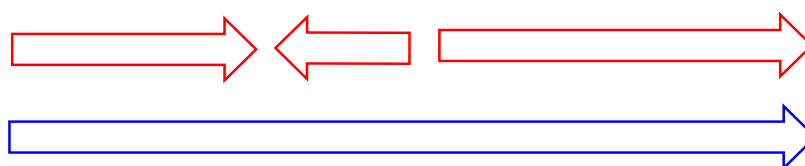
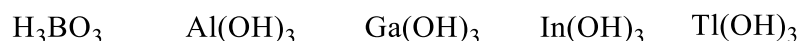


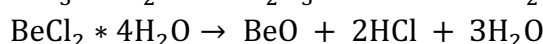
Рис. 10.3. Сравнение свойств гидроксидов 3 группы

Если рассматривать окислительную способность (синяя стрелочка), то можно сказать, что от бора к индию изменения практически нет, а вот таллий обладает довольно сильными окислительными способностями. Немонотонность свойств как следствие особенностей электронного строения. У Tl инертная 6s-пара электронов.

Диагональное сходство Be – Al:

Основная причина: сходство Z/R

- Высокая прочность связи металл-кислород:
  - Устойчивые и мало реакционноспособные оксиды BeO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
  - Амфотерность оксидов и гидроксидов
  - Гидролиз солей в водных растворах
  - Невозможность получения безводных хлоридов обезвоживанием гидратов:

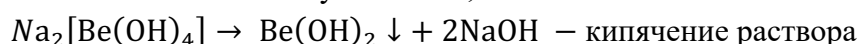


- Растворимость металлов в щелочах с выделением водорода
- Прочные фторидные комплексы: Na<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub>; Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>

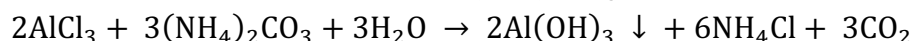
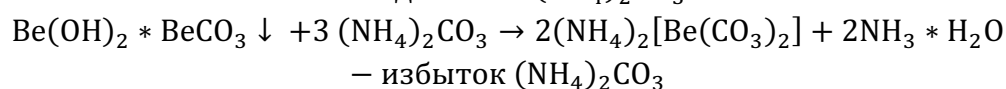
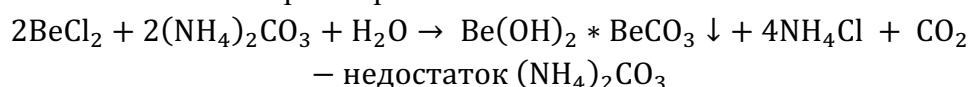
### Разделение бериллия и алюминия

Одним из основных минералов бериллия является алюмосиликат, и иногда требуется разделить их из смеси.

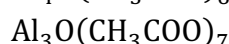
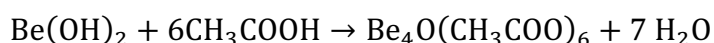
- Гидроксокомплексы Be менее устойчивы, чем Al:



- Карбонатные комплексы Be растворимы:



- Оксоацетататы Al и Be:



Свойства: Be<sub>4</sub>O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>

Al<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub>

Молекулярное строение

Ионное строение

Растворим в неполярных растворителях; растворим в полярных растворителях

### Сублимация при нагревании

4. Растворимость комплексных фторидов:  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  - нерастворим,  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$  – растворим в воде.

### Общие закономерности

- В группе усиливается «металлический» характер элементов. Все элементы, кроме бора - металлы. Химия бора существенно отличается от химии остальных элементов группы.
- Бор образует большое число полиморфных модификаций.
- Для всех элементов не характерно образование кратных связей. Бор образует электрон-дефицитные производные.
- Вниз по группе уменьшается кислотность оксидов. Только бор образует кислородные кислоты.

## Лекция 11. Элементы 14 группы

### Общая характеристика элементов

Представители 14 группы: C, Si, Ge, Sn, Pb. Рассмотрим свойства элементов 14 группы в таблице 11.1. На внешнем s уровне 2 электрона и 2 электрона на p-уровне. Полностью заполнен d-уровень у германия и олова. У свинца полностью заполнен f-уровень. Это приводит к тому, что от кремния к германию идет замедление роста радиуса. Но в целом вниз по группе будет увеличение радиуса.

Потенциал ионизации 1+2 уменьшается вниз по группе, самый большой скачок от углерода к кремнию. Дальнейшее снижение с меньшей скоростью от кремния к олову и небольшой рост от олова к свинцу (эффект инертной  $6s^2$  инертной пары).

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Ат. номер	6	14	32	50	82
Эл. конф.	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
Радиус (А)	0.77	1.17	1.22	1.40	1.52
$I_{1,2} \left( \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}} \right)$	3438	2363	2298	2120	2165
$I_{3,4} \left( \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}} \right)$	10840	7583	7711	6871	7162
$A_c(\text{эВ})$	1.26	1.38	1.2	1.2	-
$X^p$	2.6	1.9	2.0	1.8	1.9
С.О.	-4,0,2,4	-4,0,(2),4	(-4),0,2,4	0,2,4	0,2,(4)

Таблица 11.1. Свойства элементов 14 группы.

Если рассматривать свойства простых веществ, то мы увидим падение температуры плавления от углерода к олову, и небольшое повышение от олова к свинцу.

Для углерода известно большое количество аллотропных модификаций, основные из них: алмаз, графит, карбин, фуллерены. Для кремния и германия известна модификация со структурой алмаза. У олова две аллотропные модификации – белое(металл) и серое (структура алмаза). Для свинца известна 1 аллотропная модификация металла (к.ч. = 14).

#### Аллотропия углерода:

У углерода несколько аллотропных модификаций, отличаются они гибридизацией атома углерода. У алмаза  $sp^3$  гибридизация и расстояние между атомами  $d = 1.54$  А. У графита  $sp^2$  гибридизация, и расстояние между молекулами  $d = 1.42$  А. Кроме того, графит построен из слоев, образованный 6-ти членными кольцами, расстояние между слоями гораздо больше, чем между атомами. Фуллерен  $C_{60}$  напоминает футбольный шар. Кроме того, существует полимерная аллотропная модификация – карбин. Физические свойства данных модификаций совершенно разные:

#### Алмаз:

Прозрачные кристаллы; самое твердое в-во; изолятор; высокая теплопроводность; нерастворим; горит в  $O_2$ , в  $F_2$ ; переходит в графит при 1800 К; образует карбиды

#### Графит:

черные пластины; мягкий; металлический проводник(анизотропный); нерастворим; горит в  $O_2$ , в  $F_2$ ; термодинамически стабилен; интеркалируется.

Фуллерен:

черные кристаллы; умеренно твердый; растворим в орг. растворителях; с  $F_2$  образует фторофуллерены; образует фуллериды.

К новым формам углерода относятся углеродные нанотрубки (свернутые в несколько слоев графита) и графен (атомарный слой графита).

### Распространенность в природе

В природе углерод встречается в виде:

графита, алмаза и карбонатные минералы (мрамор ( $CaCO_3$ ); Доломит ( $MgCO_3$ )).

Кремний: Кварц ( $SiO_2$ ); силикаты, алюмосиликаты.

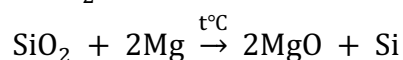
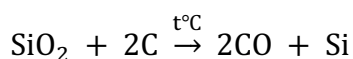
Германий: редкий элементы

Олово: редкий; касситерит ( $SnO_2$ )

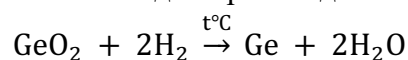
Свинец: редкий; галенит ( $PbS$ )

### Получение C, Si, Ge, Sn, Pb

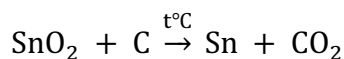
Кремний:



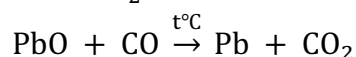
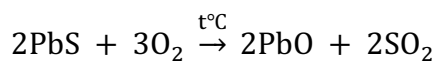
Германий - из обогащенных отходов производства Zn, Ni



Олово:

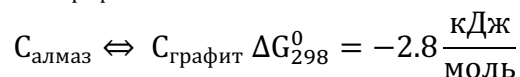
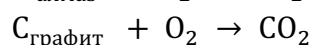
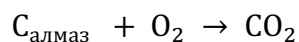


Свинец:

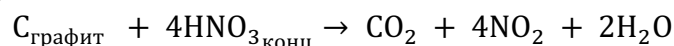


### Свойства углерода

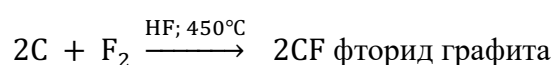
- Горение. Алмаз и графит взаимодействуют с кислородом:

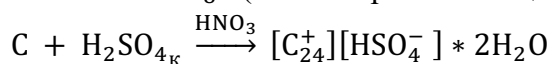


- Окисление графита



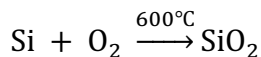
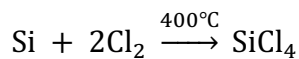
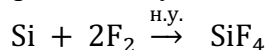
- Интеркалирование графита (внедрение различных элементов между слоями):



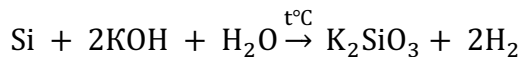


### Свойства кремния

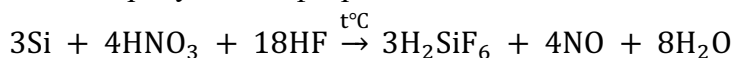
1. Кремний имеет большую реакционную способность, чем углерод.



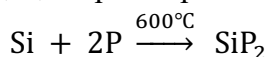
2. Кремний растворяется в щелочах, но не в кислотах.



3. Кремний окисляется в присутствии фтора:



4. Кремний реагирует с  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ , S, P, N, B при нагревании:

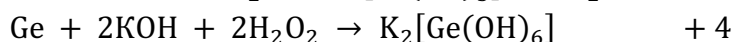


### Свойства Ge, Sn, Pb

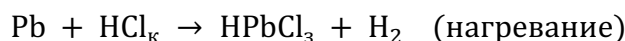
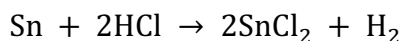
1. Реагируют при нагревании с галогенами, кислородом, серой



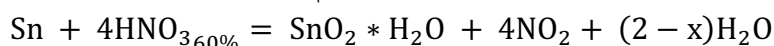
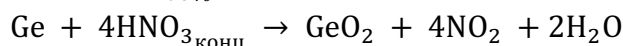
2. Ge, Sn растворимы в щелочах при нагревании



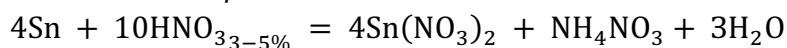
3. Sn, Pb растворимы в кислотах-неокислителях



4. Ge, Sn, Pb окисляются кислотами-окислителями



$\beta$  -оловянная кислота

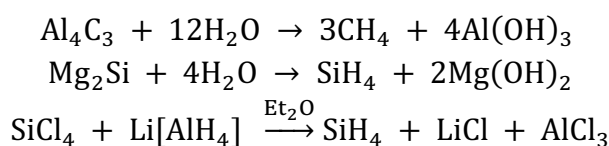


Отметим, что вниз по группе усиливается устойчивость степени окисления + 2 и понижается устойчивость степени окисления + 4.

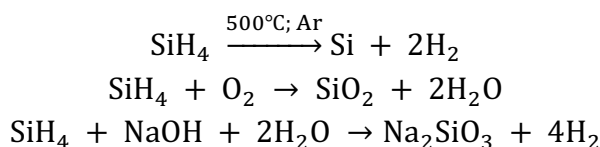
### Гидриды C, Si, Ge, Sn, Pb

Гидриды – это соединения с водородом. Углерод образует множество углеводородов. Простейший представитель – метан (CH<sub>4</sub>). Аналоги – силан (SiH<sub>4</sub>), герман (GeH<sub>4</sub>), станнан (SnH<sub>4</sub>), плумбан (PbH<sub>4</sub>). Стандартная энтальпия образования только для метана отрицательна (метан может быть получен взаимодействием простых веществ, остальные – косвенным путем). Энергия связи между элементом и водородом понижается (устойчивость понижается). Температуры кипения и плавления монотонно увеличиваются, что говорит о том, что в этих соединениях нет межмолекулярных водородных связей.

Получение:



Свойства:



### Оксиды углерода

Для углерода известно несколько оксидов: C≡O (Угарный газ), O=C=O (углекислый газ). Оба соединения имеют отрицательную энергию энтальпии образования (можно получить из простых веществ). Несмотря на разную кратность связи длина связи практически одинаковая. Кроме того, молекула угарного газа – полярная, а углекислого газа – нет (дипольный момент). Молекула CO изоэлектронна молекуле азота (смотри рисунок 11.1).

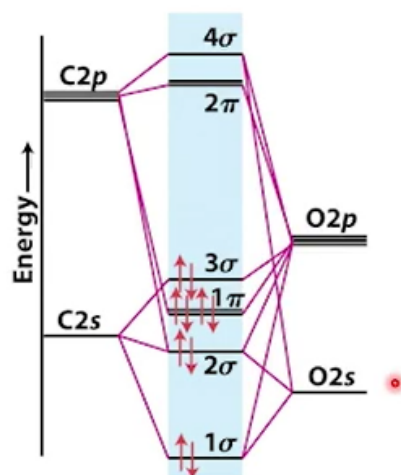


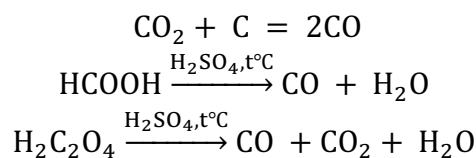
Рис. 11.1. Молекулярные орбитали для CO

3σ (ВЗМО) – определяет донорные свойства молекулы, а 2π (НСМО) – определяет акцепторные свойства. Таким образом молекула CO может выступать и донором и акцептором электронной пары.

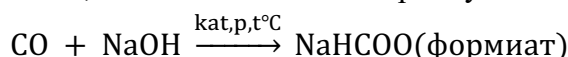
### Химические свойства угарного газа

Угарный газ является токсичным поскольку связывается с гемоглобином крови и дезактивирует его.

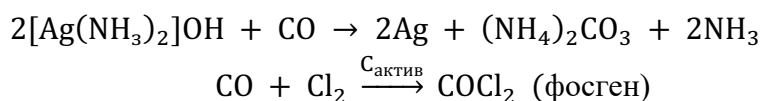
#### 1. Получение угарного газа



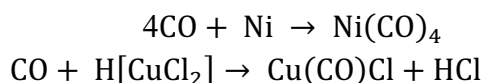
#### 2. Нерастворим в воде, кислотах и щелочах при н.у.



#### 3. Восстановитель:



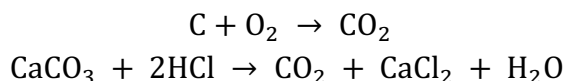
#### 4. Карбонилы:



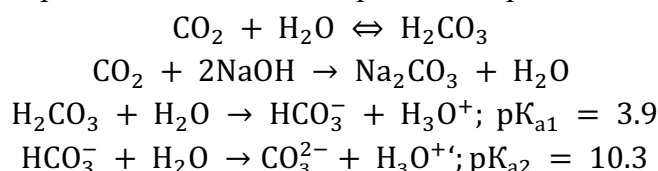
Такая реакция характерна для большого количества элементов, в первую очередь d-элементов. Причем металл находится в 0 степени окисления и образование связи идет по донорно-акцепторному механизму.

### Свойства CO<sub>2</sub>

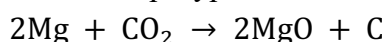
#### 1. Получение:



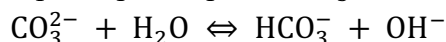
#### 2. Плохо растворяется в воде, не поддерживает горение



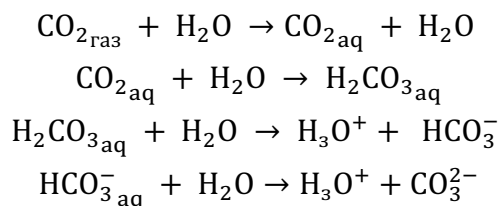
#### 3. Окислитель при высокой температуре



#### 4. Карбонаты: HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> хорошо растворимы, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> – плохо

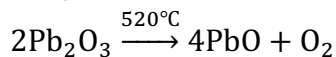
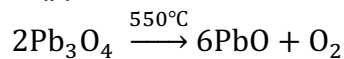


Равновесие в водном растворе:



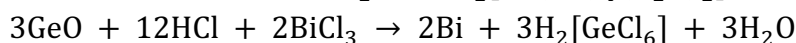
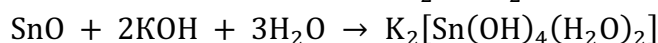
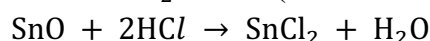
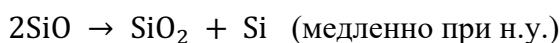
## Оксиды Si, Ge, Sn, Pb

Известны оксиды для всех элементов в степени окисления +2, +4. Для свинца известны смешанные оксиды:  $Pb_3O_4$  ( $2PbO \cdot PbO_2$ ) (Сурик – красный);  $Pb_2O_3$  ( $PbO \cdot PbO_2$ ) (черный( $\alpha$ ) и оранжевый( $\beta$ )).



### Свойства оксидов Si, Ge, Sn, Pb

Для оксидов +2 вниз по группе расчет увеличение устойчивости, основность и ослабляются силы восстановителя.

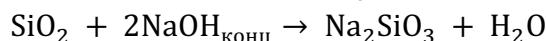
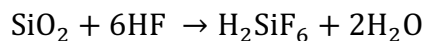
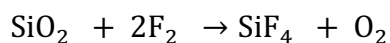


Для оксидов +4 вниз по группе уменьшается устойчивость, окислительные свойства, кислотность.

#### Особенности $SiO_2$ :

Для оксида кремния известно несколько модификаций (кварц, тридимит, кристобалит), которые переходит друг в друга при разной температуре. Стоит отметить, что оксид кремния имеет низкий коэффициент термического расширения, что позволяет его использовать в качестве термостойких материалов.

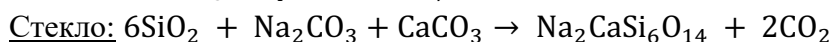
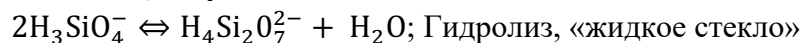
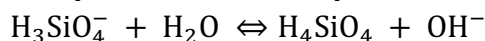
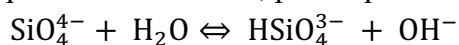
Оксид кремния исключительно инертен, за исключением взаимодействия с фтором:



Горячая концентрированная щелочь медленно разъедает стекло.

5. Ортокремниевая кислота  $H_4SiO_4$  - растворима в воде,  $pK_a = 9.65$ .  
 Метакремниевая кислота  $H_2SiO_3$ , не растворяется в воде.

6. Силикаты - соли кремниевых кислот, растворимы только  $Li^+$ ,  $Na^+$



Добавки:  $Cr_2O_3$  - зеленое;  $FeO + Fe_2O_3$  - голубое;

$CoO$  - синее;  $Cu_2O$  - красное;  $PbO$  - хрусталь;  $V_2O_3$  - пирекс.

#### Силикаты

Структурная единица ВЕЗДЕ - тетраэдр  $SiO_4$

1. Объединение тетраэдров в битетраэдры  $Si_2O_7^{6-}$

2. Циклические силикаты  $Si_6O_{18}^{12-}$ ;  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$  - Изумруд

3. Цепочечные силикаты - 2 общие вершины  $[SiO_3]^{2-}$ ;  $LiAl(SiO_3)_2$  - сподумен

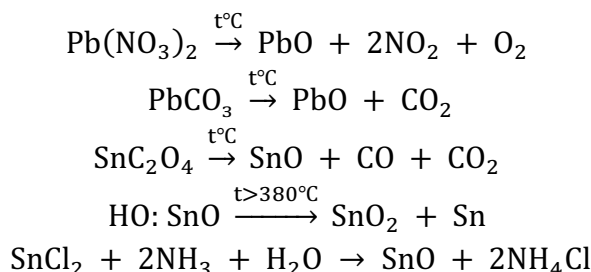


4. Слоистые силикаты – 3 общие вершины у каждого тетраэдра;  
 $Mg_3(OH)_2(Si_2O_5)_2$  – тальк.

5. каркасные силикаты – все вершины общие, часть кремния замещена на алюминий или бериллий; цеолиты:  $[Al_nSi_{1-n}O_2]^{n-}$ .

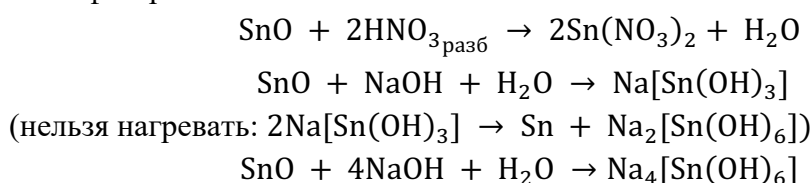
### Оксиды олова и свинца (II)

Синтез:



Свойства:

1. Амфотерны:

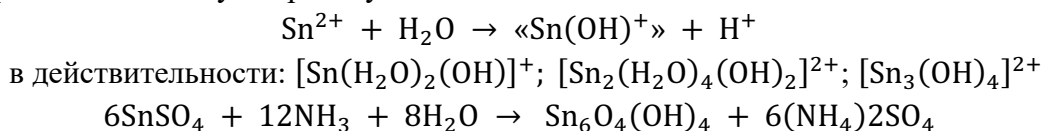


2.  $Sn^{2+}$  - сильные восстановители.



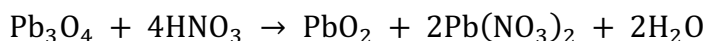
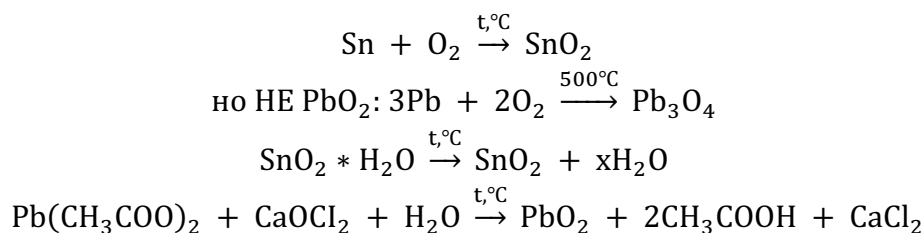
### **Соли $Sn^{2+}$ и $Pb^{2+}$**

$Pb^{2+}$ : растворимы в воде только  $Pb(NO_3)_2$ ;  $Pb(CH_3COO)_2$ ;  $Pb(ClO_4)_2$ . В растворе подвергается сильному гидролизу:



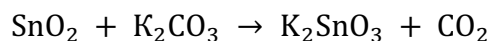
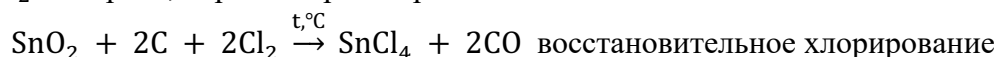
### **Оксиды $MO_2$**

Синтез:

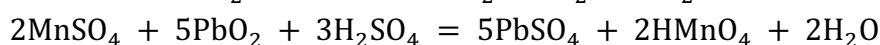
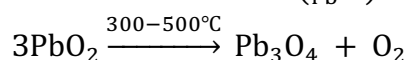


Свойства:

$SnO_2$  - инертен, перевод в растворимое состояние:



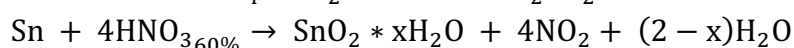
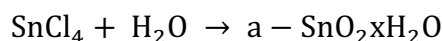
$\text{PbO}_2$  - неустойчив, сильный окислитель  $E^\circ \left( \frac{\text{PbO}_2}{\text{Pb}^{2+}} \right) = 1.46\text{В}$



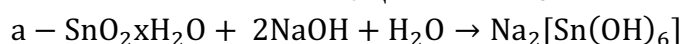
#### Оловянные кислоты

Существует две модификации оловянной кислоты -  $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $\alpha$  – оловянная кислота, которая легко растворяется в кислотах и щелочах.  $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $\beta$  оловянная кислота, не растворяющаяся в кислотах и щелочах.

Получение:



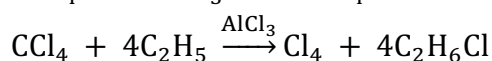
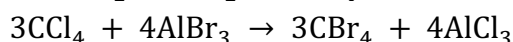
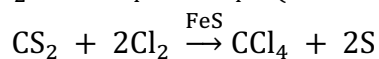
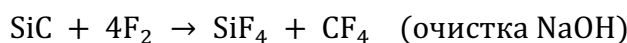
Амфотерность:



#### Галогениды углерода

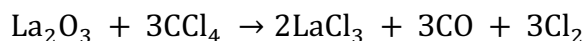
Для углерода известны все 4 галогенида. Вниз по группе повышается температура кипения и плавления. Кроме того, при увеличении атома галогены увеличивается длина связи в таких соединениях. При переходе от тетрафторида к тетраиодиду наблюдается существенное увеличение энергии Гиббса образования (у хлорида и фторида – отрицательная величина (можно получить напрямую)).

Получение:

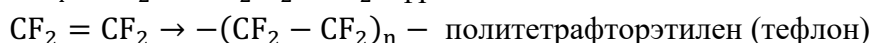
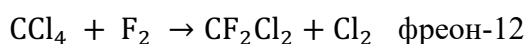


Свойства:

1. Низкая реакционная способность
2. Не реагируют с водой и не растворяются в ней
3. Не присоединяют  $\text{Hal}^-$
4.  $\text{CCl}_4$  - хлорирующий агент



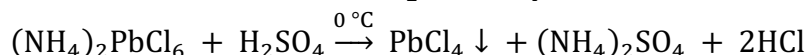
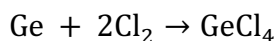
5. Смешанные галогениды



#### Галогениды Si, Ge, Sn, Pb

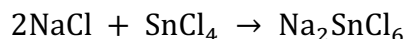
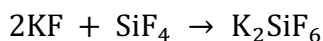
Известны практически все галогениды, кроме тетрабромиды и тетраиодиды свинца ( $\text{Pb}^{4+}$  – сильный окислитель, а  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  – восстановители). При рассмотрении температур плавления галогенидов, можно заметить аномалию у фторидов (резкое повышение у фторида олова и потом небольшой спад к фториду свинца – полимерные фториды).

1. Все  $EX_4$  (кроме  $PbCl_4$ ) получают прямым галогенированием:

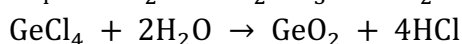
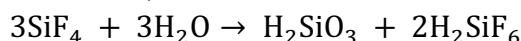


2. Все  $EX_4$  (кроме  $SnCl_4, PbF_4$ ) растворимы в органических растворителях

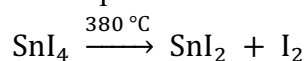
3. Все  $EX_4$  (кроме  $SnCl_4, SiBr_4, SnI_4$ ) легко присоединяют  $X^-$



4. Все  $EX_4$  (кроме  $SnF_4, PbF_4$ ) гидролизуются при н.у.



5.  $PbCl_4, GeI_4, SnI_4$  разлагаются при несильном нагревании

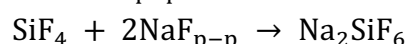
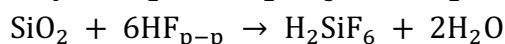
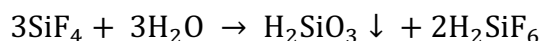


6. Известны галогенокислоты



#### Кислота $H_2SiF_6$

Получение:



Соли щелочных металлов – нерастворимы, а щелочноземельных – растворимы.

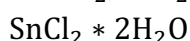
Гексафторкремниевая кислота  $H_2SiF_6$ ;  $pK_a = -0.6$  существует только в водных растворах до 61%.

Изоэлектронность:  $SiF_6^{2-} - PF_6^- - SF_6$

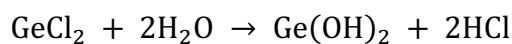
Дигалогениды Ge, Sn, Pb. Для германия, олова и свинца известны все дигалогениды.

1.  $EX_2$  имеют полимерное строение с к.ч. от 6 (Ge) до 9 (Pb)

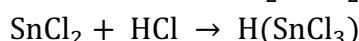
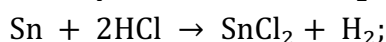
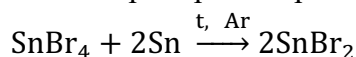
2.  $SnX_2, PbX_2$  образуют гидраты:



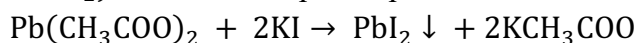
3.  $SnX_2$  растворимы в воде,  $PbX_2$  (кроме  $PbF_2$ ) нерастворимы,  $GeX_2$  гидролизуются



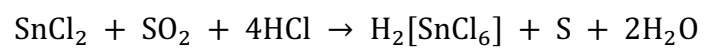
4.  $GeX_2, SnX_2, PbF_2$  получают сопропорционированием



5.  $PbX_2$  (кроме  $PbF_2$ ) осаждают из раствора



6.  $GeX_2; SnX_2; PbX_2$  в данном ряду идет ослабление силы восстановителя



## Лекция 12. Элементы 15 группы

### Общая характеристика элементов

В 15 группу входят азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Также данную группу называют пниктогены (от 'душливый, плохо пахнущий'). Свойства элементов рассмотрим в таблице 12.1. Внешняя электронная конфигурация  $ns^2np^3$ . У мышьяка появляется заполненный d-уровень, а у висмута – f-уровень. Отметим, что для Bi проявляется инертной  $6s^2$ -электронной пары, что дает уменьшение устойчивости максимальной степени окисления.

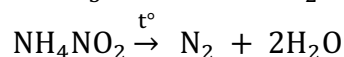
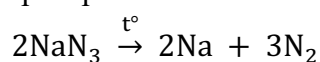
	N	P	As	Sb	Bi
Ат. номер	7	15	33	51	83
Эл. конф.	$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$3d^{10}4s^24p^3$	$4d^{10}5s^25p^3$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
Радиус(А)	0.75	1.10	1.22	1.43	1.52
$I_{1,2}(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}})$	1402	1012	947	834	703
$A_c(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}})$	-7	44	78	101	91
Хр	3.04	2.06	2.18	2.05	2.02
С.О.	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5	-3, -2, 0, 2, 3, 4, 5	-3, 0, 1, 3,5	-3, 0, 1, 3, 5	-3, 0, 1, 3,5

Таблица 12.1. Свойства элементов 15 группы

При рассмотрении радиусов можно заметить большой скачок от азота до мышьяка и замедление роста радиуса из-за появления d, f-уровней. Сродство к электрону отрицательно только у азота (азот легко образует отрицательны степени окисления). Величина ЭО максимальна у азота и существенно отличается от других. Самая прочная кратная связь у азота (тройная). У фосфора есть склонность к катенации (большое число одинарных связей). Кратные связи в молекулах образуются из-за  $\pi$ -связи (степень перекрывания орбиталей меньше – значит прочность меньше) и для элементов 2-ого периода связь ослаблена за счет отталкивания свободных электронных пар. Вниз по группе прочность связи падает, так как уменьшается степень перекрывания.

### Получение и применение азота

1. Азот составляет 78% воздуха (по объему) или 76% (по массе)
2. Промышленное получение азота: фракционирование воздуха или разделение воздуха на мембранах
3. Получение азота в лаборатории:



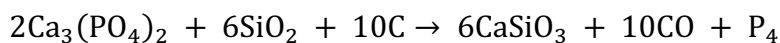
4. Основное применение:
  - создание инертной атмосферы; синтез аммиака; охлаждение

### Получение и применение фосфора

Основные минералы фосфора:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  фосфорит,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$  апатит (греч. “обманываю”)

Получение:



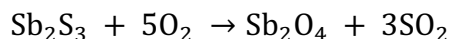
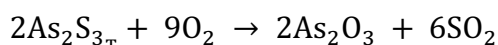
Важнейшие статьи применения:

- фосфорные удобрения
- пищевая промышленность
- химический синтез ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ )

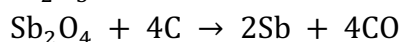
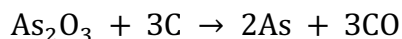
### Получение и применение As, Sb, Bi

Сульфидные минералы:  $\text{As}_4\text{S}_4$  реальгар,  $\text{FeAsS}$  арсенопирит,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  сурьмяный блеск,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  висмутовый блеск,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  – тетрадимит

1. Обжиг сульфидов



2. Восстановление



3. Применение

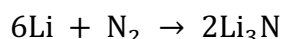
инсектициды, полупроводники (As); в электронной технике (Sb,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) в легкоплавких сплавах (Bi), в катализаторах, красителях ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ).

### Свойства простых веществ

Азот – газообразное вещество при нормальных условиях, остальные являются твердыми. Для фосфора существует 3 различные модификации: белый, красный, черный. Для сурьмы и мышьяка 2 аллотропные модификации: серый (кристаллический) и желтый (аморфный). У висмута 1 модификация – металл. Энергия одинарной связи уменьшается от азота к висмуту. При переходе к тройной связи наблюдается значительное увеличение энергии связи и резкий спад вниз по группе.

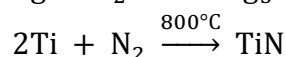
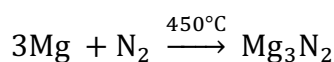
Молекулярный азот:

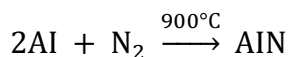
1. Молекулярное строение в паре, жидкости и твердой фазе
2. Симметричное распределение электронной плотности
3.  $E_{\text{дисс}} = 946$  кДж/моль
4.  $\mu = 0$  (диамагнитный)
5. Низкая реакционная способность
6. При н.у. реагирует только с Li:



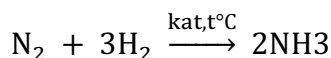
Реакции молекулярного азота

1. С металлами при нагревании

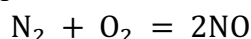




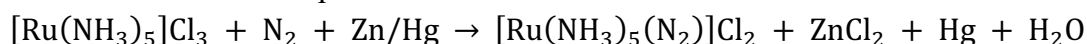
2. С  $\text{H}_2$  на катализаторе



3. С  $\text{O}_2$  в электрическом разряде



4. С комплексами переходных металлов



#### Аллотропия фосфора

Фосфор имеет 3 модификации, в которые фосфор может перейти при разных условиях: Белый  $\text{P}_4 \rightarrow \text{P}_{\text{красный}} \rightarrow \text{P}_{\text{черный}}$ ;  $\text{P}_{\text{красный}} \rightarrow \text{P}_{7-8, \text{фиолетовый}}$ .

#### Физические свойства:

Белый фосфор

Белое воскообразное вещество;  $d = 1.83 \text{ г/см}^3$  очень мягкий; летуч, люминофор, самовозгорается при  $25^\circ\text{C}$ ; Растворим в  $\text{CS}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , ТГФ,  $\text{SO}_2$ ; Реагирует с  $\text{OH}^-$ , легко окисляется; очень токсичен; Существует в виде  $\text{P}_4$

Красный фосфор

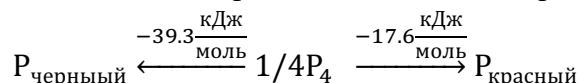
Красное вещество;  $d = 2.3 \text{ г/см}^3$ ; не летуч, самовозгорается при  $260^\circ\text{C}$ ; растворим в  $\text{Hg}$ ; окисляется сильными окислителями; мало токсичен; возгоняется с образованием  $\text{P}$

Черный фосфор

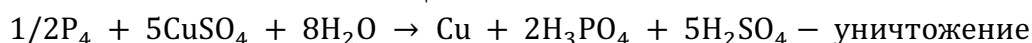
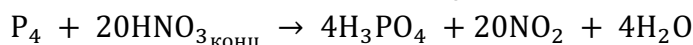
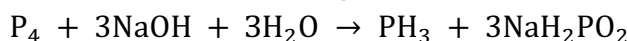
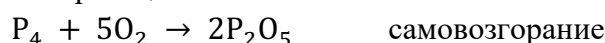
Черные кристаллы; полупроводник;  $d = 2.69 \text{ г/см}^3$  твердый, хрупкий, не летуч, не горит; растворитель неизвестен; окисляется сильными окислителями; нетоксичен; термодинамически стабилен.

#### **Свойства аллотропов фосфора**

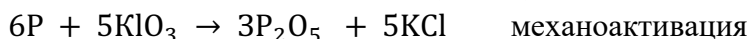
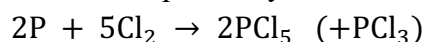
1.  $\text{P}_4$  - термодинамически стандартное состояние по определению



2. Белый фосфор очень реакционноспособен

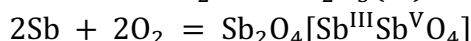
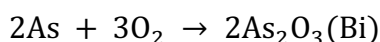


3. Красный фосфор окисляется в разных условиях

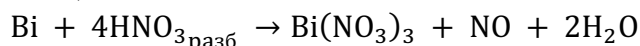
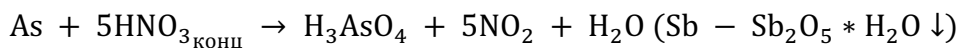


#### **Свойства As, Sb, Bi**

1. Горение на воздухе



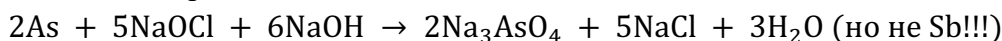
2. Реакции с кислотами-окислителями



3. Реакции со щелочами - только As



4. Реакция Марша



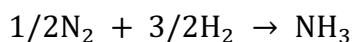
**Гидриды пниктогенов**

Для 15 группы существует несколько вариантов гидридов. Например у азота есть  $\text{NH}_3, \text{N}_2\text{H}_4, \text{N}_3\text{H}$ ; у фосфора:  $\text{PH}_3, \text{P}_2\text{H}_4, \text{P}_4\text{H}_2$ ; у мышьяка:  $\text{AsH}_3, \text{As}_2\text{H}_4$ ; у сурьмы и висмута:  $\text{AsH}_3, \text{BiH}_3$ . Последний является крайне неустойчивым соединением. Энтальпия образования отрицательна для аммиака и фосфина, для остальных положительная энтальпия образования и растет вниз по группе. Угол внутри водородного соединения будет меняться вниз по группе ( по модели Гиллеспи – тетраэдр, у аммиака  $\angle = 107^\circ 3'$ , у фосфина  $\angle = 93^\circ 3'$ ) Это говорит о том, что гибридизация практически не происходит у соединений после аммиака (ММО показывают, что в  $\text{PH}_3, \text{AsH}_3, \text{SbH}_3$  – есть связь между  $\text{np}(\text{Pn})$  и  $1\text{s}(\text{H})$ ). Температуры кипения меняются немонотонно (у аммиака она существенно выше, что у фосфина и арсина), что говорит о том, что аммиак умеет образовывать водородные связи между молекулами.

**Получение  $\text{ЭН}_3$**

1. Промышленный способ синтеза  $\text{NH}_3$

(процесс Габера-Боша)



$$\Delta_f H^\circ_{298} = -92 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \Delta_f S^\circ_{298} = -33 \text{ Дж/моль/К}$$

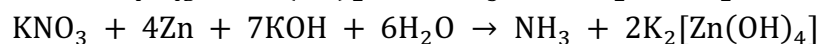
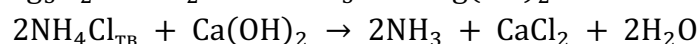
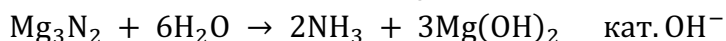
Условия реакции:

1.  $T = 400 - 500^\circ\text{C}$

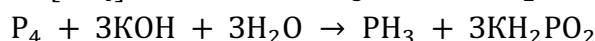
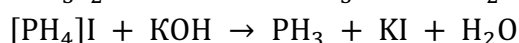
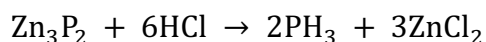
2.  $p = 10 - 300 \text{ атм}$

3. Катализатор:  $\text{Fe}_{\text{мет}}$  с добавками  $\text{CaO}, \text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$

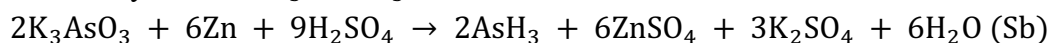
2. Лабораторные способы получения  $\text{NH}_3$



2. Получение  $\text{PH}_3$



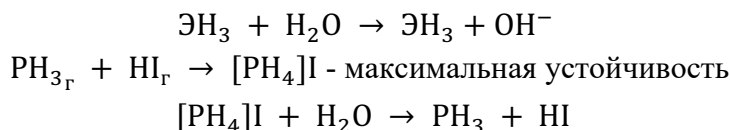
3. Получение  $\text{AsH}_3$  и  $\text{SbH}_3$





## Свойства ЭН<sub>3</sub>

### 1. Основания:



На рисунке 12.1 показаны свойства гидридов элементов 15 группы. Синей стрелочкой показано увеличение восстановительных свойств. Красной стрелочкой показано увеличение силы основания:

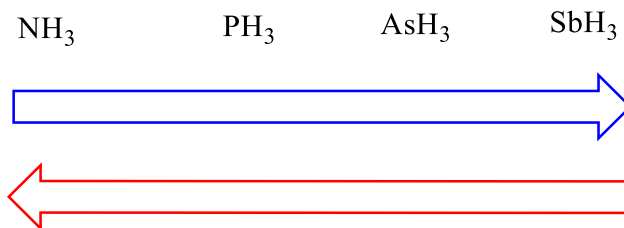
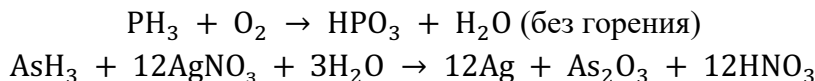


Рис. 12.1. Свойства гидридов пниктогенов

### 2. Восстановительные свойства:

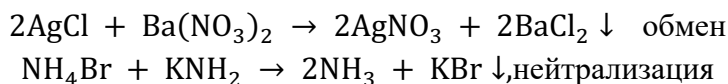


### Жидкий аммиак

1. Аммиак - жидкость между  $-77.8^\circ\text{C}$  и  $-33.4^\circ\text{C}$  ( $\Delta T = 44.4 \text{ K}$ )  
 $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$ ;  $pK_{\text{ам}} = 26.3$ ;  $\epsilon = 25.0$

Меньшая способность растворять ионные соединения в случае отсутствия ионного взаимодействия, чем у воды.

### 2. Реакции в жидком аммиаке:

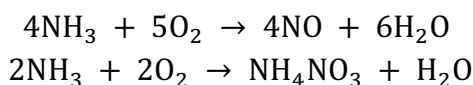


### 3. Растворение щелочных металлов

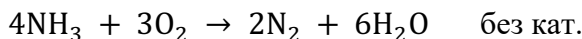


Окисление аммиака и разложение NH<sub>4</sub>A

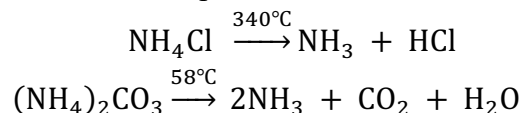
### 1. Направления окисления с использованием катализатора:



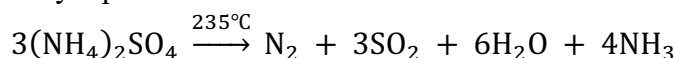
Выбор условий: поток газов через катализатор.

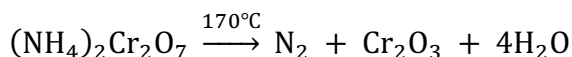


### 2. Разложение солей аммония разложение на составляющие:

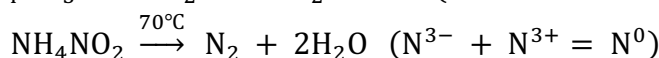
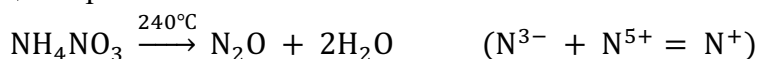


внутримолекулярное окисление-восстановление:





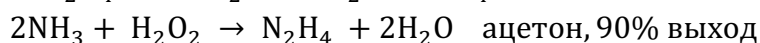
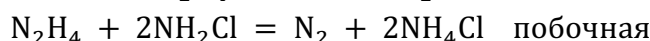
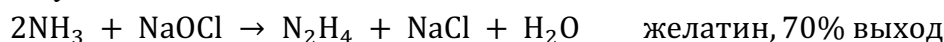
сопропорционирование:



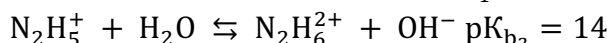
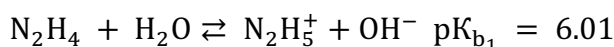
### Гидразин $\text{N}_2\text{H}_4$

1. Гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$ - бесцветная жидкость, растворимая в воде,  $T_{\text{пл}} = 2^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип}} = 114^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H^\circ_{298} = 50.5$  кДж/моль

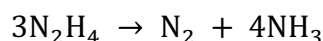
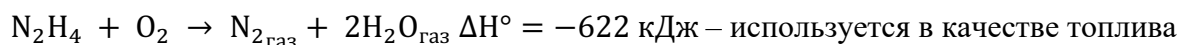
2. Получение



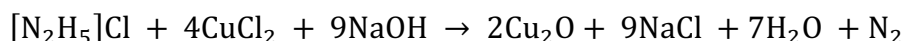
3. Основание



4. Окисление и разложение



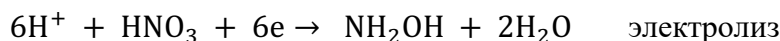
5. Сильный восстановитель



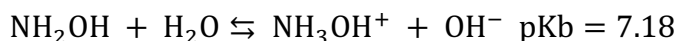
### Гидроксиламин $\text{NH}_2\text{OH}$

1. Гидроксиламин  $\text{NH}_2\text{OH}$  бесцветные кристаллы, растворимые в воде,  $T_{\text{пл}} = 33^\circ\text{C}$

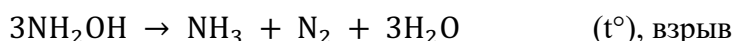
2. Получение



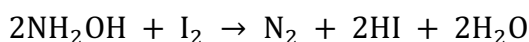
3. Основание



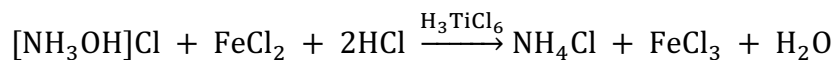
4. Разложение



5. Восстановитель



6. Окислитель



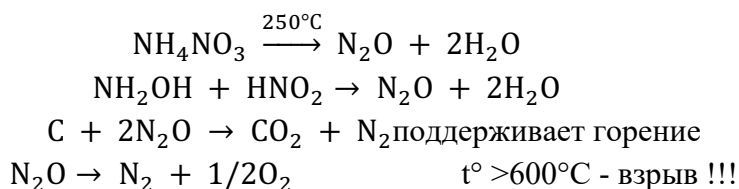
### Сравнение силы оснований:

Аммиак является наиболее сильным основанием, по сравнению с гидразином и гидроксиламином. Причиной этому является наличие нескольких неподеленных электронных пар в молекуле. Существует отталкивание свободных электронных пар, что и приводит к понижению основности.

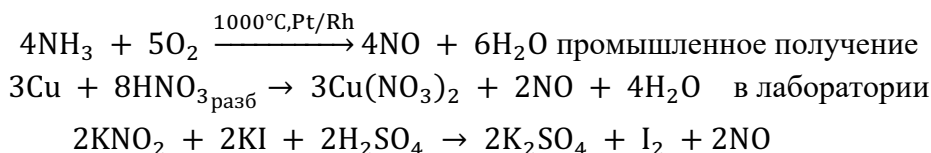
## Оксиды азота

Существует большое количество очень разных оксидов:  $N_2O$ ;  $NO$ ;  $N_2O_3$ ;  $NO_2$ ;  $N_2O_4$ ;  $N_2O_5$ . Для первых четырех оксидов есть проблемы с синтезом этих оксидов из простых веществ (положительная энтальпия образования, а изменение энтропии отрицательно). Практически все, кроме  $N_2O_3$ ,  $N_2O_5$ , являются газами.  $N_2O_3$  – синяя жидкость, а  $NO_2$  – бурый газ, остальные – бесцветны.

1. Закись азота, оксид азота (I),  $N_2O$ - «веселящий газ»



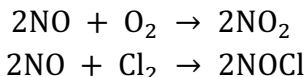
2. Получение монооксида азота, оксида азота (II)  $NO$



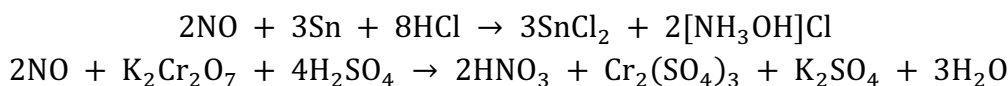
3.  $NO$  - молекула-радикал  $d(N-O) = 1.15 \text{ \AA}$ ; один неспаренный электрон на разрыхляющей орбитали – нет димеризации!



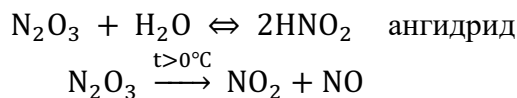
4.  $NO$  не растворяется в воде, не реагирует с кислотами и щелочами



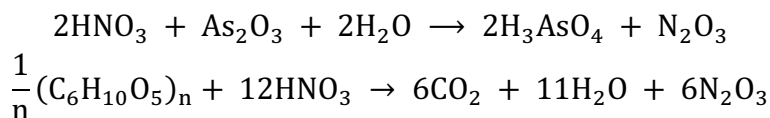
5.  $NO$  - слабый окислитель, слабый восстановитель



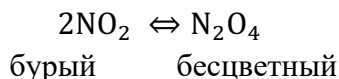
Оксид азота (III)  $N_2O_3$  ярко-синяя жидкость



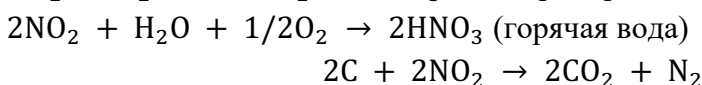
Получение:



Оксиды азота (IV)  $NO_2$  и  $N_2O_4$



$NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$  – диспропорционирование

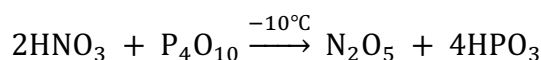


$\text{NO}_2$  поддерживает горение

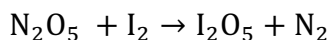
Азотный ангидрид, оксид азота (V)  $\text{N}_2\text{O}_5$  - бесцветные кристаллы

$[\text{NO}_2^+][\text{NO}_3^-]$  - нитрат нитрония

Получение:



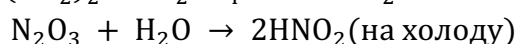
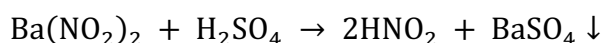
Окислитель:



### Кислородные кислоты азота

У азота существует 2 кислородные кислоты: азотистая  $\text{HNO}_2$ , которая существует только в растворе и азотная  $\text{HNO}_3$ , являющаяся бесцветной жидкостью. Азотная гораздо более сильная кислота, чем азотистая (смещение электронной плотности от атома азота к атому кислорода)

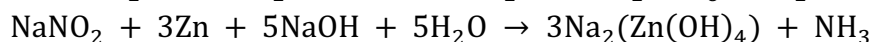
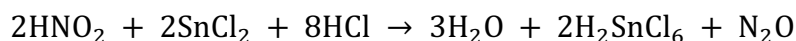
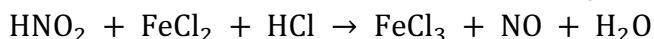
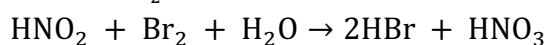
#### 1. Получение $\text{HNO}_2$



Окислительно-восстановительные свойства  $\text{HNO}_2$

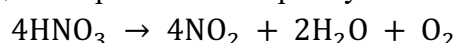
$$E_{\frac{\text{NO}_2}{\text{N}_2\text{O}}}^0 = +0.15 \text{ В} \quad E_{\frac{\text{HNO}_2}{\text{N}_2\text{O}}}^0 = +1.30 \text{ В}$$

$$E_{\frac{\text{NO}_3^-}{\text{HNO}_2}}^0 = +0.94 \text{ В} \text{ (pH = 0)}$$



#### 2. Азотная кислота

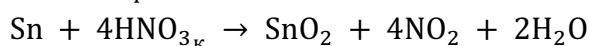
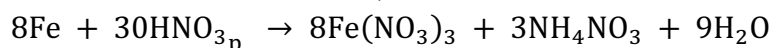
Безводная  $\text{HNO}_3$  медленно разлагается при н.у.



Образует азеотроп (68%) с водой ( $T_{\text{кип}} = 120^\circ\text{C}$ ) устойчивый при н.у.

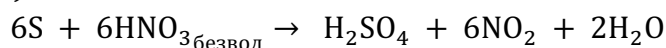
$\text{HNO}_3$  реагирует почти со всеми металлами

(кроме Au, Ta, Hf, Re, Pt, Os, Ir, Rh, Ru)



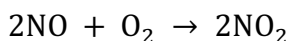
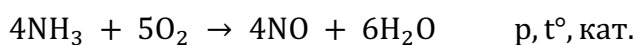
Безводная  $\text{HNO}_3$  реагирует с неметаллами

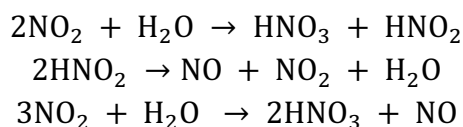
(S, Se, Te, I, ...)



Концентрированная  $\text{HNO}_3$  пассивирует некоторые металлы (Al, Cr, Fe, ...).

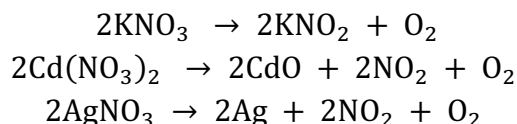
Получение  $\text{HNO}_3$ :



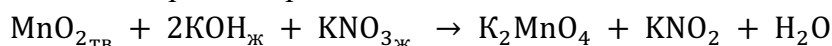


Нитраты:

растворимы в воде, разлагаются при нагревании

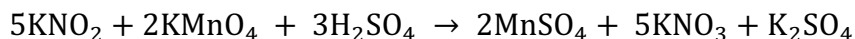


окислители в кислой среде и в расплаве:



Сравнение окислительно- восстановительных свойств  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HNO}_2$ :

1.  $\text{HNO}_2$  – окислитель и восстановитель:  $E_{\frac{\text{NO}_3^-}{\text{HNO}_2}}^0 = +0.94 \text{ В (pH} = 0)$

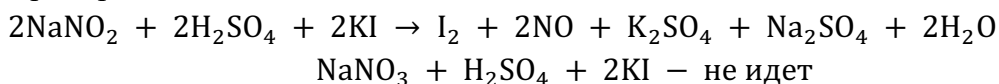


2.  $\text{HNO}_3$  - только окислитель

3.  $\text{HNO}_2$  более сильный окислитель, чем  $\text{HNO}_3$

$$E_{\frac{\text{NO}_3^-}{\text{NO}}}^0 = +0.957 \text{ В (pH} = 0) \quad E_{\frac{\text{NO}_2^-}{\text{NO}}}^0 = +0.983 \text{ В (pH} = 0)$$

Пример:



*Окислительно-восстановительная способность кислот и солей*

1. В кислой среде окислительные свойства в положительных с.о. выражены сильнее, чем в щелочной

$$E_{\frac{\text{NO}_3^-}{\text{HNO}_2}}^0 = +0.93 \text{ В (pH} = 0)$$

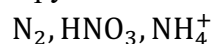
$$E_{\frac{\text{NO}_3^-}{\text{NO}_2}}^0 = +0.01 \text{ В (pH} = 14)$$

2. В кислой среде восстановительные свойства в отрицательных с.о. выражены слабее, чем в щелочной

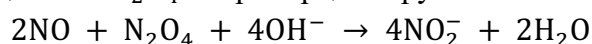
$$E_{\frac{\text{N}_2}{\text{N}_2\text{H}_5^+}}^0 = -0.23 \text{ В (pH} = 0)$$

$$E_{\frac{\text{N}_2}{\text{N}_2\text{H}_4}}^0 = -1.12 \text{ В (pH} = 14)$$

3. В кислой среде диспропорционируют все с.о. с образованием



4. В щелочной среде  $\text{NO}$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$  сопропорционируют



## Лекция 13. Группа 15. Продолжение

### Оксиды P, As, Sb, Bi

Перейдем к соединениям фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута. Для них известны оксиды в степенях окисления +3, +5. Для с.о. +3 наблюдаем увеличение основности, а для +5 – увеличение кислотности.

$P_4O_6$ ,  $T_{пл} = 24^\circ C$   $T_{кип} = 155^\circ C$  бесцветный, кислотный

$P_4O_{10}$ ,  $T_{суб} = 360^\circ C$ , бесцветный, кислотный

$As_2O_3$ ,  $T_{суб} = 205^\circ C$  бесцветный, амфотерный

$As_2O_5$ ,  $T_{разл} = 250^\circ C$  бесцветный, кислотный

$Sb_2O_3$ ,  $T_{плав} = 656^\circ C$  бесцветный, амфотерный

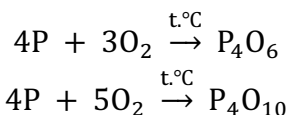
$Sb_2O_5$ ,  $T_{разл} = 920^\circ C$  бесцветный, кислотный

$Bi_2O_3$ ,  $T_{плав} = 820^\circ C$ , желтый, основной

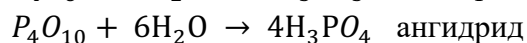
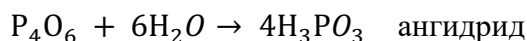
$Bi_2O_5$ ,  $T_{разл} = 100^\circ C$ , коричневый, кислотный.

#### Оксиды фосфора:

Получение:



Взаимодействие с водой:



Оксид фосфора (V) сильнейшее водоотнимающее средство. Этот эффект обусловлен процессом присоединением воды к молекуле оксида фосфора. Сначала вода присоединяется к кислороду в молекуле образуя гидроксогруппы. Получается тетраметафосфорная кислота  $(HPO_3)_4$ . При дальнейшем взаимодействии с водой данная кислота разрушается и превращается в пиррофосфорную кислоту  $H_4P_2O_7$ , которая далее разрушается до ортофосфорной кислоты  $(H_3PO_4)$ .

#### *Кислородные кислоты фосфора:*

$H_3PO_2$  с.о. +1 – фосфорноватистая, соли гипофосфиты

$H_4P_2O_6$  с.о. +4 фосфорноватая, соли фосфонаты

$H_4P_2O_7$  с.о. +5 пиррофосфорная, соли пиррофосфаты

$H_3PO_3$  с.о. +3 фосфористая, соли фосфиты

$H_3PO_4$  с.о. +5 фосфорная, соли фосфаты

$(HPO_3)_n$  [ $n = 3,4$ ] с.о. +5 метафосфорная, соли метафосфаты.

Фосфор всегда находится в объемном центре тетраэдра. Очень высокая устойчивость двойной связи  $P = O$ . Фосфорноватистая кислота – одноосновная кислота, так как P-H – не кислые (смотри рисунок 13.1). Фосфористая кислота – двухосновная кислота. Метафосфорная кислота на самом деле является многоосновной кислотой (рис. 13.1).

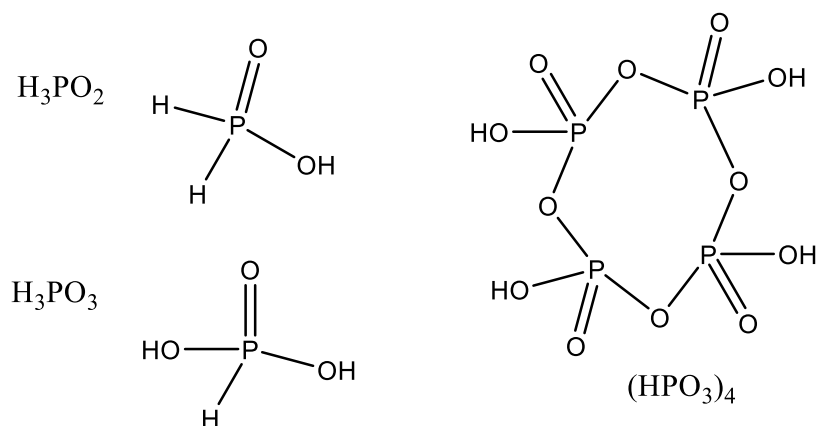
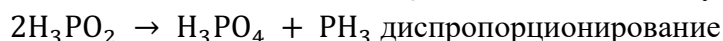
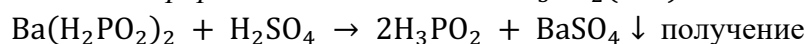


Рис. 13.1. Особенности строения оксикислот фосфора

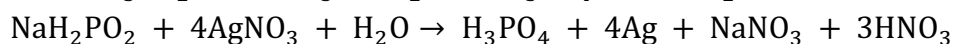
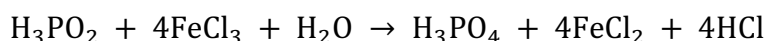
При рассмотрении фосфорноватистой, фосфористой и фосфорной кислот, можно увидеть, что при увеличении числа связей P-H, сила кислот растет. При уменьшении числа групп OH, сила кислот увеличивается. Самая сильная из данного ряда – фосфорноватистая кислота.

### Химические свойства и получение кислот

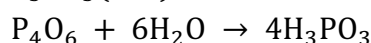
*Фосфорноватистая кислота*  $\text{H}_3\text{PO}_2$  ( $\text{P}^{+1}$ )



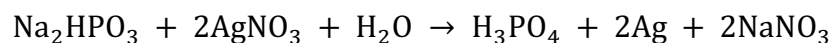
Сильный восстановитель



*Фосфористая кислота*  $\text{H}_3\text{PO}_3$  ( $\text{P}^{+3}$ )



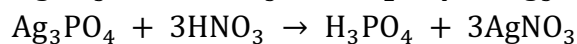
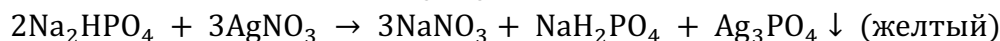
Восстановитель



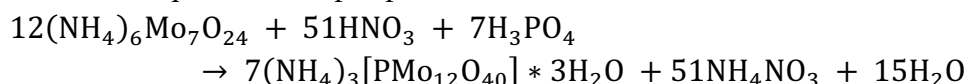
*Фосфорная кислота*  $\text{H}_3\text{PO}_4$

не окислитель, не разлагается

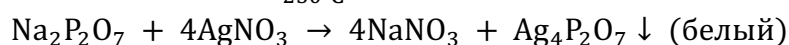
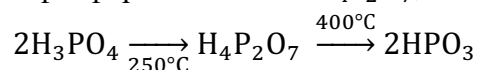
$$E^\circ \left( \frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{\text{H}_3\text{PO}_3} \right) = -0.29 \text{ В}$$

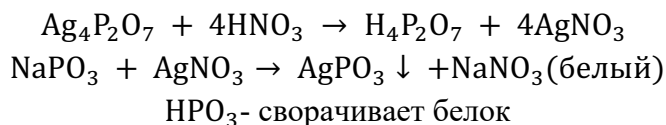


Качественная реакция на фосфат с “молибденовой жидкостью”:



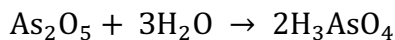
Пирофосфорная и метафосфорная кислоты  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HPO}_3$



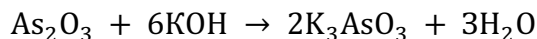


### Химические свойства оксидов As, Sb, Bi

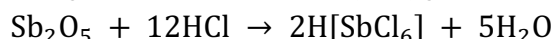
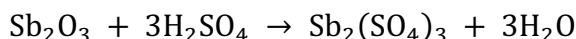
1. Все оксиды As, Sb, Bi имеют полимерное строение
2. Все оксиды, кроме  $\text{As}_2\text{O}_5$ , плохо растворимы в воде



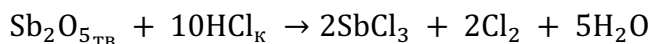
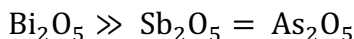
3. Все оксиды, кроме  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , растворимы в щелочах



4. Все оксиды, кроме  $\text{As}_2\text{O}_5$ , растворимы в кислотах



5.  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  - сильные окислители



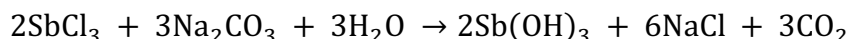
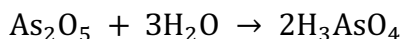
6. Кислотность зависит от размера ионного радиуса элемента. Самый маленький размер иона у мышьяка. Увеличение ионного радиуса приводит к росту ионности связи Э-ОН и росту основности соответствующих гидроксидов. Таким образом, мышьяк в степени окисления +5 будет обладать наиболее кислотными свойствами, а висмут в степени окисления +3 – основными. Остальные оксиды и гидроксиды – амфотерны.

### Кислоты/гидроксиды As, Sb, Bi

$\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  – окислители средней силы, их соли не окислители

$$E_{\frac{\text{H}_3\text{AsO}_4}{\text{H}_3\text{AsO}_3}}^0 = +0.56 \text{ В} \quad E_{\frac{\text{H}_3\text{SbO}_4}{\text{SbO}^+}}^0 = +0.58 \text{ В}$$

Только  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  можно получить из ангидрида



Для Sb и Bi типичны смешанно-валентные оксиды и их производные



Самый сильный окислитель в группе -  $\text{Bi}^{5+}$  ( $E^\circ(\frac{\text{BiO}_3^-}{\text{Bi}^{3+}}) = 2.03 \text{ В}$ )



Висмутаты являются еще более сильными окислителями, чем перманганат калия.

### Сравнение кислородных кислот

Сравнивая кислоты:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  увидим, что в этом ряду уменьшается сила кислоты (уменьшение ЭО и увеличение размера центрального атома) и увеличивается окислительная способность.

Сравнивая кислоты в периоде:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ , то увидим, что сила кислот увеличивается (ЭО атома растет, а радиус уменьшается и увеличивается число кислорода, связанных с центральным атомом и уменьшается количество



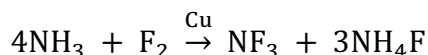
гидроксильных групп). Одновременно можно наблюдать рост окислительной способности в данном ряду.

### Общие закономерности

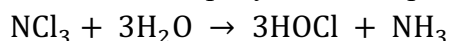
1. В группе усиливается «металлический» характер элементов. Висмут - типичный металл.
2. Вниз по группе увеличиваются координационные числа от 3 для азота до 9 для висмута.
3. Все элементы, кроме азота полиморфны. Для азота характерны кратные связи, для других элементов - катенация ( $P > As > Sb > Bi$ ).
4. Вниз по группе уменьшается термическая устойчивость гидридов, ослабевают их основные свойства. Резко уменьшается устойчивость отрицательных с.о.
5. Вниз по группе уменьшается кислотность оксидов и сила кислородных кислот, увеличивается ионность галогенидов.
6. В ряду  $P - As - Sb - Bi$  уменьшается устойчивость оксоанионов, увеличивается устойчивость катионов.
7. Окислительная способность в высшей с.о. изменяется по ряду  $Bi \gg N > Sb = As \gg P$ .

### Галогениды и оксогалогениды азота

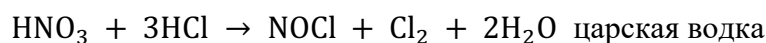
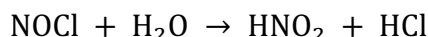
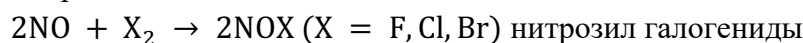
1. Азот не образует пентагалогенидов
2. Наиболее устойчивый галогенид азота  $NF_3$   
 $T_{пл} = -205^\circ C$ ;  $T_{кип} = -129^\circ C$ ;  $\mu = 0.29 D$ ;  $\Delta_f H^\circ_{298} = -132.1 \text{ кДж/моль}$   
 не реагирует с  $H^+$  и  $OH^-$



3.  $NF_3$   $NCl_3$   $NBr_3$   $NI_3$   
 Уменьшение устойчивости в данном ряду слева направо



4. Нитрозилхлориды



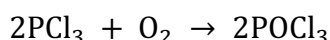
### Кислота $HPF_6$ оксохлорид фосфора

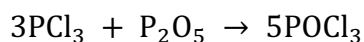
1. Гексафторофосфорная кислота  $HPF_6$  существует только в растворе  $HPF_6 \rightleftharpoons H^+ + PF_6^-$   $pK_a = -10$ .

2. Получение

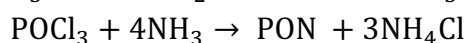
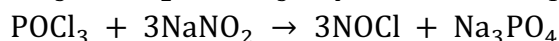


3. Не окислитель, не координирующий ион
4. Оксохлорид фосфора  $POCl_3$  - бесцветная жидкость
5. Получение





### 6. Свойства



### Свойства галогенидов Р(III)

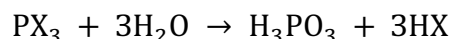
В таблице 13.1. представлены свойства галогенидов фосфора (III). При переходе от фторида к иодиду повышается температура кипения и плавления. Уменьшение энергии связи происходит слева направо в таблице 13.1, что приводит к понижению устойчивости. Кроме того, стандартная энергия Гиббса реакции образования будет увеличиваться, самым стабильным из этого ряда будет является фторид.

	PF <sub>3</sub>	PCl <sub>3</sub>	PBr <sub>3</sub>	PI <sub>3</sub>
Т.пл., °С	-152	-74	-40.5	61(разл)
Т.кип., °С	-102	76	-173.5	—
Цвет	бесцв.	бесцв.	бесцв.	желто-красн.
E(P-X), кДж/моль	490	360	264	184
d(P-X), пм	156	204	222	243
∠(X-P-X), °	96.5	100	101	102
Δ <sub>f</sub> G <sub>298</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль	-936	-261	-156	-45

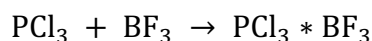
Таблица 13.1 Свойства галогенидов фосфора (III).

PF<sub>3</sub> - очень сильный яд

PCl<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub>, PI<sub>3</sub> гигроскопичны:



Проявляют донорные свойства:



PCl<sub>3</sub> – основание по Льюису, может быть донором электронной пары.

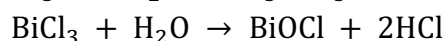
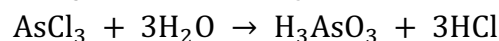
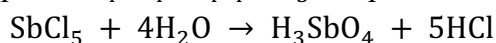
### Свойства галогенидов As, Sb, Bi:

1. Все галогениды, кроме AsF<sub>3</sub>, SbF<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>, Bi<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>, получают прямым синтезом  

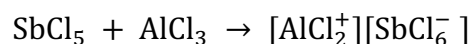
$$\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{CaF}_2 \rightarrow 3\text{AsF}_3 + 3\text{CaSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$$



2. Все галогениды, кроме Bi<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>, Bi<sub>4</sub>I<sub>4</sub>, BiI<sub>3</sub>, гигроскопичны



3. Все пентагалогениды - сильные кислоты Льюиса.



### Свойства галогенидов P(V)

Для фосфора в степени окисления +5 известны галогены представленные в таблице 13.2. Данные соединения являются галоген ангидридами фосфорной кислоты.

PF <sub>5</sub>	PCl <sub>5</sub>	PBr <sub>5</sub>	PI <sub>5</sub>
T <sub>пл</sub> = -93.7°C	T <sub>пл</sub> = 167°C	T <sub>разл</sub> = 106°C	?
T <sub>кип</sub> = -84.6°C	Бесцветное	желтое твердое	?
Бесцв. газ	твердое в-во	вещество	?
[PF <sub>5</sub> ]	[PCl <sub>4</sub> <sup>+</sup> ][PCl <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	[PBr <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]Br	?
Галогенангидриды: PX <sub>5</sub> + 4H <sub>2</sub> O → H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 5HX			

Таблица 13.2. Свойства галогенидов P(V)

На рисунке 13.1. представлены основные химические свойства пентахлорида фосфора. Отметим, что фосфор в с.о. +5 не может выступать в роли восстановителя и не проявляет никаких окислительных свойств.

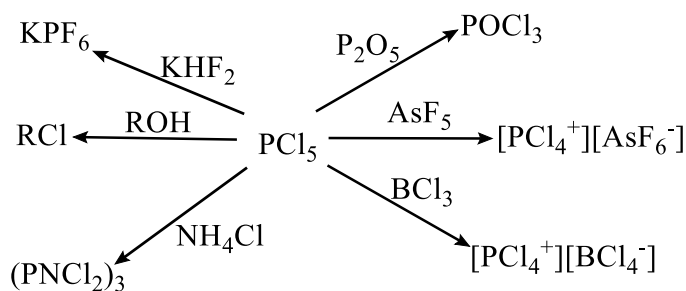


Рис. 13.1. Схема возможных реакций для PCl<sub>5</sub>

## Лекция 14. Элементы 16 группы.

### Общая характеристика элементов

В 16 группу входят кислород, сера, селен, теллур и полоний. Химию полония не будет обсуждаться в данном курсе (радиоактивный элемент). Рассмотрим свойства элементов, представленные в таблице 14.1. Электронная конфигурация представлена в таблице. Радиус атома существенно меняется при переходе от кислорода к сере, при дальнейшем переходе вниз по группе скорость замедляется (появление внутренних d-уровней). Первый потенциал ионизации самый большой у кислорода и дальнейшее снижение вниз по группе. Величина сродства электрона минимальна для кислорода, максимальна для серы и несколько меньше для остальных элементов.

	O	S	Se	Te
Ат. номер	8	16	34	52
Эл. конф.	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>
Радиус (А)	0.73	1.03	1.17	1.35
I, (кДж/моль)	1313.9	999.6	940.9	869.3
A <sub>e</sub> (кДж/моль)	141	200	195	190
X <sup>P</sup>	3.4	2.6	2.6	2.1
с.о.	-2,-1,0,2	-2,-1,0,(2),4,6	-2,-1,0,(2),4,6	-2,0,(1),(2),4

Таблица 14.1. Свойства элементов 16 группы.

Максимальная величина электроотрицательности у кислорода, а минимальная у теллура, для серы и селена ЭО весьма близкие величины. Типичные степени окисления представлены в таблице.

*Закономерности в изменении прочности связи Э-Э в 16-ой группе*

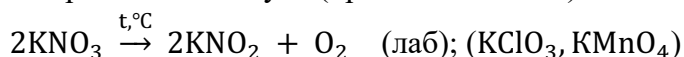
**Катенация** - способность атомов элементов соединяться в цепи и кольца. У кислорода отсутствуют цепочки —O—O—O—, а существует в виде O=O. Сера - высокая склонность образования связей —S—S—S—... Sn, а также и в соединениях (полисульфаны, полиотионовые кислоты и т.д.).

*Свойства простых веществ*

При обычных условиях только кислород является бесцветным газом, остальные - твердые вещества (S – желтая, Te, Se – серые вещества). Для кислорода известны две аллотропные формы (кислород (O<sub>2</sub>) и озон (O<sub>3</sub>)). Для серы известны две модификации – ромбическая и моноклинная. Селен аналогично имеет две аллотропные модификации – кристаллическую и аморфную, а теллур имеет единственную полиморфную модификацию.

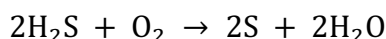
*Нахождение в природе и получение*

Кислород: 21% атмосферы. Минералы -50% земной коры. Получают фракционированием воздуха (промышленность).

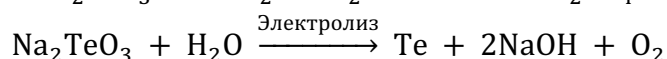
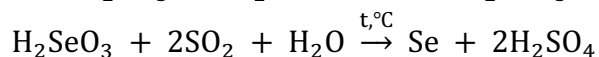
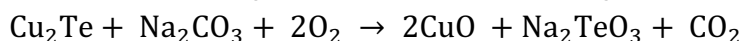
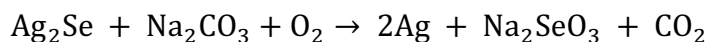


Сера: Самородная. Сульфиды FeS<sub>2</sub>(пирит), ZnS (сфалерит, вюртцит), HgS (киноварь). Сульфаты Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> \* 10H<sub>2</sub>O (мирабилит), CaSO<sub>4</sub> \* 2H<sub>2</sub>O (гипс)

Получают нагреванием самородной S с H<sub>2</sub>O при 160°C и 20 атм или:



Селен, теллур: сопутствуют сере в минералах. CuFeS<sub>2</sub> (халькопирит)

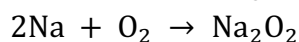
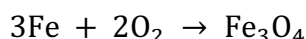
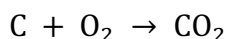
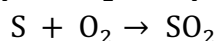
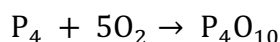


### Свойства кислорода

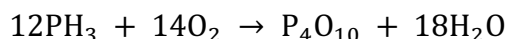
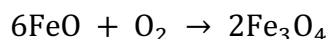
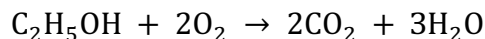
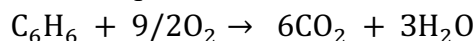
1. O<sub>2</sub> - бесцветный газ, конденсируется в жидкость голубого цвета и твердое вещество синего цвета. Парамагнитен в любом агрегатном состоянии. O<sub>2</sub> тяжелее воздуха, d = 1.43 г/л. Плохо растворим в полярных растворителях (3.15 мл O<sub>2</sub> в 100 мл H<sub>2</sub>O при 20°C), хорошо растворим в неполярных растворителях

2. Кислород вступает в реакции со всеми веществами, кроме легких галогенов и благородных газов.

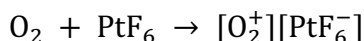
3. Окисляет металлы и неметаллы



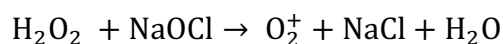
3. Окисляет органические и неорганические соединения



4. Окисляется сильными окислителями



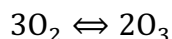
Молекулярный кислород в нормальном состоянии два неспаренных электрона на разрыхляющих орбиталях (триплет), имеющих одинаковый знак. Однако для кислорода существует возбужденное состояние: два неспаренных электрона имеют разный спин или два электрона спарились (синглеты). Переход в оба эти состояния требует затрат энергии. Такое состояние менее устойчиво и имеет более длинную связь в молекуле, чем в нормальном состоянии. Данное возбужденное состояние образуется при реакции на холоде:



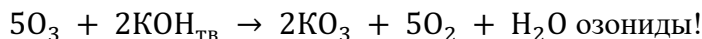
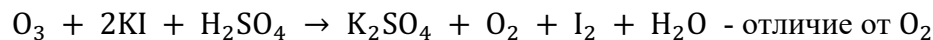
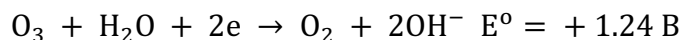
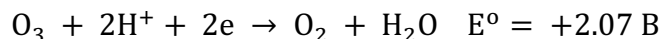
*Озон:*

Озон (O<sub>3</sub>) - газ голубого цвета при н.у., с сильным запахом, диамагнитен; T<sub>пл</sub> = -192.7 °C, T<sub>кип</sub> = -119 °C, sp<sup>2</sup>-гибридизация.

Получают при действии тихого электрического разряда на  $O_2$



Сильнейший окислитель



### Оксиды

Типы бинарных кислородных соединений:

Оксиды  $O_2^-$  все элементы, кроме F и инертных газов

Пероксиды  $O_2^{2-}$  только самые

Супероксиды  $O_2^-$  активные металлы

Озониды  $O_3$  только K, Rb, Cs

Все металлы образуют оксиды

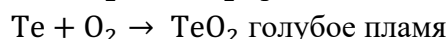
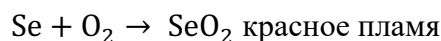
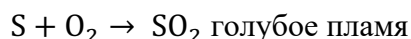
Типы оксидов:

- Оксиды активных металлов  $M_2O$  (ЩМ),  $MO$  (ЩЗМ),  $M_2O_3$  (РЗМ) высокие к.ч., ионная связь, реагируют с водой ( $Li_2O$ ,  $CaO$ ,  $La_2O_3$ ).
- 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 ( $Sb_2O_3$ ,  $TiO_2$ ).
- Оксиды p- и d-элементов в высоких с.о. Молекулярные структуры, часто повышенная кратность связи, растворимы в воде с образованием кислот ( $CO_2$ ,  $Mn_2O_7$ ).

Свойства серы, селена и теллура:

1. Отношение к  $O_2$

Все элементы горят в  $O_2$ , с образованием высших оксидов:



2. Отношение к  $H_2O$ . Не растворяются и не реагируют при н.у.

3. Растворимость в органических растворителях: S растворима в бензоле и  $CS_2$ , остальные не растворяются.

4. Взаимодействие с неметаллами

S: кроме Ng

Se: кроме Ng

Te: только  $O_2$

$I_2$ ,  $N_2$ , Se

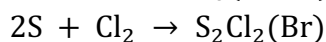
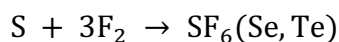
$I_2$ ,  $N_2$ , S, C

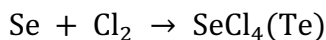
и галогены

5. Взаимодействие с металлами: реагируют с большинством металлов

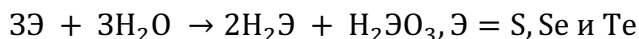
6. S, Se, Te в с.о. -2 обладают сильными восстановительными свойствами.

7. Реакции с галогенами:

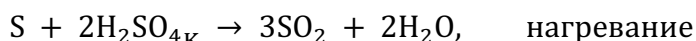
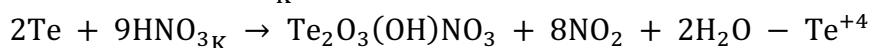
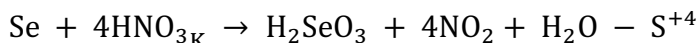
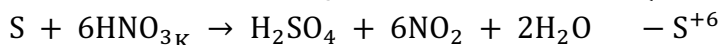
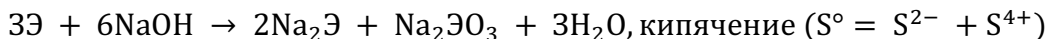




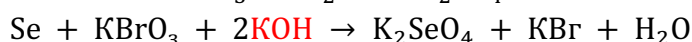
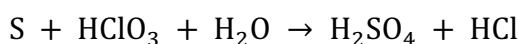
#### 8. С кислотами и щелочами



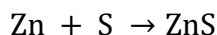
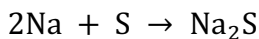
Равновесие существенно сдвинуто влево!



#### 9. Окисление



#### 10. Восстановление

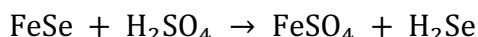
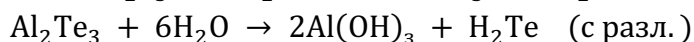
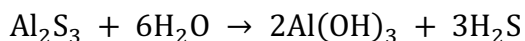


#### Гидриды

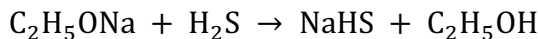
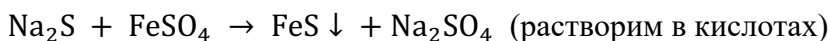
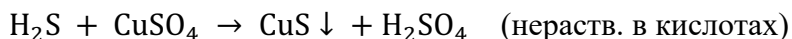
Сера, селен, теллур и кислород образуют гидриды: вода, сероводород, селеноводород и теллуrowодород. Вода при обычных условиях – жидкость, а остальные – газы. Стандартная энтальпия образования у воды и сероводорода – отрицательная (прямой синтез возможен), для селеноводорода и теллуrowодорода – положительная величина. При переходе вниз по группе немонотонно изменяется температура плавления и кипения (максимальная – у воды, минимальная – у сероводорода), это связано с образованием водородных связей в воде.

Получение и свойства

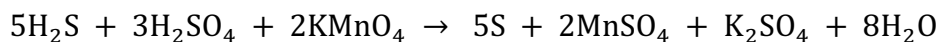
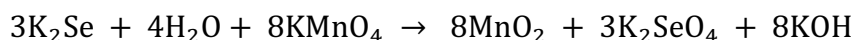
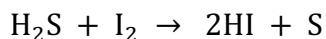
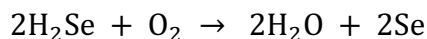
##### 1. Получение



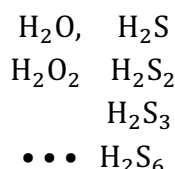
##### 2. Образование солей



##### 3. Окисление

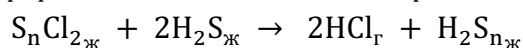
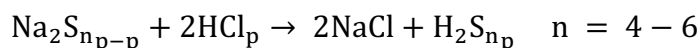


##### 4. Другие гидриды



### Полисульфаны

Получение:

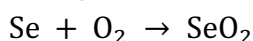
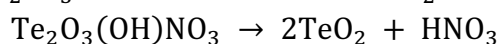
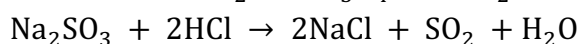
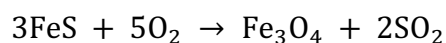


### Оксиды серы, селена и теллура

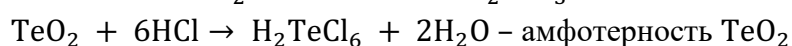
S, Se, Te образуют оксиды ЭО<sub>2</sub> и ЭО<sub>3</sub>. Также известны S<sub>8</sub>O, S<sub>2</sub>O, SO, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Оксиды серы и селена (+4, +6) хорошо растворимы в воде, в отличие от обоих оксидов теллура. Кроме того, имеют различное строение (к.ч.(SeO<sub>2</sub>) = 3, к.ч.(TeO<sub>2</sub>) = 4).

Получение:

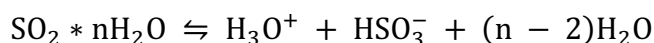


Растворимость в щелочах:



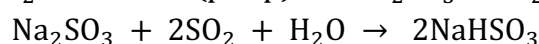
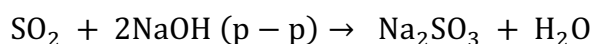
### Свойства SO<sub>2</sub> и сульфитов

1. С водой: растворимость при 20°C 40 объемов SO<sub>2</sub> в 1 V H<sub>2</sub>O. Слабая кислота.

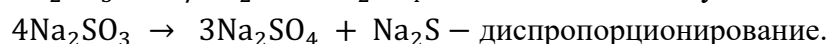
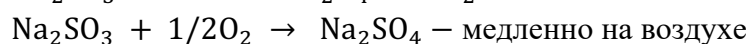
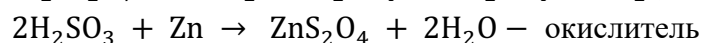
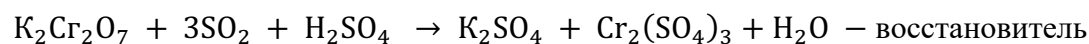


Гидросульфит анион имеет 2 резонансные формы (в одной водород непосредственно связан с атомом серы, а не с кислородом).

2. С щелочами:



3. Окислительно-восстановительные свойства:

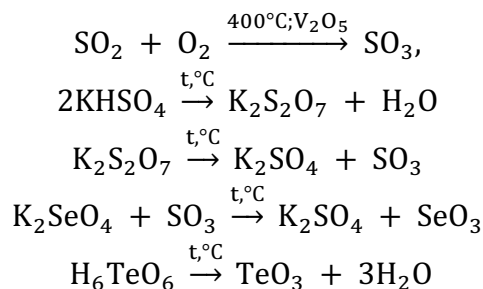


### Триоксиды серы, селена и теллура ЭО<sub>3</sub>

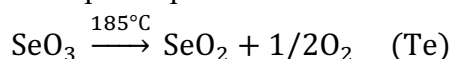
Гибридизация у молекулы SO<sub>3</sub> – sp<sup>2</sup> или по методу Гиллеспи - АВ<sub>3</sub>

Получение:

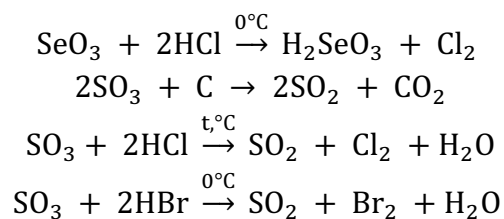




SeO<sub>3</sub>, TeO<sub>3</sub> неустойчивы при нагревании:



Сильные окислительные свойства:



### Кислородные кислоты S, Se, Te

Оксиды серы, селена и теллура являются кислыми оксидами, поэтому в воде им отвечают кислоты:

«H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>» - сернистая pK<sub>a1</sub> = 1.82; pK<sub>a2</sub> = 6.92, устойчива только в р-ре.

H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> - селенистая pK<sub>a1</sub> = 2.45; pK<sub>a2</sub> = 7.3, гигроскопичные белые крист.

«H<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>» - теллуристая pK<sub>a1</sub> = 2.51; pK<sub>a2</sub> = 7.7, белые кристаллы, плохо растворимы в воде.

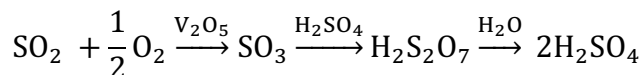
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - серная pK<sub>a1</sub> = -3.1; pK<sub>a2</sub> = 1.92, вязкая жидкость растворяет SO<sub>3</sub>, устойчива к разложению.

H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> - селеновая pK<sub>a1</sub> = -2; pK<sub>a2</sub> = 2.01, белые кристаллы T<sub>пл</sub> = 62°C (разлагается).

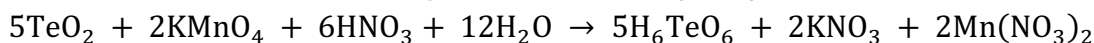
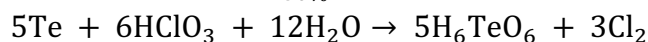
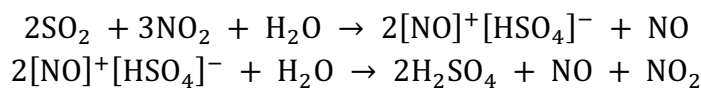
H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> - ортотеллуровая pK<sub>a1</sub> = 7.68; pK<sub>a2</sub> = 11.3, белые кристаллы растворяется только при нагревании.

Получение кислот:

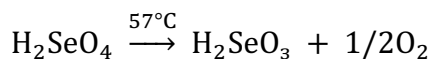
Промышленный способ:

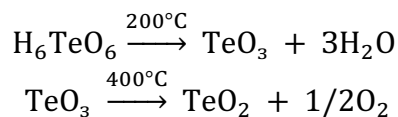


Нитрозный способ:



Устойчивость:





### Сравнение силы кислот

Сравним свойства соответствующих кислот, на рисунке 14.1. Красной стрелочкой показано уменьшение силы кислот. В верхнем ряду происходит уменьшение ЭО элементов, что ведет к уменьшению силы кислот. В среднем ряду уменьшается количество связей Э = О, что аналогично ведет к уменьшению силы кислот. В нижнем происходит и уменьшение ЭО, и уменьшение числа связей Э = О.

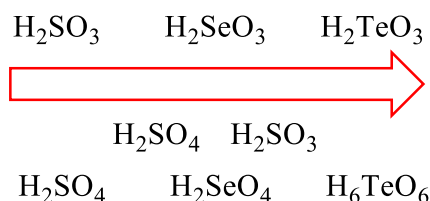


Рис. 14.1. Сравнение силы халькогеновых кислот. Стрелочка показывает уменьшение силы кислот.

### Окислительная способность кислот:

Стандартный электродный потенциал перехода +4 в 0 самый большой у селенистой кислоты (смотри рис. 14.2). Можно было бы ожидать, что самый большой потенциал будет у сернистой, однако  $\text{H}_2\text{SO}_3$  не может быть самым сильным окислителем, поскольку существует только в разбавленном растворе.

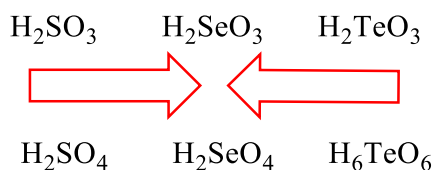
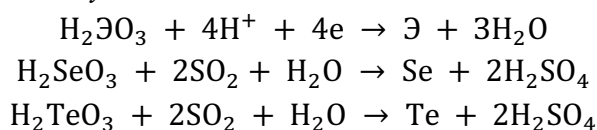
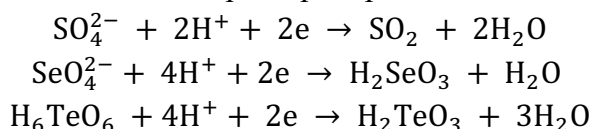


Рис. 14.2. Сравнение окислительной способности кислот. Стрелочками показано увеличение окислительной способности.



Для перехода элементов из с.о. +6 в +4 будем опять наблюдать, что максимальная окислительная способность у серы. Этот эффект связан с эффектом экранирования. Размер атома серы, существенно меньше, атома селена, а количество кислорода одинаковы, и оказывается, что атом серы экранирован от возможной атаки:



Если сравнивать реакции с соляной кислотой, то серная кислота не вступает в реакцию, а селеновая вступает:





### Пероксокислоты серы

1.  $\text{H}_2\text{SO}_5$  – кислота Каро (пероксомоносерная), окислитель.

2.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  – пероксодисерная, сильный окислитель.

На рисунке 14.3. представлены структуры этих кислот.

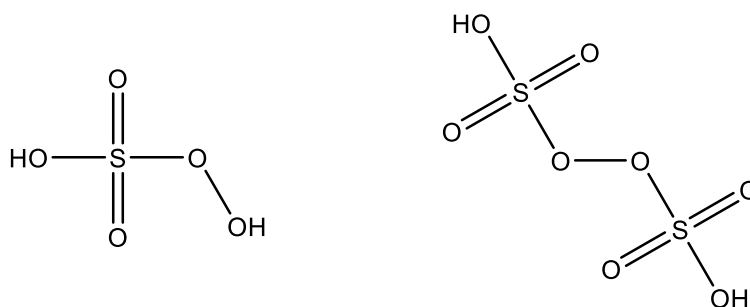
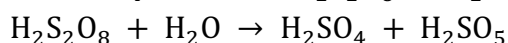
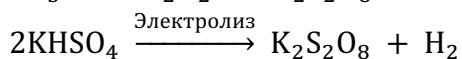
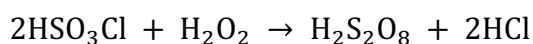
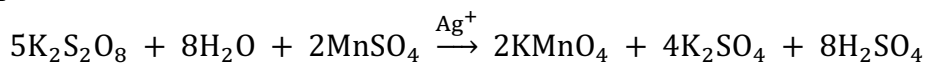


Рис. 14.3. Структуры пероксомоносерной (слева) и пероксодисерной (справа)

Получение:



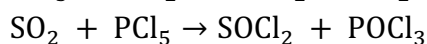
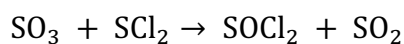
Пероксокислоты являются сильными окислителями:



### Оксогалогениды

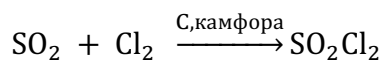
Тионилхлорид ( $\text{SOCl}_2$ ) –  $\text{S}^{+4}$

Получение:

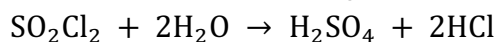
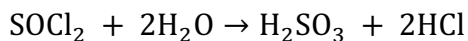


Сульфурилхлорид ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) –  $\text{S}^{+6}$

Получение:



Гидролиз:



### Кислородные кислоты со связью S-S

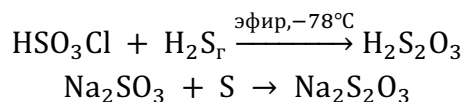
В таблице 14.2. представлены кислородные кислоты серы со связью S-S.

1. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	тиосерная	тиосульфат
2. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	дитионистая	дитионит

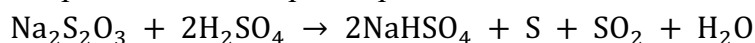
3. $H_2S_2O_6$	дитионовая	дитионат
4. $H_2S_3O_6$	тритионовая	тритионат
5. $H_2S_4O_6$	тетратионовая	тетратионат
6. $H_2S_xO_6$	политионовые	политионаты

Таблица 14.2. Кислородные кислоты со связью S-S.

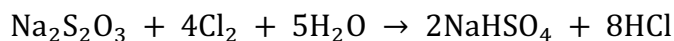
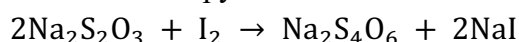
Получение и свойства тиокислот:



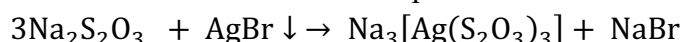
Разложение при подкислении растворов:



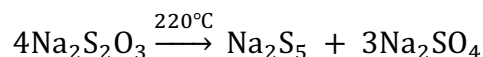
Качественная реакция на иод и другие галогены:



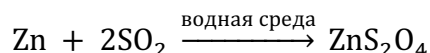
Тиосульфат весьма сильный комплексообразователь:



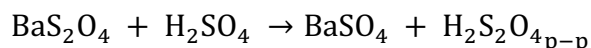
Разложение:



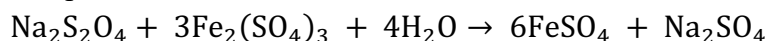
Получение дитионитов:



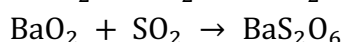
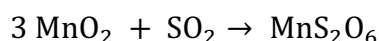
Свойства:



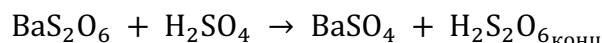
Выступают в роли восстановителей:



Получение дитионатов:



Не проявляют окислительно-восстановительных свойств:



### Общие закономерности

1. Усиливаются «металлические» свойства элементов, уменьшается кислотность оксидов, увеличивается ионность галогенидов; полоний – радиоактивный металл.
2. Все элементы, кроме теллура, полиморфны. Кислород образует молекулы с кратными связями, для других элементов характерна катенация, максимально проявляемая серой.
3. Кислород - окислитель; для других элементов более типичны восстановительные свойства.
4. Для кислорода наиболее характерна с.о. -2, другие элементы стабильны в положительных с.о.

5. Термическая стабильность  $\text{H}_2\text{Э}$  падает вниз по группе, сила соответствующих кислот увеличивается. Особые свойства  $\text{H}_2\text{O}$  определяются наличием прочных водородных связей.

6. Сила кислородных кислот уменьшается вниз по группе и увеличивается с увеличением числа связей  $\text{Э} = \text{O}$ .

7. Окислительная способность кислот в с.о. +4 и +6 изменяется по ряду.

## Лекция 15. Элементы 17 группы (Галогены)

### Общая характеристика элементов

В 17 группу входят фтор, хлор, бром, йод и астат. Данную группу называют галогены (от греч. “рождающий соли”). Свойства элементов представлены в таблице 15.1. Конфигурация атомов одинаковая, однако у брома и йода появляется заполненный d-подуровень. Для полного заполнения уровня не хватает всего 1 электрона, поэтому у галогенов устойчивая с.о. -1. Радиус при переходе от фтора к хлору растет сильно, а дальнейший рост замедляется из-за заполнения d-подуровня. Первый потенциал ионизации максимален для фтора, стремительно падает к хлору и дальше с меньшей скоростью снижается при переходе от хлора к йоду. Энергия сродства к электрону оказывается максимальной для хлора. Электроотрицательность максимальна для фтора (самый ЭО элемент), а дальше падает вниз по группе.

	F	Cl	Br	I
Ат. номер	9	17	35	53
Эл. конф.	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$
Радиус (А)	0.71	0.99	1.14	1.33
I, кДж/моль	1680.6	1255.7	1142.7	1008.70
E ср-ва к эл. кДж/моль	332.6	348.7	324.5	295.3
$X^p$	4.0	3.2	3.0	2.7
с.о.	-1,0	1,0,1,3,4,5,6,7	-1,0,1,3,5, 7	-1,0,(1),3,5,7

Таблица 15.1. Свойства элементов 17 группы.

В молекулярном виде простые вещества представляют собой 2-х атомные молекулы. Фтор при нормальных условиях бледно-желтый газ, хлор – желто-зеленый газ. Бром – бурая жидкость с парами красно-коричневого цвета. Йод существует в виде черных кристаллов, которые при нагревании переходят в газовую фазу в виде фиолетовых паров. Температура кипения повышается вниз по группе. Энергия связи в молекуле для хлора максимальна. Стандартный окислительный потенциал максимален у фтора и падает вниз по группе (йод - слабый окислитель).

Молекулы галогенов являются диамагнитной, так как на разрыхляющих  $\pi$ -орбиталях находятся 2 пары спаренных электронов. Окраска галогенов связана с разницей в энергии между высшей занятой молекулярной орбиталью и нижней вакантной молекулярной орбиталью. Разница в этих энергиях максимальна для фтора и минимальна для йода. Чем меньше разница в энергии между этими орбиталями, тем больше длина волны света, которую нужно поглотить для перехода с занятой орбитали на вакантную (это определяет окраску галогенов).

В твердой фазе все галогены являются молекулярными кристаллами. В узлах кристаллической решетки находятся двухатомные молекулы галогенов. Данные кристаллы легко разрушаются, поскольку между молекулами реализуется только диполь-дипольные взаимодействия. В такой упаковке существуют разные длины связей,

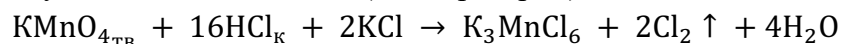
самой короткой из них всегда будет между двумя атомами галогенов. Самой длинной оказывается связь между слоями молекул.

### Получение галогенов

Фтор получают электролизом HF в расплаве KHF<sub>2</sub> ((KF: HF = 1: 2(T<sub>пл</sub> = 72°C)) или разложением высших фторидов:



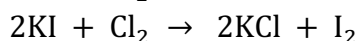
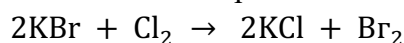
Хлор получают окислением HCl (в лаборатории):



В хлорщелочном производстве (в промышленности):



Бром и йод получают вытеснением хлором из солей



### Применение галогенов

Фтор:

в ядерной промышленности (UF<sub>6</sub>)

в металлургии (CaF<sub>2</sub>)

в химическом синтезе (HF, BrF<sub>3</sub>)

в холодильном деле (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ...)

Хлор:

в органическом и полимерном синтезе (ПВХ,...)

в химической промышленности (галогениды)

в очистке воды и как отбеливатель (Cl<sub>2</sub>)

Бром:

в органическом синтезе (Br<sub>2</sub>)

в фотографии (AgBr)

в фармацевтике

Йод

в металлургии (I<sub>2</sub>)

медицина

в аналитике (иодометрия)

в пищевых добавках (NaI)

### Химические свойства галогенов

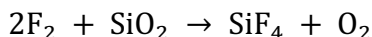
Галогены проявляют окислительные свойства. Однако вниз по группе данные свойства ослабевают. Отметим, что фтор является исключительно сильным окислителем, а йод весьма слабым. Это проявляется даже при взаимодействии с водой (смотри таблицу 15.2). Хлор, бром и йод растворяются в воде, то фтор взаимодействует с водой с выделением молекулярного кислорода. Остальные свойства галогенов смотри подробнее в таблице 15.2.

	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
1. Взаимодействие с H <sub>2</sub> O	H <sup>+</sup> + F <sup>-</sup> + [O]	8.2 г/л	35 г/л	0.15/л
2. Реакция с H <sub>2</sub>	Взрыв при 20 К; = HF	Очень бурно; = HCl	Бурно; = HBr	Обратимо ⇌ HI
3. Взаимодействие с металлами	Бурное	Бурное	Спокойное	Не все реагируют
Пример: Fe	FeF <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	FeBr <sub>2</sub> , FeBr <sub>3</sub>	FeI <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> I <sub>8</sub>
4. Взаимодействие с неметаллами	Со всеми, кроме He, Ne, Ar, O <sub>2</sub>	Со всеми, кроме N <sub>2</sub> , C, O <sub>2</sub> , Ng	Галогены, халькогены, P, As, H <sub>2</sub>	Только галогены, P, As, H <sub>2</sub>
5. Реакции с окислителями	НЕТ	F <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub> (б/в)

Таблица 15.2. Химические свойства галогенов.

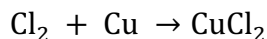
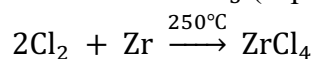
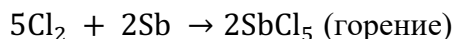
Рассмотрим некоторые химические реакции подробнее:

1. Особенность фтора является его взаимодействие с оксидом кремния:

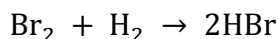


Хранить в стекле нельзя, поэтому фтор хранят в пассивированных металлических емкостях (Ni, Cu).

2. Хлор взаимодействием с металлами и неметаллами :

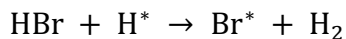
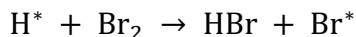
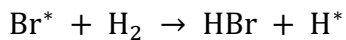


3. Для галогенов с водородом характерна цепная реакция:

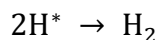
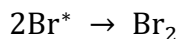


Инициация:  $Br_2 \rightleftharpoons 2Br^*$

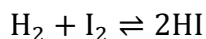
Развитие цепи:



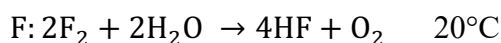
Рекомбинация:



4. Для иода характерно обратимое взаимодействие с водородом:

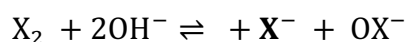


5. Взаимодействие галогенов с водой





Остальные: а) сольватация:  $X_{2_{г,ж,тв}} = X_{2_{р-р}}$  б) химическое взаимодействие  $X_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + X^- + HOX$   $20^\circ C$



Для  $X = Br, I$  :

$3OX^- \rightleftharpoons 2X^- + XO_3^-$  – очень быстрая реакция - в растворах  $I_2, Br_2$ - нет  $BrO^-$  и  $IO^-$  при  $20^\circ C$ .

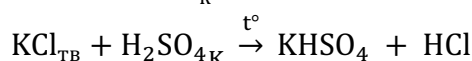
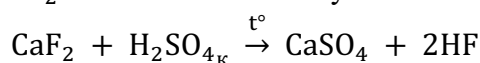
### Галогеноводороды

В степени окисления -1 все элементы образуют соответствующие галогеноводороды: фтороводород, хлороводород, бромоводород и йодоводород. Все эти молекулы являются полярными, причем электронная плотность смещена от атома водорода к атому галогена. В водных растворах галогеноводороды являются кислотами. Причем с увеличением размера атома будет происходить увеличение длины связи  $H-Hal$  и уменьшению энергии связи. Это приводит к тому, что  $HI$  – одна из самых сильных кислот, в отличие от  $HF$ . Все галогеноводороды очень хорошо растворимы в воде.

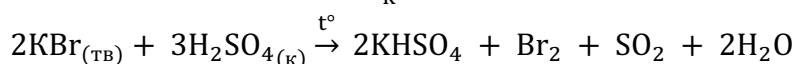
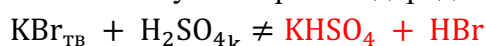
Температура кипения и плавления галогеноводородов имеет аналогичную халькологенам особенность. У фтороводорода самая большая температура кипения, потом идет резкий спад до  $HCl$ , и далее небольшой подъем до  $HI$ . Данный эффект связан с образованием межмолекулярными водородных связей в  $HF$ .

Получение  $HX$ :

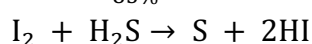
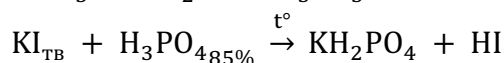
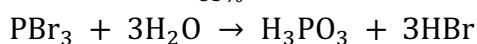
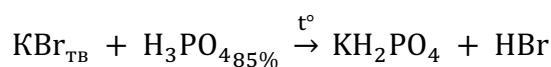
Реакция  $H_2 + X_2 \rightarrow 2HX$  не используется в лаборатории



Этим способом нельзя получить бромоводород и йодоводород:



Для получения данных галогеноводородов используют фосфорную кислоту, которая не проявляет окислительных свойств:



Свойства кислот  $HX$

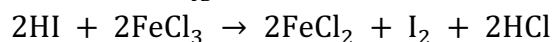
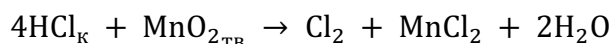
1. Сильные кислоты (кроме  $HF$ )

$HF < HCl < HBr < HI$  сила кислот увеличивается

Причина:

уменьшение  $E_{св}$  в ряду  $HF \rightarrow HI$ , что ведет к уменьшению электростатического взаимодействия  $H_3O^+$  и  $X^-$ , что приводит к увеличению способности к диссоциации.

## 2. Восстановители (кроме HF)

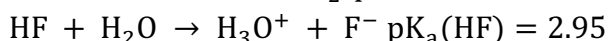


3. Образование азеотропных смесей с водой (такой состав, который имеет максимальную температуру кипения).

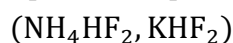
*Особые свойства HF:*

а) водородная связь - высокие  $T_{\text{пл}}$ ,  $T_{\text{кип}}$ .

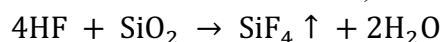
б) образование гидрофторидов:



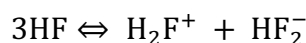
линейный анион бифторид-ион  $[\text{F} - \text{H} - \text{F}]^-$



в) реакция с  $\text{SiO}_2$  (хранение в стекле невозможно):



г) жидкий HF - растворитель



### Межгалогенные соединения (МГС)

Галогены способны взаимодействовать между собой, образуя МГС

В МГС более электроотрицательный галоген принимает с.о.  $-1$ , а менее электроотрицательный - с.о.  $+n$

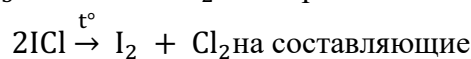
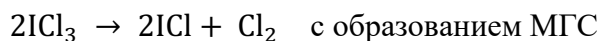
Примеры МГС:  $\text{ClF}$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IBr}$ ,  $\text{IF}_5$

В МГС:

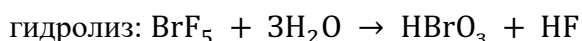
- F всегда имеет с.о.  $-1$
- Наибольшая с.о. достигается в ряду  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$
- Наибольшая с.о. Cl, Br, I достигается в комбинации с F
- Строение описывается на основе метода Гиллеспи

Химические свойства

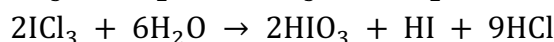
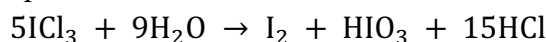
#### 1. Способность к разложению



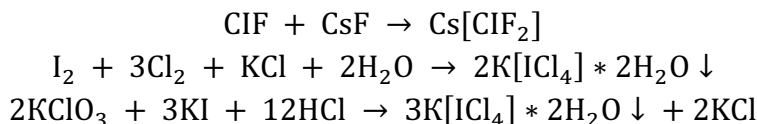
#### 2. Взаимодействие с водой



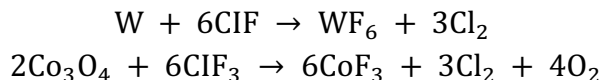
с диспропорционированием:



### 3. Образование солей



### 4. Галогенирование



Строение МГС

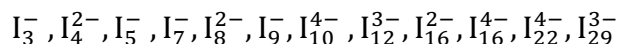
Строение МГС удобно описывать по методу Гиллеспи.

Пример:  $\text{ClF}_3$

$7e(\text{Cl}) + 3e(\text{F}) = 10e$  (5 пар), следовательно:  $\text{AB}_3\text{E}_2$ , Т-образная молекула, псевдо-тригональная бипирамида.

### Полигалогенид-анионы

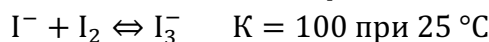
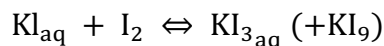
Наибольшее количество известно для I:



родственны МГС

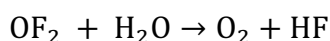
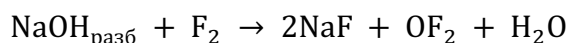
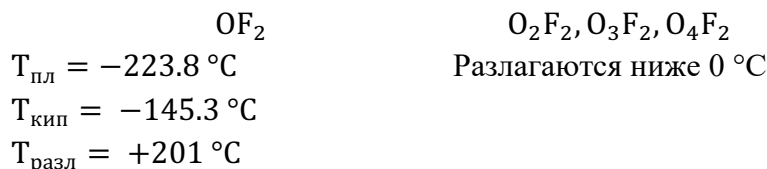
образуются Cl, Br, I, но не F

Образование таких анионов влияет на растворимость йода:

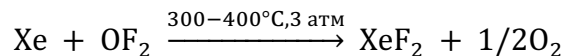


### Кислородные соединения галогенов

Оксиды фтора – фториды кислорода!



Сильнейший фторокислитель!



Для хлора, брома и йода существуют оксиды.

Примеры:  $\text{Cl}_2\text{O}, \text{Cl}_2\text{O}_3, \text{ClO}_2, \text{Cl}_2\text{O}_7, \text{Br}_2\text{O}, \text{Br}_2\text{O}_3, \text{BrO}_2, \text{Br}_2\text{O}_5, \text{I}_2\text{O}_4, \text{I}_2\text{O}_5, \text{I}_2\text{O}_6$ .

Оксиды хлора:

	$\text{Cl}_2\text{O}$	$\text{ClO}_2$	$\text{Cl}_2\text{O}_6$	$\text{Cl}_2\text{O}_7$
с.о.	+1	+4	+6	+7
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	120.6	59	3.5	91.5

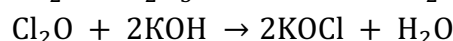
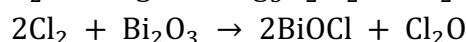
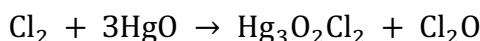
Т <sub>кип</sub> , °С	2	11	203	81
Внешний вид	желто-коричневый газ	желто-зеленый газ	красная жидкость	бесцв. жидкость

Таблица 15.3. Оксиды хлора

Cl<sub>2</sub>O

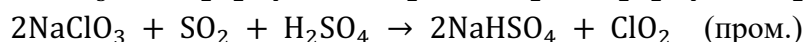
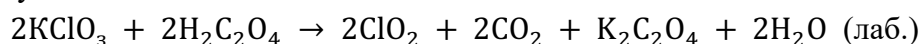
Получение:

Прямым взаимодействием получить оксид невозможно.

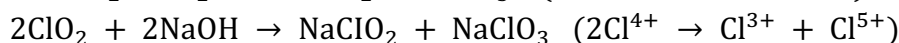


ClO<sub>2</sub>

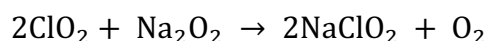
Получение:



Диспропорционирует:



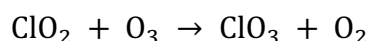
Окислитель:



ClO<sub>2</sub> – парамагнитная молекула, так как единственный неспаренный электрон находится на разрыхляющей орбитали, следовательно, нет димеризации.

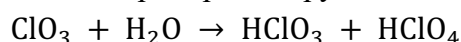
Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(ClO<sub>3</sub>)

Получение:



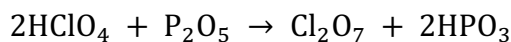
Димерен в жидкой фазе.

Очень сильный окислитель, но легко диспропорционирует:

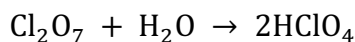


Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Получение:



Ангидрид:

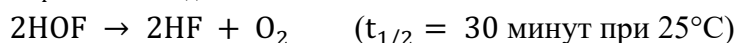
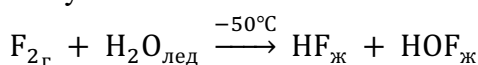


Очень взрывоопасен!

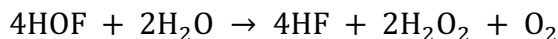
**Кислородные кислоты галогенов**

Для фтора имеется единственная кислота:  $\text{H}^{+1}\text{O}^0\text{F}^{-1}$  – фторноватистая кислота

Получение:



Разложение воды:



Кислородные кислоты хлора брома и йода.

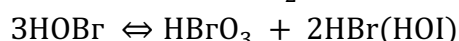
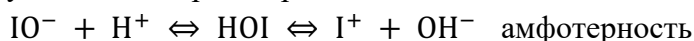
Для степени окисления +1:  $\text{HOCl}$ ,  $\text{HOBr}$ ,  $\text{HIO}$  (Хлорноватистая, бромноватистая и йодноватистая кислоты), соли гипохлориты, гипобромиты и гипоиодиты. Все кислоты слабые и при переходе от хлора к йоду, понижается сила кислоты.

Для степени окисления +3 только у хлора существует кислота:  $\text{HClO}_2$  (хлористая), соли хлориты. Кислота более сильная, чем хлорноватистая.

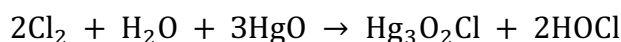
Для степени окисления +5 существует:  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HBrO}_3$ ,  $\text{HIO}_3$ , хлорноватая, бромноватая и йодноватая кислоты, соли хлораты, броматы и иодаты. Данные кислоты уже являются сильными кислотами, но вниз по группе сила кислот немного снижается.

Для степени окисления +5 существуют:  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HBrO}_4$ ,  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , хлорная, бромная и ортоиодная кислоты, соли прехлораты, перброматы и ортоиодаты. Хлорная кислота очень сильная, для бромной кислоты неизвестна константа кислотности, а ортоиодная относительно слабая.

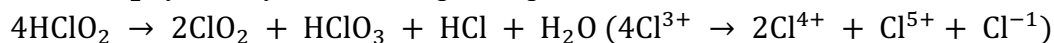
1.  $\text{HOX}$  существуют только в растворах



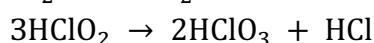
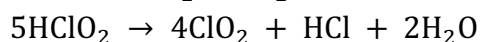
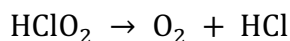
Получение:



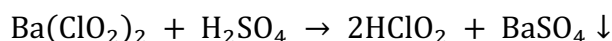
2.  $\text{HClO}_2$  существует только в растворе



Побочные реакции:

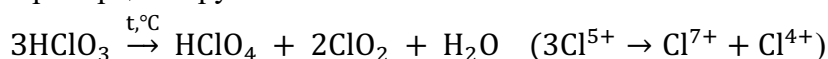


Получение:

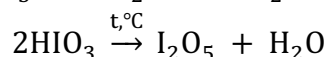
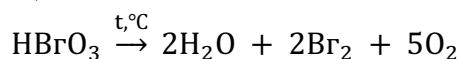


3.  $\text{HClO}_3$  (max 30%),  $\text{HBrO}_3$  (max 50%) существуют только в растворе,  $\text{HIO}_3$  - бесцветные кристаллы.

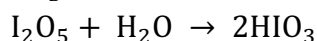
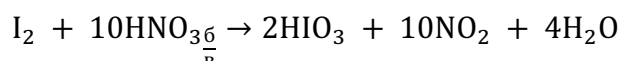
Диспропорционируют:

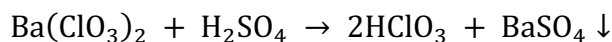


Разложение или дегидратация:

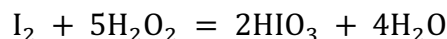
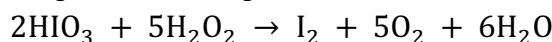


Получение:





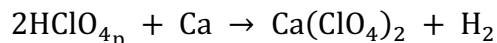
Взаимодействие с перекисью водорода:



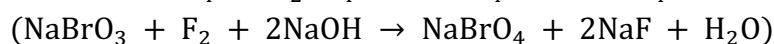
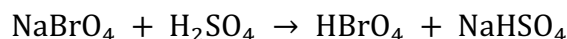
4.  $\text{HClO}_4$  – бесцветная жидкость

$\text{HBrO}_4$  – только разбавленные растворы, сильный окислитель

$\text{HClO}_4$  – окислитель только в концентрированных растворах:



Получение:  $\text{HCl}_k + \text{NaClO}_4 \rightarrow \text{HClO}_4 + \text{NaCl} \downarrow$

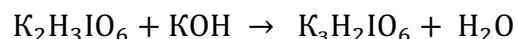
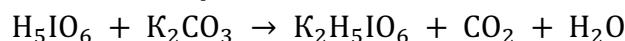


4. Йодные кислоты

$\text{HIO}_4$  – метаиодная (устойчива при пониженном давлении)

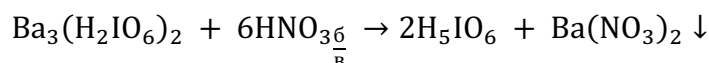
$\text{H}_5\text{IO}_6$  – ортоиодная

белое кристаллическое вещество;  $T_{\text{разложение}} = 127^\circ\text{C}$



Замечание: нет пяти замещенных солей!

Получение:



### Сравнение силы кислот

Сравним кислородсодержащие кислоты хлора:



В переходе от +1 к +7, происходит появление и увеличение числа кратных связей  $\text{Cl} = \text{O}$ . Происходит ослабление соответствующей связи между  $\text{O} - \text{H}$ , что приводит к легкому отщеплению протона (диссоциация).

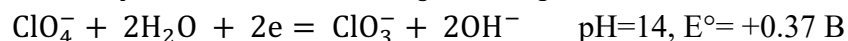
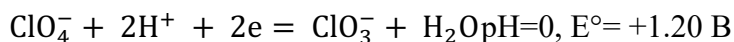
Если сравнивать галогены в группе для одной степени окисления:



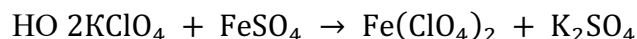
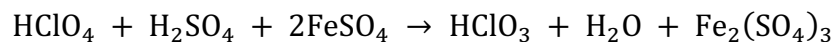
В данной ряду происходит уменьшение электроотрицательности галогена, что приводит к уменьшению силы кислот.

*Red/Ox способность кислот и оснований*

1. Все кислоты более сильные окислители, чем их соли

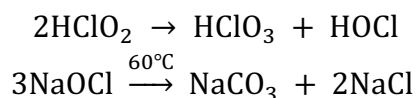


Пример:



2. При  $\text{pH}=0$   $\text{OX}$  и  $\text{ClO}_2$  склонны к диспропорционированию при  $\text{pH}=14$  диспропорционируют  $\text{X}_2$

самая устойчивая с.о. +5



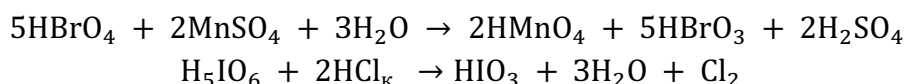
3. Сравнивая окислительную способность кислот хлора в разных степенях окисления, то отметим, что с ростом степени окисления:

- Увеличивается экранирование хлора
- Увеличивается вклад  $\pi$ -связи
- Увеличивается устойчивость кислот
- Но! Уменьшается окислительная активность.

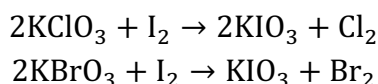
Замечание: только  $\text{HClO}_4$  существует в чистом виде и не является окислителем в водном растворе.

4. В с. о. +7 производные брома самые сильные окислители и при  $\text{pH} = 0$ , и при  $\text{pH} = 14$

Причина:  $r(\text{Br}) > r(\text{Cl})$ , следовательно, уменьшается экранирование для к. ч. = 4, НО для I к. ч. = 6.

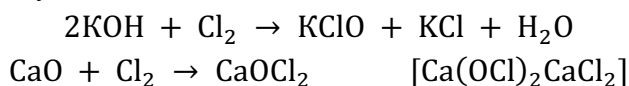


5. В степени окисления +5 окислительная способность меняется по ряду:  $\text{Cl} = \text{Br} > \text{I}$ , поэтому йод можно окислить с помощью хлоратов и броматов:

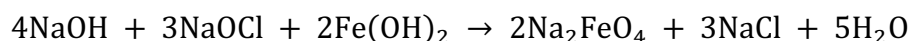


### Соли кислородных кислот Cl, Br, I

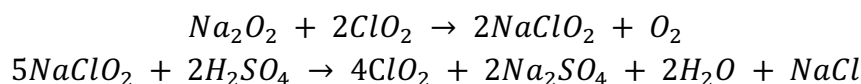
1. Гипохлориты, получение:



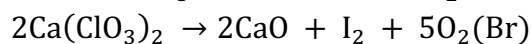
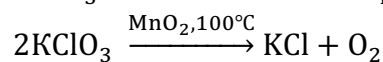
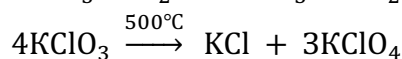
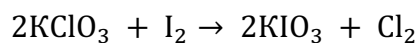
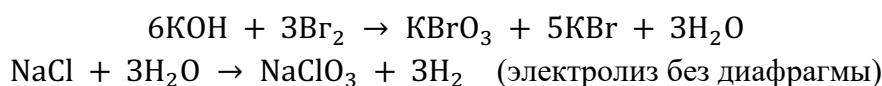
сильные окислители:



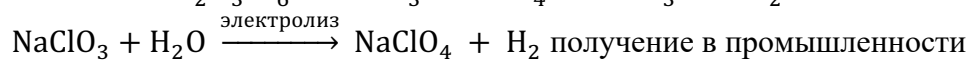
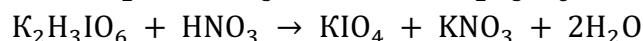
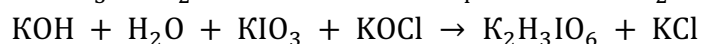
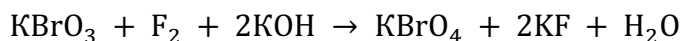
2. Хлориты:



3. Хлораты, броматы, иодаты:



4. Перхлораты, перброматы, периодаты:



#### Общие закономерности

1. Все элементы существуют в виде двухатомных молекул. Изменение  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{кип}}$  указывает на ван-дер-ваальсово взаимодействие между  $\text{X}_2$

2. Проявляют свойства типичных неметаллов. Для F неизвестны положительные степени окисления

3. Галогены - окислители. Окислительная способность падает вниз по группе. F стабилизирует высшие с.о. почти всех элементов

4. Стабильность  $\text{HX}$  падает вниз по группе. Для HF характерны наиболее прочные водородные связи.

5. Легко образуются МГС, строение которых описывается по методу Гиллеспи

6. Кислородные соединения характерны для Cl, Br, I. Максимальная с.о. равна +7. Окислительная способность  $\text{X}^-$  изменяется по ряду  $\text{Br} > \text{Cl} > \text{I}$ .

7. Наиболее стабильны с.о. -1 и +5. Особенность хлора - образование диоксида  $\text{ClO}_2$

8. Сила кислородных кислот уменьшается вниз по группе



## Лекция 16. Комплексные соединения

### Основные термины

Комплексные соединения – (лат, complexus — сочетание, обхват) или координационные соединения (лат, со — «вместе» и ordinatio — «упорядочение») — частицы (нейтральные молекулы или ионы), которые образуются в результате присоединения к данному иону (или атому), называемому комплексообразователем, нейтральных молекул или других ионов, называемых лигандами.

Комплексными называют соединения, в узлах кристаллов которых находятся комплексы, способные к самостоятельному существованию в растворе

Пример:

$K_2[BeF_4]$  – анионные комплексы

$[Al(H_2O)_6]^{3+}$  - катионный комплекс

$[Ni(CO)_4]$  - нейтральный комплекс

Введем некоторые основные понятия на примере (рис. 16.1). Под номера обозначены: 1 – центральный атом; 2 – лиганд; 3 – координационное число; 4- координационная сфера; 5 – внешнесферный катион.

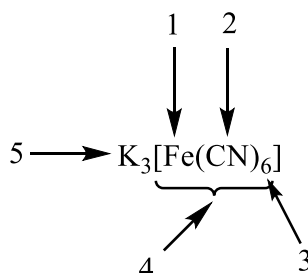


Рис. 16.1. Координационное соединение (комплекс)

В таких соединениях реализуется два типа связи: ионная и ковалентная (донорно-акцепторная). Центральный атом ( $Fe^{3+}$ ) - АКЦЕПТОР электронной пары (кислота Льюиса), как правило d-металл в неотрицательной степени окисления. Лиганд ( $CN^-$ ) - ДОНОР электронов, может быть частицей любой сложности, имеющей один или более донорных атомов (основание Льюиса).

Дентатность (от лат. dens, dent - зуб) - число ковалентных связей, образуемых лигандом с комплексообразователем. 1 пара - монодентатный L; 2 пары - бидентатный L; 3 пары - тридентатный L; и т.д. полидентатные.

Примеры монодентатных лигандов:

$F^-$  (фторо-),  $Cl^-$  (хлоро-),  $Br^-$  (бromo-),  $I^-$  (иодо-),  $H_2O$  (аква-),  $NH_3$  (амин-),  $OH^-$  (гидрокси-),  $H^-$  (гидро-),  $S^{2-}$  (сульфо-).

Примеры бидентатных лигандов:

$C_2O_4^{2-}$  (оксалато-),  $CH_3COO^-$  (ацетато-),  $(COO)_2^{2-}$  (оксалато-),  $(NH_2CH_2)_2$  (этилендиамин),  $CH_3CO(CH)COCH_3^-$  (ацетилацетонато).

Пример гескадентатного лиганда: анион этилендиаминтетрауксусной кислоты.

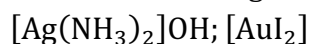
Лиганды распределяются в пространстве определенным образом. Координационное число - число химических связей, которые данный центральный атом образует с лигандами. Типичная геометрия представлена в таблице 16.1.

КЧ	Расположение донорных атомов	
	Типичное	редкое
2	Линейное	—
3	Треугольное	пирамидальное
4	тетраэдрическое, квадратное	—
5	квадратно-пирамидальное	тригонально- бипирамидальное
6	Октаэдрическое	тригонально-призматическое

Таблица 16.1. Типичная геометрия комплексов в зависимости от КЧ.

**Примеры разных КЧ:**

КЧ = 2: редко, характерны для  $\text{Cu}^+$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ :



КЧ = 3: редко, в основном для  $\text{Hg}^{2+}$  и некоторых металлов платиновой группы:



КЧ = 4: возможно реализовать в виде тетраэдра  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  и квадрата  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ .

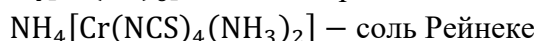
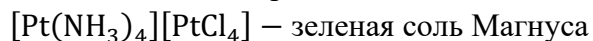
КЧ = 5: Встречается часто в комплексах 3d-металлов от Fe до Cu в форме квадратной пирамиды  $[\text{NiCl}_5]^{3-}$ , реже в форме тригональной бипирамиды:  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ .

КЧ = 6: октаэдрические комплексы наиболее часто встречающиеся комплексы для всех переходных элементов:  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ;  $[\text{VF}_6]^{3-}$ .

Существуют координационные соединения с КЧ = 7,8, геометрия у таких комплексов немного сложнее: пентагональная бипирамида  $[\text{HfF}_7]^{3-}$ ; одношапочный октаэдр  $[\text{IF}_7]^{2-}$ ; одношапочная тригональная призма  $[\text{TaF}_7]^{2-}$ ; для КЧ=8 : Куб  $[\text{UF}_8]^{3-}$ ; квадратная антипризма  $[\text{ReF}_8]^{3-}$ ; додекаэдр  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ .

**Номенклатура комплексных соединений**

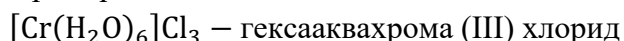
1. Использование традиционных названий:



2. Формула по IUPAC: квадратные скобки центральный атом – анионные лиганды по алфавиту – катионные и нейтральные лиганды по алфавиту.

3. Название по IUPAC: координационная сфера – анионные лиганды по алфавиту – нейтральные лиганды по алфавиту – центральный атом – суффикс для анионного комплекса – степень окисления центрального атома.

Примеры:



$[V(H_2O)_6]^{3+}$  – гексаакваванадий (III)

$[CoCl(CN)_4(H_2O)]^{2-}$  – хлоротетрацианоаквакобальтат (III)

$K_3[Fe(CN)_6]$  – гексацианоферрат (III) калия

**Изомерия** - явление, заключающееся в существовании химических соединений (изомеров), одинаковых по составу и молекулярной массе, но различающихся по строению или расположению атомов в пространстве и, вследствие этого, по свойствам.

Типы изомерии:

1. Геометрическая
2. Оптическая
3. Ионизационная и гидратная
4. Координационная и полимеризационная
5. Изомерия связи
6. Конформационная.

*Геометрические изомеры:*

Такая изомерия реализуется в том случае, когда есть парные лиганды. На рисунке 16.2. в верхнем ряду изображены изомеры для квадрата. В левом верхнем углу изображены цис/транс изомеры. Нижний ряд изображает изомерию октаэдра. В левом нижнем изображены цис/транс изомеры. В правом нижнем углу изображены гран/ос изомеры (гранд – по диагоналям разные лиганды; ос – по диагонали одинаковые лиганды).

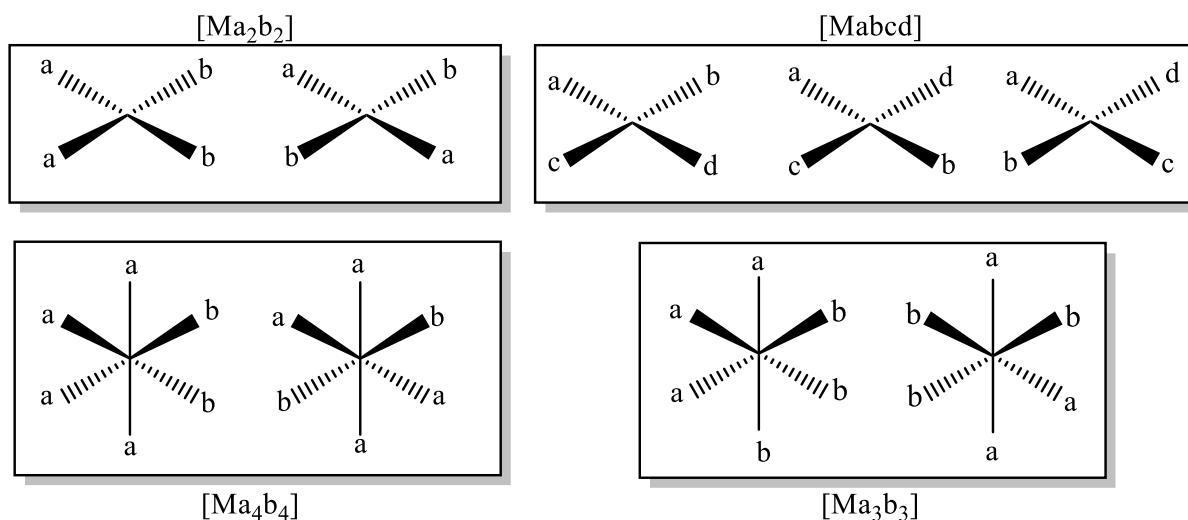


Рис. 16.2. Примеры геометрических изомеров

Примеры цис/транс изомеров для квадратного(слева) и октаэдрического (посередине) комплексов представлены на рисунке 16.3. Справа на рисунке изображены гран/ос изомеры.

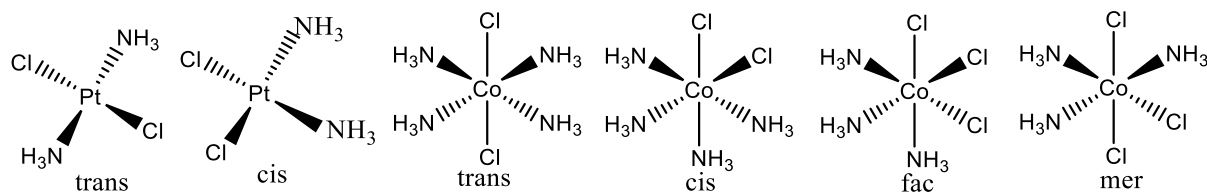


Рис. 16.3. Примеры изомеров

### Оптическая изомерия

Хиральный (англ. chirality, от др.-греч. *χειρ* – рука) комплекс – комплекс, Несовместимый с зеркальным изображением.

Энантиомеры - пара зеркальных изомеров.

Энантиомеры: совмещаются при отражении через плоскость симметрии (зеркало). Известны для тетраэдров и октаэдров (рис 16.4.).

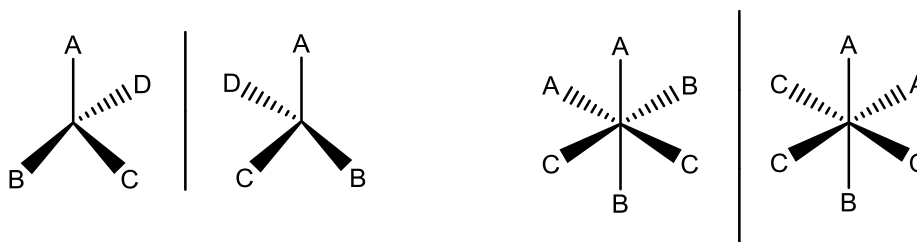


Рис. 16.4. Оптические изомеры

Ионизационные и гидратные изомеры. Лиганды располагаются либо во внутренней, либо во внешней сфере.

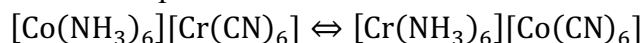
Примеры:  $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$  и  $[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$  (ионизационные)

Гидратные изомеры:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  и  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

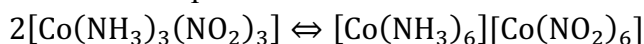
От количества воды внутри сферы зависит цвет комплексного соединения.

Координационная и полимеризационная изомерия проявляется только в полиядерных комплексах.

Координационные изомеры:



Полимеризационные изомеры:



Связевые изомеры образуются с амбидентатными лигандами (2 донорных атома).

Например  $\text{SCN}^-$ ;  $\text{NO}_2^-$ :  $[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \Leftrightarrow [\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  (нитро и нитрито - лиганды);  $[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \Leftrightarrow [\text{Cr}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$  (роданидо и изотиоцианато лиганд).

Конформационные изомеры (разная геометрия):

$[\text{NiBr}_2(\text{PEt}_3)_2]$ - тетраэдрический, зеленый.

$[\text{NiBr}_2(\text{PEt}_3)_2]$ - квадратный, коричневый.

### Электронное строение комплексов

Метод валентных связей (МВС). Взаимодействие М-L ковалентное (донорно-акцепторное); L - основание Льюиса; М - кислота Льюиса.

Теория кристаллического поля (ТКП). Взаимодействие М-L ионное.

Теория поля лигандов (ТПЛ) - М-L частично ковалентно частично ионное.

Начнем со строения d-орбитали. Всего 5 d-орбиталей (-2; -1; 0; 1; 2). В пространстве эти орбитали располагаются по-разному (рис. 16.5).

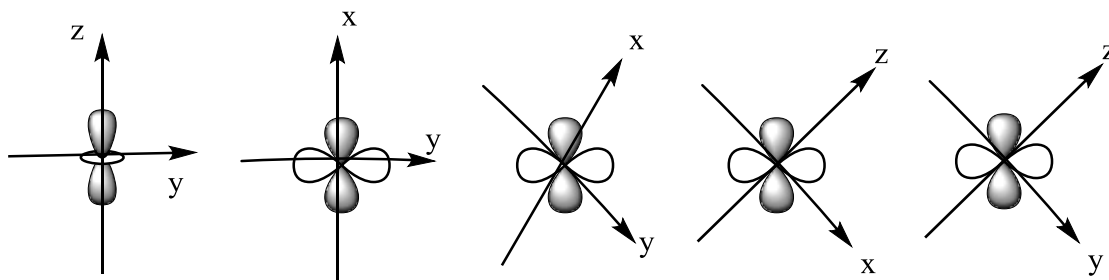


Рис. 16.5. Схема 5 d-орбиталей

### Основы МВС для комплексов

1. Донорно-акцепторное взаимодействие между
  - центральным атомом (акцептор электронной пары)
  - лигандами (доноры электронной пары)
2. Геометрия - зависит от типа гибридизации орбиталей d-металла.

Электронные пары идут на полностью свободные d-орбитали металла.

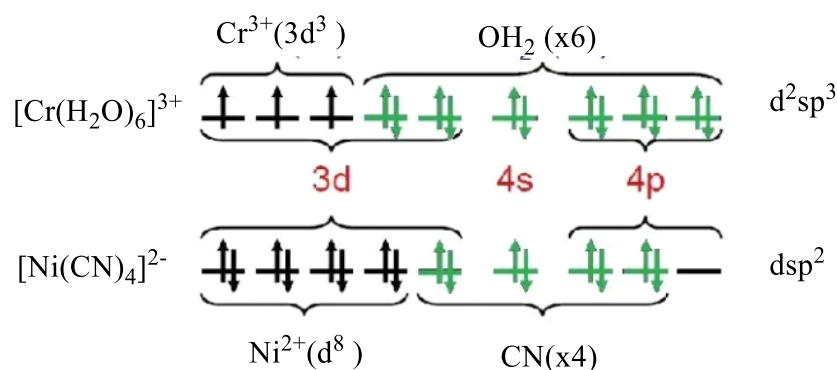


Рис. 16.6. Примеры для метода МВС

Примеры представлены на рисунке 16.6 изображен гексааквахром (III). Электроны хрома располагаются на 3-х орбиталях. Остальные оказываются свободными и их полностью занимают электроны кислорода из воды. У никеля остается одна свободная d – орбиталь и ее аналогично занимают электроны CN.

В таблице 16.2. представлены основные типы гибридизации комплексных соединений и примеры данных соединений.

*Гибридизация в МВС:*

КЧ	Гибридизация	Геометрия	Примеры
2	Sp	Гантель	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^{1+}$
3	$sp^2$	Треугольник	$[\text{HgCl}_3]^{1-}$
4	$sp^3$ или $d^3s$	Тетраэдр	$[\text{VCl}_4]^{1-}$ , $[\text{FeCl}_4]^{1-}$
4	$dsp^2$	Квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	$sp^3d$	Тригональная бипирамида	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
5	$dsp^3$	Квадратная	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	$sp^3$ или $d^2sp^3$	Октаэдр	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

*Таблица 16.2. Гибридизация в МВС*

По уровню участвующих орбиталей в гибридизации орбиталей различают комплексы внешнеорбитальный и внутриорбитальный. Смотри рисунок 16.6. Для комплекса с хромом в формировании орбиталей участвуют d-орбитали, которые стоят до внешнего уровня. Иногда в формировании связей участвуют d-орбитали внешнего строения  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

*Ограничения МВС*

МВС - очень наглядный метод, объясняет геометрическое строение известных комплексов, но:

1. Не имеет предсказательной силы
2. Не описывает магнитные свойства комплексов
3. Не объясняет окраску комплексов
4. Не объясняет различную устойчивость комплексов
5. Не учитывает  $\pi$ -связывание
6. Не имеет энергетических характеристик.

## Лекция 17. Комплексные соединения (продолжение)

### Теория кристаллического поля

Принципиальное отличие теории кристаллического поля является то, что комплексные соединения рассматриваются, как построенные из переходного металла и лиганда комплекса, которые связаны между собой электростатическими взаимодействиями. Лиганды – точечные отрицательные заряды (источники электростатического поля, вода рассматривается как отрицательная частица). Взаимодействие центрального атома с лигандами рассматривается с учетом особенностей d-орбиталей центрального атома и учитывается распределение электронов.

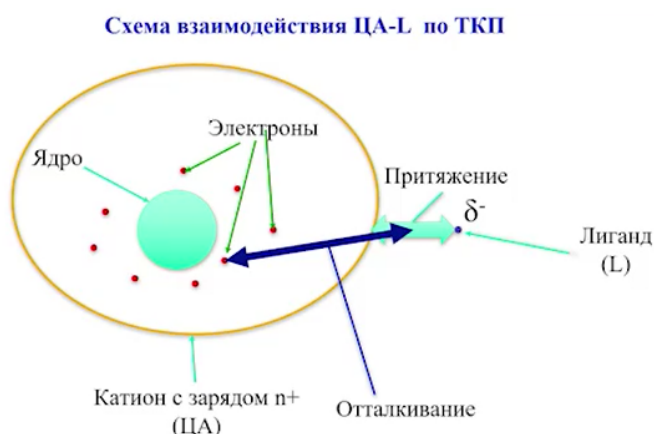


Рис. 16.7. Теория кристаллического поля

Рассмотрим взаимодействия подробнее. Центральный атом состоит из ядра (положительно заряженного) и электронов (не полностью компенсируют заряд ядра). Лиганды – точечные отрицательные заряды. У нас происходит притяжение между положительно заряженным ядром и отрицательно заряженными частицами. С другой стороны, мы имеем отталкивание между лигандами и электронами. Комбинация этих сил будет определять геометрию и устойчивость комплекса (смотри рис.16.8).

#### Октаэдрическое поле

Рассмотрим два случая:

Орбитали направлены к лигандам – отталкивание между L и электронами M большое. Энергия более высокая (менее выгодно). Орбитали не направлены к лигандам – отталкивание между L и электронами M – маленькое (низкая энергия (более выгодно)).

В свободном состоянии и в сферическом поле все d-орбитали вырождены, в октаэдрическом поле они расщеплены на два набора вырожденных орбиталей  $t_{2g}$  и  $e_g$ . Суммарная энергия орбиталей при расщеплении не меняется.  $E(e_g) - E(t_{2g}) = \Delta_o$ , где  $\Delta_o$  – параметр расщепления.

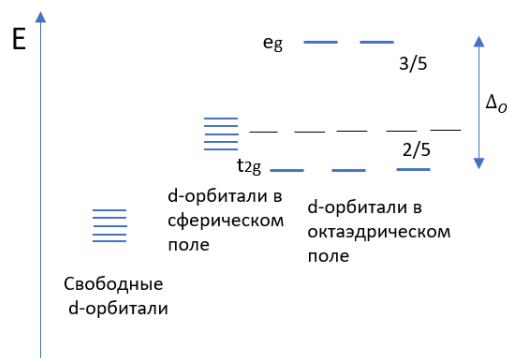


Рис. 16.8. Расщепление в октаэдрическом поле

### Тетраэдрическое поле

Происходит увеличение энергии орбиталей, если лиганды располагаются в вершинах куба, а орбитали не направлены в эти вершины (высокая энергия). И наоборот, происходит уменьшение энергии, если лиганды в вершинах куба, а орбитали направлены так, чтобы находится на диагонали между двумя лигандами (низкая энергия). Расположение орбитали по энергии противоположно октаэдрическому (см рис. 16.9).

Параметр расщепления  $\Delta_T = E(t_{2g}) - E(e_g)$ .

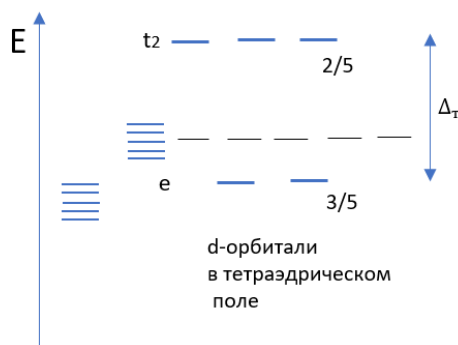


Рис. 16.9. Расщепление орбиталей в тетраэдрическом поле

Факторы, влияющие на величину параметра расщепления ( $\Delta$ )

1. Геометрии комплекса: у тетраэдрических  $\Delta_T$  всегда меньше, чем  $\Delta_o$ :

$$\Delta_T = \frac{4}{9} \Delta_o = \frac{1}{2} \Delta_o$$

2. Природа центрального атома:

А) от заряда центрального атома: с ростом заряда ЦА притяжение лигандов к ЦА растет, расстояние ЦА - L уменьшается, отталкивание электронов и лигандов растет (с ростом заряда центрального атома на единицу  $\Delta_o$  растет на ~50%.)

Б) от положения в ПС: от 3d- к 4d- и 5d- элементам размеры d-орбиталей увеличиваются, отталкивание электронов, находящихся на d-орбиталях центрального атома, и лигандов возрастает, и  $\Delta_o$  растет  $3d < 4d < 5d$

$$\Delta_o[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 274 \text{ кДж/моль}$$

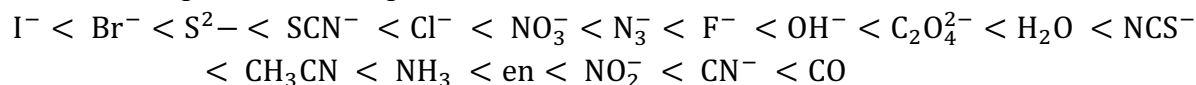
$$\Delta_o[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 408 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta_o [\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 490 \text{ кДж/моль}$$

3. От природы лиганда:

Спектрoхимический ряд:



Левее  $\text{H}_2\text{O}$  лиганды слабого поля (малая величина  $\Delta$ ). Правее  $\text{H}_2\text{O}$  лиганды сильного поля (большая величина  $\Delta$ )

$$\Delta_o [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} \quad 402 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_o [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \quad 273 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_o [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \quad 218 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_o [\text{CoF}_6]^{3-} \quad 182 \text{ кДж/моль}$$

Недостаток ТКП – НЕ объясняет спектрoхимический ряд.

*Сильное и слабое поле.*

По каким правилам распределяются орбитали центрального атома в зависимости от слабого или сильно поля лиганда. Существует 2 фактора:

1. Стремление к максимальному спину
2. Стремление к минимуму орбитальной энергии

Примеры распределения электронов по правилу максимального спина или минимальной энергии. По какому пути пойдет система? Зависит от величины расщепления. Если эта величина мала, то система идет по первому пути. Если же величина расщепления велика – то второй путь.

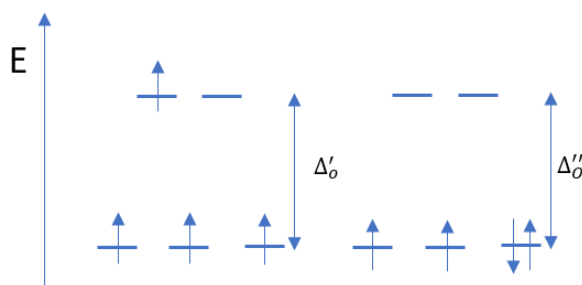


Рис. 16.10. Расщепление в сильном и слабом поле

Энергия спаривания (P). Для того, чтобы занять низкую по энергии орбиталь, необходимо образовать пару электронов. Это не выгодно, так как электроны отталкиваются и необходимо менять спин. Затрата энергии на эти два процесса называется энергией спаривания (P). Она слабо зависит от катиона ( $P = 200 - 300 \text{ кДж/моль}$ ). Уменьшается в ряду:  $3d > 4d > 5d$ .

Как понять какой комплекс будет образовываться? Высокоспиновый или низкоспиновый. Это определяется соотношением между величиной параметра расщепления и энергией спаривания. Если величина параметра расщепления маленькая (меньше, чем энергия спаривания), это значит, что системе выгоднее затратить немного энергии на то, чтобы электрон перешел на более высокую орбиталь, но не на спаривание (рис. 16.10.). Наоборот, если величина параметра расщепления очень велика и

превышает энергию спаривания, то энергетически более выгодно затратить энергию на образование пары на низкоэнергетической орбитали.

*ЭСКП – энергия стабилизации кристаллическим полем*

*Пример: Октаэдрическое поле*

$$\text{ЭСКП} = 1 - 2/5 n(t_{2g}) + 3/5 t(e_g)\Delta_o + P$$

Энергия: Дж/моль, эВ или см<sup>-1</sup> (1 кДж = 83 см<sup>-1</sup>) Для конфигурации d<sup>4</sup> в октаэдрическом поле:

$$(t_{2g})^3 (e_g)^1 \quad \text{ЭСКП} = \left(-\frac{2}{5} * 3 + \frac{3}{5} * 1\right)\Delta_o = -3/5\Delta_o$$

$$(t_{2g})^4 \quad \text{ЭСКП} = \left(-\frac{2}{5} * 4 + 0\right)\Delta_o + P = -8/5\Delta_o + P$$

ЭСКП - выигрыш в энергии данного распределения электронов центрального атома по d-орбиталям в комплексе по отношению к невырожденному состоянию в отсутствие лигандов.

Для октаэдра:

d<sup>6</sup>, высокоспиновый

$$\text{ЭСКП} = -\frac{2}{5\Delta_o} * 4 + \frac{3}{5\Delta_o} = 2/5\Delta_o, \text{ а не } -2/5\Delta_o + P!$$

ЭСКП - выигрыш в энергии данного распределения электронов центрального атома по d-орбиталям в комплексе по отношению к невырожденному состоянию в отсутствие лигандов.

d<sup>6</sup>- низкоспиновый

$$\text{ЭСКП} = \frac{2}{5}\Delta_o * 6 + 2P = -\frac{12}{5}\Delta_o + 2P, \text{ а не } -12/5\Delta_o + 3P!$$

Для тетраэдра: ЭСКП = 1  $\left[-\frac{3}{5}n(e) + \frac{2}{5}m(t_2)\right]\Delta_T + P$

$\Delta_T = \frac{4}{9}\Delta_o = \frac{1}{2}\Delta_o$ . Не бывает низкоспиновых тетраэдрических комплексов.

*Энергия предпочтения*

Как определить для различных изомеров какой катион будет октаэдрическое окружение, какой тетраэдрическое. Рассмотрим на примере:

[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][NiCl<sub>4</sub>] или [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][CuCl<sub>4</sub>]?

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \quad \text{Cu}^{2+} d^9 \quad \text{ЭСКП} = -\frac{3}{5}\Delta_o$$

$$[\text{NiCl}_4]^{2-} \quad \text{Ni}^{2+} d^8 \quad \text{ЭСКП} = -\frac{4}{5}\Delta_T$$

$$\Delta E(\text{Cu}^{2+}) = -\frac{3}{5}\Delta_o + \frac{2}{5}\Delta_T = \left(-\frac{3}{5} + \frac{2}{5} * \frac{4}{9}\right)\Delta_o = -19/45 \Delta_o$$

$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \quad \text{Ni}^{2+} d^8 \quad \text{ЭСКП} = -\frac{6}{5}\Delta_o$$

$$[\text{CuCl}_4]^{2-} \quad \text{Cu}^{2+} d^9 \quad \text{ЭСКП} = -2/5\Delta_T,$$

$$\Delta E(\text{Ni}^{2+}) = -\frac{6}{5\Delta_o} + \frac{4}{5}\Delta_T = \left(-\frac{6}{5} + \frac{4}{5} * \frac{4}{9}\right)\Delta_o = -\frac{28}{45}\Delta_o.$$

Никель имеет существенно большее энергию к октаэдрическому полу, чем медь, поэтому реализуется:  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_4]$ .

Эффект Яна – Теллера:

Вырождение энергетического уровня – существование 2-х и более состояний с одинаковыми уровнями энергии.

Теорема Яна-Теллера:

Любая нелинейная молекулярная система в вырожденном электронном состоянии будет искажаться с понижением симметрии, приводящим к снятию вырождения и понижению энергии системы.

Пример: Тетрагональное искажение тетраэдра. Аксиальное растяжение или сжатие. Для растяжения лиганды удаляются от центрального атома по оси z. Электроны находятся на орбиталях в этой области будут испытывать меньшее отталкивание. Это приводит к понижению энергии нижних орбиталей, а верхние повышаются. В случае искажения уже имеет значение, на какой орбитали находится электрон, так как уровни расщепились (разные энергии).

Самый сильный эффект – вырождение на  $e_g$  – орбиталях:

Для электронных конфигурации  $d^1$   $d^2$  может наблюдаться некоторых слабый эффект искажения (но происходит аксиальное сжатие:  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

Крайний случай искажения – квадратные комплексы (лиганды сверху и снизу полностью удалены.

Тетраэдр и квадрат

Две основные конфигурации для к.ч.=4: тетраэдр и квадрат  
тетраэдр

Только с лигандами слабого поля, высокоспиновый  $\text{NiCl}_4^{2-}$   
квадрат

Обычно с лигандами сильного поля, низкоспиновый  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$

1)  $d_{x^2-y^2}$  — пустая ( $d^8$ ) 2)  $\Delta_{\text{кв}}$  велика:

а) лиганды сильного поля

б) комплексы  $4d$  – и  $5d$  –металлов

### Особенности ТКП

Метод ТКП прост и объясняет и предсказывает:

- 1) Геометрическое строение комплексов
- 2) Электронное строение комплексов
- 3) Магнитные свойства комплексов
- 4) Окраску комплексов

ТКП не рассматривает особенности строения лигандов и не объясняет и не предсказывает:

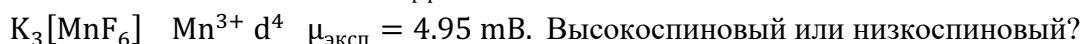
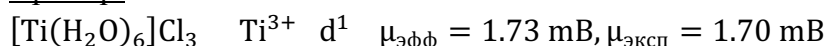
- 1) Положение лигандов в спектрохимическом ряду
- 2) Образование кратных связей М-М и М-L
- 3) Образование  $\pi$ -связи М-L

## Лекция 18. Комплексные соединения (Химические свойства)

### Магнитные свойства комплексов

Для комплексных соединений можно рассчитать спиновую составляющую магнитного момента, которая связано с количеством неспаренных электронов в этой системе:  $\mu = \sqrt{n * (n + 2)}$ , где  $n$  – число неспаренных электронов. Единицы измерения – МБ (магнетоны Бора).

Пример:



Для высокоспинового:  $d^4 \quad \mu_{\text{эфф.рассч.}} = 4.90 \text{ мВ}$  (близко к экспериментальной величине).

Для низкоспинового:  $d^2 \quad \mu_{\text{эфф.рассч.}} = 2.83 \text{ мВ}$ .

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \quad \text{Fe}^{2+} \quad d^6$  предполагаем, что низкоспиновый комплекс ( $\text{CN}^-$  – лиганд сильного поля):  $\mu_{\text{эфф.рассч.}} = 0 \text{ мВ} \quad \mu_{\text{экср}} = 0 \text{ мВ}$ .

Окраска комплексов.

Почему мы видим какой-то цвет?

Объект поглощает излучение с определенной длиной волны. При этом мы видим оставшийся спектр (то есть то, что отражается и не поглощается объектом). Окраска оказывается дополнительным светом к тому, который поглощается объектом.

Пример: инопланетянин зеленого цвета (дополнительный к красному). Он поглощает красный свет. Все остальные отражаются.

Если объект поглощает все волны в видимом диапазоне – он черный. Если отражает все – белый.

Сочетание поглощаемого и дополнительного цвета определяется колесом Ньютона. Если объект поглощает определенный цвет, то мы видим дополнительный. Например: Комплекс поглощает электромагнитное излучение с  $\lambda = 800 - 620 \text{ нм}$  (красный), то окраска, которую мы наблюдаем – зеленая. И, наоборот, поглощается свет с  $\lambda = 560 - 490 \text{ нм}$  (зеленый), то наблюдаем красный. Для комплекса  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  – поглощает в диапазоне желтого цвета, а окрашен в фиолетовый. Если снимать спектр поглощения данного соединения, мы получим зависимость энергии поглощения от частоты света:  $E = h\nu_m N_a \left( \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right)$ . Посмотрим, как эта величина связана с электронным строением комплекса:

$$\Delta_o = E = h\nu N_a = \frac{11}{96} \nu \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}, \text{ где } h - \text{ постоянная Планка} = 6.626 * 10^{-34} \frac{\text{Дж}}{\text{с}},$$

$c$  – скорость света =  $2.998 * 10^{10} \frac{\text{см}}{\text{с}}$ ,  $N_a$  – число Авогадро =  $6.022 * 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ ,

$\nu$  – частота излучения в  $\text{см}^{-1}$ .

Для  $Ti^{3+}$   $\Delta_o = 234 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ , тогда  $\nu = 20.4 \text{ см}^{-1}$ . Данная величина зависит от лиганда, так  $\nu = 20.4 * 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  соответствует водному комплексу, а для  $[TiF_6]^-$   $\nu = 17 * 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  (смотрите рисунок 17.2.)

Рассмотрим другие случаи:

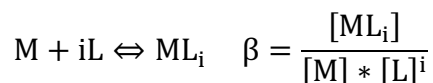
Перманганат калия:  $KMnO_4$ ;  $Mn^{2+}, d^0$ , нет электронов. НО! Окраска за счет перехода электрона с  $\pi$  – орбиталей кислорода на свободные  $d$  – орбитали металла.

### Устойчивость комплексных соединений

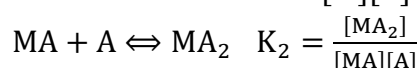
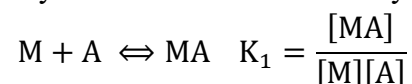
Под устойчивостью подразумевают термодинамическую (константа устойчивости) и кинетическую (лабильность/инертность и скорость реакции) устойчивости. Давайте рассмотрим каждую подробно:

Термодинамическая устойчивость:

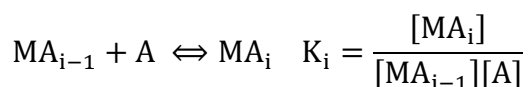
Количественная характеристика – константа устойчивости. Введем  $\beta$  – общую константу устойчивости комплекса.



$K_i$  – ступенчатая константа устойчивости по  $i$  – ой ступени:



....



$$K_1 * K_2 * \dots * K_i = \beta$$

Факторы, влияющие на термодинамическую устойчивость комплексов

#### 1. ЭСКП

$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln \beta_i$ . Чем выше ЭСКП, тем больше  $\beta$ .

Например:

Заряд ЦА:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \lg \beta_6 = 35.00$$

$$[Fe(CN)_6]^{3-} \lg \beta_6 = 42.00$$

Лиганд:

$$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \lg \beta_3 = 20.00$$

$$[Fe(CN)_6]^{3-} \lg \beta_6 = 42.00$$

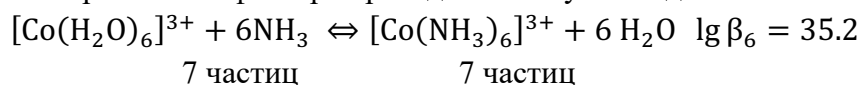
2. Хелатный эффект – увеличение устойчивости для полидентатных лигандов за счет образования циклов.

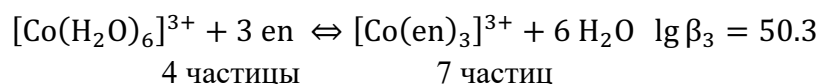
Пример:

$$[Cd(NH_3)_4]^{2+} \lg \beta_4 = 7.02 \quad \Leftrightarrow \quad [Cd(en)_2]^{2+} \lg \beta_2 = 10.30$$

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} \lg \beta_6 = 8.01 \quad \Leftrightarrow \quad [Ni(en)_3]^{2+} \lg \beta_3 = 17.57$$

Причина: энтропийный фактор. Проведем замену лигандов:





Идет увеличение энтропии, кроме того, что мы меняем лиганд слабого поля на лиганд сильного поля.

### 3. Принцип ЖМКО (Жестких и Мягких Кислот и Оснований)

Правило: жесткое основание образование прочные связи с жесткой кислотой, мягкое основание с мягкой кислотой.

Жесткие кислоты и основания: небольшие по размеру и слабо поляризуемые.

Мягкие кислоты и основания: крупные по размеру и сильно поляризуемые.

#### Основания:

Жесткие:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_3$ , оксалат ( $^-\text{OOC} - \text{COO}^-$ ),

en ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ )

Мягкие:  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{S}^-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ,  $\text{S} = \text{C}(\text{NH}_2)_2$  (тиомочевина),

$\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ ,  $^- \text{S} - \text{C} \equiv \text{N}$  (тиоцианат, связь через S).

Промежуточные:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$  (пиридин),  $\text{N}_3^-$  (азид),  $^- \text{N} = \text{C} = \text{S}$  (тиоцианат, связь через N),  $\text{Cl}^-$ . В периодической системе, рост жёсткости происходит слева направо и вверх по группе. Рост мягкости, наоборот.

#### Пример:



Железо – жесткая кислота, Золото – мягкая кислота.

Соответственно с железом роданид анион соединяется через N (промежуточное основание), а с золотом через S, так как  $^- \text{SCN}$  - слабое основание.

## Кинетическая устойчивость комплексов

Лабильность и инертность – параметры кинетической стабильности. Если время жизни комплекса в 0.1 М растворе 1 с, то он инертный, если меньше, то он лабильный.

#### Правила:

1. Комплексы с хотя бы одним электроном на  $e_g$  лабильны ( $\text{Cr}^{2+}$ )
2. Комплексы с вакантной  $t_{2g}$  орбиталью – лабильны ( $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ )
3. Среди октаэдрических комплексов 3d металлов инертны только  $t_{2g}^6$  и  $t_{2g}^3$  комплексы ( $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ ).
4. Комплексы 4d и 5d металлов, не имеющие электронов на разрыхляющих орбиталях инертны.

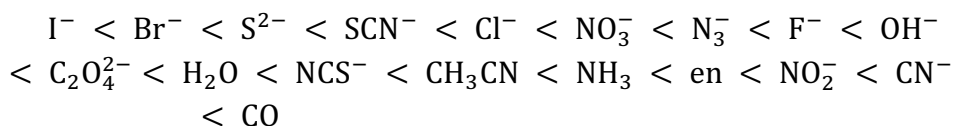
## Общие выводы

**ТКП.** Принцип: электростатическое отталкивание между электронами на d-орбиталях и отрицательно заряженными лигандами. Те d-орбитали, что ближе к лигандам – повышают энергию; дальше – понижают.

Параметр расщепления ( $\Delta$ ) зависит от:

А) природы ЦА (заряд и положением в ПС)

Б) природы лиганда (спектрохимический ряд):



Левее  $\text{H}_2\text{O}$  - лиганды слабого поля (малая величина  $\Delta$ )

Правее  $\text{H}_2\text{O}$  — лиганды сильного поля (большая величина  $\Delta$ )

Расположение электронов на d-орбиталях зависит от соотношения  $\Delta$  и P (энергия спаривания):  $\Delta > P$  - низкоспиновый;  $\Delta < P$  – высокоспиновый. Для тетраэдрического комплекса ВСЕГДА  $\Delta < P$  – все высокоспиновые.

Октаэдрические комплексы всегда более устойчивы, чем тетраэдрические, но тетраэдрические устойчивы для небольших катионов с электронной конфигурацией  $d^5$  (в слабом поле) и  $d^{10}$  (ЭСКП=0)

Пример:  $\text{Mn}^{2+}$  ( $d^5$ )  $\text{MnCl}_4^{2-}$

Квадратные комплексы устойчивы для  $d^8$  ( $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Pd}^{2+}$ ;  $\text{Pt}^{2+}$ ;  $\text{Au}^{3+}$ )

Октаэдрические комплексы искажены для  $d^4$  (высокоспиновый) ( $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ) и  $d^9$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ).

Окраска комплексов:

а) за счет d-d переходов;

б) за счет переходов  $L\pi$  –  $Md$  (комплексы с переносом заряда) Цвет - видим дополнительный к поглощаемому

Термодинамическая устойчивость комплексов зависит:

а) от ЭСКП (чем выше, тем больше)

б) хелатный эффект

в) ЖМКО

## Лекция 19. Переходные металлы. Элементы 4-й группы.

### Общая характеристика элементов

Переходные металлы находятся между блоком s-элементов и блоком p-элементов. У данных элементов происходит заполнение d-уровня до того, как будет заполняться p – уровень. Это соответствует правилу Клечковского. При образовании катионов из нейтральных атомов сначала удаляются электроны с s-орбитали. Пример:  $Ti^{3+}: [Ar]3d^14s^0$ .

Особенности переходных металлов:

1. d-электроны принимают участие в образовании связей М-М. Следствие: Прочная решетка и, значит, высокая твердость d-металлов по сравнению с s- и p- и высокие температуры плавления.
2. d-сжатие – по периоду идет уменьшение радиуса атомов.
3. При движении по периоду способность к проявлению групповой СО падает.
4. Электроотрицательность по периоду растет слабо, по группе немного падает.

### Подгруппа титана

В подгруппу титана входят титан (Ti), цирконий (Zr), гафний (Hf). Общая характеристика элементов данной группы представлена в таблице 18.1. При переходе от титана к цирконию происходит увеличение размера атома и катиона. При переходе от циркония к гафнию такого эффекта нет (происходит заполнение внутреннего уровня). Химия циркония и гафния чрезвычайно близка и данные элементы крайне сложно разделить. Самой устойчивой степенью окисления для всех элементов является +4, а для титана еще +3 (для Zr, Hf не характерно).

	Ti	Zr	Hf
Ат. номер	22	40	72
Эл. конф.	$[Ar]3d^24s^2$	$[Kr]4d^25s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^26s$
R(атом), А	1.45	1.60	1.60
R( $M^{4+}$ ), А	0.605	0.72	0.72
$I_1$ (кДж/моль)	659	640	658
$I_2$ , кДж/моль	1312	1264	1438
$I_4$ , кДж/моль	4178	3319	3213
С.О.	(2),3,4	(2),(3),4	(3),4
КЧ	4,6	6,7,8	6,7,8

Таблица 18.1. Общая характеристика элементов 4-ой группы

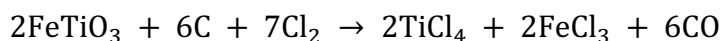
Распространение в природе (мас, %): *Ti* 0.63, *Zr* 0,02; *Hf* 0,0004.

Природные минералы: рутил  $TiO_2$ ; ильменит  $FeTiO_3$ ; бадделлит  $ZrO_2$ ; циркон  $ZrSO_4$ ; перовскит  $CaTiO_3$

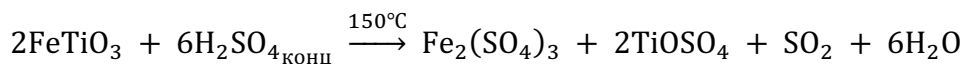
Получение *Ti*, *Zr*, *Hf*

Для титана:

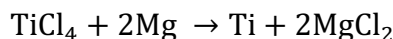
Вскрытие ильменита:



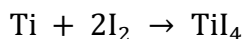




Выделение металла:



Очистка:

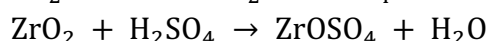
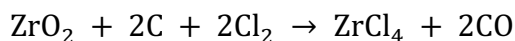


Химическая транспортная реакция

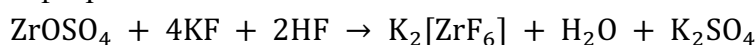
синтез: 200 °С перенос: 370 °С разложение: 1000 °С

Для циркония:

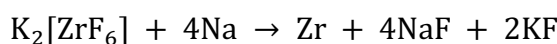
Хлорное или серноокислородное вскрытие минералов:



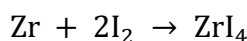
Перевод во фторидный комплекс:



Восстановление:



Очистка:



Гафний сопутствует цирконию (до 2 масс.%):

Фракционное разделение

Ионнообменная хроматография

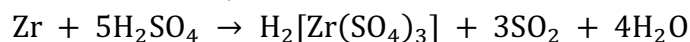
Дробная кристаллизация

### Свойства простых веществ.

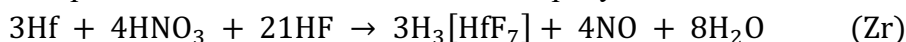
Температуры плавления и кипения повышаются вниз по группе. Кроме того, вниз по группе увеличивается плотность металлов. Стандартный электродный потенциал перехода из +4 в 0 меняется не монотонно. Наиболее отрицательная величина характерна для циркония.

### Химические свойства

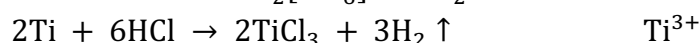
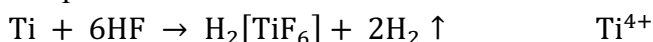
1. Металлы устойчивы к коррозии – покрыты оксидной пленкой
2. Пассивируются в  $\text{HNO}_{3\text{конц}}$
3. Растворяются в  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$  при 100°C:



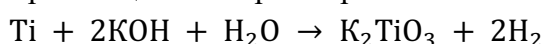
4. Растворяются в кислотах-окислителях в присутствии F



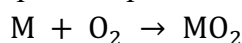
5. Только Ti растворим в HCl и HF



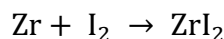
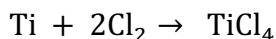
6. Только Ti растворим в щелочах при нагревании



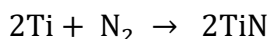
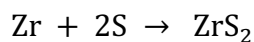
7. Ti, Zr, Hf окисляются кислородом при высокой температуре



8. Ti, Zr, Hf окисляются галогенами



9. Ti, Zr, Hf реагируют с неметаллами



### Диоксиды Ti, Zr, Hf

Температура плавления оксидов существенно повышается от титана к цирконию, и немного повышается от циркония к гафнию. Стандартные энтальпии и энергии Гиббса величины отрицательные. Свойства представлены в таблице 18.2.

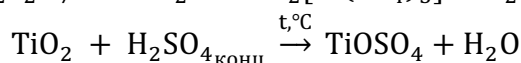
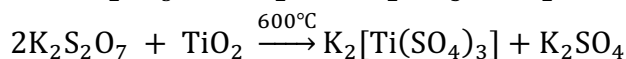
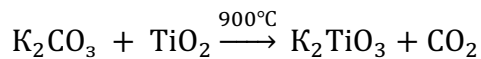
	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>
Т. пл., °С	1870	2850	2900
ΔH° <sub>298</sub> кДж/моль	-944	-1100	-1118
ΔG° <sub>298</sub> кДж/моль	-889	-1043	-1061
Структура	рутил, брукит, анатаз, к.ч. = 6	бадделит, к.ч. = 7; флюорит, к.ч. = 8	аналогично ZrO <sub>2</sub>

Таблица 18.2. Свойства оксидов 4-й группы

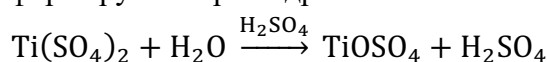
Химические свойства:

Оксиды химически инертны

Оксиды амфотерны:



Катион TiO<sup>2+</sup> (титанил), формируется при гидролизе:



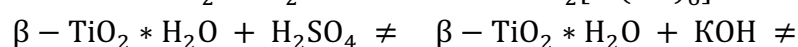
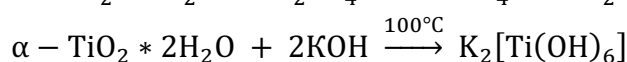
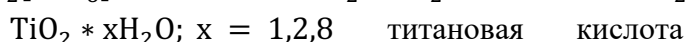
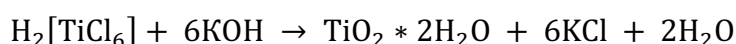
ZrOCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → ZrOSO<sub>4</sub> + 2HCl цирконил-хлорид

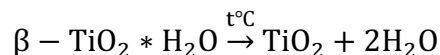
4ZrOSO<sub>4</sub> + 20H<sub>2</sub>O ↔ [Zr<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>16</sub>]<sup>8+</sup> + 4SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> цирконил-сульфат

В твердом виде: ZrOCl<sub>2</sub> \* 8H<sub>2</sub>O; ZrOSO<sub>4</sub> \* 8H<sub>2</sub>O

### Кислоты

Титановая кислота

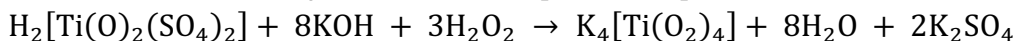
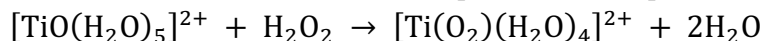
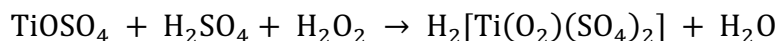




В альфа-форме атомы титана связаны между собой мостиковой гидроксильной группой (реакционно активная форма). При переходе в бета-форму атомы титана соединены через мостиковый кислород, который очень прочный.

Пероксосоединения:

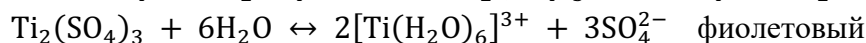
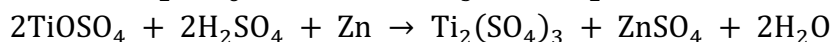
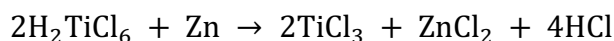
Получение:



Пероксо-ион ( $\text{O}_2^-$ ) играет роль лиганда. Сопровождается появлением оранжевой окраски титана.

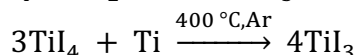
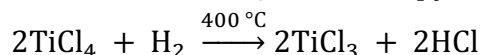
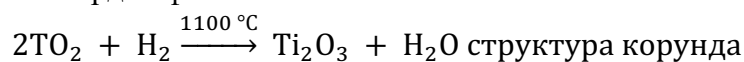
### Соединения Ti(III), Ti(II)

1. Получение в растворе:

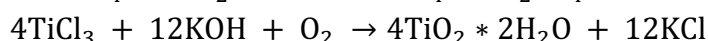


Соединения титана +2 особо не окрашены (электронное строение)

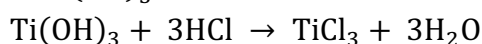
2. Получение в твердой фазе



3. Окисление



4. Основные свойства  $\text{Ti}(\text{OH})_3$ :



### Тенденции в 4 группе

1. Свойства Ti отличаются от свойств Zr, Hf, которые похожи.
2. Вниз по группе увеличивается благородность металлов.
3.  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  амфотерен,  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HfO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  проявляют основные свойства.
4. Наиболее устойчива с.о. 4, устойчивость низших с.о. уменьшается вниз по группе.
5. Наиболее устойчивы комплексы с донорными атомами O, F, вниз по группе увеличиваются характерные к.ч. - от 6 до 9.

## Лекция 20. Элементы 5-й группы

### Общая характеристика элементов

В 5 группу входят ванадий (V), ниобий (Nb) и тантал (Ta). Общая характеристика группы представлена в таблице 19.1.

	V	Nb	Ta
Ат. №	23	41	73
Эл. конф.	[Ar]3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	[Kr]4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
R(ат.), А	1.34	1.47	1.47
R(M <sup>5+</sup> ), А	0.54	0.64	0.64
I <sub>1</sub> , кДж/моль	651.3	652.2	728.5
I <sub>2</sub> , кДж/моль	1418.3	1379.7	1563.1
I <sub>5</sub> , кДж/моль	6300.5	4872.5	4342
С.О.	(2),3,4,5	(2),(3),4,5	(3),(4),5

Таблица 19.1. Общая характеристика элементов 5-ой группы.

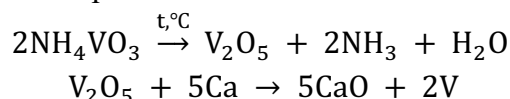
Заметим, что для ванадия и тантала электронная конфигурация в 0 с.о. ожидаемая n-1d<sup>3</sup>ns<sup>2</sup>, то у Nb происходит проскок электрона: 4d<sup>4</sup>5s<sup>1</sup>. При образовании катиона в первую очередь уходят s-электроны. Радиус атома и катиона от ванадия к ниобию увеличивается, а при переходе к танталу радиус не меняется (заполняется f-уровень). Свойства ниобия и тантала весьма близки.

#### Получение и распространение:

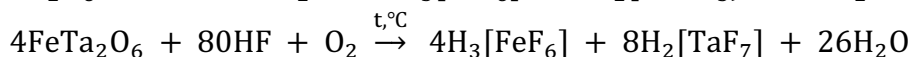
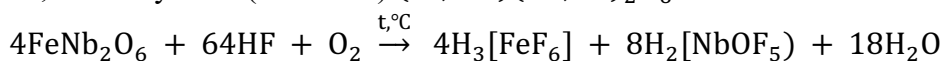
Распространенность (мас.%): V 0.014 ; Nb 0.0020; Ta 0.0017

V: ванадинит Pb<sub>5</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl, карнотит K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> \* 3H<sub>2</sub>O.

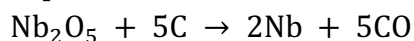
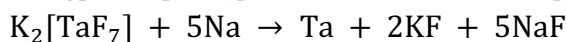
Из отходов титанового производства: осаждение в виде NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>



Nb, Ta: колумбит (танталит) (Fe, Mn)(Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>



Разделение H<sub>2</sub>[NbOF<sub>5</sub>] и H<sub>2</sub>[TaF<sub>7</sub>] - нерастворимость K<sub>2</sub>[TaF<sub>7</sub>]



#### Свойства простых веществ

В таблице 19.2. представлены свойства простых веществ 5 группы. При переходе от ванадия к ниобию наблюдается повышение температуры плавления. При переходе к танталу повышение незначительно. Вниз по группе увеличивается стандартная энтальпия образования. Плотность существенно возрастает при переходе от ванадия к танталу. Стандартные электродные потенциалы перехода +5 в +3 имеют отрицательное значение. Переход из +5 в +3 характеризуется небольшим положительным потенциалом.

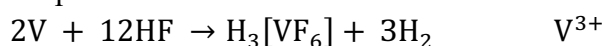
	V	Nb	Ta
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	1920	2470	3000
$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	3400	4760	5500
$\Delta_f H^\circ, \text{кДж/моль}$	458.6	696.6	753.1
$d, \text{г/см}^3$	6.11	8.57	16.65
$E^\circ(\text{M}^{5+}/\text{M}^\circ), \text{В}$	-0.25	-0.65	-0.81
$E^\circ(\text{M}^{5+}/\text{M}^{3+}), \text{В}$	+0.68	0.04	-

Таблица 19.2. Свойства элементов 5 группы.

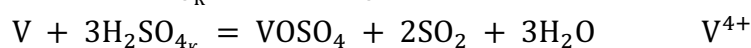
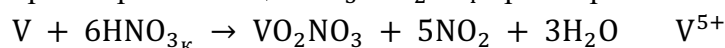
Ванадий в с.о. +5 проявляет окислительные свойства, а для ниобия и тантала такие свойства не характерны.

### Химические свойства V, Nb, Ta

1. Металлы устойчивы к коррозии – покрыты оксидной пленкой
2. Не растворяются в щелочах и кислотах-неокислителях
3. Только V растворим в HF

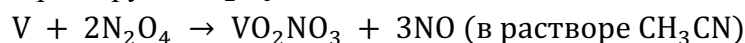


4. Только V растворим в конц.  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании:

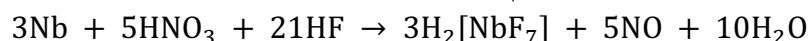


аналогично действуют конц.  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HClO}_3$

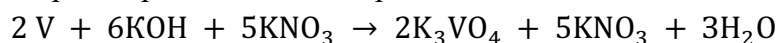
5. Только V реагирует с  $\text{N}_2\text{O}_4$ :



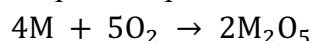
6. Nb (но не Ta) растворим в смеси  $\text{HNO}_{3\text{конц}}$  и HF



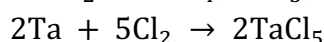
7. Только V растворим в щелочных расплавах



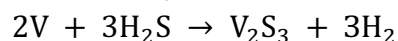
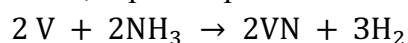
8. V, Nb, Ta окисляются кислородом при высокой температуре (900 - 1000  $^\circ\text{C}$ )



9. V, Nb, Ta реагируют с галогенами



10. V реагирует с аммиаком, сероводородом



### Применение V, Nb, Ta

Ванадий:

В металлургии для легирования сталей (феррованадий и хромванадиевая сталь)

В химической промышленности в качестве катализаторов -  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Ниобий:

В металлургии, в составе сверхпрочных и упругих сплавов

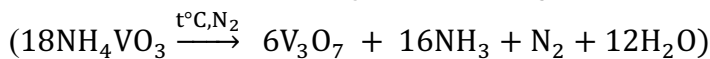
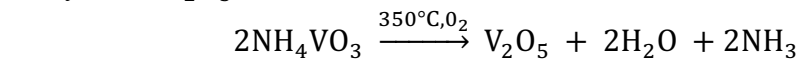
В ядерной технике для хранения радиоактивных отходов

Тантал:

В химической промышленности и медицине для изготовления коррозионностойкой аппаратуры и инструментов.

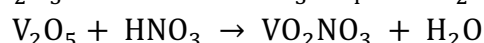
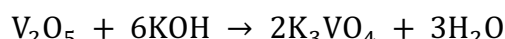
### Соединения V(V)

Получение  $V_2O_5$ :

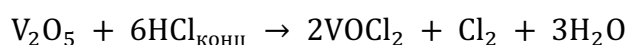


ангидрид  $HVO_3$  (Растворимость 0.07 г/100 г р – ра)

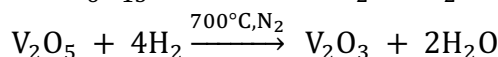
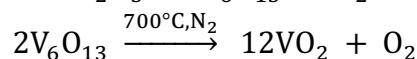
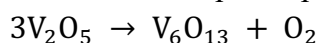
1.  $V_2O_5$  амфотерен:



2.  $V_2O_5$  - слабый окислитель

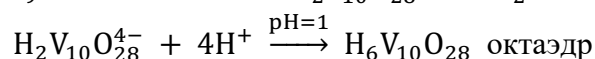
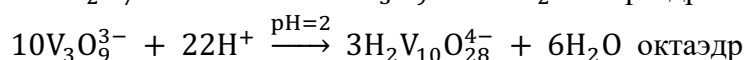
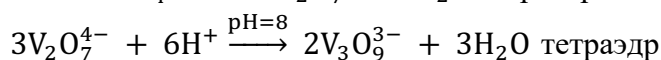
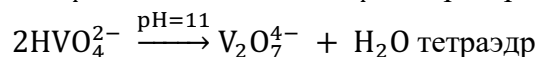
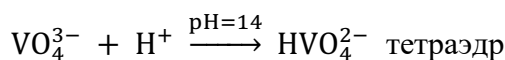


3.  $V_2O_5$  разлагается, восстанавливается при нагревании



4. Основные равновесия в водном растворе:

В зависимости от кислотности раствора ванадий будет находиться в разных состояниях:



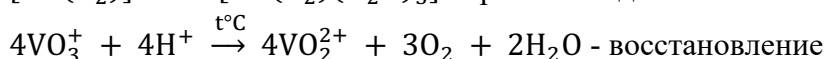
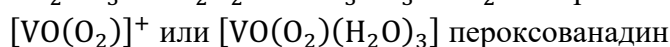
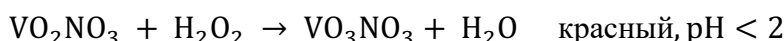
Ванадий желтый

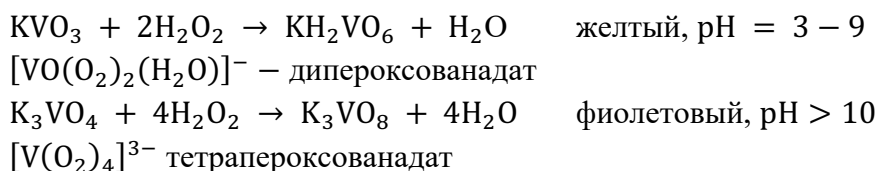
### Изополисоединения

Соединения типа  $V_{10}O_{28}^{6-}$  (декаванадат) называются изополисоединениями. В этом анионе октаэдры  $VO_6$  связаны между собой через ребра. Аналогичные полианионы образуются и для ниобия, и для тантала ( $Ta_6O_{19}^{8-}$ ).

### Пероксидные соединения

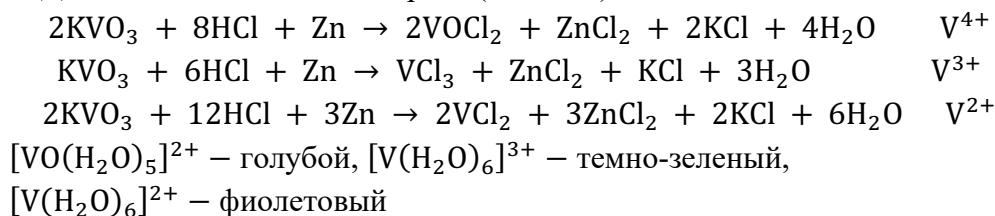
Для ванадия (V) характерно образования пероксидных соединений в разной среде:



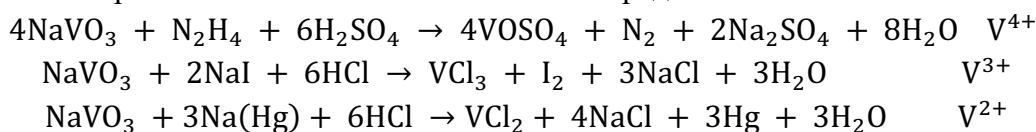


### Восстановление соединений V(V)

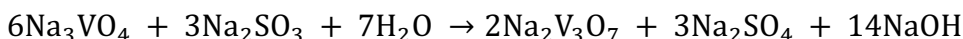
1. Действие цинка в кислой среде (избыток):



2. Избирательное восстановление в кислой среде:



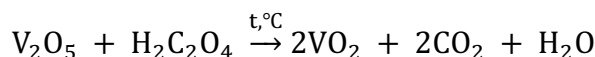
3. Восстановление до  $\text{V}^{4+}$  в щелочной среде:



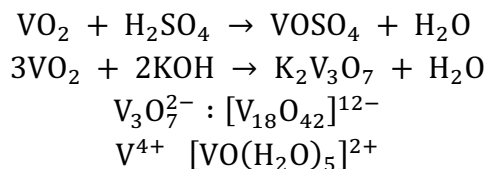
### Соединения V(IV)

Оксид  $\text{VO}_2$

Синтез:



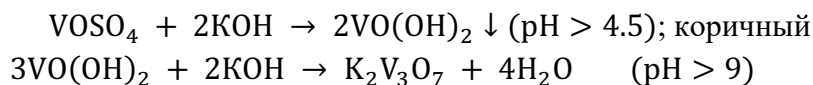
Амфотерен:



оксованадий (IV) или ванадил (ярко-синий)

### Гидроксид $\text{VO}(\text{OH})_2$

Синтез:

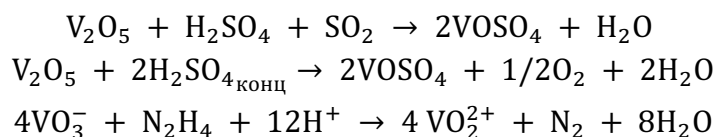


$\text{VO}(\text{OH})_2$  – амфотерен

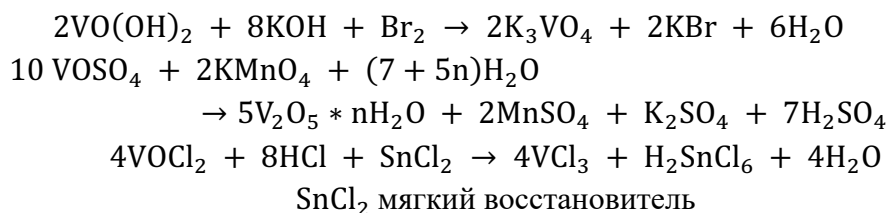
Можно ожидать, что происходит ослабление кислотных свойств при переходе от +5 к +4.

Сульфат ванадила  $\text{VOSO}_4$

Синтез:

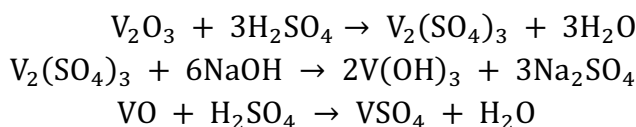


Окислительно-восстановительные свойства  $\text{V}^{4+}$

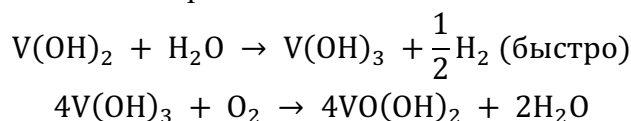


### Соединения V(III), V(II)

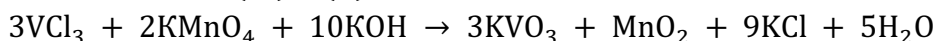
1. Оксиды V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO: только основные свойства



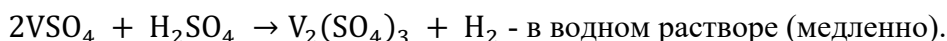
2. Гидроксиды V(OH)<sub>3</sub> и V(OH)<sub>2</sub>: основные свойства  
 зеленый      коричневый



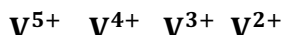
3. Соединения V(III), V(II) легко окисляются



V<sup>2+</sup> – сильный восстановитель!



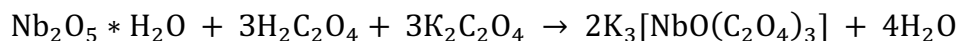
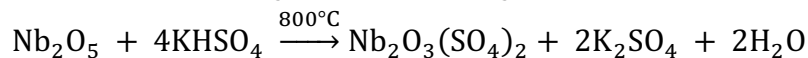
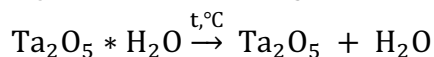
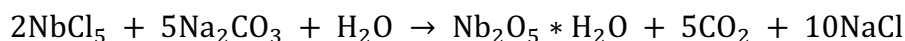
*Общие закономерности в изменении свойств оксосоединений V*



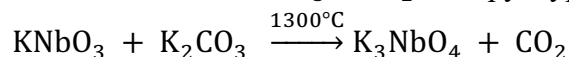
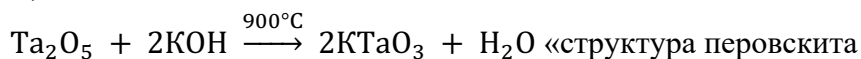
В данном ряду слева направо растет радиус катиона, соответственно, растет длина связи V – O. Данный эффект дает ослабление энергии связи, что приводит к усилению основных свойств. Так соединения V<sup>5+</sup> V<sup>4+</sup> – амфотерны, а V<sup>3+</sup> V<sup>2+</sup> – основные.

### Оксопроизводные Nb(V), Ta(V)

1. Ниобиевая и танталовая кислоты

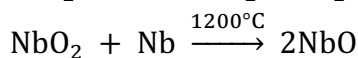
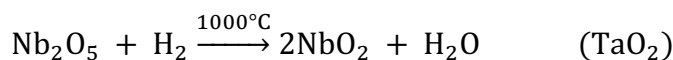


2. Ниобаты, танталаты



### Соединения Nb(IV), Ta(IV)

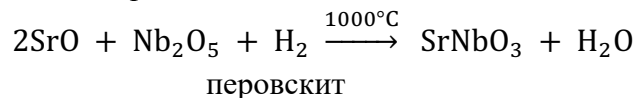
1. Оксиды





$NbO$  – Кластерное соединение (содержит в структуре октаэдр  $Nb_6$  из металла)

2. Ниобаты (IV) и ниобиевые бронзы



$Sr_xNbO_3$  – можно дополнительно восстановить, если  $x=0.8$  (темно-синий), при  $x=1$  (красный). Такие соединения характеризуются яркой окраской, металлической электропроводностью и инертностью.

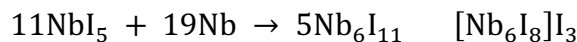
**Кластерные соединения Nb и Ta**

Кластеры (Cluster (англ) - пучок, рой, скопление) – соединения, где присутствуют связи металл-металл. Создание кластеров способ стабилизации низких степеней окисления.

Треугольные кластеры  $M_3X_8$ :



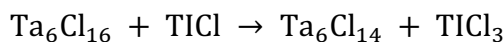
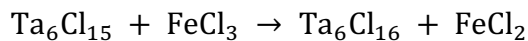
Октаэдрические кластеры:  $M_6X_8$  и  $M_6X_{12}$ :



$M_6X_{14}$ ,  $M_6X_{15}$ ,  $M_6X_{16}$  - растворимы в воде



Можно варьировать количество атомов галогена:



**Тенденции в 5 группе**

1. Свойства  $V$  отличаются от свойств  $Nb$ ,  $Ta$ , которые похожи.
2. Вниз по группе увеличивается устойчивость с.о. 5, устойчивость низших с.о. Уменьшается и для  $Nb$ ,  $Ta$  стабилизируется связями  $M - M$
3. С уменьшением с.о. усиливаются основные свойства, в низших с.о.  $Nb$ ,  $Ta$  в водных растворах устойчивы только кластеры  $M_6X_{12}$
4. Только  $V(V)$  проявляет окислительные свойства, с уменьшением с.о. возрастает восстановительная активность
5. Наиболее устойчивы комплексы с донорными атомами  $O, F$ , вниз по группе увеличиваются характерные к.ч. – от 4 до 8.

## Лекция 21. Химия элементов 6-й группы. Хром

### Общая характеристика элементов

В 6 группу входят 3 элемента: хром (Cr), молибден (Mo), вольфрам (W). Общая характеристика элементов. Электронная конфигурация хрома и молибдена  $nd^5ns^1$  характеризуется наполовину заполненным электронным уровнем, что не характерно для вольфрама. Радиус атома и катиона увеличивается при переходе от хрома к молибдену, однако от молибдена к вольфраму рост крайне мал. Химия молибдена и вольфрама довольно близки. Основными с.о. для хрома +3 и +6, а для молибдена и вольфрама – +6.

	Cr	Mo	W
Ат. №	24	42	74
Эл. Конф.	$[Ar]3d^54s^1$	$[Kr]4d^55s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^46s^1$
R(ат.), А	1.27	1.39	1.4
R(M <sup>6+</sup> ), А	0.44	0.59	0.60
I <sub>1</sub> , кДж/моль	653.2	684.1	770
I <sub>2</sub> , кДж/моль	1592	1563	1780
I <sub>6</sub> , кДж/моль	8741.5	6638	6886
С.О.	2,3,4,5,6	2,3,4,5,6	2,3,4,5,6

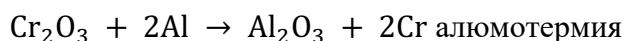
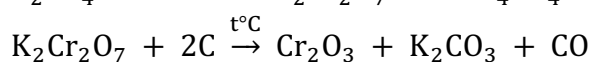
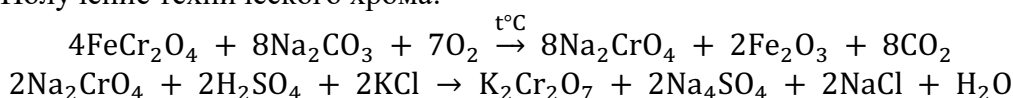
Таблица 20.1. Общая характеристика элементов 6-й группы.

### Получение Cr

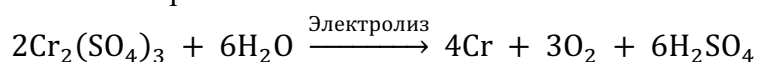
Хром средний по распространенности элемент (0.012 мас.%)

$FeCr_2O_4$  хромистый железняк ( $Cr^{3+}$ );  $PbCrO_4$  крокоит ( $Cr^{6+}$ )

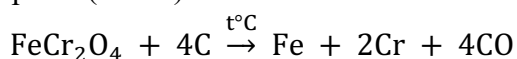
Получение технического хрома:



Получение чистого хрома



Получение феррохрома (сплав)



Свойства простых веществ представлены в таблице 20.2. Температура плавления и кипения повышается от хрома к вольфраму. Кроме того, существенно повышается плотность вниз по группе.

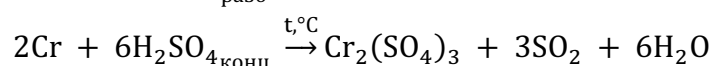
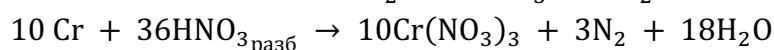
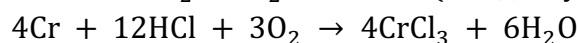
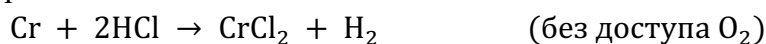
	Cr	Mo	W
$T_{пл}, ^\circ C$	1860	2620	3410
$T_{кип}, ^\circ C$	2680	4630	5700
$\Delta_v H^\circ, \text{кДж/моль}$	348.8	594,1	799,1
$d, \text{г/см}$	7.23	10,22	19,30
$E^\circ \left( \frac{M^{3+}}{M^0} \right), \text{В}$	-0,74	-0,20	-0,11

Таблица 20.2. Свойства простых веществ

Стандартный электродный потенциал перехода +3 в 0 во всех случаях отрицательный (самый отрицательный у хрома). Элементы в с.о. +3 относительно хорошие восстановители. Отметим, что молибден и вольфрам являются одними из самых тугоплавких металлов.

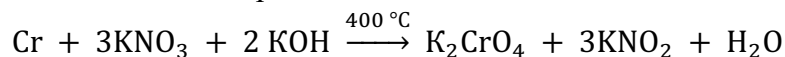
### Химические свойства Cr

1. Пассивируется концентрированными  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и царской водкой
2. Растворяется в кислотах-неокислителях и кислотах-окислителях

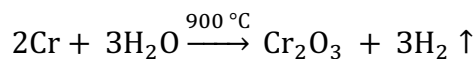


3. Не растворяется в щелочах

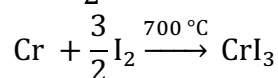
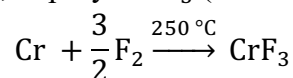
4. Окисляется в щелочном расплаве



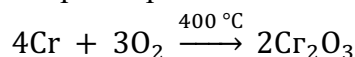
5. Окисляется парами воды



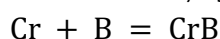
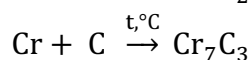
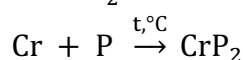
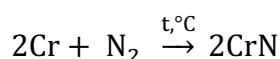
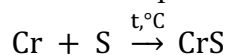
6. Реагирует с галогенами, образуя  $\text{CrX}_3$  (всегда  $\text{Cr}^{3+}$ )



7. Реагирует с кислородом при нагревании



8. Реагирует со многими неметаллами при нагревании



Бориды и карбиды имеют чрезвычайно высокую температуру плавления.

### Применение хрома

Ежегодное мировое производство хрома 3/4 млн. тонн

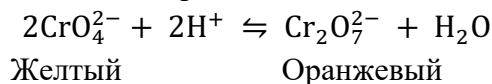
1. Нержавеющие стали
2. Декоративные покрытия
3. Зеркала, прожекторы
4. Нагреватели (нихром)
5. Абразивы ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )
6. Пигменты (зеленый  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , желтый  $\text{PbCrO}_4$ )

7. Ингибиторы коррозии ( $\text{MgCrO}_4$ ,  $\text{CaCr}_2\text{O}_7$ )

8. Катализаторы (на основе  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

### Хроматы (Cr (VI))

$R(\text{Cr}^{+6}) = 0.44 \text{ \AA}$ , находится в тетраэдрическом окружении, может полимеризоваться. Равновесие полимеризации:

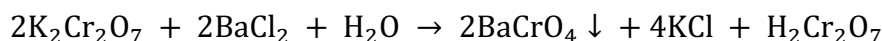


Сдвиг равновесия:

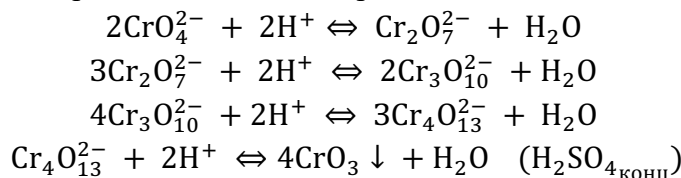
А) pH: кислая среда ( $\text{H}^+$ )

Б) щелочная среда ( $\text{OH}^-$ )

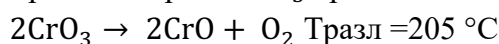
В) малорастворимые соли ( $\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Ba}^{2+}$ ;  $\text{Ag}^+$ ):



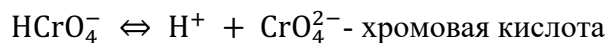
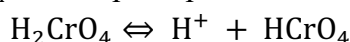
Полимеризация хроматов - понижаем pH:



Триоксид хрома  $\text{CrO}_3$  красный

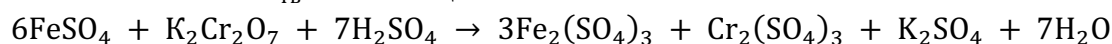
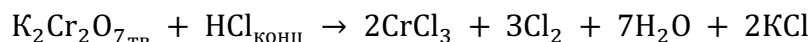
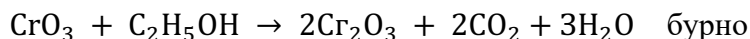


$\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4$  - ангидрид хромовой кислоты



сильная кислота  $\text{pK}_{a1} = -0.61$ ,  $\text{pK}_{a2} = 6.49$

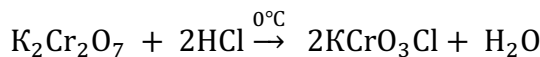
Окислительные свойства хроматов



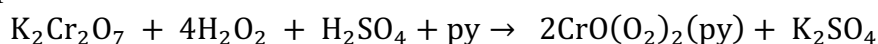
сильные окислители в кислой среде ( $E^\circ(\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{Cr}^{3+}}) = 1,33 \text{ В}$ , слабые - в щелочной



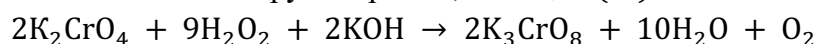
Галоген-производные:



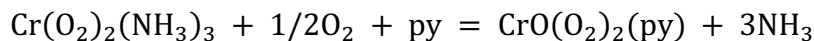
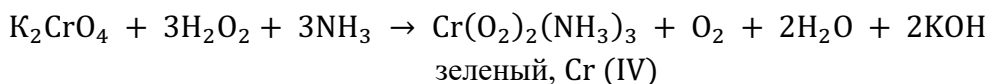
Пероксиды



py – пиридин; синий, Cr(VI)

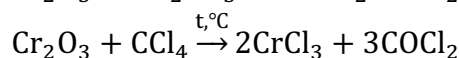
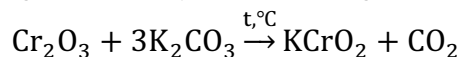
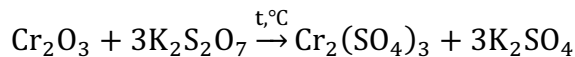
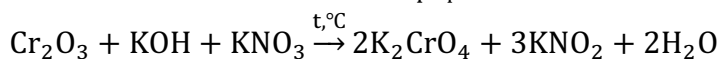
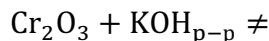
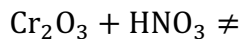


коричневый, Cr(V)

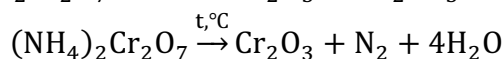
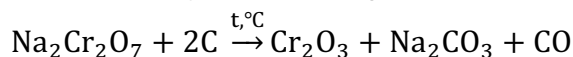
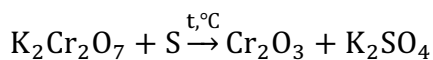


### Соединения хрома (III)

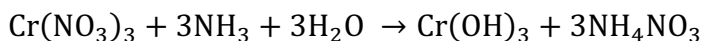
1. Оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – зеленый,  $T_{\text{пл}} = 2275^\circ\text{C}$ , структура корунда, очень твердый, химически инертный.



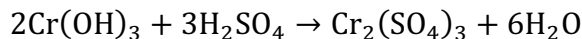
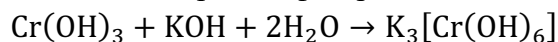
Получение  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :



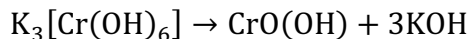
2. Гидроксиды



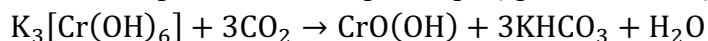
Нельзя просто щелочью, так как хром амфотерен:



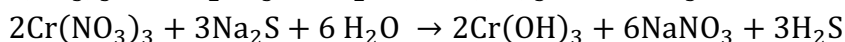
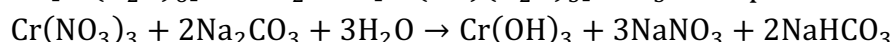
3. Гидролиз



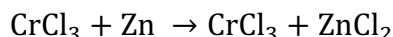
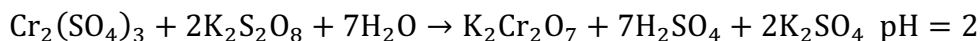
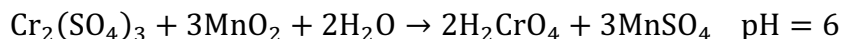
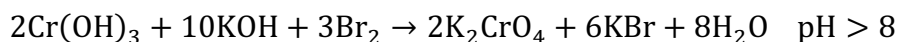
Кипячение разбавленного раствора (сравнение с Al)



Растворы солей Cr(III):



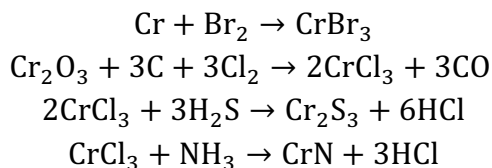
4. Окисление и восстановление



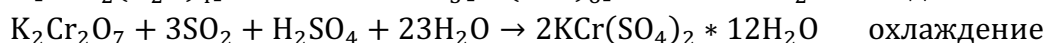
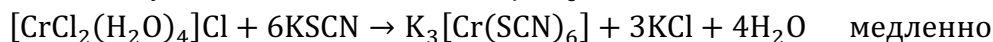
5. Галогениды

Для хрома известны все галогениды:  $\text{CrF}_3$  – зеленый;  $\text{CrCl}_3$  – фиолетовый;  $\text{CrBr}_3$  – темно – зеленый;  $\text{CrI}_3$  – черный; Последние 2 Нерастворимы в воде.

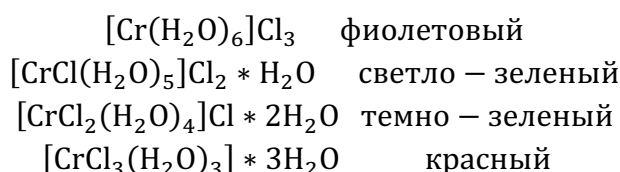
Химические свойства и получение:



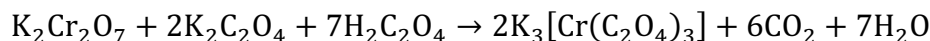
6. Комплексы Cr(III). Все комплексы инертны и устойчивы. Кроме того, чем больше  $\Delta_o$ , тем выше устойчивость. ЭСКП =  $-6/5\Delta_o$ .



Гидратная изомерия:



Для увеличения стабильности комплексов способствует образование хелатных комплексов (би- и полиденантные лиганды):



Наибольшую устойчивость имеет 5- и 6-членные циклы.

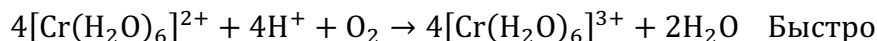


### Соединения Cr(II)

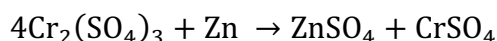
#### 1. Комплексы

$\text{Cr}^{2+}(\text{d}^4)$  в октаэдре (лиганды слабого поля) – Ян-Теллеровский катион. Данный эффект растягивает октаэдр до квадратной бипирамиды.

$\text{Cr}^{2+}$  - сильный восстановитель.

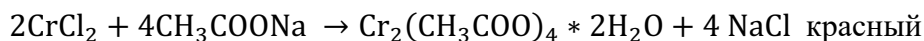
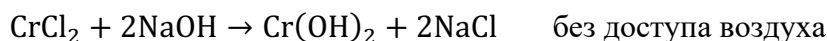


Синтез:



#### 2. Гидроксид и соли

$\text{Cr}(\text{OH})_2$  – желтый, только основные свойства.



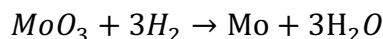
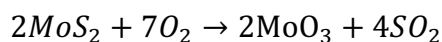
$\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – биядерный кластер, так как существует 4-х кратная связь Cr – Cr.

### Молибден и вольфрам

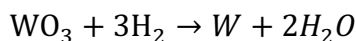
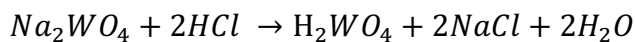
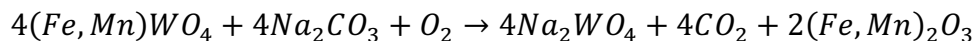
**Получение:**

Редкие элементы: по  $10^{-3}$  мас. % в земной коре. Минералы:  $\text{MoS}_2$  – молибденит;  $\text{CaWO}_4$  – шеелит;  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$  – вольфрамит.

Молибден:



Вольфрам:



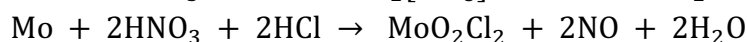
### Применение Mo, W

- для производства жаропрочных сплавов
- в радиотехнике и электронике
- в авиапромышленности
- для производства сверхтвердых сплавов
- в химической промышленности
- для измерения высоких (> 2500 К) температур)
- MoO<sub>3</sub> в качестве катализатора
- MoS<sub>2</sub> в качестве твердой смазки

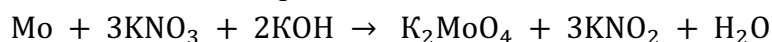
### Химические свойства Mo, W

1. Не растворяются в кислотах-неокислителях

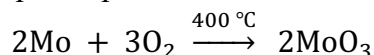
2. Окисляются в кислой среде:



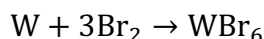
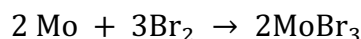
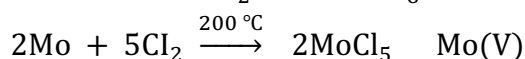
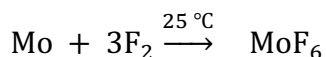
3. Окисляются в щелочных расплавах



3. Окисляются кислородом при нагревании



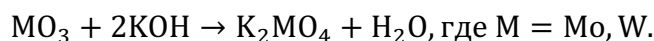
4. Реагируют с галогенами



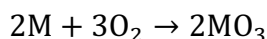
5. При высокой t° реагируют со многими неметаллами

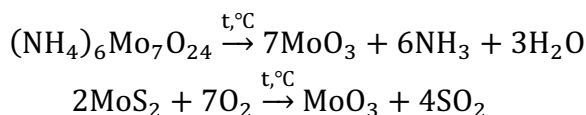
### Соединения Mo(VI), W(VI)

Оксиды MoO<sub>3</sub> – белый, WO<sub>3</sub> – желтый. Нерастворимы в воде, но растворимы в щелочи:



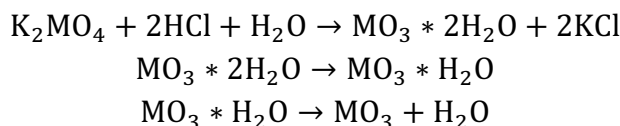
Получение:



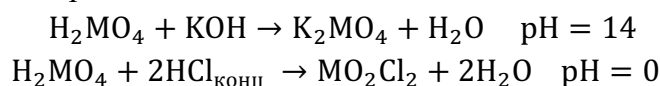


### Молибденовая и вольфрамовая кислоты

Крайне слабые кислоты:

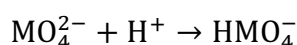


Амфотерны, с преобладанием кислотных свойств:

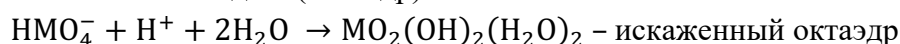


### Изополисоединения молибдена и вольфрама в водном растворе

1. Протонирование:

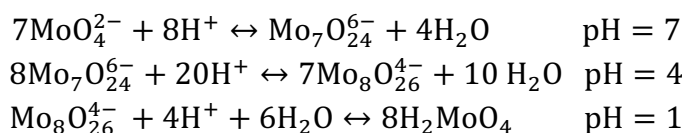


2. Повышение КЧ до 6 (октаэдр):

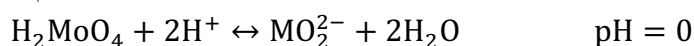


3. Конденсация октаэдра

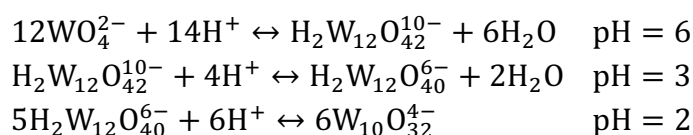
Молибдаты:



4. Деполимеризация:



Вольфраматы:



5. Деполимеризация:



Особенности:

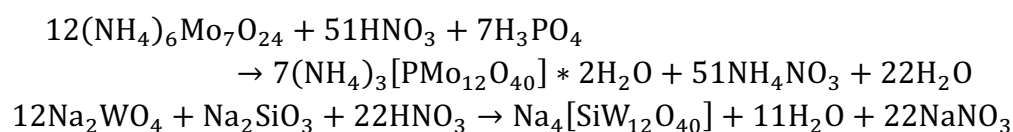
1. Образуются высокозарядными катионами с пустыми d-орбиталями.
2. Октаэдры конденсируются по ребрам и вершинам, но НИКОГДА по граням.

Причина - очень маленькое расстояние между центрами октаэдров. Почему не только по вершинам? **Ответ:** очень большой заряд аниона – НЕВЫГОДНО

3. Октаэдры сильно искажены –  $p_\pi - d_\pi$  связи  $\text{M} - \text{O}$  + отталкивание  $\text{M}^{4+} - \text{M}^{4+}$ . Чем меньше радиус катиона, тем больше октаэдров, связанных по ребрам.

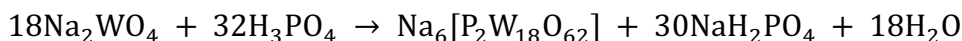
### Гетерополисоединения Mo(VI), W(VI)

1. Анионы Кеггина



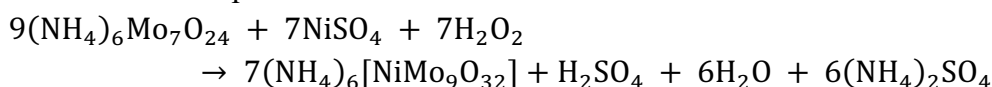


2. Анионы Доусона



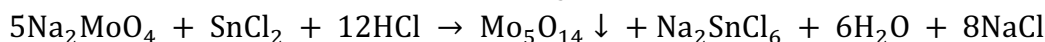
«удвоение» анионов Кеггина

3. Анионы Андерсона



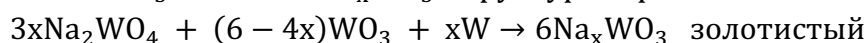
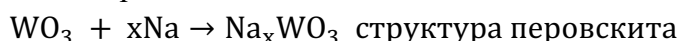
**Сини и бронзы**

1. Молибденовые сини



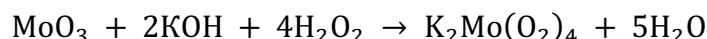
основные составы синей:  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ ;  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и т.д.

2. Вольфрамовые бронзы



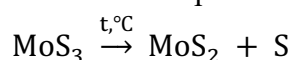
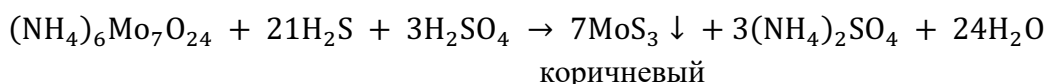
**Соединения Mo(VI), W(VI)**

1. Пероксиды



$\text{K}_2\text{Mo}(\text{O}_2)_4$  – красный,  $\text{K}_2\text{W}(\text{O}_2)_4$  – желтый

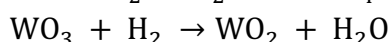
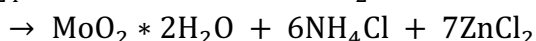
2. Тиосоли



темно-красный

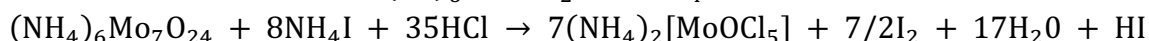
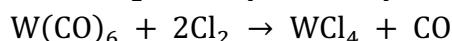
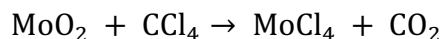
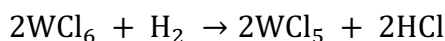
**Соединения Mo(V, IV) и W(V, IV)**

1. Оксиды и гидроксиды

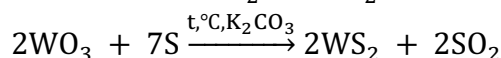
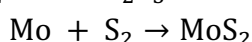
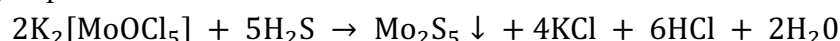


$\text{MoO}_2$ ,  $\text{WO}_2$  искаженная структура рутила.

2. Галогениды и оксогалогениды

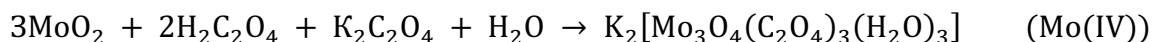


3. Сульфиды



MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> слоистая структура, полупроводники, твердая смазка

4. Комплексы

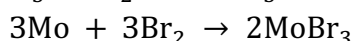
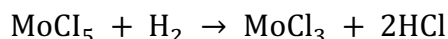


Наиболее устойчивы комплексы с лигандами сильного поля или хелатными

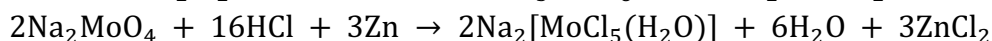
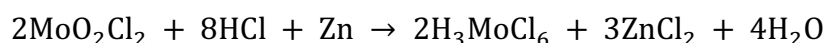
### Соединения Mo(III), W(III)

1. Более устойчивы соединения Mo(III), оксиды неизвестны

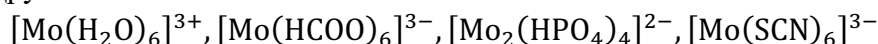
2. Известны все MX<sub>3</sub>, кроме WF<sub>3</sub>



3. Галогенидные комплексы



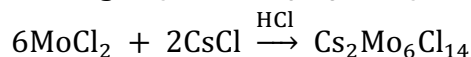
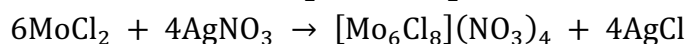
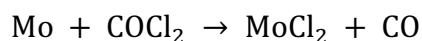
4. Другие комплексы



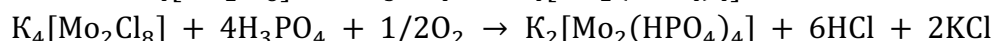
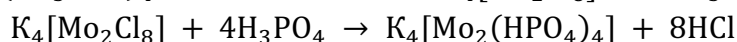
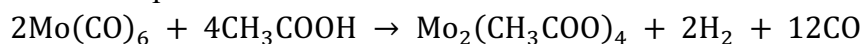
### Низшие степени окисления Mo, W

1. Оксиды и оксокомплексы неизвестны

2. Кластерные галогениды Mo, W



3. Соединения с кратными связями



### Тенденции в 6 группе

1. Свойства Cr отличаются от свойств Mo, W, которые менее схожи, чем Zr, Hf или Nb, Ta

2. Вниз по группе устойчивость с.о. 6 увеличивается, а низших с.о. уменьшается. Mo проявляет наибольшее разнообразие с.о.

3. Вниз по группе уменьшается окислительная способность элементов в с.о. +6 и восстановительная способность в с.о. +2.

4. В высших с.о. наиболее устойчивы комплексы с донорными лигандами F, O, в низших - с C, N, Cl.

5. В высших с.о. соединения Mo, W стабилизируются образованием изо- и гетерополисоединений, в низших - образованием кластеров и кратных связей M – M.

## Лекция 22. Химия элементов 7 группы

### Общая характеристика элементов

В 7-ю группу входит марганец (Mn), технеций (Tc), рений (Re). Марганец и рений существуют в природе в самородном состоянии, в отличие от технеция. Свойства элементов представлены в таблице 21.1.

	Электронная конфигурация	Радиус, А	Радиус $M^{7+}$ , А	$I_1$ кДж/моль	$I_2$ кДж/моль	С.О.
Mn	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	1.30	0.46	716.9	1505	0, +2, +3, +4, +5, +6, +7
Tc	[Kr]4d <sup>6</sup> 5s <sup>1</sup>	1.36	0.56	702	1476	0, +2, +3, +4, +6, +7
Re	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	1.37	0.71	760	1602	0, +2, +3, +4, +5, +6, +7

Таблица 21.1. Свойства элементов 7 группы.

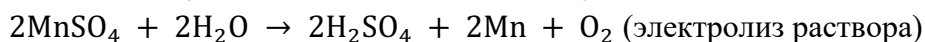
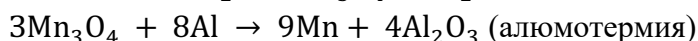
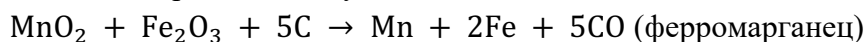
Электронная конфигурация немного различается у технеция (проскок). В группе повышается радиус атома и катиона, но при переходе от технеция к рению рост весьма незначительный.

### Получение металлов 7 группы

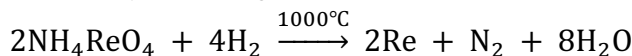
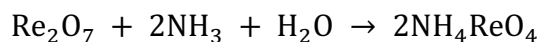
Марганец - распространенный элемент, основные минералы:

пирролюзит ( $\beta - MnO_2 \cdot nH_2O$ ), родохрозит ( $MnCO_3$ ), браунит ( $Mn_2O_3$ ), манганит ( $Mn_2O_3 \cdot nH_2O$ ), гаусманит ( $Mn_3O_4$ ).

Основные процессы получения:



Рений - редкий и рассеянный элемент ( $7 \cdot 10^{-8}$  масс. %), извлекается из молибденовых или медных руд при содержании металла  $> 0.2 \%$



### Применение

#### Mn:

Легированные стали – высокая прочность

Удобрения

Источники питания (алкалиновые батареи)

#### Tc и Re:

Катализаторы

### Свойства простых веществ

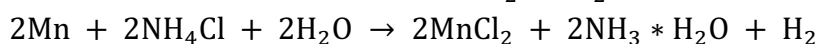
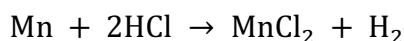
Для марганца известно большое количество полиморфных модификаций, которые переходят друг в друга в зависимости от температуры. От модификации сильно зависит электрическое сопротивление. При переходе вниз по группе происходит увеличение температуры кипения, плавления и плотности. Стандартный потенциал перехода для марганца отрицательный, а для технеция и рения положительный. Только марганец относительно активный металл.

	Т.пл., °С	Т.кип., °С	d, г/см <sup>3</sup>	Кристаллическая структура	E° (M <sup>n+</sup> /M°), В
Mn	1245	2080	7.43	α-Mn	-1.18 (n = 2)
Tc	2200	4600	11.49	ГПУ	+0.4(n = 2)
Re	3180	5900	21.03	ГПУ	+0.3 (n = 3)

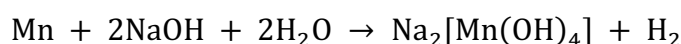
Таблица 21. 2. Свойства металлов 7 группы.

### Химические свойства металлов 7 группы

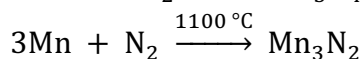
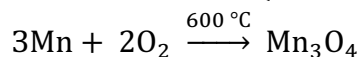
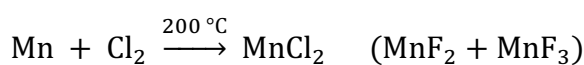
1. Mn имеет высокую реакционную способность (пассивируется HNO<sub>3</sub><sub>конц</sub>; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sub>холод</sub>):



2. Mn со щелочами:



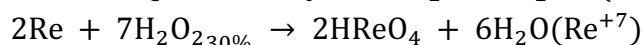
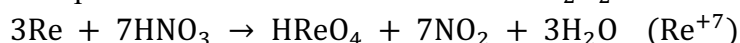
3. Mn реагирует со многими неметаллами



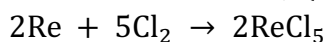
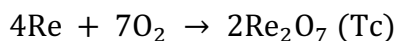
4. Mn не реагирует с H<sub>2</sub>, не образует гидридов

5. Tc, Re не растворяются в кислотах и щелочах

6. Tc, Re растворяются в кислотах-окислителях и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



7. Tc, Re реагируют со многими неметаллами



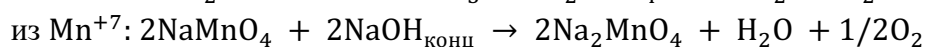
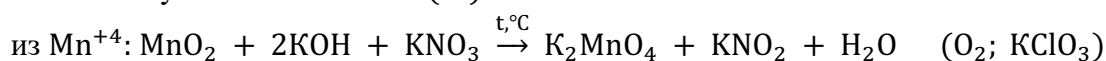
### Высшие степени окисления Mn(VI) и (VII)

Манганаты (VI) M<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, перманганаты (VII) MMnO<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

темно-зеленые

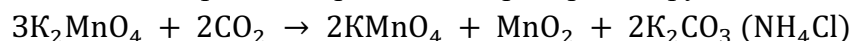
малиново-фиолетовые

Получение манганатов (VI):

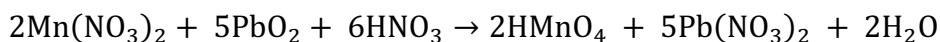
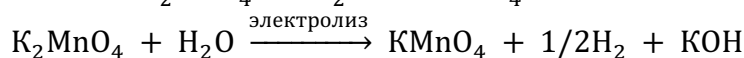
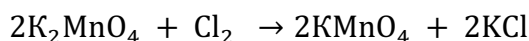


Mn(VI) - устойчив только в щелочной среде

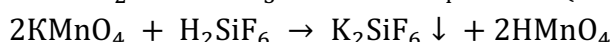
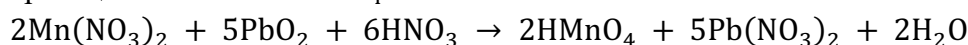
Mn(VI) - в кислой или нейтральной средах - диспропорционирует:



Получение перманганатов:



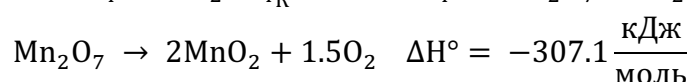
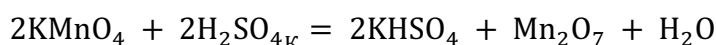
Марганцевая кислота HMnO<sub>4</sub>:



Сильная кислота, C<sub>max</sub> = 20% 4HMnO<sub>4</sub> → 4MnO<sub>2</sub> + 3O<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O

Оксид марганца (VII) Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> темно-красная жидкость

Получение:

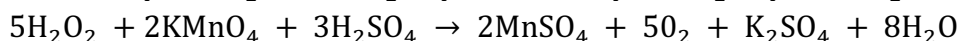
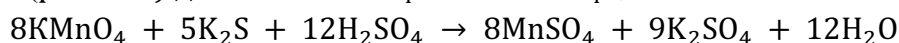


Окислительные свойства перманганата:

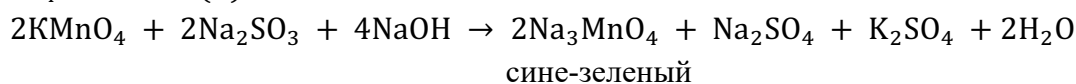
В кислой (pH = 0.0) до Mn<sup>2+</sup>: MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> + 8H<sup>+</sup> + 5e → Mn<sup>2+</sup> + 4H<sub>2</sub>O E° = 1.51В

В нейтральной (pH = 7.0) до Mn<sup>4+</sup>: MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> + 2H<sub>2</sub>O + 3e → MnO<sub>2</sub> + 4OH<sup>-</sup> E° = 1.15 В

В щелочной (pH = 14) до Mn<sup>6+</sup>: MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> + e → MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, E° = 0.56 В



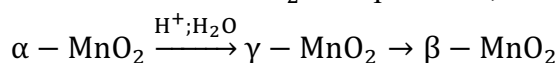
M<sub>3</sub>MnO<sub>4</sub> манганат (V):



2Na<sub>3</sub>MnO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O → Na<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> + MnO<sub>2</sub> + 4NaOH (диспропорционирование)

Mn(IV)

Самое устойчивое соединение оксид – MnO<sub>2</sub> – пиролюзит; >14 модификаций

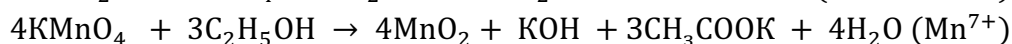
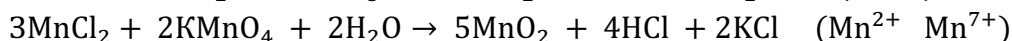
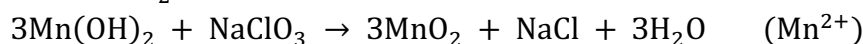


α – MnO<sub>2</sub> – Криптомелан (содержит примесные ионы металлов и кислотных остатков)

γ – MnO<sub>2</sub> – Рамделлит (содержит OH - группы)

β – MnO<sub>2</sub> – Пиролюзит

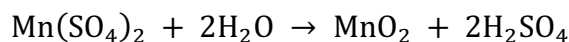
Получение MnO<sub>2</sub>:



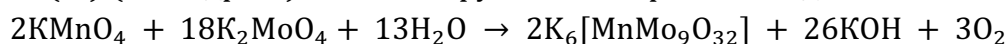
Свойства:

MnO<sub>2</sub> + 4HCl<sub>конц</sub> → MnCl<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O (HCl<sub>конц</sub> + 80°C) слабый окислитель

Соли Mn(IV) легко гидролизуются:



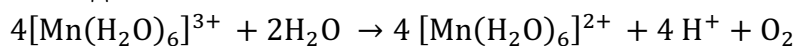
Mn(IV) (октаэдр,  $d^3$ ) стабилизируется в гетерополисоединениях:



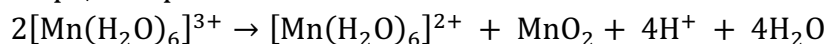
### Соединения Mn(III)

$$E^\circ \left( \frac{\text{Mn}^{3+}}{\text{Mn}^{2+}} \right) = 1.51 \text{ В (pH} = 0.0) \text{ – сильный окислитель}$$

Окисление воды:



Диспропорционирование:

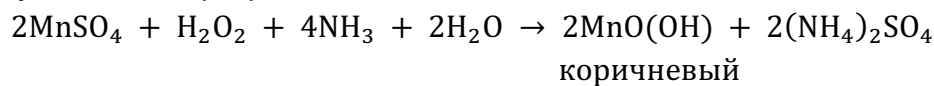


Стабилизация:

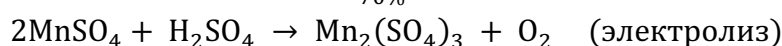
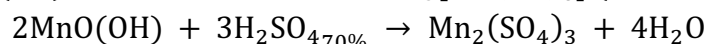
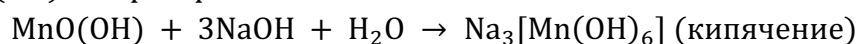
а) в щелочной среде -  $E^\circ(\text{MnO}(\text{OH})/\text{Mn}(\text{OH})_2) = -0.21\text{В}$ ;

б) комплексообразование

Получение MnO(OH):



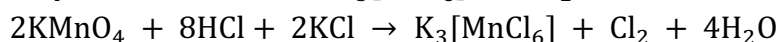
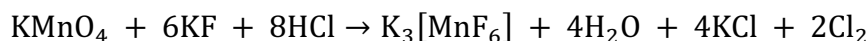
MnO(OH) - амфотерен:



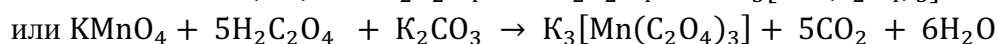
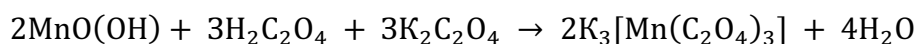
### Комплексы Mn(III)

Конфигурация  $d^4$ , ей отвечают две формы: низкоспиновый и высокоспиновый эффект. Комплексы с лигандами слабого поля будут менее устойчивы и будет происходить искажение октаэдра.

Получение:



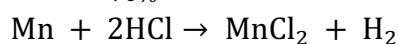
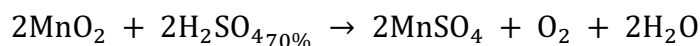
Хелатные комплексы:



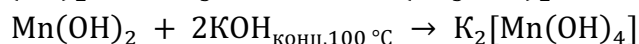
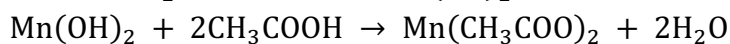
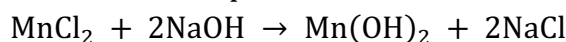
красно-фиолетовый

### Соединения Mn(II)

Получение:

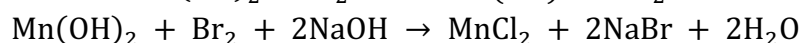
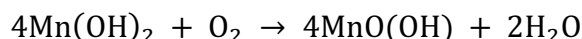
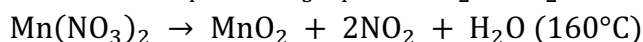
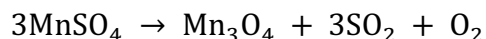


Гидроксид - сильное основание,  $\text{pKb} = 3.3$

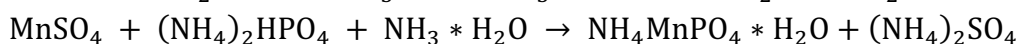
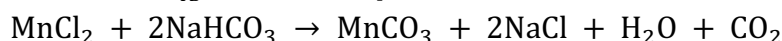
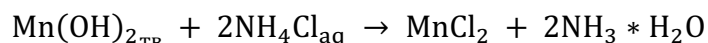


слабо амфотерен

*Mn(II)* окисляется в щелочной среде или при нагревании:

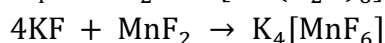
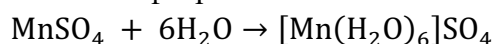


Сходство  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ :



### Комплексы *Mn(II)*

Наиболее устойчивы оксо- и фторо-комплексы:



Большинство комплексов с другими лигандами разлагаются водой:

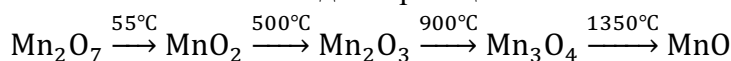


Октаэдрические комплексы *Mn(II)* высокоспиновые, неокрашенные

Известны тетраэдрические комплексы  $\text{K}_2[\text{MnBr}_4]$  желто-зеленый



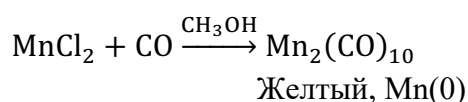
Оксиды марганца



Сравним свойства оксидов марганца. Переходы оксидов показаны выше.  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  –кислотный оксид;  $\text{MnO}$  – строго основной оксид; Остальные амфотерны с преобладанием основных или кислотных свойств.

### Карбонилы *Mn*

Получение:

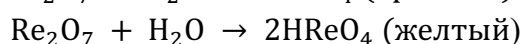
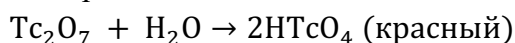


Строение.

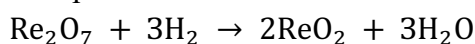
Марганец на внешнем слое имеет 7 электронов. Сгруппируем их на 3d орбиталях. Для присоединения CO остается 5 орбиталей марганца. Оказывается что у марганца есть 1 неспаренный электрон, который образует связь Mn – Mn. Образуется димер. Правило 18 электронов: в карбонилах переходный металл стремится приобрести 18-электронную конфигурацию.

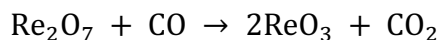
### Высшие степени окисления *Tc, Re*

1.  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  ( $T_{\text{пл}} = 120^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип}} = 311^\circ\text{C}$ ) и  $\text{Re}_2\text{O}_7$  ( $T_{\text{пл}} = 301^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип}} = 362^\circ\text{C}$ ) летучие вещества желтого цвета, ангидриды кислот.

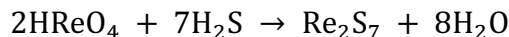


2. Восстанавливаются при нагревании

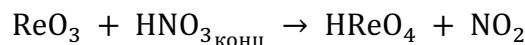




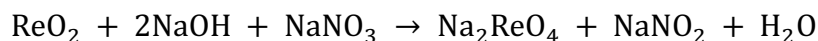
3.  $\text{HTcO}_4$ , и  $\text{HReO}_4$  слабые кислоты, не окислители



4. Соли - пертехнаты и перренаты - устойчивы, бесцветны  
 5.  $\text{ReO}_3$  - красное в-во, металл;  $\text{TcO}_3$  неизвестен

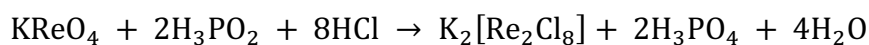


6. Ренаты получают окислением  $\text{ReO}_2$



### Низшие степени окисления Тс, Re

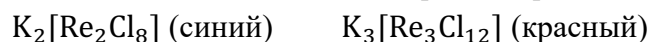
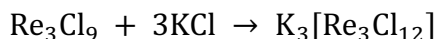
Получение



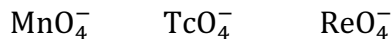
Тримерен в твердой и газовой фазах



Образует комплексы

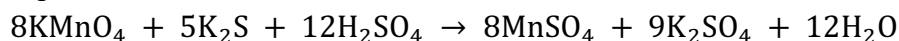


Сравнение свойств в группе:

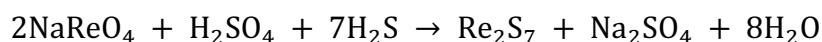


В данном ряду увеличивается радиус металла, уменьшается сила кислот и окислительная способность.

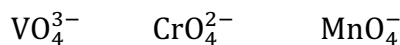
Пример:



НО



Сравнение свойств в периоде:



В периоде возрастает число связей  $\text{M} = \text{O}$ , с этим увеличивается сила кислот. Уменьшается радиус металл и увеличивается с.о. металла, что увеличивает окислительную способность.

### Основные тенденции в 7 группе

1. Свойства Mn отличаются от свойств Tc и Re, которые похожи.
2. Вниз по группе увеличивается устойчивость высших с.о., уменьшается устойчивость низших с.о., соединения Tc(III) и Re(III) стабилизированы кратными связями  $\text{M} = \text{M}$ .



3. Mn в высших с.о. проявляет свойства окислителя, в кислой среде - сильного, Tc и Re в низших с.о. проявляют восстановительную активность.

4.  $Mn(OH)_2$  - основание средней силы,  $HMO_4$  - типичные кислоты, вниз по группе сила кислот уменьшается.

5. Вниз по группе и с уменьшением с.о. увеличивается устойчивость комплексов с донорными атомами Cl, N, S, P, уменьшается устойчивость оксо- и фторо-комплексов.

## Лекция 23. Железо, кобальт и никель

### Общая характеристика элементов

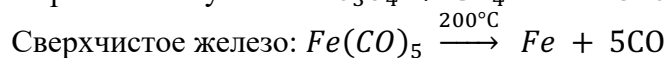
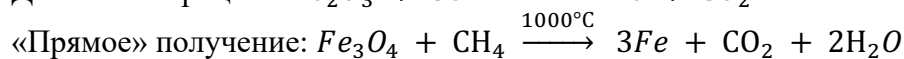
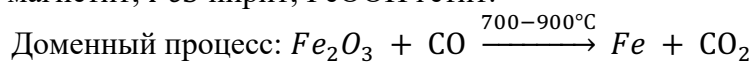
Обсудим триаду железа: железо, кобальт, никель. Общая характеристика элементов представлена в таблице 22.1. Поскольку речь идет об одном периоде, то электронная конфигурация меняется. Происходит добавление одного электрона на d уровень. Радиус атомов немного уменьшается от железа к кобальту и сохраняется размера от кобальта к никелю (заполнение одного уровня и увеличение заряда ядра). Размеры катионов зависят от характера реализуемого состояния: высокоспинового или низкоспинового. Размеры катионов в высокоспиновом состоянии выше, чем в низкоспиновом. При этом высокоспиновые комплексы по периоду уменьшаются, а вот низкоспиновые увеличиваются. Потенциалы ионизации для суммы 1 и 2 достаточно близки. 3-й потенциал ионизации увеличивается по периоду. Устойчивые степени окисления представлены в таблице 22.1.

	Fe	Co	Ni
Ат. №	26	27	28
Эл. конф.	[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
R(ат.), А	1.26	1.25	1.25
R(M <sup>2+</sup> вс), А	0.92	0.885	0.83
R(M <sup>2+</sup> нс), А	0.75	0.79	0.83
I <sub>1+2</sub> , кДж/моль	2325.4	2410.2	2493.25
I <sub>3</sub> , кДж/моль	2952.1	3232.2	3405.9
С.О.	2,3, (4), 6	2,3,(4)	2,(3),(4)

Таблица 22. 1. Общая характеристика элементов триады железа.

#### Получение Fe, Co, Ni

Железо – самый распространенный d-металл (4.1%). 4-ый по распространенности элемент в земной коре. Содержится в виде: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гематит; FeCO<sub>3</sub> сидерит; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> магнетит; FeS пирит; FeOОН гётит.



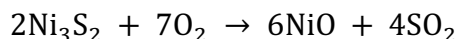
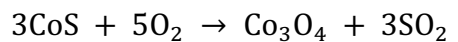
На рисунке 22.1. представлена схема доменной печи. На ней показано в каких температурных интервалах происходят процессы.

Железо в чистом виде используется крайне редко. В основном применяются различные соединения, содержащие железо и углерод. В зависимости от содержания углерода выделяют высокоуглеродистые стали, сверхвысокоуглеродистые стали и чугуны.

Кобальт (0.002 %) и никель (0.008 %) существуют в виде:

CoAsS кобальтит; CoAs<sub>3</sub> скуттерудит; (Ni, Fe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub> пентландит; CoAs<sub>2</sub> кобальтовый шпейс, смальтит; NiS желтый колчедан, миллерит; NiAsS белый колчедан, хлоантит.

Обжиг сульфидов:



Восстановление:

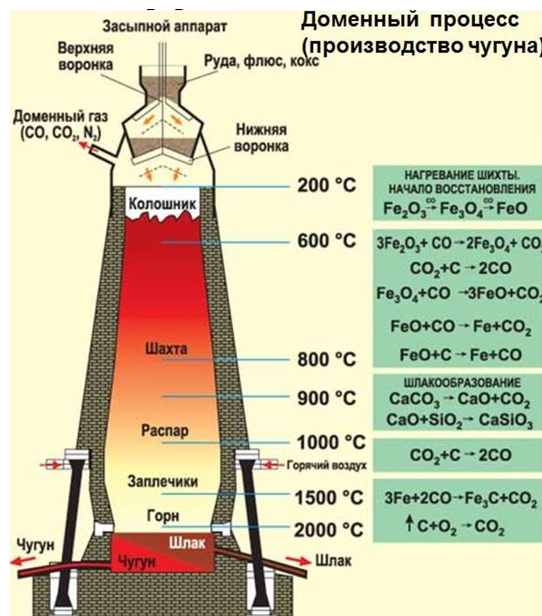
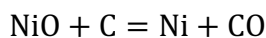
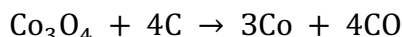


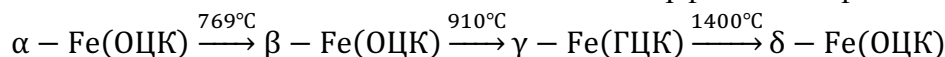
Рис. 22.1. Схема доменной печи

### Применение Fe, Co, Ni

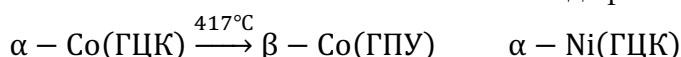
1. Fe - стали, чугун. Чистое железо не применяется!
2. Оксиды Fe - пигменты
3. Co - коррозионно-стойкие сплавы
4. Co - производство витамина B<sub>12</sub>
5. Ni - монетные металлы
6. Ni - тонкие покрытия
7. Ni, Ni(OH)<sub>2</sub> - в аккумуляторах

Свойства простых веществ представлены в таблице 22.2. Температура плавления несколько понижается при переходе от железа к никелю. Однако температура кипения максимальна у кобальта. Плотность по периоду незначительно растет при переходе от железа к кобальту и остается одинаковой у кобальта и никеля. Стандартный электродный потенциал перехода +2 в 0 отрицательны (все металлы восстановители).

Простое вещество железо имеет несколько полиморфных модификаций:



У кобальта и никеля немного меньше модификаций:



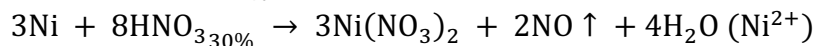
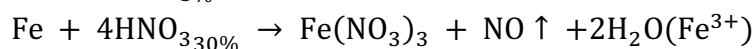
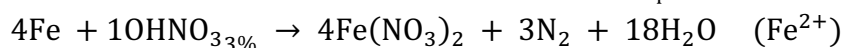
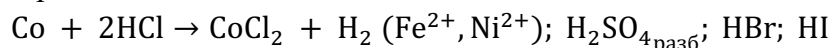
	Fe	Co	Ni
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	1539	1490	1453
$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	2861	3100	2900
$\Delta_a H^\circ, \text{кДж/моль}$	418	428	430
$d, \text{г/см}^3$	7.87	8.90	8.90
$E^\circ(\text{M}^{2+}/\text{M}^\circ), \text{В}$	-0.440	-0.277	-0.257

Таблица 22. 2. Свойства простых веществ.

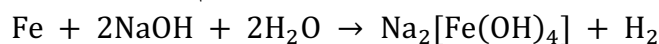
### Химические свойства Fe, Co, Ni

1. Пассивируются концентрированными  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и царской водкой

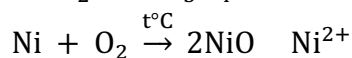
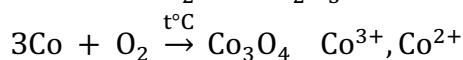
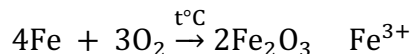
2. Растворяются в кислотах



3. Fe растворим в  $\text{NaOH}_{\text{конц}}$  с трудом:

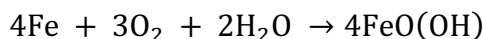


4. Реагируют с кислородом при нагревании:



Рост устойчивости с.о. +2 в периоде. Понижение устойчивости +3.

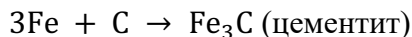
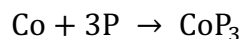
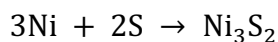
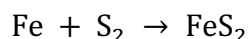
5. Железо ржавеет



6. Реагируют с галогенами



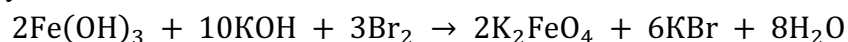
7. Реагируют с неметаллами при нагревании



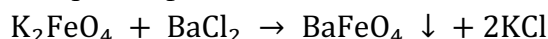
### Соединения Fe(VI)

1. Только Fe образует производные в с.о. +6 –  $\text{M}_2\text{FeO}_4$  (ферраты)

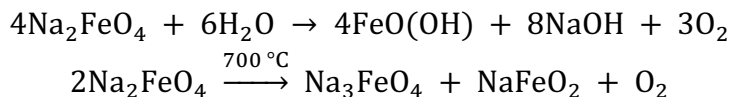
2. Получение



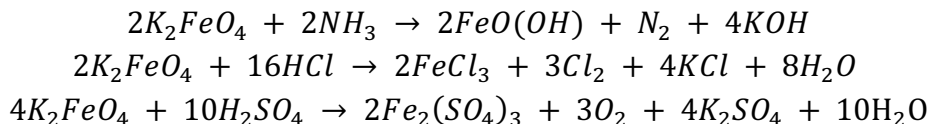
красно-фиолетовый



3. Устойчивость: стабильны только в щелочном растворе



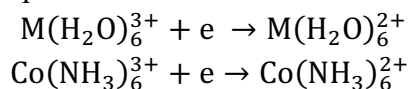
4. Сильные окислители:



#### Соединения Fe, Ni, Co (III)

Для соединений железа, кобальта и никеля в с.о. +3 характерны окислительные свойства (Только у железа есть с.о. +6). Причем в ряду железо, кобальт, никель окислительная способность увеличивается, так как падает устойчивость с.о. +2.

Стабилизация  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  может быть осуществима переходом в щелочную среду с образованием плохо растворимых  $\text{M}(\text{OH})_3$ . Заметим, что в щелочной среде железо не проявляет окислительных свойств, в отличие от кобальта и никеля. Кроме того, можно стабилизировать комплексообразованием:

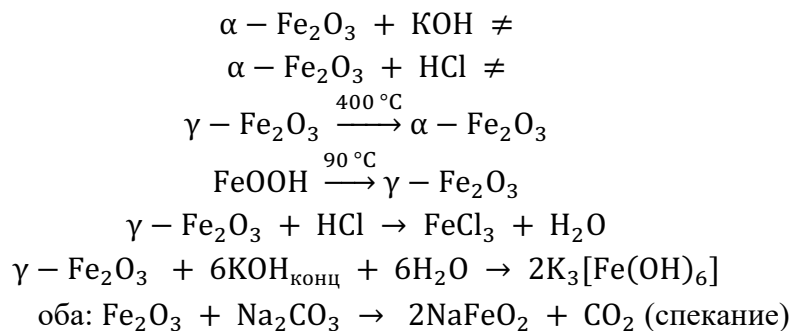


#### Оксид железа (III) $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Замечание:  $\text{Co}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  – не существует

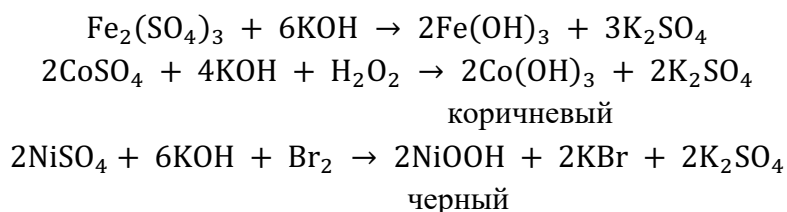
$\text{Fe}_2\text{O}_3$  - красное кристаллическое вещество, 5 кристаллических модификаций, основные:  $\alpha$  –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (гематит);  $\gamma$  –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (маггемит).

$\alpha$  –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - низкая реакционная способность;  $\gamma$  –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - высокая реакционная способность.

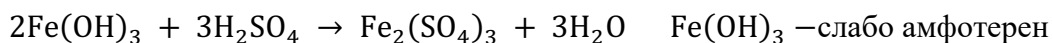


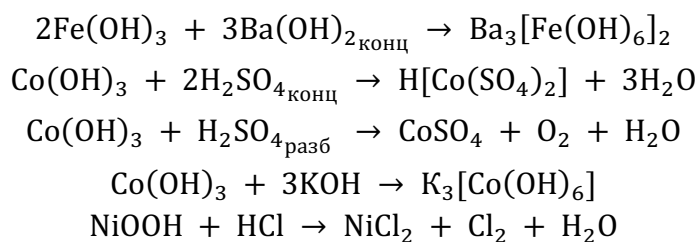
#### Гидроксиды $\text{M}^{3+}$

Получение:



Свойства:



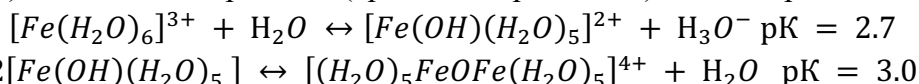


Для никеля с.о. +3 не устойчива в кислой среде.

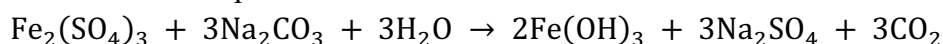
Гидролиз соединений  $\text{Fe}(\text{III})$

Акваион  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  бесцветен, существует в виде высокоспинового комплекса.

Соли  $\text{Fe}(\text{III})$  интенсивно окрашены (красные, коричневые) из-за гидролиза:

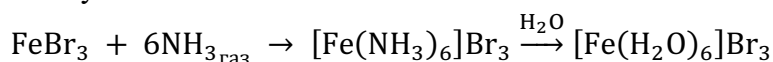


Гидролиз под действием производных слабых кислот:

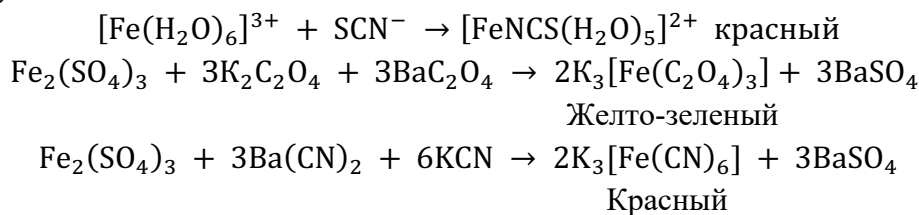


Комплексы  $\text{Fe}(\text{III})$

Аммиакаты неустойчивы

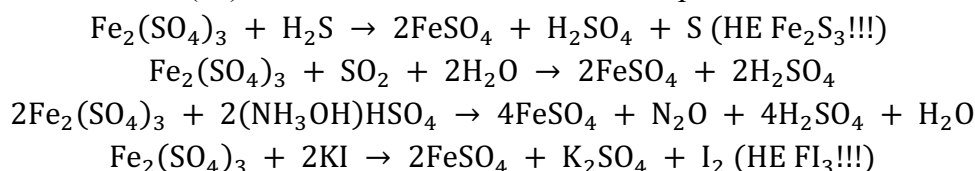


Другие комплексы:

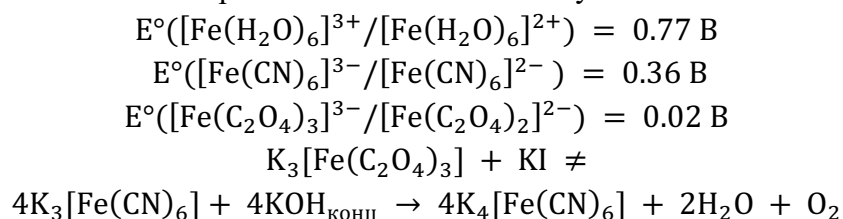


Восстановление соединений  $\text{Fe}(\text{III})$

Соединения  $\text{Fe}(\text{III})$  - слабые окислители в кислой среде



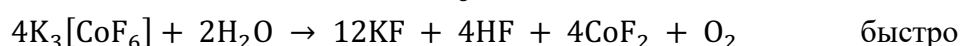
Влияние комплексообразования на окислительную способность:



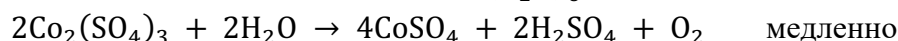
**Комплексы  $\text{Co}(\text{III})$**

Устойчивы низкоспиновые комплексы  $\text{Co}(\text{III})$  с лигандами сильного ПОЛЯ.

Единственное исключение:  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  – высокоспиновый.



Аквакомплекс низкоспиновый  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  синий



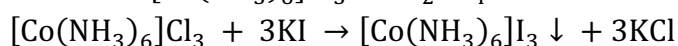
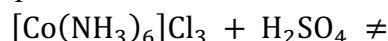
Аммиакаты

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  желтый

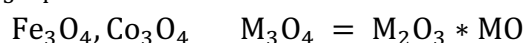
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  розовый

$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  2 изомера

$[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$  2 изомера

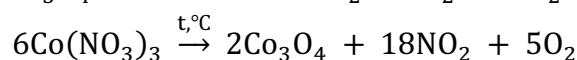
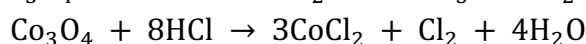


Оксиды  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$



структура обращенной ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и нормальной ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) шпинели

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  -- ферромагнетик,  $T_c = 630^\circ\text{C}$



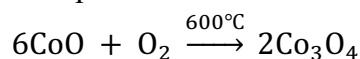
#### Оксиды Fe, Co, Ni (II)

	FeO	CoO	NiO
Цвет	черный	зеленый	серо-зеленый
Структура	NaCl	NaCl, ZnS	NaCl
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	1369	1805	1984

Нестехиометрия:  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$   $0.05 < x < 0.16$

Только основные свойства:  $\text{FeO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

FeO, CoO окисляются при нагревании



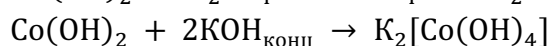
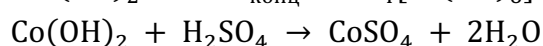
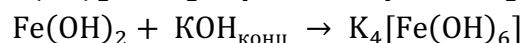
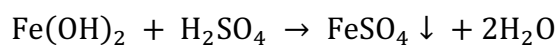
Получение:



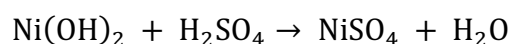
Гидроксиды  $\text{M}(\text{OH})_2$

В периоде уменьшается радиус катиона, что увеличивает прочность связи  $\text{M} - \text{O}$ , понижается произведение растворимости, ослабляются основные свойства.

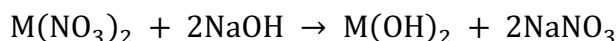
слабые амфотерные свойства:



ТОЛЬКО основные свойства:

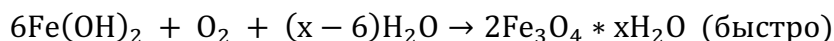


Получение:



Fe - белый; Co - розовый (синий); Ni - зеленый

Устойчивость к окислению:







## Лекция 24. Химия элементов 11 группы

### Общая характеристика элементов

В 11 группу входят Cu, Ag и Au – данные элементы относятся к монетным металлам.

	Cu	Ag	Au
Ат. №	29	47	79
Эл. конф.	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
R(ат.), Å	1.28	1.44	1.44
I <sub>1</sub> , кДж/моль	745.3	730.8	889.9
I <sub>2</sub> , кДж/моль	1958	2073	1973.3
I <sub>3</sub> , кДж/моль	3554	3361	2895
A <sub>0</sub> , кДж/моль	119.7	125.5	223
С.О.	1,2,(3)	1,(2),(3)	1,(2),3,(5)

Таблица 23.1. Характеристики элементов 11 группы.

Полное заполнение d-подуровня является энергетически выгодным. Высокое сродство золота к электрону (по сравнению с Cu и Ag) приводит к высокой электроотрицательности элемента, сравнимой с Se и I, благодаря чему Au может иметь отрицательную с.о. (CsAu, Rb<sub>3</sub>Au)

### Сравнение с щелочными металлами

Щелочные металлы и металлы 11 группы на внешнем уровне имеют s<sup>1</sup> электрон. Для элементов 11 группы радиус будет существенно меньше, чем у щелочных металлов в соответствующих периодах (рис.23.1), что приводит к большей доле ковалентности связи в их соединениях. Величина ПИ1 значительно больше, чем у ЩМ – ион в с.о. +1 будет образовываться гораздо сложнее, при этом ПИ2 значительно меньше, чем у ЩМ – у элементов 11 группы возможны с.о. > 1:

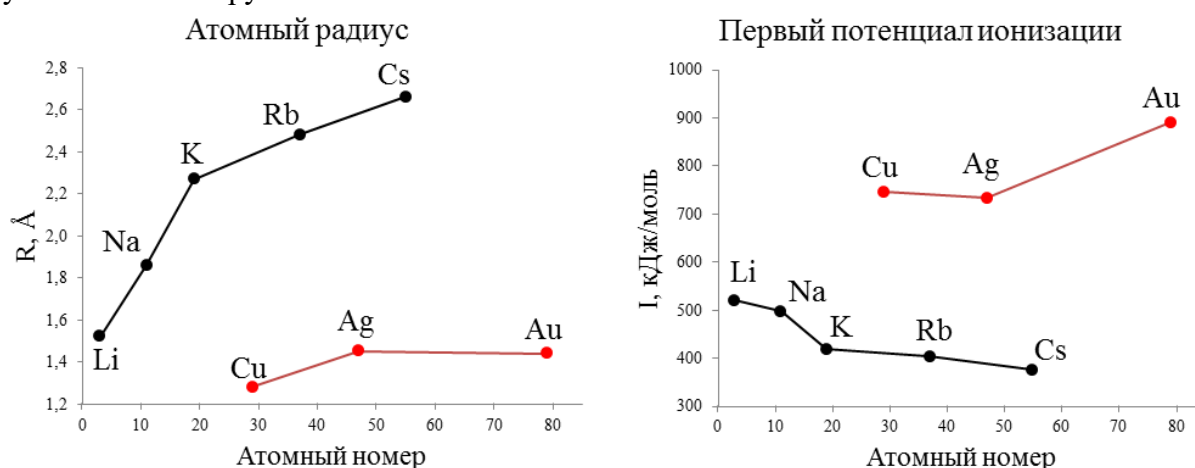
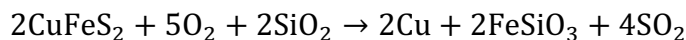


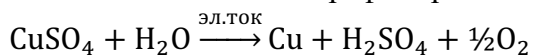
Рис.23.1. Сравнение свойств элементов 11 и 1 групп.

### Получение меди

Минералы Cu в основном представлены сульфидными рудами, также встречаются куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$ , малахит  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . Первая стадия получения – обжиг халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ ). Железо удаляют с помощью диоксида кремния.

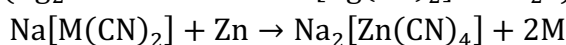
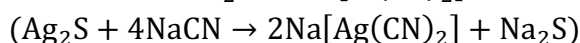
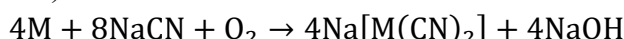


Способ синтеза меди с чистой 99.9% – рафинирование.



### Получение серебра и золота

Серебро и золото встречаются в самородном виде. Также существуют месторождения аргентита  $\text{Ag}_2\text{S}$  и сильванита  $(\text{Ag}, \text{Au})\text{Te}_2$ . Этапы получения: 1) циано-вскрытие б) выделение в) очистка:



### Применение металлов 11 группы

1. Cu, Ag, Au – монетные сплавы (желтые – Cu-Al(5%)); серебристые (Cu-Ni(20%)).
2. Cu-сплавы – латунь (Cu-Zn); бронза (Cu-Sn); мельхиор (Cu-Ni)
3. Cu – производство катализаторов
4. Cu, Ag, Au – ювелирные изделия
5. Ag – в фотографии
6. Cu, Ag, Au – лабораторная посуда, покрытия
7. Ag, Au – в медицине

### Свойства металлов 11 группы

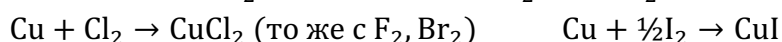
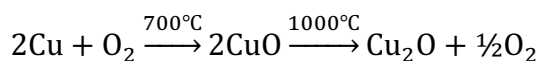
Все известные стандартные электродные потенциалы перехода из любой с.о. в нулевую имеют положительный знак (табл.23.2), что говорит о том, что они не вступают в реакции с кислотами-неокислителями с выделением  $\text{H}_2$ . То есть, они являются благородными металлами.

	Cu	Ag	Au
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	1083	961	1047
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	2540	2175	2947
$\Delta_{\nu}\text{H}^0, \text{кДж/моль}$	338.3	284.6	336.1
$d, \text{г/см}^3$	8.94	10.50	19.32
$E^0(\text{M}^{1+}/\text{M}^0), \text{В}$	+0.52	+0.80	+1.69
$E^0(\text{M}^{2+}/\text{M}^0), \text{В}$	+0.34	+1.30	–
$E^0(\text{M}^{3+}/\text{M}^0), \text{В}$	–	+1.44	+1.36

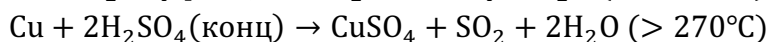
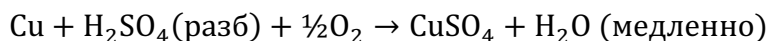
Таблица 23.2. Свойства элементов 11 группы.

### Химические свойства меди

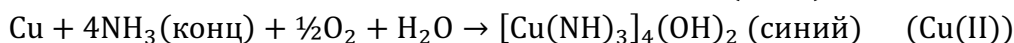
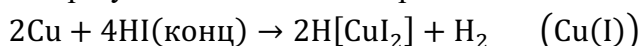
1. Cu – наименее реакционноспособный 3d металл



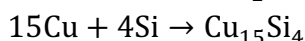
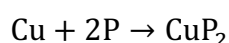
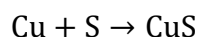
2. Cu растворяется в кислотах окислителях



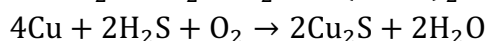
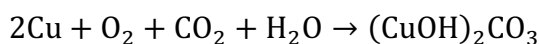
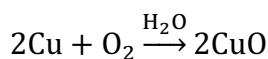
3. Cu растворяется в результате комплексообразования



4. Cu реагирует при нагревании с S, Se, Te, P, Si, B



5. Cu тускнеет на воздухе (и иногда приобретает зеленую окраску) в результате различных реакций

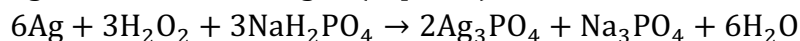
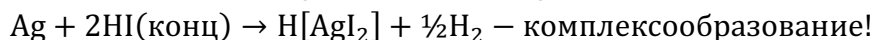
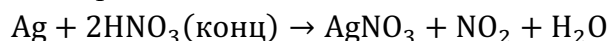


### Химические свойства серебра и золота

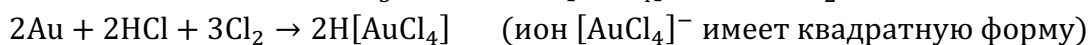
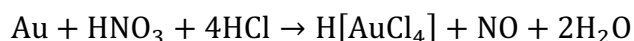
1. Химическая активность падает в ряду Cu – Ag – Au.

2. Ag, Au – благородные металлы, не реагируют с кислородом

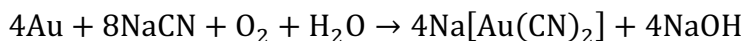
3. Ag окисляется в кислой среде



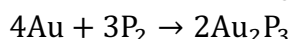
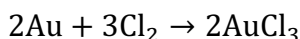
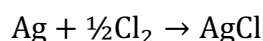
4. Au окисляется сильными окислителями



5. Ag, Au растворяются в цианидах (с образованием линейных комплексов)



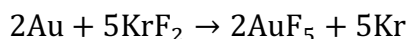
6. Ag, Au реагируют с галогенами S, Se, P

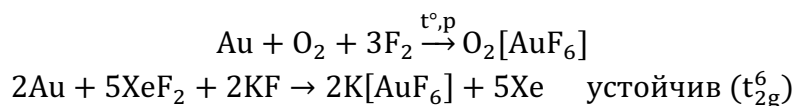


### Высшие с.о. меди, серебра и золота

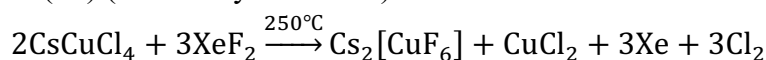
1. Известны соединения Au(V) и Cu(IV) – только фторопроизводные

2. Соединения Au(V) (являются хорошими фторокислителями)





3. Соединения Cu(IV) (очень неустойчивы)

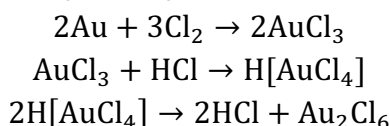


**Соединения Cu, Ag и Au (III)**

В основном характерны для золота;  $d^8$  – квадрат.

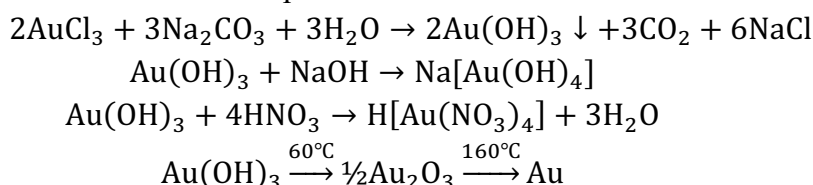
1. Галогениды

Известны  $\text{AgF}_3$ ,  $\text{AuF}_3$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{AuBr}_3$



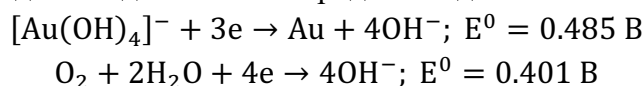
$\text{Au}_2\text{Cl}_6$  представляет собой димер ( $\text{AuCl}_3$ ), где каждый атом золота находится в квадратной конфигурации.

2. Оксид и гидроксид Au(III). Гидроксид золота (III) представляет собой нерастворимое в воде желто-коричневое вещество.

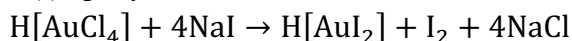


В оксиде золота (III) каждый атом Au окружен четырьмя атомами кислорода в квадратной конфигурации.

3. Au(III) – окислитель средней силы, в щелочной среде разлагает воду, при этом будет происходить выделение кислорода из воды.



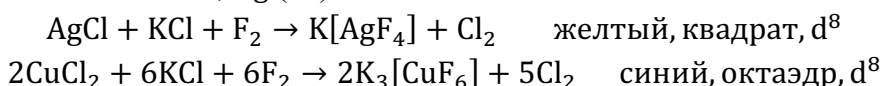
Для получения Au(I) требуется восстановитель:



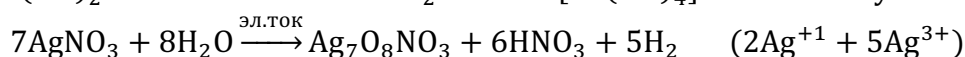
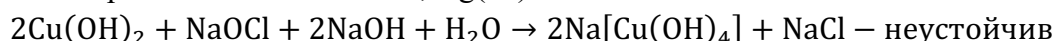
$$E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) = 1.20 \text{ В}$$

Соединения Cu(III) и Ag(III) требуют дополнительной стабилизации.

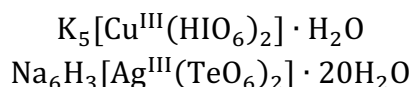
4. Фторокомплексы Cu, Ag (III)



5. Кислородные соединения Cu, Ag(III)

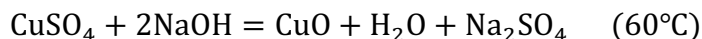


6. Гетерополисоединения

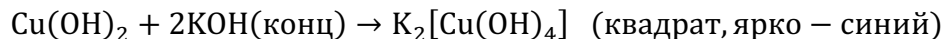
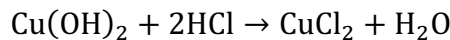


### Соединения Cu(II)

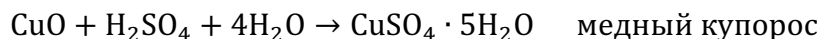
1. Оксид и гидроксид Cu(II)



2.  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – амфотерный гидроксид,  $\text{pK}_a \sim 10$ ,  $\text{pK}_b \sim 7$

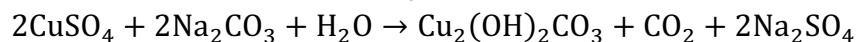
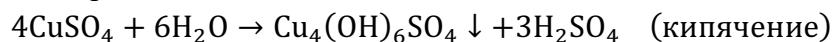


3. Соли Cu(II)

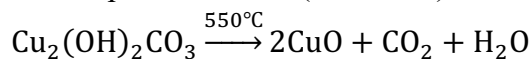


КЧ атомов меди в медном купоросе – 6 (4 молекулы воды и два сульфат-аниона связаны с  $\text{Cu}^{2+}$  через атомы кислорода).

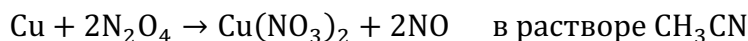
Сильный гидролиз:



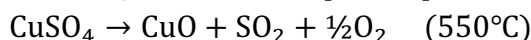
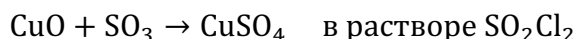
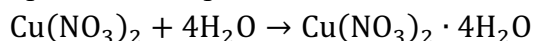
Разложение основного карбоната меди (малахита):



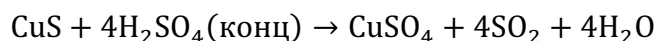
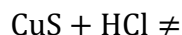
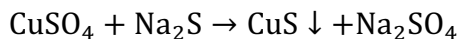
4. Безводные соли Cu(II)



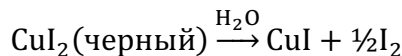
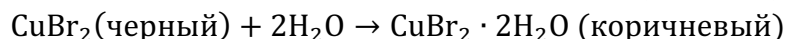
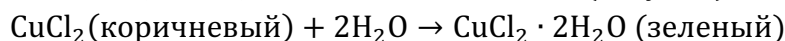
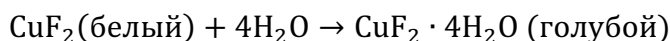
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  плавится при  $212^\circ\text{C}$  без разложения



5. Сульфид Cu(II)



6. Галогениды Cu(II)



Ион  $\text{Cu}^{2+}$  имеет электронную конфигурацию  $d^9$ , что обуславливает Ян-Теллеровское искажение октаэдрических катионов меди (рис.23.2).

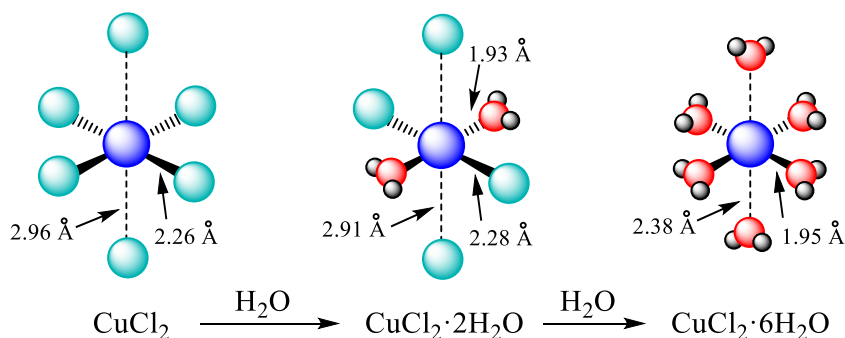
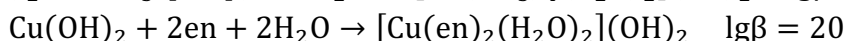
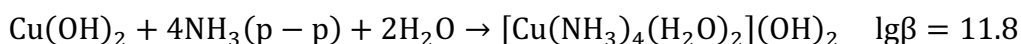


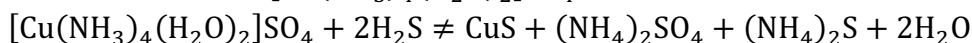
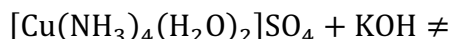
Рис.23.2. Структура хлорида меди (II) (безводного, дигидрата и гексагидрата).

### Комплексы Cu(II)

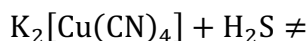
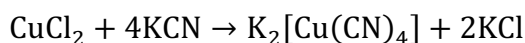
#### 1. Аминокомплексы



Хелатный комплекс с этилендиамином (en) является более устойчивым.



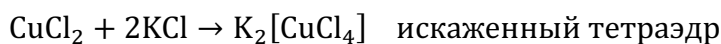
#### 2. Цианокомплексы



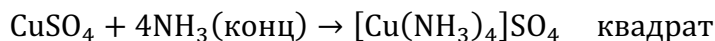
Таким образом,  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$  гораздо устойчивее по сравнению с аммиачным комплексом, так как  $\text{CN}^-$  является лигандом очень сильного поля.

#### 3. Геометрия комплексов

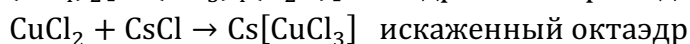
С лигандами слабого поля:



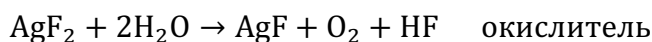
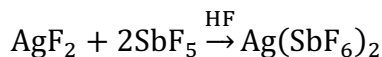
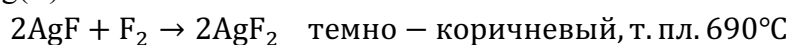
С лигандами более сильного поля:



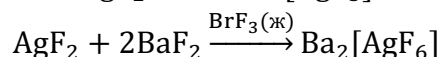
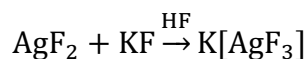
Также возможны следующие варианты:



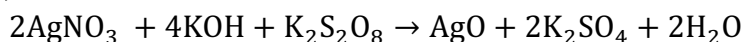
#### 1. Фторид Ag(II)



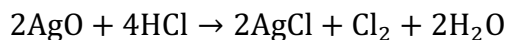
#### 2. Фторокомплексы



#### 3. Оксид Ag(II)

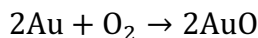


Оксид AgO (черный) является диамагнитным, т.к. с.о. +2 является формальной. На самом деле:  $\text{Ag}^I\text{Ag}^{III}\text{O}_2$  ( $T_{\text{разл.}} = 110^\circ\text{C}$ )



$E^0(\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+) = 1.98 \text{ В}$  – сильный окислитель!

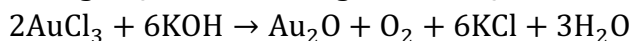
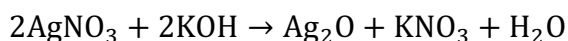
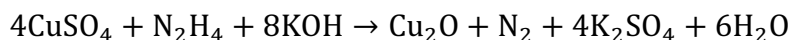
4. Оксид Au(II). Существует только при высоком давлении (2.5 ГПа, т.е. 25000 атм)



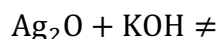
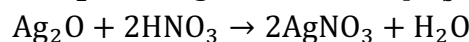
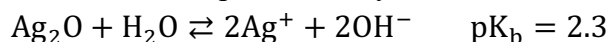
### Оксиды Cu, Ag, Au (I)

Устойчивость оксидов падает в ряду  $\text{Cu}_2\text{O}$  (красный) –  $\text{Ag}_2\text{O}$  (коричневый) –  $\text{Au}_2\text{O}$  (фиолетовый).

1. Получение

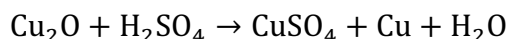


2. Оксиды нерастворимы в воде, гидроксиды неустойчивы

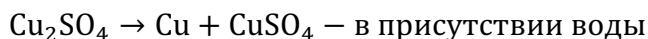


Производные  $\text{Ag}^+$  плохо растворимы, кроме  $\text{AgF}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{AgClO}_4$ .

3.  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Au}_2\text{O}$  диспропорционируют в кислой среде



4. Соли кислородных кислот  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Au}^+$  разлагаются водой



### Галогениды Cu, Ag, Au (I)

Для галогенидов  $\text{CuX}$  и  $\text{AgX}$  (табл.23.3) характеры структуры  $\text{NaCl}$  и цинковой обманки  $\text{ZnS}$ , а для  $\text{AuX}$  – структура  $\text{AuI}$ .

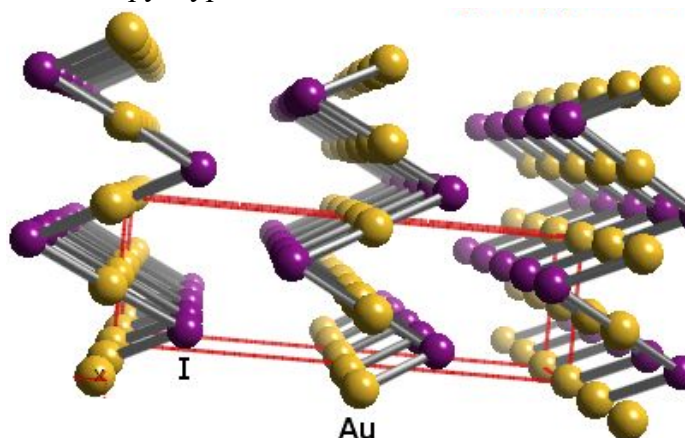


Рис.23.3. Структура иодида золота (I).

–	CuCl белый т.пл. 450°C	CuBr светло-желтый т.пл. 504°C	CuI белый т.пл. 604°C
AgF белый т.пл. °C	AgCl белый т.пл. 457°C	AgBr светло-желтый т.пл. 434°C	AgI желтый т.пл. 560°C
–	AuCl светло-желтый т.пл. 400°C	AuBr желтый т.разл. 330°C	AuI оранжевый т.разл. 550°C

Таблица 23.3. Физические свойства галогенидов Cu, Ag и Au (I).

- Только AgF растворим в воде; растворимость падает в ряду AgCl – AgBr – AgI  

$$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \quad (\text{Br, но не I})$$

$$\text{AgI} + 2\text{KCN} \rightarrow \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{KI} \quad (\text{все Hal})$$

$$\text{AgBr} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaBr} \quad (\text{все Hal})$$
- Растворение CuHal за счет комплексообразования  

$$\text{CuCl} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{CuCl}_2] \quad (\text{аналогично CuBr, но не CuI})$$

$$\text{CuCl} + 2\text{KCN} \rightarrow \text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2] + \text{KCl} \quad \lg\beta = 23.9$$

$$\text{CuCl} + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{OH}) + \text{NH}_4\text{Cl} \quad (\text{бесцветный})$$

$$2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{OH}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 \quad (\text{окисление})$$
- Получение CuHal  

$$2\text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{KBr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuBr} \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$$

$$2\text{CuSO}_4 + 4\text{KI} \rightarrow 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$$
- AuCl и AuBr разлагаются водой, AuI устойчив  

$$3\text{AuCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Au} + \text{H}_2[\text{AuOCl}_3] \quad \text{AuI} + \text{HI} \rightarrow \text{H}[\text{AuI}_2]$$

$$[\text{AuI}_2]^- + \text{I}_2 \rightarrow [\text{AuI}_4]^- \quad \text{— легкое окисление до Au}^{3+}$$

#### Кислородные соли Cu, Ag и Au(I)

- Ag(I) – термически неустойчивы  

$$2\text{AgNO}_3 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$$

$$\text{AgClO}_4 \xrightarrow{t^\circ} \text{AgCl} + 2\text{O}_2$$
- Au(I) и Cu(I) неустойчивы к диспропорционированию  

$$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб}) \rightarrow \text{Cu} + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
- Цианидные и роданидные производные  

$$2\text{CuSO}_4 + 4\text{KCN} \rightarrow \text{CuCN} \downarrow + \text{C}_2\text{N}_2 \uparrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4$$

$$\text{CuCN} \xrightarrow{\text{NaCN}} [\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + [\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-} + [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$$

$$\text{AuCl}_3 + 4\text{NaCN} \rightarrow \text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{C}_2\text{N}_2 \uparrow + 3\text{NaCl}$$

$$4\text{Au} + 8\text{NaCN} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 4\text{NaOH}$$

$$\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{HCl} \rightarrow \text{AuCN} \downarrow + \text{HCN} + \text{NaCl}$$

$$2\text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{KSCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuSCN} \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$$



### Тенденции в 11 группе

1. Высшая с.о. не соответствует числу валентных электронов, наиболее устойчивая с.о. –  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ .
2. Вниз по группе увеличивается сродство к электрону, достигая для Au значений, сравнимых с величинами для галогенов. Ag имеет наименьшие электроотрицательность и потенциал ионизации.
3. С уменьшением с.о. усиливаются основные свойства, с увеличением с.о. — кислотные. Комплексообразование превалирует над кислотно-основными свойствами.
4. Cu, Ag, Au проявляют большое разнообразие к.ч. в комплексах. Наиболее характерна линейная координация для  $d^{10}$ , искаженная октаэдрическая для  $d^9$ , квадратная для  $d^8$ .
5. Для  $M^{1+}$  наиболее устойчивы комплексы с донорными лигандами C, P, S, I; для  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$  более устойчивы комплексы с донорными лигандами Cl, N, O.

## Лекция 25. Химия элементов 12 группы

### Общая характеристика элементов

В 12 группу входят цинк, кадмий и ртуть. При переходе от цинка ко ртути радиус атома и катиона в с.о. +2 значительно меняется, поэтому у данных элементов не ожидаются схожие свойства. Стоит отметить, что ПИ1 и ПИ2 для ртути больше, чем у цинка и кадмия (таблица 24.1), это связано с тем, что у ртути инертная электронная  $6s^2$ -пара – даже для  $Hg^{2+}$  можно ожидать проявления окислительных свойств.

	Zn	Cd	Hg
Ат. №	30	48	80
Эл. конф.	$[Ar]3d^{10}4s^2$	$[Kr]4d^{10}5s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
R(ат.), Å	1.39	1.56	1.60
R( $M^{2+}$ ), Å	0.89	1.09	1.16
$I_1$ , кДж/моль	906.4	867.6	1007.0
$I_2$ , кДж/моль	1733.3	1631	1809.7
С.О.	2	(1), 2	1, 2

Таблица 24.1. Характеристики элементов 12 группы.

### Сравнение с элементами 2 группы

Радиусы цинка, кадмия и ртути меньше, чем у элементов 2 группы в аналогичных периодах, при этом первый потенциал ионизации для элементов 12 группы больше по сравнению с соответствующими элементами 2 группы. В виду этого наблюдается большая доля ковалентности связи в соединениях по сравнению с ЦЗМ, что приводит к большей склонности элементов 12 группы к образованию комплексных соединений. Однако отмечается схожесть между Zn и Be, а также между Cd и Mg.

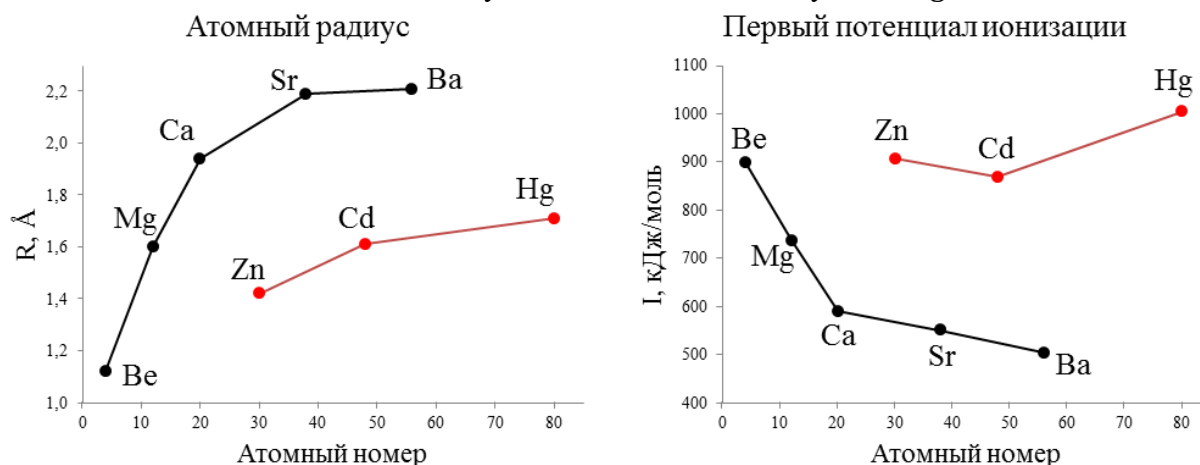
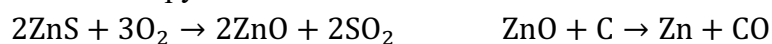


Рис.24.1. Сравнение свойств элементов 12 и 2 групп.

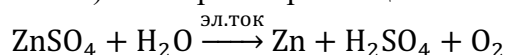
### Получение элементов 12 группы

Цинк встречается в виде сульфидных руд ( $ZnS$  – сфалерит и вюрцит) и карбонатных минералов ( $ZnCO_3$  - смитсонит).

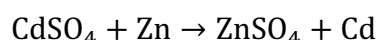
Получение цинка из руды:



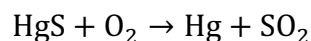
Очистка (рафинирование) после растворения цинка в серной кислоте:



Кадмий получают из отходов производства Zn, если в них содержание Cd превышает 5%:



Получение ртути из киновари (HgS):



### Применение цинка, кадмия и ртути

1. Zn – оцинковка (45%), производство латуни (20%), производство красок (15%)
2. ZnO – в парфюмерии, пластиках
3. Zn, Cd – в электронике
4. Zn, Cd, Hg – гальванические элементы, электроды, лампы
5. Zn – катализаторы
6. Cd – припой, легкоплавкие сплавы
7. Hg – в химической промышленности

### Свойства металлов

При движении вниз по 12 группе наблюдается понижение температур плавления и кипения (таблица 24.2). Ртуть имеет очень сложную структуру, основанную на гантелях Hg–Hg, не имеет аналогов. Цинк и кадмий имеют искаженную гексагональную структуру типа Mg. При комнатной температуре ртуть существует в жидком состоянии. Стандартные электродные потенциалы перехода из с.о. +2 в нулевую для цинка и кадмия отрицательные (активные металлы). Потенциал для ртути положительный, значит, ртуть – неактивный металл, не вступает в реакции с кислотами-неокислителями с выделением H<sub>2</sub>. Более того, у ртути со с.о. +2 наблюдаются окислительные свойства.

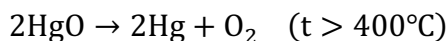
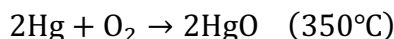
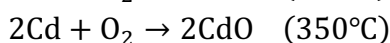
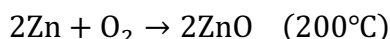
	Zn	Cd	Hg
Т.пл., °С	419	321	-39
Т.кип., °С	906	770	357
$\Delta_v H^0$ , кДж/моль	130.7	112.0	61.3
d, г/см <sup>3</sup>	7.13	8.65	13.55
$\sigma$ , См/м( $\cdot 10^7$ )	1.82	1.47	0.11
$E^0(M^{2+}/M^0)$ , В	-0.76	-0.40	+0.84

Таблица 24.2. Свойства элементов 11 группы.

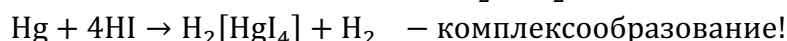
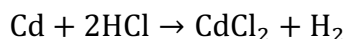
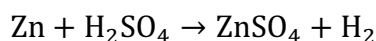
Металлы 12 группы занимают промежуточное положение между переходными металлами и p-элементами, у них полностью заполнены d- и s-слои. Благодаря этому элементы имеют самые высокие ПИ1 и самые низкие температуры плавления среди d-элементов. Так как d-уровень у элементов 12 группы заполнен, d-электроны неохотно участвуют в образовании связей Me–Me.

### Химические свойства цинка, кадмия и ртути

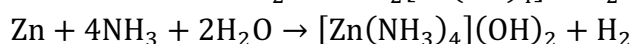
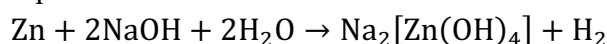
1. В ряду Zn – Cd – Hg наблюдается уменьшение химической активности
2. Реагируют с O<sub>2</sub>



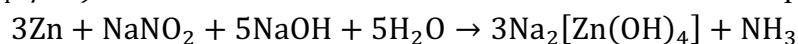
3. Zn, Cd растворяются в кислотах-неокислителях



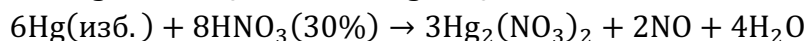
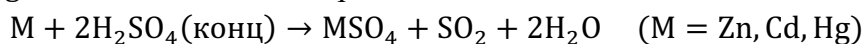
4. Zn растворяется с образованием комплексов



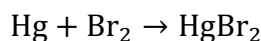
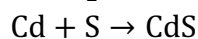
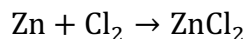
$E^0(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}) = -1.22 \text{ В}$  – сильный восстановитель в щелочной среде:



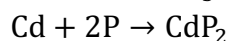
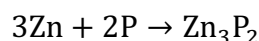
5. Zn, Cd, Hg окисляются в кислой среде



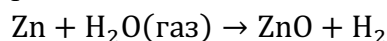
6. Zn, Cd, Hg реагируют с галогенами, халькогенами, не реагируют с азотом, углеродом и водородом



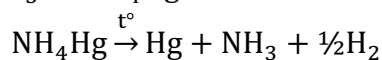
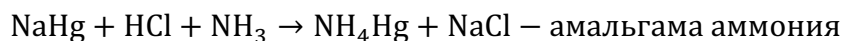
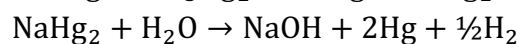
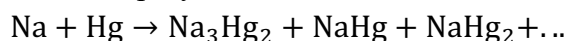
7. Zn, Cd реагируют с фосфором



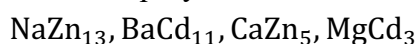
8. Zn реагирует с водяным паром



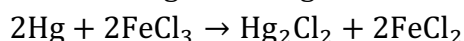
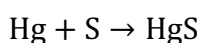
9. Hg реагирует с металлами, образуя амальгамы



10. Zn, Cd образуют аналоги амальгам



Очистка от пролитой ртути:

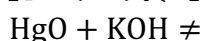
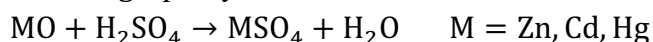


**Оксиды Zn, Cd и Hg (II)**

	ZnO белый, желтеет при нагревании	CdO коричневый	HgO желтый или красный
T <sub>пл</sub> , °C	1950	1815	400
Δ <sub>f</sub> G <sub>298</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль	-320.7	-229.3	-58.4
Структура	вюрцит (к.ч. = 4)	NaCl (к.ч. = 6)	цепочечная (к.ч. = 2)

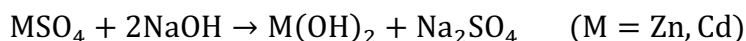
Таблица 24.3. Свойства оксидов элементов 12 группы.

В ряду ZnO – CdO – HgO растут основные свойства.

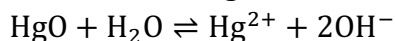
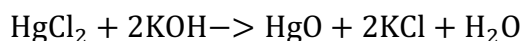


**Гидроксиды M(OH)<sub>2</sub>**

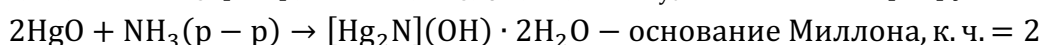
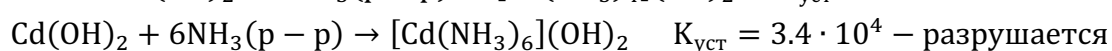
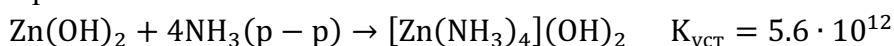
Получение:



Гидроксиды цинка и кадмия являются белыми нерастворимыми в воде веществами. При переходе от Zn(OH)<sub>2</sub> к Cd(OH)<sub>2</sub> растут основные свойства. Гидроксид ртути (II) не существует, но константа основности оценена как крайне низкая. То есть, самое сильное основание среди элементов 12 группы образует кадмий, это проявляется в их взаимодействии с щелочами.



Растворение в аммиаке:



**Галогениды Zn, Cd и Hg (II)**

Известны все галогениды элементов 12 группы:

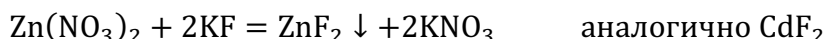
ZnF <sub>2</sub> т.пл. 875°C к.ч. = 6	CdF <sub>2</sub> т.пл. 1072°C к.ч. = 8	HgF <sub>2</sub> т.пл. 645°C к.ч. = 8
ZnCl <sub>2</sub> т.пл. 326°C к.ч. = 4	CdCl <sub>2</sub> т.пл. 568°C к.ч. = 6	HgCl <sub>2</sub> т.пл. 280°C к.ч. = 2
ZnBr <sub>2</sub> т.пл. 394°C к.ч. = 4	CdBr <sub>2</sub> т.пл. 567°C к.ч. = 6	HgBr <sub>2</sub> т.пл. 238°C к.ч. = 2

$ZnI_2$ т.пл. 446°C к.ч. = 4	$CdI_2$ т.пл. 388°C к.ч. = 6	$HgI_2$ т.пл. 259°C к.ч. = 2
------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

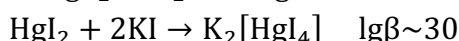
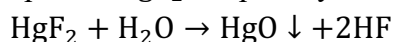
Таблица 24.4. Свойства галогенидов элементов 12 группы со с.о. +2.

Для галогенидов кадмия наблюдаются высокие температуры плавления галогенидов, что говорит о максимальной ионности связи в них.

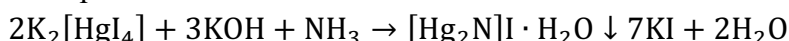
1. Получение галогенидов



2.  $ZnF_2$ ,  $CdF_2$ ,  $HgI_2$  нерастворимы,  $HgF_2$  гидролизуется

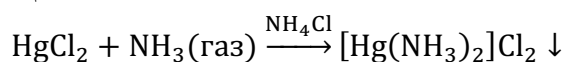


Реактив Несслера:

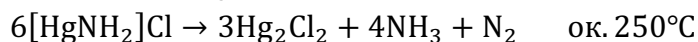
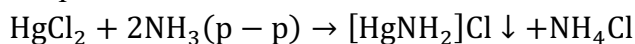


3. Азотистые основания ртути

Плавкий белый преципитат:



Неплавкий белый преципитат:



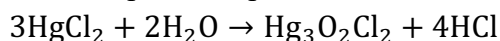
**Гидролиз солей М(II)**

Соли цинка, кадмия и особенно ртути подвергаются гидролизу. Аквакатионы цинка и кадмия реагируют с водой согласно следующей схеме:

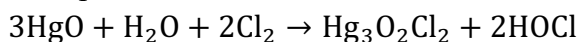


Полученные комплексы могут конденсироваться с образованием гидроксо солей ( $Zn_4(OH)_6(SO_4)(H_2O)_5$ ) и оксо солей ( $Zn_4O(CH_3COO)_6$  – имеет строение, аналогичное оксоацетату бериллия).

Для солей ртути характерен исключительно сильный гидролиз в кислой среде, их хранят в средах с высокой концентрацией протонов.



Метод получения хлорноватистой кислоты:



**Сульфиды Zn, Cd, Hg (II)**

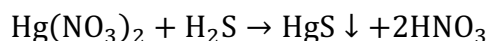
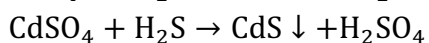
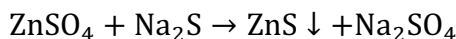
Сульфиды цинка, кадмия и ртути малорастворимы:

ZnS	CdS	HgS
белый	желтый	красный, черный
ПР = $10^{-24}$	ПР = $10^{-28}$	ПР = $10^{-52}$
т.возг. = 1780°C	т.возг. = 1380°C	т.пл. = 825°C
к.ч. = 6	к.ч. = 6	к.ч. = 6 или 2

Табл.24.5. Свойства сульфидов элементов 12 группы.

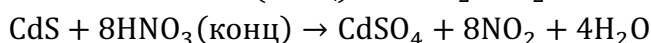
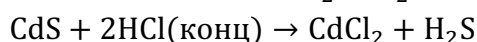
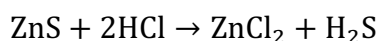
Сульфид цинка, в отличие от CdS, не может быть количественно осажден при пропускании сероводорода через водный раствор его солей.

1. Получение

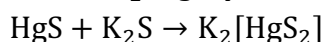
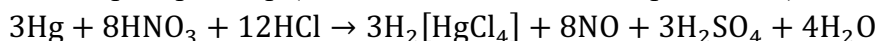


$\text{Hg} + \text{S} \rightarrow \text{HgS}$  – получение красной киновари при нагревании

2. Растворение сульфидов



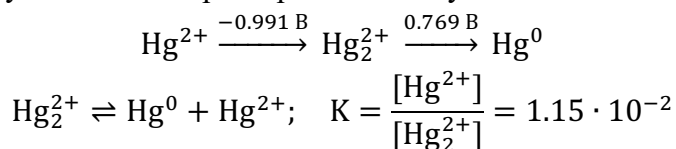
3. Перевод киновари в раствор (необходимо комплексообразование)



### Соединения Hg(I)

Hg(I) существует в виде диамагнитного иона  $\text{Hg}_2^{2+}$  (длина связи Hg–Hg составляет 2.5-2.7 Å). В растворе присутствует акваион состава  $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  линейного строения.

Окислительно-восстановительная устойчивость: Согласно диаграмме Латимера для ртути стандартный электродный потенциал перехода из  $\text{Hg}_2^{2+}$  в  $\text{Hg}^0$  больше, чем для перехода  $\text{Hg}^{2+}$  в  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Значит, соединения ртути (I) будут подвергаться диспропорционированию, но константа данного процесса невелика, то есть, данные соединения могут существовать при определенных условиях:



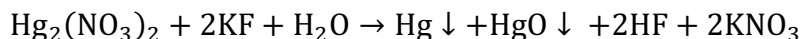
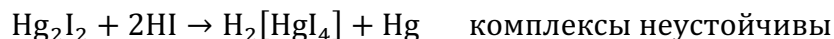
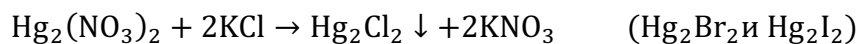
### Галогениды Hg(I)

Известны все галогениды ртути (I) (табл. 24.6). При переходе от фторида к иодиду наблюдается падение температуры плавления. Один из них,  $\text{Hg}_2\text{F}_2$ , растворим, но подвергается гидролизу. Остальные галогениды нерастворимы, причем растворимость падает при переходе от хлорида к иодиду. В ряду галогенидов ртути (I) наблюдается небольшой рост длины связи Hg–Hg.

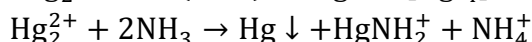
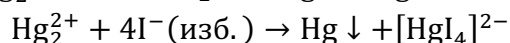
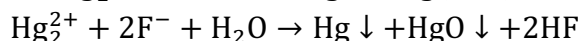
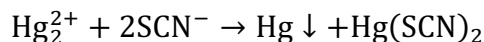
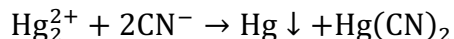
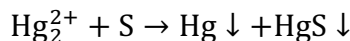
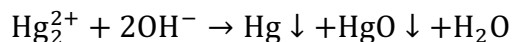
$\text{Hg}_2\text{F}_2$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$\text{Hg}_2\text{Br}_2$	$\text{Hg}_2\text{I}_2$
Желтый	Белый	белый	оранжевый
т.пл. 570°C	т.р. 380°C	т.р. 340°C	т.пл. 290°C
Гидролиз	ПР = $10^{-18}$	ПР = $10^{-22}$	ПР = $10^{-29}$
d = 252 пм	d = 253 пм	d = 258 пм	d = 269 пм

Таблица 24.6. Свойства сульфидов элементов 12 группы.

### Получение и разложение галогенидов

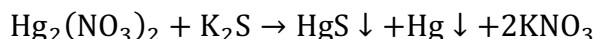
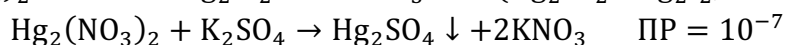
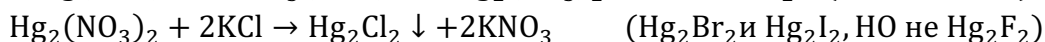
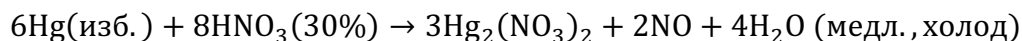


Сдвиг равновесия  $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^0 + \text{Hg}^{2+}$  происходит при связывании  $\text{Hg}^{2+}$  в комплексы и малорастворимые соединения:

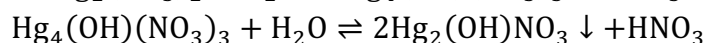
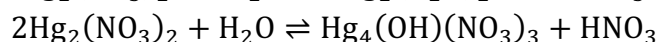
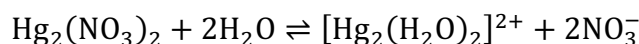


Для ртути (I) устойчивыми оказываются соединения с анионами O-содержащих кислот ( $\text{NO}_3^-$ );  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ .

Получение солей ртути (I):

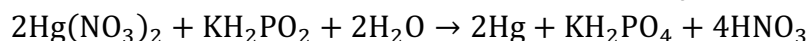
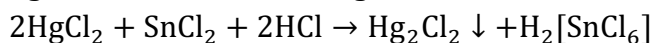
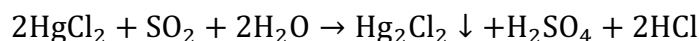


Соединения ртути (I) подвергаются сильному гидролизу в растворе. Если не обеспечить достаточно сильноокислую среду, гидролизованные катионы конденсируются, в итоге образуется основная соль  $\text{Hg}_2(\text{OH})\text{NO}_3$  (осадок желтого цвета). Интересно отметить, что гидролизованные соли ртути (I) также содержат фрагменты состава Hg–Hg.



#### Окислительная способность Hg(I,II)

Окислительная способность соединений ртути (I) в кислой среде связана с высокой величиной ПИ1:





### Тенденции в 12 группе

1. Элементы и их соединения проявляют свойства промежуточные между переходными металлами и р-металлами.
2. Свойства Zn и Cd похожи. Особенности химии Hg следуют из свойств  $6s^2$  электронной пары, аналогично Tl, Pb, Bi.
3. Высшая с.о. наиболее устойчива для Zn и Cd; она соответствует числу валентных s-электронов. Вниз по группе увеличивается устойчивость с.о. +1.
4. Кислотно-основные свойства изменяются немонотонно,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  – наиболее сильное основание.
5. Типичные координационные числа изменяются от 4 (Zn) до 6 (Cd) и до 2 (Hg). Вниз по группе увеличивается устойчивость комплексов с донорными лигандами N, S, Br, I.



ХИМИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА

*teach-in*  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ