

Лекция 15 -16

Переходные металлы 8 – 12 групп.

**Элементы 4 группы. Изоляторы,
полупроводники, металлы. Осмос.**

8 -10 группы

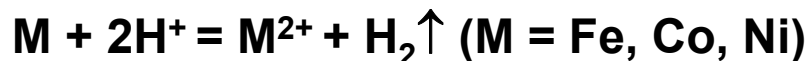
Fe, Co, Ni

1. Свойства атомов

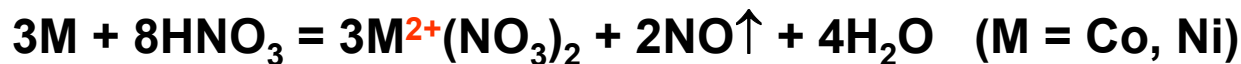
	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>
Электронная конфигурация	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$
Радиусы атомов, пм	126	125	124
Устойчивые СО	+2, +3, +6	+2, +3	+2
$E^\circ(M^{2+} + 2e^- = M)$, В	-0,44	-0,28	-0,26
$E^\circ(M^{3+} + e^- = M^{2+})$, В	+0,77	+1,92	

2. Взаимодействие с кислотами ($E^\circ < 0$)

HCl, H₂SO_{4,разб.}

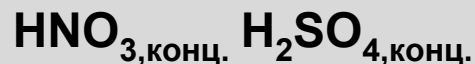


HNO_{3,разб.} (~30 %)



8 -10 группы

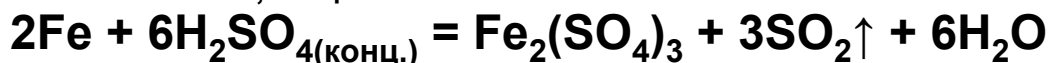
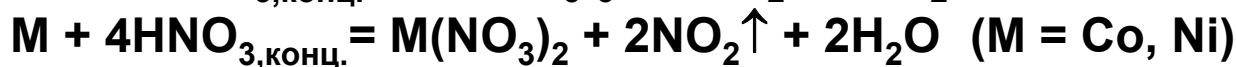
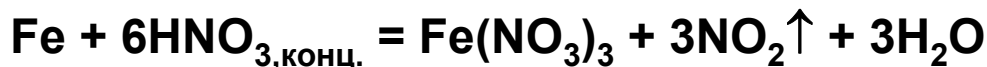
Fe, Co, Ni



➤ *на холоду*

Fe, Co, Ni пассивируются

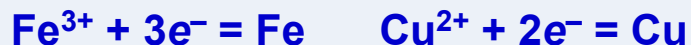
➤ *при нагревании*



3. Взаимодействие со щелочами

Fe, Co, Ni не взаимодействуют

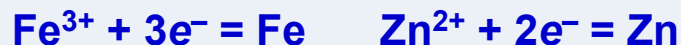
4. Коррозия железа



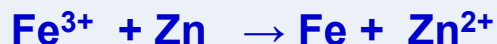
$$E^\circ = -0,12 \text{ В} \quad E^\circ = 0,34 \text{ В В}$$



Коррозия усиливается



$$E^\circ = -0,12 \text{ В} \quad E^\circ = -0,76 \text{ В}$$



Коррозия уменьшается

8 -10 группы

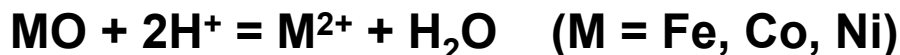
Fe, Co, Ni

Соединения в СО +2

1. Оксиды MO

1) Тугоплавкие соединения нерастворимые в воде

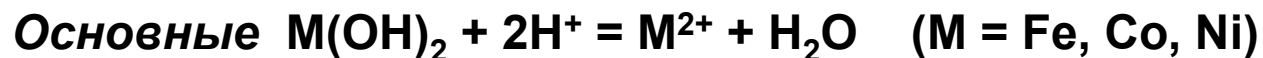
2) Проявляют только основные свойства



2. Гидроксиды M(OH)₂,

1) Получение $M^{2+} + 2OH^- = M(OH)_2 \downarrow$ (M = Fe, Co, Ni)

2) Свойства



	Fe(OH) ₂	Co(OH) ₂	Ni(OH) ₂
ПР	$8 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{-16}$	$6 \cdot 10^{-18}$
K_2	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
$E^\circ_{M(OH)_3/M(OH)_2, В}$	-0,56	0,20	0,49

8 -10 группы

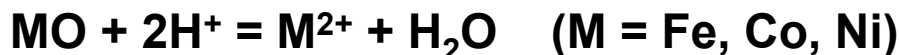
Fe, Co, Ni

Соединения в СО +2

1. Оксиды MO

1) Тугоплавкие соединения нерастворимые в воде

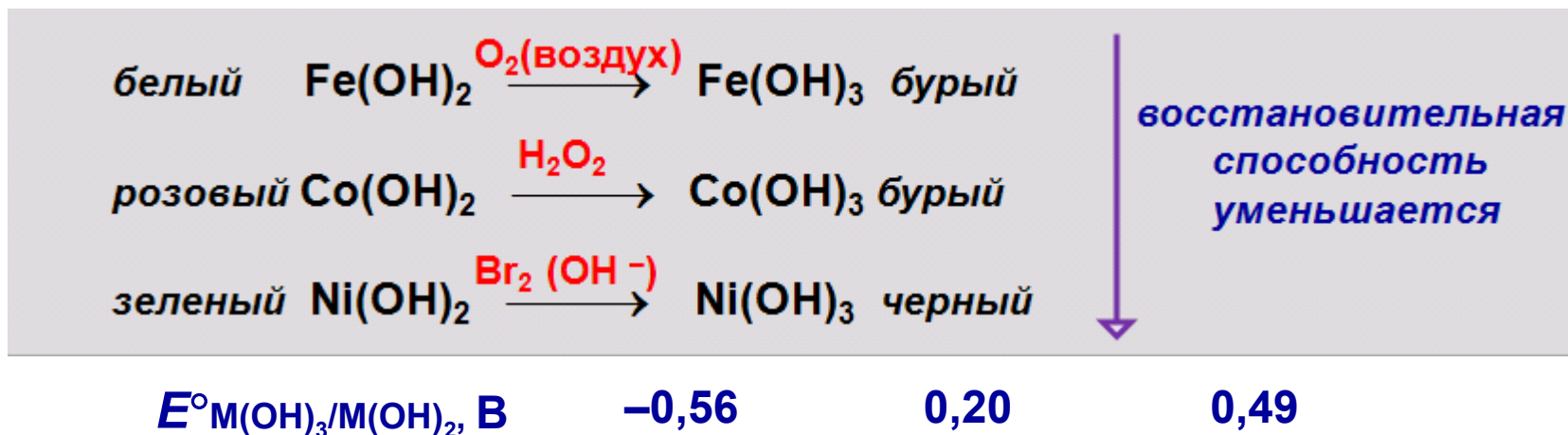
2) Проявляют только основные свойства



2. Гидроксиды M(OH)₂,

1) Получение $M^{2+} + 2OH^- = M(OH)_2 \downarrow$ (M = Fe, Co, Ni)

2) Свойства



8 -10 группы

Fe, Co, Ni

Соединения в СО +2

3. Соли

Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} – гидролизуются слабо

Fe^{2+} – слабый восстановитель ($E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}$)

Co^{2+} , Ni^{2+} – восстановительной способностью не обладают

Соединения железа в СО +3

1. Оксид Fe_2O_3

1) $\text{PР} = 6 \cdot 10^{-39}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-11}$, $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$

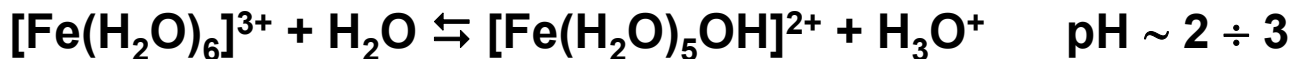
2) Амфотерный с преобладанием основных свойств

основные св-ва $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$

кислотные св-ва $\text{Fe}(\text{OH})_3 + x\text{OH}^- = [\text{Fe}(\text{OH})_{3+x}]^{-x+3}$

(t° , конц. щелочь)

2. Соли Fe^{3+} сильно гидролизуются



8 -10 группы

Fe, Co, Ni

Комплексные соединения

КЧ = 6 (октаэдрические)			КЧ = 4 (тетраэдрические)	
Fe (+2, +3)	Co(+2, +3)	Ni(+2)	Co(+2)	Ni(+2)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]^{3-}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$			

Комплексы железа

1. Лиганд — CN^-

Fe^{2+}



$$\beta_1 = 10^{37}$$

Fe^{3+}



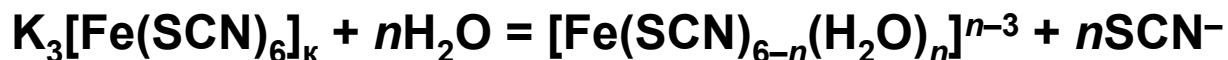
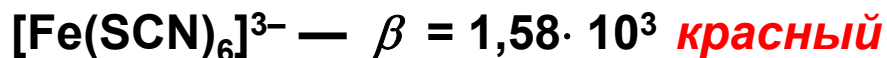
$$\beta_2 = 10^{44}$$

8 -10 группы

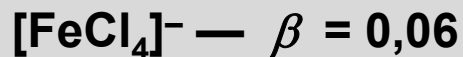
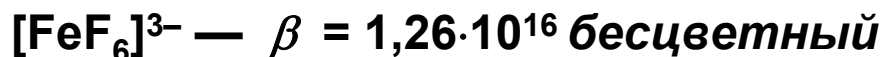
Fe, Co, Ni

Комплексы железа

2. Лиганд — SCN⁻



3. Лиганд — F⁻



11 группа

Cu, Ag, Au

$(n-1)d^{10}ns^1$

1. Свойства

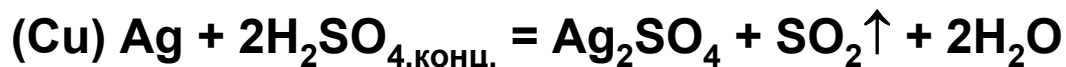
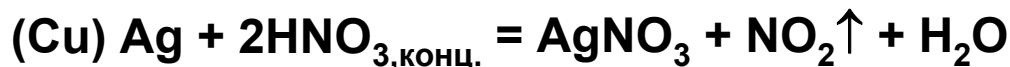
	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>
Радиусы атомов, пм	128	144	144
Устойчивые СО	+1, +2	+1	+1, +3
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	1083	961	1064
$E^\circ(\text{M}^+ + e^- = \text{M}), \text{В}$	0,52	0,80	1,69
Электропроводность, $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	64	67	47

2. Взаимодействие с кислотами ($E^\circ < 0$)

HCl, H₂SO_{4,разб.}

Cu, Ag, Au не взаимодействуют

HNO_{3,разб.}, HNO_{3,конц.}, H₂SO_{4,конц.}, t° .



11 группа

Сu, Аg, Аu

3. Изменение $E^\circ(M^{n+} + ne^- = M)$ вследствие комплексообразования

Cl⁻

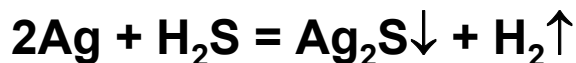


10³⁸

CN⁻



4. Изменение $E^\circ(M^{n+} + ne^- = M)$ вследствие образования малорастворимых веществ



11 группа

Cu, Ag, Au

Соединения Cu

1. CO (+1)

Cu_2O , Cu_2S , Cu_2Cl_2

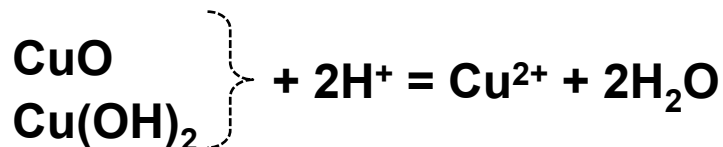
	CuCl	CuBr	CuI
ПР	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$

Растворимость ↓, устойчивость ↑

2. CO (+2)

CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$

основные св-ва



кислотные св-ва



Соли Cu^{2+}

CuCl_2 , CuBr_2 , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ растворимые, гидролизуются

CuS , CuCO_3 , $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ нерастворимы

11 группа

Сu, Аg, Аu

Соединения Аg

1. СО (+1)

Аg₂О

- Получение $2\text{AgNO}_3 + 2\text{KOH} = \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + 2\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- Амфотерный

основные св-ва $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HNO}_{3,\text{разб.}} = 2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

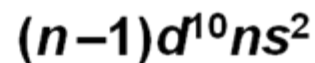
кислотные св-ва $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^- = 2\text{Na}[\text{Ag}(\text{OH})_2]$

Соли Аg⁺

- плохо растворимы (исключение АgF, АgNO₃)
- не гидролизуются (ион Аg⁺—имеет большой радиус и маленький заряд)

12 группа

Zn, Cd, Hg



1. Свойства

Радиусы атомов, пм

Zn	Cd	Hg
134	151	151
+2	+2	+1, +2
420	321	-38,9
-0,76	-0,40	0,85

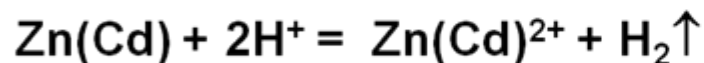
Устойчивые СО

$T_{пл.}, ^\circ C$

$E^\circ(M^{2+} + 2e^- = M), В$

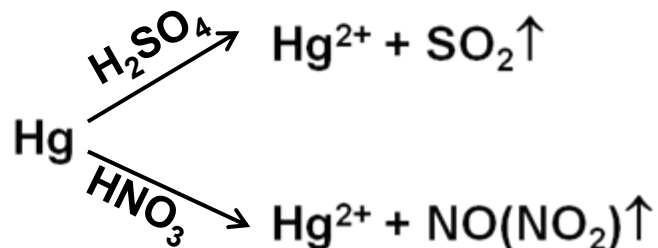
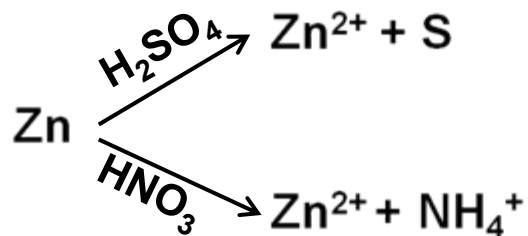
2. Взаимодействие с кислотами

HCl, H₂SO_{4,разб.}



Hg не взаимодействует

HNO_{3,конц.}, H₂SO_{4,конц.}



12 группа

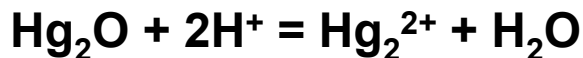
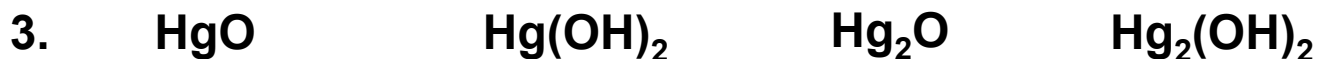
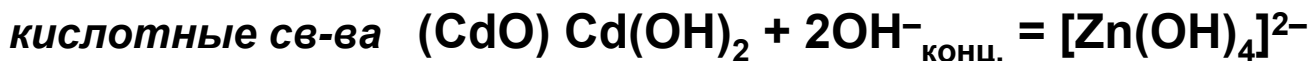
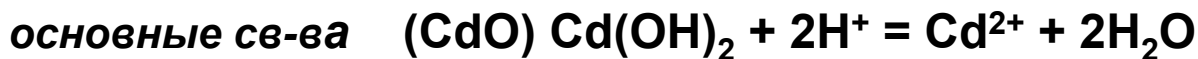
Zn, Cd, Hg

3. Взаимодействие с щелочами



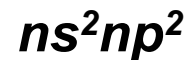
Cd, Hg не взаимодействуют

Оксиды и гидроксиды



14 группа

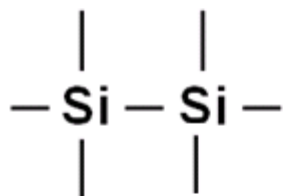
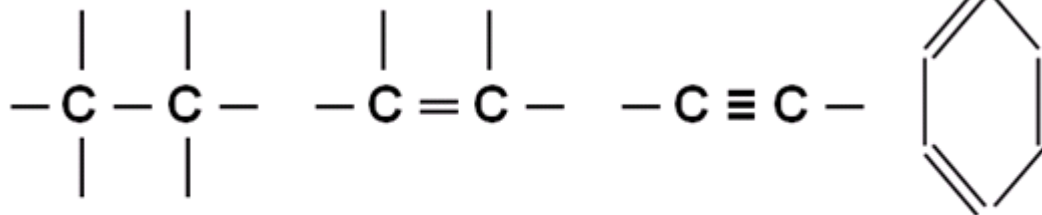
C, Si, Ge, Sn, Pb



1. Свойства

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Радиусы атомов, пм	77	118	122	141	147
Устойчивые СО	+2, +4	+2, +4	+2, +4	+2, +4	+2, +4
$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	3827	1420	945	232	327

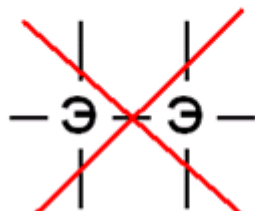
2. Особенности углерода



$\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ менее устойчивы, на воздухе самовозгораются

$E_{св.}(\text{Si}-\text{Si}) = 177$ кДж/моль $E_{св.}(\text{O}-\text{O}) = 369$ кДж/моль

Ge, Sn, Pb



не образуют

14 группа

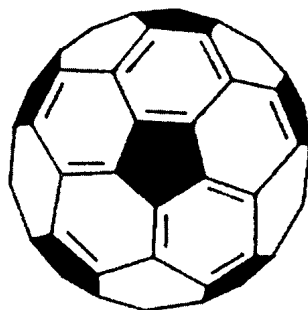
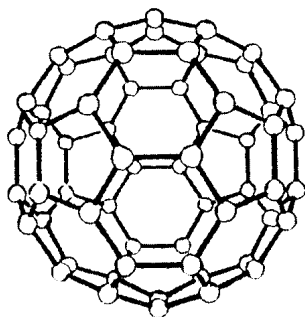
C, Si, Ge, Sn, Pb

3. Полиморфные модификации

1) C — алмаз, графит (основные)

фуллерены

C_{60} C_{70} C_{84}



2) Si, Ge — полиморфных модификаций не имеют

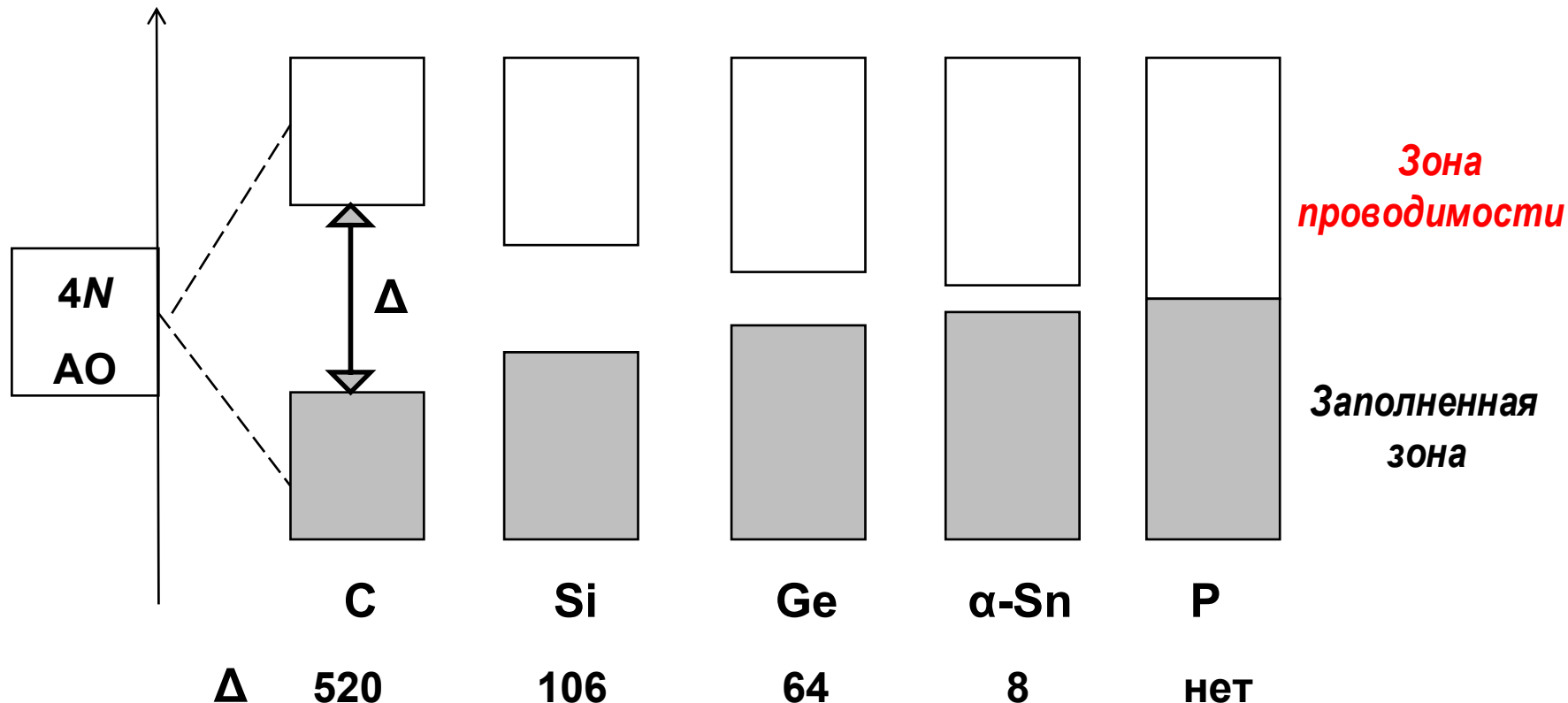
3) Sn — α -Sn (серое), β -Sn (белое) α -Sn $\xrightarrow{13^{\circ}\text{C}}$ β -Sn
полупроводник металл

4) Pb — полиморфных модификаций не имеет

14 группа

C, Si, Ge, Sn, Pb

4. Образование кристаллов (ММО)



Δ зависит

1. От разности $E_s - E_p$ (в группе $\sim const$)
2. От размеров граничных поверхностей s - и p -орбиталей (в группе \uparrow)

14 группа

C, Si, Ge, Sn, Pb

Соединения углерода

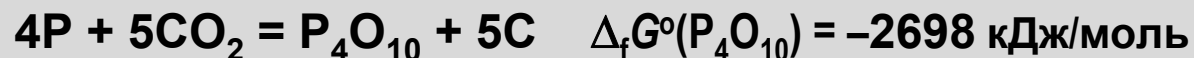
1. Оксиды углерода

CO — ядовитый газ, плохо растворим в H₂O, несолеобразующий

Устойчивость комплекса гемоглобина с CO в 300 раз больше, чем гемоглобина с O₂

CO₂ — растворимость в H₂O 1:1 (20°C),

Поддерживает горение веществ, образующих очень устойчивые оксиды

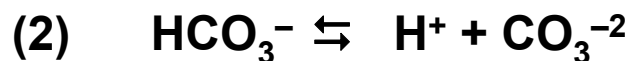
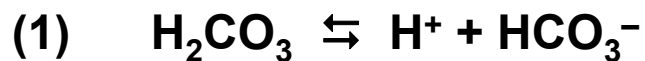
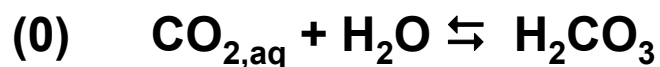


14 группа

C, Si, Ge, Sn, Pb

Соединения углерода

2. Угольная кислота



$$K_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{\text{CO}_2} = 3 \cdot 10^{-2}$$

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 1,7 \cdot 10^{-4}$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11}$$

$$K_1' = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}]} = 4,5 \cdot 10^{-7}$$

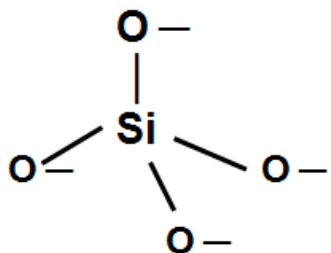
14 группа

C, Si, Ge, Sn, Pb

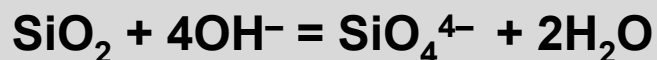
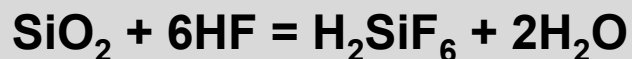
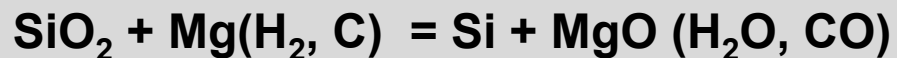
Соединения кремния

1. Оксид

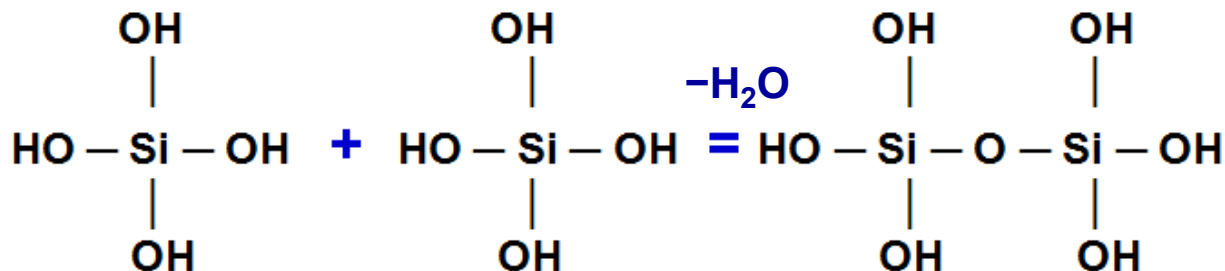
SiO_2 — кристал. в-во (разл. структ. формы)



Свойства



2. Кремниевые кислоты



ортокремниевая



14 группа

C, Si, Ge, Sn, Pb

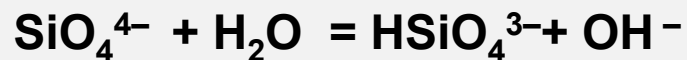
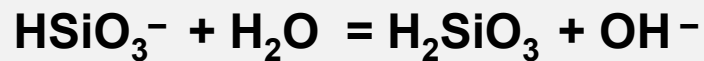
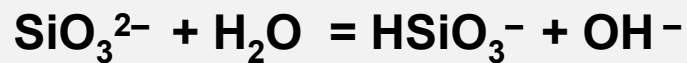
Соединения кремния

3. Соли кремниевых кислот

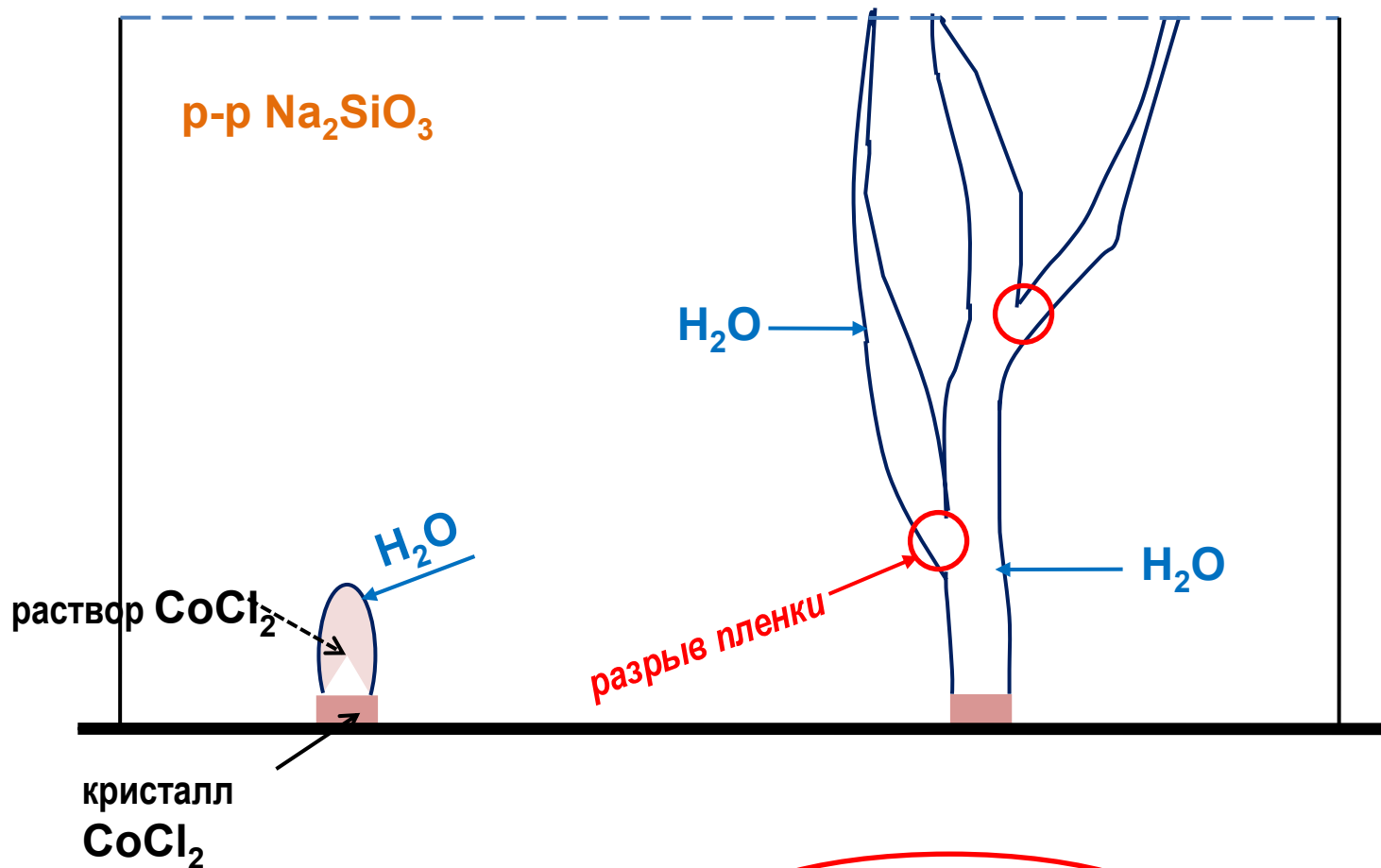


} условные формулы

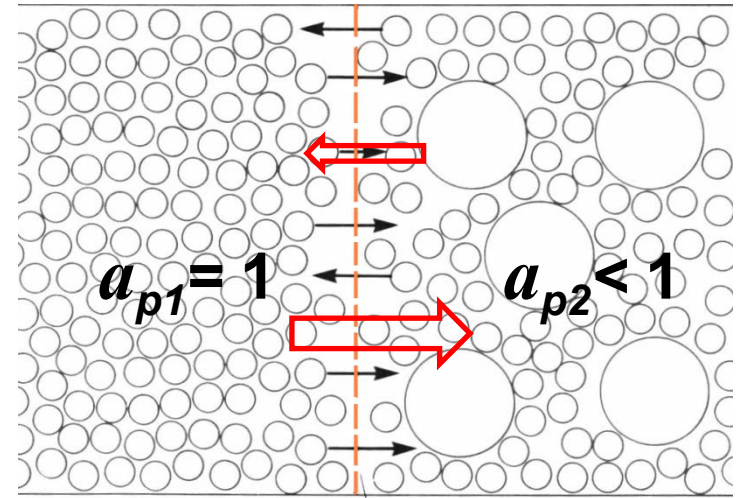
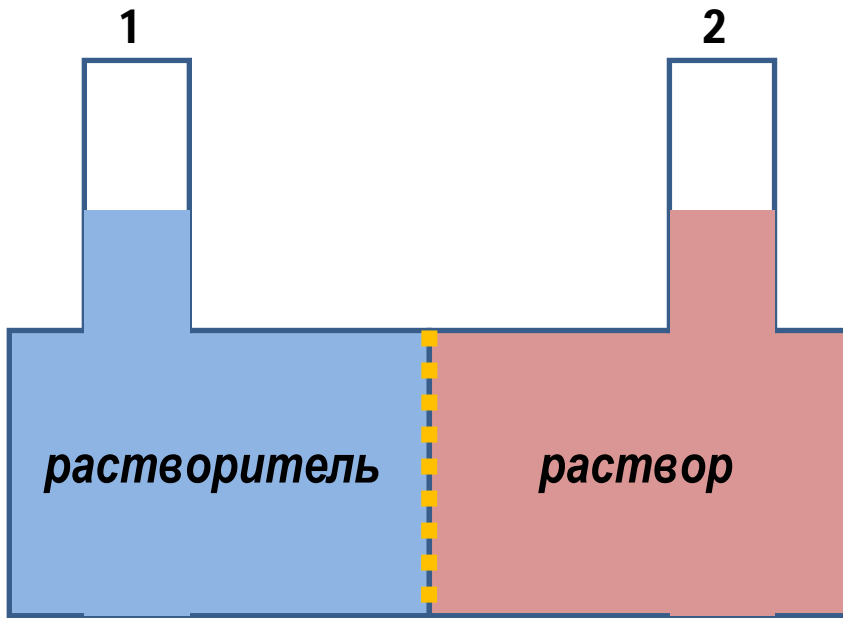
Гидролиз



СИЛИКАТНЫЙ САД

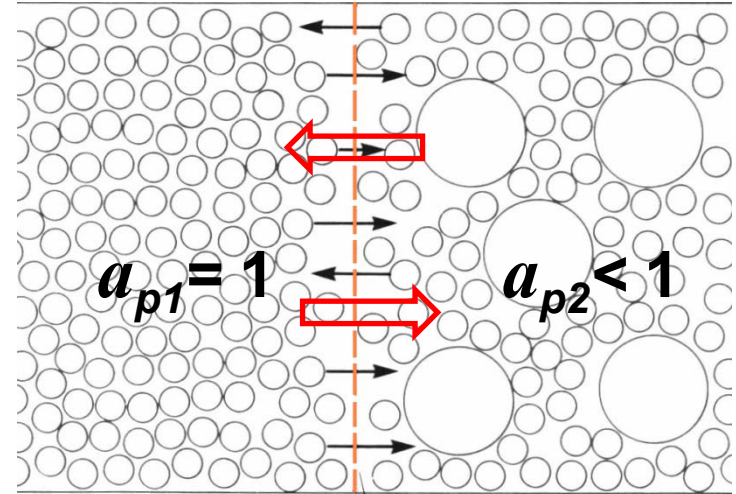
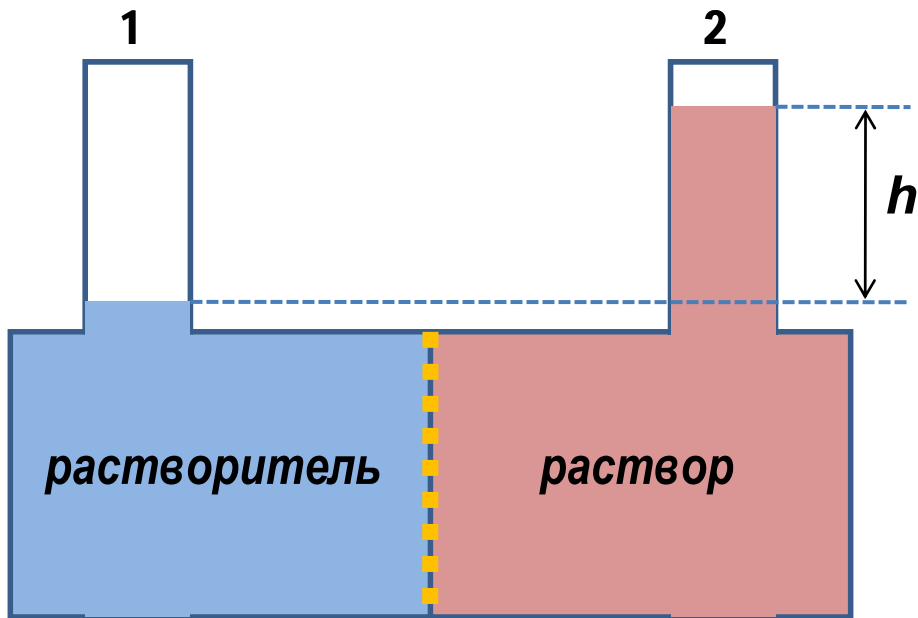


ОСМОС



$$\Delta G_{p1 \rightarrow 2} = \Delta_f G_{p2} - \Delta_f G_{p1} = \Delta_f G_p^\circ + RT \cdot \ln a_{p2} - \Delta_f G_p^\circ = RT \cdot \ln a_{p2} < 0$$

ОСМОС



$$\Delta G_{p1 \rightarrow 2} = \Delta_f G_{p2} - \Delta_f G_{p1} = \cancel{\Delta_f G_p^\circ} + RT \cdot \ln a_{p2} - \cancel{\Delta_f G_p^\circ} = RT \cdot \ln a_{p2} < 0$$

Давление водяного столба h – осмотическое давление π

$$\pi = C R \cdot T$$

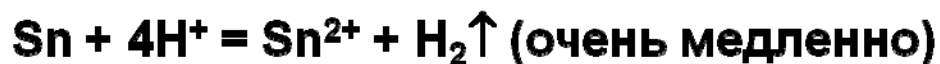
C – молярность p -ра

14 группа

Sn, Pb

1. Взаимодействие с кислотами $E^\circ \text{Sn}^{2+}/\text{Sn} = -0,14 \text{ В}$, $E^\circ \text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = -0,13 \text{ В}$

HCl , $\text{H}_2\text{SO}_{4,\text{разб.}}$

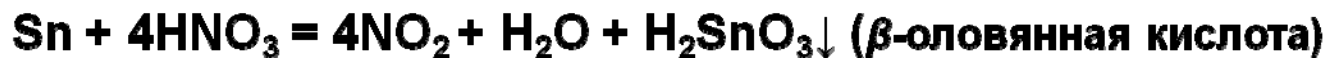


Pb не взаимодействует (PbCl_2 , PbSO_4 – *нерастворимы*)

$\text{HNO}_{3,\text{разб.}}$



$\text{HNO}_{3,\text{конц.}}$



Pb не взаимодействует

$\text{H}_2\text{SO}_{4,\text{конц.}}$



14 группа

Sn, Pb

2. Взаимодействие с щелочами ($t, ^\circ\text{C}$)



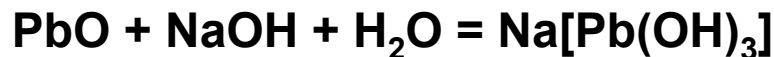
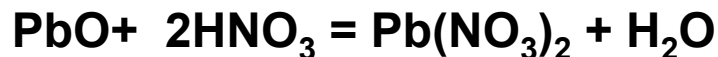
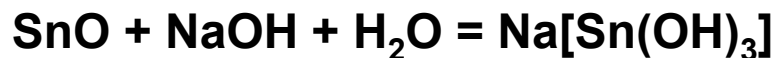
Оксиды и гидроксиды

1. SnO, PbO, SnO₂, PbO₂ — нерастворимы в воде

M(OH)₂ и M(OH)₄ (условные формулы)

2. Кислотно-основные свойства

1) SnO, SnO·nH₂O, PbO, Pb(OH)₂ - амфотерные

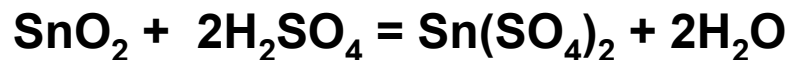


14 группа

Sn, Pb

2) SnO_2 , PbO_2 не взаимодей. с разб. растворами кислот и щелочей

$t, ^\circ\text{C}$



3. Окислительные свойства свинца(IV)

