

# **Лекция 15 -16**

**Переходные металлы 8 – 12 групп.**

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

# 8 -10 группы

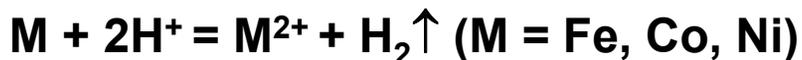
## Fe, Co, Ni

### 1. Свойства атомов

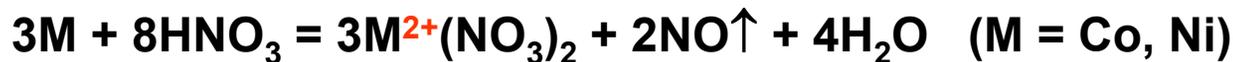
	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>
Электронная конфигурация	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$
Радиусы атомов, пм	126	125	124
Устойчивые СО	+2, +3, +6	+2, +3	+2
$E^\circ(M^{2+} + 2e^- = M)$ , В	-0,44	-0,28	-0,26
$E^\circ(M^{3+} + e^- = M^{2+})$ , В	+0,77	+1,92	

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

HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4,разб.</sub>

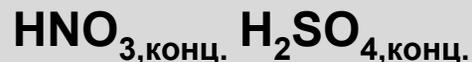


HNO<sub>3,разб.</sub> (~30 %)



## 8 -10 группы

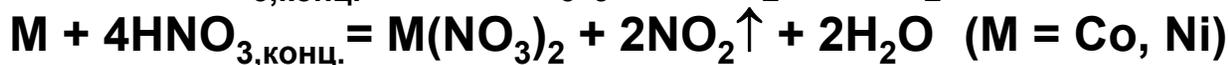
Fe, Co, Ni



➤ *на холоду*

Fe, Co, Ni пассивируются

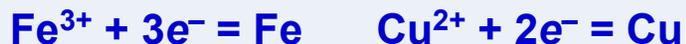
➤ *при нагревании*



3. Взаимодействие со щелочами

Fe, Co, Ni не взаимодействуют

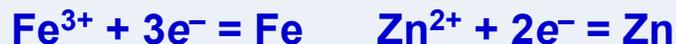
4. Коррозия железа



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



*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)<sub>2</sub>,

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

2) Свойства



	Fe(OH) <sub>2</sub>	Co(OH) <sub>2</sub>	Ni(OH) <sub>2</sub>
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

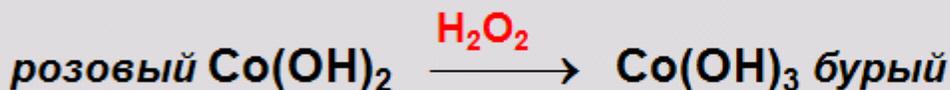
### 1. Оксиды MO

- 1) Тугоплавкие соединения нерастворимые в воде
- 2) Проявляют только основные свойства



### 2. Гидроксиды M(OH)<sub>2</sub>,

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



восстановительная  
способность  
уменьшается

$E^\circ_{M(OH)_3/M(OH)_2}, V$

-0,56

0,20

0,49

## 8 -10 группы

Fe, Co, Ni

### Соединения в СО +2

#### 3. Соли

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

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

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

### Соединения железа в СО +3

#### 1. Оксид $\text{Fe}_2\text{O}_3$

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

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

( $t^\circ$ , конц. щелочь)

#### 2. Соли $\text{Fe}^{3+}$ 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 — $\text{CN}^-$

$\text{Fe}^{2+}$



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

$\text{Fe}^{3+}$



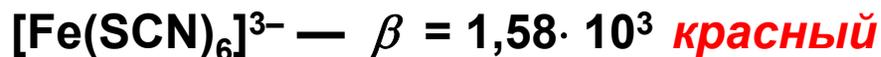
$$\beta_2 = 10^{44}$$

## 8 -10 группы

Fe, Co, Ni

### Комплексы железа

2. Лиганд —  $\text{SCN}^-$



3. Лиганд —  $\text{F}^-$



# 11 группа

**Cu, Ag, Au**

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

## 1. Свойства

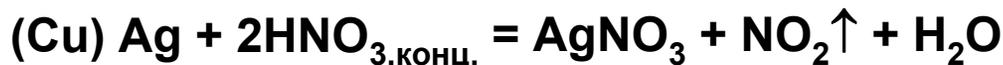
	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>
Радиусы атомов, пм	128	144	144
Устойчивые СО	+1, +2	+1	+1, +3
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	1083	961	1064
$E^\circ(\text{M}^+ + e^- = \text{M}), \text{В}$	0,52	0,80	1,69
Электропроводность, $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	64	67	47

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

**HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4,разб.</sub>**

**Cu, Ag, Au не взаимодействуют**

**HNO<sub>3,разб.</sub>, HNO<sub>3,конц.</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4,конц.</sub>,  $t^\circ$ .**



# 11 группа

**Сu, Аg, Аu**

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

**Cl<sup>-</sup>**



**10<sup>38</sup>**

**CN<sup>-</sup>**



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



# 11 группа

**Cu, Ag, Au**

## **Соединения Cu**

1. CO (+1)

$\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuI}$

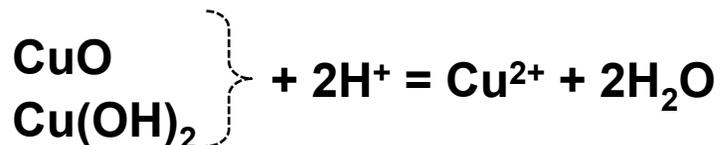
	<b>CuCl</b>	<b>CuBr</b>	<b>CuI</b>
ПР	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$

*Растворимость ↓, устойчивость ↑*

2. CO (+2)

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

основные св-ва



*кислотные св-ва*



Соли  $\text{Cu}^{2+}$

$\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu(NO}_3)_2$  растворимые, гидролизуются

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

# 11 группа

Cu, Ag, Au

## Соединения Ag

### 1. CO (+1)

Ag<sub>2</sub>O

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

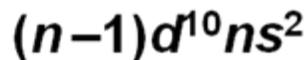
*кислотные св-ва*  $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^- = 2\text{Na}[\text{Ag}(\text{OH})_2]$

Соли Ag<sup>+</sup>

- плохо растворимы (исключение AgF, AgNO<sub>3</sub>)
- не гидролизуются (ион Ag<sup>+</sup>—имеет большой радиус и маленький заряд)

# 12 группа

## Zn, Cd, Hg



### 1. Свойства

Радиусы атомов, пм

Zn

Cd

Hg

134

151

151

Устойчивые СО

+2

+2

+1, +2

$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$

420

321

-38,9

$E^\circ(\text{M}^{2+} + 2e^- = \text{M}), \text{В}$

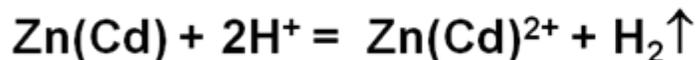
-0,76

-0,40

0,85

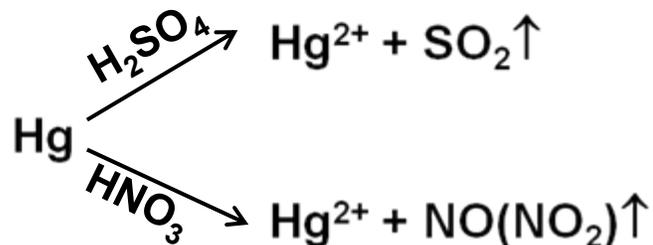
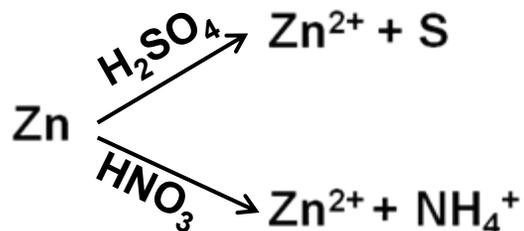
### 2. Взаимодействие с кислотами

HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4,разб.</sub>



Hg не взаимодействует

HNO<sub>3,конц.</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4,конц.</sub>



# 12 группа

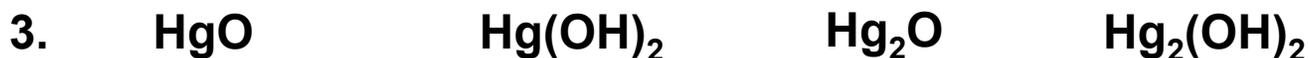
## Zn, Cd, Hg

### 3. Взаимодействие с щелочами



Cd, Hg не взаимодействуют

### Оксиды и гидроксиды



# 14 группа

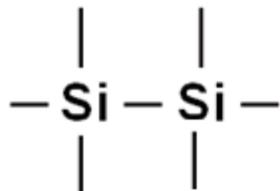
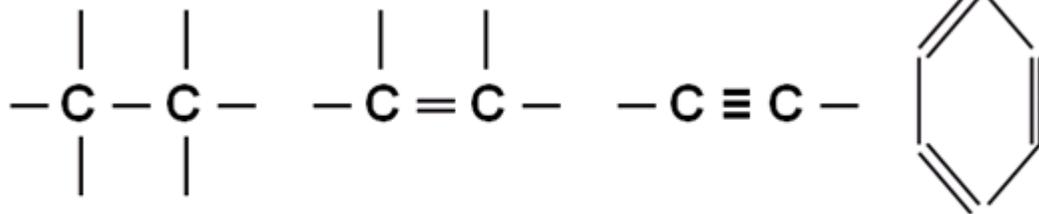
## C, Si, Ge, Sn, Pb



### 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

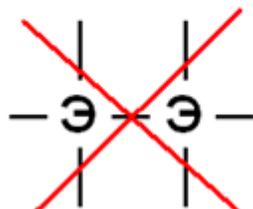
### 2. Особенности углерода



$\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  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

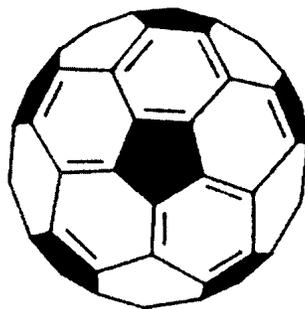
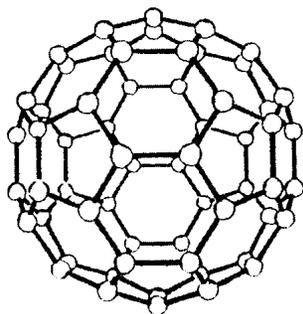
**C, Si, Ge, Sn, Pb**

## 3. Полиморфные модификации

1) C — алмаз, графит (основные)

фуллерены

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



2) Si, Ge — полиморфных модификаций не имеют

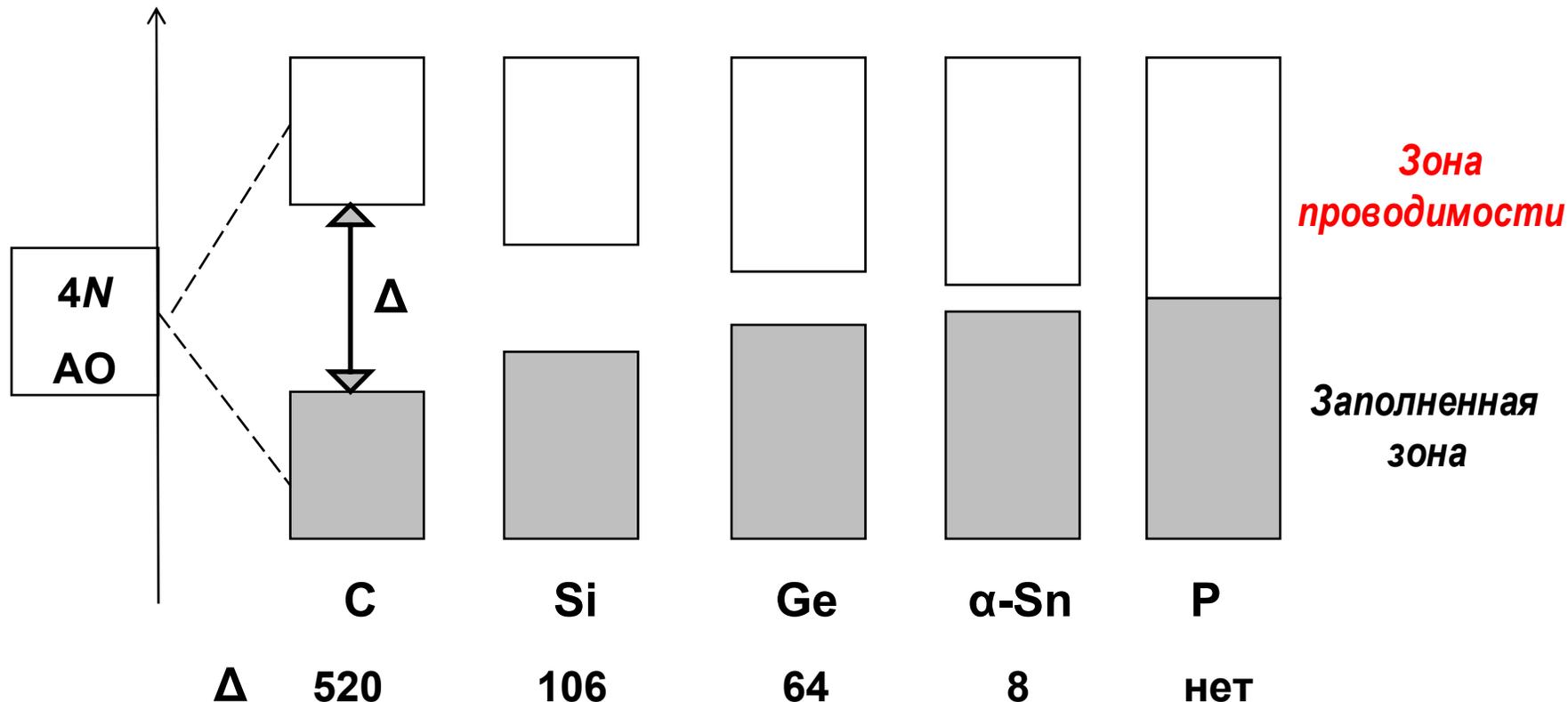
3) Sn —  $\alpha$ -Sn (серое),  $\beta$ -Sn (белое)  $\alpha$ -Sn  $\xrightarrow{13^\circ\text{C}}$   $\beta$ -Sn  
полупроводник металл

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 H<sub>2</sub>O, несолеобразующий**

**Устойчивость комплекса гемоглобина с CO в 300 раз больше, чем гемоглобина с O<sub>2</sub>**

**CO<sub>2</sub> — растворимость в H<sub>2</sub>O 1:1 (20°C),**

**Поддерживает горение веществ, образующих очень устойчивые оксиды**

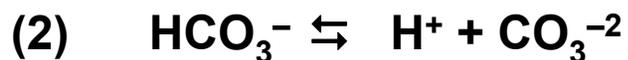
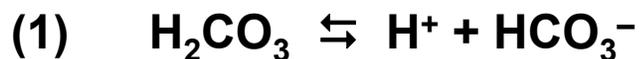
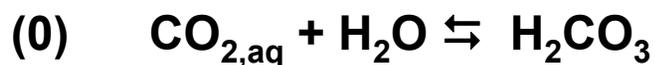


# 14 группа

C, Si, Ge, Sn, Pb

## Соединения углерода

### 2. Угольная кислота



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

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

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

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

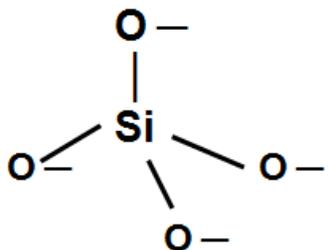
# 14 группа

C, Si, Ge, Sn, Pb

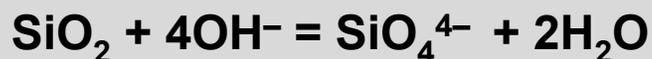
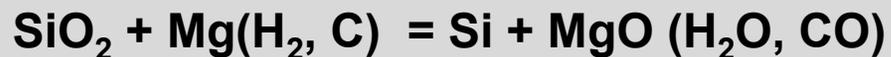
## Соединения кремния

### 1. Оксид

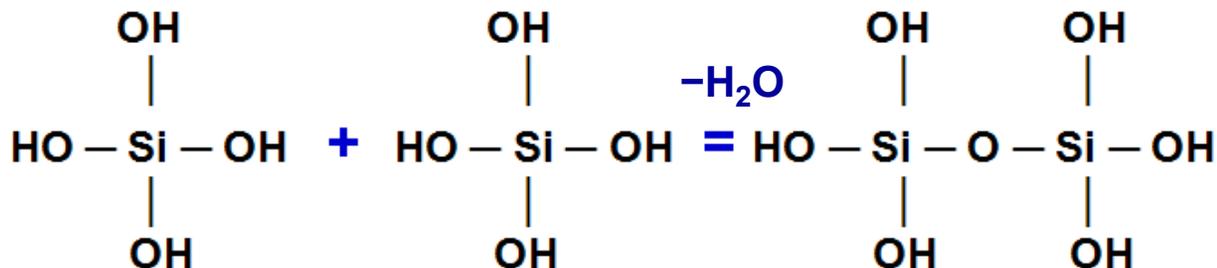
$\text{SiO}_2$  — кристал. в-во (разл. структ. формы)



#### Свойства



### 2. Кремниевые кислоты



ортокремниевая



# 14 группа

C, Si, Ge, Sn, Pb

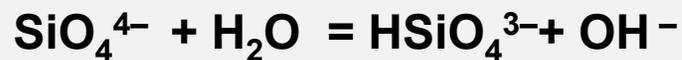
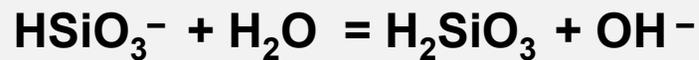
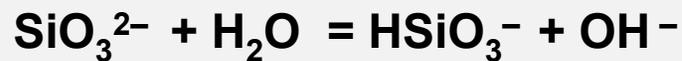
## Соединения кремния

### 3. Соли кремниевых кислот

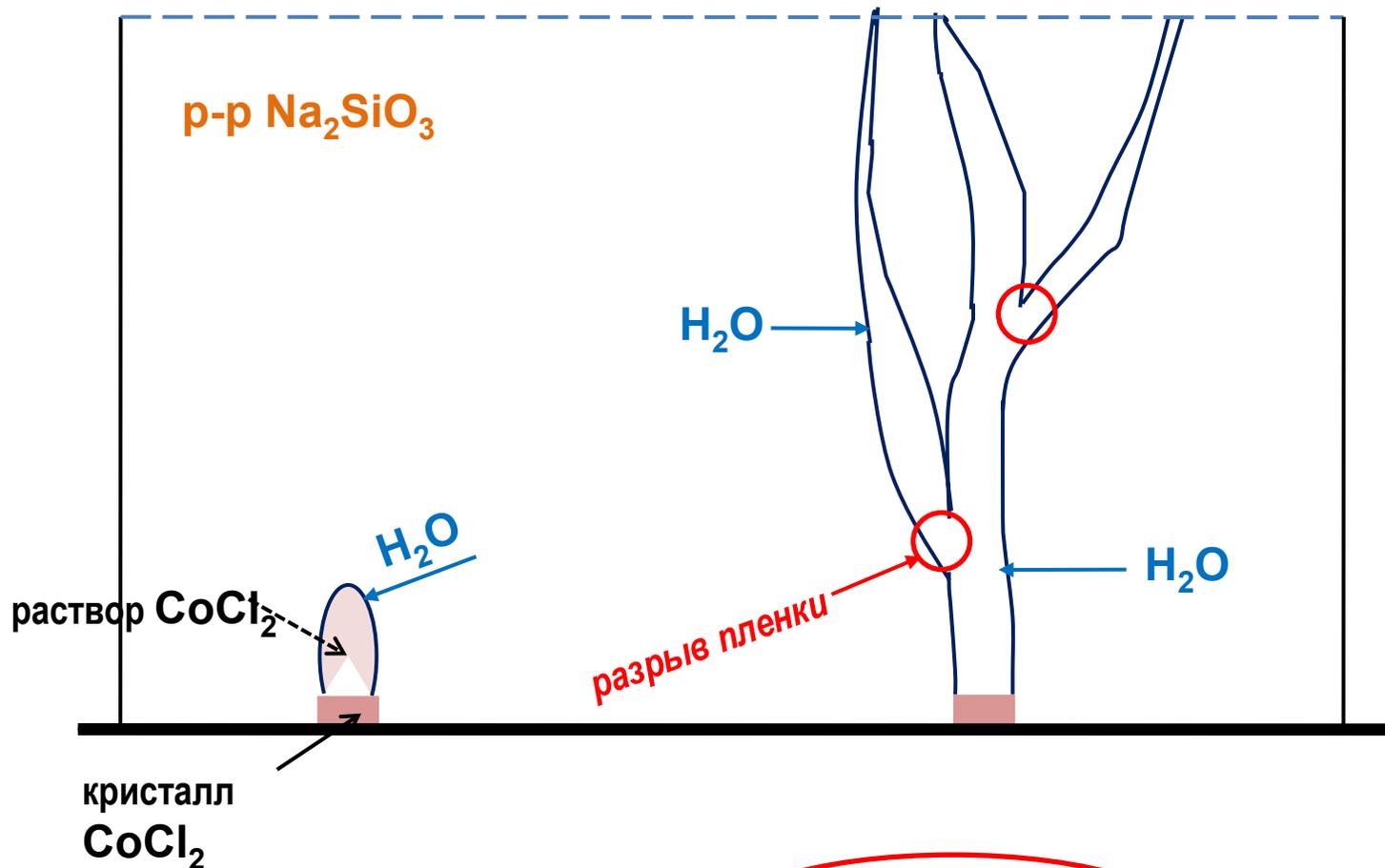


} условные формулы

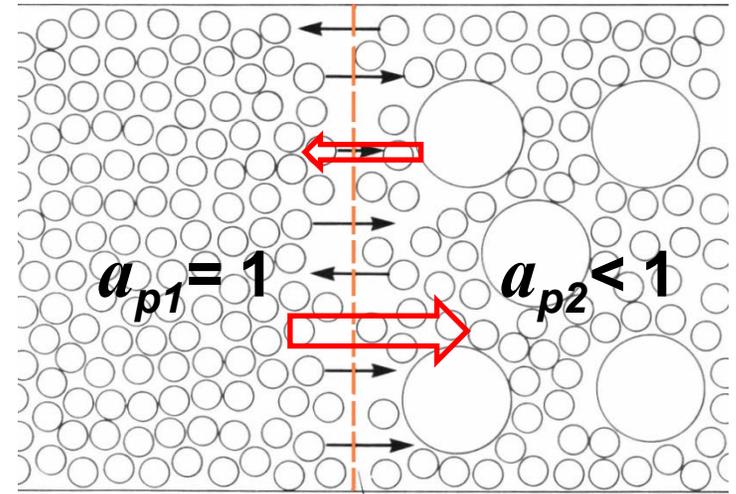
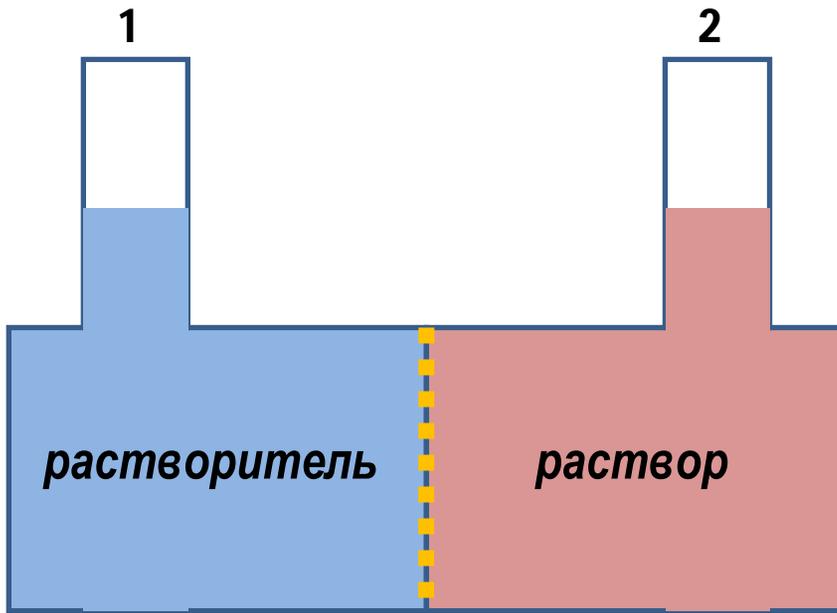
### Гидролиз



# СИЛИКАТНЫЙ САД

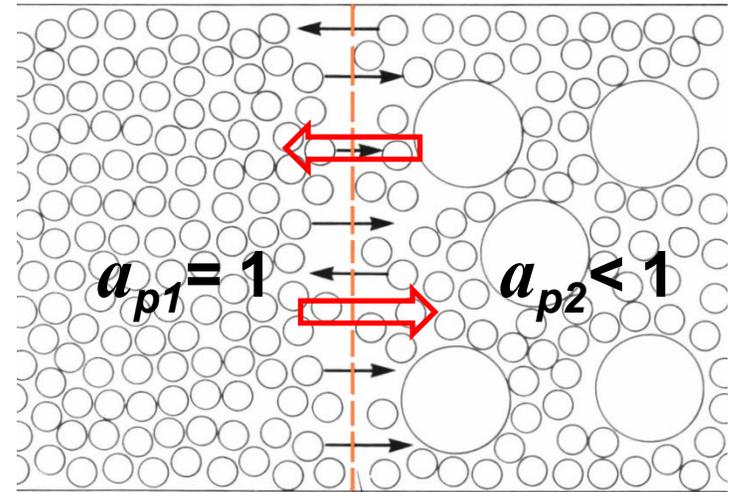
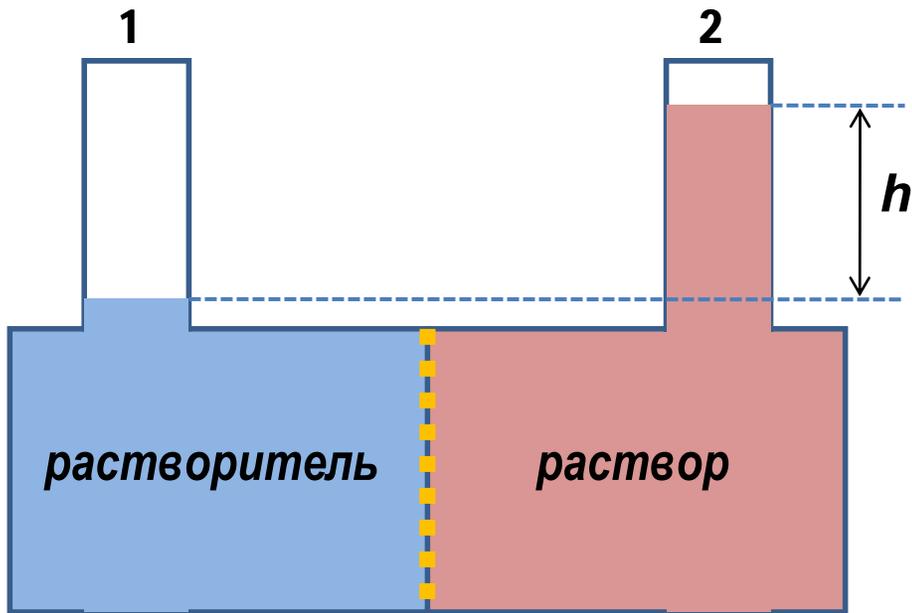


# ОСМОС



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

# 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  $\pi$

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

$C$  – молярность  $p$ -ра

# 14 группа

## Sn, Pb

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

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



**Pb** не взаимодействует ( $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbSO}_4$  – *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, SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> — нерастворимы в воде

M(OH)<sub>2</sub> и M(OH)<sub>4</sub> (условные формулы)

2. Кислотно-основные свойства

1) SnO, SnO·nH<sub>2</sub>O, PbO, Pb(OH)<sub>2</sub> - амфотерные

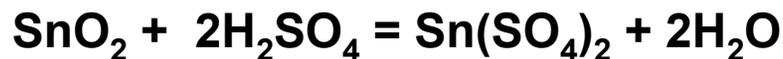


# 14 группа

## Sn, Pb

2)  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  не взаимодей. с разб. растворами кислот и щелочей

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



3. Окислительные свойства свинца(IV)

