

# **Лекция 12**

**Металлы: общие свойства.**

**Непереходные и переходные металлы.**

**Химическая связь в комплексных соединениях.**


# МЕТАЛЛЫ В ЖИВЫХ ОРГАНИЗМАХ

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15e	16	17	18
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	-----	----	----	----

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

Лантаноиды

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

 <math>< 10^{-3}\%</math>

0,01% <  <math>< 1\%</math>

<math>< 0,01\%</math>

 > 1%

# НЕПЕРЕХОДНЫЕ И ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
--	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----

1																		2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112	113	114	115	116		

Лантаноиды

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Актиноиды

# НЕПЕРЕХОДНЫЕ И ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Непереходные	Переходные
<b>Макс. степень окисления</b>	
Макс. СО равна № группы	Макс. СО в 3 – 8 группах равна № в 9 –12 группах меньше №
<b>Устойчивость высшей СО</b>	
По группе уменьшается	По группе увеличивается
<b>Физические свойства</b>	
<p>Низкие <math>T_{пл.}</math> и <math>T_{кип.}</math>                      Низкая механич. прочность                      (в связи участвуют <math>e^-</math> внешнего уровня)</p>	<p>Высокие <math>T_{пл.}</math> и <math>T_{кип.}</math>                      Высокая механич. прочность                      (в металлической связи участвуют <math>e^-</math> внешнего уровня и предвнешнего <math>d</math>-подуровня)</p>
<b>Взаимодействие с кислородом</b>	
Реагируют на воздухе	При высокой температуре

# ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
--	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----

1																		2 He
2	3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	1 ряд	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	2 ряд	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	3 ряд	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84	85 At	86 Rn	
7	4 ряд	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112	113	114	115	116			

Лантаноиды


Актиноиды


58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr


# ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

## Распространенность

Ряд	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	21 <b>Sc</b>	22 <b>Ti</b>	23 <b>V</b>	24 <b>Cr</b>	25 <b>Mn</b>	26 <b>Fe</b>	27 <b>Co</b>	28 <b>Ni</b>	29 <b>Cu</b>	30 <b>Zn</b>
2	39 <b>Y</b>	40 <b>Zr</b>	41 <b>Nb</b>	42 <b>Mo</b>	43 <b>Tc</b>	44 <b>Ru</b>	45 <b>Rh</b>	46 <b>Pd</b>	47 <b>Ag</b>	48 <b>Cd</b>
3	57 <b>La</b>	72 <b>Hf</b>	73 <b>Ta</b>	74 <b>W</b>	75 <b>Re</b>	76 <b>Os</b>	77 <b>Ir</b>	78 <b>Pt</b>	79 <b>Au</b>	80 <b>Hg</b>

 >1%

  $10^{-2} > 1\%$

  $10^{-4} > 10^{-2}\%$

  $< 10^{-4}\%$

# ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Изменение  $r_{ам.}$  (пм) по ряду и

группе

1 ряд	Sc	Ti	...	Mn	...	Ni	Cu	Zn
	<b>164</b>	<b>146</b>		<b>130</b>		<b>124</b>	<b>128</b>	<b>139</b>
2 ряд	Y	Zr	...	Tc	...	Pd	Ag	Cd
	<b>181</b>	<b>160</b>		<b>136</b>		<b>138</b>	<b>144</b>	<b>156</b>
3 ряд	La	Hf	...	Re	...	Pt	Au	Hg
	<b>187</b>	<b>159</b>		<b>137</b>		<b>139</b>	<b>144</b>	<b>160</b>

**14f-металлов  
«лантаноидное  
сжатие»**

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

# ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

## Общие свойства

1. *Различные степени окисления +1, +2, ....+n (исключение Sc, Y).*

*Стабильность высшей СО по группе ↓ возрастает.*

2. *Высокие прочность, твердость,  $T_{пл.}$ ,  $T_{кип.}$  (d-связывание).*

3. *Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов*

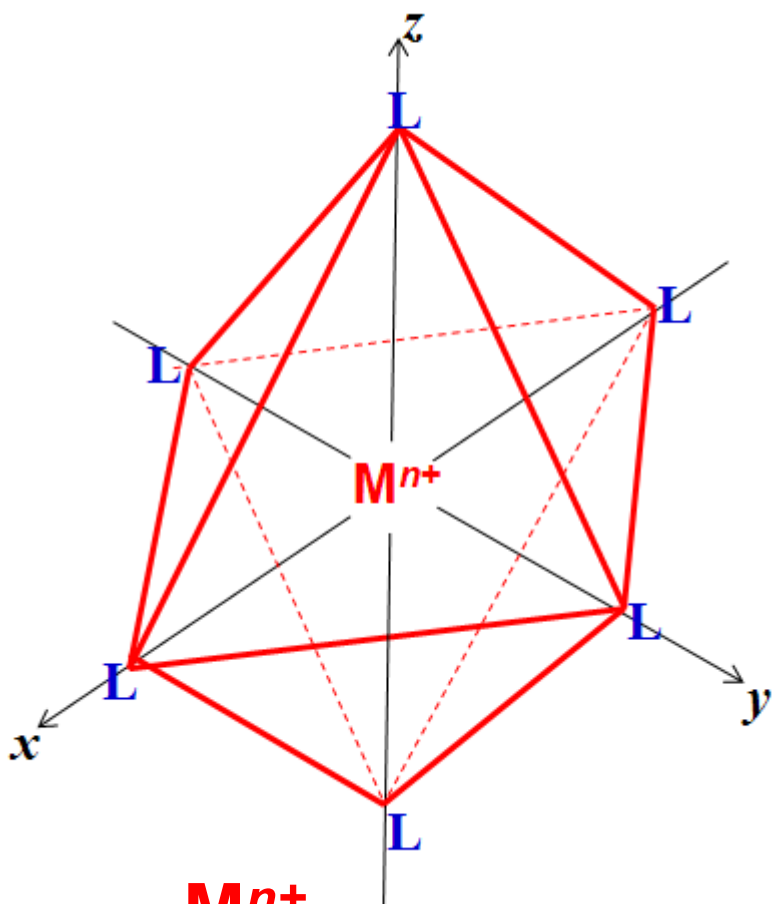
*+1, +2 — основные (CrO)  
+3, +4 — амфотерные (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
> +4 — кислотные (CrO<sub>3</sub>)*

4. *Склонность к комплексообразованию*



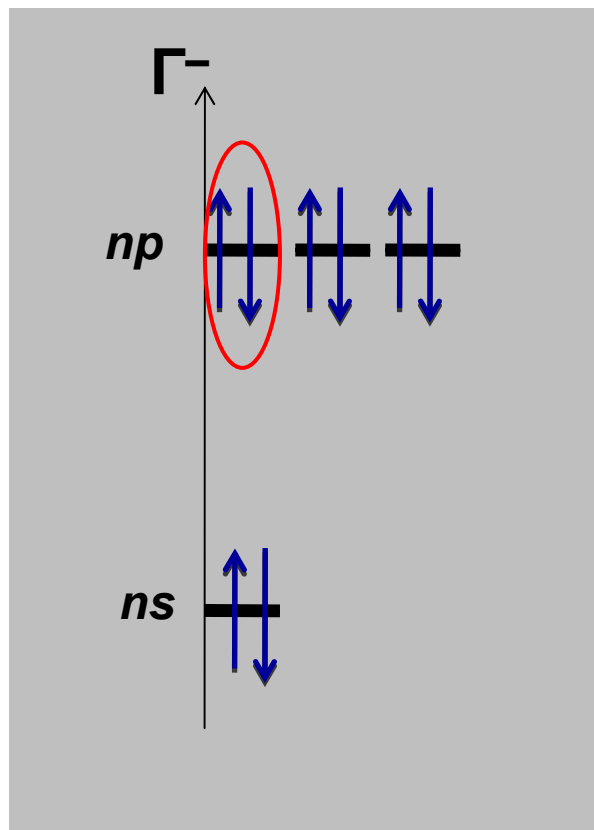
# ОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ

$L = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, H_2O, NH_3, CN^-$



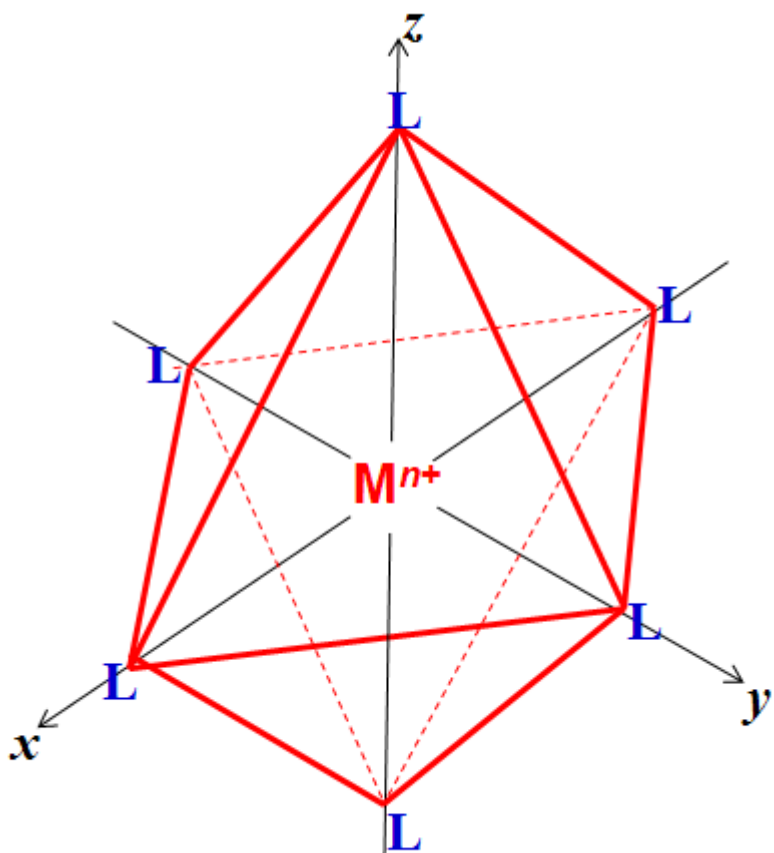
$M^{n+}$  ион переходного  
металла

валентные орбитали  
 $(n-1)d, ns,$  и  $np$



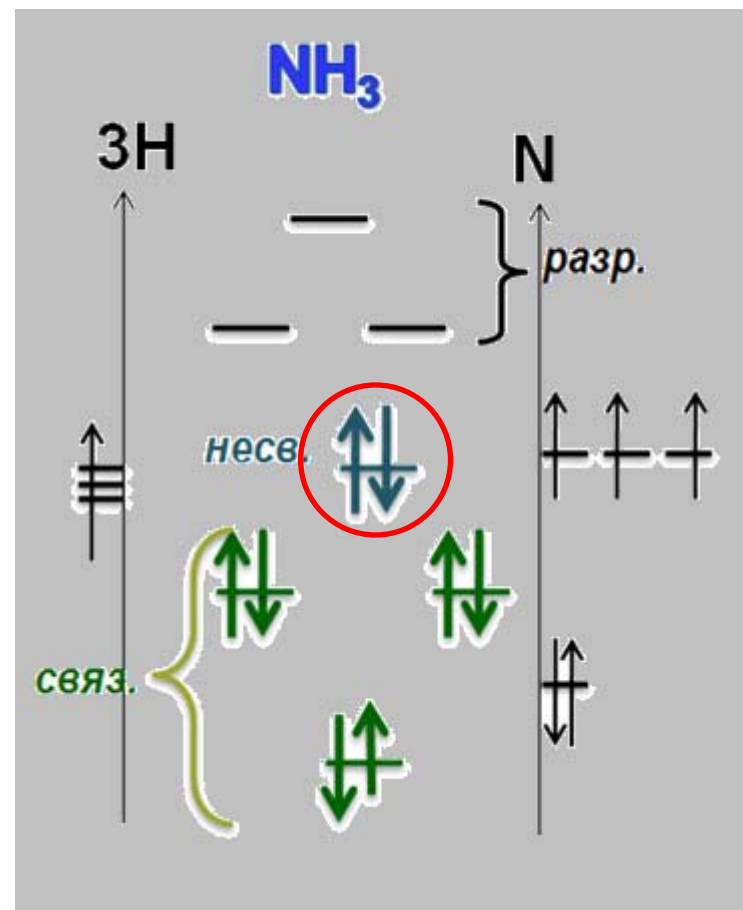
# ОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ

$L = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, H_2O, NH_3, CN^-$



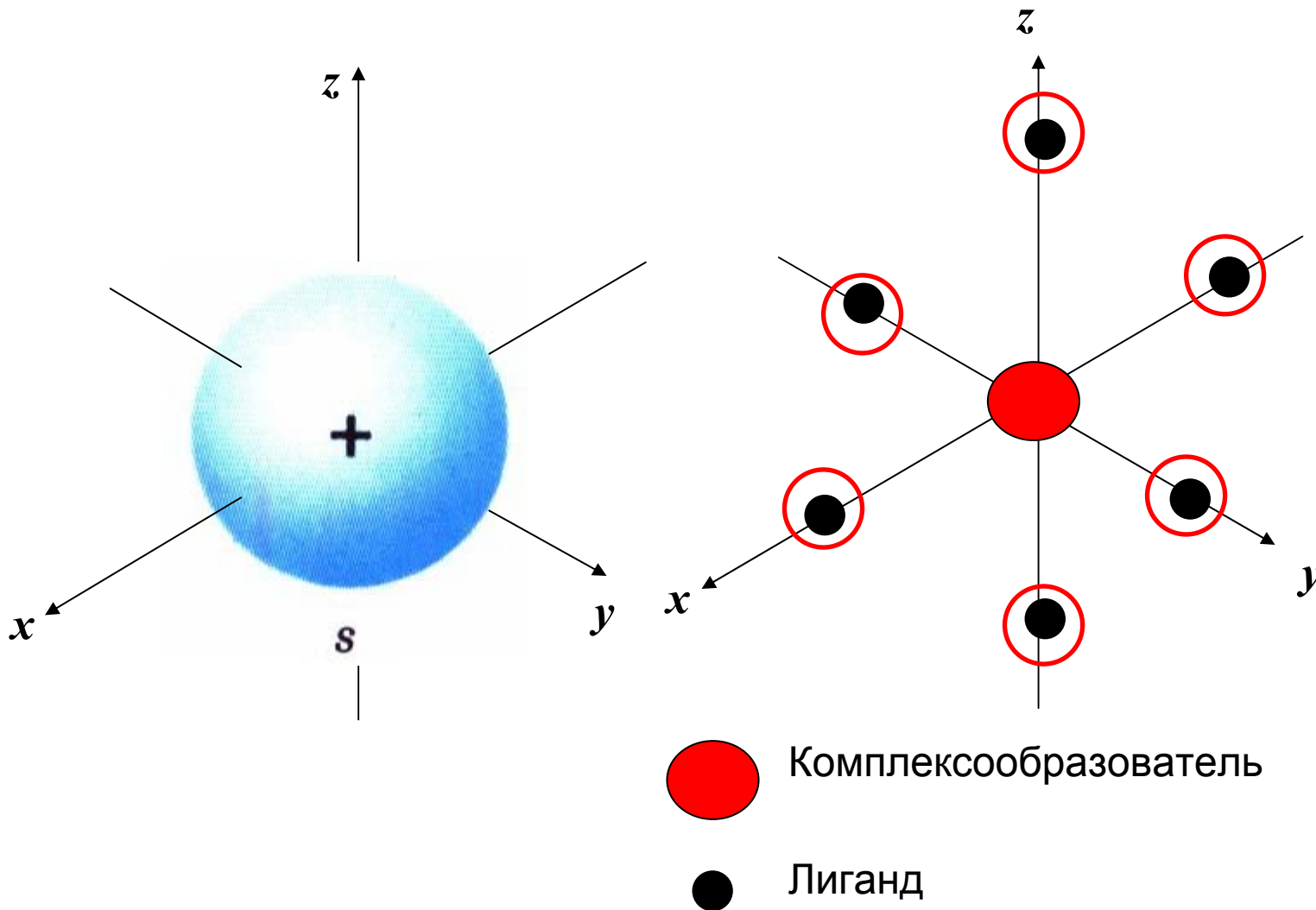
$M^{n+}$  ион переходного  
металла

валентные орбитали  
 $(n-1)d, ns, и np$



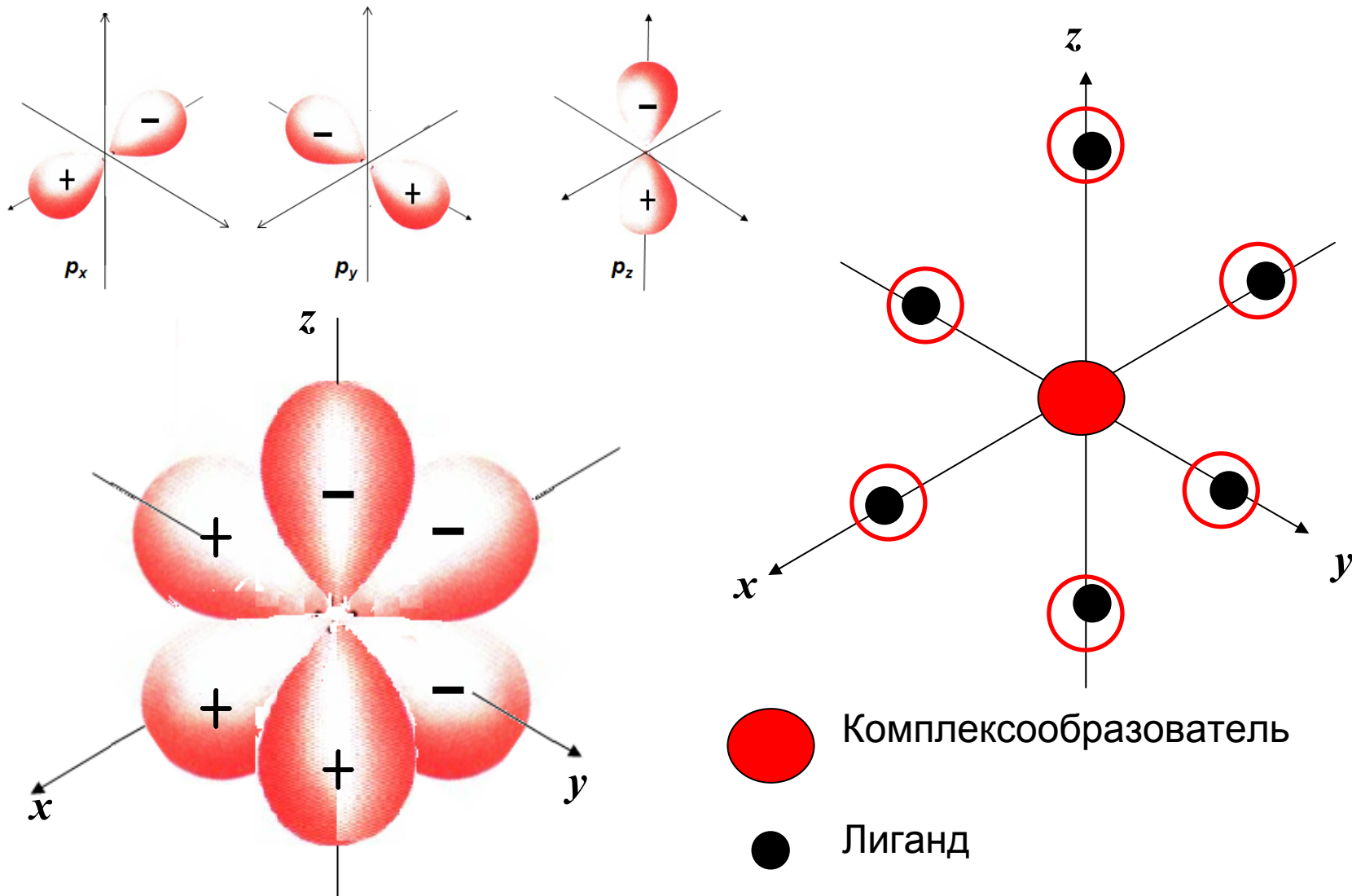
# ОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ

Эффективное перекрывание s-орбитали  $M^{n+}$  с орбиталями L



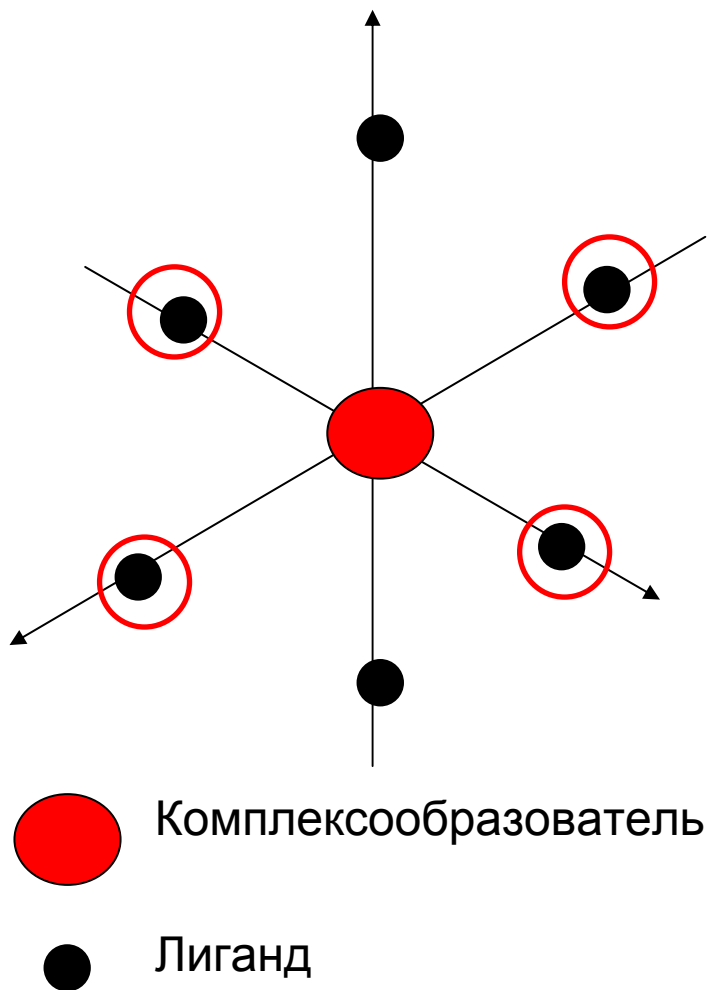
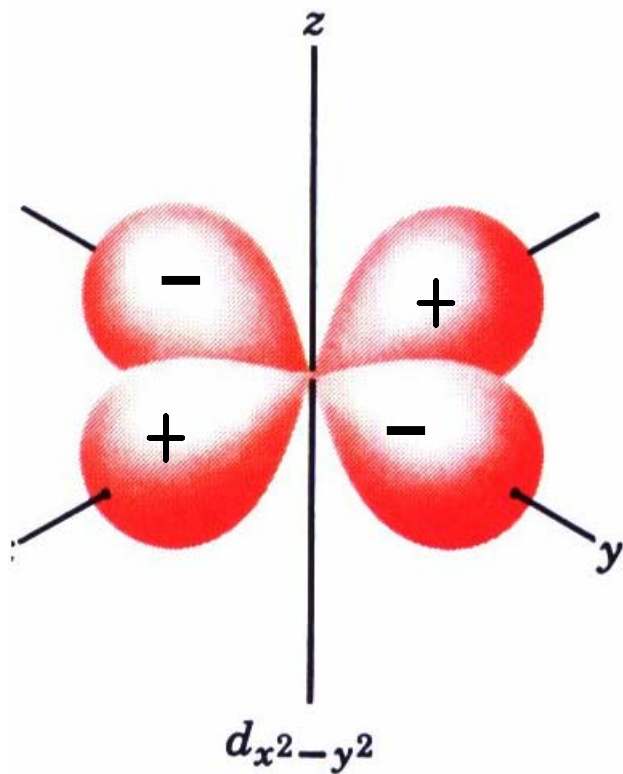
# ОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ

Эффективное перекрывание 3-х  $p$ -орбиталей  $M^{n+}$  с орбиталями L



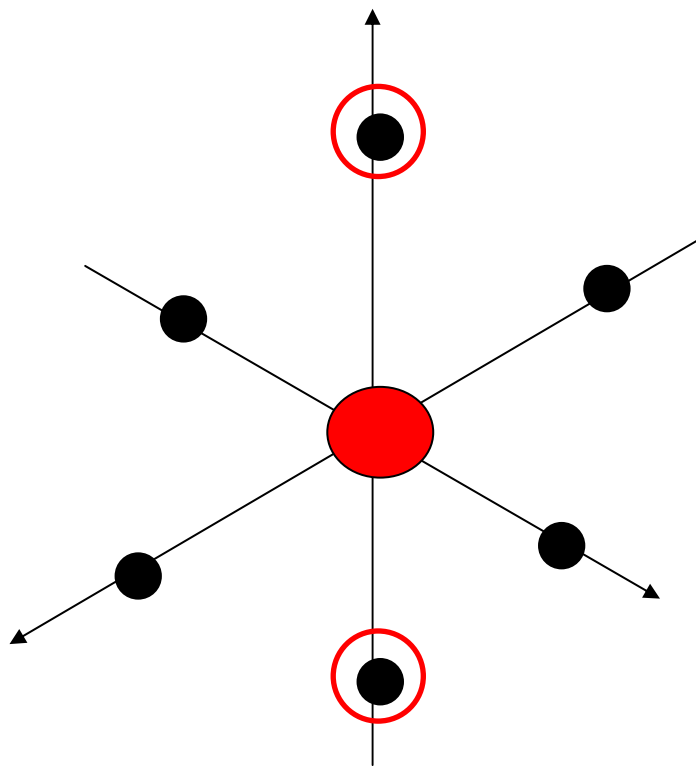
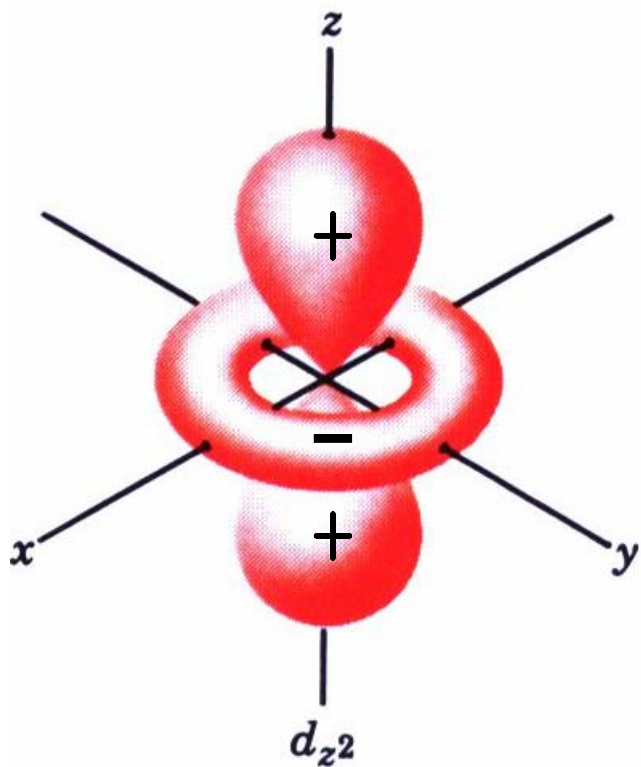
# ОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ

Эффективное перекрывание  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали  $M^{n+}$  с орбиталями L



# ОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ

Эффективное перекрывание  $d_{z^2}$ -орбитали  $M^{n+}$  с орбиталями L

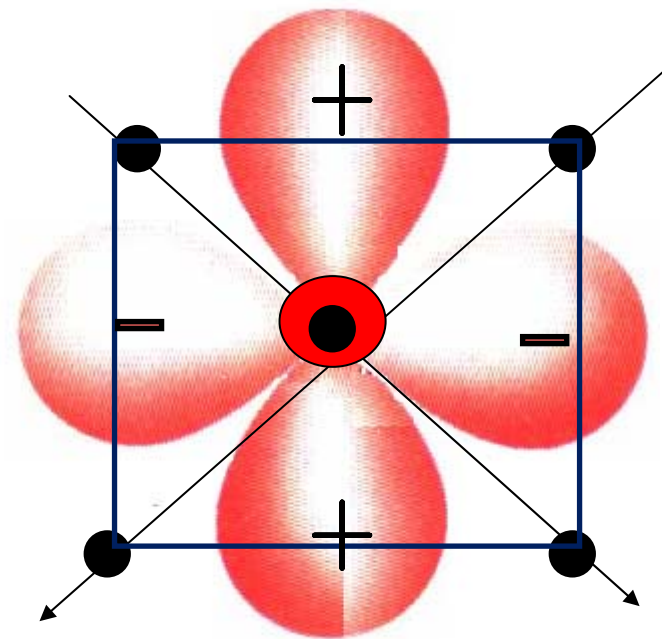
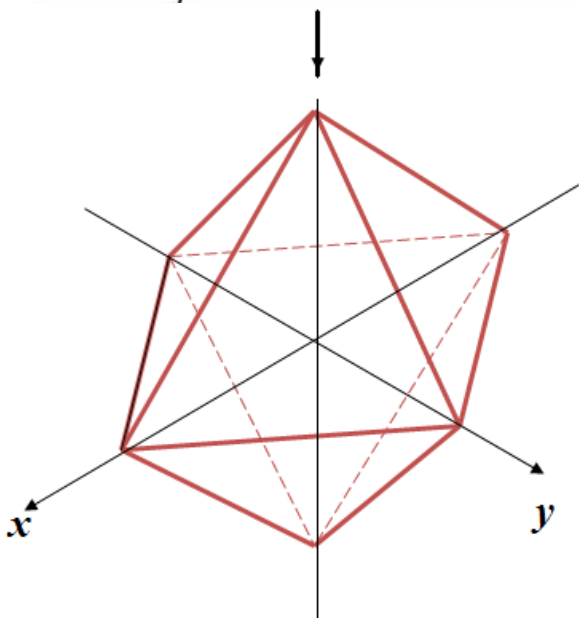
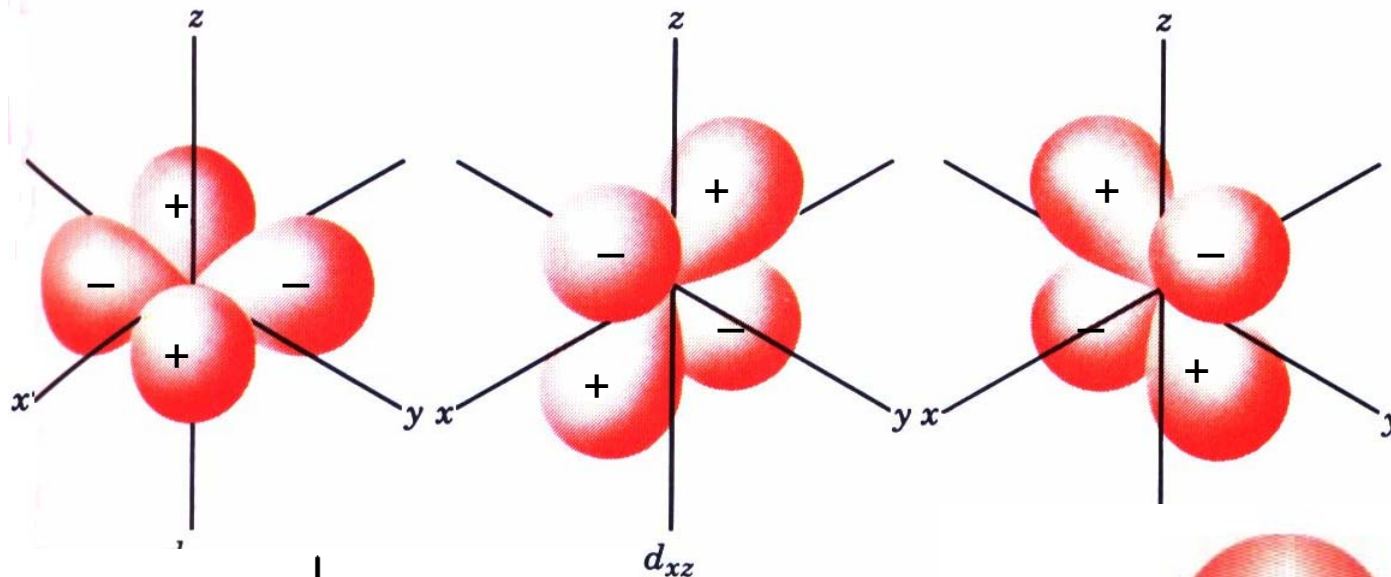


 Комплексообразователь

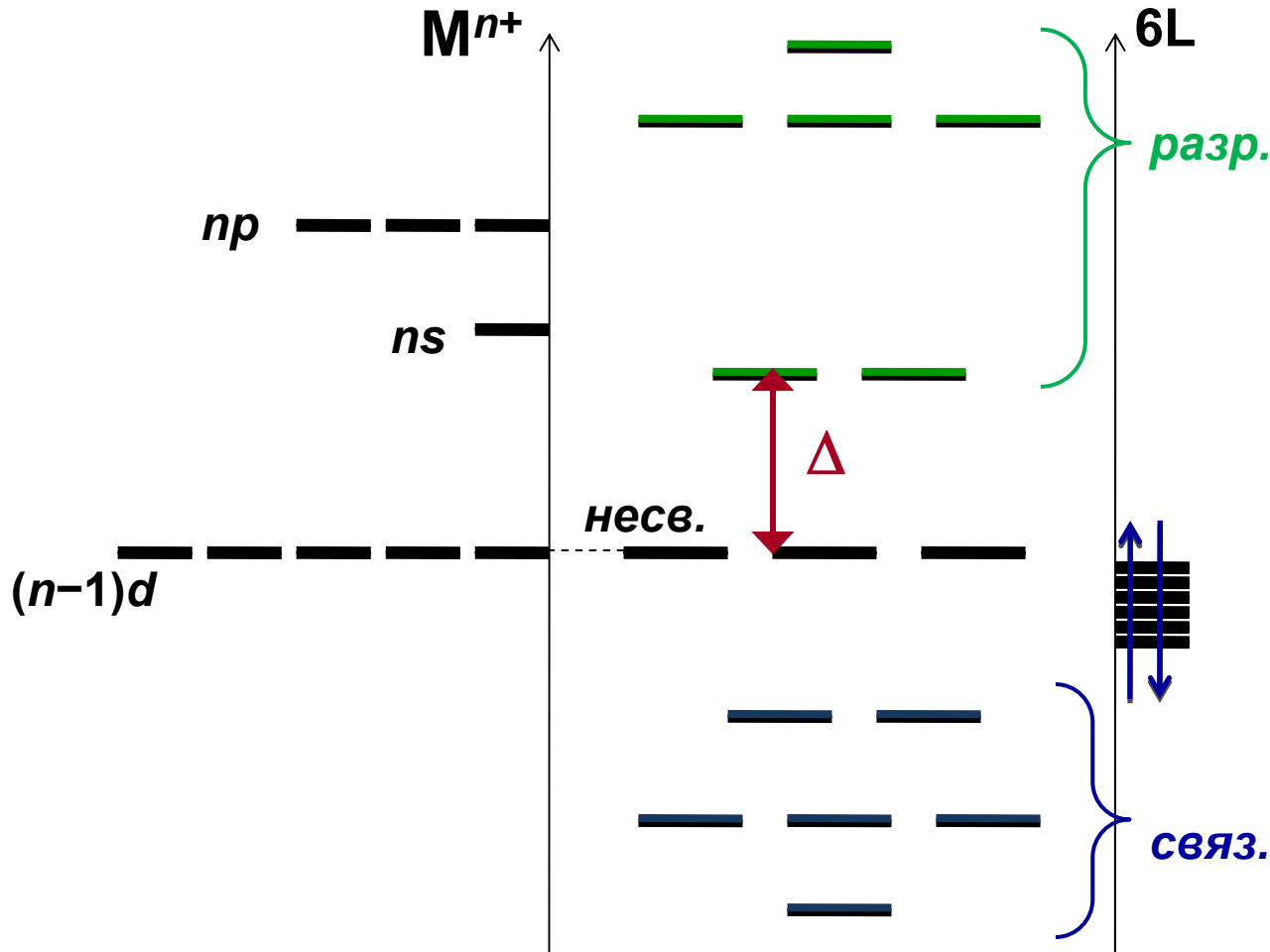
 Лиганд

# ОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ

Неэффективное перекрывание  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$  - орбиталей  $M^{n+}$  с орбиталями L



# ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА МО КОМПЛЕКСА

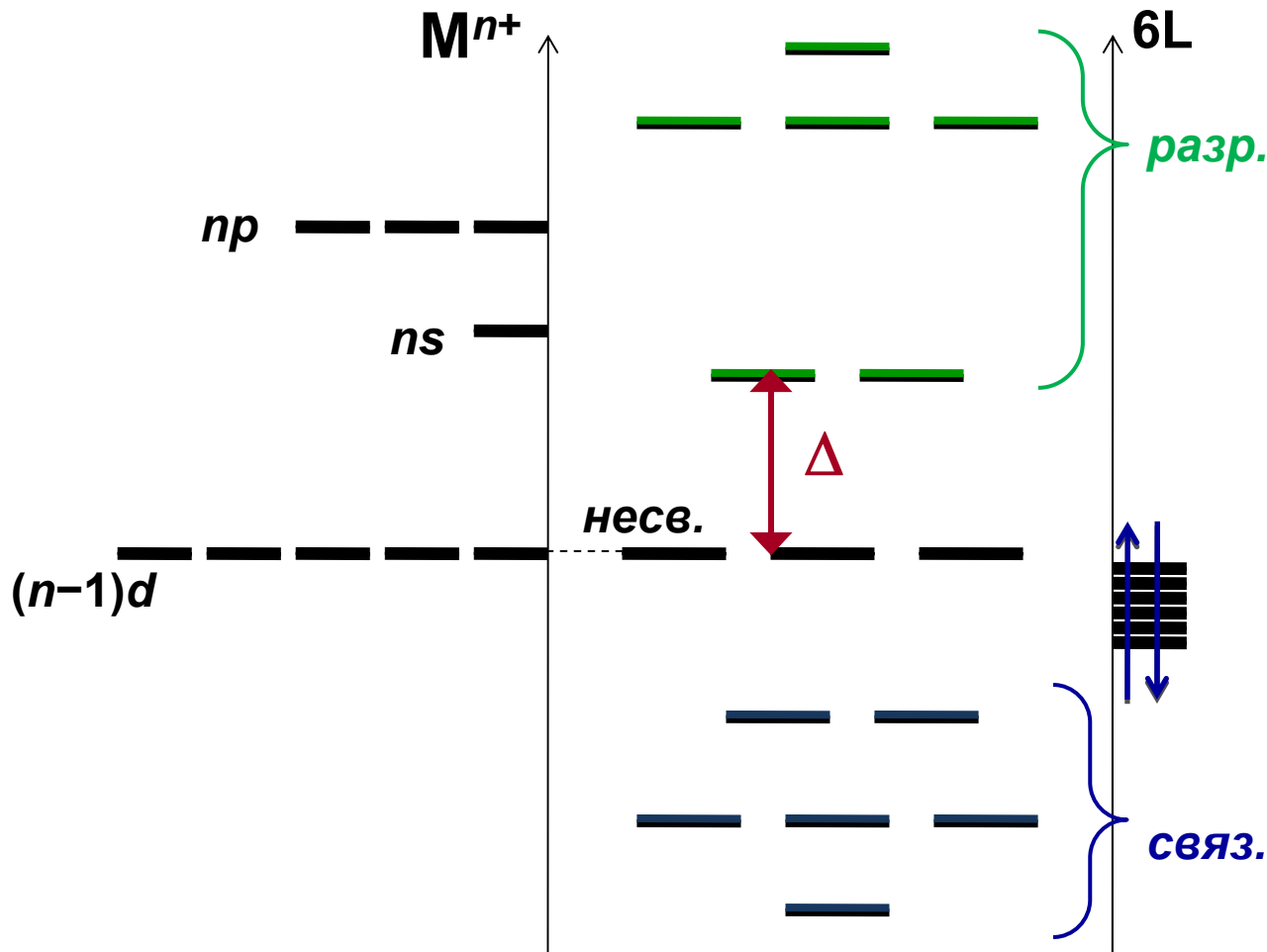


**Энергия расщепления  $\Delta$  зависит**

1. От природы иона комплексообразователя
2. От заряда иона комплексообразователя
3. От природы лиганда

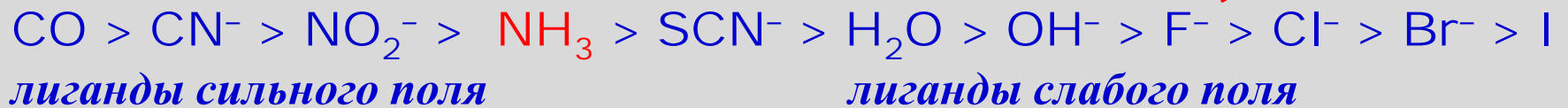


# ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА МО КОМПЛЕКСА

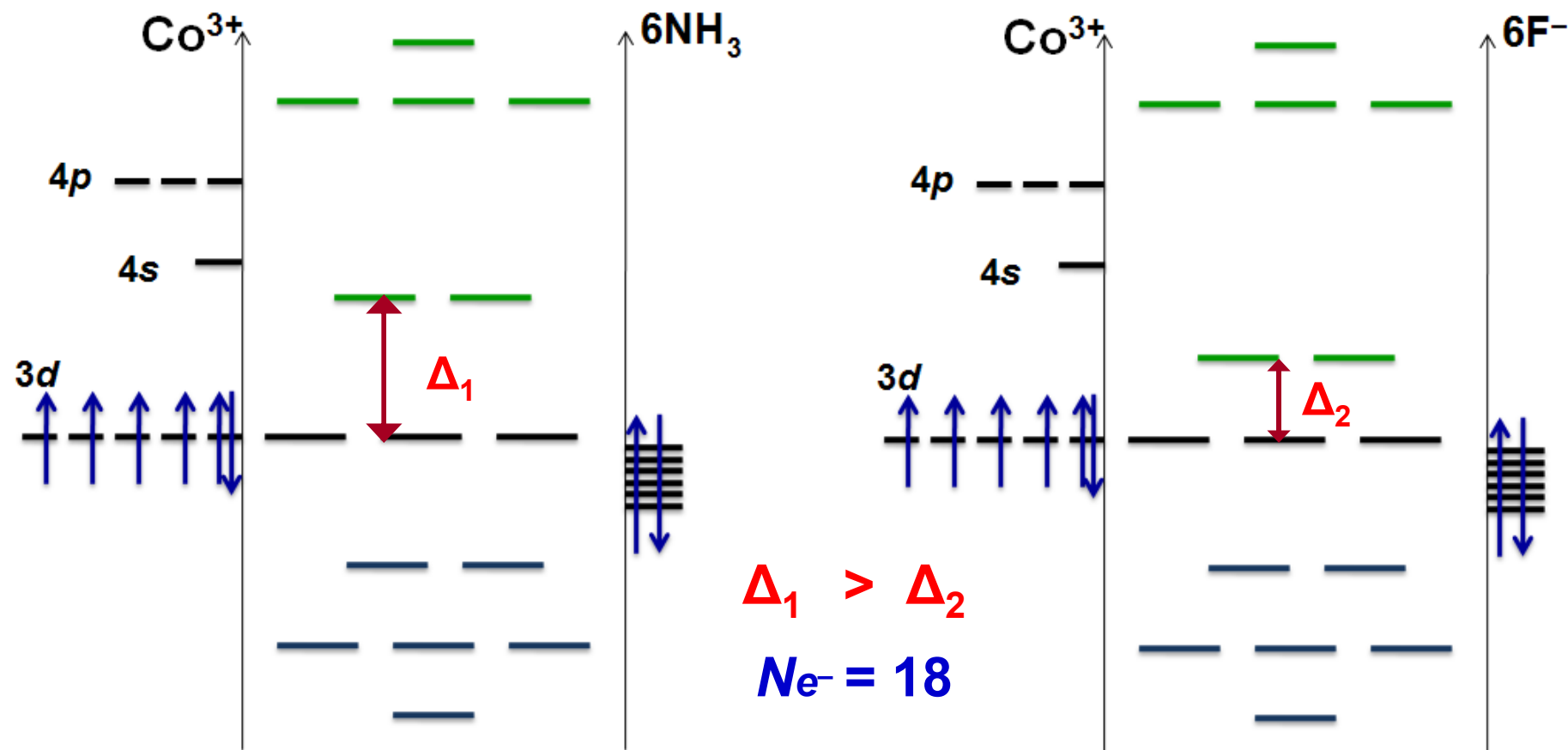


## Спектрохимический ряд лигандов

$\Delta$  уменьшается



# Энергетические диаграммы МО $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$

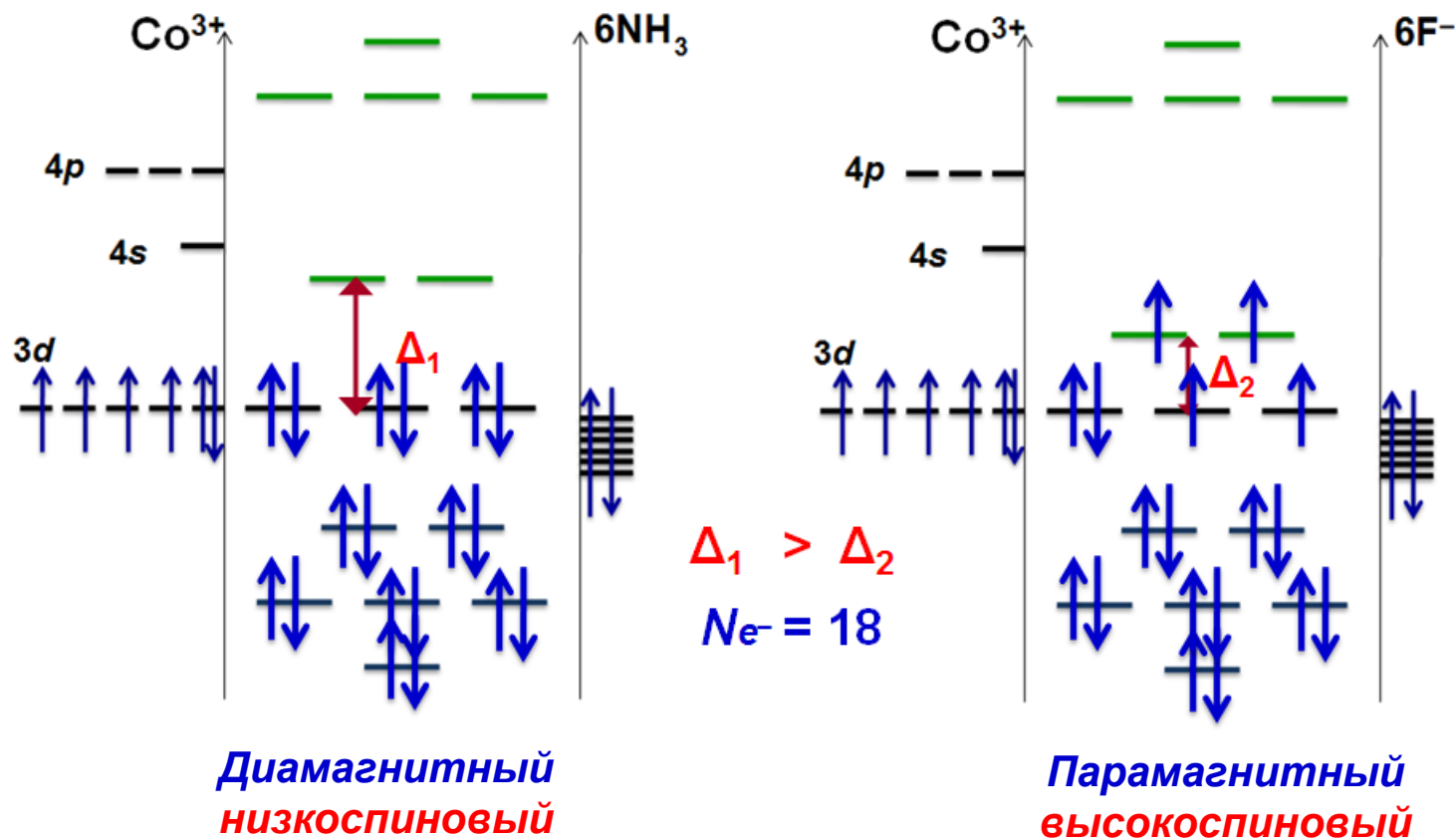


## Спектрохимический ряд лигандов

$\Delta$  уменьшается

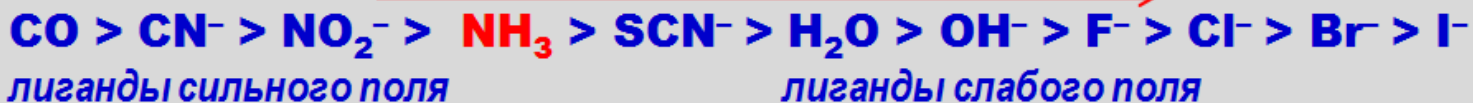
$\text{CO} > \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{NH}_3 > \text{SCN}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$   
 лиганды сильного поля лиганды слабого поля

# Энергетические диаграммы МО $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$

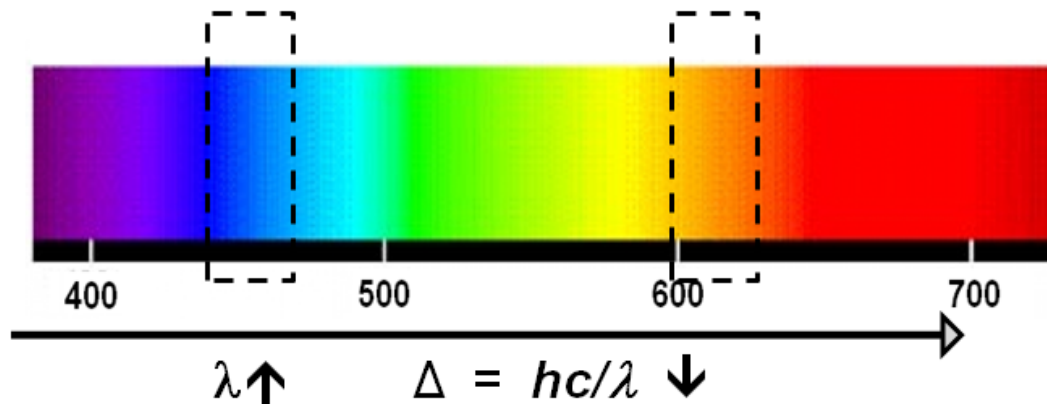
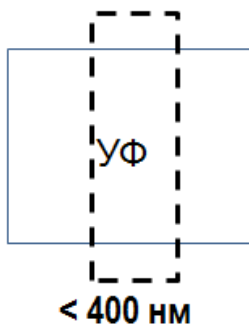
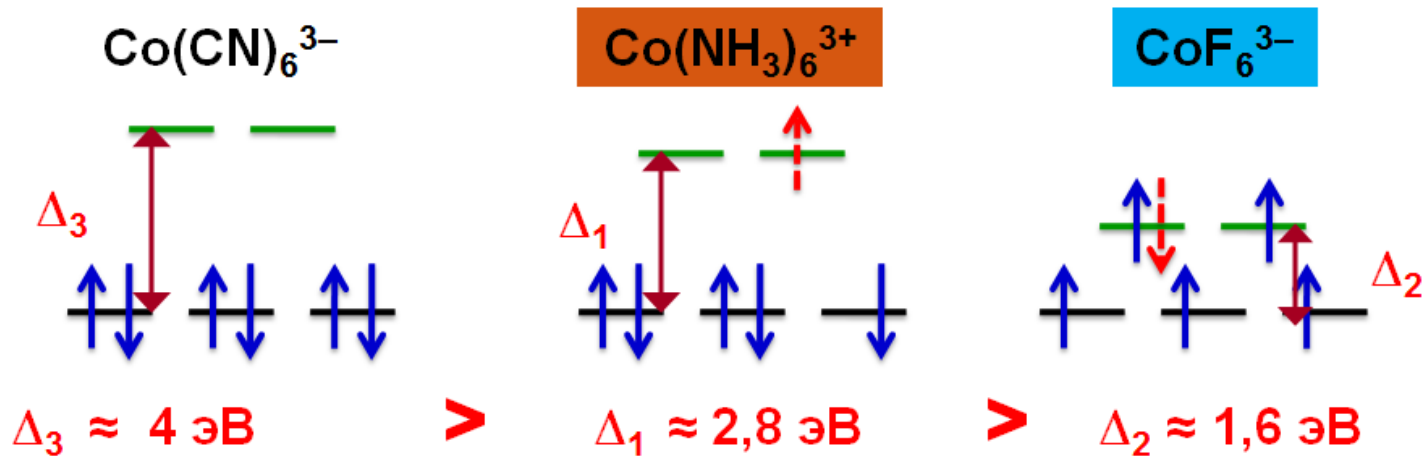


## Спектрохимический ряд лигандов

$\Delta$  уменьшается



# ЭНЕРГИЯ РАСЩЕПЛЕНИЯ $\Delta$



Устойчивость комплекса не связана с  $\Delta$   
 Устойчивость определяется константой  $\beta$