

* F элементы



f-блок в периодической таблице элементов — электронная оболочка атомов, валентные электроны которых с наивысшей энергией занимают f-орбиталь.

В данный блок входят актиноиды и лантаноиды.

Фактическая электронная конфигурация элементов, входящих в этот блок, может отличаться от истинной и не может не подпадать под определение правила Клечковского. Данный блок делится на две группы: **Элементы**, у которых электроны находятся на 4f-орбиталях, относятся к **лантаноидам**,

Элементы, у которых электроны находятся на 5f-орбиталях, относятся к **актиноидам**.

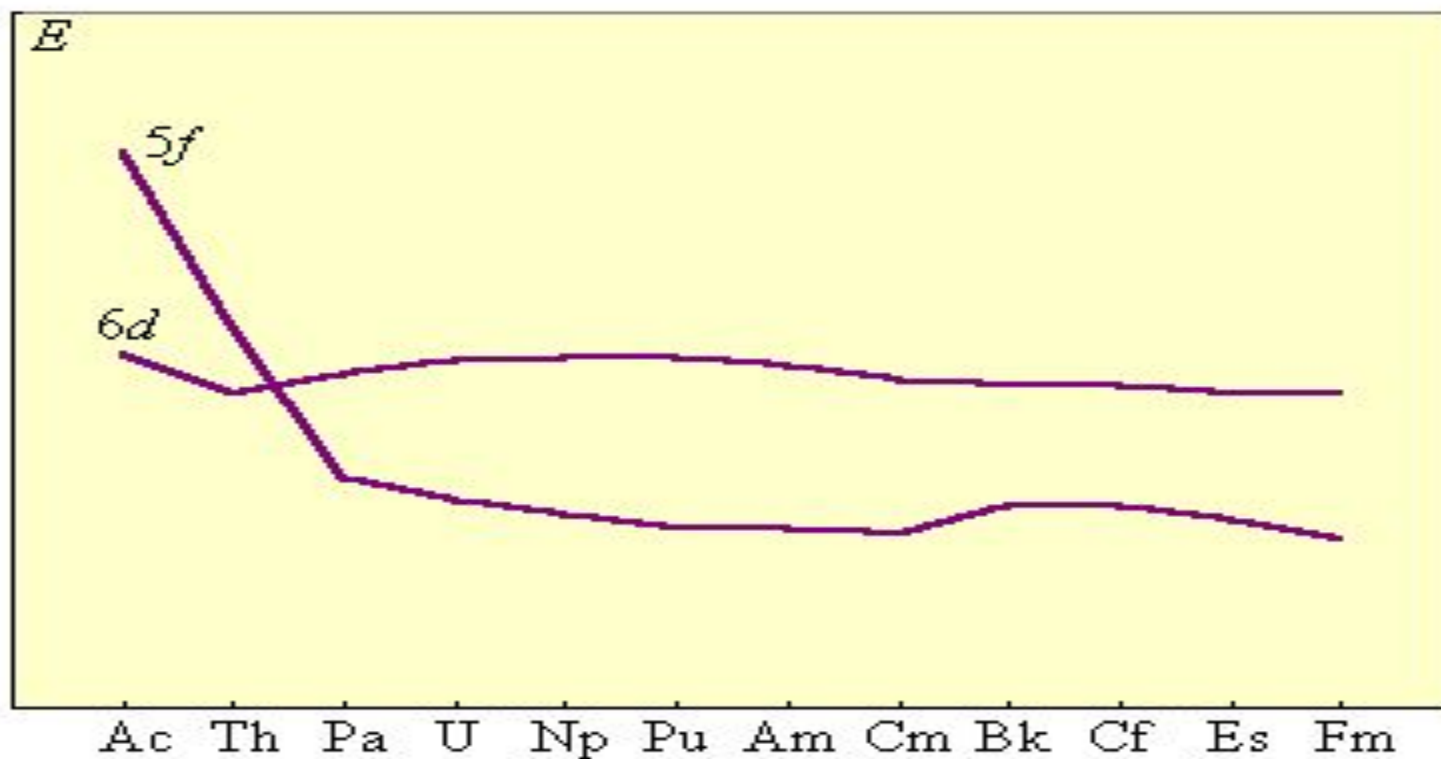
Существует давний спор относительно того, какие элементы следует относить к данным группам: актиний и лантан, или же лютеций и лоренций. Это связано с тем, что количество f-электронов, находящихся на внешнем электронном слое, может быть только **14**

- f-Элементы делятся на **лантаноиды** и **актиноиды**.
- Лантаноиды – это 14 элементов, следующих за лантаном, у которых к электронной конфигурации лантана последовательно добавляются 14 4f-электронов. Общая электронная конфигурация лантаноидов – $4f^{2-14}5d^0-16s^2$.

□ У **церия** на 4f-уровне находятся два электрона – один за счет увеличения порядкового номера по сравнению с лантаном на единицу, а другой переходит с 5d-уровня на 4f. До гадолиния происходит последовательное увеличение числа электронов на 4f-уровне, а уровень 5d остается незаполненным. У гадолиния дополнительный электрон занимает 5d-уровень, давая электронную конфигурацию $4f^75d^16s^2$, а у следующего за гадолинием тербия происходит, аналогично церию, переход 5d-электрона на 4f-уровень ($4f^96s^2$). Далее до иттербия наблюдается монотонное увеличение числа электронов до $4f^{14}$, а у завершающего ряд лютеция вновь появляется 5d-электрон ($4f^{14}5d^16s^2$).

Некоторые характеристики актиноидов

Элемент	Электронная конфигурация	Степени окисления	Радиус иона Me^{3+} , нм
$_{89}Ac$	$(Xe)5d^{10}5f^06s^26p^66d^17s^2$	+3	0,1071
$_{90}Th$	$...5f^0 ...6d^27s^2$	+3, +4	0,1051
$_{91}Pa$	$...5f^2 ...6d^17s^2$	+3, +4, +5	0,1034
$_{92}U$	$...5f^3 ...6d^17s^2$	от +3 до +6	0,1005
$_{93}Np$	$...5f^4 ...6d^17s^2$	от +3 до +7	0,0986
$_{94}Pu$	$...5f^6 ...7s^2$	от +3 до +7	0,0974
$_{95}Am$	$...5f^6 ...7s^2$	от +2 до +7	0,0962
$_{96}Cm$	$...5f^7 ...6d^17s^2$	от +3 до +6	0,0946
$_{97}Bk$	$...5f^8 ...6d^17s^2$	+3, +4	0,0935
$_{98}Cf$	$...5f^{10} ...7s^2$	+2, +3, +4	0,0962
$_{99}Es$	$...5f^{11} ...7s^2$	+2, +3	0,0953
$_{100}Fm$	$...5f^{12} ...7s^2$	+2, +3	0,0943
$_{101}Md$	$...5f^{13} ...7s^2$	+1, +2, +3	0,0934
$_{102}No$	$...5f^{14} ...7s^2$	+2, +3	0,0928
$_{103}Lr$	$...5f^{14} ...6d^17s^2$	+3	0,0921



Устойчивость энергетических уровней
5f и 6d у актиноидов

Отличия актиноидов и лантаноидов что у актиноидов энергетические уровни 5f и 6d стабилизируются по мере возрастания атомного ядра несколько иным способом, чем у лантаноидов: у легких актиноидов более устойчивы 6d-орбитали, а у тяжелых – 5f

Для элементов с атомными номерами 90–95 энергия 5f- и 6d-подуровней примерно одинакова. Этим объясняются различия в химии актиноидов и лантаноидов. У элементов с атомными номерами 91–95 (Th–Am) электронные переходы происходят легко. Эти элементы поливалентны и в этом подобны d-элементам. Более того, для них степень окисления III вообще мало характерна.

Получен семивалентный нептуний, уран легко может быть переведен в шестивалентное состояние, протактиний проявляет степень окисления пять, а для тория трудно получить соединения, в которых он имел бы степень окисления ниже четырех.

Однако по мере заполнения 5f-уровней электронные конфигурации атомов стабилизируются, переход 5f-электронов в 6d-состояние становится все более затрудненным. Поэтому элементы Bk–Lr, ведут себя как типичные f-элементы, а по свойствам близки к лантаноидам. Для них основной степенью окисления является III.

С водородом актиноиды образуют гидриды переменного состава (ThH_2 , Th_4H_{15} ; $\text{PaH}_{2-2,7}$; $\text{AmH}_{2-2,7}$), но для урана можно получить и стехиометрический гидрид UH_3 . В общем случае гидриды этих элементов термически менее устойчивы, чем гидриды 4f-элементов. С кислородом актиноиды образуют оксиды, соответствующие их наиболее устойчивым степеням окисления (ThO_2 , PaO_2 , Pa_2O_5 , NpO_2 и др.). К исключительно сложным следует отнести систему уран-кислород. Характерными для урана являются оксиды UO_2 - $\text{UO}_{2,25}$; U_3O_8 и UO_3 , из них наиболее устойчив U_3O_8 ($\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$) - урановая смолка. Отличительной особенностью кислородсодержащих соединений актиноидов в высших степенях окисления V, VI является наличие катионных группировок и или , . Эти группировки называются иловыми оксоионами. Например, - уранил, - протактинил. Оксоионы устойчивы и сохраняются без изменения в разнообразных химических реакциях:

Особая устойчивость оксоионов объясняется тем, что связь между атомами актиноида и кислорода формально можно рассматривать как тройную:

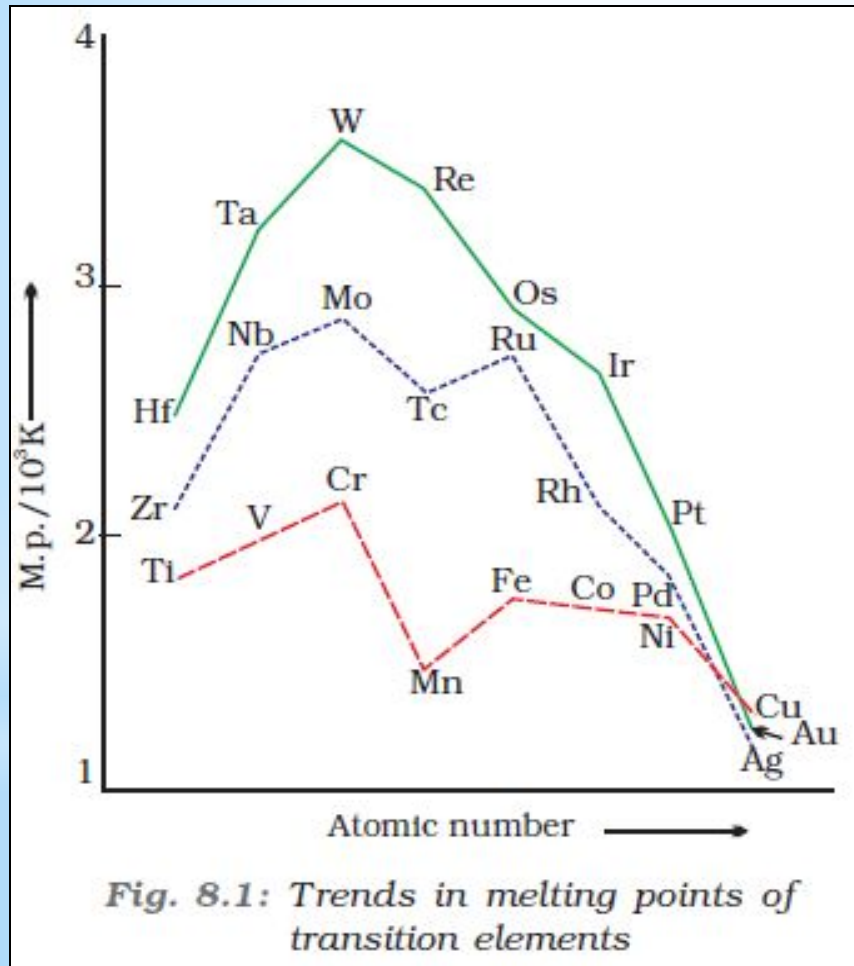
Для ионов прочность связи увеличивается в ряду $Am < Pu < Np$.

С галогенами актиноиды образуют многообразные галогениды $ЭГ_n$, где $n = 3, 4, 5, 6$. Фториды элементов в высших степенях окисления летучи, что позволило разделить изотопы урана ^{235}U и ^{238}U . Взаимодействие актиноидов с B, Si, C, N, P, S и Se приводит к образованию соединений нестехиометрического состава вследствие возможного присутствия элемента в разных степенях окисления.

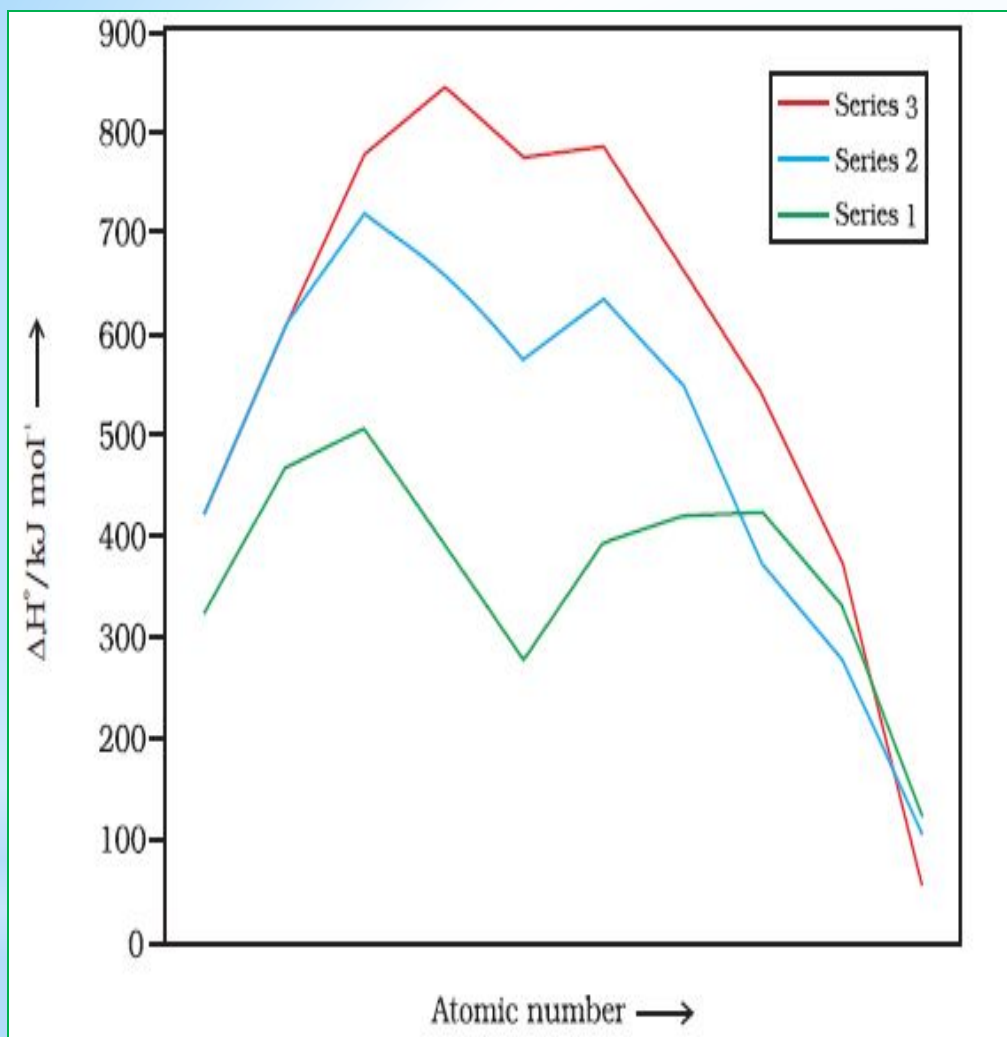
Уменьшение радиусов элементов в ряду Th-Lr приводит к ослаблению основных свойств соединений.

Соединения актиноидов склонны к диспропорционированию.

ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ (ЭНТАЛЬПИИ РАСТЫЛЕНИЯ



высокие температуры плавления и кипения. Большое число неспаренных электронов принимают участие в склеивания, поэтому они имеют очень прочные металлические и следовательно высокую точку плавления и кипения



Они имеют высокую энтальпию распыления. Мах — в примерно в середине каждого ряда.

Степени окисления

- Переходные элементы имеют переменную степень окисления

Степени окисления d-элементов

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+3	+4	+5	+6	+7	+6	+5	+4	+3	+2
	+3	+4	+5	+6	+5	+4	+3	+2	
	+2	+3	+4	+5	+4	+3	+2	+1	
	+1	+2	+3	+4	+3	+2	+1		
		+1	+2	+3	+2	+1			
			+1	+2	+1				

ЦВЕТНЫЕ ИОНЫ

Большинство соединений переходных металлов (ионный а также ковалентные) окрашены как в твердом состоянии и в водном растворе. Обычно элементы/ионов, непарные электроны производят цветные соединения.

Оксид
титана

Хромат
натрия

Гексациа
ноферра
т калия

Кристалло
гидрат
нитрата
никеля (II)

Кристалл
огидрат
сульфата
цинка



Оксид
скандия

Дигидрат
сульфата
ванадила

Тетрагидрат
хлорида
магния

Хлорид
Co(II)

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Химические свойства d-элементов

Сравнение d- и p-элементов в высших СО

Группа	p-элементы	d-элементы
VII	HClO_4	HMnO_4
VI	H_2SO_4	H_2CrO_4
V	HPO_3 (HNO_3)	HVO_3

В отличие от s- и p-элементов у d-элементов устойчивость **высшей СО** возрастает вниз по подгруппе:

VIIB Mn: II, IV, VI, VII
 Tc }
 Re } (IV,V) VII

VIB Cr: II, III, VI
 Mo }
 W } (IV, V), VI

VB V: II, III, IV, V
 Nb }
 Ta } (III,IV), V

Устойчивость высшей степени
окисления в В-подгруппах



Изменение кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов

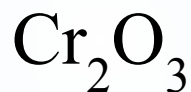
Низшие
СО

Кислотные свойства

Высшие СО



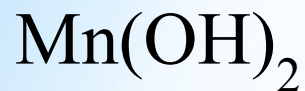
ОСНОВНЫЕ



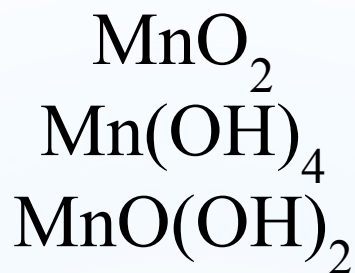
амфотерные



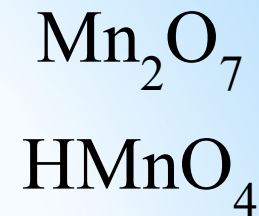
КИСЛОТНЫЕ



основные



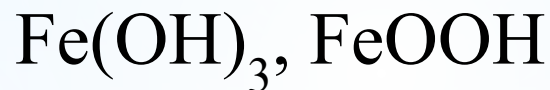
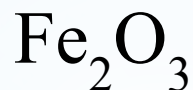
амфотерные



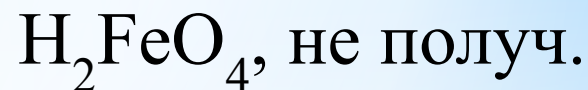
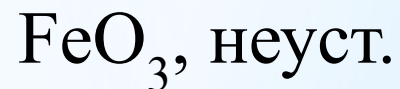
кислотные



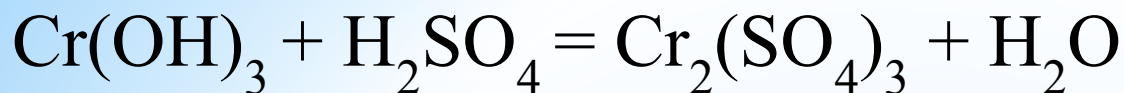
основные



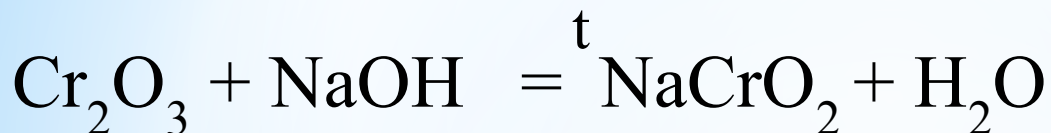
амфотерные, но в
жестких условиях



кислотные

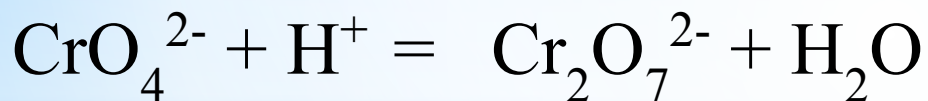


тетрагидроксохромит натрия

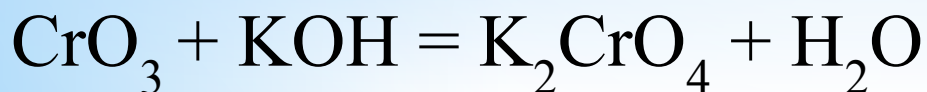


хромит натрия

В кислой среде хроматы переходят в дихроматы:

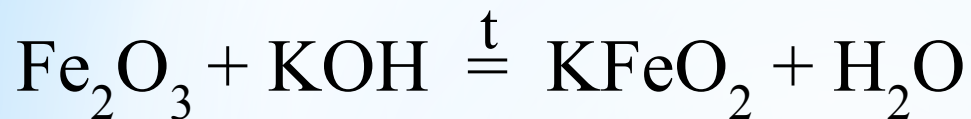
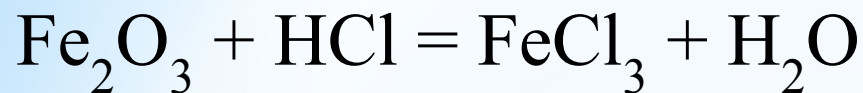


CrO_3 - кислотный оксид



хромат калия

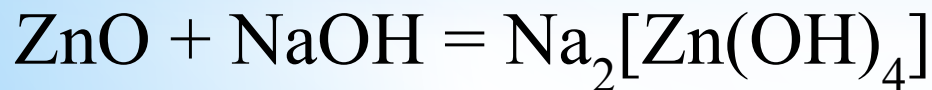
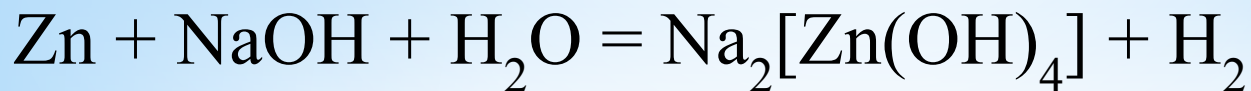
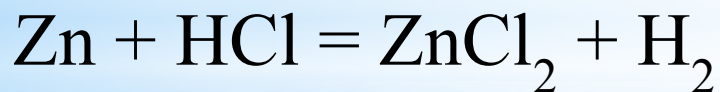
Fe_2O_3 - обладает амфотерными свойствами, но в жестких условиях:



феррит калия

Ферриты - соли
железистой кислоты HFeO_2

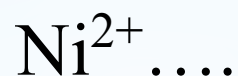
Амфотерными являются оксид и гидроксид цинка: ZnO ,
 Zn(OH)_2



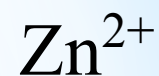
Изменение восстановительных свойств d-элементов



Энергичные
восстановители



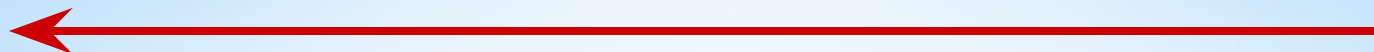
Окисляется только
сильными
окислителями



Восстановителем
не является



Восстановительные свойства

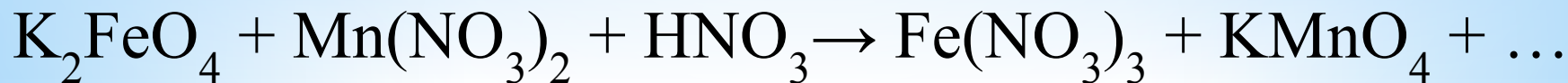
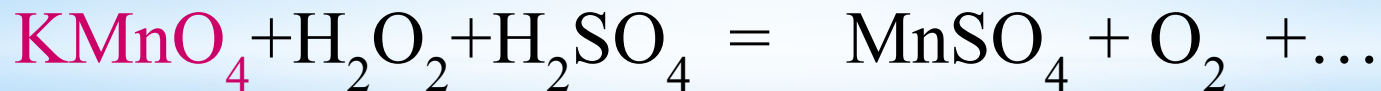
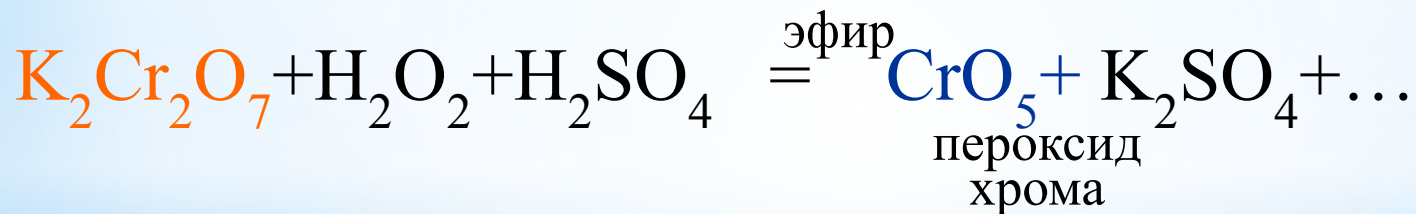


Изменение окислительных свойств d-элементов

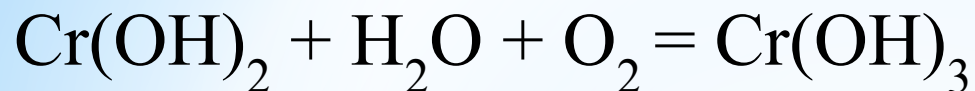
В рамках одной декады:



Усиление окислительных свойств



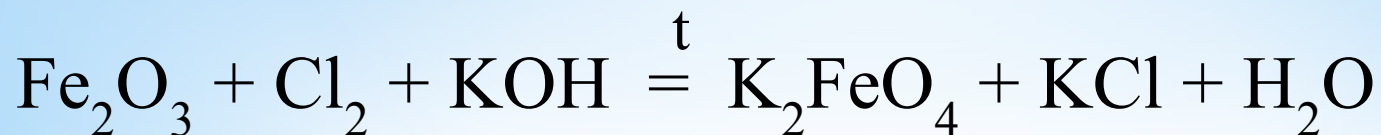
В степени +II соединения хрома являются сильными восстановителями:



Соли Fe(II) легко окисляются и переходят в Fe(III)

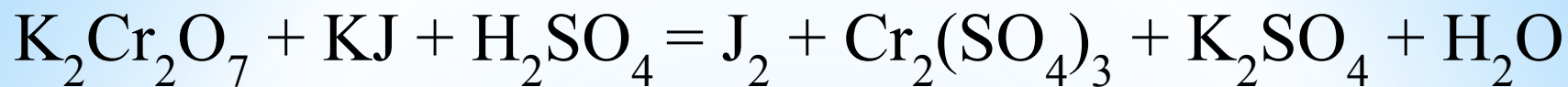


Окисление солей железа (III) в щелочной среде приводит к образованию ферратов - соединений железа (VI)

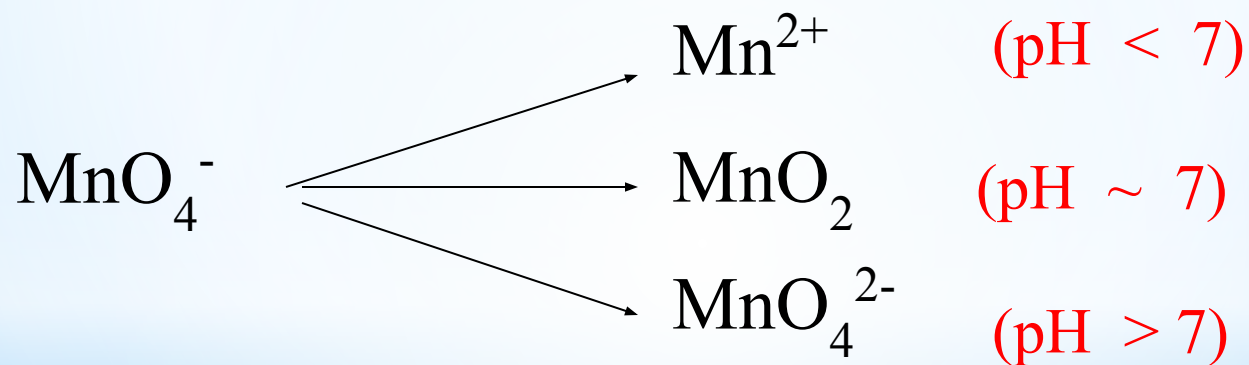


ОКИСЛИТЕЛЬНО-ЩЕЛОЧНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ

Дихроматы и хроматы являются сильными окислителями:



Перманганаты - сильнейшие окислители:



Ферраты - сильнейшие окислители

Для d-элементов характерно образование комплексных соединений.



Эту способность используют:

1) для очистки d-элементов от примесей



Карбонилы являются особым типом комплексных соединений.



РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

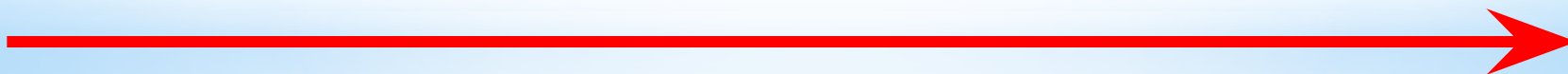
Li Cs Ca Na Mg Al Zn Fe Ni Pb H_2 Cu Ag Hg Au

Усиление восстановительной способности атомов



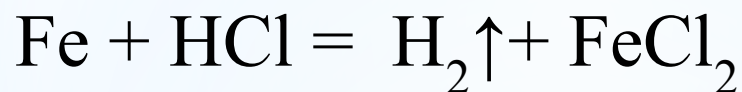
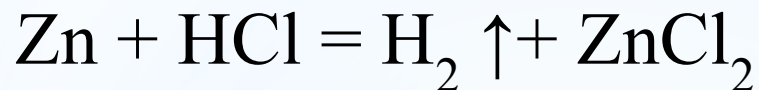
Li^+ Ca^{2+} Na^+ Mg^{2+} Al^{3+} Zn^{2+} Fe^{2+} Ni^{2+} Pb^{2+} H^+ Cu^{2+} Ag^+ Hg^{2+} Au^{3+}

Усиление окислительной способности ионов

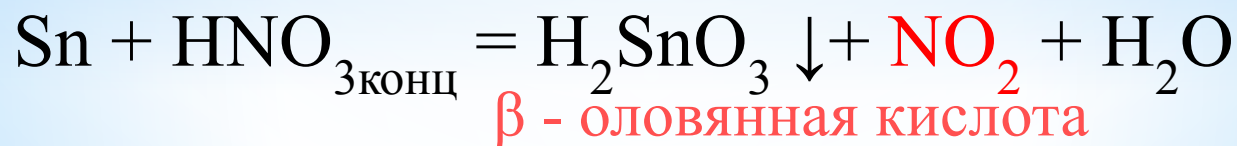


Растворение металлов в кислотах и щелочах

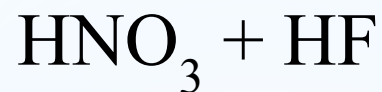
1. Кислоты неокислители: HCl, H₂SO₄, HBr...



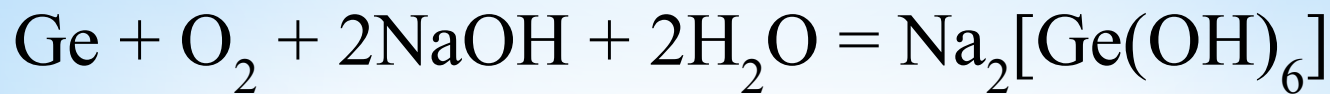
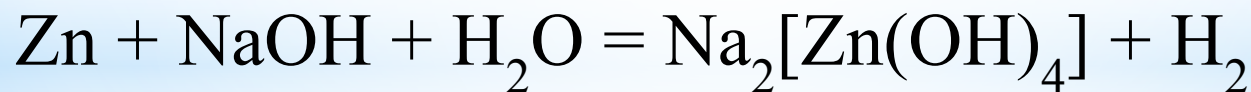
2. Кислоты окислители: HNO₃, H₂SO_{4конц}, ...



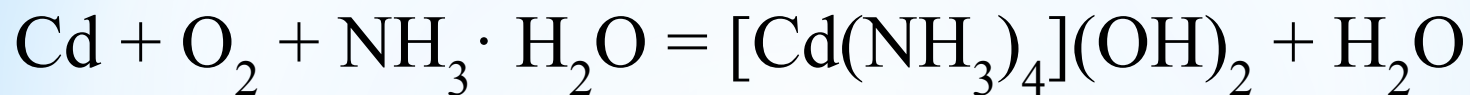
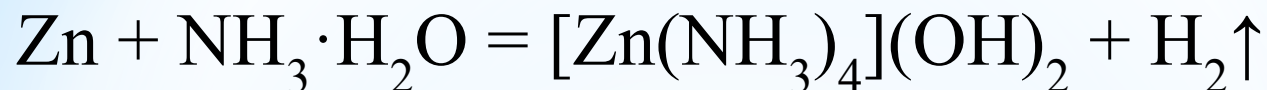
3. Смеси кислот: $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ – «царская водка»



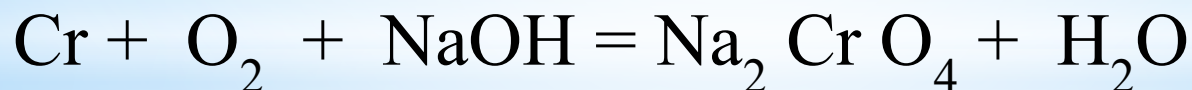
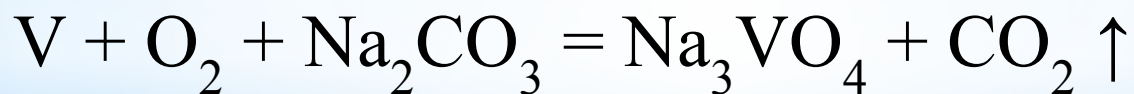
4. Взаимодействие с щелочами:



5. Взаимодействие с гидратом аммиака:



6. Окислительное щелочное плавление (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W...):

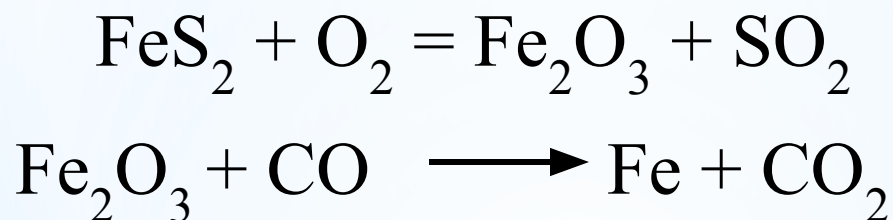


Полученные соли легко растворяются в воде

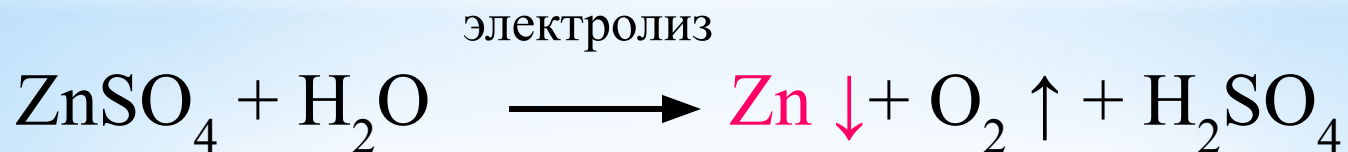
Способы получения металлов

Определяются характером сырья (рудой)

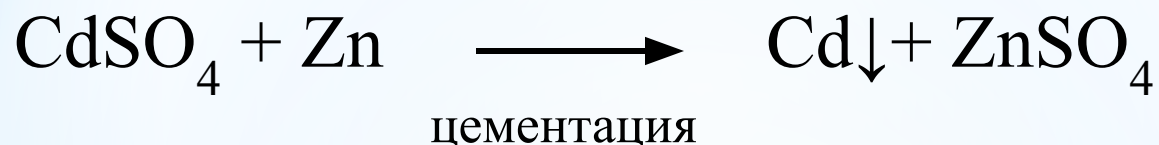
1. **Пирометаллургия** – окислительный обжиг сульфидов и восстановление металлов из оксидов при высокой температуре.



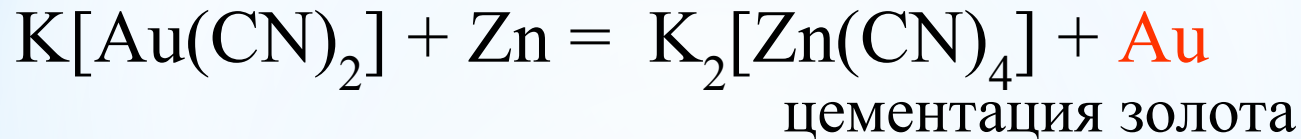
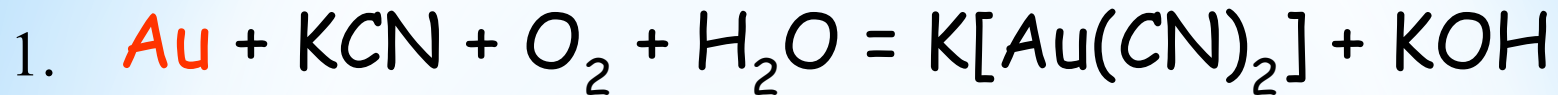
2. **Электрометаллургия** - электролиз расплавов или растворов солей



3. Гидрометаллургия - выделение металлов из растворов их солей более активными металлами



Гидрометаллургический способ извлечения золота



ЗОЛОТО САМОРОДНОЕ



Au

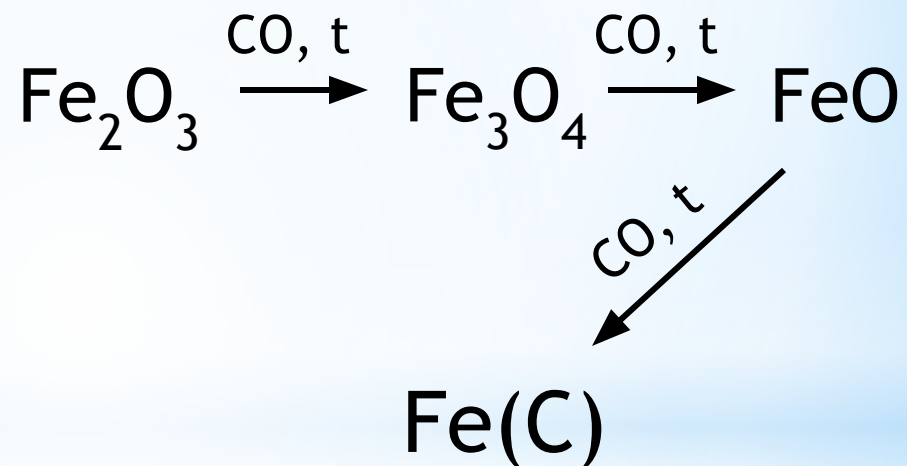
2. Растворение **золота** в ртути с последующей разгонкой амальгамы.

Амальгама – сплав Hg с металлами (Zn, Cu, щелочные металлы).

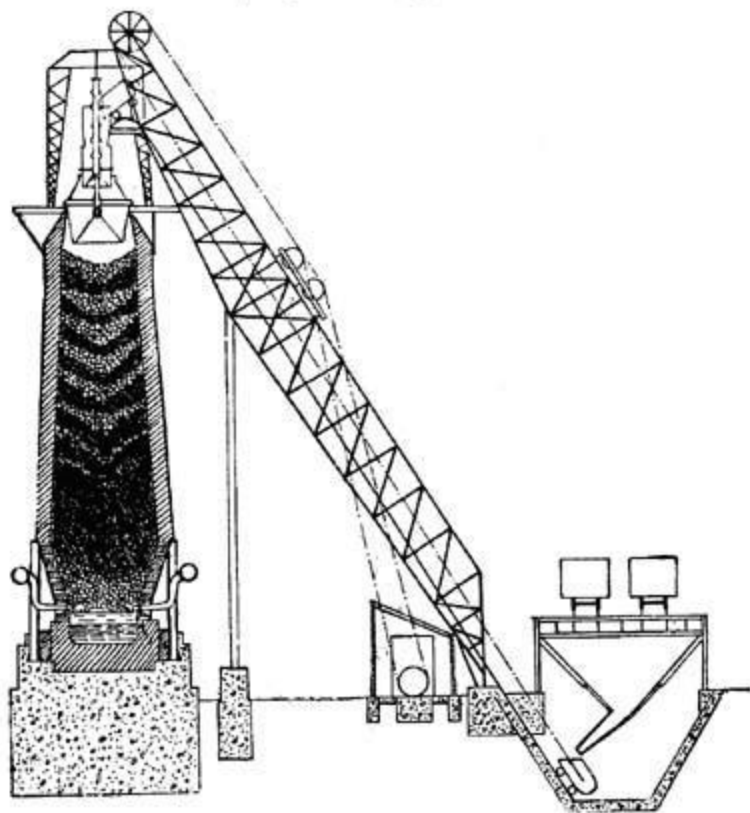
ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

1 Доменный процесс:

Руда $\longrightarrow$ чугун $\longrightarrow$ сталь

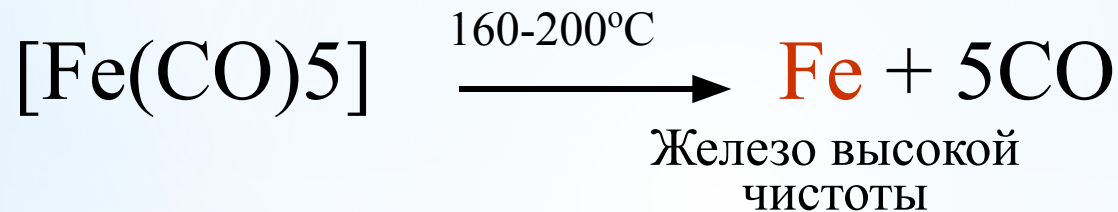


Чугун: Fe + C (1,7-5%)



Получение металла высокой чистоты

1. Разложение карбонильных комплексов (Ni, Co, Cr...)



2. Иодидное рафинирование.

3. Электролиз водных растворов солей.

СПАСИБО

ЗА ВНИМАНИЕ!