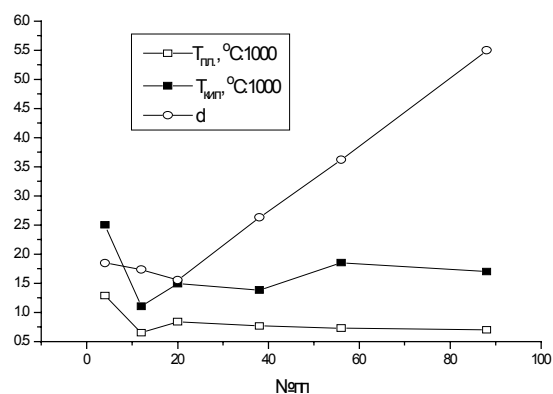
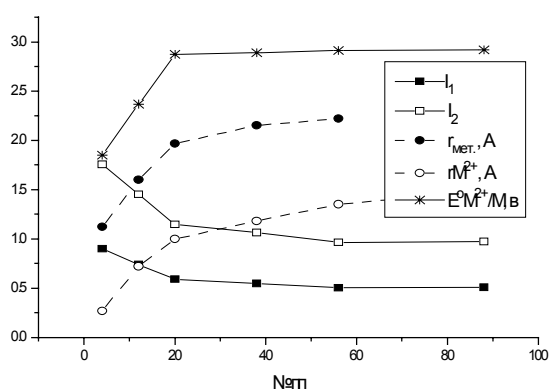
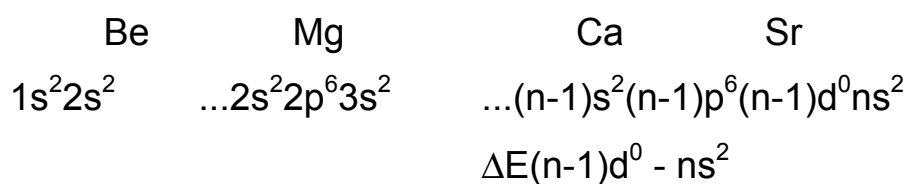
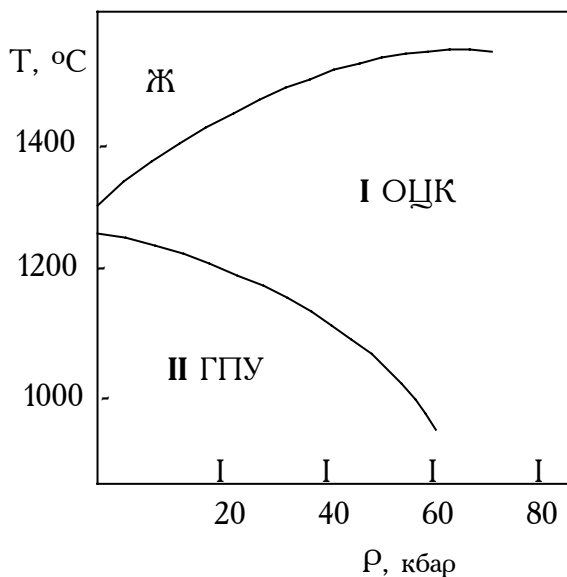


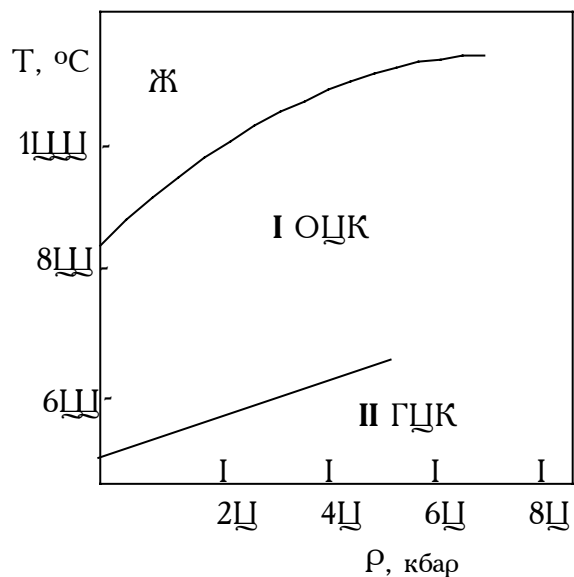
2Л3. Химия элементов II-а группы.

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
№ пп	4	12	20	38	56	88
I_1 , кДж/моль	899,2	737,5	589,6	549,2	502,7	509,1
I_2 , кДж/моль	1757	1450	1145	1064	965	975
$r_{мет.}, \text{Å}$	1,12	1,60	1,97	2,15	2,22	-
$rM^{2+}, \text{Å}$	~0,27	0,72	1,00	1,18	1,35	1,48
$E^{\circ}M^{2+}/M, \text{В}$	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,91	-2,92
$T_{пл.}, ^{\circ}\text{C}$	1287	649	839	768	727	~700
$T_{кип.}, ^{\circ}\text{C}$	~2500	1105	1494	1381	~1850	~1700
$d_{20^{\circ}}, \text{г/см}^3$	1,848	1,738	1,55	2,63	3,62	5,5
$\Delta H^{\circ}_{пл.}, \text{кДж/моль}$	15	8,9	8,6	8,2	7,8	~8,5
$\Delta H^{\circ}_{исп.}, \text{кДж/моль}$	309	127,4	155	158	136	~113
$\rho_{20^{\circ}}, \text{мом}\cdot\text{см}$	4,46	7,46	3,5	23	50	100

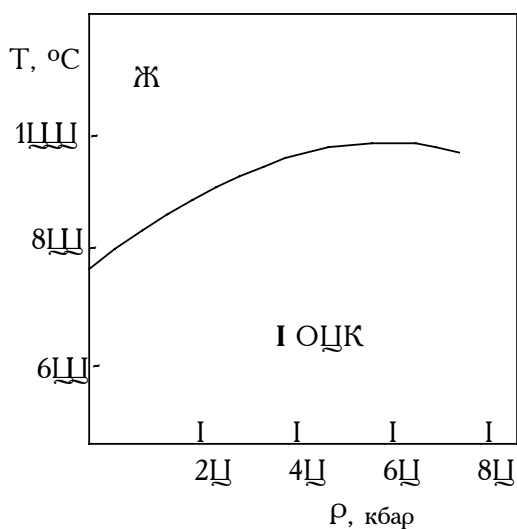




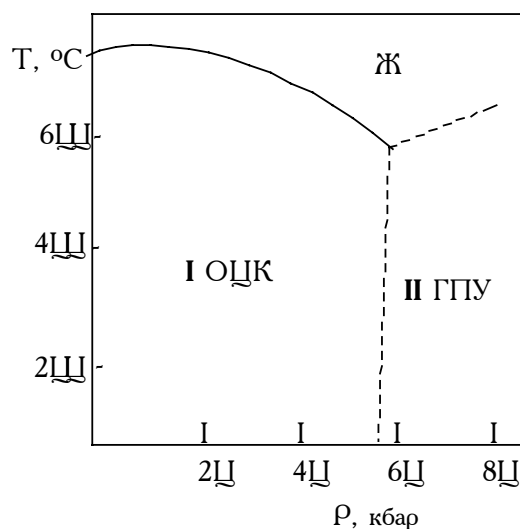
Be



Ca



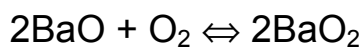
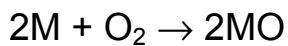
Sr



Ba

Окисды.

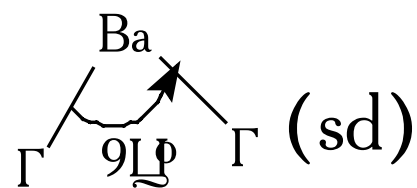
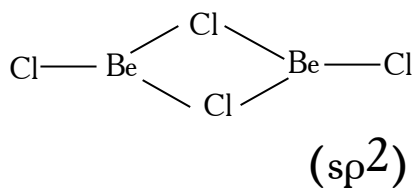
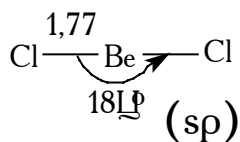
	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
тип решетки	ZnS (вюрцит)	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	2530 ± 50	2826 ± 30	2613 ± 30	2430 ± 25	1923 ± 25



Галогениды (тип решетки).

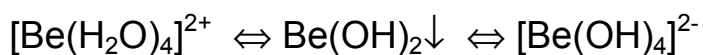
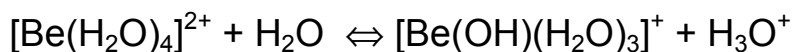
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
F	SiO ₂ кварц	TiO ₂ рутил	CaF ₂	CaF ₂	CaF ₂
Cl	SiO ₂ кеатит	CdCl ₂	TiO ₂ вюрцит	TiO ₂ вюрцит	PbCl ₂
Br	SiO ₂ кеатит	CdI ₂	TiO ₂ вюрцит	PbCl ₂	PbCl ₂
I	-	CdI ₂	CdI ₂	SrI ₂	PbI ₂

В газовой фазе:



$\text{BeF}_2 \Leftrightarrow \text{SiO}_2$

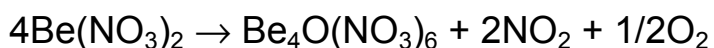
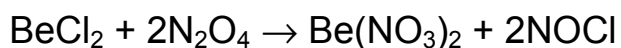
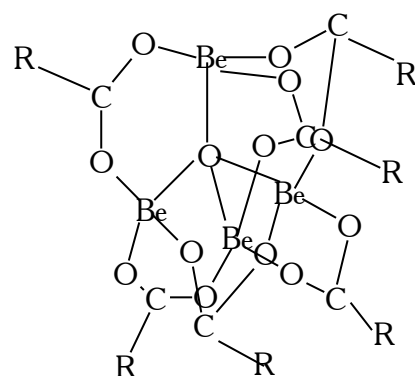
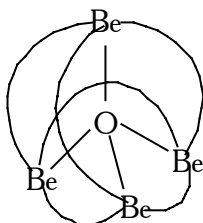
270° - кварц	кристобалит
227° - $\alpha \Leftrightarrow \beta$	тридимит
Стеклообразные фазы.	

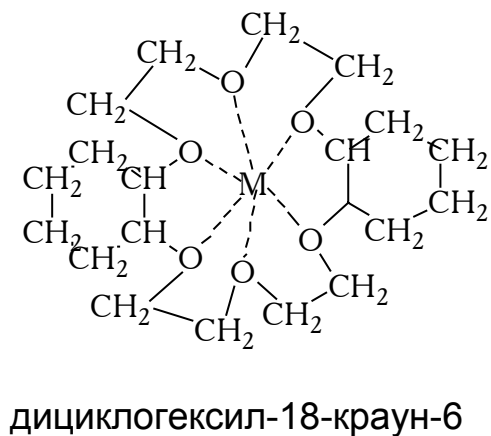
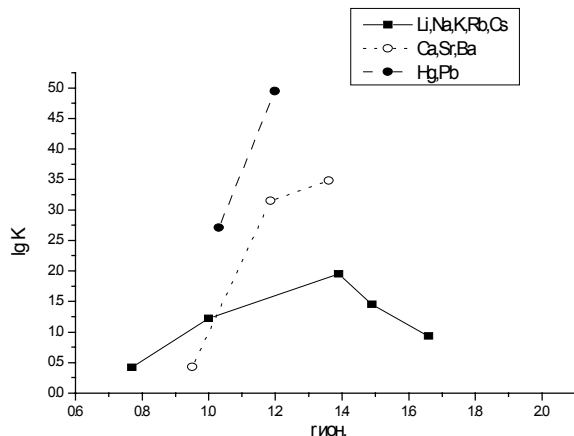


Растворимость гидроксидов (г/л 20°).

M(OH) ₂	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
растворимость	3•10 ⁻⁴	3•10 ⁻²	1,3	8	38

Be - к.ч. (2, 3) 4



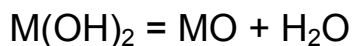


Энтальпии образования ($-\Delta H_f^0$, кДж/моль)
(энергии кристаллических решеток E , кДж/моль).

Металл	MF ₂	MH ₂	MCl ₂	MBr ₂	MI ₂	MO	M ₂ N ₃
Mg	1123,4 (2922)	75,3	641,3	524,3 (2402)	364,0 (2317)	601,7 (3921)	460,7
Ca	1219,6 (2597)	186,2	795,8 (2226)	682,8	533,5 (2066)	635,1 (3515)	431
Sr	1216,3 (2458)	180,3	828,9 (2125)	717,6	558,1	592,0 (3310)	391,2
Ba	1207,1 (2366)	178,7	858,6	757,3 (1951)	602,1 (1841)	553,5 (3118)	363,2



M	Mg	Ca	Sr	Ba
ΔG_{298}^0 , кДж/моль	48,3	130,4	183,8	218,1
$T_{\text{разл.}}$, °C	400	900	1280	1360



M	Mg	Ca	Sr	Ba
ΔH_{298}^0 , кДж/моль	81,0	109,2	125,2	149,4
$T_{\text{разл.}}$, °C	300	390	466	700

Литература.

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр.447-460.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.2, стр.67-77, 271-280.
3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр.159-181.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1994, ч.2, стр.26-53.

Дополнительная литература.

1. Д.Джонсон, "Термодинамические аспекты неорганической химии", М., "Мир", 1985, стр.86-105.

2Л4. Жесткие и мягкие кислоты и основания (© С.И.Горельский, 1991).

Электроотрицательность (Pauling). “Сила, удерживающая электроны и атомы в молекуле”.

A - A (E_1) B -B (E_2)

A -B (E_3)

$$\Delta = E_3 - (E_1 + E_2)/2; |\chi_A - \chi_B| = \sqrt{\frac{\Delta}{23,06}} \text{ (значения приведены в ккал/моль).}$$

Точка отсчета $-\chi_F = 4,0$

Шкала относительная, размерность: $\sqrt{\text{эВ}}$

Энергия ионного резонанса $A^{\delta+} - B^{\delta-} \Leftrightarrow A^{\circ} - B^{\circ} \Leftrightarrow A^{\delta-} - B^{\delta+}$

$\chi_A < \chi_B$

$\chi_A > \chi_B$

пропорциональна квадрату разности электроотрицательности.

Потенциал ионизации - энергия, необходимая для удаления электрона (в ∞) от частицы (атома, молекулы, иона).

Сродство к электрону - энергия, выделяющаяся при присоединении электрона (из ∞) к частице .

$IP(A) = EA(A^+)$, $IP(A^-) = EA^-(A)$

Размерность этих величин: ЭВ.

Энергия иона $E = \sum_{n=1}^{\infty} a_n q^n$. При малых q $E \sim a_1 q + a_2 q^2$

q=1 $E = a_1 + a_2 = IP_1$

q=-1 $E = -a_1 + a_2 = -EA$. Решая систему, получим:

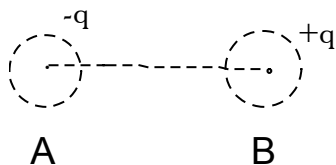
$a_1 = (IP_1 + EA)/2$ $a_2 = (IP_1 - EA)/2$

$$\text{Электроотрицательность } \chi = \frac{\partial E}{\partial q} = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \quad q^{n-1} = a_1 + 2a_2q^2 + 3a_3q^3 + \dots$$

При $q=0$ $\chi=a_1$ - электроотрицательность атома.

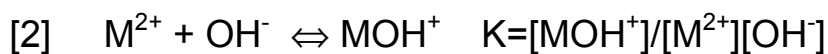
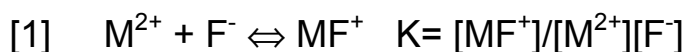
При малых q $\chi \sim a_1 + 2a_2q$, т.е. $2a_2$ - “скорость” изменения

электроотрицательности, $\eta \equiv 1/2 \frac{\partial \chi}{\partial q} \approx a_2$ - параметр, названный жесткостью.



Принцип Малликена: в молекуле, находящейся в основном невозбужденном состоянии, электроотрицательности ионов равны.

M^+	IP, (эВ)	EA, (эВ)	χ (эВ)	η (эВ)	$-\Delta G$ гидратации, кДж/моль	$\lg K_y$ [1]	$\lg K_y$ [2]
Be ²⁺	153,983	18,211	86,052	86,052	2487	4,92	
Mg ²⁺	80,143	15,035	47,589	32,554	1922	1,32	2,58
Ca ²⁺	50,908	11,871	31,389	19,518	1592	0,58	2,58
Sr ²⁺	43,6	11,030	27,315	16,285	1445	0,1	0,8
Ba ²⁺	37	10,004	23,502	13,498	1304	-0,3	0,6
Ra ²⁺	34	10,147	22,073	11,926	1259		



Литература.

1. R.G.Pearson Inorg. Chem. 1998, 27, p.734-740.
2. R.G.Pearson Survey of Progress in Chemistry, 1969, v.5.
3. R.G.Pearson “Hard and soft acids and bases”,
4. А.Д.Гарновский, А.П.Садименко, О.А.Осипов, Г.В.Цинцадзе “Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии”, изд-во Ростовского университета, 1986.
5. “Реакционная способность и пути реакций” (под ред. Г.Клопмана), М., “Мир”, 1977.