

VŨ ĐĂNG ĐỘ - TRIỆU THỊ NGUYỆT

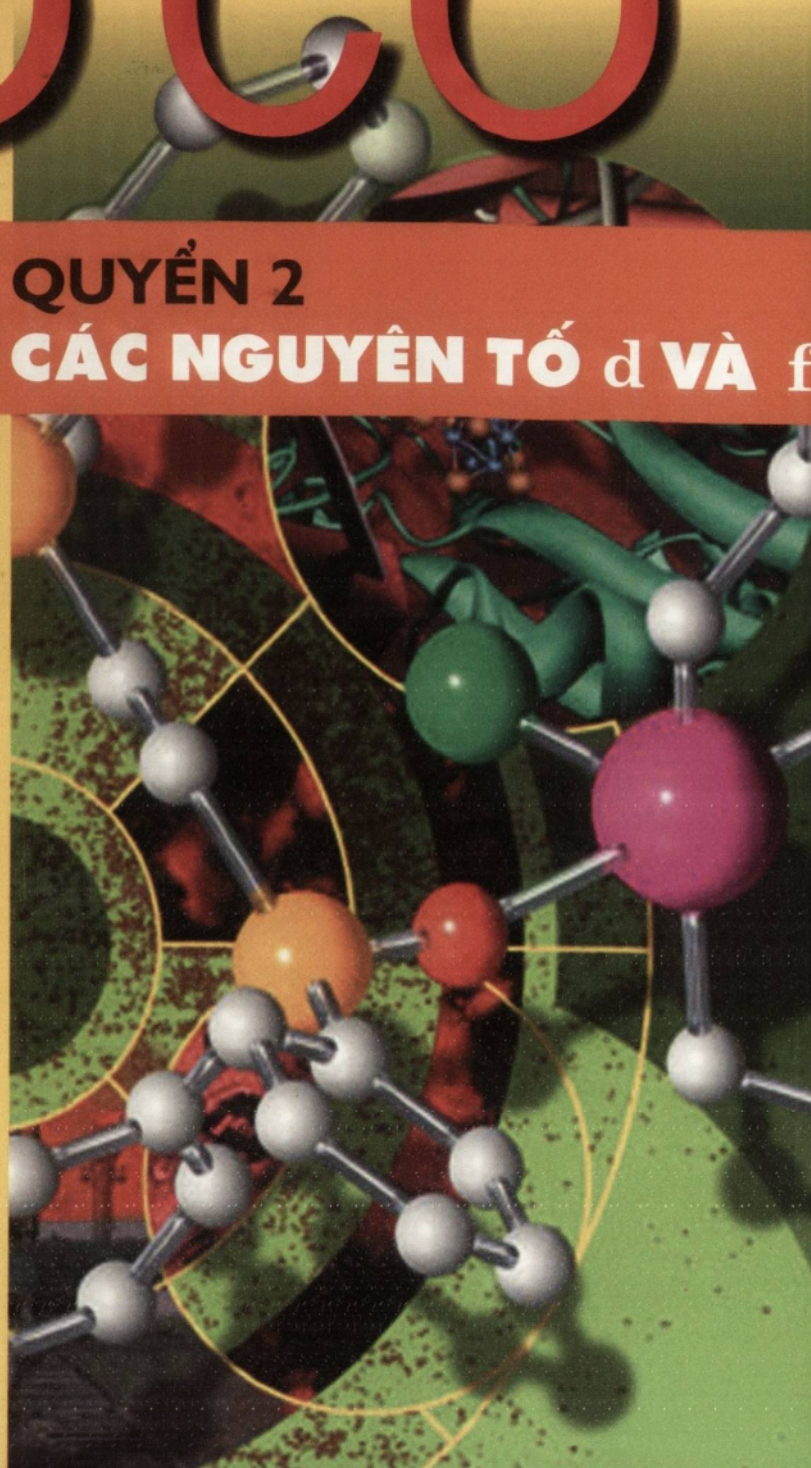
HOÁ HỌC VÔ CƠ

QUYỂN 2

CÁC NGUYÊN TỐ d VÀ f



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM



VŨ ĐĂNG ĐỘ – TRIỆU THỊ NGUYỆT

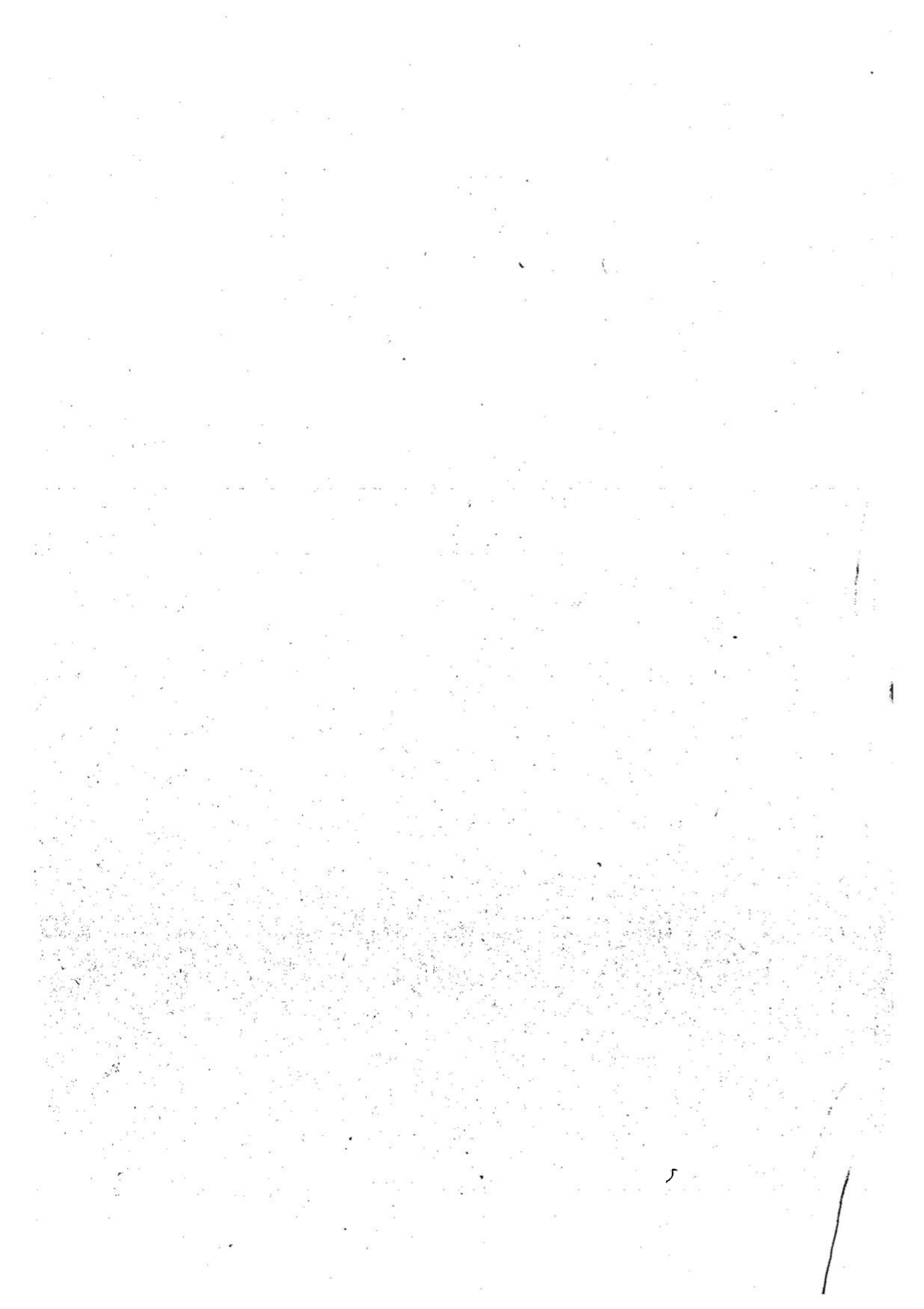
HOÁ HỌC VÔ CƠ

QUYỂN 2

CÁC NGUYÊN TỐ d VÀ f

(Tái bản lần thứ hai)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM



MỤC LỤC

MỤC LỤC.....	3
PHẦN III. CÁC NGUYÊN TỐ d VÀ f.....	5
Chương 10. PHỨC CHẤT CỦA CÁC KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP HỢP d	8
10.1. Mở đầu	8
10.2. Những khái niệm cơ bản trong hóa học phức chất	8
10.3. Sự phân loại phức chất.....	17
10.4. Các lý thuyết về liên kết hóa học trong phức chất.....	32
10.5. Phản ứng của các phức chất.....	54
10.6. Một số khía cạnh thực tiễn của hóa học phức chất	61
 Chương 11. CÁC KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP d DÃY THỨ NHẤT	78
11.1. Titan	79
11.2. Vanadi	86
11.3. Crom.....	94
11.4. Mangan	108
11.5. Sắt (Fe).....	119
11.6. Coban	133
11.7. Niken.....	144
11.8. Đồng	153
11.9. Kẽm	164
 Chương 12. CÁC KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP d DÃY THỨ HAI VÀ THỨ BA	172
12.1. Zircon (Zr) và Hafni (Hf)	175
12.2. Niobi (Nb) và Tantan (Ta)	180
12.3. Molypden (Mo) và Vonfram (W)	186
12.4. Techneti (Tc) và Rheni (Re).....	195
12.5. Các kim loại platin	200
12.6. Bạc (Ag) và vàng (Au).....	211
12.7. Cadimi (Cd) và thủy ngân (Hg)	222

Chương 13. CÁC NGUYÊN TỐ LANTANIT	236
13.1. Đặc điểm chung.....	236
13.2. Trạng thái thiên nhiên, phương pháp điều chế, ứng dụng	239
13.3. Đơn chất.....	242
13.4. Các hợp chất	244
13.5. So sánh hoá học của các lantanit với Sc và Y	255
13.6. Tách hỗn hợp các lantanit.....	255
13.7. Vai trò sinh học của các lantanit.....	256
 Chương 14. CÁC NGUYÊN TỐ ACTINIT	258
14.1. Đặc điểm chung.....	258
14.2. Trạng thái thiên nhiên, phương pháp điều chế, ứng dụng	262
14.3. Đơn chất.....	264
14.4. Các hợp chất	266
14.5. Các hợp chất cơ kim của các actinit	270
14.6. Nguyên tắc điều chế và xử lý nhiên liệu hạt nhân trên cơ sở actinit	272
14.7. Vai trò sinh học của actinit	272
Phụ lục 1. CHỮ CÁI HY LẠP	274
Phụ lục 2. MỘT SỐ ĐẶC TRƯNG CỦA CÁC BỨC XẠ ĐIỆN TỪ	275
Phụ lục 3. CẤU HÌNH ELECTRON Ở TRẠNG THÁI CƠ BẢN CỦA CÁC NGUYÊN TỐ	276
Phụ lục 4. MỘT SỐ DỮ KIẾN NHIỆT ĐỘNG HỌC CỦA CÁC CHẤT VÔ CƠ	280
Phụ lục 5. NHIỆT NGUYÊN TỬ HÓA	284
Phụ lục 6. THẾ KHỬ CHUẨN CỦA MỘT SỐ CẶP O_x/K_h	285
HƯỚNG DẪN TRA CỨU (INDEX)	290
TÀI LIỆU THAM KHẢO	303

Phần III

CÁC NGUYÊN TỐ d VÀ f

Như đã biết, dựa vào cấu tạo electron của các nguyên tử, các nguyên tố hóa học được chia thành các *nguyên tố nhóm A* (các nguyên tố s và p), là những nguyên tố mà các electron hóa trị nằm ở lớp ngoài cùng, và các *nguyên tố nhóm B* (các nguyên tố d và f), là những nguyên tố mà các electron hóa trị nằm cả ở lớp thứ hai và thứ ba tính từ ngoài vào. Các nguyên tố nhóm B còn được gọi là các *nguyên tố chuyển tiếp* do chúng nằm xen giữa các nguyên tố s và các nguyên tố p trong các chu kì tương ứng (từ chu kì 4 đến chu kì 7) của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học. Như sẽ thấy trong các phần tiếp sau, sự khác nhau về tính chất hóa học của các nguyên tố nhóm A và các nguyên tố chuyển tiếp là do lớp vỏ electron của các nguyên tử các nguyên tố chuyển tiếp có phân lớp d và phân lớp f chưa đầy đủ electron. Do đó, một cách chặt chẽ hơn người ta gọi các *nguyên tố chuyển tiếp là những nguyên tố mà trong nguyên tử trung hòa hay ion của chúng các phân lớp d và f chưa được xếp đầy electron.*

Từ những dữ kiện đã tích lũy được cho đến nay người ta thừa nhận rằng các nguyên tố chuyển tiếp đều có những đặc trưng sau:

1. Tất cả chúng đều là kim loại,
2. Trừ một số kim loại quý tương đối trơ hóa học, đa số các nguyên tố chuyển tiếp có độ dương điện cao, nghĩa là có thế điện cực tương đối thấp (âm), nên chúng tan được trong các axit vô cơ thông thường, giải phóng hydro,
3. Trừ một vài ngoại lệ, hầu hết các nguyên tố chuyển tiếp thể hiện nhiều mức oxi hóa khác nhau,
4. Một số lớn các hợp chất của các nguyên tố chuyển tiếp có tính thuận từ,
5. Nhiều hợp chất của các nguyên tố chuyển tiếp có màu, nghĩa là có phổ hấp thụ electron,
6. Các kim loại chuyển tiếp có khả năng *tạo thành phức chất.*

Các nguyên tố chuyển tiếp còn được chia thành các *nguyên tố họ d*, các *nguyên tố lantan* và các *nguyên tố actini*.

Các nguyên tố chuyển tiếp họ d là những nguyên tố mà nguyên tử của chúng có phân lớp d chưa được xếp đầy electron. Nguyên tố đầu tiên của nhóm này là scandi Sc với cấu hình electron $[Ar]4s^2 3d^1$. Ở 8 nguyên tố tiếp theo (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni và Cu) phân lớp d chưa đầy đủ, thể hiện hoặc là ở nguyên tử tự do (trừ Cu), hoặc là ở dạng

ion (trừ Sc). Chín nguyên tố này tạo thành *dãy chuyển tiếp thứ nhất*. Kẽm (Zn) có cấu hình $[Ar]4s^23d^{10}$, dù ở dạng nguyên tử tự do hay ion (Zn^{2+}), phân lớp d của nó đều được xếp đầy electron (d^{10}), do đó nó không thể hiện những tính chất đặc trưng của một nguyên tố chuyển tiếp.

Từ ytri (Y) với cấu hình electron ở trạng thái cơ bản $[Kr]5s^24d^1$ bắt đầu *dãy chuyển tiếp thứ hai* với 9 nguyên tố (Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd và Ag), có phân lớp 4d chưa được xếp đầy hoặc là ở nguyên tử tự do (trừ Ag), hoặc là ở ion (trừ Y), tương tự như ở dãy chuyển tiếp thứ nhất.

Nếu tiếp tục xét sự sắp xếp electron như hai trường hợp trên thì sau nguyên tố lantan (La : $Z = 57$) với cấu hình electron $[Xe]6s^25d^1$, sẽ là 8 nguyên tố với phân lớp 5d chưa được xếp đầy. Tuy nhiên, tình hình ở đây phức tạp hơn. Do phân lớp 4f có năng lượng thấp hơn 5d cho nên ở 14 nguyên tố tiếp sau La, các electron điền vào phân lớp 4f cho đến khi phân lớp này được xếp đầy ở nguyên tố luteci (Lu). Trong số các nguyên tố này La và Lu có phân lớp d chưa đầy trong khi các phân lớp khác đều đầy, nên đáng ra chúng phải được xếp vào nhóm các nguyên tố chuyển tiếp d, 13 nguyên tố còn lại có phân lớp f chưa được xếp đầy sẽ tạo thành *13 nguyên tố chuyển tiếp f*. Tuy nhiên, trong thực tế, do tính chất hóa học của Lu và 13 nguyên tố chuyển tiếp f rất giống nhau cho nên nhóm 14 nguyên tố này được gọi là *các nguyên tố lantanit*. Mặt khác, do sự giống nhau về tính chất hóa học của các nguyên tố lantanit với Sc, Y và La (cùng ở nhóm 3A), đặc biệt là trong tự nhiên, nhóm các nguyên tố Sc, Y, La và các lantanit thường có mặt trong cùng một số khoáng vật, do đó 17 nguyên tố này được gọi là *các nguyên tố đất hiếm*.

Nguyên tố tiếp theo luteci là hafni (Hf), với cấu hình electron $[Xe]6s^24f^{14}5d^2$, mở đầu cho quá trình điền electron vào phân lớp 5d. Quá trình này kết thúc ở Au với cấu hình electron $[Xe]6s^14f^{14}5d^{10}$. 8 nguyên tố này tạo thành *dãy các nguyên tố chuyển tiếp thứ ba*.

Tiếp tục xem xét theo nguyên tắc như vậy chúng ta sẽ thấy rằng, ở chu kỳ 7, sau nguyên tố actini (Ac) với cấu hình electron $[Rn]7s^26d^1$, bắt đầu từ thori (Th) sẽ có sự điền electron vào phân lớp 5f, một tình huống tương tự như tình huống đã gặp ở nhóm lantanit, đưa đến sự tạo thành họ *các nguyên tố actinit*. Tuy nhiên, do sự khác nhau về năng lượng giữa các phân lớp 5d và 4f là rất bé cho nên, ở nguyên tử trung hòa cũng như ở các ion, các electron trong nguyên tử của các nguyên tố actinit có thể chiếm hoặc là phân mức 4f, hoặc là phân mức 5d, hoặc là đồng thời cả hai phân mức, do đó sự biến đổi tính chất của các nguyên tố trong nhóm actinit khác đáng kể so với trong nhóm lantanit.

Như vậy, việc phân tích cấu tạo electron cho phép nhận ra sự khác nhau giữa 2 loại nhóm nguyên tố chuyển tiếp chính. Ở các nguyên tố chuyển tiếp nhóm d, các phân lớp 3d, 4d hay 5d chưa được xếp đầy electron. Mặt khác, các obitan d định hướng trong không gian và vươn dài các thùy ra mặt ngoài của nguyên tử hay ion, do đó các electron

trên các obitan này chịu ảnh hưởng mạnh của lớp vỏ phối trí, còn bản thân các electron d cũng gây ảnh hưởng mạnh lên các nguyên tử và ion xung quanh. Nói cách khác, các obitan d đóng vai trò *obitan hóa trị*, còn các electron d đóng vai trò *electron hóa trị*, tham gia trực tiếp vào sự tạo thành các liên kết hóa học. Ngược lại, do các obitan f nằm khá sâu trong lớp vỏ electron của nguyên tử hay ion cho nên các electron nằm trên các obitan này bị chắn mạnh bởi các lớp electron phía ngoài (5s, 5p), và do đó chúng tương tác rất yếu với các nguyên tử và ion xung quanh. Nói cách khác, các electron f ít tham gia vào sự tạo thành liên kết hóa học và ít ảnh hưởng đến tính chất hóa học của các nguyên tố. Điều này giải thích, chẳng hạn, vì sao tính chất của các nguyên tố đất hiếm rất giống nhau tuy rằng chúng có số electron ở phân lớp f khác nhau.

Những phân tích trên cho thấy rằng, trong các nhóm nguyên tố chuyển tiếp, các nguyên tố chuyển tiếp nhóm d quan trọng hơn về phương diện hóa học. Như sẽ thấy ở các phần sau, sự tham gia của các obitan d vào sự tạo thành liên kết hóa học dẫn đến tạo thành các phức chất với số phối trí cao, hóa lập thể phong phú, có từ tính và quang phổ đặc trưng, kiểu liên kết đa dạng..., những tính chất mà để giải thích chúng người ta đã phải mở rộng khuôn khổ của các quan niệm cũ, phát triển thêm những lý thuyết mới... Do đó, việc nghiên cứu hóa học của các nguyên tố chuyển tiếp d đã đóng góp rất lớn vào sự phát triển của Hóa học.

Trong số 6 đặc trưng chung của các nguyên tố chuyển tiếp đã nói ở trên, 3 đặc trưng đầu tiên sẽ được thấy rõ khi nghiên cứu hóa học của các nguyên tố ở các phần tiếp theo. Những cơ sở lý thuyết của các tính chất từ và quang phổ đã được trình bày ở Phần I sẽ được vận dụng để khảo sát cấu tạo và tính chất của các đơn chất và hợp chất. Còn lại một đặc trưng là khả năng tạo thành các phức chất của các nguyên tố chuyển tiếp. Đây là đặc trưng quan trọng nhất và lý thú nhất của hóa học các nguyên tố chuyển tiếp, do đó vấn đề này sẽ được xét ngay trong chương mở đầu của Phần III về Hoá học các nguyên tố d và f.

Chương 10

PHỨC CHẤT CỦA CÁC KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP HỢP d

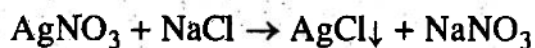
10.1. MỞ ĐẦU

Như đã nhận xét ở trên, một trong những tính chất đặc trưng của các nguyên tố chuyển tiếp hợp d là *khả năng tạo thành phức chất*. Thế giới các phức chất rất đa dạng và phong phú, do đó không thể đưa ra một định nghĩa đơn giản về loại hợp chất này. Khái niệm về phức chất sẽ được hình thành, mở rộng và chính xác hóa dần dần trong quá trình nghiên cứu đối tượng này. Trong trường hợp đơn giản và điển hình nhất có thể lấy các hợp chất như $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ (en = etylendiamin) v.v... làm ví dụ về các phức chất. Đó có thể là những phân tử trung hòa hay ion (dương hay âm), trong đó một nguyên tử hay ion kim loại d (Fe , Ti^{3+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , ...) liên kết với một số phân tử (H_2O , CO , en, ...) hay ion (F^- , Cl^- , I^- , CN^- , ...) với tư cách là phối tử. Các phân tử này có thể tồn tại độc lập trong dung dịch, trong mạng lưới tinh thể của chất rắn, hay ngay cả ở trạng thái hơi. Số lượng các phức chất rất lớn; vai trò của chúng trong khoa học, công nghệ và trong đời sống rất quan trọng và rất phong phú. Sự hoạt hóa các chất nền trong quá trình xúc tác đồng thể liên quan mật thiết với quá trình tạo phức. Nhiều quá trình sinh hóa trong cơ thể người và sinh vật có sự can thiệp của các phức chất; nhiều hợp chất hoạt động sinh học quan trọng trong tự nhiên như chlorophyl, hemoglobin, vitamin B12... là các phức chất. Do đó việc nghiên cứu phức chất có ý nghĩa quan trọng không những chỉ đối với khoa học mà còn với cuộc sống thực tế của Con người.

10.2. NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN TRONG HÓA HỌC PHỨC CHẤT

10.2.1. Một số định nghĩa và khái niệm

Khi nhỏ từ từ dung dịch NaCl vào một ống nghiệm chứa dung dịch AgNO_3 ta sẽ thấy xuất hiện kết tủa trắng. Đó là AgCl khó tan được tạo thành theo phản ứng:



Tuy nhiên, nếu ta thêm dung dịch NH_3 vào ống nghiệm, ta sẽ thấy rằng kết tủa trong ống nghiệm tan dần, và kết tủa biến mất hoàn toàn khi thể tích dung dịch NH_3 đã thêm đạt đến một giới hạn xác định. Hiện tượng hòa tan AgCl được giải thích bằng *phản ứng tạo phức*:

