

МИРЭА – Российский Технологический Университет

Институт тонких химических технологий им. М.В.

Ломоносова

Кафедра неорганической химии им. А.Н. Реформатского

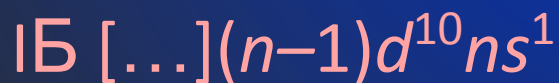
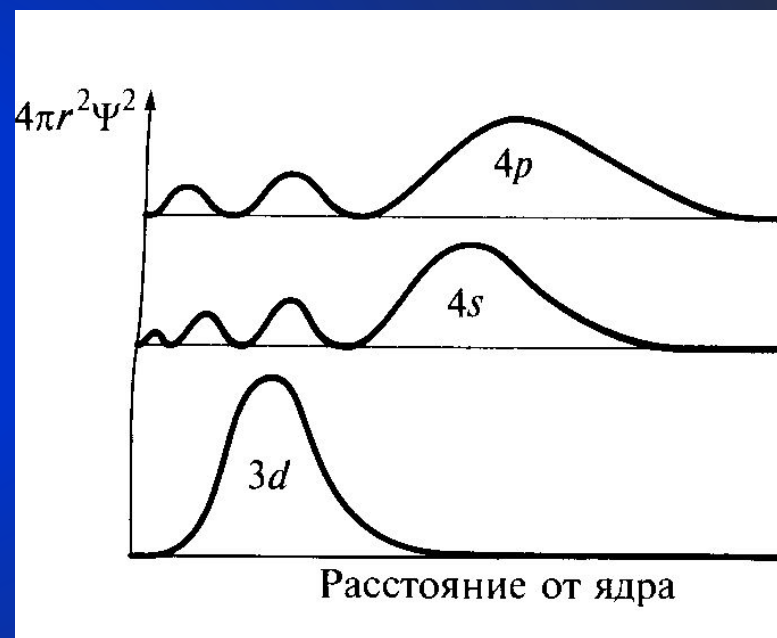
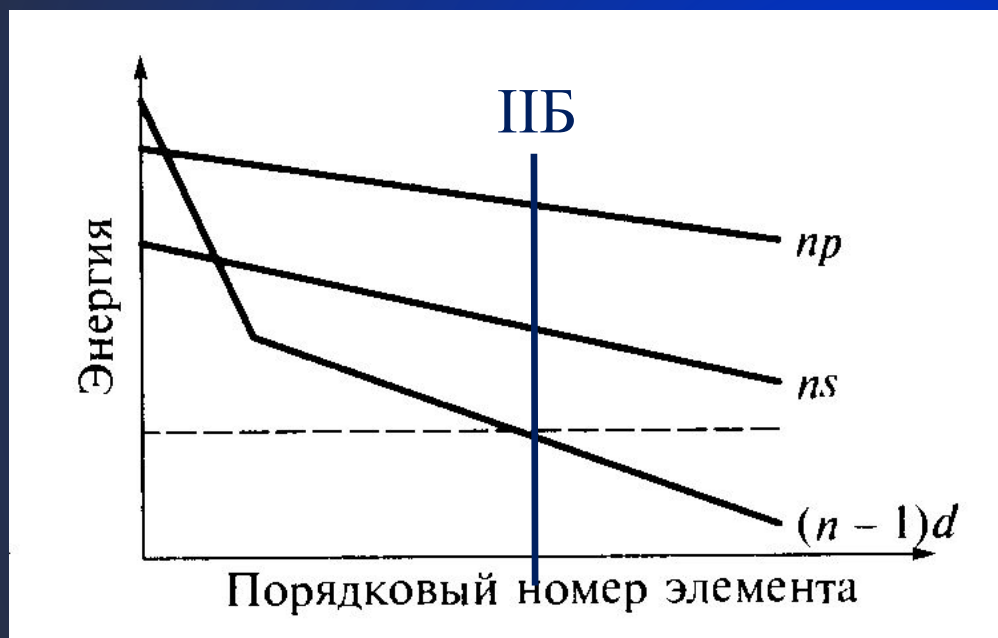
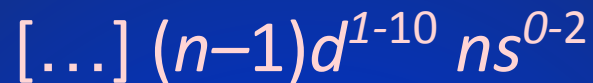
# **Химия элементов**

## **11 (IB) группы**

Лектор: доц., к.х.н. Дорохов А.В.

# Общая характеристика d-элементов

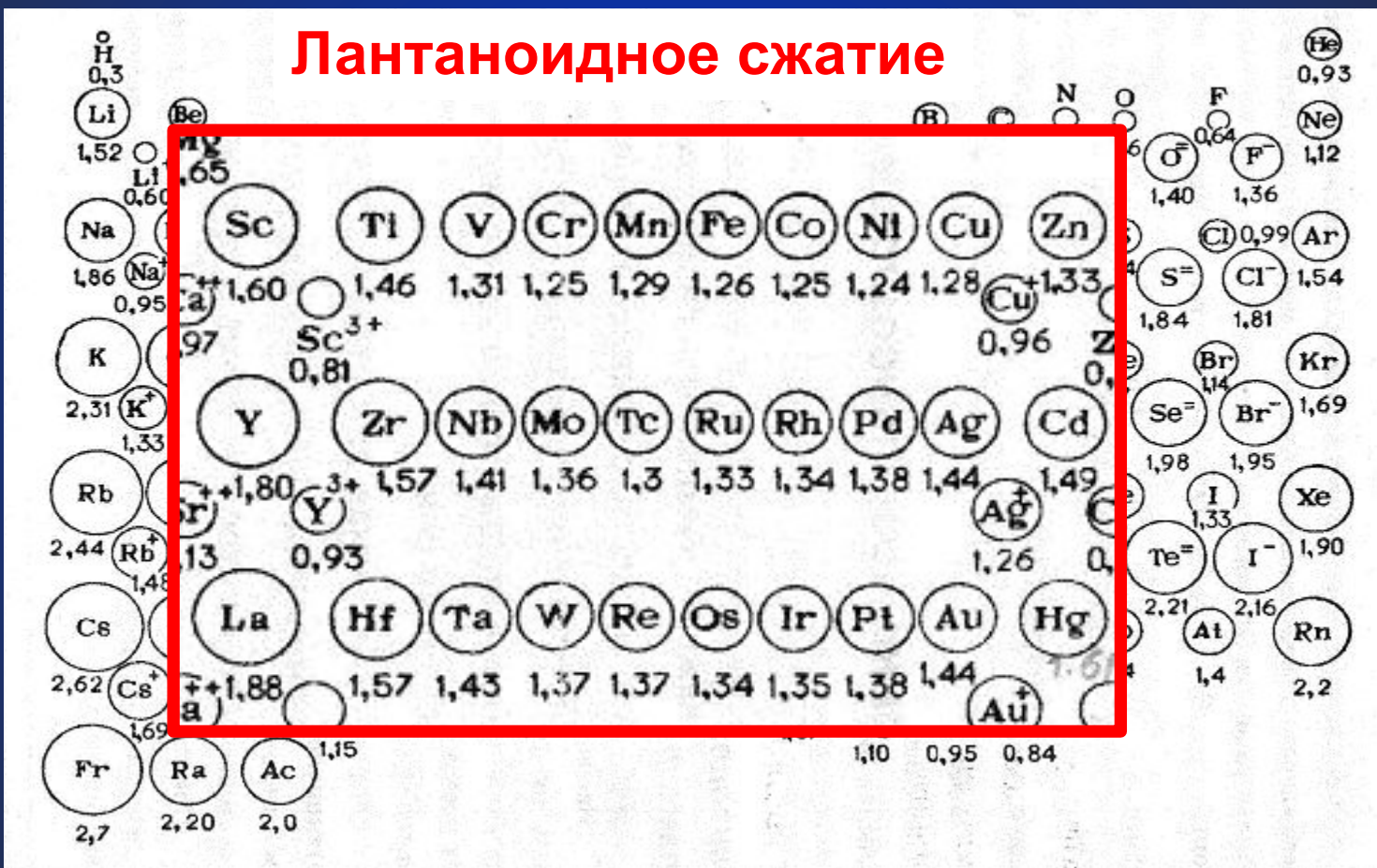
Общая электронная формула:



# Общая характеристика d-элементов

## Радиусы атомов

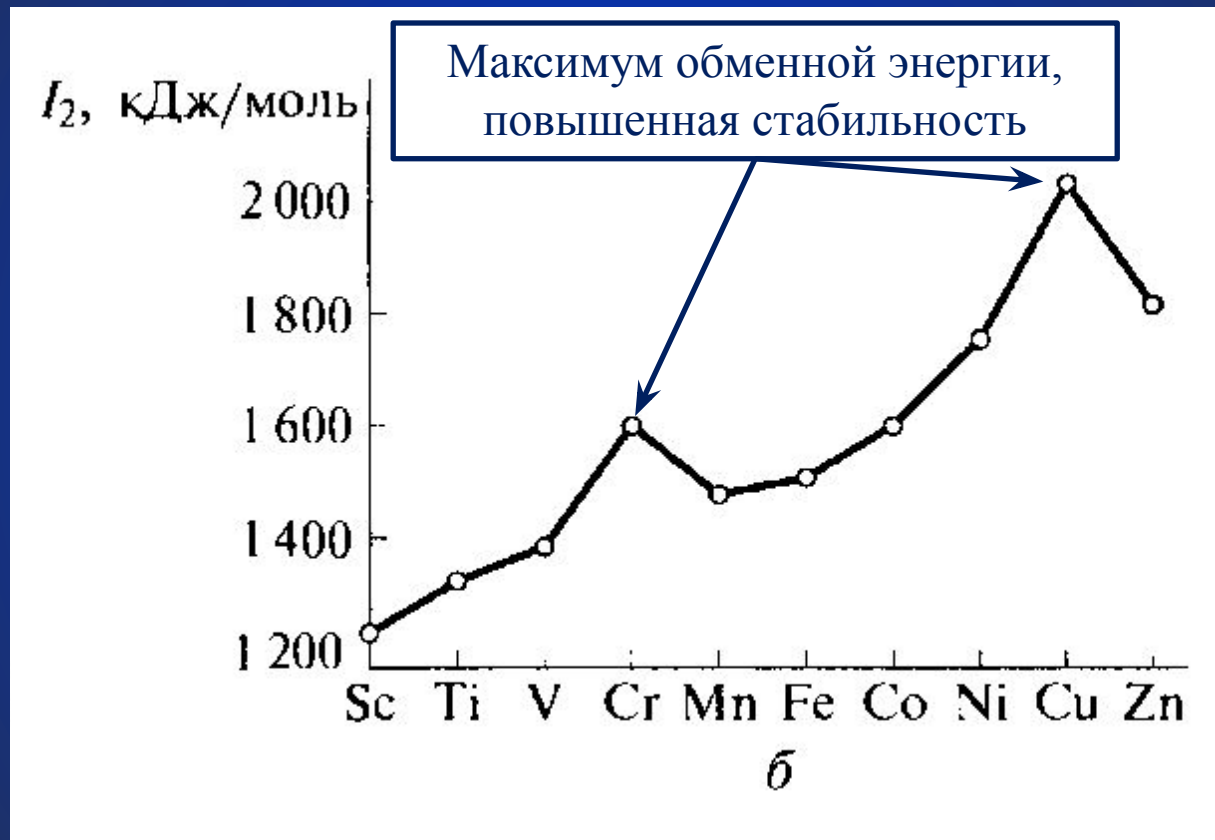
### Лантаноидное сжатие



Радиусы 5d- и 6d-элементов очень близки, поэтому схожи и их свойства.

# Общая характеристика d-

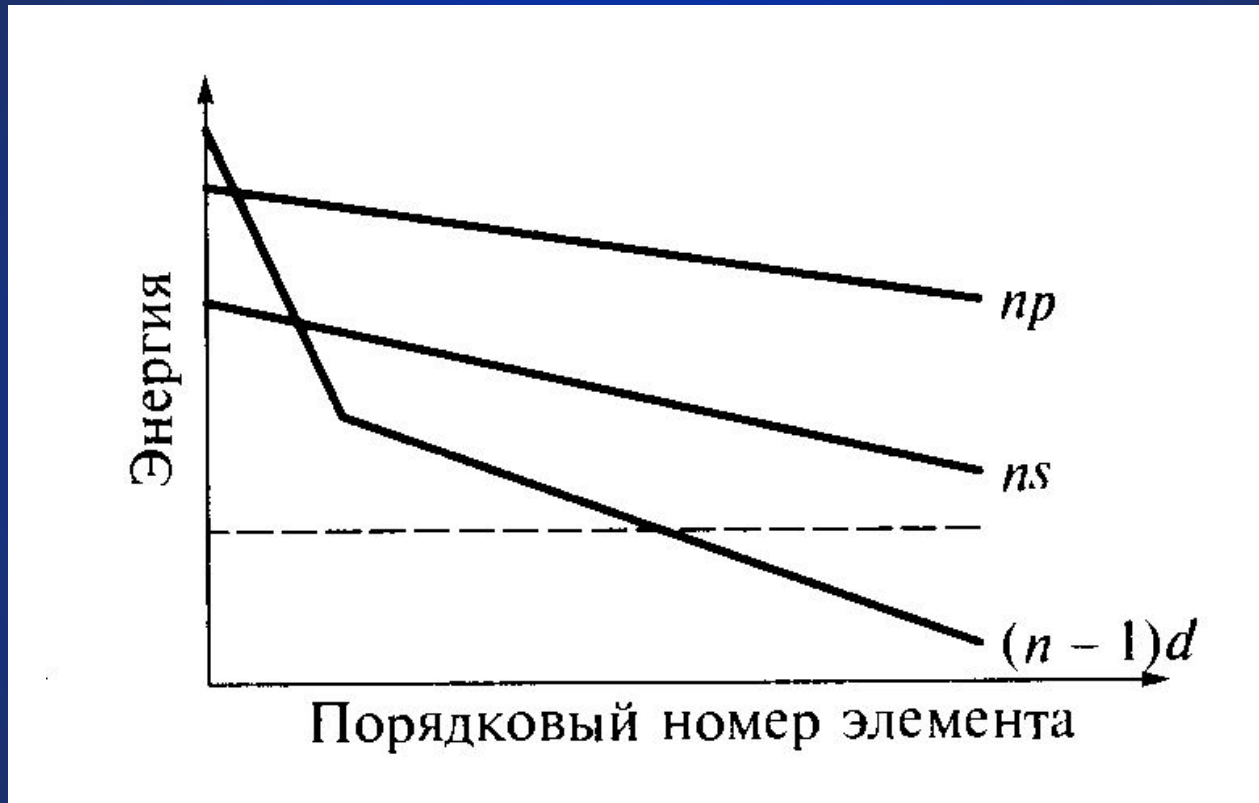
## ЭЛЕМЕНТОВ Энергия ионизации



Чем больше радиус атома, тем ниже энергия ионизации

# Общая характеристика d-элементов

## Степени окисления



- Слева направо по периоду устойчивость высших СО уменьшается.
- Максимальное многообразие степеней окисления – в середине d-ряда.
- Сверху вниз по группе устойчивость высших степеней окисления растёт



# Общая характеристика d-элементов

A-группы: «особенности» у нижних элементов  
(Tl, Bi, Po... – низкие с.о.)

2  
3  
4  
5  
6  
7

Кликните по номеру группы или по интересующему Вас химическому элементу										B 5	C 6	N 7	O 8	F 9
										Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17
Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35
Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53
La* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85
Ac** 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	Rg 111	Cn 112	Nh 113	Fl 114	Mc 115	Lv 116	Ts 117

B-группы: «особенности» у верхних элементов  
(a у Zr, Hf, ..., Tc, Re – высшие с.о.)

# Общая характеристика d-элементов

- Отличия свойств элементов 4 периода, сходство свойств эл-тов 5 и 6 периодов (причина – *лантаноидное сжатие*).
- **Металличность**: характерны одноатомные катионы  $\text{Э}^{x+}$ ; не образуются одноатомные анионы  $\text{Э}^{x-}$ .
- **Простые вещества** – тяжёлые тугоплавкие **металлы**
- **Многообразие** степеней окисления (от 0 до +VIII), склонность к ОВР.
- Низшие с.о. – **основные** свойства, высшие – **кислотные**.
- Комплексообразователи и катализаторы (есть свободные *d*-орбитали)

# Элементы IB-группы

Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

11 (IB)		группы															
		4 (IVB)	5 (VB)	6 (VIB)	7 (VIIB)	8 (VIIIB)	9 (VIIIB1)	10 (VIIIB2)	11 (IB)	12 (IIB)	13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)	17 (VIIA)	18 (VIIIA)	
<b>Cu</b> 29 Медь 63.546		Нажмите по номеру группы или по интересующему Вас химическому элементу															
<b>Ag</b> 47 Серебро 107.868											<b>B</b> 5 Бор 10.811	<b>C</b> 6 Углерод 12.011	<b>N</b> 7 Азот 14.007	<b>O</b> 8 Кислород 15.999	<b>F</b> 9 Фтор 18.998	<b>Ne</b> 10 Неон 20.180	
<b>Au</b> 79 Золото 196.966											<b>Al</b> 13 Алюминий 26.982	<b>Si</b> 14 Кремний 28.086	<b>P</b> 15 Фосфор 30.974	<b>S</b> 16 Сера 32.065	<b>Cl</b> 17 Хлор 35.453	<b>Ar</b> 18 Аргон 39.948	
<b>Rg</b> 111 Рентгений 282		22 <b>V</b> 23 Титан 47.867	<b>Cr</b> 24 Хром 51.996	<b>Mn</b> 25 Марганец 54.938	<b>Fe</b> 26 Железо 55.845	<b>Co</b> 27 Кобальт 58.933	<b>Ni</b> 28 Никель 58.693	<b>Cu</b> 29 Медь 63.546	<b>Zn</b> 30 Цинк 65.382	<b>Ga</b> 31 Галлий 69.723	<b>Ge</b> 32 Германий 72.640	<b>As</b> 33 Мышьяк 74.922	<b>Se</b> 34 Селен 78.960	<b>Br</b> 35 Бром 79.904	<b>Kr</b> 36 Криптон 83.798		
		40 <b>Nb</b> 41 Ниобий 92.906	<b>Mo</b> 42 Молибден 95.940	<b>Tc</b> 43 Технеций 97.907	<b>Ru</b> 44 Рутений 101.070	<b>Rh</b> 45 Родий 102.906	<b>Pd</b> 46 Палладий 106.420	<b>Ag</b> 47 Серебро 107.868	<b>Cd</b> 48 Кадмий 112.411	<b>In</b> 49 Индий 114.818	<b>Sn</b> 50 Олово 118.710	<b>Sb</b> 51 Сурьма 121.760	<b>Te</b> 52 Теллур 127.600	<b>I</b> 53 Иод 126.904	<b>Xe</b> 54 Ксенон 131.293		
		72 <b>Ta</b> 73 Тантал 180.948	<b>W</b> 74 Вольфрам 183.840	<b>Re</b> 75 Рений 186.207	<b>Os</b> 76 Осий 190.230	<b>Ir</b> 77 Иридий 192.217	<b>Pt</b> 78 Платина 195.084	<b>Au</b> 79 Золото 196.966	<b>Hg</b> 80 Ртуть 200.590	<b>Tl</b> 81 Таллий 204.383	<b>Pb</b> 82 Свинец 207.200	<b>Bi</b> 83 Висмут 208.980	<b>Po</b> 84 Полоний 208.982	<b>At</b> 85 Астат 209.987	<b>Rn</b> 86 Радон 222.018		
		104 <b>Db</b> 105 Дубний 262	<b>Sg</b> 106 Сиборгий 266	<b>Bh</b> 107 Борий 264	<b>Hs</b> 108 Хассий 269	<b>Mt</b> 109 Мейтнерий 278	<b>Ds</b> 110 Дармштадтий 281	<b>Rg</b> 111 Рентгений 282	<b>Cn</b> 112 Коперниций 285	<b>Nh</b> 113 Нихоний 284	<b>Fl</b> 114 Флеровий 289	<b>Mc</b> 115 Московский 288	<b>Lv</b> 116 Ливерморий 292	<b>Ts</b> 117 Теннессин 294	<b>Og</b> 118 Оганессон 294		
* Лантаноиды																	
		62 <b>Eu</b> 63 Европий 151.964	<b>Gd</b> 64 Гадолиний 157.250	<b>Tb</b> 65 Тербий 158.925	<b>Dy</b> 66 Диспрозий 162.500	<b>Ho</b> 67 Гольмий 164.930	<b>Er</b> 68 Эрбий 167.259	<b>Tm</b> 69 Тулий 168.934	<b>Yb</b> 70 Иттербий 173.054	<b>Lu</b> 71 Лютеций 174.967							
** Актиноиды																	
		91 <b>Pa</b> Протактиний 231.036	92 <b>U</b> Уран 238.029	93 <b>Np</b> Нептуний 237	94 <b>Pu</b> Плутоний 244	95 <b>Am</b> Америций 243	96 <b>Cm</b> Кюрий 247	97 <b>Bk</b> Берклий 247	98 <b>Cf</b> Калифорний 251	99 <b>Es</b> Эйнштейний 252	100 <b>Fm</b> Фермий 257	101 <b>Md</b> Менделевий 258	102 <b>No</b> Нобелий 259	103 <b>Lr</b> Лоуренсий 266			

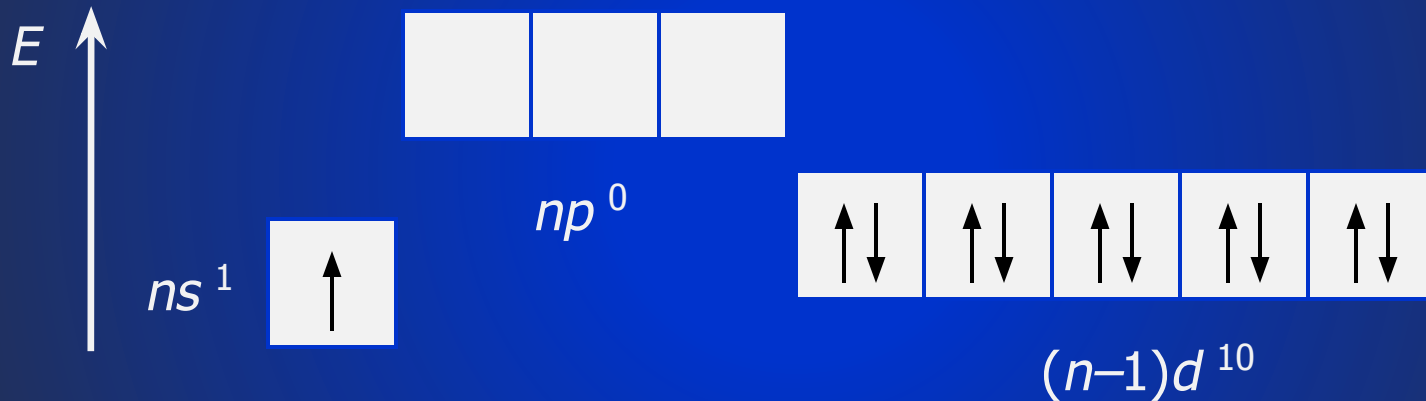
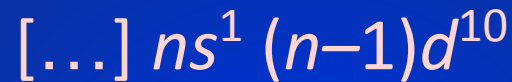


# Элементы IB-группы

	Cu	Ag	Au
$z$	29	47	79
$r, \text{Å}$	1.28	1.44	1.44
$\chi$	1,75	1,42	1,42
$\phi^{\circ} (M^{+}/M)$	+0,52	+0.80	+1.69

# Элементы IB-группы

Общая электронная формула:



Степени окисления: 0, +I, +II, +III

КЧ: 2 (*sp*-гибр., линейн.), 4 (*dsp*<sup>2</sup>-гибр., квадрат);

4 (*sp*<sup>3</sup>-гибр., тетраэдр)

# Степени окисления

	+I ( $d^{10}ns^0$ )	+II ( $d^9ns^0$ )	+III ( $d^8ns^0$ )
Cu	Cu <sub>2</sub> O, CuCl	Cu(+II)	NaCuO <sub>2</sub>
Ag	Ag(+I)	AgCO <sub>3</sub> , AgF <sub>2</sub>	AgF <sub>3</sub>
Au	Au <sub>2</sub> S, AuBr	–	Au(+III)

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

	Медь	Серебро	Золото
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	1084,5	961,9	1064,4
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	2540	2170	2947
$\rho, \text{г/см}^3$	8,9	10,5	19,3



Медь



Серебро



Золото





# Распространение в природе и важнейшие минералы

## В земной коре:

26. Cu 0,01% масс.

69. Ag  $1 \cdot 10^{-5}$  % масс.

75. Au  $5 \cdot 10^{-5}$  % масс.



самородная  
медь



самородное золото



самородное серебро

# Минералы

✓ халькопирит  $(Fe,Cu)S_2$

✓ халькозин  $Cu_2S$

✓ ковеллин  $CuS$

✓ куприт  $Cu_2O$

✓ малахит



✓ аргентит  $Ag_2S$

✓ хлораргирит  $AgCl$

✓ калаверит  $AuTe_2$

✓ самородные металлы  $(Cu, Ag, Au)$



Малахит



Куприт



Халькопирит



Аргентит

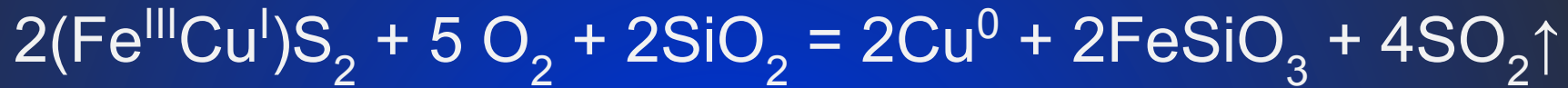
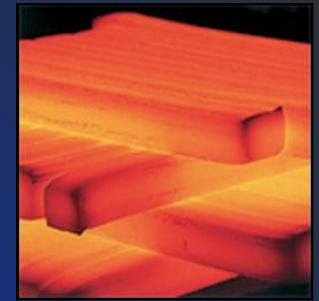


Ковеллин

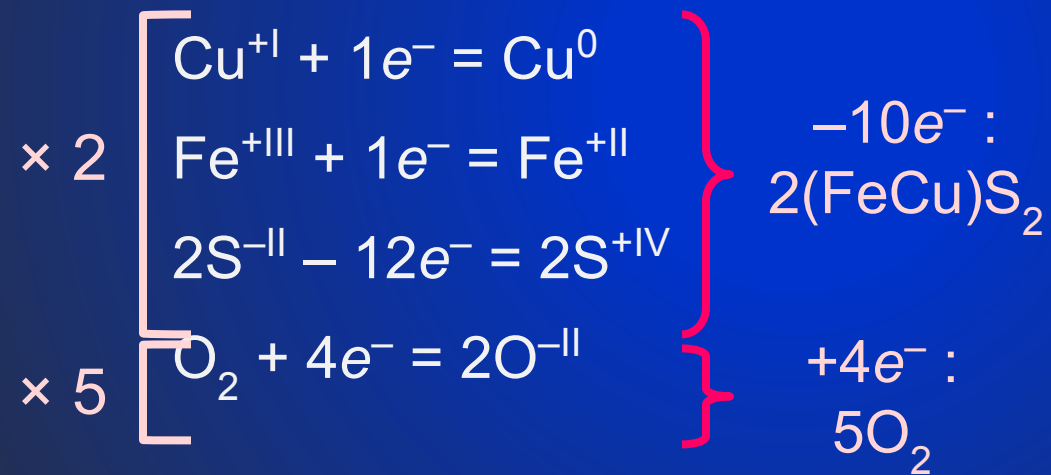


Хлораргирит

# Получение меди



халькопирит    обжиг/связывание Fe<sup>II</sup>    шлак    газ



Выплавляемую «черновую» медь рафинируют электролитически.





# Электрохимическое рафинирование меди



анод:  $\text{Cu}^0 - 2e^- = \text{Cu}^{2+}$   
катод:  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}^0$   
электролит:  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$   
 $V = 0.3-0.4\text{В}, I = 5000\text{А}$

М левее меди:  $\text{M}^0 - xe^- = \text{M}^{x+}$   
М правее меди:  $\text{M}^0 \neq$   
(анодный шлам – Ag, Au, Pt, Te)



# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

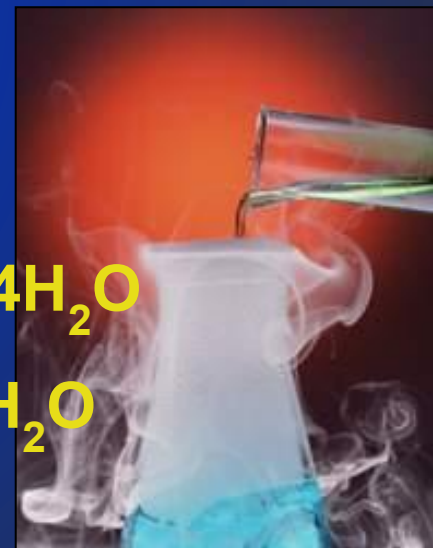
В ЭХРН: ...H ... Cu ...Ag ...Au

- |  |                               |                         |
|--|-------------------------------|-------------------------|
|  | $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$    | $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ |
|  | $[\text{AuCl}_4]^-/\text{Au}$ |                         |

$\phi^\circ, \text{В}$ :      +0,34      +0,799      +1,00

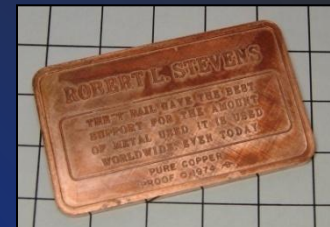


С водой и кислотами-неокислителями  
не реагируют





# Химическое растворение



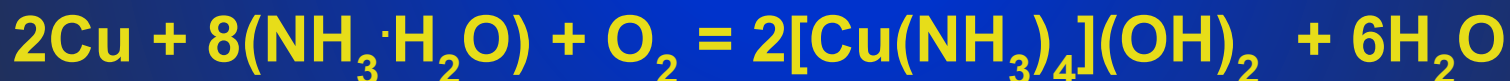
- В «царской водке» (до ст. ок. +III)



- В расплаве селеновой кислоты (до ст. ок. +III)



- В аммиаке (до ст. ок. +I)



- В цианидах (до ст. ок. +I)





# Добыча золота

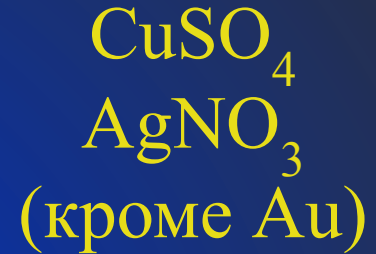








# Простые вещества



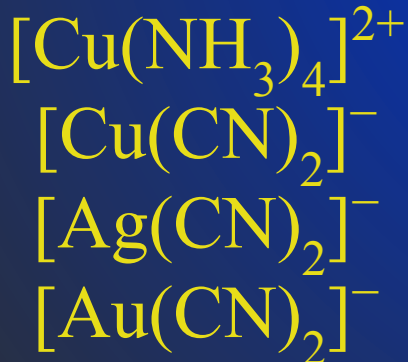
$\Gamma_2$

HNO<sub>3</sub> (конц. и разб.)  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.)

**ЭБ**

~~C, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>~~

Смесь HNO<sub>3</sub> и HCl  
(«царская водка»)



OH<sup>-</sup>, окислитель, L  
(комплексобразование)



и др.

# Кислородные соединения

## Cu

**+I:**  $\text{Cu}_2\text{O}$  красный,

$T_{\text{пл.}} = 1240 \text{ }^\circ\text{C}$  (уст.)

**+II:**  $\text{CuO}$  чёрный,

$4\text{CuO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$  ( $1026 \text{ }^\circ\text{C}$ )

$\text{Cu}(\text{OH})_2$  синий,

амфотерн., разл. до  $\text{CuO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  ( $40\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$ )

**+III:**  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  красный,

разл. до  $\text{CuO}$  и  $\text{O}_2$  ( $400 \text{ }^\circ\text{C}$ )

## Ag, Au

**+I:**  $\text{Ag}_2\text{O}$  чёрно-бурый,

разл. до  $\text{Ag}$  и  $\text{O}_2$  ( $160 \text{ }^\circ\text{C}$ )

**+II:** « $\text{Ag}_2\text{O}_2$ » ( $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ )

чёрный, диамагнитен,  
разл. до  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ )

**+III:**  $\text{Au}_2\text{O}_3$  красно-бурый,

амфотерн., разл. до  $\text{Au}$  и  $\text{O}_2$  ( $160 \text{ }^\circ\text{C}$ )

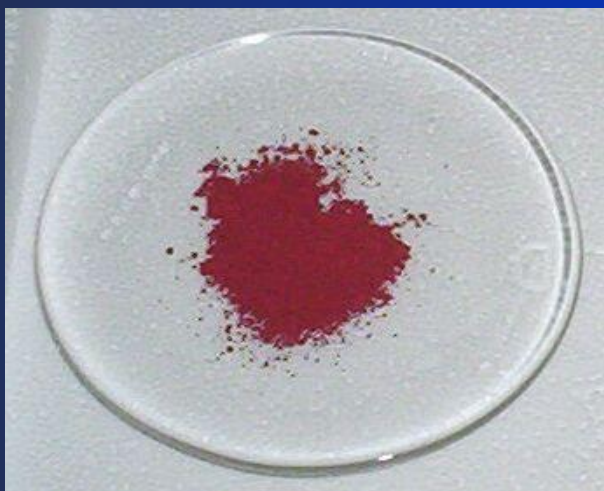
$\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  жёлто-коричн.,

амфотерный ( $K_{\text{к}} > K_{\text{о}}$ ) –

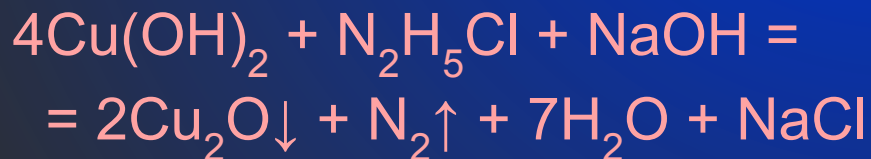
«золотая кислота»

# Соединения меди(I)

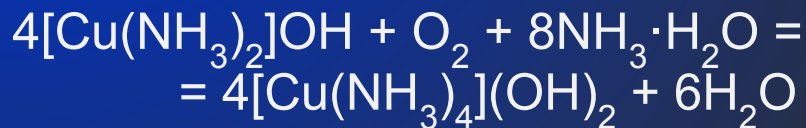
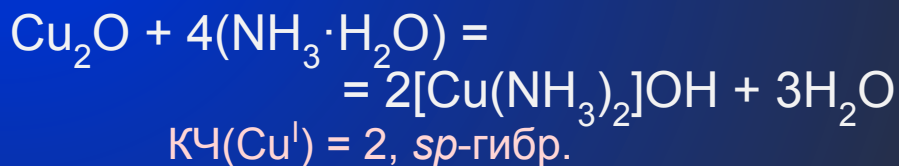
## Оксид меди(I)



Получение:



- $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cu}^0 + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{CuCl} + 2(\text{en}) = \\ = [\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{Cu}\downarrow$
- $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{CuCl} + \text{HCl} = \text{H}[\text{CuCl}_2]$



# Гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$

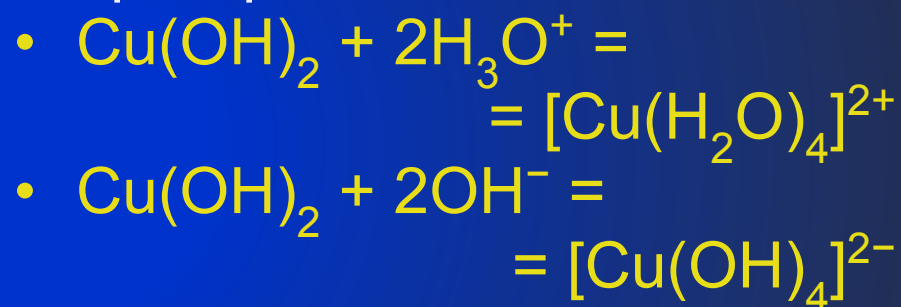


Гидроксид и оксид меди(II)

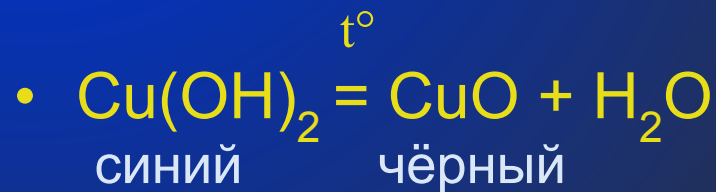
Получение:



Амфотерность:



Термическое разложение:

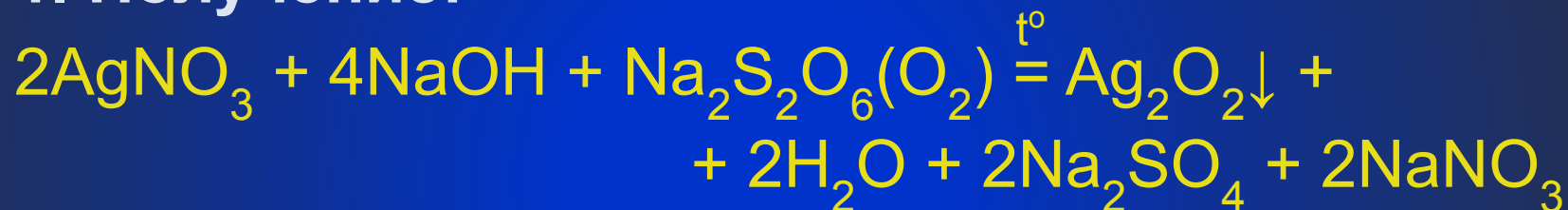




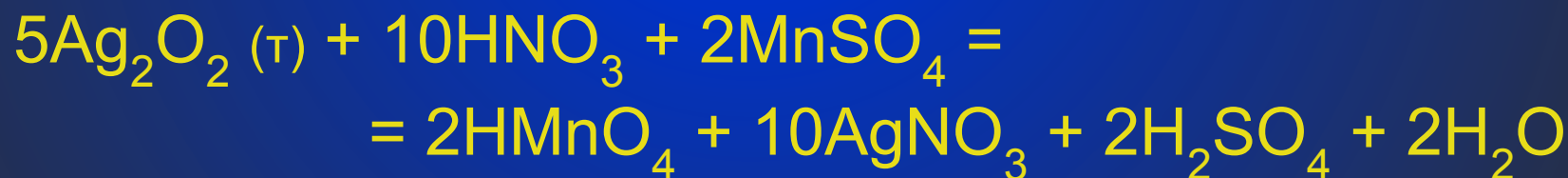
# Оксид $\text{Ag}_2\text{O}_2$



## 1. Получение:

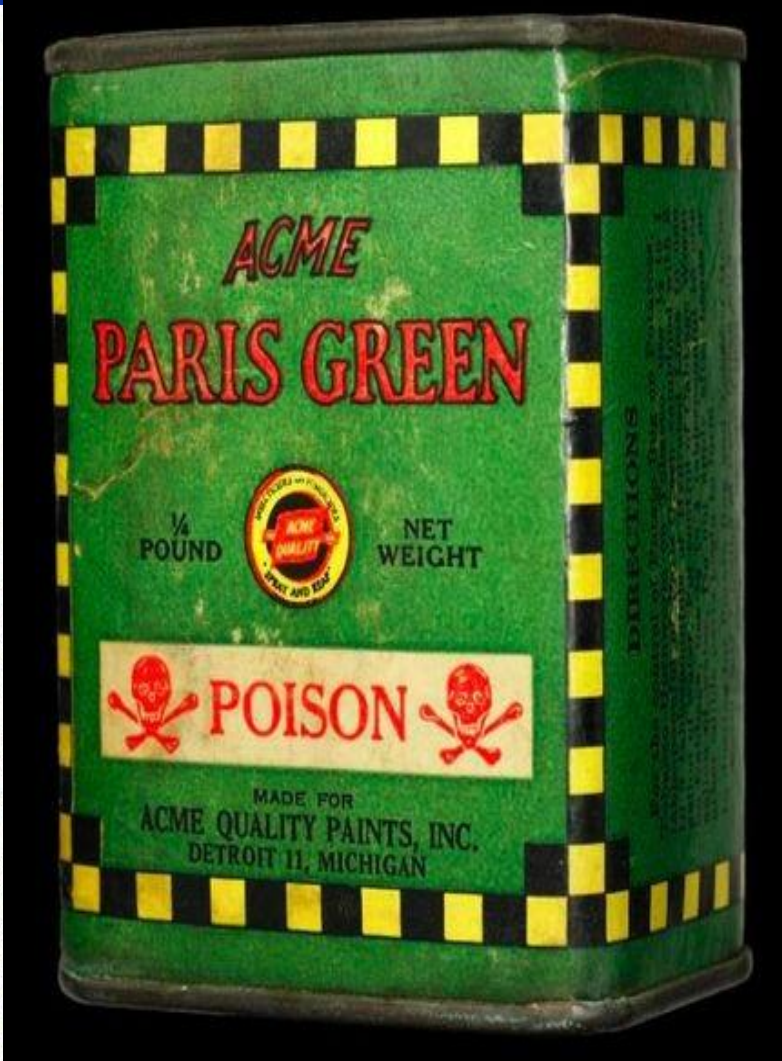
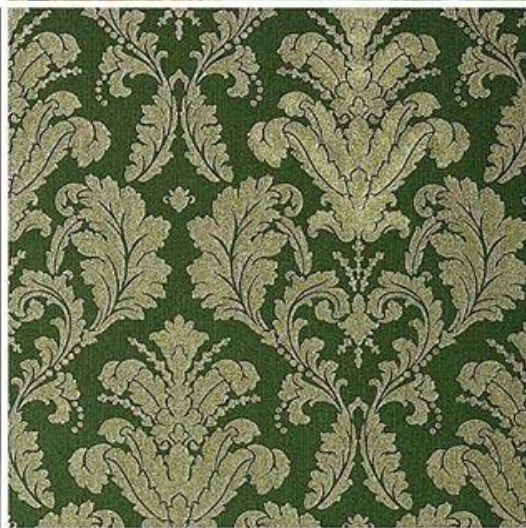
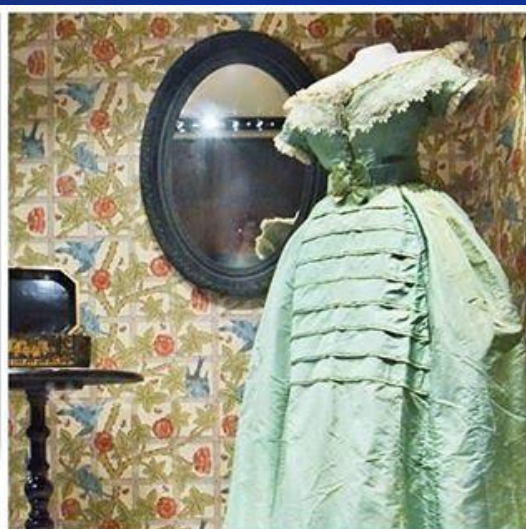


## 2. Окислительные свойства:

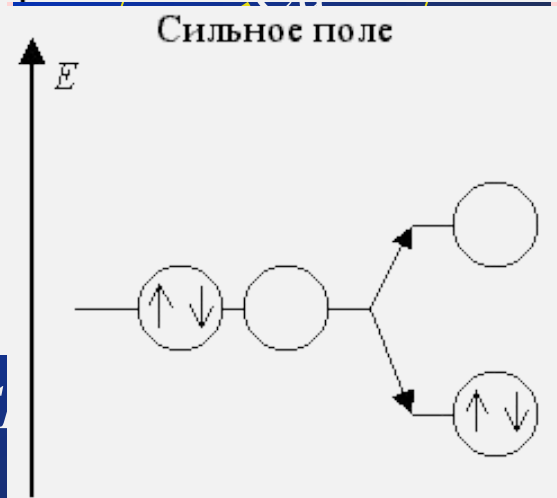
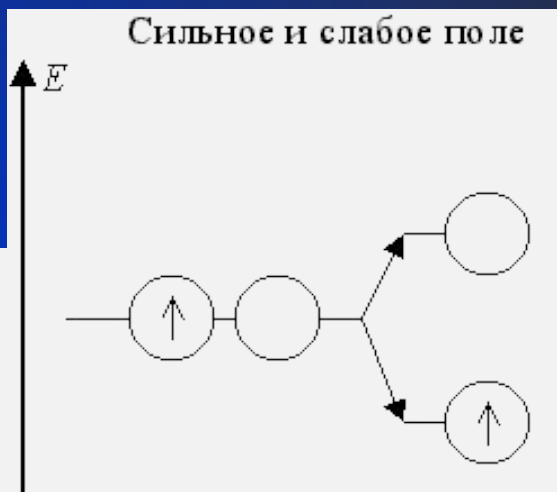
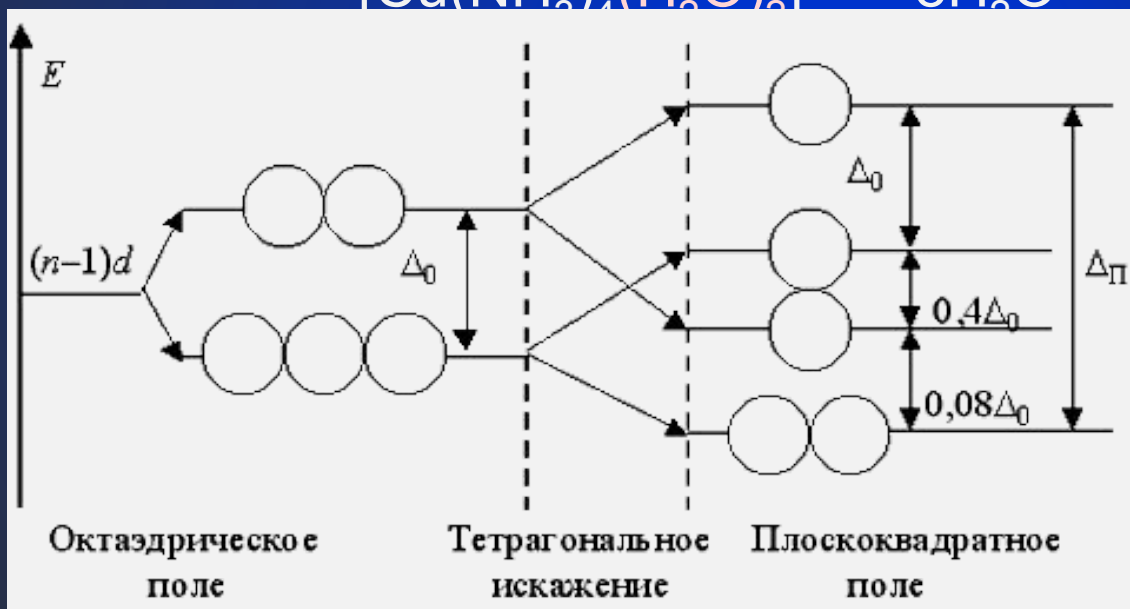
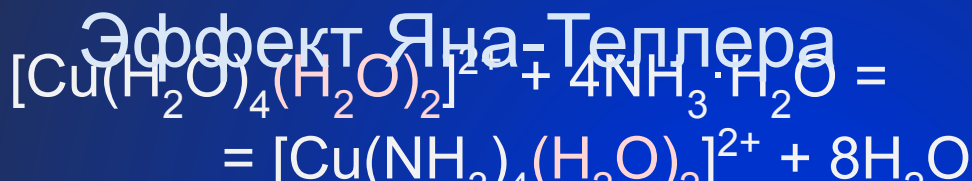


**сильный окислитель!**

# Соли меди(II)



# Комплексные соединения $\text{Cu}^{2+}(\text{p})$ : $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

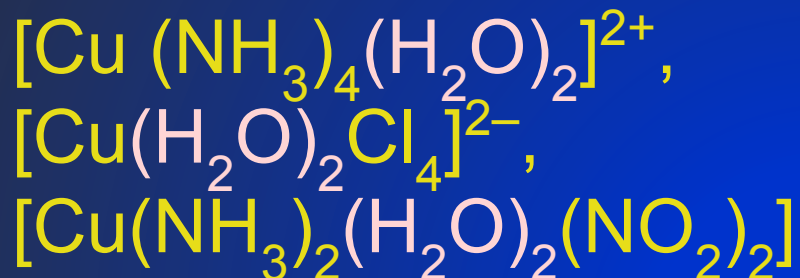


$d^4$  см. эффект Яна-Теллера  
 $d^7, d^8$  – в сильном поле



# Комплексные соединения меди(II)

- $dsp^2$  (квадрат):



- $sp^3$  (тетраэдр):



- $dsp^3d$  (октаэдр):



# Окислительно-восстановительные свойства

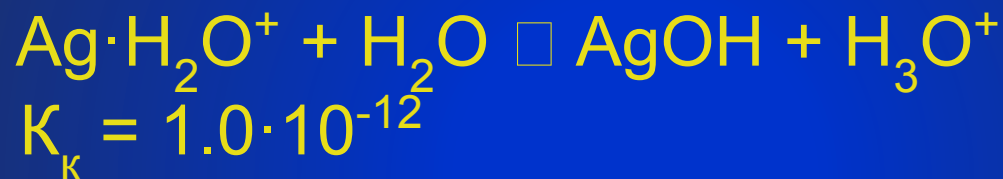
- $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{Cu}\downarrow + \text{FeSO}_4$   
 $\phi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34\text{V}$
- $2\text{CuSO}_4 + 5\text{KI} = 2\text{CuI}\downarrow + \text{K}[\text{I}(\text{I}_2)] + 2\text{K}_2\text{SO}_4$   
 $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- = \text{CuI}$  ( $\text{Cu}^{\text{II}}$  – мягкий окислитель)  
 $3\text{I}^- - 2e^- = [\text{I}(\text{I}_2)]^-$
- В р-ре:  $[\text{I}(\text{I}_2)]^-$ ,  $\text{CuI}$  (суспензия)  
 $\text{I}_2 + 2\text{SO}_3\text{S}^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- Растворение за счет комплексообразования:  
 $\text{CuI}(\text{T}) + 2\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} = \text{Na}_3[\text{Cu}(\text{SO}_3\text{S})_2] + \text{NaI}$   
 $\text{CuI}(\text{T}) + 2\text{SO}_3\text{S}^{2-} = [\text{Cu}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-} + \text{I}^-$

# Соединения серебра(I)



ляписный карандаш

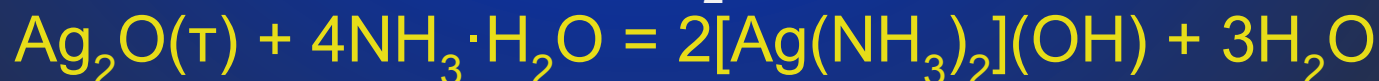
1. Гидролиз:



2. Растворимые соли:



3. Оксид серебра(I)



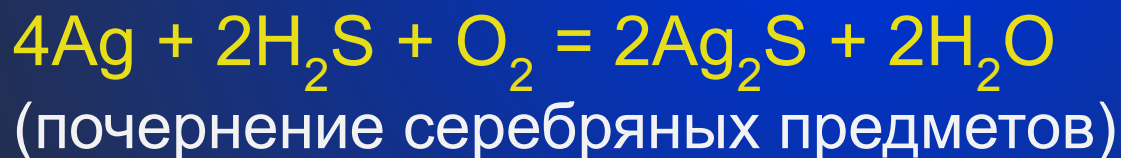


# Соединения серебра(I)

4. Малорастворимые соли:

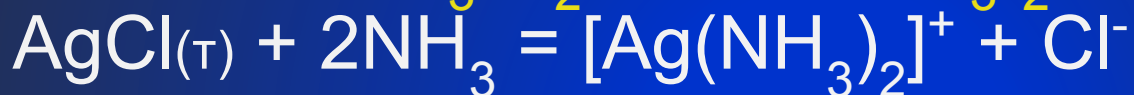


$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{S}) = 6,3 \cdot 10^{-50}$$



# Соединения серебра(I)

5. Комплексообразование (растворение осадка):



$$K_c = ?$$



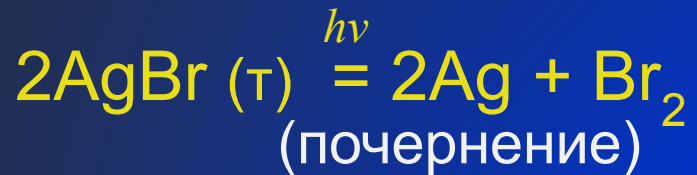
$$K_c = ?$$



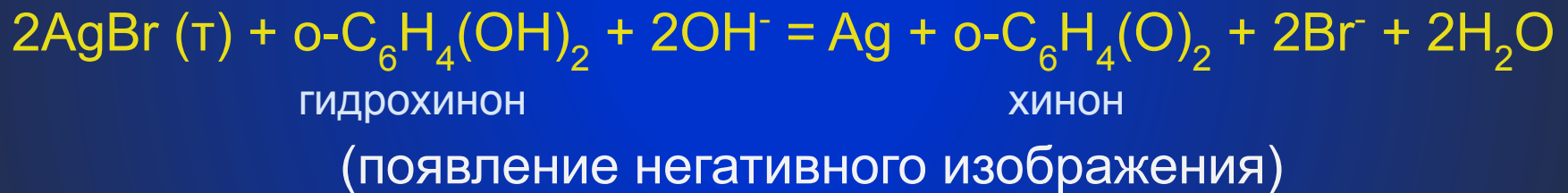


# Ч/Б-фотография

## 1. Засветка фоточувствительного слоя:



## 2. Проявление:



## 3. Закрепление (фиксация):

