

МИРЭА – Российский Технологический Университет

Институт тонких химических технологий им. М.В.

Ломоносова

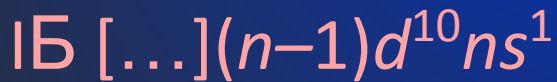
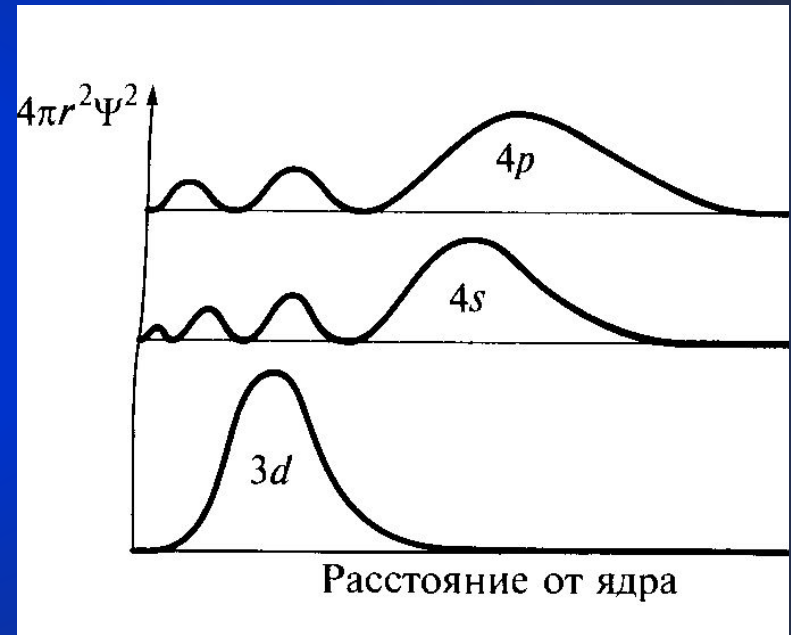
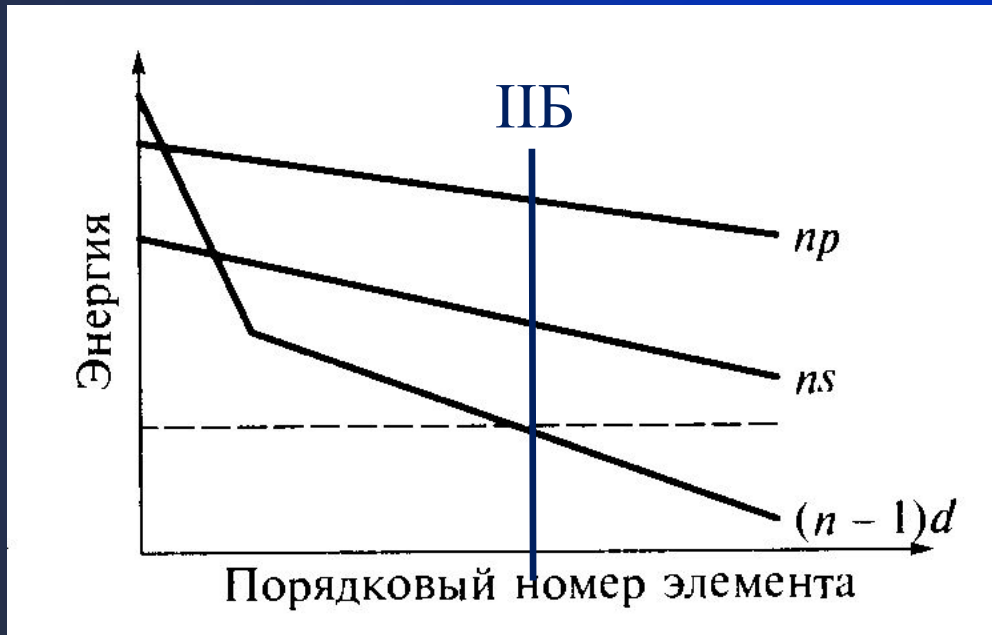
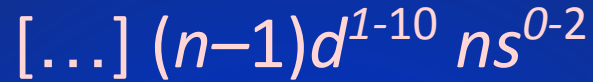
Кафедра неорганической химии им. А.Н. Реформатского

Химия элементов 11 (IB) группы

Лектор: доц., к.х.н. Дорохов А.В.

Общая характеристика d-элементов

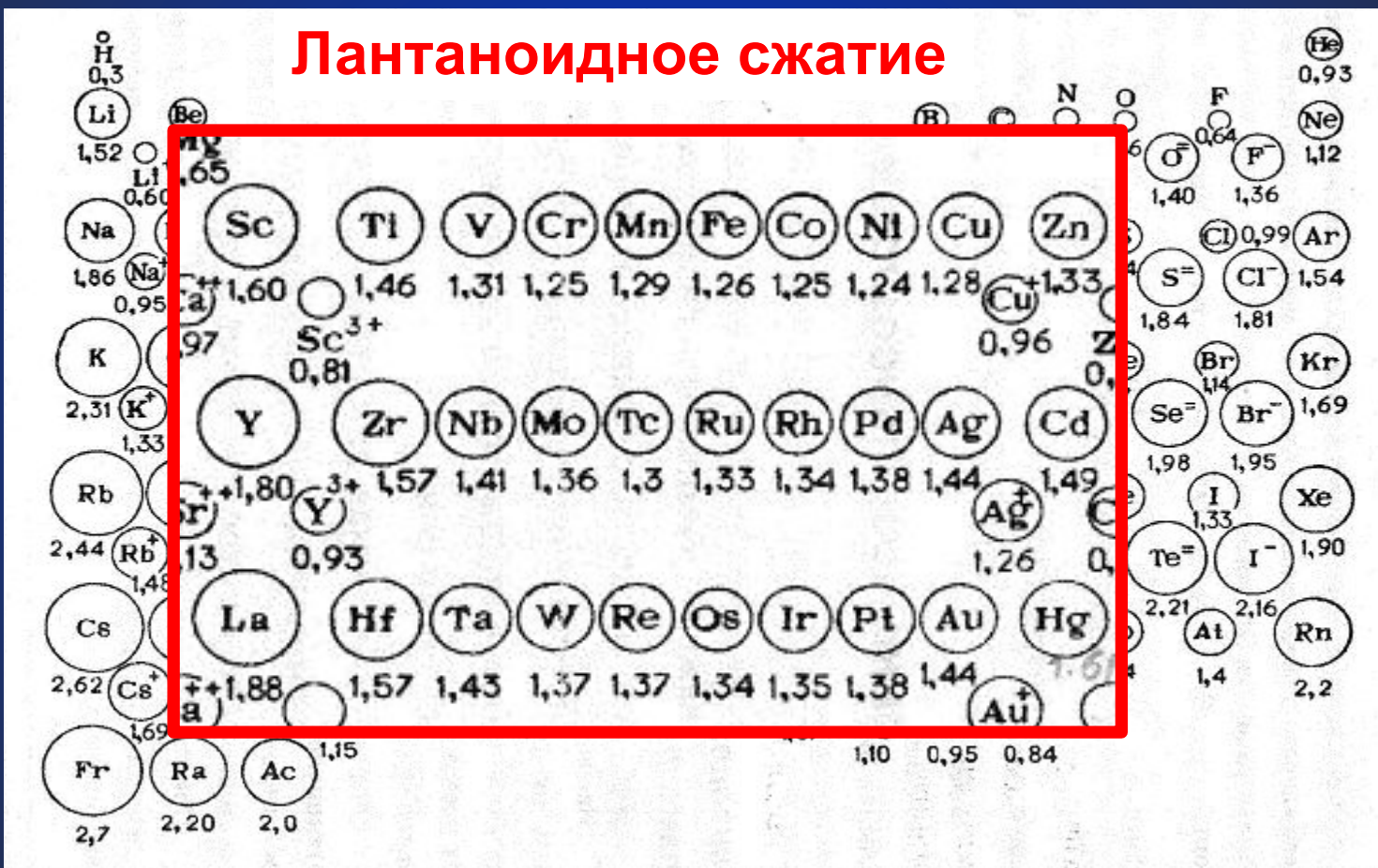
Общая электронная формула:



Общая характеристика d-элементов

Радиусы атомов

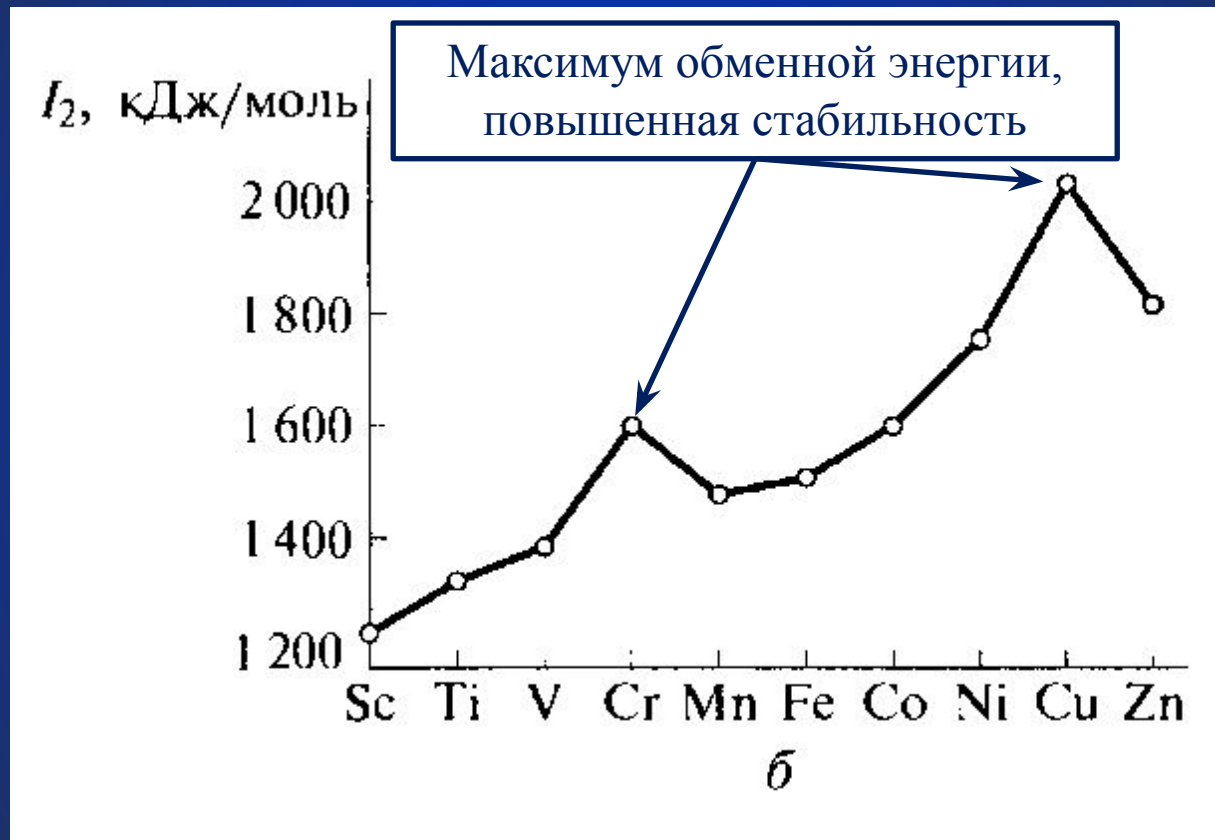
Лантаноидное сжатие



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

Общая характеристика d-

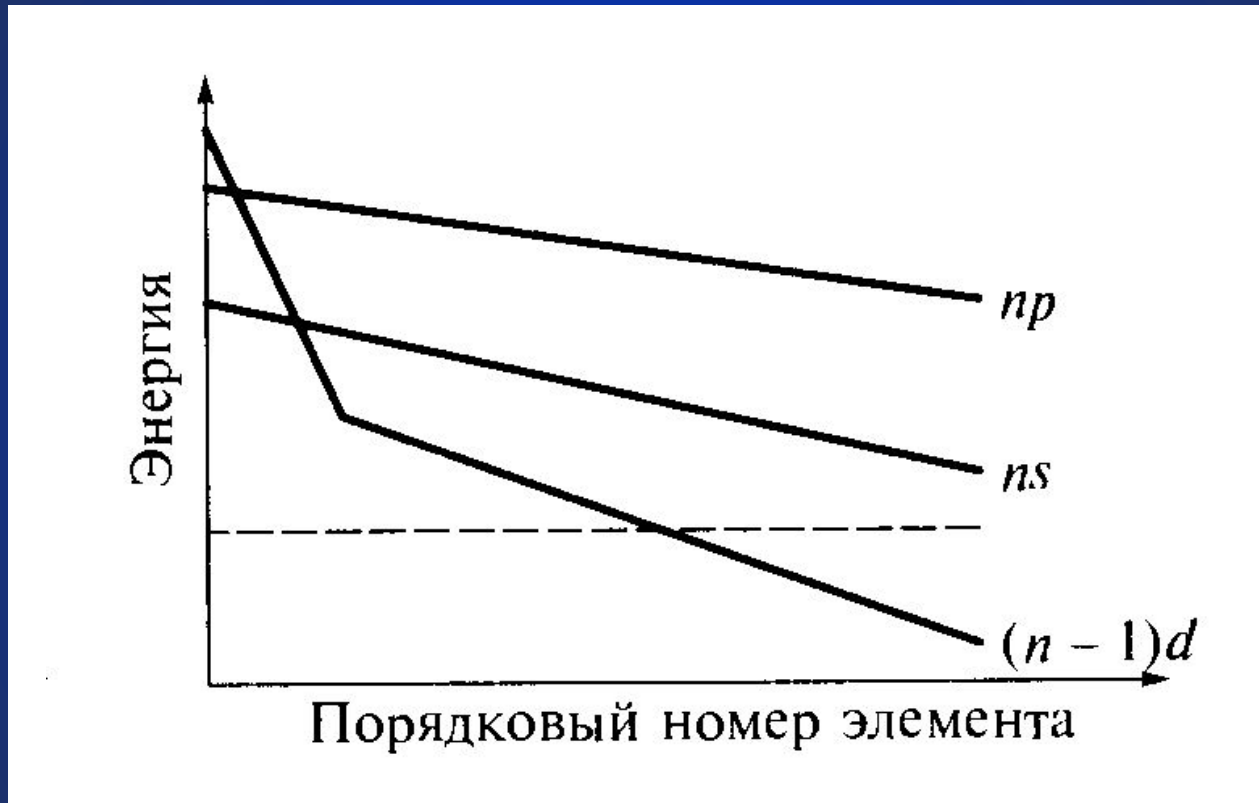
ЭЛЕМЕНТОВ Энергия ионизации



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 Э^{x+} ; не образуются одноатомные анионы 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

группы

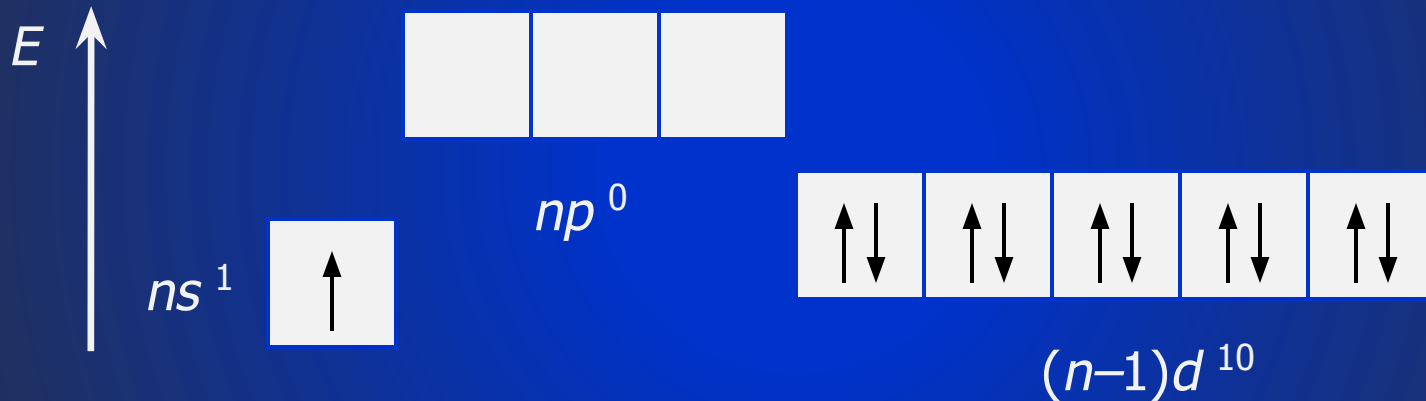
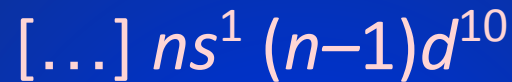
4 (IVB)	5 (VB)	6 (VIB)	7 (VIIБ)	8 (VIIIБ0)	9 (VIIIБ1)	10 (VIIIБ2)	11 (IB)	12 (IIB)	13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)	17 (VIIA)	18 (VIIIA)
кликните по номеру группы или по интересующему Вас химическому элементу														He ² Гелий 4.003
									B ⁵ Бор 10.811	C ⁶ Углерод 12.011	N ⁷ Азот 14.007	O ⁸ Кислород 15.999	F ⁹ Фтор 18.998	Ne ¹⁰ Неон 20.180
									Al ¹³ Алюминий 26.982	Si ¹⁴ Кремний 28.086	P ¹⁵ Фосфор 30.974	S ¹⁶ Сера 32.065	Cl ¹⁷ Хлор 35.453	Ar ¹⁸ Аргон 39.948
22 Титан 47.867	23 Ванадий 50.942	24 Хром 51.996	25 Марганец 54.938	26 Железо 55.845	27 Кобальт 58.933	28 Никель 58.693	29 Медь 63.546	30 Цинк 65.382	31 Галлий 69.723	32 Германий 72.640	33 Мышьяк 74.922	34 Селен 78.960	35 Бром 79.904	36 Криптон 83.798
40 Нобелий 112.24	41 Ниобий 92.906	42 Молибден 95.940	43 Технеций 97.907	44 Рутений 101.070	45 Родий 102.906	46 Палладий 106.420	47 Серебро 107.868	48 Кадмий 112.411	49 Индий 114.818	50 Олово 118.710	51 Сурьма 121.760	52 Теллур 127.600	53 Иод 126.904	54 Ксенон 131.293
72 Тантал 180.948	73 Тантал 180.948	74 Вольфрам 183.840	75 Рений 186.207	76 Осий 190.230	77 Иридий 192.217	78 Платина 195.084	79 Золото 196.966	80 Ртуть 200.590	81 Таллий 204.383	82 Свинец 207.200	83 Висмут 208.980	84 Полоний 208.982	85 Астат 209.987	86 Радон 222.018
104 Ферморий 261	105 Дубний 262	106 Сиборгий 266	107 Борий 264	108 Хассий 269	109 Мейтнерий 278	110 Дармштадтий 281	111 Рентгений 282	112 Коперниций 285	113 Нихоний 284	114 Флеровий 289	115 Московский 288	116 Ливерморий 292	117 Теннессиан 294	118 Оганессон 294
* Лантаноиды														
62 См. 140.908	63 Европий 150.360	64 Гадолиний 151.964	65 Тербий 157.250	66 Диспрозий 158.925	67 Гольмий 162.500	68 Эрбий 164.930	69 Тулий 167.259	70 Иттербий 168.934	71 Лютеций 173.054	72 См. 174.967				
** Актиноиды														
91 Протактиний 231.036	92 Уран 238.029	93 Нептуний 237	94 Плутоний 244	95 Америций 243	96 Кюрий 247	97 Берклий 247	98 Калифорний 251	99 Эйнштейний 252	100 Фермий 257	101 Менделевий 258	102 Нобелий 259	103 Лоуренсий 266		

Элементы IB-группы

	Cu	Ag	Au
z	29	47	79
$r, \text{Å}$	1.28	1.44	1.44
χ	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*²-гибр., квадрат);

4 (*sp*³-гибр., тетраэдр)

Степени окисления

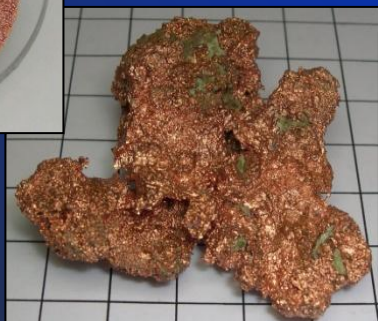
	+I ($d^{10}ns^0$)	+II (d^9ns^0)	+III (d^8ns^0)
Cu	Cu ₂ O, CuCl	Cu(+II)	NaCuO ₂
Ag	Ag(+I)	AgCO ₃ , AgF ₂	AgF ₃
Au	Au ₂ S, AuBr	–	Au(+III)

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

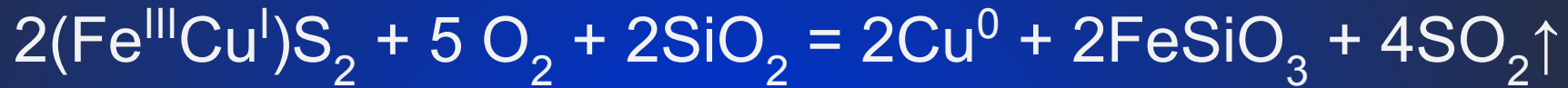
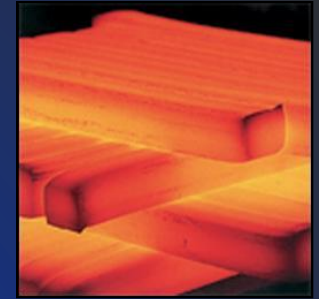


Ковеллин



Хлораргирит

Получение меди

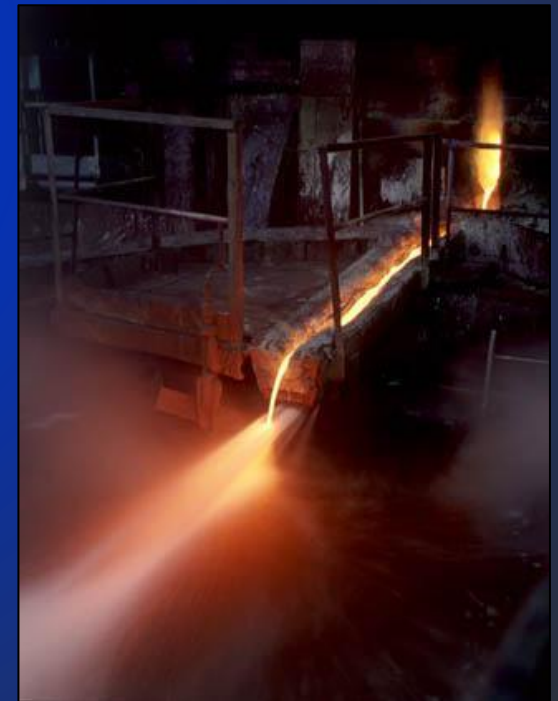
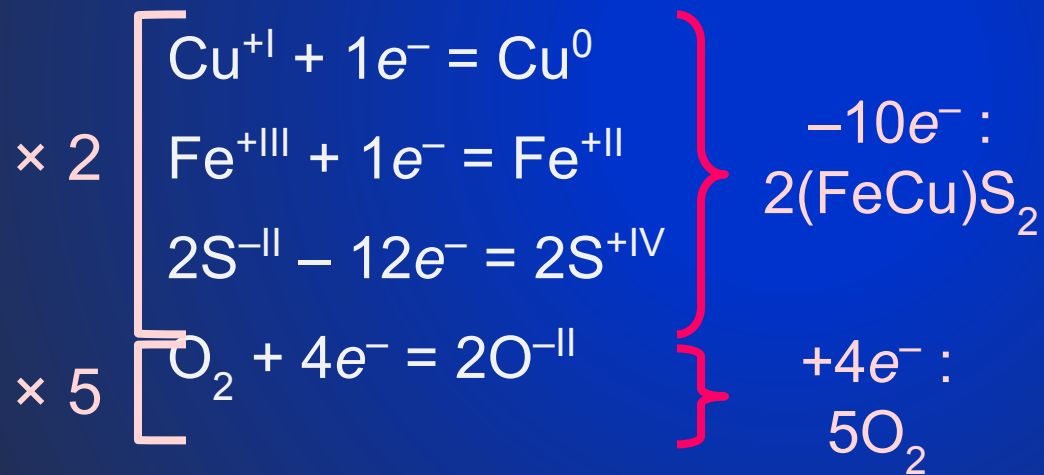


халькопирит

обжиг/связывание Fe^{II}

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

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

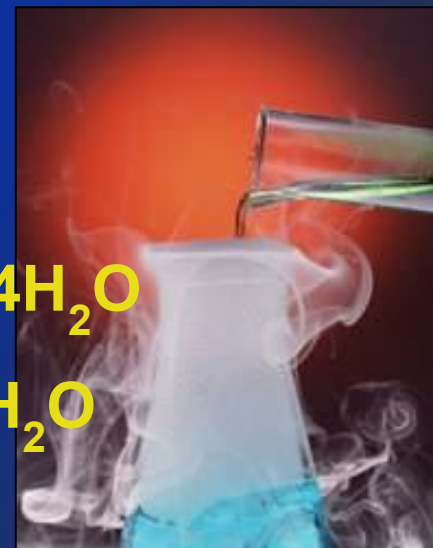
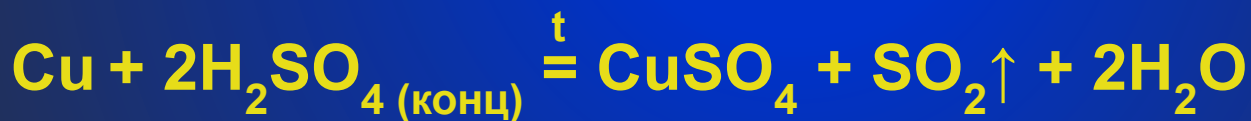
$\phi^\circ, \text{В}$: +0,34 +0,799 +1,00



С водой и кислотами-неокислителями



не реагируют





Химическое растворение



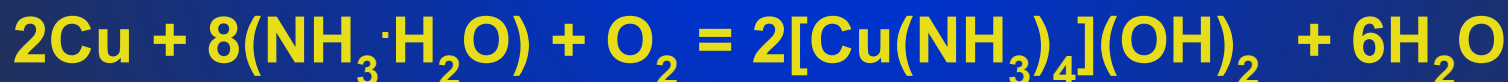
- В «царской водке» (до ст. ок. +III)



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



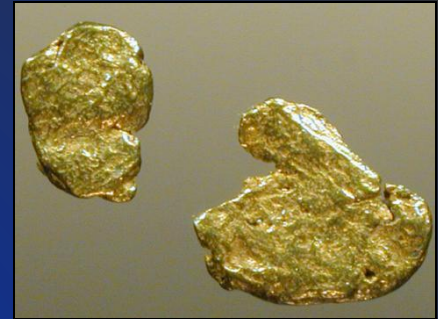
- В аммиаке (до ст. ок. +I)



- В цианидах (до ст. ок. +I)



Добыча золота



Цианидный метод извлечения золота и серебра

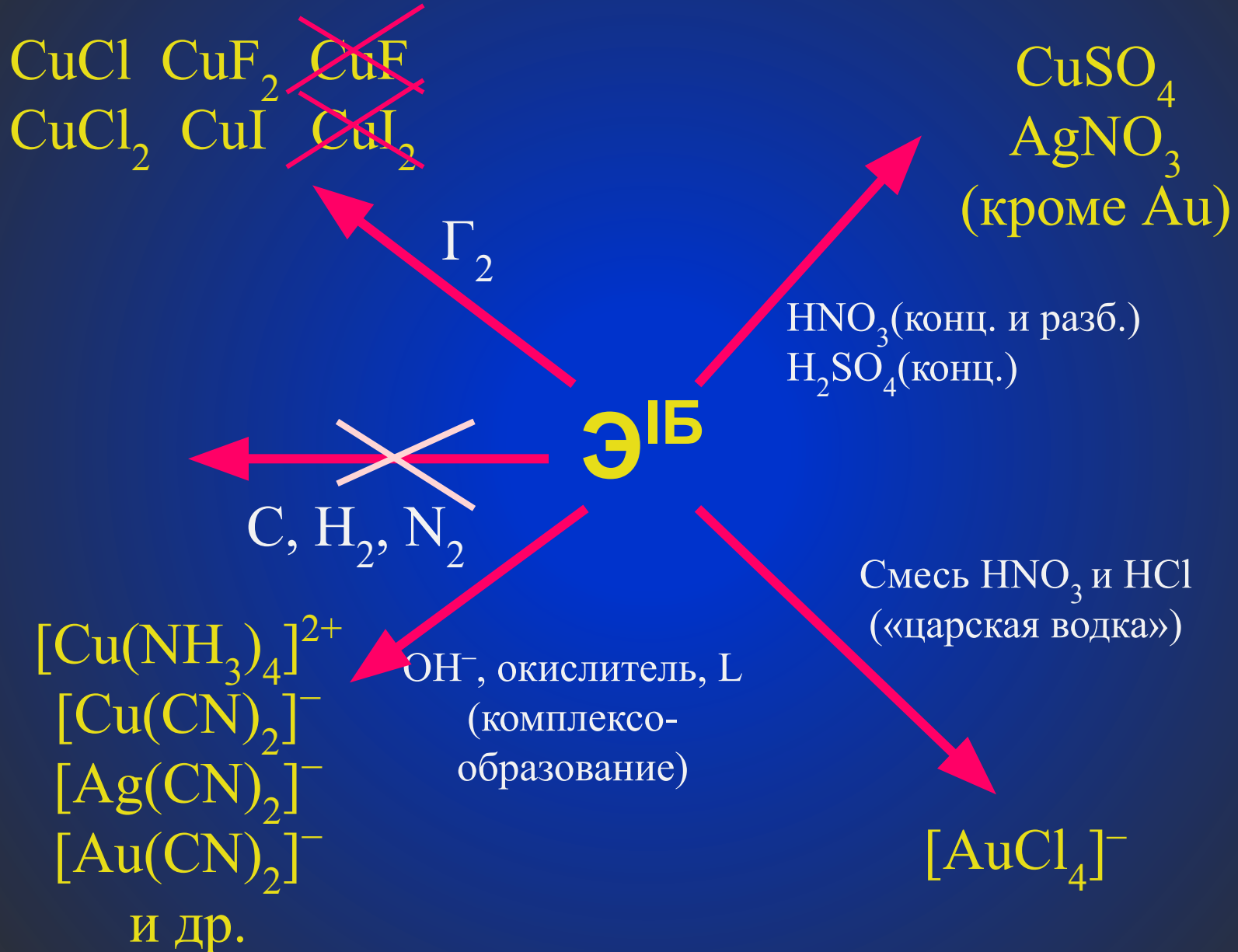
- $\text{Э}^{\text{IВ}}(\text{Ag, Au}) + \text{NaCN}(\text{р}) + \text{O}_2 \rightarrow [\text{Э}(\text{CN})_2]^- + \text{OH}^-$
измельч. руда воздух р-р, pH > 7
выделение HCN↑ (гидролиз)
- $2[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{Zn}(\text{тв., пыль}) = [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{Au}_{(\text{т})}$
- $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ (удаление избытка Zn)



ЗОЛОТО



Простые вещества



Кислородные соединения

Cu

+I: Cu_2O красный,

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

+II: 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 CuO и H_2O ($40\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$)

+III: Cu_2O_3 красный,

разл. до CuO и O_2 ($400 \text{ }^\circ\text{C}$)

Ag, Au

+I: Ag_2O чёрно-бурый,

разл. до Ag и O_2 ($160 \text{ }^\circ\text{C}$)

+II: « Ag_2O_2 » ($\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$)

чёрный, диамагнитен,
разл. до Ag_2O и O_2 ($100 \text{ }^\circ\text{C}$)

+III: Au_2O_3 красно-бурый,

амфотерн., разл. до Au и O_2 ($160 \text{ }^\circ\text{C}$)

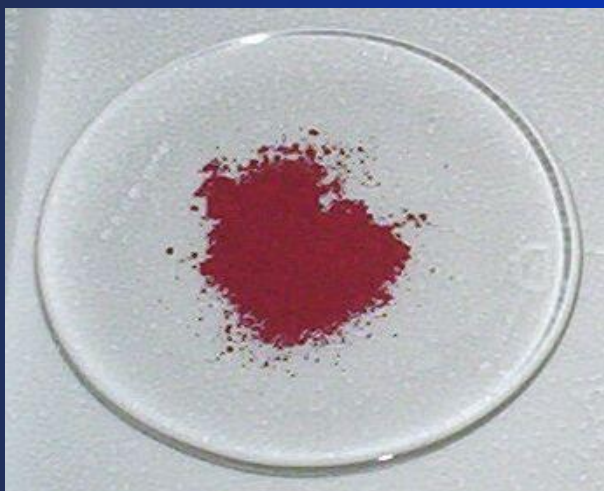
$\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ жёлто-коричн.,

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

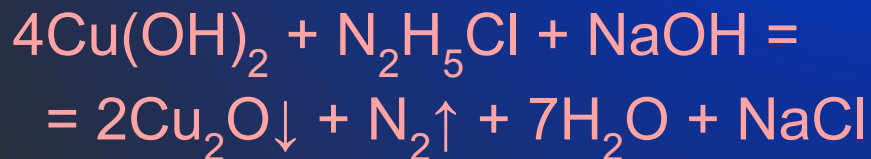
«золотая кислота»

Соединения меди(I)

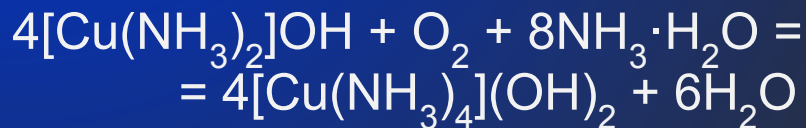
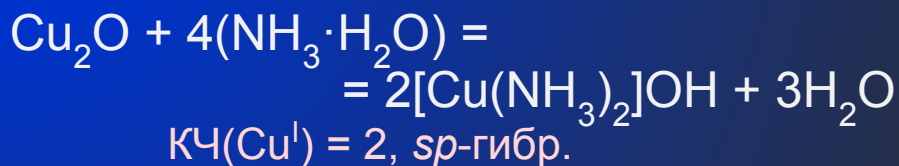
Оксид меди(I)



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 $\text{Cu}(\text{OH})_2$

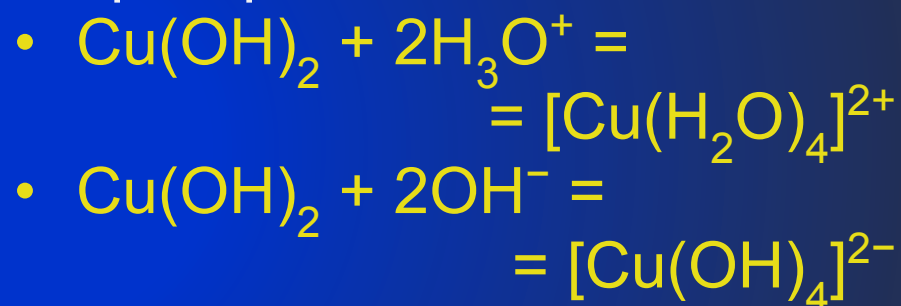


Гидроксид и оксид меди(II)

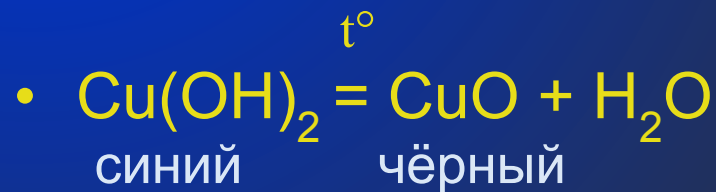
Получение:



Амфотерность:



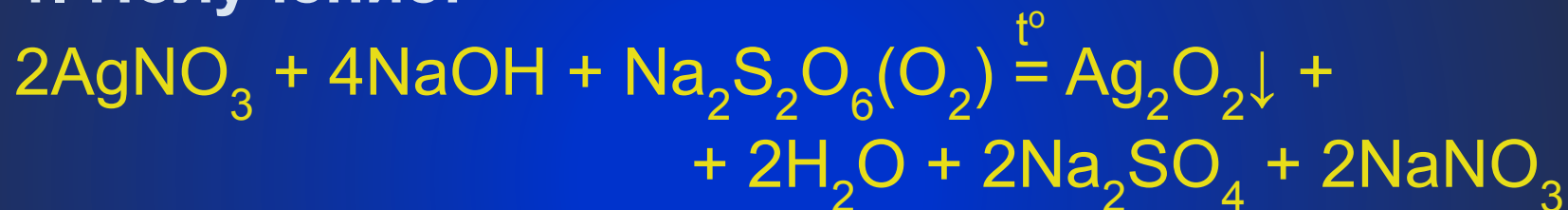
Термическое разложение:



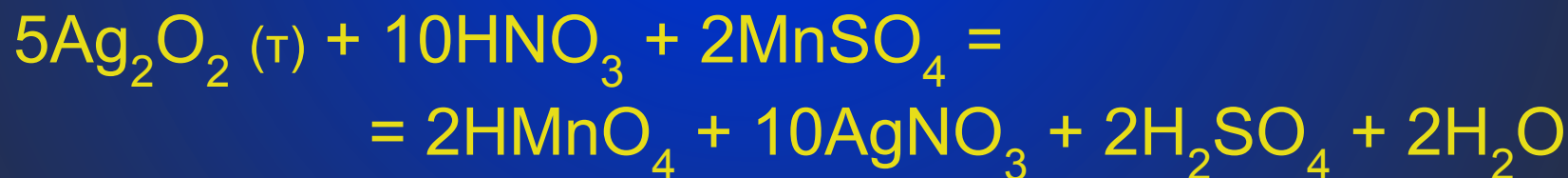
Оксид Ag_2O_2



1. Получение:

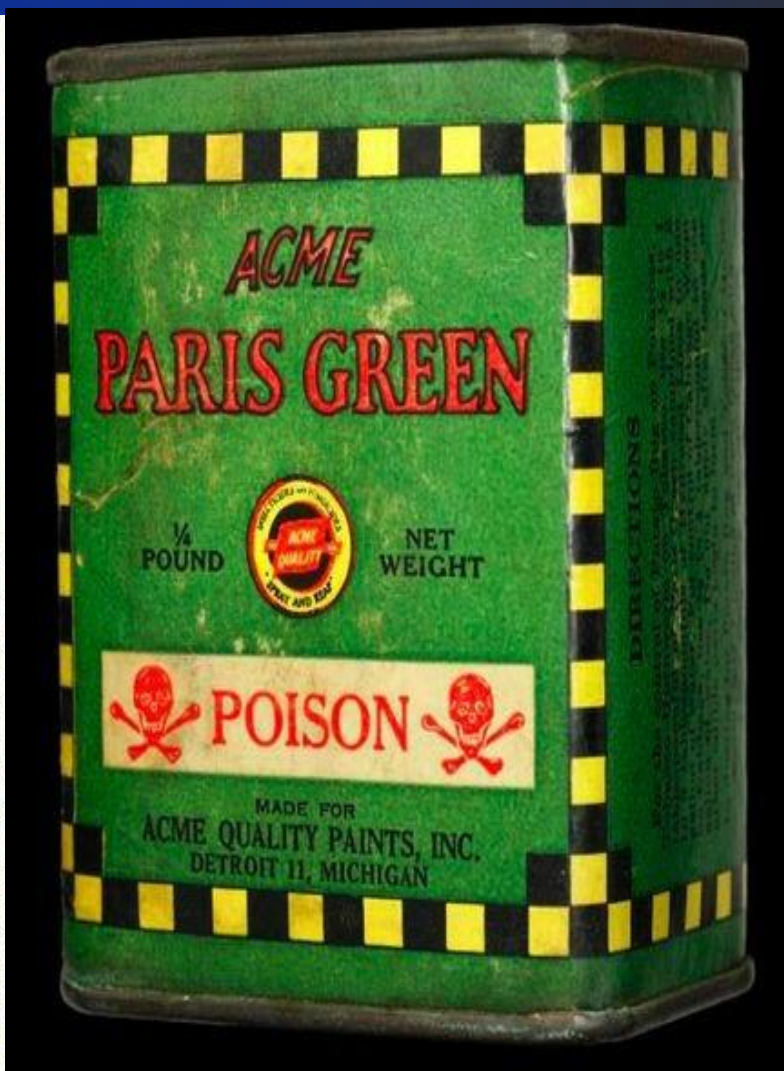
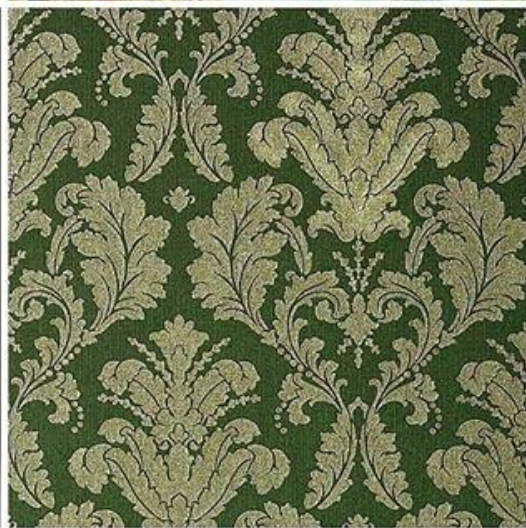
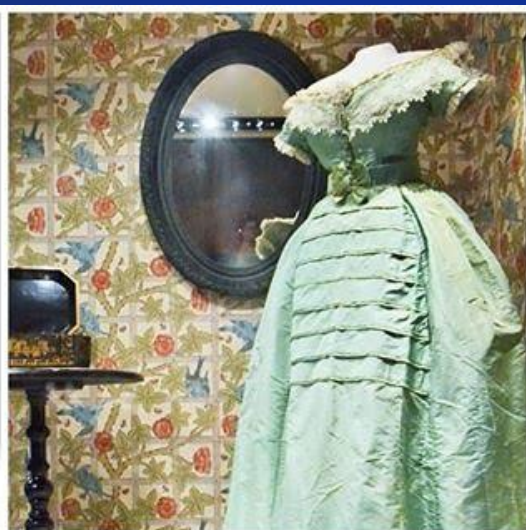


2. Окислительные свойства:

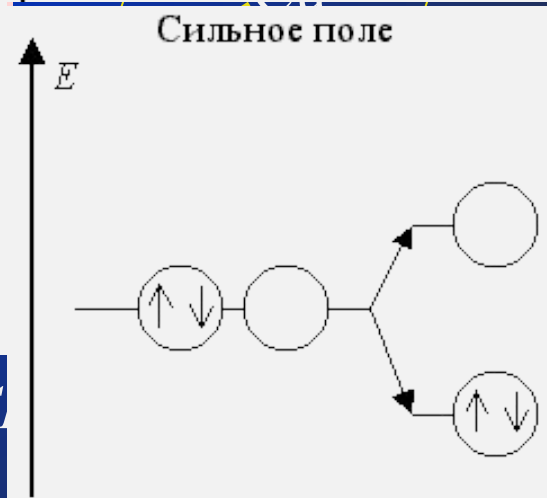
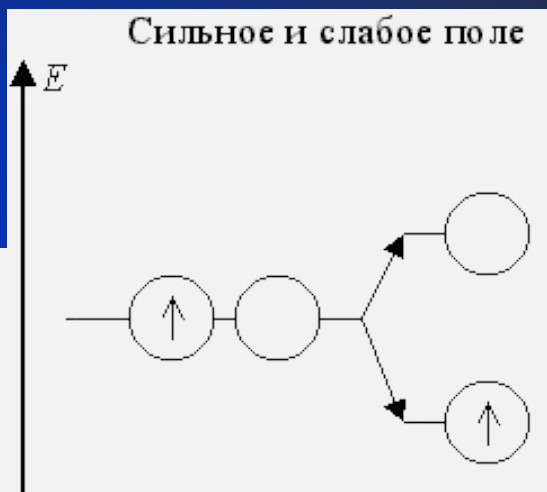
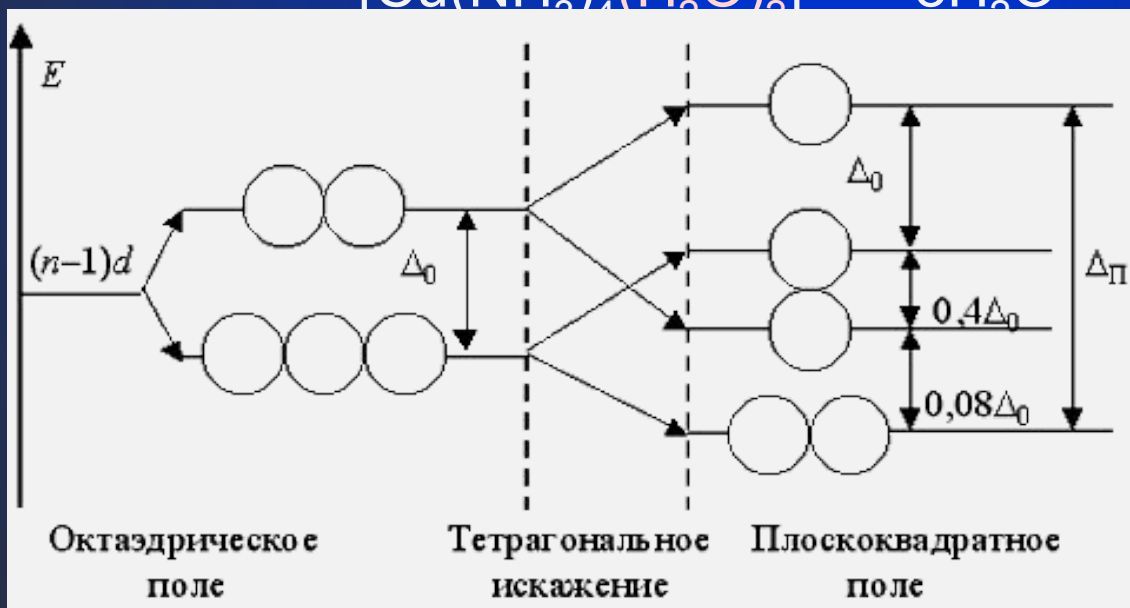
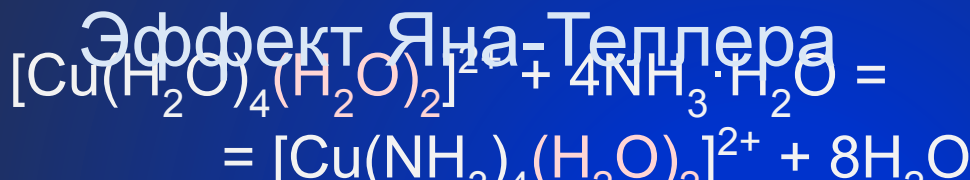


сильный окислитель!

Соли меди(II)



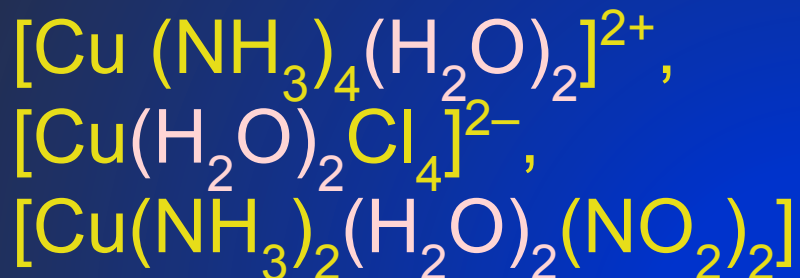
Комплексные соединения $\text{Cu}^{2+}(\text{p})$: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$



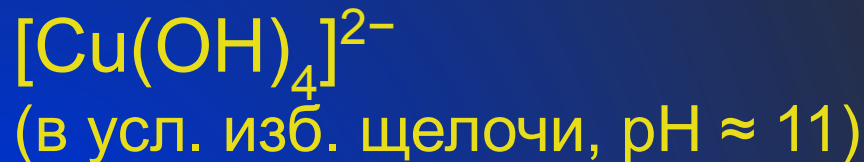
d^4 см. эффект Яна-Теллера
 d^7, d^8 – в сильном поле

Комплексные соединения меди(II)

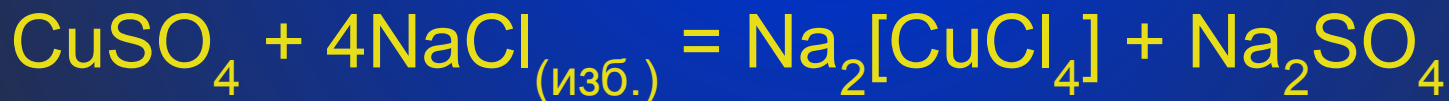
- dsp^2 (квадрат):



- sp^3 (тетраэдр):



- dsp^3d (октаэдр):



Окислительно-восстановительные свойства

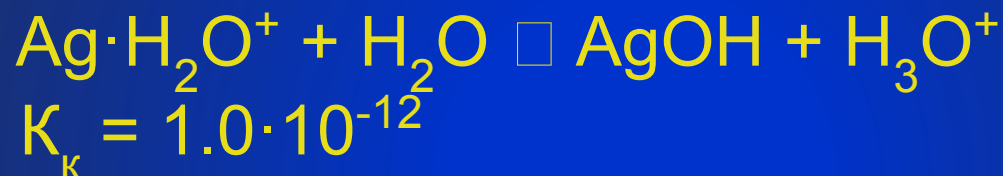
- $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{Cu}\downarrow + \text{FeSO}_4$
 $\phi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34\text{V}$
- $2\text{CuSO}_4 + 5\text{KI} = 2\text{CuI}\downarrow + \text{K}[\text{I}(\text{I}_2)] + 2\text{K}_2\text{SO}_4$
 $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- = \text{CuI}$ (Cu^{II} – мягкий окислитель)
 $3\text{I}^- - 2e^- = [\text{I}(\text{I}_2)]^-$
- В р-ре: $[\text{I}(\text{I}_2)]^-$, 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)

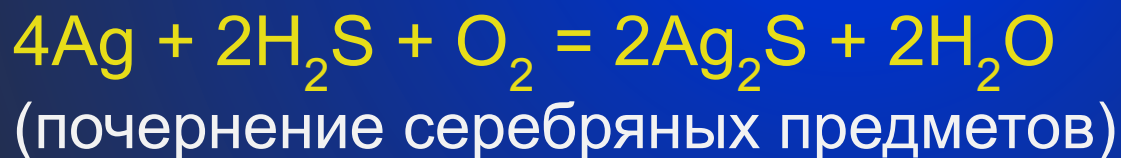


Соединения серебра(I)

4. Малорастворимые соли:

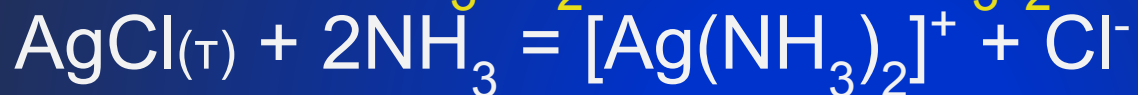


$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{S}) = 6,3 \cdot 10^{-50}$$



Соединения серебра(I)

5. Комплексообразование (растворение осадка):



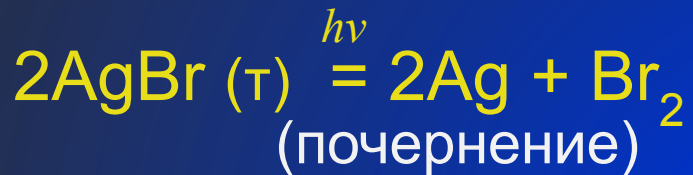
$$K_c = ?$$



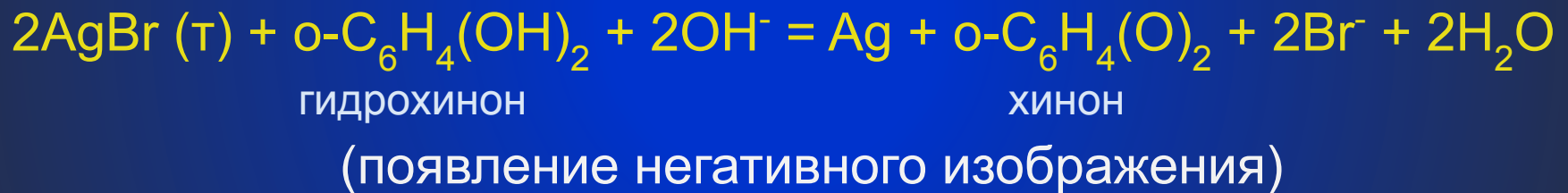
$$K_c = ?$$

Ч/Б-фотография

1. Засветка фоточувствительного слоя:



2. Проявление:



3. Закрепление (фиксация):

