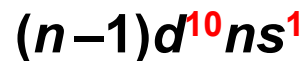


Лекция 14

**Переходные металлы 11 и 12 групп.
Металлы 1 и 2 групп. Металлическая
СВЯЗЬ.**

11 группа

Cu, Ag, Au



1. Свойства

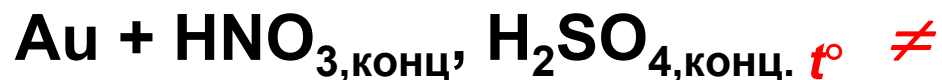
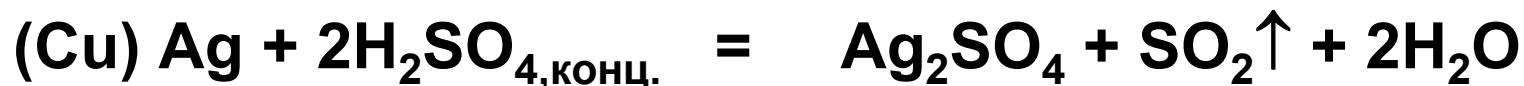
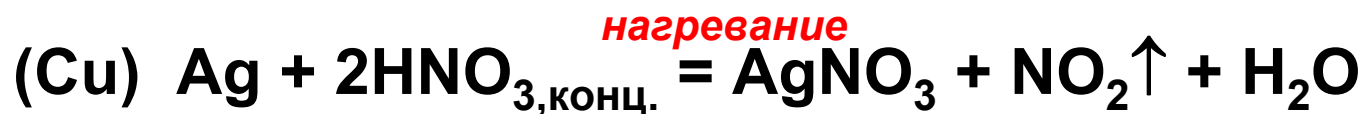
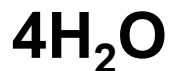
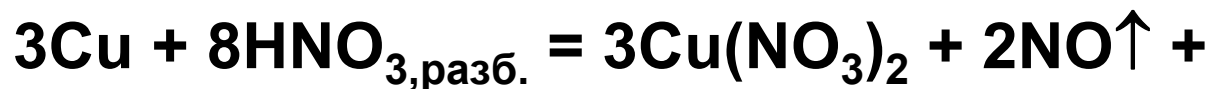
	Cu	Ag	Au
Радиусы атомов, пм	128	144	144
Устойчивые СО	+1, +2	+1	+1, +3
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	1083	961	1064
$E^\circ(\text{M}^+ + e^- = \text{M}), \text{В}$	0,52	0,80	1,69
Электропроводность, $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	64	67	47

2. Взаимодействие с кислотами ($E^\circ < 0$)

HCl, H₂SO_{4,разб.}

Cu, Ag, Au не взаимодействуют

11 группа



11 группа

3. E° (образование комплексов)

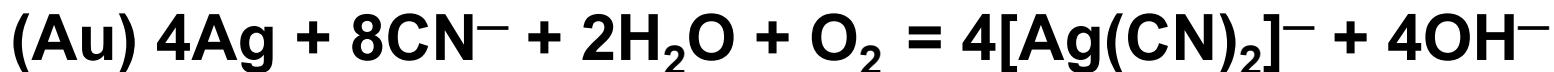


Cl⁻



$$\beta(\text{AuCl}_4^-) \cong 10^{21}$$

CN⁻

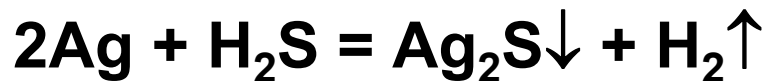


$$\beta(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) \approx 10^{20} \quad E^\circ[\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}] = -0,31 \text{ В} \quad E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,8 \text{ В}$$

$$\beta(\text{Au}(\text{CN})_2^-) \approx 10^{38} \quad E^\circ[\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}] = -0,60 \text{ В} \quad E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = +1,69 \text{ В}$$

11 группа

4. E° (образование малорастворимых в-в)



$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{S}) \approx 10^{-49}$

$E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}) = -0,65 \text{ В}$

$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,8 \text{ В}$

Соединения Cu

1. CO (+1)



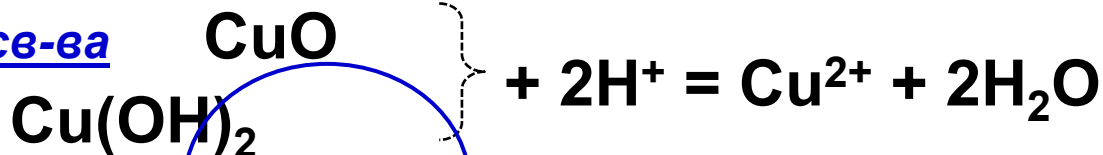
	CuCl	CuBr	CuI
ПР	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$
	<i>Растворимость ↓</i>		<i>устойчивость ↑</i>

11 группа

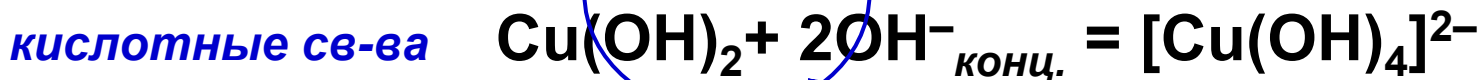
2. CO (+2)



основные св-ва



кислотные св-ва



амфотерный

Соли Cu^{2+}

$\text{CuSO}_4, \text{Cu(NO}_3)_2, \text{CuCl}_2, \text{CuBr}_2$ растворимые,
гидролизуются

$\text{CuS}, \text{CuCO}_3, \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ нерастворимы

11 группа

Соединения Ag

1.CO (+1)

Ag₂O

➤ *Получение:* $2\text{AgNO}_3 + 2\text{KOH} = \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + 2\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

➤ Амфотерный

основные св-ва $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HNO}_{3,\text{разб.}} = 2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

кислотные св-ва $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{NaOH}_{\text{конц.}} = 2\text{Na}[\text{Ag}(\text{OH})_2]$

Соли Ag⁺

➤ плохо растворимы (исключение AgF, AgNO₃)

➤ не гидролизуются (Ag⁺ — большой *r* и маленький заряд)

12 группа

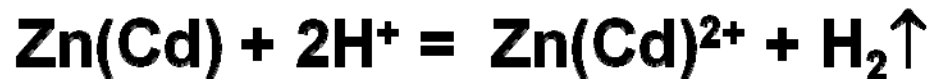
Zn, Cd, Hg



1. Свойства

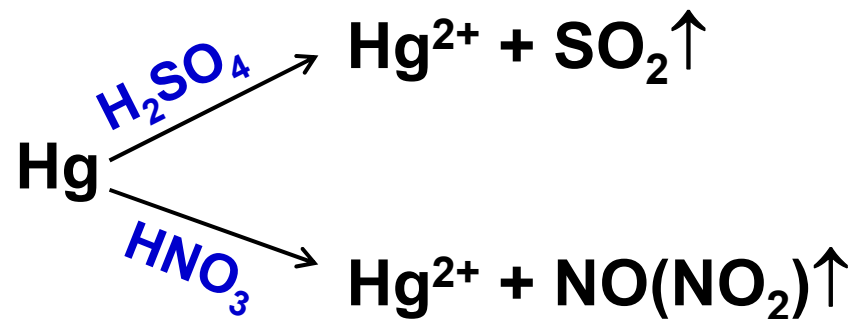
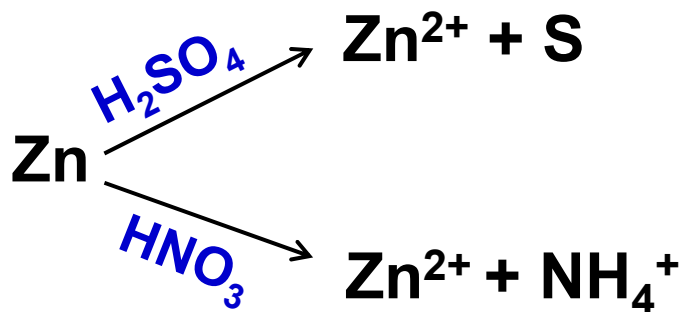
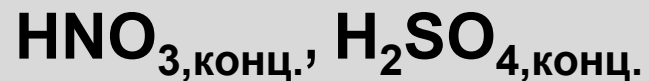
	Zn	Cd	Hg
Радиусы атомов, пм	134	156	160
Устойчивые СО	+2	+2	+1, +2
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	420	321	-38,9
$E^\circ(\text{M}^{2+} + 2e^- = \text{M}), \text{В}$	-0,76	-0,40	0,85

2. Взаимодействие с кислотами



Hg не взаимодействует

12 группа



3. Взаимодействие с щелочами



Cd, Hg не взаимодействуют

12 группа

Оксиды и гидроксиды

ZnO Zn(OH)₂

$ПР = 10^{-17}$ $K_2 = \sim 10^{-5}$

основные св-ва (ZnO) $Zn(OH)_2 + 2H^+ = Zn^{2+} + 2H_2O$

кислотные св-ва (ZnO) $Zn(OH)_2 + 2OH^-_{разб.} = [Zn(OH)_4]^{2-}$

CdO Cd(OH)₂

$ПР = 10^{-14}$ $K_2 = \sim 10^{-3}$

основные св-ва (CdO) $Cd(OH)_2 + 2H^+ = Cd^{2+} + 2H_2O$

кислотные св-ва (CdO) $Cd(OH)_2 + 2OH^-_{конц.} = [Cd(OH)_4]^{2-}$

HgO ~~Hg(OH)₂~~

$Hg_2O = HgO + Hg$

основные св-ва $HgO + 2H^+ = Hg^{2+} + H_2O$

12 группа

Соли

ZnCl₂ сильный электролит

CdCl₂, Hg₂Cl₂, HgCl₂ слаб. электролиты (молек. структура)



0,1 M $\alpha = 0,08$



0,5 M HgCl₂ $\alpha = 0,01$

Hg₂Cl₂ сулема

HgCl₂ каломель

МЕТАЛЛЫ 1 группы

Li, Na, K, Rb, Cs

ns^1

1. Природные соединения

1) Алюмосиликаты: $(\text{Na}_2)\text{K}_2[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}]$, $(\text{Li}, \text{Rb}, \text{Cs})[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_9]$

2) Хлориды: NaCl, KCl

2. Распространенность в природе

1) соединения Na — 2,4 мас.% (73,6 % в морской воде)

2) соединения K — 2,35 мас.% (3,7 % в морской воде)

3. Изотопный состав

Li, K, Rb — имеют природные стабильные изотопы

Na, Cs — не имеют (^{137}Cs – иск. изотоп, $\tau_{1/2} \cong 30$ лет)

МЕТАЛЛЫ 1 группы

Li, Na, K, Rb, Cs

ns^1

4. Взаимодействие с кислородом



M_2O , M_2O_2 , MO_2 — ионные структуры

$[\text{O}_2]^-$ — парамагнитный, $[\text{O}_2]^{2-}$ — диамагнитный

5. Взаимодействие с водой



	Li	Na	K	Rb	Cs
$T_{\text{пл.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	180	98	64	40	29

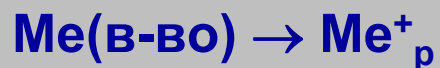
МЕТАЛЛЫ 1 группы

Li, Na, K, Rb, Cs

ns^1

6. Восстановительные свойства

	Li	Na	K	Rb	Cs
E° (Me ⁺ /Me), В	-3,04	-2,71	-2,93	-2,98	-3,03



(1) Разрушение решетки, $\Delta_{\text{реш.}}H$

(2) Ионизация атомов, $E_{\text{ион1.}}$

(3) Гидратация ионов, $\Delta_{\text{гидр.}}H$

	(1)	(2)	(3)	Σ
Li	161	520	-519	162 кДж
Cs	78	376	-271	183 кДж

МЕТАЛЛЫ 1 группы

Гидроксиды MOH



сила и растворимость возрастают

Соли

1. Большинство хорошо растворимы в воде

$T \uparrow$ — растворимость возрастает,
растворимость NaCl от T не зависит

МЕТАЛЛЫ 1 группы

2. Малорастворимы

1) Соли слабых кислот Li

LiF — 0,27 мас.% (LiCl — 45 мас.%)

Диагональное сходство $\text{Li}^+ \leftarrow \text{---} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$
(76 пм) (72 пм)

2) Соли больших катионов (K^+ , Cs^+) с большими анионами
(ClO_3^- , ClO_4^-)

CsClO_4 — 0,09 моль/л (LiClO_4 — 4,5 моль/л)

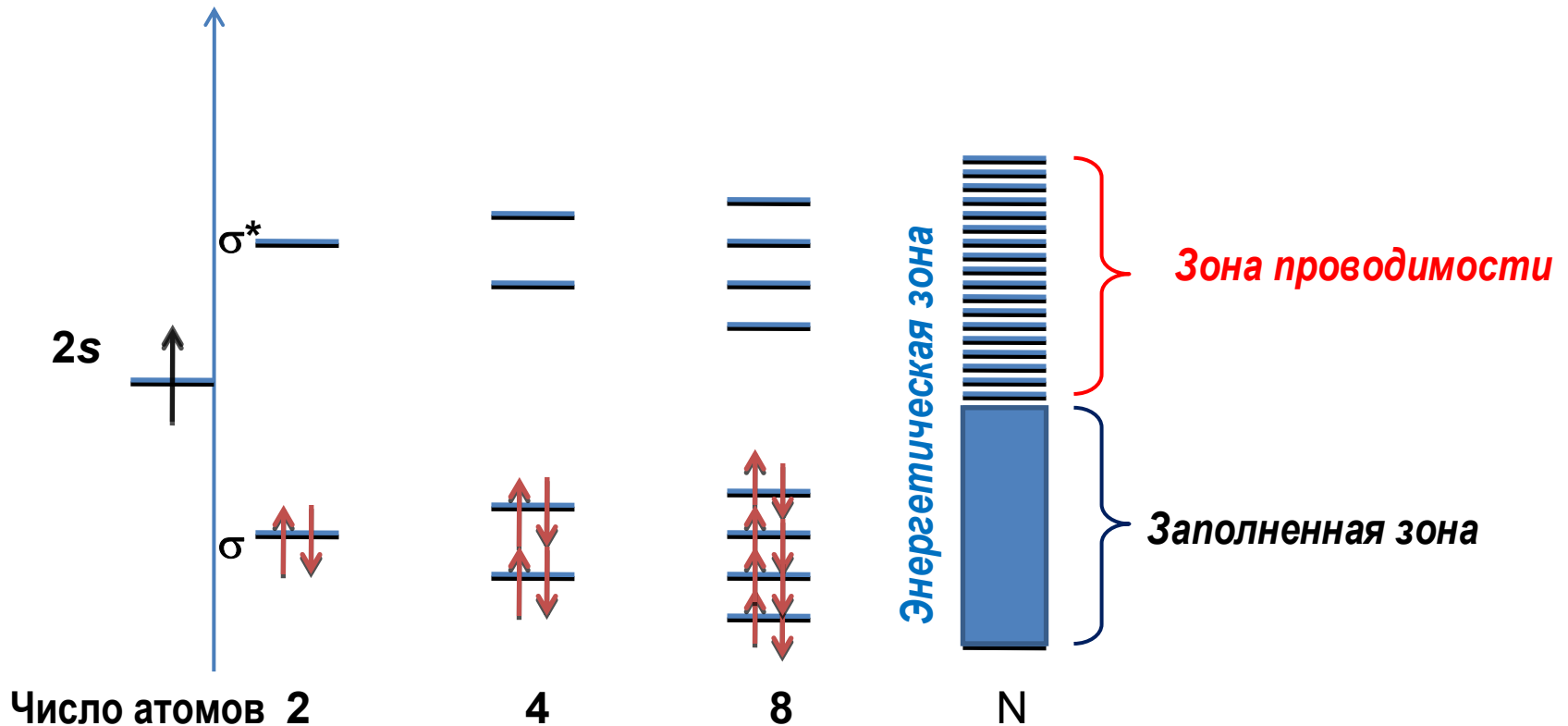
3. Растворимость карбонатов натрия

$\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3$

~ 18 % мас. ~ 9 % мас.

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$ (осадок растворяется)

Образование кристалла Li (ММО)



$$MO = N \rightarrow e^- = 2N$$

в кристалле Li из N атомов число $e^- = N$ (занято $N/2$ MO)

МЕТАЛЛЫ 2 группы

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, ~~Ra~~ ns^2

1. Распространенность в природе, мас.%

Be	Mg	Ca	Sr, Ba
10^{-3}	1,4	1,5	10^{-3}

Свойства Be

Легкий (в 1,5 раза легче Al)

Прочный (в 3 раза прочнее стали)

Твердый (режет стекло)

Жаростойкий (особенно BeO)

Коррозионностоек

Токсичен (BeF₂, BeCl₂, BeO)

МЕТАЛЛЫ 2 группы

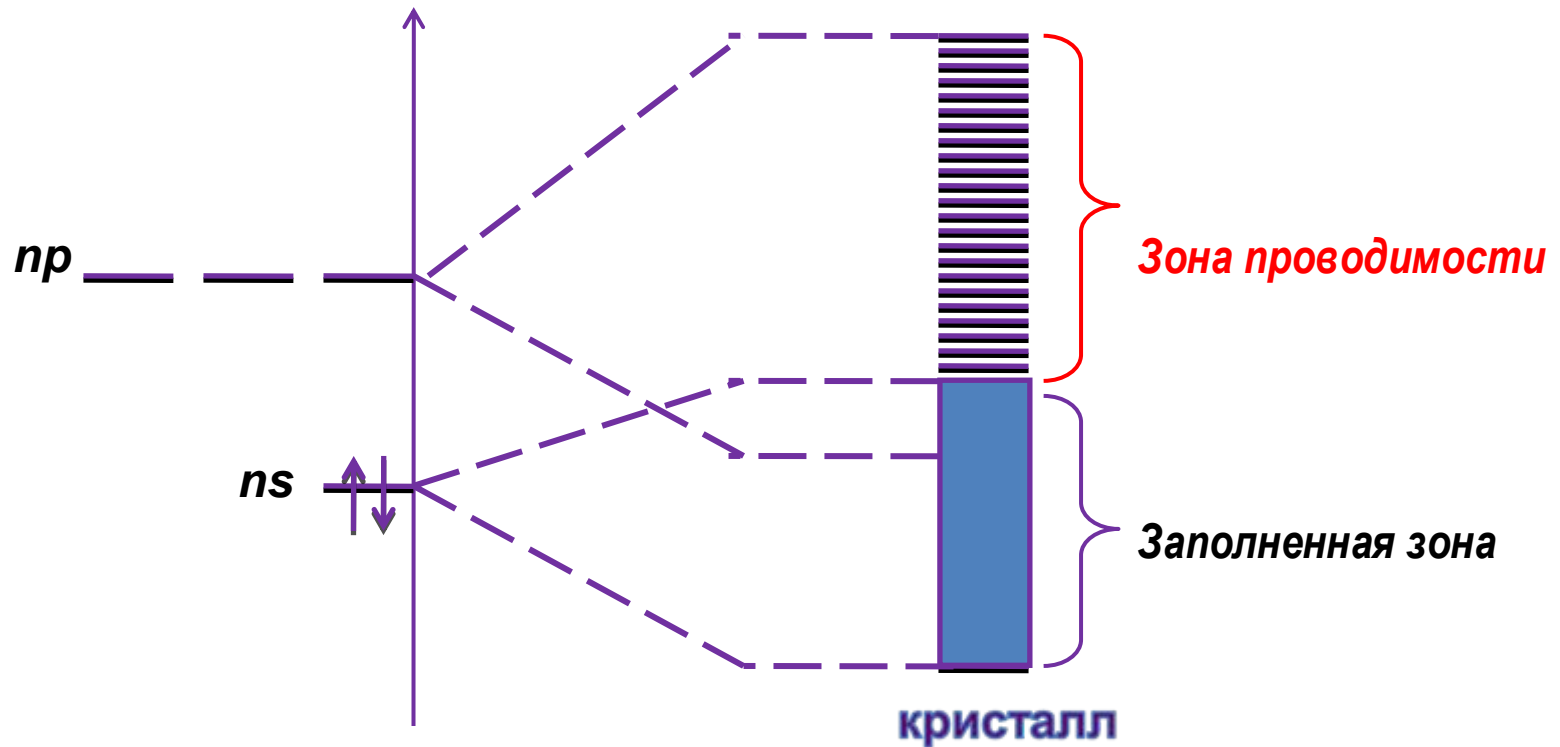
Be, Mg, Ca, Sr, Ba

ns^2

2. Свойства атомов

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Радиусы, пм	112	160	197	215	222
$T_{\text{пл.}}^{\circ\text{C}}$	900	738	590	550	503
$E_{\text{ион1}}, \text{кДж/моль}$	520	496	419	403	376
$\Delta_{\text{гидр.Н}}, \text{кДж/моль}$		-1954	-1615		-1339

Образование кристалла металла 2 группы (ММО)



$$MO = 4N \rightarrow e^- = 8N$$

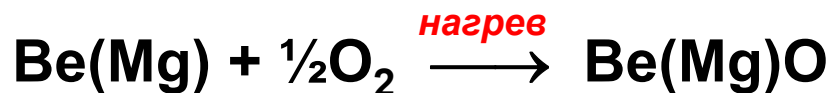
в кристалле металла из N атомов число $e^- = 2N$

МЕТАЛЛЫ 2 группы

Be, Mg, Ca, Sr, Ba

ns^2

3. Взаимодействие с кислородом



Ca, Sr, Ba – окисляются на воздухе до MO

4. Взаимодействие с водой $E^\circ < 0$

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$E^\circ (\text{Me}^+/\text{Me}), \text{В}$	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,91



МЕТАЛЛЫ 2 группы

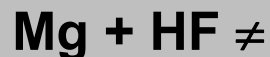
Be, Mg, Ca, Sr, Ba

ns^2

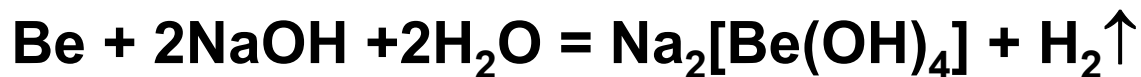
5. Взаимодействие с кислотами

Be, Mg, Ca, Sr, Ba реагируют

Исключения:



6. Взаимодействие с щелочами

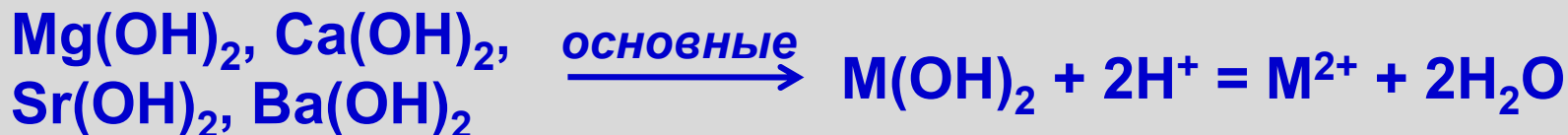
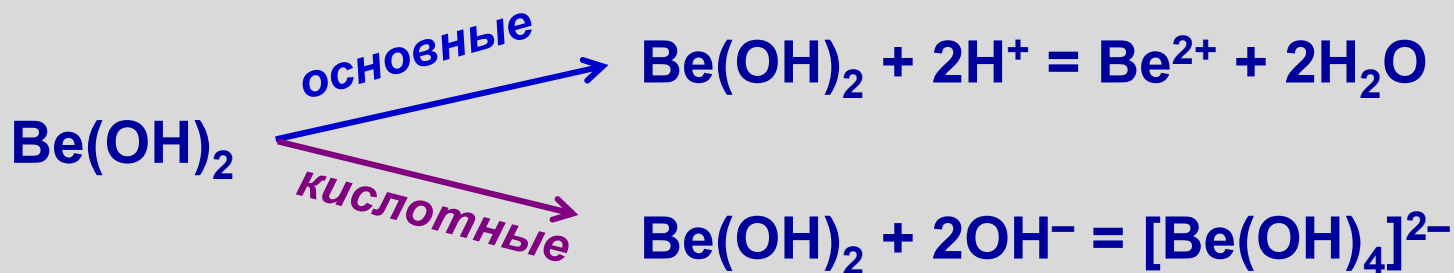


Mg, Ca, Sr, Ba образуют гидроксиды

МЕТАЛЛЫ 2 группы

Гидроксиды

	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
Растворимость, моль/л (20°C)	$4 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,02	0,03	0,12
Сила оснований	$5 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	Сильные		
Кислотно-основные св-ва	Амфотер.	Основные			



МЕТАЛЛЫ 2 группы

Соли

1. Растворимость

1) Be^{2+} – хорошо растворимы

2) Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- – хорошо растворимы

F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} – плохо растворимы

3) Кислые соли растворимы лучше средних

2. Гидролиз

1) Be^{2+} – гидролизуются



2) Mg^{2+} гидролизуются только при t°

3) Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} – не гидролизуются

Окраска пламени соединениями металлов 1 и 2 группы

Sr	Ba	Li	Na	K	Rb	Cs
Red	Green	Magenta	Yellow	Pink	Red	Purple