

关于铜族和锌族元素

本章内容

第一节 铜族元素

第二节 锌族元素

本章要求

1. 掌握铜、银、锌、汞单质的性质和用途。

2. 掌握铜、银、锌、汞的氧化物、氢氧化物及其重要盐类的性质。

3. 掌握Cu(I)、Cu(II)、Hg(I)、Hg(II)之间的相互转化。

4. 掌握A和B；A和B族元素的性质对比。

第一节 铜族元素

铜族位于周期系的IB族，包括铜、银、金三种元素。

1-1 铜族元素的通性

铜族元素虽能形成与碱金属相同的+1氧化态的化合物，但它们却很少相似。碱金属在周期表中是最活泼的金属，尤其是铯、而铜族金属是不活泼的，且由Cu→Ag→Au活泼性递减。金是很惰性的金属。

一、电子层结构和元素氧化态

铜族: $(n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^{10} ns^1$

碱金属: $(n-1)s^2 (n-1)p^6 ns^1$

铜、银、金三个元素，每一个元素都有+1、+2和+3三种氧化数。最常见的氧化数：**铜为+2、银为+1、金为+3。**

Cu_2O 、 CuO 、 KCuO_2 (铜酸钾)、 AgNO_3 、 AgF_2 、 $\text{Ag}^{\text{I}}[\text{AgO}_2]$ 等。而碱金属主要氧化态是+1。

原因是IB族的ns电子和次外层(n-1)d电子能量相差不大，在与其他元素化合时，不仅ns电子能参加反应，(n-1)d电子也能依反应条件的不同，可以部分参加反应，即表现出不同的氧化态。

二、成键特征

可以形成离子键

它们的电离能不是很大，与变形性小电负性大的原子成键时，可以失去电子形成离子键



容易形成共价键和配位键

由于18电子结构的离子具有很强的极化力和明显的变形性，所以铜族元素一方面易形成共价化合物，另一方面由于它们离子的d、s、p轨道能量相差不大，能级较低的空轨道较多，所以铜族元素容易形成配合物。



三、基本性质

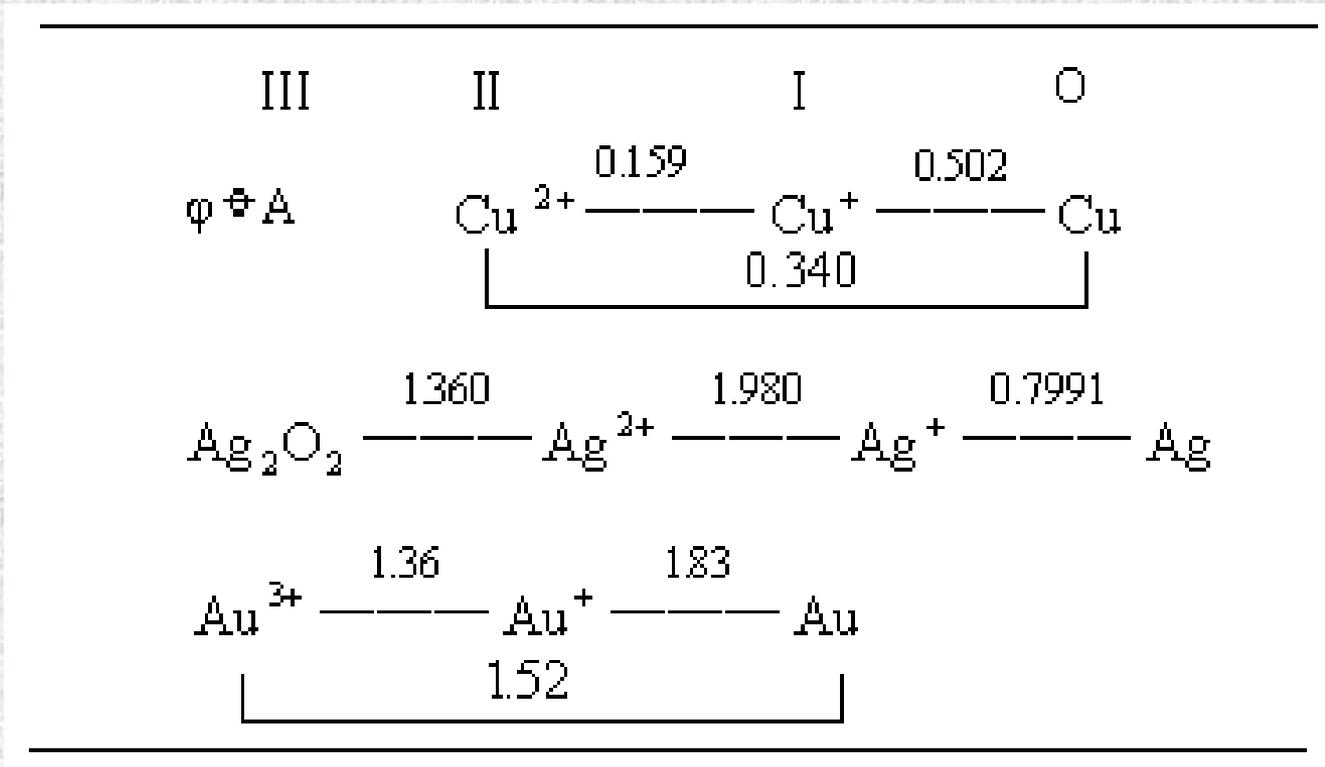
表20-1 铜族元素的基本性质

	Cu	Ag	Au
氧化态	+1, +2	+1	+1, +3
原子金属半径/pm	127.8	144.4	144.2
第一电离势(kJ·mol ⁻¹)	750	735	895
第二电离势(kJ·mol ⁻¹)	1970	2083	1987
M ⁺ 水合热(kJ·mol ⁻¹)	-582	-486	-644
M ²⁺ 离子水合热(kJ·mol ⁻¹)	-2121	—	—
升华热(kJ·mol ⁻¹)	340	285	385
电负性	1.9	1.93	2.54

虽然铜的第二电离势较大，但铜的二价离子水合热的负值更大，因此铜在水溶液中的稳定价态是2

同周期元素比较，铜族元素的原子半径比碱金属原子小得多。

四、标准电极电势



化学活泼性远小于碱金属；
从上到下，金属活泼性递减；与碱金属的变化规律相反。

五、性质 变化特点

同周期元素核电荷：碱金属 < 铜族

同周期元素半径：碱金属 > 铜族

由于上述两种因素,加上18电子层结构对核的屏蔽效应比8电子结构小得多,使铜族元素的有效核电荷较大,对最外层s电子的吸引力比碱金属强。因此,与同周期的碱金属相比,铜族元素的第一电离势较高;标准电极电势的数值为正值;单质的熔沸点固体密度及硬度等均比碱金属的高,所以铜族元素的金属活泼性远小于碱金属。变化规律是:自上而下活泼性递减。这与主族元素的变化是不同的。

1-2 金属单质

一、存在和冶炼

1. 存在

铜矿

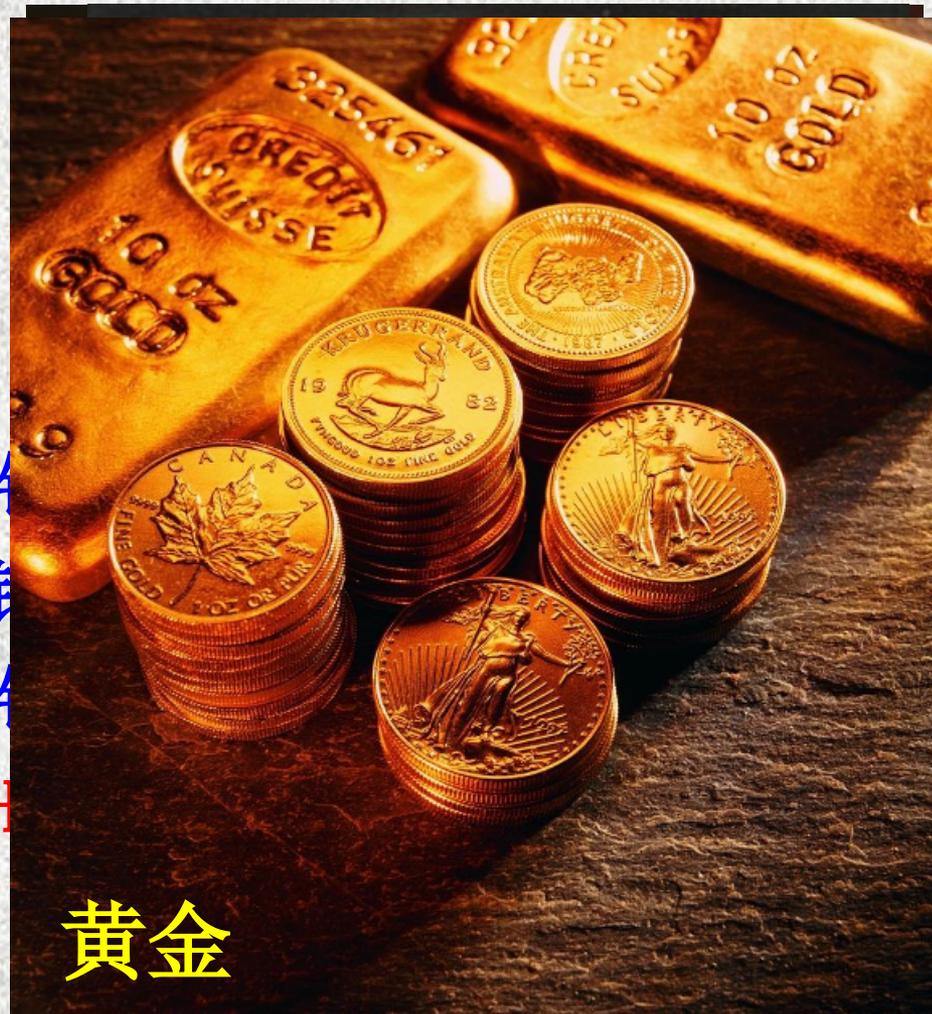
硫化物矿：辉铜矿
(CuFeS_2)，斑铜矿
氧化物矿：赤铜矿
($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)

银矿

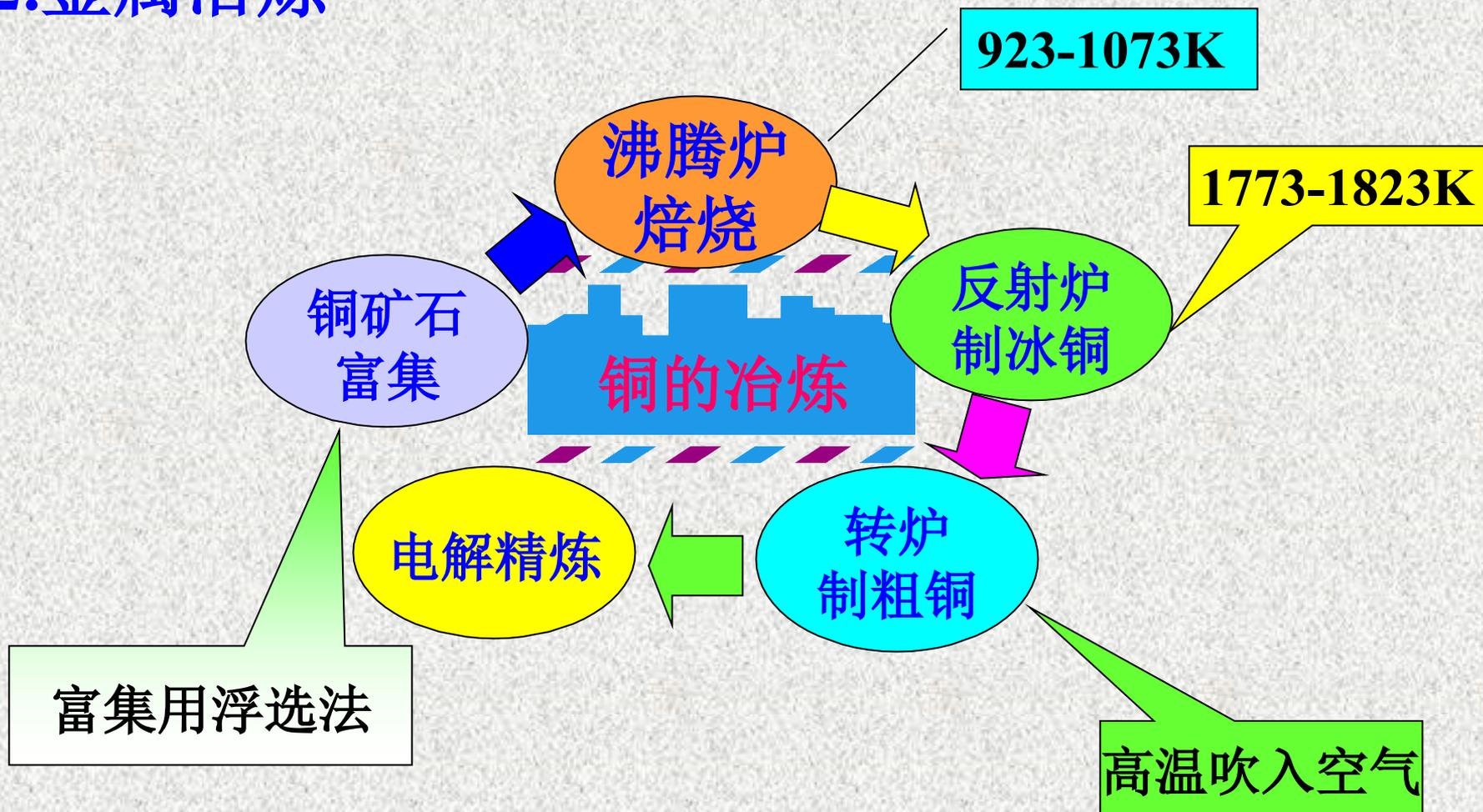
闪银矿 (Ag_2S)

金矿

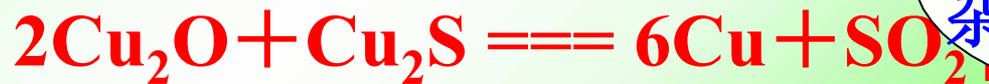
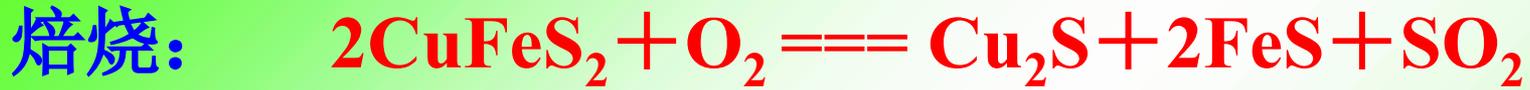
主要以游离态存在，岩脉金矿，冲积金



2.金属冶炼



有关的冶炼反应

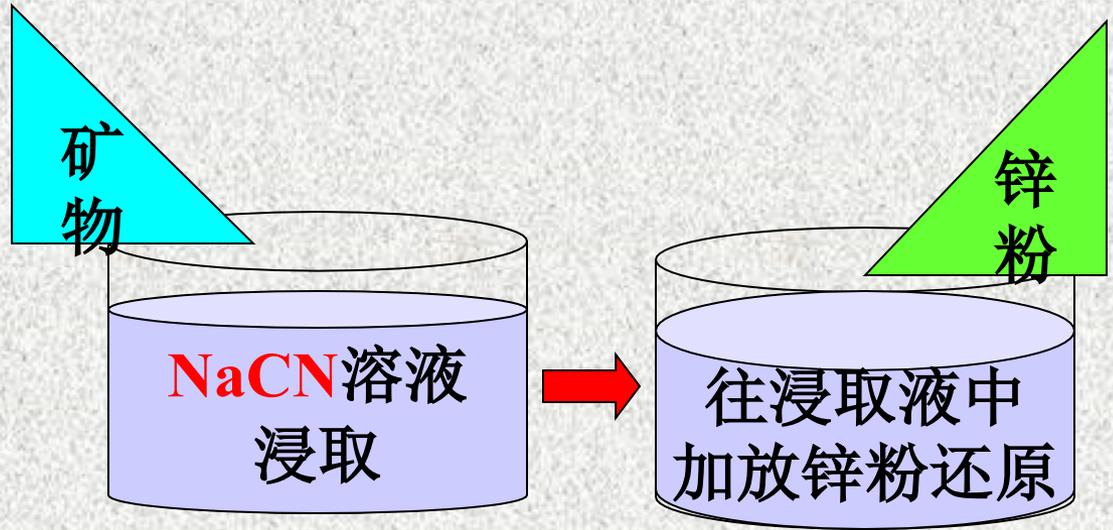
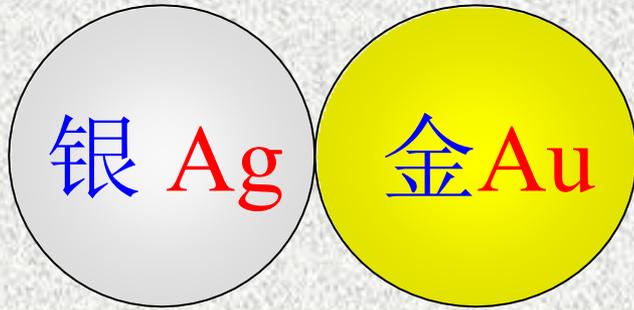


比铜不活泼的金属杂质沉于阳极泥中

比铜活泼的金属杂质溶解于溶液中



湿法冶炼Ag和Au

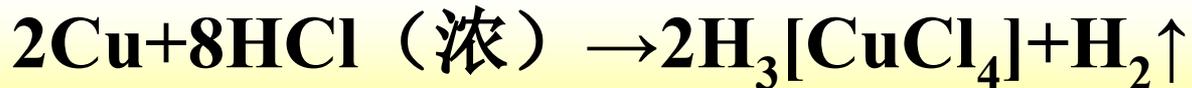
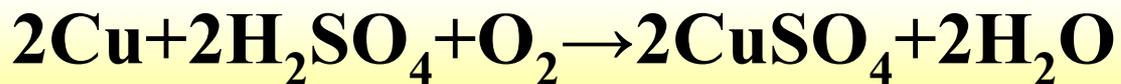


有关反应:

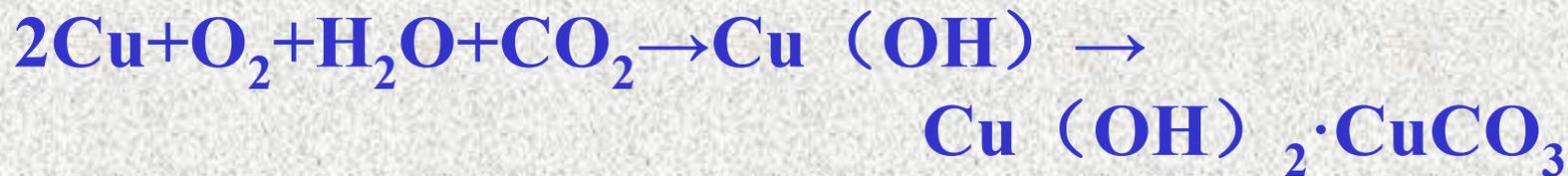


二、单质性质和用途

三种金属的标准电极电势都在氢之下，它们不溶于稀盐酸及稀硫酸中。但当有空气或配位剂存在时，铜能溶于稀酸和浓盐酸：



铜在常温下不与干燥空气中的氧化合，加热时能产生黑色的氧化铜。银、金在加热时也不与空气中的氧化合。在潮湿的空气中放久后铜的表面会慢慢生成一层铜绿。

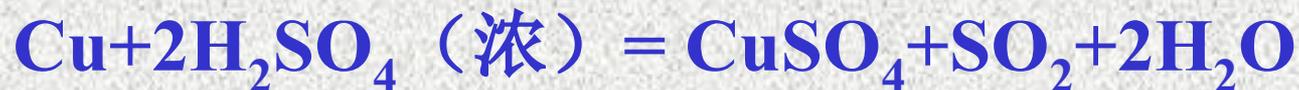


银、金则不发生这个反应。铜、银能和 H_2S 、 S 反应：



金则不能。

铜与银很容易溶解在硝酸或热的浓硫酸中，而金只能溶于王水中。这时，硝酸作为氧化剂，盐酸作为配位剂：



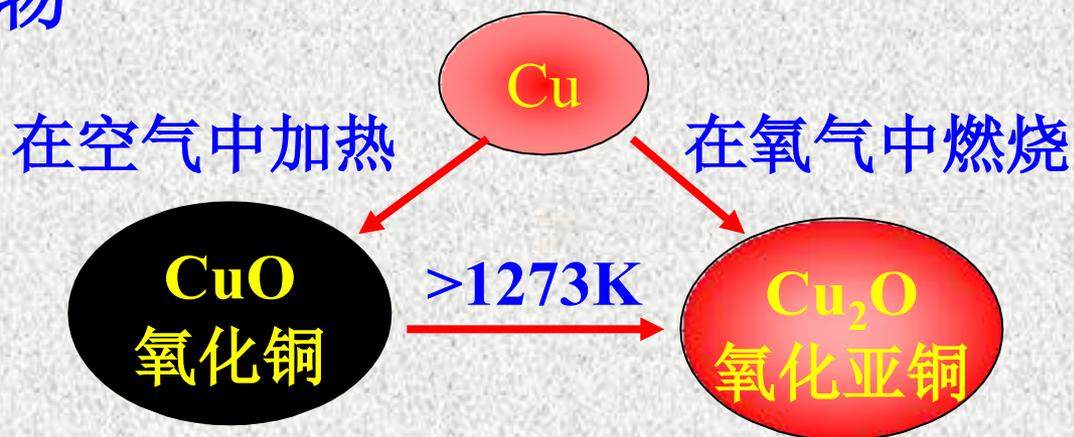
近日，瑞士一家珠宝公司与MP3厂商合作推出一款全部机身（包括耳机在内）全部由24K黄金包裹的特别版MP3播放器，它由某品牌MP3播放器MP-400改制，在容量上也达到了目前市场上袖珍型闪存MP3的最高容量，1GB。



1-3 主要化合物

一、铜的化合物

1.氧化物

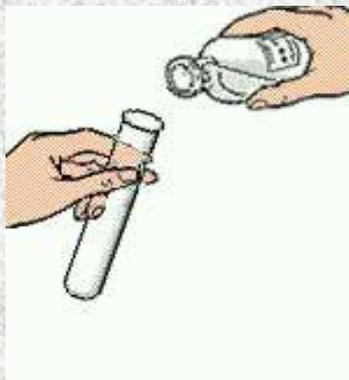


高温下稳定性:**Cu₂O** > **CuO**

均难溶于水

溶液中Cu₂O的制备

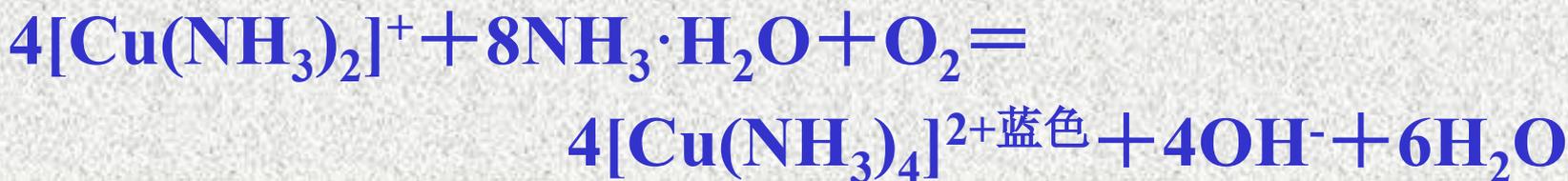
在0.1 M CuSO₄中加入6M NaOH 至生成沉淀刚好溶解完，然后加入乙醛溶液1ml，加热。现象：溶液生成红色沉淀



医生用此法可
检验糖尿病

Cu₂O性质

Cu₂O是红色固体，不溶于水，溶于稀酸时歧化析出铜单质，溶于氨水生成不稳定的无色配合物，容易氧化为蓝色氨合物，对热稳定。



醋酸二氨合铜(I)是可溶性配合物，合成氨工业常用它来吸收对催化剂有毒的CO气体：

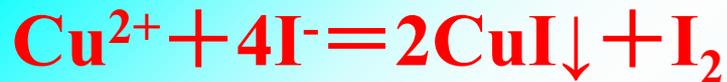


2. 卤化物

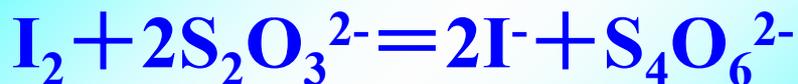
	CuCl	CuBr	CuI	CuF ₂	CuCl ₂	CuBr ₂
颜色	白	白	白	白	黄氯	棕黑
溶解性	不溶	不溶	不溶	微溶	溶	溶

制备

卤化亚铜由
+2价铜盐还
原制备



生成的 I_2 可用硫代硫酸钠除去:



(也存在配位数为2和3的配合物)



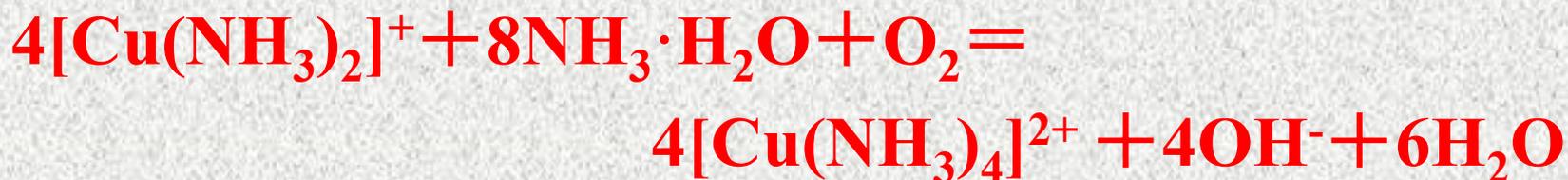
氧化铜或氢氧化铜与氢卤酸反应可得到卤化铜。



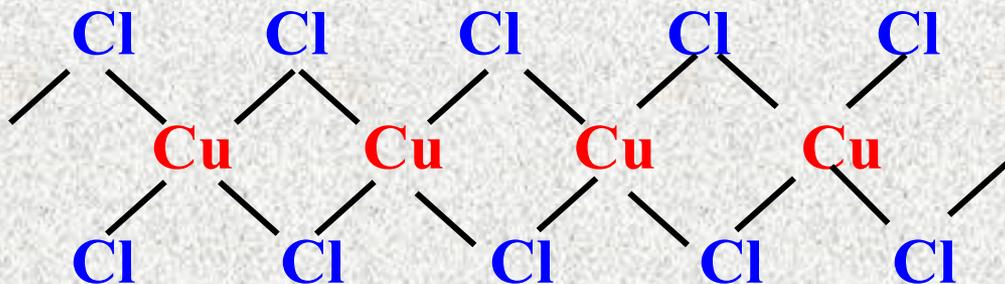
想一想：用此法能否制得碘化铜？为什么？

解释见P348

无水盐强热分解为氯化亚铜:



CuCl_2 为链状共价物,溶于水、乙醇和丙酮



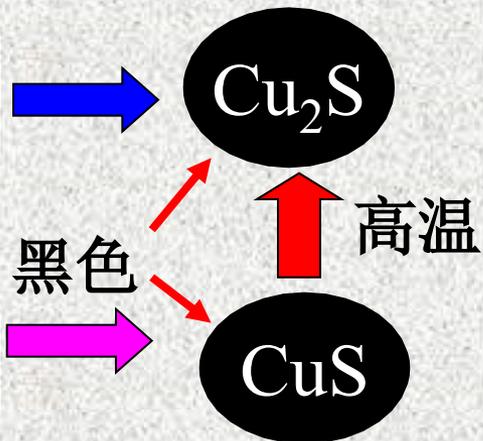
溶液中结晶出来的氯化铜含有两个结晶水,加热分解成为碱式盐,所以无水物应在氯化氢气流中干燥

在过量 Cl^- 存在下可形成配合离子:



3.硫化物

铜与硫加热反应或
用硫代硫酸钠还原 Cu^{2+}



$$K_{sp}(\text{Cu}_2\text{S})=2\times 10^{-47}$$

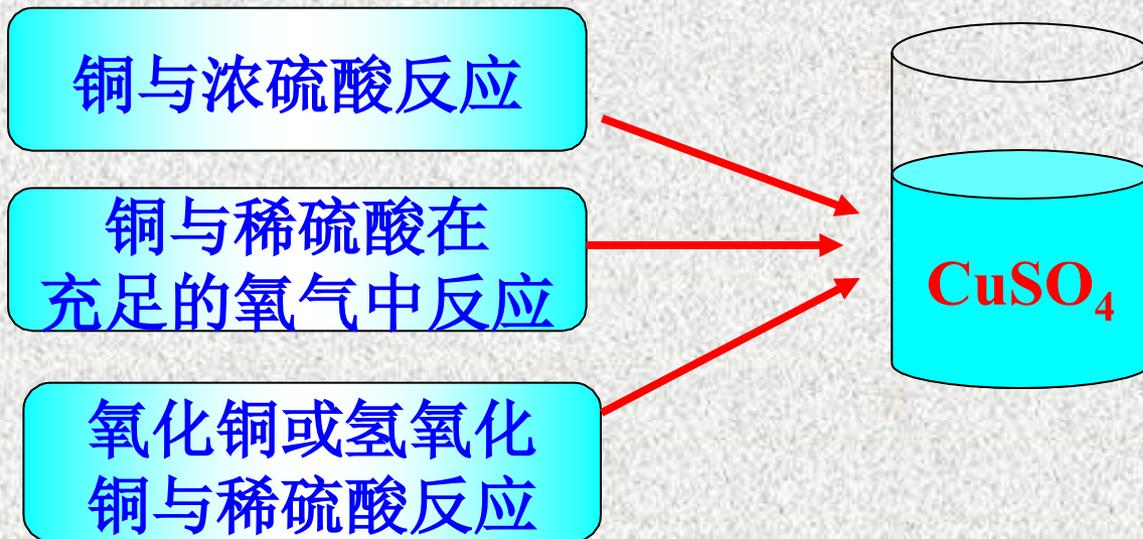
$$K_{sp}(\text{CuS})=8.5\times 10^{-45}$$

硫化物均不溶于水和稀酸,可溶于硝酸或王水,也溶于氰化物

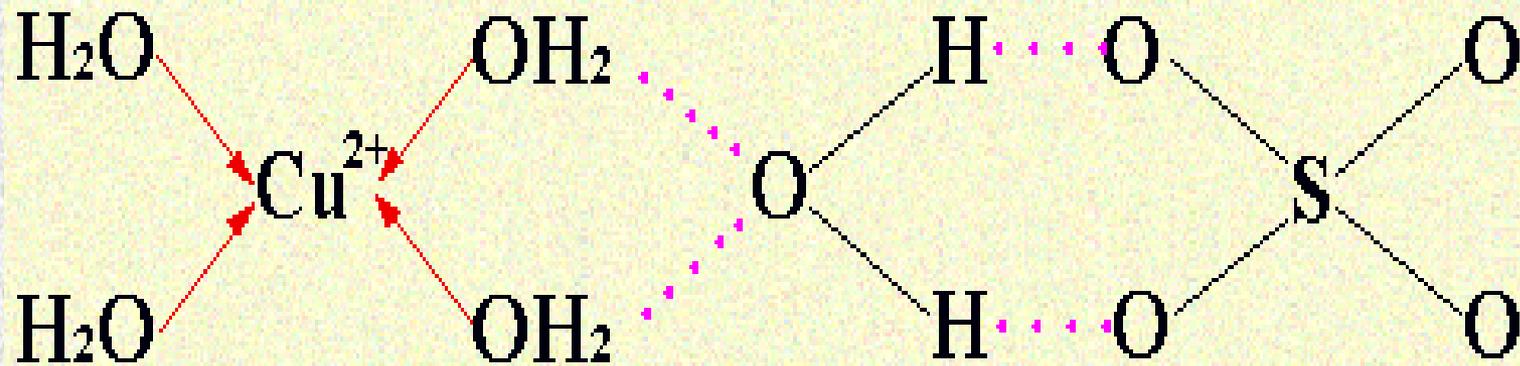


4.硫酸铜

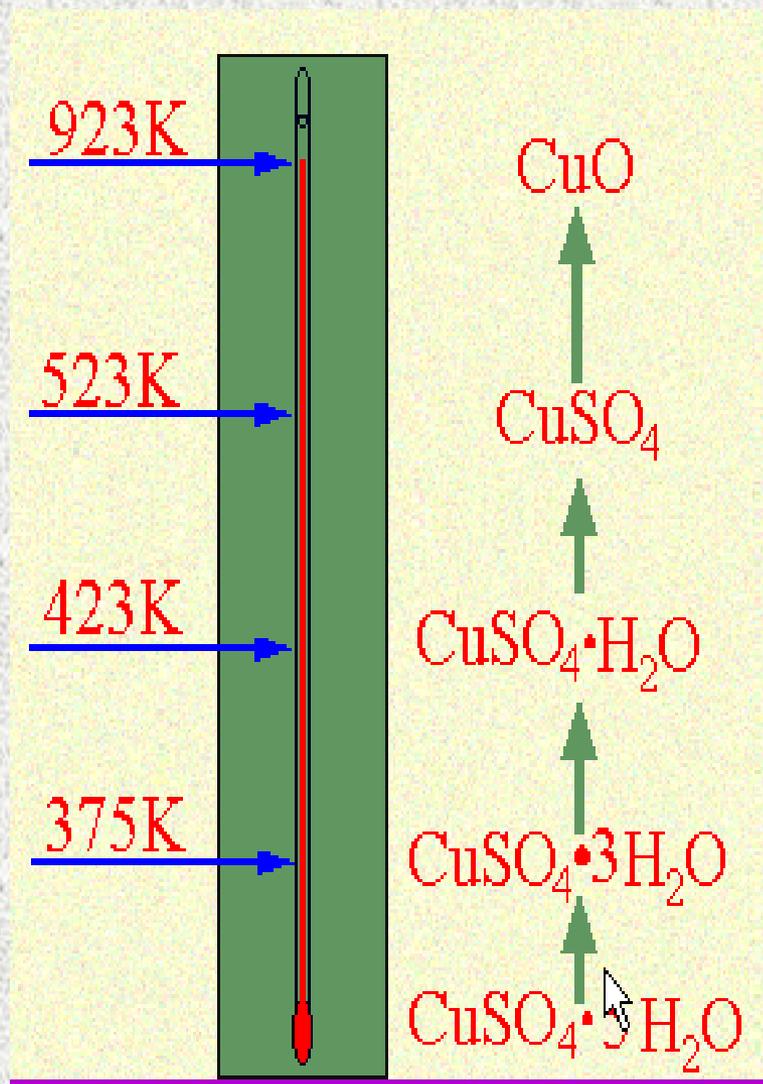
CuSO_4 为蓝色, 味苦, 俗称蓝矾或苦矾, 是重要的试剂和杀菌剂。



$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的结构



$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 受热失水分解



无水硫酸铜是白色粉末，不溶于乙醇和乙醚，具有很强的吸水性，吸水后显特征的蓝色，可利用这一性质检验乙醚、乙醇等有机溶剂中的微量水分，也可用作干燥剂。

硫酸铜在水溶液中会发生水解而显酸性：



因此配制硫酸铜溶液必须加酸抑制水解。

硫酸铜的用途

工业

电镀、电池、印染、染色
木材保存、制颜料等

农业

制“波尔多”溶液，用于
杀虫灭菌，加入贮水池中
可防止藻类生长

波尔多液配方：

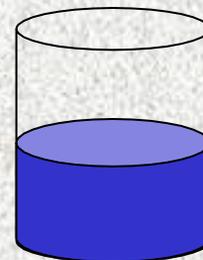
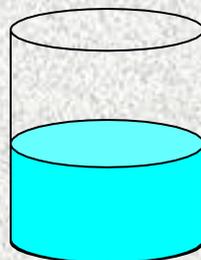
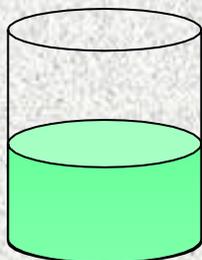
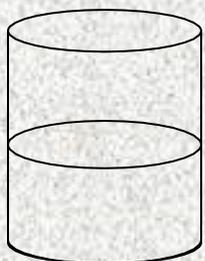


加硫酸铜的游泳池

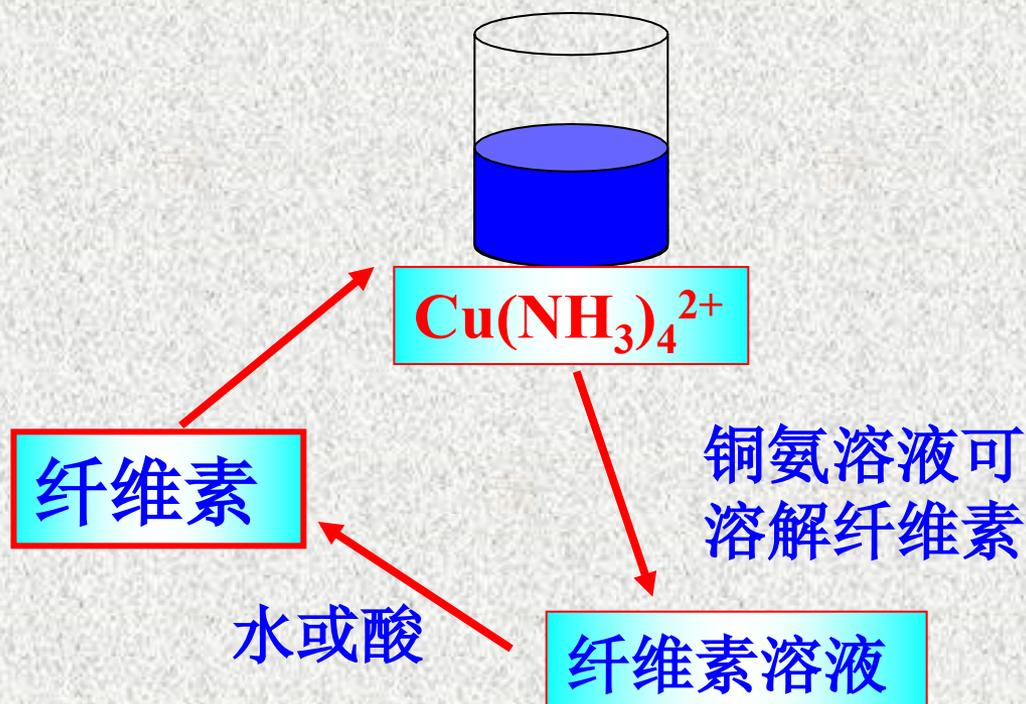


5.铜配合物

一价铜配合物一般是无色的,配位数为2-4, 卤素、氨的配合物稳定性较差, 但四氰合铜(I)非常稳定。

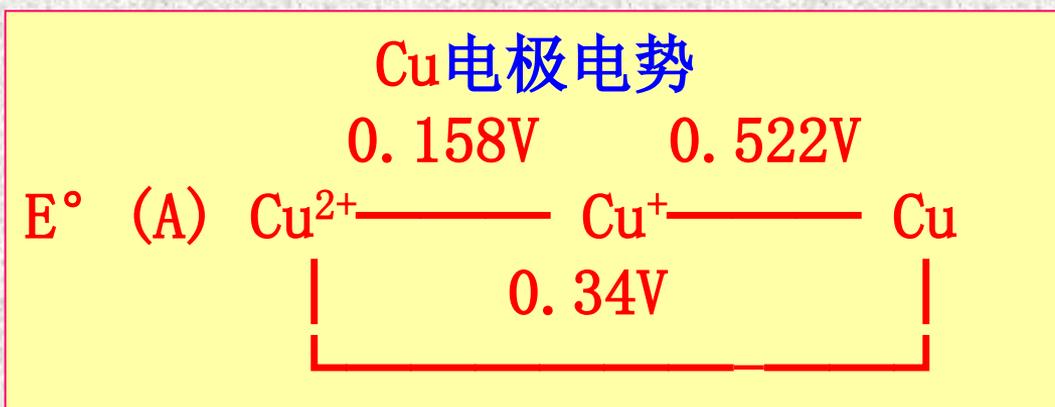


由于 Cu^{2+} 离子的轨道未占满电子, 因而它比 Cu^+ 更容易形成配合物, 并且呈现较深的颜色。它的配位数为4。



6.铜(I)铜(II)的相互转化

根据铜的电极电势可知,在溶液中, Cu^+ 总是要发生歧化。因此一价铜化合物只存在于较稳定的配合物中或者是存在于难溶物中。



在高温下，由于铜的第一电离势较低，第二电离势很大，所以容易形成一价铜的化合物，如在高温下可发生下列反应：



CuSO_4
溶液

加入NaCN溶液

开始有什么现象?

生成棕黄色的
 $\text{Cu}(\text{CN})_2\downarrow$

过一会后

有什么变化?

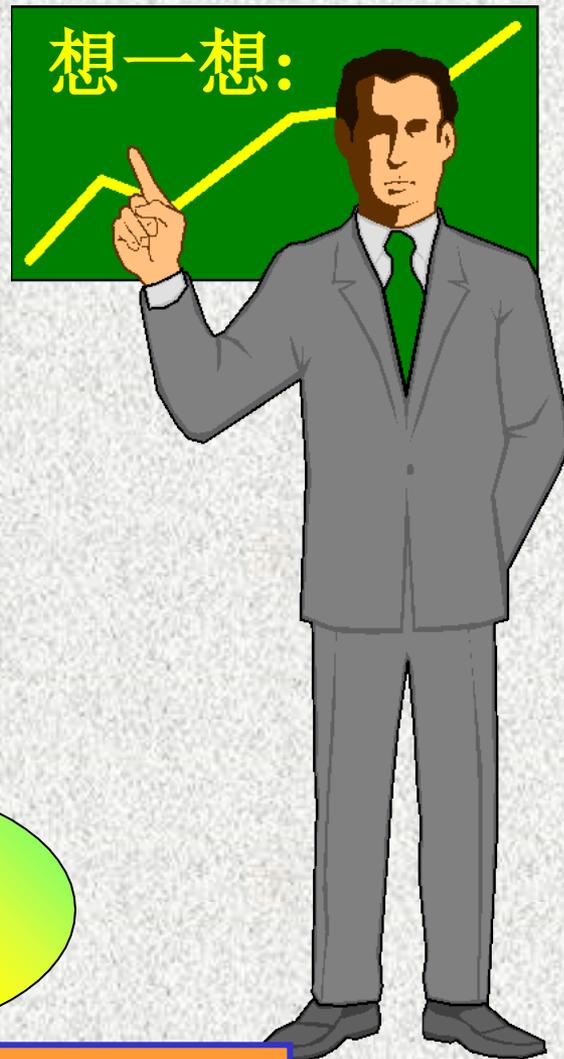
加入过量NaCN
溶液

最终产物
是什么?

棕黄色沉淀很快分解为白色
 $\text{CuCN}\downarrow$ 并放出
 $(\text{CN})_2$ 气体

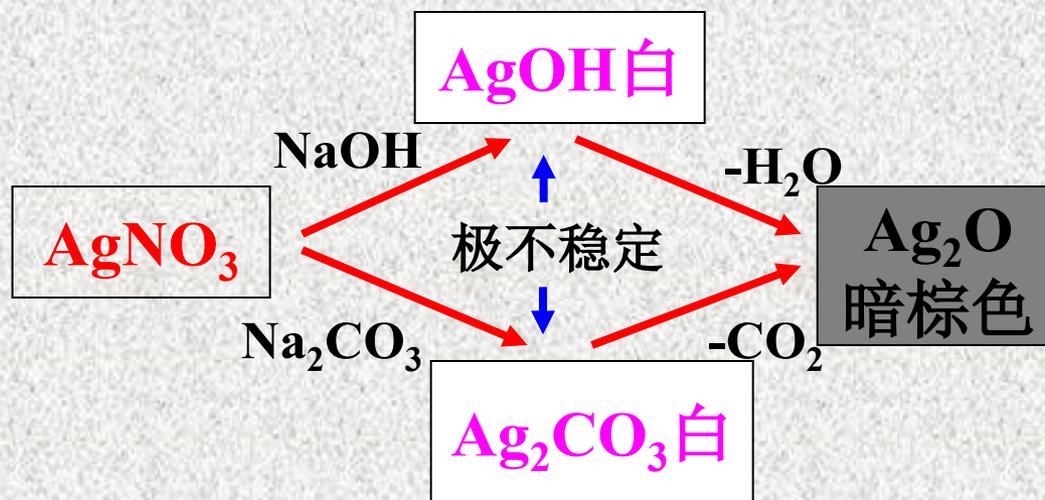
最终产物是
无色的
 $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$

想一想:



二、银的化合物

1. 氧化银



有关反应:



Ag₂O的性质

氧化银不溶于水,呈暗棕色,由于它的生成热很小,很不稳定,容易被还原为金属银



Ag₂O极易溶于硝酸或氨水溶液生成硝酸盐或银氨离子。

2.硝酸银

硝酸银是实验室最常用的可溶性银盐

制备



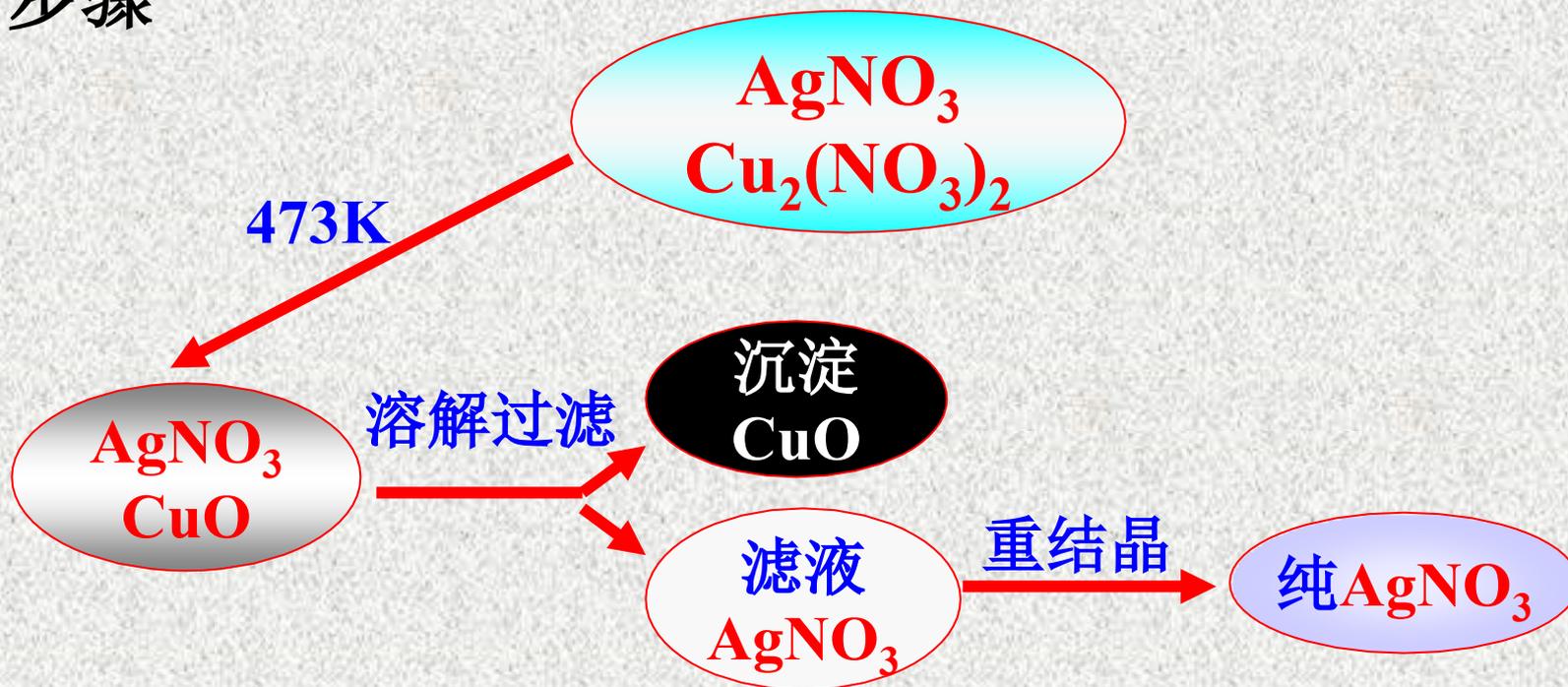
想一想：为了充分利用硝酸，应当采用浓硝酸还是稀硝酸？

提纯

原理



步骤



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/0760552111010110>