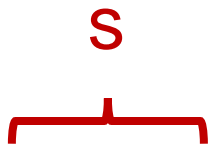


Элементы 1й группы Водород и щелочные металлы

Лекция 13

S-элементы в Периодической системе



United Nations
Educational, Scientific and
Cultural Organization



International Year
of the Periodic Table
of Chemical Elements

H 1 1,00794 Водород Hydrogen																	He 2 4,0026 Гелий Helium	
Li 3 6,941 Литий Lithium	Be 4 9,0122 Бериллий Beryllium																	Ne 10 20,1797 Неон Neon
Na 11 22,9898 Натрий Sodium	Mg 12 24,305 Магний Magnesium																	Ar 18 39,948 Аргон Argon
K 19 39,0983 Калий Potassium	Ca 20 40,078 Кальций Calcium	Sc 21 44,9559 Скандий Scandium	Ti 22 47,887 Титан Titanium	V 23 50,9415 Ванадий Vanadium	Cr 24 51,9961 Хром Chromium	Mn 25 54,938 Марганец Manganese	Fe 26 55,845 Железо Iron	Co 27 58,9332 Кобальт Cobalt	Ni 28 58,6934 Никель Nickel	Cu 29 63,546 Медь Copper	Zn 30 65,38 Цинк Zinc	Ga 31 69,723 Галлий Gallium	Ge 32 72,63 Германий Germanium	As 33 74,9216 Мышьяк Arsenic	Se 34 78,96 Селен Selenium	Br 35 79,904 Бром Bromine	Kr 36 83,798 Криптон Krypton	
Rb 37 85,4678 Рубидий Rubidium	Sr 38 87,62 Стронций Strontium	Y 39 88,9059 Иттрий Yttrium	Zr 40 91,224 Цирконий Zirconium	Nb 41 92,9064 Ниобий Niobium	Mo 42 95,96 Молибден Molybdenum	Tc 43 97,907 Технеций Technetium	Ru 44 101,07 Рутений Ruthenium	Rh 45 102,9055 Родий Rhodium	Pd 46 106,42 Палладий Palladium	Ag 47 107,8682 Серебро Silver	Cd 48 112,411 Кадмий Cadmium	In 49 114,819 Индий Indium	Sn 50 118,71 Олово Tin	Sb 51 121,76 Сурьма Antimony	Te 52 127,6 Теллур Tellurium	I 53 126,9045 Йод Iodine	Xe 54 131,29 Ксенон Xenon	
Cs 55 132,9055 Цезий Caesium	Ba 56 137,327 Барий Barium	La 57 138,9055 Лантан Lanthanum	Hf 72 176,49 Гафний Hafnium	Ta 73 180,9479 Тантал Tantalum	W 74 183,84 Вольфрам Tungsten	Re 75 186,207 Рений Rhenium	Os 76 190,23 Осмий Osmium	Ir 77 192,217 Иридий Iridium	Pt 78 195,084 Платина Platinum	Au 79 196,9666 Золото Gold	Hg 80 200,59 Ртуть Mercury	Tl 81 204,3833 Таллий Thallium	Pb 82 207,2 Свинец Lead	Bi 83 208,9804 Висмут Bismuth	Po 84 208,98 Полоний Polonium	At 85 [210] Астат Astatine	Rn 86 [222] Радон Radon	
Fr 87 [223] Франций Francium	Ra 88 226,0254 Радий Radium	Ac 89 227,0278 Актиний Actinium	Rf 104 [261] Резерфордий Rutherfordium	Db 105 [262] Дубний Dubnium	Sg 106 [263] Сибборгий Seaborgium	Bh 107 [264] Борий Bohrium	Hs 108 [265] Хассий Hassium	Mt 109 [266] Мейтнерий Meitnerium	Ds 110 [267] Дармштадтий Darmstadtium	Rg 111 [268] Рентгений Roentgenium	Cn 112 [269] Коперниций Copernicium	Nh 113 [270] Нихоний Nihonium	Fl 114 [271] Флеровий Flerovium	Mc 115 [272] Московский Moscovium	Lv 116 [273] Ливерморий Livermorium	Ts 117 [274] Теннессин Tennessine	Og 118 [276] Оганессон Oganesson	
v 1.1																		
Ce 58 140,116 Церий Cerium	Pr 59 140,9077 Празеодим Praseodymium	Nd 60 144,24 Неодим Neodymium	Pm 61 [145] Прометий Promethium	Sm 62 150,36 Самарий Samarium	Eu 63 151,964 Европий Europium	Gd 64 157,25 Гадолиний Gadolinium	Tb 65 158,9253 Тербий Terbium	Dy 66 162,5 Диспрозий Dysprosium	Ho 67 164,9303 Гольмий Holmium	Er 68 167,26 Эрбий Erbium	Tm 69 168,9342 Туллий Thulium	Yb 70 173,045 Иттербий Ytterbium	Lu 71 174,967 Лютеций Lutetium					
Th 90 232,0381 Торий Thorium	Pa 91 231,0359 Протактиний Protactinium	U 92 238,0289 Уран Uranium	Np 93 237,0482 Нептуний Neptunium	Pu 94 [244] Плутоний Plutonium	Am 95 [243] Америций Americium	Cm 96 [247] Кюрий Curium	Bk 97 [247] Берклий Berkelium	Cf 98 [251] Калфорний Californium	Es 99 [252] Эйнштейний Einsteinium	Fm 100 [257] Фермий Fermium	Md 101 [258] Менделеев Mendelevium	No 102 [259] Нобелий Nobelium	Lr 103 [260] Лоуренсий Lawrencium					

Водород – общие сведения

Простейший атом: 1 протон, 1 электрон



Двойственное положение в ПС

1 группа

Имеет 1 валентный электрон – аналогия с щелочными металлами

17 группа

Требуется 1 валентный электрон до достижения оболочки инертного газа – аналогия с галогенами

Самый распространенный элемент во Вселенной – 90% атомов, 75% массы

Изотопы водорода

	^1H	^2H (D)	^3H (T)
название	протий	дейтерий	тритий
распростр. в природе	99.984 %	0.016 %	10^{-15} %
масса изотопа	1.0078	2.0141	3.0160
период полураспада	стабилен	стабилен	12.3 года
спин ядра	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$

$$E_{\text{св}}(\text{H-H}) - E_{\text{св}}(\text{D-D}) = 7.76 \text{ кДж/моль}$$

	H_2O	D_2O
Т. пл., °C	0	3.83
Т. кип., °C	100	101.42
d_{max} , Г/см ³	1	1.1053
K_w (298)	$1 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-15}$

D_2O

“тяжелая”
вода

Свойства атомарного водорода



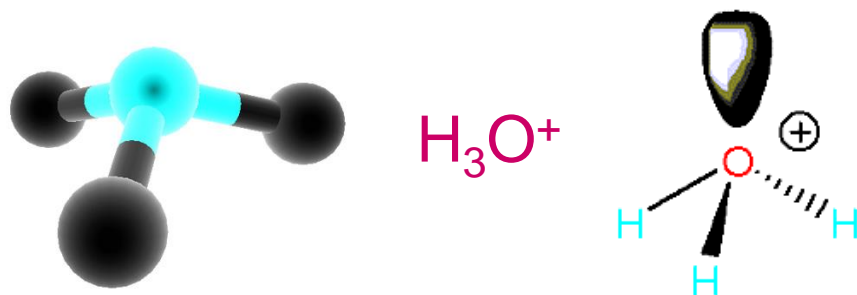
Радиус	21 pm	37 pm	133 pm
Эл. конф.	1s ⁰	1s ¹	1s ²



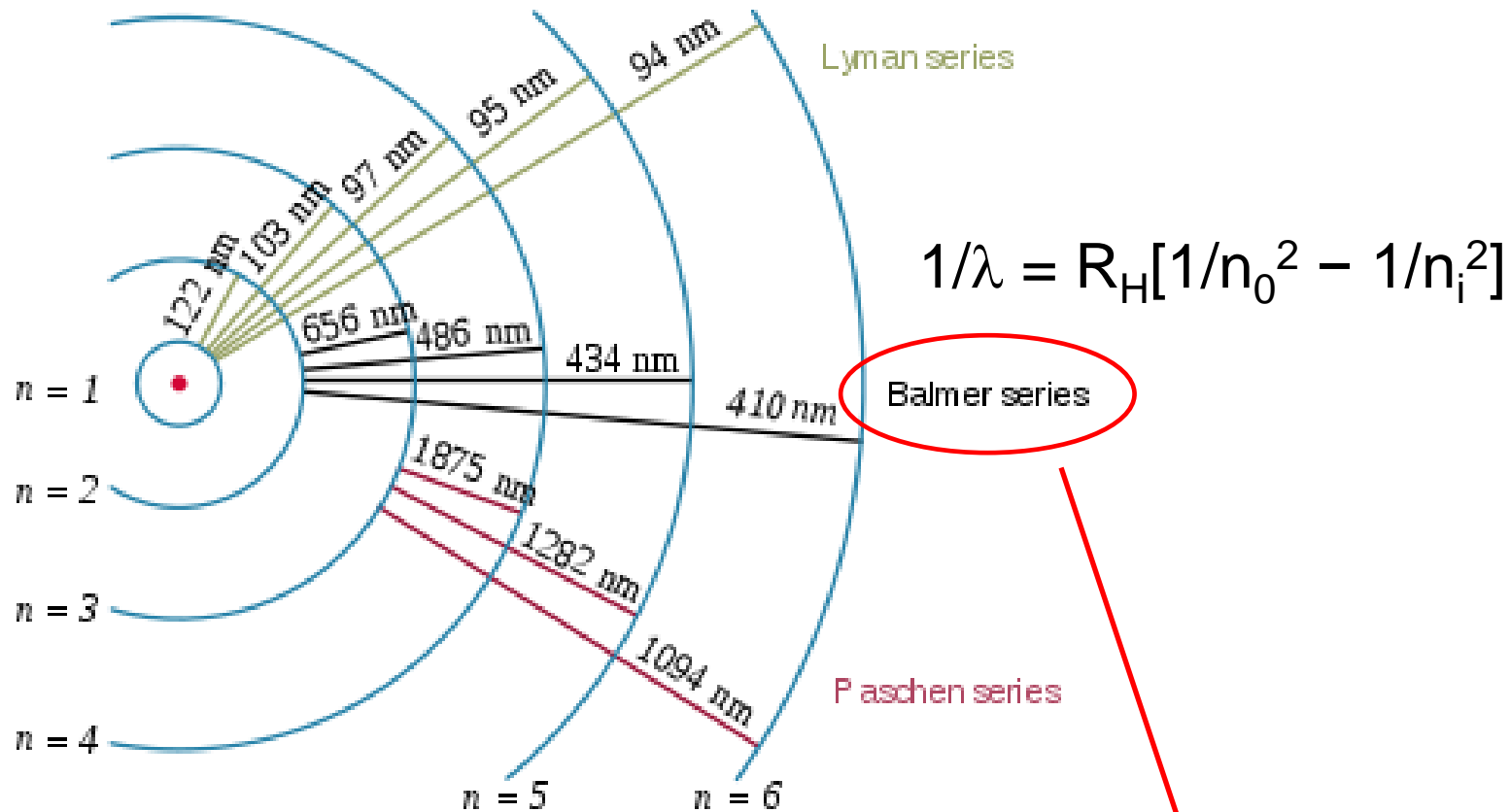
$$I_1 = 13.6 \text{ эВ (1312 кДж/моль)}$$

$$A_e = 0.75 \text{ эВ (72.35 кДж/моль)}$$

$$\Delta_h \text{H}^0(298) = -1091 \text{ кДж/моль}$$



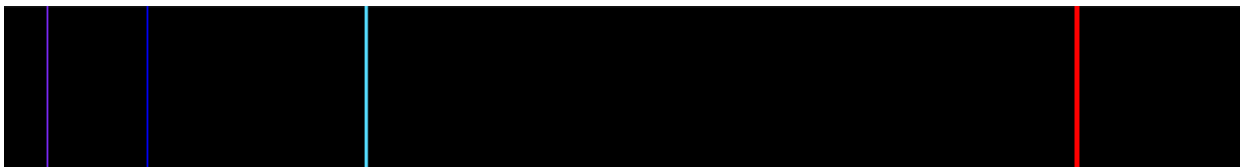
Спектральные серии водорода



$$1/\lambda = R_H[1/n_0^2 - 1/n_i^2]$$

Balmer series

Спектр водорода в
видимой области



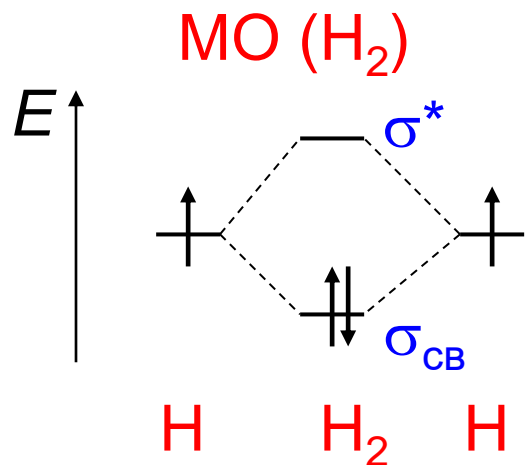
Молекулярный водород

H_2 газ без цвета, запаха и вкуса

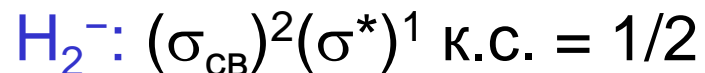
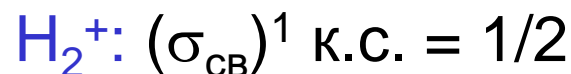
Плохо растворим во всех растворителях

Т.пл. = -259.3 °С (13.7 К); Т.кип. = -252.7 °С (20.3 К)

$\Delta_{\text{ат}} \text{H}^0_{298} = 435$ кДж/моль



Молекулярные ионы:



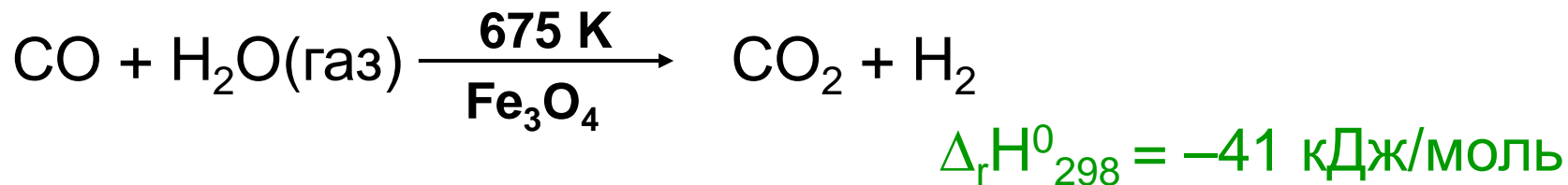
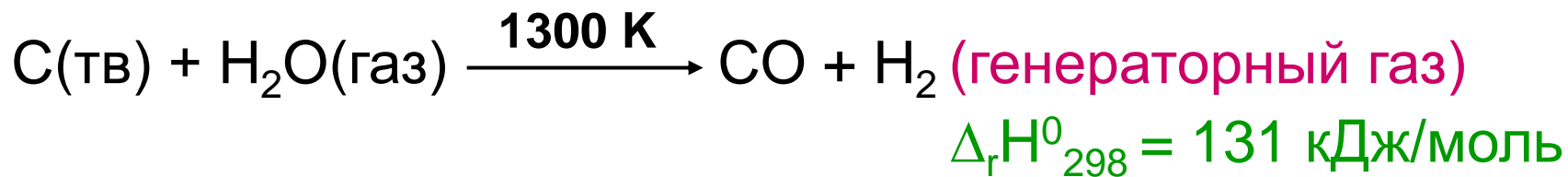
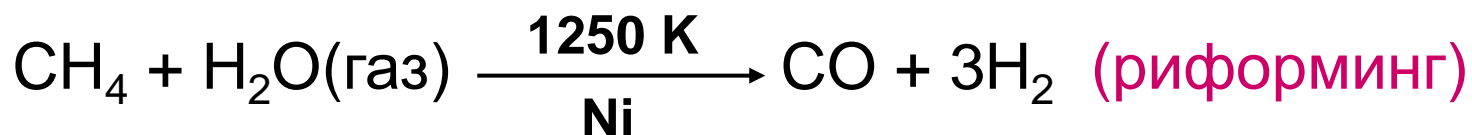
$d(\text{H}-\text{H}) = 74$ pm

Двухатомные молекулы и ионы

	H_2^+	H_2	H_2^-
E			
$2\sigma (\sigma^*)$	—	—	↑
$1\sigma (\sigma_{CB})$	↑	↑↓	↑↓
К.С.	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$
$d, \text{Å}$	1.06	0.74	1.12
$E,$ кДж/моль	255	435	142

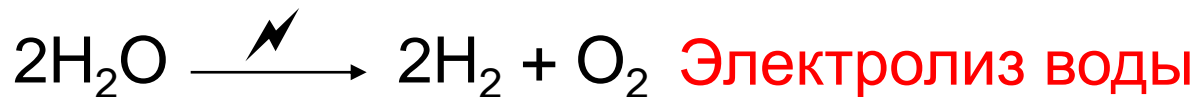
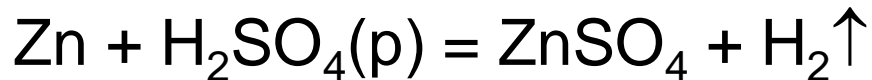
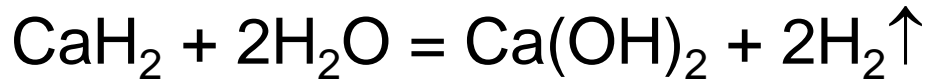
Получение и свойства водорода

1. Получение в промышленности



Получение и свойства водорода

2. Получение в лаборатории



3. Низкая реакционная способность

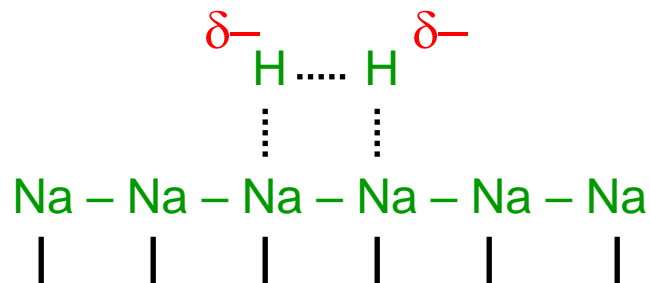
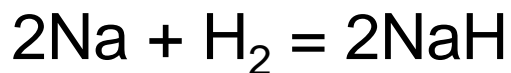
$$T_{\text{ат}} = 2000 \text{ К.}$$

На холоду в темноте реагирует только с F_2

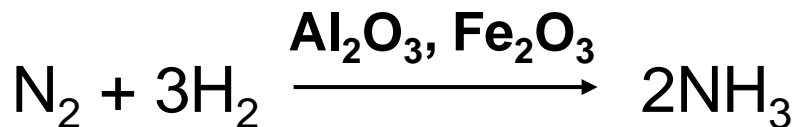
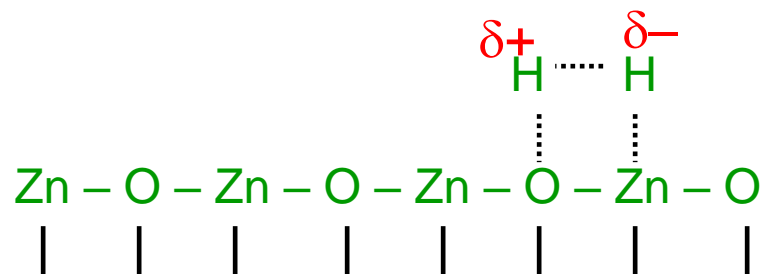
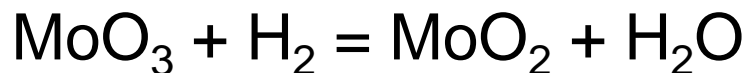
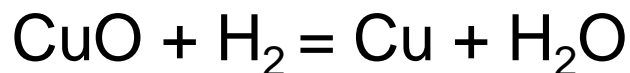
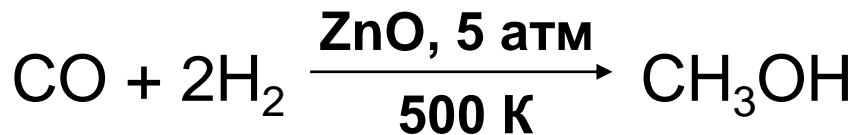


Получение и свойства водорода

4. Активация гомолитической диссоциации

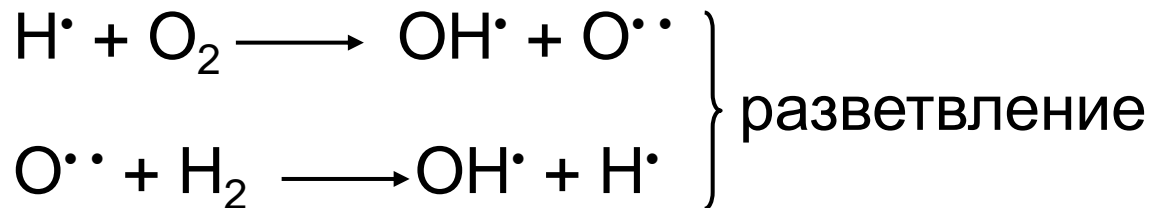


5. Активация гетеролитической диссоциации



Получение и свойства водорода

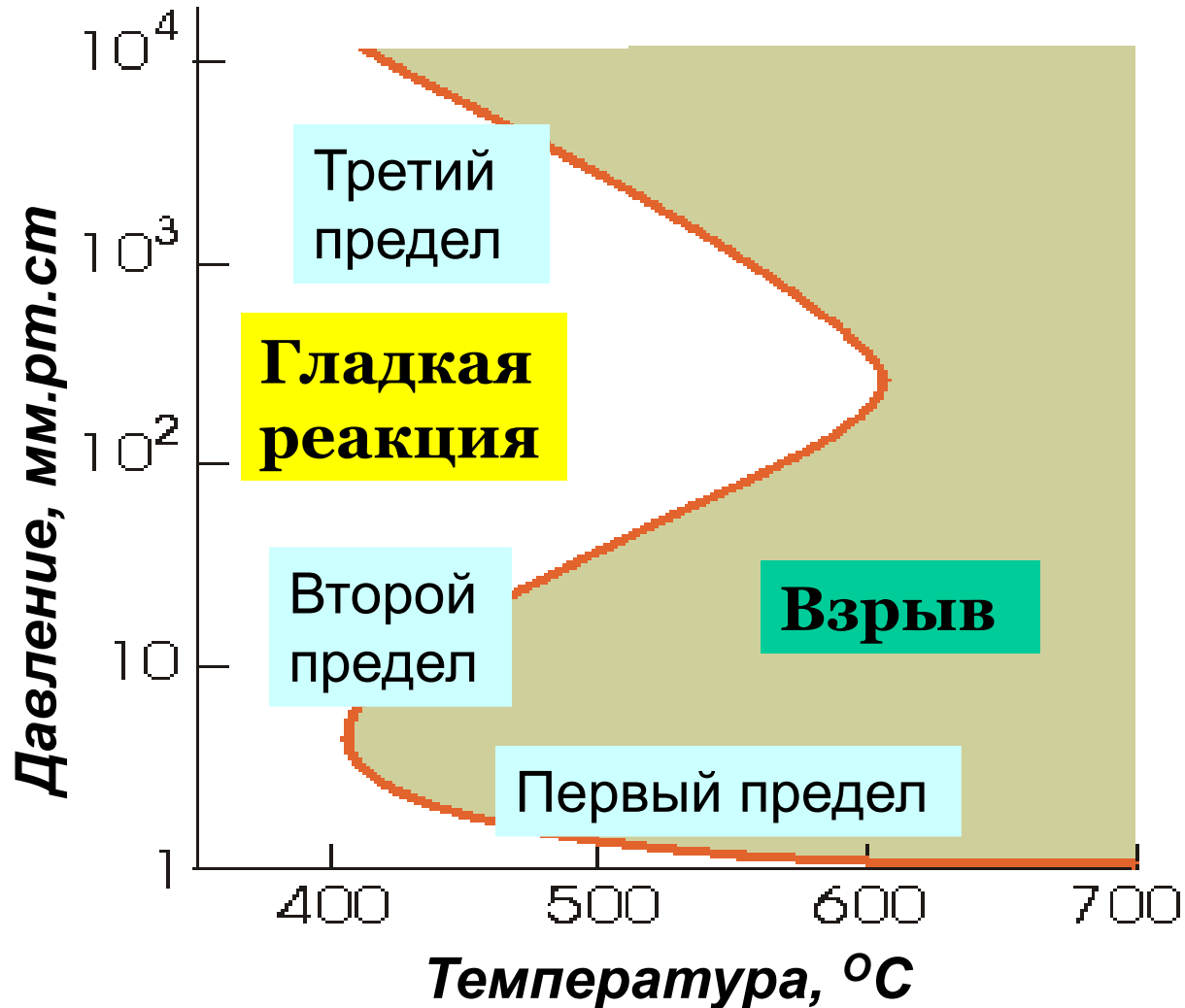
6. Инициация радикалов



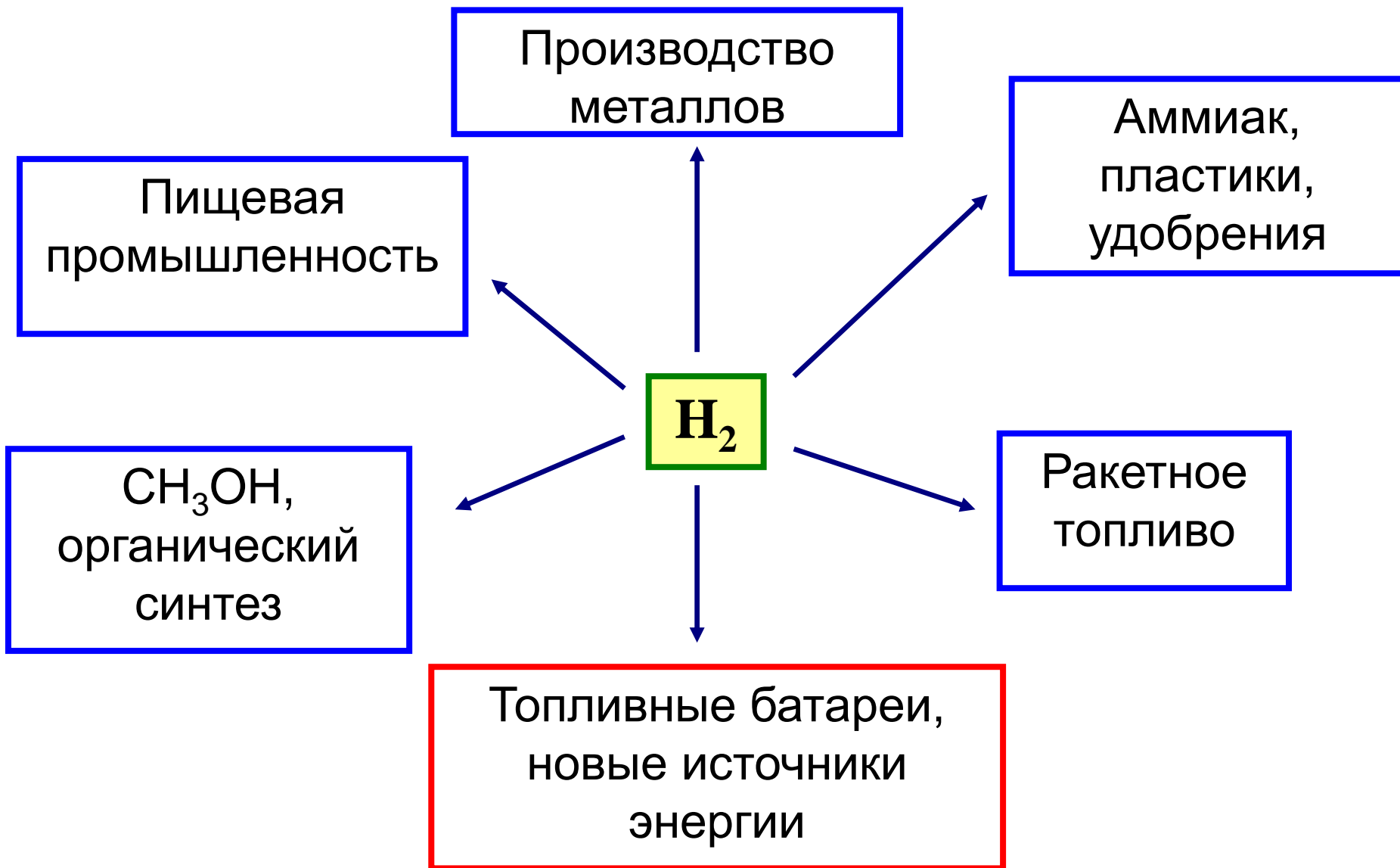
Цепные реакции

Взрывоопасность водорода

Для реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$



Применение водорода

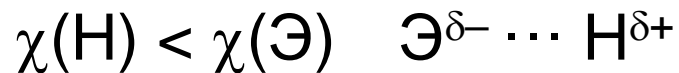
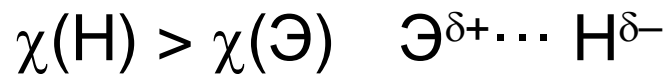


Образование химической связи

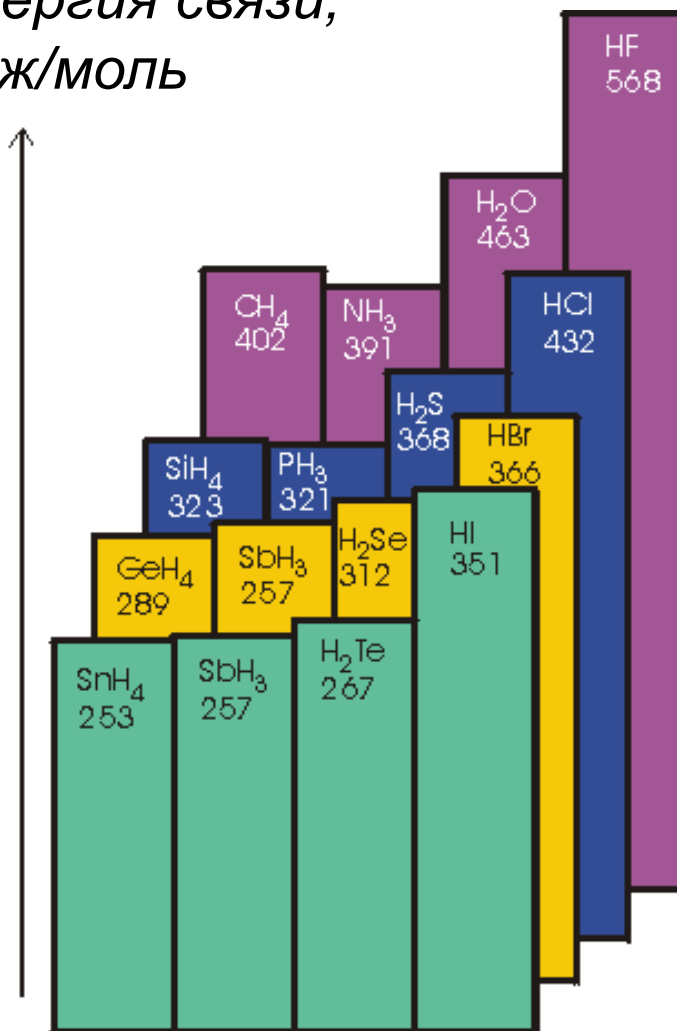
$$\chi^p(\text{H}) = 2.1$$

Si	Ge	B	H	As	P	C
1.9	2.0	2.0	2.1	2.2	2.2	2.6

$$E(\text{H-H}) = 435 \text{ кДж/моль}$$



Энергия связи,
кДж/моль



Водородная связь

Водородная связь образуется между связанным водородом и электроотрицательными элементами, имеющими неподеленную электронную пару

E , кДж/моль

$H \cdots FH$ 29

$H \cdots OH_2$ 25

$H \cdots NH_3$ 17

$H \cdots SH_2$ 7

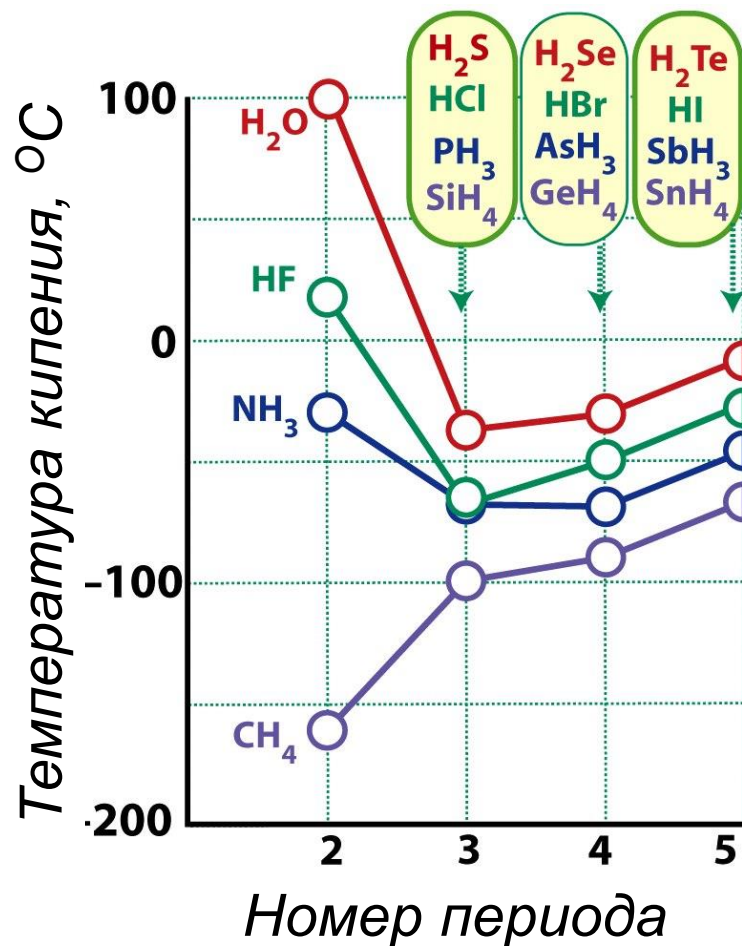
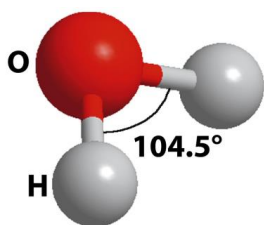


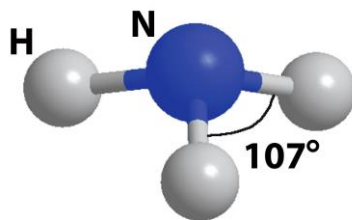
Figure 9-4
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Водородная связь



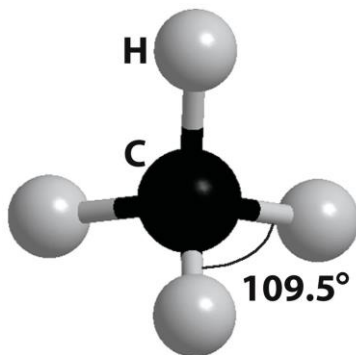
вода

Structure of
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



аммиак

Shriver & Atkins
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



метан

Structure of
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

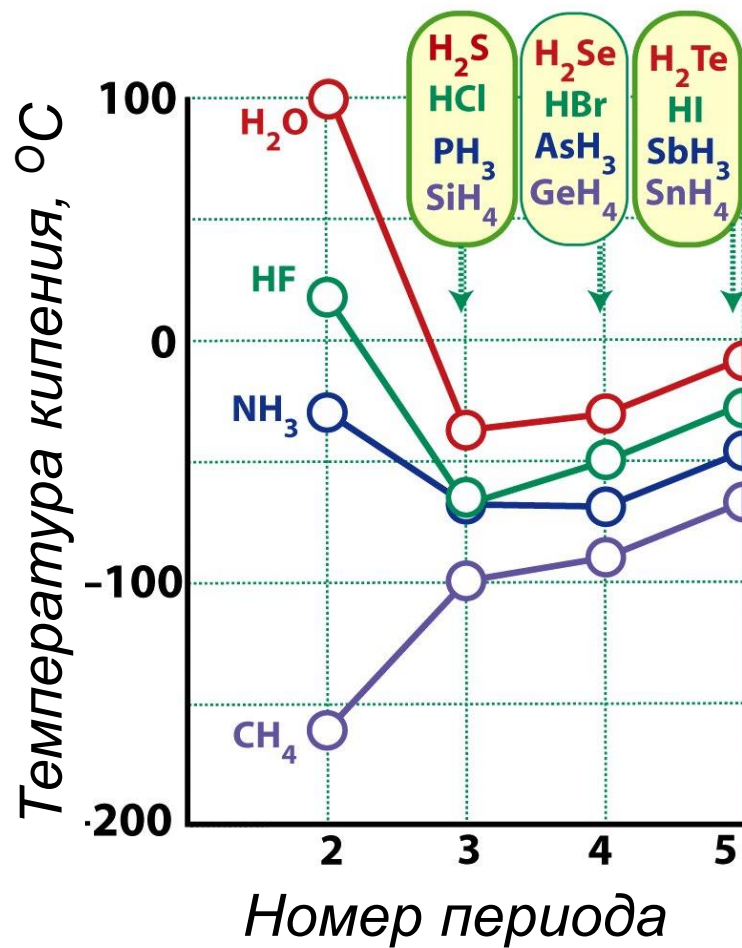


Figure 9-4
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Гидриды

	1	2																18/VIII	
	Li	Be																	He
2	Na	Mg																	Ne
3	K	Ca	Sr	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Ar
4	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
5	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn



солеобразные

металлические

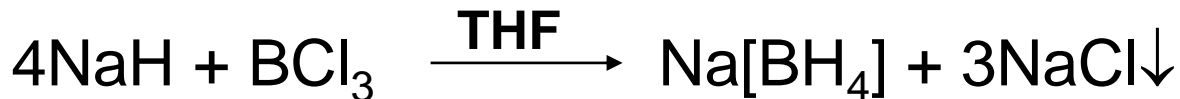
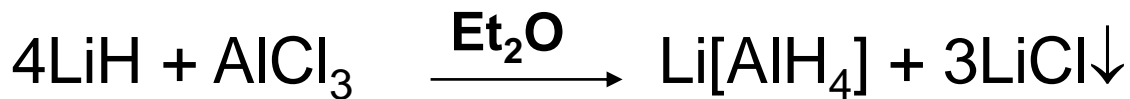
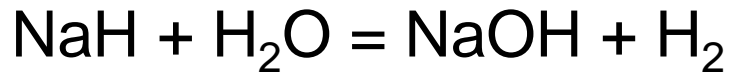
полимерные

молекулярные

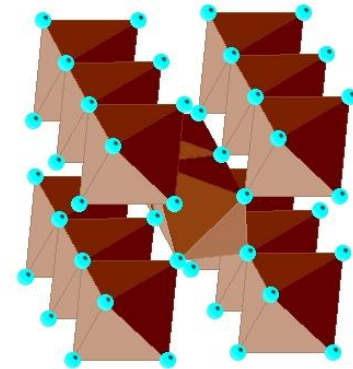
неизвестны

Гидриды

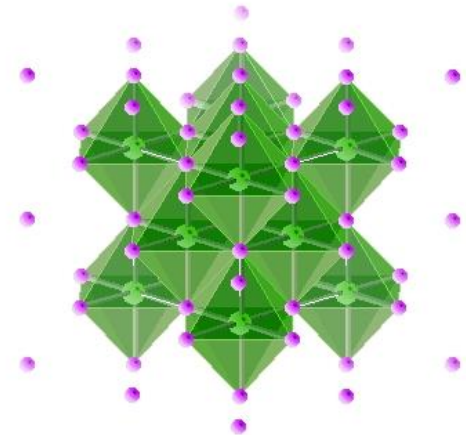
1. Солеобразные гидриды



Солеобразные гидриды обладают структурами галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов:



MgH₂



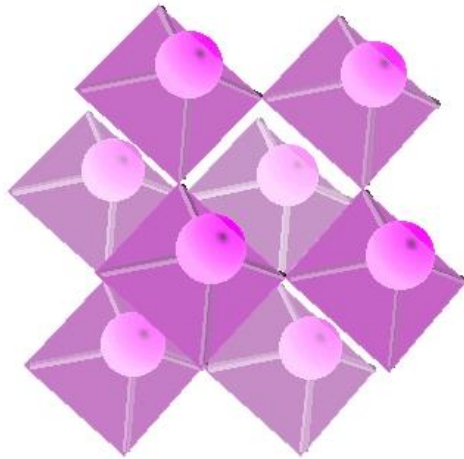
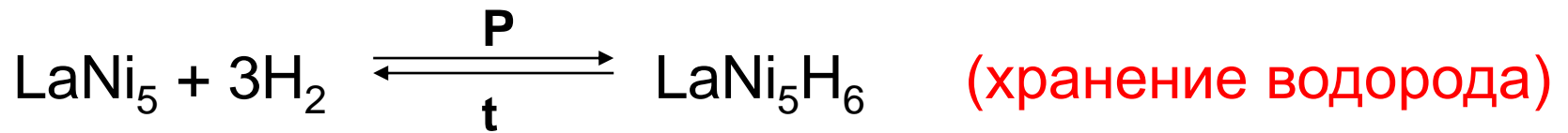
NaH

Ионные соединения!

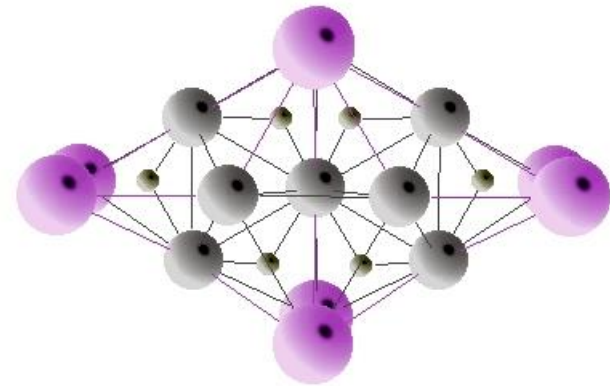
Гидриды

2. Металлические гидриды

Металлическая проводимость, нестехиометрия



ZrH_x

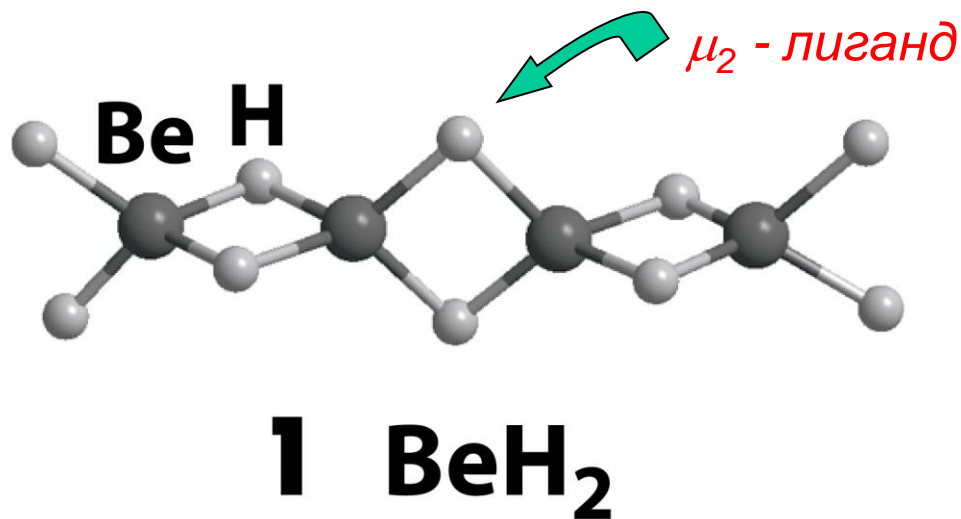
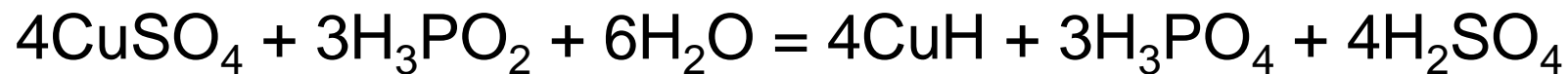
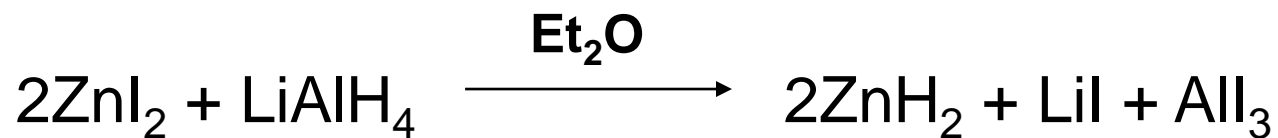


LaNi₅H₆

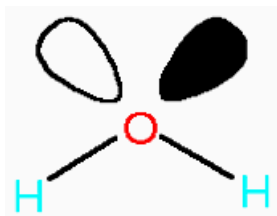
Гидриды

3. Полимерные гидриды

Устойчивы к действию воды и разбавленных кислот

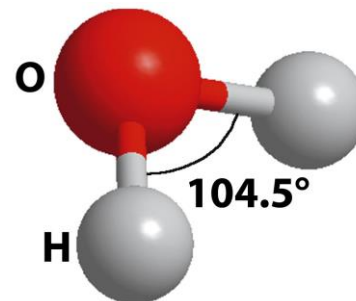


Вода



sp^3 – гибридизация

AB_2E_2 по Гиллеспи



$d(H-O) = 96 \text{ pm}$

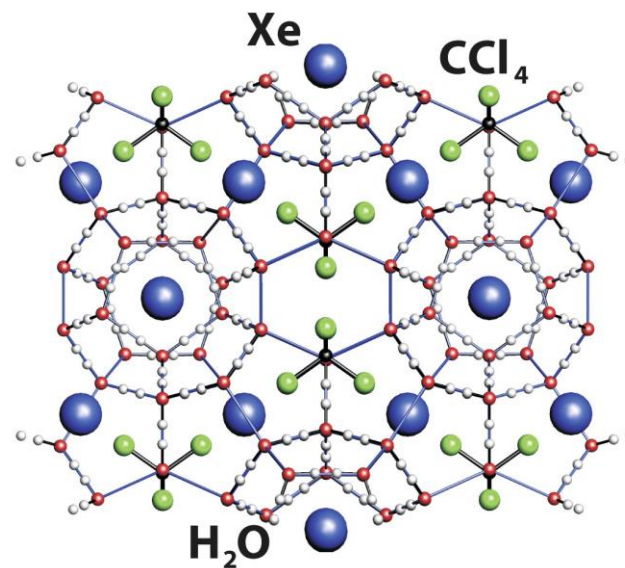
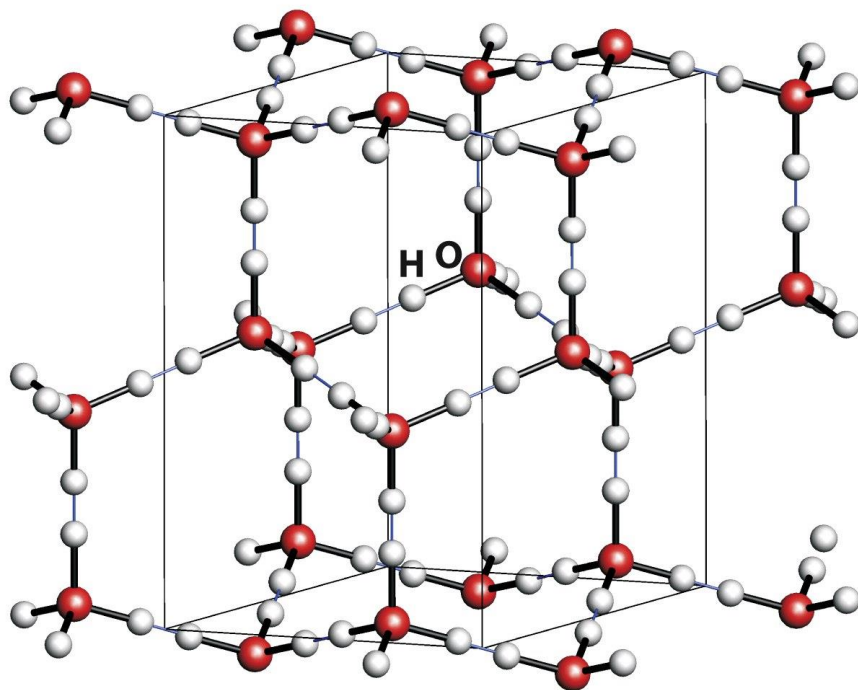


Figure 9-9
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

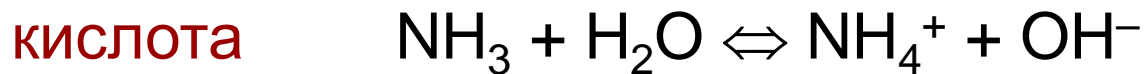
Figure 9-5
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Лед-1

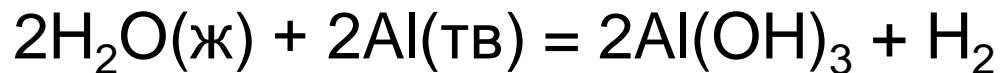
Клатрат $(Xe)_2(CCl_4)_6 \cdot 46(H_2O)$

Свойства воды

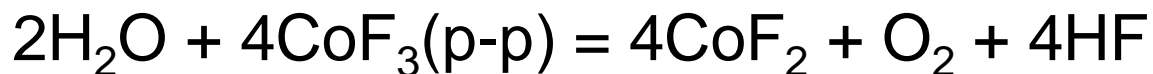
1. $\Delta_f G^0_{298} = -237.1$ кДж/моль $\varepsilon_{298} = 78.39$ $\mu = 1.84$ D
 $d_{\text{ж}} = 1$ г/см³ $d_{\text{ТВ}} = 0.92$ г/см³



3. Окислитель



4. Восстановитель



Свойства элементов 1 группы

	Li	Na	K	Rb	Cs
Электр. конф.	[He]2s ¹	[Ne]3s ¹	[Ar]4s ¹	[Kr]5s ¹	[Xe]6s ¹
R _M (Å)	1.52	1.86	2.31	2.44	2.62
R _{M+} (Å)	0.74	1.02	1.38	1.49	1.70
I ₁ (эВ)	5.38	5.12	4.33	4.17	3.90
χ ^P	0.98	0.93	0.82	0.82	0.70
χ ^{A-R}	0.97	1.01	0.91	0.89	0.86
C.O.	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1

Свойства элементов 1 группы

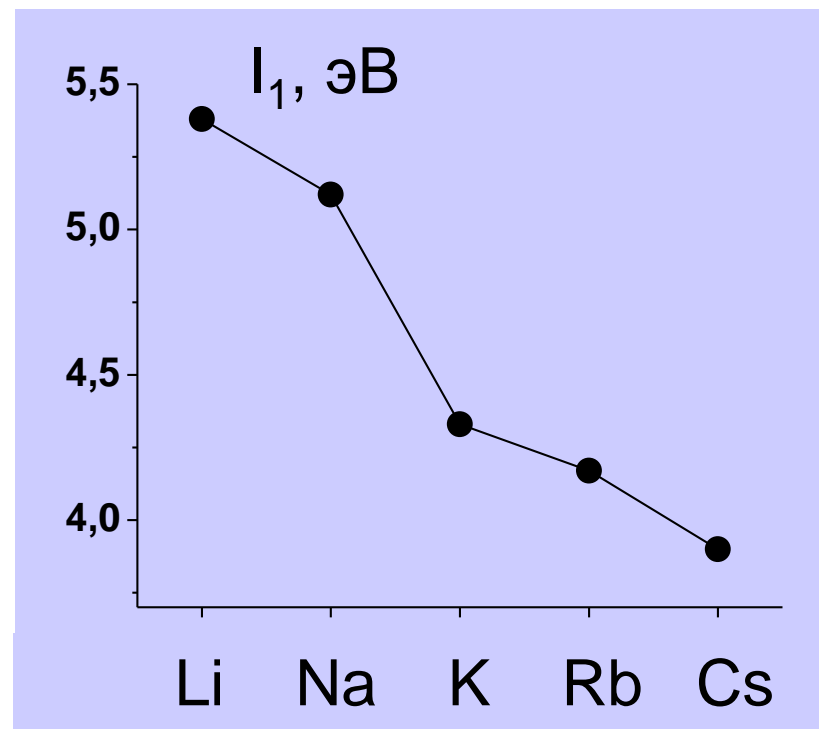
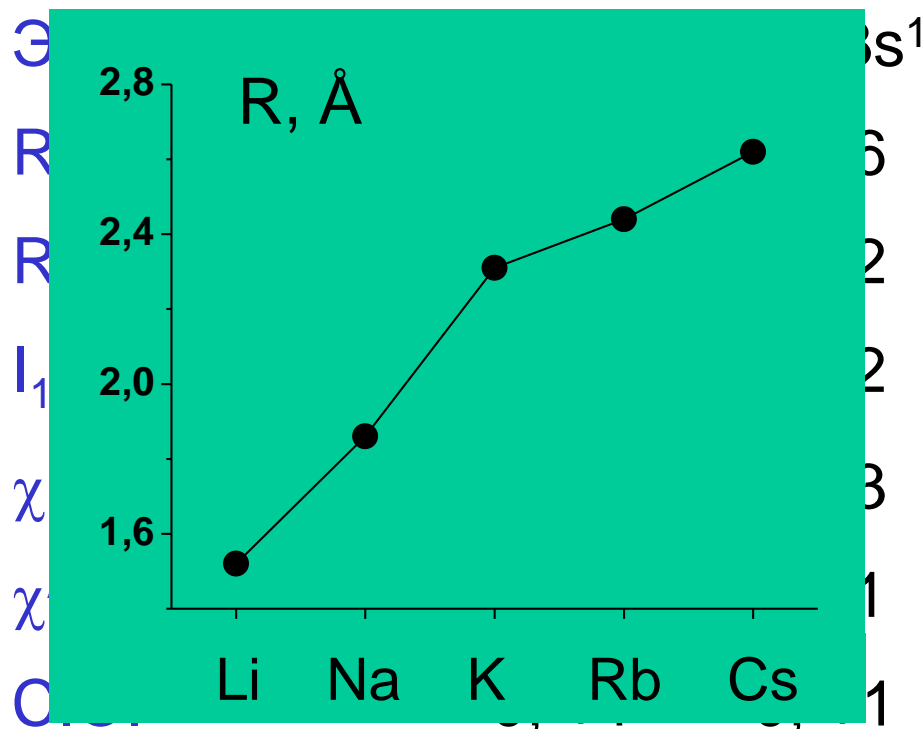
Li

Na

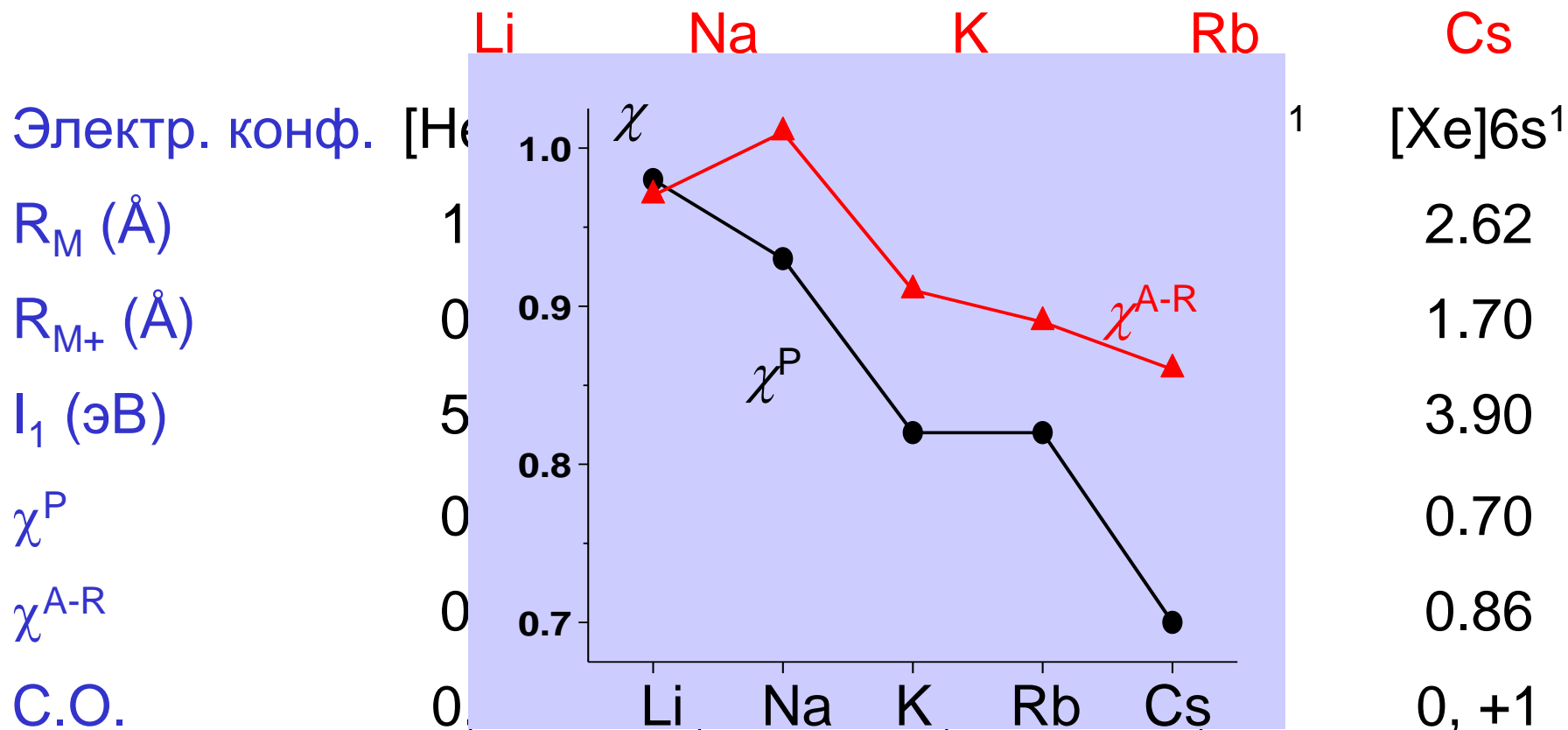
K

Rb

Cs



Свойства элементов 1 группы



Свойства элементов 1 группы

	Li	Na	K	Rb	Cs
Электр. конф.	[He]2s ¹	[Ne]3s ¹	[Ar]4s ¹	[Kr]5s ¹	[Xe]6s ¹
R _M (Å)	1.52	1.86	2.31	2.44	2.62
R _{M+} (Å)	0.74	1.02	1.38	1.49	1.70
I ₁ (эВ)	5.38	5.12	4.33	4.17	3.90
χ ^P	0.98	0.93	0.82	0.82	0.70
χ ^{A-R}	0.97	1.01	0.91	0.89	0.86
C.O.	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1

Свойства щелочных металлов

	Li	Na	K	Rb	Cs
Т.пл. (°C)	180	98	64	40	29
Т.кип. (°C)	1342	883	759	688	671
d (г/см ³)	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90
$E_{M^+/M}$ (В)	-3.04	-2.71	-2.94	-2.98	-3.03
$\Delta_{\text{ат}}H^0_{298}$ (кДж/моль)	161	108	90	82	78
E_{M-M} (кДж/моль)	110	74	55	49	44
Цвет в пламени	Красный	Желтый	Фиолетовый	Розовый	Голубой

Свойства щелочных металлов

Li

Na

K

Rb

Cs

64

40

29

Т.п.

Т.кп.

d (г/см³)

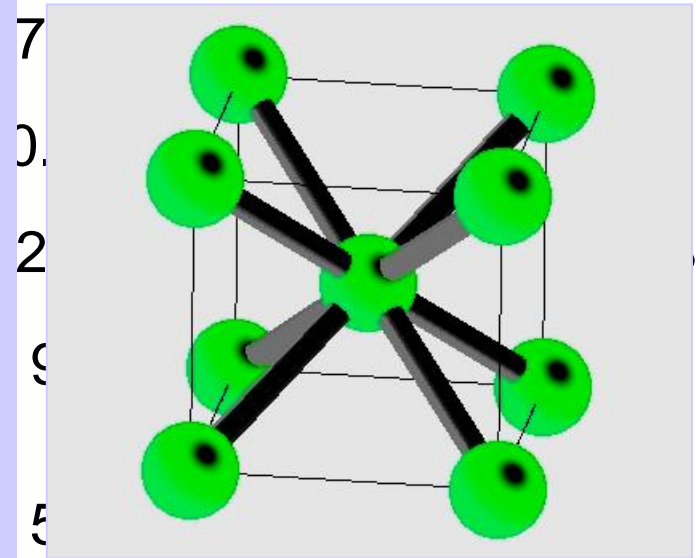
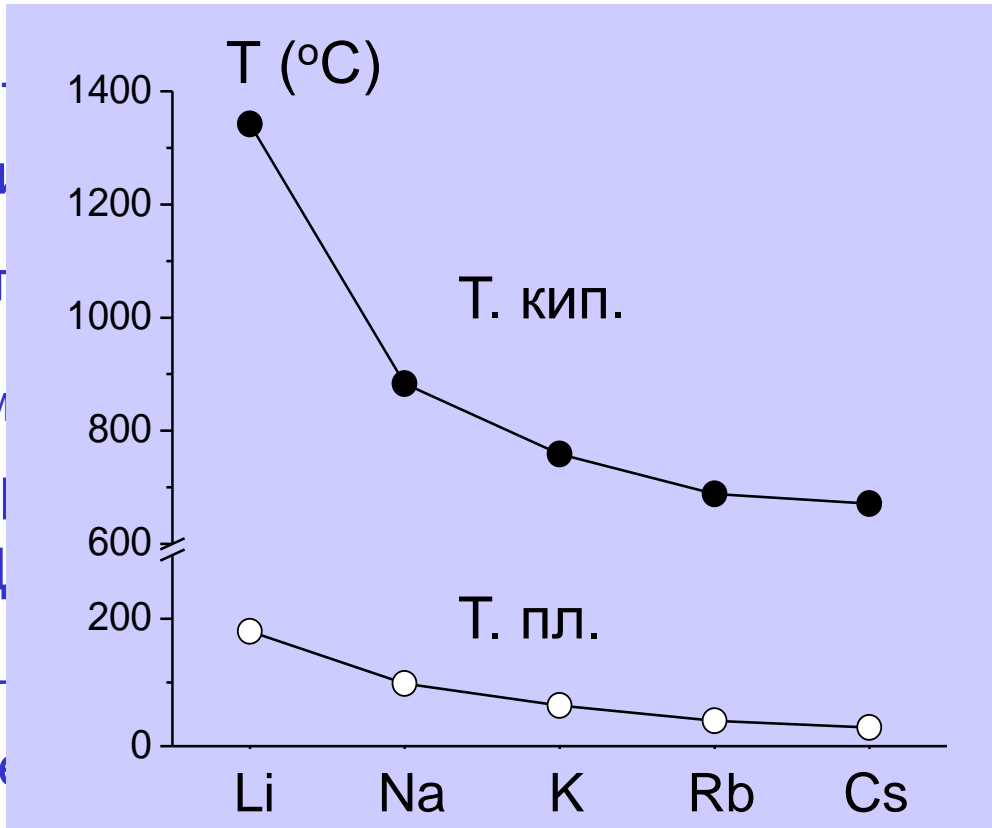
E_м

Δ_{ат}

(кДж/моль)

E_{м-ион}

Цвет



Летовый Розовый Голубой

Свойства щелочных металлов

	Li	Na	K	Rb	Cs
Т.пл. (°C)	180	98	64	40	29
Т.кип. (°C)	1342	883	759	688	671
d (г/см ³)	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90
$E_{M^+/M}$ (В)	-3.04	-2.71	-2.94	-2.98	-3.03
$\Delta_{\text{ат}}H^0_{298}$ (кДж/моль)	161	108	90	82	78
E_{M-M} (кДж/моль)	110	74	55	49	44
Цвет в пламени	Красный	Желтый	Фиолетовый	Розовый	Голубой

Свойства щелочных металлов

Т.пл. (°C)

Т.кип. (°C)

d (г/см³)

$E_{M+/M}$ (В)

$\Delta_{\text{ат}}H^0_{298}$
(кДж/моль)

E_{M-M} (кДж/моль)

Цвет в пламени

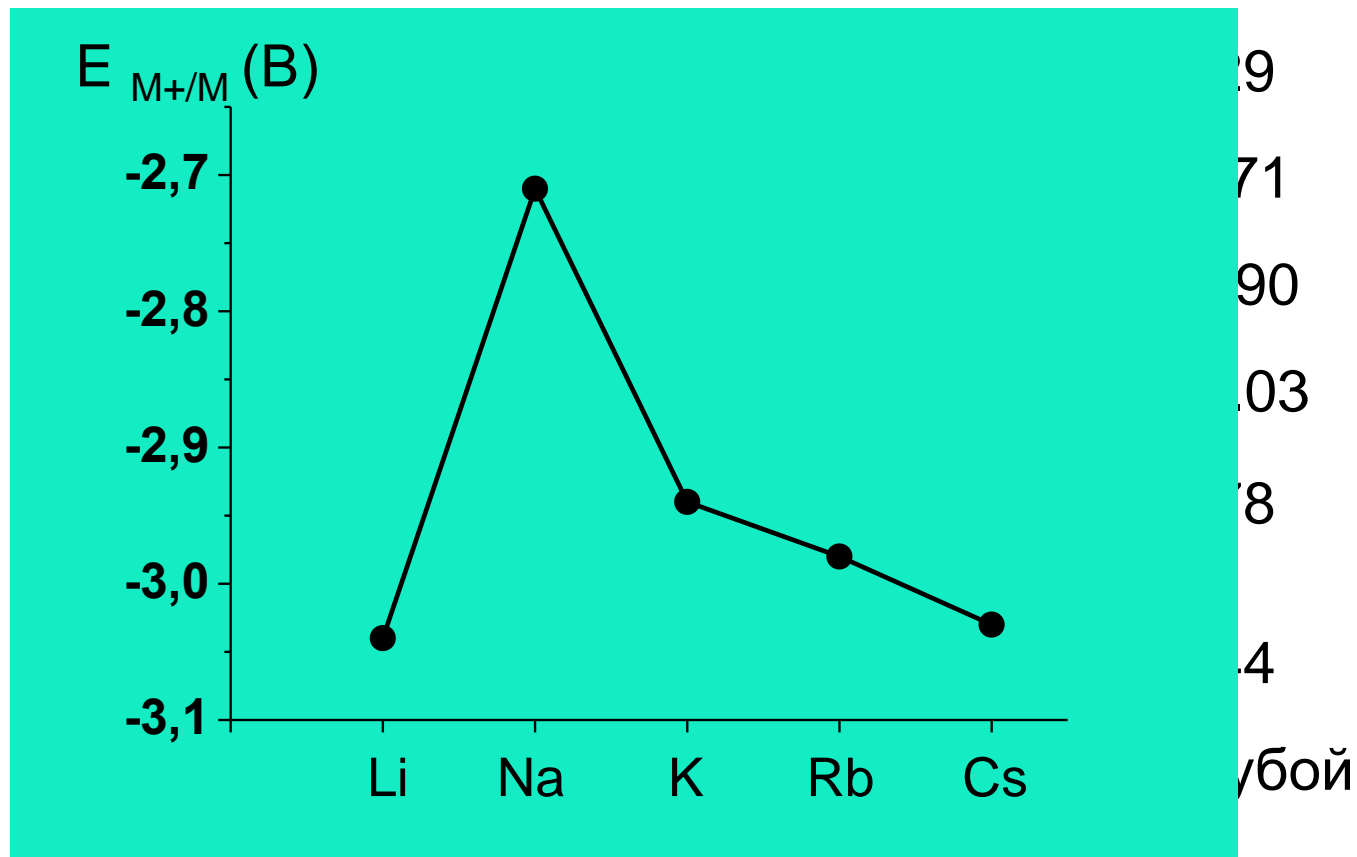
Li

Na

K

Rb

Cs



Свойства щелочных металлов

	Li	Na	K	Rb	Cs
Т.пл. (°C)	180	98	64	40	29
Т.кип. (°C)	1342	883	759	688	671
d (г/см ³)	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90
$E_{M+/M}$ (В)	-3.04	-2.71	-2.94	-2.98	-3.03
$\Delta_{\text{ат}}H^0_{298}$ (кДж/моль)	161	108	90	82	78
E_{M-M} (кДж/моль)	110	74	55	49	44
Цвет в пламени	Красный	Желтый	Фиолетовый	Розовый	Голубой
λ , нм	671	589	770	780	852
	610		767	795	894
			404	420	455

Минералы щелочных металлов

Li Сподумен $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$

Na Галит NaCl

Мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Чилийская селитра NaNO_3

Бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Криолит Na_3AlF_6

K Сильвин KCl

Карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$

Rb, Cs

Сопутствуют калию



Галит



Чилийская селитра

Минералы щелочных металлов

Li Сподумен $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$

Na Галит NaCl

Мирабилит $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$

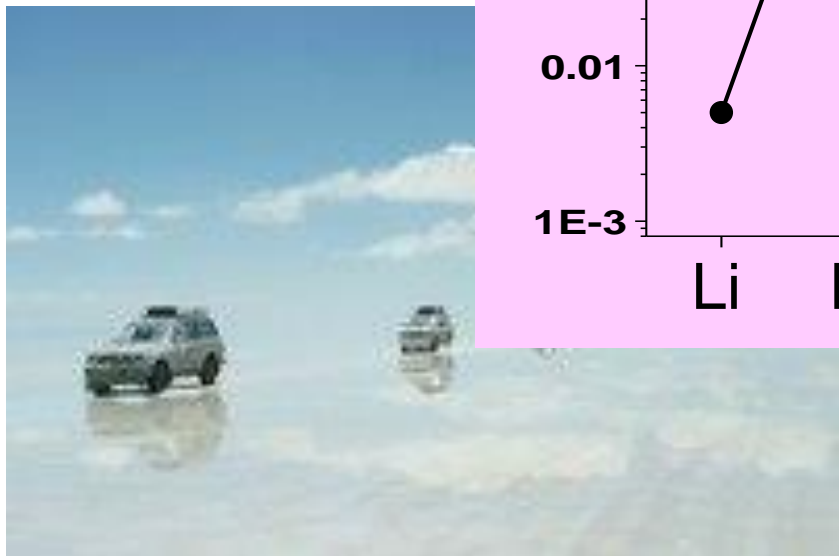
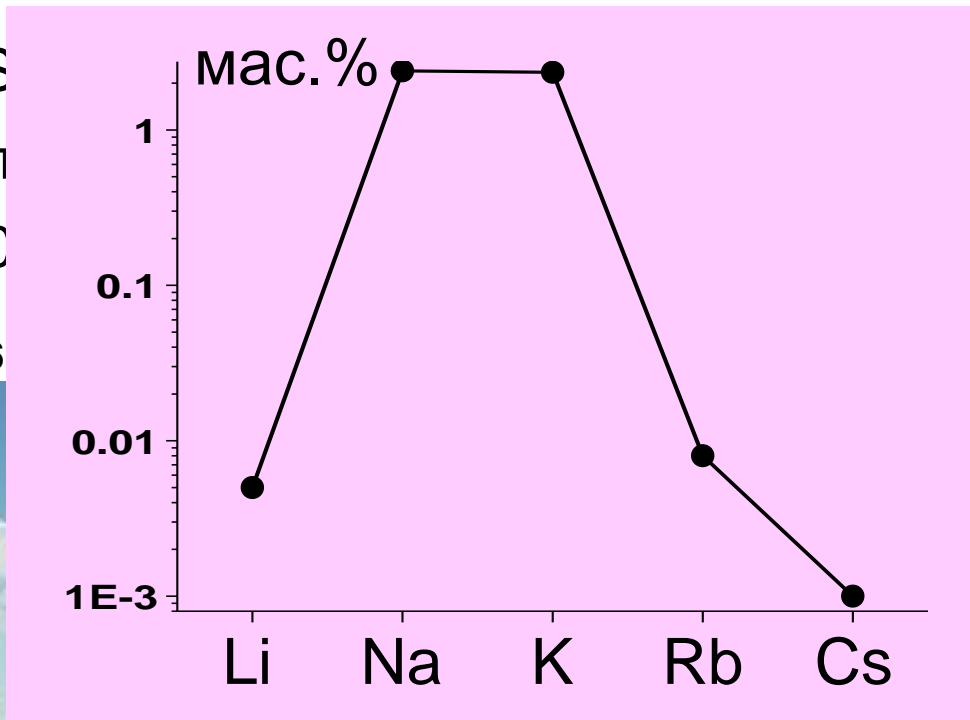
Чилийская селитра

Бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

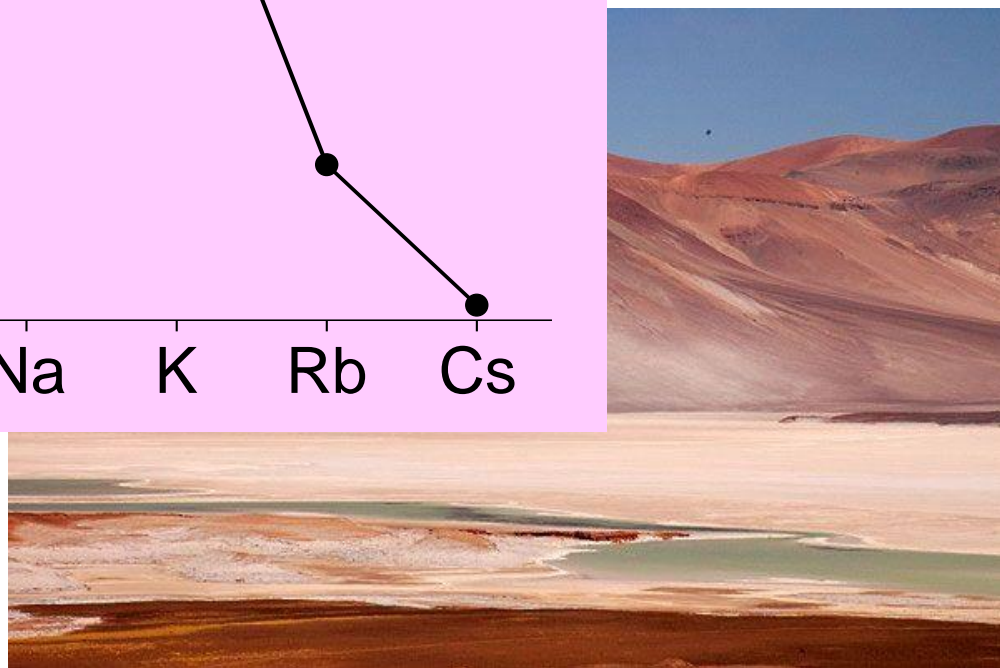
Криолит Na_3AlF_6

K Сильвин KCl

Карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Галит



Чилийская селитра

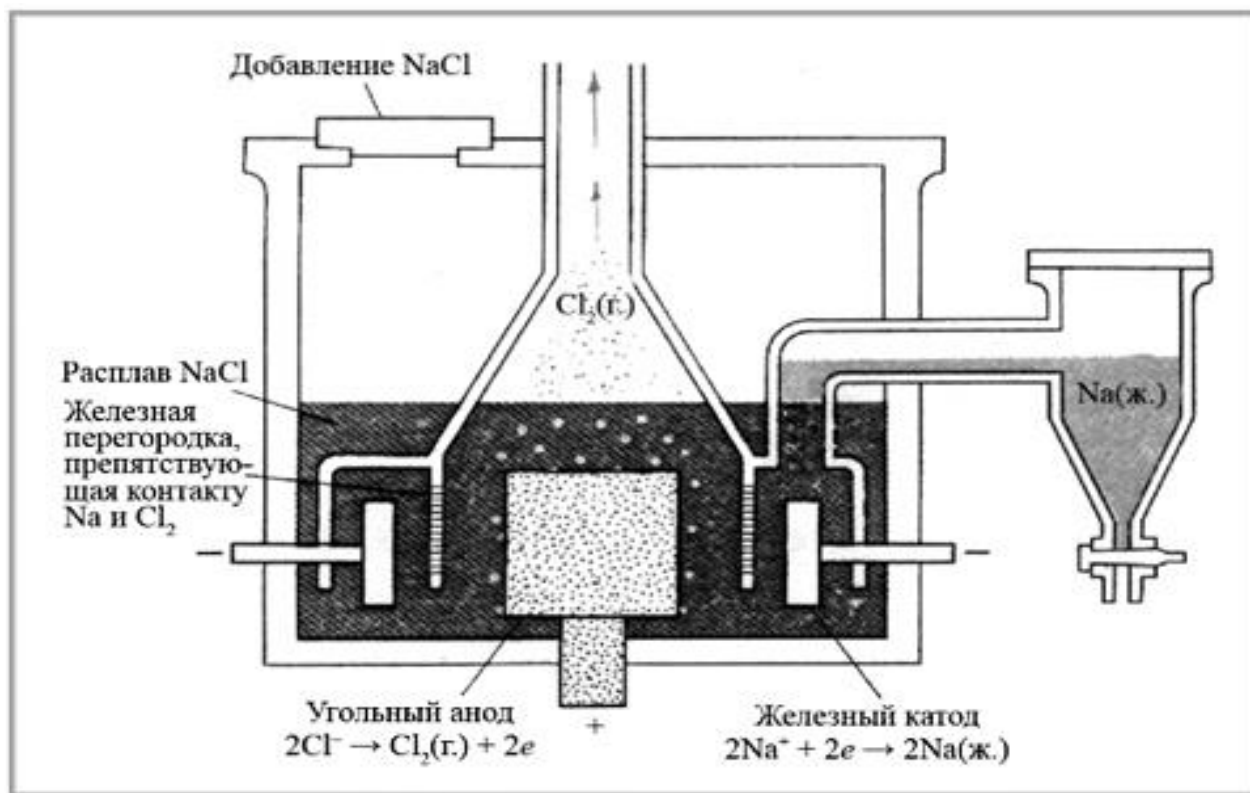
Получение щелочных металлов

Промышленное получение натрия (процесс Даунса):

Электролиз расплава $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ при 580°C

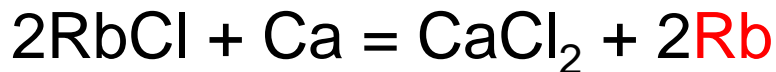
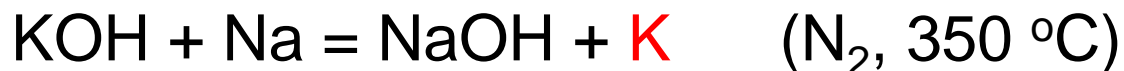
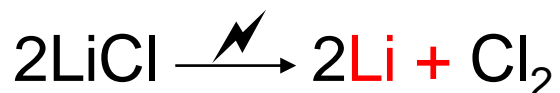
На катоде: $\text{Na}^+(\text{ж}) + e^- = \text{Na}(\text{ж})$

На аноде: $2\text{Cl}^-(\text{ж}) = \text{Cl}_2(\text{г}) + 2e^-$



Получение щелочных металлов

Получение других щелочных металлов:



Кристаллы Cs

Применение щелочных металлов

1. **Li**: источники тока, аккумуляторы



2. **Li**: легкие сплавы Li-Mg-Al, Li-Al-Cu

3. **Na**: в химической промышленности

4. **Na**: в пищевой промышленности



5. **Na**: хлоралкалиновое производство

6. **Na**: производство стекла

7. **Na, K**: производство удобрений

8. **Na, K**: в медицине

9. **Rb, Cs**: в оптических устройствах

10. **Cs**: «атомные часы»



Основные химические свойства

1. Окисление кислородом (горение)



Известен $\text{Cs}_4\text{O}_6 \equiv \text{Cs}_4(\text{O}_2^{2-})(\text{O}_2^-)_2$ пероксид-надпероксид

2. Взаимодействие с водой



3. Образование озонидов

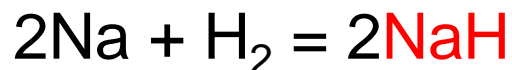


Основные химические свойства

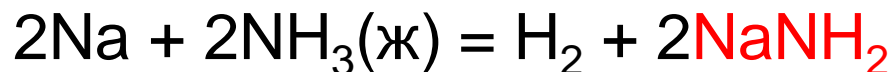
4. Окисление галогенами



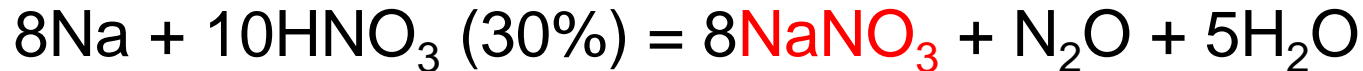
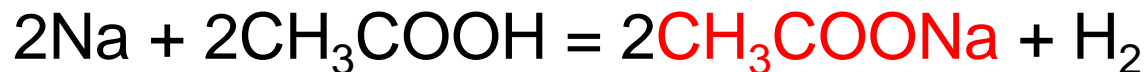
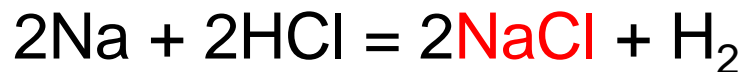
5. Образование солеобразных гидридов



6. Растворение в жидком аммиаке

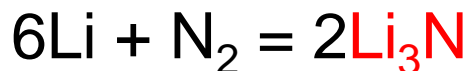


7. Растворение в кислотах



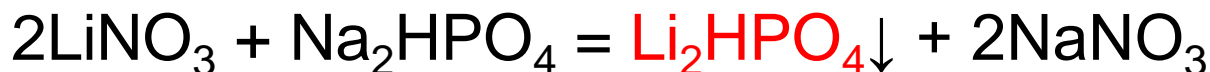
Особые свойства лития

1. Литий реагирует с азотом, образуя устойчивый нитрид

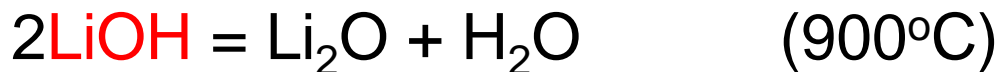


2. Литий реагирует с углем, образуя карбиды Li_2C_2 и Li_4C_3

3. Фторид, карбонат и фосфат лития плохо растворимы в воде



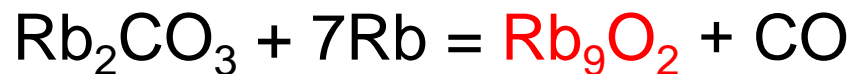
4. Гидроксид и карбонат лития разлагаются при нагревании в твердой фазе



5. Литий не образует квасцов

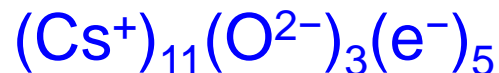
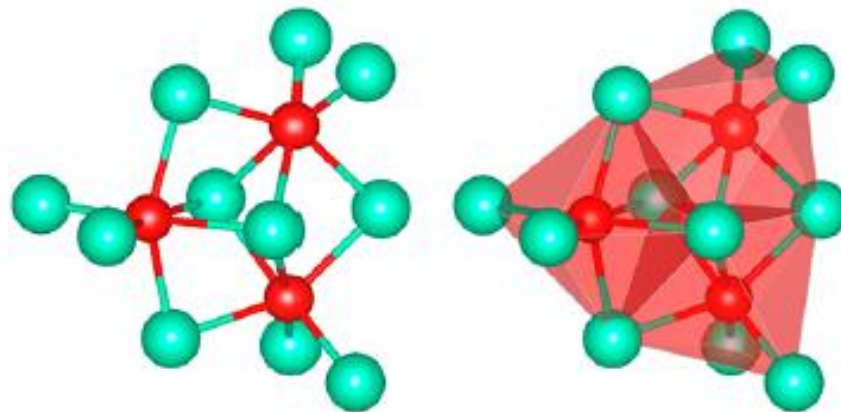
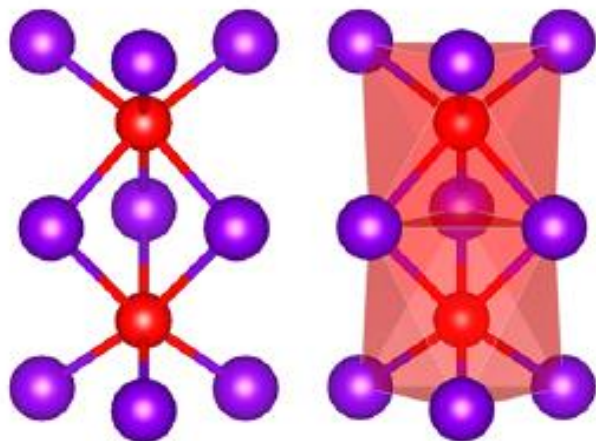
Особые свойства рубидия и цезия

Образуют субоксиды

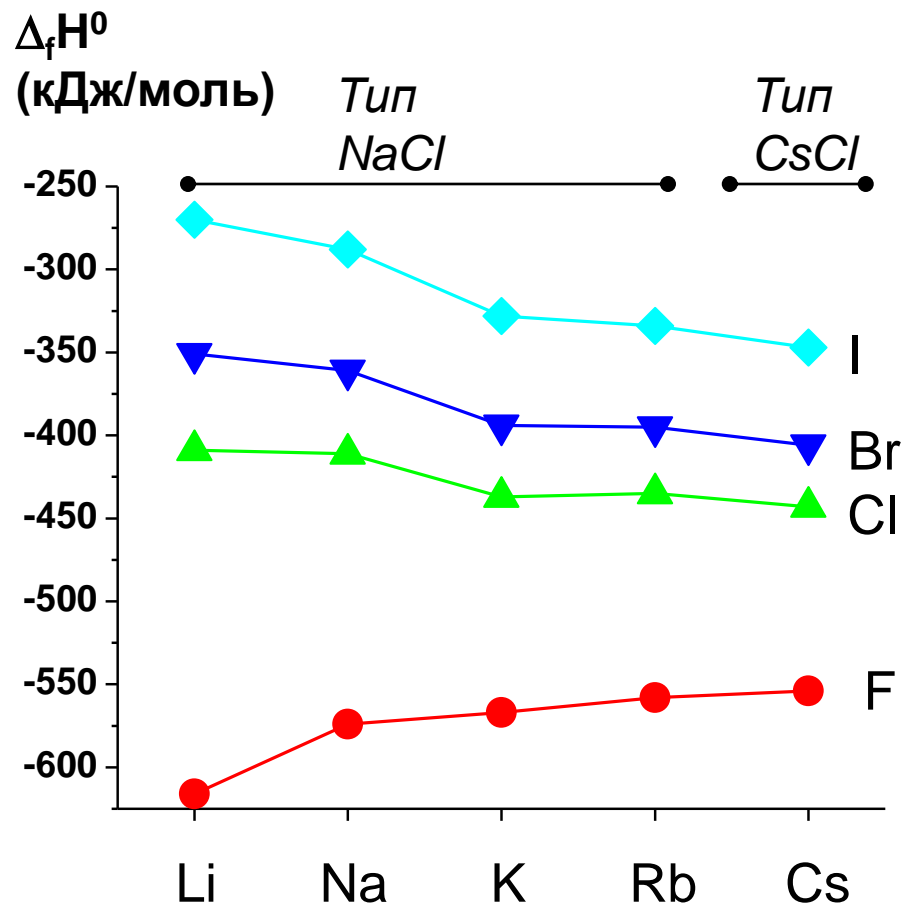
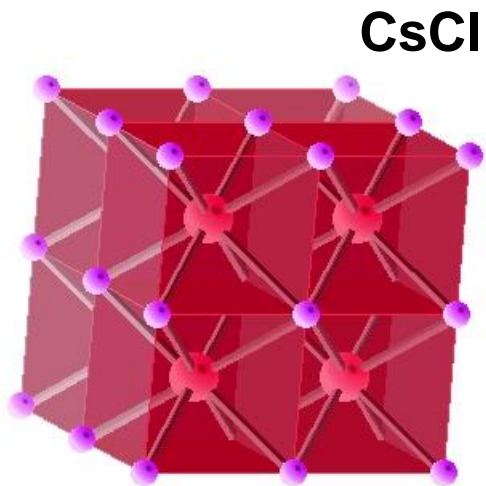
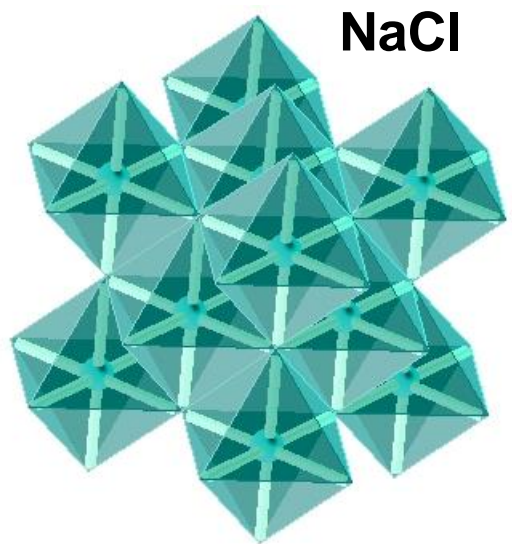


$$d(\text{M}-\text{O}) = 350-400 \text{ pm}$$

Аналогично:

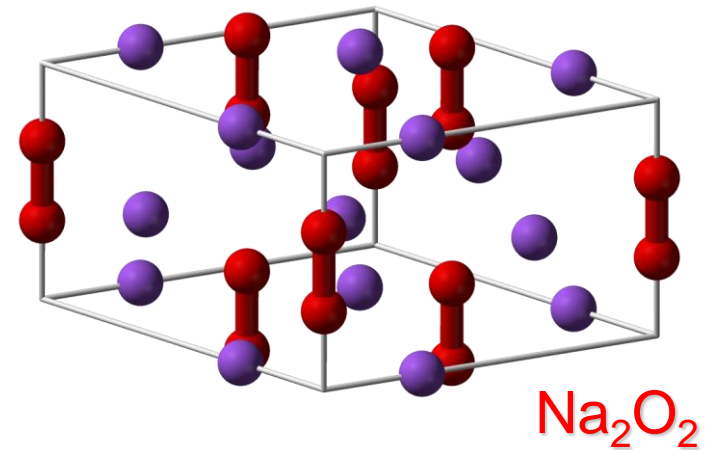
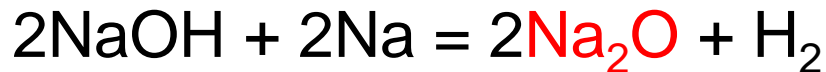
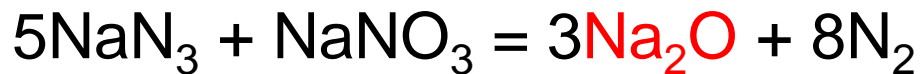
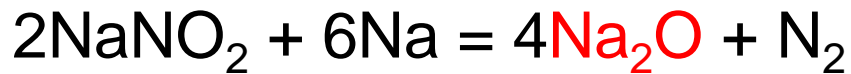


Галогениды щелочных металлов

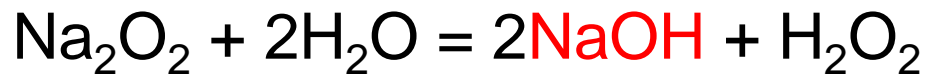


Оксиды, пероксиды и гидроксиды

1. Получение оксидов:

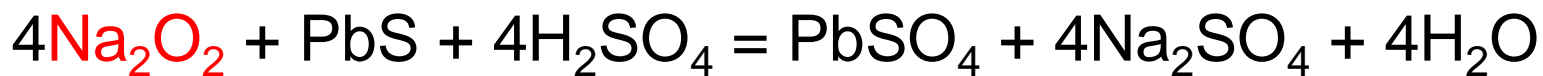
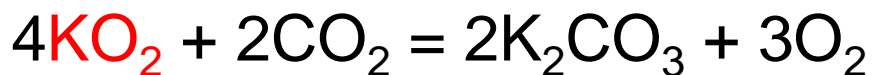


2. Взаимодействие оксидов и пероксидов с водой:

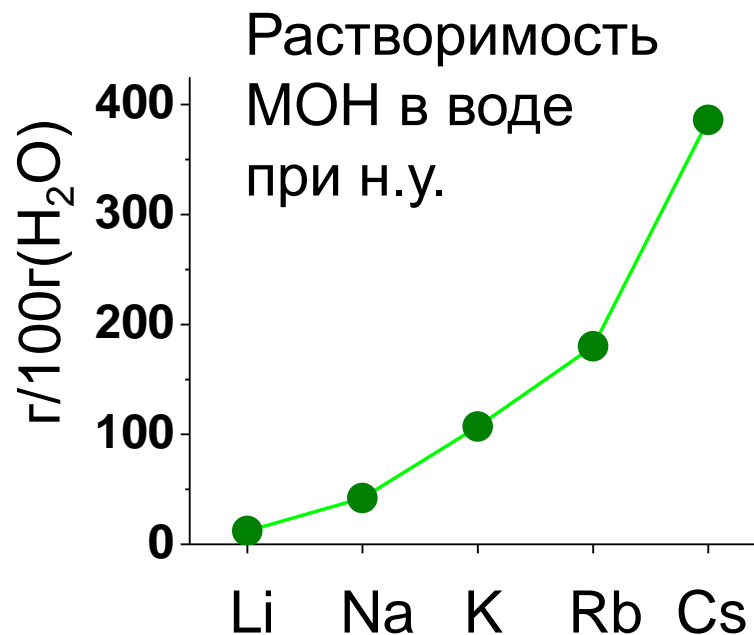
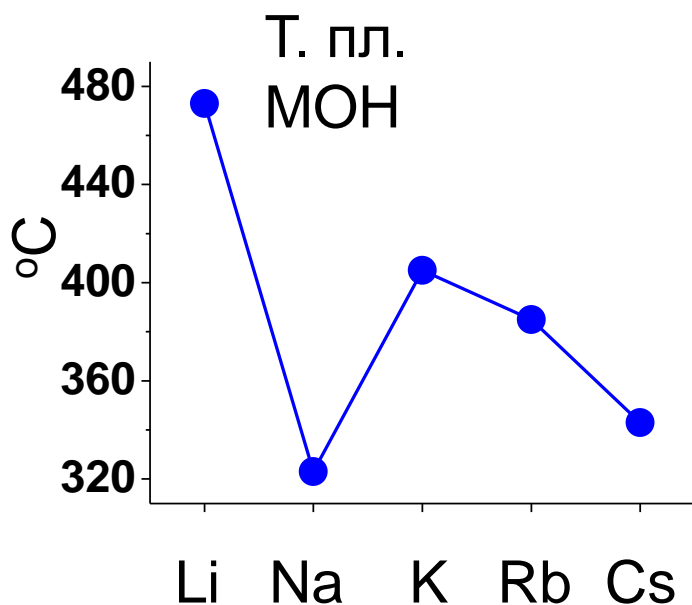


Оксиды, пероксиды и гидроксиды

3. Окислительные свойства пероксидов:



4. Гидроксиды (кроме LiOH) растворимы в воде и плавятся без разложения



МОН – сильные основания

LiOH

NaOH

KOH

RbOH

CsOH

Увеличение радиуса катиона M^+

Ослабление связи $M-OH$

Увеличение степени диссоциации

Увеличение силы основания

Получение щелочи и соды

Хлоралкалиновое производство:

Электролиз раствора NaCl с инертным анодом и диафрагмой

На катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$

На аноде: $2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{e}^-$

Суммарно: $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$

Получение соды методом Сольвэ
(свыше 30 млн. тонн в год):

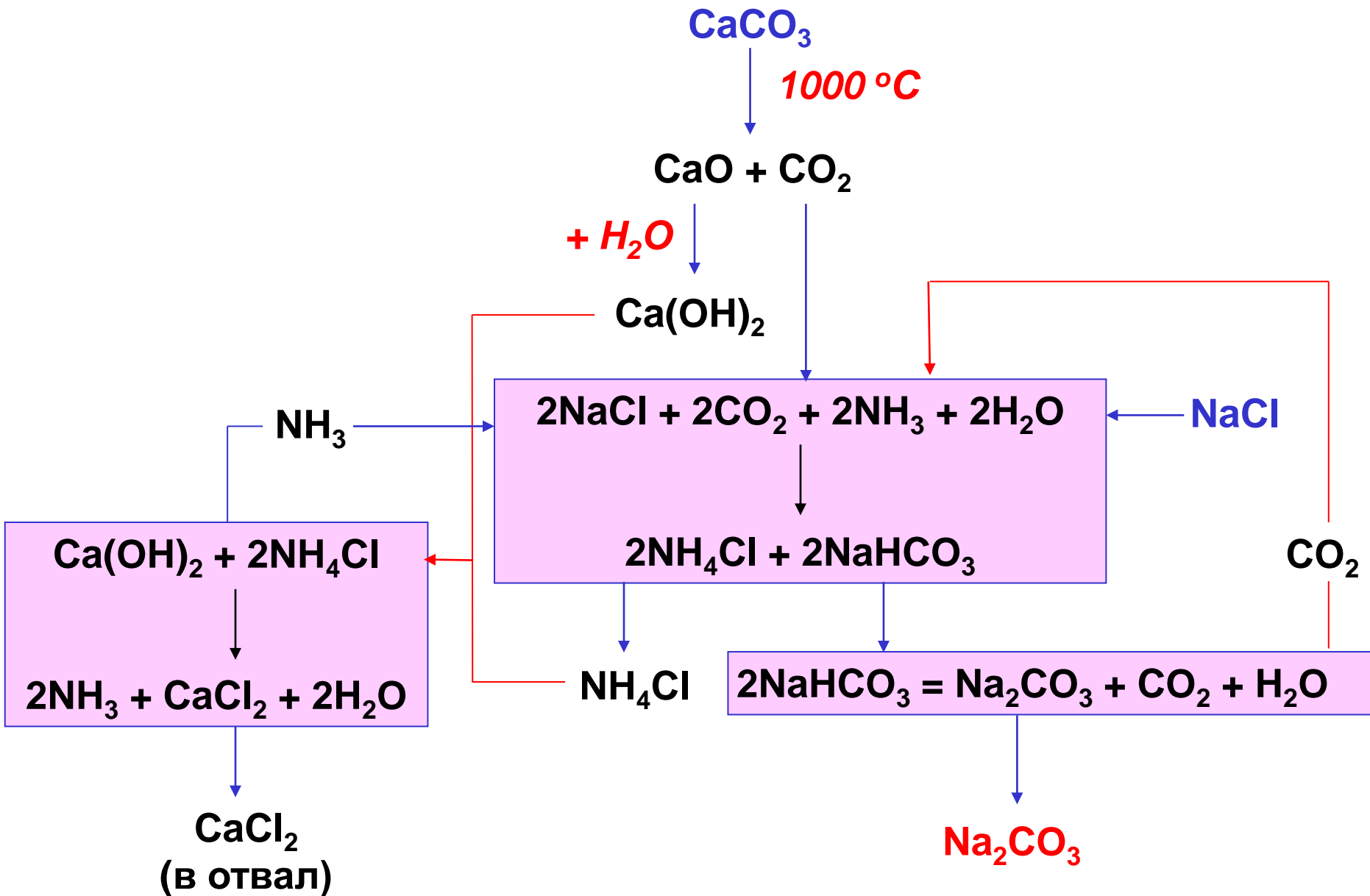
1. Насыщение рассола аммиаком и углекислым газом

$2\text{NaCl} + 2\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{NaHCO}_3$

2. Разложение бикарбоната натрия

$2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Получение соды методом Сольвэ

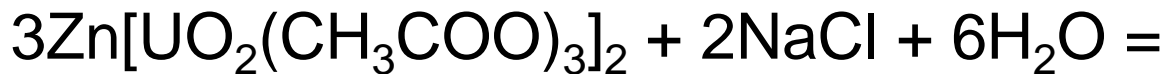
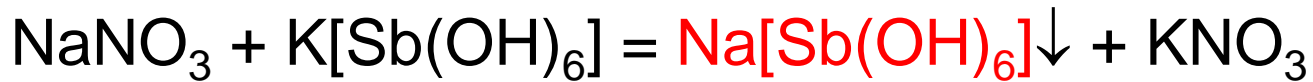


Малорастворимые соли

1. Только **Li** образует много нерастворимых солей

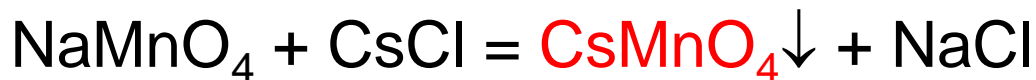


2. Нерастворимые соли **Na**:



желтый осадок

3. Нерастворимые соли **K, Rb, Cs** однотипны



Также известны $\text{M}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{M}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Биологическая роль Na, K

Na/K насос: создает высокую концентрацию Na^+ вне клетки, K^+ - внутри клетки

Транспорт катионов против концентрации, используется при проведении нервного импульса

