

Щелочные металлы

Элементы 1й группы

Лекция 13

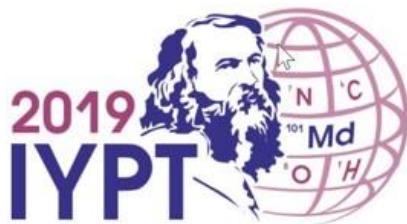
S-элементы в Периодической системе

S
[]



United Nations
Educational, Scientific and
Cultural Organization

H	1																																		
1,00794 Водород Hydrogen	+1																																		
Li	3	Be	4																																
6,941 Литий Lithium	+1	9,0122 Бериллий Beryllium	+2																																
Na	11	Mg	12																																
22,9988 Натрий Sodium	+1	24,305 Магний Magnesium	+2																																
K	19	Ca	20																																
39,0983 Калий Potassium	+1	40,078 Кальций Calcium	+2																																
Sc	21	Ti	22	V	23	Cr	24	Mn	25	Fe	26	Co	27	Ni	28	Cu	29	Zn	30																
44,9559 Скандий Scandium	+3	47,867 Титан Titanium	+4	50,9415 Ванадий Vanadium	+5	51,9981 Хром Chromium	+3	54,938 Марганец Manganese	+2	55,845 Железо Iron	+3	58,9332 Кобальт Cobalt	+2	58,6934 Никель Nickel	+2	63,546 Медь Copper	+2	65,38 Цинк Zinc	+2	69,723 Галлий Gallium	+3														
Rb	37	Sr	38	Y	39	Zr	40	Nb	41	Mo	42	Tc	43	Ru	44	Pd	45	Ag	47	Cd	48														
85,4678 Рубидий Rubidium	+1	87,62 Стронций Strontium	+2	88,9059 Иттрий Yttrium	+3	91,224 Цирконий Zirconium	+4	92,9064 Ниобий Niobium	+5	95,96 Молибден Molybdenum	+6	97,907 Технеций Technetium	+7	101,07 Рутений Rhenium	+4	102,9055 Родий Rhodium	+3	106,42 Палладий Palladium	+2	107,8662 Серебро Silver	+1	112,411 Кадмий Cadmium	+2												
Cs	55	Ba	56	La	57	Hf	72	Ta	73	W	74	Re	75	Os	76	Ir	77	Pt	78	Au	79	Hg	80												
132,9055 Цезий Csesium	+1	137,327 Барий Barium	+2	138,0955 Лантан Lanthanum	+3	178,49 Гафний Hafnium	+4	180,9479 Тантал Tantalum	+5	183,84 Вольфрам Tungsten	+6	188,207 Рений Rhenium	+7	190,23 Оsmий Osmium	+4	192,217 Иридий Iridium	+3	195,054 Платина Platinum	+2	198,9966 Золото Gold	+3	200,59 Ртуть Mercury	+2	204,3833 Таллий Thallium	+1										
Fr	87	Ra	88	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	Og	118
[223] Франций Francium	+1	[226,0254 Радий Radium	+2	[227,0276 Актиний Actinium	+3	[261] Резерфордий Rutherfordium	[262] Дубий Dubnium	[263] Сиборгий Seaborgium	[267] Борий Borhium	[269] Хассий Hassium	[269] Мейтнерий Meitnerium	[278] Дармштадий Darmstadtium	[281] Рентгений Röntgenium	[281] Коперний Copernicium	[286] Нихоний Nihonium	[289] Флеровий Flerovium	[289] Московий Moscovium	[283] Ливерморий Livermorium	[294] Теннессин Tennessee	[294] Оганессон Oganesson	[294] Лоуренсий Lawrence	+3													



- International Year
- of the Periodic Table
- of Chemical Elements
-

B	5	C	6	N	7	O	8	F	9	Ne	10
10,811 Бор Boron	+3	12,0107 Углерод Carbon	+4	14,0067 Азот Nitrogen	+3	15,9944 Кислород Oxygen	+2	18,9884 Фтор Fluorine	+1	20,1797 Неон Neon	0
Al	13	Si	14	P	15	S	16	Cl	17	Ar	18
26,9915 Алюминий Aluminum	+3	28,0855 Кремний Silicon	+4	30,9738 Фосфор Phosphorus	+5	32,066 Сера Sulfur	+6	35,4527 Хлор Chlorine	+1	39,943 Аргон Argon	0
Ge	32	As	33	Se	34	Br	35	Kr	36	Xe	54
72,83 Германий Germanium	+3	74,9216 Мышьяк Arsenic	+4	76,98 Селен Selenium	+4	79,904 Бром Bromine	+1	83,798 Криптон Krypton	+2	131,29 Ксенон Xenon	+6
In	49	Sn	50	Sb	51	Te	52	I	53	Xe	54
114,818 Индий Indium	+3	118,71 Олово Tin	+4	121,76 Сурьма Antimony	+3	127,6 Теллур Tellurium	+4	126,9045 Иод Iodine	+1	131,29 Ксенон Xenon	+6
Pt	81	Pb	82	Bi	83	Po	84	At	85	Rn	86
204,3833 Таллий Thallium	+1	207,2 Синец Lead	+2	209,9804 Висмут Bismuth	+3	208,98 Полоний Polonium	+4	[210] Астат Astatine	+1	[222] Радон Radon	+2
Fl	114	Mc	115	Lv	116	Ts	117	Og	118		
[269] Флеровий Flerovium	[289] Московий Moscovium	[283] Ливерморий Livermorium	[294] Теннессин Tennessee	[294] Оганессон Oganesson	[294] Лоуренсий Lawrence	+3	+3	+3	+3	+3	+3

v 11

Ce	58	Pr	59	Nd	60	Pm	61	Sm	62	Eu	63	Gd	64	Tb	65	Dy	66	Ho	67	Er	68	Tm	69	Yb	70	Lu	71
140,116 Церий Cerium	+3	140,9077 Правеодим Praseodymium	+3	144,24 Неодим Neodymium	+3	[145] Прометий Promethium	+3	150,38 Самарий Samarium	+3	151,984 Европий Europium	+3	157,25 Гадолиний Gadolinium	+3	158,9253 Тербий Terbium	+3	182,5 Диспрозий Dysprosium	+3	184,9303 Гольмий Holmium	+3	187,28 Эрбий Erbium	+3	188,9342 Тулий Thulium	+3	173,045 Иттербий Ytterbium	+3		
Th	90	Pa	91	U	92	Np	93	Pu	94	Am	95	Cm	96	Bk	97	Cf	98	Es	99	Fm	100	Md	101	No	102	Lr	103
232,0381 Торий Thorium	+4	231,0359 Протактиний Protactinium	+5	238,0289 Уран Uranium	+6	237,0482 Нептуний Neptunium	+5	[244] Плутоний Plutonium	+3	[243] Америций Americium	+4	[247] Кюрий Curium	+3	[247] Берклий Berkelium	+3	[251] Калифорний Californium	+3	[252] Эйнштейний Einsteinium	+3	[258] Менделеевий Mendelevium	+3	[259] Нобелий Nobelium	+2	[260] Лоуренсий Lawrence	+3		

Щелочные и щелочноземельные металлы

1 2

13 14 15 16 17 18

S-Металлы

	H	
	Li	Be
	Na	Mg
	K	Ca
	Rb	Sr
	Cs	Ba
	Fr	Ra

Щелочные металлы

l-block

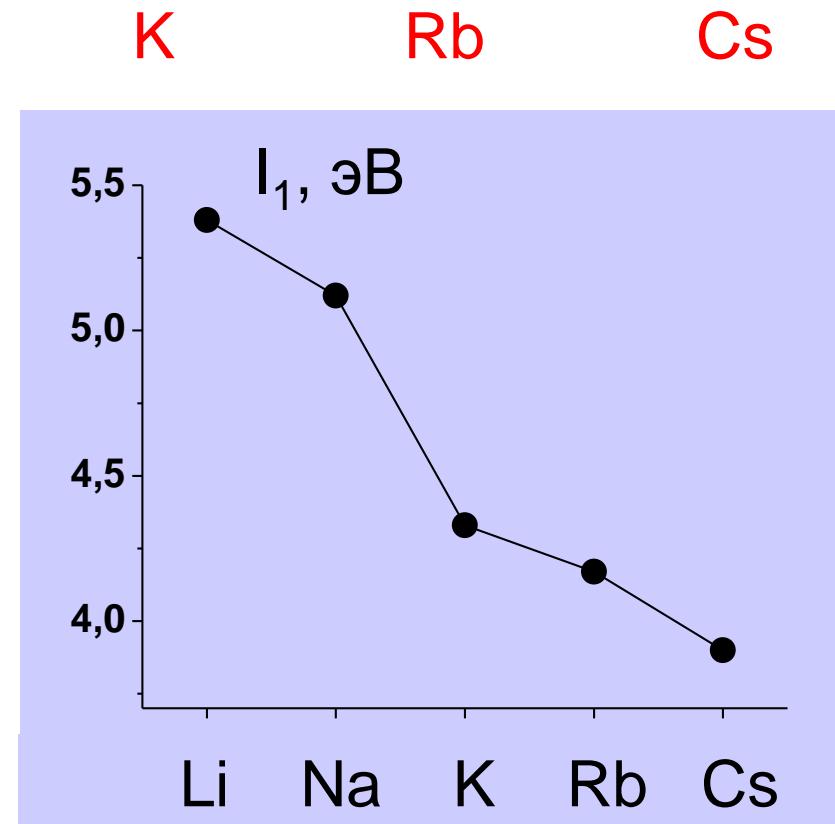
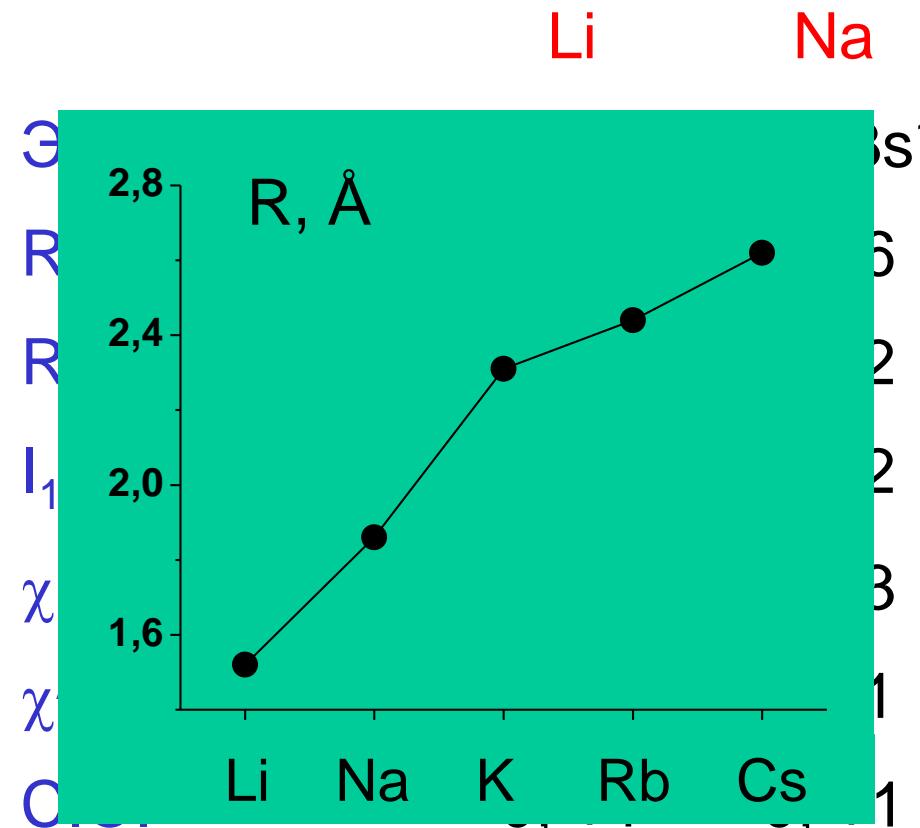
	(H)	He			
B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Щелочноземельные металлы

Свойства элементов 1 группы

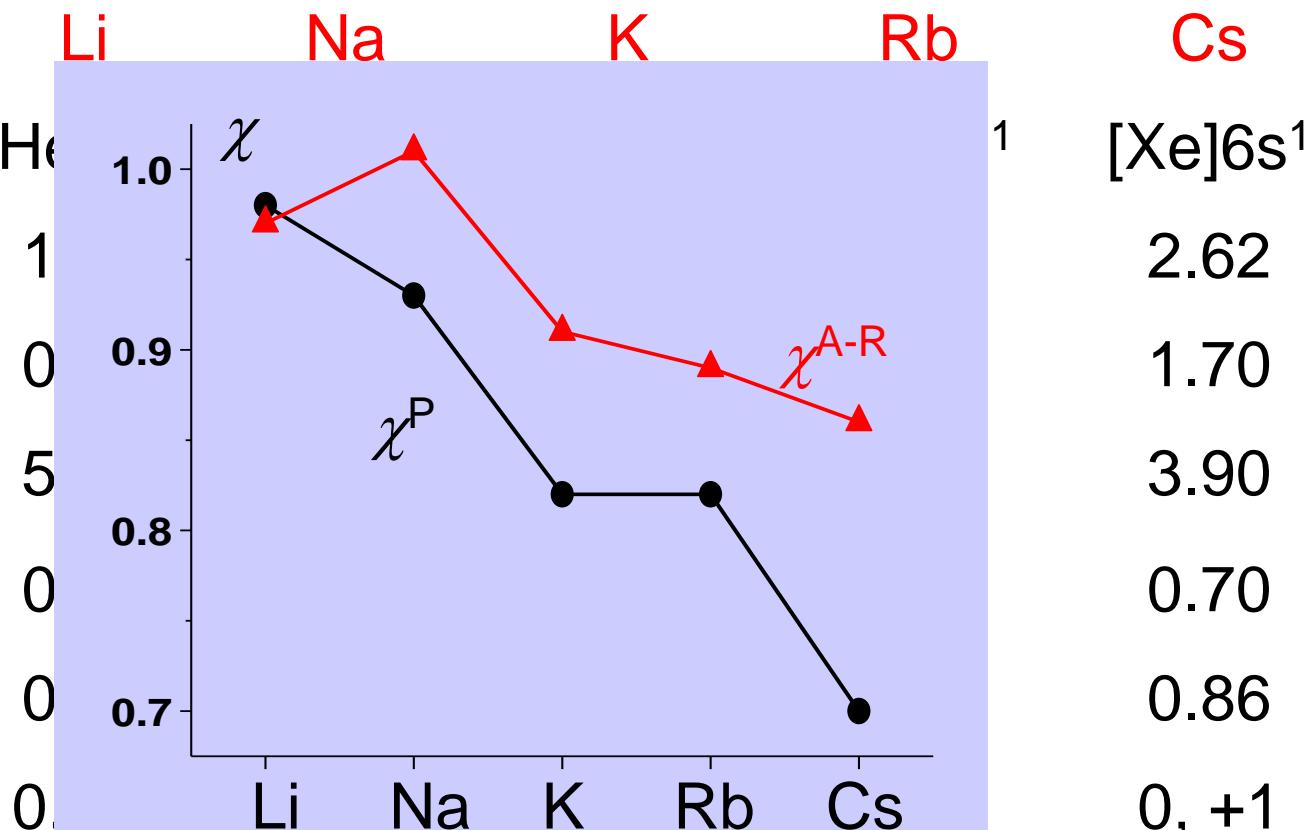
	Li	Na	K	Rb	Cs
Электр. конф.	[He]2s ¹	[Ne]3s ¹	[Ar]4s ¹	[Kr]5s ¹	[Xe]6s ¹
R _M (Å)	1.52	1.86	2.31	2.44	2.62
R _{M+} (Å)	0.74	1.02	1.38	1.49	1.70
I ₁ (эВ)	5.38	5.12	4.33	4.17	3.90
χ ^P	0.98	0.93	0.82	0.82	0.70
χ ^{A-R}	0.97	1.01	0.91	0.89	0.86
C.O.	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1

Свойства элементов 1 группы



Свойства элементов 1 группы

Электр. конф. [He]
 R_M (Å)
 R_{M+} (Å)
 I_1 (эВ)
 χ^P
 χ^{A-R}
C.O.



Свойства элементов 1 группы

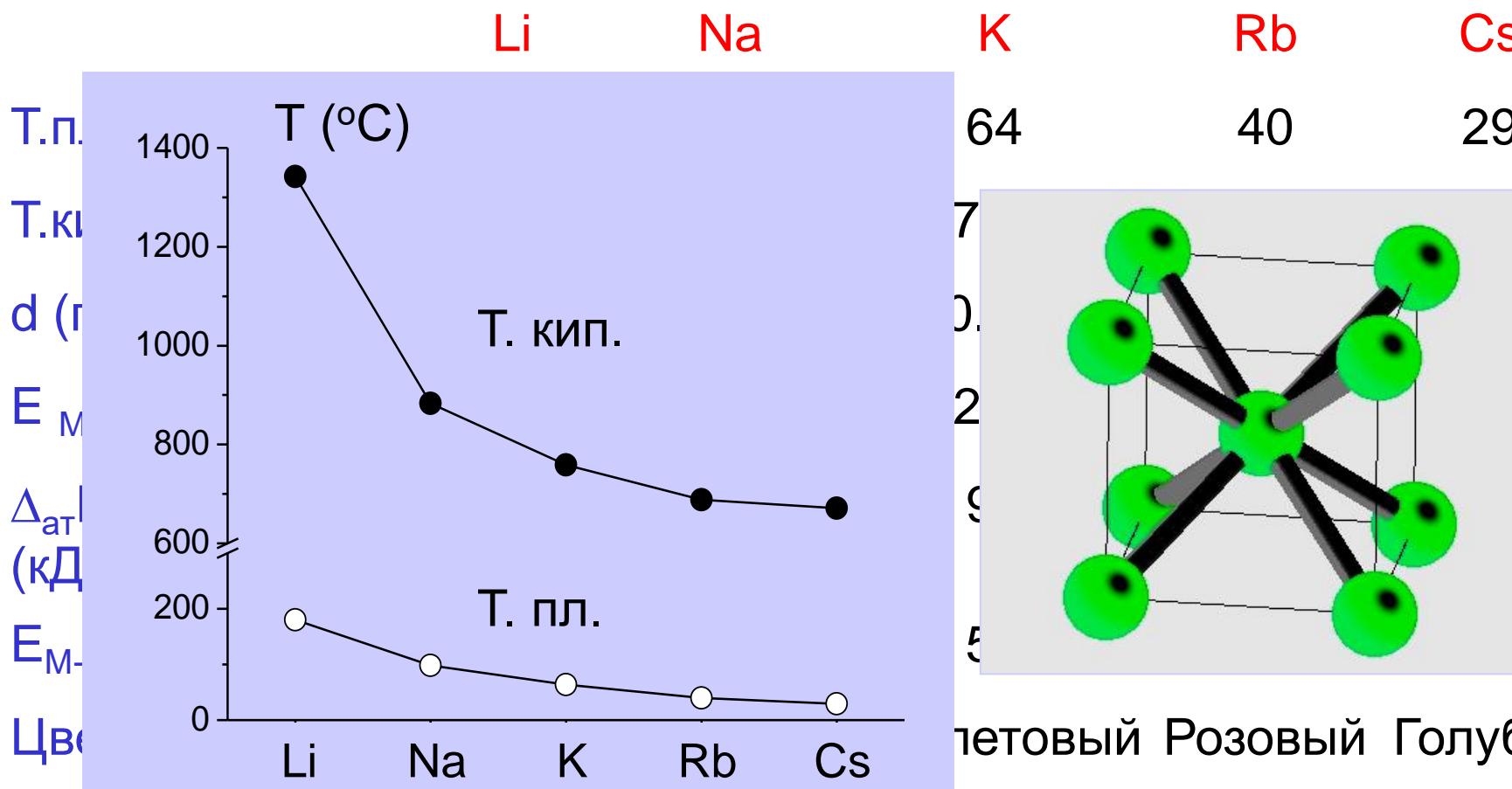
	Li	Na	K	Rb	Cs
Электр. конф.	[He]2s ¹	[Ne]3s ¹	[Ar]4s ¹	[Kr]5s ¹	[Xe]6s ¹
R _M (Å)	1.52	1.86	2.31	2.44	2.62
R _{M+} (Å)	0.74	1.02	1.38	1.49	1.70
I ₁ (эВ)	5.38	5.12	4.33	4.17	3.90
χ ^P	0.98	0.93	0.82	0.82	0.70
χ ^{A-R}	0.97	1.01	0.91	0.89	0.86
C.O.	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1

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
Е _{M+/M} (В)	-3.04	-2.71	-2.94	-2.98	-3.03
Δ _{ат} H ⁰ ₂₉₈ (кДж/моль)	161	108	90	82	78
Е _{M-M} (кДж/моль)	110	74	55	49	44

Цвет в пламени Красный Желтый Фиолетовый Розовый Голубой

Свойства щелочных металлов



Черный 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
Е _{M+/M} (В)	-3.04	-2.71	-2.94	-2.98	-3.03
Δ _{ат} H ⁰ ₂₉₈ (кДж/моль)	161	108	90	82	78
Е _{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)

Δ_{ат}H⁰₂₉₈

(кДж/моль)

E_{M-M} (кДж/моль)

Цвет в пламени

Li

Na

K

Rb

Cs

E_{M+/M} (В)

-2,7

-2,8

-2,9

-3,0

-3,1

Li

Na

K

Rb

Cs

19

71

90

03

18

4

4

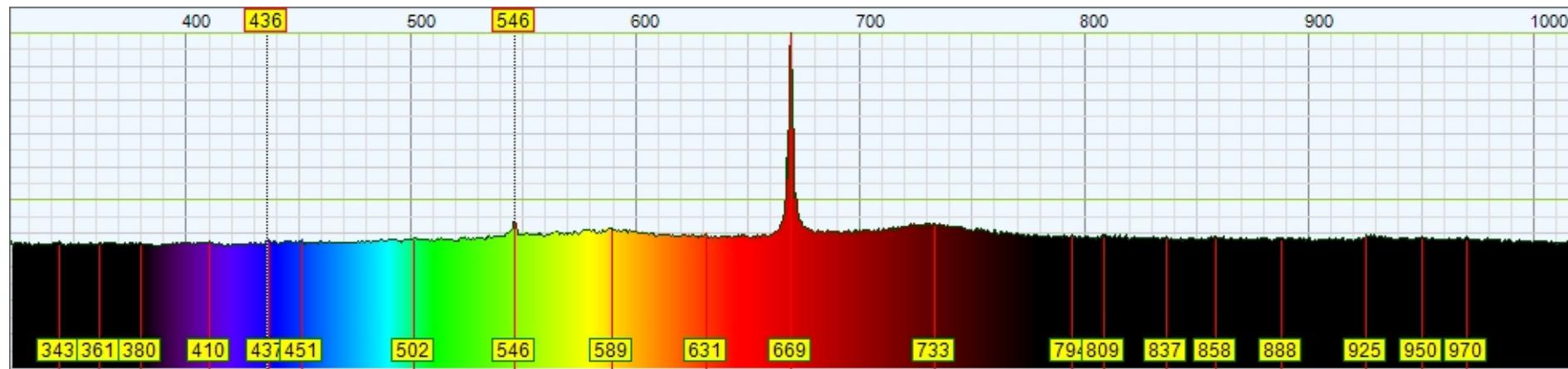
убой

Свойства щелочных металлов

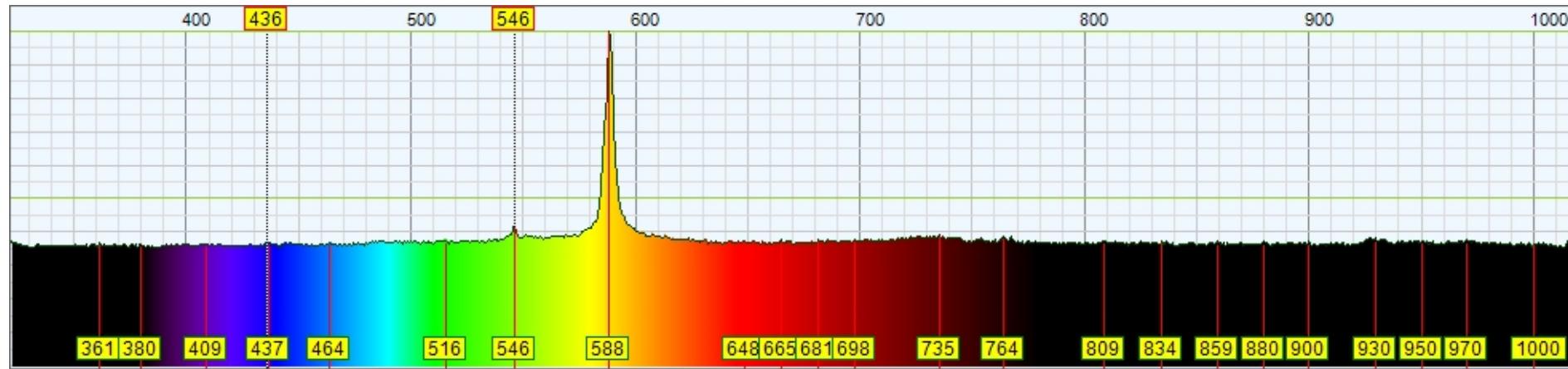
	Li	Na	K	Rb	Cs
Т.пл. (°C)	180	98	64	40	29
Т.кип. (°C)	1342	883	759	688	671
d (г/см ³)	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90
E _{M+/M} (В)	-3.04	-2.71	-2.94	-2.98	-3.03
Δ _{ат} H ⁰ ₂₉₈ (кДж/моль)	161	108	90	82	78
E _{M-M} (кДж/моль)	110	74	55	49	44
Цвет в пламени	Красный	Желтый	Фиолетовый	Розовый	Голубой
λ, нм	671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

Окраска пламени, спектры

Li

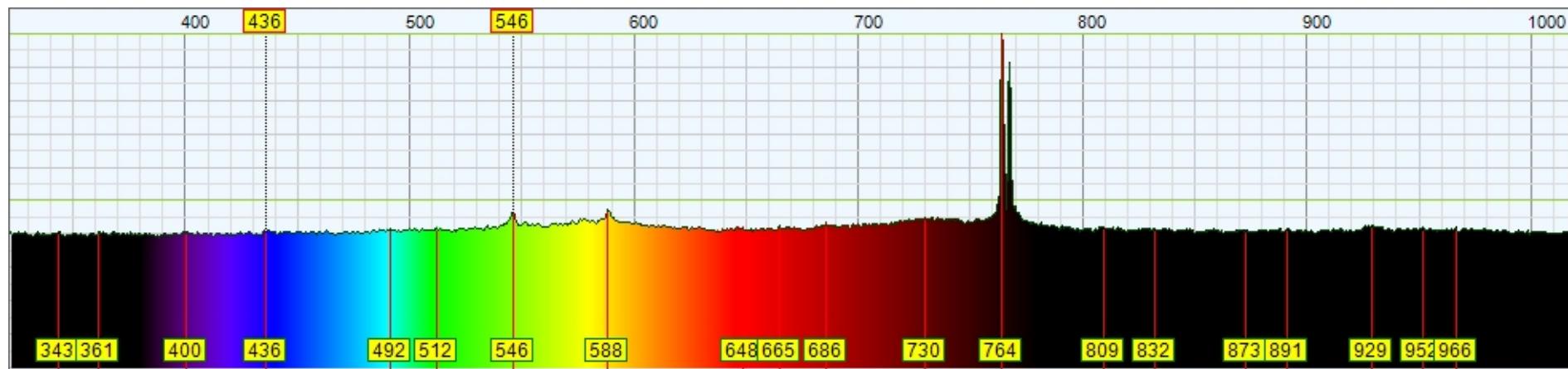


Na

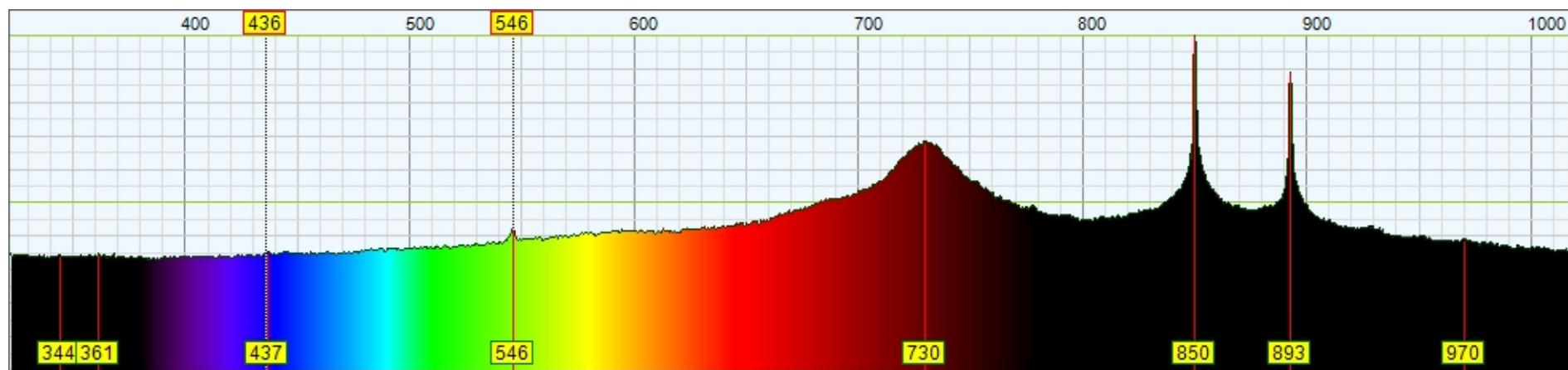


Окраска пламени, спектры

K

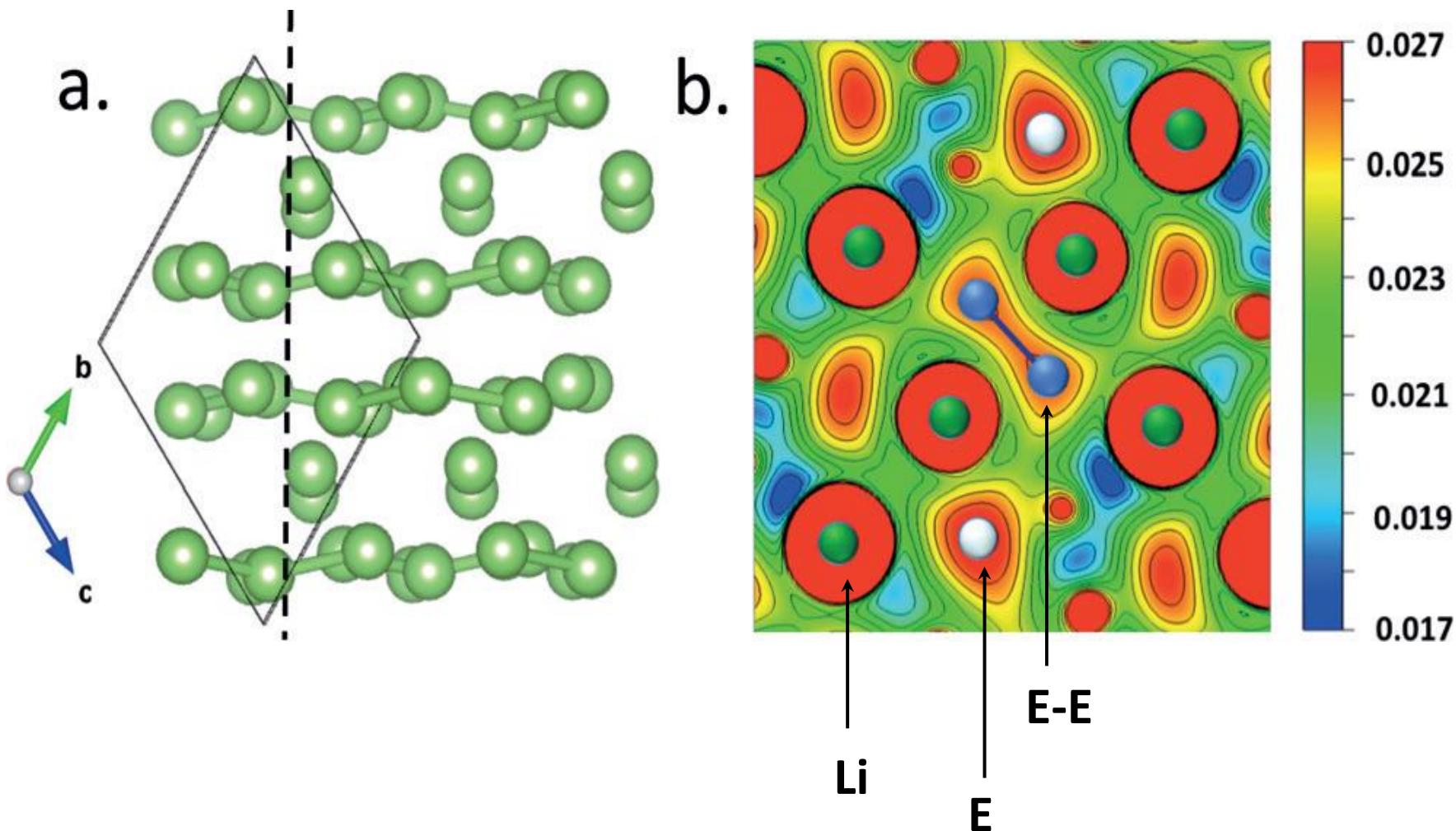


Cs



Свойства щелочных металлов

Электрид лития под давлением 80 ГПа



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



Галит

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



Чилийская селитра

Минералы щелочных металлов

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

Na Галит NaCl

Мирабилит $\text{Na}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Чилийская селитра

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

Криолит Na_3AlF_6



Галит

K Сильвин KCl

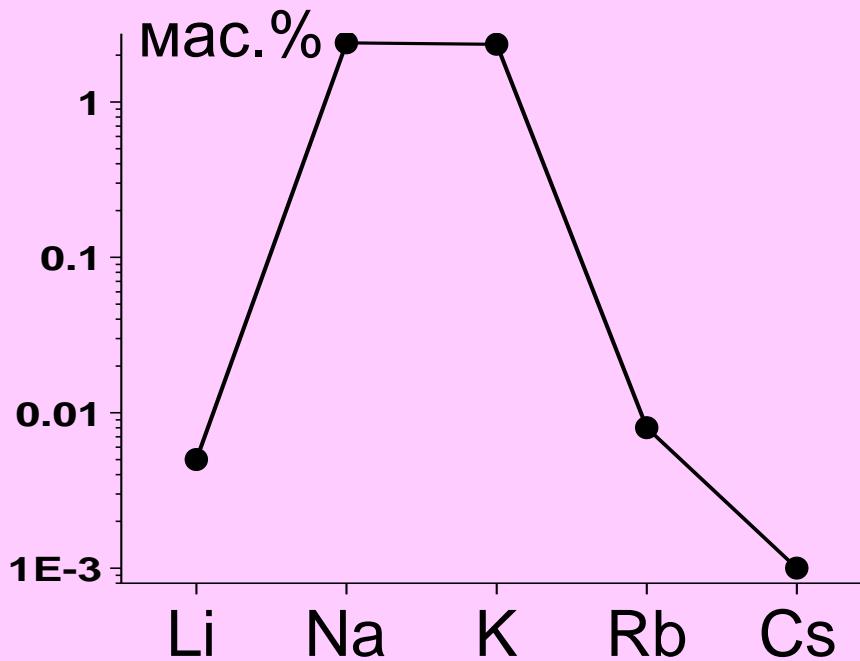
Карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

NaCl

ию



Чилийская селитра



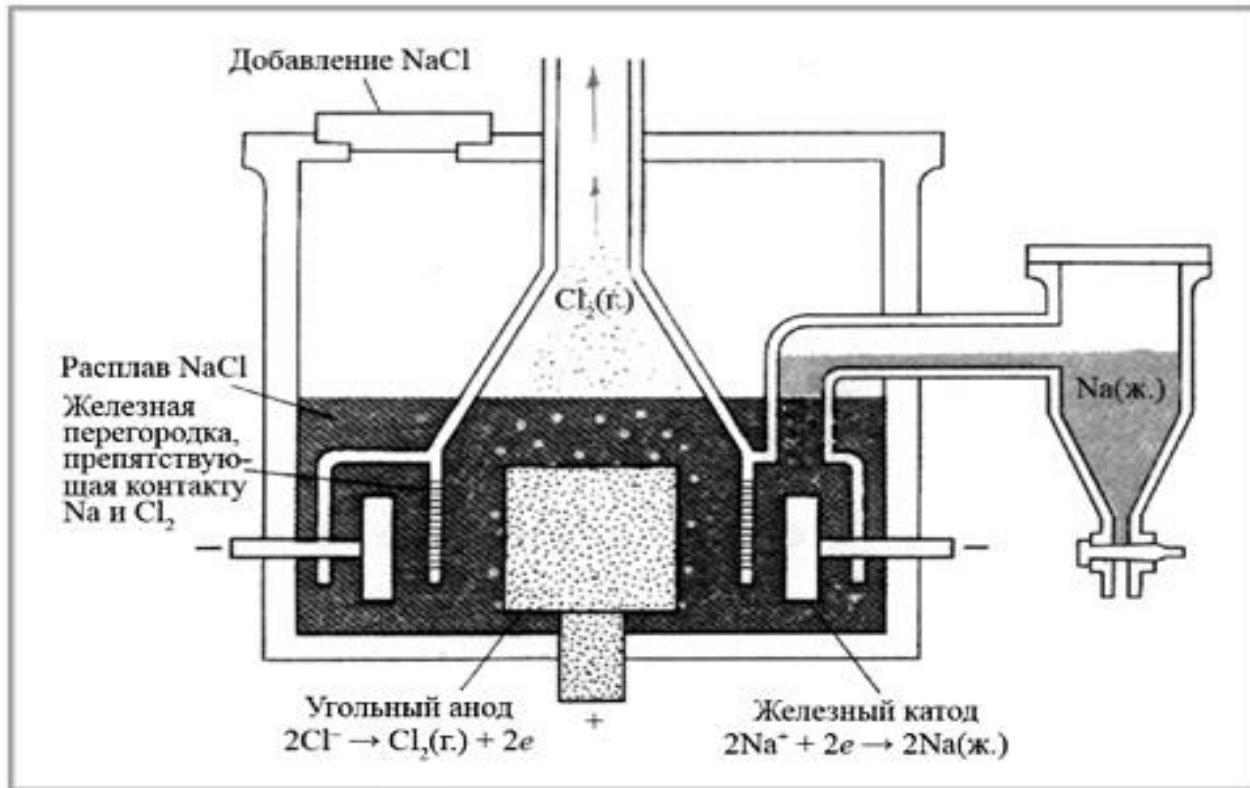
Получение щелочных металлов

Промышленное получение натрия (процесс Даунса):

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

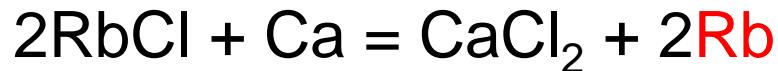
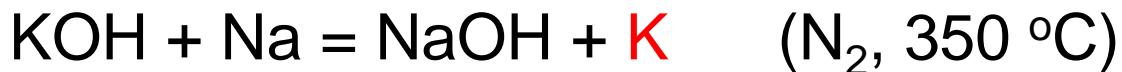
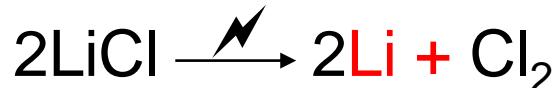
На катоде: $\text{Na}^+(\text{ж}) + \text{e}^- = \text{Na}(\text{ж})$

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



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

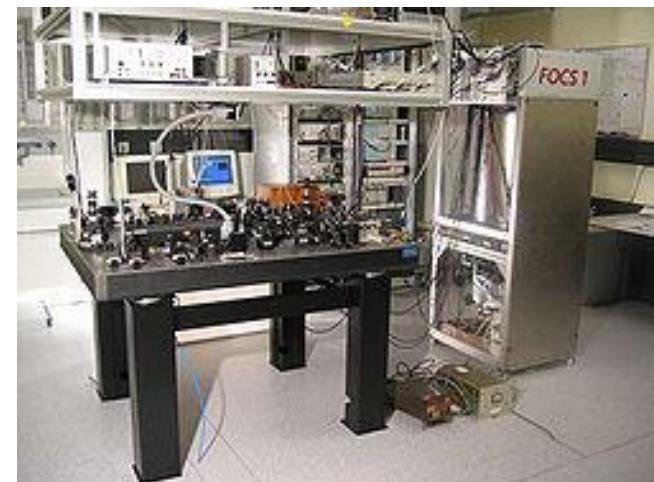
6. **Na**: производство стекла

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)

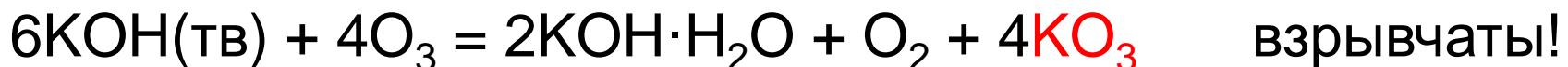


Известен $\text{Cs}_4\text{O}_6 \equiv \text{Cs}_4(\text{O}_2^{2-})(\text{O}_2^-)_2$ пероксид-надпероксид

2. Взаимодействие с водой



3. Образование озонидов

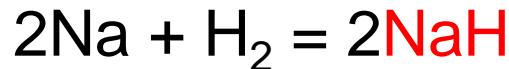


Основные химические свойства

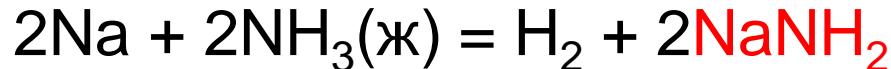
4. Окисление галогенами



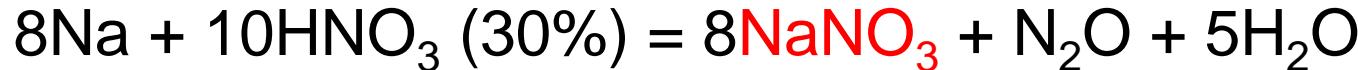
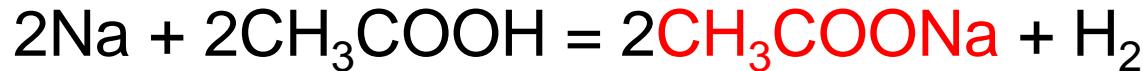
5. Образование солеобразных гидридов



6. Растворение в жидким аммиаке

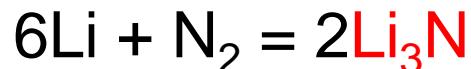


7. Растворение в кислотах



Особые свойства лития

1. Литий реагирует с азотом, образуя устойчивый нитрид

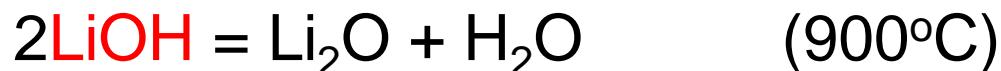


2. Литий реагирует с углем, образуя карбиды Li_2C_2 и Li_4C_3

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



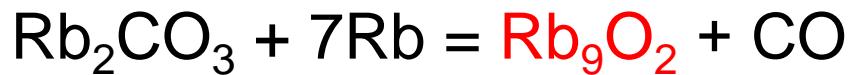
4. Гидроксид и карбонат лития разлагаются при нагревании в твердой фазе



5. Литий не образует квасцов

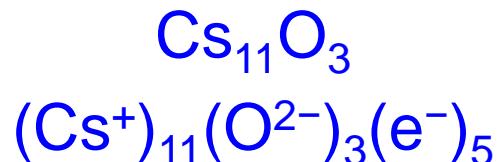
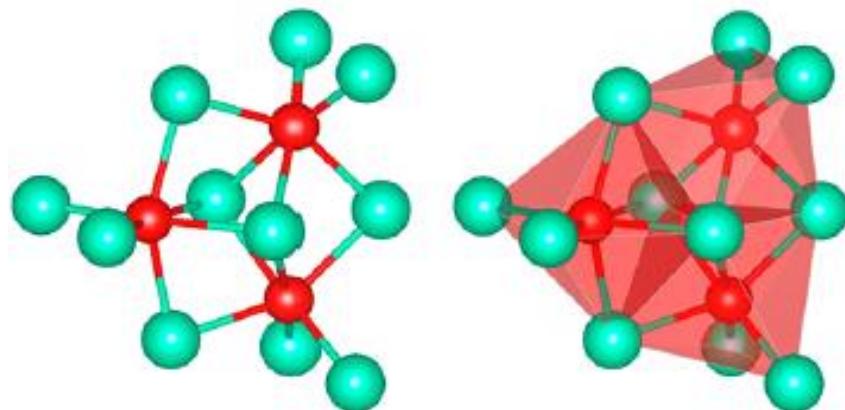
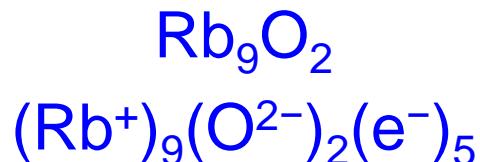
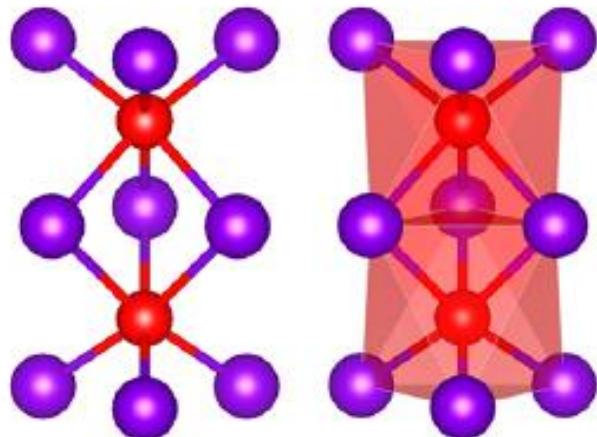
Особые свойства рубидия и цезия

Образуют субоксиды

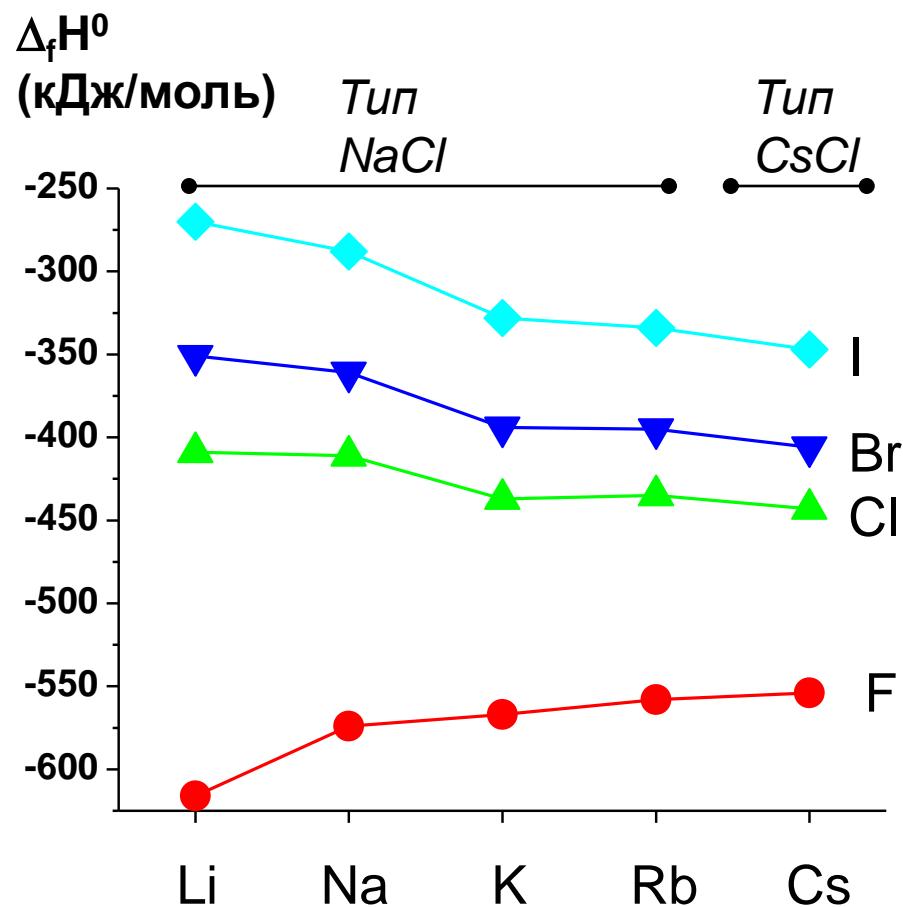
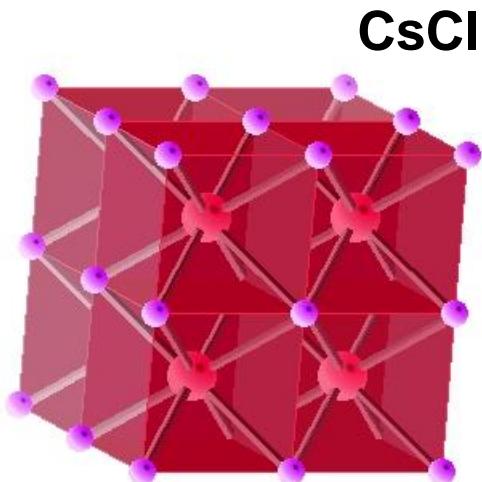
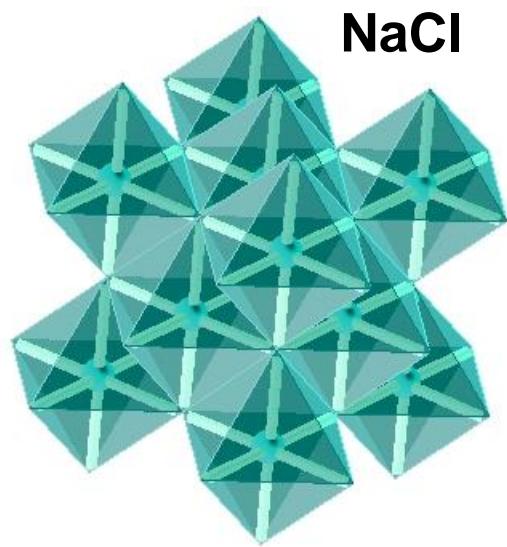


$$d(\text{M}-\text{O}) = 350-400 \text{ pm}$$

Аналогично:

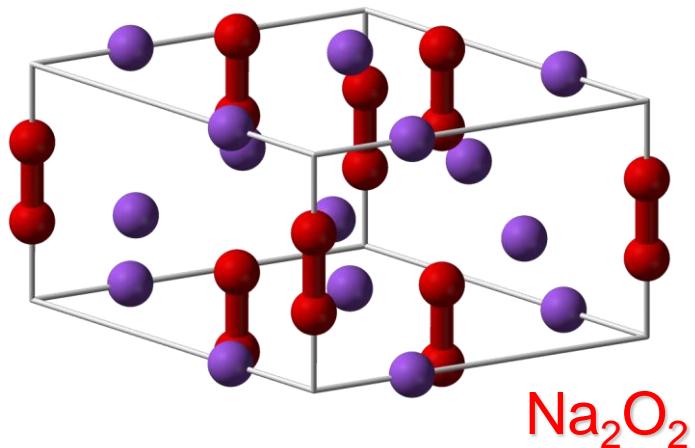
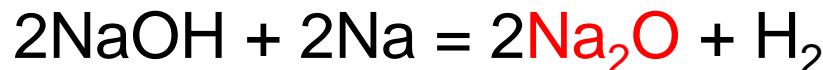


Галогениды щелочных металлов

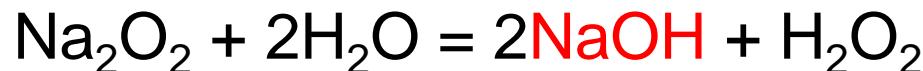


Оксиды, пероксиды и гидроксиды

1. Получение оксидов:

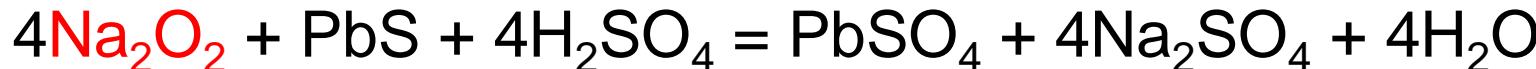
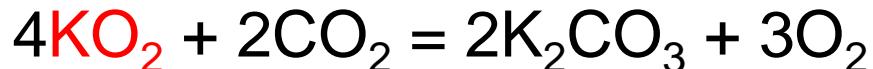


2. Взаимодействие оксидов и пероксидов с водой:

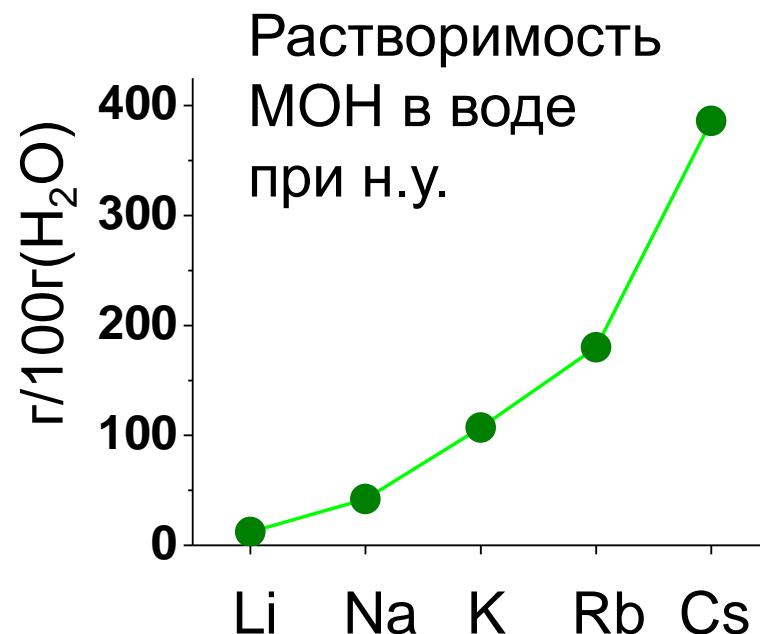
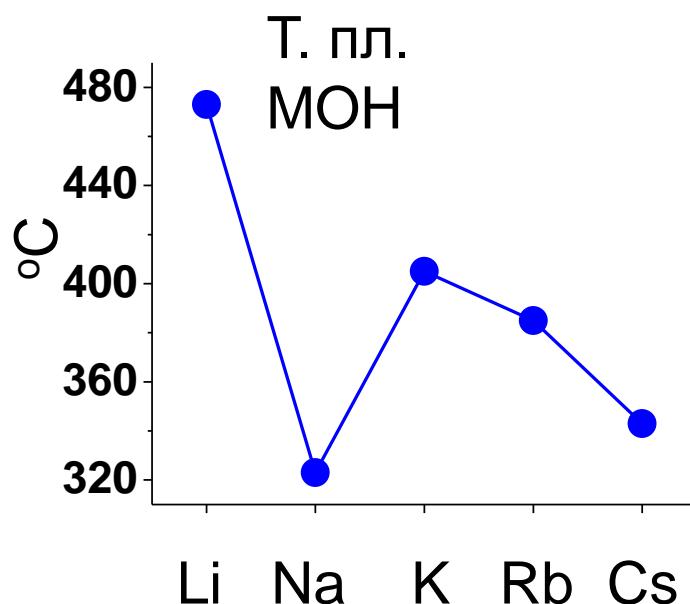


Оксиды, пероксиды и гидроксиды

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



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

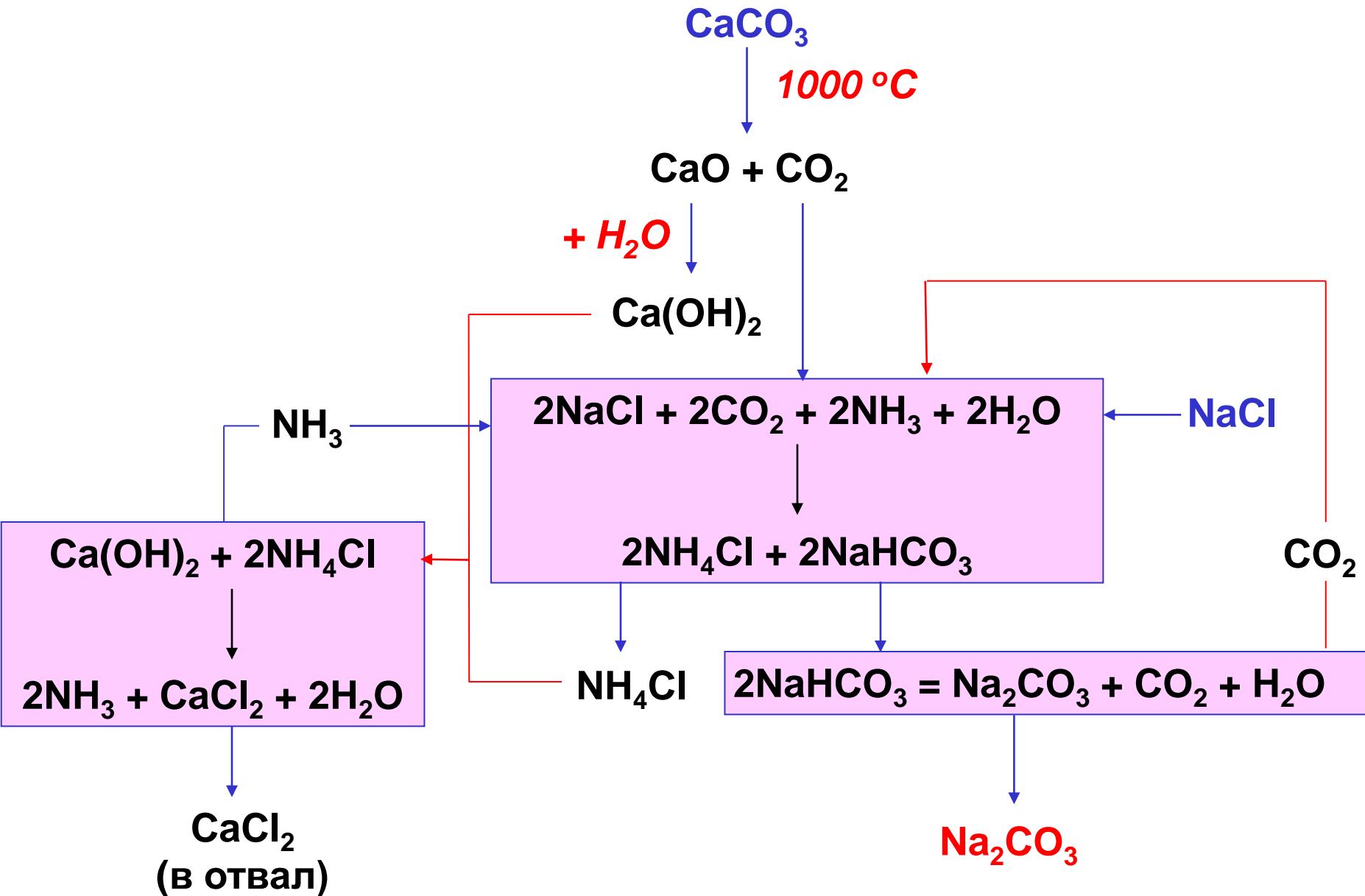
1. Насыщение рассола аммиаком и углекислым газом



2. Разложение бикарбоната натрия



Получение соды методом Сольвэ

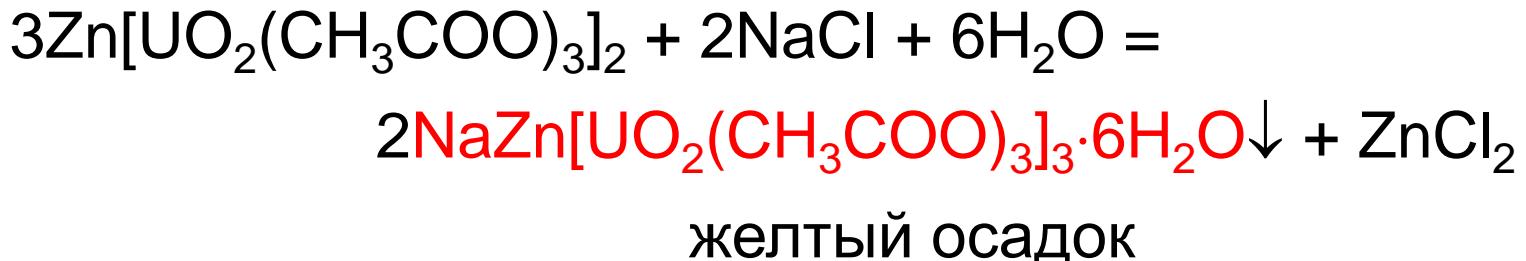


Малорастворимые соли

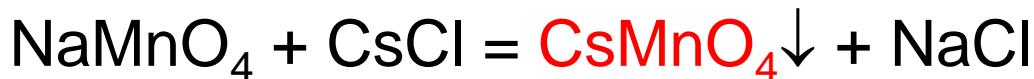
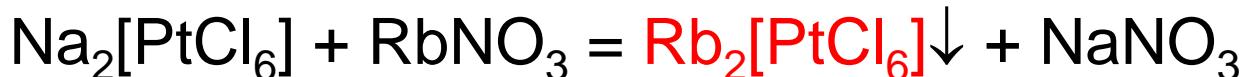
1. Только **Li** образует много нерастворимых солей



2. Нерастворимые соли **Na**:

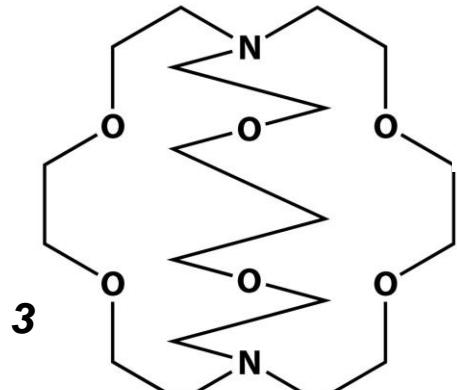
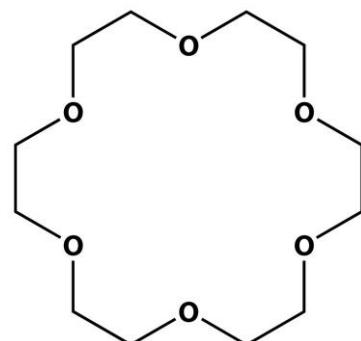
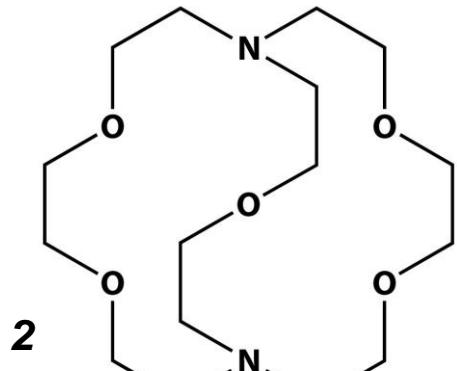


3. Нерастворимые соли **K**, **Rb**, **Cs** однотипны

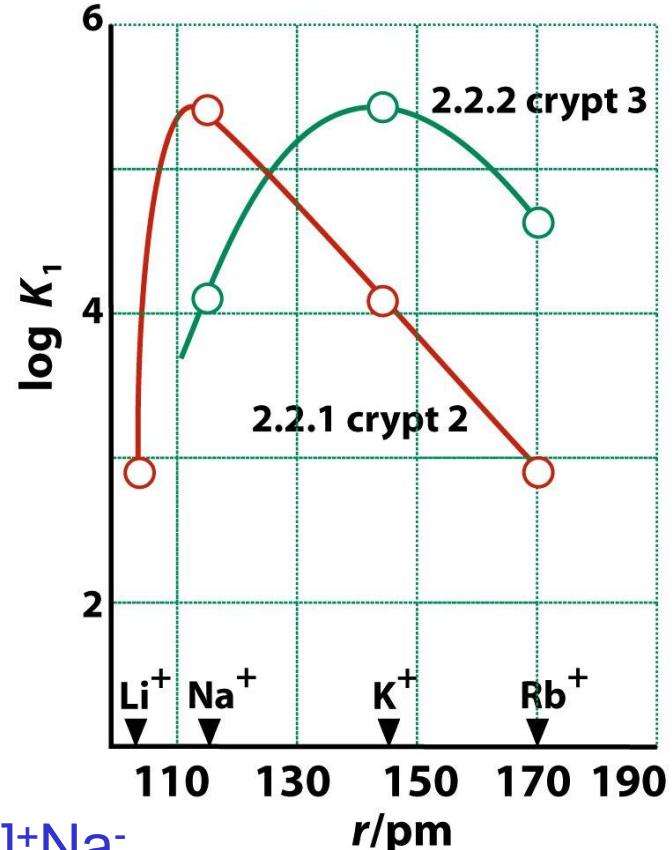


Также известны $\text{M}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{M}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Комплексы щелочных металлов



[K(crypt-2.2.2)]⁺Na⁻
[Na(crypt-2.2.1)]⁺Na⁻
[Cs(18-crown-6)₂]⁺e⁻



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

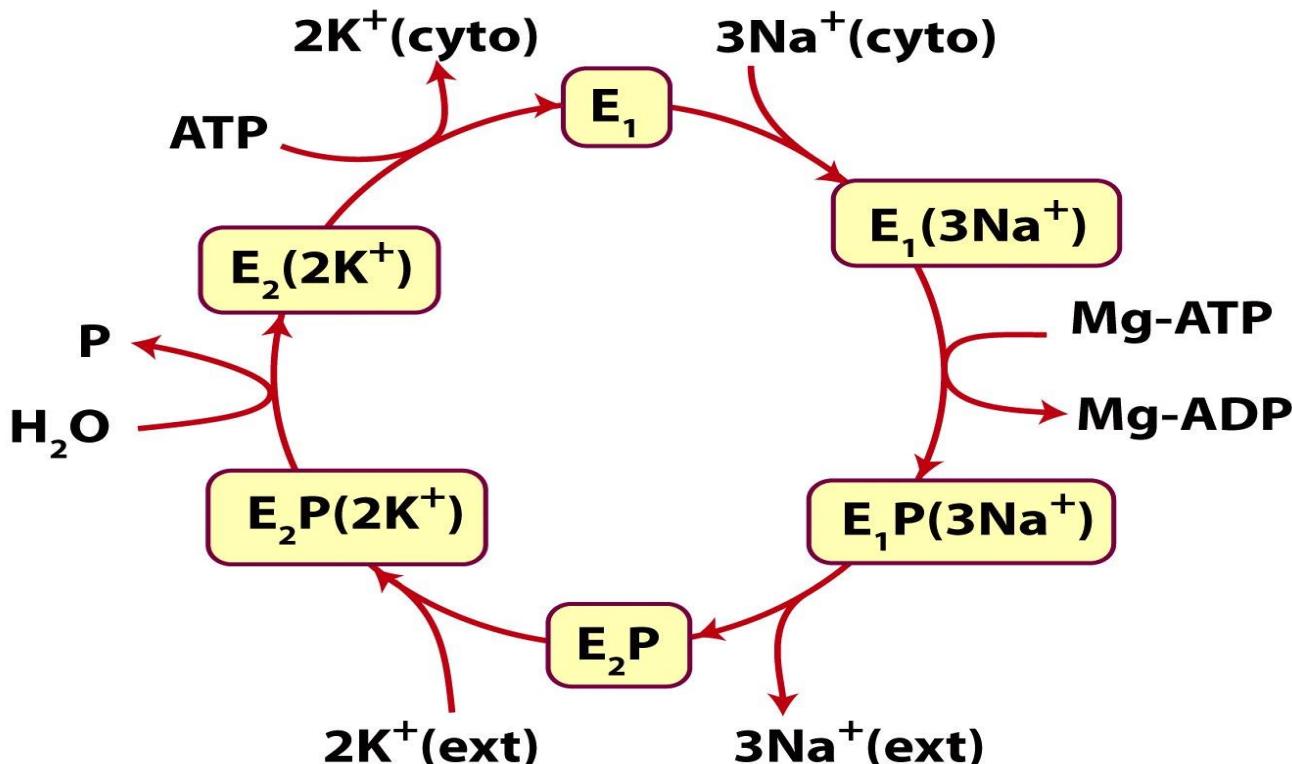


Figure 26-6

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