Московская государственная академия
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Кафедра неорганической химии

Химия s-элементов

Преподаватель: доц.,к.х.н. Рукк Н.С

Москва 2010

Элементы IA-группы

Электронное строение

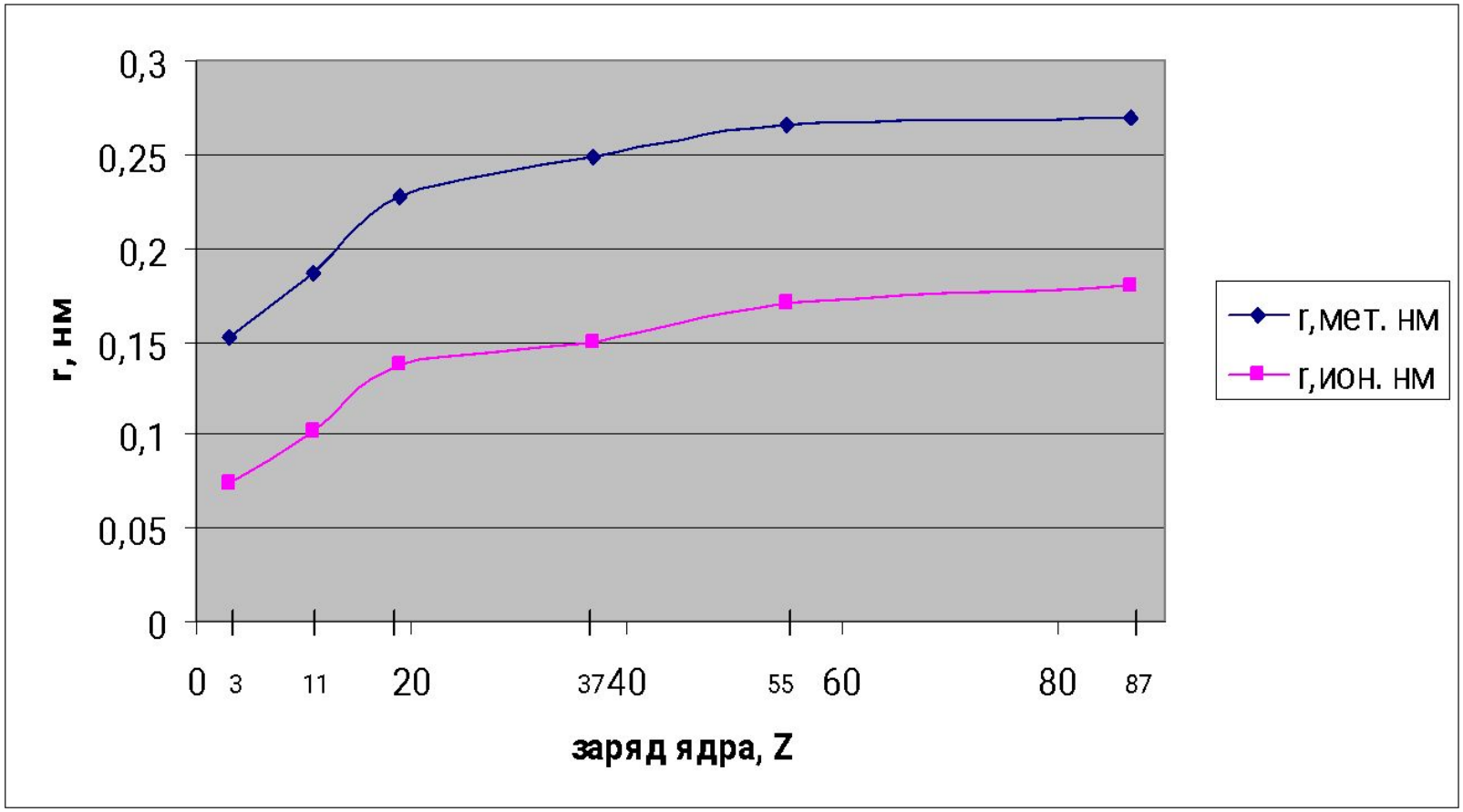
- **Li, Na, K, Rb, Cs, Fr** – щелочные металлы
- Общая электронная формула: **[Э]ns^1np^0**

  Э – благородный газ, завершающий (n-1) период

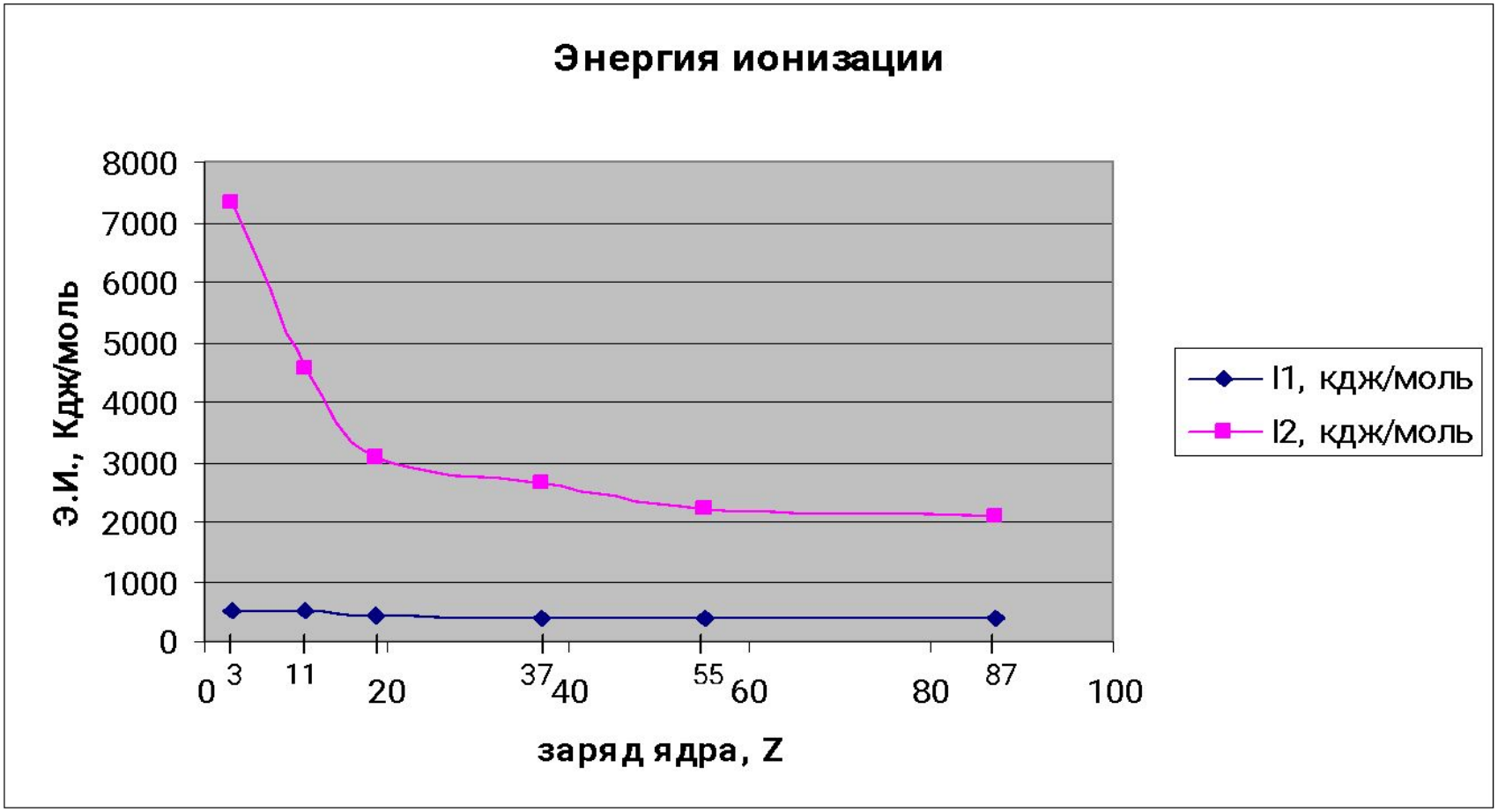
Электронные конфигурации изолированных атомов

IA-группа	Название элемента	№ элемента	Период	Электронная конфигурация
Li	**Литий**	**3**	**2**	**[He]$2s^1$**
Na	**Натрий**	**11**	**3**	**[Ne]$3s^1$**
K	**Калий**	**19**	**4**	**[Ar]$4s^1$**
Rb	**Рубидий**	**37**	**5**	**[Kr]$5s^1$**
Cs	**Цезий**	**55**	**6**	**[Xe]$6s^1$**
Fr	**Франций**	**87**	**7**	**[Rn]$7s^1$**

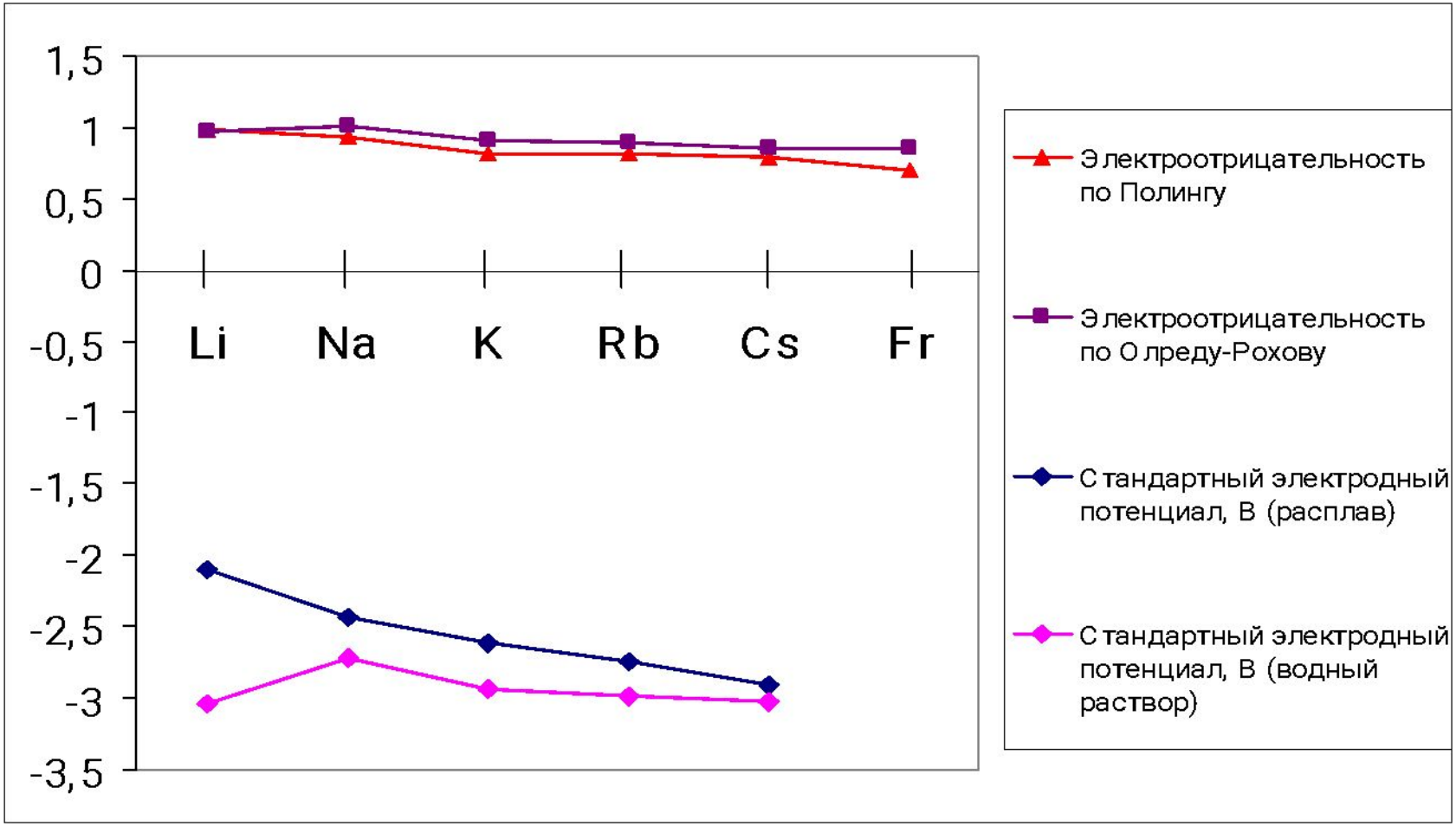
Характеристика атомов элементов IA-группы



- Увеличение числа электронов в атоме и размеров орбиталей, занимаемых последними электронами
- Потеря единственного валентного электрона=> $r_{ион} < r_{мет}$



- Единственный электрон на внешнем энергетическом уровне атома щелочного металла слабо связан с ядром (I_1). Атомы щелочных металлов легко ионизируются с образованием ионов M^+, входящих в состав большинства химических соединений этих элементов.
- В реальных условиях ион M^{2+} не образуется (I_2)



- Электроотрицательность уменьшается с возрастанием атомного номера элемента
- В ОВР s-элементы выполняют только роль восстановителей

Особенности химии лития

- Li_3N – устойчивый

  $>600°C$
- $2LiOH \rightarrow Li_2O + H_2O$
- $LiCl$, $LiBr$, LiI, $LiClO_4$ - растворимы в C_2H_5OH
- $LiOH$, Li_2CO_3, Li_3PO_4, LiF - малорастворимы в воде
- $3Li^+ + 2HPO_4^{2-} \rightarrow Li_3PO_4\downarrow + H_2PO_4^-$
- $2LiHS \rightarrow Li_2S + H_2S\uparrow$

  $Li_2CO_3 \rightarrow Li_2O + CO_2\uparrow$
- Образование более устойчивых комплексов

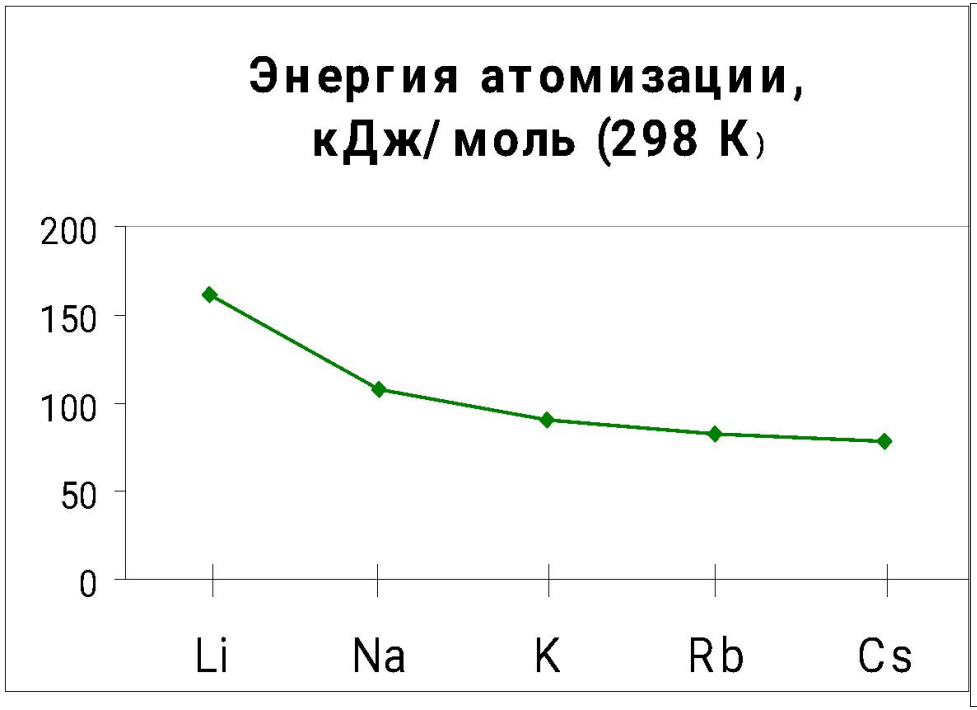
Физические свойства

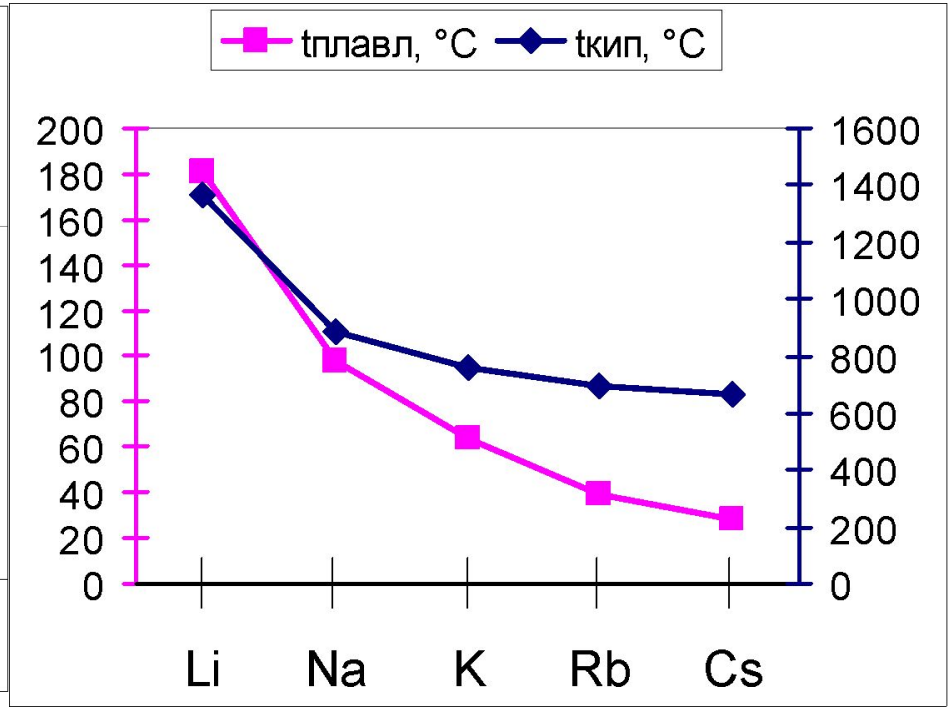
Простые вещества – легкоплавкие серебристо-белые (Li, Na, K, Rb) или золотисто-желтые (Cs) металлы, обладающие высокой мягкостью и пластичностью. Li – наиболее твердый металл

Натрий

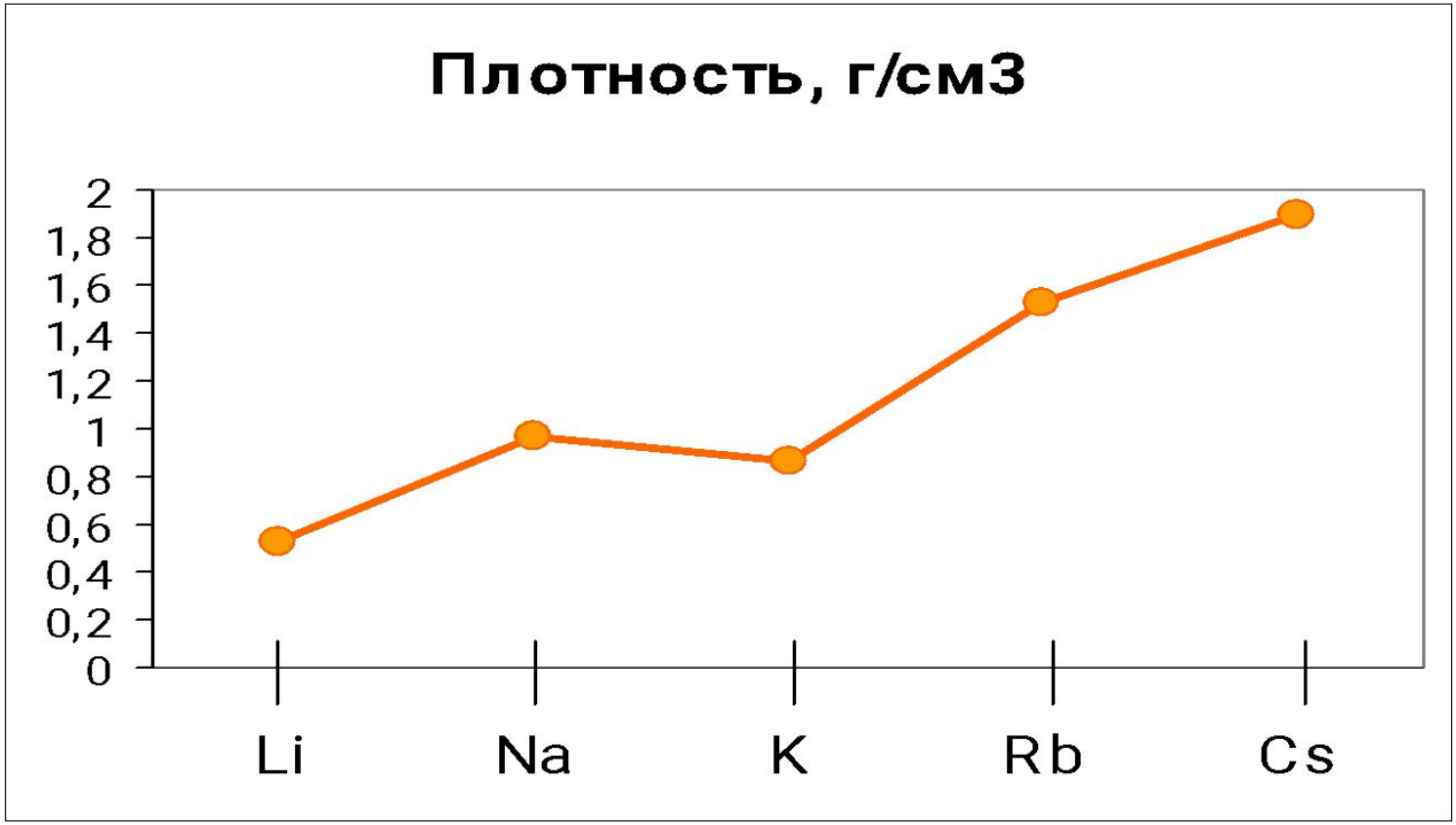
Калий

Цезий





Наличие в атомах элементов одного валентного электрона обусловливает низкие значения энергии атомизации, низкие $t_{плавл}$ и $t_{кип}$



В кристаллическом виде металлы имеют объемно-центрированную кристаллическую решетку с металлическим типом химической связи

Распространенность в природе

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Содержание (кларк %)	6,5*10^-3	2,6	2,4	1,5*10^-2	3,7*10^-4	10^-21
Место по распространенности	28	6	7	17	42	91

- Na и K – наиболее широко распространены, встречаются исключительно в виде соединений
- Щелочные элементы (от Li до Cs) наряду со стабильными изотопами имеют многочисленные радиоактивные изотопы

Минералы

$NaCl$

Галит (каменная соль)

$Na_2SO_4*10H_2O$

Мирабилит

KCl

Сильвин

KCl*NaCl

Сильвинит

$KCl*MgCl_2 6H_2O$

Карналлит

$Li_2O*Al_2O_3*4SiO_2$

Сподумен

Получение

Na: электролиз расплава NaCl.

катод: $Na^+ + e^- = Na$

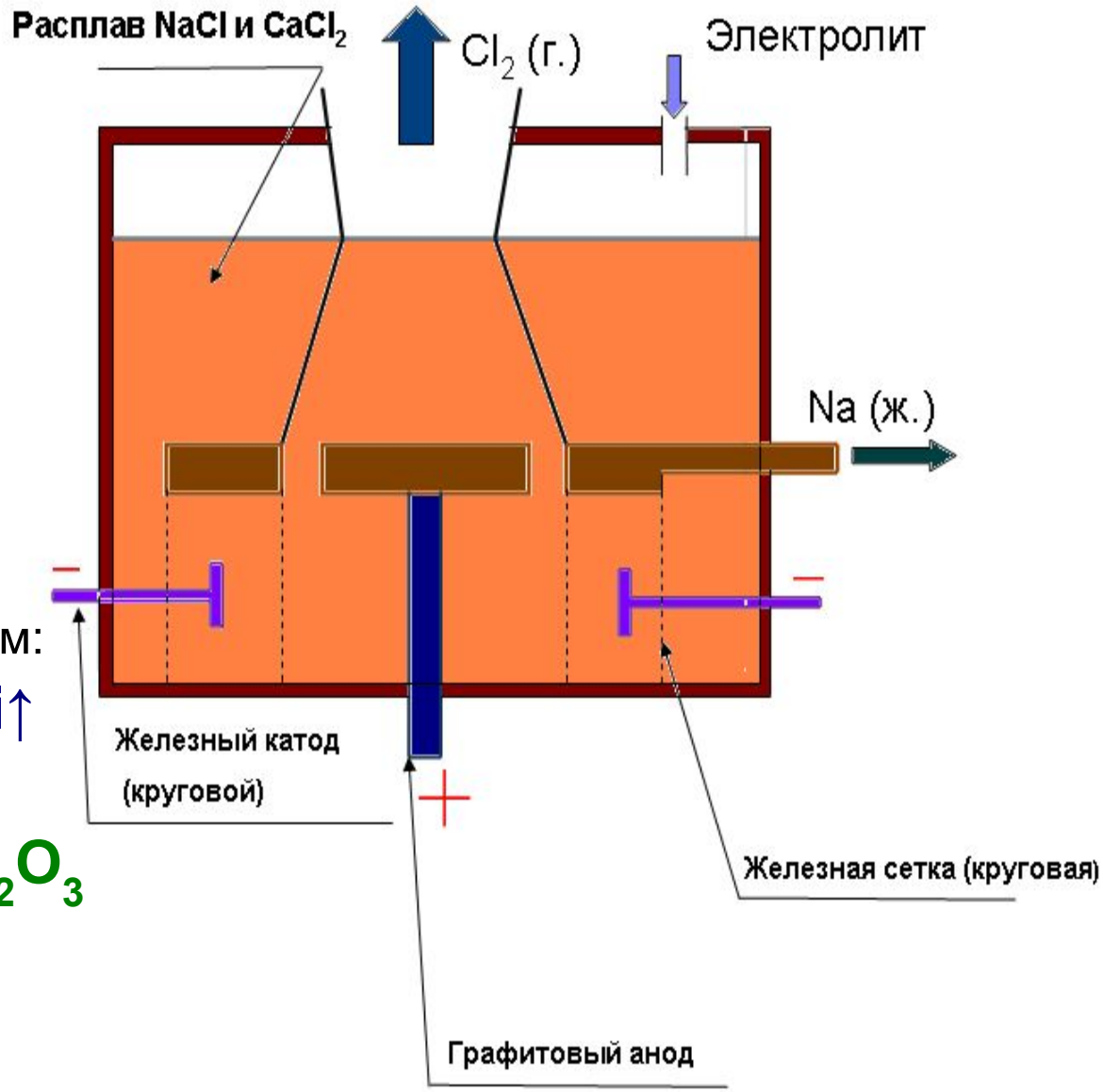
анод: $2Cl^- - 2e^- = Cl_2$

Li: аналогично из LiCl

Также **Na** и **Li** можно получить восстановительным методом:

$$2Li_2O + Si = SiO_2 + 4Li\uparrow$$

$$3Na_2O + 2Al = 6Na\uparrow + Al_2O_3$$



$$2RbCl + Ca \xrightarrow{700\text{-}800^\circ C} CaCl_2 + 2Rb\uparrow$$

$$2Cs_2CO_3 + Zr \xrightarrow{650^\circ C} ZrO_2 + 2CO_2\uparrow + 4Cs\uparrow$$

$$6KCl + 2Al + 4CaO \rightarrow 3CaCl_2 + CaO\cdot Al_2O_3 + 6K$$

$$2KF + CaC_2 \xrightarrow{t^\circ} CaF_2 + 2C + 2K\uparrow$$

Небольшие количества Na, K, Rb, Cs можно получить термическим разложением их азидов:

$$2NaN_3 \xrightarrow{300^\circ C} 2Na\uparrow + 3N_2\uparrow$$

Li этим способом получать нельзя из-за высокой устойчивости Li_3N

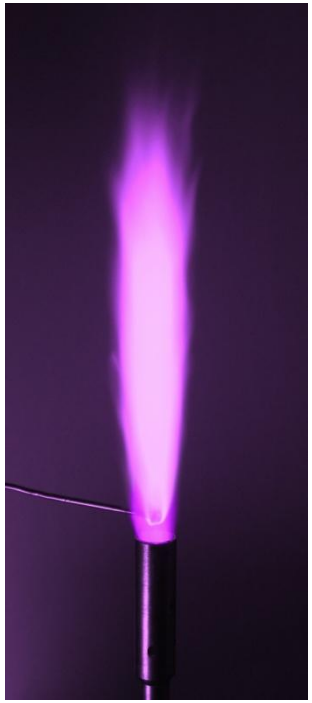
Применение

- **Li**, **Na** - теплоносители в ядерных реакторах
- **Na** и **K** – применяются для осушки органических растворителей
- **Li** – химический источник тока
- **Cs** входит в состав катодов для фотоэлементов, электронных лучевых трубок
- **Na_2CO_3**, **Na_2SO_3**, **Na_2SO_4**, **NaOH** - бумажная, химическая промышленность, металлургия, производство стекла

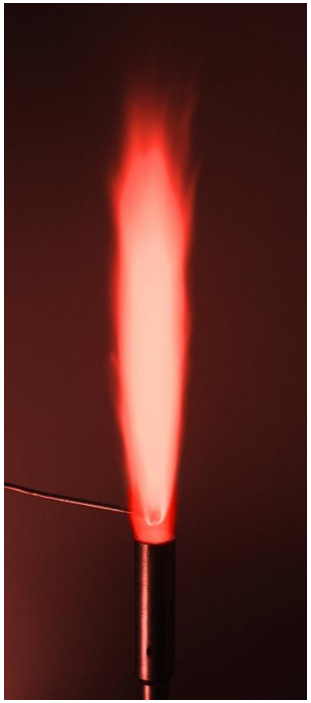
Качественный анализ на s-металлы по окрашиванию пламени

Li^+

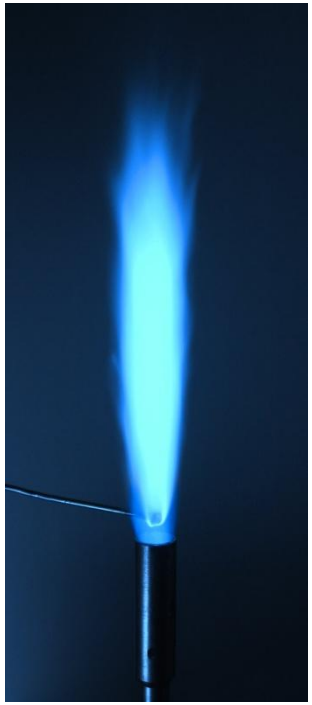
Na^+



K^+



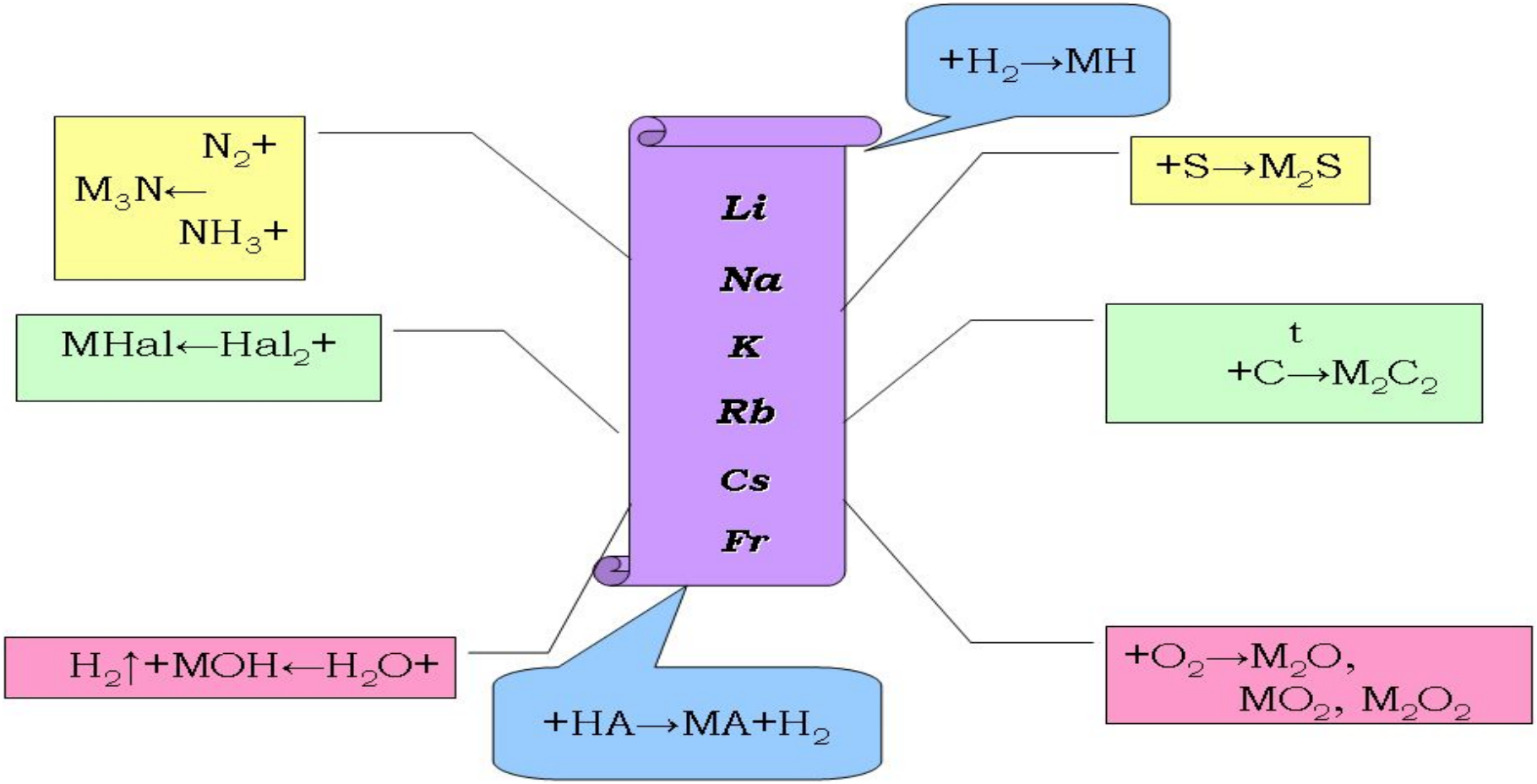
Rb^+



Cs^+

Химические свойства

Взаимодействие с простыми веществами



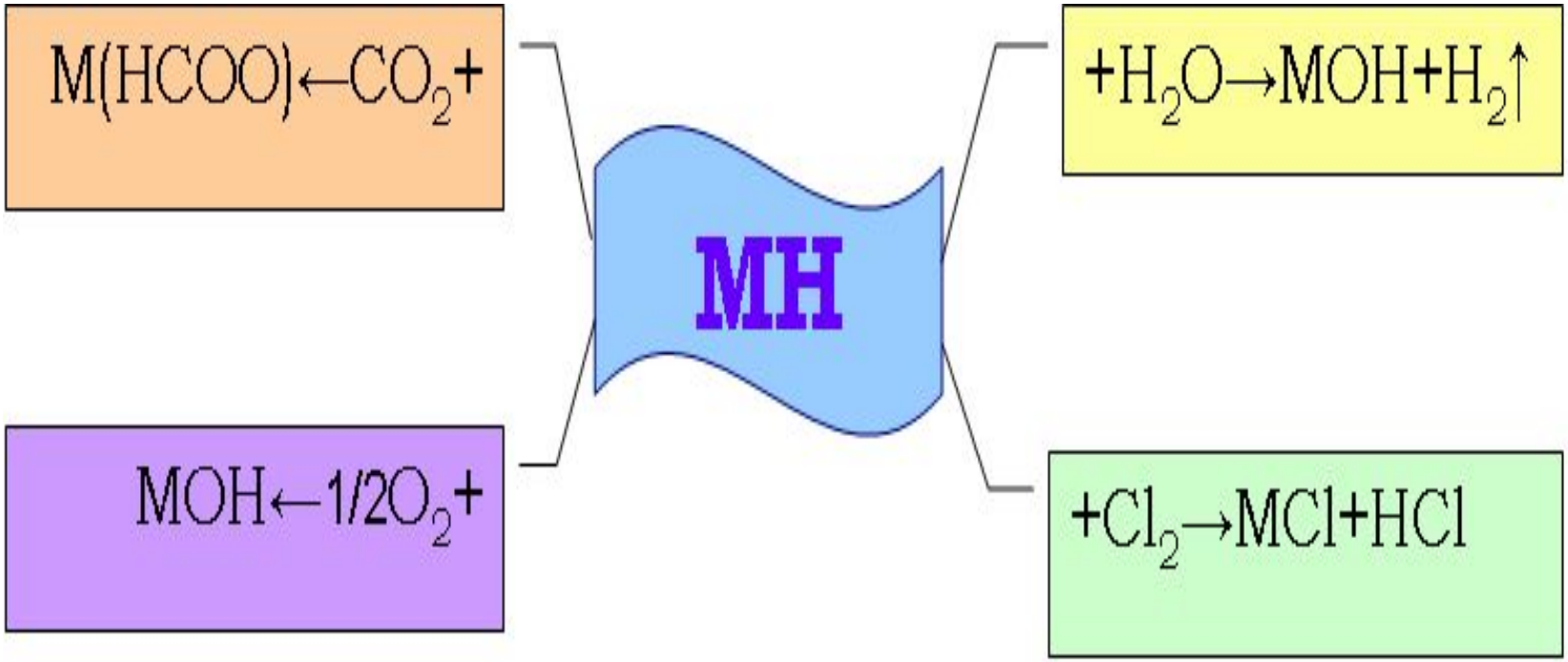
$2M + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2\uparrow$

$K + 2HNO_3(конц.) \rightarrow KNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$

$2Na + 2HBr \rightarrow 2NaBr + H_2\uparrow$

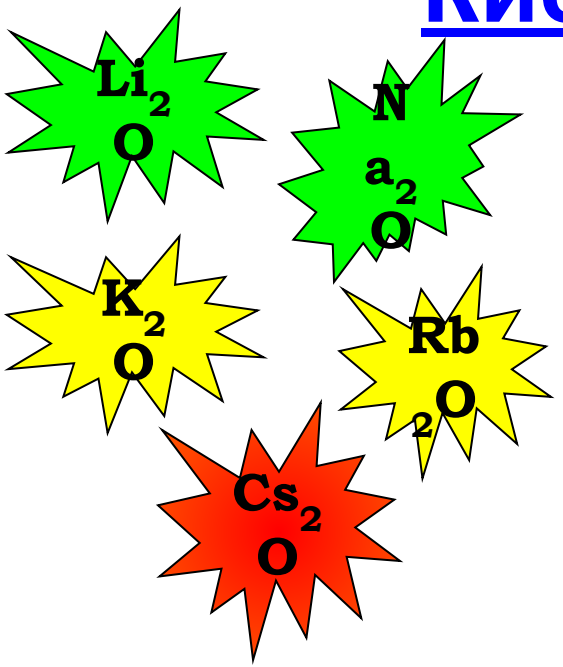
$2M\ (кроме\ Li) + 2MOH \rightarrow 2M_2O + H_2\uparrow$

Соединения с неметаллами



- $NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow$
- $Cs_2C_2 + 2H_2O \rightarrow 2CsOH + C_2H_2\uparrow$
- $Li_3N + 3H_2O \rightarrow 3LiOH + NH_3\uparrow$
- $K_3P + 3H_2O \rightarrow KOH + PH_3\uparrow$

Кислородные соединения



$4Li+O_2 \rightarrow 2Li_2O$

$2M+M_2O_2 \rightarrow 2M_2O$

$2NaOH+2Na \rightarrow 2Na_2O+H_2\uparrow$

$2LiOH+2H_2O_2+H_2O \rightarrow 2LiOOH \cdot 3H_2O$

$2LiOOH \cdot 3H_2O \rightarrow Li_2O_2+4H_2O+\frac{1}{2}O_2$

$KO_2+O_3 \rightarrow KO_3+O_2$

$2M_2CO_3+O_2\uparrow \leftarrow 2M_2O_2+$

$2M_2CO_3+3O_2\uparrow \leftarrow 4MO_2+$

$2M_2CO_3+5O_2\uparrow \leftarrow 4MO_3+$

$2CO_2$

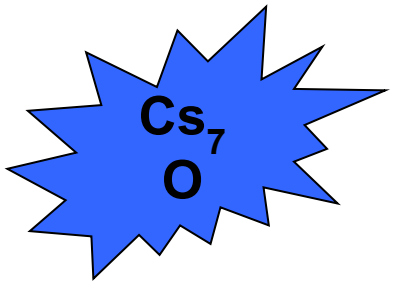
- $M_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2O_2$ (на холоду)
- $2M_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 4MOH + O_2\uparrow$ (при нагрев.)

$2NaO_2 + H_2O \rightarrow NaOH + NaH + O_2\uparrow$ (на холоду)

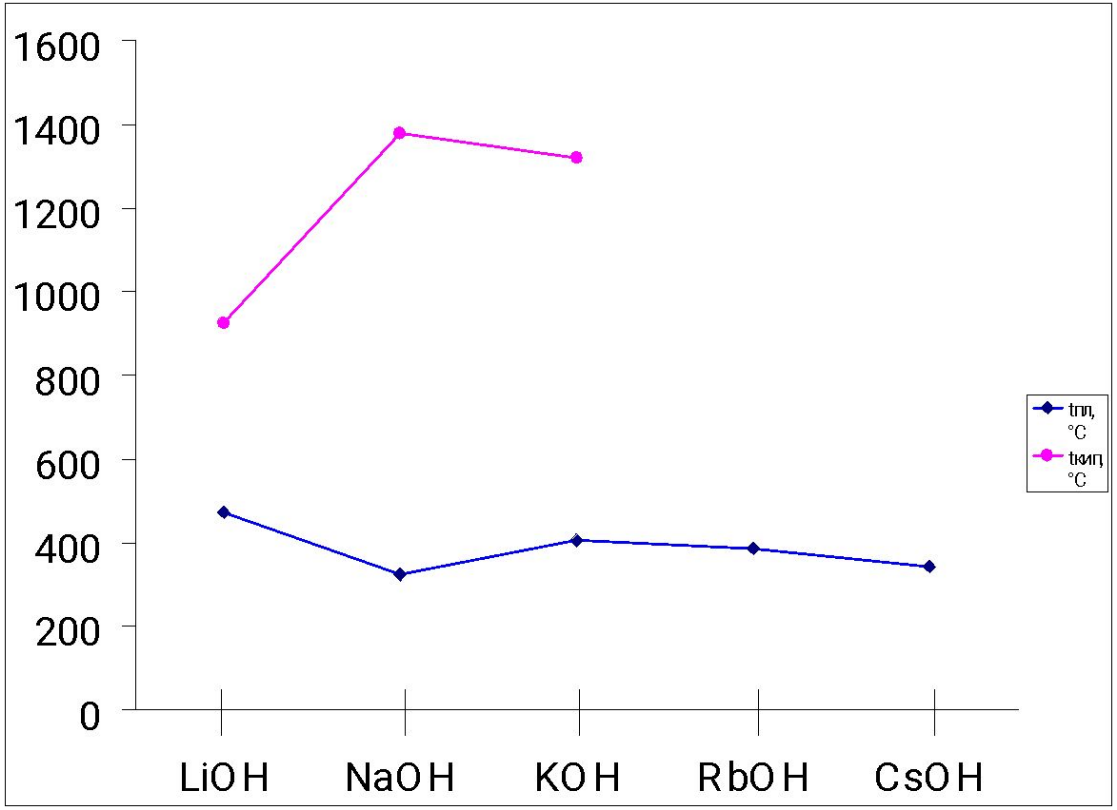
$4NaO_2 + 2H_2O \rightarrow 4NaOH + 3O_2\uparrow$ (при нагрев.)

- $2MO_2 + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2O_2 + O_2\uparrow$
- $4MO_3 + 2H_2O \rightarrow 4MOH + O_2\uparrow$

$2CsO_3 + 2H_2O \rightarrow 2CsOH + H_2O_2 + 2O_2\uparrow$



Гидроксиды



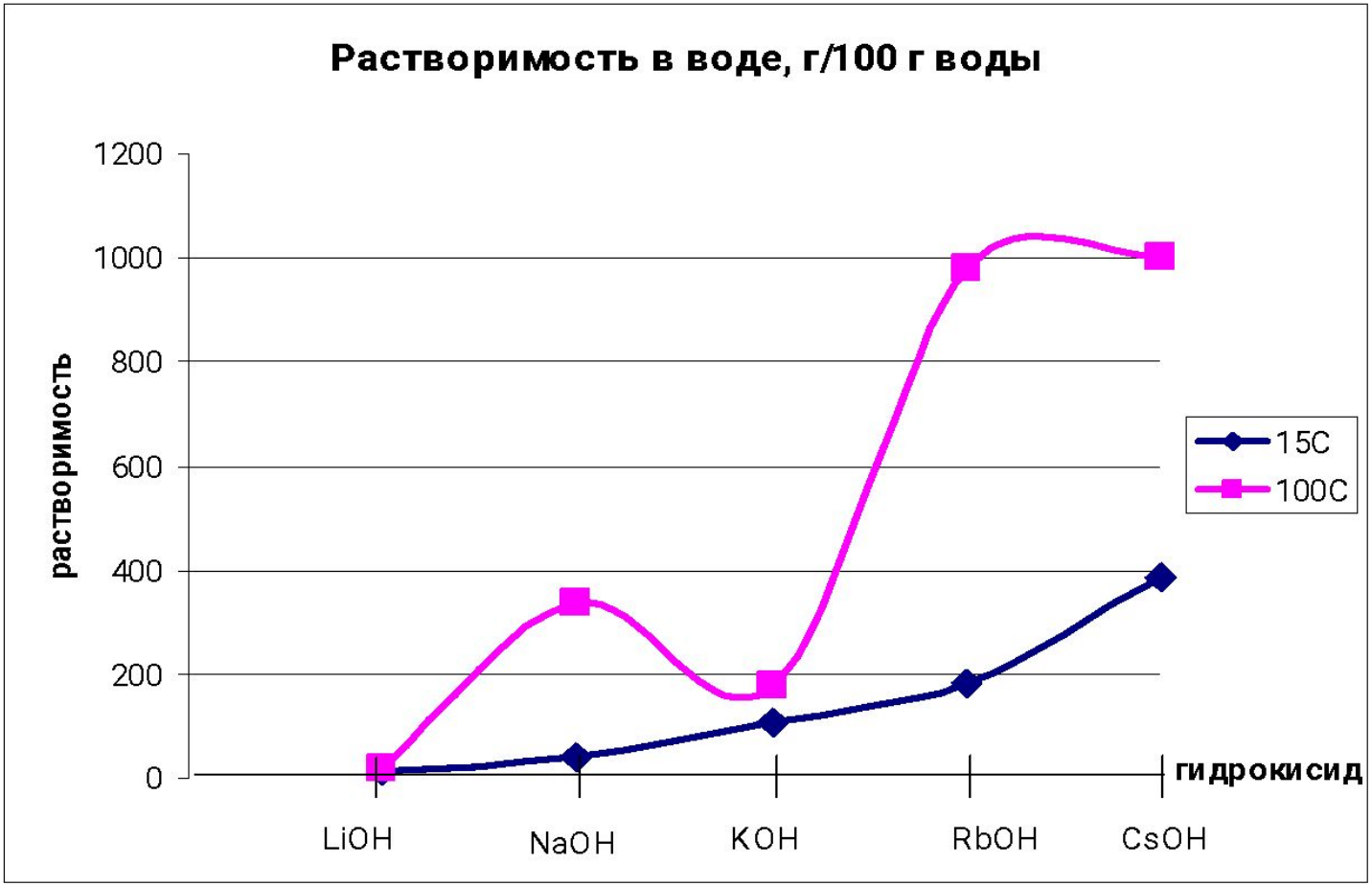
$$2LiOH \rightarrow Li_2O + H_2O$$

$$Rb_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2RbOH$$

$$2NaOH + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$NaOH + CO \rightarrow Na(HCOO)$$

Растворимость гидроксидов в воде



Гидроксиды щелочных металлов прекрасно растворимы в воде, хорошо растворимы в этаноле (растворимость значительно возрастает от LiOH к CsOH)

Соли

- Твердые кристаллические вещества с ионным типом кристаллической решетки
- Почти все соли хорошо растворимы
- Водные растворы – сильные электролиты

$$3NaOH + H_3PO_4 \rightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$$

$$2KOH + H_2S \rightarrow K_2S + 2H_2O$$

$$6Na + N_2 \rightarrow 2Na_3N$$

$$Na_3N + 3H_2O \rightarrow 3NaOH + NH_3\uparrow$$

$$Na_3N + 4HCl \rightarrow 3NaCl + NH_4Cl$$

$$2Li + 2C \rightarrow Li_2C_2$$

$$Li_2C_2 + 2H_2O \rightarrow 2LiOH + C_2H_2\uparrow$$

Сода (карбонат натрия-кальцинированная сода)

- В природе встречается в виде минерала троны

$$Na_2CO_3 * NaHCO_3 * 2H_2O$$

- **Первый промышленный способ- Леблан 1791г.**

(прокаливание при температуре 1000^0C обезвоженного мирабилита с углем и известняком)

$$Na_2SO_4 + 4C + CaCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + 4CO + CaS$$

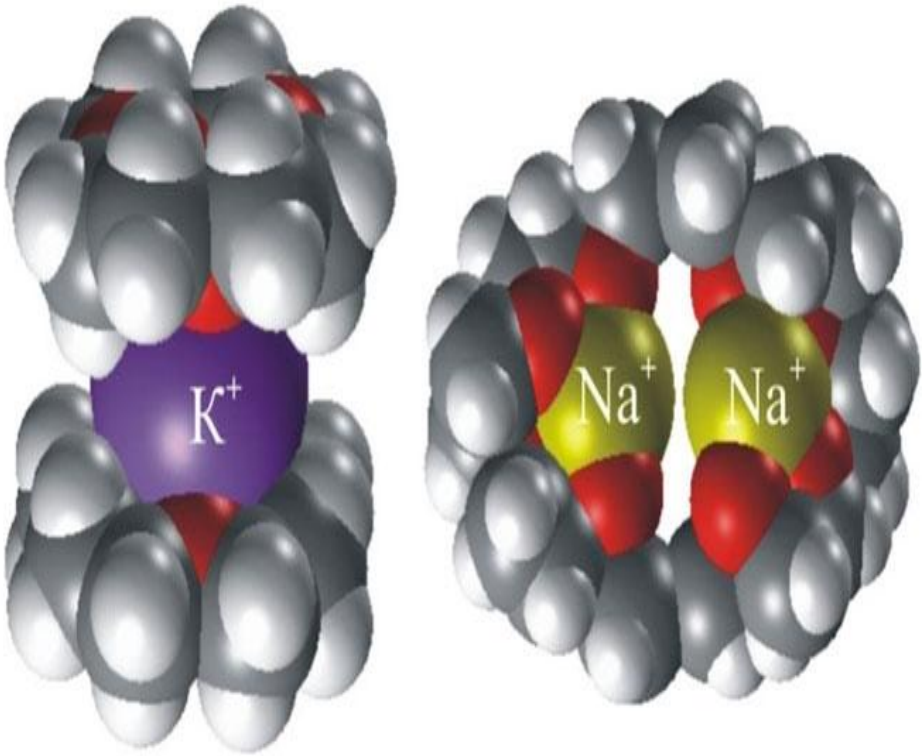
В настоящее время: Метод Сольве

$$NaCl + NH_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$$

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Комплексные соединения

- В разбавленных водных растворах катионы существуют в форме аквакомплексов



- Наиболее устойчивы комплексы с полидентатными лигандами

- Соответствие между размерами катиона металла и внутренней полости лиганда

- Образование комплексов с краун-эфирами повышает растворимость солей в неполярных растворителях

Выводы

- Для щелочных металлов характерна способность сгорать на воздухе, образуя смеси оксидов различных типов
- Основность оксидов, образуемых элементами IA-группы, возрастает вниз по группе
- Гидроксиды металлов IA-группы – сильные основания
- Малый размер атома лития и низкое координационное число (КЧ=4) обусловливают отличие химии лития от других щелочных металлов
- Для элементов щелочных металлов характерна способность к образованию устойчивых комплексов