

Лекция 10

Химия s-элементов

Рассматриваемые вопросы:

1. Элементы главных подгрупп I и II групп
2. Свойства атомов s-элементов
3. Кристаллические решетки металлов
4. Свойства простых веществ — щелочных и щелочноземельных металлов
5. Распространенность s-элементов в природе
6. Получение ЩМ и ЩЗМ
7. Свойства соединений s-элементов
8. Водород — особый элемент
9. Изотопы водорода. Свойства атомарного водорода.
10. Получение и свойства водорода. Образование химической связи.
11. Водородная связь.
12. Пероксид водорода — строение, свойства.

Элементы главных подгрупп I и II групп — s-элементы

**S-элементы — это элементы, у которых
заполняются внешние s-оболочки:**

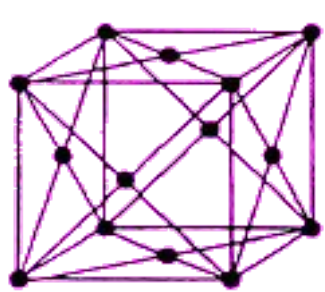
IA-группа — ns^1 - H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

IIA-группа — ns^2 - Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra

Энергии ионизации, электродные потенциалы и радиусы s-элементов

Элементы, ns^1	Энергия ионизации, I , эВ	Окислительно-восстановительный потенциал, E^\ominus , В	Металлический радиус, нм
Li	5,39	-3,02	0,155
Na	5,14	-2,71	0,189
K	4,34	-2,93	0,236
Rb	4,18	-2,99	0,248
Cs	3,89	-3,02	0,268
Элементы, ns^2	Энергия ионизации, I , эВ	Окислительно-восстановительный потенциал, E^\ominus , В	Металлический радиус, нм
Be	9,32	-1,85	0,104
Mg	7,65	-2,37	0,128
Ca	6,11	-2,86	0,169
Sr	5,69	-2,89	0,184
Ba	5,21	-2,90	0,206
Ra	5,28	-2,92	0,235

Кристаллические решетки металлов

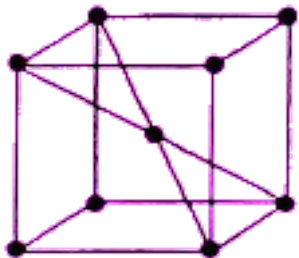


a



Гранецентри-
рованная
кубическая (ГЦК)

Ca, Sr

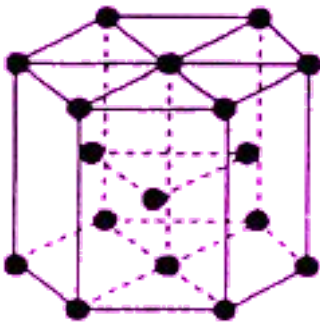


б



Объемноцентри-
рованная
кубическая (ОЦК)

Все щелочные
металлы, Ba



в



Гексагональная
плотнупакованная
(ГП)

Be, Mg

Щелочные металлы — простые вещества



Литий

$$t^{\circ}_{\text{плав}} = 181^{\circ}\text{C}$$

$$\rho = 0,53 \text{ г/см}^3$$



Натрий

$$t^{\circ}_{\text{плав}} = 98^{\circ}\text{C}$$

$$\rho = 0,97 \text{ г/см}^3$$



Калий

$$t^{\circ}_{\text{плав}} = 64^{\circ}\text{C}$$

$$\rho = 0,86 \text{ г/см}^3$$



Рубидий

$$t^{\circ}_{\text{плав}} = 39^{\circ}\text{C}$$

$$\rho = 1,53 \text{ г/см}^3$$

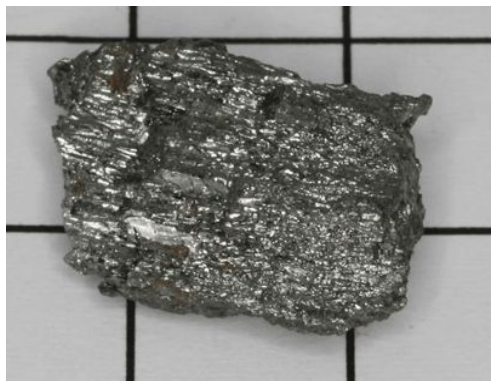


Цезий

$$t^{\circ}_{\text{плав}} = 28^{\circ}\text{C}$$

$$\rho = 1,87 \text{ г/см}^3$$

Щелочноземельные металлы — простые вещества



Бериллий
 $t^{\circ}_{\text{плав}} = 1278^{\circ}\text{C}$
 $\rho = 1,85 \text{ г/см}^3$



Магний
 $t^{\circ}_{\text{плав}} = 649^{\circ}\text{C}$
 $\rho = 1,74 \text{ г/см}^3$



Кальций
 $t^{\circ}_{\text{плав}} = 839^{\circ}\text{C}$
 $\rho = 1,55 \text{ г/см}^3$



Стронций
 $t^{\circ}_{\text{плав}} = 769^{\circ}\text{C}$
 $\rho = 2,54 \text{ г/см}^3$



Барий
 $t^{\circ}_{\text{плав}} = 729^{\circ}\text{C}$
 $\rho = 3,59 \text{ г/см}^3$



Радий
 $t^{\circ}_{\text{плав}} = 973^{\circ}\text{C}$
 $\rho = 5,5 \text{ г/см}^3$

Химические свойства s-металлов

1. На свежем разрезе поверхность блестящая, при нахождении а воздухе быстро тускнеет.
2. Горят в атмосфере воздуха, образуя оксиды одного или нескольких типов: IA-группа — Me_2O , Me_2O_2 , MeO_2 ; IIA-группа — MeO , MeO_2 , MeO_4 .
3. Оксиды натрия и калия могут быть получены только при нагревании смеси пероксида с избытком металла в отсутствие кислорода.
4. Все, за исключением Be, при нагревании взаимодействуют с H_2 образуя гидриды.
5. Все взаимодействуют с Hal_2 , S, N_2 , P, C, Si образуя соответственно галогениды, сульфиды, фосфиды, карбиды и силициды.

Химические свойства s-металлов

6. Щелочные металлы с водой образуют щелочи и вытесняют из воды H_2 : Li — медленно, Na — энергично, K — бурно, со взрывом, горит фиолетовым пламенем.



7. С кислотами все щелочные металлы реагируют бурно, со взрывом, образуя соли и вытесняя H_2 . Такие реакции специально не проводят.

Химические свойства s-металлов

8. Реакционная способность щелочноземельных металлов уменьшается снизу вверх: Ba, Sr и Ca активно взаимодействуют с холодной водой, Mg — с горячей, Be — медленно реагирует даже с паром.
9. С кислотами металлы IIА-группы реагируют энергично, образуя соли и вытесняя H_2 .
10. s-металлы(кроме Be) взаимодействуют со спиртами, образуя алкоголяты H_2 .
11. Все взаимодействуют с карбоновыми кислотами, образуя соли и вытесняя H_2 . Натриевые и калиевые соли высших карбоновых кислоты называются мылами.
12. s-металлы способны вступать в реакции со многими другими органическими соединениями, образуя металлоорганические соединения.

Распространенность в природе s-металлов

В природе встречаются исключительно в виде соединений!



Сподумен
 $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$



Галит NaCl



Сильвинит KCl

А также карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, лунный камень $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и многие другие.

Распространенность в природе s-металлов

Рубидий и цезий — рассеянные элементы, не образуют самостоятельных минералов, а входят в минералы в виде примесей.



Основные минералы пегматит,
поллуцит..

Распространенность в природе s-металлов

Бериллий → бериллы: изумруд, аквамарин, морганит, гелиодор и др...



Изумруд
 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$



Аквамарин
 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$



Гелиодор
 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

Распространенность в природе s-металлов



Целестин
 SrSO_4



Стронцианит
 SrCO_3



Барит
 BaSO_4



Витерит
 BaCO_3

Распространенность в природе s-металлов

Mg^{2+}

Ca^{2+}

Na^{+}

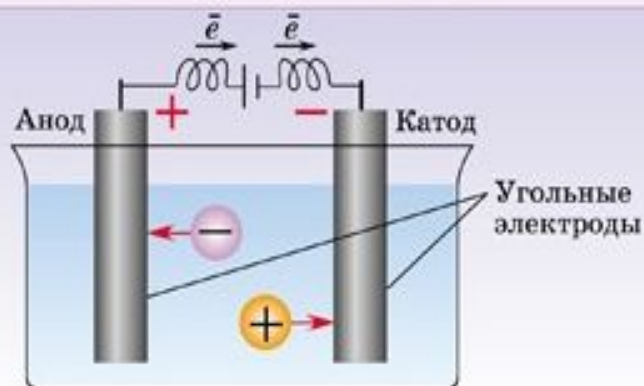
K^{+}

и другие...

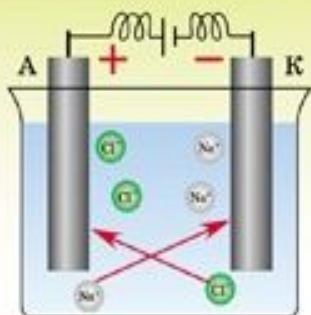
Получение s-металлов

ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВОВ СОЛЕЙ с угольными электродами

Электролитическая ванна



Электролиз расплава хлорида натрия



Ионы в расплаве: Na⁺, Cl⁻

Процесс на катоде: Na⁺ + e⁻ → Na⁰

Процесс на аноде: 2Cl⁻ - 2e⁻ → Cl₂↑



Электролиз — физико-химическое явление, состоящее в выделении на электродах веществ в результате электрохимических реакций, сопровождается прохождением электрического тока через раствор либо расплав электролита.

ЩМ и ЩЗМ получают электролизом расплавов их галогенидов.

Получение s-металлов

Схема установки для получения металлического натрия

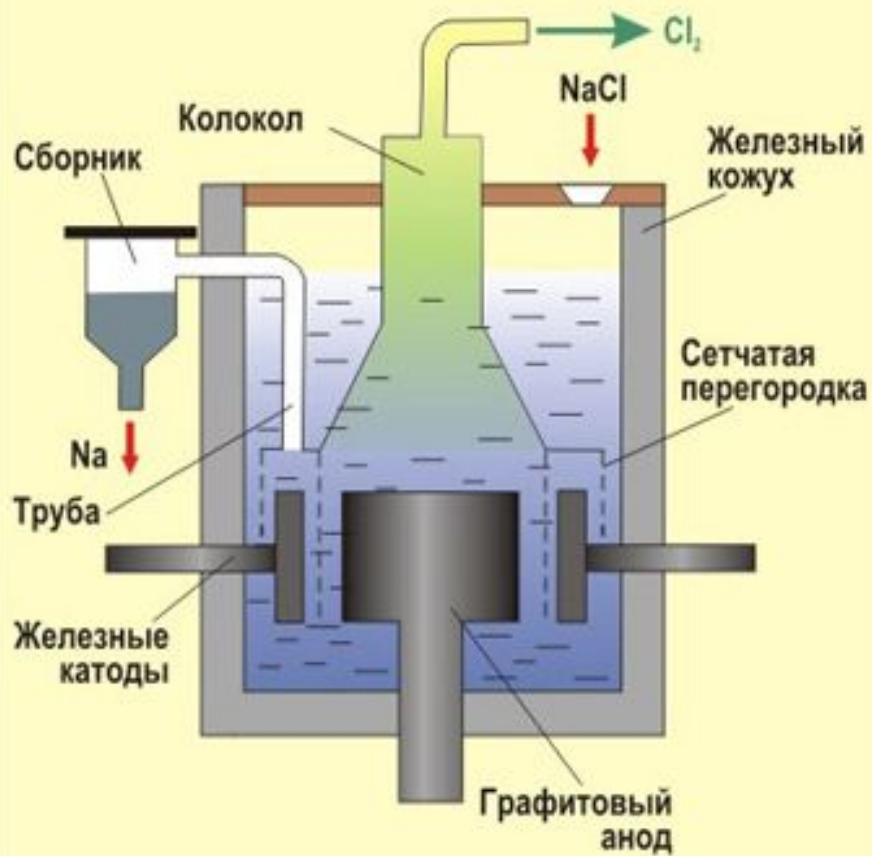
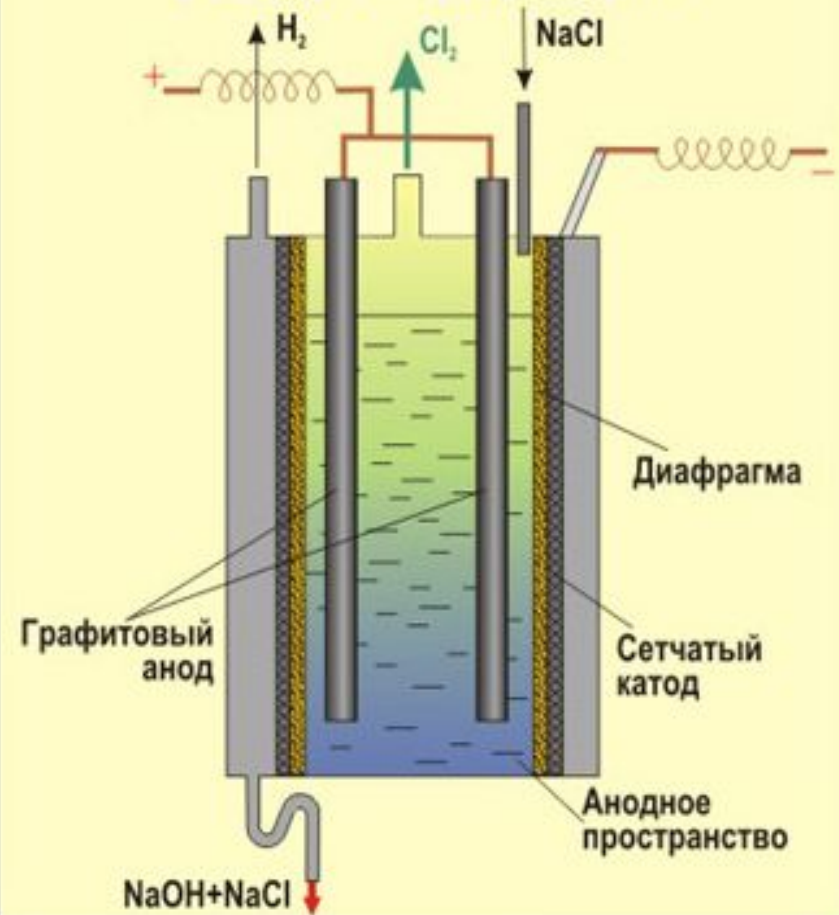


Схема установки для электролиза раствора хлорида натрия



Свойства соединений s-металлов

1. Оксиды и гидроксиды ЩМ и ЩЗМ имеют ярко выраженный основной характер: реагируют с кислотами, кислотными оксидами, амфотерными оксидами и гидроксидами.
2. Растворы гидроксидов ЩМ и ЩЗМ являются щелочами.
3. MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — основные, гидроксид малорастворим.
4. BeO и $\text{Be}(\text{OH})_2$ — амфотерные.
5. Гидроксиды ЩМ термически устойчивы, гидроксиды элементов IIА-подгруппы при нагревании разлагаются на оксид металла и воду.

Свойства соединений s-металлов

ОЭО элементов по Л.Полингу

Группа								
Период	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa
1	(H)						H 2,1	He
2	Li 1,0	Be 1,6	B 2,1	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0	Ne
3	Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0	Ar
4	K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,4	Br 2,8	Kr
5	Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,8	Sn 2,0	Sb 2,1	Te 2,1	I 2,5	Xe

↓
уменьшение

→
увеличение

Свойства соединений s-металлов

6. Гидриды s-металлов имеют ионное строение, высокие $t^{\circ}_{пл}$, называются солеподобными из-за сходства с галогенидами. Их расплавы являются электролитами.

7. Взаимодействие с водой проходят по ОВ-механизму.

$$E^0_{H_2/2H^+} = -2,23В.$$

8. Сульфиды, фосфиды, нитриды и карбиды ЩМ и ЩЗМ реагируют с водой и кислотами без изменения степеней окисления атомов.

Свойства соединений s-металлов

Вследствие низких значений E_1 атомы ЩМ и ЩЗМ и их соединения легко ионизируются и при внесении в пламя окрашивают его в разные цвета.

Качественное определение щелочных металлов

Для распознавания соединений щелочных металлов по окраске пламени исследуемое вещество вносится в пламя горелки на кончике железной проволоки.

Li^+ - карминово-красный
 Na^+ - желтый

K^+ - фиолетовый
 Rb^+ - красный

Cs^+ - фиолетово-синий



Li^+



Na^+



K^+

Водород — особый элемент

Простейшее
электронное
строение: $1s^1$



Особое
положение
водорода в ПС

1	2		13	14	15	16	17	18
H							(H)	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

1 группа: ион H^+ аналогичен катионам щелочных металлов — нет электронов на валентном уровне

17 группа: ион H^- аналогичен анионам галогенов — оболочка инертного газа

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

Изотопы водорода

	H ₂ O	D ₂ O
т. пл., °C	0	3.83
т. кип., °C	100	101.42
d _{max} , г/см ³	1	1.1053
K _w (298)	1·10 ⁻¹⁴	2·10 ⁻¹⁵

Свойства атомарного водорода



Радиус 21 pm 37 pm 133 pm

Эл. конф. $1s^0$ $1s^1$ $1s^2$

$\text{H} - e^- = \text{H}^+$ (протон)

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

$\text{H} + e^- = \text{H}^-$ (гидрид)

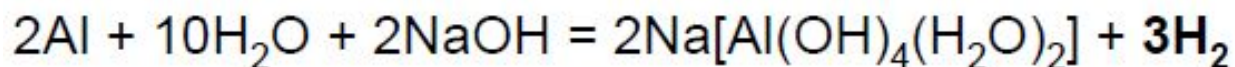
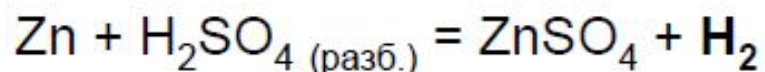
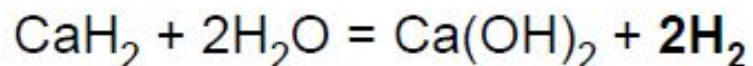
$A_e = 0.75 \text{ эВ}$ (72.35 кДж/моль)

$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$ (гидроксоний) $\Delta_f \text{H}^0(298) = -1091 \text{ кДж/моль}$

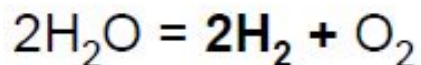
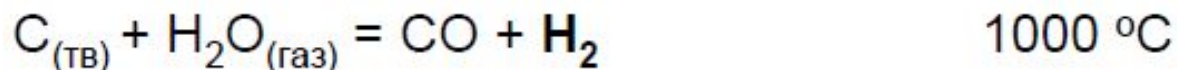
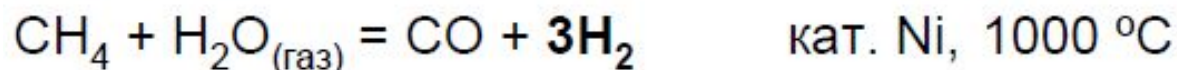


Получение и свойства водорода

1. Получение в лаборатории:

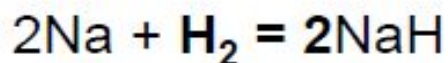


2. Получение в промышленности:

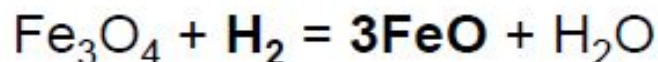
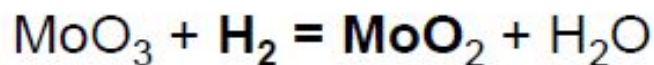
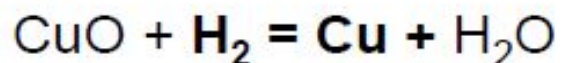


Получение и свойства водорода

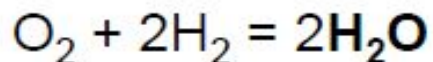
3. Образование гидридов:



4. Восстановительные свойства:



5. Цепные реакции:

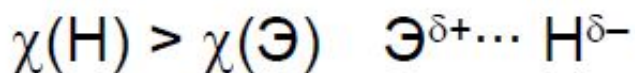


Образование химической связи

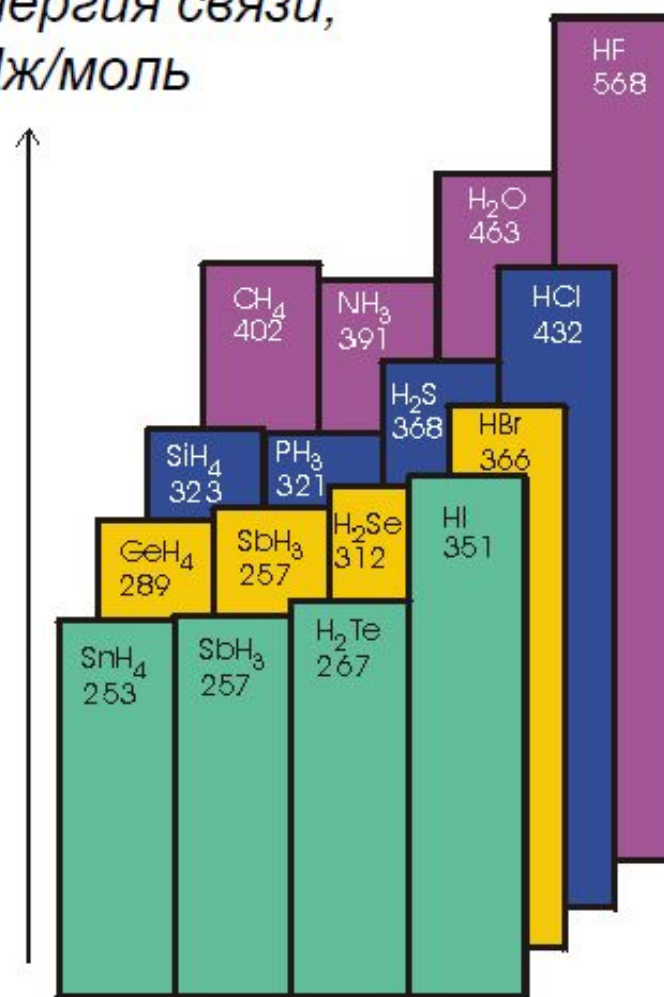
$$\chi^p(\text{H}) = 2.1$$

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

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



Энергия связи,
кДж/моль



Гидриды

	1	2													13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	He
2	Li	Be													B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sr	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn



солеобразные



металлические



полимерные

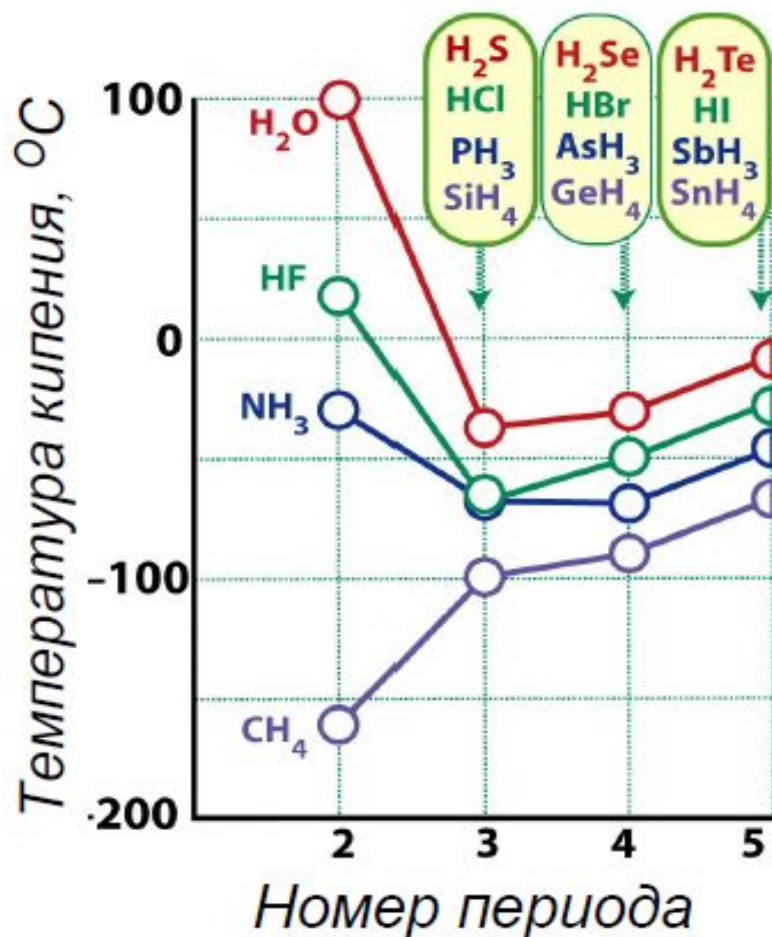


молекулярные



неизвестны

Водородная связь



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

E , кДж/моль

$\text{H} \cdots \text{FH}$ 29

$\text{H} \cdots \text{OH}_2$ 25

$\text{H} \cdots \text{NH}_3$ 17

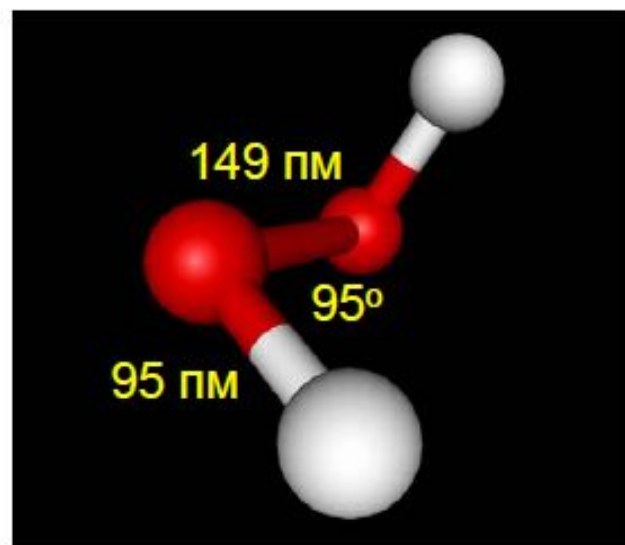
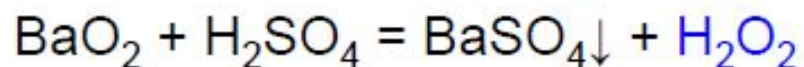
$\text{H} \cdots \text{SH}_2$ 7

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

Пероксид водорода

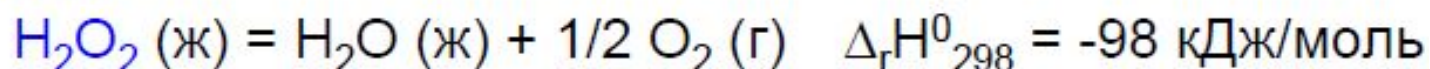
H_2O_2 бледно-голубая жидкость
 $T_{\text{пл.}} = -0.4 \text{ }^\circ\text{C}$
 $T_{\text{кип}} = 152 \text{ }^\circ\text{C}$ (с разложением)
 $\Delta_f G_{298}^0 = -120.5 \text{ кДж/моль}$
 $\mu = 1.57 \text{ D}$

Получение:

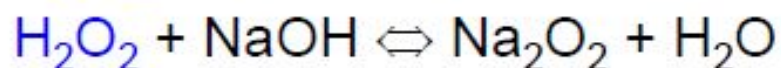
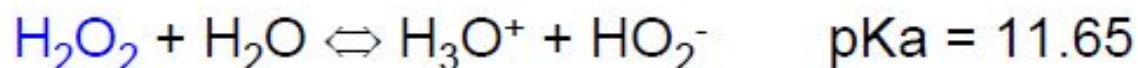


Пероксид водорода

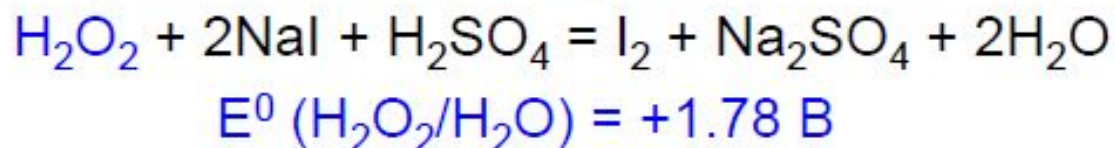
Разложение:



Кислота:



Сильный окислитель в кислой среде:



**В лекции использованы материалы профессора
химического факультета МГУ им. Ломоносова
Еремина Вадима Владимировича**

**Спасибо
за внимание!**