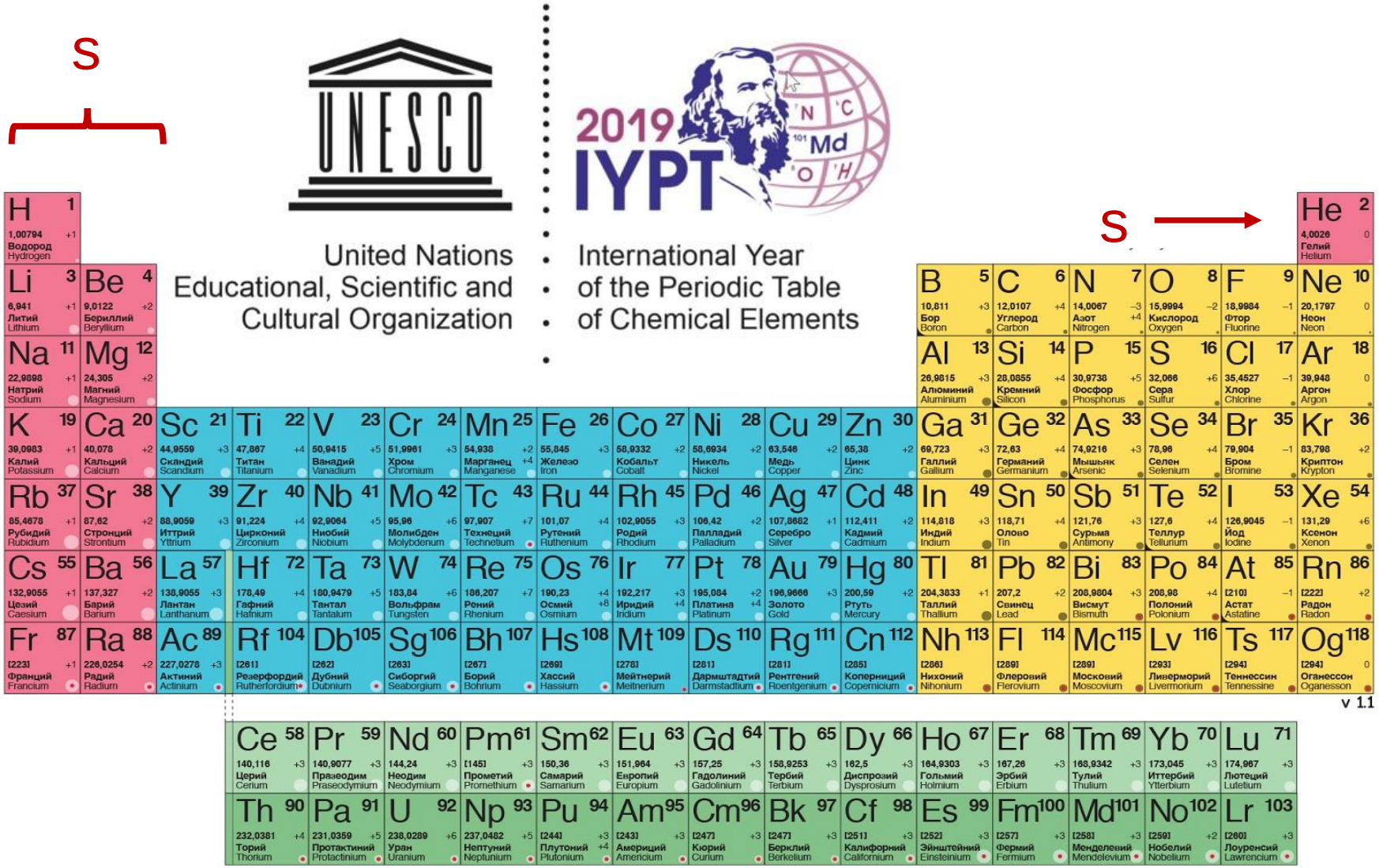
Элементы 1й группы Водород и щелочные металлы

Неорганическая химия, 1 курс, 2024/2025

S-элементы в Периодической системе



Водород – общие сведения

Простейший атом: 1 протон, 1 электрон

$1s^1$

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

	^{1}H	^{2}H (D)	^{3}H (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	½	1	½

$E_{св}$(H-H) – $E_{св}$(D-D) = 7.76 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)	$1\cdot10^{-14}$	$2\cdot10^{-15}$

D_2O

“тяжелая” вода

Свойства атомарного водорода

$$H^+ \xleftarrow{-e^-} H \xrightarrow{+e^-} H^-$$

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

$H - e^- = H^+$ (“протон”)

$H + e^- = H^-$ (гидрид)

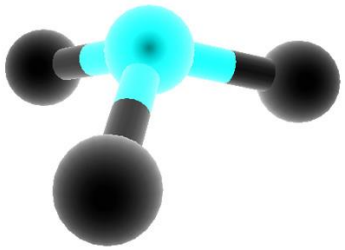
I_1 = 13.6 эВ (1312 кДж/моль)

A_e = 0.75 эВ (72.35 кДж/моль)

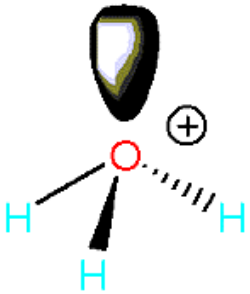
$H^+ + H_2O = H_3O^+$ (гидроксоний)

$H_3O^+ + H_2O \Leftrightarrow H_5O_2^+$

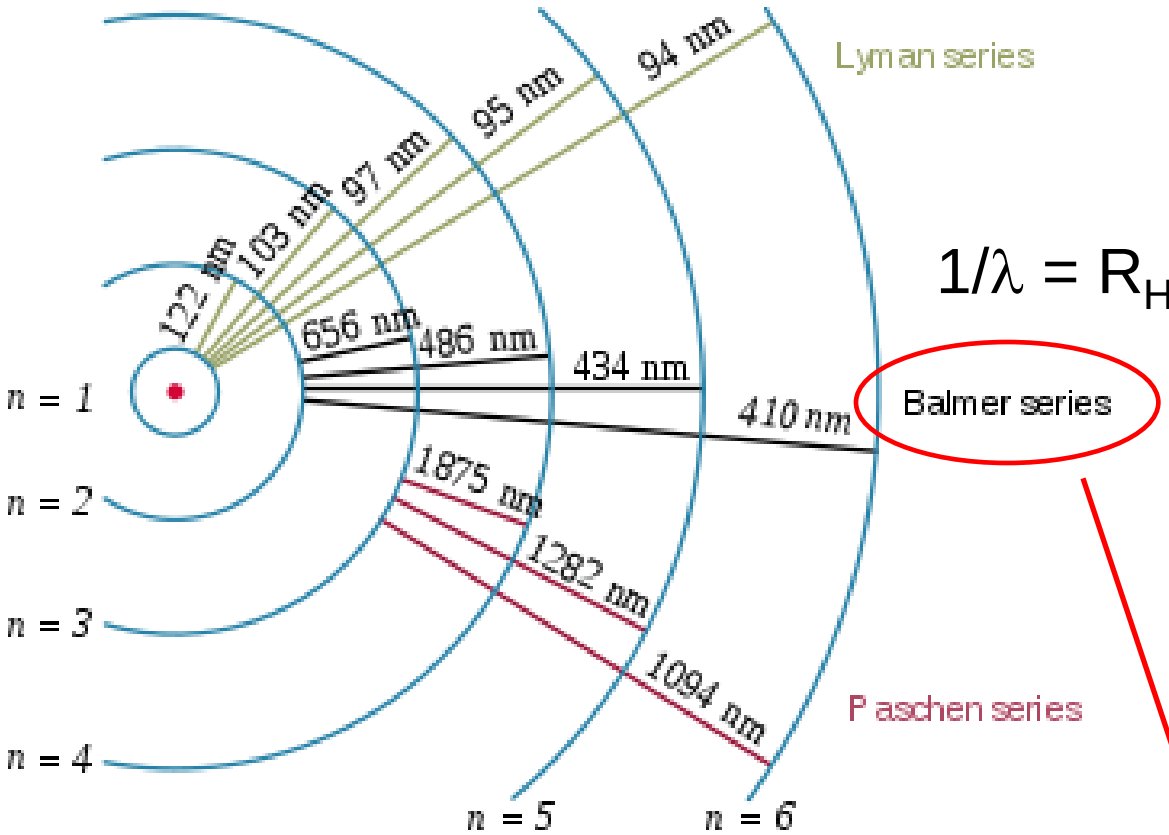
$\Delta_h H^0(298) = -1091$ кДж/моль



H_3O^+



Спектральные серии водорода



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

Спектр водорода в видимой области

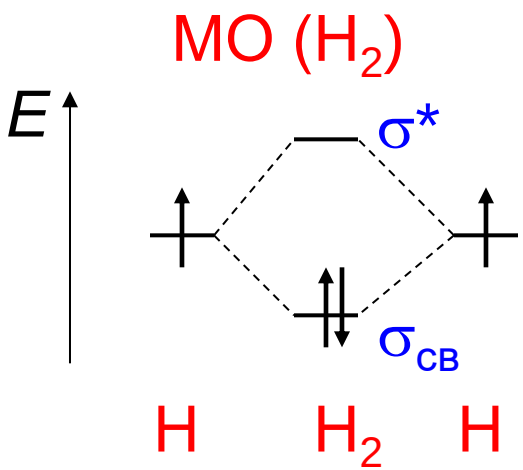
Молекулярный водород

H_2 газ без цвета, запаха и вкуса

Плохо растворим во всех растворителях

Т.пл. = –259.3 °C (13.7 К); Т.кип. = –252.7 °C (20.3 К)

$\Delta_{ат}H^0_{298}$ = 435 кДж/моль



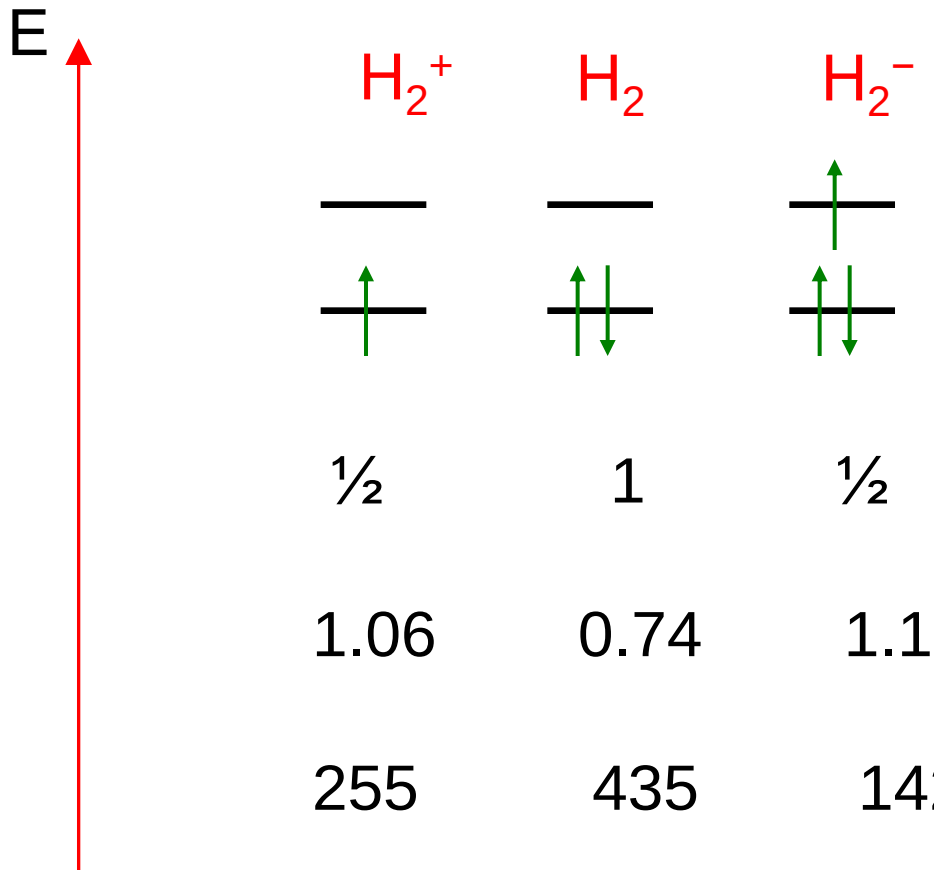
d(H−H) = 74 pm

Молекулярные ионы:

H_2^+: $(\sigma_{св})^1$ к.с. = 1/2

H_2^-: $(\sigma_{св})^2(\sigma^*)^1$ к.с. = 1/2

Двухатомные молекулы и ионы



	H_2^+	H_2	H_2^-
К.С.	½	1	½
d, Å	1.06	0.74	1.12
E, кДж/моль	255	435	142

Получение и свойства водорода

1. Получение в промышленности

$$CH_4 + H_2O(\text{газ}) \xrightarrow[\textbf{Ni}]{\textbf{1250 K}} CO + 3H_2$$ (риформинг)

$$C(\text{тв}) + H_2O(\text{газ}) \xrightarrow{\textbf{1300 K}} CO + H_2$$ (генераторный газ)

$\Delta_r H^0_{298} = 131$ кДж/моль

$$CO + H_2O(\text{газ}) \xrightarrow[\textbf{Fe}_3\textbf{O}_4]{\textbf{675 K}} CO_2 + H_2$$

$\Delta_r H^0_{298} = -41$ кДж/моль

Получение и свойства водорода

2. Получение в лаборатории

$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow$

$Zn + H_2SO_4(p) = ZnSO_4 + H_2\uparrow$

$2Al + 10H_2O + 2NaOH = 2Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] + 3H_2\uparrow$

$2H_2O \xrightarrow{\lightning} 2H_2 + O_2$ Электролиз воды

3. Низкая реакционная способность

$T_{ат} = 2000$ К.

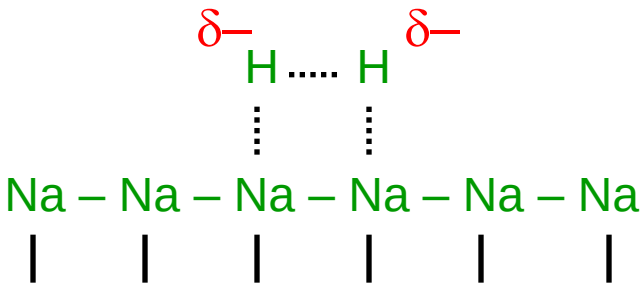
На холоду в темноте реагирует только с F_2

$H_2 + F_2 = 2HF$ (очень бурно)

Получение и свойства водорода

4. Активация гомолитической диссоциации

$$2Na + H_2 = 2NaH$$

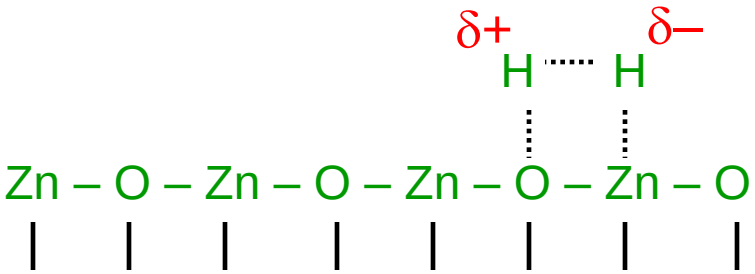


5. Активация гетеролитической диссоциации

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[\textbf{500 К}]{\textbf{ZnO, 5 атм}} CH_3OH$$

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

$$MoO_3 + H_2 = MoO_2 + H_2O$$



$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow{\textbf{Al}_2\textbf{O}_3\textbf{, Fe}_2\textbf{O}_3} 2NH_3$$

Получение и свойства водорода

6. Инициация радикалов

$$H_2 \longrightarrow 2H^{\bullet}$$

$$H_2 + O_2 \longrightarrow 2OH^{\bullet}$$

} инициирование

1) t^o
2) $h\nu$
3) ⚡

$$H^{\bullet} + O_2 \longrightarrow OH^{\bullet} + O^{\bullet\bullet}$$

$$O^{\bullet\bullet} + H_2 \longrightarrow OH^{\bullet} + H^{\bullet}$$

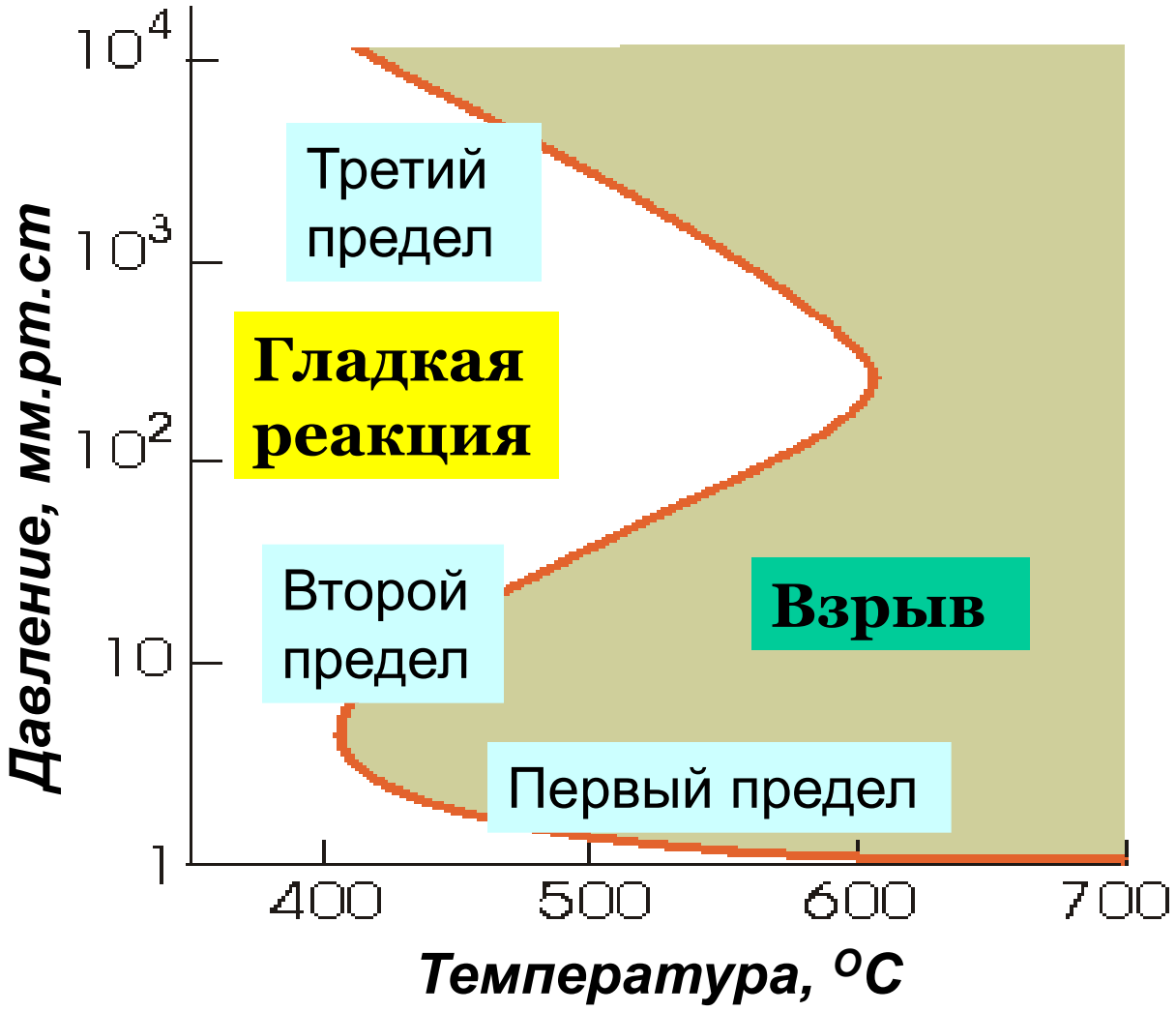
} разветвление

$$OH^{\bullet} + H_2 \longrightarrow H_2O + H^{\bullet}$$ развитие

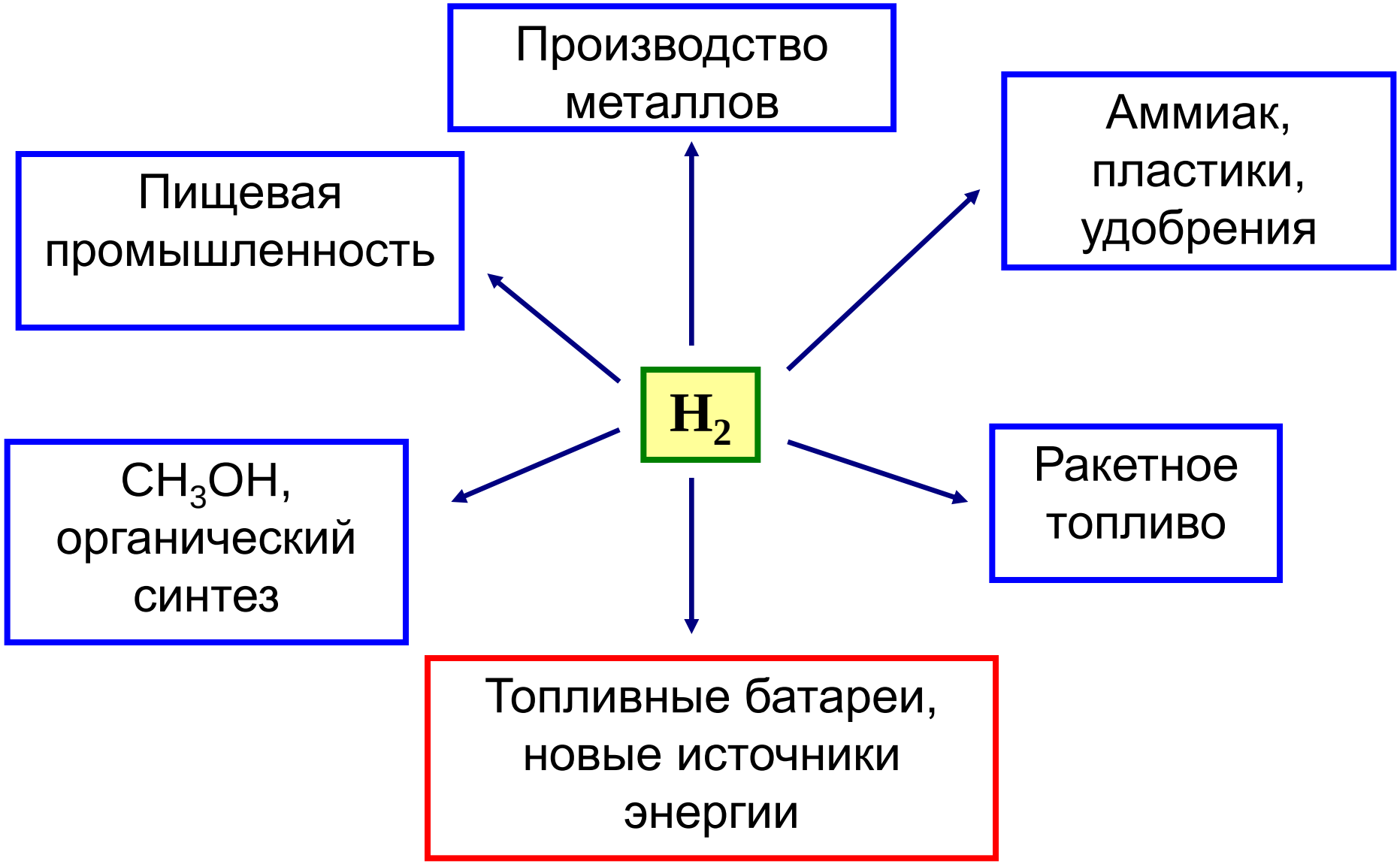
Цепные реакции

Взрывоопасность водорода

Для реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$



Применение водорода



Образование химической связи

$\chi^p(H) = 2.1$

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

E(H−H) = 435 кДж/моль

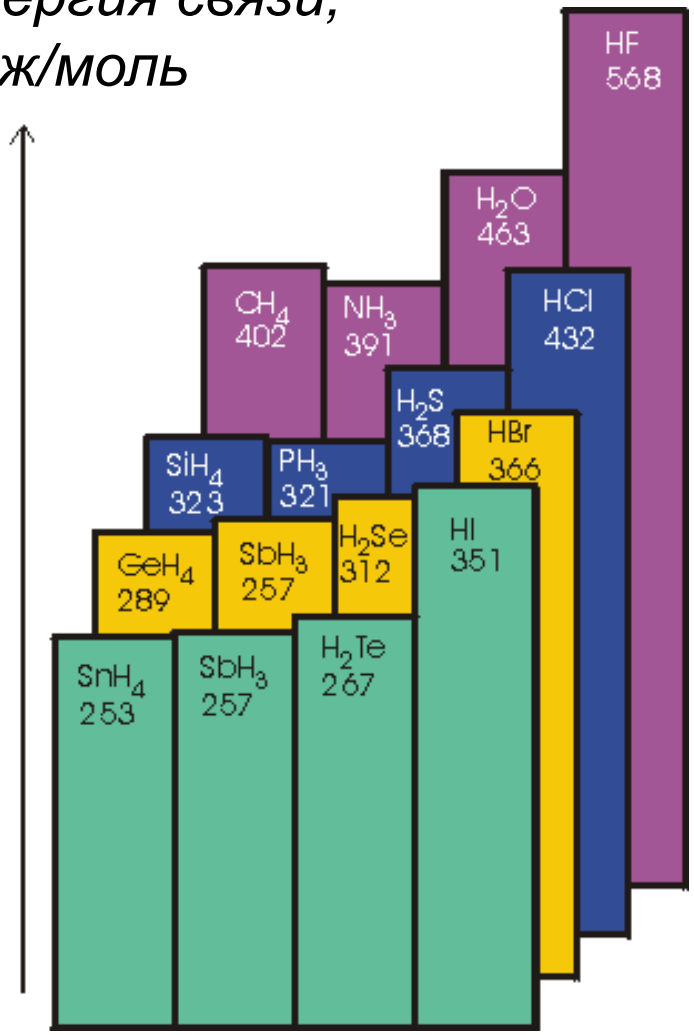
$\chi(H) > \chi(Э)$ $Э^{\delta+} \cdots H^{\delta-}$

BeH_2

$\chi(H) < \chi(Э)$ $Э^{\delta-} \cdots H^{\delta+}$

H_2S

Энергия связи, кДж/моль



Водородная связь

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

E, кДж/моль	
H ··· FH	29
H ··· OH_2	25
H ··· NH_3	17
H ··· SH_2	7

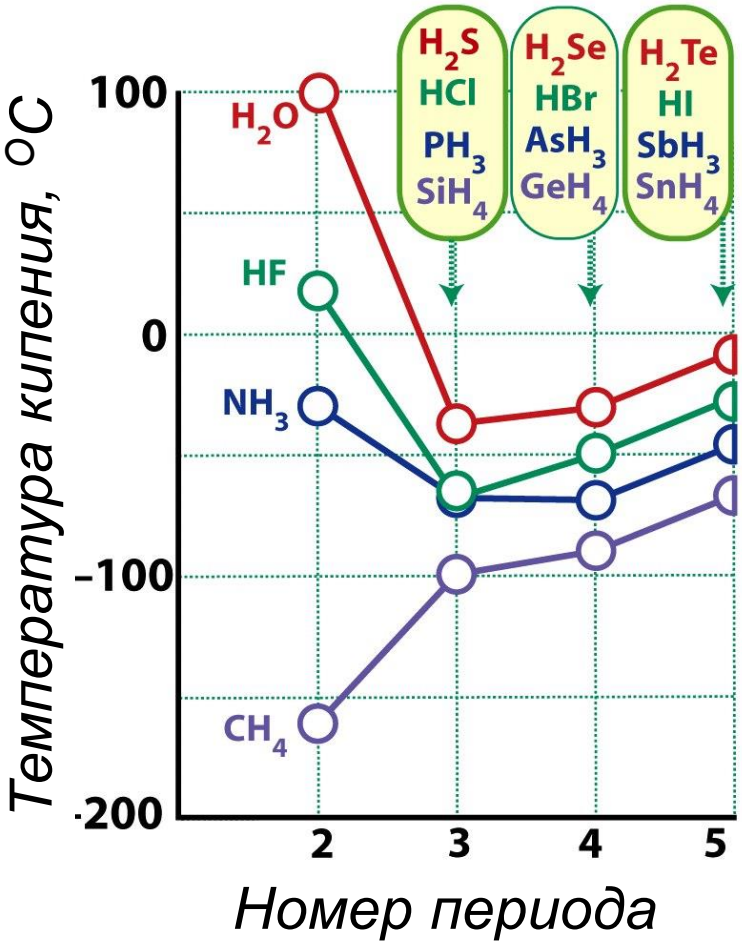
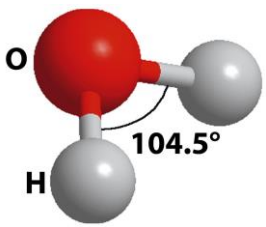
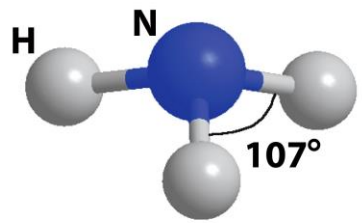


Figure 9-4
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

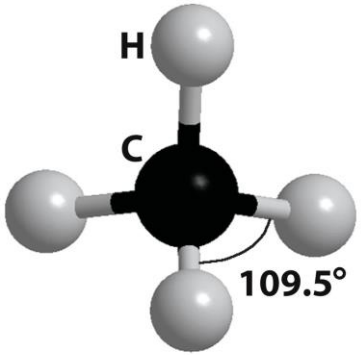
Водородная связь



вода



аммиак



метан

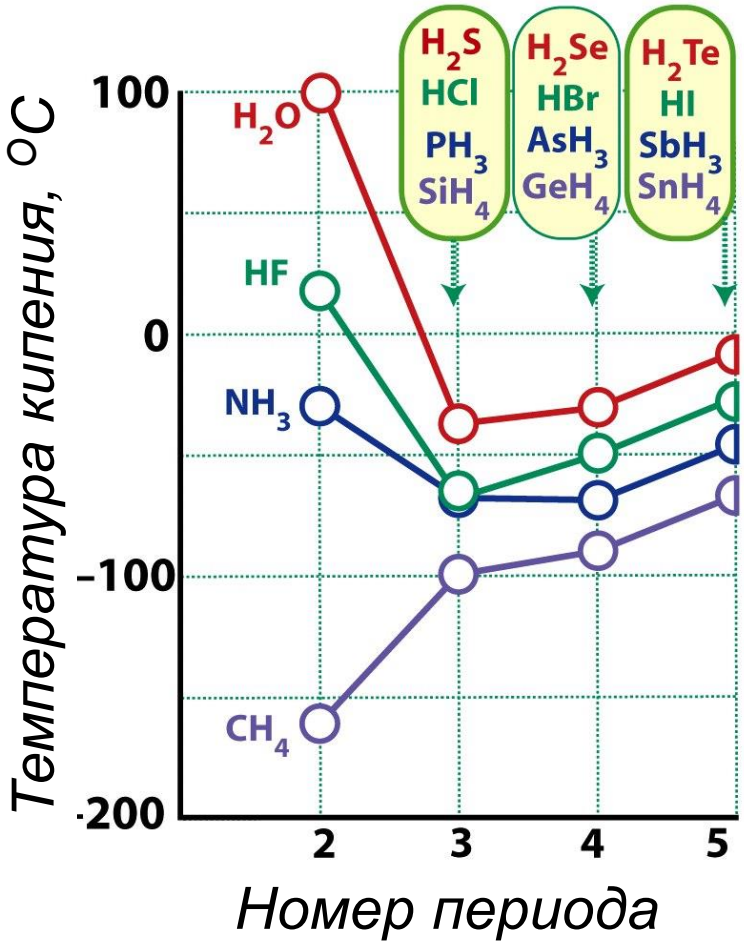


Figure 9-4
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Гидриды

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
2	Li	Be											B	C	N	O	F	He 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

полимерные

неизвестны

металлические

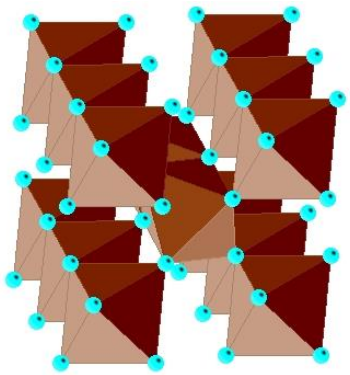
молекулярные

Гидриды

1. Солеобразные гидриды

$2Li + H_2 = 2LiH$ (т.пл. 680 ^oC)

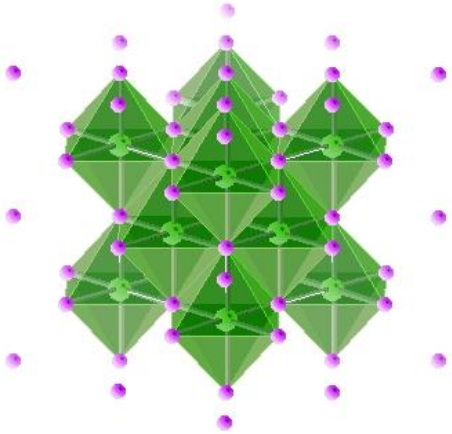
$NaH + H_2O = NaOH + H_2$



MgH_2

$$4LiH + AlCl_3 \xrightarrow{Et_2O} Li[AlH_4] + 3LiCl\downarrow$$

$$4NaH + BCl_3 \xrightarrow{THF} Na[BH_4] + 3NaCl\downarrow$$



NaH

Солеобразные гидриды обладают структурами галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов:

Ионные соединения!

Гидриды

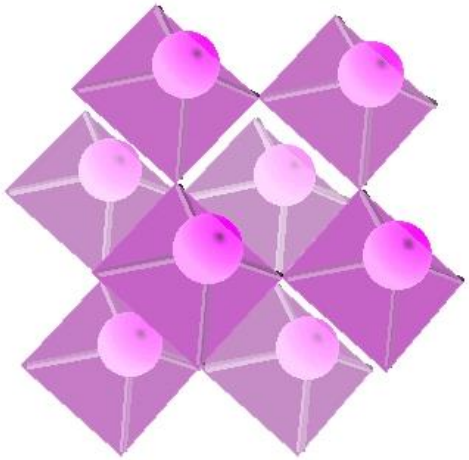
2. Металлические гидриды

Металлическая проводимость, нестехиометрия

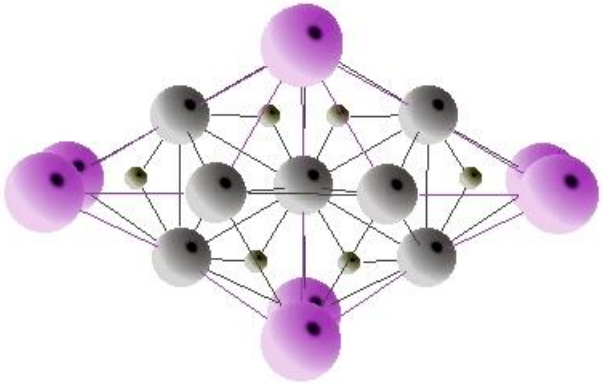
$Yb + H_2 = YbH_2$

$YbH_2 + 0.86[H] \xrightarrow{Pd} YbH_{2.86}$

$LaNi_5 + 3H_2 \underset{t}{\overset{P}{\rightleftarrows}} LaNi_5H_6$ (хранение водорода)



ZrH_x



$LaNi_5H_6$

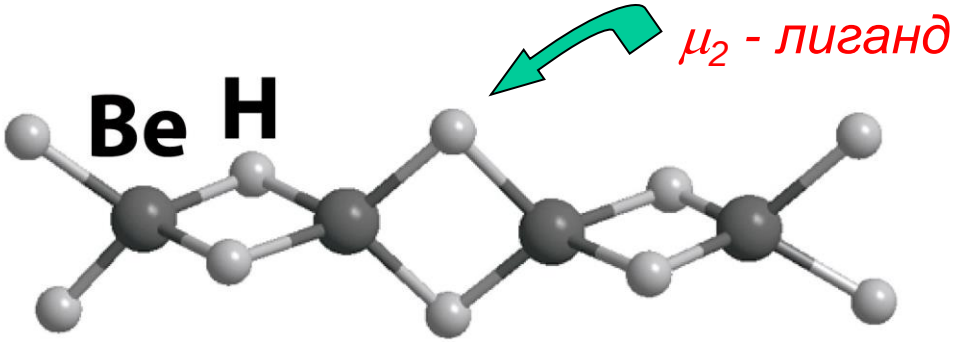
Гидриды

3. Полимерные гидриды

Устойчивы к действию воды и разбавленных кислот

$$2ZnI_2 + LiAlH_4 \xrightarrow{Et_2O} 2ZnH_2 + LiI + AlI_3$$

$$4CuSO_4 + 3H_3PO_2 + 6H_2O = 4CuH + 3H_3PO_4 + 4H_2SO_4$$



1 BeH_2

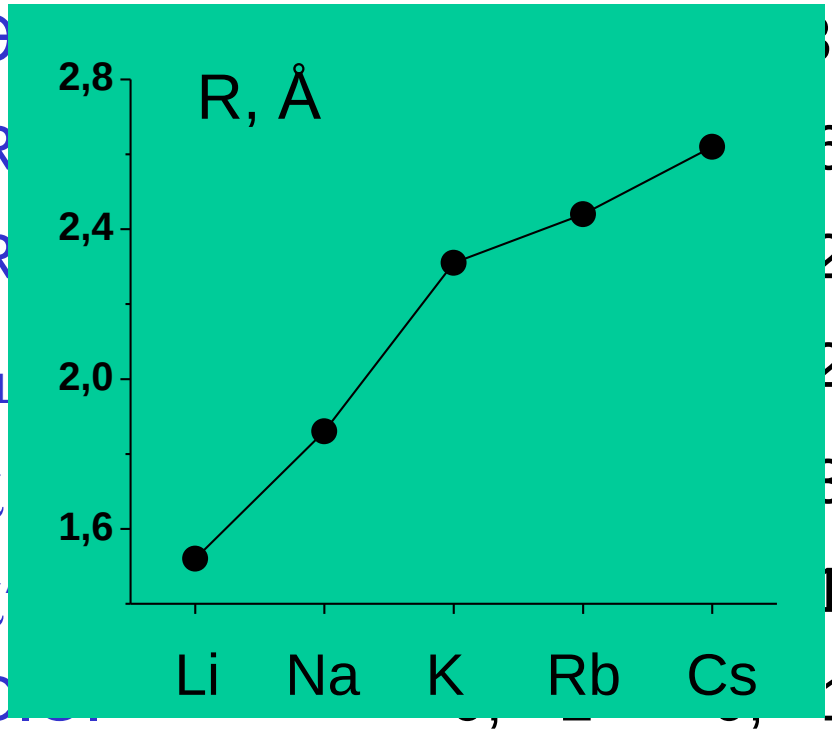
Structure 11-1
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

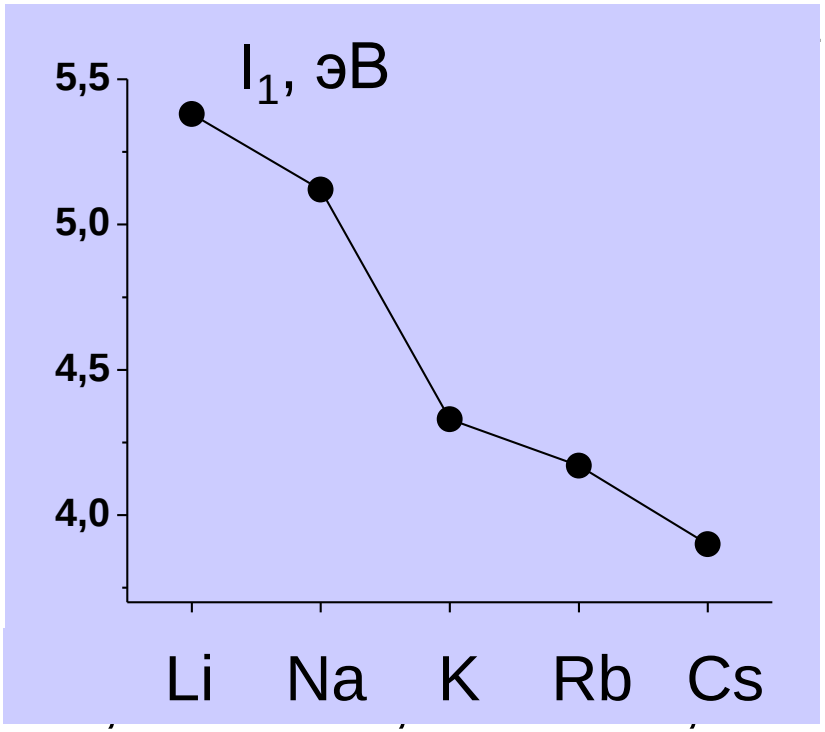
Свойства элементов 1 группы

	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
С.О.	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1

Свойства элементов 1 группы

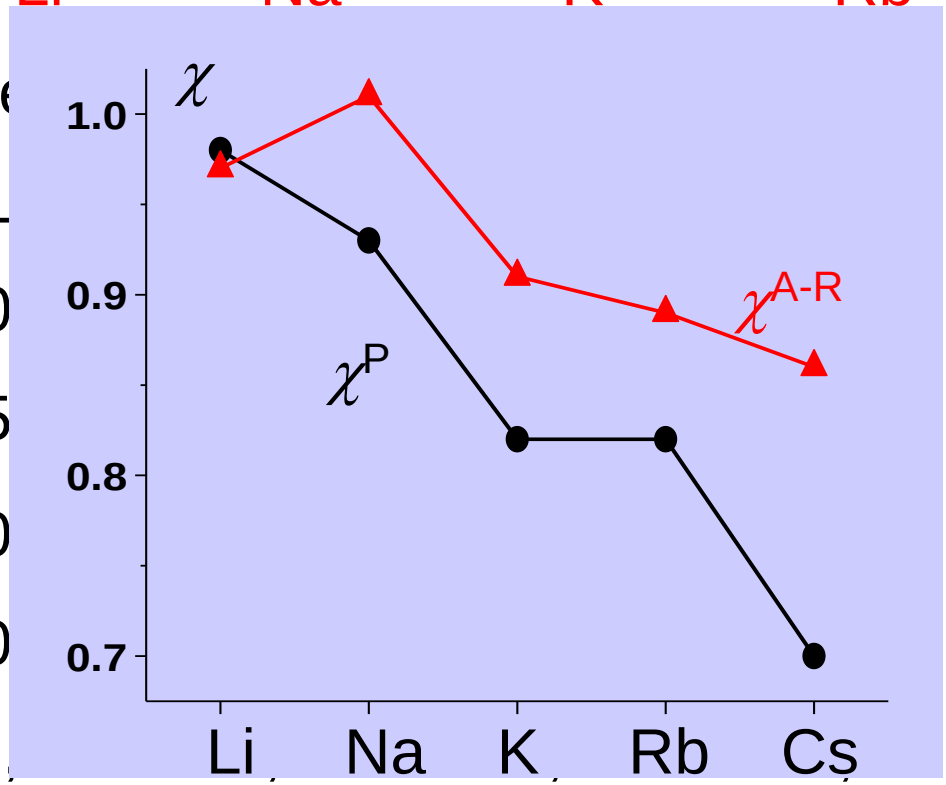
Li Na K Rb Cs





Свойства элементов 1 группы

	Li	Na	K	Rb	Cs
Электр. конф.	[He			1	[Xe]6s^1
R_M (Å)	1				2.62
R_{M^+} (Å)	0				1.70
I_1 (эВ)	5				3.90
χ^P	0				0.70
χ^{A-R}	0				0.86
С.О.	0,				0, +1



Свойства элементов 1 группы

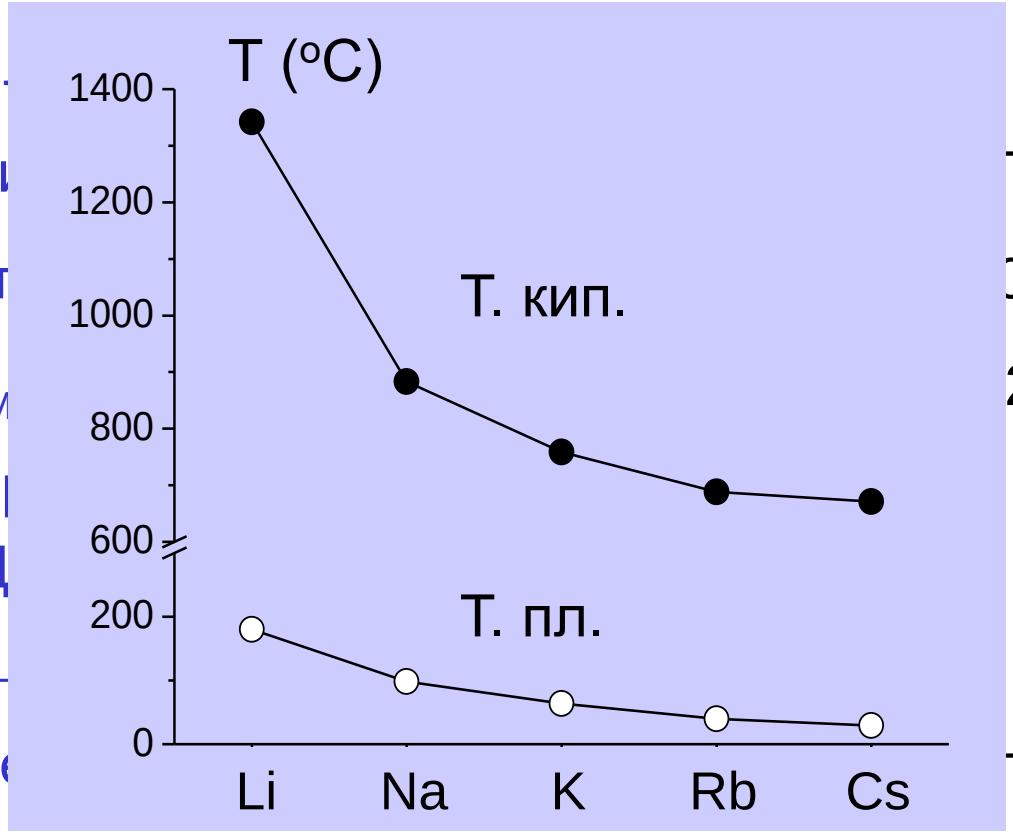
	Li	Na	K	Rb	Cs
Электр. конф.	[He]$2s^1$	[Ne]$3s^1$	[Ar]$4s^1$	[Kr]$5s^1$	[Xe]$6s^1$
R_M (Å)	1.52	1.86	2.31	2.44	2.62
R_{M^+} (Å)	0.74	1.02	1.38	1.49	1.70
I_1 (эВ)	5.38	5.12	4.33	4.17	3.90
χ^P	0.98	0.93	0.82	0.82	0.70
χ^{A-R}	0.97	1.01	0.91	0.89	0.86
С.О.	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1

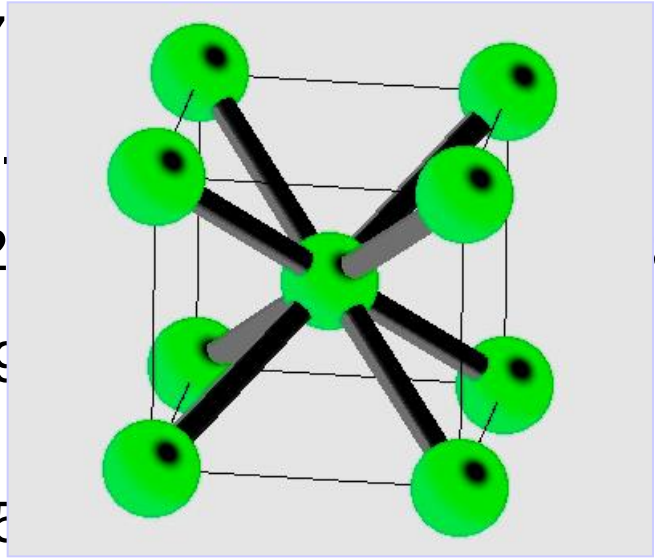
Свойства щелочных металлов

	Li	Na	K	Rb	Cs
Т.пл. (^oC)	180	98	64	40	29
Т.кип. (^oC)	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
$\Delta_{ат}H^0_{298}$ (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
Т.п.			64	40	29
Т.ки			7		
d (г			0.		
E м			2		
$\Delta_{ат}$ (кД			9		
E_{M-}			5		
Цве			етовый	Розовый	Голубой



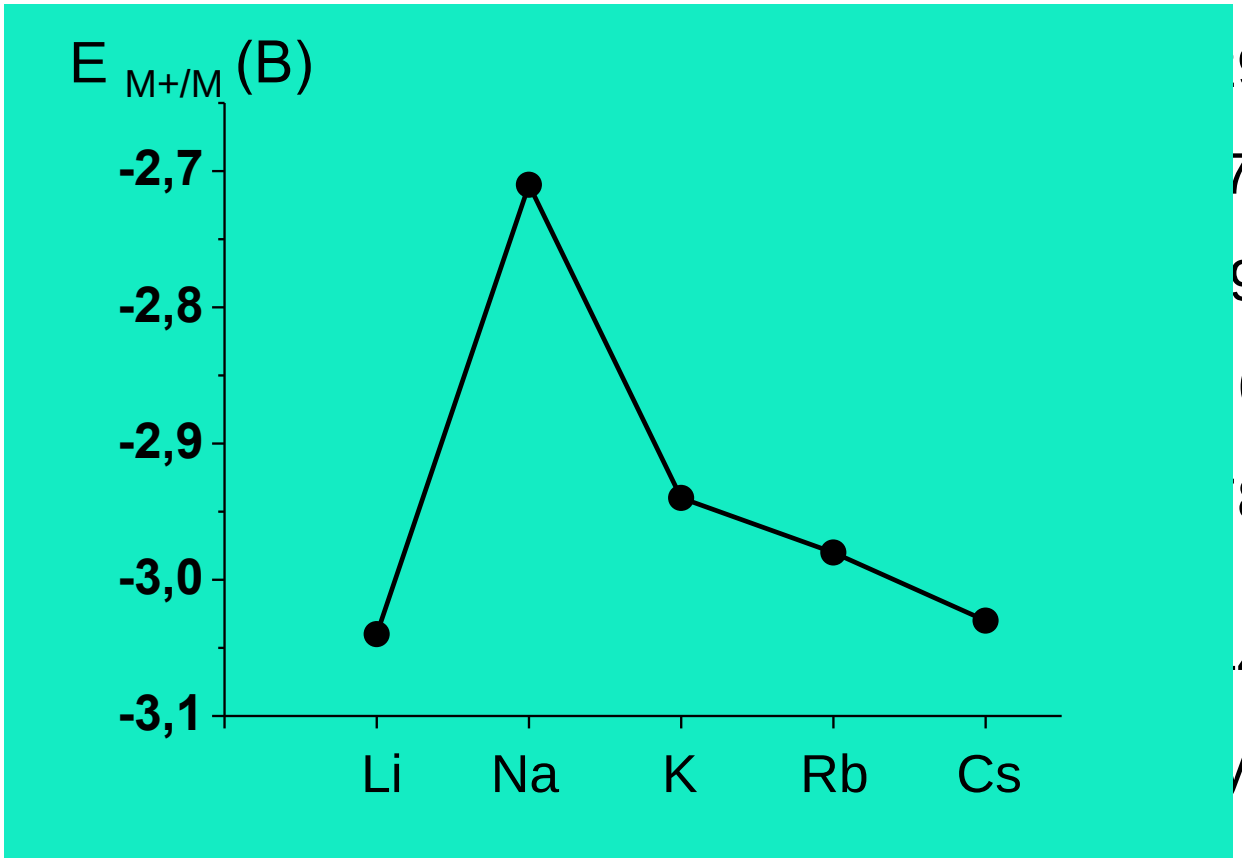


Свойства щелочных металлов

	Li	Na	K	Rb	Cs
Т.пл. (^oC)	180	98	64	40	29
Т.кип. (^oC)	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
$\Delta_{ат}H^0_{298}$ (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
Т.пл. (°C)					9
Т.кип. (°C)					71
d (г/см^3)					90
$E_{M^+/M}$ (В)					03
$\Delta_{ат}H^0_{298}$ (кДж/моль)					8
E_{M-M} (кДж/моль)					4
Цвет в пламени					убой



Свойства щелочных металлов

	Li	Na	K	Rb	Cs
Т.пл. (^oC)	180	98	64	40	29
Т.кип. (^oC)	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
$\Delta_{ат}H^0_{298}$ (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 $LiAlSi_2O_6$

Na Галит NaCl

Мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$

Чилийская селитра $NaNO_3$

Бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

Криолит Na_3AlF_6

K Сильвин KCl

Карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Сильвинит $KCl \cdot NaCl$

Rb, Cs

Сопутствуют калию

Галит

Чилийская селитра

Минералы щелочных металлов

Li Сподумен $LiAlSi_2O_6$

Na Галит NaCl

Мирабилит Na_2S

Чилийская селит

Бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10$

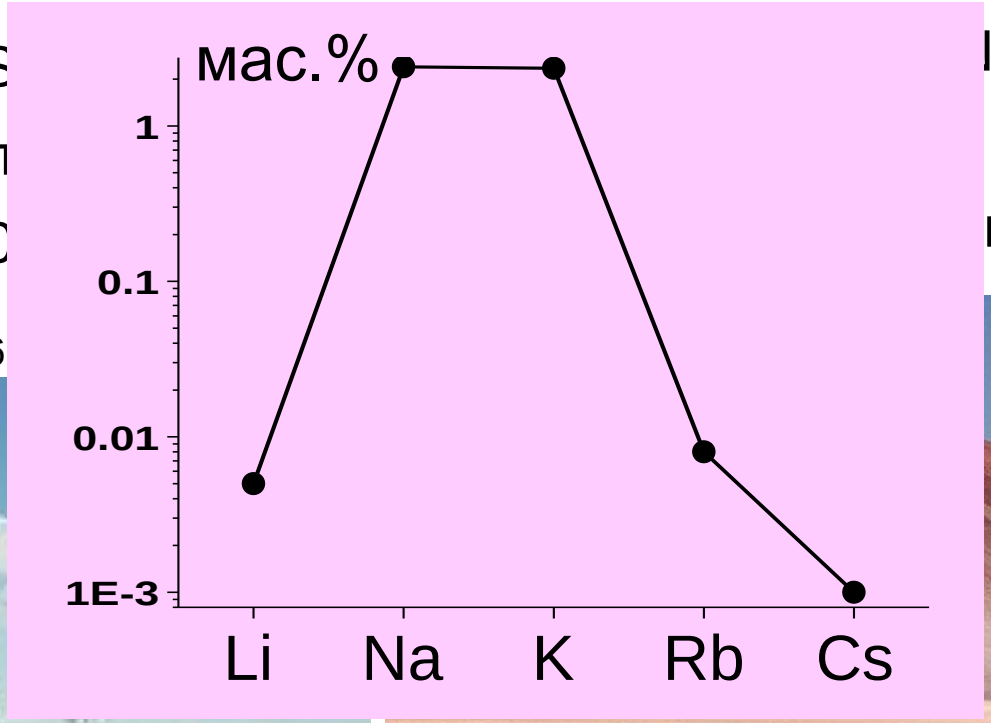
Криолит Na_3AlF_6

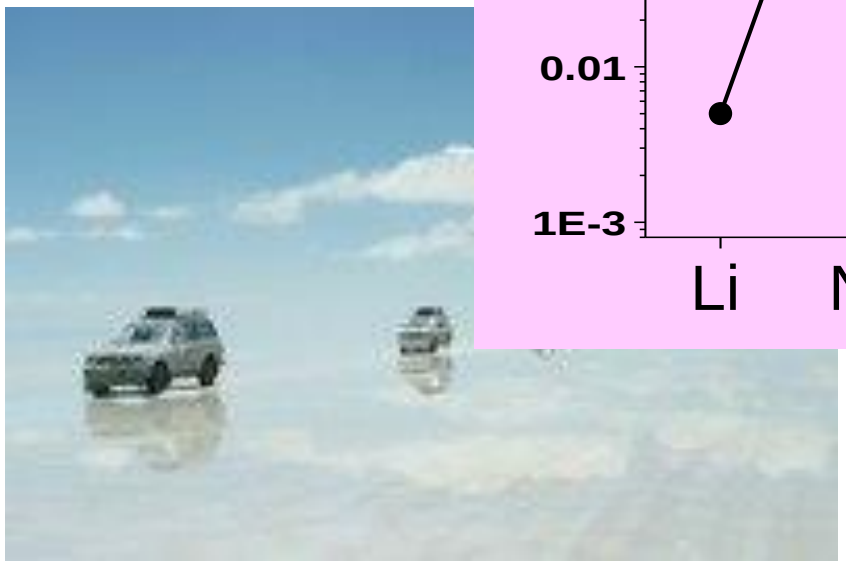
K Сильвин KCl

Карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$

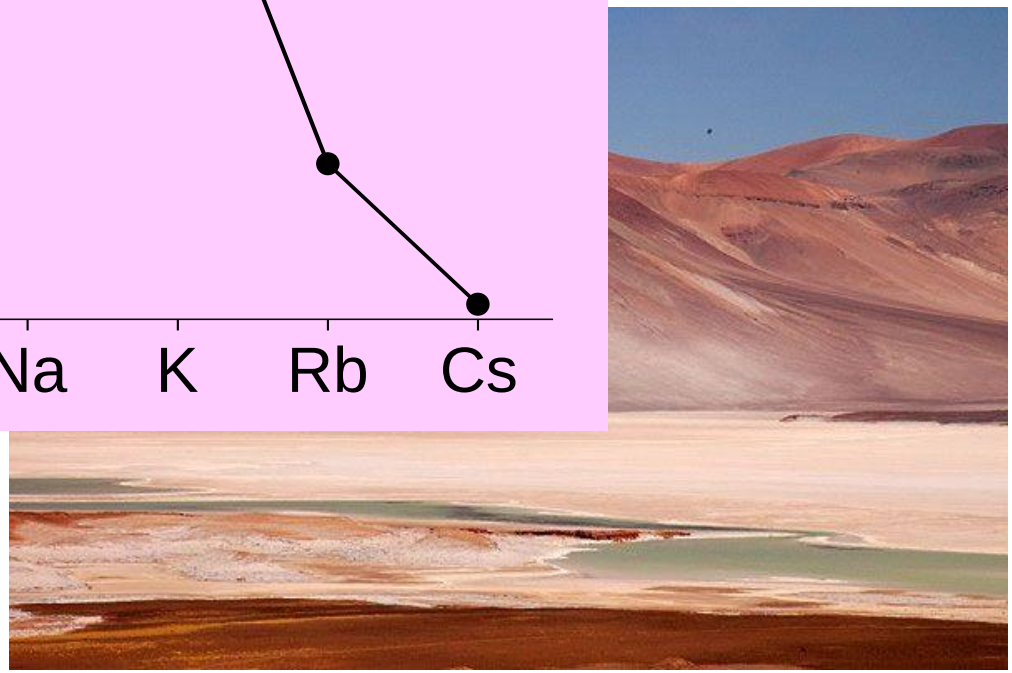
aCl

ию





Галит



Чилийская селитра

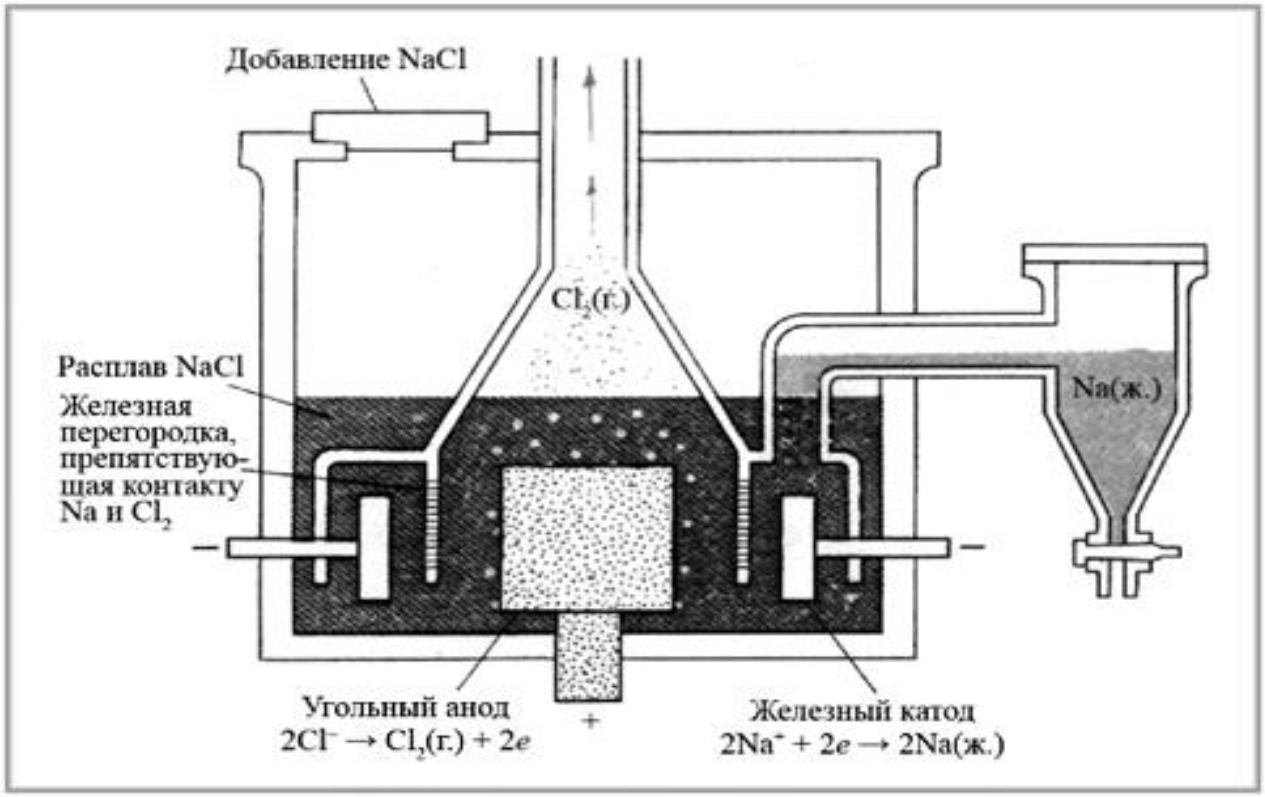
Получение щелочных металлов

Промышленное получение <u>натрия</u> (процесс Даунса):

Электролиз расплава NaCl + $CaCl_2$ при 580°C

На катоде: Na^+(ж) + e^- = Na(ж)

На аноде: $2Cl^-$(ж) = Cl_2(г) + $2e^-$



Получение щелочных металлов

Получение <u>других щелочных металлов</u>:

$2Li_2O + Si + 2CaO = Ca_2SiO_4 + 4Li$

$2LiCl \xrightarrow{\lightning} 2Li + Cl_2$

$KOH + Na = NaOH + K$ (N_2, 350 ^oC)

$2KF + CaC_2 = CaF_2 + 2C + 2K$

$2RbCl + Ca = CaCl_2 + 2Rb$

$2Cs_2CO_3 + Zr = ZrO_2 + 2CO_2 + 4Cs$

Кристаллы Cs

Применение щелочных металлов

1. Li: источники тока, аккумуляторы

   Li_xCoO_2, $LiFePO_4$, Li_xTiS_2
2. Li: легкие сплавы Li-Mg-Al, Li-Al-Cu
3. Na: в химической промышленности
4. Na: в пищевой промышленности

   NaCl, Na_2CO_3, производные органических кислот
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)

$4Li + O_2 = 2Li_2O$ оксид

$2Na + O_2 = Na_2O_2$ пероксид

$K + O_2 = KO_2$ надпероксид

Известен $Cs_4O_6 \equiv Cs_4(O_2^{2-})(O_2^{-})_2$ пероксид-надпероксид

2. Взаимодействие с водой

$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$ бурно для <u>всех</u> металлов

3. Образование озонидов

$6KOH(тв) + 4O_3 = 2KOH \cdot H_2O + O_2 + 4KO_3$ взрывчаты!

Основные химические свойства

4. Окисление галогенами

$2Na + Cl_2 = 2NaCl$ бурно для <u>всех</u> металлов и галогенов

5. Образование солеобразных гидридов

$2Na + H_2 = 2NaH$

6. Растворение в жидком аммиаке

$2Na + 2NH_3(ж) = H_2 + 2NaNH_2$

7. Растворение в кислотах

$2Na + 2HCl = 2NaCl + H_2$

$2Na + 2CH_3COOH = 2CH_3COONa + H_2$

$8Na + 10HNO_3\ (30\%) = 8NaNO_3 + N_2O + 5H_2O$

Особые свойства лития

1. Литий реагирует с азотом, образуя устойчивый нитрид

$$6Li + N_2 = 2Li_3N$$

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

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

$$2LiNO_3 + Na_2HPO_4 = Li_2HPO_4\downarrow + 2NaNO_3$$

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

$$2LiOH = Li_2O + H_2O \qquad (900^oC)$$

$$Li_2CO_3 = Li_2O + CO_2 \qquad (800^oC)$$

5. Литий не образует квасцов

Особые свойства рубидия и цезия

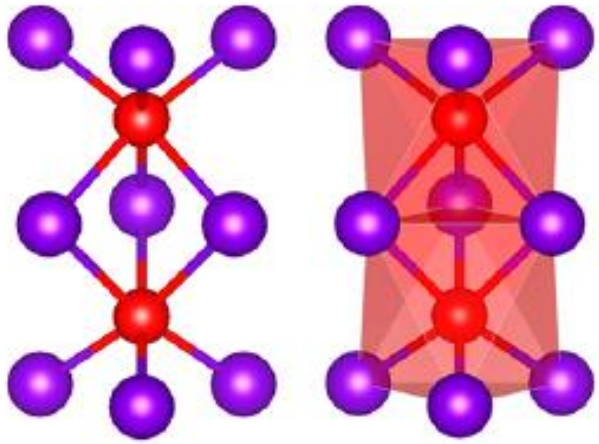
Образуют субоксиды

$Rb_2CO_3 + 7Rb = Rb_9O_2 + CO$

d(M−O) = 350-400 pm

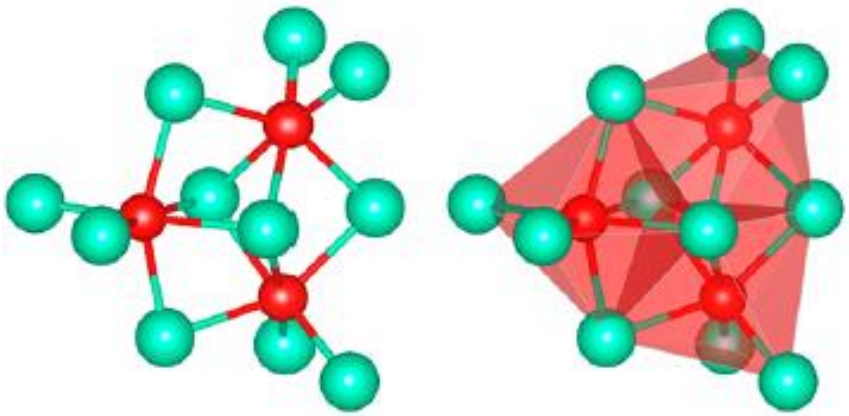
Аналогично:

Rb_6O, $Cs_{11}O_3$, Cs_4O, Cs_7O



Rb_9O_2

$(Rb^+)_9(O^{2-})_2(e^-)_5$

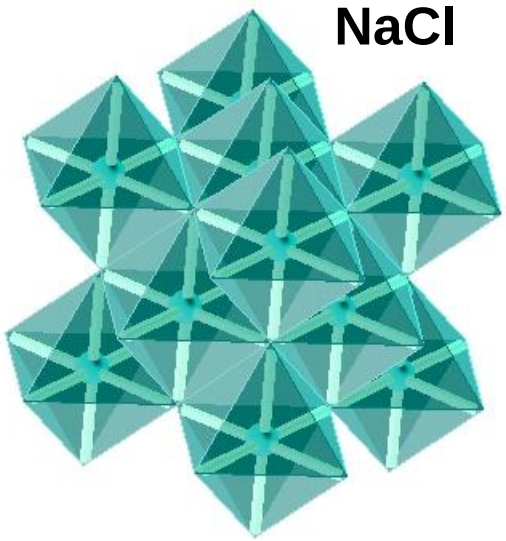


$Cs_{11}O_3$

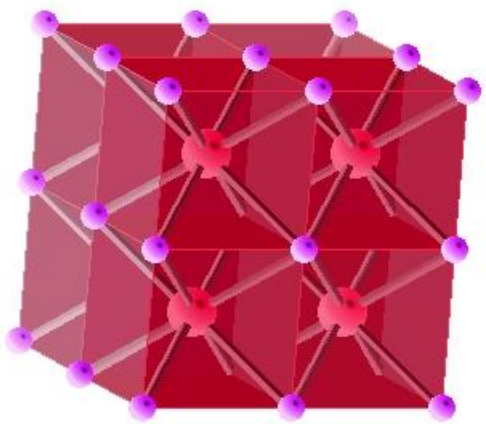
$(Cs^+)_{11}(O^{2-})_3(e^-)_5$

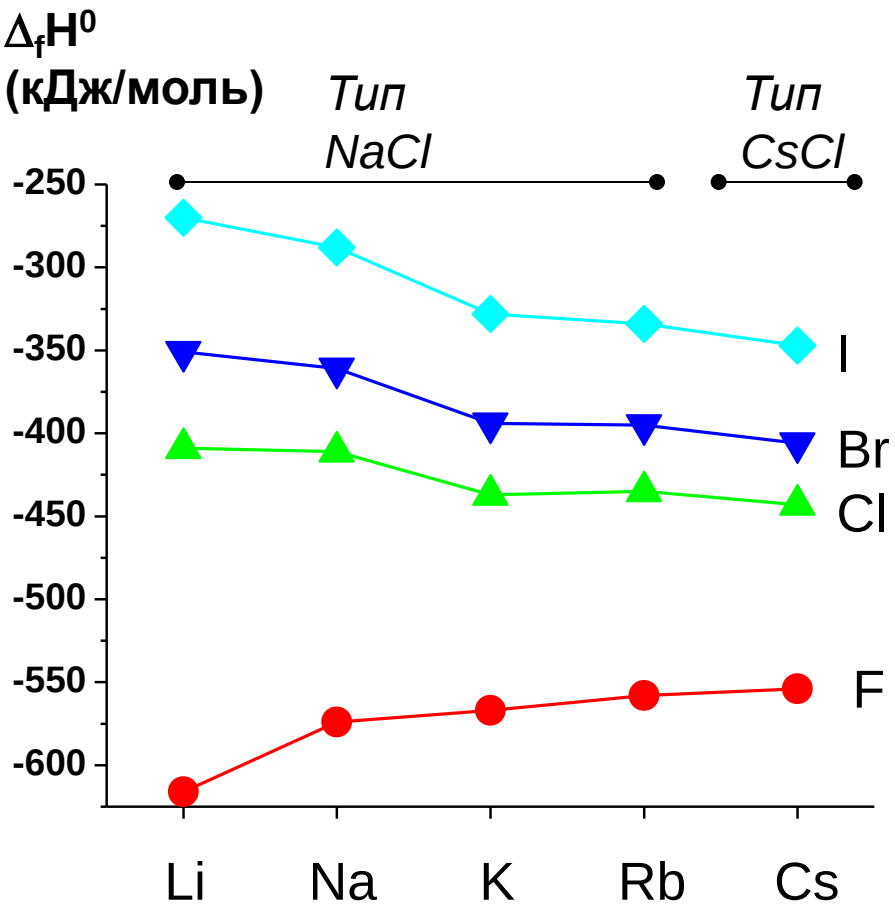
Галогениды щелочных металлов

NaCl



CsCl





Оксиды, пероксиды и гидроксиды

1. Получение оксидов:

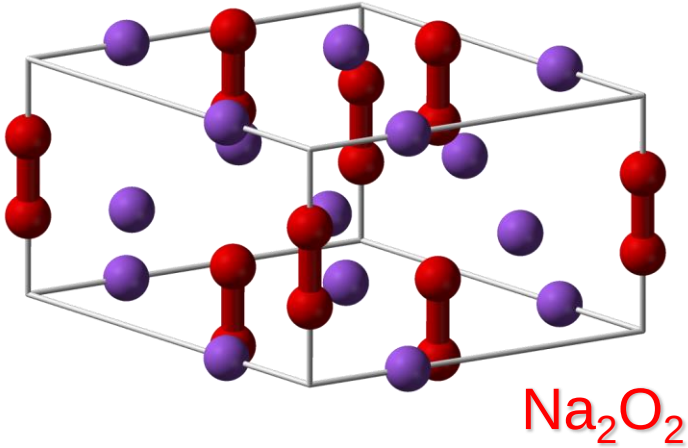
$2Li + O_2 = Li_2O$ только для Li

$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O$

$2NaNO_2 + 6Na = 4Na_2O + N_2$

$5NaN_3 + NaNO_3 = 3Na_2O + 8N_2$

$2NaOH + 2Na = 2Na_2O + H_2$



$KO_2 + 3K = 2K_2O$ аналогично Rb, Cs

2. Взаимодействие оксидов и пероксидов с водой:

$Na_2O + H_2O = 2NaOH$

$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2$

$2KO_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2O_2 + O_2$

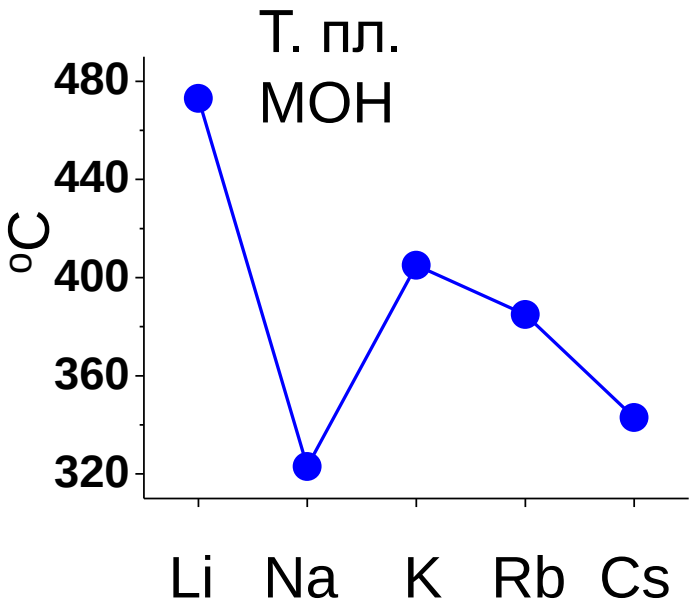
Оксиды, пероксиды и гидроксиды

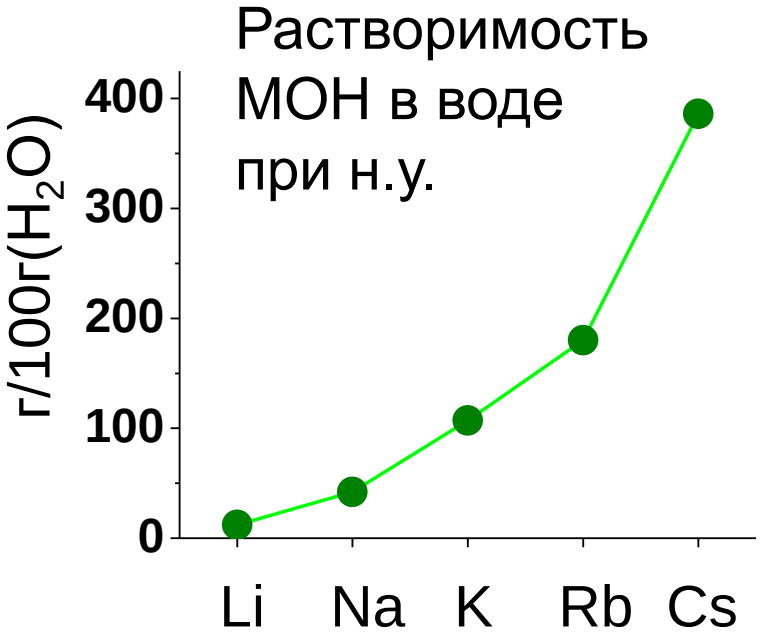
3. Окислительные свойства пероксидов:

$4KO_2 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + 3O_2$ $\qquad$ $Na_2O_2 + CO = Na_2CO_3$

$4Na_2O_2 + PbS + 4H_2SO_4 = PbSO_4 + 4Na_2SO_4 + 4H_2O$

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





MOH – 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: $2H_2O + 2e^- = 2OH^- + H_2$
На аноде: $2Cl^- = Cl_2(г) + 2e^-$

Суммарно: $2NaCl + 2H_2O = 2NaOH + Cl_2 + H_2$

Получение <u>соды</u> методом Сольвэ
(*свыше 30 млн. тонн в год*):

1. Насыщение рассола аммиаком и углекислым газом

$2NaCl + 2CO_2 + 2NH_3 + 2H_2O = 2NH_4Cl + 2NaHCO_3$

2. Разложение бикарбоната натрия

$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$

Малорастворимые соли

1. Только Li образует много нерастворимых солей

Li_2CO_3, LiF, Li_3PO_4, …

2. Нерастворимые соли Na:

$NaNO_3 + K[Sb(OH)_6] = Na[Sb(OH)_6]\downarrow + KNO_3$

$3Zn[UO_2(CH_3COO)_3]_2 + 2NaCl + 6H_2O =$

$2NaZn[UO_2(CH_3COO)_3]_3 \cdot 6H_2O\downarrow + ZnCl_2$

желтый осадок

3. Нерастворимые соли K, Rb, Cs однотипны

$NaClO_4 + KCl = KClO_4\downarrow + NaCl$

$Na_2[PtCl_6] + RbNO_3 = Rb_2[PtCl_6]\downarrow + NaNO_3$

$NaMnO_4 + CsCl = CsMnO_4\downarrow + NaCl$

Также известны $M_3[Co(NO_2)_6]$, $M_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$

Биологическая роль Na, K

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

Транспорт катионов *<u>против</u>* концентрации, используется при проведении нервного импульса

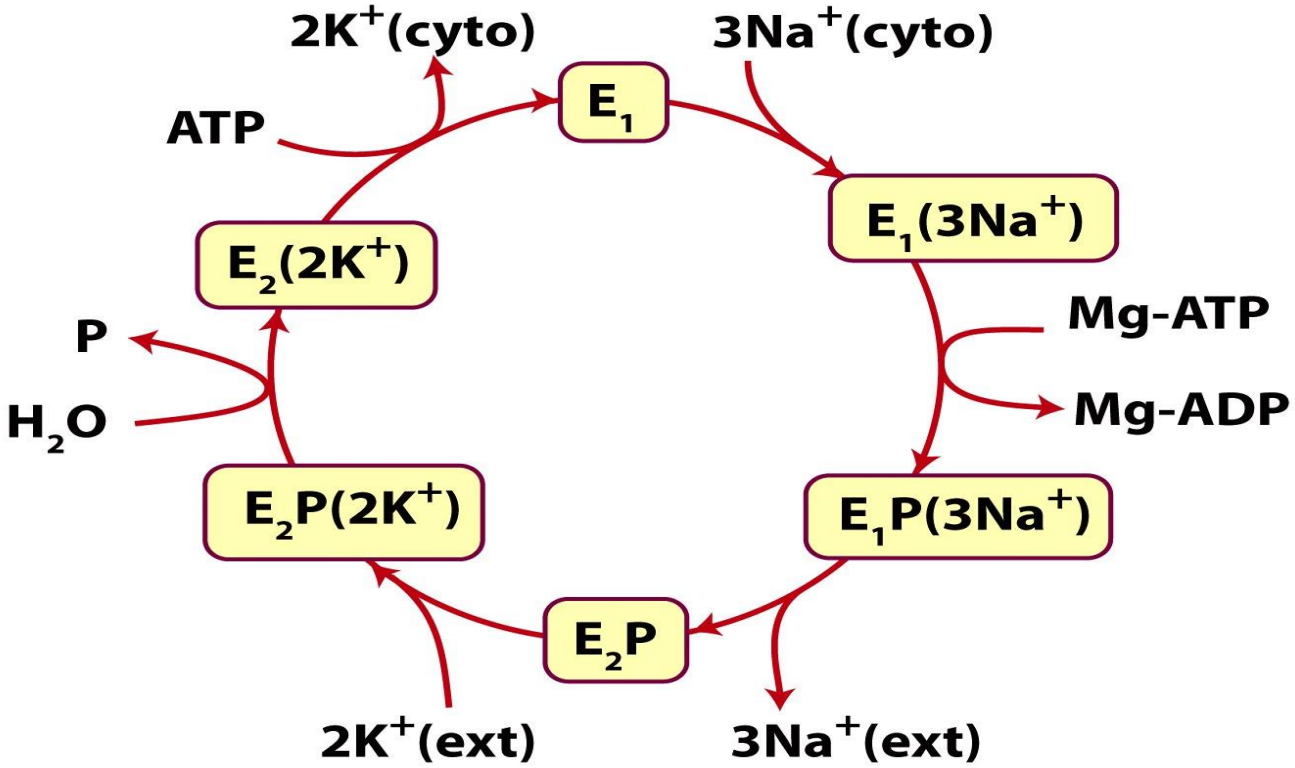


Figure 26-6
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong