

ЗАНЯТИЕ 2.

Химия s-элементов. Химические свойства и реакционная способность IA группы-элементов.

Положение в периодической системе химических элементов

Щелочные металлы расположены в главной подгруппе первой группы периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева (или просто в 1 группе в длиннопериодной форме ПСХЭ). Это литий Li, натрий Na, калий K, цезий Cs, рубидий Rb и франций Fr.

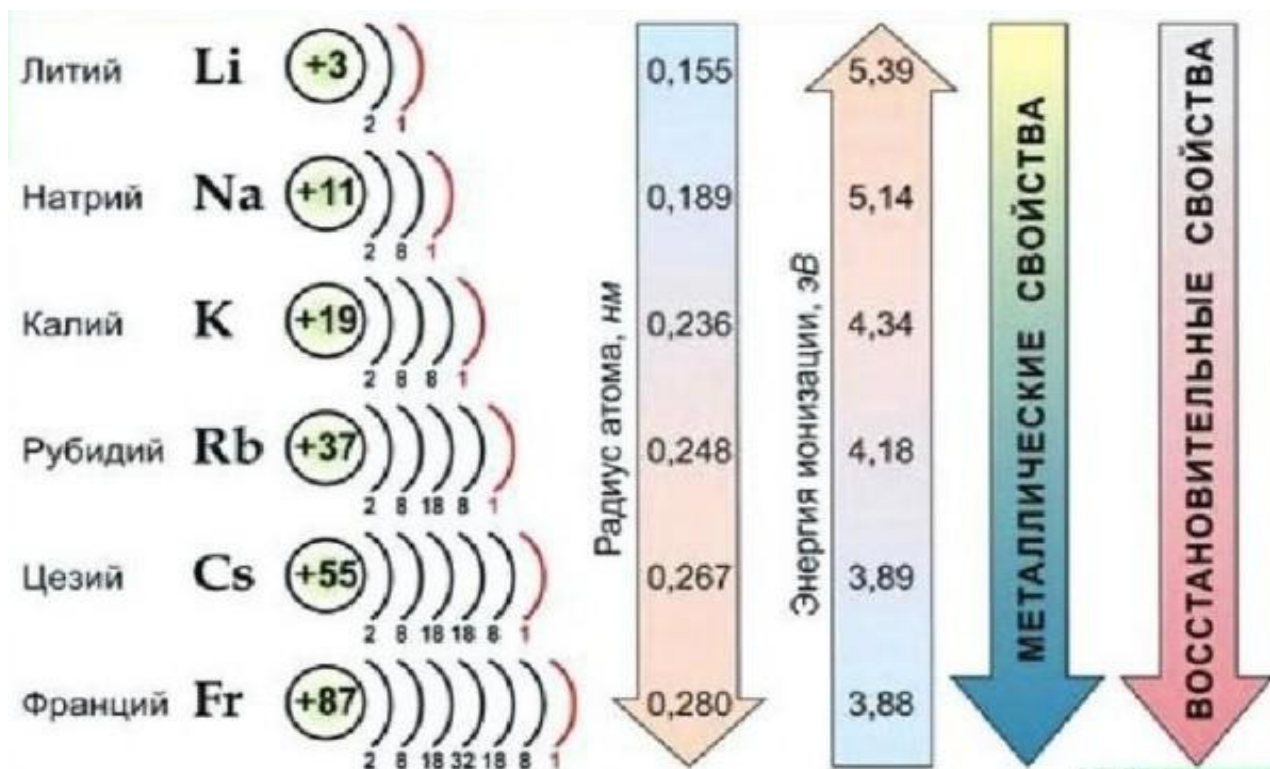
Группа →	1
↓ Период	
2	3 Литий Li 6,941 [He]2s ¹
3	11 Натрий Na 22,989 [Ne]3s ¹
4	19 Калий K 39,098 [Ar]4s ¹
5	37 Рубидий Rb 85,467 [Kr]5s ¹
6	55 Цезий Cs 132,906 [Xe]6s ¹
7	87 Франций Fr (223) [Rn]7s ¹

Электронное строение щелочных металлов и основные свойства

Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня щелочных металлов: ns^1 , на внешнем энергетическом уровне находится 1 s-электрон. Следовательно, типичная степень окисления щелочных металлов в соединениях +1.

Рассмотрим некоторые закономерности изменения свойств щелочных металлов.

В ряду Li-Na-K-Rb-Cs-Fr, в соответствии с Периодическим законом, увеличивается атомный радиус, усиливаются металлические свойства, ослабевают неметаллические свойства, уменьшается электроотрицательность.



Физические свойства

Все щелочные металлы — вещества мягкие, серебристого цвета. Свежесрезанная поверхность их обладает характерным блеском.



Литий, *Li*



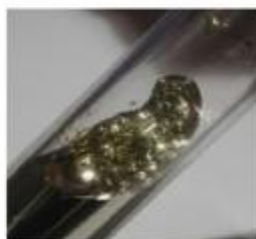
Натрий, *Na*



Калий, *K*



Рубидий, *Rb*



Цезий, *Cs*



Франций, *Fr*

Кристаллическая решетка щелочных металлов в твёрдом состоянии — металлическая. Следовательно, щелочные металлы обладают высокой тепло-

и электропроводимостью. Кипят и плавятся при низких температурах. Они имеют также небольшую плотность.

МЕТАЛЛЫ	Li	Na	K	Rb	Cs
СВОЙСТВА					
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	179	97,8	63,6	38,7	28,5
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	1370	883	766	713	690
Плотность, г/см ³	0,53	0,97	0,86	1,52	1,87

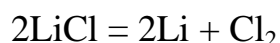
Нахождение в природе

Как правило, щелочные металлы в природе присутствуют в виде минеральных солей: хлоридов, бромидов, йодидов, карбонатов, нитратов и др. Основные минералы, в которых присутствуют щелочные металлы:

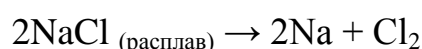
Поваренная соль, каменная соль, галит — NaCl — хлорид натрия, сильвин KCl — хлорид калия, сильвинит NaCl · KCl, глауберова соль Na₂SO₄·10H₂O – декагидрат сульфата натрия, едкое кали KOH — гидроксид калия, поташ K₂CO₃ – карбонат калия

Способы получения

Литий получают в промышленности электролизом расплава хлорида лития в смеси с KCl или BaCl₂ (эти соли служат для понижения температуры плавления смеси):

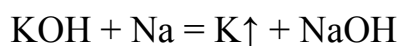
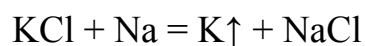


Натрий получают электролизом расплава хлорида натрия с добавками хлорида кальция:

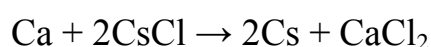


Электролитом обычно служит смесь NaCl с NaF и KCl (что позволяет проводить процесс при 610–650°C).

Калий получают также электролизом расплавов солей или расплава гидроксида калия. Также распространены методы термохимического восстановления: восстановление калия из расплавов хлоридов или гидроксидов. В качестве восстановителей используют пары натрия, карбид кальция, алюминий, кремний:



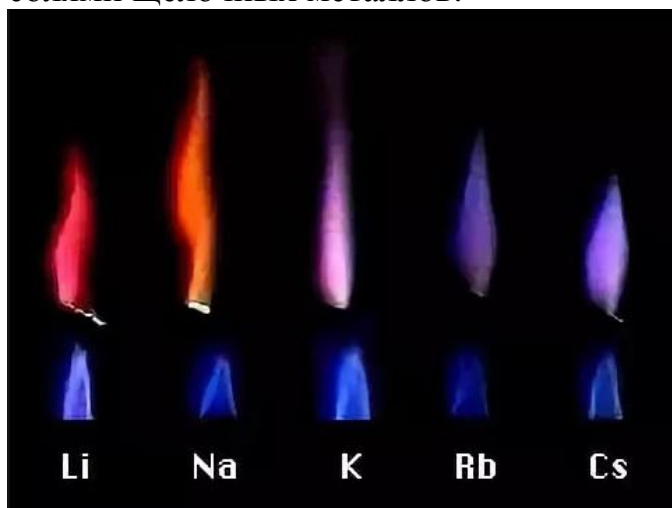
Цезий можно получить нагреванием смеси хлорида цезия и специально подготовленного кальция:



В промышленности используют преимущественно физико-химические методы выделения чистого цезия: многократную ректификацию в вакууме.

Качественные реакции

Качественная реакция на щелочные металлы — окрашивание пламени солями щелочных металлов.



Цвет пламени:

Li — карминно-красный

Na — жёлтый

K — фиолетовый

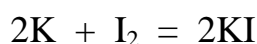
Rb — буро-красный

Cs — фиолетово-красный

Химические свойства

1. Щелочные металлы — сильные восстановители. Поэтому они реагируют почти со всеми неметаллами.

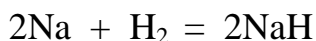
1.1. Щелочные металлы легко реагируют с галогенами с образованием галогенидов:



1.2. Щелочные металлы реагируют с серой с образованием сульфидов:



1.3. Щелочные металлы активно реагируют с фосфором и водородом (очень активно). При этом образуются бинарные соединения — фосфида и гидриды:



1.4. С азотом литий реагирует при комнатной температуре с образованием нитрида:

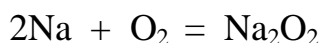


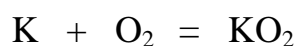
Остальные щелочные металлы реагируют с азотом при нагревании.

1.5. Щелочные металлы реагируют с углеродом с образованием карбидов, преимущественно ацетиленидов:



1.6. При взаимодействии с кислородом каждый щелочной металл проявляет свою индивидуальность: при горении на воздухе литий образует оксид, натрий — преимущественно пероксид, калий и остальные металлы — надпероксид.





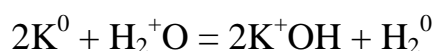
Цезий самовозгорается на воздухе, поэтому его хранят в запаянных ампулах. Видеоопыт самовозгорания цезия на воздухе можно посмотреть здесь.

2. Щелочные металлы активно взаимодействуют со сложными веществами:

2.1. Щелочные металлы бурно (со взрывом) реагируют с водой.

Взаимодействие щелочных металлов с водой приводит к образованию щелочи и водорода. Литий реагирует бурно, но без взрыва.

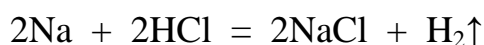
Например, калий реагирует с водой очень бурно:



Видеоопыт: взаимодействие щелочных металлов с водой можно посмотреть здесь.

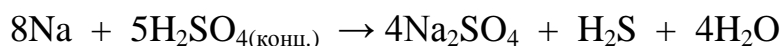
2.2. Щелочные металлы взаимодействуют с минеральными кислотами (с соляной, фосфорной и разбавленной серной кислотой) со взрывом. При этом образуются соль и водород.

Например, натрий бурно реагирует с соляной кислотой:

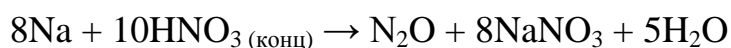


2.3. При взаимодействии щелочных металлов с концентрированной серной кислотой выделяется сероводород.

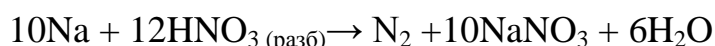
Например, при взаимодействии натрия с концентрированной серной кислотой образуется сульфат натрия, сероводород и вода:



2.4. Щелочные металлы реагируют с азотной кислотой. При взаимодействии с концентрированной азотной кислотой образуется оксид азота (I):



С разбавленной азотной кислотой образуется молекулярный азот:

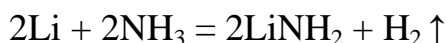


При взаимодействии щелочных металлов с очень разбавленной азотной кислотой образуется нитрат аммония:

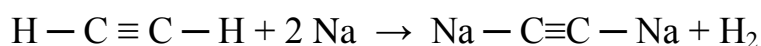


2.5. Щелочные металлы могут реагировать даже с веществами, которые проявляют очень слабые кислотные свойства. Например, с аммиаком, ацетиленом (и прочими терминальными алкинами), спиртами, фенолом и органическими кислотами.

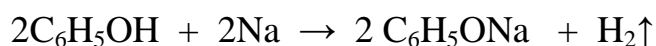
Например, при взаимодействии лития с аммиаком образуются амиды и водород:



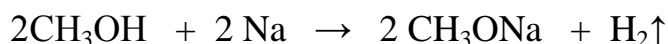
Ацетилен с натрием образует ацетиленид натрия и также водород:



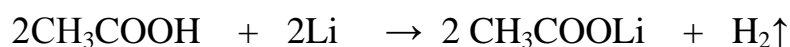
Фенол с натрием реагирует с образованием фенолята натрия и водорода:



Метанол с натрием образуют метилат натрия и водород:

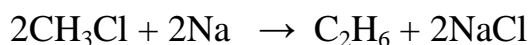


Уксусная кислота с литием образует ацетат лития и водород:



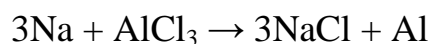
Щелочные металлы реагируют с галогеналканами (реакция Вюрца).

Например, хлорметан с натрием образует этан и хлорид натрия:



2.6. В расплаве щелочные металлы могут взаимодействовать с некоторыми солями. Обратите внимание! В растворе щелочные металлы будут взаимодействовать с водой, а не с солями других металлов.

Например, натрий взаимодействует в расплаве с хлоридом алюминия :

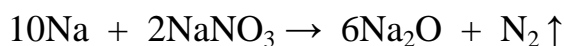


Оксиды щелочных металлов

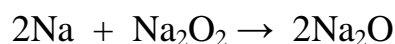
Способы получения

Оксиды щелочных металлов (кроме лития) можно получить только косвенными методами: взаимодействием натрия с окислителями в расплаве:

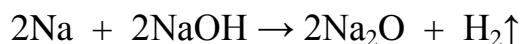
1. Оксид натрия можно получить взаимодействием натрия с нитратом натрия в расплаве:



2. Взаимодействием натрия с пероксидом натрия:



3. Взаимодействием натрия с расплавом щелочи:



4. Оксид лития можно получить разложением гидроксида лития:

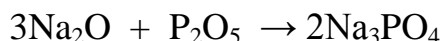


Химические свойства

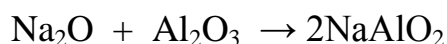
Оксиды щелочных металлов — типичные основные оксиды. Вступают в реакции с кислотными и амфотерными оксидами, кислотами, водой.

1. Оксиды щелочных металлов взаимодействуют с кислотными и амфотерными оксидами:

Например, оксид натрия взаимодействует с оксидом фосфора (V):

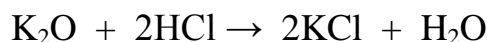


Оксид натрия взаимодействует с амфотерным оксидом алюминия:



2. Оксиды щелочных металлов взаимодействуют с кислотами с образованием средних и кислых солей (с многоосновными кислотами).

Например, оксид калия взаимодействует с соляной кислотой с образованием хлорида калия и воды:



3. Оксиды щелочных металлов активно взаимодействуют с водой с образованием щелочей.

Например, оксид лития взаимодействует с водой с образованием гидроксида лития:



4. Оксиды щелочных металлов окисляются кислородом (кроме оксида лития): оксид натрия — до пероксида, оксиды калия, рубидия и цезия — до надпероксида.

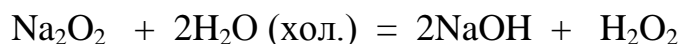


Пероксиды щелочных металлов

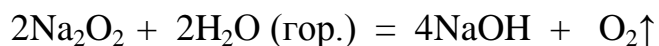
Химические свойства

Свойства пероксидов очень похожи на свойства оксидов. Однако пероксиды щелочных металлов, в отличие от оксидов, содержат атомы кислорода со степенью окисления -1. Поэтому они могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

1. Пероксиды щелочных металлов взаимодействуют с водой. При этом на холоде протекает обменная реакция, образуются щелочь и пероксид водорода:

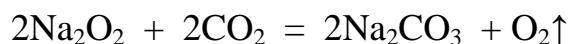


При нагревании пероксиды диспропорционируют в воде, образуются щелочь и кислород:

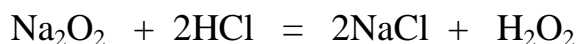


2. Пероксиды диспропорционируют при взаимодействии с кислотными оксидами.

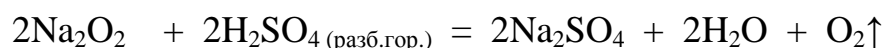
Например, пероксид натрия реагирует с углекислым газом с образованием карбоната натрия и кислорода:



3. При взаимодействии с минеральными кислотами на холоде пероксиды вступают в обменную реакцию. При этом образуются соль и перекись водорода:



При нагревании пероксиды, опять-таки, диспропорционируют:



4. Пероксиды щелочных металлов разлагаются при нагревании, с образованием оксида и кислорода:

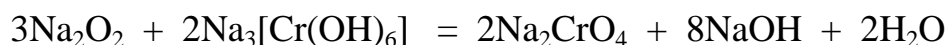
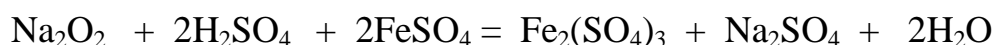
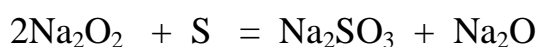


5. При взаимодействии с восстановителями пероксиды проявляют окислительные свойства.

Например, пероксид натрия с угарным газом реагирует с образованием карбоната натрия:

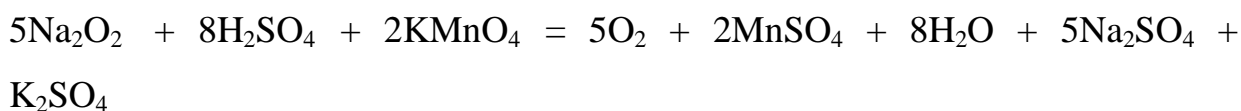


Пероксид натрия с сернистым газом также вступает в ОВР с образованием сульфата натрия:



6. При взаимодействии с сильными окислителями пероксиды проявляют свойства восстановителей и окисляются, как правило, до молекулярного кислорода.

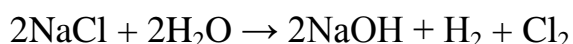
Например, при взаимодействии с подкисленным раствором перманганата калия пероксид натрия образует соль и молекулярный кислород:



Гидроксиды щелочных металлов (щелочи)

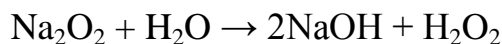
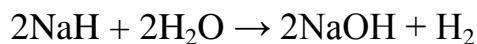
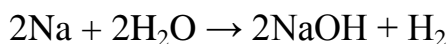
Способы получения

1. Щелочи получают электролизом растворов хлоридов щелочных металлов:



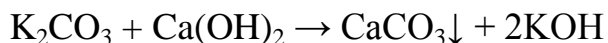
2. При взаимодействии щелочных металлов, их оксидов, пероксидов, гидридов и некоторых других бинарных соединений с водой также образуются щелочи.

Например, натрий, оксид натрия, гидрид натрия и пероксид натрия при растворении в воде образуют щелочи:



3. Некоторые соли щелочных металлов (карбонаты, сульфаты и др.) при взаимодействии с гидроксидами кальция и бария также образуют щелочи.

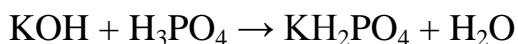
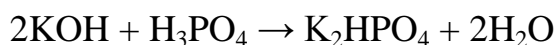
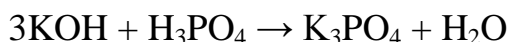
Например, карбонат калия с гидроксидом кальция образует карбонат кальция и гидроксид калия:



Химические свойства

1. Гидроксиды щелочных металлов реагируют со всеми кислотами (и сильными, и слабыми, и растворимыми, и нерастворимыми). При этом образуются средние или кислые соли, в зависимости от соотношения реагентов.

Например, гидроксид калия с фосфорной кислотой реагирует с образованием фосфатов, гидрофосфатов или дигидрофосфатов:



2. Гидроксиды щелочных металлов реагируют с кислотными оксидами. При этом образуются средние или кислые соли, в зависимости от соотношения реагентов.

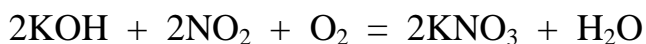
Например, гидроксид натрия с углекислым газом реагирует с образованием карбонатов или гидрокарбонатов:



Необычно ведет себя оксид азота (IV) при взаимодействии с щелочами. Дело в том, что этому оксиду соответствуют две кислоты — азотная (HNO_3) и азотистая (HNO_2). «Своей» одной кислоты у него нет. Поэтому при взаимодействии оксида азота (IV) с щелочами образуются две соли- нитрит и нитрат:

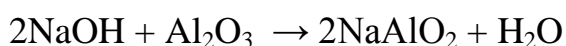


А вот в присутствии окислителя, например, молекулярного кислорода, образуется только одна соль — нитрат, т.к. азот +4 только повышает степень окисления:



3. Гидроксиды щелочных металлов реагируют с амфотерными оксидами и гидроксидами. При этом в расплаве образуются средние соли, а в растворе комплексные соли.

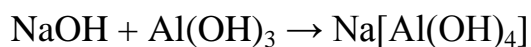
Например, гидроксид натрия с оксидом алюминия реагирует в расплаве с образованием алюминатов:



в растворе образуется комплексная соль — тетрагидроксоалюминат:

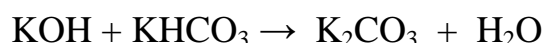


Еще пример: гидроксид натрия с гидроксидом алюминия в расплаве образует также комплексную соль:



4. Щелочи также взаимодействуют с кислыми солями. При этом образуются средние соли, или менее кислые соли.

Например: гидроксид калия реагирует с гидрокарбонатом калия с образованием карбоната калия:



5. Щелочи взаимодействуют с простыми веществами-неметаллами (кроме инертных газов, азота, кислорода, водорода и углерода).

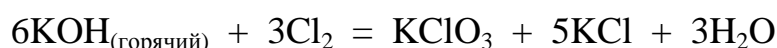
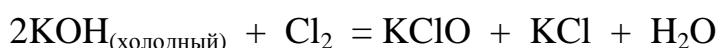
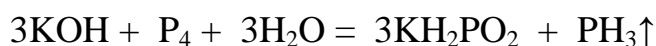
При этом кремний окисляется щелочами до силиката и водорода:



Фтор окисляет щелочи. При этом выделяется молекулярный кислород:



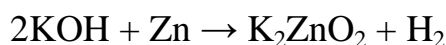
Другие галогены, сера и фосфор — диспропорционируют в щелочах:



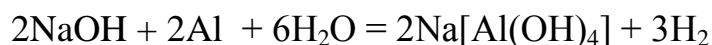
Сера взаимодействует с щелочами только при нагревании:



6. Щелочи взаимодействуют с амфотерными металлами, кроме железа и хрома. При этом в расплаве образуются соль и водород:



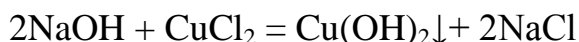
В растворе образуются комплексная соль и водород:



7. Гидроксиды щелочных металлов вступают в обменные реакции с растворимыми солями.

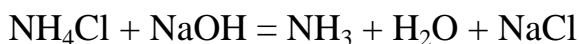
С щелочами взаимодействуют соли тяжелых металлов.

Например, хлорид меди (II) реагирует с гидроксидом натрия с образованием хлорида натрия и осадка гидроксида меди (II):



Также с щелочами взаимодействуют соли аммония.

Например, при взаимодействии хлорида аммония и гидроксида натрия образуются хлорид натрия, аммиак и вода:



8. Гидроксиды всех щелочных металлов плавятся без разложения, гидроксид лития разлагается при нагревании до температуры 600°C:



9. Все гидроксиды щелочных металлов проявляют свойства сильных оснований. В воде практически нацело диссоциируют, образуя щелочную среду и меняя окраску индикаторов.



10. Гидроксиды щелочных металлов в расплаве подвергаются электролизу. При этом на катоде восстанавливаются сами металлы, а на аноде выделяется молекулярный кислород:



Соли щелочных металлов

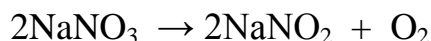
Практически все соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Растворимость солей малых анионов (например, F⁻) и гидроксидов возрастает, а больших анионов (например, SO₄²⁻) уменьшается при переходе от Li к Cs. Мало растворимы LiF, NaF, CsI, Li₂CO₃, KClO₄, а также некоторые другие соли. Свойства солей будут подробно рассмотрены в главах, посвященных соответствующим кислотам. Здесь остановимся лишь на термической устойчивости солей и получении карбоната и гидрокарбоната натрия, имеющих большое значение.

Галогениды щелочных металлов термически устойчивы. Их температуры плавления уменьшаются закономерно от соединений натрия к соединениям цезия и от фторидов к иодидам.

Нитраты и нитриты щелочных металлов

Нитраты щелочных металлов при нагревании разлагаются на нитриты и кислород. Исключение — нитрат лития. Он разлагается на оксид лития, оксид азота (IV) и кислород.

Например, нитрат натрия разлагается при нагревании на нитрит натрия и молекулярный кислород:



Нитраты щелочных металлов в реакциях могут выступать в качестве окислителей. Нитриты щелочных металлов могут быть окислителями или восстановителями.

В щелочной среде нитраты и нитриты — очень мощные окислители.

Например, нитрат натрия с цинком в щелочной среде восстанавливается до аммиака:

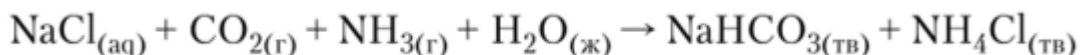


Сильные окислители окисляют нитриты до нитратов.

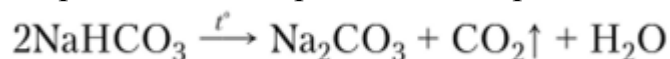
Например, перманганат калия в кислой среде окисляет нитрит натрия до нитрата натрия:



Карбонаты (кроме карбоната лития) термически устойчивы. Карбонат натрия получают в процессе Сольве:

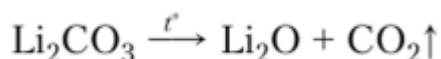


Полученный гидрокарбонат затем прокаливают при 100°C:



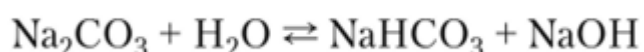
При кристаллизации из раствора образуется кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, который выветривается до моногидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а при

нагревании до 100°C образует безводную соль. Карбонат лития разлагается на оксид и воду:



Сульфат натрия кристаллизуется в виде кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Соли щелочных металлов не гидролизуются, если образованы сильными кислотами. Гидролиз солей слабых кислот проходит по аниону, среда раствора становится щелочной:



Биологическая роль щелочных металлов.

Огромна биологическая роль щелочных металлов, о чем наглядно свидетельствует содержание их в организме: содержание калия составляет 250 г, а натрия — 70 г (в расчете на 70 кг массы организма).

Натрий — главный внеклеточный ион, а калий — основной внутриклеточный ион. Осмотическое давление плазмы крови поддерживается на необходимом уровне за счет NaCl . Взаимосвязь этих ионов в организме играет важную роль в поддержании изотоничности клеток. Так, при дефиците в организме NaCl наблюдаются нарушения функций нервной системы, системы кровообращения, гладкой мускулатуры и скелетных мышц.

Ион калия, как и натрия, играет важную роль в регулировании функций организма. Достаточно отметить, что возбудимость и проводимость сердечной мышцы находятся в прямой зависимости от содержания ионов K^+ : большая концентрация угнетает автоматизм и сократительную способность сердечной мышцы, а снижение содержания ионов K^+ в сыворотке крови приводит к тяжелым нарушениям ритма сердечной деятельности. Калий участвует также в процессах проведения нервных импульсов и передачи их на иннервируемые органы.

Медицина накопила значительные сведения о роли ионов лития в организме. Установлено, например, что некоторые соединения лития оказывают весьма

благоприятный эффект при лечении заболеваний, связанных с нарушениями психической деятельности. Доказано, что литий способен регулировать активность ферментов, участвующих в переносе из межклеточной жидкости в клетки мозга ионов Na^+ и K^+ , в то же время существенно воздействуя на ионный баланс клетки. Поэтому, выравнивая натрий-калиевый баланс, соли лития оказывают благоприятный эффект при лечении больных, страдающих нарушением психики.

В медицинской практике широкое применение нашли следующие неорганические соединения щелочных металлов.

Хлорид натрия (натрия хлорид) NaCl . 0,9%-ный водный раствор называется изотоническим раствором. Его применяют при больших потерях жидкости организмом. Гипертонические растворы (3, 5 и 10%-ный) применяют наружно при воспалительных процессах.

Гидрокарбонат натрия NaHCO_3 (натрия гидрокарбонат — питьевая сода) применяется в медицинской практике как антисептик благодаря способности создавать щелочную реакцию в растворах вследствие гидролиза. Назначается внутрь при повышенной кислотности желудочного сока, а также входит в состав комбинированных лекарственных препаратов, предназначенных для лечения желудочно-кишечных заболеваний.

Бромид натрия NaBr и бромид калия KBr (натрия бромид и калия бромид) применяются в медицине в качестве успокаивающих средств, поскольку эти препараты нормализуют нарушение соотношения между процессами возбуждения и торможения в коре головного мозга.

Иодид натрия (натрия иодид) NaI применяется при лечении заболеваний щитовидной железы. Прием внутрь больших доз элементарного иода чреват опасными последствиями, поэтому вместо него и применяется NaI .

Организм взрослого человека в сутки потребляет калия в среднем 2—3 мг на 1 кг массы, а у детей это число в шесть раз больше — 12—13 мг на 1 кг массы. Большую часть необходимого ему калия человек получает из

растительной ниши. Калий принадлежит к числу элементов, необходимых для жизнедеятельности растений, так как регулирует рост, развитие, водно-солевой обмен, азотный обмен и дыхание. Отсутствие калия в достаточных количествах приводит к гибели растения.