



---

# Элементы 1й группы: Водород и щелочные металлы

# Водород – общие сведения

Простейший атом: 1 протон, 1 электрон



## 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

	$^1\text{H}$	$^2\text{H} (\text{D})$	$^3\text{H} (\text{T})$
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	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$

$$E_{\text{св}}(\text{H-H}) - E_{\text{св}}(\text{D-D}) = 7.76 \text{ кДж/моль}$$

	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{D}_2\text{O}$
т. пл., °C	0	3.83
т. кип., °C	100	101.42
$d_{\text{max}}$ , г/см <sup>3</sup>	1	1.1053
$K_w$ (298)	$1 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-15}$



“тяжелая”  
вода

# Свойства атомарного водорода



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

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

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

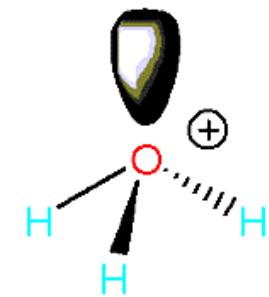
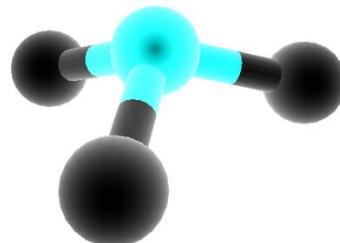
$\text{H} + \text{e}^- = \text{H}^-$  (гидрид)

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

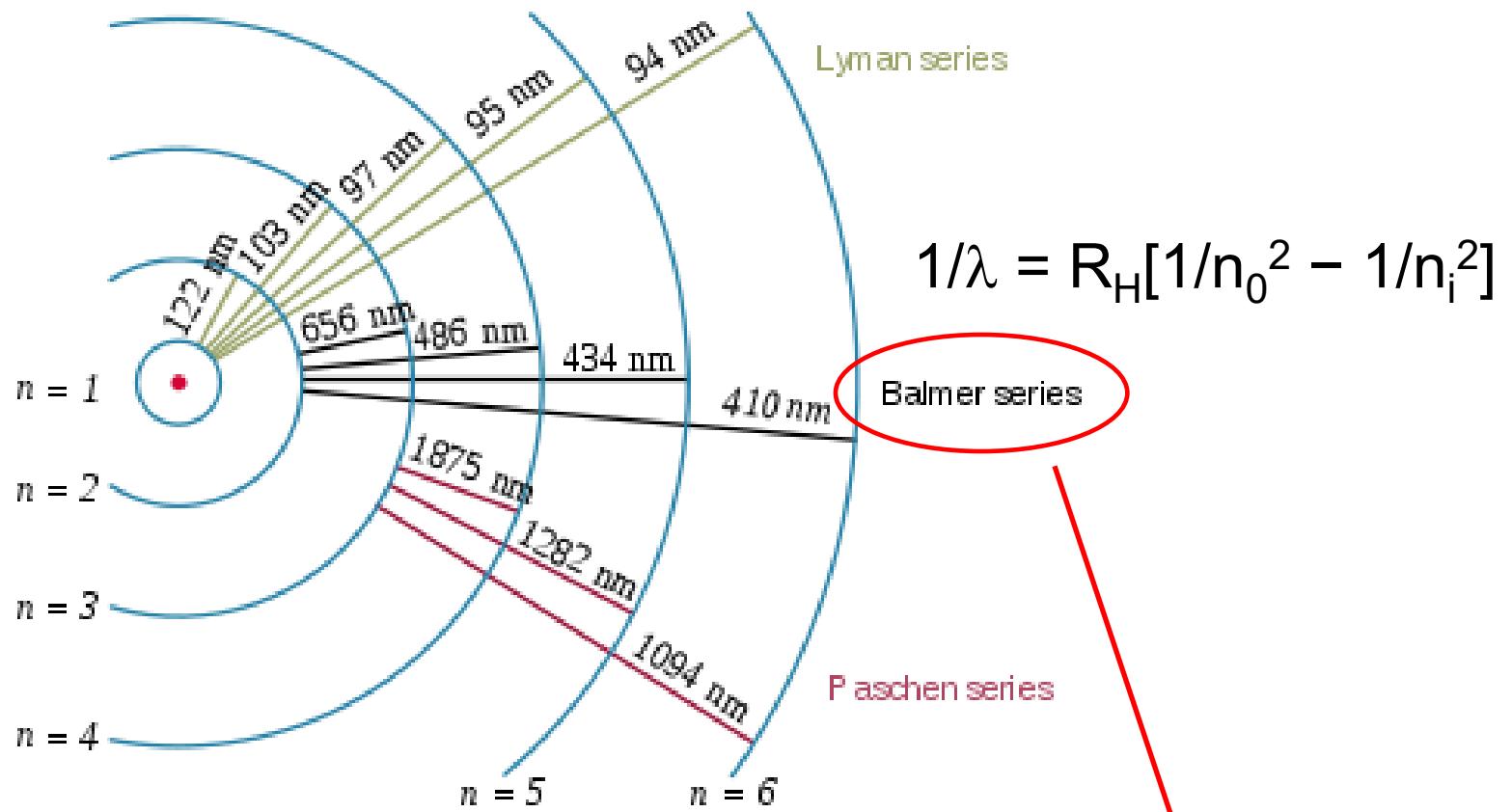
$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$  (гидроксоний)

$\Delta_h \text{H}^0(298) = -1091 \text{ кДж/моль}$

$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_5\text{O}_2^+$



# Спектральные серии водорода



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

Balmer series

Paschen series

Спектр водорода в  
видимой области

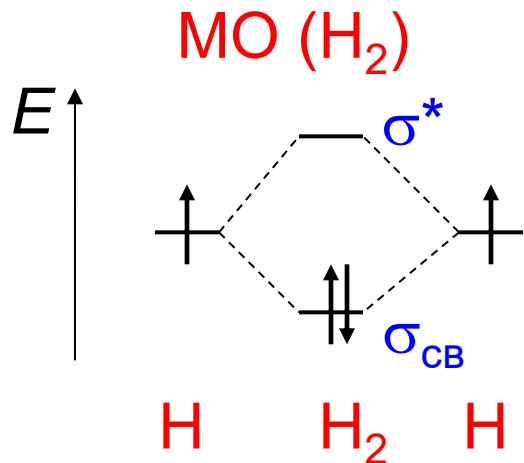
# Молекулярный водород

$\text{H}_2$  газ без цвета, запаха и вкуса

Плохо растворим во всех растворителях

Т.пл. =  $-259.3^\circ\text{C}$  (13.7 K); Т.кип. =  $-252.7^\circ\text{C}$  (20.3 K)

$\Delta_{aT}H_{298}^0 = 435 \text{ кДж/моль}$



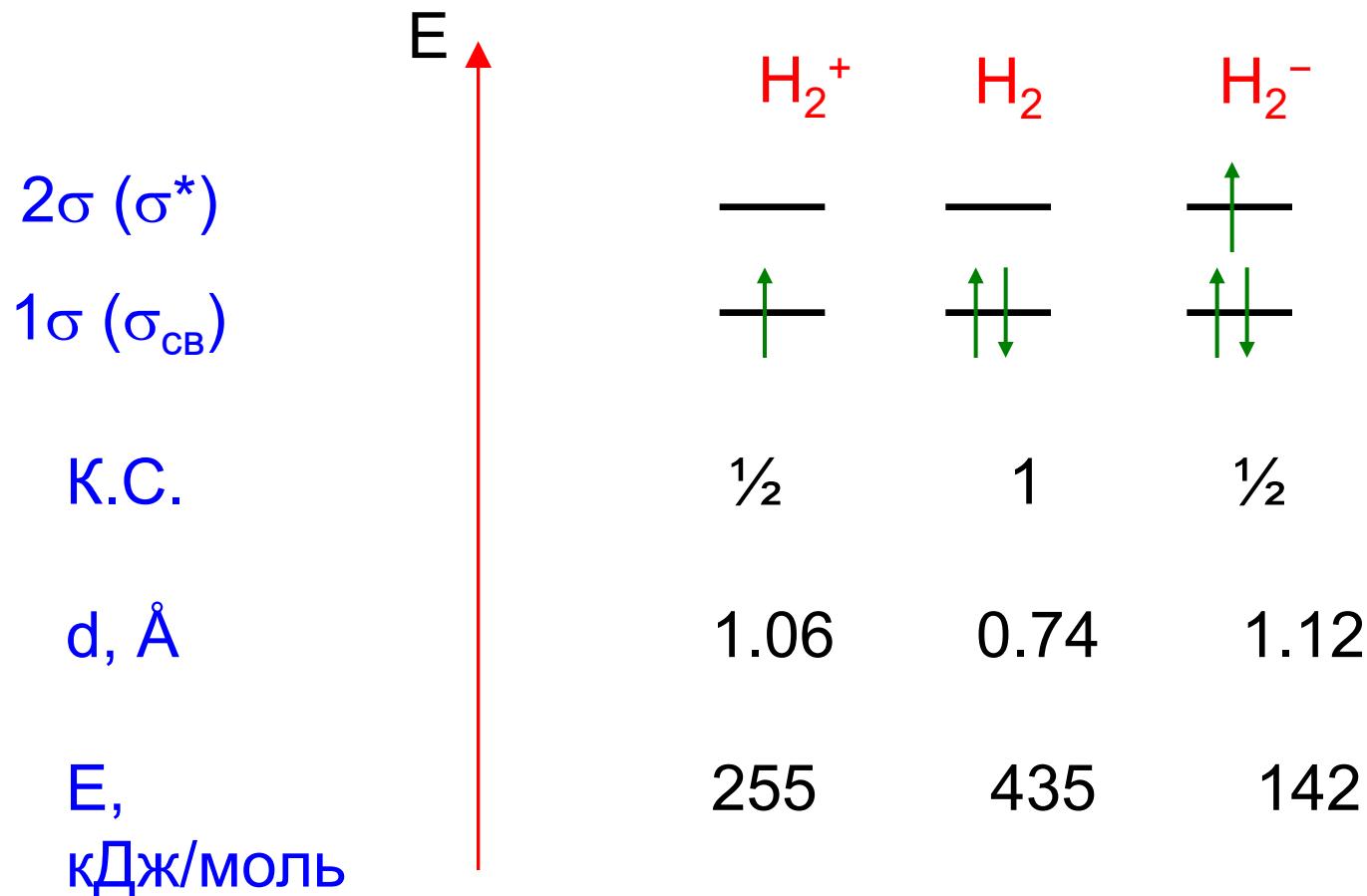
$$d(\text{H}-\text{H}) = 74 \text{ pm}$$

Молекулярные ионы:

$\text{H}_2^+$ :  $(\sigma_{\text{св}})^1$  к.с. = 1/2

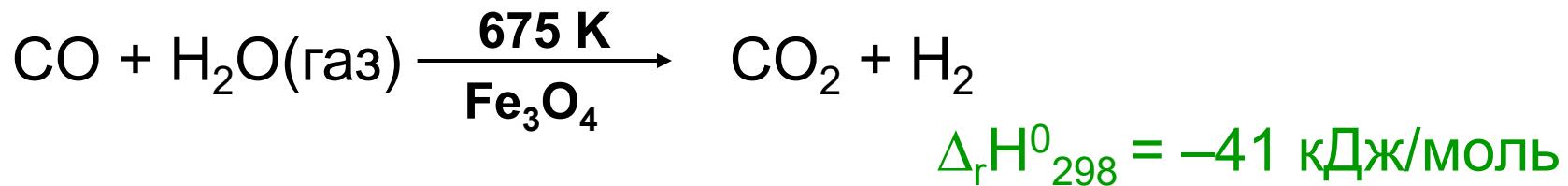
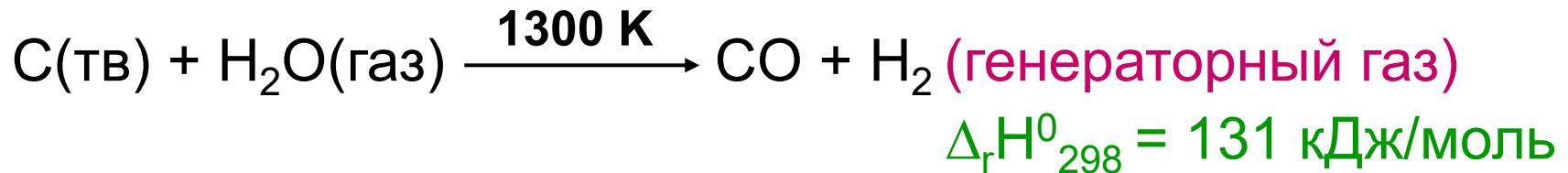
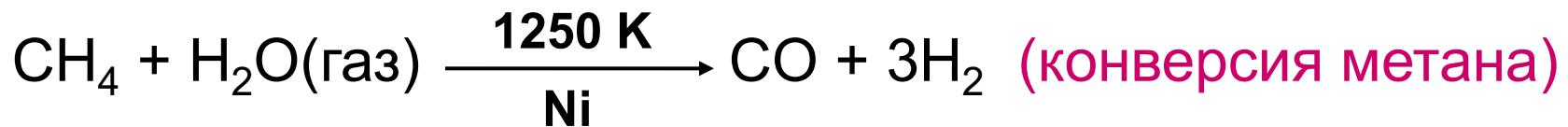
$\text{H}_2^-$ :  $(\sigma_{\text{св}})^2(\sigma^*)^1$  к.с. = 1/2

# Двухатомные молекулы и ионы



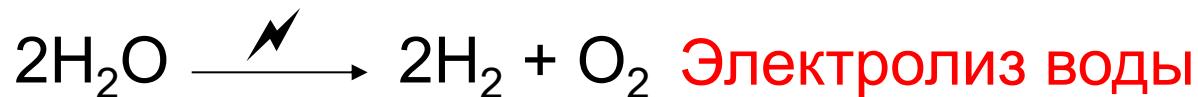
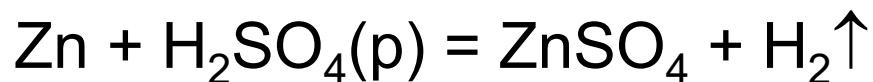
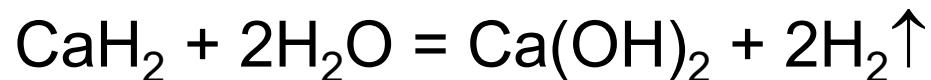
# Получение и свойства водорода

## 1. Получение в промышленности



# Получение и свойства водорода

## 2. Получение в лаборатории



Электролиз воды

## 3. Низкая реакционная способность

$$T_{\text{ат}} = 2000 \text{ К.}$$

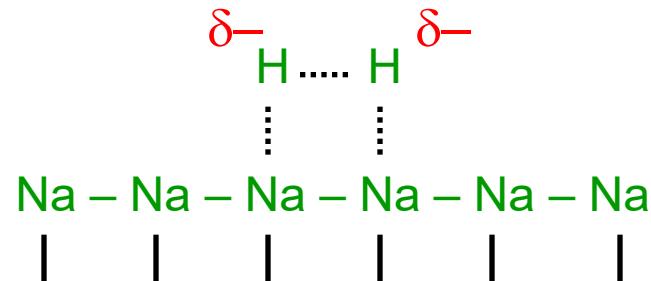
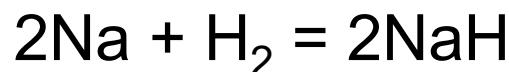
На холodu в темноте реагирует только с F<sub>2</sub>



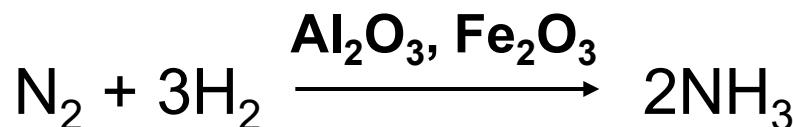
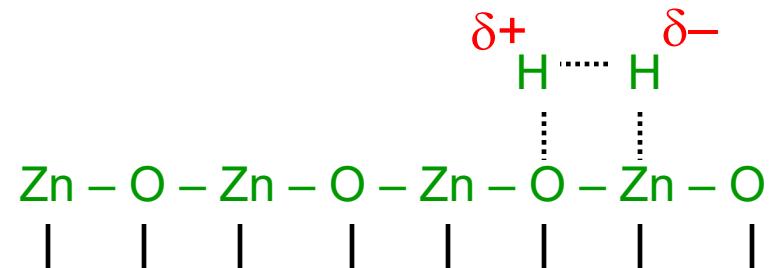
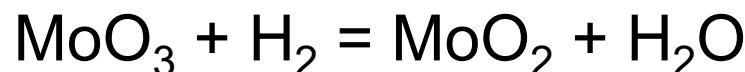
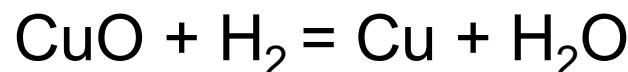
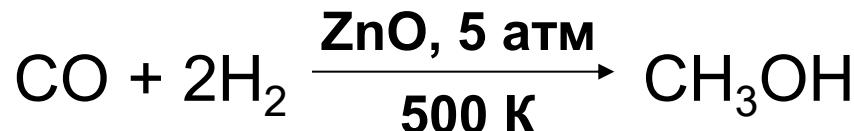
(очень бурно)

# Получение и свойства водорода

## 4. Активация гомолитической диссоциации

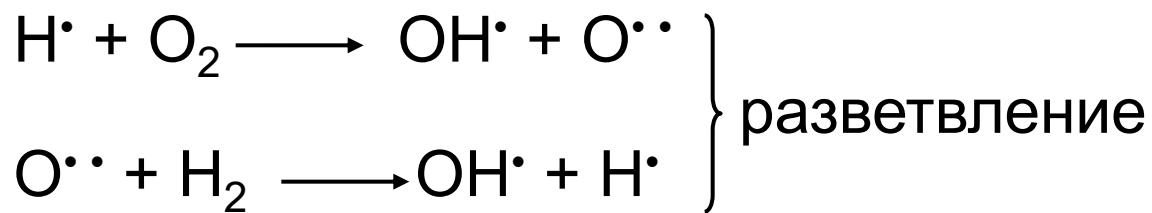


## 5. Активация гетеролитической диссоциации



# Получение и свойства водорода

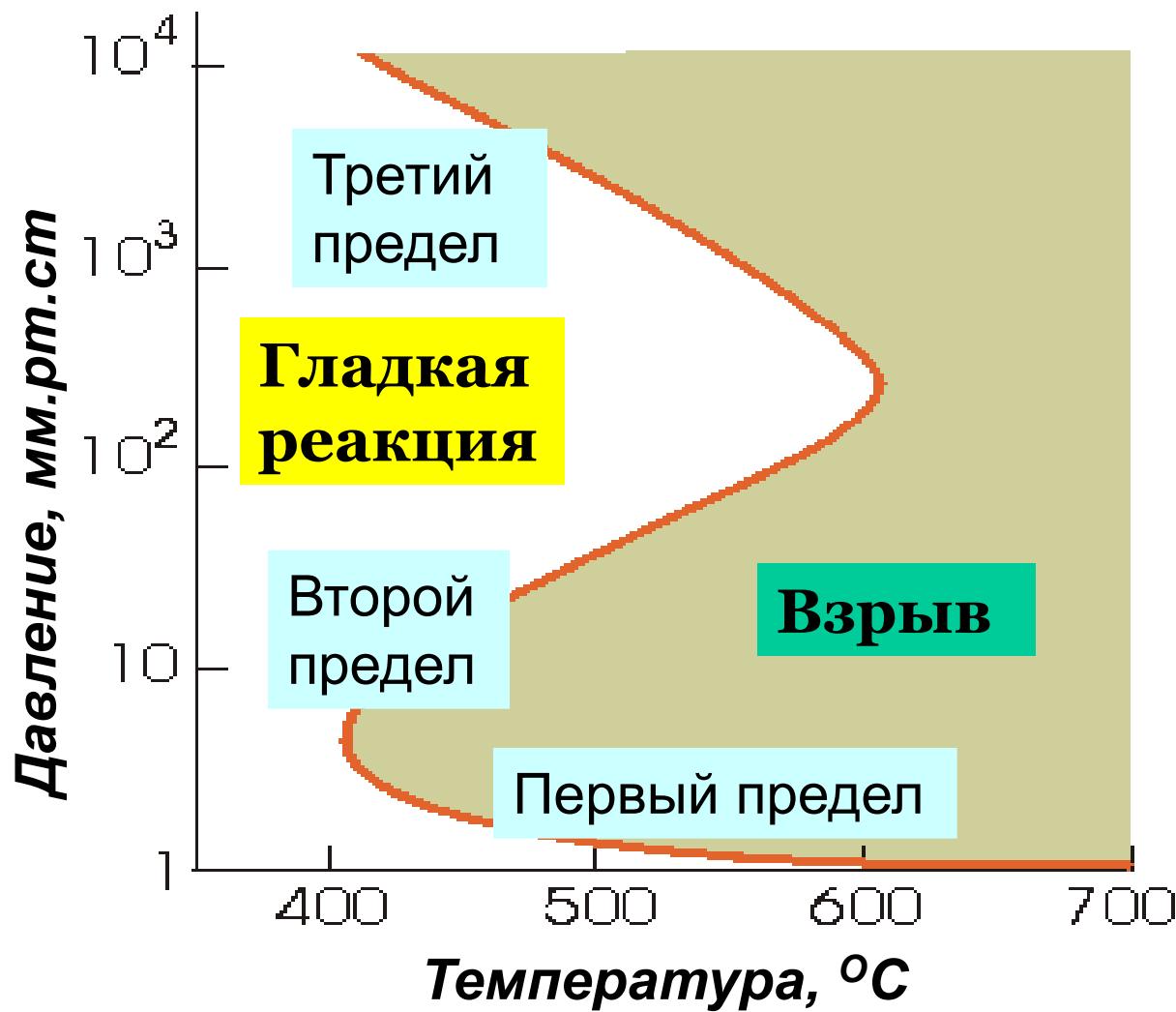
## 6. Инициация радикалов



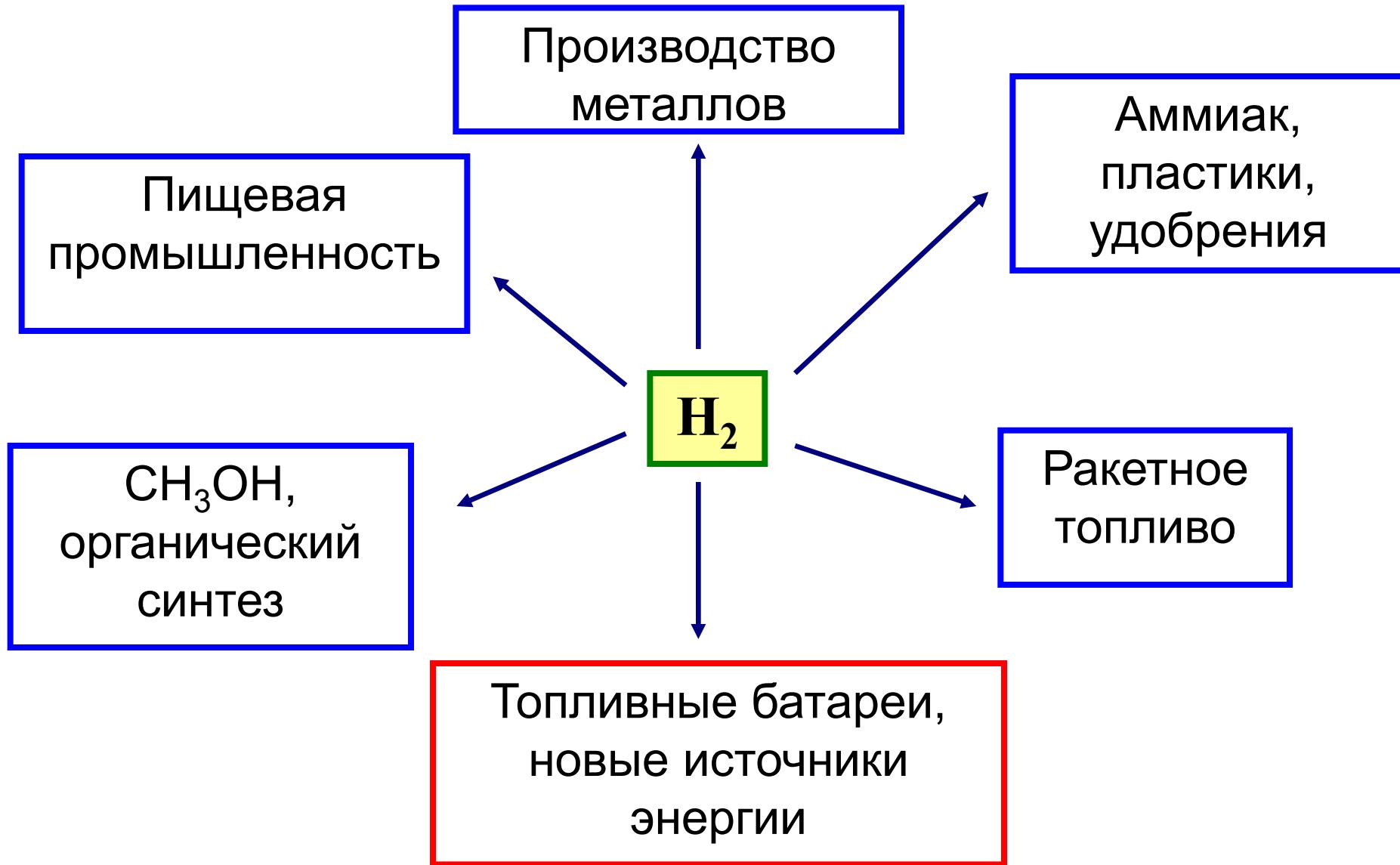
Цепные реакции

# Взрывоопасность водорода

Для реакции  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$



# 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

$$E(H-H) = 435 \text{ кДж/моль}$$

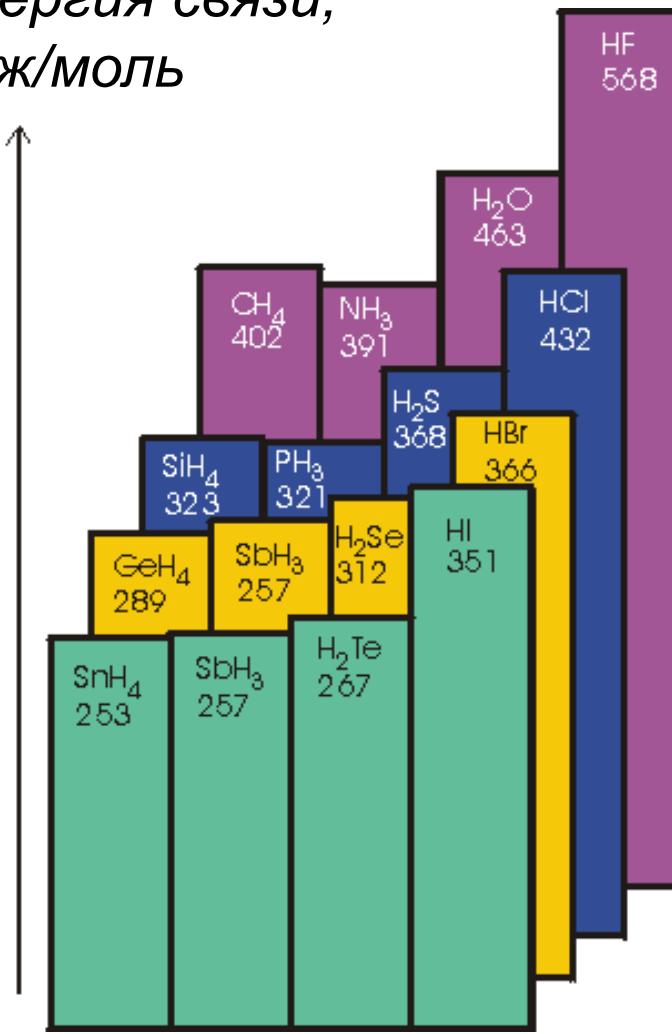
$$\chi(H) > \chi(\Theta) \quad \Theta^{\delta+} \dots H^{\delta-}$$



$$\chi(H) < \chi(\Theta) \quad \Theta^{\delta-} \dots H^{\delta+}$$



Энергия связи,  
кДж/моль



# Водородная связь

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

$E$ , кДж/моль

$H \cdots FH$	29
$H \cdots OH_2$	25
$H \cdots NH_3$	17
$H \cdots SH_2$	7

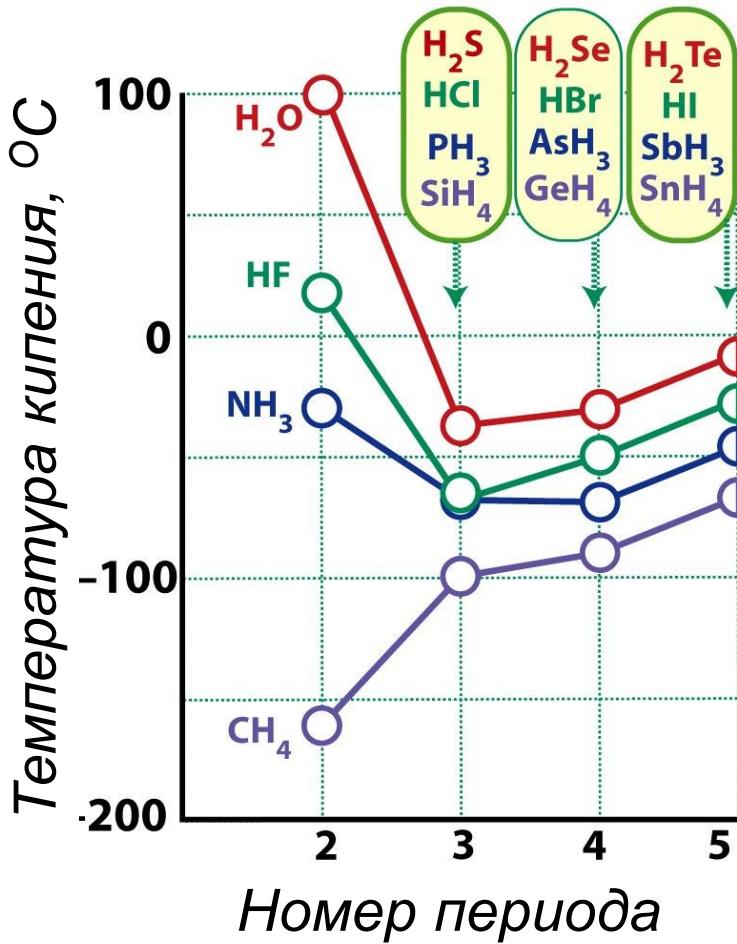
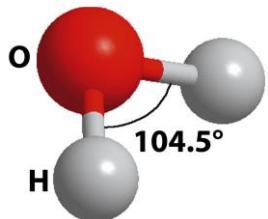


Figure 9-4

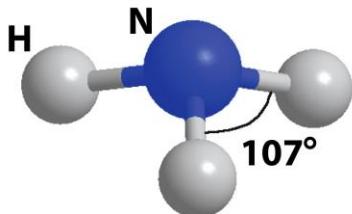
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

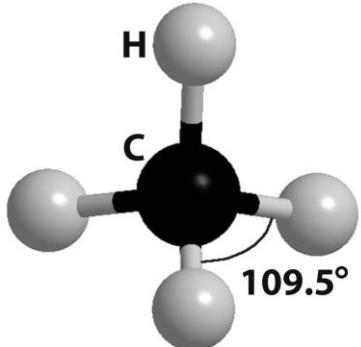
# Водородная связь



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



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



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

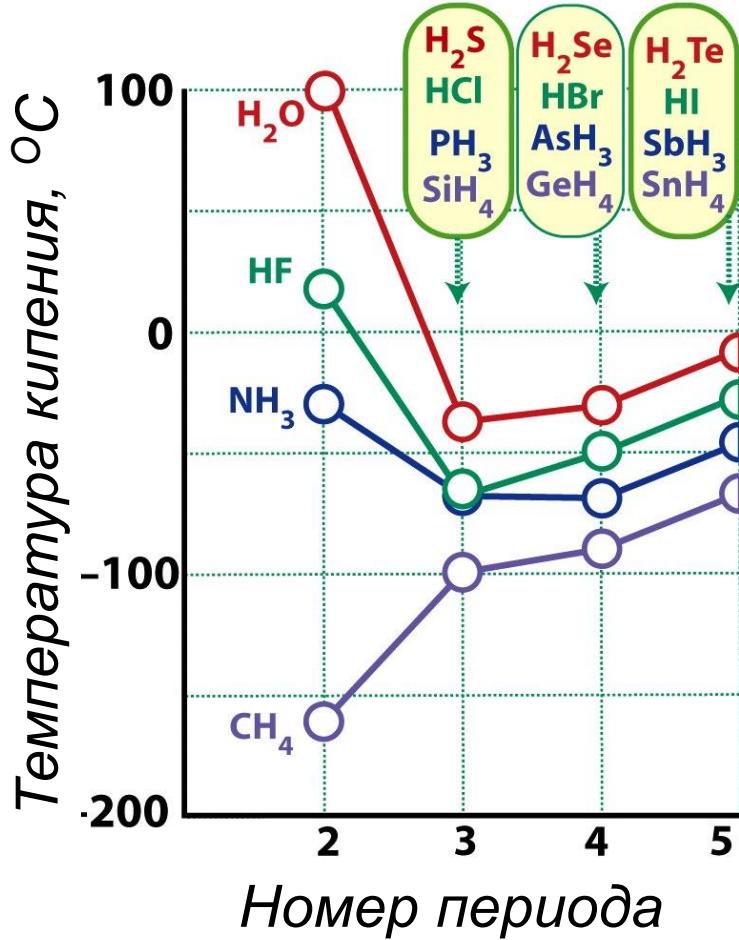


Figure 9-4

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

																18/VIII		
1	2															He		
2	Li	Be														Ne		
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	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*

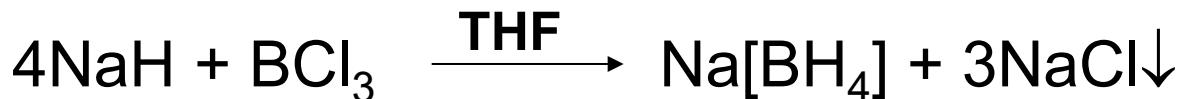
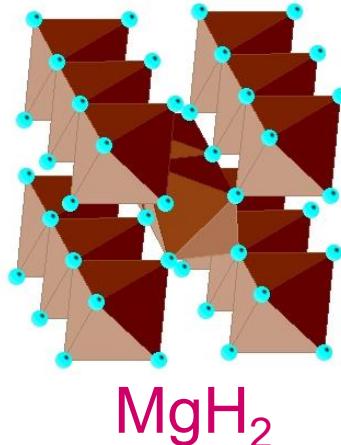
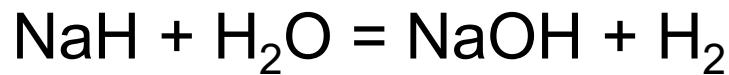
*полимерные*

*молекулярные*

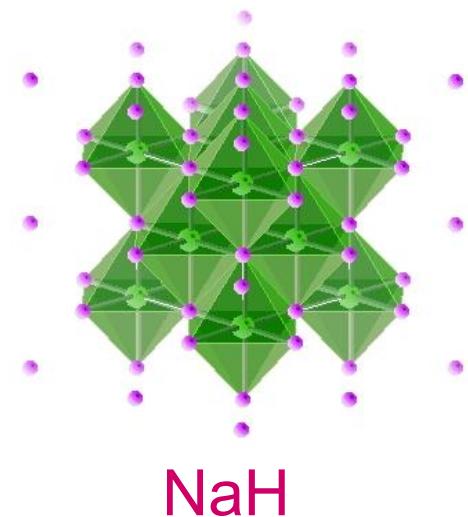
*неизвестны*

# Гидриды

## 1. Солеобразные гидриды



Солеобразные гидриды обладают структурами галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов:

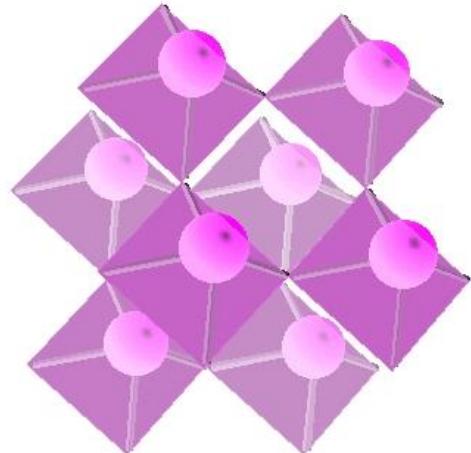
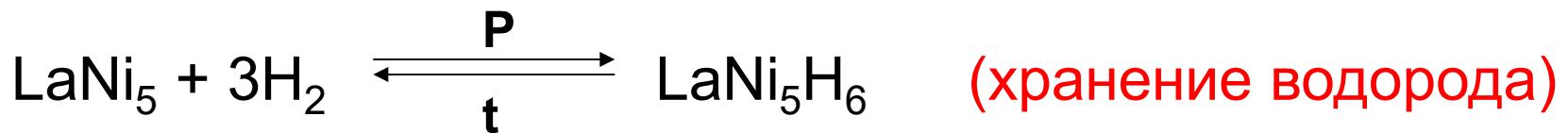
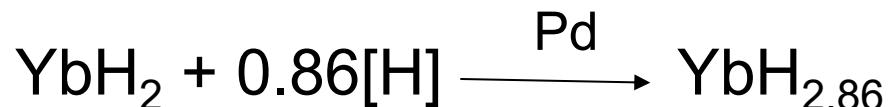
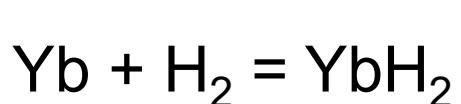


Ионные соединения!

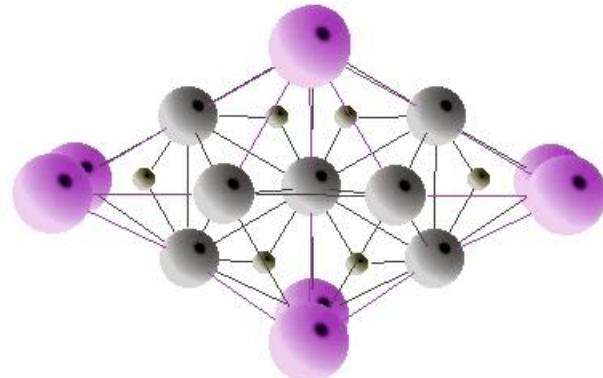
# Гидриды

## 2. Металлические гидриды

Металлическая проводимость, нестехиометрия



$\text{ZrH}_x$

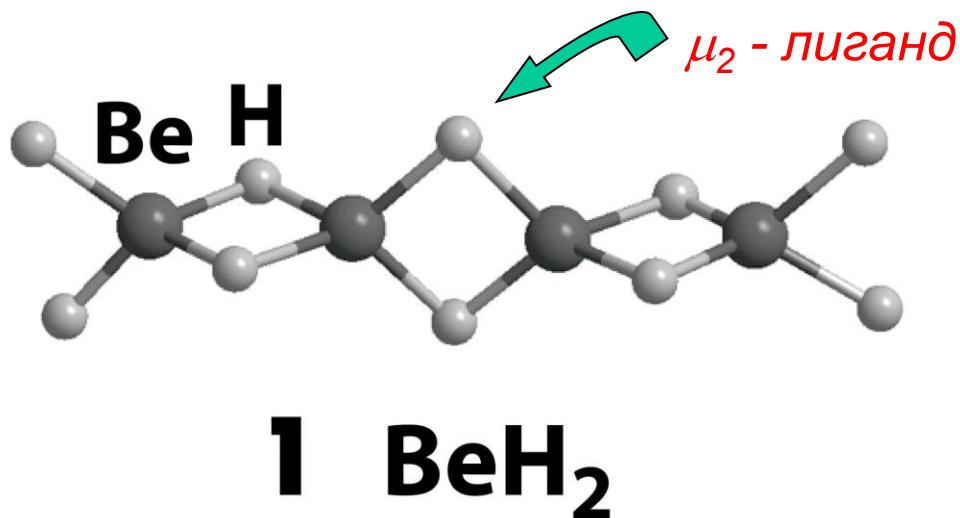
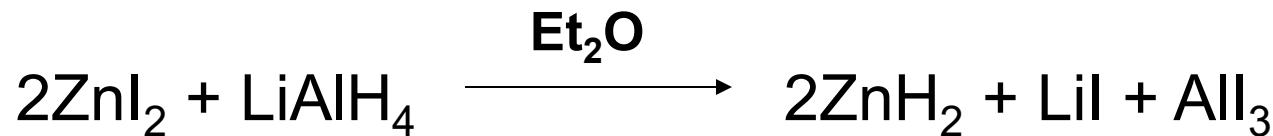


$\text{LaNi}_5\text{H}_6$

# Гидриды

## 3. Полимерные гидриды

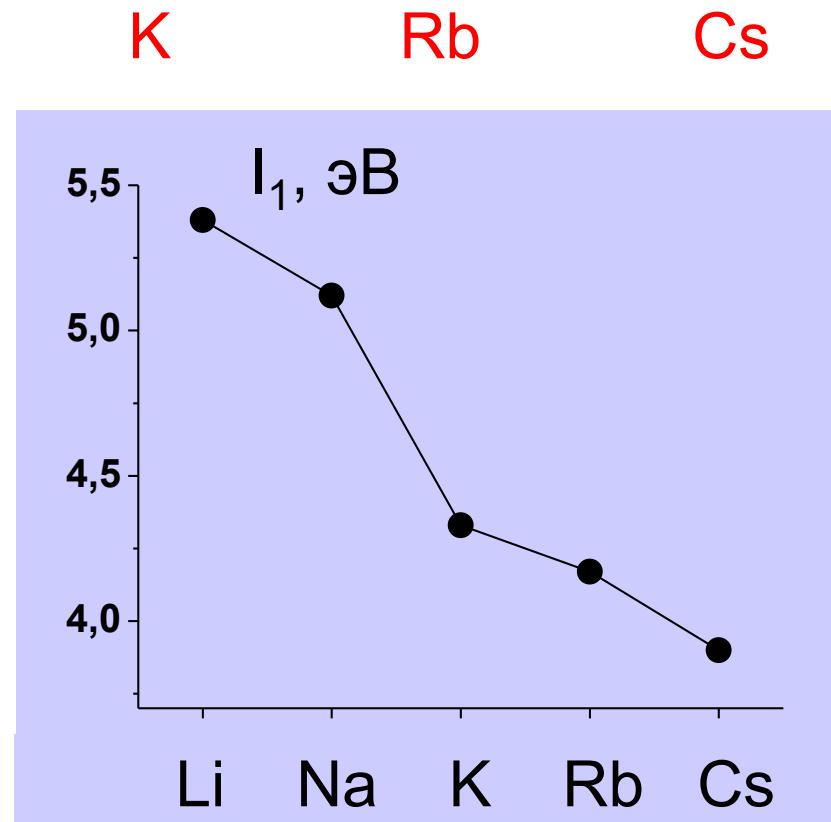
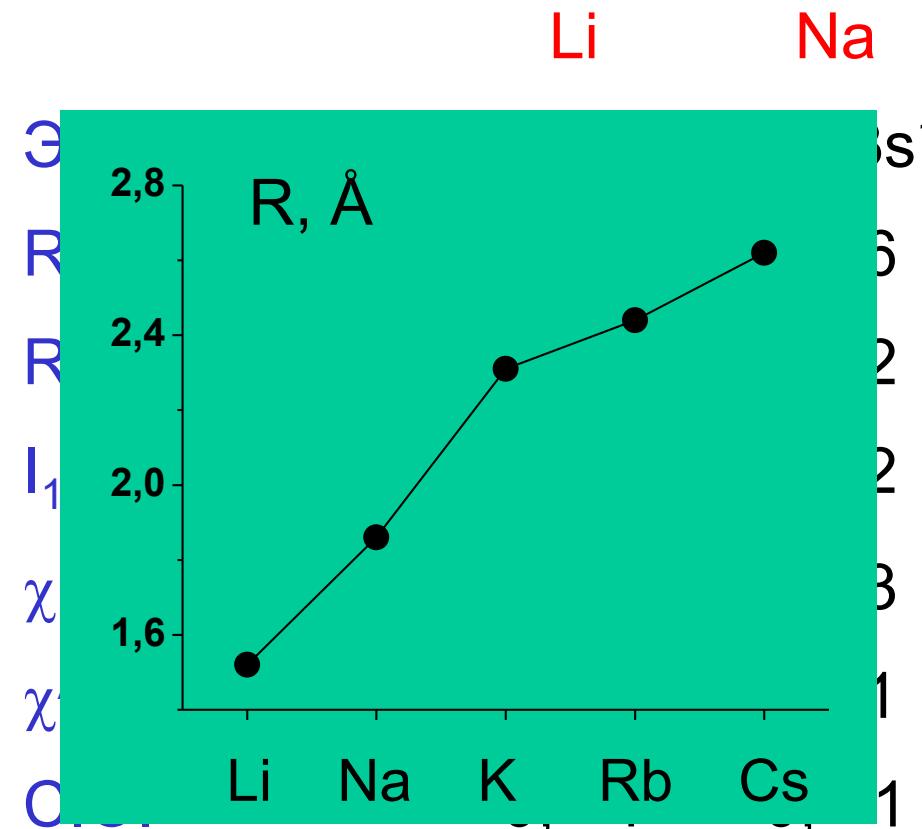
Устойчивы к действию воды и разбавленных кислот



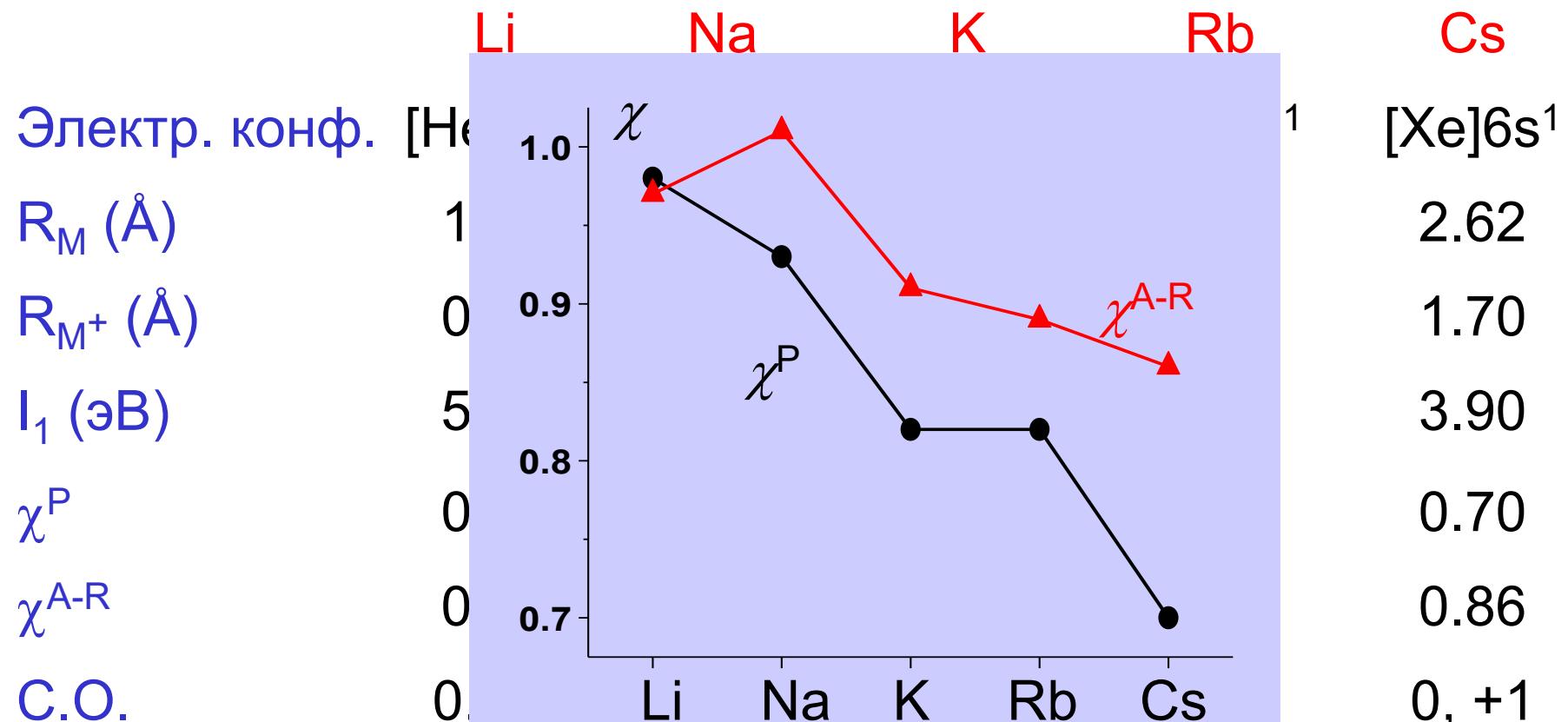
# Свойства элементов 1 группы

	Li	Na	K	Rb	Cs
Электр. конф.	[He]2s <sup>1</sup>	[Ne]3s <sup>1</sup>	[Ar]4s <sup>1</sup>	[Kr]5s <sup>1</sup>	[Xe]6s <sup>1</sup>
R <sub>M</sub> (Å)	1.52	1.86	2.31	2.44	2.62
R <sub>M<sup>+</sup></sub> (Å)	0.74	1.02	1.38	1.49	1.70
I <sub>1</sub> (эВ)	5.38	5.12	4.33	4.17	3.90
χ <sup>P</sup>	0.98	0.93	0.82	0.82	0.70
χ <sup>A-R</sup>	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



# Свойства элементов 1 группы

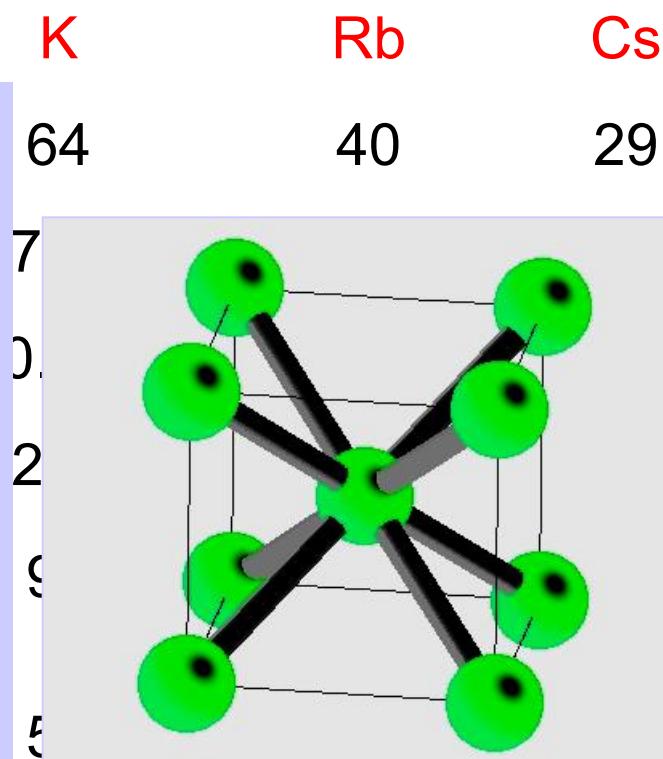
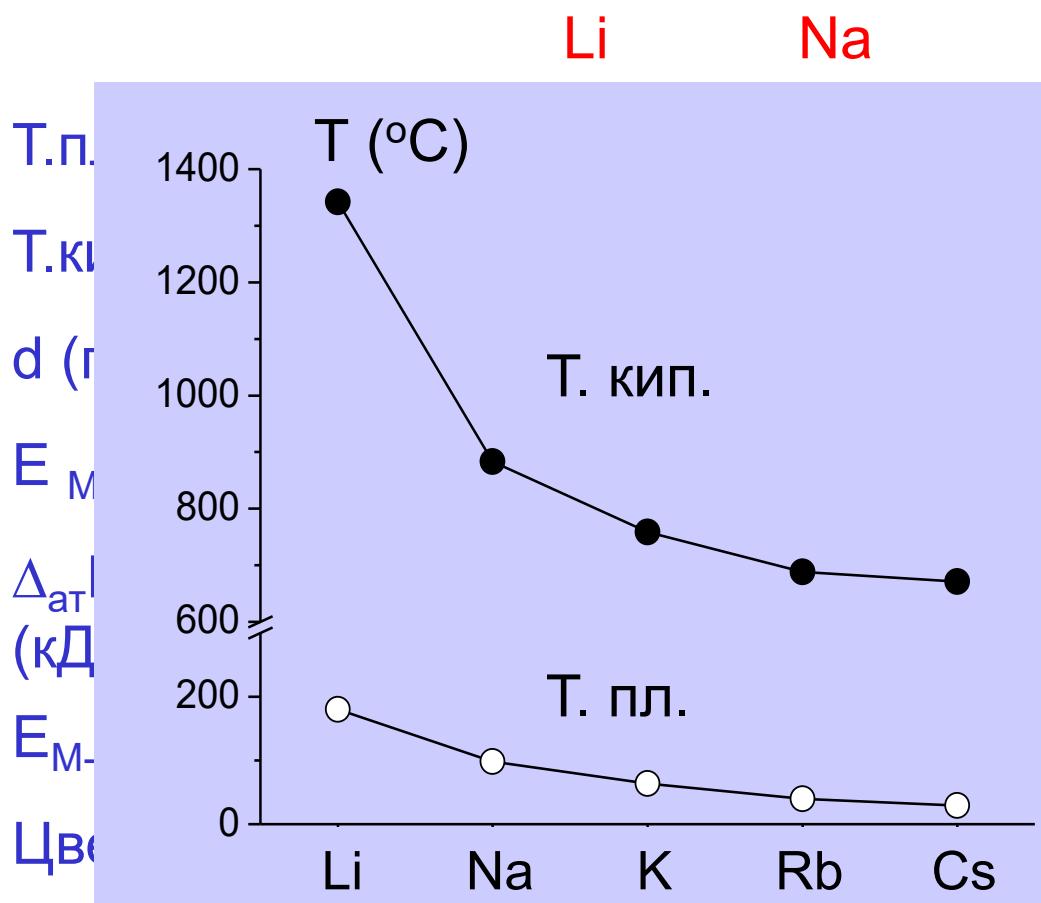
	Li	Na	K	Rb	Cs
Электр. конф.	[He]2s <sup>1</sup>	[Ne]3s <sup>1</sup>	[Ar]4s <sup>1</sup>	[Kr]5s <sup>1</sup>	[Xe]6s <sup>1</sup>
R <sub>M</sub> (Å)	1.52	1.86	2.31	2.44	2.62
R <sub>M<sup>+</sup></sub> (Å)	0.74	1.02	1.38	1.49	1.70
I <sub>1</sub> (эВ)	5.38	5.12	4.33	4.17	3.90
χ <sup>P</sup>	0.98	0.93	0.82	0.82	0.70
χ <sup>A-R</sup>	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 <sup>3</sup> )	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90
E <sub>M<sup>+</sup>/M</sub> (В)	-3.04	-2.71	-2.94	-2.98	-3.03
Δ <sub>ат</sub> H <sup>0</sup> <sub>298</sub> (кДж/моль)	161	108	90	82	78
E <sub>M-M</sub> (кДж/моль)	110	74	55	49	44

Цвет в пламени Красный Желтый Фиолетовый Розовый Голубой

# Свойства щелочных металлов



Четовый 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 <sup>3</sup> )	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90
E <sub>M<sup>+</sup>/M</sub> (В)	-3.04	-2.71	-2.94	-2.98	-3.03
Δ <sub>ат</sub> H <sup>0</sup> <sub>298</sub> (кДж/моль)	161	108	90	82	78
E <sub>M-M</sub> (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/см<sup>3</sup>)

E<sub>M<sup>+</sup>/M</sub> (В)

Δ<sub>ат</sub>H<sup>0</sup><sub>298</sub>  
(кДж/моль)

E<sub>M-M</sub> (кДж/моль)

Цвет в пламени

Li

Na

K

Rb

Cs

E (M<sup>+</sup>/M), В

-2,7

-2,8

-2,9

-3,0

-3,1

Li

Na

K

Rb

Cs

9

71

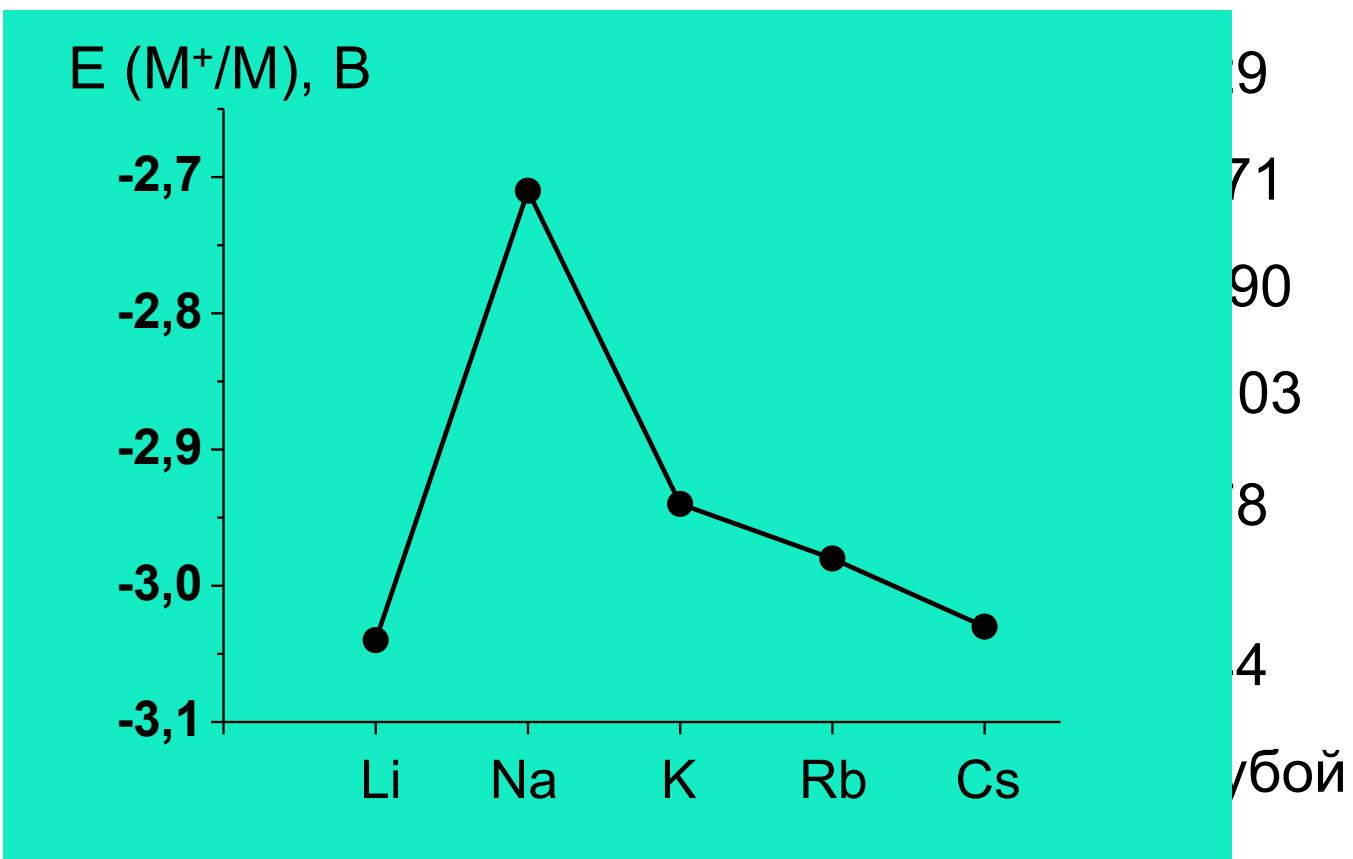
90

03

8

4

бой



# 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 <sup>3</sup> )	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90
E <sub>M+/M</sub> (В)	-3.04	-2.71	-2.94	-2.98	-3.03
Δ <sub>ат</sub> H <sup>0</sup> <sub>298</sub> (кДж/моль)	161	108	90	82	78
E <sub>M-M</sub> (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

# Минералы щелочных металлов

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

**Na** Галит  $\text{NaCl}$

Мирабилит  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Чилийская селитра  $\text{NaNO}_3$

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

Криолит  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$



Галит

**K** Сильвин  $\text{KCl}$

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  $\text{NaCl}$

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  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$



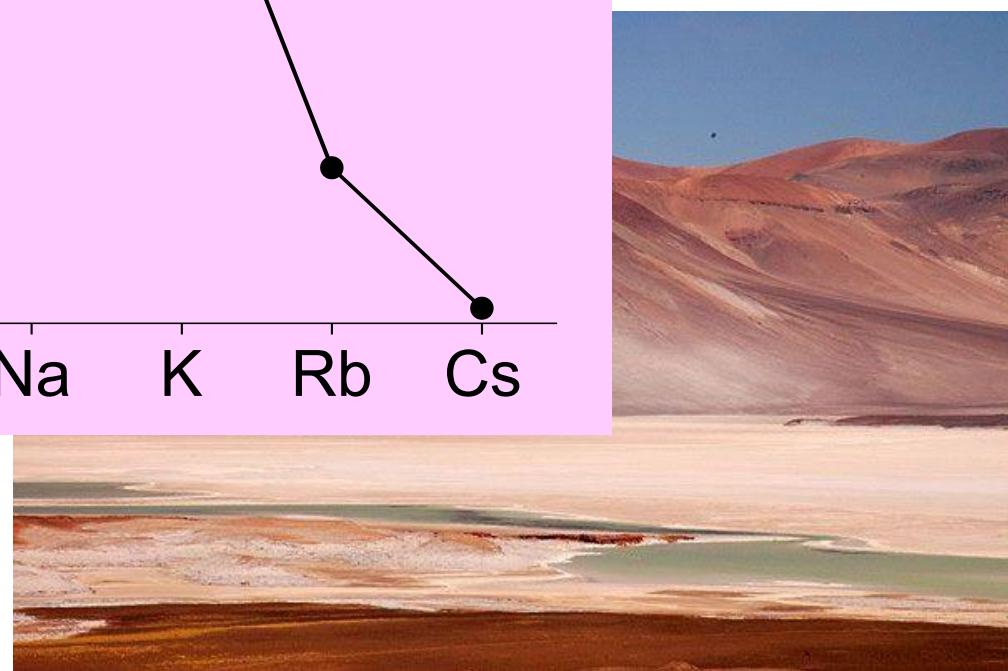
Галит

**K** Сильвин  $\text{KCl}$

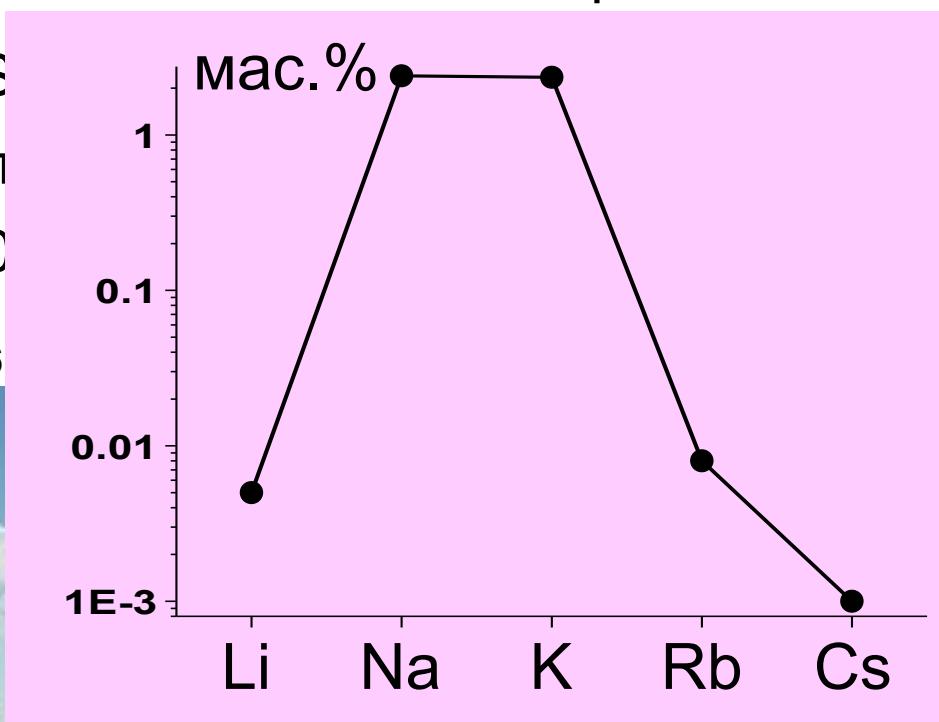
Карналлит  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{LaCl}_3$

иЮ



Чилийская селитра



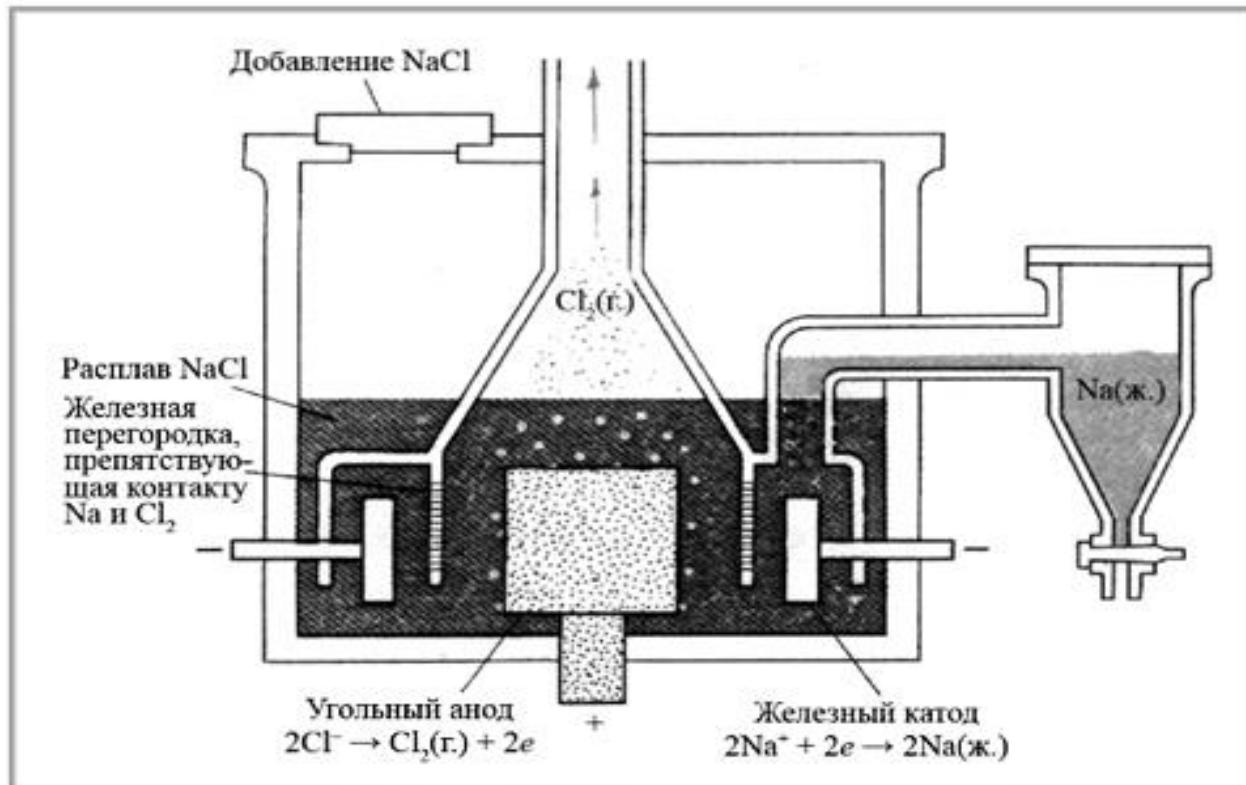
# Получение щелочных металлов

Промышленное получение натрия (процесс Даунса):

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

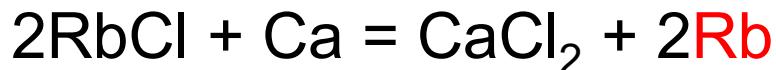
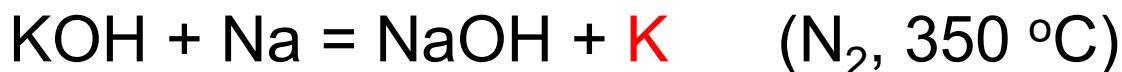
На катоде:  $\text{Na}^+(\text{ж}) + \text{e}^- = \text{Na}(\text{ж})$

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

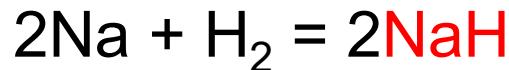


# Основные химические свойства

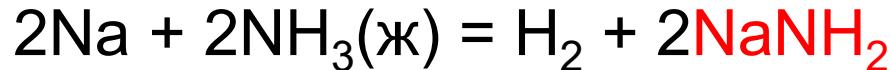
## 4. Окисление галогенами



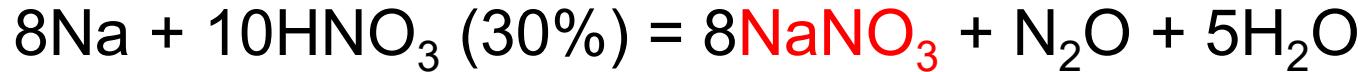
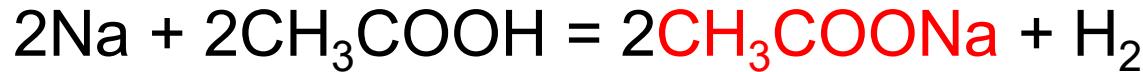
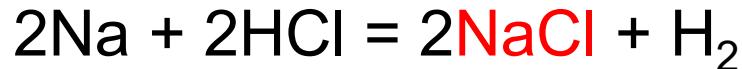
## 5. Образование солеобразных гидридов



## 6. Растворение в жидком аммиаке

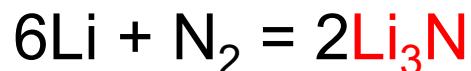


## 7. Растворение в кислотах



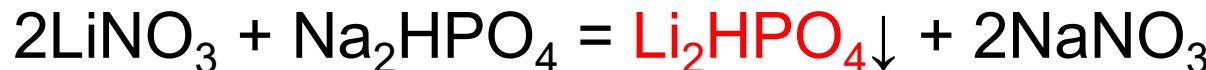
# Особые свойства лития

1. Литий реагирует с азотом, образуя устойчивый нитрид

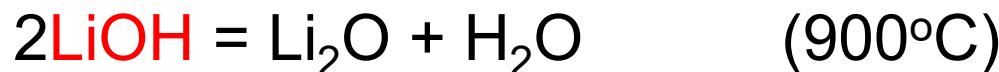


2. Литий реагирует с углем, образуя карбиды  $\text{Li}_2\text{C}_2$  и  $\text{Li}_4\text{C}_3$

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



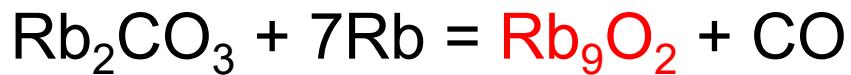
4. Гидроксид и карбонат лития разлагаются при нагревании в жидкой или твердой фазе



5. Литий не образует квасцов

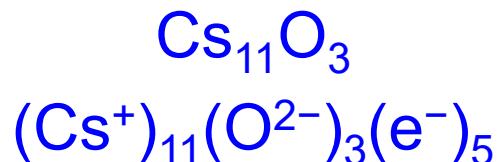
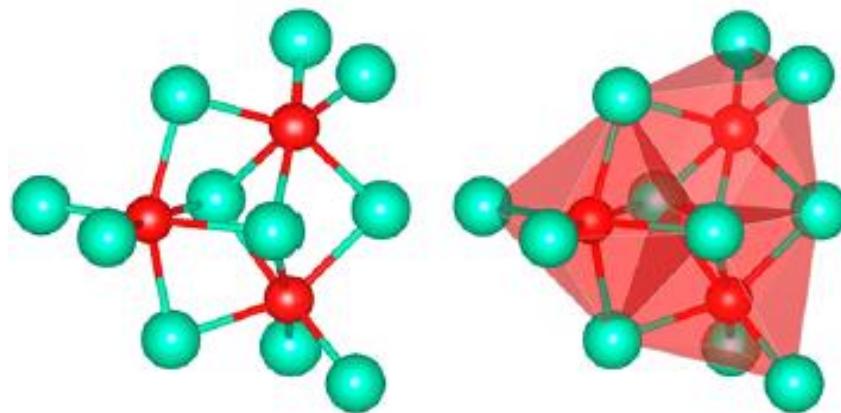
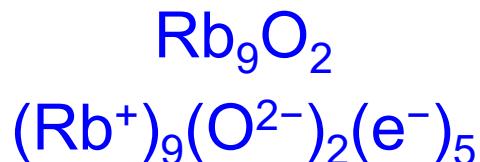
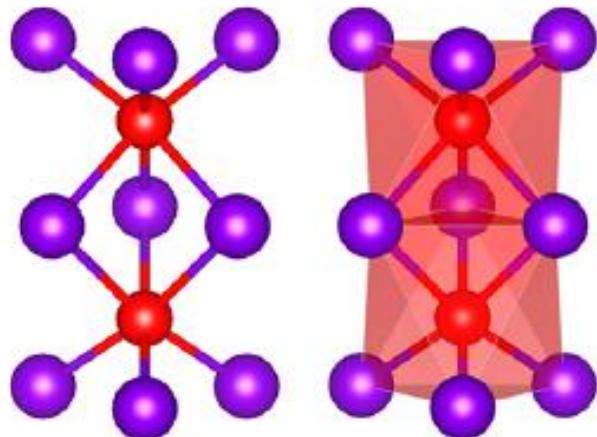
# Особые свойства рубидия и цезия

Образуют субоксиды

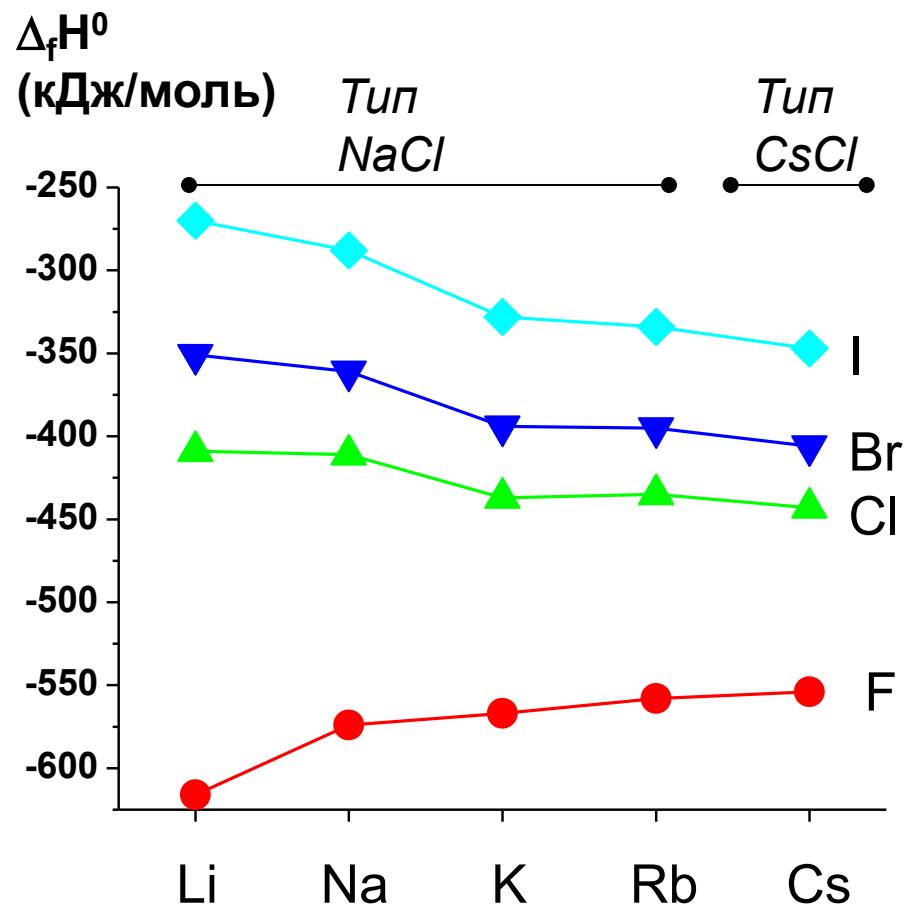
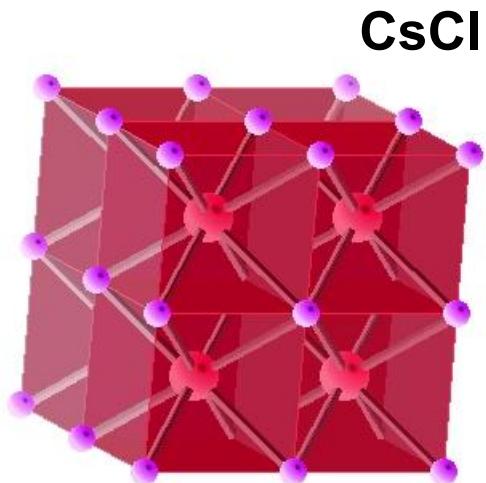
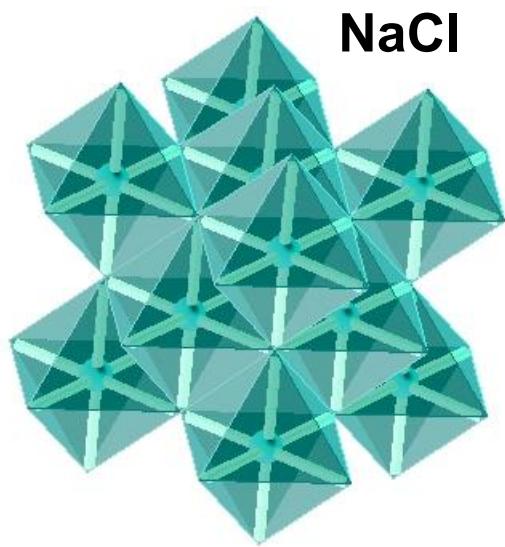


$$d(\text{M}-\text{O}) = 350-400 \text{ pm}$$

Аналогично:

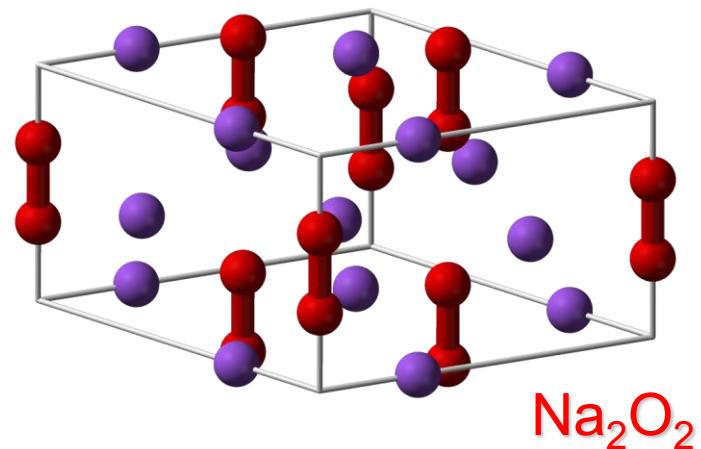
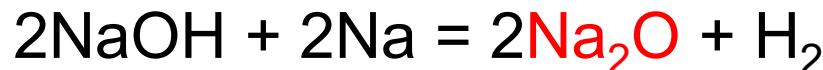


# Галогениды щелочных металлов

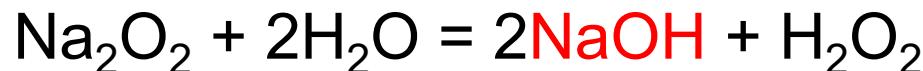


# Оксиды, пероксиды и гидроксиды

1. Получение оксидов:

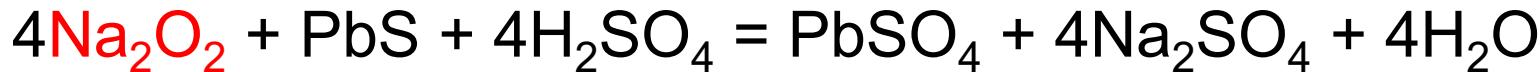
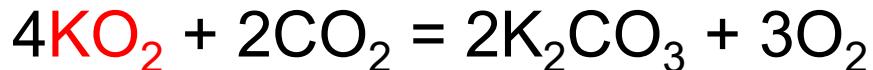


2. Взаимодействие оксидов и пероксидов с водой:

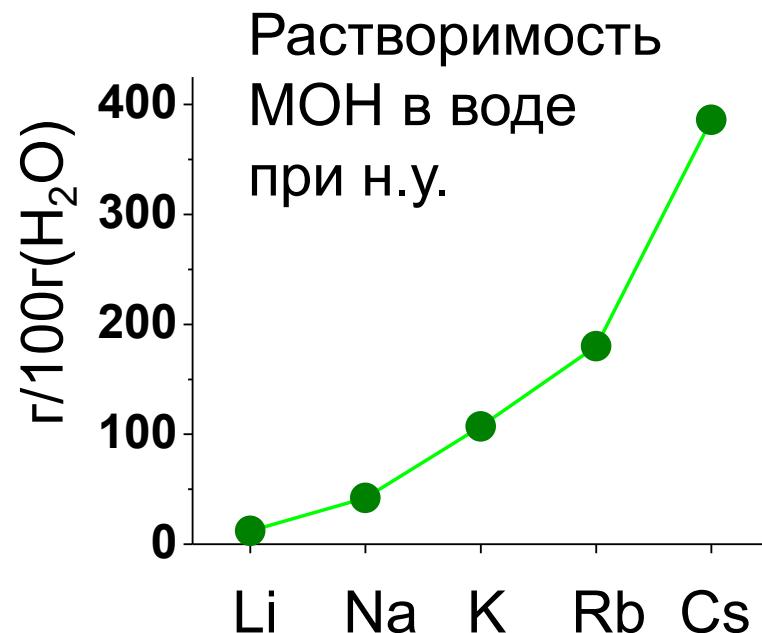
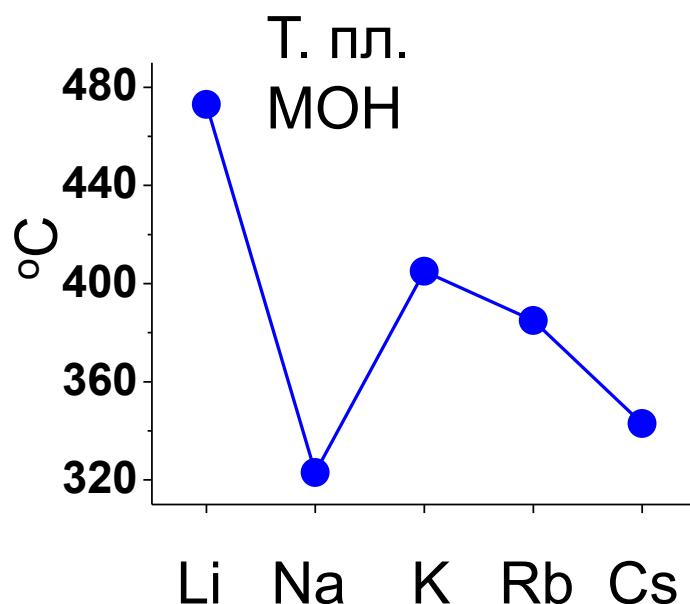


# Оксиды, пероксиды и гидроксиды

3. Окислительные свойства пероксидов:



4. Гидроксиды (кроме  $\text{LiOH}$ ) растворимы в воде  
и плавятся без разложения



# МОН – сильные основания

LiOH

NaOH

KOH

RbOH

CsOH

Увеличение радиуса катиона  $M^+$

Ослабление связи  $M-\text{ОН}$

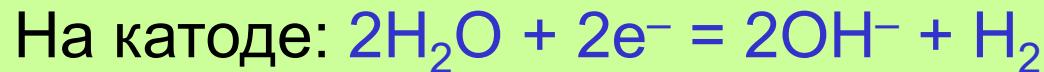
Увеличение степени диссоциации

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

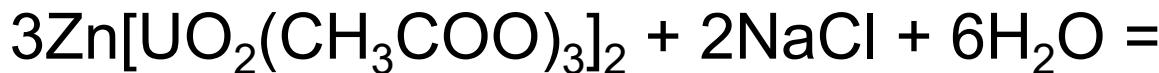
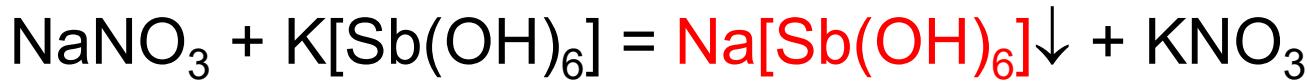


# Малорастворимые соли

1. Только Li образует много нерастворимых солей

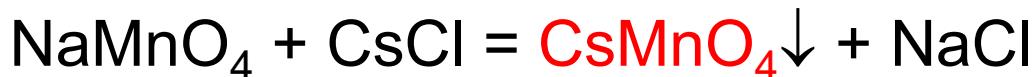


2. Нерастворимые соли Na:



желтый осадок

3. Нерастворимые соли K, Rb, Cs однотипны



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

# Биологическая роль Na, K

Na/K насос: создает высокую концентрацию  $\text{Na}^+$  вне клетки,  
 $\text{K}^+$  - внутри клетки

Транспорт катионов против концентрации, используется при проведении нервного импульса

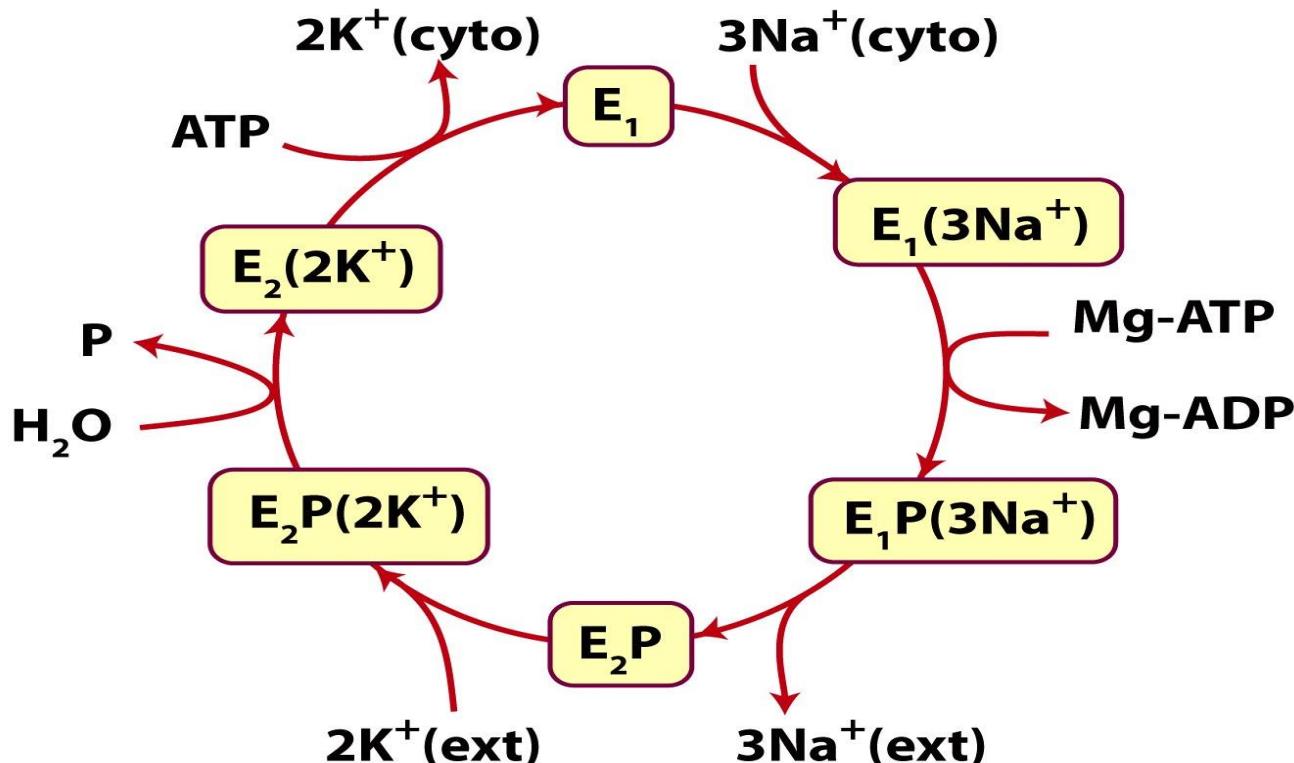


Figure 26-6

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