

Кубанский государственный аграрный
университет

Кафедра неорганической и аналитической химии

Щелочные и щелочно- земельные металлы

Костенко Е.С.,
Пестунова С.А.,
Кайгородова Е.А.

Краснодар 2012

Содержание

1. Общая характеристика элемента
2. Распространенность
3. Свойства щелочных металлов
4. Свойства щелочноземельных металлов
5. Химические свойства щелочных металлов
6. Соединения щелочных металлов
7. Химические свойства щелочноземельных металлов (Ca и Mg)
8. Соединения щелочноземельных металлов
9. Жесткость воды
10. Получение s-металлов
11. Опасность и хранение
12. Идентификация s-металлов
13. Биологическое действие

Щелочные металлы - это элементы 1-й группы главной подгруппы периодической системы элементов:

Литий Li, Натрий Na, Калий K, Рубидий Rb, Цезий Cs, Франций Fr

Общая формула валентного электронного уровня: ns^1

Щелочноземельные металлы – это элементы 2-й группы главной подгруппы периодической системы элементов:

Бериллий Be, Магний Mg, Кальций Ca, Стронций Sr, Барий Ba, Радий Ra

Общая формула валентного электронного уровня: ns^2

Распространенность

Щелочные металлы различаются по распространенности в природе. Na и K содержатся примерно в одинаковых количествах (2,64% и 2,41% по массе) и относятся к числу 8 наиболее распространенных элементов земной коры. Li, Rb и Cs являются редкими и рассеянными элементами.

В организме взрослого человека содержится около 100г катионов Na^+ и 140 г катионов K^+ .

По распространенности в природе важнейшими щелочноземельными металлами

Содержание магния в земной коре 2,35% (по массе); в морской воде – 1,35 г/л. Содержание Mg в организме человека 0,05% (35 г).

Распространенность кальция в земной коре – 3,38% (по массе). Он занимает 5-е место по распространенности. Содержание в организме человека 1,5% (1050 г).

Свойства щелочных металлов

| Элемент | Плотность, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ | $t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ | $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ | Атомный радиус, нм* | ЭО | $E^\circ, \text{В}$ |
|---------|---|---------------------------------|----------------------------------|------------------------|-----|---------------------|
| Li | 0,534 | 180,5 | 1317 | 0,156 | 1,0 | -3,045 |
| Na | 0,971 | 97,8 | 890 | 0,191 | 0,9 | -2,714 |
| K | 0,862 | 63,2 | 754 | 0,236 | 0,8 | -2,925 |
| Rb | 1,532 | 38,7 | 701 | 0,253 | 0,8 | -2,925 |
| Cs | 1,873 | 28,6 | 685 | 0,274 | 0,7 | -2,923 |

* $1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$

Свойства щелочноземельных металлов

| Элемент | Плотность, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ | $t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ | $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ | Атомный радиус, нм | ЭО | $E^\circ, \text{В}$ |
|---------|---|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------|-----|---------------------|
| Be | 1,86 | 1283 | 2970 | 0,113 | 1,5 | -1,847 |
| Mg | 1,74 | 650 | 1120 | 0,160 | 1,2 | -2,363 |
| Ca | 1,54 | 850 | 1487 | 0,190 | 1,0 | -2,866 |
| Sr | 2,67 | 770 | 1367 | 0,213 | 1,0 | -2,870 |
| Ba | 3,61 | 710 | 1637 | 0,225 | 0,9 | -2,906 |
| Ra | ~6,0 | ~700 | 1140 | — | 0,9 | -2,920 |

1. Степени окисления элементов ns^1 и ns^2 всегда равны номеру группы (+1 и +2).
2. Для ns^1 -элементов характерно образование двухатомных молекул $\Delta_2(\sigma^{cb})^2(\sigma^*)^0$; для ns^2 -элементов образование Δ_2 невозможно из-за равной заселенности связывающих и разрыхляющих σ -орбиталей.
3. Величины E° s-элементов определяют их восстановительные свойства, увеличиваясь при движении в подгруппе сверху вниз. Все s-элементы вытесняют водород из воды и кислот, восстанавливают оксиды металлов и неметаллов до простых веществ.

4. В основном состоянии атомы ns^2 -элементов не имеют неспаренных электронов, поэтому образованию ковалентной связи в соединениях этих элементов предшествует возбуждение $ns^2 \rightarrow ns^1np^1$ с последующей гибридизацией sp -типа, определяющей линейное строение трехатомных молекул $ЭХ_2$.

Рис. 1. Образование sp -гибридных орбиталей

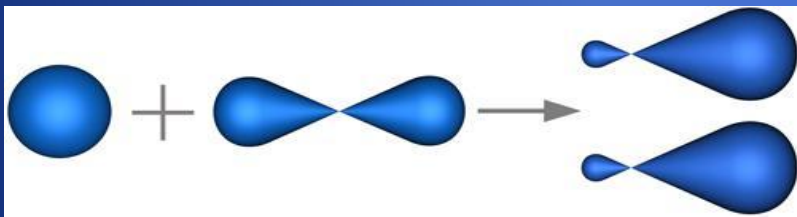


Рис. 2. Модель атома с sp -гибридными орбиталями

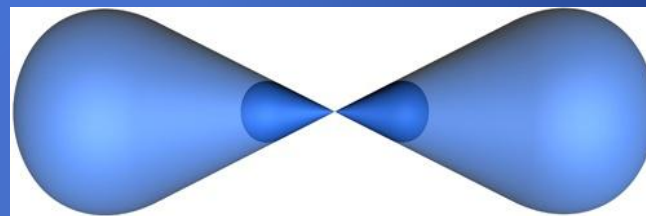
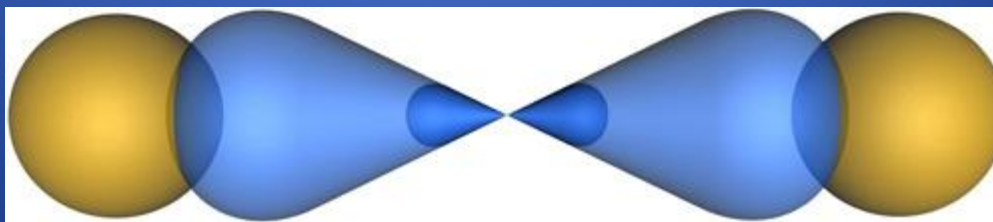


Рис. 3. Модель молекулы BeH_2



5. Ионность связи Э–Х возрастает в подгруппе сверху вниз, а в случае оснований удлинение связи Э–ОН ведет к увеличению основности.

6. В соединениях LiX и BeX₂ связь Э–Х преимущественно ковалентная (малополярная).

7. Большинство солей растворимо в воде.

К нерастворимым относят Li₂CO₃, KClO₄, ЭCO₃, ЭSO₄, Э₃(PO₄)₂ (Э = Ca, Sr, Ba), некоторые ЭF₂.

Химические свойства щелочных металлов

Щелочные металлы – наиболее сильные восстановители.
Степень окисления в соединениях +1.

1. Взаимодействие с кислородом:

Rb, Cs – самовоспламеняются



2. Реакция с галогенами протекает с выделением большого количества тепла: $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$

3. Реакция с серой протекает при нагревании: $2\text{Li} + \text{S} = \text{Li}_2\text{S}$

4. Литий взаимодействует с азотом (при T комн.): $6\text{Li} + \text{N}_2 = 2\text{Li}_3\text{N}$

5. Реакция с водородом (при нагревании): $2\text{Na} + \text{H}_2 = 2\text{NaH}$

6. Окисление водой: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$

Соединения щелочных металлов

Оксиды щелочных металлов Me_2O обладают основными свойствами. Они взаимодействуют с H_2O (с образованием щелочей), кислотными оксидами и кислотами.



Гидроксиды щелочных металлов $MeOH$ хорошо растворимы в воде (кроме $LiOH$). Их водные растворы называются **щелочами**. Проявляют основные свойства. Щелочи – очень агрессивные, едкие вещества. Они являются одними из самых реакционноспособных веществ.

$NaOH$ получил название едкий натр (каустическая сода); KOH – едкое кали.

Соли щелочных металлов – типично ионные соединения, как правило хорошо растворимы в воде (кроме некоторых солей лития - LiF , Li_3PO_4).

Соли, образованные слабыми кислотами, гидролизуются ($pH > 7$).

Важнейшие соли натрия

| Соединение | Название | Применение |
|--|---|---|
| NaCl | Поваренная (каменная) соль | Пищевой продукт, сырье для получения Na_2CO_3 , Cl_2 , NaOH . Изотонический раствор (0,9%) используется в медицине (физ. раствор) |
| NaBr | Бромид натрия | Седативное средство в медицине |
| Na_2CO_3 | Кальцинированная сода | Производство стекла, мыла и др. моющих средств |
| NaHCO_3 | Питьевая (пищевая) сода | Лекарственное средство для понижения кислотности желудочного сока |
| NaNO_3 | Натриевая (чилийская) селитра | Удобрение; как окислитель входит в состав взрывчатых смесей, ракетных топлив, пиротехнических средств |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | Мирабилит, или глауберова соль | Используется в медицине как слабительное средство |
| $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | Бура (декагидрат тетрабората натрия) | Применяется наружно как антисептическое средство |

Важнейшие соли калия

| Соединение | Название | Применение |
|---|------------------------------------|--|
| KCl | Минерал сильвин | Удобрение; сырье для производства KOH, KClO ₃ , KClO ₄ , KNO ₃ |
| K ₂ CO ₃ | Поташ | Удобрение; изготовление жидкого мыла, хрустального или тугоплавкого стекла |
| KNO ₃ | Калийная селитра | Удобрение; окислитель в составе черного пороха; производство спичек; консервант мясных продуктов |
| KMnO ₄ | Перманганат калия | Сильнейшие окислители, широко используются в неорганическом и органическом синтезе |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | Дихромат калия (хромпик) | |
| KClO ₃ | Хлорат калия (бертолетова соль) | |
| K ₄ [Fe(CN) ₆] | Желтая кровяная соль | |
| K ₃ [Fe(CN) ₆] | Красная кровяная соль | Реагент для обнаружения ионов Fe ²⁺ |

Химические свойства щелочноземельных металлов (Ca и Mg)

Ca и Mg – сильные восстановители. Ст. окисления в соединениях +2.

1. Взаимодействие с кислородом:

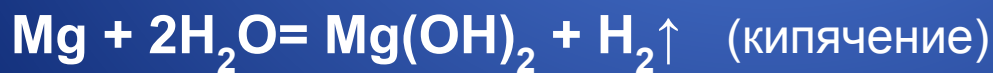


2. Взаимодействие с галогенами: $\text{Me} + \text{Cl}_2 = \text{MeCl}_2$ (Me = Ca, Mg)

3. Взаимодействие с неметаллами (при нагревании):



4. Взаимодействие с водой:



5. Реакции с кислотами: $\text{Me} + 2 \text{HCl} = \text{MeCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$

Соединения щелочноземельных металлов

| Оксиды | | | Гидроксиды | | |
|------------|------------|-----------------------------------|--|-------------------|------------------|
| формула | характер | отношение к воде | формула | характер | отношение к воде |
| BeO | амфотерный | не растворим, не взаимодействует | Be(OH)₂ | амфотерный | не растворим |
| MgO | основной | не растворим, не взаимодействует | H₂BeO₂ Mg(OH)₂ | слабое основание | не растворим |
| CaO | основной | хорошо растворим, взаимодействует | Ca(OH)₂ | сильное основание | мало растворим |
| SrO | | | Sr(OH)₂ | | растворим |
| BaO | | | Ba(OH)₂ | | растворим |

CaSO₄ · 2H₂O – дигидрат сульфата кальция (гипс).

Используется в строительстве и хирургии (гипсовые повязки).

Жесткость воды

Жесткость воды – совокупность свойств природной воды, обусловленная присутствием в ней катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Различают временную (карбонатную) жесткость и постоянную жесткость воды.

Временная жесткость обусловлена наличием в воде растворимых гидрокарбонатов Ca и Mg.

Постоянная жесткость обусловлена наличием сульфатов, хлоридов и других солей кальция и магния.

$$\text{Общая жесткость} = \text{Временная жесткость} + \text{Постоянная жесткость}$$

Устранение жесткости воды

| Временная жесткость | Постоянная жесткость |
|---|--|
| 1. Кипячение: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 2. Добавление соды: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NaHCO}_3$ | Добавление соды: $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{MgCO}_3\downarrow + 2\text{NaCl}$ |

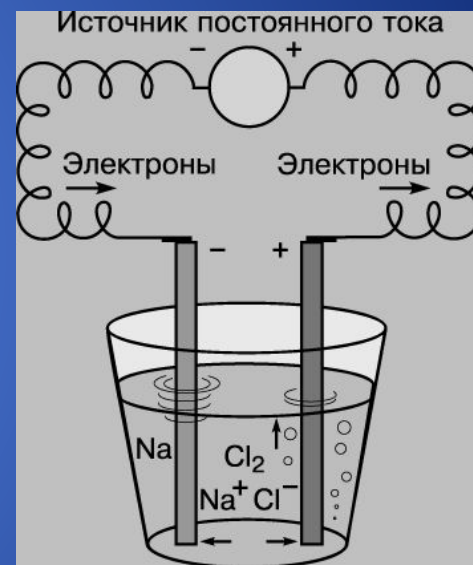
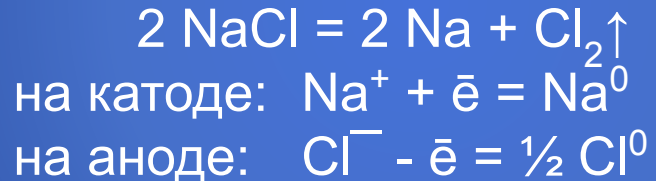
Получение s-металлов

Металлы s-блока являются сильными восстановителями, поэтому в свободном виде в природе не встречаются.

s-элементы в металлическом виде получают с помощью электролиза расплава их солей.



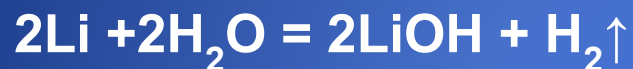
Дэви Гемфри
1778-1829



Впервые калий и натрий были выделены в чистом виде из соединений в 1807 г. английским химиком Дэви Гемфри

Опасность и хранение

Щелочные и щелочноземельные металлы бурно реагируют с водой, продуктом реакции является щелочь и водород:



Калий воспламеняется
на влажном воздухе!

Исключения:

-Магний реагирует медленно;

- Бериллий реагирует только когда его оксидная плёнка снята с помощью ртути.



Все элементы, имеющие s-оболочку, являются опасными веществами. Они пожароопасны, требуют особого пожаротушения, исключая бериллий и магний.

Щелочные и щелочноземельные металлы должны храниться в инертной атмосфере аргона или в углеводородов.



Идентификация s-металлов

Соли s-металлов окрашивают пламя в соответствующие цвета



| Элемент | Окраска пламени |
|---------|------------------|
| Li | алая |
| Na | желтая |
| K | сине-фиолетовая |
| Rb | темно-красная |
| Cs | бледно-голубая |
| Ca | оранжево-красная |
| Sr | темно-красная |
| Ba | светло-зеленая |

Биологическое действие

Натрий в организме находится в виде иона Na^+ , является основным внеклеточным ионом.

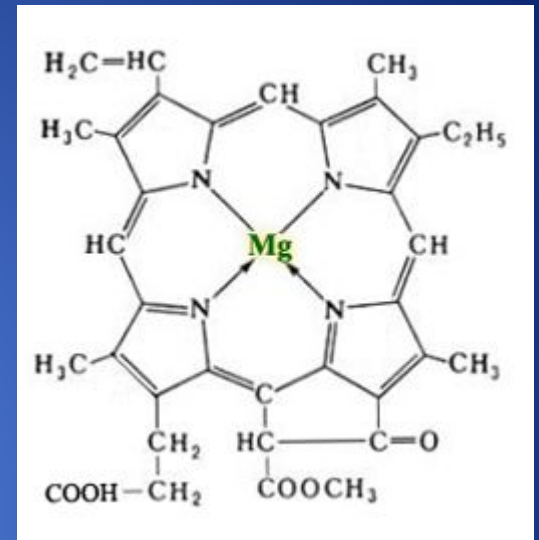
Калий в отличие от натрия является внутриклеточным ионом (98% содержится внутри клеток).

Совместно с калием натрий выполняет следующие функции:

- Создание условий для возникновения мембранного потенциала и мышечных сокращений.
- Поддержание осмотической концентрации крови.
- Поддержание кислотно-щелочного баланса.
- Нормализация водного баланса.
- Обеспечение мембранного транспорта.
- Активация многих энзимов.

Калий – важнейший биогенный элемент, особенно в растительном мире. При недостатке калия в почве растения развиваются очень плохо, уменьшается урожай, поэтому около 90 % добываемых солей калия используют в качестве удобрений.

Магний – важнейший биоэлемент, входящий в состав животных и растительных организмов. Зеленый пигмент растений – хлорофилл – содержит около 2,7% магния. Ионы Mg^{2+} в молекуле хлорофилла выступают в роли комплексообразователя. В организме Mg находится во внутриклеточном веществе органов и тканей. Магний входит в состав дентина, эмали зубов, необходим для построения костей скелета. Суточная потребность человека в Mg составляет 0,3-0,5 г.



Кальций – один из пяти наиболее распространенный элементов в организме человека. Он находится в каждой клетке тела человека. 99% кальция сосредоточены в костной ткани, 1% - в мягких тканях. Ежедневная потребность Ca 0,9-1,0 г. Концентрация ионов Ca^{2+} в организме регулируется гормонами паращитовидных желез. Дефицит Ca в организме приводит к мышечным судорогам и остеопорозу.

Литература

1. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов/ Под ред. А.И. Ермакова. – изд. 30-е, исправленное – М.: Интеграл-Пресс, 2005. – 728 с.
2. Неорганическая химия : В 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. Заведений / А.А. Дроздов, В.П. Злованов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 368 с.
3. Горбунов А.И., Филиппов Г.Г., Федин В.И. Химия: Учеб. пособие / Под ред. А. И. Горбунова. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. – 688 с.: ил.
4. Реакции неорганических веществ: справочник / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л. Л. Андреева; под ред. Р.А. Лидина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2007. – 637с.
5. Биогенные элементы: комплексные соединения: учеб.-метод. пособ. / Т.Н. Литвинова, Н.К. Выскубова, Л.В. Ненашева; под общ. ред. проф. Т.Н. Литвиновой. – Ростов н/Д : Феникс, 2009. – 283 с.: ил.
6. Егоров А.С., Иванченко Н.М., Шацкая К.П. Химия внутри нас: Введение в бионеорганическую и биоорганическую химию. - Ростов н/Д : Феникс, 2004. – 192 с.