

**Академик РАН, проф., д.х.н.,
зав. каф. неорг. химии, декан ФНМ
ЮРИЙ ДМИТРИЕВИЧ ТРЕТЬЯКОВ**



www.inorg.chem.msu.ru

В лекции использованы
иллюстрации курса
«Химия для физиков»
(проф. В.В.Еремин)



Владимир
Павлович
ЗЛОМАНОВ
д.х.н., проф.
к.452



Андрей
Владимирович
ШЕВЕЛЬКОВ
д.х.н., проф.
к.358



Евгений
Алексеевич
ГУДИЛИН
д.х.н., проф.
к.548

goodilin@inorg.chem.msu.ru

Место в п.с.э.



- Li** – lithos (греч.) – «камень», 1818 г. - Г.Дэви, электролиз LiOH
- Na** – содий / натроний (nitron - сода), 1807 г. - Г.Дэви
- K** – калий (поташ, зола), «алкали», 1807 г. - Г.Дэви
- Cs** – caesius (лат.), «небесно-голубой», 1860 г. – Р.В.Бунзен, Г.Р.Кирхгоф,
- Rb** – rubidus (лат.), «красный» (1863 г., Р.В.Бунзен)
- Fr** – «экацезий», 1939 г., М.Перей

The Elements

1	2	The Elements																3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cobalt	Nickel	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo			
Fr	Ra	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo			

Элементы 1 гр.



Свойства элементов 1-й группы

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Заряд ядра Z	3	11	19	37	55	87
Электронная конфигурация в основном состоянии	$[\text{He}]2s^1$	$[\text{Ne}]3s^1$	$[\text{Ar}]4s^1$	$[\text{Kr}]5s^1$	$[\text{Xe}]6s^1$	$[\text{Rn}]7s^1$
Металлический радиус $r_{\text{мет}}$, нм	0,152	0,186	0,227	0,248	0,265	0,270
Ионный радиус $r_{\text{ион}}^*$, нм	0,074	0,102	0,138	0,149	0,170	0,180
Радиус гидратированного иона $r_{\text{гидр}}$, нм	0,340	0,276	0,232	0,228	0,228	—
Энергия ионизации, кДж/моль:						
I_1	520,2	495,8	418,8	403,0	375,7	(380)
I_2	7298	4562	3052	2633	2234	(2100)
Электроотрицательность:						
по Полингу	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79	0,70
по Оллреду—Рохову	0,97	1,01	0,91	0,89	0,86	0,86

* Для координационного числа 6.

{-1, макроциклические комплексы}, (0), +1

Историческая справка



- Соль дороже золота (соляные бунты, суеверия)
- Соляные копи
- Мертвое море (Израиль)
- «Поваренная соль» (J^-)



^{137}Cs ($t_{1/2} = 30$ лет),
Чернобыль

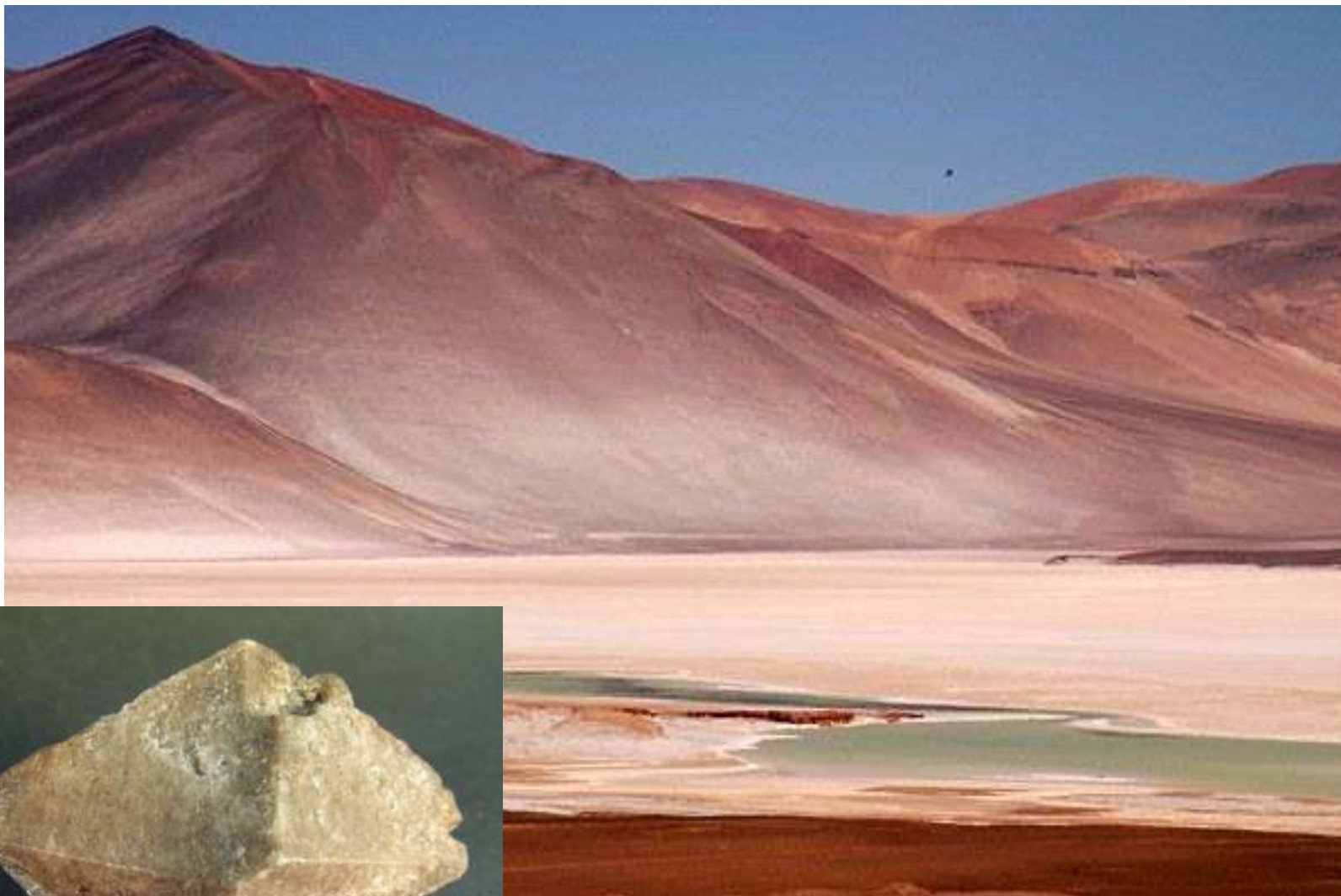
Минералы



- Галит (каменная соль) – NaCl
- Сильвинит – $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$
- Мирабилит (глауберова соль) – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (добыча зимой в Кара Богаз Гол, Туркмения)
- Натрон $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
- NaNO_3 – чилийская селитра
- Лепидолит $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{F}, \text{OH})$; H_2O 1,2 - 5,9 масс.% (слюды)
- Сподумен $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$



Селитра



NaNO_3 – чилийская селитра

Цвета пламени

Li – карминово-красный

Na – ЖЕЛТЫЙ

K – фиолетово-розовый

Rb – розовый

Cs - фиолетово-розовый

«Вуд и кухарка»



Литий (Li)



Натрий (Na)



Калий (K)



Медь (Cu)

Металлы



Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	ρ г/см ³	t° пл. °C	t° кип. °C
3	Литий Li	[He] 2s ¹	0,531	180,5	1347
11	Натрий Na	[Ne]3s ¹	0,97	97,9	882,9
19	Калий K	[Ar] 4s ¹	0,859	63,65	774
27	Рубидий Rb	[Kr] 5s ¹	1.53	38,4	688
55	Цезий Cs	[Xe] 6s ¹	1,88	28.4	678
87	Франций Fr	[Rn] 7s ¹	-	-	-











- Т-ры плавления Щ. м. уменьшаются от Li к Cs. Щ. м. очень легкие, самый легкий среди всех известных металлов - Li, он плавает в керосине, а Na и K легче воды.

Химическая активность



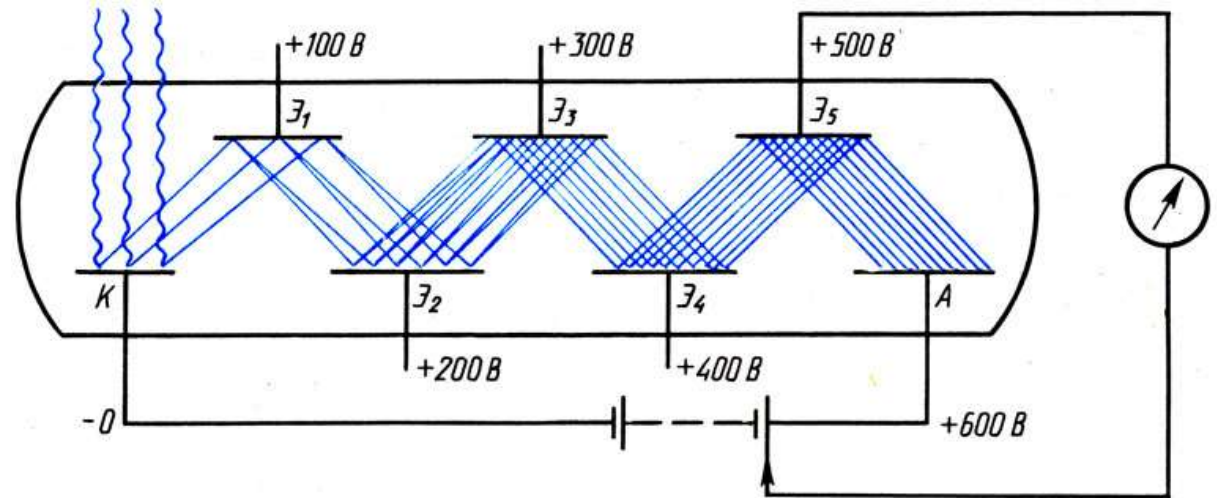
Ионные радиусы и п.и.



1A	2A
 59 Li ⁺	 31 Be ²⁺
 99 Na ⁺	 65 Mg ²⁺
 K ⁺	 Ca ²⁺
 Rb ⁺	 Sr ²⁺
 Cs ⁺	 Ba ²⁺

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs
Энергия атомизации $\Delta H_{\text{ат}}^{\circ}$, кДж/моль (298 К)	161	108	90	82	78
Энергия диссоциации связи M—M в M ₂ , кДж/моль (298 К)	110	74	55	49	44
$t_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{C}$	180	98	64	40	29
$t_{\text{кип}}, ^{\circ}\text{C}$	1342	883	759	688	671
Стандартная энтальпия плавления $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$, кДж/моль	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1
Стандартная энтальпия гидратации M ⁺ $\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}$, кДж/моль (298 К)	-519	-404	-321	-296	-271
Стандартная энтропия гидратации M ⁺ $\Delta S_{\text{гидр}}^{\circ}$, Дж/(К·моль) (298 К)	-140	-110	-70	-70	-60
Стандартная энергия Гиббса гидратации M ⁺ $\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}$, кДж/моль (298 К)	-477	-371	-300	-275	-253
Стандартный потенциал восстановления $E^{\circ}(\text{M}^+/\text{M})$, В (водный раствор)	-3,04	-2,71	-2,93	-2,98	-3,03
Стандартный потенциал восстановления $E^{\circ}(\text{M}^+/\text{M})$, В (расплав)	-2,10	-2,43	-2,61	-2,74	-2,91
Стандартный потенциал восстановления $E^{\circ}(\text{M}^+/\text{M})$, В (жидкий аммиак)	-2,34	-1,89	-2,04	-2,06	-2,06

Фотоумножитель



«Диагональное сходство»



Особенности химии лития. Малый размер атома лития и, как следствие, высокая поверхностная плотность заряда и низкое координационное число делают химию лития отличной от других щелочных металлов. По многим свойствам химия лития оказывается гораздо ближе химии магния.

1. Литий образует устойчивый гидрид LiH ($t_{\text{разл}} = 850^\circ\text{C}$); для сравнения: NaH разлагается при 420°C , KH — при 400°C , RbH — при 360°C , а CsH — при 390°C .

2. Литий — единственный из щелочных металлов, дающий устойчивый нитрид Li_3N .

3. Литий реагирует с углем, образуя карбиды Li_2C_2 , Li_4C_3 .

4. Гидроксид лития при температуре выше 600°C начинает разлагаться на оксид и воду, в то время как гидроксиды остальных щелочных металлов не разлагаются при нагревании.

5. При сгорании на воздухе литий образует оксид Li_2O .

6. Литий не образует квасцов.

7. Карбонат лития при нагревании ($>800^\circ\text{C}$) разлагается.

8. Гидроксид, карбонат, ортофосфат и фторид лития малорастворимы в воде.

9. Хлорид, бромид, иодид и перхлорат лития растворимы в этаноле.

10. Литий образует более устойчивые комплексы, чем остальные щелочные металлы.

Во многих соединениях лития химическая связь носит частично ковалентный характер. Например, гидрат гидроксида лития $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в твердом виде состоит из димеров $\text{Li}_2(\text{OH})_2$, связанных в цепочки мостиковыми молекулами воды (рис. 2.1). Сходные димеры преобладают и в парах LiOH при 800°C .

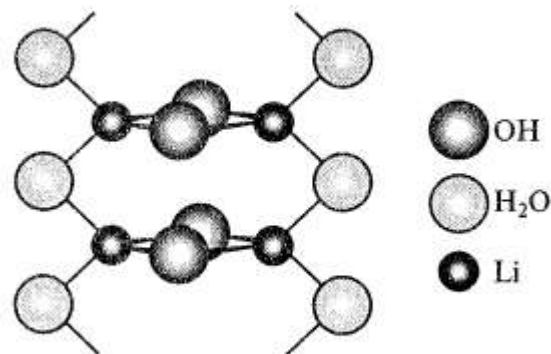
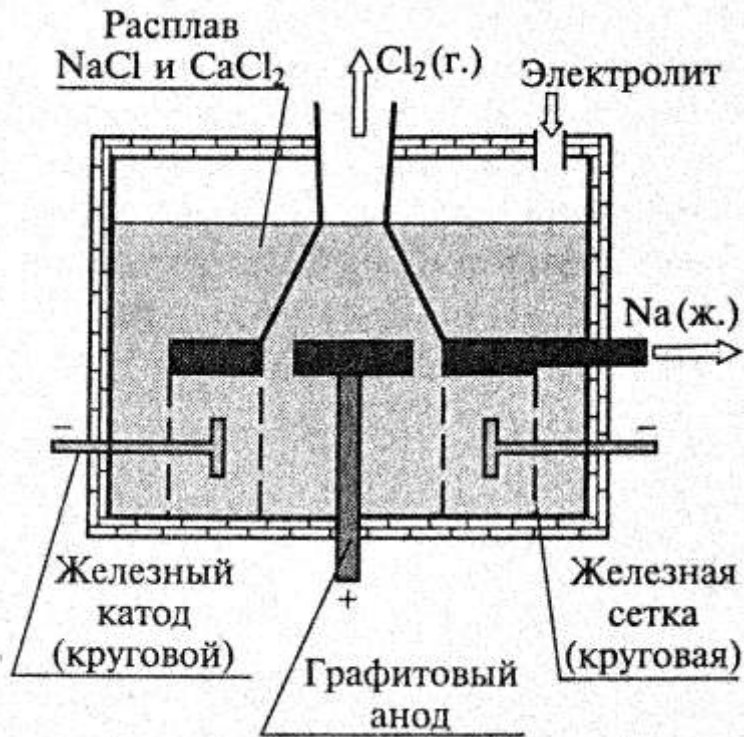


Рис. 2.1. Структура $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Методы получения



Na: электролиз расплава 40% NaCl и 60% CaCl₂, 580°C, 7 В, фильтрация металлического кальция при 110°C, электролиз расплава NaOH при ~350°C, электролиз водных растворов с использованием ртути (амальгамный, большое перенапряжение).

K: $\text{Na} + \text{KCl} = \text{K}\uparrow + \text{NaCl}$
Электролиз расплава K₂CO₃ – KCl, катод – расплав свинца, перегонка в вакууме

Li, Rb, Cs: электролиз расплава галогенидов, цирконий-термия
 $2\text{M}_2\text{CO}_3 + \text{Zr} = 4\text{M} + \text{ZrO}_2 + 2\text{CO}_2$

Щелочноземельные: электролиз расплавов хлоридов, $2(\text{MgO} \cdot \text{CaO}) + \text{FeSi} = 2\text{Mg}\uparrow + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Fe}$

Сплавы щелочных металлов



- Эвтектика Na-K в охлаждающих контурах
- Амальгамы магния и аммония

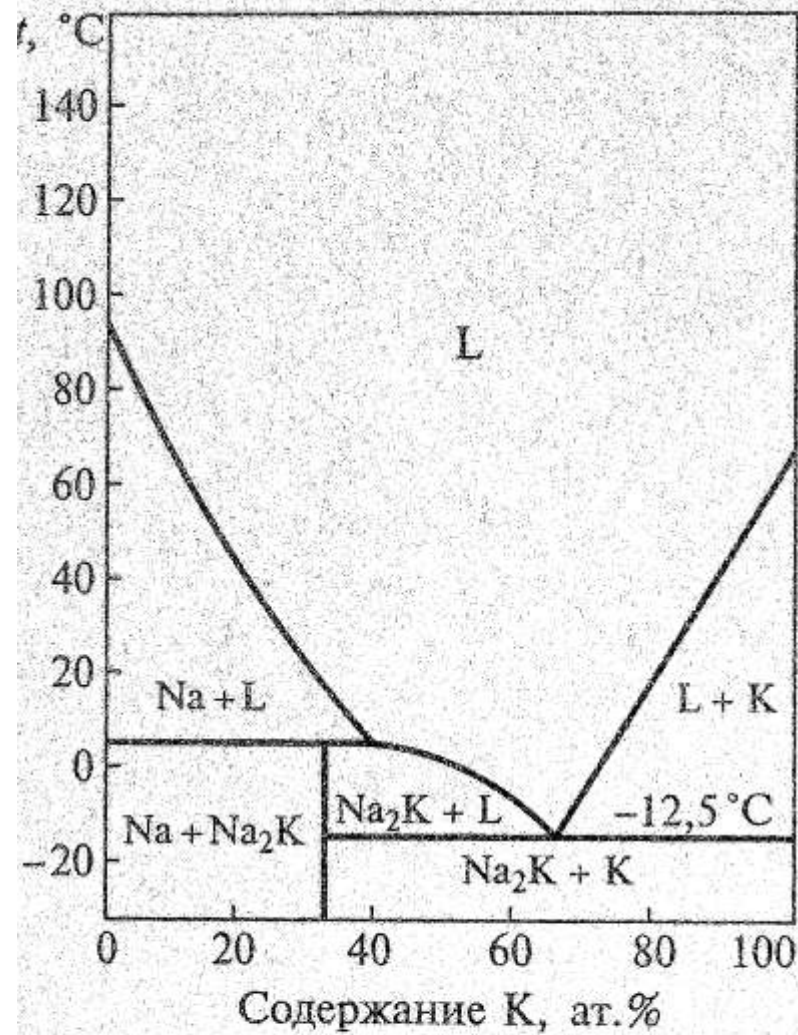
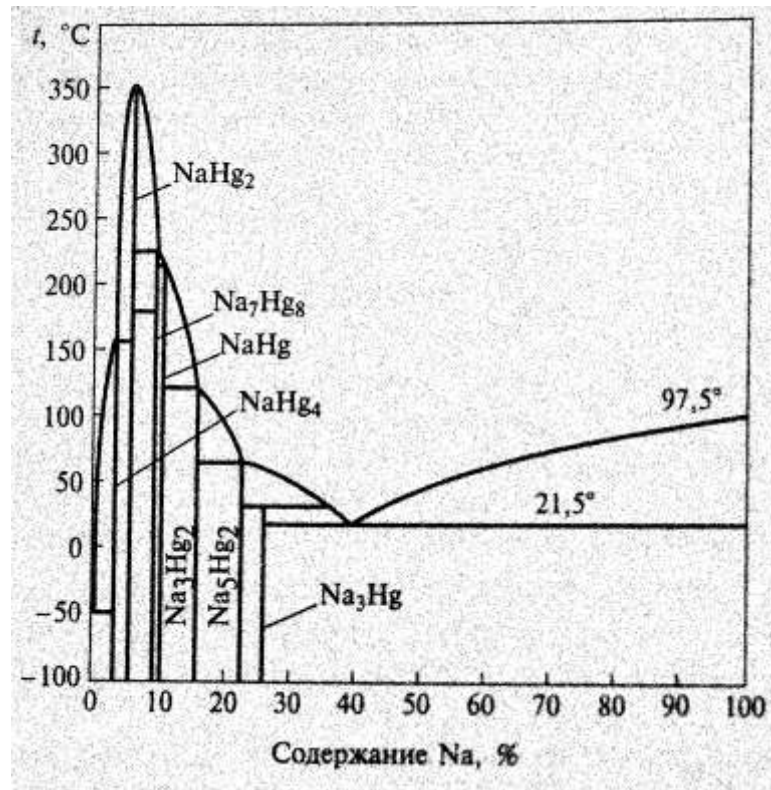
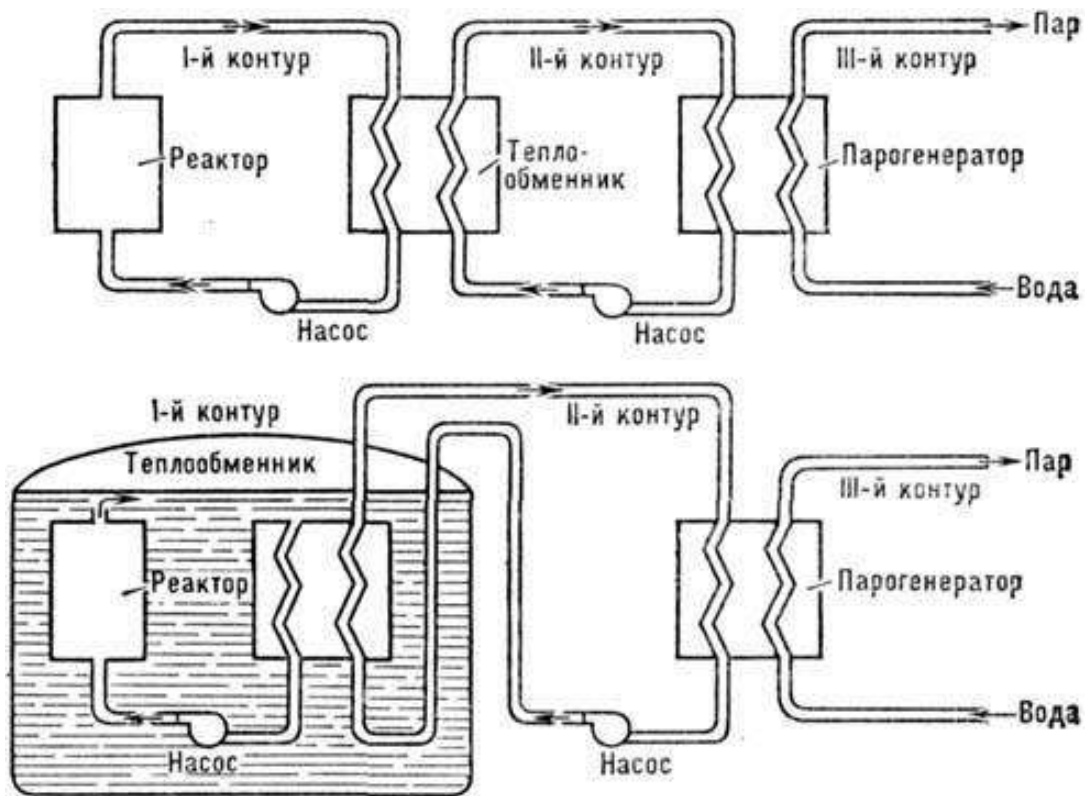


Рис. 2.14. Фазовая диаграмма системы Na—K

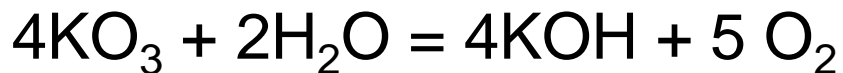
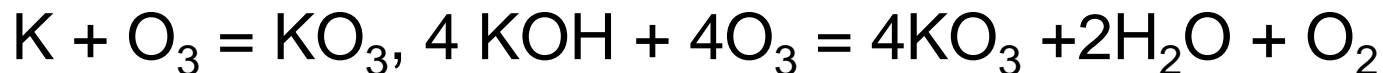
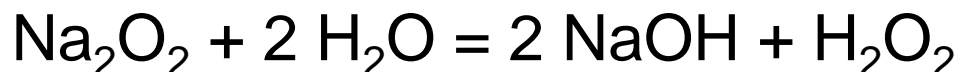
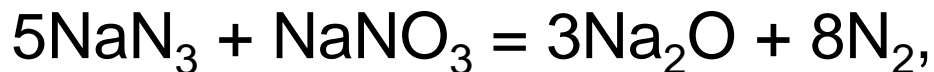
АЭС



Оксиды (пероксиды...) и гидроксиды



Белый Li_2O , светло-желтый пероксид Na_2O_2 , оранжевый надпероксид KO_2 , темно-коричневый RbO_2 , желтый CsO_2 – при горении



Субоксиды Cs_7O , Cs_3O , Rb_6O

Регенерация кислорода (подводные лодки, изолирующий противогаз), $4\text{KO}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2$

Изолирующий противогаз

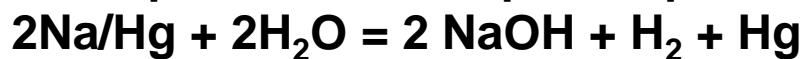


Свойства гидроксидов щелочных металлов

Гидроксид	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	Растворимость в воде, г/100 г H_2O		ΔH_f° , кДж/моль
			15 $^\circ\text{C}$	100 $^\circ\text{C}$	
LiOH	473	924*	12	18	-484,7
NaOH	323	1378	42	337	-426,3
KOH	405	1320	107	179	-424,7
RbOH	385		180	980	-418,4
CsOH	343		386	Очень высокая	-417,1

* Разлагается.

Электролиз водных растворов хлоридов



Старый способ: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH}$

Галогениды

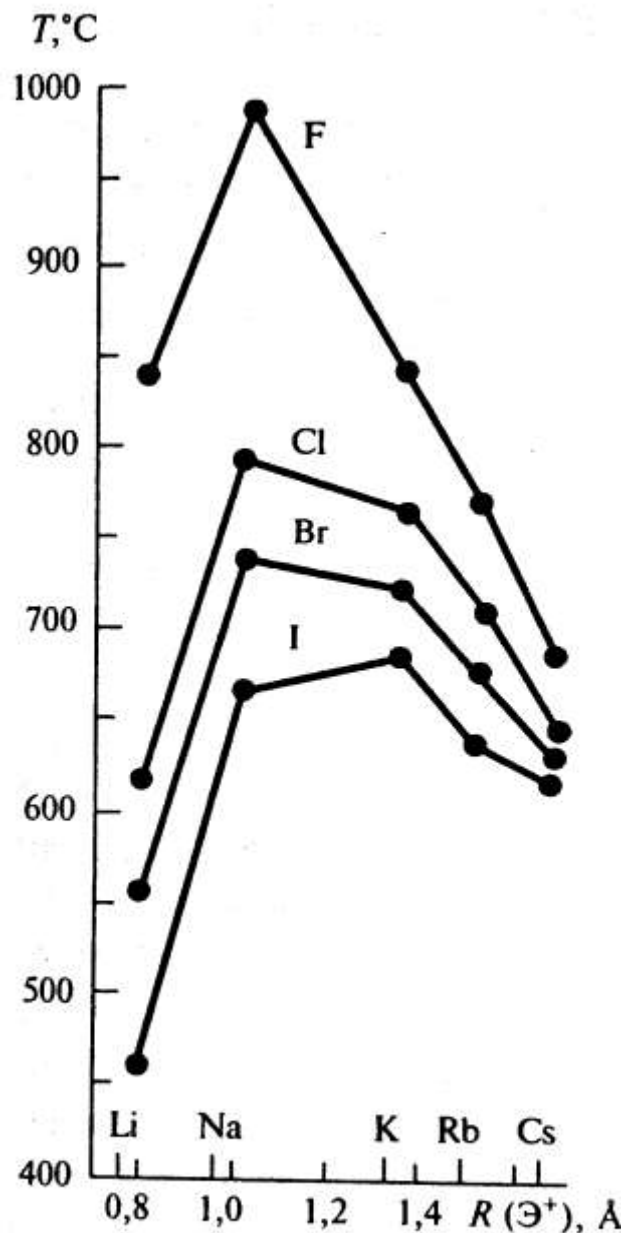
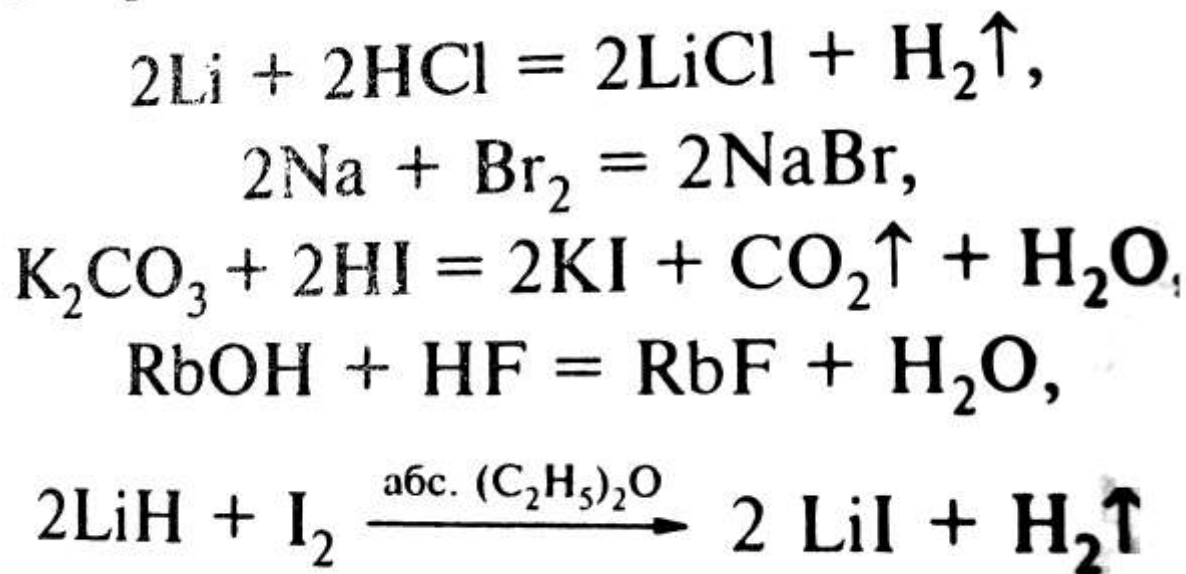
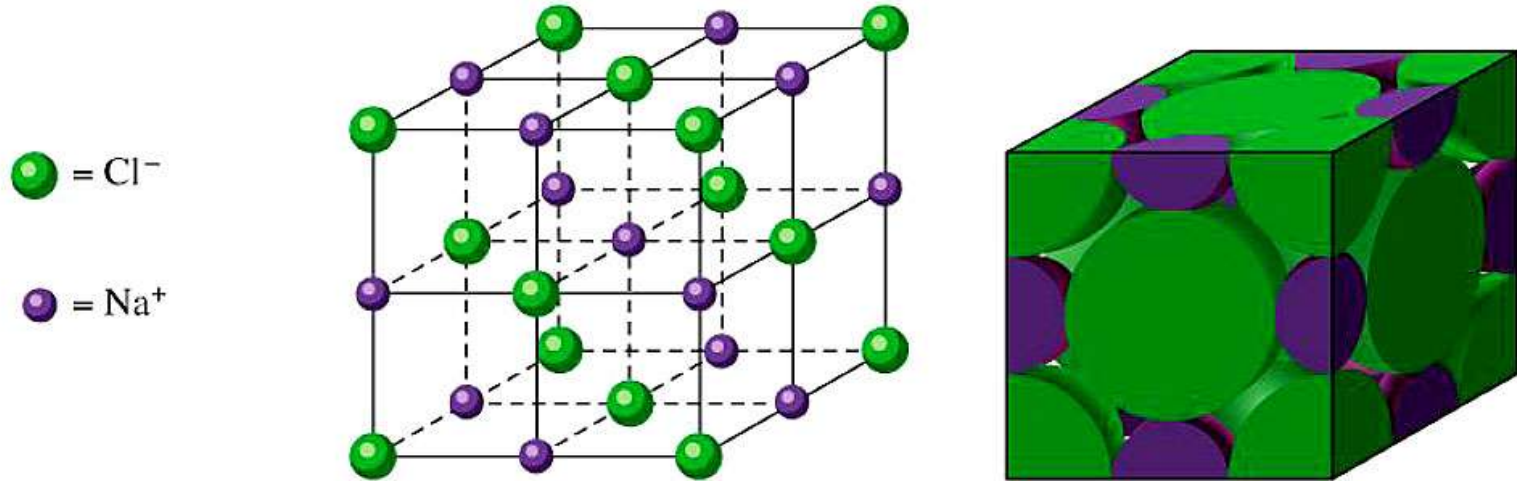


Рис. 1.8. Зависимость температуры плавления галогенидов от природы ЩЭ и галогена



Тип NaCl



ГЦК упаковка анионов,
катионы – в октаэдрических пустотах.
Координация (6,6)

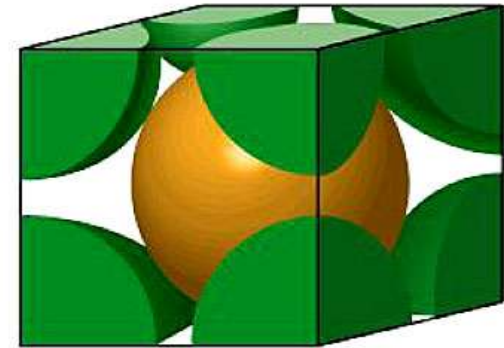
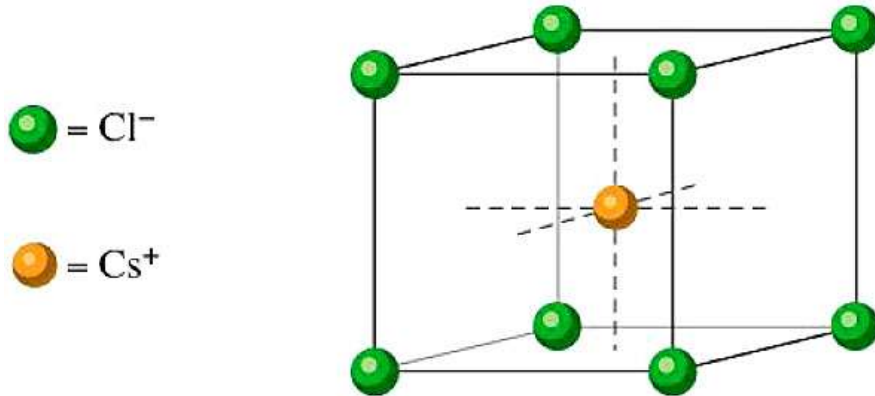
$$N(\text{Na}^+) = 1 + 12 \times (1/4) = 4$$

$$N(\text{Cl}^-) = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$$

$$\frac{r_-}{r_+} = \sqrt{2} + 1 = 2.41$$

$$\rho(\text{NaCl}) = \frac{M(\text{NaCl})}{\left[2r(\text{Na}^+) + 2r(\text{Cl}^-)\right]^3 \frac{N_A}{4}}$$

Тип CsCl



Примитивная кубическая (ПК) упаковка анионов.
Катионы – в **центре куба**.
Координация (8,8)

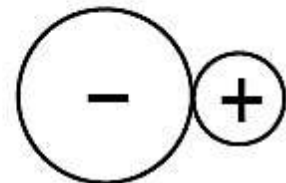
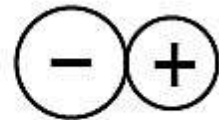
$$\frac{r_-}{r_+} = \frac{\sqrt{3} + 1}{2} = 1.37$$

$$N(\text{Cs}^+) = 1$$
$$N(\text{Cl}^-) = 8 \times (1/8) = 1$$

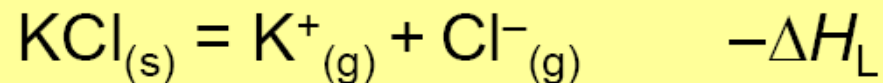
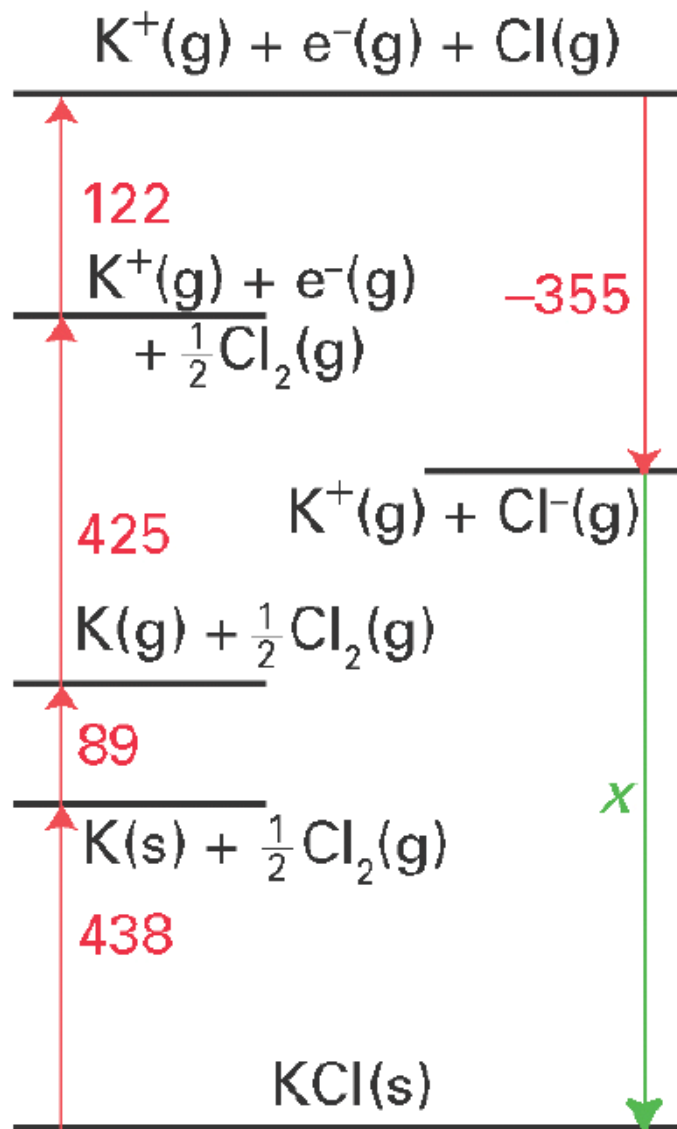
Геометрический фактор



Отношение радиусов	КЧ	Бинарный структурный тип
$r_- / r_+ = 1$	12	неизвестен
$1 < r_- / r_+ < 1.37$	8	CsCl
$1.37 < r_- / r_+ < 2.41$	6	NaCl



Цикл Борна-Габера



$$438 = -\Delta_f H^\circ(KCl)$$

$$89 = \Delta_{\text{subl}} H^\circ(K)$$

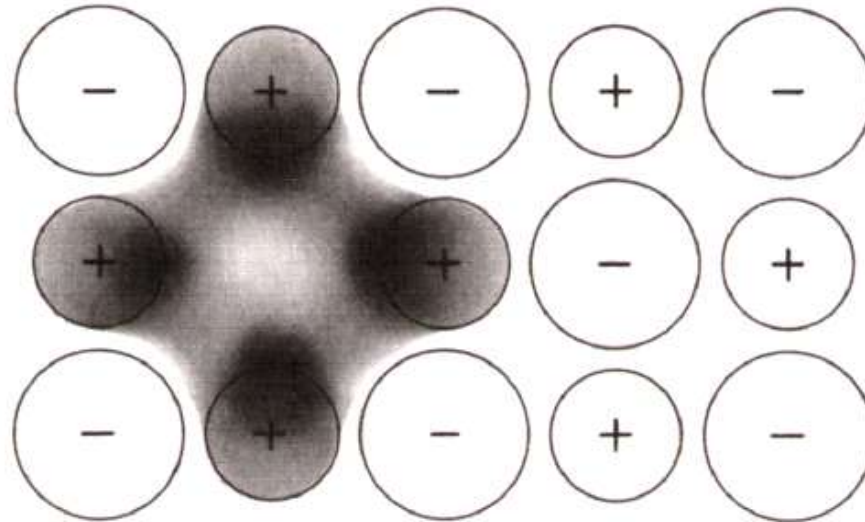
$$425 = \Delta_{\text{ion}} H^\circ(K)$$

$$122 = \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H^\circ(Cl_2) = \Delta_f H^\circ(Cl)$$

$$-355 = \Delta_{\text{aff}} H^\circ(Cl)$$

$$-\Delta H_L^\circ(KCl) = 438 + 89 + 425 + 122 - 355 = 719 \text{ кДж/моль}$$

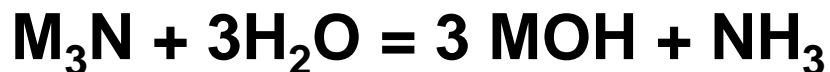
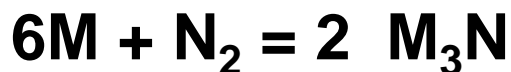
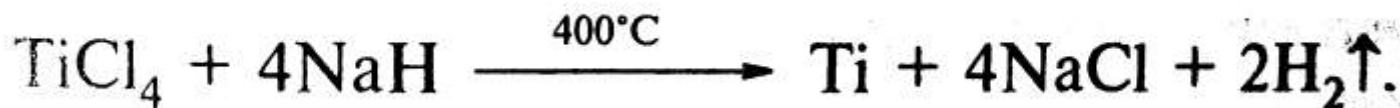
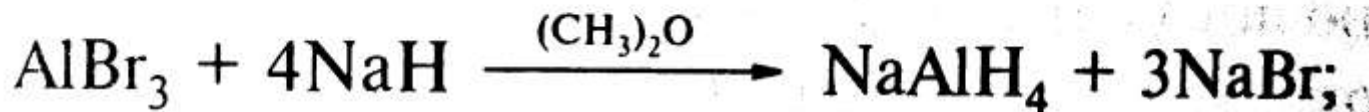
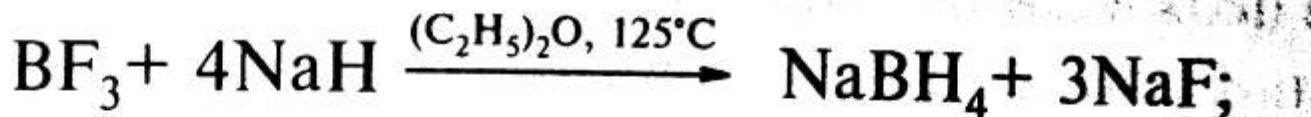
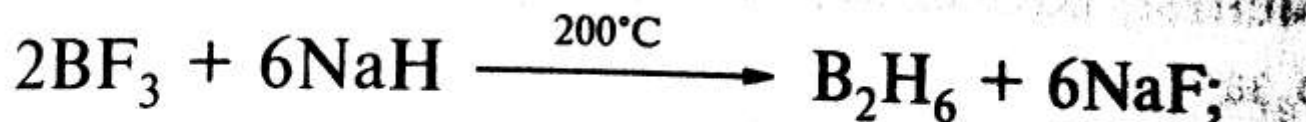
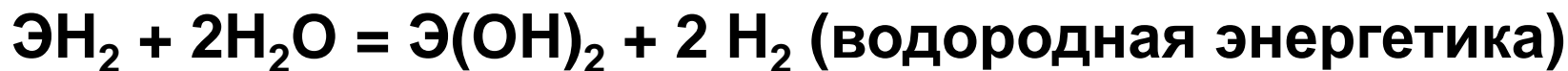
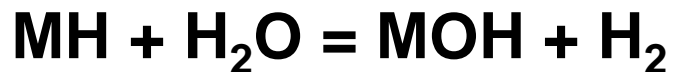
Центры окраски



при поглощении кристаллами NaCl натрия образуются F-центры:



Гидриды, нитриды

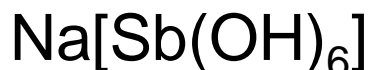
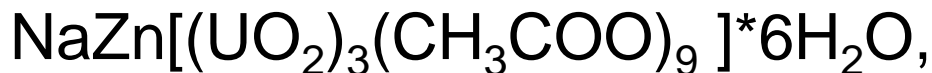


Малорастворимые соли



Li: фторид, карбонат, фосфат, силикат

Na: цинкуранилацетат



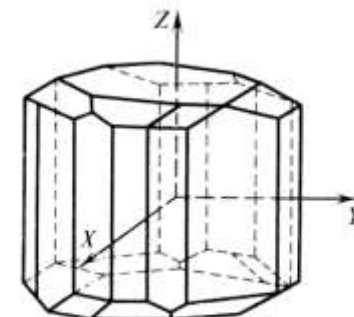
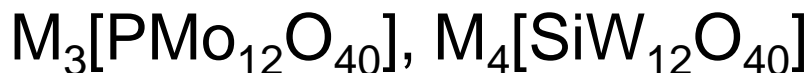
K, Rb, Cs: сегнетова соль

$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (соли винной кислоты, тартраты), хлораты MClO_3 , перхлораты MClO_4 ,

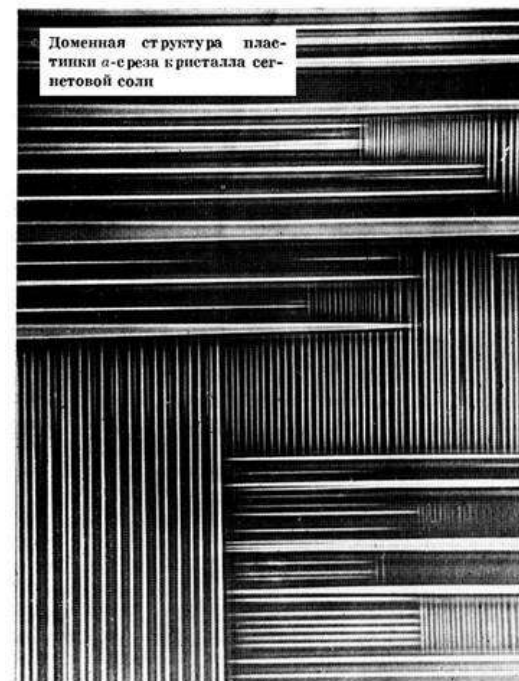
гексанитрокобальтаты (III)

$\text{M}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, гексахлорплатинаты

(IV) $\text{M}_2[\text{PtCl}_6]$, соли гетерополикислот,



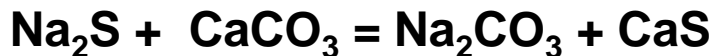
Установка кристалла сегнетовой соли в кристаллофизической системе координат



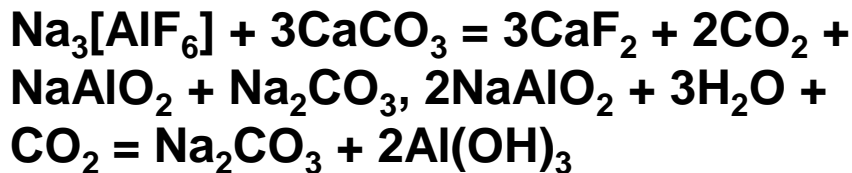
Процессы получения соды



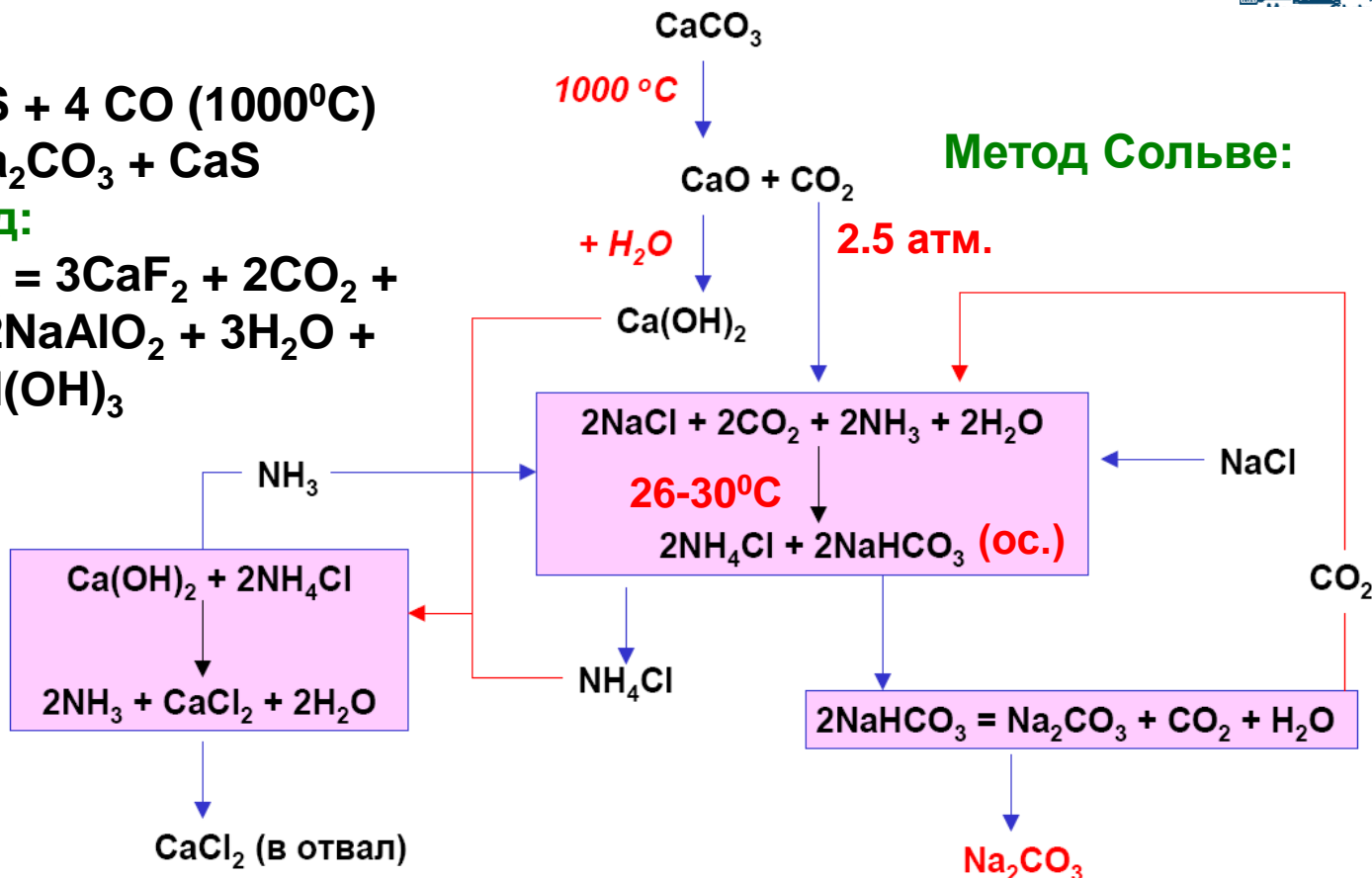
Метод Леблана:



Криолитный метод:



Метод Сольве:



Li_2CO_3 – разл. 735°C

$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$ –
плавятся

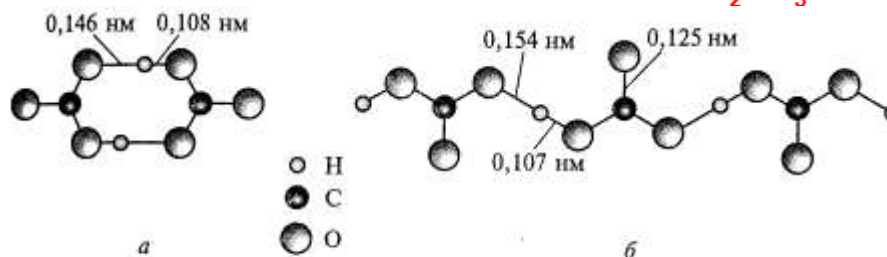
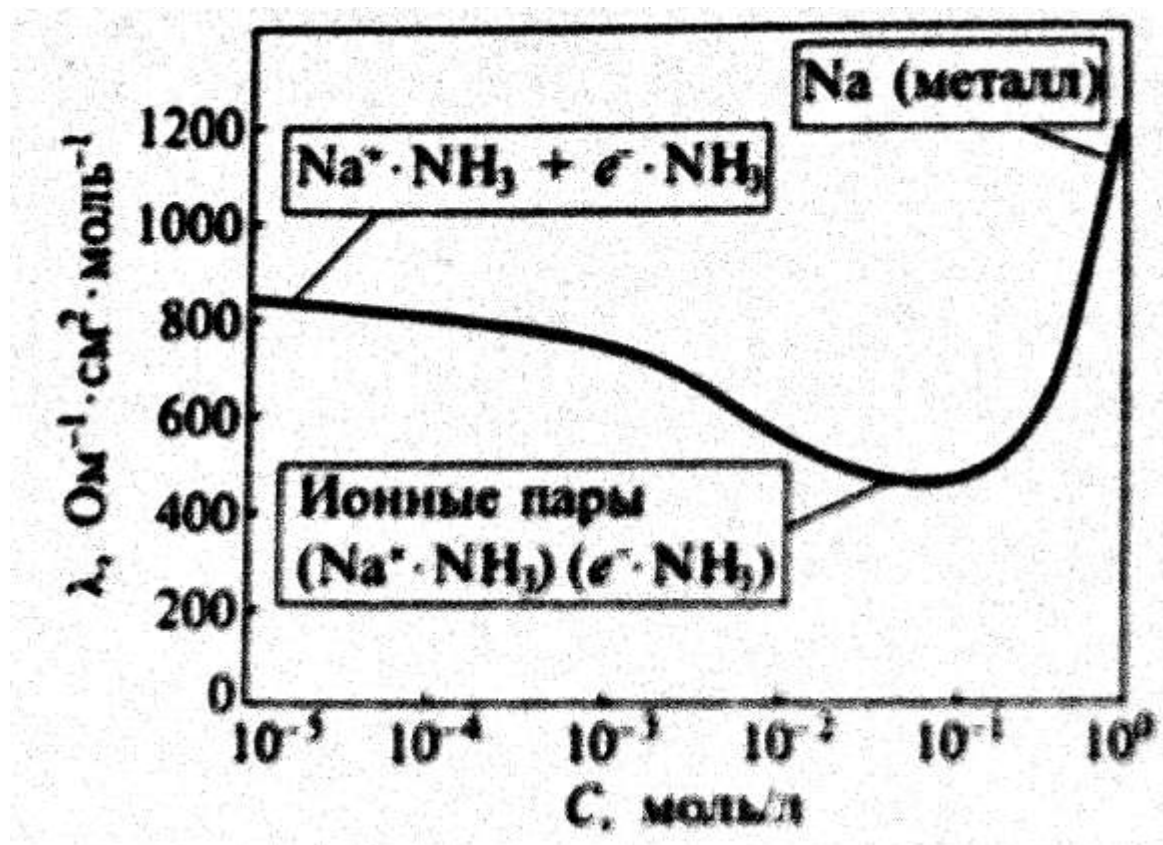


Рис. 2.10. Структуры гидрокарбонатов:

a – NaHCO_3 ; б – KHCO_3

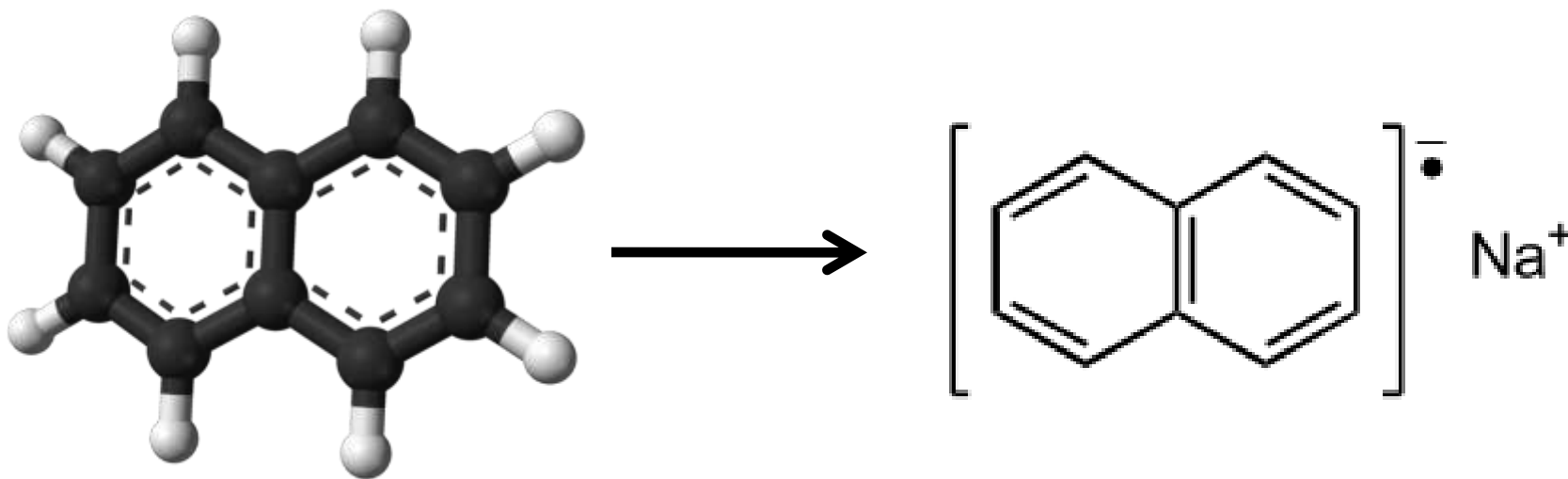
«Сольватированный электрон»



- Na в аммиаке:
 $n \text{NH}_3 + \text{Na (тв)} =$
 $[\text{Na}(\text{NH}_3)_{n-x}] + e^- \cdot x \text{NH}_3$

«Нафталид натрия»

- Нафталин, натрий, тетрагидрофуран: темно – зеленые растворы (ион - радикал)



Макроциклические комплексы

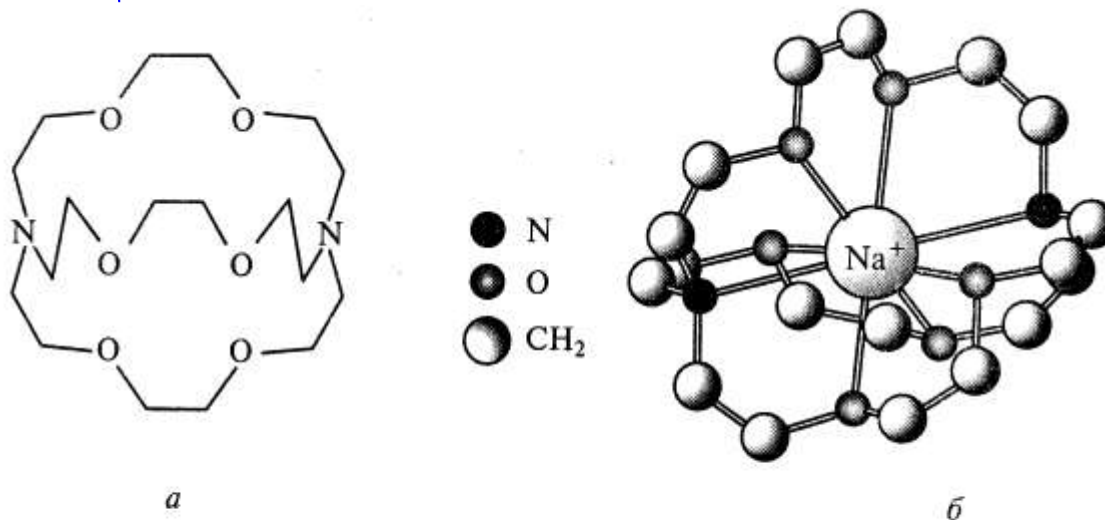
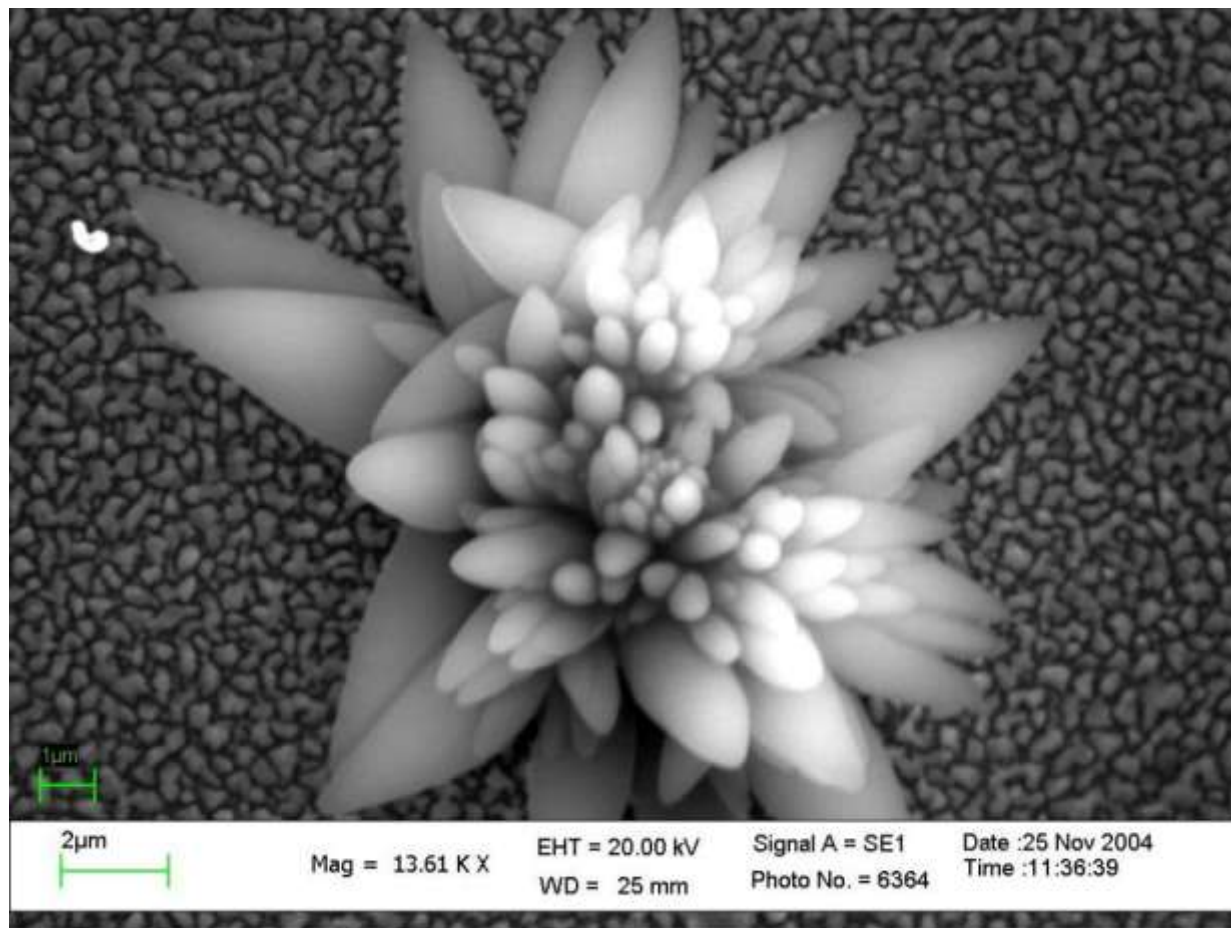
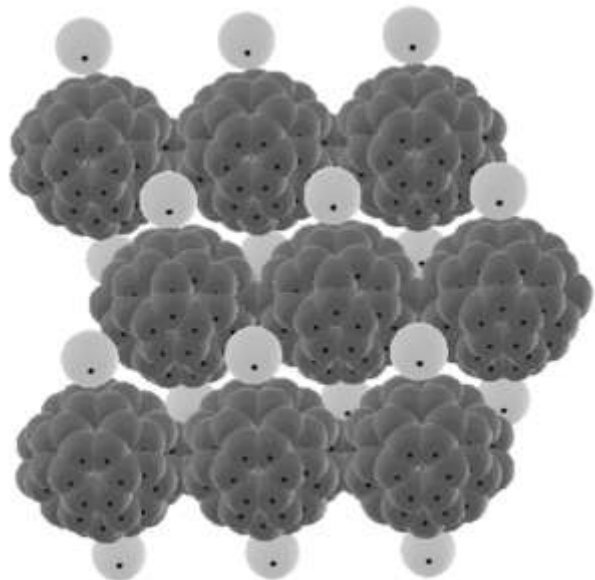
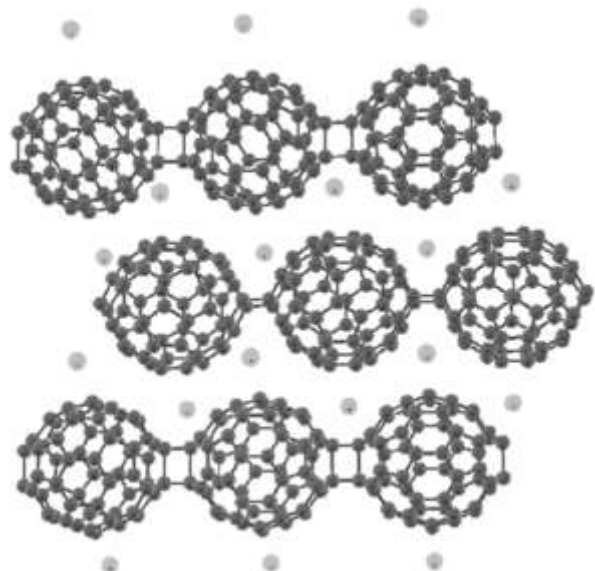


Рис. 2.11. Строение криптанда-222 (а) и катиона в структуре алкалида $[\text{Na}(\text{криптанд-222})]^+\text{Na}^-$ (б)**

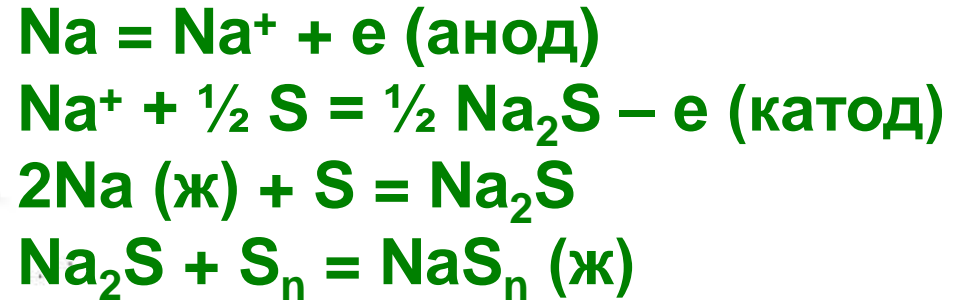
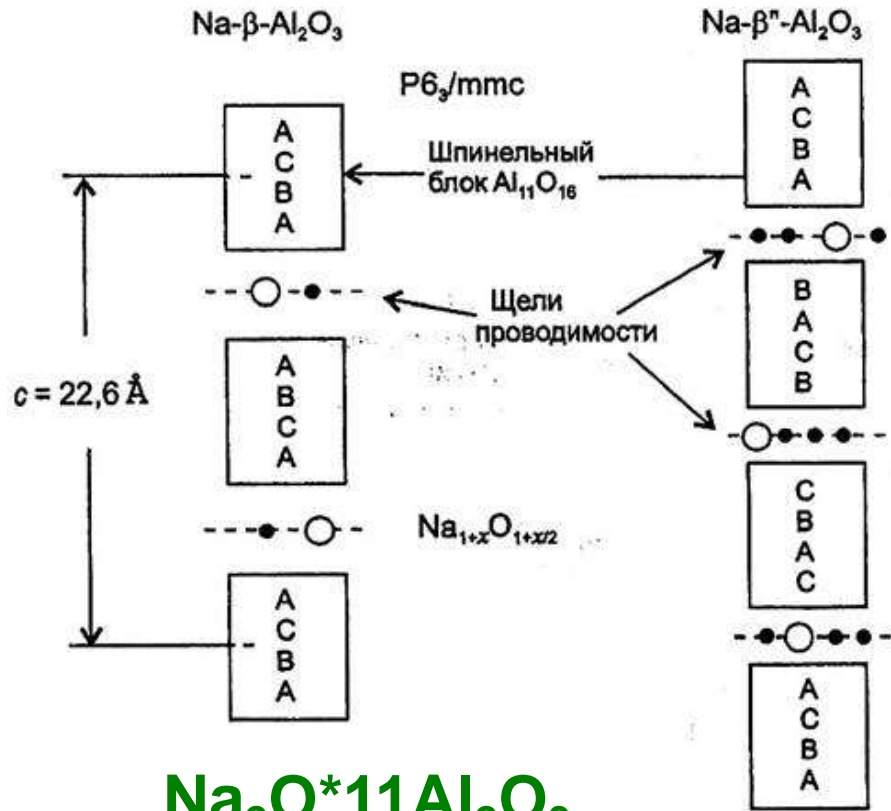
В отсутствие криптанда растворимость металлического натрия в этиламіне $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ не превышает 10^{-6} моль/л. Введение криптанда (условное обозначение «С») увеличивает растворимость до 0,4 моль/л. Из полученных растворов удалось выделить золотистые гексагональные пластинчатые кристаллы комплексного соединения — *криптата натрия* (устойчивы до -10°C), состав которых может быть описан формулой $[\text{Na}^+\text{C}]\text{Na}^-$. Таким образом, связывание в криптат катиона Na^+ приводит к сдвигу вправо равновесия диссоциации металлического натрия по уравнению



Сверхпроводящие фуллериты



β - глинозем



$\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$
 «Плоскости проводимости»
 по Na^+ (+ ионный обмен), $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
 При 300°C

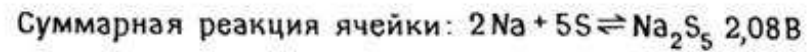
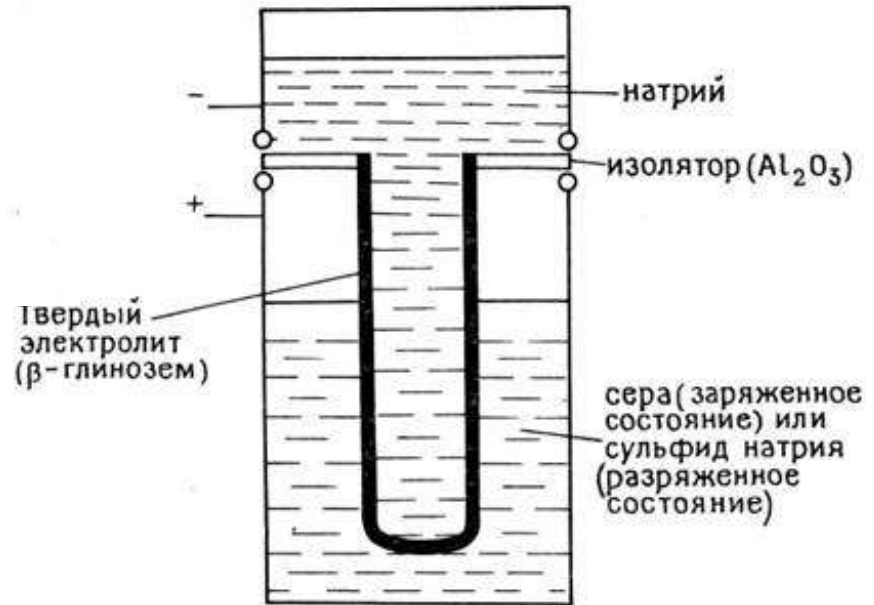
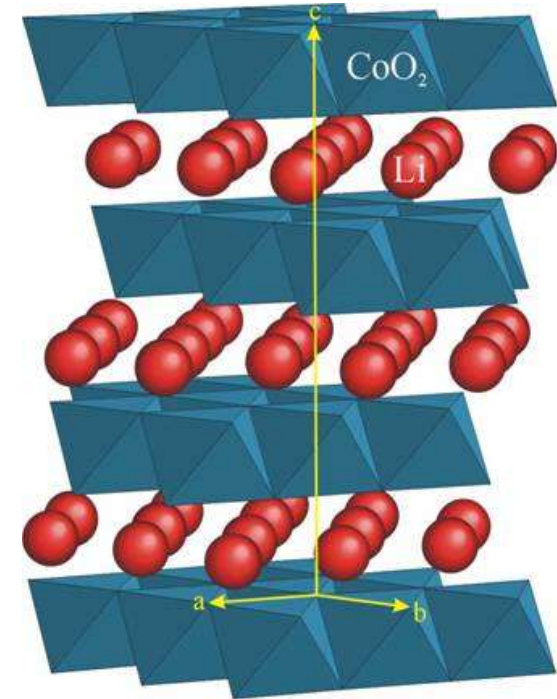
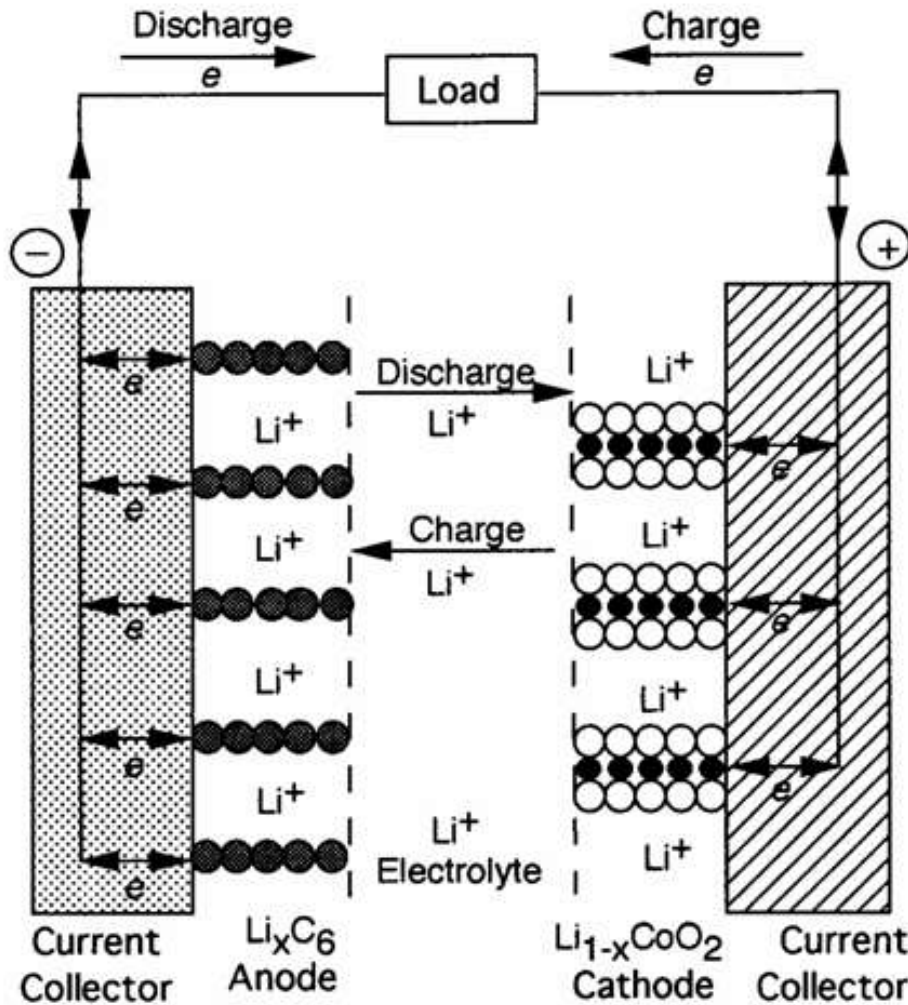


Рис. 13.30. Серно-натриевая ячейка с твердым электролитом.

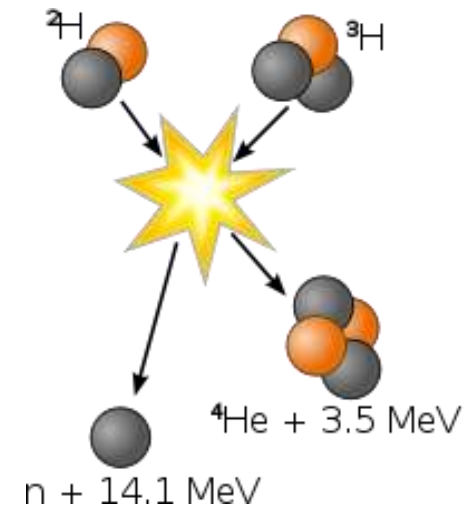
$\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$



1. Ион переходного металла - высокий окислительный потенциал для увеличения максимального напряжения ячейки.
2. Интеркаляция/экстракция большого количества лития для увеличения емкости ячейки.
3. Обратимость, отсутствие существенных структурных и микроструктурных изменений.
4. Высокая проводимость по электронам и Li^+ .
5. Электрохимическая стабильность во всем диапазоне напряжений и отсутствие взаимодействия с электролитом.
6. Дешевизна, безопасность.

Figure 6. Schematic illustration of the discharge and charge processes in a rechargeable lithium ion battery. In the $\text{Li}_x\text{-CoO}_2$ cathode, the solid and open circles refer, respectively, to Co and O atoms (adapted from ref 14).

Термоядерная бомба



Заключение

- Щелочные элементы формируют устойчивую электронную конфигурацию, отдавая один электрон; элементы имеют высокую химическую активность
- В 1 группе по мере роста размеров атомов и числа электронов на предвнешних оболочках растет вклад связи ионной природы и убывает доля ковалентности
- Na, K, являются важнейшими биологически активными элементами

**Ю.Д.Третьяков, Л.И.Мартыненко, А.Н.Григорьев,
А.Ю.Цивадзе «Неорганическая химия. Химия
элементов. Том.1», Изд-во МГУ**

**Н.Гринвуд, А.Эрншно. Химия элементов. Т.1. пер. с
англ., М.: Бином. Лаборатория знаний. С.74-109.**