

第 9 章 s 区元素-----氢、碱金属和碱土金属

9.1 氢

9.2 碱金属和碱土金属

9.2 碱金属和碱土金属

9.2.1 碱金属和碱土金属的通性

9.2.2 碱金属和碱土金属的一般制备方法

9.2.3 碱金属和碱土金属的化合物

9.2.4 锂和铍的特殊性、对角线规则

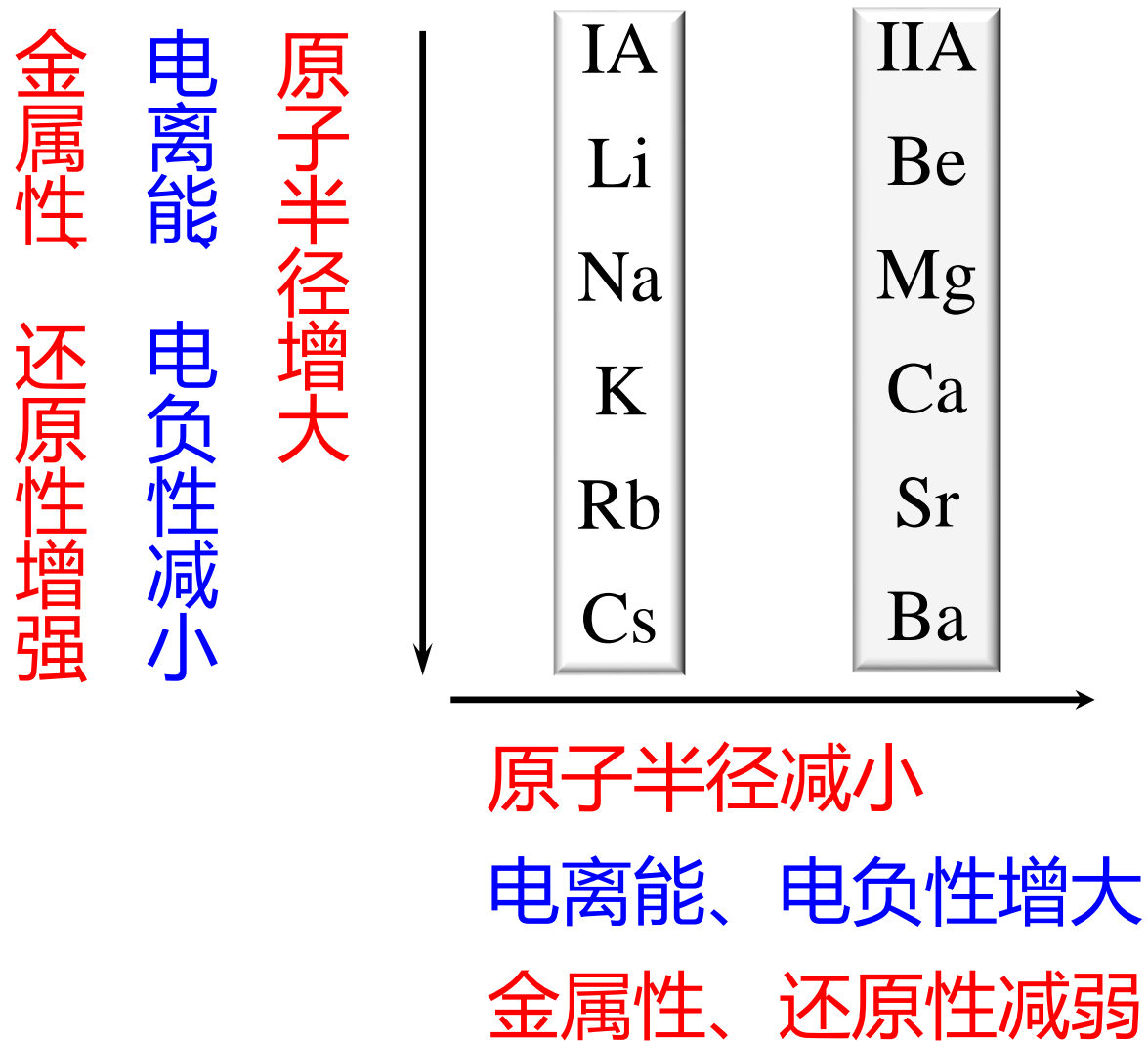
表9-2 碱金属的性质

元 素	锂 Li	钠 Na	钾 K	铷 Rb	铯 Cs
原子序数	3	11	19	37	55
价电子层结构	2s ¹	3s ¹	4s ¹	5s ¹	6s ¹
氧化值	+1	+1	+1	+1	+1
熔点/°C	180.6	97.8	63.7	39	28.8
沸点/°C	1336	881.4	765.5	694	678.5
金属原子半径/pm	152	185	227.2	247.5	265.4
M ⁺ 离子半径/pm	60	95	133	148	169
第一离子能/kJ·mol ⁻¹	520.2	495.8	418.8	403.0	272.5
第二离子能/kJ·mol ⁻¹	7298	4563	3051	2632	2422
电负性	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7

表9-3 碱土金属的性质

元 素	铍 Be	镁 Mg	钙 Ca	锶 Sr	钡 Ba
原子序数	4	12	20	38	56
价电子层结构	2s ²	3s ²	4s ²	5s ²	6s ²
氧化值	+2	+2	+2	+2	+2
熔点/°C	1277	650	850	769	725.1
沸点/°C	2484	1105	1487	1381	1849
金属原子半径/pm	110	160	197.3	215.1	217.3
M ²⁺ 离子半径/pm	31	65	99	113	135
第一离子能/kJ·mol ⁻¹	899.4	737.9	589.8	549.5	502.9
第二离子能/kJ·mol ⁻¹	1757	1451	1145	1064	965.3
电负性	1.5	1.2	1.0	1.0	0.9

9.2.1 碱金属和碱土金属的通性



单质的物理性质:

有金属光泽

密度小

硬度小

熔点低

导电、导热性好



9.2.1 碱金属和碱土金属的通性

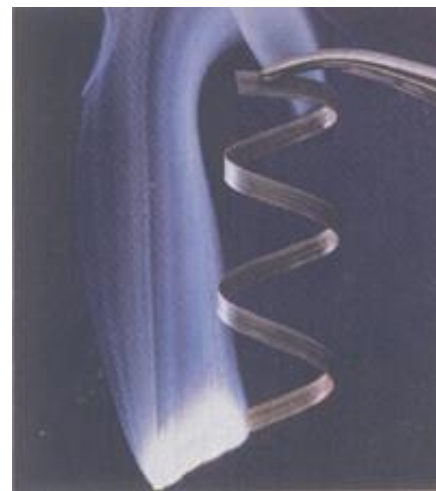
a、与氧反应

b、与氢反应

c、与水反应

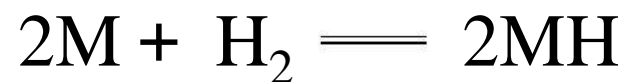
a、与氧反应

单质在空气中燃烧，形成相应的氧化物：



镁带的燃烧

b、碱金属和钙、锶、钡能与 H_2 在高温直接化合，
生成离子型氢化物



介于离子型与共价型之间的氢化物：IIA族的Be、Mg

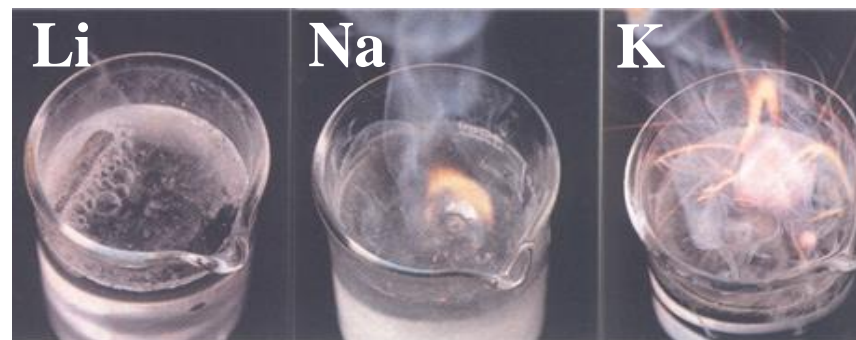
c、与水反应

碱金属与水的反应为:



同族激烈程度增加

同周期激烈程度下降



储藏:

Na、K保存于煤油中，Li 浸在液体石蜡中，
或封闭在固体石蜡中

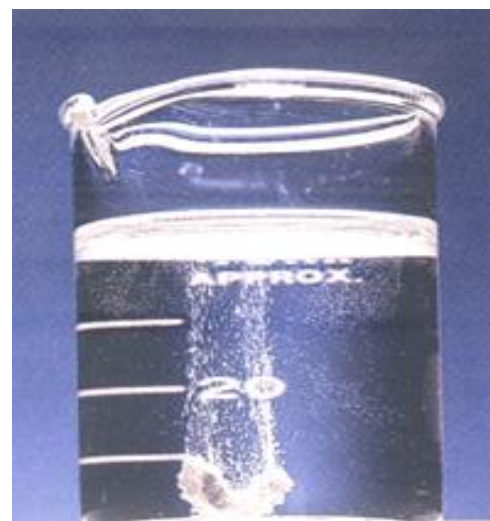


碱土金属与水的反应:

Be在水气中反应

Mg在热水中反应

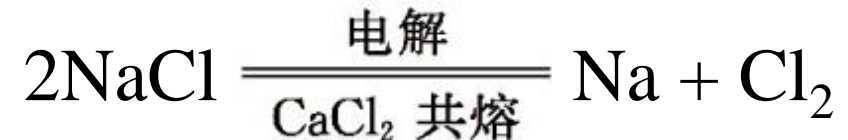
钙 锶 钡与冷水反应



Ca

9.2.2 碱金属和碱土金属的一般制备方法

1. 电解法

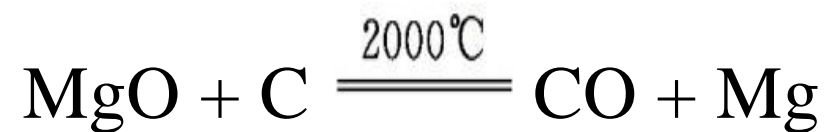


电解熔盐的方法还可制备锂、铍、镁、钙等金属单质。

2. 热还原法



除了用活泼金属作还原剂外,也有用炭作还原剂的。



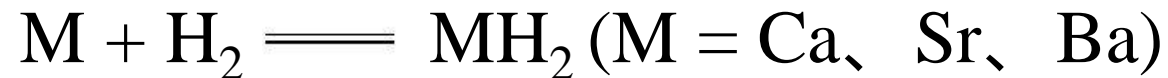
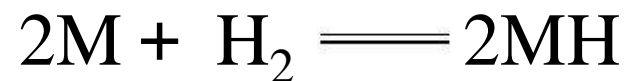
Ca、Sr、Ba可用铝热剂法制取



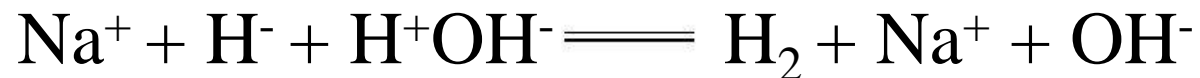
9.2.3 碱金属和碱土金属的化合物

- 1 氢化物
- 2 氧化物
- 3 氢氧化物
- 4 盐类

1 氢化物

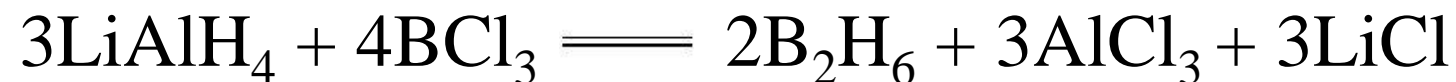
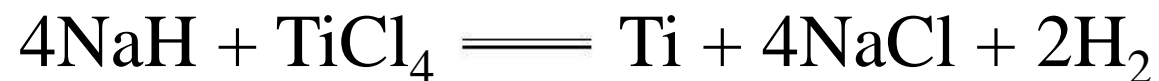


1) 与 H_2O 反应时与 H_2O 中 H^+ 结合生成 H_2



这类氢化物可作为氢气发生剂

2) 还原性, $E^\theta(\text{H}_2/\text{H}^-) = -2.25\text{V}$, 常作还原剂



2 氧化物

正常氧化物(其中含 O^{2-} 离子)

过氧化物(其中含 O_2^{2-} 离子)

超氧化物(其中含 O_2^- 离子)

臭氧化物(其中含 O_3^- 离子)

2 氧化物

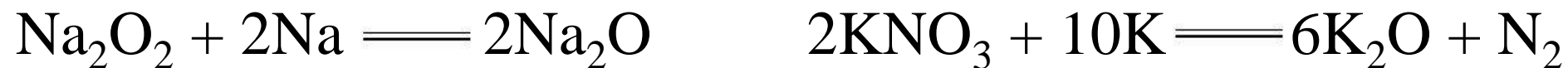
表 9-5 碱金属和碱土金属的氧化物

	碱金属	碱土金属
正常氧化物	M_2O	MO
过氧化物	M_2O_2	MO_2 (除Be、Mg外)
超氧化物	MO_2 (除Li外)	MO_4 (除Be、Mg外)
臭氧化物	MO_3 (除Li、Na外)	

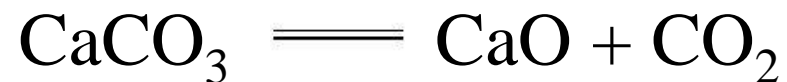
(1) 正常氧化物 —— 锂和所有IIA族金属元素在空气中燃烧形成



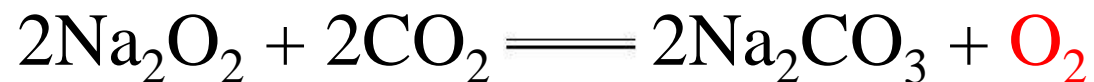
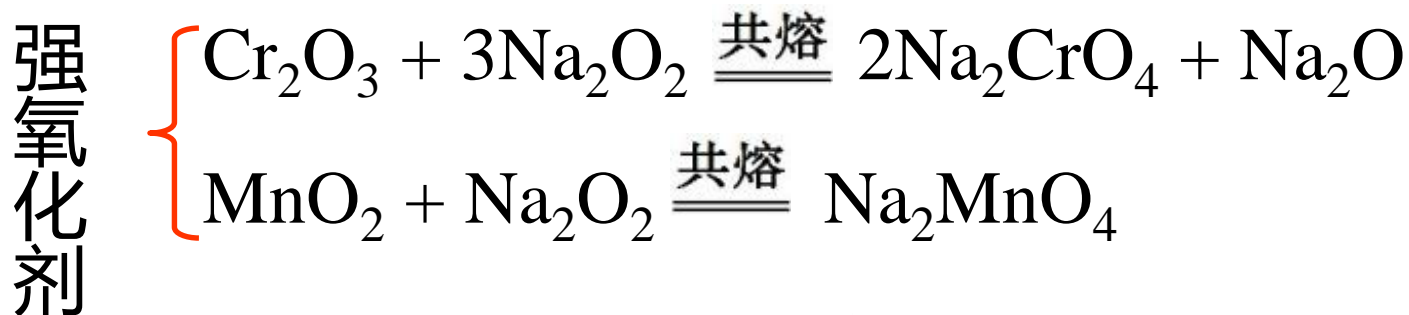
其它IA族氧化物可由其过氧化物或硝酸盐与金属作用制得



碱土金属氧化物也可以通过它们的碳酸盐或硝酸盐的热分解而制得

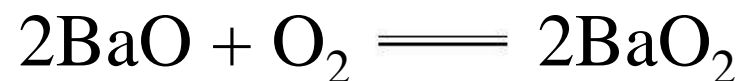


(2) 过氧化物——碱金属和钙、锶、钡都可形成过氧化物(peroxide)



Na_2O_2 可用作氧化剂、漂白剂和氧气发生剂

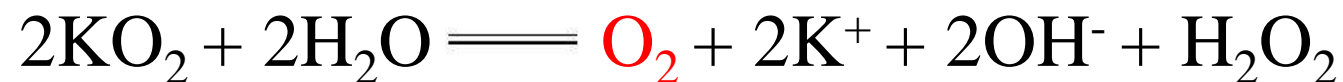
氧化钡在空气中或氧气中加热到500 °C~700 °C, 就转变为过氧化钡:



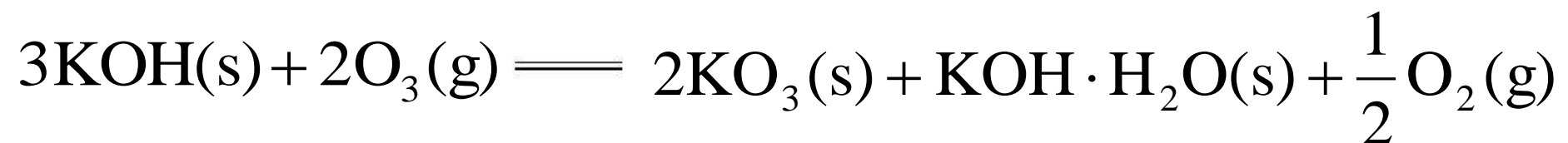
(3) 超氧化物和臭氧化物

钾、铷、铯在过量氧气中燃烧，可制得黄色至橙色的固体超氧化物(superoxide)MO₂。



超氧化钾KO₂具有强氧化性，与水、二氧化碳反应产生氧气：



干燥的K、Rb、Cs的氢氧化物固体与臭氧反应可生成臭氧氧化物如:



3 氢氧化物

	碱性减弱	
		
碱性增强 	LiOH	Be(OH) ₂
	NaOH	Mg(OH) ₂
	KOH	Ca(OH) ₂
	RbOH	Sr(OH) ₂
	CsOH	Ba(OH) ₂

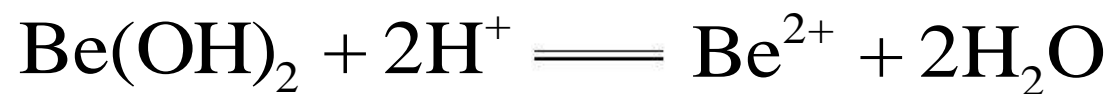
注意:

Be(OH)₂ 两性

LiOH 中强碱

Mg(OH)₂ 中强碱

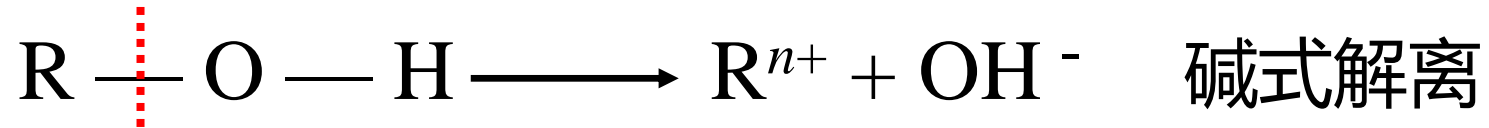
s区其他元素的氢氧化物都是强碱



R-OH 规则

含氧酸、氢氧化物都可用简化通式R—O—H表示。

在水中可有两种解离方式：



解离方式取决于什么？

R^{n+}

O^{2-}

H^+

阳离子 R^{n+} 所带电荷及离子半径

R-OH 规则

$$\text{离子势 } \phi = \frac{\text{R}^{n+} \text{阳离子的电荷}}{\text{R}^{n+} \text{阳离子的半径}} = \frac{z}{r}$$

当 R^{n+} 离子的电荷数小，半径大， ϕ 值小时，R—O键比O—H键弱，ROH呈碱性；当 R^{n+} 离子的电荷数大，半径小， ϕ 值大时，R—O键比O—H键强，ROH呈酸性。

R-OH 规则


(R的半径以pm为单位)

$\sqrt{\phi} < 0.22$ R-OH 呈碱性

$\sqrt{\phi} \in 0.22 \sim 0.32$ R-OH呈两性

$\sqrt{\phi} > 0.32$ R-OH呈酸性

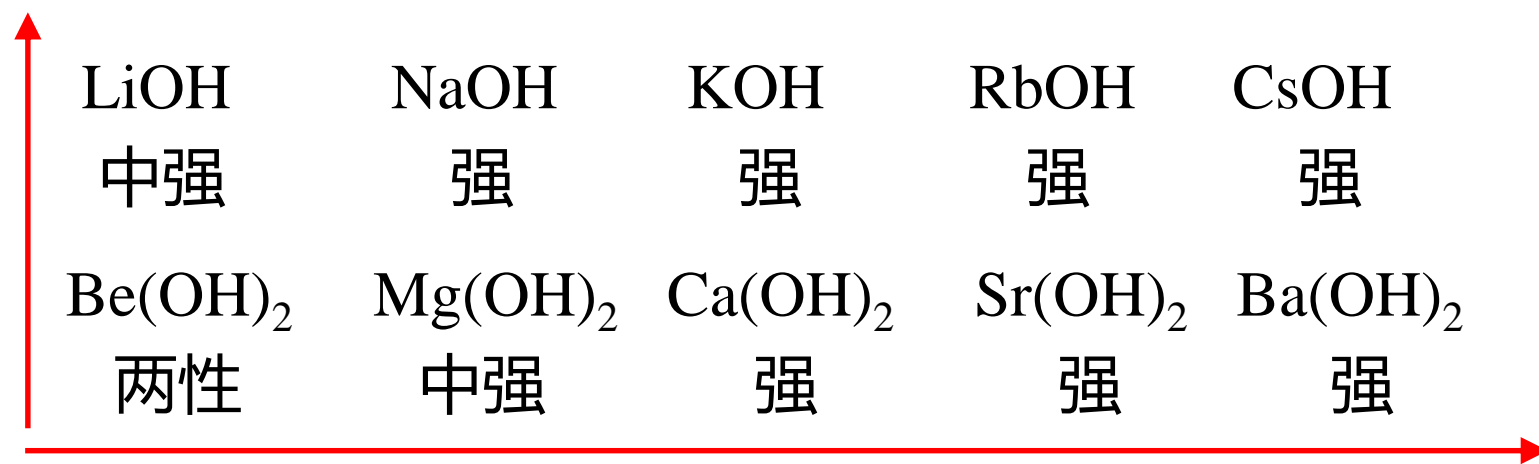
表9-6 IA,IIA族 R^{n+} 的 $\sqrt{\phi}$ 及 $M(OH)_n$ 的酸碱性

MOH	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
R^{n+}	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
r/pm	60	95	133	148	169
$\sqrt{\phi}$	0.13	0.10	0.09	0.08	0.08
酸碱性	中强碱				
$M(OH)_2$	$Be(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$
R^{n+}	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
r/pm	31	65	99	113	135
$\sqrt{\phi}$	0.25	0.18	0.14	0.13	0.12
酸碱性	两性	中强碱	强碱	强碱	强碱

结论

同一周期中，**自左至右**，R的电荷 \uparrow ， $r\downarrow$ ，使 ϕ 值趋于 \uparrow ，氢氧化物从**碱性过渡到酸性**；

同一主族元素，离子的最外层电子构型相同，电荷也相同，**从上到下**，离子半径 \uparrow ， ϕ 值 \downarrow ，因而**氢氧化物碱性增强**。



LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
中强	强	强	强	强
Be(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
两性	中强	强	强	强

(箭头指向)**碱性增强，溶解度增大**。

4 盐类

(1) 性质

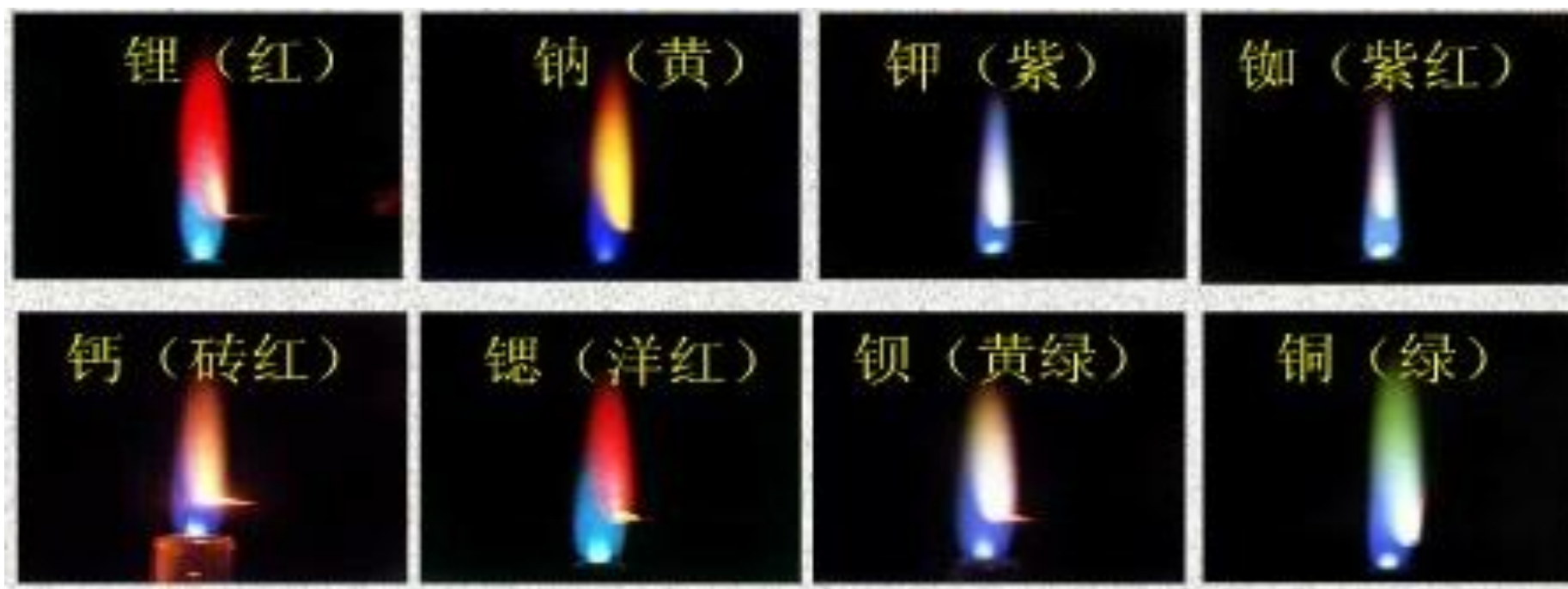
A. 绝大多数盐都是离子化合物。

碱金属和碱土金属的盐类大多数是离子化合物，熔点较高，熔化时能导电，在水中完全解离，离子都是无色的，有色的盐一般都是由负离子带有颜色而引起的。

锂和铍的某些盐类表现出一定的共价性。如 LiCl 和 BeCl_2 可溶于酒精、乙醚等溶剂中。

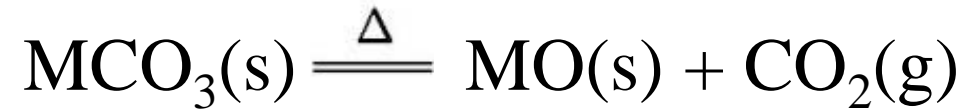
B. 焰色反应

物质在灼烧时使火焰呈特征颜色的性质称焰色反应(flame color test)，利用焰色反应可**检验**这些元素的存在。



C. 热稳定性

碱金属碳酸盐(除 Li_2CO_3 外)可熔化而不发生分解, 而碱土金属碳酸盐在常温下稳定, 但强热时均可分解为相应的金属氧化物和二氧化碳。



碱土金属碳酸盐	MgCO_3	CaCO_3	SrCO_3	BaCO_3
分解温度	540 °C	900 °C	1290 °C	1360 °C

表9-8 IIA族碳酸盐分解温度的估算*

碳酸盐	$\frac{\Delta_r H_m^\theta}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r S_m^\theta}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{T \Delta_r S_m^\theta}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ (298K)	$\frac{\Delta_r G_{m,298}^\theta}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\Delta_r G_{m,T}^\theta = 0$ (平衡态) T (分解温度) $\approx \frac{\Delta_r H_m^\theta}{\Delta_r S_m^\theta} / \text{K}$
MgCO ₃	100.7	0.175	52.2	48.5	575
CaCO ₃	179.2	0.160	47.7	131.5	1120
SrCO ₃	234.6	0.171	50.9	183.7	1372
BaCO ₃	271.5	0.174	51.8	219.7	1560

*由于忽略了温度对 $\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r S_m^\theta$ 的影响，所以计算结果比较粗略。

D. 溶解度

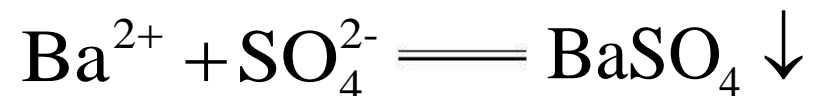
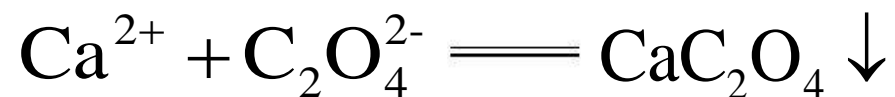
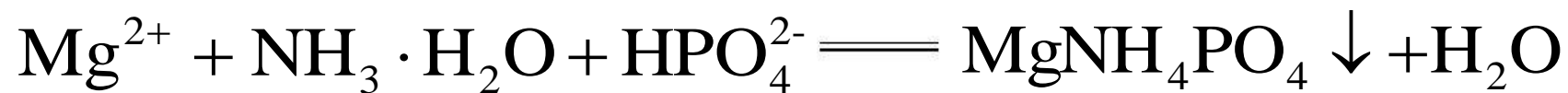
1、碱金属盐：大多易溶于水，只有少数几种难溶于水；

难溶的碱金属盐：

一些Li盐，锑酸二氢钠 NaH_2SbO_4 ，醋酸铀酰锌钠
 $\text{NaAc} \cdot \text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{UO}_2(\text{Ac})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，偏铋酸钠 NaBiO_3 ，钾、铷、铯
的高氯酸盐，氯铂酸盐(其中铷和铯盐比相应的钾盐还要难溶)。

2、碱土金属盐：大多是难溶的，
硝酸盐、氯化物是可溶的，
碳酸盐、草酸盐和硫酸盐等也都是难溶的。
硫酸盐、铬酸盐的溶解度按Ca—Sr—Ba的顺序降低。

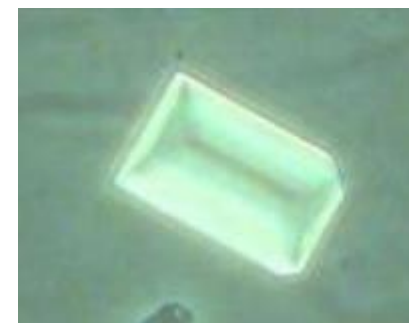
碱土金属盐类溶解度小的性质常应用于分析化学和试剂生产中



将所得沉淀灼烧， MgNH_4PO_4 和 CaC_2O_4 分解：



根据所得 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 CaO 和 BaSO_4 的质量即可计算镁、钙、钡的含量。



磷酸铵镁

利用锶、钡铬酸盐溶解度的差别分离Ba²⁺离子和Sr²⁺离子

已知 $K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{BaCrO}_4) = 1.2 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{SrCrO}_4) = 2.2 \times 10^{-5}$

先沉淀的是: BaCrO₄, 当Ba²⁺离子完全沉淀时:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{BaCrO}_4)}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{10^{-5}} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

假定Sr²⁺离子浓度为0.1 mol·L⁻¹, 则此时:

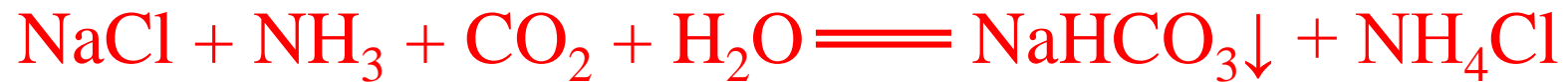
$$[\text{Sr}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = 0.1 \times 1.2 \times 10^{-5} = 1.2 \times 10^{-6} < K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{SrCrO}_4) = 2.2 \times 10^{-5}$$

因此可使Ba²⁺、Sr²⁺两种离子分离。

(2) 某些重要的盐

A. 碳酸盐

碳酸钠又称苏打(soda), 俗称纯碱, 是基本化工产品之一。
常用索尔维(E Solvay, 比利时工业化学家)法或氨碱法生产。

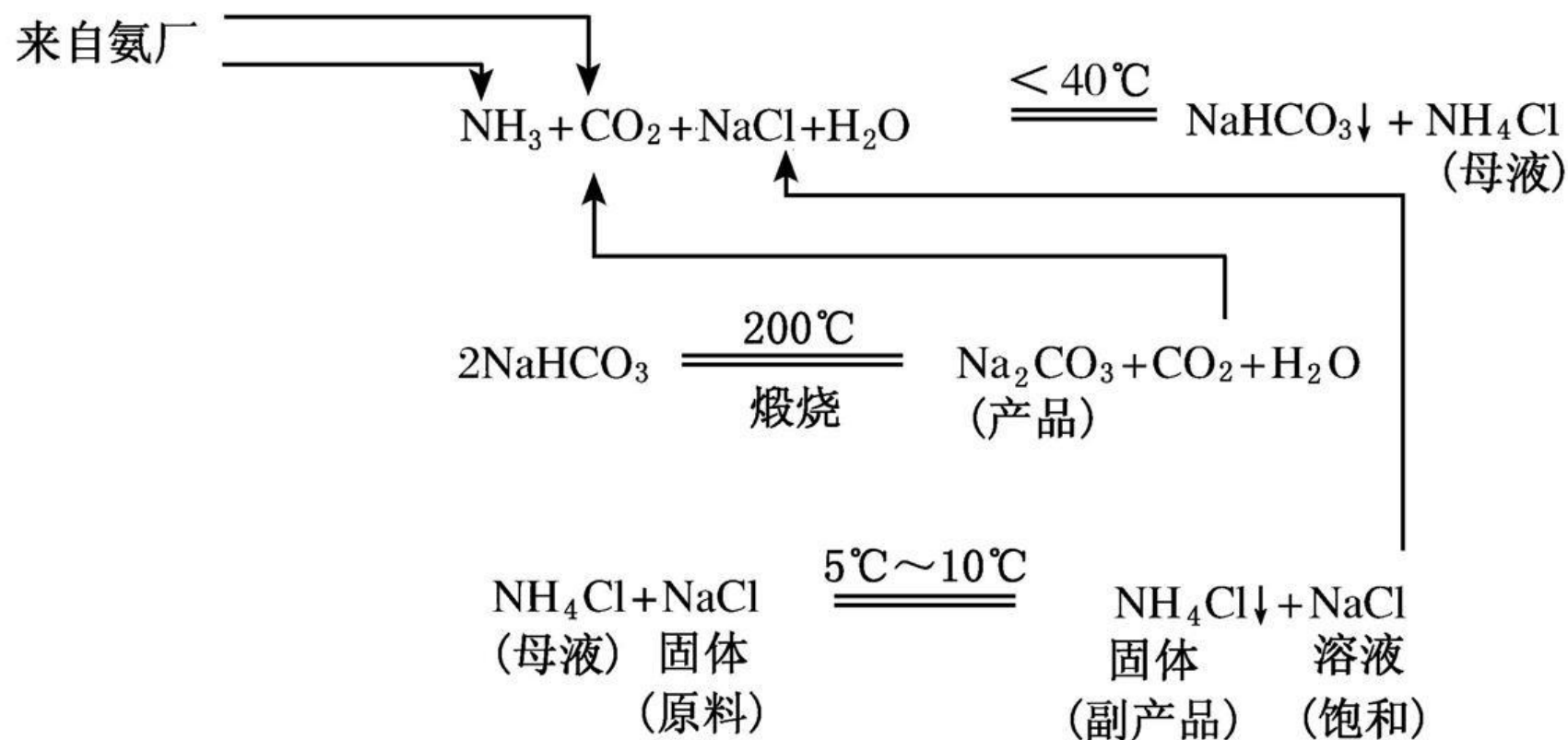


索尔维(E Solvay, 比利时工业化学家)法或氨碱法

优点：原料经济，能连续生产，副产物 NH_3 和 CO_2 可循环使用。

缺点：大量的 CaCl_2 用途不大，致使 NaCl 随之损耗，食盐利用率不高(仅70%)。

侯氏制碱法(Hou's process), 又称联合制碱法或联碱法



工艺上形成一个闭路循环, 物尽其用, 基本无污染物排出。

制取**碳酸钾**: $\text{CO}_2 + 2\text{KOH} \longrightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

碳酸钙: $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$

$\text{CaCO}_3 + 2\text{HAc} \longrightarrow \text{Ca}(\text{Ac})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$

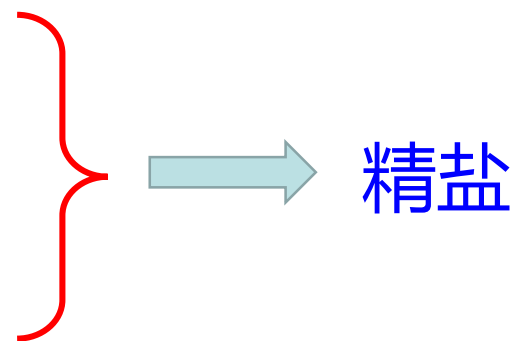
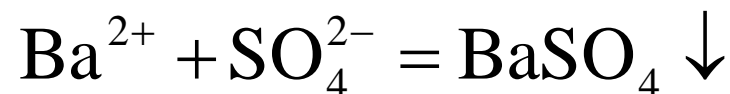
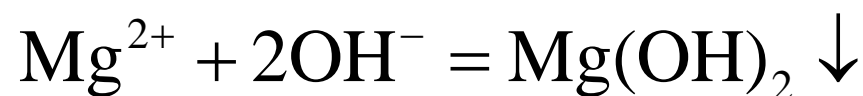
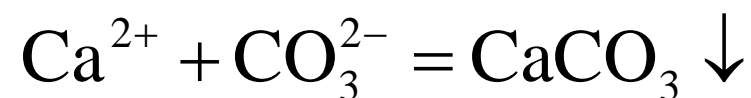
$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



B. 氯化物

氯化钠可自海水或盐湖中晒制而得，这样直接得到的食盐，其中含有硫酸钙和硫酸镁等杂质而被称做**粗盐**。



氯化镁 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是无色晶体，无水 MgCl_2 是生产金属镁的主要原料。 MgCl_2 可从光卤石 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或海水中制取。

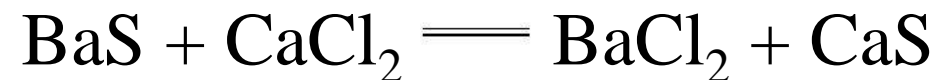
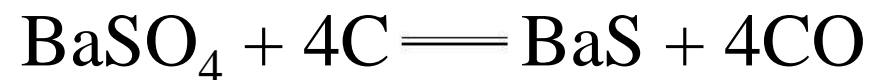
氯化钙：索尔维法制碳酸钠的副产品。

从水溶液中结晶出来为六水化合物 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，在加热时失水，得到无水氯化钙。

无水氯化钙可用做干燥剂，但不能用来干燥 NH_3 ，因为它将与氨作用生成化合物 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 。

氯化钡:

将硫酸钡、碳和氯化钙的混合物加热制得。



用水溶出 BaCl_2 , 经蒸发结晶得 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 无色晶体。

C. 硫酸盐

硫酸钠：以硫酸处理氢氧化钠或碳酸钠可制硫酸钠(sodium sulfate), 用于玻璃、纸张、染料等制造中。

当温度**低于** $32.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 硫酸钠结晶从溶液中析出时，含有十个结晶水 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，这个水合物叫**芒硝**(glaubers salt)。如果温度**高于** 32.4°C ，即**析出无水盐**。

十水合物的溶解度随温度升高而增加，无水物的溶解度随温度的升高而下降， 32.4°C 叫**转变温度**，这个转变温度非常恒定，所以可作校正温度计的一个固定温度点。

硫酸钾可从天然盐矿制得，它可用作肥料及用于明矾制造上。

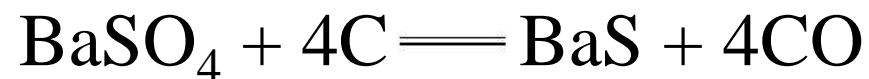
硫酸钙的二水合物 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 叫石膏，加热到 120°C 左右，部分失水成为 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 叫烧石膏(plaster)：



烧石膏细粉与少量水混合，可逐渐硬化并膨胀，故用来铸造模型。

硫酸钡：是钡存在于自然界的主要形式(重晶石BaSO₄)，硫酸钡是制造其他钡盐的原料。

一般都是在高温用C把它还原为BaS，再由BaS制造其他钡盐



硫酸钡也可做白色涂料，它是**唯一无毒的钡盐**而又能强烈地吸收X射线，因而用于肠胃病检查中。



D. 硝酸盐——以硝酸处理氢氧化物或碳酸盐可得相应的硝酸盐

硝酸钠又称智利硝石(sodium nitrate or chile nitre)。

硝酸钾是用硝酸钠与氯化钾复分解反应来制得：

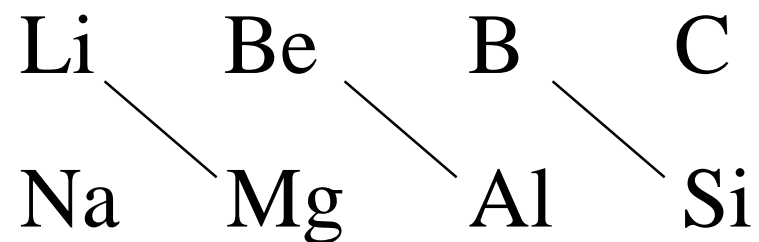


钠和钾的硝酸盐可用作肥料，硝酸钾用于生产黑火药。钠盐在空气中容易潮解，所以在制造黑火药时，不能用 NaNO_3 代替 KNO_3 。

钙、锶、钡的硝酸盐受热分解为亚硝酸盐和氧气，火焰呈鲜艳的色彩，故用于烟火或制造红、绿信号弹。

9.2.4 锂和铍的特殊性、对角线规则

在周期系中，某元素的性质和它左上方或右下方的元素的相似性，称为对角线规则 (diagonal rule)。除锂和铍以外，铍和IIIA 族的铝、IIIA 族的硼与 IVA族的硅，也存在着对角关系。



锂及其化合物的性质与碱金属有较大的区别，而与镁却颇为相似。

如：

- (1) 单质与氧作用生成正常氧化物；
- (2) 氢氧化物均为中强碱，且水中溶解度不大，这些氢氧化物在加热时都分解为相应氧化物 Li_2O 和 MgO ；而其他碱金属氢氧化物在高温下熔化挥发而不分解；

(3) 碱金属**碳酸盐**如 Na_2CO_3 , K_2CO_3 加热熔化不分解, 而 Li_2CO_3 和 MgCO_3 一样, 加热时均分解为相应氧化物和二氧化碳;

(4) 碱金属的**氟化物、碳酸盐、磷酸盐**等易溶于水, 而锂和镁的这些相应化合物则难溶于水;

(5) **硝酸锂热分解产物与硝酸镁类似:**



而硝酸钠等则加热分解为相应亚硝酸盐和氧气。

