

第12章 s区与ds区元素

12.0 引言

12.1 s区元素

12.1.1 单质的性质

12.1.2 氢氧化物

12.1.3 盐类

12.1.4 锂、铍的特殊性

12.1.5 s区常见阳离子的分离与鉴定

12.1.6 氢元素

12.1.7 钾、钠、钙、镁在生物体内的某些功能

12.2 ds区元素

12.2.1 单质的性质

12.2.2 重要化合物

12.2.3 铜、汞不同氧化态的稳定性及相互转化

12.2.4 ds区常见阳离子的分离与鉴定

12.2.5 铜、锌在生物体内的某些功能

s区		ds区	
I A	II A	I B	II B
1 H 氢 $1s^1$ 1.008		3 Li 锂 $2s^1$ 6.941	4 Be 铍 $2s^2$ 9.012
11 Na 钠 $3s^1$ 22.99	12 Mg 镁 $3s^2$ 24.31	19 K 钾 $4s^1$ 39.10	20 Ca 钙 $4s^2$ 40.08
29 Cu 铜 $3d^{10}4s^1$ 63.55	30 Zn 锌 $3d^{10}4s^2$ 65.39	37 Rb 铷 $5s^1$ 85.47	38 Sr 锶 $5s^2$ 87.62
47 Ag 银 $4d^{10}5s^1$ 107.9	48 Cd 镉 $4d^{10}5s^2$ 112.4	55 Cs 铯 $6s^1$ 132.9	56 Ba 钡 $6s^2$ 137.3
79 Au 金 $5d^{10}6s^1$ 197.0	80 Hg 汞 $5d^{10}6s^2$ 200.6	87 Fr 钫 $7s^1$ [223]	88 Ra 镭 $7s^2$ 226.0

12.0 前言

Main-group elements

s block: Main-group elements (1s)

p block: Main-group elements (1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 4p, 5s, 5p, 6s, 6p, 7s, 7p)

d block: Transition elements (3d, 4d, 5d, 6d)

ds block: (5d, 6d, 7s) (电子虽填充在外层s轨道上，但次外层有充满电子的d轨道)

f block: Inner-transition elements (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr)

主族元素: 最后一个电子排布在最外层，最外层电子总数等于该元素的族数。

副族元素: 最后一个电子基本上都排布在倒数第二层，其最高能级组中的电子总数等于该元素的族数。

f 区元素包括内过渡元素，电子构型为 $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{0-2}ns^2$

12.0 前言

The Periodic Table of Elements

1 H HYDROGEN 1.0079	3 Li LITHIUM 6.941	4 Be BERYLLIUM 9.0122
11 Na SODIUM 22.990	12 Mg MAGNESIUM 24.305	

6 ← Atomic Number
C ← Chemical Symbol
 CARBON ← Chemical Name
 12.011 ← Atomic Weight

METALS																		NON-METALS																																												
19 K POTASSIUM 39.0983	20 Ca CALCIUM 40.078	21 Sc SCANDIUM 44.956	22 Ti TITANIUM 47.867	23 V VANADIUM 50.942	24 Cr CHROMIUM 51.996	25 Mn MANGANESE 54.938	26 Fe IRON 55.845	27 Co COBALT 58.933	28 Ni NICKEL 58.693	29 Cu COPPER 63.546	30 Zn ZINC 65.38	31 Ga GALLIUM 69.723	32 Ge GERMANIUM 72.630	33 As ARSENIC 74.922	34 Se SELENIUM 78.971	35 Br BROMINE 79.904	36 Kr KRYPTON 83.798	5 B BORON 10.811	6 C CARBON 12.011	7 N NITROGEN 14.007	8 O OXYGEN 15.999	9 F FLUORINE 18.998	10 Ne NEON 20.180	13 Al ALUMINUM 26.982	14 Si SILICON 28.086	15 P PHOSPHORUS 30.974	16 S SULFUR 32.066	17 Cl CHLORINE 35.453	18 Ar ARGON 39.948																																	
37 Rb RUBIDIUM 85.468	38 Sr STRONTIUM 87.62	39 Y YTTRIUM 88.906	40 Zr ZIRCONIUM 91.224	41 Nb NIOBIUM 92.906	42 Mo MOLYBDENUM 95.95	43 Tc TECHNETIUM [98]	44 Ru RUTHENIUM 101.07	45 Rh RHODIUM 102.91	46 Pd PALLADIUM 106.42	47 Ag SILVER 107.87	48 Cd CADMIUM 112.41	49 In INDIUM 114.82	50 Sn TIN 118.71	51 Sb ANTIMONY 121.76	52 Te TELLURIUM 127.60	53 I IODINE 126.90	54 Xe XENON 131.29	72 Hf HAFNIUM 178.49	73 Ta TANTALUM 180.95	74 W TUNGSTEN 183.84	75 Re RHENIUM 186.21	76 Os OSMIUM 190.23	77 Ir IRIDIUM 192.22	78 Pt PLATINUM 195.08	79 Au GOLD 196.97	80 Hg MERCURY 200.59	81 Tl THALLIUM 204.38	82 Pb LEAD 207.2	83 Bi BISMUTH 208.98	84 Po POLONIUM [209]	85 At ASTATINE [210]	86 Rn RADON [222]	57 La LANTHANUM 138.91	58 Ce CERIUM 140.12	59 Pr PRASEODYMIUM 140.91	60 Nd NEODYMIUM 144.24	61 Pm PROMETHIUM [145]	62 Sm SAMARIUM 150.36	63 Eu EUROPIUM 151.96	64 Gd GADOLINIUM 157.25	65 Tb TERBIUM 158.93	66 Dy DYPROSIUM 162.50	67 Ho HOLMIUM 164.93	68 Er ERBIUM 167.26	69 Tm THULIUM 168.93	70 Yb YTTERBIUM 173.05	71 Lu LUTETIUM 174.97	89 Ac ACTINIUM [227]	90 Th THORIUM 232.04	91 Pa PROTACTINIUM 231.04	92 U URANIUM 238.03	93 Np NEPTUNIUM [237]	94 Pu PLUTONIUM [244]	95 Am AMERICIUM [243]	96 Cm CURIUM [247]	97 Bk BERKELIUM [247]	98 Cf CALIFORNIUM [251]	99 Es EINSTEINIUM [252]	100 Fm FERMIUM [257]	101 Md MENDELEVIUM [258]	102 No NOBELIUM [259]	103 Lr LAWRENCEIUM [262]
87 Fr FRANCIUM [223]	88 Ra RADIUM [226]	104 Rf RUTHERFORDIUM [263]	105 Db DUBNINIUM [268]	106 Sg SEABORGIUM [271]	107 Bh BOHRIUM [270]	108 Hs HASSIUM [270]	109 Mt MEITNERIUM [278]	110 Ds DARMSTADTIUM [281]	111 Rg ROENTGENIUM [281]	112 Cn COPERNICIUM [285]	113 Nh NIHONIUM [286]	114 Fl FLEROVIUM [289]	115 Mc MOSCOWIUM [289]	116 Lv LIVERMORIUM [293]	117 Ts TENNESSINE [294]	118 Og OGANESIAN [294]																																														

KEY

- = Solid at room temperature
- = Liquid at room temperature
- = Gas at room temperature
- = Radioactive
- = Artificially Made

57 La LANTHANUM 138.91	58 Ce CERIUM 140.12	59 Pr PRASEODYMIUM 140.91	60 Nd NEODYMIUM 144.24	61 Pm PROMETHIUM [145]	62 Sm SAMARIUM 150.36	63 Eu EUROPIUM 151.96	64 Gd GADOLINIUM 157.25	65 Tb TERBIUM 158.93	66 Dy DYPROSIUM 162.50	67 Ho HOLMIUM 164.93	68 Er ERBIUM 167.26	69 Tm THULIUM 168.93	70 Yb YTTERBIUM 173.05	71 Lu LUTETIUM 174.97
89 Ac ACTINIUM [227]	90 Th THORIUM 232.04	91 Pa PROTACTINIUM 231.04	92 U URANIUM 238.03	93 Np NEPTUNIUM [237]	94 Pu PLUTONIUM [244]	95 Am AMERICIUM [243]	96 Cm CURIUM [247]	97 Bk BERKELIUM [247]	98 Cf CALIFORNIUM [251]	99 Es EINSTEINIUM [252]	100 Fm FERMIUM [257]	101 Md MENDELEVIUM [258]	102 No NOBELIUM [259]	103 Lr LAWRENCEIUM [262]

12.0 前言



INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

Advancing Chemistry Worldwide

President
Prof. Natalia P. Tarasova (Russia)

Vice President
Prof. Qi-Feng Zhou (China)

Secretary General
Prof. Richard Hartshorn (New Zealand)

Past President
Dr. Mark C. Cesa (USA)

Treasurer
Mr. Colin J. Humphris (UK)

Executive Director
Dr. Lynn M. Soby (USA)

For Immediate Release 30 November 2016

IUPAC Announces the Names of the Elements 113, 115, 117, and 118

Elements 113, 115, 117, and 118 are now formally named nihonium (Nh), moscovium (Mc), tennessine (Ts), and oganesson (Og)

Research Triangle Park, NC (USA): On 28 November 2016, the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) approved the names and symbols for four elements: nihonium (Nh), moscovium (Mc), tennessine (Ts), and oganesson (Og), respectively for element 113, 115, 117, and 118.

113号元素nihonium (Nh): 由日本国名的日语发音nihon和后缀ium组成；

115号元素moscovium (Mc): 源于莫斯科的英文moscow；

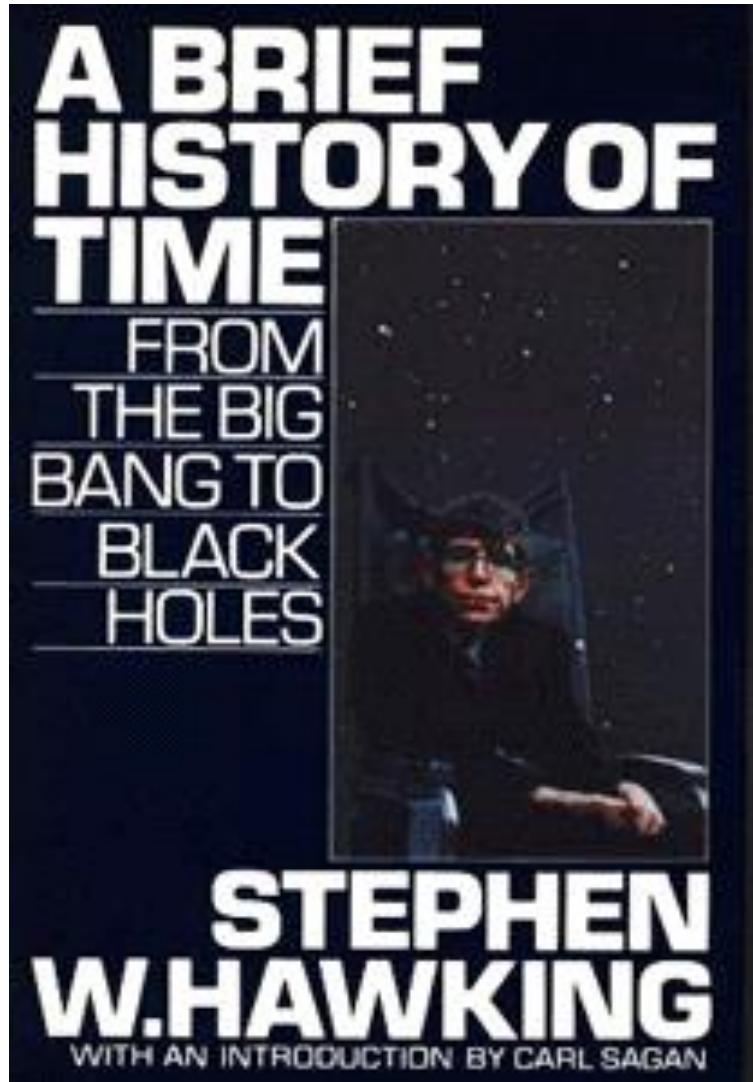
117号元素tennessine(Ts): 由美国橡树岭国家实验室所在地田纳西州的英文Tennessee和后缀ine组成；

118号元素Oganesson (Og): 源自俄罗斯知名物理学家Yuri Oganessian。

传统元素命名方法：

- 1) 神话故事或人物；
- 2) 天体名；
- 3) 矿物及相关物质；
- 4) 地名或者地域；
- 5) 元素的性质；
- 6) 科学家。

12.0 前言



大爆炸理论（Big Bang Theory）

- 我们的宇宙诞生于150亿年前的一次大爆炸。
- 在爆炸的初期，由于温度太高（ 10^9 K），因此各种基本粒子很难聚合到一起。
- 随着宇宙的膨胀，温度逐渐降低，在大爆炸2个小时之后，宇宙中的主要物质是氢和氦。
- 随后，宇宙中逐渐形成上百种元素，这些元素在宇宙中的丰度取决于核聚变的产物以及它们自身的稳定性。
- 目前，宇宙中的主要元素仍然是氢和氦，它们占宇宙中元素总量的99%。

12.0 前言

地壳及大气中的元素

地壳中主要元素的丰度

元素	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	H	其它
质量分数(%)	48.6	26.3	7.73	4.75	3.45	2.74	2.47	2.00	0.76	1.17

大气的平均组成

气体	体积分数(%)	质量分数(%)	气体	体积分数(%)	质量分数(%)
N ₂	78.09	75.51	CH ₄	0.00022	0.00012
O ₂	20.95	23.15	Kr	0.00011	0.00029
Ar	0.934	1.28	N ₂ O	0.0001	0.00015
CO ₂	0.0314	0.046	H ₂	0.00005	0.000003
Ne	0.00182	0.00125	Xe	0.0000087	0.000036
He	0.00052	0.000072	O ₃	0.000001	0.000036

12.0 前言

海水中的元素(未计入溶解的气体)

元素	质量分数(%)	元素	质量分数(%)
O	85.89	B	0.00046
H	10.32	Si	~ 0.00040
Cl	1.9	C (有机物)	~ 0.00030
Na	1.1	Al	~ 0.00019
Mg	0.13	F	0.00014
S	0.088	N (硝酸盐)	~ 0.00007
Ca	0.040	N (有机物)	~ 0.00002
K	0.038	Rb	0.00002
Br	0.0065	Li	0.00001
C (无机物)	0.0028	I	0.000005
Sr	0.0013	U	0.0000003

12.0 前言

27种生命元素（包括14种金属元素）

宏量元素：占生物体总质量万分之一以上的元素。如O, C, H, Ca, K, Mg, Na, N, P, Cl, F；

微量元素（仍属宏量元素）：如Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, S, Si；

微量元素：占生物体总质量万分之一以下的元素。如V, Cr, Sn, Ni, B, Br, I, Se。

	IA 1A	IIA 2A	宏量元素										VIIIA 8A					
1	H	Be											He					
2	Li	Mg	IIIIB 3B	IVB 4B	V 5B	VIB 6B	VIIIB 7B	----- VIII ----- ----- 8 -----				III 3A	IV 4A	V 5A	VI 6A	VII 7A		
3	Na	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
5	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
6	Fr	Ra	Ac~	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
镧系元素*																		
锕系元素~																		
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

12.0 前言

s区与ds区元素简介

氢元素：

Hydrogen

碱金属(IA族，第1族)：

The Alkali Metal

碱土金属(IIA族，第2族)：

The Alkaline Earth Metal

铜族金属(IB族，第11族)：

Copper, Silver, Gold

锌族金属(IIB族，第12族)：

Zinc, Cadmium, Mercury

碱金属的由来：氧化物的水溶液显碱性；

碱土金属的由来：氧化物兼具“碱性”和“土性”（难溶于水和难熔融的性质）。

s区		ds区	
I A		II A	
1 H 氢 $1s^1$ 1.008			
3 Li 锂 $2s^1$ 6.941	4 Be 铍 $2s^2$ 9.012		
11 Na 钠 $3s^1$ 22.99	12 Mg 镁 $3s^2$ 24.31		
19 K 钾 $4s^1$ 39.10	20 Ca 钙 $4s^2$ 40.08		
37 Rb 铷 $5s^1$ 85.47	38 Sr 锶 $5s^2$ 87.62		
55 Cs 铯 $6s^1$ 132.9	56 Ba 钡 $6s^2$ 137.3		
87 Fr 钫 $7s^1$ [223]	88 Ra 镭 $7s^2$ 226.0		
IB	II B	29 Cu 铜 $3d^{10}4s^1$ 63.55	30 Zn 锌 $3d^{10}4s^2$ 65.39
		47 Ag 银 $4d^{10}5s^1$ 107.9	48 Cd 镉 $4d^{10}5s^2$ 112.4
		79 Au 金 $5d^{10}6s^1$ 197.0	80 Hg 汞 $5d^{10}6s^2$ 200.6

12.0 前言

s区与ds区元素的电子构型的异同

	s区	ds区
最外层	ns^{1-2}	ns^{1-2}
次外层	$(n-1)s^2$ or $(n-1)s^2(n-1)p^6$	$(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$
价层	ns^{1-2}	$(n-1)d^{10}ns^{1-2}$
离子的电子构型	$2e$ or $8e$	$18e$

同周期s区与ds区元素

有效核电荷: $Z^*(ds) > Z^*(s)$ 原子半径: $r(ds) < r(s)$

- ① 金属活泼性: s区 $>>$ ds区
- ② 化合物中共价成分: ds区 $>$ s区
- ③ 氧化态: ds区可以大于该族数。如 Cu^{2+}, Au^{3+}

12.0 前言

s区与ds区元素的常见氧化态

s区元素

Li, Na, K, Rb, Cs +1

Be, Mg, Ca, Sr, Ba +2

ds区元素

Cu +1, +2, +3 Zn +2

Ag +1 Cd +2

Au +1, +3 Hg +1(Hg_2^{2+}), +2

因(n-1)d轨道的电子和ns轨道的电子能量相近，IB族元素d轨道可参与成键，在形成化合物时可显示出+1, +2, +3氧化态，这是周期表中唯一最高氧化态高于元素所在族数的一族元素。

s区		ds区	
IA	IIA	IB	IIIB
1 H 氢 $1s^1$ 1.008		3 Li 锂 $2s^1$ 6.941	4 Be 铍 $2s^2$ 9.012
11 Na 钠 $3s^1$ 22.99	12 Mg 镁 $3s^2$ 24.31	19 K 钾 $4s^1$ 39.10	20 Ca 钙 $4s^2$ 40.08
37 Rb 铷 $5s^1$ 85.47	38 Sr 锶 $5s^2$ 87.62	47 Ag 银 $4d^{10}5s^1$ 107.9	48 Cd 镉 $4d^{10}5s^2$ 112.4
55 Cs 铯 $6s^1$ 132.9	56 Ba 钡 $6s^2$ 137.3	79 Au 金 $5d^{10}6s^1$ 197.0	80 Hg 汞 $5d^{10}6s^2$ 200.6
87 Fr 钫 $7s^1$ [223]		88 Ra 镭 $7s^2$ 226.0	

12.1 s区元素

碱金属发现/制备日期及方法:

Li —— 1855,
by electrolysis of LiCl.

Na —— 1807,
by electrolysis of Na_2CO_3 .

K —— 1807,
by electrolysis of KOH.

Rb —— 1861,
from emission spectra.

Cs —— 1860,
from emission spectra.

Fr —— 1939,
from actinium radioactive
decay.



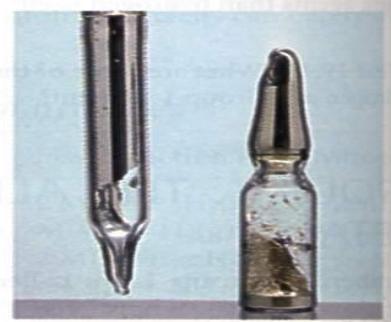
(a)



(b)



(c)



(d)

(a) Li

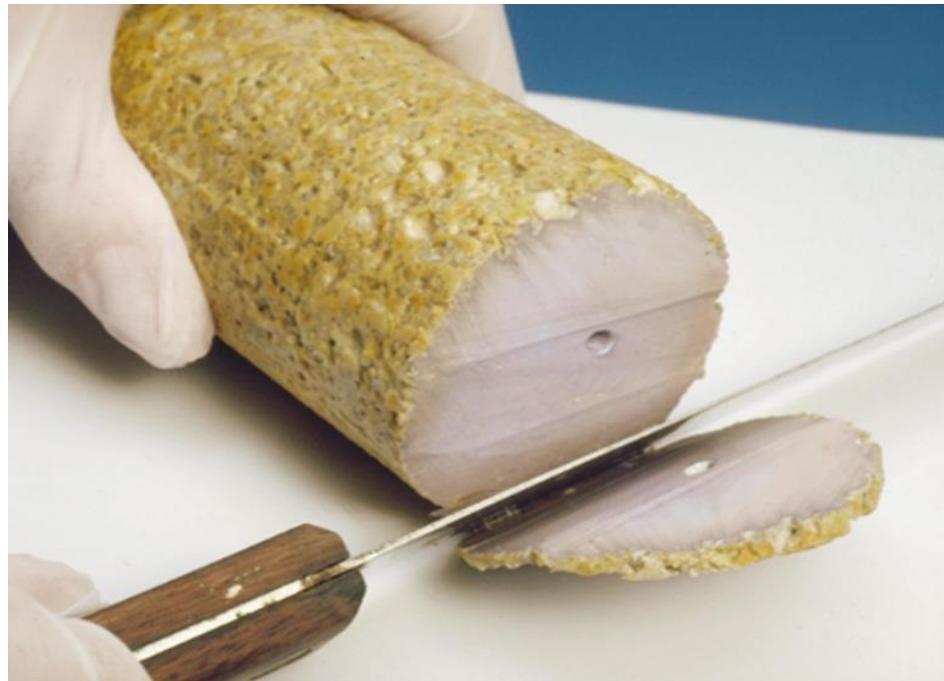
(b) Na

(c) K

(d) Rb, Cs

12.1 s区元素

碱金属



所有的碱金属都是很软、反应活性很高、银白色的金属。金属钠需要保存在石蜡油（或煤油）中防止氧化。用小刀刚切开的界面为银白色，但很快被氧化而失去金属光泽。

12.1 s区元素

碱金属（数据出处不同会略有差别）

	原子量	密度 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	熔点 °C	沸点 °C	原子半径 pm	离子半径 pm	电离能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		电子亲和能 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	标准电极电势 (V) $E^\theta_{(\text{M}^+/\text{M})}$
							第一	第二		
${}^3_{2s^1}\text{Li}$ 锂	6.94	0.534	181	1347	152	78	513.3	—	59.6	-3.04
${}^{11}_{3s^1}\text{Na}$ 钠	23.0	0.971	97.8	883	186	98	495.8	—	52.9	-2.71
${}^{19}_{4s^1}\text{K}$ 钾	39.1	0.862	63.6	774	232	133	418.8	—	48.4	-2.931
${}^{37}_{5s^1}\text{Rb}$ 铷	85.5	1.532	39.0	688	248	149	403.0	—	46.9	-2.924
${}^{55}_{6s^1}\text{Cs}$ 铯	133	1.873	28.4	678	265	165	375.7	—	45.5	-2.923
${}^{87}_{7s^1}\text{Fr}$ 钫	223	—	---	--	~270	—	400	—	44 (计算)	~ -2.9

12.1 s区元素

碱土金属发现/制备日期及方法：

Be —— 1828,
by $\text{BeCl}_2 + \text{K}$

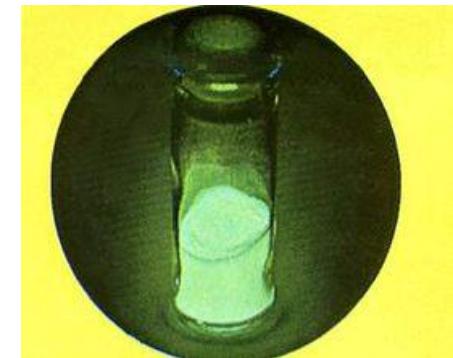
Mg —— 1831,
by $\text{MgCl}_2 + \text{K}$

Ca —— 1808,
by electrolysis.

Sr —— 1808,
by electrolysis.

Ba —— 1808,
by electrolysis.

Ra —— 1910,
by electrolysis.



12.1 s区元素

碱土金属（数据出处不同会略有差别）

	原子量	密度 g·cm ⁻³	熔点 °C	沸点 °C	原子半径 pm	离子半径 pm	电离能/ kJ·mol ⁻¹		电子亲和能 kJ·mol ⁻¹	标准电极电势 (V) $E^\theta(M^{2+}/M)$
							第一	第二		
⁴ Be $2s^2$ 铍	9.01	1.848	1287	2467	111	34	899.4	1757	—	-1.85
¹⁰ Mg $3s^2$ 镁	24.3	1.738	651	1100	160	78	737.1	1451	—	-2.37
²⁰ Ca $4s^2$ 钙	40.1	1.550	842	1484	197	106	589.7	1145	2.37	-2.87
³⁸ Sr $5s^2$ 钾	87.6	2.540	757	1366	215	127	549.5	1064	4.63	-2.90
⁵⁶ Ba $6s^2$ 钡	137	3.594	727	1845	217	143	502.8	965.1	14.47	-2.91
⁸⁸ Ra $7s^2$ 镭	226	~5.0	700	1140	220	152	509.3	979.0	—	-2.92

12.1.1 单质的性质

1. 物理性质

颜色：银白色或灰白色；

状态：常温为固体，但超过 $28.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时Cs熔化为液体，再超过 $39.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时Rb熔化为液体；

硬度：碱金属很软（Cs是最软的金属），碱土金属较硬。原因可用金属键的强弱解释；

熔沸点：碱土金属的熔沸点明显高于碱金属的，与金属键强弱相关；

密度：碱土金属的密度明显高于碱金属的（Li的密度最小），与金属原子半径大小及金属键的强弱相关；

导电导热性：碱土金属和碱金属均具有良好的导电导热性能，可利用金属键的电子海模型解释。

12.1.1 单质的性质

2. 化学性质

a. 化学活泼性

M	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
E^θ	-3.04	-2.71	-2.93	-2.98	-3.03	-1.85	-2.37	-2.87	-2.90	-2.91
E_i	5.39	5.14	4.34	4.18	3.89	9.32	7.65	6.11	5.70	5.21

标准电极电势都很低，说明其单质属于活泼金属，具有较强的还原性
同族元素的电离能从上到下逐渐降低，电极电势也降低 (Li除外？)

金属单质M在水溶液中失去电子的过程，实际上包含了几个不同的能量变化过程。如 $M(s) \rightarrow M^{n+}(aq.) + ne \quad \Delta G^\theta$ 实际包含以下三个能量变化过程：

- 1) $M(s) \rightarrow M(g) \quad \Delta G_s^\theta$ (升华能)
- 2) $M(g) \rightarrow M^{n+}(g) + ne \quad \Delta G_i^\theta$ (电离能)
- 3) $M^{n+}(g) \rightarrow M^{n+}(aq.) \quad \Delta G_h^\theta$ (水合能)

12.1.1 单质的性质

2. 化学性质

a. 化学活泼性

$$\begin{aligned}\text{当M = Li时, } \Delta G^\theta &= \Delta G_s^\theta + \Delta G_i^\theta + \Delta G_h^\theta \\ &= 128.0 + 520.2 + (-510.5) = 137.7 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\text{当M = Cs时, } \Delta G^\theta = 51.1 + 375.7 + (-282.4) = 144.4 \text{ kJ/mol}$$

同样的方法处理反应 $0.5\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq.}) + \text{e}^-$

$$\Delta G^\theta = \Delta G_d^\theta \text{ (解离能)} + \Delta G_i^\theta + \Delta G_h^\theta = 432.7 \text{ kJ/mol}$$

将氢电极与Li金属电极组成电池，电池的反应为：



$$\Delta G^\theta = 137.7 - 432.7 = -295.0 \text{ kJ/mol} = -nFE^\theta \quad E^\theta = 3.06 \text{ V}$$

同样方法处理氢电极与Cs金属电极组成的电池，可得到 $E^\theta = 2.99 \text{ V}$

尽管Li的电离能高，但 Li^+ 的水合能也很高，所以 Li^+/Li 与 Cs^+/Cs 两电对的标准电极电势接近

综合考虑升华能、电离能和水合能

12.1.1 单质的性质

2. 化学性质

与氧气、水、氢气、酸、卤素、氮气、氨、碳、和二氧化碳的反应

碱金属(Li, Na, K, Rb, Cs)	碱土金属(Be, Mg, Ca, Sr, Ba)
$M + O_2 = M_2O$ $M \neq Li \quad \left\{ \begin{array}{l} = M_2O_2 \text{ (过氧化物)} \\ = MO_2 \text{ (超氧化物)} \end{array} \right.$	$M + O_2 = MO$ $= MO_2 \rightarrow M \neq Be$

碱金属在空气中燃烧，除Li外，其余的都生成过氧化物，还可进一步生成超氧化物。因此欲制备碱金属(Li除外)的正常氧化物，需用间接的方法，如：
 $Na_2O_2(s) + 2Na(s) = 2Na_2O(s)$ 。

碱土金属在室温或加热下可与氧直接反应生成正常的氧化物。除Be的氧化物外，其余的在加压及高温条件下还可进一步与氧反应生成过氧化物 MO_2 。

过氧化物、超氧化物都是强氧化剂，和 H_2O , CO_2 反应放出氧气，也被用作供氧剂，例如： $4KO_2 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + 3O_2$ 。

12.1.1 单质的性质

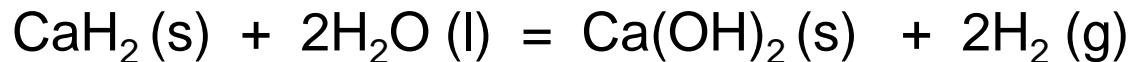
2. 化学性质

与氧气、水、氢气、酸、卤素、氮气、氨、碳、和二氧化碳的反应

$2M + 2H_2O = 2MOH + H_2$	$M + 2H_2O = M(OH)_2 + H_2$
$2M + H_2 = 2MH$	$M + H_2 = MH_2$
$2M + 2H^+ = 2M^+ + H_2$	$M + 2H^+ = M^{2+} + H_2$

与水反应时，碱金属比碱土金属的活泼，同族元素越往下越活泼。钠在水面熔化成小球；钾在水中直接燃烧；铷和铯在水中爆炸，铯的爆炸威力更大。

高温下，碱金属和碱土金属(Be, Mg除外)都能直接与H₂反应生成离子型氢化物。这些离子型氢化物易与水反应放出氢气，如：



1 kg CaH₂与水反应生成1070 dm³ H₂，因此CaH₂为常用的“生氢剂”

与酸(H⁺)反应时，碱金属或碱土金属显得更加活泼。

12.1.1 单质的性质

2. 化学性质

与氧气、水、氢气、酸、卤素、氮气、氨、碳、和二氧化碳的反应

$2M + X_2 = 2MX$	$M + X_2 = MX_2$
$6M + N_2 = 2M_3N$ (M=Li)	$3M + N_2 = M_3N_2$
$2M + 2NH_3 = 2MNH_2 + H_2$	$3M + 2NH_3 = M_3N_2 + 3H_2$
$M + xC = MC_x$	$M + 2C = MC_2$
$4M + CO_2 = 2M_2O + C$	$2M + CO_2 = 2MO + C$

碱金属和碱土金属与卤素反应生成离子型卤化物，但 Li^+ 与 Be^{2+} 的离子半径小，极化能力强，使其卤化物具有明显的共价性，因而 LiX 与 BeX_2 在水中的溶解度小，熔点较低，易升华；

Li 及碱土金属可直接与 N_2 反应 例题：试分析金属 Li 在空气中燃烧时的产物？

碱金属和碱土金属均可与液氨反应，但生成产物不同；
此外，碱金属和碱土金属也均可与碳、二氧化碳反应。

12.1.2 氢氧化物

氢氧化物的碱性及其变化规律

除Be(OH)₂为两性，Mg(OH)₂为中强碱性外，IA(碱金属)、IIA(碱土金属)族元素的氢氧化物为强碱。

对于金属的氢氧化物或非金属的含氧酸，其碱性的强弱及酸碱性的分界，可以用“中心离子”的离子势 Φ 来判断：

$$\text{离子势 } \Phi = Z/r$$

其中Z为中心离子的电荷数，r为中心离子半径。

对M(OH)_n (或H_nMO_n)而言，若Mⁿ⁺的离子电荷小，半径大(即 Φ 小)，对O的束缚能力弱，容易发生碱式电离生成Mⁿ⁺和OH⁻；

反之，若Mⁿ⁺的离子电荷大，半径小(即 Φ 大)，对O的作用力强，容易发生酸式电离生成M-O⁻和H⁺。

12.1.2 氢氧化物

碱金属、碱土金属离子的离子势及其氢氧化物碱性的强弱

	Z	r/pm	Φ	$\sqrt{\Phi}$	碱性
Li^+	1	78	0.013	0.11	强碱
Na^+	1	98	0.010	0.10	强碱
K^+	1	133	0.0075	0.09	强碱
Rb^+	1	149	0.0067	0.082	强碱
Cs^+	1	165	0.0061	0.078	强碱
Be^{2+}	2	34	0.059	0.25	两性
Mg^{2+}	2	78	0.026	0.18	中强碱
Ca^{2+}	2	106	0.019	0.14	强碱
Sr^{2+}	2	127	0.018	0.13	强碱
Ba^{2+}	2	143	0.014	0.12	强碱

一般说来：

$\sqrt{\Phi} < 0.22$, 碱性;

$\sqrt{\Phi} > 0.32$, 酸性;

$0.22 < \sqrt{\Phi} < 0.32$, 两性。

上述经验规律适用于判断
 M^{n+} 为8e构型(锂、铍为2e
电子构型)的 $M(\text{OH})_n$ 类化
合物的酸碱性强弱。非8e
型时阳离子的极化力不能
忽略。

12.1.2 氢氧化物

氢氧化物的溶解性 (g/100 g H₂O, 室温)

氢氧化物	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
溶解度	13.0	108.3	112.8	197.6	385.6
氢氧化物	Be(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
溶解度	5.5×10^{-5}	1.9×10^{-3}	0.13	0.89	4.18

溶解性：

溶解度 > 10 g 为易溶；
1 g < 溶解度 < 10 g 为可溶；
0.01g < 溶解度 < 1 g 为微溶；
溶解度 < 0.01g 为难溶。

IA族氢氧化物的溶解度比IIA族氢氧化物的溶解度大；

同族元素的氢氧化物越往下溶解度越大；

NaOH、KOH等极易吸收空气中的水(潮解)，可作为干燥剂。

12.1.3 盐类

1、盐类的溶解性

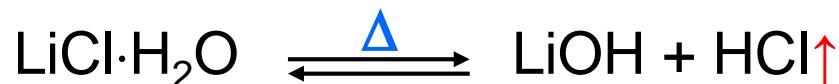
影响溶解性的因素？ 晶格能 离子的水合能 分子的极性

- 1) Li^+ 、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 的半径小，极化力大，相应的常见盐具有共价性，因而在水中的溶解性较小；
- 2) 绝大多数的IA族的盐类易溶于水，但也有少数是微溶盐，如： LiF 、 Li_2CO_3 、 Li_3PO_4 、 NaSb(OH)_6 、 $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{Ac})_9$ 、 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 KClO_4 、 $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 K_2PtCl_6 、 $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ；
- 3) IIA族元素的卤化物、硝酸盐等 AB_2 型的盐，多数易溶于水；对于 AB 型的盐，阴离子和阳离子间极化力增强，使其多数为难溶盐，如碳酸盐、草酸盐、硫酸盐、铬酸盐等；
- 4) IIA族元素氟化物的溶解度一般较小(因为 F^- 半径小， MF_2 晶格能高)，且溶解度随阳离子半径的增大而呈现增大的趋势；
- 5) 在水中不易溶解的IIA族元素的盐，有可能溶于酸。

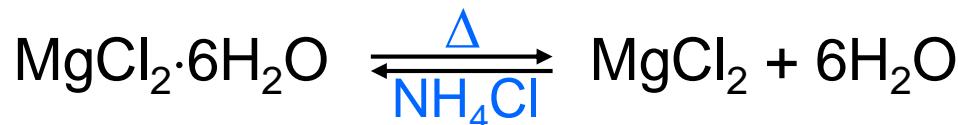
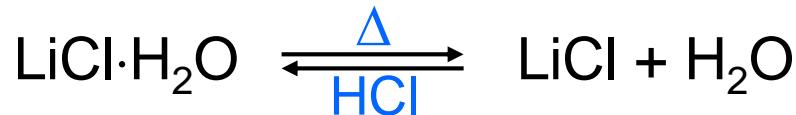
12.1.3 盐类

2、盐类的水解性

IA、IIA族元素的阳离子水解倾向较小，只有 Li^+ 、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 有弱的水解能力。 $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$ 水合盐晶体受热时，随分解反应的进行而发生水解：



因此，要将这一类水合盐转化为无水盐，不能用直接加热的方法，而应在 HCl 气氛下加热或者与 NH_4Cl 混合加热， HCl 气体的存在或产生抑制了水解反应的发生：



12.1.3 盐类

3、盐类的热稳定性

- 1) s区金属的含氧酸盐都具有较高的热稳定性，而且碱金属盐的热稳定性高于碱土金属盐；
- 2) 阴离子相同的同族金属的盐，随着离子半径的增大，热稳定性增加，如碱土金属碳酸盐的分解温度为：

MCO ₃	BeCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃
温度/°C	25	540	900	1290	1360

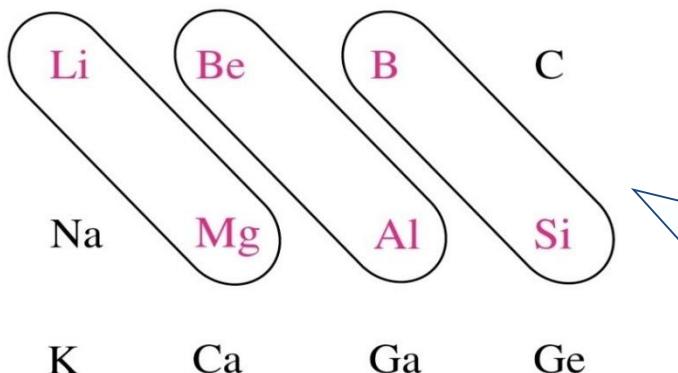
- 3) 另外，酸式盐的分解温度一般低于相应的正盐，如Na₂CO₃在851 °C时熔化，分解很少，而NaHCO₃在270 °C时分解为Na₂CO₃，CO₂和H₂O。

规律：中心离子的离子势越小，热稳定性越高

12.1.4 锂、铍的特殊性

1)、锂、铍的特殊性（第二周期）

- ✓ 锂、铍的熔点、硬度高于本族其它金属；导电性低；
- ✓ LiOH加热易分解： $2\text{LiOH} = \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ；而其它IA族MOH不分解；
- ✓ LiH 加热到 900 °C还很稳定，而NaH 于350 °C就分解；
- ✓ Li^+ 的水合能大，锂的水合化合物多于其它碱金属；
- ✓ 铍化合物分解温度低，易水解，某些化合物具有共价性。



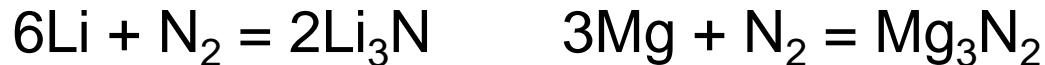
对角线规则

一般来说，正离子的电荷越高，其极化能力越强，而半径越大，极化能力则越弱。两种效应在对角线上互相抵消，导致对应的元素性质相似。

12.1.4 锂、铍的特殊性

2) 、锂、镁的相似性（对角线规则）

- ✓ 锂、镁在空气中燃烧生成正常氧化物，而钠、钾等则生成过氧化物甚至超氧化物；
- ✓ 锂、镁的氟化物、碳酸盐、磷酸盐均为难溶盐；其它碱金属的相应盐为易溶盐；
- ✓ 锂、镁都能和氮反应，而其他碱金属不发生类似反应；

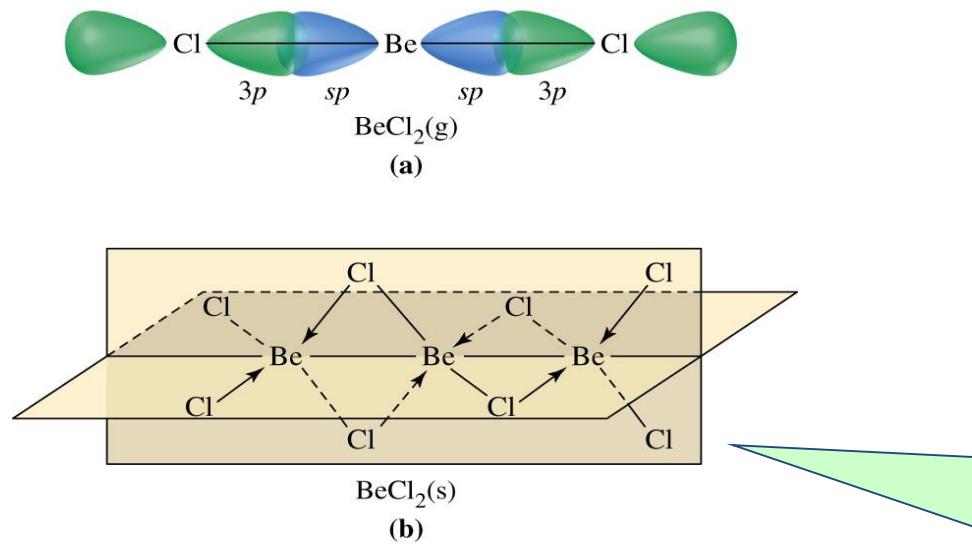


- ✓ 锂、镁带结晶水的氯化物加热发生水解；
- ✓ 锂、镁的某些盐类具有共价性：如 LiCH_3 、 $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ 为极性共键化合物，而 NaCH_3 是离子化合物。

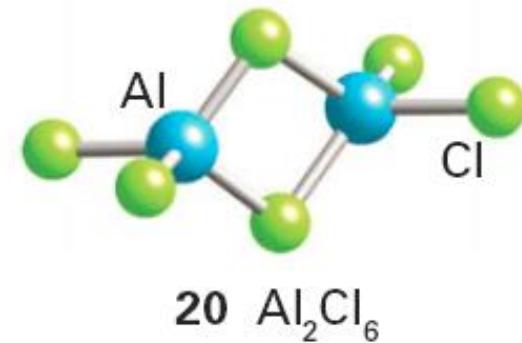
12.1.4 锂、铍的特殊性

3)、铍、铝的相似性（对角线规则）

- ✓ 氧化物、氢氧化物均为两性；
- ✓ 铍、铝和冷、浓硝酸接触表面易钝化，其它IIA族金属易和硝酸反应；
- ✓ 氯化物为共价性化合物，易升华，易溶于有机溶剂；



Beryllium Chloride



无水 BeCl_2 是共价化合物，易发生聚合，与同族的其它元素化合物不同，而与 Al_2Cl_6 相似。

12.1.5 s区常见阳离子的分离与鉴定

分离及检出 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 NH_4^+

选择性反应与选择性试剂：如果一种试剂只能与少数几种离子反应产生类似现象，则该反应称为选择性反应，所用试剂称为选择性试剂；如 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 可选择性的与 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 生成沉淀，从而将上述离子分成两组。

特效反应与特效试剂：如果一种试剂只对一种离子有特殊现象，其它离子的存在不妨碍这种离子的检出，则该反应称为特效反应，所用试剂称为特效试剂；如加入 NaOH 后用湿pH试纸检验 NH_4^+ 的存在。

空白试验与对照试验：在进行离子检出时，用去离子水代替试液用同样的方法进行试验，称为空白试验；而用已知溶液代替试液，用同样的方法进行试验，称为对照试验。如在待测液浓度较低时，反应现象似有若无，这时可做空白试验和对照试验。

12.1.5 s区常见阳离子的分离与鉴定

Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 NH_4^+

第1步：利用 NH_4^+ 在碱性条件下生成 NH_3 气体(可用湿润pH试纸检出)的方法可鉴定 NH_4^+ 的存在，其它离子的存在无干扰；

第2步：利用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 将上述离子分成两组：a) CaCO_3 、 BaCO_3 ； b) Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ （包含原有的和新引进的）；

第3-1步：a)组中生成的 CaCO_3 和 BaCO_3 分离出来后酸溶，然后用 K_2CrO_4 选择性地沉淀 Ba^{2+} ，从而分离 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} ；

Ca^{2+} 为何还要用 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分离、酸溶、再检出？

第3-2步：b)组中用 HNO_3 +加热的方法除去 NH_4^+ (目的?)，然后用浓氨水将其再分成两组：b-1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ； b-2) K^+ 、 Na^+ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

第4步：b-2)组中用 NH_4ClO_4 可将 K^+ 分离，剩下 Na^+ 的分离与检出

分离与鉴定具体操作及注意事项请参见教材P₃₀₆

12.1.6 氢元素

- 在周期表中的位置
 - i) H电子构型为 $1s^1$, 可形成 H^+ , 放在IA族;
 - ii) 可形成 H^- , 放在卤素上面, 即为VIIA族;
 - iii) $1s^1$ 为半充满构型, 与C类似, 可放在IVA族。
- 单质性质: H₂为无色、无味、无臭的气体, 密度最小。
- 氢元素的化学反应性

从氢的核外价电子排布($1s^1$)特点可知, H元素的化学性质可以表现为如下几个方面:

 - 1) 失去电子成为 H^+ ;
 - 2) 得到电子成为 H^- ;
 - 3) 形成金属氢化物。

H^+ 的半径仅为 10^{-5} Å, 可以形象地将它比喻成一个“裸露的质子”, 有很强的极化能力; H^- 半径为154 pm, 比 F^- 离子还大; 由于H₂分子和H原子都很小, 可以填隙而形成特殊的金属氢化物。

12.1.6 氢元素

1) 分子型氢化物

这是最常见的化合物。如 HX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)， H_2O , NH_3 , PH_3 。通常称为某化氢(H_2O 除外)。

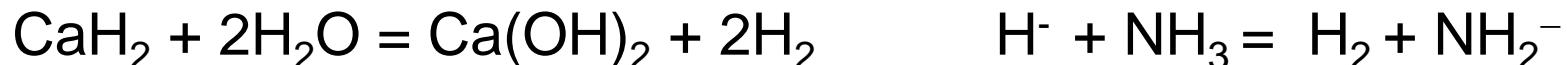
H 和 C 作用形成一系列烷、烯、炔、芳香烃及其衍生物等有机化合物。如果说 C 是有机化学的核心元素，那么 H 往往是其不可或缺的助手。此外， H 还可以和 B 元素形成一系列硼烷。

2) 氢的负离子型化合物

H_2 可以与活泼金属如 $\text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}$ 等形成氢化物：



此类氢化物性质类盐，大多数不稳定，受热易分解，是很好的还原剂和制氢试剂， H^- 是最强的碱，可以从 H_2O 和 NH_3 中夺取 H^+ ，如：



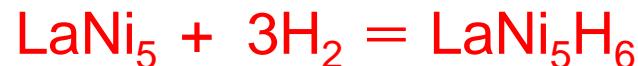
利用上述性质可以除去有机试剂中的微量水份。

12.1.6 氢元素

3) 金属型氢化物

H_2 可以与过渡金属形成氢化物。这些氢化物仍然保持金属导电性质，被称为金属型氢化物。 H_2 与这些金属作用时，可以形成整比化合物。在适当温度下，氢原子可以在金属中快速扩散，这一性质使得金属型氢化物成为良好的储氢材料。如： $SmCo_5$ ， $LaNi_5$ 等合金有很好的吸氢性能(储氢量可达到 $6\sim 7\times 10^{22}$ 氢原子/ cm^3)，单位体积中的氢含量超过了液态 H_2 (密度 4.2×10^{22} 氢原子/ cm^3)。

$LaNi_5$ 的吸放氢反应如下：



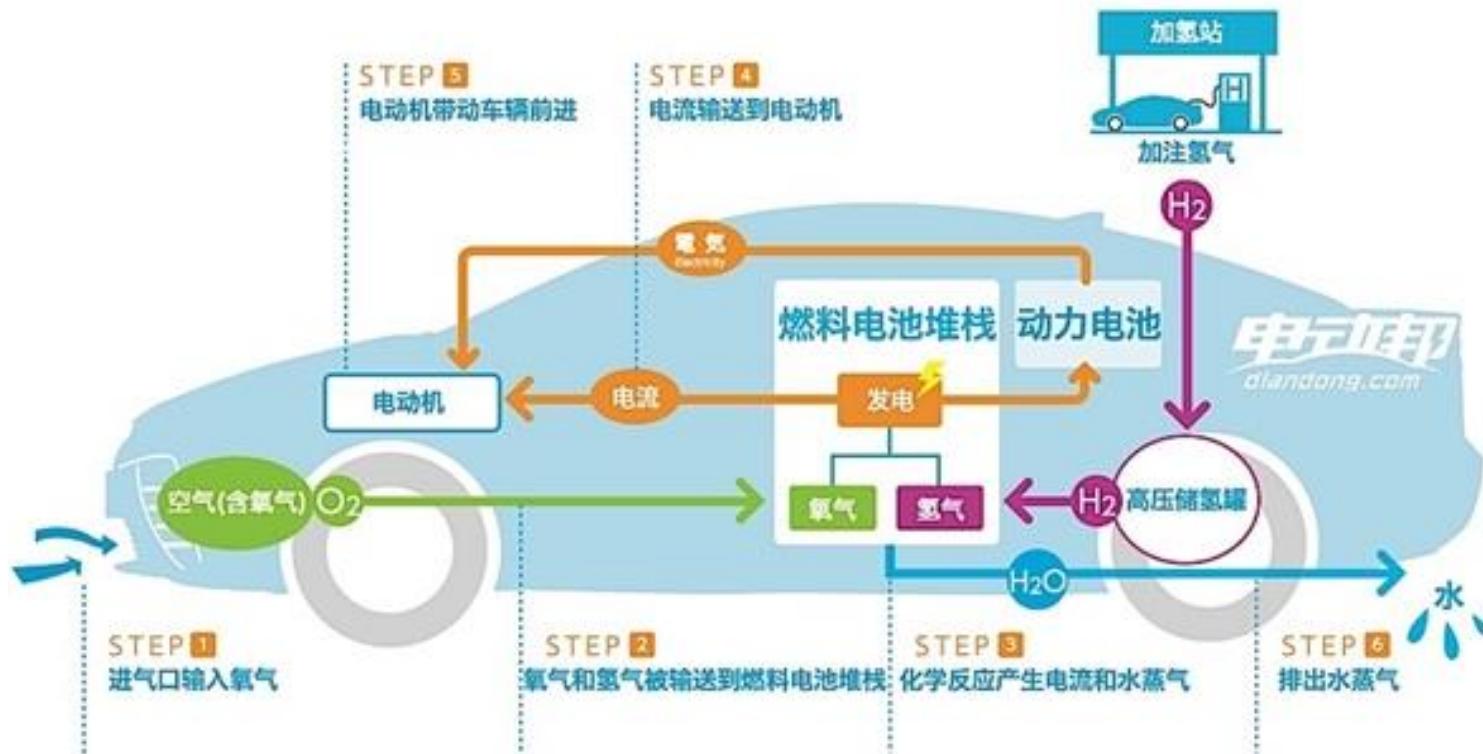
上述过程在吸氢时为放热反应，放氢时为吸热反应。于是，在压力稍高而温度低时此材料可以吸收氢，而当压力降低或温度升高时又将氢释放出来，从而实现吸放的反复过程，使氢气的贮存和运输有了新的途径，为氢燃料的普遍使用提供了可能性。

12.1.6 氢元素



工作原理 Operating principals

电驱动
diandong.com



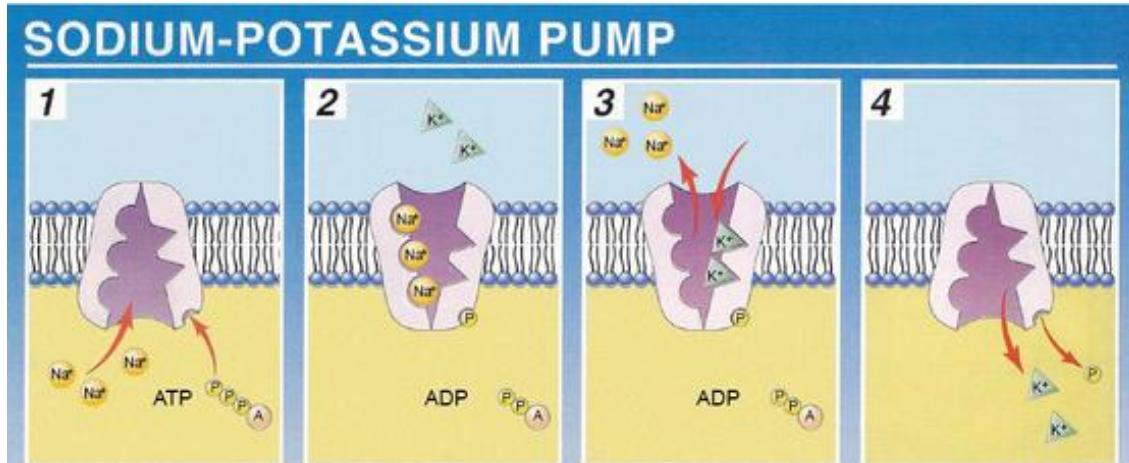
12.1.7 钾、钠、钙、镁在生物体内的某些功能

Na、K、Ca、Mg为生物体必需的宏量元素

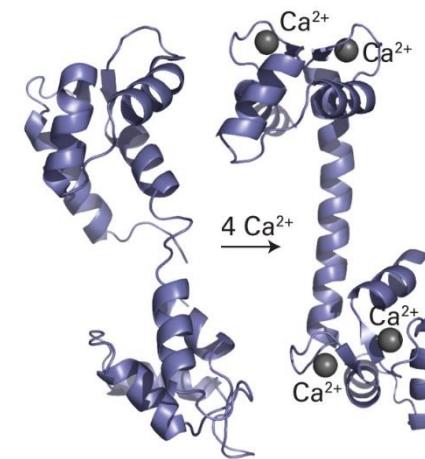
Na、K在体内的主要生理功能是维持体液的解离平衡、酸碱平衡和渗透平衡；例如碳酸和碳酸氢钠是血液中主要的缓冲体系；

Ca的绝大部分存在于骨骼和牙齿中，其余主要存在于细胞外，参与血液凝固、激素释放、神经传导、肌肉收缩和乳汁分泌等生理功能；

Mg在体内是一种内部结构稳定剂和细胞内酶的辅因子。



钠-钾泵的工作示意图



钙与蛋白质的结合

第12章 s区与ds区元素

12.0 引言

12.1 s区元素

12.1.1 单质的性质

12.1.2 氢氧化物

12.1.3 盐类

12.1.4 锂、铍的特殊性

12.1.5 s区常见阳离子的分离与鉴定

12.1.6 氢元素

12.1.7 钾、钠、钙、镁在生物体内的某些功能

12.2 ds区元素

12.2.1 单质的性质

12.2.2 重要化合物

12.2.3 铜、汞不同氧化态的稳定性及相互转化

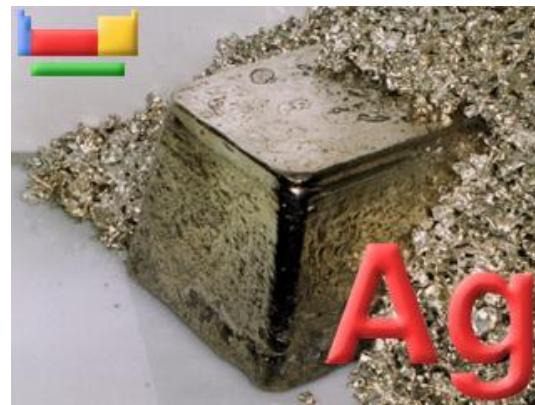
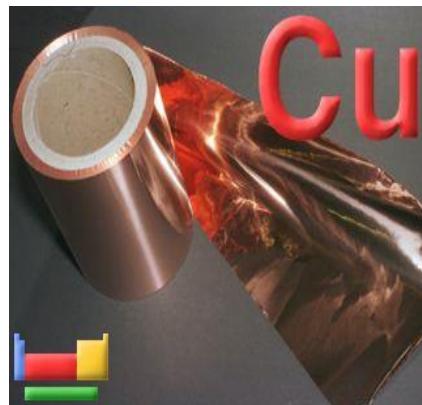
12.2.4 ds区常见阳离子的分离与鉴定

12.2.5 铜、锌在生物体内的某些功能

s区		ds区	
IA	IIA	IB	IIB
1 H 氢 $1s^1$ 1.008			
3 Li 锂 $2s^1$ 6.941	4 Be 铍 $2s^2$ 9.012		
11 Na 钠 $3s^1$ 22.99	12 Mg 镁 $3s^2$ 24.31		
19 K 钾 $4s^1$ 39.10	20 Ca 钙 $4s^2$ 40.08	29 Cu 铜 $3d^{10}4s^1$ 63.55	30 Zn 锌 $3d^{10}4s^2$ 65.39
37 Rb 铷 $5s^1$ 85.47	38 Sr 锶 $5s^2$ 87.62	47 Ag 银 $4d^{10}5s^1$ 107.9	48 Cd 镉 $4d^{10}5s^2$ 112.4
55 Cs 铯 $6s^1$ 132.9	56 Ba 钡 $6s^2$ 137.3	79 Au 金 $5d^{10}6s^1$ 197.0	80 Hg 汞 $5d^{10}6s^2$ 200.6
87 Fr 钫 $7s^1$ [223]	88 Ra 镭 $7s^2$ 226.0		

12.2 ds区元素

IB族的铜(Cu)、银(Ag)、金(Au)和IIB族的锌(Zn)、镉(Cd)、汞(Hg)最外层有 ns^{1-2} 价电子，容易形成+1或+2价化合物。从价电子构型可以看到，这些元素原子核外电子的次外层为18电子结构，而 s 区元素的次外层为8电子结构，导致其性质不同。



12.2 ds区元素

Cu, Ag, Au在自然界的存在形式及其金属的冶炼

铜的主要矿石



黄铜矿
 $\text{Cu}^{(\text{I})}\text{FeS}_2$

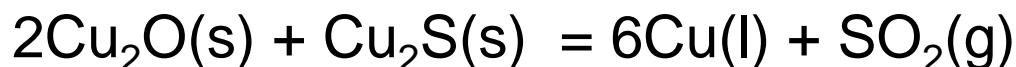
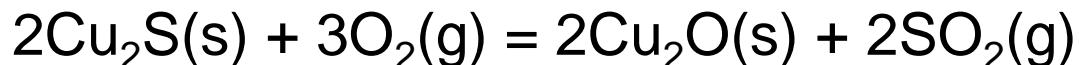


孔雀石
 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$



辉铜矿
 $\text{Cu}^{(\text{I})}_2\text{S}$

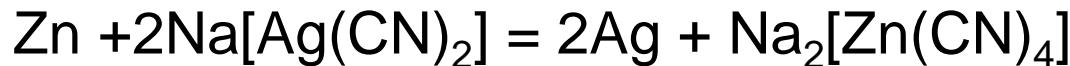
铜的传统高温冶炼法：



12.2 ds区元素

Cu, Ag, Au在自然界的存在形式及其金属的冶炼

银多以氯化物或硫化物，如以角银矿 AgCl 和硫化物 Ag_2S 矿存在。



角银矿 AgCl

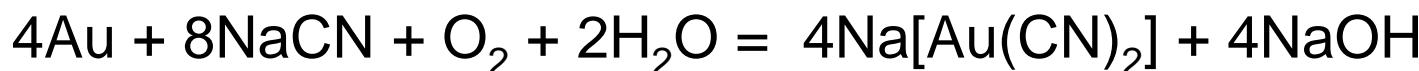


金矿

金以单质形式散存于岩石或砂砾中



“淘金”

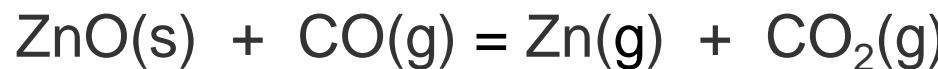


12.2 ds区元素

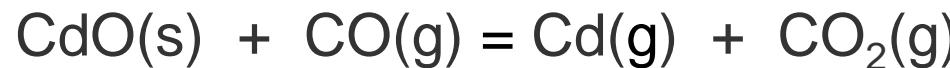
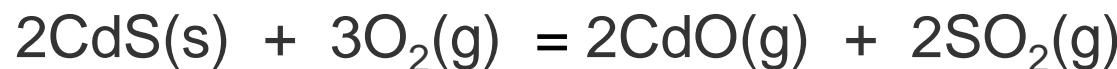
Zn, Cd, Hg在自然界的存在形式及其金属的冶炼



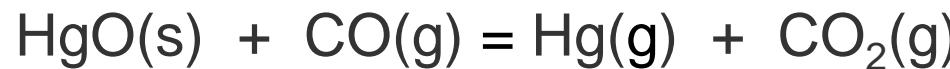
锌的主要矿石：闪锌矿(ZnS, 左图)、菱锌矿(ZnCO_3)、红锌矿(ZnO)等



镉的主要矿石：硫镉矿(CdS , 左图)，与锌矿共生



汞的主要矿石：橙汞矿(HgO , 左图)、辰砂(HgS)等



12.2 ds区元素

ds区元素

Z	元素符号	密度(g/cm ³)	价电子构型	熔点(°C)	沸点(°C)	电离能I(kJ/mol)	电离能II(kJ/mol)	氧化态
29	Cu	8.93	3d ¹⁰ 4s ¹	1083	2567	745	1966	+1,+2
47	Ag	10.50	4d ¹⁰ 5s ¹	962	2212	735	2083	+1
79	Au	19.28	5d ¹⁰ 6s ¹	1064	2807	895	1987	+1,+3
30	Zn	7.14	3d ¹⁰ 4s ²	420	907	915	1743	+2
48	Cd	8.65	4d ¹⁰ 5s ²	321	765	873	1641	+2
80	Hg	13.55	5d ¹⁰ 6s ²	-39	357	1013	1820	+1,+2

一块金砖 (24 cm × 12 cm × 6 cm) 的质量是多少?

12.2.1 单质的性质

1. 物理性质

颜色：红色(Cu)、黄色(Au)、银白色(Ag、Zn、Cd、Hg)；

状态：常温除Hg(熔点-39 °C)外，其余为固体；汞是唯一的液体金属。室温下，汞蒸气以单原子分子形式存在，其饱和蒸气压为14 mg/m³(20 °C)，超过安全值(0.1 mg/m³)，对人体有害，要注意安全。

硬度：ds区金属的硬度都较小（Mohs硬度值为2-3，Hg除外）；

熔沸点：IIB族金属的熔沸点低于IB族金属（惰性电子对效应）；

密度：均为重金属(密度>5 g/cm³的为重金属)，其中Au的密度最大，为19.3 g/cm³；

导电导热性：铜族金属和锌族金属均具有良好的导电导热性能，其中Cu、Ag是导电性最好的金属；

12.2.1 单质的性质

2. 化学性质

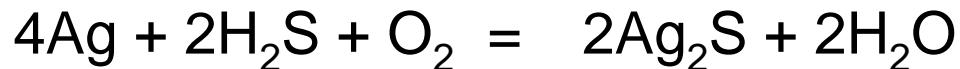
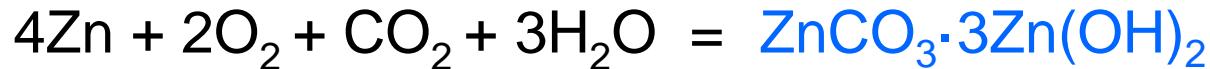
从上到下，金属活泼性降低；

均与s区相反！

从左到右，金属活泼性增加

I B	II B
29 Cu	30 Zn
铜	锌
$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$
63.55	65.39
47 Ag	48 Cd
银	镉
$4d^{10}5s^1$	$4d^{10}5s^2$
107.9	112.4
79 Au	80 Hg
金	汞
$5d^{10}6s^1$	$5d^{10}6s^2$
197.0	200.6

a) 与O₂反应：在室温和干燥空气中稳定，但在湿空气中，Cu、Zn会发生氧化反应，而Ag在H₂S存在下，也会与O₂反应。

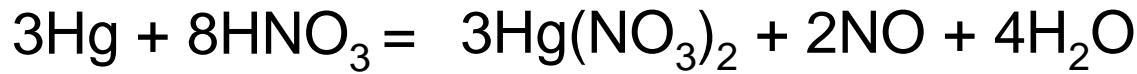


12.2.1 单质的性质

2. 化学性质

b) 与酸碱反应：铜族元素不溶于稀盐酸，而Zn可与稀酸或碱反应。

Cu、Ag和Hg可溶于氧化性酸中，金只能溶于王水：



c) 与S反应：除金以外的ds区元素均可以与S反应生成硫化物，其中汞与S的反应可在室温及研磨条件下进行。该反应可用于除去泄露的液体汞。

d) 与卤素反应：Zn能与卤素反应生成 ZnX_2 （温度高于 ZnX_2 熔点时反应完全）

12.2.2 重要化合物

重要化合物包括：1) 氧化物；2) 氢氧化物；3) 硫化物；4) 其它重要化合物；和5) 配合物

1) 氧化物

氧化物	Cu_2O	CuO	Ag_2O	ZnO	CdO	HgO
颜色	红	黑	暗棕	白	棕红	黄/红
酸碱性	弱碱	两性	碱性	两性	碱性	碱性

颜色：颜色是离子极化的结果。相比碱金属和碱土金属氧化物，铜族和锌族金属氧化物由于中心离子电子构型为 $18e^-$ (Cu^{2+} 、 Au^{3+} 、 Hg_2^{2+} 除外)，半径小，与 O^{2-} 之间有较强的极化作用，化学键有明显共价成分，使得电子能级发生变化，化合物显示不同颜色。极化作用越强，颜色越深。如升高温度时颜色加深，硫化物比氧化物颜色深等。

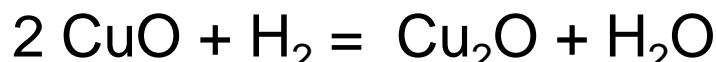
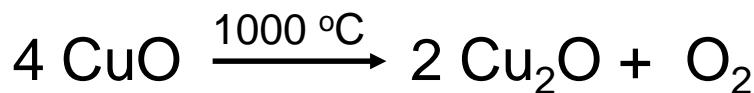
ZnO 又称锌白，是很好的白色颜料。此外， ZnO 可促使伤口愈合。

12.2.2 重要化合物

1) 氧化物

Ag₂O、CuO、HgO有一定的氧化性(如Ag₂O能氧化H₂O₂)，且受热时能发生自身氧化还原反应。

铜氧化物的制备与反应



手套箱：水氧含量可低至1 ppm以下

用途：可使用Cu₂O柱除去氮气中的微量氧，然后用H₂再生Cu₂O。柱料的失活程度和重新活化程度可由颜色的变化判断。

12.2.2 重要化合物

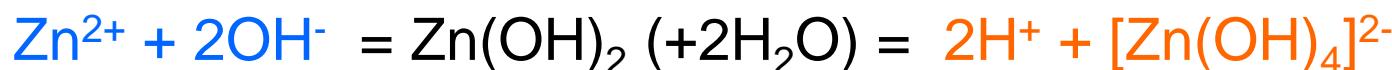
2) 氢氧化物

氢氧化物	Cu(OH) ₂	AgOH	Zn(OH) ₂	Cd(OH) ₂
颜色	蓝	白	白	白
酸碱性	两性	碱性	两性	碱性
K _{sp}	2.2 × 10 ⁻²⁰	-	3 × 10 ⁻¹⁷	7.2 × 10 ⁻¹⁵
分解温度(°C)	80~90	-45	125	200

至今尚未制得Cu(OH)和Hg(OH)₂。室温下Cu⁺、Ag⁺、Hg²⁺与NaOH反应，只能得到相应的氧化物；

同族金属氢氧化物，越往下碱性越强；

两性氢氧化物既能溶于酸，也能溶于碱，说明在水中有两种电离方式，以Zn(OH)₂为例：

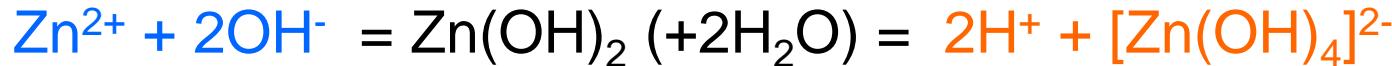


碱式电离

酸式电离

12.2.2 重要化合物

2) 氢氧化物



碱式电离

酸式电离

根据 Zn(OH)_2 碱式电离的溶度积 $K_{sp(b)} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ ，以及 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ 得：

$$\text{pH} = 0.5(\lg K_{sp(b)} - \lg [\text{Zn}^{2+}]) - \lg K_w$$

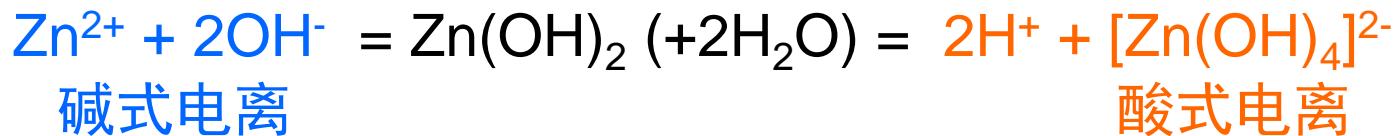
根据 Zn(OH)_2 酸式电离的溶度积 $K_{sp(a)} = [\text{Zn(OH)}_4]^{2-}[\text{H}^+]^2$ 得：

$$\text{pH} = 0.5(\lg [\text{Zn(OH)}_4]^{2-} - \lg K_{sp(a)})$$

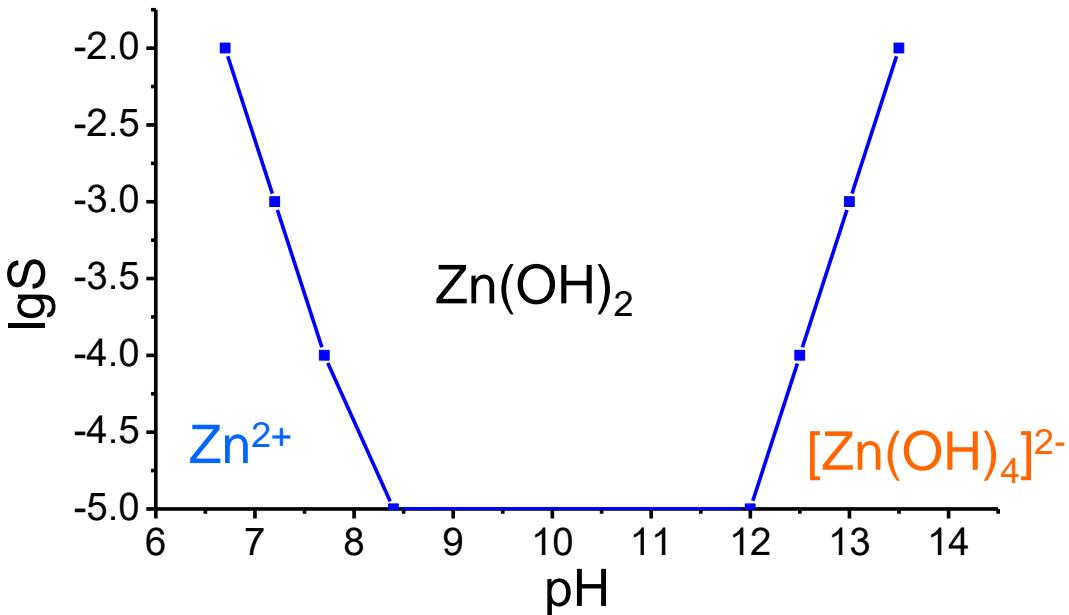
将 Zn^{2+} 和 $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ 的不同浓度代入上述方程式中，即可求得 Zn(OH)_2 沉淀或溶解时的 pH。

12.2.2 重要化合物

2) 氢氧化物



[Zn ²⁺]/ mol/L	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
pH	6.7	7.2	7.7	8.4
[Zn(OH) ₄ ²⁻]/ mol/L	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
pH	13.5	13.0	12.5	12.0



S-pH图含义：如当 $[Zn^{2+}] = 0.01 \text{ M}$ 时，开始生成 $Zn(OH)_2$ 的pH为6.7，沉淀完全(10^{-5} M)时的pH为8.4；pH上升到12.0时 $Zn(OH)_2$ 开始溶解，pH为13.5时完全溶解为 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 。

12.2.2 重要化合物

3) 硫化物

氯化物	Cu_2O	CuO	Ag_2O	ZnO	CdO	HgO
颜色	红	黑	暗棕	白	棕红	黄/红
硫化物	Cu_2S	CuS	Ag_2S	ZnS	CdS	HgS
颜色	黑	黑	黑	白	黄	红

颜色：硫化物颜色比氧化物颜色深，是因为 S^{2-} 半径比 O^{2-} 大，使得 S^{2-} 变形性大于 O^{2-} ， S^{2-} 与阳离子间的极化作用更强。

酸溶性：ds区元素硫化物都是难溶化合物，但它们在酸中的溶解性不同：1) ZnS 和 CdS 可溶于强酸，如 HCl 、 H_2SO_4 等；2) CuS 和 Ag_2S 不能溶于非氧化性强酸，可溶于硝酸(氧化反应)；3) HgS 溶解性最差，不溶于硝酸，但可溶于王水(氧化+配位反应)。

其它反应： ZnS 可溶于碱； HgS 可以溶于 $\text{HCl}+\text{KI}$ 生成 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ，溶于硫化物溶液(如 Na_2S)中生成硫代汞酸盐 HgS_2^{2-} 。

12.2.2 重要化合物

4) 其它重要化合物: Cu(I)、Cu(II)、Ag(I)、Zn(II)、Hg(I)、Hg(II)化合物

a) Cu(I)的化合物

Cu(I)的重要化合物为CuX (X = Cl、Br、I), CuX均为白色难溶盐, 且溶解度随Cl、Br、I递减, 为什么?

CuX在干燥的空气中稳定, 但在潮湿的空气中易水解并被氧化为Cu(II), 稳定性CuI > CuBr > CuCl, 为什么?

CuX易和X⁻形成配离子而溶解, 如CuCl + Cl⁻ = CuCl₂⁻, 但冲稀时配离子分解生成白色的CuCl。普化实验中用CuCl₂ + Cu + NaCl制备CuCl。

CuI与Hg之间可发生反应: 4CuI + Hg = Cu₂[HgI₄] + 2Cu。该反应可用于检测空气中Hg的含量: 将涂有CuI的试纸置于空气中, 若Hg含量超过允许值(0.1 mg/m³), 则3小时内(15 °C), 纸条会变为亮黄至暗红色(与Hg的浓度有关)。

12.2.2 重要化合物

4) 其它重要化合物: Cu(I)、Cu(II)、Ag(I)、Zn(II)、Hg(I)、Hg(II)化合物

b) Cu(II)的化合物

Cu(II)的重要化合物有 CuCl_2 , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{Ac})_2$, $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 等

CuCl_2 极易溶于水, 溶液为天蓝色。 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为蓝色, 在大约100 °C时失去结晶水, CuCl_2 在高温(~1000 °C)时分解为 CuCl ;

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 俗称胆矾, 是工业上最常用和最重要的Cu(II)盐, 其水溶液中加入石灰乳即为常用的波尔多杀虫液;

$\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 可由 CuO 或 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与 CH_3COOH 制备, 在有氧气或 H_2O_2 存在下, Cu与醋酸反应生成蓝绿色碱式醋酸铜(铜绿), 该碱式盐与 As_2O_3 反应生成剧毒的“巴黎绿” $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2 \cdot \text{Cu}(\text{Ac})_2$, 可用作杀虫剂或杀菌剂

$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 为Cu(II)难溶化合物, 红棕色, 可用于Cu(II)的鉴定。

12.2.2 重要化合物

4) 其它重要化合物: Cu(I)、Cu(II)、Ag(I)、Zn(II)、Hg(I)、Hg(II)化合物

c) Ag(I)的化合物

Ag(I)的重要化合物有可溶盐 AgNO_3 、 AgF 和难溶盐 AgX ($X = \text{Cl}、\text{Br}、\text{I}$)、 Ag_3PO_4 、 Ag_2CO_3 ；

AgNO_3 可由金属Ag与硝酸反应制备。与浓硝酸的反应快，但酸用量大(1:2)；与稀硝酸反应慢，但酸用量少(3:4)，综合考虑反应速率与酸用量，工业一般用体积比为1:3(浓硝酸:水)的硝酸。 AgNO_3 见光易分解，微量有机物的存在促进分解，因此需要棕色瓶避光保存；

AgX ($X = \text{Cl}、\text{Br}、\text{I}$) 中， Ag^+ 具有较强的极化力和变形性， Ag-X 键具有明显的共价性，且共价成分随 AgCl 、 AgBr 、 AgI 的顺序依次增大，因此它们在水中的溶解度依次降低；

Ag_3PO_4 、 Ag_2CO_3 分别为黄色和白色的难溶物，但可溶于硝酸。

12.2.2 重要化合物

4) 其它重要化合物: Cu(I)、Cu(II)、Ag(I)、Zn(II)、Hg(I)、Hg(II)化合物

d) Zn(II)的化合物

Zn(II)的重要化合物为 $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 易溶于水。Zn-Cl键具有共价性，在稀溶液($< 1 \text{ M}$)时 ZnCl_2 完全电离，但浓度高时存在 ZnCl_2 分子及 $[\text{ZnCl}_3]^-$ 、 $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ 等配离子； ZnCl_2 溶液显酸性，可用于除焊接物表面的氧化物； Zn^{2+} 易水解，配制 ZnCl_2 溶液时需加酸；欲得到无水 ZnCl_2 ，需要在酸性氛围加热脱水。

e) Hg或Hg(I)的化合物

Hg的化合物，特别是有机汞化合物为剧毒！（如氯化乙基汞重度中毒量仅为 3 mg/kg.bw 。1952年在日本Minimata，因含Hg化合物工业废水泄漏进浅海造成52人死亡。在海水中，Hg被变成 $\text{CH}_3\text{HgSCH}_3$ ，被鱼吸收，而鱼是当地居民的主要食物。）

12.2.2 重要化合物

- 4) 其它重要化合物: Cu(I)、Cu(II)、Ag(I)、Zn(II)、Hg(I)、Hg(II)化合物
e) Hg或Hg(I)的化合物

Hg蒸气的毒性效应是累积的。经常暴露于低水平的Hg蒸气下会使Hg在体内积累。其效应包括记忆丧失。（硫磺在室温下与Hg生成HgS，用于除去撒落的Hg）

Hg(I)为抗磁性物质，即没有未成对电子，说明Hg(I)的结构为[Hg:Hg]²⁺，Hg₂²⁺中Hg以sp杂化轨道成键，如Cl-Hg-Hg-Cl为直线型分子；

Hg(I)易溶盐有Hg₂(NO₃)₂和Hg₂(ClO₄)₂，配制前者溶液时需要加硝酸防止水解；

Hg(I)难溶盐有Hg₂Cl₂，俗称甘汞，可制成甘汞电极，是一种常用的参比电极。Hg₂Cl₂有甜味，少量无毒，可用作泻药，但它见光易分解成有毒的HgCl₂和Hg，因此应低温避光保存。

12.2.2 重要化合物

4) 其它重要化合物: Cu(I)、Cu(II)、Ag(I)、Zn(II)、Hg(I)、Hg(II)化合物

f) Hg(II)的化合物

Hg(II)的重要化合物为HgCl₂和Hg(NO₃)₂；

HgCl₂易溶于水，但溶液的导电能力极低，原因是HgCl₂的电离度很小，主要以分子形式存在:

$$\text{HgCl}_2 = \text{HgCl}^+ + \text{Cl}^- \quad K_1 = 3.3 \times 10^{-7}$$


HgCl₂易溶于有机溶剂，如甲醇、乙醇、丙酮等；HgCl₂熔点低(276 °C)，易升华，故俗称升汞；HgCl₂有剧毒，其极稀溶液可做消毒剂。

Hg(NO₃)₂在水中的电离度比HgCl₂的大，溶液中存在[Hg(NO₃)]⁺、[Hg(NO₃)₃]⁻、[Hg(NO₃)₄]²⁻等离子；Hg(NO₃)₂溶于水时易水解生成Hg₃O₂(NO₃)₂沉淀，因此配制Hg(NO₃)₂水溶液时需要加适量硝酸抑制水解。

12.2.2 重要化合物

5) 配合物

ds区元素的正离子易和H₂O、NH₃、X⁻、CN⁻、SCN⁻等配体形成配合物

铜族和锌族元素配位化合物的结构

配位数	杂化轨道	立体构型	实 例
2	sp	直线	[Cu(NH ₃) ₂] ⁺ , [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ , [Ag(SCN) ₂] ⁻ , [Ag(CN) ₂] ⁻
3	sp ²	三角	[CuCl ₃] ²⁻ , [Cu(CN) ₃] ²⁻
4	sp ³	四面体	[Cu(CN) ₄] ³⁻ , [Zn(CN) ₄] ²⁻ , [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Hg(CN) ₄] ²⁻
	dsp ²	平面正方	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Cu(H ₂ O) ₄] ²⁺ , [Cu(CN) ₄] ²⁻
6	sp ³ d ²	八面体	[Zn(NH ₃) ₆] ²⁺ , [Cd(NH ₃) ₆] ²⁺ , [Hg(en) ₃] ²⁺

Cu²⁺、Au³⁺的配位数主要是4, Cu⁺、Ag⁺的配位数为2、3、4; IIB族阳离子的常见配位数为4和6。

12.2.2 重要化合物

5) 配合物: Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+}

a) Cu^+ 的配合物

Cu^+ 的常见配离子有 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ 、 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ 。

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中 Cu^+ 为 d^{10} 构型，溶液显无色，但很容易被氧化为深蓝色的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ；在合成氨工业中， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Ac}$ 可与 CO 反应生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Ac}\cdot\text{CO}$ ，从而用于除去可使催化剂中毒的 CO；

$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ 为非常稳定的配离子，其溶液中通入 H_2S 时无 Cu_2S 生成。

b) Cu^{2+} 的配合物

Cu^{2+} 的常见配离子有 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (浅蓝)、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (深蓝)、 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ (绿)、 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ (紫)、 $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ (蓝)。

上述配离子中 Cu^{2+} 为 d^9 构型，存在 $d-d$ 跃迁，因此配离子均有颜色，颜色与晶体场的强度有关；配离子之间的转化与其稳定常数有关。

12.2.2 重要化合物

5) 配合物: Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+}

c) Ag^+ 的配合物

Ag^+ 的常见配离子有 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 、 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 等。

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 具有氧化性，可用于鉴定醛基和化学镀银，但 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 不稳定，放置过程中会逐渐变成有爆炸性的 Ag_2NH 和 AgNH_2 ；

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 稳定性比 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 高，用于镀银时可使镀层更加光洁、致密，但含有剧毒的 CN^- 和 HCN ，因此工业上用的是 $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ 。

d) Zn^{2+} 的配合物

Zn^{2+} 可形成配位数为4和6的配离子，如 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 。

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 可由 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 溶于氨水获得(需加 NH_4^+ ?)； $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 只能存在于固态化合物中，因其很不稳定，容易解离出 NH_3 。

Zn^{2+} 的常见配离子还有 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 等，可由 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 溶于 NaOH 获得。

12.2.2 重要化合物

5) 配合物: Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+}

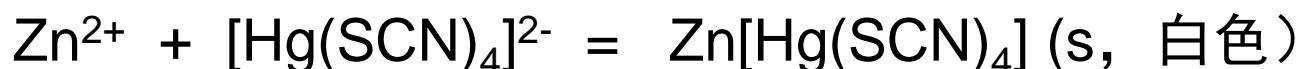
e) Hg^{2+} 的配合物

Hg^{2+} 的常见配离子有 $[\text{HgX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$ 、 Br^- 、 I^-)、 $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 等。

$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, 即四碘合汞(II)酸钾, 俗称奈斯勒(Nessler)试剂, 可在碱性条件下检测 NH_4^+ ;



$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, 即四硫氰合汞(II)酸铵, 可用于鉴定 Co^{2+} 和 Zn^{2+} , 相应的反应如下:



12.2.3 铜、汞不同氧化态的稳定性及相互转化

1) Cu⁺、Cu²⁺的稳定性

支持Cu⁺比Cu²⁺稳定的观点：

Cu的电子构型为[Ar]3d¹⁰4s¹ 第一、二电离能分别是745、1966kJ/mol

Cu在自然界中多以Cu⁺的矿物存在，如辉铜矿(Cu₂S)和赤铜矿(Cu₂O)

一些Cu²⁺化合物，如CuO、CuS、CuCl₂等在高温(> 1000 °C)下分解生成相应的Cu⁺化合物，即Cu₂O、Cu₂S、CuCl。

支持Cu²⁺比Cu⁺稳定的观点：



$$E_2^\theta = 0.342$$

$$E_{\text{池}}^\theta = E_{\text{正}}^\theta - E_{\text{负}}^\theta = 0.521 - 0.153 = 0.368 \text{ V}$$

$$\begin{array}{ccccc} E_A^\theta (\text{V}): & \text{Cu}^{2+} & \xrightarrow[E_1^\theta]{0.153} & \text{Cu}^+ & \xrightarrow[E_3^\theta]{0.521} \text{Cu} \\ & +2 & & +1 & 0 \end{array}$$

$$K^\theta = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = 1.64 \times 10^6$$

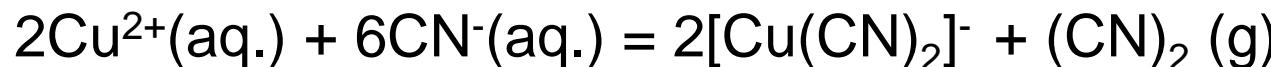
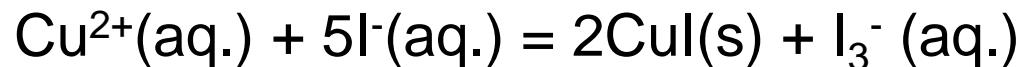
结论：固相时Cu⁺更稳定，溶液时Cu²⁺更稳定是因为Cu²⁺的水合能 (-2121 kJ/mol) 足以抵消其高的第二电离能。

12.2.3 铜、汞不同氧化态的稳定性及相互转化

2) Cu⁺、Cu²⁺的相互转化

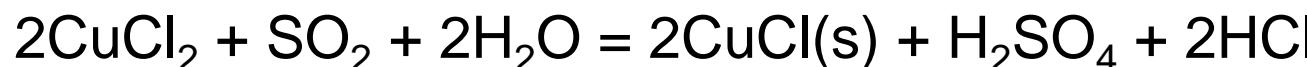


改变外界条件时可影响上述平衡，从而促进Cu²⁺向Cu⁺的转化，如：

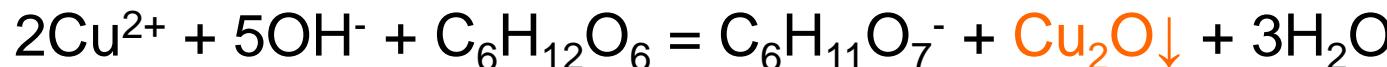


Cu²⁺还可通过其它反应向Cu⁺转化，如：

利用还原剂(如SO₂、SnCl₂、Cu等)在溶液中将Cu²⁺还原成Cu⁺转化



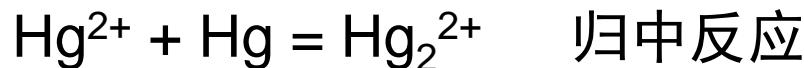
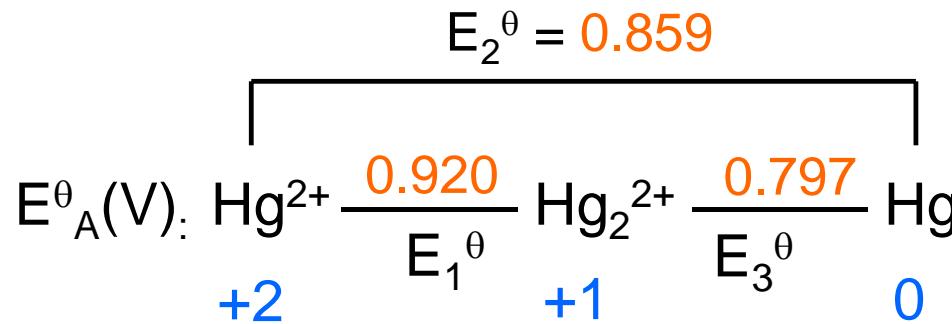
碱性溶液中，Cu²⁺能被葡萄糖还原生成红棕色的Cu₂O，医学上用于检测尿中糖含量，诊断是否患有糖尿病：



12.2.3 铜、汞不同氧化态的稳定性及相互转化

3) Hg_2^{2+} 、 Hg^{2+} 的稳定性

Hg_2Cl_2 见光易分解成有毒的 HgCl_2 和 Hg



$$E_{\text{池}}^\theta = E_{\text{正}}^\theta - E_{\text{负}}^\theta = 0.920 - 0.797 = 0.123 \text{ V}$$

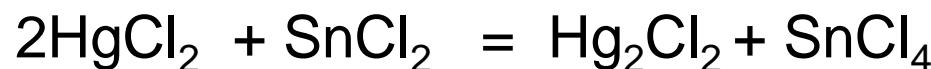
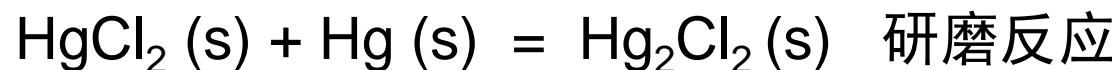
$$\lg K^\theta = \frac{n E_{\text{池}}^\theta}{0.0592} = 2.08 \quad K^\theta = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = 120$$

反应 K 值不算太大，可以较容易地改变 $[\text{Hg}_2^{2+}]$ 、 $[\text{Hg}^{2+}]$ 而改变反应方向

12.2.3 铜、汞不同氧化态的稳定性及相互转化

4) Hg_2^{2+} 、 Hg^{2+} 的相互转化

Hg^{2+} 向 Hg_2^{2+} 的转化：利用 Hg 、 SnCl_2 等还原剂，如：



Hg_2^{2+} 向 Hg^{2+} 的转化： a) 生成 Hg^{2+} 的难溶盐



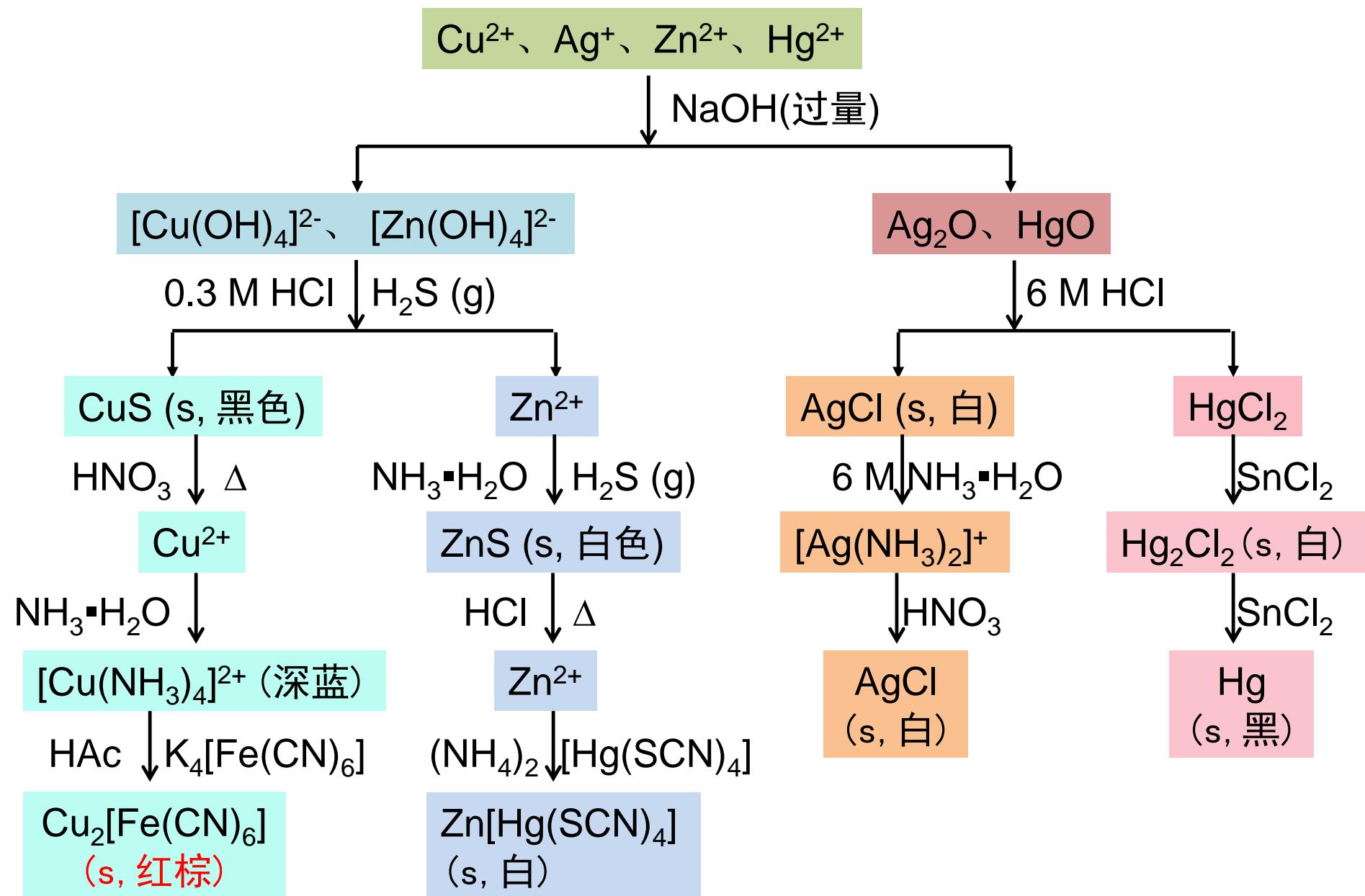
Hg_2^{2+} 向 Hg^{2+} 的转化： b) 生成 Hg^{2+} 的稳定配合物(X^- 、 SCN^- 、 CN^- 等)



Hg_2^{2+} 向 Hg^{2+} 的转化： c) 合适的氧化剂



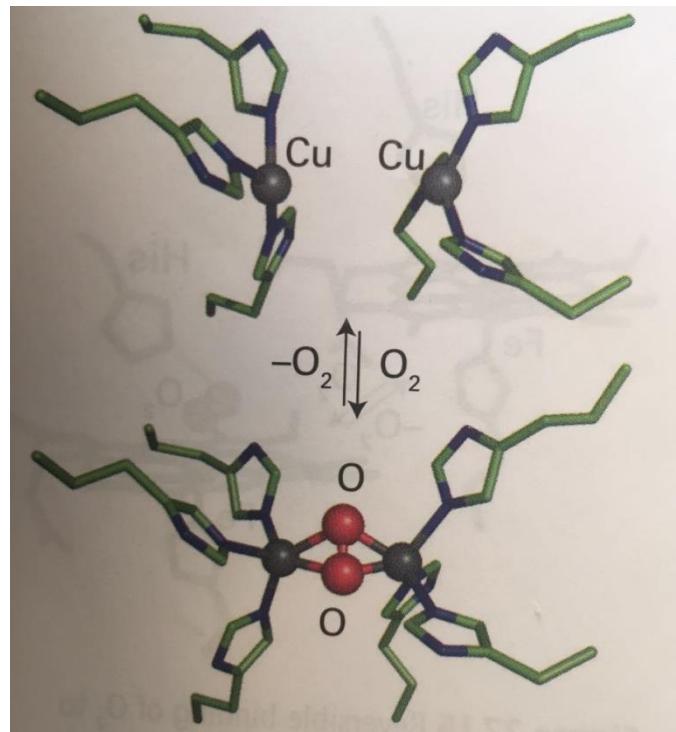
12.2.4 ds区常见阳离子的分离与鉴定



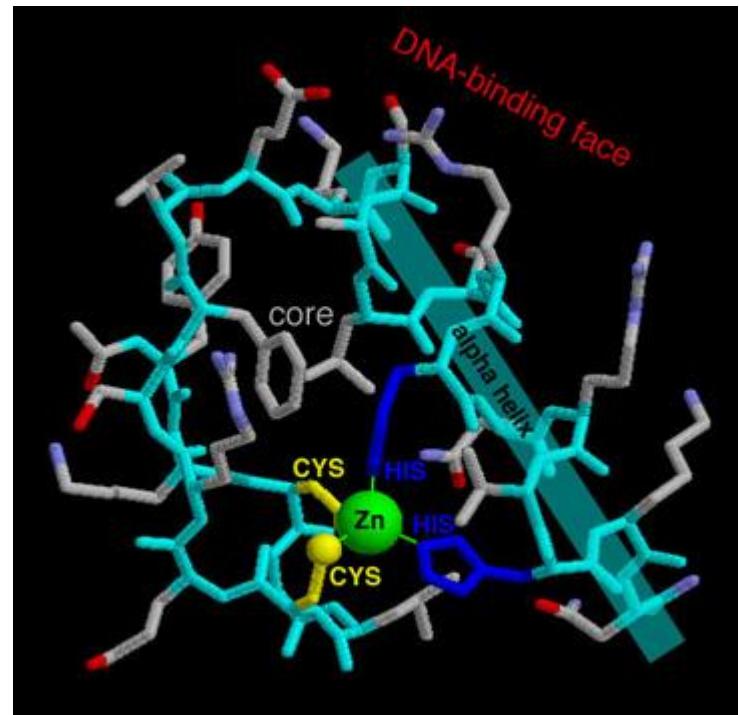
12.2.5 铜、锌在生物体内的某些功能

Cu、Zn是生命所必需的微量元素

Cu存在于人体中的12种酶中，而从生物体内分离出来的Zn酶多达200多种；



血蓝蛋白与 O_2 的作用



与DNA结合的“锌指”

第12章 s区与ds区元素

作业：12.3 12.5 12.6 12.8 12.14

思考题：8

Thank you !