

第5章 (16)

主族元素及其化合物 的结构与性质

s -Block Elements

P-Block Elements



s -Block 内容提要

§ 1 H及其成键特征

§ 2 S区金属和典型化合物的结构与性质

§ 3 对角线规则



Li

Na

K



§ 1 H及其成键特征

周期表中的第一号元素H，是宇宙空间所有元素中含量最丰富的元素，在自然界中主要以化合态存在。

元素周期表

元素周期表

I A												0
1 H 氢 1.0079												2 He 氦 4.0026
II A												
3 Li 锂 6.941	4 Be 铍 9.0122											
11 Na 钠 22.990	12 Mg 镁 24.305											
19 K 钾 39.098	20 Ca 钙 40.078	III B	IV B	V B	VI B	VII B		VIII		I B	II B	
21 Sc 钪 44.956	22 Ti 钛 47.867	23 V 钒 50.942	24 Cr 铬 51.996	25 Mn 锰 54.938	26 Fe 铁 55.845	27 Co 钴 58.933	28 Ni 镍 58.693	29 Cu 铜 63.546	30 Zn 锌 65.39	31 Ga 镓 69.723	32 Ge 锗 72.61	
37 Rb 铷 85.468	38 Sr 锶 87.62	39 Y 钇 88.906	40 Zr 锆 91.224	41 Nb 铌 92.906	42 Mo 钼 95.94	43 Tc 锝 (98)	44 Ru 钌 101.07	45 Rh 铑 102.91	46 Pd 钯 106.42	47 Ag 银 107.87	48 Cd 镉 112.41	
55 Cs 铯 132.91	56 Ba 钡 137.33	57-71 La-Lu 镧系	72 Hf 铪 178.49	73 Ta 钽 180.95	74 W 钨 183.84	75 Re 铼 186.21	76 Os 锇 190.23	77 Ir 铱 192.22	78 Pt 铂 195.08	79 Au 金 196.97	80 Hg 汞 200.59	
87 Fr 钫 (223)	88 Ra 镭 (226)	89-103 Ac-Lr 锕系	104 Rf 钨 (261)	105 Db 钨 (262)	106 Sg 钨 (263)	107 Bh 钨 (264)	108 Hs 钨 (265)	109 Mt 钨 (268)	110 Uun 钨 (269)	111 Uun 钨 (272)	112 Uub 钨 (277)	

原子序数
元素符号
(红色指放射性元素)
元素名称
(注*的是人造元素)

19
K
钾
39.098

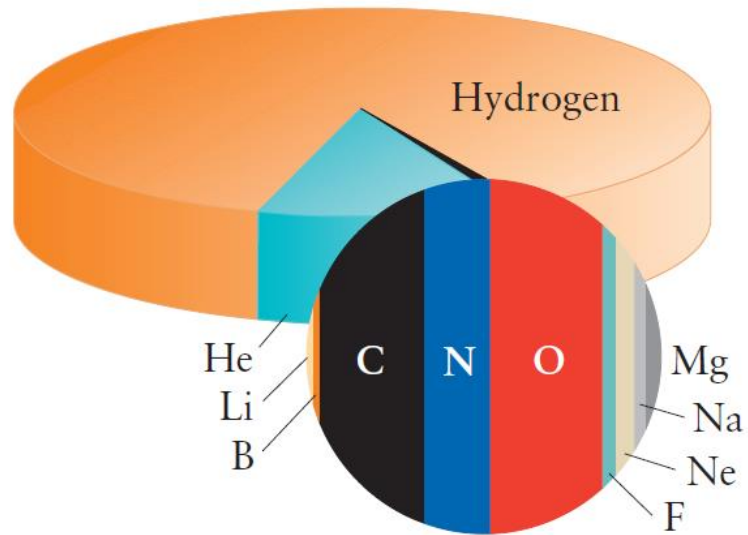
稳定同位素的质量数
(底线指丰度最大的同位素)
放射性同位素的质量数
外围电子的构型
(括号指可能的构型)

相对原子质量(括号内数据为放射性元素最长寿命同位素的质量数)

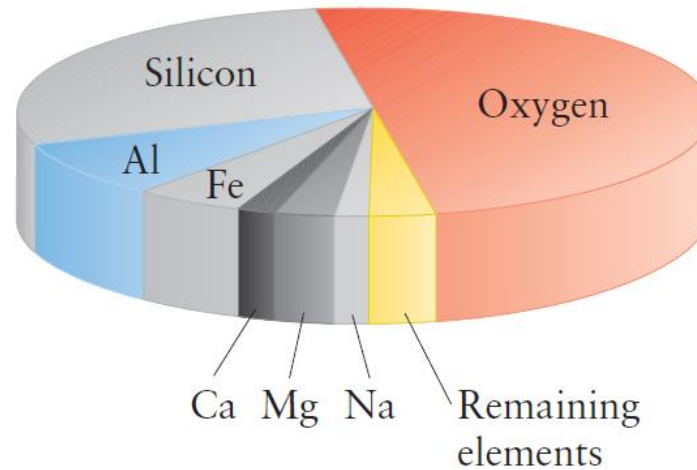
金属
稀有气体
非金属
过渡元素

注:
1、相对原子质量取自1997年国际相对原子质量表,以¹²C=12为基准。元素的相对原子质量超过五位有效数字时取五位有效数字。
2、商品I的相对原子质量范围为6.94~6.99。
3、稳定元素列有天然丰度的同位素;天然放射性元素和人造元素同位素的选列与国际相对原子质量表的有关文献一致。

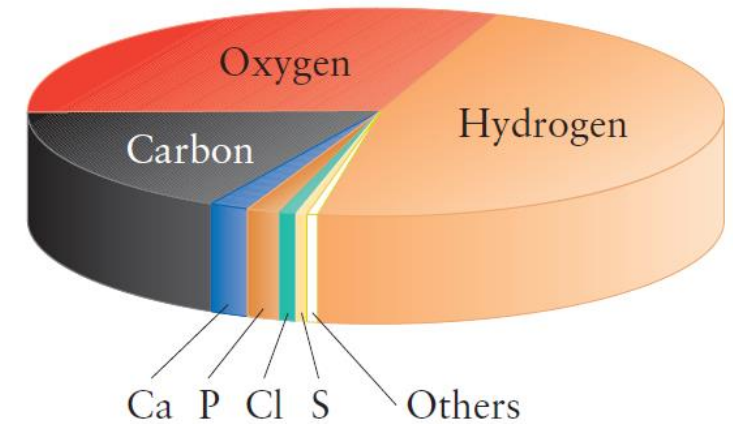
镧系	57 La 镧 138.91	58 Ce 铈 140.12	59 Pr 镨 140.91	60 Nd 钕 144.24	61 Pm 钷 (145)	62 Sm 钐 150.36	63 Eu 铕 151.96	64 Gd 钆 157.25	65 Tb 铽 158.93	66 Dy 镝 162.50	67 Ho 铥 164.93	68 Er 铒 167.26	69 Tm 铥 168.93	70 Yb 镱 173.04	71 Lu 镥 174.97
锕系	89 Ac 锕 (227)	90 Th 钍 232.04	91 Pa 镤 231.04	92 U 铀 238.03	93 Np 镎 (237)	94 Pu 钚 (244)	95 Am 镅 (243)	96 Cm 锔 (247)	97 Bk 锫 (247)	98 Cf 锿 (251)	99 Es 镅 (252)	100 Fm 钔 (257)	101 Md 钷 (258)	102 No 钆 (259)	103 Lr 铈 (260)



(a) Cosmic



(b) Crustal



(c) Human

FIGURE 16.1 These charts show the relative abundances of the principal elements in (a) the universe (the "cosmic abundances"); (b) the crust of the Earth; and (c) the human body.



H的同位素

氢有三种同位素

	符号	含量/%
${}^1_1\text{H}$ (氕)	H	99.98
${}^2_1\text{H}$ (氘)	D	0.016
${}^3_1\text{H}$ (氚)	T	0.004

三种同位素的质子数相同，
中子数不同。

相同：单质和化合物的基本
化学性质

不同：物理性质和生化性质

目前世界各地建造的实验性聚变反应堆
用的是一种D和T构成的等离子体燃料



H的成键特征

价层电子构型	$1s^1$
氧化数	-1,0,+1
原子半径pm	37
电离能 (kJ mol^{-1})	1312
电子亲合 (kJ mol^{-1})	-72.8
电负性	2.1

1.失去价电子→ H^+ (*)

2.结合一个电子: H^-
易与活泼金属形成离子型氢化物

3.易与非金属通过共用电子对形成共价型氢化物

共价键

离子键

氢键

缺电子多中心氢桥键

过渡金属M—H键 (过渡金属配合物的C—H—M二电子三中心配键)

……等

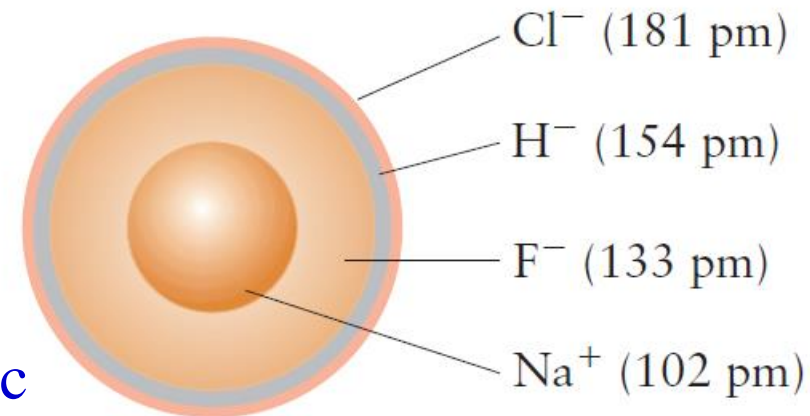


H的成键特征

The hydride ion, H^- , is large, with a radius of 154 pm (1), lying between the fluoride and chloride ions in size. The large radius of the ion makes it highly polarizable and contributes to covalent character in its bonds to cations.

However, the single positive charge of the hydrogen atomic nucleus can barely manage to keep control over the two electrons in the H^- ion, and so they are easily lost.

The low energy required for a hydride ion to lose an electron results in ionic hydrides being very powerful reducing agents, and $E(\text{H}_2/\text{H}^-) = -2.25 \text{ V}$. This value is similar to the standard potential for Na^+/Na ($E = -2.71 \text{ V}$).



物理性质

Hydrogen is a colorless, odorless, tasteless gas.

熔点/°C	-259.23
沸点/°C	-252.77
气体密度 (g cm ⁻³)	8.988×10 ⁻⁵ (为空气的1/14倍)
$\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}$ (J mol ⁻¹)	117.15
$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}$ (J mol ⁻¹)	903.74
热导率 (W m ⁻¹ K ⁻¹)	0.187 (为空气的5倍)

1. 最轻气体——携带仪器高空作业；
2. 熔沸点极低、难液化——液氢是超低温制冷剂，可将除氦外的所有气体冷冻成固体；
3. 在水中溶解度很小，可大量溶于某些金属中（镍、钯、铂）——利用此性质可以制备纯净的氢气；
4. 氢分子在常温下不活泼，但当已解离的氢原子结合为分子时，可放出大量热

$$2\text{H} \rightarrow \text{H}_2 \quad \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = -436 \text{ kJ mol}^{-1}$$

利用此性质可作原子氢吹管，用于熔化难熔的金属（如W、Ta等）。



Because H_2 molecules are small and nonpolar, they can attract each other only by very weak London forces.

As a result, hydrogen does not condense to a liquid until it is cooled to a very low temperature (20 K at 1 atm).

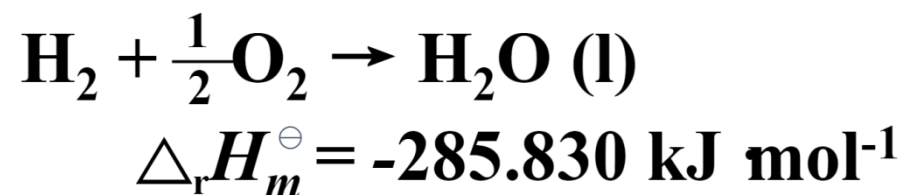
One striking physical property of liquid hydrogen is its very low density (0.070 g.cm^{-3}), which is less than one-tenth that of water (**FIG. 16.10**).

This low density makes hydrogen a very lightweight fuel. Hydrogen has the highest specific enthalpy of any known fuel (the highest enthalpy of combustion per gram), and so liquid hydrogen was used with liquid oxygen to power the space shuttle's main rocket engines.



FIGURE 16.10 The two measuring cylinders contain the same mass of liquid. The cylinder on the left holds about 10 mL of water, that on the right liquid hydrogen at $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$, which is one-tenth as dense and consequently has a volume of about 100 mL.

5. 氢气在氧气或空气中燃烧，
可得到温度近3000℃的氢氧焰



可用于金属的切割或焊接，合
成宝石：如红宝石

注意

- ◆ 点燃或加热氢气时，必须确保氢气的纯净
- ◆ 使用氢气的厂房要严禁烟火，加强通风



6. 加热时，氢气可与许多金属或非金属反应，生成氢化物。

如碱金属与 H_2 直接化合成 MH 、 MH_2 离子型化合物

The metallic hydrides are black, powdery, electrically conducting solids formed by heating certain of the d-block metals in hydrogen (**FIG. 16.9**):

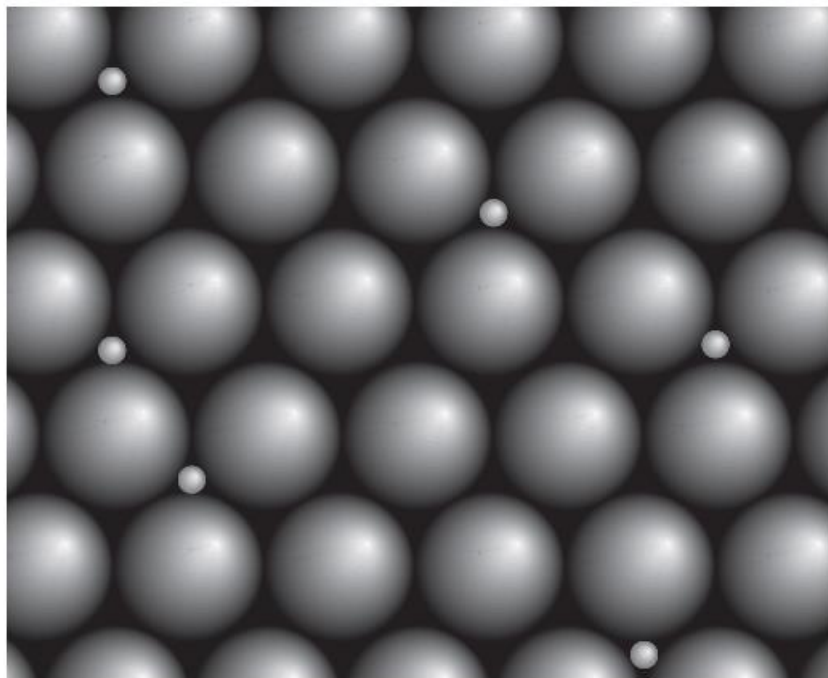
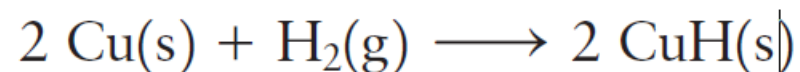


FIGURE 16.9 In a metallic hydride, the tiny hydrogen atoms (the small spheres) occupy gaps—called interstices—between the larger metal atoms (the large spheres).



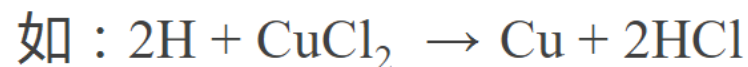
7. 氢气在高温下，可与氧化物、氯化物反应，
得到金属或非金属

如 工业上高纯钨和硅的制取



8. 高温下，氢分子可分解为原子氢。原子氢比分子氢活泼

□ 在常温下可将Cu、Fe、Bi、Hg、Ag等的氧化物或氯化物还原为金属



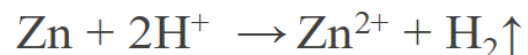
□ 与S作用生成 H_2S $2\text{H} + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$



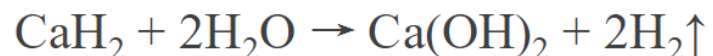
氢气的制备

实验室

用锌和盐酸或稀硫酸作用



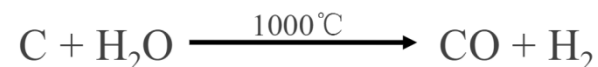
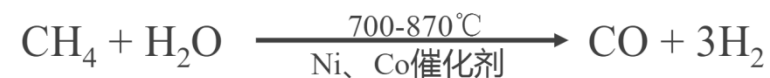
野外作业制氢



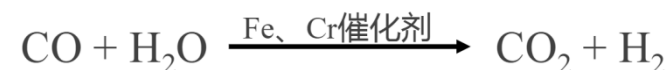
由于 CaH_2 便于携带，而水又易得，所以此法适用于作为军事和气象氢气气球的气源。

工业上：1. 矿物燃料转化法

(1) 天然气或焦炭与水蒸气作用，得到水煤气



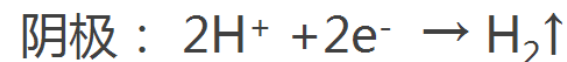
(2) 水煤气与水蒸气反应，得到 CO_2 和 H_2 的混合气



(3) 除去 CO_2 可得较纯的氢气

工业上：2. 电解法

电解15%~20%氢氧化钠溶液



制得的氢气较纯净，但耗电量大

§ 2 碱金属和碱土金属的结构与性质

2.1 单质的结构与性质

碱金属(IA): ns^1

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

碱土金属(IIA): ns^2

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra

原子半径增大
电离能、电负性减小
金属性、还原性增强

IA	IIA
Li	Be
Na	Mg
K	Ca
Rb	Sr
Cs	Ba

都是活泼金属。

原子半径减小
电离能、电负性增大
金属性、还原性减弱



原子半径最小的金属
—铍: 原子半径为89pm。

碱金属里面最重的金属—钫:
由铀衰变而来, 是一种放射性金属, 相对原子质量223。

最轻的金属—锂: 相当于水的重量的二分之一, 能浮在水面和煤油。



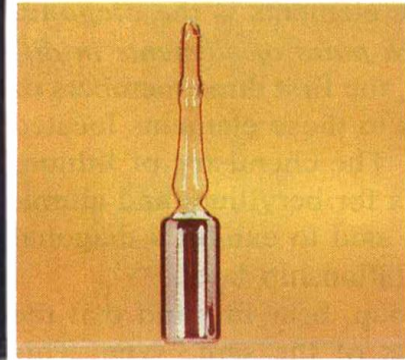
具有银白色(铍 灰色, 铯 略带金色)光泽的金属



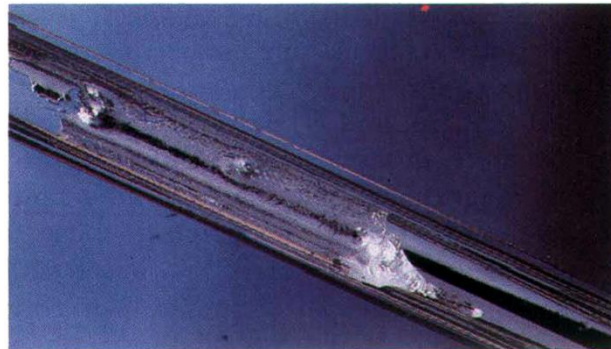
^I **Li**



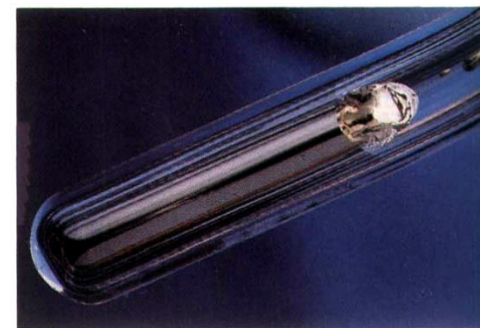
Na



K



Rb



Cs





Be



Mg



Ca



Sr



Ba



单质的熔沸点较低，硬度较小

熔点低于人的体温,放在手心里即可熔化

I A	原子序数	价电子构型	金属半径 (pm)	熔点 (°C)	沸点 (°C)	硬度 (金刚石=10)
Li (锂)	3	2s ¹	152	180.5	1342	0.6
Na (钠)	11	3s ¹	186	97.82	882.9	0.4
K (钾)	19	4s ¹	227	63.25	769	0.5
Rb (铷)	37	5s ¹	248	38.89	686	0.3
Cs (铯)	55	6s ¹	265	28.40	669.3	0.2
II A	原子序数	价电子构型	金属半径 (pm)	熔点 (°C)	沸点 (°C)	硬度 (金刚石=10)
Be (铍)	4	2s ²	111	1278	2970	4
Mg (镁)	12	3s ²	160	648.8	1107	2.0
Ca (钙)	20	4s ²	197	839	1484	1.5
Sr (锶)	38	5s ²	215	769	1384	1.8
Ba (钡)	56	6s ²	217	725	1640	----

因为：
原子半径较大、核电荷较少，金属晶体中金属键的键能小

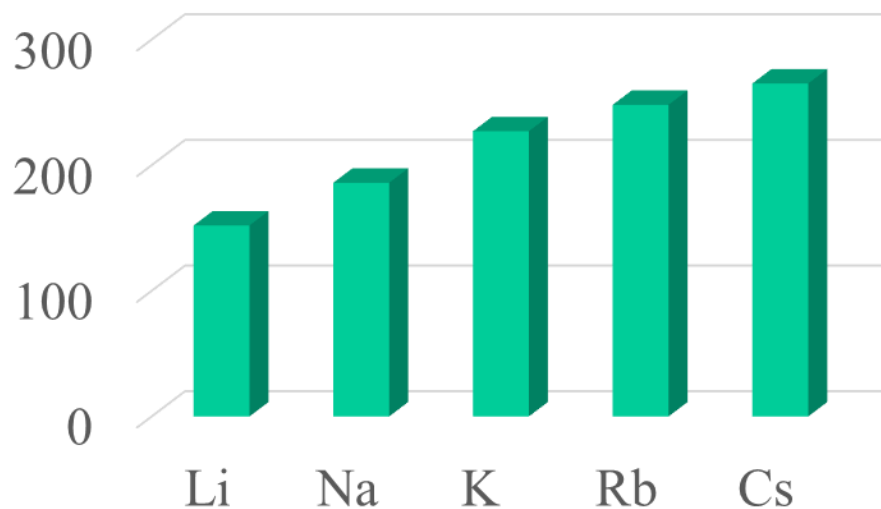
核电荷	原子半径	熔、沸点	硬度
^	v	^	^
核电荷	原子半径	熔、沸点	硬度

碱金属和Ca、Sr、Ba均可用刀切割

Cs是最软的金属



单质的熔沸点较低，硬度较小



碱金属半径

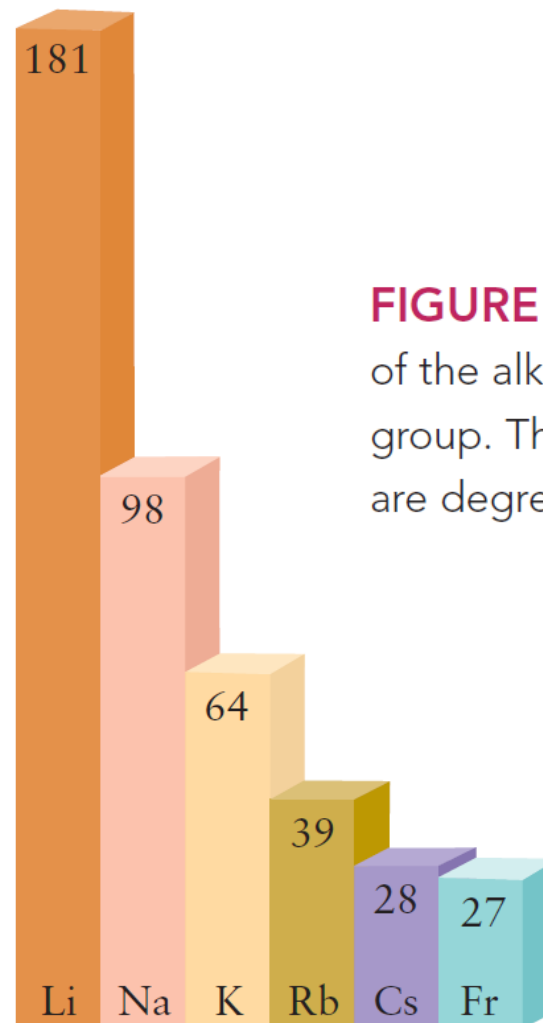


FIGURE 16.12 The melting points of the alkali metals decrease down the group. The numerical values shown here are degrees Celsius.

碱金属熔点



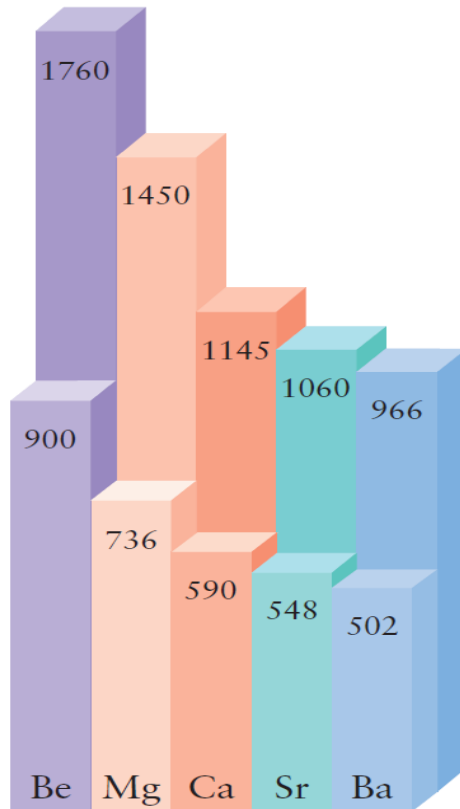
IA	Li	Na	K	Rb	Cs
密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.53	0.97	0.86	1.53	1.88
电负性	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7
氧化数	+1	+1	+1	+1	+1
$E^\ominus (\text{M}^+/\text{M})$ (V)	-3.04	-2.713	-2.924	-2.98	-3.026

IIA	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.85	1.74	1.54	2.6	3.51
电负性	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7
氧化数	+2	+2	+2	+2	+2
$E^\ominus (\text{M}^+/\text{M})$ (V)	-1.99	-2.356	-2.84	-2.98	-2.92

氧化数与族号一致，常见的化合物以离子型为主，
 由于 Li^+ 、 Be^{2+} 半径小，其化合物具有一定共价性

$E^\ominus(\text{Li}^+/\text{Li})$ 反常，是由于 Li^+ 的半径较小，易与水分子结合生成水合离子放出较多能量所致





碱土金属第一（前排） 与第二（后排）电离能

FIGURE 16.18 The first (front row) and second (back row) ionization energies (in kilojoules per mole) of the Group 2 elements. Although the second ionization energies are larger than the first, they are not enormous, and both valence electrons are lost from each atom in all the ionic compounds of these elements.



碱金属和碱土金属的一些重要反应

金属	反应物质	反应式
碱金属 碱土金属 (Ca, Sr, Ba)	H_2	$2M + H_2 \rightarrow 2MH$ $M + H_2 \rightarrow MH_2$
碱金属 Ca、Sr、Ba, Mg	H_2O	$2M + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2$ $M + 2H_2O \rightarrow M(OH)_2 + H_2$ $M + H_2O(g) \rightarrow MO + H_2$
碱金属 碱土金属	卤素	$2M + X_2 \rightarrow 2MX$ $M + X_2 \rightarrow MX_2$
Li、Mg、Ca、 Sr、Ba	N_2	$6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N$ $3M + N_2 \rightarrow M_3N_2$



碱金属和碱土金属的一些重要反应

金属	反应物质	反应式
碱金属 Mg、Ca、Sr、Ba	S	$2M + S \rightarrow M_2S$ $M + S \rightarrow MS$
Li Na K、Rb、Cs 碱土金属 Ca、Sr、Ba	O ₂	$4Li + O_2 \rightarrow 2Li_2O$ $2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$ $M + O_2 \rightarrow MO_2$ $2M + O_2 \rightarrow 2MO$ $M + O_2 \rightarrow MO_2$



s区元素的存在形式

均以矿物形式存在：

钠长石： $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$

钾长石： $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$

光卤石： $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

明矾石： $\text{K}(\text{AlO})_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

锂辉石： $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$





绿柱石: $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ →

菱镁矿: MgCO_3

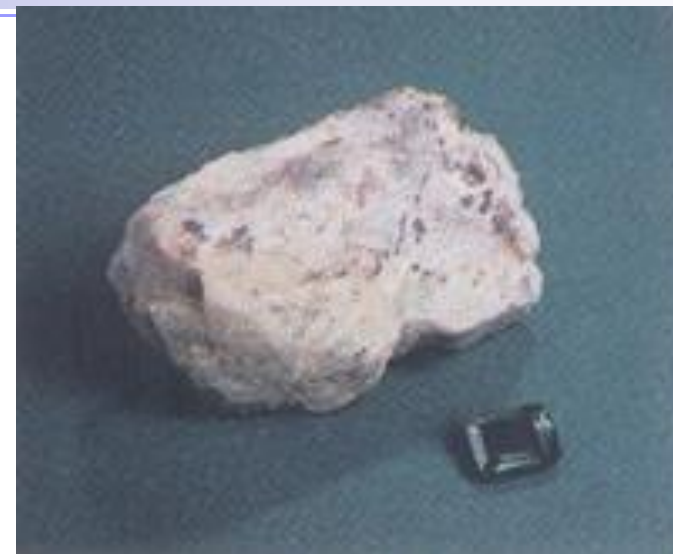
石膏: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

大理石: CaCO_3 →

萤石: CaF_2

天青石: SrSO_4

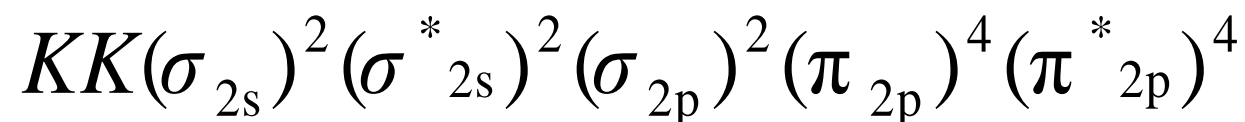
重晶石: BaSO_4



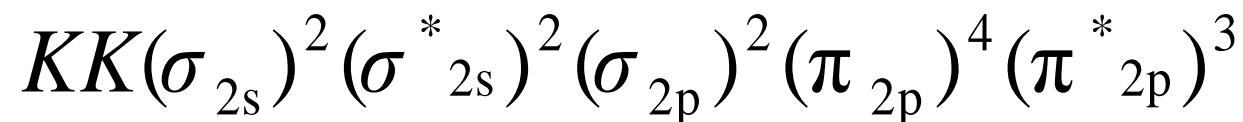
2.2 氧化物

正常氧化物(O^{2-}): $1s^2 2s^2 2p^6$

过氧化物(O_2^{2-}):

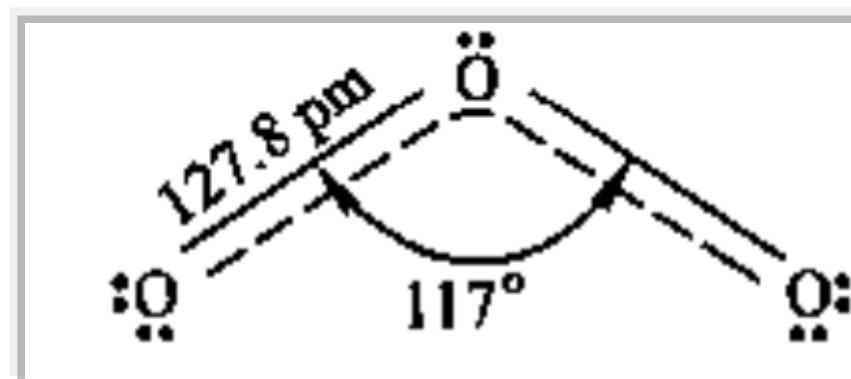


超氧化物(O_2^-): 顺磁性



臭氧化物(O_3^-): 顺磁性





O_3 构型为V型，中心氧原子采取 sp^2 杂化轨道形成两个 σ 键，第三个 sp^2 杂化轨道被孤对电子占有。

中心氧原子的一对未参与杂化的电子与每个端基氧原子的单电子的轨道对称，形成大 π 键 Π_3^4 。



氧化物实例

类型	氧化数	氧存在形式	举 例
过氧化物	-1	O_2^{2-}	Na_2O_2 、 CaO_2
超氧化物	-1/2	O_2^-	KO_2
臭氧化物	-1/3	O_3^-	KO_3
低氧化物			Cs_7O
正常氧化物	-2	O^{2-}	Na_2O 、 CaO



正常氧化物

碱土金属的氧化物均为白色，在水中的溶解度一般较小。

	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O
颜色	白色	白色	淡黄色	亮黄色	橙红色
熔点/°C	>1700	1275	350(分解)	400(分解)	400(分解)
	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
熔点/°C	2530	2852	2614	2430	1918
硬度 (金刚石=10)	9	5.6	4.5	3.5	3.3
M-O核间距 /pm	165	210	240	257	277

由于阴、阳离子带两个单位电荷，M-O核间距较小，MO具有较大晶格能，所以硬度大，熔点高。



	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O
颜色	白色	白色	淡黄色	亮黄色	橙红色
熔点/°C	>1700	1275	350(分解)	400(分解)	400(分解)
	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
熔点/°C		2852	2614	2430	1918
硬度 (金刚石)					3.3
M-O核间距 /pm	165	210	240	257	277

是重要建筑材料；可做熔矿剂；
制取电石的原料

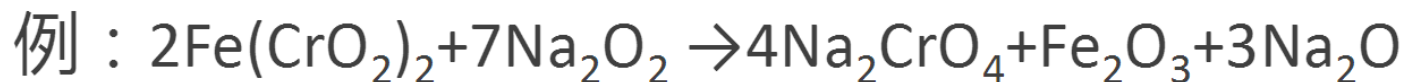
具有反射放射性射线的能力，
常用作原子反应堆外壁砖块材料。

常用来制造耐火材料和金属陶瓷

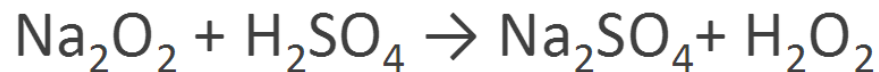
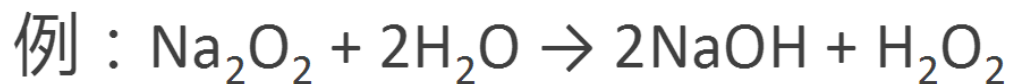


过氧化物和超氧化物

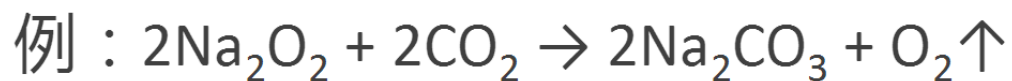
1. 在碱性介质中是**强氧化剂**,常用作熔矿剂



2. 室温下, 与水或稀酸反应生成**H₂O₂**



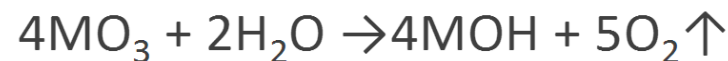
3. 与CO₂反应放出**O₂**



□ 室温下, 缓慢分解为**MO₂**和**O₂**



□ 与水反应生成**MOH**和**O₂**



2.3 氢氧化物

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

与酸反应 $\text{Be(OH)}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

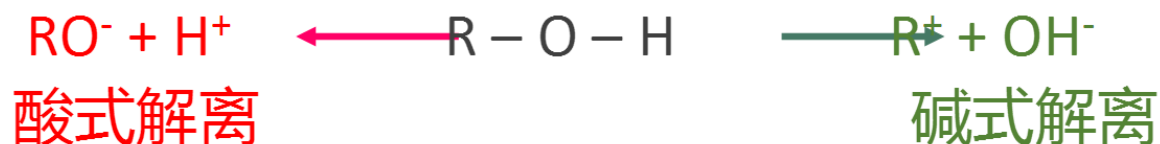
与碱反应 $\text{Be(OH)}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow [\text{Be(OH)}_4]^{2-}$



氢氧化物酸碱性递变规律——R-OH规律

氧化物水合物通式 $R(OH)_n$

□ R-O-H 在水中解离方式



R-O-H 解离方式取决于 R^{n+} 的极化作用

$$\text{离子势}(\phi) = \frac{\text{阳离子电荷}}{\text{阳离子半径}}$$

R 的 ϕ 大，使 O-H 键极性增强，则为酸式解离

R 的 ϕ 小，使 R-O 键极性增强，则为碱式解离



- 碱金属的氢氧化物易溶于水，但LiOH溶解度较小。
- 溶解度：碱土金属的氢氧化物 < 碱金属氢氧化物
- Be(OH)_2 Mg(OH)_2 Ca(OH)_2 Sr(OH)_2 Ba(OH)_2
溶解度增大

随着阳离子半径的增大,阳离子与阴离子之间的吸引力减小,易被水分子拆开的缘故。

因为	离子半径	$M(\text{II}) < M(\text{I})$
	离子电荷	$M(\text{II}) > M(\text{I})$
	使阳离子与阴离子之间吸引力	$M(\text{II}) > M(\text{I})$



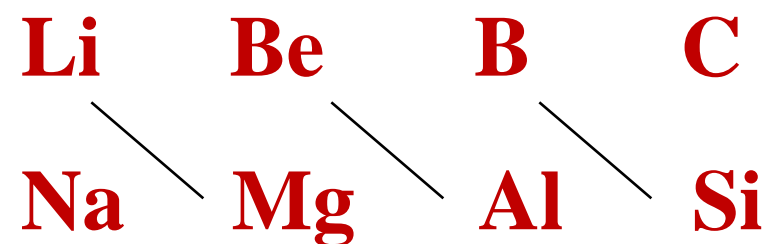
K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Ba²⁺的鉴定

离子	鉴定试剂	鉴定反应
Na ⁺	KH ₂ SbO ₄	$\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{SbO}_4^- \xrightarrow{\text{中性或弱碱性}} \text{NaH}_2\text{SbO}_4 \downarrow (\text{白色})$
K ⁺	Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]	$2\text{K}^+ + \text{Na}^+ + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} \xrightarrow{\text{中性或弱酸性}} \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \downarrow (\text{亮黄})$
Mg ²⁺	镁试剂	$\text{Mg}^{2+} + \text{镁试剂} \xrightarrow{\text{碱性}} \text{天蓝色} \downarrow$
Ca ²⁺	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	$\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow (\text{白色})$
Ba ²⁺	K ₂ CrO ₄	$\text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \longrightarrow \text{BaCrO}_4 \downarrow (\text{黄色})$



§3 对角线规则

IA 族的Li与IIA族的Mg， IIA族的Be与IIIA族的Al， IIIA 族的B与IVA族的Si， 这三对元素在周期表中处于对角线位置：



相应的两元素及其化合物的性质有许多相似之处。
这种相似性称为对角线规则。



锂与镁的相似性：

- 单质与氧作用生成正常氧化物；
- 氢氧化物均为中强碱，且水中溶解度不大；
- 氟化物、碳酸盐、磷酸盐均难溶；
- 氯化物均能溶于有机溶剂中；
- 碳酸盐受热分解，产物为相应氧化物。

