

第17章 碱金属和碱土金属

§1 概述

§2 碱金属和碱土金属的单质

§3 碱金属和碱土金属的化合物



§1 概述

Humphry Davy (戴维1778~1829) 利用电解法制取了金属 K、Na、Ca、Mg、Sr、Ba, 为化学做出了杰出贡献。

IA	锂 Li	钠 Na	钾 K	铷 Rb	铯 Cs	钫 Fr	ns^1
IIA	铍 Be	镁 Mg	钙 Ca	锶 Sr	钡 Ba	镭 Ra	ns^2

2

	Li	Na	K	Rb	Cs
r/pm	123	154	203	216	235
电负性	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7
φ°	-3.05	-2.71	-2.93	-2.93	-2.92

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
r/pm	89	136	174	191	198
电负性	1.5	1.2	1.0	1.0	0.9
φ°	-1.85	-2.37	-2.87	-2.89	-2.91

3

为什么Mg的m.p.异常。

- 碱金属的熔点、沸点较低, 硬度、密度较低。

原因: IA 族原子只有 1 个价电子, 且原子半径较大, 所以金属键很弱。

- 碱土金属的熔点、沸点、密度和硬度均比碱金属高

原因: IIA 族原子有 2 个价电子, 且原子半径比同周期的 IA 族的原子半径小, 所以形成的金属键比碱金属强。

4

§2 碱金属和碱土金属的单质

活泼性

IA	IIA
Li	Be
Na	Mg
K	Ca
Rb	Sr
Cs	Ba
ns^1	ns^2
+1	+2

从上至下, 随着原子半径 r 增大, 电离能降低, 电负性减小, 金属的活泼性增大。

5

	Li	Na	K	Rb	Cs
密度 g/cm^3	0.53	0.97	0.86	1.53	1.87
$m.p./K$	453	370	336	312	301
硬度	0.6	0.4	0.5	0.3	0.2

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
密度 g/cm^3	1.85	1.74	1.55	2.54	3.5
$m.p./K$	1556	923	1123	1043	977
硬度	-	2.0	1.5	1.8	-

6

- 固体单质中最轻的是锂, $\rho_{\text{Li}} = 0.53 \text{ g/cm}^3$
- 硬度较小, 可用刀切割 eg: 碱金属, 钙, 铯, 铷
- 对光特别敏感 (在光照下放出电子): 铷, 铯, (可做光电元件材料)



铯光电管制成的自动报警装置
可报告远处的火警。

7

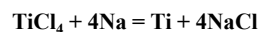
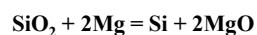
一、化学性质:

1、与非金属反应

X_2 、 O_2 、 S 、 N_2 、 P_4 、 H_2 : 形成离子化合物

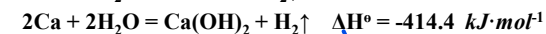
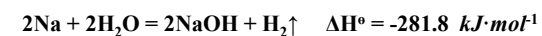
但 BeO , BeCl_2 是共价化合物

2、在高温时作还原剂



8

3、与水反应, 放出氢气



IA IIA

Li	Na	K Rb Cs	Mg	Ca Sr Ba
慢	熔化	燃烧	热水	慢
剧烈	放热, 熔化金属		氧化物膜	M(OH) ₂ 溶解度小

LiOH溶解度小, 致密

9

Li的原子半径小

每一族从上到下反应剧烈程度增加:

(1) Na, K, Rb, Cs + H_2O : 剧烈

- 金属的熔点均 $<100^\circ\text{C}$, 所以在反应中熔化为液态, 使反应加速, 生成的 H_2 通常可引起爆炸。

(2) Li, Ca, Sr, Ba + H_2O : 平稳

- Li, Ca, Sr, Ba 的熔点较高, 不易熔化;
- 其氢氧化物的溶解度较小, 覆盖在金属表面上的氢氧化物缓和了金属与水的反应, 所以它们与水的反应很温和。

10

(3) Be, Mg + H_2O : Be 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 也不反应, Mg 与热水缓慢反应

- Be, Mg 因生成致密的氧化物保护膜, 因而对水相对稳定。

(4) Li + H_2O : 反应缓慢

- Li-水的反应, 可做为水雷的喷气燃料。

11

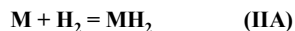
还原性更强
例题: $\varphi_{\text{Li}^+/\text{Li}}^\circ < \varphi_{\text{Na}^+/\text{Na}}^\circ$, 但 Na 与 H_2O 反应更剧烈, 解释该现象?

(1) Li 的 $m.p.$ 高于 Na, 反应时产生的热量不足以使它熔化, 而 Na 与 H_2O 反应时放出的热可以使 Na 熔化, 因此固体 Li 与水的接触表面不如液态 Na 的大;

(2) 反应产物 LiOH 的溶解度较小, 它覆盖在 Li 的表面, 阻碍反应的进行。

12

4、与 H_2 反应生成离子型氢化物 (除Be、Mg).



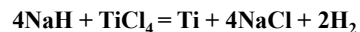
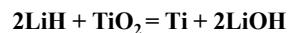
离子性氢化物, 有以下特点:

(1) 均为白色晶体, 热稳定性差

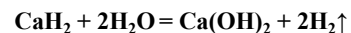
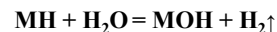
(2) 还原性强

$$\varphi^\circ(\text{H}_2/\text{H}^-) = -2.23 \text{ V}$$

13



(3) 剧烈水解



14

(4) 形成配位氢化物



$\text{Li[AlH}_4\text{]}$ 受潮时强烈水解:



15

二、单质的制备

1、电解熔盐法

例如: 电解熔融 NaCl 制备金属钠

电解原料: $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ 混合物

阴极 (铸钢): $2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Na}$

阳极 (石墨): $2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \uparrow$

电解反应: $2\text{NaCl} = 2\text{Na} + \text{Cl}_2\uparrow$

为何加
 CaCl_2 ?

16



电解熔融 NaCl 制备金属钠为何加 CaCl_2 ?

如不加助熔剂 CaCl_2 : 电解温度高, 生成的金属 Na 易挥发, 还易分散于熔盐中, 其与阳极反应产物 Cl_2 重新生成 NaCl , 因此在电解过程中加入 CaCl_2 , 使其与 NaCl 共熔, 降低其熔点 (NaCl 熔点 801°C 降为 500°C , 实际为 580°C), 减少 Na 的挥发, 增加密度。

17

Q: 工业上用电解熔融氯化钾来制备金属钾吗?

工业上一般不用电解熔融氯化钾来制备金属钾。因为金属钾的熔沸点低, 蒸气易从电解槽逸出; 其次, 钾极易溶于熔融的氯化物, 以致难于分离。

18

2、热还原法

一般采用焦炭或碳化物为还原剂。



19

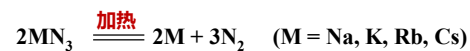
3、金属置换法



$\text{M} = \text{K, Rb, Cs}$ (因为K, Rb, Cs的挥发性高于Na)



4、热分解法

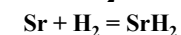
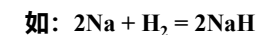


20

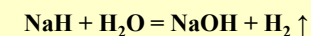
§3 碱金属和碱土金属的化合物

一、氢化物

碱金属和钙、锶、钡等在加热时都能和氢直接化合生成离子型氢化物。



1、离子型氢化物容易被水分解放出氢气：



21

2、离子型氢化物可与 BF_3 和 AlCl_3 等形成复杂的氢化物：



22

二、氧化物、过氧化物、超氧化物和臭氧化物

1、氧化物 (Oxide)

	颜色		m.p. / K
Li_2O	白色		1973
Na_2O	白色		1548
K_2O	淡黄		623
Rb_2O	亮黄		673
Cs_2O	橙红		673

除 Li 外，其它碱金属在空气中燃烧的主要产物都非普通氧化物 M_2O 。

23

碱土金属氧化物

	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
m.p. / K	2803	3125	2887	2693	2191
颜色	白色固体				

碱土金属氧化物都是白色固体。

24

➤ 氧化物性质:

- ①与水反应从上到下程度增加。
②热稳定性、*m.p.*: 总的趋势, 从上到下逐渐减弱, 因为晶格能逐渐减小。

但是 *m.p.*: $\text{BeO} < \text{MgO}$, 解释为什么?

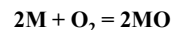
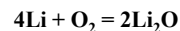
BeO 带有一定的共价性

25

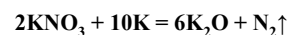
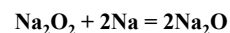
➤ 氧化物制备:

a. 直接燃烧法

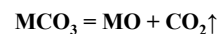
Li 和 IIA 族元素在空气中燃烧生成氧化物



b. 还原法制备



c. 热分解法制备



26

➤ 氧化物性能和应用:

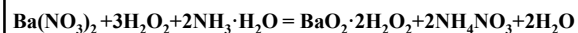
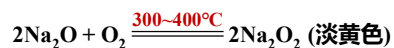
- M_2O 在湿空气生成 MOH , 在 CO_2 中生成 M_2CO_3
- MgO (苦干): 耐火砖和蒸汽管道的隔热材料.
- CaO (石灰): 水泥, 胶泥及中和酸性土壤.
 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$ 消石灰
工业上最廉价的氢氧根离子来源, 用于干燥剂 (碱性气体, NH_3 干燥), 脱水(乙醇)
- BeO 为两性物而其他氧化物均显碱性.

27

2、过氧化物 (Peroxide)

• 制备:

除 Be 外几乎所有 IA 和 IIA 族元素都能生成过氧化物

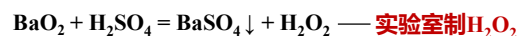
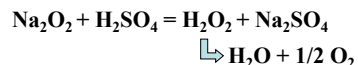
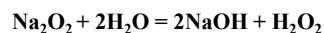


28

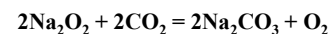
• 性能和应用:

(1) 供氧剂

过氧化物为粉末状固体, 易吸潮。与水或稀酸作用, 生成 H_2O_2 :



29



Note:

由于 Na_2O_2 具有强氧化性, 在熔融时与铝粉、炭粉和棉花等还原性物质反应容易发生爆炸!!

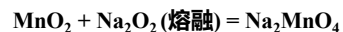


Na_2O_2



30

(2) 矿熔剂 (氧化剂)



(3) 强碱性

在熔融时不宜使用陶瓷和石英容器，以免腐蚀。

31

3、超氧化物 (superoxide)

MO_2 (M = K, Rb, Cs)

	KO_2	RbO_2	CsO_2
颜色	橙黄色	深棕色	深黄色
<i>m.p.</i> / K	653	685	705

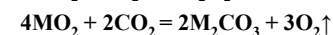
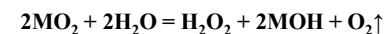
制备:



32

性质和应用:

超氧化物是很强的氧化剂，与水或其它质子溶剂发生剧烈反应产生 O_2 和 H_2O_2 ，与 CO_2 反应也放出 O_2 。



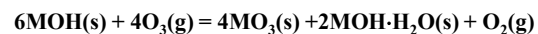
过氧化物和超氧化物均没有氧气稳定，可用于急救器、潜水和登山等方面。

33

4、臭氧化物

MO_3 (M = K, Rb, Cs)

干燥的K、Rb、Cs氢氧化物与 O_3 反应生成臭氧化物:



KO_3 不稳定，易分解、水解:



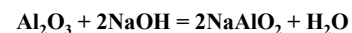
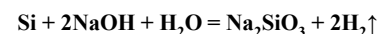
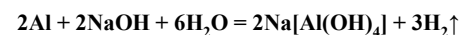
臭氧化物也可用于宇航、水下、矿井、高山等工作。

34

三、氢氧化物

1. 性质和应用

强碱性，能溶解某些两性金属，非金属及其氧化物。



35

2. 溶解度和碱性的变化

碱性增强 ↓	LiOH	Be(OH) ₂ (两性)
	NaOH	Mg(OH) ₂
	KOH	Ca(OH) ₂
	RbOH	Sr(OH) ₂
	CsOH	Ba(OH) ₂
	← 碱性增强	

除 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 为两性，LiOH 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为中强碱，其它均为强碱。

36

(1) 当离子半径单位为 Å 时:

$$\phi(\text{离子势}) = \frac{\text{阳离子电荷}}{\text{阳离子半径}} = \frac{Z}{r} \quad (r: \text{Å})$$

ϕ 越大, ROH 的酸性就越强。

$\sqrt{\phi} < 2.2$, 碱性

$2.2 < \sqrt{\phi} < 3.2$, 两性

$\sqrt{\phi} > 3.2$, 酸性

37

	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
溶解度	5.3	26.4	19.1	17.9	25.8
$\sqrt{\phi}$	1.2	1.0	0.87	0.82	0.77
	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
溶解度	8×10^{-6}	5×10^{-4}	0.018	0.067	0.2
$\sqrt{\phi}$	2.54	1.76	1.42	1.33	1.22
	两性	中强	强碱	强碱	强碱

r 的单位: Å

38

(2) 当离子半径单位为 nm 时(1 nm = 10 Å):

$$\phi(\text{离子势}) = \frac{\text{阳离子电荷}}{\text{阳离子半径}} = \frac{Z}{r} \quad (r: \text{nm})$$

ϕ 越大, ROH 的酸性就越强。

$\sqrt{\phi} < 7$, 碱性

$7 < \sqrt{\phi} < 10$, 两性

$\sqrt{\phi} > 10$, 酸性

39

四、盐类

1、共同特点

- 基本上是离子型化合物。
- 阳离子基本无色, 盐的颜色取决于阴离子颜色。
- IA 盐类易溶, IIA 盐类难溶, 一般与大直径阴离子相配时易形成难溶的 IIA 盐。

40

IA 易溶

难溶物:

Na[Sb(OH)₆]
 NaZn(UO₂)₃(Ac)₉·9H₂O(黄绿)
 KClO₄
 K₂[PtCl₆] (黄)
 K₂Na[Co(NO₂)₆] (黄)
 Li₃PO₄, LiF, Li₂CO₃

IIA 难溶

MF₂
 MCO₃
 MC₂O₄
 M₃(PO₄)₂
 MSO₄
 MCrO₄

Ba²⁺ 检验: 白色 BaSO₄ (不溶于酸), 黄色 BaCrO₄ (溶于酸)

Ca²⁺ 检验: 白色 CaC₂O₄ (溶于酸), 白色 CaCO₃ (溶于酸)

41

焰色反应: 碱金属和钙、锶、钡的挥发性盐在灼热时能使火焰显特征的颜色, 如:

元素	Li	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba
火焰颜色	洋红	黄	紫	紫	紫红	橙红	猩红	黄绿

42



Li Na K

焰色反应



Ca Sr Ba

43

2、热稳定性

- SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 稳定
- SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 较稳定
- NO_3^- 较不稳定
- 正盐比酸式盐稳定
- 阳离子极化力越大，稳定性越差

分解温度: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{CaCO}_3 > \text{MgCO}_3 > \text{ZnCO}_3$

44

小结:

同一酸根不同金属阳离子的热稳定性大致次序为:

碱金属盐(除Li外) > 碱土金属盐 > *d*区、*ds*区和 *p*区
重金属盐

45

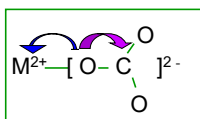
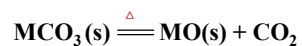
3、碳酸盐的热稳定性

除 Li_2CO_3 外，碱金属碳酸盐很难分解，但碱土金属碳酸盐的热稳定性较低，因为金属的离子势 ϕ 越大，越容易分解，分解温度越低。

热稳定性: 碱金属碳酸盐 > 碱土金属碳酸盐
(除 Li_2CO_3 之外)

溶解性: 碱金属碳酸盐 > 碱土金属碳酸盐

46



碳酸盐的热稳定性取决于M离子的反极化能力

Be²⁺
Mg²⁺
Ca²⁺
Sr²⁺
Ba²⁺

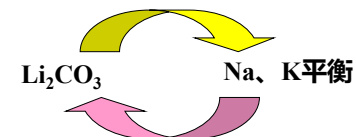
愈来愈难分解

47



碳酸盐

1949年澳大利亚的 Cade 医生发现一种非常简单的无机物——碳酸锂可以治疗狂躁型抑郁症。据估计从1970年到 1980 年的十年间美国用碳酸锂治疗这种病节省了10亿美元! 为什么这么简单的化合物竟然有如此神奇的医学功能呢?



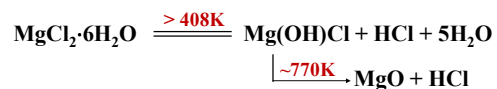
48

4、一些重要的盐

(1) 卤化物

IA 和 IIA 族金属的几种卤化物在自然界中存在非常丰富，可用于生产金属单质和卤素。

MgCl_2 ：水溶液俗称卤水，可使蛋白质凝固；有吸湿性，普通食盐的潮解就是其中含有氯化镁之故。



所以，单通过加热 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 得不到无水 MgCl_2 。

49



CaCl_2 ：无水 CaCl_2 有很强的吸水性，是重要的干燥剂， CaCl_2 和冰 (1.44:1) 的化合物是实验室常用的制冷剂，可获得 218 K 的低温。

CaF_2 (萤石)：用于制造光学玻璃和陶瓷。

50

(2) 碳酸盐

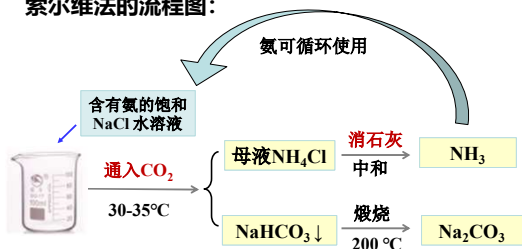
Na_2CO_3 ：俗称苏打或纯碱

◆ 索尔维法 (1862年，氨碱法)：

先将 CO_2 气体通入含有氨的饱和 NaCl 水溶液中，得到 $\text{NaHCO}_3\downarrow$ ，然后将 NaHCO_3 煅烧获得 Na_2CO_3 ，再将析出 NaHCO_3 的溶液用消石灰中和回收氨以循环使用。

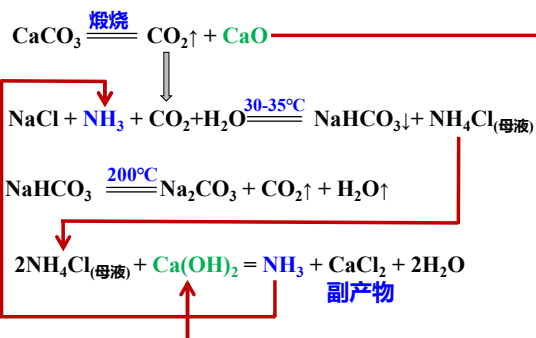
51

索尔维法的流程图：



其中上述 CO_2 和消石灰均来自于煅烧 CaCO_3 而得。

52

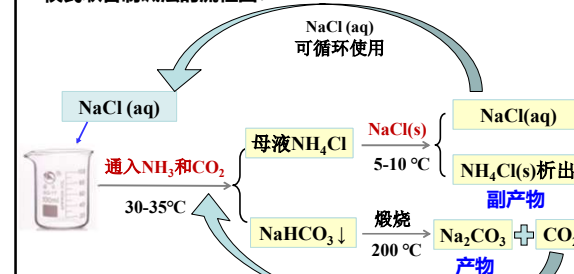


NaCl 利用率：70%

53

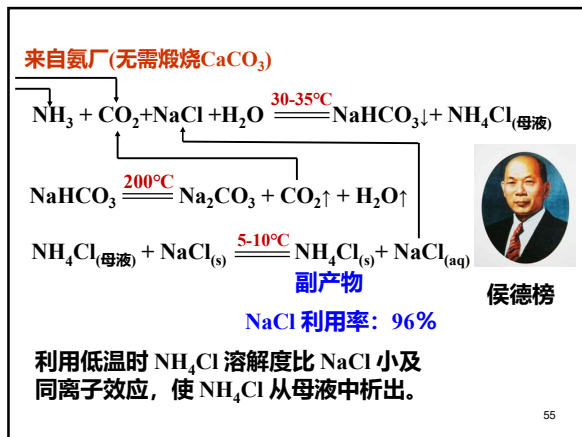
◆ 侯氏联合制碱法 (1942年)：制碱和合成氨工业结合

侯氏联合制碱法的流程图：



CO_2 来自氨厂，无需煅烧 CaCO_3 。

54



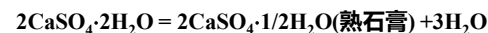
(3) 硫酸盐

• 芒硝: Na₂SO₄·10H₂O

芒硝是中药, 也是一种良好的相变贮热材料, 用于低温贮存太阳能。



• 生石膏: CaSO₄·2H₂O

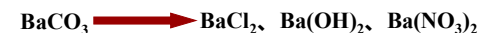
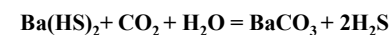
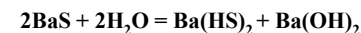
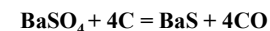


熟石膏与水混成糊状后放置一段时间会变成生石膏并变硬、膨胀, 故用以制模型、粉笔等。

56

• 重晶石: BaSO₄ 可用做白色涂料。

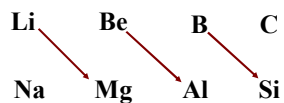
BaSO₄ 是唯一无毒的钡盐, 因其溶解度极小, 又不溶于胃酸, 不会使人中毒, 所以纯净的 BaSO₄ 被用于医疗诊断中胃肠系统的 X 射线造影剂。



57

专题讨论 4 (2)

对角线规则之 Be&Al, Li&Mg



58

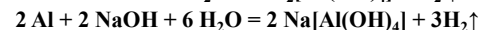
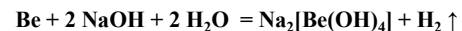
1. Be与Al的相似性

◆ 单质均为活泼金属, 其标准电极电势相近:

$$\varphi^\circ(\text{Be}^{2+}/\text{Be}) = -1.847 \text{ V}$$

$$\varphi^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1.662 \text{ V}$$

◆ 单质均为两性金属, 既能溶于酸也能溶于强碱;



◆ 单质都能被冷、浓硝酸钝化;

59

◆ Be(OH)₂ 和 Al(OH)₃ 都是两性氢氧化物:



◆ Al³⁺、Be²⁺易水解。

60

