

**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**

 苏州大学

**§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
$\phi^\circ$	-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
$\phi^\circ$	-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 <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	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,  $\rho_{Li} = 0.53 \text{ g/cm}^3$
- 硬度较小, 可用刀切割 eg: 碱金属, 钙, 锶, 钡
- 对光特别敏感 (在光照下放出电子): 镉, 铷, (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。

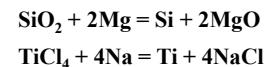
7

## 一、化学性质:

### 1、与非金属反应

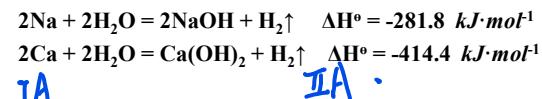
$X_2$ 、 $O_2$ 、 $S$ 、 $N_2$ 、 $P_4$ 、 $H_2$ : 形成离子化合物  
但  $BeO$ ,  $BeCl_2$  是共价化合物

### 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
放热, 熔化金属		氧化物膜	$M(OH)_2$ 溶解度小	

$LiOH$  浓  
解度小, 故密

9

$Li$  的原半径小

## 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  $< 100^\circ C$ , 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 $H_2O(g)$ 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

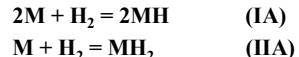
$\phi_{Li^{+}/Li} < \phi_{Na^{+}/Na}$ , 但  $Na$  与  $H_2O$  反应更剧烈, 解释该现象?

(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<sub>2</sub> 反应生成离子型氢化物 (除Be、Mg).

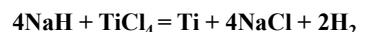
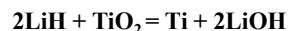


离子性氢化物，有以下特点：

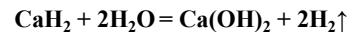
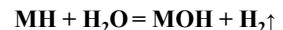
- (1) 均为白色晶体，热稳定性差
- (2) 还原性强

$$\varphi^{\theta}(H_2 / H^+) = -2.23 V$$

13



#### (3) 剧烈水解



14

#### (4) 形成配位氢化物



**Li[AlH<sub>4</sub>]** 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：NaCl + CaCl<sub>2</sub> 混合物

阴极（铸钢）：2Na<sup>+</sup> + 2e = 2Na

为何加  
CaCl<sub>2</sub>？

阳极（石墨）：2Cl<sup>-</sup> = Cl<sub>2</sub> + 2e ↑

电解反应： 2NaCl = 2Na + Cl<sub>2</sub> ↑

16



#### 电解熔融 NaCl 制备金属钠为何加 CaCl<sub>2</sub>？

如不加助熔剂 CaCl<sub>2</sub>：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<sub>2</sub> 重新生成 NaCl，因此在电解过程中加入 CaCl<sub>2</sub>，使其与 NaCl 共熔，降低其熔点（NaCl 熔点 801 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

一般采用焦炭或炭化物为还原剂。

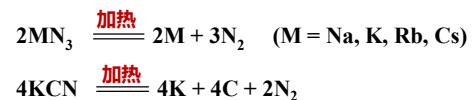


19

## 3、金属置换法

- $\text{Na}(g) + \text{MCl}(l) \xrightarrow{\text{高温}} \text{NaCl}(l) + \text{M}(g)\uparrow$   
 $\text{M = K, Rb, Cs}$  (因为K, Rb, Cs的挥发性高于Na)
- $2\text{RbCl} + \text{Ca} \xrightarrow{\text{高温}} \text{CaCl}_2 + 2\text{Rb}\uparrow$

## 4、热分解法

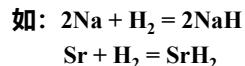


20

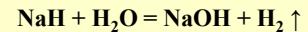
## §3 碱金属和碱土金属的化合物

### 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 $\text{BF}_3$ 和 $\text{AlCl}_3$ 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
$\text{Li}_2\text{O}$	白色		1973
$\text{Na}_2\text{O}$	白色		1548
$\text{K}_2\text{O}$	淡黄		623
$\text{Rb}_2\text{O}$	亮黄		673
$\text{Cs}_2\text{O}$	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  $\text{M}_2\text{O}$ 。

23

## 碱土金属氧化物

	$\text{BeO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{SrO}$	$\text{BaO}$
$m.p. / \text{K}$	2803	3125	2887	2693	2191
颜色	白色 固体				

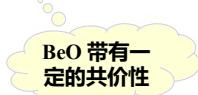
碱土金属氧化物都是白色固体。

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?

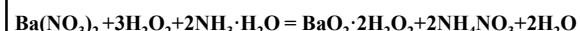


25

## 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

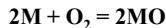
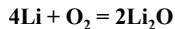


28

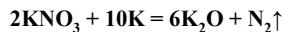
## ➤ 氧化物制备:

### 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

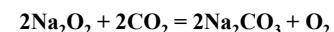
## ➤ 氧化物性能和应用:

- $\text{M}_2\text{O}$  在湿空气生成  $\text{MOH}$ , 在  $\text{CO}_2$  中生成  $\text{M}_2\text{CO}_3$
- $\text{MgO}$  (苦干): 耐火砖和蒸气管道的隔热材料.
- $\text{CaO}$  (石炭): 水泥, 胶泥及中和酸性土壤.  
 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$  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,  $\text{NH}_3$  干燥), 脱水(乙醇)
- $\text{BeO}$  为两性物而其他氧化物均显碱性。

27



$\text{Na}_2\text{O}_2$



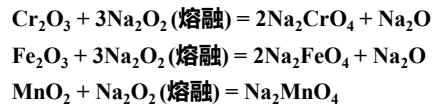
Note:

由于  $\text{Na}_2\text{O}_2$  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!



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)

$\text{MO}_2$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ )

	$\text{KO}_2$	$\text{RbO}_2$	$\text{CsO}_2$
颜色	橙黄色	深棕色	深黄色
$m.p./ \text{K}$	653	685	705

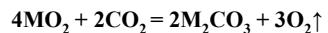
#### 制备:



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  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，与  $\text{CO}_2$  反应也放出  $\text{O}_2$ 。



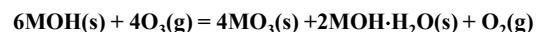
过氧化物和超氧化物均没有氧气稳定，可用于急救器、潜水和登山等方面。

33

### 4、臭氧化物

$\text{MO}_3$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ )

干燥的  $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Cs}$  氢氧化物与  $\text{O}_3$  反应生成臭氧化物：



$\text{KO}_3$  不稳定，易分解、水解：



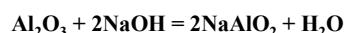
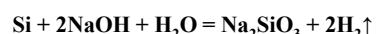
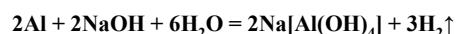
臭氧化物也可用于宇航、水下、矿井、高山等工作。

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

$\text{LiOH}$	$\text{Be}(\text{OH})_2$ (两性)
$\text{NaOH}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
$\text{KOH}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
$\text{RbOH}$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$
$\text{CsOH}$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$

碱性增强

除  $\text{Be}(\text{OH})_2$  为两性， $\text{LiOH}$  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  $\text{\AA}$  时:

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

$\phi$  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) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	Sr(OH) <sub>2</sub>	Ba(OH) <sub>2</sub>
溶解度	$8 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-4}$	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
<i>r</i> 的单位: $\text{\AA}$					

38

(2) 当离子半径单位为 nm 时( $1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$ ):

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

$\phi$  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

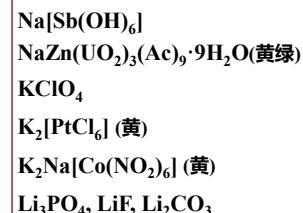
### 1、共同特点

- 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。

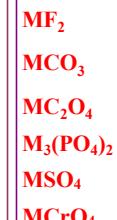
40

### IA易溶

难溶物:



### IIA难溶



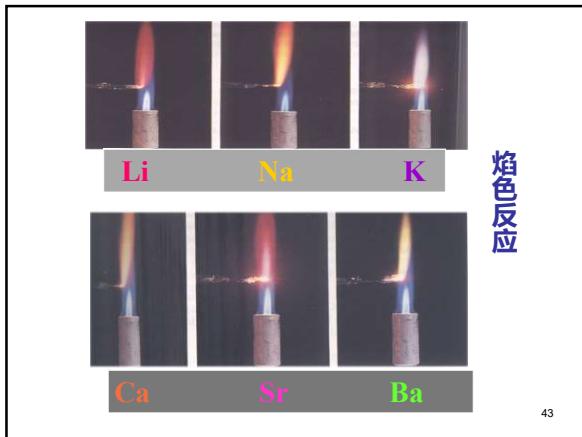
$\text{Ba}^{2+}$ 检验: 白色 $\text{BaSO}_4$ (不溶于酸), 黄色 $\text{BaCrO}_4$ (溶于酸)

$\text{Ca}^{2+}$ 检验: 白色 $\text{CaC}_2\text{O}_4$ (溶于酸), 白色 $\text{CaCO}_3$ (溶于酸)

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	紫红	橙红	猩红	黄绿	

41



## 2. 热稳定性

- a.  $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  稳定
- b.  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  较稳定
- c.  $\text{NO}_3^-$  较不稳定
- d. 正盐比酸式盐稳定
- e. 阳离子极化力越大，稳定性越差

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

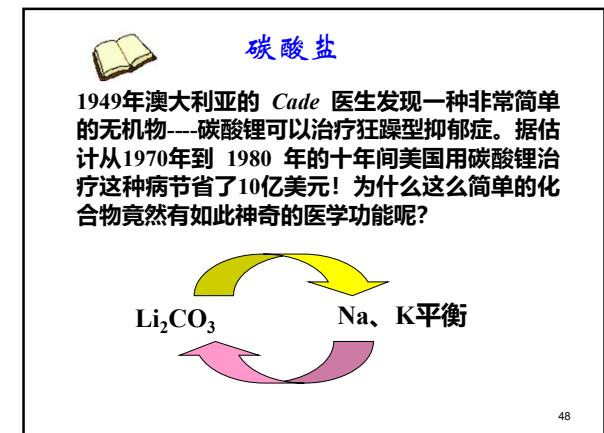
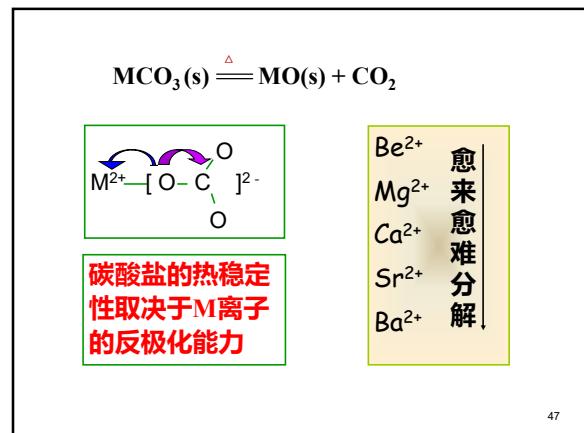
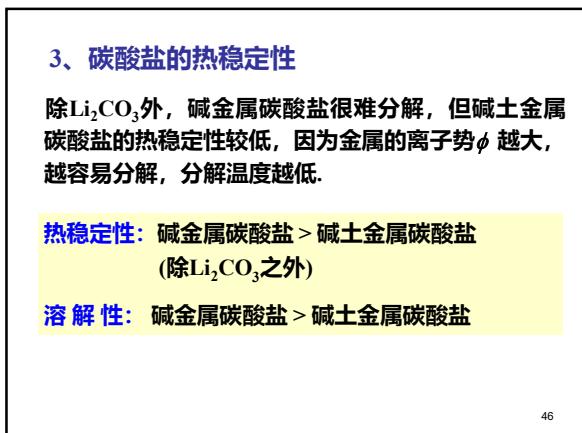
44

## 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

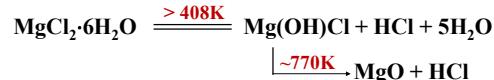


#### 4. 一些重要的盐

##### (1) 酸化物

IA 和 IIA 族金属的几种酸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。

$\text{MgCl}_2$ : 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  $\text{MgCl}_2$ 。

49



$\text{CaCl}_2$ : 无水  $\text{CaCl}_2$  有很强的吸水性，是重要的干燥剂， $\text{CaCl}_2$  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。

$\text{CaF}_2$  (萤石): 用于制造光学玻璃和陶瓷。

50

##### (2) 碳酸盐

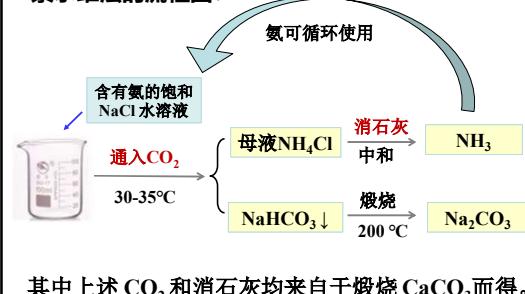
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 俗称苏打或纯碱

• 索尔维法 (1862年, 氨碱法):

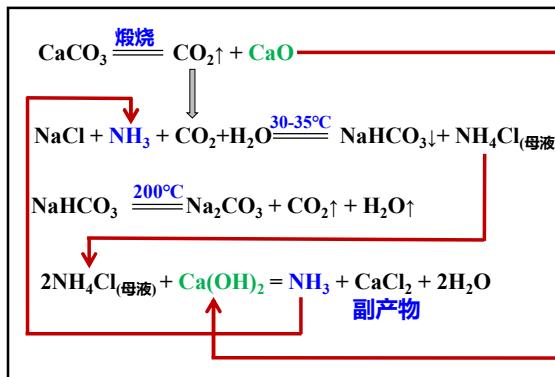
先将  $\text{CO}_2$  气体通入含有氨的饱和  $\text{NaCl}$  水溶液中，得到  $\text{NaHCO}_3 \downarrow$ ，然后将  $\text{NaHCO}_3$  煅烧获得  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，再将析出  $\text{NaHCO}_3$  的溶液用消石灰中和回收氨以循环使用。

51

##### 索尔维法的流程图:



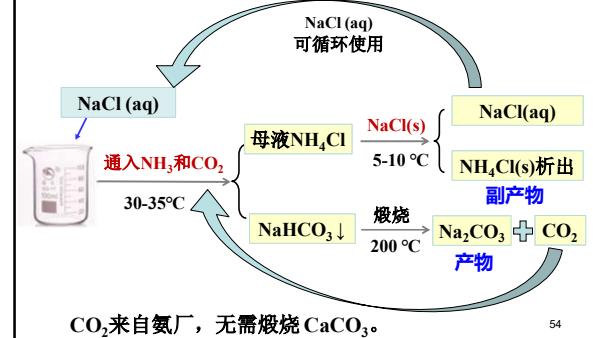
52



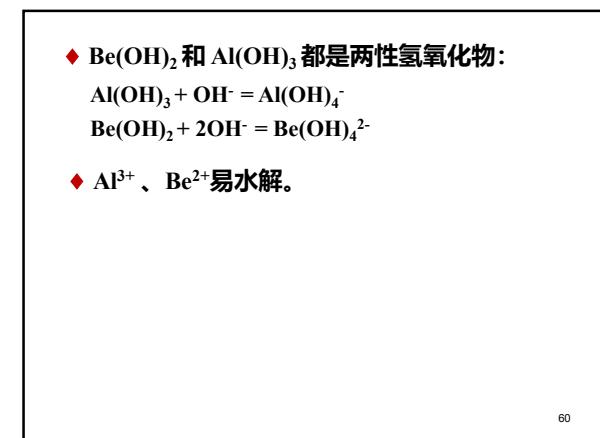
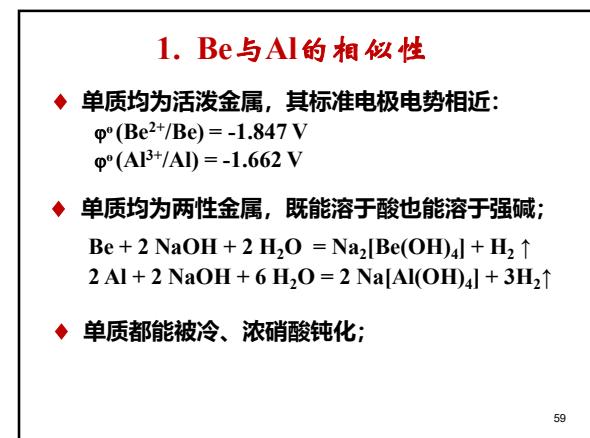
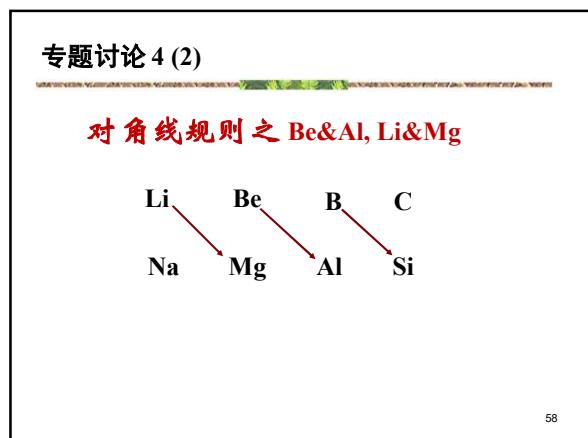
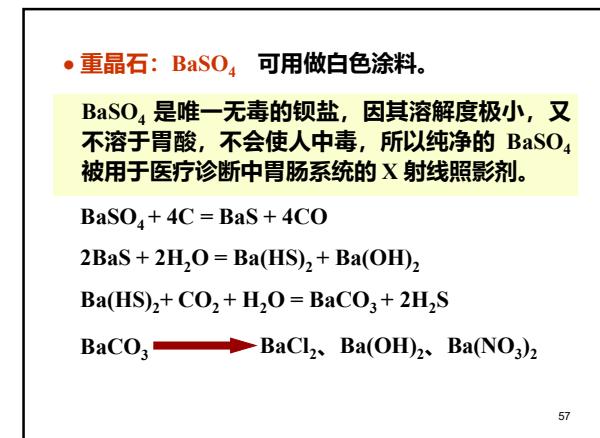
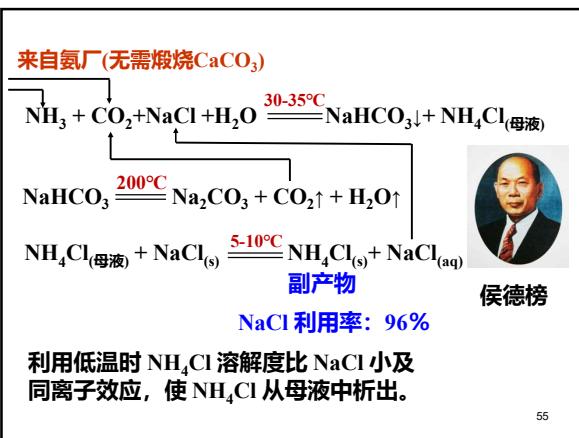
53

• 侯氏联合制碱法 (1942年): 制碱和合成氨工业结合

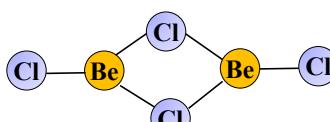
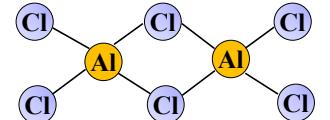
侯氏联合制碱法的流程图:



54



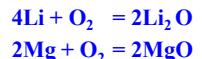
- ◆ 氯化物均为双聚物，并显示共价性，可以升华，且溶于有机溶剂。



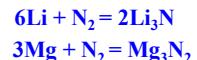
61

## 2. Li与Mg的相似性

- ◆ 单质在过量氧中燃烧时，均只生成正常氧化物：



- ◆ Li、Mg与 N<sub>2</sub> 反应生成氮化物，其它碱金属不能直接和 N<sub>2</sub> 反应；



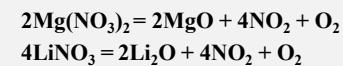
62

- ◆ 氢氧化物均为中强碱，而且在水中的溶解度都较小；

其氟化物、碳酸盐、磷酸盐等均难溶；

- ◆ 氯化物都能溶于有机溶剂(如乙醇)；

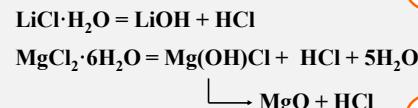
- ◆ 硝酸盐受热分解；



63

- ◆ 碳酸盐受热时，均能分解成相应氧化物(Li<sub>2</sub>O、MgO)。

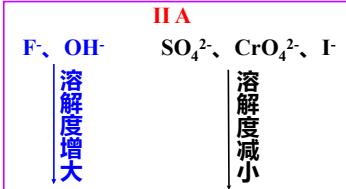
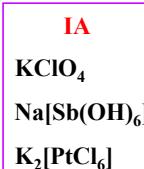
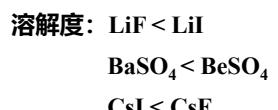
- ◆ 加热水合氯化物盐，均得不到无水氯化物。



64

## 补充： 巴索洛规则

当阴阳离子电荷绝对值相同，阴阳离子半径较为接近则难溶；否则，易溶。



65

66