

# 第17章 “碱、碱土金属元素”

## 自学提纲、小结、习作

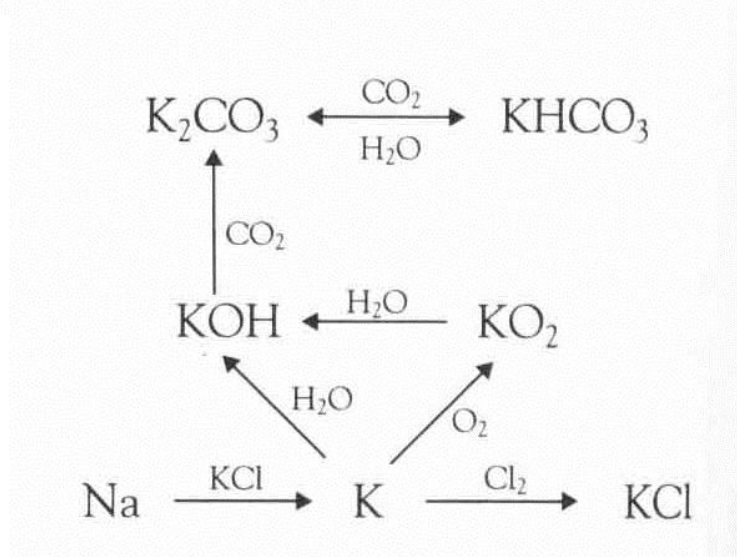
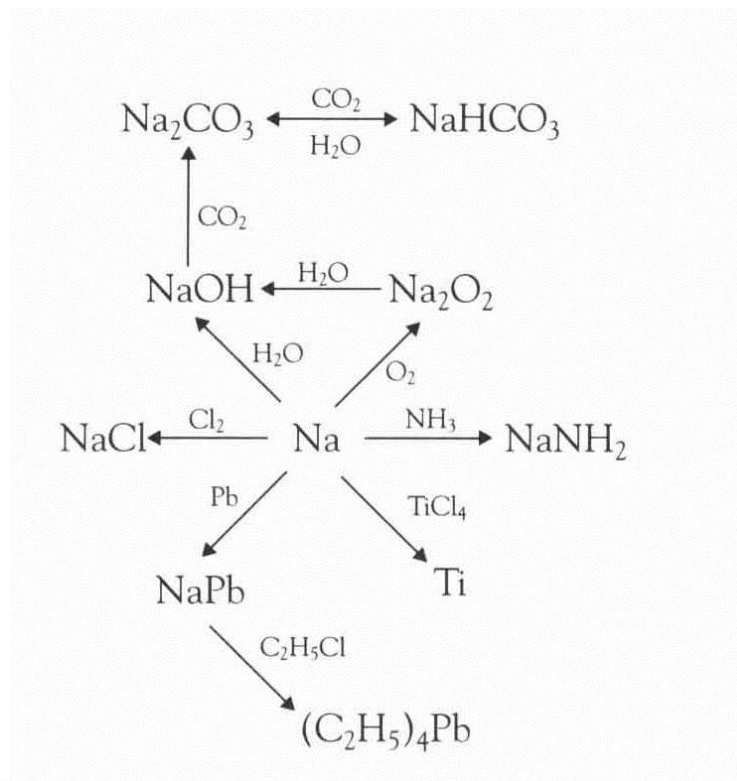
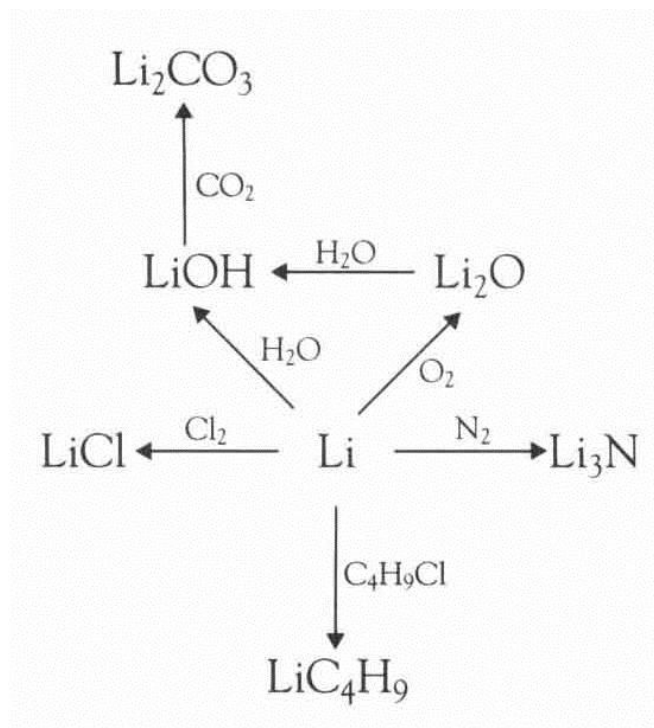
非正常氧化物

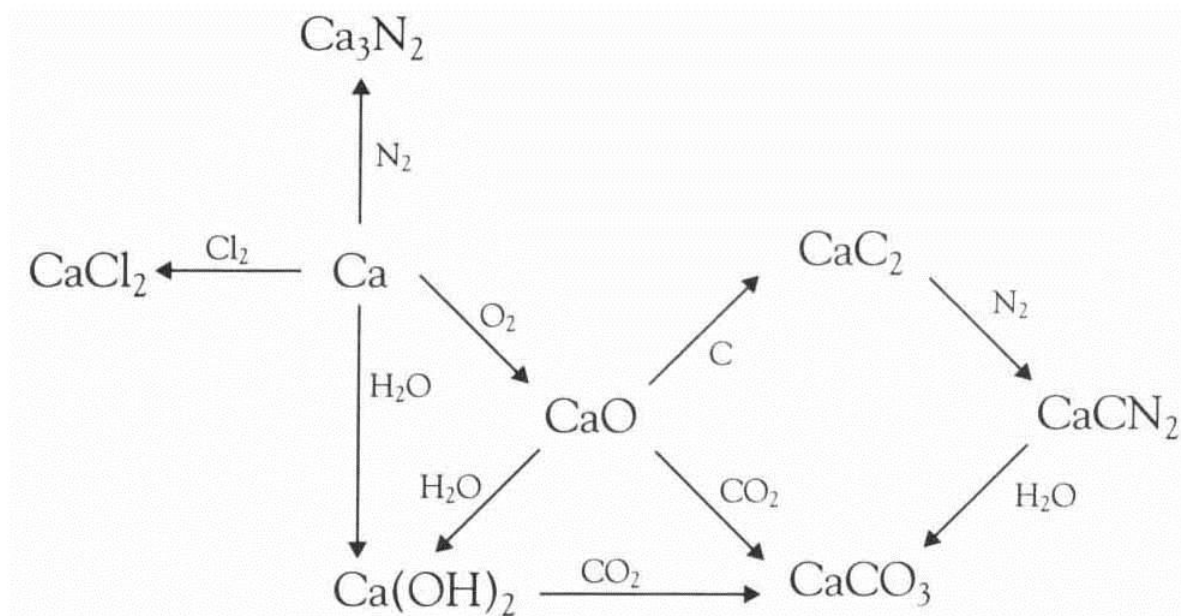
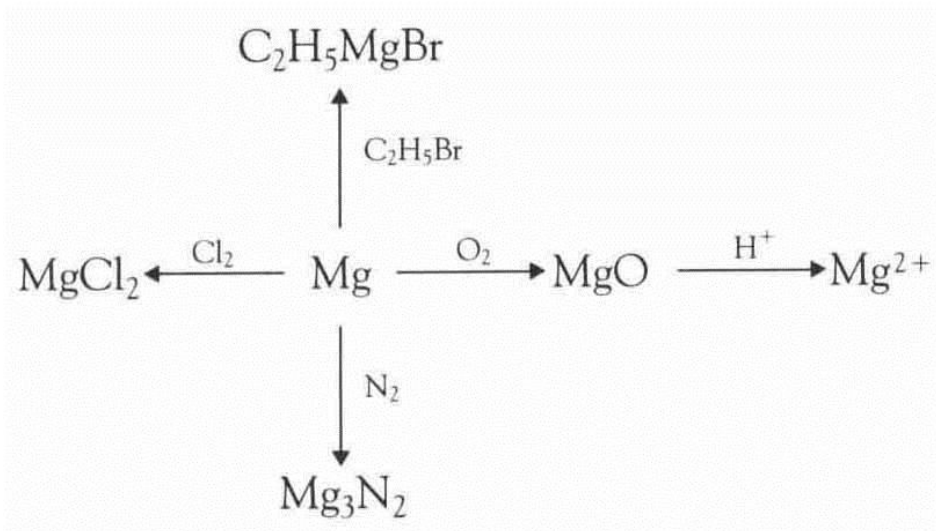
盐类溶解性；钠盐和钾盐的性质差异

锂、铍的特殊性

对角线规则

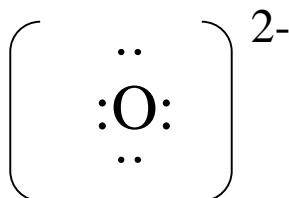
锂与镁的相似性  
铍与铝的相似性  
硼与硅的相似性





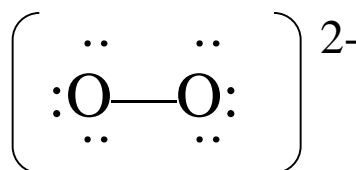
# 非正常氧化物

普通氧化物



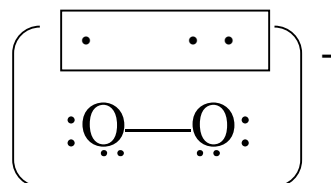
抗磁性

过氧化物



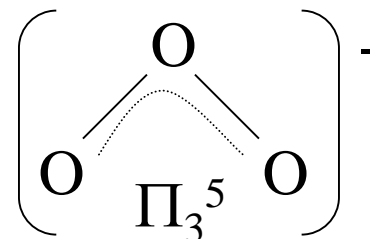
抗磁性

超氧化物



顺磁性

臭氧化物



顺磁性

I A和II A化学性质**活泼**, 且 I A > II A; 上→下 **活泼**↑

金属	反应式
Li	$4M + O_2 \rightarrow 2M_2O$
Na	$2M + O_2 \rightarrow M_2O_2(\text{air})$
K、Rb、Cs	$M + O_2 \rightarrow MO_2(\text{过量} O_2)$
碱土金属	$MOH(s) + O_3 \rightarrow MO_3(s) + MOH \cdot H_2O(s) + 1/2 O_2$
Ba	$2M + O_2 \rightarrow 2MO$
	$Ba + O_2 \rightarrow BaO_2$

# 盐类溶解性

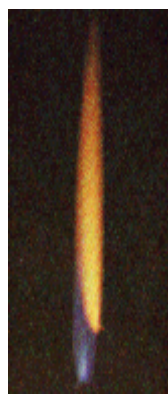
❖ 碱金属的大部分盐是可溶的，少数难溶盐的数目是随着碱金属离子半径的增大而增多

❖ 碱土金属的难溶盐很多

## 盐类颜色及焰色反应



Li



Na



K



Ca



Ba

离子	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
颜色	红	黄	紫	紫红	紫红	橙红	洋红	黄绿

1. 鉴定化合物中某元素的存在    2. 军事上信号弹，民间焰火。

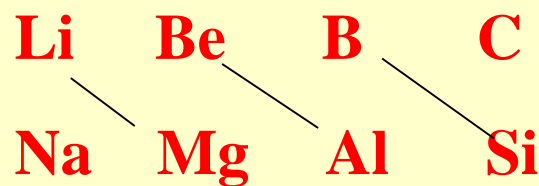
# 钠盐和钾盐的性质差异

- 1. 溶解性** 多数钠的强酸盐的溶解度大于相应钾盐；难溶盐的种类以钾盐较多。钠盐溶解度较特殊的是， $\text{NaHCO}_3$ 的溶解度小于 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ， $\text{NaCl}$ 的溶解度随温度的变化不大。
- 2. 吸湿性** 钠盐的吸湿性比相应的钾盐强，因此一般不用 $\text{NaClO}_3$ 代替 $\text{KClO}_3$ 作炸药；在分析上一般用钾盐作标准试剂，如作标定用的邻苯二甲酸氢钾，重铬酸钾等。
- 3. 结晶水** 钠盐容易形成结晶水合物，  
如 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等。
- 4. 生理作用不同** 人体细胞内 $\text{K}^+$ 浓度比 $\text{Na}^+$ 大，细胞液中则相反，细胞液中 $\text{Na}^+$ 的浓度约是细胞内的100倍。人体内含 $\text{Na}$ 约70 ~ 120g， $\text{K}$ 为160 ~ 200g。植物只需要钾(所以要施钾肥)而不需要钠。

## 对角线规则

在周期表中，除了我们常说的族和周期的规律性外，还会出现某一小块区域的规律性。

在周期表中，在第二周期和第三周期元素中，处于对角线位置上的三对元素：**Li—Mg**、**Be—Al**、**B—Si**，它们的性质具有相似性。这种相似性称为“对角线规则”。



### 如何解释对角线规则？

因为处于对角线上的元素，具有相近的离子势 $Z/r$ 和电负性，对于相同的阴离子具有相似的极化能力，因而表现出相似的化学性质。

极化性：  $\text{Na} < \text{Li} < \text{Be}$        $\text{Na} < \text{Mg} < \text{Be}$       所以  $\text{Li} \approx \text{Mg}$   
 $\text{Mg} < \text{Be} < \text{B}$        $\text{Mg} < \text{Al} < \text{B}$       所以  $\text{Be} \approx \text{Al}$   
 $\text{Al} < \text{B} < \text{C}$        $\text{Al} < \text{Si} < \text{C}$       所以  $\text{B} \approx \text{Si}$

# 铝和铍的相似性

1、标准电极电势相近,都是活泼金属:

$$\varphi^{\theta}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1.706\text{V} \quad \varphi^{\theta}(\text{Be}^{2+}/\text{Be}) = -1.85\text{V}$$

2、都是亲氧元素, 金属表面易形成氧化物保护膜, 都能被浓  $\text{HNO}_3$  钝化。

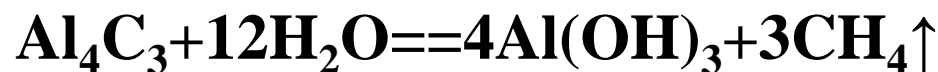
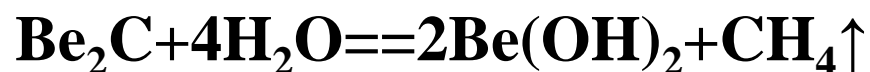
3、均为两性金属, 氢氧化物也呈两性。

4、氧化物  $\text{BeO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  都具有高熔点、高硬度。

5、 $\text{BeCl}_2$  和  $\text{AlCl}_3$  都是缺电子的共价型化合物, 通过桥键形成聚合分子。

6、铍盐、铝盐都易水解, 溶液显酸性。

7、 $\text{Al}_4\text{C}_3$  像  $\text{Be}_2\text{C}$  一样, 水解时产生甲烷:



但两者在人体内的生理作用极不相同。人体能容纳适量的铝, 但不能有一点铍, 吸入少量的  $\text{BeO}$ , 就有致命的危险。



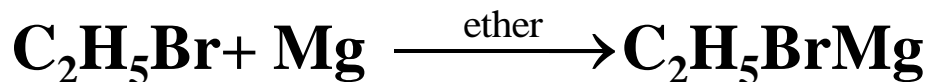
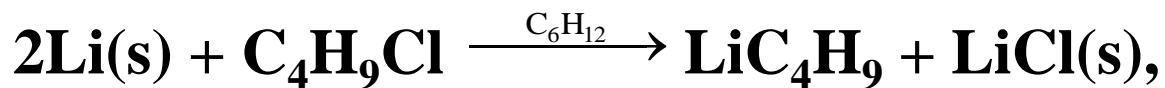
## 硼与硅的相似性

- ① 自然界均以化合物形式存在；
- ② 单质易与强碱反应；
- ③ 氧化物是难熔固体；
- ④  $\text{H}_3\text{BO}_3$  和  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  在水中溶解度不大；
- ⑤ 由于B-B和Si-Si键能较小，烷的数目比碳烷烃少得多，且易水解；
- ⑥ 卤化物易水解；
- ⑦ 易形成配合物，如  $\text{HBF}_4$  和  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 。

## Li与碱金属元素的区别

Li的性质与碱金属有很大区别，但与碱土金属，特别是Mg的化学性质相似——对角线关系。

- (1) **锂的硬度大**，与碱土金属相似
- (2) **锂形成正常氧化物**，而不形成过氧和超氧的化合物
- (3) **锂与氮气形成氮化物**，而碱土金属与N<sub>2</sub>能直接化合
- (4) **锂与碳反应生成Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>** (乙炔锂)，碱土金属都能形成MC<sub>2</sub>
- (5) 三种锂盐 (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>和LiF) 溶解度小，碱土金属这三种盐的溶解度也小。
- (6) 锂的有机金属化合物与镁的有机金属化合物相似



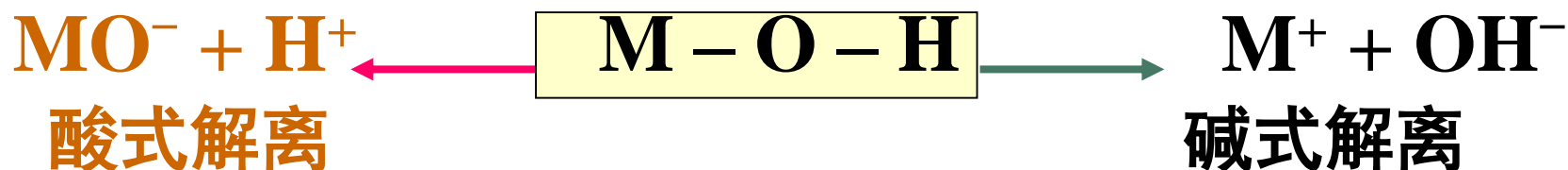
- (7) 许多锂的盐有高度的共价性，与镁相似。
- (8) 锂的氢氧化物、碳酸盐加热 (与Mg相似) 分解; 而氢化锂加热不分解

## 锂和镁的相似性

1. 镁与锂在过量的氧气中燃烧，不形成过氧化物，只生成正常的氧化物。
2. 镁和锂的氢氧化物在加热时都可以分解为相应的氧化物。
3. 镁和锂的碳酸盐均不稳定，热分解生成相应的氧化物和放出二氧化碳气体。
4. 镁和锂的某些盐类如氟化物、碳酸盐、磷酸盐等及氢氧化物均难溶于水。
5. 镁和锂的氧化物、卤化物共价性较强，能溶于有机溶剂中，如溶于乙醇。
6. 镁离子和锂离子的水合能力均较强。

# 金属氢氧化物的酸碱性——R-OH规律

以MOH为代表的氢氧化物，可以存在两种离解方式



## MOH酸碱性的判据

M-O-H 解离方式取决于 $\text{M}^+$ 的极化作用—— $\phi$

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

$\phi$ 大，使O—H键极性增强，则为酸式解离； $\phi$ 小碱式解离

$\phi^{1/2} < 0.22$ 碱性， $\phi^{1/2} > 0.32$ 酸性； $0.22 < \phi^{1/2} < 0.32$ 显两性

金属 $\phi$ 较小碱性、两性；非金属元素 $\phi$ 较大，为含氧酸

$\phi^{1/2} < 0.22$  碱性,  $\phi^{1/2} > 0.32$  酸性;  $0.22 > \phi^{1/2} > 0.32$  显两性

碱性 增强 ↓	氢氧化物	$\phi^{1/2}$	碱性	氢氧化物	$\phi^{1/2}$	碱性
	LiOH	0.13	强碱	Be(OH) <sub>2</sub>	0.27	两性
	NaOH	0.10	强碱	Mg(OH) <sub>2</sub>	0.17	中强碱
	KOH	0.085	强碱	Ca(OH) <sub>2</sub>	0.14	强碱
	RbOH	0.081	强碱	Sr(OH) <sub>2</sub>	0.13	强碱
	CsOH	0.077	强碱	Ba(OH) <sub>2</sub>	0.12	强碱

I A、II A金属 $\phi$  均较小, 显示强碱性、 **Be(OH)<sub>2</sub>两性**

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

# 氢化物

碱金属和碱土金属的**Ca、Sr、Ba**与氢在高温下反应生成离子型氢化物：



## 制备

氢化物中以**LiH**最稳定，加热到熔点(961K)也不分解

## 性质

离子型氢化物都是强还原剂，在水中水解放出氢气：



**LiH、CaH<sub>2</sub>**常用于作为野外产生氢气的原料。

1 kg 氢化锂



$H_2$   
2800 dm<sup>3</sup>



## ❖为什么自然界没有游离态的碱金属和碱土金属？ 它们主要以哪些形式存在？

---

因为碱金属和碱土金属是最活泼的金属，它们与空气或水接触时会发生反应，因此它们总是以化合态存在于自然界，主要形式有卤化物，硅酸盐矿，硫酸盐矿和碳酸盐矿。

## ❖ 碱金属有哪些特殊的物理性质？

---

碱金属的特殊物理性质：密度小、硬度小（很软，除铍和镁外都可以用刀子切割）、导电性强、容易形成液态合金。化学性质？

## ❖ 如何保存？

---

碱金属应存放在煤油；锂浸在液体石蜡或封存在固体石蜡；Ca、Sr、Ba也可贮存在煤油中，Ca有时密封存放。



❖工业上常用电解方法制备的碱金属和碱土金属有哪些？为什么不用电解法制备金属钾。

---

工业上常用电解的方法制备的碱金属是锂和钠，碱土金属是镁和钙。

钾一般不用电解法制备，因为它熔点低，易挥发，生成的K易溶在熔融的KCl中，难于分离，且电解中产生的超氧化物与金属钾会发生爆炸。



❖金属Na的金属活泼性低于K、Rb、Cs，但却可用金属Na在高温下还原K、Rb、Cs的氯化物制备K、Rb、Cs单质。为什么？

---

钾的沸点为774 ℃，钠的沸点为883 ℃，钾的沸点比钠低109 ℃。控制温度在钠和钾沸点之间，则生成的钾从反应体系中挥发出来，有利于平衡向生成钾的方向移动。





❖ 分别写出锂、钠、钾在过量氧气中燃烧的化学反应方程式和它们的氧化产物与水的化学反应方程式。

过量氧气中燃烧： $\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}$



与水反应： $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH}$   $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$

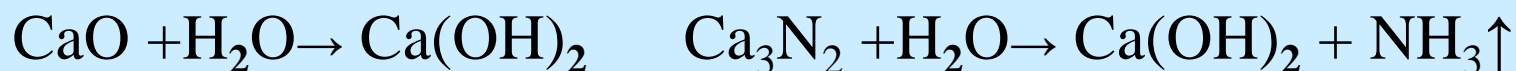


**17-4** 钙在空气中燃烧都生成什么产物？其产物与水反应有何现象？写出反应方程式并加以简单说明。

答：钙在空气中燃烧生成氧化钙和氮化钙



燃烧产物与水反应放出大量热并产生刺激性气味气体





❖ 以食盐为原料，如何制备下列物质？写出反应方程式。

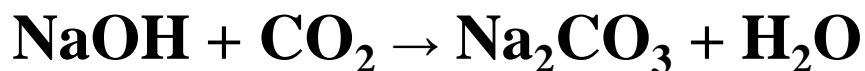


答：电解熔融NaCl制Na    $\text{NaCl(l)} \rightarrow \text{Na(l)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$

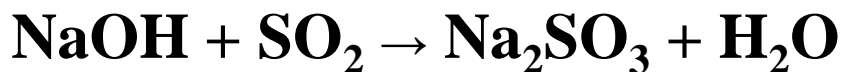
电解NaCl饱和溶液制备NaOH



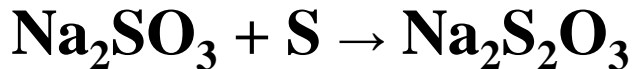
CO<sub>2</sub>通入NaOH溶液制备Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



SO<sub>2</sub>通入NaOH溶液制备Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>



Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液与S共煮制备Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>





❖ 钠和钾化合物的性质基本相同，但一般情况下人们选用钠的化合物而不用钾的化合物，为什么？在何种情况下人们才选用钾的化合物？举例说明。

---

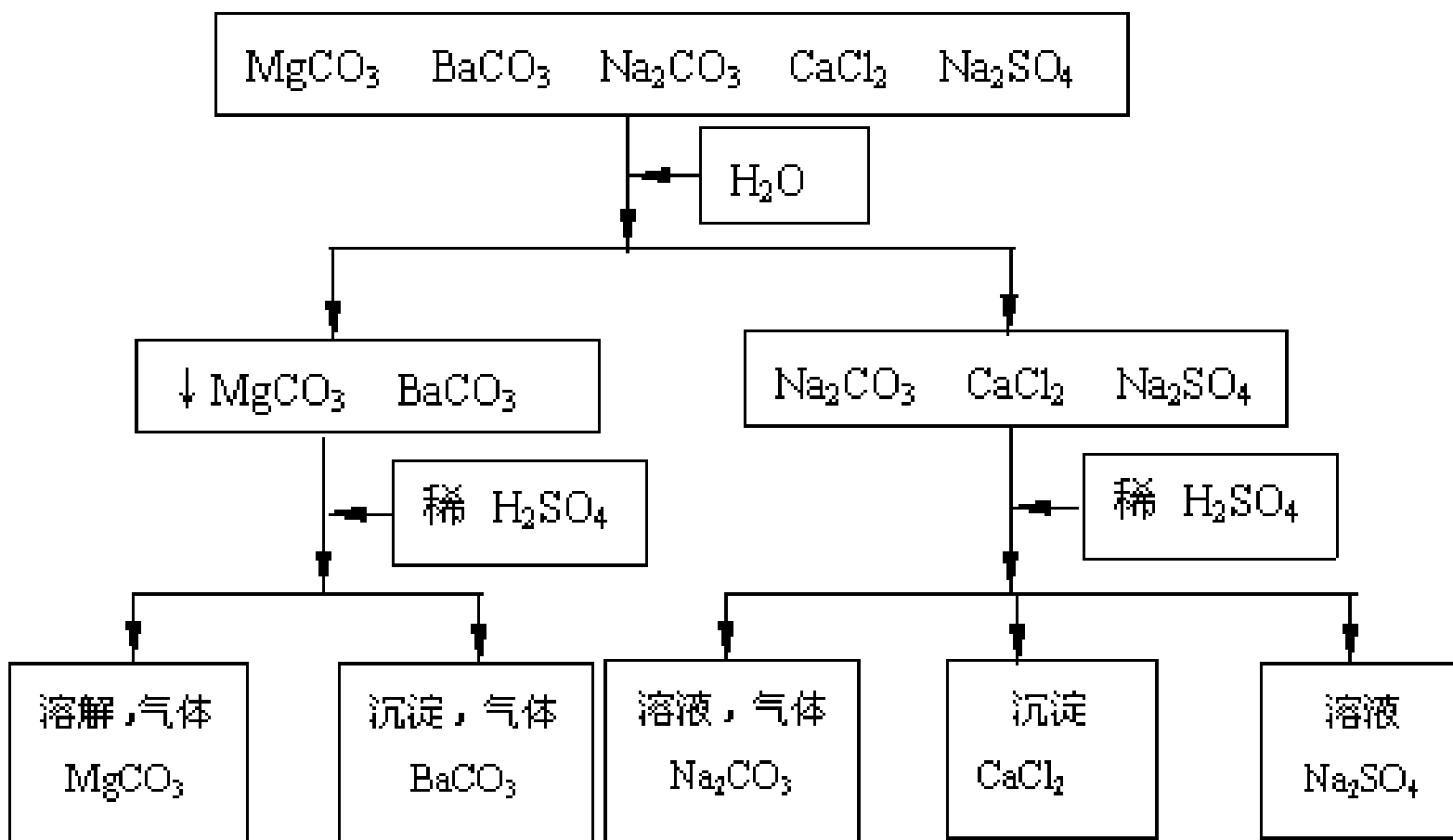
答：钠和钾化合物的性质基本相同，但钠的化合物价格便宜且来源广，所以一般情况下选用钠的化合物而不用钾的化合物。

差异：**吸湿性**----钠的原子和离子半径小，水合热比钾大，故钠的化合物**吸水性强易潮解**，而钾的化合物一般不潮解，所以在作**基准试剂时一般选用钾的化合物**而不用钠的化合物，如分析化学中常用重铬酸钾、邻苯二甲酸氢钾作基准试剂而不用相应的钠盐，**制作炸药时选用硝酸钾**不用硝酸钠等。

**结晶水**---钠盐容易形成结晶水合物。

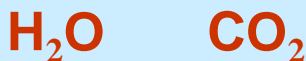
**生理作用不同**----药用的钾和钠的化合物绝对不能混淆使用。

❖ 实验室中有5个无标签的试剂瓶，均盛有白色固体粉末，分别 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、无水 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、无水 $\text{CaCl}_2$ 、无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，如何用化学方法鉴别之？写出反应方程式。





1、在配制氢氧化钠溶液时，发现粒状的氢氧化钠相互粘结，表面被白色粉末覆盖。导致这种变化的两种物质是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。



2、 $\text{BeCl}_2$ 的熔点比 $\text{MgCl}_2$ 的\_\_低\_\_，因为 $\text{Be}^{2+}$ 的半径小，极化力强  
 $\text{BaO}$ 的熔点比 $\text{LiF}$ 的\_\_高\_\_，因为\_\_\_\_\_

都是离子晶体， $\text{BaO}$ 晶格能高。

3、金属钠和镁在空气中燃烧的生成物均溶于水后，产物溶液中除都有氢氧化物外，钠产物溶液中还有\_\_ $\text{H}_2\text{O}_2$ \_\_；镁产物溶液中还有\_\_ $\text{NH}_3$ \_\_。

4、硝酸锶热分解的主要产物是\_\_ $\text{SrO}$ \_\_，其分解反应方程式为\_\_ $2\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons 2\text{SrO} + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$ \_\_



5、能否用 $\text{NaNO}_3$ 做火药原料?

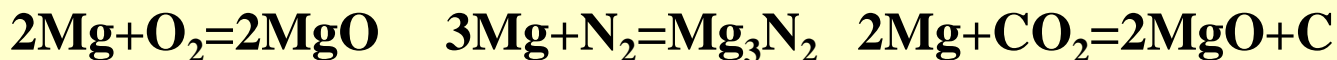
6、能否用 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 直接加热制取无水 $\text{MgCl}_2$ ?

7、在电炉法炼镁时, 要用大量的冷 $\text{H}_2$ 将炉口馏出的蒸气稀释、降温以得金属镁粉。请问能否用空气、氮气或 $\text{CO}_2$ 代替作冷却剂使用?为什么?写出反应方程式.

5、解: 不能,因 $\text{NaNO}_3$ 易吸潮, 制出的火药因吸潮而失效

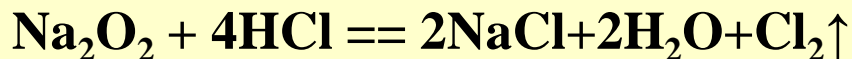
6、解: 不能。要制得无水 $\text{MgCl}_2$ 需在干燥的氯化氢气流中加热脱水。

7、解: 不能。因为电炉法炼镁, 一般是在高温下进行的, 炉口蒸出的镁蒸气温度也相当高, 它能和空气、氮气、 $\text{CO}_2$ 发生化学反应:



8、某一黄色粉末状物质(A), 溶于盐酸中产生具有刺激性气味的黄绿色气体(B)得无色透明溶液, 将此溶液蒸发浓缩得白色晶体粉末(C), 在无色灯焰上灼烧(C), 灯焰呈黄色, (A)、(B)、(C)是何物?写出有关的反应方程式。

8、解: (A)  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (B)  $\text{Cl}_2$  (C)  $\text{NaCl}$

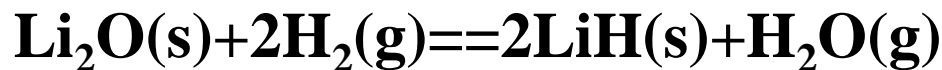




从热力学角度分析，能否用 $\text{H}_2$ 直接还原 $\text{Li}_2\text{O}$ 的方法制备 $\text{LiH}$ ？如何由 $\text{Li}_2\text{O}$ 制备 $\text{LiH}$ ？

---

若用 $\text{H}_2$ 直接作用于 $\text{Li}_2\text{O}$ ，则反应为：

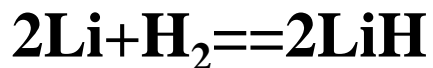
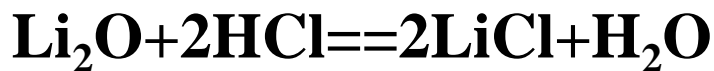


$$\Delta G_f^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1}): \quad -561 \quad \quad 0 \quad \quad -68.6 \quad \quad -237.2$$

$$\Delta G^\ominus = -237.2 - 68.6 \times 2 + 564.1 = 187.0 (\text{kJ mol}^{-1}) > 0$$

可见上述反应在298K时不能自发进行。

由 $\text{Li}_2\text{O}$ 制取 $\text{LiH}$ 可通过以下步骤实现：





设计实验证实白云石中的确含有 $\text{CaCO}_3$ 和 $\text{MgCO}_3$ 。

---

1、将白云石先同盐酸作用，若溶解且有 $\text{CO}_2$ 放出，即证明有 $\text{CO}_3^{2-}$ 存在。

2、将溶液用焰色反应可检出 $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{Ca}^{2+}$ 的焰色反应呈砖红色；此外，在 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 存在下，用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 可使 $\text{CaCO}_3$ 沉淀出来。滤液中可检出 $\text{Mg}^{2+}$ ，在滤液中加入 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 溶液，可析出白色结晶状 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ 沉淀。

也可直接从盐酸溶液中检出 $\text{Mg}^{2+}$ ，在 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 存在下，加入8-羟基喹啉酒精溶液，即有黄绿色晶状沉淀 $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ 析出， $\text{Ca}^{2+}$ 不干扰。