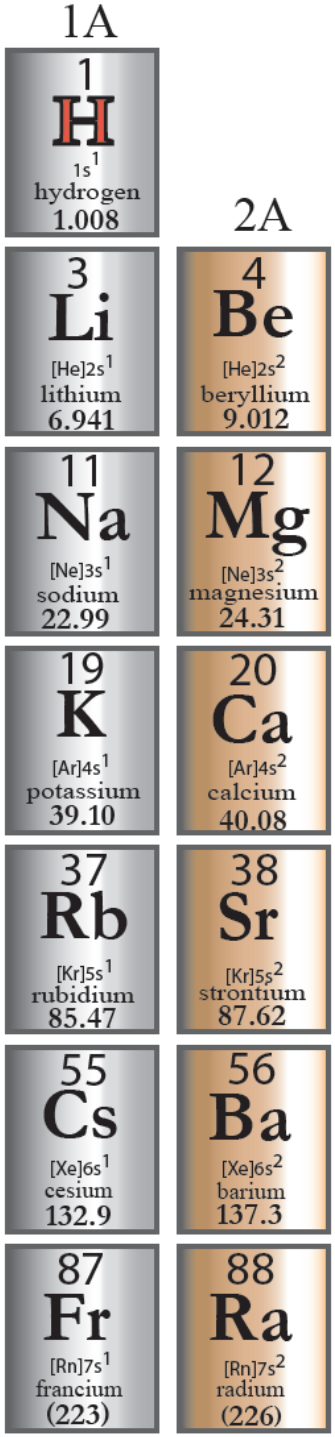
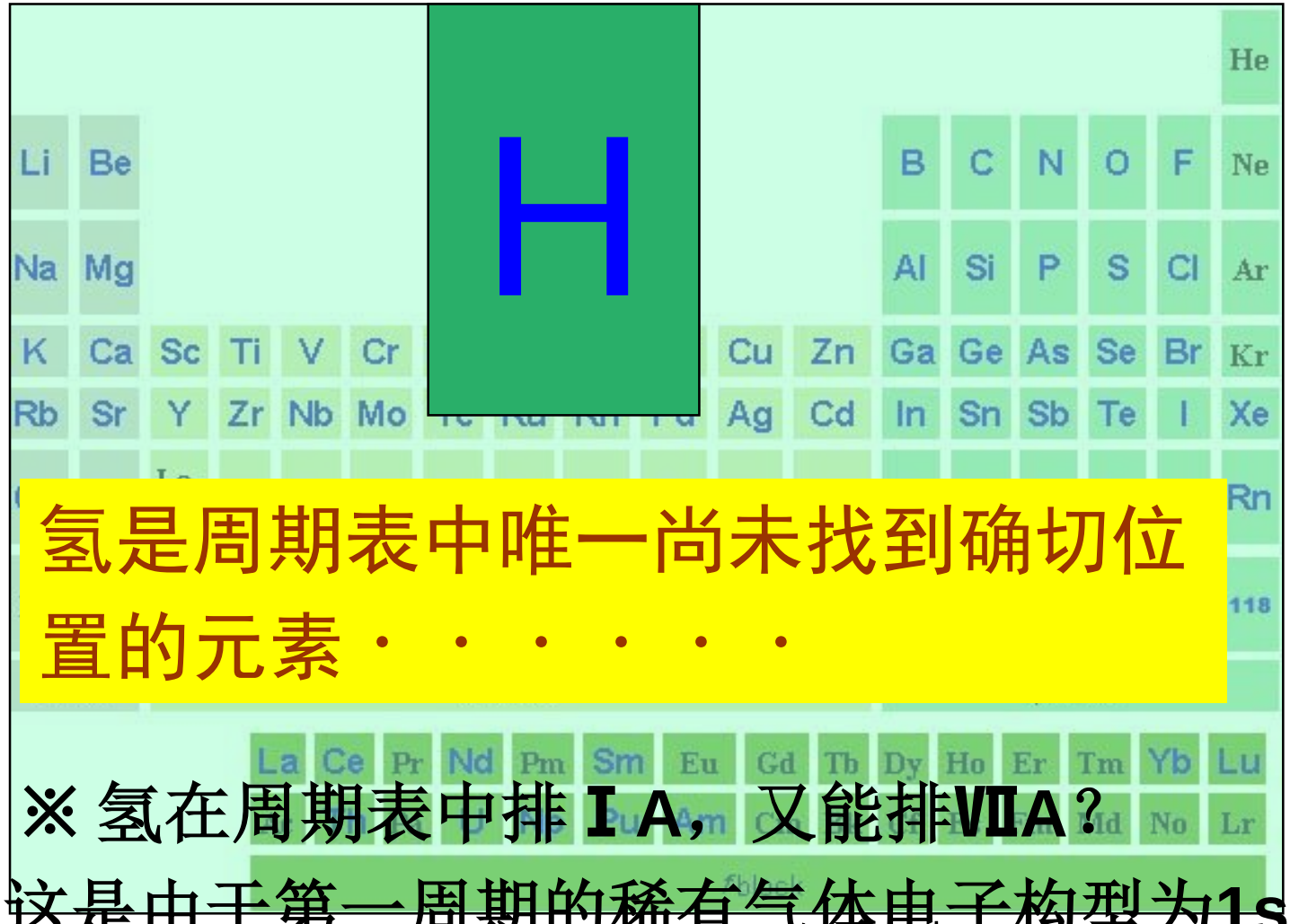


第十一章 氢、碱金属和碱土金属

Chapter 11. Hydrogen, Alkali and Alkali-earth metals

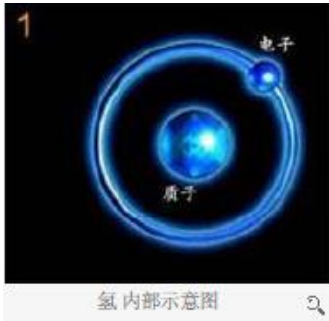
§11-1氢及其化合物（Hydrogen ant its compounds）



※氢在周期表中排ⅠA，又能排ⅦA？

这是由于第一周期的稀有气体电子构型为$1s^2$ 。

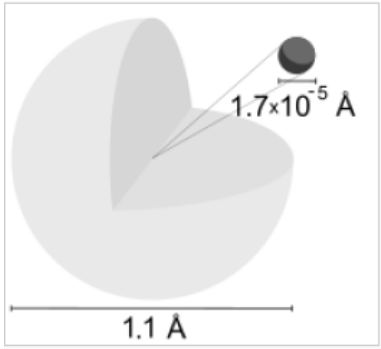
§ 11-1-1 原子氢（Hydrogen atom）



1、氢的同位素（isotope）

(1)

^{1}H	$^{2}D\ (^{2}H)$	$^{3}T\ (^{3}H)$
P	**P+n**	**P+2n**
Protium	**Deuterium**	**Tritium**
氕	氘	氚



主要同位素有3种，此外还有瞬间即逝的 ^{4}H 和 ^{5}H。重氢以重水（D_2O）的形式存在于天然水中，平均约占氢原子总数的 0.016%.

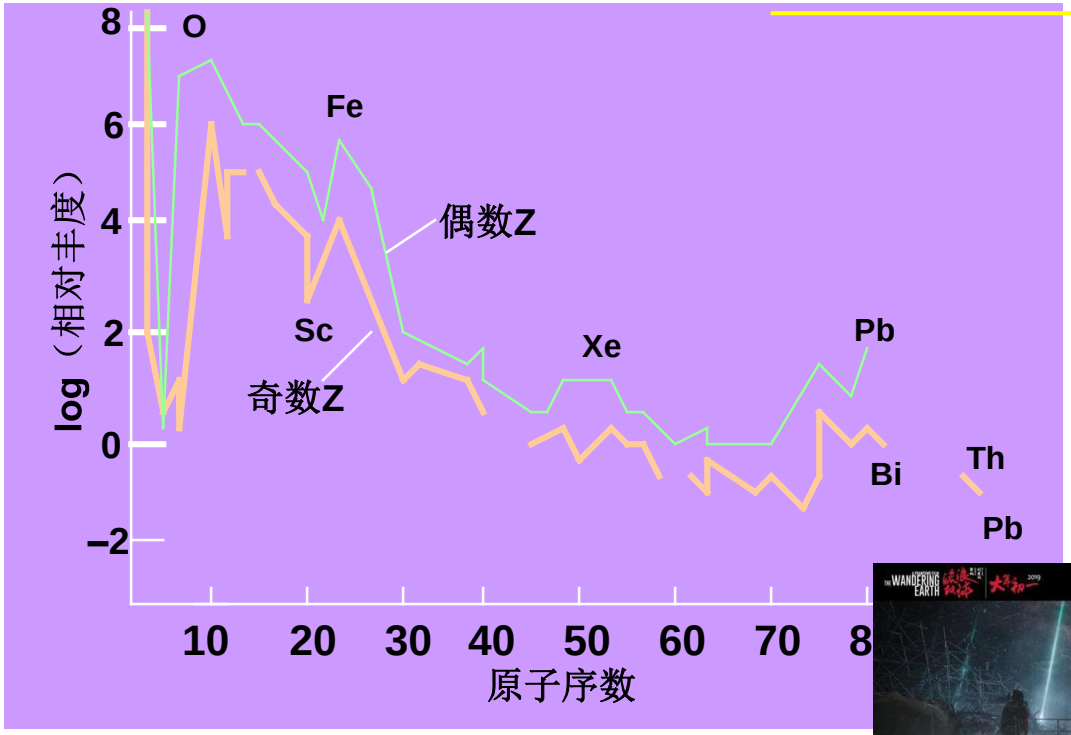
中文名	英文名称	表示方法	符号	说明
氕*(撇)	protium	^{1}H	H	稳定同位素
氘 (刀)	deuterium	^{2}H	D	稳定同位素
氚(川)	tritium	^{3}H	T	放射性同位素

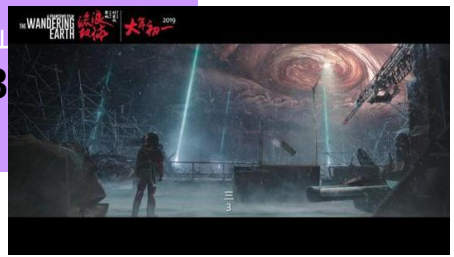
＊ 氕这个名称只在个别情况下使用，通常直接叫氢；氘有时又叫“重氢”.

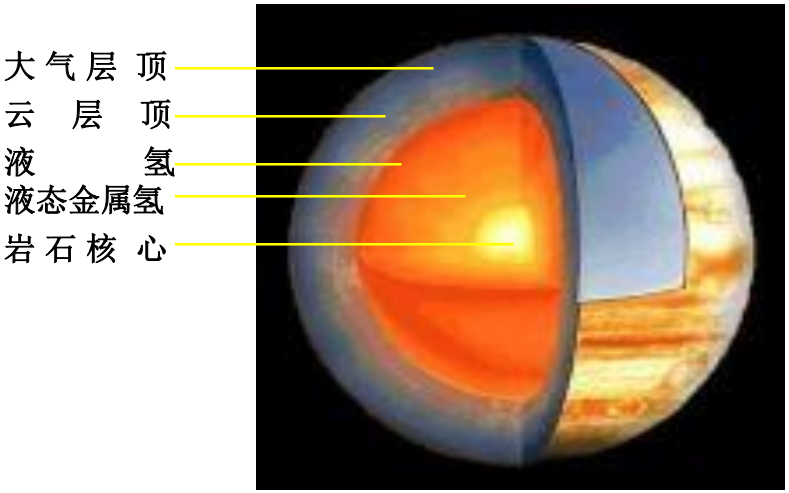
(2) 存在：H:D=6800:1(原子个数)　H:T=1e^{10}:1

氢是宇宙中丰度最高的元素（**75%**），在地球上的丰度排在第**15**位。某些矿物（例如石油、天然气）和水是氢的主要资源，大气中 H_2 的含量很低是因为它太轻而容易脱离地球引力场.

氢的状态	金属氢(s)	液态氢(l)	固态氢(s)
密度/g·dm^{-3}	0.562	0.071	0.089



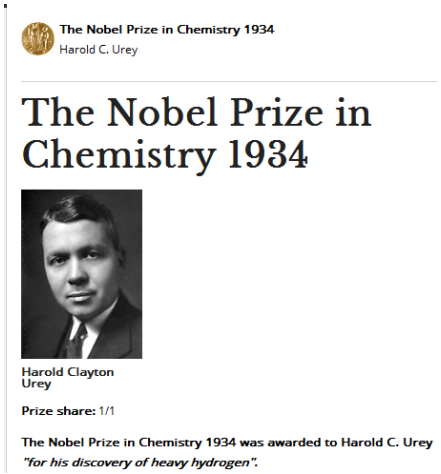




根据先锋飞船探测得知，木星大气含氢82%，氦17%，其它元素<1%.

发　现

- 早在16世纪，瑞士的一名医生就发现了氢气。他说：“把铁屑投到硫酸里，就会产生气泡，像旋风一样腾空而起。”他还发现这种气体可以燃烧。
- 16世纪末期，瑞士化学家巴拉采尔斯把铁放在硫酸中，铁片和硫酸发生反应，放出许多气泡——氢气。
- 17世纪时又有一位医生发现了氢气。那时人们的智慧被一种虚假的理论所蒙弊，认为不管什么气体都不能单独存在，既不能收集，也不能进行测量。
- 1766年：氢才被英国科学家亨利·卡文迪什（Henry Cavendish）确定为化学元素，当时称为可燃空气，并证明它在空气中与氧气燃烧生成水。
- 1785年：法国化学家拉瓦锡（Antoine Lavoisier）证明氢是一种单质并给它命名为Hydro-gen（水之源）。
- 1931年底：哈罗德·克莱顿·尤里(Harold Clayton Urey)发现氘。
- 1934年：在尤里发现氘之后的第3年，他被授予诺贝尔化学奖（41岁）。



2、单质氢（Simple substance of hydrogen）

	H_2	D_2	H_2O	D_2O
标准沸点/℃	–252.8	–249.7	100.00	101.42
平均键焓/ kJ•mol^{-1}	436.0	443.3	463.5	470.9

H_2O 和 D_2O 之间沸点的差异反映了O· · ·H —O 氢键不如O· · ·D—O氢键强. 相同化学环境下，键焓的差别在很大程度上是由零点能的差别引起的。零点能低时键焓相对比较高，零点能高时键焓相对比较低。

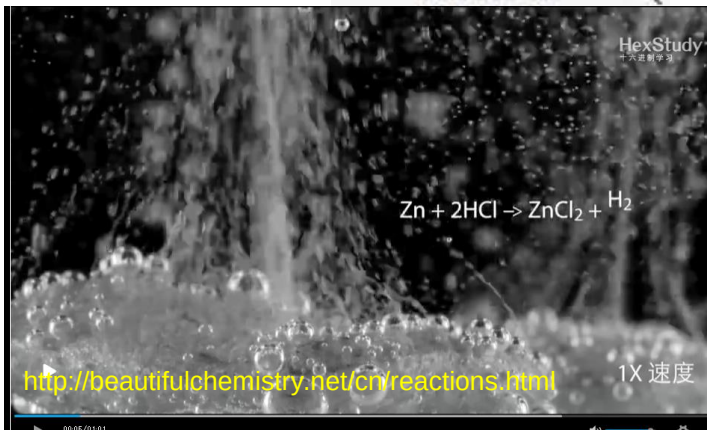
氢同位素造成的性质差别大得足以找到某些实际应用. 例如，由于D_2O中D–O键的键焓相对比较高，电解速率应当低于H_2O，其结果是在电解水而得到的残液中得以富集.

制备（preparation）

1. H_2:

(1) 实验室：

$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2 \uparrow$$



实验室制氢气中杂质来源与除去方法

H_2S	锌中含微量 ZnS	$H_2S + Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow PbS + 2H_3O^+$
AsH_3	锌和硫酸中含微量As	$AsH_3+3Ag_2SO_4+3H_2O \rightarrow 6Ag+H_3AsO_3+3H_2SO_4$
SO_2	锌还原 H_2SO_4 产生	$SO_2 + 2KOH \rightarrow K_2SO_3 + H_2O$

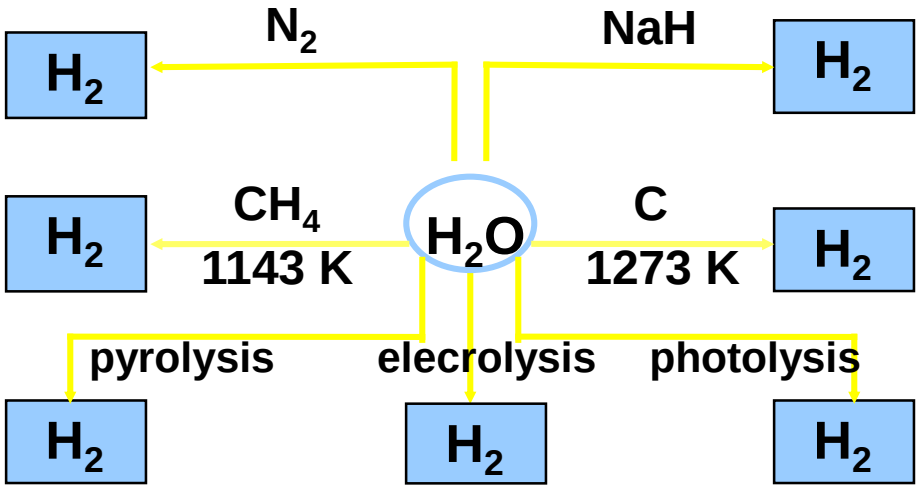
制备（preparation）

(2)工业上： a.电解(OH中) $2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^-$

$4OH^- - 4e \longrightarrow O_2 + 2H_2O$

b.水煤气法 $C + H_2O = H_2(g) + CO(g)$

c.烃裂解 $CH_4 \longrightarrow C + H_2$



(每年估计达 $500\times10^9 m^3$)

(3)在野外工作时，利用硅的两性和碱反应

$$Si + 2NaOH + 2H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$

当今制氢最经济的原料是煤和以甲烷为主要成分的天然气，而且都是通过与水（最廉价的氢资源）的反应实现的。

水蒸气转化法

$$CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow{1\,273\ K} 3\ H_2(g) + CO(g)$$

其中产物氢的三分之一来自水.

水煤气反应

$$C\ (s) + H_2O(g) \xrightarrow{1\,273\ K} H_2(g) + CO(g)$$

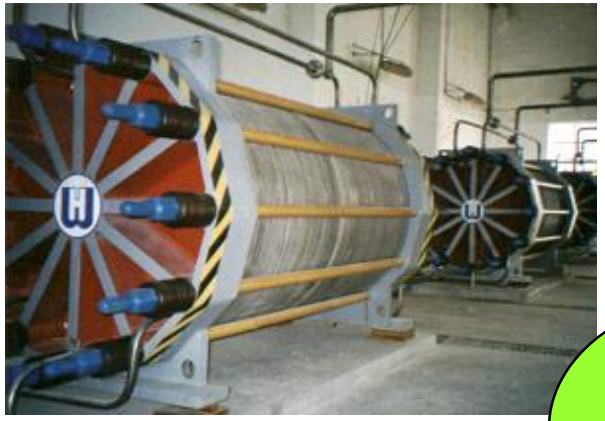
其中产物氢的百分之百来自水.

$H_2(g) + CO(g)$ 就是水煤气，可做工业燃料，使用时不必分离。但若为了制氢，必须分离出CO。

- 可将水煤气连同水蒸气一起通过红热的氧化铁催化剂， CO变成 CO_2，然后在 2×10^6 下用水洗涤 CO_2 和 H_2 的混合气体，使 CO_2 溶于水而分离出 H_2.

$$CO + H_2 + H_2O(g) \xrightarrow[>\,723\ K]{Fe_2O_3} CO_2 + 2\ H_2$$

我国已建成大型制氢设备



大容量电解槽体

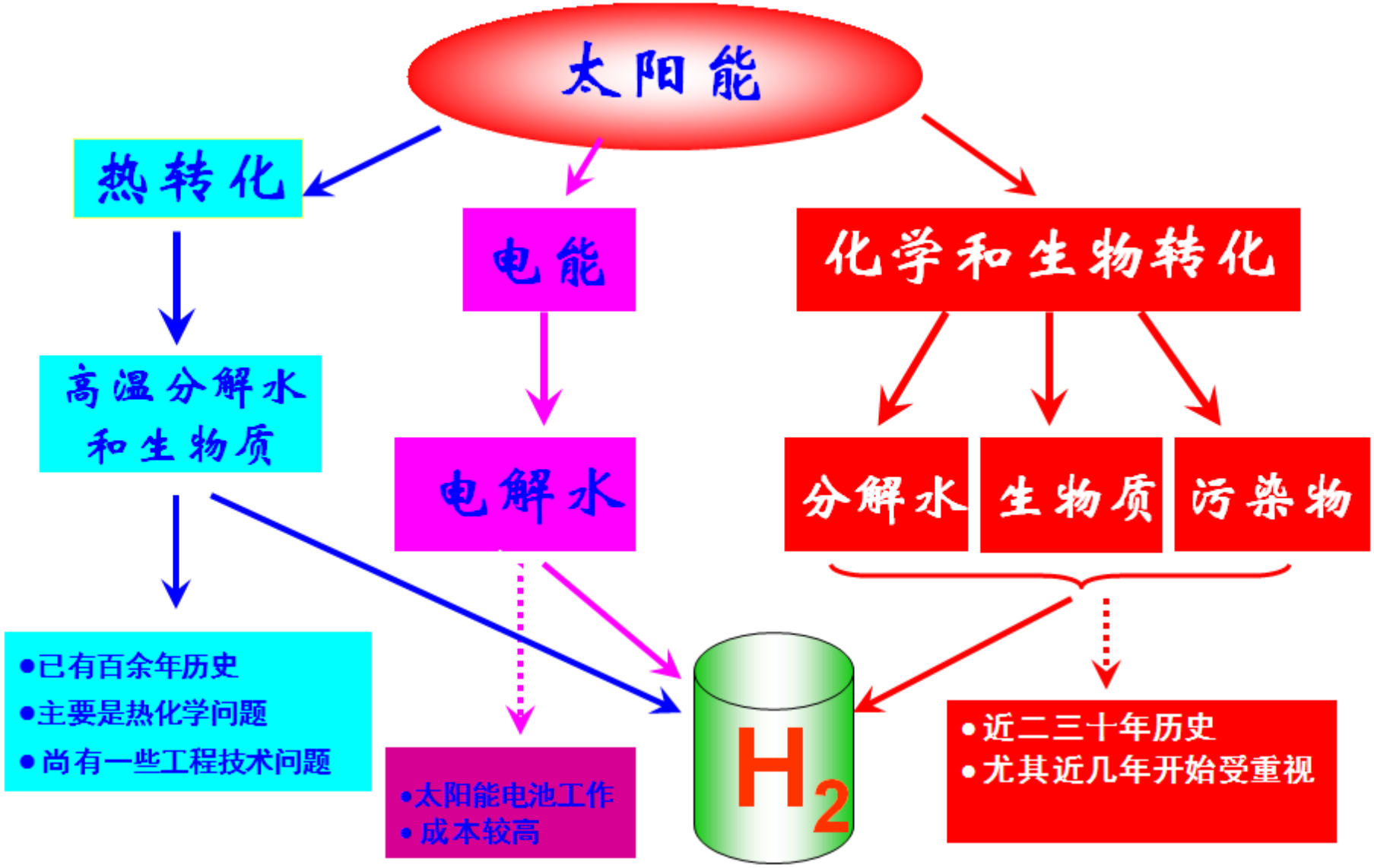
大型制氢站

H_2

氢气纯化装置

氢气储罐群

太阳能制氢


太阳能
热转化
电能
化学和生物转化
高温分解水和生物质
电解水
分解水
生物质
污染物
•已有百余年历史
•主要是热化学问题
•尚有一些工程技术问题
•太阳能电池工作
•成本较高
H2
•近二三十年历史
•尤其近几年开始受重视

➢ 太阳能光催化分解水制氢

三(2,2’—联吡啶) 合钌(Ⅱ) (Cat) $\xrightarrow[\text{光能}]{h\nu}$ Cat*(已活化)

$$2(Cat^*) + H_2O \longrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 + 2(Cat)$$

Letters to Nature

Nature **238**, 37-38 (7 July 1972) | doi:10.1038/238037a0; Received 13

Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode

AKIRA FUJISHIMA* & KENICHI HONDA†

1. *Department of Applied Chemistry, Kanagawa University, Yokohama
2. †Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Roppongi, Tokyo

ALTHOUGH the possibility of water photolysis has been investigated by many workers, a useful method has only now been developed. Because water is transparent to visible light it cannot be decomposed directly, but only by radiation with wavelengths shorter than 190 nm (ref. 1).

Top

ELECTROCHEMICAL PHOTOLYSIS OF WATER AT A SEMICONDUCTOR ELECTRODE

作者: FUJISHIMA, A; HONDA, K

NATURE 卷: 238 期: 5358 页: 37-+ 出版年: 1972

被引频次: 11,890 (来自所有数据库)

使用次数

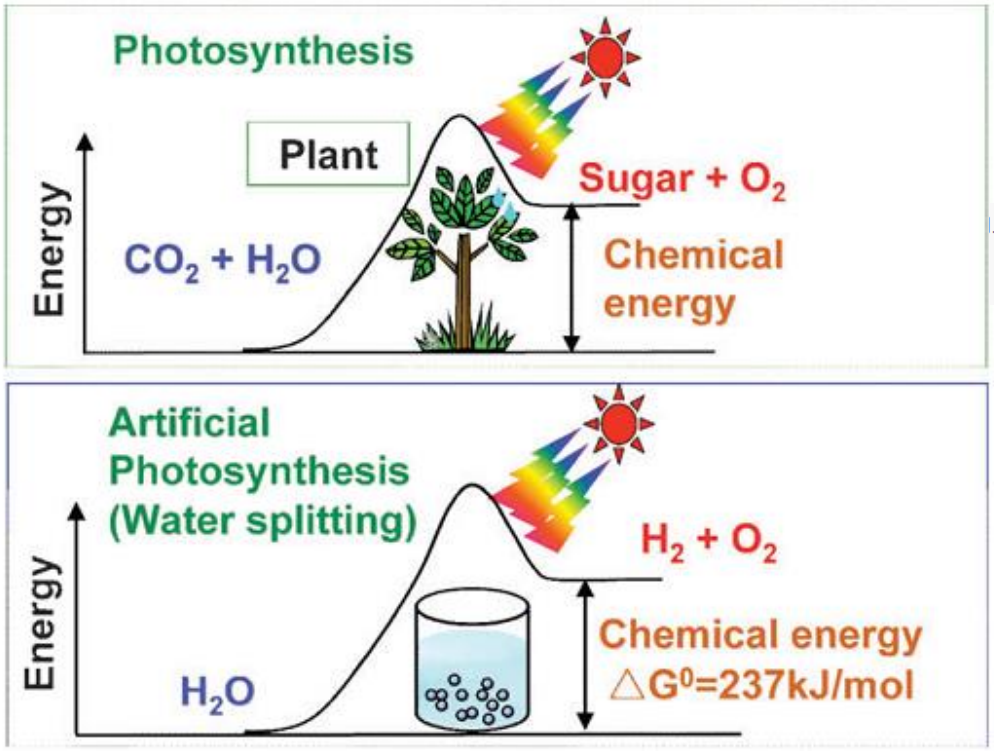
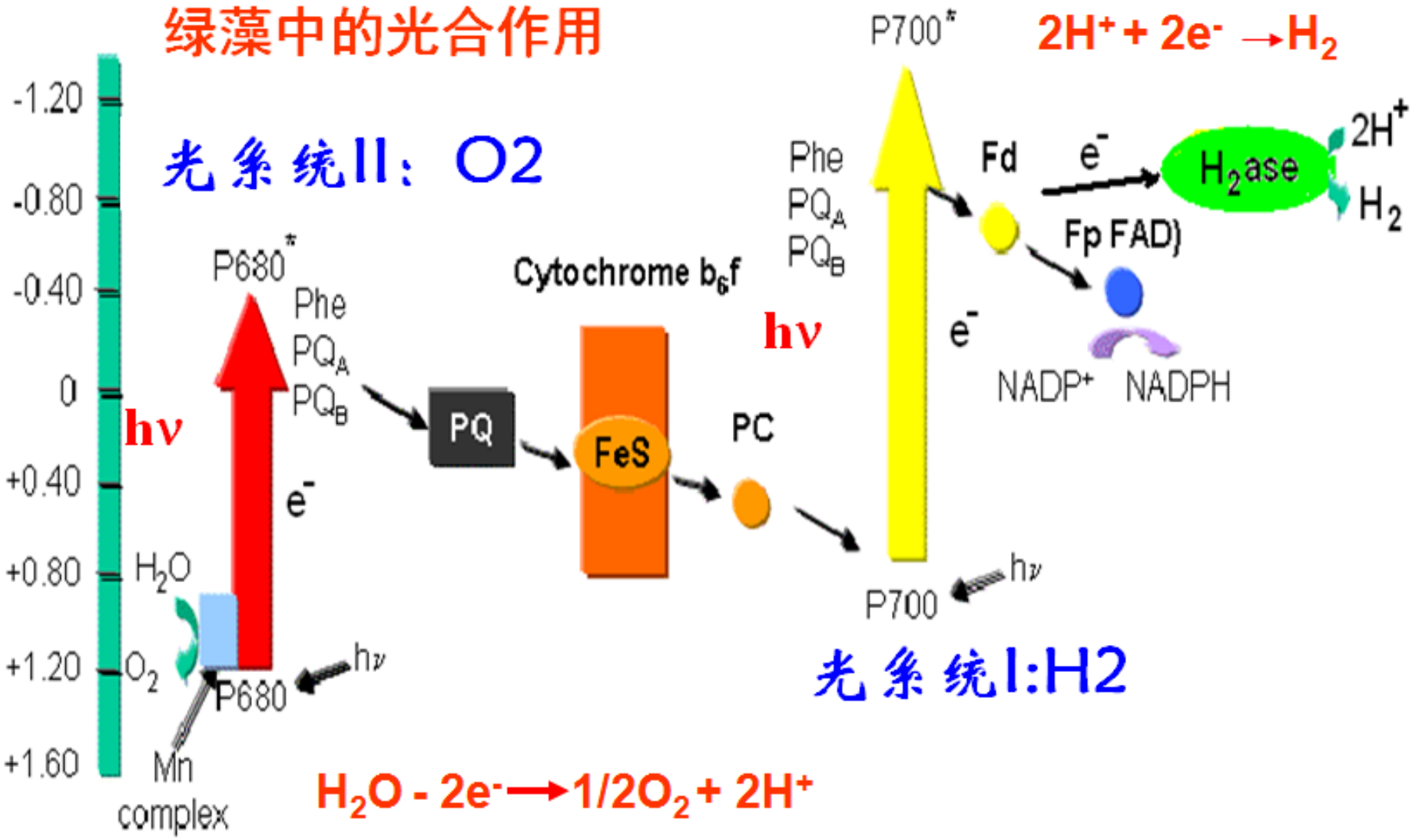


Fig. 2 Photosynthesis by green plants and photocatalytic water splitting as an artificial photosynthesis.

日本有人把太阳能电池板与水电解槽连接在一起，电解部分的材料在产生氢气一侧使用钼氧化钴，产生氧气一侧则使用镍氧化钴。使用1平方米太阳能电池板和100毫升电解溶液，每小时可制备氢气 20 升，纯度为 99.9%.

➢ 太阳能利用的生物光合过程

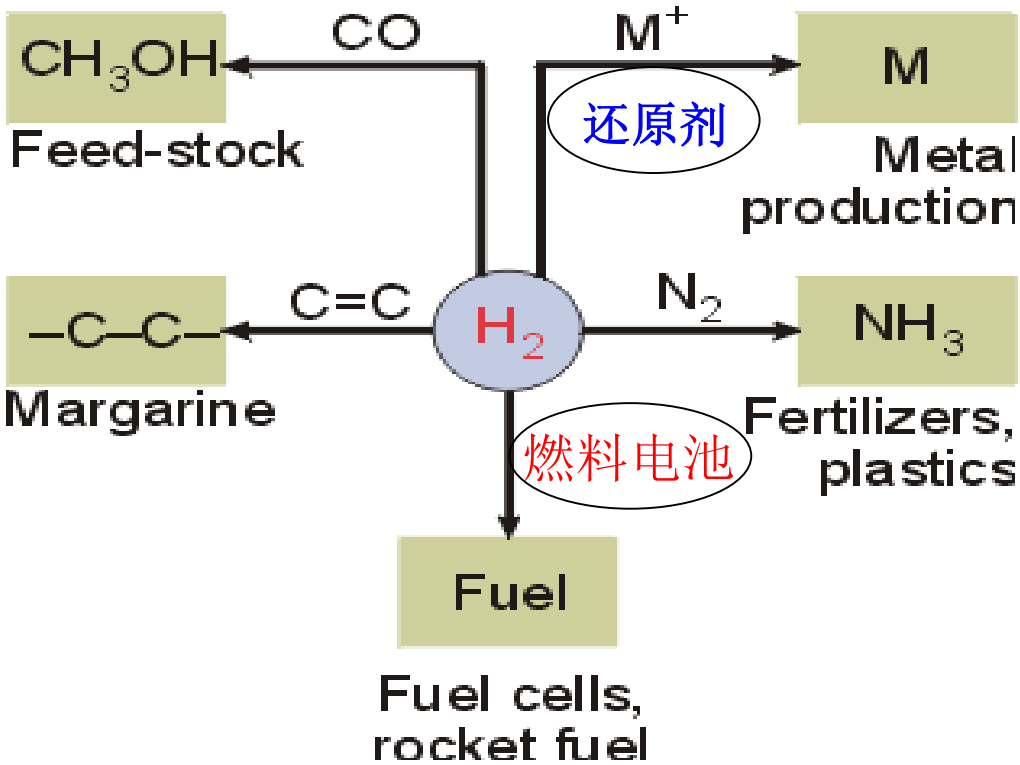


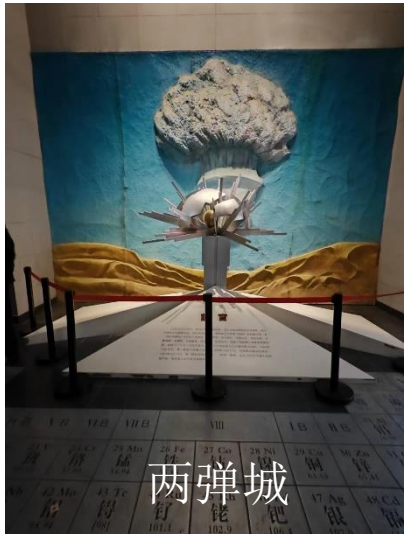
纯化（purification）

方法	基本原理	适用原料气	制得的氢气纯度（%）	适用规格
高压催化法	氢与氧发生催化反应而除去氧	含氧的氢气，主要为电解法制得的氢气	99.999	小
金属氢化物分离法	先使氢与金属形成金属氢化物后，加热或减压使其分解	氢含量较低的气体	>99.9999	中小
高压吸附法	吸附剂选择吸附杂质	任何含氢气体	99.999	大
低温分离法	低温下使气体冷凝	任何含氢气体	90~98	大
钯合金薄膜扩散法	钯合金薄膜对氢有选择渗透性，而其他气体不能透过	氢含量较低的气体	>99.9999	中小
聚合物薄膜扩散法	气体通过薄膜的扩散速率不同	炼油厂废气	92~98	小

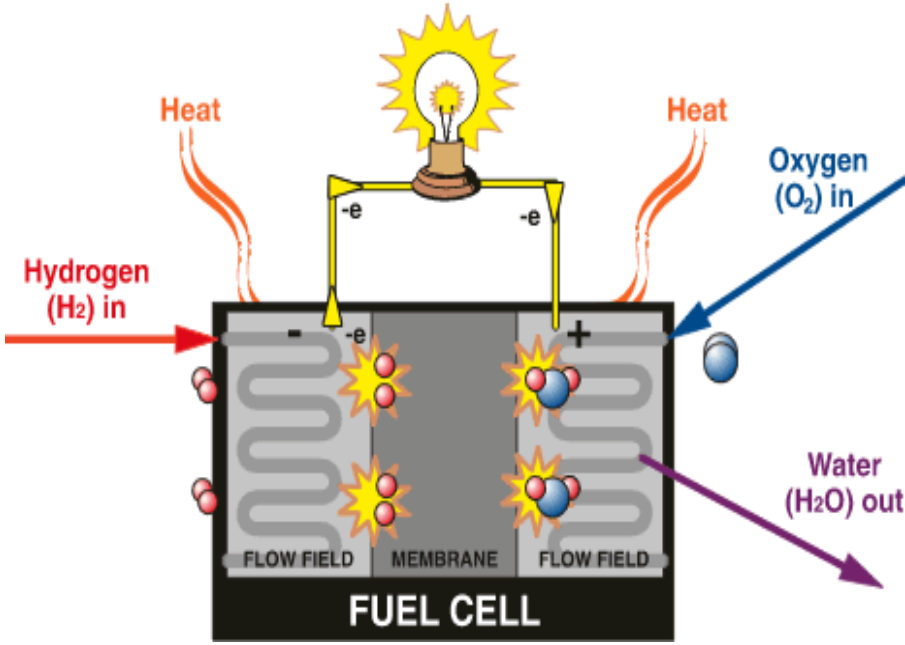
http://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%B0%A2

H_2用途





燃　料	燃烧值/kJ·kg^{-1}
氢　气（H_2）	120918
戊硼烷（B_5H_9）	64183
戊　烷（C_5H_{12}）	43367



氢能源—21世纪的清洁能源

优点：氢燃烧速率快，反应完全。氢能源是清洁能源，没有环境污染，能保持生态平衡.

- 目前，已实验成功用氢作动力的汽车，有望未来能投入实用。
- 氢作为航天飞机的燃料已经成为现实，有的航天飞机的液态氢储存罐有近 1 800 m^3的液态氢 。

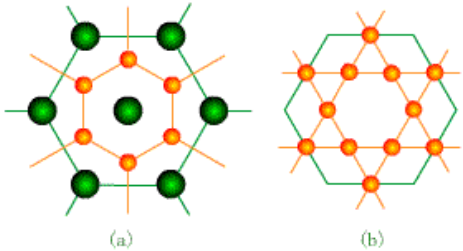
氢燃料动力飞机 [2]

采用氢燃料电池的德国海军212A型潜艇

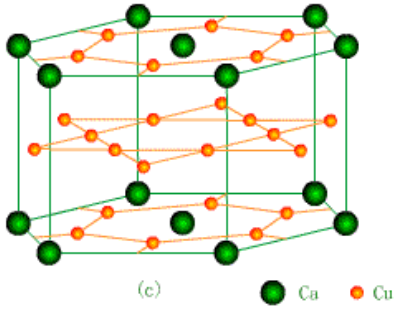
- 氢能源研究面临的三大问题：
  - *氢气的发生（降低生产成本）*
  - *氢气的储存*
  - *氢气的输送（利用）*

储氢材料(hydrogen storage materials)

能可逆地吸收和释放氢气的材料。

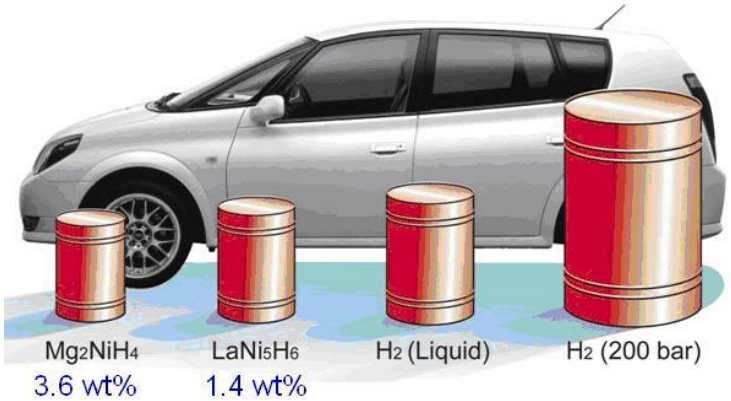


- 金属钯：1体积钯能溶解几百体积的氢气（太贵）；
- 储氢合金：
  - Mg-Ni、La-Ni、Fe-Ni
  - 镧镍金属间化合物：$LaNi_5$ ($CaCu_5$结构)
  - 铁基合金，如TiFe、$Ti(Fe_{1-x}Mn_x)$、$Ti(Fe_{1-x}Ni_x)$ 等；
  - 镁基合金,如Mg_2Cu、Mg_2Ni等。



$$LaNi_5 + 3H_2 \longrightarrow LaNi_5H_6 + Q$$

- 复合氢化物：
  - $[AlH_4]^-$或$[AlH_6]^{3-}$
  - $LiBH_4$
  - $NaBH_4$



ref.: 翟峰，赵志远，赵晓堃，王多，《储氢材料概述》

新型储氢材料（物理吸附）

➢ 纳米材料：

◆ 纳米碳材料：纳米石墨纤维（GNF）、多壁碳纳米管（MWNT）、单壁碳纳米管（SWNT）

◆ 无机纳米管：BN; TiS_2; MoS_2

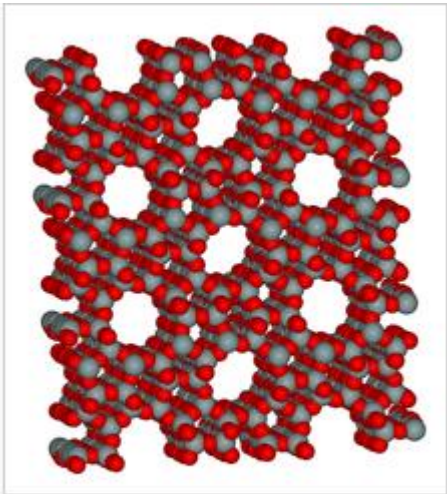
Sample	Storage capacity (weight %)	Initial mass (mg)	Final mass (mg)	Residual H_2 storage (%)
1	2.4	480.1	482.6	21.2
2	2.8	501.3	504.9	24.9
3	4.2	492.7	497.4	21.7

SCIENCE VOL 286 5 NOVEMBER 1999
REPORTS

Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature

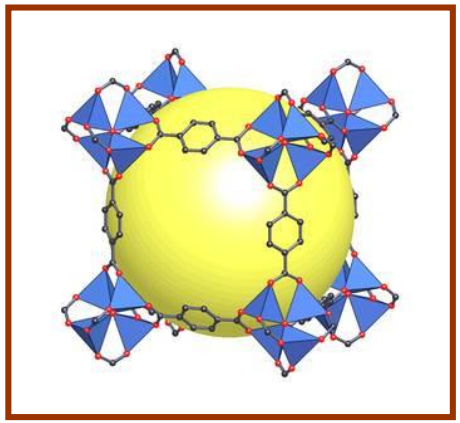
C. Liu,[1] Y. Y. Fan,[1] M. Liu,[1] H. T. Cong,[2] H. M. Cheng,[1*] M. S. Dresselhaus,[3*]

➢ 沸石（zeolite）：



The microporous molecular structure of a zeolite, ZSM-5

➢ 金属有机骨架化合物（Metal-Organic Framework, MOF）



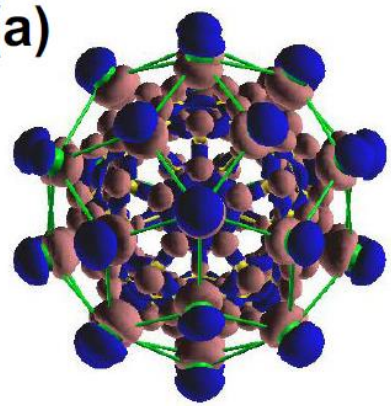
ref.: 翟峰，赵志远，赵晓堃，王多，《储氢材料概述》

PRL 100, 206806 (2008) PHYSICAL REVIEW LETTERS week ending 23 MAY 2008

Calcium as the Superior Coating Metal in Functionalization of Carbon Fullerenes for High-Capacity Hydrogen Storage

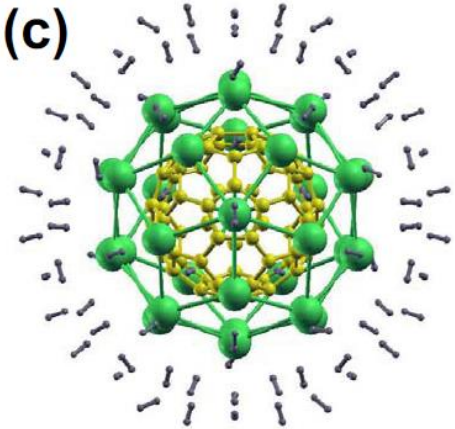
Mina Yoon,[1,2] Shenyuan Yang,[3,2] Christian Hicke,[4] Enge Wang,[3] David Geohegan,[1] and Zhenyu Zhang[1,2]
[1]*Materials Science and Technology Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831, USA*
[2]*Department of Physics and Astronomy, The University of Tennessee, Knoxville, Tennessee 37996, USA*
[3]*International Center for Quantum Structures and Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*
[4]*Department of Physics and Astronomy, Michigan State University, East Lansing, Michigan 48823, USA*
(Received 6 December 2007; published 22 May 2008)

(a)



$Ca_{32}C_{60}$

(c)



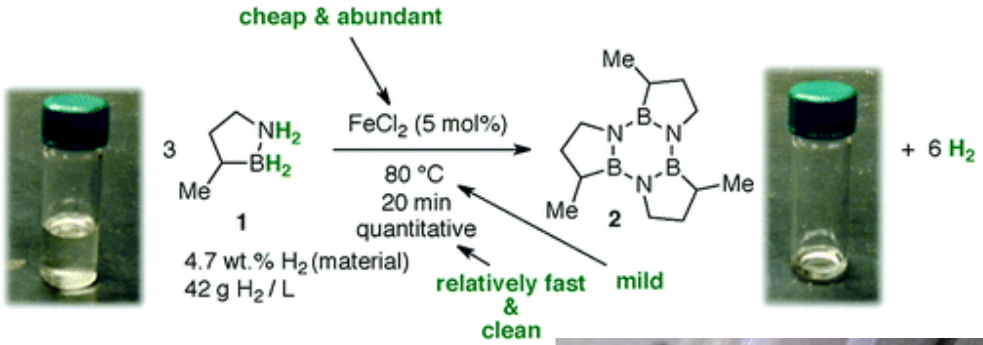
$92H_2$-$Ca_{32}C_{60}$

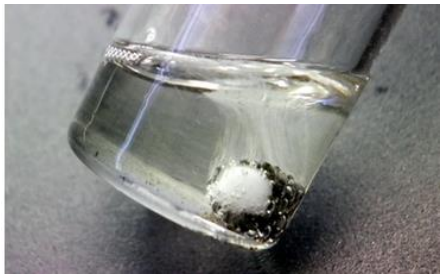
hydrogen uptake: 8.4 wt%

JACS JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY COMMUNICATION pubs.acs.org/JACS

A Single-Component Liquid-Phase Hydrogen Storage Material

Wei Luo, Patrick G. Campbell, Lev N. Zakharov, and Shih-Yuan Liu*
Department of Chemistry, University of Oregon, Eugene, Oregon 97403-1253, United States





Tritium, D_2O的制备

(2) Tritium是半衰期为12.6年的β放射性衰变体。

$^{3}_{1}T \longrightarrow {}^{3}_{2}He + \beta^{-}$ 通常只有核反应才能获得T

例如： $^{6}_{3}Li + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{3}_{1}T$

$^{14}_{3}N + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{3}_{1}T$

(3) $H_2S + D_2O \longleftrightarrow D_2S + H_2O$ 来获得纯重水

也可以用电解法来富集D_2O

2. Properties:

(1) Physical properties:

H_2：极难溶于水和有机溶剂，可以贮存在金属(Pt、Pd)和合金($LaNi_5$)中。

固态氢（黑色）又称为金属氢：

在晶格质点上为质子，而电子为整个晶体共享，所以这样的晶体具有导电性，固态氢是六方晶格。

物理性质	
颜色	无色
状态	气体
密度	(0 °C, 101.325 kPa) 0.08988 g/L
熔点	14.01 K, -259.14 °C, -434.45 °F
沸点	20.28 K, -252.87 °C, -423.17 °F
三相点	13.8033 K (-259°C), 7.042 kPa
临界点	32.97 K, 1.293 MPa
熔化热	(H_2) 0.117 $kJ \cdot mol^{-1}$
汽化热	(H_2) 0.904 $kJ \cdot mol^{-1}$
比热容	(25 °C) (H_2) 28.836

(2) Chemical properties:

a. 成键特点：电子构型为 $1s^1$，即可以放在ⅠA族，但第一电离势高于碱金属的第一电离势；也可放在ⅦA族。

b. 化合反应：与金属：$2Na + H_2 = 2NaH$

$Ca + H_2 = CaH_2$

与非金属：$H_2 + F_2 = 2HF$

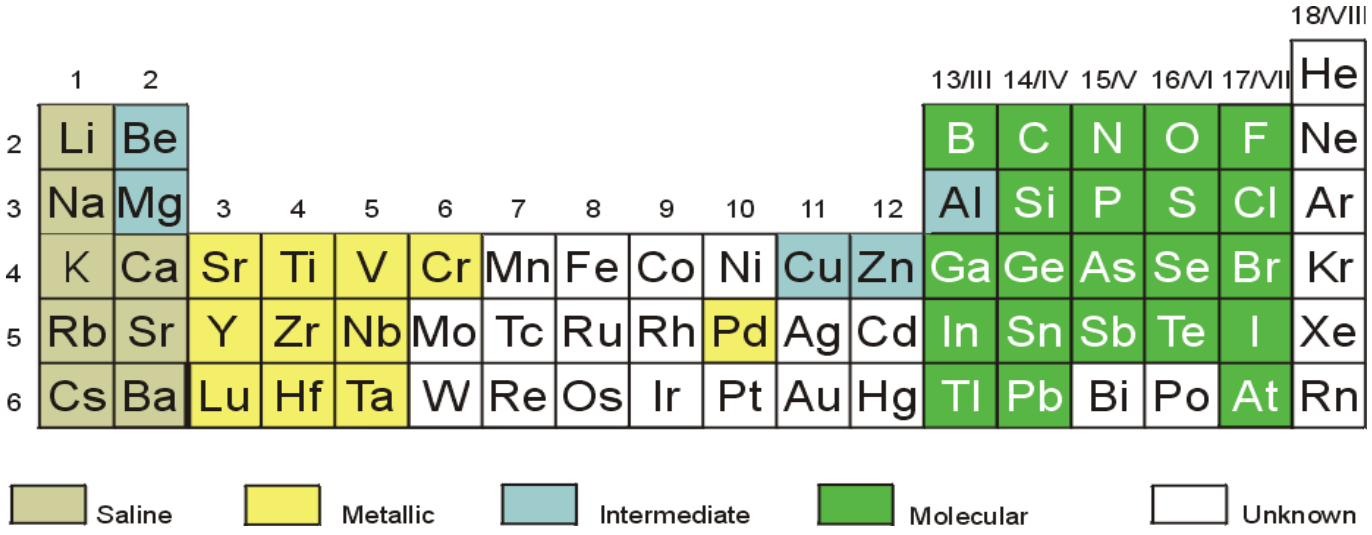
c. 还原反应：$CuO + H_2 = Cu + H_2O$

$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$

§ 11-1-2 氢化物（Hydrides）

- 离子型氢化物 （ionic or salt-like hydrides）
  - **氢原子得到1个电子成H^-**
- 金属型或过渡性氢化物（metallic or transition hydrides）

- 共价型氢化物（covalent hydrides）
  - **氢原子与其它电负性不大的非金属原子通过共价键结合**



1、二元氢化物的合成

(1) 元素直接化合 $2E + H_2(g) \longrightarrow 2\,EH$

例如，$2Li(l) + H_2(g) \longrightarrow 2LiH(s)$

(2) Brønsted 碱的加合质子 $E^- + H_2O(ag) \longrightarrow EH + OH^-$

例如，$Li_3N(s) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 3Li(OH)\,(ag) + NH_3(g)$

(3) 卤化物或拟卤化物与氢化物之间的复分解

$$E'H + EX \longrightarrow E'X + EH$$

例如，$LiAlH_4 + SiCl_4 \longrightarrow LiAlCl_4 + SiH_4$

※ 工业上用第(1)种方法合成放能化合物，然而某些情况下需要采取强化条件(高压、高温和催化剂)以克服不利的动力学因素。采取第(2) 和(3)种方法，以避免强化条件带来的麻烦。

※ 后两类方法也可用来制备吸能化合物。

2、氢化物的热力学

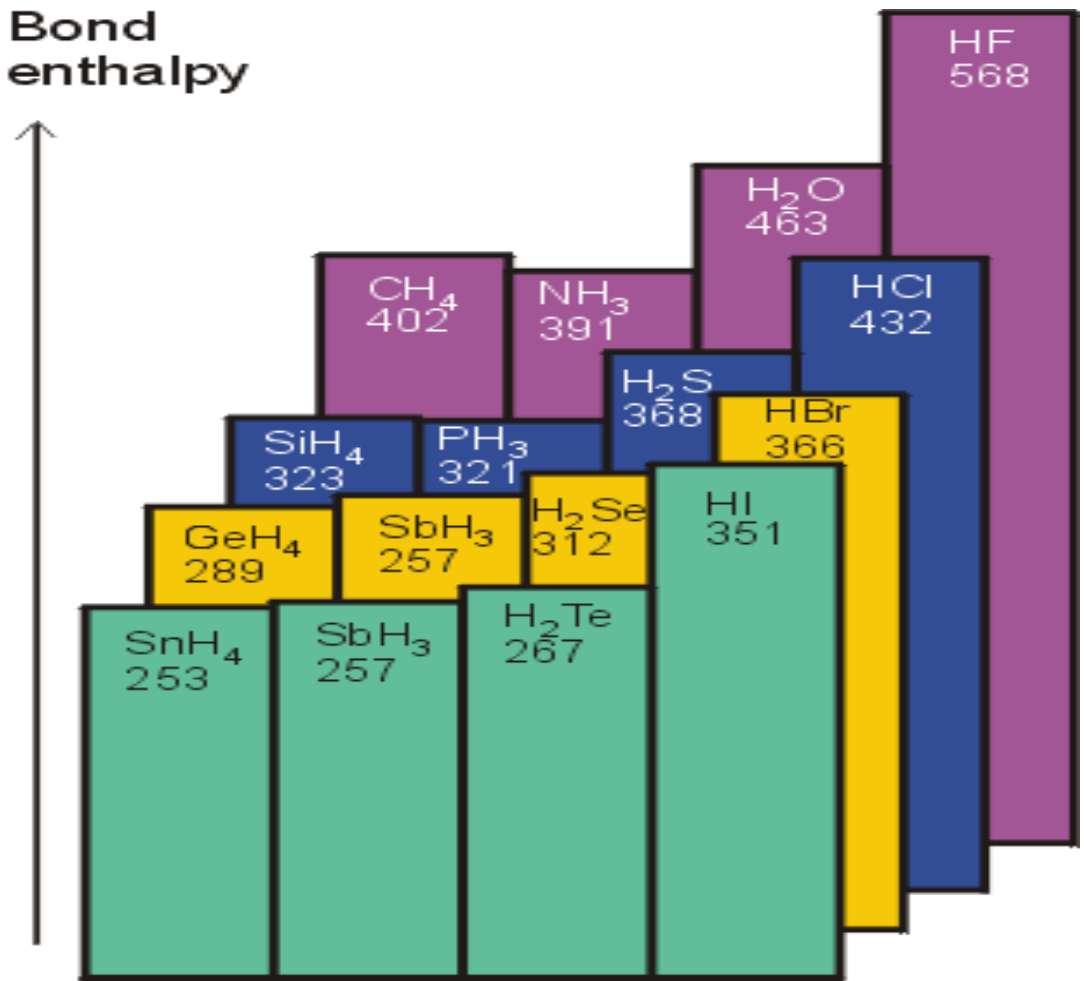
(1) 二元氢化物的标准生成自由能 ΔG^{θ}_{m} 是判断氢与其它元素直接化合反应的重要判据, ΔG^{θ}_{m}为正值的氢化物都不能由简单的反应合成。

s 区和 ***p*** 区元素二元氢化合物的 $\Delta_f H^{\theta}_{m}$ / kJ•mol^{-1} (298 K)

1	2	13	14	15	16	17
LiH(s)	BeH_2(s)	B_2H_6(g)	CH_4(g)	NH_3(g)	H_2O(l)	HF(g)
–68.4	+20.0	+86.7	– 50.7	– 16.5	– 237.1	– 273.2
NaH(s)	MgH_2(s)	AlH_3(s)	SiH_4(g)	PH_3(g)	H_2S (g)	HCl (g)
–33.5	–35.9	–1.0	+56.9	+13.4	– 33.6	– 95.3
KH(s)	CaH_2(s)	GaH_3	GeH_4(g)	AsH_3(g)	H_2Se (g)	HBr (g)
–36.0	–147.2	>0	+113.4	+68.9	+15.9	– 53.5
RbH(s)	SrH_2(s)		SnH_4(g)	SbH_3(g)	H_2Te (g)	HI (g)
–30.0	–141.0		+188.3	+147.8	>0	+1.7
CsH(s)	BaH_2(s)					
–32.0	–140.0					

(2) 分子型氢化物由上而下稳定性降低的趋势与其平均键焓 (kJ · mol^{-1}) 有关。

⇒ 较重元素形成较弱的键 ⇐ 相对密实的 H_{1s} 轨道与较松散的重元素 *s* 和 *p* 轨道重叠能力比较差.



3、离子型氢化物（M^+H^-）：

碱金属(Li, Na, K, Rb, Cs)、碱土金属(Ca, Sr, Ba, Ra) + H

(1) 电正性高的 *s* 区金属离子型氢化物是非挥发性，不导电并具有明确结构的晶形固体。例如 MH 均为 NaCl 型。

(2) H^-的半径在 126pm (LiH) 与 154pm（CsH）之间，如此大的变化幅度说明原子核对核外电子的控制较松弛。H^- 与 X^- 所带电荷相同，半径（134-154 pm）介于 F^-(133 pm)与 Cl^- (181 pm)之间。 因此才显示出 NaCl 型。

(3) H^-存在的重要化学证据：电解其与碱金属的熔融物，阳极放H_2：

$$2\ H^- \rightarrow H_2 + 2e^-$$

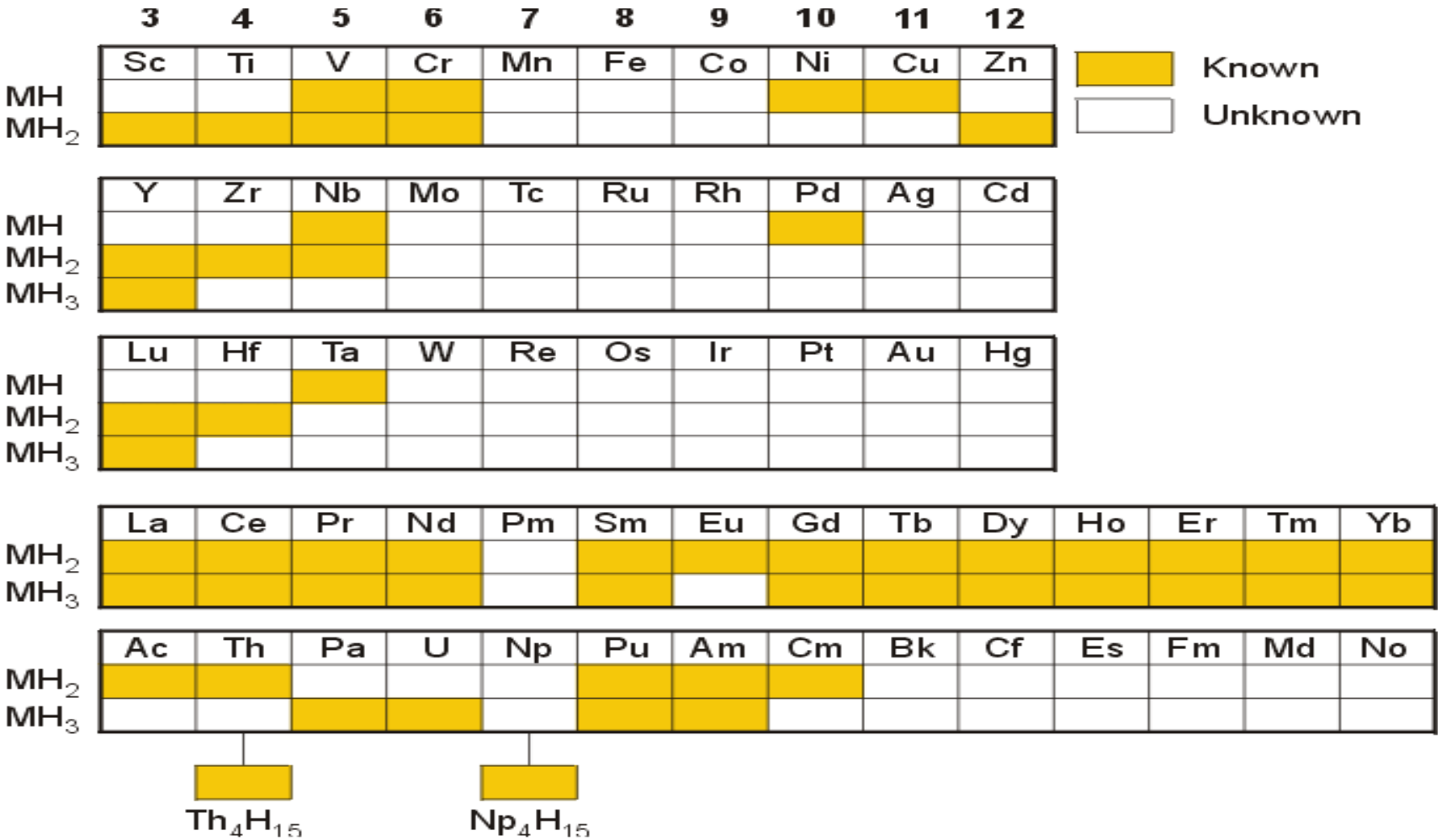
(4) 与水反应的实质是 $H^- + H_2O \rightarrow OH^- + H_2 \uparrow$

$$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2 \uparrow$$

此时 H^- 表现出强还原性、不稳定性和强碱性！

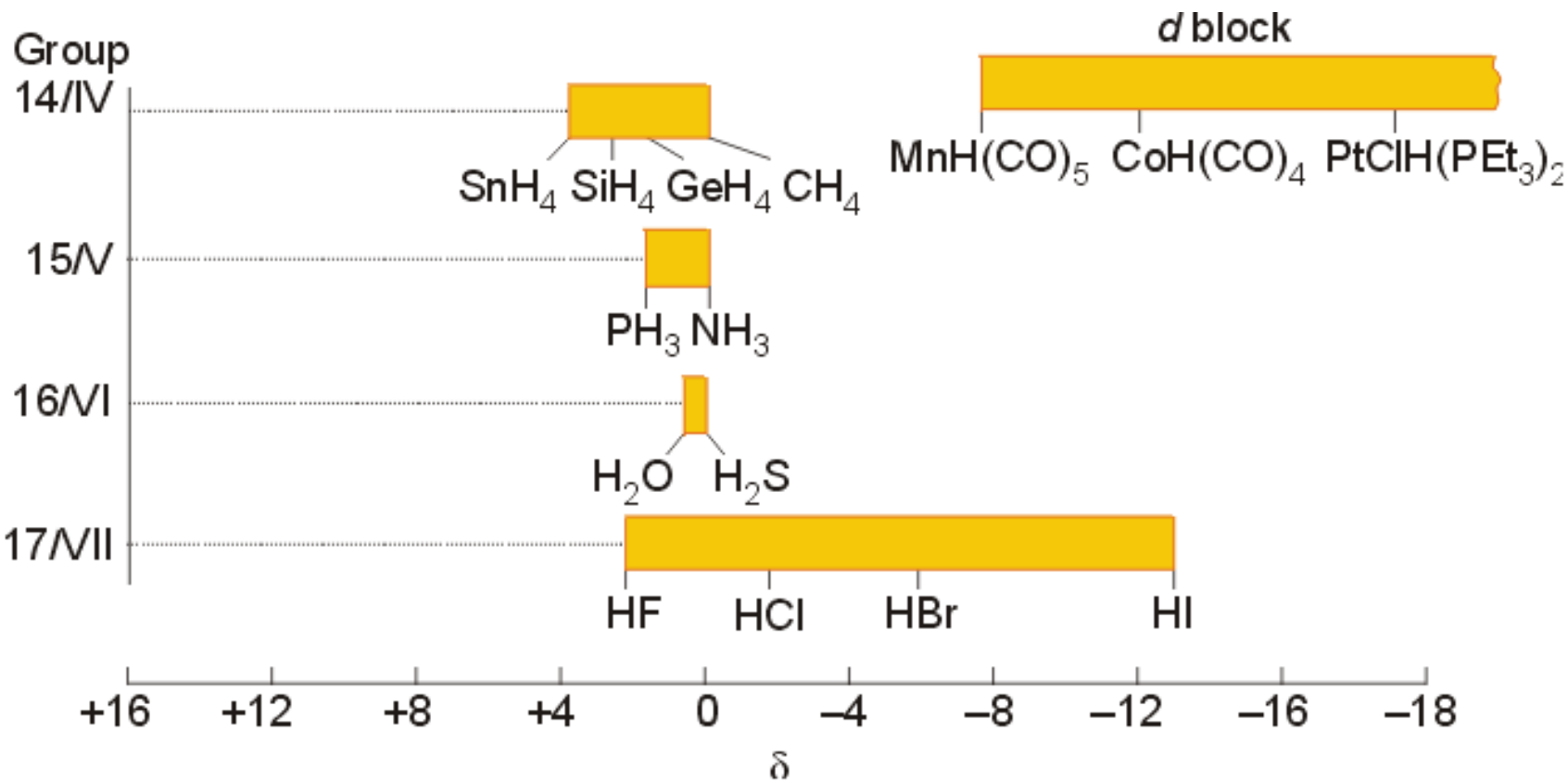
4、金属型氢化物：

第3至第5副族所有*d* 区金属和 *f* 区金属都形成金属型氢化物：



5、共价型氢化物：

氢与 *p* 区元素（ ⅢA～ⅦA ）形成二元分子化合物，包括第2周期化合物 (CH_4、NH_3、H_2O、HF) 和各族中较重元素的相应化合物。

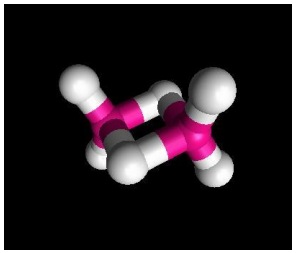


5、共价型氢化物：

(1) 存在形式:

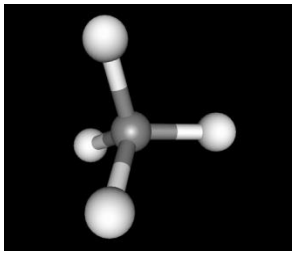
- 缺电子氢化物，如 B_2H_6中心原子B未满 8 电子构型.

B_2H_6



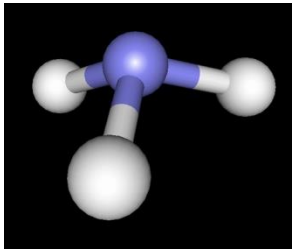
- 满电子氢化物，如 CH_4，中心原子价电子全部参与成键.

CH_4



- 富电子氢化物，如NH_3，中心原子成键后有剩余未成键的孤电子对.

NH_3



(2) 熔沸点低，通常条件下为气体;

(3) 因共价键极性差别较大而化学行为复杂。

Diborane – B_2H_6

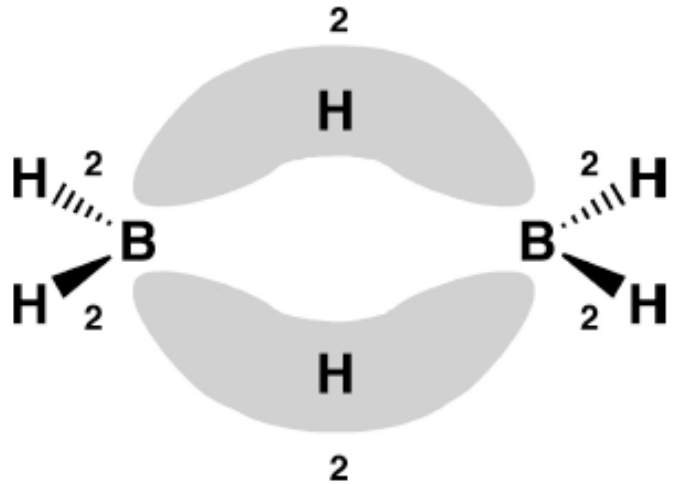
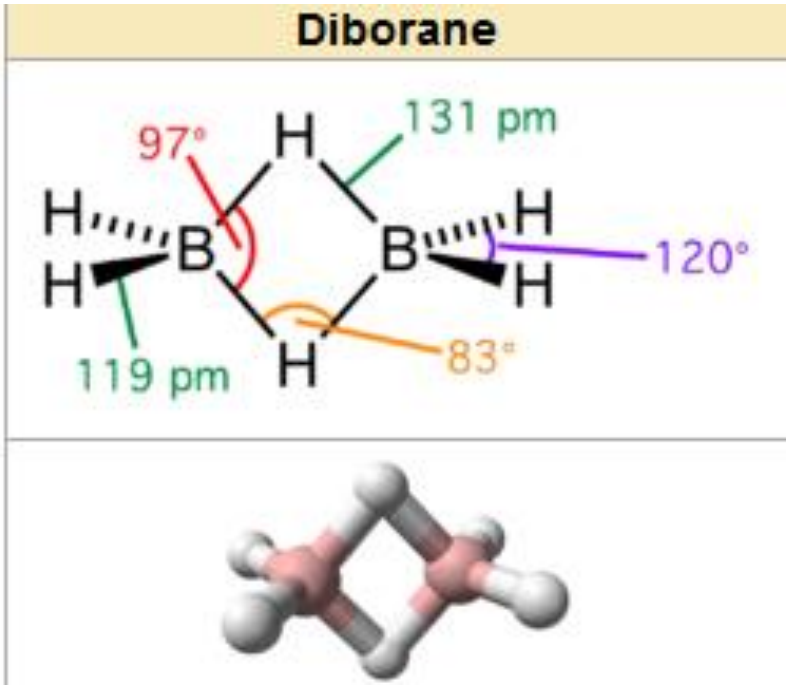


Figure 2. The terminal B–H bonds and the bridging B–H–B bonds each contain two electrons



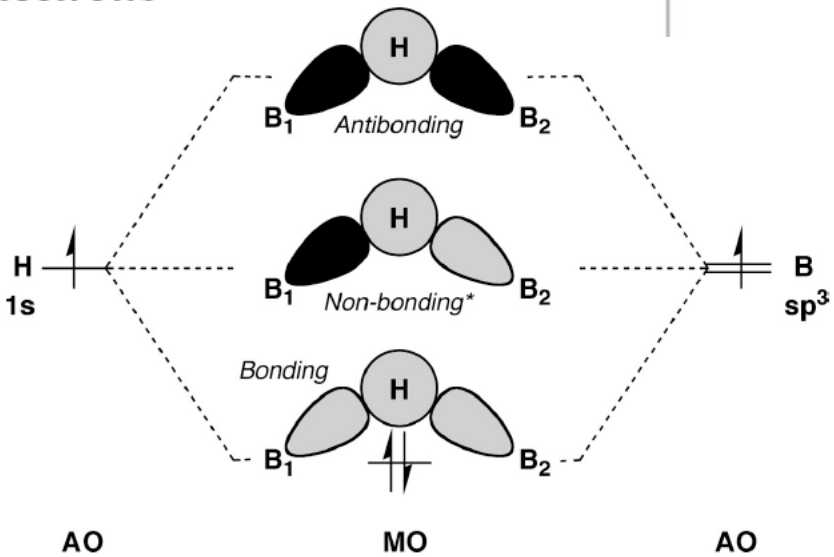


*Figure 3. The MO scheme for one of the B–H–B bridging three center two electron bonds. *This picture is still a simplification of the actual MO scheme. The non-bonding orbital is actually of slightly lower energy than shown and so has slight bonding character. This arises from the fact that the orbitals involved in the terminal B–H bonding have the correct symmetry to overlap with the bridging bond orbitals, resulting in a stabilization of the 'non-bonding' orbital.*

http://voh.chem.ucla.edu/vohtar/fall03/classes/30B/pdf/diborane.pdf

6、共价型氢化物的性质：

- **具有还原性**：

H的氧化数为+1，其还原性大小取决于另一元素R失电子能力。

同一族从上至下还原性增强，同一周期从左至右还原性减弱：

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$

$$2PH_3 + 4O_2 \rightarrow P_2O_5 + 3H_2O$$

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O$$

- **共价型氢化物在水中的行为**：

形成强酸的：HCl，HBr，HI；

形成弱酸的：HF，H_2S，H_2Se，H_2Te；

形成碱的：NH_3；

水解放出氢气的：B_2H_6，SiH_4；

与水不作用的：CH_4，PH_3，AsH_3，GeH_4，SnH_4，SbH_3。

WebElements Periodic Table of the Elements - Windows Internet Explorer

http://www.webelements.com/

WebElements » Chemistry » Periodic Table » **essential data and description**

WebElements

WebElements: the periodic table on the web

Mugs | Education | T-shirts | Posters

Home of the periodic table

Elements | Compounds | Periodicity | Chemistry Books (USA) | Chemistry Books (UK) | News | Shop | Chemdex

What do you want to know about the chemical elements?

The essentials | History | Contents | Uses | Geology | Biology | Compounds | Electr

Pictures | Allotropes | Chemistry | Crystal structures | Thermochemistry | Atoms

Explore **key information** about the chemical element

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Period										
1	1 H									

The lifting agent for the ill fated Hindenberg ballooon was hydrogen rather than the safer helium. The image below is the scene probably in a way you have not seen it before. This is a "ray-traced" image reproduced with the permission of Johannes Ewers, the artist, who won first place with this image in the March/April 1999 Internet Raytracing Competition. For details of ray-tracing you can't beat the POV-Ray site.

WebElements » Chemistry » Periodic Table » **Hydrogen** » Essential information

Hydrogen

WebElements: the periodic table on the web

Mugs | Education | T-shirts | Posters

Search

Elements | Compounds | Periodicity | Chemistry Books (USA) | Chemistry Books (UK) | News | Shop | Chemdex

H

Hydrogène
Hydrogen
Wasserstoff
Waterstof
Hidrógeno
Idrogeno
Väte
Hidrogênio

Hydrogen: the essentials

BRAIN TRAINING GAMES

Memory	Spatial Reasoning
Attention	Problem Solving
Focus	Fluid Intelligence
Speed	Stress
Language	Reaction Time
Visual Perception	General Health

Play Now

Brief description: hydrogen is the lightest element. It is by far the most abundant element in the universe and makes up about about 90% of the universe by weight. Hydrogen as water (H_2O) is absolutely essential to life and it is present in all organic compounds. Hydrogen is the lightest gas. Hydrogen gas was used in lighter-than-air balloons for transport but is far too dangerous because of the fire risk (Hindenburg). It burns in air to form only water as waste product and if hydrogen could be made on sufficient scale from other than fossil fuels then there might be a possibility of a hydrogen economy.

1

	H	He
	Li	Be

Actinium
Aluminium
Aluminum
Americium
Antimony
Argon
Arsenic

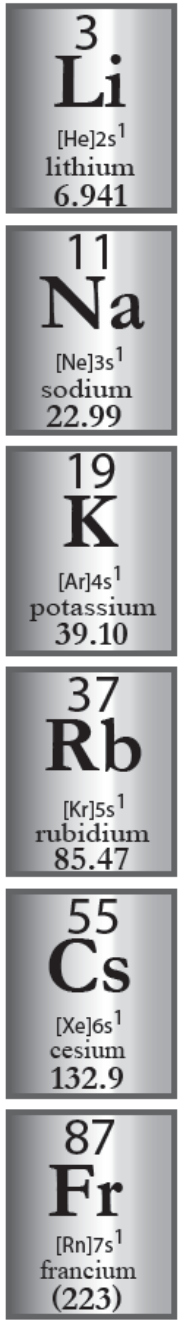
27 Co | 28 Ni

Hydrogen

Essential data: names, symbol, atomic number, and atomic weight; block, period, and group in periodic table; description; standard state; registry number; and isolation

History: meaning of name;

http://www.webelements.com/



ns^1

§ 11-2 碱金属元素及其化合物

Alkali metals and their compounds

Lithium	**Sodium**	**Potassium**
Li	**Na**	**K**
Rubidium	**Cesium**	**Francium**
Rb	**Cs**	**Fr**

一、General properties

1. Valence electron of alkali metals:

(1)其氧化数为+1，不会有其它正氧化态。

在无水无氧条件下，可以制得低氧化态的非寻常化合物。例如钠在乙二胺和甲胺中所形成的溶液也具有导电性，观察到Na^-的光谱带，说明主要的导电体应是钠电离出的Na^+和Na^- 。

$$2Na \xrightarrow{en+CH_3NH_2} Na^+ + Na^-$$

(2) 由于价电子数少，所以碱金属原子之间的作用力比绝大多数其他金属原子之间的作用力要小，因此碱金属很软，低熔沸点，且半径大、密度小。

※ **Li的密度是所有金属中最小的**，它的密度比煤油还小。

元素	3 Li（锂）	11Na（钠）	19K（钾）	37Rb（铷）	55Cs（铯）	87Fr（钫）
熔点/℃	180.5	97.81	63.65	38.89	28.84	27
沸点/℃	1347	822.9	774	688	678.4	677
熔沸点变化	降低趋势					
密度(25℃)/g·cm^-3	0.534	0.971	0.856	1.532	1.8785	1.870
密度变化	升高趋势		反常			
导电性	导 体	导 体	导 体	导 体	导 体	导 体
颜 色	银白色	银白色	银白色	银白色	略带黄色	红色
形 态	固 体	固 体	固 体	固 体	固 体	固 体
金属or非金属性	金属性	金属性	金属性	金属性	金属性	金属性
价 态	+1	+1	+1	+1	+1	+1
主要氧化物	Li2O	Na2O Na2O2	K2O K2O2	复杂	复杂	复杂
氧化物对应的水化物	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH	FrOH
气态氢化物	LiH	NaH	KH	RbH	CsH	FrH
气态氢化物的稳定性	不稳定	不稳定	不稳定	不稳定	不稳定	不稳定

(3) 地壳中的丰度及人体中的含量

➢ 地壳

元素	锂	钠	钾	铷	铯
w（%）	0.006%	2.64%	2.60%	0.03%	0.0006%

➢ 人体（以离子形式存在于体液中，也参与蛋白质的形成）

元素	锂	钠	钾	铷	铯
鲜重	极微量	0.15%	0.35%	极微量	—

◆ Li^+：在人脑有特殊作用，研究表明，锂离子可以引起肾上腺素及神经末梢的胺量降低，能明显影响神经递质的量。

◆ Na^+：人体液的渗透压平衡主要通过钠离子和氯离子进行调节，钠离子的另一个重要作用是调节神经元轴突膜内外的电荷，钠离子与钾离子的浓度差变化是神经冲动传递的物质基础。

◆ K^+：钾也参与调节渗透压与轴突膜内外的电荷。

◆ Rb：待研究中，有多种迹象表明铷与生命过程有关，疑似为微量元素。

2. 在形成化合物时，碱金属元素以离子键结合为特征，但也呈现一定程度的共价性。

(1) 气态双原子分子Na_2、Cs_2以共价键结合；

(2) Li的一些化合物共价成份最大，从Li ⟶ Cs的化合物，共价倾向减小。

(3) 某些碱金属的有机物，有共价特征。例如$Li_4(CH_3)_4$甲基锂。

⇒ 锂的反常性！

3. 电极电势 $\varphi^{\ominus}_{M^+/M}$

	Li	Na	K	Rb	Cs
$M^+ + e^- \rightarrow M_{(sol)}$	-3.05^*	-2.71	-2.92	-2.93	-2.92
$M^+ + e^- \rightarrow M_{(met)}$	-2.1	-2.43	-2.61	-2.74	-2.91

※ 这是由于Li^+离子的水合焓高(enthalpy of hydration)，使得$\varphi^{\ominus}_{Li^+/Li(sol)}$ = -3.05 V

Born-Haber循环：

$$\begin{tikzcd}
M(s) \arrow[r, "p"'] \arrow[d, "\Delta_s H_m^{\ominus}"] & M^+(aq) + e \\
M(g) \arrow[r, "I_1"] & M^+(g) + e \arrow[u, "\Delta_h H_m^{\ominus}"']
\end{tikzcd}$$

$$P = \Delta_s H_m^{\ominus} + I_1 + \Delta_h H_m^{\ominus}$$

二、Lithium and its compounds

1. General properties:

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，这种关系称为对角线关系（diagonal relationship）。

Li与其他碱金属元素（Na、K、Rb、Cs）的区别：

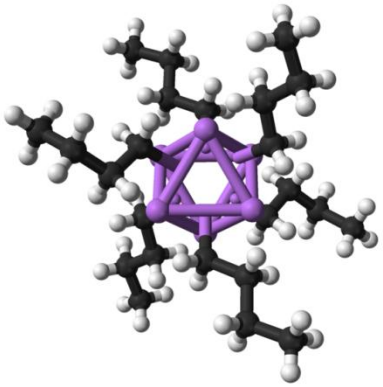
- (1) 锂的硬度比其它碱金属都大，但与碱土金属相似。
- (2) 锂形成正常氧化物，而不形成过氧、超氧化合物。

  $4Li（s）+ O_2（g）\rightarrow 2Li_2O（s）$
- (3) 锂与氮气形成氮化物Li_3N，其他碱金属不能与N_2直接化合，而碱土金属与N_2能直接化合。
- (4) 只有锂与碳反应生成Li_2C_2（乙炔锂），碱土金属都能形成MC_2。
- (5) 三种锂盐（Li_2CO_3、Li_3PO_4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

$$2Li(s) + C_4H_9Cl \xrightarrow{C_6H_{12}} LiC_4H_9 + LiCl(s)$$

$$C_2H_5Br + Mg \xrightarrow{ether} C_2H_5BrMg$$



$(C_4H_9Li)_6$

- **(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）分解成氧化物和水或二氧化碳；其他碱金属的氢氧化物、碳酸盐加热难分解；

$$2LiOH \xlongequal{红热} Li_2O + H_2O \qquad Li_2CO_3 \xlongequal[\triangle]{} Li_2O + CO_2$$

而氢化锂加热不分解，氢化钠加热分解成氢气和气态Na_2

$$2NaH \longrightarrow Na_2(g) + H_2\uparrow$$

2. 单质锂（The simple substance of Li）

(1) Lithium is a soft, silvery white metal, the lightest among all metals；

(2) preparation:

电解LiCl(55%)—KCl(45%)

(3) 与非金属反应：加热时，它直接与S, C, H_2反应

(4) 在空气中被氧化，生成Li_2O和Li_3N；在CO_2中加强热，可以燃烧

$$6Li\ (s) + N_2\ (s) \rightarrow 2Li_3N\ (s)$$

(5)与金属反应，生成金属互化物（intermetallic compounds）或固溶体。

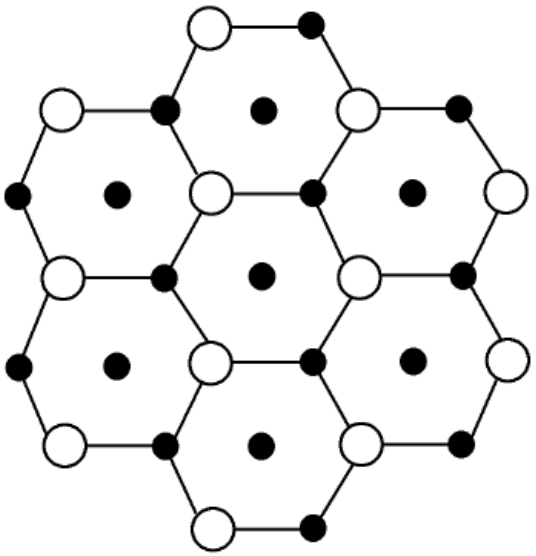


图 3　氮化锂结构图

其中白色和黑色球分别代表氮离子和锂离子

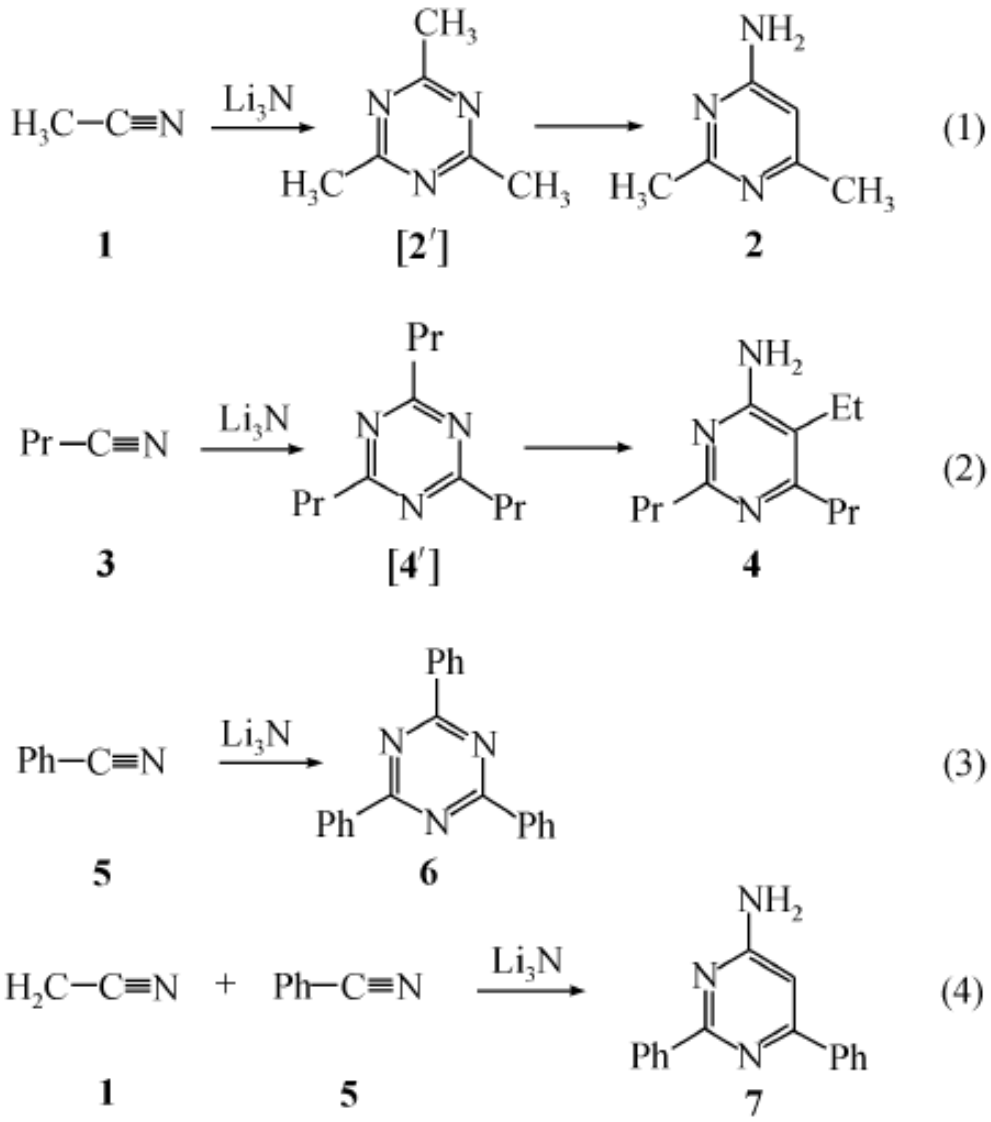


图 1　合成方法及所用试剂

(6) 与H_2O, H^+剧烈反应，但在水中反应会减慢，由于LiOH溶解度小（阻碍进一步反应）

$$2Li + 2H_2O = 2LiOH + H_2(g)$$

(7) 它是Tritium的来源

$$^{6}_{3}Li + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{3}_{1}T$$

3. 化合物

(1) Li的二元化合物的化学性质、溶解度和水解性与相应的Mg、Ca化合物相似；

(2) LiF, Li_2CO_3, Li_3PO_4溶解度小；而$LiClO_4$大!

(3) LiOH的$K_b = 6.75\times10^{-1}$，

$$LiOH \xlongequal{\triangle} Li_2O + H_2O$$

※ 这与其它碱不同，LiOH作为蓄电池的电解质。

(4) 锂盐与相类似的其他碱金属盐形成

a. 低共熔混合物

$LiNO_3$—KNO_3　　$LiNO_3$—$NaNO_3$—KNO_3

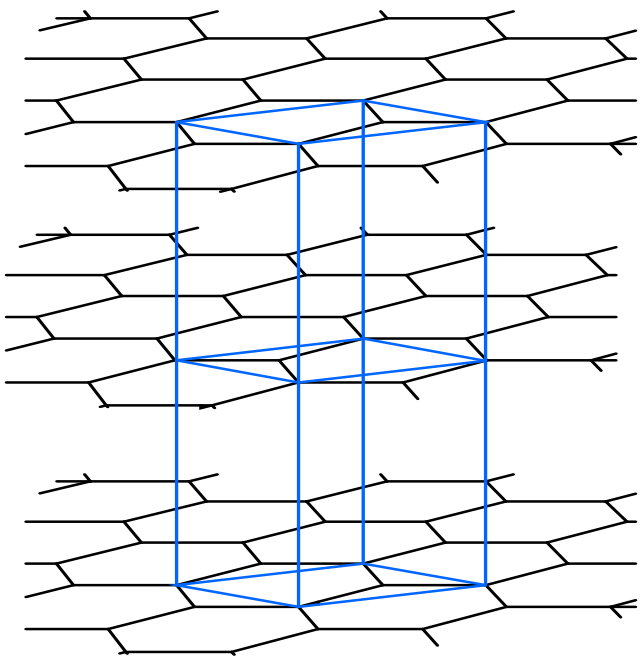
b. 复盐

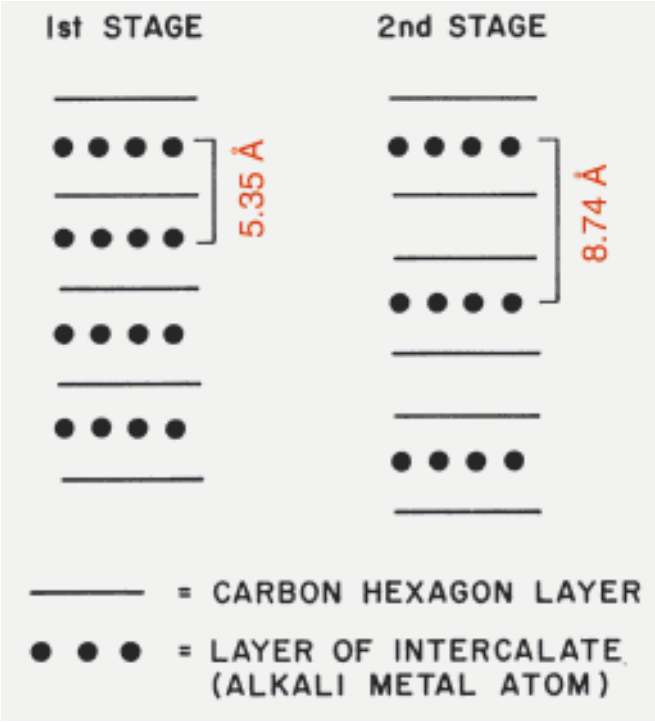
M^+LiSO_4　　$Na_3Li(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

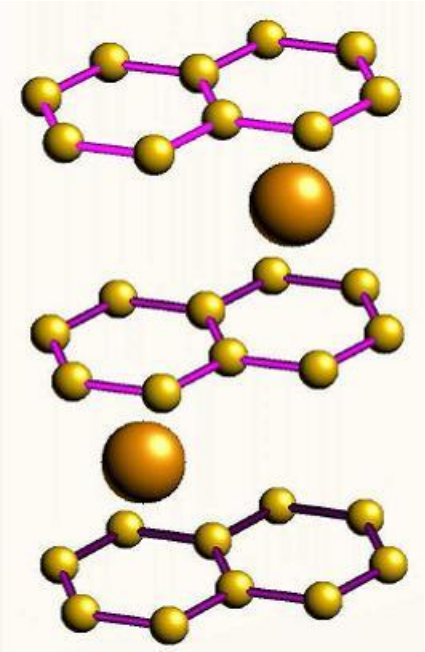
(5) 过氧化物（**peroxide**）不是**Li**的特征，仅有 Li_2O_2, Li_2S_2 (persulfide), Li_2C_2 (percarbide)

(6) Li的某些矿物和人造化合物可用来制备珐琅，特殊玻璃（透过紫外光）

Graphite Intercalation Compounds (GICs)





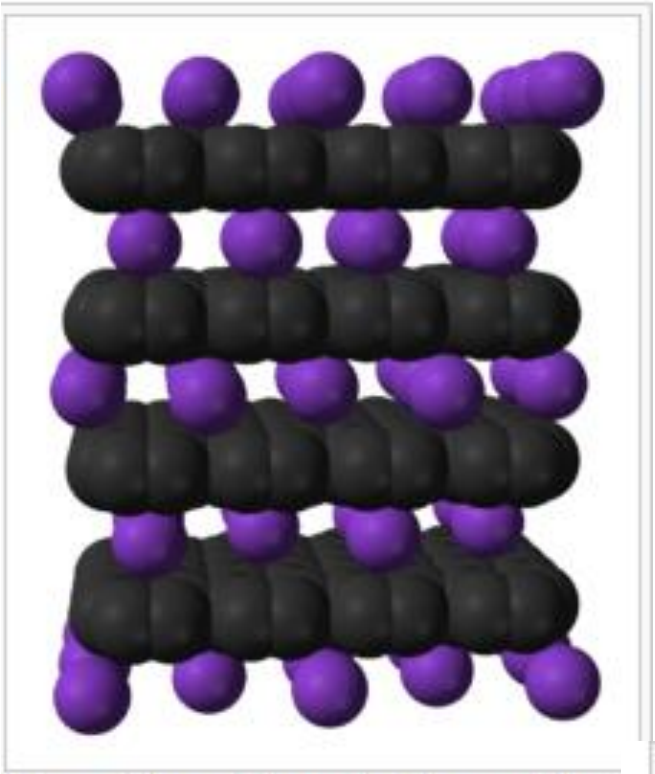


Graphite Intercalation Compounds (GICs)

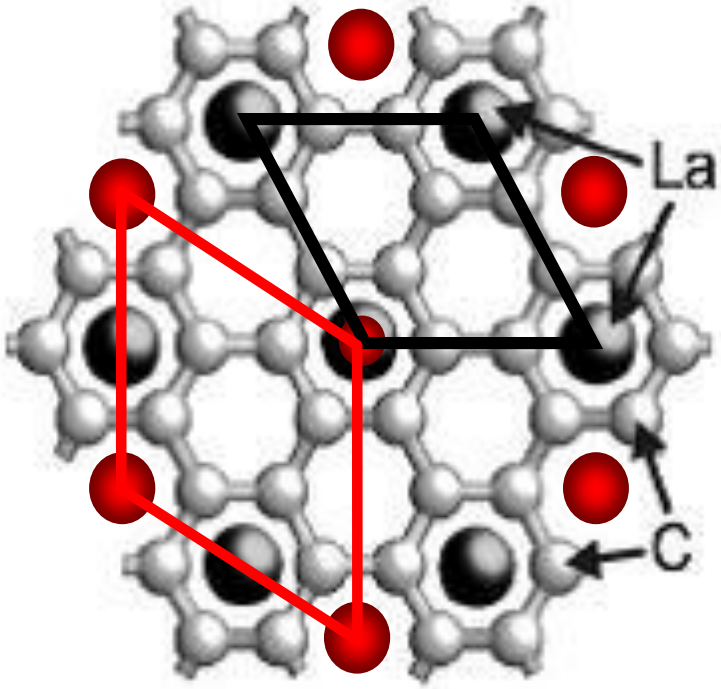
Graphite intercalation compounds are intercalation compounds with a graphite host. In this type of compound the graphite layers remain largely intact and the guest molecules or atoms are located in between. When the host and the guest interact by charge transfer the in-plane electrical conductivity generally increases. When the guest forms covalent bonds with the graphite layers as in fluorides or oxides the conductivity decreases as the conjugated sp^2 system collapses. In a graphite intercalation compound not every layer is necessarily occupied by guests. In so-called **stage 1 compounds** graphite layers and intercalated layers alternate and in **stage 2 compounds** two graphite layers with no guest material in between alternate with an intercalated layer. The actual composition may vary and therefore these compounds are an example of non-stoichiometric compounds. It is customary to specify the composition together with the stage.

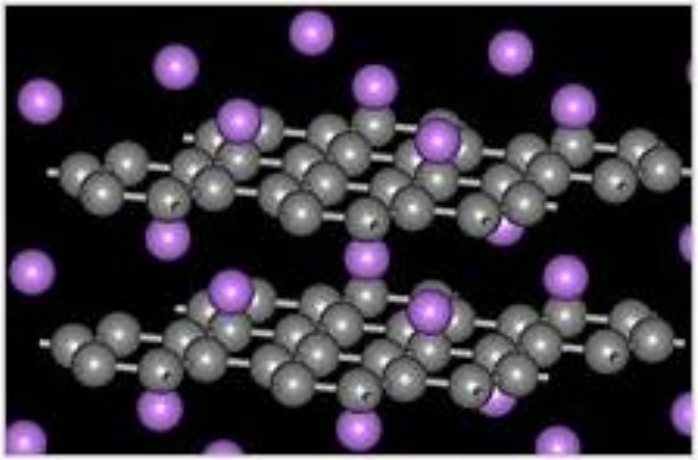
Potassium graphite is denoted as KC_8 and is one of the strongest reducing agents known. It is prepared under inert atmosphere by melting potassium over graphite powder. The potassium is absorbed into the graphite and a color change from black to bronze is observed. The resulting solid is also quite pyrophoric. Structurally, composition can be explained by assuming that the potassium to potassium distance is twice the distance between hexagons in the carbon framework. The bond between graphite and potassium atoms is ionic and the compound is electrically conductive.

Graphite Intercalation Compounds (GICs)



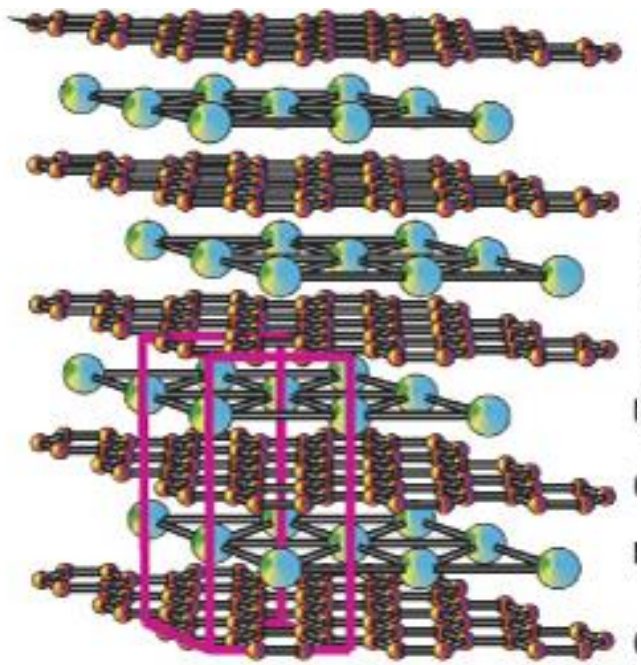
Space-filling model of potassium graphite KC_8 (side view)

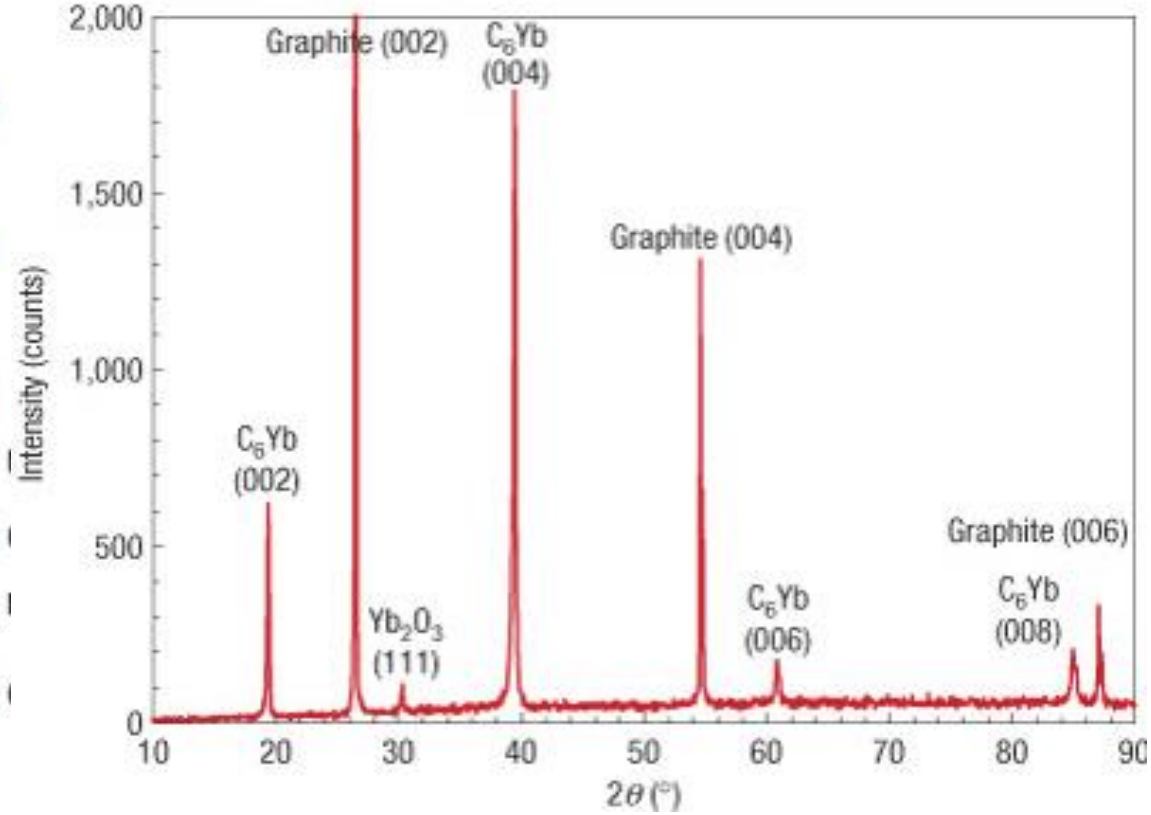




Structure of CaC_6

Graphite Intercalation Compounds (GICs)





nature physics | VOL 1 | OCTOBER 2005 | www.nature.com/naturephysics

LETTERS

Superconductivity in the intercalated graphite compounds C_6Yb and C_6Ca

THOMAS E. WELLER[1], MARK ELLERBY[1]*, SIDDHARTH S. SAXENA[2]*, ROBERT P. SMITH[2] AND NEAL T. SKIPPER[1]

[1]Department of Physics and Astronomy, University College London, Gower Street, London WCIE 6BT, UK
[2]Cavendish Laboratory, University of Cambridge, Madingley Road, Cambridge CB3 0HE, UK
*e-mail: mark.ellerby@ucl.ac.uk; sss21@cam.ac.uk

制备（preparation）

- 锂矿的提取法
  - 硫酸盐法

    $2LiAl(SiO_3)_2 + K_2SO_4 = Li_2SO_4 + 2KAl(SO_3)_2$
  - 石灰法

    $2LiAl(SiO_3)_2 + 9CaO = Li_2O + CaO\cdot Al_2O_3 + 4[2CaO\cdot SiO_2]$
  - 硫酸法

    $2LiAl(SO_3)_2 + H_2SO_4 = Li_2SO_4 + H_2O\cdot Al_2O_3\cdot 4SiO_2$
- 金属锂的制备
  - 电解法

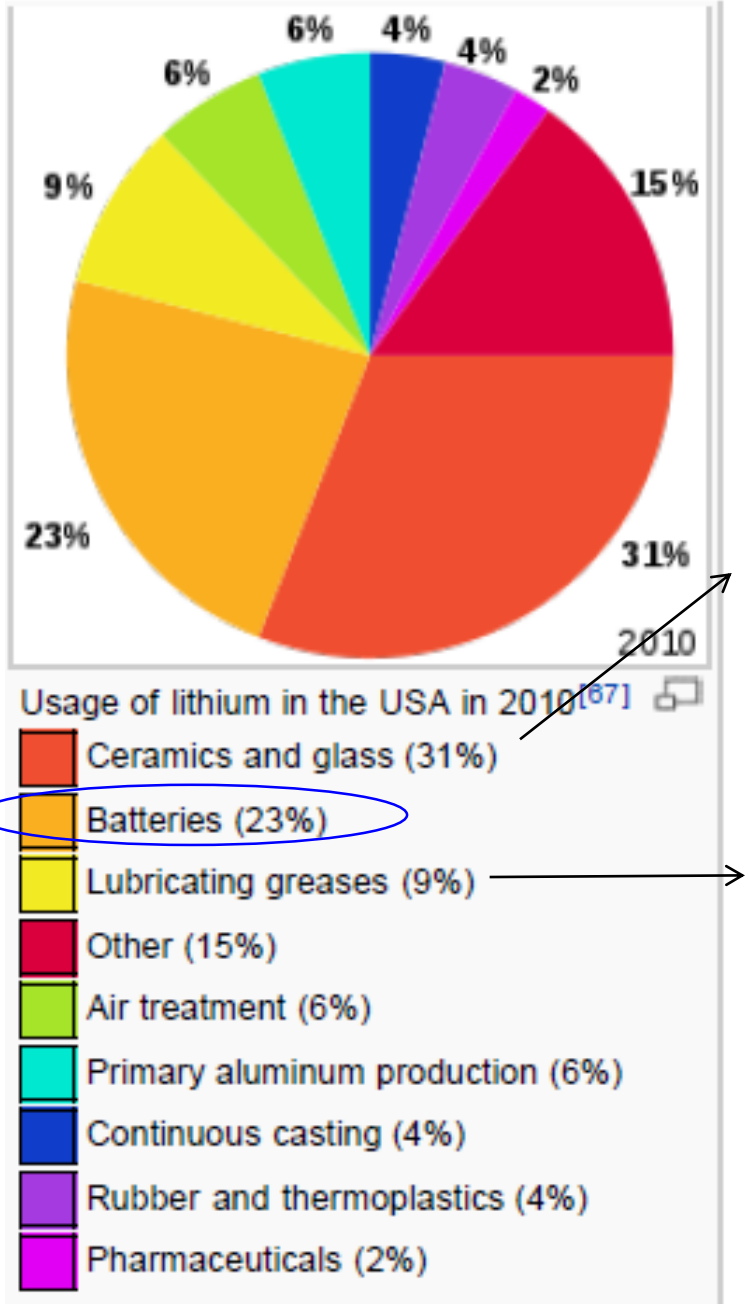
    $Li^+ + e^- = Li$

    $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

    $\Rightarrow 2LiCl\ (l) \rightarrow 2Li\ (s) + Cl_2\ (g)$
  - 热还原法 $3Li_2O + 2Al = 6Li + Al_2O_3$—33.6千卡

    $2Li_2O + Si = 4Li + SiO_2$—76.3千卡

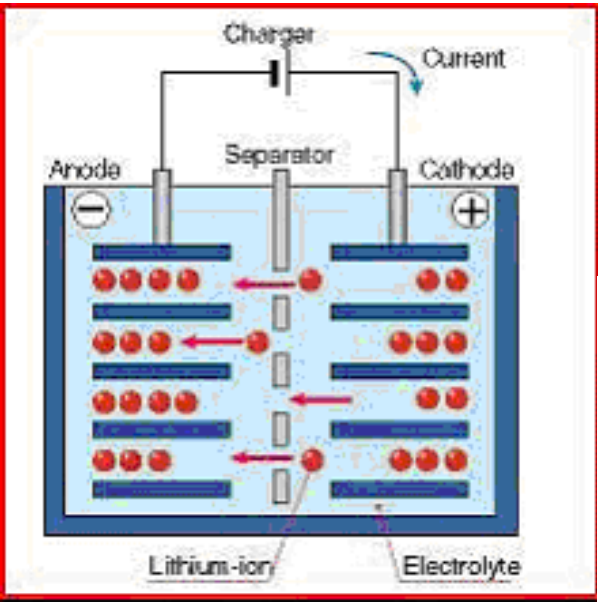
用　途



reducing the melting point and viscosity of the material and leading to glazes of improved physical properties including low coefficients for thermal expansion.

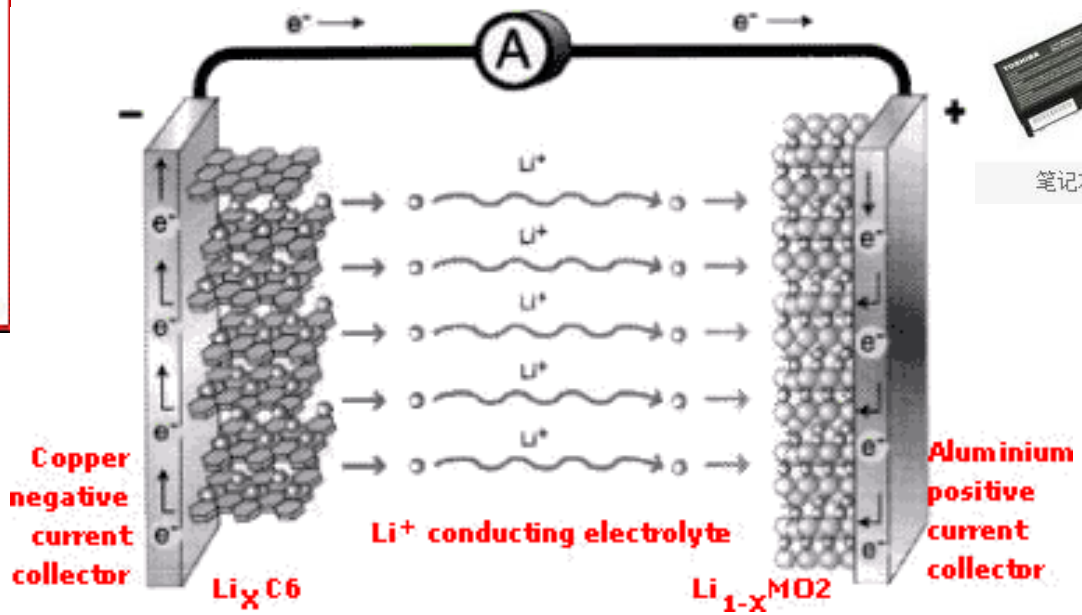
Lithium hydroxide is a strong base, and when heated with a fat it produces a soap made of lithium stearate. Lithium soap has the ability to thicken oils, and it is used to manufacture all-purpose, high-temperature lubricating greases

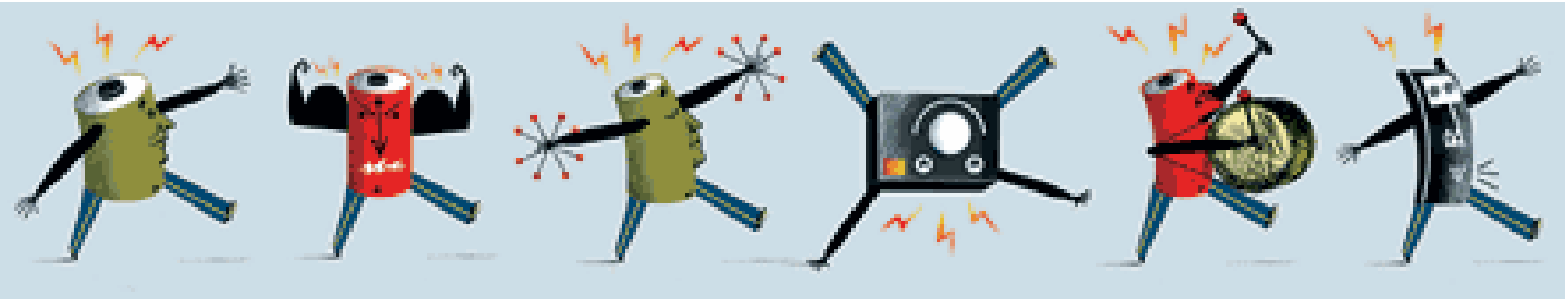
锂离子电池 (Lithium-ion battery)

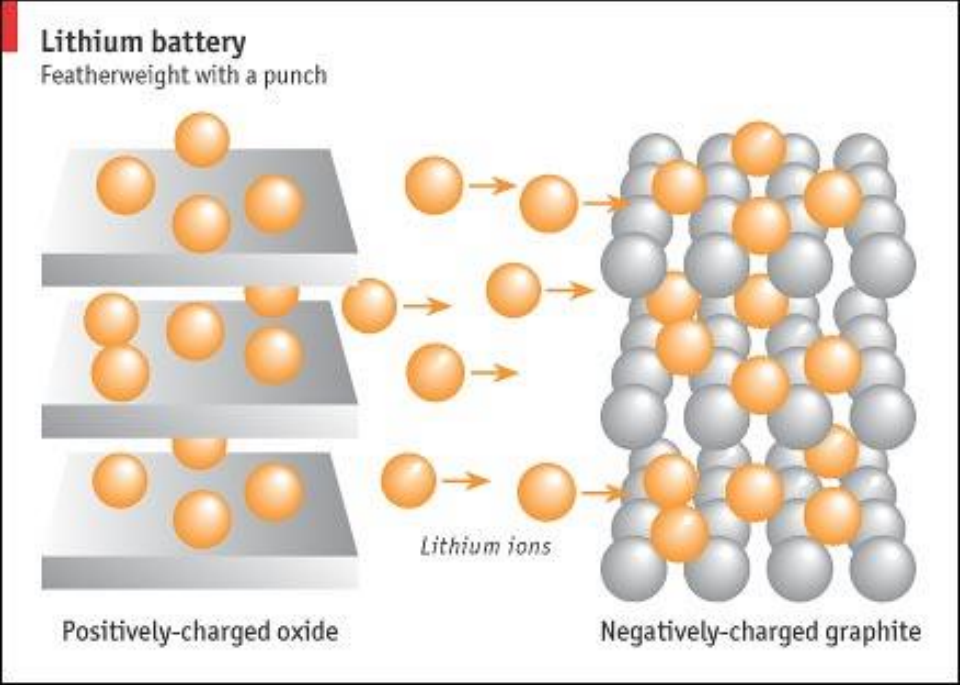


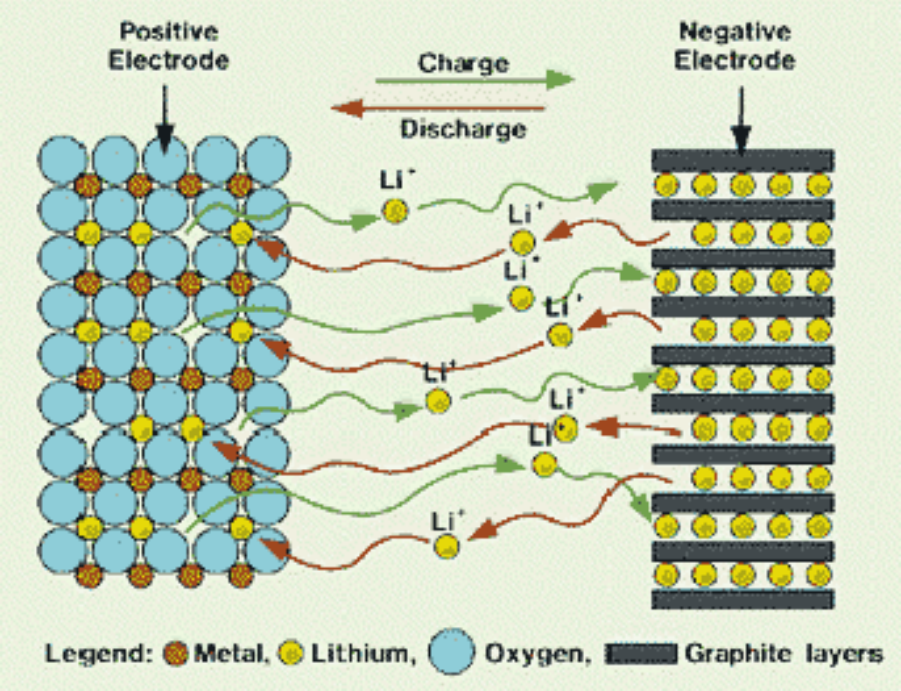
用于手机的锂离子电池

笔记本电脑锂离子电池









- **高能量密度**：因电极材料不同而不同，按质量计算，可达150～200Wh/kg (540～720kJ/kg)；按体积计算，可达250～530Wh/L(0.9～1.9kJ/cm3)。
- **开路电压高**：因电极材料不同而不同，可达3.3～4.2V。
- **输出功率大**：因电极材料不同而不同，可达300～1500W/kg(@20秒)。
- **无记忆效应**：磷酸铁锂锂离子电池无记忆效应，电池在未放空电的情况下可随时充放电，使用维护简便。
- **低自放电**：<5％～10％/月。智能型锂离子电池由于有内建的监测电路，这个监测电路的工作电流甚至高于自放电电流。
- **工作温度范围宽**：可在-20℃～60℃之间正常工作。
- **充、放电速度快**。

- 正极反应：放电时锂离子嵌入，充电时锂离子脱嵌。
  - 充电时：$LiFePO_4 \rightarrow Li_{1-x}FePO_4 + xLi^+ + xe^-$
  - 放电时：$Li_{1-x}FePO_4 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiFePO_4$

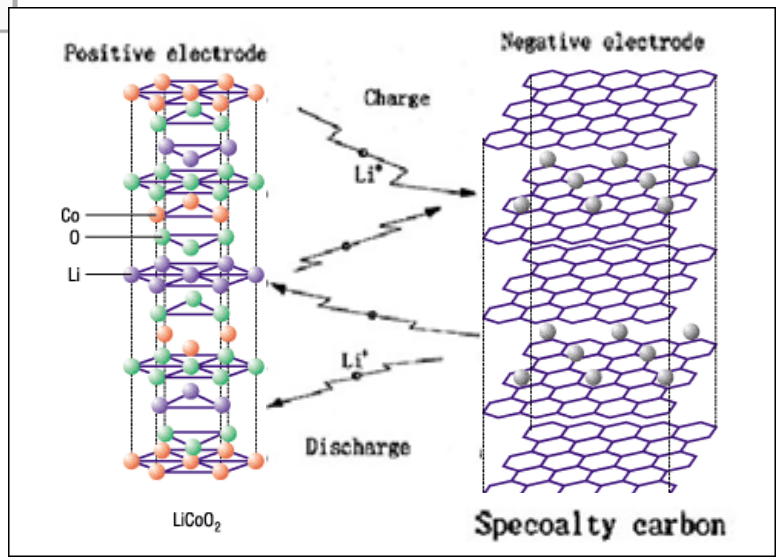
Electrode material	Average potential difference	Specific capacity	Specific energy
$LiCoO_2$	3.7 V	140 mA·h/g	0.518 kW·h/kg
$LiMn_2O_4$	4.0 V	100 mA·h/g	0.400 kW·h/kg
$LiNiO_2$	3.5 V	180 mA·h/g	0.630 kW·h/kg
$LiFePO_4$	3.3 V	150 mA·h/g	0.495 kW·h/kg
Li_2FePO_4F	3.6 V	115 mA·h/g	0.414 kW·h/kg
$LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$	3.6 V	160 mA·h/g	0.576 kW·h/kg
$Li(Li_aNi_xMn_yCo_z)O_2$	4.2 V	220 mA·h/g	0.920 kW·h/kg

依靠锂离子在正极和负极之间移动来工作。

锂离子进入正极材料的过程叫**嵌入**，离开的过程叫**脱嵌**；锂离子进入负极材料的过程叫**插入**，离开的过程叫**脱插**。

- 负极材料：多采用石墨。新的研究发现钛酸盐可能是更好的材料。
- 负极反应：放电时锂离子脱插，充电时锂离子插入。
  - 充电时：$xLi^+ + xe^- + 6C \rightarrow Li_xC_6$
  - 放电时：$Li_xC_6 \rightarrow xLi^+ + xe^- + 6C$

Electrode material	Average potential difference	Specific capacity	Specific energy
Graphite (LiC_6)	0.1-0.2 V	372 mA·h/g	0.0372-0.0744 kW·h/kg
Hard Carbon (LiC_6)	? V	? mA·h/g	? kW·h/kg
Titanate ($Li_4Ti_5O_{12}$)	1-2 V	160 mA·h/g	0.16-0.32 kW·h/kg
Si ($Li_{4.4}Si$)[36]	0.5-1 V	4212 mA·h/g	2.106-4.212 kW·h/kg
Ge ($Li_{4.4}Ge$)[37]	0.7-1.2 V	1624 mA·h/g	1.137-1.949 kW·h/kg



$$LiCoO_2 + C \underset{\text{Discharge}}{\overset{\text{Charge}}{\rightleftharpoons}} Li_{1-x}CoO_2 + CLi_x$$

The development of the lithium-ion battery is an object lesson in how pure and applied research, driven by commercial interests, can generate the incremental improvements in a technology that are necessary for transforming it into a useful product.

In this case, intercalation compounds were an offshoot of pure research into superconductivity. They were then picked up by Dr. Goodenough and other researchers working on battery technology; and the final pieces of the puzzle were supplied by Sony.

John Goodenough of the United States -- at 97 the oldest person to be awarded a Nobel prize -- Britain's Stanley Whittingham, and Japan's Akira Yoshino will share the nine million Swedish kronc (about $914,000 or 833,000 euros) prize equally, the Royal Swedish Academy of Sciences said.

新能源汽车？

sina 新浪财经　新浪财经 > 基金 > 正文

新能源汽车：离风口还有多远

2015年03月23日 07:05　中国基金报　我有话说　收藏本文

见习记者 张筱翠

在羊年到来之前的几个交易日，盘整已久的比亚迪(53.10，0.30，0.57%)以3个涨停令市场瞩目，伴随着社会舆论对于节能环保的持续讨论，以及新能源成为两会政府工作报告的关键词，新能源汽车热度近一个月来持续升温。分析师表示，新能源汽车代表着中国汽车行业未来的发展方向，2015年国家层面出台新能源汽车利好政策是大概率事件。

而从目前看，新能源汽车处于幼年期，大规模商业运作还需要一段时间，对相关概念股的业绩提升仍难以实现落地，但偏好趋势投资的股民或可根据市场主题投资的风格波段性进行参与。

http://finance.sina.com.cn/money/fund/20150323/070521781091.shtml

比亚迪：

突破产能瓶颈是关键

4月11日，杭州一辆众泰电动出租车当街烧毁成空壳

凤凰網 资讯　凤凰网资讯 >国际 >正文

马斯克很牛，但新能源汽车还得看中国！

2018年02月09日 09:33:40

http://news.ifeng.com/a/20180209/55911757_0.shtml

电动车自燃成新能源汽车阴影 电池或变炸弹(1)

2011年04月25日 11:13 来源：新世纪 【进入论坛】

众泰制造路径

出事的汽车，是众泰生产的纯电动汽车。根据该公司的介绍，这款车在充电模式下最高时速可达120公里，充满电续航里程可达200公里以上，换电模式下续航里程可达110公里，换电池只要3分钟。百公里耗电仅13度，比同级别汽油车节约80%的成本。

为鼓励新能源汽车的先行先试，杭州市今年年初决定将新增600个出租车牌照中的200个专门用于新能源汽车，并将牌照年费从4000元优惠至1000元。出身于杭州电力局系统的杭州大有科技公司，拿下了这批牌照，并出资成立杭州新能源出租汽车公司。后者用每辆15万元价格，购进不含电池的15辆众泰的朗悦纯电动汽车和15辆海马的普力马纯电动汽车。今年1月16日，作为杭州市首批示范运营的纯电动出租车，这30辆车正式上路。

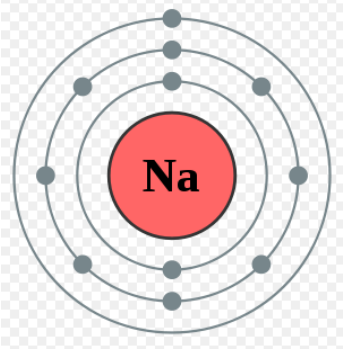
三、钠及其化合物（Sodium and its compounds）

1. Existence:

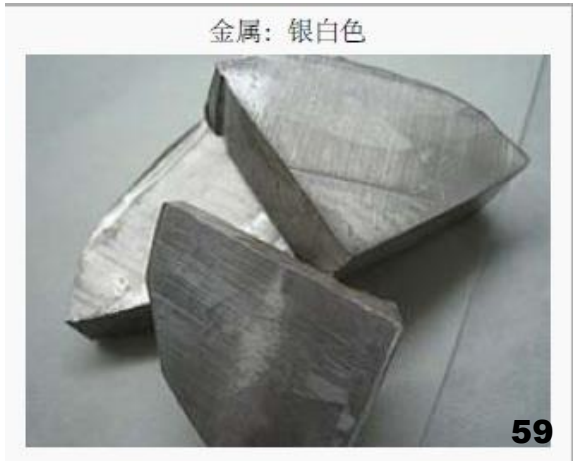
Na^+：在人体血液中占0.32%，在骨头中占0.6%，
在肌肉中占0.6%到1.5%。

Na：岩盐（rock salt, NaCl）; 芒硝（mirabilite, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$);
冰晶石（cryolite）：Na_3AlF_6等矿物（minerals）中存在。

➢ 英国化学家戴维（Davy H.）坚持不懈地从事利用电池分解各种物质的实验研究。他先用苛性钾的饱和溶液实验，所得的结果却和电解水一样，只得到氢气和氧气。



后来他改变实验方法，电解熔融的苛性钾，在阴极上出现了具有金属光泽的、类似水银的小珠，一些小珠立即燃烧并发生爆炸，形成光亮的火焰，另一些小珠不燃烧，只是表面变暗，覆盖着一层白膜。他把这种小小的金属颗粒投入水中，即起火焰，在水面急速奔跃，发出刺刺的声音。就这样，戴维在1807年发现了金属钾，几天之后，他又从电解苛性钠中获得了金属钠。戴维将钾和钠分别命名为Potassium（草木灰，Potash）和Sodium（苏打，Soda）。钾和钠的化学符号K，Na分别来自它们的拉丁文名称Kalium和Natrium。



2. The simple substance of sodium

(1) 与O_2反应（过氧化物）：

一般　$2Na + O_2 = Na_2O_2$（淡黄色粉末）

要得到 Na_2O 需要　$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O$（白色粉末）

(2) 熔融的钠与S反应：

$2Na + xS = Na_2S_x$，$x = 2 - 5$

(3) 钠与熔融中的NaOH(l)反应：

$2Na + NaOH = Na_2O\ (s) + NaH\ (s)$

(4)钠氨溶液、氨合电子：

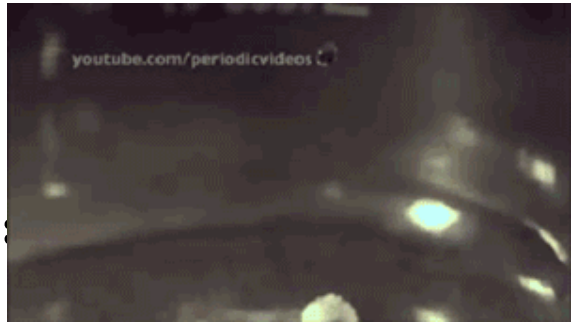
$$Na(s) + (x+y)NH_3(l) = Na(NH_3)_x^+ + e(NH_3)_y^-$$

$$e(NH_3)_y^- \xrightarrow{h\nu} e^*(NH_3)_y^-\ \text{（蓝色）}$$

$$2Na^+(NH_3)_x + 2NH_3(l) + 2e^- = 2NaNH_2(NH_3)_x + H_2(g)$$

(5) 与水反应：

$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$



(6)卤素、硫、磷、氢等非金属直接发生反应：

$2Na + Cl_2 = 2NaCl$

$2Na + S = Na_2S$

$2Na + Br_2 = 2NaBr$

A reaction of 3 pounds of sodium with water

(7)与酸溶液反应：

$2Na + 2HCl = 2NaCl + H_2\uparrow$

(8)与盐反应：

- 与盐溶液反应 $2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$

  $2NaOH + CuSO_4 = Na_2SO_4 + Cu(OH)_2\downarrow$

- 与熔融盐反应

  $4Na + TiCl_4$（熔融）$= 4NaCl + Ti$（高温；氩气做保护气）

  $Na + KCl = K + NaCl$（条件为高温）

(9)与有机物反应：

$2Na + 2C_2H_5OH = 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$

3. 化合物

(1) $NaHCO_3$的溶解度小于Na_2CO_3的溶解度，可以用氨—氯法制备

$$NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl$$

(2) Na_2CO_3的制备：

$$Na_2SO_4(s) + 2C(石墨) + CaCO_3(s) = CaS(s) + Na_2CO_3(s) + 2CO_2(s)$$

(3) Na_2S可溶解单质S形成Na_2S_x呈现黄色

$$Na_2S + (x-1)S = Na_2S_x$$

(4) Organometallic Compounds

$$3C_5H_6 + 2Na \longrightarrow 2NaC_5H_5 + C_5H_8$$

$$2Na + ph_2C{=}Cph_2 \longrightarrow ph_2C(Na)-C(Na)ph_2$$

制备（preparation）

通过电解熔融的氯化钠（食盐）或熔融氢氧化钠制得。

- **当斯法（Downs）**

$$2NaCl(电解) = 2Na + Cl_2\uparrow$$

- **卡斯纳法（Castner）**

$$2NaOH(电解) = 2Na + O_2\uparrow + H_2\uparrow$$

用　途

Na

★ 钠的一个重要用途是作为还原剂生产某些难熔的金属，如钛、铀、钍、锆、钽等，还原TiCl4制备钛的反应为：

$$TiCl_4(l) + 4\,Na(l) \longrightarrow Ti(s) + 4\,NaCl(s)$$

★ 金属钠的具有高导热性和低的中子吸收能力，故被用作快速增殖反应堆的冷却剂。

★ 1980年代以前，市场上的金属钠主要被用来制备钠铅合金(PbNa)，后者与氯乙烷(C2H5Cl)反应生产汽油抗震剂四乙基铅(C2H5)4Pb。1970年代中期以来，随着无铅汽油的推广，钠的年产量逐年在下降。科学家们正倾心于开发钠的新用途。

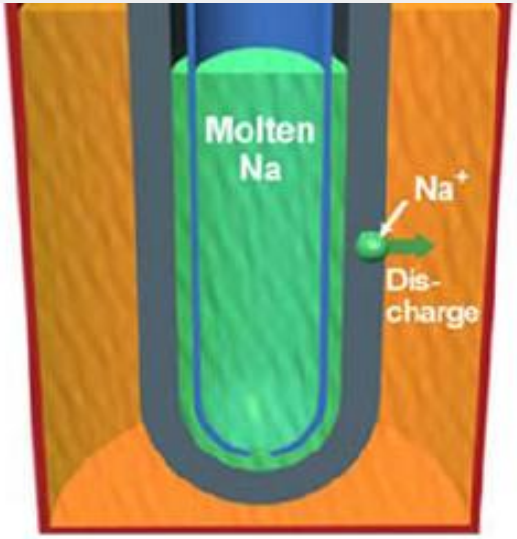
钠硫电池（sodium-sulfur battery）

以金属钠为负极、硫为正极、陶瓷管为电解质隔膜的二次电池。在一定的工作温度下，钠离子透过电解质隔膜与硫之间发生的可逆反应，形成能量的释放和储存。

- 比能量(即电池单位质量或单位体积所具有的有效电能量)高;
- 可大电流、高功率放电：其放电电流密度一般可达200-300mA/cm^2，并瞬时间可放出其3倍的固有能量；

表3 上海世博园创新型能源转换技术的展示

	新型储能电池	
国家电网馆	电池家族新成员——“大容量城网储能钠硫电池”	它是大容量电池中的佼佼者，被看好最有潜力胜任城市电网储蓄的“超级银行”



Anode:

$$2Na \Leftrightarrow 2Na^{+} + 2e^{-}$$

Cathode:

$$xS + 2Na^{+} + 2e^{-} \Leftrightarrow Na_2S_x$$

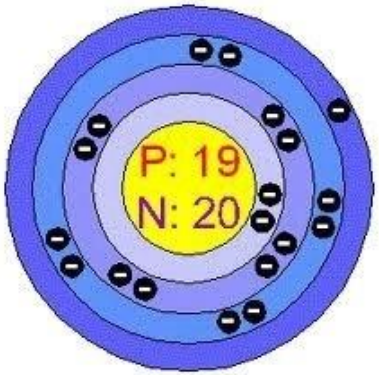
$$2Na + xS \underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}} Na_2S_x$$

四、Potassium Subgroup (钾族元素)

1. K，Rb , Cs是最典型的金属，形成化合物时离子键特征最显著，而配合物、晶体水合物不是钾族元素的特征

2. The simple substances

(1)除了Cs是golden yellow外，其它都是光亮的(lustrous), silvery-white, 软，密度低，K比水轻，存放在煤油中。



Potassium pearls under paraffin oil. The large pearl measures 0.5 cm. Below: spectral lines of potassium

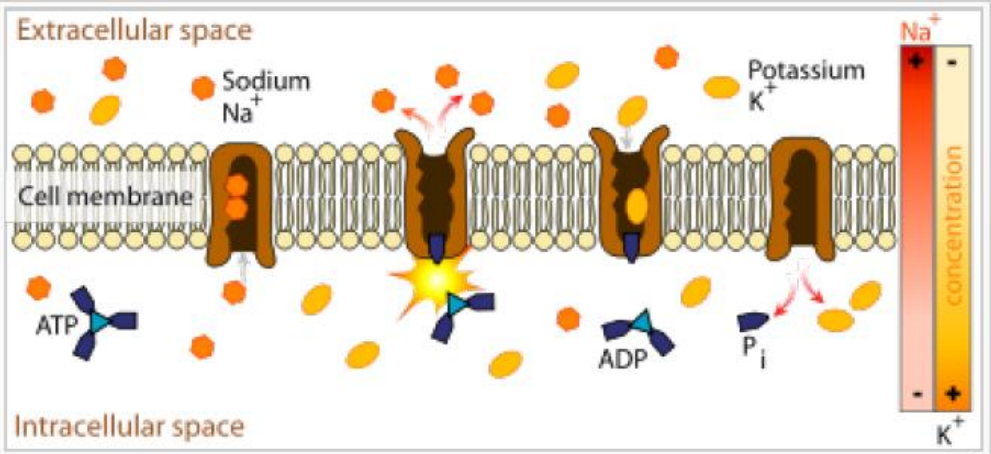
分 布

- 钾在自然界中只以化合物形式存在。在云母、钾长石等硅酸盐中都富含钾。
- 钾在地壳中的含量为2.59%，占第七位。在海水中以钾离子的形式存在，含量约为0.1%。钾在海水中含量比钠离子少的原因是由于被土壤和植物吸收多。
- 在动植物体内也含有钾。正常人体内约含钾175克，其中98%的钾贮存于细胞液内，是细胞内最主要的阳离子。

钾的生理功能

1. 参与糖、蛋白质和能量代谢；
2. 参与维持细胞内、外液的渗透压和酸碱平衡。
3. 维持神经肌肉的兴奋性。
4. 维持心肌功能

- 营养代谢
- 低血钾（Hypokalemia）
- 高血钾（Hyperkalemia）



The action of the sodium-potassium pump is an example of primary active transport. The two carrier proteins on the left are using ATP to move sodium out of the cell against the concentration gradient. The proteins on the right are using secondary active transport to move potassium into the cell.

http://en.wikipedia.org/wiki/Potassium

(2) 与非金属反应

a. <u>与S反应</u>：用过量的S与碱金属硫化物煮沸或熔融的硫化物与S反应，形成M_2S_n

$$2M + x\,S = M_2S_x$$

形成 M_2S_n ：
- K、Rb、Cs　$n \rightarrow 6$
- Na　$n \rightarrow 5$
- Li　$n \rightarrow 2$

(稳定性 K → Cs 增强)

b. <u>与氧反应 （超氧化物）</u>

(i)与O_2反应:　$M + O_2 = MO_2$

在液氨中 MO_2是红色晶体

∴ M_2O、M_2O_2只能用间接方法获得：

$$MO_2 + M = M_2O_2$$

$$MO_2 + 3M = 2M_2O$$

The flame test of potassium

（ii）与O_3反应（臭氧化物）： MO_3

$$4KOH(s) + 4O_3(g) = 4KO_3(s) + O_2(g) + 2H_2O(l)$$

（iii）它们都不稳定

$$2KO_2 + 2H^+ = 2K^+ + H_2O_2 + O_2$$

$$2KO_3 = 2KO_2 + O_2$$

KO_3在水中迅速分解

$$4KO_3 + 2H_2O = 4K^+ + 4OH^- + 5O_2$$

c. 与Br_2反应发生爆炸

$$K + Br_2 \rightarrow KBr \text{ ???}$$

Consider a collision between K and Br_2. The first stage of the reaction is envisaged as the transfer of the valence electron of the alkali metal atom to the halogen molecule. Such a transfer is shown by equation (3.18) below to be possible even when reactants are quite a few Ångstrom apart. Once the transfer takes place and a temporary ion-pair (e.g. $K^+Br_2^-$) is formed, the strongly attractive Coulombic force brings the two ions together. This is followed by formation of the stable KBr and rejection of the Br atom. The metal atom has, in effect, used its valence electron as a 'harpoon' in order to pull in the halogen molecule.

ELSEVIER

Chemical Physics Letters

Volume 11, Issue 4, 1 November 1971, Pages 415–416

On the mechanism of the reaction $K + Br_2 \rightarrow K^+ + Br_2^-$ near the threshold

A.A. Zembekov

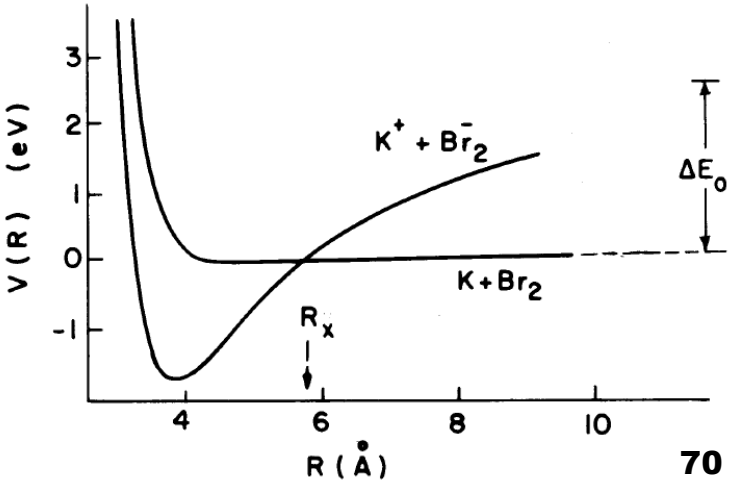
Institute of Chemical Physics, Academy of Sciences, Moscow, V-334, USSR

Received 26 July 1971. Available online 21 December 2001.

http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(71)80373-1, How to Cite or Link Using DOI

Permissions & Reprints

View full text



(3) 与金属反应，主要生成金属互化物

(Intermetallic Compounds)

(4) 与H_2O反应：Rb , Cs与水反应发生爆炸

(5) 制备：

$KCl(l) + Na(l) = NaCl\ (l) + K(g)\uparrow\ (850^oC)$

由于K的沸点小于Na，使反应向右进行;

在液氨中：$2KCl + Ca = CaCl_2 + 2K$

由于$CaCl_2$不溶于液氨，使反应向右进行.

3. 化合物

(1) 溶解性：与Li^+, Na^+相似的化合物相反,

$MClO_4$, M_2PtCl_6, $M_3[Co(NO_2)_6]$ 溶解度小
(barely soluble)

(2) 硝酸盐热分解性：

$$4LiNO_3 \xlongequal[\triangle]{} 2Li_2O + 4NO_2 + O_2 \uparrow$$

$$2NaNO_3 \xlongequal[\triangle]{} 2NaNO_2 + O_2 \uparrow$$

$$2KNO_3 \xlongequal[\triangle]{} 2KNO_2 + O_2 \uparrow$$

$$Mn(NO_3)_2 \xlongequal[\triangle]{} MnO_2 + 2NO_2$$

$$NH_4NO_3 \xlongequal[\triangle]{} N_2O + 2H_2O$$

(3) 超氧化物(superoxide)、臭氧化物(ozonide)

- **超氧化物：**含有超氧离子（超氧根离子，O_2^-，键长(O-O)133 pm）的一类化合物，是氧气分子的单电子还原产物。超氧离子是一个自由基，一个氧原子带有一个未成对电子，呈顺磁性。
- **臭氧化物：**离子型化合物，碱金属臭氧化合物可表示为MO_3，原子系数大的热稳定性高，键角(∠OOO)100º，键长(O-O)119 pm

$$2\ MO_2(s) + 2\ H^+(aq) \rightarrow 2\ M^+(aq) + H_2O_2 + O_2(g)$$

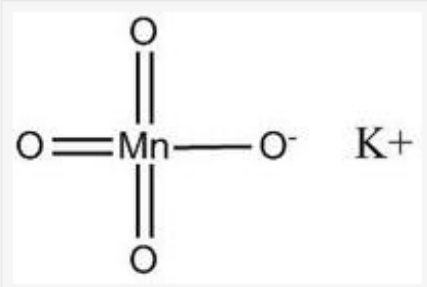
$$2\ O_2^- + 2\ H_2O \rightarrow O_2 + H_2O_2 + 2\ OH^-$$

$$4RbO_3 + 2H_2O \rightarrow 4RbOH + 5O_2$$

※ 碱金属的臭氧化物在常温下缓慢分解，生成超氧化物与氧气。

➢ 高锰酸钾

高锰酸钾晶体



$2KMnO_4\ (s) + hv \rightarrow K_2MnO_4\ (s) + MnO_2\ (s) + O_2\ (g)$

2KMnO4 → △ → K2MnO4+MnO2+O2↑

KMnO4 → △ → KMnO2+O2↑

2KMnO4+3H2O2 → 2MnO2+2KOH + 3O2↑+ 2H2O

2KMnO4+ 16HCl ==== 2KCl + 2MnCl2+ 5Cl2↑+ 8H2O

➢ 氢氧化钾

电解:

$2KCl + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$

古法:

1.通过高温加热碳酸钙生成氧化钙

$CaCO_3$=高温=$CaO+CO_2$

2.氧化钙与水反应生成氢氧化钙

$CaO+H_2O=Ca(OH)_2$

3.氢氧化钙与草木灰反应生成氢氧化钾

$Ca(OH)_2+K_2CO_3=CaCO_3+2KOH$

用　途

K

★ 金属钾在工业上的应用范围小得多，世界年产量只及钠的0.1%!

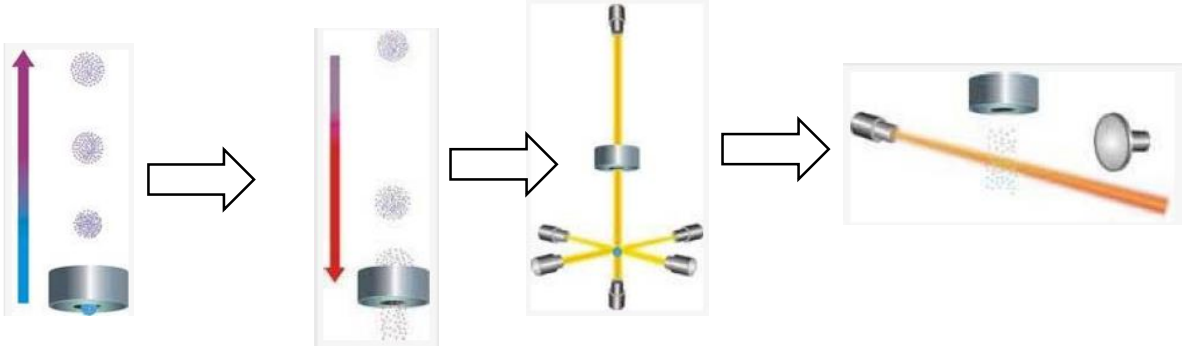
★ 钾主要用于制造KO_2(生氧剂)和低熔点钠钾合金(通常为液体), 后者与钠和钾一样, 可被用来干燥有机溶剂或惰性 气体。

★ 钠钾合金的比热容较高, 因而而用作传热介质， 例如用作核反应堆的冷却剂。

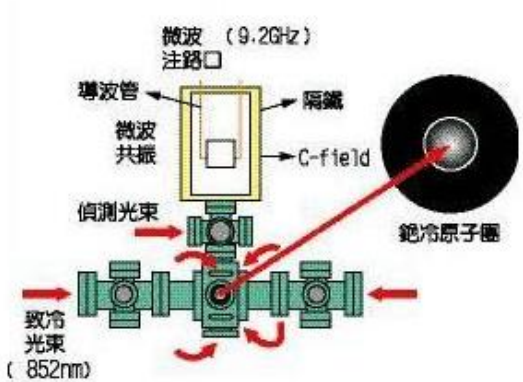
铯（Cs）原子钟

时间要求准确度：

千分之一秒，甚至百万分之一秒

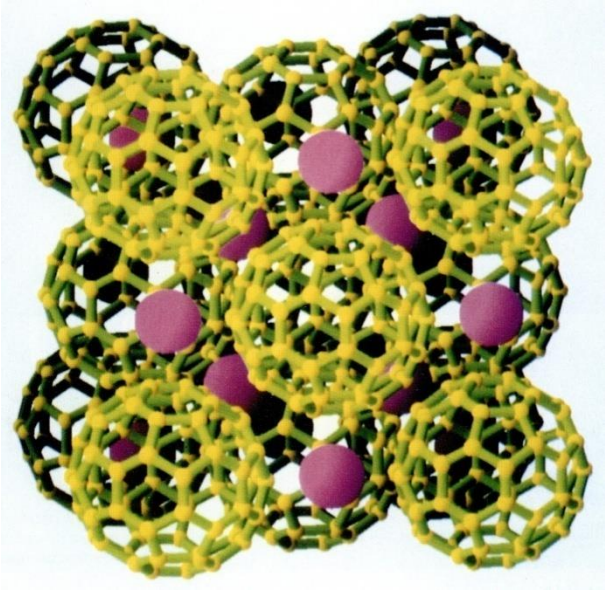


500万年才相差 1 秒！



FOCS 1, a caesium atomic clock in Switzerland

Fullerene superconductor ?



- in Alkali fullerides, e.g.

  K_3C_{60} (T_C 18 K)

  (Hebard et al., *Nature* 350, 1991, 600.); Rb_3C_{60} (T_C ~ 28 K)

  (Zhang et al., *Nature* 353, 1991, 333.); Cs_3C_{60} (T_C ~ 30 K)

  (Kelty et al., *Nature* 352, 1991, 223.);

- highest T_C at atmospheric pressure: $Cs_xRb_yC_{60}$ (33 K)

  (Tanigaki et al., *Nature* 352, 1991, 252.)

一些富勒烯衍生物超导体及其临界温度 T_c

掺杂元素	超导体组成	超导转变温度 T_c/K	掺杂元素	超导体组成	超导转变温度 T_c/K
碱金属	K_3C_{60}	18~19.3	碱金属与其他金属	$Rb_{2.7}Tl_{2.2}C_{60}$	45
	Rb_3C_{60}	28~30		Tl_2RbC_{60}	48
	Rb_2C_{60}	29			
	Rb_4C_{60}	29	卤素	I_xC_{60}	57
	Cs_3C_{60}	30		$(IBr)_xC_{60}$	31
	KRb_{60}	24.4~26.4			
	K_2RbC_{60}	21.8	其他金属	Sm_xC_{60}	37
	Rb_2CsC_{60}	31.3		Ca_xC_{60}	8
	$RbCsC_{200}$	33			

本次课作业
（张祖德编著<无机化学习题>
2011.6版）

Chapter 10.碱金属和碱土金属
(P52)

1、4、8、13、14

2A

4 Be [He]$2s^2$ beryllium 9.012

12 Mg [Ne]$3s^2$ magnesium 24.31

20 Ca [Ar]$4s^2$ calcium 40.08

38 Sr [Kr]$5s^2$ strontium 87.62

56 Ba [Xe]$6s^2$ barium 137.3

88 Ra [Rn]$7s^2$ radium (226)

ns^2

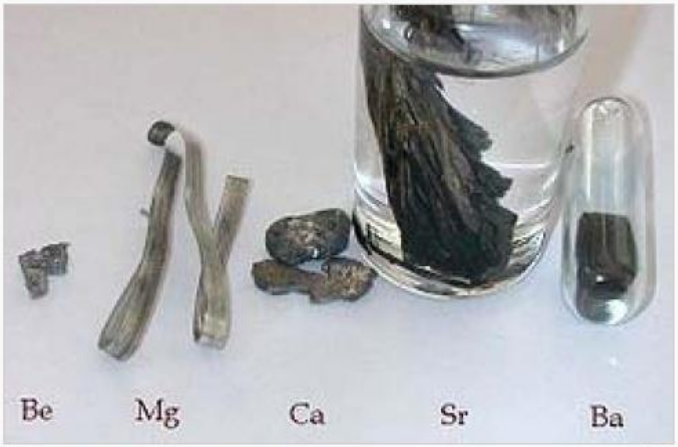
§ 11-3 碱土金属及其化合物

Alkali-earth metals and their compounds

Beryllium	**Magnesium**	**Calcium**
Be	**Mg**	**Ca**
Strontium	**Barium**	**Radium**
Sr	**Ba**	**Ra**

一、通性 General properties:

1. 碱土金属显示+2氧化态
2. 性质递变规律与碱金属一致

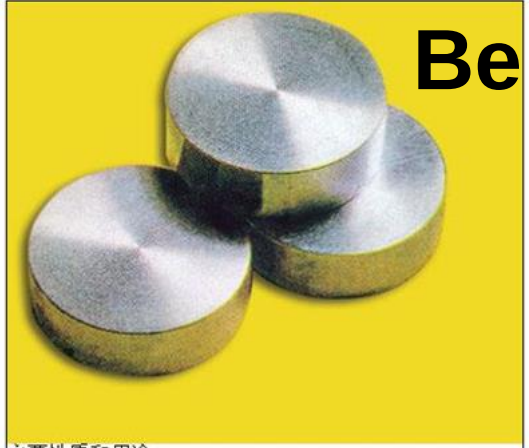


The first five alkaline earth metals.

古代炼丹家称钙、锶、钡的氧化物为“土”。

同时，因这些氧化物都呈碱性（仅次于碱金属氧化物），

故得此名。



主要性质和用途

熔点为1 278±5 ℃，沸点为2 970 ℃(加压下)，密度为1.848 g/cm3(20 ℃)。较软的银白色金属，在空气和水中稳定，即使在红热时也不反应。用于与铜和镍制合金，其导电性和导热性极好。

发 现

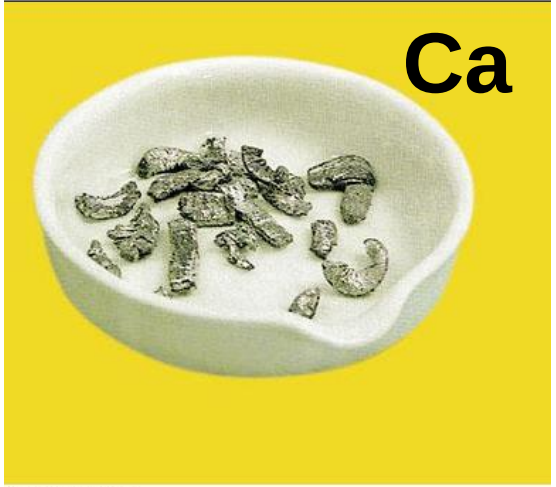
1798年由沃克兰（N.L.Vauquelin）发现。

主要性质和用途

熔点为648.9 ℃，沸点为1 090 ℃，密度为1.738 g/cm3(20 ℃)。较软的银白色金属，在空气中燃烧，跟热水反应。用于制合金以及保护其他金属的牺牲阴极。

发 现

1808年由戴维（Sir Hamphry Davy）在英国制得。



主要性质和用途

熔点为839 ℃，沸点为1 484 ℃，密度为1.550 g/cm3(20 ℃)。较软的银白色金属，跟氧和水反应。用于制合金、生产锆、钍、铀和稀土金属。生石灰用于冶金、水处理、化学工业和建筑等。

发 现

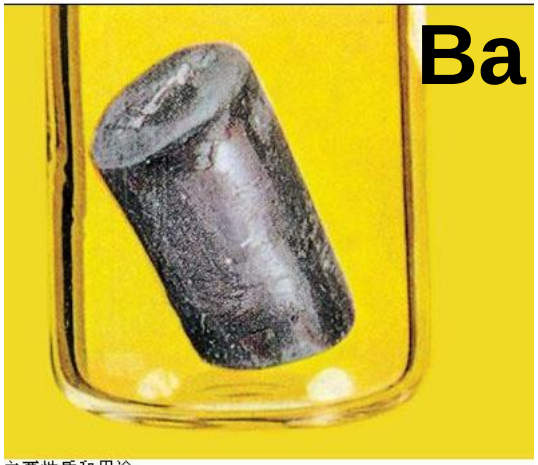
1808年由戴维（Sir Hamphry Davy）在英国分离出。

主要性质和用途

熔点为769 ℃(加压下),沸点为1 384 ℃，密度为2.540 g/cm3(20 ℃)。较软的银白色金属，由铝高温还原制得。在空气中可燃烧，可与水反应。用于电视机和录像机的特种玻璃，也用于烟火和照明弹等发出红的色彩。

发 现

1790年克劳福德（A.Crawford）在苏格兰发现；1808年戴维（S.H.Davy）在英国分离出来。



主要性质和用途

熔点为729 ℃,沸点为1637 ℃，密度为3.594 g/cm3(20 ℃)。较软的银白色金属，由铝加热还原BaO制得。跟空气和水反应。主要以硫酸钡的形式被用于钻探石油和天然气，少量用于涂料、玻璃等。

发 现

1808年由戴维（Sir Humphrey Davy）在英国发现。

主要性质和用途

熔点为700 ℃，沸点为1 140 ℃，密度约为5.000 g/cm3（20 ℃）。天然放射性元素。新制备的镭具有银白色金属光泽，跟氧和水反应。毒性很大。曾在医学上用于治疗各种癌症。

发 现

1898年由居里夫妇发现。

Marie Skłodowska-Curie

玛丽·居里（1867.11.7—1934.7.4）。世界著名科学家，研究放射性现象，发现镭和钋两种天然放射性元素，一生两度获诺贝尔奖（第一次获得诺贝尔物理奖，第二次获得诺贝尔化学奖）。用了好几年在研究镭的过程中，作为杰出科学家，居里夫人有一般科学家所没有的社会影响。尤其因为是成功女性的先驱，她的典范激励了很多人。

一生共获得了10项奖金、16种奖章、107个名誉头衔。

镭之光

1896年，法兰西共和国物理学家贝克勒尔发表了一篇工作报告，详细地介绍了他通过多次实验发现的铀元素，铀及其化合物具有一种特殊的本领，它能自动地、连续地放出一种人的肉眼看不见的射线，这种射线和一般光线不同，能透过黑纸使照相底片感光，它同伦琴发现的伦琴射线也不同，在没有高真空气体放电和外加高电压的条件下，却能从铀和铀盐中自动发生。铀及其化合物不断地放出射线，向外辐射能量。这使居里夫人发生了极大的兴趣。**这些能量来自于什么地方？这种与众不同的射线的性质又是什么？**居里夫人决心揭开它的秘密。

1897年，居里夫人选定了自己的研究课题——对放射性物质的研究。这个研究课题，把她带进了科学世界的新天地。她辛勤地开垦了一片处女地，最终完成了近代科学史上最重要的发现之一发现了放射性元素镭，并奠定了现代放射化学的基础，为人类做出了伟大的贡献。

The Nobel Prize in Physics 1903
Henri Becquerel, Pierre Curie, Marie Curie

The Nobel Prize in Physics 1903

Antoine Henri Becquerel
Prize share: 1/2

Pierre Curie
Prize share: 1/4

Marie Curie, née Sklodowska
Prize share: 1/4

The Nobel Prize in Physics 1903 was divided, one half awarded to Antoine Henri Becquerel *"in recognition of the extraordinary services he has rendered by his discovery of spontaneous radioactivity"*, the other half jointly to Pierre Curie and Marie Curie, née Sklodowska *"in recognition of the extraordinary services they have rendered by their joint researches on the radiation phenomena discovered by Professor Henri Becquerel"*.

The Nobel Prize in Chemistry 1911
Marie Curie

The Nobel Prize in Chemistry 1911

Marie Curie, née Sklodowska
Prize share: 1/1

The Nobel Prize in Chemistry 1911 was awarded to Marie Curie *"in recognition of her services to the advancement of chemistry by the discovery of the elements radium and polonium, by the isolation of radium and the study of the nature and compounds of this remarkable element"*.

3. 单质常见反应

<u>与氧气反应</u>：$M（s）+ O_2（g）\rightarrow MO（s）$

<u>与卤素反应</u>：$M（s）+ X_2 \rightarrow MX_2（s）$

<u>与水反应</u>：

$M（s）+ 2H_2O（l）\rightarrow M(OH)_2（aq）+ H_2\uparrow（g）$

<u>与酸反应</u>：

$M（s）+ 2H^+（aq）\rightarrow M^{2+}（aq）+ H_2\uparrow（g）$

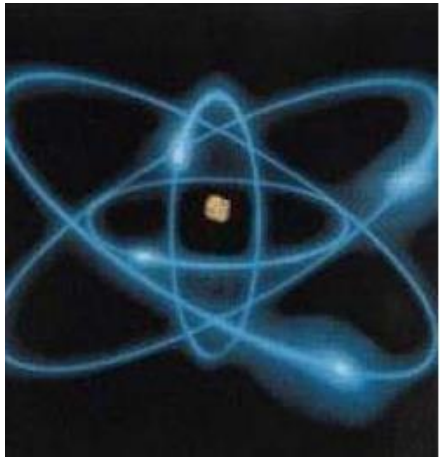
<u>与不活泼金属的可溶盐反应</u>：

$M（s）+ Cu^{2+}（aq）\rightarrow M^{2+}（aq）+ Cu（s）$

二、铍（Beryllium and its compounds）

1. 性质与Al相似，是典型的两性金属，在通常情况下，不形成简单离子，而形成正负配离子

- 铍在地壳的含量为0.0006%，主要矿物有绿柱石矿、硅铍石、金绿宝石。



Emerald is a naturally occurring compound of Beryllium.

- 铍是钢灰色金属，熔点(1551K)、沸点(3243K)较高，密度为1.85gcm^{-3}，比镁稍重，但比铝还轻1/3，属于轻金属。铍的硬度比同族金属高，不像钙、锶、钡可以用刀子切割。

Beryllium一词来源于绿柱石(beryl)

制 备

- 在700-750℃焙烧绿柱石($3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)和氟硅酸钠($Na_2SiF_6$)的混合物，得到$Na_2BeF_4$

⇒再加入适量氢氧化钠使β-氢氧化铍沉淀并分离，产率有90%。

- 工业上通过氢氧化铍和氢氟酸作用产生氟化铍：

$$Be(OH)_2 + 2HF \rightarrow BeF_2 + 2H_2O$$

再将生成的氟化铍用镁还原：

$$Mg + BeF_2 \rightarrow MgF_2 + Be$$

2. The simple substance

(1) 紧密堆积的六方金属晶体，表面易形成氧化层，减小金属本身的活性

(2) 与非金属反应

$2Be + O_2 = BeO$

$Be + S = BeS$

$3Be + N_2 = Be_3N_2$

(3) 两性

$Be + 2H_3O^+ + 2H_2O = [Be(H_2O)_4]^{2+} + H_2$

$Be + 2OH^- + 2H_2O = [Be(OH)_4]^{2-} + H_2$

※ Be对冷的浓 HNO_3和浓H_2SO_4起钝化作用

(4) 与金属反应: **Be**与**d**区元素反应生成金属间化合物: **MBe_{12} , MBe_{11} ,** 也可作为合金添加剂 **(alloying additive)**， 使合金耐腐蚀，增加强度和硬度。

(5) Preparation:

$$BeCl_2 + Mg = MgCl_2 + Be$$ ——— 热还原法

Space group: $I4/mmm$–D_{4h}^{17}.

Atoms at 0, 0, 0 and $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+$

2 Mo in (a) 0, 0, 0;

8 Be in (f) $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$;

8 Be in (i) $X_1, 0, 0$; $\bar{X}_1, 0, 0$; $0, \bar{X}_1, 0$; $0, X_1, 0$;

8 Be in (j) $X_2, \frac{1}{2}, 0$; $\bar{X}_2, \frac{1}{2}, 0$; $\frac{1}{2}, \bar{X}_2, 0$; $\frac{1}{2}, X_2, 0$;

with $X_1 = 0{\cdot}344$, $X_2 = 0{\cdot}284$.

$MoBe_{12}$

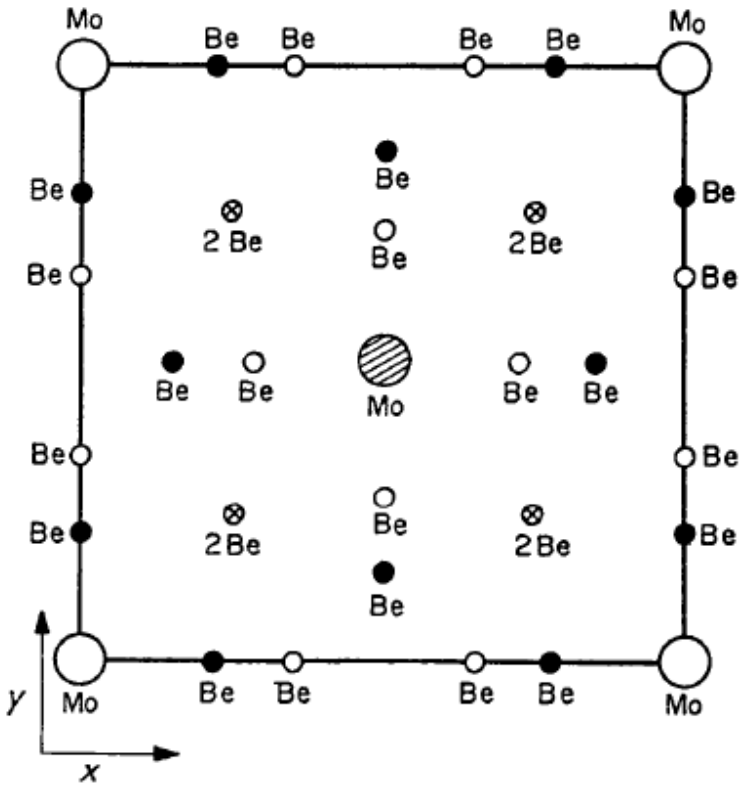


Fig. 1. Projection of the structure of $MoBe_{12}$ on to (001). Open circles are at $y = 0$, solid and shaded circles at $y = \frac{1}{2}$, and crossed circles at $y = \frac{1}{4}$ and $\frac{3}{4}$.

3. 化合物 [Be (II)]

(1) BeO、BeS都具有两性，$Be(OH)_2$, $Be(hal)_2$ 也有两性，例如：

$BeO + SiO_2 = BeSiO_3$　　$BeS + SiS_2 = BeSiS_3$

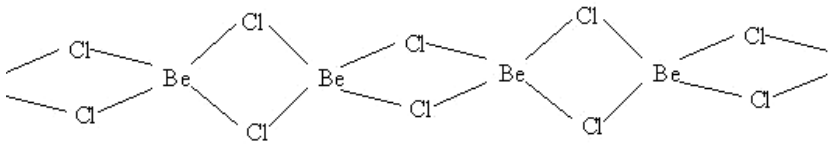
$BeO + Na_2O = Na_2BeO_2$　　$BeS + Na_2S = Na_2BeS_2$

$2KF + BeF_2 = K_2[BeF_4]$　　$BeF_2 + SiF_4 = Be[SiF_6]$

(2) BeS彻底水解

$$BeS + H_2O = Be(OH)_2\downarrow + H_2S\uparrow$$

Be_3N_2也彻底水解



(3) $BeCl_2$呈纤维状结构（fibrous structure）

为什么熔融态的$BeCl_2$导电能力低于$CaCl_2$?

$2BeCl_2 = BeCl_3^- + BeCl^+$；　$CaCl_2 = Ca^{2+} + 2Cl^-$

※即两性元素不形成单个离子，而形成配离子。

(4) $BeCO_3$, $Be_3(PO_4)_2$难溶于水，但形成复盐后可溶，也可溶解在IA或铵的碳酸盐饱和溶液中。

$$(NH_4)_2CO_3 + BeCO_3 = (NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$$

<u>与碳酸根配位</u>

Beryllium compounds are poisonous !!!

用　途

Be

★ 金属铍对液体金属的抗腐蚀性，对设计核反应堆的热交换器是重要的。

★ 铍用来制造飞机上用合金、伦琴射线管、铍铝合金、青铜。

★ 用作原子反应堆中的减速剂和反射剂。高纯度的铍又是快速中子的重要来源。

★ 含铍的矿石有许多透明的、色彩美丽的变种，自古以来是最名贵的宝石。

三、镁（Magnesium and its compounds）

1. 镁的性质明显不同于铍，原子、离子半径差别大，即镁的金属性比铍、铝强。

在自然界中以硅酸盐和碳酸盐矿存在。

锂与镁的相似性

★ 锂和镁在过量的氧气中燃烧均生成正常氧化物，而不是过氧化物。

★ 锂、镁都能与氮气直接化合而生成氮化物。

★ 锂、镁与水反应均较缓慢。

★ 锂、镁的氟化物、碳酸盐、磷酸盐均难溶于水。

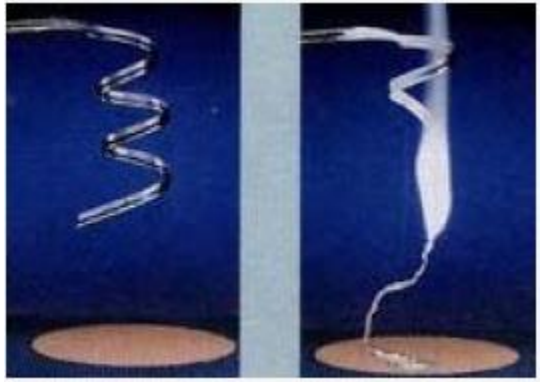
★ 锂、镁的碳酸盐在加热时均能分解为相应的氧化物和二氧化碳。

★ 锂、镁的氯化物均能溶于有机溶剂中，表现出共价特性。

★**值得注意的是**：锂的金属性比镁强：锂与水反应平缓不剧烈，镁则缓慢；氢氧化锂可溶，20°C下溶解度12.8g，氢氧化镁难溶，20°C下溶解度0.00095g。

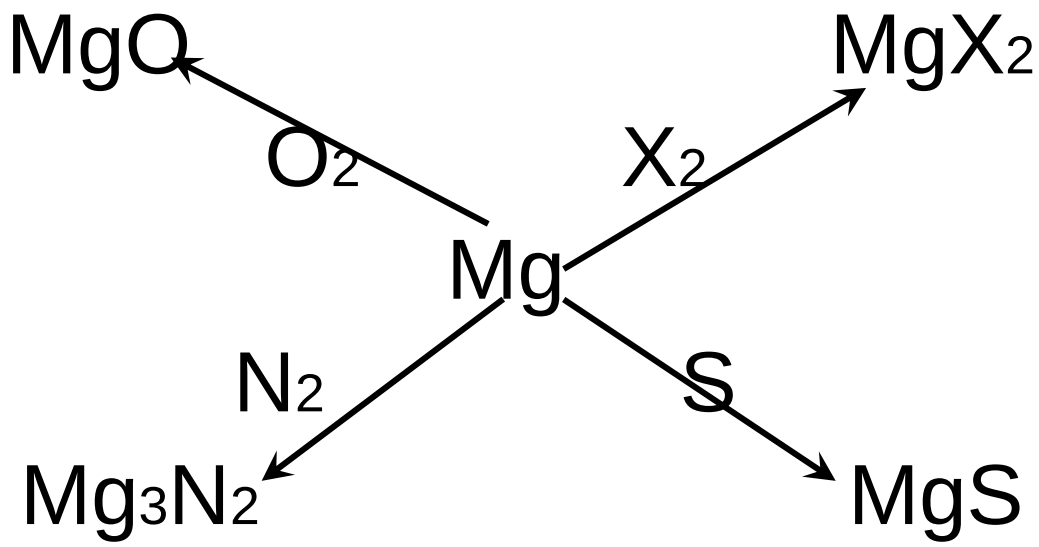
2. The simple substance

(1) 白色金属，软，比**Be**有弹性，在空气中被氧化呈暗色。



镁条燃烧生成氧化镁

(2)



Mg不能直接与**H_2**反应， **MgH_2**只能间接获得。如通过**$MgBr_2$**与**NaH**反应或烷基镁热分解等。

1）与非金属单质的反应：

$2Mg+O_2$==点燃==$2MgO$

$3Mg+N_2$==点燃==Mg_3N_2

$Mg+Cl_2$==点燃==$MgCl_2$

2）与水的反应：

$Mg+2H_2O$==△==$Mg(OH)_2+H_2\uparrow$

镁与盐酸反应

3）与酸的反应：

$Mg+2HCl=MgCl_2+H_2\uparrow$; $Mg+H_2SO_4=MgSO_4+H_2\uparrow$

4）与氧化物的反应：

$2Mg+CO_2$==点燃==$2MgO+C$

*注：该反应在氧气充足时一般不发生或发生后又有

$C+O_2=CO_2$（点燃），所以在反应后不见有黑色固体生成。

5）镁与氯化铵反应：

$Mg + 2NH_4Cl$ ===$MgCl_2 + 2NH_3\uparrow + H_2\uparrow$

(3) 在醚的溶液中

$$Mg + RX \overset{ether}{=\!=\!=} RMgX$$ (格氏试剂, Grignard reagent)

(4) 制备:

a. 白云石 $CaMg(CO_3)_2 = CaO\cdot MgO + 2CO_2$

$2CaO\cdot MgO + Si = Ca_2SiO_4 + 2Mg$

b. $MgO + C \xrightarrow{\text{电炉},2100^{\circ}C} Mg + CO$

$Mg_{(粗)} \xrightarrow{\text{真空升华}} Mg_{(纯)}$ 99.999%

c. Compounds:

在HCl的气氛中加热$MgCl_2\cdot 6H_2O$脱水？

$$MgCl_2\cdot 6H_2O \overset{\Delta}{=} MgCl_2 + 6H_2O$$

也可用干法制备：$MgO + Cl_2 + C = MgCl_2 + CO$

用　途

- 镁是用途第三广泛的结构材料，仅次于铁和铝。镁的主要用途是：制造铝合金，压模铸造（与锌形成合金），钢铁生产中脱硫处理，Kroll法制备钛。

- 金属镁可用于熔融盐金属热还原法以制取稀有金属。

- 由于镁比铝轻，含5%-30%镁的铝镁合金质轻，有良好的机械性能，广泛在航空、航天上使用。另外利用镁易于氧化的性质，可用于制造许多纯金属的还原剂。也可用于闪光灯、吸气器、烟花、照明弹等。

Magnesium firestarter (in left hand), used with a pocket knife and flint to create sparks that ignite the shavings

- 加微量镁于熔融生铁中，冷却后得到球墨铸铁，比普通铁坚韧耐磨。

- 从18世纪初开始，苦卤（$MgCl_2$）和泻盐（$MgSO_4 \cdot 7H_2O$）就已作为药品得到了使用。

用途：镁主要用于合金

Magnesium alloy developments have traditionally been driven by aerospace industry requirements for lightweight materials to operate under increasingly demanding conditions. Magnesium alloys have always been attractive to designers due to their low density, only two thirds that of aluminium. This has been a major factor in the widespread use of magnesium alloy castings and wrought products.

A further requirement in recent years has been for superior corrosion performance and dramatic improvements have been demonstrated for new magnesium alloys. Improvements in **mechanical properties and corrosion resistance** have led to greater interest in magnesium alloys for aerospace and speciality applications, and alloys are now being specified on programmes such as the McDonnell Douglas MD 500 helicopter.

Key Properties

- Light weight
- Low density (two thirds that of aluminium)
- Good high temperature mechanical properties
- Good to excellent corrosion resistance

Applications: aerospace, motor racing, bicycle, etc.

四、Calcium subgroup（Ca , Sr , Ba）

1. 钙分族在化合物中以M^{2+}存在，其配合物不稳定。

2. The simple substance

(1) 银白色金属，在空气中覆盖上一层淡黄色膜，

钙非常硬，Sr , Ba软。

(2) 与非金属反应：M与N_2 , H_2 , C , Si反应

(3) 与金属反应：生成金属互化物

(4) 与H_2O反应

$$M + 2H_2O = M(OH)_2 + H_2\uparrow$$

$M(OH)_2$ 从Ca ⟶ Ba的溶解度增加，活泼性增强

3. Compounds

(1) 氧化物 $CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$

$2Ba(NO_3)_2 = 2BaO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$

过氧化物，可用间接方法制得:

$Ba(NO_3)_2 + 3H_2O_2 + 2NH_3 \cdot H_2O = BaO_2 \cdot H_2O_2 + 2NH_4NO_3 + 2H_2O$

(2) 碳酸盐

$M(OH)_2 + CO_2 = MCO_3 + H_2O$

从$BeCO_3 \longrightarrow BaCO_3$热稳定性增加。

※这是由于离子反极化作用造成的[重要知识点！]。

$BeCO_3$	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
100℃	540℃	960℃	1289℃	1360℃

Calcium Compounds

Calcium carbonate ($CaCO_3$)	manufacturing cement and mortar, lime, limestone
Calcium hydroxide solution ($Ca(OH)_2$) (limewater)	detect the presence of carbon dioxide by being bubbled through a solution
Calcium arsenate ($Ca_3(AsO4)_2$	insecticides
Calcium carbide (CaC_2)	make acetylene gas
Calcium chloride ($CaCl_2$)	ice removal and dust control on dirt roads, in conditioner for concrete, as an additive in canned tomatoes
Calcium cyclamate ($Ca(C_6H_{11}NHSO_3)_2$)	sweetening agent
Calcium gluconate ($Ca(C6H_{11}O_7)_2$)	food additive and in vitamin pills
Calcium hypochlorite ($Ca(OCl)_2$)	swimming pool disinfectant; bleaching agent, as an ingredient in deodorant, and in algaecide and fungicide
Calcium permanganate ($Ca(MnO_4)_2$)	in liquid rocket propellant, textile production, as a water sterilizing agent and in dental procedures
Calcium phosphate ($Ca_3(PO_4)_2$)	a supplement for animal feed, fertilizer
Calcium phosphide (Ca_3P_2)	fireworks, rodenticide, torpedoes and flares

$Ca+2HCl=CaCl_2+H_2\uparrow$

$N_2+3Ca=Ca_3N_2$

$3C+CaO=CaC_2+CO\uparrow$

$CO_2+Ca(OH)_2$(过量)$=CaCO_3\downarrow+H_2O$

$2CO_2$(过量)$+Ca(OH)_2=Ca(HCO_3)_2$

$SO_2+Ca(OH)_2===CaSO_3+H_2O$

$SO_3+Ca(OH)_2=CaSO_4\downarrow+H_2O$

$2HNO_3+CaCO_3=Ca(NO_3)_2+H_2O+CO_2\uparrow$

$2Cl_2+2Ca(OH)_2=CaCl_2+Ca(ClO)_2+2H_2O$

$CaH_2+2H_2O=Ca(OH)_2+2H_2\uparrow$

$2HF+CaCl_2=CaF_2+2HCl$

$SiO_2+CaO=CaSiO_3$

$SiO_2+CaCO_3=CaSiO_3+CO_2\uparrow$

$Ca(HCO_3)_2=CaCO_3+H_2O+CO_2\uparrow$

$CaCO_3$==高温==$CaO+CO_2\uparrow$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$$

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

制 备

- **电解法：1904年提出(W.Rathenau)**

1. 先由石灰石与盐酸反应得到氯化钙

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

2. 电解氯化钙

$$CaCl_2 =(\text{通电})= Ca + Cl_2\uparrow$$

- **还原法：**生产金属钙的主要方法

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$$

$$3CaO + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 3Ca$$

Ca, Sr , Ba也可贮存在煤油中，Ca有时存放在密封的罐子里。

(3) $M(halogen)_2$

MCl_2 , MBr_2 , MI_2溶于水

(4) 水解性

$MH_2 + H_2O = M(OH)_2 + H_2$

$M_3N_2 + 6H_2O = 3M(OH)_2 + 2NH_3$

(5) 干燥剂

$CaCl_{2\,无水} + 6H_2O = CaCl_2 \cdot 6H_2O$

(6) 过氧化物

过氧化物、碳化物、多硫化物：

MO_2、MC_2、MS_n（n = 2→5）

也有超氧化物：$M(O_2)_2$ (Ca, Sr, Ba)

網易新闻 网易 > 新闻中心 > 滚动新闻 > 正文 请输入关键词 新闻

今天 你补钙了吗？

2012-02-29 08:55:00 来源：南方日报(广州) 有0人参与 手机看新闻 转发到微博(0)

深圳市居民每日人均钙的摄入量只有620毫克，比成年人钙的摄入量标准少180毫克。

近日有报道称，在我国，接近九成的家长会在宝宝6个月之前就开始给孩子补钙，出现了“全民补钙”的现象，但这种全民补钙方法是错误而又危险的。此消息一出，很多正在为孩子补钙的家长，以及为自己补钙的人开始紧张起来了：钙到底该不该补？

根据深圳市疾病预防控制中心对深圳市居民户膳食调查的结果分析，深圳市居民每日人均钙的摄入量只有620毫克，与中国营养学会推荐成年人一般每天800毫克钙的摄入量标准还有距离。对此，专家指出，每日摄入量不足的居民需要补钙，但是，补钙一定不要超过人体吸收标准。

Recommended adequate intake by the IOM for calcium:[21][22]

Age	Calcium (mg/day)
0–6 months	200
7–12 months	260
1–3 years	700
4–8 years	1000
9–18 years	1300
19–50 years	1000
51–70 years (male)	1000
51–70 years (female)	1200
71+ years	1200

专题讨论

一、金属氢氧化物的酸碱性

1. MOH为代表的氢氧化物，可以存在两种离解方式：

$$M—OH \rightleftharpoons M^{+} + OH^{-}$$ 碱式电离

$$M—O—H \rightleftharpoons MO^{-} + H^{+}$$ 酸式电离

2. MOH酸碱性的判据：

(1) 以Z/r作为依据：Z为离子电荷数，r为离子半径：

离子势Φ=Z/r，

Φ越大，静电引力越大，越易酸式电离；反之，Φ越小，越易碱式电离。

(2) 若**r**以**1e^{-10} m (1Å)**为单位，则

$\sqrt{\Phi}$**<2.2**时，**MOH**为碱性

2.2<$\sqrt{\Phi}$**<3.2**时，**MOH**为两性

$\sqrt{\Phi}$**>3.2**时，**MOH**为酸性

(3) 同一主族元素的金属氢氧化物，由于离子的电荷数和构型均相同，故其$\sqrt{\Phi}$值主要取决于离子半径的大小。

	$\sqrt{\Phi}$			$\sqrt{\Phi}$	
LiOH	1.2	碱	$Be(OH)_2$	2.54	碱
NaOH	1.0	性	$Mg(OH)_2$	1.76	性
KOH	0.87	增	$Ca(OH)_2$	1.42	增
RbOH	0.82	强	$Sr(OH)_2$	1.33	强
CsOH	0.77		$Ba(OH)_2$	1.22	

碱性增强

二、离子晶体盐类的溶解性

1. 经验规律：“相似相溶”

2. 盐类溶解涉及许多微观和宏观问题，所以只讨论典型的离子型盐类问题。

(1) 正离子的半径越大、电荷越小的盐往往易溶。

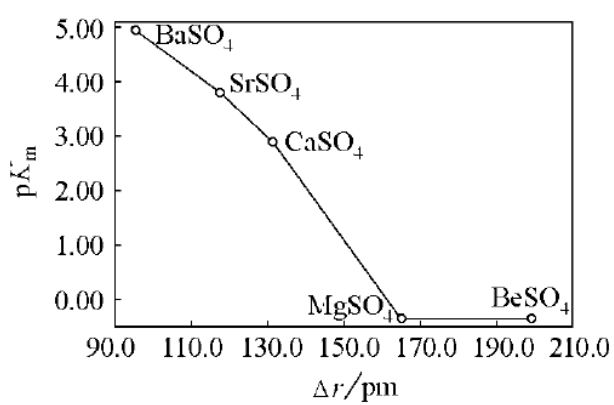
MF的溶解度 > MF_2的溶解度

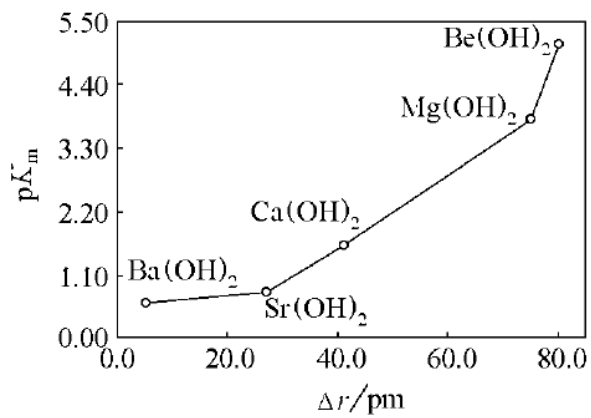
(2) 阴离子的半径较大时，盐的溶解度常随金属原子序数的增大而减小。

如SO_4^{2-}，I^-，CrO_4^{2-}的半径大，从$Li^+ \longrightarrow Cs^+$，$Be^{2+} \longrightarrow Ba^{2+}$的溶解度减小。

(3) 阴离子半径较小时，盐的溶解度常随金属原子序数的增大而增大。

如F^-，OH^-等半径小，从$Li^+ \longrightarrow Cs^+$，$Be^{2+} \longrightarrow Ba^{2+}$的溶解度增大。





pK_m表示化合物溶解度的负对数值 (pK_m越小，s越大)

Δr (单位pm)表示正负离子半径差的绝对值.

Ref.: 张运陶等，大学化学 2006, 21, 62.

讨论：根据热力学原理

$$\Delta H_{溶解} = U\ (晶格能) + \Delta H_{水合}$$

两者U和$\Delta H_{水合}$随正负离子大小变化的变化规律

$$U = f_1\left(\frac{1}{r_{M^+} + r_{X^-}}\right) \qquad \Delta H_{水合} = f_2\left(\frac{1}{r_{M^+}}\right) + f_3\left(\frac{1}{r_{X^-}}\right)$$

当 $r_{M^+} \approx r_{X^-}$ 时，对U有利⇒

正负离子大小相近时，有利于U增大，不利于溶解。

当 $r_{M^+} << r_{X^-}$ 时，对$\Delta H_{水合}$有利⇒

正负离子差别较大时，有利于$\Delta H_{水合}$增大，易溶解。

∴如果正负离子差别较大时，看水合能大小来判断溶解性大小。

⇒ 经验规律：通常当正负离子半径差较大时，化合物的溶解度较大

如果正负离子差别不大时，看晶格能大小来判断溶解性大小。

※ 一般来说大的阳离子需要大的阴离子作为沉淀剂，因为大的阳离子与大的阴离子形成的离子型的盐溶解度小。

例如$Na[Sb(OH)_6]$、$NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$、$K_3[Co(NO_2)_6]$、$K_2[PtCl_6]$、$K[B(C_6H_5)_4]$等都是难溶的钠盐、钾盐。Rb、Cs比相应的K盐还要难溶。

本次课作业
（张祖德编著<无机化学习题>2011.6版）

Chapter 10.碱金属和碱土金属(P52)

19、25、27