

上次课程内容回顾

稀有气体

Helium (He)

Neon (Ne)

Argon (Ar)

Krypton (Kr)

Xenon (Xe)

Radon (Rn)

- 1、单原子分子，一般很难和其他元素发生化学反应，都是气体，以前称为惰性气体。
- 2、蒸发热，在水中的溶解度以及熔、沸点都很小，并且随着原子序数的增加而逐渐升高。
- 3、外电子层都有相对饱和的结构，相当稳定，电子亲和势都接近于零，且都有很高的电离势；第一电离能随着原子序数的增加而逐渐减小。

氟化物： XeF_2 ， XeF_4 ， XeF_6 都是无色晶体

a. 与水的反应：

(i) XeF_2 在酸性溶液中水解很慢，但在碱性溶液中水解很快（氧化水）：



(ii) XeF_4 在水中既有歧化反应又有氧化还原反应（等摩尔）：



包括： $3\text{XeF}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Xe} + 3\text{O}_2 + 12\text{HF}$

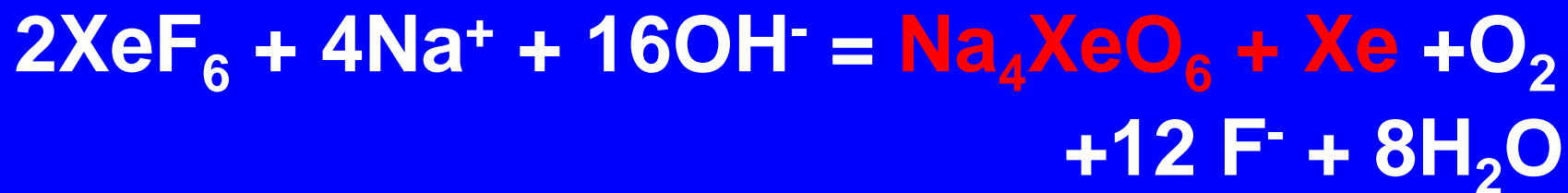


(iii) XeF₆水解反应



氧化能力 $\text{XeF}_6 > \text{XeF}_4 > \text{XeF}_2$

碱性条件下歧化反应:



b. 都是强氧化剂



c. 都是良好的氟化剂



d. 与共价氟化物形成配合物



2. 氙的含氧化合物： XeO_3 ， XeO_4 以及氙酸盐和高氙酸盐
制备：氟化物水解

a. 稳定性

无色无味 XeO_3 中含有 XeO_3 分子，在水中稳定，固态时会发生爆炸。在 OH^- 介质中形成 HXeO_4^- 离子：
高氙酸盐 $\text{XeO}_3 + \text{OH}^- = \text{HXeO}_4^-$ 氙酸盐

缓慢歧化得到 XeO_6^{4-}

XeO_4 是一种气体，缓慢分解成 XeO_3 和 O_2 ；固态时，即使在室温下都发生爆炸。

b. 氧化性：高氙酸盐是最强的氧化剂之一，能把 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- ， ClO_3^- 氧化成 ClO_4^-

立体结构：VSEPR 价键电子对互斥理论

XeF₂	AB ₂ E ₃	sp^3d	直线型
XeF₄	AB ₄ E ₂	sp^3d^2	平面四方
XeO₃	AB ₃ E	sp^3	三角锥型
XeO₄	AB ₄	sp^3	正四面体
XeOF₄	AB ₅	sp^3d^2	四角锥型
XeO₂F₂	AB ₄ E	sp^3d	歪四面体
XeO₆⁴⁻	AB ₆	sp^3d^2	正八面体

现在开始进入新的课程内容

第十一章 氢、碱金属和碱土金属
Chapter 11 Hydrogen , Alkali and
Alkali-earth metals

§ 10-1 氢及其化合物 (**Hydrogen and its compounds**)

1785年, “水之源”

氢在周期表中排 I A, 又能排 VII A, 这是由于第一周期的稀有气体电子构型为 $1s^2$ 。

一、单质氢 (**Simple substance of hydrogen**)

1、氢的同位素 (**isotope**)

(1) ^1H

P

Protium

氕

^2D (^2H)

P+n

Deuterium

氘

^3T (^3H)

P+2n

Tritium

氚

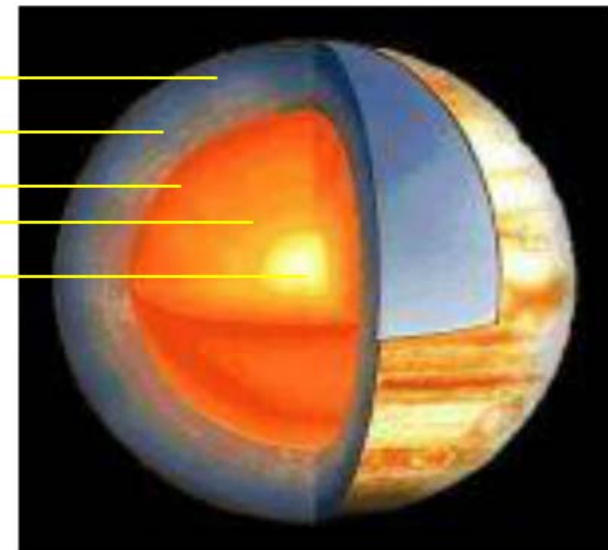
同一种元素的原子具有不同的质量数 — 质谱仪

氢是宇宙中丰度最高的元素，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.

★ 木星结构

根据先锋飞船探测得知，木星大气含氢82%，氦17%，其它元素<1%.

大气层顶
云层顶
液氢
液态金属氢
岩石核心



质量分数**99.98%**

(2)存在: H:D=6800:1(原子个数) H:T=1e10:1

(3)制备(Preparation)

Tritium是半衰期为12.6年的 β 放射性衰变体。

${}^3_1\text{T} \longrightarrow {}^3_2\text{He} + \beta^-$ 通常只有核反应才能获得T

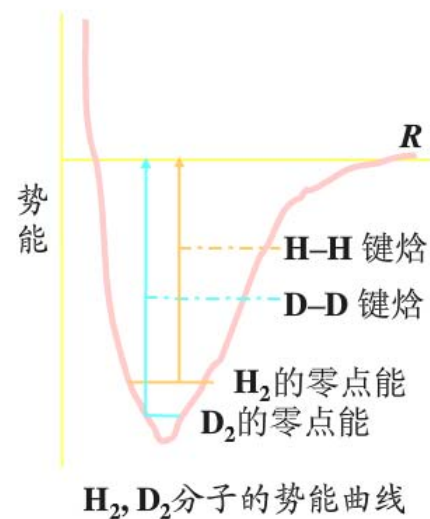
例如: ${}^6_3\text{Li} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^4_2\text{He} + {}^3_1\text{T}$

${}^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{12}_6\text{C} + {}^3_1\text{T}$

$\text{H}_2\text{S} + \text{D}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{Cool}]{\text{Heat}} \text{D}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ 原理来获得纯重水

也可以用电解法来富集 D_2O

H_2O 和 D_2O 之间沸点的差异反映了 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 氢键不如 $\text{O}\cdots\text{D}-\text{O}$ 氢键强. 相同化学环境下键焓高于键焓的现象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 $\text{D}-\text{O}$ 键的键焓相对比较高, 电解速率应当低, 其结果是在电解水而得到的残液中得以富集.



★制备

利用重水与水的差别, 富集重水, 再以任一种从水中制 H_2 的方法从 D_2O 中获得 D .

电子层结构相同：化学性质类似
质量相差较大：物理性质差异

(4) 氢同位素形成的单质 H_2 、 D_2 、 T_2 ,在化学性质上完全相同，但物理性质（熔沸点）上有差别。

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(**LaNi₅**)中

固态氢（黑色）又称为金属氢：在晶格质点上为质子，而电子为整个晶体享，所以这样的晶体具有导电性，固态氢可能为立方或六方分子晶格。

(2)Chemical properties:

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

1

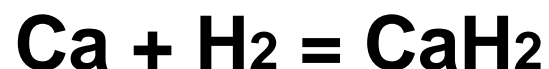
H₂在化学反应中的几种成键情况

- (1) 氢原子失去**1**个电子成质子**H⁺**；
- (2) 氢原子得到**1**个电子成离子**H⁻**；
- (3) 氢原子与其它电负性不大的非金属原子通过共价键结合，形成共价型氢化物。

(2)Chemical properties:

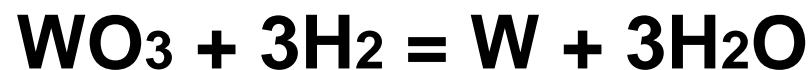
1

b. 化合反应：与金属： $2\text{Na} + \text{H}_2 = 2\text{NaH}$

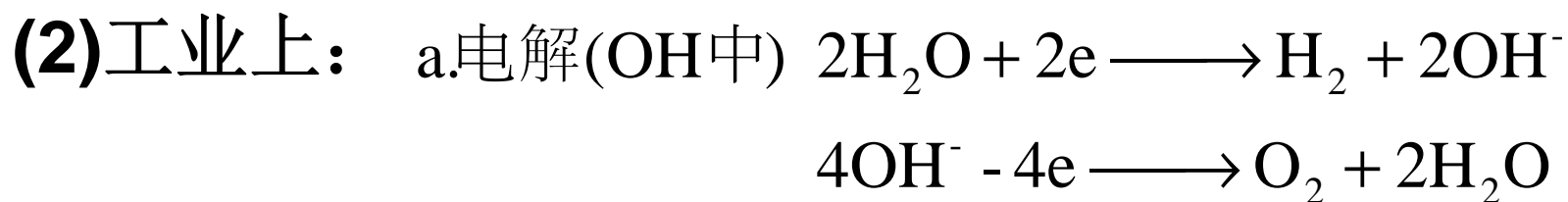
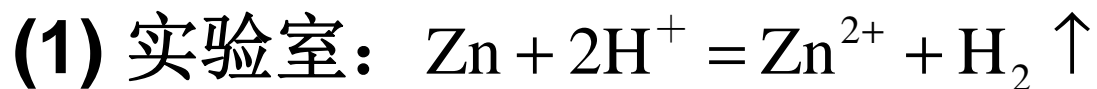


与非金属： $\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$

c. 还原反应： $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$



3.Preparation

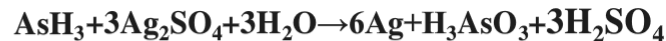


实验室制氢气中杂质来源与除去方法

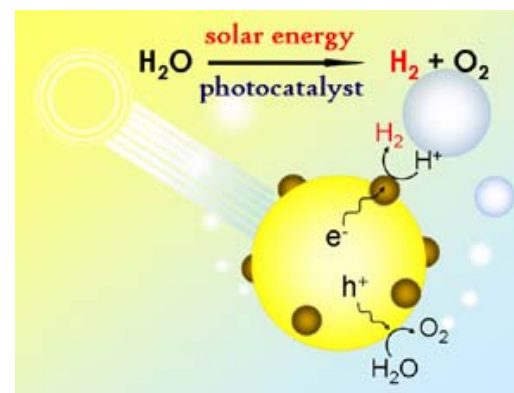
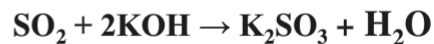
H_2S 锌中含微量 ZnS



AsH_3 锌和硫酸中含微量As



SO_2 锌还原 H_2SO_4 产生



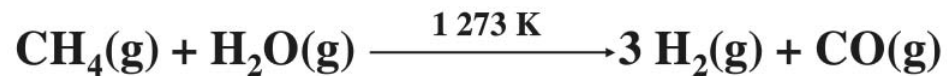
http://www.chemsys.t.u-tokyo.ac.jp/laboratory_domen-kubota_e.html

(2)工业上:

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。

b.水煤气法

水蒸气转化法



其中产物氢的三分之一来自水。

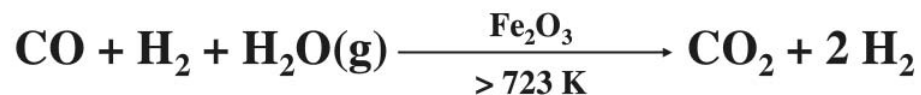
水煤气反应



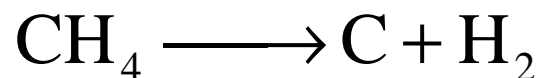
其中产物氢的百分之百来自水。

$\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ 就是水煤气 **为什么高温?** 不必分离。但若为了制氢，必须分离出 CO 。

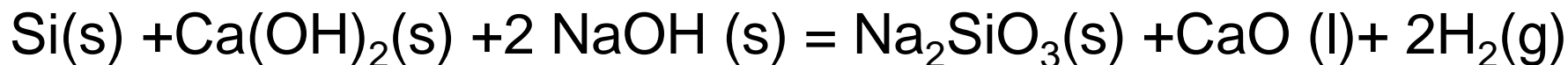
可将水煤气连同水蒸气一起通过红热的氧化铁催化剂， CO 变成 CO_2 ，然后在 2×10^6 下用水洗涤 CO_2 和 H_2 的混合气体，使 CO_2 溶于水而分离出 H_2 。



c.烃裂解



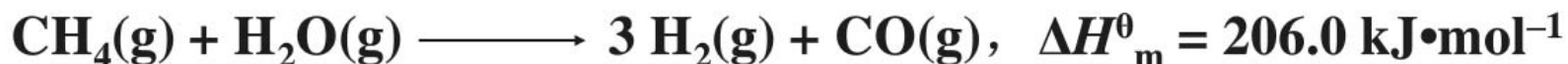
(3)在野外工作时利用硅的两性和碱反应





用焦炭或天然气与水反应制 H_2 ，为什么都需在高温下进行？

因为这两个反应都是吸热反应：



要反应得以进行，则需供给热量，如添加空气或氧气燃烧：



这样靠“内部燃烧”放热，供焦炭或天然气与水作用所需热量，无须从外部供给热量，这是目前工业上最经济的生产氢的方法。

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

氢能源—21世纪的清洁能源

★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，有望不久能投入实用

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罐存有近 $1\ 800\ \text{m}^3$ 的液态氢

★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

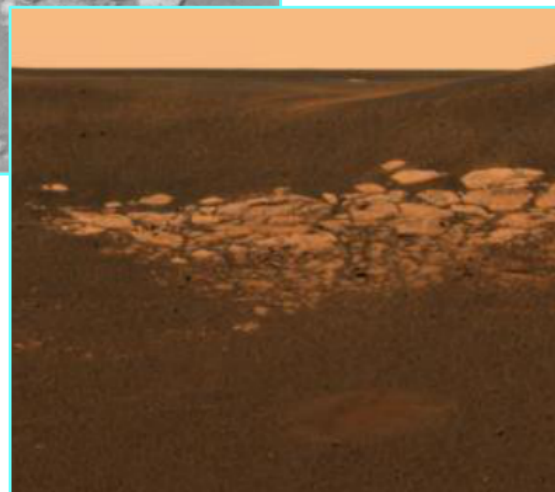
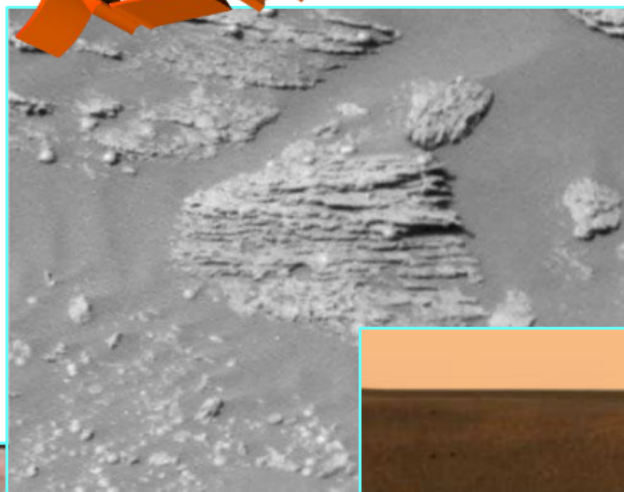
氢气的输送（利用）

“机遇号”重大发

现



火星曾经有水存在？

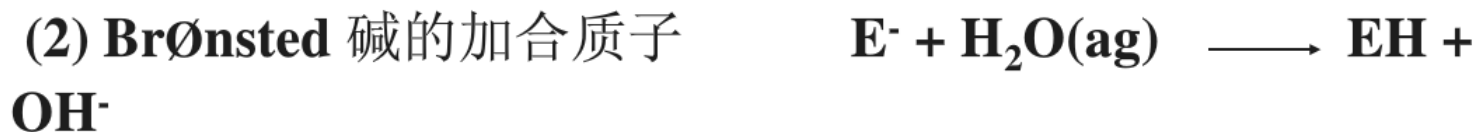


赤铁矿

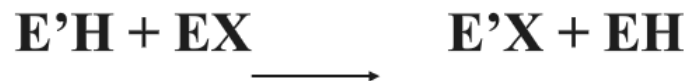
二、氢化物 (Hydride) 放在以后各章元素中讲解

氢化物的合成方法

合成二元氢化物的三种常用方法是：



(3) 卤化物或拟卤化物与氢化物之间的复分解



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.

二元氢化物的分类

二元氢化物在周期表中的分布

氢的大多数二元化合物可归入下述三大类中的某一类：**共价型氢化物**、**离子型氢化物**和**金属型氢化物(间充型氢化物)**。各类氢化物在周期表中的分布如下表所示。但是这种分类的界限也不十分明确。结构类型并非非此即彼，而是表现出某种连续性。例如，很难严格地铍和铝的氢化物归入“离子型”或“共价型”的任一类。

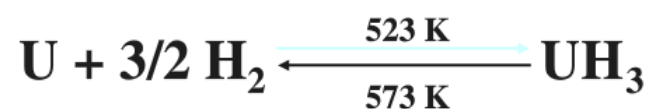
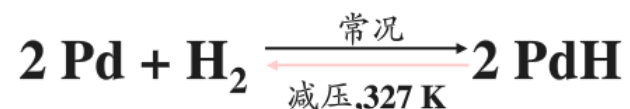
	1	2															18/VIII	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sr	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Legend:

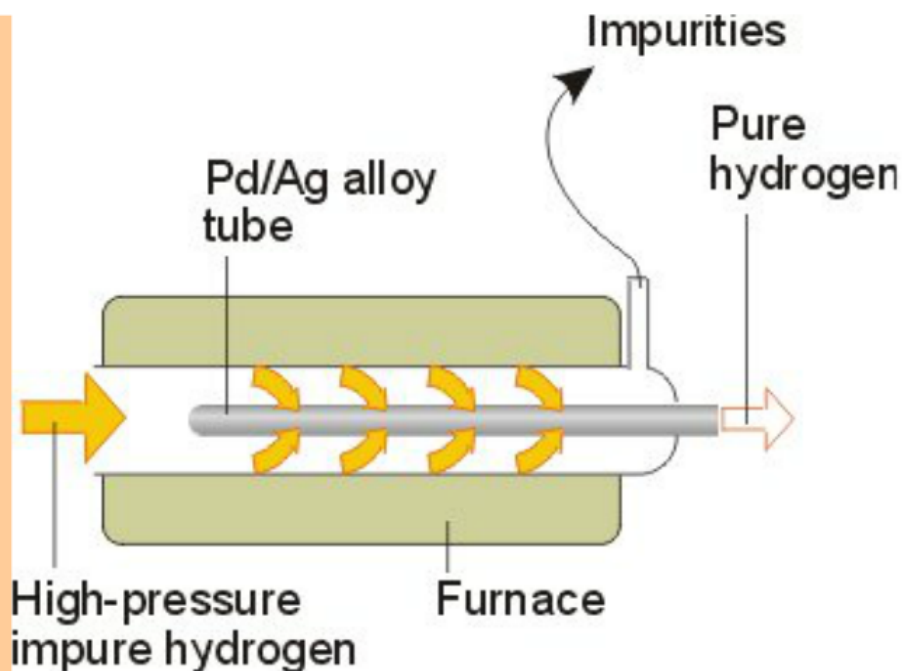
- Saline
- Metallic
- Intermediate
- Molecular
- Unknown

可逆储氢材料

1体积金属Pd可吸收700体积H₂，减压或加热可使其分解：



钯的这一性质被用于制备超纯氢：基于微热时，PdH₂分解，由于压差和H原子在金属Pd中的流动性，氢以原子形式迅速扩散穿过Pd-Ag合金而杂质气体则不能。



§ 10-2碱金属元素及其化合物

Alkali metals and their compounds

Lithium

Li

Sodium

Na

Potassium

K

Rubidium

Rb

Cesium

Cs

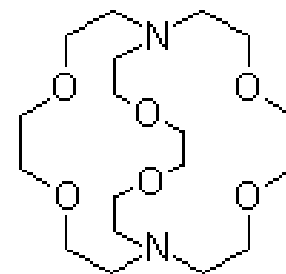
Francium

Fr

碱金属：氢氧化物易溶于水（除**LiOH**）的强碱

活泼、强还原剂

第二电离势大

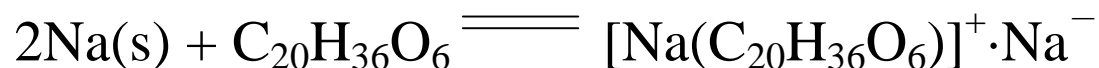
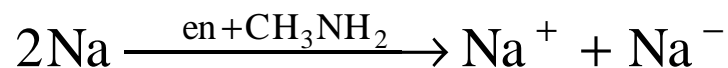


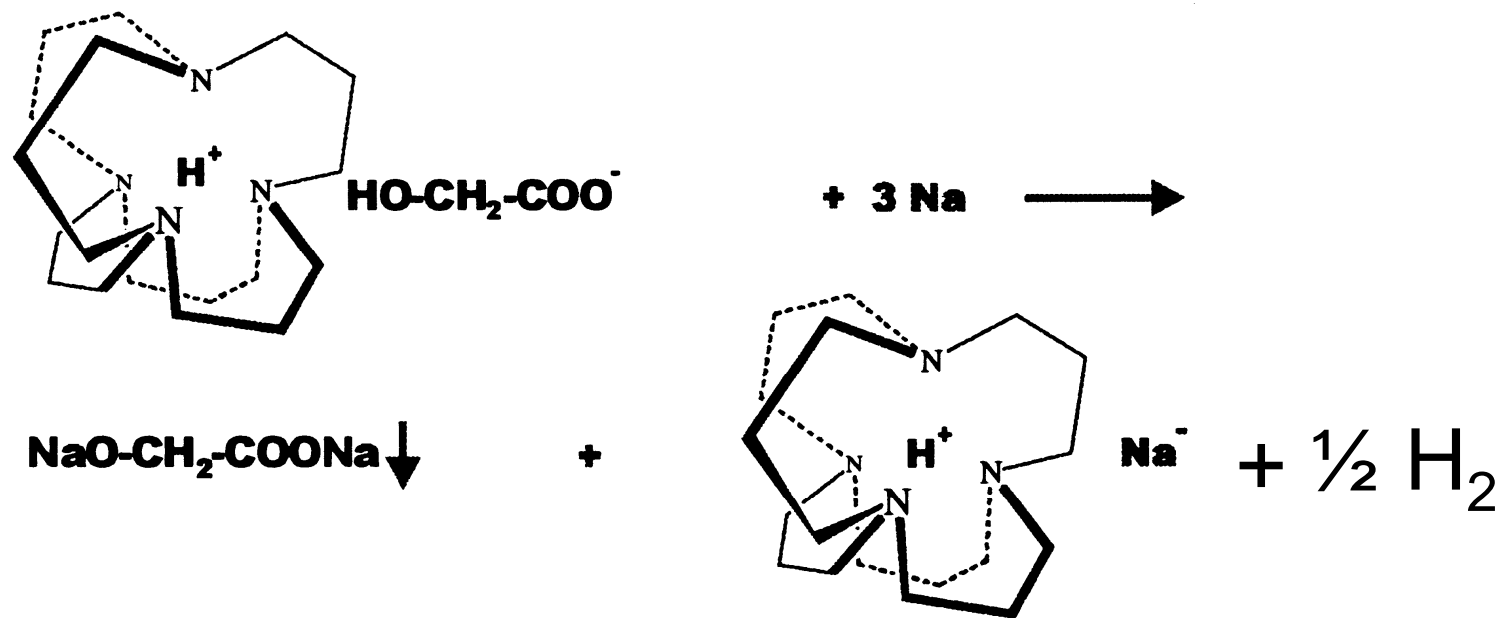
cryptand-222

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^- 。





Inverse sodium hydride

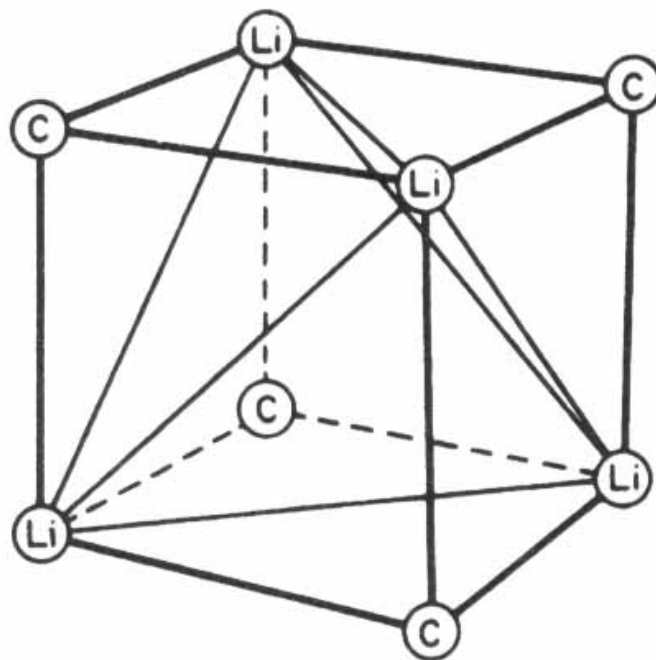
(2) 由于价电子数少，所以碱金属原子之间的作用力比绝大多数其他金属原子之间的作用力要小，因此碱金属很软，低熔沸点，且半径大、密度小。**Li**的密度是所有金属中最小的，它的密度比煤油小（石蜡中保存）。

Na、K： 密度比水小

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，共价半径小。

(2) Li的一些化合物共价成份最大，从Li \longrightarrow 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 $\text{Li}_4(\text{CH}_3)_4$ 甲基锂

活泼性

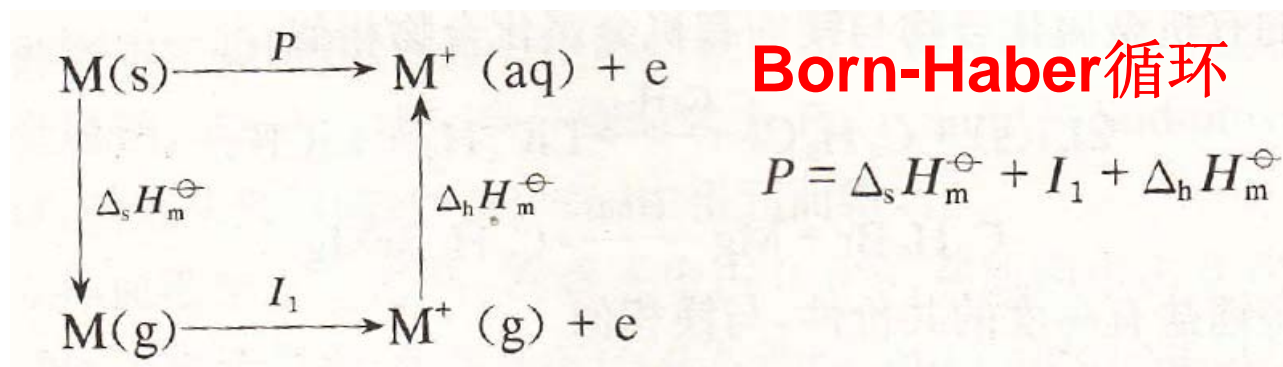
3. $E_{M^+/M}^\ominus$



	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 $E_{Li^+/Li_{(sol)}}^\ominus = -3.05V$



	Li	Na	K	Rb	Cs
价电子构型	2s¹	3s¹	4s¹	5s¹	6s¹
主要氧化态	+I	+I	+I	+I	+I
离子半径	60	95	133	148	169
I₁/kJ·mol⁻¹	520	496	419	403	376
I₂/kJ·mol⁻¹	7298	4562	3051	2633	2230
χ	1.0	0.93	0.82	0.82	0.79
Φ^θ/V M⁺_(aq)+e=M_(s)	-3.045	-2.710	-2.931	-2.925	-2.923
M⁺水化能₁/kJ·mol⁻¹	519	406	322	293	264

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。
- (3) 锂与氮气形成氮化物，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。

二、Lithium and its compounds

1. General properties:

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。^{C₂H₅MgBr}

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；而氢化锂加热不分解，氢化钠加热分解成氢气和气态Na₂

2. The simple substance

(1) Lithium is a soft ,silvery white metal, **the lightest of all metals**

(2) preparation: 电解熔盐 $\text{LiCl}(55\%)$ — $\text{KCl}(45\%)$

(3) 与非金属反应.加热时，它直接与 $\text{S}, \text{C}, \text{H}_2$ 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

(5) 与金属反应，生成金属互化物/固溶体

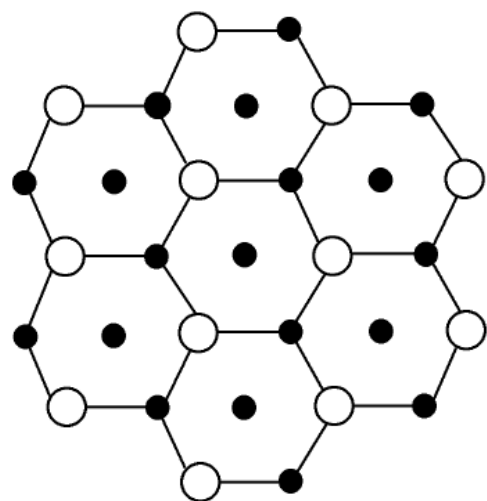


图3 氮化锂结构图

其中白色和黑色球分别代表氮离子和锂离子

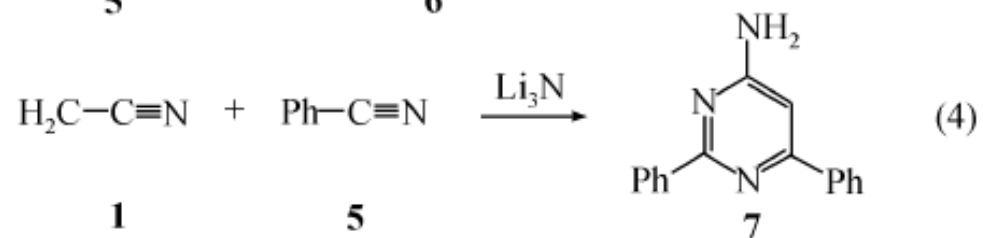
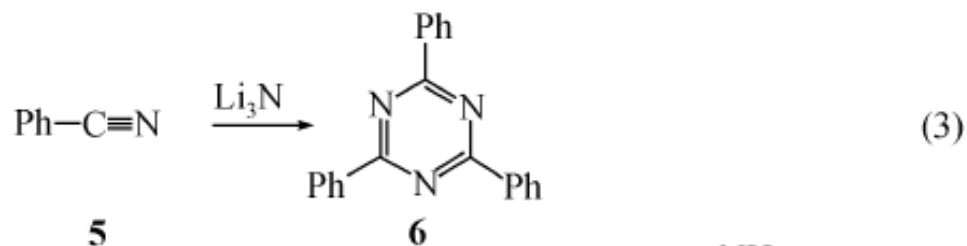
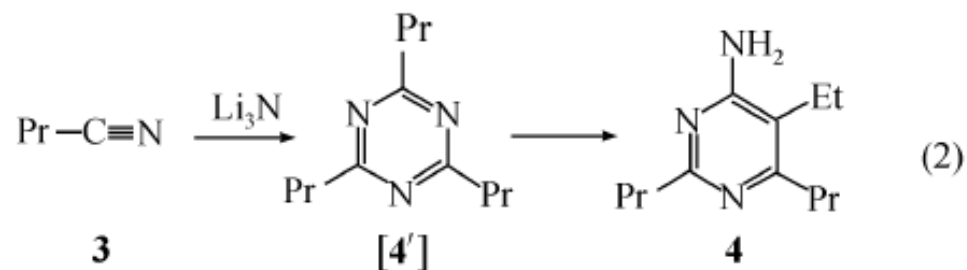
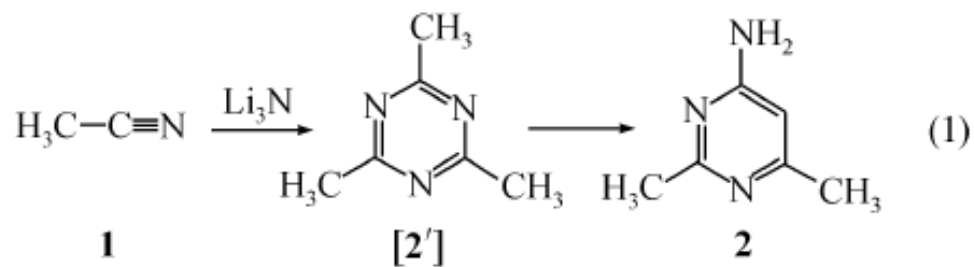
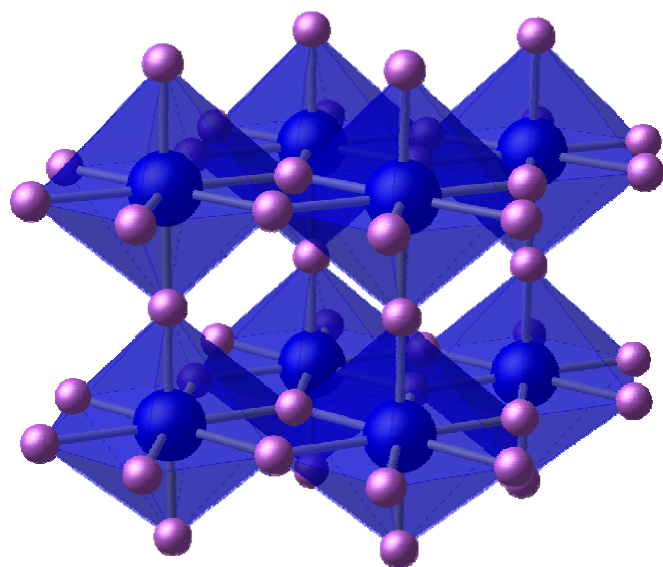


图1 合成方法及所用试剂

(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

(7) 它是Tritium的来源 ${}^6_3\text{Li} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^4_2\text{He} + {}^3_1\text{T}$

俘获中子：原子反应堆冷却剂

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Ca、Mg化合物相似

(2) LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 溶解度小 LiClO_4 大

(3) $\text{LiOH} \xrightleftharpoons{\text{Heat}} \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ 这与其它碱不同， LiOH 作为蓄电池的电解质 ($K_b=6.75\text{e-}1$)

(4) 锂盐与相类似的其他碱金属盐形成

a. 低共熔混合物



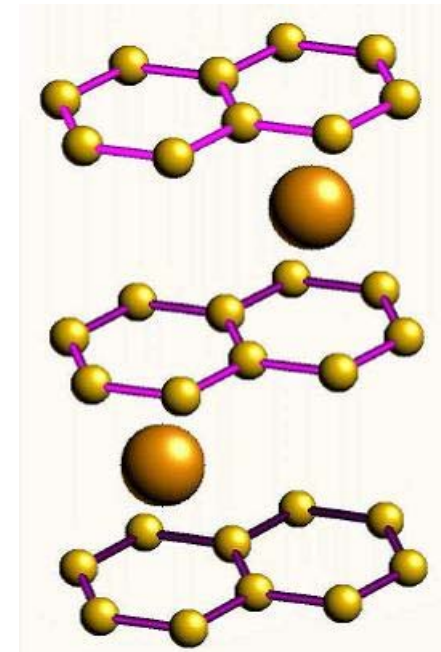
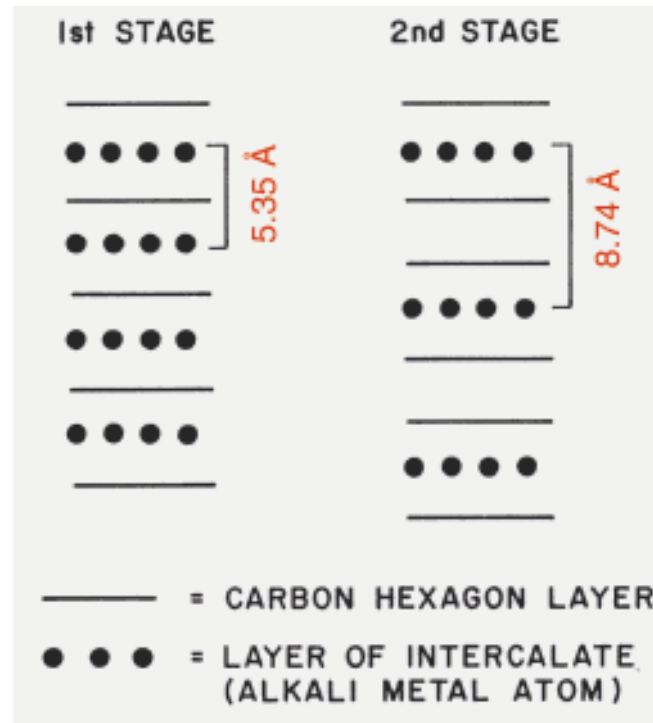
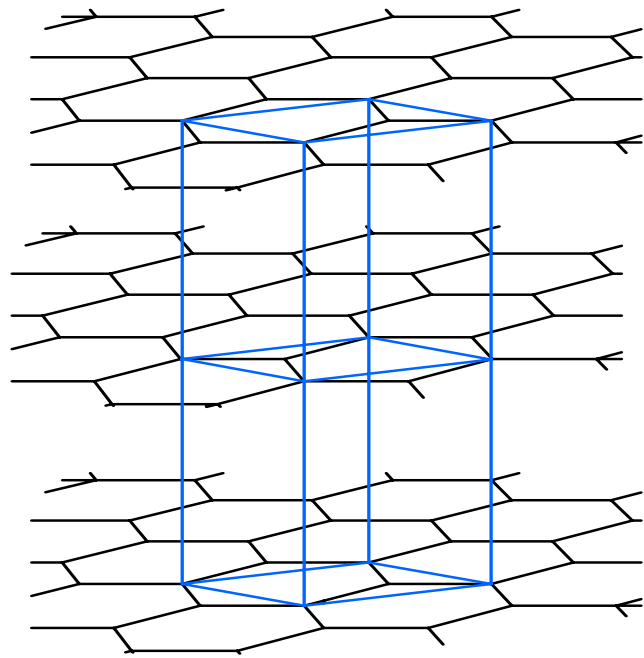
b. 复盐



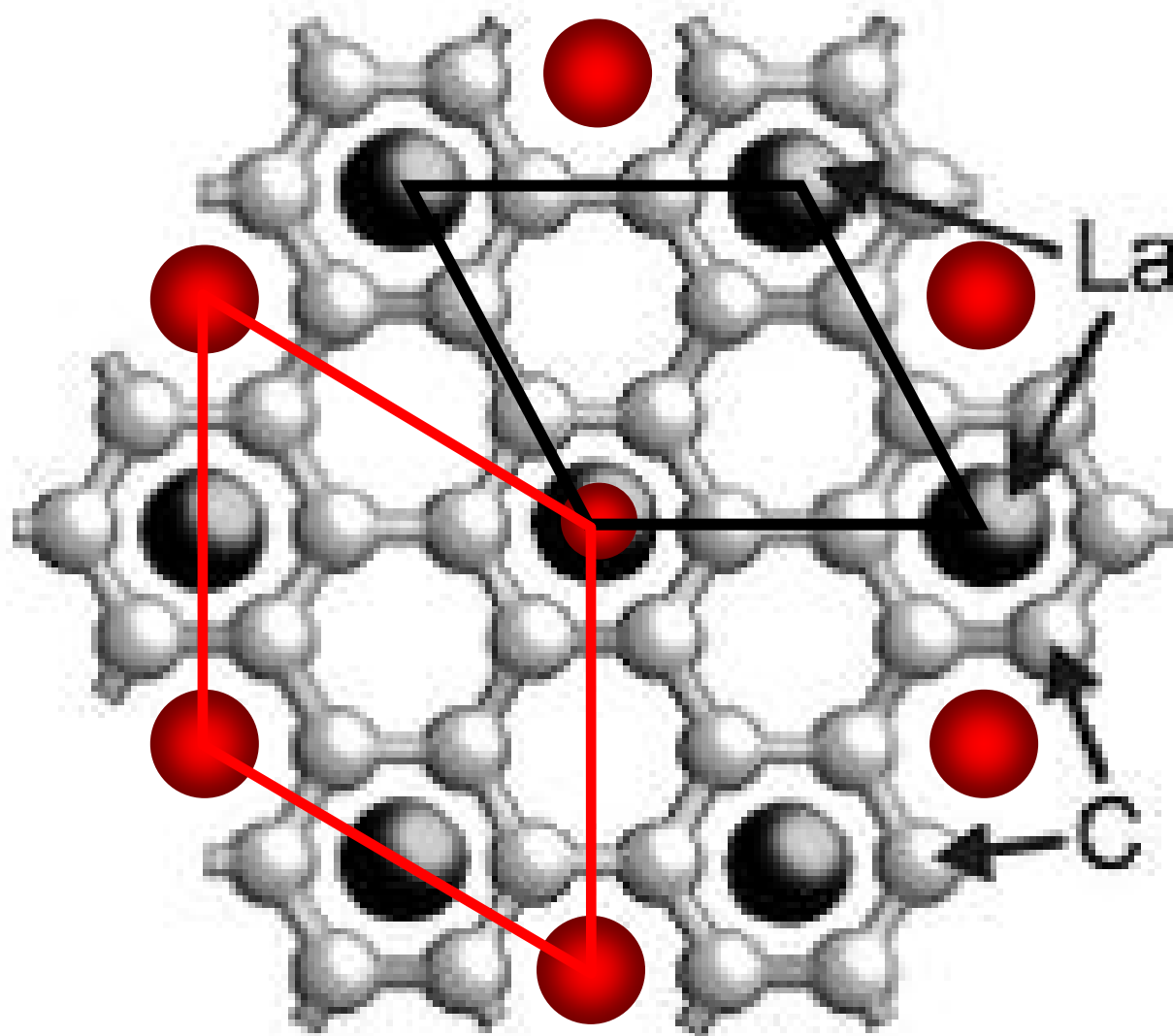
(5) 过氧化物 (peroxide) 不是Li的特征

**(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)**

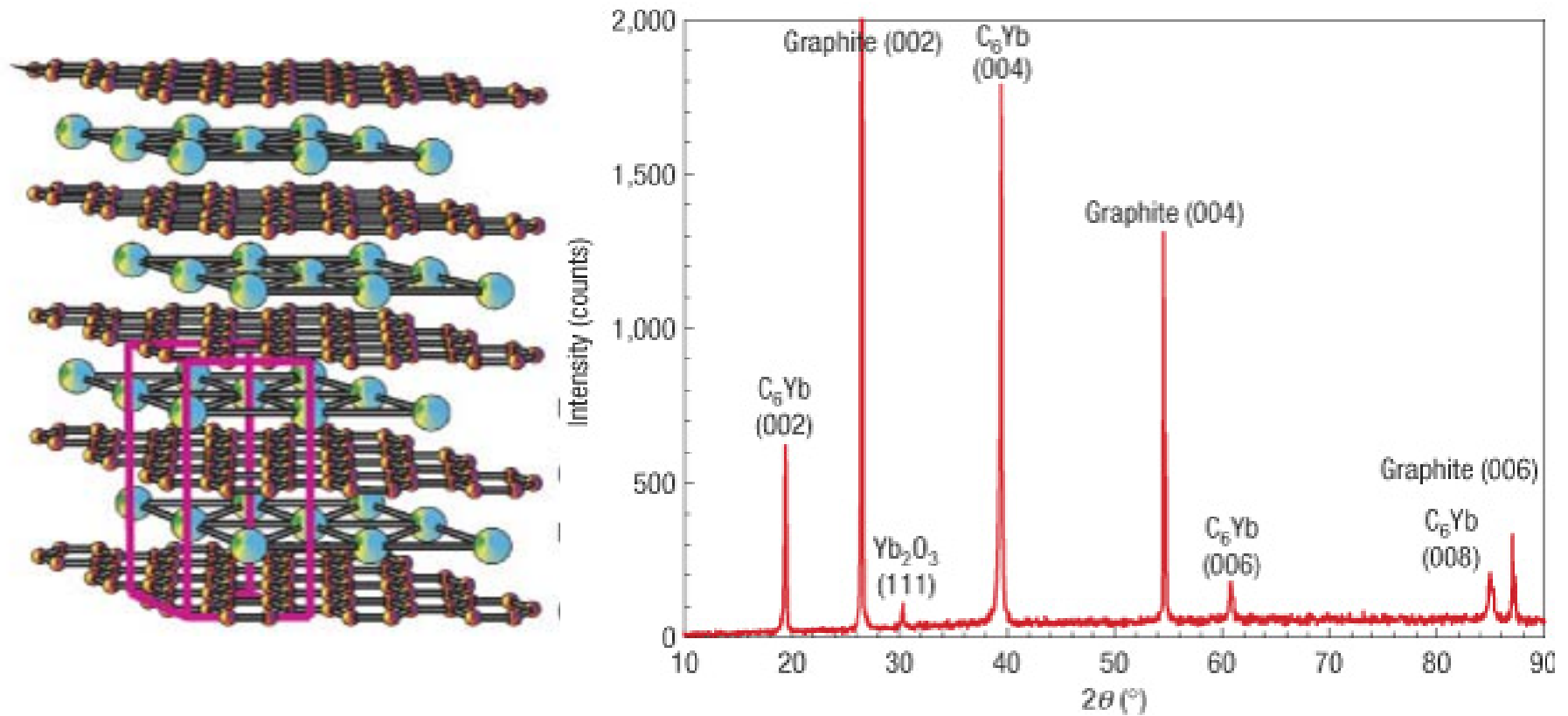
Graphite Intercalation Compounds (GICs)



Graphite Intercalation Compounds (GICs)



Graphite Intercalation Compounds (GICs)



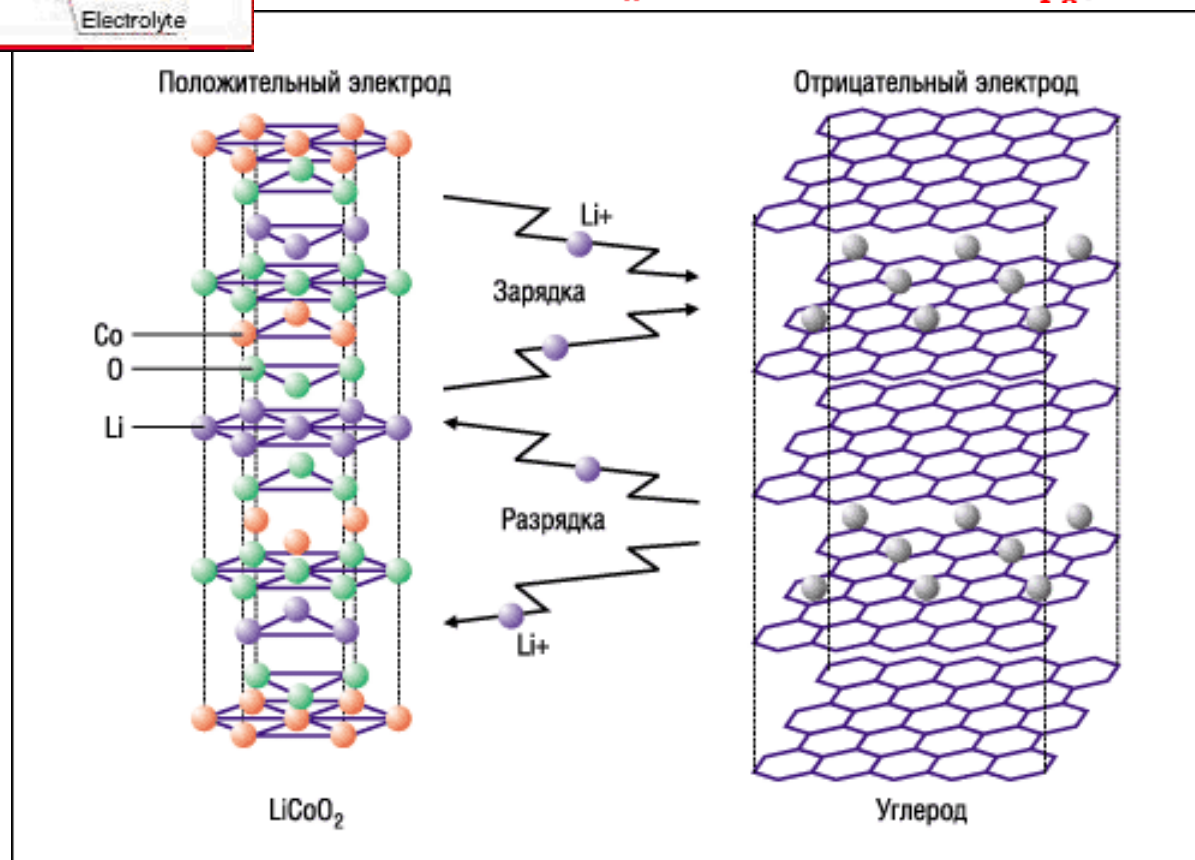
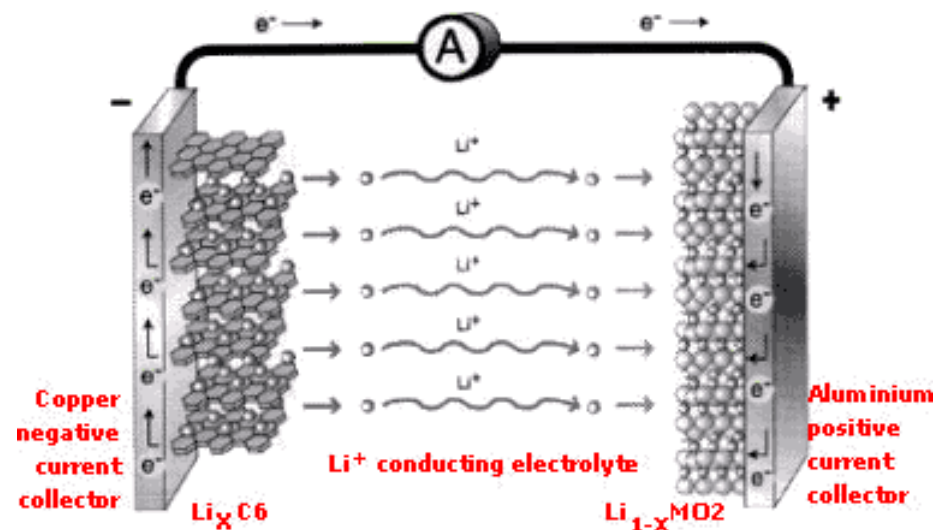
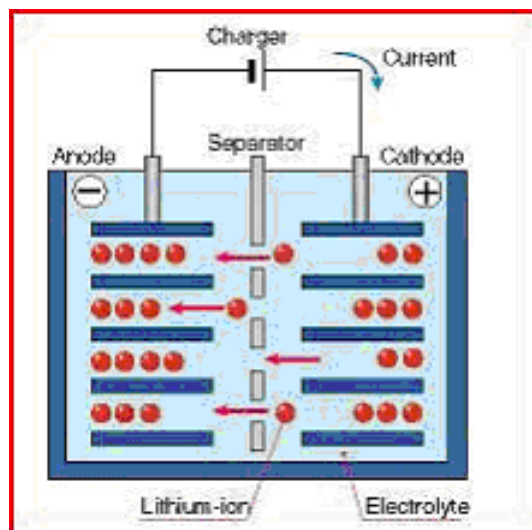
From the following article

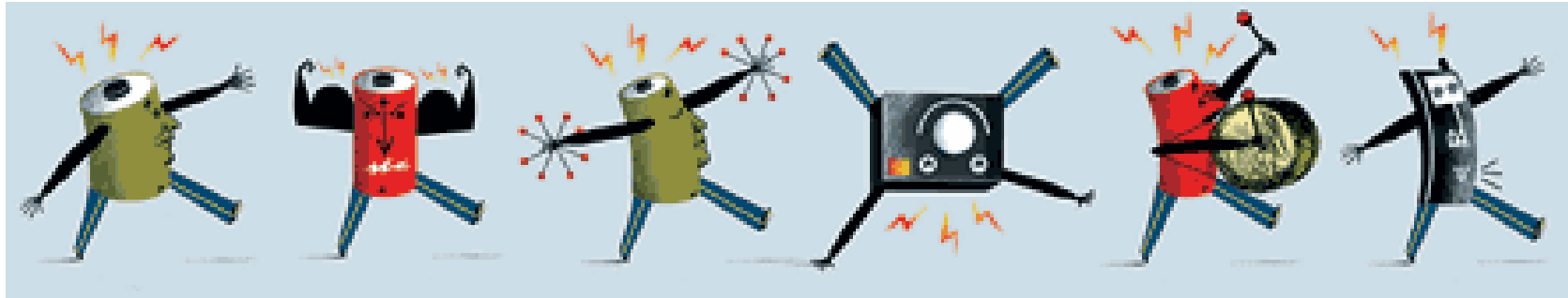
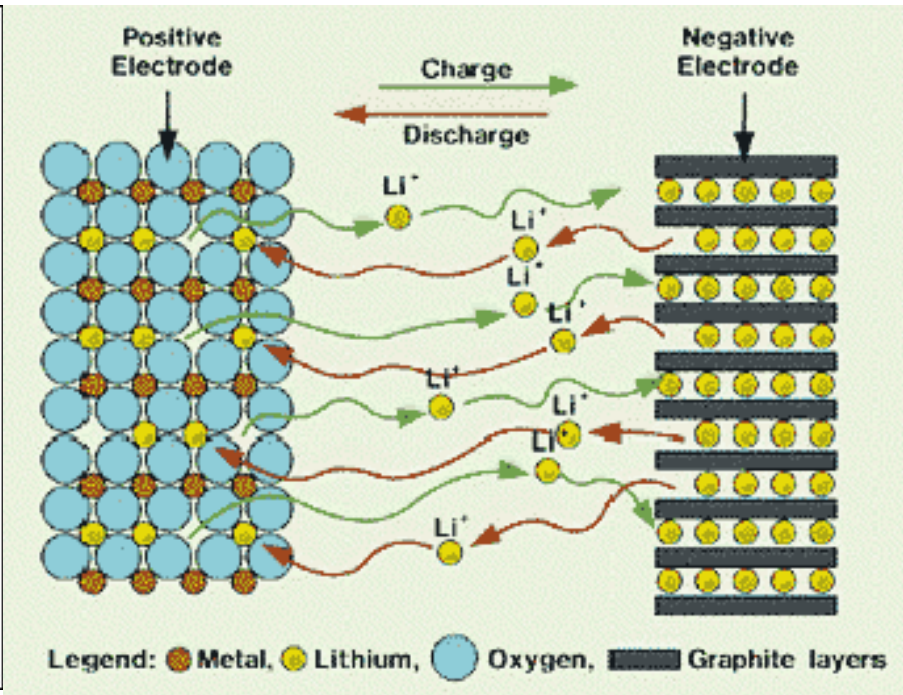
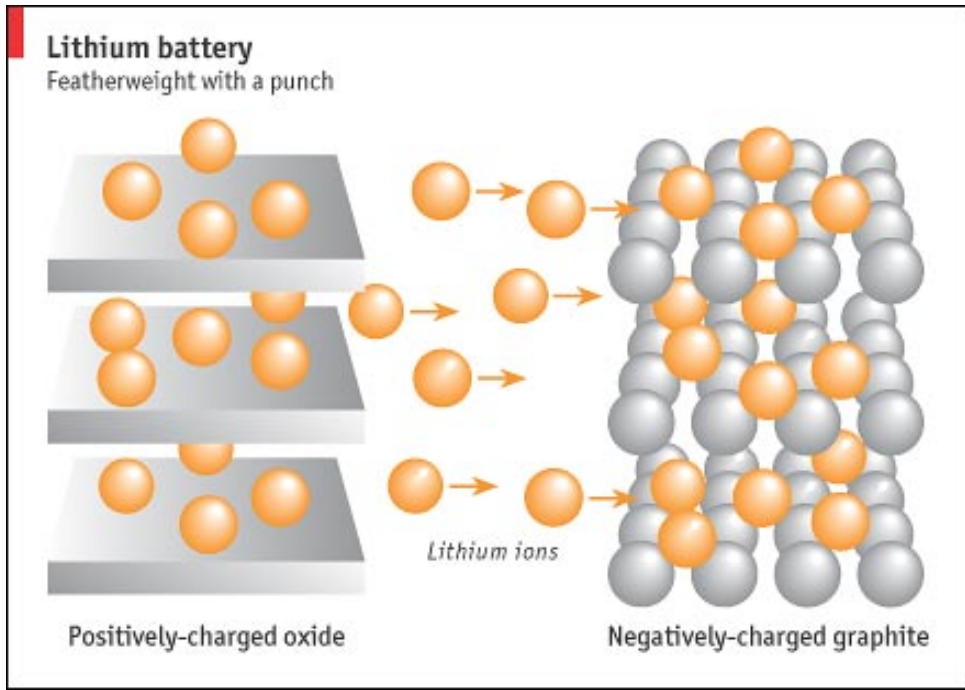
Superconductivity in the intercalated graphite compounds C₆Yb and C₆Ca

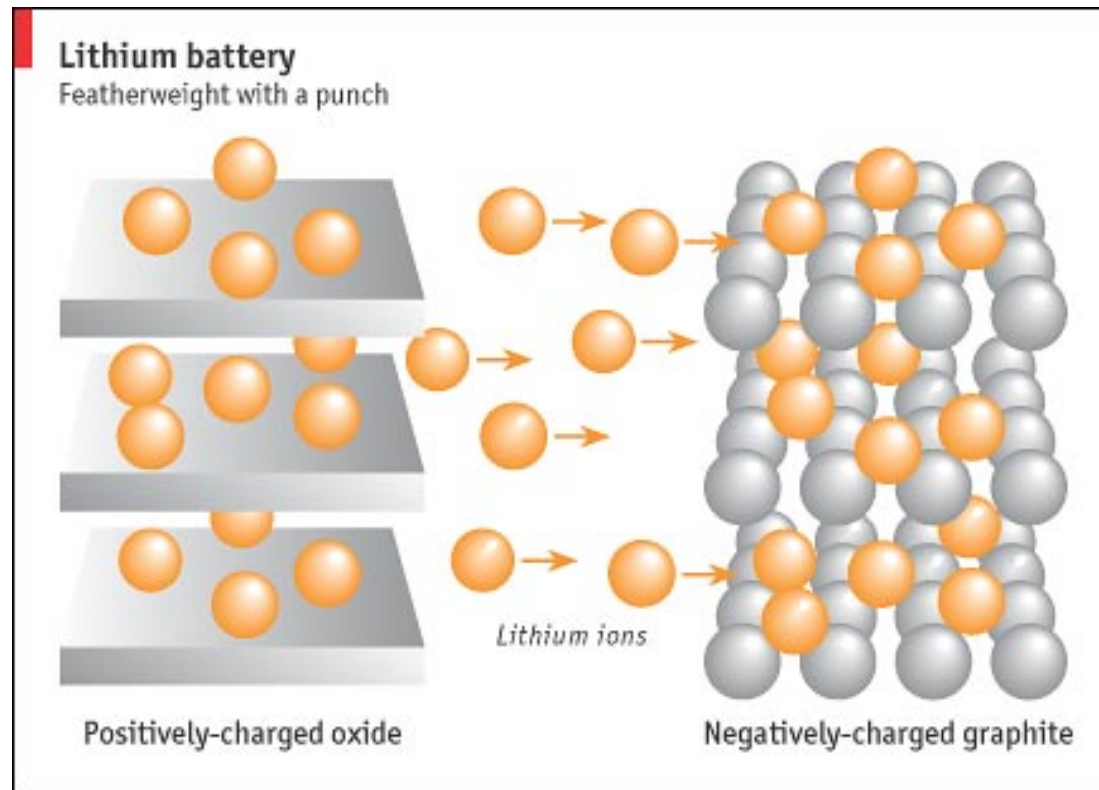
Thomas E. Weller, Mark Ellerby, Siddharth S. Saxena, Robert P. Smith and Neal T. Skipper

Nature Physics 1, 39 - 41 (2005)

doi:10.1038/nphys0010







By this time, a team of researchers led by John Goodenough, now at the University of Texas, had discovered a new family of intercalation compounds based on oxides of manganese, cobalt and nickel. The first commercial lithium-ion battery, launched by Sony in 1991, was a rocking-chair design that used lithium-cobalt-oxide for the positive electrode, and graphite (carbon) for the negative one. This type of battery is now in widespread use, and **Dr Goodenough** was awarded the \$450,000 Japan Prize in 2001 in recognition of his work.

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. (Dr Goodenough, who did his original research at Oxford, says battery firms in the West rejected his approaches.)

三、Sodium and its compounds

1. Existence:

2. The simple substance

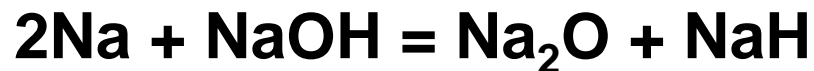
(1) 与O₂反应（过氧化物）：



(2) 熔融的钠与S反应

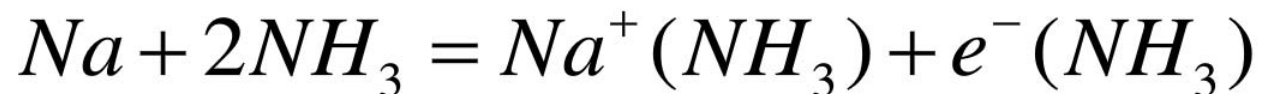


(3) 钠与NaOH(l)反应



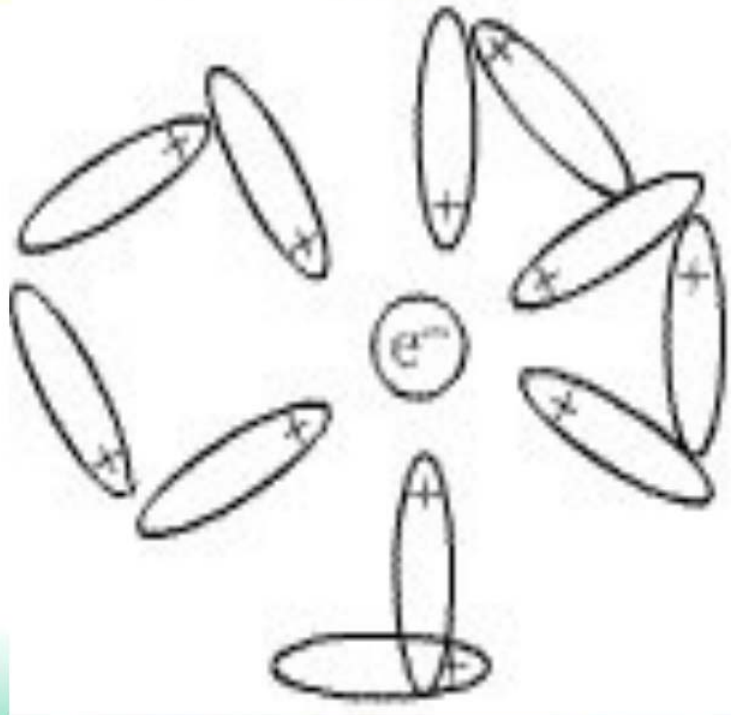
(4) 氨合电子

3、碱金属和钙、锶、钡+液氨→蓝色导电溶液



金属的氨溶液中含有金属离子和溶剂化自由电子，
这种溶剂化自由电子非常活泼，具有极强的还原能力，

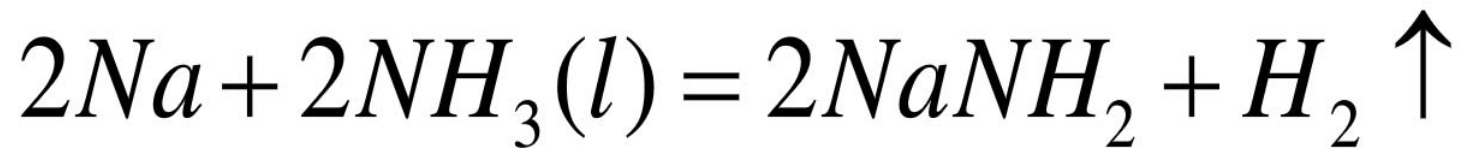
金属的氨溶液：强还原性（低温）、导电性、顺磁性



氨合电子结构示意图

- 由于氨合电子存在，溶液有导电性和顺磁性， $e(\text{NH}_3)_y^-$ 是很强的还原剂，用于无机和有机合成.
- 痕量杂质如过渡金属盐，氧化物，氢氧化物存在或光化作用，能促进碱金属与氨的反应

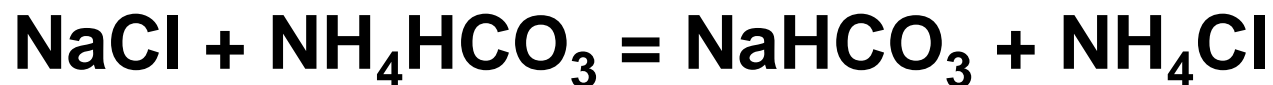
当长期放置或有催化剂存在时



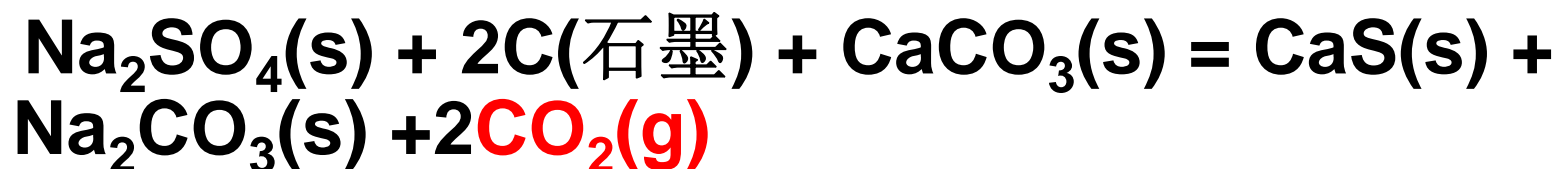
$\text{NaNH}_2(S)$: 白色固体

3. 化合物

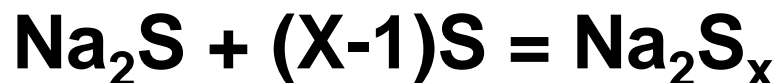
(1) NaHCO_3 的溶解度小于 Na_2CO_3 的溶解度，可以用氨—氯法制备



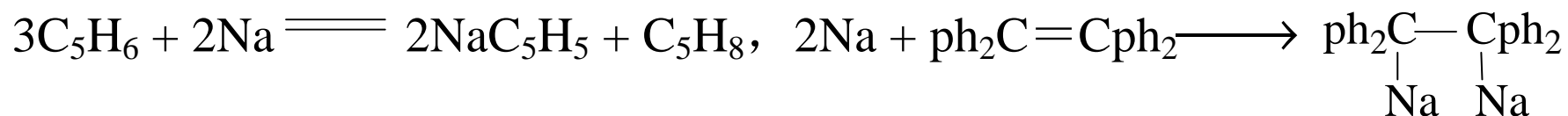
(2) Na_2CO_3 的制备:



(3) Na_2S 可溶解单质 S 形成 Na_2S_x 呈现黄色



(4) Organometallic Compounds



联合制碱法又称侯氏制碱法，用于在工业上制取纯碱（ Na_2CO_3 ）由侯德榜于1943年发明，是世界上广泛采用的制纯碱法。

联合制碱法建立在氨碱法的基础上，反应不同点在于：在氨碱法的废液中加入氯化钠，并在 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 下向废液中通入二氧化碳和氨气，使溶液达到饱和态，然后降温到 10°C 以下，由于氯化铵在 30°C 时的溶解度比氯化钠大，而在 10°C 下比氯化钠溶解度小，以及同离子效应，使氯化铵从母液析出，其母液又可作为下一次制碱的原料，氯化铵也可以作为一种化肥。蒸乾得到碳酸钠。

主要反应方程式为：



所谓“联合制碱法”中的“联合”，指该法将合成氨工业与制碱工业组合在一起，利用了生产氨时的副产品CO₂，革除了用石灰石分解来生产，简化了生产设备。此外，联合制碱法也避免了生产氨碱法中用处不大的副产物氯化钙，而用可作化肥的氯化铵来回收。

联合制碱法也存在不足。较氨碱法而言，它的用氨量较大，在有些情况下不适用。

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

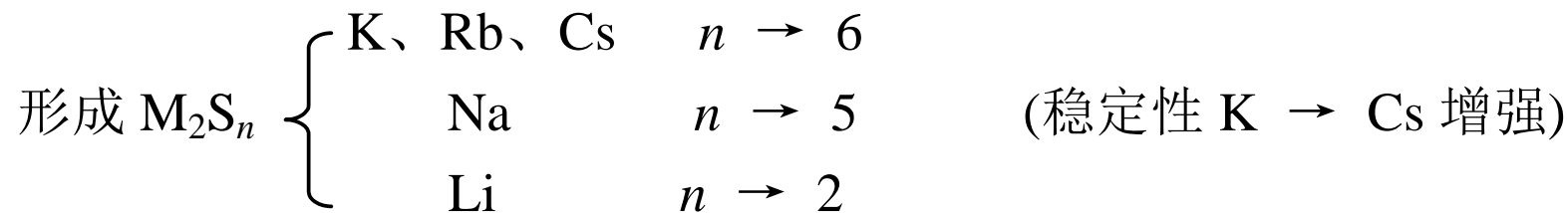
2. The simple substances

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



(2) 与非金属反应

a. 与S反应：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



b. 与氧反应（超氧化物）

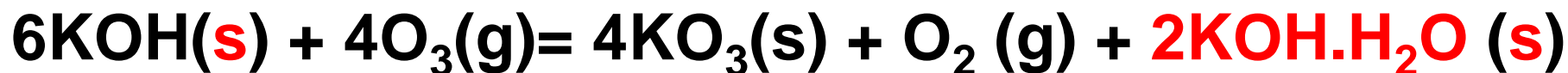
(i) 与 O_2 反应： $M + O_2 = MO_2$

在液氨中 MO_2 是红色晶体

同样 $MO_2 + M = M_2O_2$

$MO_2 + 3M = 2M_2O$

(ii) 与O₃反应（臭氧化物）：**MO₃**



(iii) 它们都不稳定



KO₃在水中迅速分解



c. 与Br₂反应发生爆炸

(3) 与金属反应，主要生成金属互化物（金属间化合物）

(Intermetallic Compounds)

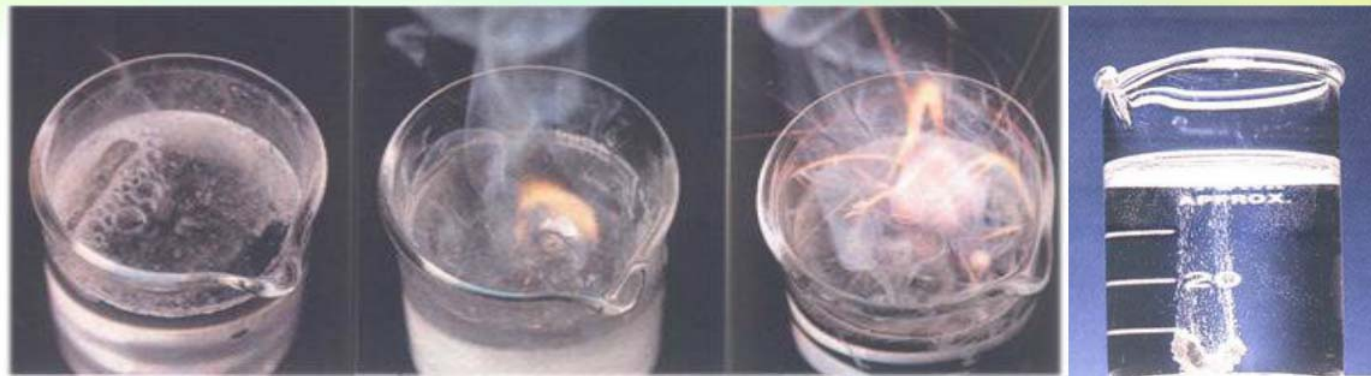
(4) 与H₂O反应：Rb , Cs与水反应发生爆炸

(5) 制备： $\text{KCl(l)} + \text{Na(l)} = \text{NaCl(l)} + \text{K(g)}$ (850degC)

由于K的沸点小于Na，使反应向右进行

在液氨中 $2\text{KCl} + \text{Ca} = \text{CaCl}_2 + 2\text{K}$

由于CaCl₂不溶于液氨，使反应向右进行



Li

Na

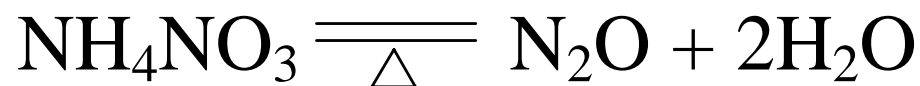
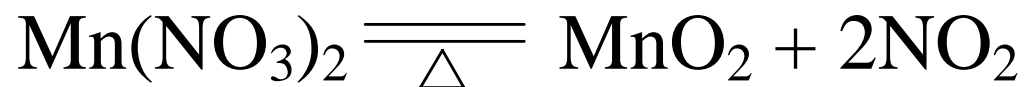
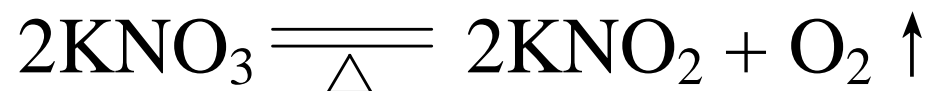
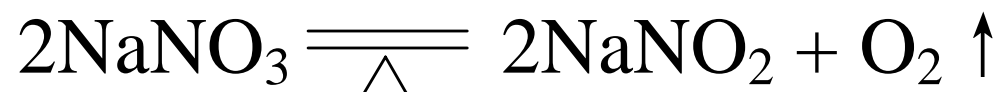
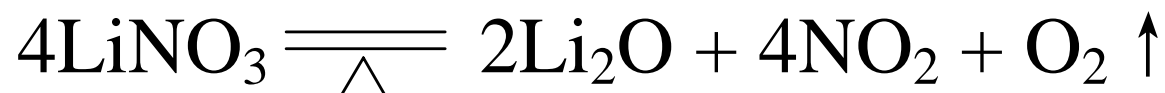
K

Ca

3. 化合物

(1) 溶解性：与Li⁺,Na⁺相似的化合物相反，**MClO₄,M₂PtCl₆溶解度小(barely solable)**

(2) 硝酸盐热分解性：



焰色反应：碱金属、碱土金属及其的挥发性化合物
在高温火焰中呈现特征颜色的现象

过程：原子化→激发→跃迁→发射出一定波长的光
→呈现特征颜色

Li+ 深红色

Ca²⁺ 橙红色

Na+ 黄色

Sr²⁺ 洋红色

K+ 紫色

Ba²⁺ 绿色

Rb+ 紫红色

Cs+ 蓝色

Li



Na



K



Ca

Sr

Ba

上次课程内容回顾

氢的同位素:

同一种元素的原子具有不同的质量数 — 质谱仪



P

Protium

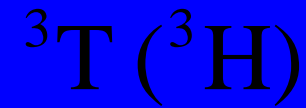
氕



P+n

Deuterium

氘



P+2n

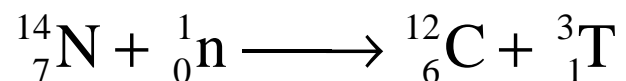
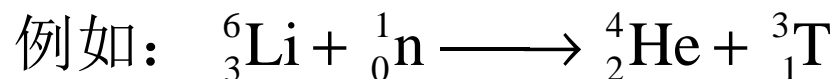
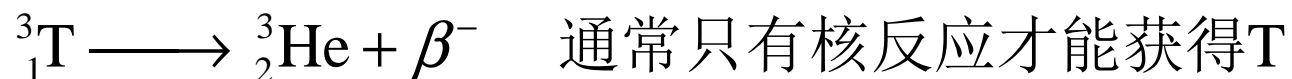
Tritium

氚

H:D=6800:1(原子个数) H:T=1e10:1

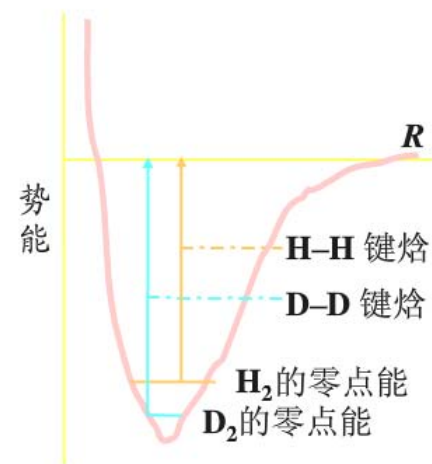
制备:

Tritium是半衰期为12.6年的 β 放射性衰变体。



Deuterium: 电解法来富集 D_2O , 再从 D_2O 中获得D。

H_2O 和 D_2O 之间沸点的差异反映了 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 氢键不如 $\text{O}\cdots\text{D}-\text{O}$ 氢键强. 相同化学环境下键焓高于键焓的现象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 $\text{D}-\text{O}$ 键的键焓相对比较高, 电解速率应当低, 其结果是在电解水而得到的残液中得以富集.



H_2, D_2 分子的势能曲线

氢同位素形成的单质 H_2 、 D_2 、 T_2

电子层结构相同：化学性质上完全相同

质量相差较大：物理性质（熔沸点）上有差别。

物理性质： H_2 极难溶于水和有机溶剂，可以贮存在金属(**Pt**、**Pd**)和合金(**LaNi₅**)中

固态氢（黑色）：在晶格质点上为质子，而电子为整个晶体享，晶体具有导电性，又称为金属氢。

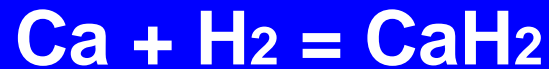
化学性质：电子构型为 **1s**（**IA**类），第一电离势高于碱金属的第一电离势；也可放在**VIIA**类。

H_2 在化学反应中的几种成键情况

- (1) 氢原子失去**1**个电子成质子 **H^+** ；
- (2) 氢原子得到**1**个电子成离子 **H^-** ；
- (3) 氢原子与其它电负性不大的非金属原子通过共价键结合，形成共价型氢化物。

化合反应：与金属： $2\text{Na} + \text{H}_2 = 2\text{NaH}$

H^-

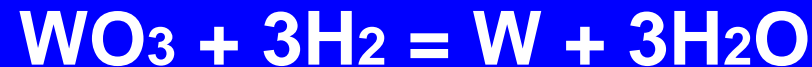


与非金属： $\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$

共价

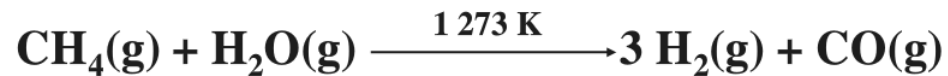
还原反应： $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$

H^+



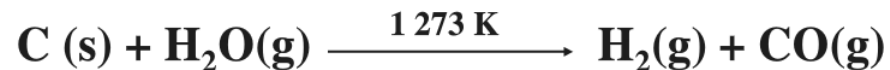
制备： $\text{Zn} + \text{H}^+$ 、电解（光解）、水煤气、**Si**两性

水蒸气转化法



其中产物氢的三分之一来自水。

水煤气反应



其中产物氢的百分之百来自水。

二元氢化物的分类

二元氢化物在周期表中的分布

氢的大多数二元化合物可归入下述三大类中的某一类：**共价型氢化物**、**离子型氢化物**和**金属型氢化物(间充型氢化物)**。各类氢化物在周期表中的分布如下表所示。但是这种分类的界限也不十分明确。结构类型并非非此即彼，而是表现出某种连续性。例如，很难严格地铍和铝的氢化物归入“离子型”或“共价型”的任一类。

	1	2												13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
2	Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sr	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	

Legend:

- Saline (Light Green)
- Metallic (Yellow)
- Intermediate (Light Blue)
- Molecular (Dark Green)
- Unknown (White)

碱金属元素

Lithium

Sodium

Potassium

Li

Na

K

Rubidium

Cesium

Francium

Rb

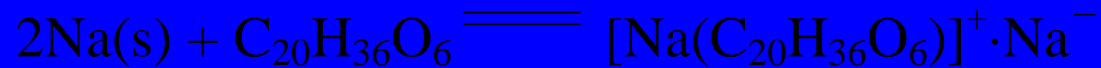
Cs

Fr

活泼、强还原剂

第二电离势大 (+1)

非寻常化合物



价电子数少：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，密度比煤油小（石蜡中保存）。

Na、K：密度比水小

	Li	Na	K	Rb	Cs
价电子构型	2s¹	3s¹	4s¹	5s¹	6s¹
主要氧化态	+I	+I	+I	+I	+I
离子半径	60	95	133	148	169
I₁/kJ·mol⁻¹	520	496	419	403	376
I₂/kJ·mol⁻¹	7298	4562	3051	2633	2230
χ	1.0	0.93	0.82	0.82	0.79
Φ^θ/V M⁺_(aq)+e=M_(s)	-3.045	-2.710	-2.931	-2.925	-2.923
M⁺水化能/kJ·mol⁻¹	519	406	322	293	264

- (1) 气态双原子分子**Na₂**、**Cs₂**以共价键结合。
- (2) 从**Li**→**Cs**的化合物，共价倾向减小。

Li – Mg: 化学性质相似, 对角线关系

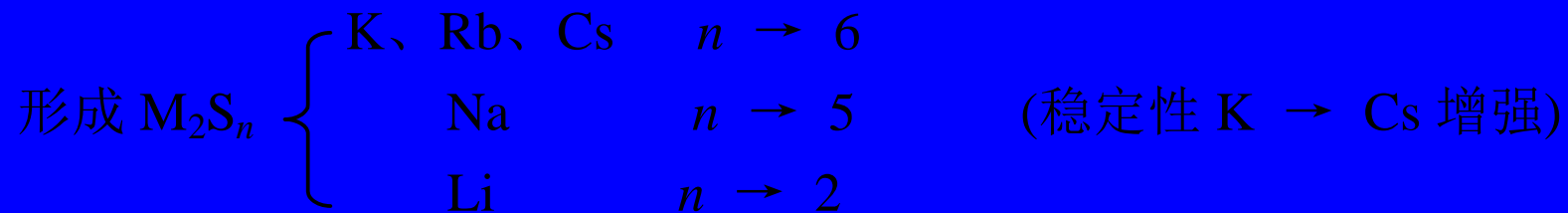
硬度大; 不形成过氧、超氧化合物; 与 N_2 能直接化合; 与碳反应生成 Li_2C_2 (乙炔锂); 三种锂盐 (Li_2CO_3 、 Li_3PO_4 和 LiF) 溶解度小; 有机金属化合物; 盐有高度的共价性; 氢氧化物、碳酸盐加热分解成氧化物和水或二氧化碳; 氢化锂加热不分解。

(1) 含氧化合物: Li_2O 、 Na_2O_2 、 KO_2 (强氧化性)

(2) 氢氧化物、碳酸盐: Na 、 K , 加热难分解

(3) 氢化物: NaH 热分解 $\text{Na}_2 + \text{H}_2$

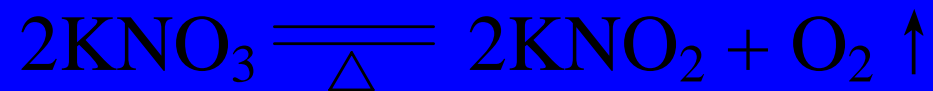
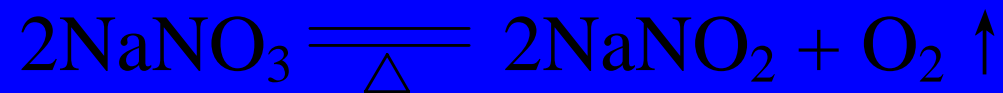
(4) 硫化物:



(4) 和水反应:

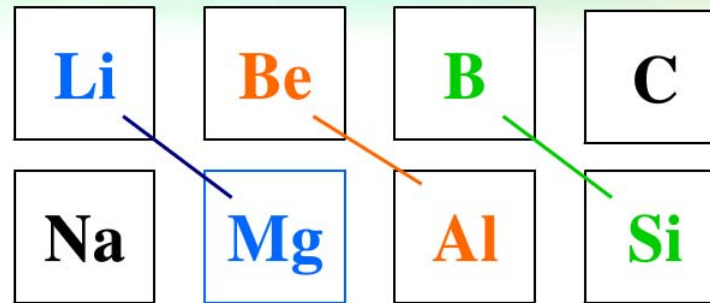


(5) 硝酸盐:



- 锂和镁处于斜对角线上，离子电荷和半径比值相近，即离子电场强度相近

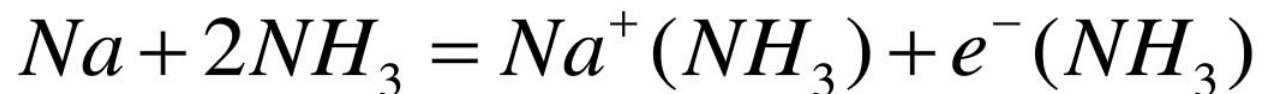
对角线规则



以上三对处于对角线上的元素及其化合物的性质有许多相似之处，叫做对角线规则。

这是由于对角线位置上的邻近两个元素的电荷数和半径对极化作用的影响恰好相反，使得它们离子极化力相近而引起的。

3、碱金属和钙、锶、钡+液氨→蓝色导电溶液



金属的氨溶液中含有金属离子和溶剂化自由电子，
这种溶剂化自由电子非常活泼，具有极强的还原能力，

金属的氨溶液：强还原性（低温）、导电性、顺磁性

现在开始进入新的课程内容

§ 10-3 碱土金属及其化合物

Alkali-earth metals and their compounds

Beryllium

Be

Strontium

Sr

Magnesium

Mg

Barium

Ba

Calcium

Ca

Radium

Ra

碱性的“碱金属氧化物”
土性的难溶性氧化物 Al_2O_3

一、通性 **General properties:**

1. 碱土金属显示**+2**氧化态
2. 核电荷多，原子半径小，电离势比碱金属大
3. 性质递变规律与碱金属一致

化合物晶格能和M²⁺水合能大

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
价电子构型	2s²	3s²	4s²	5s²	6s²
主要氧化态	+II	+II	+II	+II	+II
离子半径	35	66	99	112	134
I₁/kJ·mol⁻¹	905	742	593	552	564
I₂/kJ·mol⁻¹	1768	1450	1152	1070	971
I₃/kJ·mol⁻¹	14939	7658	4942	4351	3576
χ	1.57	1.31	1.00	0.95	0.89
φ^θ A	-1.85	-2.38	-2.76	-2.89	-2.90
φ^θ B	-2.28	-2.69	-3.02	-2.99	-2.97
M²⁺水化能 /kJ·mol⁻¹	2494	1921	1577	1443	1305

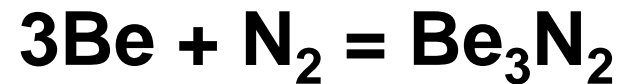
二、Beryllium and its compounds

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

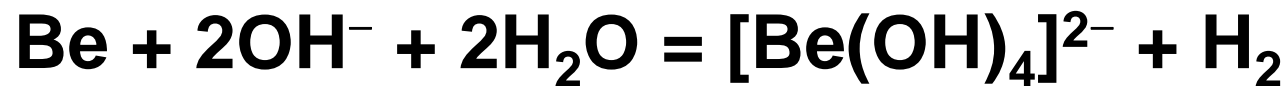
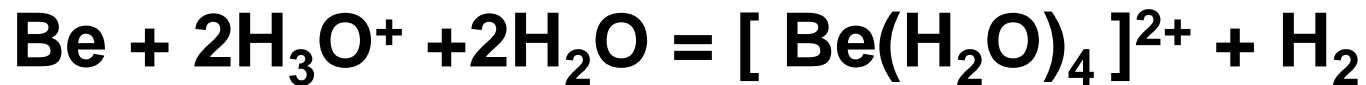
2. The simple substance

(1) 密集的六方金属晶体，表面易形成氧化层，减小金属本身的活性

(2) 与非金属反应



(3) 两性

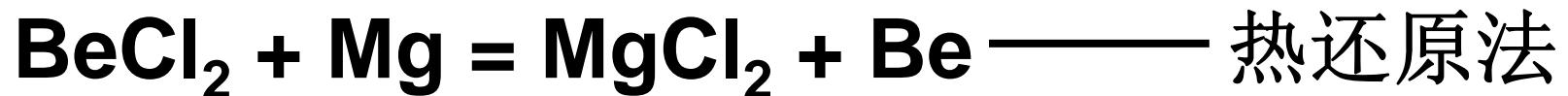


Be对冷的浓 HNO_3 和浓 H_2SO_4 起钝化作用

(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:



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 $X_1 = 0.344$, $X_2 = 0.284$.

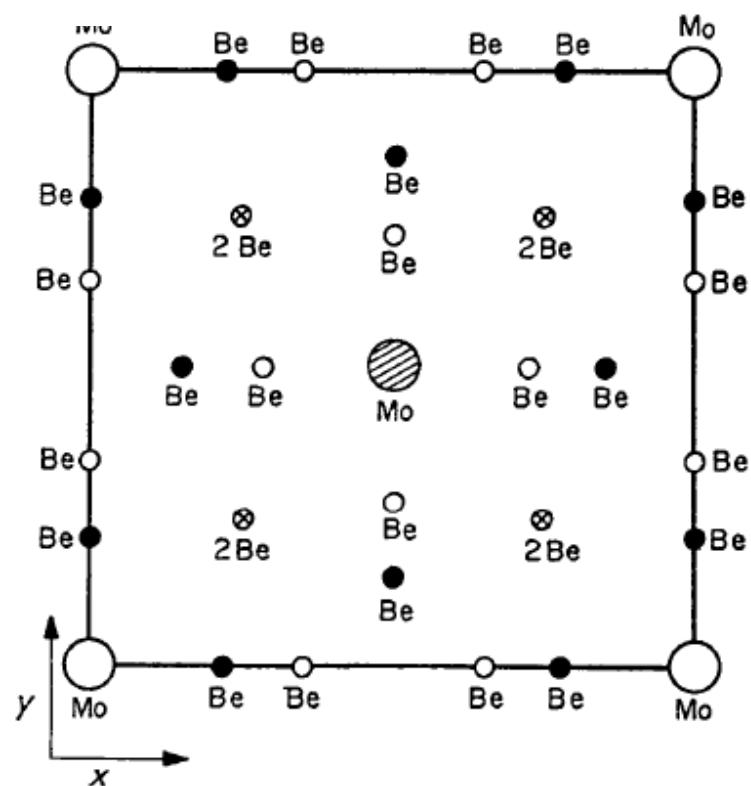


Fig. 1. Projection of the structure of MoBe_{12} on to (001). Open circles are at $y = 0$, solid and shaded circles at $y = \frac{1}{2}$, and crossed circles at $y = \frac{1}{4}$ and $\frac{3}{4}$.

3. 化合物 [Be (II)]

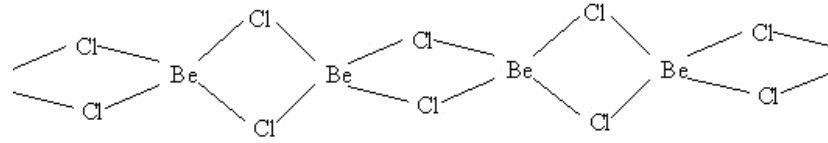
(1) BeO、BeS都具有两性， Be(OH)_2 ， Be(hal)_2 也有两性，例如：



(2) BeS彻底水解



Be_3N_2 也彻底水解



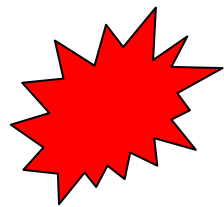
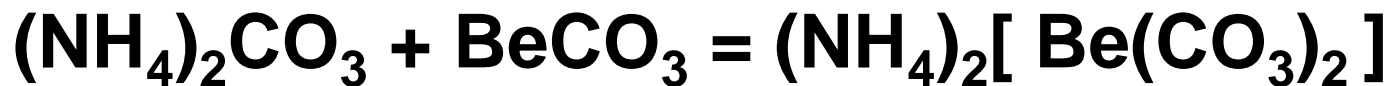
(3) BeCl₂呈纤维状结构 (fibrous structure)

为什么熔融态的BeCl₂导电能力低于CaCl₂?



即不形成单个离子，而形成配离子。

(4) BeCO₃ , Be₃(PO₄)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。



Beryllium compounds

are poisonous !!!

与碳酸根配位

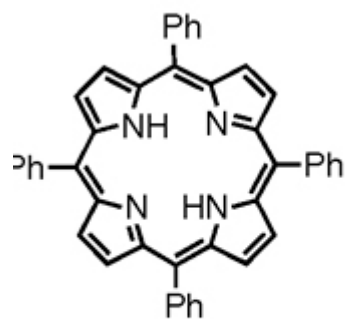
三、Magnesium and its compounds

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。

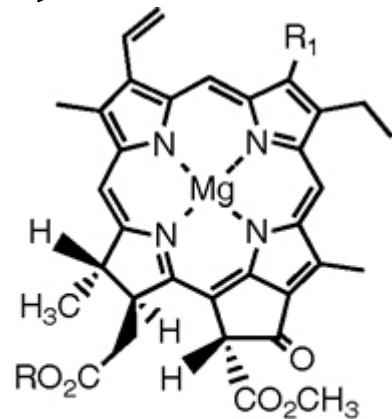
2. The simple substance

(1) 白色金属，软，比Be有弹性，在空气中被氧化呈暗色。单质具有强还原性。



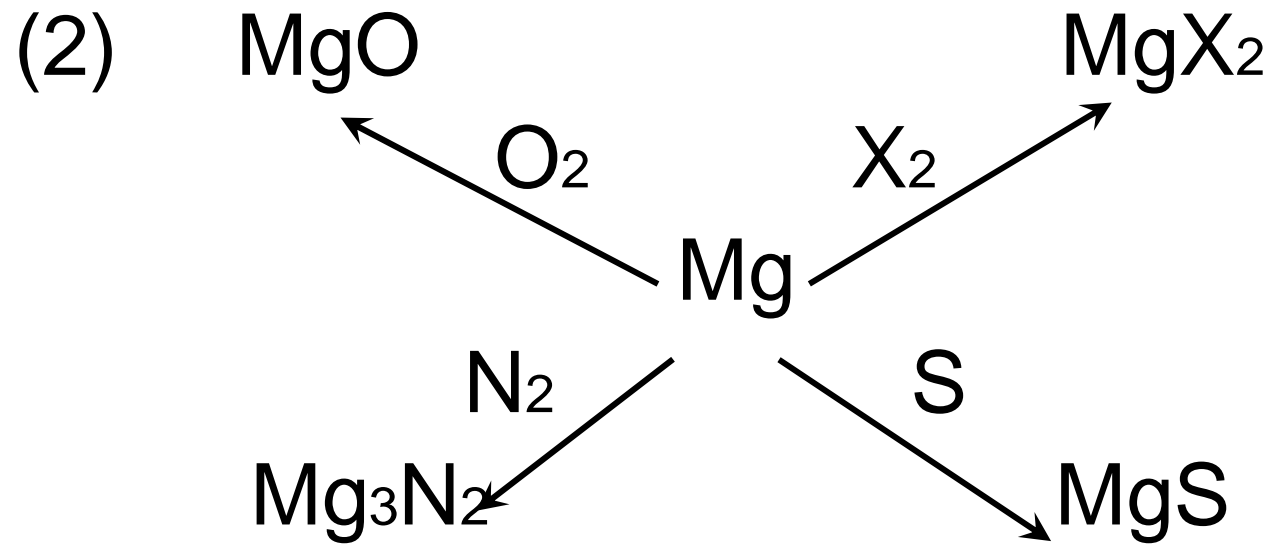
Tetraphenylporphyrin

A



Chlorophyll

B



Mg不能直接与 H_2 反应 **MgH₂**只能间接获得。
如通过**MgBr₂**与**NaH**反应或烷基镁热分解等。

(3) 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.

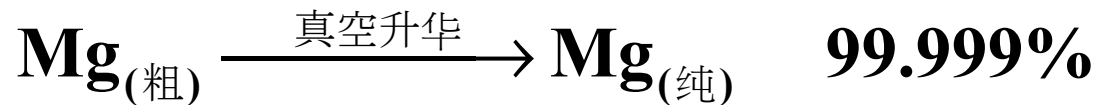
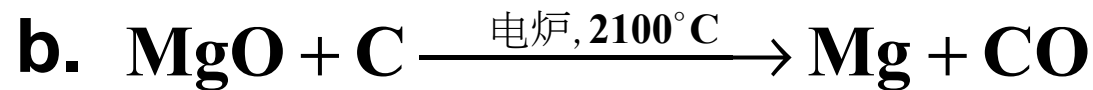
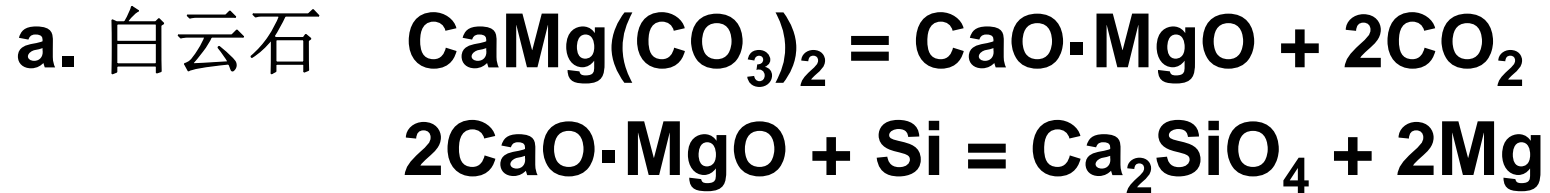
A further requirement in recent years has been for superior corrosion performance and dramatic improvements have been demonstrated for new magnesium alloys. Improvements in mechanical properties and corrosion resistance have led to greater interest in magnesium alloys for aerospace and speciality applications, 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

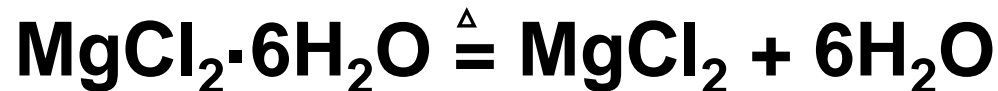
Applications: aerospace, motor racing, bicycle, etc.

(4) 制备:



c. Compounds:

在HCl的气氛中加热 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 脱水



也可用干法制备: $\text{MgO} + \text{Cl}_2 + \text{C} = \text{MgCl}_2 + \text{CO}$

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

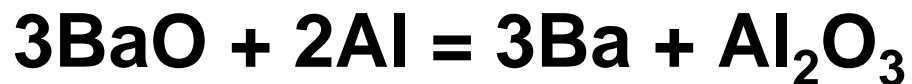
(3) 与金属反应：生成金属互化物

(4) 与H₂O反应



M(OH)₂ 从Ca → Ba的溶解度增加，活泼性增强

(5) Preparation:



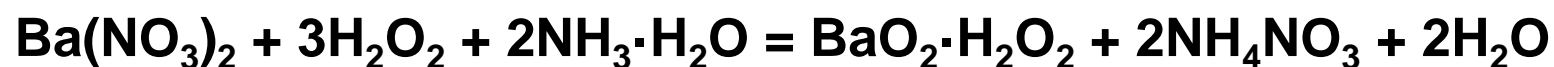
Ca , Sr , Ba也可贮存在煤油中，

Ca有时存放在密封的罐子里。

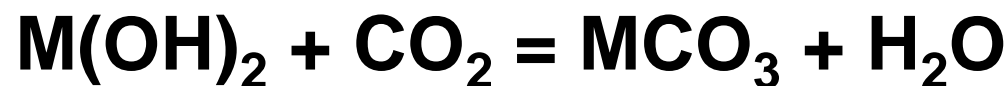
3. Compounds



过氧化物，可用间接方法制得：



(2) 碳酸盐



从 $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{BaCO}_3$ 热稳定性增加。

这是由于离子反极化造成的。

离子极化 ionic polarization

在离子化合物中，正、负离子的电子云分布在对方离子的电场作用下，发生变形的现象。离子极化使正、负离子之间在原静电相互作用的基础上又附加以新的作用，它是由离子在极化时产生的诱导偶极矩 μ 引起的。

离子极化的结果使离子键成分减少，而共价键成分增加，从而产生一定的结构效应，影响化合物的物理、化学性质。离子极化可使键力加强、键长缩短、键的极性降低以至结构型式变异，从离子晶体的高对称结构向层型结构过渡。

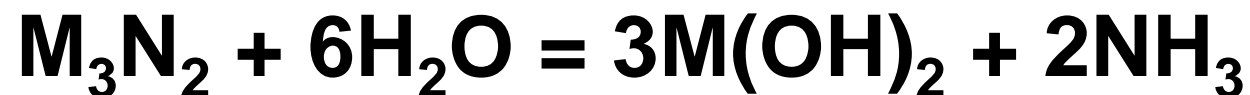
正离子电荷越高，半径越小，离子势 ϕ (Z/r) 越大，则极化作用越强

从 $\text{BeCO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3$ 热稳定性增大，金属离子对 O 离子的反极化作用（相对于把 C 与 O 看作存在极化作用）越强，金属碳酸盐越不稳定。

(3) $M(\text{hal})_2$

$M\text{Cl}_2$, $M\text{Br}_2$, $M\text{I}_2$ 溶于水

(4) 水解性



(5) 干燥剂



(6) 过氧化物

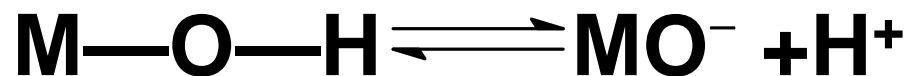
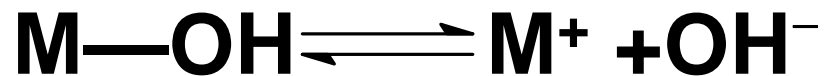
过氧化物、碳化物、多硫化物:



也有超氧化物: $M(\text{O}_2)_2$ (Ca, Sr, Ba)

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：



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

$\Phi = Z/r$ ，显然值越大，静电引力越大，越易酸式电离；反之，越易碱式电离。

(2) 若 r 以 $1\text{e-}10\text{ m}$ 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	↓ 碱性增强	Be(OH)₂	2.54	↓ 碱性增强
NaOH	1.0		Mg(OH)₂	1.76	
KOH	0.87		Ca(OH)₂	1.42	
RbOH	0.82		Sr(OH)₂	1.33	
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：“相似都相溶”

Br₂, I₂溶于CCl₄; NH₃, HCl溶于水

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 > MF₂的溶解度

溶解度规律：

阴、阳离子半径相差较大的离子型化合物在水中溶解度较大，相近的溶解度较小，即“相差溶解”规律。

(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 $\text{Li}^+ \longrightarrow \text{Cs}^+$ ， $\text{Be}^{2+} \longrightarrow \text{Ba}^{2+}$ 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 $\text{Li}^+ \longrightarrow \text{Cs}^+$ ， $\text{Be}^{2+} \longrightarrow \text{Ba}^{2+}$ 的溶解度增大。

讨论：根据热力学原理

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

两者U和 $\Delta H_{\text{水合}}$ 随正负离子大小变化的 变化规律

$$U = f_1 \left(\frac{1}{r_{M^+} + r_{X^-}} \right)$$

破坏离子盐的晶格
所需能量

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

溶剂分子在 M^+ 周围
呈规则取向所放能量

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

当 $r_{M^+} \approx r_{X^-}$ 时，对 U 有利，
即正负离子大小相近时，有利于 U 增大。

当 $r_{M^+} \ll r_{X^-}$ 时，对 $\Delta H_{\text{水合}}$ 有利，
即正负离子差别较大时，有利于 $\Delta H_{\text{水合}}$ 增大。

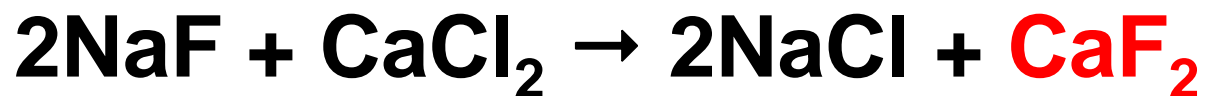
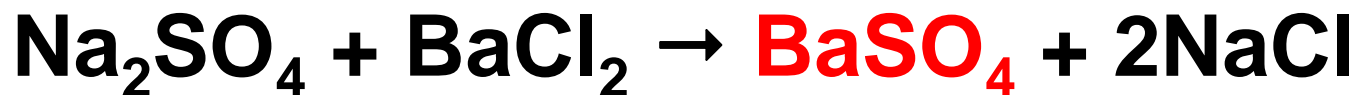
所以，如果正负离子差别较大时，
看水合能大小来判断溶解性大小。

ClO_4^- : $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ 水合能减小，溶解度下降

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 $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 、 $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 、 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 、 $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 等都是难溶的钠盐、钾盐。铷、铯比相应的钾盐还要难溶。

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

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。
MF: LiF晶格能最大，溶解度最小



正离子电荷越高，半径越小，形成结晶水合盐类的倾向越大。

碱金属盐的结晶水

卤化物	一般不带结晶水
硝酸盐	$\text{LiNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
硫酸盐	仅 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
碳酸盐	除 Li_2CO_3 外其余都带结晶水

从阴离子角度看，碱金属强酸盐水合能力小，弱酸盐水合能力较大。

性质	碱土金属的盐类
带结晶水的趋势更大	常见水合盐： MgCl₂·6H₂O 、 CaCl₂·6H₂O 、 MgSO₄·7H₂O 、 CaSO₄·2H₂O 、 BaCl₂·2H₂O
吸潮性	干燥剂
熔化热大	做储热材料

碱金属和碱土金属形成一系列的复盐，形成的复盐溶解度一般比单盐小

形成的复盐类型	通式
光卤石类	$MCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ($M=K^+$ 、 Rb^+ 、 Cs^+)
矾类(I)	$M_2SO_4 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ($M=K^+$ 、 Rb^+ 、 Cs^+)
矾类(II)	$M(I)_2SO_4 \cdot M(III)(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$ ($M(I)=Na^+$ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ ， $M(III)=Al^{3+}$ 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 等)

硝酸盐	分解产物	举例
碱金属的硝酸盐 (较低温度)	MNO₂+O₂	$2NaNO_3 \xrightarrow{500^\circ C} 2NaNO_2 + O_2 \uparrow$
碱金属的硝酸盐 (较高温度)	M₂O+N₂+O₂	$4NaNO_3 \xrightarrow{800^\circ C} 2Na_2O + 2N_2 \uparrow + 5O_2 \uparrow$
锂的硝酸盐	Li₂O+NO₂+O₂	$4LiNO_3 = 2Li_2O + 4NO_2 \uparrow + O_2 \uparrow$
碱土金属的硝酸盐 盐	MO+NO₂+O₂	$2Mg(NO_3)_2 = 2MgO + 4NO_2 \uparrow + O_2 \uparrow$

碱金属含氧酸盐的热稳定性一般比碱土金属的热稳定性高

- 原因：正离子电荷越高，半径越小，极化能力越强，其含氧酸盐不稳定，分解温度越低
- 碳酸盐的受热分解产物为金属氧化物和二氧化碳

