

第九章

非过渡 金属元素

无机化学

第九章 非过渡金属元素

✿ 9.1 碱金属和碱土金属

✿ 9.2 铝分族金属

✿ 9.3 锆分族金属

✿ 9.4 铋分族金属

✿ 9.5 铜族金属

✿ 9.6 锌族金属

无机化学

9.1 碱金属和碱土金属

★ 9.1.1 碱金属和碱土金属元素的基本性质

★ 9.1.2 碱金属和碱土金属的单质

★ 9.1.3 碱金属和碱土金属化合物

9.1.1 碱金属和碱土金属元素的基本性质

21世纪高等院校教材

1. 碱金属

无机化学

表 9.1 碱金属元素的基本性质

性 质	锂	钠	钾	铷	铯
元素符号	Li	Na	K	Rb	Cs
原子序数	3	11	19	37	55
相对原子质量	6.941	22.99	39.10	85.47	132.9
价电子构型	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$
常见氧化态	+1	+1	+1	+1	+1
原子半径/pm	123	154	203	216	235
离子半径/pm	60	95	133	148	169
第一电离能/(kJ·mol ⁻¹)	520	496	419	403	376
第二电离能/(kJ·mol ⁻¹)	7298	4562	3051	2633	2230
电负性	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7
M ⁺ 水合能/(kJ·mol ⁻¹)	519	406	322	293	264
E^\ominus/V	-3.045	-2.710	-2.931	-2.925	-2.923

2. 碱土金属

21世纪高等院校教材

表 9.2 碱土金属元素的一些基本性质

性 质	铍	镁	钙	锶	钡
元素符号	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
原子序数	4	12	20	38	56
相对原子质量	9.012	24.31	40.08	87.62	137.3
价电子构型	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$
常见氧化态	+2	+2	+2	+2	+2
原子半径/pm	89	136	174	191	198
离子半径/pm	31	65	99	113	135
第一电离能/(kJ·mol ⁻¹)	900	738	590	550	503
第二电离能/(kJ·mol ⁻¹)	1757	1451	1145	1064	965
第三电离能/(kJ·mol ⁻¹)	14849	7733	4912	4320	—
电负性	1.5	1.2	1.0	1.0	0.9
M ⁺ 水合能/(kJ·mol ⁻¹)	2494	1921	1577	1443	1305
E [⊖] /V	-1.85	-2.372	-2.868	-2.89	-2.91

3. 碱金属和碱土金属性质的比较

21世纪高等院校教材

	碱金属	碱土金属
价电子构型	ns^1	ns^2
主要氧化态	+1	+2
原子半径	从上到下依次增大	从上到下依次增大
第一电离势	从上到下依次减弱	从上到下依次减弱
金属活泼性	从上到下依次增大	从上到下依次增大
I A与II A比较	同周期 I A的金属活泼性高于II A	

无机化学

主编 李伟光
副主编 申俊英 万霞 李志刚 吴云影

科学出版社

问题

9-1: 定性解释碱金属和碱土金属从上到下和从左到右的金属活泼性变化规律。

解: 同族从上到下金属活泼性增强的原因是从上到下金属的原子半径依次增大, 有效核电荷依次减小, 核对最外层电子的吸引力依次减小, 所以更易失去电子, 金属活泼性依次增强, 第一电离势从上到下依次减小。同理从左到右金属活泼性减弱也是因为原子半径减小, 有效核电荷增大, 对最外层电子的吸引力增大, 电子难失去, 金属活泼性减弱。

4. Li和Be的特殊性

21世纪高等院校教材

(1) 锂的特性: 单质熔沸点高, 硬度大; 与氧只生成 Li_2O ; 电极电势反常的低; Li^+ 水合能大, 易形成含水化合物; 其化合物的共价倾向比较显著, 溶解度小, 且热稳定性差.

(2) 铍的特性: 电离势高; 形成共价键的倾向比较显著, 化合物熔点都较低; 与IIA其他元素不同, 铍能生成许多配合物, 如 $\text{M}_2[\text{BeF}_4]$; 铍盐最易溶于水, 且极易水解; 毒性极高; 为两性金属.

科学出版社

问题

9-2: 请从理论上解释锂和铍为什么出现以上的特殊性质?

答案

9-3: Li, Mg 为对角线元素, Li^+ , Mg^{2+} 半径十分接近, 但它们的碳酸盐分解成氧化物的温度却相差悬殊. 在没有热力学数据的条件下, 你能作出谁高谁低的判断吗?

答案

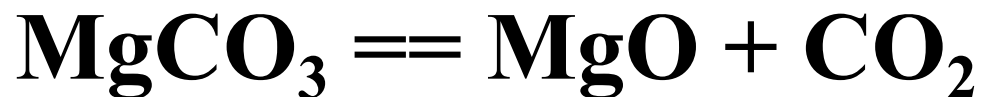


解：对于锂：单质熔沸点高，硬度大是因为原子半径小，金属键强导致；电极电势反常的低是因为 Li^+ 半径特别小，水合能突出的大，虽然锂的升华热和电离势比较大，但整个电极反应过程所需的能量较小，所以电极电势负值较大； Li^+ 水合能较大，易形成含水化合物是因为离子的 Z/r 值越大，则水合能就越大；其化合物的共价倾向比较显著，溶解度小，且热稳定性差是因为 Li^+ 的 Z/r 值大，离子极化能力强，导致化合物的共价倾向明显增大，溶解度减小，稳定性减弱。

对于铍： 电离势高是因为其原子半径小，有效核电荷大导致；形成共价键的倾向比较显著，化合物熔点都较低是因为 Be^{2+} 的 Z/r 值大，离子极化能力强，导致化合物的共价倾向显著增大，化合物熔点降低；铍盐最易溶于水，且极易水解是由于 Be^{2+} 的离子 Z/r 值大，水合能大导致；毒性极高是因为有极高溶解度和容易生成配合物；铍为两性金属是因对角线规则，性质与金属Al相似。



解:对于分解反应:



虽 Li^+ 和 Mg^{2+} 半径接近,但+2价的 Mg^{2+} 离子势(Z/r)大,对 CO_3^{2-} 的极化作用大,盐的稳定性就会减小,所以 MgCO_3 分解温度更低.



9.1.2 碱金属和碱土金属的单质

41世纪向寺院仪仗物

1. 存在与冶炼



方解石



碳酸锶矿



天青石



石膏



碳酸钡矿

无机化学

章伟光
申俊英

科学出版社

由于碱金属和碱土金属的化学活泼性很强，因此在自然界均以化合态形式存在。

冶炼方法有：

(1) 熔盐电解法

如用电解熔融NaCl盐的方法制取金属Na。



(2) 热还原法

钾、铷、铯的沸点低，易挥发，在高温下用焦炭、碳化物及活泼金属做还原剂还原其化合物，利用它们的挥发性分离。



无机化学

主编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



(3) 金属置换法

常用强还原性的金属如Na、Ca、Mg、Ba等
在高温和低压下还原钾、铷和铯氯化物的方法
制取钾、铷和铯单质



(4) 热分解法

碱金属化合物，如亚铁氰化物、氰化物和叠氮化物，加热能被分解成碱金属。



21世纪高等院校教材

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

问题

21世纪高等院校教材

9-4:指出工业上制备金属Na的方法之原理,原料中为什么要加入CaCl₂? ?

主 编 章伟光

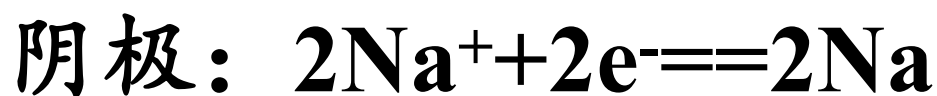
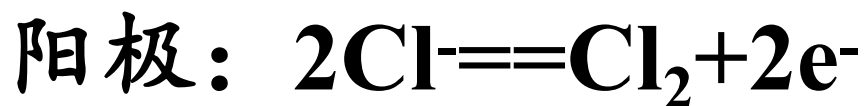
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

9-5: K,Rb,Cs一般采用什么方法合成?其原因是什么? ?

9-6: 钠的第一电离能(496kJ·mol⁻¹)大于钾(419kJ·mol⁻¹),即K比Na活泼,为什么工业上用反应: $\text{KCl(熔)} + \text{Na} \rightleftharpoons \text{NaCl(熔)} + \text{K}$ 来制备金属K? ?



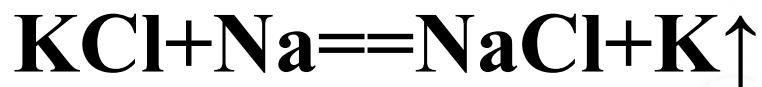
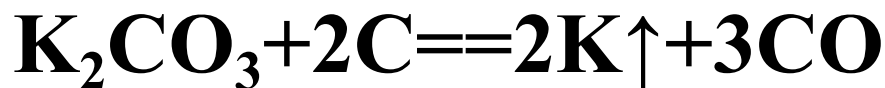
解:采用电解熔融的NaCl来制备金属Na



加入CaCl₂的目的是降低NaCl的熔点,使电解时温度降低,可防止Na挥发,又可减小Na的分散性,因熔融混合物的密度比Na大,Na浮于液面上.



解：K,Rb,Cs一般采用热还原法来制备.常用的还原剂有焦炭,碳化物及活泼金属.如：



之所以不采用电解熔融盐的方法制备它们是因为K,Rb,Cs熔点低,极易溶于盐中难分离,且金属易挥发导致爆炸.而采用热还原法是由于K,Rb,Cs沸点低,易挥发而从体系中分离出来.

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



解：活泼金属能置换出不活泼金属的规律只适用于溶液中的反应，在高温下此规律不一定正确。金属Na能还原熔融的KCl而得到K是因为钠的沸点(881°C)高于钾(756°C)，生成的金属钾可在一定温度下挥发从而脱离反应体系，导致生成物浓度减小，反应向右进行。



2. 单质的物理性质

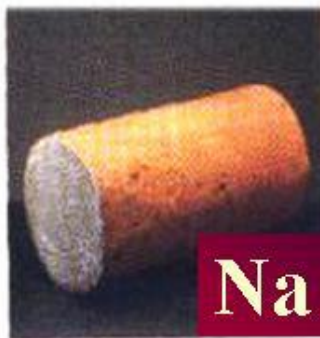
21世纪高等院校教材

碱土金属

	碱金属	碱土金属
物理性质	密度小,硬度小,熔沸点低,是典型的轻,软金属	熔沸点较碱金属高,密度和硬度也较大
化学性质	周期表中最活泼的一族金属	金属活泼性较相应周期的碱金属弱
在生物体中的作用	钠,钾是生物体的必须元素,是体液的重要成分	钙,镁也是生物体的必须元素,钙是骨骼的主要组成部分,镁是许多酶的活化剂



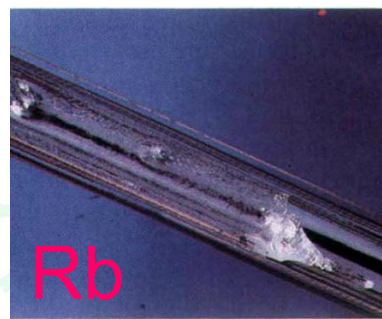
Li



Na



K



Rb



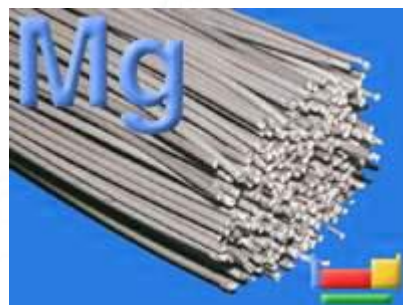
Cs

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影



Be



Mg



Ca



Sr



Ba

学出版社

3. 单质的化学性质

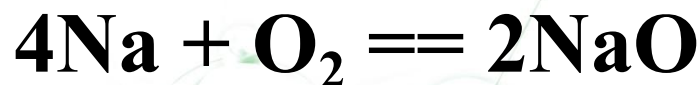
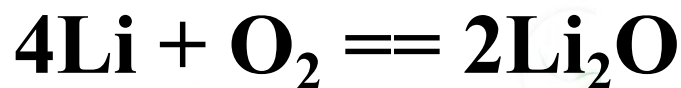
21世纪高等院校教材

无机化学

(1) 与空气的反应

从Li—Cs剧烈程度依次增强。

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



碱土金属活泼性略差,在空气中加热才显著反应生成氧化物。

(2) 与水的反应

碱金属与水剧烈反应,放出大量热,并生成强碱,其剧烈程度从上到下依次增强。



碱土金属中, Be和Mg因表面致密氧化膜的保护,对水稳定。Ca, Sr, Ba容易与水作用,产物为 $M(OH)_2$ 和 H_2 。

问题

21世纪高等院校教材

9-7:总结Li到Cs与空气和过量氧气反应的剧烈程度和生成产物的特点。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

答案

9-8:由标准电极电势可知,Li的 E^\ominus 比Cs的 E^\ominus 更负,说明锂的活泼性应高于铯,但实际与水反应的剧烈程度,Li甚至不如Na剧烈,请说明原因。

答案



解：从Li—Cs与氧气反应的剧烈程度依次增强。在空气中反应，Li生成 Li_2O ，Na为 Na_2O 和 Na_2O_2 ，K，Rb，Cs为过氧化物 M_2O_2 和超氧化物 MO_2 。而在过量的氧气中燃烧，锂的产物为 Li_2O ，Na为 Na_2O_2 ，K，Rb和Cs产物是 KO_2 、 RbO_2 、 CsO_2 。



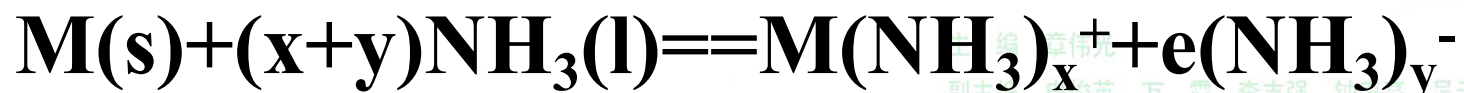
解:(1)锂的熔点高, 反应产生的热量不足以使其熔化, 因而固体锂与水接触面较小;

(2)产物LiOH溶解度小, 覆盖在锂的表面, 阻碍了反应的继续。



(3) 碱金属和碱土金属的液氨溶液

在碱金属的液氨溶液中存在平衡:



溶剂合电子 $\text{e}(\text{NH}_3)_\text{y}^-$ 是一种很强的还原剂,广泛用于无机和有机合成中。

在特殊情况下,碱金属还可形成负离子,如气态钠中存在 Na^- 离子;下列反应中也有 Na^- 存在



问题

9-9: 拟出鉴别标签不清的铝粉, 镁粉和锌粉的简单步骤, 并写出有关化学反应的方程式.

答案

9-10: 在金属活动性顺序表里, Na在Ca之前, 但从它的标准电极电势看, Ca(-2.78V)应在Na(-2.71V)之前, 你能指出这种次序颠倒的原因吗?

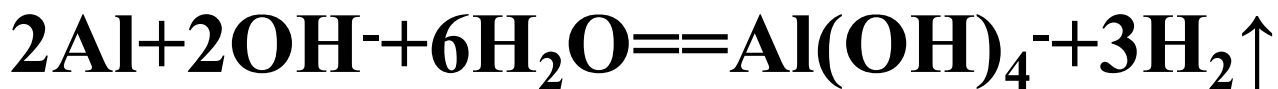
答案



解：第一步：各取三种粉末少许，分别加入氨水，能产生气体 H_2 ，且无沉淀生成的是锌粉。



第二步：各取剩下的两种粉末少许，分别加入过量的强碱 NaOH 溶液，产生 H_2 ，并无沉淀生成的是铝粉。



剩下不易和 NaOH 反应的粉末即为镁粉。



解:(1)金属活动性顺序表主要是基于实验总结出来的规律.该规律不仅与反应的可能性和趋势有关,而且还与反应速率有关.钠与水作用放出氢气比钙与水作用要快,加之钙与水反应生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解度小覆盖在金属表面,使得钙反应速率减慢,因而得出钠比钙活泼的结论.

(2)标准电极电势是一种热力学数据,它表示反应的趋势和推动力的大小.因生成 Ca^{2+} 产生的水合能比 Na^+ 的大,导致电极电势会更负一些,这就是两种顺序不同的原因.



9.1.3 碱金属和碱土金属化合物

21世纪高等院校教材

1. 氧化物

(1) 普通氧化物

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

碱金属氧化物的性质见下表

氧化物	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
颜色	白色	白色	淡黄色	亮黄色	橙黄色
热稳定性	从左到右逐渐降低				
熔点	从左到右逐渐降低				
与水作用	剧烈程度从左到右依次增强				

碱土金属氧化物的物理性质见下表所示

氧化物	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
颜色	白	白	白	白	白
熔点(K)	2803	3125	2887	2693	2191
硬度(金刚石=10)	9	6.5	4.5	3.8	3.3
热稳定性	从左到右逐渐降低(BeO例外)				
与水作用	剧烈程度从CaO到BaO依次增大(BeO, MgO难溶于水)				

问题

21世纪高等院校教材

9-11:为什么从 Li_2O 到 Cs_2O 稳定性和熔点均依次降低?

?

9-12:为什么 BeO 的熔点低于 MgO ?

?

9-13:“钙基固硫”法可降低燃烧燃料时排出的 SO_2 量.实际操作是把 CaO 或 CaCO_3 和含硫的煤混合后再燃烧。

(1)写出钙基固硫法的反应方程式;

(2)从热量角度看,用 CaO 和 CaCO_3 的区别何在?

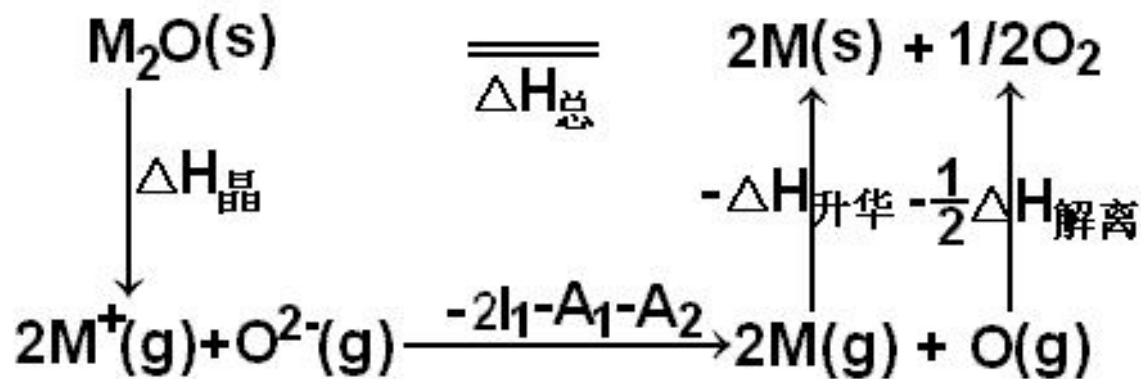
科学出版社

?



解：碱金属氧化物均是离子晶体,从Li⁺到Cs⁺,由于离子半径依次增大,则离子键键能依次减小,所以熔点依次降低.

M₂O分解反应的波恩-哈伯循环图如下:



$$\Delta H_{\text{总}} = \Delta H_{\text{晶}} - 2I_1 - A_1 - A_2 - 2\Delta H_{\text{升华}} - 1/2\Delta H_{\text{解离}}$$

由于上式中起决定作用的仍是 $\Delta H_{\text{晶}}$,所以晶格能越小,分解反应所需能量越低,则稳定性越差,即Li₂O→Cs₂O稳定性依次减弱.

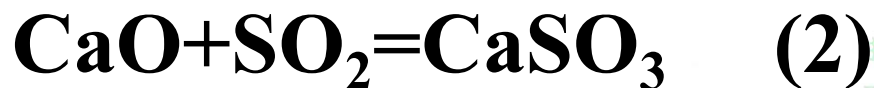
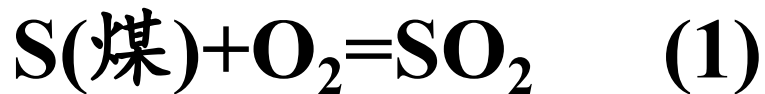


无机化学

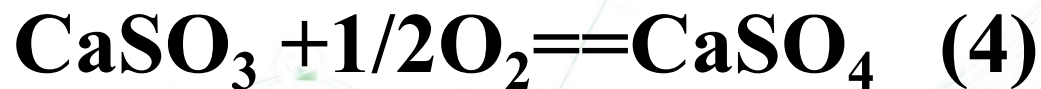
解：因为 Be^{2+} 离子半径小于 Mg^{2+} ，离子势 Z/r 大，则离子极化能力比 Mg^{2+} 强，导致 BeO 中共价键成分增加，则 BeO 的熔点就比 MgO 的低。



解:(1)钙基固硫法的反应方程式:



或 $\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2 \quad (3)$



(2)用CaO更好. 因在高温下CaCO₃热分解需消耗一部分热量, 且反应(2)放出的热量大于反应(3).



(2) 过氧化物

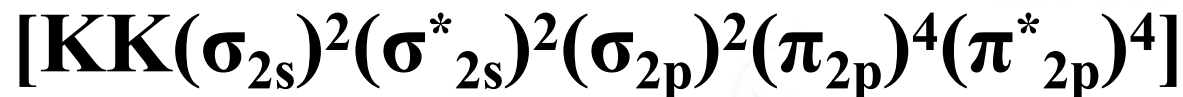
1) 过氧离子的结构

21世纪高等院校教材

过氧化物中含有过氧离子 O_2^{2-} 或 $[-\text{O}-\text{O}-]^{2-}$.其分子轨道排布式为:

主 编 章伟光

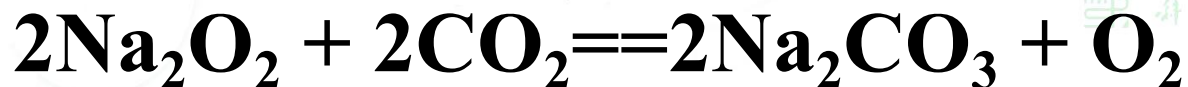
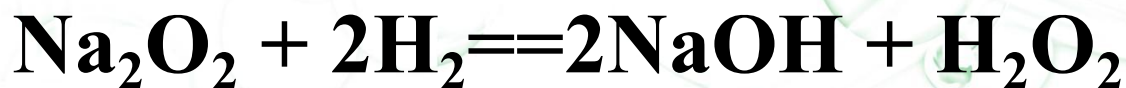
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



其键级为1,即形成一个 σ 键.

2) 过氧化钠的性质和用途

Na_2O_2 易吸潮,它与水或稀酸在室温下反应生成 H_2O_2 ,与 CO_2 反应放出 O_2 :



科学出版社



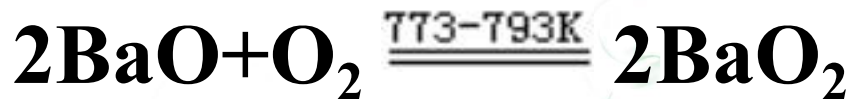
Na_2O_2 是强氧化剂,在熔融态下可把 Fe_2O_3 ,
 Cr_2O_3 , MnO_2 等不溶于酸的矿石氧化为 FeO_4^{2-} ,
 CrO_4^{2-} , MnO_4^{2-} .



Na_2O_2 可用作氧化剂使难熔矿石分解;工
业上用作漂白剂;高空飞行或潜水时作供
氧剂和 CO_2 吸收剂。

3) 过氧化钡的制备,性质和用途

BaO_2 是在773K~793K时将氧气通过BaO而制得



BaO_2 与稀 H_2SO_4 反应生成 H_2O_2 , 这是实验室制 H_2O_2 的方法。



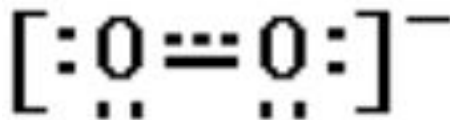
BaO_2 用途与 Na_2O_2 相同。

(3) 超氧化物

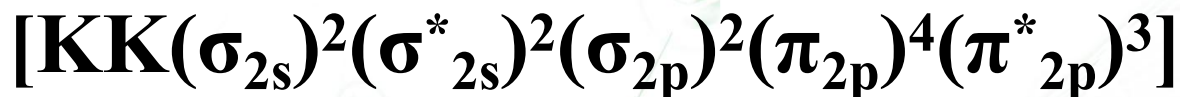
21世纪高等院校教材

1) 超氧离子的结构

超氧离子的结构是



其分子轨道排布式为：



其键级为1.5,即成键的 $(\sigma_{2p})^2$ 构成一个 σ 键,成键的 $(\pi_{2p})^2$ 和反键的 $(\pi_{2p}^*)^1$ 构成一个三电子 π 键.因 O_2^- 的键级小于 O_2 ,所以稳定性比 O_2 差。

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

2) 超氧化物的性质

21世纪高等院校教材

K,Rb,Cs在过量氧气中燃烧均生成超氧化物.超氧化物 MO_2 是强氧化剂,与 H_2O 剧烈反应:

主 编 章伟光



副 编 申俊奇 万霞 朱志 钟 勇

MO_2 与 CO_2 反应放出 O_2 :



所以 MO_2 是很好的供养剂。

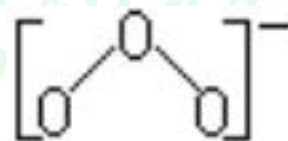
除Be,Mg外,碱土金属其余元素均可生成超氧化物.其热稳定性依 CaO_4 - SrO_4 - BaO_4 顺序而下降.

科学出版社

(4) 臭氧化物

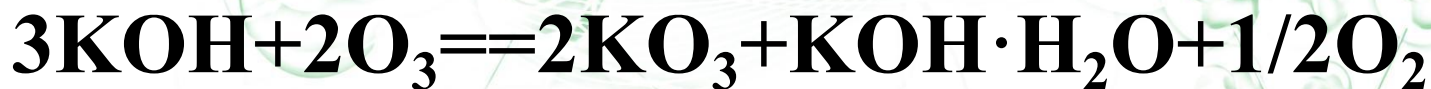
1) 臭氧离子的结构

K, Rb, Cs均可生成臭氧化物 MO_3 . 臭氧离子的结构是:



2) 臭氧化物的制备

K, Rb, Cs的氢氧化物与臭氧作用, 可得它们的臭氧化物 MO_3 :



用液氨重结晶, 得到桔红色 KO_3 晶体.

3) 臭氧化物的性质

臭氧化物不稳定, 室温下缓慢分解, 为强氧化剂.



2. 氢氧化物

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光



碱性增强,溶解度增大



碱性减小,溶解度减小



问题

9-14: 定性解释 I A 和 II A 金属氢氧化物的碱性和溶解度的变化规律。

解: 对于 I A 和 II A 金属, 从上到下离子半径依次增大, 离子势依次减小, $\sqrt{\phi}$ 值逐渐减小, 则碱性依次增强. 因为 $\sqrt{\phi}$ 值越小, 即中心离子吸引成键电子对的能力就小, 则氧原子的电子云将偏离 R^{n+} , 则 R-O 键易于打断, 易发生碱式解离, 即 ROH 碱性越强. 同理, 因从上到下离子半径依次增大, 离子键依次减弱, 溶解时更易打断, 则溶解度依次增大.

3. 重要的盐类

(1) 盐类的通性

1) 盐类的颜色和离子的焰色

碱金属和碱土金属的离子均为无色的(因是饱和结构), 如果阴离子无色, 则盐一般都是无色或白色; 阴离子是什么颜色, 一般盐也显该颜色。

碱金属和碱土金属离子的焰色反应见下表

离子	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+
焰色	红	黄	紫	紫红
波长 /nm	670.8	589.0-589.6	404.4-404.7	420.2-629.8
离子	Cs^+	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
焰色	紫红	橙红	红	黄绿
波长 /nm	455.5-459.8	612.2-616.2	687.8-707.0	553.6

2) 盐类的溶解性

① 碱金属的盐类

碱金属的盐类大多数易溶于水,如卤化物,碳酸盐,硝酸盐,硫酸盐,磷酸盐,且在水中完全电离. 它们的碳酸盐,硫酸盐的溶解度从Li—Cs依次增大.

只有少数锂盐难溶.如 Li_2CO_3 , Li_3PO_4 , LiF .

难溶的钠盐有:六羟基锑酸钠 $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$,醋酸双氧铀酰锌钠



难溶的钾盐有:高氯酸钾 KClO_4 ,四苯硼酸钾 $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$,酒石酸氢钾 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$,钴亚硝酸钠钾 $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 等.

② 碱土金属的盐类

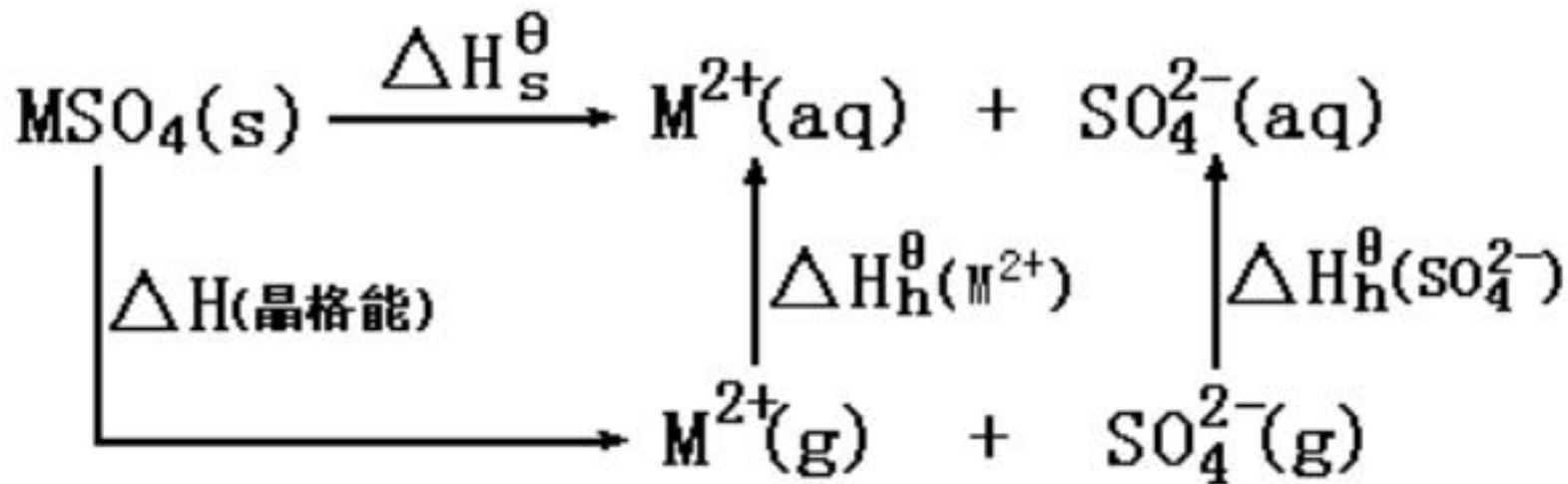
碱土金属的盐的重要特征是其**难溶性**，它比相应的**碱金属盐溶解度小**。它的氯化物，硝酸盐易溶于水，碳酸盐，草酸盐，磷酸盐都是难溶盐。硫酸盐，铬酸盐溶解度差异较大。 BeSO_4 , BeCrO_4 易溶，而 BaSO_4 , BaCrO_4 极难溶，从 $\text{Be} \sim \text{Ba}$ 的硫酸盐，铬酸盐溶解度依次降低。它们的氯化物的溶解度从 $\text{BeF}_2 \sim \text{BaF}_2$ 依次升高。



问题

9-15: 请用热力学方法解释从 $\text{BeSO}_4 \sim \text{BaSO}_4$ 盐的溶解度依次降低的事实。

解：碱土金属硫酸盐溶解过程的热力学循环如下：



虽然从 $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ 离子半径增大,但是因为 SO_4^{2-} 离子的半径较大,起着主导作用,所以 MSO_4 的晶格能近似相等.而 $\Delta H_h^\theta(\text{SO}_4^{2-})$ 相等,所以 $\Delta H_s^\theta(\text{MSO}_4)$ 值主要决定于 $\Delta H_h^\theta(\text{M}^{2+})$.已知从 $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ 离子半径增大, $\Delta H_h^\theta(\text{M}^{2+})$ 减小,所以从 $\text{BeSO}_4 \sim \text{BaSO}_4$ 的 $\Delta H_s^\theta(\text{MSO}_4)$ 值减小,即溶解度依次降低.

3) 带结晶水的能力

一般来说,离子半径愈小,它所带的电荷愈多,则作用于水分子的电场愈强,它的水合热愈大,其带结晶水能力愈强.碱金属离子的水合能力从 Li^+ 到 Cs^+ 是降低的,则盐类形成结晶水合物的倾向依次减弱.

几乎所有锂盐都是水合的,钠盐约75%是水合的,钾盐有25%,铷盐和铯盐仅有少数水合盐.

碱土金属的盐比碱金属的盐更易带结晶水,因此碱土金属的无水盐有吸潮性,可做干燥剂,如无水 CaCl_2 .

4) 形成复盐的能力

除锂以外,碱金属还能形成一系列复盐.复盐有以下几种类型:

光卤石类,通式为 $M^I Cl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$,其中 $M^I = K^+, Rb^+, Cs^+$.

通式为 $M_2^I SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 的矾类,其中 $M^I = K^+, Rb^+, Cs^+$.

通式为 $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 的矾类,其中 $M^I = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$, $M^{III} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ga^{3+}, V^{3+}$ 等离子.

复盐溶解度比相应简单碱金属盐小得多.

5) 热稳定性

一般碱金属盐具有较高的热稳定性. 卤化物在高温时挥发而难分解. 硫酸盐在高温下既难挥发, 又难分解. 碳酸盐除 Li_2CO_3 在 1543K 以上分解为 Li_2O 和 CO_2 外, 其余更难分解. 唯有硝酸盐热稳定性较低, 加热到一定温度就可分解.

碱土金属的盐热稳定性较相应的碱金属盐类差, 但在常温下均为热稳定性盐.

6) 钠盐和钾盐的差异

钠盐和钾盐性质很相似,但差别有三点:

1. 溶解度

钠,钾盐的溶解度都比较大,相对说来,钠盐更大些.

2. 吸湿性

钠盐的吸湿性比相应的钾盐强,因此,化学分析工作中常用的标准试剂许多是钾盐.

3. 结晶水

含结晶水的钠盐比钾盐多。

钠盐与相应钾盐性质上一般很相似,但钠盐价格要便宜一些,故一般多使用钠盐而不用钾盐.但要注意某些特殊情况,如钾肥必需用钾盐,制硬质玻璃必须用 K_2CO_3 ,制黑火药一定要用 KNO_3 等.

(2) 几种重要的盐

21世纪高等院校教材

1) 卤化物

氯化钠:重要的化工原料.可用于制备多种化工产品如NaOH、Cl₂、HCl等.KCl可作钾肥.

无水CaCl₂:是一种重要干燥剂。

氟化钙(又称萤石):是制取HF和F₂的重要原料。



无水CaCl₂



天然萤石

问题

21世纪高等院校教材

9-15:能否用 CaCl_2 来干燥 NH_3 或乙醇?为什么?

9-16:能否由 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 直接加热来制备无水 MgCl_2 ,为什么?如何制备无水 MgCl_2 ?

9-17:为什么 BeCl_2 为共价化合物而 CaCl_2 为离子化合物?

9-18:为什么 LiF 在水中的溶解度比 AgF 小,而 LiI 在水中的溶解度比 AgI 大?



无机化学

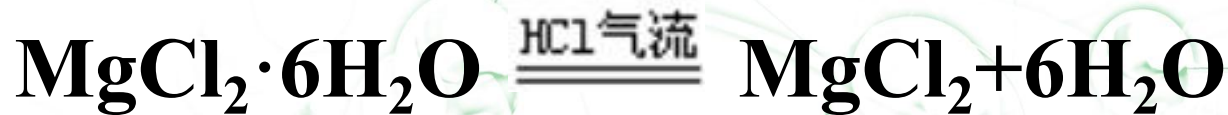
解：不能。因为 CaCl_2 与 NH_3 和乙醇容易形成加合物，如 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 或 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等而导致样品损失。



解：不能。因 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加热得到不是无水 MgCl_2 而是 MgOHCl 和 HCl ：



而由 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 制取无水 MgCl_2 的方法是：将 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在干燥的 HCl 气流中加热脱水即可或直接由 Mg 在 Cl_2 中燃烧也可得到。



解：因为 Be^{2+} 离子半径小，离子势大，则离子极化能力强，而 Cl^- 半径较大，变形性大，导致 Be^{2+} 与 Cl^- 之间的离子键最终转为共价键而成为共价化合物。而 Ca^{2+} 离子势小，极化作用小，则 CaCl_2 仍为离子化合物。



解:由于LiF和AgF都是离子型化合物(它们正负离子间的极化作用远小于其离子键,故可忽略极化作用的影响),但是,因Li⁺离子半径小于Ag⁺,LiF的晶格能大于AgF,故LiF在水中的溶解度比AgF小。又由于Ag⁺为18电子构型,极化能力与变形性均强,I⁻离子的半径又大,变形性大,因此AgI离子间的相互极化作用远大于LiI,其共价性非常显著,所以AgI在水中的溶解度比LiI小。



2) 含氧酸盐

① 碳酸盐

碳酸钠：俗称苏打或纯碱。大量用于玻璃，搪瓷，肥皂，造纸，纺织，洗涤剂的生产 and 有色金属的冶炼等。

碳酸氢钠：俗称小苏打。是制作泡沫灭火器的主要原料，医药上可用来中和过多的胃酸

② 硫酸盐

无水 Na_2SO_4 ：俗称元明粉，大量用于玻璃，造纸，陶瓷等工业中。

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:称为芒硝,在空气中会失水而风化.医药上用作泻盐.

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 俗称生石膏, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 称熟石膏,它们相互转化的反应如下:



硫酸钡是唯一无毒的钡盐,因有强烈吸收X射线的的能力,在医学上用它和糖浆制成的混合物称作钡餐.主要用途可作白色涂料(钡白),在橡胶,造纸工业中作白色填料.

9-19:在空白处填入正确的组成(用分子式)

(1)萤石 () (2)元明粉 ()

(3)生石膏 () (4)熟石膏 ()

(5)芒硝 () (6)立德粉 ()

(7)重晶石 () (8)天青石 ()

(1)萤石(CaF_2) (2)元明粉(Na_2SO_4)

(3)生石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

(4)熟石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)

(5)芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)(6)立德粉($\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$)

(7)重晶石(BaSO_4) (8)天青石(SrSO_4)

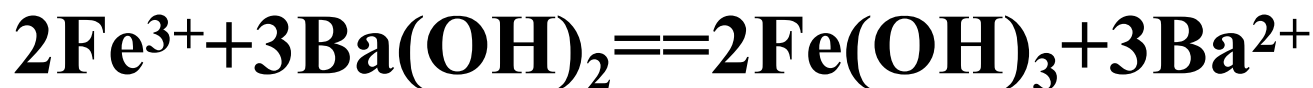
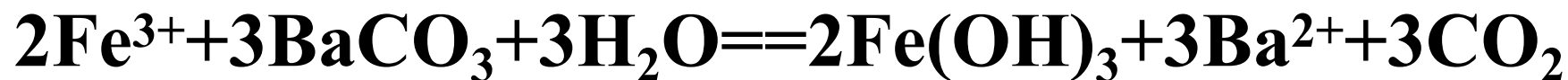
问题

9-20: BaCl_2 溶液中所含少量的 Fe^{3+} , 可籍加 BaCO_3 或 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 除去, 为什么? 你认为加哪一个物质更好?

9-21: 碱土金属碳酸盐的热分解温度由 Be 到 Ba 逐渐增加, 请用极化作用观点解释之, 同时也从热力学角度进行分析.



解: Fe^{3+} 与 BaCO_3 或 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的反应如下:



加 BaCO_3 固体更好, 因过量的 BaCO_3 可吸附胶体状的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀析出, 有利于过滤分离除去。



解:(1)极化作用观点:因从 Be^{2+} 到 Ba^{2+} ,离子势(Z/r)依次减小,对阴离子 CO_3^{2-} 的极化作用也会依次减弱,盐稳定性增强,则热分解温度逐渐增加.

(2)热力学观点:分解反应: $\text{MCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{MO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$\Delta_r H^\theta = \Delta_f H^\theta(\text{MO}, \text{s}) + \Delta_f H^\theta(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f H^\theta(\text{MCO}_3, \text{s})$$

因从 $\text{BeO} \rightarrow \text{BaO}$, M^{2+} 离子半径增大,晶格能减小,即 $\Delta_f H^\theta(\text{MO}, \text{s})$ 值增大(因均为负值,其绝对值减小)而从 $\text{BeCO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3$, MCO_3 的 $\Delta_f H^\theta(\text{MCO}_3, \text{s})$ 反而减小(因均为负值,其绝对值增大.因大阴离子与大阳离子结合更稳定),则从 $\text{BeCO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3$,分解反应的 $\Delta_r H^\theta$ 依次增加,即反应需吸收的能量增加,碳酸盐稳定性增大,因而热分解温度增加.



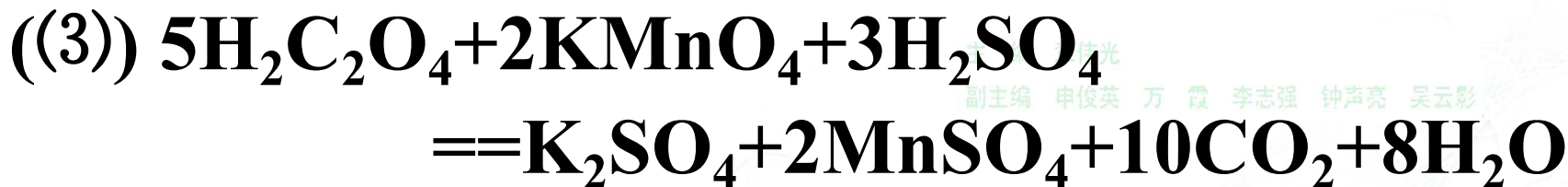
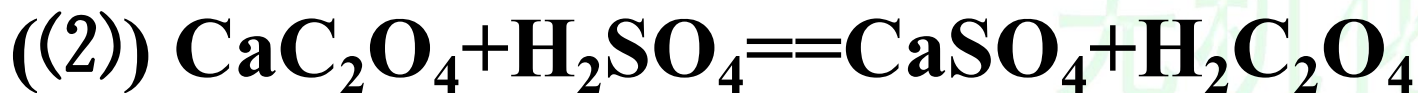
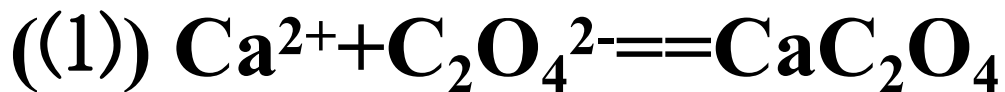
3) 草酸盐

21世纪高等院校教材

9-22: 正常人血钙含量为 $10\text{mg}\%$ ($\text{mg}\%$ 为毫克百分浓度,即每 100cm^3 溶液中所含溶质的毫克数)。今检验某病人血液中血钙浓度,取 10.00cm^3 血液,稀释后加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液,使血钙生成 CaC_2O_4 沉淀,过滤该沉淀,再将该沉淀溶解于 H_2SO_4 溶液中,然后用 $0.1000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{KMnO}_4$ 溶液滴定,用去 KMnO_4 溶液 5.00cm^3 。写出各步骤的反应式,此病人血钙毫克百分浓度是多少?此病人血钙是否正常?(已知Ca的相对原子质量为40)



解:各步化学反应:



10.00cm³血液中含血钙:

$$0.1000 \times 5.00 \times (5/2) \times 40 = 50(\text{mg})$$

病人100cm³血液中含血钙:50 × 10 = 500(mg)

病人血钙毫克百分浓度:500mg%

500mg% >> 10mg% 比正常人血钙高50倍,不正常.



问题

9-23:误吞食草酸及其草酸盐进入体内会导致死亡,通常的处理方法是:尽可能快地服用一杯石灰水($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 饱和溶液)或1% CaCl_2 溶液,随即使病人呕吐几次,然后再用15-30g的泻盐($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶于水中让病人服用,而不必再让病人呕吐,试解释这种处理方法的原因.



解:因为加入的 Ca^{2+} 将与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 产生不溶性的 $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$,过量的 Ca^{2+} 由于加入泻盐 $\text{MgSO}_4(\text{aq})$ 而转化为难溶于胃酸的 CaSO_4 .在加入石灰水或 CaCl_2 后要让病人呕吐是必要的,因为生成的 $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$ 在胃酸作用后会重新溶解,生成的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 同样会通过胃壁进入血液中而引起中毒,而 $\text{CaSO}_4(\text{s})$ 不再溶解于胃酸中,因此不必令病人呕吐.(过量 Ca^{2+} 对人体有害,因此过量 Ca^{2+} 必须除去)

4) 配合物

21世纪高等院校教材

碱金属离子因电荷少、半径大以及没有晶体场稳定化效应,一般难形成配合物,但能与配位能力较强的螯合剂作用,生成螯合物。

碱土金属离子中铍离子半径最小,是较强的电子对接受体,能够形成较多的配合物,如 $[\text{BeF}_3]^-$, $[\text{BeF}_4]^{2-}$ 等。而钙、锶、钡的离子半径较大,生成配合物的能力较弱。但能与配位能力很强的螯合剂生成稳定的螯合物,最重要的是与乙二胺四乙酸根生成的螯合物 $[\text{CaY}]^{2-}$ 。

科学出版社