
教学参考

碱金属与碱土金属

碱金属与碱土金属

1.1 概述

IA IIA

Li Be

Na Mg

K Ca

Rb Sr

Cs Ba

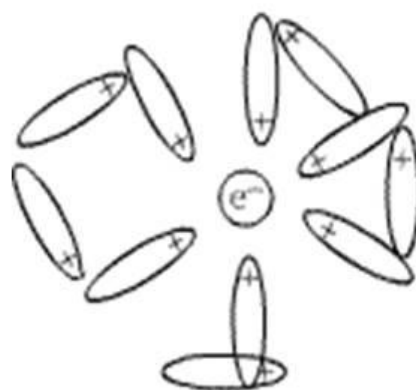
ns^1 ns^2

+1 +2

Humphry Davy (戴维1778~1829) 利用电解法制取了金属K、Na、Ca、Mg、Sr、Ba，确认氯气是一种元素，氢是一切酸类不可缺少的要素，为化学做出了杰出贡献。

1.2 单质的性质

1.2.1 碱金属、碱土金属与液氨的作用



1.2.2 离子型氢化物 (除Be、Mg)

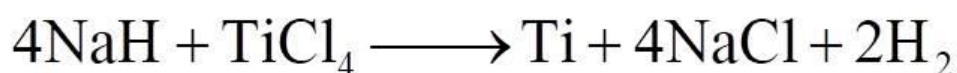
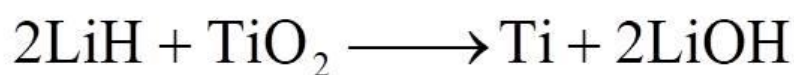
IA IIA 金属活泼, 可与氢形成离子性氢化物, 有以下特点:

1. 均为白色晶体, 热稳定性差

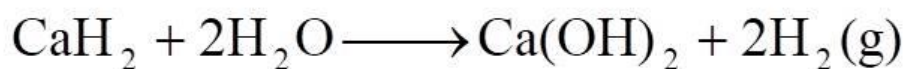
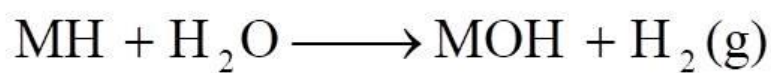
	LiH	NaH	KH	RbH	CsH	NaC—
$\Delta_f H^\ominus$	-90.4	-57.3	-57.7	-54.3	-49.3	-441

2. 还原性强

$$(E^\ominus(\text{H}_2/\text{H}^-) = -2.23 \text{ V})$$



3. 剧烈水解



4. 形成配位氢化物

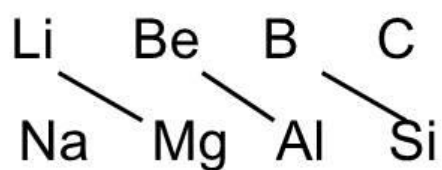
氢化铝锂



$\text{Li}[\text{AlH}_4]$ 受潮时强烈水解



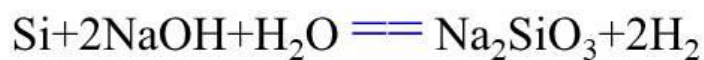
1.3 对角线规则



原因：

Z/r 比较相似。

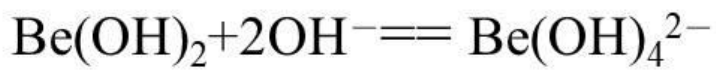
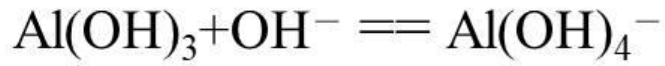
1.3.1 B、Si的相似性



其单质为原子型晶体，B—O、Si—O十分稳定。

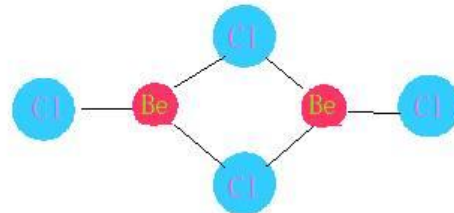
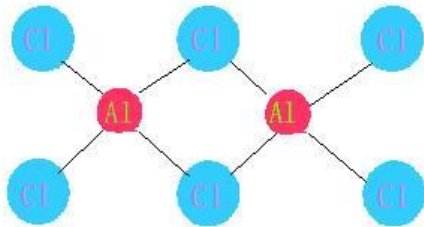
1.3.2 Be、Al相似性

Al、**Be**金属可与浓硝酸形成钝化膜。

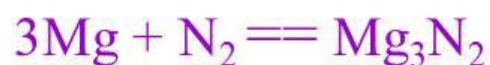
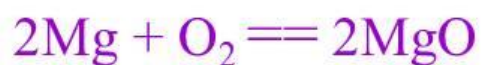
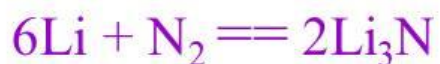


Al³⁺、**Be²⁺**易水解。

均有共价性：在蒸气中，氯化物两分子缔合。



1.3.3 Li、Mg的相似性



1.4 氢氧化物酸碱性判断标准



R拉电子能力与离子势

有关: $\phi = Z/r$ (r 以pm 为单位)

$\sqrt{\phi} < 0.22$ 碱性

$0.22 < \sqrt{\phi} < 0.32$ 两性

$\sqrt{\phi} > 0.32$ 酸性

LiOH

Be(OH)₂

NaOH

Mg(OH)₂

KOH

Ca(OH)₂

RbOH

Sr(OH)₂

CsOH

Ba(OH)₂

碱性增强

酸性增强

1.5 盐类

1.5.1 共同特点

1. 基本上是离子型化合物。
2. 阳离子基本无色，盐的颜色取决于阴离子的颜色。
3. IA盐类易溶， IIA盐类难溶，一般与大直径阴离子相配时易形成难溶的IIA盐。

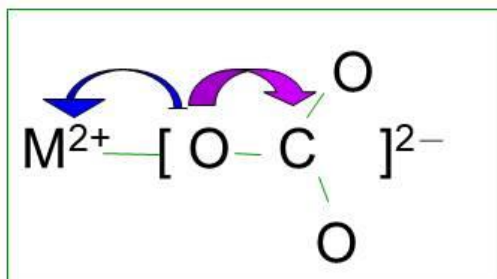
IA易溶

难溶: $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 、
 $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 、
 KClO_4 、 Li_3PO_4 、
 $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_3]$

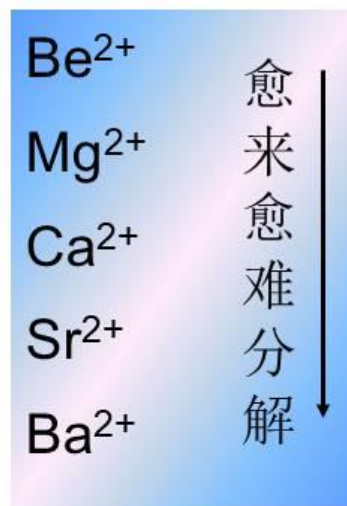
IIA难溶

MCO_3 、 MC_2O_4 、
 $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ 、
 MSO_4 、 MCrO_4

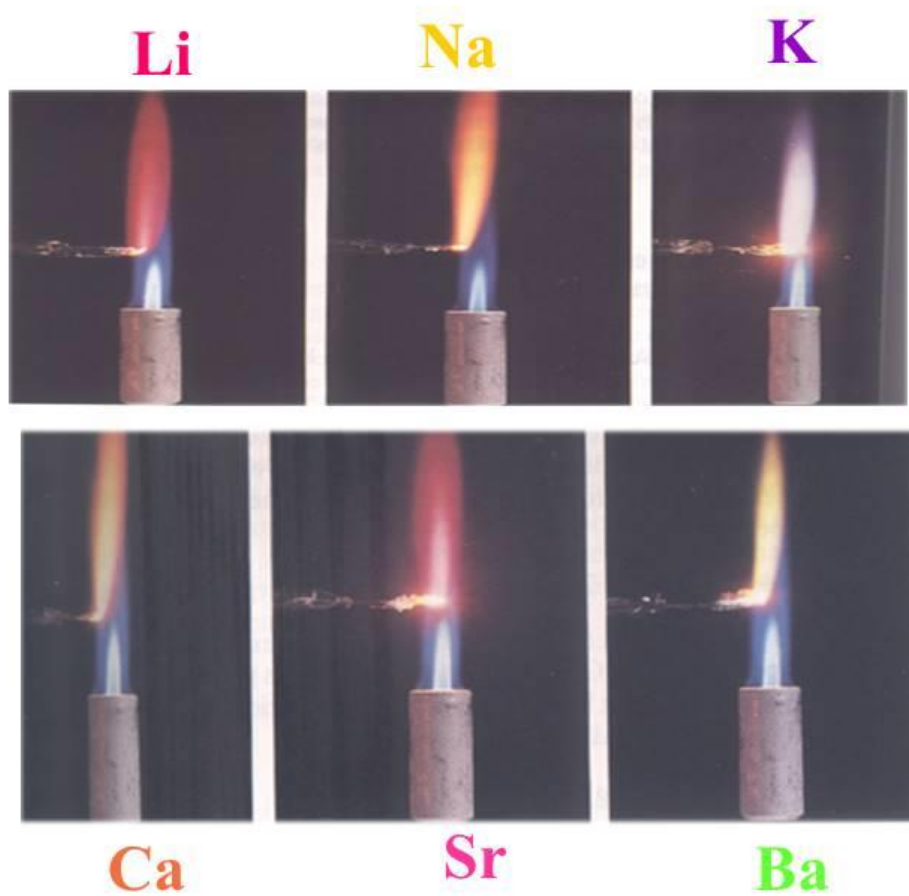
1.5.2. 碳酸盐的热稳定性



碳酸盐的热稳定性取决于M离子的反极化能力



1.5.4 焰色反应



1.6 专题讨论

1.6.1 锂的特殊性

1. 锂的水合数与水合能 (kJ/mol)

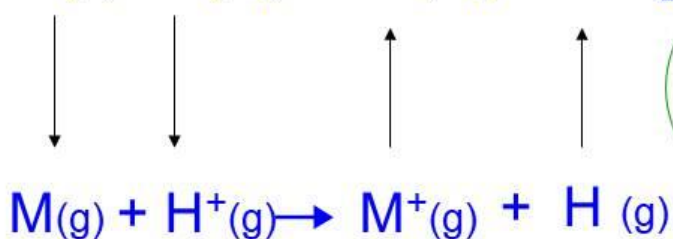
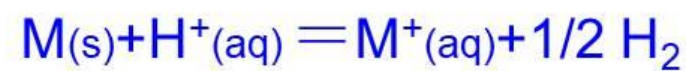
	r_{M^+}	$r_{M^+(aq)}$	$n_{\text{水合}}$	$\Delta H_{\text{水合}}$
Li ⁺	78	340	25.3	-530
Na ⁺	98	276	16.6	-420
K ⁺	133	232	10.5	-340
Rb ⁺	149	228	10.0	-315
Cs ⁺	165	228	9.9	-280

2. $E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^\ominus$ 特别负，为什么？

$$E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^\ominus = -3.05\text{V}$$

$$E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^\ominus = -2.72\text{V}$$

$$E_{\text{K}^+/\text{K}}^\ominus = -2.93\text{V}$$



	$\Delta H_{\text{升}}$	I_1	ΔH_{h}
Li	161	520	-522
Na	108.5	496	-406
K	90	419	-322

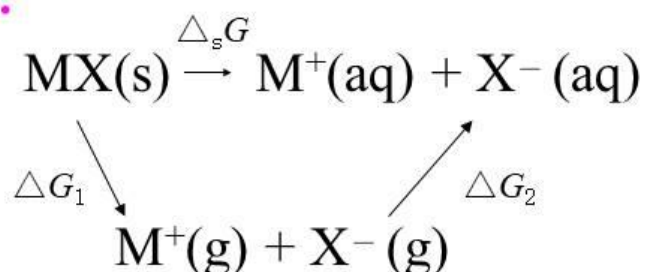
$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}H &= \Delta H_{\text{升}(\text{M})} - H_{\text{h}(\text{H}^+)} + I_{1(\text{M})} - \\ &\quad I_{1(\text{H})} + H_{\text{h}(\text{M}^+)} - 1/2 D_{\text{H}_2} \\ &= [\Delta H_{\text{升}(\text{M})} + I_{1(\text{M})} + H_{\text{h}(\text{M}^+)}] \\ &\quad - [H_{\text{h}(\text{H}^+)} + I_{1(\text{H})} + 1/2 D_{\text{H}_2}] \\ &= [\Delta H_{\text{升}} + I_1 + H_{\text{h}}]_{(\text{M})} - 438 \end{aligned}$$

	Li	Na	K
$\Delta_{\text{r}}H$	-279	-239	-251
$\Delta_{\text{r}}S$	51.3	74.6	104.7
$\Delta_{\text{r}}G$	-294	-261	-282
$E_{\text{池}}$	+3.05	+2.71	+2.92
$E_{\text{M}^+/\text{M}}$	-3.05	+2.71	-2.92

1.6.2. 离子晶体盐类溶解性的判断标准

1. 溶解自由能变: $\text{MX(s)} \rightleftharpoons \text{M}^+(\text{aq}) + \text{X}^- \quad \Delta_{\text{s}}G$

2. 半定量规则:

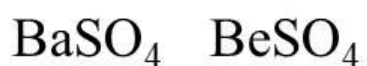
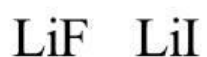


$$\begin{aligned} \Delta_{\text{s}}G &= \Delta G_1 + \Delta G_2 \\ &= \Delta H_1 + \Delta H_2 - T(\Delta S_1 + \Delta S_2) \\ &\approx U + \Delta H_{\text{h}} \\ &\text{比较 } U \text{ 与 } \Delta H_{\text{h}} \text{ 绝对值} \end{aligned}$$

	ΔH_{h}	U	溶解度
KI	-826	763	12.2
NaI	-711	703	11.8
LiF	-1034	1039	0.1
CsF	-779	730	24.2

3. 巴索洛规则：

当阴阳离子电荷绝对值相同，阴阳离子半径较为接近则难溶；否则，易溶。



IA



IIA



溶解度增大



溶解度减小