

主族元素：第1、2、13、14族

SEP 18



在焰火表演中看到的各种颜色源于第1、2族元素的火焰颜色。元素的火焰颜色与原子的电子结构有关

学习内容

- 21.1 描述离子的电荷密度如何随离子半径和离子电荷变化
- 21.2 描述可由NaCl制备的化合物
- 21.3 描述第2族碱土金属的反应性及其与电荷密度的关系
- 21.4 描述硼族元素的成键和结构以及它们通常的反应方式
- 21.5 描述碳的两种最常见的同素异形体和硅的一种结构

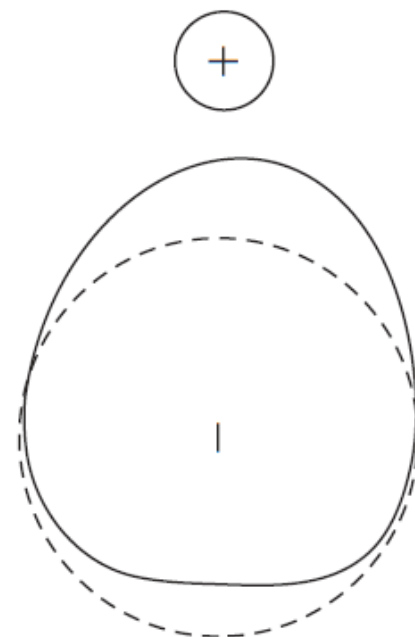
	1 ns^1	2 ns^2	13 ns^2np^1	14 ns^2np^2	15 ns^2np^3	16 ns^2np^4	17 ns^2np^5	18* ns^2np^6
$n = 1$	H							He
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra						

E_i, E_{ea} and EN increase \rightarrow
 radius and polarizability decrease

\downarrow
 radius and polarizability increase
 E_i, E_{ea} and EN decrease

21-1 周期性趋势和电荷密度

- 元素的化学性质可通过第9章学习的周期性进行解释
- 相同族的元素拥有相似的电子构型，因此同族元素化学性质相似；族内第一个元素是最轻的，通常具有特殊的性质
- 原子半径、电离能、电子亲和能和极化率决定元素化学性质
- 离子半径和原子半径遵循相同的趋势；阳离子比对应原子小，阴离子比对应原子大
- 本章涉及的大多数元素是金属，金属与非金属元素结合形成化合物时，金属原子转变为阳离子
- 阴离子和阳离子相互作用，阴离子的电子云朝阳离子方向被吸引
- 这种吸引使得阴离子和阳离子之间成键具有共价性质；吸引到的电子越多，共价性越大



21-1 周期性趋势和电荷密度

- 阴离子的极化率和阳离子的极化能力决定了电子云被吸引的程度；通常更高周期的阴离子更大且更易被极化（例如I⁻比F⁻易被极化）
- 阳离子的极化能力与其电荷密度 ρ 有关；电荷密度 ρ 可定义为单位体积的电荷；对于离子半径为 r 的金属阳离子M^{z+}，电荷密度为：

$$\rho = \frac{ze}{V} = \frac{(1.60 \times 10^{-19} \text{ C})z}{\frac{4}{3}\pi r^3}$$

- 电荷密度通常在1~1000 C mm⁻³之间，例如半径为73 pm的Li⁺，电荷密度为：
- Al³⁺的半径为53 pm，其电荷密度远高于Li⁺，越高的电荷密度意味着越强的极化能力，因此我们预计AlI₃比LiI更表现出共价性
- 本章会使用电荷密度解释很多观察到的现象，但要记住，单一的量不能解释所有的东西，很多现象受到多种因素的影响

21-2 第1族：碱金属

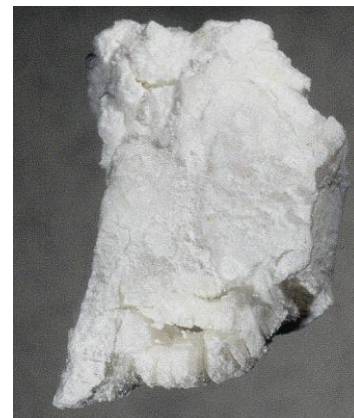
- 碱金属化合物非常常见，在史前时代就被人所认识，但分离出元素单质却是200年前的事
- 碱金属的化合物很难用化学方法分解为单质，科学技术的发展才能促进元素的发现
- 钠(1807)和钾(1807)是通过电解发现的，锂在1817年发现
- 铯(1860)和铷(1861)是通过元素的发射光谱被确定为新元素的
- 钫(1939)是从钍的放射性衰变产物中被分离出来的



NaCl



KCl



Na₂CO₃

21-2 第1族：碱金属

- 大多数碱金属化合物是水溶性的，因此天然卤水中含有很多Li、Na、K的化合物，包括氯化物、碳酸盐和硫酸盐
- 一些碱金属化合物可作为固体矿物开采，如NaCl（盐岩）、KCl（钾石盐）、 Na_2CO_3 （泡碱）
- 氯化钠还可通过海水获得
- 锂的一个重要来源是锂辉石 $[\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2]$
- 铷和铯是锂矿石加工过程中的副产品



通过海水获得食盐



$\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$

21-2 第1族：碱金属

- 碱金属是最活泼的金属，其一些物理性质列在下页表格中
- 碱金属的焰色来源于价层电子的s轨道和p轨道之间的能量差，在火焰中加热时，碱金属化合物会产生特征颜色的火焰

	Li	Na	K	Rb	Cs
Atomic number	3	11	19	37	55
Valence-shell electron configuration	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$
Atomic (metallic) radius, pm	152	186	227	248	265
Ionic (M^+) radius, pm ^a	73	116	152	166	181
Electronegativity	1.0	0.9	0.8	0.8	0.8
Charge density of M^+ , C mm ⁻³	98	24	11	8	6
First ionization energy, kJ mol ⁻¹	520.2	495.8	418.8	403.0	375.7
Electrode potential E° , V ^b	-3.040	-2.713	-2.924	-2.924	-2.923
Melting point, °C	180.54	97.81	63.65	39.05	28.4
Boiling point, °C	1347	883.0	773.9	687.9	678.5
Density, g cm ⁻³ at 20 °C	0.534	0.971	0.862	1.532	1.873
Hardness ^c	0.6	0.4	0.5	0.3	0.2
Electrical conductivity ^d	17.1	33.2	22.0	12.4	7.76
Flame color	Carmin	Yellow	Violet	Bluish red	Blue
Principal visible emission lines, nm	610, 671	589	405, 767	780, 795	456, 459

21-2 第1族：碱金属

- 以Na为例，氯化钠在火焰中蒸发后，离子对会转化为气态原子；钠原子被激发，激发的钠原子回到基态将发射589 nm的光（钠黄光）
- 碱金属化合物的这一特性用于烟火表演（烟花）



Cs的焰色



Rb的焰色



Li的焰色



Na的焰色



K的焰色

21-2 第1族：碱金属

- 碱金属的原子半径是所在周期中最大的，且随着周期增加半径增大
- 大原子半径使得碱金属的密度较低，Li Na K的密度低于水
- 大原子半径使得金属键较弱，导致熔点较低，金属硬度较软
- 碱金属的标准还原电势是很负的值，说明金属M很容易氧化为M⁺离子；相反，M⁺离子很难还原为金属M
- 所有的碱金属都可以与水反应，放出H₂ ($E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\ominus} = -0.828 \text{ V}$)
- 计算碱金属和水反应的平衡常数，其值从 7×10^{31} (Na)到 2×10^{37} (Li)，因此无论哪种碱金属，与水反应都是基本完全的



小刀可以轻易切开Na，其断面为银白色，但很快就会被氧化为暗灰色



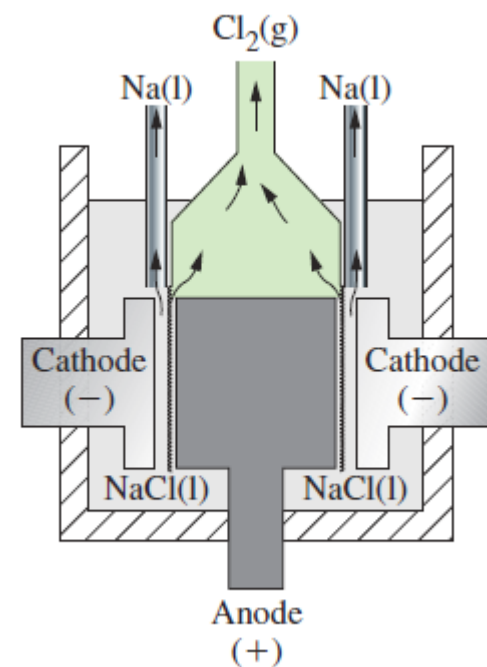
金属Na投入含有酚酞的水中，反应放热，Na融化为银白色小球，漂浮在水面上，快速游动

21-2 第1族：碱金属

- 电势表明Li的还原性最强，但实验表明Li与水反应最慢、最不剧烈
- 因为Li的熔点较高，其他金属与水反应所放出的热量足以熔化金属，金属熔化后与更多的水接触，增加反应速率
- 锂和钠是通过电解从它们的熔融氯化物中生产出来的，NaCl(l)的电解在约600 °C下进行



- NaCl的熔点为801 °C，这一温度太高，无法经济的进行电解；因此电解的是NaCl和CaCl₂的混合物，加入CaCl₂可以降低熔点；产生的少量Ca会在冷却后从Na(l)中沉淀，最终得到纯度为99.95%的Na



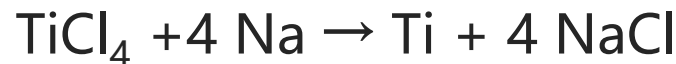
NaCl(l)的电解

21-2 第1族：碱金属

- 金属钾是由液态钠还原熔融KCl产生的：



- 这一反应是可逆的，在低温下平衡倾向于左侧；但高温下K(g)从熔融混合物中蒸发出来，使得反应向右进行
- 通过分馏可以获得不含Na的纯K；Rb和Cs的单质通过几乎相同的方法获得，还原剂为金属Ca
- 金属钠很容易被氧化，其主要用途是作为还原剂——例如还原得到钛、锆、钎等金属：



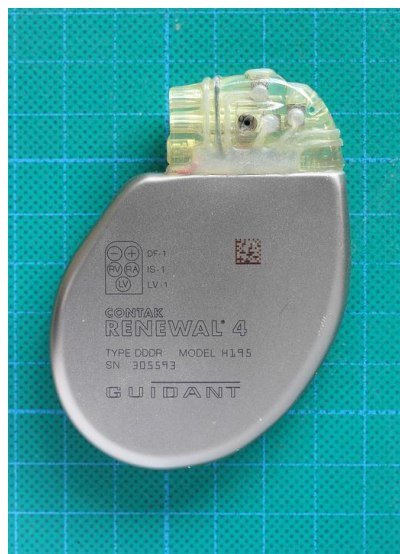
- 液态钠也用于核反应堆中的导热介质，因为其具有低熔点、高沸点和低蒸汽压；以及具有较高的导热性和比热、低密度和低粘度也适合管道运输

21-2 第1族：碱金属

- 钠也用于钠蒸汽灯，这是最常见的户外照明灯（现在逐渐被更省电的LED灯取代），每盏灯仅需要数毫克的Na即可
- 锂用于合金制造，例如与铝镁制成高强度、低密度的合金，主要用于航空航天
- 金属锂过去用于电池（锂金属电池），现在已被锂离子电池代替；仅需消耗6.94 g Li就可产生1 mol电子，且锂的电极电势较负，产生的电能较多
- 锂电池在少数情况下仍有使用，例如心脏起搏器



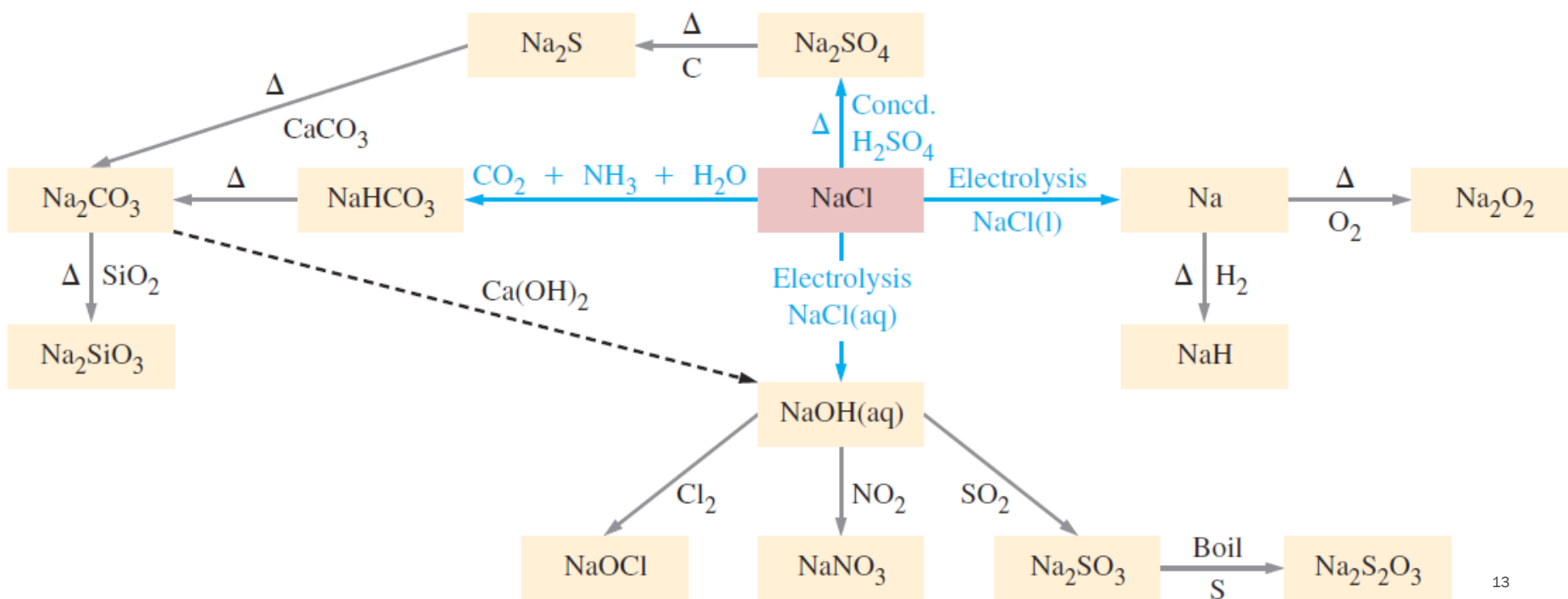
钠光灯



心脏起搏器

21-2 第1族：碱金属

- 第1族金属的基态电子构型为 ns^1 ，因此碱金属化合物多以+1氧化态出现；大多数第1族金属化合物是离子固体
- 一些以NaCl为中心的常见反应如下：

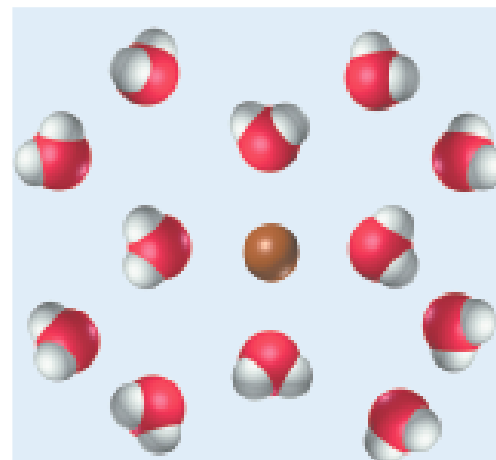


21-2 第1族：碱金属

- 盐溶解在水中，阳离子发生水合，阳离子周围的水的氧原子指向阳离子；当盐从水溶液中结晶时，所得的盐可能含有、也可能不含水分子——结晶水——作为固体的一部分
- 通常来说，具有高电荷密度的阳离子倾向于将其全部或部分水分子保留，而低电荷密度的阳离子通常在结晶时失去水合，即倾向于形成无水盐
- 除了Li和Na，大多数碱金属盐是无水的，而Li和Na的盐可能以水合物的形式存在，例如对于高氯酸盐晶体，形成的化合物为：



- 例题：如何从NaCl制造碳酸钠？



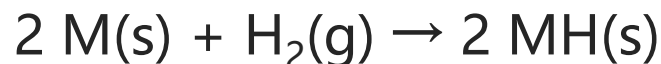
水合的Li⁺离子

21-2 第1族：碱金属

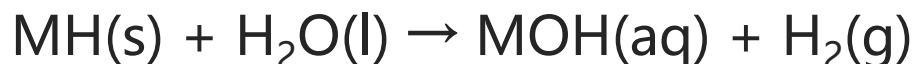
- 所有碱金属和卤素发生剧烈反应，甚至发生爆炸，形成离子化合物
- 最重要的碱金属卤化物是NaCl和KCl，NaCl是一种原材料，可达通过海水蒸发大量获得
- NaCl生活中用于保存食物、融化积雪；工业上是许多化学品的原料，例如生产金属钠、氯气、盐酸和氢氧化钠
- KCl可以从卤水（天然的盐水）中获得，并广泛用于植物肥料，因为钾是植物生长的必需元素
- 氯化钾还可用于制造KOH、 KNO_3 和其他含钾化合物

21-2 第1族：碱金属

- 金属在氢气中加热可以得到离子型氢化物：



- 碱金属氢化物中含有氢负离子 H^- ，其具有He的电子构型，MH具有氯化钠结构；碱金属氢化物的反应活性较强，例如其可以与水反应



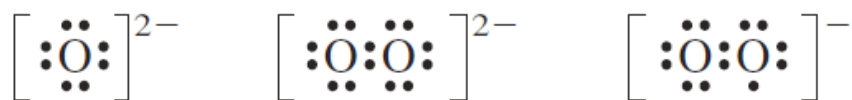
- 碱金属氢化物也可以与金属卤化物反应，例如氢化锂和氯化铝反应：



- 产物为氢化铝锂，是一种用于有机化学的强还原剂；反应是将分散的LiH颗粒投入到溶有 AlCl_3 的乙醚溶液中进行的；因为LiH和 LiAlH_4 都与水剧烈反应，因此不能选择水作为溶剂

21-2 第1族：碱金属

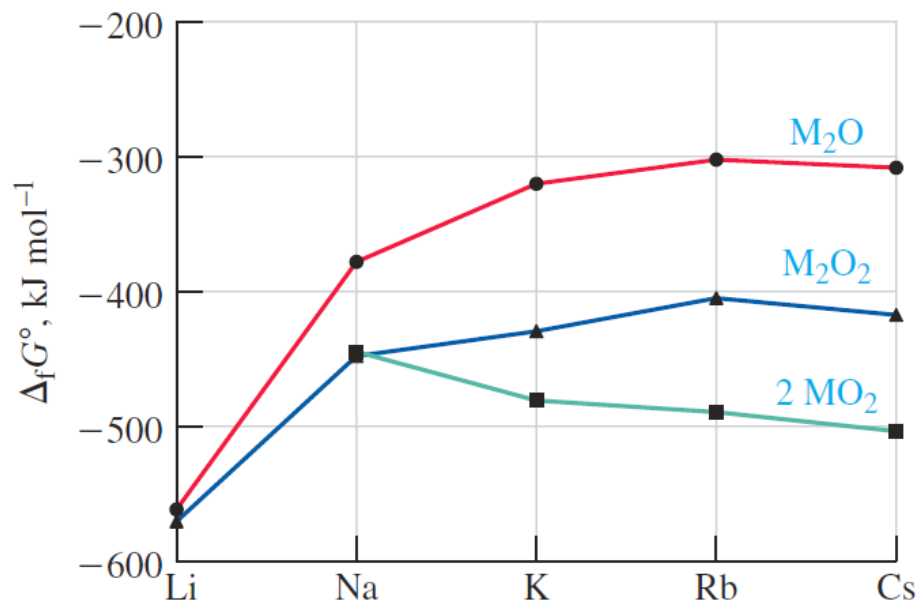
- 碱金属与氧气迅速反应生成不同的氧化物，在适当的条件下（控制氧气不足）可以获得碱金属的氧化物 M_2O
- 锂与过量氧气反应生成氧化锂 Li_2O 和少量过氧化锂 Li_2O_2
- 钠与过量氧气反应生成 Na_2O_2 和少量 Na_2O
- 钾、铷和铯反应生成超氧化物 MO_2 ，氧化物、过氧化物和超氧化物都是离子化合物， O^{2-} 、 O_2^{2-} 和 O_2^- 的Lewis符号或结构如下：



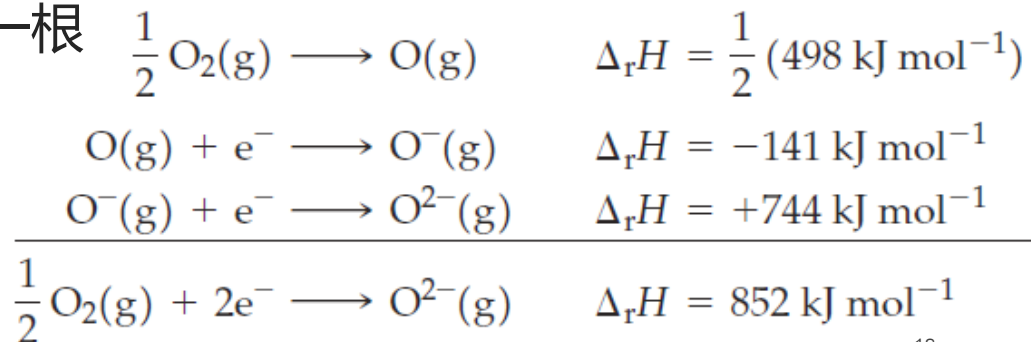
- 假设燃烧产生最稳定的氧化物，那么 Li_2O 比 Li_2O_2 或 LiO_2 更稳定
- 我们用 $\Delta_f G^\ominus$ 比较不同氧化物相对于元素 $M(s)$ 和 $O_2(g)$ 的稳定性，对于K、Rb和Cs，超氧化物最稳定（能量最低）；而对于Li和Na，氧化物和过氧化物分别最稳定

21-2 第1族：碱金属

- 为何 MO_2 比其他物质更稳定？ O^{2-} 和 O_2^{2-} 都符合八隅体结构，但 O_2^- 具有一个单电子
- 因为稳定性是相对某个参考的，与 O_2 分子相比， O^{2-} 离子非常不稳定因为形成一个 O^{2-} 是非常吸热的过程：需要破坏 $\text{O}=\text{O}$ 双键；形成1 mol O^{2-} 需要吸收852 kJ的能量、
- 而形成 O_2^{2-} 或 O_2^- 需要更少的能量，形成这两个离子分别需要断开一根和半根化学键



298 K下碱金属氧化物、过氧化物和超氧化物的 $\Delta_f G^\ominus$ ，在更高的温度下， Li_2O 比 Li_2O_2 更稳定

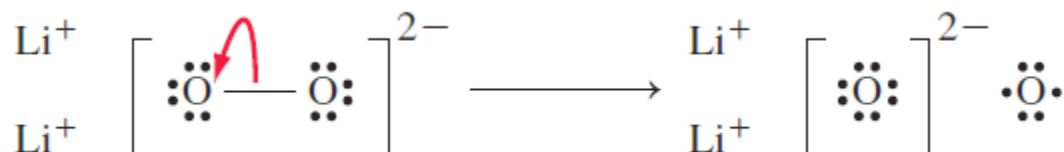


21-2 第1族：碱金属

- 此外， Li_2O 的晶格能比其他碱金属要大得多，因此其他化合物形成 M_2O 不太有利
- 较大的碱金属离子在较大的阴离子（ O_2^{2-} 和 O_2^- ）一起堆积更加有利
- 因此 $\text{Na}\sim\text{Cs}$ 与氧气反应形成过氧化物或超氧化物
- 锂与过量氧气反应生成少量 Li_2O_2 ，说明 Li_2O_2 也是相当稳定的化合物；固体 Li_2O_2 加热至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右分解为 Li_2O ：

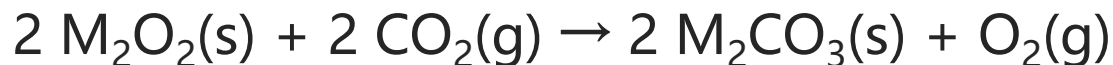


- 由于 Li^+ 的高极化能力，使得 O_2^{2-} 中的 $\text{O}-\text{O}$ 键发生极化，分解为 O^{2-} 和一个 O 原子，随后两个 O 原子结合为 O_2



21-2 第1族：碱金属

- 过氧化物有许多重要用途，例如过氧化钠用于漂白剂和氧化剂；过氧化锂和过氧化钠用于潜艇和航天器的紧急呼吸装置，因为其能与二氧化碳反应产生氧气：



- 超氧化钾也可用于该目的，自行写出方程式
- 碱金属的氧化物、过氧化物和超氧化物与水反应形成碱性溶液，反应的本质是阴离子与水的反应：



- 氢氧化钠是通过电解NaCl溶液获得的（回顾19章）

21-2 第1族：碱金属

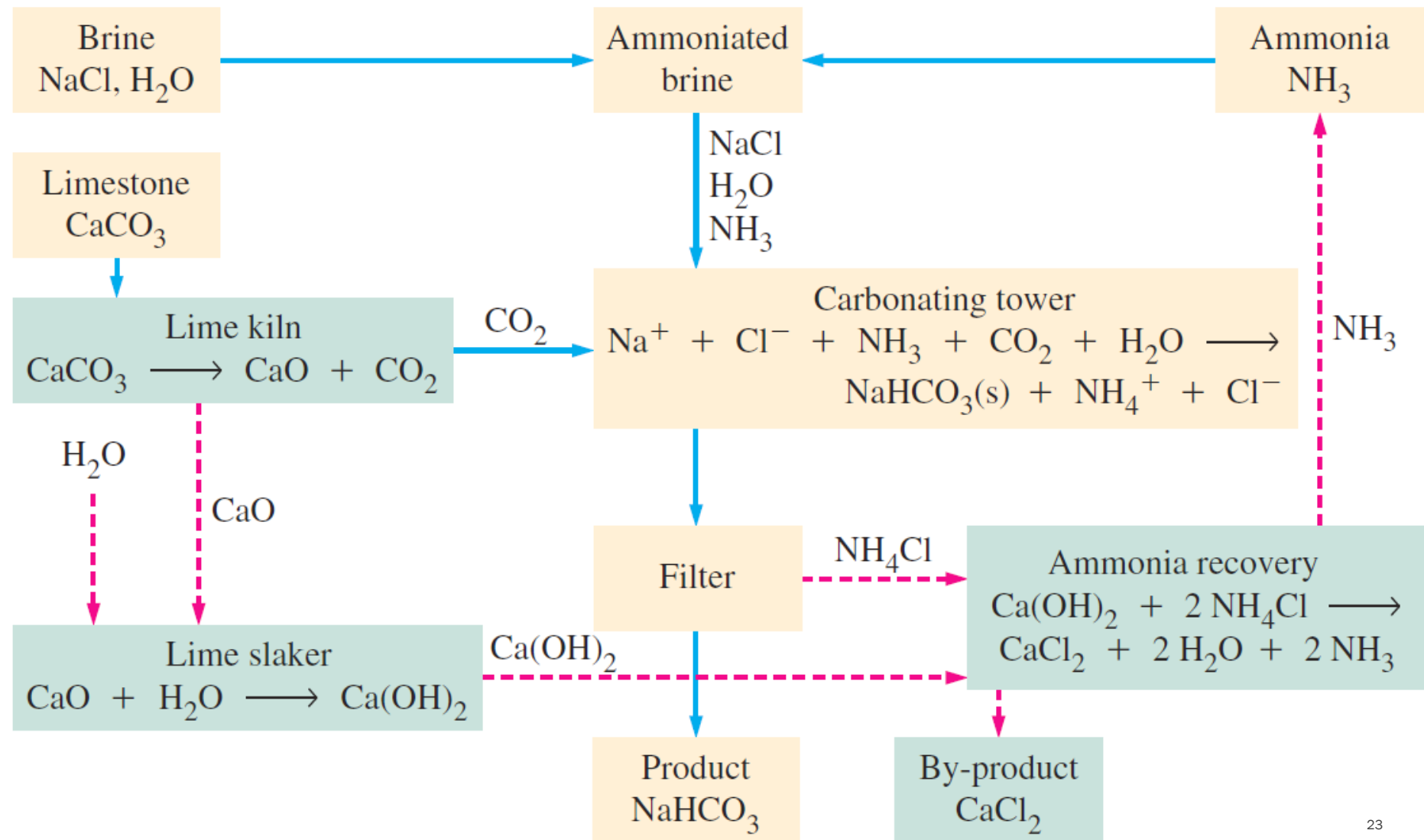
- 氢氧化钾和氢氧化钠的制备方法类似
- 氢氧化物也可通过金属单质和水的反应制备
- 碱金属氢氧化物用于制造肥皂和洗涤剂

- 除了碳酸锂，所有的碱金属碳酸盐可溶于水，且具有较高的热稳定性；在高温下碱金属碳酸盐分解为 M_2O 和 CO_2
- Li_2CO_3 的低水溶性和低稳定性与其它碱金属不同，表明族内的第一个成员的化学性质通常比较特别；第二个成员才能代表该族的性质
- 没有单一的原因解释这一现象，但很多时候我们用原子太小、无法使用扩展价层、易于形成 π 键（特别是p区元素）来解释

21-2 第1族：碱金属

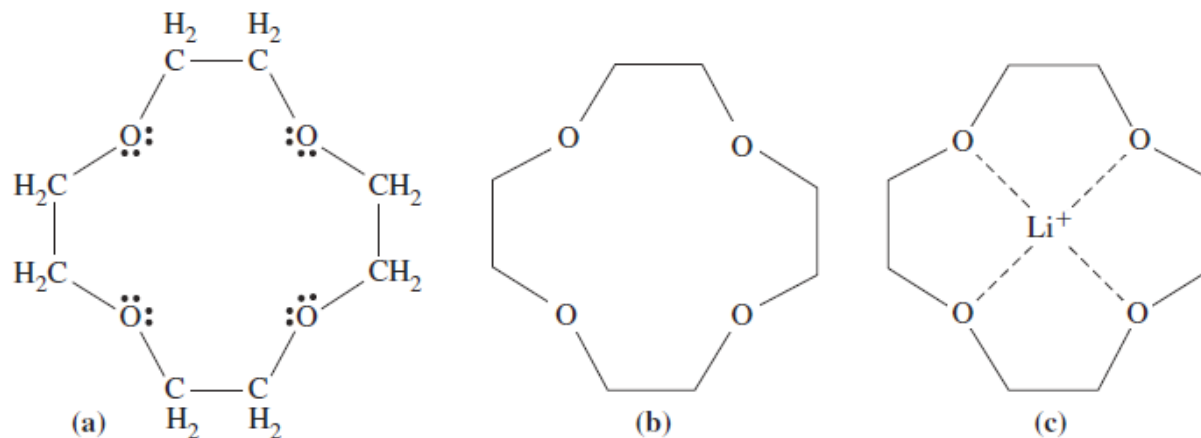
- 碳酸锂是一种精神药物，服用少量碳酸锂可以增加血液中 Li^+ 的浓度，但这种机制仍未被人们所充分了解
- 碳酸钠（纯碱）用于制造玻璃，碳酸钠可通过天然矿物直接获得，例如天然碱 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- 过去碳酸钠通过 NaCl 、 CaCO_3 和 NH_3 制造（Solvay制碱法），这一方法只涉及简单的沉淀和酸碱反应
- 此外生产的材料可以有效地循环到后续步骤中，通过回收可以减少原料成本以及减少废弃物
- 但产生 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 副产物的用途非常有限，通常会造成严重的环境污染，因此现在主要通过天然矿物获得碳酸钠
- 硫酸钠是通过浓硫酸和氯化钠反应获得的，反应产生挥发性酸 HCl ； Na_2SO_4 主要用于造纸工业； Na_2SO_4 和焦炭反应得到 Na_2S 和 CO ， Na_2S 用于消化木材，去除木材中不需要的木质素

21-2 第1族：碱金属



21-2 第1族：碱金属

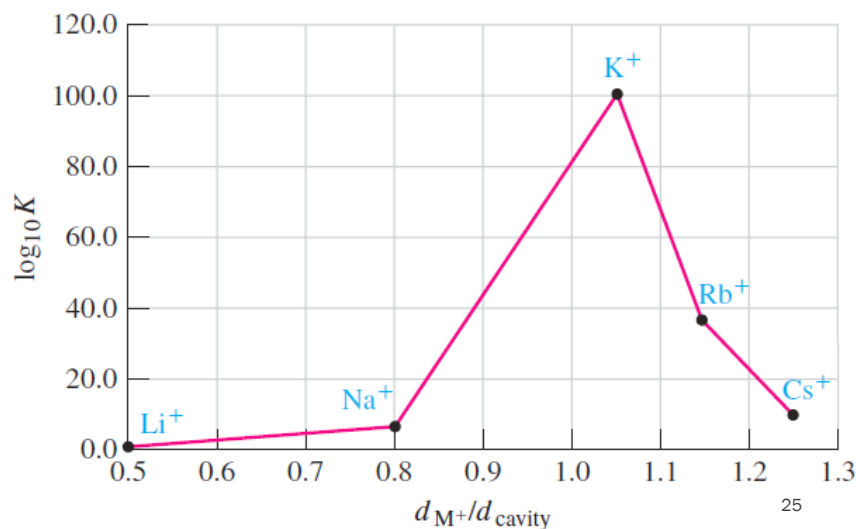
- 碱金属很少有形成配合物的趋势，因为碱金属具有较低的电荷密度
- Li^+ 是一个例外，因为其电荷密度较高；例如 Li^+ 可以形成 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$
- 冠醚是一种特殊的路易斯碱，其可以有效的络合碱金属，其结构是由 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 单元连接的氧原子环，如图所示



- 其结构类似皇冠，因此称为冠醚，例如上图中的物质称为12-冠-4，因为包含12个成环原子和4个氧原子

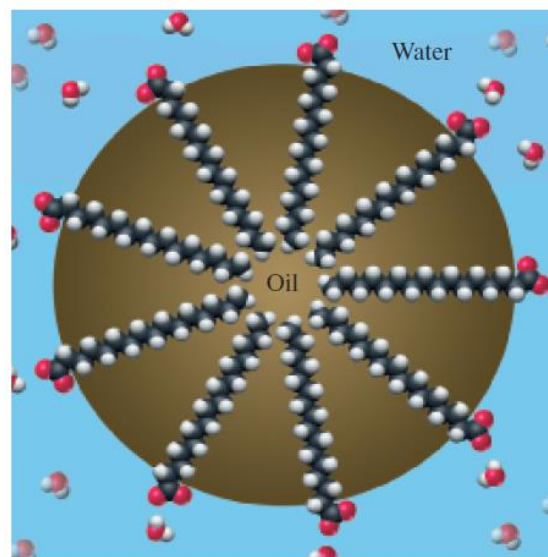
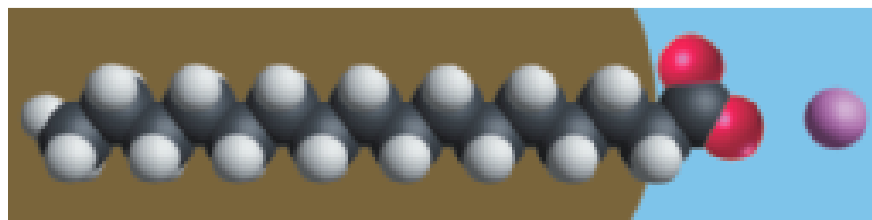
21-2 第1族：碱金属

- 冠醚的孔径大小取决于—OCH₂CH₂—单元的数量，碱金属在冠醚的中心，与周围的O络合；空腔大小是决定哪些阳离子将与特定冠醚结合的因素之一
- K⁺的半径为304 pm，因此与18-冠-6的络合最佳；而Li⁺和Na⁺与18-冠-6的络合不佳，因此18-冠-6对K⁺有选择性
- 冠醚用于有机化学中的相转移催化剂中
- 例如KMnO₄不溶于苯，但往苯中加入少量18-冠-6，18-冠-6与K⁺络合形成[K(18-冠-6)][MnO₄]，可溶于苯
- 碱金属用于制造洗涤剂 and 肥皂



21-2 第1族：碱金属

- 洗涤剂是一种清洁剂，主要是因为它可以乳化油脂
- 肥皂是一种特殊的洗涤剂，是金属氢氧化物和脂肪酸的盐
- 洗涤剂包含一个两亲分子，含有长的非极性尾部和一个高极性（带负电）的头部
- 这一结构特征是所有洗涤剂和肥皂共有的
- 钠皂是人们熟悉的硬（条）皂；钾皂熔点低，是软皂



21-3 第2族：碱土金属

- 第2族的碱土金属也是非常常见的元素，即使丰度最低的Be也可以通过天然矿物绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 获得
- 第2族元素在地球上主要以碳酸盐、硫酸盐和硅酸盐的形式存在
- 镭Ra是一种放射性元素，仅以痕量存在于放射性矿物中，是放射性衰变的中间产物
- 第2族金属氧化物和氢氧化物仅微溶于水，它们是碱性的
- 过去人们把加热不分解的不溶性物质称为“土”，因此该族被称为碱土金属
- 这些元素的物理性质列在下页表格中



绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

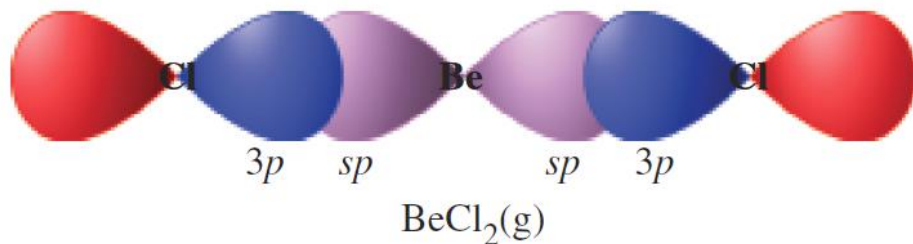
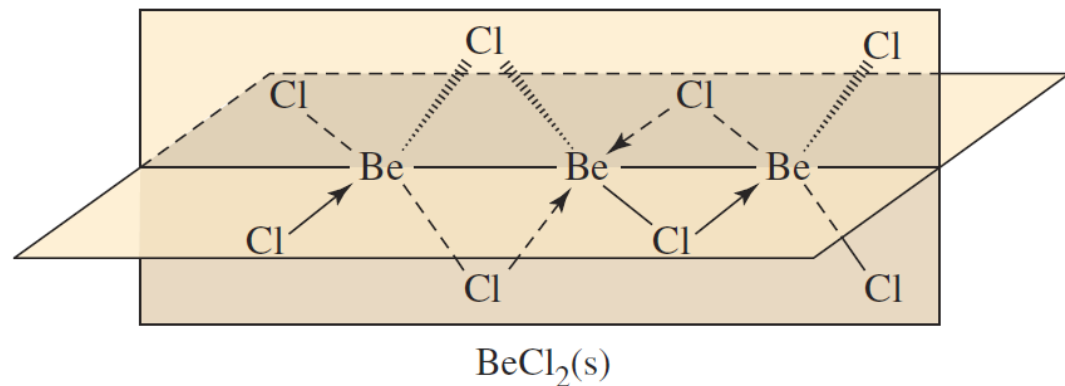
21-3 第2族：碱土金属

- Ca、Sr、Ba、Ra几乎和第1族元素金属一样活泼，就某些物理性质而言（密度、硬度和熔点），第2族元素比第1族元素更具金属性
- Be的物理性质比较独特，其具有更高的熔点和硬度；其化学性质也有很大差异

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Atomic number	4	12	20	38	56
Atomic (metallic) radius, pm	111	160	197	215	222
Ionic (M^{2+}) radius, pm ^a	41	86	114	132	149
Electronegativity	1.5	1.2	1.0	1.0	0.9
Charge density of M^{2+} ($C\text{ mm}^{-3}$)	1108	120	52	33	23
First ionization energy, kJ mol^{-1}	899.4	737.7	589.7	549.5	502.8
Electrode potential E° , V ^b	-1.85	-2.356	-2.84	-2.89	-2.92
Melting point, $^\circ\text{C}$	1278	648.8	839	769	729
Boiling point, $^\circ\text{C}$	2970 ^c	1090	1483.6	1383.9	1637
Density, g cm^{-3} at 20 $^\circ\text{C}$	1.85	1.74	1.55	2.54	3.60
Hardness ^d	~5	2.0	1.5	1.8	~2
Electrical conductivity ^d	39.7	35.6	40.6	6.90	3.20
Flame color	None	None	Orange-red	Scarlet	Green

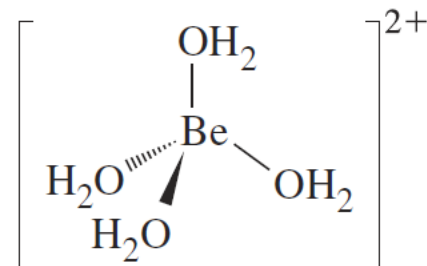
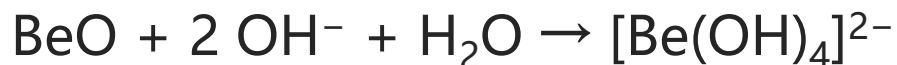
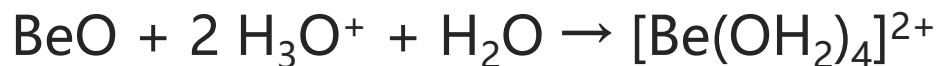
21-3 第2族：碱土金属

- Be对空气和水非常不敏感；BeO不与水反应，而其他碱土金属氧化物与水反应生成 $M(OH)_2$ ；Be和BeO可溶于强碱形成络离子 $[Be(OH)_4]^{2-}$ ； BeF_2 和 $BeCl_2$ 在熔融时不导电——它们是共价化合物
- 铍的异常化学行为与 Be^{2+} 的高电荷密度有关
- 铍形成的物质少有离子性质，因为小的 Be^{2+} 会极化任何附近的阴离子，将电子拉向自身，从而形成共价性质的键



21-3 第2族：碱土金属

- 因此铍化合物通常表现出典型的共价特征，例如BeO是两性的，也与强酸或强碱反应：



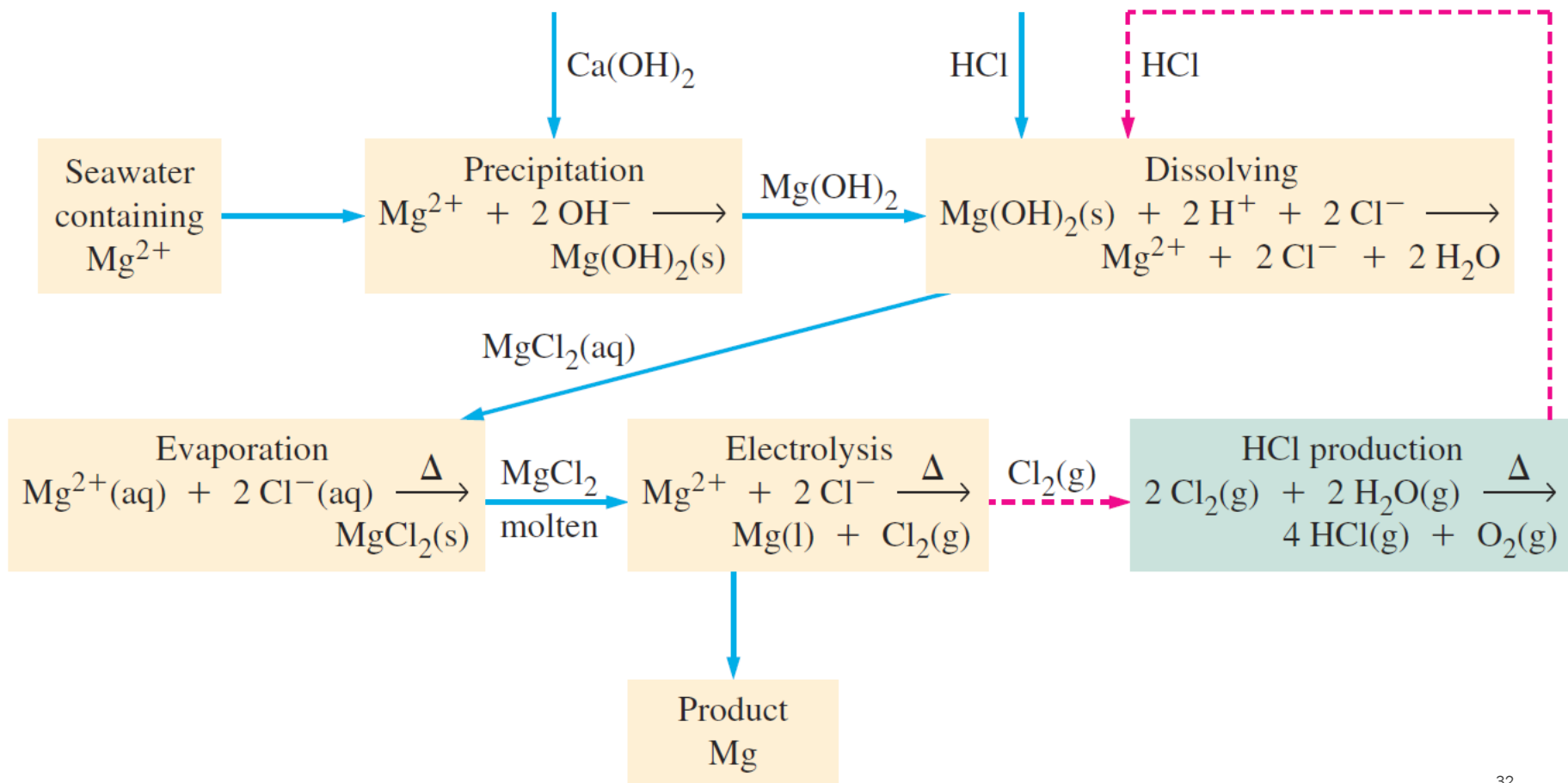
- 这两个络离子都具有四面体构型
- 获得碱土金属单质（Mg除外）的方法是用其他活泼金属还原它们的盐
- 绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 是铍的天然来源，其被加工为 BeF_2 ，然后用Mg还原得到Be单质
- Be合金密度低，可以承受金属疲劳，在弹簧、电触点等场合可以使用铍铜合金
- Be对X射线是透明的，且Be的强度较高，因此用制作X射线窗口
- Be及其化合物的用途受到限制，因为铍有毒；即使空气中低至0.002 ppm的铍也被怀疑是致癌的

21-3 第2族：碱土金属

- Ca、Sr、Ba的单质是铝还原他们的氧化物获得的；Ca和Sr也可以通过电解它们的熔融氧化物获得
- Ca主要用于还原剂，将其他金属氧化物或氟化物还原为单质，例如U、Pu和大部分镧系金属
- Sr和Ba的单质用途有限，但它们的一些化合物非常重要；Sr和Ba的焰色分别为猩红色和绿色，其盐可用于制造烟花
- 金属镁是通过陶氏(Dow)工艺电解熔融氯化物获得的，其流程见下页图；和索氏制碱法一样，该过程涉及简单的化学反应，循环利用一些物质
- 镁的来源是天然海水，海水中镁含量为 1350 mg L^{-1} ；镁用熟石灰 Ca(OH)_2 沉淀为 Mg(OH)_2
- 沉淀的 Mg(OH)_2 洗涤、过滤并溶解在 HCl(aq) 中，所得的 $\text{MgCl}_2(\text{aq})$ 经过蒸发干燥、熔化和电解得到Mg和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ ， Cl_2 被转化为HCl循环使用

21-3 第2族：碱土金属

- 镁的低密度用于制造轻型合金，用于飞行器；镁也可以保护钢铁不被腐蚀；镁可用于制造焰火，其燃烧可以产生明亮的白光



21-3 第2族：碱土金属

- 碱土金属的化合物主要以+2氧化数存在（极少数为+1）
- 碱土金属具有 ns^2 价电子构型，其与非金属结合时，失去两个电子达到稀有气体构型
- 碱土金属主要形成离子化合物，但镁化合物具有一定共价性，铍化合物具有显著的共价性
- 第2族化合物的性质不同于第1族，某些情况下是因为碱土金属阳离子较小的半径以及较大的电荷导致的
- 例如 $Mg(OH)_2$ 的晶格能约 $-3000 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，而 $NaOH$ 只有约 -900 kJ mol^{-1} ；这可以解释为何 $NaOH$ 易溶于水，而 $Mg(OH)_2$ 难溶于水，其 $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-11}$
- 更重的碱土金属的氢氧化物溶解性更好，其他难溶碱土金属化合物包括碳酸盐、氟化物以及氧化物

21-3 第2族：碱土金属

- 碱土金属和卤素可反应形成卤化物，但通常无水卤化物 $\text{MX}_2(\text{s})$ 是通过 $\text{MX}_2(\text{aq})$ 浓缩结晶并脱水获得的
- 这一办法无法获得 BeCl_2 ，因为水合的卤化铍在加热时分解为 $\text{Be}(\text{OH})_2(\text{s})$ ：



- 无水 BeCl_2 是 BeO 与 CCl_4 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应得到的：



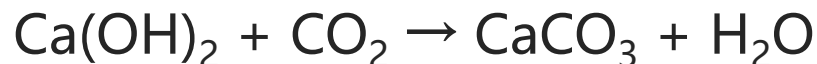
- 碱土金属卤化物有很多用途，例如 MgCl_2 用于制备金属镁、防火木材、陶瓷等
- 所有的碱土金属在空气中燃烧得到氧化物 $\text{MO}(\text{s})$
- 氧气过量的情况下，重的碱土金属（如Ba）可形成过氧化物 MO_2

21-3 第2族：碱土金属

- Mg、Ca和Sr的过氧化物 MO_2 也是存在的，但稳定性不高，可能是因为这些金属阳离子的电荷密度足够高，可以促进 O_2^{2-} 分解
- 尽管碱土金属单质可以在空气中氧化得到氧化物，但制备（BeO除外）的方法是碳酸盐的分解：



- CaO是最常见的碱土金属氧化物，也叫生石灰；可用于水处理、吸收火电厂的 SO_2 尾气、以及制造 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ——最廉价的强碱
- 碱土金属的所有氢氧化物都是强碱， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 也叫熟石灰，它微溶于水，用于索氏制碱法和陶氏工艺
- 空气中的 CO_2 可以与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应，得到 CaCO_3 ：



- 这一反应对于其他氢氧化物也是适用的

21-3 第2族：碱土金属

- 在保护壁画的过程中，首先用 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 喷洒在开裂的壁画上，等溶解渗入空隙后，再喷洒氨水到壁画表面；氨会使得 Ba^{2+} 沉淀为 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ，随后空气中的二氧化碳与氢氧化钡反应得到不溶的 BaCO_3 ，与开裂的壁画粘合在一块，在不影响色彩的情况下进行保护
- 碱土金属化合物易于形成水合物，最典型的水合物是 $\text{MX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，其中M为Mg、Ca或Sr，X为Cl或Br； Ba^{2+} 的电荷密度较低，不怎么保留结晶水；碱土金属硝酸盐的化学式为：
 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
- 碱土金属碳酸银不溶于水，而Ca、Sr和Ba的硫酸盐也不溶于水
- 碳酸钙是最常见的矿物之一，矿物称大理石或石灰岩；如果其中含有超过5%的 MgCO_3 ，则称为白云岩

21-3 第2族：碱土金属

- 碳酸钙用作建筑石材，以及冶炼过程中的助熔剂
- 水泥是石灰石、长石、高岭土等矿物混合烧结而成的，水泥与沙子、砾石混合后凝结成岩石样物质，称为混凝土
- 纯净的 CaCO_3 用于造纸，食品和化妆品的填料，也用于抗酸剂以及膳食补充剂，防止骨质疏松
- 从石灰石获得纯 CaCO_3 需要三个步骤：石灰石分解（煅烧）；生石灰与水反应（熟化）；熟石灰水溶液与二氧化碳反应沉淀为碳酸钙
- 第一步反应是热力学可逆的，为了使得反应进行，需要保持更高的温度，并不断移除产生的 CO_2



石灰岩溶洞

21-3 第2族：碱土金属

- 以石灰岩为主的地质构造可以形成溶洞地貌，因为天然地下水可部分溶解二氧化碳呈酸性；而酸性溶液可以部分溶解碳酸钙
- 往石灰水（氢氧化钙溶液）中通二氧化碳，首先会产生白色沉淀（碳酸钙）；随着二氧化碳继续通入，沉淀溶解：



- 地下水溶解少量 CaCO_3 后，因为蒸发会重新沉淀；地下水从溶洞顶部缓慢低落，最终形成石笋和石钟乳
- 另一种重要的含钙矿物是（生）石膏
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，生石膏加热后转化为熟石膏
 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$



天然的石膏矿物，
又叫沙漠玫瑰

21-3 第2族：碱土金属

- 熟石膏与水混合后会缓慢转化为生石膏，并在凝固的过程中膨胀；熟石膏和水的混合物用于制造模具；此外石膏用于生产墙板
- 硫酸钡在医学造影中有重要应用，因为钡对X射线是不透明的；硫酸钡不溶于水和酸，因此对人体是安全的；硫酸钡浊液被称为钡餐



天然的硫酸钡（重晶石）



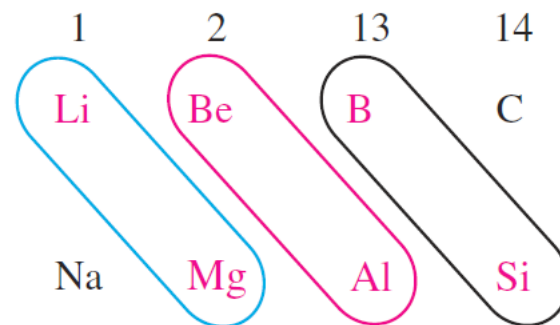
骨折后需要
打石膏固定

硫酸钡可
用于造影



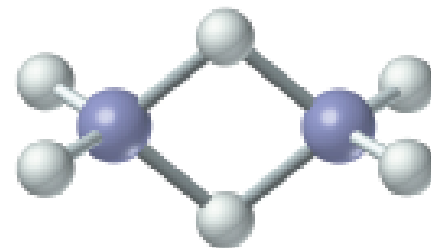
21-3 第2族：碱土金属

- 锂和镁的化学有些相似之处，这一关系称为**对角相似**
- 锂和镁与氧气反应生成氧化物，而不是过氧化物
- 锂和镁的盐酸盐不稳定，其他碱金属碳酸盐是对热稳定的
- 锂和镁的盐是强烈水合的
- 锂和镁的氟化物微溶于水，而其他碱金属氟化物可溶
- 氢氧化锂的溶解度是碱金属中最低的，氢氧化镁微溶于水
- 锂和镁之间的对角相似可以从电荷密度的角度来理解， Mg^{2+} 的半径大于 Li^+ ，电荷也大于 Li^+ ；这两个影响相互抵消
- Be和Al、B和Si也存在对角相似



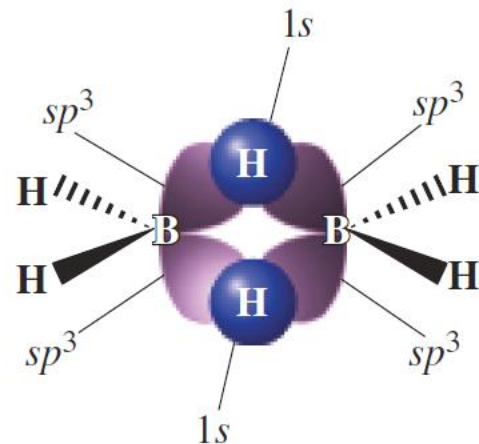
21-4 第13族：硼族

- 第13族唯一的非金属是硼，而其他成员——Al、Ga、In和Tl是金属
- 第13族的元素可表现出多个氧化数，最常见的是+1和+3
- 硼是非金属元素，主要形成共价键；其他成员虽然是金属，但通常也形成共价键；因为硼族元素具有更高的电荷密度
- 许多硼化合物不满足八隅体，其为缺电子的；因此很多硼化合物是Lewis酸
- 这种缺电子性质使得硼可以成一些特殊的键，出现在硼氢化合物中
- 甲硼烷 BH_3 这一物种可能作为反应中间体存在，但目前没有分离出来；甲硼烷的B原子没有形成八隅体结构
- 最简单的硼烷是乙硼烷 B_2H_6 ，其结构如右图所示：



21-4 第13族：硼族

- 硼烷的结构很难简单的描述，为何一个H同时与两个B成键？
- 解释乙硼烷的结构和成键需要使用分子轨道理论， B_2H_6 有12个价电子
- 乙硼烷的成键结构如图所述，两个B原子和四个H原子位于同一平面（垂直于纸面），而另外两个H与两个B原子处另一个平面（在纸面上）
- 每个B都和四个H成键，其中在纸面外的H和B以“正常”的方式键合：B进行 sp^3 杂化，与H的s轨道重叠成键
- 形成这四根正常的 σ 键需要8个价电子
- 而B与剩下的两个H形成两个桥键，这个桥键是由两个B的 sp^3 杂化轨道和H的s轨道重叠产生的
- 形成两个桥键需要4个价电子，每个桥键两个价电子



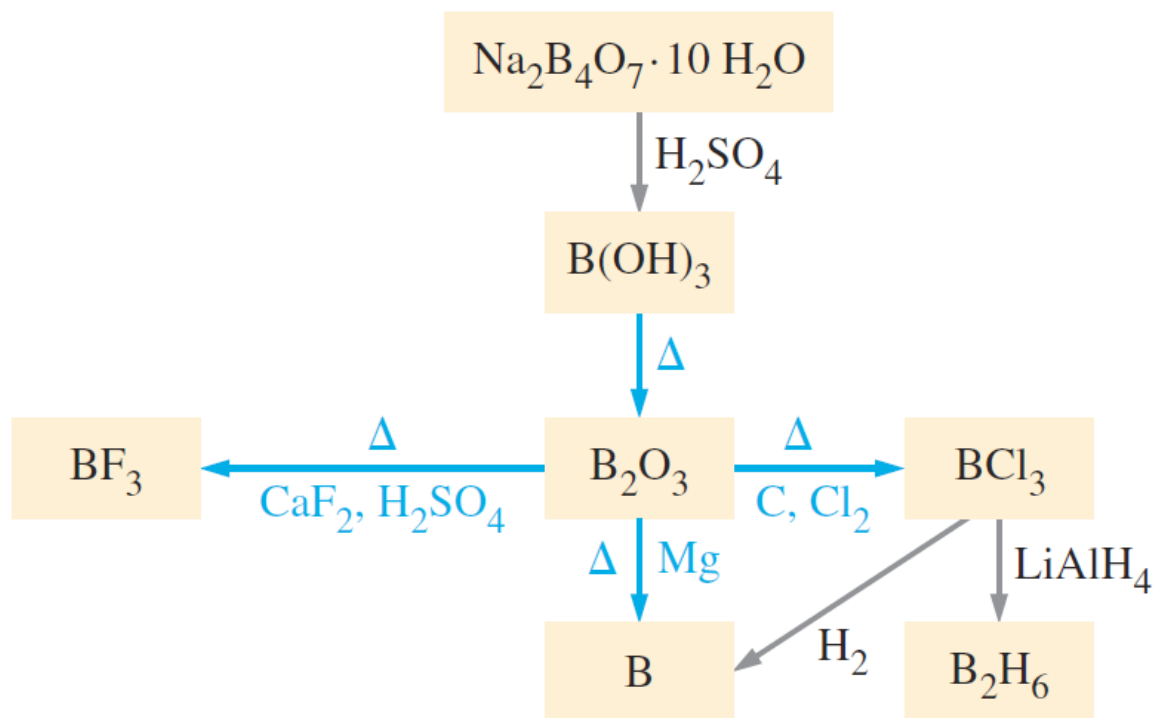
21-4 第13族：硼族

- 桥键相当普遍，此前 Al_2Cl_6 的结构也含有氯桥键；但 B—H—B 桥是不同寻常的
- 这里的桥键涉及三个原子，以及两个电子，因此硼烷中的桥键也称为三中心-两电子键，或 $3\text{c-}2\text{e}$ 键
- 我们可以用分子轨道理论描述三中心键的成键，来自每个B的四个 sp^3 杂化轨道和两个H的两个 s 轨道组合产生六个分子轨道
- 这六个分子轨道中有两个是成键轨道，即填有四个电子的轨道
- $3\text{c-}2\text{e}$ 键的概念还可以扩展至 B—B—B 键
- 高级硼烷结构中存在 B—B—B 键，例如 B_5H_9 ：
- 硼氢化合物在有机合成中有重要应用



21-4 第13族：硼族

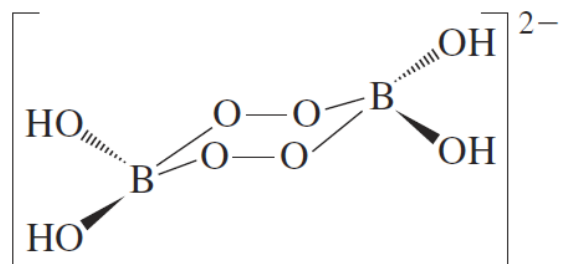
- 硼的化合物广泛分布在地壳中，但只有少数地方能够发现硼精矿
- 典型的硼精矿是硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，又叫四硼酸钠
- 硼砂通过如下流程图转化为其他硼化合物：



硼砂矿

21-4 第13族：硼族

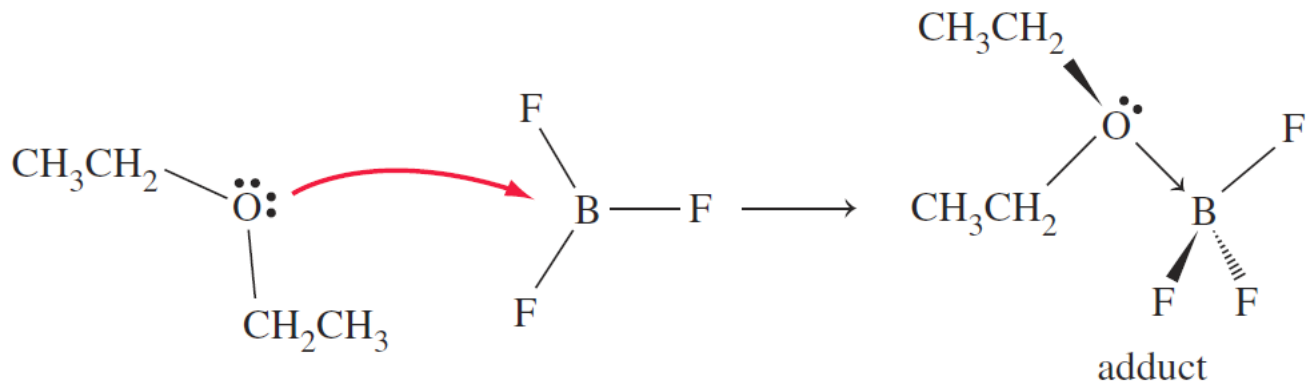
- 硼砂和过氧化氢的溶液中可以结晶出一种有用的化合物过硼酸钠 $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 其化学式看似简单，但更精确的化学式为 $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 过硼酸钠中含有过硼酸根离子 $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$ ，其结构如下



- 过硼酸钠是漂白剂代替品，其比次氯酸盐或过氧化氢更加安全；漂白作用的关键在于其中含有的过氧基—O—O—
- 另一个重要的硼化合物是硼酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ ，硼酸的弱酸性并不是简单电离出氢离子得到的
- 缺电子的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 接受来自水自偶电离的 OH^- ，形成络离子 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$

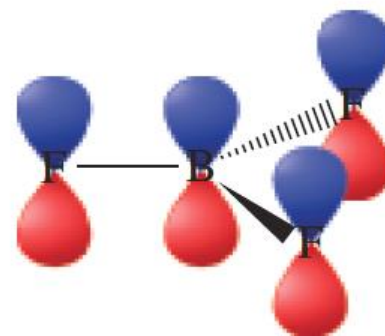
21-4 第13族：硼族

- 因此 $B(OH)_3$ 溶液中的氢离子来源于水本身，硼酸为一元酸而不是三元酸的这一事实表明我们最好将其写成 $B(OH)_3$ 而不是 H_3BO_3
- 硼酸盐可以通过水解产生碱性溶液，因此可用于清洁剂
- 硼酸还可以用于杀虫剂，特别是杀死蟑螂；另外用于滴眼液的防腐剂
- 硼化合物用于粘合剂、水泥、消毒剂、肥料、阻燃剂、玻璃等用途
- 硼的卤化物是非常常见的Lewis酸，例如 BF_3 可与 $(C_2H_5)_2O$ 形成**加合物**
- 形成加合物的过程是路易斯酸碱反应，形成O—B配位共价键



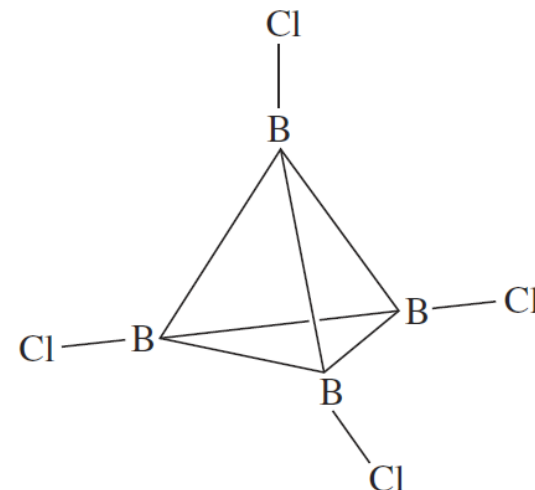
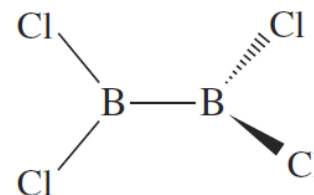
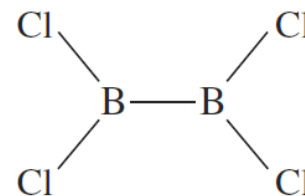
21-4 第13族：硼族

- 尽管共价键一旦形成后既无法区分，但我们仍然会使用箭头表示成键
- 注意形成加合物后，B的杂化轨道从 sp^2 变成了 sp^3
- 与 BH_3 不同， BF_3 不会二聚，且B—F键键能非常高(646 kJ mol^{-1})
- 一种可能的解释是， BF_3 分子中除了 σ 键外，还有一些 π 键，并形成离域的 π 系统；该系统包括B原子上的空 p 轨道以及每个氟原子的满 $2p$ 轨道
- BF_3 与 F^- 形成 BF_4^- 离子时，B—F键长增加($130 \text{ pm} \rightarrow 145 \text{ pm}$)
- BF_4^- 中B原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道用于形成 σ 键，但无法形成 π 键
- 其他的三卤化硼，例如 BCl_3 也存在 π 键，但程度较轻；因此 BCl_3 是比 BF_3 更强的路易斯酸，更加倾向于形成加合物



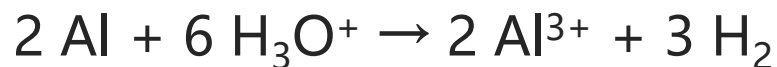
21-4 第13族：硼族

- 硼还可以形成多种卤化物，其中许多卤化物含B—B键
- B_2Cl_4 是 BCl_3 和Cu反应得到的：
$$2 BCl_3 + 2 Cu \rightarrow B_2Cl_4 + 2 CuCl$$
- B_2Cl_4 的结构非常有趣，固相的 B_2Cl_4 (mp $-92.6^\circ C$)分子是平面的；但气相中(bp $65.5^\circ C$)是非平面的
- 另一个有趣的化合物是 B_4Cl_4 ，B原子形成正四面体结构，每个B外面接有一个Cl
- 这一结构是高度缺电子的，B之间的成键常用三中心两电子键来描述



21-4 第13族：硼族

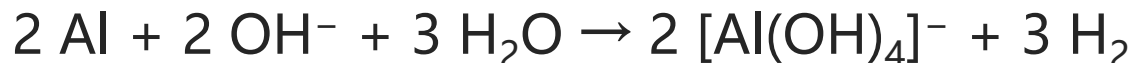
- 铝、镓、铟和铊的外观和物理性质，以及大部分化学行为都是金属的，下表列出了这些金属的一些性质
- 第13族金属中最重要的是铝，其主要用于轻质合金；铝也是一种活泼金属，其很容易被氧化为+3价离子，因此Al是一种很好的还原剂



	Al	Ga	In	Tl
Atomic number	13	31	49	81
Atomic (metallic) radius, pm	143	122	163	170
Ionic (M^{3+}) radius, pm	53	62	79	88
Electronegativity	1.5	1.6	1.7	1.8
First ionization energy, kJ mol^{-1}	577.6	578.8	558.3	589.3
Electrode potential E° , V^a	-1.676	-0.56	-0.34	+0.72
Melting point, $^\circ\text{C}$	660.37	29.78	156.17	303.55
Boiling point, $^\circ\text{C}$	2467	2403	2080	1457
Density, g cm^{-3} at 20 $^\circ\text{C}$	2.698	5.907	7.310	11.85
Hardness ^b	2.75	1.5	1.2	1.25
Electrical conductivity ^b	59.7	9.1	19.0	8.82

21-4 第13族：硼族

- 铝也可以和强碱发生反应，例如：



- 铝和空气反应生成 Al_2O_3 ，当铝可以夺取其他金属氧化物的氧，生成氧化铝和其它金属的单质，这种反应称为铝热反应，其用于产生铁水并用于大型金属物体的现场焊接（例如铁轨）
- 镓在电子工业中比较重要，用于制造砷化镓GaAs——一种可以将光转化为电的半导体；GaAs也可用于制造发光二极管(LED)
- GaN也是一种半导体，其用于制作小体积的充电设备
- 铟是一种柔软的银色金属，用于制造低熔点合金；InAs也是一种半导体，用于生产低温晶体管 and 光电导体
- 铊及其化合物有剧毒，因此铊几乎没有工业用途；但铊的一种潜在用途是高温超导材料，例如近似化学式为 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ 的陶瓷在125 K下具有超导性

21-4 第13族：硼族

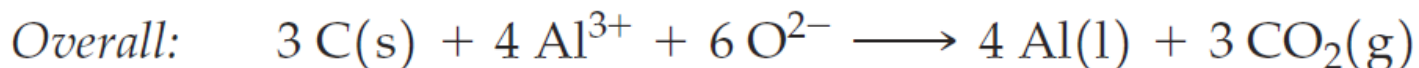
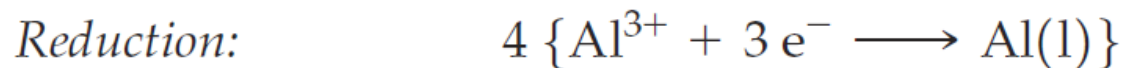
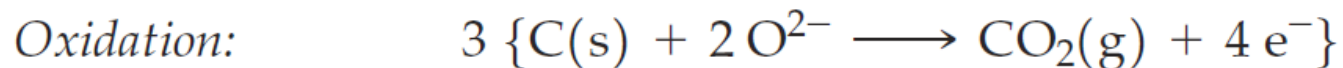
- 铝的氧化数几乎只有+3，而镓也以+3为主；铟化合物具有+1和+3氧化数，+3更加常见；而铊与铟相反，以+1为主
- 铊形成氧化物 Tl_2O 、氢氧化物 $TlOH$ 和碳酸盐 Tl_2CO_3 ，这些物质是离子化合物，某些性质类似于碱金属，因此是一种易溶于水的强碱
- 铊+1价化合物更稳定通常用惰性电子对效应进行解释，Tl的电子构型为 $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$ ，其中的 $6s^2$ 称为惰性电子对
- 由于相对论效应的影响，惰性电子对的能量更低，电离更加困难，因此 Tl^{3+} 化合物的稳定性较差
- 铝是第三丰富的元素，占地球固体地壳质量的8.3%
- 1884年华盛顿纪念碑顶部放置了一顶铝盖——在当时铝是一种贵金属，每盎司的生产成本超过1美元
- 两年后铝的价值跌至谷底——人们发现了一种经济可行的电解 Al_2O_3 生产铝的方法

21-4 第13族：硼族

- 铝的制造涉及了几个有趣的原理，首先铝土矿含有杂质 Fe_2O_3 ，需要除去；由于 Al_2O_3 是两性氧化物，其溶于 $\text{NaOH}(\text{aq})$ ，而 Fe_2O_3 不溶：

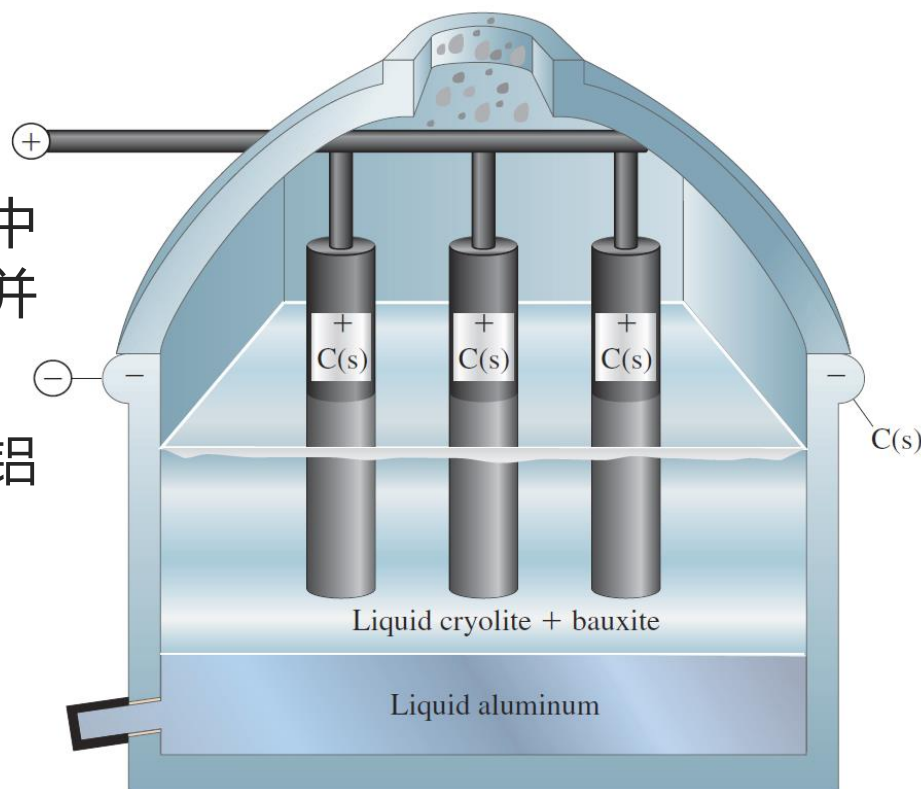


- 含有 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 的溶液酸化后， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀下来，随后加热得到纯 Al_2O_3
- Al_2O_3 的熔点非常高(2020 °C)，且导电性差；1886年人们发现大约在1000 °C下， Al_2O_3 在熔融冰晶石 Na_3AlF_6 中的溶解度为15 wt%
- 冰晶石由 Na^+ 和 AlF_6^{3-} 组成，在熔融状态下其为良好的导电物
- Hall-Hérout工艺中，铝是通过电解溶解在冰晶石中的 Al_2O_3 获得的



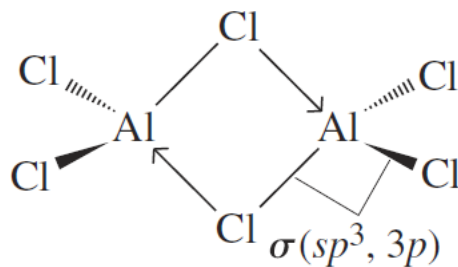
21-4 第13族：硼族

- 反应使用石墨作为阳极，电解过程中石墨被氧化为二氧化碳；电极反应并不确定，但总反应方程式可以写出
- 这一过程消耗大量的能量，每公斤铝需要约15 kWh的电能
- 而回收铝所需的能量仅为电解法的5%，因此很多铝来源于回收
- 为何电解铝消耗大量能量？首先这一反应在高温下发生，因此电解槽必须保持在1000 °C
- 此外生产1 mol Al需要3 mol电子，而Al的原子量非常轻，因此获得相同质量的Al需要非常多的能量
- 相同的因素使得金属Al也适合制作电池（例如铝空气电池）



21-4 第13族：硼族

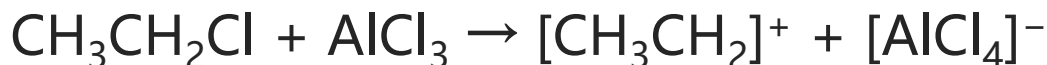
- AlF_3 具有相当大的离子特征，具有高熔点(1290 °C)，熔化后可导电
- 相比之下，其他卤化铝以 Al_2X_6 的分子形式存在，我们称其为 AlX_3 的**二聚体**，因为 Al_2X_6 包含两个 AlX_3 单元
- 其结构如图所示，有两个Cl与两个Al原子成键



- 我们可以认为，Cl与一个铝形成传统的共价键，因为每个原子共享一个电子；而与另一个铝形成配位共价键，因为Cl提供一对电子
- 卤化铝和卤化硼一样是Lewis酸，其可以接受一对电子形成加合物，例如与醚形成加合物； AlCl_3 可以与 Cl^- 形成 $[\text{AlCl}_4]^-$ 离子，并在Friedel-Craft有机反应中出现

21-4 第13族：硼族

- Friedel-Craft反应中， AlCl_3 作为Lewis酸，帮助形成阳离子 $[\text{CH}_3\text{CH}_2]^+$



- 随后 $[\text{CH}_3\text{CH}_2]^+$ 进攻苯环，放出质子，与 $[\text{AlCl}_4]^-$ 反应再生 AlCl_3 和 HCl
- 另一种重要的铝卤络合物是冰晶石，冰晶石的天然矿床几乎只出现在格陵兰岛，因此现在使用的是人造冰晶石



- 氧化铝的天然矿物称为刚玉，宝石级别的刚玉称为红宝石和蓝宝石——取决于宝石的颜色，红宝石是红色的，而其他颜色的刚玉都叫蓝宝石
- 氧化铝的晶体结构决定了其物理性质，小的 Al^{3+} 和小的 O^{2-} 形成非常稳定的离子晶体，其中 O^{2-} 以立方最密堆积， Al^{3+} 填充部分八面体空隙
- 氧化铝非常坚硬，用于磨料、手机镜头保护层、手表表盘
- 氧化铝在高温下也相对不活泼，因此也可用于耐火材料

21-4 第13族：硼族

- 金属铝的表面通常会形成一层薄 Al_2O_3 层，使得铝不与pH为4.5~8.5的水反应
- 氧化层可以通过阳极氧化的工艺目的性地增厚，提高铝的耐腐蚀性
- 阳极氧化是在 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ 中，阳极为铝，阴极为石墨，阳极的反应为：
$$\text{Al} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$$
- 通过调节条件，可以获得不同孔隙率和厚度的 Al_2O_3 层，这一过程中可以让氧化物吸收颜料，变为有色镀层
- 氢氧化铝是两性的，其与酸反应生成 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ （在第16章学过），与碱反应生成 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
- 硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 是商业上最常见的铝化合物，是热的浓硫酸和 Al_2O_3 反应制得的，结晶出来的硫酸铝化学式为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

21-4 第13族：硼族

- 硫酸铝主要用于饮用水净化，往水中加入硫酸铝后调节pH，使铝沉淀为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ； $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀的时候会除去水中的其他悬浮物
- 等物质的量的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 K_2SO_4 结晶得到硫酸铝钾 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，即明矾；还有很多物质具有相同的通式： $\text{M}(\text{I})\text{M}(\text{III})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ；其中M(I)是一价阳离子（ Li^+ 除外）；M(III)是三价阳离子，包括 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Ti^{3+} 、 V^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Re^{3+} 或 Ir^{3+}
- 其中实际存在的离子是 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ 和 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- Li^+ 不会形成矾，因为其太小，无法在周围容纳六个水分子（只可以容纳四个）
- 明矾可用于发酵粉、炸油条、织物的染色



水合硫酸铝钾

21-4 第13族：硼族

- Be^{2+} 和 Al^{3+} 处对角，其性质相近，包括：
- Be^{2+} 形成水合的 $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ；类似地 Al^{3+} 也水合为 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ；因为 Al^{3+} 离子更大，它可以在周围容纳更多的水分子
- $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 和 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 都可以电离产生水合氢离子（在第16章学过）
- 铍和铝的氢氧化物都是两性的，在强碱性溶液中形成四羟基络合物
- 空气中两种金属表面都形成一层氧化物层，防止金属进一步反应
- 两种金属都会形成含有 C^{4-} 离子的碳化物（ Be_2C 和 Al_4C_3 ）；碳化物与水反应生成甲烷
- Be和Al可形成卤化物，如 BeCl_2 或 AlCl_3 ，它们可以作为路易斯酸和Friedel-Crafts催化剂

21-5 第14族：碳族

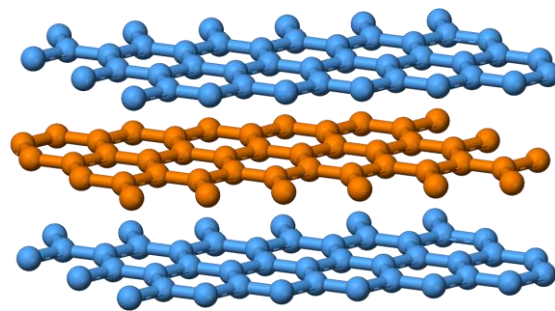
- 第14族元素之间的差异很大，锡和铅具有金属特征
- 锗是一个准金属（半金属），表现出半导体行为
- 硅是非金属，有时我们也认为其为准金属，其表现出半导体行为
- 碳是非金属，我们首先讨论碳和硅，其次锡和铅；锗仅需简单了解
- 碳和硅的性质差异非常大，正如键能所表示的那样，强的C—C键和C—H键导致碳的化学是如此的丰富，我们会在有机化学和生物化学中学习
- Si—Si键和Si—H键相比Si—O弱得多，而强的Si—O键则使得硅酸盐和相关化合物丰富多彩
- 碳是有机化学和生物化学的核心，以至于碳的无机化学常被有机化学的光芒所掩盖
- 石墨是一种广泛分布在地壳中的碳，并可作为矿床进行开发

21-5 第14族：碳族

- 大部分的工业石墨是人工合成的，在电路中将高碳材料加热至约3000 °C即可得到石墨
- 这一过程中碳以 sp^2 杂化重新排列，形成芳香六元环相连的结构
- 石墨具有优异的润滑，因为石墨层与层之间通过相对较弱的分子间力保持在一起，很容易滑动，因此石墨用于生产“铅”笔
- 石墨具有导电能力，因此用作电解的电极；石墨耐高温，也用于铸造模具、熔炉等
- 碳纤维是一种质轻、高强度的材料，其是人造高分子加热到很高的温度下石墨化得到的



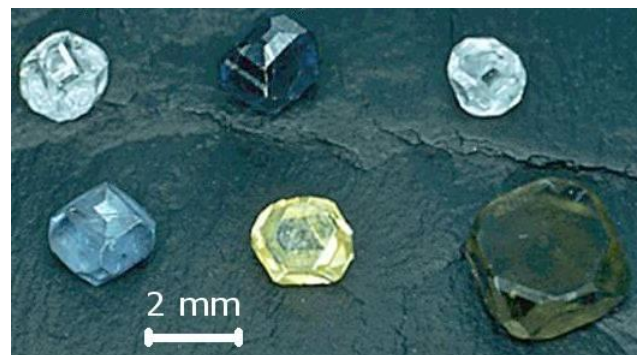
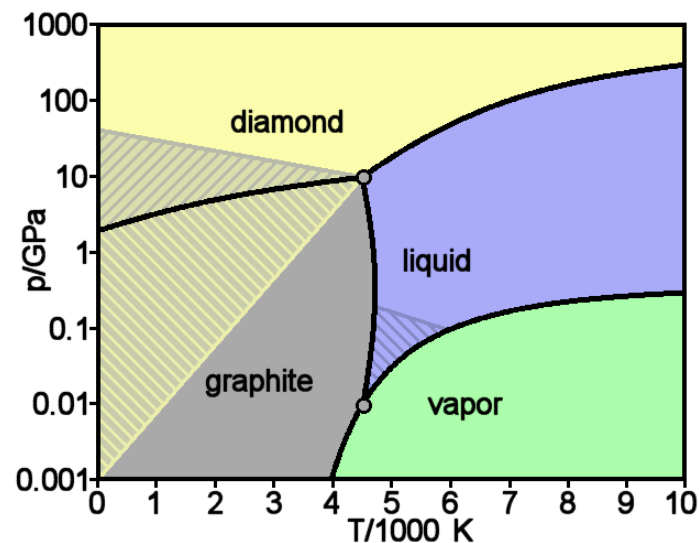
石墨



石墨的结构

21-5 第14族：碳族

- 碳的相图如图所示，STP下石墨更加稳定
- 金刚石在高压下更加稳定，将石墨加热至1000 ~ 2000 °C和 10^4 atm或更高压力下，可以从石墨合成金刚石；通常将石墨和金属（例如铁）混合，石墨在液态金属中转化为金刚石，冷却后溶解金属就得到金刚石
- 尽管我们预期金刚石在常温常压下会转变为石墨，但这一反应是极其缓慢的，因此你不用担心手里的宝石某天突然变得一文不值
- 用作宝石的钻石多是天然的，而人工合成的金刚石主要用于磨料——金刚石的莫氏硬度为10，是最硬的材料之一
- 金刚石具有高导热性，用于制作切削用的钻头；在金属表面沉积一层金刚石薄膜，可增强金属的导热性



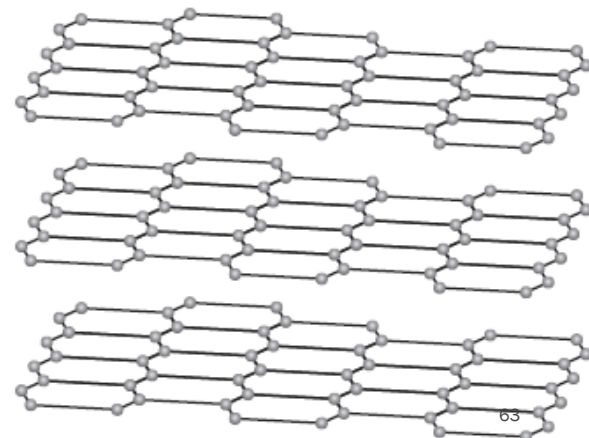
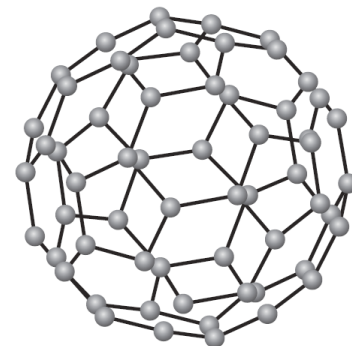
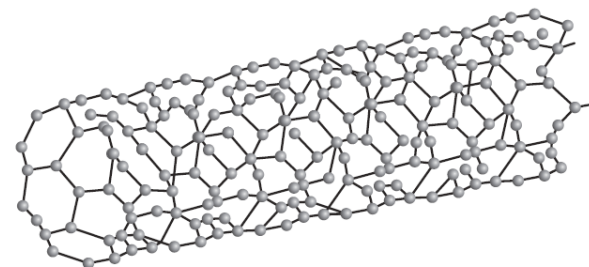
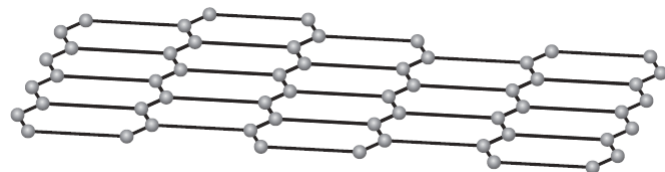
人工合成的金刚石

21-5 第14族：碳族

- 碳单质还有其他结构，包括无定形碳；天然气不完全燃烧会产生黑烟，收集起来称为炭黑；炭黑用于制造轮胎（这也是为何轮胎是黑色的原因），打印机油墨
- 碳的同素异形体还包括富勒烯和碳纳米管，在12章介绍过富勒烯； C_{60} 是最常见的富勒烯，包括12个五边形面、20个六边形面和60个顶点；其他富勒烯包括 C_{70} 、 C_{74} 、 C_{82} 等
- 富勒烯是氦气气氛下激光分解石墨获得的，由于氮和氧会干扰富勒烯的生成，因此碳氢化合物在空气中燃烧不能生成富勒烯
- 在第12章我们已经学习过了各种形式的碳：石墨、金刚石、富勒烯和碳纳米管，因此这里我们重点介绍石墨烯
- 石墨烯是一层只有一个原子厚的二维材料，将石墨的一层抽出来就得到了石墨烯（这也是最早获得石墨烯的方式）

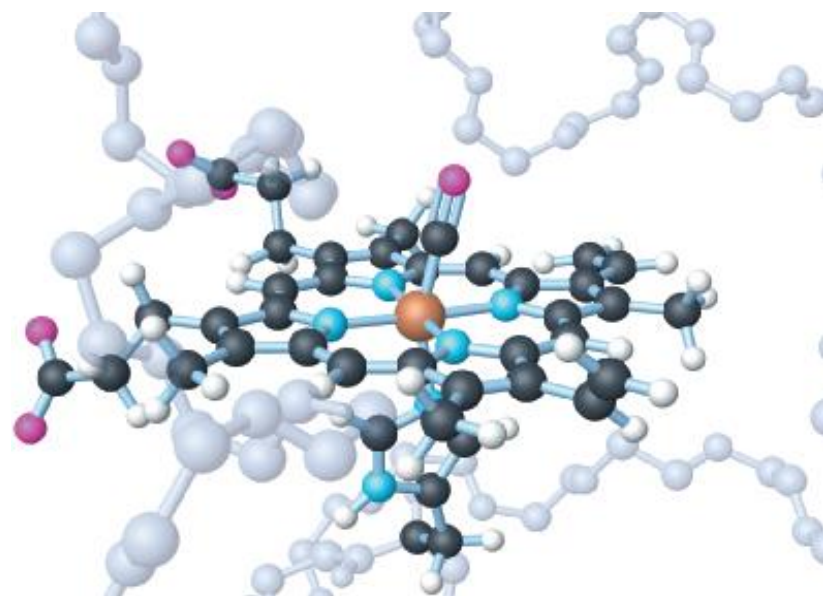
21-5 第14族：碳族

- 碳纳米管可以看成卷曲成管的石墨烯；石墨烯中部分六边形被五边形代替，就得到了富勒烯；五边形导致平面弯曲成球面，进而闭合
- 石墨烯具有非常有趣的电子特性，电子在石墨烯层中移动速度非常快
- 最早人们以为无法分离出单层的石墨，2004年科学家通过微机械劈裂的方式分离出石墨烯来，这种方法本质上和用铅笔写字一样，在外力的作用下石墨破碎成单层薄片；另一个办法是反复使用胶带剥离石墨块，直至获得石墨烯
- 焦炭和木炭是工业上非常重要的碳单质，煤隔绝空气加热后，挥发性物质被赶走，剩下焦炭；而木材在高温下加热得到木炭
- 焦炭是工业上重要的还原剂，例如用于高炉炼铁，将三氧化二铁还原为金属铁



21-5 第14族：碳族

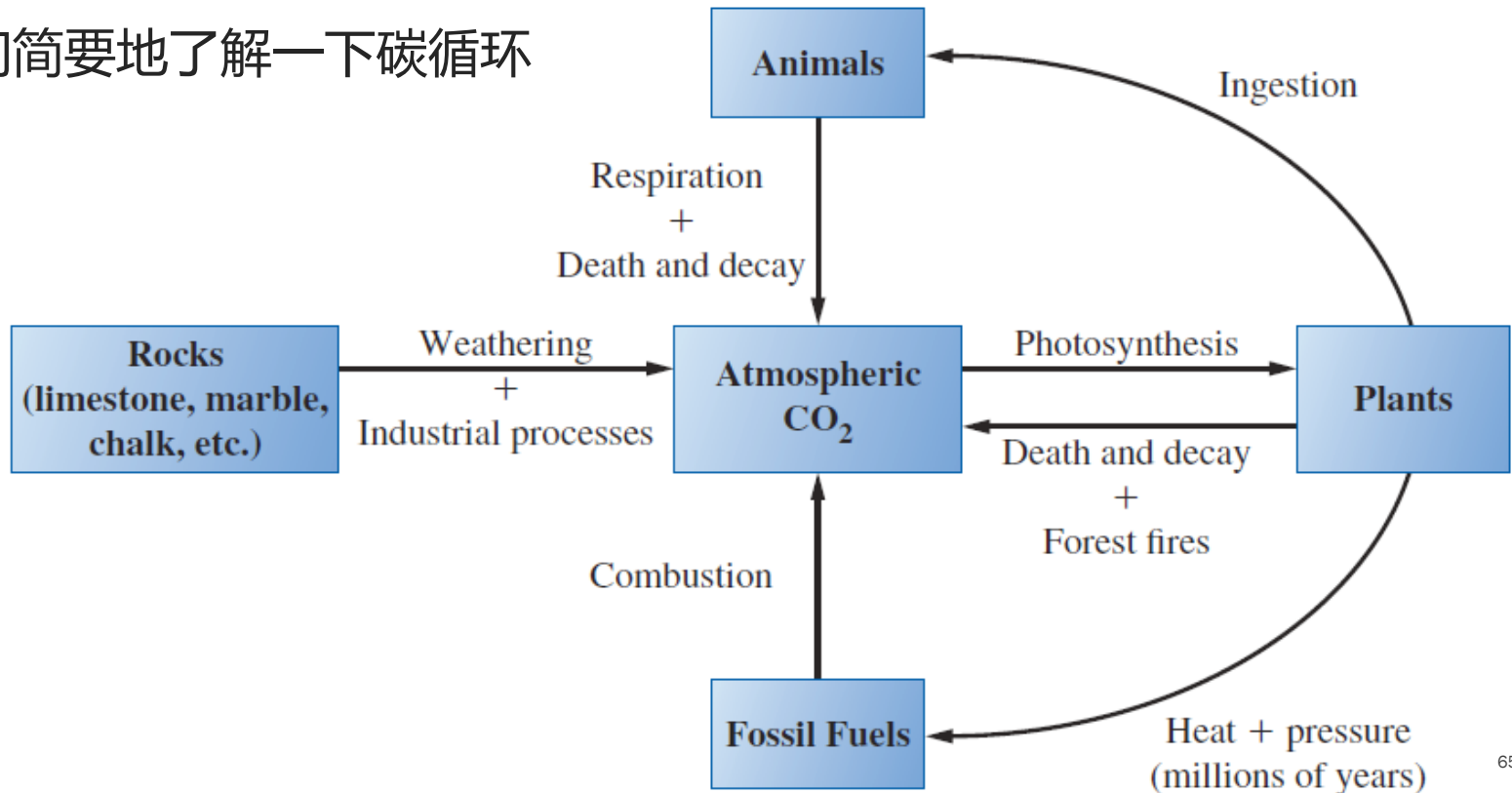
- 碳的常见氧化物包括二氧化碳和一氧化碳，空气中大约含380 ppm的二氧化碳（0.038%体积）
- 二氧化碳是碳或含碳化合物在过量氧气中燃烧得到的唯一碳氧化物，若氧气不足则会产生一氧化碳
- 一氧化碳是一种空气污染物，主要源于发动机的不完全燃烧；CO可以与血红蛋白中的Fe发生不可逆络合，取代原本结合的O₂分子
- 虽然二氧化碳可以作为副产物从分馏空气中获得，但主要的生产方式是其他的反应，包括煤的燃烧、甲烷生产氢气、煅烧石灰石、发酵



CO与血红蛋白中的Fe发生不可逆络合

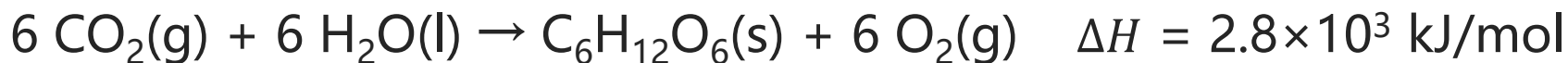
21-5 第14族：碳族

- 二氧化碳主要用于生产干冰——固态形式的二氧化碳——作为制冷剂
- 此外还用于生产碳酸饮料，灭火剂
- 大气中的二氧化碳是植物生产有机化合物的碳源
- 我们简要地了解一下碳循环



21-5 第14族：碳族

- 光合作用非常复杂，涉及超过一百个反应，但总反应方程式非常简单：



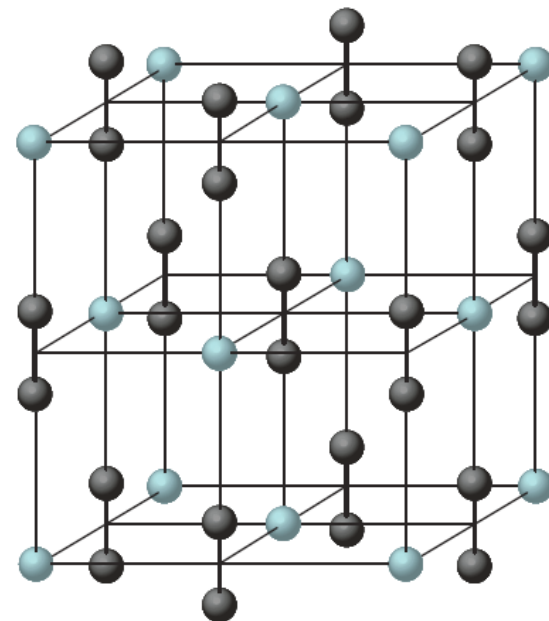
- 这个反应是高度吸热的，所需的能量来自阳光；叶绿素是植物中的一种色素，对于光合作用非常重要；氧气是光合作用的副产物，大气中的氧气主要来源于光合作用
- 上图并不完全，缺失了二氧化碳在海洋中的循环过程；而人类活动大量燃烧化石燃料，使得空气中二氧化碳水平增加，导致全球变暖
- 一氧化碳的制造方法是甲烷的重整： $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$
- 大量的天然气重整为氢气，用于合成氨
- 一氧化碳有三种用途：合成其他化合物（如甲醇）、作还原剂（还原氧化铁）、作为燃料

21-5 第14族：碳族

- 碳能与很多金属形成碳化物；多数情况下，碳原子占据金属结构中的空隙，形成间隙碳化物；活性金属的碳化物是离子性的
- 石灰和焦炭在高温反应中形成碳化钙：



- 碳化钙能与水反应形成乙炔，乙炔是重要的工业原料；固体 CaC_2 具有拉长的NaCl结构： Ca^{2+} 以面心立方堆积， C_2^{2-} 填八面体空隙
- 二硫化碳 CS_2 是甲烷和硫蒸气在催化剂下合成的：
$$\text{CH}_4 + 4 \text{S} \rightarrow \text{CS}_2 + 2 \text{H}_2\text{S}$$
- 二硫化碳是易燃易爆挥发的液体，可用作硫、磷、溴、碘等物质的溶剂
- CS_2 是有毒的，现在逐渐减少使用



21-5 第14族：碳族

- 四氯化碳 CCl_4 可通过甲烷直接氯化制得
- 尽管 CCl_4 被广泛用于溶剂、干洗剂和灭火剂，但其具有毒性，会导致肝肾损伤，且是一种已知的致癌物
- 某些原子团——其中几个包含C原子——具有卤素的一些特征；它们被称为拟卤素，包括以下原子团：

—CN 氰基 —OCN 氰氧基 —SCN 硫氰基

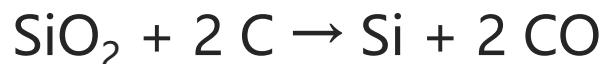
- 氰根离子 CN^- 与卤离子 X^- 相似，其可形成不溶性银盐 AgCN 和氢氰酸 HCN ；氢氰酸沸点低于室温，其酸性非常弱，有剧毒； HCN 和氰化物在工业上有重要作用
- 氰气 $(\text{CN})_2$ 在碱性溶液中发生歧化，类似于 Cl_2 ：



- 氰用于有机合成、熏蒸剂和火箭推进剂

21-5 第14族：碳族

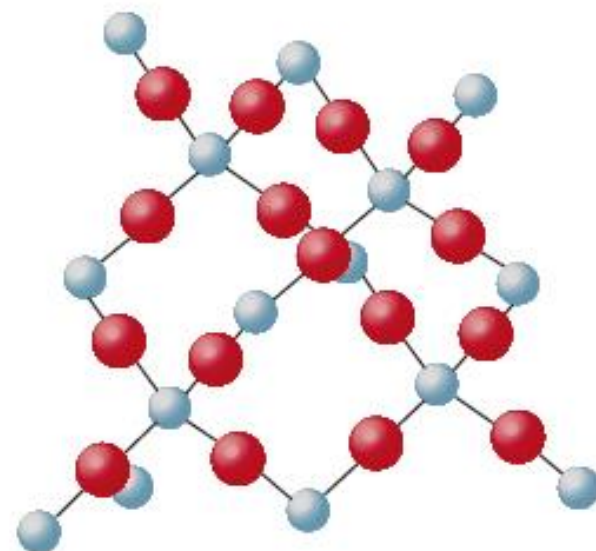
- 硅在地壳中的含量仅次于氧（以元素计），硅是矿物的骨架，而碳是有机物的骨架
- 石英砂和焦炭在电弧炉中反应得到粗硅：



- 金属钠还原 Na_2SiF_6 可制造用于太阳能电池的高纯度硅
- 二氧化硅是唯一稳定的硅氧化物，其为网络共价固体（不是分子固体）
- 二氧化硅中的Si与四个O成键，每个O与两个Si成键，结构类似于金刚石，其性质也与金刚石有些类似：二氧化硅非常硬（莫氏硬度为7），熔点高，不导电



硅

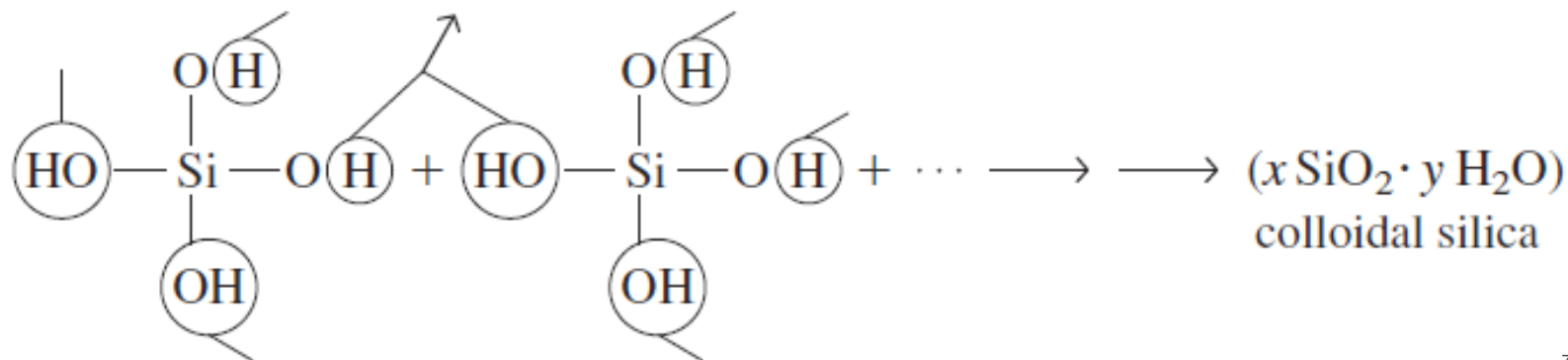
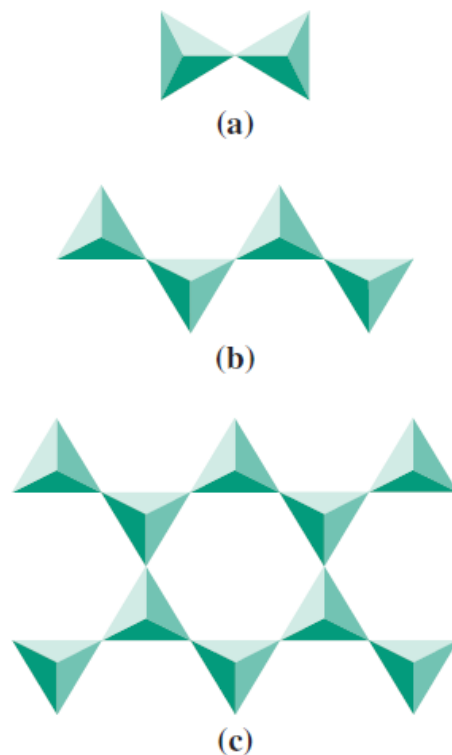


21-5 第14族：碳族

- 硅酸盐的结构特征是 SiO_4^{4-} 四面体，四面体可以以多种方式排列：
- 简单的 SiO_4 四面体：阴离子是简单的 SiO_4^{4-} 四面体的典型矿物是钍石(ThSiO_4)和锆石(ZrSiO_4)
- 两个 SiO_4 四面体首尾相连：阴离子 $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$ 共享一个O原子，如铈石($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)
- SiO_4 四面体连成长链：Si通过O原子连成长链，例如锂辉石 $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$
- SiO_4 四面体连成双链：例如纤维状的温石棉 $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
- SiO_4 四面体组成平面：例如白云母 $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ，白云母的层与层以分子间力结合，因此云母可剥离出薄片
- SiO_4 四面体组成三维结构：最常见的排列，存在于石英和大多数硅酸盐矿物中

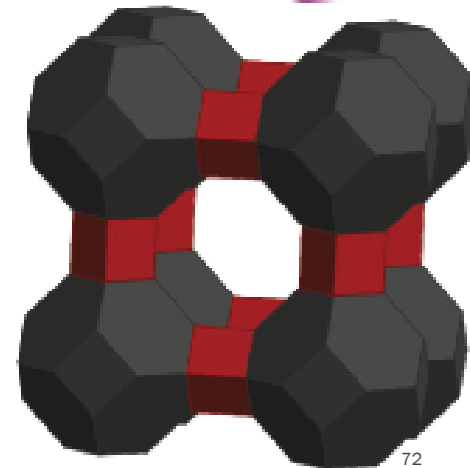
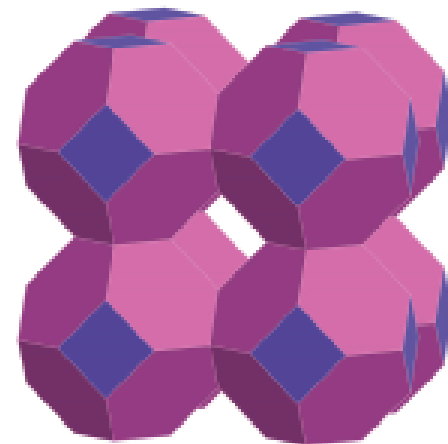
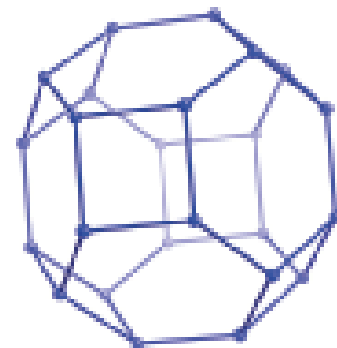
21-5 第14族：碳族

- SiO_2 是弱酸性氧化物，在强碱中缓慢溶解，形成一系列硅酸盐，如 Na_4SiO_4 （原硅酸钠）和 Na_2SiO_3 （偏硅酸钠）
- 硅酸钠溶于水得到“水玻璃”，往水玻璃中加入酸会得到硅酸——通常以凝胶的形式析出，并包含大量水分子
- 加热硅酸会使得 Si—OH 基团逐渐脱水为 Si—O—Si 桥，形成含水的二氧化硅聚合物：硅胶



21-5 第14族：碳族

- 沸石是含有 SiO_4 和 AlO_4 四面体的三维网络固体，许多沸石结构基于 $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ ，一个硅氧笼，称为 β 笼；部分的Si可被Al取代
- 结构如图所示，注意这里的线不代表化学键，而是弯曲的Si—O—Si或Al—O—Al桥
- β 笼的边包括四边形和六边形，在方钠石中，八个 β 笼共享四元环的面，连接成立方体结构
- 而合成沸石结构与方钠石类似，沸石-A，化学式 $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ，是 β 笼（黑色）通过立方体（浅色）连接而成的
- Al^{3+} 取代 Si^{4+} 会导致正电荷减少，因此需要额外的阳离子；沸石-A中存在孔道和空腔，这些通道可以容纳小分子，赋予沸石重要的性质：沸石可用作分子筛，选择性透过小分子



21-5 第14族：碳族

- 例如4A分子筛（孔径直径为4Å）可以容纳水分子，用于有机溶剂脱水
- 沸石的另一个用途是作为离子交换材料，硬水中含有大量离子，特别是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ，硬水和钠沸石接触后， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 进入到沸石中取代 Na^{+}
- 硬水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 可与肥皂中阴离子形成不溶性的沉淀物，且 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 可形成碳酸盐堵塞锅炉
- 沸石用于石油的催化裂化，从长链烃转化为短链或支链烷烃
- 很多陶瓷和玻璃也是硅酸盐，最常见的玻璃是碳酸钙、碳酸钠和沙子的混合物在高温下反应得到的（钙钠玻璃）
- 玻璃是短程有序、长程无序的非晶体，玻璃和晶体的熔化过程非常不同，晶体具有鲜明、准确的熔点，而玻璃在加热后逐渐软化

21-5 第14族：碳族

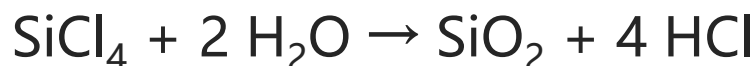
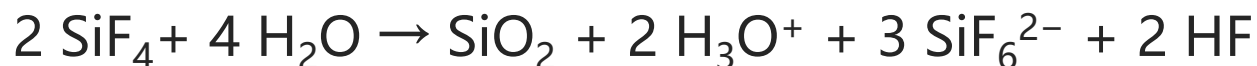
- 其他重要含硅化合物包括硅烷，由于Si—Si键能较弱，仅有少量硅烷是已知的（不超过6个Si）
- 硅烷的H被其他原子或原子团取代后得到硅烷衍生物，例如Si与氯甲烷CH₃Cl反应得到二氯二甲基硅烷： $\text{Si} + 2 \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$
- (CH₃)₂SiCl₂与水反应得到二甲基硅烷醇(CH₃)₂Si(OH)₂，其不稳定，发生聚合并脱水，得到聚硅酮



- 聚二甲基硅酮是油状液体，也叫硅油；硅油不挥发，加热时不分解；低温下不会固化或变得粘稠；相反，烃油在高温下分解，变得非常粘稠，在低温下固化
- 橡胶在低温下变脆，在高温下变粘；硅橡胶则可以在低温和高温下工作，常用于航天航空中的密封环

21-5 第14族：碳族

- 硅和卤素反应得到卤化硅 SiX_4 ，室温下 SiF_4 是气体， SiCl_4 、 SiBr_4 是液体， SiI_4 是固体
- SiF_4 和 SiCl_4 易水解，方程式为：



- 不存在 SiCl_6^{2-} ，可能是因为Cl太大，一个Si周围无法容纳六个Cl
- SiCl_4 被大量合成，用于生产细碎的 SiO_2
- 钙钠玻璃是碳酸钙、碳酸钠和沙子的混合物在高温下反应得到的，玻璃的软化点低于二氧化硅熔点，因此其更易于加工
- Na^+ 作用是打断 SiO_2 的晶格，而 Ca^{2+} 使得玻璃不溶于水；含有少量FeO杂质的玻璃呈现出绿色，为了获得无色玻璃，可掺入适量的 MnO_2 ，将亚铁氧化为 Fe^{3+} （黄色），而Mn还原为+3价，呈紫色；两者互补

21-5 第14族：碳族

- 蓝色钴玻璃含 Co^{2+} ，而添加磷酸钙等物质可得到不透明玻璃；添加氧化铅可得到更加透明的玻璃
- 钙钠玻璃的热膨胀系数高，因此不能承受热冲击；实验室的玻璃仪器含有 B_2O_3 ，具有较低的热膨胀系数
- 石英玻璃是玻璃态的纯二氧化硅，具有低热膨胀系数、高紫外透过率
- 光缆使用的是二氧化硅纤维，用于传输光信号
- 硼和硅的对角相似：硼和硅的氧化物是两性偏酸性的；硼酸是类似硅酸的弱酸；有很多聚硼酸盐和聚硅酸盐；硼和硅的氢化物都是气态的
- 硼和硅的相似不能用电荷密度解释，因为B和Si的化合物都是共价的
- 它们都是准金属，具有显示的电负性，大小也接近，因此化学行为接近

21-5 第14族：碳族

- 锡和铅的性质较为相似：都柔软具有延展性，低温下熔化，两者的电极电势也大致相同

	Sn	Pb
Atomic number	50	82
Atomic (metallic) radius, pm	141	175
Ionic (M^{2+}) radius, pm ^a	93	118
First ionization energy, kJ mol ⁻¹	709	716
Electrode potential E° , V		
$[M^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow M(s)]$	-0.137	-0.125
$[M^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow M^{2+}(aq)]$	+0.154	+1.5
Melting point, °C	232	327
Boiling point, °C	2623	1751
Density, g cm ⁻³ at 20 °C	5.77 (α , gray) 7.29 (β , white)	11.34
Hardness ^b	1.6	1.5
Electrical conductivity ^b	14.4	7.68

21-5 第14族：碳族

- 锡和铅有两个常见氧化数：+2和+4，因为惰性电子对效应，Pb主要以+2价存在，而Sn主要以+4氧化数存在；这一趋势和13族化合物类似
- 固体锡有两个常见的晶型： α 和 β ，而铅只有一种
- α 锡具有金刚石结构，是灰色的，在13 °C以下稳定存在，而 β 锡是银白色的金属，在13 °C以上稳定存在
- 通常 β 锡到 α 锡的转变很慢，但一旦开始转变，反应就变得相当迅速；由于 α 锡密度更低，因此转变过程是膨胀的，最后得到的是 α 锡粉；这一过程称为锡疫
- 主要的锡矿是锡石 SnO_2 ，初步提纯后氧化锡(IV)用焦炭还原为单质
- 锡主要用于电镀、焊料（低熔点合金），重要的锡合金还包括青铜（90% Cu、10% Sn）

21-5 第14族：碳族

- 铅主要以硫化铅的形式存在，即方铅矿；硫化铅在首先在空气中加热氧化为氧化铅(II)，随后焦炭还原为金属铅
- 铅主要用于制造铅蓄电池、焊料、弹药、辐射保护罩
- 由于高电荷密度，很多+2 Sn、Pb化合物是共价的；而+4化合物都是共价的
- 锡形成两种主要氧化物：SnO和SnO₂；SnO₂用作磨料；而铅氧化物包括PbO（黄铅丹）、Pb₃O₄和PbO₂
- 铅倾向于处于+2氧化态，因此铅(IV)化合物是良好的氧化剂，如PbO₂
- 氯化锡(IV)是一种共价化合物，为油状液体，与水反应得到氢氧化锡
- 氯化铅(II)是不溶性离子固体，而氯化锡(II)是共价固体，可溶于有机溶剂；气相中的SnCl₂是弯曲的，符合VSEPR理论；尽管SnCl₂可能能做路易斯碱，但多数时候SnCl₂表现为路易斯酸（SnCl₃⁻）

21-5 第14族：碳族

- SnCl_2 和 SnCl_4 具有重要用途， SnCl_2 是良好的还原剂，用于铁矿石分析
- SnCl_4 是锡和氯气反应得到的； SnF_2 曾用于牙膏添加剂，但现在被 NaF 代替
- 铅的化合物多数是不溶的，硝酸铅和醋酸铅除外
- 铬酸铅 PbCrO_4 是被称为铬黄的颜料；另一种含铅颜料是白铅
 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$
- 古罗马人用铅做水管、厨具，导致很多人铅中毒
- 曾经四乙基铅用于汽油抗爆剂，这一行为使得儿童血铅含量大幅增加
- 现在的无铅焊料是95% Sn 和5% Sb 的合金
- 2021年8月30日联合国宣布，全球正式终结含铅汽油