

沈阳师范大学

教师教案

课程名称： 无机化学 II

授课学分： 4

授课学时： 72

授课专业： 化学

授课教师： 张红丹

所在教研室： 无机化学

沈阳师范大学化学化工学院

2022年10月

第十章 元素化学引论

一、教学目标

掌握非金属单质结构特点；金属和非金属单质的化学性质；
掌握无机含氧酸的结构特点和酸性强弱变化规律；
掌握无机含氧酸盐的溶解性、热稳定性、氧化还原性的规律。

二、教学重难点

无机含氧酸的结构特点和酸性强弱变化规律；
无机含氧酸盐的溶解性、热稳定性、氧化还原性的规律。

三、教学时数

4 学时

四、教学资源与工具

多媒体课件辅以板书

五、教学过程

(一) 创设情境，导入新课

本章是在学习无机单质和化合物的性质之前，运用所学过的无机化学的基本概念和基本原理，根据元素原子结构的特点及其在周期表中的位置，讨论元素及其化合物性质的一般规律，对元素及其化合物知识的学习起到引导作用。

(二) 学习新课

10.1 元素分布

1、迄今已发现的 113 种元素中，非金属元素有 22 种，金属元素有 91 种。

◆ 周期表中的位置

III A	IVA	VA	VIA	VII A	VIII A	
				(H)	He	
B	C	N	O	F	Ne	非金属共22种 (五种准金属)
Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
金属						

2. 存在状态

非金属共22种，常温压下

{	气体11种	VIII A族6种、F ₂ 、Cl ₂ 、O ₂ 、N ₂ 、H ₂
	液体1种	Br ₂
	固体10种	I ₂ At S ₈ Se Te P ₄ As B C Si

3. 丰度

丰度用质量分数（即质量 Clarke 值）表示前十位 O Si Al Fe Ca Na K Mg H Ti
我国矿产资源丰富 钨、锌、锑、锂、硼和稀土的储量均居世界第一

10.2 单质结构和性质

10.2.1 非金属单质的结构和性质

◆ 非金属单质的结构

① 非金属单质的成键规则

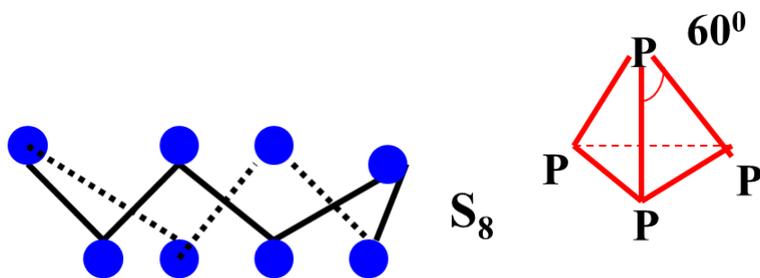
8-N 规则: N 代表族数,每个原子的 8-N 个价电子可与 8-N 个原子连接, 形成 8-N 个共价键, 即共价数为 8-N

第八主族 稀有气体 8-8=0 为单原子分子,范德华力为内聚力,分子型晶体

第七主族 卤素 8-7=1 双原子分子, δ 共价单键范德华力为内聚力,分子型晶体

第六主族 氧族元素 8-6=2 氧原子可形成复键, 为双原子分子. δ 键和 2 个三电子的 π 键, 硫, 硒, 碲半径较大, 不易形成 p-pπ 键, 而倾向于形成尽可能多的单键, 其单质大多为多原子分子, 如 S₈、Se₈ 及 P₄ 等。

第五主族 氮族元素 8-5=3 氮原子可形成复键, 为多重键双原子分子. 磷, 砷, 锑为三配位的有限分子 P₄ As₄



第四主族 8-4=4 碳、硅易 sp³ 杂化形成的共价单键结合成庞大的分子, 四配位金刚石结构, 原子晶体

有些单质由于形成大π键, 多中心键, 键型发生变化, 不遵守此规则, 如硼单质中的多中心键的数目不等于 8-N

② 非金属元素的分类(按结构和性质)

- 小分子物质, 如单原子稀有气体, 双原子分子
- 多原子分子物质 S_8 P_4 As_4
- 大分子(巨型分子)物质

{ 金刚石、晶体硅、硼等原子晶体
混合型晶体: 石墨、灰砷、黑磷

◆ 非金属单质的性质

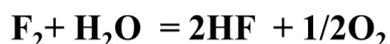
1. 常温常压下性质

常温常压下, F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 O_2 、 S 、 P 较活泼, 与金属元素形成卤化物、氧化物、硫化物、氢化物或含氧酸盐等; 其余在高温下可与其它物质反应。非金属元素彼此之间也能形成卤化物、氧化物、无氧酸、含氧酸等; N_2 、 C 、 Si 、 B 不活泼

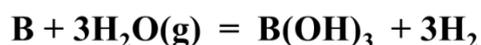
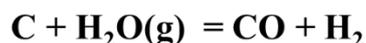
2. 与水反应

多数非金属单质不与水反应

(1) 卤素 F_2 氧化水, 其余微弱反应



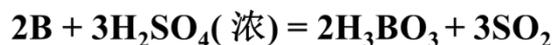
(2) C 、 B 赤热与水蒸气反应



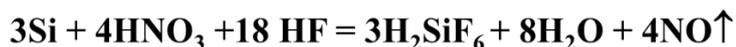
3. 与酸反应

(1). 不与非氧化性酸反应

(2). C 、 B 、 S 、 P 、 I_2 等单质与氧化性酸作用

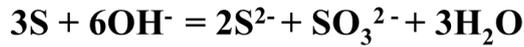


(3). 硅不溶于单一酸中, 但可溶于 $HF-HNO_3$ 的混合溶液中

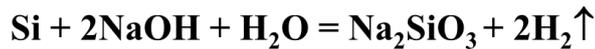


4. 与碱反应

(1). Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 S 、 P 等遇碱歧化



(2). Si、B、As 等与碱反应放出氢气



此类单质多为两性和准金属；亲氧性强，与氧形成含氧酸

10.2.2 金属单质的结构和性质

1、金属单质的结构：金属单质一般形成金属晶体

2、金属单质的通性

(1) 金属的分类

黑色金属：铁、铬、锰及它们的合金

有色金属：除铁、铬、锰以外的所有金属

有色金属可以分为 4 类：

(1) 轻金属：密度一般在 5.0 g/cm^3 以下，包括钾、钙、钠、镁、铯、钡、铝等。

(2) 重金属：密度一般大于 5.0 g/cm^3 ，包括铜、锌、铅、镉、汞、锡、锑、铬、钴、镍等。

(3) 贵金属：包括金、银、钨、钽、铂、钯、铑、钇等。它们密度大，熔点高。

(4) 稀有金属：很多稀有金属在自然界中的丰度并不低，如钛、钒、锆、铌比铜、镉、银、汞等普通金属还多。

少数化学性质不活泼的（如金、银、铂）在自然界以单质形式存在；性质活泼的轻金属常以氯化物、氧化物、碳酸盐、硫酸盐及磷酸盐的形式存在；重金属主要以氧化物、硫化物，也有形成碳酸盐或硅酸盐的。

(2) 金属的物理性质

- 金属一般有金属光泽，有良好的导热、导电性能
- 延性最好的是铂，最细的白金丝直径不过 $1/5000\text{mm}$ ，可以冷轧制成厚度为 0.0025mm 的箔

- 展性最好的是金，28 克金延展至 65 公里长。最薄的金箔只有 $1/10000\text{mm}$ 厚，

一两黄金，压成金箔可覆盖两个篮球场。

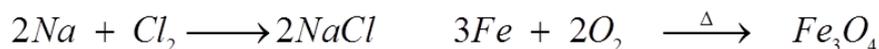
- 熔点最低的是汞，铯和镓在手心上能熔化，

熔点最高的是钨，为 3683K

- Li, Na, K 为轻金属($\rho < 1$), Os 密度最大($\rho = 22.57$)
- Cr 硬度最大(9) (金刚石的硬度是 10)

金属化学性质

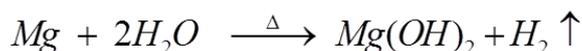
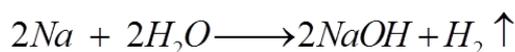
- 与非金属反应 活泼金属；不活泼金属



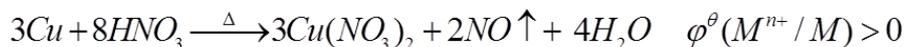
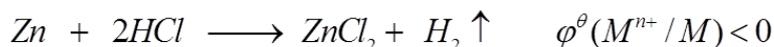
- 与水反应

活泼金属与水剧烈反应(Na, K); Mg 与沸水反应;

铁赤热态下与水蒸汽反应;



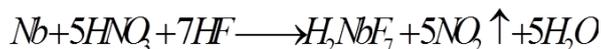
- 与酸反应



Al, Cr, Fe 遇冷、浓 HNO₃“钝化”



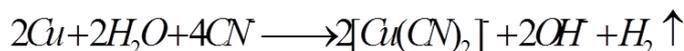
Nb 和 Ta 在“王水”中不溶，可溶于 HNO₃-HF 混合酸



- 与碱反应----两性金属，Zn, Al 等



- 与配位剂反应



10.3 无机酸的结构和强度

- ① 分子型氢化物 ② 无机含氧酸

10.3.1 氢化物的结构

非金属元素都能形成具有最高氧化态的共价型的简单氢化物，在通常情况下

它们为气体或挥发性液体。

B_2H_6	CH_4	NH_3	H_2O	HF
	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
		AsH_3	H_2Se	HBr
		SbH_3	H_2Te	HI

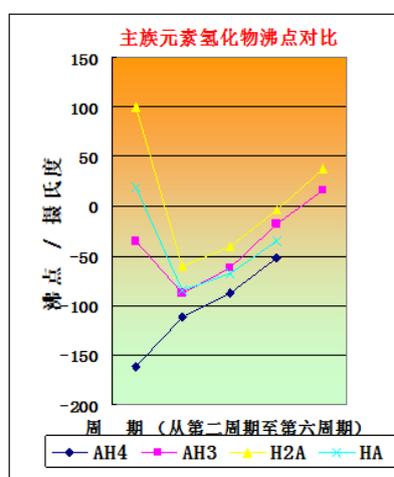
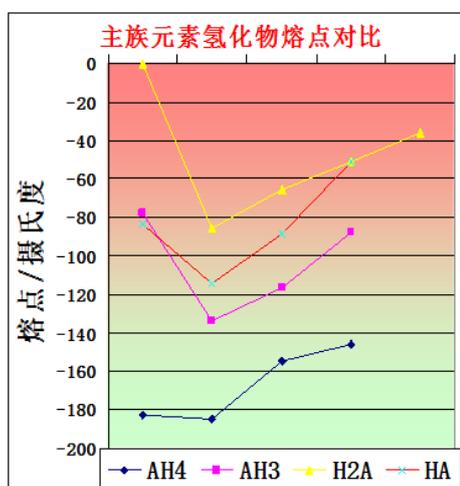
10.3.2 氢化物的性质

1、熔、沸点

(1) 同一族氢化物 从上到下熔沸点升高.

第二周期 NH_3 、 H_2O 、 HF 反常高

(2) 同一周期, 不太规律. 与分子极性有关



2、热稳定性

①从结构上: ΔX 愈大, 愈稳定。

电负性减小, 与氢结合能力减弱, 稳定性减弱

NH_3 很稳定, PH_3 加热则分解。 AsH_3 和 SbH_3 在室温时逐渐自动分解, BiH_3 很容易分解

由上到下热稳定性降低		3.04	3.44	3.98	
	CH_4	NH_3	H_2O	HF	3.98
	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl	3.16
		AsH_3	H_2Se	HBr	2.96
	SbH_3	H_2Te	HI	2.66	
	从左到右, 热稳定性增加				

②从能量上: ΔG 愈小, ΔH 愈小, 放出的能量增大, 键能增加, 化学键

愈不易断，愈稳定。

	$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$1/2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{HF}(\text{g})$	-275.4	-273.3
$1/2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{HCl}(\text{g})$	-95.3	-92.3
$1/2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{Br}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{HBr}(\text{g})$	-53.4	-36.3
$1/2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{HI}(\text{g})$	1.7	26.5

A、变化规律与非金属元素电负性的变化规律是一致的。

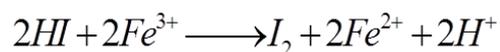
B、在同一族中，分子型氢化物的热稳定性还与键能自上而下越来越弱有关。

3、还原性

氢化物 AH_n 的还原性来自 A^n ， A^n 还原性的能力与其半径和电负性的大小有关。

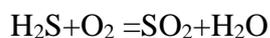
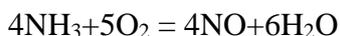


电负性减小，半径增大，失电子能力递增，还原性增强

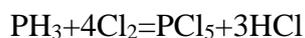
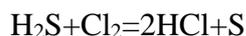
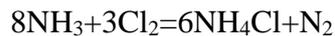


氢化物能与氧、卤素、氧化态高的金属离子以及一些含氧酸盐等氧化剂作用。

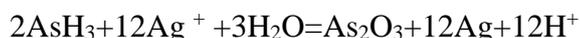
①与 O₂ 的作用

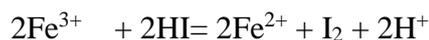


②与卤素的作用

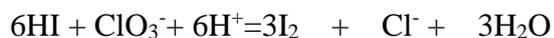
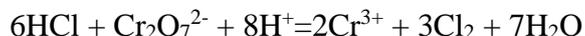
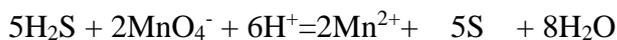


③与 Ag⁺、Fe³⁺作用





④与 CrO_7^{2-} 、 MnO_4^- 、 ClO_3^- 作用



4、水溶液酸碱性

按照酸碱质子理论,大多数非金属元素的氢化物相对于水而言,易给出质子,是酸。少数非金属元素的氢化物易结合质子,是碱。

酸的强度取决于下列质子传递反应平衡常数的大小:

无氧酸的强度取决于下列平衡:



常用 K_a 或 pK_a 的大小来衡量其酸碱性。 pK_a 愈小, 酸强度愈大

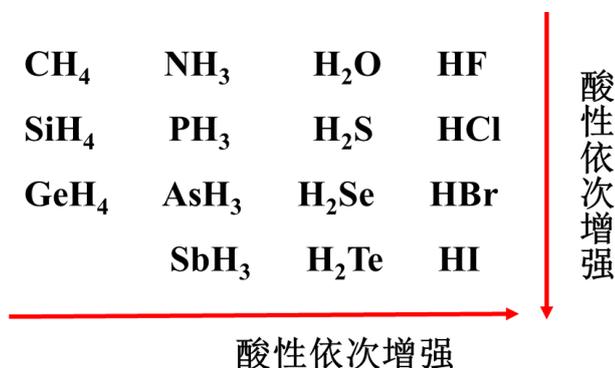
$pK_a > 16$ 碱性 $pK_a < 16$ 酸性

分子型氢化物中在水溶液中的 pK_a 值 (298K)

酸性 增强 ↓	$\text{CH}_4 \sim 58$	$\text{NH}_3 \quad 39$	$\text{H}_2\text{O} \quad 16$	$\text{HF} \quad 3$
	$\text{SiH}_4 \sim 35$	$\text{PH}_3 \quad 27$	$\text{H}_2\text{S} \quad 7$	$\text{HCl} \quad -7$
	$\text{GeH}_4 \quad 25$	$\text{AsH}_3 \sim 19$	$\text{H}_2\text{Se} \quad 4$	$\text{HBr} \quad -9$
	$(\text{SnH}_4) \sim 20$	$\text{SbH}_3 \sim 15$	$\text{H}_2\text{Te} \quad 3$	$\text{HI} \quad -10$
	酸性增强 →			

◆ 同一周期, 从左到右, 酸性依次增强

随着中心原子 原子序数的增加, 中心原子所带负电荷依次减少, 中心原子的电子密度越来越小, 对质子的吸引能力减小。氢化物酸性依次增强

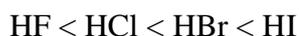


酸性: $\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$

◆ 同一主族, 从上到下, 酸性依次增强

随着中心原子 原子序数的增加, 原子半径增大, 中心原子的电子密度越来越

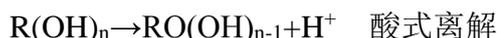
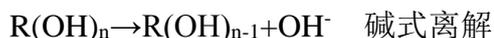
越小,对质子的束缚能力减小,氢化物给质子的能力增大,氢化物酸性依次增强



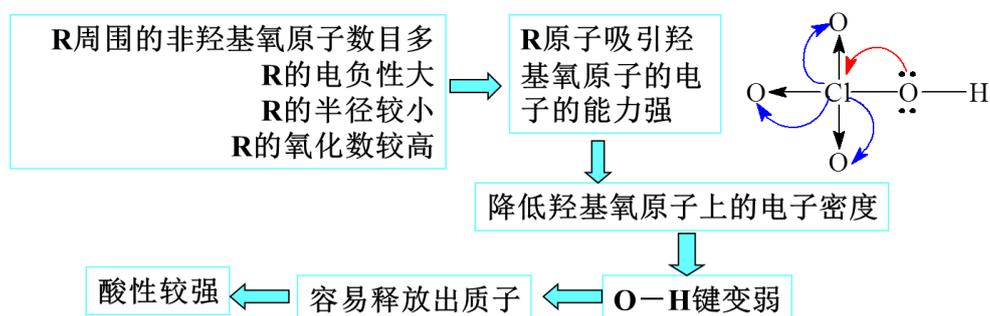
10.3.3 无机含氧酸的结构和酸性

1、最高氧化态氢氧化物的酸碱性

➤ 在化合物 $\text{R}(\text{OH})_n$ 中, 可以有两种离解方式:



若 R-O 键弱, 碱式电离。 若 O-H 键弱, 酸式离解。



➤ R-O 与 O-H 键的相对强弱又决定于“离子势”——阳离子 R^{+n} 的极化能力。

$$\phi = \frac{\text{阳离子电荷}}{\text{阳离子半径}} = \frac{Z}{r} \quad (r \text{---nm})$$

$\text{R}(\text{OH})_n$ 中 R 半径小电荷高, R^{+n} 的 ϕ 值大, 即其极化作用强, 对氧原子的吸引力强, R-O 键能大, 则 $\text{R}(\text{OH})_n$ 主要是酸式解离, 显酸性。反之亦然。

经验规则

$$\sqrt{\phi} > 0.32 \quad \text{酸式电离}$$

$$\sqrt{\phi} < 0.22 \quad \text{碱式电离} \quad (\text{r用pm为单位})$$

$$\sqrt{\phi} = 0.22 \sim 0.32 \quad \text{两性}$$



————— $\sqrt{\phi}$ 减小, 碱性增强 —————>

2、含氧酸的强度

● 含氧酸在水溶液中的强度决定于酸分子中质子转移倾向的强弱, 可以用 K_a 或 $\text{p}K_a$ 值衡量含氧酸的强度。



● 酸电离的难易程度取决于成酸元素 R 吸引羟基氧原子的电子的能力。



R-O-H 规则:

规律:

- (1) 同周期、同种类型的含氧酸，其酸性自左至右依次增强；
- (2) 同族，则自上而下依次减弱；
- (3) 同一元素不同氧化态的含氧酸，依氧化态降低酸性减弱。

1、鲍林规则（半定量经验规则）

(1) 多元酸逐级离解常数:

$$K_1 : K_2 : K_3 \approx 1 : 10^{-5} : 10^{-10}$$

例: H_3PO_4 、 H_3AsO_4 、 H_2SO_3 、 H_2CO_3

但有机酸和许多无机酸不适用。

(2) 含氧酸的 K_1 与非羟基氧原子数目 N 有如下关系

$$K_1 = 10^{5N-7} \quad \text{即} \quad \text{p}K_a \approx 7 - 5N$$

含氧酸 H_nRO_m 可以写作 $\text{RO}_{m-n}(\text{OH})_n$ 。分子中的非羟基氧原子数为 $N=m-n$ 。

例 1: 试推测下列酸的强度。($K_1 \approx 10^{5N-7}$)

HClO_4	HClO_3	HClO_2	HClO			
$K_1 \approx 10^{5N-7}$	$10^{5 \times 3 - 7}$	$10^{5 \times 2 - 7}$	$10^{5 \times 1 - 7}$	$10^{5 \times 0 - 7}$		
=		10^8	10^3	10^{-2}	10^{-7}	

酸的强度为: $\text{HClO}_4 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_2 > \text{HClO}$

例 2: 试推测下列酸的强度

	HClO_4	H_2SO_4	H_3PO_4	H_4SiO_4
$K_1 \approx 10^{5N-7}$		$10^{5 \times 3 - 7}$	$10^{5 \times 2 - 7}$	$10^{5 \times 1 - 7}$
=		10^8	10^3	10^{-2}
			10^{-7}	

酸的强度为: $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_4\text{SiO}_4$

例 3: 试推测下列酸的强度

	HNO_3	H_2CO_3	H_3BO_3
$K_1 \approx 10^{5N-7}$		$10^{5 \times 2 - 7}$	$10^{5 \times 1 - 7}$
=		10^3	10^{-2}
			10^{-7}

酸的强度为: $\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{H}_3\text{BO}_3$

例 4: 试推测下列酸的强度

HClO	HBrO	HIO
$K_1 \approx 10^{5N-7}$		
	$10^{5 \times 0 - 7}$	$10^{5 \times 0 - 7}$
		$10^{5 \times 0 - 7}$

$$= \quad \quad \quad 10^{-7} \quad \quad \quad 10^{-7} \quad \quad \quad 10^{-7}$$

这些酸属于同一类型，非羟基氧数相同，但由于成酸元素的电荷及吸电子能力的强度不同或 R-O 键长不同，它们的酸性也不同。Cl 的电负性比 Br 强，Cl-O 比 Br-O 键的键长短。所以酸的强弱应为：HClO>HBrO>HIO

以 pK_1 表示的一些含氧酸在水中的强度

N 值	3	2	1	0
酸的相对强度	极强	强	弱	很弱
酸的 pK_1 值	HClO ₄ -7	HNO ₃ -1.3	H ₂ CO ₃ 3.7	H ₃ BO ₃ 9.0
			HNO ₂ 3.3	HClO 7.4
	HMnO ₄ -2.3	H ₂ SO ₄ -2.0	H ₃ PO ₄ 2.1	H ₄ GeO ₄ 8.6
			H ₂ SO ₃ 1.9	H ₃ AsO ₃ 9.2
	HReO ₄ -1.3	HClO ₃ -2.7	HClO ₂ 2.0	HBrO 8.7
			H ₃ AsO ₄ 2.3	H ₃ SbO ₃ 11.0
		HIO ₃ 0.8	H ₂ SeO ₃ 2.6	HIO 10.0
			H ₅ IO ₆ 1.6	H ₄ SiO ₄ 8.8
		H ₂ CrO ₄ -1.0	H ₃ PO ₃ 1.8	H ₆ TeO ₆ 10.0
			H ₃ PO ₂ 2.0	

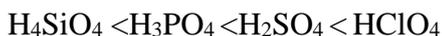
规律

(1) 同一周期元素含氧酸结构相似。非羟基氧原子数随中心原子的半径的减小而增加；

(2) 同族元素的含氧酸随中心原子的半径的递增，分子中的羟基数增加，而非羟基氧原子数减少

3. 非金属含氧酸酸性变化规律

(1). 同一周期元素形成的最高含氧酸，从左到右，酸性增强



(2). 同一族元素形成的同种类型含氧酸，从上到下，酸性减弱



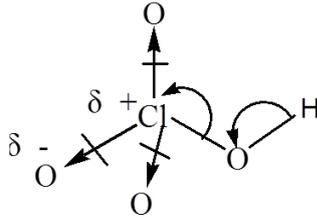
(3). 同一元素形成的含氧酸酸性随着氧化数的升高而增强

(4). 从第三周期开始，若干含氧酸失水形成链状、环状及网状结构的多酸，缩和度越高，酸强度越大

例	含氧酸	N	K_a
	HClO	0	3.2×10^{-8}
	HClO ₂	1	1.1×10^{-2}
	HClO ₃	2	10^3
	HClO ₄	3	10^8

从结构上分析：N = X - O 键数目，N↑，则 X 原子 δ^+ ↑，对羟基氧原子上价电子束缚力↑，使 O—H 键更容易断开

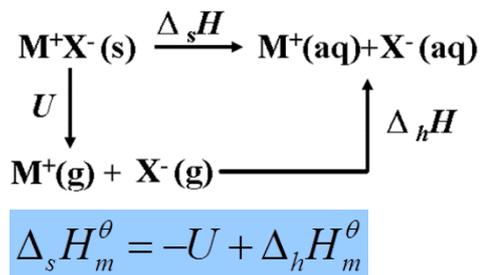
电子诱导效应



10.4 非金属含氧酸盐的性质

10.4.1 溶解性

离子化合物的溶解过程：认为是晶格中的离子首先要克服离子间的引力，从晶格中解离为气态离子，然后进入水中并与水分子结合成为水合离子。当 $\Delta_s H < 0$ 则溶解往往易于进行。



1. 晶格能大，溶解度小。



阴离子电荷高，晶格能大，溶解度小

2. 水合能小，溶解度小

水合能与离子势有关，离子电荷低，半径大，离子势则小，水合能小，则溶解度小。



电荷高、半径小，即 Z/r 值大的离子所形成的盐的晶格能大。但这样的离子与水分子之间的引力也大。当离子的 Z/r 增大时，是晶格能和离子水合能哪一个增加得多一些，那要看阴、阳离子大小匹配的情况。

➤ 阴阳离子半径相差大的比相差小的易溶，因为当阴阳离子大小相差悬殊（即 $r_- \gg r_+$ ）时，离子水合作用在溶解过程中居优势。

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

$$\Delta_h H_m^\ominus = f_2 \left(\frac{1}{r_+} \right) + f_3 \left(\frac{1}{r_-} \right)$$

• $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ 半径增大，离子势减小，水合能减小。则 $\text{MgSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$ 的溶解度成小。

所以，性质相似的盐系列中，阳离子的半径越小，该盐越容易溶解。室温下

碱金属的高氯酸盐的溶解度的相对大小是：



➤ 若阴阳离子的半径相差不多，则离子势 $\phi(Z/r)$ 大的离子所形成的盐较难溶解，如碱土金属和许多过渡金属的碳酸盐、磷酸盐等；而碱金属的硝酸盐和氯酸盐等易溶。

注意：以上讨论是用 $\Delta_s H$ ，实际上严格点应当用 $\Delta_s G$ 来讨论。

“相差相溶”规则：阴、阳离子半径相差大的比相差小的易溶。

3. 共价成份大，溶解度小。

ZnS	CdS	HgS	溶解度减小
(溶于稀盐酸)	(溶于浓盐酸)	(溶于王水)	

① 18e 构型. ② 随着 $\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$ 半径增大，变形性增大，附加极化效应增大，共价成分增大，溶解度减小。

10.4.2 热稳定性

1、无机含氧酸盐的热稳定性

① 同一金属离子不同含氧酸盐稳定性

硝酸盐, 卤酸盐 < 碳酸盐, 硫酸盐 < 磷酸盐, 硅酸盐

② 极化能力大的金属离子其盐易分解

$\text{BaCO}_3 > \text{SrCO}_3 > \text{CaCO}_3 > \text{MgCO}_3 > \text{BeCO}_3$

③ 高氧化态盐 > 低氧化态

$\text{KClO}_4 > \text{KClO}_3 > \text{KClO}_2 > \text{KClO}$

④ 酸式盐与正盐的稳定性

同一金属稳定性 正盐 > 酸式盐 > 酸

$\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3 > \text{H}_2\text{CO}_3$

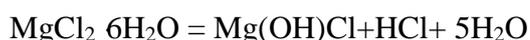
如 NaHSO_4 的分解温度为 588K， Na_2SO_4 的分解温度为 1273K。

2、无机含氧酸盐热分解的类型

(1) 水解反应

很多无机含氧酸盐含有结晶水，受热时，含氧酸盐易失去结晶水生成无水盐，如 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

有些电荷高、半径小的金属离子，如 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等的含有结晶水的含氧酸盐，受热时，加热时不能完全脱去结晶水，而是发生水解反应，例如：



(2) 简单分解反应

若形成含氧酸盐的含氧酸加热时易形成气态氧化物，则该盐加热时发生简单热分解反应：



2、无机含氧酸盐热分解的类型

(3) 缩聚反应

硼酸盐、硅酸盐、磷酸盐受热不易分解，但容易发生缩聚反应。

一般来说，含氧酸的酸性越弱其酸式盐热分解是越易缩聚为多酸盐。

(4) 氧化还原反应

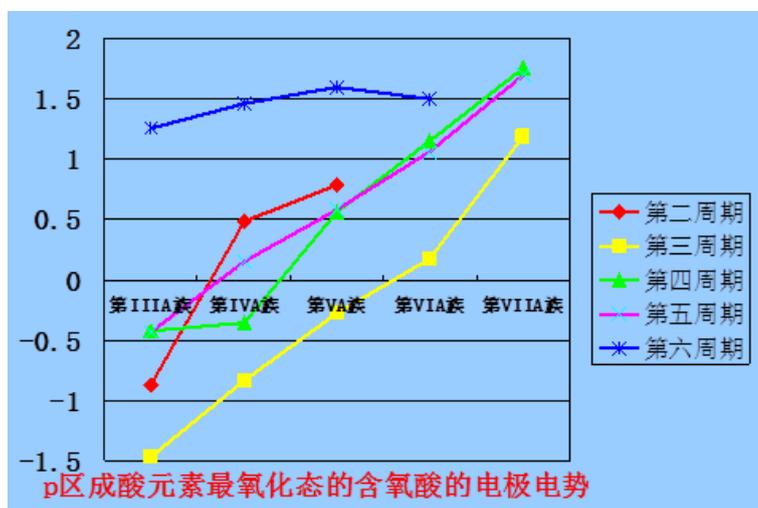
含氧酸受热分解时，有时发生内部电子转移，即发生氧化还原反应，例如：



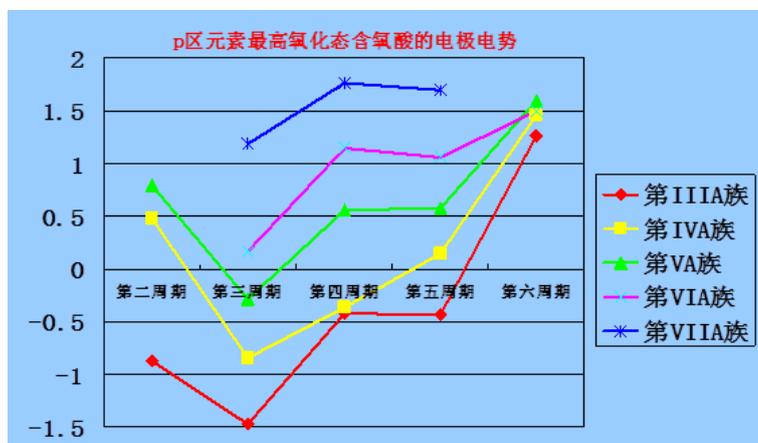
10.4.3 含氧酸及其盐的氧化还原性

由 p 区元素最高氧化态含氧酸(包括水合氧化物)的标准电极电势来看。

在同一周期中，各元素最高氧化态含氧酸的氧化性，从左到右递增。



在同一主族中，元素的最高氧化态含氧酸的氧化性，多数随原子序数增加呈锯齿形升高，第三周期元素含氧酸的氧化性有下降趋势，第四周期元素含氧酸的氧化性又有升高趋势，有些在同族元素中居于最强地位。第六周期元素含氧酸的氧化性又比第五周期元素的强得多。



影响其氧化能力的因素

(1)中心原子 R 结合电子的能力

电负性大、原子半径小、氧化态高的中心原子，其获得电子的能力强，表现为酸的氧化性强。

规律：

①同一周期的元素，从左至右，其电负性增大，原子半径减小，它们的最高氧化态含氧酸的氧化性依次递增。

②同一主族的元素，从上至下，电负性减小，原子半径增大，所以，低氧化态含氧酸(盐)的氧化性依次递减。

(2)中心原子 R 极化作用的影响

一般来说，如果含氧酸分子中的中心原子 R 多变价，分子又不稳定，其氧化性越强；稳定的多氧化态的含氧酸盐（酸）的氧化性很弱。

对于同一种元素的不同氧化态含氧酸来说，低氧化态的氧化性较强。

例如： $\text{HClO} > \text{HClO}_2 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_4$

$\text{HNO}_2 > \text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{SO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$ 。

能量角度：还原过程中氧化态愈高的含氧酸，需要断裂的 R-O 键愈多，酸根较稳定之故。

10.4.4 水解性

盐的水解：



离子的极化能力强到足以使水分子中的 O-H 键断裂，则阳离子夺取水分子中的 OH⁻而释放出 H⁺或者阴离子夺取水分子中的 H⁺而释放出 OH⁻，从而破坏水的解离平衡，这个过程即为盐的水解。

盐中的阴、阳离子不一定都能发生水解作用，也可能二者都发生水解作用，盐的水解程度于阴、阳离子的离子势有关。

人们找出 $\text{p}K_h$ 与 Z^2/r 有关系，前者为水解常数的负对数，后者表示离子极化能力。水解性随 Z^2/r 增大而增大。 $\text{p}K_h$ 值越小，离子的水解程度越大。

含氧酸根离子	离子电荷数 (Z)	离子半径(r) nm	离子势 (Z^2/r)	水解程度
	2	0.244	16.4	微不足道
	1	0.226	4.4	微不足道
	1	0.165	6.1	微不足道
	2	0.164	24.4	显著
	3	0.238	37.8	显著
	2	—		显著

表 1 P 区无机含氧酸根离子的水解能力与阴离子的离子势

阴离子电荷数越高，离子半径越小，离子势越大，极化能力越强，水解程度

越显著。

(三) 课堂小结

通过本章对非金属单质结构特点，金属和非金属单质的化学性质；无机含氧酸的结构特点和酸性强弱变化规律；无机含氧酸盐的溶解性、热稳定性、氧化还原性的规律的学习。大家能够结合所学过的无机化学的基本概念和基本原理（化学热力学、化学动力学、化学平衡及化学反应速率、分子结构），根据元素原子结构的特点及其在周期表中的位置，很好的理解和掌握本章的重难点问题。

六、思考与练习

1、整理本章所学习的内容

2、习题（超星学习平台：《元素化学引论和习题课（一）》作业）

七、阅读文献

1.《无机化学》（大连理工，高教出版社，第五版）第一章，

2.《无机化学》（下册）第四版（北京师范大学、华中师范大学、南京师范大学无机化学教研室编，高等教育出版社，2002）第十八章，p602-630；第十九章 p630-645。

3.《无机化学》（下册）（吉林大学、武汉大学、南开大学编，高等教育出版社，2004）第二十三章，p715-730

八、教学反思与改进

本章在学习各族元素之前的一个系统学习，对非金属单质结构特点，金属和非金属单质的化学性质；无机含氧酸的结构特点和酸性强弱变化规律；无机含氧酸盐的溶解性、热稳定性、氧化还原性的规律的学习。本章条理性太强，属于总结规律型知识，学生掌握难度较大。

第十一章 氢和稀有气体

一、教学目标

了解氢在周期表中的位置；

掌握氢的性质和用途，了解氢气的主要制备方法；

了解稀有气体重要性质、用途；

了解和掌握稀有气体化合物的空间构型。

二、教学重难点

价层电子对互斥理论及其应用；

氢的物理和化学性质。

三、教学时数

2 学时

四、教学资源与工具

多媒体课件辅以板书

五、教学过程

(一) 创设情境，导入新课

早在 16 世纪人们就注意到氢的存在，只是当时人们把自然界中存在的能接触到的气态统称为“空气”，因此氢气并没有引起人们的关注。知道 1766 年英国物理学家和化学家卡文迪许用六中方法制出了氢气，并确认此种气体的特性，但受“燃素说”的约束，他不认为这是一种新的气体。1787 年杰出的化学家拉瓦锡将这种可燃空气命名为氢，意即“水之源”的一种元素，符号为 H。氢是宇宙中最丰富的元素，在星际空间大量存在，太阳主要由氢组成。这一章我们主要学习氢及稀有气体的一些性质和规律。

(二) 学习新课

§ 11.1 氢

11.1.1 概述

1、氢在周期表中的位置

																H											He																				
Li Be																B C N O F	Ne																														
Na Mg																Al Si P S Cl	Ar																														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																														
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																														
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112		114		116		118																														
s block		d block										p block																																			
<table border="1"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																	
f block																																															

2、氢的存在

分子氢在地球上的丰度很小（因为它太轻而容易脱离地球引力场）。氢在自然界主要以化合态形式存在，含氢的化合物极其丰富，水、碳氢化合物以及所有的生物组织中都含有氢，在地球上的丰度排在第9位。氢是宇宙中丰度最高的元素，在星际空间中大量存在，太阳主要由氢组成。

★ 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%。

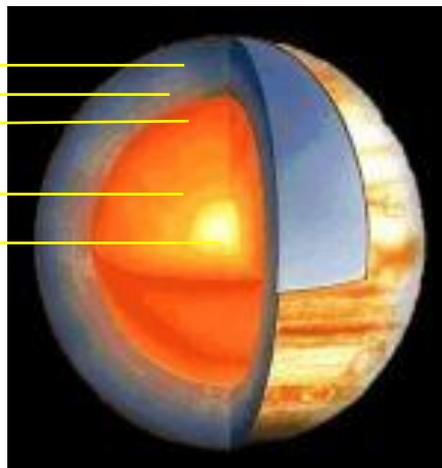
大气层顶

云层顶

液氢

液态金属

岩石核心



3、氢的同位素

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

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

* 氕这个名称只在个别情况下使用，通常直接叫氢；氘有时又叫“重氢”。

同位素效应

一般情况下不同的同位素形成的同型分子表现为极为相似的物理和化学性质，例如 $^{10}\text{BF}_3$ 与 $^{11}\text{BF}_3$ 的键焓、蒸汽压和路易斯酸性几乎相等。然而，质量相对差特大的氢同位素却表现不同，例如：

	H_2	D_2	H_2O	D_2O
标准沸点/ $^{\circ}\text{C}$	-252.8	-249.7	100.00	101.42
平均键焓/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	436.0	443.3	463.5	470.9

4、氢的物理性质

氢是最轻的气体，无色、无臭、无味，几乎不溶于水。比空气轻 14.38 倍，具有很大的扩散速率和导热性。

H_2 的熔点是 14.0K (-259.23°C)，在 14.0K 条件下，是雪花状固体。在 -20 K 左右，2—3 个大气压条件下，氢单质会变为具有金属状物质。 H_2 的沸点是 20.4 K (-252.77°C)，将氢冷却到 20 K 时，气态氢可被液化。

氢气球可携带仪器作高空探测，也可携带干冰、碘化银等试剂进行人工降雨。

液氢是重要的高能燃料，是美国宇宙航天飞机和我国“长征”三号火箭所用燃料。液态氢是超低温制冷剂，可以把除氮以外的其他气体冷却转变为固体。

11.1.2 氢的化学性质和氢化物

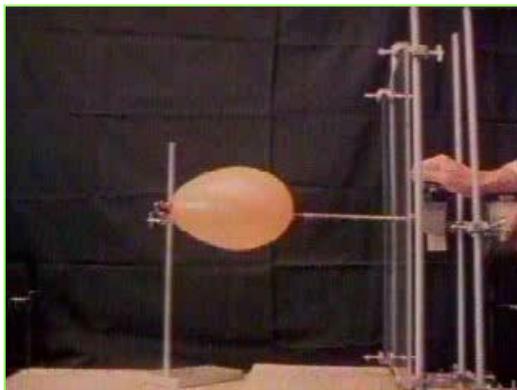
1、化学性质

(1)、常温下氢气不活泼。



H—H 键能比一般单键大,相当于双键.

*黑暗中与氟反应。



氟气与氢气的反应

常温下不与其他卤素或氧反应。

(2)高温下是一种非常好的还原剂。

①空气或氧气中燃烧，可得到温度近 3000 °C 的氢氧焰：切割、焊接金属，合成宝石：如红宝石

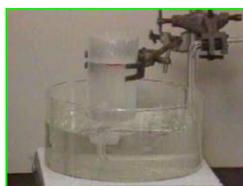
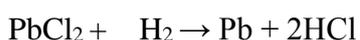
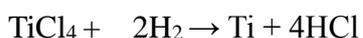
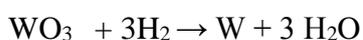
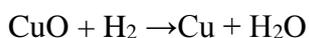
②高温下与卤素、N₂ 的非金属反应：



③高温下与活泼金属反应，生成金属氢化物：



④ 高温下还原金属氧化物或金属卤化物，制备纯金属。



氢气爆鸣



氢气还原氧化铜

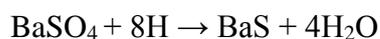
(3)有机化学中的加氢反应和还原反应

广泛应用于将植物油通过加氢反应，由液体变为固体，生产人造黄油。也用于把硝基苯还原成苯胺（印染工业），把苯还原成环己烷（生产尼龙-66 的原料）。在催化剂作用下氢同 CO 反应生成甲醇等等。

(4)原子氢

原子氢比 H₂ 具有更强的还原性，H 的燃烧温度：

T = 4000K，与锆、锡、砷、铈、硫直接作用，还有：

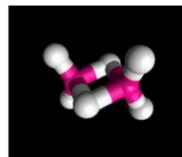


2、氢在化学反应中的几种成键情况

① 离子键:氢原子获得 1 个电子成质子 H⁻，与电负性小的活泼金属 Na, K, Ca 等氢化物时形成离子键。

- ② 共价键:非极性共价键 H_2 和极性共价键 H_2O 、 NH_3
- ③ 其它键型:金属型氢化物某些金属氢化物的晶格空隙中(非整比化合物, 如 $PbH_{0.8}$);氢桥键(如硼氢化合物);氢键(大多数含有 F, N, O, H 体系化合物)

● 缺电子氢化物, 如 B_2H_6 中心原子 B 未满足 8 电子构型。
(P588)



3、氢化物

氢的大多数二元化合物可分为三类: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)。但界限也不十分明确。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。

二元氢化合物在周期表中的分布

																				18/VIII
	1	2												13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII		He
2	Li	Be												B	C	N	O	F		Ne
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	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	

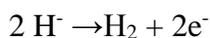
 似盐型	 金属型	 中间型	 分子型	 未知
---	---	---	---	---

(1) 离子型氢化物

在周期表中, 活泼性最强的碱金属和碱土金属能够与氢在较高的温度下直接化合, 氢获得一个电子成为 H^- 离子, 生成离子型氢化物。

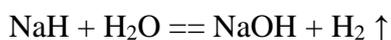
物理性质

离子型氢化物不溶于非水溶剂, 但能溶解在熔融的碱金属卤化物中。离子型氢化物熔化时能导电, 并在阳极上放出氢气, 这一事实证明了离子型氢化物都含有负氢离子。



化学性质

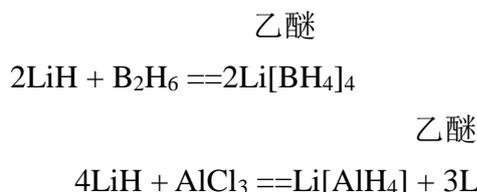
(1)离子型氢化物都具有很高的反应活性, 与水发生激烈的反应, 放出氢气:



H⁻容易变形，都是强还原剂。

利用这种性质可以在实验室用来除去有机溶剂或惰性气体(如 N₂,Ar)中的微量水。但是，溶剂中的大量水不能采用这种方法脱除，因强放热反应会使产生的 H₂ 燃烧。

(2)离子型氢化物在非水溶剂中能与一些缺电子化合物(如 B³⁺、Al³⁺、Ga³⁺)结合成配位氢化物，例如：



这类复合氢化物被广泛用于有机或无机合成中作为还原剂或氢化剂。

小结：H⁻表现出强还原性、不稳定性和强碱性。

(2) 金属型氢化物

d 区或过渡金属的钪族、钛族、钒族以及铬、镍、钯、镧系和铀系的所有元素，还有 s 区的 Be 和 Mg，与氢生成确定的二元氢化物。它们被称为金属型或过渡型氢化物。

过渡型氢化物基本上保留着金属的外观特征，有金属光泽，具有导电性，它们的导电性随氢含量的改变而改变。这些氢化物还表现有其它金属性如磁性，都具有强还原性等等。所以这些氢化物又叫做“金属型”氢化物。

从组成上看，金属型氢化物有的是整比化合物，如 CrH₂、NiH，有的是非整比化合物，如 VH_{0.56}、TaH_{0.76}、ZrH_{1.75} 等。

1 体积金属 Pd 可吸收 900 体积 H₂，减压或加热可使其分解，利用这个性质可以制备高纯氢，也可作可逆储氢材料。

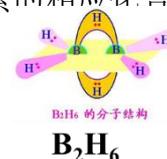
(3) 共价型氢化物 (分子型氢化物)

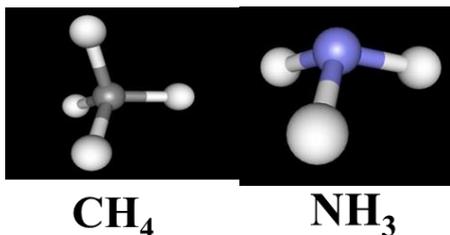
氢与 p 区元素(稀有气体、铟、铊除外)形成二元分子化合物，包括人们熟悉的第 2 周期化合物(CH₄、NH₃、H₂O、HF) 和各族中较重元素的相应化合物。它们以其分子能够独立存在为特征。

① 存在形式:

根据它们结构中电子数和键数的差异，分三种存在形式

- 缺电子氢化物：如 B₂H₆ 中心原子 B 未满足 8 电子构型。
- 满电子氢化物：如 CH₄，中心原子价电子全部参与成键。
- 富电子氢化物：第 V、VI、VIIA 族的氢化物都属于富电子氢化物。如 NH₃，中心原子成键后有剩余未成键的孤电子对。





11.1.3 制备 (每年估计达 $500 \times 10^9 \text{m}^3$)

(1) 实验室方法

化学法



实验室制氢气中杂质来源与除去方法

H₂S 锌中含微量 ZnS	$\text{H}_2\text{S} + \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbS} + 2\text{H}_3\text{O}^+$
AsH₃ 锌和硫酸中含微量 As	$\text{AsH}_3 + 3\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Ag} + \text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$
SO₂ 锌还原 H₂SO₄ 产生	$\text{SO}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

电解法

电解 20% NaOH 或 15% KOH 水溶液，耗能大，效率也只 32%



(2) 工业生产方法

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

水蒸气转化法



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。

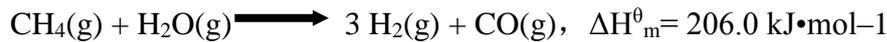
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ 就是水煤气，可做工业燃料，使用时不必分离。但若为了制氢，必须分离出 CO。

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



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：



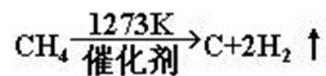
要反应得以进行，则需供给热量，如添加空气或氧气燃烧：



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。

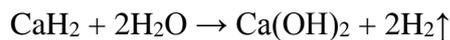
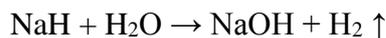
烃类裂解法

在美国和其它天然气丰富的国家里，采用烃类裂解的方法制取氢。



其它烃类如石脑油和紫油也可以用作氢原料。

盐型氢化物与水反应制氢



硅与碱反应制氢

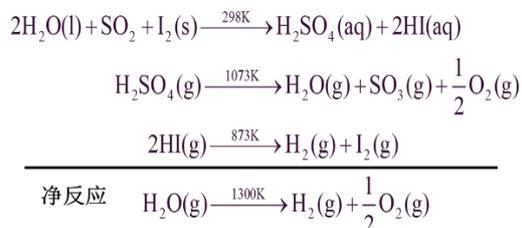
可以利用硅的两性，令其与碱反应制备氢气：



生物分解水制氢

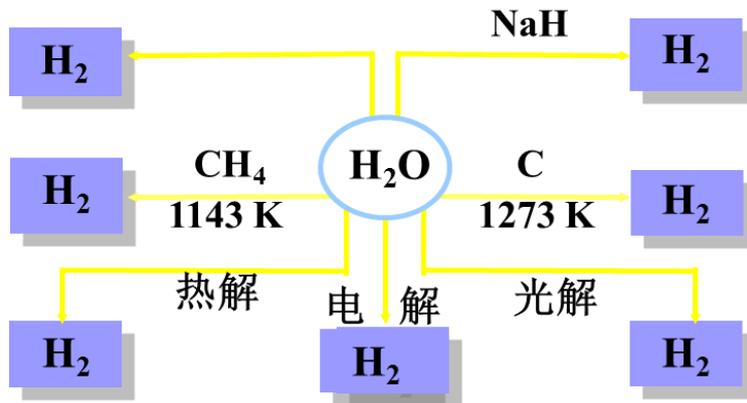
生物体分解水不需要电和高温，科学家们试图修改光合作用的过程来完成这一技术。小规模实验已成功。

热化学循环法



加热(383—423K)加压(1013—3039kPa)，效率可提高到 90% 以上。

氢气的制备

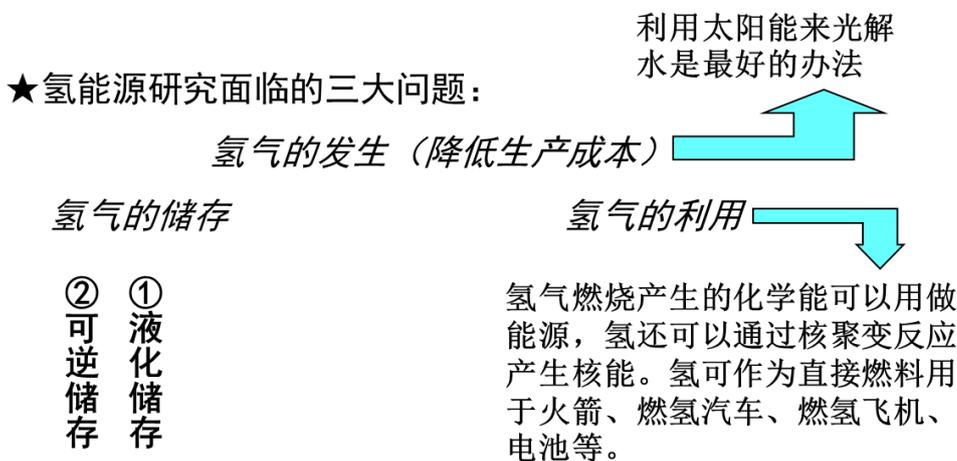


氢能源—21 世纪的清洁能源

★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 1800 m³ 的液态氢
中国已研制成功了一种氢能汽车，它使用储氢材料 90 千克，可行驶 40 千米，时速超过 50 千米。

★氢气和电力一样，是一种二级能源，因为要取得氢气必须用一种来自一级能源如石油、煤炭、太阳能或原子能取得的能量，并把这种能量转化为电能，再用电解或其它方法分解水而产生氢气。



氩 Ar

早在 1785 年，英国著名科学家卡文迪什（Cavendish H,1731-1810）在研究空气组成时，发现一个奇怪的现象。当时人们已经知道空气中含有氮、氧、二氧化碳等，卡文迪什把空气中的这些成分除尽后，发现还残留少量气体，这个现象当时并没有引起化学家们应有的重视。谁也没有想到，就在这少量气体里竟藏着一个化学元素家族。

100 多年后，英国物理学家瑞利 (Rayleigh J W S,1842-1919) 在研究氮气时发现从氮的化合物中分离出来的氮气每升重 1.2508g，而从空气中分离出来的氮气在相同情况下每升重 1.2572g，这 0.0064g 的微小差别引起了瑞利的注意。他与化学家莱姆赛合作，把空气中的氮气和氧气除去，用光谱分析鉴定剩余气体，终于在 1894 年发现了氩。由于氩和许多试剂都不发生反应，极不活泼，故被命名为 Argon，即“不活泼”之意。中译名为氩，化学符号为 Ar。

氦 He

早在 1868 年，法国天文学家简森(Janssen P J C,1824-1907)在观察日全蚀时，就曾在太阳光谱上观察到一条黄线 D，这和早已知道的钠光谱的 D1 和 D2 两条线不相同。当时天文学家认为这条线只有太阳才有，并且还认为是一种金属元素。所以洛克耶尔把这个元素取名为 Helium，这是由两个字拼起来的，helio 是希腊文太阳神的意思，后缀-ium 是指金属元素而言。中译名为氦。

1895 年，莱姆赛和另一位英国化学家特拉弗斯(Travers M W,1872-1961)合作，在用硫酸处理沥青铀矿时，产生一种不活泼的气体，用光谱鉴定为氦，证实了氦元素也是一种稀有气体，这种元素地球上也有，并且是非金属元素。

随后在 1898 年，莱姆赛等人相继在液体空气中分离得到了氦、氖、氩。

1900 年，道恩在某些放射性矿物中发现了氡。

至此，氦、氖、氩、氪、氙、氡六种稀有气体作为一个家族全被发现了，它们占据了元素周期表零族的位置。这个位置相当特殊，在它前面是电负性最强的非金属元素，在它后面是电负性最小的金属活泼性最强的金属元素。由于这六种气体元素的化学惰性，很久以来，它们被称为“惰性气体”。

人类的认识是永无止境的，经过实践的检验，理论的相对真理性会得到发展和完善。1962 年，在加拿大工作的英国青年化学家巴特列特(Bartlett N,1932~)首先合成出第一个惰性气体的化合物——六氟合铂酸氙 $Xe[PtF_6]$ ，动摇了长期禁锢人们思想。“惰性气体”也随之改名“稀有气体”。

2、分离:

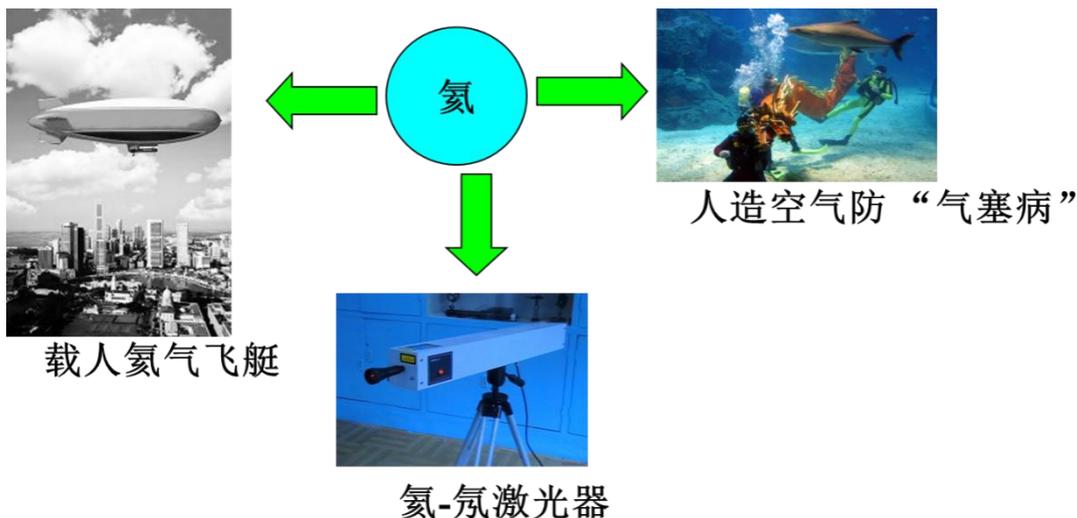
熔沸点不同,可利用液化空气,除去 N_2 、 CO_2 、 H_2O 后,剩下以 Ar 为主的稀有气体.

常用低温分馏或低温选择性吸附的方法分离混合稀有气体.

3、稀有气体的基本性质

名称 性质	氦	氖	氩	氪	氙	氡
元素符号	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
原子序数	2	10	18	36	54	86
原子量	4.003	20.18	39.95	83.80	131.3	222.0
价电子层结构	1s ²	2s ² p ⁶	3s ² p ⁶	4s ² p ⁶	5s ² p ⁶	6s ² p ⁶
原子半径 (pm)	93	112	154	169	160	220
第一电离势 (kJ/mol)	2372	2081	1521	1351	1170	1037
蒸发热 (kJ/mol)	0.09	1.8	6.3	9.7	13.7	18.0
熔点 (K)	0.95	24.48	83.95	116.55	161.15	202.15
沸点 (K)	4.25	27.25	87.45	120.25	166.05	208.15
在水中的溶解度 (cm ³ /dm ³)	8.8	10.4	33.6	62.6	123	222
在大气中的丰度	5.2 × 10 ⁻⁶	1.8 × 10 ⁻⁵	9 × 10 ⁻³	1.1 × 10 ⁻⁵	8.7 × 10 ⁻⁸	-----

4、稀有气体的主要用途



Kr: 用氪来填充白炽灯，可以节能 10%，氩和氪的混合气广泛用于充填荧光灯。

Xe: Xe—O₂ 深度麻醉剂，氙能溶于细胞质的油脂里，引起细胞的麻醉和膨胀，从而使神经末梢作用暂时停止。人们曾试用 80% 氙气和 20% 氧气组成的混合气体，作为无副作用的麻醉剂。制造高压“人造小太阳”，用于特殊光源的制造，譬如摄影家所使用的高速电子闪光灯。在缺乏照明的情况下，氙电子结构的高度挥发性使氙气产生出一道一瞬即逝而强烈的光芒，从而使胶卷可以正常曝光。

氖和氩

氖和氩还用在霓虹灯里。霓虹灯是在细长的玻璃管里，充入稀薄的气体，电极装在管子的两端，放电时产生有色光。灯光的颜色跟灯管内填充气体种类和气压有关，跟玻璃管的颜色也有关(见表)。

灯色	气体	玻璃管的颜色
大红	氙	无
深红	氙	淡红
金黄	氙	淡红
蓝	体积分数：氙80%、氙20%	淡蓝
绿	体积分数：氙80%、氙20%	淡黄
紫	体积分数：氙50%、氙50%	无

11.2.3 稀有气体化合物

成键特征

外电子层为 2e 或 8e 个电子；电子亲和能 ~ 0 ，电离能大；稳定，不易发生化学反应；

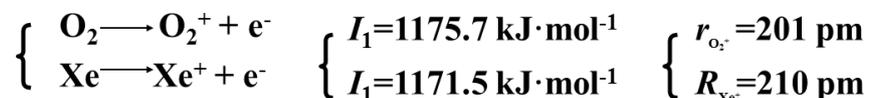
单原子状态存在(色散力);稀有气体化合物主要是共价键。

(1) 稀有气体化学引人注目的第二次大发现

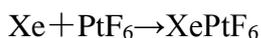
1962 年 3 月 32 日下午 6 时 45 分 Bartlett N 第一个观察到 “惰性气体”

元素的化学行为： XePtF_6 橙黄色固体生成！

思路：刚刚制备出新化合物： $\text{O}_2(\text{g}) + \text{PtF}_6(\text{s}) = \text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^- (\text{s})$



巴特列特根据以上推论，仿照合成 O_2PtF_6 的方法，将 PtF_6 的蒸气与等摩尔的氙混合，在室温下竟然轻而易举地得到了一种橙黄色固体 XePtF_6 ：



该化合物在室温下稳定，其蒸气压很低。它不溶于非极性溶剂四氯化碳，这说明它可能是离子型化合物。它在真空中加热可以升华，遇水则迅速水解，并逸出气体：



同年 8 月，柯拉森 (H. H. Classen) 在加热加压的情况下，以 1：5 体积比混合氙与氟时，直接得到了 XeF_4 ，年底又制得了 XeF_2 和 XeF_6 。氙的氟化物的直接合成成功，更加激发了化学家合成稀有气体化合物的热情。

同年 8 月，柯拉森 (H. H. Classen) 在加热加压的情况下，以 1：5 体积比混合氙与氟时，直接得到了 XeF_4 ，年底又制得了 XeF_2 和 XeF_6 。氙的氟化物的直接合成成功，更加激发了化学家合成稀有气体化合物的热情。

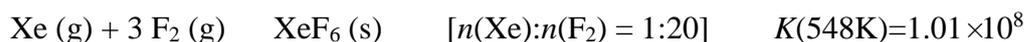
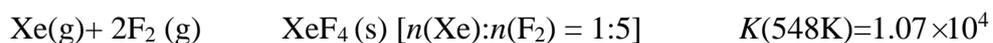
Xe 是稀有气体中最活泼的元素，电离能最小。只有电离能较小的 Xe 和 Kr 才能

与电负性很大的典型非金属氟及氧化合。目前研究较多的是氙的化合物，以下主要介绍氙的几种化合物的性质和结构。

1 氙的氟化物:

可由元素之间的直接化合反应合成——主要是氙化学

氙的氟化物-----不能用玻璃、石英制品，而用镍容器(以 F₂ 钝化)



F₂ 大过量，并且反应时间较长



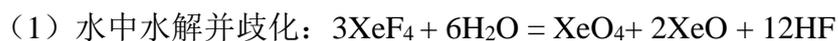
XeO₃ 只可以通过水解反应制得，因为 Xe 和 O₂ 不能直接化合得到 XeO₃



在酸性及中性条件下，反应非常缓慢，因此可以溶解于水中。



水中歧化反应的机理分为两步:

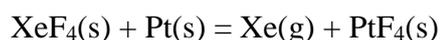


(3) 稀有气体化合物的实际作用

➤ 强氧化剂



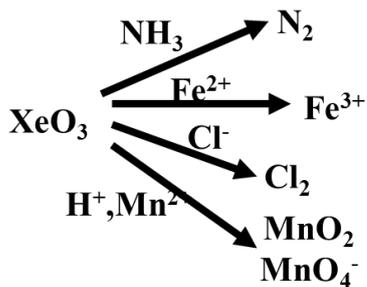
1968 年第一次制得 BrO₄⁻:



✓ 原子能工业中分离放射性 Xe、Kr; XeF₄ 作减速剂; U、Pu、Np 的分离; UF₆ 的生产等.其他如激光, 特殊光学波动、高能燃料和炸药等.

2、氧化氙与高氙酸盐的性质和结构

XeO₃ 易潮解, 易爆炸, 水溶液具有极强的氧化性



高氙酸盐与浓硫酸反应可以得到固体 XeO_4 。

XeO_4 : 很不稳定, 在真空中会升华, 变为具有爆炸性的气态化合物。

氙的化合物, 都是强氧化剂, 一般情况被还原为单质。

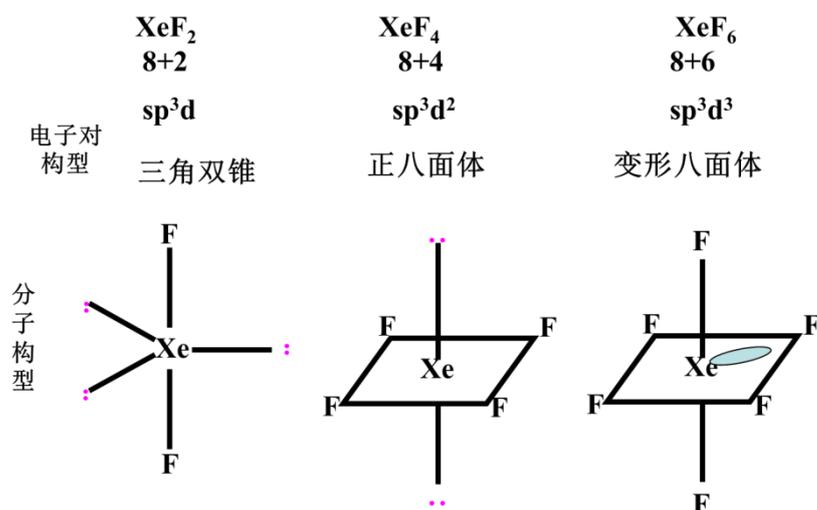


表 1 AB_nL_m 分子的中心原子的价电子对排布方式和分子的几何构型

A 的价电子对数	键对数 n	孤对数 m	分子类型 AB_nL_m	A 的价电子对的排布方式	分子的几何构型	实例
2	2	0	AB_2		直线形	$\text{BeCl}_2, \text{CO}_2$
3	3	0	AB_3		平面三角形	$\text{BF}_3, \text{BCl}_3, \text{S O}_3, \text{CO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-$
3	2	1	AB_2L		V形	$\text{PbCl}_2, \text{SO}_2, \text{O}_3, \text{NO}_2, \text{NO}_2^-$

A的价电子对数	键对数 n	孤对数 m	分子类型 AB_nL_m	A的价电子对的排布方式	分子的几何构型	实例
4	4	0	AB_4		四面体	$CH_4, CCl_4, SiCl_4, NH_4^+, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}$
	3	1	AB_3L		三角锥形	$NH_3, PF_3, AsCl_3, H_3O^+, SO_3^{2-}$
	2	2	AB_2L_2		V形	H_2O, H_2S, SF_2, SCl_2
A的价电子对数	键对数 n	孤对数 m	分子类型 AB_nL_m	A的价电子对的排布方式	分子的几何构型	实例
5	5	0	AB_5		三角双锥形	PF_5, PCl_5, AsF_5
	4	1	AB_4L		变形四面体	$SF_4, TeCl_4$
	3	2	AB_3L_2		T形	ClF_3, BrF_3

A的价电子对数	键对数 n	孤对数 m	分子类型 AB_nL_m	A的价电子对的排布方式	分子的几何构型	实例
6	2	3	AB_2L_3		直线形	XeF_2, I_3^-, IF_2^-
	6	0	AB_6		正八面体	$SF_6, SiF_6^{2-}, AlF_6^{3-}$
	5	1	AB_5L		四角锥形	ClF_5, BrF_5, IF_5
	4	2	AB_4L_2		平面正方形	XeF_4, ICl_4^-

(三) 课堂小结

通过本章对氢的性质和用途，氢气的主要制备方法；稀有气体的重要性质、用途；稀有气体化合物的空间构型的学习。大家能够结合所学过的无机化学的基本概念和基本原理（化学热力学、化学动力学、化学平衡及化学反应速率、分子结构），根据元素原子结构的特点及其在周期表中的位置，很好的理解和掌握本章的重难点问题。

六、思考与练习

- 1、整理本章所学习的内容
- 2、习题（超星学习平台：《氢、稀有气体》作业）

七、阅读文献

1. 《无机化学》（下册）第四版（北京师范大学等编，高等教育出版社，2002）第十三章，p439-452
2. 《无机化学》（下册）（吉林大学等编，高等教育出版社，2004）第十八章，p608-618

八、教学反思与改进

本章对氢的性质和用途，氢气的主要制备方法；稀有气体的重要性质、用途的学习，学习过程中列举了很多生活及生产中的实例，学生学习积极性很高。但对于稀有气体化合物的空间构型的学习存在一定难度，可以考虑借助教具，课堂展示帮助大家学习理解。

第十二章 卤素

一、教学目标

熟悉卤素的通性，卤素单质的制备和性质；

熟悉卤化氢的还原性、酸性、稳定性及其变化规律，卤化氢的制备方法；

掌握卤素的含氧酸的酸性及卤酸盐的稳定性的变化规律；

能够熟练地运用元素电势图、自由能-一氧化态图判断卤素单质及其化合物各氧化态间的转化关系。

二、教学重难点

卤素的含氧酸的酸性及卤酸盐的稳定性的变化规律；

元素电势图、自由能-一氧化态图判断卤素单质及其化合物各氧化态间的转化关系。

三、教学时数

6 学时

四、教学资源与工具

多媒体课件辅以板书

五、教学过程

(一) 创设情境，导入新课

本章将学习元素周期表中的第七主族元素，包括氟、氯、溴、碘和砷五种元素，总称为卤素。其中砷为放射性元素，我们在这里不予讨论。“卤素”在希腊文中是“成盐元素”的意思，这些元素是典型的非金属，因其都能与典型的金属化合生成盐而得名。本章根据元素原子结构的特点及其在周期表中的位置，估计可能表现出的性质，再用实验事实加以验证。

(二) 学习新课

12.1 卤素的通性

12.1.1 卤素的存在

卤素单质具有很高的化学活性，因此在自然界中以稳定的卤化物存在。氟的资源是 CaF_2 （萤石，古代人称之为夜明珠）、冰晶石和磷灰石；氯、溴主要存在于海水和盐湖卤水中；碘是碘酸盐沉积，智利硝石(NaNO_3)含有少量碘酸钠。



萤石 (CaF_2)

冰晶石($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$)

智利硝石(NaNO_3)

12.1.2 卤素原子的物理性质

基本性质	F	Cl	Br	I
价层电子结构	ns^2np^5			
主要氧化数	- I	- I, + I, +III, +V, +VII		
原子半径/pm	64	99	114.2	133.3
X ⁻ 离子半径/pm	133	181	196	220
第一电离能/kJ·mol ⁻¹	1681	1251	1140	1008
第一电子亲和能/kJ·mol ⁻¹	327.9	348.8	324.6	295.3
X ₂ 解离能/kJ·mol	156.9	242.6	193.8	152.6
电负性 (Pauling)	3.98	3.16	2.96	2.66
溶解度/g/100mgH ₂ O	分解水	0.732	3.58	0.029
$\phi^\theta (X_2/X^-)/V$	2.87	1.36	1.08	0.535

从上表可见：

- (1) 卤素是典型的非金属元素；
- (2) 卤素能形成多种氧化态；
- (3) 第一电离能：F > Cl > Br > I；
- (4) 电子亲和能：F < Cl > Br > I；
- (5) X⁻的水合能：F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻。

氟的特性：

1. 主要氧化数: F 无正氧化数
2. 解离能: F-F < Cl-Cl
3. 第一电子亲和能: F < Cl > Br > I
4. 分解水: F₂ 氧化 H₂O
5. 卤化物热力学稳定性: 氟化物最稳定
6. 卤化物配位数: 氟化物最大

原因：

F 电负性最大；

原子半径 r F 最小，价层电子间有较强的排斥力；

$\phi^\theta (F_2/F^-)$ 最大；

12.1.3 卤素的电势图

元素电势图（拉特默尔图）

根据溶液 pH 值的不同，又可以分为两大类： ϕ_A^θ （A 表示酸性溶液）溶液的 pH=0； ϕ_B^θ （B 表示碱性溶液）溶液的 pH=14。

书写某一元素的电势图时,既可以将全部氧化值列出,也可以根据需要列出其中的一部分。

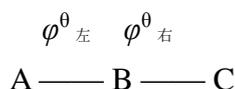
在元素电位图的最右端是还原型物质,如 Br^- ,最左端是氧化型物质,如 BrO_4^- 。中间的物质,相对于右端的物质是氧化型,相对于左端的物质是还原型,例如 Br_2 相对于 Br^- 是氧化型,相对于 BrO^- 是还原型。



元素电势图在主要应用:

1. 判断歧化反应是否能进行

若在下列元素电势图中:



假设 B 能发生歧化反应,那么这两个电对所组成的电池电动势:

$$E^\theta = \varphi^\theta_{\text{正}} - \varphi^\theta_{\text{负}}$$

$$E^\theta = \varphi^\theta_{\text{右}} - \varphi^\theta_{\text{左}} > 0$$

即 $\varphi^\theta_{\text{右}} > \varphi^\theta_{\text{左}}$

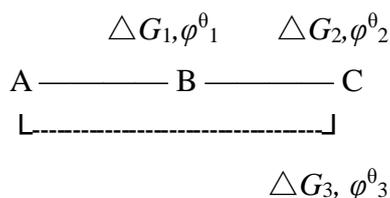
假设 B 不能发生歧化反应,同理:

$$E^\theta = \varphi^\theta_{\text{右}} - \varphi^\theta_{\text{左}} < 0$$

即 $\varphi^\theta_{\text{右}} < \varphi^\theta_{\text{左}}$

2. 计算未知标准电极电势

根据元素电势图可从几个相邻氧化态电对的已知标准电极电势,求算不相邻氧化态电对的未知标准电极电势。



$$\Delta_r G_1 = -n_1 F \varphi_1^\theta$$

$$\Delta_r G_2 = -n_2 F \varphi_2^\theta$$

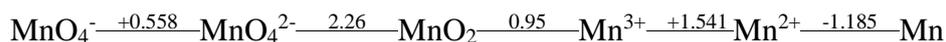
$$\Delta_r G_3 = -n_3 F \varphi_3^\theta$$

$$\Delta_r G_3 = \Delta_r G_1 + \Delta_r G_2$$

$$\text{所以, } \varphi_3^\theta = (n_1 \varphi_1^\theta + n_2 \varphi_2^\theta) / n_3$$

12.1.4 自由能—氧化态图

● 在某 pH 下(一般 pH=0 或 pH=14 两种介质),以某元素各氧化态为横坐标,以其单质分别氧化或还原成各氧化态时的自由能变为纵坐标所作成的图
锰的自由能—氧化态图的制作



● pH=0 介质，单质锰和锰的各种氧化态组成电对

● 计算出各电对的电极电势

● 据 $\Delta_r G^0 = -n\varphi^0 F$ ，求出各电对的 $\Delta_r G^0$

● 确定坐标：

横坐标----氧化数

列表

纵坐标----单质生成各氧化态时的
自由能变 $\Delta_r G^0$

① 单质为氧化型时，纵坐标为上边计算的 $\Delta_r G^0$

② 单质为还原型时，纵坐标为上边计算的 $-\Delta_r G^0$

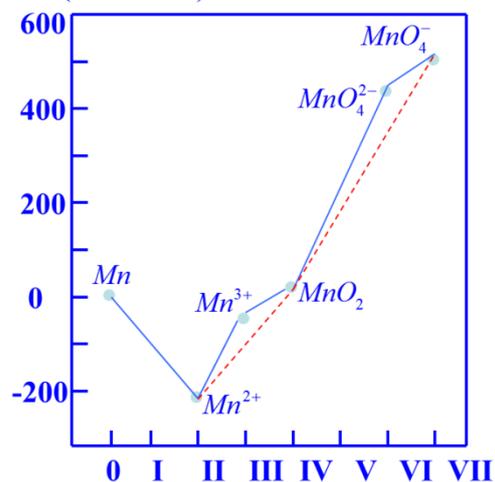
锰为此情况

电对	φ^0 (V)	$\Delta_r G^0$ (kJ·mol ⁻¹)	纵坐标
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1.185	228.7	-228.7
$\text{Mn}^{3+} + 3e = \text{Mn}$	-0.276	79.9	-79.9
$\text{MnO}_2 + 4e = \text{Mn}$	0.0302	-11.65	11.65
$\text{MnO}_4^{2-} + 6e = \text{Mn}$	0.774	-448.1	448.1
$\text{MnO}_4^- + 7e = \text{Mn}$	0.743	-501.9	501.9

● 确定出五个坐标点 (2, -228.7) (3, -79.9) (4, 11.65) (6, 448.1) (7, 501.9)

作出锰的氧化态—吉布斯自由能图

ΔG^0 (kJ·mol⁻¹)



① Mn^{2+} ，最低点 最稳定

② MnO_4^{2-} 和 Mn^{3+} 易歧化

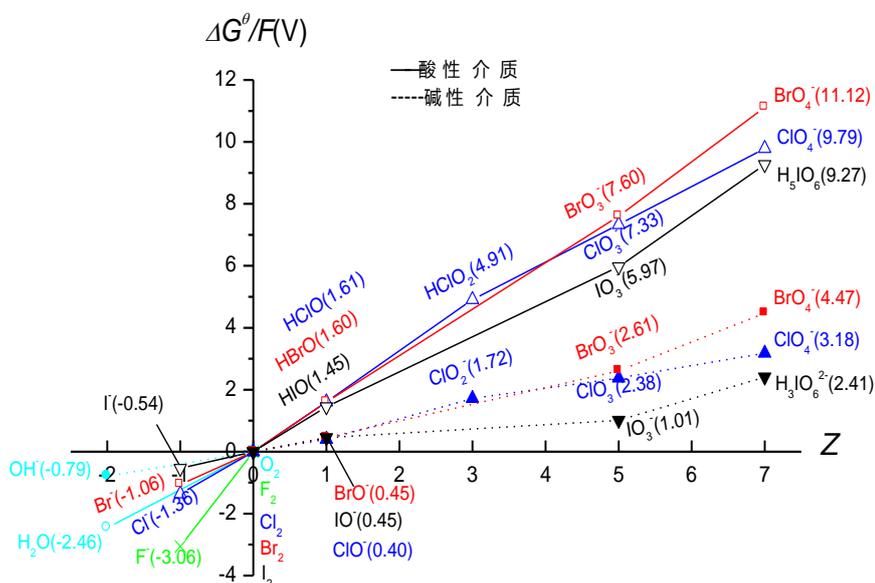
③ 两点连线斜率 $k = \varphi^0 \cdot F$

④ 斜率越大-----

氧化型的氧化性越强

斜率越小-----

还原型的还原性越强



卤素自由能氧化态图

- ① 氯、溴、碘的含氧酸在酸性介质皆为强氧化剂，而在碱性介质中氧化性减弱；
- ② Cl₂, Br₂, I₂, ClO⁻, BrO⁻, IO⁻都不稳定，在碱性介质中易歧化，而 XO₃⁻在碱性介质中稳定不易歧化。

12.2 卤素单质

12.2.1 卤素单质的物理性质

	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
室温聚集态	g	g	l	s
分子间力	小	→		大
b.p./°C	-188	-34.5	59	183
m.p./°C	-220	-101	-7.3	升华
颜色	无色(浅黄)	黄绿	红棕	紫色
共价半径/pm	64	99	114.2	133.3
电负性	3.98	3.16	2.96	2.66
电子亲和能/kJ·mol ⁻¹	327.9	348.8	324.6	295.3

卤素颜色是最引人注意的性质之一！

氟是人体必需的微量元素，是形成强硬的骨骼和预防龋齿所必需的元素。人体所需的氟主要来源于饮水，人饮用水的含氟量以 0.5~1.0mg/dm³ 比较适宜，小于此

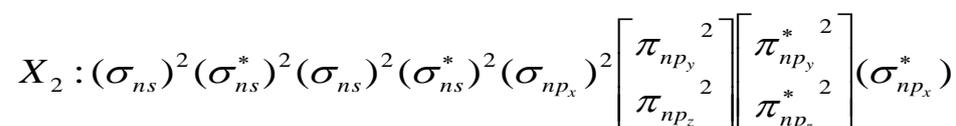
值时，龋齿病发病率高 70%~90%。饮水中含氟量超过 4mg/dm³ 时，人易患氟骨病，骨骼畸形严重威胁人体健康。目前对氟病没有特效疗法，主要办法是降低水中的含氟量，煮沸是一种最简单易行的去氟方法。

氯气具有强烈的窒息气味，有毒！吸入少量时会刺激鼻腔和喉头黏膜，引起胸部疼痛和咳嗽，吸入大量就会窒息死亡。发生氯气中毒时可吸入酒精和乙醚的混合蒸气作为解毒剂。吸入氨水蒸气也有效。Cl₂ 极易液化，如果使之冷却至 239K 或常温时在 0.6MPa 下，氯气就会变成黄绿色油状液体。

溴是唯一在常温下处于液体的非金属元素。它是一种易挥发的红棕色液体。具有刺激性气味。溴蒸气毒性很强，能刺激眼睛和粘膜。液溴能够灼伤皮肤，使用时必须带橡胶手套。溴是游泳池一种最有效的消毒剂，也可用来制造漂白粉和火焰抑止剂，溴化物则可用于镇静剂。

碘在常温下为紫黑色固体，具有毒性，易溶于汽油、乙醇、苯等溶剂，微溶于水，加碘化物可增加碘的溶解度并加快溶解速度。有升华性，加热即升华，蒸汽呈紫红色，但无空气时为深蓝色。碘是所有卤族元素中最安全的，因为氟、氯、溴的毒性、腐蚀性均比碘强，而砷虽毒性比碘弱，但有放射性。但是，碘对人体并不安全，尤其是碘蒸气，会刺激粘膜。即使要补碘，也要用无毒的碘酸盐（如碘酸钾 KIO₃）。所以所有的卤族元素对人体都不安全。

卤素单质的颜色



可见光全吸收—黑色；

完全不吸收，全反射—白色；

各种波长均吸收部分—灰色；

吸收特定波长的光—显示互补色

物质呈现被吸收光的互补色

卤素单质在水中的溶解度

卤素单质都不易溶于水，在水中的溶解度都很低，因为他们都是非极性分子，而水是极性分子，但是在有机溶剂中的溶解度就比较大了。例如碘在四氯化碳中生成紫色溶液。

利用卤素单质在有机溶剂中的易溶性，可以把它们从水溶液中萃取出来。

萃取，是利用物质在两种互不相溶（或微溶）的溶剂中溶解度或分配系数的不同，使溶质物质从一种溶剂内转移到另外一种溶剂中的方法。

例如，由于 CCl₄ 和水互不相溶，卤素 I₂ 在水中的溶解度很小，但在 CCl₄ 中的溶解度很大，利用这一特点可以用 CCl₄ 从水中提取 I₂。

12.2.2 卤素单质的化学性质

1、氧化性——与金属、非金属的反应

卤素原子都有取得一个电子而形成卤素阴离子的强烈趋势：



故卤素单质最突出的化学性质是氧化性。除 I₂ 外，它们均为强氧化剂。

F₂ 是卤素单质中最强的氧化剂。随着 X 原子半径的增大，卤素的氧化能力依次减弱：

卤素单质性质变化：	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
$\varphi(X_2/X^-) / V$ ：	2.87	1.36	1.065	0.535
单质氧化性	F ₂ > Cl ₂ > Br ₂ > I ₂			
X ⁻ 还原性	F ⁻ < Cl ⁻ < Br ⁻ < I ⁻			

卤素与金属的反应

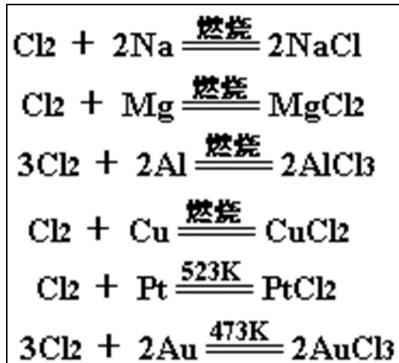
- 氟在低温或高温下都可以和所有的金属直接作用，生成高价氟化物。



- 氟与铜、镍、镁作用时，在金属表面生成薄层金属氟化物而阻止了反应的进行。氟可以贮存在铜、镍、镁或它们的合金制成的合金中。

氯气能与各种金属作用，反应比较剧烈。例如钠、铁、锡、锑、铜等能在氯气中燃烧，甚至连不与氧气反应的银、铂、金也能与氯气直接化合。

氯气在干燥的情况下不与铁作用。干燥的液氯贮存于铁罐或钢瓶中。

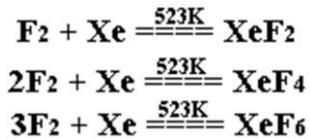


Br₂ I₂ 常温下只能与活泼金属反应。在较高温度下也可与其它金属反应。

卤素 与非金属的反应

氟：

几乎与所有的非金属（氧、氮除外）都能直接化合，甚至在低温下氟仍可以与硫、磷、硅、碳等猛烈反应产生火焰。甚至极不活泼的稀有气体氙 Xe，也能在 523K 与氟发生化学反应生成氟化物。氟在低温和黑暗中即可和氢直接化合，放出大量的热并引起爆炸。

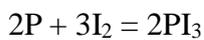
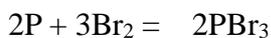


氟与非金属元素的作用通常是剧烈的，这是因为生成的氟化物具有挥发性，它们的生成并不妨碍非金属表面与氟的进一步作用。

氯:能与大多数非金属单质直接化合，反应程度虽不如氟猛烈，但也比较剧烈。

例如:氯能与磷、硫、氟、碘、氢等多种非金属单质作用生成氯化物。

- 能与 Cl_2 反应的单质,在较高温度下也可与 Br_2 I_2 作用,不过反应程度差的多。



卤素单质都能与氢反应:

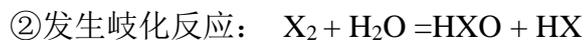


卤素	反应条件	反应速率及程度
F_2	阴冷	爆炸、放出大量热
Cl_2	常温强光照射	缓慢爆炸
Br_2	常温	不如氯,需催化剂
I_2	高温	缓慢,可逆

2、卤素与水的反应



激烈程度: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2$



$$K(\text{Cl}_2) = 4.8 \times 10^{-4}$$

$$K(\text{Br}_2) = 5.0 \times 10^{-9}$$

$$K(\text{I}_2) = 3.0 \times 10^{-13}$$

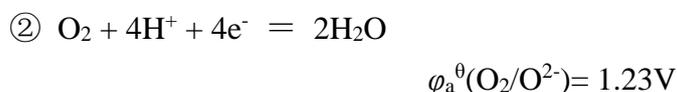
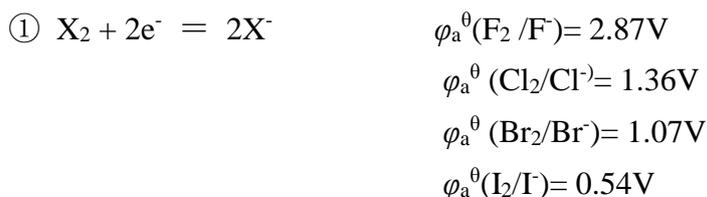
因此: $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$

由于 K 很小,将其水溶液叫“氯水”、“溴水”和“碘水”。

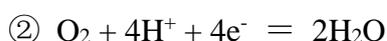
第一类反应:



该反应是由下面两个半反应组成的:

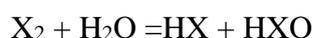


从电极电势值可以看出，卤素单质与水的反应趋势是 $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ 以 pH 为横坐标，标准电极电势为纵坐标作图，就可得到卤素与水反应的 pH 电势图：



半反应②式相应于图中的 b 线。其它四条线相应于半反应①式中的 F 、 Cl 、 Br 和 I 。 b 线的上方代表 O_2 存在区， b 线的下方表示水的稳定区。从图中可以看出， F_2 与水反应的趋势最大， Cl_2 次之，它们在一般酸性溶液中就能发生反应；当水溶液的 $\text{pH} > 3$ 时， Br_2 才能发生反应；水溶液的 $\text{pH} > 12$ 时， I_2 才能发生反应。

第二类反应：歧化反应

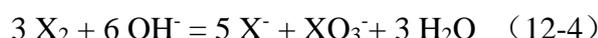
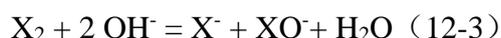


➤ 氟与水不发生歧化反应。

氯与溴对水的反应从热力学角度看可以发生第一类反应，但由于第一类反应的活化能较高而实际上速度很慢，事实上氯与溴对水进行的是第二类反应——歧化反应。

歧化反应进行的程度与溶液的 pH 值有很大关系：

在碱存在下，促进 X_2 在 H_2O 中的溶解，歧化：



Cl_2 : 在 20°C 时只有前一反应进行， 70°C 时后一反应才进行得很快；

Br_2 : 在 20°C 时两个反应都进行很快， 0°C 时后一反应才较缓慢；

I_2 : 在 0°C 时后一反应也进行得很快，所以 I_2 与碱反应只能得到碘酸盐。

F 与其它卤素的不同处：

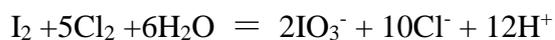
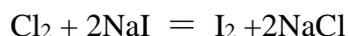
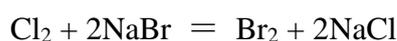
- ① 与水反应放出 O_2
- ② 与碱反应不歧化

I_2 在任何温度下按 12-4 进行， Cl_2 和 Br_2 需要温度按 12-4 进行

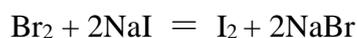
3、卤素间的置换反应

卤素单质都是氧化剂。

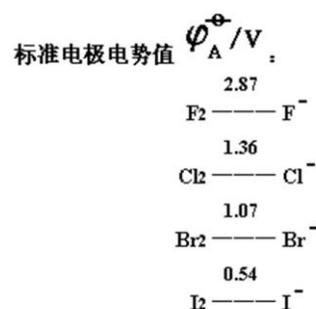
氯气能氧化溴离子和碘离子成为单质:



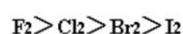
溴能氧化碘离子成为碘单质。



卤素的电势图



卤素单质的氧化能力:



卤离子的还原能力:



12.2.3 卤素的制备和用途

卤素在自然界中主要以氧化数为-1的卤化物存在。制备卤素单质都是用氧化其相应卤化物的方法。

工业制备方法

F₂ 电解法

Cl₂ 电解法 化学法

Br₂ 化学法

I₂ 化学法

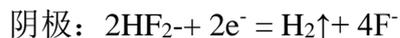
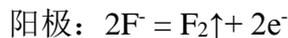
1、氟的制备

单质氟是最活泼的非金属，氟是最强的氧化剂。从1768年发现HF以后，直到1886年得到F₂历时118年。这期间很多科学家进行了长期不懈的艰苦工作，不少科学家损坏了健康，甚至献出了生命。单质氟的制取可谓是化学元素发现史

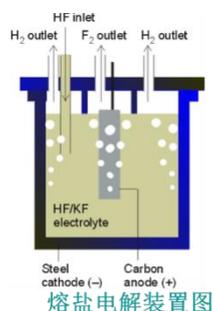
上一段悲壮的历程。

1886年莫桑(Moissan)采用溶有少量KF的HF液体做电解液,电解槽和电极用Pt-In合金,U形管中装有NaF吸收HF:

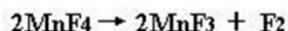
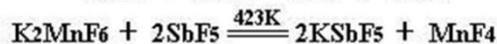
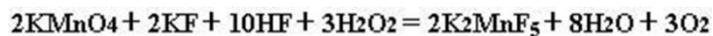
现代工业上大规模制取氟是用三份氟化钾KHF₂和两份无水氟化氢HF(含水量低于0.02%)的混合物为电解质,用铜制的容器作电解槽,槽身作阴极,石墨作阳极,在373K左右进行电解。



电解过程中要不断添加无水HF液体。



实验室中用化学方法制备单质氟是以HF、KF、SbCl₅和KMnO₄为原料,首先分别制备出K₂MnF₆和SbF₅,再以K₂MnF₆和SbF₅为原料制备MnF₄,MnF₄不稳定,可分解放出F₂:

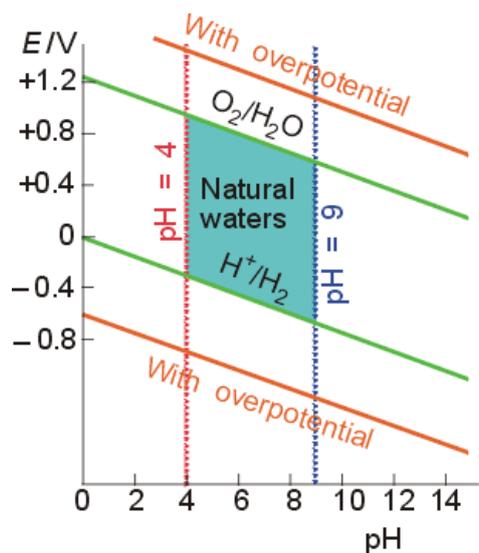


实验室中,可用含氟化合物的分解反应制取少量的氟:



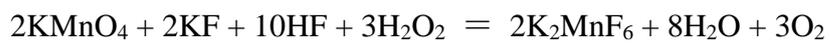
氟的生产为什么不能用水溶液电解质?

这是因为电对O₂/H₂O的标准电极电势($\varphi^0 = +1.23V$)比F₂/F⁻($\varphi^0 = +2.87V$)要低得多,H₂O要先于F⁻被氧化,而得不到F₂.这就好比电解NaOH水溶液得不到金属Na一样.

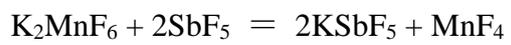


实验室制法

实验室中用化学方法制备单质氟是以 HF、KF、SbCl₅ 和 KMnO₄ 为原料，首先分别制备出 K₂MnF₆ 和 SbF₅，再以 K₂MnF₆ 和 SbF₅ 为原料制备 MnF₄，MnF₄ 不稳定，可分解放出 F₂：

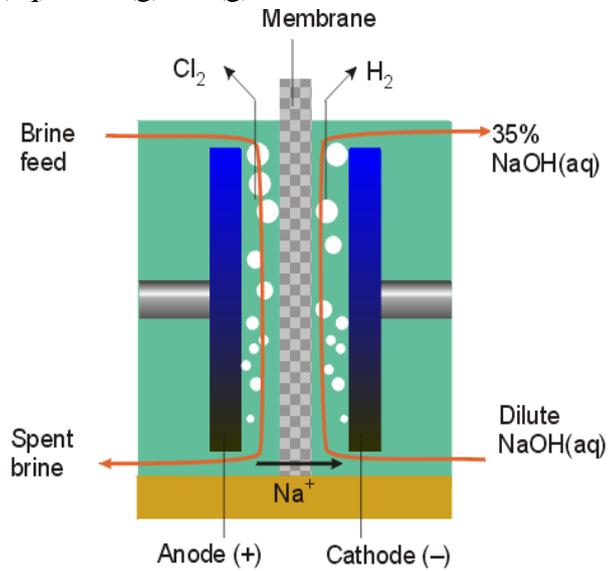
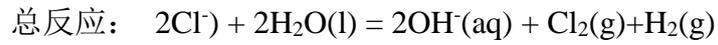
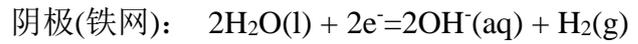


423K



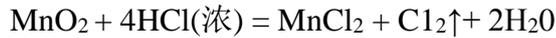
2、氯的制备

工业制法：利用离子交换膜法电解 NaCl 水溶液生产 Cl₂



隔开阳极室和阴极室之间的薄膜是一种带有支链(支链上有磺酸基或羧酸基或羧基)的聚全氟乙烯骨架高分子离子交换膜,它允许 Na^+ 由阳极室迁移至阴极室以保持电解过程中两室的电荷平衡,而不让 OH^- 按相反方向流向阳极室,使得整个电解过程得以进行.

实验室制法:



将 Cl_2 通过水、硫酸、氯化钙和五氧化二磷纯化。

在标准状态下,由于 $\varphi^\ominus(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.224\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358\text{V}$, $E^\ominus < 0$, 该反应不能进行,但浓盐酸提供的 H^+ 、 Cl^- 浓度很大,随着 $[\text{H}^+]$ 增大, $\varphi^\ominus(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$ 变大,随着 $[\text{Cl}^-]$ 增大, $(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 变小,从而使 $E > 0$, 反应可以进行。

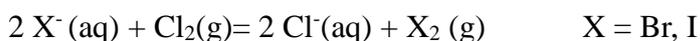
氟、氯的用途

在原子能工业上,氟有着重要的用途:人们用氟从铀矿中提取铀-235,因为铀和氟的化合物六氟化铀 UF_6 具有挥发性,用分馏法可以把它和其它杂质分开,以得到十分纯净的铀。大量的氟用于制备氟的有机化合物,如氟利昂-12 (CCl_2F_2) 用作制冷剂, CCl_3F 用作杀虫剂, CBr_2F_2 用作高效灭火剂等等。液态的氟还是火箭、导弹和发射人造卫星方面所用的高能燃料氧化剂。由于氟的用途广泛,需求量大,因此以各种形式排入大气层的氟化物逐年增加。氟化物破坏地球的臭氧层,已经使地球的臭氧层出现了一个大洞,而臭氧层是保护地球免遭紫外线辐射的,氟造成的环境污染已经引起了人们极大的注意,氟的回收利用以及氟的代用品的研制,已经是一项十分重要的任务。

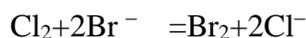
Cl_2 是最重要的化学工业品之一,全世界年生产力约为 4×10^7 t. 氯产量还是一个国家(或一个地区)化学工业能力的标志. 氯是一种重要的工业原料。主要用于合成盐酸、聚氯乙烯、漂白粉、农药、有机溶剂、化学试剂等,氯也用于自来水消毒,但近年来逐渐改用臭氧或二氧化氯作消毒剂,因为发现氯能与水中所含的有机烃形成致癌的卤代烃。由于包括生态原因在内的诸多原因,氯在塑料、纸浆漂白等领域逐渐被其他化学品所代替。

3、 溴的制备

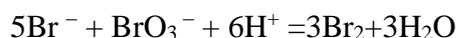
➤ 工业制法: 化学法氧化海水中的 Br^- 和 I^- 可以制得 Br_2 和 I_2 , 通常用 Cl_2 作氧化剂, 得到的 Br_2 和 I_2 用空气从溶液中驱出:



工业上从海水中提取溴时,首先通氯气于 pH 为 3.5 左右晒盐后留下苦卤(富含 Br^- 离子)中置换出 Br_2 。然后用空气把 Br_2 吹出,再用 Na_2CO_3 溶液吸收,即得较浓的 NaBr 和 NaBrO_3 溶液,与空气分离:



将溶液浓缩后用硫酸酸化得到液溴：

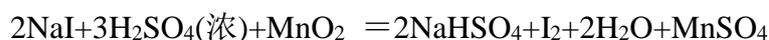
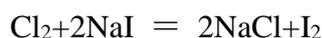


➤ 实验室制法：



四、 碘的制备

①实验室制法



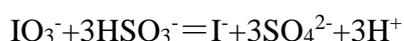
第一反应式是自海藻灰中提取碘的主要反应。

② 工业制法

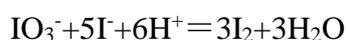
用亚硫酸氢钠还原智利硝石（ NaNO_3 ）所含少量的碘酸钠（ NaIO_3 ）离子制得 I_2 。



实际的做法：



再将所得的酸性碘化物溶液与适量的碘酸盐溶液作用：



溴、碘的用途

溴的世界年产量仅为氯的百分之一(约 4×10^5 t)，而碘的世界年产量仅约万余吨。由溴制造的有机化学产品用做燃料添加剂($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$)、阻燃剂、灭火剂、吸入性麻醉剂和染料。溴用于染料、感光材料、药剂、农药、无机溴化物和溴酸盐的制备，也用于军事上制造催泪性毒剂。碘和碘化钾的酒精溶液(碘酒)在医药上用作消毒剂，碘仿(CHI_3)用作防腐剂。碘化物是重要的化学试剂，也用于防治甲状腺肿大，食用加碘盐中加入的是 KIO_3 。碘化银用于制造相底片和人工降雨。

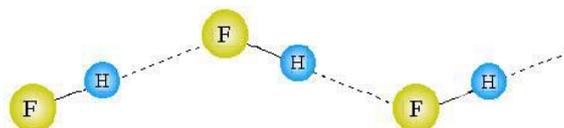
12.3 卤化氢和氢卤酸

12.3.1 卤化氢和氢卤酸的物理性质

性质		HF	HCl	HBr	HI
相对分子质量		20.006	36.461	80.912	127.913
熔点/K		189.61	158.94	186.28	222.36
沸点/K		292.67	188.11	206.43	237.80
生成热/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		-271	-92	-36	+26
在 1273K 时分解分数/%		忽略	0.014	0.5	33
H-X 键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		569.0	431	369	297.1
汽化热/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		30.31	16.12	17.62	19.77
水合热/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		-48.14	-17.58	-20.93	-23.02
溶解度/% (293K, 101kPa)		35.3	42	49	57
氢卤酸表观电离度/% ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 291K)		10	92.6	93.5	95
恒沸溶液 (101kPa)	沸点/K	393	383	399	400
	相对密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.138	1.096	1.482	1.708
	质量分数/%	35.35	20.24	47	57

以卤化氢的某些性质作图，可得到一些有意思的信息：

- ① 卤化氢的某些性质表现出连续变化的趋势；
- ② 卤离子的半径是决定卤化氢性质的重要因素之一；
- ③ 氟化氢的某些性质偏离连续变化的曲线，可用 HF 分子间的氢键作释。



12.3.2 氢卤酸

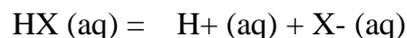
1、性质

① 强酸性:除氢氟酸的稀溶液外，其他三种氢卤酸都是强酸:



为什么氢卤酸酸性强度的次序为: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$?

氢卤酸的酸性强弱与下述电离反应有关:

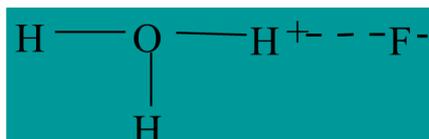


氢卤酸的酸性强弱主要与三个因素有关:

	HF	HCl	HBr	HI
水合热/kJ·mol ⁻¹	-48.14	-17.58	-20.93	-23.02
F电子亲和能/kJ·mol ⁻¹	-327.9	-348.8	-324.6	-295.3
键能/J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	568.6	431.8	365.7	298.7
pKa(实验)	3.2	~7	-9	-10
291K, 0.1mol·dm ⁻³ , 电离度/%	10	92.6	93.5	95.0

HF 酸性最弱是因为:F-的水合热很大, H-F 键能特别大, 电子亲和能意外地小。

F⁻与 H₃O⁺ 通过氢键结合成强度很大的离子对, 即使在无限稀的溶液中, 它的电解度也只有 15%, 而 HX 中 I⁻ 半径最大, 最易受水分子的极化而电离, 因而 HI 是最强的酸。

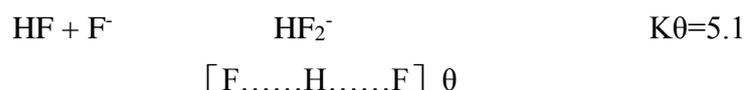


氢卤酸强弱顺序为: HI>HBr>HCl>HF

盐酸与硫酸和硝酸一起被列入工业的“三大酸”。

为什么很浓的 HF 水溶液是强酸?

因为 F⁻ 有很强结合质子的能力, 与未电离的 HF 之间以氢键的方式结合, 生成很稳定的 HF₂⁻:



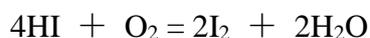
从而有效地降低了溶液中的 F⁻ 浓度, 促使原来存在的 HF + H₂O (H₃O⁺+...F⁻) H₃O⁺ + F⁻ 向右移动, HF 的电离度增大, 因而当 HF 水溶液很浓时 (5~15mol.L⁻¹), 就变成了强酸。

②卤离子的还原性

卤离子的还原能力依次增强:

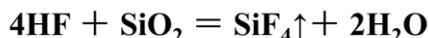


例如: 氢碘酸在常温时即可被空气中的氧气所氧化; 而氢溴酸和氧的反应进行得很慢; 氢氯酸即盐酸不能被氧气所氧化, 但在强氧化剂作用下可以表现出还原性; 而氢氟酸没有还原性。



$4\text{HCl} + \text{O}_2 \neq$ 不反应

氢氟酸的特性：与热二氧化硅或硅酸盐反应生成气态 SiF_4



(用分子析矿物或钢铁中的 SiO_2 含量，用于在玻璃器皿上刻蚀标记和花纹)

氟化氢的世界年产量超过 $1 \times 10^6 \text{t}$ ，它是制备其他无机氟化物（如 AlF_3 , BF_3 , UF_4 ）和有机氟化合物（特别是氯氟烃）的关键化合物， HF 的其他用途还涉及玻璃的刻蚀和抛光，不锈钢材表面清洗和半导体制造等。

2、制备和用途

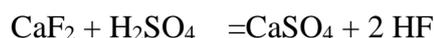
(1) 卤化氢的制备

①单质的直接化合： $\text{H}_2 + \text{X}_2 = 2\text{HX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

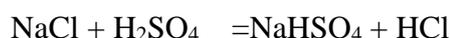
HF 用直接合成法制备吗？

②浓硫酸和卤化物的作用

工业上和实验室制备 HF ：

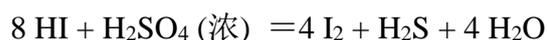
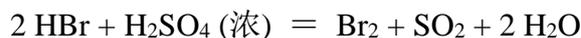


浓 H_2SO_4 与 NaCl 反应制 HCl ：

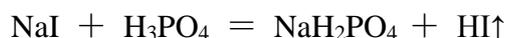
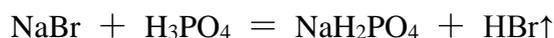


制备 HBr 和 HI 则只能使用非氧化性酸代替 H_2SO_4 。

因为用浓 H_2SO_4 得不到纯的 HBr 和 HI ：



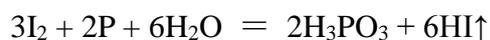
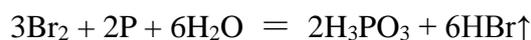
用没有氧化性和挥发性的磷酸来代替浓硫酸，可以得到氢溴酸或氢碘酸：



*思考：*三个试管中分别放置一些 NaCl ， NaBr ， NaI 晶体，再分别加入浓 H_2SO_4 ，试问各有什么现象，用什么方法鉴定？

③非金属卤化物的水解

采用非金属卤化物水解的方法制取 HBr 和 HI ：



12.3.2 卤化物

卤化物：卤素和电负性较小的元素形成的化合物。

离子型卤化物： CsF 、碱金属、碱土金属、

镧系、锕系元素的卤化物

共价型卤化物: AgCl 、 AlCl_3 、 SnCl_4 、

FeCl_3 、 TiCl_4

B、C、Si、N、P 都能与卤素形成共价型卤化物。

性质:

离子型卤化物: 熔沸点较高、能导电

共价型卤化物: 熔沸点较低、易挥发溶于非极性溶剂、
不导电

1、熔点、沸点

(1)金属卤化物:

	NaCl	MgCl_2	AlCl_3	SiCl_4	PCl_5
熔点/K	1074	987	465	205	181
沸点/K	1686	1691	453 (升华)	216	349

规律:

①同一周期: 离子型 \rightarrow 共价型, 熔、沸点依次降低, 导电性下降。

②同一金属的不同卤化物: 离子型 \rightarrow 共价型, 熔、沸点依次降低

	NaF	NaCl	NaBr	NaI
熔点/K	1206	1047	1020	934
沸点/K	1968	1686	1663	1577

特殊: AlF_3 为离子型化合物, 其余卤化铝多为共价型。

	AlF_3	AlCl_3	AlBr_3	AlI_3
熔点/K	1863	465	370	464
沸点/K	1545 (升华)	354(升华)	526 (升华)	655

③同一金属不同氧化值的卤化物: 高氧化值卤化物一般共价性更显著。

	SnCl_2	SnCl_4	PbCl_2	PbCl_4
熔点/K	519	240	774	258
沸点/K	896	387	1223	378(分解)

(2)非金属卤化物

	SiF ₄	SiCl ₄	SiBr ₄	SiI ₄
熔点/K	182.7	204.2	278.2	393.5
沸点/K	187	330.6	427	560.3

非金属卤化物的熔点、沸点都低，递变顺序与典型金属卤化物不同。

2、溶解性和水解性

大多数金属卤化物易溶于水,且溶解度:

氯化物 > 溴化物 > 碘化物。

常见的金属氯化物中只有 AgCl、Hg₂Cl₂、PbCl₂、CuCl 不溶于水。

特殊：氟化物

CaF₂:难溶

氟离子半径特别小，与钙离子之间的吸引力较大，晶格能较大，CaF₂ 难溶。

AgF: 易溶

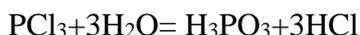
氟离子难变形，Ag⁺与 F⁻之间极化作用不显著，易溶。

大多数金属卤化物遇水发生水解。金属离子的碱性越弱，其水解程度越大。

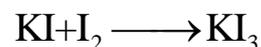
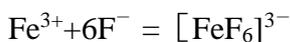
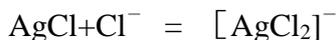


阳离子的水解程度同样与离子的极化能力有关，离子电荷越高，半径越小，极化能力越强，水解程度越显著。

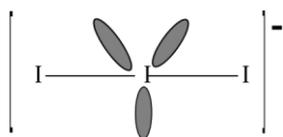
非金属卤化物除 (CCl₄、SF₆) 等少数难溶于水外，大多遇水强烈水解易溶于水 (不可逆)，生成相应的含氧酸盐和氢卤酸。



3、配位性：大多数卤化物易与 X⁻ 加合形成配离子而溶解。



$$\text{V.P.} = \frac{7+1+1+1}{2} = 5$$



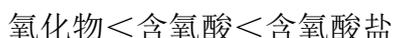
I₃⁻为直线形

多卤化物：卤化物与卤素单质或卤素互化物加合生成

12.3.3 卤素氧化物和含氧酸及其盐

电负性最大的氟元素：化合物中的氧化值总是-1。

其它卤素的电负性可与氧形成氧化物、含氧酸及其盐。这些含氧化合物都具有较强的氧化性。大多都不稳定或比较不稳定，且：



1、卤素的氧化物

除氟外，卤素电负性都比氧小。能形成氧化数为正值的氧化物

氟	氯	溴	碘
OF ₂	Cl ₂ O	Br ₂ O	I ₂ O ₄
O ₂ F ₂	Cl ₂ O ₃	BrO ₂	I ₄ O ₉
O ₄ F ₂	ClO ₂	Br ₃ O ₆	I ₂ O ₅
	Cl ₂ O ₆		
	Cl ₂ O ₇		

卤素的氧化物大多数是不稳定的，受到撞击或光照即可爆炸分解。在已知的卤素氧化物中，碘的氧化物是最稳定的，氯和溴的氧化物在室温下明显分解。高价态的卤素氧化物比低价态的卤素氧化物稳定。

(1) 氟的氧化物

氟的氧化值总是-1

- OF₂ 是无色气体，室温下稳定，不与玻璃起反应，是个强氟化剂，但弱于 F₂ 本身。与金属、硫、磷、卤素剧烈反应生成氟化物和氧化物。
- 制备： $2 \text{NaOH} + 2 \text{F}_2 = 2 \text{NaF} + \text{OF}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- OF₂ 溶于水可得到中性溶液，溶解在 NaOH 溶液中得到 F 和氧气。
- 结构：V 形分子
- 氧原子：sp³ 杂化

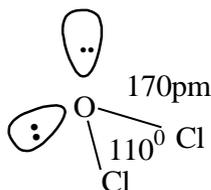
(2) 氯的氧化物：

按 VSEPR 预测

例 1. Cl₂O

O 中心原子价电子对数目 = (6+1+1)/2 = 4 价电子几何分布：四面体（对应“杂化轨道理论” sp³ 杂化）；

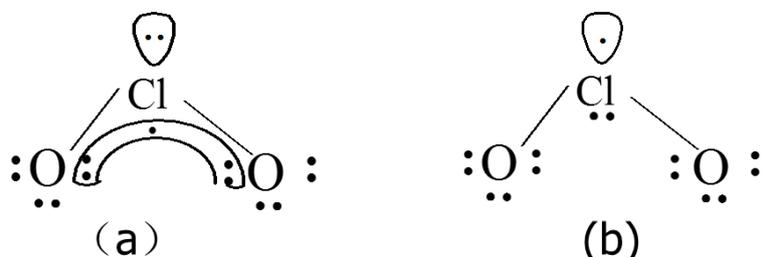
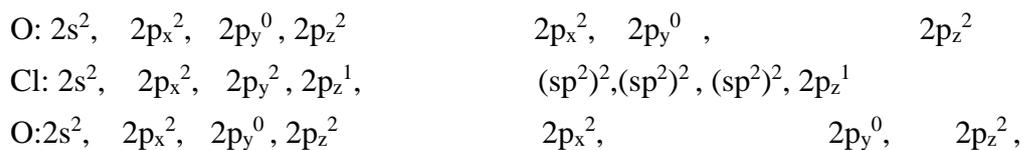
分子几何构型：V 型



例 2. ClO₂Cl 中心原子价电子对数目 = 7/2 = 3.5 → sp²? sp³? 结构确定结合键

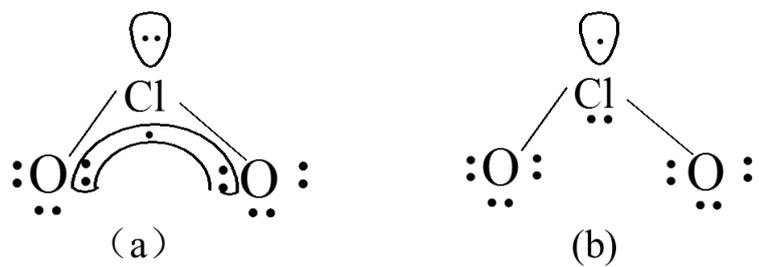
角、键长、磁性、是否双键等分析。

键角 $\angle \text{OCIO} = 116.5^\circ \rightarrow sp^2$, 排除 sp^3 杂化, 应采取 sp^2 杂化



结构 \leftrightarrow 性质. 影响键角因素: 杂化态, 孤对电子, 大 π 键, 电负性。

<p>(a) Cl-O部分双键 不双聚 顺磁</p>	<p>(b) Cl-O单键 双聚 顺磁</p>
---	--



① 键角 $\angle \text{OCIO} = 116.5^\circ \rightarrow sp^2$, 排除 sp^3
 sp^2 两种可能的结构 (a)、(b)

② 实测: Cl-O 键长 149 pm < Cl-O 单键 (170pm)

③ ClO_2 不双聚 \rightarrow 排除(b)构型

④ 顺磁

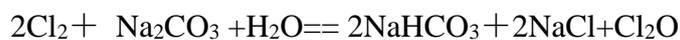
① 一氧化二氯 (Cl_2O)

➤ 制备:

A: 新制 HgO 和 Cl_2 反应 (干燥空气稀释或溶解于 CCl_4 中):



B: Cl_2 与潮湿 Na_2CO_3 反应:



➤ 性质:

A: 有还原剂存在或加热时发生爆炸, 分解为氯气和氧气。

B: 棕黄色气体, 极易溶于水, 生成次氯酸:

➤ 用途: 主要制次氯酸盐, 如用作漂白剂。

②二氧化氯 (ClO₂)

易爆炸 (分压超过 666Pa 时), 通常只在生产现场就地消耗, 甚至要以不活泼气体 (如空气、N₂ 或 CO₂) 将其稀释后使用。

➤ 制备:

A: 工业规模生产 ClO₂:



B: 比较安全的方法, 将经过干燥空气稀释过的氯气通入填有固体亚氯酸盐的柱子内:



C: 安全的方法还有用草酸还原氯酸钠:



➤ 性质:

ClO₂ 气体与碱作用生成亚氯酸盐和氯酸盐, 这是 ClO₂ 的歧化反应, 因此它是亚氯酸和氯酸混合酸的酸酐。



ClO₂ 分子中含有成单电子 (Π₃⁵), 具有顺磁性。含有奇数电子的分子通常具有高的化学活性。所以 ClO₂ 是强氧化剂和氯化剂。

➤ 用途:

ClO₂ 杀菌、漂白能力优于 Cl₂, 且没有臭味生成, ClO₂ 消毒能力是 Cl₂ 的 30 倍。主要用于纸浆、纤维、纺织品的漂白、污水的杀菌和饮用的水净化。

③七氧化二氯 (Cl₂O₇)

在低温 (263K) 下, 将高氯酸 HClO₄ 小心地加入 P₂O₅ 中进行脱水, 然后蒸馏就得到 Cl₂O₇ 液体:



七氧化二氯是一种无色油状液体, 受热或撞击立即爆炸, 是高氯酸的酸酐。

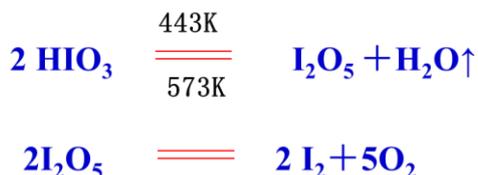
(3) 溴的氧化物: Br₂O、BrO₂ 或 Br₃O₈ 等, 它们对热都不稳定。

(4)、碘的氧化物:

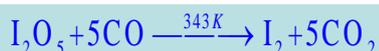
最稳定的卤素氧化物，有 I_2O_4 、 I_4O_9 、 I_2O_5 、 I_2O_7 。

I_2O_5 是白色固体，是所有卤素氧化物中最稳定的，极易吸湿重新变成碘酸。

①制备：



②性质：可以氧化 NO 、 C_2H_4 、 H_2S 、 CO 等



用来定量测定大气或其它气态混合物中的 CO 的含量。

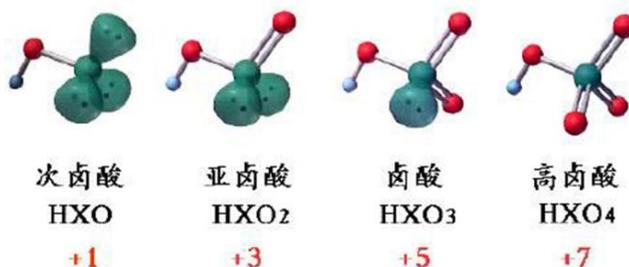
2、卤素的含氧酸和含氧酸盐

氟的含氧酸:仅限于次氟酸 HOF 。

(1)、各类卤素含氧酸根的结构：除 IO_6^{5-} 中碘是 sp^3d^2 杂化外， X 为 sp^3 杂化。

氧化值：	+1	+3	+5	+7
	HXO	HClO_2	HXO_3	HXO_4
	次卤酸	亚卤酸	卤酸	高卤酸

■ 卤原子 ■ 氧原子 ■ 氢原子

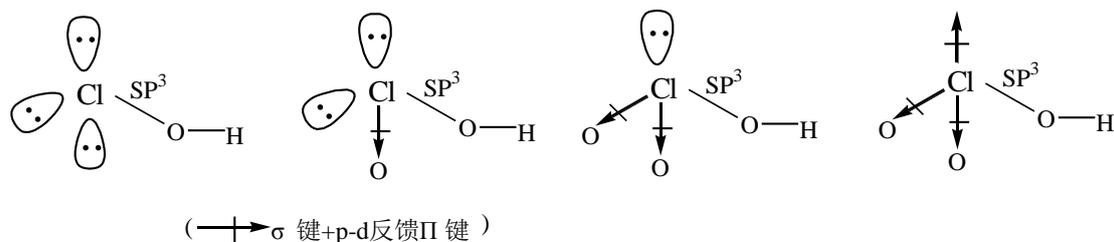


2、卤素的含氧酸和含氧酸盐

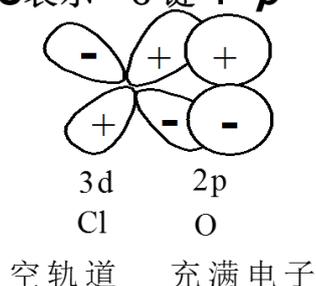
(1)、分子结构

除 H_5IO_6 (正高碘酸) 之外，其余含氧酸分子中， X 中心原子均作 sp^3 杂化 (见教材 P412 图 12.8)。

氟的含氧酸:仅限于次氟酸 HOF 。



Cl → O表示“σ键 + p → d反馈π键”



(2)含氧酸的名称

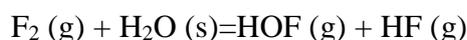
主要参考 IUPAC1970 年公布的《无机化学命名法》

- 次酸、亚酸——含氧酸成酸元素的氧化态有两种氧化态比正酸的成酸元素的氧化态低，氧化态较低的含氧酸称为亚酸，氧化态更低的称为次酸；如果只有一种比正酸较低的氧化态，则称为亚酸。如亚氯酸 HClO_2 ，次氯酸 HClO 。
- 正酸——只含一个成酸元素的原子，而且该元素的氧化态是该元素最常见的氧化态。如氯酸 HClO_3 。
- 高酸——成酸元素的氧化态比正酸的氧化态高。高氯酸 HClO_4 。
- 原酸——成酸元素氧化数和羟基酸数目相同的酸。如原磷酸 H_5PO_5 。原酸失去一个或二个以上的水分子，即生成正酸。譬如 H_5PO_5 原磷酸，倘若失一份水生成 H_3PO_4 为正磷酸。
- 偏酸——自一分子正酸缩去一分子水而成的酸。如偏高碘酸 HIO_4 。
- 焦酸——两分子正酸缩去一分子水而成的酸。如焦磷酸 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 。

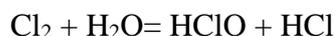
(3)卤素含氧酸和含氧酸盐的性质和用途 (P411)

①次卤酸及其盐

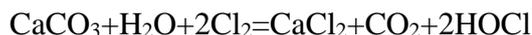
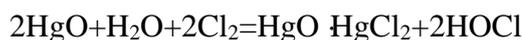
HOF ：易分解，与水反应。



HOCl ： Cl_2 与水发生歧化反应，



加入新制的 Ag_2O 或 HgO 可除去 Cl^- 使水解完全：



还可用什么方法促进水解？

加碱： $\text{X}_2 + \text{KOH} = \text{KX} + \text{HXO} + \text{H}_2\text{O}$

性质

弱酸性： $\text{HOCl} > \text{HOBr} > \text{HOI}$



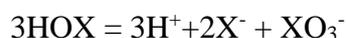
稳定性（仅存在于水溶液中）： $\text{HOCl} > \text{HOBr} > \text{HOI}$

分解：

光解

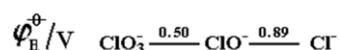
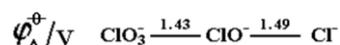


热解



碱性介质中 OX^- 的歧化速率与温度有关。348K 左右 OCl^- 歧化速率相当快；只有在 273K 左右的低温时得到 OBr^- ，在 323K~353K 时全部是溴酸盐；

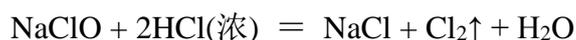
OI^- 的歧化速率相当快。



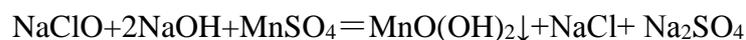
次卤酸盐

次氯酸及其盐都是强氧化剂，最有实际用途的是次氯酸钠 NaClO 和次氯酸钙 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ，如：

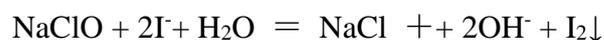
- NaClO 可以将浓 HCl 氧化成氯单质：



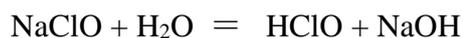
- 在碱性介质中可以把 Mn^{2+} 氧化成 Mn^{4+} ：



- 将 I^- 氧化成 I_2 单质：

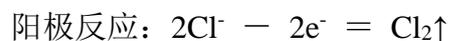
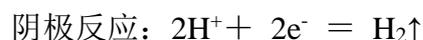


- NaClO 易水解，溶液显碱性：



NaClO 的制备方法：

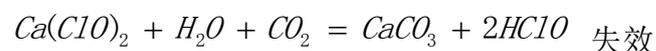
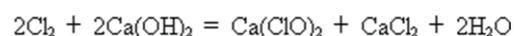
工业上生产 NaClO 采取无隔膜电解冷的稀食盐溶液的方法。



总反应：



次氯酸钙 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ：



②亚卤酸及其盐:

仅有亚氯酸 HClO_2 , 存在于水溶液中, 酸性比 HClO 强, 具有氧化性。

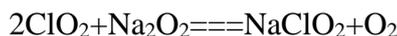


亚氯酸盐:

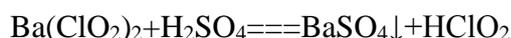
➤ 制备: ClO_2 与碱溶液反应亚氯酸盐和氯酸盐:



ClO_2 与过氧化物反应时, 得到亚氯酸盐和氧:



➤ 亚氯酸制备:



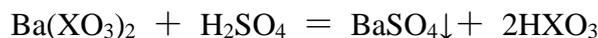
➤ 稳定性: 亚氯酸盐 > 亚氯酸



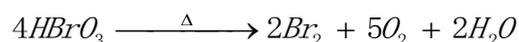
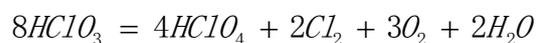
③卤酸及其盐

卤酸及其盐的制备方法:

氯酸钡 $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ 或溴酸钡 $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ 与硫酸作用制取 HXO_3 :



减压浓缩溶液可得 40% HClO_3 溶液或 HBrO_3 , 继续蒸发则迅速分解并发生爆炸:



碘酸 HIO_3 则方便地用碘与浓硝酸作用制得:

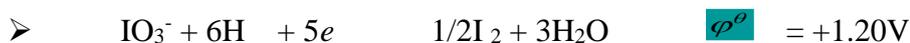


性质

- 酸性: HClO_3 和 HBrO_3 在水溶液中都是强酸。
- 稳定性: 卤酸的稳定性较次卤酸高, 氯酸和溴酸能存在于水溶液中, 碘酸以白色晶体状态存在, 且:

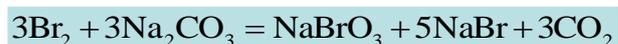
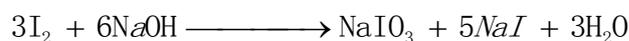
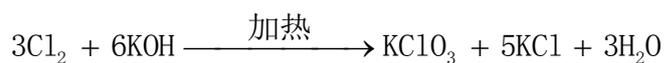


➤ 强氧化性: 卤酸的浓溶液都是强氧化剂, 其中以溴酸的氧化性最强。

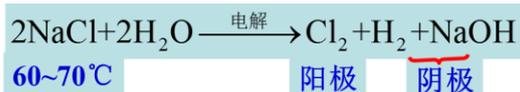


卤酸盐:

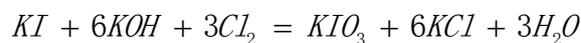
制备:



无隔膜电解法



化学氧化法



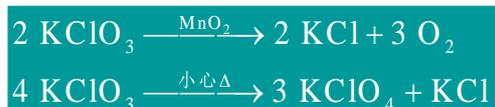
$$\varphi_B^\theta(\text{ClO}^- / \text{Cl}^-) = 0.89\text{V}$$

$$\varphi_B^\theta(\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-) = 0.613\text{V}$$

卤酸盐的性质

卤酸盐的热稳定性皆高于相应的酸。它们在酸性溶液中都是强氧化剂，在水溶液中氧化性不明显。固体卤酸盐，特别是氯酸钾是强氧化剂，与易燃物如碳、硫、磷及有机物等混和，受撞击会猛烈爆炸，氯酸钾大量用于制造火柴、信号弹、焰火等。

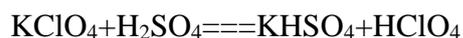
卤酸盐的热分解反应较为复杂，如氯酸钾在催化剂的影响和不同的温度时分解方式不同。



④高卤酸及其盐

高卤酸制备

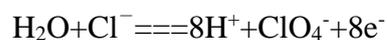
➤ 高氯酸



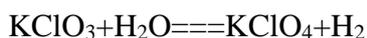
低于 365K 减压蒸馏分离得到 HClO_4

工业：电解氧化盐酸或氯酸盐制备，电解时用铂作阳极，银或铜作阴极。

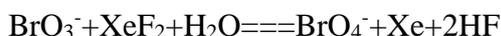
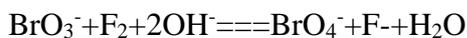
电解



电解

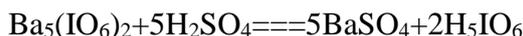


➤ 高溴酸

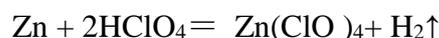


将高溴酸盐溶液通过氢型阳离子交换树脂制得高溴酸。

➤ 高碘酸



高氯酸是无机酸中最强的酸，无水的高氯酸不稳定，在贮藏过程中可能会发生爆炸，市售试剂为 70% 溶液。而稀冷的高氯酸溶液氧化能力极弱，当遇到活泼金属如锌、铁等，则放出氢气：



- 最强单一无机酸， $K_a = 10^8$ ，约为 100% H_2SO_4 的 10 倍；
- 浓的 HClO_4 (70%) 溶液，遇有机物、撞击发生爆炸；
- 浓热的 HClO_4 溶液有强氧化性；
- 未酸化的 ClO_4^- 盐溶液氧化性很弱，连 SO_2 、 H_2S 、 Zn 、 Al 等都不反应。



➤ 溶解度大

高氯酸盐多易溶于水，但 K^+ 、 NH_4^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 的高氯酸盐的溶解度都很小。

KClO_4 ↓ 在定性分析中鉴定 K^+

➤ 稳定性好

KClO_4 ：用作炸药比 KClO_3 更稳定



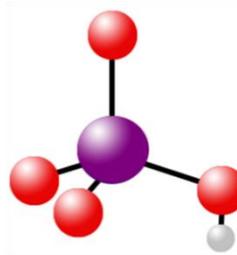
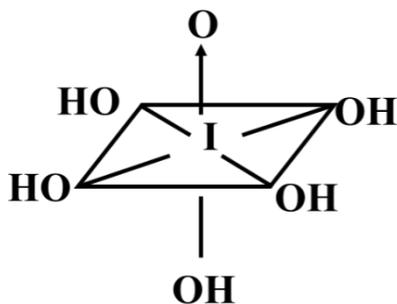
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ， $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 可用作“干电池”中干燥剂及电解质。

NH_4ClO_4 ：现代火箭推进剂

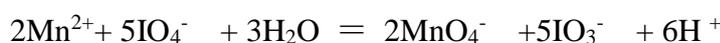


高溴酸也是极强的酸，它是比高氯酸、高碘酸更强的氧化剂。浓度在 55% 以下的 HBrO 溶液才能长期稳定的存在。

高碘酸通常有两种形式，即正高碘酸 H_5IO_6 和偏高碘酸 HIO_4 。



高碘酸的氧化性比高氯酸强，它可将 Mn^{2+} 离子氧化为紫红色的 MnO_4^- ：



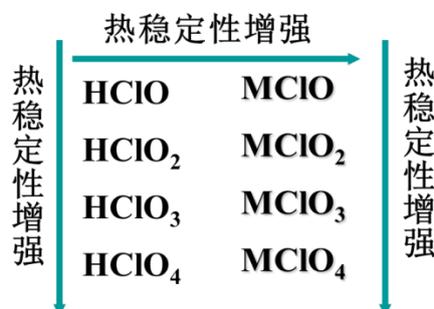
该反应迅速、平稳，分析化学中常把 IO_4^- 当做稳定的强氧化剂使用。

(4) 卤素的含氧酸和含氧酸盐性质变化规律

① 热稳定性：含氧酸 < 含氧酸盐

H^+ 的反极化作用使 R-O 键结合力减弱而易于断裂，含氧酸的热稳定性不如含氧酸盐高。

中心原子 R 的极化能力越强，即抵抗金属离子的反极化作用的能力强，故由同种成酸元素形成的高氧化态含氧酸盐的稳定性较低氧化态含氧酸盐的高。



② 酸性：

氧化态	+1	+3	+5	+7	
	HXO	HXO ₂	HXO ₃	HXO ₄	酸↓
Cl	3.2×10^{-8}	1.1×10^{-2}	10^3	10^8	性↓
Br	2.1×10^{-9}		1		增↓
I	1.0×10^{-11}	5.1×10^{-4}	1.7×10^{-7}		强↓
	酸性增强				

酸性 HClO > HClO₂ > HClO₃ > HClO₄

n(非羟基氧) 0 1 2 3

酸性	$\text{HClO}_4 > \text{HNO}_3$	
电负性	3.16	3.04
n(非羟基氧)	3	2

③氧化性

- 卤素的含氧酸都是强氧化剂，但氧化性的顺序不一定是成酸元素的氧化态越高，氧化性就越强。至今对其氧化性的强弱原因还难以得到圆满的解释，但多数现象可借用标准电极电势或化学反应速度的角度来进行解释。

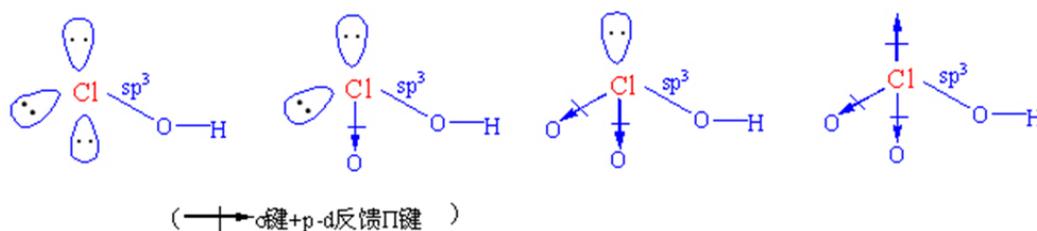
见 P383



氯的含氧酸的氧化性为什么是 $\text{ClO}^- > \text{ClO}_3^- > \text{ClO}_4^-$?

氯的含氧酸的还原产物是相同的 (Cl^- 和 HCl)，因此它们氧化性强弱主要取决于拆开旧键的难易。

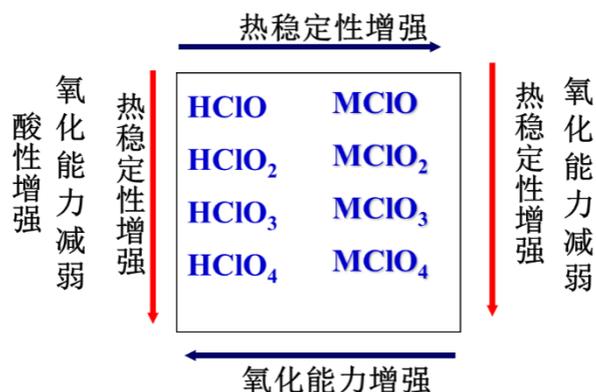
含氧酸种类	Cl-O键长 (pm)	Cl-O键能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ClO^-	170	209
ClO_3^-	157	244
ClO_4^-	145	364



n 增加，X-O 键数目增加，断开这些键所需的能量增加， XO_n^- 氧化性降低。显然破坏 ClO_4^- 结构耗能最多， ClO^- 最少，这是氧化性存在规律的主要原因。

氯的各种含氧酸及其盐的性质的一般规律：

卤素含氧酸及其盐主要的性质是酸性、氧化性和稳定性。



氧化性↓(除 HClO₂)

(三) 课堂小结

通过本章对卤素的通性，卤素单质的制备和性质；无机含氧酸的结构特卤化氢的还原性、酸性、稳定性及其变化规律，卤化氢的制备方法；卤素的含氧酸的酸性及卤酸盐的稳定性的变化规律；元素电势图、自由能-一氧化态图判断卤素单质及其化合物各氧化态间的转化关系的学习。大家能够重点掌握卤素的含氧酸的酸性及卤酸盐的稳定性的变化规律，并能熟练地运用元素电势图、自由能-一氧化态图判断卤素单质及其化合物各氧化态间的转化关系。

六、思考与练习

- 1、整理本章所学习的内容
- 2、习题（超星学习平台：《卤素》作业）

七、阅读文献

1. 《无机化学》（下册）第三版（大连理工大学无机化学教研室编，高等教育出版社，1990）第十三章， p674-713

八、教学反思与改进

本章对卤素的通性，卤素单质的制备和性质；无机含氧酸的结构特卤化氢的还原性、酸性、稳定性及其变化规律，卤化氢的制备方法；卤素的含氧酸的酸性及卤酸盐的稳定性的变化规律；元素电势图、自由能-一氧化态图判断卤素单质及其化合物各氧化态间的转化关系的学习。内容很多，条理性较强，但涉及上册中的理论内容较多，学生接受较难。下次可以根据每节课的学习内容提前安排学生对上学期内容进行复习，这样对新知识的掌握会容易一些。

第十三章 氧族元素

一、教学目标

了解氧化物的分类；

掌握氧、臭氧、过氧化氢的结构、性质和用途；

掌握硫化氢的特性及硫化物的水溶性；

了解掌握硫的氧化物、含氧酸及其盐的结构、一般性质及用途。

二、教学重难点

氧、臭氧、过氧化氢的结构、性质和用途；

硫的氧化物、含氧酸及其盐的结构、一般性质及用途。

三、教学时数

6 学时

四、教学资源与工具

多媒体课件辅以板书

五、教学过程

(一) 创设情境，导入新课

上一章我们学习了元素周期表中电负性最大的一族元素，卤族元素，这一章我们将学习氧族元素。氧族元素包括：氧、硫、硒、碲、钋。钋是一种放射性元素，我们在这里不予讨论。氧和硫是这一章学习的重点。氧是地球上含量最多，分布最广的元素。它是燃烧和呼吸不可缺少的气体。约占地壳总质量的 46.6%。它遍及岩石层、水层和大气层。在岩石层中，氧主要以氧化物和含氧酸盐的形式存在。在海水中，氧占海水质量的 89%。在大气层中，氧以单质状态存在，约占大气质量的 23%，大气体积的 21%。硫在地壳中的含量为 0.045%，是一种分布较广的元素。它在自然界中以两种形态出现即单质硫和化合态硫。天然的硫化合物包括金属硫化物、硫酸盐和有机硫化合物三大类。

(二) 学习新课

13.1 氧族元素通性

13.1.1 氧族存在

自然界中的氧含有三种同位素

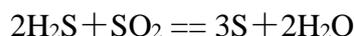
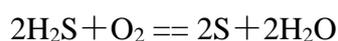
单质氧两种同素异形体

硫史前就为人们所知，炼丹术的方士们称它为“黄芽”。

最重要的硫化物矿是黄铁矿 FeS_2 ，它是制造硫酸的重要原料。其次是黄铜矿 CuFeS_2 、方铅矿 PbS 、闪锌矿 ZnS 等。硫酸盐矿以石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为最丰富。有机硫化合物除了存在于煤和石油等沉积物中外，还广泛地存在于生物体的蛋白质、氨基酸中。单质硫主要存在于火山附近。

岩石中的硫化物与高温水蒸汽作用生成硫化氢 (H_2S)，经不完全的氧化或和二

氧化硫反应而成自然硫：



硒和碲是分散的稀有元素，典型的半导体材料。

钋为放射性元素，半衰期为 138.38 天。

13.1.2 氧族元素的基本性质

	氧	硫	硒	碲	钋	
原子序数	8	16	34	52	84	
原子量	16.00	32.06	78.96	127.6	-	
原子共价半径/pm	66	104	117	137	167	
离子半径/pm	M ⁻²	132	184	191	211	-
	M ⁺⁶	9	30	42	56	67
熔点/K	54.6	386	490	1663	-	
沸点/K	90	718	958	-	-	
第一电离势/(kJ·mol ⁻¹)	1520	1006	941	869	818	
第一电子亲和势/(kJ·mol ⁻¹)	-141	-200.4	-194.9	-190.14	-183	
第二电子亲和势/(kJ·mol ⁻¹)	780	590	420	295	-	
单键离解能/(kJ·mol ⁻¹)	142	256	172	126	-	
电负性(鲍林)	3.44	2.58	2.55	2.10	2.00	

氧族元素的氧化态

	电子构型	常见氧化态
O	[He]2s ² 2p ⁴	<u>-2</u> , -1, 0,
S	[Ne]3s ² 3p ⁴	<u>-2</u> , <u>-1</u> , <u>0</u> , +2, +4, +6
Se	[Ar]4s ² 4p ⁴	<u>-2</u> , <u>0</u> , +4, +6
Te	[Kr]5s ² 5p ⁴	-2, +2, <u>0</u> , +4, +6
Po	[Xe]6s ² 6p ⁴	+2, +6

从上表可见：

(1) 氧族元素表现出非金属元素特征：

①形成氧化数为-2 的阴离子

②非金属活泼性弱于卤素

③硫、硒、碲常表现为正氧化态+2、+4、+6（电负性，d空轨道）

(2)随电离能的降低，从非金属向金属过渡：

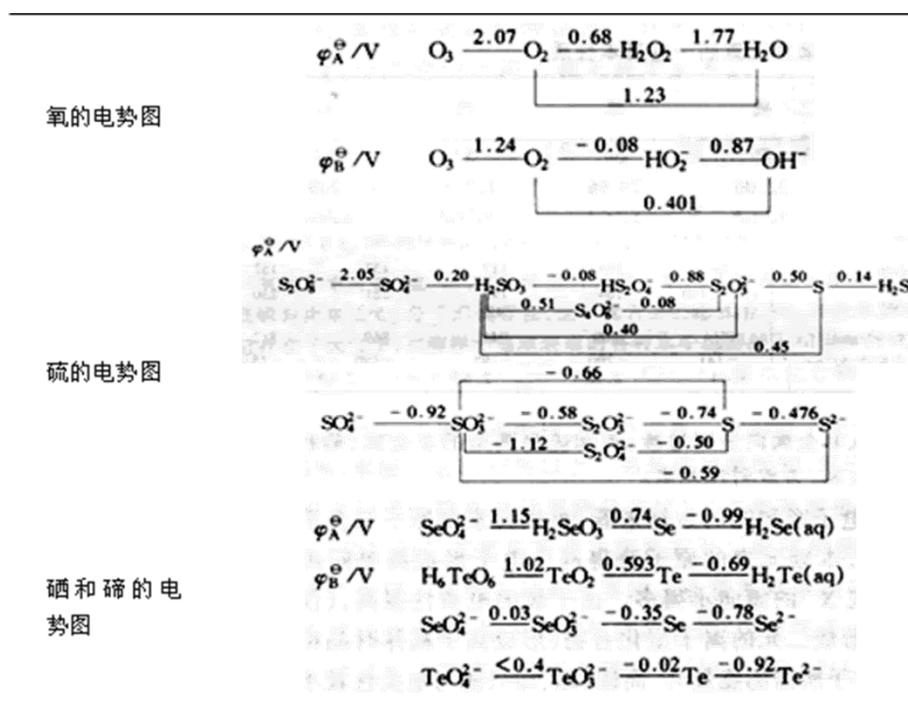
(3)氧族元素第二电子亲和能有很大正值，但离子型氧化物很普遍，碱金属和碱土金属的硫化物也是离子型（巨大的晶格能）；

(4)单键键能随原子半径的增大而以此降低：

①氧原子半径很小，孤电子对之间有较强的排斥作用

②氧原子没有空的d轨道，不能形成dπ-pπ键，O—O单键较弱；

13.1.3 氧族元素的电势图

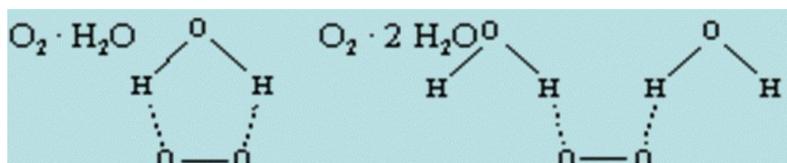


13.2 氧及其化合物

13.2.1 氧气单质

1、物理性质

- O₂ 是一种无色、无臭的气体，在 90K 时凝聚成淡蓝色的液体，到 54K 时凝聚成淡蓝色固体。O₂ 有明显的顺磁性，是非极性分子，不易溶于极性溶剂水中，293K 时 1dm³ 水中只能溶解 30cm³ 氧气。在水中有水合氧分子存在。

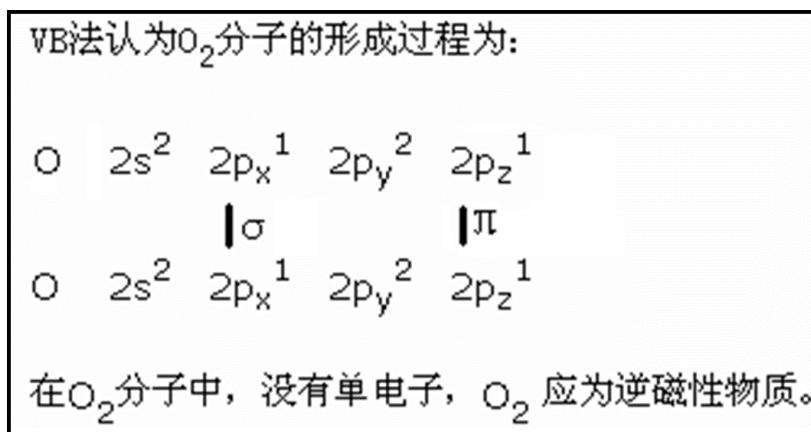


- O₂ 在水中的溶解度虽小，但它却是水生动植物赖以生存的基础。

2、O₂ 的结构

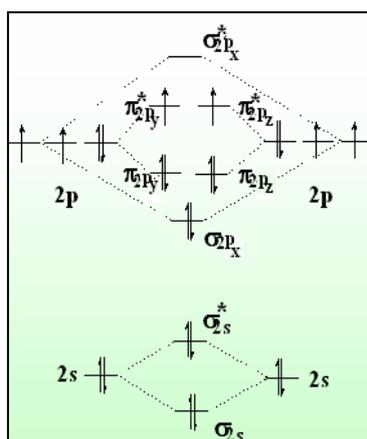
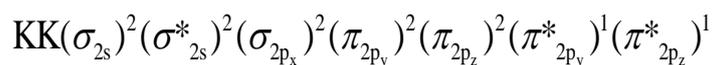
(1)VB 法:

基态 O 原子的价电子层结构为 2s²2p⁴

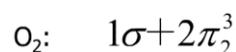


O=O (σ+π) 应为“抗磁”

(2)MO 法: 分子轨道表示式为:



O₂ 分子中有一个 σ 键和两个三电子 π 键，即

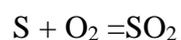
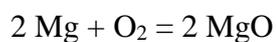


O₂ 具有顺磁性

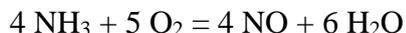
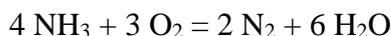
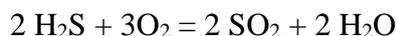
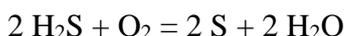
3、化学性质

(1)O₂ 主要表现为氧化性

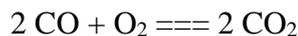
①和大多数单质直接化合生成氧化物



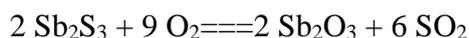
②和大多数非金属氢化物反应



③和低价氧化物反应生成高价氧化物:



④和硫化物反应:

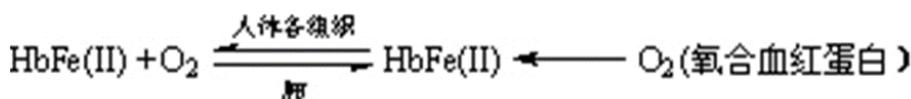


3、化学性质

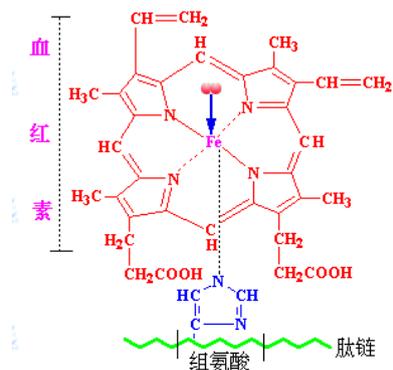
(2) 配位性质 (生物体中重要)

O_2 分子上的孤对电子作为 Lewis 碱的电子给予体向中心金属原子(离子)配位, 形成配合物,

例如: 人体血液循环中, 血红蛋白中的血红素 Hb 是卟啉衍生物与 Fe(II) 形成的配合物, 具有与 O_2 络合的功能, 与氧形成氧合血红蛋白, 在人体内的输氧过程中起着极其重要的作用。



血红蛋白在肺部吸收氧后形成配合物, 随着动脉血输送到人体各部分, 再送到人体各组织的器官中, 释放出氧后形成血红素, 随着静脉血被送回肺部循环。



血红素可逆载氧示意图

4、用途

氧的工业用途主要是炼钢, 生产 1t 钢 约需耗 1t 氧. 航天器高能燃料, 医疗急救, ^{18}O 示踪原子研究反应机理。

5、制备

空气和水是制取 O_2 的主要原料, 工业上使用的氧气大约有 97% 的氧是从空气

中提取的，3% 的氧来自电解水。

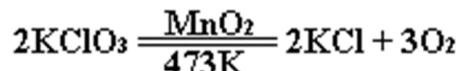
(1)工业制法

工业上制取氧，主要是通过物理方法液化空气，然后分馏制氧。把所得的氧压入高压钢瓶中储存，便于运输和使用。此方法制得的 O₂ 气，纯度高达 99.5% 。

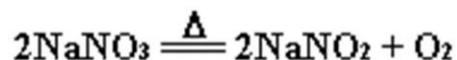
(2)实验室制法

实验室中制备 O₂ 气最常用的方法是：

(1) MnO₂ 为催化剂，加热分解 KClO₃：



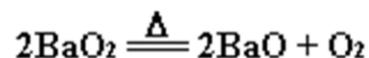
(2) NaNO₃ 热分解：



(3) 金属氧化物热分解：



(4) 过氧化物热分解：



13.2.2 臭氧

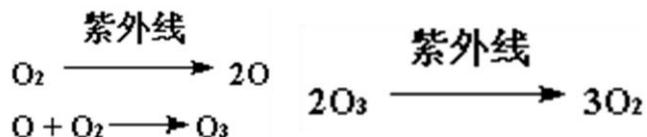
1、臭氧的物理性质

臭氧因其具有一种特殊的腥臭而得名，O₃ 是一种淡蓝色的气体，O₃ 在稀薄状态下并不臭，闻起来有清新爽快之感。由于分子有极性（μ=0.54D，唯一极性单质），在水中的溶解度比 O₂ 大些。雷雨之后的空气，都令人呼吸舒畅，沁人心脾，就是因为有少量 O₃ 存在的缘故。



在有些物质如潮湿的磷、松节油、树脂等受到空气氧化大过程中也同时伴生臭氧。

O₃ 在地面附近的大气层中含量极少，仅占 0.001ppm。在离地面 20~40km 处有个臭氧层，臭氧浓度高达 0.2mg · L⁻¹。它是氧气吸收太阳的紫外线后形成的。反应为：



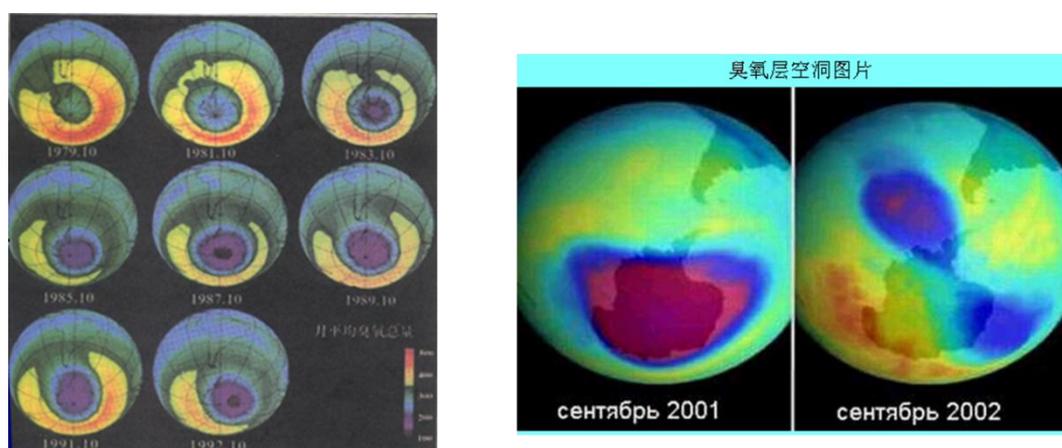
这两种过程最后达到动态平衡，结果形成了一个浓度相对稳定的臭氧层。正是这臭氧层吸收了高空紫外线的强辐射，使地球上的生物免遭伤害。但近年由于大气中污染物(如氯氟烃 CFCl₃、CF₂Cl₂ 和氮氧化物等)不断增加使臭氧

层遭到破坏,从而造成对环境和生物的严重影响。

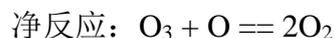
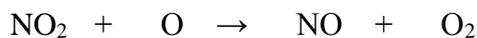
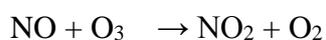
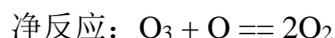
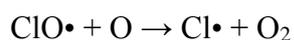
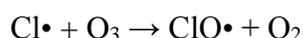
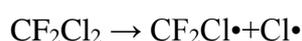
很微量的臭氧使人产生爽快和振奋的感觉,因微量的臭氧能消毒杀菌,能刺激中枢神经,加速血液循环。但空气中臭氧含量超过 1mg L^{-1} 时,不仅对人体有害,而且对庄稼以及其它暴露在大气中的物质也有害,它的破坏性也是基于它的强氧化性。

2、臭氧层空洞

“南极臭氧洞”指的是在南极地区出现了全球臭氧量最低值,大约低于全球臭氧平均值的 30%~40%,相对于其他地区来说,就像是一个洞。“南极臭氧洞”只在南极地区的春季(9~11月)出现,持续1个月左右。下图展示了1979年10月~1992年10月,“南极臭氧洞”大小的变化。



大气中的还原性气体污染物如氟利昂、 SO_2 、 CO 、 H_2S 、 NO 等越来越多,它们同大气高层中的 O_3 发生反应,导致了 O_3 浓度的降低。(P490)

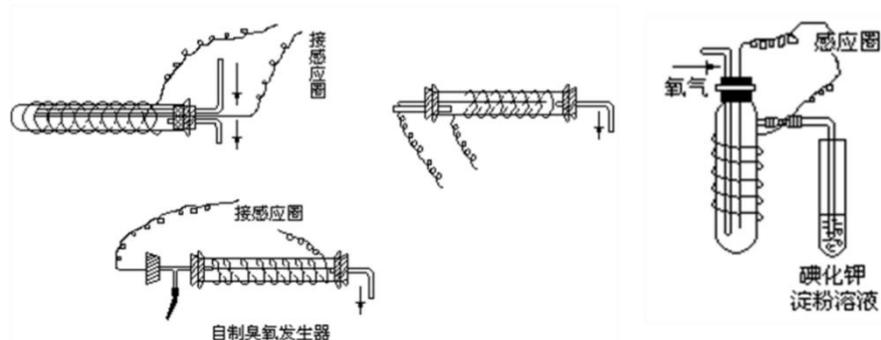
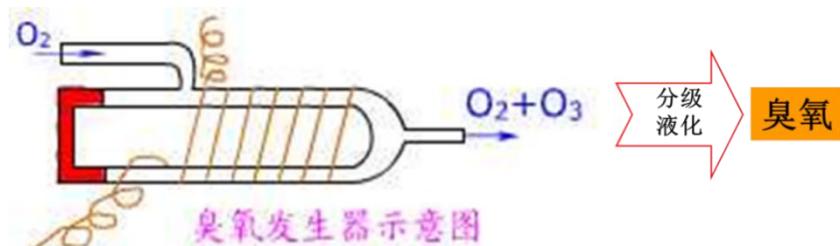


臭氧层变薄和出现空洞,就意味着更多的紫外线辐射到达地面,紫外线对生物具有破坏性,对人的皮肤、眼睛,甚至免疫系统都会造成伤害,强烈的紫外线还会影响鱼虾类和其它水生生物的正常生存,乃至造成某些生物灭绝,会严重阻碍各种农作物和树木的正常生长,又会使由 CO_2 量增加而导致的温室效应加剧。对地球上的生命产生严重的影响。

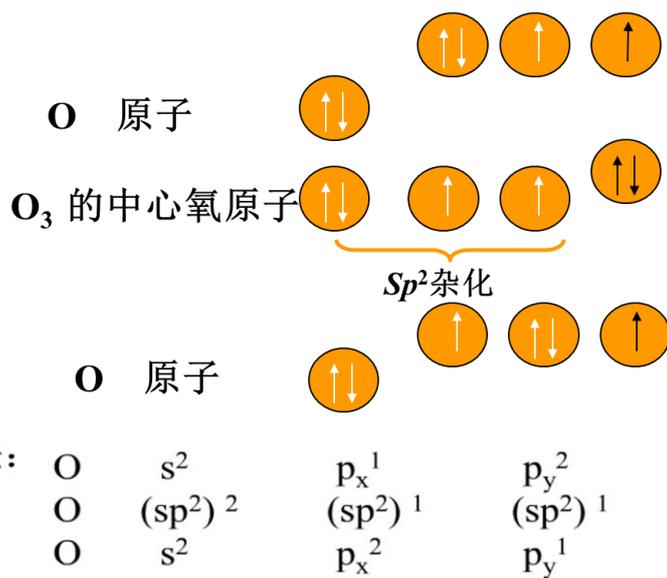
联合国环境规划署为了进一步对氯氟烃类物质进行控制,于1987年9月16日在加拿大的蒙特利尔会议上,通过了《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》,并于1989年1月1日起生效。

3、臭氧的生成和制备

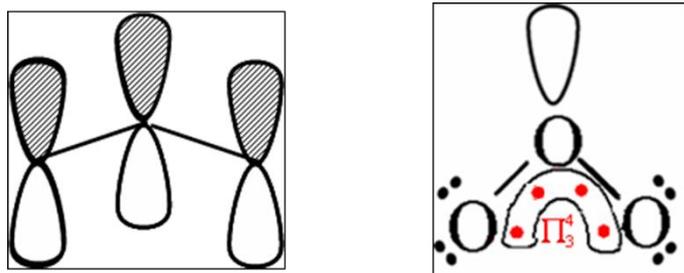
实验室采用对氧气无声放电制备臭氧



4、O₃ 的分子结构



中心 O 的 2P_z 轨道和两个配体 O 的 2P_z 轨道均垂直于分子平面，互相重叠，共有 4 个电子（中心氧原子 2 个，配体氧原子 1 个×2）在这 3 个 P_z 轨道中运动，形成 3 中心 4 电子大 Π 键，表示成：Π₃⁴



O₃ 的平均键能 (297 kJ·mol⁻¹) ,小于 O₂ 的平均键能 (490 kJ·mol⁻¹) 。

➤ 离域 π 键---凡是含有三个或三个以上原子的大 Π 键。

➤ 离域 π 键的形成条件:

a) 几个原子共平面 (共分子平面) ;

b) 均有垂直于分子平面的 p 轨道 , 互相平行;

c) p 电子总数小于 p 轨道数的 2 倍。以保证键级大于零。

总之,分子中多个原子间有相互平行的 p 轨道,连贯重叠在一起,构成一个整体, p 电子在多个原子间运动,形成大 Π 键。这种不局限在两个原子间的大 Π 键,称为离域大 Π 键

5、O₃ 的性质

(1) 不稳定: $2 O_3 \rightleftharpoons 3 O_2 \quad \Delta_r G^\ominus = -326 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r H^\ominus = -284 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

■ O₃ 不稳定,常温下就可分解,紫外线或催化剂 (MnO₂ 、 PbO₂ 、 铂黑等) 存在下,会加速分解。

(2) 氧化性:

酸性: $O_3 + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O \quad \varphi^\ominus = 2.07V$

碱性: $O_3 + H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons O_2 + 2 OH^- \quad \varphi^\ominus = 1.20V$

■ 臭氧比氧有更大的化学活性,无论在酸性或碱性条件下都比氧气具有更强的氧化性,仅次于 F₂ 。除金和铂族金属外,它能氧化所有的金属和大多数非金属。

● 臭氧可将某些难以氧化的单质和化合物氧化:



例, 油画处理: $PbS(s) + 3 O_3(g) = PbSO_4(s) + O_2(g)$

黑

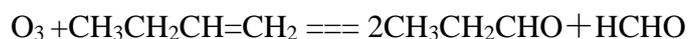
白

● 臭氧能将 I⁻ 迅速而定量地氧化至 I₂, 该反应被用来测定 O₃ 的含量: $O_3 + 2 I^- + H_2O = I_2 + O_2 + 2 OH^-$

● 金在 O₃ 作用下可以迅速溶解于 HCl, O₃ 还能从 SO₂ 的低浓度废气中制 H₂SO₄:



● O₃ 还能氧化有机物,特别是对烯烃的氧化反应可以用来确定不饱和双键的位置,例如:



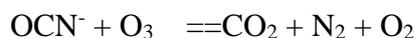
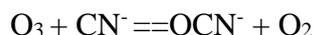
6、氧和臭氧的物理性质比较

	氧	臭氧
气体颜色	无色	淡蓝色
液体颜色	淡蓝色	暗蓝色
熔点/K	54.6	21.6
沸点/K	90	160.6
临界温度	154	268
273K时水中的溶解度(ml/L)	49.1	494

在不同的温度和压力下，物质的三种状态之间可以相互转化。气态物质，对其施加压力或降低温度可能使其变为液体。当气体温度高于某一限度时，无论施加多大压力它也不能被液化，而只能以气态存在。气体能在一定压力作用下被液化的最高温度就称为该气体的临界温度。高于临界温度，该气态物质不能变为液体。

7、用途

●臭氧的氧化性被用于漂白、除臭、杀菌和处理含酚、苯等的工业废水。处理电镀工业含 CN^- 废液时基于以下反应：



●臭氧可以分解不易降解的多种芳烃化合物和不饱和链烃化合物，而且还能使发色集团如重氮、偶氮等的双键断裂，臭氧对亲水染料的脱色效果也很好，是一种优良的污水净化剂和脱色剂。臭氧与活性炭相结合的工艺路线，已成为饮用水和污水深度处理的主要手段之一。

13.2.3 氧化物

除了较轻的稀有气体外，大多数元素的氧化物均已知，而且不止一种二元化合物。

1、根据氧化物在水中的行为进行分类

- 酸性氧化物：基本上是共价化合物，包括大多数非金属氧化物和某些高氧化态的金属氧化物（ CrO_3 、 Mn_2O_7 ），其水溶液显酸性；
- 碱性氧化物：大多数金属离子型氧化物显碱性，当溶于水时，得到碱性溶液；
- 两性氧化物：一些金属氧化物（ ZnO 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Ga_2O_3 ）和少数非金属氧化物（ As_2O_3 、 Sb_4O_6 、 TeO_2 ）显两性；
- 不成盐氧化物： NO 、 CO 。

2、氧化物酸碱性的一般规律

- ① 同周期中，从左到右，各元素最高氧化态的氧化物的碱性逐渐减弱，酸性逐渐增强即：从左到右，碱性——两性——酸性。

- ② 同一族中，从上到下，同一价态的氧化物的碱性依次增强。
- ③ 同一元素不同价态的氧化物，其酸性随氧化数的升高而增强。

3、根据氧化物的价键特征进行分类

①离子型氧化物：

碱金属、碱土金属氧化物属于典型离子型氧化物；

②共价型氧化物：

非金属氧化物和高氧化态 8 电子构型(Mn_2O_7)、18 电子构型(Ag_2O 、 Cu_2O)、18+2 电子构型 (PbO 、 SnO) 的金属氧化物属于共价型氧化物；

③过渡型氧化物：

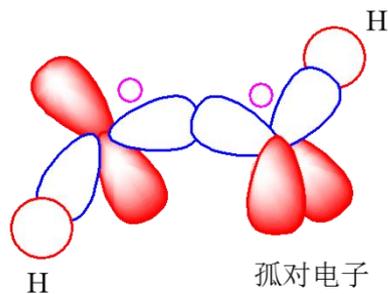
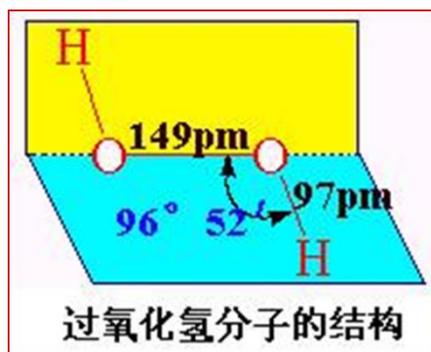
多数金属氧化物 (BeO 、 Al_2O_3 、 CuO 、 Cr_2O_3) 属于过渡型氧化物。

13.2.4 过氧化氢

H_2O_2 俗称双氧水，用途最广的过氧化物。

1、过氧化氢分子的结构

H_2O_2 的 O 原子也是采取不等性的 sp^3 杂化



2、过氧化氢的物理性质

纯 H_2O_2 是一种淡蓝色的粘稠液体，它的极性比 H_2O 强，由于 H_2O_2 分子间有较强的氢键，所以比 H_2O 的缔合程度还大，沸点也远比水高，但其熔点与水接近，密度随温度变化正常，可以与水以任意比例互溶，3% 的 H_2O_2 水溶液在医药上称为双氧水，有消毒杀菌的作用。

水和过氧化氢的物理性质

名称	水	过氧化氢
性质		
分子式	H_2O	H_2O_2
O 的氧化数	-2	-1
液体颜色	无色	淡兰色
偶极矩 (C·m)	6.2×10^{-30}	7.5×10^{-30}
密度 (g·cm ⁻³)	1.0 (273K)	1.438
熔点 (K)	273	272
沸点 (K)	373	423
分解温度 (K)	2000 以上	426

3、制备和用途

世界年产量估计超过 $1 \times 10^6 \text{t}$ (以纯 H_2O_2 计)。纯过氧化氢为淡蓝色接近无色的粘稠液体，通常以质量分数为 0.35, 0.50 和 0.70 的水溶液作为商品投入市场。如欧洲国家将总产量的 40% 用于制造过硼酸盐和过碳酸盐，总产量的 50% 用于纸张和纺织品漂白，在美国则将总产量的 25% 用于净化水（杀菌和除氯）。

H_2O_2 最常用作氧化剂，用于漂白毛、丝织物和油画，也可用于消毒杀菌。纯的 H_2O_2 还可用作火箭燃料的氧化剂，它作为氧化剂的最大优点是会给反应体系带来杂质，它的还原产物是 H_2O 。

注意：质量分数大于 30% 以上的 H_2O_2 水溶液会灼伤皮肤。

(1) 用稀硫酸（或盐酸）与过氧化物反应来制取 H_2O_2 ，例如



得到 H_2O_2 (6~8% 的水溶液)

(2) 通 CO_2 气体于 BaO_2 溶液中：

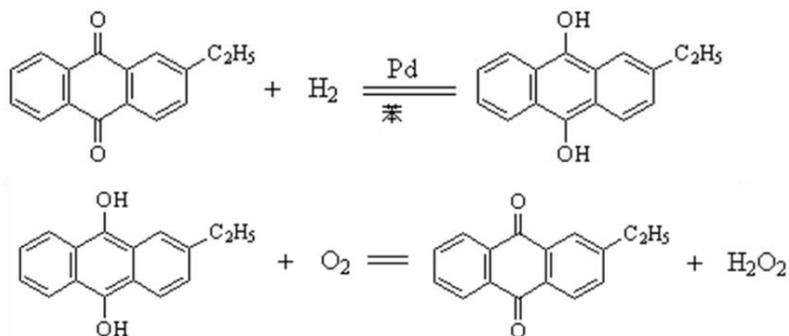


(3) 电解-水解法（电解 NH_4HSO_4 ）（1908 年）



减压蒸馏可得含 30~35% H_2O_2 的水溶液。

(4) 自动氧化法（乙基蒽醌法）（世界年产量 95% 以上由该法生产）



由于构成催化循环，反应的实际结果是由 H_2 和 O_2 生成 H_2O_2 。

(5)1990 年报道：在催化剂 (10 % Pt ~ 90 % Pd) 的作用下， H_2 和 O_2 的直接燃烧也可获浓度为 18 % 的 H_2O_2 。

4、 H_2O_2 的特征化学性质

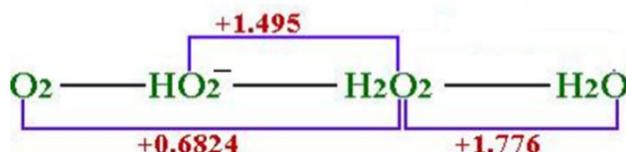
(1)弱酸性



(2)强氧化性

从标准电极电势数值看， H_2O_2 在酸性溶液中是一种强氧化剂。

酸性溶液中 $\varphi_A^\ominus / \text{V}$

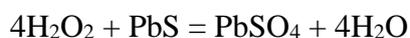


氧化性强，还原性弱，是一种“清洁的”氧化剂和还原剂。

例如 H_2O_2 能将碘化物氧化成单质碘，这个反应可用来定性检出或定量测定 H_2O_2 过氧化物的含量：

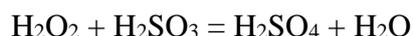


另外， H_2O_2 还能将黑色的 PbS 氧化成白色的 PbSO_4 ：

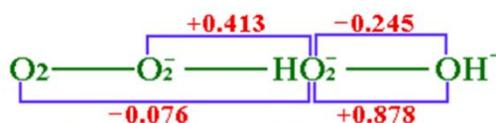


该反应用于旧油画的处理

表现 H_2O_2 氧化性的反应还有：



碱性溶液中 $\varphi_B^\ominus / \text{V}$

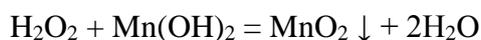


在碱性介质中 H_2O_2 的氧化性虽不如在酸性溶液中强，但与还原性较强的亚铬

酸钠 NaCrO_2 等反应时，仍表现出一定的氧化性：



深绿色 黄色



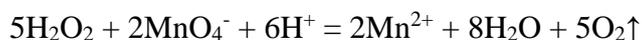
白色 棕黑色

(3)过氧化氢的还原性

在碱性溶液中： H_2O_2 是一种中等强度的还原剂，工业上常用 H_2O_2 的还原性除氯，因为它不会给反应体系带来杂质：



在酸性溶液中： H_2O_2 虽然是一种强氧化剂，但若遇到比它更强的氧化剂（如 KMnO_4 ）时， H_2O_2 也会表现出还原性：



中性或弱碱性介质中：



(4)不稳定性（由于分子中的特殊过氧键引起）

高纯 H_2O_2 在不较高的温度下还是相当稳定的，例如 90 % H_2O_2 在 325 K 时每小时仅分解 0.001 %。它的分解与外界条件有密切关系：

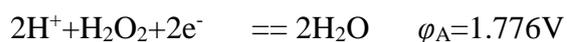
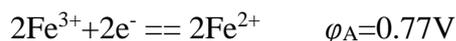
● 温度：



- 杂质：重金属离子 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 等以及有机物的混入；
- 光照：波长为 320~380 nm 的光（紫外光）可促使分解；
- 介质：在碱性介质中的分解速率远比在酸性介质中快

为了阻止分解，常采取的防范措施：市售约为 30 % 水溶液，用棕色瓶装，放置在避光及阴凉处，有时加入少量酸 Na_2SnO_3 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 或 8-羟基喹啉作稳定剂。

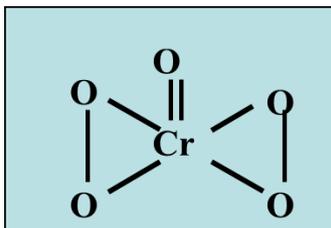
从热力学上判断 Fe^{3+} 能否催化 H_2O_2 的分解？



5、过氧化氢的鉴定

- 在酸性溶液中， H_2O_2 能使重铬酸盐生成二过氧合铬的氧化物 $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ ，

这是高氧化态 (+6 氧化态) 铬形成的过氧基配位化合物:



该氧化物 $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 在乙醚中较稳定, 在乙醚层中形成的蓝色化合物的化学式是: $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})]$ 。

- 在 $\text{Cr}(\text{VI})$ 周围有四个配位体呈四面体排布, 过氧基配体的 $\text{O}-\text{O}$ 轴面对着中心原子铬。
- 此反应可用来检出 H_2O_2 的存在。

13.3 硫及其化合物

13.3.1 硫的单质

单质硫有多种同素异形体, 其中最常见的是斜方硫和单斜硫。

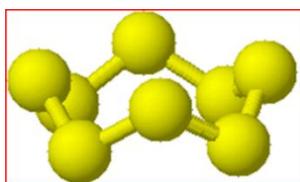
斜方硫亦称为菱形硫或 α -硫, 单斜硫又叫 β -硫。斜方硫在 368.4K 以下稳定, 单斜硫在 368.4K 以上稳定。368.4K 是这两种变体的转变温度, 在这个温度时这两种变体处于平衡状态:



斜方硫是室温下唯一稳定的硫的存在形式, 所有其它形式的硫在放置时都会转变成晶体的斜方硫。

单质硫的结构

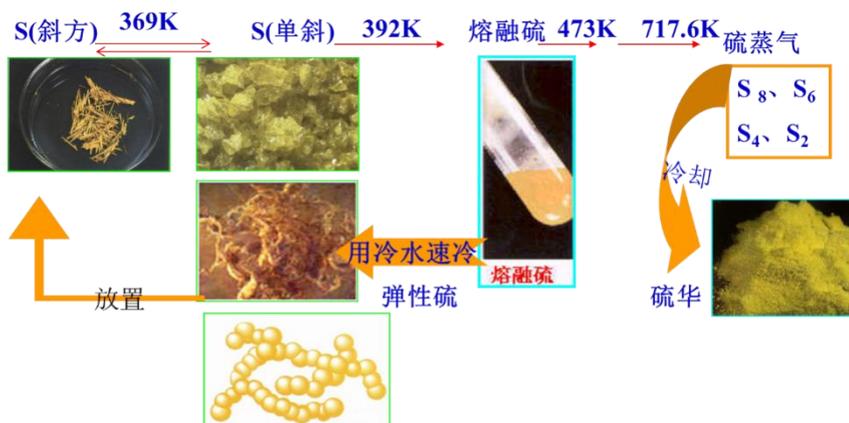
S: sp^3 杂化形成环状 S_8 分子



单质硫的物理性质

硫的几种同素异形体

性质	斜方硫	单斜硫	弹性硫
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.06	1.99	
颜色	黄色	浅黄色	473K的熔融硫
稳定性	>369K	<369K	用冷水速冷



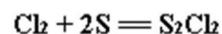
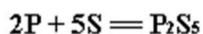
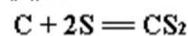
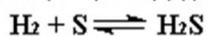
化学性质

硫能形成氧化态为-2、+6、+4、+2、+1 的化合物，-2 价的硫具有较强的还原性，+6 价的硫只有氧化性，+4 价的硫既具有氧化性也有还原性。

硫是一个很活泼的元素，表现在：

(1) 除金、铂外，硫几乎能与所有的金属直接加热化合，生成金属硫化物。例如：

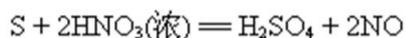
(2) 除稀有气体、碘、分子氮以外，硫与所有的非金属一般都能化合。例如：



(3) 硫能溶解在苛性钠溶液中：



(4) 硫能被浓硝酸氧化成硫酸：



(5) 单质硫能够溶解与碱金属或碱土金属硫化物的溶液，生成多硫化物。

用途

硫的世界年产量(约 $6 \times 10^7 \text{t}$) 的 85%~90% 用于制 H_2SO_4 ，其他用途包括制造 SO_2 ， SO_3 ， CS_2 ， P_4S_{10} ，橡胶硫化剂、硫染料以及含硫混凝土、枪药、爆竹等多种商品。还有一部分硫用于漂染工业、农药和医药工业中。

制备单质硫

(1) 从黄铁矿提取硫（有限空气）：



(2) 改良的克劳斯法制备硫：将 H_2S 催化氧化是制备单质硫的重要途径。

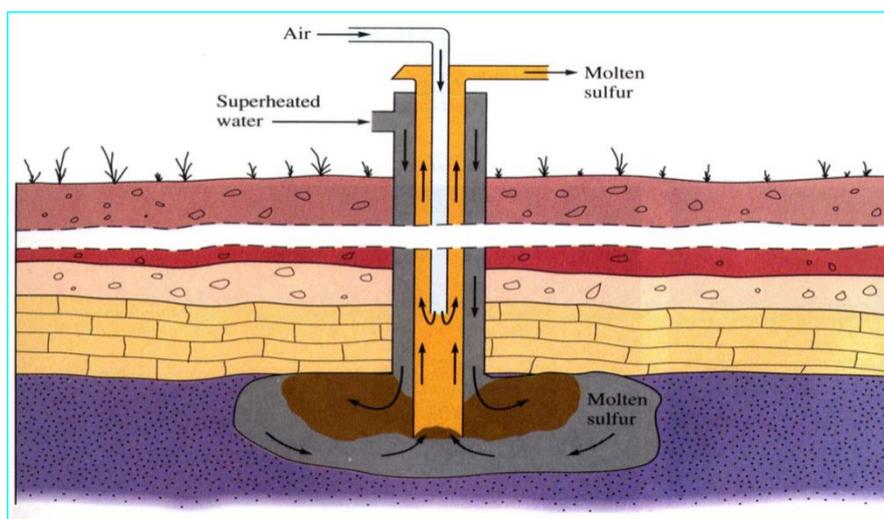


原料来源于天然气和各种工业气体中所含的 H_2S ，催化剂是多孔的氧化铝、三氧化二铁或活性炭

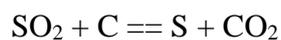
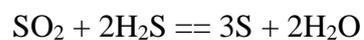
(3) 弗拉施法提取硫

用过热水蒸气加热含硫的矿石，使硫熔化，再利用热空气(2-2.5MPa)将液

态硫压到地表，硫的纯度可达 99.5%。



(4)以冶炼硫化物矿时所产生的 SO_2 为原料，制得单质硫：



将粗硫蒸馏，可以得到更纯净的硫。硫蒸气冷却后形成细微结晶的粉状硫，叫做硫华。



(5)隔绝空气加热含有天然硫的矿石，使硫熔化而与砂石等分开，也可以制得单质硫。

13.3.2 硫化物和多硫化物

1. 硫化氢和氢硫酸

硫化氢

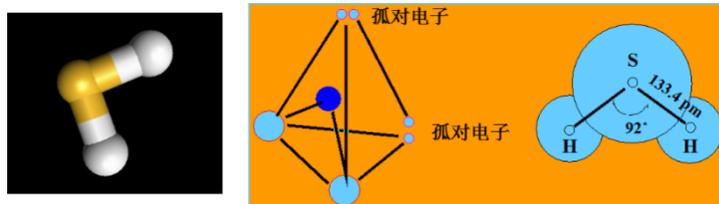
制备：硫蒸气直接与氢气化合生成 H_2S ：

实验室中金属硫化物与酸作用制备 H_2S ：



前一反应可用启普发生器为反应器制备较小量的 H_2S 气体，后一反应适用于制备较大量的 H_2S 气体。

结构特点： H_2S 结构与 H_2O 相似。

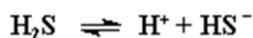


物理性质

- H_2S 是一种无色有毒的气体，有臭鸡蛋气味，它是一种大气污染物。空气中如果含 0.1% 的 H_2S 就会迅速引起头疼晕眩等症状。吸入大量 H_2S 会造成人昏迷和死亡。经常与 H_2S 接触会引起嗅觉迟钝、消瘦、头痛等慢性中毒。空气中 H_2S 的允许含量不得超过 $0.01mg\ dm^{-3}$ 。
- H_2S 在 213K 时凝聚成液体，187K 时凝固。它在水中的溶解度不大， $1dm^3$ 的水中高溶解 $2.6dm^3$ 的 H_2S 气体，浓度约为 $0.1mol\ dm^{-3}$ ，这种溶液叫硫化氢水或氢硫酸。

化学性质

(1) H_2S 的水溶液是个弱酸，它在水中的电离。



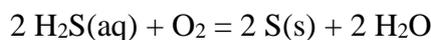
$$K_{a1} = 1.3 \times 10^{-8} \quad K_{a2} = 1.3 \times 10^{-15}$$

氢硫酸 这里 需要强调以下几点：

- 硫化氢的水溶液，二元酸弱。金属离子与硫化氢反应产生难溶硫化物沉淀的反应是产生 H^+ 的反应，

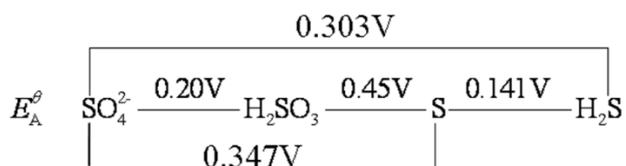


- 久置于空气中的氢硫酸，因被空气氧化而变浑浊：

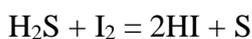


但气体 H_2S 在常温下不发生这个反应。

(2)还原性



H_2S 能被 I_2 氧化剂氧化成单质 S:



与空气 (O₂) 反应

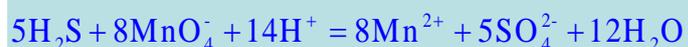
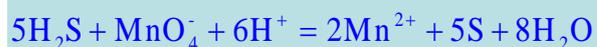


工业上利用后两个反应从工业废气中回收单质硫。

与中等强度氧化剂作用



与强氧化剂反应: 产物: S, SO₄²⁻

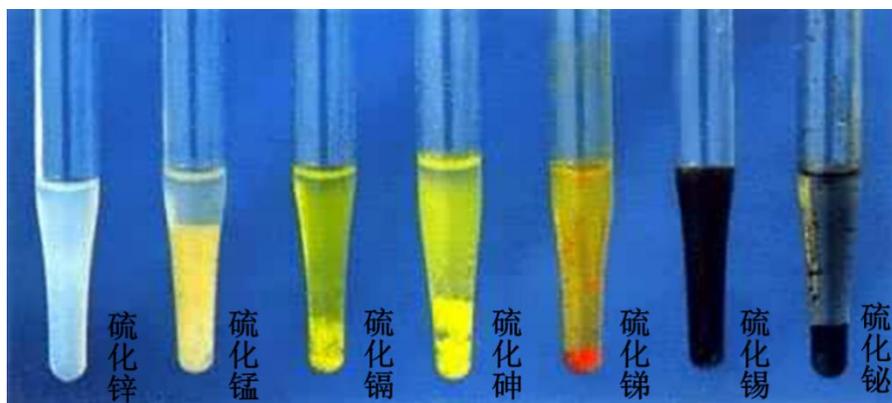


2. 金属硫化物和多硫化物

(1) 金属硫化物

①颜色: (大多数为黑色, 少数需要特殊记忆)

ZnS 白, MnS 肉, CdS 黄, As₂S₃ 黄, Sb₂S₃ 橙,
SnS 棕, Bi₂S₃ 黑褐, SnS₂ 黄, As₂S₅ 黄, Sb₂S₅ 橙,



②硫化物的溶解性:

- 易溶于水: NH₄⁺和碱金属硫化物
- 微溶于水: MgS, CaS, SrS
- 难溶于水: BeS

生成难溶硫化物的元素在周期表中占有一个集中的区域。

表1 难溶硫化物在周期表中的位置

VIB	VIIB	VIII		IB	IIB	IIIA	IVA	VA
		FeS		CuS	ZnS	Ga ₂ S ₃	GeS ₂	As ₂ S ₅
	MnS	Fe ₂ S ₃	CoS NiS	Cu ₂ S			GeS	As ₂ S ₃
MoS ₃	Tc ₂ S ₇	RuS ₂	RhS ₂ PdS	Ag ₂ S	CdS	In ₂ S ₃	SnS ₂	Sb ₂ S ₅
					HgS		SnS	Sb ₂ S ₃
WS ₃	Re ₂ S ₇	OsS ₂	IrS ₂ PtS	Au ₂ S	Hg ₂ S	Tl ₂ S	PbS	Bi ₂ S ₃

蓝线的右上方是常见的难溶硫化物

表2 硫化物的颜色和溶解性

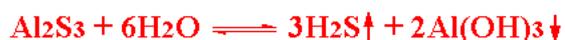
名称	化学式	颜色	在水中	稀酸中	溶度积 K _{sp}
硫化钠	Na ₂ S	白色	易溶	易溶	—
硫化锰	MnS	肉红色	不溶	易溶	1.4×10 ⁻¹³
硫化亚铁	FeS	黑色	不溶	易溶	3.7×10 ⁻¹⁸
硫化锌	ZnS	白色	不溶	易溶	1.2×10 ⁻²²
硫化镍	β-NiS	黑色	不溶	—	1.0×10 ⁻²⁴
硫化钴	β-CoS	黑色	不溶	—	2.0×10 ⁻²⁵
硫化亚锡	SnS	褐色	不溶	不溶	1.2×10 ⁻²⁵
硫化镉	CdS	黄色	不溶	不溶	3.6×10 ⁻²⁷
硫化铅	PbS	黑色	不溶	不溶	3.4×10 ⁻²⁸
硫化铜	CuS	黑色	不溶	不溶	8.5×10 ⁻³⁶
硫化铋	Bi ₂ S ₃	黑色	不溶	溶	1.0×10 ⁻³⁷
硫化亚汞	Hg ₂ S	黑色	不溶	—	1.0×10 ⁻⁴⁷
硫化亚铜	Cu ₂ S	黑色	不溶	—	2.0×10 ⁻⁴⁸
硫化银	Ag ₂ S	黑色	不溶	不溶	1.6×10 ⁻⁴⁹
硫化汞	HgS	黑色	不溶	不溶	4.0×10 ⁻⁵³
硫化锑	Sb ₂ S ₃	桔红色	不溶	不溶	2.9×10 ⁻⁵⁹

- 硫化物可以看作是氢硫酸所生成的正盐，在饱和的 H₂S 水溶液中 H⁺ 和 S²⁻ 浓度之间的关系是：

$$[H^+]^2 [S^{2-}] = 9.23 \times 10^{-22}$$

- 在酸性溶液中通 H₂S，溶液中 [H⁺] 浓度大，[S²⁻] 浓度低，所以只能沉淀出溶度积小的金属硫化物。
- 而在碱性溶液中通 H₂S，溶液中 [H⁺] 浓度小，[S²⁻] 浓度高，可以将多种金属离子沉淀成硫化物。
- 因此，控制适当的酸度，利用 H₂S 能将溶液中的不同金属离子按组分离。这是在定性分析化学中用 H₂S 来分离溶液中阳离子的理论基础。

③易水解



Na_2S 溶液显强碱性，可作为强碱使用。 Al_2S_3 完全水解，难溶的 CuS 和 PbS 有微弱的水解。因此这些硫化物不能用湿法从溶液中制备。

最易水解的： Cr_2S_3 ， Al_2S_3



酸溶性*

● 稀酸溶性类



● 浓 HCl 配位溶解



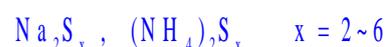
● 浓 HNO_3 溶解

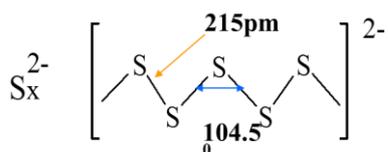


● 王水溶解

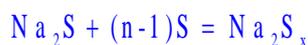


(2) 多硫化物





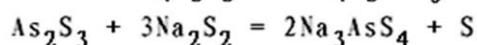
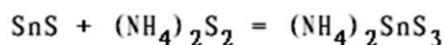
● 制备



现象：黄→橙红→红

随 X 值的增大，颜色由黄→橙→红

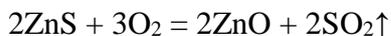
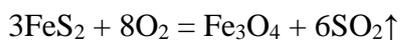
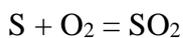
● 性质



13.3.3 硫的含氧化合物

(1) 二氧化硫、亚硫酸和亚硫酸盐

① 二氧化硫



● 物理性质

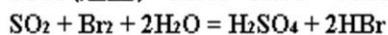
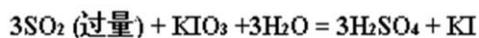
SO₂ 是一种无色有刺激臭味的气体,比空气重 2.26 倍。SO₂ 是极性分子, 常压下, 263K 就能液化, 易溶于水, 常况下 1dm³ 水能溶解 40dm³ 的 SO₂, 相当于质量分数为 10% 的溶液。

SO₂ 是一种大气污染物, 是造成酸雨的主要因素之一。SO₂ 的职业性慢性中毒会引起食欲丧失, 大便不通和气管炎症。空气中 SO₂ 的含量不得超过 0.02md dm⁻³。

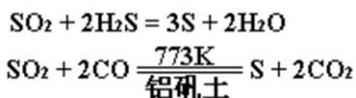
化学性质

SO₂ 中 S 的氧化数为+4, 所以 SO₂ 既有氧化性又有还原性, 但还原性是主要的。只有遇到强还原剂时, SO₂ 才表现出氧化性。

I 还原性



II 氧化性



夏威夷的一座火山喷出二氧化硫，在夜晚发光

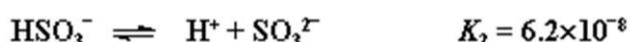
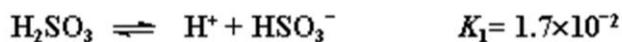
用途：

SO₂ 能和一些有机色素结合成为无色化合物，可用作纸张、草帽等的漂白剂。SO₂ 主要用于制造硫酸和亚硫酸盐，还大量用于制造合成洗涤剂、食物和果品的防腐剂、住所和用具的消毒剂。

亚硫酸及其盐

S: SP³ 不等性杂化

● 二元中强酸： 不能从水溶液中离析出来，只存在水溶液中，主要物种为 SO₂(aq):

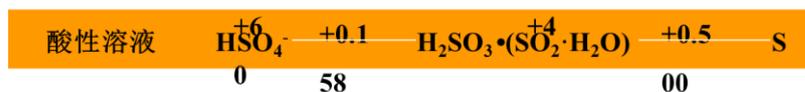


● 它是二元酸，可以生成两种盐，即正盐 (M₂SO₃) 和酸式盐 (MHSO₃)。碱金属的亚硫酸盐易溶于水，水解显碱性：



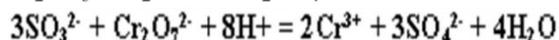
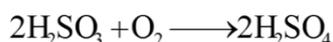
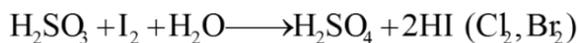
其它金属的正盐均微溶于水，而所有的酸式盐都易溶于水。

相关的标准电极电势说明这种中间氧化态的化合物既有氧化性也有还原性：



● 还原性

亚硫酸及其盐的溶液能使 MnO₄⁻ 还原为 Mn²⁺，使 Cr₂O₇²⁻ 还原为 Cr³⁺，使 IO₃⁻ 还原为 I₂ 或 I，Br₂、Cl₂ 被还原为 Br⁻、Cl⁻ 等。



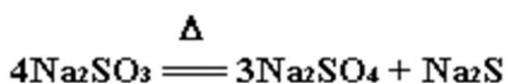
● 氧化性

亚硫酸及其盐虽然是相当强的还原剂，但也能被它更强的还原剂(如 H_2S 等)还原成单质硫，而表现出氧化性。

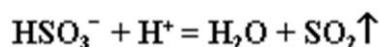
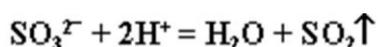
例如： $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$

● 热不稳定性

亚硫酸及其盐受热容易分解，遇到强酸也即分解。例如亚硫酸盐受热发生歧化反应而分解。

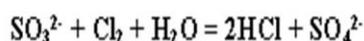


亚硫酸盐遇到强酸即分解放出 SO_2 ，这是实验室制取少量的 SO_2 的一种方法。



亚硫酸盐的用途

亚硫酸盐有很多实际用途，例如 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ 大量用于造纸工业，用它溶解木质素制造纸浆。 Na_2SO_3 和 NaHSO_3 大量用于染料工业，也用作漂白织物时的去氯剂。

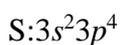


另外，农业上使用 NaHSO_3 作为抑制剂，促使农作物增产。这是因为 NaHSO_3 能抑制植物的光呼吸（消耗能量和营养），从而提高净光合作用。

(2) 三氧化硫、硫酸和硫酸盐

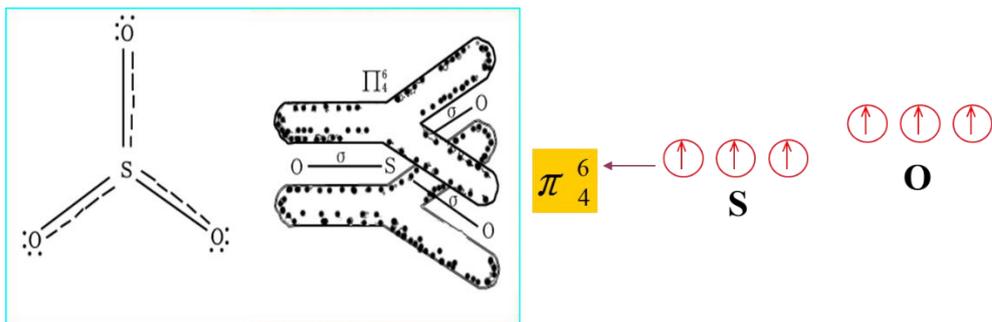
三氧化硫

● 气态分子结构



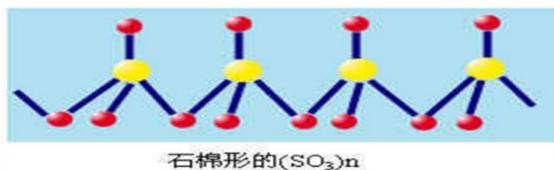
sp^2 杂化

$\angle\text{OSO}=120^\circ$ ，S-O 键长 143pm

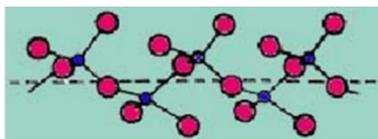


固态的 SO_3 三种形式存在。一种 $(\text{SO}_3)_n$ 是石棉形的，结构与石棉相似，是由许多 SO_3 基团通过氧原子互相连结起来的长链，在链中 $\text{S} - \text{O}$ 键长为 161pm ，端梢的 O 与 S 的键长为 141pm 。

□型晶体

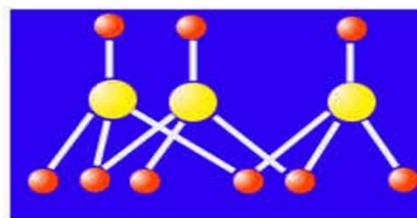


β 型晶体为螺旋式长键.



β 型晶体

γ 型晶体为三聚分子， β 型晶体为螺旋式长键.



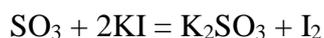
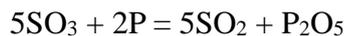
冰状结构的三聚体 $(\text{SO}_3)_3$

三氧化硫的物理性质

纯净的 SO_3 是无色易挥发的固体，熔点 289.9K ，沸点 317.8K ， 263K 时密度为 2.29g cm^{-3} ， 293K 时为 1.92g cm^{-3} 。

三氧化硫的化学性质

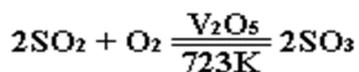
SO_3 中 S 原子处于最高氧化态 $+6$ ，所以 SO_3 是一种强氧化剂，特别在高温时它能氧化磷、碘化物和铁、锌等金属：



SO_3 极易吸收水分，在空气中强烈冒烟，溶于水即生成硫酸并放出大量热。

三氧化硫的制备方法

SO_3 是通过 SO_2 的催化氧化来制备的，工业上常用的催化剂是 V_2O_5 ：

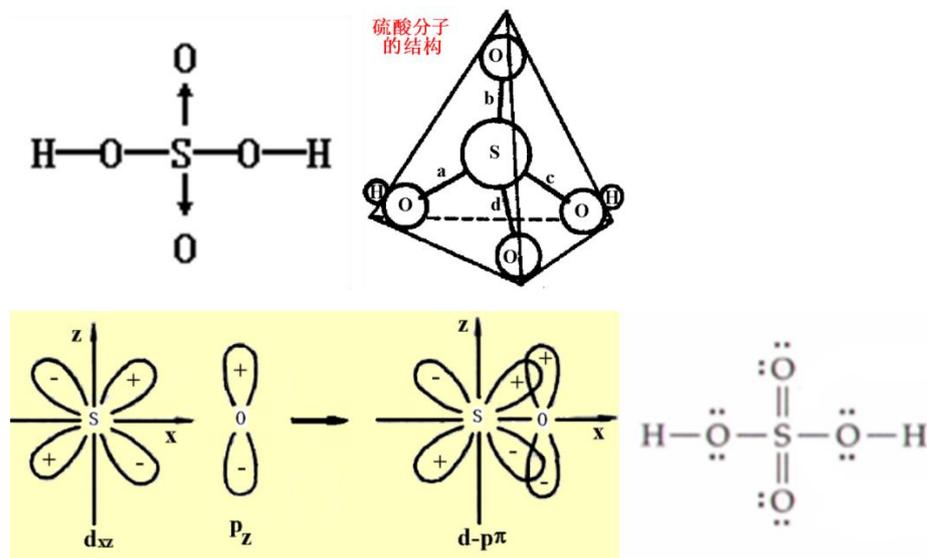


硫酸及硫酸盐

H₂SO₄ 的结构

S: sp³ 杂化, 分子中除

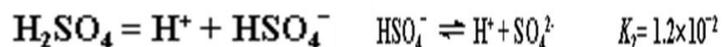
存在 2 个 σ 键、2 个 σ 配键外, 还存在 2 个(p-d) π 反馈配键。



非羟基氧原子接受 S 原子 SP³ 杂化形成的 1 对孤电子对 (配位键), 同时又提供孤对的 p 电子与 S 原子的空 3d 轨道形成 d-p π 反馈配键。

H₂SO₄ 的性质

二元强酸, 稀硫酸具有一般酸类的通性,



● 浓 H₂SO₄ 的性质

强吸水性: 作干燥剂。

强脱水性: 可从纤维、糖中夺取与水组成相当的氢和氧。



强氧化性

与活泼金属(注意钝化现象)



与不活泼金属:



与非金属:



● 用途

硫酸是重要的基本化工原料,常用硫酸的年产量来衡量一个国家的化工生产能力。硫酸大部分消耗在肥料工业中,在石油、冶金等许多工业部门,也要消耗大量的硫酸。

● 硫酸盐

硫酸盐种类繁多,大多数易溶于水,常见的难溶盐有如 BaSO_4 (自然界的矿物叫重晶石), SrSO_4 (天青石), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (石膏) 和 PbSO_4 。

形成水合晶体是硫酸盐的一个特征,例如 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (胆矾), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (绿矾或黑矾), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 等。水合晶体中水分子多配位于阳离子,有时也通过氢键与阴离子 SO_4^{2-} 相结合。

芒硝和它的无水盐 Na_2SO_4 (工业上叫元明粉) 广泛用于化学工业原料以及玻璃工业、造纸工业和洗涤剂工业。

硫酸盐的热稳定性

IA 族 $\text{M}_2^{(I)}\text{SO}_4$ 热稳定性高,例如 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 BaSO_4 等硫酸盐较稳定,加热到 1273K 时也不分解。

这是由于这些盐的阳离子具有低的电荷和 8 电子构型,离子极化作用小。

其余硫酸盐受热分解。



M^{n+} 的离子势 $\phi \nearrow$, M^{n+} 对 SO_4^{2-} 反极化作用 \uparrow , MSO_4 热稳定性 \searrow 。

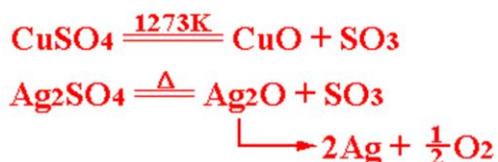
$$\phi = Z/r \quad (\text{其中: } Z \text{ 为离子电荷, } r \text{ 为离子半径, pm})$$

例 1

	MgSO_4	CaSO_4	SrSO_4
M^{2+} 的 ϕ	0.031	0.020	0.018
MSO_4 热分解温度/K	1168	1422	1647

较不活泼金属的硫酸盐,例如 CuSO_4 、 Ag_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 PbSO_4 等,它们的阳离子多是高电荷和 18 电子构型或不规则构型,离子极化作用较强,高温下,阳离子向硫酸根离子争夺氧。

因此，这些硫酸盐在高温下一般先分解成金属氧化物和 SO_3 ，有的则进一步分解为金属：

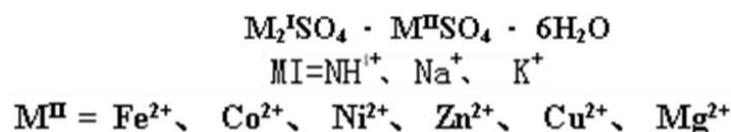


硫酸盐的复盐

可溶性硫酸盐从溶液中析出的晶体常带有结晶水，如 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 等。这些带结晶水的盐通常也称为矾。

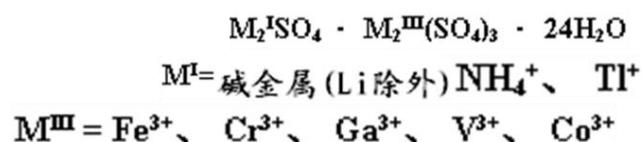
多数硫酸盐有形成复盐的趋势，复盐是由两种或两种以上的简单盐类所组成的晶形化合物。常见的复盐有两类：

一类的组成通式是：



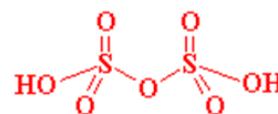
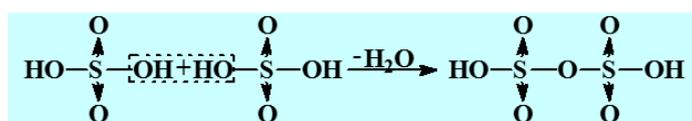
摩尔盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

另一类组成的通式是：

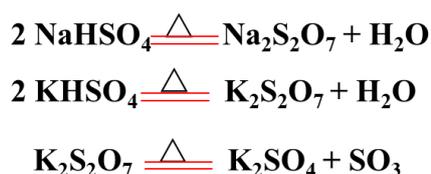


焦硫酸及其盐

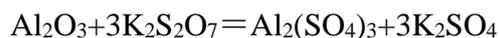
- 焦酸可看作是两分子正酸脱去一分子水的产物。



- 焦硫酸是无色晶状固体，熔点 308K。
- 焦硫酸具有比浓硫酸更强的氧化、吸水和腐蚀性，可应用于染料、炸药和有机物的磺化过程中。
- 加热固体碱金属酸式硫酸盐可制得焦硫酸盐：



- 焦硫酸盐能与一些难熔的碱性金属氧化物(如 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 等)共熔生成可溶性的硫酸盐。



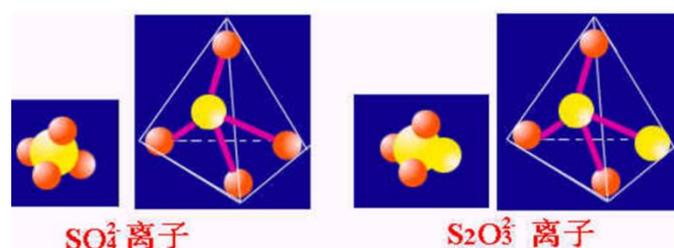
硫代硫酸及其盐钠

硫代硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 非常不稳定，遇水即迅速分解，分解产物与反应条件有关，产物间又会发生多次氧化还原反应，主要产物有硫、 SO_2 、以及 H_2S 、 H_2SO_4 等。但硫代硫酸盐是相当稳定的。

硫代硫酸钠

结构

硫代硫酸根可看成是 SO_4^{2-} 中的一个氧原子被硫原子所代替并与 SO_4^{2-} 相似具有四面体构型。



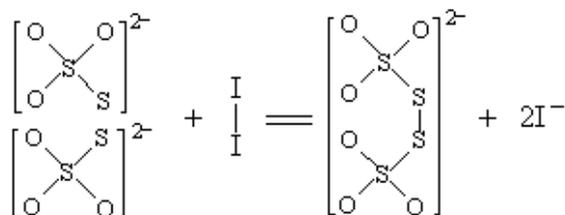
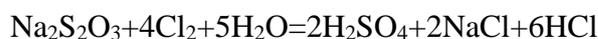
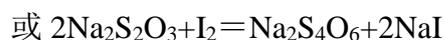
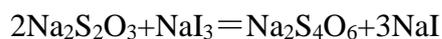
两个 S 原子的平均氧化数是 +2

性质

- 硫代硫酸钠是无色透明晶体，易溶于水，其水溶液显弱碱性，在中性、碱性溶液中很稳定，在酸性溶液 ($\text{pH} \leq 4.6$) 中迅速分解。

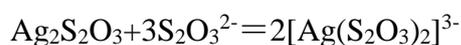
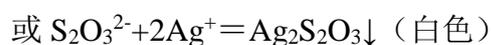
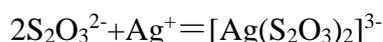


- 硫代硫酸钠是一种中等强度的还原剂，与碘反应时，它被氧化为连四硫酸钠；与氯、溴等反应时被氧化为硫酸盐。因此，硫代硫酸钠可做为棉织物漂白后的脱氯剂。



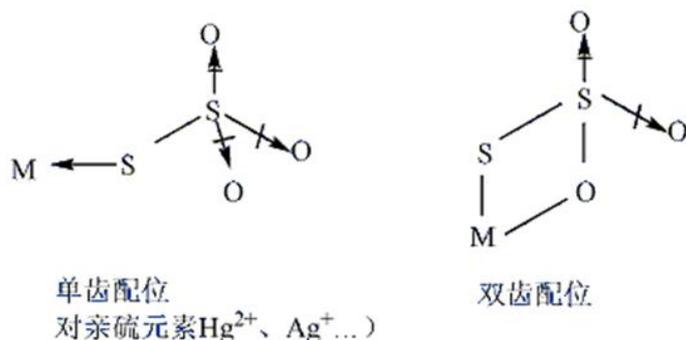
碘量法的理论基础

- 硫代硫酸根有很强的配位能力



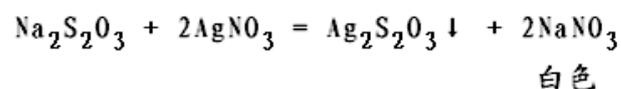
照相底片上未曝光的溴化银在定影液中即由于形成硫代硫酸银配离子而溶解可做为照相行业的定影剂，另外还用于电镀、鞣革等部门。

$S_2O_3^{2-}$ 有两种配位方式：

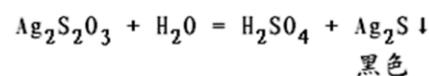


特征反应

$Na_2S_2O_3$ 溶于水，但重金属的硫代硫酸盐难溶于水并且不太稳定。例如：



但 $Ag_2S_2O_3$ 沉淀很快变黑：

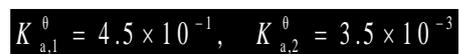
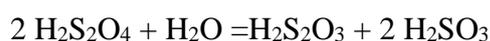


这是因为 $S_2O_3^{2-}$ 中 S^{2-} 的与 Ag^+ 生成了溶度积更小的 Ag_2S 沉淀而使 $Ag_2S_2O_3$ 沉淀转化。

(5) 连二亚硫酸及其盐

$H_2S_2O_4$

- 二元中强酸
- 遇水分解



制备：

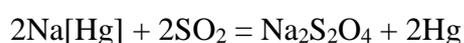
在缺氧条件下，用锌粉还原 $NaHSO_3$ 可得：



析出的晶体含有 2 个结晶水($Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$)。在空气中极易被氧化，不便于使用，经酒精和浓 $NaOH$ 共热后，就成为比较稳定的无水盐。

最重要的连二亚硫酸酸盐为 $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ （保险粉）。

或用钠汞齐与干燥的 SO_2 作用，可以得到 $Na_2S_2O_4$ ：



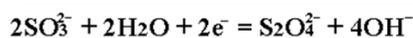
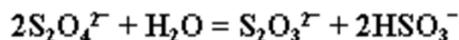
连二亚硫酸钠

2、性质

■ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 是一种白色固体，加热至 402K 即分解：



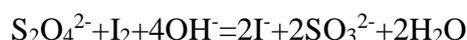
在水溶液中极不稳定，容易歧化分解：



$$\varphi_B^\ominus = -1.12\text{V}$$

■ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 主要显示还原性,在碱性溶液中，为中强还原剂.其水溶液极易被氧气氧化,其氧化产物通常是亚硫酸或亚硫酸盐,当氧化剂过量生成硫酸或硫酸盐。

它能使 I_2 、 IO_3^- 、 H_2O_2 、 Ag^+ 和 Cu^{2+} 还原：

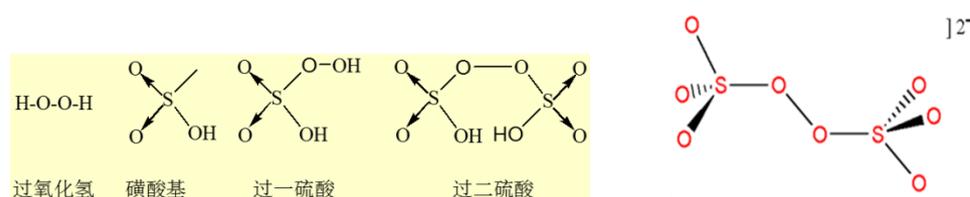


■ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 在气体分析中用来吸收氧气。在催化剂（2 - 蒽醌磺酸盐）存在下，其水溶液可用以洗涤惰性气体（ N_2 , Ar 等）有效地除去其中所含的氧气。



许多有机染料能被它还原,广泛应用于印染工业造纸、保存食物和医学等部门。

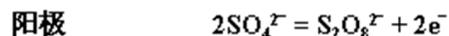
(6)过二硫酸及其盐(可看成是过氧化氢中的 H 原子被磺基 HSO_3^- 取代的产物)



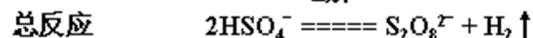
制备：

● 工业电解冷硫酸

工业上在电解法制备过氧化氢的过程中就可以得到过二硫酸或过二硫酸盐



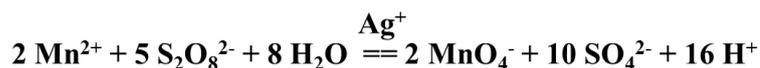
电解



性质：

● 过二硫酸盐: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 强氧化剂

$$\varphi_a^\ominus (\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}) = 2.01\text{V}$$



在钢铁分析中，常用过二硫酸铵(或过二硫酸钾)氧化法测定钢中锰的含量

- 稳定性差



(三) 课堂小结

通过本章对氧、臭氧、过氧化氢的结构、性质和用途；过氧化氢的特性及硫化物的水溶性的学习。大家能够很好的掌握氧族元素中氧和硫的相关化合物的性质和用途，并与卤族元素的相关性质对比，很好的理解和掌握本章的重难点问题。

六、思考与练习

- 1、整理本章所学习的内容
- 2、习题（超星学习平台：《氧族》作业）

七、阅读文献

1. 《无机化学》（下册）第四版（北京师范大学等编，高等教育出版社，2002）第十五章， p484-513
2. 《基础元素化学》第一版 黄佩丽等北师大出版社 第二章 p63-103

八、教学反思与改进

本章对氧、臭氧、过氧化氢的结构、性质和用途；过氧化氢的特性及硫化物的水溶性等的学习。相对来说，本章的内容学生较容易掌握。但对于分子轨道及成键理论的相关问题理解较为困难，尤其是对离域大 π 键的学习更是困难。下次可以多找一些案例帮助学生分析理解，并在下次再讲到相关知识点时，帮助学生复习。

第十四章 氮族元素

一、教学目标

氮的特殊性；

氮、磷以及氢化物、氧化物、含氧酸和含氧酸盐的结构、性质、制备和用途；
各元素及其化合物的主要氧化态间的转化关系，从磷到铋(+3)氧化态的化合物渐趋稳定的规律性；

砷、锑、铋单质及其化合物的性质递变规律。

二、教学重难点

氮、磷以及氢化物、氧化物、含氧酸和含氧酸盐的结构、性质、制备和用途；
各元素及其化合物的主要氧化态间的转化关系。

三、教学时数

8 学时

四、教学资源与工具

多媒体课件辅以板书

五、教学过程

(一) 创设情境，导入新课

本章主要介绍氮、磷及其重要化合物的基本性质和结构。对砷分族着重介绍通性和性质递变的规律。

(二) 学习新课

14.1 元素的基本性质

14.1.1 氮族元素的基本性质

性质	氮	磷	砷
原子序数	7	15	23
原子量	14.01	30.97	74.92
价电子构型	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$
常见氧化态	-3,-2,-1,+1 → +5	-3,+1,+3,+5	-3,+3,+5
共价半径 /pm	70	110	121
第一电离能 /(kJ/mol)	1402	1012	947.1
第一电子亲和能 /(kJ/mol)	-7	72	78
电负性 (Pauling 标度)	3.04	2.19	2.18
单键键能 /(kJ/mol)	167	201	146
三键键能 /(kJ/mol)	942	481	380

相似性

- 电子构型为 $ns^2 np^3$, 半充满结构, 稳定.
- 与卤素、氧族元素相比, 电负性减小,

非金属性减弱,金属性增强.

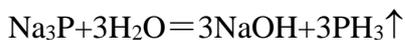
递变性

- 原子序数↑, 原子半径↑, 第一电离势↓, 电负性↓, 吸引电子能力↓, 由非金属向金属过渡.

N	P	As	Sb	Bi
非金属		准金属		金属

➤ 氮族元素的特性——价电子结构

由于价电子层为 ns^2np^3 与氧族、卤素比较, 它们若要获得三个电子而形成-III价的离子是较困难的, 只有电负性较大的 N、P 能形成极少数-III价的离子型化合物, Li_3N 、 Mg_3N_2 、 Na_3P 、 Ca_3P_2 等, 由于 N^{3-} 、 P^{3-} 离子半径大, 容易变形, 遇水强烈水解生成 NH_3 和 PH_3 如:

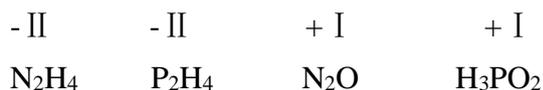


氮族元素的特性——主要氧化态

形成共价化合物是本族的特征。本族元素的金属性比相应的 VIIA 相 VIA 族元素来得显著, 电负性较大的元素化合时主要形成氧化数为+3、+5 的化合物。铋有较明显的金属性, 它的氧化数为+3 的化合物比+5 的稳定。

氮族元素的主要氧化数有-III、+III、+V。

除上述的氧化态外, N 还可以出现- II 氧化态和+ I 氧化态+ I 和+ V 之间的所有氧化态。例如:



氮族元素的特性——氧化态稳定性

本族元素从上到下+V 氧化态的稳定性递减, 而+III 氧化态稳定性递增。+V 氧化态的氮是较强的氧化剂。除氮外本族元素从磷到铋+V 氧化态的氧化性依次增强。+V 氧化态的磷几乎不呈有氧化性并且最稳定, 而+V 氧化态的铋是最强的氧化剂, 它的+III 氧化态最稳定, 几乎不显还原性。

∴ 价层的 ns^2 , 这一电子对稳定性↑, 这称为惰性电子对效应

周期表中的第 13,14,15(IIIA,IVA,VA)的同族元素自上而下地高氧化态稳定性下降, 低氧化态稳定性上升。第 12(II B)族元素自上而下地 II 价稳定性减弱。表现出这些族元素自上而下 ns^2 参与反应的惰性增加, 常称“惰性电子对效应”。其产生原因很复杂。有多种解释, 如 ns^2 电子钻穿作用。

如 Bi, 它的充满的 4f 和 5d 对原子核的屏蔽作用较小, 6s 电子又具有较大的穿透效应, 所以 6s 相对靠近原子核较难失去, 所以较低价态的 Bi(III)较稳定。

14.1.2 氮元素的特性

- ① N-N 单键的键能反常地比第三周期 P-P 键的小。
- ② N 易于形成 p-p π 键（包括离域 π 键），故多重键的键能又比其它元素的大。N₂ 分子是已知的双原子分子中最稳定的。
- ③ N 的原子半径小、又没有 d 轨道可供成键，所以 N 在化合物中的配位数最多不超过 4。其他元素的原子的最大配位数为 6。如 PCl₅(sp³d 杂化) 和 [PCl₆]⁻ (sp³d² 杂化)。
- ④ N 原子也有形成氢键的倾向。

14.1.3 氮族元素的电极电势

1. 氧化数为+5 的氮族化合物，在酸性溶液中都是强氧化剂，特别是 HNO₃, Bi₂O₅, 但在碱性溶液中氧化性很弱。
2. +3 的氮族化合物在酸性溶液中除 HNO₂ 具有明显的氧化性外，亚磷酸及其盐是强还原剂外，As(III)、Sb(III)、Bi(III)均为弱还原剂。
3. 只有 P 在酸性或碱性溶液中都能发生歧化反应。

14.2 氮和氮的化合物

14.2.1 氮

1、存在

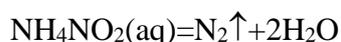
氮主要以单质状态存在于空气中，约占空气组成的 78%(以体积计)或 75.5%(以重量计)。除了土壤中含有一些铵盐、硝酸盐外，氮以无机化合物形式存在于自然界是很少的。而氮存在于有机体中，它是组成动植物的蛋白质的元素。

2、制备

① 工业制法

一般是由分馏液态空气在 15.2MPa (150atm)压力下装入钢瓶备用。或做成液氮存于液氮瓶中。

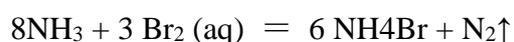
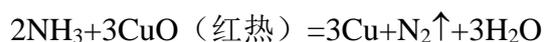
② 实验室制法



$$\Delta H_m^\theta = -334.72\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



产物中有少量 NH₃、NO、O₂ 和 H₂O 等杂质，可设法除去。



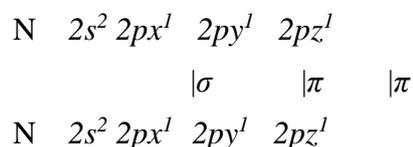
3、物理性质

氮气无色无臭的气体，密度为 1.25 克/升，熔点为 63K，沸点 77K，临界温度

为 126K，因此，它是一个难于液化的气体。在水中溶解度很小，在 283K 时，大约一体积水可溶解 0.02 体积的氮。

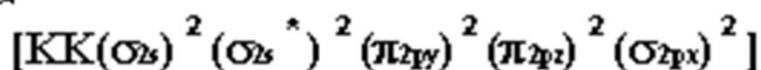
4、分子结构

(1) VB 法

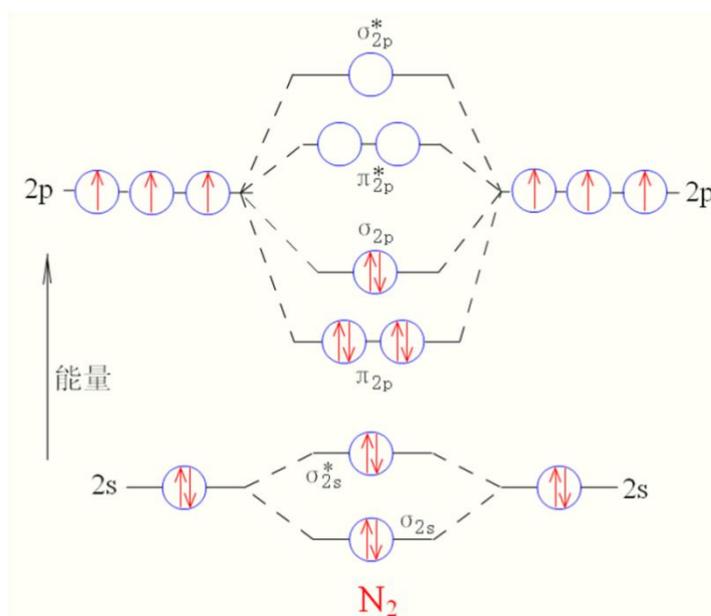


即： :N≡N: 1σ + 2π

(2) MO法



$$\text{键级} = (8-2) / 2 = 3$$



稳定性

$\text{N}\equiv\text{N}$ ，所以 N_2 分子具有很大的稳定性，将它分解为原子需要吸收 941.69kJ/mol 的能量。 N_2 分子是已知的双原子分子中最稳定的。

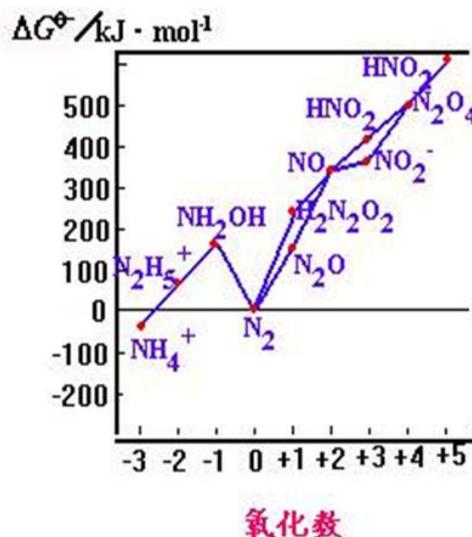
N_2 加热到 3273K 也不分解时，也只有 0.1% 分解。



5、化学性质

由氮元素的氧化态-吉布斯自由能图也可以看出，除了 NH_4 离子外，氧化数为 0 的 N_2 分子在图中曲线的最低点，这表明相对于其它氧化数的氮的化合物来

讲， N_2 是热力学稳定状态。氧化数为 0 到 +5 之间的各种氮的化合物的值都位于 HNO_3 和 N_2 两点的连线（图中的虚线）的上方，因此，这些化合物在热力学上是不稳定的，容易发生歧化反应。在图中唯一的一个比 N_2 分子值低的是 NH_4^+ 离子。

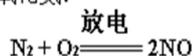


pH=0时的氮元素的氧化态-吉布斯自由能图

由氮元素的氧化态-吉布斯自由能图和 N_2 分子的结构均可以看出，单质 N_2 不活泼，只有在高温高压并有催化剂存在的条件下，氮气可以和氢气反应生成氨：



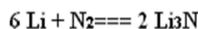
在放电条件下，氮气才可以和氧气化合生成一氧化氮：



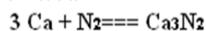
在水力发电很发达的国家，这个反应已用于生产硝酸。

N_2 与电离势小，而且其氮化物具有高晶格能的金属能生成离子型的氮化物。例如：

N_2 与金属锂在常温下就可直接反应：



N_2 与碱土金属 Mg、Ca、Sr、Ba 在炽热的温度下作用：



N_2 与硼和铝要在白热的温度才能反应：



N_2 与硅和其它族元素的单质一般要在高于 1473K 的温度下才能反应。

与一些 d 过渡金属生成配合物： $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ 、 $[(NH_3)_5Ru-N_2-Ru(NH_3)_5]^{4+}$ ， N_2 有未成对电子，可配位给过渡金属离子，本身有空轨道， Ru^{2+} 的 d 电子反馈到 N_2 的 π^* 空轨道，形成 $d \rightarrow \pi^*$ 反馈 π 键，使 N-N 键级降低， N_2 分子被活化，这也是固氮工程的原理。

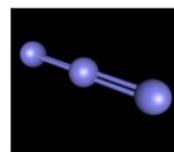
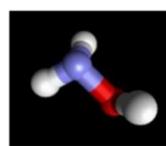
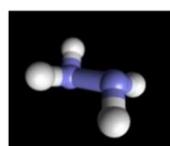
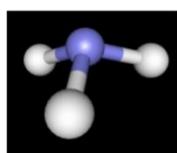
6、用途

工业上氮主要用于合成化肥，制造硝酸。由于它的化学稳定性很大，常用作保护气体以防止某些物体暴露于空气时被氧化。此外，用氮气填粮食仓库可达到安全

地长期保管粮食的目的。液态氮可作深度冷冻剂。

14.2.2 氮的氢化物

分子式	NH_3	N_2H_4	NH_2OH	HN_3
名称	氨	联氨(肼)	羟氨(肟)	氢叠氮酸

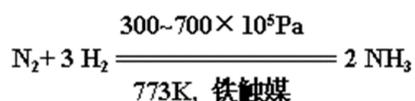


1、氨

(1)制备

哈伯法

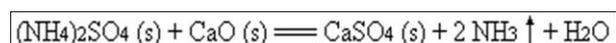
在工业上氨的制备是用氮气和氢气在高温高压和催化剂存在下合成的。



Fritz Haber 1868-1934, 德国物理化学家, 因发明氮气和氢气直接合成氨的方法, 获 1918 年诺贝尔化学奖。

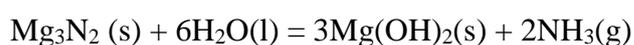
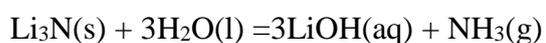
两位希腊化学家, 阿里斯多德大学的 *George Marnellos* 和 *Michael Stoukides* 发明了一种合成氨的新方法。在常压下, 令氢与用氮稀释的氮分别通入一加热到 570°C 的以锶-铈-钇-钙钛矿多孔陶瓷(SCY)为固体电解质的电解池中, 用覆盖在固体电解质内外表面的多孔钯多晶薄膜的催化, 转化为氨, 转化率达到 78%; 对比: 几近一个世纪的哈伯法合成氨工艺通常转化率为 10 至 15%!

实验室中通常用铵盐和强碱的反应来制备少量氨气:

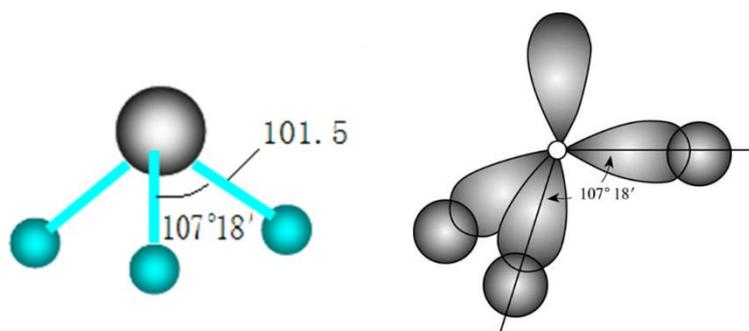


有些铵盐(如 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等)受热分解可能产生氮气或氮的氧化物, 所以一般用非氧化性酸的铵盐(如 NH_4Cl)来制备少量氨气。

实验室中另一种制备氨的方法是用氮化物同水作用:



(2) NH_3 分子的结构



在 NH_3 分子中, N 原子采取不等性杂化 sp^3 , 有一对孤电子对和三个与 H 原子结合成的共价单键。由于孤电子对对成键电子对的排斥作用, 使 N 键之间的键角 $\angle\text{HNH}$ 不是正四面体的 $109.28'$, 而是分子形状是三角锥状的 $107'$ 。这种结构使得 NH_3 分子有相当大的极性 (偶极距为 $5.5 \times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$), 易形成氢键。

(3) NH_3 的物理性质

NH_3 极易溶于水, 在水中的溶解度比所有其它气体都大。273K 时 1dm^3 水能溶解 700dm^3 的氨。通常把溶有氨的水溶液叫做氨水。一般市售浓氨水的密度是 0.91g cm^{-3} , 含 NH_3 约 28%。

NH_3 在常温下很容易被加压液化。液氨具有较大的蒸发热, 用作制冷剂。

思考: NH_3 为什么极易溶于水和易液化?

NH_3 极易溶于水, 在水中主要形成水合分子 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。在这些水合物中既不存在 NH_4^+ 和 OH^- , 也不存在 NH_4OH 分子, 它们是氨分子通过氢键 (键长为 276pm) 同水分子相连接的。

液氨是一个很好的溶剂, 由于分子的极性和存在氢键, 液氨在许多物理性质方面同水非常相似 (见表 液氨和水的物理性质)。

NH_3 和 H_2O 相比, 它们的差别在于:

① NH_3 是比 H_2O 更强的亲质子试剂, 或者说更好的电子对给予体。

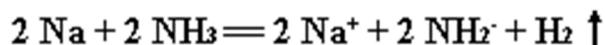
表二 液氨和水的物理性质

	NH_3	H_2O
熔点/K	195.26	273
沸点/K	239.58	373
熔解热/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	5.657	6.024
蒸发热/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	23.351	40.668
临界温度/K	405.9	647.0
临界压力/Pa	1.14×10^7	2.21×10^7
介电常数	26.7 (-213K)	87.7 (273K)
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.7253	1.00
生成热(298K)/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-46.11	-241.82
偶极距/ $\text{C}\cdot\text{m}$	4.9×10^{-30}	6.1×10^{-30}

② NH_3 放出质子 H^+ 的倾向弱于 H_2O 分子。

一些活泼的金属可以从水中置换氢和生成氢氧化物, 在液氨中就不那么容易置换氢。但液

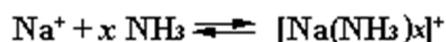
氨能够溶解金属生成一种蓝色溶液。这种金属液氨溶液能够导电，并缓慢分解放出氢气，有强还原性。例如钠的液氨溶液：



金属的氨溶液显蓝色，能导电并有强还原性的原因，是因为在溶液中生成“氨合电子”的缘故。例如金属钠溶解在液氨中时失去它的价电子生成正离子：



然后液氨分子同钠离子和电子发生溶剂加合作用：

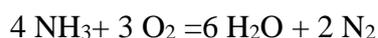


(4)氨的主要化学性质

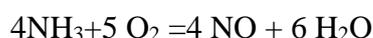
①、还原性

NH_3 分子和 NH_4^+ 离子中 N 的氧化数为-3，因此在一定条件下它们能失去电子而显还原性。

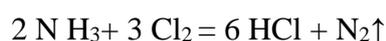
i.氨在空气中不能燃烧，却能在纯氧中燃烧：



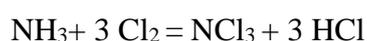
在催化剂（铂网）的作用下， NH_3 可被氧化成 NO：



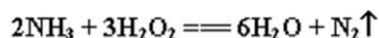
ii. Cl_2 或 Br_2 、 H_2O_2 、 KMnO_4 等在常温下，也能在气态或溶液中把 NH_3 氧化成单质：



若 Cl_2 过量，则生成 NCl_3



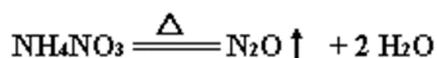
氨与过氧化氢或高锰酸盐作用，也均可被氧化成单质氮：



iii. NH_3 通过热的 CuO 可以被氧化成单质 N_2 ：



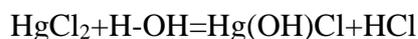
iv. NH_4^+ 离子的还原性比 NH_3 分子更为明显，许多有氧化性含氧酸的铵盐，受热会发生激烈反应，其中 N^{3-} 被氧化成 N_2 或其它氮的氧化物。如：



热的 HNO_3 和 HCl 的混合物可以将溶液中的铵离子完全氧化成氮或氮的氧化物。为了消除溶液中的 NH_4^+ 离子时，这个反应是非常有用的。

②取代反应

I、以氨基 $-\text{NH}_2$ 或亚氨基 $=\text{NH}$ 取代其它化合物中的原子或基团。例如:

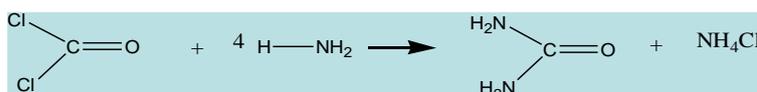


这种反应与水解反应相类似, 称为氨解反应。



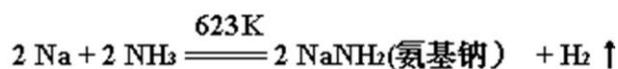
(光气)

(尿素)



②取代反应

II、 NH_3 分子中的 H 可以被其它原子或基团取代, 生成氨基 $-\text{NH}_2$, 亚氨基 $=\text{NH}$ 和氮化物 $\text{N}=\equiv$ 的衍生物。例如:



③易形成配合物

氨中氮原子上的孤电子对能与其它离子或分子形成共价配如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ 都是氨配合物。

④弱碱性

在 298K 时, 0.1mol dm^{-3} NH_3 水溶液中只有 1.34% 发生电离作用:



不存在 NH_4OH !

NH_3 和氯化氢 HCl 在气态或水溶液中都能直接化合生成氯化铵 NH_4Cl :



NH_3 和其它酸作用也同样得到相应的铵盐。

2、铵盐及铵盐的鉴定反应

①铵盐一般是无色的晶体, 易溶于水。

NH_4^+ 和 Na^+ 是等电子体, 因此 NH_4^+ 具有 +1 价金属离子的性质。 NH_4^+ 离子有较大的半径 148pm, 近似于 K^+ (133pm)、 Rb^+ (148pm) 离子的半径, 铵盐常与钾盐、铷盐同晶, 并有相似的溶解度。

②水解性: 由于氨的弱碱性, 铵盐都有一定程度的水解, 由强酸组成的铵盐, 其水溶液显酸性:

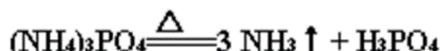
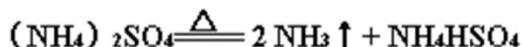


③在任何铵盐的溶液中加入强碱并加热，就会释放出 NH_3 ，这是检验是否是铵盐的反应。

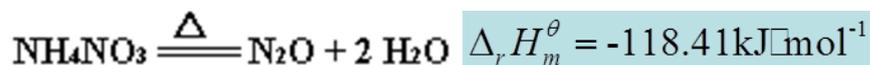
④铵盐热稳定性差，固态铵盐加热易分解为氨和相应的酸：



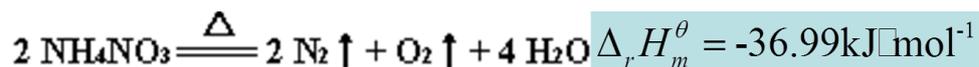
如果酸是不挥发性的，则只有氨挥发逸出，而酸或酸式盐则残留在容器中：



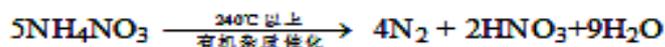
如果相应的酸有氧化性，则分解出来的 NH_3 会立即被氧化，例如 NH_4NO_3 受热分解时， NH_3 被氧化成 N_2O



如果加热温度高于 573K 时， N_2O 又分解为 N_2 和 O_2 ：



密闭的容器中进行就会发生爆炸。基于这个性质， NH_4NO_3 可用于制造炸药。



问题：铵盐热分解的实质？ $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$

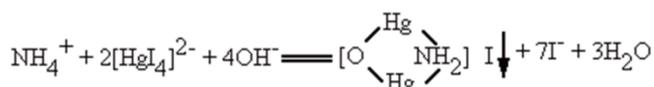
酸根构型相同的铵盐，酸愈弱（无氧化性），则铵盐热稳定性愈差。如： $\text{NH}_4\text{F} < \text{NH}_4\text{Cl} < \text{NH}_4\text{Br} < \text{NH}_4\text{I}$

⑤铵盐鉴定

方法 1：在铵盐的溶液中加入强碱并加热，湿润的红色石蕊试纸变蓝。



方法 2：向含有 NH_4^+ 的溶液中加入奈斯勒试剂，即能产生特征的红褐色沉淀：

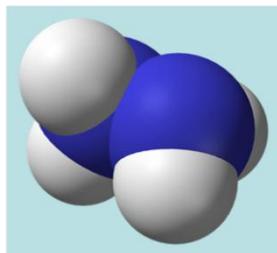
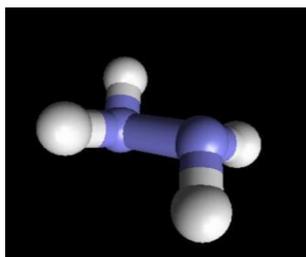


注：碱性溶液中的 $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ (奈斯勒试剂或称铵试剂) 是鉴定 NH_4^+ 的特效试剂。

3、联氨 ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$)

联氨又称肼。是无色的剧毒化合物，常态下呈无色油状液体。气味类似氨，不溶于乙醚、氯仿和苯，能与水、甲醇、乙醇等混溶。

结构



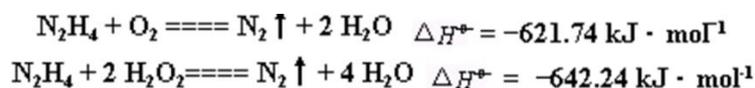
联氨分子结构每个氮原子都用 sp^3 杂化轨道形成键。

联氨分子中氮原子的氧化态为-2.

性质

(1)不稳定

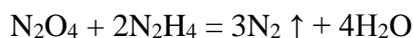
无色的高度吸湿性的可燃液体, N_2H_4 比 NH_3 更不稳定, N_2H_4 在空气中燃烧或与过氧化氢 H_2O_2 反应时, 都能放出大量的热, 加热时便发生爆炸性分解:



高温加热时分解为氮气、氢气和氨气:



●可作为火箭燃料:



作为火箭推进剂的优点: 1 kg 燃料可产生 约 19438 kJ 热量; 燃烧后产物为小分子气体, 有利于形成高压喷射; $m.p. 2^\circ C$, $b.p. 114^\circ C$, 常温为液体, 便于携带; 弱碱, 对容器腐蚀小。

(2)弱碱性

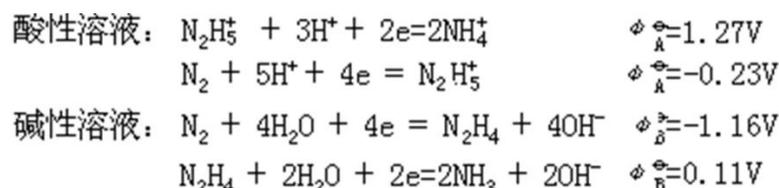
联氨中每一个 N 有一孤电子对, 可以接受两个质子而显碱性, 是二元弱碱, 碱性稍弱于氨。



(3)配位性

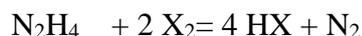
N_2H_4 和 NH_3 一样也能生成配位化合物, 例如: $[Pt(NH_3)_2(N_2H_4)_2]Cl_2$, $[(NO_2)_2Pt(N_2H_4)_2Pt(NO_2)_2]$ 等。

(4)强还原性



联氨在酸性条件下既是氧化剂又是还原剂, 在中性和碱性溶液中主要做还原剂。

在碱性溶液中， N_2H_4 是个强还原剂，它能将 $AgNO_3$ 还原成单质银，它也可以被卤素氧化：



参加反应的氧化剂不同， N_2H_4 的氧化产物除了 N_2 ，还有 NH_4^+ 和 HN_3 。

◆ 用途：联氨是一种强还原剂

可作为火箭燃料。

可用来去除锅水和热水加热系统中的氧，以减少腐蚀。

压水堆核电机组启动时向一回路冷却剂中注入联氨以除去水中的氧：



在锅炉水中加入 N_2H_4 ，可以把锅炉表面的氧化铁还原为结构紧密的四氧化三铁保护层， N_2H_4 被氧化：



制备

氨法：以次氯酸钠氧化过量的氨制得，但仅能获得肼的稀溶液：



尿素法：在高锰酸钾催化剂存在下，尿素和次氯酸钠-氢氧化钠溶液反应制得联氨。

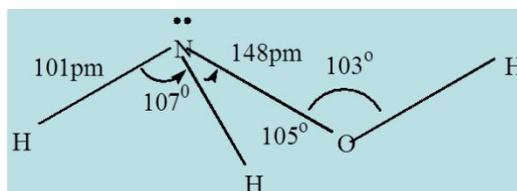


醛酮法：由氨、丙酮的混合物与氯气反应的产物水解制取，同时得到联氨和丙酮：



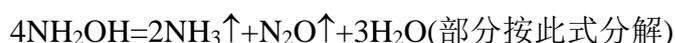
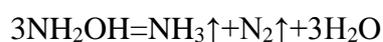
4、羟氨(NH_2OH)

分子结构



性质

(1) 不稳定性：纯羟氨是无色固体，熔点 305K，在 288K 以上便分解为 NH_3 、 N_2 和 H_2O ：



(2) 弱碱性：羟氨易溶于水，其水溶液比较稳定，显弱碱性(比联氨还弱)。



$$K_b = 6.6 \times 10^{-9} (298\text{K})$$

♣ 碱性: $\text{NH}_3 > \text{N}_2\text{H}_4 > \text{NH}_2\text{OH}$

(3)配位性: 羟胺作为配位体, 生成配位化合物, 如 $\text{Zn}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2$ 。

(4)氧化还原性质

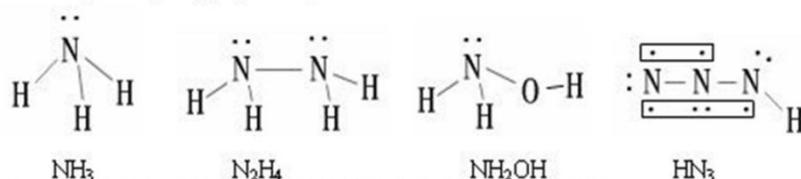
羟胺既有还原性又有氧化性, 主要用作还原剂。在碱性溶液中羟胺是个较强的还原剂, 例如它能把银盐还原成单质银:



羟胺与联氨作为还原剂的优点, 一方面是它们具有强的还原性, 另一方面是它们的氧化产物主要是气体(N_2 , N_2O , NO), 可以脱离反应体系, 不会给反应体系带来杂质。

问题: 试从分子结构上比较 NH_3 、 HN_3 、 N_2H_4 和 NH_2OH 等的酸碱性。

解: NH_3 、 HN_3 、 N_2H_4 和 NH_2OH 的分子结构如下:



在 NH_3 分子中, 存在有一对孤电子对, 因此它是路易斯碱。

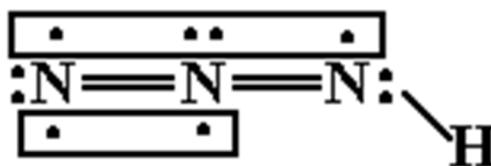
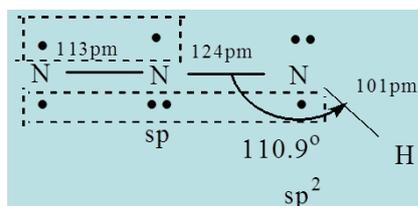
N_2H_4 分子可以看作是 NH_3 中的一个 H 原子被氨基 $-\text{NH}_2$ 取代, NH_2OH 分子可以看作是 NH_3 中的一个 H 原子被羟基 $-\text{OH}$ 取代, 因此它们都是路易斯碱。

在上述路易斯碱中, N 原子的孤电子对受 N 原子的引力越松, 碱性越强, 由于与 N 原子结合的 H、N、O 原子的电负性依次增大, 因此 N 原子上的电子密度依次减小, 造成 N 对孤电子对的引力依次增强, 即 NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH 的碱性依次减弱。

HN_3 的结构与 NH_3 的结构毫无相干, NH_3 中, N 原子杂化态是 sp^3 , HN_3 中与 H 结合的 N 原子杂化态为 sp^2 , 是平面分子结构, N_3^- 可看作是拟卤离子, HN_3 就是拟卤酸, 因此它主要表现酸性, 它的酸度与醋酸相当。

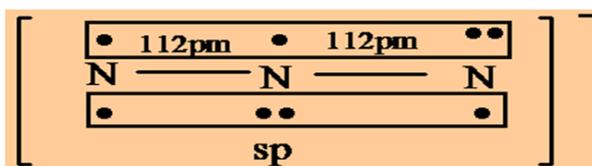
5、叠氮酸(HN_3)

分子结构



HN_3 中 N 原子的平均氧化数为 $-1/3$ 。

N_3^- 离子有 2 个离域 Π_3^4 大 π 键:



N_3^- 离子是一个似卤离子，反应性能类似于卤离子，例如 AgN_3 也是难溶于水的。

性质：

纯 HN_3 无色、有刺激性的液体，沸点 308.8K，熔点 193K。

①不稳定性。

纯 HN_3 它是易爆物质，只要受到撞击就立即爆炸而分解：



活泼金属如碱金属和钡等的叠氮化物，加热时不爆炸，分解为氮和金属。

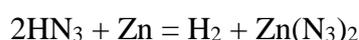
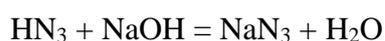


加热 LiN_3 则转变为氮化物。

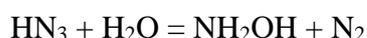
重金属如 Ag 、 Cu 、 Pb 、 Hg 等的叠氮化物加热就发生爆炸。

②弱酸性

HN_3 的水溶液为一元弱酸 ($K_a = 1.9 \times 10^{-5}$)，它的酸性类似于醋酸。

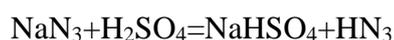


③歧化分解：

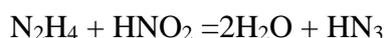


制备：

① HN_3 的挥发性高，可用稀 H_2SO_4 与 NaN_3 作用制备 HN_3 ：



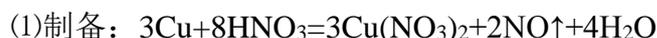
②联氨被亚硝酸氧化时也可生成叠氮酸 HN_3 ：



14.2.3 氮的含氧化合物

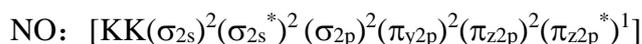
一、氮的氧化物

1、一氧化氮



思考：为什么气态 NO 显示顺磁性？

(2)分子结构： NO 共有 11 个价电子，其结构为：



NO 由一个 σ 键，一个双电子 π 键和一个 3 电子 π 键组成。

思考：为什么低温下，液态和固态 NO 显示逆磁性？

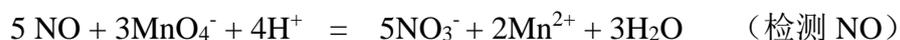
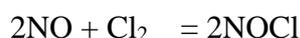
聚合成二聚体 N_2O_2 。

(3)性质

①溶解性：NO 微溶于水,不与水反应,不助燃。

②氧化还原性质：

在常温下极易与氧反应，还能与 F₂、Cl₂、Br₂ 等反应生成卤化亚硝酰。



高温与还原剂反应，如在铂催化剂存在下，H₂ 将 NO 还原为 NH₃。

③配位性质：

由于 NO 有孤电子对,NO 还能同金属离子形成配合物,例如与 FeSO₄ 溶液形成棕色可溶性的硫酸亚硝酰合铁(II)。

例：FeSO₄ + NO → [Fe(NO)]SO₄，硫酸亚硝酰铁(II) 棕色，可溶。棕色环反应，可用于鉴定 NO₃⁻ 和 NO₂⁻

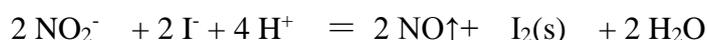
(1) NO₂⁻ 的鉴定

酸性条件下分解：

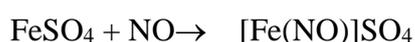
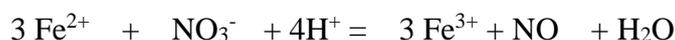


(2) 鉴定 NO₃⁻：

消除 NO₂⁻ 干扰，先用 I⁻ 除去：



NO₃⁻ 在稀酸介质中不能氧化 I⁻。



2、二氧化氮

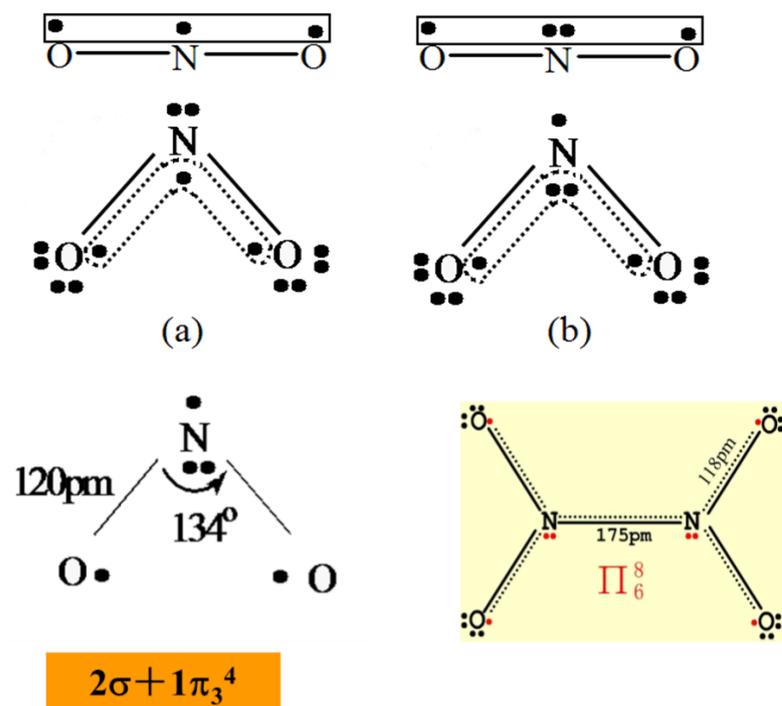
(1) 制备：铜与浓硝酸反应或将一氧化氮氧化均可制得 NO₂。

(2) 二氧化氮是红棕色气体，易压缩成无色液体。NO₂ 是奇分子,在低温时易聚合成二聚 N₂O₄(无色)。

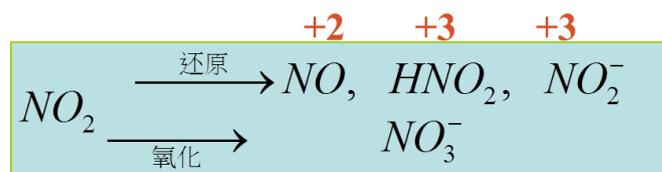


(3) 分子结构

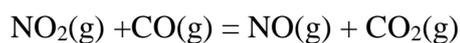
在 NO₂ 分子中，∠ONO 为 134°，N 原子采取 sp² 杂化。



(4)性质



①氧化性



NO_2 的氧化性相当于 Br_2 。碳、硫、磷等在 NO_2 中容易起火燃烧，它和许多有机物的蒸气混合可形成爆炸性气体。

②还原性



③易歧化（酸碱介质均如此）



④热稳定性

NO_2 在 $150^\circ C$ 开始分解， $600^\circ C$ 完全分解为 NO 和 O_2 。

二、亚硝酸及其盐

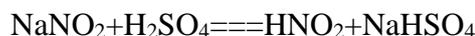
1. 制备

将等物质的量的 NO 和 NO_2 混合物溶解在冰水中或向亚硝酸盐的冷溶液中加入酸时，生成亚硝酸：

(1) 冷冻条件下逆歧化:

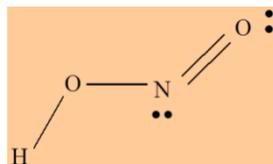


(2) 复分解:

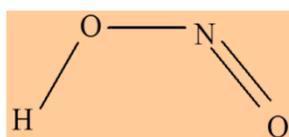


2. 分子结构

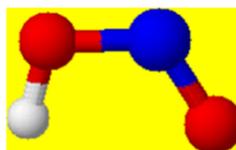
N原子采取 sp^2 杂化, 生成两个 σ 键, 一个 π 键, 还有一对孤电子对



反式(更稳定)



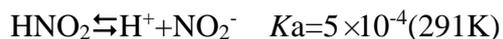
顺式



3. 性质

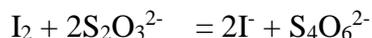
(1) 亚硝酸, 淡灰蓝色、很不稳定, 仅存在于冷的稀溶液中, 微热甚至冷时便分解为 NO 、 NO_2 和 H_2O 。

(2) 亚硝酸是一种弱酸, 但比醋酸略强,



(3) HNO_2 氧化还原性

① 氧化性



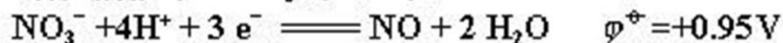
定量检测 NO_2^-

(若生成之 I_2 以 CCl_4 萃取, 可定性检测)

对比: 稀酸介质中, NO_3^- 无此反应 (不氧化 I^-), 说明氧化性 $\text{NO}_3^- < \text{NO}_2^-$ 。

酸性溶液中 HNO_2 的 φ^\ominus 值: $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \quad \varphi^\ominus = +0.99\text{V}$

酸性溶液中 HNO_3 的 φ^\ominus 值:



在酸性溶液中, HNO_2 的 φ^\ominus 值均比 HNO_3 的高, 所以在稀溶液中 NO_2^- 可以将 I^- 氧化成单质 I_2 , 而 NO_3^- 却不能氧化 I^- , 这是 NO_2^- 与 NO_3^- 离子的重要区别之一。这个反应可用于鉴定 NO_2^- 离子。



② 还原性:

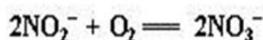
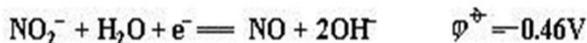
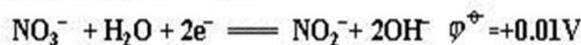
酸介质中



②还原性:

在碱介质中

碱性溶液中 NO_2^- 和 O_2 的 φ^\ominus 值:



③歧化

HNO_2 即自发歧化:



∴至今未制得纯 HNO_2 , 硝酸盐比 HNO_2 稳定.

(4)配位性质

NO_2^- 两可配体:

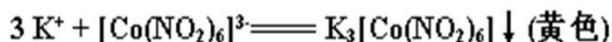
$\text{M} \leftarrow \text{NO}_2^-$ 硝基配合物

$\text{M} \leftarrow \text{ONO}^-$ 亚硝酸根配合物

在 NO_2^- 离子中, N原子和O原子上都有孤电子对, 它们能分别与许多过渡金属离子生成配位键, 形成配位化合物, 例如:

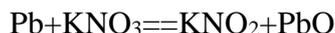
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ 和 $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 等, 它与 K^+ 离子生成黄色的

$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 沉淀, 此方法可用于鉴定 K^+ 离子的反应:



(5)热稳定性:

亚硝酸盐, 特别是碱金属和碱土金属的亚硝酸盐, 都有很高的热稳定性。



(6)溶解性:

除了浅黄色的不溶盐 AgNO_2 外, 一般亚硝酸盐易溶于水。亚硝酸盐均有毒, 易转化为致癌物质亚硝胺。

几种致癌物

亚硝酸盐公认的致癌物质, 主要是亚硝胺类被怀疑有致癌的物质有上百种, 定论的有 30 多种:

① 亚硝胺 NO_2^- 致癌, 腊肉, 香肠、咸鱼

② 黄曲霉素

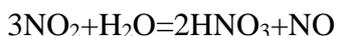
③ 多环芳烃 苯并芘、苯并菲、苯并葱 油炸食物

三、硝酸及其盐

1、硝酸的制法

(1)、氨催化氧化法

工业上制硝酸是氨的催化氧化即氮和过量空气混合，通过装有铂铑合金的丝网，氮在高温下被氧化为 NO。

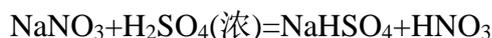


(2)、电弧法

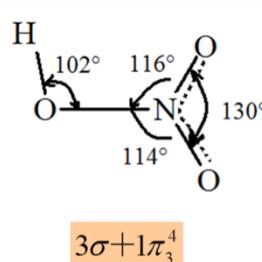
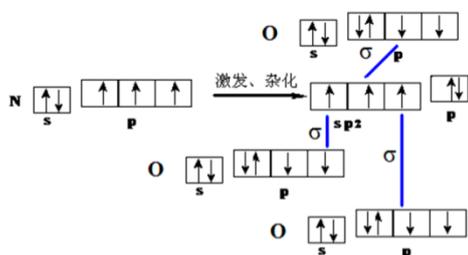
这种氮转化过程与植物通过根瘤菌把空气中的氮固定为氮化合物的过程一起维持着氮素在自然界的循环。

(3)、硝酸盐与浓硫酸作用法

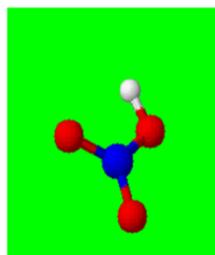
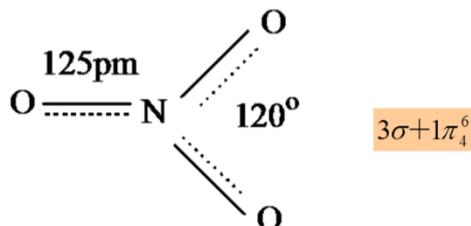
在实验室中，用硝酸盐与浓硫酸在 393—423K 反应来制备少量硝酸。此法过去曾用于工业生产上。



2. 分子结构：HNO₃ 中的 N 以 sp² 杂化，有一个 Π₃⁴，



NO₃⁻中的N也以sp²杂化,有一个Π₄⁶如图:



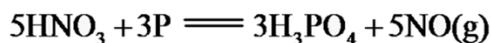
3、硝酸的性质

①不稳定性: 浓硝酸受热或见光就逐渐分解，生成 NO₂、O₂ 和 H₂O，使溶液呈黄色。溶解过量 NO₂ 的浓硝酸呈红棕色为发烟硝酸。发烟硝酸具有很强的氧化性。

②氧化性:

非金属元素如碳、硫、磷、碘等都能被浓硝酸氧化成氧化物或含氧酸。

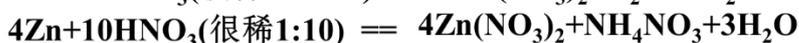
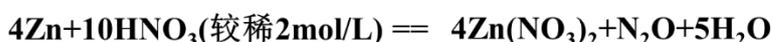
非金属单质 + HNO₃ == 相应的高价酸 + NO



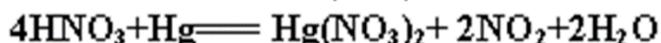
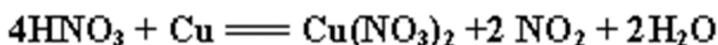
除金、铂等金属外，硝酸几乎可氧化所有金属。

浓 HNO₃ 作为氧化剂时，其还原产物多数为 NO₂。硝酸与金属反应，其还原产物中 N 的氧化数降低多少，主要取决于酸的浓度、金属的活泼性和反应的温度，反应复杂，往往同时生成多种还原产物(P₅₃₁)。

活泼金属

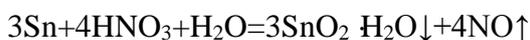


HNO₃越稀，金属越活泼，HNO₃被还原的氧化值越低。



Fe、Al、Cr 等能溶于稀硝酸，与浓硝酸钝化(钝态)。经浓硝酸处理后的“钝态”金属，就不易再与稀酸作用。

HNO₃ 与 Sn、Sb、As、Mo、W 和 U 等偏酸性的金属反应后生成氧化物。

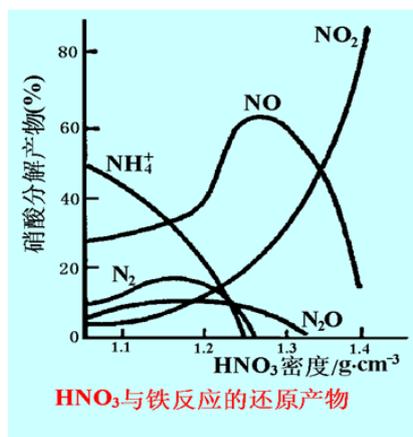


其余金属与硝酸反应则生成硝酸盐。

很稀的硝酸与 Mg、Zn 等较活泼的金属反应会生成 H₂、NO、NH₄⁺等产物。但我们一般只写：



铁与不同浓度 HNO₃ 反应时的还原产物(下图)。可见硝酸的反应是较复杂的。



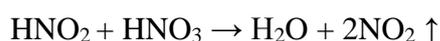
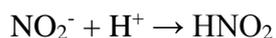
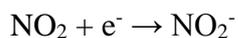
硝酸的强氧化性是由于：

① HNO_3 中的 N 处于最高氧化态 +5 。

② HNO_3 分子不稳定，受光照射时会分解放出 O_2 和 NO_2 ：



分解出的 NO_2 对反应有催化作用， HNO_3 获得还原剂的电子，反应被加速：

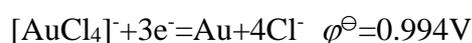


稀 HNO_3 也有较强的氧化能力，与浓 HNO_3 不同之处在于稀 HNO_3 的反应速度慢，氧化能力较弱，被氧化的物质不能达到最高氧化态，例如，



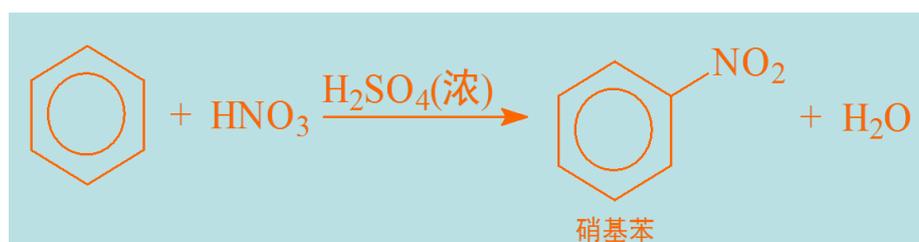
制王水：

浓硝酸与浓盐酸的混合液(体积比为 1:3)称为王水，可溶解不能与硝酸作用的金属，如：



还原型的还原能力增强。

硝化作用：



4、硝酸盐：易溶于水，

(1)氧化性：水溶液无氧化性，固体加热则有氧化性。



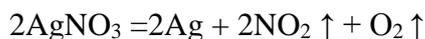
(2)热稳定性：固体较稳定，高温易分解。分解情况复杂：

①、碱金属和碱土金属的无水硝酸盐热分解生成亚硝酸盐和放出 O_2 气。

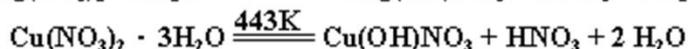
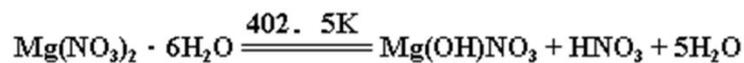
②、电位顺序在 Mg 与 Cu 之间的金属元素的无水硝酸盐热分解时生成相应金属的氧化物，不如铜活泼者生成金属。

电位顺序： K Na Mg Zn Fe Ni Sn Pb H Cu Hg Ag Au

③、硝酸盐的阳离子如果有氧化能力或还原能力时，它们的无水硝酸盐受热分解时，可能发生阴阳离子之间的氧化还原反应，例如：



④、含有结晶水的硝酸盐受热分解时会发生水解反应，生成碱式盐。因为 HNO_3 是个易挥发性酸。



14.3 磷及其化合物

14.3.1 单质磷

1、存在、分布及物理性质

磷在自然界中总是以磷酸盐的形式出现，它在地壳中的百分含量为 0.118%。

磷的矿物：氟磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ，羟基磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$

磷广泛存在动植物体中，是生命元素，它存在于细胞、蛋白质、骨骼和牙齿中，磷是细胞核的重要成分，磷酸和糖结合而成的核苷酸，是遗传基因的物质基础，直接关系到变化万千的生物世界。磷在脑细胞里含量丰富，脑磷脂供给大脑活动所需的巨大能量，因此，科学家说磷是思维元素。磷在生命起源、进化以及生物生存、繁殖中，都起着重要作用

磷有多种同素异形体，主要的有白、红和黑磷三种。

白磷见光逐渐变为黄色，所以又叫黄磷。黄磷剧毒，误食 0.1 克就能致死。经测定，不论在溶液中或在蒸气状态，磷的分子量都相当于分子式 P_4 。磷蒸气热至 1073K， P_4 开始分解为 P_2 。

白磷不溶于水，易溶于二硫化碳 CS_2 中。它和空气接触时缓慢氧化，部分反应能量以光能的形式放出，这便是白磷在暗处发光的原因，叫做磷光现象。当白磷在空气中缓慢氧化到表面上积聚的热量使温度达到 313K 时，便达到了白磷的燃点，发生自燃。因此白磷一般要贮存在水中以隔绝空气。白磷是剧毒物质。

2、单质磷的制备

制备单质磷是将磷酸钙矿混以石英砂(SiO_2)和炭粉放在 1773K 左右的电炉中加热。



把生成的磷蒸气和 CO 通过冷水，便得到白磷。

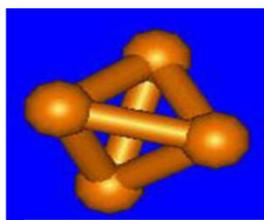
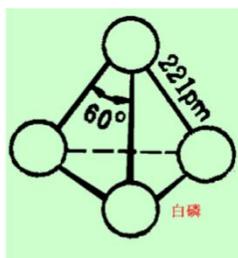
该反应的本质是碳把高氧化态的磷还原成单质磷

石英砂的作用：

单纯的碳还原磷酸钙的反应需要很高的温度，加入石英砂后可大大降低反应温度。

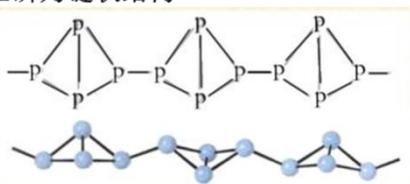
3、单质磷的结构

磷的双原子分子结构与氮相同。P₄分子呈四面体构型，键有张力，不稳定。

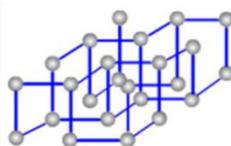


白磷的结构图

红磷为链状结构



化学活性不如白磷

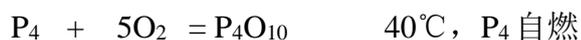


黑磷的片装结构

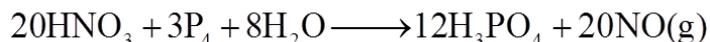
化学活性更差，但能导电，有“金属磷”之称

4、单质磷的化学性质

(1) 与非金属(氧、卤素)反应剧烈



(2) 与冷浓硝酸激烈反应



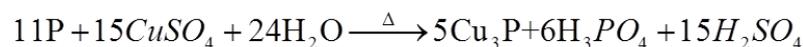
(3) 在热浓碱溶液中歧化



类似 Cl₂、Br₂、I₂、S

(4) 将金、铜、银等从盐中还原出来

-----白磷与铜盐反应



● 红磷不如白磷活泼，与卤素、硝酸反应缓和

● 红磷与 KClO₃ 摩擦着火----火柴

火柴头：氧化剂(KClO₃、MnO₂)、易燃物

(如硫等)、粘合剂。

盒侧面：红磷、Sb₂S₃、粘合剂。

摩擦起火：发热→KClO₃分解(红磷发火)

→易燃物(如硫)燃烧。

优点：红磷与氧化剂分开，安全。

● 红磷-----缓慢潮解，氧化生成易吸水的氧化物

14.3.2 磷的氢化物

1、磷的氢化物

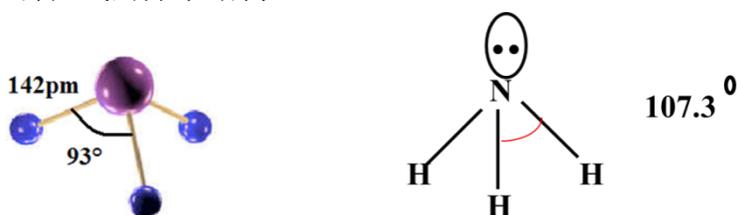
(1) 磷化氢的制备

有多种反应可以制备磷化氢，有些类似于制备 NH_3 的反应：

- ①磷化钙水解生成磷化氢（类似于 Mg_3N_2 的水解）。
- ②碘化磷与碱反应（类似于氯化铵和碱的合成氨反应）。
- ③单质磷和氢气的气相反应（类似于 N_2 和 H_2 的合成氨的反应）。
- ④白磷与热的碱溶液作用。

若制得的磷中含有 P_2H_4 ，则在常温下可自动燃烧。 P_2H_4 在常温下呈液态，它不稳定，暴露在空气中会立即着火。

(2) 磷化氢的分子结构



P采用 sp^3 杂化,三角锥形

N采用 sp^3 杂化,三角锥形

(3) 性质

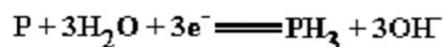
①质子碱，极弱碱性：

盐强烈水解 $\rightarrow\text{PH}_3$ (膦) ----- 与氨类似

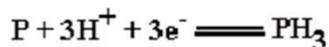


只有最强的酸 (HClO_4 、 HI)，才可与 PH_3 反应生成 PH_4^+ (盐)

② PH_3 中 P 的氧化数为 -3，从它的标准电极电势看， PH_3 是个强还原剂。

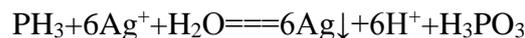


$$\varphi_{\text{A}}^{\ominus} = -0.063\text{v}$$

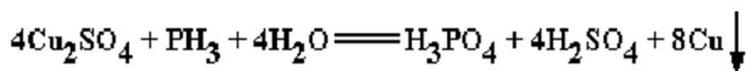
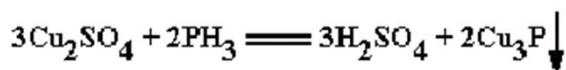
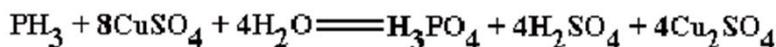


$$\varphi_{\text{B}}^{\ominus} = -0.89\text{v}$$

它能从 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 等盐的溶液中还原出金属。



将 PH_3 通入 CuSO_4 溶液时，即有磷化亚铜 Cu_3P 和 Cu 沉淀析出：



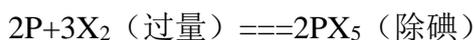
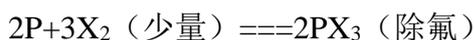
③配位性质

PH_3 和它的取代衍生物 PR_3 能与过渡元素形成多种配位化合物。 PR_3 除了提供配位电子对外, 配合物中心离子还可以向磷原子的空 d 轨道反馈电子, 加强了配离子的稳定性。 PH_3 或它的衍生物 PR_3 作为配体其配位能力比 NH_3 强的多 (P 可以形成 d-p π 键)。

例如: $\text{CuCl} \cdot \text{PH}_3$ 、 $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{CH}_3)_3$ 等。

14.3.3 磷的卤化物

磷的卤化物有两种类型 PX_5 和 PX_3 , 但 PI_5 不易生成。



1、三氯化磷

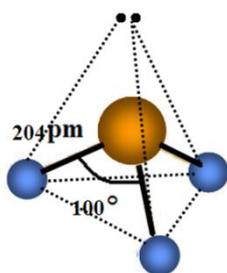
(1)结构:

(2)性质:

①水解:



②与磷相似, 可以与金属离子形成配合物如: $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$,



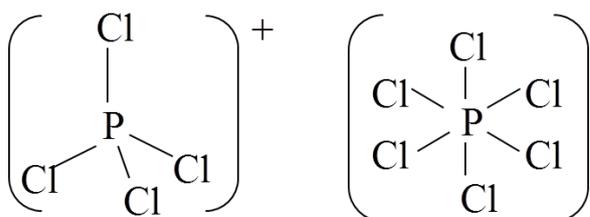
2、五氯化磷

PCl_5 是白色固体, 加热时升华(433K)并可逆地分解为 PCl_3 和 Cl_2 。

在气态和液态时, PCl_5 的分子结构是三角双锥, 磷原子位于锥体的中央, 磷原子以 sp^3d 杂化轨道成键。

在固态时 PCl_5 不再保持三角双锥结构而形成离子化合物。

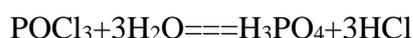
P: sp^3 杂化



PCl₅ 易水解，但水量不足时，则部分水解生成三氯氧磷和氯化氢。



过量水中则完全水解：



14.3.4 磷的含氧化合物

一、磷的氧化物

磷在空气中或氧中的燃烧产物是 P₄O₁₀，如果氧量不足则生成 P₄O₆。

1. 制备

磷在常温下慢慢氧化，或在不充分的空气中燃烧，均可生成 P（III）的氧化物 P₄O₆，常称做三氧化二磷。

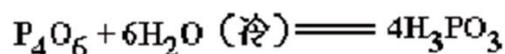
2. 结构

P₄O₆ 的生成可以看成是 P₄ 分子中的 P-P 键因受到 O₂ 分子的进攻而断开，在每个 P 原子间嵌入一个 O 原子而形成稠环分子。形成 P₄O₆ 分子后，4 个 P 原子的相对位置（正四面体的角顶）并不发生变化。

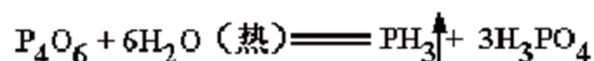
3. 性质

由于三氧化二磷的分子具有似球状的结构而容易滑动，所以三氧化二磷是有滑腻感的白色吸潮性蜡状固体，熔点 296.8K，沸点（在氮气氛中）446.8K。可溶于苯、二硫化碳和氯仿等非极性溶剂中。

三氧化二磷有很强的毒性，溶于冷水中缓慢地生成亚磷酸，它是亚磷酸酐。但只有和冷水或碱溶液反应时才缓慢地生成亚磷酸或亚磷酸盐。

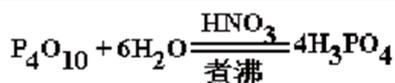
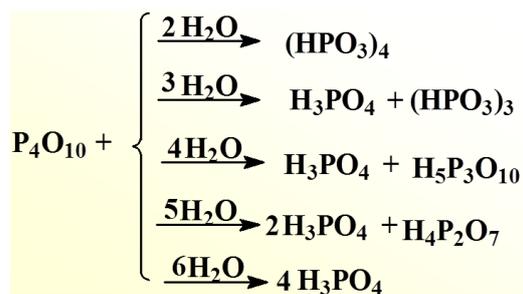


三氧化二磷在热水中歧化生成磷酸和放出磷化氢：



P₄O₁₀ 是白色雪状固体，易升华，吸湿性强，它常用作气体和液体的干燥剂。P₄O₁₀ 与水反应视水的用量多寡，P—O—P 键将有不同程度断开，生成不同组分的酸。当水的物质的量递增时，与水的物质的量之比超过 1:6，特别是有硝酸作催化剂时，可完全转化为正磷酸。

五氧化二磷是磷酸的酸酐。



二、磷的含氧酸及其盐

按氧化数分类，磷可以生成以下四类含氧酸，其中 P 原子都是采取 sp^3 杂化态。

氧化数	分子式	名称
+5	H_3PO_4	正磷酸
	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	焦磷酸
	$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	三磷酸
	$(\text{HPO}_3)_n$	偏磷酸
+4	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	连二磷酸
+3	H_3PO_3	正亚磷酸
	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$	焦亚磷酸
	HPO_2	偏亚磷酸
+1	H_3PO_2	次磷酸

我们来看一下正磷酸、正亚磷酸和次磷酸的区别：

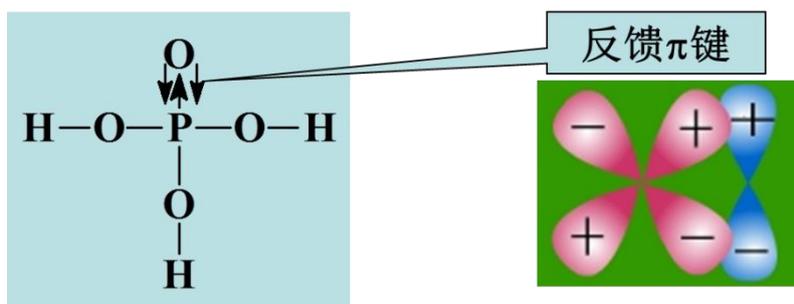
	正磷酸	正亚磷酸	次磷酸
分子式	H_3PO_4	H_3PO_3	H_3PO_2
氧化数	+5	+3	+1
结构式			

它们的氧化数依次相差 2，O 原子数依次相差 1，它们的 P 原子都是 sp^3 杂化态。从结构式看，磷酸是个三元酸，它有三个 OH 基。亚磷酸是个二元酸，它有两个 OH 基，有一个 H 原子是不能取代的共价原子。次磷酸是个一元酸，它有两个 H 原子是不能取代的共价原子，它只有一个 OH 基。

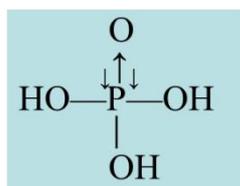
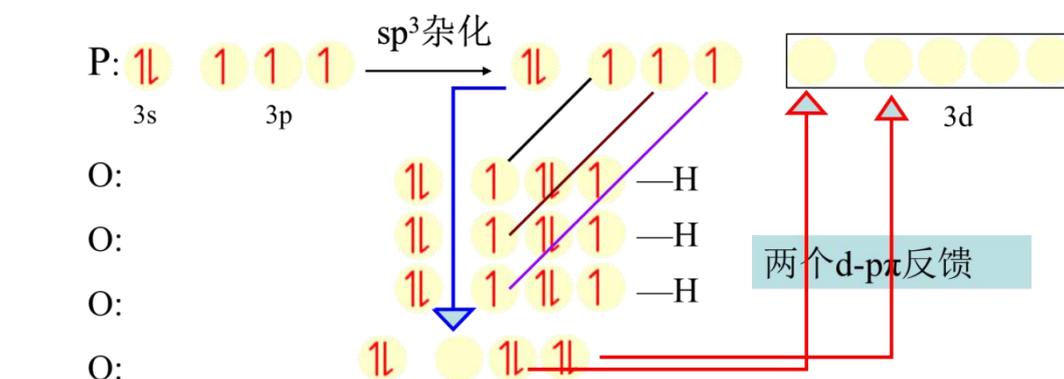
磷有以下几种重要的含氧酸：

名称	正磷酸	焦磷酸	三磷酸	偏磷酸	亚磷酸	次磷酸
化学式	H_3PO_4	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	$(\text{HPO}_3)_n$	H_3PO_3	H_3PO_2
磷的氧化态	+V	+V	+V	+V	+III	+I

1、正磷酸及其盐



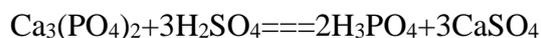
H_3PO_4 结构



由于氧的2p轨道与磷的3d轨道能量相差较大，它们形成的键不很有效，从键能和键长上看介于单键和双键之间。

1、正磷酸及其盐

(1) 制备: 工业上生产磷酸是用 76% 左右的硫酸分解磷酸钙矿:



(2) 结构:

H_3PO_4 是由一个单一的磷氧四面体构成的。磷氧四面体是所有 P(V) 含氧酸和盐的基本结构单元。

(3) 性质

① 酸性: H_3PO_4 是三元酸:

$$K_1 = 7.11 \times 10^{-3}$$

$$K_2 = 7.94 \times 10^{-8}$$

$$K_3 = 4.8 \times 10^{-13}$$

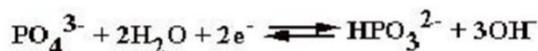
它能生成正盐和两种酸式盐，如： Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4

②氧化性

从 H_3PO_4 的标准电极电势看，不论在酸性溶液还是碱性溶液中， H_3PO_4 几乎没有氧化性：



$$\varphi_{\text{A}}^{\ominus} = -0.76\text{V}$$



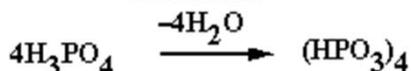
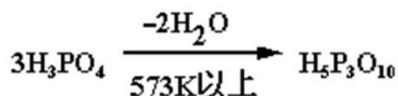
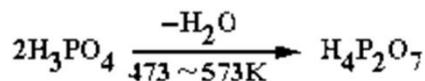
$$\varphi_{\text{B}}^{\ominus} = -1.12\text{V}$$

③配位性

磷酸根离子具有很强的配位能力，能与许多金属离子生成可溶性的配合物。如 Fe^{3+} 与 PO_4^{3-} 可以生成无色的可溶性的配合物 $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]^-$ ，利用这一性质，分析化学上常用 PO_4^{3-} 掩蔽 Fe^{3+} 离子。

④脱水性

酸受强热时脱水，依次生成焦磷酸、三磷酸和多聚的偏磷酸。三磷酸是链状结构，多聚的偏磷酸是环状结构。



正磷酸盐

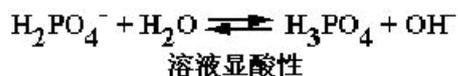
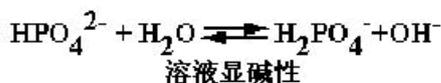
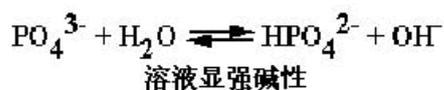
(1) 溶解性

磷酸的二氢盐都易溶于水，而磷酸的一氢盐和正盐，除钠、钾、铵盐以外，一般都难溶于水。但它们之间在一定条件下是可以相互转化的。例如 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaHPO_4 沉淀和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 溶液之间的相互转化条件



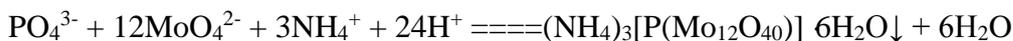
(2) 水解性

由于 H_3PO_4 是中强酸，所以它的碱金属盐都易于水解：

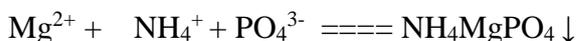


问题：磷酸根的鉴定？

(1) 磷酸盐与过量的钼酸铵在浓硝酸溶液中反应有黄色钼磷酸铵晶体析出



(2) 在含 HPO_4^{2-} 的试液中加适量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 MgCl_2 ，则生成白色沉淀。



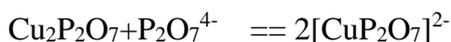
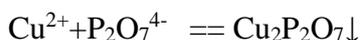
2、焦磷酸及其盐

焦磷酸是无色玻璃状固体，易溶于水，在冷水中会慢慢地转变为正磷酸。焦磷酸水溶液的酸性强于正磷酸，它是一个四元酸(291K, $K_1 > 1.4 \times 10^{-1}$ 、 $K_2 = 3.2 \times 10^{-1}$ 、 $K_3 = 1.7 \times 10^{-6}$ 、 $K_4 = 6.0 \times 10^{-9}$)。

将磷酸氢二钠加热可得到 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ：



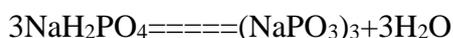
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 与 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 等离子反应，均有沉淀生成，但由于这些金属离子能与 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 离子形成配离子而溶解。



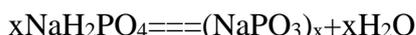
3、偏磷酸及其盐

常见的偏磷酸有三偏磷酸和四偏磷酸。偏磷酸是硬而透明的玻璃状物质，易溶于水，在溶液中逐渐转变为正磷酸。

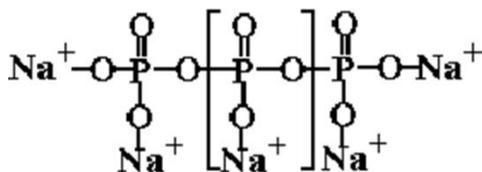
将磷酸二氢钠加热，在 673—773K 间得到三聚偏磷酸盐：



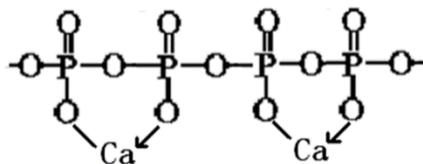
把磷酸二氢钠加热到 973K，然后骤然冷却则得到直链多磷酸盐的玻璃体即所谓的格氏盐



所谓玻璃体，是指这类磷酸盐不具备晶状结构，和具有层状结构的简单磷酸盐是完全不同的。格氏盐是一种最常见的磷酸盐玻璃体，它没有固定的熔点，易溶于水，水溶液有很大的粘度，pH 在 5.5-6.4 之间。它是一个长链聚合物。这个化合物的链长长达 20-100 个 PO_3^- 单位。

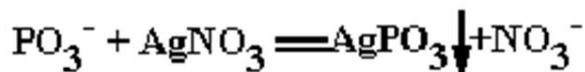
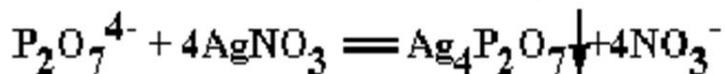
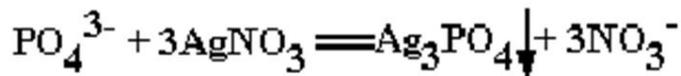


偏磷酸盐突出用途是锅炉用水的软化剂，多磷酸根离子是硬水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 等离子的络合剂，它们能与这类离子生成可溶性的稳定的配合物。另一方面，由于多磷酸根离子的存在，阻止了锅炉水垢碳酸钙和碳酸镁结晶的生长，可防止水垢的沉积。



问题：如何鉴别正磷酸、焦磷酸和偏磷酸？

用 AgNO_3 使正磷酸生成黄色沉淀，使焦磷酸和偏磷酸产生白色沉淀。



焦磷酸与偏磷酸的鉴别：

$\text{HPO}_3 + \text{HAc} + \text{蛋白质溶液}(1\% \text{鸡蛋清})$ 白色↓

(焦磷酸不会使蛋白质溶液产生沉淀)

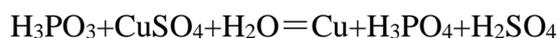
4、亚磷酸

P_4O_6 的水解或将含有 PCl_3 的空气流从 270—273K 的水中通过都可得到亚磷酸。

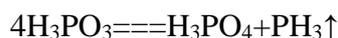
纯的亚磷酸是白色固体(熔点 347K)，在水中的溶解度极大。结构如图：

亚磷酸是一种二元酸，它的电离常数 $K_1=1.0 \times 10^{-2}$, $K_2=2.6 \times 10^{-7}$ 。

在亚磷酸分子中有一个 P—H 容易被氧原子进攻，故具有还原性。亚磷酸及其盐都是强还原剂，能将 Ag^+ 、 Cu^{2+} 等离子还原为金属。



亚磷酸及其浓溶液受热时会发生歧化反应。

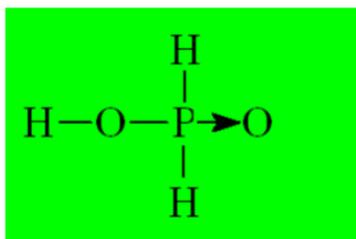


5、次磷酸

在次磷酸钡溶液中，加硫酸使钡离子沉淀，便可得游离状态的次磷酸。



H_3PO_2 是一种白色易潮解的固体(熔点 299.8K)。 H_3PO_2 是一元酸($K=1.0 \times 10^{-2}$, 298K), 分子中有两个与 P 原子直接键合的氢原子。



次磷酸及其盐都是强还原剂，还原性比亚磷酸强，能使 Ag(I) 还原为 Ag ， Cu(II) 还原为 Cu(I) 或 Cu ， Hg(II) 还原为 Hg(I) 或 Hg ，还可把冷的浓 H_2SO_4 还原为

单质硫。

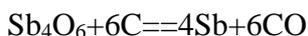
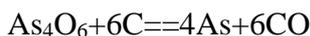
14.4 砷、锑、铋

14.4.1 单质

砷、锑、铋主要以硫化物矿存在。例如，雄黄 (As_4S_4)、雌黄 (As_2S_3)、辉锑矿 (Sb_2S_3) 及辉铋矿 (Bi_2S_3) 等。我国锑的储藏量占世界第一位。

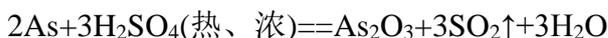
(1) 制备:

从这些硫化物矿提取单质，一般先将硫化物煅烧为氧化物，再用碳还原。

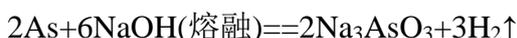


(2) 性质: 砷和锑各有灰、黄、黑三种同素异形体，而铋没有。在常温下灰砷、灰锑是最稳定的同素异形体。黄砷和黄锑由它的蒸气骤冷而得，不稳定，它与其蒸气的分子式都是 As_4 或 Sb_4 ，结构为正四面体结构，与黄磷的结构相似，在室温下就转变为灰色变体。

① 与酸反应: 常温下砷、锑、铋都不溶于稀酸，但能和硝酸、热硫酸、王水等反应。



② 砷与熔融碱反应

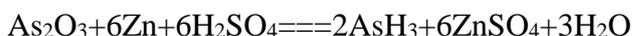
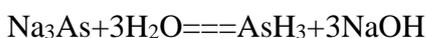


锑和铋不与 NaOH 作用。

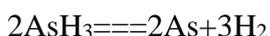
14.4.2 砷、锑、铋的氢化物和卤化物

一、氢化物

砷、锑、铋的氢化物都是无色有恶臭和有毒的气体，极不稳定。砷化氢又称胂。将砷化物水解或用活泼金属在酸性溶液里使砷化合物还原都能得到胂。



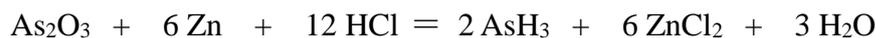
在缺氧条件下，胂受热分解为单质砷。



析出的砷在器皿的冷却部位形成亮黑色的“砷镜” (溶于 NaClO)，此即所谓马氏试砷法。用于检验砷中毒。

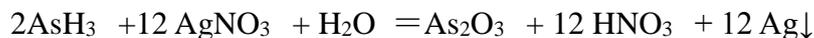
两种鉴定砷的方法

马氏 (Marsh) 试砷法: 将锌、盐酸和试样混在一起，将生成的气体导入热玻璃管。如试样中有 As_2O_3 存在，玻璃管壁生成黑亮的“砷镜”。



古氏(Gutzeit)试砷法：

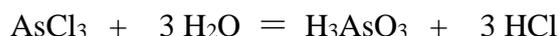
AsH_3 是很强的还原剂，与 AgNO_3 反应析出黑色的 Ag



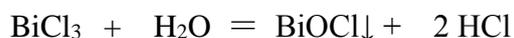
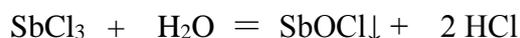
二、卤化物

砷的卤化物主要有 AsX_3 和 AsX_5 两种类型。

砷、锑、铋的三卤化物在溶液中会强烈地水解，因为它们相应氧化物的水合物不是弱酸便是弱碱。卤化砷水解后生成相应的氢卤酸和亚砷酸。



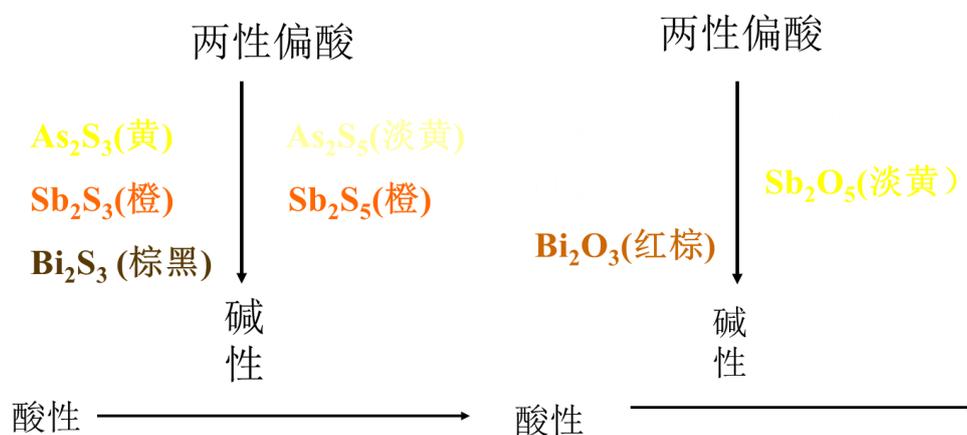
锑、铋的卤化物水解后生成难溶的锑和铋的酰基盐：

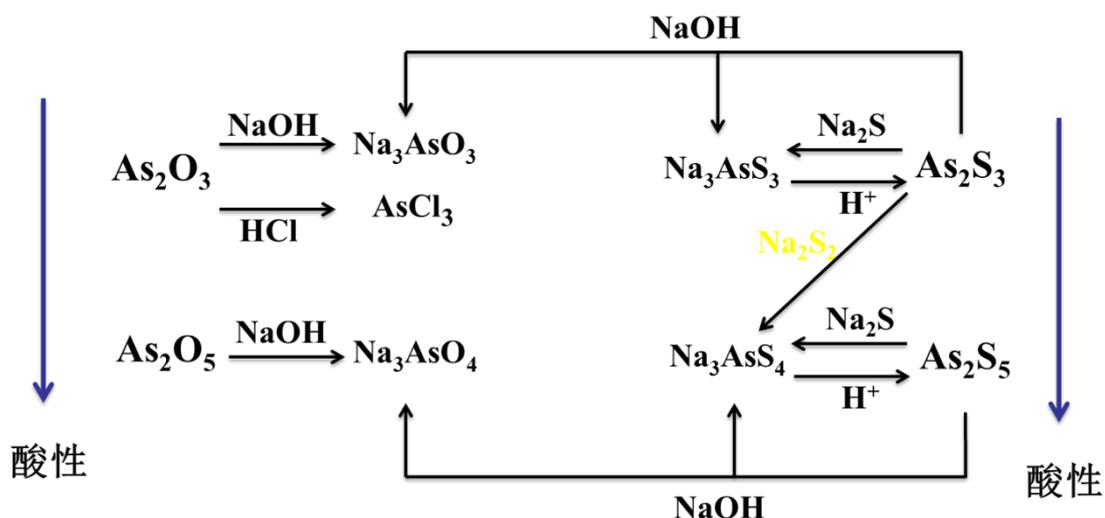


SbCl_3 和 BiCl_3 水解并不完全，在配制 SbX_3 和 BiX_3 溶液时，必须将盐溶解在相应的酸中

14-4-3 砷、锑、铋的氧化物及其水合物

氧化态为+3的砷、锑、铋的氧化物有 As_4O_6 、 Sb_4O_6 和 Bi_2O_3 。 As_4O_6 、 Sb_4O_6 结构与 P_4O_6 相似，约 2070K 转化为 M_2O_3 ，习惯上表示为 As_2O_3 和 Sb_2O_3 。氧化态为+5的有 As_2O_5 和 Sb_2O_5 。





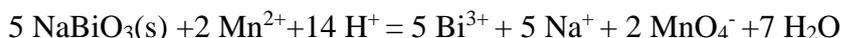
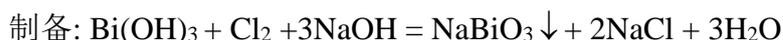
14.4.3 砷、锑、铋的硫化物和硫代酸盐

	As	Sb	Bi
硫化物	As ₂ S ₃ , As ₂ S ₅ (黄)	Sb ₂ S ₃ , Sb ₂ S ₅ (橙)	Bi ₂ S ₃ (黑)
硫代酸盐	Na ₃ AsS ₃ , Na ₃ AsS ₄	Na ₃ SbS ₃ , (NH ₄) ₃ SbS ₄	

As₂S₃, As₂S₅, Sb₂S₅ 为酸性硫化物, Sb₂S₃ 为两性硫化物, 溶于碱性硫化物 Na₂S、(NH₄)₂S 溶液和 NaOH 溶液

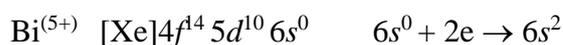
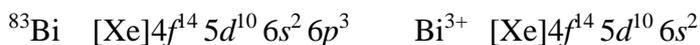


Bi(V)的强氧化性



土黄色 Bi^(V) 6s⁰ Bi³⁺ 6s² 紫红色 用于定性鉴定 Mn²⁺.

Bi(V)强氧化性—“6s² 惰性电子对效应”



(1) 4f, 5d 电子云发散, 对核电荷的屏蔽作用弱, 使作用于 6s 的有效核电荷 Z*↑;

(2) 6s 电子钻穿作用强, (1)、(2) 两个因素使 E_{6s} ↓

第六周期元素最高价态化合物的氧化能力强。

(三) 课堂小结

通过本章对氮、磷以及氢化物、氧化物、含氧酸和含氧酸盐的结构、性质、制备和用途; 各元素及其化合物的主要氧化态间的转化关系, 从磷到铋(+3)氧化态的化合物渐趋稳定的规律性以及砷、锑、铋单质及其化合物的性质递变规律的

学习。大家能够根据元素原子结构的特点及其在周期表中的位置，很好的理解和掌握本章的重难点问题。

六、思考与练习

- 1、整理本章所学习的内容
- 2、习题（超星学习平台：《氮族》作业）

七、阅读文献

1. 《无机化学》（下册）第四版（北京师范大学等编，高等教育出版社，2002）第十六章， p516-549
2. 《无机化学》（下册）第三版（大连理工大学无机化学教研室编，高等教育出版社，1990）第十二章， p583-634

八、教学反思与改进

通过课上及课后学生的反馈，对于本章的学习最大的难点在于氮和磷的化合物的成键形式及结构特点的学习，尤其是对 d-p 反馈 π 键的学习。另外对于 Bi 的强氧化性的理解也是难点，下次要调整课时安排，多投入时间帮助学生理解和消化。

第十五章 碳族元素

一、教学目标

掌握碳、硅单质、卤化物、含氧化合物的结构、制备和性质；
掌握锡、铅单质、卤化物、含氧化合物、硫化物的结构、制备和性质；
掌握碳族元素性质递变规律。

二、教学重难点

碳、硅单质、卤化物、含氧化合物的结构、制备和性质；
碳族元素性质递变规律。

三、教学时数

4 学时

四、教学资源与工具

多媒体课件辅以板书

五、教学过程

(一) 创设情境，导入新课

本章学习元素周期表中第四主族元素，又称为碳族元素，包括碳、硅、锗、锡和铅。其中碳和硅是非金属元素，其余三种是金属元素。锗在某些情况下也表现出非金属性，故有人将其称为准金属。根据元素原子结构的特点及其在周期表中的位置，估计可能表现出的性质，再用实验事实加以验证。

(二) 学习新课

§ 15.1 碳族元素通性

15.1.1 元素的基本性质

	C	Si	Ge	Sn	Pb
价电子结构	ns^2np^2				
主要氧化态	+4 (+2)	+4	+4(+2)	+4, +2	(+4) +2
电负性	2.25	1.90	2.01(IV)	1.96(IV)	2.33(IV)
第一电离势	1086.1	787	762	709	716

1. ns^2np^2 : 4 个价电子, 4 个价轨道, 是等电子原子。电负性大, 常见的氧化态+4、+2.

C : sp sp^2 sp^3

p-p \parallel C=C、C=O、C=S、C=N

(碳的原子半径小)

成键形式	价键结构	化合物举例
sp^3 杂化 4 个单键	 正四面体	金刚石 CH_4 , C_2H_6
sp^2 杂化, 2 个单键, 1 个双键	 , 平面三角形	石墨, C_2H_4 , $COCl_2$
sp 杂化, 1 个单键, 1 个叁键	$-C \equiv N$ 直线形	C_2H_2 , HCN

2. 成键特征

Si: sp^3 sp^3d^2 (sp、 sp^2 不稳定, 硅的半径大, 不易形成 pp-pp 键, 很难形成多重键(双键或叁键))

Si-O 键能大 (亲氧性)

Si 的性质与 B 的性质相似, 对角线规则

Sn : + II 氧化态还原性强----如 $SnCl_2$

Pb : +II 氧化态稳定 (惰性电子对效应)。

+IV 氧化态的化合物具有强氧化性— PbO_2

除碳外, 其它元素的原子最外层有 nd 轨道可成键, 生成配位数为 6 的配合物, 如 $GeCl_6^{2-}$ 、 SiF_6^{2-} 、 $SnCl_6^{2-}$ 等。

3. C 与 Si 的比较

杂化态	C		Si
	sp		sp^3
	sp^2		
	sp^3		sp^3d^2
C.N.max	4		6
键离解能	C-C 345.6	>	Si-Si 222
/kJ·mol ⁻¹	C-H 411	>	Si-H 295
	\therefore C-C 链长, 烷种类多;		Si-Si 链短 (≤ 15 个 Si) 硅烷种类少。
	C-O 350	<	Si-O 432
			($\sigma + p \rightarrow d$ 反馈 π 键)
	C-F 485	<	Si-F 565
			Si 是亲 O、亲 F 元素。
成键特征	p-p π 键特征		p-p π 非特征

15.1.2 碳族元素存在形式

碳、硅在地壳中的丰度分别为 0.023%、29.50%。硅的含量在所有元素中居第二位, 它以大量的硅酸盐矿和石英矿存在于自然界。

碳: 金刚石、石墨; 煤、石油、

天然气；碳酸盐； CO_2 。

硅： SiO_2 和各种硅酸盐。

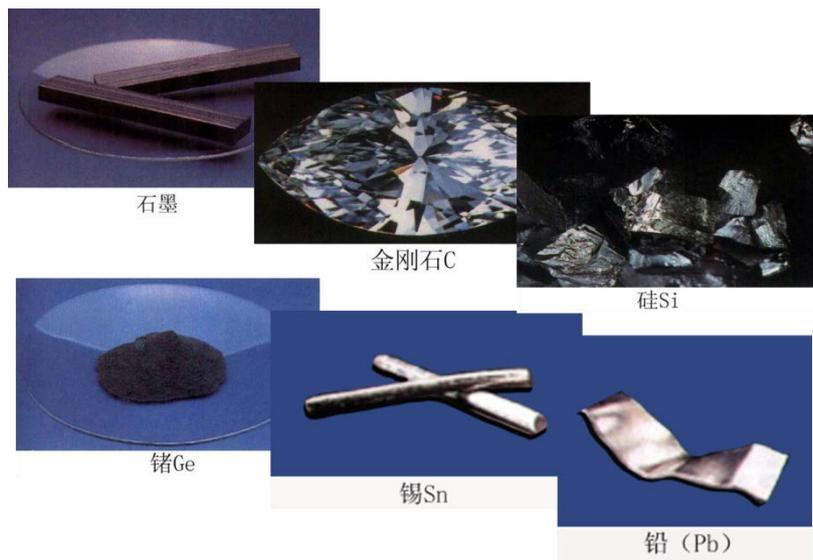
锗： 硫银锗矿 $4\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$ ，

 硫铅锗矿 $2\text{PbS}\cdot\text{GeS}_2$ 。

锡： 锡石 SnO_2 。

铅： 方铅矿 PbS ， 白铅矿 PbCO_3 。

碳族元素的单质



§ 15.2 碳

15.2.1 碳的成键特征

1. 杂化类型：

sp^3	四面体	金刚石	CH_4
sp^2	平面三角形	石墨	CO_3^{2-} C_6H_6
sp	直线形	CO_2 CS_2	C_2H_2

2. 碳的特性

碳在同族元素中，由于它的原子半径最小，电负性最大，电离能也最高，又没有 d 轨道，所以它与本族其它元素之间的差异较大（p 区第二周期的元素都有此特点）。这差异主要表现在：

(1) 它的最高配位数为 4，

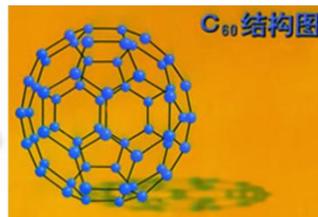
(2) 碳的成链能力最强；

(3) 不但碳原子间易形成多重键，而且能与其它元素如氮、氧、硫和磷形成多重键。

后二点是碳化合物特别多的原因。

15.2.2 碳的单质

单质—同素异形体



碳的三种同素异形体的性质

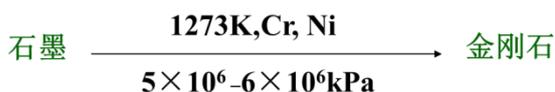
性质	金刚石	石墨	C ₆₀
C原子构型	四面体	三角形平面	近似球面
C-C-C键角/°	109.5	120	116(平均)
杂化轨道形式	Sp ³	Sp ²	Sp ^{2.28}
密度/g·cm ⁻³	3.514	2.266	1.678
C-C键长/pm	154.4	141.8	139.1(6/6); 145.5(6/5)

1、金刚石

金刚石的外观是无色透明的固体，为原子晶体，每个碳原子都以 sp³ 杂化轨道和其它四个原子形成共价键，形成一种网状的巨型分子，再由于 C—C 键的键能相当高，使得金刚石具有高熔点，高沸点，高硬度的特性。分子中没有自由电子，不导电；在工业上可用于刀具来切割金属及制造高档装饰品。

合成金刚石的新方法

20 世纪 50 年代高温高压石墨转化为金刚石。以 Co 或 Ni 作催化剂，在 5~6×10⁶KPa，1273K 的温度下，可将石墨转化为金刚石。



20 世纪 80 年代微波炉中烃分解为金刚石。

20 世纪 90 年代 CCl₄+Na 得到金刚石微晶。

2、石墨

过渡型晶体，层内碳原子采取 sp² 杂化，层一层之间范德华力；层上、下有离域 Π_m^m。

π 键→导电、导热、解理性。

石墨粉可以做润滑剂，再加上它的颜色是黑色的，它又可做颜料和铅笔芯。

3、碳的新单质——富勒烯

1985 年发现“富勒烯”，1996 年 Robert FCurl(美国)、Harold WKroto(英国) 和 Richard ESmalley(美国) 主要发现者获“诺贝尔化学奖”。

富勒烯中以 C₆₀ 最稳定，其笼状结构酷似足球，相当于一个由二十面

体截顶而得的三十二面体. 32 个面中包括 12 个五边形面和 20 个六边形面, 每个五边形均与 5 个六边形共边, 而六边形则将 12 个五边形彼此隔开.

与石墨相似, C_{60} 分子中每个 C 原子与周围三个 C 原子形成 3 个 σ 键, 剩余的轨道和电子共同组成离域 π 键, 可简单地将其表示为每个 C 原子与周围 3 个 C 原子形成 2 个单键和 1 个双键.

■ 其它球碳

C_{20} 球碳 C_{24} 球碳 C_{36} 球碳 C_{80} 球碳

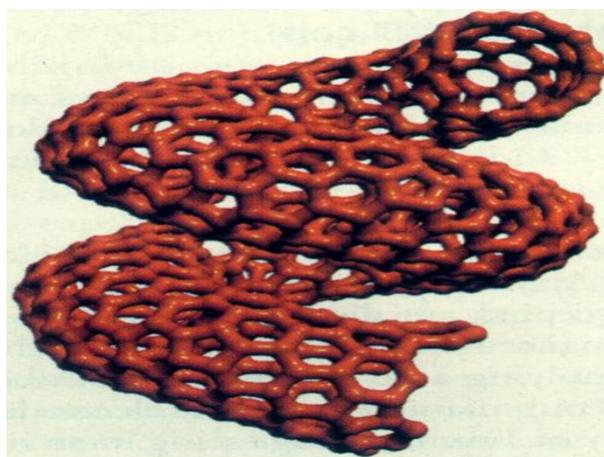
$C_{60}C_{70}\dots\dots C_{140}$, 分子式 C_n n 一般小于 200)

C_{60} 球碳可与氢发生加成反应。

目前, 人们对 C_{60} 的研究已经取得了很大的进展, 将 C_{60} 应用于超导体、材料科学等领域的探索正在不断地深入。我国在这方面的研究也取得了重大的成果, 如北京大学和中国科学院物理所合作, 已成功地研制出了金属掺杂 C_{60} 的超导体。可以说, C_{60} 的发现, 对于碳化学甚至整个化学领域的研究具有非常重要的意义。

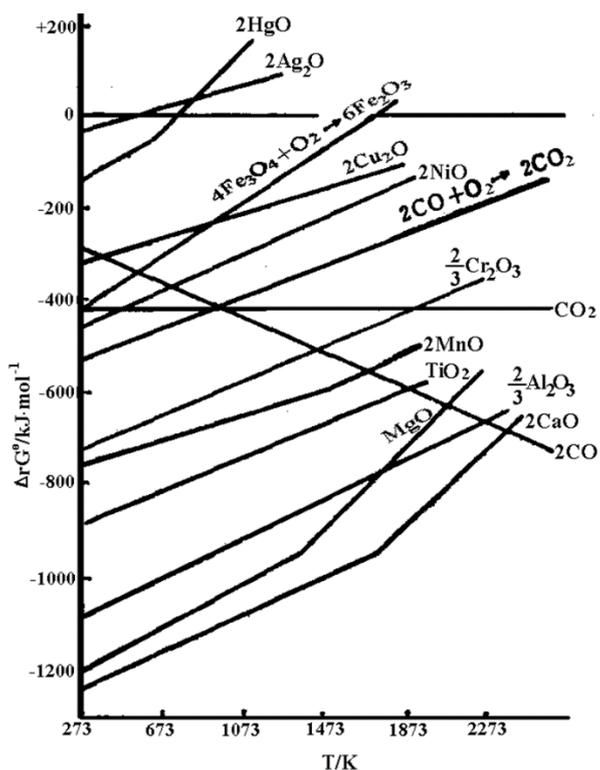
■ 管碳(碳纳米管):

1991 年日本 Sumio Iijima 用电弧放电法制备 C_{60} 得到的碳炆中发现管状的碳管碳的壁为类石墨二维结构, 基本上由六元并环构成, 按管壁上的碳碳键与管轴的几何关系可分为“扶手椅管”、“锯齿状管”和“螺管”三大类, 按管口是否封闭可分为“封口管”和“开口管”, 按管壁层数可分为单层管(SWNT)和多层管(MWNT)。管碳的长度通常只达到纳米级 ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$)。



金属还原过程的热力学 (艾林汉姆图)

- 找出金属氧化物分解的适宜温度。
- 寻找适宜的还原剂。
- 在自由能图中, 一种氧化物能被位于其下面的那些金属所还原, 因为这个反应的 $\Delta_r G^\ominus < 0$ 。例如, 铝热法, 在 1073K 时 Cr_2O_3 能被 Al 还原。



金属还原过程的热力学（艾林汉姆图）

• 图中

反应 $C + O_2 = CO_2$ $\Delta_r S^\ominus \approx 0$,

反应 $2C + O_2 = 2CO$ $\Delta_r S^\ominus > 0$,

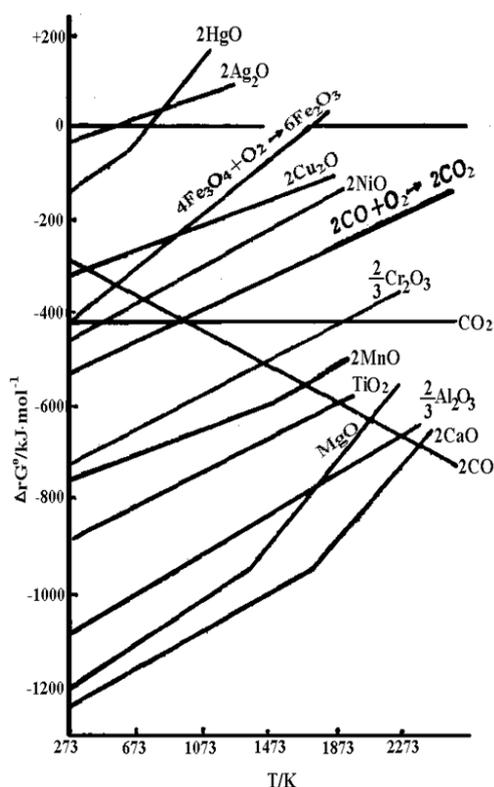
反应 $2CO + O_2 = 2CO_2$ $\Delta_r S^\ominus < 0$ 。

三条直线交于 983K。

高于此温度， $2C + O_2 = 2CO$ 的反应倾向大，
低于此温度， $2CO + O_2 = 2CO_2$ 的反应倾向更大。

生成 CO 的直线向下倾斜,这使得几乎所有金属的 $\Delta_r G^\ominus - T$ 直线在高温下都能与 C-CO 直线相交。能够被碳还原，碳为一种广泛应用的优良的还原剂。

注意：利用艾林汉姆图中的 $\Delta_r G^\ominus$ 判断自发方向（平衡条件下）



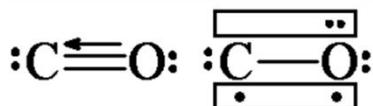
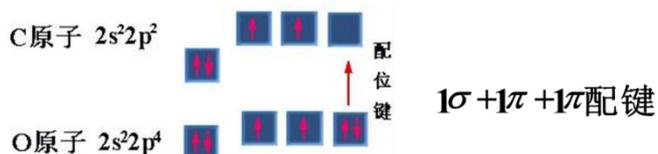
15.2.3 碳的氧化物、含氧酸及其盐

现报导的有 CO、CO₂、C₃O₂、C₄O₃、C₅O₂ 和 C₁₂O₉，常见的则是 CO 的 CO₂。

(一) 一氧化碳 CO

1. 分子结构

CO: 碳原子采取 sp 杂化与氧原子成键。



按 CO 中 C 和 O 的电负性差异，CO 分子应具有较强的极性，但其偶极矩测定值却几乎为 0。

μ 值:	CO	0.11 D
	H ₂ O	1.85 D
	NH ₃	1.47 D
	HF	1.98 D

因此 CO 分子中的 C 原子较容易向其他有空轨道的原子提供电子对，以此形式作为配体形成配合物，或导致重键的断裂发生化学反应。

从键能比较 $E_{C=O}=1071\text{KJ/mol}>E_{N=N}=946\text{KJ/mol}$, 似乎 CO 反应惰性应较 N_2 更大, 但因上述结构原因, CO 表现出相当大的化学活泼性。

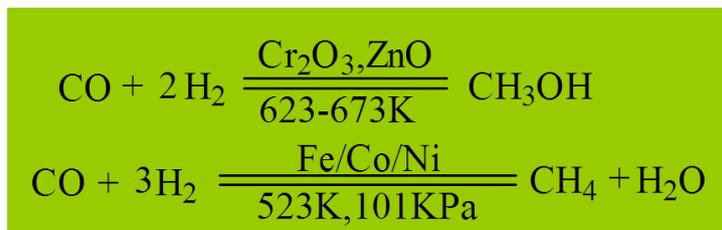
2. 化学性质

(1) 可燃性 $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$, $\Delta_r H_m = -596\text{kJ mol}^{-1}$

(2) 强还原性



(3) CO 的氧化性:



(4) 强配位性

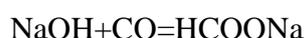
- CO 的配合性:

由于 CO 分子中有孤对电子, 可以作配体与一些有空轨道的金属原子或离子形成配合物。例如同 VIB、VIIB 和 VIII 族的过渡金属形成羰基配合物: $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 和 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 等。

羰基配合物	$\text{M}_{(s)} + x\text{CO}_{(g)} = \text{M}(\text{CO})_x$	x 值	颜色、状态	$\text{M}(\text{CO})_x$ 几何构型
Ni		4	无色液体	正四面体
Fe, Ru, Os		5	(Fe)黄色液体	三角双锥体
Cr, Mo, W, V		6	(Cr)晶体	正八面体

(5) CO 与碱的作用

CO 显非常微弱的酸性, 在 473K 及 $1.01 \times 10^3\text{kPa}$ 压力下能与粉末状的 NaOH 反应生成甲酸钠:



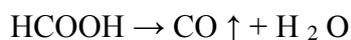
因此也可以把 CO 看作是甲酸 HCOOH 的酸酐。甲酸在浓硫酸作用下脱水可以得到 CO。

3、CO 的制备

(1)实验室制法:

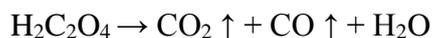
①甲酸滴加到热的浓硫酸中脱水。

浓硫酸



②将草酸晶体与浓硫酸共热。

浓硫酸



思考: 如何除去 CO_2 ?

使反应中产生的混合气体通过固体 NaOH , 吸收掉 CO_2 而得到纯的 CO 气体。

(2)工业制法:

工业上 CO 的主要来源为水煤气、发生炉煤气和煤气。



(二) 二氧化碳

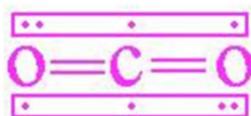
CO_2 是无色、无臭的气体, 在大气中约占 0.03% , 海洋中约占 0.014% , 它还存在于火山喷射气和某些泉水中。地面上的 CO_2 气主要来自煤、石油、天然气及其它含碳化合物的燃烧, 碳酸钙矿石的分解, 动物的呼吸以及发酵过程。

CO_2 虽然无毒, 但若在空气中的含量过高, 也会使人因为缺氧而发生窒息的危险。

➤ 结构

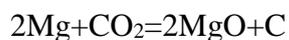
在 CO_2 分子中, 碳原子与氧原子生成四个键, 两个 σ 和两个大 π 键(即离域 π_3^4 键)。 CO_2 为直线型分子。碳原子上两个未杂化成键的 p 轨道分别与氧的 p 轨道发生重叠, 习惯上仍用 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 表示。

碳氧键键长 = 116pm, 介于 $\text{C}=\text{O}$ 双键 122pm 和 $\text{C}\equiv\text{O}$ 三键 110pm 之间说明这种结构解释的合理性。



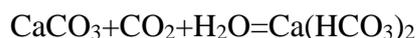
➤ 不活泼性

CO_2 不活泼, 但在高温下, 能与碳或活泼金属镁、钠等反应。



➤ 弱酸性

能与碱、碱性氧化物及碳酸盐反应。



可与碱或碱性氧化物作用生成盐,用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 吸收 CO_2 可制 NH_4HCO_3 (小氮肥)。

温室效应

近几十年来由于世界工业高速发展,各类污染严重,森林又滥遭砍伐,石油轮泻油,影响了生态平衡,使大气中的 CO_2 越来越多,是造成地球“温室效应”的主要原因。 CO_2 能吸收红外光,这就使得地球应该失去的那部分能量被储存在大气层内,造成大气温度升高。会使地球两极的冰山发生部分融化,从而使海平面升高,甚至造成沿海一些城市被海水淹没的危险。

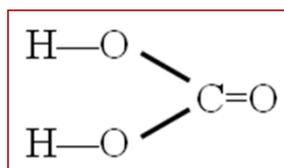
(三) 碳酸及其盐

1. 溶解性:

■ CO_2 在水中的溶解度不大, 298K 时, 1L 水中溶 1.45g (约 0.033mol)。

分子结构:

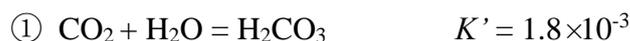
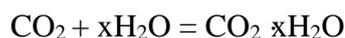
C: sp^2 杂化



■ CO_2 转变成 H_2CO_3 的只有 1-4%。因为 CO_2 能溶于水, 所以蒸馏水的 PH 值常小于 7, 酸碱滴定时粉色的酚酞溶液在空气中能褪色。

1. 碳酸 H_2CO_3

(1) 二元质子弱酸



②-①, 得:

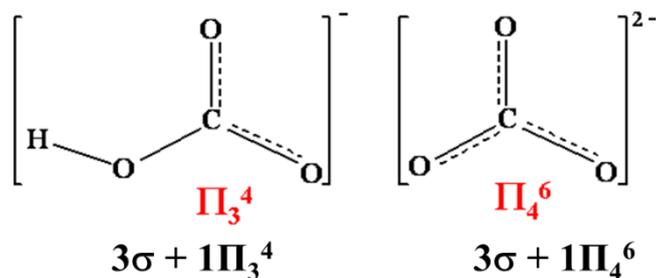


∴ H_2CO_3 应列为中强酸 ($K > K_a(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$)

当把溶于 H_2O 认为全部转化为 H_2CO_3 时 (即忽略反应①), 得:

2. 碳酸盐

C: sp^2 杂化



Na₂CO₃ 正盐

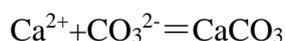
NaHCO₃ 酸式盐

Na₂CO₃ 水溶液 pH 计算方法同 Na₃PO₄

NaHCO₃ 水溶液 pH 计算方法同 NaH₂PO₄

(1)溶解性

所有碳酸氢盐均溶于水，而正盐则只有铵盐和碱金属的盐溶于水，这可以从离子之间的相互作用力(吸引力)大小来理解。如：



Ca²⁺与 CO₃²⁻，阴离子电荷高、r 小，晶格能较大，阴阳离子 r 相差小。



Ca²⁺与 HCO₃⁻，阴离子电荷低、r 大，晶格能较小，阴阳离子 r 相差大。

CO₃²⁻水合能大于 HCO₃⁻，向 Ca(OH)₂ 溶液(澄清的石灰水溶液)通入 CO₂，先析出沉淀，继续通 CO₂ 则沉淀有溶解。

(2)水解性

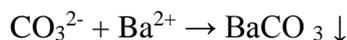
碱金属和铵的碳酸盐和碳酸氢盐在水溶液中均因水解而分别显强碱性和弱碱性。



一般来说，在金属盐类(碱金属和铵盐除外)溶液中加入 CO₃²⁻ 离子时：

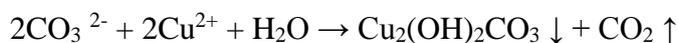
①氢氧化物碱性较强的离子，即不水解的金属离子，可沉淀为碳酸盐。

例如：



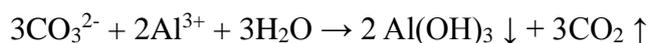
②氢氧化物碱性较弱的离子，如 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Mg²⁺ 等，其氢氧化物和碳酸盐的溶解度相差不多，则可沉淀为碱式碳酸盐。

例如：



③强水解性的金属离子，特别是两性的，其氢氧化物的溶度积小的离子，如 Al、Cr、Fe 等，将沉淀为氢氧化物。

例如：



所以，碳酸钠、碳酸铵常用作金属离子的沉淀剂。

(3) 热稳定性

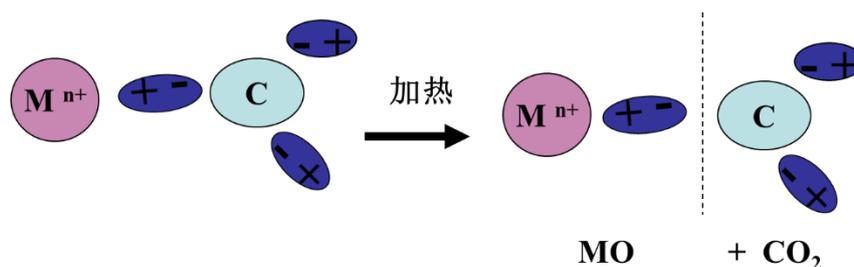
表 3 某些碳酸盐的分解温度

M^{n+}	分解温度/K	M^{n+}	分解温度/K	M^{n+}	分解温度/K
Li ⁺	1543	Be ²⁺	373	Zn ²⁺	573
Na ⁺	很高	Mg ²⁺	813	Ag ⁺	491
K ⁺	很高	Ca ²⁺	1170	Tl ⁺	573
Rb ⁺	很高	Sr ²⁺	1462	Pb ²⁺	588
Cs ⁺	很高	Ba ²⁺	1633		

一般来说，有下列热稳定性顺序：

碱金属的碳酸盐 > 碱土金属碳酸盐 > 副族元素和过渡元素的碳酸盐

在碱金属和碱土金属各族中，阳离子半径大的碳酸盐 > 阳离子半径小的碳酸盐。



◆ 金属离子电荷越高,半径越小,电负性越大,其极化能力越强,碳酸盐越易分解

$$\Phi^* = \frac{Z^*}{r}$$

有效离子势

一般而言，对 M^+ 来说，由于 H^+ 的半径小，极化力大于 M^+ ，故碳酸盐的热稳定性有：



按照金属离子极化力的大小，具有 18 电子构型的离子（如 Cu^+ 、 Cd^{2+} 等）和 18+2 电子构型的离子（如 Pb^{2+} 、 Sb^{3+} 等）极化力最强，9~17 电子构型的离子（如 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等）极化力较强，外层具有 8 电子构型的离子（如 Na^+ 、 Ca^{2+} 等）极化力最弱。。

同一酸根不同金属阳离子的含氧酸盐，其热稳定性的大致变化顺序为：碱金属 > 碱土金属 > d 区、ds 区和 p 区重金属的盐

15.3 硅

硅以大量的硅酸盐矿和石英矿存在于自然界中。硅是构成地球上矿物界的主要元

素。

硅在地壳中的丰度为 27.7%，在所有的元素中居第二位，地壳中含量最多的元素氧和硅结合形成的二氧化硅 SiO_2 ，占地壳总质量的 87%。



橄榄石

绿帘石



墨西哥奇瓦瓦的奈卡矿里面的水晶

15.3.1 单质硅的性质、制备和用途

1、原子晶体，金刚石结构。最重要的半导体。

具有金刚石晶格，晶体硬而脆，具有金属光泽，能导电，但导电率不及金属，且随温度升高而增加，具有半导体性质。晶态硅的熔点 1410°C ，沸点 2355°C ，密度 $2.32\sim 2.34\text{g/cm}^3$ ，莫氏硬度为 7。



2、硅的杂化与成键特征

与碳原子的相似，硅原子也可形成 sp^3 、 sp^2 和 sp 等杂化轨道，并以形成共价化合物为特征。不过它的原子半径比碳的大，且有 3d 轨道，因而情况又与碳原子有所不同：

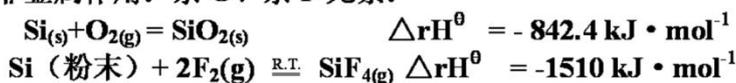
(1)它的最高配位数是 6，常见配位数是 4。

(2)它不能形成 pp-pp 键，无多重键，而倾向于以较多的 s 单键形成聚合物，例如通过 Si-O-Si 链形成形形色色的 SiO_2 聚合物和硅酸盐。

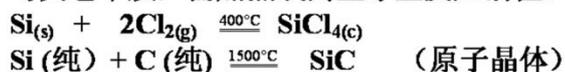
3、化学性质：

R. T. 很稳定， \therefore 表层有致密 SiO_2 膜。

1. 与非金属作用：亲 O、亲 F 元素：



与其它单质，需加热或高温才显反应活性：

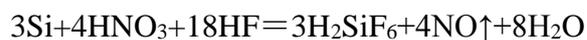
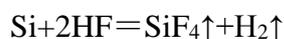


与 N_2 反应得到 Si_3N_4 、与碳生成 SiC 。这些化合物均有广泛用途，如 Si_3N_4 陶瓷

材料。它耐高温、高强度、耐磨等，可用于发动机等。

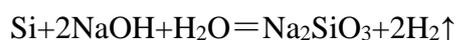
(2)、与酸作用

Si 在含氧酸中被钝化。Si 与 HF 或有氧化剂(HNO₃、CrO₃、KMnO₄、H₂O₂ 等)存在的条件下，与 HF 酸反应。



(3)、与碱作用

无定形 Si 能猛烈地与强碱反应，放出 H₂。

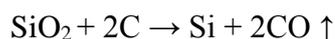


(4)、与金属作用

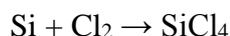
Si 能与还能与钙、镁、铜、铁、铂、铋等化合，生成相应的金属硅化物。如：Mg₂Si。

4、硅的制备

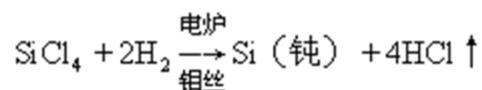
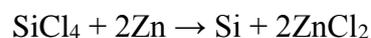
工业上用焦炭在电炉中将石英砂还原，先得到粗 Si:



将粗 Si 再转变成四氯化硅:



用精馏的方法将 SiCl₄ 提纯后，再用纯锌或镁还原 SiCl₄ 得到较高的单质硅:



最后用物理方法——区域熔融法——来进一步提纯，得到高纯度得硅。

5、硅的用途

- ①高纯的单晶硅是重要的半导体材料。
- ②金属陶瓷、宇宙航行的重要材料。
- ③光导纤维通信，最新的现代通信手段。
- ④性能优异的硅有机化合物。

15.3.2 硅烷

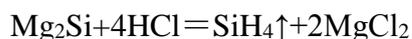
硅与碳相似，有一系列氢化物，硅生成的氢化物要少得多。因为:

- (1)硅自相结合成链的能力比碳差;
- (2)它不能形成 pπ-pπ键，多重键;
- (3)由于 Si 有 d 轨道，易受其它有孤对电子的原子的进攻，所以稳定性要差得多。

- 硅烷的通式为 Si_nH_{2n+2}(15≥n≥1)来表示，结构与烷烃相似(硅烷又称为甲硅烷)，化学性质比相应的烷烃活泼。

由于硅不能与 H₂ 直接作用，简单的硅烷常用金属硅化物与酸反应来制取。

例如：



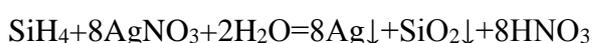
甲硅烷的性质（与 CH₄ 比较）

(1)、强还原性

硅烷能与 O₂ 或其它氧化剂猛烈反应。它们在空气中自燃，燃烧时放出大量的热，产物为 SiO₂。如：



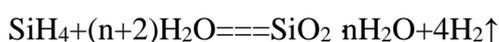
硅烷能与一般氧化剂反应。如：



前一个反应可用于检验硅烷。

(2)、与水作用

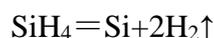
硅烷在纯水中不水解，但当水中有微量碱存在时，水解反应即激烈地进行。



(3)、热稳定性

SiH₄ 在温度高于 773K 即分解为单质硅和氢气。SiH₄ 被大量地用于制高纯硅。

>773K



所有硅烷的热稳定性都很差。分子量大的稳定性更差。将高硅烷适当地加热，它们即分解为低硅烷。

讨论：

(1)、为什么甲硅烷具有比 CH₄ 更强的还原性？

电负性：H—2.1 、 C—2.5 、 Si—1.8

电负性：C>H>Si， SiH₄ 中共用电子对靠近 H 原子。

(2)、为什么甲硅烷易水解，易分解？

键能：Si—Si<C—C



原子半径：Si>C

Si：有空 3d 轨道，易受其它有孤对电子的原子的进攻。

15.3.3 硅的卤化物和氟硅酸盐

1、卤化物

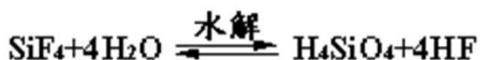
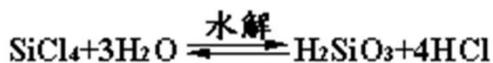
硅的卤化物主要介绍 SiF₄ 和 SiCl₄，它们和碳的卤化物 CF₄ 和 CCl₄ 相似，都是四面体的非极性分子，共价化合物，熔沸点都比较低，挥发性也比较大，易于用蒸馏的方法提纯它们。

	SiF ₄	SiCl ₄
室温下存在的状态	气体	液体
熔点/K	183.0(升华)	203.2
沸点/K	187.2	330.8
单键键能/kJ·mol ⁻¹	565	381

➤

卤化物水解

硅的卤化物强烈地水解，它们在潮湿空气中发烟，如：



故 SiCl₄ 可作烟雾剂。

SiF₄ 很容易与 HF 形成 SiF₆²⁻ 配离子：



SiF₄ 总的水解反应式为：



CF₄ 和 CCl₄ 不活泼，遇水并不发生水解。

讨论：为什么碳的卤化物不水解，而硅的卤化物却容易水解呢？

C 原子：只能利用 2s 和 2p 轨道成键，它没有 3d 轨道。这就限制了它最大共价数为 4，并阻碍了水分子中氧原子将电子对给予碳原子，所以碳的卤化物不水解。

Si 原子：可利用的 3s 和 3p 轨道形成共价键，还有空的 3d 轨道，配位数为 6，当遇到水分子时，空的 3d 轨道接受了水分子中氧原子的孤电子对而形成配位键，同时使原有的键削弱、断裂。

因此，硅容易采用 sp³d² 杂化轨道形成 SiF₆²⁻ 配离子。

➤ 制取

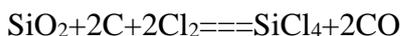
硅的卤化物可以用下列方法制取：

(1) 硅与卤素直接化合

(2) 氧化物与氢卤酸或卤化物作用

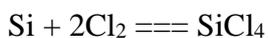


(3) 碳氯法



现在一般用硅或硅铁在加热下与 Cl₂ 直接反应：

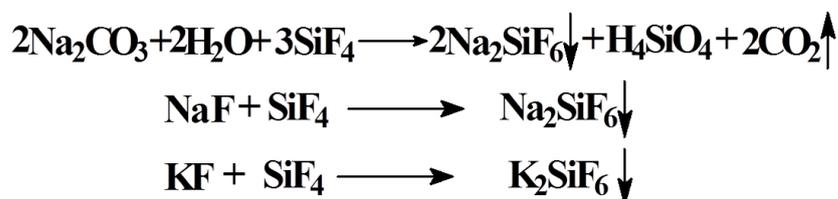
453-473K



2、氟硅酸及其盐

当 SiF_4 水解时，未水解的 SiF_4 极易与水解产物 HF 配位形成氟硅酸 H_2SiF_6
 $\text{SiF}_4 + 2\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiF}_6$

现在还未制得游离的 H_2SiF_6 ，只能得到 60% 的溶液。它是一种强度相当于 H_2SO_4 的强酸。金属锂、钙等的氟硅酸盐溶于水；钠、钾、钡盐难溶于水。用纯碱溶液吸收 SiF_4 气体，可得到白色的氟硅酸钠 Na_2SiF_6 晶体。



15.3.4 硅的含氧化合物

二氧化硅 { 无定型体：石英玻璃，硅藻土，燧石
 晶体：天然为石英(原子晶体)
 纯石英：水晶
 含有杂质的石英：玛瑙

1. 二氧化硅

(1) SiO_2 的结构：原子晶体，以 SiO_4 四面体为结构单元，“无限大分子”。

二氧化硅的最简式为 SiO_2

(2)、性质

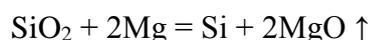
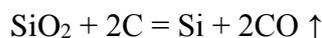
SiO_2 是无色、硬而脆、难溶的固体，石英、水晶、砂子等的成分主要是 SiO_2 ，是原子晶体，而且 Si-O 的键能很高，所以石英的硬度大，熔点高。

CO_2 则为气体，是分子晶体。

因为 C 的原子半径比 Si 的小，在 $\text{C}=\text{O}$ 之间可以形成双键，而 Si 不能。比较键能的大小，也可以知道 $\text{Si}=\text{O}$ 键不及 $\text{C}=\text{O}$ 键稳定。

性质	SiO_2	CO_2
形态	固态	气态
晶型	原子晶体	分子晶体
键能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Si-O 452	C-O 357.7
	Si=O 640.2	C=O 798.9

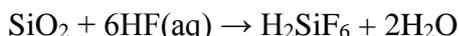
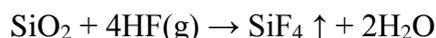
② SiO_2 的化学性质不活泼，在高温下不能被 H_2 还原，只能被碳、镁或铝还原：



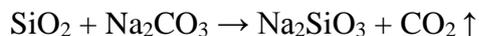
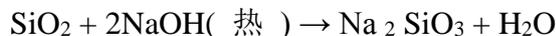
③ 与酸的作用：

除单质氟、氟化氢、氢氟酸外， SiO_2 不与其它卤素的酸类作用。 SiO_2 遇

HF 气体或溶液，将生成 SiF_4 或易溶于水的氟硅酸：



④与碱的作用：



玻璃的主要成分是 SiO_2 ，所以玻璃能被碱腐蚀。

(3)用途：

石英玻璃；石英可以拉成丝，这种丝具有很在的强度和弹性，是制作光导纤维的原料。不晶可以制作镜片或光学仪器，*玛瑙*和*碧玉*可以做装饰宝石。硅藻土为多也性物质，可以做工业用吸附剂和保温隔音材料。

2、硅酸

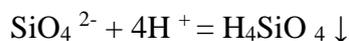
硅酸是二元弱酸，电离常数为 $K_1=3.0 \times 10^{-10}$ 、 $K_2=2 \times 10^{-12}$ ，其组成随形成时的条件而异常，以通式 $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 表示，现已确知的有正硅酸 $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_4$ ($x=1, y=2$)，偏硅酸 H_2SiO_3 ($x=1, y=1$)，二偏硅酸 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($x=2, y=1$) 和焦硅酸 $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ($x=2, y=3$) $x > 2$ 的硅酸叫多硅酸。

原硅酸 (H_4SiO_4) 经过脱水可得到一系列缩酸，包括偏硅酸和多硅酸，如：

偏硅酸 [⊖]	$\text{H}_2\text{SiO}_3^{\ominus}$	$x=1, y=1, \ominus$	$\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{\ominus}$
二偏硅酸 [⊖]	$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5^{\ominus}$	$x=2, y=1, \ominus$	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{\ominus}$
正硅酸 [⊖]	$\text{H}_4\text{SiO}_4^{\ominus}$	$x=1, y=2, \ominus$	$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\ominus}$
焦硅酸 [⊖]	$\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7^{\ominus}$	$x=2, y=3, \ominus$	$2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{\ominus}$

在各种硅酸中以偏硅酸的组成最简单，所以也常用 H_2SiO_3 代表硅酸。

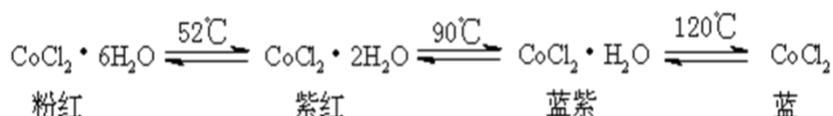
SiO_2 是硅酸的酸酐，但 SiO_2 不溶于水，所以硅酸不能用 SiO_2 与水直接作用制得，只能用可溶性硅酸盐与酸作用生成：



硅酸在水中的溶解度很小，刚刚反应而生成的硅酸，常不能立即沉淀出来，经过相当长的时间后，会逐渐聚合成多硅酸，形成胶体溶胶，即硅酸溶胶。

胶状的硅酸脱水，能得到多孔性的硅胶，它有很大的表面积，能吸附大量水，气体和其它物质，可做吸附剂。实验室中，常用作干燥剂，用于天平和精密仪器的维护，通常制成变色硅胶。

氯化钴 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在受热脱水过程中，伴随着颜色的变化：



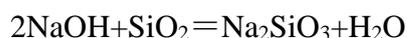
注意：不能干燥 HF 气体！

3. 硅酸盐与分子筛

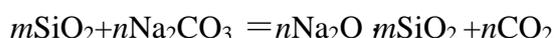
硅酸盐可分为可溶性和不溶性两大类，天然存在的硅酸盐都是不溶性的，结构较复杂。只有钠、钾的某些硅酸盐是可溶性的。

(1) 硅酸钠(Na_2SiO_3)

硅酸钠是最常见的可溶性硅酸盐，可由石英砂与烧碱或纯碱反应而制得。



工业制法：



产物含有铁盐等杂质而呈灰色或绿色，用水蒸气处理成粘稠液体即俗称“水玻璃”，又名“泡花碱”。其组成为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 。

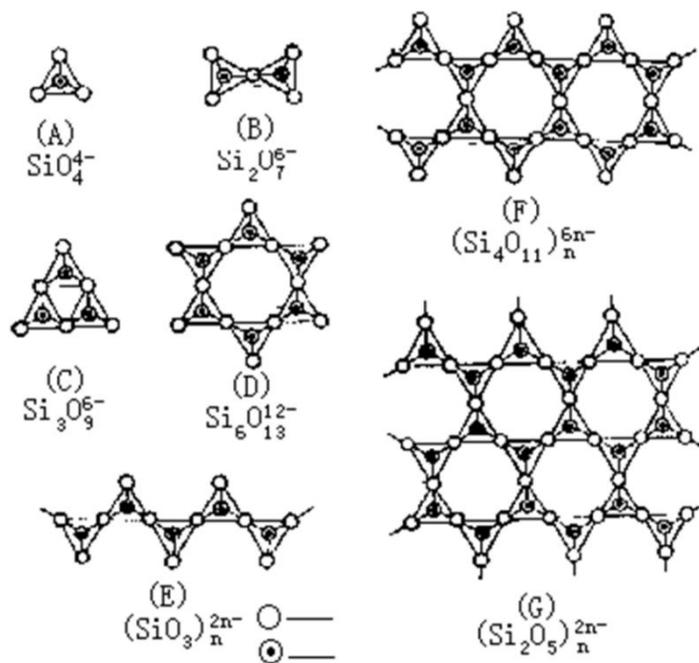
水玻璃的用途很广，如作粘合剂、木材或织物用水玻璃浸泡以后能防腐防火、保存鲜蛋、软水剂、洗涤剂 and 制肥皂的填料。它也是制硅胶和分子筛的原料。和金属盐可以制得水中花园。

水中花园的原理

金属盐跟硅酸钠反应，生成金属硅酸盐胶体，固液的接触面形成半透膜。由于渗透压的关系，水不断渗入膜内，胀破半透膜，使盐跟硅酸钠接触，又生成新的胶状金属硅酸盐，反复渗透，硅酸盐长成芽状或树状，构成美丽的化学花园。

(2) 天然硅酸盐

硅酸盐晶体都是以硅氧四面体作为基本结构单元由于每个氧原子有两个单电子，可以分别和二硅原子形成共价键，连接两个硅氧四面体的氧原子称为桥氧原子，桥氧原子可以将硅氧四面体结构单元以由多个 SiO_4 四面体通过顶角上的一个或两个或三个、四个氧原子连接而成的环状、链状、片状或三维结构的复杂阴离子。这些阴离子借金属离子结为各种硅酸盐。



(3)分子筛

多孔性晶体（“分子筛”）：一类含结晶水的具有多孔结构的、天然的或人工合成的沸石型铝硅酸盐。

结构：具有多孔的笼形骨架结构，在结构中有许多孔径均匀的通道和排列整齐、内表面相当大的空穴。

性能：分子筛具有吸附能力和离子交换能力，其吸附选择性远远高于活性炭等吸附剂，其容量大，热稳定性好，并可以活化再生反复使用。

用途：用于分离、提纯物质，或作催化剂载体。

15.4 锗分族

15.4.1 锗、锡、铅的单质

1.存在和冶炼

- 锗为稀有元素，无独立的矿物，常以硫化物形式伴生在其它金属的硫化物矿中。

锡以氧化物如锡石 SnO_2 的状态存在。

铅以各种形态的化合物存在，其中最重要的是方铅矿(PbS)。

● 锗的冶炼：焙烧	提纯	氢气还原	锗
锡的冶炼：锡石	焦炭还原	粗锡	电解精炼
铅的冶炼：方铅矿	焙烧	还原	粗铅
			电解精炼

2.物理性质及用途

- 锗为银白色的硬金属。

铅为暗灰色，重(密度 11.35g/cm^3)而软的金属。

锡有三种同素异性体。

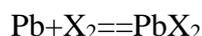
- 三种元素的常见氧化态为+IV 和+II。
+4 氧化态化合物的稳定性是：Ge>Sn>Pb
+2 氧化态化合物的稳定性是：Ge<Sn<<Pb
- Ge 和 Sn 的化合物为共价化合物，从 Ge 到 Pb，低价化合物趋于稳定。Pb(II) 有离子化合物。

3. 锗、锡、铅的化学性质

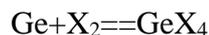
- 它们属于中等活泼的金属，Pb 为亲硫元素。但却表现出一定的化学惰性。

(1)与氧反应：在通常条件下，空气中铅能被氧化，在铅表面生成一层氧化铅或碱式碳酸铅，且形成保护膜。空气中的氧对锗和锡都无影响。三种金属在高温下能与氧反应生成氧化物。

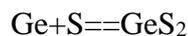
(2)与其它非金属的反应



与卤素 $\text{Sn} + \text{X}_2 = \text{SnX}_4$ (适量 SnX₂)

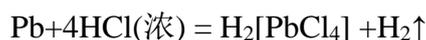
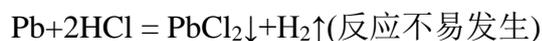
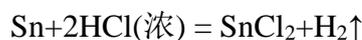


与硫单质 $\text{Sn} + \text{S} = \text{SnS}_2$ (适量 SnS)



(3)与酸的反应 (表 15.7) :

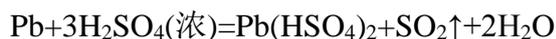
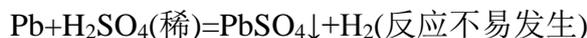
与 HCl 反应



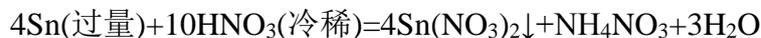
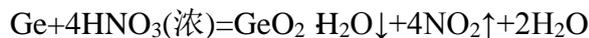
与 H₂SO₄ 反应

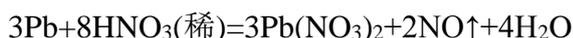


(易水解为 GeO₂·H₂O)



与 HNO₃



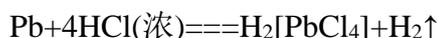
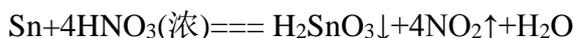
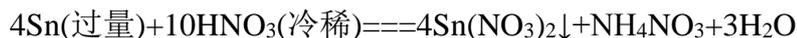
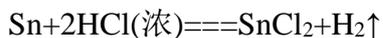
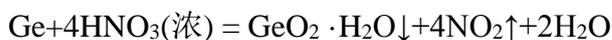


因 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 不溶于浓硝酸,所以 Pb 不与浓硝酸发生反应, 配制时应该用稀硝酸。

与酸反应时的规律:



(易水解为 $\text{GeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)



15.4.2 锗、锡、铅的化合物

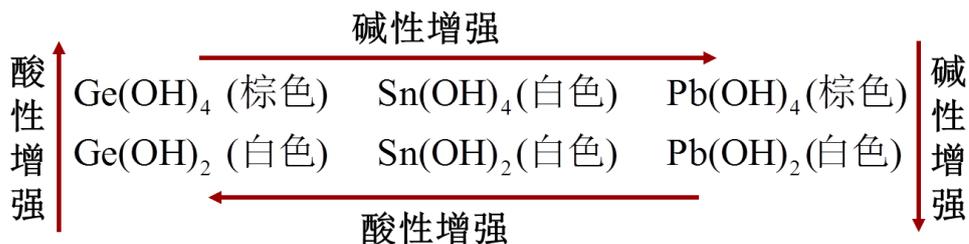
1、氧化物及其水合物的酸碱性

- 锗、锡、铅有 MO_2 和 MO 两类氧化物。 MO_2 都是共价型、两性偏酸性的化合物。 MO 是两性、偏碱性的氧化物。 MO 化合物的离子性也略强, 但还不是典型的离子化合物。所有这些氧化物都是不溶于水的固体。

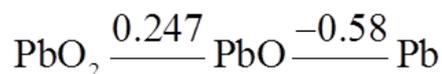
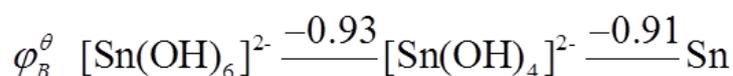
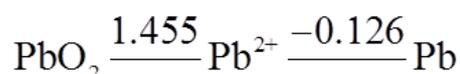
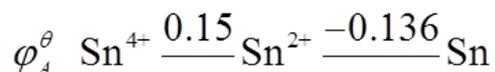
MO_2	颜色与状态	MO	颜色与状态
GeO_2 弱酸性	白色固体	GeO 两性	黑色固体
SnO_2 两性偏酸性	白色固体	SnO 两性略偏碱性	黑色固体
PbO_2 两性略偏酸性	棕黑色固体	PbO 两性偏碱性	黄或黄红色固体

1、氧化物及其水合物的酸碱性

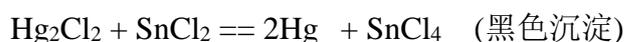
- 锗、锡、铅的氢氧化物是组成不定的氧化物的水合物。它们均为两性化合物。



2、锗、锡、铅化合物的氧化还原性

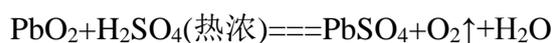
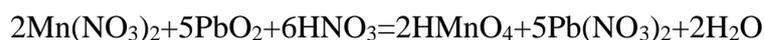
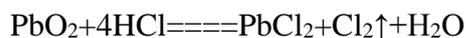


锡（II）的还原性

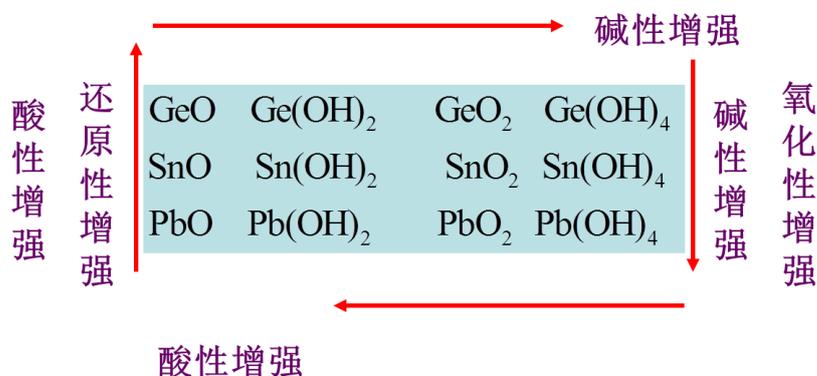


碱性介质中的 $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 可将 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 还原为黑色金属铋：

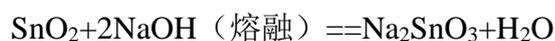
铅（IV）的强氧化性：



原因：6s² 惰性电子对效应



(1)、锡的氧化物：在锡的氧化物中重要的为二氧化锡 SnO_2 ，通常难溶于酸或碱。



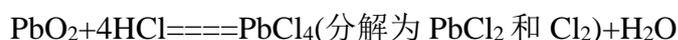
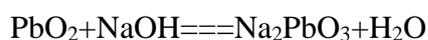


SnO_2 为非整比化合物，其晶体中锡的比例较大，从而形成 n 型半导体。当该半导体吸附象 H_2 、 CO 、 CH_4 等具有还原性、可燃性气体时，其电导会发生明显的变化，利用这一特点， SnO_2 被用于制造半导体气敏元件来检测气体，从而可避免中毒、火灾、爆炸等事故的发生。 SnO_2 还用于制不透明的玻璃、珐琅和陶瓷。

(2)、铅的氧化物：铅除了有 PbO (密陀僧)和 PbO_2 以外,还有常见的“混合氧化物” Pb_3O_4 (铅丹或红丹, $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$)。

一氧化铅：它有两种变体：红色四方晶体和黄色正交晶体。在常温下，红色的比较稳定。 PbO 易溶于醋酸或硝酸得到 Pb(II) 盐，难溶于碱。用于制铅蓄电池。

二氧化铅：棕黑色，两性，酸性大于碱性



加热二氧化铅： $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{PbO}$

四氧化三铅： Pb_3O_4 (铅丹或红丹)测定其结构为 $\text{Pb}_2^{\text{II}}[\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4]$



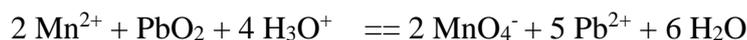
● 氢氧化物：自学（比较其与氧化物性质的异同）
用什么方法可证明 Pb_3O_4 的组成？

● Pb_3O_4 与稀 HNO_3 共热：



● 过滤后，溶液中可检验出存在 Pb^{2+} ，证明成分中有 PbO 。

● 沉淀洗净后，在酸性溶液中与 Mn^{2+} 反应：



证明成分中有 PbO_2

● 因此 Pb_3O_4 的组成为 $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ 。

15.4.3 卤化物

表 15.9 锆分族元素卤化物性质

	四卤化物			二卤化物		
	Ge	Sn	Pb	Ge	Sn	Pb
F	无色气体* — 236K升华	白色晶体 — 978K升华	无色晶体	白色晶体 分解>623K 升华	白色晶体 — —	无色晶体 1128K 1563K
Cl	无色液体 223.7K 357K	无色液体 240K 387.3K	黄色油状液体 258K 378K爆炸分解	白色粉末升华 分解为Ge和 GeCl ₄	白色固体 519K 925K	白色晶体 774K 1223K
Br	灰白色晶体 299.3K 459.7K	无色晶体 304K 475K	—	无色晶体 395K 分解	淡黄色固体 488.7K 893K	白色晶体 646K 1189K
I	橙色晶体 417K 713K分解	红黄色晶体 417.7K 637.7K	—	黄色晶体 分解真 空513K升华	橙色晶体 593K 990K	金黄色晶 体675K 1227K

上表中每格内，第一行为状态，第二行为熔点，第三行为沸点。

● 二卤化物

氯化亚锡 SnCl₂ 及其盐都是较强的还原剂：

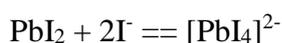
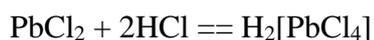
氯化亚锡 SnCl₂ 易于水解：



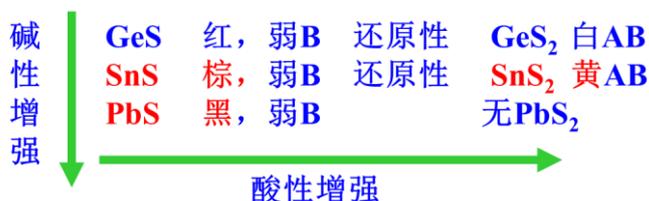
如何配制氯化亚锡 SnCl₂ 溶液？

配制 SnCl₂ 溶液时,先将 SnCl₂ 溶解在少量浓盐酸中,再用水稀释,在溶液中加少量 Sn 粒。

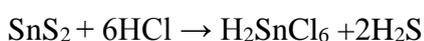
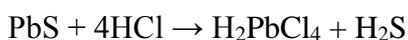
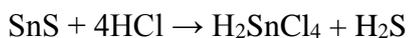
酸碱介质中的 Pb(II) 物种都不能用做还原剂。常见的可溶性铅盐有 Pb(NO₃)₂ 和 Pb(Ac)₂, 绝大多数 Pb(II) 盐难溶于水。有时是因生成配离子而溶解：



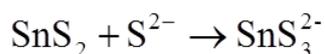
15.4.4 硫化物（自学）



- 均不溶于稀盐酸
- 配位溶解(浓 HCl)



- 碱溶 (SnS, PbS 不溶)

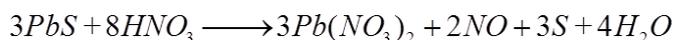


- 氧化碱溶 (SnS_2 , PbS 不溶)
 GeS 和 SnS 都具还原性, 可溶于 Na_2S_x

$$\text{SnS(s)} + \text{S}_2^{2-} = \text{SnS}_3^{2-}$$

棕 ↓ H^+

$$\text{H}_2\text{S}\uparrow + \text{SnS}_2\downarrow$$
- PbS 与 HNO_3 作用



(三) 课堂小结

通过本章对碳、硅单质、卤化物、含氧化合物的结构、制备和性质；锡、铅单质、卤化物、含氧化物、硫化物的结构、制备和性质的学习。大家能够很好的掌握碳族元素性质的递变规律, 并能够根据元素原子结构的特点及其在周期表中的位置, 理解和掌握本章的重难点问题。

六、思考与练习

- 1、整理本章所学习的内容
- 2、习题（超星学习平台：《碳族》作业）

七、阅读文献

1. 《无机化学》（下册）第四版（北京师范大学等编，高等教育出版社，2002）第十七章，p555-599

八、教学反思与改进

相对来说, 由于碳族元素主要在有机化学中学习, 所以这章的内容不多并且较为简单, 多与前面几章的内容有相似之处。能够很好的带领学生比较着学习记忆, 对新的知识的理解有一定帮助, 对旧有知识的巩固也是十分必要的。

第十六章 硼族元素

一、教学目标

掌握硼、铝单质、氢化物、卤化物、含氧化合物的结构和性质；
了解硼、铝化合物的缺电子性；
了解硼族元素性质递变规律；

二、教学重难点

硼、铝单质、氢化物、卤化物、含氧化合物的结构和性质；
硼族元素性质递变规律。

三、教学时数

4 学时

四、教学资源与工具

多媒体课件辅以板书

五、教学过程

(一) 创设情境，导入新课

本章学习周期表中的第三主族元素，包括硼、铝、镓、铟和铊 5 种元素。硼在地壳中的含量不多。铝在地壳中的含量仅次于氧和硅，占第三位，主要以长石、云母、高岭土等硅酸盐形式存在。希望大家根据元素原子结构的特点及其在周期表中的位置，估计可能表现出的性质，再用实验事实加以验证。

(二) 学习新课

§ 16.1 硼族元素通性

- 硼(B) 铝(Al) 镓(Ga) 铟(In) 铊(Tl)

	B	Al	Ga	In	Tl
价电子结构	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 4p^1$	$5s^2 5p^1$	$6s^2 6p^1$
主要氧化态	+3	+3	+3(+1)	+3,+1	+1(+3)
共价半径/pm	82	118	126	144	148
电负性	2.04	1.61	1.81	1.78	1.8

B 非金属

Al, Ga, In, Tl 金属

硼族元素基本性质

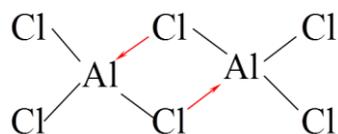
- ◆ 价电子构型： $ns^2 np^1$
- ◆ 缺电子元素：价电子数 < 价层轨道数
- ◆ 缺电子化合物：成键电子对数 < 价层轨道数



缺电子化合物特点

① 易形成配位化合物

② 易形成双聚物



Al_2Cl_6 分子结构(三中心四电子氯桥键)

◆ 硼成键特征:

(1)主要共价键成键:

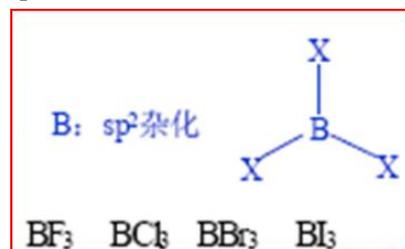
\because B (88pm) 原子半径小, I_1 、 I_2 、 I_3 大, 电负性大 (2.04), 缺电子。

\therefore 不可能形成金属键或离子键

原子的价键特征	价键结构	杂化态	化合物举例
B 原子	$2s$ $2p$ 	基态	
+3 化合物		sp^2 杂化	卤化硼 BX_3
配合物		sp^3	KBF_4

B sp^2 杂化: BX_3 、 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、

sp^3 杂化: BF_4^- 、 BH_4^- 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$



(2)形成缺电子多中心键:

B 缺电子, 作为路易斯酸接受外来电子对或自相聚合形成缺电子多中心键
(硼的化学性质主要表现在其缺电子性上)

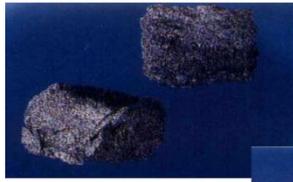
缺电子化合物, Lewis 酸:

价轨道数 4: $2s 2p_x 2p_y 2p_z$ 价电子数 3: $2s^2 2p^1$

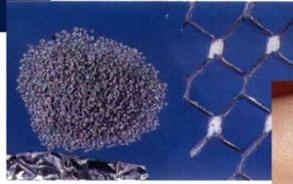
例 BX_3 , $\text{B}(\text{OH})_3$ B: sp^2 杂化轨道

$\text{BF}_3 + \text{F}^- = \text{BF}_4^-$ 酸碱化合物 B: sp^3 杂化轨道

多中心键: 是指较多的原子靠较少的电子结合起来的一种离域的共价键。硼晶体中有 B-B-B, 硼烷中有 B-B-B, 或 B-H-B.



硼



铝



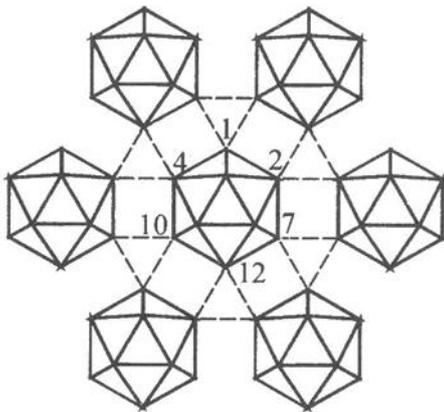
镓



铟

1、硼单质

- 同素异形体： 无定形硼， 晶形硼
棕色粉末， 黑灰色
化学活性高， 硬度大
熔点， 沸点都很高
- 晶体硼 (B_{12}) 原子晶体
(B_{12}) 二十面体为基本单元
连接方式不同-----晶体类型不同
- α -菱形硼-----层状结构



α -菱形硼中的三中心键

(虚线三角形表示三中心键,中心的二十面体中硼原子标号和图 17-14(b)相同)

化学性质

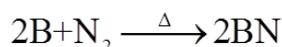
晶体硼惰性，无定形硼稍活泼，高温下显还原性

- ① 易在氧气中燃烧

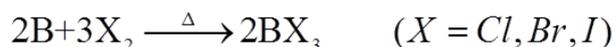


B 亲 O, B 在炼钢中作脱氧剂

空气中还可生成少量 BN



② 与非金属作用 加热与氯气,溴单质等反应



③ 无定形 B 在赤热下同水蒸汽作用



④ 无定形 B 被热的浓 H₂SO₄ 或浓 HNO₃ 氧化



⑤ 无定形硼与浓的强碱溶液反应,有氧化剂存在并强热时与强碱共熔



⑥ 与金属作用

高温下硼几乎能与所有的金属反应生成金属硼化物。它们是一些非整比化合物。组成中 B 原子数目越多,其结构越复杂。

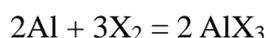
2、铝单质

- 铝为银白色,质软,轻而有延展性的金属
- 空气中水中,生成致密氧化膜,稳定

① 与非金属反应

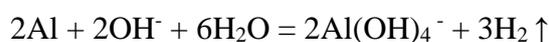
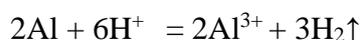


可从金属氧化物夺取氧 (冶金还原剂)



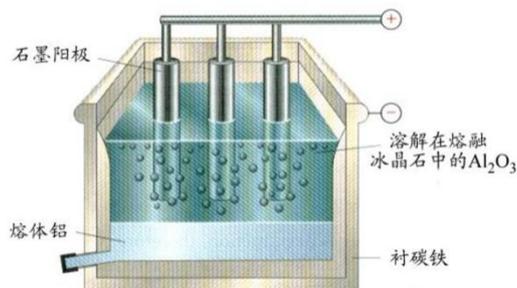
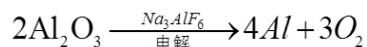
② 与酸或碱均反应

∴ Al 是“两性元素” (Zn 也是)



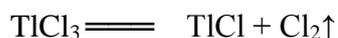
Al 在冷浓 H_2SO_4 、浓 HNO_3 中“钝化”

③ 铝的冶炼



3、镓 铟 铊

均为银白色，质软，轻而有延展性的金属，有毒
 $\text{Tl}^{(\text{III})}$ 的强氧化性？



室温 TlBr_3 分解；无 $\text{Tl}^{(\text{III})}\text{I}_3$ ，但 Tl^+I_3^- 存在。

Ga: 熔点(303 K) ~ 沸点(2523 K)

液态范围在金属中最大，用在高温温度计

16.2.2 硼的氢化物(硼烷)和硼氢配合物

1、组成



2、命名：同碳烷

B_2H_6 乙硼烷 ($\text{B}_1\sim\text{B}_{10}$ 甲、乙、…… 辛、壬、癸)

$\text{B}_{16}\text{H}_{20}$ 十六硼烷 (B_{11} 以上：十一 ……)

若原子数目相同，而 H 原子数目不同：

B_5H_9 戊硼烷-9

B_5H_{11} 戊硼烷-11

3、毒性大

空气中允许的最高浓度 10^{-6} (ppm)

COCl_2 光气 1

HCN 氰化氢 10

B_2H_6 0.1

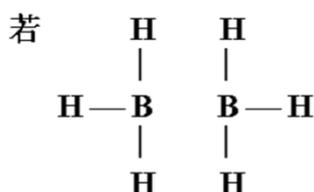
4、分子结构：

困扰化学界几十年的难题，1960 年代初由美国科学家利普斯科姆 (Lipscomb)

解决

乙硼烷 B_2H_6

价电子数: $3 \times 2 + 1 \times 6 = 12$



则 2 个 BH_3 之间不结合, 且每个 B 成键后仅 $6e^-$ ——错!

实验测定 B_2H_6 分子 逆磁性 (电子均已成对)
 1H NMR \rightarrow 2 种 H, 比例 4: 2 (4 个 H 和 2 个 H)
 2 个 B 与 4 个 H 共平面

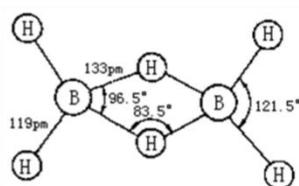
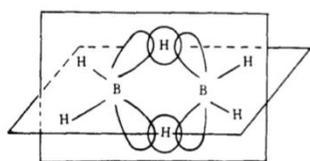
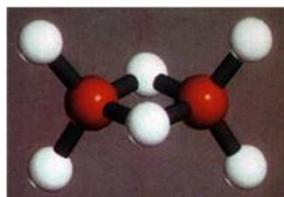


图16-4 B_2H_6 分子的结构



可见, B_2H_6 分子存在“多中心缺电子键”, 即 $3c-2e$ 键。

讨论 1: 氢键和氢桥键有什么不同?

	氢 键	氢 桥
结合力的类型	主要是静电作用	共价键 (三中心二电子键)
键 能	小 (与分子间力相近)	较大 (小于正常共价键)
H 连接的原子	电负性大, 半径小的原子, 主要是 F、O、N	缺电子原子, 主要是 B
与 H 相连的原子对称性	不对称 (除对称氢键外)	对称

讨论 2: 为什么硼的最简单氢化物是 B_2H_6 而不是 BH_3 ? 但硼的卤化物能以 BX_3 形式存在?

如果 BH_3 分子存在的话, 则其结构为



能量: 一个空的 $2p$ 轨道没有参与成键, 如果该轨道能用来成键, 将会使体系的能量进一步降低, 故 BH_3 是不稳定体系.

B_2H_6 中由于所有的价轨道都用来成键, 分子的总键能比两个 BH_3 的总键能大,

故 B_2H_6 比 BH_3 稳定（二聚体的稳定常数为 10^6 ）。

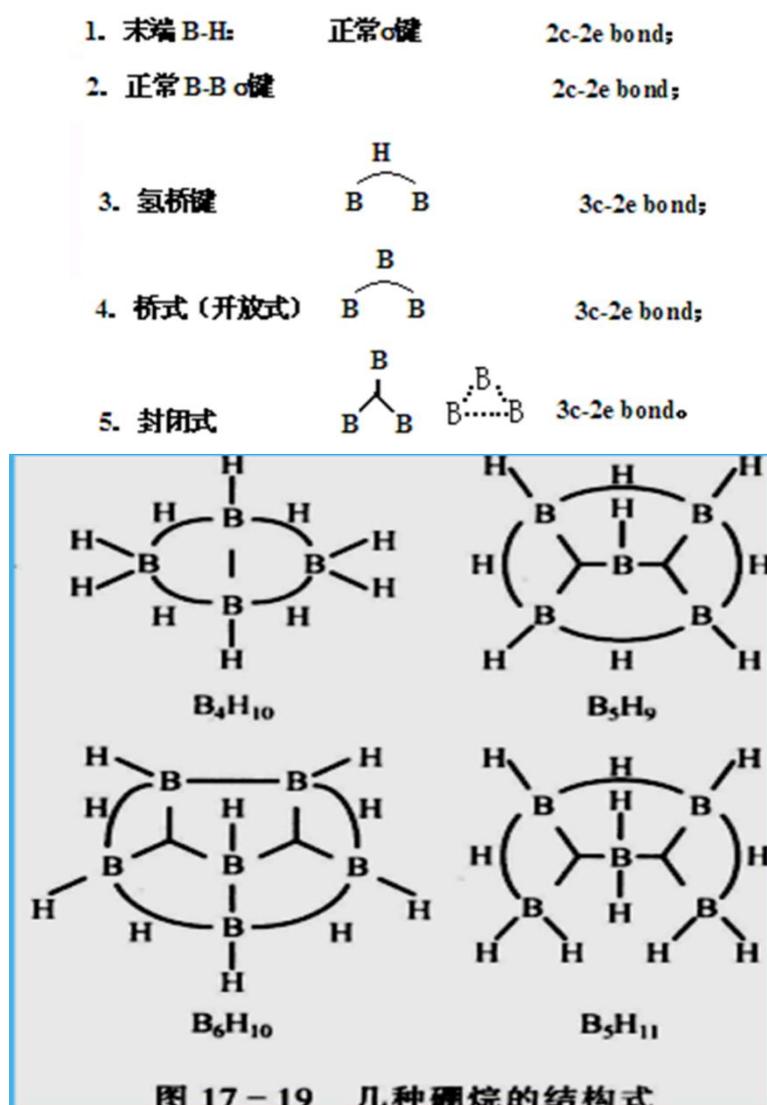
BX_3

BX_3 中 B 以 sp^2 杂化，每个杂化轨道与 X 形成 σ 键后，垂直于分子平面 B 有一个空的 p 轨道，3 个 F 原子各有一个充满电子的 p 轨道，它们互相平行，形成了 Π_4^6 大 Π 键，使 BX_3 获得额外的稳定性。但 BH_3 中 H 原子没有像 F 原子那样的 p 轨道，故不能生成大 Π 键。

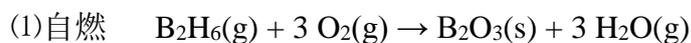
6、硼烷的成键特征

- 60 年代初，美国科学家利普斯科姆 (Lipscomb W. N., 1919 ~) 提出多中心键的理论. 荣获了 1976 年的诺贝尔化学奖。

B 原子在各种硼烷中表现出的五种成键要素：

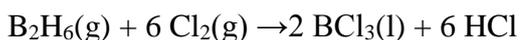


7、性质



高能燃料，因剧毒而限制。

(2) 被氯氯化(强还原性)



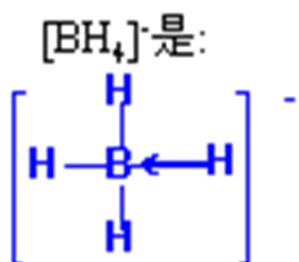
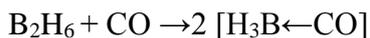
$$D_r H_m = -1376 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(3)水解:



水下火箭燃料

(4)配位反应



(5)稳定性: B_2H_6 在 373K 以下稳定, 高于此温度则分解放出 H_2 气, 转变为高硼烷。

16.2.3 硼族元素的含氧化物

一、硼的含氧化物

1、三氧化二硼

(1)制备与结构

通过 B 与 O_2 反应或 H_3BO_3 加热脱水得到。加热脱水红热时得玻璃态 B_2O_3 , 减压历时二周加热到 670 K 得晶体状 B_2O_3 . 1273 K 以上得蒸气。



$\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ 白色固体, 有晶体和玻璃态。



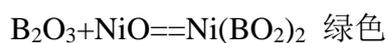
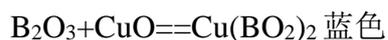
(2)三氧化二硼的化学性质:

①、硼酸酐



②、硼珠试验



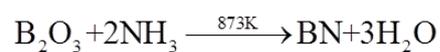


Fe_2O_3 的硼珠 黄色

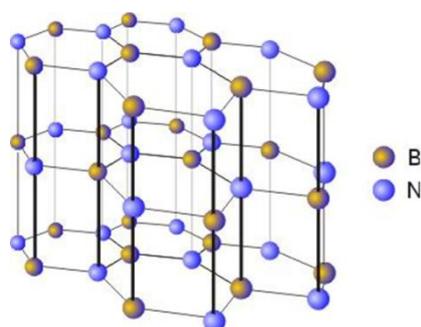
Cr_2O_3 的硼珠 绿色

MnO 的硼珠 紫色

氮化硼



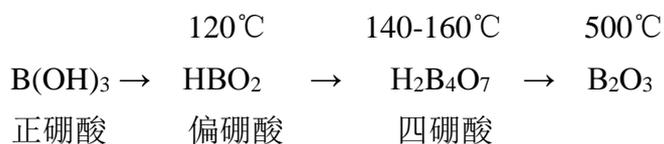
BN 具有石墨型晶体结构-----白石墨



- $(BN)_x$ 为绝缘体，而石墨为导体
- m.p. $\approx 3000^\circ C$ (加压) 高熔点、高硬度 可作耐高温材料 (火箭喷嘴、绝缘材料)

2、硼酸

$T \uparrow$ ，逐步脱水：



(1) $B(OH)_3$ 晶体结构 (书 P544 图 16.9)

层状结构：

层内： $B sp^2$ 杂化，有氢键

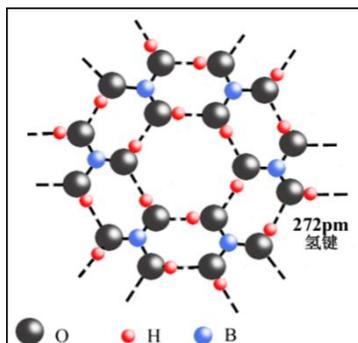
层间：范德华力

\therefore 似石墨，滑腻，有解理性。

(2) $B(OH)_3$ 物性

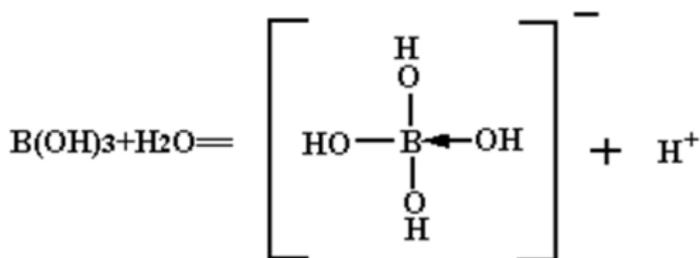
R.T.微溶于水， $T \uparrow$ ，溶解度 \uparrow ，

\therefore 可用“重结晶”方法提纯。



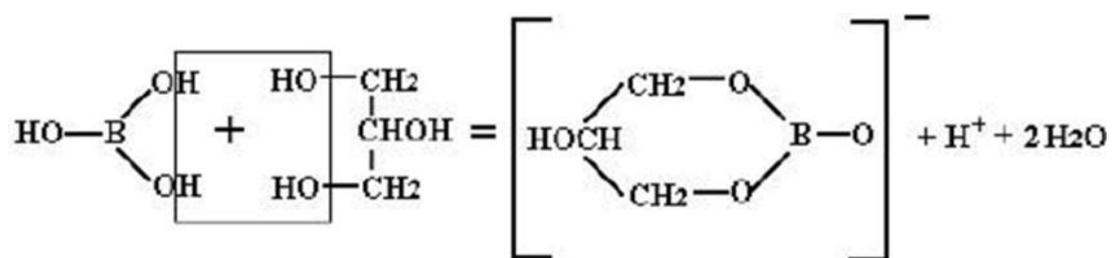
(3) $B(OH)_3$ 化性

① 一元 Lewis 弱酸：不是三元质子酸！

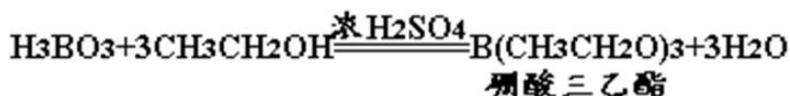


显示 $B(OH)_3$ 的缺电子性。 $K_a = 5.8 \times 10^{-10}$ ，很弱。

② K_a 值表明 H_3BO_3 的酸性极弱，不能直接用 $NaOH$ 滴定。多羟基化合物（如甘露醇、甘油等）与 H_3BO_3 反应生成稳定的配合物并使显示强酸性，从而使滴定法可用于测定硼含量：



③ 浓 H_2SO_4 存在下 H_3BO_3 与甲醇或乙醇反应生成挥发性硼酸酯，硼酸酯燃烧时发出的绿色火焰用来鉴定硼酸根的存在。



3、硼酸盐

各种硼酸盐基本结构单元 $\left\{ \begin{array}{l} BO_3^{3-} \text{ 平面三角形} \\ BO_4^{5-} \text{ 四面体} \end{array} \right.$

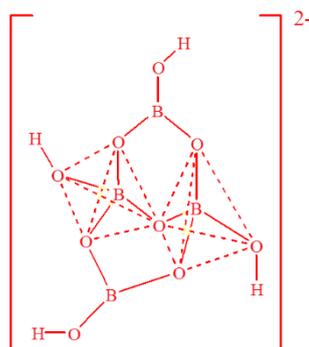
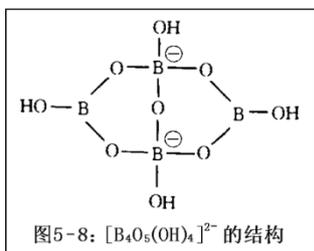
四硼酸钠（硼砂）最重要：



(1) 硼砂晶体结构:

2 个 B: sp^2

另 2 个 B: sp^3



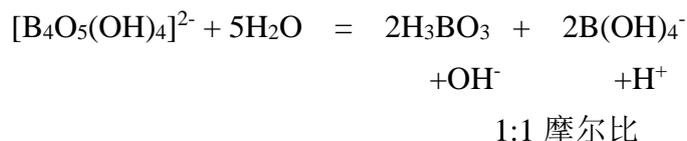
(2) $T \uparrow$, 硼砂水溶度 \nearrow

$T/^\circ\text{C}$	10	50	100
$S/\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$	1.6	10.6	52.5

\therefore 可用“重结晶法”提纯。

(3) 硼砂化性

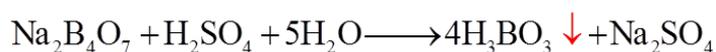
① 水解, 碱性——可作“标准缓冲溶液”:



\therefore 外加少量 H^+ 或 OH^- , 本身 pH 变化小。构成缓冲溶液

20°C , $\text{pH}=9.24$

- 与酸反应制 H_3BO_3



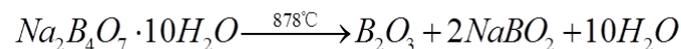
② 硼砂珠试验 硼砂与 B_2O_3 、 $B(OH)_3$ 一样, 与一些金属氧化物共熔 \rightarrow 带特征颜色的偏硼酸盐。



$Cu(BO_2)_2$	蓝
$CuBO_2$	红
$Fe(BO_2)_2$	绿
$Fe(BO_2)_3$	棕
$Ni(BO_2)_2$	黄棕
$MnO_2 \cdot 2B_2O_3$	紫色

——鉴定金属离子、焊接金属时除锈、瓷釉

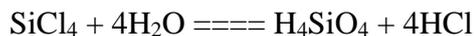
③ 硼砂风化（逐步脱水）：



4、硼与硅的相似性

(1) 相似性

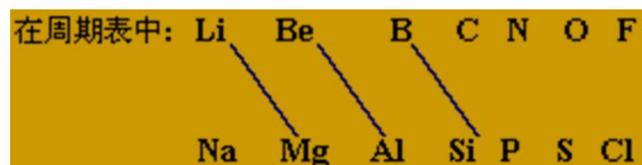
- ①两者在单质状态下都显有某些金属性；
- ②在自然界都不以单质存在，是以氧的化合物存在；
- ③B-O 键和 Si—O 键都有很高的稳定性；
- ④氢化物均多种多样，都具有挥发性，且可自燃，并能水解；
- ⑤卤化物彻底水解，它们都是路易斯酸；



- ⑥都生成多酸和多酸盐，有类似结构；
- ⑦氧化物和某些金属氧化物共熔，可生成含氧酸盐。

(2) 对角线规则

在周期表中，有数对处于相邻两个族的对角线上的元素，它们的性质十分相似。这种相似性称之为对角线关系或斜线关系。



二、铝的含氧化合物

1、三氧化二铝

多种变体， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

(I) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 自然界存在刚玉：熔点高，硬度大

(II) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂和催化剂

天然宝石：透明氧化铝晶体含不同杂质而呈现鲜明颜色



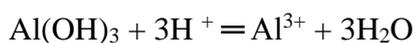
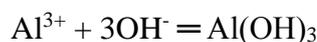
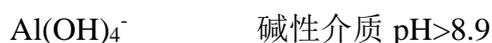
红宝石(Cr^{3+}) 蓝宝石($\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$) 黄玉/黄晶(Fe^{3+}) 绿宝石(Cu^{2+})

2、氢氧化铝

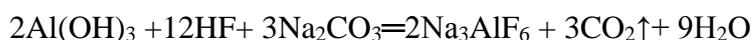
- 它是一种两性氢氧化物，但其碱性略强于酸性，仍属于弱碱。



存在形式： Al^{3+} 酸性介质 $\text{pH} < 4.7$



- $\text{Al}(\text{OH})_3$ 不溶于 NH_3 中，它与 NH_3 不生成配合物。
- $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Na_2CO_3 一同溶于氢氟酸中，则可以生成冰晶石 Na_3AlF_6 ：

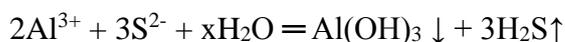
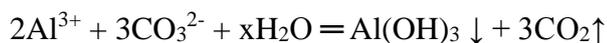


3、铝盐

铝盐都具有水解性：



在铝盐溶液中加入碳酸盐或硫化物会促使铝盐完全水解。



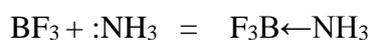
- $[\text{Al}_2(\text{OH})_n(\text{Cl})_{6-n}]_m$ 具有吸附作用，絮凝剂；
- 不能湿法制 Al_2S_3 ， $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ；
- 湿法只能制 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ；
- 灭火器原理。

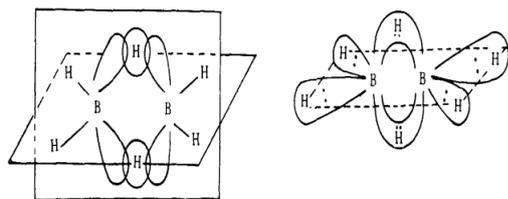
16.2.4 硼族元素的卤化物

硼的卤化物同硅的卤化物在物理性质上极其相似

◆ 硼的三卤化物

- ① Lewis 酸性： BX_3 是缺电子化合物，与 Lewis 碱加合。

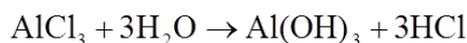




3c-2e氢桥键

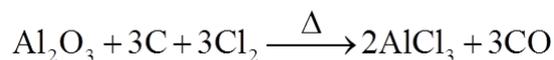
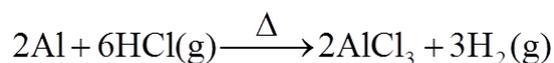
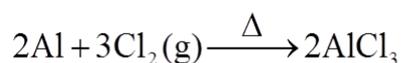
➤ AlCl₃ 性质

- AlCl₃ 水中强烈水解.



潮湿空气中的 AlCl₃, 遇 NH₃ 生成 NH₄Cl

- 用于法合成 AlCl₃



问题: AlCl₃ 的结构? 为什么存在 BF₃、AlF₃, 不存在 AlCl₃、BH₃ ?

- BF₃ 分子中存在 π₄⁶ (BH₃ 分子中不存在 π₄⁶) ; AlF₃ 存在离子键; AlCl₃ 为共价键, 其组成为 Al₂Cl₆, 为三中心四电子氯桥键; B₂H₆ 存在三中心二电子氢桥键。
- Al₂Cl₆ 因为三中心二电子氯桥键在水中发生强烈水解成 [Al(H₂O)₆]³⁺, 在盐酸中形成 [AlCl₄]⁻。

◆ 硼族卤化物的比较

- 三价卤化物的稳定性逐渐减弱

B 和 Al-----只有三价卤化物

Ga, In, Tl-----既有三价卤化物, 又有一价卤化物

Tl 的一价卤化物比三价卤化物稳定



Tl^(III) I₃ 不存在, Tl^(I) I₃ 存在

Tl(OH)₃ 不存在, Tl(OH) 存在

TlCl TlBr TlI 存在, 并且难溶于水,

TlF 易溶于水

- 三价卤化物通常是较强的路易斯酸
- Al, Ga, In 的三价卤化物易得二聚体

- GaCl_2 InCl_2 中不存在单电子----反磁性



(三) 课堂小结

通过本章对硼、铝单质、氢化物、卤化物、含氧化合物的结构和性质；硼、铝化合物的缺电子性的学习。大家能够结合所学过的无机化学的基本概念和基本原理（化学热力学、化学动力学、化学平衡及化学反应速率、分子结构），根据元素原子结构的特点及其在周期表中的位置，很好的理解和掌握硼族元素性质的递变规律。

六、思考与练习

- 1、整理本章所学习的内容
- 2、习题（超星学习平台：《硼族》作业）

七、阅读文献

- 1、《无机化学》（下册）（吉林大学等编，高等教育出版社，2004）第十三章，p405-427
- 2、《基础元素化学》第一版 黄佩丽等北师大出版社 第四章 p176-230

八、教学反思与改进

本章对硼、铝单质、氢化物、卤化物、含氧化合物的结构和性质；硼、铝化合物的缺电子性的学习。从课后作业的结果来看，大家抓不住考查的重点，因此回答不到正确的答案。下次课堂上需要带领学生多做习题，并帮助学生分析题目考查的题点，抓住主要答题点。

第十七章 碱金属和碱土金属元素

一、教学目标

了解碱金属和碱土金属的通性；

掌握碱金属和碱土金属单质的结构、性质、制备及其用途；

掌握锂、铍的特性；

掌握碱金属和碱土金属的氢化物、氧化物、氢氧化物和盐类的主要性质及其变化。

二、教学重难点

掌握碱金属和碱土金属单质的结构、性质、制备及其用途；

碱金属和碱土金属的氢化物、氧化物、氢氧化物和盐类的主要性质及其变化。

三、教学时数

4 学时

四、教学资源与工具

多媒体课件辅以板书

五、教学过程

(一) 创设情境，导入新课

前几周我们学习了氢和稀有气体、卤素、氧族、氮族、碳族、硼族等非金属章节，基本了解与掌握了非金属元素的结构、制备、性质以及用途。从本章开始进入金属部分的学习。本章我们先学习周期表中的第一、二主族元素。第一主族包括锂、钠、钾、铷、铯和钫 6 种元素，它们的氧化物溶于水都呈现出强碱性，所以称为碱金属。第二主族包括铍、镁、钙、锶、钡和镭 6 种元素，由于钙、锶、钡的氧化物在性质上介于“碱性”的碱金属氧化物和“土性”的氧化铝之间，故称为碱土金属，现在习惯上把铍和镁也包括在内。本章重点学习碱金属、碱土金属单质和化合物的性质，以及性质的变化规律，第 7 周期的钫和镭是放射性元素，这里暂不涉及。

(二) 学习新课

§ 17.1 碱金属和碱土金属的通性

1、碱金属的基本性质

性质		Li	Na	K	Rb	Cs
元素						
原子半径/pm		123	154	203	216	235
离子半径/pm		60	95	133	148	169
第一电离势	kJ/mol	520	496	419	403	376
第二电离势		7298	4562	3051	2633	2230

电负性	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7
M+(g)水合热/kJ mol ⁻¹	-519	-406	-322	-293	-264
标准电极电势(酸)	-3.045	-2.710	-2.931	-2.925	-2.923

- 主要氧化态: +1
- Li 溶剂化强度最大 (水化能为-519 kJ mol⁻¹)

2、碱土金属的基本性质

性质	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
原子半径/pm	89	136	174	191	198
离子半径/pm	31	65	99	113	135
第一电离势	900	738	590	550	503
第二电离势	1757	1451	1145	1064	965
第三电离势	14849	7733	4912	4320	--
电负性	1.50	1.2	1.0	1.0	0.9
M+(g)水合热/kJ mol ⁻¹	-2494	-1921	-1577	-1443	-1305
标准电极电势(酸)	-1.85	-2.372	-2.868	-2.89	-2.91

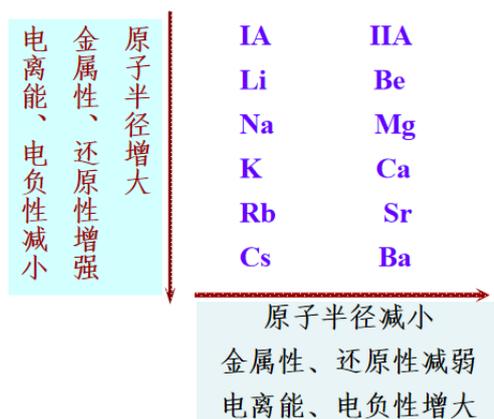
- 碱土金属第一电离势较碱金属大
- 主要氧化态: +2
- 电离势很高, $I_1 + I_2 = 2567 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 无法补偿其水合焓

同族比较

	<i>r</i>	电负性	I_1	I_2		<i>r</i>	电负性	I_1	I_2
Li	52	0.98	521	7295	↓	Be	111	1.57	905 1868
Na	154	0.93	499	4591		Mg	160	1.31	742 1460
K	227	0.82	421	3088		Ca	197	1.00	593 1152
Rb	248	0.82	405	2675		Sr	215	0.95	552 1070
Cs	265	0.79	371	2436		Ba	218	0.89	564 971

- 原子半径逐渐增大
- 电负性依次减小
- 金属活泼性逐渐增大

综合比较



提问 1: 为什么 Li 的 φ^θ 负值最大? Be 的 φ^θ 负值最小?

S 区金属元素相关电对的标准电极电势 $\varphi^\theta(\text{Ox/Red})$ (单位: V)

Li ⁺ /Li	-3.04	Be ²⁺ /Be	-1.97
Na ⁺ /Na	-2.71	Mg ²⁺ /Mg	-2.36
K ⁺ /K	-2.93	Ca ²⁺ /Ca	-2.84
Rb ⁺ /Rb	-2.92	Sr ²⁺ /Sr	-2.89
Cs ⁺ /Cs	-2.92	Ba ²⁺ /Ba	-2.92

锂电对的数值反常, 这与其溶剂化程度 (水合分子数为 25.3) 和溶剂化强度 (水合焓为 -519 kJ mol^{-1}) 都是最大的有关。

$\varphi^\theta(\text{Be}^{2+}/\text{Be})$ 明显低于同族其余电对, 与其高电离能有关。无法被水合焓补偿: $I_1(\text{Be}) + I_2(\text{Be}) = 2\ 656 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

3、通性

- (1) 易与 H_2 直接化合成 MH 、 MH_2 离子型化合物;
- (2) 与 O_2 形成正常氧化物、过氧化物、超氧化物;
与非金属作用形成相应的化合物。
- (3) 易与 H_2O 反应 (除 Be、Mg 外)

注: 它们的活泼性有差异

4、本区元素均以矿物形式存在

锂辉石: $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$	钠长石: $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	
钾长石: $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	光卤石: $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	明矾石: $\text{K}(\text{AlO})_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
绿柱石: $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$	菱镁矿: MgCO_3	
大理石: CaCO_3	石膏: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	萤石: CaF_2
天青石: SrSO_4	重晶石: BaSO_4	

§ 17.2 单质

17.2.1 物理性质和化学性质

1、单质的物理性质及用途

碱金属具有密度小，硬度小，**熔、沸点低**（原因：原子体积大、一个成键电子、金属键强度较小），导电、导热性好的特点。

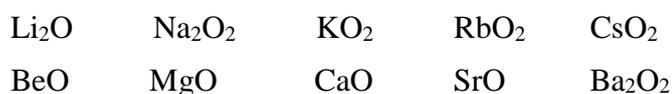
碱土金属具有密度小，硬度较大，**熔、沸点较高**（原子体积较小、2个成键电子金属键强度较大），导电性较碱金属差的特点。

（用途自学PPT）

2、单质的化学性质

(1) 与氧、硫、氮、卤素反应，形成相应的化合物

① 单质在空气中燃烧，形成相应的氧化物：



提问 2：为什么在空气中燃烧碱金属所得的产物不同？

答：燃烧产物可从燃烧反应的能量变化中推测。

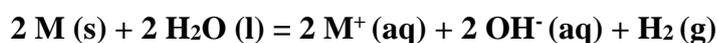
例如：	$\Delta_f G$
Na ₂ O	-376 kJ mol ⁻¹
Na ₂ O ₂	-430 kJ mol ⁻¹
NaO ₂	-389.2 kJ mol ⁻¹

② 与氢的反应

活泼的碱金属均能与氢在高温下直接化合，生成离子型氢化物，由于氢负离子有较大的半径（2.08），容易变形，所以它仅能存在于干态的离子型氢化物晶体中，而不能成为水溶液中的水合离子。

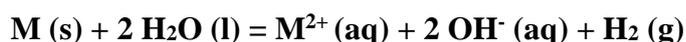
(2) 与水作用

① 碱金属与水氧化的反应为：



金属钠与水的反应在实验室用于干燥有机溶剂。但不能用于干燥醇？

② 碱土金属被水氧化的反应为：



钙、锶、钡与水的反应远不如相邻碱金属那样剧烈，镁和铍在水和空气中因生成致密的氧化物保护膜而显得十分稳定。

提问 3：锂的标准电极电势比钠或钾的标准电极电势小，为什么 Li 与水反应没有其它金属与水的反应激烈？

答：电极电势属于热力学范畴，而反应剧烈程度属于动力学范畴，两者之间并无直接的联系。

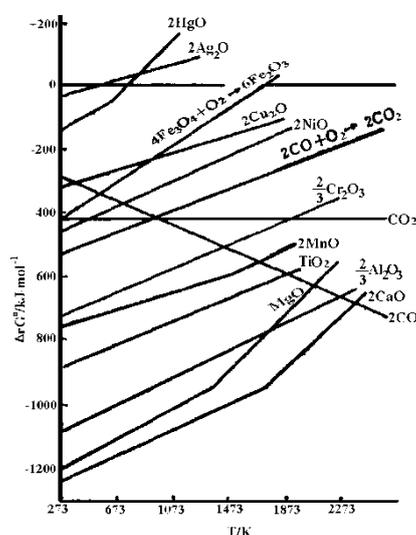
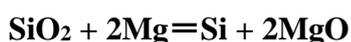
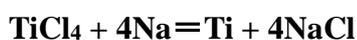
性 质	Li	Na	K	Rb	Cs
m.p./K	453.69	370.96	336.8	312.04	301.55
MOH 在水中的溶解度/(mol·L ⁻¹)	5.3	26.4	19.1	17.9	25.8

主要原因:

- (1) 锂的熔点较高，与水反应产生的热量不足以使其熔化;
- (2) 与水反应的产物溶解度较小，一旦生成就覆盖在金属锂的上面，阻碍反应继续进行。

(4) 强还原剂

在非水体系中用作还原剂——制备单质:



(5) 与液氨的作用

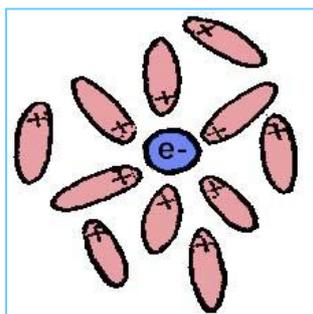


高导电性，顺磁性

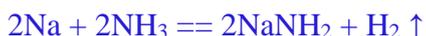
碱金属在液氨中的溶解度 (-35°C)

碱金属元素 M	Li	Na	K	Rb	Cs
溶解度/(mol·L ⁻¹)	15.7	10.8	11.8	12.5	13.0

有趣的是，不论溶解的是何种金属，稀溶液都具有同一吸收波长的蓝光。这暗示各种金属的溶液中存在着某一共同具有的物种。后来实验证实这个物种是氨合电子，电子处于 4~6 个 NH₃ 的“空穴”中。



有微量杂质时：



❖ 铍的反常性质

- ◇ 价电子层结构： $2s^2$
- ◇ 原子半径：89pm
- ◇ 离子半径：31pm
- ◇ 电负性：1.57

由于原子半径和离子半径特别小（不仅小于同族的其它元素，还小于碱金属元素），电负性又相对较高（不仅高于碱金属元素，也高于同族其它各元素），所以铍形成共价键的倾向比较显著，而同族其它元素主要形成离子型化合物。

铍常表现出不同于同族其它元素的反常性质。

(1) 铍由于表面易形成致密的保护膜而不与水作用，而同族其它金属镁、钙、锶、钡均易与水反应。

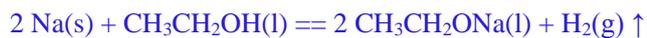
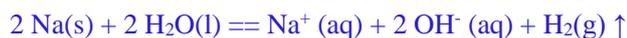
(2) 氢氧化铍是两性的，而同族其它元素的氢氧化物均是中强碱或强碱性的。

(3) 铍盐强烈地水解生成四面体型的离子 $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ，键很强，这就削弱了 O—H 键，因此水合铍离子有失去质子的倾向：

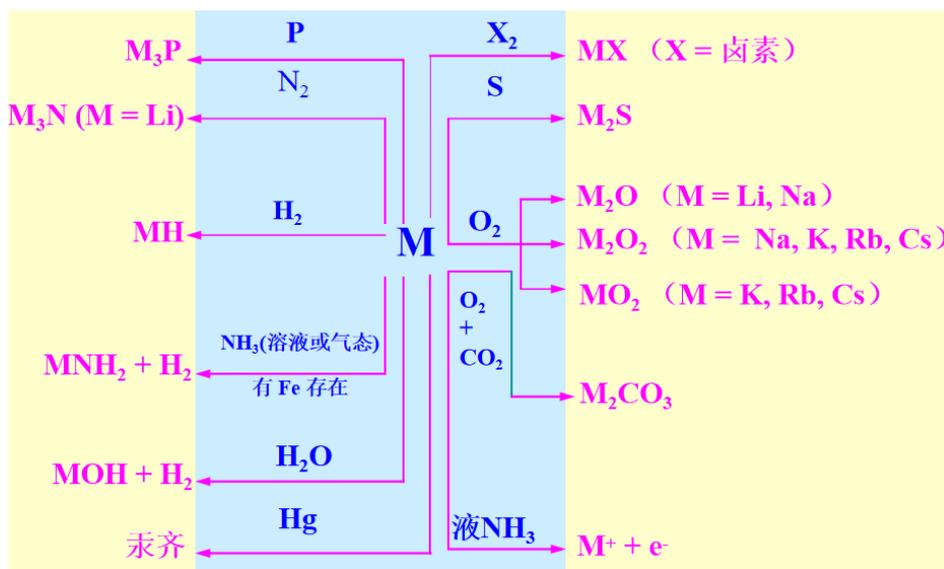


因此铍盐在纯水中是酸性的。而同族其它元素（镁除外）的盐均没有水解作用。

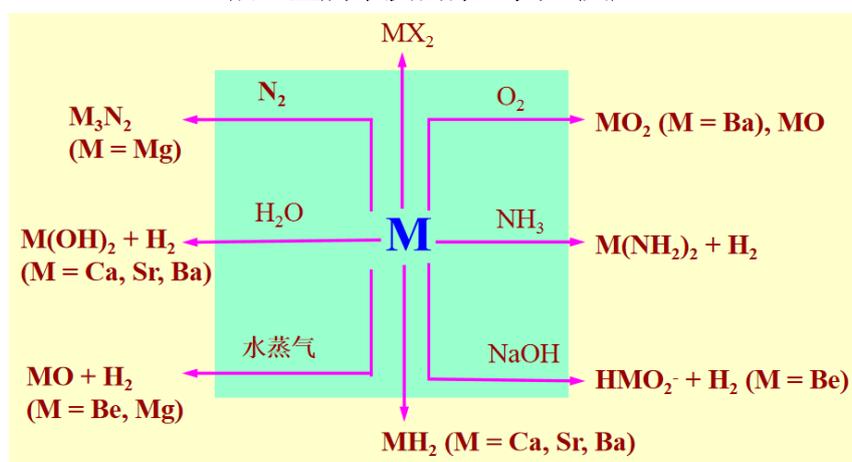
提问 4：金属钠与水、液氨、乙醇的反应有何不同？



碱金属单质的某些典型反应



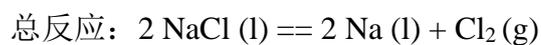
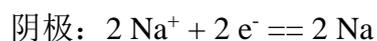
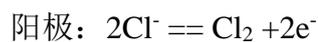
碱土金属单质的某些典型反应



17.2.2 单质的制备

1、熔盐电解法

电解含 58~59% (CaCl_2) 的熔融 NaCl



加 CaCl_2 的作用 (助熔剂)

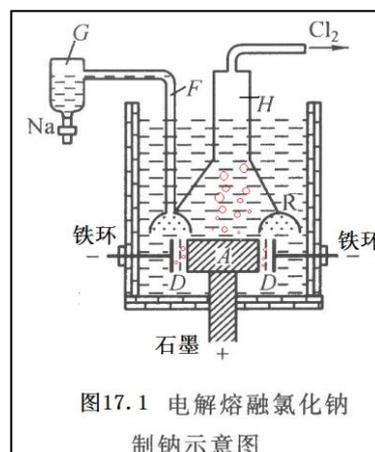


图17.1 电解熔融氯化钠制钠示意图

- 降低熔点，减少液 Na 挥发
- 混合盐密度增大，液 Na 浮在熔盐表面，易于收集

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它们的化合物，利用它们的挥发性分离。可利用 Ellingham 图进行判断。

3、热分解法

碱金属的某些化合物加热分解能生成碱金属。



§17.3 s 区元素的化合物

17.3.1 氧化物

多样性

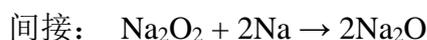
正常氧化物(O^{2-})

过氧化物(O_2^{2-})

稳定性: $O^{2-} > O_2^- > O_2^{2-}$

超氧化物(O_2^-)

制备



1、普通氧化物

(1) 碱金属氧化物

离子型晶体， Li_2O 有一定共价性

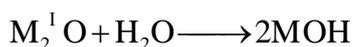
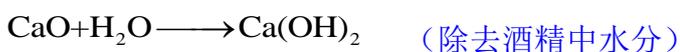
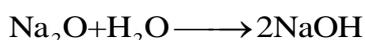
典型的碱性氧化物

(2) 碱土金属氧化物

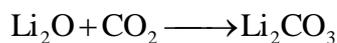
离子型、碱性氧化物 (BeO 除外)

熔点、硬度高于碱金属氧化物——晶格能大

(3) 与水、酸性氧化物作用

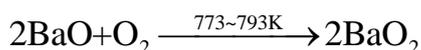
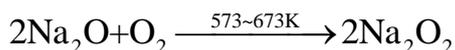


(Li → Cs 剧烈程度↑)

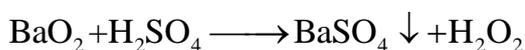
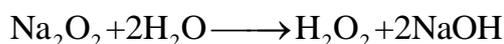


2、过氧化物

(1) 制备



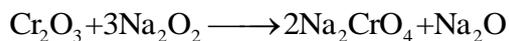
(2) 与水或酸作用



H_2O_2 的实验室制法



(3) 强氧化性



不溶于水

可溶于水

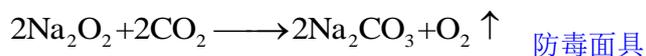


不溶于水

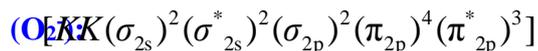
可溶于水

熔矿时要使用铁或镍制坩埚，陶瓷、石英和铂制坩埚容易被腐蚀。熔融的 Na_2O_2 与棉花、硫粉、铝粉等还原性物质会爆炸，使用时要倍加小心。

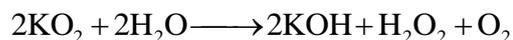
(4) 氧气发生剂



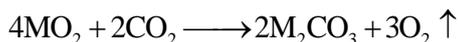
3、超氧化物



- 顺磁性 强氧化性
- 与水剧烈反应



- 与 CO_2 水反应，放出氧气



KO₂用于潜水、登山等

17.3.2 氢氧化物

1、溶解性

白色固体，易吸水而潮解

氢氧化物溶解度 s(g/100g 水)

LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
13	109	112	180	395.5
Be(OH)₂	Mg(OH)₂	Ca(OH)₂	Sr(OH)₂	Ba(OH)₂
0.0002	0.0009	0.156	0.81	3.84

① 碱金属氢氧化物>>碱土金属氢氧化物

② 同族元素氢氧化物溶解度从上到下逐渐增大。

解释：离子化合物溶解度与其离子势 Z/r 成反比

2、碱性

同一族元素氢氧化物从上到下碱性增强

同一周期碱性：碱金属氢氧化物>碱土金属氢氧化物

LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
中强	强	强	强	强
Be(OH)₂	Mg(OH)₂	Ca(OH)₂	Sr(OH)₂	Ba(OH)₂
两性	中强	强	强	强

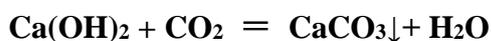
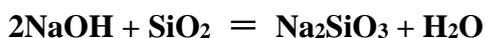
(箭头指向) 碱性增强，溶解度增大



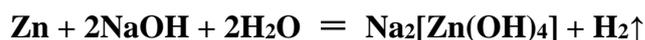
$$\text{离子势} \quad \phi^* = \frac{Z^*}{r}$$

3、化学性质

- 与酸性氧化物反应



- 与两性金属反应



- 与非金属反应



- 受热分解



17.3.3 氢化物

s 区单质（除 Be、Mg 外）均能形成离子型氢化物

1、白色晶体，热稳定性差

$\Delta_f H_m^\theta (\text{kJ/mol})$	LiH	NaH	KH	RbH	CsH	NaCl
	-90.4	-57.3	-57.7	-54.3	-49.3	-441

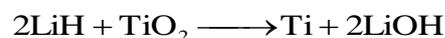
LiH 最稳定

盐	生成焓 $\Delta_f H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	MH 核间距/pm	H ⁻ 实测半径/pm	晶格焓/ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ (实验值)
LiH	-91.2	204	137	911.3
NaH	-56.5	244	146	806.2
KH	-57.7	285	152	711.7
RbH	~ -54.4	302	154	646.0
CsH	-49.8	319	152	695
CaH ₂	-174.3	232 ~ 285*	138	2 426.7
SrH ₂	-177	249 ~ 306*	138	2 259.4
BaH ₂	-189.9	267 ~ 328*	138	2 167.3

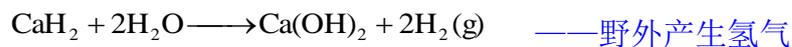
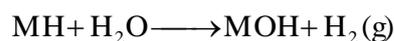
*斜方晶格中有七个短MH键距和2个长MH键距

2、还原性强

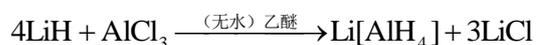
$$\phi^\theta(\text{H}_2 / \text{H}^-) = -2.25\text{V}$$



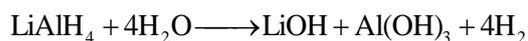
3、剧烈水解



4、形成配位氢化物



强烈水解



17.3.4 盐类

1、盐的颜色及焰色反应

(1) M^+ , M^{2+} 离子都无色, 盐通常呈现阴离子的颜色



(2) 挥发性盐, 高温火焰中灼烧, 火焰呈特征焰色-----焰色反应

定性鉴定金属离子是否存在——原子结构不同, 发出不同波长的光

元 素	Li	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba
颜 色	深红	黄	紫	红紫	蓝	橙红	深红	绿
波 长 / nm	670.8	589.2	766.5	780.0	455.5	714.9	687.8	553.5

注意事项: 1、烧至无色, 消除干扰; 2、每次一种; 3、 K^+ 要通过钴玻璃。

【拓展】

红色烟火配方(质量分数): KClO_3 34% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 45% 炭粉 10% 镁粉 4% 松香 7%

绿色烟火配方(质量分数): $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ 38% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 40% S 22%

2、盐的溶解性

(1) 碱金属盐类

盐类颜色 M^+ 和 M^{2+}

一般无色或白色

阴离子无色, 其化合物必为无色;
若阴离子有色, 则化合物有色。

- 离子晶体 (Li 盐除外)

Li^+ 弱酸盐 Li_2CO_3 , Li_3PO_4 等

- 易溶解 (Li 盐和少数大阴离子盐除外)

KClO_4 (白)

$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (亮黄)

$\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (白色)

$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ (淡黄)

$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (白)

- Rb^+ , Cs^+ 难溶盐更多

(2) 碱土金属盐类——难溶盐多

- Be^{2+} 和部分 Mg^{2+} 盐具有共价性, 其它多数为离子型晶体

Be^{2+} 极化力强, BeCl_2 已过渡为共价化合物

	BeCl_2	MgCl_2	CaCl_2	SrCl_2	BaCl_2
熔点/ °C	415	714	775	874	962

注意: Be 盐和可溶性钡盐有毒(BaSO_4 除外)。

(离子性增强)

● 溶解性：重要特征——微溶性

氯化物，硝酸盐， $MgSO_4$ $MgCrO_4$ 易溶

碳酸盐、硫酸盐、草酸盐、铬酸盐等难溶

例：溶解度 $Na_2CO_3 > CaCO_3$

阴阳离子相差不多时，阳离子 Z/r 越大盐越难溶，晶格能大小影响占主导

3、形成结晶水合物倾向

Z 越高， r 越小， ϕ 越大的阳离子，对水作用强，易形成结晶水合物

(1) 碱金属水合能力，从 Li^+ 到 Cs^+ 依次减弱

	锂盐	钠盐	钾盐	铷盐	铯盐
水合物：	大部分	75%	25%		极少数

(2) 碱土金属易形成带结晶水的盐，无水盐易潮解

$CaCl_2$ 干燥剂

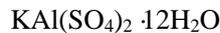
与 NH_3 ，乙醇形成加合物 (×)

4、复盐的形成

除 Li 外，碱金属易形成复盐（复盐溶解度小）

(1) 光卤石类 $MCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ($M^+ = K^+, Rb^+, Cs^+$)

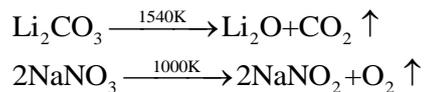
(2) 矾类 $M_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ($M^+ = K^+, Rb^+, Cs^+$)



5、热稳定性

(1) 碱金属盐热稳定性均很高

Li 盐和硝酸盐除外，它们加热会分解



(2) 碱土金属盐热稳定性均很高

碳酸盐高温加热分解



☆【离子极化理论】解释 MCO_3 的分解温度

在碳酸盐中阳离子半径愈小，即 Z/r 值愈大，极化能力愈强，阳离子愈容易从 CO_3^{2-} 中夺取 O^{2-} 成为氧化物，热稳定性越差，分解温度愈低。

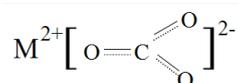
碱土金属碳酸盐的分解温度

性质	阳离子极化力/ $\text{pm}^{-1} \cdot 10^{-2}$	分解温度/K
BeCO_3	21.3	298
MgCO_3	13.1	813
CaCO_3	9.7	1183
SrCO_3	8.1	1563
BaCO_3	7.2	1663

(3) 碱土金属碳酸盐的稳定性随金属离子半径的增大而增强

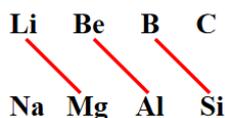
	BeCO_3	MgCO_3	CaCO_3	SrCO_3	BaCO_3
$T_{\text{分}}/^\circ\text{C}$	<100	540	900	1290	1360

碳酸盐热稳定性：碱金属 > 碱土金属 $\text{M}_2\text{CO}_3 > \text{MCO}_3$ 例： $\text{K}_2\text{CO}_3 > \text{CaCO}_3$



17.3.5 对角线规则

在周期表中某一元素的性质和它左上方或右下方的另一元素性质的相似性，称为**对角线规则**



r 和 Z^* 互相竞争， $\phi^* = Z^* / r$ 相近，使其离子极化能力相近。

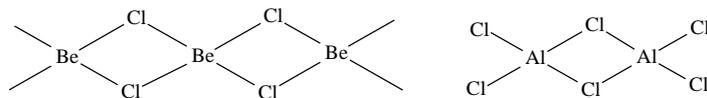
1、Li, Mg 的相似性

- 过量氧中燃烧生成普通氧化物
- 与氮气直接化合生成氮化物
- 氢氧化物加热分解为普通氧化物
- 碳酸盐不稳定，加热分解为普通氧化物和 CO_2
- 氟化物，磷酸盐，碳酸盐均难溶于水
- LiCl , MgCl_2 共价性较强, 易溶于有机溶剂
- 离子水合能力较强，盐含结晶水，无水盐易潮解

2、Be, Al 的相似性

- 两者都是活泼金属，可被冷浓 HNO_3 钝化
- 两者都是两性金属，氢氧化物也属两性
- 两者氧化物的熔点和硬度都很高
- 铍盐，铝盐都易水解
- 两者都有共价型卤化物

☆ BeCl_2 , AlCl_3 缺电子共价化合物, 易升华, 溶于醇、醚等有机溶剂, 蒸气中易形成缔合分子, 易形成配合物和加合物。



(三) 课堂小结

通过本章的学习, 大家要了解碱金属和碱土金属的通性, 掌握单质的结构、性质、制备及用途, 同时掌握其氧化物、氢氧化物、氢化物及盐类的溶解性、热稳定性等主要性质及变化规律, 熟悉对角线规则, 并且掌握锂和铍由于结构的特性展示出的特殊的性质。

六、思考与练习

- 1、整理本章所学习的内容
- 2、习题 (超星学习平台: 《碱金属和碱土金属元素》作业)

七、阅读文献

1. 《基础元素化学》第一版 黄佩丽等 北师大出版社 P647-664

八、教学反思与改进

从课后作业的结果来看, 大家对“对角线原则”(Li 和 Mg、Be 和 Al、B 和 Si 的相似性的原因及体现) 的掌握情况欠佳, 下次上课应再做强调。对于本章其他内容, 碱金属和碱土金属盐的性质及相关反应, 大家抓不住考查的重点, 因此不能用简练准确的语言进行简答题的回答。下次课堂上需要带领学生多做习题, 并帮助学生分析题目考查的题点, 抓住主要答题点。

第九章 配位化合物

一、教学目标

- 1、掌握有关配位化合物组成、命名等基本概念和配位键的本质。
- 2、了解配合物价键理论的主要论点并能说明一些实例。
- 3、掌握配合物稳定常数及有关计算。
- 4、掌握配合物形成时性质的变化。

二、教学重难点

配合物的命名（给出名称写化学式，给出化学式写名称）并判断配位数。
判断几种常见立体结构的中心原子杂化类型、内轨型和外轨型。
写出配位平衡的稳定常数和不稳定常数的表达式。
比较不同结构中心离子和不同配体的配合物在溶液中的稳定性。
通过计算分析配合平衡对沉淀溶解平衡和氧化还原平衡的影响。

三、教学时数

10 学时

四、教学资源与工具

多媒体课件辅以板书

五、教学过程

（一）创设情境，导入新课

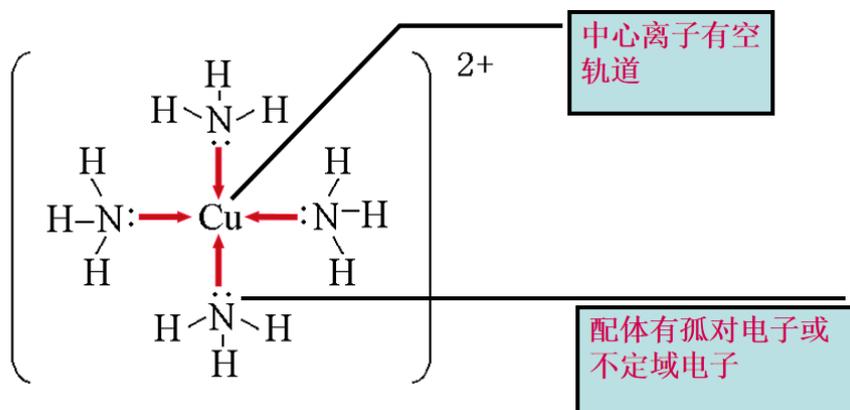
（二）学习新课

9.1 基本概念

9.1.1 配合物的定义

1、配合物的形成：含有复杂的阳离子或阴离子且在晶体和溶液中都有一定稳定性的这类化合物，叫做配位化合物

2、形成配合物的条件



中心离子有空轨道，配体有孤对电子或不定域电子

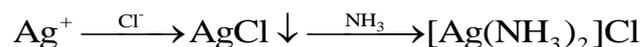
配位键：由给出孤对电子或多个不定域电子的离子或分子和具有接受孤对电子或

多个不定域电子的空位，原子或离子之间所形成的化学键。

配位键的存在是配合物与其它物质最本质的区别。

3、配合物定义（《无机化学命名原则》中国化学会，1980年）：

由可以给出孤对电子或多个不定域电子的一定数目的离子或分子（称为配体）和具有接受孤对电子或多个不定域电子的空位的原子或离子按一定的组成和空间构型所形成的化合物。



配位单元：由中心原子和配位体以配位键的形式结合而成的具有一定稳定性的复杂离子（或分子）

离子： $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ， $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ， $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

分子： $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ ， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

4、复盐与配合物的区别

复盐：由两种或两种以上同种晶型的简单盐类所组成的化合物。

若在晶体和水溶液中都有含配键的复杂离子，该复盐为配合物。



经证存在配离子：

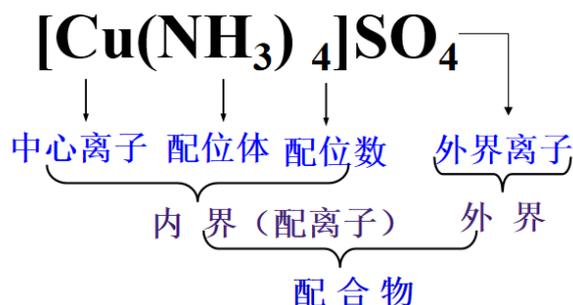


$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 不是配合物

思考： $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 是否为配合物，如何证明？

9.1.2 配合物的组成

一般配合物由两部分组成，即内界和外界。（配位化合物的特殊性表现在内界）



1、中心原子

中心原子又称中心体。根据配位化合物的定义，中心原子是配合物中具有接受孤对电子或不定域电子的空的价电子轨道的离子或中性原子。

例： $[\text{SiF}_6]^{2-}$ $[\text{FeF}_6]^{3-}$ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ $\text{Ni}(\text{CO})_4$

配位化合物的中心原子绝大部分是金属离子，所有金属阳离子在水溶液中都是以水分子为配位体的配合物形式存在的。

2、配位体与配位原子

(1) 配位体(亦称配体)：在配合物中提供孤对电子或不定域电子的分子或离子。可以是简单阴离子，也可以是多原子离子或中性分子。例如： F^- ， Cl^- ， Br^- ， I^- ， OH^- ， CN^- ， H_2O ， NH_3 ， CO

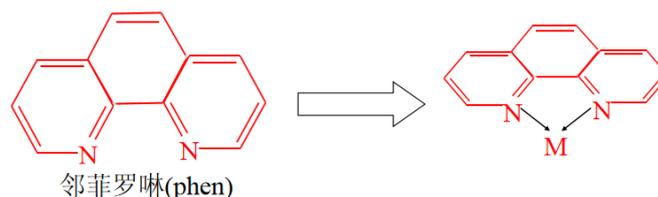
(2) 配位原子：配位体中直接与中心原子键合的原子称配位原子。通常为电负性大的非金属元素，如 F、Cl、Br、I、O、S、C、N 等。配位原子必须具有孤电子对，一般位于周期表右上方 IVA、VA、VIA、VIIA 电负性较强的非金属原子。

(3) 配位体的类型：

单齿配体：一个配位体和中心原子只以一个配键相结合的称单齿配位体。



多齿配位体：一个配体中有两个或两个以上的配位原子，称为多齿配位体（称为螯合剂）例：邻菲罗啉



螯合物：由多齿配位体与同一金属离子形成的具有环状结构的配合物。形成的环为螯环，以五元环和六元环最稳定。

3、配位数

配合物中，直接与中心原子配合的配位原子的数目 a 称为中心原子的配位数。一般为偶数。目前已知形成体的配位数有 1 到 14，其中最常见配位数为 6 和 4、2。大多数金属原子的配位数等于它的电荷的 2 倍。

- 单齿配体：配位数 = 配体的总数
- 多齿配位体：配位数 = 配体数 × 齿数
- 影响配位数的因素：
 - 中心原子的影响：①离子半径②氧化数

- 配体的影响：①体积大小②电荷
- 外界条件的影响：配体浓度

4、配离子的电荷

配离子的电荷=中心离子电荷数与配体总电荷的代数和

例： $K_3[Fe(CN)_6]$ 中配离子的电荷数可根据 Fe^{3+} 和 6 个 CN^- 电荷的代数和判定为-3，也可根据配合物的外界离子(3 个 K^+)电荷数判定 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 的电荷数为-3。

配合物	配离子	配离子的电荷
$K_4[Fe(CN)_6]$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	-4
$K_3[Fe(CN)_6]$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	-3

9.1.3 配合物的类型（自学）

- 1、依据中心原子的数目分类：单核配位化合物、多核配位化合物
- 2、依据配体分类：简单配位化合物、螯合物
- 3、依据配合物的价键特点分类：

经典配合物：配合物的形成可用经典价键理论——配位键说明，中心原子具有正常的氧化数

非经典配合物：中心原子一般为低价、零价、甚至负价的过渡金属

9.1.4 配合物的命名

书写：阳离子在前，阴离子在后；

中心离子（原子）— 阴离子（中性配体）



- 1、总体原则：与无机化合物相似，先阴离子，后阳离子。

简单酸根加“化”字，复杂酸根加“酸”字。

例：NaCl

氯化钠



三氯化六氨合铬(III)...“某化某”



硫酸钠



硫酸四氨合铜(II)...“某酸某”

若外界为 OH-如 $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ ，氢氧化四氨合铜...“氢氧化某”

- 2、内界配离子的命名：

(1) 内界配离子的命名顺序：配体数+配体名称+合+形成体名称（氧化态值）

例： $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ：四氨合铜(II)离子

(2) 配位体次序：

- 先离子后分子 例： $K[PtCl_3NH_3]$ ：三氯一氨合铂(II)酸钾
- 同是离子或同是分子，按配位原子元素符号的英文字母顺序排列

例: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$: 三氯化五氨一水合钴(III)

- 配位原子相同, 少原子在先; 配位原子相同, 且配体中含原子数目又相同, 按非配位原子的元素符号英文字母顺序排列

例: $[\text{PtNH}_2\text{NO}_2(\text{NH}_3)_2]$: 一氨基一硝基二氨合铂(II)

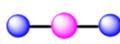
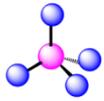
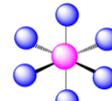
- 先无机后有机

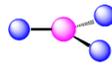
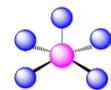
例: $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$: 三氯乙烯合铂(II)酸钾

9.2 配合物的空间构型

9.2.1 配合物的空间构型

- (1) 形成体在中间, 配位体围绕中心离子排布。
 - (2) 配位体倾向于尽可能远离, 能量低, 配合物稳定。
- 配合物分子或离子的空间构型与配位数密切相关

配位数	2	4		6
空间构型	 直线形	 四面体	 平面正方形	 八面体
例	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	NiCl_4^{2-}	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

配位数	3	5	
空间构型	 三角形	 四方锥	 三角双锥
例	HgI_3^-	SbCl_5^{2-}	$\text{Fe}(\text{CO})_5$

趋向于使配体之间尽可能离得最远

- 影响因素: 配位数, 中心原子, 配体, 环境等

9.2.2 配合物的异构现象与几何异构

化学组成完全相同, 配体围绕中心原子的排列方式或键合方式不同而导致结构不同的现象。

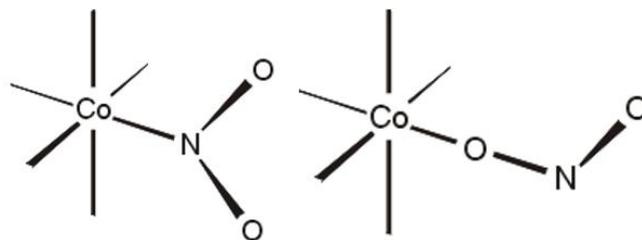
结构异构-----原子之间的键合不同

空间异构-----键合相同, 空间排布不同

1、结构异构

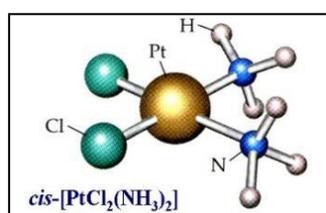
所有组成相同而配合物(包括配离子)结构不同的异构现象称为“结构异构”。

另一种结构异构叫键合异构,是由同一种配体以两种不同配位原子配位形成的异构现象。如: FeSCN^{2+} (硫氰酸铁) 与 FeNCS^{2+} (异硫氰酸铁), 配位原子不同, 名称也不同。此外还有, $-\text{NO}_2$ (硝基), $-\text{ONO}$ (亚硝酸根)。



2、几何异构(顺反异构)

配体在中心原子周围排列的相对位置不同所产生的异构现象,称为配合物的几何异构现象。

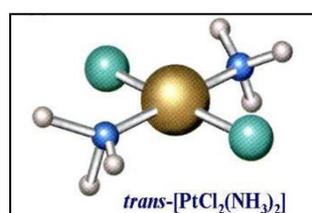


顺-二氯二氨合铂

棕黄色, $\mu > 0$

$S = 0.2523 \text{ g}/100\text{g H}_2\text{O}$

具抗癌活性(干扰 DNA 复制)



反-二氯二氨合铂

淡黄色, $\mu = 0$

$S = 0.0366 \text{ g}/100\text{g H}_2\text{O}$

不具抗癌活性

像顺铂和反铂一样, 几何异构体结构不同, 性质也不同, 其反应也不同, 如:



红色 $\downarrow \text{AgNO}_3$

AgBr 淡黄沉淀



紫色 $\downarrow \text{BaCl}_2$

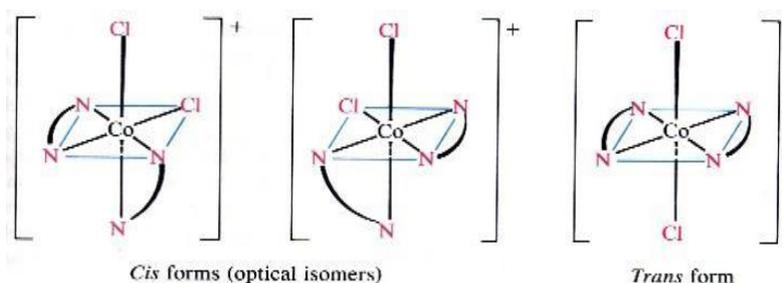
BaSO_4 白色沉淀

直线、平面三角、四面体-----无几何异构现象

平面正方形, 八面体-----出现几何异构现象

3、旋光异构(对映异构)

从几何异构看, 下图中 1、2 确为同一化合物。但它们却互为“镜像”, 不存在对称面, 不能重叠, 这称为“旋光异构现象”。



注意到左旋和右旋异构体生理作用的差异是很有意义的。例如存在于烟草中左旋尼古丁的毒性要比人工合成出来的右旋尼古丁毒性大的多，显然与它们在生物体中不同的反应部位有关。旋光异构体的拆分及合成研究是目前研究热点之一。

9.3 配合物的化学键理论

价键理论、晶体场理论、分子轨道理论

9.3.1 价键理论

1、价键理论的要点

(1) 形成配合物时，中心离子(或原子) M 以空的价轨道接受配体(L)提供的孤电子对，形成 σ 配键；配位键： $M \leftarrow L$

(2) 为了形成结构匀称的配合物，增加成键能力，中心体(中心离子)采用杂化轨道成键；

(3) 杂化方式与空间构型、配位数、配位键型有关。

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的结构

配离子的不同的几何构型是由于中心离子采用不同的杂化轨道与配位体配位的结果。即：为了增强成键能力，中心原子用能量相近的轨道杂化，用杂化轨道接受电子对形成配合物。

杂化轨道形式与配合物的空间构型

配位数	空间构型	杂化轨道类型	实例
2	直线形	sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
3	平面三角形	sp^2	$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ 、 $[\text{HgI}_3]^-$
4	正四面体	sp^3	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$
4	四方形	dsp^2	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	三角双锥	dsp^3	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$

5	四方锥	d^4s	$[\text{TiF}_5]^{2-}$
6	八面体	Sp^3d^2	$[\text{FeF}_6]^{3-}$ 、 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 、 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{4-}$
6		d^2sp^3	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

3、高自旋型配合物和低自旋型配合物（内轨型和外轨型）

d 轨道参与杂化并成键的可能存在二种方式：

(1)外轨型配合物:

配位原子的电负性很大，如卤素、氧等，不易给出孤电子对，对中心离子影响较小，使中心离子的结构不发生变化，中心原子仅用外层轨道（ns、np、nd）进行杂化生成能量相同、数目相等的杂化轨道来接纳配体电子。以外轨配键形成的配合物叫外轨形配合物。外轨形配合物（高自旋型配合物）的键能小，不稳定，在水中易水解。

(2)内轨型配合物:

配位原子的电负性较小，如碳（ CN^- ，以 C 配位）、氮（ NO_2^- ，以 N 配位）等，较易给出孤电子对，对中心离子影响较大，使中心离子的结构发生变化，（n-1）d 轨道上的成单电子被强行配对，空出内层能量较低的，（n-1）d 轨道与 n 层的 ns、np 进行杂化，生成能量相同、数目相等的杂化轨道来接纳配体电子。

配位键：内轨配键 以内轨配键形成的配合物叫内轨形配合物

内轨形配合物（低自旋型配合物）的键能大，稳定，在水中不易水解。

同一中心离子的内轨形配合物比外轨形配合物稳定。

(3) 内外轨型取决于:配位体场(主要因素)，中心原子(次要因素)

强场配体，如 CN^- 、CO、 NO_2^- 等，易形成内轨型；

弱场配体，如 X^- 、 H_2O 易形成外轨型。

中心原子 d^3 型:有空(n-1)d 轨道,(n-1) d^2nsnp^3 易形成内轨型,如 Cr^{3+} .

中心原子 $d^8 \sim d^{10}$ 型:无空(n-1)d 轨道，(ns)(np)³(nd)² 易形成外轨型.如 Fe^{2+} ， Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^+ .

(4) 内轨型配合物和外轨型配合物的差别

配位键的键能：内轨型 > 外轨型

配合物的稳定性：内轨型 > 外轨型

稳定常数：内轨型 > 外轨型

外轨型配合物，中心原子的电子结构不发生改变，未成对电子数多， μ 较大

($\mu = \sqrt{n(n+2)}$)，一般为高自旋配合物。

内轨型配合物，中心原子的电子结构发生了重排，未成对电子数减少， μ 较小，一般为低自旋配合物。

(4) 判断外轨型和内轨型配合物的方法

测量配合物的磁矩

未成对电子数 n 与磁矩 μ 的近似关系式： $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ 玻尔磁子 (B.M)

据 $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ 用未成对电子数目 n 估算磁矩

② 由典型配体直接判断

配体 CN^- , NO_2^- , CO : 倾向于形成内轨型配合物

配体 F^- , H_2O : 倾向于形成外轨型配合物

4、配合物中的反馈键

中心原子的 d 轨道有孤对电子, 配体有空的 π 分子轨道或空的 p 或 d 轨道, 两者对称性匹配时, 则中心原子可以将其孤对 d 电子给予配体形成反馈 π 键

σ 配键和反馈 π 键的形成是同时进行的, 称为协同成键。 π 键使 σ 键加强; σ 键的形成加强了 π 键。这种协同成键作用生成的键称为 $\sigma-\pi$ 配键。

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 中 $\text{Ni}-\text{C}$ 键长为 182 pm, 而共价半径之和为 198 pm, 反馈 π 键解释了配合物的稳定性

对价键理论的评价:

很好地解释了配合物的空间构型、磁性、稳定性。

直观明了, 使用方便。

无法解释配合物的颜色(吸收光谱)。

9.4 配位平衡常数

9.4.1 稳定常数和不稳定常数

$K_{\text{稳}}$ 值愈大, 表示该配离子越稳定-----直接反映配离子稳定性的大小。

配位平衡: 中心离子与配位体配合成配离子的反应与配离子的解离反应达到平衡的状态。

9.4.2 配合物稳定常数的应用 (配位平衡的移动)

配合物之间的转化: 判断配位反应进行的程度和方向

配位平衡与酸碱平衡 (酸效应) 配位平衡与沉淀平衡

判断难溶盐生成和溶解的可能性 配位平衡与氧化还原平衡

改变氧化还原反应进行的程度和方向

1. 配合物之间的转化 (判断配位反应进行的方向)

配位反应总是向形成更稳定配离子的方向进行。

一般情况下, K_{f} 较小的配离子容易转化为 K_{f} 较大的配离子。两种配离子的稳定常数相差越大, 反应越彻底, 转化越完全。

2、配位平衡与酸碱平衡 (酸效应)

配合物的配体多为酸根离子或弱碱, 当溶液中 $c(\text{H}^+)$ 增大时, 配体便与 H^+ 结合成

弱酸分子,降低配体浓度,使配位平衡向解离的方向移动,配合物的稳定性下降,这种作用称之为配体的酸效应。

3、配位平衡与沉淀平衡

一些难溶盐的沉淀可因形成配离子而溶解,有些配离子却因加入沉淀剂生成沉淀而被破坏。

利用配离子的稳定常数和沉淀的溶度积常数可具体分析反应进行的方向。

沉淀的溶度积越大,配合物的稳定性越大,则 K 越大,沉淀越易形成配离子而溶解。

生成沉淀的溶度积越小,配合物的稳定性越弱,则 K 越大,配离子越易转化为沉淀。

4、配位平衡与氧化还原平衡

在配位平衡系统中如果发生氧化还原反应,将产生两种情况:溶液中金属离子发生氧化还原反应,降低了金属离子浓度,从而降低了配离子的稳定性

配位平衡对氧化还原反应平衡产生影响。由于金属离子形成配合物,改变了电对的电极电势,进而改变了其氧化或还原能力,使氧化还原反应平衡发生移动。 $E > 0$,正反应自发进行,逆反应非自发进行

9.4.3 影响配合物稳定性的因素

中心原子、配位体、温度、压力、酸度、浓度

1.中心原子的影响

决定中心原子作为配合物形成体的能力的主要因素有金属离子的电荷、半径及电子构型。

中心原子的电荷 ----同一元素作为中心子,电荷愈高,配离子越稳定

中心原子的半径 ----电荷相同的元素作为中心原子,半径愈小,配离子越稳定

2.配体的影响

配合物的稳定性与配体性质如酸碱性、螯合效应、空间位阻等因素有关。

电负性:配体中配位原子的电负性越小,给电子能力越强,配位化合物越稳定

3.螯合效应

螯合效应:多齿配体的成环作用使配合物的稳定性比组成和结构相近的非螯合物高得多。

以五元环,六元环最稳定;环越多,越稳定

螯合物的稳定性还与形成螯合环的数目有关。一般而言,形成的螯合环的数目越多,螯合物越稳定。例如 EDTA 能与很少形成配合物的 Ca^{2+} 等 s 区元素形成配合物,这是由于该配合物中有 6 个五元环。

补充:配合物的性质

1.颜色的改变：由无色到有色，浅色到深色。

2.沉淀溶解度的改变,可使难溶物变得易溶。

3.氧化还原性的改变

(三) 课堂小结

六、思考与练习

讨论：9-9、9-10、9-13

练习：9-1、9-2、9-3、

作业：9-17、9-18、9-19

七、阅读文献

八、教学反思与改进

本章晶体场理论部分比较抽象，学生理解起来有难度，应结合通俗易懂的例子和语言来进行讲解。

第十八章 铜族元素 锌族元素

一、教学目标

掌握铜、银、锌、汞的单质、氧化物、氢氧化物及其盐的性质和用途；

掌握 Cu^+ 和 Cu^{2+} , Hg_2^{2+} 和 Hg^{2+} 之间的相互转化；

掌握 I A 族和 I B 族, II A 族和 II B 族元素性质的不同点。

二、教学重难点

重点: 铜、银、锌、汞的单质、氧化物、氢氧化物及其盐的性质和用途；

难点: Cu^+ 和 Cu^{2+} , Hg_2^{2+} 和 Hg^{2+} 之间的相互转化; I A 族和 I B 族, II A 族和 II B 族元素性质的不同点。

三、教学时数

4 学时

四、教学资源与工具

多媒体课件辅以板书

五、教学过程

(一) 创设情境, 导入新课

本章我们学习元素周期表中的第一、二副族元素。第一副族包括铜、金、银三种元素, 称为铜族元素, 第二副族包括锌、镉、汞, 称为锌族元素。这两族元素位于周期表中的 ds 区, 它们的原子的次外层 d 轨道上都充满了电子, 这与其他副族元素不同。铜族元素和锌族元素虽然都位于 ds 区, 但它们的性质有较大的区别, 铜族元素性质与 d 区元素接近, 而锌族元素的性质接近主族。这两族属“亲硫元素”, 在自然界多以硫化物形式存在。本章重点讨论铜、银、锌、汞的单质及其化合物的性质, 对金、镉只作简单介绍。

(二) 学习新课

§18.1 铜族元素

18.1.1 铜族元素的通性

性质	铜	银	金
价电子结构	3d104s1	4d105s1	5d106s1
常见氧化态	+ I, +II	+ I	+ I, +III
金属半径/pm	128	144	144
$I_1/\text{kJ mol}^{-1}$	745.3	730.8	889.9
$I_2/\text{kJ mol}^{-1}$	1957.3	2072.6	1973.3
$I_3/\text{kJ mol}^{-1}$	3577.6	3359.4	(2895)
$M^+(\text{g})$ 水化能/ kJ mol^{-1}	-582	-485	-644

$M^{2+}(g)$ 水化能/ kJ mol^{-1}	-2121	-	-
电负性	1.90	1.93	2.54

1、**活泼性**：铜族金属是不活泼金属（由 $\text{Cu} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Au}$ 活泼性递减）

【知识链接】碱金属是最活泼的金属：由 $\text{Na} \rightarrow \text{Cs}$ 金属活泼性递增

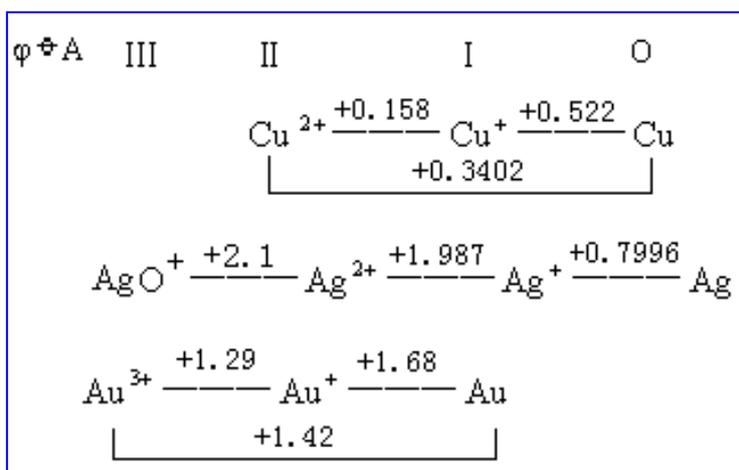
铜族和碱金属的**价电子结构**

2、**氧化态**：铜族元素有+I、+II、+III 三种（**碱金属只有+I**）

【原因】IB 族的 ns 电子和次外层(n-1)d 电子能量相差不大，在与其他元素化合时，不仅 ns 电子能参加反应，(n-1)d 电子也可以部分参加反应，即表现出不同的氧化态。

常见价态：Cu 为+II、Ag 为+I、Au 为+III。

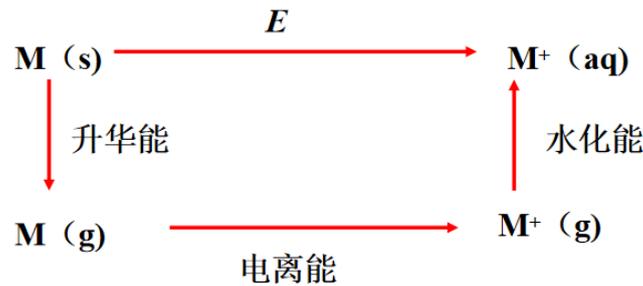
铜、银、金的元素电势图如下：



铜族元素 $M(s) \rightarrow M^+(aq)$ 过程的能量变化

能量变化	铜	银	金
升华能/ kJ mol^{-1}	340	285	385
电离能/ kJ mol^{-1}	745.3	730.8	889.9
水化能/ kJ mol^{-1}	-582	-485	-644
总能量/kJ mol^{-1}	503.3	530.8	630.9

波恩哈伯循环



3、标准电极电势



- 化学活泼性远小于碱金属（IB的d¹⁰结构屏蔽作用较小,有效核电荷较大）；
- 从上到下，金属活泼性递减；与碱金属的变化规律相反。

4、化合物键型

铜族元素：二元化合物有相当是共价化合物

碱金属元素：一般形成离子型化合物

5、氢氧化物的碱性和稳定性

铜族元素：碱性较弱，且极易脱水形成氧化物

碱金属元素：强碱，对热非常稳定

6、配位能力

铜族元素：有很强的配位能力

碱金属元素：通常不形成配合物

7、单质的物理性质

铜族元素：密度大、硬度大、熔点高

碱金属元素：密度小，硬度小、熔点低

18.1.2 铜、银、金的单质

1、存在和冶炼

(1) 存在 (PPT 展示图片)

单质: Cu, Ag, Au

矿物: 孔雀石 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

辉银矿 Ag_2S

碲金矿 AuTe_2

【拓展】我国的铜矿储量居世界第三位

(2) 冶炼

铜:

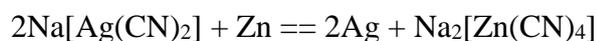
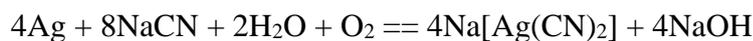
- 从黄铜矿 CuFeS_2 冶炼铜过程大致分为:

富集→焙烧→制冰铜→制泡铜→制精铜→电解精炼

- 用电解法可得纯铜 (99.99%)，真空精馏得超纯铜 (99.99999%)

银:

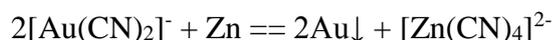
- 氰化法提炼:



金:

- 氰化法提炼:

粉碎后的精金矿+稀 NaCN (0.03%~0.2%) 溶液处理。



【拓展】

湿法冶金无氰工艺: 在特制的电解设备中将碱金属氯盐在酸性条件下进行电解, 释放出的活性氯将矿石中的金氧化生成氯化金, 进而生成氯氢金酸。再以离子交换树脂吸附, 经解吸、酸化、灼烧后提炼成成品金。本工艺的最大特点是对环境无污染, 投资省、生产周期短, 效率高, 并能适应矿物组分较为复杂的含金矿石的湿法冶金, 同时, 对保护自然生态平衡, 开发矿产资源具有十分积极的意义。

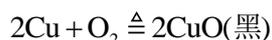
2、性质和用途

(1) 单质的物理性质

- 铜为紫红色、银为银白色、金为黄色。
- 在常温下都是晶体，密度大、熔点高、沸点高，有良好的延展性和优良的导电性与导热性。
- 它们用于货币、装饰品和电器工业等。
- 它们易形成合金。

(2) 化学性质

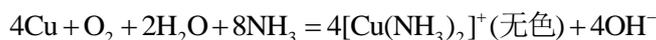
- 与 O₂ 作用



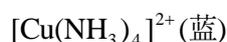
碱式碳酸铜

Au, Ag 不与 O₂ 发生反应。当有沉淀剂或配合剂存在时，可反应。

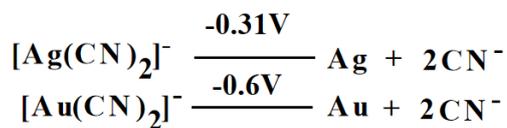
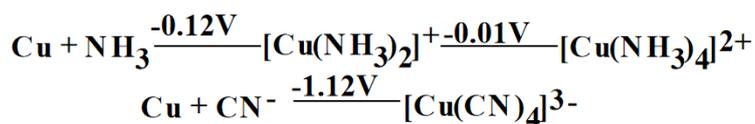
M = Cu, Ag, Au



↓O₂

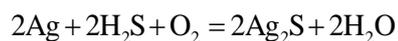


强调：所以不可用铜器盛氨水！



【拓展】银针没有验毒的本领（验 S）

银器年久变黑：



- 与 X₂ 作用——**活泼性：Cu > Ag > Au**

Cu + Cl₂ 常温下反应

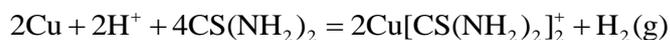
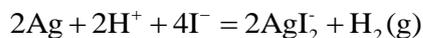
Ag + Cl₂ 常温下反应较慢

Au + Cl₂ 只能在加热条件下进行

● 与酸作用

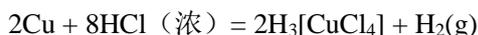
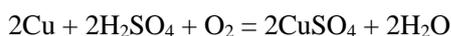
① Cu, Ag, Au 不能置换稀酸中的 H⁺(还原性差);

② 生成难溶物或配合物, 使单质还原能力增强;

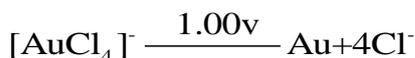
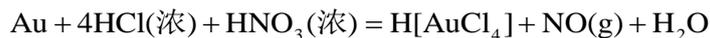


硫脲

③ 当有空气、配位剂存在时,铜能溶于稀酸和浓盐酸:



④ Cu, Ag, Au 可溶于氧化性酸



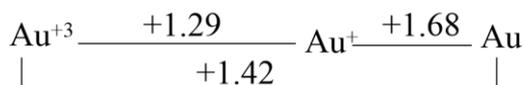
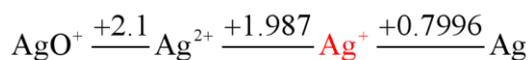
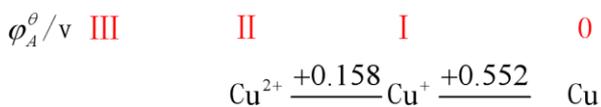
Cu, Ag, Au 在强碱中均很稳定。

18.1.3 铜族元素的重要化合物

铜族元素的特征氧化数: Cu (+II), Ag (+I), Au (+III)

一、氧化数为+1 的的铜、银化合物

提问: 在酸性介质中 Cu⁺、Ag⁺、Au⁺哪种能稳定存在?



注意: Cu⁺在高温及固体、气态时比 Cu²⁺稳定。

1. 氧化物和氢氧化物

Cu₂O 黄或红

Ag₂O 暗棕色

(均属共价型化合物?)

❖ CuOH(淡黄)、AgOH(白色):

在水中都极不稳定，立即脱水成相应的氧化物。

提问：如何得到 AgOH?

分别用溶于 90%酒精的硝酸银和 KOH，在低于 228K 下，小心进行沉淀，可得到白色 AgOH 沉淀。

2. 硝酸银

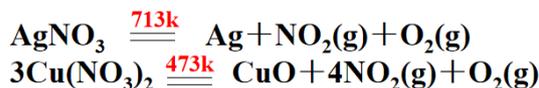
AgNO₃ 是可溶的银盐，也是制备其它 Ag(I) 盐的原料。

制备:



提问：如何除去 AgNO₃ 含有的硝酸铜?

方法 1:



方法 2: 向含有 Cu²⁺的 AgNO₃ 中加入新沉淀出的 Ag₂O



性质:

AgNO₃ 见光易分解 (避光保存)

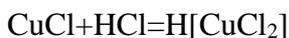
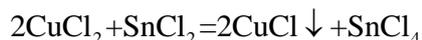
AgNO₃ 是氧化剂，许多有机物都能将其还原为黑色银粉。

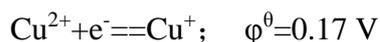
AgNO₃ 和某些试剂反应，得到难溶的化合物，如：白色 Ag₂CO₃、黄色 Ag₃PO₄、浅黄色 Ag₄Fe(CN)₆、桔黄色 Ag₃Fe(CN)₆、砖红色 Ag₂CrO₄。

3. 卤化物



从 F⁻ → I⁻ 变形性增大，键的共价性增强，溶解度降低。





❖ AgX:

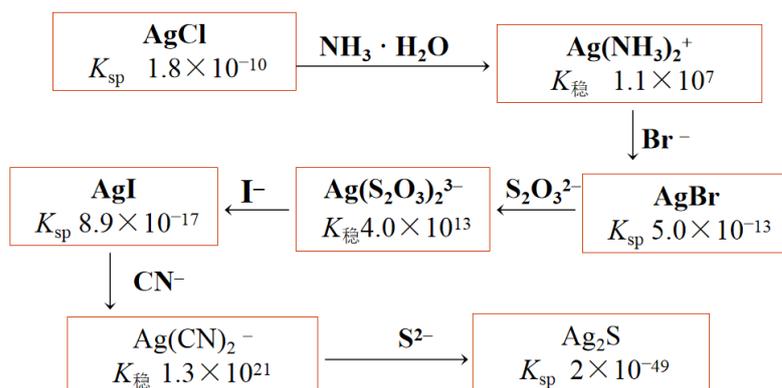
物质	颜色	溶度积	键型
AgF	白	—	离子型
AgCl	白	1.8×10^{-10}	过渡型
AgBr	黄	5.0×10^{-13}	过渡型
AgI	黄	8.9×10^{-17}	共价型

4. 配合物

$K_{\text{稳}}(\text{Ag}^+)$:



$K_{\text{sp}}(\text{Ag}^+)$: $\text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$



$$K = K_{\text{sp}} \cdot K_{\text{稳}} = 1.8 \times 10^{-10} \times 1.7 \times 10^7 = 3.1 \times 10^{-3}$$

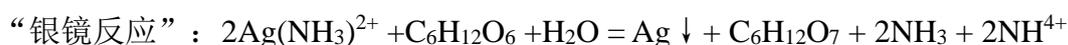
反应的方向取决于反应物的浓度。



$$K = 1 / (K_{\text{sp}} \cdot K_{\text{稳}}) = 1 / [1.0 \times 10^{-49} \times (1.0 \times 10^{21})^2] = 1.0 \times 10^7$$

反应的倾向很大

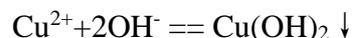
5. Ag⁺离子的氧化性



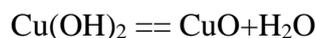
二、氧化数为+2的化合物

1. 氧化铜和氢氧化铜

(1) 制备：在硫酸铜溶液中加入强碱，就生成淡蓝色的氢氧化铜沉淀：

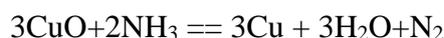


氢氧化铜的热稳定性比碱金属氢氧化物差得多。受热易分解，溶液加热至 353K， $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 脱水变为黑褐色的 CuO ：



(2) 性质

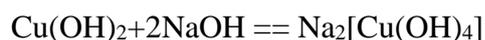
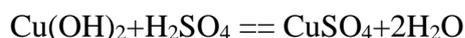
CuO 是碱性氧化物。加热时易被氢气、C、 CO 、 NH_3 等还原为铜：



氧化铜对热是稳定的，只有超过 1273K 时，才会发生明显的分解作用：



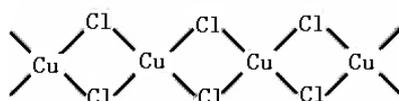
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 微显两性，所以既溶于酸，又溶于过量的浓碱溶液中：



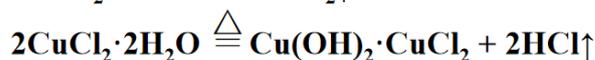
2. 卤化铜

CuF_2	CuCl_2	CuBr_2	CuI_2
白	黄棕	棕黑	不存在

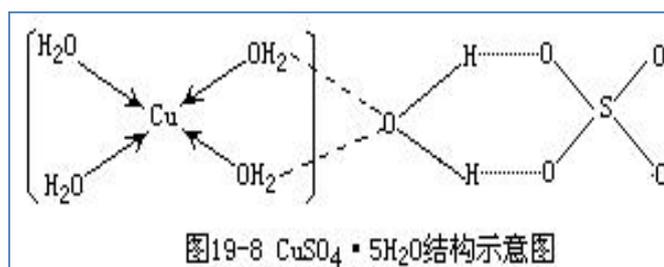
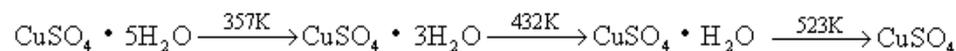
从 $\text{F} \rightarrow \text{I}$ 变形性增大，附加极化增强，颜色加深，共价性增强

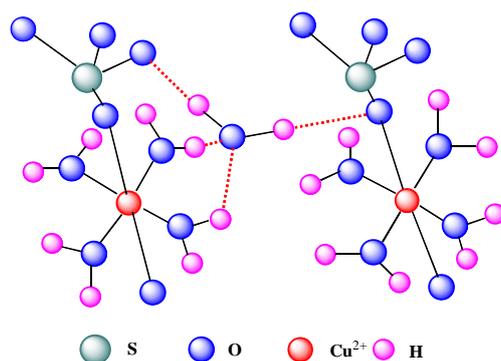


链的结构

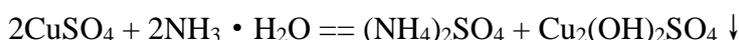


3. 硫酸铜





向硫酸铜溶液中加入少量氨水，得到的不是氢氧化铜，而是浅蓝色的碱式硫酸铜沉淀：



若继续加入氨水，碱式硫酸铜沉淀就溶解，得到深蓝色的四氨合铜配离子：



这种铜氨溶液具有溶解纤维的性能，在所得的纤维溶液中再加酸时，纤维又可沉淀析出。工业上利用这种性质来创造人造丝。先将棉纤维溶于铜氨液中，然后从很细的喷丝嘴中将溶解了棉纤维的铜氨溶液喷注于稀酸中，纤维素以细长而具有蚕丝光泽的细丝从稀酸中沉淀出来。

4. 硫化铜

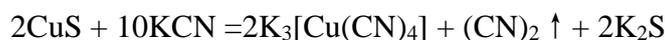
(1) 制备：在硫酸铜溶液中，通入 H_2S ，即有黑色硫化铜沉淀析出：



(2) 性质： CuS 不溶于水，也不溶于稀酸，但溶于热的稀 HNO_3 中：



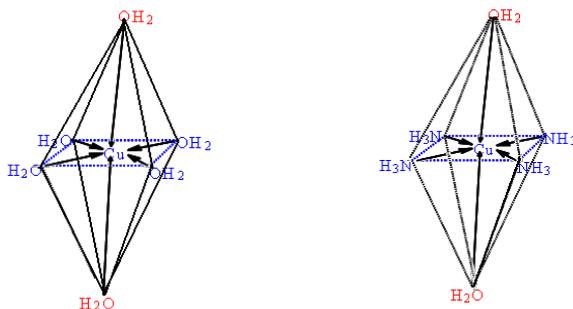
CuS 也溶于 KCN 溶液中，生成 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ ：



5. 配合物

二价铜离子有较强的配合性。

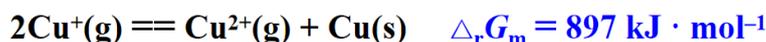
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 等，但实际上它们的应该是 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 离子，原因是因它们的结构是一种特殊的变形八面体结构。



6. Cu(I)与 Cu(II)的相互转化

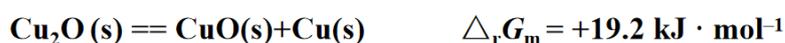
铜的常见氧化态为+ I 和+ II，同一元素不同氧化态之间可以相互转化。这种转化是有条件的、相对的，这与它们存在的状态、阴离子的特性、反应介质等有关。

(1) 气态时， $\text{Cu}^+(\text{g})$ 比 $\text{Cu}^{2+}(\text{g})$ 稳定，由 $\Delta_r G_m$ 的大小可以看出这种热力学的倾向。



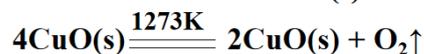
(2) 常温时，固态 Cu(I)和 Cu(II)的化合物都很稳定。

热力学：



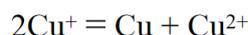
离子结构，Cu(I)的结构 $3d^{10}$ ，Cu(II)的结构 $3d^9$ ，Cu(I)稳定。 I_2 较高，故固态 Cu(I)的化合物比 Cu(II)稳定。

(3) 高温时，固态的 Cu(II)化合物能分解为 Cu(I)化合物，说明 Cu(I)的化合物比 Cu(II)稳定。



高温热分解使 Cu(II)化合物转化为 Cu(I)化合物。

(4) 在水溶液中，简单的 Cu^+ 离子不稳定，易发生歧化反应，Cu(I)转化为 Cu(II)：



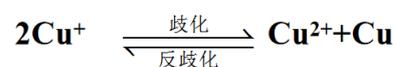
$$\lg K = \frac{n(\varphi_+ - \varphi_-)}{0.0592} = \frac{1 \times (0.522 - 0.158)}{0.0592} = 6.15$$

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = 1.40 \times 10^6$$

水溶液中 Cu(I)的歧化是有条件的相对的：

$[\text{Cu}^+]$ 较大时，平衡向生成 Cu^{2+} 方向移动，发生歧化；

$[\text{Cu}^+]$ 降低到非常低时（如生成难溶盐，稳定的配离子等），反应将发生倒转（用反歧化表示）。

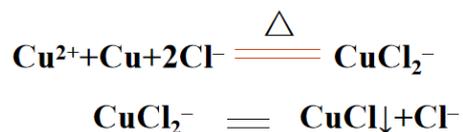


在水溶液中，要使 Cu(I)的歧化朝相反方向进行，必须具备两个条件：

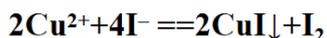
①有还原剂存在(如 Cu、SO₂、I⁻等)。

②有能降低[Cu⁺]的沉淀剂或配合剂(如 Cl⁻、I⁻、CN⁻等)。

将 CuCl₂ 溶液、浓盐酸和铜屑共煮



CuSO₄ 溶液与 KI 溶液作用可生成 CuI 沉淀:



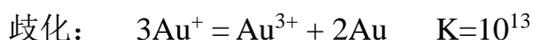
小结:

在气态或氧化物在高温时铜(I)是稳定的, 常温时固态的铜(I)和铜(II)都是稳定的, 而在水溶液中铜(II)是稳定。

铜(I)在水溶液中歧化, 转成相应的铜(II)化合物。

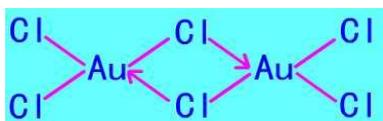
只有当铜(I)难溶物或配离子比相应铜(II)的更难溶或更稳定时, 可由铜(II)转化为相应的铜(I)的化合物。反之,

三、氧化数是+3 的化合物



K 非常大, 表明在溶液中 Au⁺歧化非常完全, 即使象 K_{sp} 很小的 AuCl 以及一些配合物也不能阻挡 Au⁺的歧化, 仅[Au(CN)₂]⁻、[Au(SCN)₂]⁻例外。

AuCl₃ 无论在气态或固态, 它都是以二聚体 Au₂Cl₆ 的形式存在, 基本上是平面正方形结构。



AuCl₃ 在 538K 开始升华而不熔化, 说明其共价性显著。



IB族元素和IA族元素性质的对比

物理化学性质	I B	I A
电子构型	$(n-1)d^{10} ns^1$	ns^1
第一电离能、升华热、水和能	较 I A 高	较 I B 低
第二、三电离能	较 I A 高	较 I B 低
化合物键型	二元化合物有相当是共价化合物	一般形成离子型化合物
氢氧化物的碱性和稳定性	碱性较弱，且极易脱水形成氧化物	强碱，对热非常稳定
配位能力	有很强的配位能力	通常不形成配合物
单质的物理性质	密度大、硬度大、熔点高。	密度小，硬度小、熔点低。

18.2 锌族元素

18.2.1 锌族元素概述

一、锌族元素通性

锌族位于周期系的 IIB 族，包括锌、镉、汞三种元素。

1、活泼性

IIB 族的价电子结构为 $(n-1)d^{10}ns^2$ 。最外层电子数虽然与 IIA 族相同但性质上却没有多少共同之处。

IIB 族的次外层为 18 电子构型， Z^* （有效核电荷）高，故第一电离势比碱土金属的高、半径小。

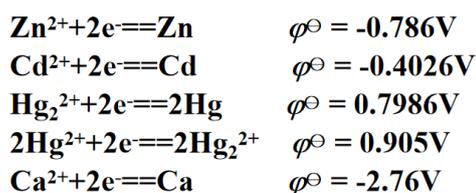
2、氧化数

IIB 族的氧化数为 +II（Hg 还有 +I）

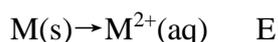
它们水合离子都是无色的。

它们的离子有很强的极化能力和明显的变形性。所形成的化合物有显著的共价性。

3、标准电极电势



化学活泼性远小于碱土金属；



从上到下，金属活泼性递减；与碱土金属的变化规律相反。

4、氢氧化物的碱性和稳定性

IIB 族氢氧化物属弱碱，且易脱水形成氧化物，而碱土金属氢氧化物是强碱，对热稳定。

Be(OH)₂ 和 Zn(OH)₂ 为两性氢氧化物。

5、配合能力

有很强的配合能力，而碱土金属却通常不形成配合物。

6、盐的溶解性

	硝酸盐	碳酸盐	硫酸盐	水解性
IIA	易溶	难溶	微溶或难溶	钙锶钡的盐不水解
IIB	易溶	难溶	易溶	有一定程度的水解

二、存在与冶炼

锌汞主要以硫化物形式存在如 ZnS 闪锌矿、HgS 辰砂。镉主要是锌矿提锌后的副产品。



得到易挥发的锌，可蒸馏出来。

也可用焙烧 ZnS 所得的 ZnO 用稀硫酸溶解，电解所得的硫酸锌亦可得到锌。

三、单质的物理性质和用途

IIB 族的熔点不仅低于 IIA 族还低于 IB 族。

思考：锌副族元素金属键较弱原因？

Hg 是唯一的液体金属，有流动性。

汞蒸气有毒，吸入人体会产生慢性中毒。使用时要注意，撒落到地面上应尽量收集，再用 S 粉处理使汞变为硫化汞，也可倒入饱和的铁盐溶液使其氧化除去。储藏汞必须密封，实验室临时存放在广口瓶中少量的汞，应覆盖一层水或 10% NaCl 溶液，以保证汞不挥发出来。

汞的另一特性是能形成汞齐。它与合金相似但当汞的比例不同时可呈液态或糊状。

汞做温度计、气压计、太阳灯等。锌用于防蚀镀层，如电镀、喷镀、含锌涂

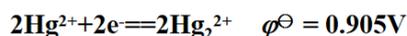
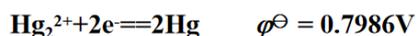
料、各种合金以及干电池等。

四、单质的化学反应活性和反应趋势

锌在含有 CO₂ 的潮湿空气中很快变暗：



锌在加热时能与绝大多数非金属化合，汞只能与少数非金属化合。

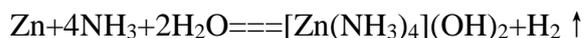


锌能与非氧化性酸反应制氢气，汞只能与氧化性酸反应。如： $\text{Hg} + \text{HNO}_3(\text{热}) =$
(试写方程式)



锌与铝相似，它的配位数通常为 4。试写出锌与氢氧化钠反应的化学方程式。

锌与铝不同的是铝不溶于氨水，而锌可溶。



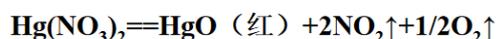
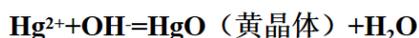
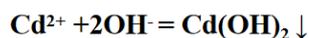
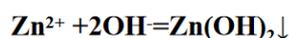
18.2.2 锌族元素的重要化合物

IIB族化合物的颜色

硫化物	ZnS 白色 难溶 $K_{\text{sp}} = 1.2 \times 10^{-23}$	CdS 黄色 难溶 $K_{\text{sp}} = 3.6 \times 10^{-29}$	HgS 黑色 极难溶 $K_{\text{sp}} = 3.5 \times 10^{-52}$
碘化物	ZnI₂ 无色 易溶	CdI₂ 黄色 可溶	HgI₂ 红色或黄色 微溶
氧化物	ZnO 白色 难溶	CdO 棕灰色 难溶	HgO 红色或黄色 极难溶

一、氧化数为+2 的化合物

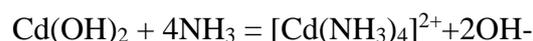
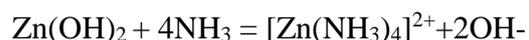
1、氧化物和氢氧化物



Zn(OH)₂，加热脱水得 ZnO（白粉末）它们是共价型两性化合物。

Cd(OH)₂，加热脱水得 CdO（棕灰色粉末）它们是共价型弱碱性化合物。

Zn(OH)₂ 和 Cd(OH)₂ 都可溶于氨水，形成[M(NH₃)₄](OH)₂ 化合物。



2、硫化物

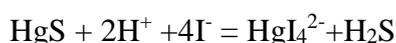
IIB 族都能形成硫化物。

ZnS: 溶于 0.1mol/L 的 HCl 溶液，不能溶于醋酸。



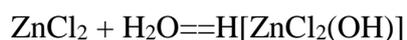
CdS: 不溶于稀酸，但溶于浓酸。CdS 叫镉黄，可做颜料。

HgS: 不溶于硝酸，只能溶于王水或 HC 和 KI，也溶于浓的碱性 Na₂S 溶液生成 Na₂[HgS₂]:

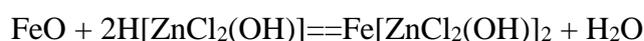


3、卤化物

(1) ZnCl₂ 水解呈酸性:

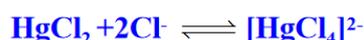


其浓溶液称为“熟镉水”，用于焊接时除锈及焊接时熔盐覆盖在金属表面以防氧化，并能使焊接金属直接接触。



(2) HgCl₂ 升汞

HgCl₂ 白色针状晶体，微溶于水，剧毒，HgCl₂ 稀溶液可用于消毒、农药、中药。内服 0.2~0.4g 可致死，



在氨水中 HgCl₂ 要发生氨解:



在水中稍有水解有 Hg(OH)Cl 生成。



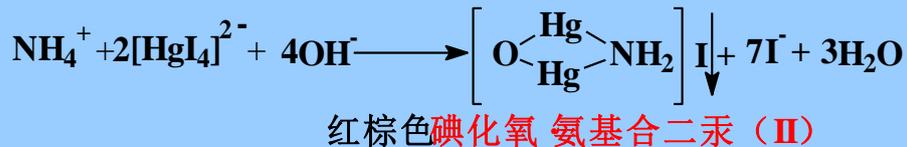
HgCl₂ 在酸性溶液中氧化性较强，可与还原剂作用，先生成 Hg₂Cl₂ 再生成 Hg，如与 SnCl₂ 作用。

(3) 碘化汞 HgI₂:



奈斯试剂: K₂[HgI₄] + KOH

用于鉴定 NH₄⁺、Hg²⁺ 离子:



4、配合物

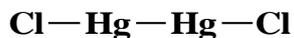
Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 与 CN^- 、 SCN^- 、 CNS^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子均生成 $[\text{ML}_4]^{2-}$ 配离子。

规律：见教材 P591

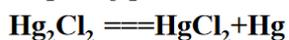
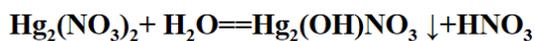
二、氧化数为+1 的化合物

Hg_2^{2+} ：反磁性 $5d^{10}6s^1$

结构： $^+\text{Hg} : \text{Hg}^+$



直线型分子

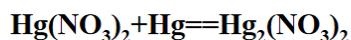
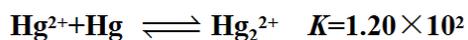


Hg_2Cl_2 甘汞：具有甜味、无毒，也有氧化性，光照分解。

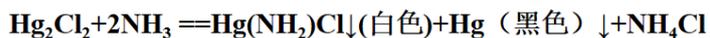
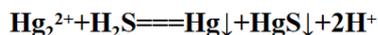
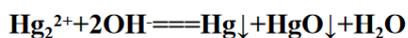
三、 Hg^{2+} 与 Hg_2^{2+} 转化



存在下列平衡：



因平衡常数不大，改变条件可以相互转化。



**** Hg_2Cl_2 的鉴定**

18.2.3 锌的生物作用和含镉、汞废水的处理

一、锌的生物作用

锌在人体内的含量为 2 克，与铁相当，但却是人体必不可少的微量元素之一。它参与人体的免疫、认知、调节人体生命活动等多种功能。

缺锌症以慢性的、非炎性皮炎为特征，该病以皮肤增厚。皮屑增多、掉毛、搔痒为特征。胎儿的发育早期缺锌可引起致畸性。儿童急性缺锌可引发癫痫病。

锌是相对无毒的，但当膳食中的锌过多时，亦会产生锌中毒。人体内锌中毒的表现症状为胃部不适、眩晕、恶心。人每日摄取超过 150 毫克的锌可引起催吐作用，完全肠外营养时，大剂量补充锌可发生死亡。在补充非常大量锌(300 毫克/日)时，可发生其他的慢性影响，包括免疫功能下降和胆固醇量降低。

二、镉和汞的毒性

镉有剧毒，主要累积在人的肾脏及肝脏内，首先引起肾脏损害，导致肾功能不良。积累在人体内的镉能破坏人体内的钙，导致骨骼疏松和骨骼软化，使人患有一种无法忍受的骨痛症。镉还可以通过置换锌酶里的锌而破坏锌酶的作用，引起高血压、心血管等疾病。

汞的毒性人类很早就知道。汞蒸气可通过呼吸道吸入，或经过消化道随饮食而误食，也可以经皮肤直接吸收而中毒。汞急性中毒症状表现为严重口腔炎、恶心呕吐、腹痛、腹泻、尿量减少或尿闭，很快死亡。慢性中毒以消化系统与神经系统症状为主，口腔粘膜溃烂、头痛、记忆力减退、语言失常，严重者可有各种精神障碍。

有机汞化合物比金属汞或无机汞化合物的中毒更危险。1952 年日本的“水俣灾难”造成 52 人丧生，其病因是甲基汞离子 HgMe^+ 中毒。

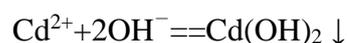
三、含镉、汞废水的处理

随着化学、冶炼、电镀等工业生产的不断发展，所需镉、汞及其化合物的用量也日趋增多，随之排放出来含镉、汞的废水也愈加严重，现已成为世界上危害较大的工业废水之一。为了保护环境，造福人类，现简单介绍镉、汞废水的一些处理方法的原理。

1. 含镉废水的处理

(1) 中和沉淀法

在含镉废水中投入石灰或电石渣，使镉离子变为难溶的 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀：



此法适用于处理冶炼含镉废水和电镀含镉废水。

(2) 离子交换法

基本原理是利用 Cd^{2+} 离子比水中其它离子与阳离子交换树脂有较强的结合力，能优先交换。

含镉废水的处理还有气浮法、碱性氯化法等。

2. 含汞废水的处理

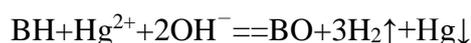
(1) 金属还原法

可以用铜屑、铁屑、锌粒、硼氢化钠等作还原剂处理含汞废水。这种方法的
最大优点是可以直接回收金属汞。

铜屑置换。用废料—紫铜屑、铅黄铜屑、铝屑，可回收电池车间排放出的强
酸性含汞废水中的汞。反应式： $\text{Cu}+\text{Hg}^{2+}=\text{Cu}^{2+}+\text{Hg}\downarrow$

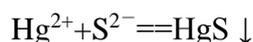
电池车间废水中还含有硫酸亚汞等。进水含汞浓度为 $1\sim 400\text{ mg L}^{-1}$ ，经过
三组铜屑，一组铝屑过滤置换，出水含汞量小于 0.05 mg L^{-1} ，回收率达 99%。

硼氢化钠还原法的反应方程式为：



(2) 化学沉淀法

此法适用于不同浓度、不同种类的汞盐。缺点是含汞泥渣较多，后处理麻烦。
该法一般又分为：硫化钠、硫酸亚铁共沉淀；电石渣、三氯化铁沉淀等。现以
硫化钠沉淀为例，用硫化钠加明矾凝聚沉淀，可以处理多种汞盐洗涤废水，
除汞率可达 99%，反应方程式为：



经过滤后，可使 Hg^{2+} 达到国家允许排放标准(Hg 不超过 0.05 mg L^{-1})。

含汞废水处理还有活性炭吸附法、电解法、离子交换法、微生物法等。

18.2.4 锌族元素与碱土金属的对比

锌族离子为 18 电子结构，具有强的极化力和明显的变形性，因而造成在性
质上与碱土金属有许多不同。

(1) 熔点、沸点：锌族金属的熔点、沸点比碱土金属低，汞在常温下是液体。

(2) 化学活泼性：锌族元素活泼性较碱土金属差。表现在常温下和在干燥空
气中锌族元素不发生变化；它们都不能从水中置换出氢气；在稀盐酸中，锌易溶
解，镉溶解较慢，汞完全不溶。同族元素金属活泼性恰好与 II B 族相反。

(3) 键型和配位能力：锌族元素形成共价化合物和配合物的倾向都比碱土金
属要强得多。

(4) 氢氧化物的酸碱性及其变化规律：锌族元素的氢氧化物是弱碱性，易脱
水分解， $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 都是两性氢氧化物。锌族元素从上到下，它们氢氧
化物的碱性增强，而金属活泼性却是减弱的；碱土金属的活泼性以及它们氢氧
化物的碱性从上到下都是增强的。

(5) 盐类的溶解性与盐的水解：II A 和 II B 两族元素的硝酸盐都易溶于水；
它们的碳酸盐又难溶于水；锌族元素的硫酸盐易溶于水，而钙、锶、钡的硫酸盐
则微溶于水。锌族元素的盐在水溶液中都有一定程度的水解，而钙、锶、钡的盐
一般不水解。

从ⅡB与ⅡA族元素性质的比较与前面ⅠB与ⅠA族元素性质的比较可以看出，ⅡB与ⅡA和ⅠB与ⅠA族之间存在着类似的一些差别，不过ⅡB族元素的性质变化略比ⅠB族显得更有规律些。

ⅡB族元素的性质比ⅠB族元素活泼些。锌、镉与镁相似，它们均可以从酸中置换出氢。ⅡB族元素的氢氧化物的碱性比ⅠB族元素的稍弱些。

(三) 课堂小结

通过本章的学习，大家要掌握铜、银、锌、汞的单质、氧化物、氢氧化物及其盐的性质和用途；掌握 Cu^+ 和 Cu^{2+} ， Hg_2^{2+} 和 Hg^{2+} 之间的相互转化；掌握ⅠA族和ⅠB族，ⅡA族和ⅡB族元素性质的不同点。

六、思考与练习

- 1、整理本章所学习的内容
- 2、习题（超星学习平台：《过渡元素（二）》作业（铜、锌族））

七、阅读文献

1. 《基础元素化学》第一版 黄佩丽等北师大出版社 P733-743、P747-763

八、教学反思与改进

本章内容中汞元素及其化合物涉及的化学反应式较多，学生掌握起来比较费劲，应该着重带领学生总结梳理出汞的化学反应网络。

第十九章 过渡元素（一）

一、教学目标

- 1、掌握第一过渡系元素的价电子层构型的特点及其与元素性质的关系；
- 2、掌握钛副族、钒副族、铬副族、锰副族的重要单质及化合物的性质、用途；
- 3、掌握锰元素自由能-氧化态图及其应用。

二、教学重难点

第一过渡系元素的价电子层构型的特点及其与元素性质的关系；
钛副族、钒副族、铬副族、锰副族的重要单质及化合物的性质、用途；
锰元素自由能-氧化态图及其应用。

三、教学时数

6 学时

四、教学资源与工具

多媒体课件辅以板书

五、教学过程

(一) 创设情境，导入新课

上节课我们结束了铜族、锌族元素的学习，今天我们开始学习过渡元素。过渡元素位于元素周期表的中部，这些元素原子中的过渡元素位于周期表中部，原子中 d 或 f 亚层电子未填满。这些元素都是金属，也称为过渡金属。由于电子排布情况的不同，d 区金属元素与铜、锌族元素及其化合物所表现出的化学性质也具有差异性。

(二) 学习新课

19.1 引言

d 区元素(d 区金属)：周期表中具有部分填充 d 壳层电子的元素。

IB、IIB 族元素的 (n-1) d 轨道均已充满，但这两族元素的性质在许多方面与过渡元素相似，因之也有人主张将它们包括在过渡元素的范围内。

范围 广义：ds 区，d 区和 f 区；

此处：d 区 IIIB~VIII B 族 8 个直列，24 种元素

第一过渡系元素：轻过渡系。

第二过渡系元素、第三过渡系元素：重过渡系。

钇和镧系又称为稀土元素。

铁、钴、镍称为铁系元素。

除铁、钴、镍外的第 VIII 副族的 Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt 称为铂系元素。



19.2 第一过渡系元素的基本性质

1. 过渡元素的价层电子结构特征

d 区元素原子的价电子层构型： $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$

除 Pd($3d^{10}4s^0$)和 I B($(n-1)d^{10}ns^1$)外,均有未充满的 d 轨道且最外层也只有 1~2 个电子。因而它们原子的最外两个电子层都是未充满的。

2. 过渡元素共同性质

共同性质:

- (1)它们都是金属, 导热导电、高熔点、高硬度、延展性好。
- (2)大部分过渡金属的电极电势为负值, 即还原能力较强, 可置换酸中氢。
- (3)除少数例外 (IIIB), 它们都存在多种氧化态。
- (4)水合离子和酸根离子常呈现一定的颜色。
- (5)它们的原子和离子形成配合物的倾向都较大。
- (6)可形成顺磁性的化合物。

3. 过渡金属的活泼性及变化规律

- (1)第一过渡系元素比较活泼, 除 V 外, 均能与稀酸反应置换出氢。
- (2)d 区元素中以 IIIB 族元素的化学性质最活泼。能与空气、水、稀酸等反应。

(3)第二、第三过渡系元素不活泼(IIIB 族例外)均不能与稀酸反应, W 和 Pt 不与浓硝酸反应, 但溶于王水, Nd、Ta、Ru、Rh、Os、Ir 等不与王水反应。

变化规律: 同周期: 从左至右活泼性降低。同族: 从上到下活泼性降低。

4. 第一过渡金属单质的物理性质

- 熔点、沸点高

熔点最高的单质: 钨(W) $3683 \pm 20^\circ\text{C}$

- 硬度大

硬度最大的金属: 铬(Cr) 摩氏 9.0

- 密度大

密度最大的单质: 锇(Os) 22.48 g cm^{-3}

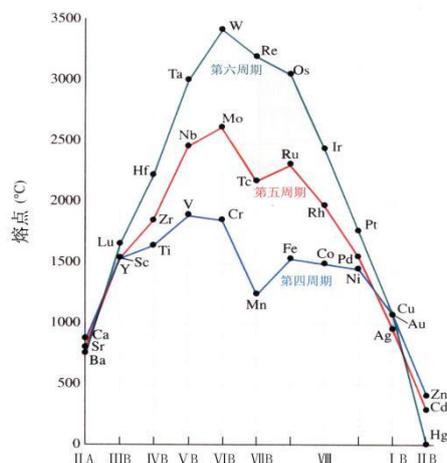
- 导电性, 导热性, 延展性好

过渡元素的单质: 原子半径较小, 而彼此排列紧密, 未成对 d 电子、s 电子均参与金属键的形成, 金属键较强。

随着原子序数的增加, 原子半径缓慢减小, 但到了 I B 族前后又略有增大。这种情况可用 Z^* 的变化来说明。

为什么第一过渡金属中锰和铜的熔点相对较低?

Mn 的价电子构型: $3d^5 4s^2$, Cu 的价电子构型: $3d^{10} 4s^1$, 3d 轨道为半充满和全充满的稳定构型, 参与形成金属键的能力弱, 因而熔点较低。



熔点变化示意图

5. 过渡元素在氧化态表现及其变化规律(与 s 区和 p 区元素比在氧化态表现和变化规律上有何不同?)

(1)过渡金属元素有可变氧化态, 通常有小于它们族数的氧化态:

(2)第一过渡系元素除钪外都可失去 $4s^2$ 形成+II 氧化态阳离子。

(3)由于 3d 和 4s 轨道能级相近, 因而可失去一个 3d 电子形成+III 氧化态阳离子。

(4)随着原子序数的增加,氧化态先是逐渐升高,达到与其族数对应的最高氧化态(从Ti到Mn的最高氧化态往往只在氧化物、氟化物或氯化物中遇到),随后出现低氧化态。

(5)同一元素氧化态的变化是连续的。

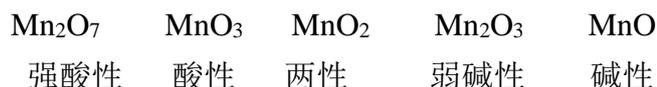
(6)第一过渡系列后半部的元素(V,Cr,Mn,Fe,Co)能出现零氧化态,它们与不带电的中性分子配位体形成羰基配合物。

元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
氧化态	+III	+II +III +IV	II +III +IV +V	+II +III +VI	+II +III +IV +VI +VII	+II +III +VI	+II +III +IV	+II +III +IV
元素	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
氧化态	+III	+II +III +IV	+II +III +IV +V	+II +III +IV +V +VI	+II +III +IV +V +VI +VII +VIII	+II +III +IV +V +VI +VII +VIII	+II +III +IV +V +VI	+II +III +IV

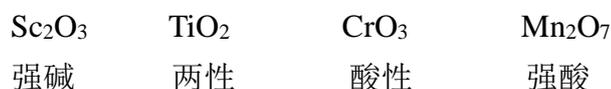
6. 过渡元素氧化物的酸碱性变化规律与主族金属比有何相似和不同?

相似性: 变化规律相似。

(1)同种元素,不同氧化态的氧化物,其酸碱性随氧化数的降低酸性减弱,碱性增强,这是由于其水合物中非羟基氧的数目减少。



(2)同一过渡系内各元素的最高氧化态的氧化物及水合物,从左到右碱性减弱,酸性增强。



这是由于中心原子的离子势逐渐增大,对氧原子结合能力增强,酸式解离增强。

(3)同族元素,自上而下各元素相同氧化态的氧化物及其水合物,通常是酸性减弱,碱性增强。



不同: 因同族从上到下半径增加缓慢,碱性增加缓慢。

7. 过渡元素为何有较强的形成配合物的能力？过渡元素的水合离子为何常显示出一定的颜色？

(1) 过渡元素的价电子轨道多(5个(n-1)d轨道, 1个s轨道, 3个p轨道)。

(2) 空价电子轨道可以接受配体电子对形成 σ 配键。

(3) d电子较多的过渡元素可以与配体形成d- π 反馈键

(4) (n-1)d轨道上的电子屏蔽效应较小, 使有效核电荷增大, 核对电子的引力增强, 极化力较强。

(5) 过渡金属离子的电子层结构是属18电子构型。这种电子构型的极化能力和变形性都是很强的。

过渡金属离子是形成配合物的好的中心体。

另: 因d轨道不满而参加成键时易形成内轨型配合物。且相对电负性较大, 金属离子与配体间的相互作用加强, 可以形成较稳定的配合物。

中心离子半径在0.075~0.06nm范围内的配合物表现的较突出, 主要表现在配位体交换慢, 有些很慢。

过渡元素的水合离子大部分都有一定的颜色, 这是因为电子的跃迁(d-d跃迁)能级一般在可见光的范围(d^0 、 d^{10} 结构的离子无色):

水合离子及颜色:

Ti^{3+} V^{2+} V^{3+} Cr^{3+} Mn^{2+} Fe^{2+} Fe^{3+} Co^{2+} Ni^{2+}

紫红 紫 绿 蓝紫 肉色 浅绿 浅紫 粉红 绿

化合物的颜色和无机颜料:

颜料: 是指不溶解于、只能以微粒状态分散于粘合剂中的着色剂。

染料: 可溶性的着色剂, 大部分为有机化合物。

主要用于棉布、丝绸的染色, 色光艳亮, 但牢度欠佳。

形成有色化合物是d区元素的一个重要特征, 最重要的无机颜料大部分都是d区元素化合物。

红色: $\alpha-Fe_2O_3$ $CdS/CdSe$ Pb_3O_4

(红色氧化铁) (镉红) (红铅粉)

许多国家都在颁布相应的法律限制使用含有危害人体健康和环境的重金属元素(如Cd, Cr, Hg, Mo, 等)的颜料。因此, 发展新型、无毒的无机颜料已迫在眉睫。

8. 物质的磁性与其电子结构有何关系？为什么第VIII族的金属有较好的催化性能？

d区金属因为d轨道未充满, 有未配对电子, 所以金属及其化合物多为顺磁性。

d区元素较高的催化活性据认为与电子容易失去、容易得到、或容易由一种能级迁移至另一能级的事实有关。

对于Ⅷ副族，一般认为是与其 d 电子较多，易形成反馈键，使被催化的物质活化有关。

19.3 钛副族

19.3.1 钛副族单质

1. 单质的性质

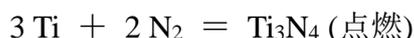
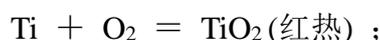
(1) 物理性质

银白色，密度 4.54，比钢铁的 7.8 小，比铝的 2.7 大，较轻，强度接近钢铁，兼有铝铁的优点，既轻强度又高(航天材料，眼镜架等)。

(2) 化学性质

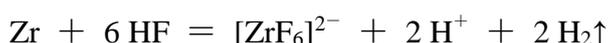
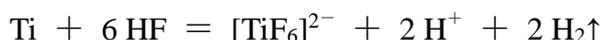
a. 与非金属反应：

钛族金属在常温下不活泼，但在高温条件下它们可以直接和大多数非金属反应：



b. 与酸反应：

不与稀酸反应。钛能与热浓盐酸或热硝酸中，但 Zr 和 Hf 则不溶，它们的最好溶剂是氢氟酸。



2. 用途：

钛及其合金广泛地用于制造喷气发动机、超音速飞机和潜水艇(防雷达、防磁性水雷)以及海军化工设备。

钛与生物体组织相容性好，结合牢固，用于接骨和制造人工关节；钛具有隔热、高度稳定、质轻、坚固等特性，由纯钛制造的假牙是任何金属材料无法比拟的，所以钛又被称为“生物金属”。因此，继 Fe、Al 之后，预计 Ti 将成为应用广泛的第三金属。

钛单质的制备

从钛铁矿中提二氧化钛



通过氧化物来制备金属钛



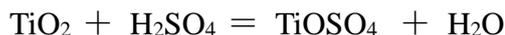
19.3.2 钛副族元素的重要化合物

1. 氧化物

(1) 二氧化钛(TiO_2)

TiO_2 : 金红石、锐钛矿、板钛矿

性质: TiO_2 不溶于水或酸, 但溶于热浓硫酸或熔化的 KHSO_4 中

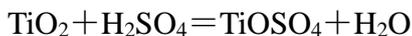
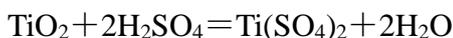
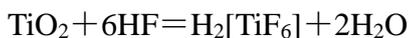
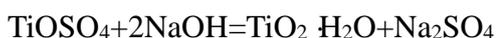


TiO_2 为钛酸的酸酐, 能否用 TiO_2 溶于水制取钛酸? TiO_2 有哪些主要性质和用途?

TiO_2 : 俗称钛白, 金红石、钛白, 白色粉末, 不溶于水及稀酸, 所以不能用 TiO_2 溶于水制取钛酸。

主要性质: 两性(但酸性和碱性都很弱)和难溶性。

溶于氢氟酸, 浓硫酸等:



若加碱中和水解新制备的 TiOSO_4 酸性溶液, 得到 α 型钛酸, 称正钛酸, 它溶于酸和碱而具有两性。二氧化钛溶于浓硫酸所得溶液是酸性的, 但加热煮沸发生水解, 得到不溶于酸、碱的水合二氧化钛沉淀, 即 β 型钛酸, 分子式也与成 H_2TiO_3 。

用途:

TiO_2 的化学性质不活泼, 且覆盖能力强、折射率高, 可用于制造高级白色油漆。它兼有锌白(ZnO)的持久性和铅白 $[\text{Pb}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ 的遮盖性, 最大的优点是无毒, 在高级化妆品中作增白剂。1克钛白就可以把450平方厘米的面积涂得雪白。

TiO_2 也用作高级铜板纸的表面覆盖剂, 以及用于生产增白尼龙。

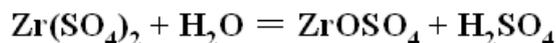
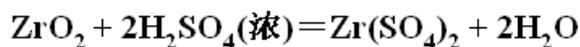
TiO_2 粒子具有半导体性能, 且以其无毒、廉价、催化活性高、稳定性好等特点, 成为目前多相光催化反应最常用的半导体材料。

二氧化锆 (ZrO_2)

ZrO_2 和 HfO_2 都是白色固体, 不溶于水, 高熔点, 以惰性著称。可加热分解它们的水合氧化物或某些盐制得。

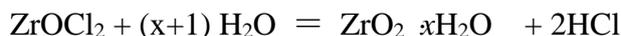
ZrO_2 具有两性, 溶于酸生成相应的盐, 在高温下与碱共熔生成锆酸盐。

在水溶液中不存在 Zr^{4+} ，而是以聚合态的 ZrO^{2+} 锆氧离子存在



二氧化锆的水合物 $ZrO_2 \cdot xH_2O$ ，也称 α 型锆酸 H_4ZrO_4

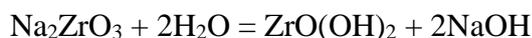
制备： $Zr(IV)$ 盐溶液与酸作用或氯化氧锆水解可得：



性质：白色凝胶。溶于酸，加热时转变为 β 型 H_2ZrO_3 (偏锆酸)。偏锆酸溶于热的浓硫酸或氢氟酸中。

锆酸盐的水解：

碱金属的锆酸盐溶解度小，发生水解：



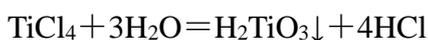
钪酸在水中也发生水解，水解倾向比锆盐小。

2. 卤化物

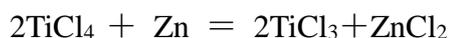
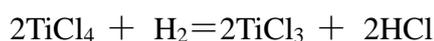
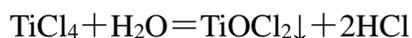
(1) $TiCl_4$ ：

物理性质：无色液体(mp: 249 K, bp: 409.5 K)，有刺鼻气味，极易水解，在潮湿空气中会发烟。军事上可用作烟幕弹。由于 Ti^{4+} 离子电荷高，半径小，极化力极强，所以在酸性溶液中主要存在 TiO^{2+} （钛酰离子）。 $TiCl_4$ 主要用于制备金属钛。

化学性质：



发生部分水解：

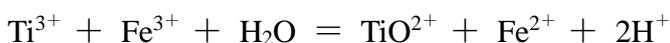
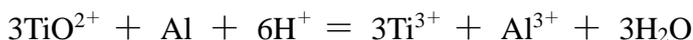


TiO^{2+} 的检验： $TiO^{2+} + H_2O_2 = TiO(H_2O_2)^{2+}$ (弱酸中橙黄色，强酸中橙红色)

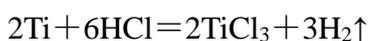
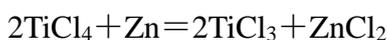
(2) 三氯化钛

物理性质：水合 $TiCl_3$ ：紫色晶体，在 $TiCl_3$ 浓溶液中加入无水乙醚，并通入氯化氢至饱和，则在乙醚层得到绿色的异构体，结构式分别是： $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ ， $[Ti(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ 。

还原性： $(Ti^{3+} > Sn^{2+})$



制备：



用途:TiCl₃ 可用作烯烃定向聚合的催化剂

(3)四氯化锆(ZrCl₄)

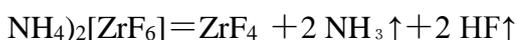
白色粉末, 在潮湿的空气中产生盐酸烟雾, 遇水剧烈水解。



水解所得到的产物 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, 难溶于冷盐酸中, 但能溶于水, 从溶液中析出的是四方形棱状晶体或针状晶体, 这可用于锆的鉴定和提纯。

(4)四氟化锆(ZrF₄)

无色晶体, 具有高折射率, 几乎不溶于水; 与氟化铵作用可生成 $(\text{NH}_4)_2[\text{ZrF}_6]$, 它在稍加热下就可分解, 剩下的 ZrF_4 在 873 K 开始升华, 利用这一特性可把锆与铁及其它杂质分离。



锆和铪的分离:

利用在盐酸中溶解度差别分离。盐酸浓度小于 8~9 mol L⁻¹时, 溶解度 ZrOCl_2 与 HfOCl_2 相同, 盐酸浓度大于 8~9 mol L⁻¹时, 溶解度 ZrOCl_2 大于 HfOCl_2 。在 673~723K 时, 金属锆可以将 ZrCl_4 还原为难挥发的 ZrCl_3 , 而 HfCl_4 不会被锆还原。
 $3\text{ZrCl}_4 + \text{Zr} = 4\text{ZrCl}_3$

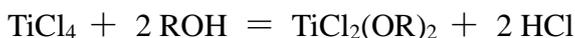
3.配合物

(1)与水 (H₂O) 的配合物

Ti(IV): 正电荷较高, 半径较小(68 nm), 电荷半径的比值较大, 具有很强的极化力, 以至在 Ti(IV) 的水溶液中不存在简单的水合配离子 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$, 只存在碱式的氧基盐。在 HClO_4 中: $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (简写成 TiO^{2+} , 钛酰离子); 在碱性溶液中: $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{TiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

(2)与醇的配合物

TiCl₄ 在醇中的溶剂分解作用生成二醇盐:



加入干燥的氨气以除掉 HCl, 能生成四醇盐:



(3)与过氧化氢(H₂O₂)的配合物

在 Ti(IV) 的溶液中加入过氧化氢, 在强酸性溶液中显红色, 在稀酸或中性溶液显黄色。

原因: O_2^{2-} 离子的变形性。

pH 小于 1: 有色配离子是 $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

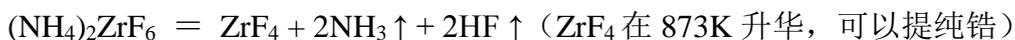
pH = 1~3: 有色配离子是 $\text{Ti}_2\text{O}_5^{2+}$

锆的配合物

锆和铪的配合物主要以配阴离子 $[\text{MX}_6]^{2-}$ 形式存在。

在 $M_2^I ZrF_6$ 型配合物中, K_2ZrF_6 的溶解度随温度的升高而增大, 利用此性质可进行重结晶提纯。

$(NH_4)_2ZrF_6$ 稍加热即可分解:



铪的卤配合物 K_2HfF_6 、 $(NH_4)_2HfF_6$ 的溶解度比锆的配合物大。

锆和铪的烷氧基配合物 $M(OC_4H_7)$ 的沸点不同。(P794)

可利用此性质来分离锆和铪。

19-4 钒副族

19-4-1 钒副族单质

(一) 钒副族元素单质的性质

(1) 物理性质

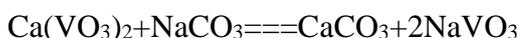
熔点较高, 同族中随着周期数增加而升高; 单质都为银白色、有金属光泽, 具有典型的体心立方金属结构。纯净的金属硬度低、有延展性, 当含有杂质时则变得硬而脆。

1. 钒有何特征氧化态? 钒为活泼金属, 为什么有较好的抗酸能力?

电子构型为: $3d^3 4s^2$, 价态有: +V、+IV、+III、+II。以+V价最稳定。+IV价在酸中也较稳定。 $\varphi^{\ominus} V^{2+}/V = -1.18V$ 因为易钝化, 所以有良好的抗酸能力。

主要用途: 钒的主要用途在于冶炼特种钢, 钒钢具有很大的强度、弹性以及优良的抗磨和抗冲击的性能, 用于制造结构钢、弹簧钢、装甲钢和钢轨等, 是汽车和飞机的优良原料钢。铌和钽独特应用是制造合金钢。例: 在钽钨合金上涂上碳化钽, 可用在火箭喷嘴上(熔点: 4153K; 火箭喷嘴温度高达 3588K)。耐酸设备等。它们另一个重要性质是对人的肌肉和细胞没有任何不良影响, 而细胞却可以在其上面生长发育, 所以它们用做外科刀具。

2. 工业上怎样制取 V_2O_5 和单质钒? V_2O_5 有哪些性质和用途?



酸化得 V_2O_5 水合物。

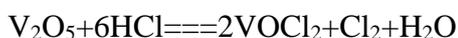
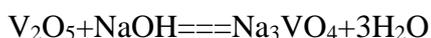
用途: V_2O_5 在工业上用于作催化剂

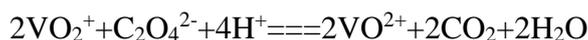
纯的 V_2O_5 制取是由 NH_4VO_3 分解得到:



性质:

两性(强酸性弱碱性)、强氧化性。



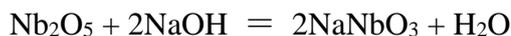
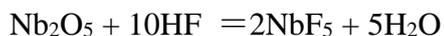


Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 :

白色粉末。溶于 HF 生成五氟化物，与碱共熔生成铌（钽）酸盐。

可以认为是两性化合物。

更显著特点是化学惰性。



(二) 卤化物

铌和钽的五卤化物 MX_5 (X=F, Cl, Br, I):

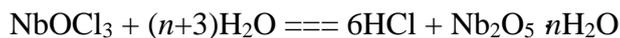
制备: 由金属直接与卤素加热制得。

特征: NbF_5 、 TaF_5 、 TaCl_5 白色; NbCl_5 黄色

NbF_5 、 TaF_5 四聚体结构

NbCl_5 、 TaCl_5 二聚体结构

性质: NbCl_5 在氧气氛中加热分解为 NbOCl_3 ，是白色丝光针状晶体，约在 670K 升华，易水解为含水的五氧化物:



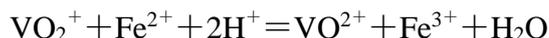
NbOCl_3 在浓盐酸和 NaCl 溶液中结晶析出氯化物的配合物:



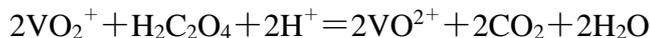
钒酸盐的氧化性

酸性条件下钒酸盐是一个强氧化剂(VO_2^+)，可以被

Fe^{2+} 、草酸、酒石酸和乙醇还原为 VO^{2+} 。



该方法可用于氧化还原容量法测定钒。



19.5 铬副族

铬族(第 VIB 族): 铬 Cr、钼 Mo、钨 W。

铬矿: 铬铁矿 $\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3)$

钼矿: 辉钼矿 MoS_2 ;

钨矿: 黑钨矿(钨锰铁矿)

(Fe^{2+} 、 Mn^{2+}) WO_4 、白钨矿 CaWO_4

价电子层结构: $(n-1)d^5ns^1$ ，其中钨为 $5d^46s^2$ 。具有多种氧化态

从铬到钨，高氧化态趋于稳定，而低氧化态稳定性相反。

19.5.1 铬单质

1. 物理性质

铬是银白色有光泽金属，粉末状的钼和钨是深灰色的，致密块状的钼和钨也是银白色有金属光泽的。

由于铬族元素的原子可以提供 6 个价电子形成较强的金属键，因此它们的熔点、沸点是同一周期中最高的一族。钨的熔、沸点是所有金属中最高的。铬族元素的硬度也都很大。

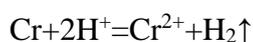
2.化学性质

与非金属反应

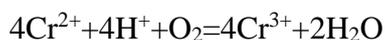
铬高温下与卤素,硫,氮,碳等反应。钼在同样条件下只与氯和溴反应；钨则只能与氯化合，不能与溴和碘反应。

与酸反应

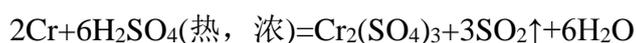
去掉保护膜的铬可缓慢溶于稀盐酸和稀硫酸中，形成蓝色 Cr^{2+} 。



Cr^{2+} 与空气接触，很快被氧化而变为绿色的 Cr^{3+} ：



铬与热浓硫酸作用：



铬不溶于浓硝酸（钝化）

钼只能溶于浓硝酸和王水；钨则只能溶于王水。

3.铬的用途

金属铬主要用于电镀。由于铬的光泽度好，抗腐蚀性强，铬常被用来镀在其它金属的表面，不仅外表美观，而且防锈，经久耐用。镀铬的时候，铬层愈薄，愈是紧贴在金属的表面。一些炮筒，枪管的内壁，所镀的铬层仅有千分之五毫米厚，但是发射了千百发炮弹、子弹以后，铬层依然存在。

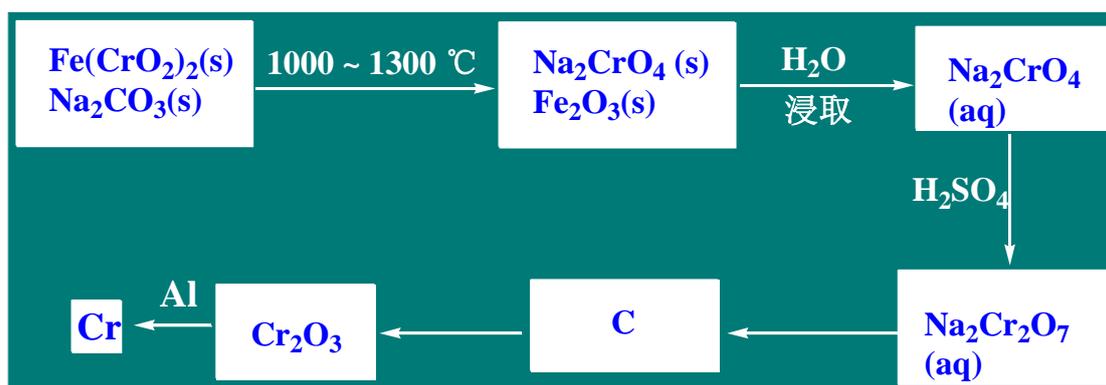
铬与铁、镍能组成各种性能的抗腐蚀性的不锈钢。不锈钢具有很好的韧性和机械强度，对空气、海水、有机酸等具有很好的耐蚀性，是制造化工设备的重要防腐材料。

铬是人体必须的微量元素，对维持人体正常的生理功能有重要作用。它是胰岛素不可缺少的辅助成分，参与糖代谢过程，促进脂肪和蛋白质的合成，对于人体的生长和发育起着促进作用

铬的化合物中三价铬几乎是无毒的，六价铬却具有很强的毒性，特别是铬酸盐及重铬酸盐的毒性最为突出。如果人吸入含重铬酸盐微粒的空气，就会引起鼻中隔穿孔、眼结膜炎及咽喉溃疡。如果口服，会引起呕吐、腹泻、肾炎、尿毒症，甚至死亡。长期吸入含六价铬的粉尘或烟雾会引起肺癌。

电镀和制革行业的废水废渣中含有六价铬的化合物造成环境污染，对人和生物有很大危害，国家规定含六价铬的废水必须在铬含量为 $0.5\text{mg}/\text{dm}^3$ 下才能排放。

单质的制备方法:

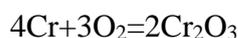


19.5.2 铬的化合物

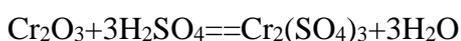
一、铬(III)的化合物

1. 三氧化二铬(铬绿)及其水合物

高温下, 通过以下三种方法, 都可生成绿色三氧化二铬(Cr_2O_3)固体:



两性化合物

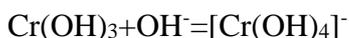
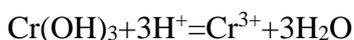


氢氧化铬: 灰绿色胶状水合氧化铬($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)沉淀

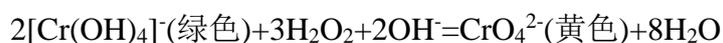
氢氧化铬难溶于水, 具有两性.

易溶于酸: 蓝紫色的 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$;

易溶于碱: 亮绿色的 $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ 。



在碱性溶液中, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ 有较强的还原性。例如:



2、铬盐和亚铬酸盐

在酸性条件下, 三价铬以 Cr^{3+} 离子形式存在, 在碱性条件下, 三价铬以亚铬酸根形式存在。

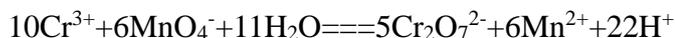
水解: 无论是 Cr^{3+} 还是 CrO_2^- , 在水中都有水解作用。

若溶液酸性降低, 水解程度变大, 并会形成多核配合物(通过羟基桥), 最后得到的水解产物是 $\text{Cr}(\text{OH})_3$



还原性:

在酸性条件下,三价铬以 Cr^{3+} 离子形式存在,要使其氧化为六价铬则需强氧化剂。如 KMnO_4 、 HIO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等。



氧化性:



亚铬酸盐

亚铬酸盐最常见的是亚铬酸钠 NaCrO_2 ,它在水溶液中水解显碱性。加热煮沸,可完全水解为。

或写成:

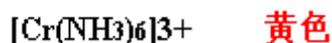
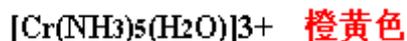
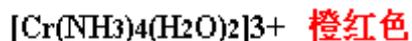
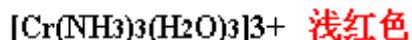
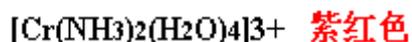
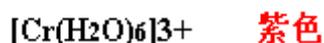


Cr(III)的配合物

Cr(III)外层电子结构为 $3d^34s^04p^0$,它能形成 d^2sp^3 杂化的八面体结构,可与 H_2O 、 Cl^- 、 $\text{NH}_3(\text{l})$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 OH^- 、 CN^- 、 SCN^- 等配体形成大量单一配体配合物,还能形成多配体配合物 $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 、 $[\text{CrBrCl}(\text{NH}_3)_4]^+$ 、 $[\text{CrSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 等。目前已知有几千种,多数配位数为 6。

Cr^{3+} 在液态氨中才能形成 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$,在氨水溶液中将形成 Cr(OH)_3 沉淀
Cr(III)配合物的多种颜色

由于 Cr(III)配合物中的配体交换进行得十分缓慢,往往会出现多种稳定的水合异构体.例如 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:



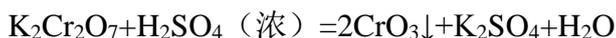
随着内界水分子逐渐被氨分子取代,配离子的颜色逐渐变浅。

二、Cr(VI)化合物

Cr^{6+} 比同周期的 Ti^{4+} 、 V^{5+} 离子具有更高的正电荷和更小的半径,故不论在晶体还是溶液中都不存在简单的离子, Cr(VI)总是以 CrO_3 、含氧酸盐 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)、铬氧基 (CrO_2^{2+}) 等形式存在。

1、三氧化铬

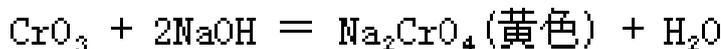
制备:向 $K_2Cr_2O_7$ 饱和溶液中加入过量浓 H_2SO_4 即析出暗红色晶体:



(这种混合液有强氧化性,是过去常用于洗玻璃器皿的(铬酸溶液))

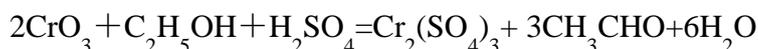
强氧化性热不稳定性水溶性

溶于碱生成铬酸盐



CrO_3 是一个强氧化剂,与有机化合物(如酒精)剧烈反应,甚至着火、爆炸,因此 CrO_3 广泛用作有机反应的氧化剂。

硫酸酸化的 CrO_3 氧化乙醇,其颜色会从红色变为蓝绿色。利用这一反应现象可以检测汽车司机是否酒后开车。反应化学方程式:



2. 铬酸

H_2CrO_4 是中强酸(酸度接近于硫酸),只存在于水溶液中,溶液呈黄色。 CrO_4^{2-} 离子中的 $Cr-O$ 键较强,在酸性溶液中能生成简单的多酸根离子——重铬酸根离子。

3 铬酸盐

碱金属和铵的铬酸盐易溶于水, $MgCrO_4$ 可溶, $CaCrO_4$ 微溶, $BaCrO_4$ 难溶。

大多数金属的铬酸盐都难溶,主要以 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 的铬酸盐为代表。

工业上主要是用铬铁矿与碳酸钠混合在空气中煅烧来制铬酸钠。其主要反应为(P757): $FeCr_2O_4 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 = 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2 \uparrow$

可用复分解法由 Na_2CrO_4 和 KCl 来得到 K_2CrO_4 。

4、重铬酸钾和重铬酸钠

重铬酸钾 $K_2Cr_2O_7$ 俗称红矾钾,重铬酸钠 $Na_2Cr_2O_7$ 俗称红矾钠,它们都是大粒的橙红色的晶体。

$K_2Cr_2O_7$ 溶解度:

温度/K	273	293	373
溶解度 g/100 克水	4.6	12	94.1

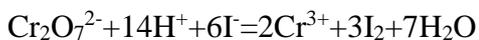
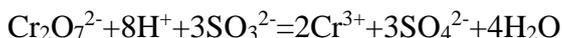
$Na_2Cr_2O_7$ 溶解度(克/100 克水): 293K 时 180 克

由于不易与 $NaCl$ 分离而不容易制得极纯的产品。

重铬酸钾除用作基准的氧化剂外,在工业上还大量用于火柴、烟火、炸药等方面。

重铬酸盐是强氧化剂

在酸性溶液中, $Cr_2O_7^{2-}$ 离子是强氧化剂。

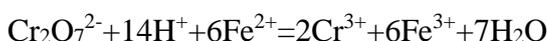


加热时，可以氧化浓 HCl 和 HBr。



在这些反应中， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 被还原的产物都是 Cr^{3+} ，在酸性溶液中， Cr^{3+} 离子是铬的最稳定的状态。

在分析化学中，常用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 来测定 Fe 的含量；利用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 能将乙醇还原成乙酸的反应，可以检测司机酒后开车的情况。



$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 还被用来配制实验室常用的铬酸洗液，铬酸洗液的氧化性很强，在实验室中用于洗涤玻璃器皿上附着的油污。

铬酸洗液的配制

往 5g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的热饱和溶液中缓慢地加入 100ml 浓 H_2SO_4 ，即得到棕红色的铬酸洗液。洗液经使用后，棕红色渐变为暗绿色，若洗液全部变为暗绿色，说明 Cr(VI) 已转化为 Cr(III) 了，洗液就失效了。

废铬酸洗液可以用高锰酸钾氧化法使其再生，重复使用。

氧化方法：取废液滤出杂质，在 110~130℃ 下不断搅拌，加热，浓缩，除去水分后，冷却至室温，缓缓加入高锰酸钾粉末。每 1000mL 洗液加入 10g 左右高锰酸钾粉末，边加边搅拌，直至溶液呈深褐色或微紫色，不要过量。然后直接加热至有三氧化硫出现，停止加热。稍冷，再加适量硫酸使其溶解即可使用。

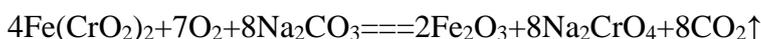
为什么不论是酸性还是碱性介质，溶液中加入 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 等重金属离子得到的总是铬酸盐沉淀而不是重铬酸盐沉淀？

显然，这是因为这类阳离子铬酸盐有较小的溶度积的原因。

重铬酸盐的制备

工业上，重铬酸钠是从铬铁矿制得的，重铬酸钾则是由氯化钾和重铬酸钠的复分解来制取的。

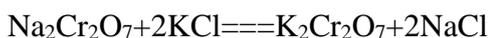
铬铁矿 $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ 与碳酸钠混合在空气中煅烧，使铬氧化成可溶性的铬酸盐。



用水浸取熔体，过滤除去 Fe_2O_3 等杂质， Na_2CrO_4 水溶液用适量的 H_2SO_4 酸化，即可转化成 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。



在 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中加入固体 KCl 进行复分解反应即可得 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



利用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在低温时溶解度较小，高温时溶解度较大，而温度对 NaCl 的溶解度影响不大的性质，可将 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 NaCl 分离。

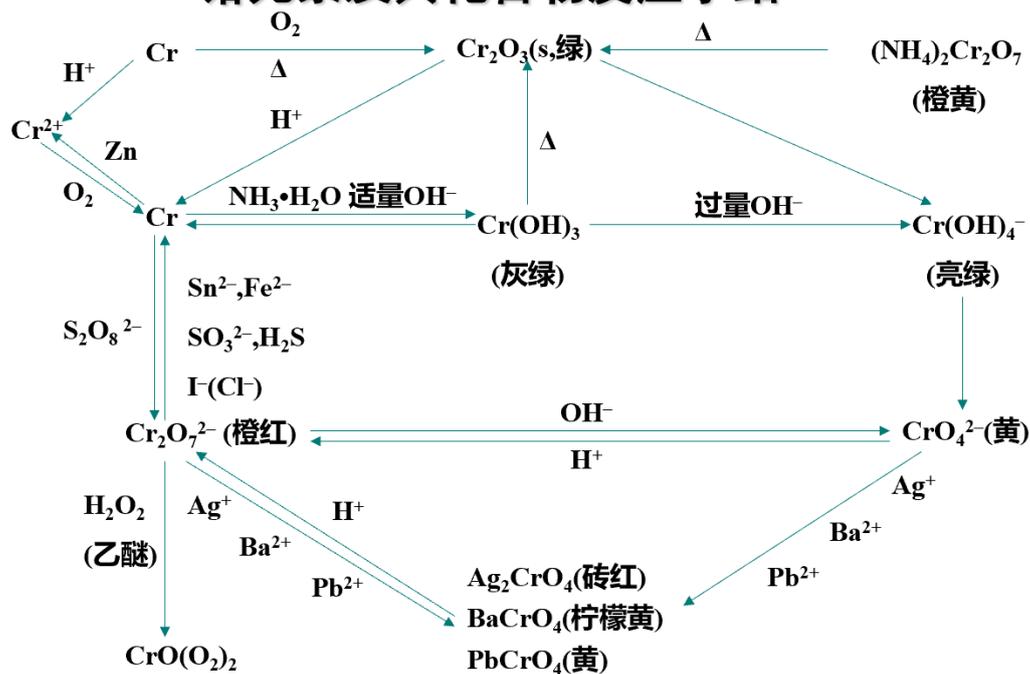
与钛，钒相似，高氧化态的铬也形成过氧基配位化合物。

在重铬酸盐的酸性溶液中，加入少许乙醚和 H_2O_2 溶液，摇荡，乙醚层中呈现蓝色，这蓝色便是二过氧合铬或称为过氧化铬。

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{CrO}(\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$$

这个反应可以用来检验铬或 H_2O_2 的存在。

铬元素及其化合物反应小结

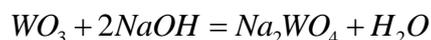
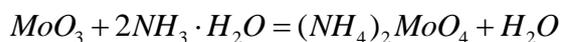


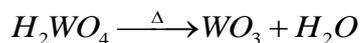
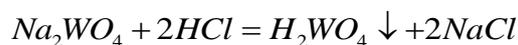
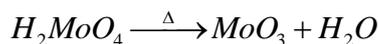
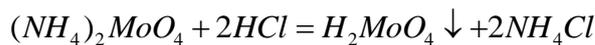
19.5.3 钼和钨的化合物

$\text{M}^{(\text{VI})}$ 化合物

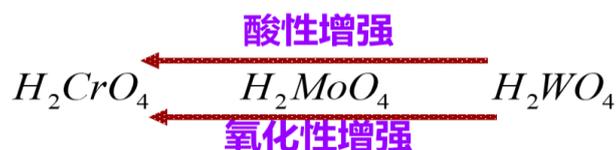
MoO_3 (白)和 WO_3 (淡黄)

不溶于水,溶于氨水和强碱溶液,生成盐





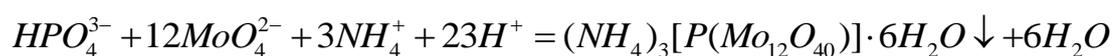
含氧酸性质变化规律



多酸由含氧酸缩合脱 H_2O 而形成“多酸”



磷酸盐与钼酸铵在浓硝酸中析出淡黄色晶体----鉴定



同多酸：同一种含氧酸分子缩合而成

如： $H_2Mo_4O_{13}$ (四钼酸)、 $H_{10}W_{12}O_{41}$ (十二钨酸)

杂多酸：两种不同含氧酸分子缩合而成

$(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$ —1826 年

$H_3[PMo_{12}O_{40}]$ 十二钼磷杂多酸

$H_3[PW_{12}O_{40}]$ 十二钨磷杂多酸

$H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ 十二钼硅杂多酸

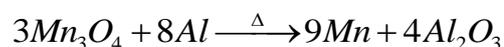
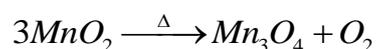
$H_4[SiW_{12}O_{40}]$ 十二钨硅杂多酸

19.6 锰副族

19.6.1 锰单质

锰的存在：软锰矿($MnO_2 \cdot xH_2O$)

制备与性质：



物理性质：

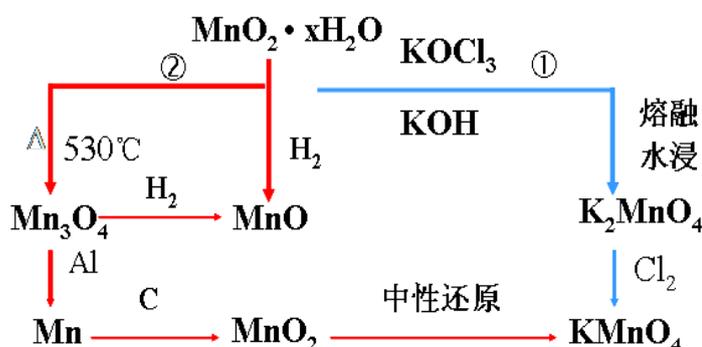
块状锰为银白色，粉末状为灰色

其合金有重要用途

锰的价电子构型： $3d^54s^2$

锰的存在：软锰矿($MnO_2 \cdot xH_2O$)、黑锰矿 Mn_3O_4 和水锰矿 $Mn_2O_3 \cdot H_2O$

海底的“锰结核”储量达 $10^{12}t$,主要用于含锰合金钢



锰的用途：

由于锰和氧有很大的亲和力，能与氧生成稳定的氧化锰，同时锰在钢中能够增强钢的硬度、延展性、韧性和抗磨能力，另外锰还有脱硫和减少硫的有害影响作用，金属锰主要用于生产高温合金、不锈钢、有色金属合金和低碳高强度钢的添加剂、脱氧剂和脱硫剂

含锰 12%~15%的锰铜既坚硬，又强韧，耐磨损。用来轧制铁轨、架设桥梁、构筑高楼、造装甲板、做耐磨的轴承、破碎机等。锰铜还有一个优异特性——不会被磁化，用在舰船需要防磁的部位，正是合适的材料。

含锰 12%的铜合金——锰铜，它的电位恒定，不受周围环境温度变化的影响，是制造精密电学仪器的好材料。

锰是人体不可缺少的微量元素，是人体多种酶的核心组成部分。如果缺锰，会导致人的畸形生长、畸形生殖和脑惊厥。成年人每天需要吸收 3mg 的锰。在茶叶中含有较多的锰，常饮茶能供应人体必需的锰量的 1/3 还多。

锰对植物体的光合作用以及一些酶的活动、维生素的转化起着十分重要的作用，小麦、玉米缺锰，叶子会出现红和褐色斑点，果树叶子也会因此变黄。因此，在微量元素肥料中，锰盐是必不可少的成分

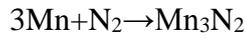
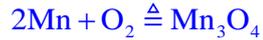
锰单质的性质

白色金属，硬而脆

活泼金属：溶于稀的非氧化性酸中生成 $Mn(II)$ 盐和放出氢气；与热水反应生成 $Mn(OH)_2$ ，并放出氢气



高温时锰能够同卤素、氮、硫、硼、碳、硅、磷等直接化合。锰不与氢作用



在有氧化剂存在时，锰同熔融的碱作用生成锰酸盐



锰的电子构型为 $3d^5 4s^2$ 。

1、氧化态

锰的价电子层结构为 $3d^5 4s^2$, 7 个价电子都可以参加成键, 因此 Mn 具有 +2, +3, +4, +6, +7 多种氧化数。

锰的自由能-氧化态图类似于电势图, 我们不用标准电极电势, 而用各种“半反应”的自由能变化对氧化态作图。

自由能越小越稳定

连接相间的两点, 中间氧化态若在连线上方则易歧化, 在下方则不歧化。

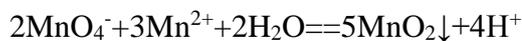
从锰在酸性溶液中的吉布斯自由能-氧化数图看: 在酸性溶液中

在酸性溶液中, Mn^{2+} 是锰的最稳定的氧化数。

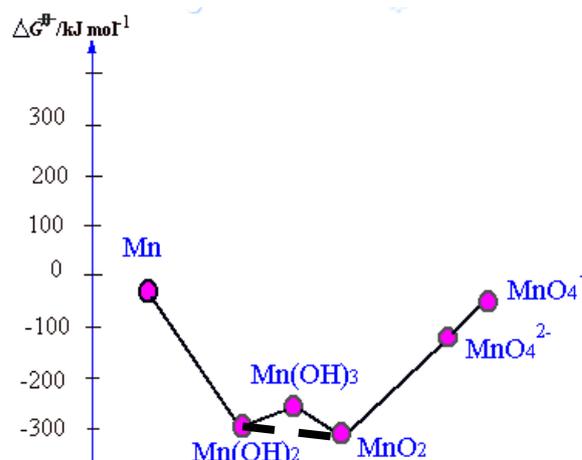
Mn^{3+} 和 MnO_4^{2-} 会自发地发生歧化反应。



Mn^{2+} 、 MnO_2 和 MnO_4^- 不发生歧化, 但 MnO_4^{2-} 和 Mn^{3+} 可发生氧化还原反应生成 MnO_2 。



碱性溶液中:



在碱性溶液中 MnO_2 最稳定。

在浓碱液中, MnO_4^{2-} 不仅不能歧化, 相反 MnO_4^- 却可以将 MnO_2 氧化成 MnO_4^{2-} 。

$\text{Mn}(\text{OH})_3$ 可以歧化成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 和 MnO_2

MnO_4^- 氧化性较弱。

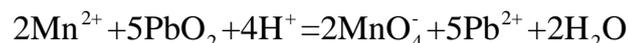
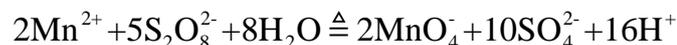
从锰的吉布斯自由能—氧化数图看, Mn^{2+} 离子处于图中曲线的最低点, 所以, 在酸性溶液中, Mn^{2+} 是锰的最稳定状态。另外, Mn^{2+} 的价电子层构型恰好为 d^5 半充满, 也是一种稳定的构型。

19.6.2 锰的重要化合物

一、锰(II)的化合物

1、 $\text{Mn}(\text{II})$ 的还原性

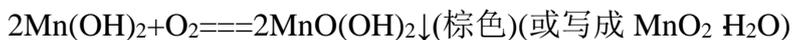
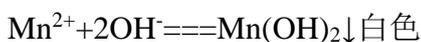
在酸性介质中 Mn^{2+} 不易被氧化, 只有遇到强氧化剂时如: PbO_2 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Ag^+ 催化)、 NaBiO_3 和 HIO_4 等才可把 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- 。



在碱性介质中 Mn^{2+} 易被氧化。

$$\varphi_B^\theta(\text{MnO}_2/\text{Mn}(\text{OH})_2) = -0.05\text{V}$$

$$\varphi_B^\theta(\text{O}_2/\text{OH}^-) = +0.401\text{V}$$



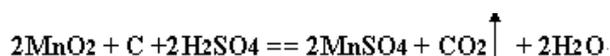
除 MnCO_3 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 MnS 难溶, 一般都易溶。

2、可溶性的锰(II)盐

多数的二价锰盐(如卤化锰、硝酸锰、硫酸锰等强酸盐)都易溶于水。在水溶液中, Mn^{2+} 以肉色的 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 水合离子存在。从溶液中结晶出的锰(II)盐是带结晶水的淡粉红色晶体。例如 $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=1, 4, 5, 7$) 等。

MnO_2 与浓 H_2SO_4 和 C 作用可以制得硫酸盐。室温下 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 比较稳定。

无水 MnSO_4 是白色的，加热到红热也不分解，所以硫酸盐是最稳定的锰（II）盐。在农业上用它作促进种子发芽的药剂。

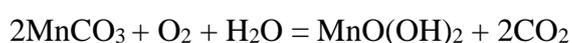
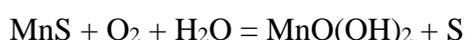


3、不溶性的锰（II）盐

不溶性的二价锰盐有硫化锰 MnS （肉色）、碳酸锰 MnCO_3 （白色）等。

肉色 $\text{MnS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 是带结晶水的，无水 MnS 是绿色的。 MnS 的 $K_{\text{sp}}=1.4 \times 10^{-15}$ ，难溶于水，但易溶于弱酸中，象 HAc 那样的弱酸也能使它溶解，所以 MnS 不能在酸性介质中沉淀。

肉色 MnS 或白色 MnCO_3 沉淀在空气中放置或加热，都会被空气中的氧氧化成棕色的 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 。



二、锰(IV)的化合物

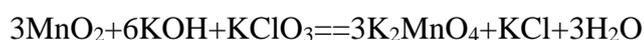
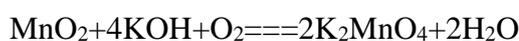
MnO_2 是稳定而重要的化合物，但能表现出氧化性及还原性。

在酸性介质中 MnO_2 具有较强的氧化性，如与浓盐酸反应可制氯气。



另外还有 $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \rightleftharpoons \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

在碱性介质中 MnO_2 能被氧化为 MnO_4^{2-} ，这也是制高锰酸钾的重要一步。



MnO_2 的用途

二氧化锰除用于氧化剂，例如将它加入熔态的玻璃中可以除去带色的杂质（硫化物和亚铁盐），称它是普通玻璃的“漂白剂”。 MnO_2 还大量用于干电池中以氧化在电极上产生的氢。还可做催化剂。

三、锰(VI)和锰(VII)的化合物

Mn(VI) 最重要的化合物是墨绿色的 K_2MnO_4 。从锰在酸性溶液中的吉布斯自由能氧化数图看，在图中如果中间氧化态是处于连接较低和较高氧化态的一条假想直线的下面，那么这个中间氧化态是相对稳定的。反之，如果中间氧化态是处在该线的上面，则该中间氧化态是相对不稳定似的，歧化的倾向很大。



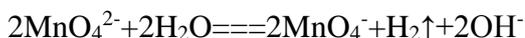
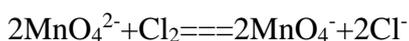
碱性增强则 MnO_4^{2-} 稳定性增高。



碱性降低则有利于其歧化，如通往 CO_2 或加醋酸就可使它歧化。



碱性条件下加氧化剂或电解也可氧化锰酸钾。



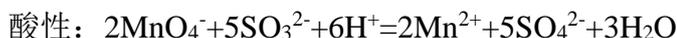
Mn(VII)最重要的化合物是紫色晶体 KMnO_4 ，其水溶液呈紫红色、缓慢分解，光能催化其分解 (P766)，因此其水溶液保存于棕色瓶中。

KMnO_4 是最重要的氧化剂、消毒剂(PP 粉)。

KMnO_4 在不同介质中被还原的产物也不同。通常在酸性条件下的产物是 Mn^{2+} (注：当 KMnO_4 过量时，反应生成的 Mn^{2+} 要和 KMnO_4 反应生成 MnO_2)，在中性条件下的产物是 MnO_2 ，在碱性条件下的产物是 MnO_4^{2-} 。

试写出下列反应的反应方程式：

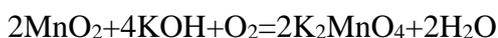
在酸、碱、中性介质中 KMnO_4 与 SO_3^{2-} 的反应。



KMnO_4 的制备

(1) 锰酸钾歧化法

以软锰矿 MnO_2 和苛性钾为原料，在 473~43K 下加热熔融并通入空气，将 +4 价锰氧化成 +6 价的锰酸钾 K_2MnO_4 。



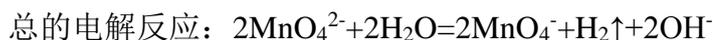
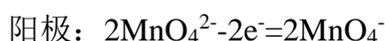
然后再向 K_2MnO_4 的碱性溶液中通入 CO_2 气体或加入 HAc 使 MnO_4^{2-} 歧化，从而制得 KMnO_4 。



但用这个方法制备 KMnO_4 ，产率最高只有 66.7%，还有 1/3 没有转化，锰被还原成 MnO_2

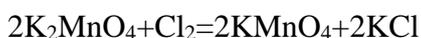
(2) 电解氧化法

制备 KMnO_4 最好的方法就是电解氧化 K_2MnO_4 。以镍板为阳极，铁板为阴极，将含有约 80g cm^{-3} 的 K_2MnO_4 溶液进行电解，可得到 KMnO_4 。这种电解氧化法不但产率高，而且副产品 KOH 可以用于锰矿的氧化焙烧，比较经济。



(3) 氧化剂氧化法

用 Cl_2 气、次氯酸盐等为氧化剂，把 MnO_4^{2-} 氧化成 MnO_4^- 。



(三) 课堂小结

通过本章对第一过渡系元素的学习,大家要掌握过渡元素价电子构型的特点及其与元素通性的关系,掌握第四周期 d 区金属元素氧化态、最高氧化态氧化物及其水合氧化物的酸碱性,氧化还原稳定性,水合离子以及含氧酸根颜色等变化规律,掌握钛、钒、铬、锰副族元素的单质及化合物的性质,了解它们在材料科学及生理学方面的应用,同时掌握锰元素自由能-氧化态图及其应用。

六、思考与练习

1、整理本章所学习的内容

2、习题(超星学习平台:《过渡元素(一)》作业 1(过渡元素基本性质+钛钒铬锰副族))

七、阅读文献

1. 《基础元素化学》第一版 黄佩丽等北师大出版社 P733-743、P747-763

八、教学反思与改进

大部分学生对化学反应方程式死记硬背,以后要带领学生梳理各元素重要化合物反应网络;“锰的自由能-氧化数图”的使用学生掌握的不是很好,带领学生多做练习。作业反馈学生们对同多酸和杂多酸的概念还是不太明确,下次课再作强调。

第二十章 过渡元素 (二)

一、教学目标

1、掌握铁、钴、镍的+2、+3 氧化态稳定性变化规律及这些氧化态化合物在反应性上的差异

2、熟悉铁、钴、镍的重要配合物

3、了解铂及其重要化合物的性质

二、教学重难点

铁、钴、镍的+2、+3 氧化态稳定性变化规律及这些氧化态化合物在反应性上的差异；

铁、钴、镍的重要配合物

三、教学时数

6 学时

四、教学资源与工具

多媒体课件辅以板书

五、教学过程

(一)创设情境，导入新课

今天学习第 VIII 族元素在周期表中的特殊的一族，它包括 3 个直列的 9 种元素，即铁、钴、镍、钌、铑、钯、铱、铂。在这 9 种元素中，虽然也存在一般的垂直相似性（铁、钌、铱），但水平相似性更为突出（铁、钴、镍）。因此，为了便于研究，通常把这九种元素分成两组，把位于第 4 周期的铁、钴、镍三种元素称为铁系元素，其余六种元素则称为铂系元素。由于镧系收缩的缘故，位于第 5 周期的钌、铑、钯与位于第 6 周期的铱、铂非常相似而与第 4 周期的铁、钴、镍差别较大。铂系元素被列为稀有元素，和金、银一起称为贵金属。

(二)学习新课

20.1 铁系元素

20.1.1 概述

1、存在：均以矿物形式存在

赤铁矿 Fe_2O_3

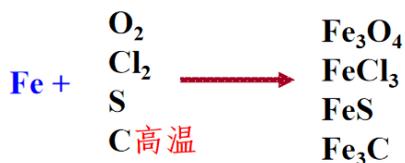
磁铁矿 Fe_3O_4

黄铁矿 FeS_2

辉钴矿 CoAsS

镍黄铁矿 $\text{NiS}\cdot\text{FeS}$

- 常温干燥, Fe、Co、Ni 不易被氧化
- 高温时易被氧化

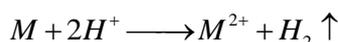


❖ 对水和空气

- Fe 在潮湿空气中会生锈--- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- Co, Ni 常温下对水和空气稳定
- 高温时, Fe, Co, Ni 与水蒸气剧烈反应



❖ 与非氧化性酸(Co 和 Ni 反应慢)



❖ 与 HNO_3

- 与浓 HNO_3

浓、冷 HNO_3 可使 Fe, Co, Ni 钝化

浓 H_2SO_4 可使 Fe 钝化

- 与稀 HNO_3 , Fe、Co、Ni 都反应

❖ 与浓碱溶液

Fe 缓慢反应 $\text{H}_2 \uparrow + \text{Fe}(\text{OH})_2$

Co、Ni 不反应

“熔碱试验”用镍坩埚, 不用铁坩埚、陶瓷(硅酸盐)坩埚、石英(SiO_2)

3、铁系元素的生物作用

钴和镍也都是生物体必需的元素。钴在体内的重要化合物是维生素 B12, 它是人类和几乎所有动植物都必需的营养物。镍对促进体内铁的吸收, 红细胞的增长, 氨基酸的合成均有重要的作用。

缺铁的直接结果是导致贫血, 但一般症状并不很明显, 除非严重性贫血。

近年来, 大量证据还表明铁是益智元素之一。铁缺乏可引起心理活动和智力发育的障碍及行为改变。研究表明, 6-24 月龄的儿童若发生缺铁性贫血, 其学习和记忆能力比同月龄的正常儿童显著下降, 同时还表现为易疲劳、有恐惧感。对年龄较大的儿童或青少年缺铁性贫血者进行认知能力测验, 得到了与上述一致的结果。

缺铁性贫血的另一个特点是在寒冷环境中保持体温能力受损。这种异常产生

的原因可能是与甲状腺激素分泌减少有关。可通过输血使这种异常得到改善。

实验研究表明高水平铁可能有致癌作用或促进肿瘤生长,强有力的证据是血色素沉着症患者肝癌发病率较高。高水平铁还能引起心血管疾病、早衰和大脑异常。

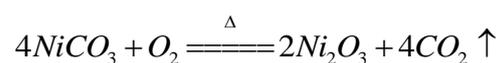
20.1.3 重要化合物

❖ 氧化物和氢氧化物

1、MO 和 M(OH)₂

FeO	CoO	NiO
黑色	灰绿色	暗绿色
Fe(OH) ₂	Co(OH) ₂	Ni(OH) ₂
白色	粉红	绿色

制备: 无氧化性含氧酸盐隔绝空气热分解



MO 性质

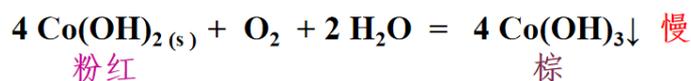
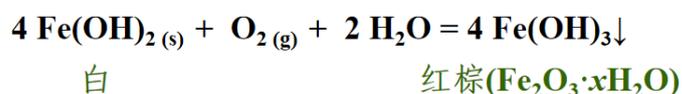
- ①碱性氧化物, 不溶于水, 溶于酸
- ②FeO、CoO、NiO 还原性减弱, 稳定性增强

M(OH)₂ 性质

制备: 在隔绝空气条件下, 向 Fe(II)、Co(II)、Ni(II)盐溶液中加入碱, 均能制得相应的 M(OH)₂ 沉淀。

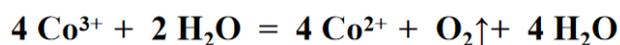
性质:

- ①均弱碱性, 溶于酸, 不溶于碱和水
- ②Fe(OH)₂、Co(OH)₂、Ni(OH)₂ 有还原性



Ni(OH)₂ 只能被更强的氧化剂氧化

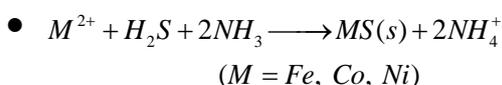
酸介质中, H_2O 被 Co^{3+} 氧化为 O_2



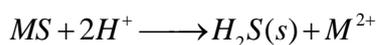
$\therefore Co^{3+}$ 、 Ni^{3+} 不可在水溶液中稳定存在, 但 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 可以

❖ 铁钴镍的硫化物

	FeS	CoS	NiS	Fe_2S_3
K_{sp}^θ	6.3×10^{-18}	$4 \times 10^{-21}(\alpha)$	$3.2 \times 10^{-19}(\alpha)$	1×10^{-88}
	黑色 不溶于水	$2 \times 10^{-25}(\beta)$	$1.0 \times 10^{-24}(\beta)$ $2.0 \times 10^{-26}(\gamma)$	

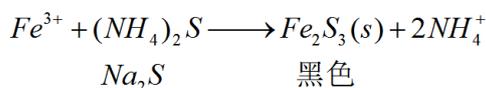


MS(新)稀酸溶解

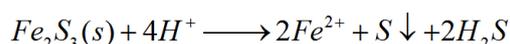


但 CoS , NiS 形成后由于晶型转变而不再溶于酸

• Fe^{3+} 与 S^{2-} 作用的产物, 与溶液酸碱性有关



溶液酸化, 析出单质硫



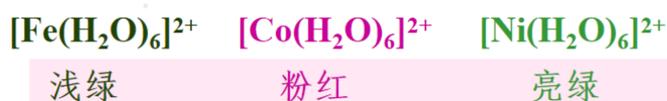
❖ 铁钴镍的盐类

1、M(II)盐

常见的有硫酸盐和盐酸盐

• 无水盐和水离子显颜色

二价水合离子显一定颜色 具有不成对 d 电子



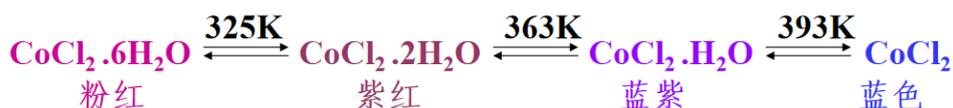
无水盐有不同颜色



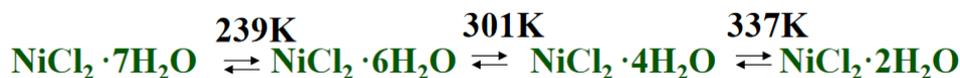
• 盐的溶解性

强酸盐: 硝酸盐, 硫酸盐, 高氯酸盐等均易溶于水, 水中微弱水解, 显酸性;

CoCl₂ 和 NiCl₂



- 干燥剂用的硅胶中常含有 CoCl₂，表示硅胶的吸水情况



水合物为绿色晶体，无水盐为黄褐色

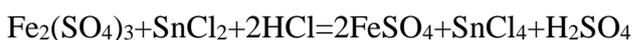
2、M(III)盐：只有铁和钴有+III 的盐

氧化性：Fe³⁺ < Co³⁺ < Ni³⁺

$$\Phi^\theta (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0.77\text{V}$$

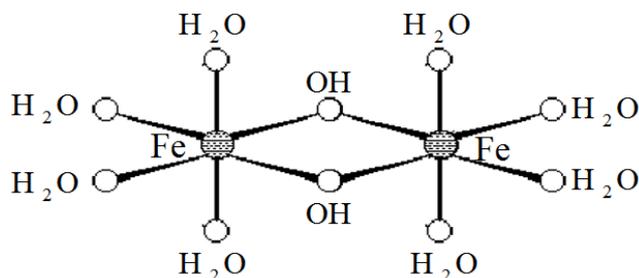
$$\Phi^\theta (\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = + 1.82\text{V}$$

- Fe³⁺具有一定氧化性



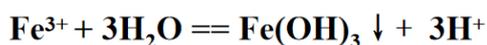
- Fe³⁺盐水解

Fe³⁺易水解，在 pH≈2 时就开始水解，pH≈4-5 时完全水解为 Fe(OH)₃。



酸性较强时，以淡紫色 [Fe(H₂O)₆]³⁺存在

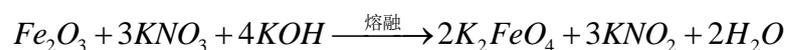
随着碱性增强，水解趋势明显，聚合倾向增大



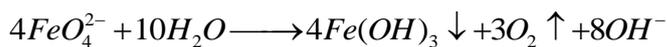
黄棕色 → 棕色 → 红棕色 Fe(OH)₃

- Fe(III)的还原性

Fe(III)在强碱性介质中，被强氧化剂氧化形成高铁酸盐



高铁酸盐溶液稀释分解



氧化性强

三氯化铁

● 制备

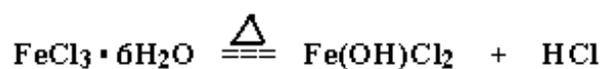
无水 FeCl₃

将铁粉与氯气在高温下直接合成就可以得到棕黑色的无水 FeCl₃：



六水合三氯化铁

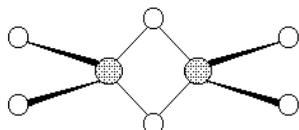
将铁屑溶于盐酸中，再往溶液中通入氯气，经浓缩、冷却，就有黄棕色的六水合三氯化铁（或写成[Fe(H₂O)₆]Cl₃）晶体析出：



● 性质

①明显共价性，m.p.282℃，500℃分解

400℃ 测定 FeCl₃ (l) 为二聚体（似 Al₂Cl₆）



氧化性



❖ 铁钴镍的配合物

Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Ni²⁺与主族相比，形成配合物倾向

① (9-17)e 构型，与配体互相极化→键共价性↗

② (n-1)d 与 ns 轨道能量相近，(n-1) d 电子参与成键

● 氨配合物

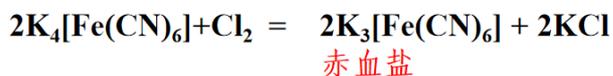
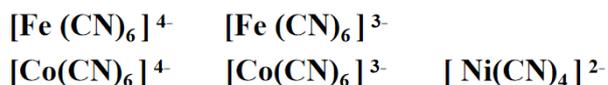
(1) 水溶液中 Fe²⁺、Fe³⁺不形成氨配合物



Fe³⁺(3d⁵)不形成氨配合物，似 Mn²⁺

只有无水状态下，FeCl₃与液氨作用，可以生成[Fe(NH₃)₆]Cl₂配合物，但遇水即

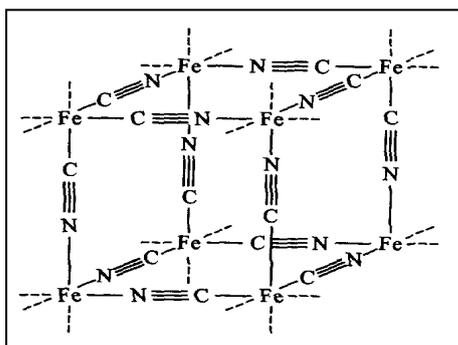
• 氰配合物



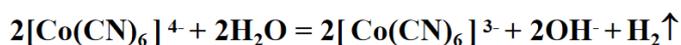
- (1) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 水溶液中相当稳定, 检验不出 Fe^{2+}
 $\text{Fe}^{3+} + \text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 普鲁士蓝 (鉴定 Fe^{3+})
- (2) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
 $\text{Fe}^{2+} + \text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 滕氏蓝 (鉴定 Fe^{2+})

$\text{K}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\text{Fe}^{\text{III}}]$ 结构

研究证明, 滕氏蓝的组成与结构和普鲁士蓝一样。



- (3) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-} \quad [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$
 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ 不稳定, 具有较强还原性:
 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \leftrightarrow [\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-} \quad \varphi = -0.81\text{V}$



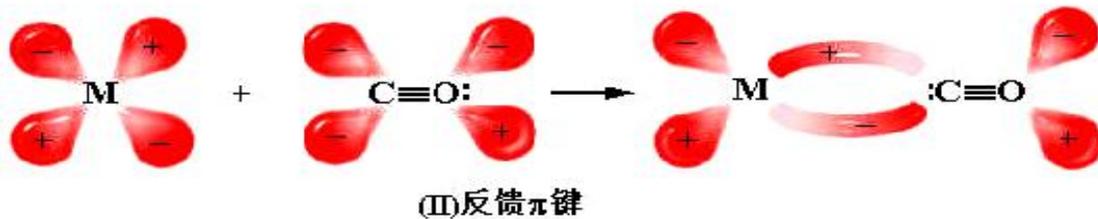
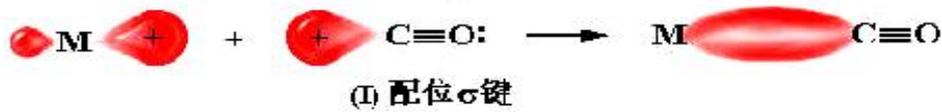
↓ 强还原剂, 不稳定 ↓ 稳定

- (4) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 黄色
 dsp^2 杂化, 抗磁性, π_9^8 离域 π 键, 稳定

• 羰基配合物

CO 与 CN^- 、 N_2 互为等电子体

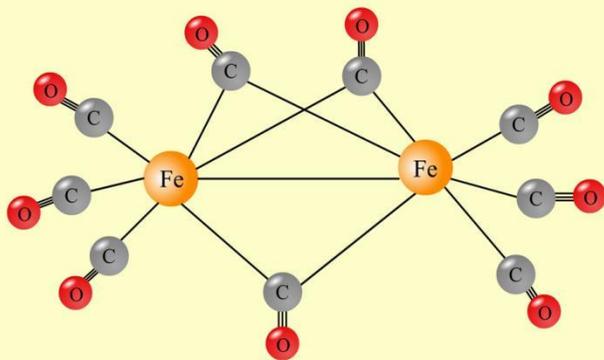
- (1) 中心体低氧化态, 常常为 0 或更低, 剧毒
- (2) 金属价电子和 CO 提供电子加和为 18, 反磁性
- (3) 协同成键



单核: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{HMn}(\text{CO})_5$ 等;

多核: $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}$ 等。

金属原子簇配合物 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$



$\text{Fe}(\text{CO})_5$:

铁在 373—473K 和 $2.03 \times 10^5 \text{Pa}$ 下与一氧化碳 CO 作用, 生成淡黄色的液体五羰基配位化合物: $\text{Fe} + 5\text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CO})_5$

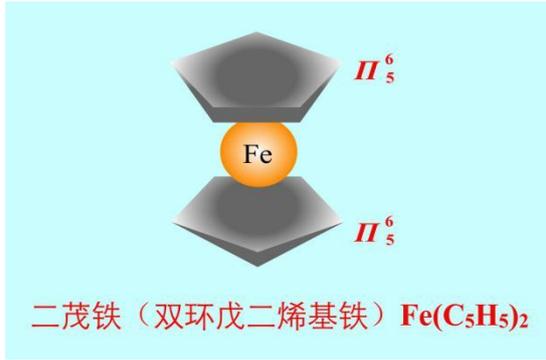
特性: 金属羰基配合物的熔、沸点一般比常见的相应金属化合物低, 容易挥发, 受热易分解为金属和 CO。 $\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightleftharpoons \text{Fe} + 5\text{CO}$

用途: 制备纯度很高的金属。

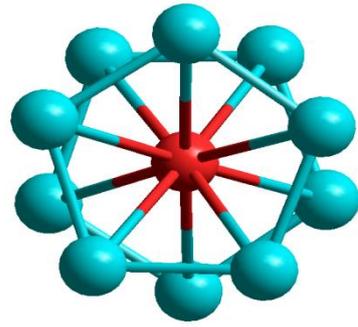
特别注意: 羰基配合物有毒

例如吸入四羰基合镍, 血红素便与 CO 化合, 从而使血液把胶态镍带到全身器官, 这种中毒是很难治疗的。所以制备羰基配合物必须在与外界隔绝的容器中进行。

• 其它配合物

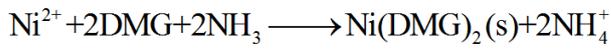


夹心化合物



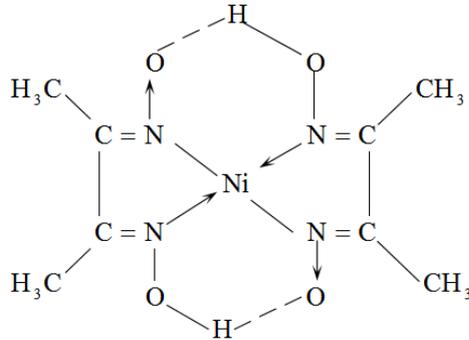
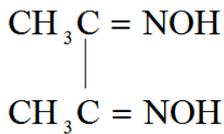
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

Ni 离子的鉴定



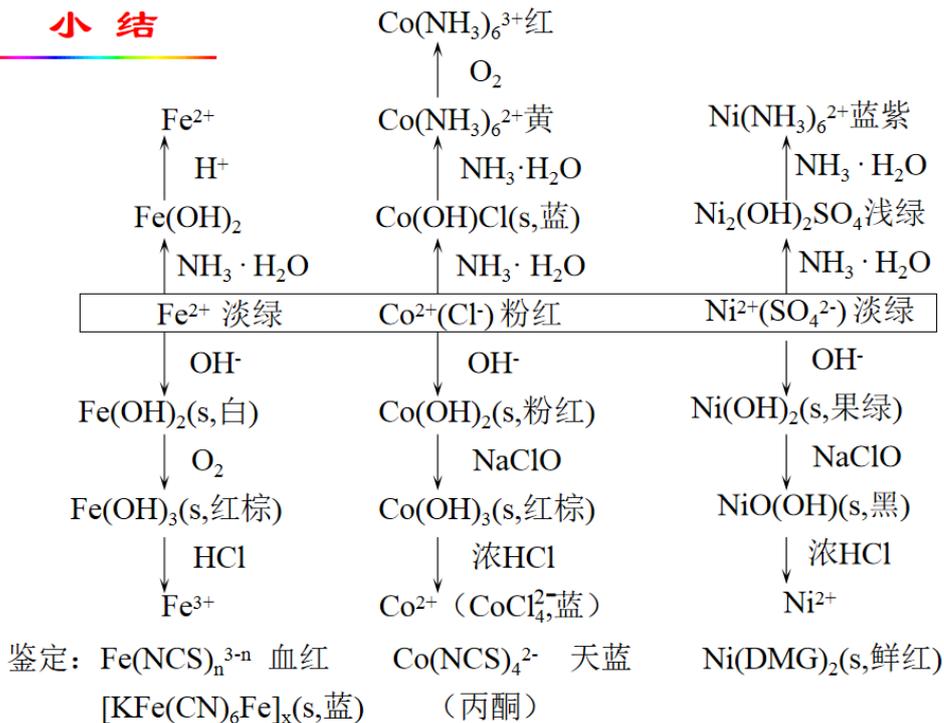
丁二脒

鲜红色



小结：

小结



20.2 铂系元素通性

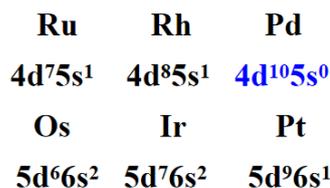
20.2.1 铂系元素的基本性质

	钌	铑	钯	锇	铱	铂
元素符号	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
原子序数	44	45	46	76	77	78
价电子层组态	4d⁷5s¹	4d⁸5s¹	4d¹⁰5s⁰	5d⁶6s²	5d⁷6s²	4d⁹6s¹
主要氧化值	+4,+6,+8	+3,+4	+2,+4	+3,+4	+3,+4,+6	+2,+4
相对原子质量	101.07	102.9	106.4	190.2	192.2	195.1
$r(M)/\text{pm}$	132.5	134.5	137.6	134	135.7	138
$r(M^{2+})/\text{pm}$	—	—	80	—	—	80
$E_{i,1}/(\text{kJ mol}^{-1})$	716	724	809	842	885	868.4
电负性	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
$E(M^{2+}/M)/\text{V}$	0.45	0.6	0.987	0.85	1.0	1.2
密度/ (g cm^{-3})	12.41	12.41	12.02	22.57	22.42	21.45
熔点/K	2583	2239±3	1825	3318±30	2683	2045
沸点/K	4173	4000±100	3413	5300±100	4403	4100±100

(1) 都是稀有金属

(2) 气态原子构型特例多

除锇、铱的 ns 为 2，钌、铑、铂为 1，而钯为 0。



说明铂系元素原子的最外层电子有从 ns 层填入(n-1)d 层的强烈趋势，而且这种趋势在三元素组里随原子序数的增高而增强。

(3) 氧化态变化与铁系元素相似，和副族元素一样。

即每一个三元素组形成高氧化态的倾向都是从左到右逐渐降低。

Ru	Rh	Pd	高 氧 化 态 含 稳 定 性 增 加
+4	+3	+2	
Os	Ir	Pt	
+6, +8	+3, +4	+2, +4	

高氧化态含稳定性降低

(4) 都是难熔的金属。

在每一个三元素组中，金属的熔点、沸点从左到右逐渐降低，其中钨的熔点最高，钪的熔点最低。

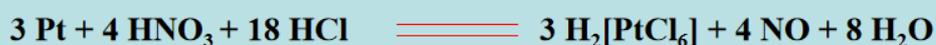
(5) 形成多种类型的配合物。

铂系金属离子是富 d 电子离子，易于形成反馈 π 键。

20.2.2 单质

1、性质

- 铂系金属的颜色除钨为蓝色外，其余都是银白色。
- 大多数铂系金属能吸收气体，钪的吸氢能力是所有金属中最大的。
- 常温下对空气稳定，与硫、氯等非金属元素都不起作用，但在高温下可反应。铂系金属不与氮作用。
- 抗酸能力强：钪和铂都溶于王水，钪还可溶于浓硝酸和热硫酸中，而钨、铑、钨、铱连王水也不能使其溶解。



- 抗碱性差，需要特别提醒的是熔融苛性碱、 Na_2O_2 等对 Pt 有严重腐蚀作用！
为什么 Pt、Au 等金属不溶于氢氟酸和硝酸的混合酸中，而容易溶于盐酸和硝酸的混合酸（王水）中？

答：Pt、Au 这些金属本身化学活泼性很低，

$$\varphi_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}} = 1.2\text{V}$$

$$\varphi_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} = 1.5\text{V}。$$

$$\varphi_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = 0.96\text{V}$$

王水中盐酸的作用：提供反应需要的 H^+ 外、 Cl^- 。



由于 F 与 Pt^{2+} 、 Au^{3+} 不能形成稳定的配离子，HF 和 HNO_3 混合酸无法溶解这些金属。

2、用途

- 铂系金属是良好的无机和金属有机工业用催化剂
- 铂系金属有效的催化性能与金属吸收气体的能力有关
 - 1 个体积铂能溶解 70 个体积氧
 - 1 个体积钯能溶解 700 个体积氢

3、提炼与分离

铂系金属主要从电解铜、镍的阳极泥中精炼得到的。将阳极泥中金、银以及全部六种铂系金属加以分离的综合方案如下。

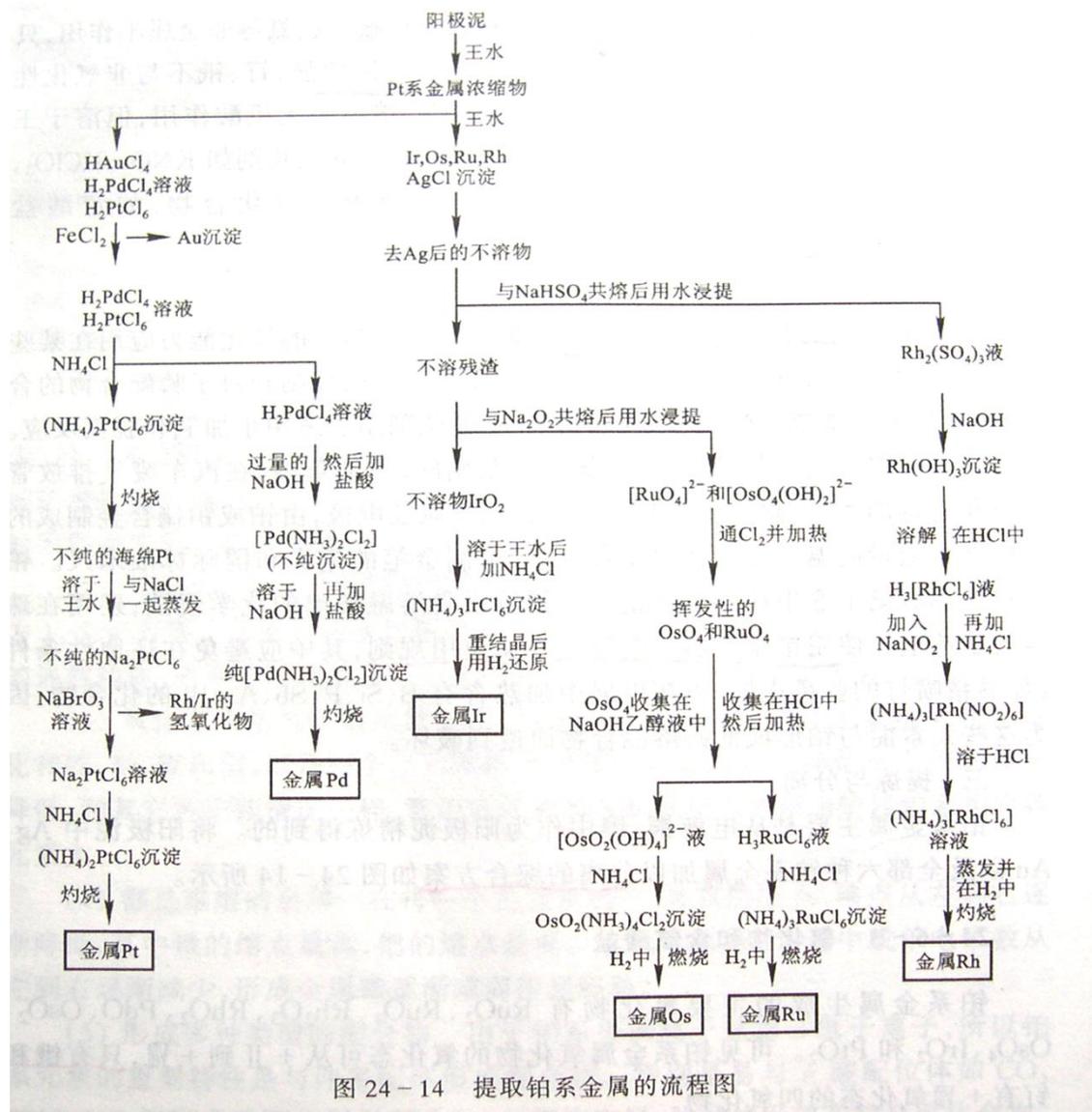


图 24-14 提取铂系金属的流程图

20.2.3 卤化物

铂系金属的卤化物除钯外，其余铂系金属的六氟化物都是已知的，其中有实际应用的是 PtF_6 。

PtF_6 在 342.1K 时沸腾，气态和液态呈暗红色，固态几乎呈黑色具有挥发性。

PtF_6 ：已知最强的氧化剂之一。氧化 O_2 为 $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ 。

第一个稀有气体化合物 PtF_6 ：

$\text{Xe} + \text{PtF}_6 = \text{XePtF}_6$ (橙色)

二氯化钯：由单质在红热条件下直接氯化得到。

$\text{PdCl}_2 + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pd}(\text{黑色}) + \text{CO}_2 + \text{HCl}$

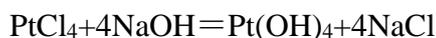
PdCl_2 溶液可用鉴定 CO 气体

20.2.4 配合物

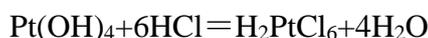
已知铂系元素可形成很多配合物，多数情况下是配位数为 6 的八面体结构。

氯铂酸及其盐

用王水溶解 Pt 时得 H_2PtCl_6 或者 PtCl_4 ，溶于盐酸得 H_2PtCl_6 ：



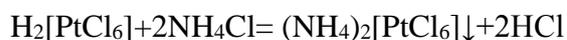
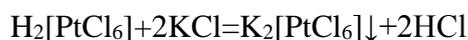
$\text{Pt}(\text{OH})_4$ 是一种两性氢氧化物：



$\text{Pt}(\text{IV})$ 有一定的氧化性

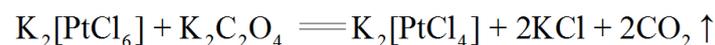


在含有铂系氯配离子的酸溶液里加入 NH_4Cl 或 KCl ，就可得到难溶的铵盐或钾盐。



将铵盐加热，结果只有金属残留下来，这种方法可用于金属的精制。

将氯铂(IV)酸转变为微溶的 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ，然后在铂黑催化下，加入草酸钾作还原剂可制得 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ：



将 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 与 NH_4Ac 溶液作用，生成顺二氯·二氨合铂(II)，通常称为“顺铂”：





顺 — 二氯二氨合铂

棕黄色, $\mu > 0$

S = 0.2523 g/100g H₂O

具抗癌活性(干扰 DNA 复制)



反 — 二氯二氨合铂

淡黄色, $\mu = 0$

S = 0.0366 g/100g H₂O

不具抗癌活性

结构不同, 性质也不同

顺铂具有抗癌活性, 顺铂与 [PtCl₂(en)] 一起已成为最好的抗癌药物。顺铂的抗癌活性是由于它与癌细胞 DNA 分子结合, 破坏了 DNA 的复制, 从而抑制了癌细胞增长过程中所固有的细胞分裂。顺铂作为一种抗癌药物的主要问题是水溶性较小, 毒性较大, 对肾脏有毒害作用。

(三) 课堂小结

通过本章的学习大家要着重掌握铁、钴、镍的+2、+3 氧化态稳定性变化规律及这些氧化态化合物在反应性上的差异, 了解铂及其重要化合物的性质, 同时熟悉铁、钴、镍的重要配合物, 后面第九章配合物部分会系统讲配合物的相关知识。

六、思考与练习

- 1、整理本章所学习的内容
- 2、习题 (超星学习平台: 《过渡元素 (一)》作业 2 (铁、铂系))

七、阅读文献

- 1、《基础元素化学》第一版 黄佩丽等北师大出版社 P805-811

八、教学反思与改进

本章涉及配合物部分的知识学生掌握起来稍有困难, 应结合第九章内容讲解, 带学生多做相关联系; 部分学生对物质的性质的掌握基本仅限于死记硬背, 训练学生学会用晶格能或极化能力来讨论物质的性质。

第二十一章 镧系元素和锕系元素

一、教学目标

- 1、掌握镧系和锕系元素的电子构型与性质的关系；
- 2、掌握镧系收缩的实质及其对镧系化合物性质及其他元素的影响；
- 3、了解镧系元素重要化合物的性质；
- 4、了解镧系和锕系以及与 d 过渡元素在性质上的异同；

二、教学重难点

镧系元素重要化合物的性质；

镧系收缩的实质及其对镧系化合物性质及其他元素的影响。

三、教学时数

2 学时

四、教学资源与工具

多媒体课件辅以板书

五、教学过程

(一)创设情境，导入新课

今天我们学习元素周期表下面另立两个横排的两个系列元素——镧系和锕系。

(二)学习新课

21.1 镧系元素

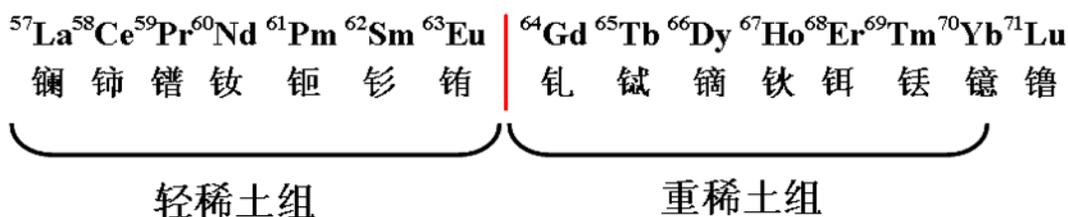
概述

镧系元素(Ln)是周期表中 57 号镧(La)到 71 号镱(Lu)共 15 种元素的统称。

锕系元素(An)是周期表中 89 号锕(Ac)到 103 号铷(Lr)共 15 种元素的统称。

根据 IUPAC 推荐，把 57 至 71 的 15 个元素称为镧系元素，用 Ln 表示，它们再加上 21 号的 Sc 和 39 号的 Y 称为**稀土元素**，用 RE 表示。

铈以前的镧系元素叫做**轻稀土元素**或称**铈组元素**；铈以后的镧系元素加上铈叫做**重稀土元素**或称**铈组元素**。



21.1.1 镧系元素的通性

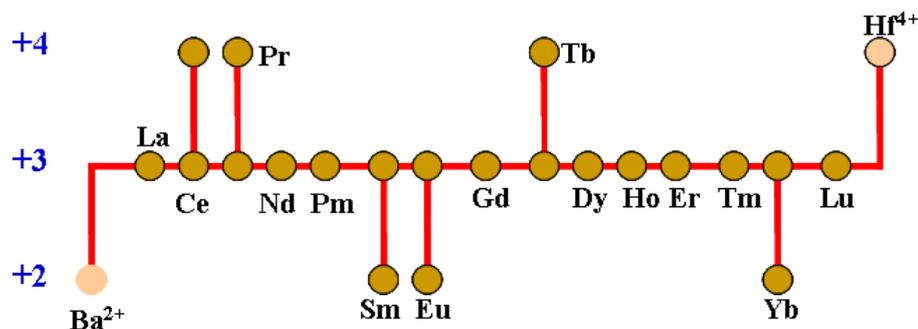
1、镧系元素的电子构型：

元素	Ln电子组态	Ln ³⁺ 电子组态	常见氧化态	原子半径/pm	Ln ³⁺ 半径 /pm	E ⁰ /V
镧 ⁵⁷ La	4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	4f ⁰	<u>3</u>	187.7	106.1	-2.38
铈 ⁵⁸ Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹	<u>3,4</u>	182.4	103.4	-2.34
镨 ⁵⁹ Pr	4f ³ 6s ²	4f ²	<u>3,4</u>	182.8	101.3	-2.35
钕 ⁶⁰ Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ³	<u>3,2</u>	182.1	99.5	-2.32
钷 ⁶¹ Pm	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴	<u>3</u>	181.0	97.9	-2.29
钐 ⁶² Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	<u>3,2</u>	180.2	96.4	-2.30
铕 ⁶³ Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	<u>3,2</u>	204.2	95.0	-1.99
钆 ⁶⁴ Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷	<u>3</u>	180.2	93.8	-2.28
铽 ⁶⁵ Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	<u>3,4</u>	178.2	92.3	-2.31
镝 ⁶⁶ Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	<u>3,2</u>	177.3	90.8	-2.29
钬 ⁶⁷ Ho	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	<u>3</u>	176.6	89.4	-2.33
铒 ⁶⁸ Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	<u>3</u>	175.7	88.1	-2.32
铥 ⁶⁹ Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹²	<u>3,2</u>	174.6	86.9	-2.32
镱 ⁷⁰ Yb	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹³	<u>3,2</u>	194.0	85.8	-2.22
镥 ⁷¹ Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴	<u>3</u>	173.4	84.8	-2.30

2、氧化态特征

+III氧化态是所有镧系元素在固态、水溶液或其他溶剂中的特征。同一周期连续15种元素形成同一种特征氧化态的现象在周期表中是绝无仅有的。非特征氧化态与它们的电子组态稳定性有关。

La³⁺(4f⁰), Gd³⁺(4f⁷)和 Lu³⁺(4f¹⁴)已处于稳定结构, 获得+2 和+4 氧化态是相当困难的; Ce³⁺(4f¹)和 Tb³⁺(4f⁸)失去一个电子即达稳定结构, 因而出现+4 氧化态; Eu³⁺(4f⁶)和 Yb³⁺(4f¹³)接受一个电子即达稳定结构, 因而易出现+2 氧化态。

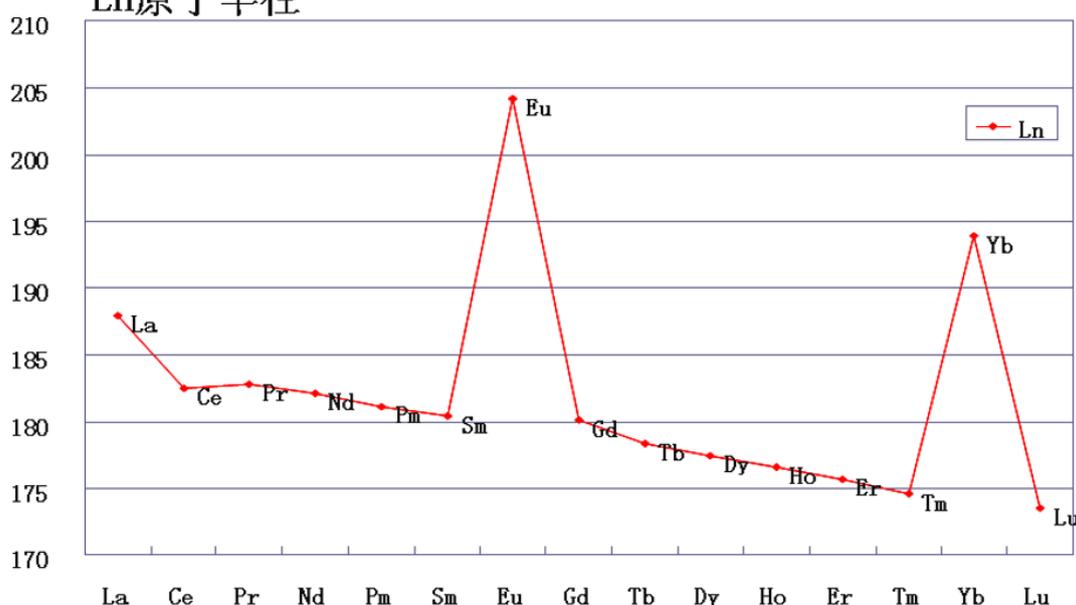


3、什么是镧系收缩？镧系收缩带来哪些结果？

定义：镧系元素的原子半径和离子半径随着原子序数的增加而逐渐减小的现象称为镧系收缩。

产生原因：由于 f 轨道形态太分散，在空间伸展的又比较远，以致 4f 电子对原子核的屏蔽不完全，不能象轨道形状比较集中的内层电子那样能有效地屏蔽电荷，结果随原子序数递增，外层电子受到的有效核电荷慢慢增加，外层壳层依次收缩，4fⁿ 壳层也逐渐收缩，造成了半径逐渐减小而产生了所谓“镧系收缩效应”。所以镧系收缩是整个电子壳层依次收缩的积累而造成的。

Ln原子半径



主族：每增加一个原子序数，半径平均减少 10Pm

副族：每增加一个原子序数，半径平均减少 1Pm

f 区：每增加一个原子序数，半径平均减少 0.1Pm

La(187.9pm)————→ Ln(173.5pm)

$(187.9 - 173.5) / 14 = 1\text{pm}$

平均每个相邻原子之间缩小 $14.4 / 14 = 1\text{pm}$

影响：

①收缩缓慢是指相邻两个元素而言，两两之间的减小幅度不如其他过渡元素两两之间的减小幅度大，使镧系元素内部性质太相似，增加了分离困难；

②也使镧系元素后的第三过渡系的离子半径接近于第二过渡系同族，我们可以预期 Hf^{4+} 的半径要比 Zr^{4+} 约大 20pm，然而镧系收缩总共达 21pm，完全抵消了预期的增长数，结果 Hf^{4+} 的半径(81pm)比 Zr^{4+} 的半径(80pm)略大一点，又如 Nb^{5+} (70pm) 和 Ta^{5+} (73pm)， Mo^{6+} (62pm) 和 W^{6+} (65pm)，使其化学性质相似，在矿物中共生，分离困难；

③使 Y^{3+} 的离子半径处于 Ho^{3+} 和 Er^{3+} 之间，使其化学性质与镧系元素非常相似，在矿物中共生，分离困难，故在稀土元素分离中将其归于重稀土一组。

思考 1：为什么原子半径图中 Eu 和 Yb 出现峰值？

镧系原子 4f 电子受核束缚，只有 5d 和 6s 电子才能成为自由电子，La(g) 有 3 个电子($5d^1 6s^2$)参与形成金属键，而 Eu(g) 和 Yb(g) 只有 2 个电子($6s^2$)参与，自然金属键弱些，显得半径大些。有人也把这叫做“双峰效应”。

思考 2：为什么在镧系中离子半径会出现单向变化呢？为什么在 Gd 处出现一种不连续性呢？

由于镧系元素三价离子的外围电子很有规律，由 La 至 Lu 其离子结构为 f^0 至 f^{14} ，

因此离子半径会出现“单向变化”。

镧系元素三价离子半径的变化中，在 Gd 处出现了微小的可以察觉的不连续性，原因是 Gd^{3+} 离子具有半充满的 $4f^7$ 电子结构，屏蔽能力略有增加，有效核电荷略有减小，所以 Gd^{3+} 离子半径的减小要略微小些，这叫“钆断效应”。



平均每个相邻中元素之间缩小

$$(103.2-86.1) / 14 = 1.2pm \text{ 比原子半径更大一些}$$

因为在原子中 4f 属于第二内层(6s 为最外层)，4f 对 6s 还产生一定的屏蔽作用，而离子中 4f 是最外层，对本身的屏蔽作用要小得多。

4、从镧系元素的电极电势数据可对镧系金属的活泼性得出什么结论？

碱金属 $\varphi^\ominus = -2.9$ 左右 碱土金属 $\varphi^\ominus = -2.3 \sim -2.9$

Al 的 $\varphi^\ominus = -1.96$ Ln 的 $\varphi^\ominus = -2.522$ 左右

(1) 由镧系元素标准电极电势可知，镧系元素金属的活泼性仅次于碱金属和碱土金属。

(2) φ^\ominus 相近，活泼性相似。

(3) 随原子序数递增还原能力略有下降，但变化不大。

(4) Ce^{4+} 是强氧化剂，可缓慢氧化水($\varphi^\ominus=1.6$)

Pr^{4+} 是极强氧化剂，水中不存在。

Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 都是强还原剂。

5、离子颜色

镧系金属的水合离子为何有颜色？其水合离子的颜色为什么呈现出规律性？

● 周期性十分明显

Ln^{3+} 离子在晶体或水溶液中的颜色

原子序数	离子	4f电子数	颜色	颜色	4f电子数	离子	原子序数
57	La^{3+}	0	无	无	14	Lu^{3+}	71
58	Ce^{3+}	1	无	无	13	Yb^{3+}	70
59	Pr^{3+}	2	黄绿	淡绿	12	Tm^{3+}	69
60	Nd^{3+}	3	红紫	淡红	11	Er^{3+}	68
61	Pm^{3+}	4	粉红	淡黄	10	Ho^{3+}	67
62	Sm^{3+}	5	淡黄	浅黄绿	9	Dy^{3+}	66
63	Eu^{3+}	6	浅粉红	浅粉红	8	Tb^{3+}	65
64	Gd^{3+}	7	无	无	7	Gd^{3+}	64

● 与 f-f 跃迁有关

可以简单地认为离子的颜色与 4f 亚层中的电子跃迁有关，发生这种 f-f 跃迁需要

吸收一定的波长。

$\text{La}^{3+}(4f^0)$ 和 $\text{Lu}^{3+}(4f^{14})$ 离子为无色，因为不可能发生 f-f 跃迁；

另一稳定组态的离子 $\text{Gd}^{3+}(4f^7)$ 和接近稳定组态的离子 $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$, $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$, $\text{Tb}^{3+}(4f^7)$ 和 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 的吸收峰在紫外区或红外区，因而显示无色或浅色。

21.1.2 镧系金属

镧系金属是典型的金属元素，为银白色，较软，有延展性燃点低，用于制造民用打火石和军用发火合金。

- 镧系金属化学性质相当活泼
 - 电极电势为-2.25~-2.52V，活泼性仅次于碱金属和碱土金属。因此，镧系金属应保存在煤油里。
 - 能与大多数非金属发生反应。
 - 室温下与卤素生成卤化物 LnX_3 ；
 - 在 1273K，与氮气反应生成 LnN 。
 - 与沸腾的硫反应生成 Ln_2S_3 ；
 - 与氢气反应生成 LnH_2 、 LnH_3 等非整比化合物；
 - 在高温下生成 LnC_2 、 Ln_2O_3 、 LnB_4 、 LnB_6 等；
 - 与水反应生成不溶于水的氢氧化物或水合氧化物并放出氢气
- 镧系金属及其合金具有吸收大量气体的能力，用于电子工业中的吸气材料。

21.1.3 镧系元素化合物

1、(+III)化合物

❖ 氧化物 Ln_2O_3

制备：① 金属直接氧化(Ce, Pr, Tb 除外)

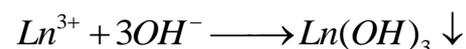
② 氢氧化物、草酸盐、硝酸盐加热分解

性质：① 从空气中吸收二氧化碳形成碳酸盐

② Ln_2O_3 与水剧烈化合，生成氢氧化物

③ Ln_2O_3 易溶于酸

❖ 氢氧化物



① 水中的溶解度很小，

② 氢氧化物显碱性（碱性与碱土金属氢氧化物相近，溶于酸而形成盐）



❖ 盐类

● 卤化物

① 氟化物 LnF_3 不溶于水，即使在 $3\text{mol L}^{-1}\text{HNO}_3$ 的 Ln^{3+} 盐溶液中加入氢氟酸或 F^- 离子，也可得到氟化物的沉淀。（鉴别和分离镧系离子的特性方法）

② 氯化物易溶于水。

水溶液中： La—Nd 常结晶出七水合氯化物， Nd—Lu (Y) 结晶出六水合氯化物氯化物 LnCl_3 ， LnBr_3 ， LnI_3 为离子型化合物。

● 硫酸盐

① 易溶于水，溶液中结晶出八水合物 $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，硫酸铈还可形成九水合物，无水硫酸盐可从水合物直接加热脱水制得。

② 硫酸盐的溶解度随着温度升高而降低能生成复盐，如 $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 复盐在水中的溶解度不同，-----以此把镧系元素分离为铈组和钇组

● 草酸盐

$\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 是最重要的镧系盐类之一

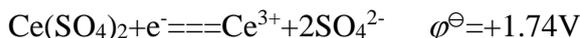
① 酸性溶液中难溶

镧系离子能以草酸盐形式析出-----与其它金属离子分离

重量法测定样品中镧系元素-----先转化为草酸盐与其它金属离子分离，经过灼烧而得氧化物

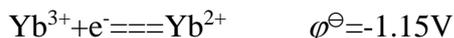
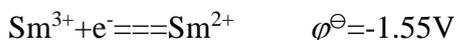
2、氧化态为+IV 和的+II 化合物

$\text{Ce}(4f^1 5d^1 6s^2)$ ， $\text{Pr}(4f^3 6s^2)$ ， $\text{Tb}(4f^9 6s^2)$ ， $\text{Dy}(4f^{10} 6s^2)$ 能形成+IV 氧化态即 $\text{Ce}(4f^0)$ ， $\text{Pr}(4f^1)$ ， $\text{Tb}(4f^7)$ ， $\text{Dy}(4f^8)$ 。



即+IV 氧化态的盐具有强氧化性。可氧化 H_2O_2 、 HCl 、 Mn^{2+} 等。

$\text{Sm}(4f^6 6s^2)$ ， $\text{Eu}(4f^7 6s^2)$ ， $\text{Tm}(4f^{13} 6s^2)$ ， $\text{Yb}(4f^{14} 6s^2)$ 能形成+II 氧化态即 $\text{Sm}(4f^6)$ ， $\text{Eu}(4f^7)$ ， $\text{Tm}(4f^{13})$ ， $\text{Yb}(4f^{14})$ 。



即+II 氧化态的盐具有强还原性。

21.1.4 稀土元素的分布、矿源及分组

1、存在

我国的稀土储量居世界首位。

2、稀土元素的分组

(1) 从原子的电子层构型以及它们的原子量的大小把稀土元素分成两组：即铈以前的镧系元素叫做轻稀土元素或称铈组元素；把铈以后的镧系元素加上钇叫做重稀土元素或称钇组元素。

(2) 按照稀土元素硫酸盐溶液与 Na_2SO_4 等生成的稀土元素硫酸复盐在水溶液中的溶解度可把稀土元素分为三组：即镧到钐的硫酸复盐难溶，称为铈组；铈到镨的硫酸复盐微溶，称为钷组；钷及钆到镱的硫酸复盐易溶，称为钇组。也有人把钷组称为中稀土元素。

3、稀土元素及其化合物的应用

(1) 磁性材料

- 永磁材料：永磁体最基本的作用在某一特定空间产生一恒定磁场，维持此磁场并不需要任何外部源。图中的磁体能吸起自重的 800 倍。
- 磁光材料：指在紫外到红外波段有磁光效应的光信息功能。如磁光光盘等。
- 超磁致伸缩材料：指稀土—铁汞化合物，具有比铁、镍等大得多的场伸缩值。做声纳系统、驱动器等。

(2) 发光、激光材料：固 f-f、f-d 跃迁而使发出的光能量差大、波长短而成为发光宝库。

(3) 玻璃陶瓷材料：光学玻璃、光纤

(4) 贮氢、发热、超导材料

超导材料的两大特性：临界温度 T_c 以下电阻为零，具有非斥磁场效应。人们渴望制备超导电缆，因为它可减少或避免能量损失，如可使粒子加速器再极高能量下操作。

(5) 在冶金工业中的应用：铸铁、钢、有色金属，可改变结构性能。

(6) 催化中的应用：石油裂化、汽车尾气净化、合成橡胶以及石油化工等

(7) 农业中的应用

(8) 医药中的应用

(9) 织物纤维染色、皮革鞣制和染色、镀铬技术、塑料助剂

21.2 锕系元素

☆ 锕系元素都有很强烈的放射性，元素及其化合物均不易得到，有关化学性质的研究是在微克量级甚至数百个原子的量级上进行的！**所有的操作都必须采取防护措施！**

21.2.1 锕系元素的通性

1、电子构型

锕系元素由于具有放射性、原子核的不稳定性，致使经历较长时间才确定基态价电子结构，目前公认的最可能的电子结构列于下表

表 25-9 锕系元素价电子构型

原子序数	符号	元素	价电子构型	原子序数	符号	元素	价电子构型
89	Ac	锕	$6d^1 7s^2$	97	Bk	锫	$5f^9 7s^2$
90	Th	钍	$6d^2 7s^2$	98	Cf	锎	$5f^{10} 7s^2$
91	Pa	镤	$5f^2 6d^1 7s^2$	99	Es	锿	$(5f^{11} 7s^2)$
92	U	铀	$5f^3 6d^1 7s^2$	100	Fm	镆	$(5f^{12} 7s^2)$
93	Np	镎	$5f^4 6d^1 7s^2$	101	Md	镅	$(5f^{12} 7s^2)$
94	Pu	钷	$5f^6 7s^2$	102	No	锘	$(5f^{14} 7s^2)$
95	Am	镅	$5f^7 7s^2$	103	Lr	铹	$(5f^{14} 6d^1 7s^2)$
96	Cm	锔	$5f^7 6d^1 7s^2$				

● 锕系元素的价电子构型与镧系元素相似。这是由于锕系元素的电子填充在 5f 电子层上，具有 $5f^{0-14}6d^{0-2}7s^2$ 的构型特征。它们的主要区别是 5f 轨道的能量以及在空间的伸展范围都比 4f 轨道大，因而使得 5f 与 6d 轨道能量更接近，但 4f 与 5d 轨道能量相差较大。这就造成了有利于 f 电子从 5f 向 6d 轨道的跃迁，有利于 f 电子参与成键。从而使得锕系元素中，从 Th 到 Np 具有强烈保持 d 电子的倾向，而 Np 以后的元素的价电子层结构与镧系元素十分相似。

● 锕系元素的价电子层结构与镧系元素相似，出现两种构型，即 $[Rn]5f^n 7s^2$ 和 $[Rn]5f^{n-1}6d^1 7s^2$ （锕和钍无 5f 电子）。这两种电子构型之间的竞争，决定于二者的能量。对镧系来说，Ce 和 Gd 的 $4f^{n-1}5d^1 6s^2$ 的能量低于相应的 $4f^n 6s^2$ ，所以 Ce，Gd 的基态原子的电子构型为 $[Xe]4f^n 6s^2$ ，Tb 的 $4f^9 6s^2$ 的 $4f^8 5d^1 6s^2$ 相近，因此其基态原子的电子构型可取 $[Xe]4f^9 6s^2$ 或 $[Xe]4f^8 5d^1 6s^2$ 。Lu 的基态原子的电子构型为 $[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$ ，其余原子的电子构型为 $[Xe]4f^n 6s^2$ 。

● 对锕系元素，前半元素中，Pu 和 Am 的 $5f^{n-1}6d^1 7s^2$ 的能量高于 $5f^n 7s^2$ ，故它们的电子构型取 $5f^n 7s^2$ 。Cm 的情况与镧系的 Gd 相似。其余的均为 $5f^{n-1}6d^1 7s^2$ 。锕系元素中的后半与镧系元素非常相似，其余电子构型 $[Rn]5f^n 6s^2$ 。

2、氧化态的多样性

同作为 f 区的元素，锕系与镧系有许多相似之处：

镧系元素无论是水溶液或固体化合物中 +III 是正常氧化态；而锕系中前面一部分元素(Th—Am)存在多种氧化态，Am 以后的元素在水溶液中氧化态是 +III。虽然锕系元素的前一半容易显示高氧化态，但 +3 价离子的稳定性随着原子序数的增加而增加，而 +3 价是镧系元素的特征氧化态；

(1) 最稳定的氧化态 Ac(III)→U(VI)→Am(III)→Lr(III)

(2) 都存在 III 氧化态。

锕系元素的某些基本性质

名称	元素符号	质量数	半衰期	An ³⁺ 离子半径/pm	氧化态
锕	Ac	227	21.8a	111	(3)
钍	Th	232	1.41 × 10 ¹⁰ a	108	(4)
镤	Pa	231	3.28 × 10 ⁴ a	105	(5), 4
铀	U	238	4.47 × 10 ⁹ a	103	(6), 3, 4, 5
镎	Np	237	2.41 × 10 ⁶ a	100	(5), 3, 4, 6, 7
钚	Pu	244	8.1 × 10 ⁷ a	99	(4), 3, 5, 6
镅	Am	243	7.38 × 10 ³ a	98.5	(3), 4, 5, 6
锔	Cm	247	1.6 × 10 ⁷ a	98	(3), 4
锿	Bk	247	1.38 × 10 ³ a	97.7	(3), 4
镭	Cf	249	350a		(3), 4
锿	Es	254	277d		(3), 4
镆	Fm	257	100d		(3), 4
镎	Md	258	55d		(3), 3
锘	No	259	1h		(3), 3
铹	Lr	260	3min		3

思考：为什么锕系元素的氧化态与镧系元素不同，显示了多样性？

- ① 5f 轨道比 4f 具有更大的空间伸展，能量稍高，电子较易激发而参与成键，电离能较低(类 4d 与 3d)，这样前面的几个元素可显高氧化态；
- ② 随着 f 电子的填充，f 电子能量↓，因 f 电子的屏蔽作用较小，有效核电荷增加，从铀最稳定的氧化态(VI)降低到镅(III)，d 电子数过半，以后(III)就是最稳定的氧化态。

3、离子半径

与镧系收缩相似，随着原子序数的递增，锕系元素的离子半径递减；但锕系收缩一般比镧系收缩得大一些，而前面的几种元素 Ac、Th、Pa 和 U 尤为显著。

与镧系元素的吸收光谱相似，表现出 *f-f* 吸收的特征

锕系元素不同类型的离子在水溶液中的颜色。除少数离子(Ac³⁺, Cm³⁺, Th⁴⁺, Pa⁴⁺和 PaO⁺)为无色外，其余离子都是显色的。镧系和锕系水合离子颜色的变化规律类似，Ce³⁺(4f¹)和 Pa⁴⁺(5f¹)，Gd³⁺(4f⁷)和 Cm³⁺(5f⁷)，La³⁺(4f⁰)和 Ac³⁺(5f⁰)都是无色的。Nd³⁺(4f³)和 U³⁺(f³)显浅红色。

21.2.2 锕系金属

1、存在与分布

锕系元素中只有钍和铀在自然界中存在矿物中，在地壳中钍的丰度为 0.0013%，与硼的丰度相当，分布广泛但蕴藏量很少，唯一有商业用途的是独居石。自然界中存在最重要的铀矿是沥青铀矿。

2、锕系金属的制备与用途

锕系元素放射性强，半衰期很短，一般不易制得金属单质。目前制得的只有 Ac, Th, Pa, U, Np, Am, Cm, Bk, Cf 10 种，其余金属均未制得。

3、锕系金属的性质

锕系金属的外观很像银，具有银白色光泽，都是有放射性的金属，在暗处遇到荧光物质能发光。

与镧系金属相比熔点稍高，密度稍大，而且金属结构的变体多。

锕系元素也是活泼金属，它们在空气中迅速变暗，生成一种氧化膜，其中钍的氧化膜有保护性，其它的较差。可与大多数非金属反应，特别是在加热时易进行。与酸反应；与碱不作用；与沸水或蒸气反应，在金属表面生成氧化物，还放出氢气。由于锕系金属容易与氢气反应生成氢化物，所以金属与水能迅速反应。

21.2.3 钍和铀及其化合物

钍的特征氧化态是+IV，在水溶液中 Th^{4+} 溶液为无色，能稳定存在，能形成各种无水的和水合的盐。

1、氧化钍和水合二氧化钍：

ThO_2 是所有氧化物中熔点最高的(3660K)。为白色粉末，和硼砂共熔可得晶体状态的 ThO_2 。强灼热过的晶形的 ThO_2 几乎不溶于酸，但在 800K 灼热草酸钍所得 ThO_2 很松，在稀盐酸中似能溶解，实际上是形成溶胶。

在钍盐溶液中加入碱或氨，生成二氧化钍水合物，为白色凝胶状沉淀，它在空气中强烈吸收 CO_2 。易溶于酸，不溶于碱，但溶于碱金属的碳酸盐形成配合物。

2、硝酸钍：

是制备其它钍盐的原料。最重要的硝酸盐为 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，它易溶于水，醇，酮和酯中。在钍盐溶液中加入不同试剂，可析出不同沉淀，最重要的沉淀有氢氧化物，过氧化物，氟化物，碘酸盐，草酸盐和磷酸盐。后四种盐即使在 6mol L^{-1} 强酸性溶液中也不溶，因此可用于分离钍和其它有相同性质的三价和四价阳离子。 Th^{4+} 在 pH 大于 3 时发生强烈水解，形成的产物是配离子，随溶液的 pH、浓度和阴离子的性质不同，形成配离子的组成不同。在高氯酸溶液中，主要离子为 $[\text{Th}(\text{OH})]^{3+}$ ， $[\text{Th}(\text{OH})_2]^{2+}$ ， $[\text{Th}_2(\text{OH})_2]^{6+}$ ， $[\text{Th}_4(\text{OH})_8]^{8+}$ ，最后产物为六聚物 $[\text{Th}_6(\text{OH})_{15}]^{9+}$

3、铀及其化合物

铀是一种活泼金属，与很多元素可以直接化合。铀易溶于盐酸和硝酸，但在硫酸，磷酸和氢氟酸中溶解较慢。它不与碱作用。主要化合物有铀的氧化物，硝酸铀酰，六氟化铀等。

氧化物：主要氧化物有：

UO₂(暗棕色), U₃O₈(暗绿), UO₃(橙黄色)。

硝酸铀酰

由溶液中析出的是六水合硝酸铀酰的晶体 UO₂(NO₃)₂·6H₂O, 带有黄绿色荧光, 在潮湿空气中变潮。易溶于水, 醇和醚, UO₂²⁺离子在溶液中水解。在硝酸铀溶液中加入碱可析出黄色的重铀酸钠。将次盐加热脱水的无水盐叫“铀黄”, 用在玻璃或陶瓷釉中作为黄色颜料。

六氟化铀

UF₆可以从低价氟化物氟化而制得。它是无色晶体, 熔点 337K, 在干燥空气中稳定, 但遇水蒸气即水解: $UF_6 + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2F_2 + 4HF$

六氟化铀具有挥发性, 利用 ²³⁸UF₆ 和 ²³⁵UF₆ 蒸气扩散速度的差别, 使 ²³⁸U 和 ²³⁵U 分离, 而得到纯铀 ²³⁵核燃料

(三)课堂小结

通过本章的学习, 大家要对镧系锕系元素有了一定的认识, 一方面要了解镧系元素重要化合物的性质, 镧系和锕系以及与 d 过渡元素在性质上的异同, 着重掌握镧系和锕系元素的电子构型与性质的关系, 以及镧系收缩的实质和其对镧系化合物性质及其他元素的影响。

六、思考与练习

- 1、整理本章所学习的内容
- 2、习题 (超星学习平台: 《铁、铂系元素 (续) 配合物和镧系锕系元素》作业)

七、阅读文献

- 1、《基础元素化学》第一版 黄佩丽等北师大出版社 P814-837

八、教学反思与改进

本章中镧系元素部分的内容是讲授重点 (镧系元素的电子构型与性质的关系, 镧系收缩, 镧系元素重要的单质和化合物的性质), 锕系部分略讲。