

第10章

元素化学引论

学习内容

- ▣ 非金属单质的结构特点，金属和非金属单质的主要化学性质
- ▣ 无机含氧酸的结构特点和酸性强弱的规律
- ▣ 无机含氧酸盐的溶解性、热稳定性、氧化还原性、水解性的规律

单质的结构和性质

非金属单质的结构和性质

非金属元素位于周期表中p区，价电子层构型为 ns^2np^{1-6} 。非金属元素大多具有较强的获得电子或吸引电子的倾向，它们有较大的第一电离能、电子亲合能和电负性。

✦小分子物质 图10.1

如稀有气体、卤素、 O_2 、 N_2 和 H_2 等，常温下都是气体，其固体为分子晶体，熔点、沸点都很低。

✦多原子分子物质

如 S_8 、 Se_8 、 P_4 及 As_4 等。常温下都是固体，分子晶体，熔点、沸点较低

✦大分子物质

如金刚石、单晶硅和硼等，基本属于原子晶体。硬度高，熔点高。还有一类层状结构的过渡型晶体黑磷、灰砷和石墨等。

主族元素单质

VA

VIA

VIIA

0

H₂

He

典型金属晶体→原子晶体、层状或链状晶体→分子晶体

分子晶体

C

金刚石 原子晶体

Li
金属晶体

Be
金属晶体

熔点、沸点：低→高→低

O₂
分子晶体

F₂
分子

Ne
分子晶体

分子晶体或原子晶体→金属晶体

密度、硬度：小→大→小

Na
金属晶体

Mg
金属晶体

Al
金属晶体

Si
原子晶体

P
白磷 分子晶体

S
单斜硫 分子晶体

Ar
分子晶体

导电性：导体→半导体、非导体

K
金属晶体

Ca
金属晶体

Ga
金属晶体

Ge
原子晶体

As
黑砷 分子晶体
灰砷 层状结构晶体

Se
红硒 分子晶体
灰硒 链状结构晶体

Kr
分子晶体

Rb
金属晶体

Sr
金属晶体

In
金属晶体

Sn
灰锡原子晶体
白锡 金属结构晶体

Sb
黑锑砷 分子晶体
灰锑 层状结构晶体

Te
灰锑链状结构晶体

Xe
分子晶体

Cs
金属晶体

Ba
金属晶体

Tl
金属晶体

Pb
金属晶体

Bi
C层状结构晶体
(近于金属晶体)

Po
金属晶体

Rn
分子晶体

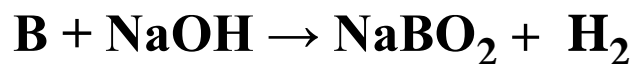
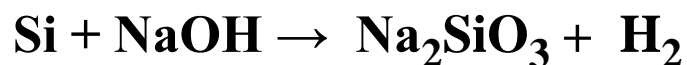
非金属单质的化学性质

★活泼的非金属元素(F,Cl,Br,P,S , 而 N,B,C,Si在常温下不活泼)易与金属元素形成卤化物、氧化物、硫化物、氢化物或含氧酸盐。非金属元素相互之间也可以形成化合物。

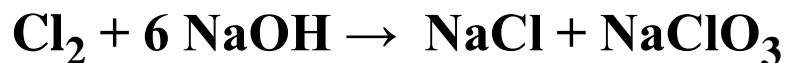
★大多数非金属单质不与水反应。卤素中只有F₂与水剧烈反应，Cl₂与水的作用很微弱。碳和硼在赤热的条件下才与水蒸气反应。

★非金属一般不与非氧化性酸反应，碘、硫、磷、碳和硼等可被浓硝酸或浓硫酸氧化。

★非金属单质Si、B与强碱反应放出氢气



S、Cl₂、P与强碱发生歧化反应



金属的分类

金属

87

准金属

5

非金属

17

金属

黑色金属

Fe、Cr、Mn及它们的合金(**Fe、C**合金即钢铁)

轻有色金属($<4.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$): **K、Na、Mg、Ca、Sr、Ba、Al**等。化学性质活泼。

重有色金属($>4.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$): **Cu、Zn、Cd、Hg、Sn、Pb、Bi、Co、Ni**等。

贵金属($10.4\sim22.4\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$): **Au、Ag、Pt、Ir、Os、Ru、Rh、Pd**等。熔点高,化学性质稳定。

稀有金属: **Li、Rb、Cs、Be、Ti、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Re、Ga、In、Tl、Ge**
希土和超铀元素等。

准金属: **B、Si、Se、Te、As**等。性脆,热和电的不良导体,电负性较大($1.8\sim2.1$)

有色金属

金属单质的结构和性质

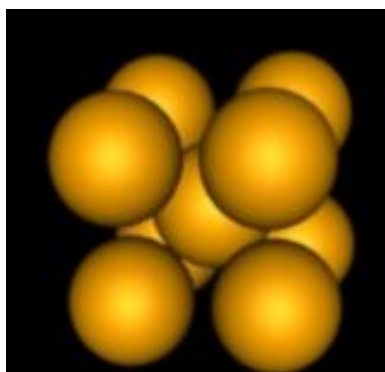
金属晶体的密堆积结构

金属晶体中粒子的排列方式常见的有三种：

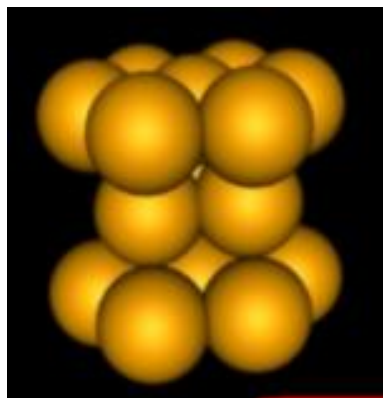
体心立方堆积—— IA, VB, VIB 原子空间利用率68%

六方密堆积—— IIIB, IVB 74%

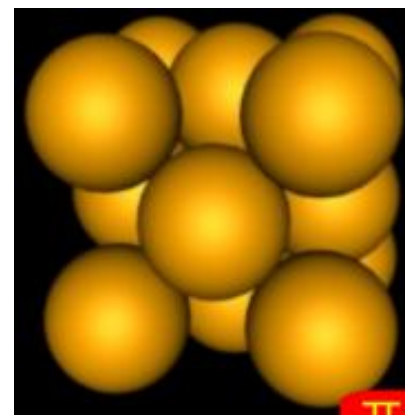
面心立方密堆积—— IB, Ni, Pd, Pt 74%



IA, VB, VIB



IIIB, IVB



IB, Ni, Pd, Pt

理化性质

★**物性：**金属一般有金属光泽；大多数金属有良好的导热和导电性能。金属有延展性，易抽成细丝或压成薄片。

密度、硬度、熔点差别很大。

延性最好铂，展性最好金，导电性最好银。密度锂、钠、钾 <1 ，锇 22.57 g cm^{-3} ；钠、钾小刀可以切割，硬度最大铬9(金刚石的硬度为10)。常温下汞液态，铯、镓手心上可熔化，熔点最高钨3683 K。

★**化性：**

1.金属可与非金属、水和酸反应，但不同金属，反应差别很大。

2.两性金属锌、铝可与碱反应：



此外铍、镓、铟、锡等金属也能与强碱反应

3.金属还可以与一些配位剂形成配合物，使金属溶解在某些试剂中。

无机酸的结构和强度

p区元素的氢化物结构、性质

CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	
SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	
GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr	
SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Te	HI	

氢键

水溶液酸性增强
还原性增强
稳定性减弱

$\chi \uparrow$, 稳定性增强(ΔG_f^0 或 ΔH_f^0 越负越稳定)

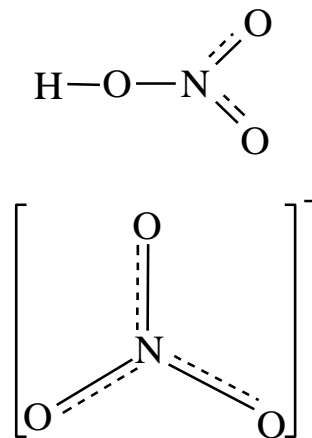
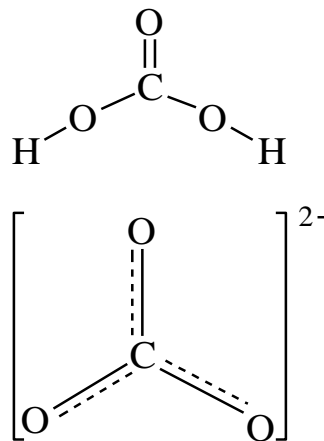
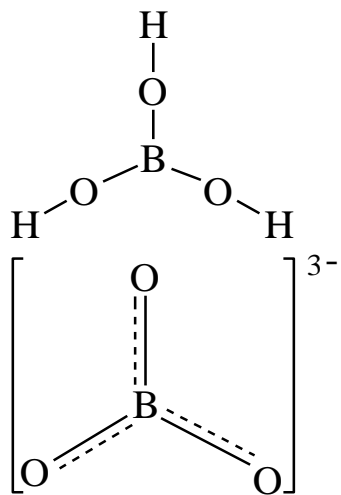
$\chi \uparrow$, 还原性减弱(除 HF 外)

$pK_a \downarrow$, 水溶液酸性增强(非氢元素电子密度 \downarrow)

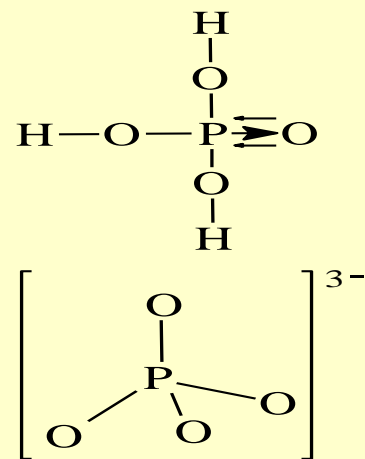
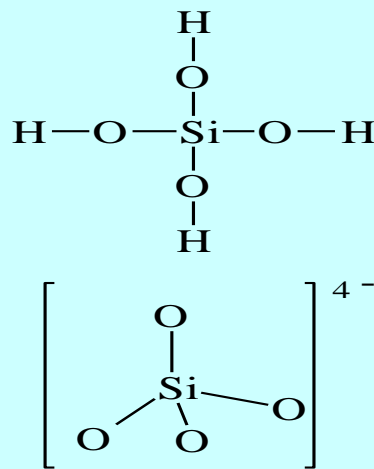
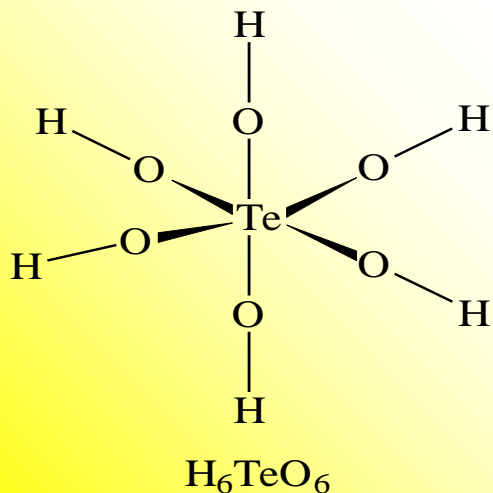
无机含氧酸的结构和酸性

结构

★第2周期p区元素
含氧酸根构型为
平面三角形或角形



★第3、4周期 四面体



★第5周期
可能形成四面体或八面体结构

含氧酸酸性变化规律

1. 族价氧化态含氧酸的酸性：

同族从上到下酸性减弱：2周期 > > 3、4周期 > > 5周期
同周期从左到右酸性增强。

2. 同一元素不同氧化态含氧酸的酸性：

一般高氧化态 > 低氧化态

注意例外，例：亚 H_3PO_3 和次 H_3PO_2 > 正 H_3PO_4

3. 同一元素同一氧化态含水量不同的含氧酸：

含水量少的酸性 > 含水量多的

即聚合程度越大酸性越强 —— 焦 > 正

含氧酸相对强弱及解释

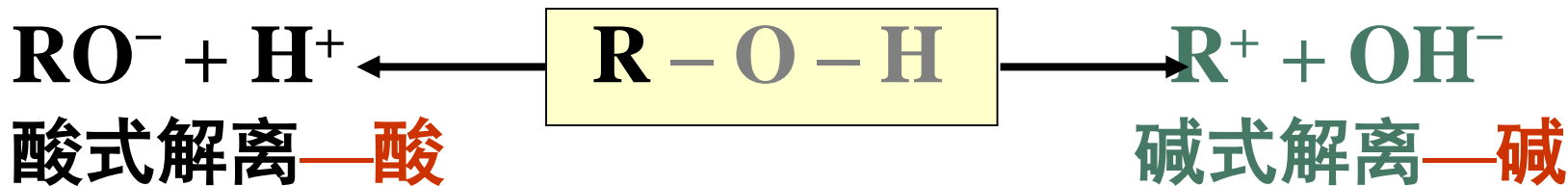
定性： 酸根结构 R-O-H规则

定量： K_a 值

半定量： 可用离子势、鲍林规则

R-O-H规律——氧化物水合物的酸碱性

ROH在水溶液中存在两种离解方式



ROH酸碱性的判据

R-O-H 解离方式取决于R⁺的极化作用— ϕ

$$\text{离子势}(\phi) = \frac{\text{阳离子电荷}}{\text{阳离子半径}}$$

R的 ϕ 大，使O—H键极性增强，则为酸式解离

R的 ϕ 小，使R—O键极性增强，则为碱式解离

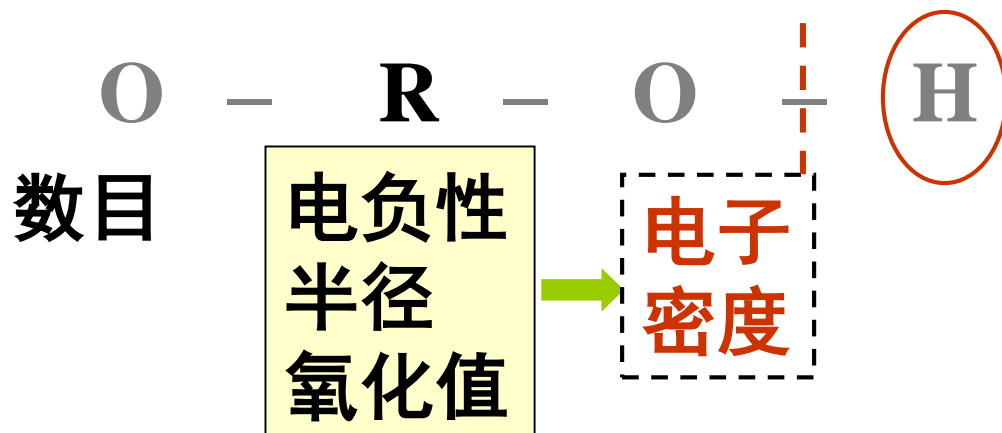
$\phi^{1/2} < 0.22$ 碱性, $\phi^{1/2} > 0.32$ 酸性; $0.22 < \phi^{1/2} < 0.32$ 显两性

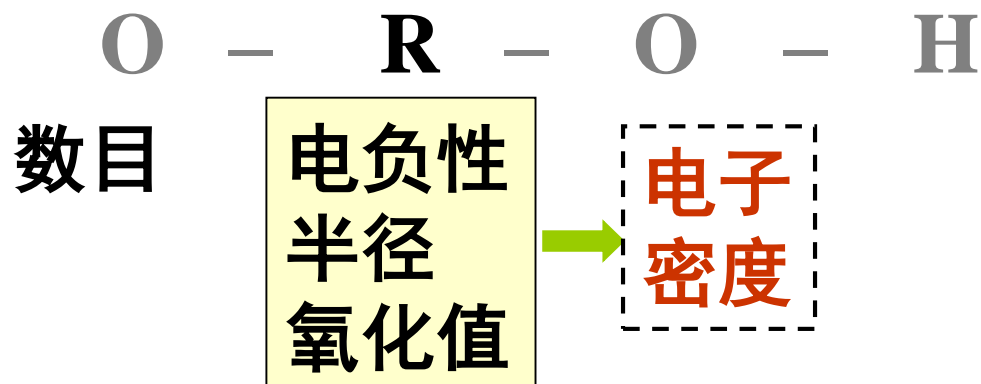
非金属元素的 ϕ 一般较大，为含氧酸

Pauling规则

按鲍林规则含氧酸通式为： H_nRO_m 可以表示为 $RO_{m-n}(OH)_n$ ，分子中的**非羟基氧**原子数为 $N = m - n$

酸性的强弱取决于**羟基氢的释放难易**，而羟基氢的释放又取决于**羟基氧的电子密度**。若羟基氧的电子密度小，易释放氢，酸性强。





若R的电负性大、半径小、氧化值高则羟基氧电子密度小，酸性强；非羟基氧的数目多，可使羟基氧电子密度小，酸性强。

	H_4SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4	HClO_4
R电负性↑	1.90	2.19	2.58	3.16
半径↓	<hr style="border: none; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/>			
氧化值↑	<hr style="border: none; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/>			
非羟基氧 ↑	0	1	2	3
酸性↑	<hr style="border: none; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/>			

Pauling规则——据非羟基氧个数 $N = m - n$ 判断

□ 多元含氧酸的逐级电离平衡常数

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

例如, H_3PO_4 , H_3AsO_4 、 H_2SO_3 、 H_2CO_3

注意: 有机酸和许多无机酸不适用

□ 非羟基氧个数 $N \uparrow$, 则酸性增强 \uparrow 。

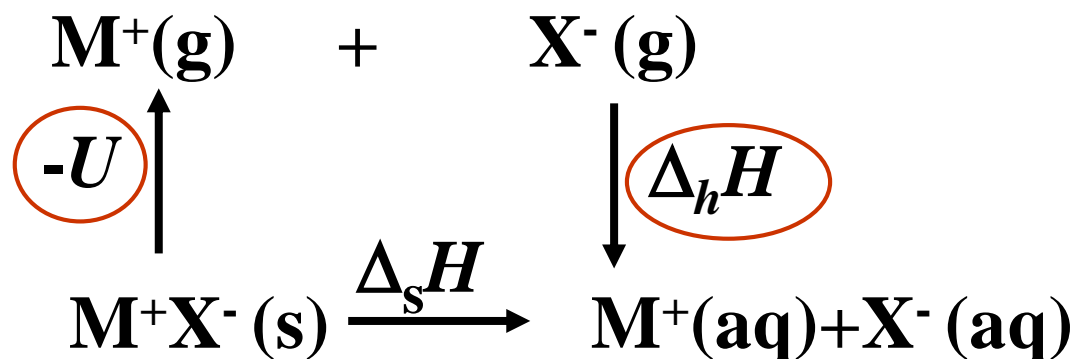
K_1 与 N 的关系: $K_1 \approx 10^{5N-7}$ 或 $\text{p}K_1 \approx 7-5N$

例如: HClO_2 的 $N=1$, $K_1 \approx 10^{5N-7} = 10^{-2}$ 或 $\text{p}K_1 \approx 2$

含氧酸盐的性质

溶解性

$$\Delta_s G = \Delta_s H - T\Delta_s S$$



①当 $\Delta_s H < 0$ 有利于溶解。 $\Delta_s H = U + \Delta_h H$

U 晶格能(吸热)电荷高、半径小, 即 Z/r 值大的离子形成的盐晶格能大; $\Delta_h H$ 为水合焓(溶解热, 放热)电荷高、半径小, Z/r 值大的离子水合能大

当 $Z/r \uparrow$, 晶格能和离子水合能哪个增加得多——取决于阴、阳离子大小匹配的情况。

溶解性一般规律

□ 阴阳离子半径相差大的易溶。

如 MgSO_4 比 BaSO_4 易溶。因为当 $r_- \gg r_+$ 时，离子水合作用在溶解过程中居优势，室温下碱金属的高氯酸盐的溶解度的相对大小是： $\text{NaClO}_4 > \text{KClO}_4 > \text{RbClO}_4$

□ 若阴阳离子的半径相差不多，则离子势 (Z/r) 大的离子所形成的盐较难溶解。

② 当 $\Delta_s S > 0$ 有利于溶解。

$$\Delta_s S = \Delta S_{\text{sub}}(\text{升华}) + \Delta S_{\text{hyd}}(\text{水合})$$

当 $\Delta S_{\text{sub}} > -\Delta S_{\text{hyd}}$, $\Delta_s S > 0$ 有利于溶解

电荷低、半径大对 ΔS_{sub} 有利，即 ΔS_{sub} 增大，

如： NO_3^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- ΔS_{sub} 大 即 $\Delta_s S > 0$

Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} ΔS_{sub} 小 即 $\Delta_s S < 0$

结论

- 含氧酸盐的绝大部分钠盐、钾盐和铵盐以及酸式盐易溶。
- 硝酸盐(随温度 \uparrow 而迅速 \uparrow)、氯酸盐都易溶于水
- 硫酸盐大部分溶于水。但 SrSO_4 、 BaSO_4 和 PbSO_4 难溶， CaSO_4 、 Ag_2SO_4 和 Hg_2SO_4 微溶。
- 碳酸盐大多数不溶于水。 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 最难溶
- 磷酸盐大多数不溶于水

热稳定性

含氧酸盐加热→ 酸酐 + 金属氧化物或其它产物

- 磷酸盐、硅酸盐都比较稳定, 加热时不分解, 但易脱水缩合为多酸盐。
- 硝酸盐和卤酸盐一般不太稳定
- 碳酸盐和硫酸盐等居中:
 - ❖ 硫酸盐分解温度一般 $> 1273\text{K}$ 。IA的硫酸盐高温下挥发但不分解。许多重金属的硫酸盐如 CdSO_4 和 PbSO_4 等, 一般加热条件下都很稳定, 能用于定量分析。但是氧化态为+III的 Al^{3+} , Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 则不稳定, 加热时分解为 SO_3 +金属氧化物。
 - ❖ 碳酸盐的分解温度随金属离子不同差别很大。
稳定性: 铵盐 $<$ 过渡金属盐 $<$ 碱土金属盐 $<$ 碱金属盐

热分解类型

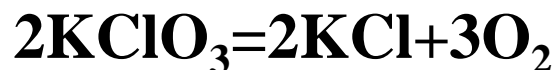
氧化还原分解

具有一定氧化性的含氧酸盐均不稳定，易受热发生氧化还原反应，如硝酸盐、卤酸盐、亚硫酸盐等。

中心原子的歧化反应



中心原子与氧原子之间的氧化还原反应



简单分解

碳酸盐和硫酸盐比硝酸盐、卤酸盐等稳定，但加热到一定温度也会发生分解



缩聚反应

硅酸盐和磷酸盐比较稳定，受热时不发生分解，而缩合为多酸盐



一般而言，酸越弱，又难挥发，则越容易缩合。

水解反应

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



含氧酸及其盐的氧化还原性

含氧酸及其盐表现出来的氧化还原性受多种因素的影响，情况颇为复杂。人们对它的规律性尚缺乏认识。

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，规律：

□同周期中，P区元素最高氧化态含氧酸的**氧化性，从左到右递增**。 $\text{H}_4\text{SiO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$

□同主族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。

低氧化态含氧酸氧化性随原子序数增加而减弱。

例： $\text{HClO} > \text{HBrO} > \text{HIO}$

□同一种元素的不同氧化态含氧酸，低氧化态的氧化性较强。
如 $\text{HClO} > \text{HClO}_2 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_4$

其原因可能是因为在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。

多氧化态的成酸元素的含氧酸及其盐的一个特征就是它们具有氧化还原性。 HNO_3 、 H_2SO_4 、 H_2SeO_4 、 HClO_4 是强氧化剂； HNO_2 和 H_2SO_3 等既是氧化剂又是还原剂。

□同一含氧酸浓溶液氧化性 > 稀溶液，如：浓 HNO_3 > 稀 HNO_3 ，浓 H_2SO_4 > 稀 H_2SO_4

□含氧酸氧化性 > 对应盐的氧化性，即含氧酸氧化性在酸性中 > 中性或碱性中

例如： $\varphi^0_{\text{A}}(\text{HClO}_2/\text{HClO}) = 1.64\text{V}$ ， $\varphi^0_{\text{B}}(\text{ClO}_2^-/\text{ClO}^-) = 0.66\text{V}$

影响含氧酸及其盐氧化能力的因素

□中心原子结合电子的能力

中心原子电负性 \uparrow 半径 \downarrow 氧化态高 \uparrow 其获得电子的能力强，表现为酸的氧化性强。

同周期左 \rightarrow 右 $\text{H}_4\text{SiO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}$

同主族上 \rightarrow 下呈锯齿形升高

□分子的稳定性——分子越不稳定，其氧化性越强

含氧酸分子的稳定性与R-O键的强度和键数有关。R-O键的强度愈大、成键数愈多，则要断裂这些键越难。

□外因：溶液酸碱性、浓度、温度等。一般浓 $>$ 稀酸 $>$ 相应盐；酸性介质中 $>$ 中性或碱性(含氧酸)

阴离子：强酸阴离子如 ClO_4^- 和 NO_3^- 等不水解，它们对水的pH值无影响。但是弱酸的阴离子如 CO_3^{2-} 及 SiO_3^{2-} 等，**明显地**水解，而使溶液的pH值增大。

阳离子极化能力 \uparrow ，其水解能力 \uparrow 。

此外，温度对水解反应的影响较大，一般温度升高时，水解反应加剧。