

第12章

卤素

Chapter 12 The Halogens

本章基本要求

1. 熟悉卤素及其重要化合物的基本化学性质、结构、制备和用途，掌握它们的共性和差异性。
2. 熟悉卤素单质和次卤酸及其盐发生歧化反应的条件和递变的规律。
3. 能较熟练地运用元素电势图来判断卤素及其化合物各氧化态间的转化关系。

学习内容

卤素的通性
卤素的单质
卤素的化合物
拟卤素

12-1 卤素概述

1. 在周期表中的位置

	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
						He 氦
2	B 硼	C 碳	N 氮	O 氧	F 氟	Ne 氖
3	Al 铝	Si 硅	P 磷	S 硫	Cl 氯	Ar 氩
4	Ga 镓	Ge 锗	As 砷	Se 硒	Br 溴	Kr 氪
5	In 铟	Sn 锡	Sb 锑	Te 碲	I 碘	Xe 氙
6	Tl 铊	Pb 铅	Bi 铋	Po 钋	At 砹	Rn 氡

卤素，希腊文原义为成盐元素

2、存在形式

卤素是最活泼的一族非金属元素
——自然界中**化合态**形式存在

氟盐：萤石 (CaF_2)、
冰晶石 (Na_3AlF_6)、磷
灰石 ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$)

氯和溴盐：
大量在海水中
 NaCl 、 NaBr

I：智利硝石
(NaIO_3) 和富集
于海带、海藻
中的碘化物□

At为放射性元素，其中寿命最长的同位素 ^{210}At 的半衰期为8.3小时。主要由人工合成。



3. 卤素的性质

同周期中非金属性最强

	氟 (F)	氯 (Cl)	溴 (Br)	碘 (I)
原子结构				
价层电子构型	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
电负性 (χ)	3.98	3.16	2.96	2.66
分子形成结构				
$I_1 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	1681	1251	1140	1008
$E_1 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	328	349	325	295
宏观性质				
主要氧化数 p380 φ	-1、0	-1、0 +1、+3 +5、+7	-1、0 +1、+3 +5、+7	-1、0 +1、+3 +5、+7

非金属性
↓

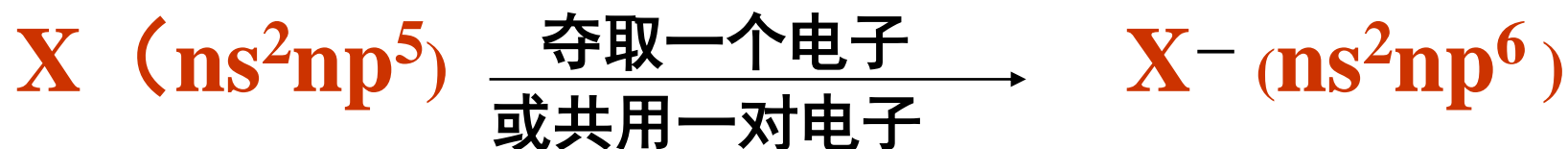
多种氧化态

比较F、Cl的 E_1 ，如何理解单质 F_2 比 Cl_2 活泼？

不能混淆自由原子的性质与由原子所形成的单质或化合物的性质
 —原子(单个气态)的活泼性
 —分子的活泼性 p401 离能+E或解离能+E +水合能

4. 成键特征

❖ 形成-1氧化数的离子或共价化合物：



❖ 形成+1, +3, +5, +7氧化数的共价化合物。

F电负性大，无正氧化数

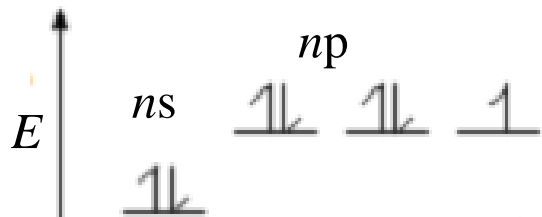
氯、溴、碘**成对**的 ns^2np^5 电子可以依次被拆开或作为配位电子对而进行成键，因而可以有多种氧化态



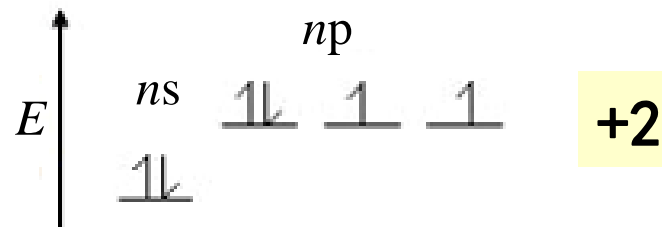
具有多种氧化数并相差2。VIA族呢？？？

具有多种氧化数并相差2

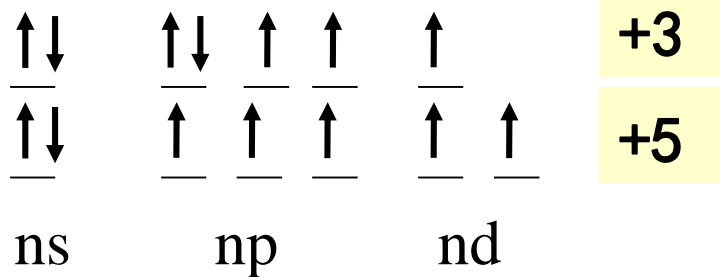
奇数族元素的氧化数为奇数



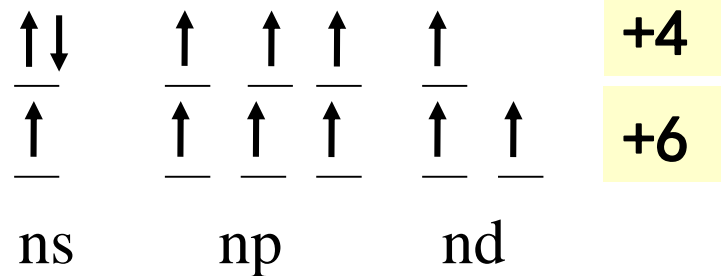
偶数族元素的氧化数为偶数



拆开1对电子



VIIA奇数族

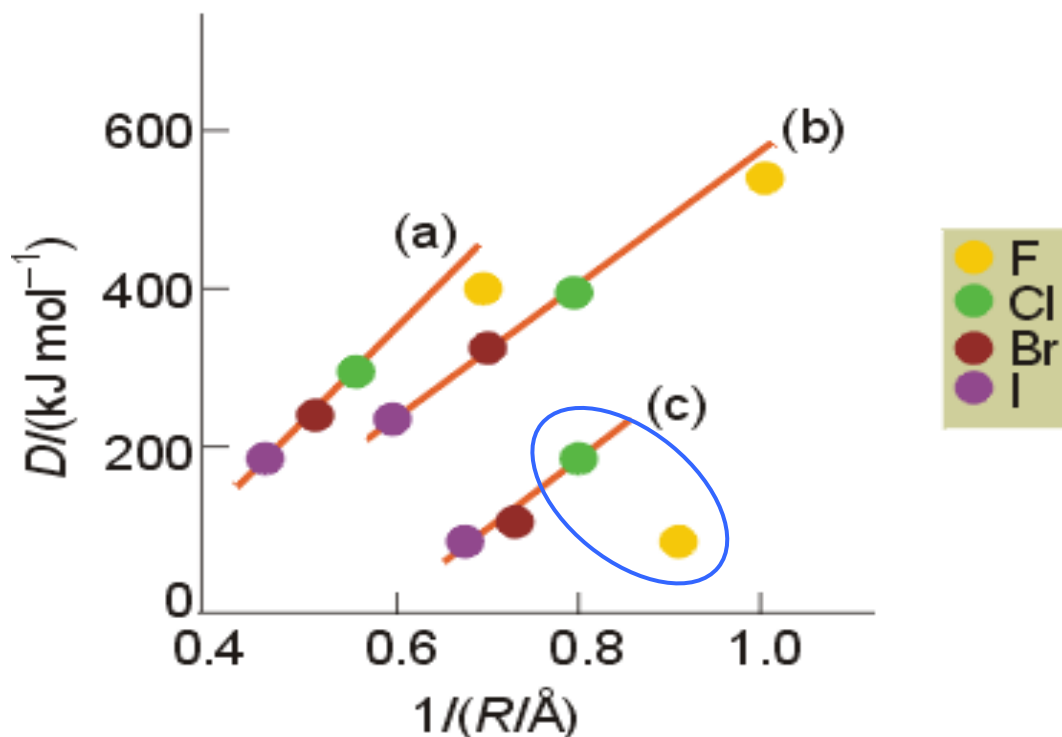


VIA偶数族

5. F的特殊性

❖ F的电负性最大
无正氧化值，但其
电子亲和能却小于
Cl

❖ F-F₁₅₉ 键解离焓
也低于 Cl-Cl₂₄₃ 键



(a) C-X键，(b) H-X键，(c) X-X键的解离能

因为 F 原子体积太小——价层电子间有较强的排斥力——致使键变弱的缘故。

此现象在 N、O 族中也存在——2周期特殊性

元素性质小结

❖ 卤素元素在**每一周期**中，原子半径最小，电离能最大，电子亲和能最小，电负性最大。——都是**活泼的非金属元素**。卤素和同周期元素相比较，其非金属是最强的。

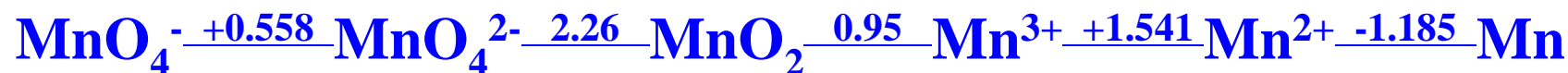
❖ 在族内，元素的**性质相似**；而且**规律性变化**——从F→I：原子半径↑，电离能↓，电负性↓，非金属性↓。

❖ 本族，氧化还原化学是重点。

8.4.3 自由能—氧化态图

● 在某pH下(一般pH=0或pH=14两种介质), 以某元素的各氧化态为横坐标, 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 $\Delta_r G^\theta = -n\phi^\theta F$, 求出各电对的 $\Delta_r G^\theta$

● 确定坐标:

列表

横坐标-----氧化数

纵坐标-----单质生成各氧化态时的
自由能变 $\Delta_r G^\theta$

① 单质为氧化型时, 纵坐标为上边计算的 $\Delta_r G^\theta$

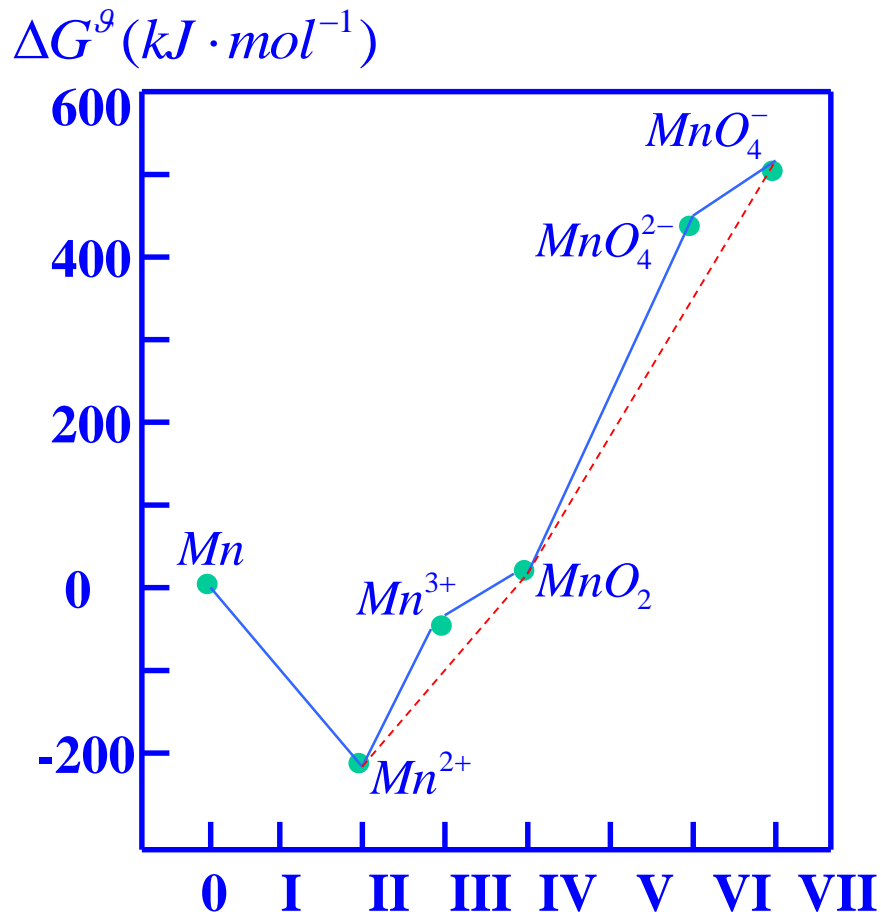
② 单质为还原型时, 纵坐标为上边计算的 $-\Delta_r G^\theta$

锰为此情况

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



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 $k = \varphi^{\theta} \cdot F$

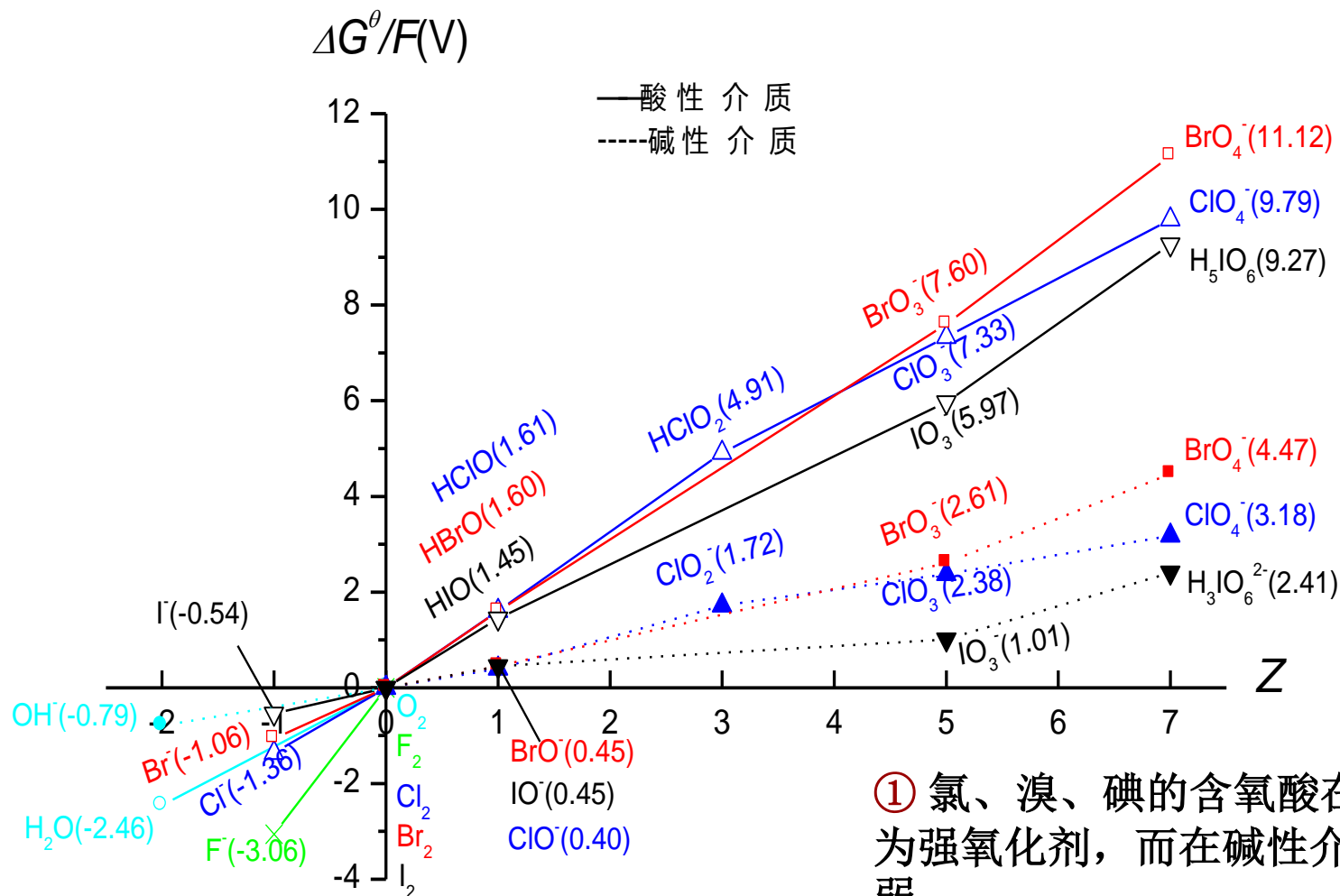
④ 斜率越大-----

氧化型的氧化性越强

斜率越小-----

还原型的还原性越强

12.1.3 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 Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClO^- , BrO^- , IO^- 都不稳定，在碱性介质中易歧化，而 XO_3^- 在碱性介质中稳定不易歧化。

12-2 卤族单质

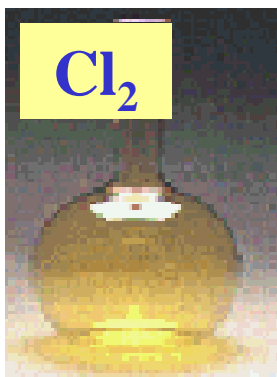
1. 单质的物理性质

在周期表中，整族是双原子分子的只有卤素

	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	58	99	114	133

固态为分子晶体

熔、沸点升高



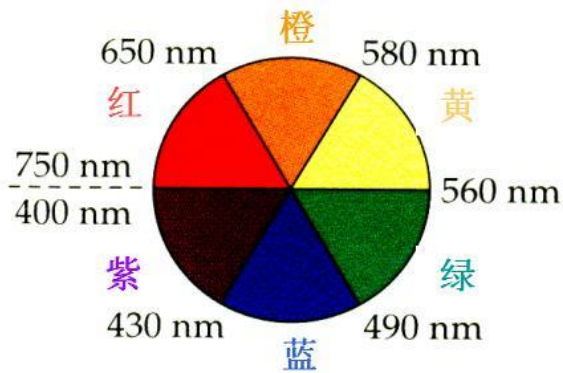
Br₂



I₂



$$X_2 : (\sigma_{ns})^2 (\sigma_{ns}^*)^2 (\sigma_{ns})^2 (\sigma_{ns}^*)^2 (\sigma_{np_x})^2 \begin{bmatrix} \pi_{np_y}^2 \\ \pi_{np_z}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \pi_{np_y}^{*2} \\ \pi_{np_z}^{*2} \end{bmatrix} (\sigma_{np_x}^*)$$



$\pi_{np}^* \rightarrow \sigma_{np}^*$ 跃迁吸收

物质呈现被吸收光的互补色

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

非透明物质
的颜色

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 $0.5\sim 1.0\text{mg}/\text{dm}^3$ 比较适宜，小于此值时，龋齿病发病率高 $70\%\sim 90\%$ 。饮水中含氟量超过 $4\text{mg}/\text{dm}^3$ 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，主要办法是降低饮水中的含氟量，**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。 Cl_2 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。

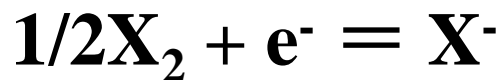


碘在常温下为紫黑色固体，具有毒性，易溶于汽油、乙醇、苯等溶剂，微溶于水，加碘化物可增加碘的溶解度并加快溶解速度。有升华性，加热即升华，蒸汽呈紫红色，但无空气时为深蓝色。碘是所有卤族元素中最安全的，因为氟、氯、溴的毒性、腐蚀性均比碘强，而砷虽毒性比碘弱，但有放射性。但是，碘对人体并不安全，尤其是碘蒸气，会刺激粘膜。即使要补碘，也要用无毒的碘酸盐（如碘酸钾 KIO_3 ）。所以所有的卤族元素对人体都不安全。



2 卤素单质的化学性质

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。

卤素单质性质变化：

	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
$\varphi^\ominus (X_2/X^-) / V$:	2.87	1.36	1.065	0.535
X ₂ 氧化性	大	←————→		小
X ⁻ 还原性	小	————→		大

卤素的化学性质主要是氧化还原反应

①与金属、非金属的反应 ②与水的反应

③与碱的反应 ④与烃类反应

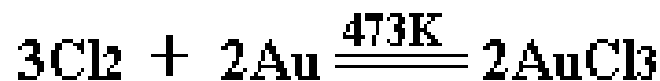
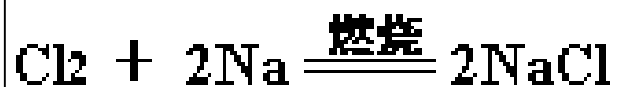
- 氟在低温或高温下都可以和所有的金属直接作用，生成高价氟化物。



- 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。

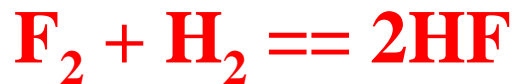


➤Br₂ I₂常温下只能与活泼金属反应。在较高温度下也可与其它金属反应。

卤素 与非金属的反应

氟：

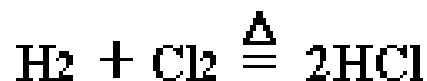
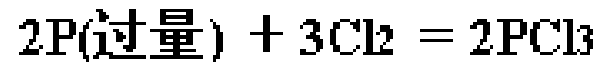
几乎与所有的非金属（氧、氮除外）都能直接化合，甚至在低温下氟仍可以与硫、磷、硅、碳等猛烈反应产生火焰。甚至极不活泼的稀有气体氙 Xe，也能在 523K 与氟发生化学反应生成氟化物。氟在低温和黑暗中即可和氢直接化合，放出大量的热并引起爆炸。



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。



2、卤素与水的反应

①发生氧化反应: $\text{X}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 4\text{HX} + \text{O}_2$

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

②发生歧化反应: $\text{X}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HXO} + \text{HX}$

$$\left\{ \begin{array}{l} K(\text{Cl}_2) = 4.8 \times 10^{-4} \\ K(\text{Br}_2) = 5.0 \times 10^{-9} \\ K(\text{I}_2) = 3.0 \times 10^{-13} \end{array} \right.$$

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

2023/3/1 和“碘水”。

第一类反应:



该反应是由下面两个半反应组成的:



$$\varphi_{\text{a}}^{\theta}(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2.87\text{V}$$

$$\varphi_{\text{a}}^{\theta}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36\text{V}$$

$$\varphi_{\text{a}}^{\theta}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.07\text{V}$$

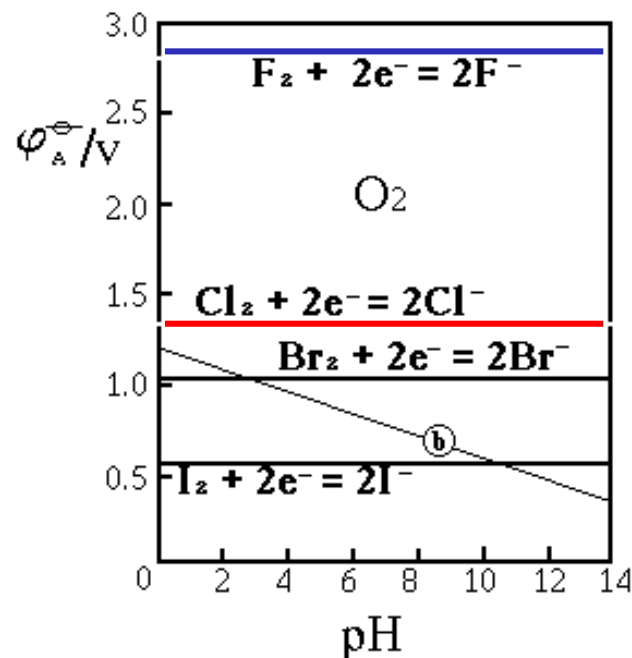
$$\varphi_{\text{a}}^{\theta}(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54\text{V}$$



$$\varphi_{\text{a}}^{\theta}(\text{O}_2/\text{O}^{2-}) = 1.23\text{V}$$

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：

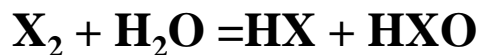


卤素与水反应的 pH -电势图

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 $pH > 3$ 时， Br_2 才能发生反应；水溶液的 $pH > 12$ 时， I_2 才能发生反应。

F与其它卤素的不同处
：①与水反应放出O₂
②与碱反应不歧化

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 X₂ 在 H₂O 中的溶解，歧化：



I₂在任何温度下按12-4进行，Cl₂和Br₂需要温度按12-4进行

Cl₂：在20℃时只有前一反应进行，70℃时后一反应才进行得很快；

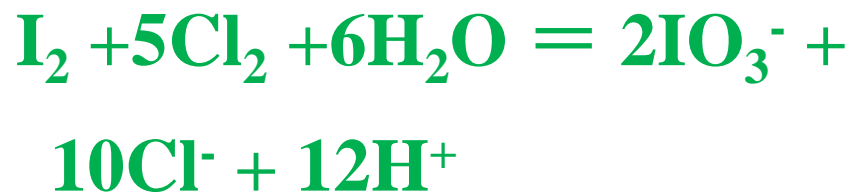
Br₂：在 20℃时两个反应都进行很快，0℃时后一反应才较缓慢；

I₂：在0℃时后一反应也进行得很快，所以I₂与碱反应只能得到碘酸盐。

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。



2023/3/13

27

卤素的电势图

标准电极电势值 $\varphi_A^\ominus / \text{V}$:

2.87
$\text{F}_2 \text{ ——— } \text{F}^-$
1.36
$\text{Cl}_2 \text{ ——— } \text{Cl}^-$
1.07
$\text{Br}_2 \text{ ——— } \text{Br}^-$
0.54
$\text{I}_2 \text{ ——— } \text{I}^-$

卤素单质的氧化能力：



卤离子的还原能力：



3. 单质的制备

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

F_2	电解法	
Cl_2	电解法	化学法
Br_2		化学法
I_2		化学法



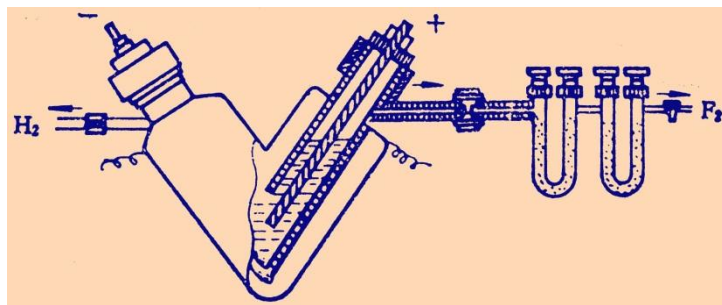
困难的程度

3. 单质的制备

F₂

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。

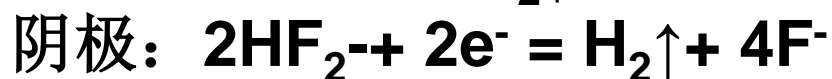
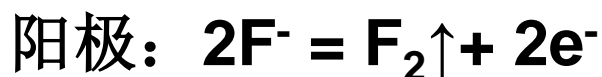
1886年 莫桑 (*Moissan*) 采用溶有少量 KF 的HF 液体做电解液，电解槽和电极用 Pt-In 合金，U 形管中装有 NaF 吸收 HF:



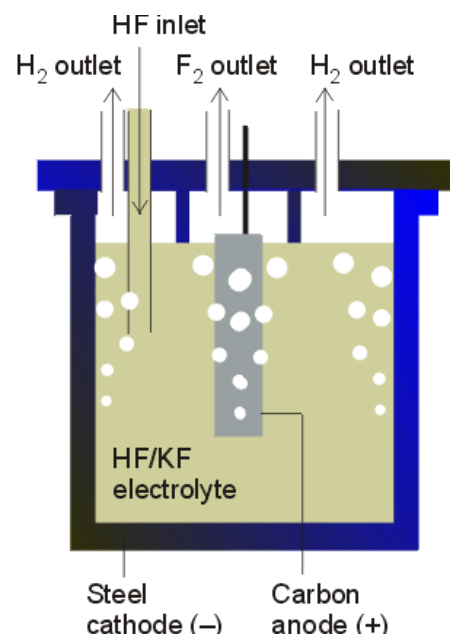
H. Moissan



现代工业上大规模制取氟是用三份氟氢化钾 KHF_2 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。



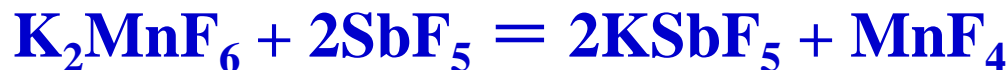
熔盐电解装置图

实验室制法

实验室中用**化学方法**制备单质氟是以 HF 、 KF 、 SbCl_5 和 KMnO_4 为原料，首先分别制备出 K_2MnF_6 和 SbF_5 ，再以 K_2MnF_6 和 SbF_5 为原料制备 MnF_4 ， MnF_4 不稳定，可分解放出 F_2 ：



423K



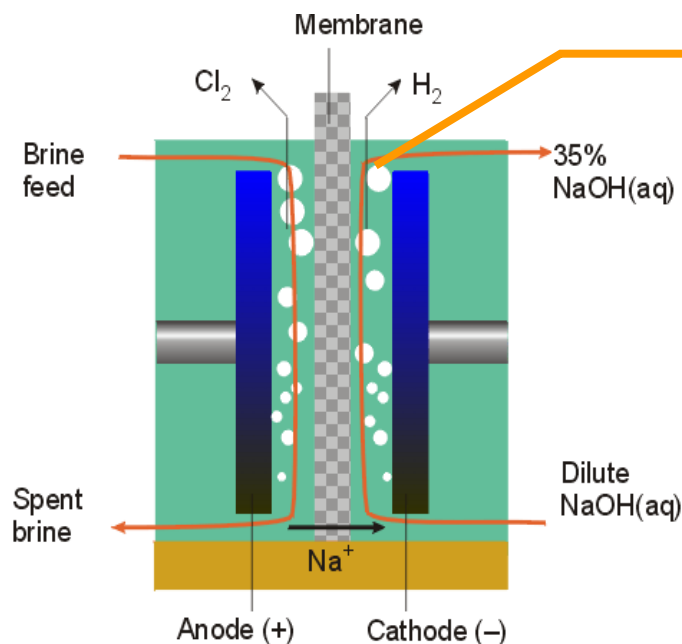


工业制法：利用离子交换膜法电解NaCl水溶液生产Cl₂

阳极(石墨或金属钛)： $2\text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$

阴极(铁网)： $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

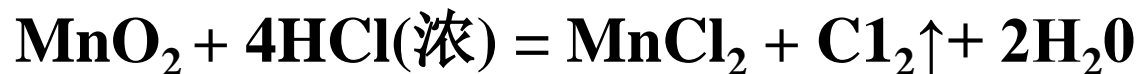
总反应： $2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$



氯碱法装置示意图

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:



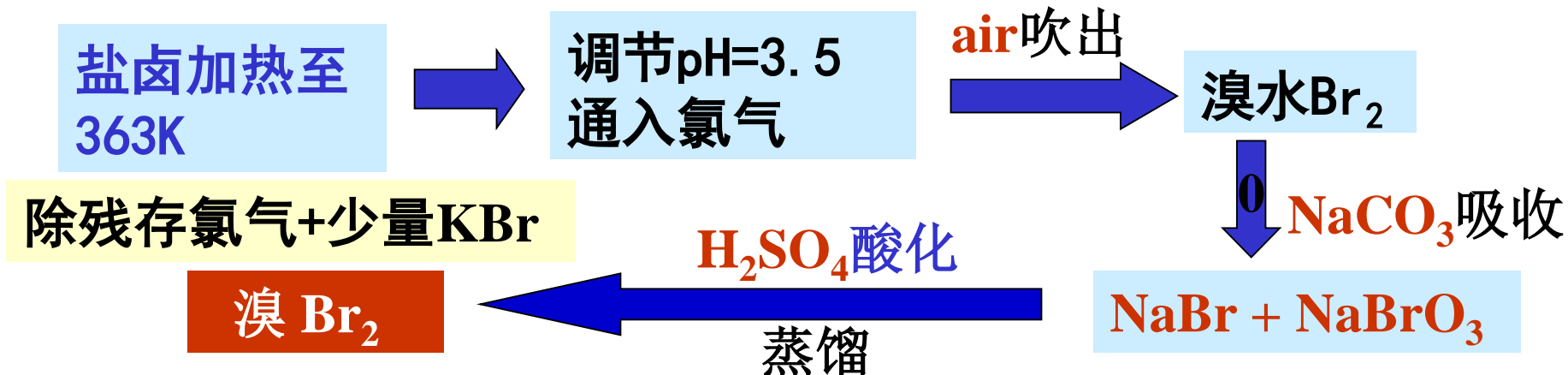
将 Cl_2 通过水、硫酸、氯化钙和五氧化二磷纯化。

在标准状态下，由于 $\varphi^\theta (\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.224\text{V}$ ， $\varphi^\theta (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358\text{V}$ ， $E^\theta < 0$ ，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， $\varphi^\theta (\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$ 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。

溴——1825年德海德堡大学学生罗威，碘——1811年法库特瓦
制备——主要是氧化溴(碘)化物

Br₂

❖工业海水制溴——约0.14kg溴/吨海水



I₂

海带海藻
燃烧灰化

水浸取液：
碘化物

酸化
氧化剂KIO₃, MnO₂
?Cl₂

I₂

❖大量的碘还来源于自然界的碘酸钠



4. 卤素的用途



自学 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 用途

12-3 卤素的化合物

12-3-1 卤化氢和氢卤酸

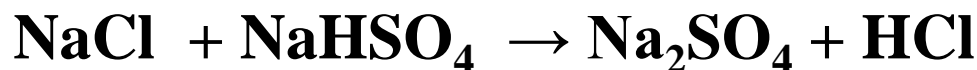
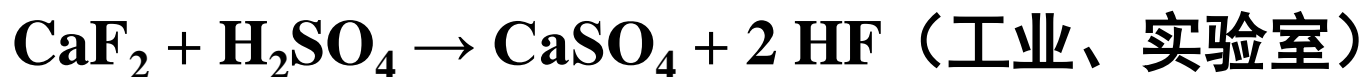


制备

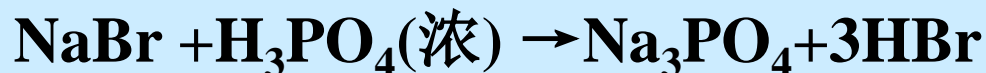
❖ 直接合成法 $\text{H}_2 + \text{X}_2 \rightarrow 2 \text{HX}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ 工业, Br , I)

❖ 复分解法

HF、HCl制备：硫酸和卤化物作用



HBr、HI制备：非氧化性酸和卤化物作用：



氧化性酸时： $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{浓}) \rightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2$



三试管分别放置NaCl,NaBr,NaI, 各加入浓 H_2SO_4 现象?鉴定?

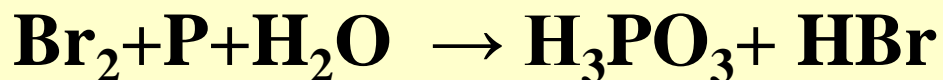
❖ 卤化物水解法

(1) 将水滴入三卤化磷 PX_3

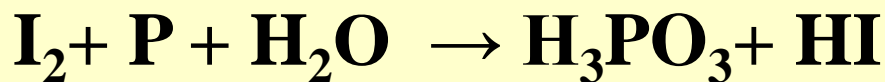


磷
+
?
+
水

(2) 将溴滴入磷+水中



(3) 将水滴入碘+磷中



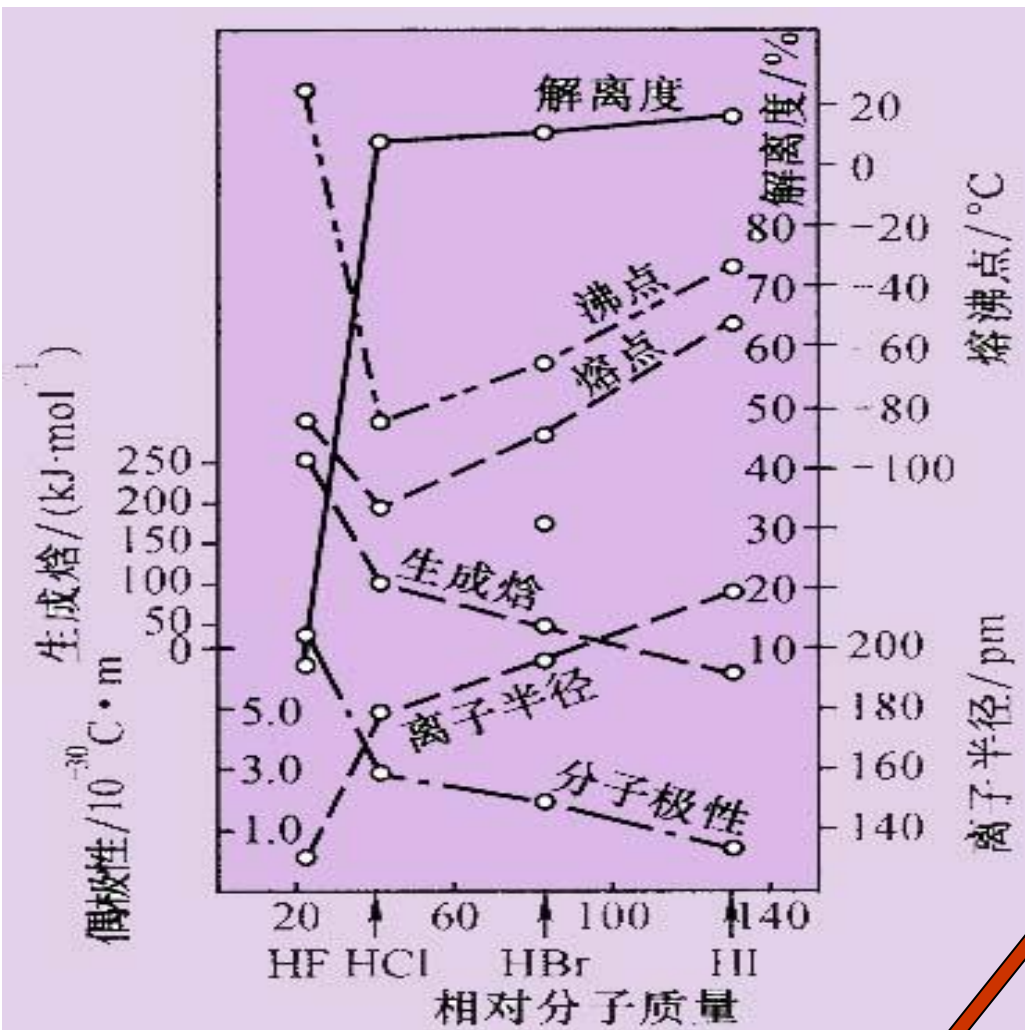
❖ 卤素同有机物反应副产品



卤化氢的性质

物理性质

- ❖ 无色、有刺鼻臭味
- ❖ 熔沸点除HF (分子间氢键) 外，随半径增大依次增大
- ❖ 极性共价型分子，分子极性↓，液态不导电
- ❖ 稳定性↓
- ❖ 易溶于水 (能形成白色酸雾)
水溶液称为**氢卤酸**，酸性↑



$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	-271.1	-92.3	-36.4	-26.5
键能 / kJ mol^{-1}	570	432	366	298
1000°C 分解率	///	1.4×10^{-2}	0.5	33

性质

卤化氢

- ❖ 无色、有刺鼻臭味
- ❖ 极性共价型分子，分子极性↓，液态不导电
- ❖ 易溶于水（能形成白色酸雾）水溶液称为氢卤酸，酸性↑

氢卤酸

HF	HCl	HBr	HI
			
弱酸	强酸	酸性增强	

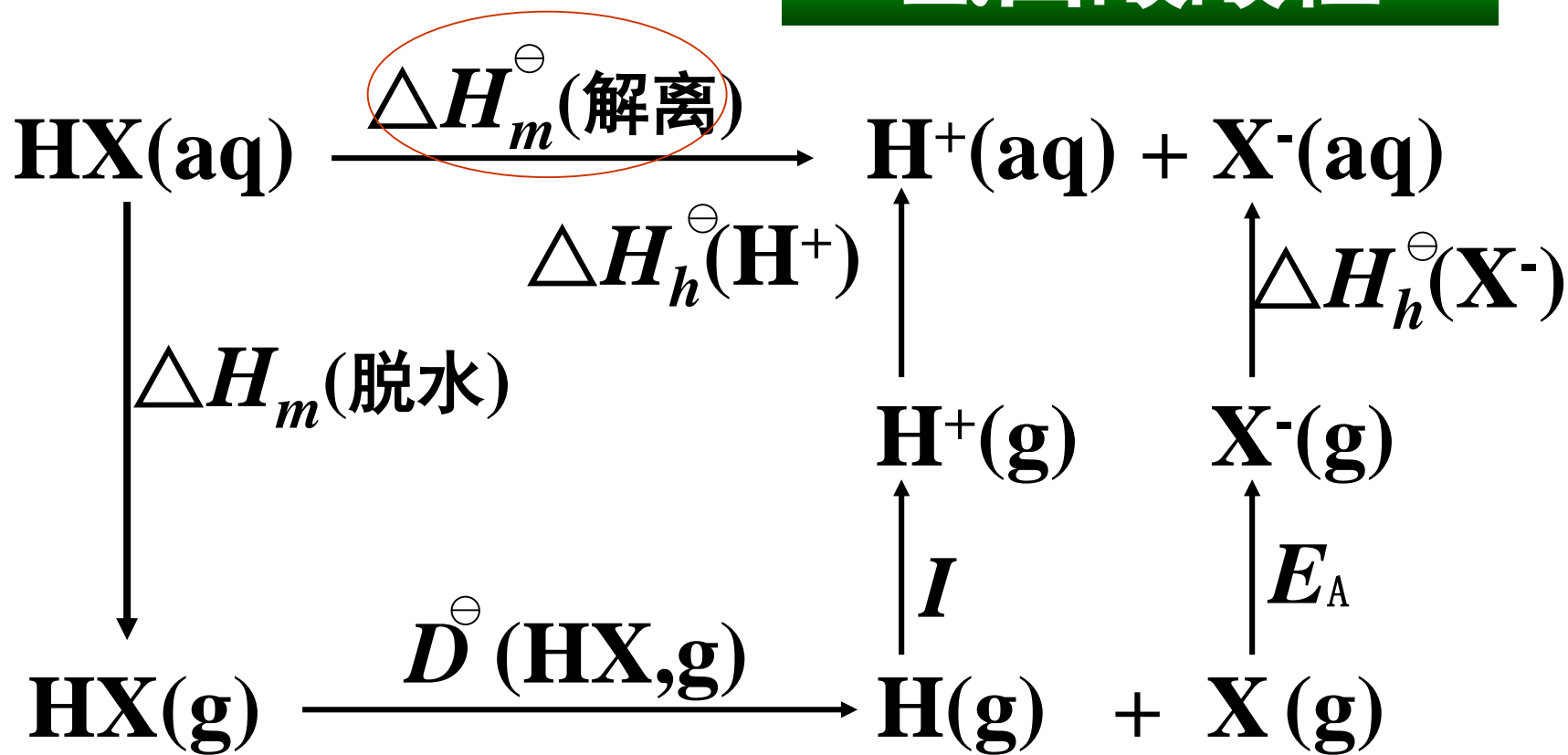
❖ 盐酸与硫酸和硝酸——工业“三大酸”。

❖ 氢氟酸的特殊性：腐蚀性、酸性变化、极性溶剂

氟化氢世界年产量 $> 1 \times 10^6 \text{t}$,

用途：制备无机氟化物 $\text{AlF}_3, \text{BF}_3, \text{UF}_4$ 和有机氟化合物氯氟烃
玻璃的刻蚀和抛光，不锈钢材表面清洗，制造半导体等

氢卤酸酸性



$$\begin{aligned}
 \Delta H_m^\ominus(\text{解离}) = & \Delta H_m^\ominus(\text{脱水}) + D^\ominus(\text{HX,g}) + I + E_A \\
 & + \Delta H_h^\ominus(\text{H}^+) + \Delta H_h^\ominus(\text{X}^-)
 \end{aligned}$$

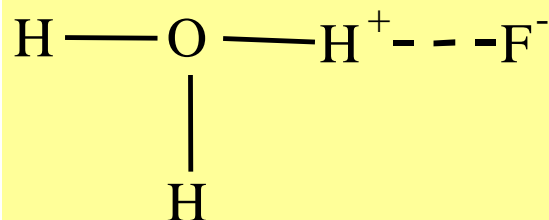
氢卤酸解离过程有关的热力学数据

	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta H_m^\ominus(\text{脱水}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	48	18	21	23
$D^\ominus(\text{HX}, \text{g}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	568.6	431.8	365.7	298.7
$I(\text{H}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	1311	1311	1311	1311
$E_A(\text{X}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-322	-348	-324	-295
$\Delta H_h^\ominus(\text{H}^+) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1091	-1091	-1091	-1091
$\Delta H_h^\ominus(\text{X}^-) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-515	-381	-347	-305
$\Delta H_m^\ominus(\text{解离}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-3	-60	-64	-58
$T \Delta S_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-29	-13	-4	+4
$\Delta G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	+26	-47	-60	-62
$K_a (298.15)$	10^{-4}	10^8	10^{10}	10^{11}



为什么氢卤酸酸性强度为：
 $\text{HX}(\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}) \gg \text{HF} ?$

HF 酸性最弱是因为 **F⁻ 是一种特别的质子接受体**，
与 H_3O^+ 通过氢键结合成强度很大的离子对：



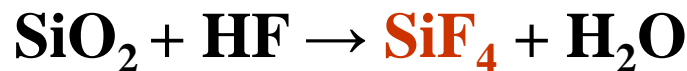
即使在无限稀的溶液中，它的电解度也只有15%

而 HX 中 X⁻ 半径较大，**易受水分子的极化**而电离，因而 HX 是强酸，其中 X⁻ 半径最大，HI 是最强的酸。

氢氟酸的特性

腐蚀性

腐蚀玻璃



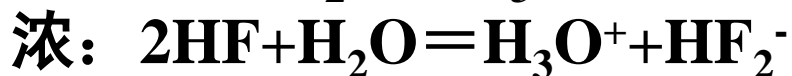
(用于分析矿物或钢铁中的 SiO_2 含量)

? 盛装HF溶液

用塑料、铜或铅的容器盛放
铜和铅与HF反应生成难溶氟化物层

酸性变化

氢氟酸的酸性较为特殊，溶液中发生电离时，既有 F^- ，也有 HF_2^- ： 稀： $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$ $K = 3.5 \times 10^{-4}$



HF的浓溶液 ($>5\text{mol/L}$) 是强酸。与碱反应主要生成 HF_2^- 盐

极性溶剂

液态氢氟酸与水相似，存在着自偶电离：

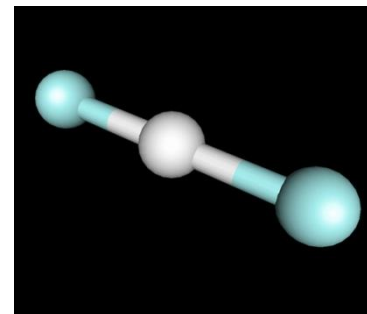


介电常数(84)与水相近(81)，是一种极性溶剂



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 HF_2^- ：



有效地降低了溶液中的 F^- 浓度，促使原来存在的
 $HF + H_2O \rightleftharpoons (H_3O^+ \cdots F^-) \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$ ($K=7.2 \times 10^{-4}$) 向右移动，电离度增大，因而当 HF 水溶液很浓时($5 \sim 15 \text{ mol L}^{-1}$)，就变成了强酸。

氢卤酸的还原性和热稳定性

$\text{HCl} \xrightarrow{\text{HBr}} \text{HI}$
还原性增强、热稳定性降低

❖与空气中氧反应 $4\text{I}^- + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

❖不能用 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓})$ +卤化物复分解法制 $\text{HX}(\text{Br、I})$



❖ HI 的还原性最强，热稳定性最差。微热分解

$2\text{HX} \rightarrow \text{H}_2 + \text{X}_2$	F	Cl	Br	I
X_2 键能/ kJ mol^{-1}	570	432	366	298
HX 分解温度/ $^{\circ}\text{C}$	>1500	1000		300

12.3.2 (1) 卤化物

卤素与x较小元素
形成的化合物



卤化物

离子型卤化物

共价型卤化物

形成

同一金属卤化物，从氯到碘（氟？），随原子半径的增大，共价性增强，离子性减弱。因此，以碘的共价物最多。高氧化数M具有更多的共价性。

价态过渡元素卤化物

性质

卤化物的键型及性质的递变规律：同一周期从左到右，阳离子电荷数增大，离子半径减小，离子型向共价型过渡，熔沸点下降。

溶于水。

溶剂（有机溶剂）

(2) 卤化物的性质：

性质：

熔点：

离子型

高

共价型

低

溶解性：

大多易溶于水

易溶于有机溶剂

导电性：

水溶液，熔融导电

金属卤化物

无导电性

非金属卤化物

水解性：

对应氢氧化物不是强碱的都易水解，产物为氢氧化物或碱式盐

易水解，产物为两种酸
 $\text{BX}_3, \text{SiX}_4, \text{PX}_3$

记： $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$, SbOCl , BiOCl

卤化物小结

1. 成键状况和结构变化规律

(1) **同一周期**卤化物, 左→右, 由离子型过渡到共价型

(2) **p区同族元素**卤化物, 上→下, 由共价型过渡到离子型

(3) **同一金属**

不同卤化物, 从氟→碘, 由离子型过渡到共价型

不同氧化数M卤化物, 高氧化数具有更多的共价性

2. 溶解性

(1)除银盐(AgF 例外)、铅盐、亚汞盐、亚铜盐难溶外,其它卤化物易溶于水。

(2)氟化物的溶解度有点反常

如 CaF_2 CaCl_2 CaBr_2 CaI_2
难溶 易溶 易溶 易溶

CaX_2 为离子型, $\therefore \text{F}^-$ 半径小, CaF_2 晶格能大 \therefore 难溶

AgF AgCl AgBr AgI
易溶 难溶 难溶 难溶

变形性 \uparrow , 相互极化 \uparrow , 键的共价性 \uparrow , 溶解度 \downarrow

12.3.2 (2) 多卤化物 polyhalide

金属卤化物与卤素或卤素互化物加合，生成的化合物称为**多卤化物**。

制备



多卤化物是一种含有不止一种价态的卤素的金属化合物。**卤素原子总数为奇数**。

性质

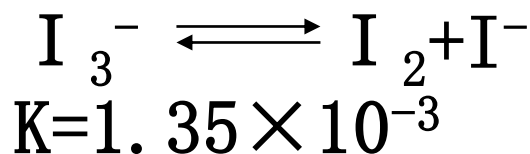
❖ 多卤化物热稳定性差，受热分解→

碱金属卤化物 + 卤素或互卤化物



分解产物总是生成最高晶格能的一种卤化物
(原子半径小的卤化物)

❖ I_3^- 的电离平衡



碘水是棕色的，而加入**KI**后由于形成了 **I_3^-** ，碘的溶解度大为增加，颜色也变为红棕色。



配制碘酒时，要在酒精中加入适量的KI。？

多卤离子的结构

多卤离子的结构可以由价层电子对互斥理论判断，如 I_3^- ， ICl_2^- ， IBr_2^- 、 IBrCl^- 等？？？

结构：多卤离子、卤素互化物，较大的卤素居中，较小分布在四周。

5 对价电子对 → 配位原子2个 → 均为直线型结构

12.3.2 (3) 卤素互化物

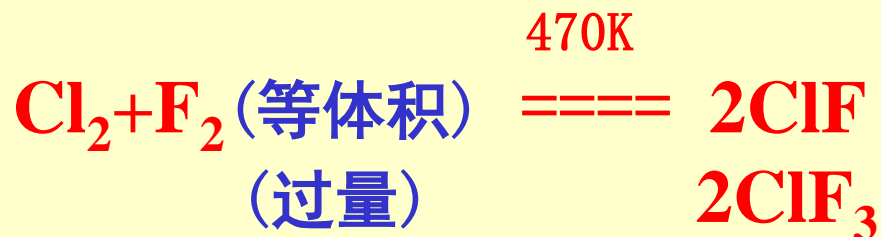
卤素相互间形成的化合物
——互卤化物interhalogen

通式： XY_n X为较重卤素

$n=1、3、5、7$ ---奇数

制备

由卤素相互混合加热合成



性质

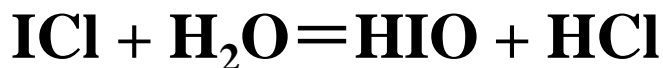
卤素互化物的性质（有限分子，熔沸点较低）往往介于形成它们的卤素双原子分子的性质之间：

物性

	Cl_2	ICl	I_2
颜色	黄绿	深红	黑色
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	-101	27	114
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	-35	97	184

化性

性质与卤素单质相似，所有卤素互化物都是氧化剂。
易发生水解。反应过程中，卤素的氧化数不变，
高——含氧酸 低——氢卤酸



结构

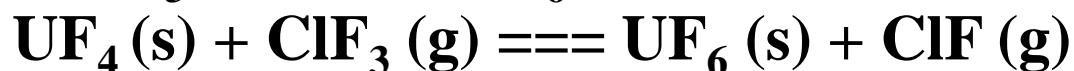
价层电子对
互斥理论预测

结构：多卤离子、卤素互化物，较大的
卤素居中，较小分布在四周。



用途

大规模生产的 ClF_3 用于制备 UF_6 以富集 ^{235}U 同位素：



ClF_3 还用来使镍器内壁形成一层使镍钝化的氟化物薄膜，实验室常用这种器皿进行氟化学研究。

12.3.3 (1) 卤素的氧化物

卤素可以形成很多种含氧化物，但大都是不稳定的，用的少。比较重要的是 OF_2 、 ClO_2 和 I_2O_5 。

F OF_2 O_2F_2 ——**氧的氟化物**

Cl ClO_2 Cl_2O_6 Cl_2O_7

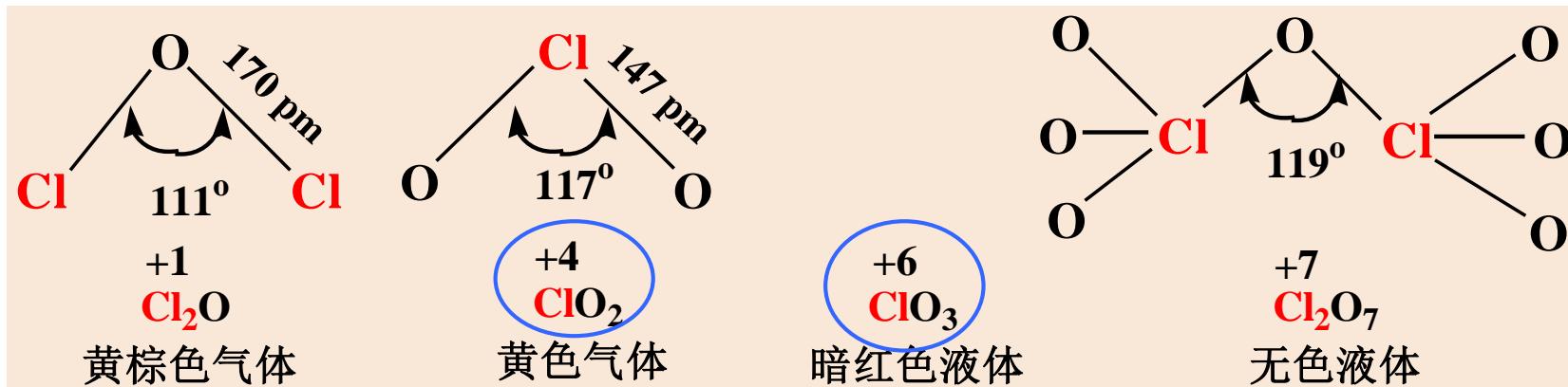
Br Br_2O BrO_2 BrO_3 Br_3O_8

I I_2O_4 I_4O_9 I_2O_5

❖ 氯的氧化物

ClO_2 和 ClO_3 为自由基，氯显示非常见氧化态+4、+6。

液态 ClO_3 为二聚体 Cl_2O_6 ，固态的存在形式 $[\text{ClO}_2]^+[\text{ClO}_4]^-$



只有 ClO_2 有工业规模的生产:



性质: 易爆炸，通常现场生产、使用，甚至要以不活泼气体(如 N_2 或 CO_2) 将其稀释后使用。

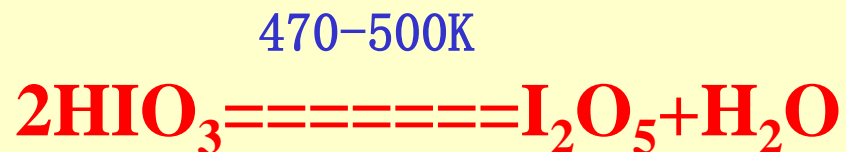
用途: 主要用于纸浆漂白(30倍 Cl_2)、污水杀菌和饮用水净化



❖ 碘的氧化物 I_2O_5

碘的氧化物中只有 I_2O_5 被广泛研究。

它是白色粉末状固体，是卤素氧化物中最稳定的，由碘酸脱水得到：



573K分解为单质 I_2

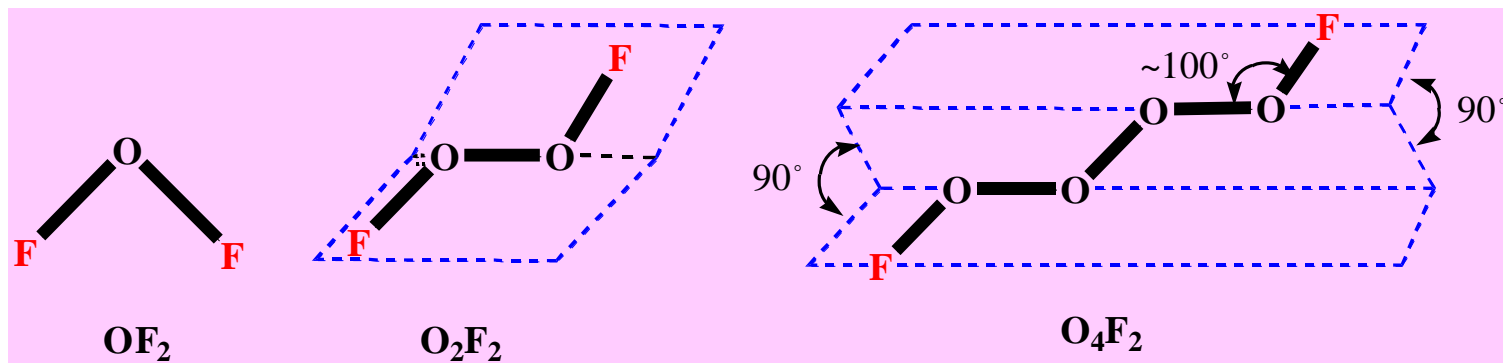
I_2O_5 是一种强氧化剂，常用于测定CO的含量：



结构_{p411}

❖ 氧的氟化物——O唯一正氧化态

结构



性质

强的氧化剂、氟化剂

OF_2 **室温下稳定**，不与玻璃反应，是个**强氟化剂**，但弱于 F_2 本身



O_2F_2 是比 ClF_3 更强的氟化剂，能将金属Pu(钚)及其化合物氧化至 PuF_6 ： $\text{Pu (s)} + \text{O}_2\text{F}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{PuF}_6 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$

该反应用来从废核燃料中以挥发性 PuF_6 的形式除去强放射性的金属 Pu.

12.3.3 (2) 卤素的含氧酸及其盐

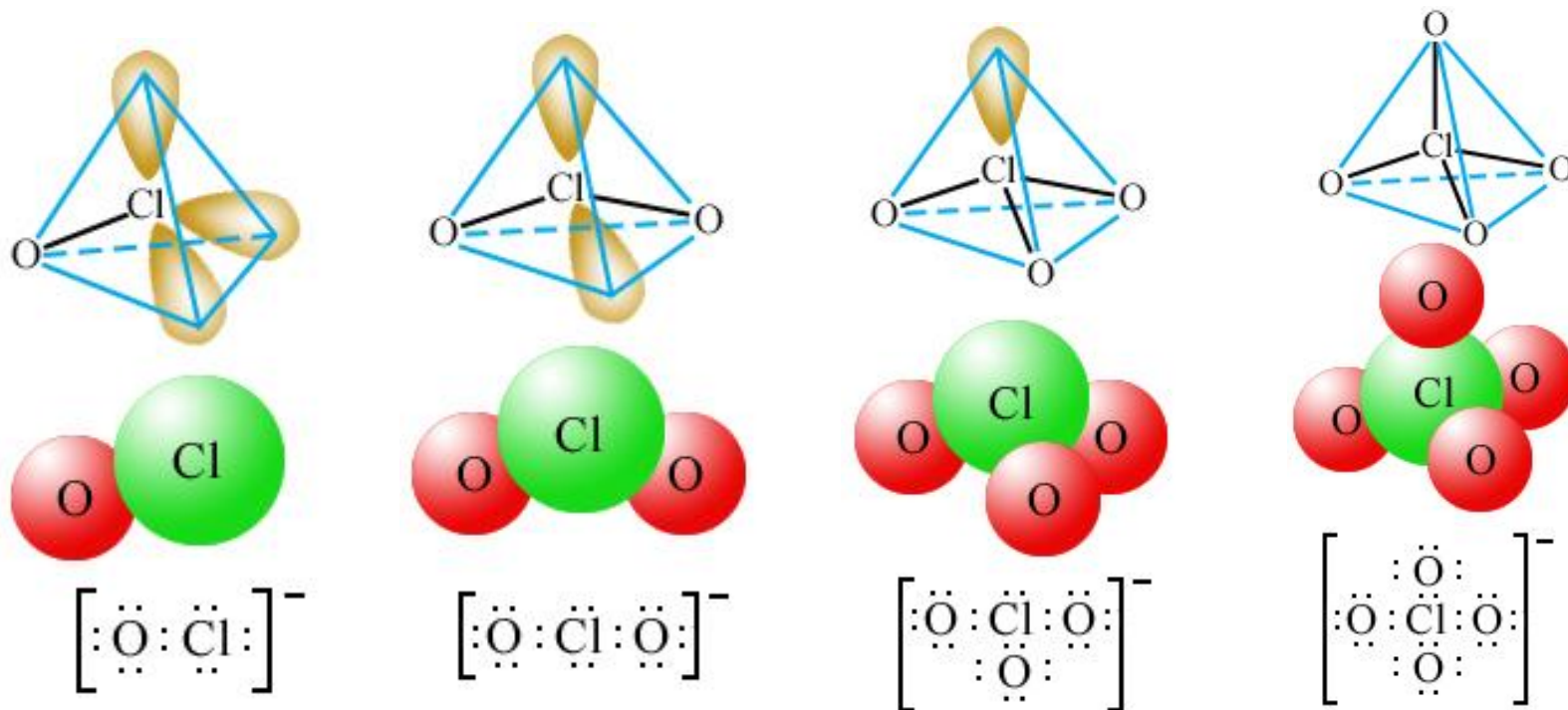
除F外，卤素均可形成正氧化数的含氧酸及其盐

氧化数	氯	溴	碘	名称
+1	HClO	HBrO	HIO	次卤酸
+3	HClO ₂	HBrO ₂	--	亚卤酸
+5	HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃	卤酸
+7	HClO ₄	HBrO ₄	HIO ₄ 、H ₅ IO ₆	高卤酸

卤素含氧酸不稳定，大多只能存在于水溶液中，至今尚未得到游离的纯酸。

含氧酸根的结构

X 为 sp^3 杂化 (除 sp^3d^2 杂化的 IO_6^{5-} 外) p402



性质

含氧酸的酸性、含氧酸及盐的热稳定性和氧化还原性

❖ 含氧酸的酸性

酸	HOCl	HOClO	HOClO_2	HOClO_3
$\text{p}K_{\text{a}}^{\theta}$	7.53	2.00	-1.2	-10
$\text{N} =$	0	1	2	3

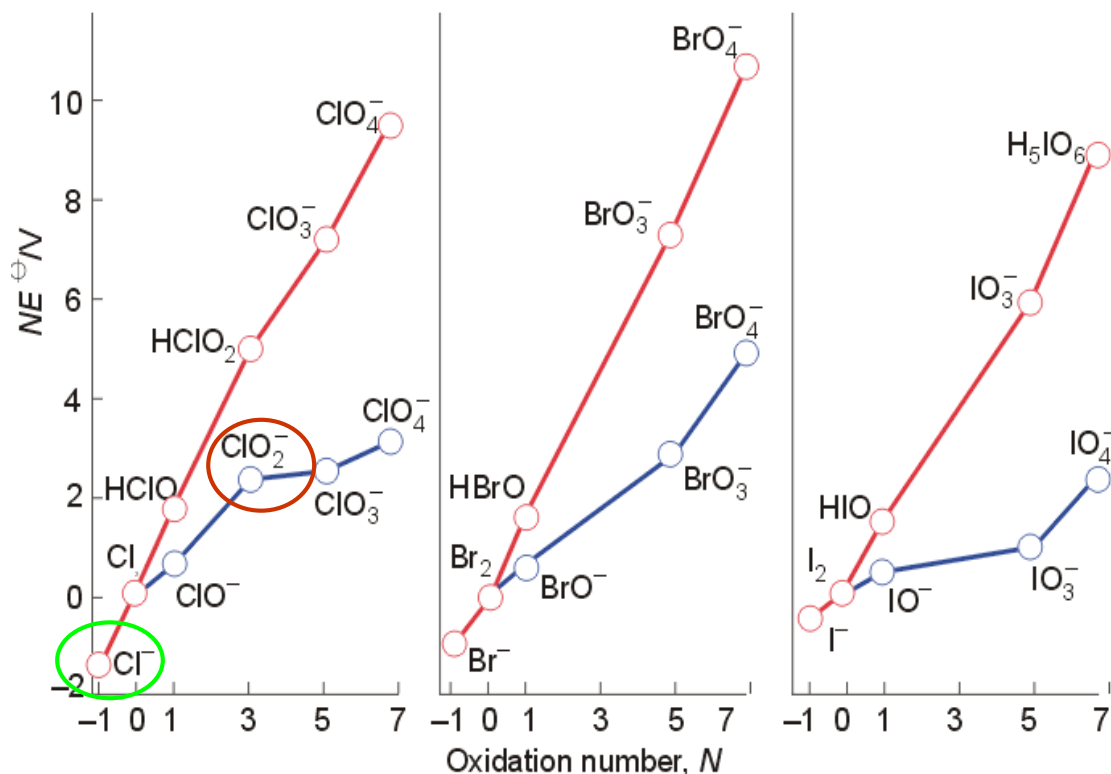
由鲍林规则

酸性增强

1. H_5IO_6 的结构为 $(\text{HO})_5\text{IO}$ ，所以其 $\text{p}K_{\text{a}1}^{\theta} = 3.29$ ，酸性介于 HOCl 与 HOClO 之间；
2. IO_2^- 尚未离析出来；
3. ClO_4^- 的碱性较弱，以致无能力取代溶液中与金属阳离子配位的水分子，这一性质被用来在高氯酸盐溶液中研究水合离子的性质。

❖ 卤素含氧酸及其盐的氧化性

酸性(红线)
碱性(蓝线)



红

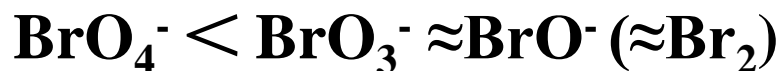
1. 酸性溶液中任何两个相邻物种之间的连线都很陡，表明卤素单质及各种含氧酸都有较强的氧化性，还原产物一般为 X^-

蓝

2. 在碱性介质中，各种含氧酸盐的氧化性较含氧酸弱。但不少物种可发生歧化反应

v

3. 氧酸根离子的氧化**速率**往往随卤素氧化态的降低而增大

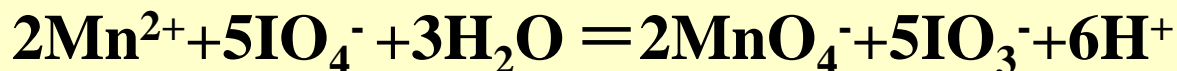


4. 较重元素(特别是在其最高氧化态) 形成的酸根离子的反应**速率**比较快:



IO_4^- 离子参与的氧化还原反应快得足以用做氧化还原滴定的试剂。

如能定量地氧化 Mn^{2+} 为 MnO_4^- :





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 (kJ mol^{-1})
ClO^-	170	209
ClO_3^-	157	244
ClO_4^-	145	364

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。——p366分子稳定性

- ①结构对称性高, 稳定, 破坏 ClO_4^- 结构难, 氧化性↓
- ②p366分子稳定性: Cl氧化数↑, r ↓, 得e易, 氧化性↑
- ①是主要原因, 占主导。∴氧化性↓

HClO----HBrO----HIO

弱酸—酸性递减

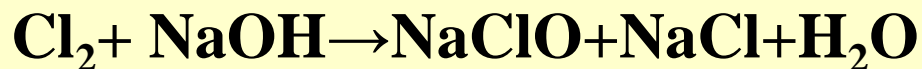
不稳定(稀溶液)—稳定性递减

p412 光, Δ , 脱水

氧化性—消毒, 漂白等

次卤酸及其盐

重要的盐是NaClO,
由Cl₂与碱反应得到



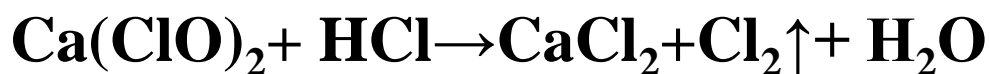
常用的漂白粉Ca(ClO)₂·Ca(OH)₂·CaCl₂·H₂O的主要成份是次氯酸钙, 常温下用石灰粉吸收氯气而得到:



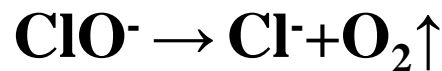
空气中放置会逐渐失效:



漂白粉的质量指标—有效氯含量---
即一定量漂白粉与足量稀盐酸反应
得到的氯气量



漂白粉具有强氧化性, 常
用于漂白和杀菌, 这是因
为它很容易分解放出氧气



进一步氯化生产高级漂白粉 (漂粉精)



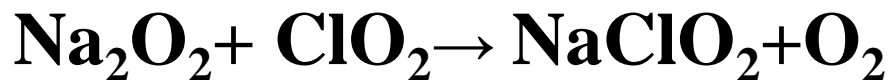
亚卤酸及其盐

亚卤酸是一元弱酸，酸性比次卤酸强，同样很不稳定，容易发生歧化反应，它的盐相对稳定些。——具有氧化性，织物漂白剂、工业废气处理

比较重要的亚卤酸盐是亚氯酸盐



纯的亚氯酸盐可由下列反应制备：



固体亚氯酸盐是强氧化剂，加热或敲击可引起爆炸分解：



卤酸及其盐



氯酸和溴酸只能得到它们的水溶液。浓度较大(40–50%)时就会发生爆炸性分解：

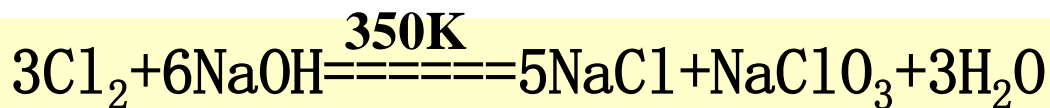


纯的碘酸为无色晶体，用 HNO_3 氧化碘可得到较纯的碘酸：

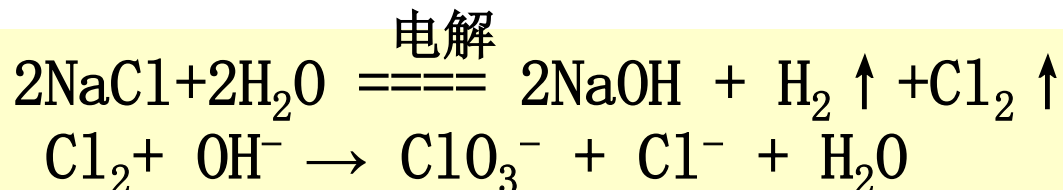


重要的卤酸盐有氯酸钾(不潮解)和氯酸钠(容易潮解)

卤素在热碱中歧化
法制备：



无隔膜法电解热
食盐水法制备：



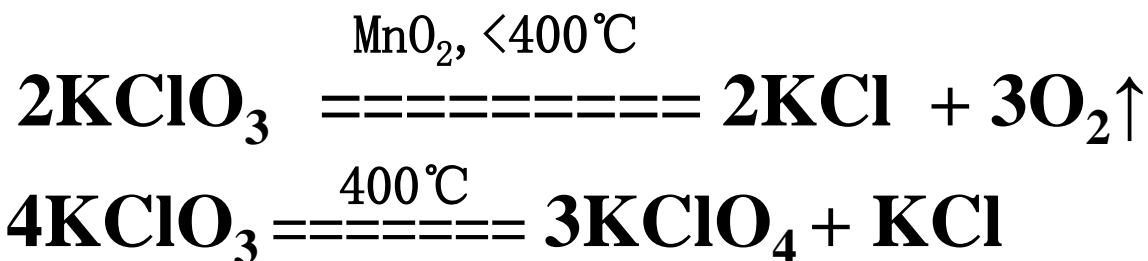
复分解反应制氯酸钾： $\text{NaClO}_3 + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{KClO}_3 + \text{NaCl}$

卤酸盐溶液在中性或碱性溶液中氧化性很弱，在酸性溶液中氧化性较强；溴酸的氧化性最强

氯酸钾的性质

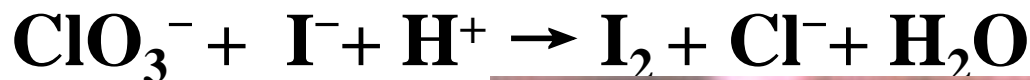
(1) 无色透明晶体

(2) 稳定性



(3) 固体 KClO_3 是强氧化剂，与易燃物质C,S,P,有机物混合,经摩擦、撞击发生爆炸——制火药、火柴、烟火

(4) 在酸性溶液中显氧化性



(5) 有毒

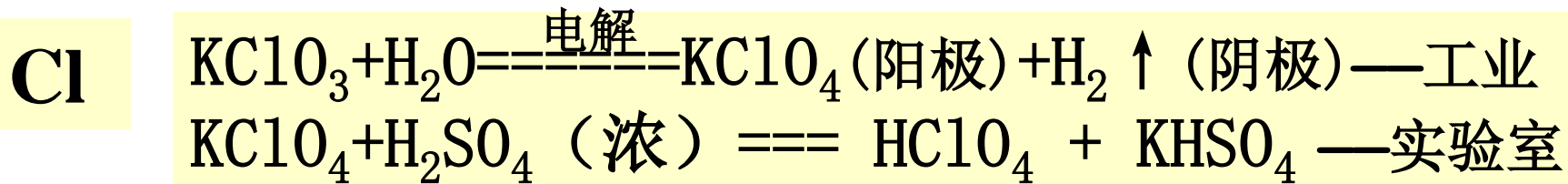
$\text{KClO}_3 + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 的火焰

火柴头

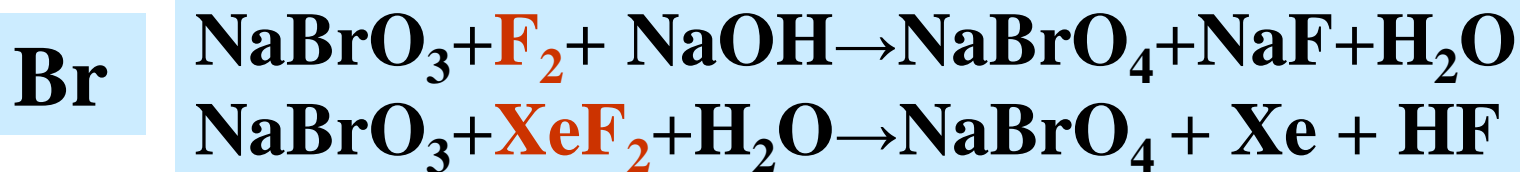


高卤酸及其盐

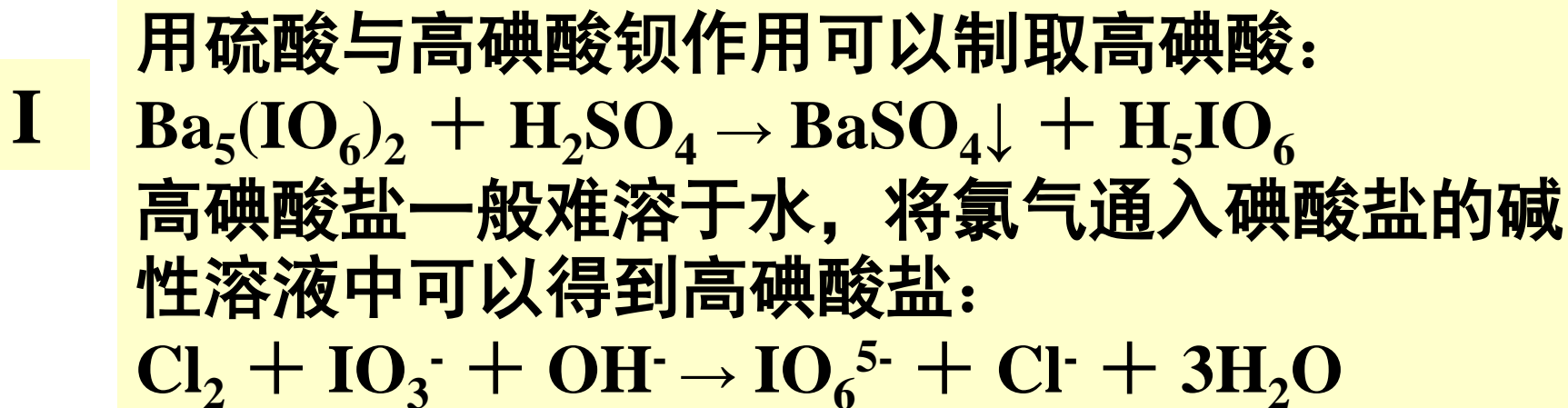
高卤酸（盐）的制备



市售高氯酸溶液的浓度为70-72%



高溴酸溶液



高卤酸(盐) 的性质

高卤酸酸性 $\text{Cl} \rightarrow \text{I} \downarrow$ ，均已获得纯物质，稳定性好
高卤酸(盐)的性质主要是**氧化性**：



高氯酸

❖ **最强的无机酸之一**

❖ 无水 HClO_4 是**无色、粘稠状液体**。

❖ **冷、稀溶液比较稳定，浓溶液不稳定。**



❖ **冷、稀溶液没有氧化性，配位性很差，浓高氯酸溶液是强氧化剂，**浓度**>60%与易燃物质相遇，发生爆炸。**

高卤酸(盐)的性质

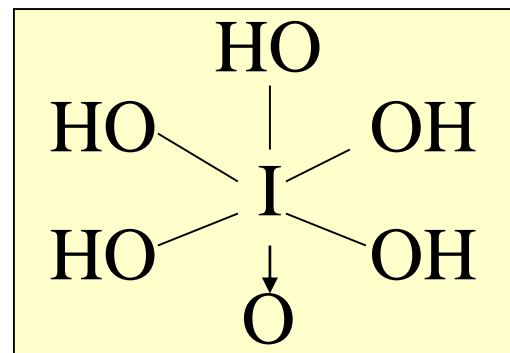
高氯酸盐

- 较稳定，用作炸药比 KClO_3 更稳定
- 固体高卤酸盐是强氧化剂，受热分解放出氧气，
如 $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2 \uparrow (610^\circ\text{C})$
- 高氯酸盐多易溶于水,但 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 的高氯酸盐溶解度较小。
- $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ， $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 可用作干燥剂
 NH_4ClO_4 ：现代火箭推进剂。

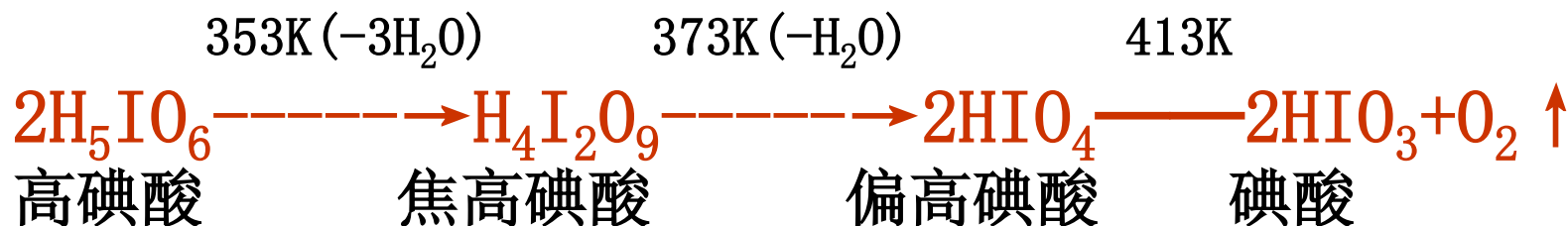


高碘酸(盐)

H_5IO_6 的结构



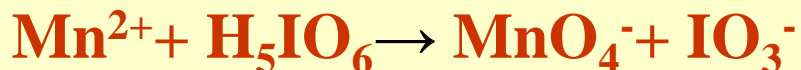
高碘酸加热分解:



高碘酸盐同样有多种形式的盐: $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ 、 Na_5IO_6 等

高碘酸氧化性: $\text{HBrO}_4 > \text{H}_5\text{IO}_6 > \text{HClO}_4$

高碘酸能定量地氧化 Mn^{2+} 为 MnO_4^- :



12.4 拟卤素

氰(CN)₂、硫氰(SCN)₂、硒氰(SeCN)₂、氧氰(OCN)₂等在自由状态时其性质与卤素单质相似，把它们称为**拟卤素**。

其负一价的阴离子**CN⁻**、**SCN⁻**、**OCN⁻**等在形成离子化合物或共价化合物时，表现出与卤离子相似的性质，称为**拟卤离子**

相似性：拟卤素与卤素、拟卤化物与卤化物之间**相似性**

参见表p428

不同性：拟卤离子不是球形，其离子化合物的结构往往不同,例如 NaSCN 不具有 NaCl 那种面心立方结构。

氧化还原性：

□ Cl_2 、 Br_2 可氧化 CN^- 、 SCN^-

$(\text{SCN})_2$ 可氧化 I^-

I_2 可氧化 CN^-

□ 拟卤素在水中、碱中也有歧化反应

氢氰酸 HCN 及其碱金属盐 (如 NaCN , KCN , NH_4SCN) 是重要的工业化合物 —— 已经广泛用于有机合成、塑料和颜料工业中。

拟卤离子 CN^- 和 SCN^- 是良好的配位体：

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

$[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ ($n=1\sim6$)