

课程教案



沈阳师范大学
SHENYANG NORMAL
UNIVERSITY

化学化工学院
College of Chemistry and Chemical Engineering
能源与环境催化研究所
Institute of Catalysis for Energy and Environment



课程名称：无机化学 II

学习主体：化学专业本科生

授课时间：第二学期（大学一年级）

主讲教师：张红丹、魏娜

采用教材：《无机化学》

2023 年 10 月修订

课程说明

课程 基本 情况	课程名称	无机化学 II	课程代码	02013126
	授课对象	化学专业	课程性质	专业主干课
	学时	72	学分	4
	考核方式	平时成绩占 30%，闭卷考试成绩占 70%		
教材 及 参考 资料	<p>教材： 《无机化学（第三版）》，福建师范大学等校合编，高等教育出版社，2017. 11</p> <p>参考书： 《无机化学》（下册）北京师范大学、华中师范大学等无机化学教研室编，高等教育出版社，2003 年（第四版） 《无机化学》（下册）吉林大学 武汉大学等 宋天佑等编，高等教育出版社，（第四版）2019 年 8 月</p>			
教学 目的	<p>无机化学是化学专业本科生的第一门专业基础课，分为无机化学 I（上学期）和无机化学 II（下学期）。</p> <p>无机化学 II 是在学完无机化学 I 的基础上，运用热力学、动力学及物质结构和四大平衡知识去理解和掌握有关无机化学中常见元素及其化合物的存在、结构、性质、制备及相关化学反应方程式。配合物及配位平衡也属于本课程范围。学完本课程后使学生学会自主归纳和总结元素及其化合物的通性、特性、变化规律；学会通过网络及线上平台获取相关文献资料、课外知识信息，解决实际生产生活中的无机化学问题；帮助学生树立辩证唯物主义观点，养成多角度思考和深度学习的品质。养成运用批判性思维和质疑精神进行问题反思的习惯，提高分析问题、解决问题的能力；接受科学精神、科学方法、创新思维等基本学科素养的启迪和教育，感受无机化学学科在社会发展中承担的社会责任，为后续化学课程的学习，同时也为化学师范生解决中学化学教学中的一般无机化学问题奠定坚实的基础。</p>			

教学内容学时分配		
章次	内容	总学时/线上学时
第 10 章	元素化学引论	4/ 1
第 11 章	氢和稀有气体	2/ 0.5
第 12 章	卤素	8/ 2
第 13 章	氧族元素	6/ 1.5
第 14 章	氮族元素	8/ 2
第 15 章	碳族元素	6/ 1.5
第 16 章	硼族元素	4/ 1
	第一次习题课	2/ 0
第 17 章	碱金属和碱土金属元素	4/ 1
第 9 章	配合物	10/ 2.5
第 18 章	铜族元素 锌族元素	4/ 1
第 19 章	过渡元素（一）	6/ 1.5
第 20 章	过渡元素（二）	4/ 1
第 21 章	镧系与锕系元素	2/ 0.5
	第二次习题课与总复习	2/ 0
合计		总 72 学时/线上 17 学时

教案设计思路

一、教学内容概述

本课程是辽宁省级“线上线下混合式教学”金课，面向大学一年级的学生，学习本课程，能够让学生的学习无机化学的基本原理基础上，对后续化学课程的学习和师范生专业理论打下基础。

表 1 教学内容层级划分

层级	教学内容
基础	掌握元素及其化合物的通性、特性、变化规律等的知识总结
进阶	通过凝练知识和讨论养成多角度思考和深度学习的品质

二、学情分析

作为进入大学学习的大一第二学期学生，主要具有以下特征：

1. 在第一学期线上线下混合式教学基础上，大部分同学基本养成了自主学习和平台预习的习惯和节奏，少量同学对线上线下混合式教学的线上部分表现学习惰性，需要教师经常在平台检查督促，防止学生学习差异扩大。

2. 对知识的自我总结提炼概括能力偏弱，讨论问题时抓不住核心要点或以偏概全。如何把学过的无机化学原理知识有效融入对元素化学知识的理解，是一个逐渐适应的过程，也是一个在实践中进一步理解原理的相辅相成的过程；元素化学知识琐碎繁杂，需要同学们勤学苦练并掌握一定的科学方法。

三、设计思想

结合教学内容和学生的实际情况，实施的具体教学流程如下：

- 1. 课前**，每章开始前教师利用超星学习通平台向学生推送每章学习通知，安排学生在平台完成自主学习任务，学生根据重难点和针对学习内容的讨论题的引导带着问题完成线上视频课程观看，可以通过QQ群，学习通消息栏随时向老师提问。教师根据学生学习行为和数据的结果，进一步聚焦课上精讲内容，部分学习内容以小组学习任务的方式布置给学生提前完成，在课中进行展示讲解。
- 2. 课中**，教师通过对前期预习提问等学习行为反馈情况，明确课堂教学的重点和难点，利用小组学习提供的学生作品和教学案例讲解，让学生梳理知识等方式检验学生对重难点知识的掌握程度和学习效果，通过师生互动、生生互动等形式激发学生对学习兴趣，突出以学生为中心的理念。通过随堂小测验及时检验学生对知识的理解和掌握程度和学习薄弱点，形成教学反思。
- 3. 课后**，一是通过学习平台及时发布讨论题，让学生在课后复习中进一步梳理知识点，系统总结归纳，提炼重点，讲解难点。对知识的拓展进行高阶讨论。二是讨论题中含有课程思政题，便于学生受到综合育人的熏陶。三是每

章结束后一周的周末晚上进行章节的课后测试考试，超星平台自动计分，形成多角度评价体系。线下作业由过去传统的唯一评价方式变成考核点之一。

四、教学目标

本课从知识、能力、素质三方面，共包括以下三个目标：

知识目标：运用热力学、动力学及物质结构和四大平衡知识去理解和掌握有关无机化学中常见元素及其化合物的存在、结构、性质、制备及相关化学反应方程式。掌握配合物及配位平衡相关理论及计算应用。

能力目标：学会通过网络及线上平台获取相关文献资料、课外知识信息，解决实际生产生活中的无机化学问题；帮助学生树立辩证唯物主义观点，养成运用批判性思维和质疑精神进行问题反思的习惯，理解各种理论的绝对性和相对性，学会用恰当的理论解释恰当的问题而不出现悖论，养成多角度思考和深度学习的品质；掌握无机化学与高中化学知识的衔接与内容深化，为从事师范教育做好能力储备。

素质目标：了解无机化学与分析化学、物理化学、结构化学等学科的辩证关系，了解无机化工产品、无机合成等基础和前沿知识，对涉及无机化学的生活现象进行科学评价，形成跨学科素养和创新思维。

五、教学方法、手段与工具

1. **教学方法：**采用线上自主学习，课中讲授、课堂讨论、翻转课堂等教学方法。

2. **教学手段：**多媒体教学手段。

3. **信息技术工具使用：**使用超星网络教学平台、手机学习通及课程消息栏、QQ群等信息技术工具；开展视频课观看、签到、随堂测验、小组讨论、课程讨论、章节考试等数字化学习活动；支持学生进行课前导学、课上研学、课后思学，如图1所示。



图 1 信息技术工具的使用与线上线下教学

六、教学资源

1. 线上教学资源

(1) 吉林大学、武汉大学、山东大学等首批国家一流本科课程（2020年）153个知识点视频。

(2) 自建每章的课后测试题（每章10道选择题，个别章节20道）。

自建每次课的课堂测试选择与判断题（超星平台随堂测试反馈）

(3) 自建每个章节的综合讨论题（含课程思政）

(4) 自建每章的部分阅读材料（增加学习趣味性，了解化学史知识和科学家精神，助力难点解析等）

2. 课堂教学的教学资源

(1) 多媒体教学课件

(2) 福建师范大学等校合编《无机化学》（第三版）

3. 其它教学资源

(1) 无机化学的图文电子教材

(2) 无机化学相关参考书、文献期刊等拓展学习资源

①《无机化学学习指导》，福建、河北、辽宁师范大学、宁德师范学院合编，高等教育出版社，（第二版）2019年6月

②每章资料栏提供的相关内容参考文献

七、教学评价维度、手段及标准

1. 教学评价维度：包括学习态度及习惯、知识点完成及掌握程度、学习过程投入程度、高阶思维能力形成程度等四个考核标准。

2. 教学评价手段：包括课堂签到、平台访问、任务点学习、测验、课堂互动及讨论、作业等方法。

3. 教学评价标准：采用量化评价和质性评价相结合的评价形式，详细评价标准及权重，如表 2 所示。在教学过程中评价权重由教师根据课程目标实现情况进行动态调整。

表 2 教学评价量规

评价维度	课堂教学	自主学习	评价标准	权重
学习态度及习惯	签到	平台访问	依据完成的次数给分	5%
知识点完成程度		任务点学习	依据任务点完成数量给分	20%
知识点准确程度	随堂测验	章节考试	测验成绩	35%
学习投入程度	小组讨论	主题讨论	发表和回复话题数量和质量给分	20%
高阶思维形成程度	学生展示	作业（项目）	按照成果质量给分	20%

教案设计说明

1. 每章教案在学时分配上会标出线上和线下学时分配，授课次序按照总学时(72 学时，72 节课)按照每次线下课 2 学时(2 节课)累计编排，即第一次课为 1、2 节，第二次课为 3、4 节，以此类推--- ---第三十四次课为 67、68 节。有两次线下习题课(复习课)，根据学生作业及重点突出问题单独设课，有针对性讲解，不单独设立教案，故 36 次课有 34 次课教案。

2. 每章教案分别列有教学目标、教学重点难点、教学方法与手段和知识结构体系(思维导图)。

3. 每次课【线上学习】根据每章学习通知，用任务驱动督促学生完成相应视频学习、思考讨论及分组学习任务，线上随时接受学生提问释疑(线下课程学生在课堂讲解学习任务，尝试将课堂交给学生的教学理念)

【课堂教学】通过提问进行课程导入，根据学生讲解反馈，有针对性地进行教师精讲，对线上学习的非重点难点内容以自学为主，由教师串讲，教师对课程内容

进行教师小结，学生用手机在超星学习通完成随堂测试题，及时检验线上预习及课堂学习效果，布置每次课【课后思学】，下次课循环进行该模式。

4. 每章最后一次课结束后完成【本章课后思学】，在学习结束后间隔一周的周末晚上8点在超星学习平台学习平台进行本章考试测验。共有10道选择题，测试成绩自动计入平时成绩。督促学生及时完成本章所有任务点学习，其中讨论题开放至本章结束后两周内。本章学习结束后间隔3天左右线下收作业批改，形成平时多元化考核评价。在超星平台每章学习通知里提供了参考文献，本章参考文献也在教案此处列出。

5. 由线上线下学习及随堂测试和本章考试测验，根据教师获得反馈信息完成本章教学反思。

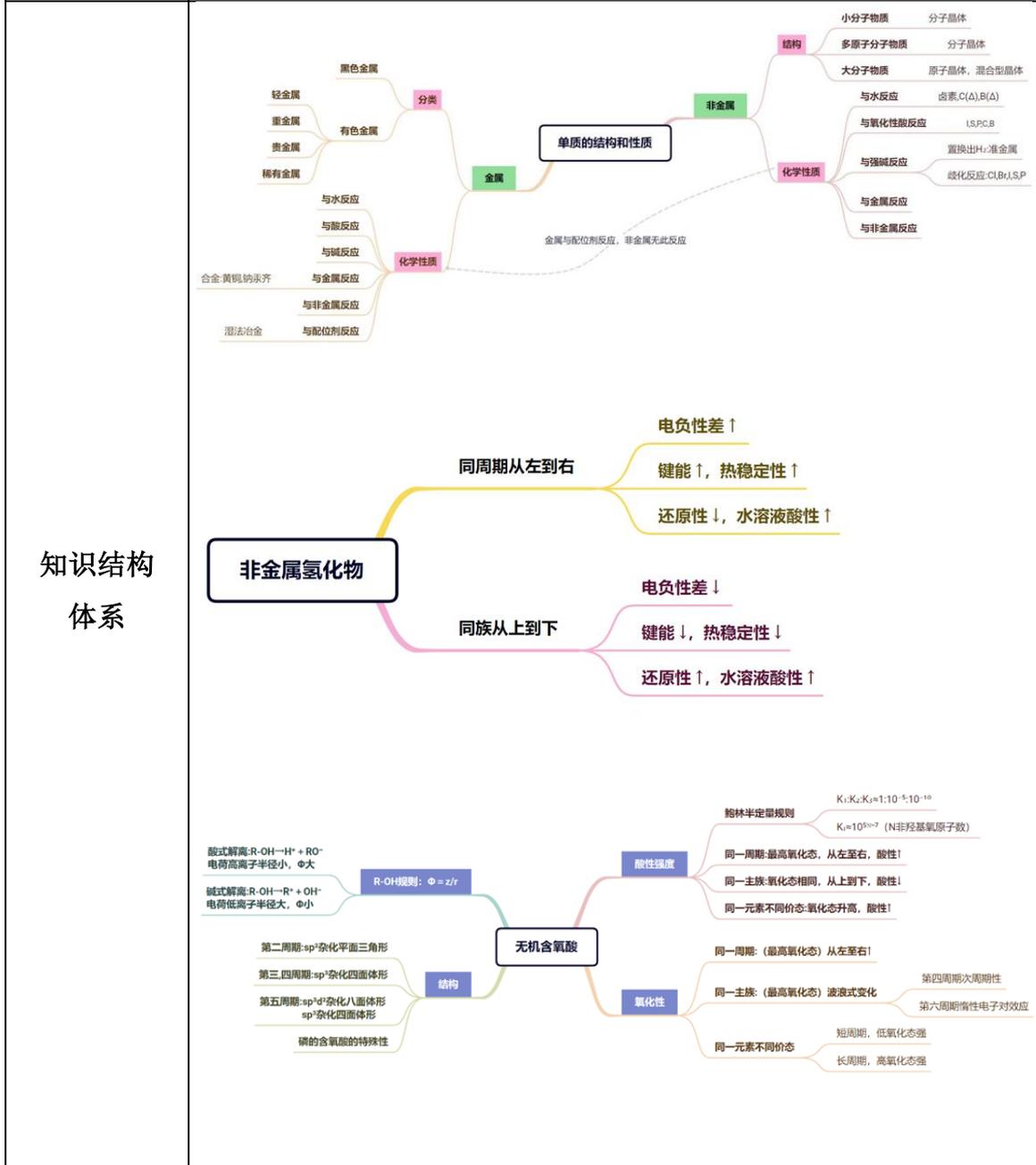
第10章 元素化学引论

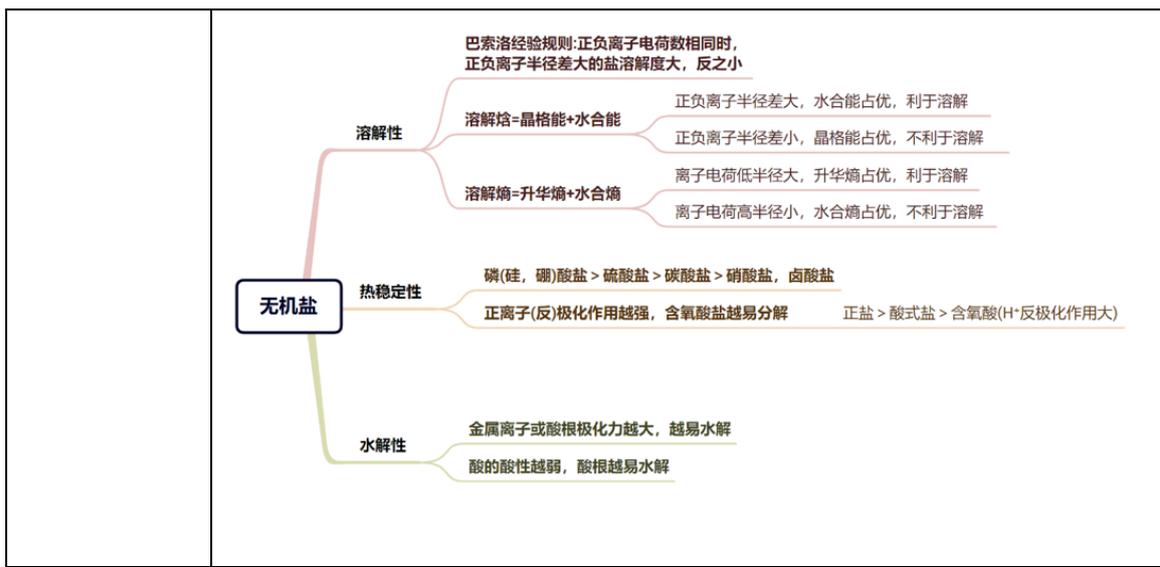
学时分配	4（线上1, 线下3）	授课序次	1、2、3、4节
教学目标	<p>知识目标：</p> <p>掌握金属、非金属元素原子的结构特点；了解金属和非金属单质的主要化学性质；掌握非金属氢化物的性质及其变化规律；掌握无机含氧酸结构特点和酸性强弱的规律；掌握无机含氧酸盐的溶解性、热稳定性、氧化还原性、水解性的规律。</p> <p>能力目标：</p> <p>通过超星学习通国家一流本科课程视频学习，培养自主学习能力；通过讨论题讲解，培养学生分析问题和语言表达能力；通过小组讨论培养小组合作、交流沟通能力；通过物质结构知识、热力学知识和极化理论知识加深对本章呈现的通性和规律性深刻理解和掌握，了解对含氧酸酸性、氧化性多角度因素解释中主次因素及其变化这一辩证思维方法的普遍意义。</p> <p>素质目标：</p> <p>通过视频与阅读材料学习，培养学生严谨求实的科学作风、质疑精神和创新意识；通过实际案例学以致用，提升化学素养。</p>		
教学重点	非金属元素含氧酸及其盐的结构、性质及变化规律		

教学难点 对无机含氧酸及其盐性质变化规律的相关解释。

教学方法与手段

- 1.采用线上自主学习，课中讲授、课堂讨论、翻转课堂等教学方法。
- 2.使用多媒体教学、超星网络教学平台、手机学习通及课程消息栏、QQ群等信息技术工具；使用随堂测验、小组讨论、线上课程讨论、线上章节考试等手段促进学习。





教学过程及授课内容

- 第 1 节 元素在地壳中分布 (1)
- 第 2 节 单质的结构与性质 (1)
- 第 3 节 非金属氢化物 (2)

第一次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知, 了解章节任务与要求, 提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务 (自行完成课程的初步学习)

视频 1: 元素概述与单质制备概述(时长共 8 分 44 秒, 唯一的天津大学视频)

视频 2: 主族非金属元素的通性(时长共 14 分 36 秒, 含氧酸及盐第二次课使用)
(通性单质 0-3:28; 氢化物-4:36; 含氧酸-7:53; 含氧酸盐-14: 36)

视频 3: 主族金属元素的通性(时长共 9 分 10 秒)

(分类与物理性质 0-3:20; 化学性质-8:30; 金属氧化物硫化物-9:10)

线上讨论学习任务 (通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识)

1. 化学元素在地球化学系统中的丰度是否就是质量 Clarke 值?
2. 非金属元素单质按其结构和物理性质如何分类?
3. 怎样理解稀有金属在自然界丰度不一定低?

分组学习任务 (线上布置并提交作品, 线下课堂展示、讨论)

分组任务: 组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1: 学生 1, 怎样梳理总结非金属、金属的化学反应 (共性、特殊性)

任务 2: 学生 2, 如何分析非金属氢化物同周期、同族在键能 (热稳定性)、还原性和水溶液酸碱性方面递变规律?

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后, 借助线上思考题、讨论题先行自学, 向教师提出不易理解的问题, 教师做出提示性解答, 也了解了学生自学时出现的难点, 线下授课时更有针对性, 在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第一次课【课堂教学】

线上学习已经完成了元素在地壳分布及单质的结构与性质的学习。课上提问相关知识点和讨论题, 了解学生学习出现的问题, 以随堂测验检验学生线上学习效果 (前测) 和混合式 (后测) 学习效果, 以串讲和精讲方式提升课堂教学效率, 使学生获得课堂教学满足感。

(一) 课程导入:

【问题 1】

地球化学系统是否包含大气、地壳和海洋?

【问题 2】

上学期学过的元素半径、电离能、亲和能和电负性周期性规律如何指导对单质结构的理解? 第三周期开始非金属单质为何不易形成 π 键?

【问题 3】

上学期学过的伯恩哈伯循环如何分析卤化氢溶于水趋势大小?

(二) 线上分组学习任务的课堂实施:

上述分组任务共用一个讲稿 (PPT) (上传), 课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解, 要求 8 分钟以内, 合理选择略讲与精讲内容, 突出重点, 接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度, 体现出教学活动以学生为中心的理念。

(三) 教师精讲:

10.3 非金属氢化物

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, 组成通式 H_nR , 氢原子数 $n=8-N$ (N 为 R 的价电子数或族序数)。都是分子型氢化物, 中心原子满足 8 电子构型。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

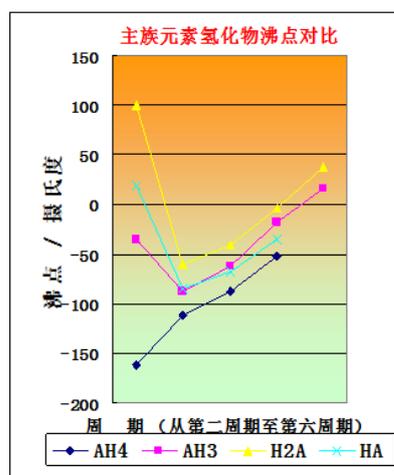
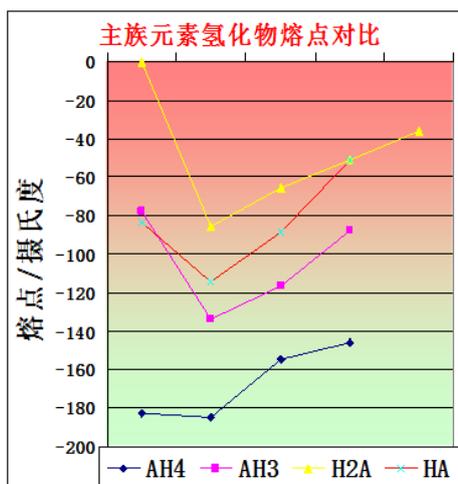
10.3.2 氢化物的性质

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	CH_4	3.04	3.44	3.98	
	SiH_4	NH_3	H_2O	HF	3.98
		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。

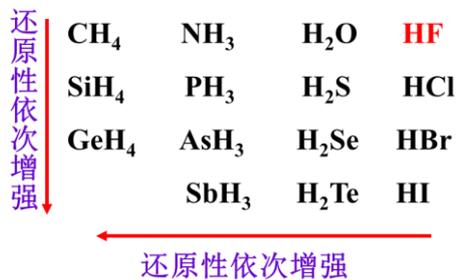
	$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$1/2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{HF}(\text{g})$	-275.4	-273.3
$1/2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{HCl}(\text{g})$	-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。

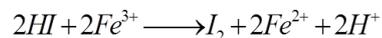
B、在同一族中，分子型氢化物的热稳定性还与键能自上而下越来越弱有关。

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。

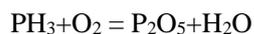
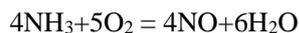


电负性减小，半径增大，失电子能力递增，还原性增强

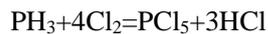
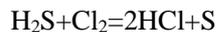
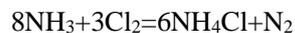


氢化物能与氧、卤素、氧化态高的金属离子以及一些含氧酸盐等氧化剂作用。

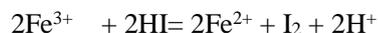
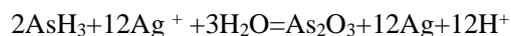
① 与 O_2 的作用



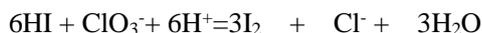
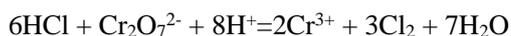
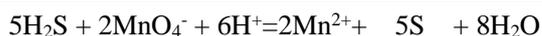
② 与卤素的作用



③ 与 Ag^+ 、 Fe^{3+} 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

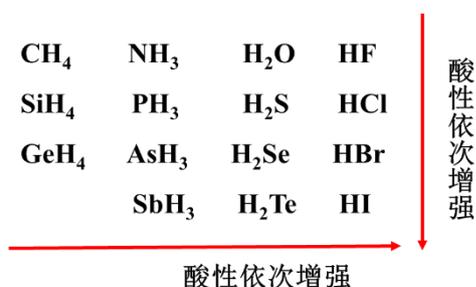
$pK_a > 16$ 碱性 $pK_a < 16$ 酸性

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

$\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$

$\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$

(四) 教师串讲：元素在地壳中的分布、单质的结构与性质

10.1 元素分布

1、迄今已发现的 118 种元素中（自然界存在 94 种，其余 24 种为放射性），非金属元素有 22 种，金属元素有 96 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		
Al	Si	P	S	Cl	Ar		
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		

非金属共22种
(五种准金属)

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、F₂、Cl₂、O₂、N₂、H₂
 { 液体1种 Br₂
 { 固体10种 I₂ At S₈ Se Te P₄ 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

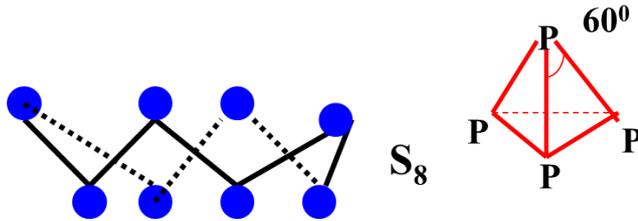
第八主族 稀有气体 8-8=0 为单原子分子，范德华力为内聚力，分子型晶体

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 sp^3 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

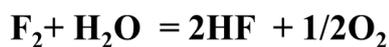
1. 常温常压下性质

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

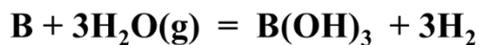
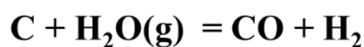
2. 与水反应

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



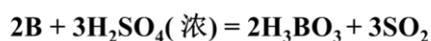
(2) C 、 B 赤热与水蒸气反应



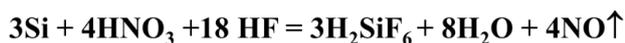
3. 与酸反应

(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

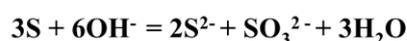


(3). 硅不溶于单一酸中, 但可溶于 $HF-HNO_3$ 的混合溶液中

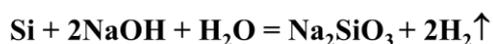


4. 与碱反应

(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、锶、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、钨、铀、钼等。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、铀比铜、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 1/10000mm 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,

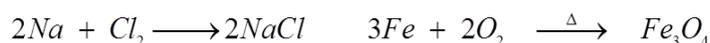
熔点最高的是钨,为 3683K

- 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

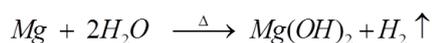
- 与非金属反应 活泼金属; 不活泼金属



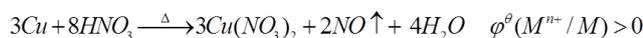
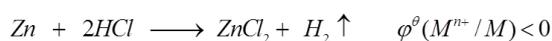
- 与水反应

活泼金属与水剧烈反应(Na, K); Mg 与沸水反应;

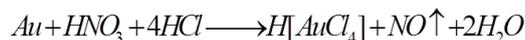
铁赤热态下与水蒸汽反应;



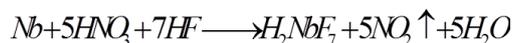
- 与酸反应



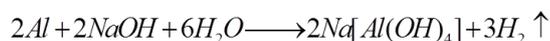
Al, Cr, Fe 遇冷、浓 HNO₃“钝化”



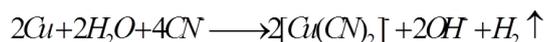
Nb 和 Ta 在“王水”中不溶,可溶于 HNO₃-HF 混合酸



- 与碱反应---两性金属, Zn, Al 等



- 与配位剂反应



(五) 教师小结:

1 我国矿产资源尤其是稀土,储量居世界第一,对国家安全尤其重要,使我们充满了民族自豪感;

2 几乎所有无机化合物组成元素中都含有非金属元素,例外是金属化合物;

3 金属、非金属的化学反应一般从和其它金属及非金属的反应、和水的反应、和酸碱的反应来进行分类，金属额外可能还有和配位剂的反应；

4. 非金属氢化物中乙硼烷特殊，具有多中心键，后续课程学习。

(六) 随堂测试题：

一、选择题：

1. 下列说法错误的是 ()

- A. 非金属单质常温下可以呈现气体、液体和固体
- B. 第二周期非金属元素单质都存在 π 键
- C. 碳元素单质既有完全 σ 键的，也有 σ 键和 π 键构成的
- D. 非金属元素单质和碱的反应，既有置换也有歧化。

2 下列说法正确的是 ()

- A. 自然界金属都是以化合态形式存在的
- B. 如果金属和某物质反应放出氢气，则该物质必定是酸或碱
- C. 金属熔沸点差异极大，这和它们金属键强弱有直接关系
- D. 金属晶体有立方体心堆积和体心立方堆积两种形式

二、判断题

1. 非金属元素和氢元素电负性差值越大，该氢化物键能就越小 ()

2. HX 在水中解离热力学数据表明，卤离子半径越小，水合时放热就越多 (对)。

第一次课【课后思学】

课后作业：

P387 页 2、6 写到作业本上。

课后讨论：写到笔记上，拍照上传讨论区，完成规定任务点；

- 1. 第二、三周期非金属单质成键能力上最大的区别是什么？
- 2. 能与氧化性酸和强碱都反应的非金属单质有哪些？

第 4 节 无机含氧酸 (3)

第 5 节 无机盐的性质 (4)

第二次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知（与上一次课属于同一章发布），了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务（自行完成课程的初步学习）

视频 2：主族非金属元素的通性(时间：含氧酸 4:36-7:53；含氧酸盐-14：36)

视频 4：次级周期性（共 4 分 15 秒）

线上讨论学习任务（通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识）

1. 卡特雷奇离子势判断 R-OH 酸碱性的半定量经验规则是什么？
2. 2-5 周期非金属含氧酸结构与配位数有何特点？
3. 怎样以热力学视角理解溶解焓效应和溶解熵效应？

分组学习任务（线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论）

分组任务：组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1：学生 1，怎样解释同一周期元素最高氧化态含氧酸、同一主族相同氧化态含氧酸、同一元素不同氧化态含氧酸酸性递变规律？

任务 2：学生 2，怎样解释同一周期或同一主族元素最高氧化态含氧酸氧化性规律？同一元素不同氧化态含氧酸 2-3 周期低价氧化性强而长周期高价氧化性强？

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第二次课【课堂教学】

线上学习已经完成了含氧酸 R-OH 规则、含氧酸结构，但其酸碱性和氧化性规律的解释有一定难度；含氧酸盐的溶解性和热稳定性也需要详细讲解，便于指导于后续主族非金属的学习。课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，本次课精讲为主，串讲为辅，结合分组学习任务，突破难点，提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

(一) 课程导入：

【问题 1】

同一周期元素和羟基结合时，为何呈现碱性、两性和酸性？

【问题 2】

为什么高氯酸是最强的无机酸？怎样理解亚硫酸、亚硝酸氧化性强于对应的硫酸和硝酸上？

【问题 3】

为什么磷酸盐、硅酸盐和硼酸盐热稳定性高不分解？

(二) 线上分组学习任务的课堂实施：

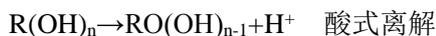
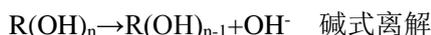
上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

(三) 教师精讲：

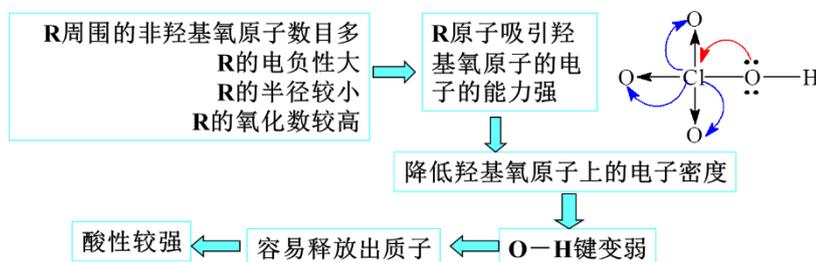
10.4 无机含氧酸

4.1 、最高氧化态氢氧化物的酸碱性

➤在化合物 $R(OH)_n$ 中，可以有两种离解方式：



若 R-O 键弱，碱式电离。 若 O-H 键弱，酸式电离。



➤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。

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

$R(OH)_n$ 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 $R(OH)_n$ 主要是酸式解离，显酸性。反之亦然。

经验规则

$$\begin{aligned} \sqrt{\phi} > 0.32 & \quad \text{酸式电离} \\ \sqrt{\phi} < 0.22 & \quad \text{碱式电离} \quad (\text{r用pm为单位}) \\ \sqrt{\phi} = 0.22 \sim 0.32 & \quad \text{两性} \end{aligned}$$

例1. $\text{Be}(\text{OH})_2$ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Sr}(\text{OH})_2$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$

$\xrightarrow{\sqrt{\phi} \text{减小, 碱性增强}}$

4.2、含氧酸的结构

1.最高价态非金属含氧酸

同周期从左到右，中心原子配位数和杂化方式相同，酸根结构类似

第二周期 sp^2 杂化，平面三角形，含有一个 Π_4^6 键。

三四周期 sp^3 杂化，四面体构型，含有反馈 $\text{p-d} \pi$ 配位键。

第五周期 sp^3d^2 杂化，八面体构型，（半径大）

2.低价态非金属含氧酸。

同一元素不同价态的含氧酸，中心原子杂化方式相同，配位原子及非羟基氧原子数随氧化数增大而增多。

磷的低价态含氧酸特殊，H 原子与 P 原子直接成键。

4.3、含氧酸的酸性强度

●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
$K_1 \approx 10^{5N-7}$	$10^{5 \times 3-7}$	$10^{5 \times 2-7}$	$10^{5 \times 1-7}$
			$10^{5 \times 0-7}$

$$= \quad \quad \quad 10^8 \quad \quad \quad 10^3 \quad \quad \quad 10^{-2} \quad \quad \quad 10^{-7}$$

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

$$\begin{array}{cccc}
 & \text{HClO}_4 & \text{H}_2\text{SO}_4 & \text{H}_3\text{PO}_4 & \text{H}_4\text{SiO}_4 \\
 K_1 \approx 10^{5N-7} & & & & \\
 & 10^{5 \times 3 - 7} & 10^{5 \times 2 - 7} & 10^{5 \times 1 - 7} & 10^{5 \times 0 - 7} \\
 = & 10^8 & 10^3 & 10^{-2} & 10^{-7}
 \end{array}$$

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

$$\begin{array}{ccc}
 & \text{HNO}_3 & \text{H}_2\text{CO}_3 & \text{H}_3\text{BO}_3 \\
 K_1 \approx 10^{5N-7} & & & \\
 & 10^{5 \times 2 - 7} & 10^{5 \times 1 - 7} & 10^{5 \times 0 - 7} \\
 = & 10^3 & 10^{-2} & 10^{-7}
 \end{array}$$

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

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

以 $\text{p}K_1$ 表示的一些含氧酸在水中的强度

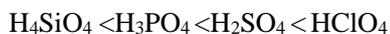
N 值	3	2	1	0
酸的相对强度	极强	强	弱	很弱
酸的 $\text{p}K_1$ 值	HClO_4 -7	HNO_3 -1.3	H_2CO_3 3.7	H_3BO_3 9.0
	HMnO_4 -2.3	H_2SO_4 -2.0	HNO_2 3.3	HClO 7.4
	HReO_4 -1.3	HClO_3 -2.7	H_3PO_4 2.1	H_4GeO_4 8.6
			H_2SO_3 1.9	H_3AsO_3 9.2
		HIO_3 0.8	HClO_2 2.0	HBrO 8.7
			H_3AsO_4 2.3	H_3SbO_3 11.0
			H_2SeO_3 2.6	HIO 10.0
	H_2CrO_4 -1.0	H_5IO_6 1.6	H_4SiO_4 8.8	
		H_3PO_3 1.8	H_6TeO_6 10.0	
		H_3PO_2 2.0		

规律

- 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;
- 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

- 同一周期元素形成的最高含氧酸, 从左到右, 酸性增强



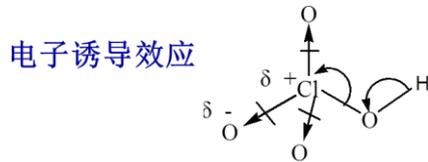
- 同一族元素形成的同种类型含氧酸, 从上到下, 酸性减弱



- (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

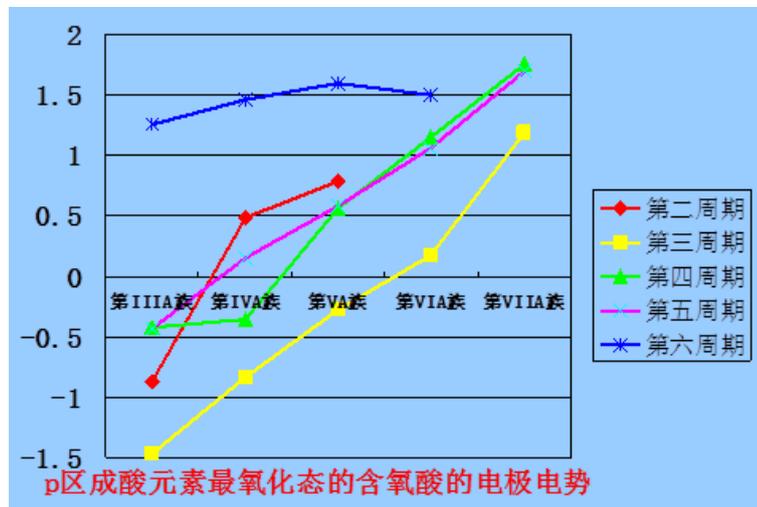
例	含氧酸	N	K_a
	HClO	0	3.2×10^{-8}
	HClO_2	1	1.1×10^{-2}
	HClO_3	2	10^3
	HClO_4	3	10^8

从结构上分析: $\text{N} = \text{X} - \text{O}$ 键数目, $\text{N} \uparrow$, 则 X 原子 $\delta^+ \uparrow$, 对羟基氧原子上价电子束缚力 \uparrow , 使 $\text{O}-\text{H}$ 键更容易断开

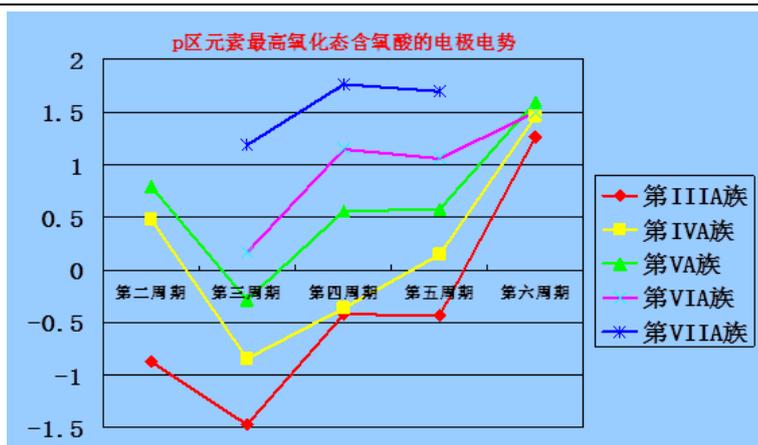


4.4 含氧酸及其盐的氧化性

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。

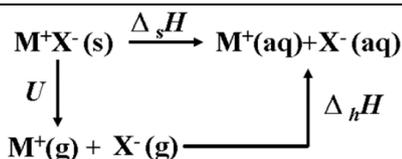
(四) 教师串讲：

10.5 无机盐的性质

10.5.1 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 $\Delta H < 0$ 则溶解往往易于进行。

则溶解往往易于进行。



$$\Delta_s H_m^\theta = -U + \Delta_h H_m^\theta$$

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。



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。

10.5.2 热稳定性

1、无机含氧酸盐的热稳定性

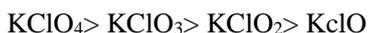
①同一金属离子不同含氧酸盐稳定性

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



③高氧化态盐 > 低氧化态



④酸式盐与正盐的稳定性

同一金属稳定性 正盐 > 酸式盐 > 酸



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:



极化作用对盐稳定性有重要影响

10.5.3 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 pK_h 与 Z²/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 Z²/r 增大而增大。pK_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。

(五) 教师小结:

- 1 熟练掌握离子势概念，结合上学期学过的极化理论，全面理解和掌握其在相关酸碱性、氧化性、溶解性、稳定性和水解性方面的解释应用；
- 2 从中心原子氧化数、半径大小、电负性大小、电子密度大小、与氧结合键数多少等多角度解释酸碱性氧化性规律，分清主次方面；
- 3 注意热力学函数在非金属氢化物酸性、含氧酸盐溶解性方面的应用；
4. 注意共价键理论、杂化轨道理论、离域π键理论的应用，了解新学到的反馈 d-p π 配位键，并在后续课程硫酸结构学习中进一步理解。

(六) 随堂测试题:

一、选择题:

1. 下列说法错误的是 ()

- A. 氢氧化铝显两性及其离子势 (半径用 pm) 开根号大小在 0.22~0.32 之间有关
- B. 硝酸根和磷酸根都存在离域π₄⁶ 键
- C. 按鲍林半定量规则，硫酸的 K_{a1} 等于 10³

D. 氧化性亚硫酸大于稀硫酸，但是亚硒酸小于硒酸。

2 下列说法错误的是 ()

- A. 次周期性表现在第四周期最高价含氧酸氧化性强于同族相邻三、五周期同价含氧酸
- B. 正负离子半径相差较大的盐溶解度一般较大
- C. 金属离子相同时，酸式盐稳定性弱于其正盐而硫酸盐稳定性弱于硝酸盐
- D. 金属离子极化作用较大时，对应的盐易发生水解反应。

二、判断题

- 1. 亚磷酸的非羟基氧原子数为 0 (错)
- 2. 电荷高的阳离子和负电荷多的酸根水合焓占优 (小于零)，不利于对应盐溶解 (对)。

第二次课【课后思学】

课后作业：

P388 页 7、10、12、13 写到作业本上。

课后讨论：写到笔记上，拍照上传讨论区，完成规定任务点；

- 1. 鲍林的两条半定量规则是什么？
- 2. 举例说明巴索洛经验规则。
- 3. 如何从热力学角度理解离子半径电荷对溶解焓 (升华焓+水合焓) 以及对相应盐溶解性的影响？
- 4. 怎样理解次氯酸到高氯酸氧化性关系？

【本章课后思学】

- 1. 本章学习结束后间隔一周的周末晚上 8 点在超星学习平台学习平台进行本章考试测验。共有 10 道选择题，测试成绩自动计入平时成绩。
- 2. 督促学生及时完成本章所有任务点学习，其中讨论题开放至本章结束后两周内。
- 3. 本章学习结束后间隔 3 天左右线下收作业，批改。

本章参考文献：

- 1. 朱万强. 元素最高价态无机含氧酸氧化能力次周期性讨论[J]. 化学通报, 2002(3):213-217.
- 2. 顾秀琛. 浅析元素二次周期性[J]. 兰州工业大学学报, 1988, 14(4):100-104.

本章教学反思

1.教学内容的掌握：本章元素化学引论共2次课完成，是对后续各章里面各自内容中（矛盾特殊性）中抽象出来一些共性知识（矛盾普遍性）的归纳总结，放到最前面讲起指导作用，但有些抽象，还需要在以后各章中通过具体例子进一步理解巩固。尤其新学期伊始，同学们还没进入最佳学习状态，如何做好无机原理知识和元素化学知识有效融合至关重要。要进一步巩固和适应线上预习，通过课堂提问、随堂测试、本章考试测试和讨论题解答检查，强化同学们的学习；通过开展小组讨论，使有些同学对知识点掌握片面、零碎，讨论问题浮在表面，缺乏有效的深入思考，语言组织和逻辑表达能力差的问题得到逐步改进，训练好同学们的自学能力和系统性综合性地进行章节总结的能力。

2.课程思政：通过介绍我国悠久的无机化学历史文化，厚植家国情怀，激发同学们的爱国热情，增强文化自信与民族自豪感；通过讨论题对两种经验规则的阐述，感受到科学家在建立化学理论中做出的杰出贡献。

3.改进措施：本章涉及热力学、原子分子结构、极化理论等知识，相应小组讨论学习任务难度较大，还需把脉学生对知识理解掌握程度，把时间还给学生，活跃课堂学习气氛，精准调整讲课侧重点，进一步提升上课质量。

第11章 氢和稀有气体

学时分配	2（线上0.5，线下1.5）	授课序次	5、6节
教学目标	<p>知识目标： 了解氢气的主要制备方法；掌握氢的性质和用途；了解稀有气体的重要性质、用途；熟练运用价层电子对互斥理论判断稀有气体化合物的空间构型。</p> <p>能力目标： 通过超星学习通国家一流本科课程视频学习，培养自主学习能力；通过讨论题讲解，培养学生分析问题和语言表达能力；通过小组讨论培养小组合作、交流沟通能力；阅读参考文献与资料，了解氢能源作为优质的二次能源在制备、储存及使用过程中的问题及处理方法，了解稀有气体分离、稀有气体化合物预测所包含的知识、能力与思维品质。</p> <p>素质目标：</p>		

	<p>通过视频与阅读材料学习，了解稀有气体发现过程和巴特列特发现稀有气体化合物的历史功绩，培养学生严谨求实的科学作风、质疑精神和创新意识；通过实际案例学以致用，提升化学素养。</p>
<p>教学重点</p>	<p>氢的性质和用途，稀有气体化合物的空间构型。</p>
<p>教学难点</p>	<p>用价层电子对互斥理论解释对稀有气体化合物的空间构型。</p>
<p>教学方法与手段</p>	<p>1.采用线上自主学习，课中讲授、课堂讨论、翻转课堂等教学方法。 2.使用多媒体教学、超星网络教学平台、手机学习通及课程消息栏、QQ群等信息技术工具；使用随堂测验、小组讨论、线上课程讨论、线上章节考试等手段促进学习。</p>
<p>知识结构体系</p>	<p>氢</p> <ul style="list-style-type: none"> 成键方式 <ul style="list-style-type: none"> H⁺ 失电子 H₂O H⁻ 得电子 共用电子对 H₂中H-H键能大，常温下有一定惰性 存在 <ul style="list-style-type: none"> 在宇宙中最丰富的元素 在地壳中，仅次于氧而居第二位 同位素 <ul style="list-style-type: none"> 普通氢/氕 H 重氢/氘 D — 重水D₂O，用于原子核反应堆 氚 T — 用于示踪原子 氢分子变体 <ul style="list-style-type: none"> 正氢（两个原子核自旋方向相同） 仲氢（两个原子核自旋方向相反） 化学性质相同，物理性质略有差异，常温下氢气含正氢：仲氢=3：1 制备 <ul style="list-style-type: none"> 实验室制备 <ul style="list-style-type: none"> Zn+2H⁺=H₂↑+Zn²⁺ Zn+2H₂O+2OH⁻=Zn(OH)₂+2H₂↑ 电解法 <ul style="list-style-type: none"> 2H₂O=2H₂↑+O₂↑ 水煤气法 <ul style="list-style-type: none"> C+H₂O=CO↑+H₂↑ 水蒸气转换法 <ul style="list-style-type: none"> CH₄+H₂O=CO+3H₂(催化剂) 天然气裂解法 <ul style="list-style-type: none"> CH₄=C+2H₂(催化剂) 反应 <ul style="list-style-type: none"> 离子型氢化物 — 活泼金属 清洁能源：2H₂+O₂=2H₂O 典型反应 <ul style="list-style-type: none"> 3H₂+N₂=2NH₃ WO₃, TiCl₄：制备金属 <p>氢化物</p> <ul style="list-style-type: none"> (Be和Mg是金属型) 离子型 — 碱金属和碱土金属的氢化物 共价型 — p区非金属的氢化物 金属型 <ul style="list-style-type: none"> 氢化物 — 如CrH₂, NiH 非氢化物 — 储氢材料如Pd(1:700), PrH₂.as <p>稀有气体</p> <ul style="list-style-type: none"> 性质 <ul style="list-style-type: none"> 单原子，色散力 混合气体通过沸点高低及被吸附难易程度进行物理分离 同周期半径最大，电离能最大 用途 <ul style="list-style-type: none"> 保护气 霓虹灯 氦是超流体，具有超导，低黏滞性 化学反应 <ul style="list-style-type: none"> 第一个稀有气体化合物Xe[PtF₆]，在化学发展史上具有里程碑式的意义 <ul style="list-style-type: none"> Xe+PtF₆=Xe[PtF₆] 红色晶体 XeF₂ <ul style="list-style-type: none"> XeF₂ 构型：直线型 Xe过量 673K 0.1MPa XeF₄ 构型：平面正方形 Xe:F₂=1:5 873K 0.6MPa XeF₆ 构型：变形八面体 Xe:F₂=1:20 573k 6MPa 氟的氟化物均为很强的氧化剂和氟化剂 水解反应 XeF₆+3H₂O=XeO₃+6HF

教学过程及授课内容

第1节 氢(5) 第2节 稀有气体(6) 第三次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知,了解章节任务与要求,提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务(自行完成课程重要知识点的初步学习)

- 视频1: 氢(2分05秒)
- 视频2: 氢的成键方式(5分49秒)
- 视频3: 氢气的性质(5分16秒)
- 视频4: 氢气的制备和用途(5分37秒)
- 视频5: 氢化物(8分49秒)
- 视频6: 稀有气体的性质和用途(2分36秒)
- 视频7: 稀有气体化合物(6分32秒)
- 视频8: 稀有气体化合物的结构(4分37秒)

线上讨论学习任务(通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识)

1. 氢的三种同位素中重水有何重要用途?
2. 制备氢气有哪些方法?
3. XeF_2 、 XeF_4 、 XeF_6 制备条件有何差异,符合什么原理?

分组学习任务(线上布置并提交作品,线下课堂展示、讨论)

分组任务: 组长分配具体人员完成任务1和任务2

任务1: 学生1,从空气中分离制备稀有气体各组分,如何除去氧与氮,用什么原理和顺序进一步分离各种稀有气体?

任务2: 学生2,如何用价层电子对互斥理论推测 XeF_2 、 XeF_4 、 XeF_6 和 XeO_3 的分子构型?

(二) 超星学习平台、QQ群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后,借助线上思考题、讨论题先行自学,向教师提出不易理解的问题,教师做出提示性解答,也了解了学生自学时出现的难点,线下授课时更有针对性,在了解学生的基础上有效提高上课效率

第三次课【课堂教学】

线上学习已经完成了氢气的存在、性质与用途,稀有气体的发现、性质与用途。对于氢能源的有效利用瓶颈、稀有气体打破惯常思维的化合物形成、用价层电子对互斥理论推

测稀有气体化合物空间结构则需要详细讲解讨论，以巩固物质结构知识的学习。结合分组学习任务，课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，精讲串讲结合，突破难点，提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

（一）课程导入：

【问题 1】

氢气在宇宙中丰度第一，地球上丰度第九的原因？

【问题 2】

如何储存氢气？

【问题 3】

充有稀薄氖气的两端施加几千伏电压的密封玻璃管为何发出霓虹光（红光）？

（二）线上分组学习任务的课堂实施：

上述分组任务共用一个讲稿(PPT)（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

（三）教师精讲：

11.2 稀有气体

11.2.1 稀有气体的存在和分离

1、存在：

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氖、氩、氙。

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利特(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[PtF6]，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 N₂、CO₂、H₂O 后,剩下以 Ar 为主的稀有气体。

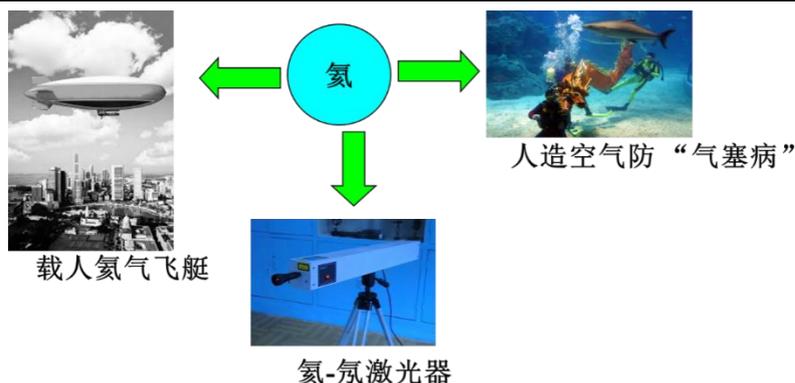
常用低温分馏或低温选择性吸附的方法分离混合稀有气体。

11.2.2 稀有气体的性质和用途

1、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	-----

2、稀有气体的主要用途



Kr: 用氪来填充白炽灯, 可以节能 10%, 氙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。

氖和氙

氖和氙还用在霓虹灯里。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	氖	无
深红	氖	淡红
金黄	氩	淡红
蓝	体积分数: 氙80%、氖20%	淡蓝
绿	体积分数: 氙80%、氖20%	淡黄
紫	体积分数: 氙50%、氖50%	无

11.2.3 稀有气体化合物及其结构

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;

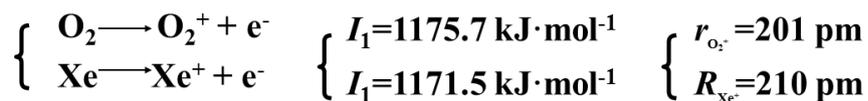
单原子状态存在(色散力);稀有气体化合物主要是共价键。

(1) 稀有气体化学引人注目的第二次大发现

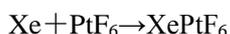
1962 年 3 月 32 日下午 6 时 45 分 Bartlett N 第一个观察到 “惰性气体”

元素的化学行为: XePtF₆ 橙黄色固体生成!

思路: 刚刚制备出新化合物: O₂ (g) + PtF₆(s) = O₂+ [PtF₆]⁻(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。

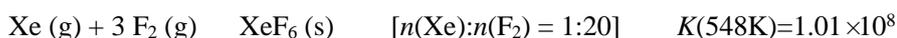
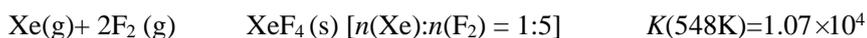
同年8月，柯拉森（H. H. Classen）在加热加压的情况下，以1:5体积比混合氙与氟时，直接得到了 XeF_4 ，年底又制得了 XeF_2 和 XeF_6 。氙的氟化物的直接合成成功，更加激发了化学家合成稀有气体化合物的热情。

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 F_2 钝化) $\text{Xe}(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g})$



F_2 大过量，并且反应时间较长

➤ 水解反应： $\text{XeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{XeO}_3 + 6\text{HF}$

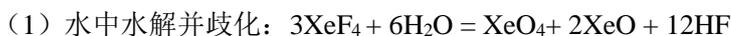
XeO_3 只可以通过水解反应制得，因为 Xe 和 O_2 不能直接化合得到 XeO_3

➤ 碱性溶液分解： $\text{XeF}_2 + \text{OH}^- = \text{Xe} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$

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： $6\text{XeF}_4 + 12\text{H}_2\text{O} = 2\text{XeO}_3 + 4\text{Xe} + 24\text{HF} + 3\text{O}_2$

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

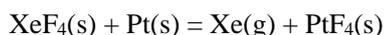
XeF₂ 在水溶液中能够使

HCl	Cl ₂
KI	I ₂
Ce(III)	Ce(IV)
Co(II)	Co(III)
Ag(I)	Ag(II)

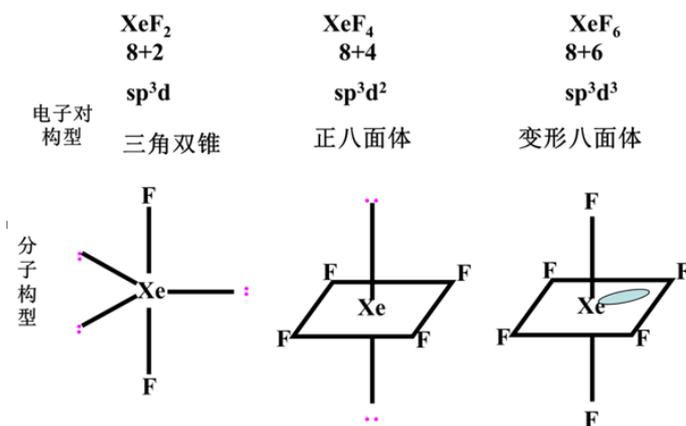
1968 年第一次制得 BrO₄⁻:



➤ 氟化剂: $2\text{Hg} + \text{XeF}_4 \rightarrow \text{Xe} + 2\text{HgF}_2$
 $2\text{XeF}_6 + 3\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{XO}_3 + 3\text{SiF}_4 \uparrow$ 不能用玻璃做反应器!

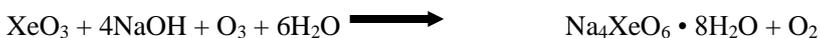
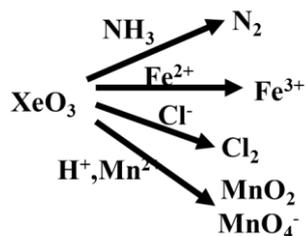


✓ 原子能工业中分离放射性 Xe、Kr; XeF₄ 作减速剂; U、Pu、Np 的分离; UF₆ 的生产等.其他如激光, 特殊光学波动、高能燃料和炸药等.



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 XeO₄。

XeO₄: 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	$BeCl_2, CO_2$
3	3	0	AB_3		平面三角形	$BF_3, BCl_3, SO_3, CO_3^{2-}, NO_3^-$
	2	1	AB_2L		V形	$PbCl_2, SO_2, O_3, NO_2, NO_2^-$

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^-

(四) 教师串讲:

11.1 氢

11.1.1 概述

1、氢在周期表中的位置

The periodic table shows Hydrogen (H) at the top left, above Lithium (Li) and to the left of Helium (He). The table is color-coded by blocks: s block (Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Rb, Sr, Cs, Ba, Fr, Ra), d block (transition metals), p block (main group elements), and f block (lanthanides and actinides).

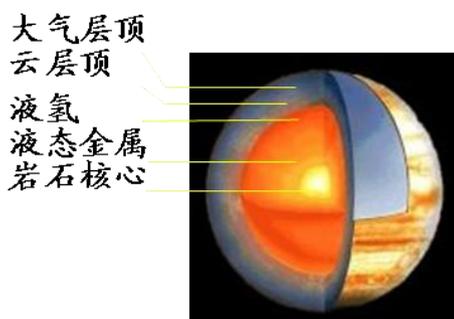
2、氢的存在

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%。



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 (D₂O) 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	¹ H	H	稳定同位素
氘(音刀)	deuterium	² H	D	稳定同位素
氚(音川)	tritium	³ H	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 ¹⁰BF₃ 与 ¹¹BF₃ 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 ₂ O	D ₂ O
标准沸点/°C	-252.8	-249.7	100.00	101.42
平均键焓/kJ·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。

H₂ 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的物质。H₂ 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

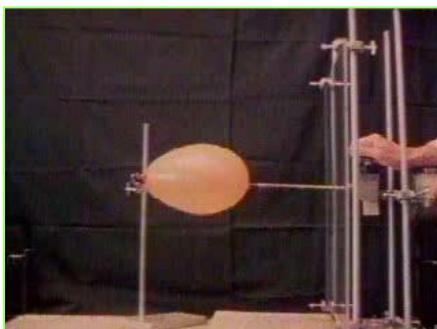
1、化学性质

(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。



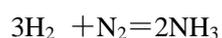
氟气与氢气的反应

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

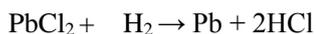
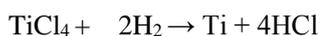
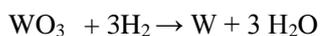
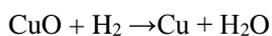
②高温下与卤素、N₂的非金属反应：



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

还原氧化铜

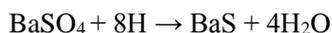
(3)有机化学中的加氢反应和还原反应

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:

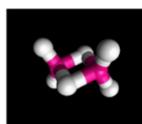
T = 4000K, 与锆、锡、砷、锑、硫直接作用, 还有:



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 H₂ 和极性共价键 H₂O、NH₃
- 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 B₂H₆ 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
																			He
2	Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg												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

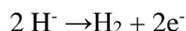
似盐型
 金属型
 中间型
 分子型
 未知

(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。

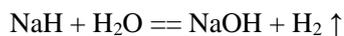
物理性质

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：

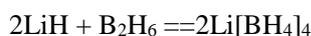


H⁻容易变形，都是强还原剂。

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：

乙醚



乙醚



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、镧系和锕系的所有元素，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。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。

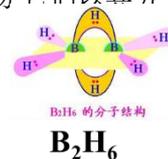
(3)共价型氢化物(分子型氢化物)

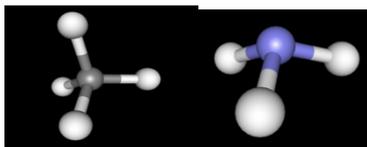
氢与p区元素（稀有气体、铟、铊除外）形成二元分子化合物，包括人们熟悉的第2周期化合物(CH₄、NH₃、H₂O、HF)和各族中较重元素的相应化合物。它们以其分子能够独立存在为特征。

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。





CH₄

NH₃

11.1.3 制备 (每年估计达 500×10⁹m³)

(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

H ₂ S 锌中含微量 ZnS	$\text{H}_2\text{S} + \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbS} + 2\text{H}_3\text{O}^+$
AsH ₃ 锌和硫酸中含微量 As	$\text{AsH}_3 + 3\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Ag} + \text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$
SO ₂ 锌还原 H ₂ SO ₄ 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.

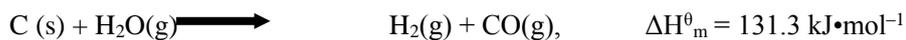
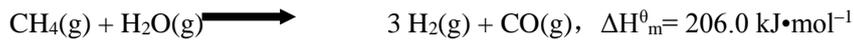
H₂(g) + CO(g) 就是水煤气, 可做工业燃料, 使用时不必分离. 但若为了制氢, 必须分离出 CO.

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 CO₂, 然后用水洗涤 CO₂ 和 H₂ 的混合气体, 使 CO₂ 溶于水而分离出 H₂.

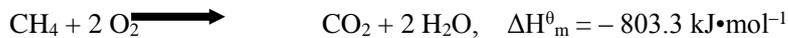
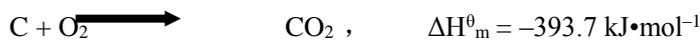


用焦炭或天然气与水反应制 H₂ 为什么都需在高温下进行?

因为这两个反应都是吸热反应:



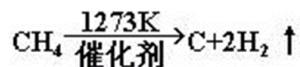
要反应得以进行, 则需供给热量, 如添加空气或氧气燃烧:



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.

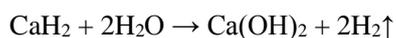
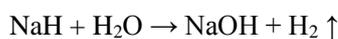
烃类裂解法

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。



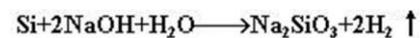
其它烃类如石脑油和柴油也可以用作氢原料。

盐型氢化物与水反应制氢



硅与碱反应制氢

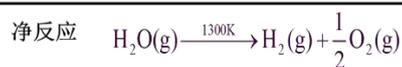
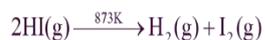
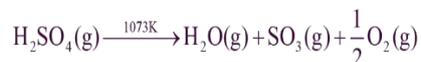
可以利用硅的两性, 令其与碱反应制备氢气:



生物分解水制氢

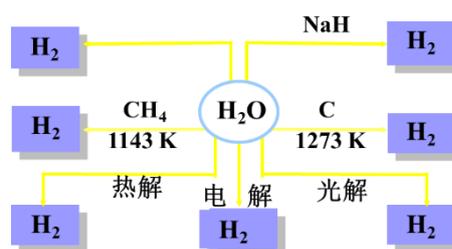
生物体分解水不需要电和高温, 科学家们试图修改光合作用的过程来完成这一技术。小规模实验已成功。

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



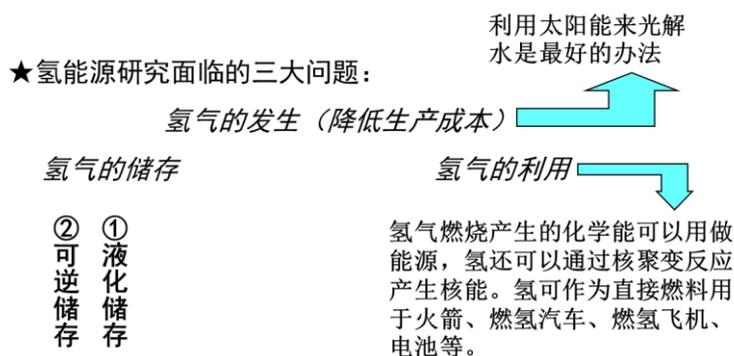
氢能源—21 世纪的清洁能源

★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 m^3 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。



(五) 教师小结：

1. 氢元素在宇宙最为丰富，是太阳能的聚变反应提供者，由于相对原子量最小，在地球丰度排在第九。其同位素重氢被美国科学家尤里发现而获得 1934 年 Nobel 奖；

2. 氢气在高温下是较好的还原剂（焦炭还原易生成杂质碳化物），氢与氧反应是一种无污染的优质能源，但要从氢气制备、储存（安全性）、使用（提供能量）等角度综合考虑；

3. 稀有气体特殊的惰性可用于光学、冶金和医学等领域，在使用大理石做建筑材料时，也要防止氡气的放射性污染；

4. 稀有气体由于具有八隅体稳定结构（氦除外），电离势同周期最高，不易与其它元素化合， $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ 的预测和成功制备是化学发展史上一次里程碑事件。

(六) 随堂测试题：

一、选择题：

1 下列说法错误的是（ ）

A. 氢分子有正氢和仲氢 2 种变体，两个氢原子核自旋相反的称为仲氢；

B. 氢气使用前必须检验纯度，在爆炸极限内会发生爆炸反应；

C. 1 体积钫可以吸收 700 体积的氢气；

D. 离子型共价型氢化物都具有还原性。

2 下列说法正确的是 ()

A. 稀有气体中氦的沸点最低，比氢气还难以液化；

B. XeF_4 是 sp^3 杂化，分子构型为正四面体；

C. 稀有气体中，丰度最大的是氦；

D. 用作焊接保护气的稀有气体只有氩。

二、判断题

1. 核反应中重水可用作慢化剂和冷却剂，(对)

2. XeF_2 遇到水可以得到 Xe 和 O_2 。(对)

第三次课【课后思学】

课后作业：

P397 页：6、8、9、12、14 写到作业本上。

课后讨论：线上讨论题，写到笔记上，拍照上传（超星学习通）讨论区，完成规定任务点；

1. 氢气熔沸点较低是否表明氢分子共价键较弱？
2. 氢化物分为几种类型，各有何特点？
3. 查阅资料，怎样理解氢能源的开发利用前景？
4. 如果从空气中分离制备稀有气体各组分，分离顺序如何排列？
5. 为什么说 XeF_2 既是强氧化剂又是氟化剂？
6. 怎样用价层电子对互斥理论理解 XeF_6 分子构型？

【本章课后思学】

1. 本章学习结束后间隔一周的周末晚上 8 点在超星学习平台学习平台进行本章考试测验。共有 10 道选择题，测试成绩自动计入平时成绩。
2. 督促学生及时完成本章所有任务点学习，其中讨论题开放至本章结束后两周内。
3. 本章学习结束后间隔 3 天左右线下收作业，批改。

本章参考文献：

1. 封帆. 氢能源的研究现状及展望[J]. 化学工程与装备, 2022(9):255-256.
2. 沈丹丹等. 氢能源利用安全性综述[J]. 上海节能, 2020(11):1237-1246.
3. 曲建翹等. “佛系”的惰性气体[J]. 学海新知, 2021(2):48-51
4. 张赛等. 氙元素概念的形成与发展[J]. 化学通报, 2022, 85(8):1003-1008.

本章教学反思

1. 教学内容的掌握：本章氢和稀有气体共 1 次课完成，虽然是典型的非金属，但氢是 s 区元素(碱与碱土金属)中的一个特殊存在，稀有气体虽然是按同一族讲解，但和其它 p 区各族元素在存在、性质上也有明显区别。其中氢化物的分类对后续课程卤化物、氮化物、碳化物等有相似指导作用。本章涉及化学反应方程式不多，但有些抽象，还需要在以后各章中通过具体例子进一步理解巩固，价层电子对互斥理论推测稀有气体化合物结构同样应用到卤素互化物结构推测上。本章化学反应方程式不多，作为后续卤素、氧族元素章节的过渡阶段，典型规律性知识上并没有完全呈现。

2. 课程思政：在氢能源的有效利用上、在我国新能源汽车取得巨大发展成就上，厚植家国情怀，激发同学们的爱国热情和民族自豪感；在介绍稀有气体发现历史和打破惯常思维，成功预测和制备 $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ 的化学发展史上一次里程碑事件中，进一步感受科学家精神和科学家的杰出贡献。

3. 改进措施：本章涉及原子分子结构、价层电子对互斥理论等知识，相应小组讨论学习任务难度适中，要进一步巩固和适应线上预习，小组讨论，课堂精讲串讲等师生互动环节，使同学们的语言组织和逻辑表达能力得到进一步提高。

第 12 章 卤素

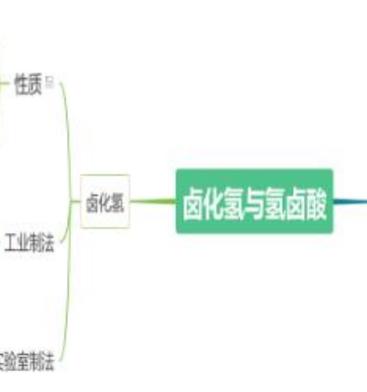
第四至七次课

学时分配	8 (线上 2, 线下 6)	授课序次	7、8、9、10、11、12、13、14 节
教学目标	<p>知识目标： 了解卤素的通性，卤素单质的制备和性质；掌握卤化氢的还原性、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。</p> <p>能力目标：</p>		

	<p>通过超星学习通国家一流本科课程视频学习，培养自主学习能力；通过讨论题讲解，培养学生分析问题和语言表达能力；通过小组讨论培养小组合作、交流沟通能力；通过物质结构知识、热力学知识和极化理论知识加深对本章呈现的通性和规律性深刻理解和掌握，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</p> <p>素质目标：</p> <p>通过视频与阅读材料学习，培养学生严谨求实的科学作风、爱国精神和创新意识；通过实际案例学以致用，提升化学素养。</p>
教学重点	卤素的含氧酸的酸性及卤酸盐的稳定性的变化规律
教学难点	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
教学方法与手段	<p>1.采用线上自主学习，课中讲授、课堂讨论、翻转课堂等教学方法。</p> <p>2.使用多媒体教学、超星网络教学平台、手机学习通及课程消息栏、QQ群等信息技术工具；使用随堂测验、小组讨论、线上课程讨论、线上章节考试等手段促进学习。</p>

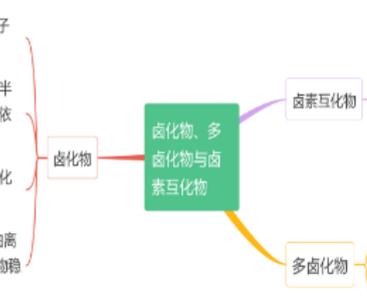
知识体系

熔沸点随相对分子质量增大而增大 (HF除外)
 卤素与氢原子用共价键相连
 键极性: $HF > HCl > HBr > HI$
 直接合成 (氟与氢化合会爆炸)
 复分解反应
 碳氢化合物卤化
 金属卤化物与浓硫酸反应
 非金属卤化物水解



性质
 酸性: $HCl < HBr < HI$
 卤原子还原性: $F < Cl < Br < I$
 均为强酸 (HF除外)
用途
 氢氟酸: 刻蚀玻璃, 在定量分析中测定试样中二氧化硅含量
 盐酸: 工业原料, 化学试剂, 制备各种氯化物, 清洗金属表面

同一周期, 金属离子半径减小, 离子性减小, 共价性增大
 同一金属不同卤化物, 随着卤离子半径增大, 变形性依次降低, 共价性依次增强
 同一金属, 低氧化态主要是离子型化合物, 高氧化态主要是共价型
 p区同族元素卤化物键型自上而下由离子型过渡到共价型, 高氧化态卤化物稳定性依次减弱



化学性质
 都是强氧化剂
 在水中极易水解
物理性质
 大多数不稳定, 熔沸点低
 最稳定的XX型卤化物是ClF, 四氟化碘是中心原子氧化数为+1的唯一电中性的卤素互化物
多卤化物
 多卤化物: 卤化物与卤素互化物/单质加成的化合物
 性质: 不稳定, 加热易解离

卤素单质

物理性质

- 氟: 淡黄色气体, 剧毒, 强氧化性, 在-188.1℃以下, 凝成淡黄色的液体, 在-196℃以下变成无色液体。
- 氯: 黄绿色气体, 有毒, 有刺激性气味, 液化后为红棕色液体, 沸点-34.6℃, 熔点-101.5℃, 密度3.214g/L, 比空气重, 易溶于水, 在水中溶解度随温度升高而增大, 20℃时, 1体积水能溶解2体积氯气。
- 溴: 深红棕色液体, 有毒, 有刺激性气味, 沸点58.8℃, 熔点-7.2℃, 密度3.12g/cm³, 比空气重, 易溶于有机溶剂, 在水中溶解度随温度升高而增大, 20℃时, 1体积水能溶解3.4体积溴。
- 碘: 紫黑色固体, 有毒, 有刺激性气味, 升华, 沸点184.3℃, 熔点113.7℃, 密度4.93g/cm³, 比空气重, 易溶于有机溶剂, 在水中溶解度随温度升高而增大, 20℃时, 1体积水能溶解0.33体积碘。

化学性质

氟

- 与金属反应: 氟与大多数金属反应, 生成氟化物, 反应剧烈, 生成氟化物的氟原子数通常为1, 如: $2M + F_2 \rightarrow 2MF$ (M为金属)。
- 与水反应: $2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2$ 。
- 与有机物反应: 氟与有机物反应, 生成氟代有机物, 反应剧烈, 生成氟代有机物的氟原子数通常为1, 如: $CH_4 + F_2 \rightarrow CH_3F + HF$ 。

氯

- 与金属反应: 氯与大多数金属反应, 生成氯化物, 反应剧烈, 生成氯化物的氯原子数通常为1, 如: $2M + Cl_2 \rightarrow 2MCl$ (M为金属)。
- 与水反应: $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$ 。
- 与有机物反应: 氯与有机物反应, 生成氯化物, 反应剧烈, 生成氯化物的氯原子数通常为1, 如: $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$ 。

溴

- 与金属反应: 溴与大多数金属反应, 生成溴化物, 反应剧烈, 生成溴化物的溴原子数通常为1, 如: $2M + Br_2 \rightarrow 2MBr$ (M为金属)。
- 与水反应: $Br_2 + H_2O \rightleftharpoons HBr + HBrO$ 。
- 与有机物反应: 溴与有机物反应, 生成溴代有机物, 反应剧烈, 生成溴代有机物的溴原子数通常为1, 如: $CH_4 + Br_2 \rightarrow CH_3Br + HBr$ 。

碘

- 与金属反应: 碘与大多数金属反应, 生成碘化物, 反应剧烈, 生成碘化物的碘原子数通常为1, 如: $2M + I_2 \rightarrow 2MI$ (M为金属)。
- 与水反应: $I_2 + H_2O \rightleftharpoons HI + HIO$ 。
- 与有机物反应: 碘与有机物反应, 生成碘代有机物, 反应剧烈, 生成碘代有机物的碘原子数通常为1, 如: $CH_4 + I_2 \rightarrow CH_3I + HI$ 。

教学过程及授课内容

第1节 卤素通性 (7、8)

第四次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知，了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务（自行完成课程的初步学习）

视频1 卤素的通性

线上讨论学习任务（通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识）

- 1、如何理解氯溴碘氧化数呈现 -1 及+1、+3、+5、+7?
- 2、氟的电子亲和能和单质解离能为何小于氯的相应参数?

分组学习任务（线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论）

分组任务：组长分配具体人员完成任务1和任务2

任务1：学生1，氟元素有什么特殊性？

任务2：学生2，在卤素自由能氧化态图中可以总结出哪些规律？

(二) 超星学习平台、QQ群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第四次课【课堂教学】

线上学习已经完成了卤素的通性相关内容的学习。课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，以串讲和精讲方式提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

（一）课程导入：

【问题 1】

“卤素”在希腊文中是“成盐元素”的意思，大家是否清楚它们得名的原因？

【问题 2】

卤素位于元素周期表中的第七主族，包括哪五种元素，在生活生产中哪些物质中包含这些元素？

能否根据元素原子结构的特点及其在周期表中的位置，估计其可能表现出的性质？

（二）线上分组学习任务的课堂实施：

分组任务：组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1：学生 1，氟元素有什么特殊性？

任务 2：学生 2，在卤素自由能氧化态图中可以总结出哪些规律？

上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

（三）教师精讲：

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
$\varphi^\theta (X_2/X^-)/V$	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;

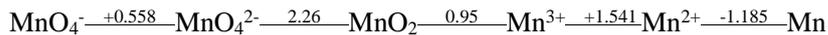
$\varphi_\theta (F_2/F^-)$ 最大;

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。



- 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

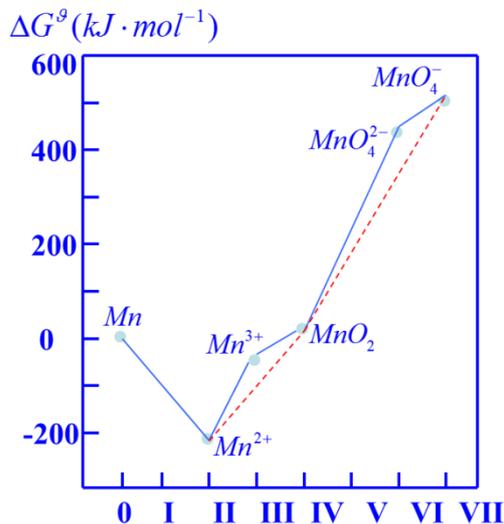
- 据 $\Delta_r G^0 = -n\phi^0 F$ ，求出各电对的 $\Delta_r G^0$
- 确定坐标：

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
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}$	-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

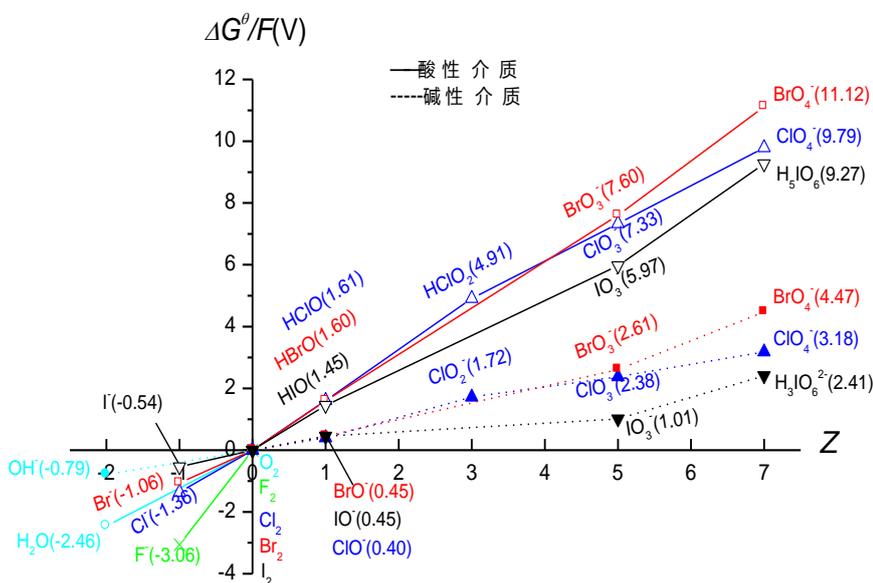
- 确定出五个坐标点 (2, -228.7) (3, -79.9) (4, 11.65) (6, 448.1) (7, 501.9)
- 作出锰的氧化态—吉布斯自由能图



- 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 $k = \phi^0 \cdot F$
- 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。

(四) 教师串讲:

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!

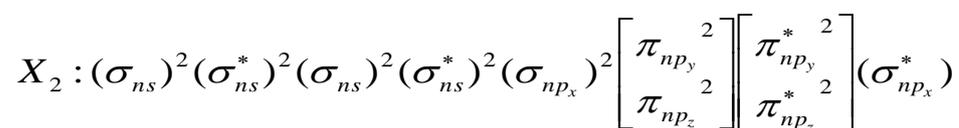
氟是人体必需的痕量元素，是形成强硬的骨骼和预防龋齿所必需的元素。人体所需的氟主要来源于饮水，人饮用水的含氟量以 $0.5\sim 1.0\text{mg}/\text{dm}^3$ 比较适宜，小于此值时，龋齿病发病率高 $70\%\sim 90\%$ 。饮水中含氟量超过 $4\text{mg}/\text{dm}^3$ 时，人易患氟骨病，骨骼畸形严重威胁人体健康。目前对氟病没有特效疗法，主要办法是降低水中的含氟量，煮沸是一种最简单易行的去氟方法。

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，而碲虽毒性比碘弱，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。

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 CCl_4 和水互不相溶，卤素 I_2 在水中的溶解度很小，但在 CCl_4 中的溶解度很大，利用这一特点可以用 CCl_4 从水中提取 I_2 。

(五) 教师小结：

- 1、元素通性是运用化学原理部分进行实践的有效章节，带动学生在实践中复习回顾基本概念原理、元素原子结构及成键特点等是十分必要的。
- 2、元素自由能氧化态图是运用氧化还原内容判断元素氧化还原性质的实践内容，引导学生自主归纳总结，可以有效培养学生的自主学习能力及归纳总结能力。

(六) 随堂测试题：

一、选择题：

1. 下列说法错误的是 ()

- A. F 无正氧化数
- B. 解离能： $\text{F-F} > \text{Cl-Cl}$
- C. 第一电子亲和能： $\text{F} < \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$
- D. 第一电离能： $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ 。

2 通过自由能氧化态图得到的信息错误的是 ()

- A. 位置越低，物质最稳定
- B. 斜率越大，氧化型的氧化性越强
- C. 斜率越大，还原型的还原性越强
- D. 交点向上，易发生歧化

第四次课【课后思学】

课后讨论：写到笔记本上，拍照上传讨论区，完成规定任务点；

1. 氟元素产生特殊性的原因？
2. 在卤素自由能氧化态图中可以总结出哪些规律？

第 2 节 卤素单质 (9、10)

第五次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知（与上一次课属于同一章发布），了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务（自行完成课程的初步学习）

视频 2 卤素单质

线上讨论学习任务（通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识）

1. 电解制氟时，(i)为何不用 KF 水溶液？(ii)KF 的无水 HF 溶液为何导电？(iii)浓 HF 酸的酸性较强和(ii)有什么关联？

2. 氟单质与水为什么不发生歧化反应？

分组学习任务（线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论）

分组任务：组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1：学生 1，分类总结卤素单质的制备方法？

任务 2：学生 2，总结卤素单质与水反应的类型？

（二）超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第五次课【课堂教学】

线上学习已经完成了卤素单质的性质学习，但对性质规律的总结和解释有一定难度；卤素单质的制备也需要详细讲解，通过卤素单质的制备历程可以培养学生坚定的科学精神。课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，本次课精讲为主，串讲为辅，结合分组学习任务，突破难点，提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

（一）课程导入：

【问题 1】

按照卤素单质在元素周期表中的位置，大家推测卤素单质可能有哪些性质？

【问题 2】

你了解卤素单质的哪些制备方法？

（二）线上分组学习任务的课堂实施：

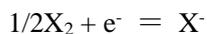
上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

（三）教师精讲：卤素单质

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

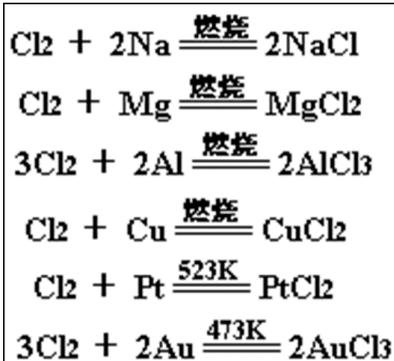
- 氟在低温或高温下都可以和所有的金属直接作用，生成高价氟化物。



- 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。

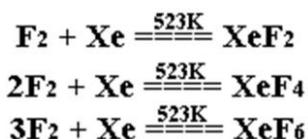


Br_2 I_2 常温下只能与活泼金属反应。在较高温度下也可与其它金属反应。

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。

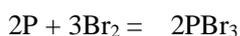


氟与非金属元素的作用通常是剧烈的，这是因为生成的氟化物具有挥发性，它们的生成并不妨碍非金属表面与氟的进一步作用。

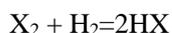
氯:能与大多数非金属单质直接化合，反应程度虽不如氟猛烈，但也比较剧烈。

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。

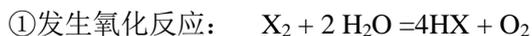


卤素单质都能与氢反应:

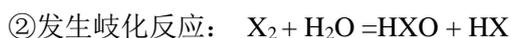


卤素	反应条件	反应速率及程度
F_2	阴冷	爆炸、放出大量热
Cl_2	常温强光照射	缓慢爆炸
Br_2	常温	不如氯,需催化剂
I_2	高温	缓慢,可逆

2、卤素与水的反应



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



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

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

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

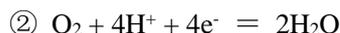
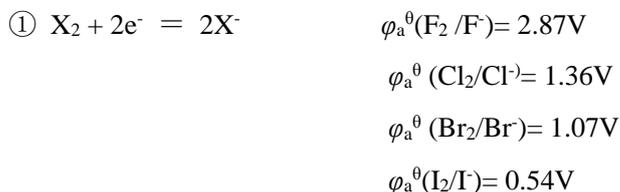
因此: $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$

由于 K 很小,将其水溶液叫“氯水”、“溴水”和“碘水”。

第一类反应:



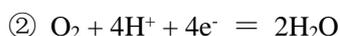
该反应是由下面两个半反应组成的:



$$\varphi_a^\ominus(\text{O}_2/\text{O}^{2-}) = 1.23\text{V}$$

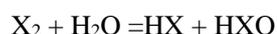
从电极电势值可以看出,卤素单质与水的反应趋势是 $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$

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:



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 O₂ 存在区，b 线的下方表示水的稳定区。从图中可以看出，F₂ 与水反应的趋势最大，Cl₂ 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，Br₂ 才能发生反应；水溶液的 pH>12 时，I₂ 才能发生反应。

第二类反应：歧化反应

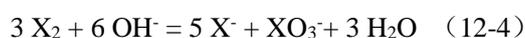
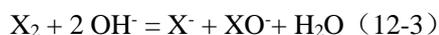


➤ 氟与水不发生歧化反应。

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 X₂ 在 H₂O 中的溶解，歧化：



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。

F 与其它卤素的不同处：

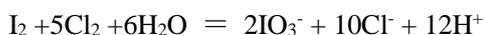
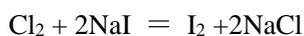
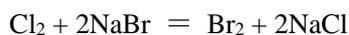
- ① 与水反应放出 O₂
- ② 与碱反应不歧化

I₂ 在任何温度下按 12-4 进行，Cl₂ 和 Br₂ 需要温度按 12-4 进行

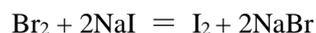
3、卤素间的置换反应

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：



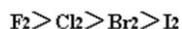
溴能氧化碘离子成为碘单质。



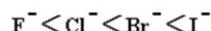
卤素的电势图

标准电极电势值	φ_A^\ominus / V
	2.87
F ₂ ———	F ⁻
	1.36
Cl ₂ ———	Cl ⁻
	1.07
Br ₂ ———	Br ⁻
	0.54
I ₂ ———	I ⁻

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:

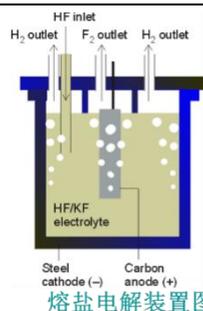
现代工业上大规模制取氟是用三份氟氢化钾 KHF₂ 和两份无水氟化氢 HF (含水量低于 0.02%) 的混合物为电解质，用铜制的容器作电解槽，槽身作阴极，石墨作阳极，在 373K 左右进行电解。

阳极: $2F^- = F_2\uparrow + 2e^-$

阴极: $2HF_2 + 2e^- = H_2\uparrow + 4F^-$

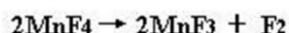
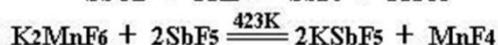
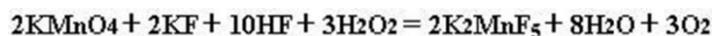
电解总反应: $2 KHF_2(l) = 2 KF(s) + H_2\uparrow + F_2\uparrow$

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：

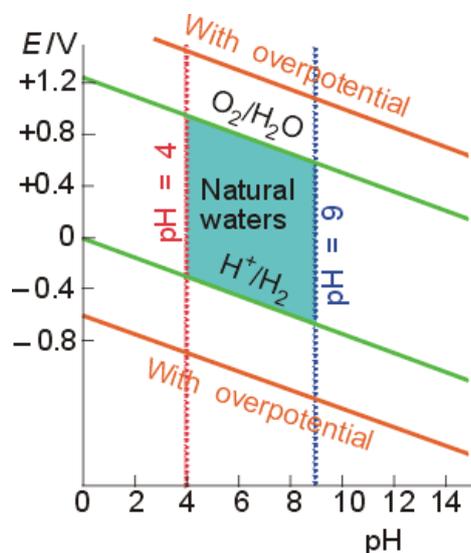


实验室中，可用含氟化合物的分解反应制取少量的氟：



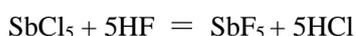
氟的生产为什么不能用水溶液电解质？

这是因为电对 O₂/H₂O 的标准电极电势 (φ⁰ = +1.23 V) 比 F₂/F⁻ (φ⁰ = +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。

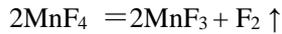
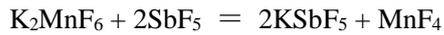


实验室制法

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：

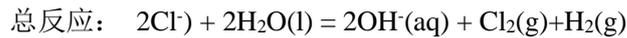
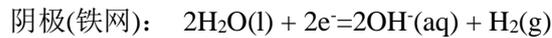


423K

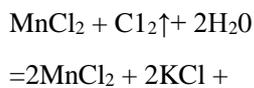


2、氯的制备

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支链(支链上有磺酸基聚全氟乙烯骨架高分子 Na⁺ 由阳极室迁移至阴中两室的电荷平衡, 而流向阳极室, 使得整个实验室制法:

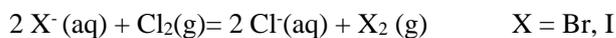


将 Cl₂ 通过水、硫酸、氯化钙和五氧化二磷纯化。

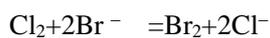
在标准状态下, 由于 $\varphi^\ominus(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.224\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358\text{V}$, $E^\ominus < 0$, 该反应不能进行, 但浓盐酸提供的 H⁺、Cl⁻ 浓度很大, 随着 [H⁺] 增大, $\varphi^\ominus(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$ 变大, 随着 [Cl⁻] 增大, (Cl₂/Cl⁻) 变小, 从而使 $E > 0$, 反应可以进行。

3、溴的制备

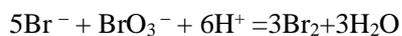
- 工业制法: 化学法氧化海水中的 Br⁻ 和 I⁻ 可以制得 Br₂ 和 I₂, 通常用 Cl₂ 作氧化剂, 得到的 Br₂ 和 I₂ 用空气从溶液中驱出:



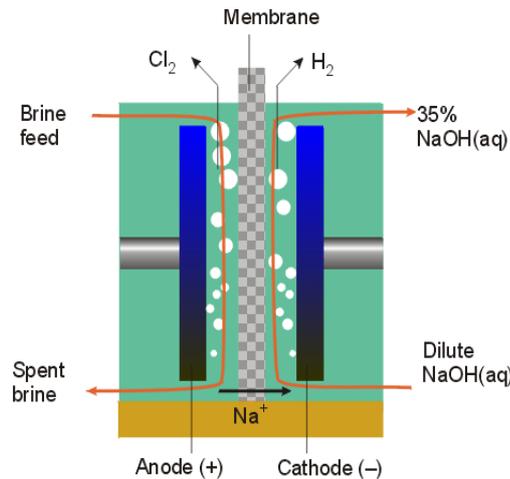
工业上从海水中提取溴时, 首先通氯气于 pH 为 3.5 左右晒盐后留下苦卤(富含 Br⁻ 离子)中置换出 Br₂。然后用空气把 Br₂ 吹出, 再用 Na₂CO₃ 溶液吸收, 即得较浓的 NaBr 和 NaBrO₃ 溶液, 与空气分离:



将溶液浓缩后用硫酸酸化得到液溴:

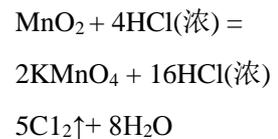


- 实验室制法:



氯碱法装置示意图

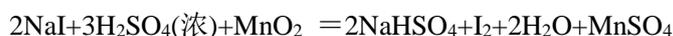
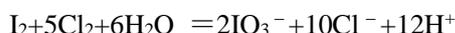
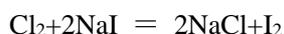
间的薄膜是一种带有或羧酸基或羧基)的离子交换膜, 它允许极室以保持电解过程不让 OH⁻ 按相反方向电解过程得以进行.





四、 碘的制备

①实验室制法



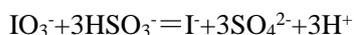
第一反应式是自海藻灰中提取碘的主要反应。

② 工业制法

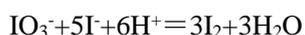
用亚硫酸氢钠还原智利硝石（ NaNO_3 ）所含少量的碘酸钠（ NaIO_3 ）离子制得 I_2 。



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：



（四）教师串讲：卤素的用途

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 $4 \times 10^7 \text{ t}$ 。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。

溴、碘的用途

溴的世界年产量仅为氯的百分之一（约 $4 \times 10^5 \text{ t}$ ），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。

(五) 教师小结:

1 运用元素在周期表中的位置引导学生总结归纳单质的性质及递变规律,便于元素化学其他章节的学习;

2 引导学生在总结规律中,整理特例,如与卤素单质与水的反应分类,这是元素化学学习的一般方法。

(六) 随堂测试题:

一、选择题:

1. 制备 F_2 实际所采用的方法是 ()

A. 电解 HF

B. 电解 CaF_2

C. 电解 KHF

D. 电解 NH_4F 。

2 下列有关卤素的论述不正确的是 ()

A. 卤素单质都可通过电解熔融卤化物得到

B. 溴可由氯作氧化剂制得

C. I_2 是最强的还原剂

D. F_2 是最强的氧化剂

二、判断题

1. F_2 与碱可以发生歧化反应 (错)

2. 强氧化性是卤素单质最典型的化学性质 (对)。

第五次课【课后思学】

课后作业:

P429: 3、6、13 写到作业本上。

课后讨论: 写到笔记上,拍照上传讨论区,完成规定任务点;

1. 电解制氟时, (i) 为何不用 KF 水溶液? (ii) KF 的无水 HF 溶液为何导电? (iii) 浓 HF 酸的酸性较强和 (ii) 有什么关联?

2. 卤素单质与水反应的类型有哪些?

第 3 节 卤素的化合物 (11、12)

第六次课【线上学习】

（一）任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知（与上一次课属于同一章发布），了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务（自行完成课程的初步学习）

视频 3 卤素的化合物

线上讨论学习任务（通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识）

1. 制备 HBr 和 HI 能否使用 H_2SO_4 ?
2. 金属氯化物如何分类?各类有何特点?

分组学习任务（线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论）

分组任务：组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1：学生 1，总结归纳卤化氢性质递变规律？

任务 2：学生 2，实验室制备 HCl、HBr、HI 时有何注意事项？

（二）超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第六次课【课堂教学】

线上学习已经完成了卤化氢性质和制备的相关内容，但对于性质递变规律的解释有一定难度；卤化氢制备的相关注意事项还需重点讲解，便于指导于后续主族非金属的学习。课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，本次课精讲为主，串讲为辅，结合分组学习任务，突破难点，提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

（一）课程导入：

【问题 1】

卤素可形成的化合物有哪些？

【问题 2】

卤化氢有哪些性质？

（二）线上分组学习任务的课堂实施：

上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

（三）教师精讲：卤化氢和氢卤酸

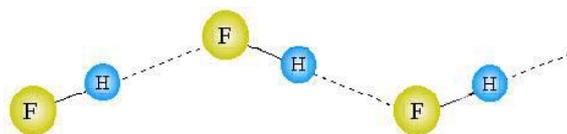
12.3 卤化氢和氢卤酸

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:

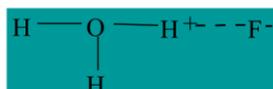


氢卤酸的酸性强弱主要与三个因素有关:

	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⁻)

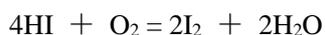
H₃O⁺ + F⁻ 向右移动, HF 的电离度增大, 因而当 HF 水溶液很浓时 (5~15mol·L⁻¹), 就变成了强酸。

②卤离子的还原性

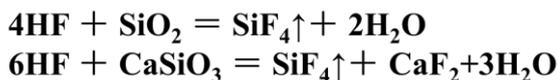
卤离子的还原能力依次增强:



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。



氢氟酸的特性: 与热二氧化硅或硅酸盐反应生成气态 SiF₄



(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

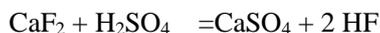
(1) 卤化氢的制备

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

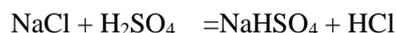
HF 用直接合成法制备吗？

②浓硫酸和卤化物的作用

工业上和实验室制备 HF ：

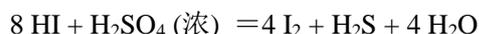
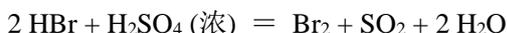


浓 H_2SO_4 与 NaCl 反应制 HCl ：

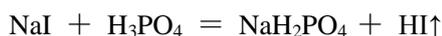
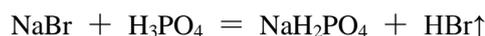


制备 HBr 和 HI 则只能使用非氧化性酸代替 H_2SO_4 。

因为用浓 H_2SO_4 得不到纯的 HBr 和 HI ：



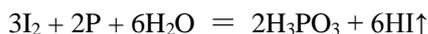
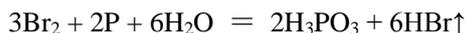
用没有氧化性和挥发性的磷酸来代替浓硫酸，可以得到氢溴酸或氢碘酸：



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 ：



(四) 教师串讲：卤化物

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、AlCl₃、SnCl₄、

FeCl₃、TiCl₄

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→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→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: AlF₃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

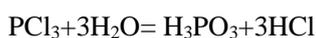
氟离子难变形, Ag⁺与 F⁻之间极化作用不显著, 易溶。

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。

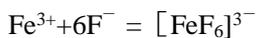
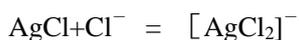


阳离子的水解程度同样与离子的极化能力有关, 离子电荷越高, 半径越小, 极化能力越强, 水解程度越显著。

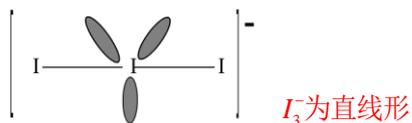
非金属卤化物除 (CCl₄、SF₆) 等少数难溶于水外, 大多遇水强烈水解易溶于水 (不可逆), 生成相应的含氧酸盐和氢卤酸。



3、配位性: 大多数卤化物易与 X⁻加合形成配离子而溶解。



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



(五) 教师小结:

1 引导学生自主整理和总结卤化氢性质递变规律及原因解，进一步培养学生的自主学习能力；

2 在卤化氢制备中进一步引导学生理解其性质递变规律，便于多角度解释其性质递变规律，并熟悉在制备过程中需考虑的因素。

(六) 随堂测试题：

一、选择题：

1. 欲由 KBr 固体制备 HBr 气体,应选择的酸是 ()

A. H_2SO_4

B. HAc

C. HNO_3

D. H_3PO_4 。

2 下列说法错误的是 ()

A. 酸性强弱： $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$

B. 很浓的 HF 水溶液是强酸

C. HF 可以用直接合成法制备

D. 卤离子的还原能力： $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$

二、判断题

1. HBr 可以用非金属卤化物水解来制备 (对)

2. 同一金属的不同卤化物，熔、沸点依次降低 (对)。

第六次课【课后思学】

课后作业：

P429: 9、11、15 写到作业本上。

课后讨论：写到笔记上，拍照上传讨论区，完成规定任务点；

1. 实验室制备 HCl、HBr、HI 的方法是？

2. 金属氯化物如何分类？各类有何特点？

第 3 节 卤素化合物 (14、15)

第七次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知（与上一次课属于同一章发布），了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务（自行完成课程的初步学习）

视频 3 卤素化合物

视频 4. 拟卤素

线上讨论学习任务（通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识）

1. 分子中羟基的数目和成酸中心原子的氧化值(数)相等时，叫原某酸。如原硅酸 H_4SiO_4 ，原硫酸 H_6SO_6 ，原高碘酸 H_7IO_7 。正酸是溶液中存在的普遍形式，通常较原酸少 1~2 个水分子，如硅酸 H_4SiO_4 （不少），硫酸 H_2SO_4 （少 2 个），正高碘酸 H_5IO_6 （少 1 个）。正酸再脱水称为偏酸，比如偏高碘酸 HIO_4 （比正高碘酸少 2 个水）。问：(i) 为什么 HClO_4 叫（正）高氯酸？(ii) 正高碘酸 H_5IO_6 最终加热产物是什么？

3. ClO_2 分子有哪些性质，产生这些性质的原因？

分组学习任务（线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论）

分组任务：组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1：学生 1，卤素氯、溴、碘相同价态含氧酸和不同价态含氧酸氧化性、酸性递变规律如何，做表图示？

任务 2：学生 2，拟卤素中氰根有剧毒，其强配位性可用于提炼黄金（湿法冶金）或有氰电镀（无氰电镀可减少污染），举 2 例说明如何治理氰根废液？

（二）超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第七次课【课堂教学】

线上学习已经完成了卤素氧化物、含氧酸及其盐的相关内容学习，但对于含氧酸酸碱性和氧化性规律的解释有一定难度；含氧酸盐的溶解性和热稳定性也需要结合第十章的内容进行讲解，便于指导于后续主族非金属的学习。课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，本次课精讲为主，串讲为辅，结合分组学习任务，突破难点，提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

（一）课程导入：

【问题 1】

卤素的氧化物有哪些，主要的性质是什么？

【问题 2】

漂白粉的主要成分是什么，为什么在空气中久置会失效？

（二）线上分组学习任务的课堂实施：

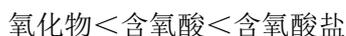
上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求8分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

（三）教师精讲：无机含氧酸

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

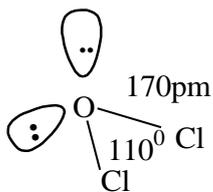
(2) 氯的氧化物：

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. ClO_2Cl 中心原子价电子对数目 $=7/2 = 3.5 \rightarrow sp^2?$ $sp^3?$ 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

O: $2s^2, 2p_x^2, 2p_y^0, 2p_z^2$

$2p_x^2, 2p_y^0,$

$2p_z^2$

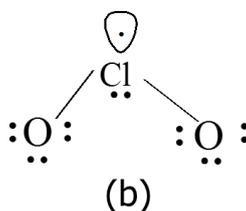
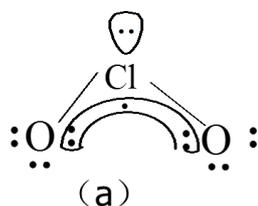
Cl: $2s^2, 2p_x^2, 2p_y^2, 2p_z^1,$

$(sp^2)^2, (sp^2)^2, (sp^2)^2, 2p_z^1$

O: $2s^2, 2p_x^2, 2p_y^0, 2p_z^2$

$2p_x^2,$

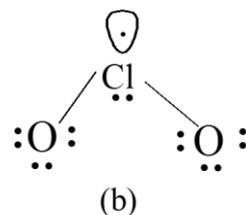
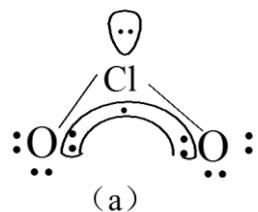
$2p_y^0, 2p_z^2,$



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

(a)
Cl-O 部分双键
不双聚
顺磁

(b)
Cl-O 单键
双聚
顺磁



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 $149 \text{ pm} < \text{Cl-O 单键} (170 \text{ pm})$

③ ClO_2 不双聚 \rightarrow 排除 (b) 构型

④ 顺磁

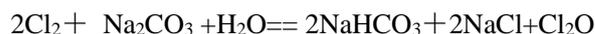
① 一氧化二氯 (Cl_2O)

➤ 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 (ClO_2)

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、 N_2 或 CO_2) 将其稀释后使用。

➤ 制备:

A: 工业规模生产 ClO_2 :



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:

ClO_2 气体与碱作用生成亚氯酸盐和氯酸盐, 这是 ClO_2 的歧化反应, 因此它是亚氯酸和氯酸混合酸的酸酐。



ClO_2 分子中含有成单电子 (Π_3^5), 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 ClO_2 是强氧化剂和氯化剂。

➤ 用途:

ClO_2 杀菌、漂白能力优于 Cl_2 , 且没有臭味生成, ClO_2 消毒能力是 Cl_2 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 (Cl_2O_7)

在低温 (263K) 下, 将高氯酸 HClO_4 小心地加入 P_2O_5 中进行脱水, 然后蒸馏就得到 Cl_2O_7 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： Br_2O 、 BrO_2 或 Br_3O_8 等，它们对热都不稳定。

(4)、碘的氧化物：

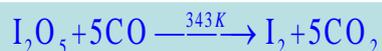
最稳定的卤素氧化物，有 I_2O_4 、 I_4O_9 、 I_2O_5 、 I_2O_7 。

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。

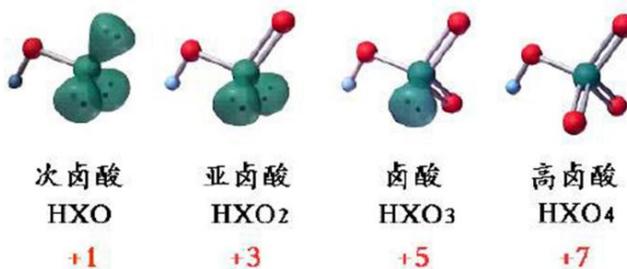
2、卤素的含氧酸和含氧酸盐

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



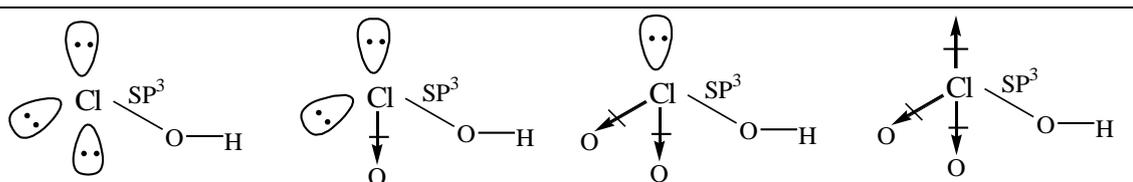
2、卤素的含氧酸和含氧酸盐

(1)、分子结构

除 H_5IO_6 (正高碘酸) 之外，其余含氧酸分子中，

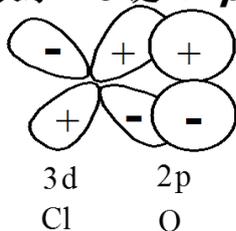
X 中心原子均作 sp^3 杂化（见教材 P412 图 12.8）。

氟的含氧酸:仅限于次氟酸 HOF 。



(\dashrightarrow σ 键+p-d反馈 π 键)

Cl \rightarrow O表示“ σ 键 + p \rightarrow d 反馈 π 键”



空轨道 充满电子

(2)含氧酸的名称

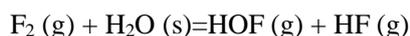
主要参考 IUPAC1970 年公布的《无机化学命名法》

- 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数目相同的酸。如原磷酸 H_3PO_5 。原酸失去一个或二个以上的水分子，即生成正酸。譬如 H_3PO_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 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 。

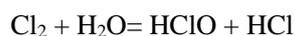
(3)卤素含氧酸和含氧酸盐的性质和用途 (P411)

①次卤酸及其盐

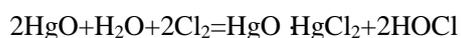
HOF : 易分解, 与水反应。



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: $X_2 + KOH = KX + HXO + H_2O$

性质

弱酸性: $HOCl > HOBr > HOI$

$$K_a: 2.95 \times 10^{-8} \quad 2.06 \times 10^{-9} \quad 2.3 \times 10^{-11}$$

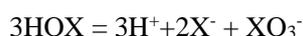
稳定性 (仅存在于水溶液中): $HOCl > HOBr > HOI$

分解:

光解

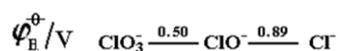
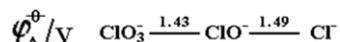


热解



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。

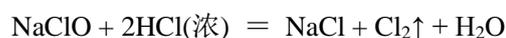


次卤酸盐

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 $Ca(ClO)_2$,

如:

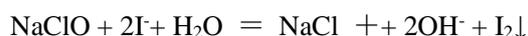
- $NaClO$ 可以将浓 HCl 氧化成氯单质:



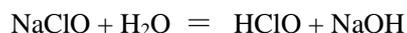
- 在碱性介质中可以把 Mn^{2+} 氧化成 Mn^{4+} :



- 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。

阴极反应: $2H^+ + 2e^- = H_2 \uparrow$

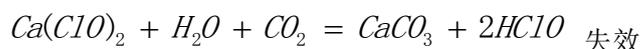
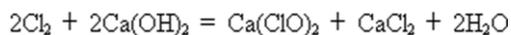
阳极反应: $2Cl^- - 2e^- = Cl_2 \uparrow$



总反应:



次氯酸钙 $Ca(ClO)_2$:



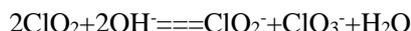
②亚卤酸及其盐:

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

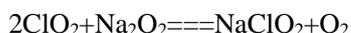


亚氯酸盐:

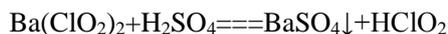
➤ 制备: ClO_2 与碱溶液反应亚氯酸盐和氯酸盐:



ClO_2 与过氧化物反应时，得到亚氯酸盐和氧:



➤ 亚氯酸制备:



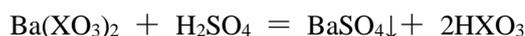
➤ 稳定性: 亚氯酸盐 > 亚氯酸



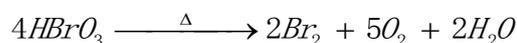
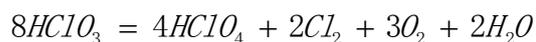
③卤酸及其盐

卤酸及其盐的制备方法:

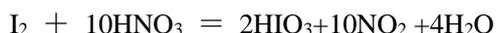
氯酸钡 $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ 或溴酸钡 $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ 与硫酸作用制取 HXO_3 :



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:



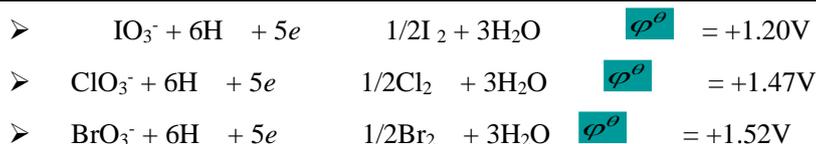
性质

➤ 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:

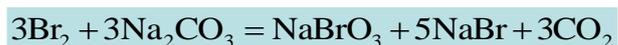
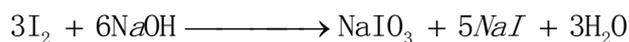
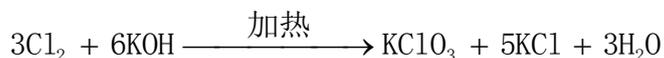


➤ 强氧化性: 卤酸的浓溶液都是强氧化剂，其中以溴酸的氧化性最强。

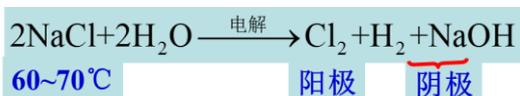


卤酸盐:

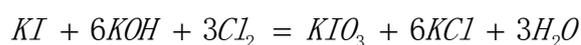
制备:



无隔膜电解法



化学氧化法



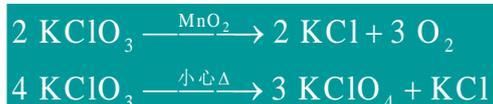
$$\varphi_B^\ominus(\text{ClO}^- / \text{Cl}^-) = 0.89\text{V}$$

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

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

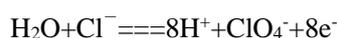
➤ 高氯酸



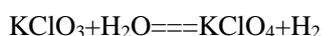
低于 365K 减压蒸馏分离得到 HClO_4

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。

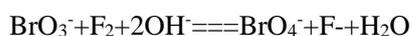
电解



电解

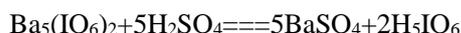


➤ 高溴酸

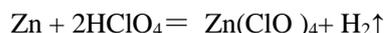


将高溴酸盐溶液通过氢型阳离子交换树脂制得高溴酸。

➤ 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。



酸性： ↓ 最强 强 弱



➤ 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



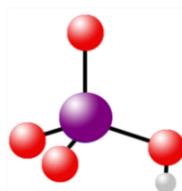
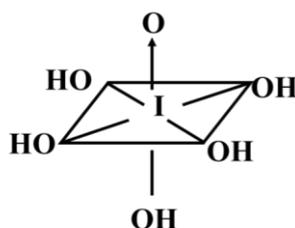
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ， $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 可用作“干电池”中干燥剂及电解质。

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^- ：



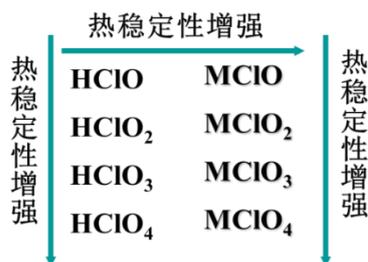
该反应迅速、平稳，分析化学中常把 IO_4^- 当做稳定的强氧化剂使用。

(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 $\text{HClO} > \text{HClO}_2 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_4$

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。

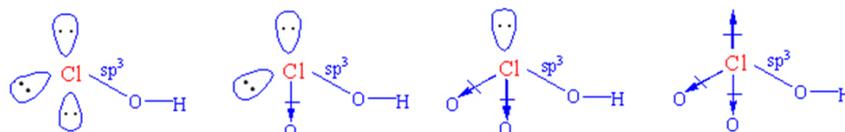


氯的含氧酸的氧化性为什么是 $\text{ClO}^- > \text{ClO}_3^- > \text{ClO}_4^-$?

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

)

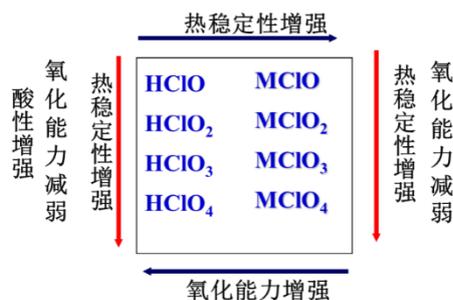


(\rightarrow σ 键+p-d反馈键)

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 \downarrow (除 HClO_2)

(三) 教师串讲：拟卤素

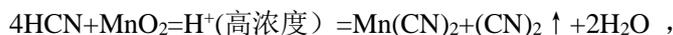
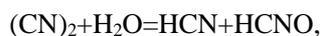
拟卤素包括 $(\text{SCN})_2$ 硫氰、 $(\text{SeCN})_2$ 硒氰、 $(\text{OCN})_2$ 氧氰、 $(\text{CN})_2$ 氰等

它们的化学性质与卤素相近,表现出单质的还原性。

如：以氰为例，制备方法， $4\text{HCN} + \text{MnO}_2 \xrightarrow{\text{加热}} \text{Mn}(\text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + (\text{CN})_2$ ；与水反

应： $(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCN} + \text{HCNO}$

拟卤素正因为它们叫拟卤素，所以可以知道它们的性质与卤素是十分相近，以(CN)₂ 氰气为例有如下典型反应：



$\text{IBr} + \text{H}_2\text{O} = \text{HBr} + \text{HIO}$ ，非氧化还原反应，类似卤素单质（除 F₂ 外）与水反应生成氢卤酸和次卤酸。

（五）教师小结：

1 结合第十章的学习内容，全面理解和掌握卤素含氧酸及其盐的酸碱性、氧化性、溶解性、稳定性和水解性方面的解释应用；

2 整理总结递变规律中，特殊记忆特例，为后面章节学习打下基础。

（六）随堂测试题：

一、选择题：

1. 下列含氧酸中酸性最弱的是（ ）

A. HClO

B. HIO

C. HIO₃

D. HBrO

2 下列含氧酸的氧化性递变不正确的是（ ）

A. $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$

B. $\text{HBrO}_4 > \text{HClO}_4 > \text{H}_5\text{IO}_6$

C. $\text{HClO} > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_4$

D. $\text{HBrO}_3 > \text{HClO}_3 > \text{HIO}_3$ 。

二、判断题

1. 卤素的氧化物中,热稳定性最高的是 I₂O₅（对）

2. 热稳定性：HClO > HClO₂ > HClO₃ > HClO₄（错）。

第七次课【课后思学】

课后作业：

P429: :1、10、14 写到作业本上。

课后讨论：写到笔记上，拍照上传讨论区，完成规定任务点；

1. 卤素氯、溴、碘相同价态含氧酸和不同价态含氧酸氧化性、酸性递变规律如何？

2. 卤素的含氧酸和含氧酸盐性质变化规律？

【本章课后思学】

1. 本章学习结束后间隔一周的周末晚上 8 点在超星学习平台学习平台进行本章考试测验。共有 10 道选择题，测试成绩自动计入平时成绩。
2. 督促学生及时完成本章所有任务点学习，其中讨论题开放至本章结束后两周内。
3. 本章学习结束后间隔 3 天左右线下收作业，批改。

本章参考文献：

1. 王刚. 含氟液晶材料概述 [J]. 浙江化工, 2021, 52(4):12-15.
2. 张永梅. 简述海水提溴技术的现状及进展[J]. 化工管理, 2019, (3):107-108.
3. 宁坚. 煤中氯的赋存与释放特性研究进展[J]. 煤炭学报, 2019, 44(9):2886-2897.
4. 付志平. 氟化工废催化剂中氟和氯的去除研究[J]. 广东化工, 2022, 49(15):9-11.
5. 库尔班江. 碘量法测水果蔬菜中维生素 C 的含量[J]. 伊犁师范学院学报, 2007, (3):28-32.

本章教学反思

1.教学内容的掌握： 本章卤素共 4 次课完成，包括卤素的通性，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，但第十章的学习可以很好的帮助学生进行实践性学习，提高自主学习能力。但在学习中还要进一

步引导学生适应线上预习，通过课堂提问、随堂测试、本章考试测试和讨论题解答检查，强化同学们的学习；通过开展小组讨论，使有些同学对知识点掌握片面、零碎，讨论问题浮在表面，缺乏有效的深入思考，语言组织和逻辑表达能力差的问题得到逐步改进，训练好同学们的自学能力和系统性综合性地进行章节总结的能力。

2.课程思政：通过介绍卤素单质的制备，尤其是单质氟的制备历程，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培养学生坚定的科学精神以及奉献精神。

3.改进措施：本章涉及热力学、原子分子结构、极化理论等知识，相应小组讨论学习任务难度较大，还需把脉学生对知识理解掌握程度，把时间还给学生，活跃课堂学习氛围，精准调整讲课侧重点，进一步提升上课质量。

第13章 氧族元素

第八至十次课

学时分配	6 (线上 1.5, 线下 4.5)	授课序次	15、16、17、18、19、20 节
教学目标	<p>知识目标： 熟悉氧族元素的通性及氧在本族元素中的特殊性；掌握臭氧、过氧化氢的结构、性质和用途；了解氧化物的分类和性质；掌握SO₂、SO₃、H₂SO₃、H₂SO₄及其相应的盐、硫代硫酸盐、过二硫酸及其盐的结构、性质、制备和用途及它们之间的相互转化。</p> <p>能力目标： 通过超星学习通国家一流本科课程视频学习，培养自主学习能力；通过讨论题讲解，培养学生分析问题和语言表达能力；通过小组讨论培养小组合作、交流沟通能力；通过物质结构知识、氧族元素同族性质递变规律知识和电势图知识加深对本章呈现的通性和特殊性知识的理解和掌握。</p> <p>素质目标： 通过视频与阅读材料学习，培养学生严谨求实的科学作风、质疑精神和创新意识；通过臭氧层知识、含硫污染等实际案例学以致用，提升化学素养。</p>		

教学重点	臭氧、双氧水分子结构和性质，氧化物的分类与成键特点、硫及其重要化合物的结构、性质。
教学难点	硫的各种含氧酸的结构与性质的关系及其解释。
教学方法与手段	<ol style="list-style-type: none">1.采用线上自主学习，课中讲授、课堂讨论、翻转课堂等教学方法。2.使用多媒体教学、超星网络教学平台、手机学习通及课程消息栏、QQ 群等信息技术工具；使用随堂测验、小组讨论、线上课程讨论、线上章节考试等手段促进学习。

知识结构
体系

氧元素

O₂

- 性质：顺磁性，氧化性
- 制备： $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- 用途：炼钢，医疗，航空航天

H₂O₂

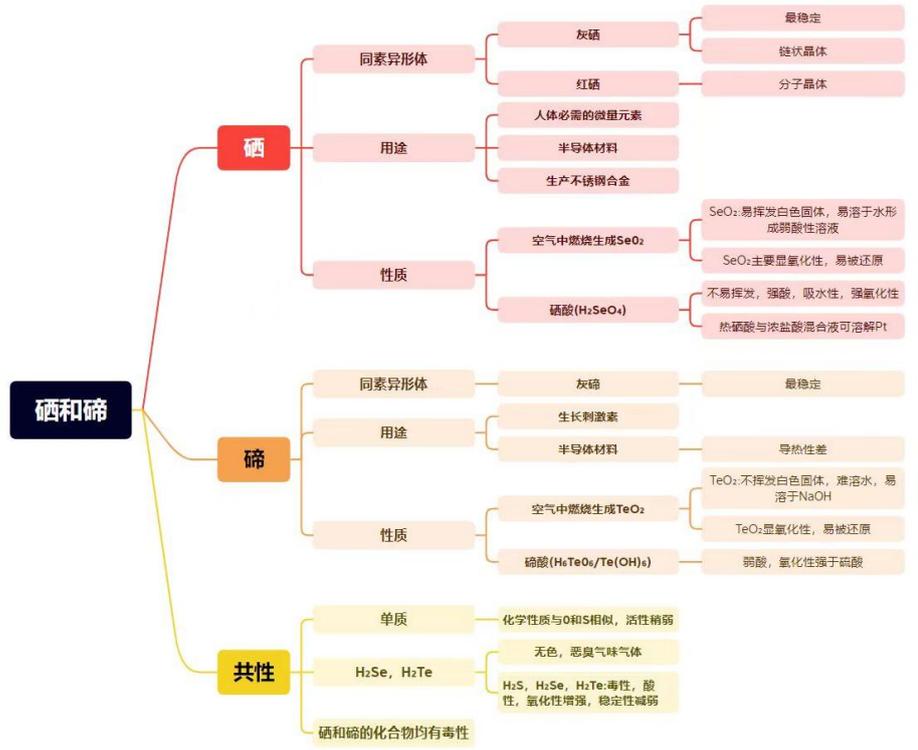
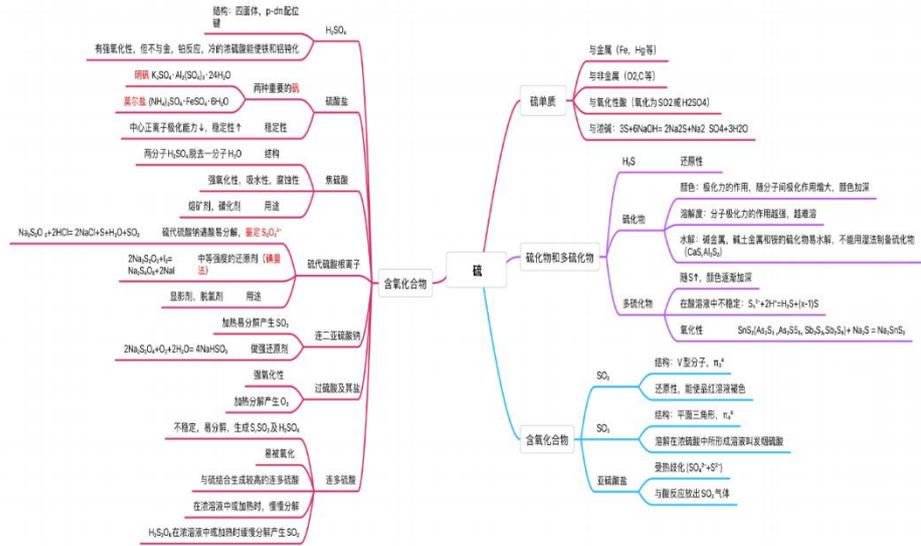
- 结构：sp³杂化，两张书页，夹角94度，含有—O—O—（过氧键）
- 制备： $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (实验室) 电解酸性硫酸盐溶液
乙基蒽醌法（工业上）
- 性质：既有氧化性又有还原性
- 检验：酸性介质中，Cr₂O₇²⁻离子在H₂O₂作用下变成蓝色的CrO₃离子

氧化物

- 分类：酸性，碱性，两性，中性，混合，离子型，共价型，过渡型
- 酸性规律：1.同周期，最高氧化态氧化物，左→右，酸性↑
- 碱性规律：2.同族，相同氧化数氧化物，上→下，碱性↑
- 酸性规律：3.同一元素，高氧化数氧化物酸性 > 低氧化数氧化物酸性

O₃

- 结构：sp²杂化，V型分子，含有一个π键 (π₃₄)
- 制备： $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$ (放电的条件下)
- 性质：反磁性，强氧化性
- 用途：污水净化剂，脱色剂，消毒剂



教学过程及授课内容

第1节 氧族元素的通性 (15) 第2节 氧及其化合物 (15、16)

第八次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知，了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习。

视频学习任务（自行完成课程的初步学习）

视频1：元素的发现与存在形式（2分26秒）

视频2：氧的成键特征（4分11秒）

视频3：氧的单质（9分59秒）

视频4：氧化物（3分12秒）

视频5：过氧化氢（8分40秒）

线上讨论学习任务（通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识）

1. 氧氧单键键能为何比硫硫单键键能小，为何硫单质不存在双键？
2. 臭氧含量如何测定，其用途和使用注意事项是什么？
3. 工业上如何制备双氧水，能否用氢和氧直接制备？

分组学习任务（线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论）

分组任务：组长分配具体人员完成任务1和任务2

任务1：学生1，氧化物同周期、同族、同一元素不同价态酸碱性有什么规律？和R-OH规则有否联系？

任务2：学生2，双氧水在有微量 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 存在时被催化分解，按作业13-12分别进行解释？

(二) 超星学习平台、QQ群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第八次课【课堂教学】

线上学习已经完成了氧族元素通性的学习。在臭氧、过氧化氢的结构、性质和用途方面课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，以串讲和精讲方式提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

（一）课程导入：

【问题 1】

大气中氧气主要来源是什么，人类每年消耗多少氧用于化石燃料燃烧？

【问题 2】

臭氧层如何阻挡紫外线辐射到地面？

【问题 3】

如何把握酸性溶液中双氧水和重铬酸盐的显色反应条件？

（二）线上分组学习任务的课堂实施：

上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

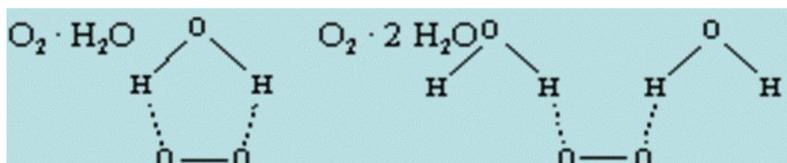
（三）教师精讲：氧及其化合物

13.2 氧及其化合物

13.2.1 氧气单质

1、物理性质

- O_2 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。 O_2 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 $1dm^3$ 水中只能溶解 $30cm^3$ 氧气。在水中有水合氧分子存在。



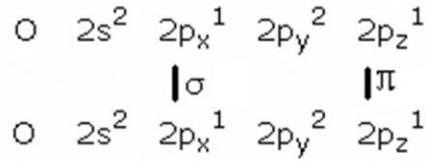
- O_2 在水中的溶解度虽小，但它却是水生动植物赖以生存的基础。

2、 O_2 的结构

(1)VB 法：

基态 O 原子的价电子层结构为 $2s^2 2p^4$

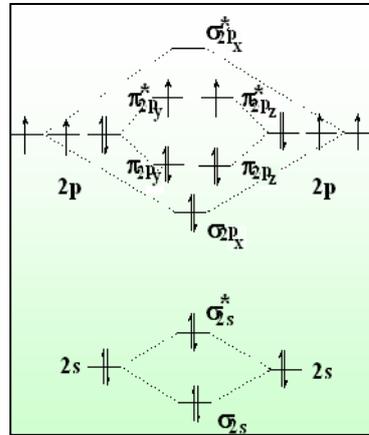
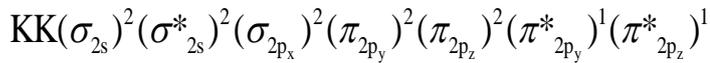
VB法认为O₂分子的形成过程为:



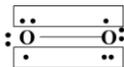
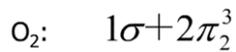
在O₂分子中, 没有单电子, O₂ 应为逆磁性物质。

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

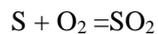
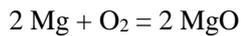


O₂ 具有顺磁性

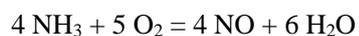
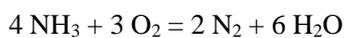
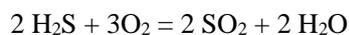
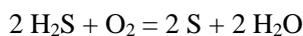
3、化学性质

(1)O₂ 主要表现为氧化性

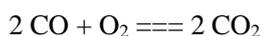
①和大多数单质直接化合生成氧化物



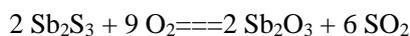
②和大多数非金属氢化物反应



③和低价氧化物反应生成高价氧化物:



④和硫化物反应:

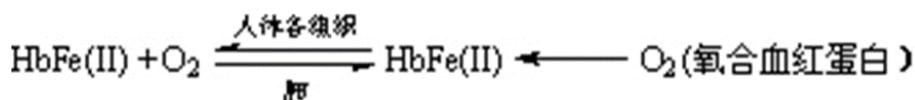


3、化学性质

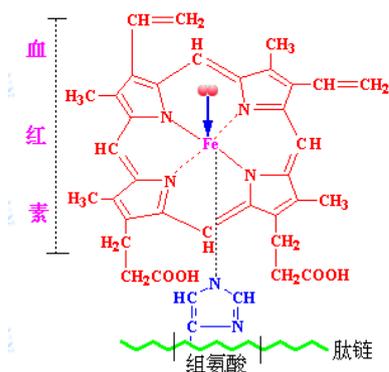
(2) 配位性质 (生物体中重要)

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, ¹⁸O 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。

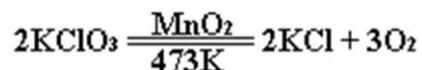
(1)工业制法

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 O_2 气, 纯度高达 99.5% 。

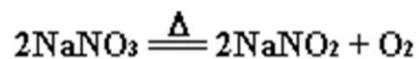
(2)实验室制法

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：



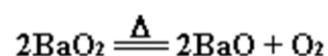
(2) NaNO₃ 热分解：



(3) 金属氧化物热分解：



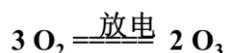
(4) 过氧化物热分解：



13.2.2 臭氧

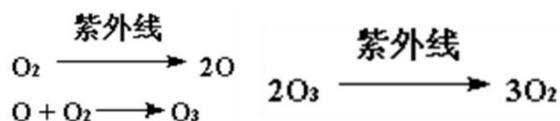
1、臭氧的物理性质

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：



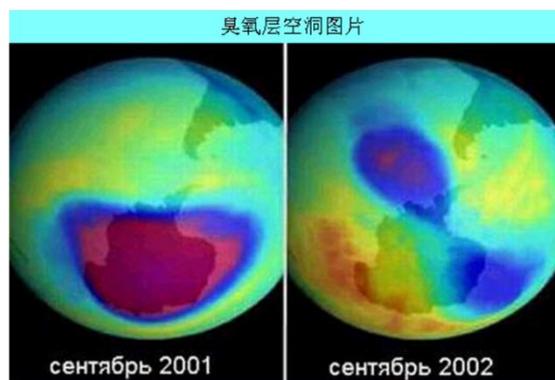
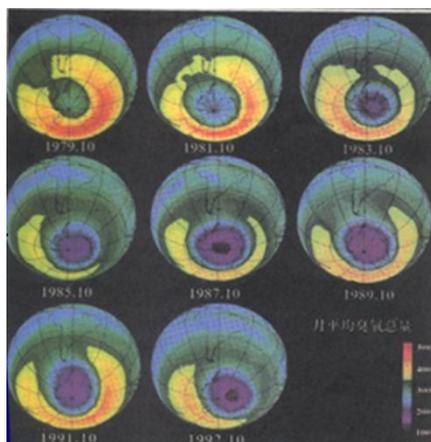
这两种过程最后达到动态平衡，结果形成了一个浓度相对稳定的臭氧层。正是这臭氧层吸收了高空紫外线的强辐射，使地球上的生物免遭伤害。但近年由于大气中污染物(如氯氟烃 CFCl₃、CF₂Cl₂ 和氮氧化物等)不断增加使臭氧层遭到破坏，从而造成对环境和生物的严重影响。

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。

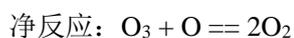
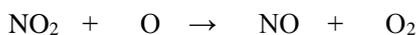
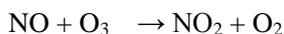
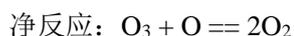
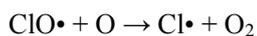
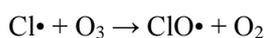
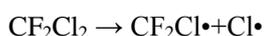
2、臭氧层空洞

“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)

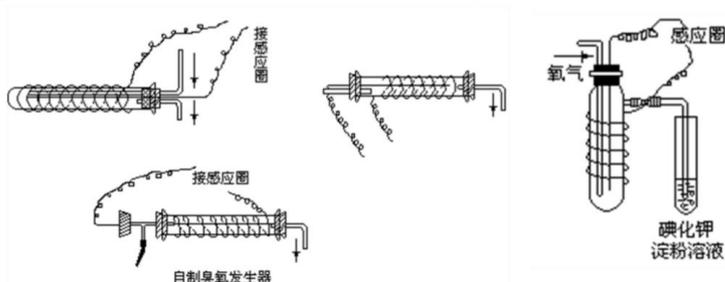
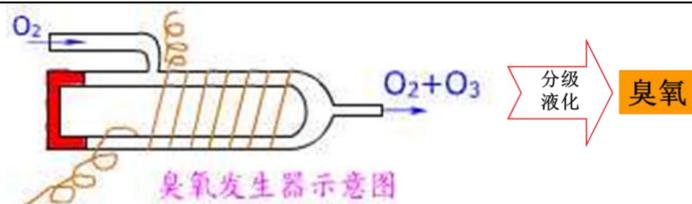


臭氧层变薄和出现空洞,就意味着更多的紫外线辐射到达地面,紫外线对生物具有破坏性,对人的皮肤、眼睛,甚至免疫系统都会造成伤害,强烈的紫外线还会影响鱼虾类和其它水生生物的正常生存,乃至造成某些生物灭绝,会严重阻碍各种农作物和树木的正常生长,又会使由 CO_2 量增加而导致的温室效应加剧。对地球上的生命产生严重的影响。

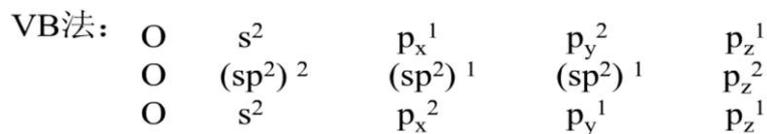
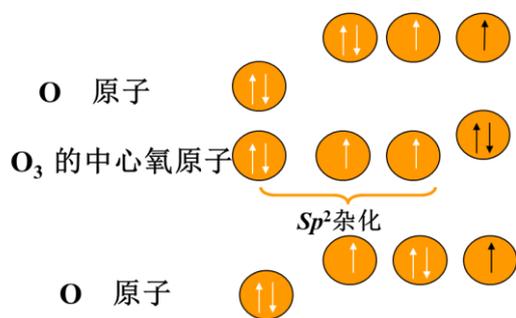
联合国环境规划署为了进一步对氯氟烃类物质进行控制,于1987年9月16日在加拿大的蒙特利尔会议上,通过了《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》,并于1989年1月1日起生效。

3、臭氧的生成和制备

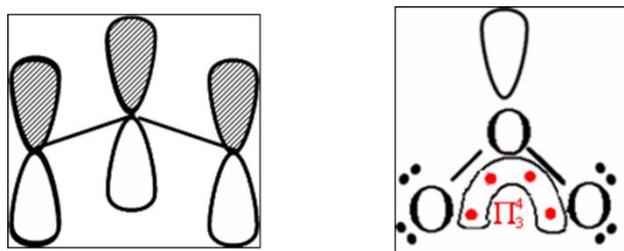
实验室采用对氧气无声放电制备臭氧



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： Π_3^4



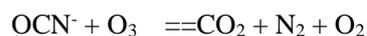
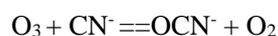
O₃ 的平均键能 ($297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ,小于 O₂ 的平均键能 ($490 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 。

- 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。

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：

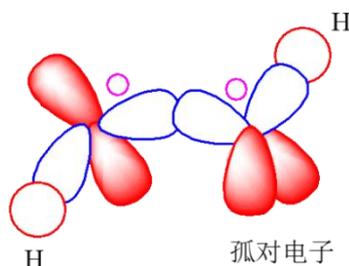
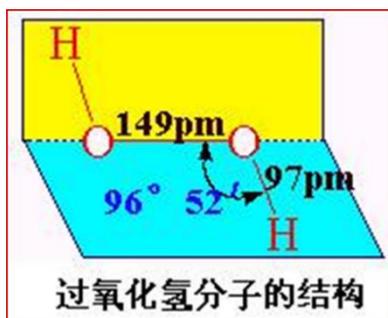
多数金属氧化物（ BeO 、 Al_2O_3 、 CuO 、 Cr_2O_3 ）属于过渡型氧化物。

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 ($\text{C}\cdot\text{m}$)	6.2×10^{-30}	7.5×10^{-30}
密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	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:

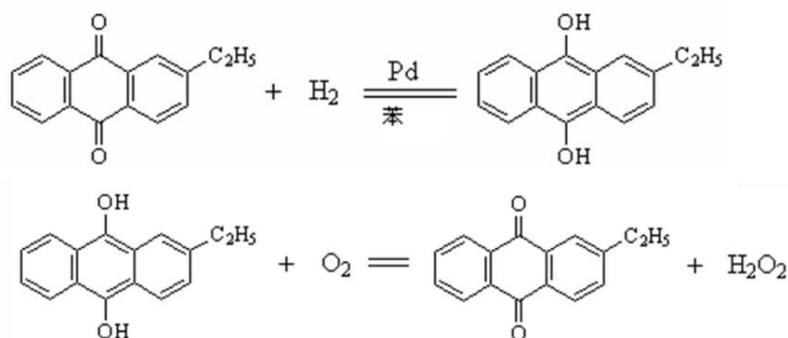


(3) 电解-水解法 (电解 NH_4HSO_4) (1908 年)



减压蒸馏可得含 30~35% H_2O_2 的水溶液。

(4) 自动氧化法 (乙基萘醌法) (世界年产量 95% 以上由该法生产)

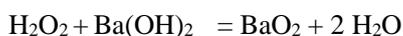


由于构成催化循环, 反应的实际结果是由 H_2 和 O_2 生成 H_2O_2 .

(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

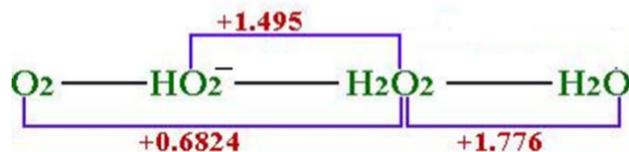
(1) 弱酸性



(2) 强氧化性

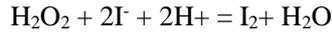
从标准电极电势数值看, H_2O_2 在酸性溶液中是一种强氧化剂。

酸性溶液中 $\varphi_A^\ominus / \text{V}$

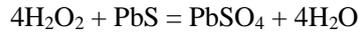


氧化性强, 还原性弱, 是一种“清洁的”氧化剂和还原剂.

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:

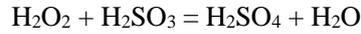


另外, H_2O_2 还能将黑色的 PbS 氧化成白色的 PbSO_4 :

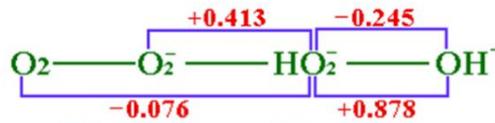


该反应用于旧油画的处理

表现 H_2O_2 氧化性的反应还有:



碱性溶液中 ϕ_B^\ominus/V

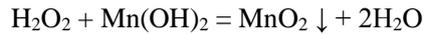


在碱性介质中 H_2O_2 的氧化性虽不如在酸性溶液中强, 但与还原性较强的亚铬酸钠 NaCrO_2 等反应时, 仍表现出一定的氧化性:



深绿色

黄色



白色

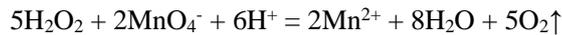
棕黑色

(3)过氧化氢的还原性

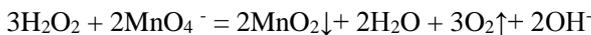
在碱性溶液中: H_2O_2 是一种中等强度的还原剂, 工业上常用 H_2O_2 的还原性除氯, 因为它不会给反应体系带来杂质:



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 在不太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:



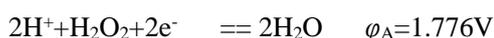
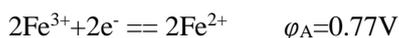
● 杂质: 重金属离子 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 等以及有机物的混入;

● 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。

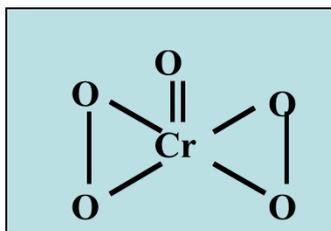
从热力学上判断 Fe^{3+} 能否催化 H_2O_2 的分解？



净结果： $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$

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。

(四) 教师串讲：氧族元素的通性

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

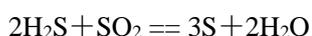
硫史前就为人们所知，炼丹术的方士们称它为“黄芽”。

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 Na_2SO_4

$\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为最丰富。有机硫化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（H₂S），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	
第一电子亲合势/(kJ·mol ⁻¹)	-141	-200.4	-194.9	-190.14	-183	
第二电子亲合势/(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> , -1, 0, +2, +4, +6
Se	[Ar]4s ² 4p ⁴	<u>-2</u> , 0, +4, +6
Te	[Kr]5s ² 5p ⁴	-2, +2, 0, +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

1. 下列说法错误的是 (D)
- A. 氧的第二电子亲和能为-780kJ/mol, 但实际是吸热的,
 - B. 氧在地壳中总质量排在第一位,
 - C. 按分子轨道理论, O₂ 存在 2 个三电子 π 键,
 - D. 氧的氧化数有-2、-1 和 0 共三种。

- 2 下列说法正确的是 (C)
- A. O₃ 含有一个 Π_3^4 离域 Π 键,
 - B. O₃ 含可以氧化含氰废水, 消除污染,
 - C. H₂O₂ 中每个 O 均为 sp² 杂化,
 - D. 过碳酸钠相当于一种固体双氧水。

二、判断题

- 1. O₃、H₂O₂ 均可以通过与定量碘离子反应而测定其含量 (对)
- 2. 高氧化数金属氧化物属于共价型氧化物 (对)。

第八次课【课后思学】

课后作业:

P456-457 页 1、6、8、12 写到作业本上。

课后讨论: 写到笔记上, 拍照上传讨论区, 完成规定任务点;

- 1. 臭氧的结构是怎样的? 如何防止大气臭氧层被破坏?
- 2. 氧化物同周期、同族、同一元素不同价态酸碱性有什么规律?
- 3. 比较过氧化氢与水酸性大小及原因。
- 4. 古代油画翻新的原理是什么?

第 3 节 硫及其化合物 (17、18)

第九次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知, 了解章节任务与要求, 提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务 (自行完成课程的初步学习)

- 视频 6: 硫的单质 (3 分 21 秒)
- 视频 7: 硫化氢 (2 分 24 秒)
- 视频 8: 硫化物 (6 分 05 秒)
- 视频 9: 多硫化物 (1 分 52 秒)
- 视频 10: 二氧化硫 (3 分 01 秒)

- 视频 11: 三氧化硫 (3 分 12 秒)
视频 12: 亚硫酸及其盐 (3 分 19 秒)
视频 13: 焦亚硫酸盐 (1 分 41 秒)
视频 14: 硫酸 (3 分 30 秒)
视频 15: 硫酸盐 (4 分 00 秒)
视频 16: 焦硫酸及其盐 (1 分 47 秒)

线上讨论学习任务 (通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识)

1. 多硫化钠和硫化钠相比有什么相同点和不同点?
2. 硫酸结构中有何特殊性, 怎样用极化理论看待硫酸盐的稳定性?
3. 为什么焦硫酸酸性比硫酸大?

分组学习任务 (线上布置并提交作品, 线下课堂展示、讨论)

分组任务: 组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1: 学生 1, 如何从极化理论描述金属硫化物的溶解性和化学键类型?

任务 2: 学生 2, 推导二氧化硫的结构, 描述其用途, 二氧化硫和亚硫酸盐在氧化还原性上有什么共同特点?

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后, 借助线上思考题、讨论题先行自学, 向教师提出不易理解的问题, 教师做出提示性解答, 也了解了学生自学时出现的难点, 线下授课时更有针对性, 在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第九次课【课堂教学】

线上学习已经完成了硫的单质、硫化物和多硫化物的学习。在硫化物、硫的氧化物及含氧化合物的结构、性质和用途方面课上提问相关知识点和讨论题, 了解学生学习出现的问题, 以随堂测验检验学生线上学习效果 (前测) 和混合式 (后测) 学习效果, 以串讲和精讲方式提升课堂教学效率, 使学生获得课堂教学满足感。

(一) 课程导入:

【问题 1】

热力学规定中的稳定单质是斜方硫还是单斜硫?

【问题 2】

Al_2S_3 为何不能用湿法制备?

【问题 3】

怎样理解纯硫酸的自偶解离，硫酸的复盐（矾）两种典型代表是什么？

(二) 线上分组学习任务的课堂实施：

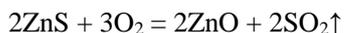
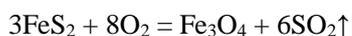
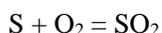
上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

(三) 教师精讲：硫的氧化物及含氧化合物(硫酸、亚硫酸、焦硫酸及其盐)

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

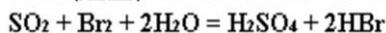
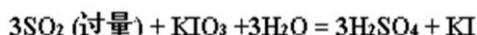
SO_2 是一种无色有刺激臭味的气体,比空气重 2.26 倍。 SO_2 是极性分子,常压下, 263K 就能液化,易溶于水,常况下 1dm^3 水能溶解 40dm^3 的 SO_2 ,相当于质量分数为 10% 的溶液。

SO_2 是一种大气污染物,是造成酸雨的主要因素之一。 SO_2 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 SO_2 的含量不得超过 0.02mg dm^{-3} 。

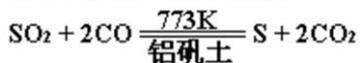
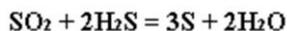
化学性质

SO_2 中 S 的氧化数为+4,所以 SO_2 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, SO_2 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

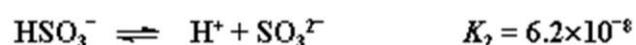
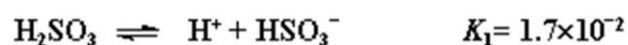
用途：

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):

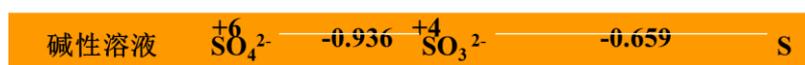
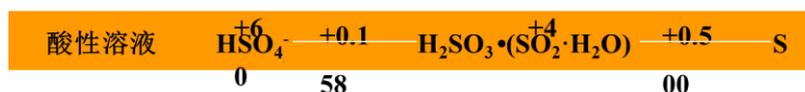


● 它是二元酸，可以生成两种盐，即正盐 (M₂SO₃) 和酸式盐 (MHSO₃)。碱金属的亚硫酸盐易溶于水，水解显碱性：



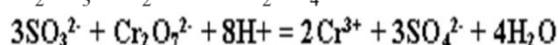
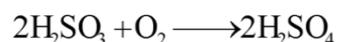
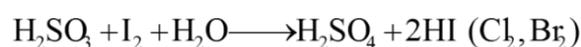
其它金属的正盐均微溶于水，而所有的酸式盐都易溶于水。

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。



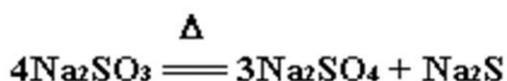
● 氧化性

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。

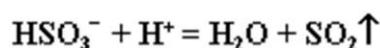
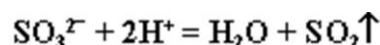
例如： $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$

● 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。

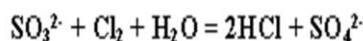


亚硫酸盐遇到强酸即分解放出 SO_2 ，这是实验室制取少量的 SO_2 的一种方法。



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

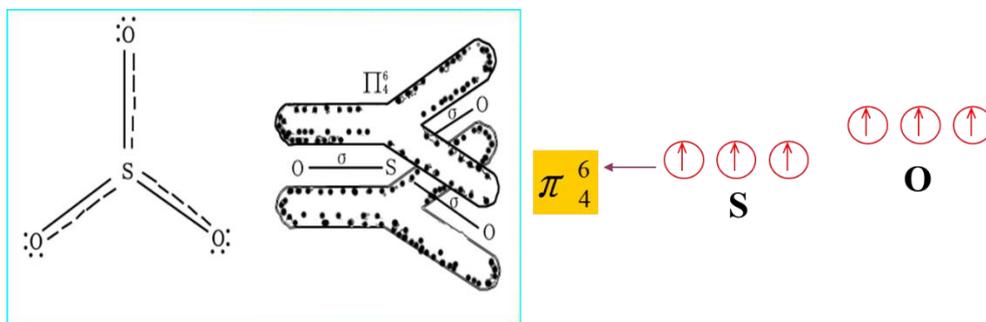
三氧化硫

● 气态分子结构

$\text{S}: 3s^2 3p^4$

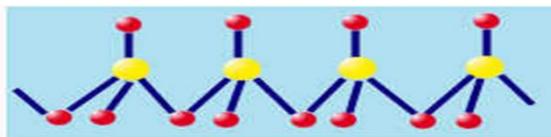
sp^2 杂化

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



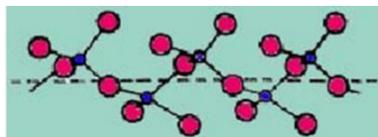
固态的 SO_3 三种形式存在。一种 $(\text{SO}_3)_n$ 是石棉形的，结构与石棉相似，是由许多 SO_3 基团通过氧原子互相连结起来的长链，在链中 S—O 键长为 161pm，端梢的 O 与 S 的键长为 141pm。

□ 型晶体



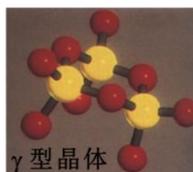
石棉形的(SO₃)_n

β 型晶体为螺旋式长键.

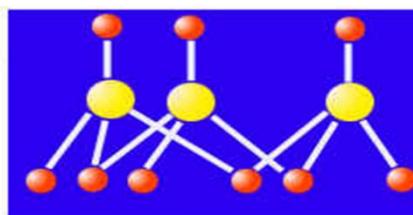


β 型晶体

γ 型晶体为三聚分子,
β 型晶体为螺旋式长
键.



γ 型晶体



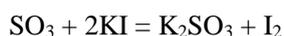
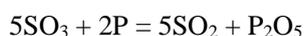
冰状结构的三聚体(SO₃)₃

三氧化硫的物理性质

纯净的 SO₃ 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

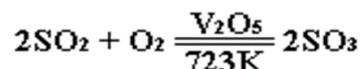
SO₃ 中 S 原子处于最高氧化态+6，所以 SO₃ 是一种强氧化剂，特别在高温时它能氧化磷、碘化物和铁、锌等金属：



SO₃ 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

SO₃ 是通过 SO₂ 的催化氧化来制备的，工业上常用的催化剂是 V₂O₅：

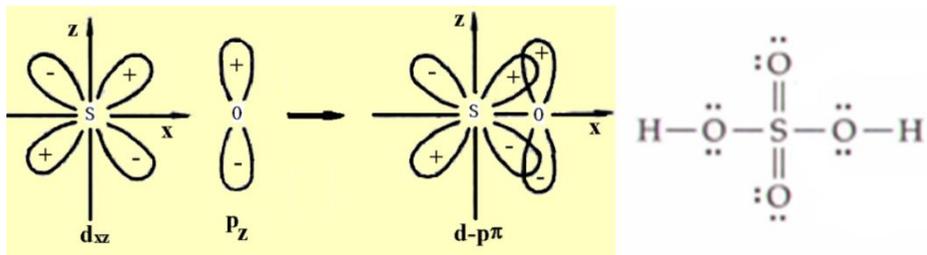
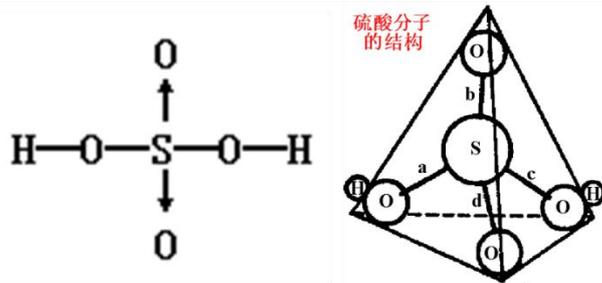


硫酸及硫酸盐

H₂SO₄ 的结构

S: sp³ 杂化,分子中除

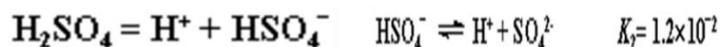
存在 2 个 σ 键、2 个 σ 配键外，还存在 2 个(p-d) π 反馈配键。



非羟基氧原子接受 S 原子 SP^3 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。

H_2SO_4 的性质

二元强酸，稀硫酸具有一般酸类的通性，



● 浓 H_2SO_4 的性质

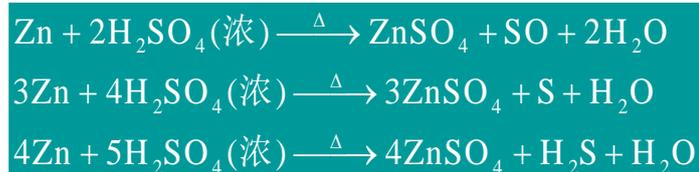
强吸水性：作干燥剂。

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

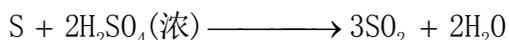
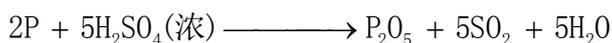
与活泼金属(注意钝化现象)



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)， $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (石膏) 和 $PbSO_4$ 。

形成水合晶体是硫酸盐的一个特征，例如 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (胆矾)， $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ， $MgZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ， $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (绿矾或黑矾)， $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 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。

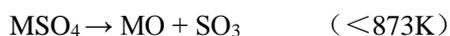
芒硝和它的无水盐 Na_2SO_4 (工业上叫元明粉) 广泛用于化学工业原料以及玻璃工业、造纸工业和洗涤剂工业。

硫酸盐的热稳定性

IA 族 $M_2^{(I)}SO_4$ 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 。

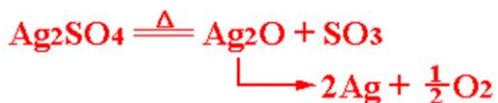
$$\phi = Z/r \quad (\text{其中: } Z \text{ 为离子电荷, } r \text{ 为离子半径, pm})$$

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 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $PbSO_4$ 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：

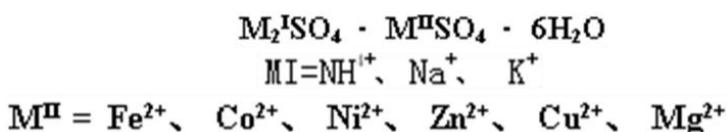


● 硫酸盐的复盐

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。

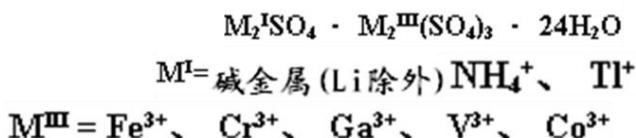
多数硫酸盐有形成复盐的趋势，复盐是由两种或两种以上的简单盐类所组成的晶形化合物。常见的复盐有两类：

一类的组成通式是：



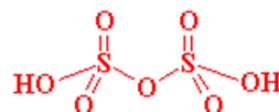
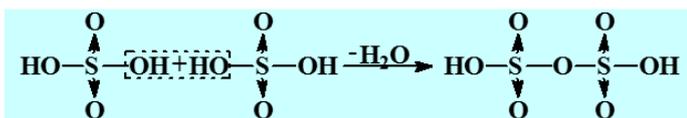
摩尔盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

另一类组成的通式是：



(3) 焦硫酸及其盐

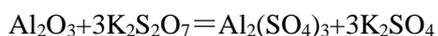
- 焦酸可看作是两分子正酸脱去一分子水的产物。



- 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。



(四) 教师串讲：硫的单质、硫化物和多硫化物

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。

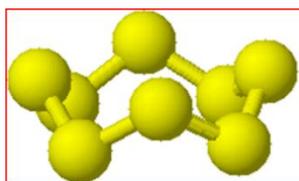
斜方硫亦称为菱形硫或 α -硫，单斜硫又叫 β -硫。斜方硫在 368.4K 以下稳定，单斜硫在 368.4K 以上稳定。368.4K 是这两种变体的转变温度，在这个温度时这两种变体处于平衡状态：



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

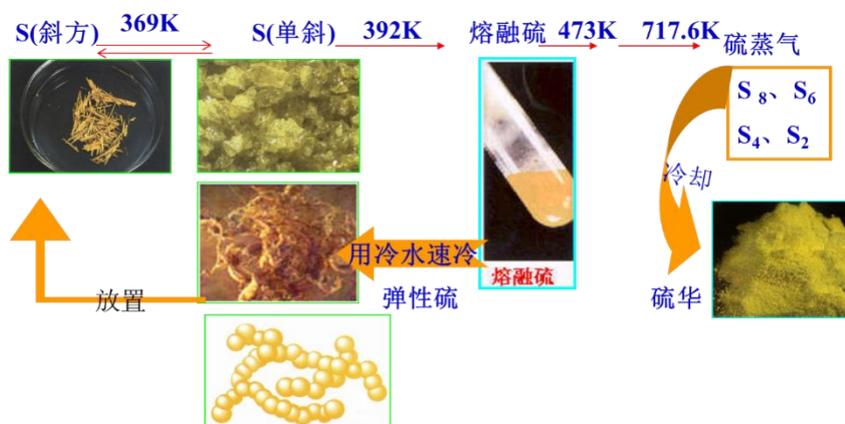
S: sp^3 杂化形成环状 S_8 分子



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



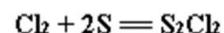
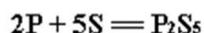
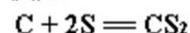
化学性质

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。

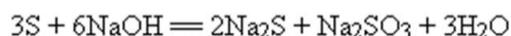
硫是一个很活泼的元素，表现在：

(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：

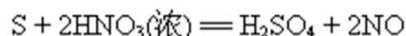
(2) 除稀有气体、碘、分子氮以外，硫与所有的非金属一般都能化合。例如：



(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）：



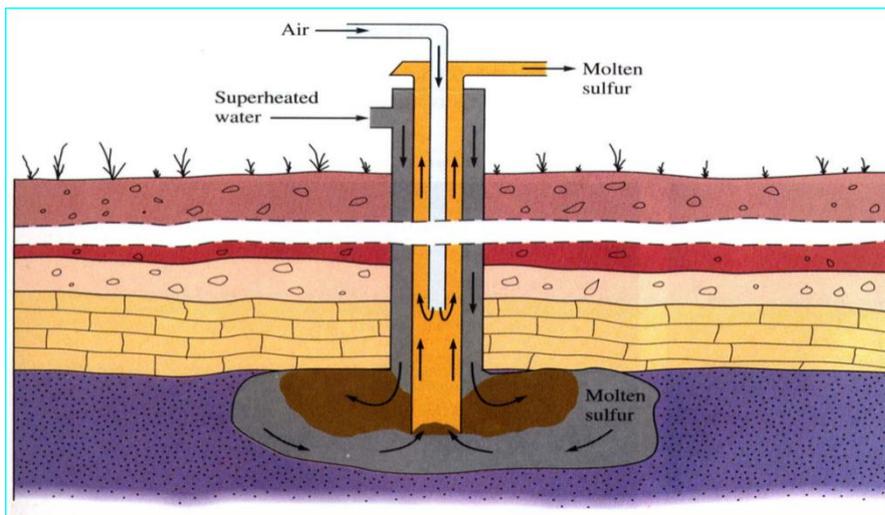
(2) 改良的克劳斯法制备硫:将 H_2S 催化氧化是制备单质硫的重要途径。



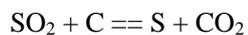
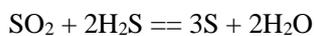
原料来源于天然气和各种工业气体中所含的 H_2S ，催化剂是多孔的氧化铝、三氧化二铁或活性炭

(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

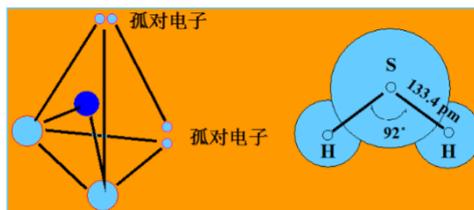
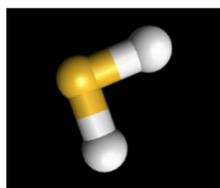
制备：硫蒸气直接与氢气化合生成 H_2S ：

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。

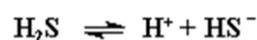


物理性质

- 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

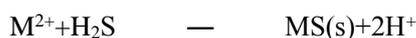
(1) H_2S 的水溶液是个弱酸，它在水中的电离。



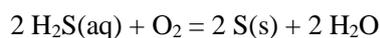
$$K_{a1} = 1.3 \times 10^{-8} \quad K_{a2} = 1.3 \times 10^{-15}$$

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，

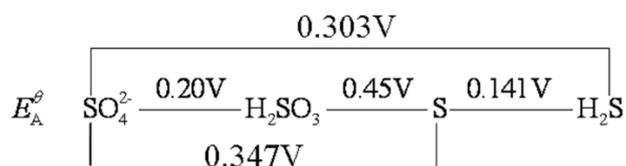


- 久置于空气中的氢硫酸，因被空气氧化而变浑浊：

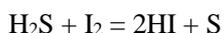


但气体 H_2S 在常温下不发生这个反应。

(2) 还原性



H_2S 能被 I_2 氧化剂氧化成单质 S:



与空气 (O_2) 反应

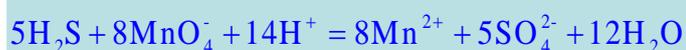
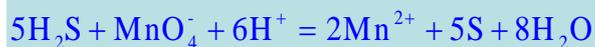


工业上利用后两个反应从工业废气中回收单质硫。

与中等强度氧化剂作用



与强氧化剂反应: 产物: S, SO_4^{2-}

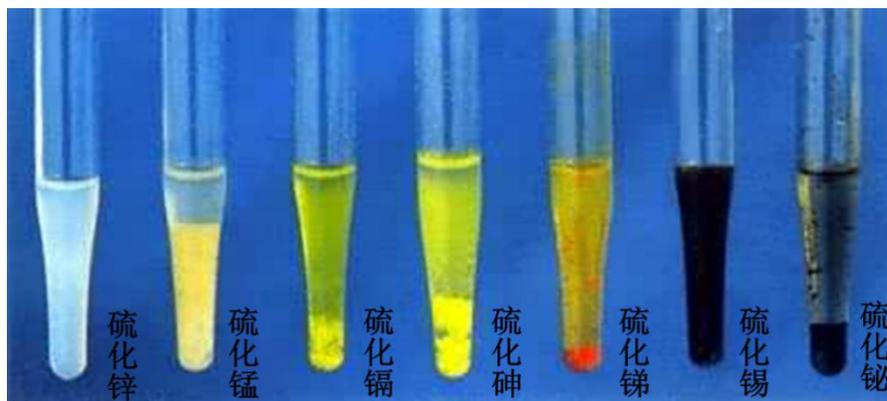


2. 金属硫化物和多硫化物

(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, As_2S_3 黄, Sb_2S_3 橙,
SnS 棕, Bi_2S_3 黑褐, SnS_2 黄, As_2S_5 黄, Sb_2S_5 橙,



②硫化物的溶解性:

- 易溶于水: NH_4^+ 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

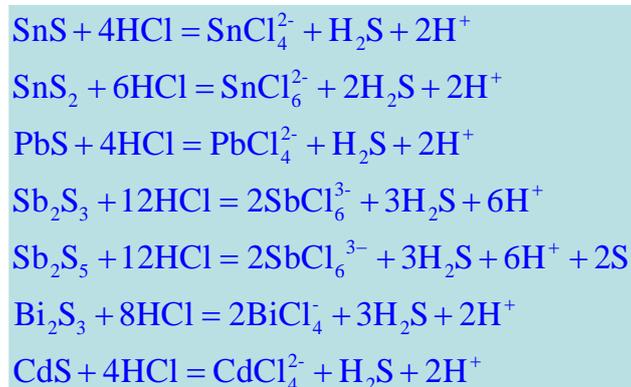


酸溶性*

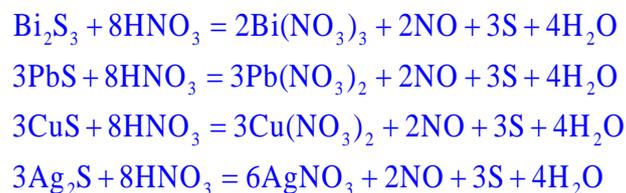
● 稀酸溶性类



● 浓 HCl 配位溶解



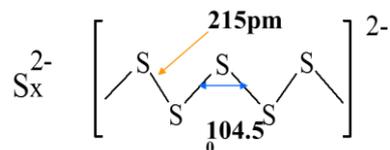
● 浓 HNO_3 溶解



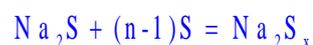
● 王水溶解



(2) 多硫化物



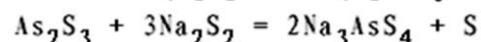
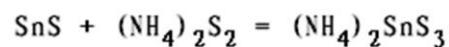
● 制备



现象：黄→橙红→红

随 X 值的增大，颜色由黄→橙→红

● 性质



(五) 教师小结：

1. 硫有两种同素异形体，都由 S_8 环状分子组成，这是硫半径大，不易形成 π 键，只由 σ 键构成有关；

2. 上学期学过硫化氢水溶液是一个二元弱酸，由于硫离子半径大易变形，从极化理论角度金属硫化物呈现从离子型到共价型的系列变化，硫化物和氧化物类似（同一元素硫化物高价态酸性强、低价态酸性强）；

3. 多硫化物含有特殊的硫链，和过氧化物类似具有一定氧化性；

4. 注意硫酸中存在 p-d 反馈 π 配键，焦硫酸属于同多酸（成酸元素以氧连接）。

(六) 随堂测试题：

一、选择题：

1. 下列说法错误的是 (D)

- A. 持续加热硫单质，长硫链断裂成为 S_8 、 S_6 、 S_4 、 S_2 等小分子，
- B. 硫可以与浓氧化性酸溶液和浓氢氧化钠溶液反应，
- C. 硫化氢水溶液是一个二元弱酸，饱和溶液浓度约为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，
- D. 硫化钠与硫化亚锡反应可以生成硫代锡酸钠。

2. 下列说法正确的是 (C)

- A. SO_2 含有一个 Π_3^3 离域 Π 键，
- B. 亚硫酸钠和硫酸钠加热时均不易分解，
- C. 不可以用铁桶盛装冷浓 H_2SO_4 ，
- D. 焦硫酸比浓硫酸具有更强的氧化性和吸水性。

二、判断题

1. 硫酸中存在 1 个 p-d 反馈 π 配键 (错)

2. 焦硫酸盐可以和难溶的氧化物 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 共熔得到可溶性硫酸盐 (对)。

第九次课【课后思学】

课后作业:

P456-458 页 4、11、16、19 写到作业本上。

课后讨论: 写到笔记上, 拍照上传讨论区, 完成规定任务点;

1. 古代油画翻新的原理是什么?
2. 为什么 H_2SO_4 中 S-O (非羟基) 键长比 S-O (羟基) 键长要小?

第 3 节 硫及其化合物(续) (19)

第 4 节 硒和碲 (20)

第十次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知, 了解章节任务与要求, 提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务 (自行完成课程的初步学习)

- 视频 17: 硫代硫酸及其盐 (2 分 48 秒)
- 视频 18: 过二硫酸及其盐 (1 分 57 秒)
- 视频 19: 硫的其他含氧酸及其盐 (3 分 08 秒)
- 视频 20: 硫含氧酸的衍生物 (3 分 02 秒)
- 视频 21: 硒和碲 (6 分 50 秒)

线上讨论学习任务 (通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识)

1. 硫代硫酸盐和硝酸银相互反应, 加入顺序不同, 现象有何不同?
2. 过二硫酸盐如何电解法制备, 用此法工业制备过氧化氢时实际消耗的是什么?
3. 氟磺酸 (氟化硫酸) 为什么比氯磺酸酸性强?

分组学习任务 (线上布置并提交作品, 线下课堂展示、讨论)

分组任务: 组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1: 学生 1, 如何在结构上区分硫酸、焦硫酸、过二硫酸、连多硫酸、亚硫酸和连二亚硫酸? 各种硫的含氧酸 (钠盐) 最稳定的是什么 (说出依据)?

任务 2: 学生 2, 二氧化硫和二氧化硒最大区别是什么? 同族最高价含氧酸氧化性是否符合锯齿形变化规律? 碲酸结构有何特殊性?

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第十次课【课堂教学】

线上学习已经完成了硒和碲的学习。对于硫代硫酸、连二亚硫酸、过二硫酸、连多硫酸和卤素衍生物的结构、性质和用途方面课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，以串讲和精讲方式提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

（一）课程导入：

【问题 1】

化学实验中碘量法和脱氯剂都用到硫代硫酸钠，氧化产物为何不同？

【问题 2】

连多硫酸中连二硫酸有何特殊性？

【问题 3】

富硒食品有何特殊保健作用？

（二）线上分组学习任务的课堂实施：

上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

（三）教师精讲：含氧化合物（硫代硫酸、连二亚硫酸、过二硫酸、连多硫酸及其盐，卤素衍生物）

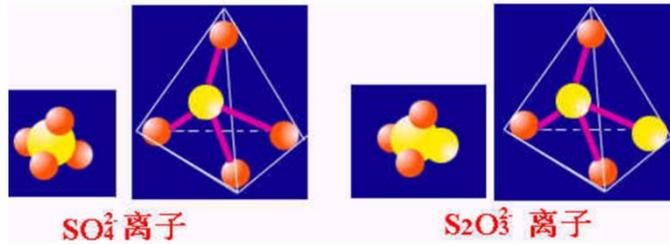
（4）硫代硫酸及其盐

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。



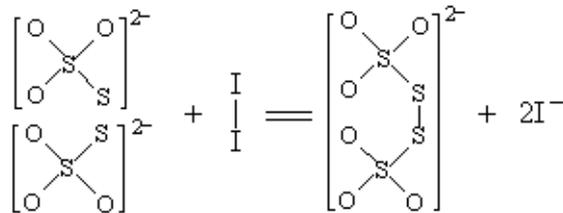
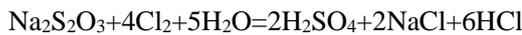
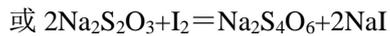
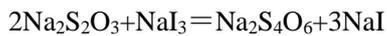
两个 S 原子的平均氧化数是 +2

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(pH≤4.6)中迅速分解。

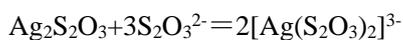
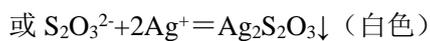
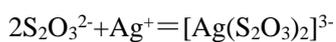


- 硫代硫酸钠是一种中等强度的还原剂，与碘反应时，它被氧化为连四硫酸钠；与氯、溴等反应时被氧化为硫酸盐。因此，硫代硫酸钠可做为棉织物漂白后的脱氯剂。



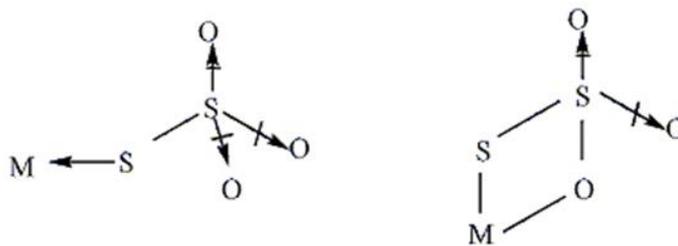
碘量法的理论基础

- 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。

S₂O₃²⁻有两种配位方式：

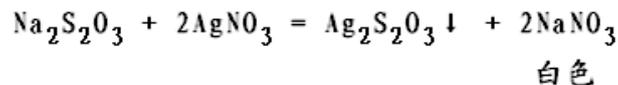


单齿配位
对亲硫元素Hg²⁺、Ag⁺...

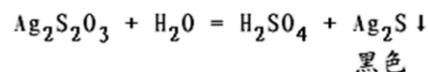
双齿配位

特征反应

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 沉淀很快变黑：

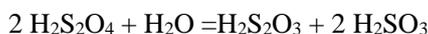


这是因为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 中 S^{2-} 的与 Ag^+ 生成了溶度积更小的 Ag_2S 沉淀而使 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 沉淀转化。

(5) 连二亚硫酸及其盐

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$

- 二元中强酸
- 遇水分解



制备：

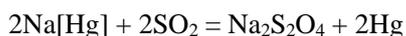
在缺氧条件下，用锌粉还原 NaHSO_3 可得：



析出的晶体含有 2 个结晶水 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （保险粉）。

或用钠汞齐与干燥的 SO_2 作用，可以得到 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：



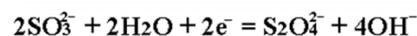
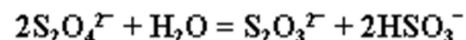
连二亚硫酸钠

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：



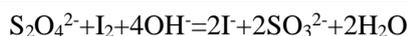
在水溶液中极不稳定，容易歧化分解：



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

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 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：

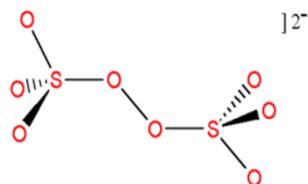
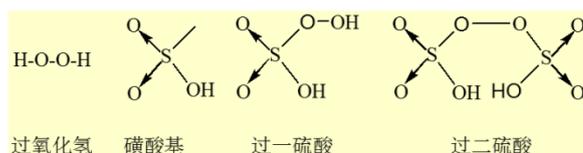


- $Na_2S_2O_4$ 在气体分析中用来吸收氧气。在催化剂（2- 蒽醌磺酸盐）存在下，其水溶液可用以洗涤惰性气体（ N_2 , Ar 等）有效地除去其中所含的氧气。



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。

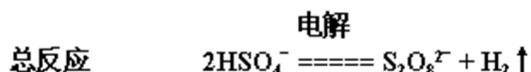
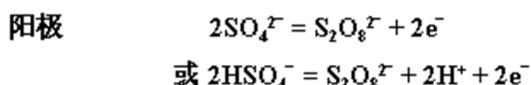
(6) 过二硫酸及其盐（可看成是过氧化氢中的 H 原子被磺基 HSO_3^- 取代的产物）



制备:

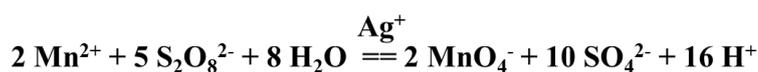
- 工业电解冷硫酸

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



性质:

- 过二硫酸盐: $K_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$ 强氧化剂



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



(四) 教师串讲：硒和碲

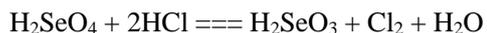
13.4 硒和碲

硒化氢和碲化氢都是无色有恶臭的气体。→↑毒性大

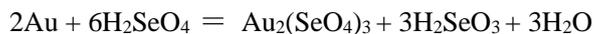
$SO_2 \rightarrow SeO_2 \rightarrow TeO_2$ 酸性减弱，还原性减弱，氧化性增强

H_2SeO_3 能氧化 SO_2 、HI 和 H_2S 等物质。

H_6TeO_6 、 H_2SeO_4 的氧化性比 H_2SO_4 (浓)强



H_2SeO_4 -HCl 的混合液可溶解金和铂



Se、Te 的化合物均非常毒

硒是人体必需的微量元素，当硒的浓度为 0.04~0.1ppm，对动物和人都是有益，超过 4ppm 则是有害的。

硒缺乏引起的典型地方病是克山病(即地方性心肌病)。

硒过量导致中毒。硒中毒者表现为头发和指甲脱落、皮肤损伤、牙齿腐蚀和神经系统异常等。例如我国湖北恩施县就曾发生过地方性硒中毒，事故的原因是当地水中硒含量过高，导致粮食、蔬菜、水果等含硒量高，人长期食用这些食物引起中毒。

硒是典型的半导体材料。硒最特殊的性质是在光照射下导电性可提高近千倍，是光导材料，可制光电管。碲也是半导体材料，不善于传热及导电。Te 与 Zn、Al、Pb 能生成合金，其机械性能及抗腐蚀性均能得到改进。

(五) 教师小结:

1. 硫代硫酸钠作为碘量法、还原剂、脱氯剂和定影剂 (P581 页 AgBr 配位剂)，有着广泛用途，和过量银离子有特效反应 (非配位)；

2. 过二硫酸由于存在过氧链，是强氧化剂，能把 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- ，盐受热分解和焦硫酸盐类似，得到硫酸盐和三氧化硫；

3. 连多硫酸和多硫化物类似，含有特殊的硫链，存在 S 的加入和析出，但酸碱介质要求不同；

4. 超强酸由强质子酸 HSO_3F 和强路易斯酸 SbF_5 混合而成， SbF_5 变成六配位的 $\text{H}[\text{SbF}_5(\text{OSO}_2\text{F})]$ ，所以变成超强酸。

(六) 随堂测试题:

一、选择题:

1. 下列说法错误的是 (C)

A. 硫代硫酸钠被不同强度氧化剂氧化后的产物不同，

B. 连二亚硫酸钠在气体分析中可用来吸收氧气，

C. 过二硫酸根 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 做强氧化剂，本质上是 S 由 +7 价变为 +6 价，

D. 连二硫酸不与硫结合，而连三硫酸可以与硫结合生成较高连多硫酸。

2 下列说法正确的是 (D)

A. H_2Se 比 H_2Te 还原性和酸性都大，

- B. SeO_2 和 SO_2 类似，以还原性为主，
C. H_2SeO_4 比 H_2SO_4 氧化性弱，
D. 碲酸分子式是 H_6TeO_6 而不是 H_2TeO_4 。

二、判断题

1. 二硫化钠和硫代硫酸钠加入盐酸都有气体和硫析出，故无法区分两种盐（错）
2. 硒是人体必需微量元素，但补充过量则有害（对）。

第十次课【课后思学】

课后作业：

P457-458 页 14、15、18、20 写到作业本上。

课后讨论：写到笔记上，拍照上传讨论区，完成规定任务点；

1. 设计一种简便方法，鉴别 Na_2S_2 、 Na_2S 、 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 。
2. 魔酸（超强酸）是由什么混合而成，为何酸性亿级增大？

【本章课后思学】

1. 本章学习结束后间隔一周的周末晚上 8 点在超星学习平台进行本章考试测验。
共有 10 道选择题，测试成绩自动计入平时成绩。
2. 督促学生及时完成本章所有任务点学习，其中讨论题开放至本章结束后两周内。
3. 本章学习结束后间隔 3 天左右线下收作业，批改。

本章参考文献：

1. 胡璇. 对地球“两极”臭氧层严重破坏的探究[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(4): 263-265.
2. 郑忠. 过氧化氢的生产工艺研究[J]. 化工管理, 2016(11):141.
3. 郑娟梅等. 广西八角中二氧化硫检测及污染情况分析[J]. 湖北农业科学, 2022, 61(3): 148-151.
4. 贺栋等. 硒的生理功能及富硒产品研究进展[J]. 食品研究与开发, 2023, 44(1): 191-196.

本章教学反思

1.教学内容的掌握：本章氧族元素共3次课完成，在系统性地学完卤素基础上，进一步领会和掌握p区元素同族递变规律的共性和特殊性，把本章知识和元素化学引论中的共性知识对照理解，复习巩固，温故知新。利用每次课线上学习讨论任务、分组讨论任务和导入，全面覆盖本章核心知识点，通过课堂提问、随堂测试，随时掌握学生学习状态，促进学生把无机化学原理知识和元素化学知识有效融合。通过提供的参考文献，拓展学生视野，把化学知识和日常生活能紧密联系起来。硫元素变价多，化学反应方程式多，要学会通过不同价态物质的连线（联络图）整理提炼知识点。

2.课程思政：环境污染会造成大气臭氧层空洞，含硫氧化物排放是造成酸雨重要原因之一，硫元素也在人体某些氨基酸（含巯基）中不可或缺，硒元素作为人体微量元素是天然食物补充还是人为生产富硒食品？了解发展经济和消除污染的辩证关系，正确看待而不是泛用保健食品都需要我们积极思考、理性而科学地认真对待。

3.改进措施：本章涉及元素电势图、原子分子结构、极化理论等知识，相应小组讨论学习任务有些需要综合理解考虑，能有效训练学生，还需把脉学生对知识理解掌握程度，随时调整课上节奏，精准调整讲课侧重点，进一步提升上课质量。

第13章 氧族元素 第八至十次课

学时分配	6（线上1.5，线下4.5）	授课序次	15、16、17、18、19、20节
教学目标	<p>知识目标： 熟悉氧族元素的通性及氧在本族元素中的特殊性；掌握臭氧、过氧化氢的结构、性质和用途；了解氧化物的分类和性质；掌握SO₂、SO₃、H₂SO₃、H₂SO₄及其相应的盐、硫代硫酸盐、过二硫酸及其盐的结构、性质、制备和用途及它们之间的相互转化。</p> <p>能力目标： 通过超星学习通国家一流本科课程视频学习，培养自主学习能力；通过讨论题讲解，培养学生分析问题和语言表达能力；通过小组讨论培养小组合作、交流沟通能力；通过物质结构知识、氧族元素同族性质递变规律知识和电势图知识加深对本章呈现的通性和特殊性知识的理解和掌握。</p> <p>素质目标： 通过视频与阅读材料学习，培养学生严谨求实的科学作风、质疑精神和创新意识；通过臭氧层知识、含硫污染等实际案例学以致用，提升化学素养。</p>		

教学重点	臭氧、双氧水分子结构和性质，氧化物的分类与成键特点、硫及其重要化合物的结构、性质。
教学难点	硫的各种含氧酸的结构与性质的关系及其解释。
教学方法与手段	<ol style="list-style-type: none">1.采用线上自主学习，课中讲授、课堂讨论、翻转课堂等教学方法。2.使用多媒体教学、超星网络教学平台、手机学习通及课程消息栏、QQ 群等信息技术工具；使用随堂测验、小组讨论、线上课程讨论、线上章节考试等手段促进学习。

知识结构
体系

氧元素

O₂

- 性质：顺磁性，氧化性
- 制备： $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- 用途：炼钢，医疗，航空航天

H₂O₂

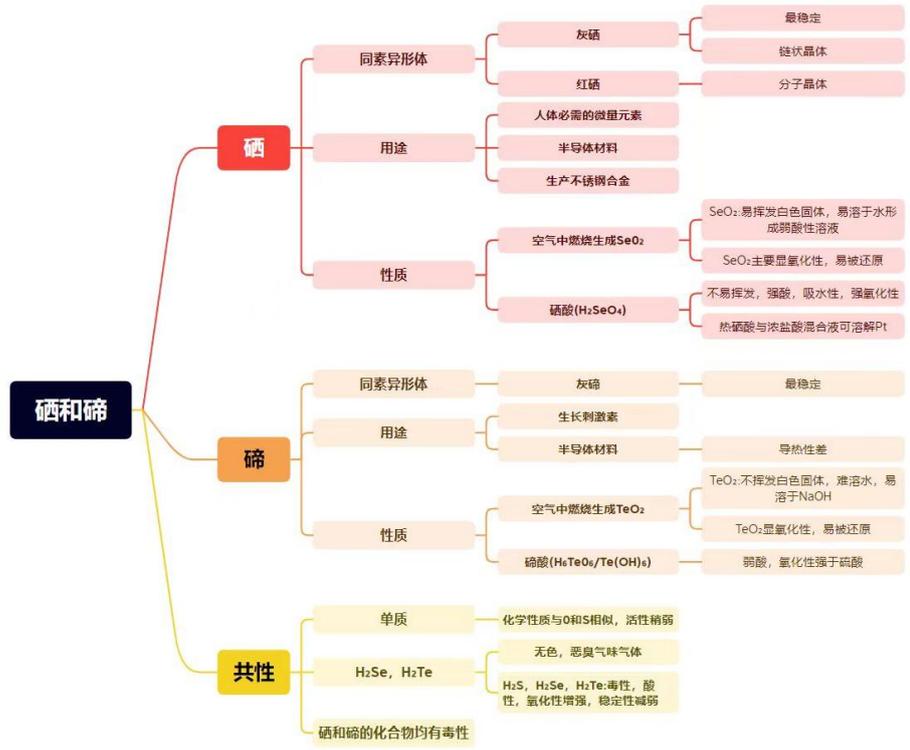
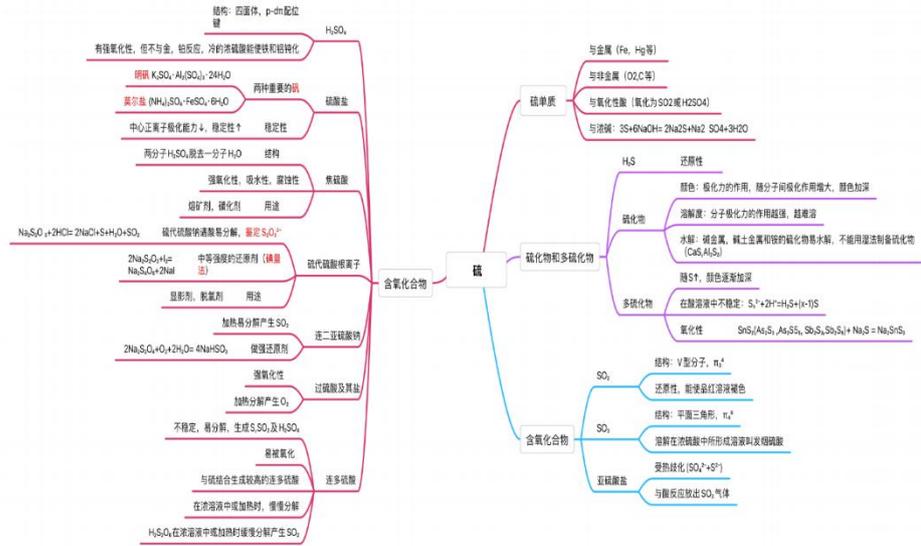
- 结构：sp³杂化，两张书页，夹角94度，含有—O—O—（过氧键）
- 制备： $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ （实验室）
电解酸性硫酸盐溶液
乙基蒽醌法（工业上）
- 性质：既有氧化性又有还原性
- 检验：酸性介质中，Cr₂O₇²⁻离子在H₂O₂作用下变成蓝色的CrO₃离子

氧化物

- 分类：酸性，碱性，两性，中性，混合，离子型，共价型，过渡型
- 酸性规律：1.同周期，最高氧化态氧化物，左→右，酸性↑
- 碱性规律：2.同族，相同氧化数氧化物，上→下，碱性↑
- 酸性规律：3.同一元素，高氧化数氧化物酸性 > 低氧化数氧化物酸性

O₃

- 结构：sp²杂化，V型分子，含有一个π键（π₃₄）
- 制备： $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$ （放电的条件下）
- 性质：反磁性，强氧化性
- 用途：污水净化剂，脱色剂，消毒剂



教学过程及授课内容

第1节 氧族元素的通性 (15) 第2节 氧及其化合物 (15、16)

第八次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知，了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习。

视频学习任务（自行完成课程的初步学习）

视频1：元素的发现与存在形式（2分26秒）

视频2：氧的成键特征（4分11秒）

视频3：氧的单质（9分59秒）

视频4：氧化物（3分12秒）

视频5：过氧化氢（8分40秒）

线上讨论学习任务（通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识）

1. 氧氧单键键能为何比硫硫单键键能小，为何硫单质不存在双键？
2. 臭氧含量如何测定，其用途和使用注意事项是什么？
3. 工业上如何制备双氧水，能否用氢和氧直接制备？

分组学习任务（线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论）

分组任务：组长分配具体人员完成任务1和任务2

任务1：学生1，氧化物同周期、同族、同一元素不同价态酸碱性有什么规律？和R-OH规则有否联系？

任务2：学生2，双氧水在有微量 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 存在时被催化分解，按作业13-12分别进行解释？

(二) 超星学习平台、QQ群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第八次课【课堂教学】

线上学习已经完成了氧族元素通性的学习。在臭氧、过氧化氢的结构、性质和用途方面课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，以串讲和精讲方式提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

（一）课程导入：

【问题 1】

大气中氧气主要来源是什么，人类每年消耗多少氧用于化石燃料燃烧？

【问题 2】

臭氧层如何阻挡紫外线辐射到地面？

【问题 3】

如何把握酸性溶液中双氧水和重铬酸盐的显色反应条件？

（二）线上分组学习任务的课堂实施：

上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

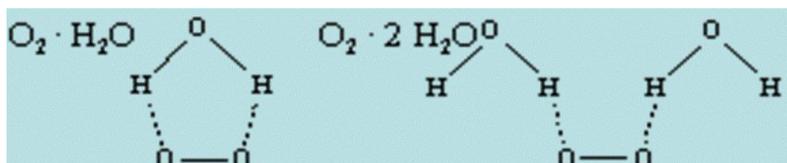
（三）教师精讲：氧及其化合物

13.2 氧及其化合物

13.2.1 氧气单质

1、物理性质

- O_2 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。 O_2 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 $1dm^3$ 水中只能溶解 $30cm^3$ 氧气。在水中有水合氧分子存在。



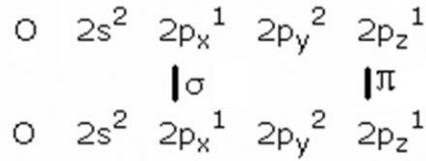
- O_2 在水中的溶解度虽小，但它却是水生动物赖以生存的基础。

2、 O_2 的结构

(1)VB 法：

基态 O 原子的价电子层结构为 $2s^2 2p^4$

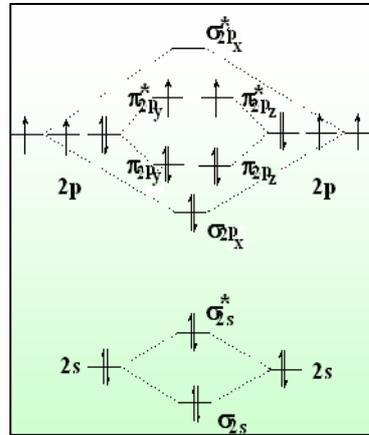
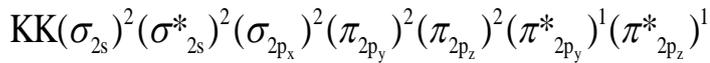
VB法认为O₂分子的形成过程为:



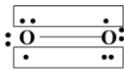
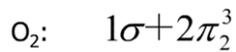
在O₂分子中, 没有单电子, O₂ 应为逆磁性物质。

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

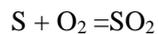
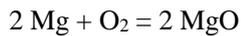


O₂ 具有顺磁性

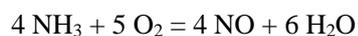
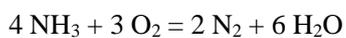
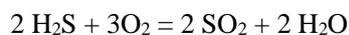
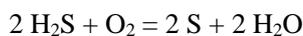
3、化学性质

(1)O₂ 主要表现为氧化性

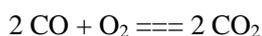
①和大多数单质直接化合生成氧化物



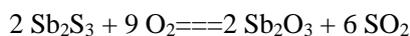
②和大多数非金属氢化物反应



③和低价氧化物反应生成高价氧化物:



④和硫化物反应:

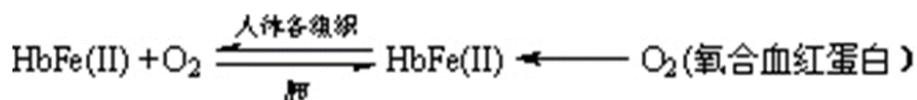


3、化学性质

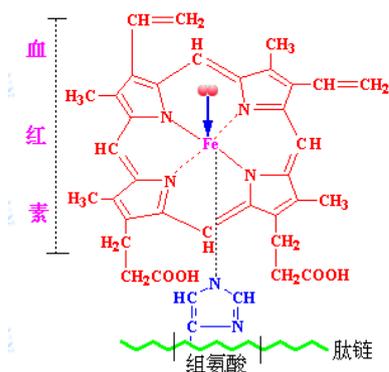
(2) 配位性质 (生物体中重要)

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。

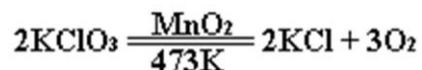
(1)工业制法

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 O_2 气, 纯度高达 99.5% 。

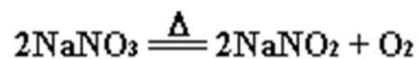
(2)实验室制法

实验室中制备 O₂ 气最常用的方法是：

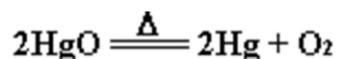
(1) MnO₂ 为催化剂，加热分解 KClO₃：



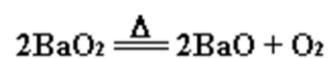
(2) NaNO₃ 热分解：



(3) 金属氧化物热分解：



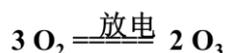
(4) 过氧化物热分解：



13.2.2 臭氧

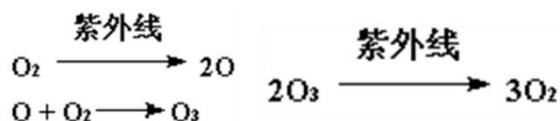
1、臭氧的物理性质

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：



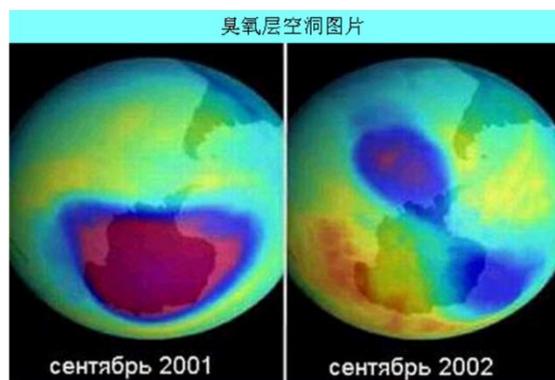
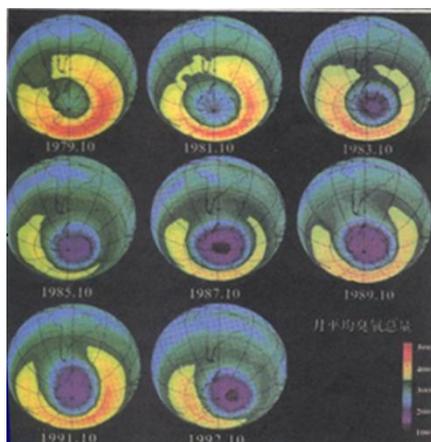
这两种过程最后达到动态平衡，结果形成了一个浓度相对稳定的臭氧层。正是这臭氧层吸收了高空紫外线的强辐射，使地球上的生物免遭伤害。但近年由于大气中污染物(如氯氟烃 CFCl₃、CF₂Cl₂ 和氮氧化物等)不断增加使臭氧层遭到破坏，从而造成对环境和生物的严重影响。

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。

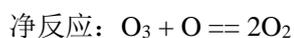
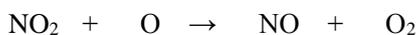
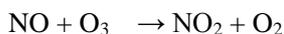
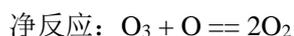
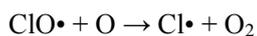
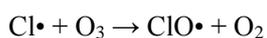
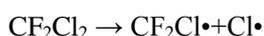
2、臭氧层空洞

“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)

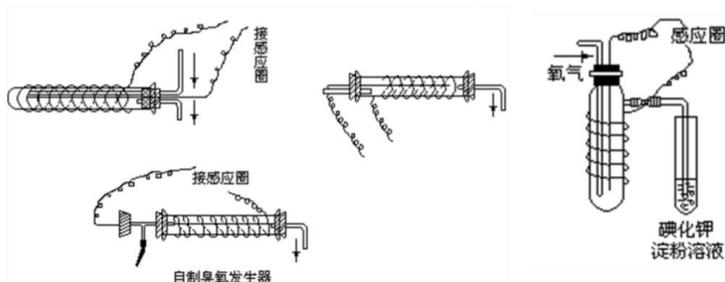
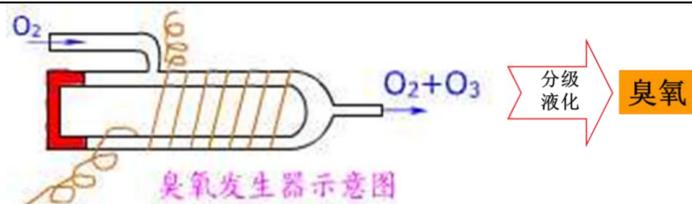


臭氧层变薄和出现空洞,就意味着更多的紫外线辐射到达地面,紫外线对生物具有破坏性,对人的皮肤、眼睛,甚至免疫系统都会造成伤害,强烈的紫外线还会影响鱼虾类和其它水生生物的正常生存,乃至造成某些生物灭绝,会严重阻碍各种农作物和树木的正常生长,又会使由 CO_2 量增加而导致的温室效应加剧。对地球上的生命产生严重的影响。

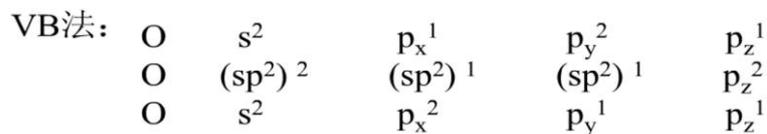
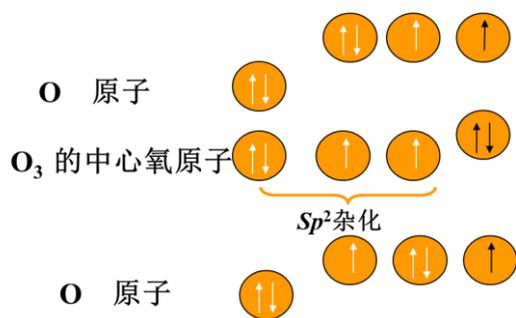
联合国环境规划署为了进一步对氯氟烃类物质进行控制,于1987年9月16日在加拿大的蒙特利尔会议上,通过了《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》,并于1989年1月1日起生效。

3、臭氧的生成和制备

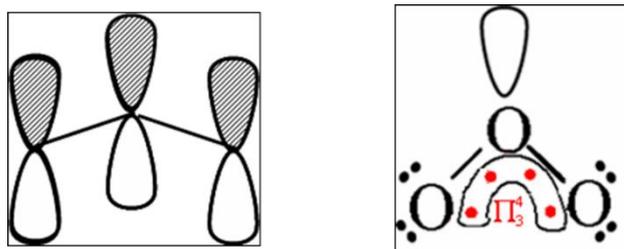
实验室采用对氧气无声放电制备臭氧



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 $\times 2$ ）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： Π_3^4



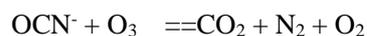
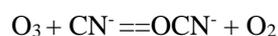
O₃ 的平均键能 ($297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)，小于 O₂ 的平均键能 ($490 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

- 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：
 - d) 几个原子共平面（共分子平面）；
 - e) 均有垂直于分子平面的 p 轨道，互相平行；
 - f) p 电子总数小于 p 轨道数的 2 倍。以保证键级大于零。

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

- ④ 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。
- ⑤ 同一族中，从上到下，同一价态的氧化物的碱性依次增强。
- ⑥ 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：

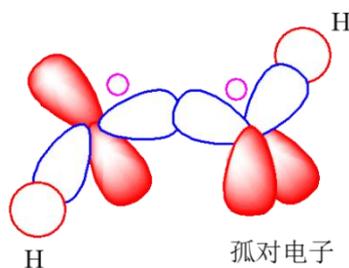
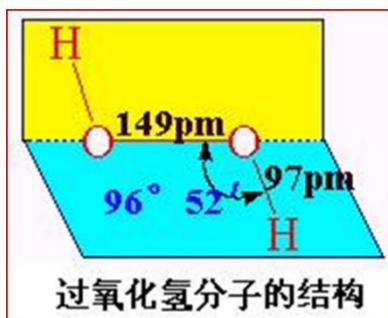
多数金属氧化物（ BeO 、 Al_2O_3 、 CuO 、 Cr_2O_3 ）属于过渡型氧化物。

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 ($\text{C}\cdot\text{m}$)	6.2×10^{-30}	7.5×10^{-30}
密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	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:

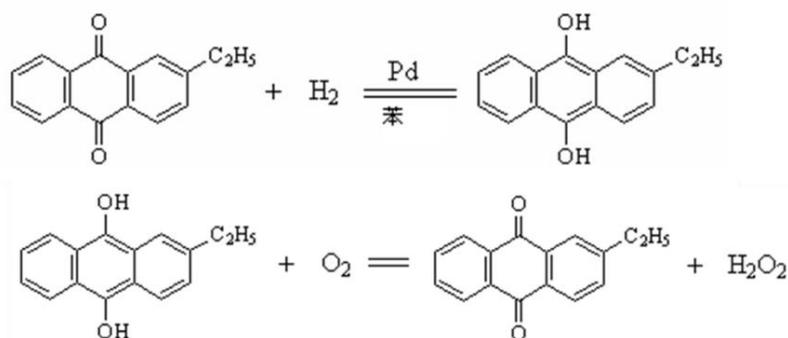


(3) 电解-水解法 (电解 NH_4HSO_4) (1908 年)



减压蒸馏可得含 30~35% H_2O_2 的水溶液。

(4) 自动氧化法 (乙基萘醌法) (世界年产量 95% 以上由该法生产)

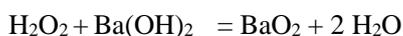


由于构成催化循环, 反应的实际结果是由 H_2 和 O_2 生成 H_2O_2 .

(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

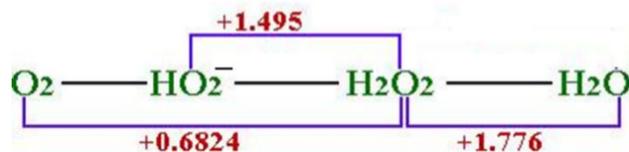
(1) 弱酸性



(2) 强氧化性

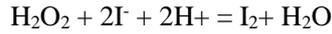
从标准电极电势数值看, H_2O_2 在酸性溶液中是一种强氧化剂。

酸性溶液中 $\varphi_A^\ominus / \text{V}$

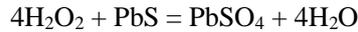


氧化性强, 还原性弱, 是一种“清洁的”氧化剂和还原剂.

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:

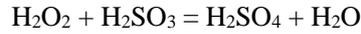


另外, H_2O_2 还能将黑色的 PbS 氧化成白色的 PbSO_4 :

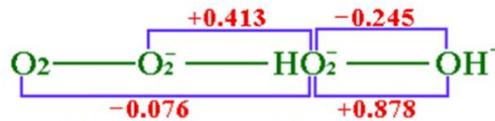


该反应用于旧油画的处理

表现 H_2O_2 氧化性的反应还有:



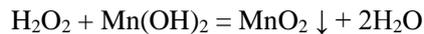
碱性溶液中 ϕ_B^\ominus/V



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



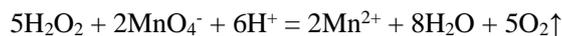
白色 棕黑色

(3)过氧化氢的还原性

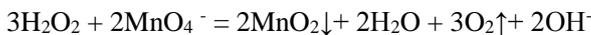
在碱性溶液中: H_2O_2 是一种中等强度的还原剂, 工业上常用 H_2O_2 的还原性除氯, 因为它不会给反应体系带来杂质:



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 在不太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:



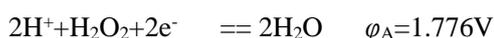
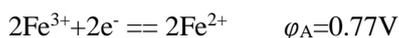
● 杂质: 重金属离子 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 等以及有机物的混入;

● 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。

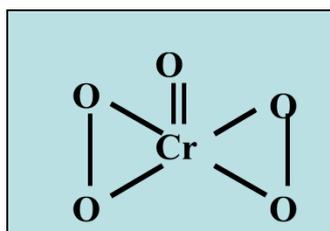
从热力学上判断 Fe^{3+} 能否催化 H_2O_2 的分解？



净结果： $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$

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。

(四) 教师串讲：氧族元素的通性

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

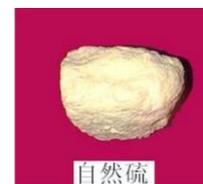
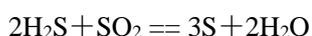
硫史前就为人们所知，炼丹术的方士们称它为“黄芽”。

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 Na_2SO_4

$\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为最丰富。有机硫化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（H₂S），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	
第一电子亲合势/(kJ·mol ⁻¹)	-141	-200.4	-194.9	-190.14	-183	
第二电子亲合势/(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> , -1, 0, +2, +4, +6
Se	[Ar]4s ² 4p ⁴	<u>-2</u> , 0, +4, +6
Te	[Kr]5s ² 5p ⁴	-2, +2, 0, +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

1. 下列说法错误的是 (D)
- A. 氧的第二电子亲和能为-780kJ/mol, 但实际是吸热的,
 - B. 氧在地壳中总质量排在第一位,
 - C. 按分子轨道理论, O₂ 存在 2 个三电子 π 键,
 - D. 氧的氧化数有-2、-1 和 0 共三种。

- 2 下列说法正确的是 (C)
- A. O₃ 含有一个 Π_3^4 离域 Π 键,
 - B. O₃ 含可以氧化含氰废水, 消除污染,
 - C. H₂O₂ 中每个 O 均为 sp² 杂化,
 - D. 过碳酸钠相当于一种固体双氧水。

二、判断题

- 1. O₃、H₂O₂ 均可以通过与定量碘离子反应而测定其含量 (对)
- 2. 高氧化数金属氧化物属于共价型氧化物 (对)。

第八次课【课后思学】

课后作业:

P456-457 页 1、6、8、12 写到作业本上。

课后讨论: 写到笔记上, 拍照上传讨论区, 完成规定任务点;

- 1. 臭氧的结构是怎样的? 如何防止大气臭氧层被破坏?
- 2. 氧化物同周期、同族、同一元素不同价态酸碱性有什么规律?
- 3. 比较过氧化氢与水酸性大小及原因。
- 4. 古代油画翻新的原理是什么?

第 3 节 硫及其化合物 (17、18)

第九次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知, 了解章节任务与要求, 提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务 (自行完成课程的初步学习)

- 视频 6: 硫的单质 (3 分 21 秒)
- 视频 7: 硫化氢 (2 分 24 秒)
- 视频 8: 硫化物 (6 分 05 秒)
- 视频 9: 多硫化物 (1 分 52 秒)
- 视频 10: 二氧化硫 (3 分 01 秒)

- 视频 11: 三氧化硫 (3 分 12 秒)
视频 12: 亚硫酸及其盐 (3 分 19 秒)
视频 13: 焦亚硫酸盐 (1 分 41 秒)
视频 14: 硫酸 (3 分 30 秒)
视频 15: 硫酸盐 (4 分 00 秒)
视频 16: 焦硫酸及其盐 (1 分 47 秒)

线上讨论学习任务 (通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识)

1. 多硫化钠和硫化钠相比有什么相同点和不同点?
2. 硫酸结构中有何特殊性, 怎样用极化理论看待硫酸盐的稳定性?
3. 为什么焦硫酸酸性比硫酸大?

分组学习任务 (线上布置并提交作品, 线下课堂展示、讨论)

分组任务: 组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1: 学生 1, 如何从极化理论描述金属硫化物的溶解性和化学键类型?

任务 2: 学生 2, 推导二氧化硫的结构, 描述其用途, 二氧化硫和亚硫酸盐在氧化还原性上有什么共同特点?

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后, 借助线上思考题、讨论题先行自学, 向教师提出不易理解的问题, 教师做出提示性解答, 也了解了学生自学时出现的难点, 线下授课时更有针对性, 在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第九次课【课堂教学】

线上学习已经完成了硫的单质、硫化物和多硫化物的学习。在硫化物、硫的氧化物及含氧化合物的结构、性质和用途方面课上提问相关知识点和讨论题, 了解学生学习出现的问题, 以随堂测验检验学生线上学习效果 (前测) 和混合式 (后测) 学习效果, 以串讲和精讲方式提升课堂教学效率, 使学生获得课堂教学满足感。

(一) 课程导入:

【问题 1】

热力学规定中的稳定单质是斜方硫还是单斜硫?

【问题 2】

Al_2S_3 为何不能用湿法制备?

【问题 3】

怎样理解纯硫酸的自偶解离，硫酸的复盐（矾）两种典型代表是什么？

(二) 线上分组学习任务的课堂实施：

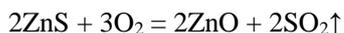
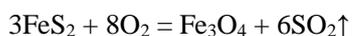
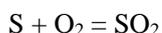
上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

(三) 教师精讲：硫的氧化物及含氧化合物(硫酸、亚硫酸、焦硫酸及其盐)

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

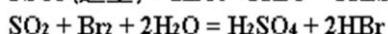
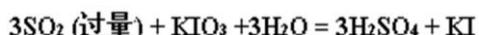
SO_2 是一种无色有刺激臭味的气体,比空气重 2.26 倍。 SO_2 是极性分子,常压下,263K 就能液化,易溶于水,常况下 1dm^3 水能溶解 40dm^3 的 SO_2 ,相当于质量分数为 10% 的溶液。

SO_2 是一种大气污染物,是造成酸雨的主要因素之一。 SO_2 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 SO_2 的含量不得超过 0.02mg dm^{-3} 。

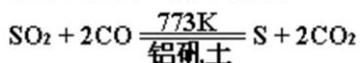
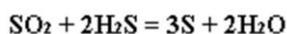
化学性质

SO_2 中 S 的氧化数为+4,所以 SO_2 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, SO_2 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

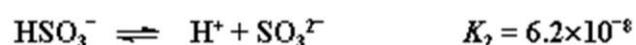
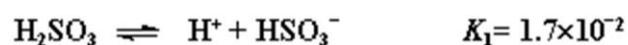
用途：

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):

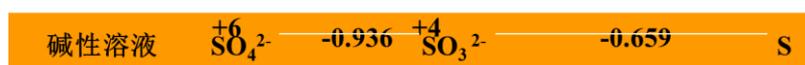
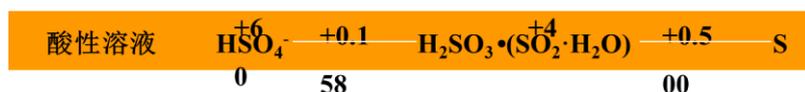


● 它是二元酸，可以生成两种盐，即正盐 (M₂SO₃) 和酸式盐 (MHSO₃)。碱金属的亚硫酸盐易溶于水，水解显碱性：



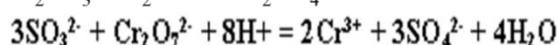
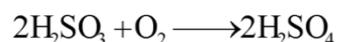
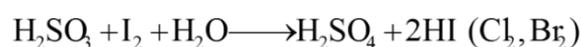
其它金属的正盐均微溶于水，而所有的酸式盐都易溶于水。

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。



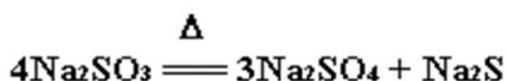
● 氧化性

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。

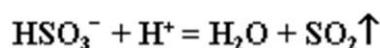
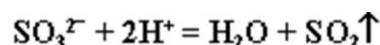
例如： $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$

● 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。

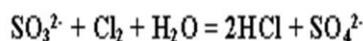


亚硫酸盐遇到强酸即分解放出 SO_2 ，这是实验室制取少量的 SO_2 的一种方法。



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

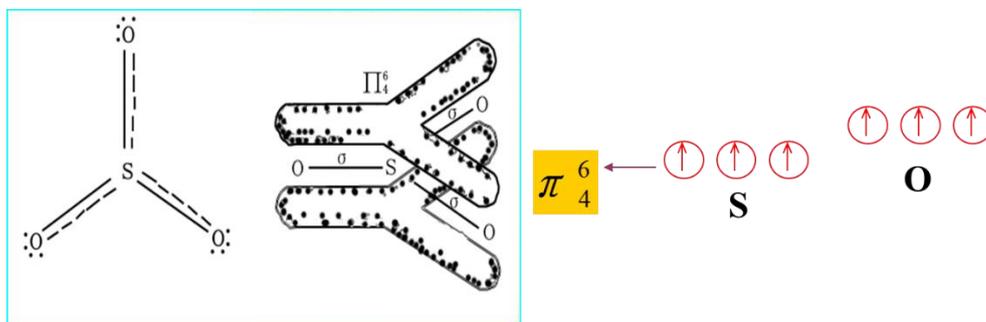
三氧化硫

● 气态分子结构

$\text{S}: 3s^2 3p^4$

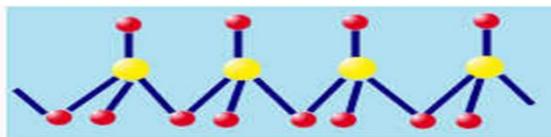
sp^2 杂化

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



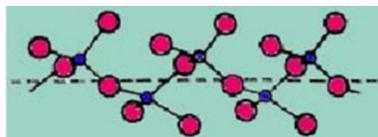
固态的 SO_3 三种形式存在。一种 $(\text{SO}_3)_n$ 是石棉形的，结构与石棉相似，是由许多 SO_3 基团通过氧原子互相连结起来的长链，在链中 S—O 键长为 161pm，端梢的 O 与 S 的键长为 141pm。

□ 型晶体



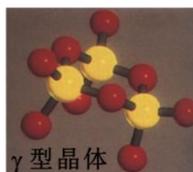
石棉形的(SO₃)_n

β 型晶体为螺旋式长键.

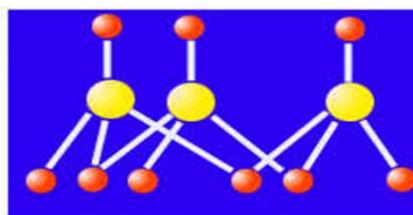


β 型晶体

γ 型晶体为三聚分子,
β 型晶体为螺旋式长
键.



γ 型晶体



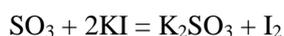
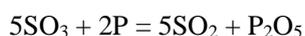
冰状结构的三聚体(SO₃)₃

三氧化硫的物理性质

纯净的 SO₃ 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

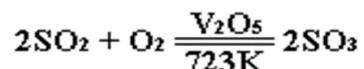
SO₃ 中 S 原子处于最高氧化态+6，所以 SO₃ 是一种强氧化剂，特别在高温时它能氧化磷、碘化物和铁、锌等金属：



SO₃ 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

SO₃ 是通过 SO₂ 的催化氧化来制备的，工业上常用的催化剂是 V₂O₅：

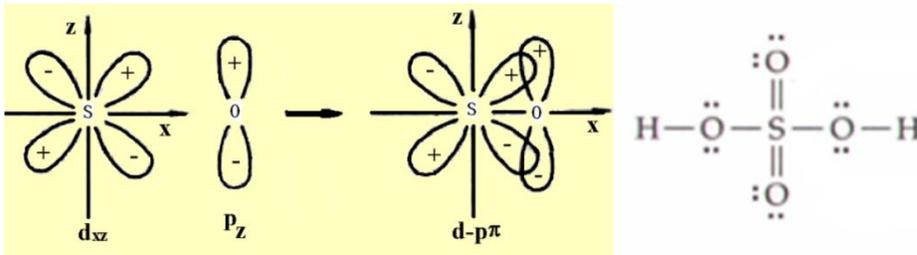
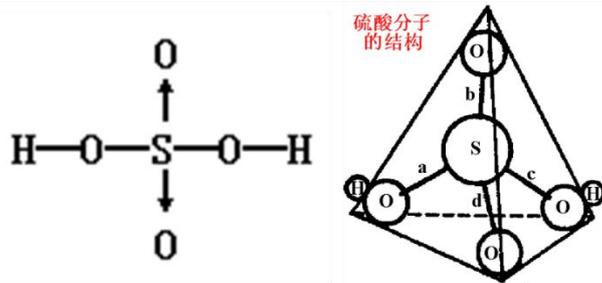


硫酸及硫酸盐

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 SP^3 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。

H_2SO_4 的性质

二元强酸，稀硫酸具有一般酸类的通性，



● 浓 H_2SO_4 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

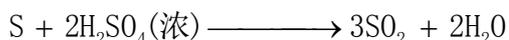
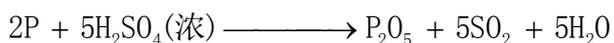
与活泼金属(注意钝化现象)



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)， $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (石膏) 和 $PbSO_4$ 。

形成水合晶体是硫酸盐的一个特征，例如 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (胆矾)， $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ， $MgZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ， $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (绿矾或黑矾)， $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 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。

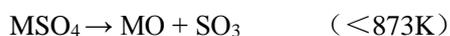
芒硝和它的无水盐 Na_2SO_4 (工业上叫元明粉) 广泛用于化学工业原料以及玻璃工业、造纸工业和洗涤剂工业。

硫酸盐的热稳定性

IA 族 $M_2^{(I)}SO_4$ 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 。

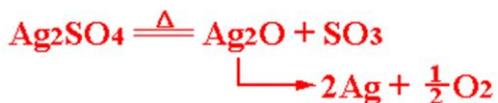
$$\phi = Z/r \quad (\text{其中: } Z \text{ 为离子电荷, } r \text{ 为离子半径, pm})$$

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 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $PbSO_4$ 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：

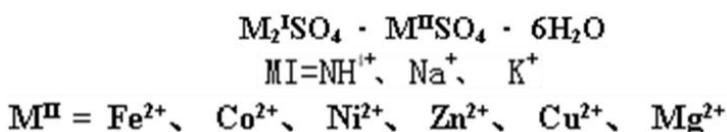


● 硫酸盐的复盐

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。

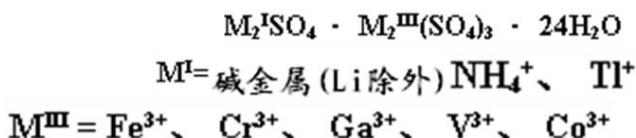
多数硫酸盐有形成复盐的趋势，复盐是由两种或两种以上的简单盐类所组成的晶形化合物。常见的复盐有两类：

一类的组成通式是：



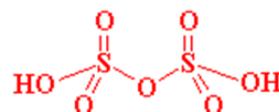
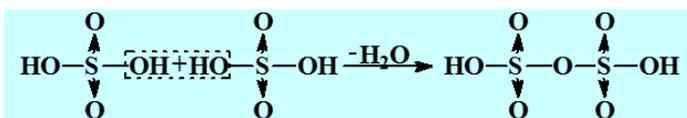
摩尔盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

另一类组成的通式是：



(3) 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。



(四) 教师串讲：硫的单质、硫化物和多硫化物

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。

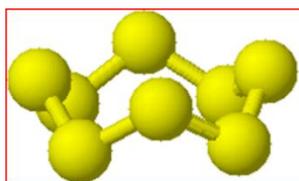
斜方硫亦称为菱形硫或 α -硫，单斜硫又叫 β -硫。斜方硫在 368.4K 以下稳定，单斜硫在 368.4K 以上稳定。368.4K 是这两种变体的转变温度，在这个温度时这两种变体处于平衡状态：



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

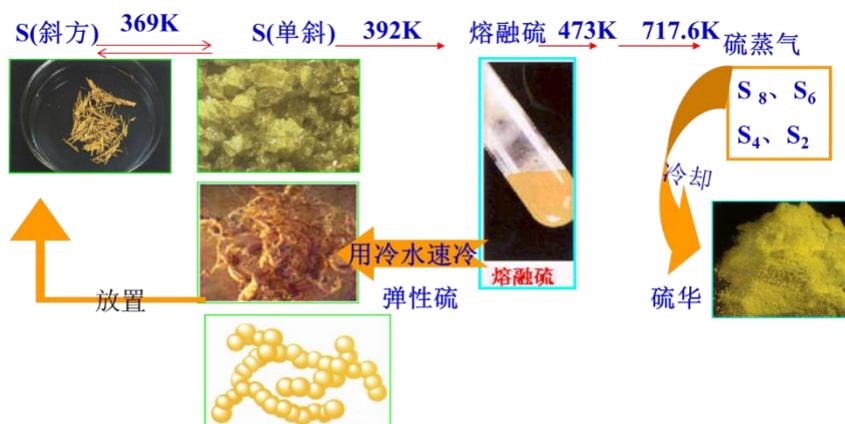
S: sp^3 杂化形成环状 S_8 分子



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



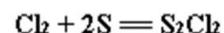
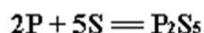
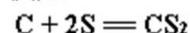
化学性质

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。

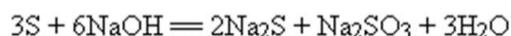
硫是一个很活泼的元素，表现在：

(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：

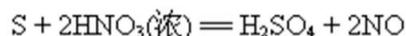
(2) 除稀有气体、碘、分子氮以外，硫与所有的非金属一般都能化合。例如：



(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）：



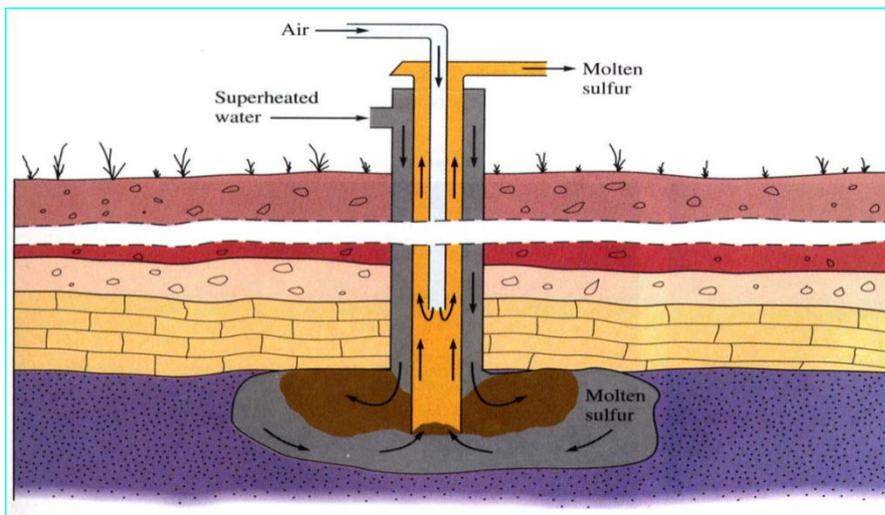
(2) 改良的克劳斯法制备硫:将 H_2S 催化氧化是制备单质硫的重要途径。



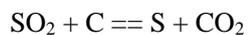
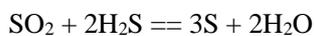
原料来源于天然气和各种工业气体中所含的 H_2S ，催化剂是多孔的氧化铝、三氧化二铁或活性炭

(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

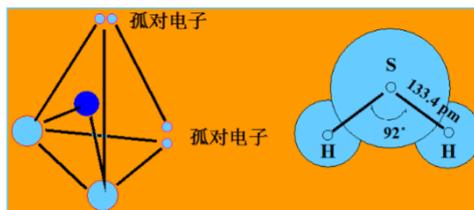
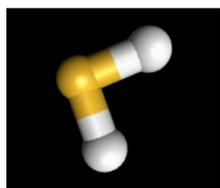
制备：硫蒸气直接与氢气化合生成 H_2S ：

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。

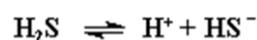


物理性质

- 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。



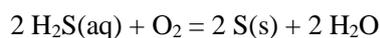
$$K_{a1} = 1.3 \times 10^{-8} \quad K_{a2} = 1.3 \times 10^{-15}$$

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，

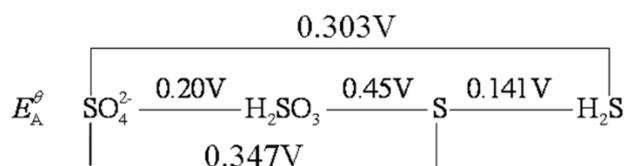


- 久置于空气中的氢硫酸，因被空气氧化而变浑浊：

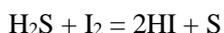


但气体 H_2S 在常温下不发生这个反应。

(2) 还原性



H_2S 能被 I_2 氧化剂氧化成单质 S:



与空气 (O_2) 反应

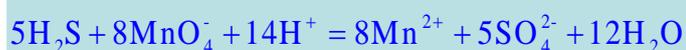
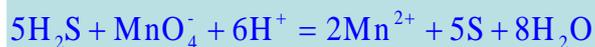


工业上利用后两个反应从工业废气中回收单质硫。

与中等强度氧化剂作用



与强氧化剂反应: 产物: S, SO_4^{2-}

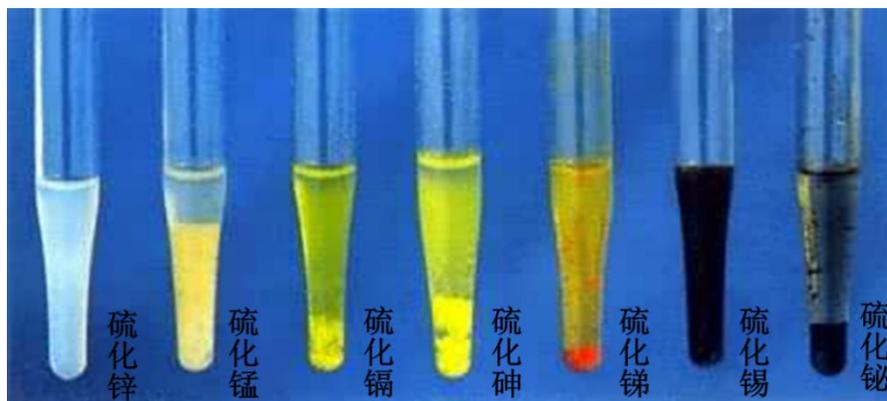


2. 金属硫化物和多硫化物

(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, As_2S_3 黄, Sb_2S_3 橙,
SnS 棕, Bi_2S_3 黑褐, SnS_2 黄, As_2S_5 黄, Sb_2S_5 橙,



②硫化物的溶解性:

- 易溶于水: NH_4^+ 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

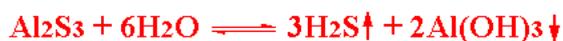
名称	化学式	颜色	在水中	稀酸中	溶度积 K _{sp}
硫化钠	Na ₂ S	白色	易溶	易溶	—
硫化锰	MnS	肉红色	不溶	易溶	1.4×10 ⁻¹³
硫化亚铁	FeS	黑色	不溶	易溶	3.7×10 ⁻¹⁸
硫化锌	ZnS	白色	不溶	易溶	1.2×10 ⁻²²
硫化镍	β-NiS	黑色	不溶	—	1.0×10 ⁻²⁴
硫化钴	β-CoS	黑色	不溶	—	2.0×10 ⁻²⁵
硫化亚锡	SnS	褐色	不溶	不溶	1.2×10 ⁻²⁵
硫化镉	CdS	黄色	不溶	不溶	3.6×10 ⁻²⁷
硫化铅	PbS	黑色	不溶	不溶	3.4×10 ⁻²⁸
硫化铜	CuS	黑色	不溶	不溶	8.5×10 ⁻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

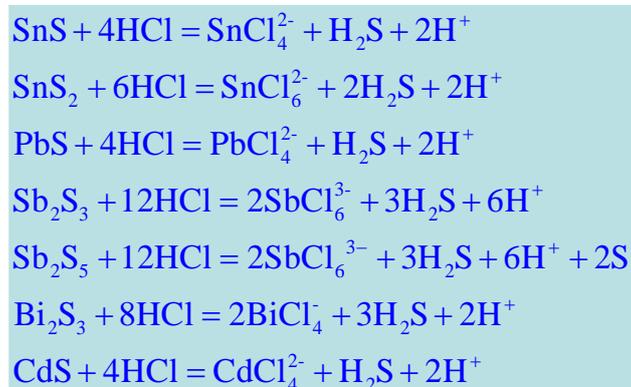


酸溶性*

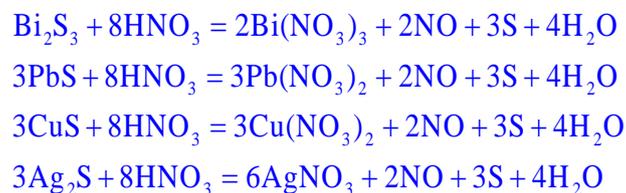
● 稀酸溶性类



● 浓 HCl 配位溶解



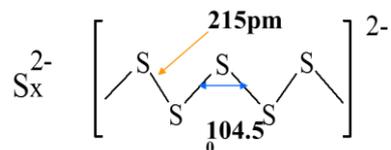
● 浓 HNO_3 溶解



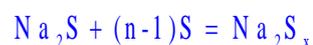
● 王水溶解



(2) 多硫化物



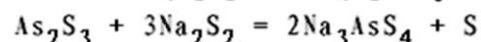
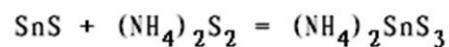
● 制备



现象：黄→橙红→红

随 X 值的增大，颜色由黄→橙→红

● 性质



(五) 教师小结：

1. 硫有两种同素异形体，都由 S₈ 环状分子组成，这是硫半径大，不易形成 π 键，只由 σ 键构成有关；

2. 上学期学过硫化氢水溶液是一个二元弱酸，由于硫离子半径大易变形，从极化理论角度金属硫化物呈现从离子型到共价型的系列变化，硫化物和氧化物类似（同一元素硫化物高价态酸性强、低价态酸性强）；

3. 多硫化物含有特殊的硫链，和过氧化物类似具有一定氧化性；

4. 注意硫酸中存在 p-d 反馈 π 配键，焦硫酸属于同多酸（成酸元素以氧连接）。

(六) 随堂测试题：

一、选择题：

1. 下列说法错误的是 (D)

- A. 持续加热硫单质，长硫链断裂成为 S₈、S₆、S₄、S₂ 等小分子，
- B. 硫可以与浓氧化性酸溶液和浓氢氧化钠溶液反应，
- C. 硫化氢水溶液是一个二元弱酸，饱和溶液浓度约为 0.10 mol·L⁻¹，
- D. 硫化钠与硫化亚锡反应可以生成硫代锡酸钠。

2. 下列说法正确的是 (C)

- A. SO₂ 含有一个 Π₃³ 离域 Π 键，
- B. 亚硫酸钠和硫酸钠加热时均不易分解，
- C. 不可以用铁桶盛装冷浓 H₂SO₄，
- D. 焦硫酸比浓硫酸具有更强的氧化性和吸水性。

二、判断题

- 1. 硫酸中存在 1 个 p-d 反馈 π 配键 (错)
- 2. 焦硫酸盐可以和难溶的氧化物 Fe₂O₃、Al₂O₃ 共熔得到可溶性硫酸盐 (对)。

第九次课【课后思学】

课后作业:

P456-458 页 4、11、16、19 写到作业本上。

课后讨论: 写到笔记上, 拍照上传讨论区, 完成规定任务点;

1. 古代油画翻新的原理是什么?
2. 为什么 H_2SO_4 中 S-O (非羟基) 键长比 S-O (羟基) 键长要小?

第 3 节 硫及其化合物(续) (19)

第 4 节 硒和碲 (20)

第十次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知, 了解章节任务与要求, 提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务 (自行完成课程的初步学习)

- 视频 17: 硫代硫酸及其盐 (2 分 48 秒)
- 视频 18: 过二硫酸及其盐 (1 分 57 秒)
- 视频 19: 硫的其他含氧酸及其盐 (3 分 08 秒)
- 视频 20: 硫含氧酸的衍生物 (3 分 02 秒)
- 视频 21: 硒和碲 (6 分 50 秒)

线上讨论学习任务 (通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识)

1. 硫代硫酸盐和硝酸银相互反应, 加入顺序不同, 现象有何不同?
2. 过二硫酸盐如何电解法制备, 用此法工业制备过氧化氢时实际消耗的是什么?
3. 氟磺酸 (氟化硫酸) 为什么比氯磺酸酸性强?

分组学习任务 (线上布置并提交作品, 线下课堂展示、讨论)

分组任务: 组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1: 学生 1, 如何在结构上区分硫酸、焦硫酸、过二硫酸、连多硫酸、亚硫酸和连二亚硫酸? 各种硫的含氧酸 (钠盐) 最稳定的是什么 (说出依据)?

任务 2: 学生 2, 二氧化硫和二氧化硒最大区别是什么? 同族最高价含氧酸氧化性是否符合锯齿形变化规律? 碲酸结构有何特殊性?

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第十次课【课堂教学】

线上学习已经完成了硒和碲的学习。对于硫代硫酸、连二亚硫酸、过二硫酸、连多硫酸和卤素衍生物的结构、性质和用途方面课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，以串讲和精讲方式提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

（一）课程导入：

【问题 1】

化学实验中碘量法和脱氯剂都用到硫代硫酸钠，氧化产物为何不同？

【问题 2】

连多硫酸中连二硫酸有何特殊性？

【问题 3】

富硒食品有何特殊保健作用？

（二）线上分组学习任务的课堂实施：

上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

（三）教师精讲：含氧化合物（硫代硫酸、连二亚硫酸、过二硫酸、连多硫酸及其盐，卤素衍生物）

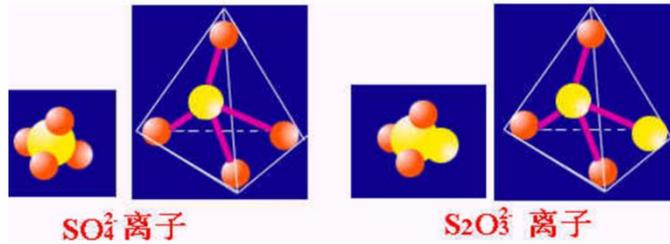
（4）硫代硫酸及其盐

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。



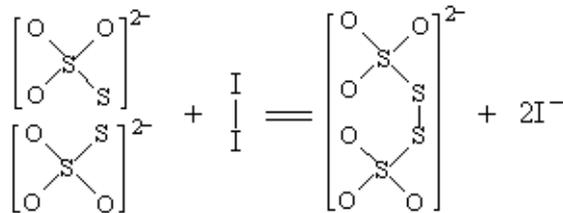
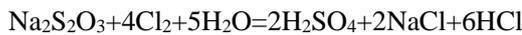
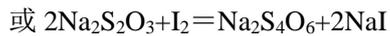
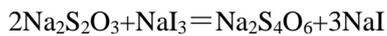
两个 S 原子的平均氧化数是 +2

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(pH≤4.6)中迅速分解。

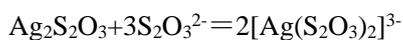
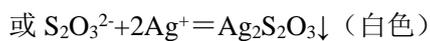
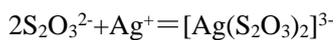


- 硫代硫酸钠是一种中等强度的还原剂，与碘反应时，它被氧化为连四硫酸钠；与氯、溴等反应时被氧化为硫酸盐。因此，硫代硫酸钠可做为棉织物漂白后的脱氯剂。



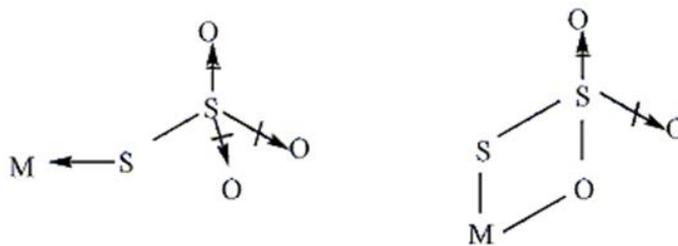
碘量法的理论基础

- 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。

S₂O₃²⁻有两种配位方式：

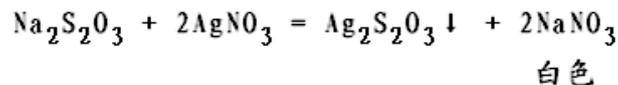


单齿配位
对亲硫元素Hg²⁺、Ag⁺...

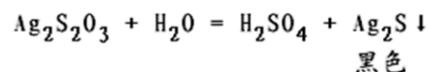
双齿配位

特征反应

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 沉淀很快变黑：

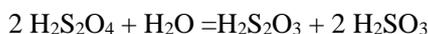


这是因为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 中 S^{2-} 的与 Ag^+ 生成了溶度积更小的 Ag_2S 沉淀而使 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 沉淀转化。

(5) 连二亚硫酸及其盐

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$

- 二元中强酸
- 遇水分解



制备：

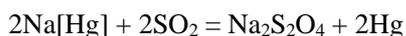
在缺氧条件下，用锌粉还原 NaHSO_3 可得：



析出的晶体含有 2 个结晶水 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （保险粉）。

或用钠汞齐与干燥的 SO_2 作用，可以得到 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：



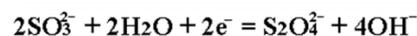
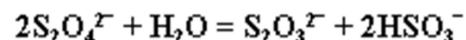
连二亚硫酸钠

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：



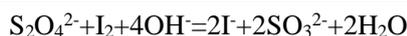
在水溶液中极不稳定，容易歧化分解：



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

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 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：

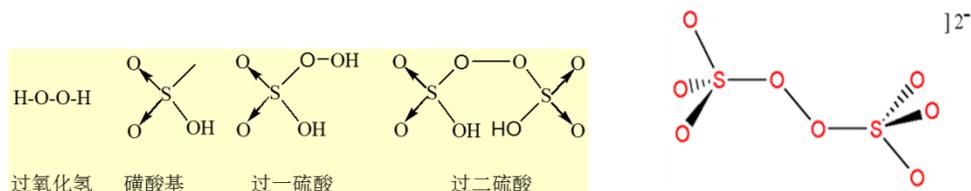


- Na₂S₂O₄ 在气体分析中用来吸收氧气。在催化剂（2- 蒽醌磺酸盐）存在下，其水溶液可用以洗涤惰性气体（N₂, Ar 等）有效地除去其中所含的氧气。



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。

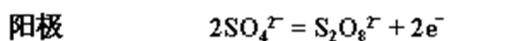
(6) 过二硫酸及其盐（可看成是过氧化氢中的 H 原子被磺基 HSO₃ 取代的产物）



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

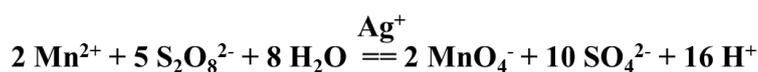


电解



性质:

- 过二硫酸盐: K₂S₂O₈, (NH₄)₂S₂O₈ 强氧化剂



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



(四) 教师串讲：硒和碲

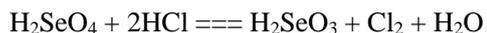
13.4 硒和碲

硒化氢和碲化氢都是无色有恶臭的气体。→↑毒性大

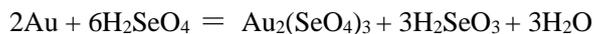
SO₂ → SeO₂ → TeO₂ 酸性减弱，还原性减弱，氧化性增强

H₂SeO₃ 能氧化 SO₂、HI 和 H₂S 等物质。

H₆TeO₆、H₂SeO₄ 的氧化性比 H₂SO₄(浓)强



H_2SeO_4 -HCl 的混合液可溶解金和铂



Se、Te 的化合物均非常毒

硒是人体必需的微量元素，当硒的浓度为 0.04~0.1ppm，对动物和人都是有益，超过 4ppm 则是有害的。

硒缺乏引起的典型地方病是克山病(即地方性心肌病)。

硒过量导致中毒。硒中毒者表现为头发和指甲脱落、皮肤损伤、牙齿腐蚀和神经系统异常等。例如我国湖北恩施县就曾发生过地方性硒中毒，事故的原因是当地水中硒含量过高，导致粮食、蔬菜、水果等含硒量高，人长期食用这些食物引起中毒。

硒是典型的半导体材料。硒最特殊的性质是在光照射下导电性可提高近千倍，是光导材料，可制光电管。碲也是半导体材料，不善于传热及导电。Te 与 Zn、Al、Pb 能生成合金，其机械性能及抗腐蚀性均能得到改进。

(五) 教师小结:

1. 硫代硫酸钠作为碘量法、还原剂、脱氯剂和定影剂 (P581 页 AgBr 配位剂)，有着广泛用途，和过量银离子有特效反应 (非配位)；

2. 过二硫酸由于存在过氧链，是强氧化剂，能把 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- ，盐受热分解和焦硫酸盐类似，得到硫酸盐和三氧化硫；

3. 连多硫酸和多硫化物类似，含有特殊的硫链，存在 S 的加入和析出，但酸碱介质要求不同；

4. 超强酸由强质子酸 HSO_3F 和强路易斯酸 SbF_5 混合而成， SbF_5 变成六配位的 $\text{H}[\text{SbF}_5(\text{OSO}_2\text{F})]$ ，所以变成超强酸。

(六) 随堂测试题:

一、选择题:

1. 下列说法错误的是 (C)

A. 硫代硫酸钠被不同强度氧化剂氧化后的产物不同，

B. 连二亚硫酸钠在气体分析中可用来吸收氧气，

C. 过二硫酸根 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 做强氧化剂，本质上是 S 由 +7 价变为 +6 价，

D. 连二硫酸不与硫结合，而连三硫酸可以与硫结合生成较高连多硫酸。

2 下列说法正确的是 (D)

A. H_2Se 比 H_2Te 还原性和酸性都大，

- B. SeO_2 和 SO_2 类似，以还原性为主，
C. H_2SeO_4 比 H_2SO_4 氧化性弱，
D. 碲酸分子式是 H_6TeO_6 而不是 H_2TeO_4 。

二、判断题

1. 二硫化钠和硫代硫酸钠加入盐酸都有气体和硫析出，故无法区分两种盐（错）
2. 硒是人体必需微量元素，但补充过量则有害（对）。

第十次课【课后思学】

课后作业：

P457-458 页 14、15、18、20 写到作业本上。

课后讨论：写到笔记上，拍照上传讨论区，完成规定任务点；

1. 设计一种简便方法，鉴别 Na_2S_2 、 Na_2S 、 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 。
2. 魔酸（超强酸）是由什么混合而成，为何酸性亿级增大？

【本章课后思学】

1. 本章学习结束后间隔一周的周末晚上 8 点在超星学习平台进行本章考试测验。
共有 10 道选择题，测试成绩自动计入平时成绩。
2. 督促学生及时完成本章所有任务点学习，其中讨论题开放至本章结束后两周内。
3. 本章学习结束后间隔 3 天左右线下收作业，批改。

本章参考文献：

1. 胡璇. 对地球“两极”臭氧层严重破坏的探究[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(4): 263-265.
2. 郑忠. 过氧化氢的生产工艺研究[J]. 化工管理, 2016(11):141.
3. 郑娟梅等. 广西八角中二氧化硫检测及污染情况分析[J]. 湖北农业科学, 2022, 61(3): 148-151.
4. 贺栋等. 硒的生理功能及富硒产品研究进展[J]. 食品研究与开发, 2023, 44(1): 191-196.

本章教学反思

1.教学内容的掌握：本章氧族元素共3次课完成，在系统性地学完卤素基础上，进一步领会和掌握p区元素同族递变规律的共性和特殊性，把本章知识和元素化学引论中的共性知识对照理解，复习巩固，温故知新。利用每次课线上学习讨论任务、分组讨论任务和导入，全面覆盖本章核心知识点，通过课堂提问、随堂测试，随时掌握学生学习状态，促进学生把无机化学原理知识和元素化学知识有效融合。通过提供的参考文献，拓展学生视野，把化学知识和日常生活能紧密联系起来。硫元素变价多，化学反应方程式多，要学会通过不同价态物质的连线（联络图）整理提炼知识点。

2.课程思政：环境污染会造成大气臭氧层空洞，含硫氧化物排放是造成酸雨重要原因之一，硫元素也在人体某些氨基酸（含巯基）中不可或缺，硒元素作为人体微量元素是天然食物补充还是人为生产富硒食品？了解发展经济和消除污染的辩证关系，正确看待而不是泛用保健食品都需要我们积极思考、理性而科学地认真对待。

3.改进措施：本章涉及元素电势图、原子分子结构、极化理论等知识，相应小组讨论学习任务有些需要综合理解考虑，能有效训练学生，还需把脉学生对知识理解掌握程度，随时调整课上节奏，精准调整讲课侧重点，进一步提升上课质量。

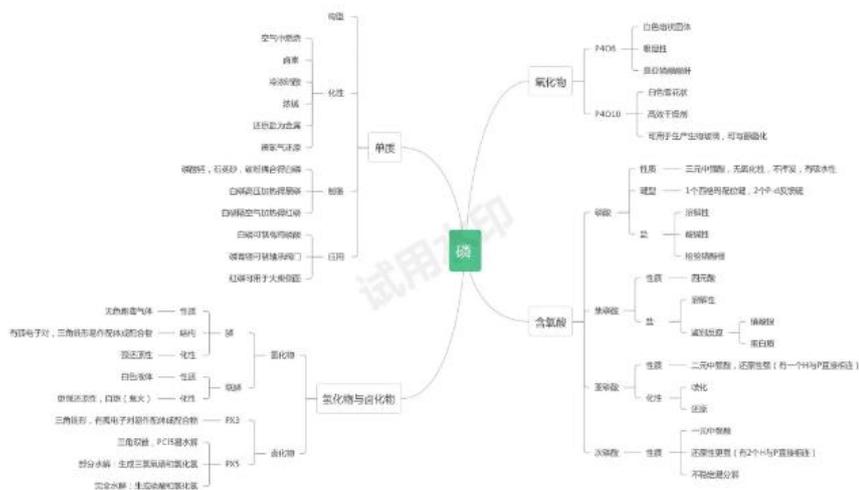
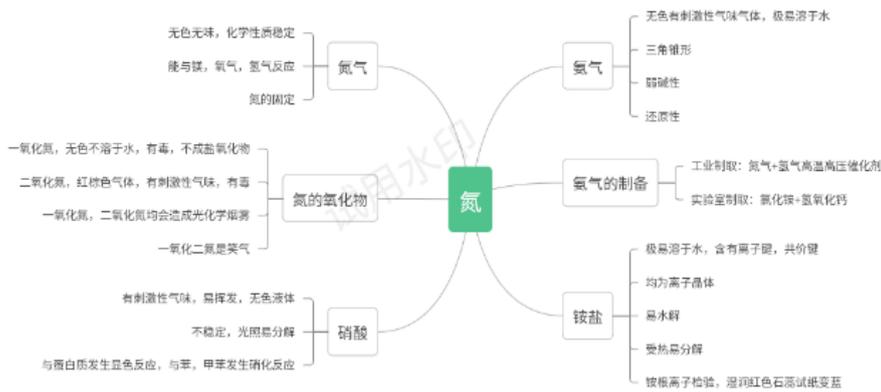
第14章 氮族元素

十一至十四次课

学时分配	8（线上2，线下6）	授课序次	21、22、23、24、25、26、27、28节
教学目标	<p>知识目标： 理解氮的特殊性；掌握氮、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；掌握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。</p> <p>能力目标： 通过超星学习通国家一流本科课程视频学习，培养自主学习能力；通过讨论题讲解，培养学生分析问题和语言表达能力；通过小组讨论培养小组合作、交流沟通能力；通过物质结构知识、热力学知识和极化理论知识加深对本章呈现的通性和规律性深刻理解和掌握，能够熟练地运用氮、磷及其化合物的主要氧化态间的转化关系解决实际生产生活问题。</p> <p>素质目标： 通过视频与阅读材料学习，培养学生严谨求实的科学作风、爱国精神</p>		

	和创新意识；通过实际案例学以致用，提升化学素养。
教学重点	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
教学难点	各元素及其化合物的主要氧化态间的转化关系
教学方法与手段	<p>1.采用线上自主学习，课中讲授、课堂讨论、翻转课堂等教学方法。</p> <p>2.使用多媒体教学、超星网络教学平台、手机学习通及课程消息栏、QQ 群等信息技术工具；使用随堂测验、小组讨论、线上课程讨论、线上章节考试等手段促进学习。</p>

知识结构体系



教学过程及授课内容

第1节 氮族元素概述 (21)

第2节 氮和氮的化合物 (22)

第十一次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知，了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务（自行完成课程的初步学习）

视频 1 氮族元素前言

视频 2 氮的单质

视频 3 氨

线上讨论学习任务（通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识）

1、如何理解 Li 和 N_2 可以直接反应生成 Li_3N ?

2、氮族元素氧化态有什么特点?

分组学习任务（线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论）

分组任务：组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1：学生 1，氮元素有什么特殊性?

任务 2：学生 2，归纳总结氨的化学性质?

（四）超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第十一次课【课堂教学】

线上学习已经完成了氮族元素概述、氮单质和氨的相关内容的学习。课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，以串讲和精讲方式提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

（一）课程导入：

【问题 1】

氮族元素位于元素周期表中的第五主族，包括哪五种元素，在生活生产中哪些物质中包含这些元素?

【问题 2】

本族元素在性质上表现出从典型的非金属逐渐递变过渡到金属，其中金属和非金属都有哪些元素？

(二) 线上分组学习任务的课堂实施：

上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求8分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

(三) 教师精讲：

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

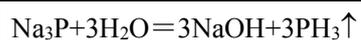
- 原子序数↑, 原子半径↑, 第一电离势↓, 电负性↓, 吸引电子能力↓, 由非金属向金属过渡.

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 $ns^2 np^3$ 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:



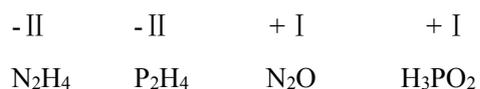


氮族元素的特性——主要氧化态

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

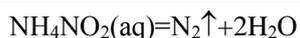
氮主要以单质状态存在于空气中，约占空气组成的 78%(以体积计)或 75.5%(以重量计)。除了土壤中含有一些铵盐、硝酸盐外，氮以无机化合物形式存在于自然界是很少的。而氮存在于有机体中，它是组成动植物的蛋白质的元素。

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。

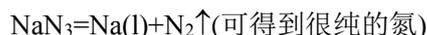
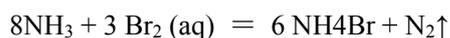
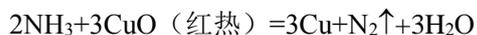
②实验室制法



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



产物中有少量 NH_3 、 NO 、 O_2 和 H_2O 等杂质，可设法除去。

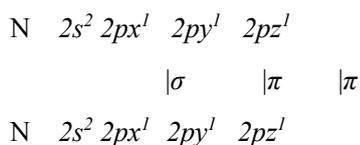


3、物理性质

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。

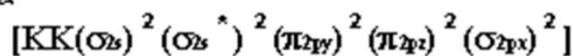
4、分子结构

(1) VB 法

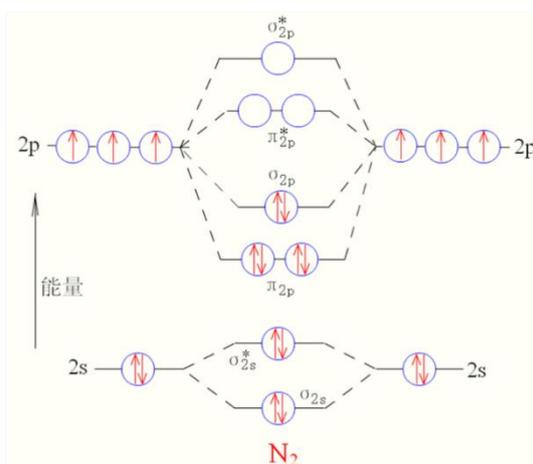


即： $:\text{N} \equiv \text{N}:$ $1s + 2\pi$

(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。

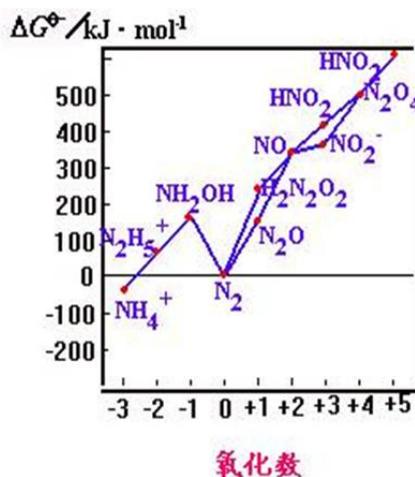
N_2 分子是已知的双原子分子中最稳定的。

N₂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 NH₄⁺ 离子外，氧化数为 0 的 N₂ 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，N₂ 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 HNO₃ 和 N₂ 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 N₂ 分子值低的是 NH₄⁺ 离子。

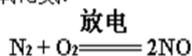


pH=0时的氮元素的氧化态-吉布斯自由能图

由氮元素的氧化态-吉布斯自由能图和N₂分子的结构均可以看出，单质N₂不活泼，只有在高温高压并有催化剂存在条件下，氮气可以和氢气反应生成氨：



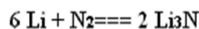
在放电条件下，氮气才可以和氧气化合生成一氧化氮：



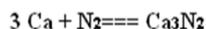
在水力发电很发达的国家，这个反应已用于生产硝酸。

N₂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：

N₂与金属锂在常温下就可直接反应：



N₂与碱土金属Mg、Ca、Sr、Ba在炽热的温度下作用：



N₂与硼和铝要在白热的温度才能反应：



N₂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。

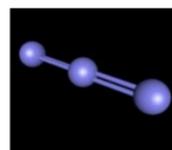
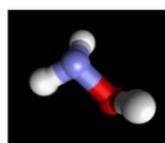
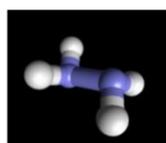
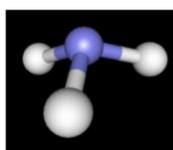
与一些 d 过渡金属生成配合物：[Ru(NH₃)₅(N₂)]²⁺、[(NH₃)₅Ru-N₂-Ru(NH₃)₅]⁴⁺，N₂有未成对电子，可配位给过渡金属离子，本身有空轨道，Ru²⁺的 d 电子反馈到 N₂ 的 π* 空轨道，形成 d → π* 反馈 π 键，使 N-N 键级降低，N₂ 分子被活化，这也是固氮工程的原理。

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（胍）	羟氨（肟）	氢叠氮酸

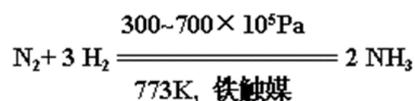


1、氨

(1)制备

哈伯法

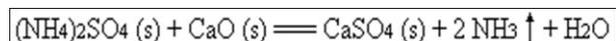
在工业上氨的制备是用氮气和氢气在高温高压和催化剂存在下合成的。



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。

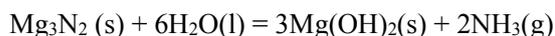
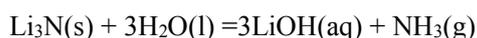
两位希腊化学家, 阿里斯多德大学的 *George Marnellos* 和 *Michael Stoukides* 发明了一种合成氨的新方法。在常压下, 令氢与用氨稀释的氮分别通入一加热到 570°C 的以锶-铈-钇-钙钛矿多孔陶瓷(SCY)为固体电解质的电解池中, 用覆盖在固体电解质内外表面的多孔钯多晶薄膜的催化, 转化为氨, 转化率达到 78%; 对比: 几近一个世纪的哈伯法合成氨工艺通常转化率为 10 至 15%!

实验室中通常用铵盐和强碱的反应来制备少量氨气:

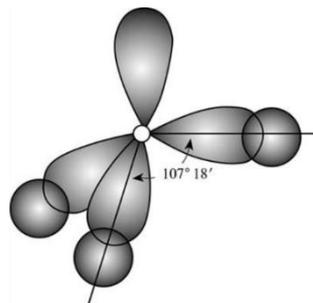
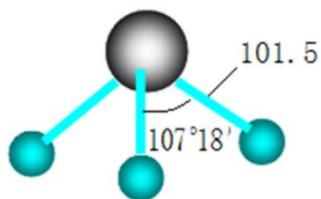


有些铵盐(如 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等)受热分解可能产生氮气或氮的氧化物, 所以一般用非氧化性酸的铵盐(如 NH_4Cl)来制备少量氨气。

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 $107^\circ 18'$ 。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 $0.91\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，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
溶解热/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	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：

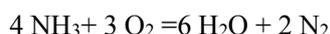


(4)氨的主要化学性质

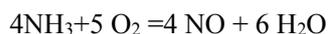
①、还原性

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。

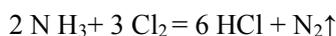
i.氨在空气中不能燃烧，却能在纯氧中燃烧：



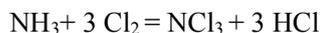
在催化剂（铂网）的作用下， NH_3 可被氧化成 NO：



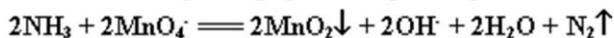
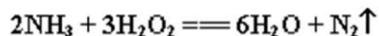
ii. Cl_2 或 Br_2 、 H_2O_2 、 KMnO_4 等在常温下，也能在气态或溶液中把 NH_3 氧化成单质：



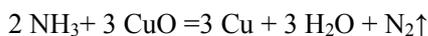
若 Cl_2 过量，则生成 NCl_3



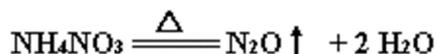
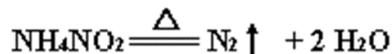
氨与过氧化氢或高锰酸盐作用，也均可被氧化成单质氮：



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：

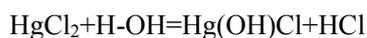


热的 HNO_3 和 HCl 的混合物可以将溶液中的铵离子完全氧化成氮或氮的氧化物。为了消除溶液中的 NH_4^+ 离子时，这个反应是非常有用的。

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：



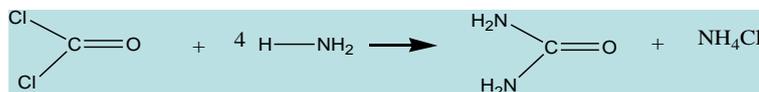


这种反应与水解反应相类似，称为氨解反应。



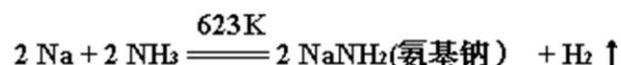
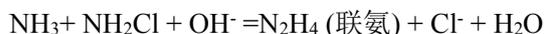
(光气)

(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- NH_2 ，亚氨基= 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， $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 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 ：



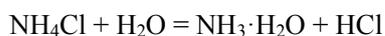
NH_3 和其它酸作用也同样得到相应的铵盐。

(四) 教师串讲：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：

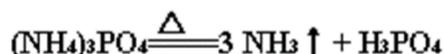
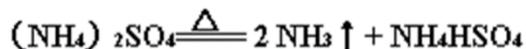


③在任何铵盐的溶液中加入强碱并加热，就会释放出 NH_3 ，这是检验是否是铵盐的反应。

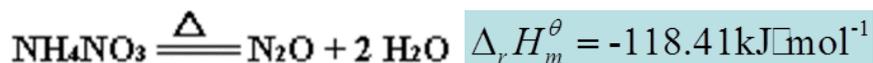
④铵盐热稳定性差，固态铵盐加热易分解为氨和相应的酸：



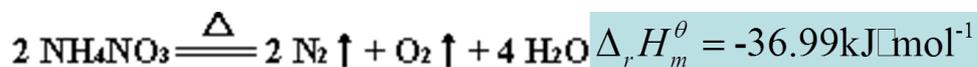
如果酸是不挥发性的，则只有氨挥发逸出，而酸或酸式盐则残留在容器中：



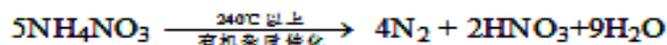
如果相应的酸有氧化性，则分解出来的 NH_3 会立即被氧化，例如 NH_4NO_3 受热分解时， NH_3 被氧化成 N_2O



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？ $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$

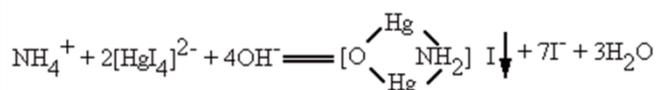
酸根构型相同的铵盐，酸愈弱（无氧化性），则铵盐热稳定性愈差。如： $\text{NH}_4\text{F} < \text{NH}_4\text{Cl} < \text{NH}_4\text{Br} < \text{NH}_4\text{I}$

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。

(六) 教师小结：

1、元素通性是运用化学原理部分进行实践的有效章节，依据前两章学习的基础引导学生自主归纳氮族元素通性及特性，培养自主学习能力。

2、氮的氢化物与卤素和氧族氢化物有较大差别，学习时注重引导学生分析归纳。

(六) 随堂测试题：

一、选择题：

1. 下列说法错误的是 ()

- A. N 无正氧化数
- B. 与卤素相比，本族元素电负性减小
- C. 本族元素，随着原子序数的增加，由非金属向金属过渡
- D. 本族元素从上到下+V 氧化态的稳定性递减。

2 下列关于氮元素的说法错误的是 ()

- A. N-N 单键的键能反常地比第三周期 P-P 键的小
- B. N₂ 分子是已知的双原子分子中最稳定的
- C. 氮原子的最大配位数为 6
- D. N 原子也有形成氢键的倾向

二、判断题

- 1. 氮族元素从上到下+V 氧化态的稳定性递减 (对)
- 2. 酸根构型相同的铵盐，酸愈弱 (无氧化性)，则铵盐热稳定性愈好 (错)。

第十一次课【课后思学】

课后讨论： 写到笔记上，拍照上传讨论区，完成规定任务点：

1. 1918 年 12 月，瑞典皇家科学院将诺贝尔化学奖授予弗里茨 哈伯（研究合成氨高效铁催化剂），一个刚被列入战犯名单的德国人。哈伯是化学武器的鼻祖，第一次世界大战首次采用氯气用于战争，受到了各国科学家的强烈谴责，妻子因此自杀，哈伯已经被自己的“爱国主义”冲昏了头脑，继续为德军效力，又研制出了新的化学武器“光气”和毒气之王“芥子气”。希特勒上台后“犹太人哈伯”又遭到纳粹迫害而流亡英国…从这段简介中谈谈你对科学家精神、爱国主义和道德良知的理解。
2. 铵盐热分解有什么规律？

第 2 节 氮和氮的化合物 (23、24) 第十二次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知（与上一次课属于同一章发布），了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务（自行完成课程的初步学习）

- 视频 4 联氨
- 视频 5 羟胺

视频 6 叠氮化氢

视频 7 氮的氧化物

线上讨论学习任务（通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识）

1. 如何比较氨、联氨、羟氨的碱性？
2. 为什么气态 NO 显示顺磁性？

分组学习任务（线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论）

分组任务：组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

大气中一种重要污染源即氮氧化物 NO_x 的污染问题（高含量硝酸雨、光化学烟雾、臭氧减少等），把已生成的 NO_x 还原为 N_2 即为烟气脱硝。烟气脱硝治理工艺可分为湿法脱硝和干法脱硝。

任务 1：学生 1，湿法烟气脱硝，一般先将 NO 通过与氧化剂 O_3 、 ClO_2 或 KMnO_4 反应，氧化生成 NO_2 ，然后 NO_2 被水或碱性溶液吸收（稀硝酸吸收法或碱性溶液吸收法），实现烟气脱硝。

任务 2：学生 2，干法烟气脱硝

(1) 选择性催化还原（SCR）法脱硝（在催化剂存在的条件下，采用氨、CO 或碳氢化合物等作为还原剂，在氧气存在的条件下将烟气中的 NO 还原为 N_2 ）（催化剂种类为贵金属类、金属氧化物类、沸石分子筛型）

(2) 选择性非催化还原（SNCR）法脱硝，该技术以炉膛或者水泥行业的预分解炉为反应器，还原剂与烟气中的 NO_x 反应，生成氨和水。

根据氮的氧化物结构与反应性，查阅文献，将理论知识与烟气脱硝实际问题对接思考。通过团队协作，深入讨论并完成价-类二维氮及其化合物转化关系图，训练归纳、总结和逻辑思维能力。

（二）超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第十二次课【课堂教学】

线上学习已经完成了氮的氢化物和氧化物的性质学习，但对性质规律的总结和解释有一定难度；氮的氢化物性质递变规律也需要详细讲解，通过项目式学习氮氧化物的消除可以培养学生科学素养和科研精神。课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，本次课精讲

为主，串讲为辅，结合分组学习任务，突破难点，提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

(一) 课程导入:

【问题 1】

氮的氢化物还有哪些，性质有什么递变规律？

【问题 2】

大气中一种重要污染源即氮氧化物 NO_x 的污染问题（高含量硝酸雨、光化学烟雾、臭氧减少等），根据所学内容，如何除去大气中的污染物 NO_x ？

(二) 线上分组学习任务的课堂实施:

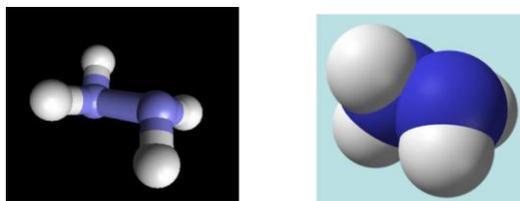
上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

(三) 教师精讲：氮的氢化物及氧化物

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



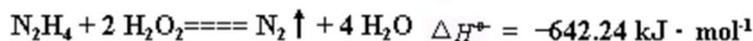
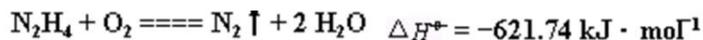
联氨分子结构每个氮原子都用 sp^3 杂化轨道形成键。

联氨分子中氮原子的氧化态为-2.

性质

(1) 不稳定

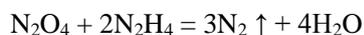
无色的高度吸湿性的可燃液体， N_2H_4 比 NH_3 更不稳定， N_2H_4 在空气中燃烧或与过氧化氢 H_2O_2 反应时，都能放出大量的热，加热时便发生爆炸性分解：



高温加热时分解为氮气、氢气和氨气：



● 可做为火箭燃料：



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℃, b p -114℃, 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。

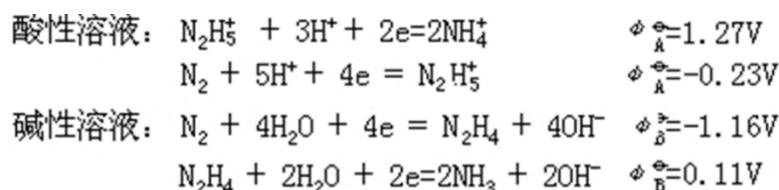


(3)配位性

N_2H_4 和 NH_3 一样也能生成配位化合物，例如：

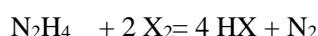


(4)强还原性



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

可做为火箭燃料。

可用来去除锅水和热水加热系统中的氧，以减少腐蚀。

压水堆核电站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。

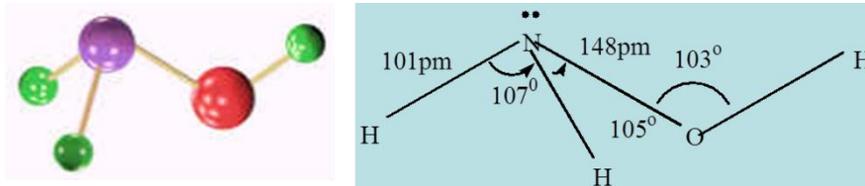


醛酮法：由氨、丙酮的混合物与氯气反应的产物水解制取，同时得到联氨和丙酮：



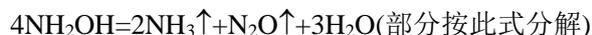
4、羟氨(NH₂OH)

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 NH₃、N₂ 和 H₂O：



(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： NH₃ > N₂H₄ > NH₂OH

(3)配位性： 羟胺作为配位体，生成配位化合物，如 Zn(NH₂OH)₂Cl₂ 。

(4)氧化还原性质

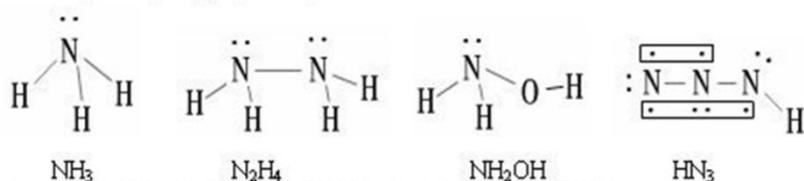
羟氨既有还原性又有氧化性，主要用作还原剂。在碱性溶液中羟胺是个较强的还原剂，例如它能把银盐还原成单质银：



羟氨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(N₂，N₂O，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 NH₃、HN₃、N₂H₄ 和 NH₂OH 等的酸碱性。

解：NH₃、HN₃、N₂H₄和NH₂OH的分子结构如下：



在NH₃分子中，存在有一对孤电子对，因此它是路易斯碱。

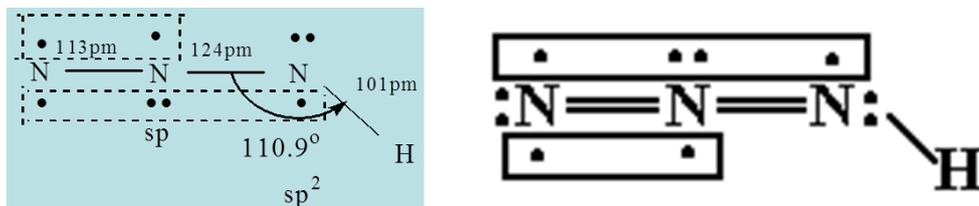
N₂H₄分子可以看作是NH₃中的一个H原子被氨基-NH₂取代，NH₂OH分子可以看作是NH₃中的一个H原子被羟基-OH取代，因此它们都是路易斯碱。

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NH₃、N₂H₄、NH₂OH的碱性依次减弱。

HN₃的结构与NH₃的结构毫无相干，NH₃中，N原子杂化态是sp³，HN₃中与H结合的N原子杂化态为sp²，是平面分子结构，N₃⁻可看作是拟卤离子，HN₃就是拟卤酸，因此它主要表现酸性，它的酸度与醋酸相当。

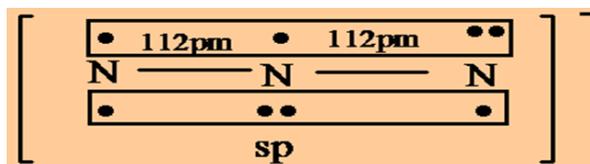
5、叠氮酸(HN₃)

分子结构



HN₃中N原子的平均氧化数为-1/3。

N₃⁻离子有2个离域π₃⁴大π键：



N₃⁻离子是一个似卤离子，反应性能类似于卤离子，例如AgN₃也是难溶于水的。

性质：

纯HN₃无色、有刺激性的液体，沸点308.8K，熔点193K。

①不稳定性。

纯HN₃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。

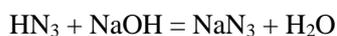


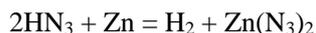
加热LiN₃则转变为氮化物。

重金属如Ag、Cu、Pb、Hg等的叠氮化物加热就发生爆炸。

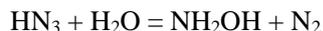
②弱酸性

HN₃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。



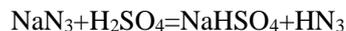


③歧化分解:

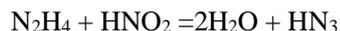


制备:

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

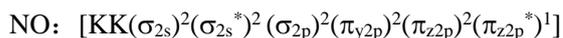
一、氮的氧化物

1、一氧化氮

(1)制备: $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$

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?

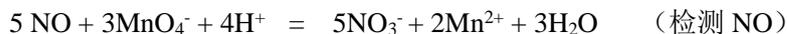
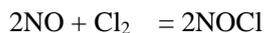
聚合成二聚体 N_2O_2 。

(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 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 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, H_2 将 NO 还原为 NH_3 。

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 FeSO_4 溶液形成棕色可溶性的硫酸亚硝酰合铁(II)。

例: $\text{FeSO}_4 + \text{NO} \rightarrow [\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$, 硫酸亚硝酰铁(II)棕色,可溶。棕色环反应,可用于鉴定 NO_3^- 和 NO_2^-

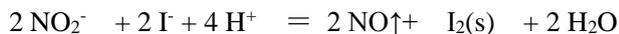
(1) NO_2^- 的鉴定

酸性条件下分解:

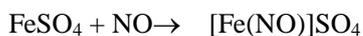
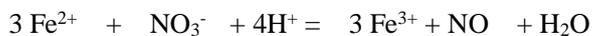


(2) 鉴定 NO_3^- :

消除 NO_2^- 干扰, 先用 I 除去:



NO_3^- 在稀酸介质中不能氧化 I^- 。



2、二氧化氮

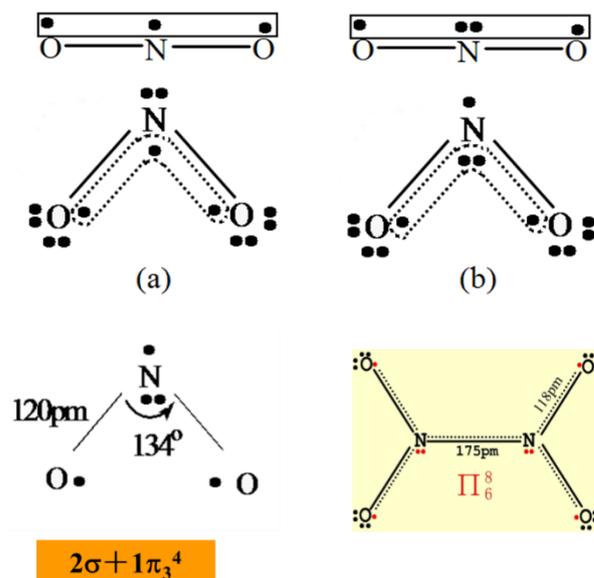
(1) 制备: 铜与浓硝酸反应或将一氧化氮氧化均可制得 NO_2 。

(2) 二氧化氮是红棕色气体, 易压缩成无色液体。 NO_2 是奇分子, 在低温时易聚合成二聚 N_2O_4 (无色)。

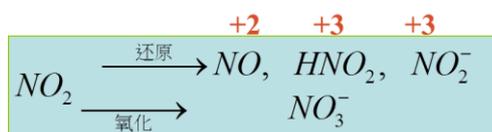


(3) 分子结构

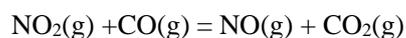
在 NO_2 分子中, $\angle \text{ONO}$ 为 134° , N 原子采取 sp^2 杂化。



(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°C 开始分解， 600°C 完全分解为 NO 和 O_2 。

（五）教师小结：

1 运用氮的氢化物的分子结构引导学生分析氢化物的碱性递变规律，是运用化学原理内容分析实践的有效内容，可以培养学生学以致用能力；

2 引导学生在实际案例， NO_x 消除的项目中运用所学内容分析实际问题，培养学生的科学素养和科研精神。

（六）随堂测试题：

一、选择题：

1. 对下列化合物中的性质判断正确的是（ ）

- A. 熔点： $\text{NH}_3 > \text{N}_2\text{H}_4 > \text{NH}_2\text{OH}$
- B. 热稳定性： $\text{NH}_2\text{OH} > \text{NH}_3 > \text{N}_2\text{H}_4$
- C. 碱性： $\text{NH}_3 > \text{N}_2\text{H}_4 > \text{NH}_2\text{OH}$
- D. 还原性： $\text{NH}_3 > \text{N}_2\text{H}_4 > \text{NH}_2\text{OH}$ 。

2 下列有关氮的氧化物论述不正确的是（ ）

- A. 氮的氧化物均不稳定
- B. 氮的氧化物均有毒
- B. 氮的氧化物大多含有离域大 π 键
- C. NO 微溶于水，但不与水反应

二、判断题

- 1. 联氨是一种好的氧化剂（错）
- 2. 叠氮酸分子中，3 个氮原子在一条直线上（对）。

第十二次课【课后思学】

课后作业：

P490：2、3、4 写到作业本上。

课后讨论：写到笔记上，拍照上传讨论区，完成规定任务点；

1. 如何比较氨、联氨、羟氨的碱性？

2. 大气中一种重要污染源即氮氧化物 NO_x 的污染问题（高含量硝酸雨、光化学烟雾、臭氧减少等），把已生成的 NO_x 还原为 N_2 即为烟气脱硝。烟气脱硝治理工艺可分为湿法脱硝和干法脱硝。

1: 湿法烟气脱硝, 一般先将 NO 通过与氧化剂 O_3 、 ClO_2 或 KMnO_4 反应, 氧化生成 NO_2 , 然后 NO_2 被水或碱性溶液吸收 (稀硝酸吸收法或碱性溶液吸收法), 实现烟气脱硝。

2: 干法烟气脱硝,

(1) 选择性催化还原 (SCR) 法脱硝 (在催化剂存在的条件下, 采用氨、 CO 或碳氢化合物等作为还原剂, 在氧气存在的条件下将烟气中的 NO 还原为 N_2) (催化剂种类为贵金属类、金属氧化物类、沸石分子筛型)

(2) 选择性非催化还原 (SNCR) 法脱硝, 该技术以炉膛或者水泥行业的预分解炉为反应器, 还原剂与烟气中的 NO_x 反应, 生成氨和水。

根据氮的氧化物结构与反应性, 查阅文献, 将理论知识与烟气脱硝实际问题对接思考。通过团队协作, 深入讨论并完成价-类二维氮及其化合物转化关系图, 训练归纳、总结和逻辑思维能力。

第2节 氮和氮的化合物 (25)

第3节 磷及其化合物 (26)

第十三次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知 (与上一次课属于同一章发布), 了解章节任务与要求, 提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务 (自行完成课程的初步学习)

视频 8 亚硝酸及其盐

视频 9 硝酸及其盐

视频 10 氮的卤化物

视频 11 磷的单质

视频 12 磷的氢化物

线上讨论学习任务 (通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识)

1. 如何解释亚硝酸与硝酸氧化性的规律?

2. 单质磷的化学性质有哪些?

分组学习任务 (线上布置并提交作品, 线下课堂展示、讨论)

分组任务: 组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1: 学生 1, 硝酸盐热分解有什么规律?

任务 2: 学生 2, 浓硝酸为何氧化性提高?

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第十三次课【课堂教学】

线上学习已经完成了亚硝酸、硝酸及其盐的性质和制备的相关内容，但对于性质递变规律的解释有一定难度；氮与磷单质之间性质差别的原因还需重点讲解，便于指导于后续主族非金属的学习。课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，本次课精讲为主，串讲为辅，结合分组学习任务，突破难点，提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

（一）课程导入：

【问题 1】

亚硝酸和硝酸氧化性更大的应该是？

【问题 2】

浓硝酸有哪些性质，如果硝酸发生泄露应如何处理？

（二）线上分组学习任务的课堂实施：

上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

（三）教师精讲：亚硝酸、硝酸及其盐

二、亚硝酸及其盐

1. 制备

将等物质的量的 NO 和 NO₂ 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：

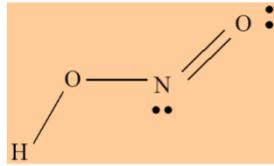


（2）复分解：

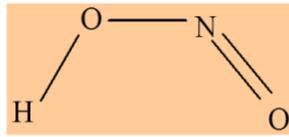


2. 分子结构

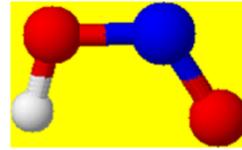
N 原子采取 sp² 杂化，生成两个 σ 键，一个 π 键，还有一对孤电子对



反式(更稳定)



顺式



3、性质

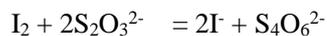
(1)亚硝酸，淡灰蓝色、很不稳定，仅存在于冷的稀溶液中，微热甚至冷时便分解为NO、NO₂和H₂O。

(2)亚硝酸是一种弱酸，但比醋酸略强，



(3)HNO₂氧化还原性

①氧化性



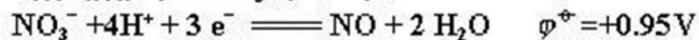
定量检测 NO₂⁻

(若生成之 I₂ 以 CCl₄ 萃取,可定性检测)

对比: 稀酸介质中, NO₃⁻无此反应(不氧化 I⁻), 说明氧化性 NO₃⁻ < NO₂⁻。

酸性溶液中HNO₂的φ[⊖]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HNO₃的φ[⊖]值:



在酸性溶液中, HNO₂的φ[⊖]值均比HNO₃的高,所以在稀溶液中NO₂⁻可以将I⁻氧化成单质I₂, 而NO₃⁻却不能氧化I⁻, 这是NO₂⁻与NO₃⁻离子的重要区别之一。这个反应可用于鉴定NO₂⁻离子。



②还原性:

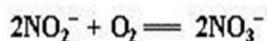
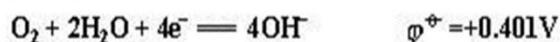
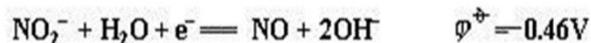
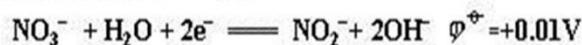
酸介质中



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:

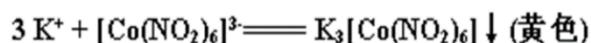
$\text{M} \leftarrow \text{NO}_2^-$ 硝基配合物

$\text{M} \leftarrow \text{ONO}^-$ 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:

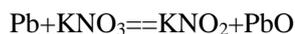
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ 和 $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 等, 它与 K^+ 离子生成黄色的

$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 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:

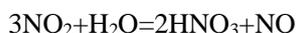
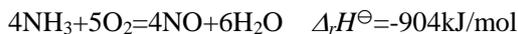
- ① 亚硝胺 NO_2^- 致癌, 腊肉, 香肠、咸鱼
- ② 黄曲霉素
- ③ 多环芳烃 苯并芘、苯并菲、苯并葱 油炸食物

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氨和过量空气混合，通过装有铂铑合金的丝网，氨在高温下被氧化为NO。

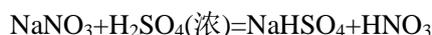


(2)、电弧法

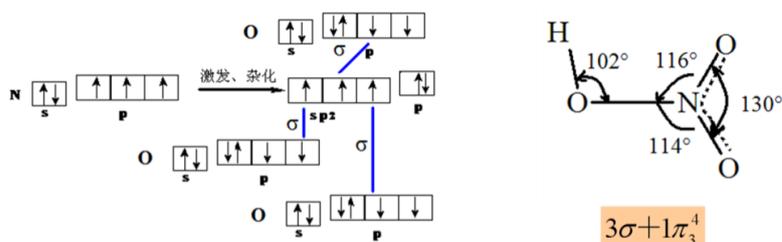
这种氮转化过程与植物通过根瘤菌把空气中的氮固定为氮化合物的过程一起维持着氮素在自然界的循环。

(3)、硝酸盐与浓硫酸作用法

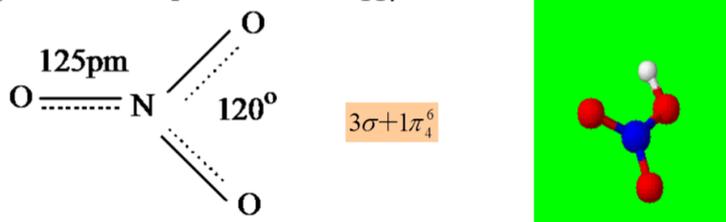
在实验室中，用硝酸盐与浓硫酸在 393—423K 反应来制备少量硝酸。此法过去曾用于工业生产上。



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：



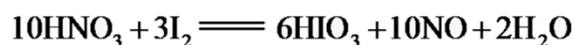
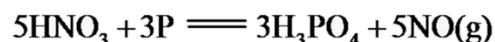
3、硝酸的性质

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。

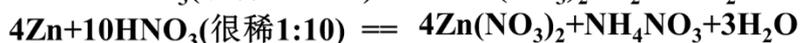
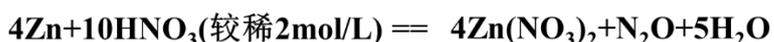
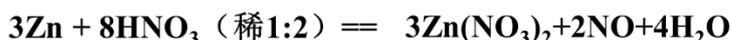
非金属单质 + HNO₃ == 相应的高价酸 + NO



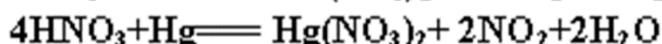
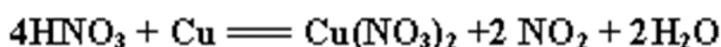
除金、铂等金属外，硝酸几乎可氧化所有金属。

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

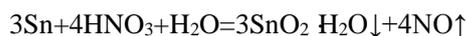


HNO₃越稀，金属越活泼，HNO₃被还原的氧化值越低。



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。

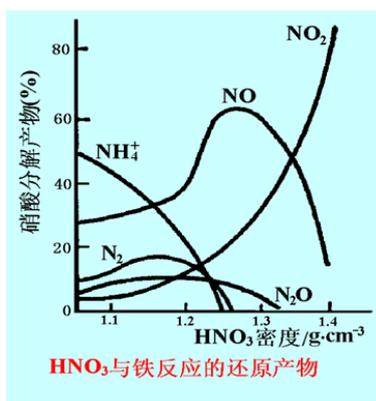


其余金属与硝酸反应则生成硝酸盐。

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。

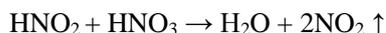
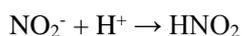
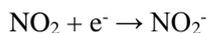


硝酸的强氧化性是由于：

- ① HNO₃ 中的 N 处于最高氧化态 +5。
- ② HNO₃ 分子不稳定，受光照射时会分解放出 O₂ 和 NO₂：



分解出的 NO₂ 对反应有催化作用，HNO₃ 获得还原剂的电子，反应被加速：

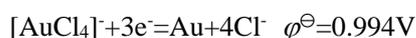


稀 HNO_3 也有较强的氧化能力，与浓 HNO_3 不同之处在于稀 HNO_3 的反应速度慢，氧化能力较弱，被氧化的物质不能达到最高氧化态，例如，



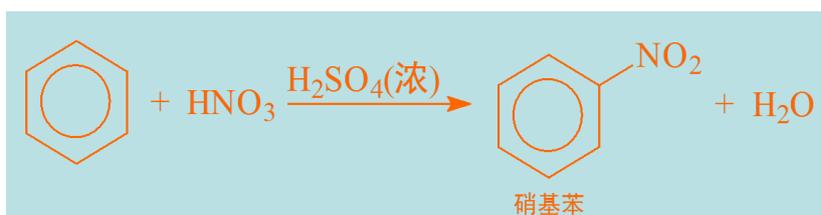
制王水:

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。



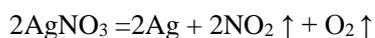
(2)热稳定性: 固体较稳定, 高温易分解。分解情况复杂:

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。

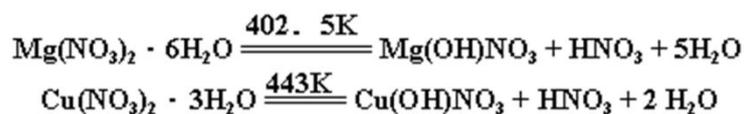
②、电位顺序在 Mg 与 Cu 之间的金属元素的无水硝酸盐热分解时生成相应金属的氧化物, 不如铜活泼者生成金属。

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。



(四) 教师串讲：单质磷

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。

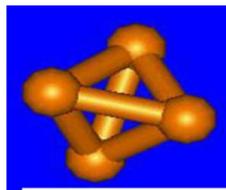
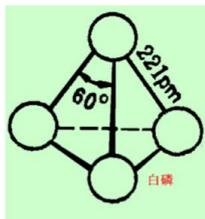
该反应的本质是碳把高氧化态的磷还原成单质磷

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。

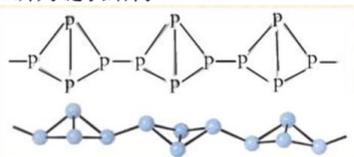
3、单质磷的结构

磷的双原子分子结构与氮相同。 P_4 分子呈四面体构型，键有张力，不稳定。

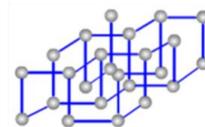


白磷的结构图

红磷为链状结构



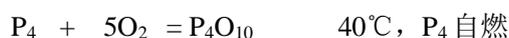
化学活泼性不如白磷



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



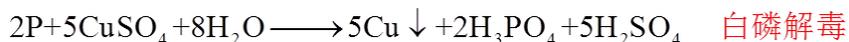
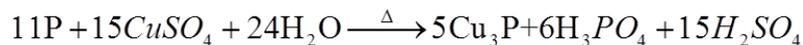
(3) 在热浓碱溶液中歧化



类似 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 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 $KClO_3$ 摩擦着火----火柴

火柴头：氧化剂($KClO_3$ 、 MnO_2)、易燃物

(如硫等)、粘合剂。

盒侧面：红磷、 Sb_2S_3 、粘合剂。

摩擦起火：发热→ $KClO_3$ 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

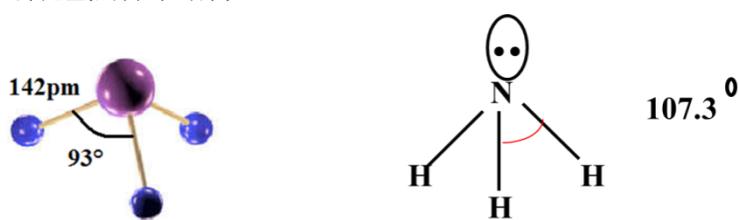
(1) 磷化氢的制备

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 $\rightarrow\text{PH}_3$ (磷) ----- 与氨类似

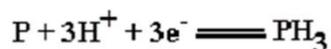


只有最强的酸 (HClO_4 、 HI)，才可与 PH_3 反应生成 PH_4^+ (盐)

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。

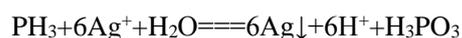


$$\varphi_{\text{A}}^\ominus = -0.063\text{v}$$

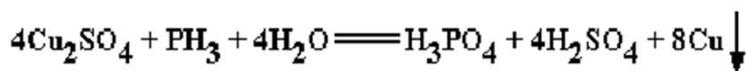
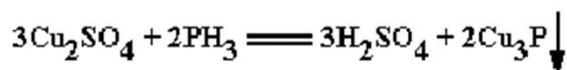
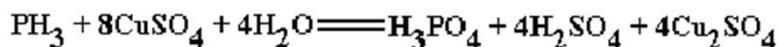


$$\varphi_{\text{B}}^\ominus = -0.89\text{v}$$

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：



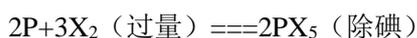
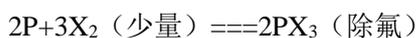
③配位性质

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

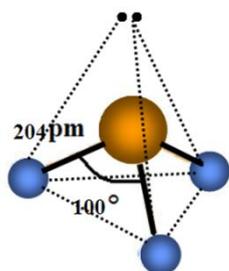
(1)结构:

(2)性质:

①水解:



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



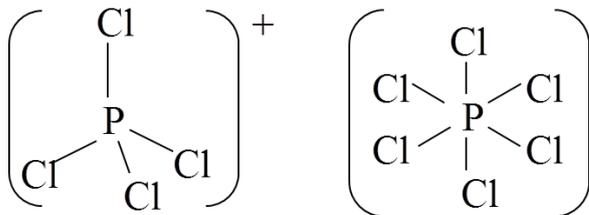
2、五氯化磷

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



PCl_5 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：



(五) 教师小结：

1 引导学生自主整理和总结硝酸盐分解的递变规律及原因，进一步培养学生的自主学习能力；

2 结构决定性质，引导学生从分子结构角度分析性质差别，培养问题解决能力。

(六) 随堂测试题：

一、选择题：

1. 下列关于浓硝酸的强氧化性的原因表述正确的是 ()

- A. HNO_3 中的 N 处于最高氧化态 +5
- B. 浓 HNO_3 酸性强
- C. 浓 HNO_3 挥发性强
- D. HNO_3 分子不稳定，分解出的 NO_2 对反应有催化作用。

2 下列关于硝酸盐的热分解说法错误的是 ()

- A. 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
- B. Mg 的无水硝酸盐热分解生成亚硝酸盐和放出 O_2
- C. Cu 的无水硝酸盐热分解时生成相应金属的氧化物
- D. 不如铜活泼的金属元素的硝酸盐热分解时生成金属

二、判断题

1. 除了浅黄色的不溶盐 AgNO_2 外，一般亚硝酸盐易溶于水 (对)

2. P_4 分子呈四面体构型，键有张力，不稳定 (对)。

第十三次课【课后思学】

课后作业：

P491: 5、7 写到作业本上。

课后讨论：写到笔记上，拍照上传讨论区，完成规定任务点；

1. 硝酸盐热分解有什么规律？
2. 为什么白磷比氮气活泼？

第3节 磷及其化合物 (27)

第4节 砷、锑、铋 (28)

第十四次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知（与上一次课属于同一章发布），了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务（自行完成课程的初步学习）

视频 13 磷的氧化物

视频 14. 次磷酸及其盐

视频 15. 亚磷酸及其盐

视频 16. 磷酸及其盐

视频 17. 砷、锑、铋

线上讨论学习任务（通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识）

1. 如何鉴别正磷酸、焦磷酸和偏磷酸？
3. 请解释 Bi(V)的强氧化性的原因？

分组学习任务（线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论）

分组任务：组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1：学生 1，画图说明磷酸中非羟基氧与磷之间反馈 $p \rightarrow d \pi$ 配位键是如何形成的？

任务 2：学生 2，砷的鉴定方法有哪些？

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第十四次课【课堂教学】

线上学习已经完成了磷的含氧酸及其盐的相关内容学习，但对于含氧酸酸碱性和氧化性规律的解释有一定难度；砷、锑、铋的氧化态稳定性递变规律还需分析讲解。课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，本次课精讲为主，串讲为辅，结合分组学习任务，突破难点，提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

(一) 课程导入：

【问题 1】

磷的含氧酸你了解多少？

【问题 2】

为什么 Bi(V)的强氧化性非常强？

(二) 线上分组学习任务的课堂实施：

上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

(三) 教师精讲：磷的化合物

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 P_4O_{10} ，如果氧量不足则生成 P_4O_6 。

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 P_4O_6 ，常称做三氧化二磷。

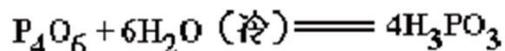
2. 结构

P_4O_6 的生成可以看成是 P_4 分子中的 P-P 键因受到 O_2 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 P_4O_6 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。

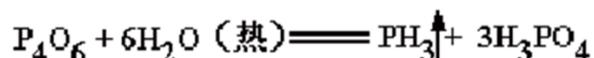
3. 性质

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。

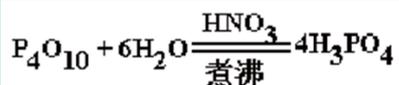
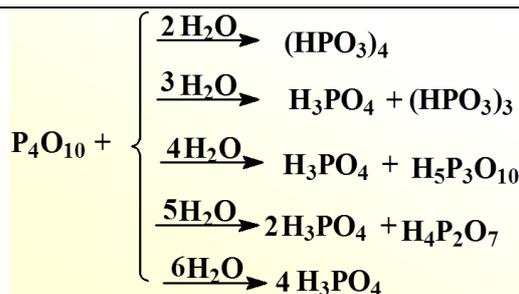


三氧化二磷在热水中歧化生成磷酸和放出磷化氢：



P_4O_{10} 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。 P_4O_{10} 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：

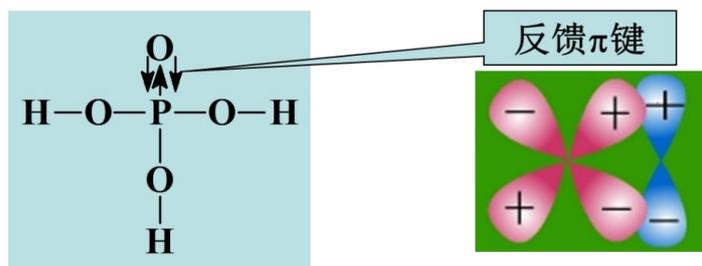
	正磷酸	正亚磷酸	次磷酸
分子式	H_3PO_4	H_3PO_3	H_3PO_2
氧化数	+5	+3	+1
结构式			

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。

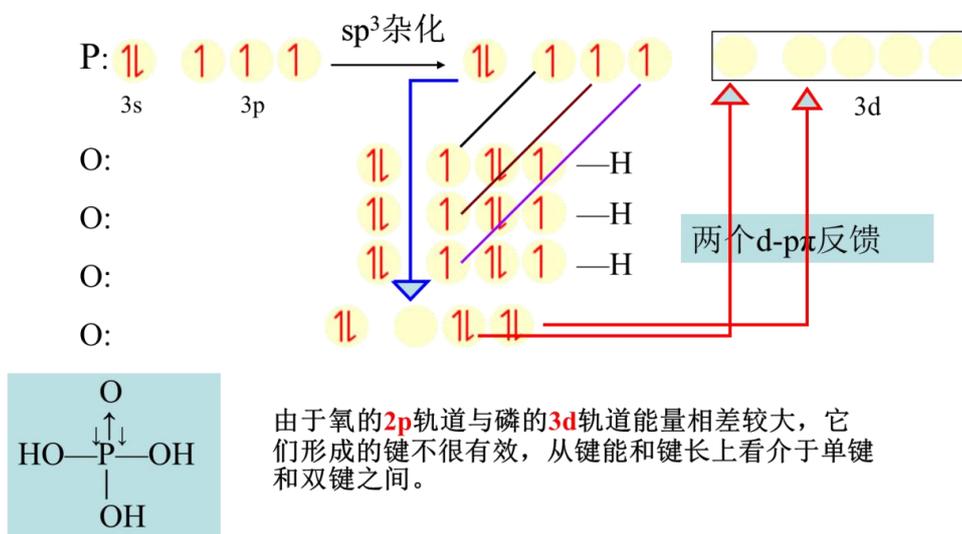
磷有以下几种重要的含氧酸：

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

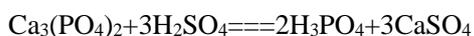


H_3PO_4 结构



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:

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

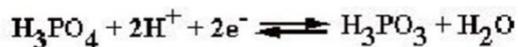
$$K_2 = 7.94 \times 10^{-8}$$

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

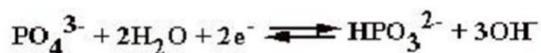
它能生成正盐和两种酸式盐, 如: Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4

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：



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



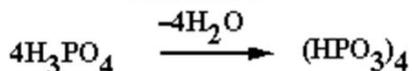
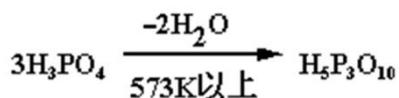
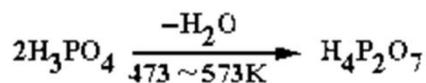
$$\varphi_{\text{B}}^{\ominus} = -1.12\text{V}$$

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

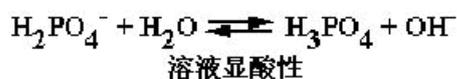
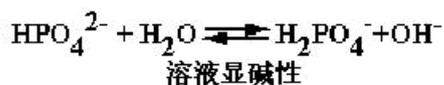
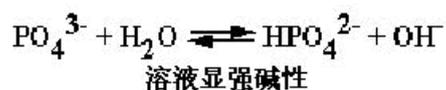
(1) 溶解性

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

$$\text{溶解度 } \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 > \text{CaHPO}_4 > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$$

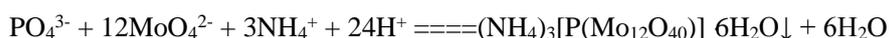
(2) 水解性

由于 H_3PO_4 是中强酸，所以它的碱金属盐都易于水解：

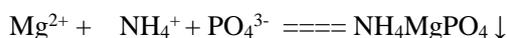


问题：磷酸根的鉴定？

(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。



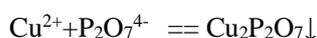
2、焦磷酸及其盐

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 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$:



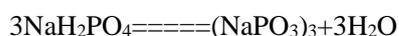
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 与 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 等离子反应, 均有沉淀生成, 但由于这些金属离子能与 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 离子形成配离子而溶解。



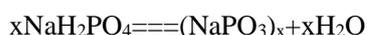
3、偏磷酸及其盐

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。

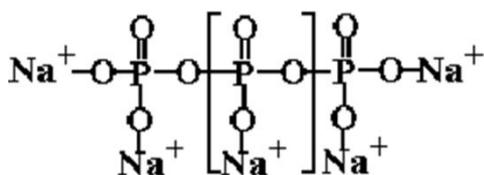
将磷酸二氢钠加热, 在 673—773K 间得到三聚偏磷酸盐:



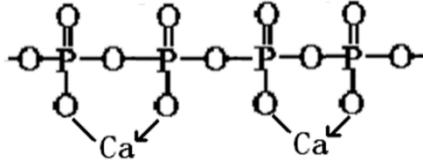
把磷酸二氢钠加热到 973K, 然后骤然冷却则得到直链多磷酸盐的玻璃体即所谓的格氏盐



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。这个化合物的链长约达 20-100 个 PO_3^- 单位。

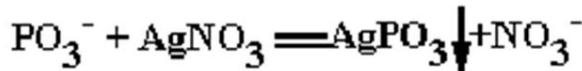
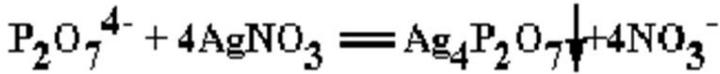
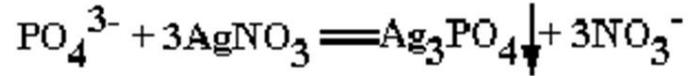


偏磷酸盐突出用途是锅炉用水的软化剂, 多磷酸根离子是硬水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 等离子的络合剂, 它们能与这类离子生成可溶性的稳定的配合物。另一方面, 由于多磷酸根离子的存在, 阻止了锅炉水垢碳酸钙和碳酸镁结晶的生长, 可防止水垢的沉积。



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。

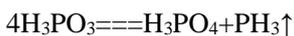
纯的亚磷酸是白色固体(熔点 347K)，在水中的溶解度极大。结构如图：

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。

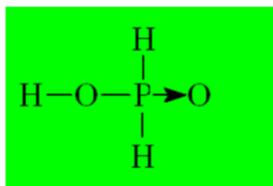


5、次磷酸

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。

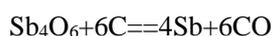
(五) 教师串讲：砷、锑、铋

14.4.1 单质

砷、锑、铋主要以硫化物矿存在。例如，雄黄（As₄S₄）、雌黄（As₂S₃）、辉锑矿（Sb₂S₃）及辉铋矿（Bi₂S₃）等。我国锑的储藏量占世界第一位。

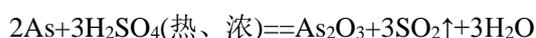
(1)制备:

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。

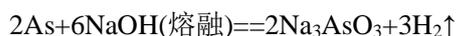


(2)性质:砷和锑各有灰、黄、黑三种同素异形体，而铋没有。在常温下灰砷、灰锑是最稳定的同素异形体。黄砷和黄锑由它的蒸气骤冷而得，不稳定，它与其蒸气的分子式都是 As₄ 或 Sb₄，结构为正四面体结构,与黄磷的结构相似，在室温下就转变为灰色变体。

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

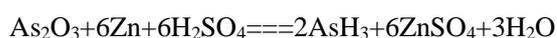


锑和铋不与 NaOH 作用。

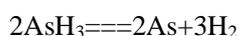
14.4.2 砷、锑、铋的氢化物和卤化物

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。



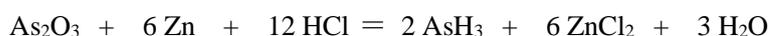
在缺氧条件下，胂受热分解为单质砷。



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。

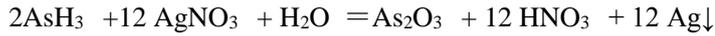
两种鉴定砷的方法

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 As₂O₃ 存在，玻璃管壁生成黑亮的“砷镜”。



古氏(Gutzeit)试砷法：

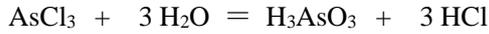
AsH₃ 是很强的还原剂，与 AgNO₃ 反应析出黑色的 Ag



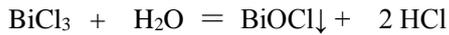
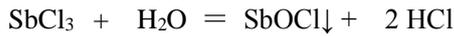
二、卤化物

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。



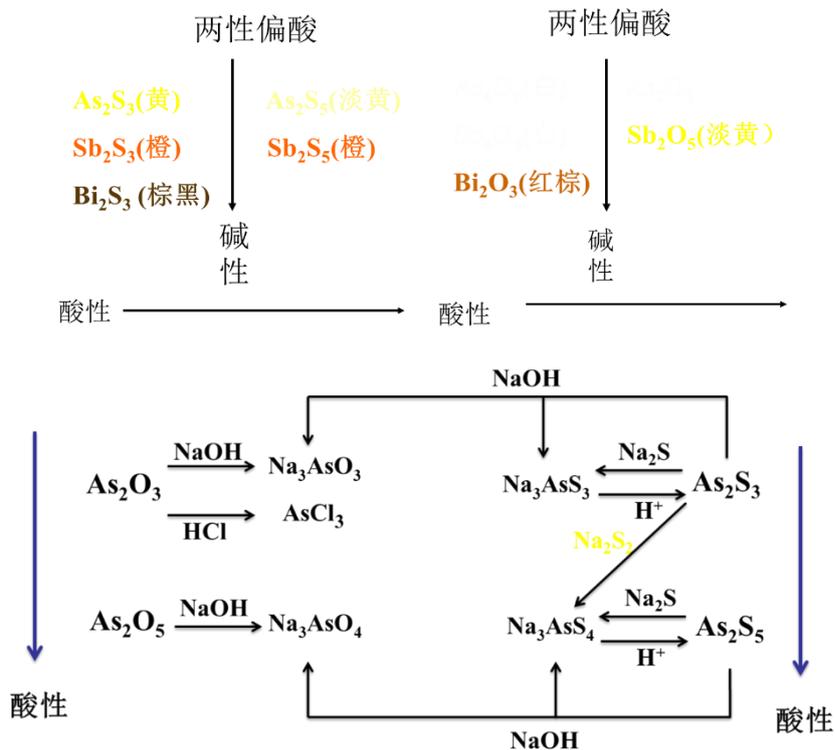
锑、铋的卤化物水解后生成难溶的锑和铋的酰基盐：



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 。



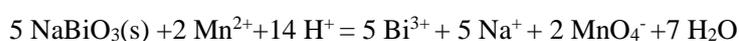
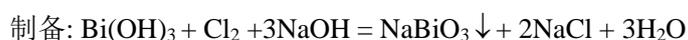
14.4.3 砷、锑、铋的硫化物和硫代酸盐

	As	Sb	Bi
硫化物	As_2S_3 , As_2S_5 (黄)	Sb_2S_3 , Sb_2S_5 (橙)	Bi_2S_3 (黑)
硫代酸盐	Na_3AsS_3 , Na_3AsS_4	Na_3SbS_3 , $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$	

As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_5 为酸性硫化物, Sb_2S_3 为两性硫化物, 溶于碱性硫化物 Na_2S 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液和 NaOH 溶液

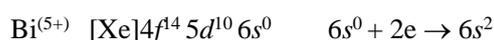
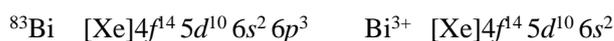


Bi(V)的强氧化性



土黄色 $\text{Bi}^{(\text{V})} 6s^0$ $\text{Bi}^{3+} 6s^2$ 紫红色 用于定性鉴定 Mn^{2+} 。

Bi(V)强氧化性—“ $6s^2$ 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 $Z^* \uparrow \uparrow$;

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

第六周期元素最高价态化合物的氧化能力强。

(五) 教师小结:

1 全面理解磷的含氧酸结构及成键特点, 掌握磷酸盐的性质递变规律;

2 整理总结砷、锑、铋的氧化态递变规律, 为后面章节学习打下基础。

(六) 随堂测试题:

一、选择题:

1. 下列含说法错误的是 ()

A. H_3PO_4 几乎没有氧化性

B. H_3PO_4 受强热时不易脱水

C. H_3PO_4 是三元酸

D. H_3PO_4 是由一个单一的磷氧四面体构成的

2 下列说法不正确的是 ()

A. 磷酸的二氢盐都易溶于水

B. 在 H_3PO_3 分子中有两个 P—H

C. H_3PO_2 分子有一个非羟基氧原子

D. 砷、锑、铋主要以硫化物矿存在。

二、判断题

1. 铋和铊可与 NaOH 作用（错）
2. Bi(V)的强氧化性是由于惰性电子对效应（对）。

第十四次课【课后思学】

课后作业：

P491: :8、9、13 写到作业本上。

课后讨论：写到笔记上，拍照上传讨论区，完成规定任务点：

1. 如何区分正磷酸、焦磷酸和偏磷酸？亚磷酸和次磷酸结构如何？特点是什么？
2. 说明第五主族元素 NCl_3 、 PCl_3 、 SbCl_3 水解有什么不同？

【本章课后思学】

1. 本章学习结束后间隔一周的周末晚上 8 点在超星学习平台学习平台进行本章考试测验。共有 10 道选择题，测试成绩自动计入平时成绩。
2. 督促学生及时完成本章所有任务点学习，其中讨论题开放至本章结束后两周内。
3. 本章学习结束后间隔 3 天左右线下收作业，批改。

本章参考文献：

1. 杜琰. 氮氧化物 NO_x 的催化消除 [J]. 太原理工大学学报, 2003, 34(5):535-538.
2. 王立秋. 类水滑石复合产物催化消除氮氧化物的研究进展[J]. 化工进展, 2003, 22(10):1076-1079.
3. 邹菁. 二维黑磷的制备及电化学传感应用研究进展[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2022, DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2022090003.
4. 刘永平. 从铜阳极泥中浸出铜、砷、碲试验研究 [J]. 湿法冶金, 2021, 40(4):298-301.

本章教学反思

1.教学内容的掌握： 本章氮族元素共 4 次课完成，包括氮的特殊性；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、铋、铊单质及其

化合物的性质递变规律。内容很多，条理性较强，但第十章的学习可以很好的帮助学生进行实践性学习，提高自主学习能力。但在学习中还要进一步引导学生适应线上预习，通过课堂提问、随堂测试、本章考试测试和讨论题解答检查，强化同学们的学习；通过开展小组讨论，使有些同学对知识点掌握片面、零碎，讨论问题浮在表面，缺乏有效的深入思考，语言组织和逻辑表达能力差的问题得到逐步改进，训练好同学们的自学能力和系统性综合性地进行章节总结的能力。

2.课程思政：通过项目式学习氮氧化物的消除培养学生学以致用能力，通过学习科学前沿内容，培养学生的科研能力及学科素养，通过了解氮氧化物的污染培养学生的环保意识及绿色化学的理念。

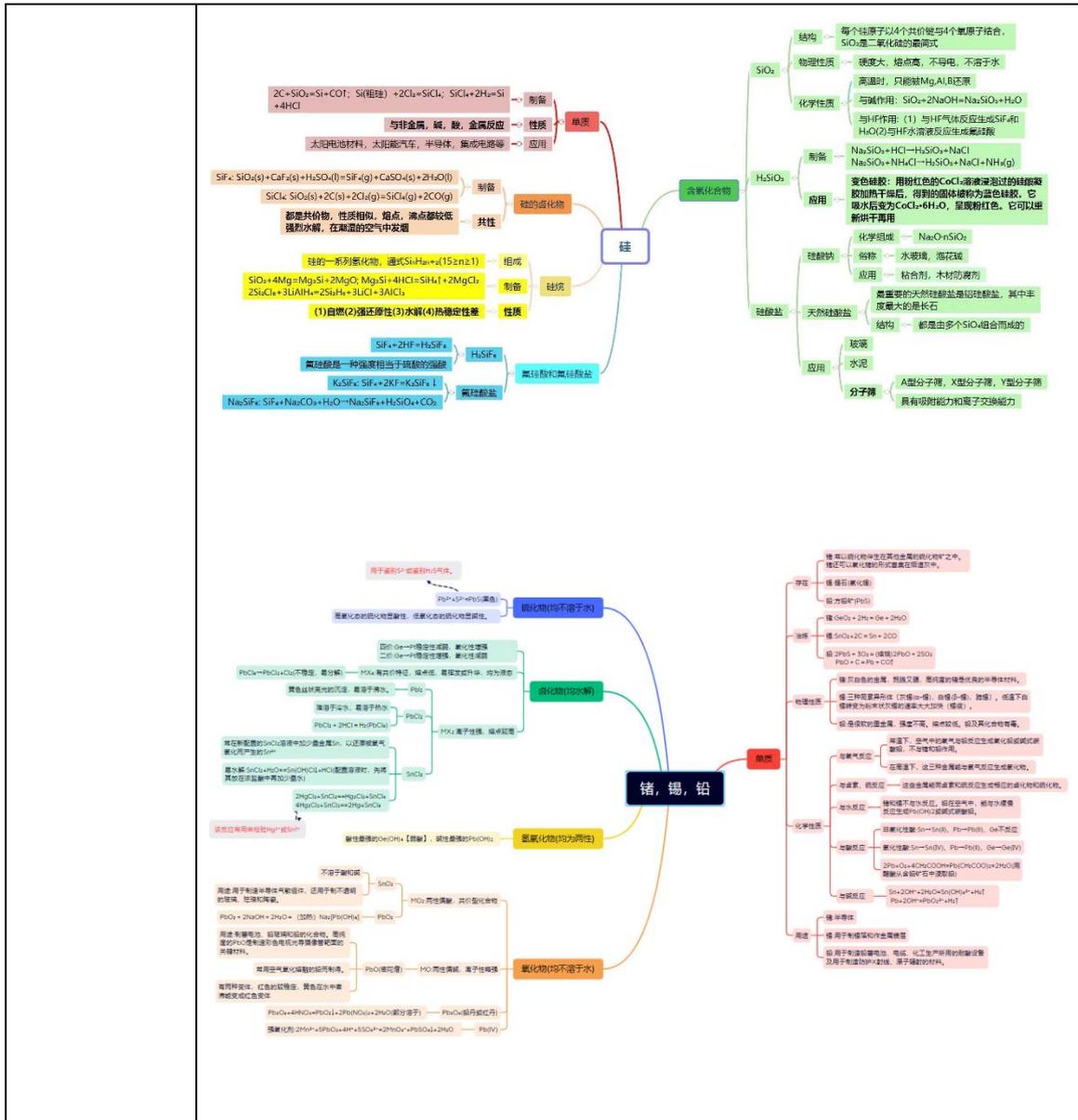
3.改进措施：通过课上及课后学生的反馈，对于本章的学习最大的难点在于氮和磷的化合物的成键形式及结构特点的学习，尤其是对 d-p 反馈 π 键的学习。另外对于 Bi 的强氧化性的理解也是难点，下次要调整课时安排，多投入时间帮助学生理解和消化。

第 15 章 碳族元素

十五至十七次课

学时分配	6 (线上 1.5, 线下 4.5)	授课序次	29、30、31、32、33、34 节
教学目标	<p>知识目标： 熟悉碳族元素的通性，掌握碳族元素化学性质的递变规律；掌握碳及硅的单质、卤化物和含氧化合物的结构、制备与性质；熟悉锡和铅的单质、氧化物、氢氧化物、卤化物及硫化物的性质；掌握锡(II)的还原性和铅(IV)的氧化性。</p> <p>能力目标： 通过超星学习通国家一流本科课程视频学习，培养自主学习能力；通过讨论题讲解，培养学生分析问题和语言表达能力；通过小组讨论培养小组合作、交流沟通能力；在学习过程中，帮助学生进一步了解运用元素周期律知识学习同主族元素性质及其递变规律的方法，培养学生的归纳思维能力、自学能力。</p> <p>素质目标：</p>		

	<p>通过视频与阅读材料学习，培养学生严谨求实的科学作风、质疑精神和创新意识；通过碳材料、单晶硅、分子筛及相关拓展内容的学习，了解化学、材料学等领域科技前沿，开阔眼界，提升科学素养。</p>
<p>教学重点</p>	<p>碳及硅的单质、氢化物、含氧化合物和卤化物的结构、制备、性质及用途。</p>
<p>教学难点</p>	<p>碳、硅单质及化合物结构与性质关系；锗分族硫化物相关反应。</p>
<p>教学方法与手段</p>	<p>1.采用线上自主学习，课中讲授、课堂讨论、翻转课堂、项目式学习等教学方法。</p> <p>2.使用多媒体教学、超星网络教学平台、手机学习通及课程消息栏、QQ群等信息技术工具；使用随堂测验、小组讨论、线上课程讨论、线上章节考试等手段促进学习。</p>
<p>知识结构体系</p>	



教学过程及授课内容

第1节 碳族元素通性 (29)

第2节 碳 (30)

第十五次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知, 了解章节任务与要求, 提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务 (自行完成课程的初步学习)

视频 1: 碳族元素的丰度与分布 (4:40)

视频 2: 碳元素的单质 (13:20)

视频 3: 碳的氧化物 (11:39)

视频 4: 碳酸和碳酸盐 (10:57)

线上讨论学习任务 (通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识)

1. 为什么+2 的 Pb 化合物稳定, 而氧化数为+4 的 PbO_2 的稳定性差?
2. 已经学过的 CO 的等电子体都有哪些?
3. 用反极化观点解释 NaHCO_3 比 Na_2CO_3 易分解。解释 PbCO_3 比 Na_2CO_3 易分解?

分组学习任务 (线上布置并提交作品, 线下课堂展示、讨论)

分组任务: 组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1: 学生 1, 概述碳材料, 从比较经典的碳材料中, 例如石墨烯、碳纳米管、足球烯等, 选两种从结构、制备及应用等方面着重介绍。

任务 2: 学生 2, 结合教材 P503 也得描述从离子极化角度, 解释碳酸盐、碳酸氢盐和碳酸的热稳定性差异。

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后, 借助线上思考题、讨论题先行自学, 向教师提出不易理解的问题, 教师做出提示性解答, 也了解了学生自学时出现的难点, 线下授课时更有针对性, 在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第十五次课【课堂教学】

线上学习已经完成了碳族元素通性的学习。在金刚石、石墨及其他碳材料的结构、性质和用途, 以及 CO 和 CO_2 的结构、制备和性质方面课上提问相关知识点和讨论题, 了解学生学习出现的问题, 以随堂测验检验学生线上学习效果 (前测) 和混合式 (后测) 学习效果, 以串讲和精讲方式提升课堂教学效率, 使学生获得课堂教学满足感。

(一) 课程导入:

【问题 1】

金刚石和石墨是两种碳的同素异形体, 为什么二者物理性质差别极大?

【问题 2】

CO 和 CO_2 作为两种常见的碳的氧化物, 化学性质上有什么差异?

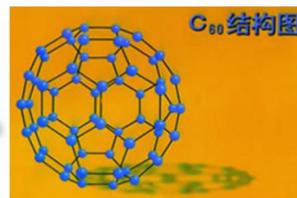
(二) 线上分组学习任务的课堂实施:

上述分组任务共用一个讲稿 (PPT) (上传), 课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解, 要求 8 分钟以内, 合理选择略讲与精讲内容, 突出重点, 接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度, 体现出教学活动以学生为中心的理念。

(三) 教师精讲: 碳单质、碳的化合物

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

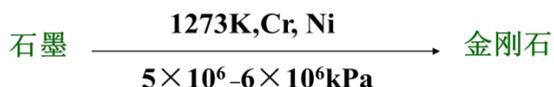
性质	金刚石	石墨	C ₆₀
C原子构型	四面体	三角形平面	近似球面
C-C-C键角/°	109.5	120	116(平均)
杂化轨道形式	Sp ³	Sp ²	Sp ^{2.28}
密度/g·cm ⁻³	3.514	2.266	1.678
C-C键长/pm	154.4	141.8	139.1(6/6); 145.5(6/5)

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 C_{60} 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

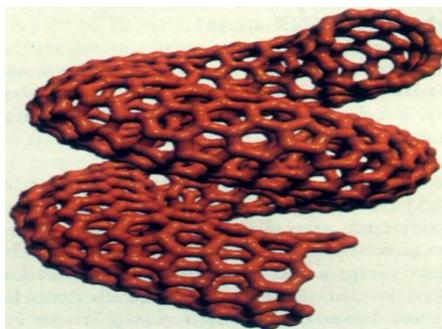
$C_{60}C_{70}\dots\dots C_{140}$ ，分子式 C_n n 一般小于 200)

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):

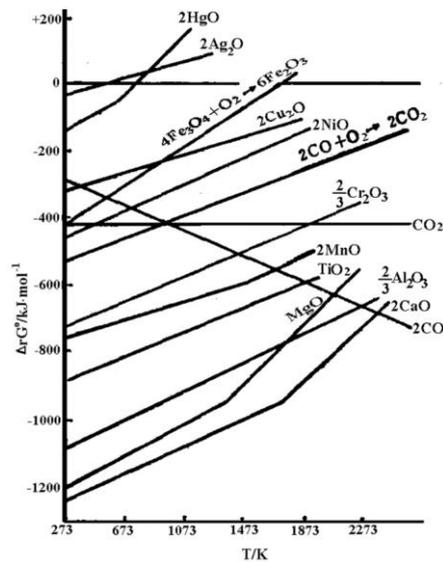
1991 年日本 Sumio Iijima 用电弧放电法制备 C_{60} 得到的碳炆中发现管状的碳管碳的壁为类石墨二维结构，基本上由六元并环构成，按管壁上的碳碳键与管轴的几何关系可分为“扶手椅管”、“锯齿状管”和“螺管”三大类，按管口是否封闭可分为“封口管”和“开口管”，按管壁层数可分为单层管 (SWNT) 和多层管 (MWNT)。管碳的长度通常只达到纳米级 (1nm=10⁻⁹m)。



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 $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ $\Delta_r S^\ominus \approx 0$,

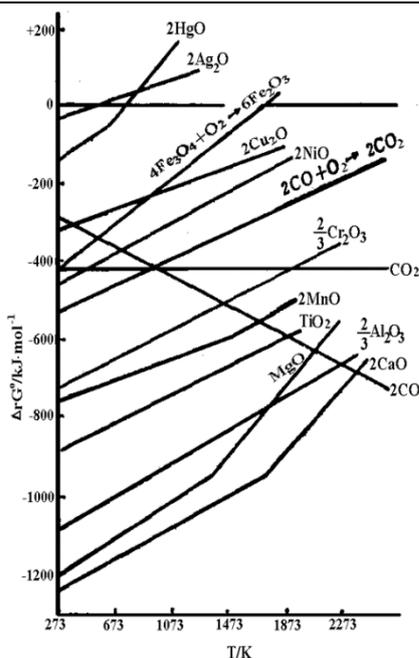
反应 $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ $\Delta_r S^\ominus > 0$,

反应 $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ $\Delta_r S^\ominus < 0$ 。

三条直线交于 983K。

高于此温度， $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ 的反应倾向大，
 低于此温度， $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ 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）



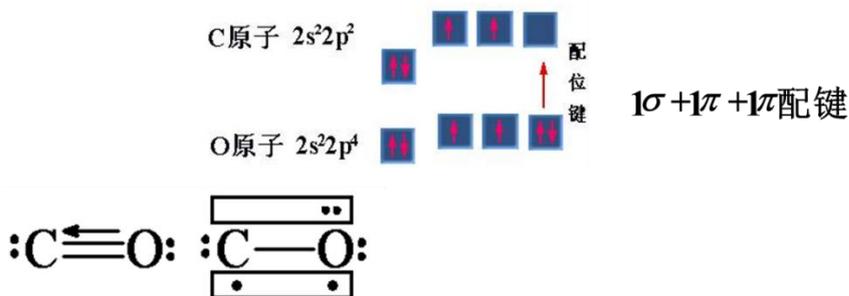
15.2.3 碳的氧化物、含氧酸及其盐

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

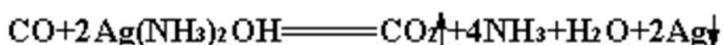
因此 CO 分子中的 C 原子较容易向其他有空轨道的原子提供电子对，以此形式作为配体形成配合物，或导致重键的断裂发生化学反应。

从键能比较 $E_{\text{C}=\text{O}}=1071\text{KJ/mol} > E_{\text{N}=\text{N}}=946\text{KJ/mol}$ ，似乎 CO 反应惰性应较 N₂ 更大，但因上述结构原因，CO 表现出相当大的化学活泼性。

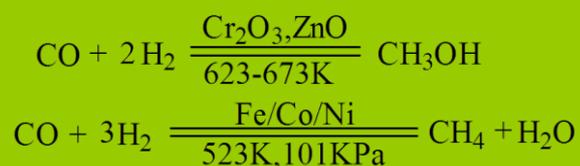
2. 化学性质

(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

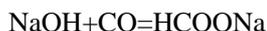
• CO 的配合性:

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	$\text{M}_{(s)} + x\text{CO}_{(g)} = \text{M}(\text{CO})_x$		
M	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:



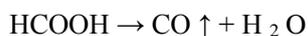
因此也可以把 CO 看作是甲酸 HCOOH 的酸酐。甲酸在浓硫酸作用下脱水可以得到 CO。

3、CO 的制备

(1) 实验室制法:

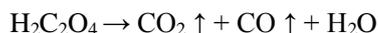
① 甲酸滴加到热的浓硫酸中脱水。

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

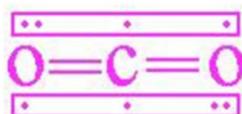
CO_2 是无色、无臭的气体，在大气中约占 0.03% ，海洋中约占 0.014% ，它还存在于火山喷射气和某些泉水中。地面上的 CO_2 气主要来自煤、石油、天然气及其它含碳化合物的燃烧，碳酸钙矿石的分解，动物的呼吸以及发酵过程。

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

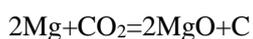
在 CO_2 分子中，碳原子与氧原子生成四个键，两个 σ 和两个大 π 键(即离域 π_3^4 键)。 CO_2 为直线型分子。碳原子上两个未杂化成键的 p 轨道分别与氧的 p 轨道发生重叠,习惯上仍用 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 表示。

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。

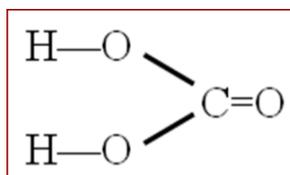
(三) 碳酸及其盐

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:

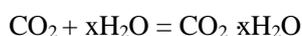
C: sp^2 杂化



■ 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:

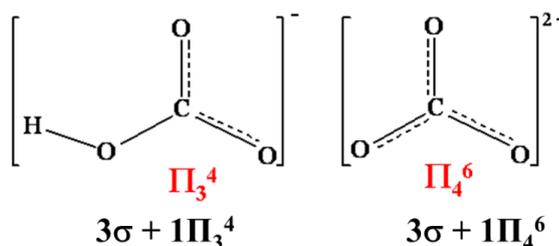


$\therefore \text{H}_2\text{CO}_3$ 应列为中强酸 ($K > K_a(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$)

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



Na_2CO_3 正盐

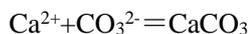
NaHCO_3 酸式盐

Na_2CO_3 水溶液 pH 计算方法同 Na_3PO_4

NaHCO_3 水溶液 pH 计算方法同 NaH_2PO_4

(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：



Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} ，阴离子电荷高、r 小，晶格能较大，阴阳离子 r 相差小。



Ca^{2+} 与 HCO_3^- ，阴离子电荷低、r 大，晶格能较小，阴阳离子 r 相差大。

CO_3^{2-} 水合能大于 HCO_3^- ，向 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液(澄清的石灰水溶液)通入 CO_2 ，先析出沉淀，继续通 CO_2 则沉淀有溶解。

(2) 水解性

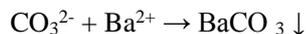
碱金属和铵的碳酸盐和碳酸氢盐在水溶液中均因水解而分别显强碱性和弱碱性。



一般来说，在金属盐类(碱金属和铵盐除外)溶液中加入 CO_3^{2-} 离子时：

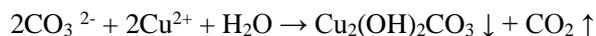
①氢氧化物碱性较强的离子，即不水解的金属离子，可沉淀为碳酸盐。

例如：



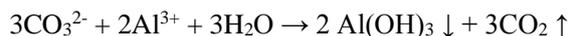
②氢氧化物碱性较弱的离子，如 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mg^{2+} 等，其氢氧化物和碳酸盐的溶解度相差不多，则可沉淀为碱式碳酸盐。

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

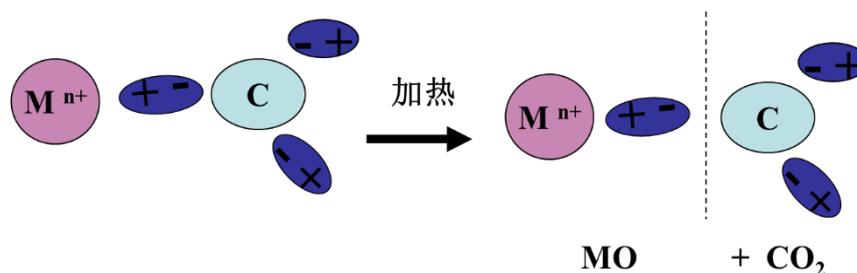
表 3 某些碳酸盐的分解温度

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 ⁺ K ⁺	很高	Mg ²⁺	813	Ag ⁺	491
Rb ⁺	很高	Ca ²⁺	1170	Tl ⁺	573
Cs ⁺	很高	Sr ²⁺	1462	Pb ²⁺	588
		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

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

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

(四) 教师串讲：碳族元素通性

§ 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[] 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
	∴ C-C 链长,		Si-Si 链短 (≤15个Si)
	烷种类多;		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-pπ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；CO₂。

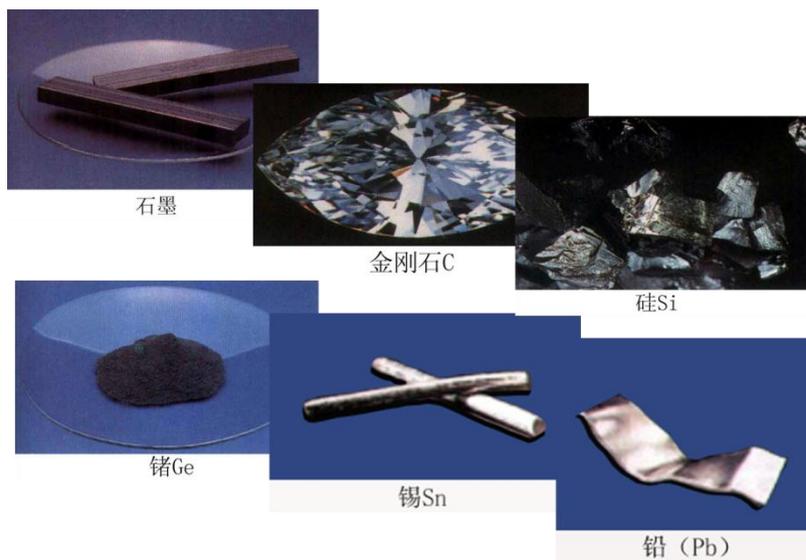
硅：SiO₂和各种硅酸盐。

锗：硫银锗矿 4Ag₂S·GeS₂，
硫铅锗矿 2PbS·GeS₂。

锡：锡石 SnO₂。

铅：方铅矿 PbS，白铅矿 PbCO₃。

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。

(五) 教师小结:

1、在碳族元素中, 碳的原子半径最小, 电负性最大, 电离能也最高, 价电子层没有可用于成键的 d 轨道, 所以性质与同族其他元素有较大差异;

2、CO 分子中主要是碳原子体现配位性, 主要是由于 CO 分子中的配位键的电子对是氧原子单方面供给的, 使得氧原子带正电荷, 另外两个键的电子云偏向氧原子, 两种因素相互抵消, 致使碳原子略带负电荷, 因此碳原子具有强的给电子对的能力。

3、所有碳酸氢盐都溶于水。碳酸正盐中只有铵盐和碱金属的盐溶于水; 绝大部分钠盐、钾盐和铵盐及其酸式盐都易溶于水。

4、金属离子 (碱金属、铵根除外) 与碳酸根作用的产物可能是氢氧化物、碱式碳酸盐、碳酸盐沉淀。

碳酸盐: Ag^+ 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 等 (金属离子不水解, 沉淀为碳酸盐)

氢氧化物: Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等 (金属离子水解性强, 其氢氧化物的溶度积又小)

碱式碳酸盐: Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mg^{2+} 等 (金属离子的氢氧化物和碳酸盐的溶解度近似)

5、碳酸盐的热稳定性与正离子的极化作用有关。正离子对 CO_3^{2-} 产生反极化作用, 使 CO_3^{2-} 不稳定以至于分解。极化作用: $H^+ > M^+$, 热稳定性: $M_2CO_3 > MHCO_3 > H_2CO_3$ (M 表示一价金属)

(六) 随堂测试题:

一、单选题

1、下列说法正确的是 (C)

A、碳只有正氧化态

B、碳主要以单键形式成键

C、自然界中碳的无机物多是碳酸盐的形式

D、碳的第一电子亲和能在碳族中最高

2、能与碳酸钠溶液作用，生成沉淀，而此沉淀又能溶于氢氧化钠溶液的是 (C)

A、 AgNO_3

B、 FeCl_2

C、 AlCl_3

D、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

二、判断题

1、CO 中碳原子有很强的配位能力。(对)

2、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 结构中都存在 II_4^6 离域 π 键。(错)

第十五次课【课后思学】

课后作业：

P519 页 2、4、8 写到作业本上。

课后讨论：写到笔记上，拍照上传讨论区，完成规定任务点；

1、石墨烯是一种新型的碳材料，1 毫米石墨由 300 万层石墨烯构成。由于石墨层间范德华力较大，层间距较小，故高效的剥离有一定的难度。直接通过石墨的剥离得到石墨烯是一种简单高效的方法；化学法经过氧化石墨烯还原也可以得到石墨烯。阅读附件 1，了解曹原（1996 出生）解决了困扰世界物理学家 107 年的难题，取得了石墨烯超导领域的重大突破。成名后，心系母校中国科技大学，报效祖国。从曹原身上你感悟到了什么？

2、用反极化观点解释 NaHCO_3 比 Na_2CO_3 易分解。解释 PbCO_3 比 Na_2CO_3 易分解。

第 3 节 硅 (31, 32)

第十六次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知，了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务（自行完成课程的初步学习）

视频 5 硅单质（6:06）

视频 6 硅的氧化物（8:54）

视频 7 硅的含氧酸及其盐（6:27）

视频 8 硅的氢化物（6:00）

视频 9 硅的卤化物（8:51）

线上讨论学习任务（通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识）

1. 为什么 Si 不溶于浓硝酸，但溶于浓硝酸和 HF 的混合酸？
2. 解释 CCl_4 不水解，而 SiF_4 水解。

分组学习任务（线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论）

分组任务：组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

【任务资料】硅是地壳中赋存最高的固态元素，含量为地壳的四分之一。硅在常温下化学性质稳定，不溶于单一的强酸，易溶于碱。硅的用途十分广泛，硅芯片（硅纯度要求 99.9999999% 以上）的使用减小了电子产品的体积和质量。2019 年 9 月，华为发布了全球首款旗舰 5G 芯片麒麟 990，面积仅有指甲盖大小的芯片里藏着一百亿根晶体管。

本教材 505 页提供了二氧化硅制粗硅到制备高纯硅的基本思路。粗硅中主要含有 Si、焦炭、 SiO_2 （还有 SiC）。按照改良西门子法：实际在 3000°C 用 HCl 把粗硅从固体体系脱离出来 $\text{Si}+3\text{HCl}(\text{g})=\text{SiHCl}_3(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})$ $\Delta_r H^\ominus=-225\text{ kJ mol}^{-1}$ （产物还有 SiCl_4 、 SiH_2Cl_2 、 SiH_3Cl 等，通过控温、精馏分离出 SiHCl_3 ）。 SiHCl_3 在 1000°C 再次和还原剂 H_2 发生反应 $\text{SiHCl}_3(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})=\text{Si}+3\text{HCl}(\text{g})$ 制备出纯硅（含微量硼或磷杂质）。

根据能带理论，硼或磷杂质导电能力强于硅，无法调控。将高纯硅熔融拉成单晶后还需要经过区域熔炼提纯为超纯硅（99.999999999%）。这时再掺杂硼或磷得到 P 型或 N 型半导体，用于太阳能电池。

结合文献资料和基础知识讨论

任务 1: 学生 1, 改良西门子法用到的两个反应温度不同, 方向不同, 实现了从 Si 到 SiHCl_3 再到 Si 的转变, 请用热力学方法进行转换分析; 再思考反应涉及的 HCl 和 H_2 如何利用?

任务 2: 学生 2, 制粗硅还原剂为何选用焦炭? 为什么说 P 型或 N 型半导体导电能力强于硅（本征半导体）。

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第十六次课【课堂教学】

线上学习已经完成了硅的单质、氢化物（硅烷）的学习。在硅的卤化物和氟硅酸盐、硅的含氧化合物的结构、性质和用途方面课上提问相关知识点并提供讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，以串讲和精讲方式提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

(一) 课程导入：

【问题 1】

单质硅是重要的半导体材料，工业上制备纯硅的工艺路线是什么？

【问题 2】

硅可以和哪种酸反应？

(二) 线上分组学习任务的课堂实施：

上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

(三) 教师精讲：硅的卤化物和氟硅酸盐、硅的含氧化合物

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 SiF_4 和 SiCl_4 ，它们和碳的卤化物 CF_4 和 CCl_4 相似，都是四面体的非极性分子，共价化合物，熔沸点都较低，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/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	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 SiCl_4 可作烟雾剂。

SiF_4 很容易与 HF 形成 SiF_6^{2-} 配离子：



SiF_4 总的水解反应式为：



CF_4 和 CCl_4 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 sp^3d^2 杂化轨道形成 SiF_6^{2-} 配离子。

➤ 制取

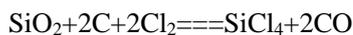
硅的卤化物可以用下列方法制取：

(1) 硅与卤素直接化合

(2) 氧化物与氢卤酸或卤化物作用

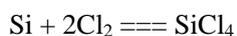


(3) 碳氯法



现在一般用硅或硅铁在加热下与 Cl_2 直接反应：

453-473K

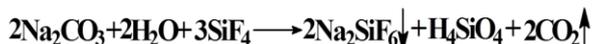


2、氟硅酸及其盐

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



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) SiO₂ 的结构：原子晶体，以 SiO₄ 四面体为结构单元，“无限大分子”。

二氧化硅的最简式为 SiO₂

(2)、性质

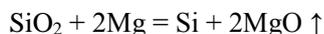
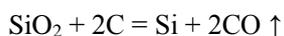
SiO₂ 是无色、硬而脆、难溶的固体，石英、水晶、砂子等的成分主要是 SiO₂，是原子晶体，而且 Si-O 的键能很高，所以石英的硬度大，熔点高。

CO₂ 则为气体，是分子晶体。

因为 C 的原子半径比 Si 的小，在 C=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 Si=O 键不及 C=O 键稳定。

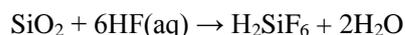
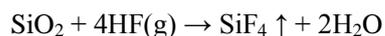
性质	SiO ₂	CO ₂
形态	固态	气态
晶型	原子晶体	分子晶体
键能 (kJ · mol ⁻¹)	Si—O 452	C—O 357.7
	Si=O 640.2	C=O 798.9

② SiO₂ 的化学性质不活泼，在高温下不能被 H₂ 还原，只能被碳、镁或铝还原：

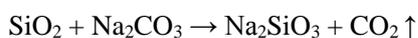
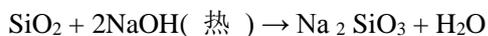


③ 与酸的作用：

除单质氟、氟化氢、氢氟酸外，SiO₂ 不与其它卤素的酸类作用。SiO₂ 遇 HF 气体或溶液，将生成 SiF₄ 或易溶于水的氟硅酸：



④ 与碱的作用：



玻璃的主要成分是 SiO₂，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

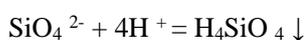
硅酸是二元弱酸, 电离常数为 $K_1=3.0 \times 10^{-10}$ 、 $K_2=2 \times 10^{-12}$, 其组成随形成时的条件而异, 以通式 $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 表示, 现已确知的有正硅酸 $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_4$ ($x=1, y=2$), 偏硅酸 H_2SiO_3 ($x=1, y=1$), 二偏硅酸 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($x=2, y=1$) 和焦硅酸 $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$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

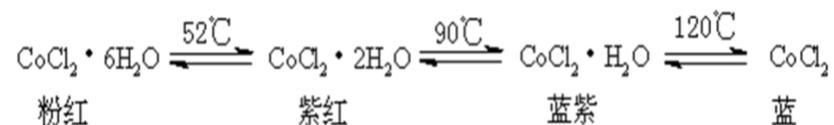
SiO_2 是硅酸的酸酐, 但 SiO_2 不溶于水, 所以硅酸不能用 SiO_2 与水直接作用制得, 只能用可溶性硅酸盐与酸作用生成:



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:



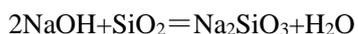
注意: 不能干燥 HF 气体!

3.硅酸盐与分子筛

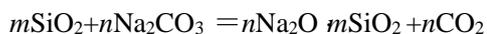
硅酸盐可分为可溶性和不溶性两大类, 天然存在的硅酸盐都是不溶性的, 结构较复杂。只有钠、钾的某些硅酸盐是可溶性的。

(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 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 。

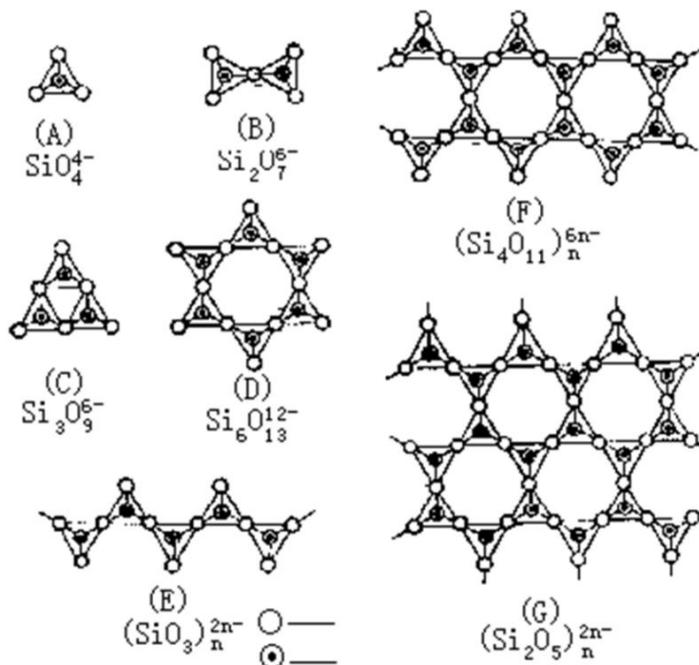
水玻璃的用途很广,如作粘合剂、木材或织物用水玻璃浸泡以后能防腐防火、保存鲜蛋、软水剂、洗涤剂 and 制肥皂的填料。它也是制硅胶和分子筛的原料。和金属盐可以制得水中花园。

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,可以分别和二个硅原子形成共价键,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。

（四）教师串讲：硅的单质、硅烷

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：

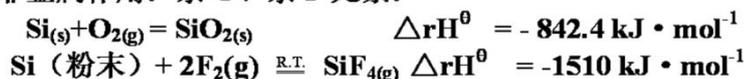
(1)它的最高配位数是 6，常见配位数是 4。

(2)它不能形成 pp-pp 键，无多重键，而倾向于以较多的 s 单键形成聚合体，例如通过 Si—O—Si 链形成形形色色的 SiO₂ 聚合体和硅酸盐。

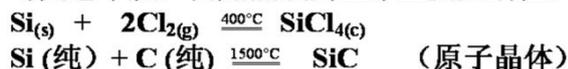
3、化学性质：

R. T. 很稳定，∴表层有致密 SiO₂膜。

1. 与非金属作用：亲 O、亲 F 元素：



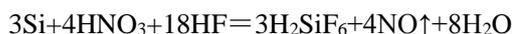
与其它单质，需加热或高温才显反应活性：



与 N₂ 反应得到 Si₃N₄、与碳生成 SiC。这些化合物均有广泛用途，如 Si₃N₄ 陶瓷材料。它耐高温、高强度、耐磨等，可用于发动机等。

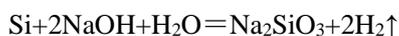
(2)、与酸作用

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。

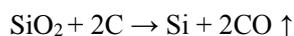


(4)、与金属作用

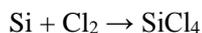
Si 能与还能与钙、镁、铜、铁、铂、铋等化合，生成相应的金属硅化物。如：Mg₂Si。

4、硅的制备

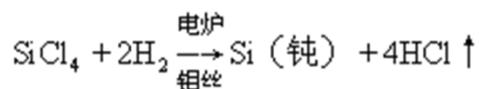
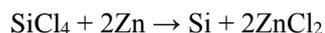
工业上用焦炭在电炉中将石英砂还原，先得到粗 Si:



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。

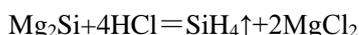
15.3.2 硅烷

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 $p\pi-p\pi$ 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 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ($1 \leq n \leq 15$) 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 H_2 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：



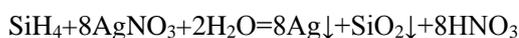
甲硅烷的性质（与 CH_4 比较）

(1)、强还原性

硅烷能与 O_2 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 SiO_2 。如：



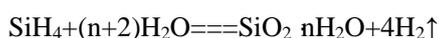
硅烷能与一般氧化剂反应。如：



前一个反应可用于检验硅烷。

(2)、与水作用

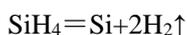
硅烷在纯水中不水解，但当水中有微量碱存在时，水解反应即激烈地进行。



(3)、热稳定性

SiH_4 在温度高于 773K 即分解为单质硅和氢气。 SiH_4 被大量地用于制高纯硅。

$>773\text{K}$



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 CH_4 更强的还原性？

电负性： $\text{H}-2.1$ 、 $\text{C}-2.5$ 、 $\text{Si}-1.8$

电负性： $\text{C} > \text{H} > \text{Si}$ ， SiH_4 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: $\text{Si-Si} < \text{C-C}$

$\text{Si-H} < \text{C-H}$

原子半径: $\text{Si} > \text{C}$

Si: 有空 3d 轨道, 易受其它有孤对电子的原子的进攻。

(五) 教师小结:

1. 硅是亲氧元素, 自然界中没有游离态的硅, 主要以氧化物和硅酸盐的形式存在。硅也是亲氟元素, SiF_4 、 $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ 。

2. 硅的卤化物都是共价物, 性质相似, 熔点、沸点都较低, 比较重要的硅卤化物是氟化硅和氯化硅。

3. SiO_2 是酸性氧化物难溶于水, 可与碱和 HF 作用。

4. 硅酸是二元弱酸, 结构中的 Si 采用 sp^3 杂化轨道与 O 形成 SiO_4 四面体, O 与其他 SiO_4 四面体共用——链状、环状、层状、三维结构复杂的阴离子—阳离子 (H、M 静电力结合)。

(六) 随堂测试题:

一、单选题

1、下列说法错误的是 (B)

- A、硅的最高配位数是 6
- B、硅既能和非氧化性酸又能和碱反应
- C、超纯单晶硅是理想的半导体材料
- D、 SiH_4 具有强还原性和对热不稳定性

2、下列说法错误的是 (C)

- A、 SiCl_4 在潮湿空气中发烟
- B、 SiF_4 水解产生二元强酸 $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$
- C、 Na_2SiF_6 是一种可溶性盐
- D、分子筛具有吸附能力和离子交换能力

二、判断题

1、变色硅胶是由硅酸凝胶浸泡 CoCl_2 溶液后加热干燥制得。(对)

2、 SiO_2 和 CO_2 结构相似, 结构中存在 Si=O 。(错)

第十六次课【课后思学】

课后作业：

P519-520 页 6、11 写到作业本上。

课后讨论：写到笔记上，拍照上传讨论区，完成规定任务点；

- 1、为什么 Si 不溶于浓硝酸，但溶于浓硝酸和 HF 的混合酸？
- 2、解释 CCl_4 不水解，而 SiF_4 水解。

第 4 节 锗分族 (33, 34)

第十七次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知，了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务（自行完成课程的初步学习）

视频 10 锗锡铅的单质

视频 11 锗锡铅的含氧化合物

视频 12 锗锡铅的卤化物与硫化物

线上讨论学习任务（通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识）

- 1、锡的三种同素异形体是什么？相互之间如何转化？
- 2、锗、锡、铅哪种单质能与水反应？
- 3、锗分族元素的卤化物， MX_4 和 MX_2 哪个显共价特性？

分组学习任务（线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论）

分组任务：组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1：学生 1，总结锗分族单质与酸的反应。

任务 2：学生 2，总结本章关于铅及其化合物的反应，并画出物质转化网络图。

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第十七次课【课堂教学】

线上学习已经完成了锗分族元素的存在和冶炼以及单质的性质和用途的学习。对于锗、锡、铅单质与氧气、其他非金属、水、酸和碱反应的相关知识点进行了课上提问，并结合分组学习任务和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，以串讲和精讲方式提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

（一）课程导入：

【问题 1】

锡有几种同素异形体？

【问题 2】

锗锡铅的氧化物（II、IV）的酸碱性有什么变化规律？

【问题 3】

锗分族元素不同氧化态的化合物的稳定性规律什么？

（二）线上分组学习任务的课堂实施：

上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

（三）教师精讲：锗分族的氧化物和氢氧化物、卤化物、硫化物

15.4.2 锗、锡、铅的化合物

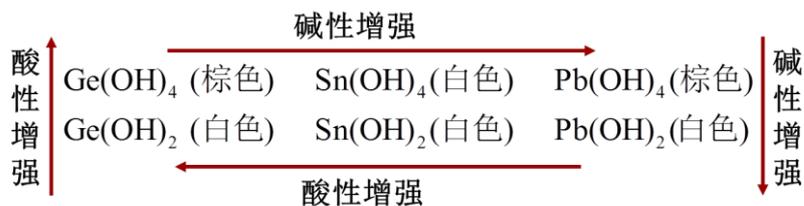
1、氧化物及其水合物的酸碱性

- 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。

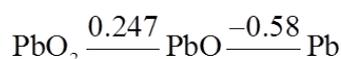
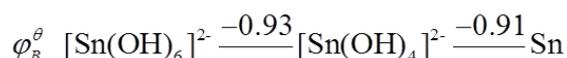
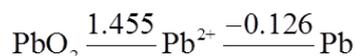
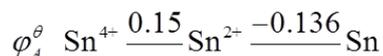
MO_2	颜色与状态	MO	颜色与状态
GeO_2 弱酸性	白色固体	GeO 两性	黑色固体
SnO_2 两性偏酸性	白色固体	SnO 两性略偏碱性	黑色固体
PbO_2 两性略偏酸性	棕黑色固体	PbO 两性偏碱性	黄或黄红色固体

1、氧化物及其水合物的酸碱性

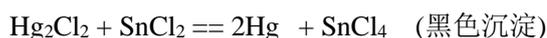
- 锗、锡、铅的氢氧化物是组成不定的氧化物的水合物。它们均为两性化合物。



2、锗、锡、铅化合物的氧化还原性

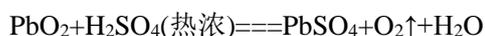
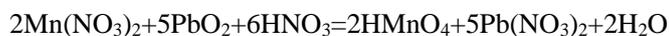
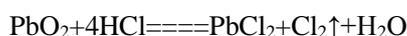


锡（II）的还原性

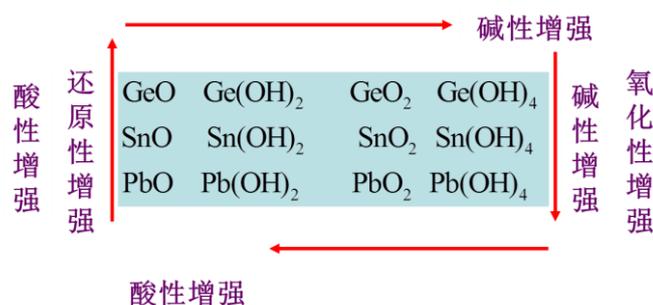


碱性介质中的 $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 可将 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 还原为黑色金属铋:

铅（IV）的强氧化性:



原因: $6s^2$ 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。



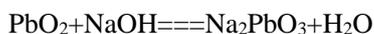
SnO_2 为非整比化合物, 其晶体中锡的比例较大, 从而形成 n 型半导体。

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 $\text{Pb}_2^{\text{II}}[\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4]$



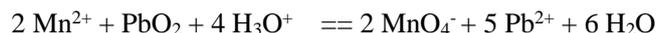
- 氢氧化物: 自学 (比较其与氧化物性质的异同)

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 锗分族元素卤化物性质

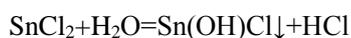
	四卤化物			二卤化物		
	Ge	Sn	Pb	Ge	Sn	Pb
F	无色气体* — 236K升华	白色晶体 — 978K升华	无色晶体	白色晶体 分解>623K 升华	白色晶体 — —	无色晶体 1128K 1563K
Cl	无色液体 223.7K 357K	无色液体 240K 387.3K	黄色油状液体 258K 378K爆炸分解	白色粉末升华 分解为Ge和 GeCl_4	白色固体 519K 925K	白色晶体 774K 1223K
Br	灰白色晶体 299.3K 459.7K	无色晶体 304K 475K	—	无色晶体 395K 分解	淡黄色固体 488.7K 893K	白色晶体 646K 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 SnCl_2 及其盐都是较强的还原剂:

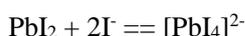
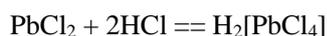
氯化亚锡 SnCl_2 易于水解:



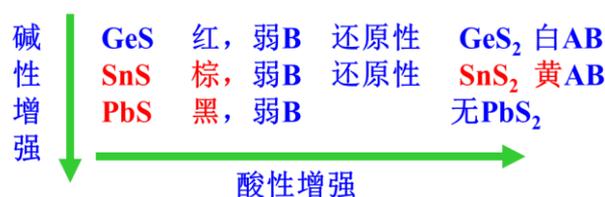
如何配制氯化亚锡 SnCl_2 溶液?

配制 SnCl_2 溶液时,先将 SnCl_2 溶解在少量浓盐酸中,再用水稀释,在溶液中加入少量 Sn 粒。

酸碱介质中的 $\text{Pb}(\text{II})$ 物种都不能用做还原剂。常见的可溶性铅盐有 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$, 绝大多数 $\text{Pb}(\text{II})$ 盐难溶于水。有时是因生成配离子而溶解:

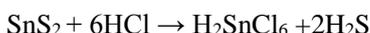
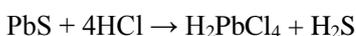
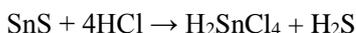


15.4.4 硫化物 (自学)

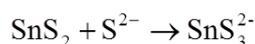


• 均不溶于稀盐酸

• 配位溶解(浓 HCl)

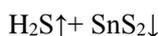
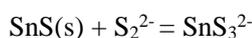


• 碱溶 (SnS , PbS 不溶)

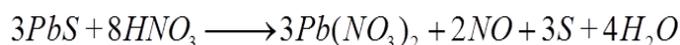


• 氧化碱溶 (SnS_2 , PbS 不溶)

GeS 和 SnS 都具还原性, 可溶于 Na_2S_x



• PbS 与 HNO_3 作用



(四) 教师串讲: 锗、锡、铅的存在、冶炼、性质及用途

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： $\text{Ge} > \text{Sn} > \text{Pb}$

+2 氧化态化合物的稳定性是： $\text{Ge} < \text{Sn} < \text{Pb}$

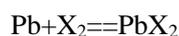
● Ge 和 Sn 的化合物为共价化合物，从 Ge 到 Pb，低价化合物趋于稳定。Pb(II)有离子化合物。

3. 锗、锡、铅的化学性质

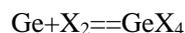
● 它们属于中等活泼的金属，Pb 为亲硫元素。但却表现出一定的化学惰性。

(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 SnX_2)

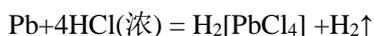
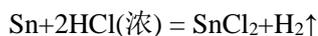


与硫单质 $\text{Sn} + \text{S} == \text{SnS}_2$ (适量 SnS)



(3)与酸的反应 (表 15.7) :

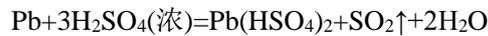
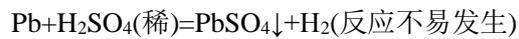
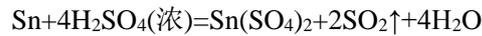
与 HCl 反应



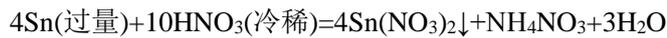
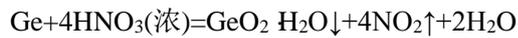
与 H_2SO_4 反应



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



与 HNO_3

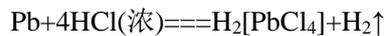
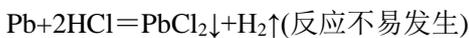
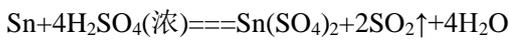
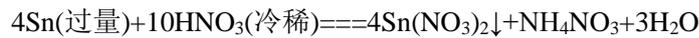
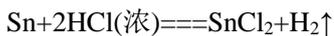
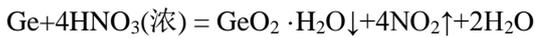


因 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 不溶于浓硝酸,所以 Pb 不与浓硝酸发生反应, 配制时应该用稀硝酸。

与酸反应时的规律:



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



(五) 教师小结:

1. Ge 不与非氧化性酸作用; Sn 与非氧化性酸反应生成 $\text{Sn}(\text{II})$ 化合物; Ge 、 Sn 与氧化性酸反应生成 $\text{Ge}(\text{IV})$ 、 $\text{Sn}(\text{IV})$ 化合物; Pb 与酸反应得 $\text{Pb}(\text{II})$ 化合物;

2. 锗分族元素, 同一价态氢氧化物碱性依锗、锡、铅的顺序增加; 同一元素, IV 价氢氧化物碱性强于 II 价氢氧化物;

3. 锗分族元素, 不同氧化态的化合物的稳定性规律是, 从 Ge 到 Pb 低氧化态趋于稳定;

4. GeS_2 和 SnS_2 等高价硫化物能溶解在碱金属硫化物或强碱的水溶液中。

(六) 随堂测试题:

一、单选题

1、下列说法错误的是 (C)

- A、锡与浓硝酸反应产生不溶于酸碱的 β -锡酸
- B、 SnCl_4 既具有共价特征，不是离子化合物
- C、 SnS_2 既能和 Na_2S 反应也能和 Na_2S_2 反应
- D、 SnCl_2 可以还原 HgCl_2 至黑色的 Hg

2、下列说法错误的是 (D)

- A、铅与稀盐酸、稀硫酸均不能持续反应
- B、 PbS 不能和 Na_2S_2 反应生成 PbS_2
- C、黄色 PbI_2 既能溶于热水也能溶于 KI 溶液
- D、 PbO_2 氧化 Mn^{2+} 至 MnO_4^- 可用盐酸提供酸性介质

二、判断题

- 1、密封罐头上马口铁有一层锡保护膜，防止铁被腐蚀。(对)
- 2、锆分族元素氢氧化物的都是两性偏碱。(错)

第十七次课【课后思学】

课后作业：

P520-458 页 14、16、18、23 写到作业本上。

课后讨论：写到笔记上，拍照上传讨论区，完成规定任务点；

- 1、氯化亚锡有什么特殊鉴定反应，对介质酸碱性有什么要求？
- 2、锆、锡、铅（砷、铋、铊）同族从上到下氧化态稳定性有何递变规律？
- 3、锡、铅、砷、铋、铊低价态硫化物与 Na_2S 或 Na_2S_2 反应有何规律？

【本章课后思学】

- 1. 本章学习结束后间隔一周的周末晚上 8 点在超星学习平台进行本章考试测验。共有 10 道选择题，测试成绩自动计入平时成绩。
- 2. 督促学生及时完成本章所有任务点学习，其中讨论题开放至本章结束后两周内。
- 3. 本章学习结束后间隔 3 天左右线下收作业，批改。

本章参考文献:

- [1]胡耀娟,金娟,张卉等.石墨烯的制备、功能化及在化学中的应用[J].物理化学学报,2010,26(08):2073-2086.
- [2]蒲生森,冯继仁.碳酸盐热稳定性的定量研究[J].西北师范大学学报(自然科学版),1992(04):77-79.
- [3]贾艳萍,马姣,张兰河等.多孔二氧化硅材料的应用进展[J].硅酸盐通报,2014,33(12):3206-3212.
- [4]周公度.沸石分子筛的结构[J].化学通报,1974(04):49-62.
- [5]朱妙琴,王祖浩.“惰性电子对效应”及其应用[J].化学教育,1996(09):38-40.

本章教学反思

1.教学内容的掌握:本章碳族元素共2次课完成,在系统性地学完卤素、氧族和氮族基础上,进一步领会和掌握p区元素同族递变规律的共性和特殊性。碳族和氮族类似,同族从上到下由非金属变为了p区金属,差异较大。碳元素是构成有机界的核心元素碳的同素异形体石墨、金刚石和C₆₀、石墨烯都有很实际的广泛应用;硅元素是构成无机矿物界的主要元素,单晶硅更是半导体芯片的重量级元素。项目化学习了解掌握由二氧化硅制粗硅到制备高纯硅的基本思路(西门子法),进一步加深理论学习和工业生产生活实际应用的联系。上一章惰性电子对效应在本族铅元素再一次体现,同族从上到下低价态稳定高价态不稳定的规律可以强化同学们按元素化学引论思路概括更普遍的规律。18+2e电子构型的强极化变形效应(PbS)、利用极化理论分析不同极化力金属离子(含氢离子)碳酸盐热分解规律并进行解释是本章重点内容。

2.课程思政:本章从曹原(1996出生)解决了困扰世界物理学家107年的难题,取得了石墨烯超导领域的重大突破。成名后,心系母校中国科技大学,报效祖国作为思考题谈及自身感悟,对铅元素污染问题、对CO₂温室效应及我国碳达峰、碳中和政策制定与解读,培养同学们关心国家大事、保护环境的理念与行为准则。

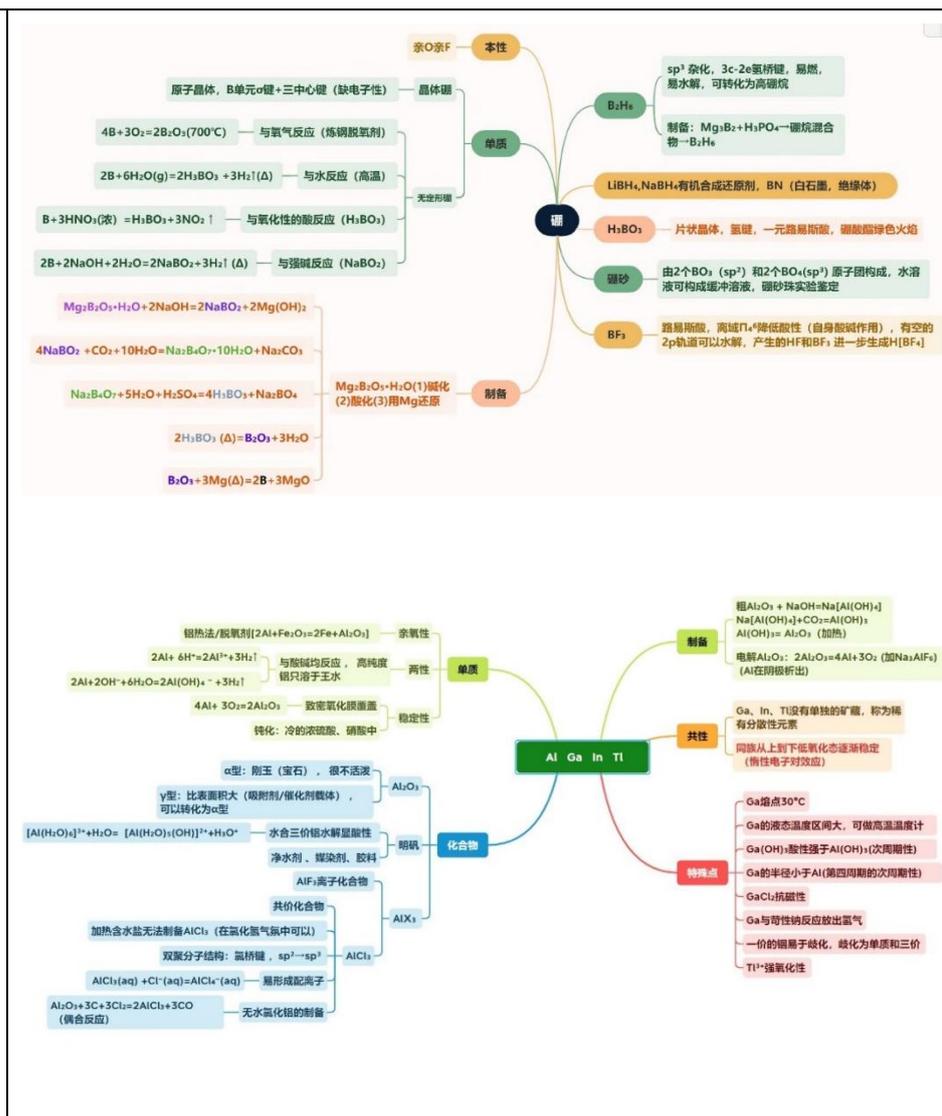
3.改进措施:本章涉及原子晶体、混合晶体、分子结构、极化理论及惰性电子对效应等知识,相应小组讨论学习任务及项目化学习有些需要结合热力学知识综合理解考虑,训练学生查阅相关资料能力;还需把脉学生对上学期理论知识在元素化学具体问题上理解掌握

程度，有效调整线上线下课程具体要求，精准调整讲课侧重点，做到以学生为中心，更好满足“两性一度”要求。

第 16 章 硼族元素 十八至十九次课

学时分配	4（线上 1，线下 3）	授课序次	35、36、37、38 节
教学目标	<p>知识目标： 掌握硼、铝元素的单质、氢化物、卤化物和含氧化合物的性质，了解其制备方法及用途；掌握硼、铝及其化合物的结构和性质，了解其缺电子性；了解硼族元素性质的变化规律。</p> <p>能力目标： 通过超星学习通国家一流本科课程视频学习，培养自主学习能力；通过讨论题讲解，培养学生分析问题和语言表达能力；通过小组讨论培养小组合作、交流沟通能力；通过物质结构知识、硼族元素同族性质递变规律知识加深对本章呈现的通性和特殊性知识的理解和掌握。</p> <p>素质目标： 通过视频与阅读材料学习，培养学生严谨求实的科学作风、质疑精神和创新意识；通过硼砂及铝离子对人体危害等实际案例学以致用，提升化学素养。</p>		
教学重点	硼缺电子特性及成键特征，重要化合物的结构和性质。		
教学难点	硼族的缺电子特性和结构、性质的关系。		
教学方法与手段	<p>1.采用线上自主学习，课中讲授、课堂讨论、翻转课堂等教学方法。</p> <p>2.使用多媒体教学、超星网络教学平台、手机学习通及课程消息栏、QQ 群等信息技术工具；使用随堂测验、小组讨论、线上课程讨论、线上章节考试等手段促进学习。</p>		

知识结构体系



教学过程及授课内容

第1节 硼族元素的通性 (35) 第2节 硼单质及其化合物 (35、36)

第十八次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知, 了解章节任务与要求, 提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习。

视频学习任务 (自行完成课程的初步学习)

视频1: 硼族元素的丰度与分布 (2分20秒) 武汉大学蔡莘

视频2: 硼单质的晶体结构 (3分11秒)

视频3: 硼单质的化学性质 (1分28秒)

视频4: 硼单质的提取 (1分20秒)

视频5: 乙硼烷的制备与性质 (3分04秒)

视频 6: 乙硼烷的结构 (5 分 49 秒)

视频 7: 硼的含氧化合物 (6 分 57 秒)

视频 8: 硼的卤化物 (4 分 22 秒)

线上讨论学习任务 (通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识)

1. 怎样理解硼铝的缺电子性和亲氧性?
2. 为什么 H_3BO_3 是一元路易斯酸?
3. 为什么说硼砂溶液是缓冲溶液?

分组学习任务 (线上布置并提交作品, 线下课堂展示、讨论)

分组任务: 组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1: 学生 1, 结合参考文献 2, 分别按 Al_2Cl_6 和 C_2H_6 两种思路画出 B_2H_6 结构式, 指出问题并画出正确结构式, 指出成键类型, B 的杂化类型。

任务 2: 学生 2, 参考视频 8: 硼的卤化物, 指出 BF_3 离域 π 键类型, 说明 BF_3 为何不形成双聚体? 如何判别 BX_3 路易斯酸性大小 (习题 16-8)?

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后, 借助线上思考题、讨论题先行自学, 向教师提出不易理解的问题, 教师做出提示性解答, 也了解了学生自学时出现的难点, 线下授课时更有针对性, 在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第十八次课【课堂教学】

线上学习已经完成了硼族元素通性的学习。以缺电子性为抓手, 在硼单质、乙硼烷、硼酸、硼砂和三氯化硼的结构, 性质和用途方面课上提问相关知识点和讨论题, 了解学生学习出现的问题, 以随堂测验检验学生线上学习效果 (前测) 和混合式 (后测) 学习效果, 以串讲和精讲方式提升课堂教学效率, 使学生获得课堂教学满足感。

(一) 课程导入:

【问题 1】

次周期性在铝与镓共价半径和氢氧化物酸碱性上如何体现?

【问题 2】

α 一菱形晶体硼以 B_{12} 二十面体为基本单元, 同层 6 个顶点 B 原子与同一平面 6 个 B_{12} 单元用什么键连接? 其余上下各 3 个 B 原子与上下两层 6 个邻近 B_{12} 单元用什么键连接?

【问题 3】

分解硼镁矿可以酸解或碱解，为何一般情况下都用碱溶液分解？

(二) 线上分组学习任务的课堂实施：

上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求8分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

(三) 教师精讲：（硼族元素的含氧化合物、卤化物）

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 O₂ 反应或 H₃BO₃ 加热脱水得到。加热脱水红热时得玻璃态 B₂O₃，减压历时二周加热到 670 K 得晶体状 B₂O₃。1273 K 以上得蒸气。



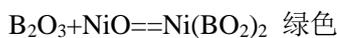
B₂O_{3(s)} 白色固体，有晶体和玻璃态。

(2) 三氧化二硼的化学性质：

①、硼酸酐



②、硼珠试验

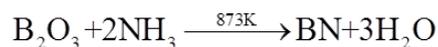


Fe₂O₃ 的硼珠 黄色

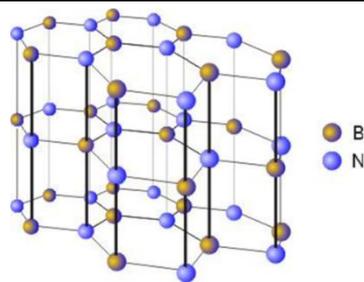
Cr₂O₃ 的硼珠 绿色

MnO 的硼珠 紫色

氮化硼



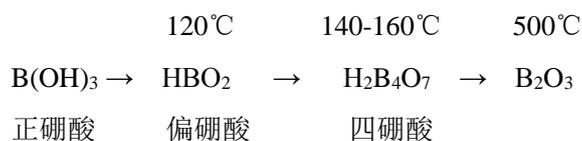
BN 具有石墨型晶体结构-----白石墨



- $(\text{BN})_x$ 为绝缘体，而石墨为导体
- $m.p. \approx 3000^\circ\text{C}$ (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

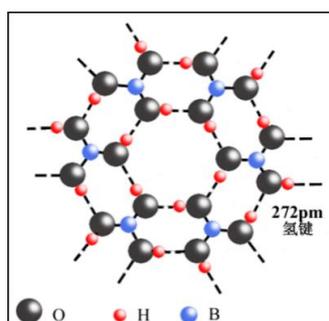
层间：范德华力

\therefore 似石墨，滑腻，有解理性。

(2) B(OH)_3 物性

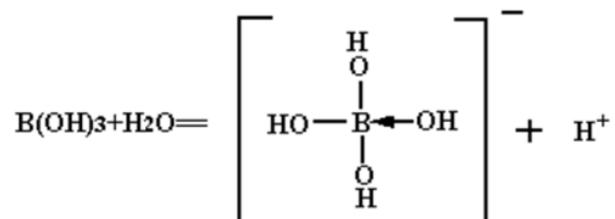
R.T. 微溶于水， $T \uparrow$ ，溶解度 \uparrow ，

\therefore 可用“重结晶”方法提纯。



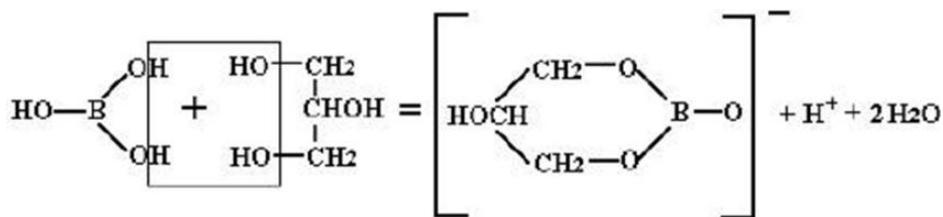
(3) B(OH)_3 化性

① 一元 Lewis 弱酸：不是三元质子酸！

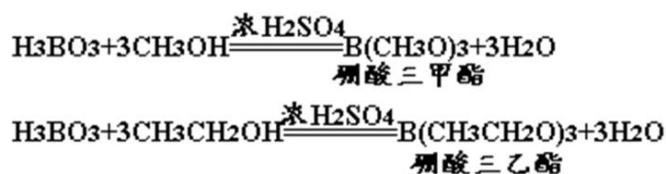


显示 B(OH)_3 的缺电子性。 $K_a = 5.8 \times 10^{-10}$ ，很弱。

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

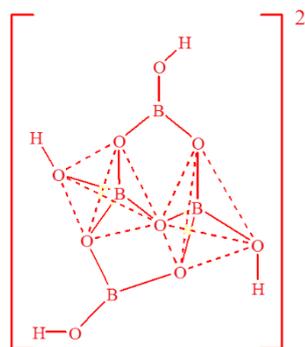
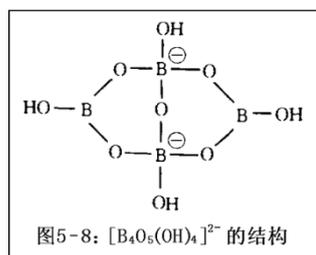
各种硼酸盐基本结构单元 $\left\{ \begin{array}{l} \text{BO}_3^{3-} \text{ 平面三角形} \\ \text{BO}_4^{5-} \text{ 四面体} \end{array} \right.$

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



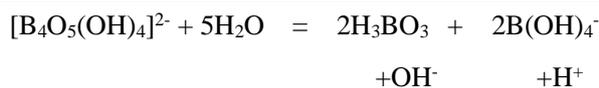
(2) $T \nearrow$, 硼砂水溶度 \nearrow

$T/^\circ\text{C}$	10	50	100
$S/\text{g}/100\text{g } H_2O$	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”:

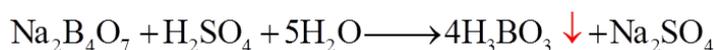


1:1 摩尔比

∴外加少量 H^+ 或 OH^- ，本身 pH 变化小。构成缓冲溶液

20°C，pH=9.24

- 与酸反应制 H_3BO_3



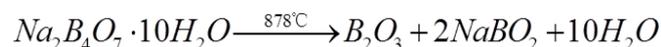
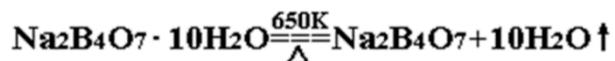
② 硼砂珠试验 硼砂与 B_2O_3 、 $\text{B}(\text{OH})_3$ 一样，与一些金属氧化物共熔→带特征颜色的偏硼酸盐。



$\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$	蓝
CuBO_2	红
$\text{Fe}(\text{BO}_2)_2$	绿
$\text{Fe}(\text{BO}_2)_3$	棕
$\text{Ni}(\text{BO}_2)_2$	黄棕
$\text{MnO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	紫色

——鉴定金属离子、焊接金属时除锈、瓷釉

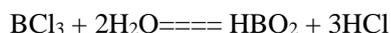
③ 硼砂风化（逐步脱水）：



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；

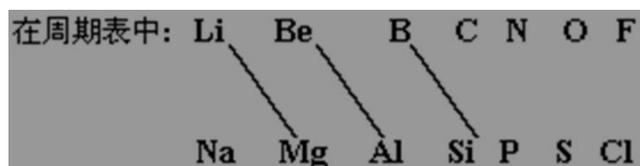


⑥都生成多酸和多酸盐，有类似结构；

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。



(四) 教师串讲：(硼族元素通性、硼族元素的单质、硼的氢化物(硼烷)和硼氢配合物)

§ 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

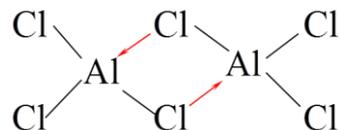
硼族元素基本性质

- ◆ 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：

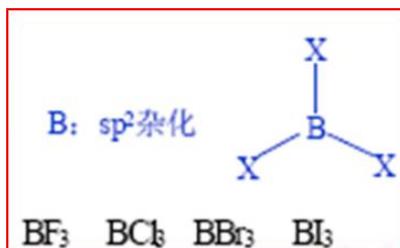
∵ B (88pm) 原子半径小, I_1 、 I_2 、 I_3 大, 电负性大 (2.04), 缺电子。

∴ 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 、 $B(OH)_3$ 、

sp^3 杂化: BF_4^- 、 BH_4^- 、 $B(OH)_4^-$



(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)

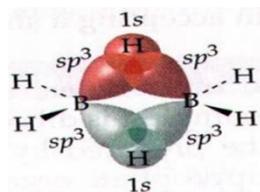
缺电子化合物, Lewis 酸:

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

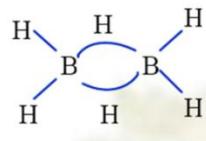
例 BX_3 , $B(OH)_3$ B: sp^2 杂化轨道

$BF_3 + F^- = BF_4^-$ 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.

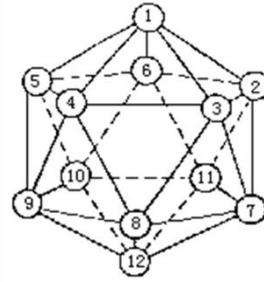


3c - 2e键
记作:



(3) 多面体习性:

晶态硼和许多硼的化合物为多面体或多面体的碎片而成笼状或巢状等结构。



硼等20面体结构单元

(4)B 是亲 F、亲 O 元素:

键能/ kJ mol^{-1}

B-O: 561~690; Si-O: 452;

B-F: 613;

Si-F: 565

主要氧化态

B, Al, Ga: +3

In: +1, +3

Tl: +1

← 惰性电子对效应

最大配位数

B: 4 HBF_4

其它: 6 Na_3AlF_6

← 半径小, 无d轨道

晶体类型

B: 原子晶体

其它: 金属晶体

§16.2 单质和化合物

16.2.1 硼族元素的单质



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

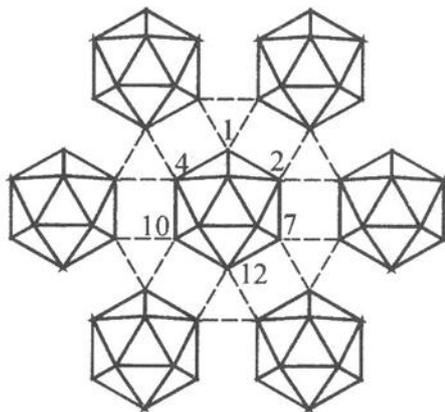
熔点，沸点都很高

- 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

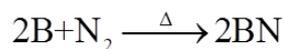
晶体硼惰性, 无定形硼稍活泼, 高温下显还原性

- ① 易在氧气中燃烧

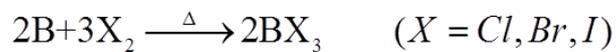


B 亲 O, B 在炼钢中作脱氧剂

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



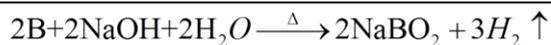
- ③ 无定形 B 在赤热下同水蒸汽作用



- ④ 无定形 B 被热的浓 H_2SO_4 或浓 HNO_3 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。

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

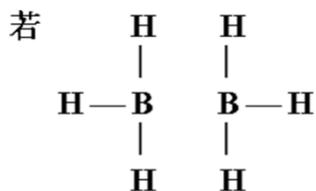
HCN 氰化氢 10

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

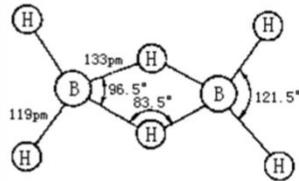
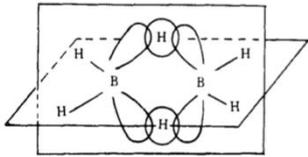
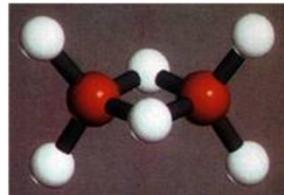


图16-4 B_2H_6 分子的结构



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 相连的原子的对称性	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)。

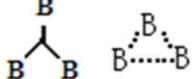
BX_3

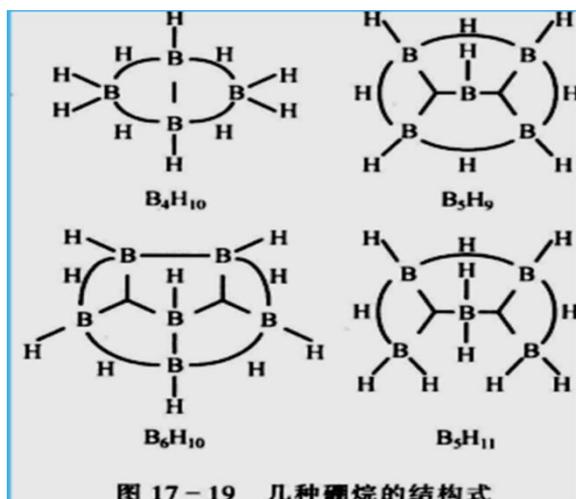
BX_3 中 B 以 sp^2 杂化, 每个杂化轨道与 X 形成 σ 键后, 垂直于分子平面 B 有一个空的 p 轨道, 3 个 F 原子各有一个充满电子的 p 轨道, 它们互相平行, 形成了 Π_4^6 大 Π 键, 使 BX_3 获得额外的稳定性。但 BH_3 中 H 原子没有像 F 原子那样的 p 轨道, 故不能生成大 Π 键。

6、硼烷的成键特征

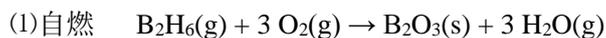
- 60 年代初, 美国科学家利普斯科姆 (Lipscomb W. N., 1919 ~) 提出多中心键的理论. 荣获了 1976 年的诺贝尔化学奖。

B 原子在各种硼烷中表现出的五种成键要素：

1. 末端 B-H: 正常 σ 键 2c-2e bond;
2. 正常 B-B σ 键 2c-2e bond;
3. 氢桥键  3c-2e bond;
4. 桥式 (开放式)  3c-2e bond;
5. 封闭式  3c-2e bond.

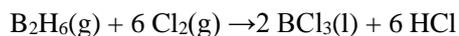


7、性质



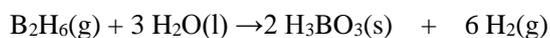
高能燃料，因剧毒而限制。

(2) 被氯化(强还原性)



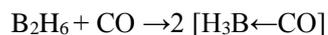
$$D_r H_m = -1376 \text{ kJ mol}^{-1}$$

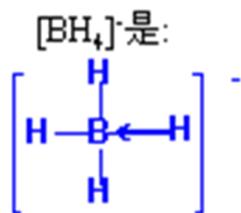
(3) 水解:



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。

(五) 教师小结:

1. 硼族缺电子性及乙硼烷三中心两电子键是本族元素与其它族最明显的区别;
2. 硼酸是一种典型的路易斯酸, 故为一元酸; 三氯化铝作为路易斯酸在有机反应中具有很强的催化作用;
3. 氮化硼具有石墨型晶体结构, 俗称白石墨, 但具有绝缘性质;
4. 硼砂是搪瓷玻璃工业的重要原料, 利用硼砂珠实验可以鉴定某些金属离子, 硼砂也可以用作防腐剂, 但硼砂毒性较高, 世界各国多禁用为食品添加剂。人体若摄入过多的硼, 会引发多脏器的蓄积性中毒(不易排出体外)。

(六) 随堂测试题:

一、选择题:

1. 下列说法错误的是 ()
 - A. 镓铟铊为分散性元素, 没有单独的矿藏,
 - B. 硼族从上到下高氧化态稳定性增强,
 - C. 硼铝属于亲氧元素,
 - D. 无定形硼与氧化性酸或浓强碱均可发生反应。

- 2 下列说法错误的是 ()
 - A. 乙硼烷中的硼是 sp^3 杂化,
 - B. 硼酸在冷水中溶解度较小是因为通过氢键连成层状结构,
 - C 硼砂溶液具有缓冲溶液的性质,
 - D. BF_3 水解的最终产物为硼酸和氟化氢。

二、判断题

1. BF_3 含有一个 $\text{p}\pi\text{-d}\pi$ 离域 π 键, 减弱了其路易斯酸性 (对)
2. 硼氢负离子具有很强的还原性, 广泛用于有机合成中 (对)。

第十八次课【课后思学】

课后作业:

P542 页 1、2、3、6、7、11 写到作业本上。

课后讨论: 写到笔记上, 拍照上传讨论区, 完成规定任务点;

1. 晶体硼属于原子晶体, 成键有什么特殊性?
2. 如何由硼镁矿制备单质硼? 高纯度硼如何制备?
3. 画出 B_2H_6 结构式, 指出成键类型, B 的杂化类型。
4. 为什么 H_3BO_3 是一元路易斯酸?
5. BF_3 为何易水解? BF_3 为何不形成双聚体?
6. 画出 $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ 结构式, 指出 B 原子杂化情况。为什么说硼砂溶液是缓冲溶液?

第 3 节 铝单质及其化合物 (37、38)

第 4 节 镓、铟、铊 (38)

第十九次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知, 了解章节任务与要求, 提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务 (自行完成课程的初步学习)

视频 9: 铝单质 (3 分 04 秒)

视频 10: 铝的化合物 (4 分 31 秒)

视频 11: 铝和铍相似性 (2 分 27 秒)

视频 12: 镓、铟、铊 (5 分 37 秒)

线上讨论学习任务 (通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识)

1. 怎样理解明矾的净水作用和印染工业媒染剂作用?
2. 为什么 $AlCl_3$ 易形成双聚体? 画出图示, 指出成键和杂化情况?
3. 铊的惰性电子对效应如何体现?

分组学习任务 (线上布置并提交作品, 线下课堂展示、讨论)

分组任务: 组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1: 学生 1, 铝的氧化物有三种变体, 各有什么用途?

任务 2: 学生 2, 为什么 $Ga(OH)_3$ 比 $Al(OH)_3$ 酸性要强一些?

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后, 借助线上思考题、讨论题先行自学, 向教师提出不易理解的问题, 教师做出提示性解答, 也了解了学生自学时出现的难点, 线下授课时更有针对性, 在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第十九次课【课堂教学】

线上学习已经完成了铝单质的性质与制备；在铝的氧化物、三氯化铝的结构、性质和用途方面、铊的惰性电子对效应课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，以串讲和精讲方式提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

（一）课程导入：

【问题 1】

铝热法在冶金学上有何应用？

【问题 2】

电解铝时为何加入冰晶石？

【问题 3】

为什么 GaCl_2 是反磁性物质？

（二）线上分组学习任务的课堂实施：

上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

（三）教师精讲：（铝的氧化物、铝的卤化物、惰性电子对效应）

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



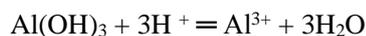
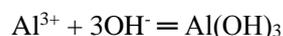
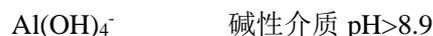
红宝石(Cr^{3+}) 蓝宝石($\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$) 黄玉/黄晶(Fe^{3+}) 绿宝石(Cu^{2+})

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。

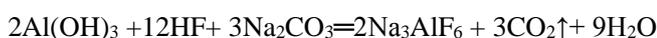


存在形式： Al^{3+} 酸性介质 $\text{pH} < 4.7$



➤ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 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 ：

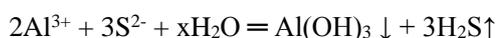
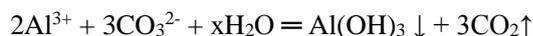


3、铝盐

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。



a) $[\text{Al}_2(\text{OH})_n(\text{Cl})_{6-n}]_m$ 具有吸附作用，絮凝剂；

b) 不能湿法制 Al_2S_3 ， $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ；

c) 湿法只能制 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ；

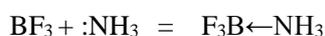
d) 灭火器原理。

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

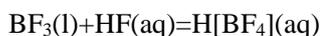
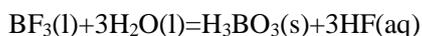
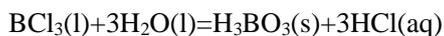
① Lewis 酸性： BX_3 是缺电子化合物，与 Lewis 碱加合。

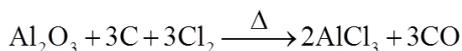
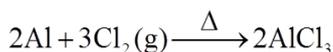


强路易斯酸，可接受 HF , NH_3 , 醚，醇等

中的电子对，有机合成中常用催化剂

② 潮湿空气中水解发烟





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
- GaCl₂ InCl₂ 中不存在单电子----反磁性

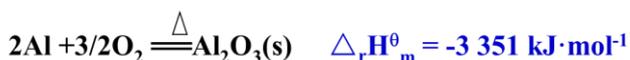


(四) 教师串讲：（铝单质、镓铟铊单质）

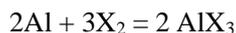
2、铝单质

- 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

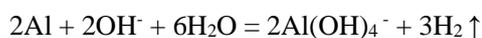
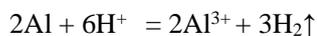


可从金属氧化物夺取氧（冶金还原剂）



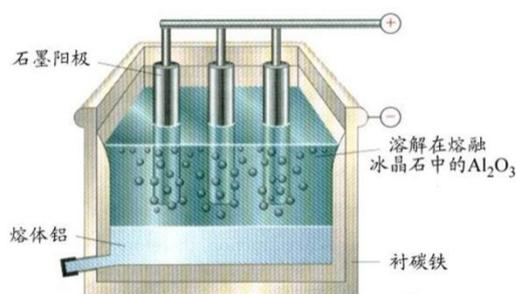
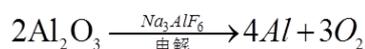
② 与酸或碱均反应

∴ Al 是“两性元素” (Zn 也是)



Al 在冷浓 H_2SO_4 、浓 HNO_3 中“钝化”

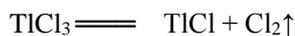
③ 铝的冶炼



3、镓 铟 铊

均为银白色，质软，轻而有延展性的金属，有毒

$\text{Tl}^{(III)}$ 的强氧化性？



室温 TlBr_3 分解；无 $\text{Tl}^{(III)}\text{I}_3$ ，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

(五) 教师小结：

1. 铝是亲氧元素，又是两性金属，铝的氧化物有三种变体，各有不同用处； AlCl_3 由于缺电子性是路易斯酸做有机反应催化剂，也易形成双聚体；

2. 由于三价铝极化力较大， AlCl_3 是共价化合物，铝盐容易水解，不能用 AlCl_3 水合物加热制备无水盐；

3. 镓、铟、铊低价态越来越稳定，铊的惰性电子对效应表明 Tl^{3+} 氧化性， Tl^+ 更稳定；

(六) 随堂测试题：

一、选择题：

1. 下列说法错误的是 ()

- A. 铝热法表明铝是亲氧元素,
- B. 电解铝时从阴极获得液态铝,
- C. 三氯化铝属于离子化合物 ,
- D. 水合三氯化铝加热可制备无水三氯化铝。

2 下列说法错误的是 ()

- A. 三氯化铝是一种很强的路易斯酸,
- B. 离子型晶体 GaCl_2 中由于金属离子有单电子呈现顺磁性,
- C. 水溶液中一价 In 离子会歧化为 In 和三价 In 离子
- D. 三硫化二铋是一种不稳定的化合物。

二、判断题

- 1. 三氯化铝形成聚体时, 铝的杂化轨道类型不变 (错)
- 2. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 俗称刚玉, 可以用做耐火材料 (对)。

第十九次课【课后思学】

课后作业:

P542 页硼族: 12、15、16 写到作业本上。

课后讨论: 写到笔记上, 拍照上传讨论区, 完成规定任务点;

- 1. 为什么 AlCl_3 易形成双聚体? 画出图示, 指出成键和杂化情况?
- 2. GaCl_2 为何是反磁性物质?

【本章课后思学】

- 1. 本章学习结束后间隔一周的周末晚上 8 点在超星学习平台进行本章考试测验。共有 10 道选择题, 测试成绩自动计入平时成绩。
- 2. 督促学生及时完成本章所有任务点学习, 其中讨论题开放至本章结束后两周内。
- 3. 本章学习结束后间隔 3 天左右线下收作业, 批改。

本章参考文献:

- 1. 郭晓强, 硼化学研究大师—利普斯科姆[J], 科学, 2012, 64(1):46-48。

2. 杨季冬, 吴冰寒等, 高中生证据推理特点研究—基于学生对乙硼烷结构推理的归纳分析[J], 化学教学, 2019(10): 19-23。
3. 袁康宁等, AlCl_3 促进的有机化学反应[J], 有机化学, 2020:40, 2607-2625。
4. 段维霞等, 铊对生态环境和人体健康危害的研究进展[J], 环境与职业医学, 2019, 36(9): 884-890。

本章教学反思

1.教学内容的掌握: 本章硼族元素共 2 次课完成, 在系统性地学完卤素、氧族、氮族和碳族基础上, 本章为在学习金属元素前的最后一章, 进一步领会和掌握 p 区元素同族递变规律的共性和特殊性, 尤其是本族元素的缺电子性、本族掺杂性 P 型半导体特性和进一步理解掌握 Tl 的惰性电子对效应, 把本章知识和元素化学引论中的共性知识对照理解, 复习巩固, 温故知新。利用每次课线上学习讨论任务、分组讨论任务和问题导入, 全面覆盖本章核心知识点, 通过课堂提问、随堂测试, 随时掌握学生学习状态, 促进学生把无机化学原理知识和元素化学知识有效融合。通过提供的参考文献, 拓展学生视野, 把化学知识和日常生活能紧密联系起来, 对蓝色红色宝石、媒染剂、明矾净水剂、铝(明矾)禁止在食品中添加及硼砂防腐, 但禁用为食品添加适时讲解, 增加教学趣味性。

2.课程思政: 硼、铝元素都是人体不需要的元素, 铊元素对人体也有很大危害, 既要和学生讲清不法商贩违法添加的道德认知, 也要通过某些人恶意在其他人饮食中故意添加铊盐引起的报复案件, 讲明应如何处理人与人之间关系, 以课堂案例达到立德树人目的。

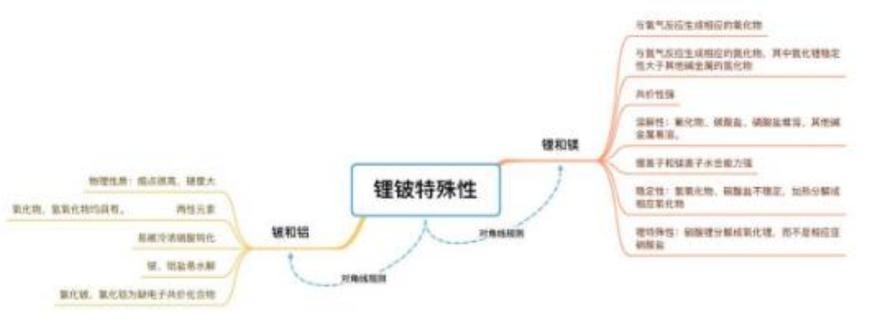
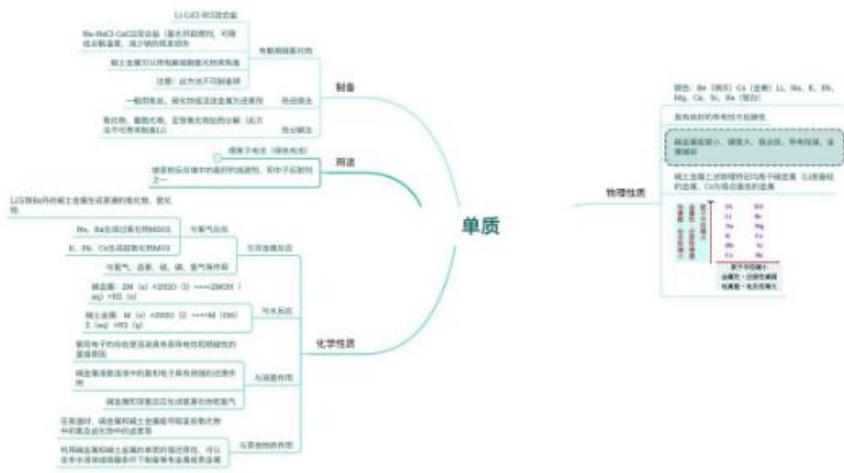
3.改进措施: 本章涉及原子分子结构、极化理论等知识, 对硼铝缺电子性得出的卤化物路易斯酸碱性规律、水解规律和是否形成二聚体及三中心二电子键等规律有一定难度, 需要相应小组讨论学习任务时综合理解, 也需要教师及时点拨难点重点, 把握学生对知识理解掌握, 进一步提升上课质量。

第 17 章 碱金属和碱土金属元素 第二十至二十一 次课

学时分配	4 (线上 1, 线下 3)	授课序次	39、40、41、42 节
------	----------------	------	---------------

<p>教学目标</p>	<p>知识目标：</p> <p>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。</p> <p>能力目标：</p> <p>通过超星学习通国家一流本科课程视频学习，培养自主学习能力；通过讨论题讲解，培养学生分析问题和语言表达能力；通过小组讨论培养小组合作、交流沟通能力；通过物质结构知识、热力学知识和极化理论知识加深对本章呈现的通性和规律性深刻理解和掌握，能够熟练地运用碱金属和碱土金属单质和化合物的性质合变化规律解决实际生产生活问题。</p> <p>素质目标：</p> <p>通过视频与阅读材料学习，培养学生严谨求实的科学作风、爱国精神和创新意识；通过实际案例学以致用，提升化学素养。</p>
<p>教学重点</p>	<p>碱金属和碱土金属单质的结构、性质、制备及其用途</p>
<p>教学难点</p>	<p>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规律</p>
<p>教学方法与手段</p>	<p>1.采用线上自主学习，课中讲授、课堂讨论、翻转课堂等教学方法。</p> <p>2.使用多媒体教学、超星网络教学平台、手机学习通及课程消息栏、QQ群等信息技术工具；使用随堂测验、小组讨论、线上课程讨论、线上章节考试等手段促进学习。</p>

知识结构体系



教学过程及授课内容

第4节 碱金属和碱土金属的通性 (39)

第2节 碱金属和碱土金属的单质 (40)

第二十次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知，了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务（自行完成课程的初步学习）

视频 1：金属单质的存在丰度（3分 02秒）

视频 2：金属单质的性质（5分 43秒）

视频 3：金属单质的制备（4分 11秒）

线上讨论学习任务（通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识）

1、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？

2、金属钠与水、液氨、乙醇的反应有何不同？

分组学习任务（线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论）

分组任务：组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1：学生 1，总结碱金属在空气中燃烧所得的产物有哪些，产物为什么不同？

任务 2：学生 2，铍常表现出不同于同族其它元素的反常性质有哪些？

(六) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第二十次课【课堂教学】

线上学习已经完成了碱金属和碱土金属的通性和单质性质相关内容的学习。课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，以串讲和精讲方式提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

(一) 课程导入：

【问题 1】

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。第一主族和第二主族包括哪些金属？

【问题 2】

第一主族和第二主族金属为什么称为碱金属和碱土金属？

(二) 线上分组学习任务的课堂实施:

上述分组任务共用一个讲稿 (PPT) (上传), 课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解, 要求 8 分钟以内, 合理选择略讲与精讲内容, 突出重点, 接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度, 体现出教学活动以学生为中心的理念。

(三) 教师精讲:

17.1 碱金属和碱土金属的通性

1、碱金属的基本性质

性质	元素	Li	Na	K	Rb	Cs
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/mo 1	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	元素	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	kJ/mo 1	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

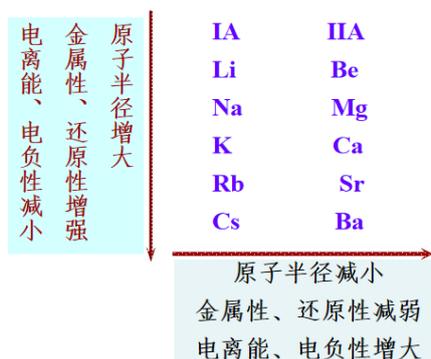
- 碱土金属第一电离势较碱金属大
- 主要氧化态: +2
- 电离势很高, $I_1 + I_2 = 2567 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 无法补偿其水合焓

同族比较

	r	电负性	I_1	I_2		r	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^\ominus 负值最大? Be 的 ϕ^\ominus 负值最小?

S 区金属元素相关电对的标准电极电势 $\phi^\ominus(\text{Ox/Red})$ (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。

$\phi^\ominus(\text{Be}^{2+}/\text{Be})$ 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： $LiAl(SiO_3)_2$ 钠长石： $Na[AlSi_3O_8]$
钾长石： $K[AlSi_3O_8]$ 光卤石： $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 明矾石：
 $K(AlO)_3(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$
绿柱石： $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ 菱镁矿： $MgCO_3$
大理石： $CaCO_3$ 石膏： $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 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。

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：

Li_2O	Na_2O_2	KO_2	RbO_2	CsO_2
BeO	MgO	CaO	SrO	Ba_2O_2

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：

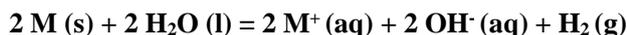
	$\Delta_f G$
Na_2O	-376 kJ mol^{-1}
Na_2O_2	-430 kJ mol^{-1}
NaO_2	$-389.2 \text{ kJ mol}^{-1}$

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。

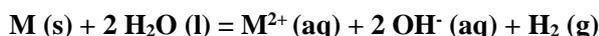
(2) 与水作用

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

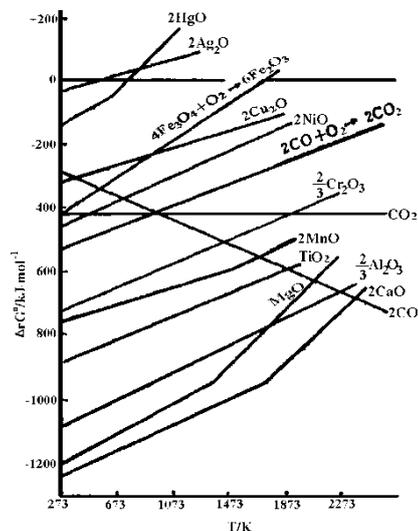
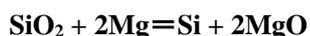
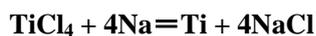
主要原因：

(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

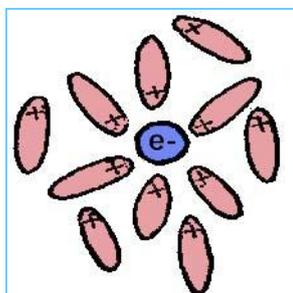


高导电性，顺磁性

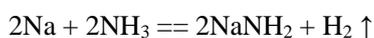
碱金属在液氨中的溶解度 (-35℃)

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：



(四) 教师串讲：单质的性质与制备

铍的反常性质

- ◇ 价电子层结构：2s²
- ◇ 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。

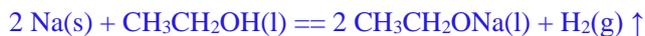
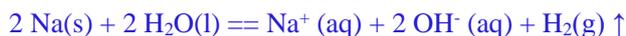
(3) 铍盐强烈地水解生成四面体型的离子 $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ，键很强，这就削弱了 $\text{O}—\text{H}$ 键，因此水合铍离子有失去质子的倾向：



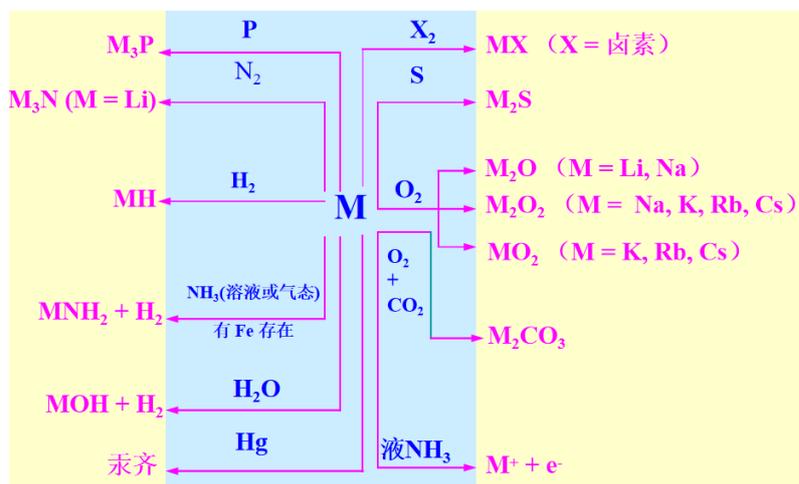
因此铍盐在纯水中是酸性的。而同族其它元素（镁除外）的盐均没有水解作用。

钠的化学性质

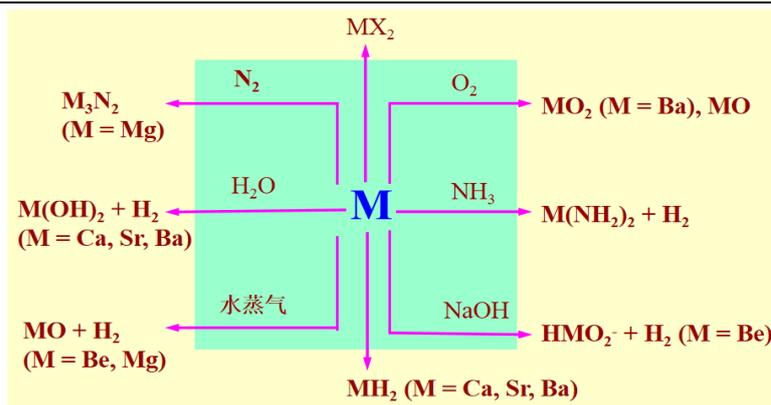
提问：金属钠与水、液氨、乙醇的反应有何不同？



碱金属单质的某些典型反应



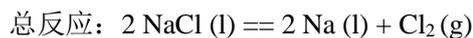
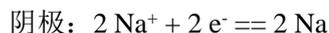
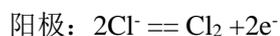
碱土金属单质的某些典型反应



17.2.2 单质的制备

1、熔盐电解法

电解含 58~59% (CaCl₂) 的熔融 NaCl



加 CaCl₂ 的作用 (助熔剂)

- 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

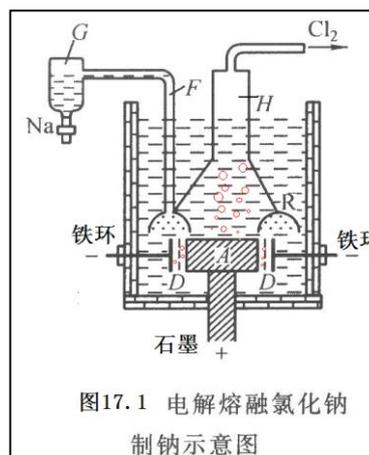


图17.1 电解熔融氯化钠制钠示意图

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。



(五) 教师小结:

- 3、依据第十章金属元素的内容引导学生自主归纳碱金属和碱土金属元素的通性及特性, 培养自主学习能力。
- 4、碱金属和碱土金属元素的单质的结构、性质、制备及用途与非金属元素有较大差别, 学习时注重引导学生分析归纳。

(六) 随堂测试题:

一、选择题:

1. 下列关于碱金属和碱土金属元素通性说法错误的是 ()
 - A. 均易与 H_2 直接化合成 MH 、 MH_2 离子型化合物
 - B. 均易与 H_2O 反应
 - C. 均可与 O_2 形成正常氧化物、过氧化物、超氧化物
 - D. 均可与非金属作用形成相应的化合物。
- 2 下列说法错误的是 ()
 - A. 钙、锶、钡与水的反应远不如相邻碱金属那样剧烈
 - B. 金属钠与水的反应在实验室用于干燥有机溶剂
 - C. 锂与水反应最剧烈
 - D. 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

二、判断题

1. 碱金属具有密度小, 硬度小, 熔、沸点低的特点。 (对)
2. 碱土金属元素的氢氧化物均是中强碱或强碱性的 (错)。

第二十次课【课后思学】

课后作业:

P542 页 3、4、6 写到作业本上。

课后讨论: 写到笔记上, 拍照上传讨论区, 完成规定任务点:

1. 锂的电极电势比钠更负, 为什么与水反应却没有钠活泼?
2. 电解法制备钠时为何加入氯化钙?
3. 电解法为什么不适合制备钾? 高温下 Na 可以把 KCl 中的 K 还原出来的原理是什么?
4. 锂铍有什么特殊性?

第 3 节 碱金属和碱土金属的化合物 (41、42)

第二十一课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知 (与上一次课属于同一章发布), 了解章节任务与要求, 提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务 (自行完成课程的初步学习)

视频 4: 金属氧化物 (9 分 27 秒)

视频 5: 碱金属和碱土金属氢氧化物 (6 分 25 秒)

视频 6: 盐的通性和溶解 (3 分 33 秒)

视频 7: 盐的结晶水合与复盐 (2 分 48 秒)

视频 8: 盐的热稳定性 (2 分 54 秒)

视频 9: 重要的盐类简介 (7 分 59 秒)

视频 10: 锂的特殊性 (4 分 29 秒)

线上讨论学习任务 (通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识)

1. 碱金属碱土金属氢氧化物碱性递变规律?

2. 碱金属碱土金属盐类溶解性递变规律?

分组学习任务 (线上布置并提交作品, 线下课堂展示、讨论)

分组任务: 组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1: 学生 1, 用离子极化理论解释碱金属和碱土金属碳酸盐的稳定性?

任务 2: 学生 2, 举例说明对角线规则。

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后, 借助线上思考题、讨论题先行自学, 向教师提出不易理解的问题, 教师做出提示性解答, 也了解了学生自学时出现的难点, 线下授课时更有针对性, 在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第二十一堂课【课堂教学】

线上学习已经完成了碱金属和碱土金属化合物的性质学习, 但对性质规律的总结和解释有一定难度, 课上提问相关知识点和讨论题, 了解学生学习出现的问题, 以随堂测验检验学生线上学习效果 (前测) 和混合式 (后测) 学习效果, 本次课精讲为主, 串讲为辅, 结合分组学习任务, 突破难点, 提升课堂教学效率, 使学生获得课堂教学满足感。

(一) 课程导入:

【问题 1】

碱金属和碱土金属的化合物有哪些, 性质有什么递变规律?

【问题 2】

在元素周期表中哪些元素符合对角线规则?

(二) 线上分组学习任务的课堂实施:

上述分组任务共用一个讲稿 (PPT) (上传), 课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解, 要求 8 分钟以内, 合理选择略讲与精讲内容, 突出重点, 接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度, 体现出教学活动以学生为中心的理念。

(三) 教师精讲: 碱金属和碱土金属的化合物

17.3.1 氧化物

多样性

正常氧化物(O^{2-})

过氧化物(O₂²⁻) 稳定性: O²⁻ > O₂⁻ > O₂²⁻

超氧化物(O₂⁻)

制备

直接: $2\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$ $\text{K} + \text{O}_2 \rightarrow \text{KO}_2$

间接: $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O}$

$2\text{KNO}_3 + 10\text{K} \rightarrow 6\text{K}_2\text{O} + \text{N}_2$

$\text{MCO}_3 \rightarrow \text{MO} + \text{CO}_2 (\text{g})$

1、普通氧化物

(1) 碱金属氧化物

离子型晶体, Li₂O 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

$\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaOH}$

$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ (除去酒精中水分)

$\text{CaO} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{CaSiO}_3$

$\text{M}_2^{\text{I}}\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{MOH}$ (Li → Cs 剧烈程度↑)

$\text{M}_2^{\text{I}}\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{MOH}$ (BeO 除外)

$3\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (炼钢中除去杂质磷)

$\text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3$

2、过氧化物

(1) 制备

$2\text{Na}_2\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{573\sim 673\text{K}} 2\text{Na}_2\text{O}_2$

$2\text{BaO} + \text{O}_2 \xrightarrow{773\sim 793\text{K}} 2\text{BaO}_2$

(2) 与水或酸作用

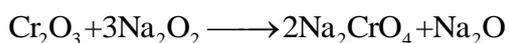
$\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NaOH}$

$\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}_2$

H₂O₂ 的实验室制法

$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$

(3) 强氧化性



不溶于水

可溶于水

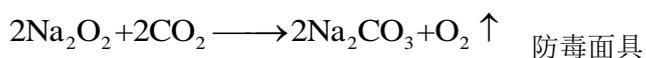


不溶于水

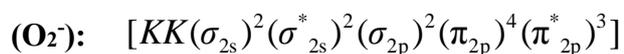
可溶于水

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

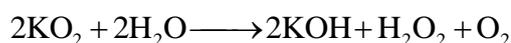


3、超氧化物

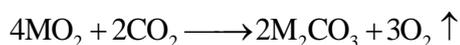


• 顺磁性 强氧化性

• 与水剧烈反应



• 与 CO_2 水反应，放出氧气



KO_2 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 $s(\text{g}/100\text{g 水})$

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

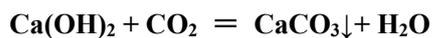
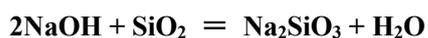
NaOH > Mg(OH)₂

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

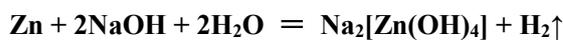
离子势

3、化学性质

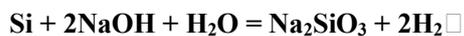
- 与酸性氧化物反应



- 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

	LiH	NaH	KH	RbH	CsH	NaCl
$\Delta_f H_m^\circ (kJ/mol)$	-90.4	-57.3	-57.7	-54.3	-49.3	-441

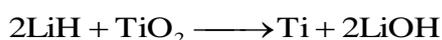
LiH 最稳定

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

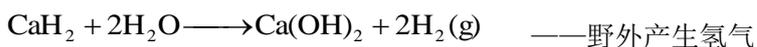
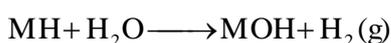
*斜方晶格中有七个短MH键距和2个长MH键距

2、还原性强

$$\phi^{\ominus}(H_2 / H^-) = -2.25V$$



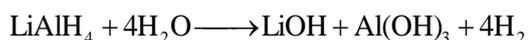
3、剧烈水解



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% $Sr(NO_3)_2$ 45% 炭粉 10% 镁粉 4% 松香 7%

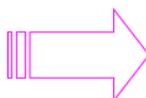
绿色烟火配方(质量分数): $Ba(ClO_3)_2$ 38% $Ba(NO_3)_2$ 40% S 22%

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) $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ (亮黄)

$K[B(C_6H_5)_4]$ (白色) $K_2[PtCl_6]$ (淡黄) $KHC_4H_4O_6$ (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

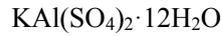
与 NH_3 ，乙醇形成加合物 (×)

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 $MCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ($M^+ = K^+, Rb^+, Cs^+$)

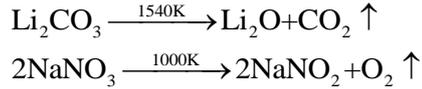
(2) 矾类 $M_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ($M^+ = K^+, Rb^+, Cs^+$)



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。

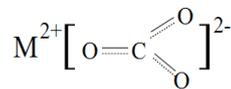
碱土金属碳酸盐的分解温度

性质	阳离子极化力/ $pm^{-1} \cdot 10^{-2}$	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

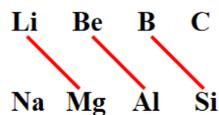
	$BeCO_3$	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
$T_{分}/^{\circ}C$	<100	540	900	1290	1360

碳酸盐热稳定性：碱金属 > 碱土金属 $M_2CO_3 > MCO_3$ 例： $K_2CO_3 > CaCO_3$



(四) 教师串讲：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。

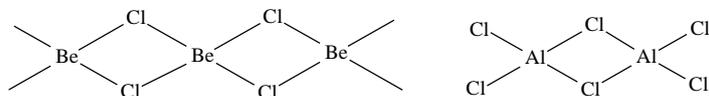
1、Li, Mg 的相似性

- 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。



(五) 教师小结:

1 引导学生分析碱金属和碱土金属氧化物和氢氧化物的碱性递变规律, 运用化学原理内容分析实践的有效内容, 可以培养学生学以致用能力;

2 介绍锂离子电池等科学前沿问题, 拓宽学生的学术视野, 培养学生的科学素养和科研精神。

(六) 随堂测试题:

一、选择题:

1. 对下列化合物中的性质判断错误的是 ()

- A. BeCl_2 已过渡为共价化合物
- B. 溶解度: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{CaCO}_3$
- C. 碱金属水合能力, 从 Li^+ 到 Cs^+ 依次增强
- D. 碱土金属易形成带结晶水的盐, 无水盐易潮解

2 下列各对元素中, 化学性质最相似的是 ()

D. Be 与 Mg

E. Be 与 Al

F. Mg 与 Al

G. Li 与 Be

二、判断题

1. 碱金属盐热稳定性均很高（错）
2. 除 Li 外，碱金属易形成复盐（对）。

第二十一节课【课后思学】

课后作业：

P565: 14、18、19 写到作业本上。

课后讨论：写到笔记上，拍照上传讨论区，完成规定任务点；

1. 纯碱(Na_2CO_3)一直是生产生活离不开的化学物质。在工业制备手段成熟前，人类主要从盐湖和草木灰当中获取纯碱。1862 年，比利时化学家索尔维 (Solvay) 发明了“氨碱法” (索氏制碱法)，从而开启了制碱新时代。法、德、美等国家对外严密封锁技术，中国只能向英国卜内门公司购买“洋”碱。

……………详情见附件

通过侯德榜先生对民族工业的巨大贡献的描述，谈谈你对学习科学技术与报效国家的感想。直接输入文字，几句话观点，不需要长篇大论。

2. 如何配制不含碳酸钠的氢氧化钠溶液？

3. 分析化学上常用标 (基) 准试剂为何是钾盐而不是钠盐？

4. 格氏试剂是一种活泼的有机合成试剂，通常以通式 R-Mg-X 表示。镁原子直接与碳相连形成极性共价键，碳为负电性端，因此格氏试剂是极强的路易斯碱，能从水及其它路易斯酸中夺取质子，为重要的有机合成试剂。

……………详情见附件

……眼前只有一条路就是努力、努力、再努力；发奋、发奋、再发奋。……1901 年格林尼亚发现了格氏试剂。1912 年获得诺贝尔化学奖。

……波多丽女伯爵骂倒了一个纨绔子弟，骂出了一个诺贝尔奖获得者。

格林尼亚从不学无术纨绔子弟转变为勤奋好学、成果累累的道德高尚的学者，给了你人身道路和专业课学习上什么启示？几句话观点，不需要长篇大论。

【本章课后思学】

1. 本章学习结束后间隔一周的周末晚上 8 点在超星学习平台学习平台进行本章考试测验。共有 10 道选择题，测试成绩自动计入平时成绩。
2. 督促学生及时完成本章所有任务点学习，其中讨论题开放至本章结束后两周内。
3. 本章学习结束后间隔 3 天左右线下收作业，批改。

本章参考文献:

1. 孙瑞彬. 碱金属对 Cu-ZSM-5 催化分解 NO 的影响 [J]. 煤炭学报, 2022, 47(9):3493-3503.
2. 曹淑红. 碱金属和碱土金属无机盐在水中溶解性的热力学探讨[J]. 辽宁教育学院学报, 2000, 17(5):32-34.
3. 栗思琪. 碱金属及碱土金属掺杂石墨相-C₃N₄ 光催化材料研究进展[J]. 材料导报(自然科学版), 2020, 34(8):15039-15046.
4. 宋之刚. 浅谈碱金属和碱土金属的特性 [J]. 甘肃教育学院学报, 1985, 2:77-86.

本章教学反思

1.教学内容的掌握: 本章碱金属和碱土金属元素共2次课完成,包括碱金属和碱土金属元素的通性;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。从本章开始,学生进入了金属部分的学习。本章的内容相对不多,但本章学习可以很好的帮助学生进行金属区各族元素的内容进行熟悉,

为后续章节的学习奠定基础。同时学习中还要进一步引导学生适应线上预习，通过课堂提问、随堂测试、本章考试测试和讨论题解答检查，强化同学们的学习；通过开展小组讨论，使有些同学对知识点掌握片面、零碎，讨论问题浮在表面，缺乏有效的深入思考，语言组织和逻辑表达能力差的问题得到逐步改进，训练好同学们的自学能力和系统性综合性地进行章节总结的能力。

2.课程思政：纯碱(Na_2CO_3)一直是生产生活离不开的化学物质。在工业制备手段成熟前，人类主要从盐湖和草木灰当中获取纯碱。1862年，比利时化学家索尔维(Solvay)发明了“氨碱法”(索氏制碱法)，从而开启了制碱新时代。法、德、美等国家对外严密封锁技术，中国只能向英国卜内门公司购买“洋”碱。通过侯德榜先生对民族工业的巨大贡献的描述，培养学生学习科学技术与报效国家的决心。

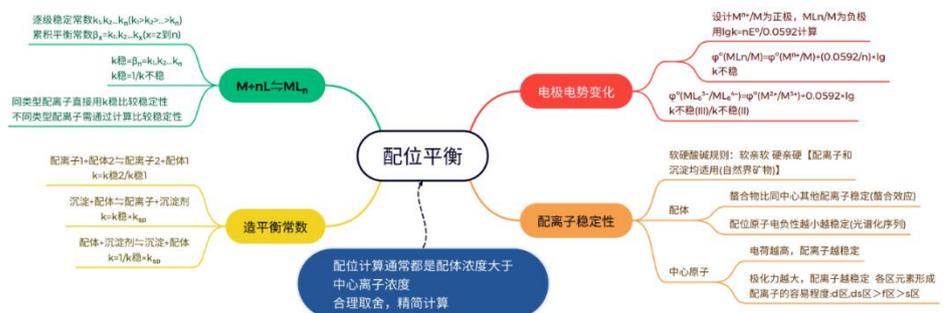
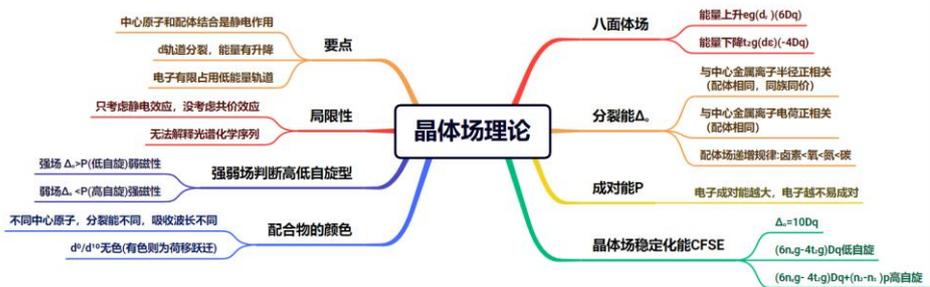
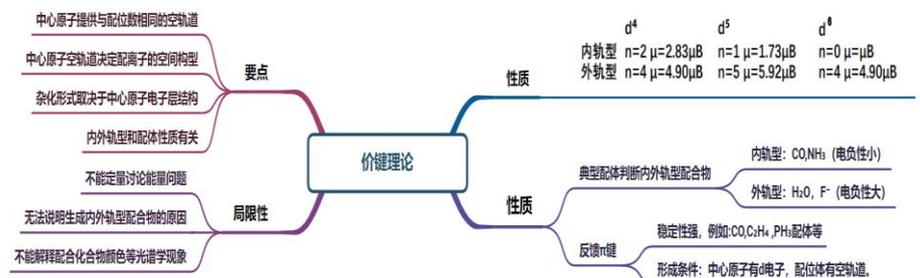
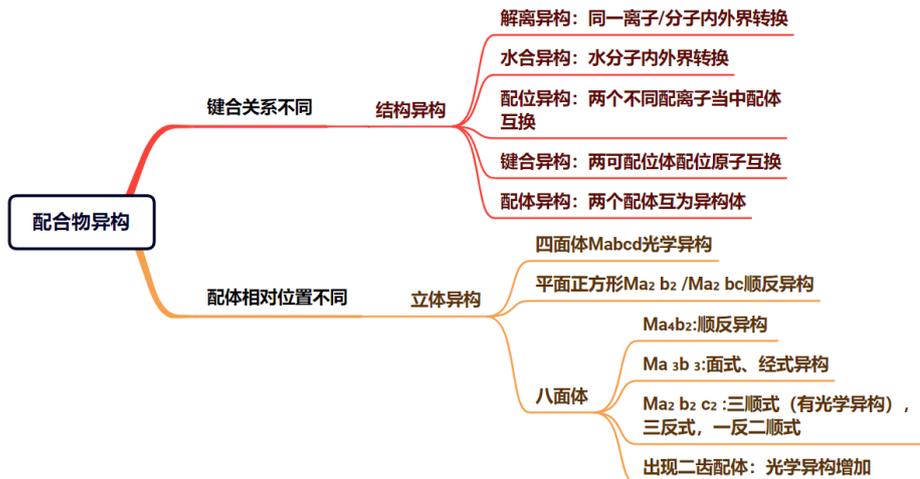
3.改进措施：通过课上及课后学生的反馈，大家对“对角线原则”(Li和Mg、Be和Al、B和Si的相似性的原因及体现)的掌握情况欠佳，下次上课应再做强调。对于本章其他内容，碱金属和碱土金属盐的性质及相关反应，大家抓不住考查的重点，因此不能用简练准确的语言进行简答题的回答。下次课堂上需要带领学生多做习题，并帮助学生分析题目考查的题点，抓住主要答题点。

第9章 配合物

二十二至二十六次课

学时分配	10 (线上 2.5, 线下 7.5)	授课序次	43、44、45、46、47、48、49、50、51、52 节
教学目标	<p>知识目标：</p> <p>掌握配合物的基本概念、命名法，了解配合物的主要类型；了解配合物的异构现象，掌握配合物的几何异构；掌握配合物价键理论的主要论点，并能用之解释配合物的磁性、配位数、空间构型和稳定性；掌握晶体场理论的基本要点，熟练应用晶体场理论说明八面体配合物的磁性、颜色及稳定性；掌握配合物稳定常数的意义并熟练进行配位平衡的有关计算；了解影响配合物稳定性的因素。</p> <p>能力目标：</p> <p>通过超星学习通国家一流本科课程视频学习，培养自主学习能力；通过讨论题讲解，培养学生分析问题和语言表达能力；通过小组讨论培养小</p>		

	<p>组合作、交流沟通能力；通过配合物价键理论和晶体场理论的学习进一步巩固物质结构知；通过配位解离平衡知识学习，全面掌握四大平衡及相关计算。</p> <p>素质目标：</p> <p>通过视频与阅读材料学习，培养学生严谨求实的科学作风、质疑精神和创新意识；通过对配合物理论、配离子稳定性不同理论观点的学习，理解辩证思维和各种理论解释的局限性和互为补充性，学以致用，提升化学素养。</p>
<p>教学重点</p>	<p>配合物的价键理论，配位平衡及平衡移动与计算。</p>
<p>教学难点</p>	<p>配合物的晶体场理论，配位平衡与氧化还原平衡综合计算。</p>
<p>教学方法与手段</p>	<p>1.采用线上自主学习，课中讲授、课堂讨论、翻转课堂等教学方法。</p> <p>2.使用多媒体教学、超星网络教学平台、手机学习通及课程消息栏、QQ 群等信息技术工具；使用随堂测验、小组讨论、线上课程讨论、线上章节考试等手段促进学习。</p>
<p>知识结构体系</p>	<p>The diagram is a mind map centered on '配位化合物' (Coordination Compounds). It branches into four main areas:</p> <ul style="list-style-type: none"> 定义 (Definition): 中心原子提供空轨道，配体提供孤电子对或不定域电子 (非经典配合物) 的化合物。 组成部分 (Components): <ul style="list-style-type: none"> 中心原子 配体 (包括单齿配体 and 多齿配体) 配位数 = 齿数 * 配体数 配离子的电荷等于中心离子电荷和配体总电荷的代数和 配位化合物分子 (Coordination Compound Molecules): <ul style="list-style-type: none"> 配离子 (内界) + 外界 中性分子 (不分内外界) 分类 (Classification): <ul style="list-style-type: none"> 中心原子数目: 单核 (只有一个中心原子), 多核 (通过桥基配体连接中心原子, 中心原子直接相连: 原子簇) 配位原子数目: 单齿配合物, 螯合物 命名 (Nomenclature): <ul style="list-style-type: none"> 内界: 先无机配体后有有机配体, 先阴离子后中性分子 配体数+配体 (多配体用“·”分开) 合中心原子 (罗马数字氧化数)。 外界: 配阴离子+酸+外界 配阳离子: 内外界间用“化” (简单外界离子) “酸” (外界为原子团) <p>Additional note: 配位数与中心和配体的关系: 中心电荷高半径大, 配位数大, 配体负电荷高半径大, 配位数小</p>



教学过程及授课内容

第 1 节 基本概念 (43)
第 2 节 配位化合物空间结构及异构现象 (44)
第二十二次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知,了解章节任务与要求,提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习。

视频学习任务 (自行完成课程的初步学习)

视频 1: 配位化合物的结构

视频 2: 配位化合物的结构 (一)

视频 3: 配位化合物的结构 (二)

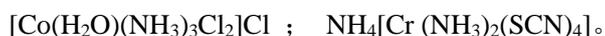
线上讨论学习任务 (通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识)

1. 配位体数目和配位数是什么关系?
2. 中心离子与配体各自电荷大小、半径大小对配位数有何影响?
3. EDTA 有几个配位原子,形成几个几元螯合环?

分组学习任务 (线上布置并提交作品,线下课堂展示、讨论)

分组任务: 组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1: 学生 1, 命名下列两个配合物, 指出命名规则:



任务 2: 学生 2, 画出 $\text{M}[\text{A}_2\text{B}_4]$ 、 $\text{M}[\text{A}_3\text{B}_3]$ 、 $\text{M}[\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2]$ 八面体配合物的立体异构及名称? 指出 $\text{M}[\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2]$ 的光学(旋光)异构体?

学习者通过观看视频和预习教材后,借助线上思考题、讨论题先行自学,向教师提出不易理解的问题,教师做出提示性解答,也了解了学生自学时出现的难点,线下授课时更有针对性,在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第二十二次课【课堂教学】

线上学习已经完成了配合物定义、分类、配位数、命名等基本概念的学习,在多齿配体特点、配合物结构异构、立体异构及旋光异构方面则要进一步会画会判断。课上提问相关知识点和讨论题,了解学生学习出现的问题,以随堂测验检验学生线上学习效果(前测)和混合式(后测)学习效果,以串讲和精讲方式提升课堂教学效率,使学生获得课堂教学满足感。

(一) 课程导入:

【问题 1】

怎样理解配合物定义中的用不定域电子做配体的情况?

【问题 2】

配体按照配位原子种类和数目是如何分类的?

【问题 3】

配合物命名和无机物命名有什么相同和不同点?

(二) 线上分组学习任务的课堂实施:

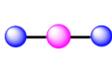
上述分组任务共用一个讲稿 (PPT) (上传), 课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解, 要求 8 分钟以内, 合理选择略讲与精讲内容, 突出重点, 接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度, 体现出教学活动以学生为中心的理念。

(三) 教师精讲: (配合物的空间构型、配合物异构现象与几何异构)

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。

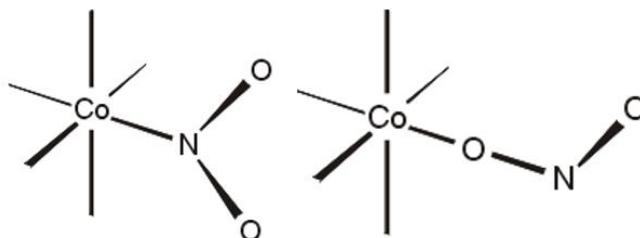
结构异构-----原子之间的键合不同

空间异构-----键合相同，空间排布不同

1、结构异构

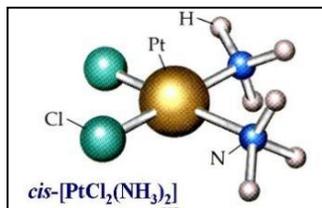
所有组成相同而配合物（包括配离子）结构不同的异构现象称为“结构异构”。

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。

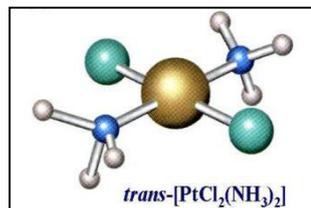


顺-二氯二氨合铂

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 AgNO_3

AgBr 淡黄沉淀



紫色 \downarrow BaCl_2

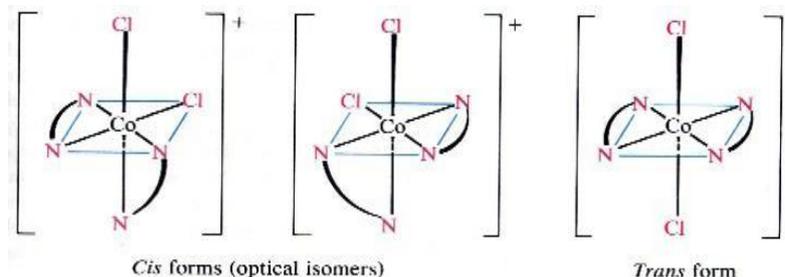
BaSO_4 白色沉淀

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。

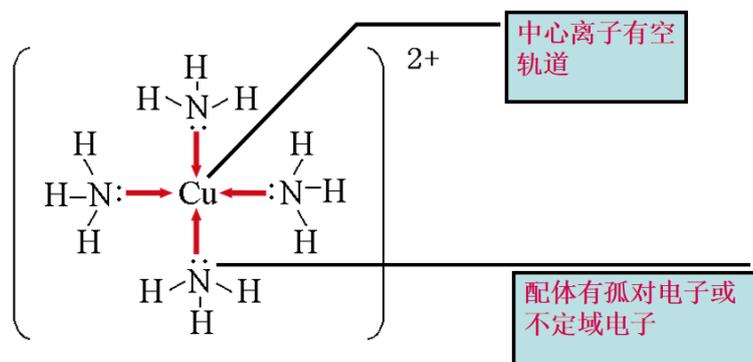
(四) 教师串讲：（配合物定义、分类、配位数、命名）

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。

(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

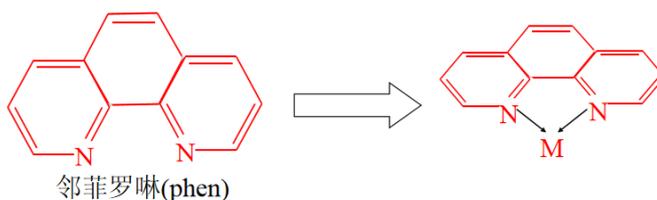
(2) 配位原子: 配位体中直接与中心原子键合的原子称配位原子。通常为电负性大的非金属元素, 如 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 O 、 S 、 C 、 N 等。配位原子必须具有孤电子对, 一般位于周期表右上方 IVA、VA、VIA、VIIA 电负性较强的非金属原子。

(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 \times 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

$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$

三氯化六氨合铬(III)...“某化某”

Na_2SO_4

硫酸钠

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$

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： $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ ：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： $[PtNH_2NO_2(NH_3)_2]$ ：一氨基一硝基二氨合铂(II)

- 先无机后有机

例： $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ ：三氯乙烯合铂(II)酸钾

(五) 教师小结:

1. 配合物内界必须有配位键, 当同一种阴离子可能一部分在内界, 一部分在外界时, 通过沉淀剂或电导率测试可以判断该阴离子在外界所占比例; 不定域电子作为和孤电子对相当的形成配位键的条件是新学内容, 可参考蔡氏盐, 这时没有固定配位原子;

2. 配位体数目和配位数是否一致取决于配体是单齿的还是多齿的, 正常是配位数等于配位体数乘以齿数, 对 EDTA 这种多齿配体结构要清楚, 形成五个五元螯合环;

3. 中心离子与配体配位数如何匹配要学会从中心离子与配体所带电荷大小及半径大小两个角度两个因素来讨论;

3. 对四面体、平面正方形和八面体 $M[A_2B_4]$ 、 $M[A_3B_3]$ 配合物的立体异构及名称、画图全面掌握, 对 $M[A_2B_2C_2]$ 配合物的立体异构及光学(旋光)异构要了解。

(六) 随堂测试题:

一、选择题:

1. 下列说法正确的是 (D)

- A. 复盐都不是配位化合物,
- B. H_2O 、 OH^- 、 CO 都属于含氧配体,
- C. 配合物中心原子一定具有正氧化数,
- D. SCN^- 离子中 S 原子或 N 原子都可以作为配位原子。

2 下列说法错误的是 (B)

- A. 一般中心原子电荷越高, 配位数越大,
- B. 配位体半径越大, 与同一中心离子配位数越大,
- C. 多核配合物中含有桥联配体,
- D. EDTA 形成的螯合物有 5 个五元螯合环, 配位数为六。

二、判断题

- 1. 蔡斯盐(Zeise)为一黄色、在空气中稳定的配合物, 其化学式为 $K[PtCl_3(C_2H_4)]$, 其配位键中含有不定域电子。(对)
- 2. $[Cu(en)_2]Cl_2$ 的命名是氯化二乙二胺合铜(II) (错)。

第二十二次课【课后思学】

课后作业:

教材上册 P 329 页配合物: 1、2、3、7 写到作业本上。

课后讨论：写到笔记上，拍照上传讨论区，完成规定任务点；

- 1.配位数是否就是配位数？金属中心离子所带电荷和配位数有什么大致经验规律？
- 2.配离子的配位数与中心离子电荷、半径大小，与配体电荷、半径大小是什么关系？
- 3.硫酸根、草酸根既可以做单齿配体可以做双齿配体，如何结合实际配离子判断？结构异构中如何判断卤离子在配合物内界还是外界？
- 4.试画出 MA_4B_2 型 $PtCl_2(NH_3)_2$ 型配合物的可能几何异构体，标出名称（非命名）。画出 $MA_2B_2C_2$ 型配合物的旋光异构体。为什么 $M(A_2)(en)_2$ 型或 $M(en)_3$ 型配合物一定有旋光异构？

第 3 节 配位化合物的化学键理论（45、46）

——现代价键理论

第二十三次课【线上学习】

（一）任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知，了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务（自行完成课程的初步学习）

视频 4：配位化合物的结构（三）

视频 5：配位化合物的结构（四）

线上讨论学习任务（通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识）

1. 配合物价键理论的要点是什么？
2. 为什么过渡金属离子易形成反馈 π 配键配离子而主族金属离子不能？
3. 为什么过渡金属与 PH_3 配位能力要大于和 NH_3 的配位能力？

分组学习任务（线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论）

分组任务：组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1：学生 1，按照配合物价键理论， d_4 、 d_5 、 d_6 金属离子采用 d_2sp_3 或 sp_3d_2 杂化时磁距各是多少？

任务 2：学生 2，以三价铁的八面体配离子为例，说明判断内轨型、外轨型配离子有哪些方法？

（二）超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第二十三次课【课堂教学】

线上学习已经完成了配合物价键理论基本要点的学习，结合上学期第六章 188 页磁矩与分子单电子数关系公式，对配离子各种 d 电子构型所形成的杂化轨道，尤其是 d^4 至 d^7 构型离子随着外界配体不同，可以形成内轨型或外轨型两种类型配离子，磁矩有何不同，课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，以串讲和精讲方式提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

（一）课程导入：

【问题 1】

配离子空间构型可以用价层电子对互斥理论推导吗？

【问题 2】

配位数为 4 时，如何判断配离子是四面体还是平面正方形构型？

【问题 3】

为什么一般内轨型配合物比外轨型配合物更稳定一些？

（二）线上分组学习任务的课堂实施：

上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

（三）教师精讲：（高自旋型配合物和低自旋型配合物）

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(NO₂⁻,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、NO₂⁻等,易形成内轨型;

弱场配体,如X⁻、H₂O易形成外轨型。

中心原子d³型:有空(n-1)d轨道,(n-1)d²nsnp³易形成内轨型,如Cr³⁺。

中心原子d⁸~d¹⁰型:无空(n-1)d轨道,(ns)(np)³(nd)²易形成外轨型.如Fe²⁺,Ni²⁺,Zn²⁺,Cd²⁺,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⁻,NO₂⁻,CO:倾向于形成内轨型配合物

配体F⁻,H₂O: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σ-π配键。

[Ni(CO)₄]中 Ni—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)。

(四) 教师串讲：（配合物价键理论基本要点）

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←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。

[Ag(NH₃)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	<i>sp</i>	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ 、[Ag(CN) ₂] ⁻
3	平面三角形	<i>sp²</i>	[Cu(CN) ₃] ²⁻ 、[HgI ₃] ⁻
4	正四面体	<i>sp³</i>	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ 、[Cd(CN) ₄] ²⁻
4	四方形	<i>dsp²</i>	[Ni(CN) ₄] ²⁻
5	三角双锥	<i>dsp³</i>	[Ni(CN) ₅] ³⁻ 、Fe(CO) ₅
5	四方锥	<i>d⁴s</i>	[TiF ₅] ²⁻
6	八面体	<i>Sp³d²</i>	[FeF ₆] ³⁻ 、[AlF ₆] ³⁻ 、[SiF ₆] ²⁻ [PtCl ₆] ⁴⁻

(五) 教师小结:

1. 配离子空间构型直接用中心离子腾出的空轨道类型和数目所构成的杂化轨道类型判断, 价层电子对互斥理论不适用于过渡金属配离子, 但主族元素离子可以用该理论推导构型;

2. d^4 至 d^7 构型离子随着外界配体不同, 可以形成内轨型或外轨型两种类型配离子, 由于成单电子数不同, 其磁矩有所不同, 也可以反推内外轨型配离子;

3. 过渡金属离子易和有空的 π 分子轨道 (如 CO) 或空的 p 、 d 轨道 (如 PH_3) 的配体形成反馈 π 配键, 这种键具有部分双键特征, 增强了配离子稳定性, 所以过渡金属与 PH_3 配位能力要大于和 NH_3 的配位能力;

4. 对金属原子羰基配合物 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 以及 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 含有离域大 π 键配合物的结构和稳定性应该特殊强调。

(六) 随堂测试题:

一、选择题: 时长可 5 分钟

1. 下列说法错误的是 (D)

- A. 形成配合物时, 中心原子必须提供与配位数相同的空轨道,
- B. 杂化轨道类型决定配离子空间构型, 二者高度一致,
- C. 六氟合铝配离子可以用价层电子对互斥理论推断构型,
- D. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 配合物是平面正方形结构。

2 下列说法正确的是 (B)

- A. d^5 构型中心原子构成的配离子计算磁矩约为 $5.9B.M$,
- B. 过渡金属与 PH_3 配位能力要大于和 NH_3 的配位能力,
- C. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 配合物, 中心原子单电子数为 4,
- D. 内轨型配合物没有外轨型配合物稳定。

二、判断题

- 1. 平面正方形配合物 $[\text{PtClBr}(\text{NH}_3)_2]$ 中含有 3 个异构体 (错)。
- 2. 八面体 $M(\text{A}_2)(\text{en})_2$ 型配合物一定有旋光异构 (对)。

第二十三次课【课后思学】

课后作业:

教材上册 P 329 页配合物: 8、9 写到作业本上。

课后讨论: 写到笔记上, 拍照上传讨论区, 完成规定任务点;

- 1.按照配合物价键理论， d^4 、 d^5 、 d^6 金属离子采用 d^2sp^3 或 sp^3d^2 杂化时磁距各是多少？
- 2.判断内轨型、外轨型配离子有哪些方法？

第 3 节 配位化合物的化学键理论 (47、48) ——晶体场理论 第二十四次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知，了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习。

视频学习任务 (自行完成课程的初步学习)

- 视频 6: 配位化合物的结构 (五)
- 视频 7: 配位化合物的结构 (六)
- 视频 8: 配位化合物的结构 (七)

线上讨论学习任务 (通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识)

1. 配合物晶体场理论的要点是什么？
2. 八面体场能级分裂的原因是什么？分裂后简并轨道按光谱学(群论)符号如何标记？
3. 晶体场分裂能 Δ 和中心金属离子的半径和电荷以及配体的种类有何关系？

分组学习任务 (线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论)

分组任务：组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1: 学生 1.按照配合物晶体场理论，逐一计算说明 d^4 、 d^6 构型金属离子在八面体强场和弱场中 CFSE 各是多少 (以 Dq 和 P 为单位)？

任务 2: 学生 2, 以 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 配离子为例，说明如何按照分裂能 Δ 和成对能 P 相对关系解释其场强和高(低)自旋型，推算成单电子数，计算磁矩和 CFSE，说明判断高(低)自旋型配离子有哪些方法？

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第二十四次课【课堂教学】

线上学习已经完成了配合物晶体场理论基本要点的学习和配合物显色基本原理的学习，对难度较大的 d^4 至 d^7 构型金属离子在按光谱化学序列不同配体结合下的强场(低自旋)、弱场(高自旋) 分裂能 Δ 和成对能 P 相对关系理解和 CFSE 值计算，采取课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，以串讲和精讲方式提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

（一）课程导入：

【问题 1】

配合物价键理论无法定量讨论能量问题，不能解释配合物的颜色以及 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 构型及稳定性，配合物晶体场理论如何解决上述问题，体现了人们从发展的角度逐步加深对配合物相关理论的研究过程。

【问题 2】

价键理论的内外轨型电子排布可用方法 1 磁矩检测判断，也可用 CO 、 CN^- 一般是内轨型， F^- 、 H_2O 一般是外轨型的方法 2 经验判断，方法 2 是否可用晶体场理论的光谱化学序列原理解释？

【问题 3】

为什么一般强场配合物比弱场配合物更稳定一些？

（二）线上分组学习任务的课堂实施：

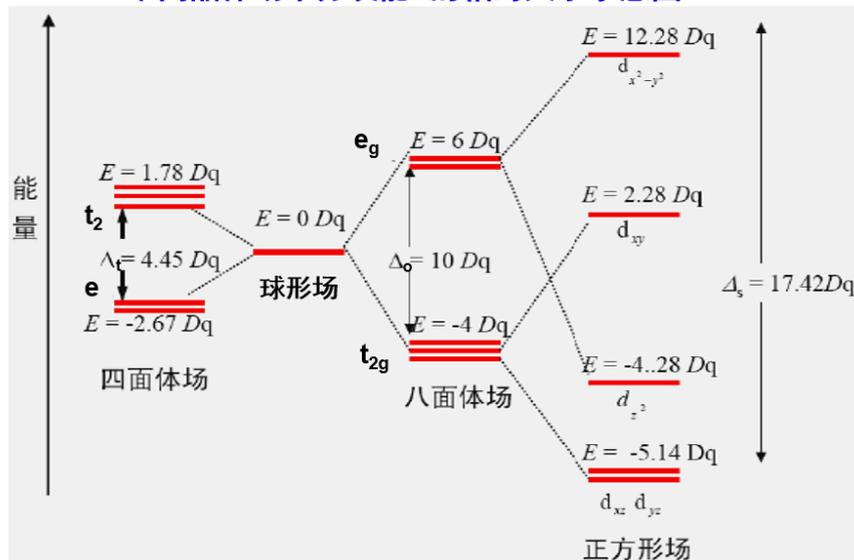
上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

（三）教师精讲：分裂能和电子成对能、晶体场稳定化能

3、分裂能 (Δ) 和电子成对能 (P)

(1) 分裂能：晶体场中 d 轨道分裂后，最高能量的 d 轨道与最低能量的 d 轨道之间的能量差

不同晶体场中分裂能 Δ 的相对大小示意图



影响分裂能 Δ 的因素(晶体场, 中心离子, 配体)

❖ 晶体场类型的影响

平面正方形场 $17.42 Dq$ $Ni(CN)_4$ 的 $\Delta = 35500 cm^{-1}$



八面体场 $10 Dq$ $Fe(CN)_6^{4-}$ 的 $\Delta = 33800 cm^{-1}$



四面体场 $4.45 Dq$ $CoCl_4^{2-}$ 的 $\Delta = 3100 cm^{-1}$

❖ 中心离子

电荷 Z 增大, Δ_o 增大:

	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$
Δ_o / cm^{-1}	17600	14000

同族的 M^{n+} , 配体相同时, Δ 值增大顺序为: $3d < 4d < 5d$

	$[CrCl_6]^{3-}$	$[MoCl_6]^{3-}$	
Δ_o / cm^{-1}	13600	19200	
	$[RhCl_6]^{3-}$	$[IrCl_6]^{3-}$	
Δ_o / cm^{-1}	20300	24900	

Fe	Co	Ni
Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

❖ 配体对 Δ 的影响(弱场配体和强场配体):

不同配体所产生的 Δ 不同, 因而 Δ 是配体晶体场强度的量度。将配体晶体场按强弱顺序排得的序列叫光谱化学序列: $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < ONO^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < NH_3 < en < bipy < NO_2^- < CN^- \approx CO$

(2) 电子成对能(P): 是电子在配对时为了克服静电场的排斥作用所需的能量。通俗地讲就是使自旋成对的两个电子占据同一轨道所必须付出的能量。

4、根据电子成对能(P)和分裂能(D)的相对大小推知配合物的高低自旋

$\Delta > P$ 低自旋
 $\Delta < P$ 高自旋

- 四面体场, Δ 小, 高自旋
- 弱场, Δ 小, 高自旋; 强场, Δ 大, 低自旋
- 第二、三过渡系金属, Δ 大, 低自旋
- $P(d^5) > P(d^4) > P(d^7) > P(d^6)$, 八面体场中:
 - d^6 离子常为低自旋 ($Fe(H_2O)_6^{2+}$ 和 CoF_6^{3-} 例外)
 - d^5 离子常为高自旋 (CN⁻配合物除外)

5、八面体场中心离子 d 电子排布及晶体场稳定化能

❖ 八面体场中心离子 d 电子的排布

究竟 d 电子在中心离子的轨道中如何分布?

根据排列后成单电子的多少-----

高自旋配合物(High-spin complex) 低自旋配合物(Low-spin complex)

排布原则: ❖ 能量最低原理

❖ Hund 规则

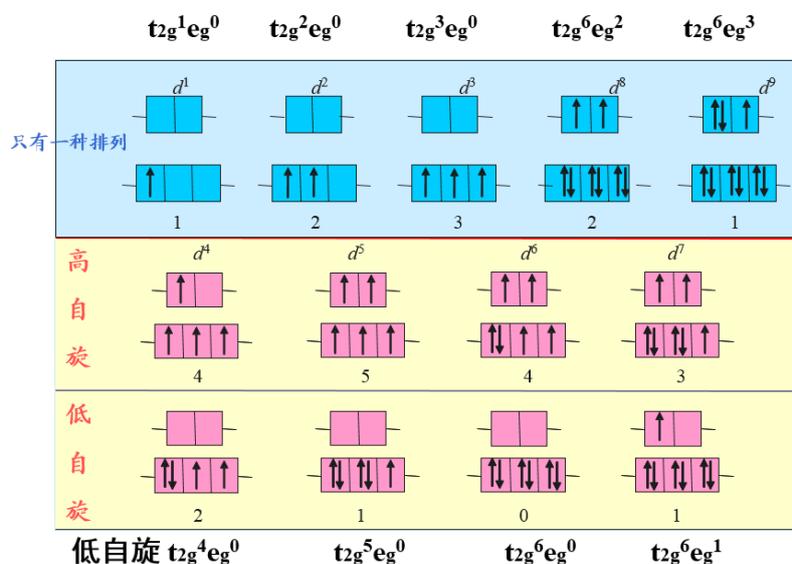
❖ Pauli 不相容原理

电子成对能 (Pairing energy, P): 两个电子进入同一轨道时需要消耗的能量

强场: $\Delta_0 > P \rightarrow$ 低自旋

弱场: $\Delta_0 < P \rightarrow$ 高自旋

❖ 八面体场中电子在 t_{2g} 和 e_g 轨道中的分布



❖ 晶体场稳定化能—八面体场

晶体场稳定能(Crystal field stabilization energy, CFSE)是指电子占据分裂的 d 轨道后而产生的配合物能量的下降

$$CFSE = n_1 E_{t_{2g}} + n_2 E_{e_g} + (m_1 - m_2) P = n_1(-0.4 \Delta_o) + n_2(0.6 \Delta_o) + (m_1 - m_2) P$$

$$\begin{cases} n_1: t_{2g} \text{ 轨道中的电子数} \\ n_2: e_g \text{ 轨道中的电子数} \end{cases}$$

$$\begin{cases} m_1: \text{八面体场中, } d \text{ 轨道中的成对电子数} \\ m_2: \text{球形场中, } d \text{ 轨道中的成对电子数} \end{cases}$$

$$CFSE = (-0.4n_1 + 0.6n_2) \Delta_o + (m_1 - m_2) P$$

6、晶体场理论的应用

解释说明配合物的稳定性、磁性、颜色、解离能、水合能

(四) 教师串讲：晶体场理论基本要点

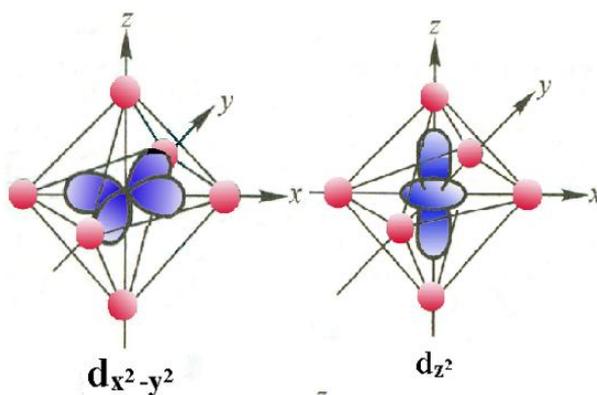
1、基本要点

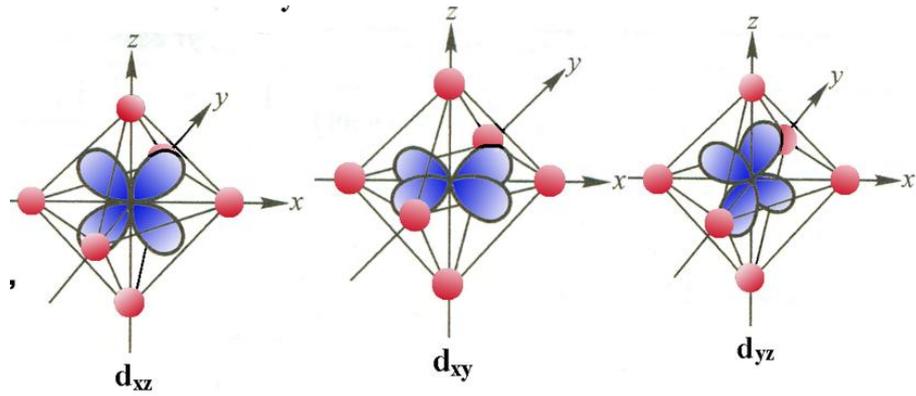
- ①中心离子和配体之间仅是静电作用，即不形成任何共价键
- ②中心离子的 5 个能量相同的 d 轨道受周围配体负电场的不同程度的排斥作用，发生能级分裂，有的轨道能量升高，有的能量降低。
- ③由于 d 轨道的能级分裂，d 轨道的电子需重新分布，使体系能量降低，即给配合物带来了额外的稳定化能。

2、d 轨道能级分裂

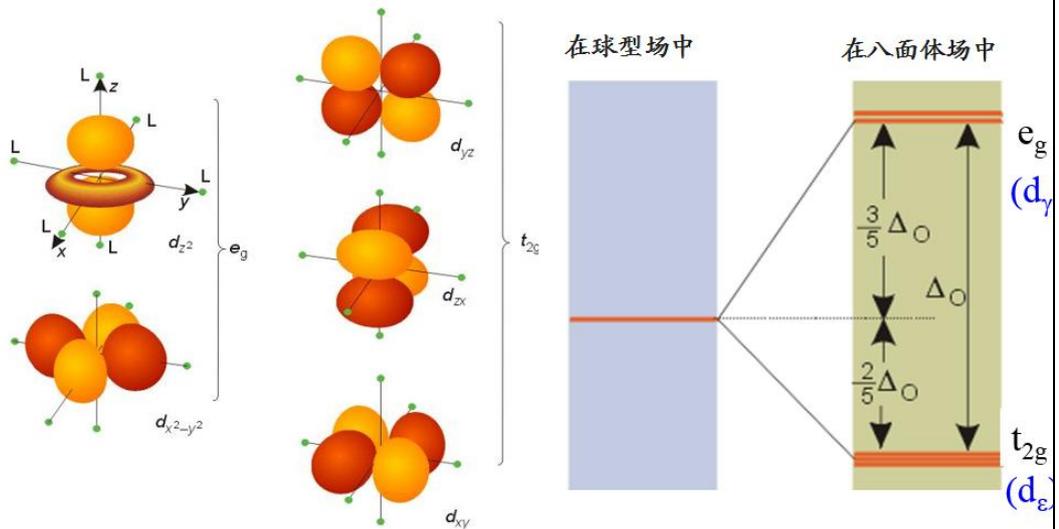
与球形场相比,在八面体场中 d 轨道中心原子的能级分裂

三轨道插在配体的空隙中间，其电子受到静电斥力较小，能量降低



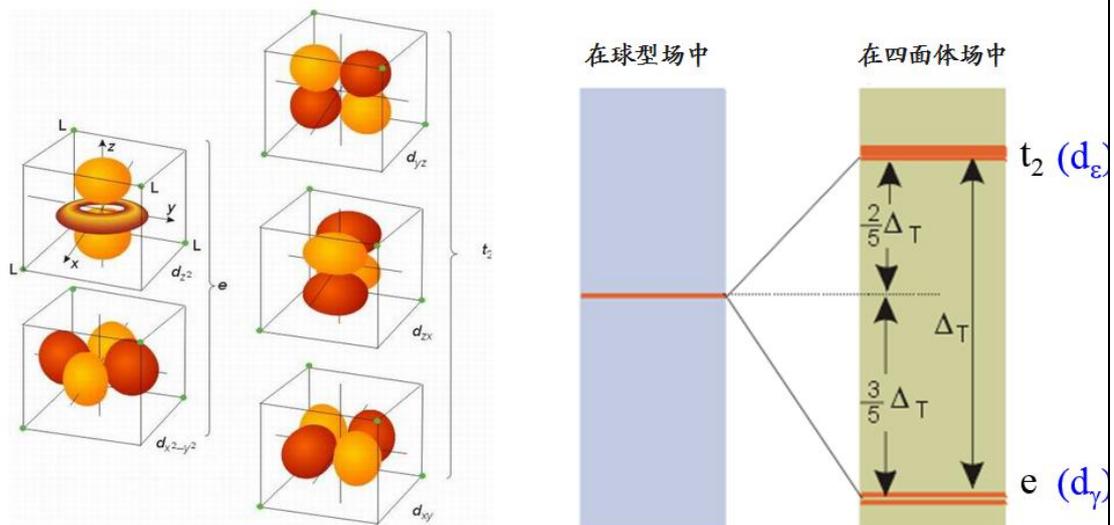


(1) 在八面体场中 d 轨道中心原子的能级分裂



两组轨道间的能量差叫八面体的晶体场分裂能 (*Crystal field splitting parameter*), 用符号 Δ_0 表示: $\Delta_0 = E(e_g) - E(t_{2g}) = 10 Dq$

(2) 在四面体场中 d 轨道中心原子的能级分裂



两组轨道的能量与八面体场中正好相反。其能量差用符号 Δ_T 表示: $\Delta_T = E(t_2) - E(e) = 4/9 \Delta_0$

(五) 教师小结:

1. 配合物价键理论不能解释配合物的颜色以及 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 构型及稳定性, 配合物晶体场理论可以解决上述问题(分裂后的d轨道d-d跃迁而显示颜色); 但晶体场理论的主要缺陷之一是无法解释光谱化学序列, 因为它认为中心原子和配体的结合是一种静电作用而不形成共价键, 还要被更先进的配位场理论(考虑共价键轨道性质)所取代;
2. 按晶体场理论的光谱化学序列原理, CO 、 CN^- 属于强场配体, 通过数据对比: $\Delta > P$ 是强场(低自旋); F^- 、 H_2O 属于弱场配体, 通过数据对比: $\Delta < P$ 是弱场(高自旋);
3. d^4 至 d^7 构型离子着外界配体不同, 可以形成高低自旋两种类型配离子, 其CFSE值也不同, 但八面体场 d^1 至 d^3 和 d^8 至 d^{10} 构型离子不存在强弱场之分, CFSE值不随外界配体强弱而改变;
4. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 构型要用姜-泰勒效应来解释。
5. 阅读材料3中谈到 d^{10} 结构物质显色原因(HgI_2 、 MnO_4^- 、 FeO_4^{2-})为电荷迁移(荷移跃迁), 受极化影响, 配体向中心离子电荷迁移而显色, 和d-d跃迁不同。

(六) 随堂测试题:

一、选择题: 时长可5分钟

1. 下列说法错误的是(C)
 - A. 晶体场理论认为中心原子和配体的结合是一种静电作用, 不形成共价键,
 - B. 晶体场理论的主要缺陷之一是无法解释光谱化学序列(场强),
 - C. 配合物配体被场强更弱的配体取代, 光谱吸收谱带向短波方向移动(紫移),
 - D. 价键理论的外轨型电子排布等价于晶体场理论的高自旋电子排布。

2 下列说法正确的是(A)

- A. d^4 构型中心离子配离子组态为 $d\epsilon^3d\gamma^1$ 时, CFSE为 $-6Dq$,
- B. d^5 构型中心离子配离子组态为 $d\epsilon^5$ 时, CFSE为 $-20Dq$,
- C. d^6 构型中心离子在强场中, CFSE为 $-24Dq+3P$,
- D. d^8 构型中心离子强弱场不同, CFSE值不同。

二、判断题

1. 同族第二过渡系列金属离子的 Δ 值比第一过渡系列金属离子增大40-50%(错)。
2. d^{10} 结构的金属离子由于电子无法进行d-d跃迁而一般不显示颜色(对)。

第二十四次课【课后思学】

课后作业:

教材上册 P 329 页配合物: 11、12 写到作业本上。

课后讨论: 写到笔记上, 拍照上传讨论区, 完成规定任务点;

- 1.按照配合物晶体场理论, d^4 、 d^5 、 d^6 金属离子在八面体强弱场中 CFSE 各是多少?
- 2.为何大多数过渡元素的配离子是有色的, 而大多数 $Zn(II)$ 的配离子为无色 ?

第 4 节 配位平衡及配合物的稳定性 (49、50)

第二十五次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知, 了解章节任务与要求, 提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习。

视频学习任务 (自行完成课程的初步学习)

视频 3: 配位化合物的结构 (二)

视频 4: 配位化合物的结构 (三)

视频 9: 沉淀溶解平衡和络合解离平衡 (四)

线上讨论学习任务 (通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识)

1. 配合物的平衡常数为何明显多于酸碱或沉淀平衡常数?
2. 两种配位争夺反应和配位与沉淀争夺反应如何计算总反应平衡常数?
3. 由于配位反应是逐级进行的, 为了保证计算的可靠性, 通常配体都是过量的, 才能用积累稳定常数(或 $K_{稳}$)进行相关计算, 试以例题 9-2 说明, 并解释为何生成的配离子浓度看做是平衡浓度?

分组学习任务 (线上布置并提交作品, 线下课堂展示、讨论)

分组任务: 组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1: 学生 1. 以例题 9-4 说明计算沉淀溶解反应总反应平衡常数的方法, 讲解计算过程。讨论 1: 如果换成 1L 14.8mol/L 的浓氨水(其它条件不变), 该固体能否全部溶解? 讨论 2: 如果换成 2.2L 6mol/L 氨水(其它条件不变), 该固体能否全部溶解?

任务 2: 学生 2, 16 章-16 题采用 $\lg K_{稳} = nE^0/0.0592$ 公式已经做过作业了, 现采用将标准电对 $Al(OH)_4^- + 3e^- = Al(s) + 4OH^-$ (2) $\varphi_2^0 = -2.35 V$ 看做是标准电对 $Al^{3+} + 3e^- = Al(s)$ (1)

$\varphi_1^0 = -1.662 V$ 的一个非标态的方法(电对 2 计算出带 $K_{稳}$ 的铝离子浓度并带入电对 1 的 Nernst 方程), 进而求算 $K_{稳}$, 可参考例题 9-5 进行讲解(思路一致)。

讨论 1: 如果换成 1L 14.8mol/L 的浓氨水(其它条件不变), 该固体能否全部溶解?

计算后平衡浓度为 0.611mol/L, 说明 0.5 mol 全溶解了, 实际浓度 0.5mol/L

讨论 2: 如果换成 3L 6mol/L 氨水(其它条件不变), 该固体能否全部溶解?

2.2L 溶液平衡浓度不变 0.245mol/L, 可溶解 0.539mol 说明 0.5 mol 全溶解了, 实际浓度小于 0.245mol/L。

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后, 借助线上思考题、讨论题先行自学, 向教师提出不易理解的问题, 教师做出提示性解答, 也了解了学生自学时出现的难点, 线下授课时更有针对性, 在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第二十五次课【课堂教学】

线上学习已经完成了配合物各种平衡常数定义的学习, 结合上学期第四章两种沉淀争夺反应和弱酸与沉淀争夺反应如何计算总反应平衡常数的知识, 在本章进一步学习两种配位争夺反应和配位与沉淀争夺反应如何计算总反应平衡常数。通过分组讨论题, 进一步学习配位平衡有关计算, 尤其是难度较大的配位平衡与氧化还原电位计算问题。采取课上提问讨论, 了解学生学习出现的问题, 以随堂测验检验学生线上学习效果(前测)和混合式(后测)学习效果, 以串讲和精讲方式提升课堂教学效率, 使学生获得课堂教学满足感。

(一) 课程导入:

【问题 1】

鉴定银离子的反应为何氯化银沉淀加入氨水溶解, 加入硝酸又重新析出?

【问题 2】

同一金属的两种配体种类和配体数不同的配离子, 能否根据各自配离子稳定常数大小来直接推断两种配离子稳定性相对大小?

【问题 3】

为何 HgS 不溶于浓硝酸却溶于王水?

(二) 线上分组学习任务的课堂实施:

上述分组任务共用一个讲稿(PPT)(上传), 课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解, 要求 8 分钟以内, 合理选择略讲与精讲内容, 突出重点, 接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度, 体现出教学活动以学生为中心的理念。

(三) 教师精讲: 配合物稳定常数的应用

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。

例：判断下列反应进行的方向：



总反应的平衡常数为：

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{NH}_3]^2 [\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{CN}^-]^2 [\text{Ag}^+]}$$

查表 $K_{\text{稳}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 1.7 \times 10^7$ $K_{\text{稳}}[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 1.0 \times 10^{21}$

求得： $K = 5.8 \times 10^{13}$

本质：比较两种配离子的稳定性

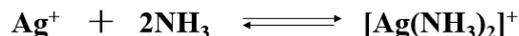
平衡常数很大，说明上述反应很完全。

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。

例：在 1 mL 0.04 mol·L⁻¹ AgNO₃ 溶液中，加入 1 mL 2 mol·L⁻¹ NH₃，计算在平衡后溶液中的 Ag⁺ 浓度。

解题思路：平衡问题？ x？



∵ $K_{\text{稳}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 1.12 \times 10^7$ 较大，说明 x 很小，

∴ $[\text{NH}_3] = 1 - 2 \times (0.02 - x) \approx 0.96 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.02 - x \approx 0.02$

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = \frac{0.02}{x \times 0.96^2} = 1.12 \times 10^7$$

解得： $x = 1.94 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(四) 教师串讲：（平衡常数）

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。

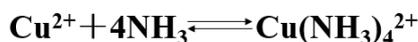
与弱电解质类似，一定条件下配合物在溶液中也有离解平衡



用平衡定律表示

$$K_{\text{不稳}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} \quad \text{不稳定常数}$$

配合物的 $K_{\text{不稳}}$ 越小，其稳定性越强

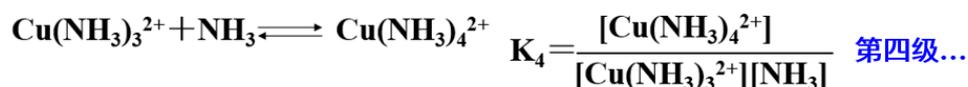
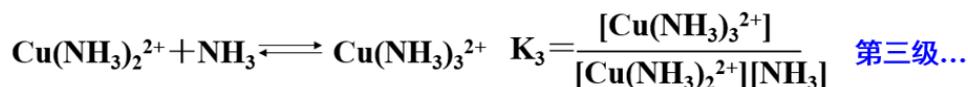
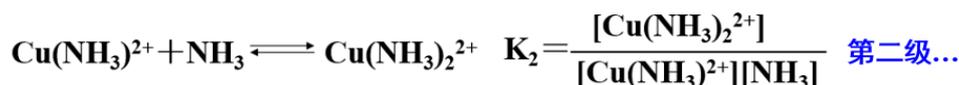
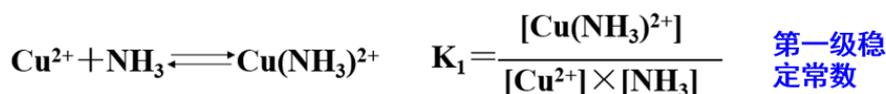


$$K_{\text{稳}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} \quad \text{稳定常数}$$

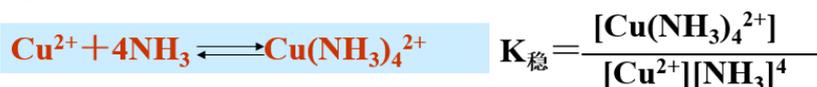
$$K_{\text{不稳}} = \frac{1}{K_{\text{稳}}}$$

● 逐级稳定常数

多配位数配合物的生成是分步进行



K_1, K_2, \dots 称为逐级稳定常数



$\therefore K_{\text{稳}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$ \therefore 又称累积稳定常数

(五) 教师小结：

1. 配合物的配位平衡由于存在生成和解离两个方向（酸碱、沉淀一般都是解离一个方向），又由于逐级积累常数较多，故配合物的平衡常数明显多于酸碱或沉淀平衡常数。结合上学期第四章两种沉淀争夺反应和弱酸与沉淀争夺反应如何计算总反应平衡常数的知识，将相关知识迁移到本章，即进一步学习两种配位争夺反应和配位与沉淀争夺反应如何计算总反应平衡常数。

2. 通常配位平衡计算中配体都是过量的，由于解离的量可以忽略，故生成的配离子浓度近似看做是平衡浓度。对难度较大的配位平衡与氧化还原电位计算问题，要注意电对氧化型离子被配位时，对应标准电动势必然降低；当一个电对还原型离子被配位时，对应标准电动势必然升高；当一个电对氧化型和还原型离子都被配位时，要根据氧化型和还原型离子各自配位常数判断，比值大于 1，氧化型更稳定，对应标准电动势必然降低；

3. 同一金属的两种配体种类和配体数不同的配离子，必须用中心与配体数（不是配位数）比值来确定构型。构型一致，可以根据各自稳定常数大小来直接推断两种配离子稳定性相对大小；构型不一致，只能通过计算来比较两种配离子稳定性相对大小。

（六）随堂测试题：

一、选择题： 时长可 5 分钟

1. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 具有各种不同平衡常数，下列说法错误的是（C）

- A. 总稳定常数 $K_{\text{稳}}$ 和总不稳定常数 $K_{\text{不稳}}$ 互为倒数，
- B. 逐级稳定常数 $K_{\text{稳}1}$ 大于 $K_{\text{稳}2}$ ，
- C. 累积平衡常数 β_3 大于 β_4 ，
- D. 累积平衡常数 $\beta_2 = K_{\text{稳}1} K_{\text{稳}2}$ 。

2 下列说法正确的是（D）

- A. 稳定常数 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 大于 $[\text{CuY}]^{2-}$ ，说明前者比后者稳定，
- B. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液加入 NaCl 溶液，有 AgCl 沉淀生成时 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}}$
- C. $\text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^- = [\text{FeF}_6]^{3-}$ 配位平衡，加入 H^+ 则 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 就会分解
- D. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}$ 电对标准电极电势一定小于 Ag^+ / Ag 相应值。

二、判断题

- 1. 配合物内界解离平衡和弱电解质解离平衡是类似的（对）。
- 2. 当一个电对氧化型和还原型离子都被同一配体配位时，电极电势会增大（错）。

第二十五次课【课后思学】

课后作业：

教材上册 P 329 页配合物：14、16、18 写到作业本上。

课后讨论：写到笔记本上，拍照上传讨论区，完成规定任务点：

1. (a) 当一个电对氧化型离子被配位；
(b) 当一个电对还原型离子被配位；
(c) 当一个电对氧化型和还原型离子都被配位时，电极电势有什么变化？

第 4 节 配位平衡及配合物的稳定性 (51、52)

第 5 节 配合物的应用 (52)

第二十六次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知，了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习。

视频学习任务（自行完成课程的初步学习）

视频 3：配位化合物的结构（二）

视频 4：配位化合物的结构（三）

视频 9：沉淀溶解平衡和络合解离平衡（四）

线上讨论学习任务（通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识）

1. 中心离子电荷与半径大小对配合物的稳定性有何影响？配体中配位原子电负性，齿数对配合物的稳定性有何影响？
2. 一般内轨型配合物稳定性高于外轨型配合物稳定性；强场(低自旋)型配合物稳定性高于弱场(高自旋)型配合物稳定性，如何解释？

分组学习任务（线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论）

分组任务：组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1：学生 1，怎样理解螯合效应？螯合环的稳定性与杂化类型的关系？

任务 2：学生 2，怎样理解软硬酸碱概念及规则？

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第二十六次课【课堂教学】

线上学习已经完成了配合物稳定性的基本讨论和配合物应用的基本了解，本次课重点讲解软硬酸碱规则，对其应用从配合物扩展到沉淀及自然界存在的矿物等，也是对极化理论的进一步深化学习。对配位催化的学习契合于学院催化研究的主流方向。课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，以串讲和精讲方式提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

（一）课程导入：

【问题 1】

人体血红蛋白可输送氧气，为什么人体会产生 CO 中毒？

【问题 2】

CO、CN⁻一般是强场配体，以 C 原子作为配位原子，这说明配位原子电负性和配合物稳定性有什么关系？

【问题 3】

为什么齐格勒-纳塔催化剂可以活化乙烯聚合反应？

（二）线上分组学习任务的课堂实施：

上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

（三）教师精讲：（配合物稳定常数的应用）

9.4.2 配合物稳定常数的应用

3、配位平衡与沉淀平衡

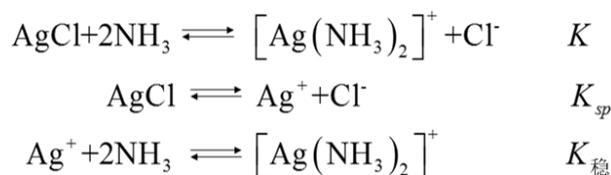
一些难溶盐的沉淀可因形成配离子而溶解，有些配离子却因加入沉淀剂生成沉淀而被破坏。

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。

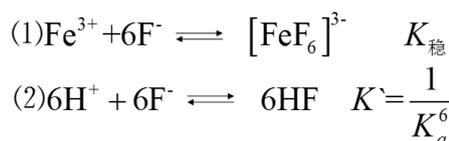
例：AgCl沉淀中加入NH₃时，Ag⁺与NH₃结合形成配离子，促使沉淀溶解。



$$K = K_{稳} \times K_{sp}$$

4. 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。

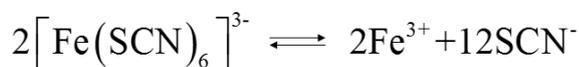
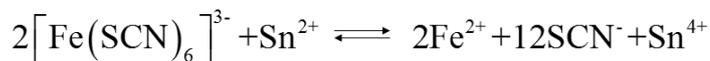


总反应： $[\text{FeF}_6]^{3-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{HF}$

$$K = \frac{1}{K_{稳}} \times K' = \frac{1}{K_f \times K_a^6}$$

5. 配位平衡与氧化还原平衡

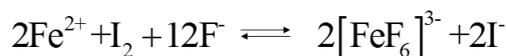
在配位平衡系统中如果发生氧化还原反应，将产生两种情况：溶液中金属离子发生氧化还原反应，降低了金属离子浓度，从而降低了配离子的稳定性



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



$E > 0$, 正反应自发进行, 逆反应非自发进行



$E > 0$, 自发进行

(四) 教师串讲: (影响配合物稳定性的因素、软硬酸碱理论)

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因素的主要有金属离子的电荷、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

软硬酸碱理论

软硬酸碱原则 HSAB (Hard and soft acids and bases)

	酸	碱
硬	$\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$, 等	$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{ClO}_4^-, \text{ROH}, \text{RO}^-, \text{NH}_3, \text{N}_2\text{H}_4$, 等
交界	$\text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$, 等	$\text{Br}^-, \text{NO}_2^-, \text{SO}_3^-, \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{N}_2$, 等
软	$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$, 金属原子, 等	$\text{I}^-, \text{R}_2\text{S}, \text{S}^{2-}, \text{RSH}, \text{SCN}^-, \text{CN}^-, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4$ 等

硬酸: 电子对受体, 正电荷高, 半径小, 变形性低; 软酸反之

硬碱: 电子对供体, 电负性大, 变形性低, 难失去e; 软碱反之

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

(五) 教师小结：

1. 本次课对学生难于掌握的当一个电对氧化型和还原型离子都被配位时，要根据氧化型和还原型离子各自配位常数判断结合习题进一步理解，即教材上册 P 329 页选做 9-19 题，可尝试 9-20（中科院考研题）这种综合了四大平衡于一身的计算题计算，检验一下自己的学习能力水平，为无机化学平衡计算进行一个完美的收官；

2. 螯合效应本质上是由于单齿配体被多齿配体取代后产生的熵效应。EDTA 这种多齿配体结构要清楚，形成五个五元螯合环，和 sp^3 杂化对应，其它多齿配体如果形成六元螯合环，和 sp^2 杂化对应；

3. 中心离子与配体，以及配位构型（八面体场、四面体场、平面正方形场）都对配合物稳定性产生影响，软硬酸碱理论是一种定性比较配合物稳定性的方法，当各种解释有不一致甚至矛盾的时候，一定要尊重实验事实，做出合理解释；

4. 配合物在湿法冶金、稀土分离、生物化学、环境保护、有机合成与石油化工催化领域有广泛应用。第 14 章学过的格氏盐软化硬水、第 15 章学过的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Ac}$ 吸收 CO 、第 16 章学过的 AlCl_3 做有机反应催化剂都和配位反应有关。

(六) 随堂测试题：

一、选择题：

1. 下列说法错误的是 (D)

- A. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 比 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 稳定性低主要考虑配位原子电负性，
- B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 比 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 稳定性低也可以从配体场强角度考虑，
- C. 根据软硬酸碱规则，稳定性 $\text{AgBr}_2^- < \text{AgI}_2^-$
- D. 根据软硬酸碱规则，稳定性 $\text{FeF}^{2+} < \text{HgF}^+$ 。

2 下列说法错误的是 (B)

- A. 自然界存在方铅矿 PbS 表明 Pb 是亲 S 元素，符合软硬酸碱规则，

- B. Al^{3+} 与F⁻到I⁻形成配离子稳定性逐渐增强, Hg^{2+} 恰恰相反,
- C. 稳定性 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 主要考虑中心原子电荷,
- D. 稳定性 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} > [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 主要考虑正方形比四面体型结构稳定。

二、判断题

1. 轻重稀土元素和螯合剂(冠醚)生成螯合物的稳定性差异较大, 故可以用于分离。(对)
2. 平面正方形配合物 $[\text{PdCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})]$, 由于 Pd^{2+} 将d电子反馈给 C_2H_4 有利于打开双键, 故 Pd^{2+} 有催化乙烯聚合的作用。(对)

第二十六次课【课后思学】

课后作业:

教材上册 P 329 页配合物: 15 写到作业本上, 选做 19。

课后讨论: 写到笔记上, 拍照上传讨论区, 完成规定任务点:

1. 怎样理解螯合效应? 螯合环的稳定性与杂化类型的关系?
2. 怎样理解软硬酸碱概念及规则?

【本章课后思学】

1. 本章学习结束后间隔一周的周末晚上 8 点在超星学习平台进行本章考试测验。
共有 10 道选择题, 测试成绩自动计入平时成绩。
2. 督促学生及时完成本章所有任务点学习, 其中讨论题开放至本章结束后两周内。
3. 本章学习结束后间隔 3 天左右线下收作业, 批改。

本章参考文献:

1. 刘玉荣等, 顺铂: 从意外合成到抗癌应用[J], 化学教育, 2023, 44(1): 2-7。
2. 张淑梅等, 确定配合物几何异构体数目的一种方法[J], 上饶师专学报, 1989(2): 60-65。
3. 李青仁等, 配合物化学键理论比较[J], 松辽学刊, 1989(3): 50-54。
4. 李侃社, 试论价键理论和晶体场理论的统一性 [J], 西安矿业学院学报, 1996, 16(1): 57-61。
5. 苑星海等, 八面体配合物畸变的图解判断法 [J], 广州化工, 2002, 30(4): 134-136。
6. 胡孝忠, 基于氧化还原反应的配位平衡移动总反应平衡常数的推导[J], 化学教育, 2016, 37(18): 72-74。

7.刘小缙等, 软硬酸碱理论在无机化学教学中的应用 [J],山东化工,2002,46(19): 131-132。

本章教学反思

1. 教学内容的掌握: 本章配位化合物共 5 次课完成, ds 区 d 区金属元素易于生成各种配合物, 而 s 区金属元素不易生成配合物, 所以在系统性地学完 p 区元素和 s 区金属元素后, 再系统学习配位化合物, 为后续 ds 区 d 区金属元素学习打下基础。本章内容上一要注意广义配位数(离子、金属晶体结构中)和本章狭义配位数区别; 二要注意以上学期原子分子结构为基础应用于价键理论晶体场理论的学习; 三要注意以上学期酸碱沉淀平衡和氧化还原平衡(电位)基本原理的知识迁移到配位平衡中, 以达到多重平衡综合计算; 最后要结合各章节中碎片化的配合物知识和配位催化等前沿知识, 了解配合物的各种应用。

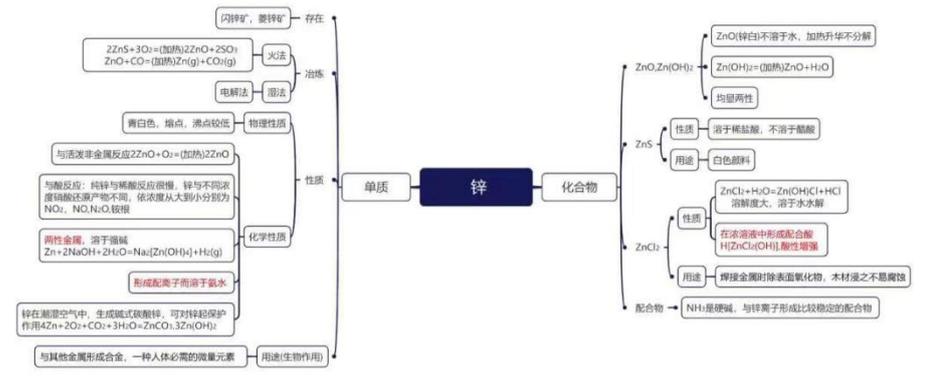
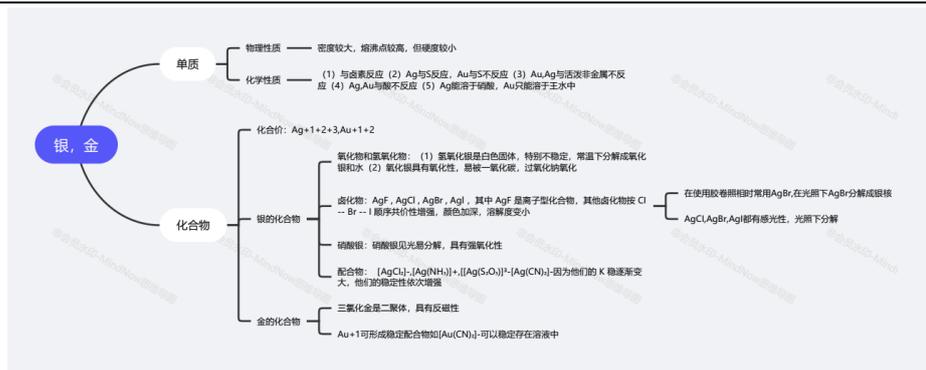
2.课程思政: 我院部分老师以 MOFs 材料为科研方向, MOFs 是金属有机骨架化合物(英文名称 Metal organic Framework)的简称。是由无机金属中心(金属离子或金属簇)与桥连的有机配体通过自组装相互连接, 形成的一类具有周期性网络结构的晶态多孔材料。MOFs 是一种有机-无机杂化材料, 也称配位聚合物(coordination polymer), 它既不同于无机多孔材料, 也不同于一般的有机配合物。兼有无机材料的刚性和有机材料的柔性特征。使其在现代材料研究方面呈现出巨大的发展潜力和诱人的发展前景。通过讲解使学生也尽快了解老师教学科研情况, 获得专业认同感。

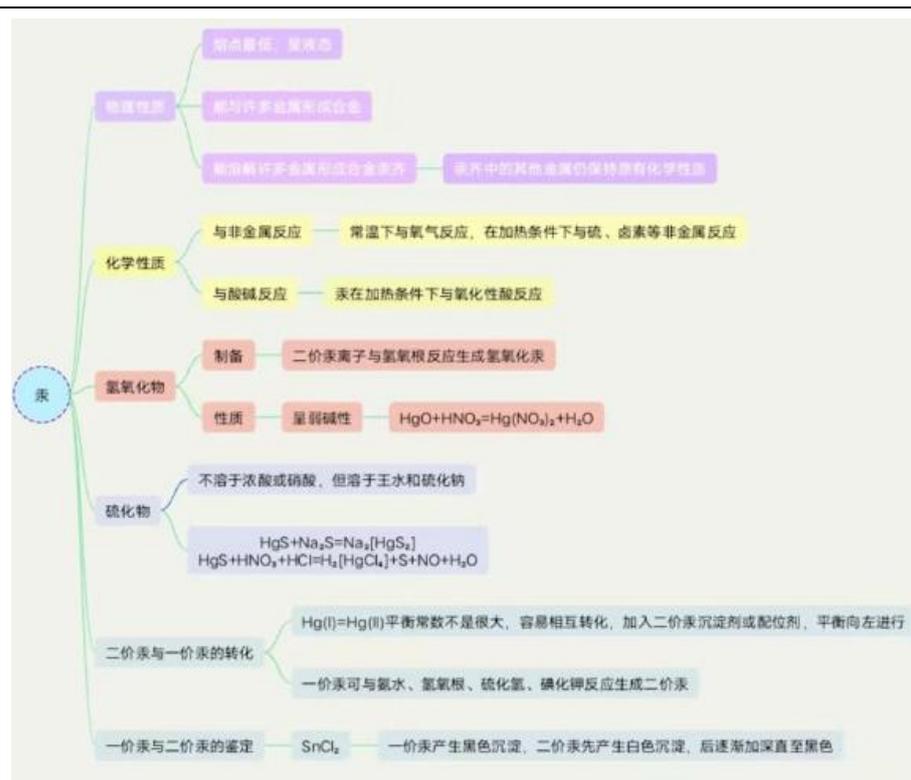
3.改进措施: 本章难度较大, 要结合高中与无机化学 1 已有知识, 在晶体场理论强弱场配离子电子组态与 CFSE 值计算上, 在难度较大的配位平衡与氧化还原电位计算上精讲多练, 在后续 ds 区 d 区金属元素学习中运用配合物知识进一步练习巩固。

第 18 章 铜族元素 锌族元素 二十七至二十八课

学时分配	4 (线上 1, 线下 3)	授课序次	53、54、55、56 节
------	----------------	------	---------------

<p>教学目标</p>	<p>知识目标:</p> <p>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(I)和 Cu(II)、Hg(I)和 Hg(II)之间相互转化；掌握 IA 族和 IB 族，IIA 族和 IIB 族元素性质的不同点。</p> <p>能力目标:</p> <p>通过超星学习通国家一流本科课程视频学习，培养自主学习能力；通过讨论题讲解，培养学生分析问题和语言表达能力；通过小组讨论培养小组合作、交流沟通能力；通过物质结构知识、热力学知识和极化理论知识加深对本章呈现的通性和规律性深刻理解和掌握，能够熟练地运用铜族元素和锌族元素单质和化合物的性质和变化规律解决实际生产生活问题。</p> <p>素质目标:</p> <p>通过视频与阅读材料学习，培养学生严谨求实的科学作风、爱国精神和创新意识；通过实际案例学以致用，提升化学素养。</p>
<p>教学重点</p>	<p>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</p>
<p>教学难点</p>	<p>掌握 Cu(I)和 Cu(II)、Hg(I)和 Hg(II)之间相互转化</p>
<p>教学方法与手段</p>	<p>1.采用线上自主学习，课中讲授、课堂讨论、翻转课堂等教学方法。</p> <p>2.使用多媒体教学、超星网络教学平台、手机学习通及课程消息栏、QQ 群等信息技术工具；使用随堂测验、小组讨论、线上课程讨论、线上章节考试等手段促进学习。</p>
<p>知识结构体系</p>	<p>The mind map for Copper (Cu) is structured as follows:</p> <ul style="list-style-type: none"> 单质 (Element): <ul style="list-style-type: none"> 性质 (Properties): <ul style="list-style-type: none"> 物理: 紫红色固体, 密度大, 熔点较高, 硬度较小 化学: 与活泼非金属反应, 可与氧化性酸反应, 与酸反应 存在: 自然界中铜不以单质形式存在 冶炼: 以黄铜矿为原料经选矿, 焙烧, 熔炼, 精炼, 火法 应用: 粗铜中提出阳极泥, 粗铜作为阳极, 电解铜作为阴极, 电解; 极少量的杂质降低铜的导电性, 高纯度的铜可制电线, 电机制造 生命: 为生命过程中不可或缺微量元素, 影响植物体内酶的活动和氧化还原过程 化合物 (Compounds): <ul style="list-style-type: none"> 转化 (Transformation): <ul style="list-style-type: none"> Cu(I) → Cu(II): 有毒, 有半导体性质, 是共价化合物且不溶于水; 葡萄糖和酒石在碱性中还原Cu(II)可得到CuCl (用于检测醛和糖类); 溶于稀酸发生歧化反应 (生成铜单质和二价铜); 热浓HCl中用Cu还原Cu(II)后加入大量水稀释; Cu(I)溶液逐滴加入KI可以得到Cu和I₂ Cu(II) → Cu(I): CuSO₄ + Na₂SO₃ + H₂O → Cu₂S + S + Na₂SO₄ + H₂SO₄ 配合物: 可与卤素离子, 拟卤离子, NH₃等形成配合物 铜 (Cu): <ul style="list-style-type: none"> CuSO₄ + NaOH → Cu(OH)₂ 氧化性: 可被H₂, C, CO, NH₃等还原 Cu₂, CuCl₂, CuBr₂: 共价性↑, 颜色加深 亚铜 (Cu₂): <ul style="list-style-type: none"> 无水Cu₂Cl₂: 共价化合物, 链状结构 CuCl₂·2H₂O: 加热生成碱式盐, 无水CuCl₂制备需在HCl气氛中 硫酸铜 (CuSO₄): <ul style="list-style-type: none"> CuSO₄·5H₂O: 胆矾, 用浓H₂SO₄溶解铜制备 (为蓝色晶体) 无水硫酸铜是白色粉末, 不溶于乙醇和乙醚, 吸水性很强 配合物: 与卤素离子, 氧根离子, 羧根离子形成稳定性不同的配合物





教学过程及授课内容

第1节 铜族元素 (53, 54) 第二十七次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知，了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习。

视频学习任务（自行完成课程的初步学习）

- 视频 1: 铜副族元素的丰度与分布 (2分 14秒)
- 视频 2: 铜副族元素的单质 (7分 13秒)
- 视频 3: 一价铜的化合物 (5分 09秒)
- 视频 4: 二价铜的化合物 (4分 43秒)
- 视频 5: Cu(I) 和 Cu(II) 的相互转化 (2分 47秒)
- 视频 6: 银的化合物 (6分 13秒)
- 视频 7: 金的化合物 (2分 31秒)

线上讨论学习任务（通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识）

- 1、比较 IB 族元素和 IA 族元素的化学活性。
- 2、点评氰化法炼金的原理、优点和缺点。

分组学习任务（线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论）

分组任务：组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1：学生 1，介绍铜、银、金元素在自然界中存在的形式和金属冶炼工艺？

任务 2：学生 2，从气态、固态、溶液中三个角度总结 Cu(I)与 Cu(II)之间的转化？

（二）超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第二十七次课【课堂教学】

线上学习已经完成了铜族元素的通性和单质性质相关内容的学习。课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，以串讲和精讲方式提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

（一）课程导入：

【问题 1】

我们第 17 章完成了 IA 碱金属和碱土金属的学习，今天要学习 IB 铜锌族元素，他们最外层电子数相同，但性质却有不同，为什么？

【问题 2】

铜族元素在自然界中存在的形式？

（二）线上分组学习任务的课堂实施：

上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

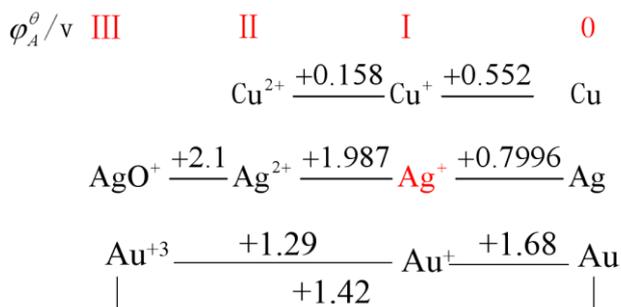
（三）教师精讲：（铜族元素化合物）

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？



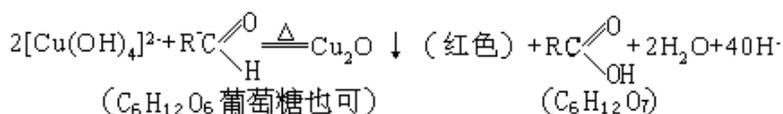
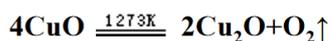
注意: Cu^+ 在高温及固体、气态时比 Cu^{2+} 稳定。

1. 氧化物和氢氧化物

Cu_2O 黄或红 Ag_2O 暗棕色 (均属共价型化合物?)

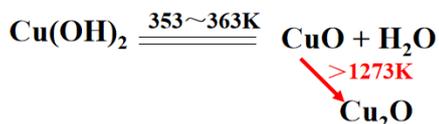
❖ Cu_2O

制取 (多种方法):

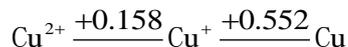


性质:

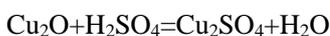
① 热稳定性: 较高(1508K 以上)



提问: 请分析下列反应的产物: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (稀) =



② Cu_2O 溶于稀硫酸, 立即发生歧化反应:



总反应: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$

Cu_2O 与盐酸反应得 CuCl 白色沉淀: $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{CuCl} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$

③ 配合反应:



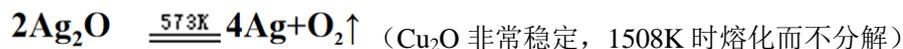
❖ Ag_2O :

制取:



性质:

①对热不稳定:



②与酸反应: $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 = 2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$



③氧化反应: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{CO} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Ag} + \text{CO}_2$



❖ **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% 酒精的硝酸争持和 KOH, 在低于 228K 下, 小心进行沉淀, 可得到白色 AgOH 沉淀。

2. 硝酸银

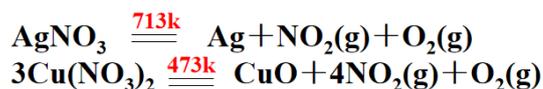
AgNO_3 是可溶的银盐, 也是制备其它 Ag(I) 盐的原料。

制备:



提问: 如何除去 AgNO_3 含有的硝酸铜?

方法 1:



方法 2: 向含有 Cu^{2+} 的 AgNO_3 中加入新沉淀出的 Ag_2O



性质:

AgNO_3 见光易分解 (避光保存)

AgNO_3 是氧化剂, 许多有机物都能将其还原为黑色银粉。

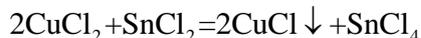
AgNO_3 和某些试剂反应, 得到难溶的化合物, 如: 白色 Ag_2CO_3 、黄色 Ag_3PO_4 、浅黄色 $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、桔黄色 $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、砖红色 Ag_2CrO_4 。

3. 卤化物

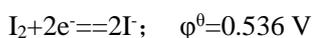
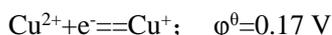
CuF(未制得纯态) CuCl CuBr CuI

红色 白色 白色 白色

从 F → I 变形性增大，键的共价性增强，溶解度降低。



$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$ —— 碘量法测定 Cu^{2+} 的含量



❖ **AgX:**

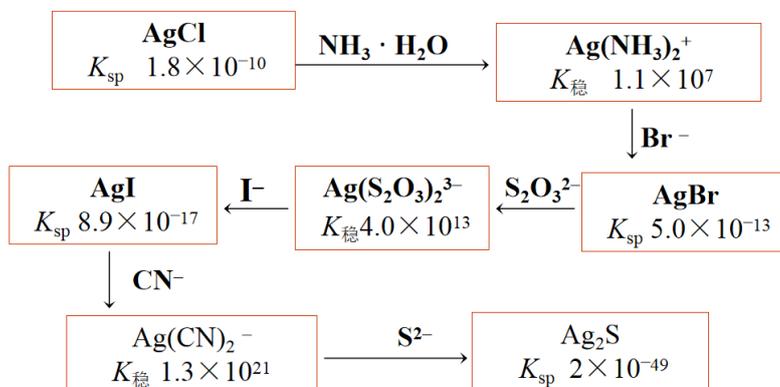
物质	颜色	溶度积	键型
AgF	白	—	离子型
AgCl	白	1.8×10^{-10}	过渡型
AgBr	黄	5.0×10^{-13}	过渡型
AgI	黄	8.9×10^{-17}	共价型

4. 配合物

$K_{\text{稳}}(\text{Ag}^+)$:



$K_{\text{sp}}(\text{Ag}^+)$: **AgCl > AgBr > AgI**



$$K = K_{\text{sp}} \cdot K_{\text{稳}} = 1.8 \times 10^{-10} \times 1.7 \times 10^7 = 3.1 \times 10^{-3}$$

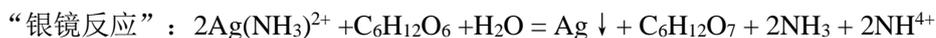
反应的方向取决于反应物的浓度。



$$K = 1 / (K_{\text{sp}} \cdot K_{\text{稳}}) = 1 / [1.0 \times 10^{-49} \times (1.0 \times 10^{21})^2] = 1.0 \times 10^7$$

反应的倾向很大

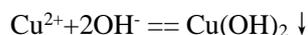
5. Ag^+ 离子的氧化性



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：



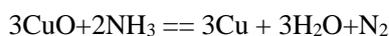
氢氧化铜的热稳定性比碱金属氢氧化物差得多。受热易分解，溶液加热至 353K，

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 脱水变为黑褐色的 CuO ：



(2) 性质

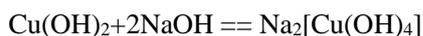
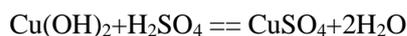
CuO 是碱性氧化物。加热时易被氢气、C、CO、 NH_3 等还原为铜：



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：

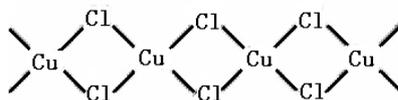


2. 卤化铜

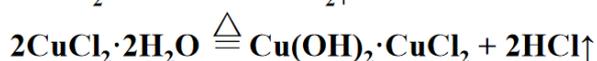


白	黄棕	棕黑	不存在
---	----	----	-----

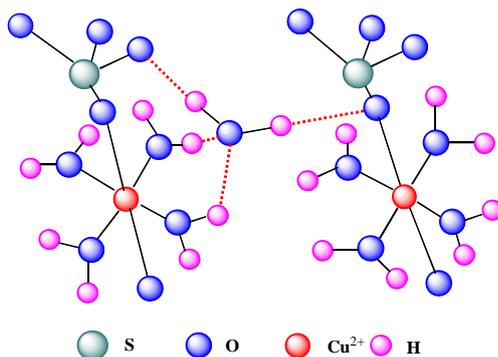
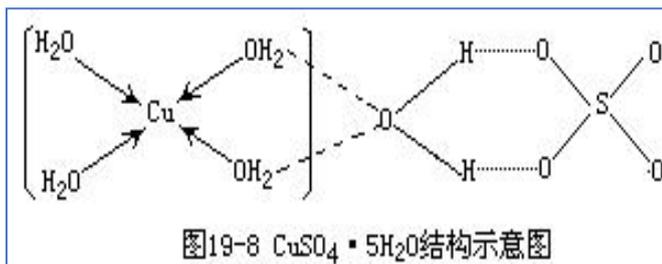
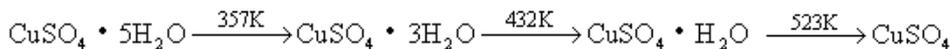
从 $\text{F}^- \rightarrow \text{I}^-$ 变形性增大，附加极化增强，颜色加深，共价性增强



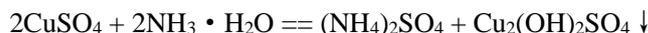
链的结构



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

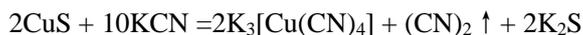
(1) 制备：在硫酸铜溶液中，通入 H_2S ，即有黑色硫化铜沉淀析出：



(2) 性质： CuS 不溶于水，也不溶于稀酸，但溶于热的稀 HNO_3 中：



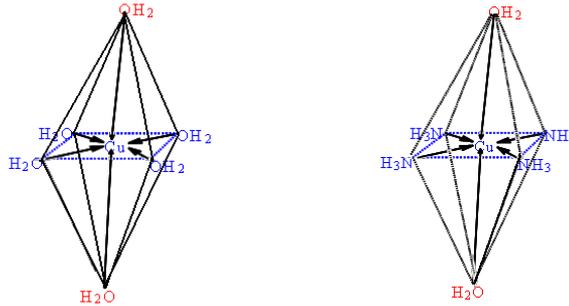
CuS 也溶于 KCN 溶液中，生成 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ ：



5. 配合物

二价铜离子有较强的配合性。

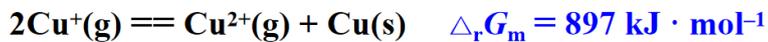
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 等，但实际上它们的应该是 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 离子，原因是因它们的结构是一种特殊的变形八面体结构。



6. Cu(I)与 Cu(II)的相互转化

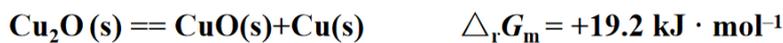
铜的常见氧化态为+ I 和+ II，同一元素不同氧化态之间可以相互转化。这种转化是有条件的、相对的，这与它们存在的状态、阴离子的特性、反应介质等有关。

(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。



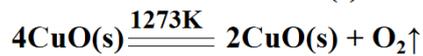
(2) 常温时，固态 Cu(I)和 Cu(II)的化合物都很稳定。

热力学：



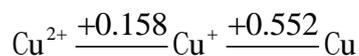
离子结构，Cu(I)的结构 $3d^{10}$ ，Cu(II)的结构 $3d^9$ ，Cu(I)稳定。I₂较高，故固态 Cu(I)的化合物比 Cu(II)稳定。

(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)：



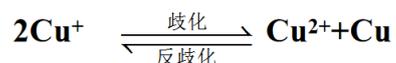
$$\lg K = \frac{n(\varphi_+ - \varphi_-)}{0.0592} = \frac{1 \times (0.522 - 0.158)}{0.0592} = 6.15$$

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = 1.40 \times 10^6$$

水溶液中 Cu(I)的歧化是有条件的相对的：

[Cu⁺]较大时，平衡向生成 Cu²⁺方向移动，发生歧化；

[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）。

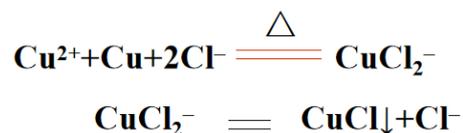


在水溶液中，要使 Cu(I) 的歧化朝相反方向进行，必须具备两个条件：

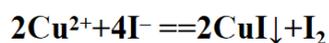
① 有还原剂存在(如 Cu、SO₂、I⁻ 等)。

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：



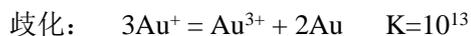
小结：

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。

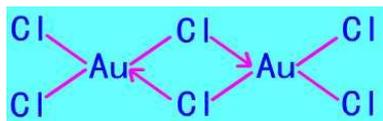
只有当铜(I)难溶物或配离子比相应铜(II)的更难溶或更稳定时，可由铜(II)转化为相应的铜(I)的化合物。反之，

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。

(四) 教师串讲：（铜族元素的通性和单质性质）

§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	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$
常见氧化态	+ I , +II	+ I	+ I , +III
金属半径/pm	128	144	144
$I_1/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	745.3	730.8	889.9
$I_2/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	1957.3	2072.6	1973.3
$I_3/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	3577.6	3359.4	(2895)
$M^+(g)$ 水化能 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-582	-485	-644
$M^{2+}(g)$ 水化能 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-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 Cu→Ag→Au 活泼性递减）

【知识链接】碱金属是最活泼的金属：由 Na→Cs 金属活泼性递增

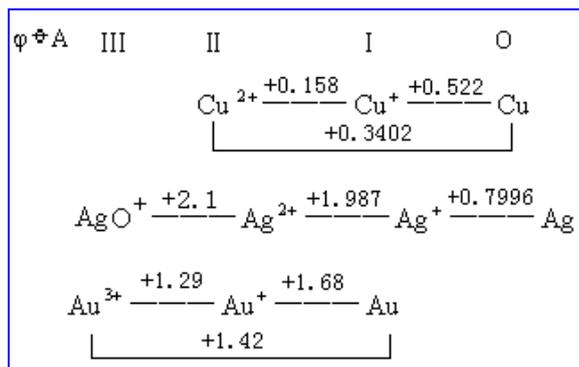
铜族和碱金属的价电子结构

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。

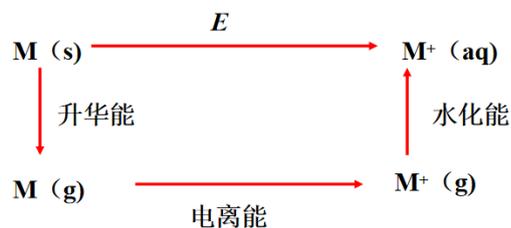
铜、银、金的元素电势图如下：



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/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	340	285	385
电离能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	745.3	730.8	889.9
水化能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-582	-485	-644
总能量/$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	503.3	530.8	630.9

波恩哈伯循环



$$E = \text{升华能} + \text{电离能} + \text{水化能}$$

3、标准电极电势

$\text{K}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{K}$	$\varphi^\ominus = -2.925\text{V}$	↓ 化学 活 泼 性
$\text{Cu}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	$\varphi^\ominus = 0.52\text{V}$	
$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	$\varphi^\ominus = 0.7996\text{V}$	
$\text{Ag}^{2+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	$\varphi^\ominus = 1.987\text{V}$	
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	$\varphi^\ominus = 1.42\text{V}$	

- 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

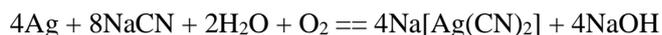
(2) 冶炼

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:

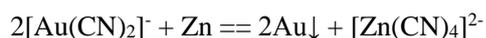
- 氰化法提炼:



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

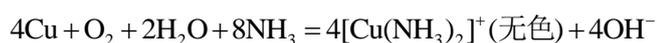
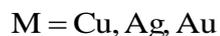
- 与 O_2 作用



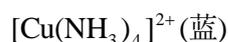


碱式碳酸铜

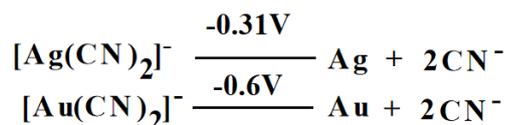
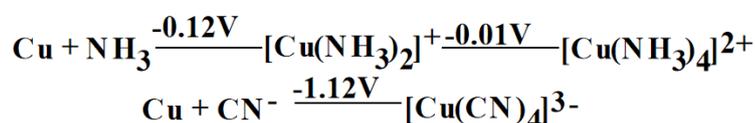
Au, Ag 不与 O₂ 发生反应。当有沉淀剂或配合剂存在时, 可反应。



↓O₂

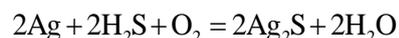


强调: 所以不可用铜器盛氨水!



【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

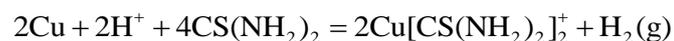
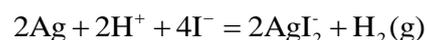
Ag + Cl₂ 常温下反应较慢

Au + Cl₂ 只能在加热条件下进行

- 与酸作用

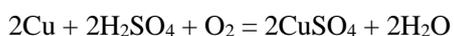
① Cu, Ag, Au 不能置换稀酸中的 H⁺(还原性差);

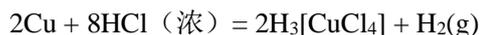
② 生成难溶物或配合物, 使单质还原能力增强;



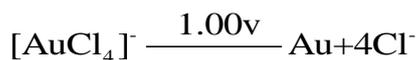
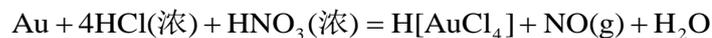
硫脲

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。

(五) 教师小结:

5、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。

6、IB 族元素和 IA 族元素性质上的差异与 IB 族元素的次外层 d 电子参与成键, 形成 d^{10} 、 d^9 、 d^8 电子构型有关。

(六) 随堂测试题:

一、选择题:

1. 下列关于铜说法错误的是 (C)
 - A. 铜是生命中不可缺少的微量元素
 - B. 铜由于配位作用可溶于热的浓盐酸和 KCN 溶液中
 - C. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 在空气中可以稳定存在
 - D. 在 CN^- 与 Cu^{2+} 反应中, CN^- 是沉淀剂、还原剂也可以配位剂。
- 2 下列关于银和金说法正确的是 (A)
 - A. Ag_2O 、 AgOH 和 AgNO_3 均遇热分解
 - B. 银的卤化物随着 $\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$ 的顺序颜色加深, 溶解度变大
 - C. 稳定性: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- < [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} < [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ < [\text{AgCl}_2]^-$
 - D. Au^+ 不能稳定存在

二、判断题

1. 无水二氯化铜的构型是链状结构 (对)
2. +1 价的铜的电子构型是 $3d^{10}$, 所以任何状态下都稳定存在。 (错)

第二十七次课【课后思学】

课后作业:

教材 P595 页: 3、4、5、7 写到作业本上。

课后讨论: 写到笔记上, 拍照上传讨论区, 完成规定任务点;

- 1、用软硬酸碱理论解释为什么铜族锌族元素都是亲硫元素。
- 2、氯化锌、三氯化金溶于水后为何酸性增强?
- 3、选择一种试剂区别白色粉末 CuCl , AgCl , Hg_2Cl_2 并简述产生的现象。
- 4、阅读资料, 谈谈感悟(课程思政)

【资料】③青铜是金属冶铸史上最早的合金, 在纯铜(紫铜)中加入锡或铅的合金, 有特殊重要性和历史意义。青铜较铜坚硬强度高, 熔点较低(25%的锡冶炼青铜, 熔点就会由纯铜 1083°C 降低到 800°C), 容易熔化和铸造; 耐磨且化学性质稳定。青铜也较纯铁坚硬, 在工具和武器中, 历史上以铁代替青铜并不是铁本身有任何特殊优点, 而是由于铁较铜和锡丰富。

铜、锡、铅按一定比例熔炼出的合金制作出的青铜器在颜色上会有一些差别, 这主要是由锡在合金中的占比所决定的。锡的含量高, 颜色则偏青灰; 锡的含量低, 颜色则偏红黄, 这也是我们在博物馆中所看到的青铜器颜色有深、有浅的原因。青铜器最初制作完成后的初始颜色呈黄、金色, 由于长时间埋藏的原因, 在氯化物、氧气和水的作用下生成浅绿色粉状锈蚀物, 形成可以重复进行的循环反应而导致颜色发生了变化, 变成了我们今天所看到的“青绿色”。氯化物是导致青铜病产生的根本原因, 主要反应如下(1)、铜+氯离子 \rightarrow 氯化亚铜(2)、氯化亚铜+水 \rightarrow 氧化亚铜(红棕)+盐酸(3)、氧化亚铜+二氧化碳+氧气+水 \rightarrow 碱式碳酸铜(蓝、绿)(4)、氧化亚铜+盐酸+氧气+水 \rightarrow 碱式氯化铜(浅绿色粉状)

从考古资料来看, 土耳其是世界上最早掌握金属冶炼技术的地区, 中国相对稍晚却紧跟其后。虽然中国青铜冶炼技术掌握时间略晚。就铜器的使用规模、铸造工艺、造型艺术及品种而言, 世界上没有一个地方的铜器可以与中国古代铜器相比拟。这也是中国古代铜器在世界艺术史上占有独特地位并引起普遍重视的原因之一。中国的青铜器以商、周青铜器最为精美, 其时大型器物也比较多。

21 年 3 月考古工作者在四川三星堆遗址新发现 6 座器物坑, 已出土金面具残片、巨青铜面具、青铜神树等重要文物 500 余件。三星堆青铜器出土后立刻便惊动了全世界, 其中最重要、也是最根本的原因: 它的画风与众不同。它是迄今为止世界上独一无二、绝无仅有的一类青铜器造型……。

第 2 节 锌族元素 (55, 56)

第二十八次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知, 了解章节任务与要求, 提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务(自行完成课程的初步学习)

视频 8: 锌副族元素的单质 (6 分 39 秒)

视频 9: 锌和镉的化合物 (4 分 56 秒)

视频 10: 一价汞的化合物 (1 分 36 秒)

视频 11: 二价汞的化合物 (4 分 12 秒)

视频 12: Hg(I) 和 Hg(II) 的相互转化 (2 分 01 秒)

线上讨论学习任务 (通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识)

1. 锌族元素氧化物和氢氧化物稳定性和酸碱性递变规律?
2. 从离子极化角度解释锌族元素硫化物的颜色和溶解度差异?

分组学习任务 (线上布置并提交作品, 线下课堂展示、讨论)

分组任务: 组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1: 学生 1, 用软硬酸碱理论解释锌族元素金属离子分别与 NH_3 和卤素离子形成配合物的稳定性。

任务 2: 学生 2, 查阅文献, 简要介绍锌的生物作用, Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 对环境和生物体造成的危害以及含 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 废水的处理方法。

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后, 借助线上思考题、讨论题先行自学, 向教师提出不易理解的问题, 教师做出提示性解答, 也了解了学生自学时出现的难点, 线下授课时更有针对性, 在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第二十八次课【课堂教学】

线上学习已经完成了锌族元素的基本性质、冶炼和用途以及锌族元素单质的性质的学习, 但对锌族元素重要化合物及性质, 以及铜族和锌族元素性质对比方面内容的掌握有一定难度, 课上提问相关知识点和讨论题, 了解学生学习出现的问题, 以随堂测验检验学生线上学习效果 (前测) 和混合式 (后测) 学习效果, 本次课精讲为主, 串讲为辅, 结合分组学习任务, 突破难点, 提升课堂教学效率, 使学生获得课堂教学满足感。

(一) 课程导入:

【问题 1】

锌族元素单质有哪些重要的物理性质?

【问题 2】

锌的冶炼方法有哪几种? 简单介绍一下。

(二) 线上分组学习任务的课堂实施:

上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求8分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

（三）教师精讲：锌族元素重要化合物

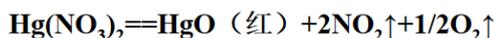
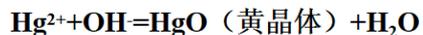
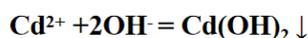
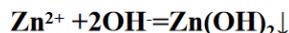
18.2.2 锌族元素的重要化合物

IIB族化合物的颜色

硫化物	ZnS 白色 难溶 $K_{sp}=1.2 \times 10^{-23}$	CdS 黄色 难溶 $K_{sp}=3.6 \times 10^{-29}$	HgS 黑色 极难溶 $K_{sp}=3.5 \times 10^{-52}$
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

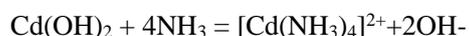
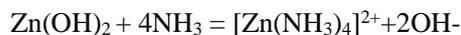
1、氧化物和氢氧化物



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

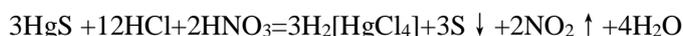
IIB 族都能形成硫化物。

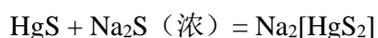
ZnS：溶于 0.1mol/L 的 HCl 溶液，不能溶于醋酸。



CdS：不溶于稀酸，但溶于浓酸。CdS 叫镉黄，可做颜料。

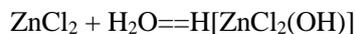
HgS：不溶于硝酸，只能溶于王水或 HC 和 KI，也溶于浓的碱性 Na₂S 溶液生成 Na₂[HgS₂]:



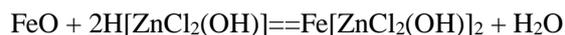


3、卤化物

(1) ZnCl_2 水解呈酸性:

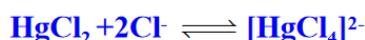


其浓溶液称为“熟镉水”，用于焊接时除锈及焊接时熔盐覆盖在金属表面以防氧化，并能使焊接金属直接接触。



(2) HgCl_2 升汞

HgCl_2 白色针状晶体，微溶于水，剧毒， HgCl_2 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 HgCl_2 要发生氨解:



在水中稍有水解有 $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$ 生成。



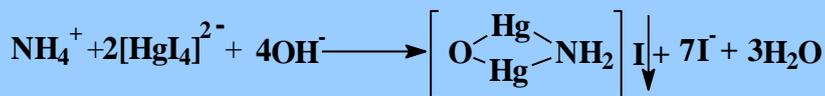
HgCl_2 在酸性溶液中氧化性较强，可与还原剂作用，先生成 Hg_2Cl_2 再生成 Hg ，如与 SnCl_2 作用。

(3) 碘化汞 HgI_2 :



奈斯试剂: $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$

用于鉴定 NH_4^+ 、 Hg^{2+} 离子:



红棕色碘化氧氨基合二汞 (II)

4、配合物

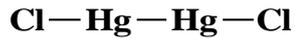
Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 与 CN^- 、 SCN^- 、 CNS^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子均生成 $[\text{ML}_4]^{2-}$ 配离子。

规律: 见教材 P591

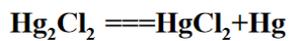
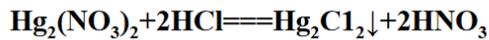
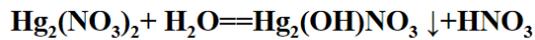
二、氧化数为+1 的化合物

Hg_2^{2+} : 反磁性 $5d^{10}6s^1$

结构: $^+\text{Hg} : \text{Hg}^+$

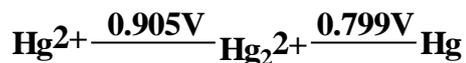


直线型分子

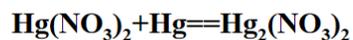
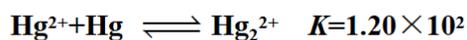


Hg_2Cl_2 甘汞：具有甜味、无毒，也有氧化性，光照分解。

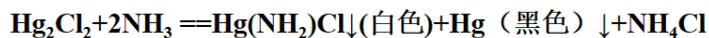
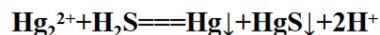
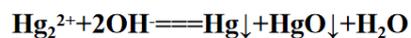
三、 Hg^{2+} 与 Hg_2^{2+} 转化



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。

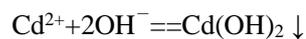
三、含镉、汞废水的处理

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

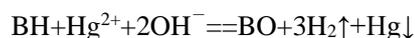
(1) 金属还原法

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%。

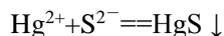
硼氢化钠还原法的反应方程式为：



(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：硫氢化钠、硫酸亚铁共沉淀；电石渣、三氯化铁沉淀等。现以硫氢化钠沉

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})。

含汞废水处理方法还有活性炭吸附法、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 II B 与 II A 族元素性质的比较与前面 I B 与 I A 族元素性质的比较可以看出，II B 与 II A 和 I B 与 I A 族之间存在着类似的一些差别，不过 II B 族元素的性质变化略比 I B 族显得更有规律些。

II B 族元素的性质比 I B 族元素活泼些。锌、镉与镁相似，它们均可以从酸中置换出氢。II B 族元素的氢氧化物的碱性比 I B 族元素的稍弱些。

(四) 教师串讲：锌族元素的基本性质、冶炼和用途以及锌族元素单质的性质

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 II B 族，包括锌、镉、汞三种元素。

1、活泼性

II B 族的价电子结构为 $(n-1)d^{10}ns^2$ 。最外层电子数虽然与 II A 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。

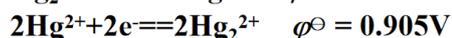
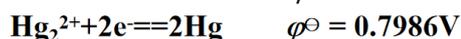
2、氧化数

IIB 族的氧化数为+II（Hg 还有+I）

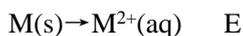
它们水合离子都是无色的。

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。

$\text{Be}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 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

II B 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。

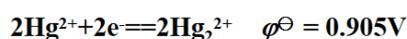
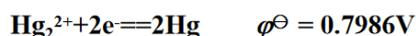
汞做温度计、气压计、太阳灯等。锌用于防腐蚀镀层，如电镀、喷镀、含锌涂料、各种合金以及干电池等。

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。

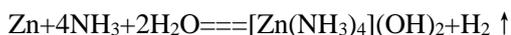


锌能与非氧化性酸反应制氢气，汞只能与氧化性酸反应。如： $\text{Hg} + \text{HNO}_3(\text{热}) \rightleftharpoons$ （试写方程式）



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。



（五）教师小结：

1、从 II B 与 II A 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，II B 与 II A 和 IB 与 IA 族之间存在着类似的一些差别，不过 II B 族元素的性质变化略比 IB 族显得更有规律些。

2、II B 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。II B 族元素的氢氧化物的碱性比 IB 族元素的稍弱些。

（六）随堂测试题：

一、选择题：

1、下列说法正确的是 (C)

- A. 锌副族元素的氧化物和氢氧化物的酸性从上至下递增
- B. 锌族元素都能生成氧化态为+1 的稳定化合物
- C. Nessler 试剂是 $K_2[HgI_4]$ 和 KOH 的混合液, 可用于 NH_4^+ 检测
- D. Zn、Cd、Hg 都有 NH_3 的配合物

2、从 Ag^+ , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} 的混合液中分离出 Ag^+ , 可加入的试剂为 (D)

- A. H_2S
- B. $SnCl_2$
- C. NaOH
- D. $NH_3 \cdot H_2O$

二、判断题

1. 无水 $MgCl_2$ 、 $CuCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 的制备, 均需要在 HCl 气流中加热相应的含结晶水盐。
(对)
2. Hg_2^{2+} 中汞原子之间的化学键为 σ 键 (对)。

第二十八次课【课后思学】

课后作业:

教材 P596 页: 13、14、15、18、20 写到作业本上。

课后讨论: 写到笔记上, 拍照上传讨论区, 完成规定任务点;

- 1、(1) 用两种方法区别锌盐和镉盐。(2) 用两种方法区别锌盐和镁盐。
- 2、现有三瓶已失去标签的硝酸汞、硝酸亚汞、硝酸银。选用两种方法加以鉴别? (试剂、描述现象)。
- 3、 Hg^{2+} 和 Al^{3+} 与卤离子形成配离子稳定性顺序为何完全相反?
- 4、锌分族与碱土金属同族从上到下金属性、氢氧化物酸碱性有何递变规律?

【本章课后思学】

1. 本章学习结束后间隔一周的周末晚上 8 点在超星学习平台进行本章考试测验。

共有 10 道选择题，测试成绩自动计入平时成绩。

2. 督促学生及时完成本章所有任务点学习，其中讨论题开放至本章结束后两周内。

3. 本章学习结束后间隔 3 天左右线下收作业，批改。

本章参考文献：

[1]沈友. 铜族元素氧化数问题浅析[J]. 惠阳师专学报(自然科学版), 1985(S1):82-84+81.

[2]曹新鑫, 胡蕾阳, 樊斌斌等. 五水硫酸铜脱水机理及硫酸铜高温分解的热力学研究[J]. 精细与专用化学品, 2011, 19(06):30-32.

[3]J. L. 恩尼斯, E. S. 尚利, 李雄记. 危险的银化合物[J]. 化学教育, 1992(04):52-53+48

[4]冯新斌, 仇广乐, 付学吾等. 环境汞污染[J]. 化学进展, 2009, 21(Z1):436-457.

[5]王秀艳, 高铭, 曲贺等. 邻菲罗啉衍生物构筑的锌(II)配合物:[Zn(L)(PTC)]的合成、晶体结构和荧光性能[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2021, 42(03):82-86.

本章教学反思

1.教学内容的掌握：本章铜锌族元素共 2 次课完成，在学完 s 区金属和配合物之后学习本章 ds 区金属，一是同为最外层只有 s 电子，但次外层在 d 电子上区别明显，导致铜锌族元素在金属键强度上、有变价（氧化数可变）及配合物多等特点上明显区别 s 区金属，二是针对本章金属离子配合物较多，在本章前面及时学习配合物，进一步巩固消化配合物知识，又对本章涉及配合物内容更好理解掌握。

本章铜银锌为高中化学阶段所熟悉的元素，但一价铜和汞相对陌生，对铜和汞在一价和二价之间的转换条件是本章重点内容。本族元素经常以 18e 构型离子存在，其附加极化作用使得硫化物碘化物非常难溶，以至于 HgS(包括 Au)只能用王水溶解，而 ZnCl₂ 和 AuCl₃ 的浓溶液呈现的路易斯酸性也是很重要的知识点。

2.课程思政：青铜是金属冶铸史上最早的合金，在纯铜（紫铜）中加入锡或铅的合金，有特殊重要性和历史意义。从考古资料来看，土耳其是世界上最早掌握金属冶炼技术的地区，中国相对稍晚却紧跟其后。虽然中国青铜冶炼技术掌握时间略晚。就铜器的使用规模、铸造工艺、造型艺术及品种而言，世界上没有一个地方的铜器可以与中国古代铜器相比拟。21 年 3 月考古工作者在四川三星堆遗址新发现 6 座器物坑，已出土金面具残片、巨青铜面具、青铜神树等重要文物 500 余件。三星堆青铜器出土后立刻便惊动了全世界，其

中最重要、也是最根本的原因：它的画风与众不同。通过学习使同学们对古代劳动人民的聪明才智感到由衷的钦佩，也促进了文化自信的

对镉和汞元素污染问题，也是对学生们进行保护环境的理念与行为准则教育的生动案例。邻居日本的骨痛病、水俣病是世界十大污染事件中的两件，也能使同学们理解镍镉电池、含汞电池逐渐被淘汰是生态文明建设的必由之路。

3.改进措施：本章涉及金属晶体、金属键理论、极化理论、路易斯酸碱理论、配合物理论及电极电势影响因素等大量知识，相应小组讨论学习任务需要结合热力学知识（离子水合热），和无机化学原理关联密切，需要把握学生对上学期理论知识在元素化学具体问题上理解掌握程度，有效调整线上线下课程具体要求，对涉及到四大化学平衡的有关计算也较多，需要计算和简答方面对学生加强训练与讲解，更好满足教学大纲对学生各种能力要求。

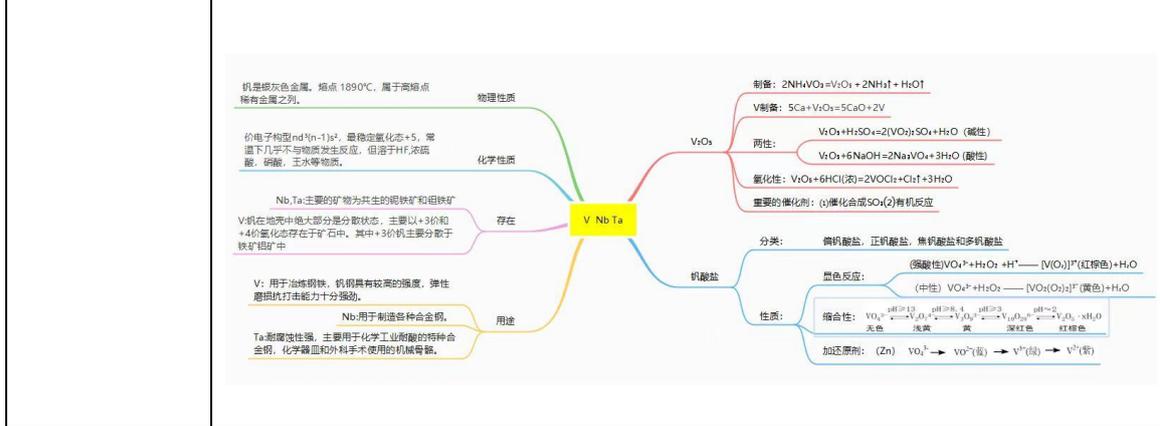
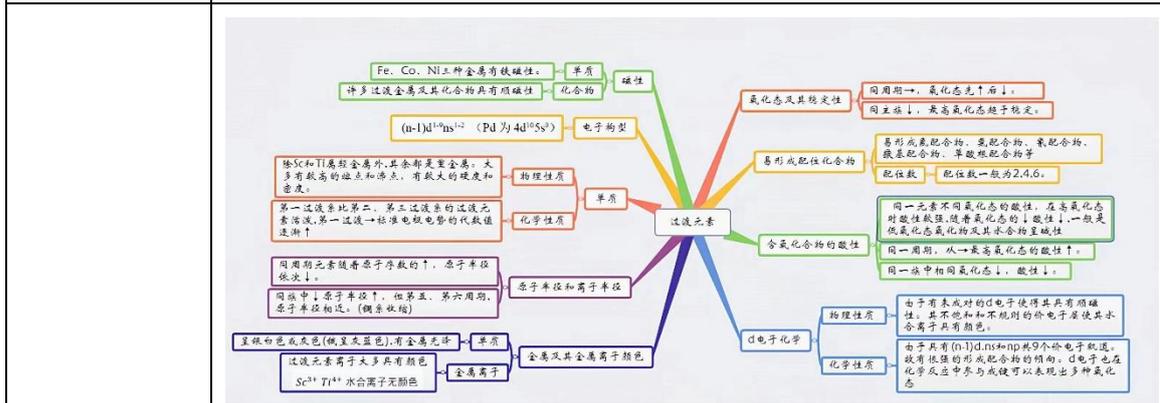
第 19 章 过渡元素（一） 第二十九至三十一次课

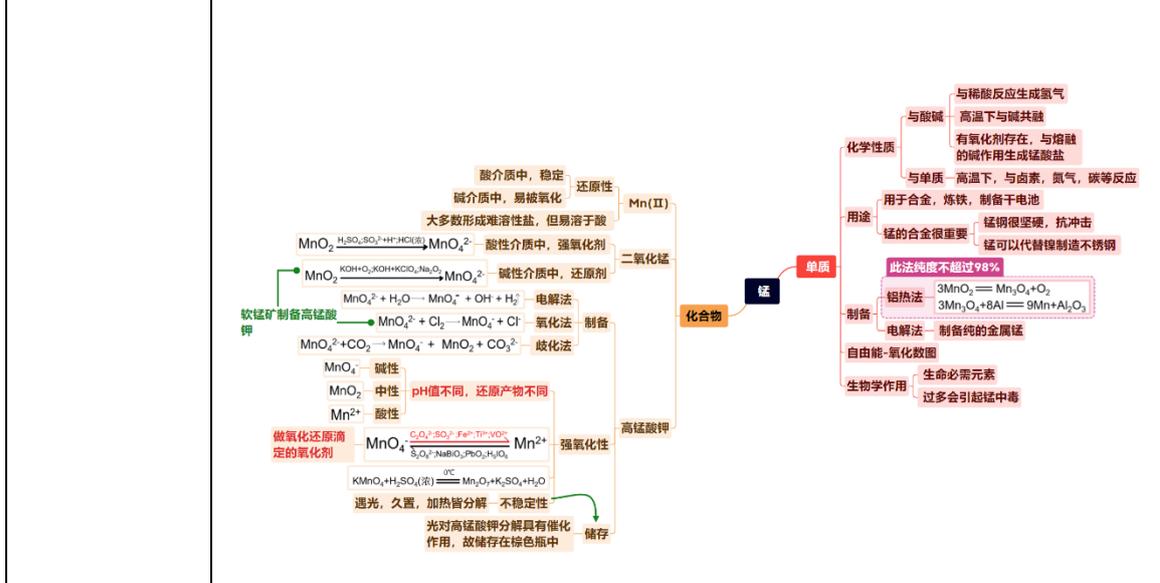
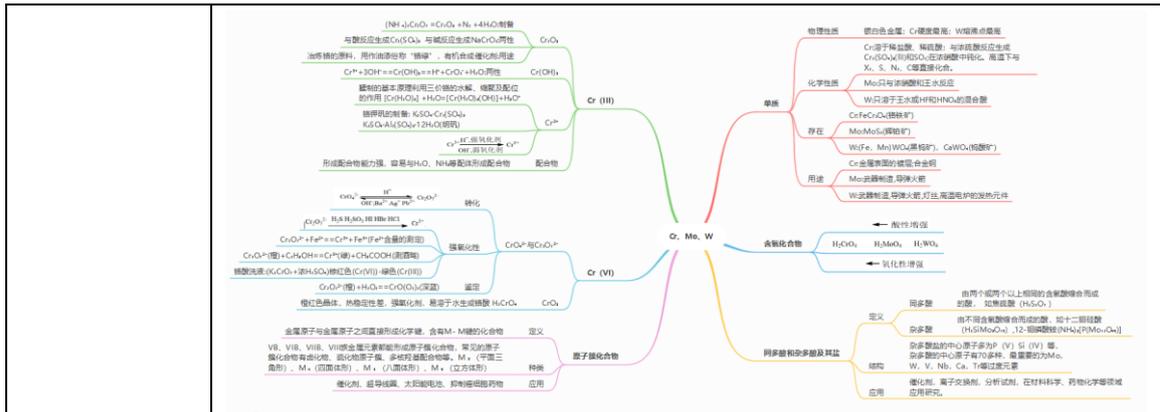
学时分配	6（线上 1.5、线下 4.5）	授课序次	57、58、59、60、61、62 节
教学目标	<p>知识目标： 掌握第一过渡系元素的价电子层构型的特点及其与元素性质的关系；掌握钛副族、钒副族、铬副族和锰副族的重要单质及化合物的性质、用途。</p> <p>能力目标： 通过超星学习通国家一流本科课程视频学习，培养自主学习能力；通过讨论题讲解，培养学生分析问题和语言表达能力；通过小组讨论培养小组合作、交流沟通能力；通过物质结构知识、热力学知识和极化理论知识加深对本章呈现的通性和规律性深刻理解和掌握，能够熟练地运用过渡金属单质和化合物的性质和变化规律解决实际生产生活问题。</p> <p>素质目标： 通过视频与阅读材料学习，培养学生严谨求实的科学作风、爱国精神和创新意识；通过实际案例学以致用，提升化学素养。</p>		
教学重点	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		

教学难点 掌握钛副族、钒副族、铬副族和锰副族的重要单质及化合物的性质、用途

教学方法与手段

- 1.采用线上自主学习，课中讲授、课堂讨论、翻转课堂等教学方法。
- 2.使用多媒体教学、超星网络教学平台、手机学习通及课程消息栏、QQ群等信息技术工具；使用随堂测验、小组讨论、线上课程讨论、线上章节考试等手段促进学习。





教学过程及授课内容

第 1 节 过渡元素基本性质

第 2 节 钛副族 (57, 58)

第二十九次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知，了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习。

视频学习任务（自行完成课程的初步学习）

视频 1: 钛单质的物理性质和化学性质 (2:56)

视频 2: 钛单质的用途和提炼 (3:51)

视频 3: 二氧化钛 (3:35)

视频 4: 钛的卤化物 (2:56)

视频 5: 钛酸及其盐 (1:56)

视频 6: 锆和铪性质和分离 (4:04)

线上讨论学习任务（通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识）

1、第一过渡系列金属元素从左到右金属还原能力、原子半径、氧化态各有什么递变规律？

2、过渡元素大多存在多种氧化态，水合离子或酸根颜色丰富，易形成配合物的原因是什么？

分组学习任务（线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论）

分组任务：组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1：学生 1，总结过渡元素氧化物(水合氧化物)的酸碱性变化规律，并讨论其与主族金属比有何相似和不同？

任务 2：学生 2，总结目前学习过的白色颜料（铅白、锌白、钛白、立德粉），写出化学组成，简述它们作为颜料的优点缺点。如何由钛铁矿制备钛白粉？简述工艺路线并写出有关的化学反应方程式。

（二）超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第二十七次课【课堂教学】

线上学习已经完成了过渡金属的通性相关内容的学习。课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，以串讲和精讲方式提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

（一）课程导入：

【问题 1】

分别说明什么是外过渡元素和内过渡元素？

【问题 2】

过渡元素中价电子层结构比较特殊的元素有哪些？

（二）线上分组学习任务的课堂实施：

上述分组任务共用一个讲稿 (PPT) (上传), 课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解, 要求 8 分钟以内, 合理选择略讲与精讲内容, 突出重点, 接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度, 体现出教学活动以学生为中心的理念。

(三) 教师精讲: 钛副族元素单质及化合物性质

19.3 钛副族

19.3.1 钛副族单质

1. 单质的性质

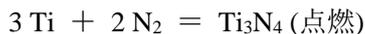
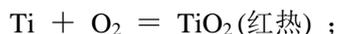
(1) 物理性质

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:

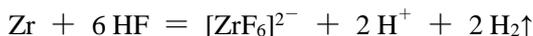
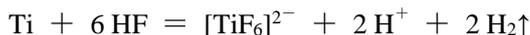
钛族金属在常温下不活泼, 但在高温条件下它们可以直接和大多数非金属反应:



$\text{Ti} + 4 \text{Cl}_2 = \text{TiCl}_4 (300^\circ\text{C})$, 所以钛是冶金中的消气剂。

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。



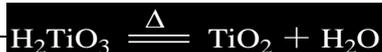
2. 用途:

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



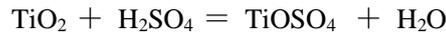
19.3.2 钛副族元素的重要化合物

1.氧化物

(1)二氧化钛(TiO₂)

TiO₂: 金红石、锐钛矿、板钛矿

性质: TiO₂ 不溶于水或酸, 但溶于热浓硫酸或熔化的 KHSO₄ 中

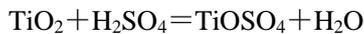
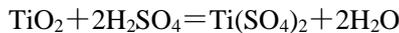
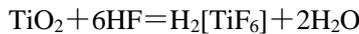
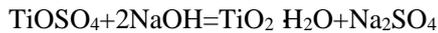


TiO₂ 为钛酸的酸酐, 能否用 TiO₂ 溶于水制取钛酸? TiO₂ 有哪些主要性质和用途?

TiO₂: 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 TiO₂ 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 TiOSO₄ 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, 即型β钛酸, 分子式也与成 H₂TiO₃。

用途:

TiO₂ 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 [Pb(OH)₂CO₃] 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。

TiO₂ 也用作高级铜板纸的表面覆盖剂, 以及用于生产增白尼龙。

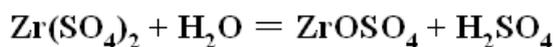
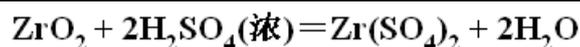
TiO₂ 粒子具有半导体性能, 且以其无毒、廉价、催化活性高、稳定性好等特点, 成为目前多相光催化反应最常用的半导体材料。

二氧化锆 (ZrO₂)

ZrO₂ 和 HfO₂ 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。

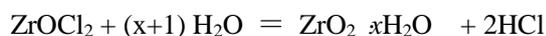
ZrO₂ 具有两性, 溶于酸生成相应的盐, 在高温下与碱共熔生成锆酸盐。

在水溶液中不存在 Zr⁴⁺, 而是以聚合态的 ZrO²⁺ 锆氧离子存在



二氧化锆的水合物 $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，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：



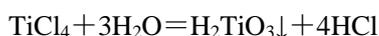
钪酸在水中也发生水解，水解倾向比锆盐小。

2. 卤化物

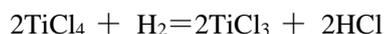
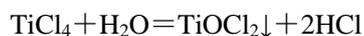
(1) TiCl_4 ：

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 主要用于制取金属钛。

化学性质：



发生部分水解：



TiO^{2+} 的检验： $\text{TiO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)^{2+}$ (弱酸中橙黄色，强酸中橙红色)

(2) 三氯化钛

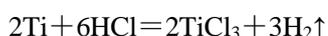
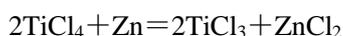
物理性质：水合 TiCl_3 ：紫色晶体，在 TiCl_3 浓溶液中加入无水乙醚，并通入氯化氢至饱和，则在乙醚层得到绿色的异构体，结构式分别是： $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ，

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

还原性： $(\text{Ti}^{3+} > \text{Sn}^{2+})$



制备：



用途： TiCl_3 可用作烯烃定向聚合的催化剂

(3) 四氯化锆(ZrCl_4)

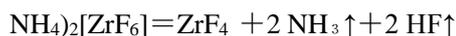
白色粉末，在潮湿的空气中产生盐酸烟雾，遇水剧烈水解。



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(ZrF_4)

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 $8 \sim 9 \text{ mol L}^{-1}$ 时，溶解度 ZrOCl_2 与 HfOCl_2 相同，盐酸浓度大于 $8 \sim 9 \text{ mol L}^{-1}$ 时，溶解度 ZrOCl_2 大于 HfOCl_2 。在 $673 \sim 723 \text{ K}$ 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。 $3\text{ZrCl}_4 + \text{Zr} = 4\text{ZrCl}_3$

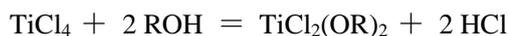
3. 配合物

(1) 与水 (H_2O) 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

TiCl_4 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(H_2O_2)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 $\text{M}_2'\text{ZrF}_6$ 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。

$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ 稍加热即可分解：

$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6 = \text{ZrF}_4 + 2\text{NH}_3 \uparrow + 2\text{HF} \uparrow$ (ZrF_4 在 873K 升华, 可以提纯锆)

铪的卤配合物 K_2HfF_6 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$ 的溶解度比锆的配合物大。

锆和铪的烷氧基配合物 $\text{M}(\text{OC}_4\text{H}_7)$ 的沸点不同。(P794)

可利用此性质来分离锆和铪。

(四) 教师串讲: 过渡金属的通性

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 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。

钪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}

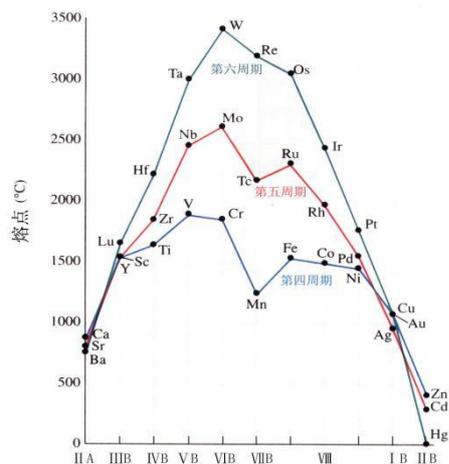
- 导电性，导热性，延展性好

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 族前后又略为增大。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： $3d^54s^2$ ，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？）

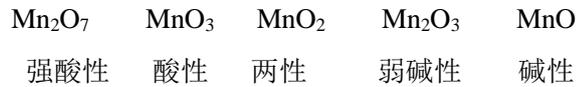
- (1) 过渡金属元素有可变氧化态，通常有小于它们族数的氧化态：
- (2) 第一过渡系元素除钪外都可失去 $4s^2$ 形成+II 氧化态阳离子。
- (3) 由于 3d 和 4s 轨道能级相近，因而可失去一个 3d 电子形成+III 氧化态阳离子。
- (4) 随着原子序数的增加，氧化态先是逐渐升高，达到与其族数对应的最高氧化态（从 Ti 到 Mn 的最高氧化态往往只在氧化物、氟化物或氯化物中遇到），随后出现低氧化态。
- (5) 同一元素氧化态的变化是连续的。
- (6) 第一过渡系列后半部的元素（V,Cr,Mn,Fe,Co）能出现零氧化态，它们与不带电的中性分子配位体形成羰基配合物。

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 +IV +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。

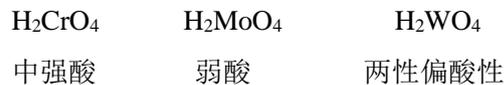


(2) 同一过渡系内各元素的最高氧化态的氧化物及水合物，从左到右碱性减弱，酸性增强。



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(d⁰、d¹⁰结构的离子无色)：

水合离子及颜色：



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，色光艳丽，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： α - 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。

(五) 教师小结：

1、通过本次对过渡元素的学习，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；

2、掌握钛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。

(六) 随堂测试题：

一、单选题

1、下列说法正确的是 (B)

- A、过渡元素同一族从上至下原子半径依次增大
- B、过渡元素同一族从上至下高氧化态趋于稳定
- C、第一过渡系元素形成化合物时都是以离子形式存在
- D、第一过渡系金属氧化物的酸性从左到右依次增强

2、下列说法不正确的是 (A)

- A、 TiCl_4 在水中极易水解，加入足够盐酸可防止其水解。
- B、 V^{4+} 和 V^{5+} 在溶液中以 VO_2^{2+} 、 VO_2^+ 或 VO_3^- 、 VO_4^{3-} 等形式存在。
- C、金属钛和钒均不能在稀盐酸中置换出氢气
- D、用 TiCl_4 制备金属 Ti 时，一般用金属 Mg 作还原剂，而不用焦炭、 H_2 等还原剂

二、判断题

1、随着溶液 pH 值降低，钒酸盐缩合度增大，溶液颜色由深红色变为淡黄色。(错)

2、Zr 和 Hf 因化学性质相似而难以分离，可利用其含氟配合物的溶解度差别来分离（对）

第二十九次课【课后思学】

课后作业：

教材 P629 页：2、3 写到作业本上。

课后讨论：写到笔记上，拍照上传讨论区，完成规定任务点；

- 1、第一过渡系列金属元素从左到右金属还原能力、原子半径、氧化态各有什么递变规律？
- 2、过渡元素大多存在多种氧化态，水合离子或酸根颜色丰富，易形成配合物的原因是什么？
- 3、Ti 与 Si 的氧化物氯化物有什么相似的反应？

第 3 节 钒副族（59）

第 4 节 铬副族（59, 60）

第三十次课【线上学习】

（一）任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知，了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务（自行完成课程的初步学习）

- 视频 7：钒性质与冶炼（3:25）
- 视频 8：钒的氧化物（2:33）
- 视频 9：钒的含氧酸盐（3:01）
- 视频 10：钒的卤化物（1:45）
- 视频 11：铌和钽（2:27）
- 视频 12：铬的单质（4:32）
- 视频 13：Cr(III)的化合物（12:12）
- 视频 14：Cr(VI)的化合物（11:28）
- 视频 15：钼和钨的单质及其含氧化合物（7:24）

线上讨论学习任务（通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识）

- 1、Ti 与 Si 的氧化物氯化物有什么相似的反应？
- 2、 V_2O_5 溶与酸碱有什么反应？如何制备金属钒？
- 3、按 Cr、Mo、W 顺序金属活泼性、同族从上到下氧化态稳定性、最高价态含氧酸酸性有何递变规律？Cr、Mo、W 金属是如何制备的？

分组学习任务（线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论）

分组任务：组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1: 学生 1, 总结 Al(III)与 Cr(III)在化学性质上有什么异同?

任务 2: 学生 2, 举例介绍同多酸和杂多酸, 并简要介绍杂多酸的研究进展(种类、用途)。

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后, 借助线上思考题、讨论题先行自学, 向教师提出不易理解的问题, 教师做出提示性解答, 也了解了学生自学时出现的难点, 线下授课时更有针对性, 在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第三十次课【课堂教学】

线上学习已经完成了钒副族、铬副族元素的存在与发现以及单质性质和用途的学习, 但对钒副族、铬副族元素重要化合物及性质的掌握有一定难度, 课上提问相关知识点和讨论题, 了解学生学习出现的问题, 以随堂测验检验学生线上学习效果(前测)和混合式(后测)学习效果, 本次课精讲为主, 串讲为辅, 结合分组学习任务, 突破难点, 提升课堂教学效率, 使学生获得课堂教学满足感。

(一) 课程导入:

【问题 1】

“酸土金属”元素是指是什么?

【问题 2】

铬、钼、钨的最高氧化态、低氧化态的稳定性排序如何?

(二) 线上分组学习任务的课堂实施:

上述分组任务共用一个讲稿(PPT)(上传), 课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解, 要求 8 分钟以内, 合理选择略讲与精讲内容, 突出重点, 接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度, 体现出教学活动以学生为中心的理念。

(三) 教师精讲: 钒副族、铬副族元素重要化合物

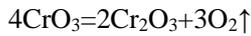
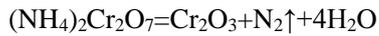
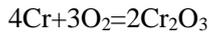
用 PPT36-38 页补

19.5.2 铬的化合物

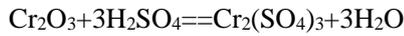
一、铬(III)的化合物

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

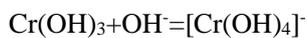
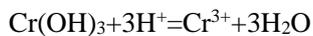


氢氧化铬: 灰绿色胶状水合氧化铬($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)沉淀

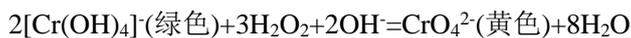
氢氧化铬难溶于水, 具有两性.

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。

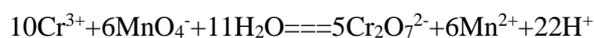
若溶液酸性降低, 水解程度变大, 并会形成多核配合物 (通过羟基桥), 最后得到的水解产物是 $\text{Cr}(\text{OH})_3$



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:



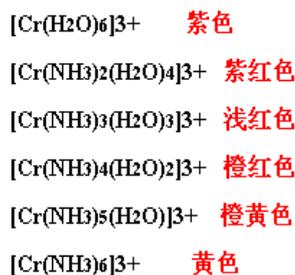
Cr(III)的配合物

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^- 、 $NH_3(l)$ 、 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 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 $[CrCl(H_2O)_5]^{2+}$ 、 $[CrBrCl(NH_3)_4]^+$ 、 $[CrSO_4(H_2O)_5]^+$ 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 $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, 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 $CrCl_3 \cdot 6H_2O$:



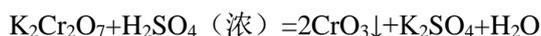
随着内界水分子逐渐被氨分子取代, 配离子的颜色逐渐变浅。

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 ($Cr_2O_7^{2-}$)、铬氧基 (CrO_2^{2+}) 等形式存在。

1、三氧化铬

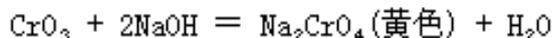
制备: 向 $K_2Cr_2O_7$ 饱和溶液中加入过量浓 H_2SO_4 即析出暗红色晶体:



(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))

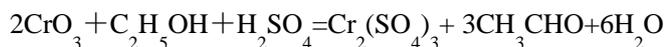
强氧化性 热不稳定性 水溶性

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锻烧来制铬酸钠。其主要反应为 (P757)：
$$\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 8\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{O}_2 \rightleftharpoons 8\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{CO}_2\uparrow$$

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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 俗称红矾钾，重铬酸钠 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 俗称红矾钠，它们都是大粒的橙红色的晶体。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶解度：

温度/K	273	293	373
溶解度 g/100 克水	4.6	12	94.1

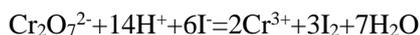
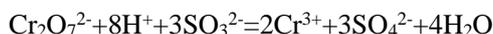
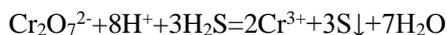
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶解度(克/100 克水)：293K 时 180 克

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， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子是强氧化剂。

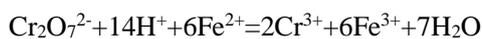


加热时，可以氧化浓 HCl 和 HBr 。



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 5gK₂Cr₂O₇ 的热饱和溶液中缓慢地加入 100ml 浓 H₂SO₄, 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°C 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⁺、Pb²⁺、Ba²⁺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 Fe(CrO₂)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 Fe₂O₃ 等杂质, Na₂CrO₄ 水溶液用适量的 H₂SO₄ 酸化, 即可转化成 Na₂Cr₂O₇。

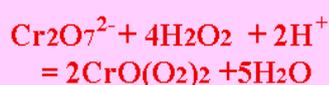


在 Na₂Cr₂O₇ 溶液中加入固体 KCl 进行复分解反应即可得 K₂Cr₂O₇:



利用 K₂Cr₂O₇ 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 K₂Cr₂O₇ 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 H₂O₂ 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。

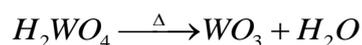
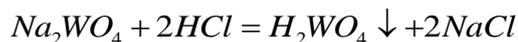
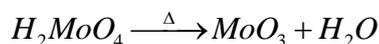
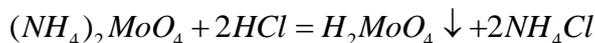
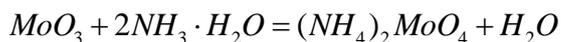
这个反应可以用来检验铬或 H₂O₂ 的存在。

19.5.3 钼和钨的化合物

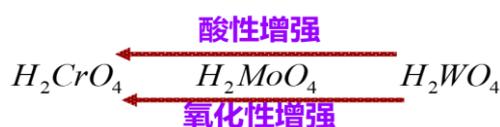
M^(VI) 化合物

MoO₃(白)和 WO₃(淡黄)

不溶于水,溶于氨水和强碱溶液,生成盐



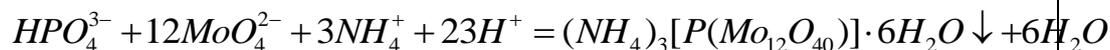
含氧酸性质变化规律



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: $\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ (四钼酸)、 $\text{H}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ (十二钨酸)

杂多酸: 两种不同含氧酸分子缩合而成

$(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ —1826 年

$\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ 十二钼磷杂多酸

$\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 十二钨磷杂多酸

$\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ 十二钼硅杂多酸

$\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ 十二钨硅杂多酸

(四) 教师串讲: 钒副族、铬副族元素的存在与发现以及单质性质和用途

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

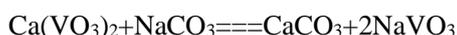
熔点较高，同族中随着周期数增加而升高；单质都为银白色、有金属光泽，具有典型的体心立方金属结构。纯净的金属硬度低、有延展性，当含有杂质时则变得硬而脆。

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： $3d^34s^2$ ，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。

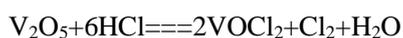
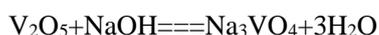
用途： V_2O_5 在工业上用于作催化剂

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。

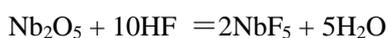


Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 ：

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

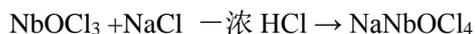
NbF_5 、 TaF_5 四聚体结构

NbCl₅、TaCl₅ 二聚体结构

性质: NbCl₅ 在氧气氛中加热分解为 NbOCl₃, 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:



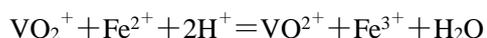
NbOCl₃ 在浓盐酸和 NaCl 溶液中结晶析出氯化物的配合物:



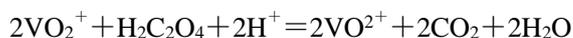
钒酸盐的氧化性

酸性条件下钒酸盐是一个强氧化剂(VO₂⁺), 可以被

Fe²⁺、草酸、酒石酸和乙醇还原为 VO²⁺。



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 FeCr₂O₄(FeO·Cr₂O₃)

钼矿: 辉钼矿 MoS₂;

钨矿: 黑钨矿(钨锰铁矿)

(Fe²⁺、Mn²⁺)WO₄、白钨矿 CaWO₄

价电子层结构:(n-1)d⁵ns¹, 其中钨为 5d⁴6s²。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、沸点是在所有金属中最高的。铬族元素的硬度也都很大。

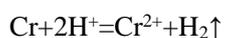
2. 化学性质

与非金属反应

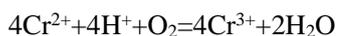
铬高温下与卤素, 硫, 氮, 碳等反应。钼在同样条件下只与氯和溴反应; 钨则只能与氯化合, 不能与溴和碘反应。

与酸反应

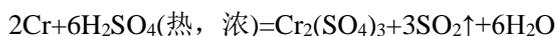
去掉保护膜的铬可缓慢溶于稀盐酸和稀硫酸中, 形成蓝色 Cr²⁺。



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。

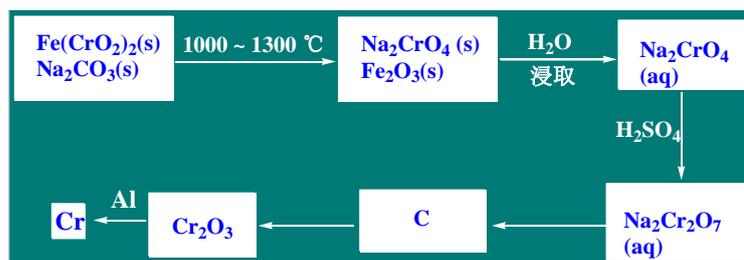
铬与铁、镍能组成各种性能的抗腐蚀性的不锈钢。不锈钢具有很好的韧性和机械强度，对空气、海水、有机酸等具有很好的耐蚀性，是制造化工设备的重要防腐材料。

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：



(五) 教师小结：

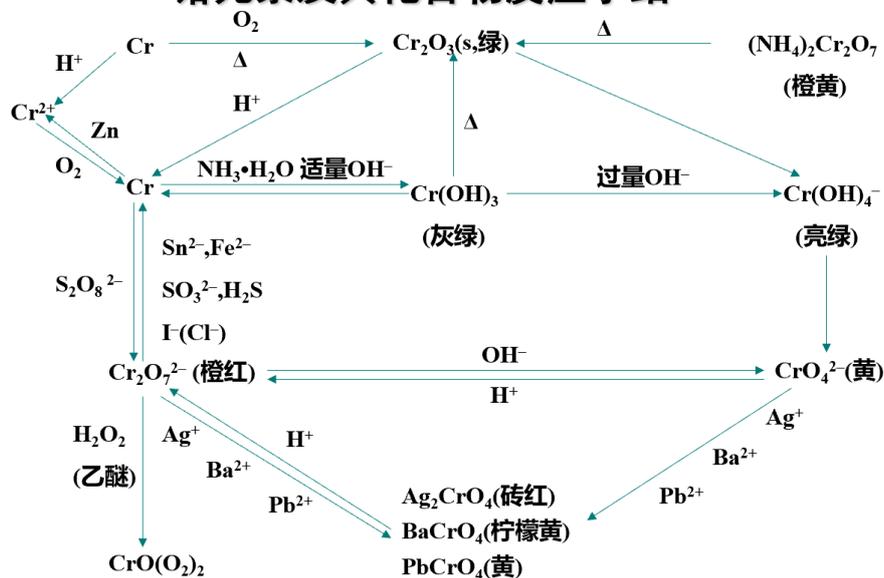
1. 钒元素的最大特点是其形成同多酸的特性，最高聚合度为 10 个钒原子，在 $\text{pH}=2$ 时，能够析出红棕色 V_2O_5 。 V_2O_5 的既有碱性、酸性，又有氧化性。

2. 钒与铬高价含氧酸根离子都与 H_2O_2 有显色反应，可用于鉴定。

3. 铬、钼、钨同族从上到下反映了过渡元素的典型特点，即高价态越来越稳定，含氧酸酸性越来越弱，而钼、钨半径接近，不易分离，又是镧系收缩造成的。

4. 铬元素价态丰富，反应方程式较多，以下列图表方式总结。

铬元素及其化合物反应小结



(六) 随堂测试题:

一、单选题

1、下列说法错误的是 (D)

- A. 铬副族金属从上到下与卤素单质反应的难度上升
- B. 在酸性溶液中，铬的各种氧化态中 Cr³⁺ 最稳定
- C. 向重铬酸钾溶液中加入 Ag⁺ 生成砖红色铬酸银
- D. 在 Cr₂(SO₄)₃ 溶液中加入 Na₂S 溶液，生成硫化镉

2、下列说法正确的是 (B)

- A. Cr (VI) 在酸性溶液中主要以 CrO₄²⁻ 形式存在
- B. H₂CrO₄ 在水溶液中不易存在，不能分离出游离的酸。
- C. 在某种酸化的黄色溶液中，加入锌粒，溶液颜色从黄经过蓝，绿直到变为紫色，该溶液中含有 CrO₄²⁺
- D. 失效的铬酸洗液呈棕红色

二、判断题:

1、在酸性介质中，向钛酸盐、钒酸盐、重铬酸盐中加入 H₂O₂ 之后均有显色反应。(对)

2、十二钼硅酸 ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$)、十二钨硼酸 ($\text{H}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$) 和 12-磷钨酸 ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) 均为杂多酸。(对)

第三十次课【课后思学】

课后作业:

教材 P629 页: 4 写到作业本上。

课后讨论: 写到笔记上, 拍照上传讨论区, 完成规定任务点:

- 1、 V_2O_5 溶与酸碱有什么反应? 如何制备金属钒?
- 2、按 Cr、Mo、W 顺序金属活泼性、同族从上到下氧化态稳定性、最高价态含氧酸酸性有何递变规律? Cr、Mo、W 金属是如何制备的?
- 3、指出三价铝与三价铬的两个相似点和两个差别点。
- 4、什么是同多酸? 什么是杂多酸? 多钒酸盐在 pH 分别为 1 和 2 时是什么存在形式?
- 5、含有金属原子 M—M 化学键的化合物称为原子簇化合物。 MoCl_2 、 WCl_3 实际含有怎样结构?

第 5 节 锰副族 (61, 62) 第三十一次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知, 了解章节任务与要求, 提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务 (自行完成课程的初步学习)

- 视频 16: 锰的单质 (1:37)
视频 17: 锰(II)的化合物 (7:00)
视频 18: 锰(III)和锰(VI)的化合物 (2:51)
视频 19: 锰(IV)的化合物 (2:57)
视频 20: 锰(VII)的化合物 (4:43)
视频 21: 铈、镱的单质及简单化合物 (3:29)
-
- 视频 22: $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 的结构与四重键 (3:57)

线上讨论学习任务 (通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识)

- 1、如何由软锰矿制备高锰酸钾?
- 2、重铬酸钾饱和溶液与高锰酸钾粉末分别与浓硫酸混合有何不同?

分组学习任务 (线上布置并提交作品, 线下课堂展示、讨论)

分组任务: 组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1: 学生 1, 利用锰的吉布斯自由能—氧化数图, 说明 Mn 的各种氧化态在酸性溶液、碱性溶液中的稳定性。

任务 2: 学生 2, 总结锰元素及其化合物之间的转化反应, 画出物质转化网络图。

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后, 借助线上思考题、讨论题先行自学, 向教师提出不易理解的问题, 教师做出提示性解答, 也了解了学生自学时出现的难点, 线下授课时更有针对性, 在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第三十一次课【课堂教学】

线上学习已经完成了锰副族元素的基本性质和用途, 但对锰副族元素的+2、+4、+7 价化合物方面内容的掌握有一定难度, 课上提问相关知识点和讨论题, 了解学生学习出现的问题, 以随堂测验检验学生线上学习效果(前测)和混合式(后测)学习效果, 本次课精讲为主, 串讲为辅, 结合分组学习任务, 突破难点, 提升课堂教学效率, 使学生获得课堂教学满足感。

(一) 课程导入:

【问题 1】

地壳上锰额主要矿石有哪些?

【问题 2】

在碱性溶液中, Mn、Mn(OH)₂、Mn(OH)₃、MnO₂、MnO₄²⁻、MnO₄⁻谁最稳定?

(二) 线上分组学习任务的课堂实施:

上述分组任务共用一个讲稿(PPT)(上传), 课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解, 要求 8 分钟以内, 合理选择略讲与精讲内容, 突出重点, 接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度, 体现出教学活动以学生为中心的理念。

(三) 教师精讲: 锰副族元素的+2、+4、+7 价化合物

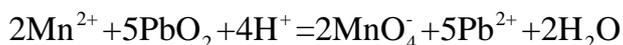
19.6.2 锰的重要化合物

一、锰(II)的化合物

1、Mn(II)的还原性

在酸性介质中 Mn²⁺不易被氧化, 只有遇到强氧化剂时如: PbO₂、K₂S₂O₈(Ag⁺催化)、

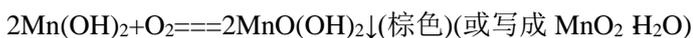
NaBiO₃ 和 HIO₄ 等才可把 Mn²⁺氧化为 MnO₄⁻。



在碱性介质中 Mn^{2+} 易被氧化。

$$\varphi_B^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}(\text{OH})_2) = -0.05\text{V}$$

$$\varphi_B^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = +0.401\text{V}$$

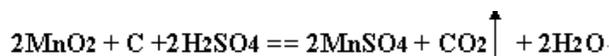


除 MnCO_3 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 MnS 难溶，一般都易溶。

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。

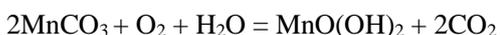
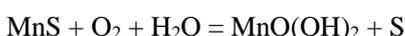


3、不溶性的锰(II)盐

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 $K_{sp}=1.4 \times 10^{-15}$ ，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。

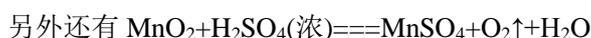
肉色 MnS 或白色 MnCO_3 沉淀在空气中放置或加热，都会被空气中的氧氧化成棕色的 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 。



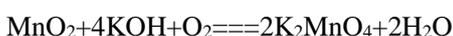
二、锰(IV)的化合物

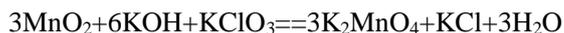
MnO_2 是稳定而重要的化合物，但能表现出氧化性及还原性。

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。



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。





MnO₂ 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”。MnO₂ 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 K₂MnO₄。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。



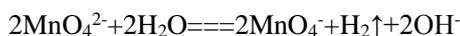
碱性增强则 MnO₄²⁻ 稳定性增高。



碱性降低则有利于其歧化，如通往 CO₂ 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。



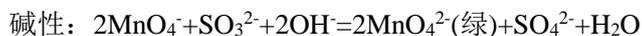
Mn(VII)最重要的化合物是紫色晶体 KMnO₄，其水溶液呈紫红色、缓慢分解，光能催化其分解 (P766)，因此其水溶液保存于棕色瓶中。

KMnO₄ 是最重要的氧化剂、消毒剂(PP 粉)。

KMnO₄ 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 Mn²⁺(注：当 KMnO₄ 过量时，反应生成的 Mn²⁺要和 KMnO₄ 反应生成 MnO₂)，在中性条件下的产物是 MnO₂，在碱性条件下的产物是 MnO₄²⁻。

试写出下列反应的反应方程式：

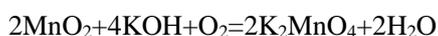
在酸、碱、中性介质中 KMnO₄ 与 SO₃²⁻ 的反应。



KMnO₄ 的制备

(1) 锰酸钾歧化法

以软锰矿 MnO₂ 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 K₂MnO₄。



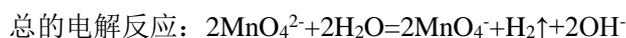
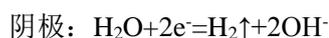
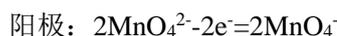
然后再向 K_2MnO_4 的碱性溶液中通入 CO_2 气体或加入 HAc 使 MnO_4^{2-} 歧化，从而制得 $KMnO_4$ 。



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

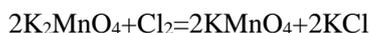
(2) 电解氧化法

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^- 。



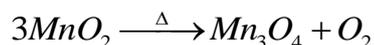
(四) 教师串讲：锰副族元素的基本性质和用途，自由能-氧化态图

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：

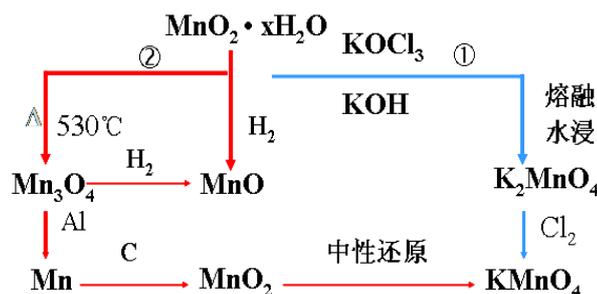
块状锰为银白色，粉末状为灰色

其合金有重要用途

锰的价电子构型： $3d^5 4s^2$

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,用在船舰需要防磁的部位,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,是制造精密电化学仪器的好材料。

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

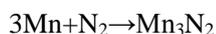
锰单质的性质

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 3d⁵4s²。

1、氧化态

锰的价电子层结构为 $3d^54s^2$ ，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。

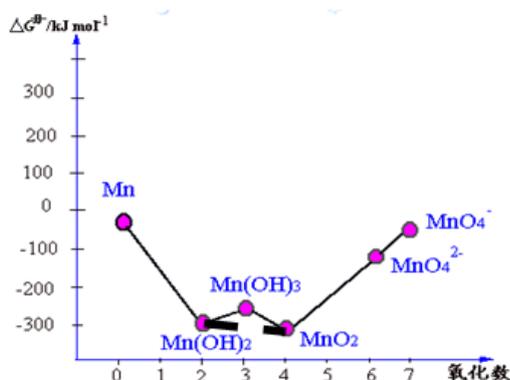
Mn^{3+} 和 MnO_4^{2-} 会自发地发生歧化反应。



Mn^{2+} 、 MnO_2 和 MnO_4^- 不发生歧化，但 MnO_4^- 和 Mn^{2+} 可发生氧化还原反应生成 MnO_2 。



碱性溶液中：



锰在碱性介质中的吉布斯自由能氧化数图

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-} 。

$Mn(OH)_3$ 可以歧化成 $Mn(OH)_2$ 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。

(五) 教师小结：

通过本章锰副族元素的学习，大家要掌握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) 随堂测试题:

一、单选题

1、下列说法错误的是 (B)

- A 锰是生命必须元素，但过多会引起锰中毒。
- B 以软锰矿为原料通过铝热法可制得纯的金属锰。
- C 锰由于其 3d 轨道为半充满状态，因此熔点在第一过渡系金属中相对较低。
- D 二氧化锰在酸性溶液中是强氧化剂，碱介质中可作还原剂

2、下列说法错误的是 (D)

- A、在 MnSO_4 溶液中加入 NaOH ，生成白色沉淀随即变棕。
- B、 MnO_4^- 的还原产物中 Mn 的化合价随着溶液 pH 的增大而增大
- C、锰酸盐只能存在于强碱性溶液
- D、Mn 的氧化物和对应水合物的碱性随着 Mn 的氧化态的升高而增强。

二、判断题

- 1、氧化性 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} < \text{MnO}_4^- < \text{NaBiO}_3$ (对)
- 2、高锰酸钾溶液要用棕色试剂瓶盛装，并存放在避光阴凉处 (对)

第三十一次课【课后思学】

课后作业:

教材 P629 页: 9、10、11、12、19 写到作业本上。

课后讨论: 写到笔记上, 拍照上传讨论区, 完成规定任务点;

- 1、如何由软锰矿制备高锰酸钾?
- 2、重铬酸钾饱和溶液与高锰酸钾粉末分别与浓硫酸混合有何不同?

【本章课后思学】

- 1. 本章学习结束后间隔一周的周末晚上 8 点在超星学习平台进行本章考试测验。共有 10 道选择题, 测试成绩自动计入平时成绩。
- 2. 督促学生及时完成本章所有任务点学习, 其中讨论题开放至本章结束后两周内。

3. 本章学习结束后间隔 3 天左右线下收作业，批改。

本章参考文献：

[1] 刁润丽, 赵世伟. 纳米二氧化钛的应用研究进展[J]. 山西化工, 2021, 41(03):25-26+31.

[2] 徐志高, 吴延科, 张建东等. 锆钨分离技术的研究进展[J]. 稀有金属, 2010, 34(03):444-454.

[3] 李季坤, 胡长文. 多钒氧簇化学研究进展[J]. 无机化学学报, 2015, 31(09):1705-1725.

[4] 郑汝骊, 王恩波. 钼钨的多酸化学[J]. 化学通报, 1984(09):12-18.

[5] 古映莹, 李丹. 高锰酸钾法、碘量法和铈量法测定过氧化氢的比较[J]. 理化检验(化学分册), 2007(09):788-789+791.

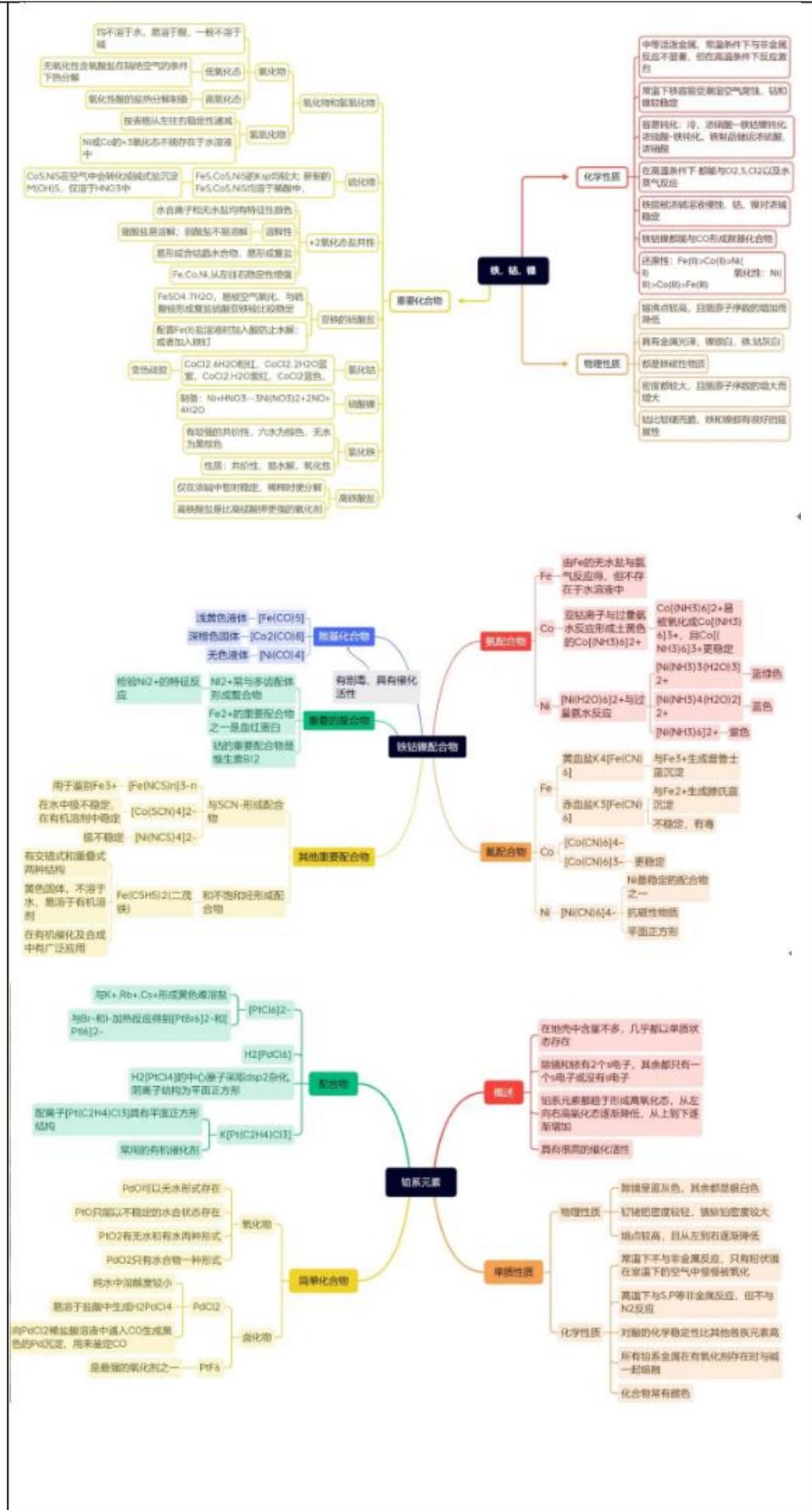
本章教学反思

第 20 章 过渡元素（二） 三十二至三十三次课

学时分配	4（线上 1，线下 3）	授课序次	63、64、65、66 节
教学目标	<p>知识目标： 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；熟悉铁、钴、镍的重要配合物；了解铂及其重要化合物的性质。</p> <p>能力目标： 通过超星学习通国家一流本科课程视频学习，培养自主学习能力；通过讨论题讲解，培养学生分析问题和语言表达能力；通过小组讨论培养小组合作、交流沟通能力；通过物质结构知识、热力学知识和极化理论知识加深对本章呈现的通性和规律性深刻理解和掌握，能够熟练地运用第二过渡元素的单质和化合物的性质合变化规律解决实际生产生活问题。</p> <p>素质目标： 通过视频与阅读材料学习，培养学生严谨求实的科学作风、爱国精神和创新意识；通过实际案例学以致用，提升化学素养。</p>		
教学重点	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		

教学难点	铁、钴、镍的重要配合物
教学方法与手段	1.采用线上自主学习，课中讲授、课堂讨论、翻转课堂等教学方法。 2.使用多媒体教学、超星网络教学平台、手机学习通及课程消息栏、QQ 群等信息技术工具；使用随堂测验、小组讨论、线上课程讨论、线上章节考试等手段促进学习。

知识体系



教学过程及授课内容

第1节 铁系元素（63、64）

第三十二次课【线上学习】

（一）任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知，了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习。

视频学习任务（自行完成课程的初步学习）

视频1：铁系元素前言（5分08秒）

视频2：铁系元素的单质（7分03秒）

视频3：铁系元素的简单化合物（14分11秒）

线上讨论学习任务（通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识）

1、铁、钴、镍 +2 价氢氧化物还原性，+3 价氢氧化物氧化性递变规律如何？

2、指出变色硅胶变色原理，能否再生？

分组学习任务（线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论）

分组任务：组长分配具体人员完成任务1和任务2

任务1：学生1，归纳铁、钴、镍单质的化学性质？

任务2：学生2，铁、钴、镍氧化物和氢氧化物的性质有哪些递变规律？

（二）超星学习平台、QQ群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第三十二次课【课堂教学】

线上学习已经完成了铁系元素的通性和单质及化合物性质相关内容的学习。课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，以串讲和精讲方式提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

（一）课程导入：

【问题1】

第 VIII 族元素是周期表中的特殊的一族，其中包括哪些金属？

【问题 2】

为什么位于第 5 周期的钌、铑、钯与位于第 6 周期的铱、铂、金非常相似而与第 4 周期的铁、钴、镍差别较大？

(二) 线上分组学习任务的课堂实施：

上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

(三) 教师精讲：

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 $\text{NiS}\cdot\text{FeS}$

2、铁系元素基本性质

性 质	铁	钴	镍
元素符号	Fe	Co	Ni
原子序数	26	27	28
相对原子质量	55.85	58.93	58.69
价电子构型	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$
主要氧化态	<u>+II</u> 、 <u>+III</u> 、 +VI	<u>+II</u> 、+III、 +IV	<u>+II</u> 、+III、 +IV
原子半径/pm（金属半径）	124.1	125.3	124.6
离子半径/pm M^{2+} M^{3+}	74 64	72 63	69 —
电离能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	764.0	763	741.1
电负性	1.83	1.88	1.91
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	7.847	8.90	8.902
熔点/K	1808	1768	1726
沸点/K	3023	3143	3005

(1) 电子结构：Fe

Co

Ni



外层相同，次外层只差一个电子，半径相近，性质相似

(2) 氧化态: +2+3 (+6) +2+3 +2

3d 轨道超过半数，全部 d 电子参与成键能力大大下降

最高氧化数达不到族数

(4) 稳定性: 酸性→Fe(II)、 Co(II) 、 Ni(II)

碱性→Fe(III)、 Co(II) 、 Ni(II)

20.1.2 单质的性质

1、物理性质

- ◆Fe、Co、Ni 均为银白色金属
- ◆Fe、Ni 具有良好延展性,钴硬而脆
- ◆密度较大,熔沸点较高: Fe>Co>Ni
- ◆铁是热和电的良好导体
- ◆铁磁性物质----其合金是良好的磁性材料

2、化学性质

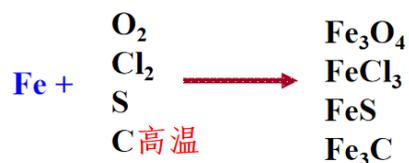
φ_A^\ominus (Fe²⁺/Fe) - 0.44 V

(Co²⁺/Co) - 0.28V

(Ni²⁺/Ni) - 0.23V

❖ 与非金属反应

- 常温干燥，Fe、Co、Ni 不易被氧化
- 高温时易被氧化

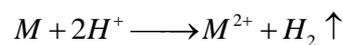


❖ 对水和空气

- Fe 在潮湿空气中会生锈---Fe₂O₃·xH₂O
- 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 HNO₃

●与浓 HNO₃

浓、冷 HNO₃可使 Fe, Co, Ni 钝化

浓 H₂SO₄可使 Fe 钝化

●与稀 HNO₃, Fe、Co、Ni 都反应

❖ 与浓碱溶液

Fe 缓慢反应 H₂↑+ Fe(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(SiO₂)

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。

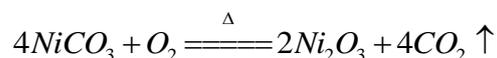
20.1.3 重要化合物

❖ 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

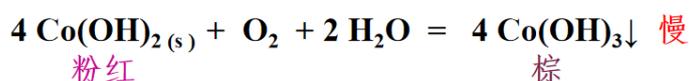
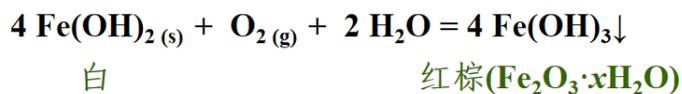
M(OH)₂ 性质

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。

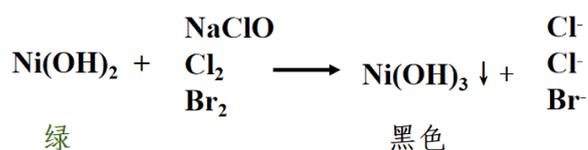
性质：

- 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

Fe(OH)₂ > Co(OH)₂ > Ni(OH)₂

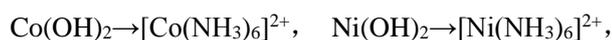
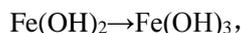


Ni(OH)₂ 只能被更强的氧化剂氧化



从结构上看：3d⁶⁻⁸，随成对电子数的增多，离子半径依次减小，Z*逐渐增大，M³⁺极化作用较强。

Fe(OH)₂、Co(OH)₂、Ni(OH)₂ 与氨水有不同的作用：



藉此反应，可使 Fe²⁺ 与 Ni²⁺、Co²⁺ 分离。

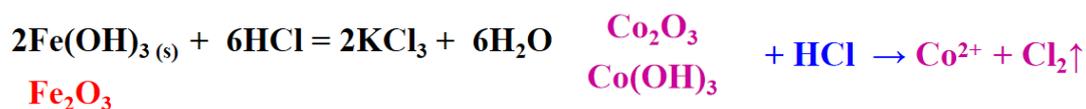
2、M₂O₃ 和 M(OH)₃

Fe ₂ O ₃ 砖红	Fe(OH) ₃ 红棕	略有两性
Co ₂ O ₃ 黑	Co(OH) ₃ 棕	弱碱性
Ni ₂ O ₃ 黑	Ni(OH) ₃ 黑	弱碱性

- 新制备的 Fe(OH)₃ 可溶于热的浓 KOH 溶液中：



- M(OH)₃ 与盐酸反应不同





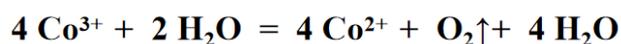
- 酸介质中 Co^{3+} 、 Ni^{3+} 也表现强氧化性

$$\Phi_{\text{A}}^{\theta} \quad \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = 0.77 \text{ V}$$

$$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} = 1.23 \text{ V}$$

$$\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+} = 1.82 \text{ V}$$

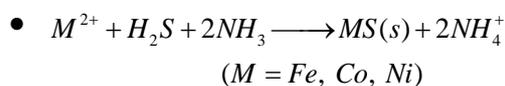
酸介质中， H_2O 被 Co^{3+} 氧化为 O_2



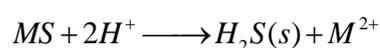
$\therefore \text{Co}^{3+}$ 、 Ni^{3+} 不可在水溶液中稳定存在，但 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 可以

❖ 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	$2 \times 10^{-25}(\beta)$	$1.0 \times 10^{-24}(\beta)$	
			$2.0 \times 10^{-26}(\gamma)$	

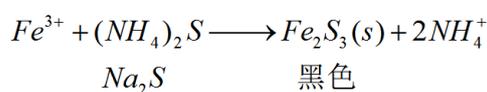


MS(新)稀酸溶解

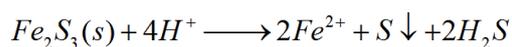


但 CoS 、 NiS 形成后由于晶型转变而不再溶于酸

- 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

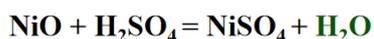
②通常使用其复盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，比绿矾稳定的多

CoSO₄ 和 NiSO₄

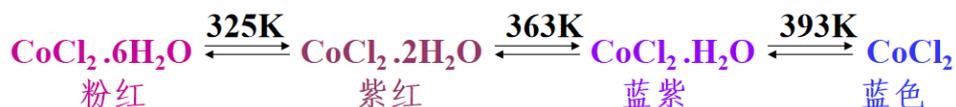
- $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 红色晶体



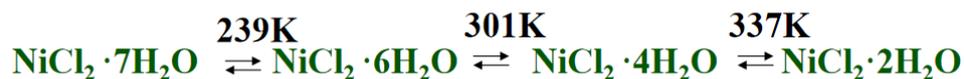
- $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 绿色晶体



CoCl₂ 和 NiCl₂



- 干燥剂用的硅胶中常含有 CoCl_2 ，表示硅胶的吸水情况



水合物为绿色晶体，无水盐为黄褐色

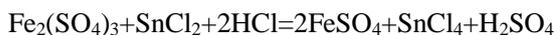
2、M(III)盐：只有铁和钴有+III 的盐

氧化性： $\text{Fe}^{3+} < \text{Co}^{3+} < \text{Ni}^{3+}$

$$\Phi^\theta (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0.77\text{V}$$

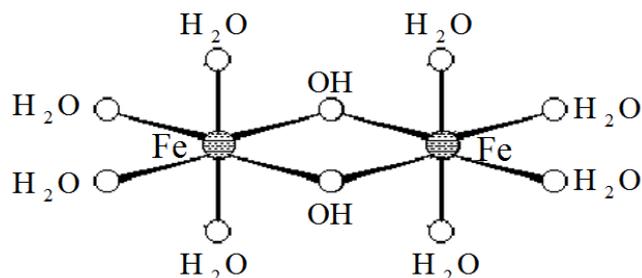
$$\Phi^\theta (\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = + 1.82\text{V}$$

- Fe^{3+} 具有一定氧化性



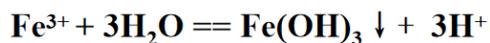
- Fe^{3+} 盐水解

Fe^{3+} 易水解，在 $\text{pH} \approx 2$ 时就开始水解， $\text{pH} \approx 4-5$ 时完全水解为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。



酸性较强时，以淡紫色 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 存在

随着碱性增强，水解趋势明显，聚合倾向增大



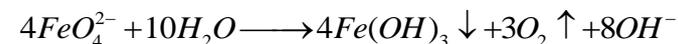
黄棕色 \longrightarrow 棕色 \longrightarrow 红棕色 $\text{Fe}(\text{OH})_3$

- 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

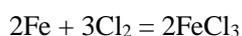
(四) 教师串讲:

三氯化铁

- 制备

无水 FeCl_3

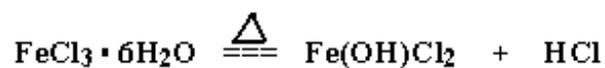
将铁粉与氯气在高温下直接合成就可以得到棕黑色的无水 FeCl_3 :



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

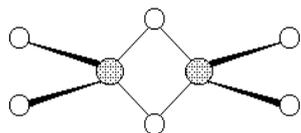
(或写成 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$) 晶体析出:



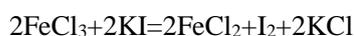
- 性质

① 明显共价性，m.p. 282°C ， 500°C 分解

400°C 测定 FeCl_3 (l) 为二聚体 (似 Al_2Cl_6)



氧化性



(五) 教师小结:

7、依据过渡金属元素的内容引导学生自主归纳铁系元素的通性及特性，培养自主学习能力。

8、铁系元素的单质及配合物的结构、性质、制备是学习的重点，学习时注重引导学生分析归纳。

(六) 随堂测试题:

一、选择题:

1. 下列关于铁系元素和铂系元素的通性说法错误的是 ()

- A. 只有 Os、Ru 形成+8 氧化态
- B. 只有铁可以置换出酸中的氢
- C. 酸介质中， M^{3+} 氧化性 Fe-Co-Ni 依次增强
- D. 碱介质中，单质和+2 氢氧化物为较强还原剂。

2 下列说法错误的是 ()

- E. 具有铁磁性是铁系元素的特殊性质
- F. 常温下铁容易受潮湿的空气腐蚀，钴和镍则较稳定
- C. 水溶液中能存在 Ni^{3+} 或 Co^{3+}
- D. 高铁酸钾仅在浓碱中暂时稳定，稀释时便分解

二、判断题

- 1. 在冷,浓硝酸中铁、钴、镍均会发生钝化 (对)
- 2. 铁、钴、镍均对浓碱稳定 (错)。

第三十二次课【课后思学】

课后作业:

P542 页 3、4、5、8 写到作业本上。

课后讨论: 写到笔记上, 拍照上传讨论区, 完成规定任务点;

- 1. 铁、钴、镍 +2 价氢氧化物还原性, +3 价氢氧化物氧化性递变规律如何?
- 2、指出变色硅胶变色原理, 能否再生?
- 3、莫尔盐组成是什么, 有何用途?
- 4、 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 是紫色的, 为何我们使用的 $FeCl_3$ 溶液是黄色的?

第 1 节 铁系元素配位化合物 (65)

第 2 节 铂系元素 (66)

第三十三次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知，了解章节任务与要求，提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习

视频学习任务（自行完成课程的初步学习）

视频 4: 铁系元素的配位化合物（22 分 43 秒）

视频 5: 铂系元素及其单质（4 分 38 秒）

视频 6: 铂系元素的简单化合物（5 分 21 秒）

视频 7: 铂系元素的配位化合物（8 分 08 秒）

视频 8: 过渡金属元素小结（7 分 48 秒）

线上讨论学习任务（通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识）

1. 为什么 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的颜色都比较浅，而 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的颜色却非常深？
2. 如何鉴别 MnO_2 、 PbO_2 、 Fe_3O_4 三种棕黑色粉末？

分组学习任务（线上布置并提交作品，线下课堂展示、讨论）

分组任务：组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1：学生 1，为什么 Co^{2+} 与 Co^{3+} 在生成配合离子前后的稳定性会如此不同呢？三方面说明？

任务 2：比较 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 及 $\text{Ni}(\text{III})$ 、 $\text{Co}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 性质的异同？

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后，借助线上思考题、讨论题先行自学，向教师提出不易理解的问题，教师做出提示性解答，也了解了学生自学时出现的难点，线下授课时更有针对性，在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第三十三次课【课堂教学】

线上学习已经完成了铁系元素配合物和铂系元素的性质学习，但对性质规律的总结和解释有一定难度，课上提问相关知识点和讨论题，了解学生学习出现的问题，以随堂测验检验学生线上学习效果（前测）和混合式（后测）学习效果，本次课精讲为主，串讲为辅，结合分组学习任务，突破难点，提升课堂教学效率，使学生获得课堂教学满足感。

课程导入：

【问题 1】

铁系元素配合物性质有什么递变规律？

【问题 2】

铂和钯的重要化合物有哪些？

(二) 线上分组学习任务的课堂实施：

上述分组任务共用一个讲稿（PPT）（上传），课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解，要求 8 分钟以内，合理选择略讲与精讲内容，突出重点，接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度，体现出教学活动以学生为中心的理念。

(三) 教师精讲：

❖ 铁钴镍的配合物

Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} 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 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 不形成氨配合物



$\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ 不形成氨配合物，似 Mn^{2+}

只有无水状态下， FeCl_3 与液氨作用，可以生成 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 配合物，但遇水即分解

(2) Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} 形成氨配合物



Co^{3+} 离子氧化性很强，不稳定，在酸性溶液中容易还原成 Co^{2+} 离子，所以钴盐在溶液中都是以 Co^{2+} 离子形式存在。

Co^{2+} 离子与氨水生成可溶性的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 氨合配离子后，变得不稳定了，很容易被氧化成稳定的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 氨合配离子。

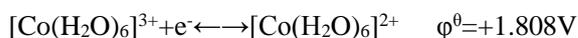


土黄

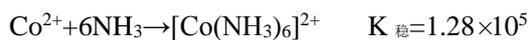
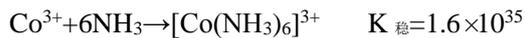
红褐

为什么 Co^{2+} 与 Co^{3+} 在生成配合离子前后的稳定性会如此不同呢？我们从以下三方面来说明。

(a) 标准电极电势的变化



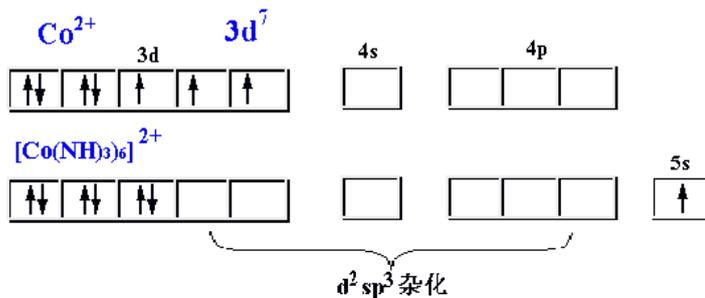
(b) 配离子的稳定性



$K_{\text{稳}} \gg K_{\text{稳}}$, 从配合-解离的角度来看, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 也比 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 稳定的多。

(c) 配离子的结构

在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 中, Co^{3+} 与 Co^{2+} 离子均采用 d^2sp^3 杂化态。

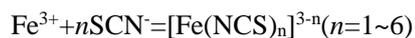


$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 低自旋

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 高自旋

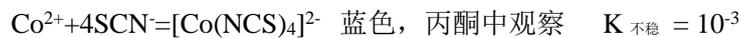
● 硫氰配合物

(1) 鉴定 Fe^{3+} , 需在酸性环境下进行

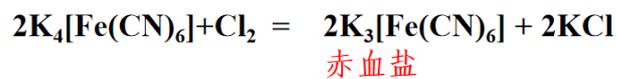


血红色

(2) 鉴定 Co^{2+}



● 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+}

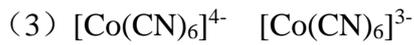
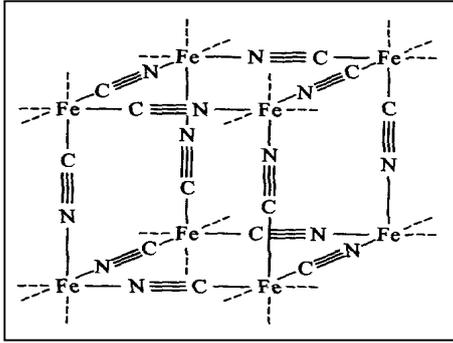


(2) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

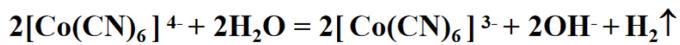


$\text{K}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\text{Fe}^{\text{III}}]$ 结构

研究证明, 滕氏蓝的组成与结构和普鲁士蓝一样。



$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ 不稳定, 具有较强还原性:



↓
强还原剂, 不稳定 ↓
稳定

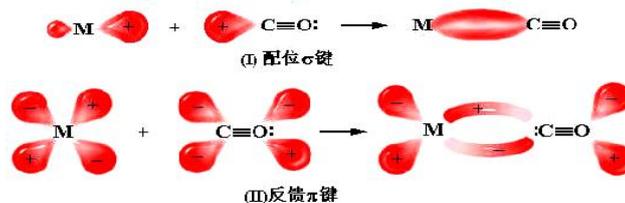


dsp^2 杂化, 抗磁性, π_9 离域 π 键, 稳定

● 羰基配合物

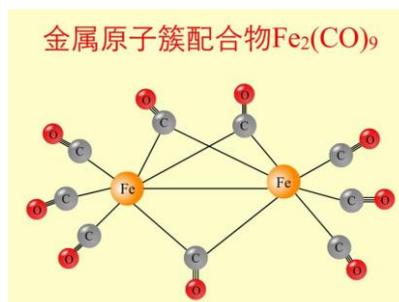
CO 与 CN^- 、 N_2 互为等电子体

- (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。



Fe(CO)₅:

铁在 373—473K 和 2.03×10Pa 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： $\text{Fe}+5\text{CO}==\text{Fe}(\text{CO})_5$

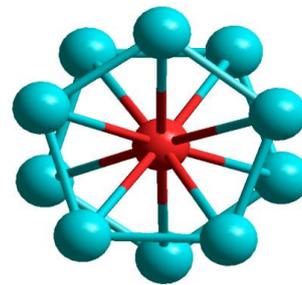
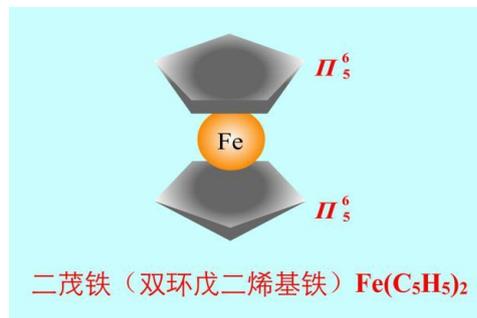
特性：金属羰基配合物的熔、沸点一般比常见的相应金属化合物低，容易挥发，受热易分解为金属和 CO。 $\text{Fe}(\text{CO})_5==\text{Fe}+5\text{CO}$

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

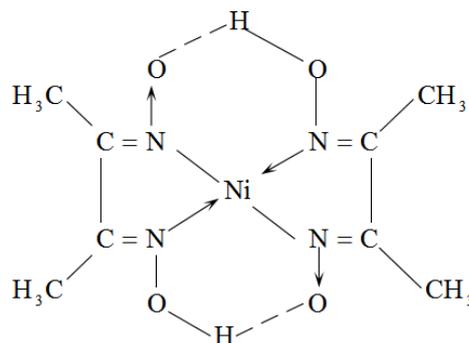
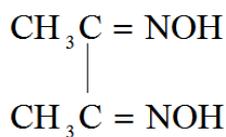
Fe(C₅H₅)₂

Ni 离子的鉴定



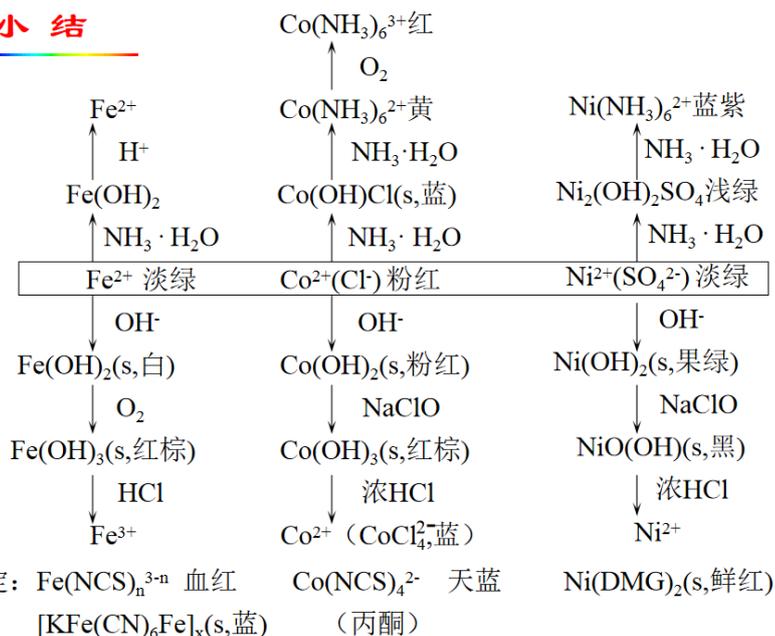
丁二脒

鲜红色



小结：

小结



(四) 教师串讲:

20.2 铂系元素通性

20.2.1 铂系元素的基本性质

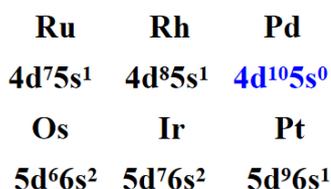
	钌	铑	钯	锇	铱	铂
元素符号	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
原子序数	44	45	46	76	77	78
价电子层组态	4d ⁷ 5s ¹	4d ⁸ 5s ¹	4d ¹⁰ 5s ⁰	5d ⁶ 6s ²	5d ⁷ 6s ²	4d ⁹ 6s ¹
主要氧化值	+4,+6,+8	+3,+4	+2,+4	+3,+4	+3,+4,+6	+2,+4
相对原子质量	101.07	102.9	106.4	190.2	192.2	195.1
$r(\text{M})/\text{pm}$	132.5	134.5	137.6	134	135.7	138
$r(\text{M}^{2+})/\text{pm}$	—	—	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
$E(\text{M}^{2+}/\text{M})/\text{V}$	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

除钌、铑的 ns 为 2，钐、铈、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，其中钌的熔点最高，钯的熔点最低。

(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

- 铂系金属的颜色除钌为蓝色外，其余都是银白色。
- 大多数铂系金属能吸收气体，钯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：钌和铂都溶于王水，钌还可溶于浓硝酸和热硫酸中，而钨、铼、钨、铱连王水也不能使其溶解。

Ru, Os, Rh, Ir

>

Pt, Au

>

Pd, Ag



- 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

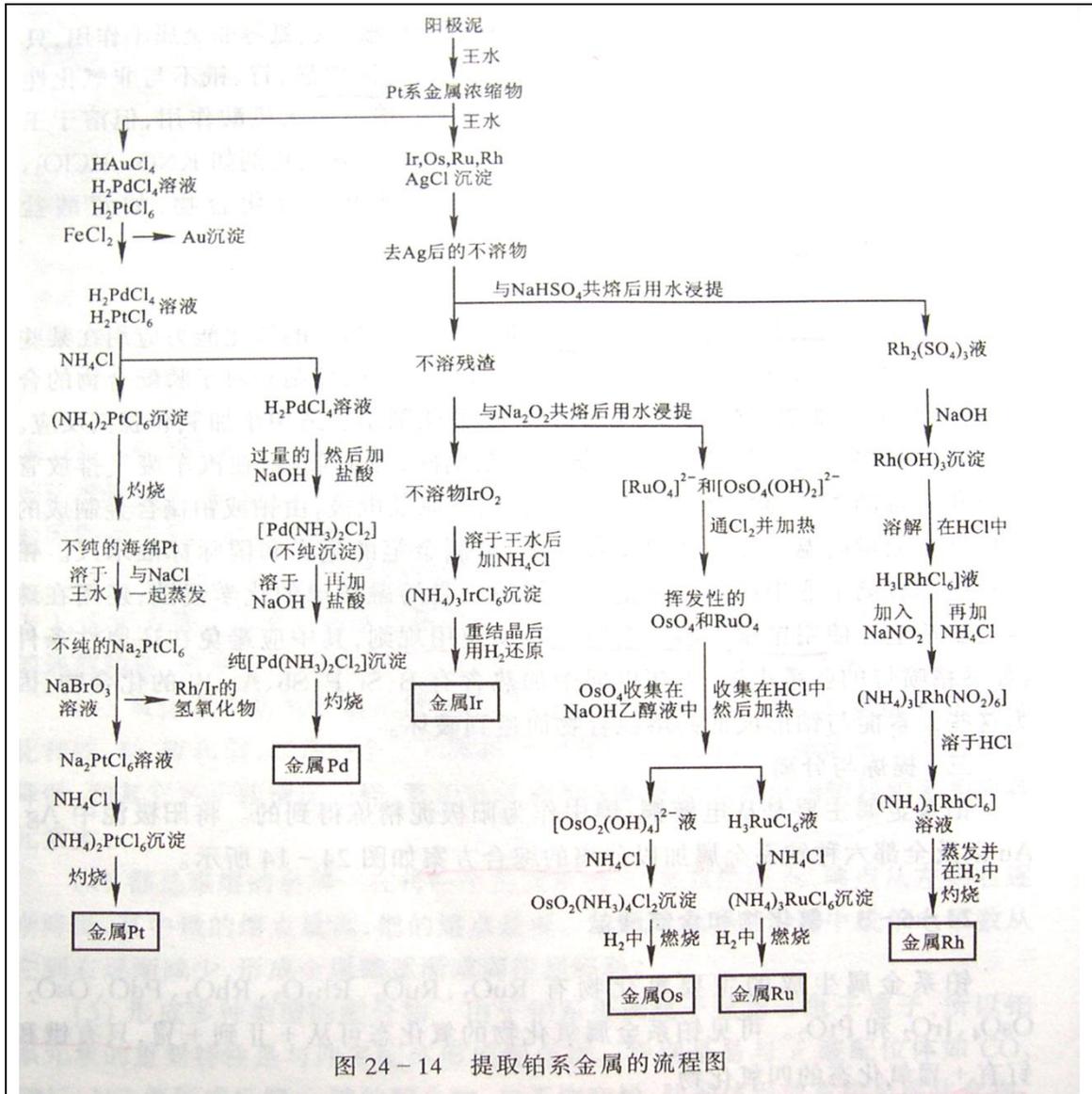
- 铂系金属是良好的无机和金属有机工业用催化剂
- 铂系金属有效的催化性能与金属吸收气体的能力有关

1 个体积铂能溶解 70 个体积氧

1 个体积钌能溶解 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。



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 。

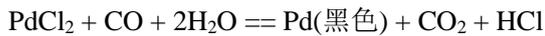
PtF_6 在 342.1K 时沸腾，气态和液态呈暗红色，固态几乎呈黑色具有挥发性。

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 ：



二氯化钯：由单质在红热条件下直接氯化得到。



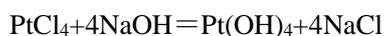
PdCl_2 溶液可用鉴定 CO 气体

20.2.4 铂系配合物

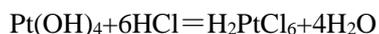
已知铂系元素可形成很多配合物，多数情况下是配位数为 6 的八面体结构。

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 ：



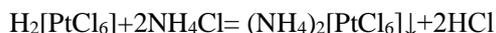
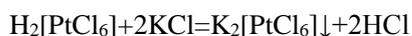
$\text{Pt}(\text{OH})_4$ 是一种两性氢氧化物：



Pt(IV)有一定的氧化性



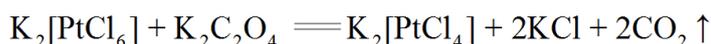
在含有铂系氯配离子的酸溶液里加入 NH_4Cl 或 KCl ，就可得到难溶的铵盐或钾盐。



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”：

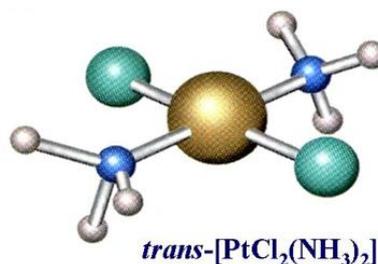


顺 — 二氯二氨合铂

棕黄色， $\mu > 0$

S = 0.2523 g/100g H_2O

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 H_2O

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 $[\text{PtCl}_2(\text{en})]$ 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。

(五) 教师小结:

1 引导学生分析铁系元素配合物的递变规律, 运用第十章配合物的相关内容分析实践, 可以培养学生学以致用能力;

2 介绍贵金属催化等科学前沿问题, 拓宽学生的学术视野, 培养学生的科学素养和科研精神。

(六) 随堂测试题:

一、选择题:

1. 下列说法错误的是 ()

G. 配制 Fe(II) 盐溶液时, 加入酸, 是为了防止水解

H. $K_4Fe(CN)_6$ 亚铁氰化钾, 动力学上惰性难解离

C. Co^{3+} 氧化性强, 所以 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 不稳定

D. 铁系元素的配合物大都是配位数为 6 的八面体型

2 下列说法错误的是 ()

A. 熔融苛性碱、 Na_2O_2 等对 Pt 没有腐蚀作用

B. 铂系元素的催化活性很高

C. $PdCl_2$ 溶液可用鉴定 CO 气体

D. 在 $K_2[PtCl_4]$ 的盐酸溶液中通入乙烯, 可得到稳定的黄色晶体--Zeise 盐

二、判断题

1. $K_4Fe(CN)_6$ 亚铁氰化钾, 俗称黄血盐动力学上活性易解离 (错)

2. MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$ 颜色是电荷跃迁的缘故。(对)。

第三十三次课【课后思学】

课后作业:

P565: 9、14、17 写到作业本上。

课后讨论: 写到笔记上, 拍照上传讨论区, 完成规定任务点;

1. 高铁酸盐为何是优良的水处理剂?为何高铁酸根(高锰酸根)显紫色?
2. 一般民用精盐中含有微量黄血盐(5-7mg/kg)以防止 NaCl 板结, 你是否怀疑黄血盐释放 CN-而有毒?
3. 对比金属羰基配合物 $[Ni(CO)_4]$ 和配离子 $Ni(CN)_4^{2-}$ 空间结构, 杂化类型, 磁性?
4. 为何蔡斯盐中乙烯双键键能减小?
5. 金属钯吸氢能力如何? 氯化钯溶液有何鉴定反应?

6. 第五、六周期（第二、三过渡系列）元素以六配位八面体构型为主，但 d4~d7 组态一般只形成低自旋配合物，用晶体场理论解释原因？

【本章课后思学】

1. 本章学习结束后间隔一周的周末晚上 8 点在超星学习平台进行本章考试测验。

共有 10 道选择题，测试成绩自动计入平时成绩。

2. 督促学生及时完成本章所有任务点学习，其中讨论题开放至本章结束后两周内。

3. 本章学习结束后间隔 3 天左右线下收作业，批改。

本章参考文献：

1. 赵毅. 创设情境，培育素养——以“含铁化合物间的转化”课堂教学情境设计为例 [J]. 化学教与学. 2020(07): 68-70.

2. 罗佳彬. 含二齿膦配体的二羰基铁化合物的制备及光诱导释放一氧化碳性能[J]. 无机化学学报. 2022,38(07): 1241-1251.

3. 卫朋坤. 钴、镍、铁基氧族化合物用作染料敏化太阳能电池对电极的研究进展（英文）[J]. Chinese Journal of Catalysis. 2019,40(09): 1282-1297.

4. 宋之刚. 铂催化硅氢加成反应研究进展 [J]. 化工进展, 2020,39(03):992-999

5. 周小毛. 钨催化 H₂O₂ 分解的机制探讨[J]. 核化学与放射化学, 2021, 43(06):473-481.

本章教学反思

1.教学内容的掌握：本章过渡元素（二）共 2 次课完成，包括铁系元素和铂系元素两部分，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。同时学习中还要进一步引导学生适应线上预习，通过课堂提问、随堂测试、本章考试测试和讨论题解答检查，强化同学们的学习；通过开展小组讨论，使有些同学对知识点掌握片面、零碎，讨论问题浮在表面，缺乏有效的深入思考，语言组织和逻辑表达能力差的问题得到逐步改进，训练好同学们的自学能力和系统性综合性地进行章节总结的能力。

2.课程思政：通过资料阅读“入口即死的氰化物，究竟是个什么鬼？”，综合了解拟卤素氰化物相关知识，中毒机理，生活常识。在线阅读“山西钴辐射惨案始末”，提高化学科学素养。

3.改进措施：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，带学生多做相关练习；部分学生对物质的性质的掌握基本仅限于死记硬背，训练学生会用晶格能或极化能力来讨论物质的性质。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。

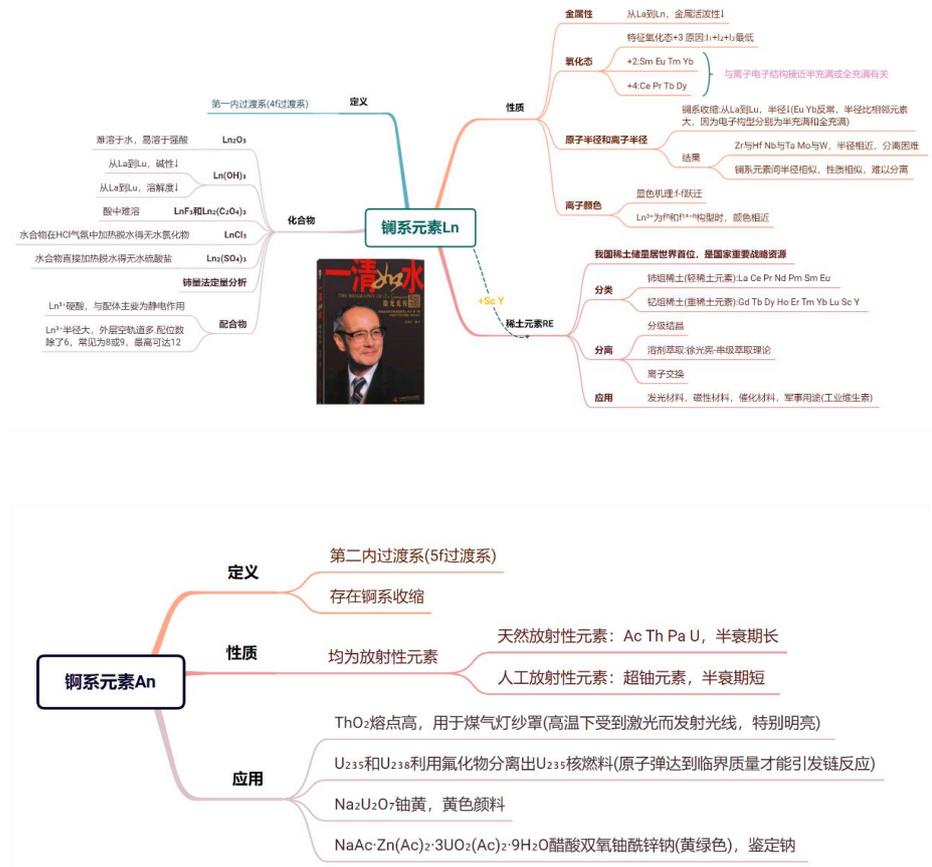
第 21 章 镧系元素和锕系元素

第三十四次课

学时分配	2 (线上 0.5, 线下 1.5)	授课序次	67、68 节
教学目标	<p>知识目标：</p> <p>掌握镧系元素和锕系元素的电子构型与性质的关系；掌握镧系收缩的实质及对周期表中其他元素性质的影响；了解镧系元素重要的单质和化合物的性质；了解镧系元素和锕系元素在性质上的异同。</p> <p>能力目标：</p> <p>通过超星学习通国家一流本科课程视频学习，培养自主学习能力；通过讨论题讲解，培养学生分析问题和语言表达能力；通过小组讨论培养小组合作、交流沟通能力；通过物质结构知识、软硬酸碱理论知识和 f 区内过渡元素特殊性掌握本章元素的知识。</p> <p>素质目标：</p> <p>通过视频与阅读材料学习，培养学生严谨求实的科学作风、质疑精神和创新意识；了解稀土元素在我国独特地位，铀元素核裂变的战略意义。</p>		
教学重点	镧系元素和锕系元素的电子构型、性质，镧系收缩，稀土元素应用。		
教学难点	镧系元素和锕系元素的电子构型与性质的关系。		
教学方法与手段	1.采用线上自主学习，课中讲授、课堂讨论、翻转课堂等教学方法。		

2.使用多媒体教学、超星网络教学平台、手机学习通及课程消息栏、QQ 群等信息技术工具；使用随堂测验、小组讨论、线上课程讨论、线上章节考试等手段促进学习。

知识结构体系



教学过程及授课内容

- 第1节 镧系 (67、68)
- 第2节 锕系元素 (68)
- 第三十四次课【线上学习】

(一) 任务驱动

学习者通过超星平台提前发布的本章学习通知, 了解章节任务与要求, 提前在超星平台章节任务栏完成国家级一流课程相关视频学习。

视频学习任务 (自行完成课程的初步学习)

- 视频 1: 镧系和锕系元素前言 (8分 33秒) 吉林大学-王莉
- 视频 2: 镧系元素的单质和化合物 (16分 14秒)
- 视频 3: 稀土的分离与提纯 (11分 14秒)
- 视频 4: 稀土元素的重要用途 (3分 04秒)
- 视频 5: 钍及其化合物 (2分 10秒)
- 视频 6: 铀及其化合物 (7分 13秒)

视频 7: 超铀元素与核化学 (8 分 04 秒)

线上讨论学习任务 (通过本节内容视频学习和教材阅读应理解的知识)

1. 什么叫镧系收缩, 后果是什么?
2. 稀土元素的分离为何困难, 常用分离方法有哪些?
3. 镧系元素均具有放射性, 超铀元素一般有什么特点?

分组学习任务 (线上布置并提交作品, 线下课堂展示、讨论)

分组任务: 组长分配具体人员完成任务 1 和任务 2

任务 1: 学生 1, 稀土元素和镧系元素是什么关系? 为什么铈和镱金属半径特殊大, 而离子半径回归正常? 怎样理解铈具有+4 氧化态而镱具有+2 氧化态?

任务 2: 学生 2, 怎样理解 Ln^{3+} 离子的显色性和构型为 f^n 与 f^{14-n} 离子的颜色一致性? 怎样理解 LnF_3 不溶于水? 描述一下铈量法 (类比碘量法) 滴定。

(二) 超星学习平台、QQ 群等进行答疑讨论

学习者通过观看视频和预习教材后, 借助线上思考题、讨论题先行自学, 向教师提出不易理解的问题, 教师做出提示性解答, 也了解了学生自学时出现的难点, 线下授课时更有针对性, 在了解学生的基础上有效提高上课效率。

第三十四次课【课堂教学】

线上学习已经完成了镧系元素镧系元素名称与元素符号的学习。以镧系收缩为抓手, 在镧系特征价态与特殊价态关系、显色原因、作为硬酸在形成沉淀和配合物的特点上和稀土元素应用上在课堂提问相关知识点和讨论题, 了解学生学习出现的问题, 以随堂测验检验学生线上学习效果 (前测) 和混合式 (后测) 学习效果, 以串讲和精讲方式提升课堂教学效率, 使学生获得课堂教学满足感。

(一) 课程导入:

【问题 1】

镧系元素和镧系元素属于 f 区内过渡元素, 随着原子序数增加, 其半径递减规律和其它周期有何区别?

【问题 2】

Po (钋) 是最毒的金属 (0.1 克毒死 1000 亿人), Pu (钷) 是排名第二最毒的金属 (1 克毒死 2 亿人), 对比氰化物 (1 克毒死 500 人), 这是否说明了放射性元素的超强放射性产生了剧毒?

【问题 3】

U-235 是核燃料, 如何使 U-235 和 U-238 混合物分离?

(二) 线上分组学习任务的课堂实施:

上述分组任务共用一个讲稿 (PPT) (上传), 课堂教学中在适当阶段由学生进行课堂讲解, 要求 8 分钟以内, 合理选择略讲与精讲内容, 突出重点, 接受教师或其他同学质疑与交流。提高学生课堂参与度, 体现出教学活动以学生为中心的理念。

(三) 教师精讲: 镧系元素铷系元素金属及化合物

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

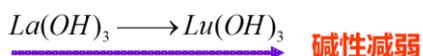
② Ln_2O_3 与水剧烈化合, 生成氢氧化物

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

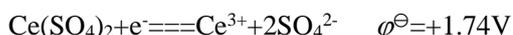
- ① 酸性溶液中难溶

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

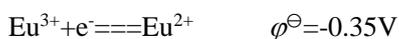
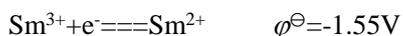
2、氧化态为+IV 和的+II 化合物

$\text{Ce}(4f^15d^16s^2)$, $\text{Pr}(4f^36s^2)$, $\text{Tb}(4f^96s^2)$, $\text{Dy}(4f^{10}6s^2)$ 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。

$\text{Sm}(4f^66s^2)$, $\text{Eu}(4f^76s^2)$, $\text{Tm}(4f^{13}6s^2)$, $\text{Yb}(4f^{14}6s^2)$ 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

21.2.2 钨系金属

1、存在与分布

钨系元素中只有钨和铀在自然界中存在矿物中，在地壳中钨的丰度为 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钨矿是沥青铀矿。

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：

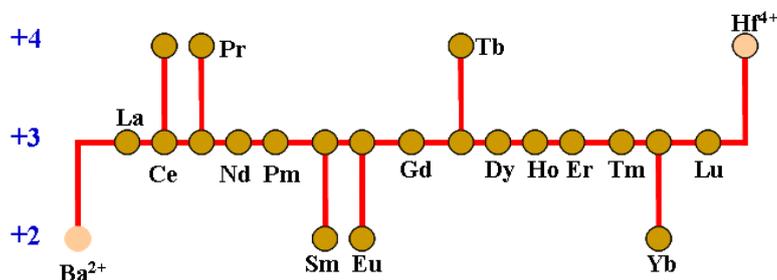
UO_2 (暗棕色)， U_3O_8 (暗绿)， UO_3 (橙黄色)。

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^\ominus /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</u> ,4	182.4	103.4	-2.34
镨 ⁵⁹ Pr	4f ³ 6s ²	4f ²	<u>3</u> ,4	182.8	101.3	-2.35
钕 ⁶⁰ Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ³	<u>3</u> ,2	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</u> ,2	180.2	96.4	-2.30
铕 ⁶³ Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	<u>3</u> ,2	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</u> ,4	178.2	92.3	-2.31
镝 ⁶⁶ Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	<u>3</u> ,2	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</u> ,2	174.6	86.9	-2.32
镱 ⁷⁰ Yb	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹³	<u>3</u> ,2	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。

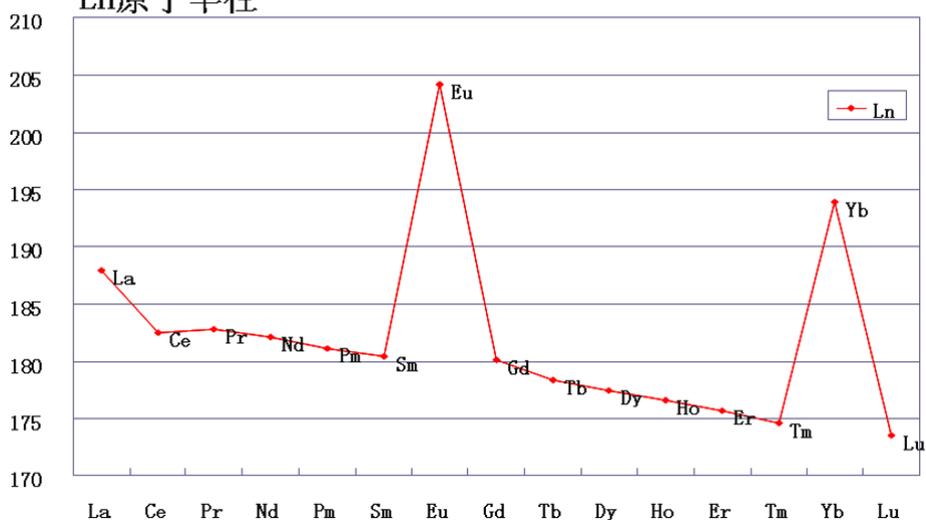


3、什么是镧系收缩? 镧系收缩带来哪些结果?

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。

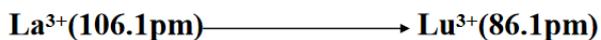
思考 1：为什么原子半径图中 Eu 和 Yb 出现峰值？

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 Gd³⁺离子具有半充满的 4f⁷ 电子结构，屏蔽能力略有增加，有效核电荷略有减小，所以 Gd³⁺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 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 $\phi^\ominus = -2.9$ 左右 碱土金属 $\phi^\ominus = -2.3— -2.9$

Al的 $\phi^\ominus = -1.96$ Ln的 $\phi^\ominus = -2.522$ 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) Ce⁴⁺是强氧化剂，可缓慢氧化水($\phi^\ominus=1.6$)

Pr⁴⁺是极强氧化剂，水中不存在。

Sm²⁺、Eu²⁺、Yb²⁺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

Ln³⁺ 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。

La³⁺(4f⁰)和 Lu³⁺(4f¹⁴)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 $Gd^{3+}(4f^7)$ 和接近稳定组态的离子 $Ce^{3+}(4f^1)$, $Eu^{3+}(4f^6)$, $Tb^{3+}(4f^7)$ 和 $Yb^{3+}(4f^{13})$ 的吸收峰在紫外区或红外区, 因而显示无色或浅色。

21.2 镧系元素

☆ 镧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 镧系元素的通性

1、电子构型

镧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

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	镧	$6d^1 7s^2$	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	钔	$(5f^{12} 7s^2)$
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	$5f^7 6d^1 7s^2$				

- 镧系元素的价电子构型与镧系元素相似。这是由于镧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。从而使得镧系元素中, 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。

- 镧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 $[Rn]5f^{n-1} 6d^1 7s^2$ (镧和钍无 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 $[Xe]4f^{n-1} 5d^1 6s^2$, 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 $[Xe]4f^n 6s^2$ 。

- 对镧系元素, 前一半元素中, 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 $5f^{n-1} 6d^1 7s^2$ 。镧系元素中的后一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, 镧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 $\text{Ac(III)} \rightarrow \text{U(VI)} \rightarrow \text{Am(III)} \rightarrow \text{Lr(III)}$

(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	$1.41 \times 10^{10}\text{a}$	108	(4)
镤	Pa	231	$3.28 \times 10^4\text{a}$	105	(5), 4
铀	U	238	$4.47 \times 10^9\text{a}$	103	(6), 3, 4, 5
镎	Np	237	$2.41 \times 10^6\text{a}$	100	(5), 3, 4, 6, 7
钚	Pu	244	$8.1 \times 10^7\text{a}$	99	(4), 3, 5, 6
镅	Am	243	$7.38 \times 10^3\text{a}$	98.5	(3), 4, 5, 6
锔	Cm	247	$1.6 \times 10^7\text{a}$	98	(3), 4
锿	Bk	247	$1.38 \times 10^3\text{a}$	97.7	(3), 4
镄	Cf	249	350a		(3), 4
镆	Es	254	277d		(3), 4
镎	Fm	257	100d		(3), 4
钔	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)下降低到镅(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(Ac^{3+} , Cm^{3+} , Th^{4+} , Pa^{4+} 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，

$\text{Ce}^{3+}(4f^1)$ 和 $\text{Pa}^{4+}(5f^1)$, $\text{Gd}^{3+}(4f^7)$ 和 $\text{Cm}^{3+}(5f^7)$, $\text{La}^{3+}(4f^0)$ 和 $\text{Ac}^{3+}(5f^0)$ 都是无色的。 $\text{Nd}^{3+}(4f^3)$ 和 $\text{U}^{3+}(f^3)$ 显浅红色。

(五) 教师小结:

1. f 区内过渡元素镧系收缩是本章一个重点掌握知识, 也使得铈和铈和镧系元素统一做为稀土元素进行讨论, 4f 轨道电子数的多少和电离能大小决定了镧系元素特征价态与特殊价态和颜色解释。

2. 以 Ln^{3+} 为硬酸为起点, 合理解释 LnF_3 和 $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的难溶性, 了解配合物配位数为何可以达到 12, 了解稀土分离的方法和意义, 稀土作为工业维生素的意义;

3. 简单了解铈量法在分析滴定上的应用; 了解没有电源的地方, 几盏煤气灯 (汽灯), 为何能把会场照得亮如同白昼: 因为灯纱罩曾经过特殊的化学处理—浸在硝酸钍溶液中, 点燃汽灯, 硝酸钍分解变成白色的二氧化钍, 熔点极高, 在高温下受到激发具有发射光线的特性, 所以煤气灯格外亮; 了解铀元素矿物如何使 U-235 和 U-238 混合物分离而提纯 U-235 核燃料, 核裂变反应原理; 黄绿色 $\text{NaAc} \cdot \text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{UO}_2(\text{Ac})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 是钠的难溶盐, 醋酸双氧铀铈铈钠用途是鉴定钠离子 (见教材 560 页)。

4. 超铀元素中 93 和 94 号元素在自然界微量存在, 半衰期很长, 也可以人工合成, 95-118 号元素则完全是人工合成, 半衰期极短, 对相应元素化学性质的研究很困难; 还要注意本课程绪论里提到的人工核反应是物理变化, 不是化学变化。

(六) 随堂测试题:

一、选择题:

1. 下列说法错误的是 ()

- A. 镧系元素都属于稀土元素,
- B. 从 $\text{La}(\text{OH})_3$ 到 $\text{Lu}(\text{OH})_3$ 的溶解度和碱性逐渐减弱,
- C. Ln^{3+} 离子如果不显色, 都是由于无 f-f 电子跃迁造成的,
- D. Ln^{3+} 离子形成配合物的最高配位数可达到 12。

2 下列说法错误的是 ()

- A. LnF_3 不溶于水可以用软硬酸碱理论解释,
- B. 铈量法是一种氧化还原滴定方法,
- C. 镧系元素都具有放射性, 半衰期都非常短
- D. 二氧化钍是熔点最高的金属氧化物。

二、判断题

- 1. 加热镧系元素三价氯化物的含水盐, 可以得到无水三氯化物 (错)
- 2. 铀-235 发生核反应有一个临界值, 小于该质量不会发生核反应 (对)。

第三十四次课【课后思学】

课后作业:

P669 页 4、5、12、13、14 写到作业本上。

课后讨论：写到笔记上，拍照上传讨论区，完成规定任务点；

1. 什么叫镧系元素？什么叫镧系收缩，后果是什么？
2. 什么是稀土元素？有何应用？
3. 镧系元素特征价态是多少？为什么？
4. 镧系元素从 La 到 Lu 金属性和氢氧化物碱性有什么递变规律？
5. 镧系元素草酸盐有什么特点？ Ln^{3+} 系配合物配位数为何可以为 8、9 甚至 12？
6. 超铀元素有什么特点？黄绿色醋酸双氧铀酰锌钠用途是什么？
7. 课程思政，讨论“稀土之父”徐光宪教授的科学家精神。

【本章课后思学】

1. 本章学习结束后间隔一周的周末晚上 8 点在超星学习平台进行本章考试测验。
共有 10 道选择题，测试成绩自动计入平时成绩。
2. 督促学生及时完成本章所有任务点学习，其中讨论题开放至本章结束后两周内。
3. 本章学习结束后间隔 3 天左右线下收作业，批改。

本章参考文献：

1. 黄黄，我国稀土矿产资源开采利用现状及发展策略浅析[J],矿产地质,2023(2): 78-80。
2. 涂盛辉等，疏水性离子液体—中性磷氧萃取剂萃取稀土元素的应用[J],化学工业与工程, 2020, 37(5): 22-30。
3. 万慧娟，稀土元素镧在医学领域的应用与研究 [J],内蒙古医学杂志,2020,52(3): 278-280。
4. 黄容，稀土在能源环保中的应用[J],资源节约与环保,2018(4): 46。
5. 汪群拥等，超铀元素的发现与命名问题[J],陕西师范大学继续教育学报,2001, 18(9):105-108。
6. 吴斗思，关于元素周期系界限的哲学思考[J],天津工业大学学报,2002,21(2):17-19。

本章教学反思

1.教学内容的掌握：本章镧系锕系元素共1次课完成，在系统性地学完p区非金属元素（含p区金属）、s区金属、ds区金属和d区金属基础上，本章为元素化学的最后一章，f区金属（内过渡元素）。领会和掌握f区元素两个系列随原子量递增的性质递变规律，尤其是镧系收缩和锕系收缩，对d区同族第五第六周期半径接近的影响，对镧系元素特征价态、 Ln^{3+} 作为硬酸对形成配合物配位数的影响和 LnF_3 和 $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的难溶性会做出合理解释。了解稀土元素作为工业维生素的意义、重要用途和我国拥有世界第一储量稀土资源的重要战略意义。了解锕系均为放射性元素，核裂变反应原理，铀元素和超铀元一般知识。把本章知识和金属元素中的共性知识对照理解，利用每次课线上学习讨论任务、分组讨论任务和问题导入，全面覆盖本章核心知识点，通过课堂提问、随堂测试，随时掌握学生学习状态，通过课程思政材料讲解，增加教学趣味性。

2.课程思政：通过“中国第一颗原子弹原料铀是怎么浓缩的？”阅读材料，了解中国人民在那个贫穷落后的年代凭着顽强的韧劲和爱国精神，为我国第一颗原子弹顺利研制成功做出的牺牲和贡献。通过讨论“稀土化学之父”徐光宪先生的科学家精神弘扬爱国主义教育，达到立德树人目的。

3.改进措施：本章涉及原子分子结构、显色原理和软硬酸碱知识，对不同区域半径收缩尺度的不同要综合理解，对f-f跃迁类比于d-d跃迁要学会知识迁移，需要相应小组讨论学习任务时也需要教师及时点拨难点重点，把脉学生对知识理解掌握，进一步提升上课质量。