

# 第7章 元素通论

✿ 7.1 周期表中元素分类

✿ 7.2 非金属元素通论

✿ 7.3 金属元素通论

✿ 7.4 稀有气体

# 元素周期表

族 周期	I A																II A					III A	IV A	V A	VIA	VII A	0	电子层	电子数										
1	1 H 氢 $1s^1$ 1.008																2 He 氦 $1s^2$ 4.003					K									2								
2	3 Li 锂 $2s^1$ 6.941		4 Be 铍 $2s^2$ 9.012		92 U 铀 $5f^3 6d^1 7s^2$ 238.0																5 B 硼 $2s^2 2p^1$ 10.81					6 C 碳 $2s^2 2p^2$ 12.01		7 N 氮 $2s^2 2p^3$ 14.01		8 O 氧 $2s^2 2p^4$ 16.00		9 F 氟 $2s^2 2p^5$ 19.00		10 Ne 氖 $2s^2 2p^6$ 20.18		L K		8 2	
3	11 Na 钠 $3s^1$ 22.99		12 Mg 镁 $3s^2$ 24.31		III B	IV B	V B	VIB	VII B	VIII						IB	II B	13 Al 铝 $3s^2 3p^1$ 26.98		14 Si 硅 $3s^2 3p^2$ 28.09		15 P 磷 $3s^2 3p^3$ 30.97		16 S 硫 $3s^2 3p^4$ 32.07		17 Cl 氯 $3s^2 3p^5$ 35.45		18 Ar 氩 $3s^2 3p^6$ 39.95		M L K		8 8 2							
4	19 K 钾 $4s^1$ 39.10		20 Ca 钙 $4s^2$ 40.08		21 Sc 钪 $3d^1 4s^2$ 44.96		22 Ti 钛 $3d^2 4s^2$ 47.87		23 V 钒 $3d^3 4s^2$ 50.94		24 Cr 铬 $3d^5 4s^1$ 52.00		25 Mn 锰 $3d^5 4s^2$ 54.94		26 Fe 铁 $3d^6 4s^2$ 55.85		27 Co 钴 $3d^7 4s^2$ 58.93		28 Ni 镍 $3d^8 4s^2$ 58.69		29 Cu 铜 $3d^{10} 4s^1$ 63.55		30 Zn 锌 $3d^{10} 4s^2$ 65.39		31 Ga 镓 $4s^2 4p^1$ 69.72		32 Ge 锗 $4s^2 4p^2$ 72.61		33 As 砷 $4s^2 4p^3$ 74.92		34 Se 硒 $4s^2 4p^4$ 78.96		35 Br 溴 $4s^2 4p^5$ 79.90		36 Kr 氪 $4s^2 4p^6$ 83.80		N M L K		8 18 8 2
5	37 Rb 铷 $5s^1$ 85.47		38 Sr 锶 $5s^2$ 87.62		39 Y 钇 $4d^1 5s^2$ 88.91		40 Zr 锆 $4d^2 5s^2$ 91.22		41 Nb 铌 $4d^4 5s^1$ 92.91		42 Mo 钼 $4d^5 5s^1$ 95.94		43 Tc 锝 $4d^5 5s^2$ [99]		44 Ru 钌 $4d^7 5s^1$ 101.1		45 Rh 铑 $4d^8 5s^1$ 102.9		46 Pd 钯 $4d^{10}$ 106.4		47 Ag 银 $4d^{10} 5s^1$ 107.9		48 Cd 镉 $4d^{10} 5s^2$ 112.4		49 In 铟 $5s^2 5p^1$ 114.8		50 Sn 锡 $5s^2 5p^2$ 118.7		51 Sb 锑 $5s^2 5p^3$ 121.8		52 Te 碲 $5s^2 5p^4$ 127.6		53 I 碘 $5s^2 5p^5$ 126.9		54 Xe 氙 $5s^2 5p^6$ 131.3		O N M L K		8 18 18 8 2
6	55 Cs 铯 $6s^1$ 132.9		56 Ba 钡 $6s^2$ 137.3		57-71 La-Lu 镧系		72 Hf 铪 $5d^2 6s^2$ 178.5		73 Ta 钽 $5d^3 6s^2$ 180.9		74 W 钨 $5d^4 6s^2$ 183.8		75 Re 铼 $5d^5 6s^2$ 186.2		76 Os 锇 $5d^6 6s^2$ 190.2		77 Ir 铱 $5d^7 6s^2$ 192.2		78 Pt 铂 $5d^9 6s^1$ 195.1		79 Au 金 $5d^{10} 6s^1$ 197.0		80 Hg 汞 $5d^{10} 6s^2$ 200.6		81 Tl 铊 $6s^2 6p^1$ 204.4		82 Pb 铅 $6s^2 6p^2$ 207.2		83 Bi 铋 $6s^2 6p^3$ 209.0		84 Po 钋 $6s^2 6p^4$ [209]		85 At 砹 $6s^2 6p^5$ [210]		86 Rn 氡 $6s^2 6p^6$ [222]		P O N M L K		8 18 32 18 8 2
7	87 Fr 钫 $7s^1$ [223]		88 Ra 镭 $7s^2$ 226.0		89-103 Ac-Lr 锕系		104 Rf 钨* $(6d^2 7s^2)$ [261]		105 Db 铪* $(6d^3 7s^2)$ [262]		106 Sg 钨* $(6d^4 7s^2)$ [263]		107 Bh 铪* $(6d^5 7s^2)$ [262]		108 Hs 铪* $(6d^6 7s^2)$ [265]		109 Mt 铪* $(6d^7 7s^2)$ [266]		110 Ds 铪* $(6d^8 7s^1)$ [269]		111 Rg 铪* $(6d^{10} 7s^1)$ [272]		112 Cn 铪* $(6d^{10} 7s^2)$ [285]		113 Nh 铪* $(7s^2 7p^1)$ [284]		114 Fl 铪* $(7s^2 7p^2)$ [289]		115 Mc 铪* $(7s^2 7p^3)$ [288]		116 Lv 铪* $(7s^2 7p^4)$ [293]		117 Ts 铪* $(7s^2 7p^5)$ [291]		118 Og 铪* $(7s^2 7p^6)$ [294]		Q P O N M L K		8 18 32 32 18 8 2

镧系	57 La 镧 $5d^1 6s^2$ 138.9	58 Ce 铈 $4f^1 5d^1 6s^2$ 140.1	59 Pr 镨 $4f^3 6s^2$ 140.9	60 Nd 钕 $4f^4 6s^2$ 144.2	61 Pm 钷 $4f^5 6s^2$ [147]	62 Sm 钐 $4f^6 6s^2$ 150.4	63 Eu 铕 $4f^7 6s^2$ 152.0	64 Gd 钆 $4f^7 5d^1 6s^2$ 157.3	65 Tb 铽 $4f^9 6s^2$ 158.9	66 Dy 镝 $4f^{10} 6s^2$ 162.5	67 Ho 铥 $4f^{11} 6s^2$ 164.9	68 Er 铒 $4f^{12} 6s^2$ 167.3	69 Tm 铥 $4f^{13} 6s^2$ 168.9	70 Yb 镱 $4f^{14} 6s^2$ 173.0	71 Lu 镥 $4f^{14} 5d^1 6s^2$ 175.0
	锕系	89 Ac 锕 $6d^1 7s^2$ 227.0	90 Th 钍 $6d^2 7s^2$ 232.0	91 Pa 镤 $5f^2 6d^1 7s^2$ 231.0	92 U 铀 $5f^3 6d^1 7s^2$ 238.0	93 Np 镎 $5f^4 6d^1 7s^2$ 237.0	94 Pu 钚 $5f^6 7s^2$ [244]	95 Am 镅 $5f^7 7s^2$ [243]	96 Cm 锔 $5f^7 6s^1 7s^2$ [247]	97 Bk 锫 $5f^9 7s^2$ [247]	98 Cf 锿 $5f^{10} 7s^2$ [251]	99 Es 镄 $5f^{11} 7s^2$ [252]	100 Fm 镆 $5f^{12} 7s^2$ [257]	101 Md 镎 $(5f^{13} 7s^2)$ [258]	102 No 钆 $(5f^{14} 7s^2)$ [259]

注：  
1. 相对原子质量录自1995年国际原子量表，并全部取4位有效数字。  
2. 相对原子质量加括号的为放射性元素的半衰期最长的同位素的质量数。

截至 2015-12-30，元素周期表的**118种**化学元素经过证实，并被IUPAC承认和命名<sup>[1-2]</sup>。其中，**98种**元素在自然界存在，其中**84种**为原生核素和**14个**元素只存在于原生元素的衰变链中；从**镱(Et, 99号)**到**鐳(Cn, 112号)**的元素不在宇宙中自然产生，全部由人工合成；从**Nh (113号)**至**Og(118号)**的元素仅在实验室中被合成。2013年起至今，尚未成功得到原子序数大于118的元素。

[1] [http://en.wikipedia.org/wiki/Periodic\\_table](http://en.wikipedia.org/wiki/Periodic_table) 元素周期表介绍 Elements from atomic numbers 1 (hydrogen) to 118 (ununoctium) have been discovered or synthesized, with **elements 113, 115, 117, and 118** being confirmed by the IUPAC on Dec 30, 2015.

[2] <http://www.bbc.com/news/science-environment-35220823> Chemistry: Four elements added to periodic table.

## 7.1 周期表中元素分类

- ★ 7.1.1 元素的系、区和族的划分
- ★ 7.1.2 元素的金属性与非金属性

# 7.1.1 元素系、区和族的划分

周期表分区：由外层电子构型决定

s 区 —  $ns^{1-2}$

p 区 —  $ns^2np^{1-6}$

d 区 —  $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$  (Pd 无 s 电子)

ds 区： f 区 —  $(n-2)f^{0-14}(n-1)d^{0-1}ns^2$

族 \ 周期	IA											0								
1	s 区	IIA												III A	IV A	V A	VIA	VII A		
2																				
3			IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	IB	IIB										
4			d 区						ds 区		p 区									
5																				
6																				
7																				

镧系	f 区
铪系	

**系**：根据元素原子的价电子构型相似性及元素性质的共性进行分类：

- (1) 非金属元素：p区
- (2) 非过渡金属元素：s区和p区金属
- (3) 过渡系金属(d区)：铁系元素、铂系元素等
- (4) 镧系元素与锕系元素...：f区  
(内过渡系)

**族**：根据价电子构型分类，元素周期表的18列分为8个主族和8个副族。

即主族(A)：IA~VIIA 和零族

副族(B)：IB~VIIB 和VIII族

**分族**：习惯把p区金属元素用同族中的第一个金属代表，如铝分族(含Al, Ga, In, Tl)、锗分族(Ge, Sn, Pb)和铋分族(Sb, Bi)等。

## 7.1.2 元素的金属性与非金属性

### 1. 定义

**元素的金属性**：指原子失去电子形成阳离子的倾向大；具有较低的电离能和较小电负性的元素金属性较强，如s区元素。

**元素的非金属性**：指原子获得电子形成负离子的倾向大；它们强烈地吸引成键电子，电离能较高、电负性较大，如p区非金属元素。



	IA	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <span>准金属</span> <span>非金属</span> </div>					0
1	1 H 氢	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	2 He 氦
2		5 B 硼	6 C 碳	7 N 氮	8 O 氧	9 F 氟	10 Ne 氖
3		13 Al 铝	14 Si 硅	15 P 磷	16 S 硫	17 Cl 氯	18 Ar 氩
4		31 Ga 镓	32 Ge 锗	33 As 砷	34 Se 硒	35 Br 溴	36 Kr 氪
5		49 In 铟	50 Sn 锡	51 Sb 锑	52 Te 碲	53 I 碘	54 Xe 氙
6		81 Tl 铊	82 Pb 铅	83 Bi 铋	84 Po 钋	85 At 砹	86 Rn 氡
7			114		116		118

金属

斜线附近的元素如**B**、**Si**、**Ge**、**As**、**Sb**、**Se**、**Te**和**Po**等为**准金属**，会表现金属性和非金属性。

## 2. 变化规律

同一周期元素从左到右，金属性依次减弱，而非金属性依次增强

主族，同族从上至下元素金属性递增，非金属性递减

副族，同族从上至下元素金属性变化不显著也不太规律，但总体是减弱的。

### 3. 金属性和非金属性强弱量度

借助电离能、电子亲合能和电负性等数据来量度。

如：一般认为电负性 $>2.0$ 为非金属元素，电负性 $<2.0$ 为金属元素，电负性 $<1.2$ 为活泼金属。F: 4.0; H, 2.18, Cs: 0.79

## 7.2 非金属元素通论

- ★ 7.2.1 非金属单质
- ★ 7.2.2 非金属元素的重要化合物
- ★ 7.2.3 第2、4周期p区非金属元素性质的特殊性

非金属元素的原子结构和氧化态特征:

<http://en.wikipedia.org/wiki/P-block>

- (1) 电负性大, 价电子多 (氮族/氧族/卤族)
- (2) 半径小, 易获得电子
- (3) 多显  $(n-8)$  负价 ( $n$  为族数):  $X^-$ ,  $O^{2-}$  离子  
形成显正价化合物, 最高为  $+n$   
(含氧酸/氧化物、卤化物)

## 7.2.1 非金属单质

非金属元素单质的类型：**分子晶体或原子晶体**

单原子分子构成的单质：**稀有气体**

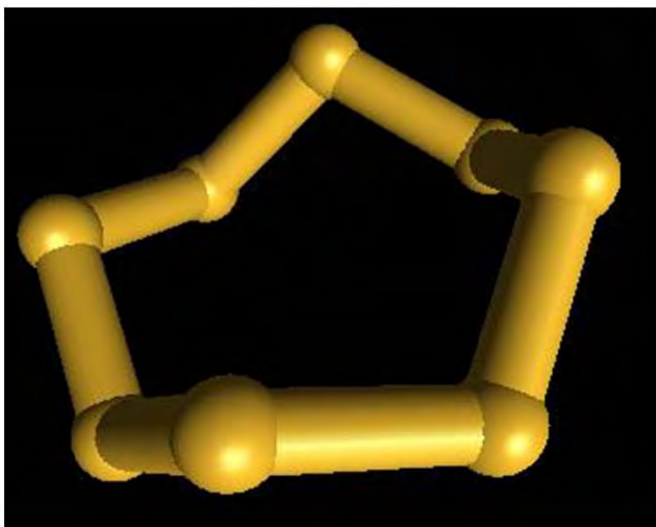
双原子分子构成的单质： **$X_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 等**

多原子分子构成的单质： **$S_8$ 、 $P_4$ 、 $As_4$**

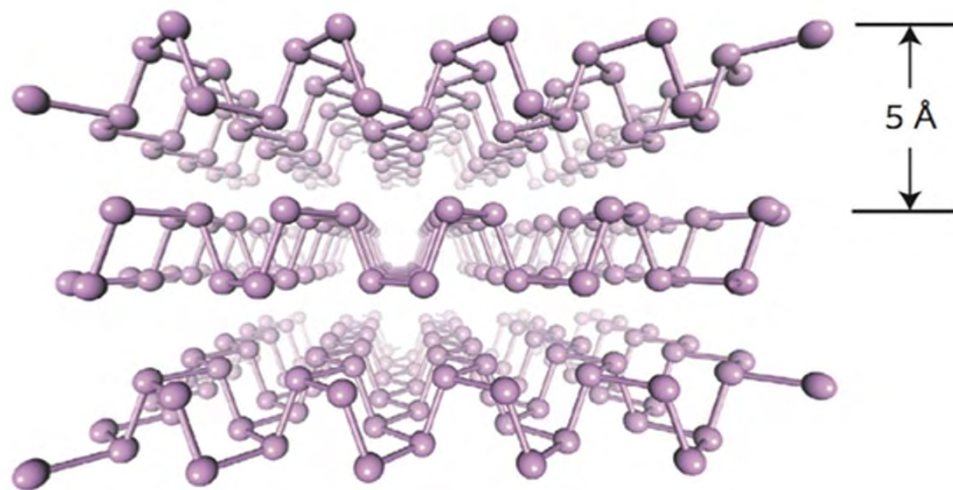
**$C_{60}$  (球碳, 富勒烯)、石墨烯等**

巨型分子(原子晶体)构成的单质 (**碳、硅等**)

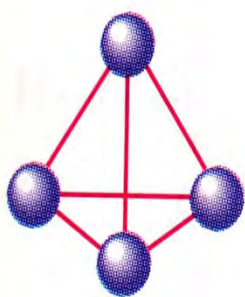
<http://en.wikipedia.org/wiki/P-block>



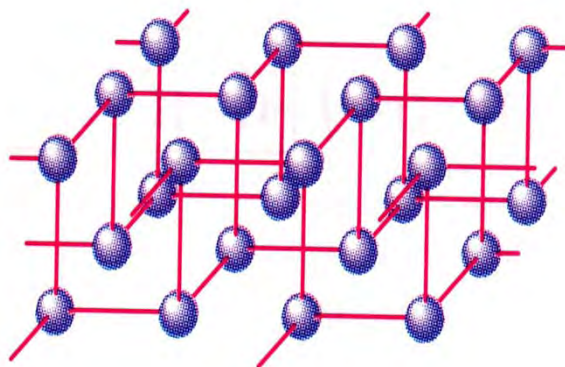
$S_8$ ,  $Se_8$



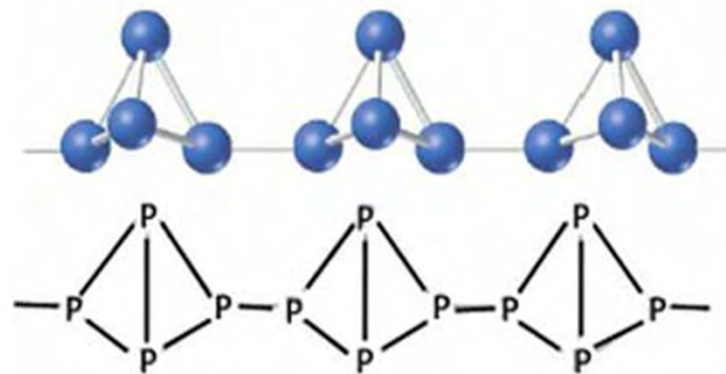
黑磷：类石墨层状结构



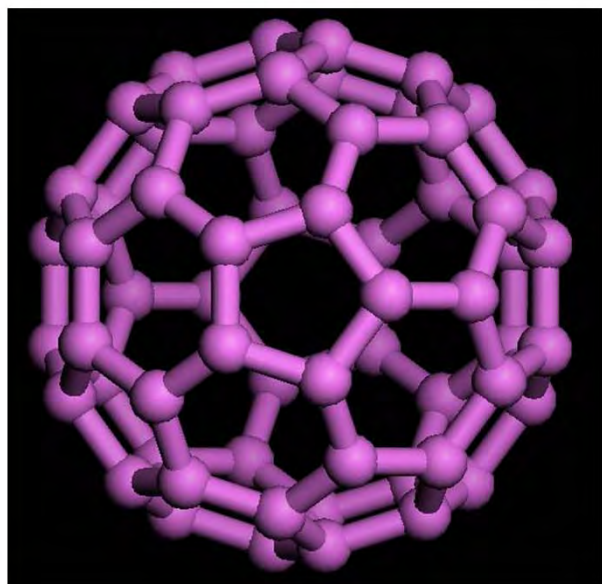
$P_4$ (白磷)



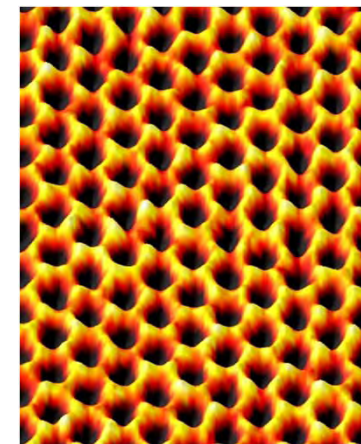
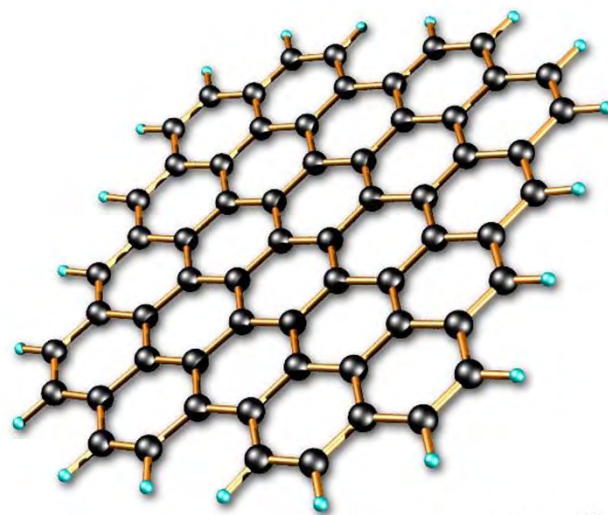
黑磷



红磷

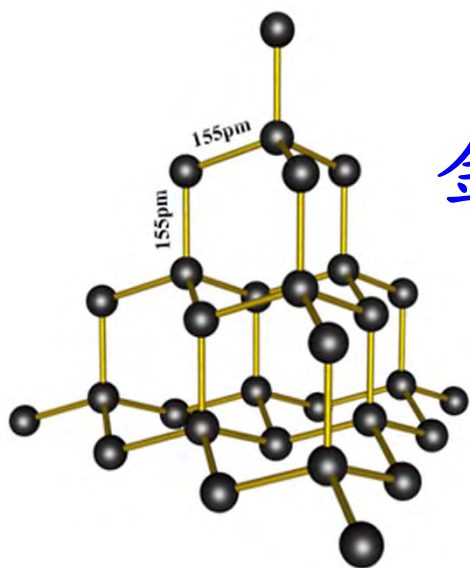


富勒烯/足球烯(C<sub>60</sub>)



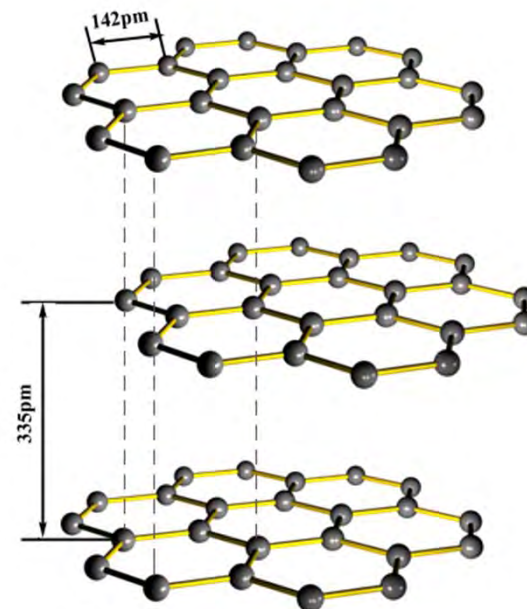
HyDrivers.com 驱动之家

石墨烯



金刚石

石墨





## 非金属单质分子组成与晶体结构类型

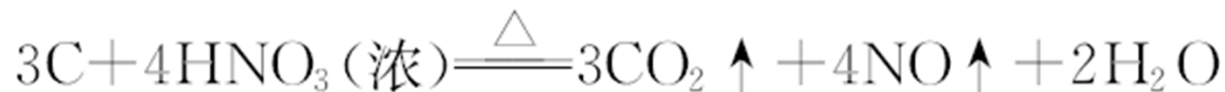
状态	分子组成	实例	晶体类型	质点间作用力	熔沸点
气态	单原子分子	稀有气体	分子晶体	范德华力	低
	双原子分子	$\text{H}_2, \text{F}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{Cl}_2$	分子晶体	范德华力	低
液态	双原子分子	$\text{Br}_2$	分子晶体	范德华力	低
固态	双原子有限分子	$\text{I}_2$	分子晶体	范德华力	稍高
	多原子有限分子	$\text{S}_8, \text{Se}_8, \text{As}_4, \text{P}_4$	分子晶体	范德华力	稍高
	多原子无限分子(巨分子)	$\text{C}, \text{Si}, \text{B}$	原子晶体	共价键	很高

## 2. 化学性质

(1) 与金属/ $\text{H}_2$ 反应： $\text{X}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{S}$ 等活泼非金属单质能与金属、氢气反应形成卤化物、氧化物、硫化物和氢化物等；

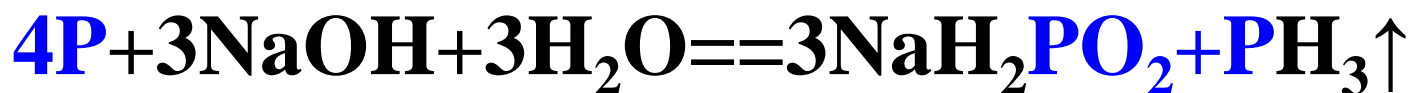
(2) 与水反应：大部分非金属单质在室温下不与水反应； $\text{Cl}_2$ 和 $\text{Br}_2$ 部分与水反应生成次卤酸； $\text{F}_2$ 与水生成 $\text{HF}$ 和 $\text{O}_2$ ；水煤气反应

(3) 与氧化性酸( $\text{HNO}_3$ / $\text{H}_2\text{SO}_4$ 等)：除 $\text{F}_2$ 、 $\text{O}_2$ 和 $\text{N}_2$ 外，其他非金属单质可反应

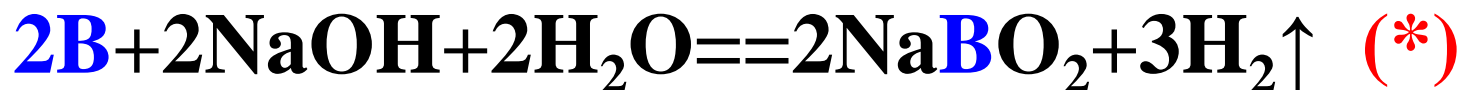
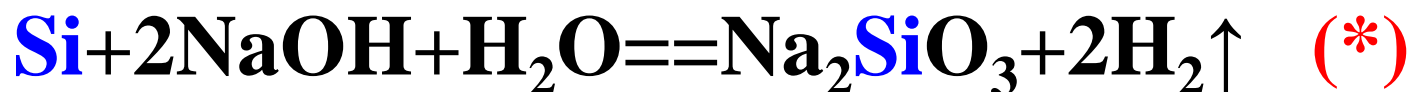


(4)与强碱溶液反应：除氧、氮和碳外

$X_2$ 、S和P等单质与强碱主要发生歧化反应



Si、B等单质与碱反应生成含氧酸盐放出 $H_2$



## 7.2.2 非金属元素的重要化合物

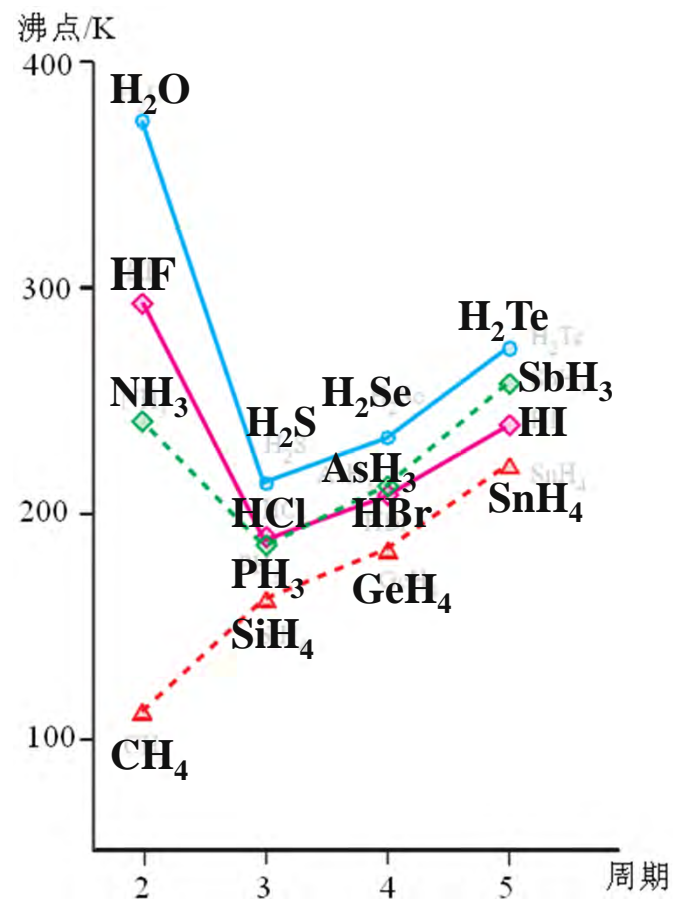
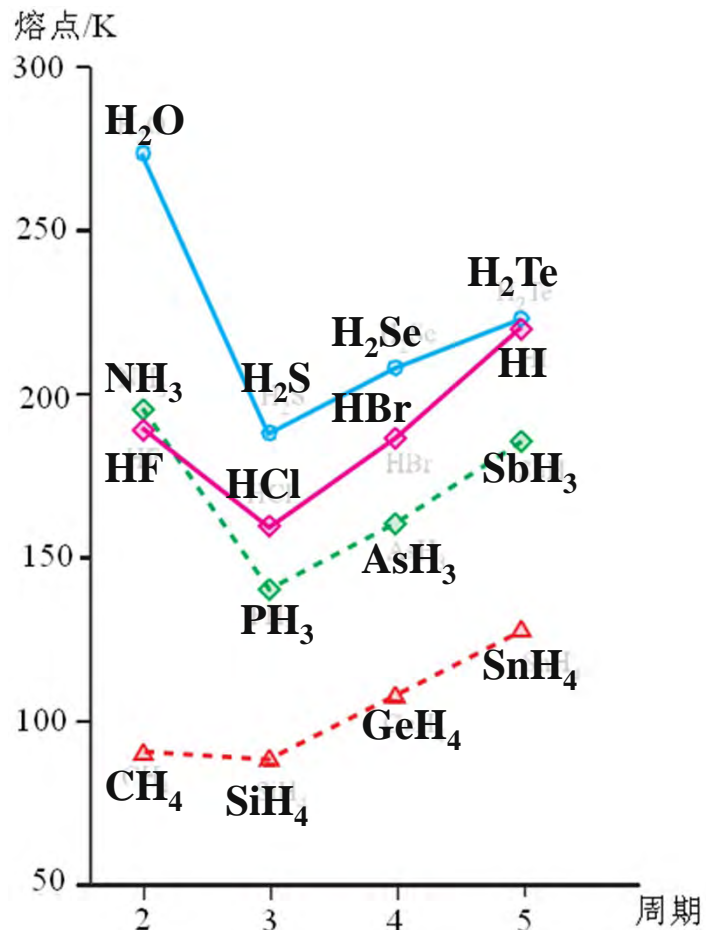
1. 共价型分子氢化物： $\text{RH}_n$

$\text{B}_2\text{H}_6$  /  $\text{CH}_4$  /  $\text{SiH}_4$     $\text{NH}_3$  /  $\text{AsH}_3$  /  $\text{PH}_3$

$\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{H}_2\text{Se}$    /  $\text{HX}$

其熔沸点、酸性、稳定性和还原性等按元素在周期表中所处的族和周期呈周期性的变化。

# 1) 熔沸点变化



范德华力增大，熔沸点上升

氢键作用：熔沸点变化反常

## 2) 氢化物的热稳定性

同一周期中,从左到右热稳定性逐渐增加;

同一族中,自上而下热稳定性逐渐减小。

解释?

a: 与H电负性差值的关系

非金属与氢的电负性相差越远,两者间的作用越强,相应氢化物越稳定;反之,相应的氢化物不稳定。

b: 由  $\Delta_f G^\theta$  或  $\Delta_f H^\theta$  越负,氢化物越稳定

### 3) 还原性

除HF外，其它分子型氢化物都有还原性



## 氢化物的还原性变化规律

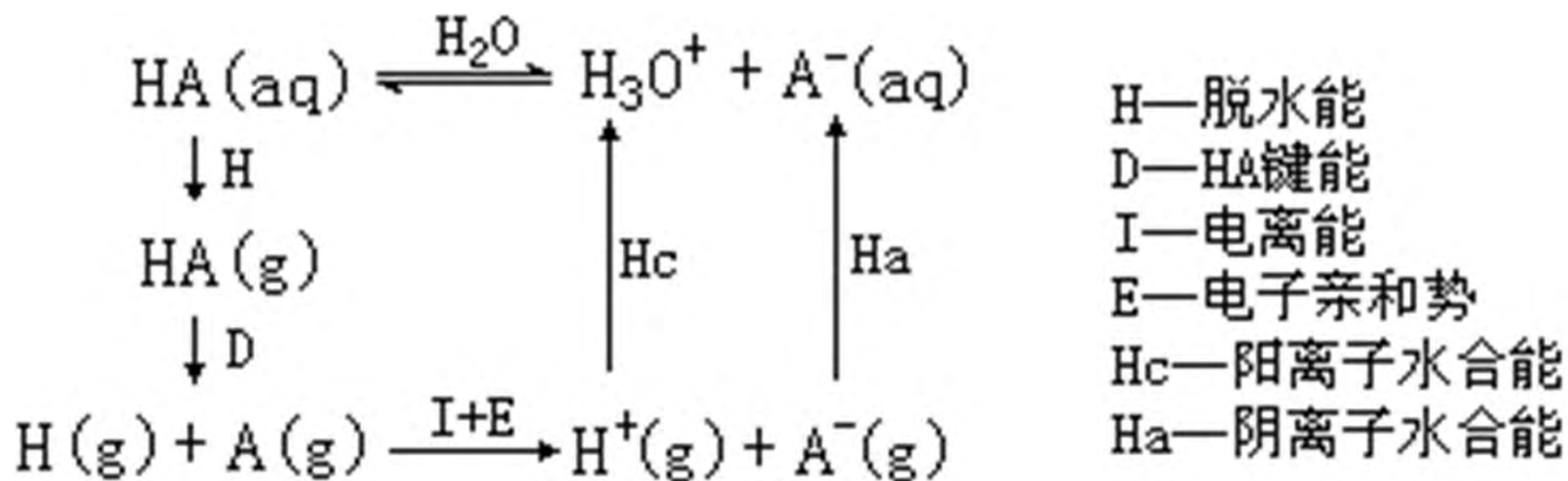
还原性增强 ↓	$\text{CH}_4$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HF}$
	$\text{SiH}_4$	$\text{PH}_3$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HCl}$
	$\text{GeH}_4$	$\text{AsH}_3$	$\text{H}_2\text{Se}$	$\text{HBr}$
	$(\text{SnH}_4)$	$\text{SbH}_3$	$\text{H}_2\text{Te}$	$\text{HI}$
	← 还原性增强			



## 4) 水溶液的酸碱性

**变化规律：**水溶液的酸性从上到下依次增强；从左到右也依次增强。

### 主要影响因素



$$\Delta_i H(\text{电离}) = H + D + I + E + H_c + H_a$$

$$\Delta_i H = H + D + I + E + H_c + H_a$$

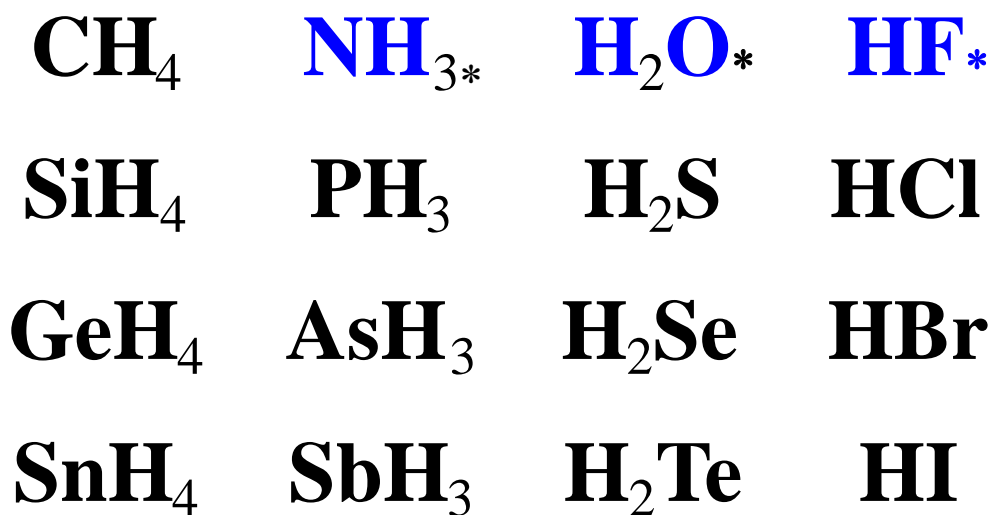
代入数据可计算 $\text{RH}_n$ 解离过程的焓变值。  
该值越负，酸性越强。

因此，影响无氧酸强度的主要因素有：

- (1)  $\text{RH}_n$ 的键能( $D$ )：H—R键越弱，则HR越容易释放出 $\text{H}^+$ ；
- (2) 元素R的电子亲和能( $E$ )：亲和能大，则HA分子的极性大，HA在水中易电离。
- (3) 阴离子 $\text{R}^-$ 的水合能( $H_a$ )大小：半径小的阴离子，其水合能大，有利于 $\text{RH}_n$ 在水中电离。

## 氢化物总的变化规律:

\*因氢键反常



\*沸点升高  
分子极性减小，  
水溶液酸性增强  
还原性增强  
稳定性减弱

稳定性增强  
还原性减弱  
水溶液酸性增强  
极性增大，沸点升高



## 2 含氧酸

含氧酸的形成：非金属元素氧化物的水合物  
——含氧酸可看成含有一个或多个OH基团的氢氧化物，即  $\text{R}(\text{OH})_n$ 。

中心原子 $\text{R}^{+n}$ 的电荷数及半径大小决定其结合的羟基数目。

通常 $R^{+n}$ 的电荷高，半径大时，结合的OH基数目多。当 $R^{+n}$ 的电荷高且半径小时，如 $Cl^{+7}$ 应结合7个 $OH^-$ 基，但半径太小(0.027 nm)，容纳不了过多 $OH^-$ 而发生脱水缩合，直至 $Cl^{+7}$ 周围保留的异电荷离子或基团数目，既能满足 $Cl^{+7}$ 的氧化态又能满足配位数要求；处于同一周期的元素，其配位数大致相同

## 第二周期元素

## 第三周期元素

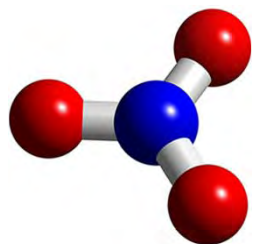
离子	$B^{+3}$	$C^{+4}$	$N^{+5}$	$Si^{+4}$	$P^{+5}$	$S^{+6}$	$Cl^{+7}$
$r(R^{+n})/r(OH^-)$	0.15	0.11	0.08	0.30	0.25	0.21	0.19
$R(OH)_n$	$B(OH)_3$	$C(OH)_4$ ↓	$N(OH)_5$ ↓	$Si(OH)_4$	$P(OH)_5$ ↓	$S(OH)_6$ ↓	$Cl(OH)_7$ ↓
脱水产物	不脱水	$H_2CO_3$	$HNO_3$	$H_4SiO_4$ $H_2SiO_3$	$H_3PO_4$	$H_2SO_4$	$HClO_4$

## 1) 含氧酸的组成和结构

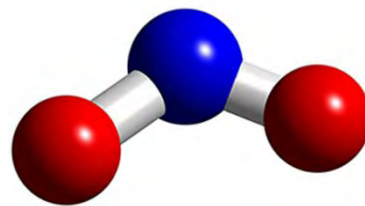
第2周期的成酸元素: 中心原子采用 $sp^2$ 杂化, 价电子对空间构型为平面三角形。

$RO_3^{n-}$  离子为平面三角形, 有一个 $\pi_4^6$ 大 $\pi$ 键;

$RO_2^{n-}$  离子(如 $NO_2^-$ )呈角形, 有一个 $\pi_3^4$ 大 $\pi$ 键。



$NO_3^-$ (有 $\pi_4^6$ 大 $\pi$ 键)



$NO_2^-$ (有 $\pi_3^4$ 大 $\pi$ 键)

第3周期的成酸非金属元素:中心原子R均以 $sp^3$ 杂化轨道成键,价电子对空间构型为四面体。

$RO_4^{n-}$ 型离子为正四面体。

$RO_3^{n-}$ 型离子(如 $ClO_3^-$ )为三角锥型。

$RO_2^{n-}$ 型离子(如 $ClO_2^-$ )为角型

注意:在P, S, Cl等多电子原子形成的含氧阴离子中,R-O键的键长比单键短但比双键长,在形成 $R \rightarrow O$   $\sigma$ 配键的同时,还可能形成 $d-p\pi$ 配键,即存在  $P \rightleftharpoons O$  多重键。



**第4周期元素**：其含氧酸的结构与第3周期元素相似，价电子对构型为四面体 ( $sp^3$ )，中心原子的配位数为**4**。如 **$HBrO_4$** 和 **$H_2SeO_4$** 等；

**第5周期元素**：在含氧酸中，中心原子的配位数为**6或4**。前者中心原子采用 **$sp^3d^2$** 杂化轨道成键，八面体构型(如 **$H_5IO_6$** )；后者采用 **$sp^3$** 杂化轨道成键，形成四面体构型(如 **$HIO_4$** )。

## 2) 含氧酸的强度

### (1) 酸碱性变化规律

族价含氧酸: 同一周期, 从左到右酸性依次增强.  
同一族, 从上到下总趋势是酸性减弱, 但减弱程度不同.

同一主族的成酸元素, 酸性强弱随周期变化规律为: 第2周期 >> 第3周期 ≈ 第4周期 >> 第5周期



同一元素不同价态的含氧酸：一般高氧化态的含氧酸酸性比低氧化态的强



同一元素同一价态的含氧酸：

缩合酸的酸性比单酸强。

如焦硫酸  $>$  硫酸；焦(或偏)磷酸  $>$  磷酸

## (2) 含氧酸强度的解释

### 离子势

以R-O-H在水中有两种离解方式:



ROH按碱式还是按酸式离解,与中心离子的离子势 $\phi(=Z/r)$ ,即离子电荷与离子半径之比)大小有关.

阳离子的电荷越高,半径越小,即离子势 $\phi$ 大,  
**ROH以酸式离解为主,且 $\phi$ 越大,酸性越强;**

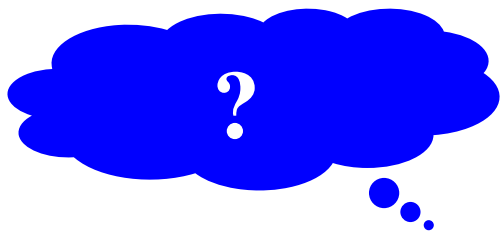
离子势 $\phi$ 小,**R-O键**比较弱,则**ROH**倾向于作  
碱式离解.且 $\phi$ 越小,碱性越强.

有人给出判断**ROH酸碱性**的经验公式如下:

当  $\sqrt{\phi} > 10$  时, **ROH显酸性;**

$7 < \sqrt{\phi} < 10$  时, **ROH显两性;**

$\sqrt{\phi} < 7$  时, **ROH显碱性。**



**问题：**比较 $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ 的酸性强弱关系, 解释。

**酸性:**  $\text{H}_3\text{BO}_3 < \text{H}_2\text{CO}_3 < \text{HNO}_3$ .

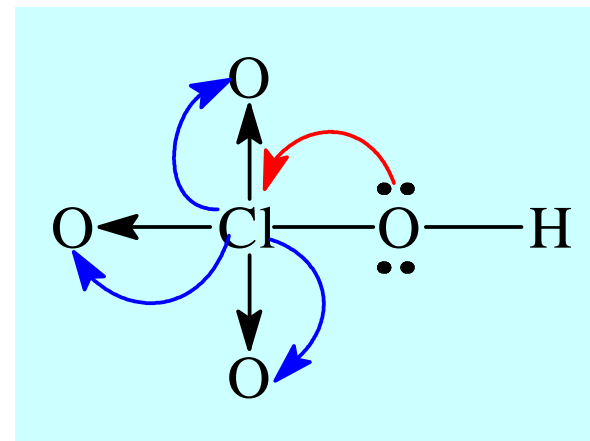
从 $\text{B}^{3+}$ 、 $\text{C}^{4+}$ 到 $\text{N}^{5+}$ 离子, 中心离子上的电荷依次增大, 离子半径又依次减小, 则离子势 $\phi$ 依次增大, 含氧酸酸性越强

## 鲍林规则：判断含氧酸强弱的半定量规则

含氧酸  $\text{RO}_m(\text{OH})_n$ ，分子中的非羟基氧原子数  $m$ 。

$m$  值越大，含氧酸酸性越强。

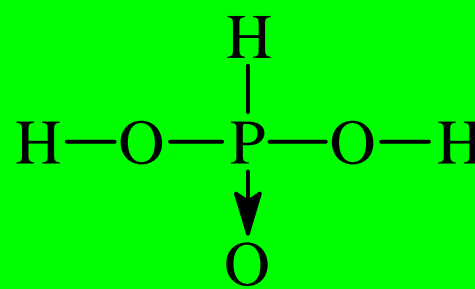
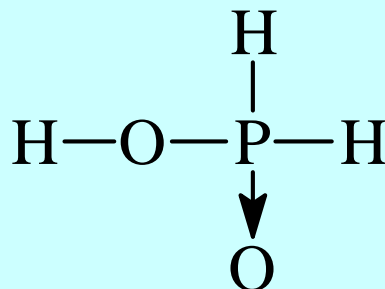
且  $K_1 \approx 10^{5m-7}$ ，即  $\text{p}K_a \approx 7-5m$ 。



$m$	(实验值)	酸强度
0	$K_{a1}^{\theta} \approx 10^{-7} (10^{-8} \sim 10^{-12})$	弱
1	$K_{a1}^{\theta} \approx 10^{-2} (10^{-2} \sim 10^{-5})$	中强
2	$K_{a1}^{\theta} \approx 10^3 (>10^{-1})$	强
3	$K_{a1}^{\theta} \approx 10^8 (>>10^3)$	特强

以 $pK_1$ 表示的一些含氧酸在水中的强度

N 值	3	2	1	0
酸的相对强度	极强	强	弱	很弱
酸的 $pK_1$ 值	$\text{HClO}_4$ -7	$\text{HNO}_3$ -1.3	$\text{H}_2\text{CO}_3$ 3.7	$\text{H}_3\text{BO}_3$ 9.0
	$\text{HMnO}_4$ -2.3	$\text{H}_2\text{SO}_4$ -2.0	$\text{HNO}_2$ 3.3	$\text{HClO}$ 7.4
	$\text{HReO}_4$ -1.3	$\text{HClO}_3$ -2.7	$\text{H}_3\text{PO}_4$ 2.1	$\text{H}_4\text{GeO}_4$ 8.6
		$\text{HIO}_3$ 0.8	$\text{H}_2\text{SO}_3$ 1.9	$\text{H}_3\text{AsO}_3$ 9.2
		$\text{H}_2\text{CrO}_4$ -1.0	$\text{HClO}_2$ 2.0	$\text{HBrO}$ 8.7
			$\text{H}_3\text{AsO}_4$ 2.3	$\text{H}_3\text{SbO}_3$ 11.0
			$\text{H}_2\text{SeO}_3$ 2.6	$\text{HIO}$ 10.0
			$\text{H}_5\text{IO}_6$ 1.6	$\text{H}_4\text{SiO}_4$ 8.8
			$\text{H}_3\text{PO}_3$ 1.8	$\text{H}_6\text{TeO}_6$ 10.0
			$\text{H}_3\text{PO}_2$ 2.0	







?

**问题：**根据鲍林规则,估算出各酸的 $K_a$ 值,并按酸性强弱排序



?



解:(1) $\text{HClO}_2$ : $m=1, K_a=10^{-2}$ ;

$\text{HClO}_3$ : $m=2, K_a=10^3$ ;  $\text{HClO}_4$ :  $m=3, K_a=10^8$ ;

酸性:  $\text{HClO}_4 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_2$ ;

(2) $\text{H}_3\text{BO}_3$ : $m=0, K_a=10^{-7}$ ;  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ :  $m=1, K_a=10^{-2}$ ;

$\text{H}_2\text{SeO}_4$ : $m=2, K_a=10^3$ ;

酸性:  $\text{HSeO}_4 > \text{H}_3\text{AsO}_4 > \text{H}_3\text{BO}_3$ ;

(3) $\text{HNO}_3$ :  $m=2, K_a=10^3$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_3$ :  $m=1, K_a=10^{-2}$ ;

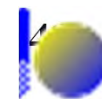
$\text{H}_3\text{AsO}_3$ : $m=0, K_a=10^{-7}$ ;

酸性:  $\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_3 > \text{H}_3\text{AsO}_3$ .

## 鲍林规则的局限性

- a.  $m$ 值相同时, 无法比较酸性大小
- b. 有时按 $\text{RO}_m(\text{OH})_n$ 表观式求算的 $m$ 值与实际不符. 如 $\text{H}_3\text{PO}_3$ 和 $\text{H}_3\text{PO}_2$ 按式计算的 $m=0$ , 但实际为1,  $\text{p}K_1$ 落在2的范围内.
- c.  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 理论 $\text{p}K_{a1}^\theta$ 为2, 实际为**6.38**;  
 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 属Lewis酸, 理论 $\text{p}K_{a1}^\theta$ 为7, 实际为**9.24**.

在实际应用中, 先根据非羟基氧数 $m$ 大小判断酸性强弱; 若 $m$ 相同, 则采用离子势判断.



### 3). 氧化还原性

一般变化规律:

(1) 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

(2) 同一主族中,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

如第三周期 < 第四周期 > 第五周期 < 第六周期

(3) 对同一种元素的不同氧化态含氧酸,低氧化态的氧化性较强。 $\text{HNO}_2 > \text{HNO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$

(4) 浓度和酸度影响: 含氧酸的氧化性比相应盐的强; 同一含氧酸的浓溶液氧化性强于稀溶液。

# 影响含氧酸氧化能力的主要因素

## (1) 中心原子结合电子的能力

电负性大,原子半径小,氧化态高的中心原子,得电子的能力强,酸的氧化性强.

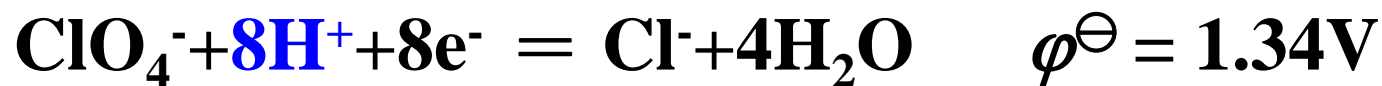
## (2) 分子的稳定性

分子越不稳定,其氧化性越强.分子的稳定性与R—O键的强度和键数有关.R—O键的强度愈大,成键数愈多,则要断裂这些键越难,中心原子越不易从外界得到电子.

### (3) 溶液温度、酸度和浓度的影响

温度升高，反应速率加快，含氧酸的氧化性增强。

含氧酸的氧化反应一般有 $\text{H}^+$ 参与。酸的浓度越高， $\text{H}^+$ 浓度越高，含氧酸的电极电势也就越大，氧化能力越强。

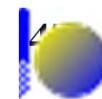


**问题：**含氧酸的氧化性顺序如下，说明原因。



(1)  $\text{H}_4\text{SiO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$ . 因从Si-P-S-Cl, 中心离子的离子势( $Z/r$ )值依次增大, 获得电子的能力增强, 则含氧酸的氧化性增强.

(2)  $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_6\text{TeO}_6$ . 因p区元素的不规则性, 第四周期元素含氧酸的氧化性比上下两周期元素的均强.

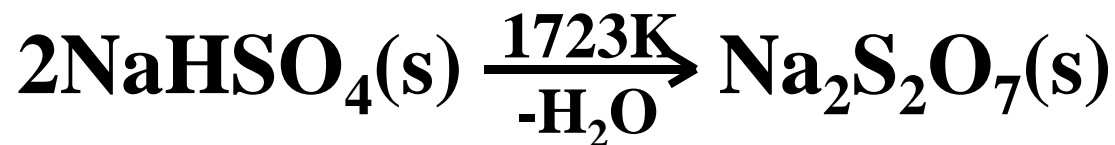


### 3 含氧酸盐 1) 热稳定性

#### (1) 含氧酸盐热分解反应的类型

##### ① 非氧化还原分解反应

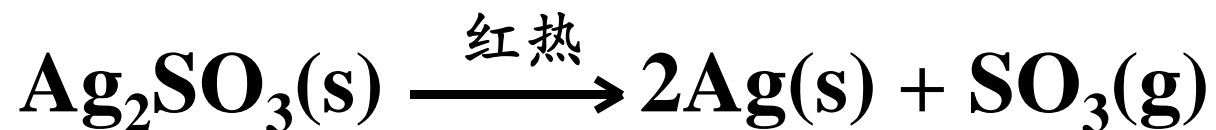
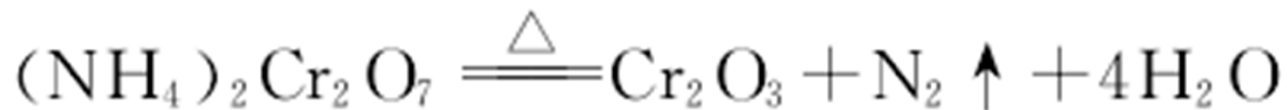
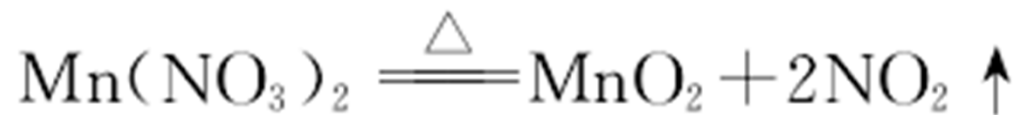
含结晶水的含氧酸盐(如 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )受热时逐步脱去**结晶水**, 生成**无水盐**; 无水盐( $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 等)分解成相应的**氧化物**; 无水酸式含氧酸盐( $\text{NaHSO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 等)受热时发生**缩合反应**生成**多(或焦)盐**。



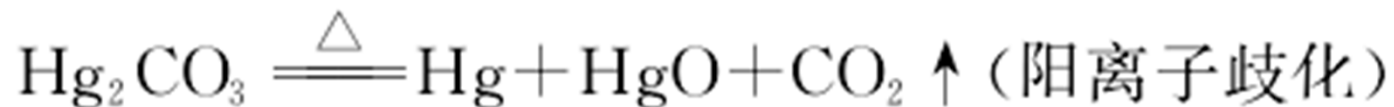
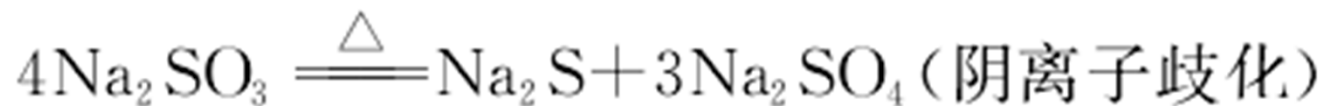


## ②自氧化还原分解反应

分子内氧化还原反应：



歧化反应：

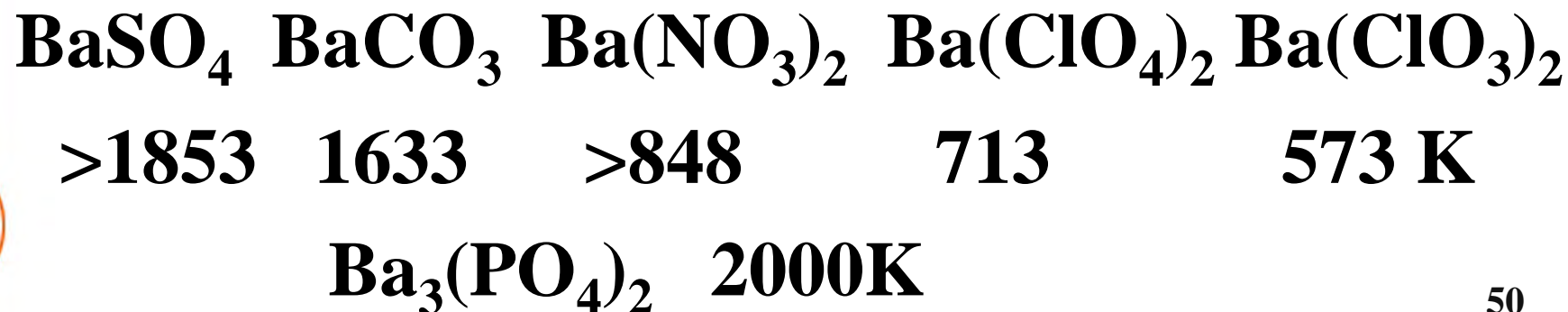


(2) 影响因素 含氧酸结构、中心原子的电负性、半径、氧化数等

### ① 阴离子的影响

在阳离子相同时，阴离子稳定性越差，盐的稳定性也越差。

稳定性顺序：硅酸盐, 磷酸盐 > 硫酸盐, 碳酸盐 > 硝酸盐, 卤酸盐



## ② 阳离子极化作用的影响

在阴离子相同时，阳离子的离子极化作用越强，盐的稳定性越差；

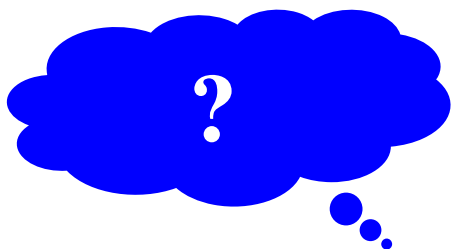
碱金属盐 > 碱土金属盐 > 过渡金属盐 > 铵盐

因 $\text{H}^+$ 离子半径特别小，离子极化能力特别强，同一元素的酸式盐热稳定性小于正盐。



## 阳离子的极化作用变化规律

- ① **离子电荷**：电荷越高者，极化作用越强；
- ② **离子的外层电子构型**对极化作用影响：  
 $(18+2)e^-$ ,  $18e^- > 9 \sim 17e^- > 8e^-$
- ③ 电子层相似电荷相等时，**半径小的离子**有  
较强的极化作用；  
 $Mg^{2+} > Ba^{2+}$ ,  $Al^{3+} > La^{3+}$



**问题：** 比较 $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ 的稳定性，给出理由。

**稳定性：**  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{CaSO}_4 > \text{ZnSO}_4$ .

因**磷酸根**稳定性高于硫酸根，

对于相同阴离子的盐，阳离子 $\text{Zn}^{2+}$ 为18e构型，其**极化作用和变形性**均大于8e构型的 $\text{Ca}^{2+}$ .而极化作用越大，盐稳定性越差。

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{ZnCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$



## 2) 溶解性

### (1) 一般规律

多数的钠盐,钾盐和铵盐及酸式盐都易溶于水. 硝酸盐,氯酸盐都易溶于水,且溶解度随温度的升高而迅速地增加.

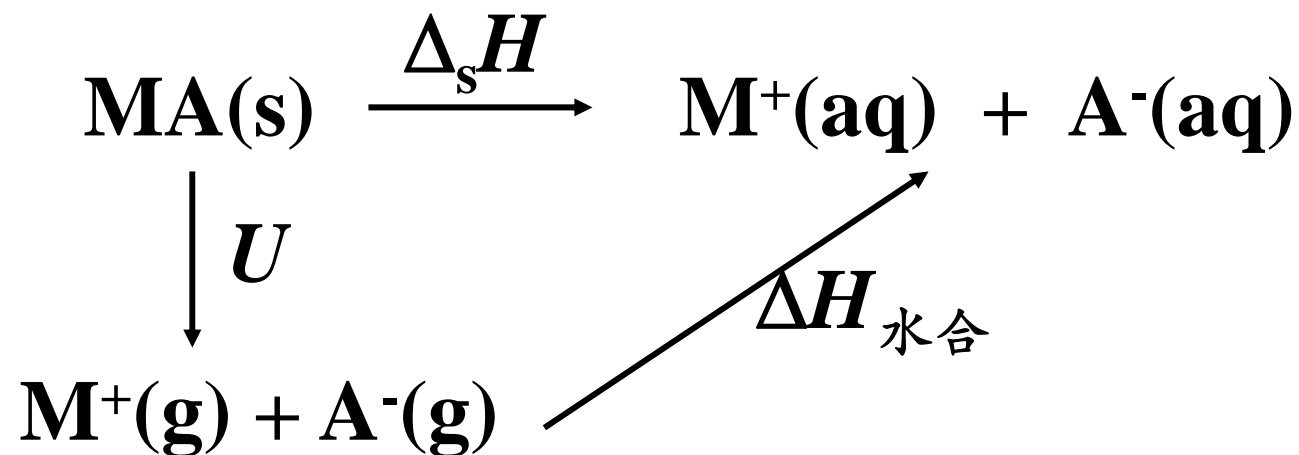
**硫酸盐**:大部分溶于水,但 $\text{SrSO}_4$ , $\text{BaSO}_4$ 和 $\text{PbSO}_4$ 难溶,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 微溶.

**碳酸盐**:大多数不溶于水,其中以 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ 的碳酸盐最难溶;

**磷酸盐**:大多数不溶于水; **磷酸二氢盐**:可溶

## (2) 影响含氧酸盐溶解性的因素

### 溶解性与溶解焓变( $\Delta_s H$ )的关系



即晶格能和离子水合能对离子化合物的溶解性产生影响。因此离子电荷高,半径小,即 $Z/r$ 值大的离子所形成的盐的晶格能大,则溶解时破坏晶格能所需要的能量也大。

$$\text{晶格能 } U = f_1\left(\frac{Z_+ Z_-}{r_+ + r_-}\right)$$

晶格能：与离子电荷乘积成正比，还和正负离子半径和成反比。

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

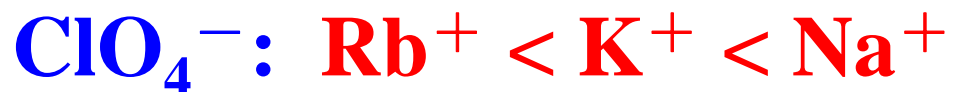
水合能：分别与正负离子的半径成反比。

离子半径越小，晶格能和水合能越大。



## 经验规律

对于阴阳离子半径相差悬殊的物质( $r_+ \ll r_-$ ):  
阴离子相同时, 随 $r_+$ 减小,  $U$ 变化不大, 水合能增加, 有利于盐的溶解。



当正负离子半径相近时, 若负离子半径较小,  
随 $r_+$ 减小,  $U$ 增大, 盐溶解性变差。



## 判断溶解性变化的经验方法:

阴阳离子半径相差大的比相差小的易溶,  
如**MgSO<sub>4</sub>**比**BaSO<sub>4</sub>**易溶(阴阳离子大小相差悬殊时,离子水合作用在溶解过程中居优势)

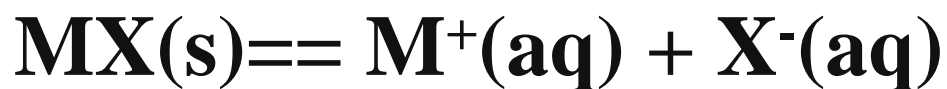
大阴大阳离子形成的盐溶解度小

溶解性: **NaClO<sub>4</sub>** > **Rb/Cs ClO<sub>4</sub>**

## 溶解性与溶解吉布斯自由能变( $\Delta_s G_m^\theta$ )的关系

从溶解焓考虑离子化合物的溶解性不准确；  
溶解熵效应对物质的溶解性有较大的影响。  
从溶解自由能变讨论离子化合物的溶解性。

当MX在水中溶解达平衡后，



$$\Delta_s G_m^\theta = \Delta_s H_m^\theta - T \Delta_s S_m^\theta$$

在溶解时，离子的电荷低，半径大，表现熵增；  
电荷高、半径较小的离子，通常熵减。

## 含氧酸盐的 $\Delta_s H_m^\ominus$ , $\Delta_s S_m^\ominus$ , $\Delta_s G_m^\ominus$ 和溶解性

盐	$\Delta_s H_m^\ominus$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_s S_m^\ominus$ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\Delta_s G_m^\ominus$ kJ·mol <sup>-1</sup>	溶解性
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-64.6	-859.8	191	难溶
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-78.66	-230.8	-9.86	易溶
KNO <sub>3</sub>	35.15	119.6	-0.491	易溶
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	40.17	99.9	10.4	易溶

?

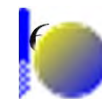
**问题：**  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  的  $\Delta_s G_m^\theta$  值大于 0，  
为何易溶？

**解：**  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NO}_3^-(\text{aq})$

刚开始溶解溶液中的离子浓度均很小  
(远小于标态的  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

假设  $s = 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,

$$\begin{aligned}\Delta_s G_m &= 10.4 + 8.314 \times 10^{-3} \times 298 \ln(4 \times 0.1^3) \\ &= -3.28(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) < 0\end{aligned}$$



## 7.2.3 第2、4周期p区非金属元素的特殊性

次级周期性是指元素周期表中,各族元素的性质从上到下并非单调的直线式递变,而是呈现起伏的“锯齿状”变化。

# 1、第2周期p区非金属元素的特殊性

**B、C、N、O和F**等元素的性质特殊:

- (1) **N、O、F**的氢化物易生成**氢键**,离子性较强
- (2) 最高配位数为4 ( $sp^3$ 杂化),同族其他元素的配位数可超过4
- (3) 元素有**自相成链**的能力,以**碳元素**最强
- (4) 形成**多重键**: **C、N、O**
- (5) 与第3周期元素相比,化学**活泼性**的差别大
- (6) **同素异形体**性质差别较大. **C、O**

## 2、第4周期p区元素性质的不规则性

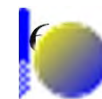
由原子半径引起的p区元素的电负性、金属性(非金属性)、氢氧化物酸碱性以及含氧酸的氧化还原性等出现不规则性变化

金属性： $\text{Ga} < \text{Al}$

酸性： $\text{Ga}(\text{OH})_3 > \text{Al}(\text{OH})_3$

氧化性： $\text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4$

$\text{HBrO}_4 > \text{HClO}_4$





## 7.3 金属元素通论

### ★ 7.3.1 主族金属

### ★ 7.3.2 副族金属

# 元素周期表

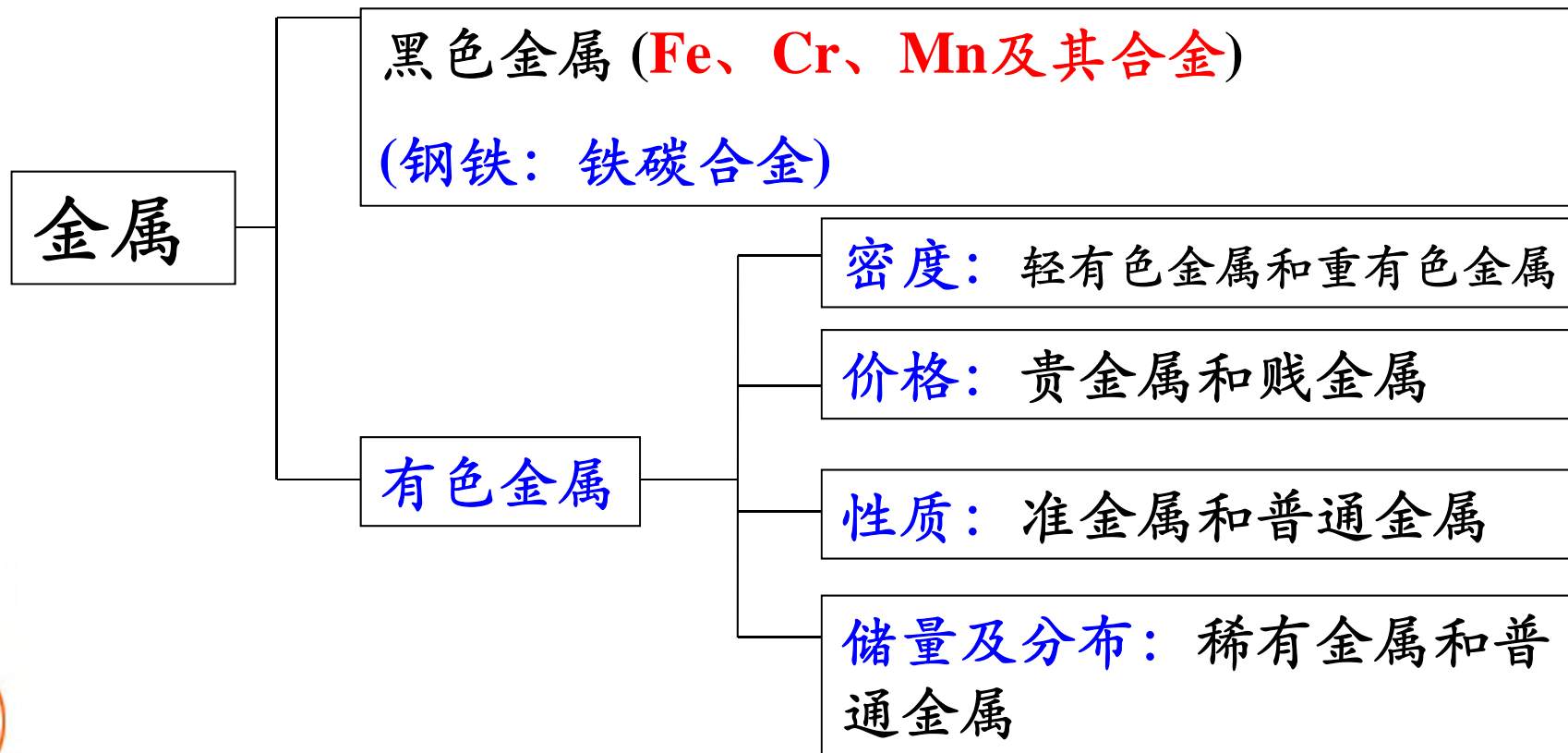
族 周期	I A																	0	电子层	电子数						
1	1 H 氢 $1s^1$ 1.008																	2 He 氦 $1s^2$ 4.003	K	2						
2	3 Li 锂 $2s^1$ 6.941	4 Be 铍 $2s^2$ 9.012																	5 B 硼 $2s^2 2p^1$ 10.81	6 C 碳 $2s^2 2p^2$ 12.01	7 N 氮 $2s^2 2p^3$ 14.01	8 O 氧 $2s^2 2p^4$ 16.00	9 F 氟 $2s^2 2p^5$ 19.00	10 Ne 氖 $2s^2 2p^6$ 20.18	L K	8 2
3	11 Na 钠 $3s^1$ 22.99	12 Mg 镁 $3s^2$ 24.31	III B	IV B	V B	VIB	VII B	VIII			IB	II B	13 Al 铝 $3s^2 3p^1$ 26.98	14 Si 硅 $3s^2 3p^2$ 28.09	15 P 磷 $3s^2 3p^3$ 30.97	16 S 硫 $3s^2 3p^4$ 32.07	17 Cl 氯 $3s^2 3p^5$ 35.45	18 Ar 氩 $3s^2 3p^6$ 39.95	M L K	8 8 2						
4	19 K 钾 $4s^1$ 39.10	20 Ca 钙 $4s^2$ 40.08	21 Sc 钪 $3d^1 4s^2$ 44.96	22 Ti 钛 $3d^2 4s^2$ 47.87	23 V 钒 $3d^3 4s^2$ 50.94	24 Cr 铬 $3d^5 4s^1$ 52.00	25 Mn 锰 $3d^5 4s^2$ 54.94	26 Fe 铁 $3d^6 4s^2$ 55.85	27 Co 钴 $3d^7 4s^2$ 58.93	28 Ni 镍 $3d^8 4s^2$ 58.69	29 Cu 铜 $3d^{10} 4s^1$ 63.55	30 Zn 锌 $3d^{10} 4s^2$ 65.39	31 Ga 镓 $4s^2 4p^1$ 69.72	32 Ge 锗 $4s^2 4p^2$ 72.61	33 As 砷 $4s^2 4p^3$ 74.92	34 Se 硒 $4s^2 4p^4$ 78.96	35 Br 溴 $4s^2 4p^5$ 79.90	36 Kr 氪 $4s^2 4p^6$ 83.80	N M L K	8 18 8 2						
5	37 Rb 铷 $5s^1$ 85.47	38 Sr 锶 $5s^2$ 87.62	39 Y 钇 $4d^1 5s^2$ 88.91	40 Zr 锆 $4d^2 5s^2$ 91.22	41 Nb 铌 $4d^4 5s^1$ 92.91	42 Mo 钼 $4d^5 5s^1$ 95.94	43 Tc 锝 $4d^5 5s^2$ [99]	44 Ru 钌 $4d^7 5s^1$ 101.1	45 Rh 铑 $4d^8 5s^1$ 102.9	46 Pd 钯 $4d^{10}$ 106.4	47 Ag 银 $4d^{10} 5s^1$ 107.9	48 Cd 镉 $4d^{10} 5s^2$ 112.4	49 In 铟 $5s^2 5p^1$ 114.8	50 Sn 锡 $5s^2 5p^2$ 118.7	51 Sb 锑 $5s^2 5p^3$ 121.8	52 Te 碲 $5s^2 5p^4$ 127.6	53 I 碘 $5s^2 5p^5$ 126.9	54 Xe 氙 $5s^2 5p^6$ 131.3	O N M L K	8 18 18 8 2						
6	55 Cs 铯 $6s^1$ 132.9	56 Ba 钡 $6s^2$ 137.3	57-71 La-Lu 镧系 镧系	72 Hf 铪 $5d^2 6s^2$ 178.5	73 Ta 钽 $5d^3 6s^2$ 180.9	74 W 钨 $5d^4 6s^2$ 183.8	75 Re 铼 $5d^5 6s^2$ 186.2	76 Os 锇 $5d^6 6s^2$ 190.2	77 Ir 铱 $5d^7 6s^2$ 192.2	78 Pt 铂 $5d^9 6s^1$ 195.1	79 Au 金 $5d^{10} 6s^1$ 197.0	80 Hg 汞 $5d^{10} 6s^2$ 200.6	81 Tl 铊 $6s^2 6p^1$ 204.4	82 Pb 铅 $6s^2 6p^2$ 207.2	83 Bi 铋 $6s^2 6p^3$ 209.0	84 Po 钋 $6s^2 6p^4$ [209]	85 At 砹 $6s^2 6p^5$ [210]	86 Rn 氡 $6s^2 6p^6$ [222]	P O N M L K	8 18 32 18 8 2						
7	87 Fr 钫 $7s^1$ [223]	88 Ra 镭 $7s^2$ 226.0	89-103 Ac-Lr 锕系 锕系	104 Rf 𨭇* $(6d^2 7s^2)$ [261]	105 Db 𨭉* $(6d^3 7s^2)$ [262]	106 Sg 𨭊* $(6d^4 7s^2)$ [263]	107 Bh 𨭋* $(6d^5 7s^2)$ [262]	108 Hs 𨭌* $(6d^6 7s^2)$ [265]	109 Mt 𨭍* $(6d^7 7s^2)$ [266]	110 Ds 𨭎* $(6d^8 7s^1)$ [269]	111 Rg 𨭏* $(6d^9 7s^1)$ [272]	112 Cn 𨭐* $(6d^{10} 7s^1)$ [285]	113 Nh 𨭑* $(7s^2 7p^1)$ [284]	114 Fl 𨭒* $(7s^2 7p^2)$ [289]	115 Mc 𨭓* $(7s^2 7p^3)$ [288]	116 Lv 𨭔* $(7s^2 7p^4)$ [293]	117 Ts 𨭕* $(7s^2 7p^5)$ [291]	118 Og 𨭖* $(7s^2 7p^6)$ [294]	Q P O N M L K	8 18 32 32 18 8 2						

原子序数: 92 U  
元素符号, 红色指放射性元素  
非金属 金属  
元素名称注\*的是人造元素  
铀  
外围电子层排布, 括号指可能的电子层排布  
5f<sup>3</sup>6d<sup>1</sup>7s<sup>2</sup>  
过渡元素  
相对原子质量: 238.0

镧系	57 La 镧 $5d^1 6s^2$ 138.9	58 Ce 铈 $4f^1 5d^1 6s^2$ 140.1	59 Pr 镨 $4f^3 6s^2$ 140.9	60 Nd 钕 $4f^4 6s^2$ 144.2	61 Pm 钷 $4f^5 6s^2$ [147]	62 Sm 钐 $4f^6 6s^2$ 150.4	63 Eu 铕 $4f^7 6s^2$ 152.0	64 Gd 钆 $4f^7 5d^1 6s^2$ 157.3	65 Tb 铽 $4f^9 6s^2$ 158.9	66 Dy 镝 $4f^{10} 6s^2$ 162.5	67 Ho 铥 $4f^{11} 6s^2$ 164.9	68 Er 铒 $4f^{12} 6s^2$ 167.3	69 Tm 铥 $4f^{13} 6s^2$ 168.9	70 Yb 镱 $4f^{14} 6s^2$ 173.0	71 Lu 镥 $4f^{14} 5d^1 6s^2$ 175.0
锕系	89 Ac 锕 $6d^1 7s^2$ 227.0	90 Th 钍 $6d^2 7s^2$ 232.0	91 Pa 镤 $5f^2 6d^1 7s^2$ 231.0	92 U 铀 $5f^3 6d^1 7s^2$ 238.0	93 Np 镎 $5f^4 6d^1 7s^2$ 237.0	94 Pu 钚 $5f^6 7s^2$ [244]	95 Am 镅 $5f^7 7s^2$ [243]	96 Cm 锔 $5f^7 6s^1 7s^2$ [247]	97 Bk 锫 $5f^9 7s^2$ [247]	98 Cf 锿 $5f^{10} 7s^2$ [251]	99 Es 镄 $5f^{11} 7s^2$ [252]	100 Fm 镆 $5f^{12} 7s^2$ [257]	101 Md 镈 $(5f^{13} 7s^2)$ [258]	102 No 铈 $(5f^{14} 7s^2)$ [259]	103 Lr 铈 $(5f^{14} 6d^1 7s^2)$ [260]

注:  
1. 相对原子质量录自1995年国际原子量表, 并全部取4位有效数字。  
2. 相对原子质量加括号的为放射性元素的半衰期最长的同位素的质量数。

金属元素：价电子数较少，容易失电子，位于周期表的左方及左下方，自然界存在和人工合成的金属90多种。



## 有色金属分为五大类：

**轻有色金属**：密度小于  $4.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  的有色金属，如：铝、镁、钠、钾、钙、锶、钡等；

**重有色金属**：如铜、镍、铅、锌、钴、汞、锡等；

**贵金属**：金、银和铂族元素，含量少、开采和提取困难、价格贵

**准金属**：半导体，一般指硅、硒、碲、砷、硼

**稀有金属**：自然界中含量很少、分布稀疏、发现较晚，难以提取，如锂、铷、铯、钨、锆、**稀土元素**和人造超铀元素等。

金属元素在自然界中的主要存在形式:

少数**贵金属以单质** (如 **Au**、**Ag**、**Hg**、铂系等)**或硫化物**;

**轻金属**: 氧化物和含氧酸盐 (如以  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ), 如镁, 钙, 钡等元素;

**过渡金属元素**: 稳定的氧化物或硫化物

如  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuS}\cdot\text{FeS}$

**p区金属**: 硫化物 ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{PbS}$ 等)

## 1) 金属的物理性质

### 有金属光泽:

光线投射到金属表面上时, 自由电子吸收所有频率的光, 很快放出各种频率的光, 大多数金属呈现钢灰色以至**银白色光泽**;

有些金属选择性吸收某些频率的光, 显现颜色: 如**金显黄色**, **铜显赤红色**, **铋—淡红色**, **铯—淡黄色**, **铅呈灰蓝色**;

金属处于块状时有光泽; 金属粉末一般呈**暗灰色或黑色(漫散射)**



## 导电性和导热性：

大多数金属有良好的导电性和导热性。

常见金属的导电和导热能力由大到小的顺序排列如下：**Ag**，**Cu**，**Au**，**Al**，**Zn**，**Pt**，**Sn**，**Fe**，**Pb**，**Hg**....

金属的熔点一般较高，但高低差别较大

最难熔的金属是**钨**，最易熔的金属是**汞**、**铯**和**镓**。汞在常温下是液体，铯和镓在手上受热就能熔化

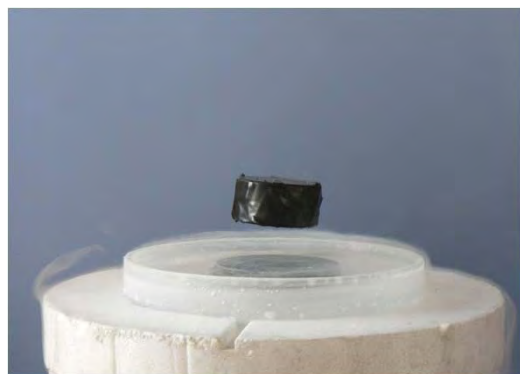
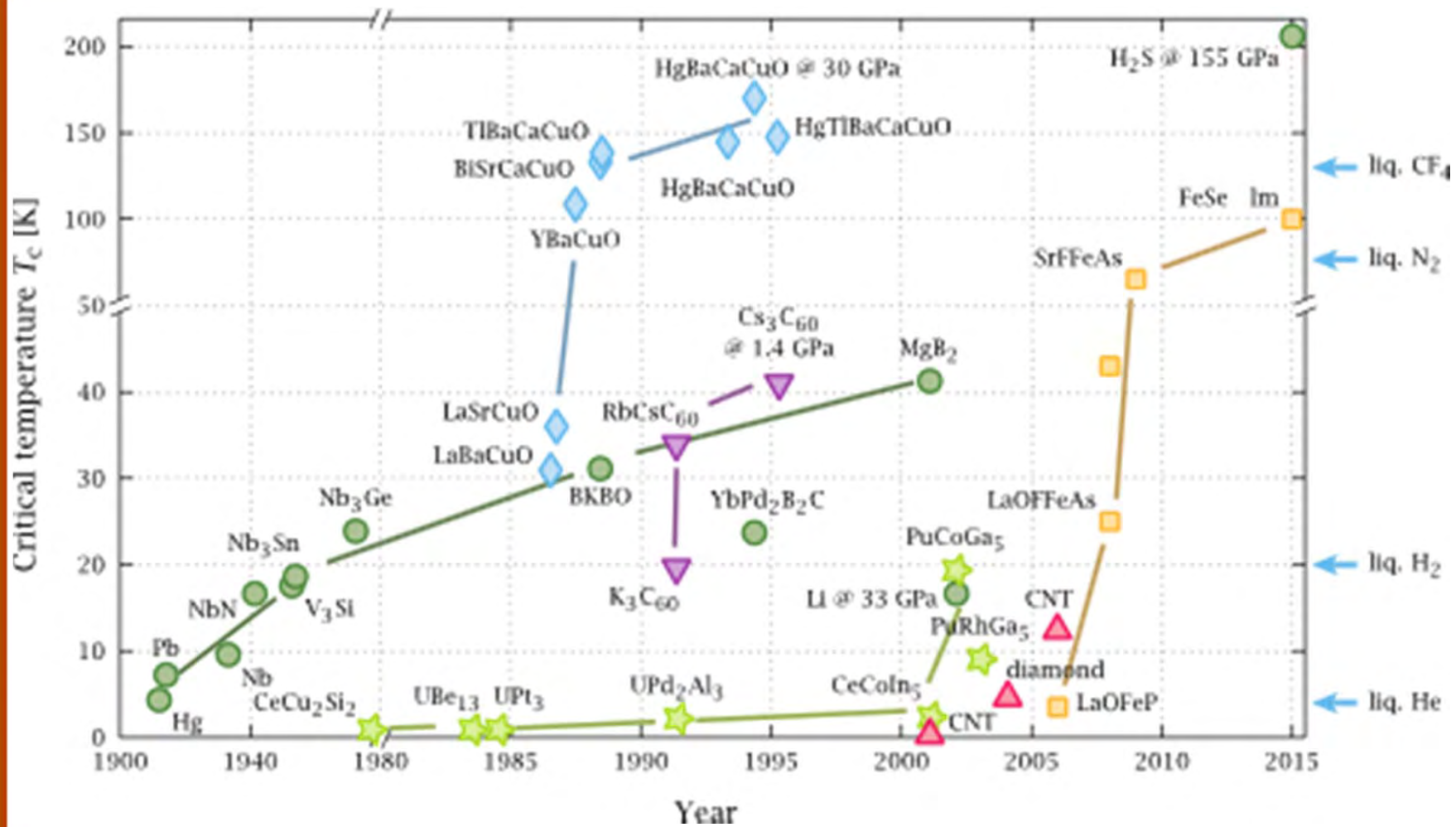


## 超导性能：

金属的电阻通常随温度降低而减小。

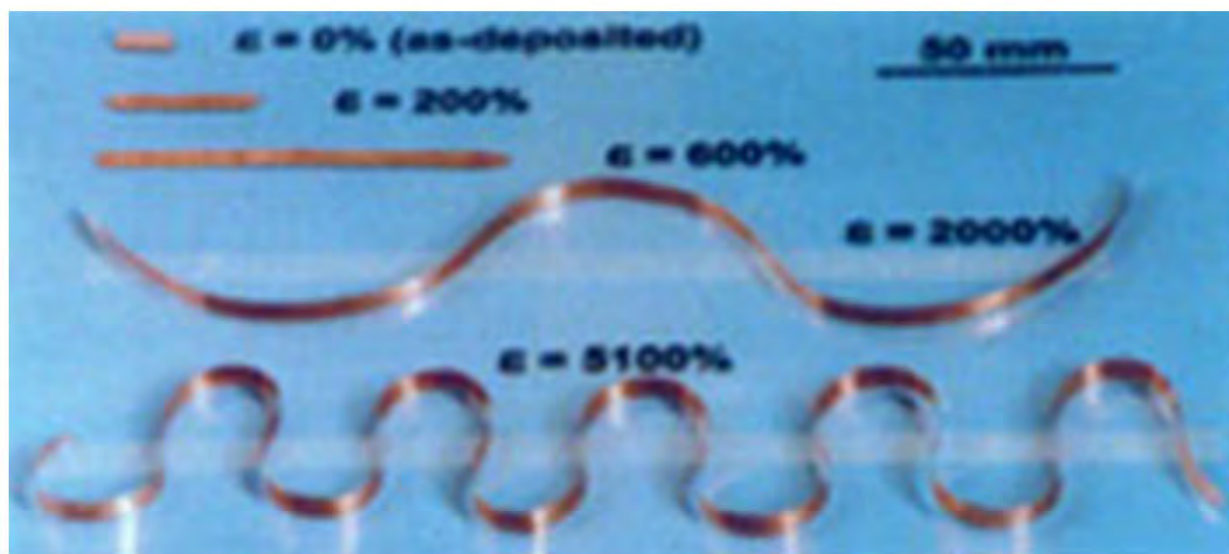
1911年H.K. Onnes 发现 Hg 冷到低于 4.2K 时，其电阻突然消失，导电性接近无限大，表现出超导电性；

超导体：纯金属、合金和化合物三类



**金属有较好的延展性**：抽成细丝，最细的白金丝直径为 $1 / 5000$  mm；压成薄片，最薄的金箔厚度约为 $1 / 10000$  mm；

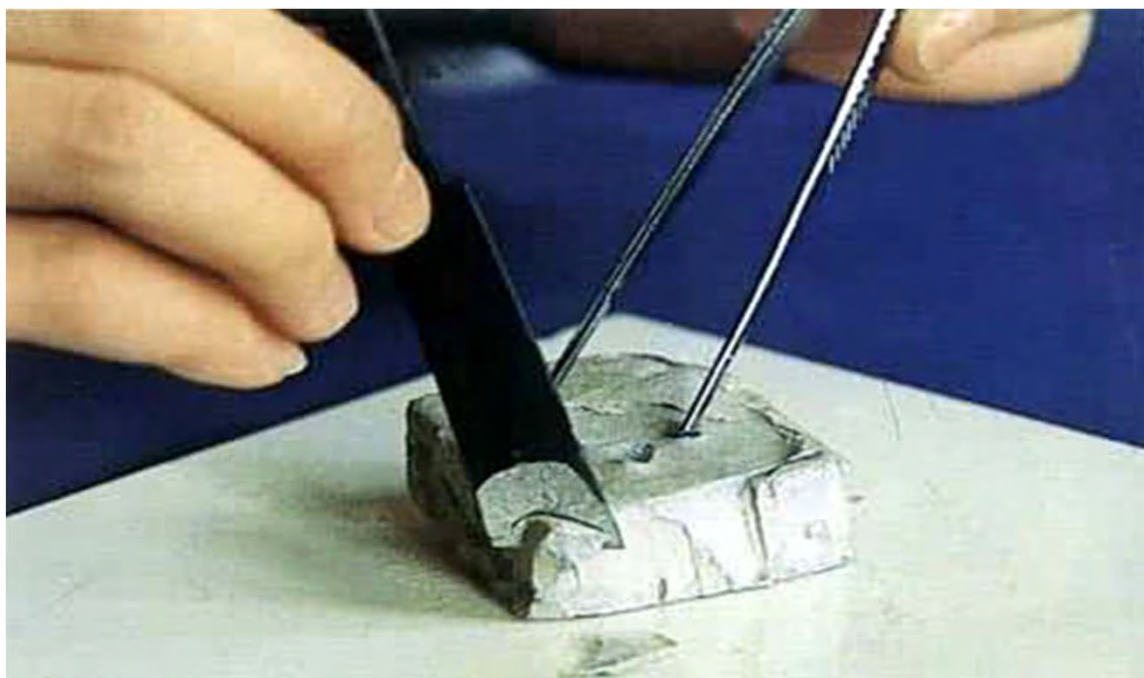
### 纳米金属铜的超延展性



**Au的延展性**：1 g 金可拉成165 m、直径 $20 \mu\text{m}$ 的金线

**金属的硬度：**一般较大，但差别很大。

有的坚硬，如铬、钨等；有些软，易切割如钠、钾等



## 金属和非金属物理性质的对比

金属	非金属
<ol style="list-style-type: none"><li>1.熔点高</li><li>2.大多数密度较大</li><li>3.有金属光泽</li><li>4.是热和电的良导体,电阻随温度升高增大</li><li>5.具有延展性</li><li>6.属金属晶体</li><li>7.蒸气分子一般是单原子(例外, <math>\text{Li}_2</math>)</li></ol>	<ol style="list-style-type: none"><li>1.为液体或气体,有些为固体</li><li>2.一般密度较小</li><li>3.无金属光泽</li><li>4.热和电的不良导体,电阻随温度升高而减小</li><li>5.不具有延展性</li><li>6.大多属分子晶体</li><li>7.蒸气分子是双或多原子</li></ol>

金属的熔点、沸点、硬度、原子半径、电离势和升华热等物理性质的变化规律：

(1) 同一周期从左到右金属的熔点、沸点、硬度和升华热总体先升高后降低，在VB或VIB达到最大。同族从上到下则依次减弱，但副族规律性差些。

原因：与金属键的强弱密切相关

(2) 原子半径从左到右逐渐减小，但**IB、IIB**略有升高；从上到下依次增加，副族中第五和第六周期元素半径相近；

(3) 电离势变化规律与原子半径的相似，从左到右电离势总体增强，从上到下减弱。因核对外层电子吸引力越强，则电离势越大。

## 2) 金属的化学性质

- 金属的价电子构型特征

s区、p区、d区、ds区、f区金属；

- 金属通常易失去电子，表现出较强的还原性。各种金属原子失去电子的难易程度差别很大，金属还原性的强弱差异较大；

- 金属原子活泼性的衡量：气态原子以电离能数值来衡量；在水溶液中，用标准电极电势数值来衡量；动力学活泼性：置换反应



# 金属活动性顺序表中的金属与空气、水、酸、碱等的反应情况：

金属	K Na Li	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Pb	Sn	H <sup>+</sup>	Cu	Hg	Ag Pt Au
与空气反应	迅速反应	从左向右反应速度减小										不反应	
燃烧	加热燃烧								缓慢氧化		不反应		
与水反应	与冷水反应很快		与冷水反应慢		在红热时与水蒸气反应			不反应					

与空气作用：钠和钾很快，铷和铯发生自燃；  
Cu/Hg需加热，Ag/Au即使加热也很难与空气反应

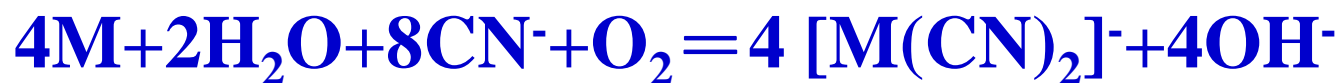
金属	K Na Li	Mg Al Mn Zn Cr Fe Pb	Sn	H <sup>+</sup> Cu Hg Ag Pt Au
与稀酸反应	爆炸	反应依次减慢	很慢	不反应
与氧化性酸反应	都能反应			仅与王水反应
与碱反应	Al、Zn、铍、镓、铟、锡等与强碱反应			
与盐反应	活泼金属从盐溶液中置换出不活泼金属			

## 与配位试剂反应:

形成配合物改变了金属的电极电势。



若通入氧气，加速反应进行。



(M=Cu、Ag、Au)

矿石中提炼银和金、王水与金、铂的反应



## 7.3.1 主族金属

### 1. s区金属

包括碱金属(IA族)和碱土金属(IIA族);

IA族: 锂、钠、钾、铷、铯、钫等元素;

IIA族: 铍、镁、钙、锶、钡、镭等元素。

价电子构型:  $ns^{1-2}$

**成键特征:** 容易失去最外层的价电子, 呈现+I和+II氧化态, 同一周期中最活泼金属, 以形成离子型化合物为主。

## 重要化合物

(i) 碱金属、碱土金属与氧气或臭氧反应形成氧化物、过氧化物( $\text{O}_2^{2-}$ )、超氧化物( $\text{O}_2^-$ )和臭氧化物( $\text{O}_3^-$ )等;

(ii) 氢氧化物多为强碱 (Be / Mg除外), 从上到下碱性依次增强, 如  $\text{MOH} > \text{M}(\text{OH})_2$

**Li/Be化合物:** 呈现共价化合物的性质

## 盐的通性

① 盐一般是无色或白色，离子在火焰中呈现特殊的颜色(即焰色反应)。

离子	<b>Li<sup>+</sup></b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Rb<sup>+</sup></b>
焰色	红	黄	紫	紫红
波长 /nm	670.8	589.0-589.6	404.4-404.7	420.2- 629.8
离子	<b>Cs<sup>+</sup></b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Sr<sup>2+</sup></b>	<b>Ba<sup>2+</sup></b>
焰色	紫红	橙红	红	黄绿
波长 /nm	455.5-459.8	612.2-616.2	687.8-707.0	553.6



钡

红绿铯钡信与钾

② **溶解性**：碱金属盐类多数易溶于水，如碳酸盐，硫酸盐的溶解度从Li—Cs依次增大；碱土金属盐一般难溶于水。

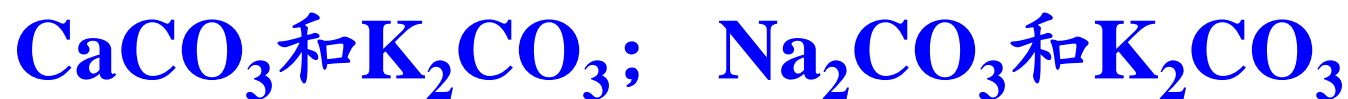
③ **形成结晶水的能力**：离子半径愈小，所带电荷愈多，水合热愈大，**结合水分子的能力愈强**；碱金属随原子序数增加而依次减弱；**碱土金属 > 碱金属**

无水盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{MgSO}_4/\text{CaCl}_2$ ：常用干燥剂



④复盐：除锂外，碱金属易形成复盐，  
如光卤石、矾类(如明矾、绿矾等)

⑤热稳定性：碱金属盐具有较高的热稳定性。相同盐：碱土金属 < 碱金属  
(离子极化原理解释)



## 2、p区金属

铝/镓分族：Al、Ga、In、Tl

价电子构型： $ns^2 np^1$

锗分族：Ge、Sn、Pb，价电子构型： $ns^2 np^2$

铋分族：Sb、Bi，价电子构型： $ns^2 np^3$

Po：为放射性元素。

金属性较弱，Al/Ga/In/Ge/Sn/Pb的单质及化合物表现两性和明显的共价性。

## 成键特征:

价电子构型为 $ns^2np^{1-4}$ ; 表现低氧化态和高氧化态(即族价); 自上而下, 低氧化态化合物的稳定性增强。

高氧化态化合物多为共价化合物, 而低氧化态化合物为混合型或部分离子型化合物。

大部分p区金属盐类极易水解

## p区金属元素的氧化态

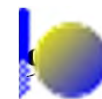
	电子构型	氧化态(值)
Al	$[\text{Ne}]3s^23p^1$	+3
Ga	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$	+1,+3
In	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$	+1,+3
Tl	$[\text{Xe}]5d^{10}6s^26p^1$	+1,+3
Ge	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$	+2,+4
Sn	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$	+2,+4
Pb	$[\text{Xe}]5d^{10}6s^26p^2$	+2,+4
Sb	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$	+3,+5
Bi	$[\text{Xe}]5d^{10}6s^26p^3$	+3,+5

红色为不稳定

## 6s<sup>2</sup> 电子对惰性效应

周期表中p区下方的金属元素, 从上到下低氧化态渐趋于稳定的现象。6s上两个电子表现最为突出

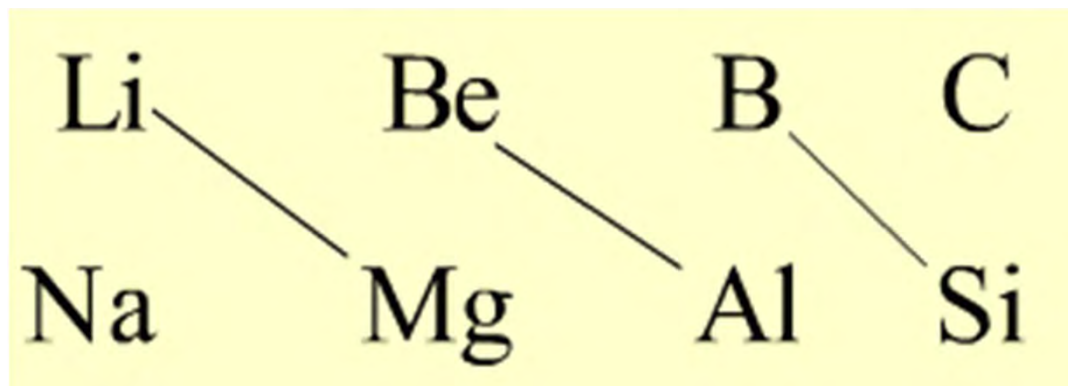
**典型例子: Bi(V), Pb(IV), Tl(III)** 是强氧化剂, 易得到电子形成 **Bi(III), Pb(II)** 和 **Tl(I)**。



### 3. 对角线规则

在周期表中，某元素的性质和它左下方或右上方的另一元素性质相似性。

第二、三周期的三对元素表现较突出。



## (1) 锂与镁的相似性

- 单质与氧作用生成正常氧化物；
- 氢氧化物均为中强碱，且水中溶解度不大；
- 氟化物、碳酸盐、磷酸盐均难溶；
- 氯化物溶于有机溶剂（类似于共价化合物）；
- 碳酸盐受热分解，分解产物为相应氧化物。

## (2) 硼与硅的相似性

- 均为亲氧元素，与氧结合的键能较大；
- 单质易与强碱反应，生成盐和氢气；
- 晶体硼与晶体硅、BN与SiC都是原子晶体，熔沸点很高；
- 氧化物均容易与其他金属氧化物形成玻璃；
- $\text{H}_3\text{BO}_3$ 和 $\text{H}_4\text{SiO}_4$ 在水中溶解度不大；
- 由于B-B和Si-Si键能较小，(硅/硼)烷的数目比碳烷烃少得多，且易水解；
- 卤化物易水解；
- 易与氟形成配合物，如 $\text{HBF}_4$ 和 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 。





## 7.3.2 副族金属

从周期表中的**IB**到**VIII**族共八族**10**列元素，如**d**区金属、**ds**区金属和**f**区金属

族	IA		IIA												IIIA					IVA	VA	VIA	VIIA	0
周期	IA		IIA												IIIA					IVA	VA	VIA	VIIA	0
1	IA		IIA												IIIA					IVA	VA	VIA	VIIA	0
2	IA		IIA												IIIA					IVA	VA	VIA	VIIA	0
3	IA		IIA		IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII		IB	IIB	IIIA					IVA	VA	VIA	VIIA	0	
4	IA		IIA		d区							ds区		p区					0					
5	IA		IIA		d区							ds区		p区					0					
6	IA		IIA		d区							ds区		p区					0					
7	IA		IIA		d区							ds区		p区					0					

镧系	f区										07
铪系	f区										07

# 1 d区金属的通性

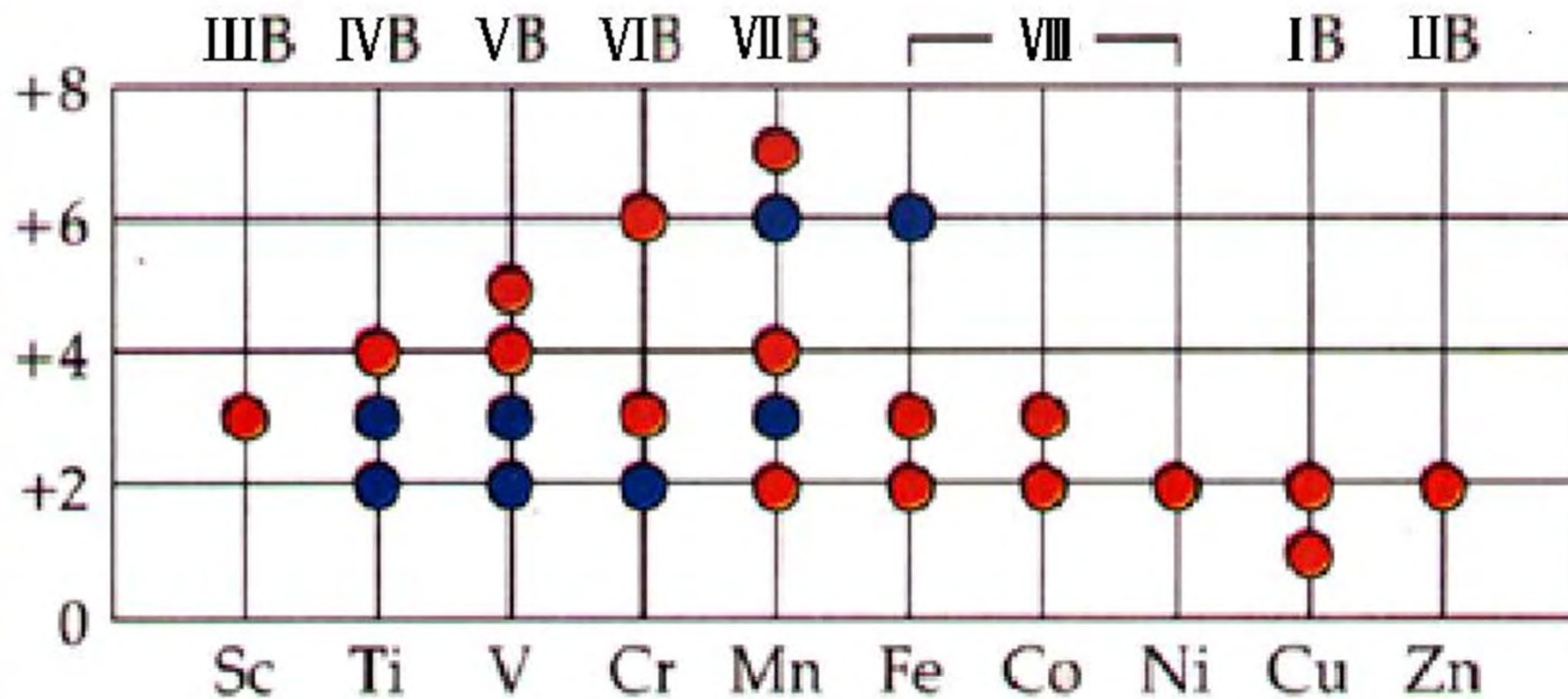
价电子构型	$(n-1)d^{1-10}ns^{1-2} (n \geq 4)$
原子半径	从IIIB-VIII依次减小
电离能( $I_1$ )	从左到右总体上依次增强
电负性	从左到右总体上增加,但幅度小
氧化态	多变价,且族价是最稳定和最高价态(Fe, Co, Ni除外)
金属活泼性	从左到右总体上依次减弱
磁性和形成配合物的倾向	化合物常有顺磁性,易形成配合物

# 氧化态

常有多种氧化态,一般可由+II依次增加到与族数相同的氧化态。但VIII族的**Fe, Co, Ni**不能达到族数氧化态。

同一周期从左到右,氧化态首先逐渐升高,随后又逐渐降低。同一族中从上到下高氧化态趋向于比较稳定。

## 第一过渡金属系元素的氧化态



红色为常见的氧化态

## 氧化物及其水合物的酸碱性

最高氧化态的氧化物及其水合物，

同一周期从左到右酸性增强、碱性减弱；

同一族从上到下酸性减弱、碱性增强；

同一元素高氧化态酸性强，低氧化态的碱性  
性强。(见教材 p<sub>214</sub>)

# 氧化还原性

同周期从 $M(s) \rightarrow M^{2+}(aq)$ 的标准电极电势从左到右逐渐增大，还原性依次减弱；

最高氧化态含氧酸的标准电极电势从左到右逐渐增大，即氧化性逐渐增强。

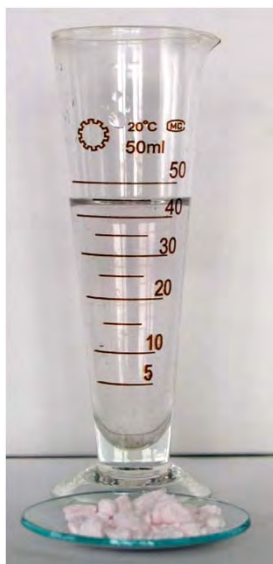
中间氧化态在一定条件下不稳定，易发生氧化反应、还原反应和歧化反应。

如 $MnO_4^{2-}$ 、 $V^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 等。

# 配合物

过渡金属元素的原子和离子易与 $\text{NH}_3$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{X}^-$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}$ 和有机配体等形成配合物。

由于发生**d-d跃迁**水合离子常有颜色。



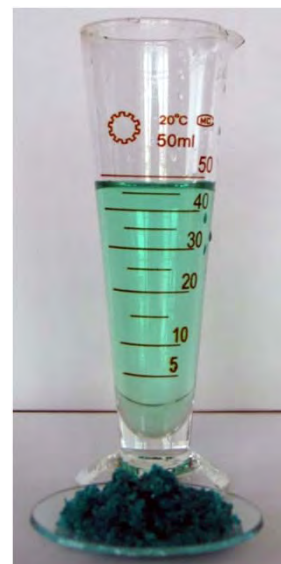
**Mn (II)**



**Fe(II)**



**Co(II)**



**Ni(II)**



**Fe(III)**

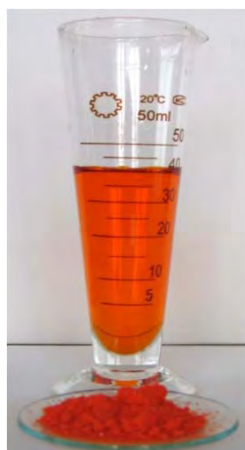


**Cu(II)**



**Cr<sup>2+</sup>**

**Cr<sup>3+</sup>**



**Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>**



**CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**



**CrO<sub>2</sub><sup>-</sup>**



**MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>**



## 水合离子的颜色和含氧酸根颜色

离子	$\text{Sc}^{3+}$	$\text{Ti}^{3+}$	$\text{V}^{2+}$	$\text{Cr}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
颜色	无色	紫色	紫色	蓝色	肉色	浅绿	粉红	绿色
离子		$\text{Ti}^{4+}$	$\text{V}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Mn}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$		
颜色		无色	绿色	蓝紫	红色	浅紫		

含氧酸根	$\text{VO}_3^-$	$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{MnO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_4^-$
颜色	黄色	黄色	橙色	墨绿	紫色



## 2 ds区金属

### (1) 结构特征

价电子构型为  $(n-1)d^{10}ns^{1-2}$ ，如铜族(铜、银、金)和锌族(锌、镉、汞)。

### (2) 氧化态

铜族常见氧化态有+I、+II，+III，

锌族一般为+II，+I。

## 铜族与碱金属性质的对比

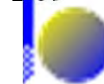
性质	IB族		IA族
价电子构型	$(n-1)d^{10}ns^1$		$ns^1$
次外层结构	18e		8e (Li为2e)
氧化态	常见	+I, +II, +III	+I
	水中	Cu(II), Ag(I), Au(III)	
	变价	Cu(I), Ag(II), Au(I)	
金属性变化	从Cu到Au减弱		从Li到Cs增强
氢氧化物碱性和稳定性	氢氧化物碱性较弱, 易脱水形成氧化物		强碱, 从上到下碱性增强, 对热非常稳定
形成配合物的能力	形成配合物的倾向很强		难形成配合物

## 锌族与碱土金属性质的对比

性质	II B族		II A族
价电子构型	$(n-1)d^{10}ns^2$		$ns^2$
次外层结构	18e		8e(Be为2e)
氧化态	常见	+I, +II	+II
	水中	Zn(II), Cd(II), Hg(I, II)	
	变价	Hg(I)	
金属性变化	从Zn到Hg减弱		从Be到Ba增强
氢氧化物碱性和稳定性	氢氧化物为两性或弱碱性, 易脱水分解。从上到下氢氧化物碱性增强。		强碱(除Be(OH) <sub>2</sub> 外), 从上到下碱性增强, 对热非常稳定,
形成配合物的能力	形成配合物的倾向很强		形成螯合物 <sub>8</sub>

## 锌族与铜族性质对比

性质	铜族(IB)	锌族(IIB)
原子半径	小	大
氧化态	+I,+II,+III (从上到下高价稳定性增加)	+II (Hg有+I)
熔、沸点	较高	较低 (低于碱土金属)
金属活泼性	铜族低于相应的锌族元素	
氢氧化物碱性	铜族稍强于相应的锌族	
配位性	均易形成配合物	



## 7.4 稀有气体

★ 7.4.1 存在与成键特点

★ 7.4.2 氙化合物

★ 7.4.3 氙化合物的构型

**发现：**1893年，物理学家 Rayleigh 和化学家 Ramsay 分析比较从氨分解的  $\text{N}_2$  (1.2505 g/L) 和从空气获得  $\text{N}_2$  的质量 (1.2572 g/L) 的差异发现氩 (Ar)，获得1904年诺贝尔物理奖。

**存在：**气体，混于空气中。

**制备：**通过液化空气分离得到混合稀有气体，进一步分离得到纯的稀有气体。

**He 最难被液化 (bp 4.2 K)**

## 应用

**He**: 沸点最低、超流体性质、扩散

——液氦: 冷冻剂、惰性气氛;

在NMR核磁共振光谱仪和显影应用

稀有气体: 填充在各种电光源中

霓虹灯——Ne; 氙灯(人造小太阳);

He—Ne 激光、Ar 激光 etc

.....



## 7.4.1 成键特点

稀有气体: He Ne Ar Kr Xe Rn

价层电子构型:  $ns^2np^6$  (He为 $1s^2$ )

稀有气体的原子间作用力(即范德华力)  
随原子序数增加而增大, 其熔沸点、第  
一电离能、密度等性质发生规律性变化

## 7.4.2 氙的化合物

稀有气体化学的发现引人注目

1962年3月, *N. Bartlett* (巴特列)首次发现  
得到第一个稀有气体化合物

——**XePtF<sub>6</sub>** (橙黄色固体)



**Kr、Xe、Rn:** 半径大, 电离能较小,  
得到化合物

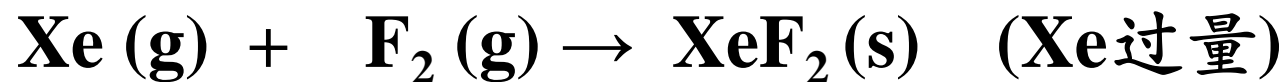
## 1) 氟化物:

**Xe (氙)** 可生成多种氧化态的**氟化物**

氧化态: **II, IV, VI, VIII**

### (1) 影响生成氟化物的条件:

氙的氟化物可由元素之间的直接化合反应得到



## (2) 氟化物的性质

为无色固体、共价化合物和强氧化剂，氧化能力随氧化数的升高而增强。

极易发生水解，以 $\text{XeF}_6$ 的反应活性最高。

### (3) 氟化氙的反应

(a)  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$  与  $\text{H}_2\text{O}$  反应, 发生水解



(b) 强氧化剂、氟化剂:

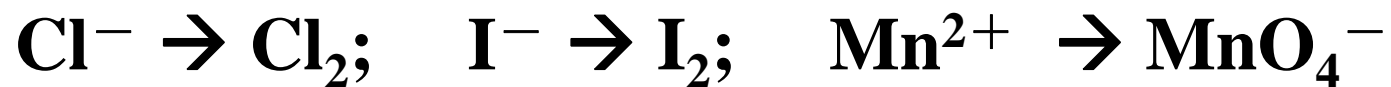


(c) 与路易斯酸 ( $\text{SbF}_5$ ) 反应形成加合物:

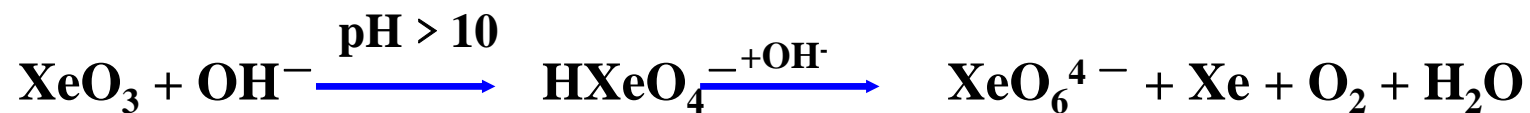


## 2) 氧化物:

$\text{XeO}_3$ : 易潮解、极易爆炸, 强氧化剂



$\text{XeO}_4$ : 很不稳定, 易爆炸;

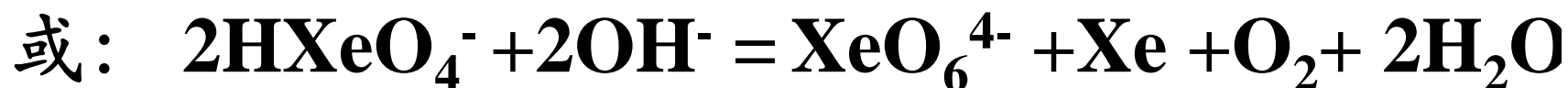


发生水解, 生成气体单质;

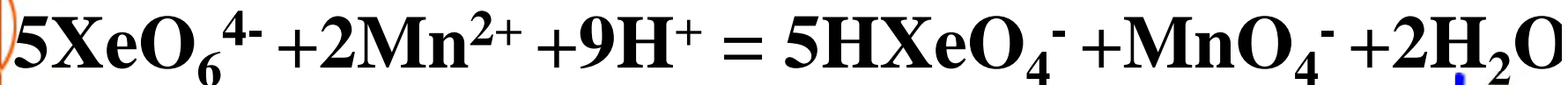
稀有气体化合物仍具有非常强的氧化性

### 3) 高氙酸盐



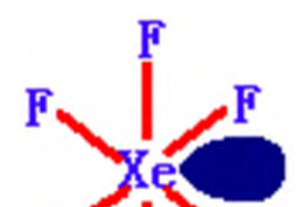

$\text{XeO}_3$ 在碱性介质中生成 $\text{HXeO}_4^-$ ，后者慢慢歧化生成 $\text{XeO}_6^{4-}$ ：



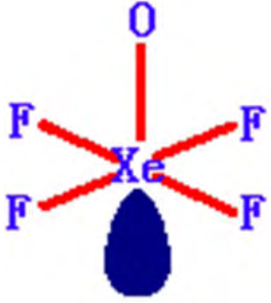

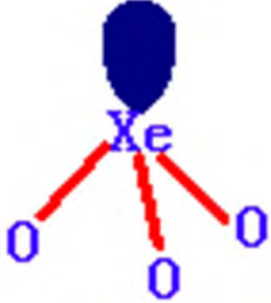
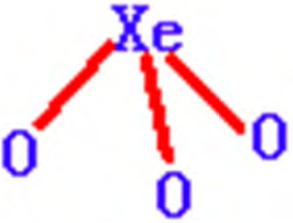
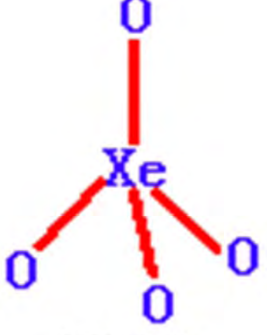
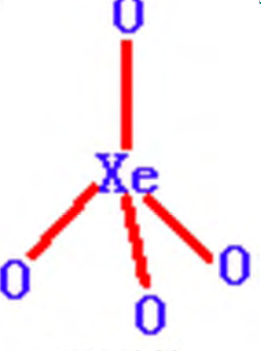
高氙酸盐是最强的氧化剂之一，把 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 分别氧化成 $\text{MnO}_4^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 或 $\text{ClO}_4^-$ 。



## 7.4.3 氙化合物的构型 VSEPR理论

化合物	价电子对数	孤电子对数	空间构型	分子形状
$\text{XeF}_2$	5	3	 <p>三角双锥</p>	$\text{F} \text{---} \text{Xe} \text{---} \text{F}$ 直线形
$\text{XeF}_4$	6	2	 <p>八面体</p>	$\text{F} \text{---} \text{Xe} \text{---} \text{F}$ $\text{F} \text{---} \text{Xe} \text{---} \text{F}$ 平面正方形
$\text{XeF}_6$	7	1	 <p>五角双锥</p>	 <p>畸变八面体</p>



化合物	价电子对数	孤电子对数	空间构型	分子形状
$\text{XeOF}_4$	6	1	 <p>八面体</p>	 <p>四方锥体</p>
$\text{XeO}_3$	4	1	 <p>四面体</p>	 <p>三角锥</p>
$\text{XeO}_4$	4	0	 <p>四面体</p>	 <p>四面体</p>

## 稀有气体化合物的应用

- ▶ **强氧化剂**：将其他物质氧化到最高氧化态；  
产物Xe气体逸出，体系不增加额外的杂质
- 氟化剂**：原子能工业分离放射性Xe、Kr；  
XeF<sub>4</sub>作减速剂；U、Pu、  
Np 的分离；UF<sub>6</sub> 的生产等。
- 其他如激光材料、高能燃料和炸药等

