

第8章 非金属元素

✿ 8.1 氢

✿ 8.5 磷和砷

✿ 8.2 硼

✿ 8.6 氧

✿ 8.3 碳和硅

✿ 8.7 硫、硒和碲

✿ 8.4 氮

✿ 8.8 卤素

8.1 氢 (Hydrogen)

- ★ 8.1.1 氢的成键特征和氢化物
- ★ 8.1.2 氢能源

氢的发现史：

16世纪 巴拉塞尔斯：铁 + 硫酸的反应
产生易燃气体

1766年卡文迪西确认为一种新的易燃
物质

1787年 拉瓦锡将其命名为氢

氢是宇宙中丰度最高的元素，在地球上的
丰度排在第9位(0.9%)。石油、天然气等
矿物和水是氢的主要资源，但在大气中 H_2
的含量很低。

8.1.1 氢的成键特征和氢化物

1. 存在

★ H：三种同位素(氕、氘、氚)

氘以重水(D_2O)形式存在于天然水中，平均约占氢原子总数的 **0.016%**；氚的含量极少

| 中文名 | 含量 | 表示 | 符号 | 说明 |
|-----|-----------------|------------------|----------|--------|
| 氕* | 99.9844% | ${}^1_1\text{H}$ | H | 稳定同位素 |
| 氘 | 0.0156% | ${}^2_1\text{H}$ | D | 稳定同位素 |
| 氚 | 不稳定 | ${}^3_1\text{H}$ | T | 放射性同位素 |

★ 同位素的性质

氢同位素的**化学性质**基本相同，
但**熔沸点**和**放射性**等物理性质存在差异

熔点

沸点

H_2 : 13.84 K

20.28 K

D_2 : 18.65 K

23.5 K

应用: 同位素示踪、化学反应机理研究;

$^1\text{H-NMR}$ (核磁共振氢谱): 确定有机物结构

★ 氢的物理性质

(1) 在水中溶解度极小，密度最小的气体，易燃易爆，沸点20.28 K，在13.84 K转变为透明固体；

(2) 容易被过渡金属(Ni, Pd, Pt等)吸附而被活化，表现出很强的化学反应活性；

——这些金属是加氢反应的常用催化剂

——作为氢能源，用于燃料电池/储氢合金

金属氢是液态或固态氢在上百万大气压的高压下变成的导电体；是一种高密度、高储能材料及一种室温超导体(预测)。金属氢内储藏着巨大的能量，比普通TNT炸药大30—40倍。二十世纪四十年代开始，很多国家投入人力、物力研制金属氢。

2017年1月26日，Science报道哈佛大学将氢气冷却到略高于绝对零度，在极高压(4,890,000 atm)下，用金刚石压缩氢气成功得到金属氢，作者称“制备金属氢是高压物理学的圣杯，这是地球上首个金属氢样本”^[1]。**2017年2月22日**，由于操作失误，这块世界上唯一的金属氢样本消失^[2]。

1. Diamond vise turns hydrogen into a metal, potentially ending 80-year quest. Science Magazine. 2017-01-26[引用日期2017-01-28]
2. 哈佛大学操作失误 世上唯一一块金属氢消失了. 腾讯[2017-02-24]
https://en.wikipedia.org/wiki/Metallic_hydrogen (百度百科, 金属氢)

2、成键特征及典型化合物

(1) 氢原子失去1个电子形成 H^+ 离子

(2) 氢原子得到 1个电子形成 H^- 离子

(与 IA/ IIA 的反应, 如 NaH 、 CaH_2)



★ 离子型氢化物

(a) s 区金属氢化物、非挥发性、**不导电**并具有明确结构的晶形固体、为NaCl型离子晶体

(b) H^- 的半径在 137 pm (LiH)~ 152 pm (CsH), 介于 F^- 与 Cl^- 间.

(c) 电解MH的熔融物, 阳极放出 H_2

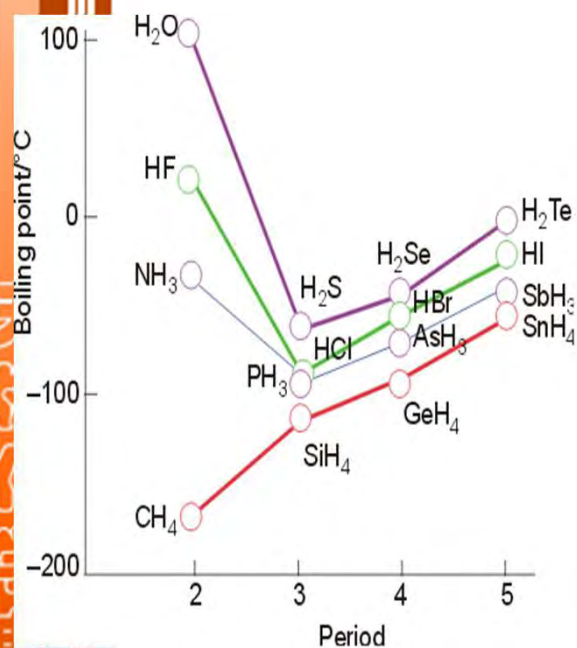


(d) 与水剧烈反应放出 H_2 : $\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2$

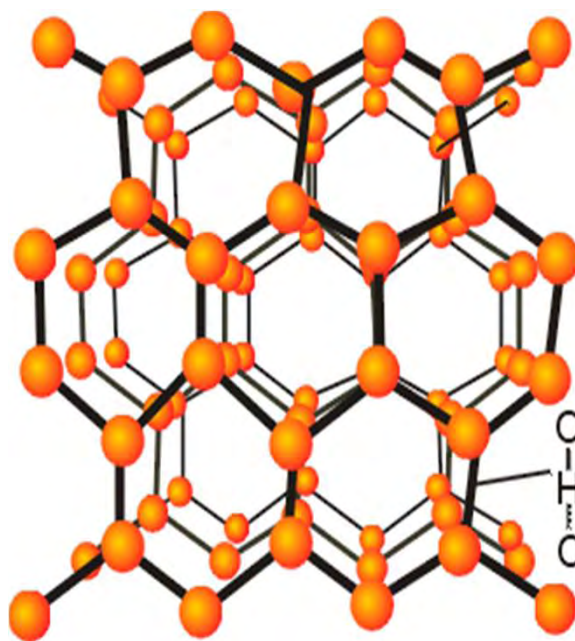
H^- 离子表现**强还原性、不稳定性和强碱性**.

—————反应物、气体或溶剂的干燥剂等

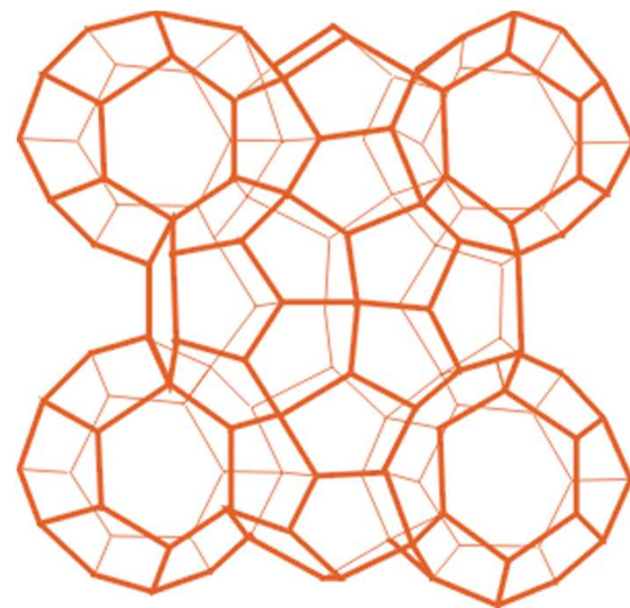
(3) 氢原子与其它电负性不大的非金属原子通过**共价键**结合，形成**共价型氢化物 RH_n** 。
氢键 ($X-H \cdots Y$)，影响熔沸点、酸度等；
氢桥键 (硼烷化合物)：多中心少电子键



H₂O、NH₃和HF
的反常沸点

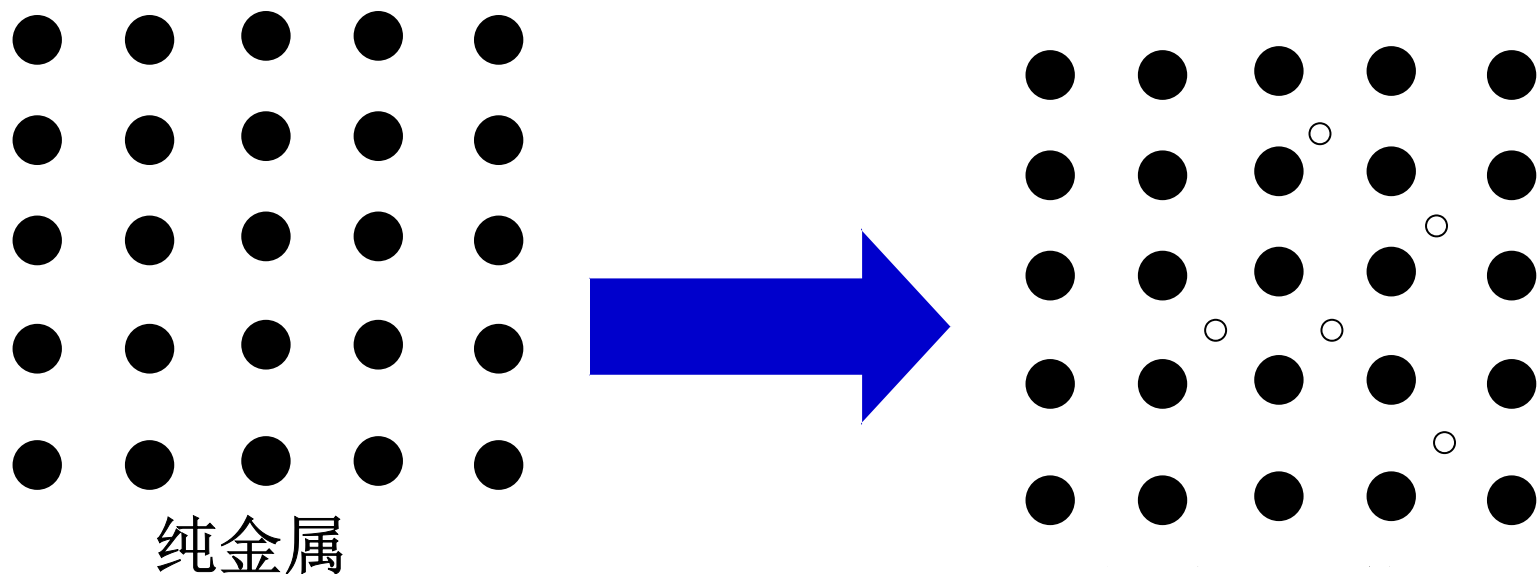


冰的敞口网状
 结构



水分子通过氢键形成笼，将小分子或离子 (CH₄, Ar, Xe等) 包于笼内的水合物—**可燃冰**

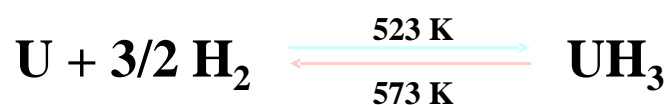
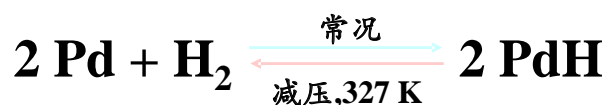
(4) 与d区过渡金属、f区金属等形成金属型氢化物(或非整比化合物, 间充型氢化物, 如 $\text{ZrH}_{1.98}$, $\text{PdH}_{0.8}$, $\text{LaH}_{2.76}$ 等), 氢原子进入金属晶格中, 组成不确定。



金属型氢化物的形成

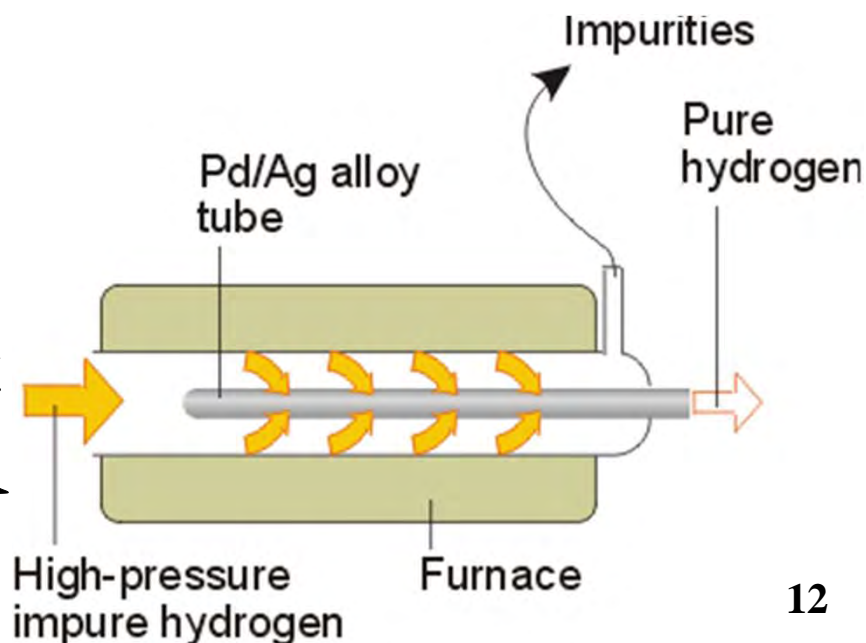
可逆储氢材料

1体积金属Pd可吸收700体积H₂；减压或加热后可释放氢气：



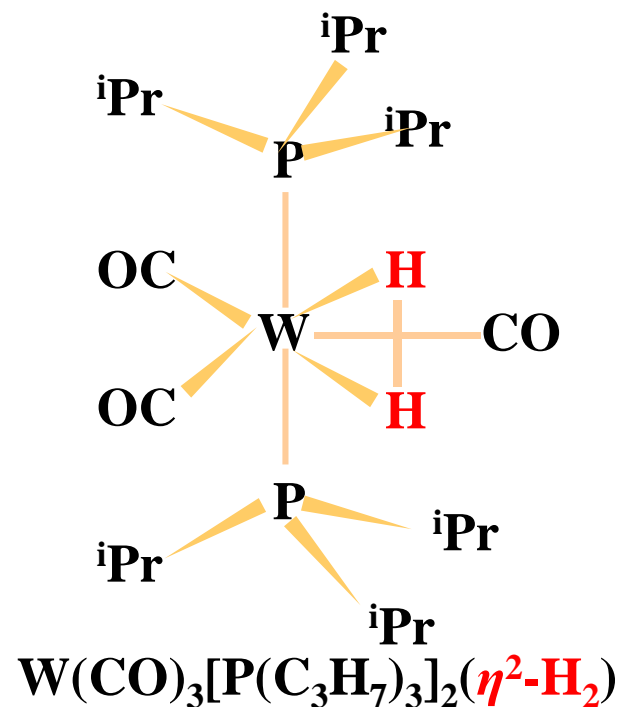
钯制备超纯氢：

微热时，PdH₂分解，
由于压差和H原子在金属Pd中流动性，氢以原子形式迅速扩散穿过Pd-Ag合金而杂质气体则不能。



分子氢参与配合物的形成

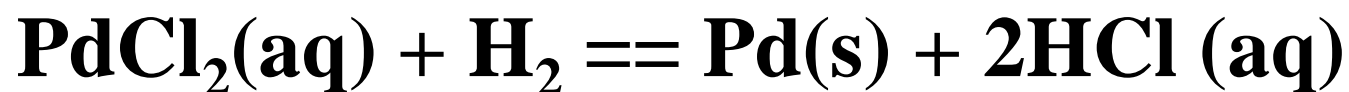
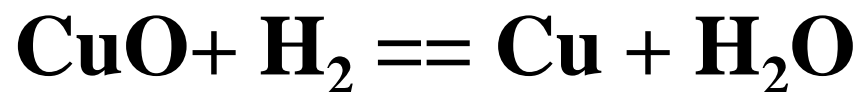
1985年发现了第一个 H_2 分子配合物 $\text{W}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2$ ($\eta^2\text{-H}_2$), 氢键在反应中被活化而不断裂.



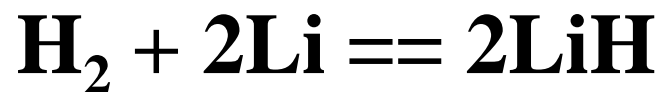
3 氢单质的化学性质

(1) 可燃性: $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) == \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

(2) 还原性: 还原金属氧化物变为单质

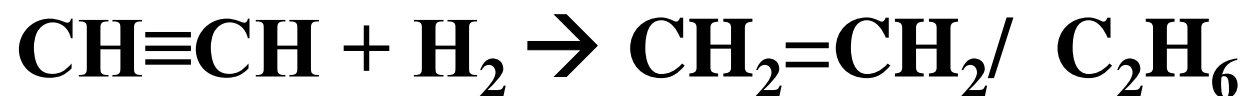
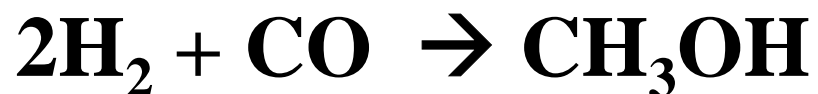


(3) 氧化性: 与IA族和IIA族(除Be, Mg)活泼金属反应, 生成离子型氢化物。



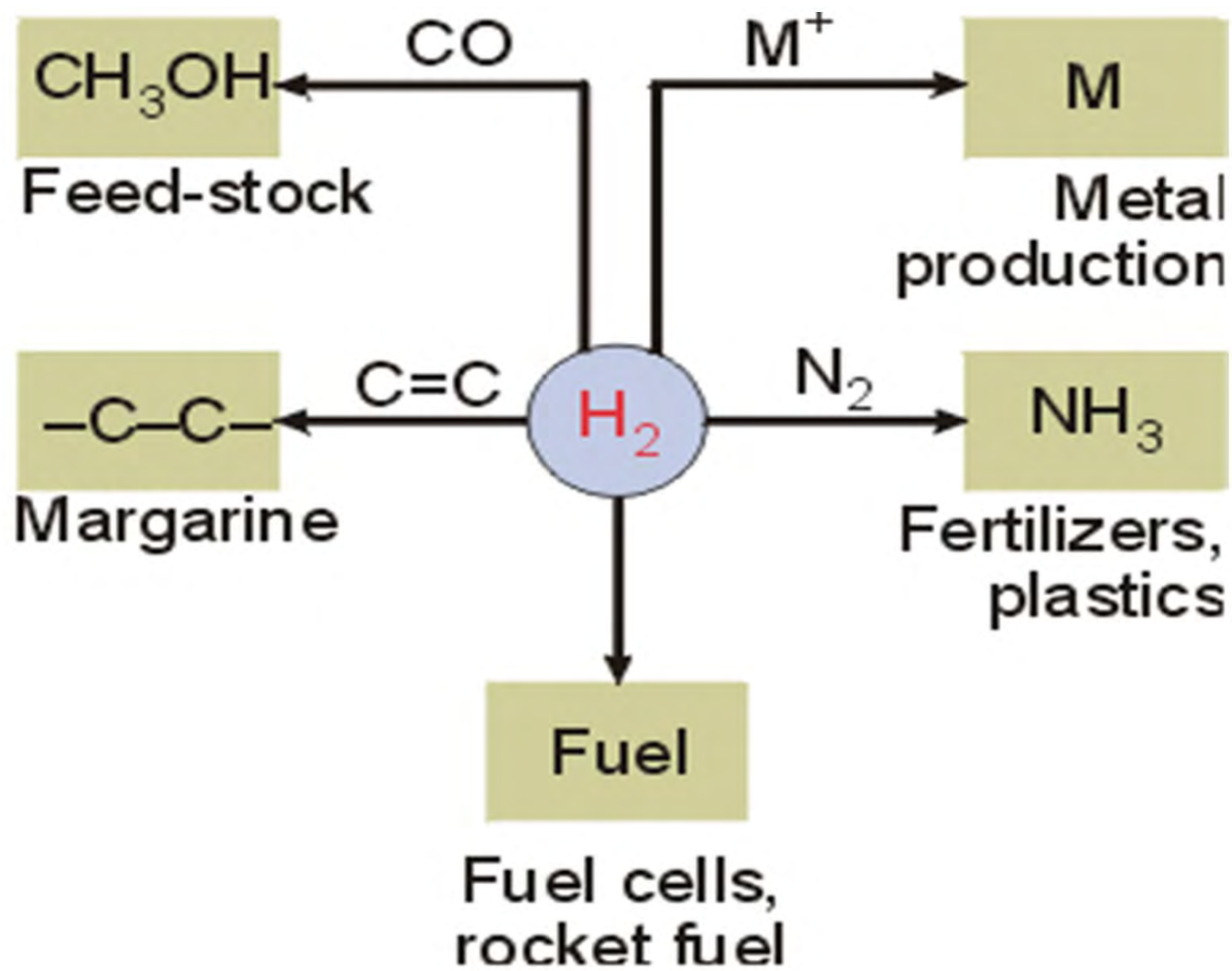
氢单质的化学性质

(4) 加成反应



(5) 氢与某些过渡金属生成非整比化合物





8.1.2 氢能源

氢能源的优点有哪些？目前开发中的困难？

特点：(1) 来源丰富；
(2) 燃烧时放出大量热量；
(3) 生成物是水，不污染环境
(4) 可实现存储、高效经济的输送

开发中的困难：

氢气的发生、储备和利用

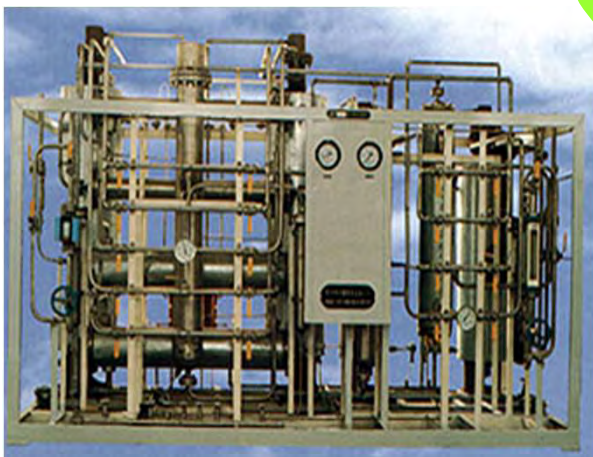
我国已建成大型制氢设备



大容量电解槽体



大型制氢站



氢气纯化装置



氢气储罐群



8.2 硼 (Boron)

- ★ 8.2.1 硼的成键特征和单质硼的结构
- ★ 8.2.2 硼氢化物与卤化物
- ★ 8.2.3 硼的含氧化合物

8.2.1 硼的成键特征和单质硼的结构

1 存在

硼——亲氧元素，在自然界中主要以**硼酸盐、硼氧化物**等形式存在

硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

四水硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

天然硼酸(H_3BO_3)

硼镁矿($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$)等

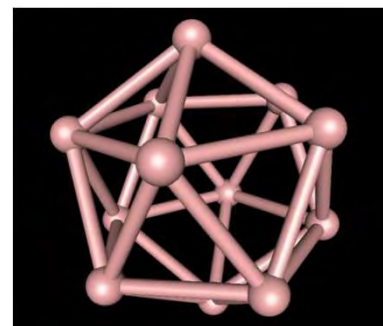
2 硼原子的成键特征 $2s^2 2p^1$

共价性 —— 采取 sp^2 (如 BCl_3) 或 sp^3 (如 BF_4^-) 杂化, 形成共价化合物, 不易形成多重键;

缺电子性 —— 有空轨道, 作为电子对受体易与电子对给体形成 σ 配键、或多中心少电子键 (如 $3c-2e$ 硼氢硼桥键)



多面体性 —— 晶态硼和硼化合物以三角面组成的多面体或多面体的片段围成笼状、鸟巢状或蛛网状等结构。

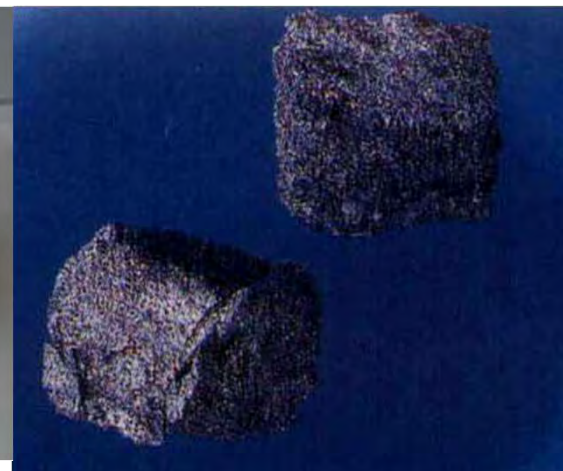


3. 单质硼

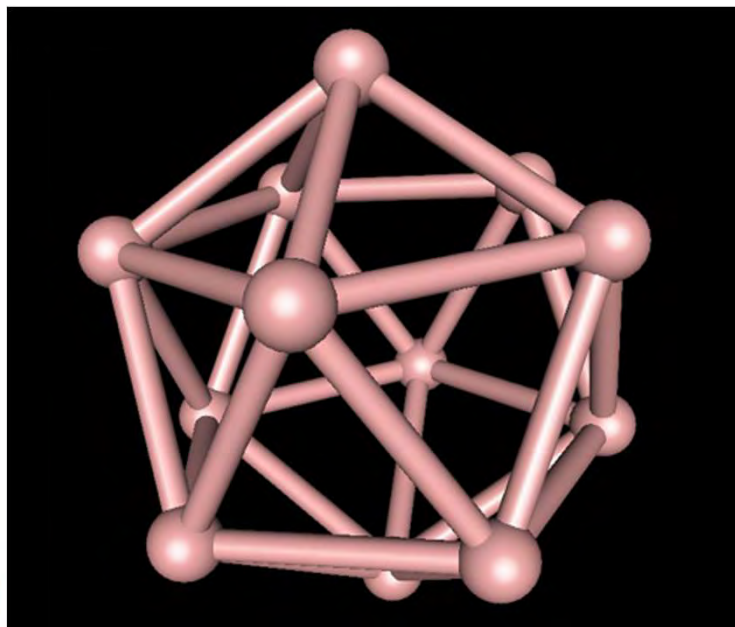
包括



无定形硼粉



晶体硼



B_{12} 二十面体(p 225)

基本结构单元为 B_{12} 二十面体
(由12个B顶角和20个等边三角形的面形成)

化学键： $2c-2e$ 的 σ 键和B-B-B三中心键

单质硼的制备

(1) 高温下用活泼金属(Na/K/Mg/Ca)还原



(2) 电解还原熔融的硼酸盐或四氟硼酸盐

—— 粉末状硼

(3) 用 H_2 还原挥发性的硼化合物 BBr_3

(4) 硼化合物的热分解: BI_3

单质硼的化学性质：

晶体硼：原子晶体，熔点(2573 K)/沸点(2873 K)高，硬度大(仅次于金刚石)；

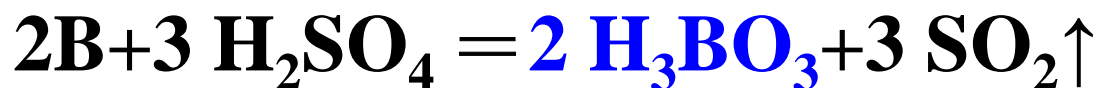
无定形硼：棕色粉末，化学活性高

(1) 易在氧中燃烧：与氧结合能力极强

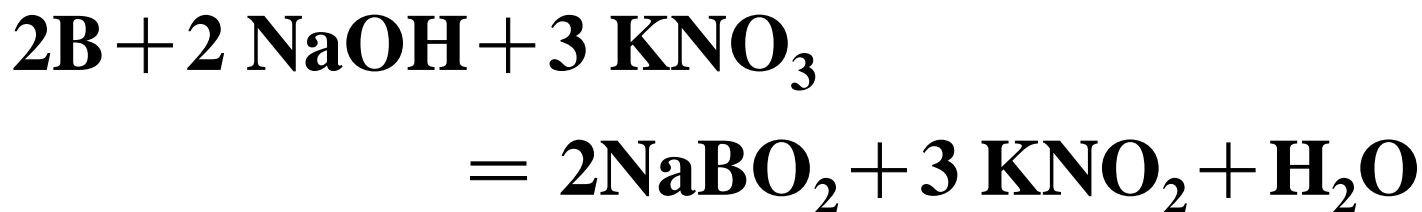


(2) 与其他非金属反应：硼能与F₂(在室温下)、Cl₂、Br₂、S、N₂(高温下)反应，得到BF₃、BCl₃、BBr₃、B₂S₃和BN(白石墨)

(3) 与氧化性酸作用：被硝酸、硫酸、王水氧化；



(4) 与强碱作用：准金属性，与硅相似。



(5) 与金属作用：生成金属硼化物，如 MgB_3 等
作为耐高温和超硬制材料



8.2.2 硼氢化物(硼烷)与卤化物

1 硼烷的结构和性质

按组成为三类:

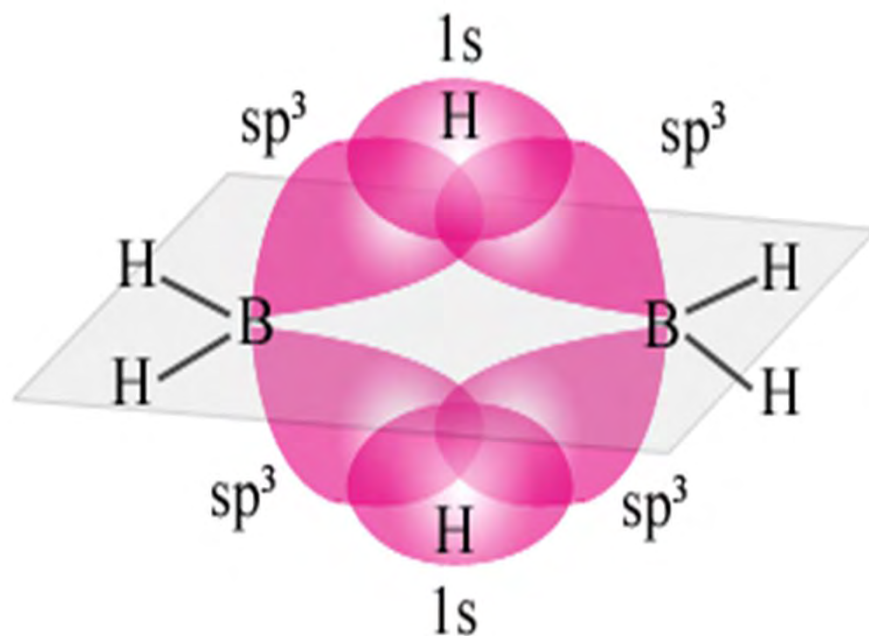
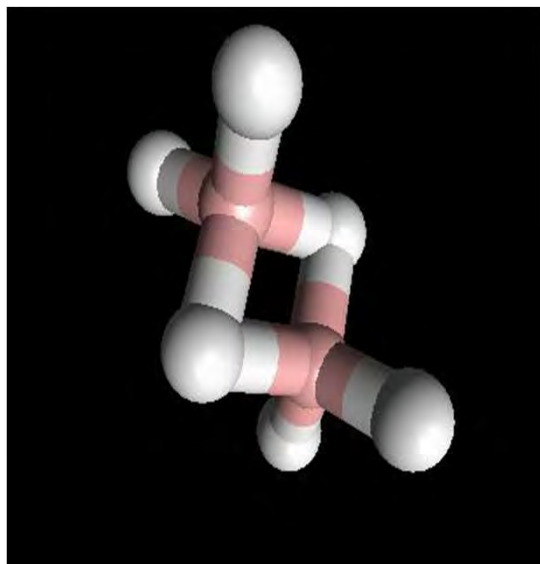
少氢硼烷 B_nH_{n+4} 、多氢硼烷 B_nH_{n+6} 和

硼烷阴离子

B_5H_9 , 戊硼烷(9), B_5H_{11} 戊硼烷(11)

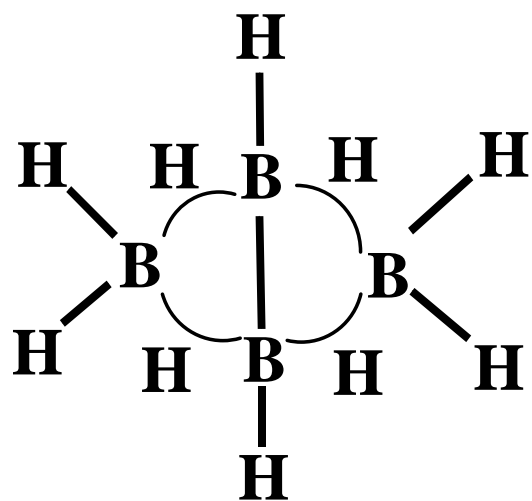
命名: 与烷烃类似(乙、丙、丁、戊……,
并注明氢原子数和结构)

乙硼烷的结构



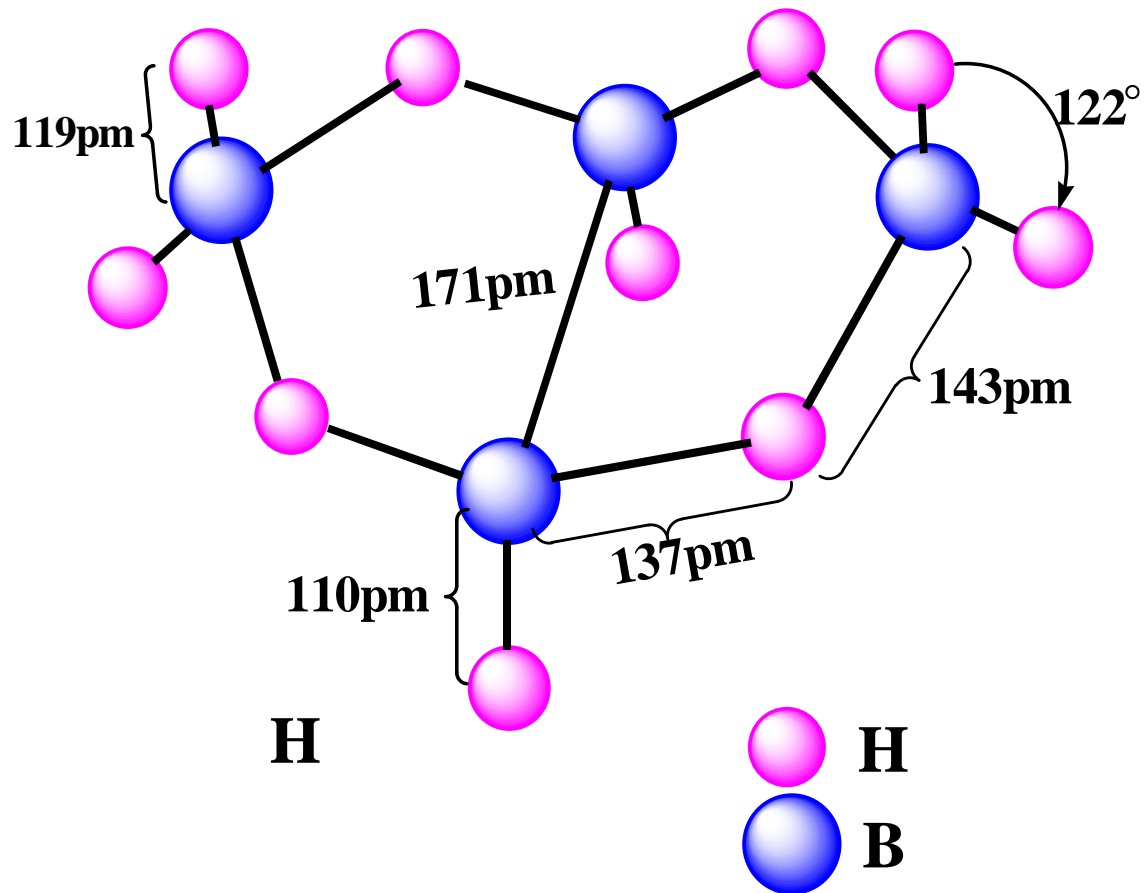
B: 不等性 sp^3 杂化，每个硼原子分别与2个氢原子形成 σ 键、另1个H的1s轨道与2个硼原子的 sp^3 杂化轨道共用2个电子，形成三中心两电子(3c-2e)的硼氢桥键

B₄H₁₀的分子结构



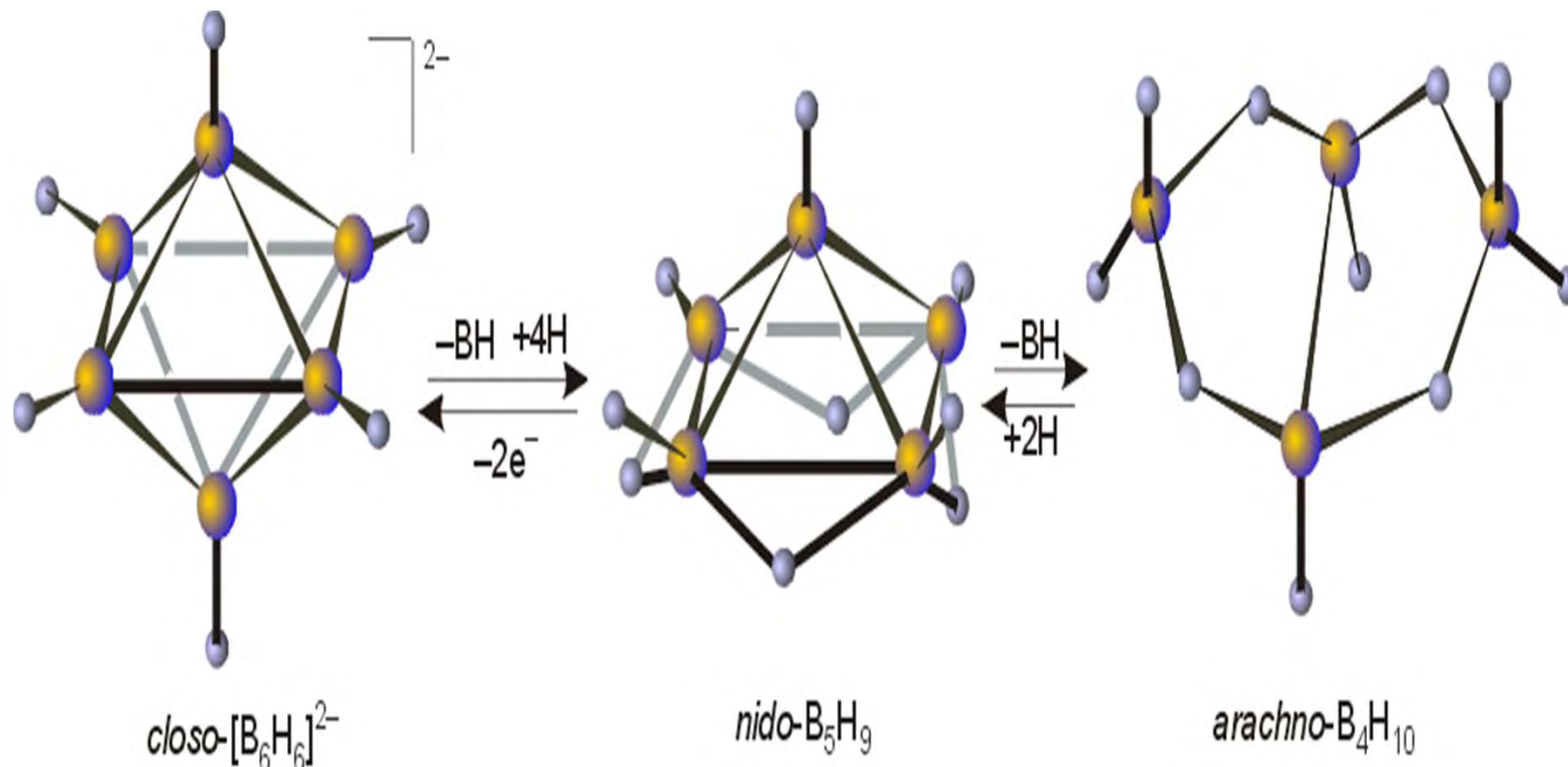
(a)

B: sp³杂化
B-H, 3c-2e桥键



(b)

硼烷的结构与性质



笼(闭合)式
(硼烷阴离子)

鸟巢式
(少氢硼烷)

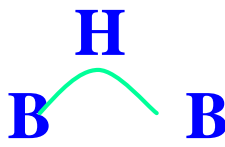
蛛(网)式
(多氢硼烷)

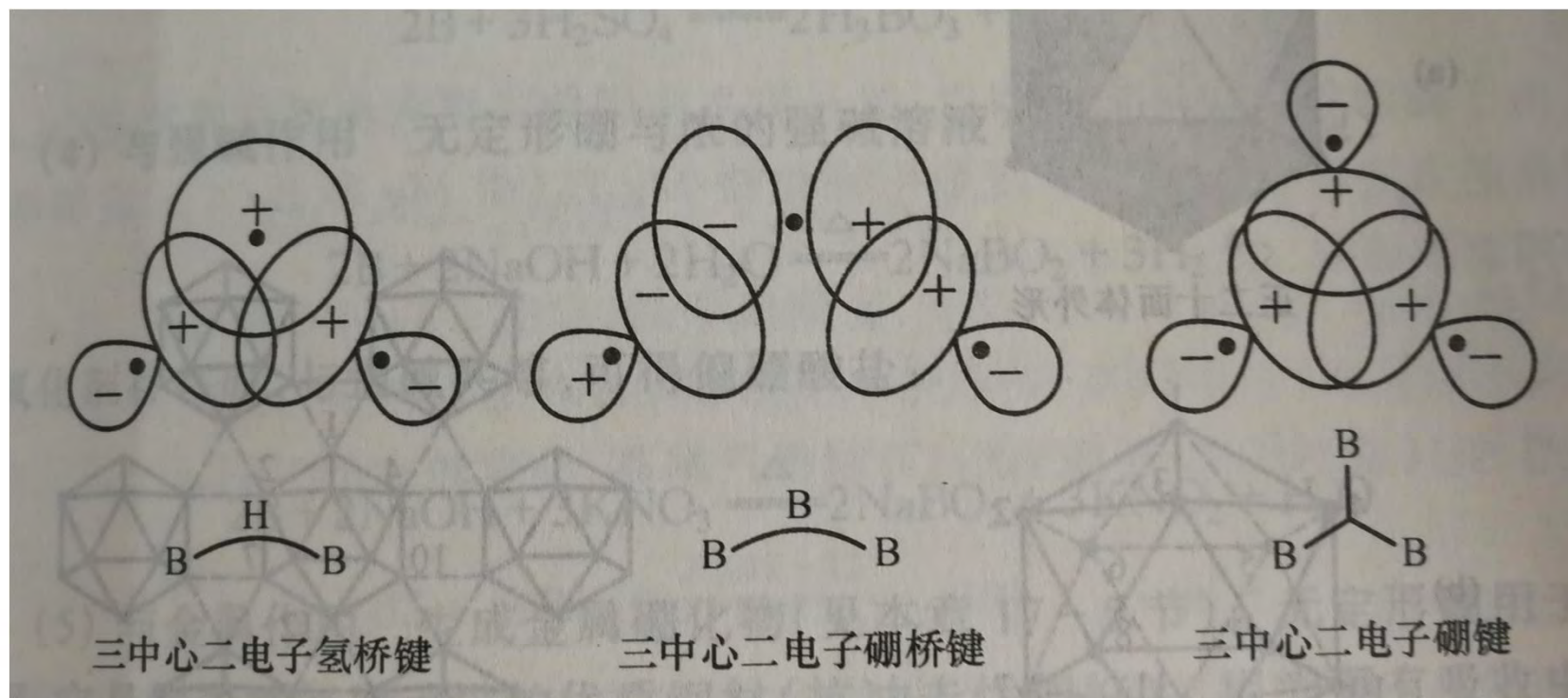
硼烷及衍生物的结构复杂多样!

硼烷中可能存在的化学键:

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



Question : 氢键和氢桥键的对比

| | 氢 键 | 氢 桥 键 |
|-------------|---------------------------|--------------|
| 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 |

传统的价键理论无法解释乙硼烷的分子结构。

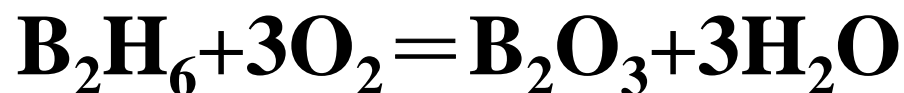
Lipscomb W.N. (1976年诺贝尔化学奖得主)提出多中心键理论以解决硼烷的结构问题。人们不仅认识 B_2H_6 的分子结构，而且补充了价键理论的不足，使硼化学研究成为近三十年内取得进展最大的领域之一。



利普斯科姆, W.N. Jr.

乙硼烷的化学性质：

(1) 强还原性：在空气中燃烧，大量放热



$$\Delta_r H_m^\ominus = -2166 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

被氧化剂氧化： $\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{X}_2 = 2\text{BX}_3 + 6\text{HX}$

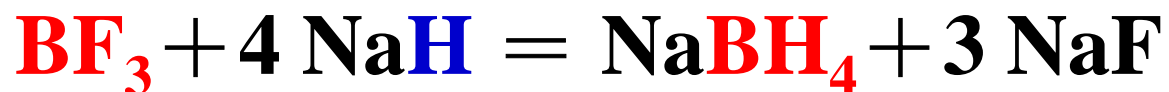
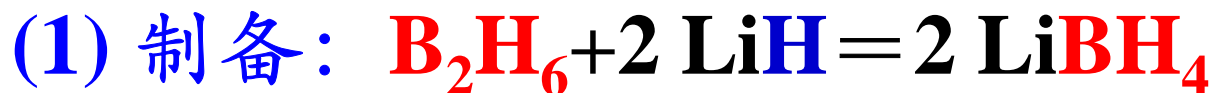
(2) 水解性： $\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{BO}_3\downarrow + 6\text{H}_2\uparrow$

(3) 不稳定性：热分解产物复杂

B_2H_6 高于 373 K 温度下会转变为高硼烷

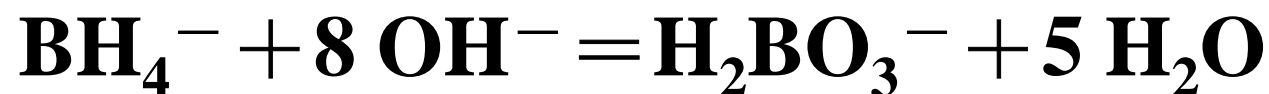
硼氢配合物 (p 227)

含有硼氢负离子的一类化合物 (BH_4^-)



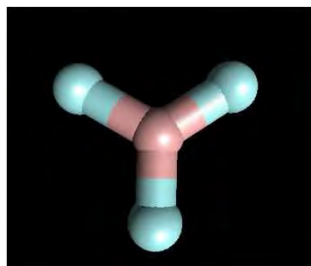
(2) 性质: 离子晶体、化学性质稳定

强还原性, 有机化学中的万能还原剂



LiBH_4 , NaBH_4 化学镀得到耐腐蚀镀层

2 硼的卤化物



BF_3



BCl_3



BBr_3

B 为 sp^2 杂化态

1 性质

| 卤化物 | 熔点/ $^{\circ}\text{C}$ | 沸点/ $^{\circ}\text{C}$ | $\Delta_f G_m^{\ominus} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|----------------|------------------------|------------------------|--|
| BF_3 | -127 | -100 | -1112 |
| BCl_3 | -107 | 12 | -339 |
| BBr_3 | -46 | 91 | -232 |
| BI_3 | 49 | 210 | 21 |

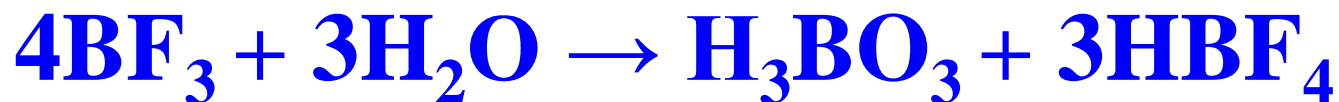
- 性质的变化趋势由色散力决定

BX_3 的化学性质:

(1) 缺电子分子(属于强的路易斯酸), 容易与路易斯碱(H_2O 、 HF 、 NH_3 、醚、醇、 NR_3 、 SR_2 和 PR_3 等)

形成加合物 $\text{BF}_3(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) = \text{F}_3\text{B} \leftarrow \text{NH}_3(\text{s})$

(2) 易水解:

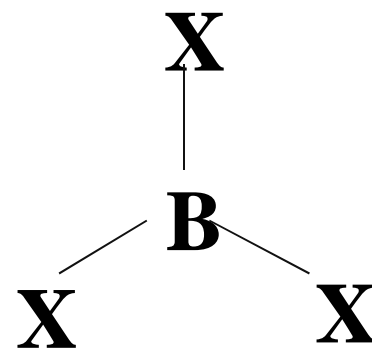
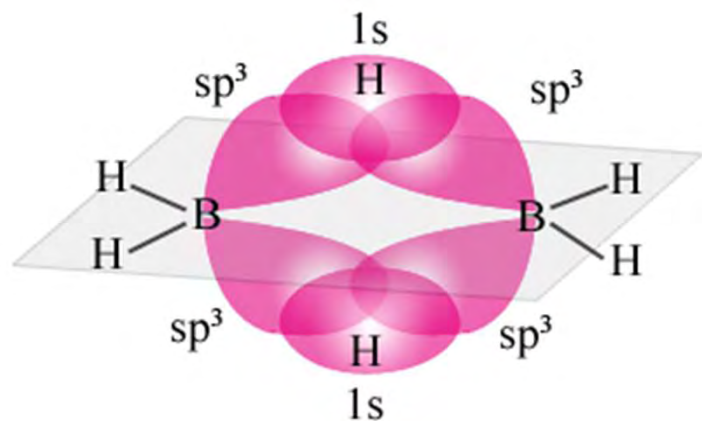


氟硼酸 HBF_4 : 一种强酸, 仅以离子状态存在于水溶液中。 氟硅酸 H_2SiF_6

Question : 硼氢化合物和硼卤化物的结构差异: B_2H_6 和 BX_3 ($X = F, Cl, Br, I$)

解: 因 BH_3 的最外层价电子为 $6 < 8$, 2个 BH_3 通过 $3c-2e$ 的硼氢桥键形成 B_2H_6 .

在 BX_3 分子中, 形成 π_4^6 的大 π 键



8.2.3 硼的含氧化合物

1、 B_2O_3 的形成与性质

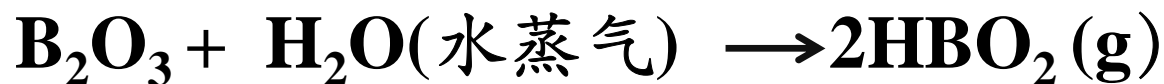
形成：

硼烷的燃烧

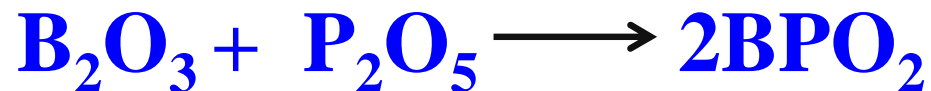
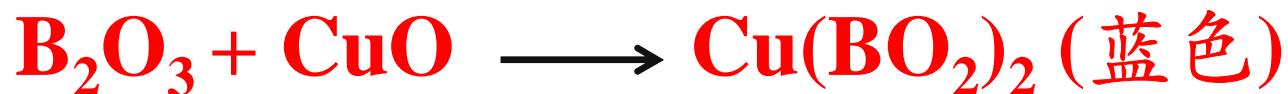
B 与 O_2 反应

H_3BO_3 加热脱水

B_2O_3 溶于水生成**硼酸**，但在热的水蒸气中生成可挥发的**偏硼酸**：

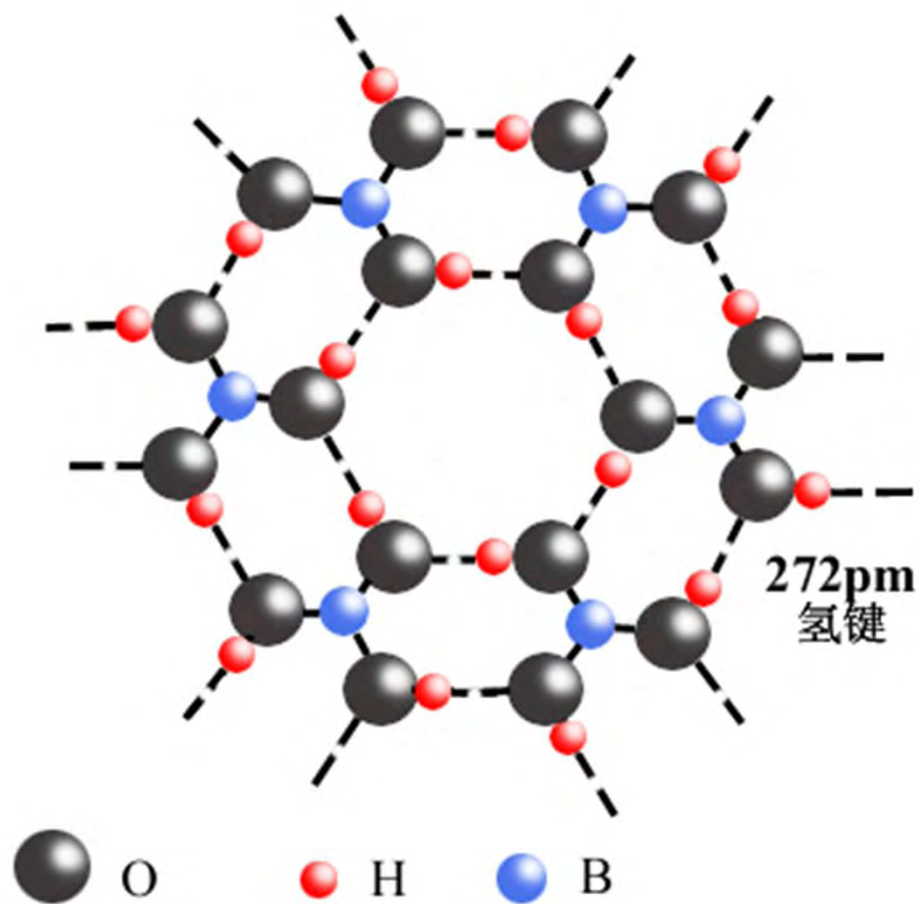
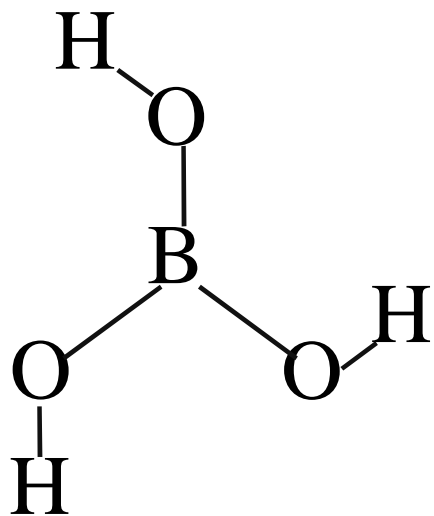


B_2O_3 主要显酸性，与氧化物熔融下形成有特殊颜色化合物，亦表现碱性。

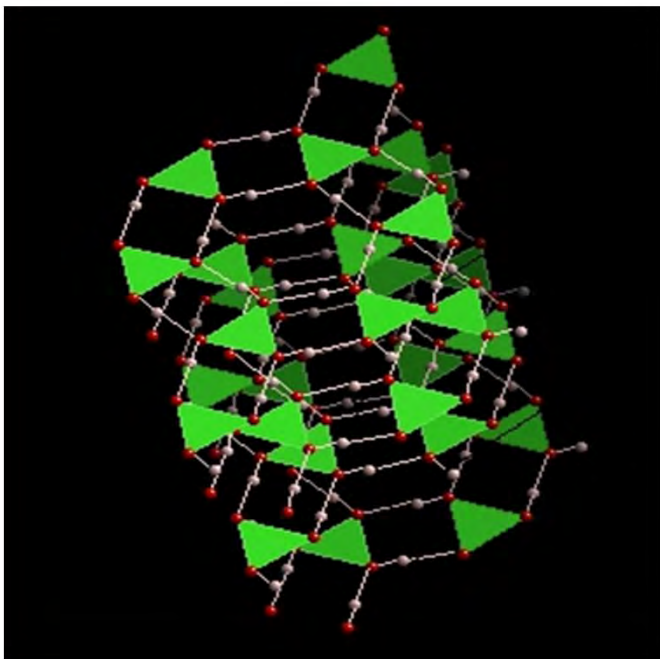


2、硼酸

B: sp^2 杂化



通过分子间氢键连成片状结构



硼酸晶体的片层结构

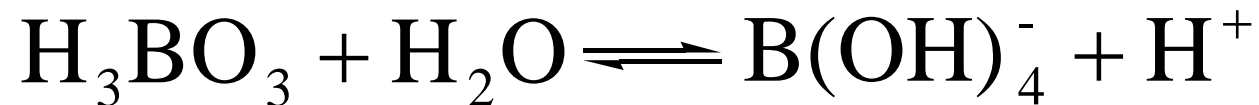
层内：分子间氢键

层间：以弱的范德华力结合

硼酸作为润滑剂；

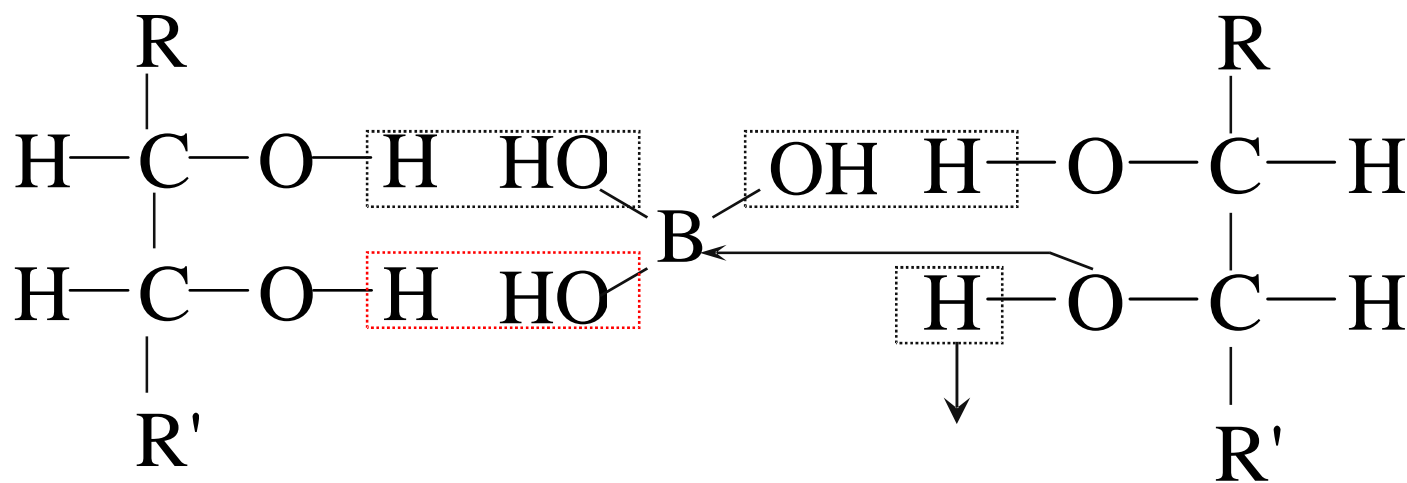
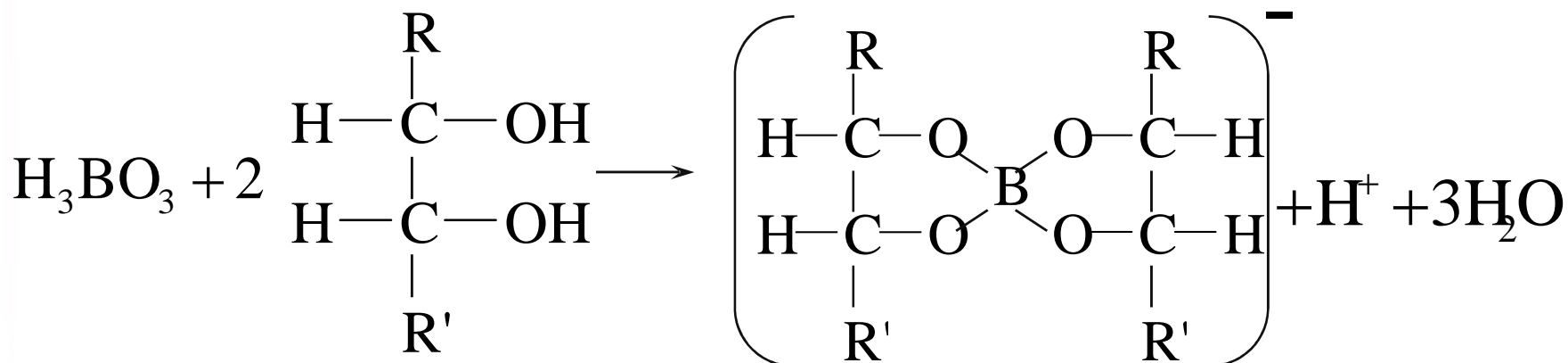
在冷水中的溶解度很小，加热破坏晶体中的部分氢键，硼酸的溶解度增大。

硼酸为一元弱酸, $K_a = 7.3 \times 10^{-10}$



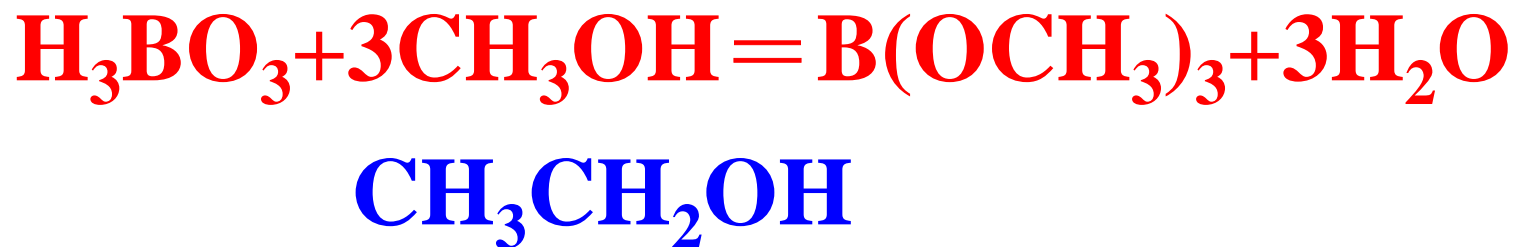
H_3BO_3 : 由于B具有缺电子性, B的空轨道接受1个 H_2O 中OH⁻上的孤对电子, 释放出1个质子, 为一元路易斯酸。

(2) 加入甘油或甘露醇等多羟基化合物 使硼酸的酸性增强



(3) 硼酸的特征检验反应

硼酸与甲醇或乙醇在浓 H_2SO_4 存在下生成挥发性硼酸酯，燃烧产生特有的绿色火焰。

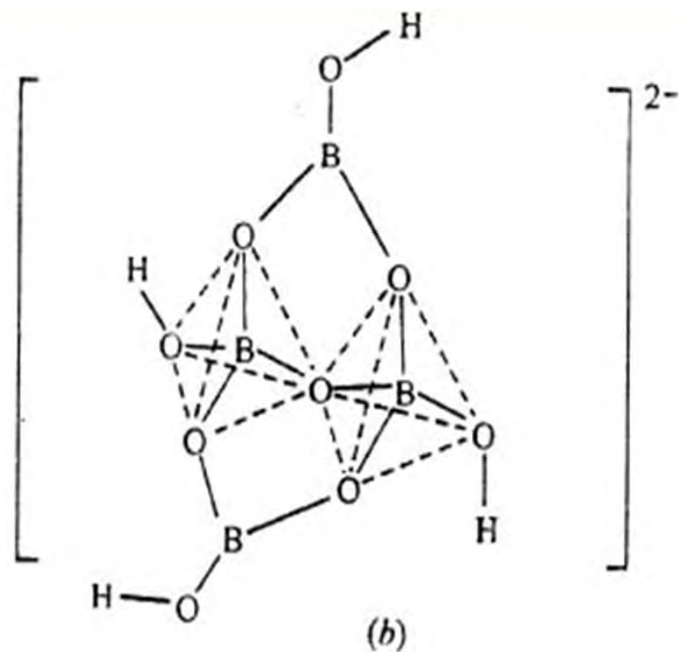
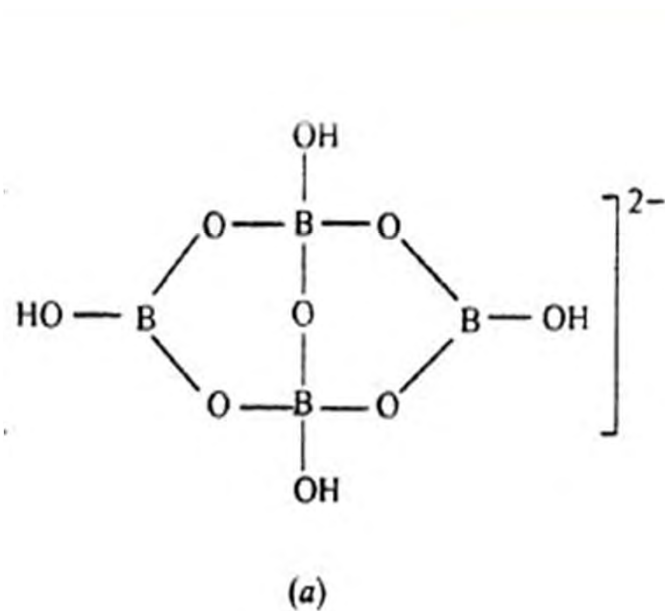


3、硼酸盐：结构十分复杂

基本结构单元：

BO_3 平面三角形和 BO_4 四面体

不同的硼酸盐中， BO_3 和 BO_4 单元数不同

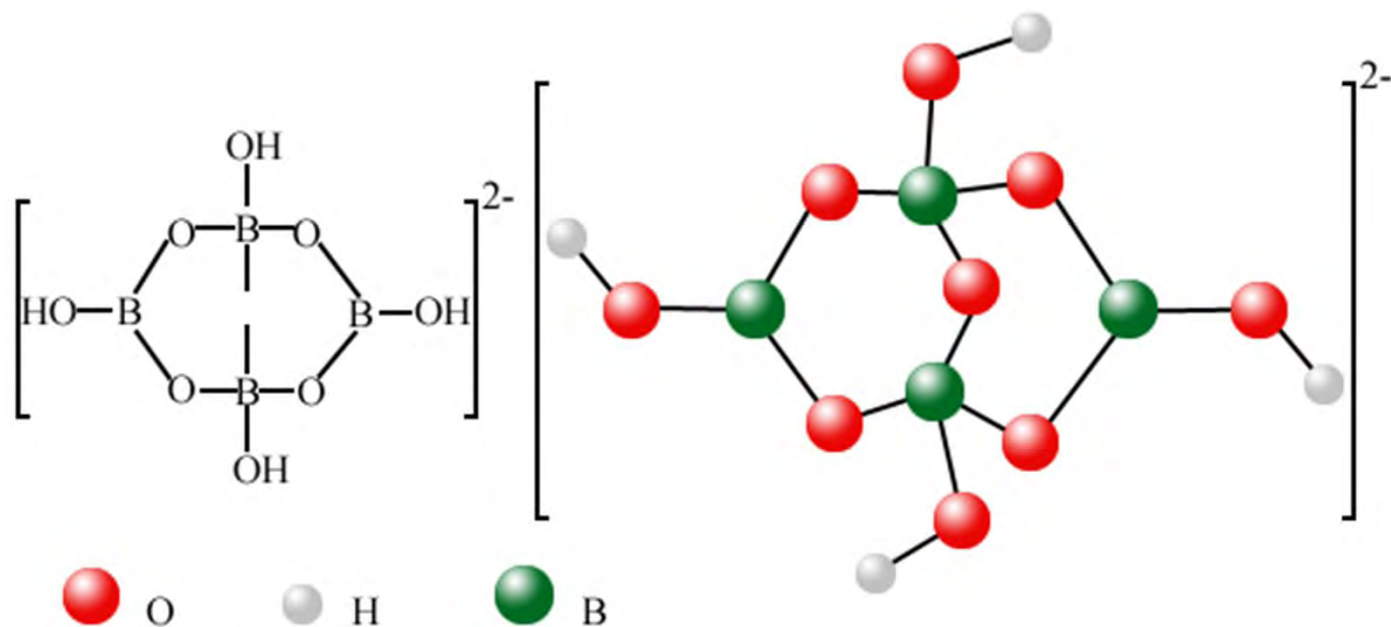


硼砂：自然界大量存在， $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

无色半透明的晶体或白色结晶粉末；按结

构应写为： $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

(阴离子通过氢键连接成链状结构)

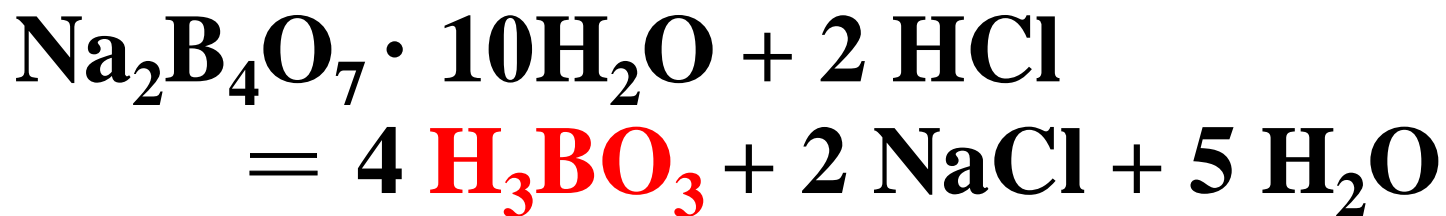


硼砂的化学性质：

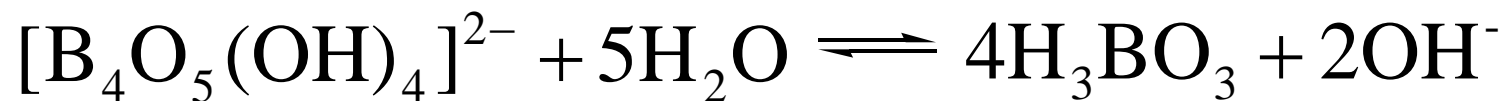
(1) 与酸反应得到 H_3BO_3



作为标定标准酸溶液浓度的基准物

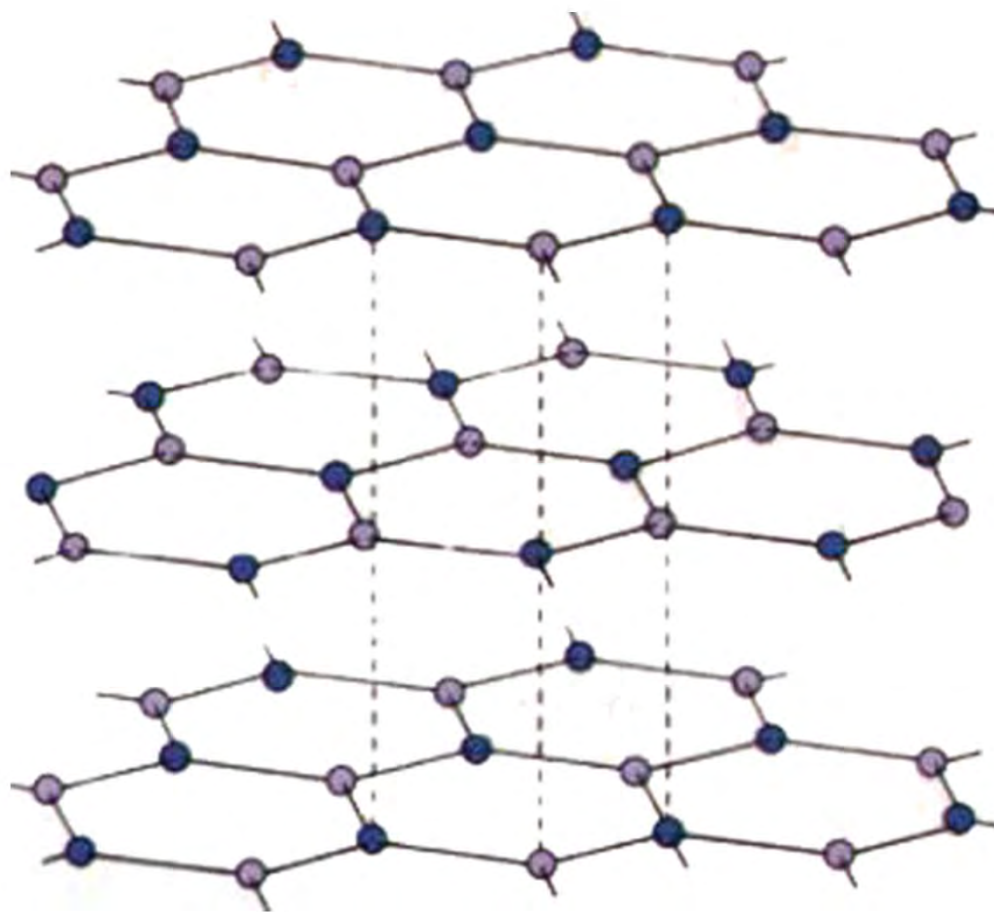


(2) 硼砂易溶于水，较易水解，显碱性 (水溶液pH为 9.23):



(3) 硼砂与 NH_4Cl 共热，用盐酸、热水处理，形成氮化硼 (白石墨) (p 228)

氮化硼：与石墨结构相似，优良的绝缘性，不导电、耐腐蚀、硬度大等



(4) **硼砂珠反应**：熔融下，硼砂与金属氧化物反应形成有特征颜色的化合物。



在分析化学中用**硼砂珠试验**鉴定金属离子；在搪瓷**上釉、着色**、焊接金属(去氧化物)应用；替代 **B_2O_3** 用于制作特种**光学玻璃和人造宝石**。

8.3 碳(Carbon)和硅(Silicon)

- ★ 8.3.1 碳的成键特征和碳单质
- ★ 8.3.2 碳的含氧化合物
- ★ 8.3.3 碳的其它化合物
- ★ 8.3.4 硅的成键特征和硅单质
- ★ 8.3.5 硅的含氧化合物
- ★ 8.3.6 硅的其它化合物

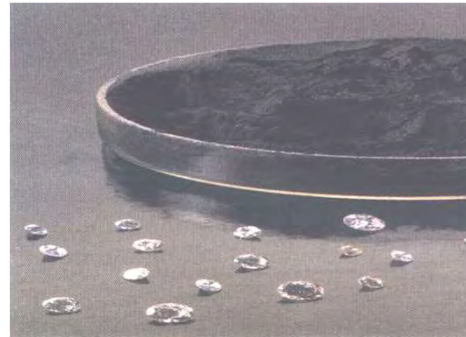
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|--|---------|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|---------|----|-----|----|-----|----|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | | He | | | | | | | | |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

| | | | | | |
|---------|----|-----|----|-----|----|
| 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 |
| 114 | | 116 | | 118 | |
| p block | | | | | |

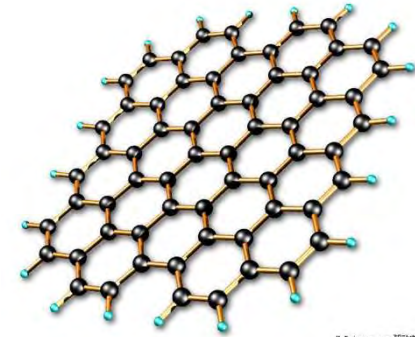
碳、硅
IVA: ns^2np^2



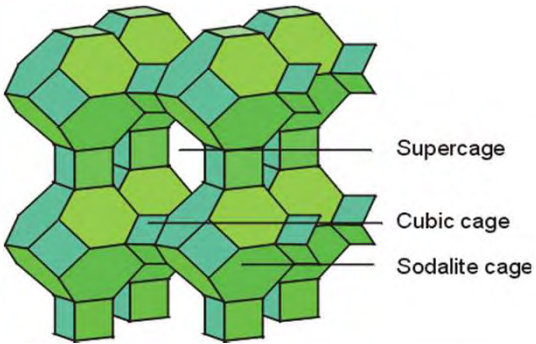
碳-碳复合材料



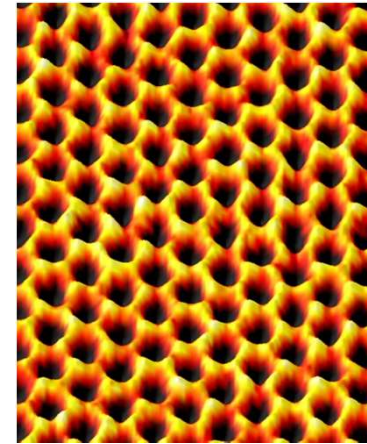
人造金刚石



石墨烯



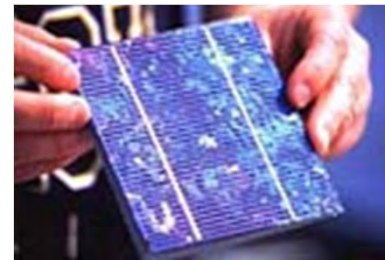
Al-Si沸石结构分子筛



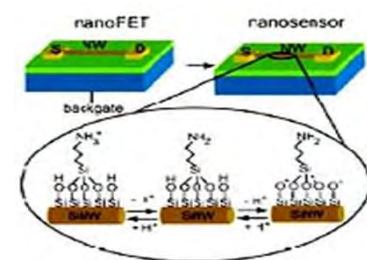
光子带隙材料



硅单晶材料



太阳能电池材料



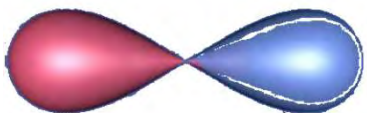
纳米半导体材料

8.3.1 碳/硅的成键特征和单质

1 成键特征:

C, Si: 同族元素, ns^2np^2 , 价轨道和价电子数相等, 性质相似; **B/Al 缺电子原子**

C: 以 **sp , sp^2 , sp^3** 杂化成键, σ 键 + $p-p\pi$ 键 (多重键), 如 CO_2 、 $CH_2=CH_2$ 、 CCl_4 等; 易形成同原子长链的分子、复杂结构的有机物



sp 杂化



sp^2 杂化



sp^3 杂化

Si的成键特征 (p 235):

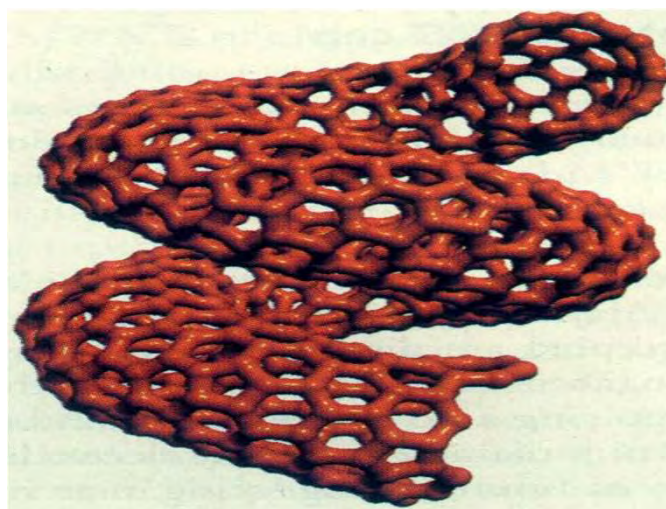
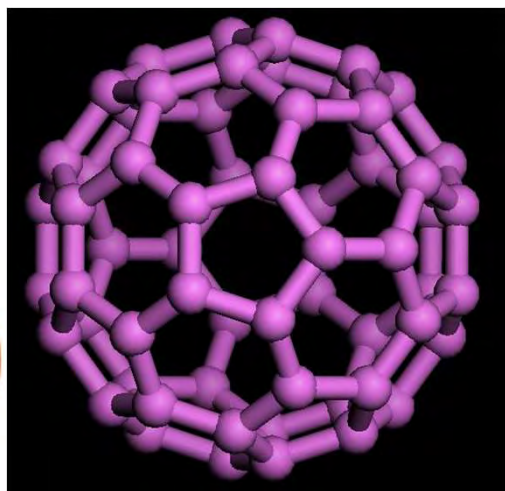
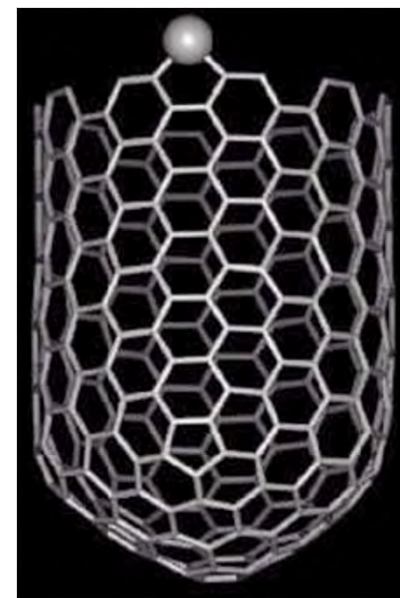
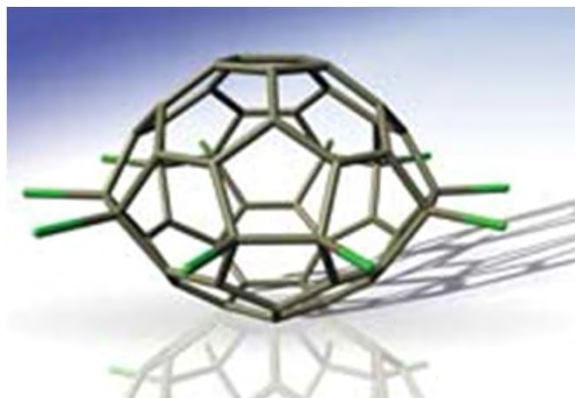
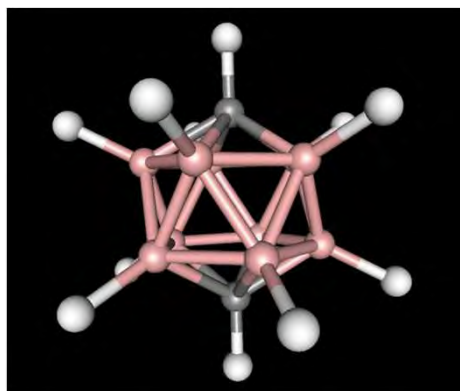
在Si、 SiO_2 及硅酸盐中， sp^3 杂化、四面体构型；

利用3d 轨道， sp^3d^2 杂化，八面体构型，如 SiF_6^{2-} ；形成d-p π 键如 SiO_4^{4-} ；

不形成p-p π 键，较难自相成键，与氧结合能力非常强（亲氧元素：**B/Al/Si**)

C/Si/B等元素具有较强的成簇能力。

B原子：簇骨架结构的**硼烷/硼碳烷/硅硼烷**；**C**原子：**球碳、纳米碳管等**



硼碳硅：**B**与**Si**处于元素周期表中对角线位置，性质相似 ($p_{212-213}$)。

(1) 电负性较大，电离能高，难失去电子，以形成**共价化合物**为主；

(2) **C/Si/B**都有**自相成链**的特征，即**C-C**、**Si-Si**、**B-B**；形成氢化物—**烷烃/硅烷/硼烷**；

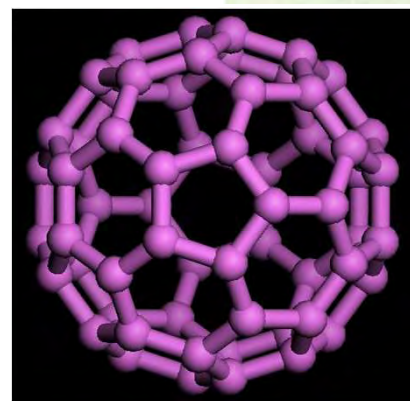
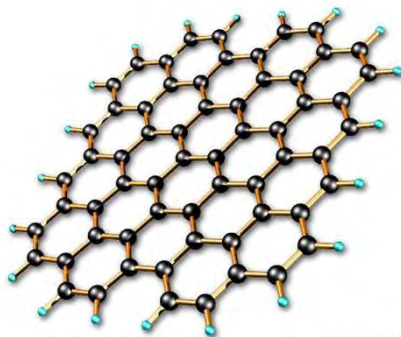
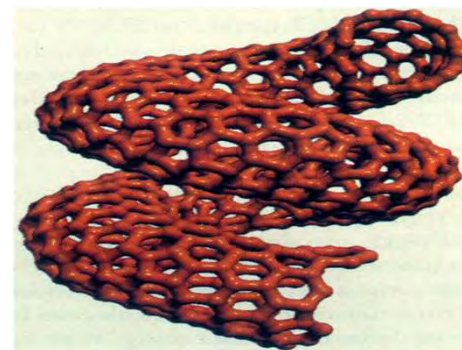
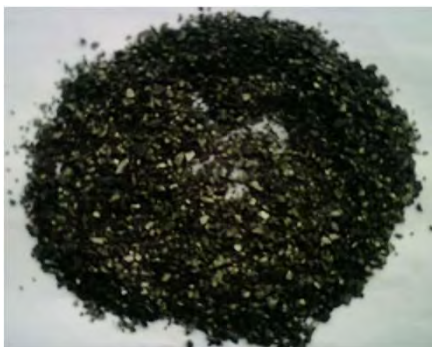
(3) 亲氧性：**Si-O / B-O**键能大；

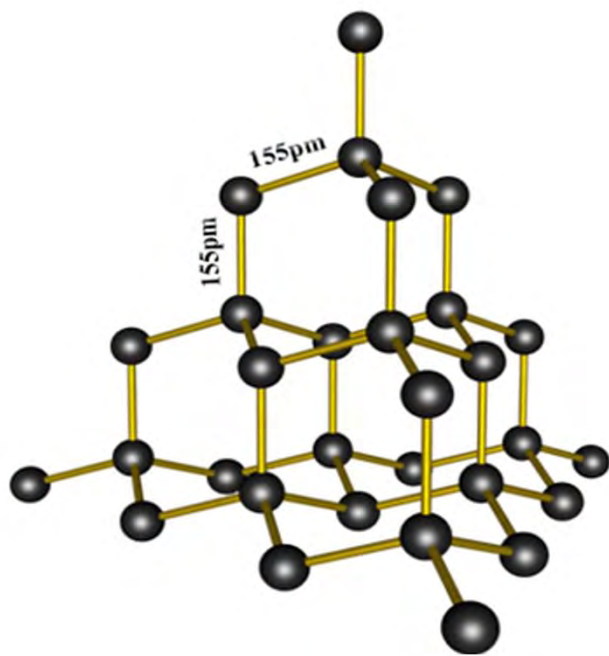
(4) 单质：**原子晶体**为主；层状晶体/无定形

(5) 易与氟离子配位，形成 **HBF_4** 和 **H_2SiF_6**

2 碳的单质

多种同素异形体：**金刚石**、六方**金刚石**、六方**石墨**、三方**石墨**、白**碳**、**球碳**、**石墨烯**、**管碳**、**无定形碳**等





金刚石：无色透明固体，为原子晶体，**碳原子**以 sp^3 杂化和其它原子形成**网状巨分子**；**C-C**键能相当高，**硬度极大**，**熔点极高**，分子中**没有自由电子**，**不导电**

石墨(sp^2 杂化)

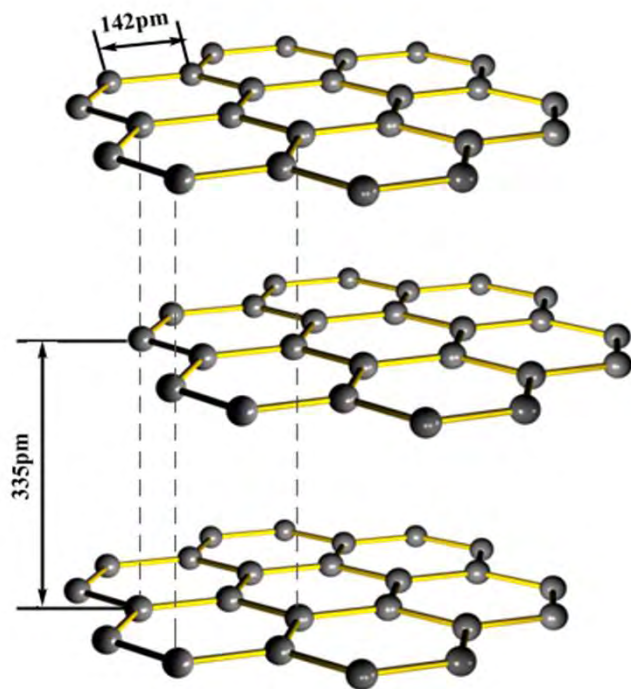
C-C: 142 pm 层间距: 335 pm, 大 π 键

层向良好的导电、导热性

可层间滑动, 具润滑性

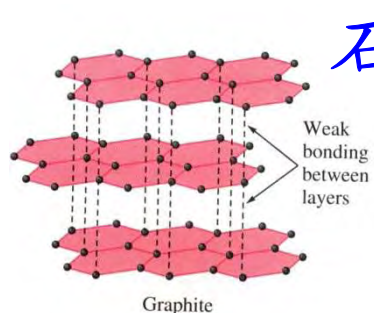
孔道结构

石墨层状间充化合物



人工合成金刚石

要求高温、高压、催化剂合成

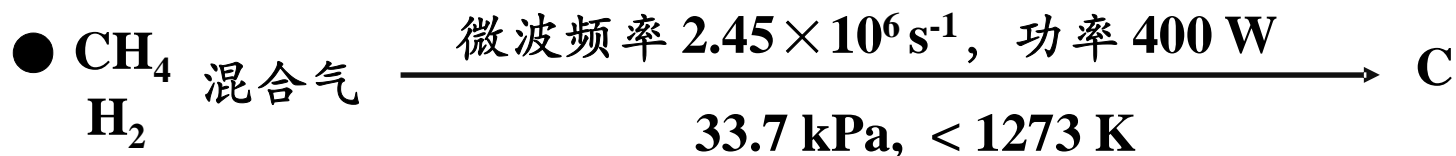
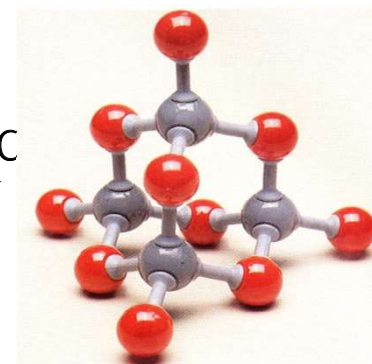


石墨转化法

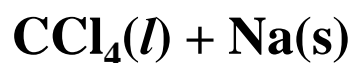
$5 \times 10^6 \text{ KPa} \sim 10 \times 10^6 \text{ KPa}$, $1500 \sim 2500 \text{ }^\circ\text{C}$

Co/Ni/Ni-Cr-Fe (催化剂)

$$\Delta G_m = 2.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



● 溶剂热法

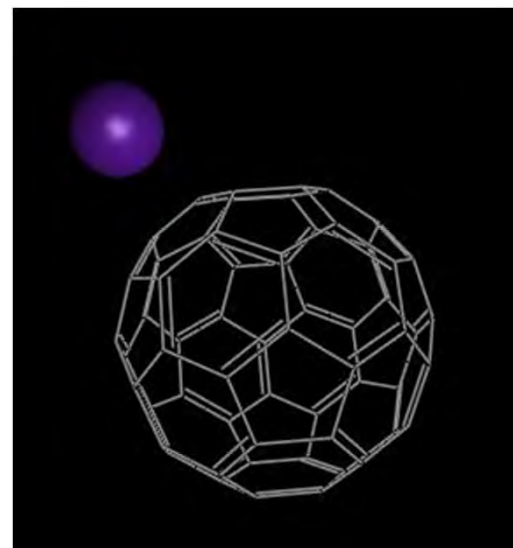
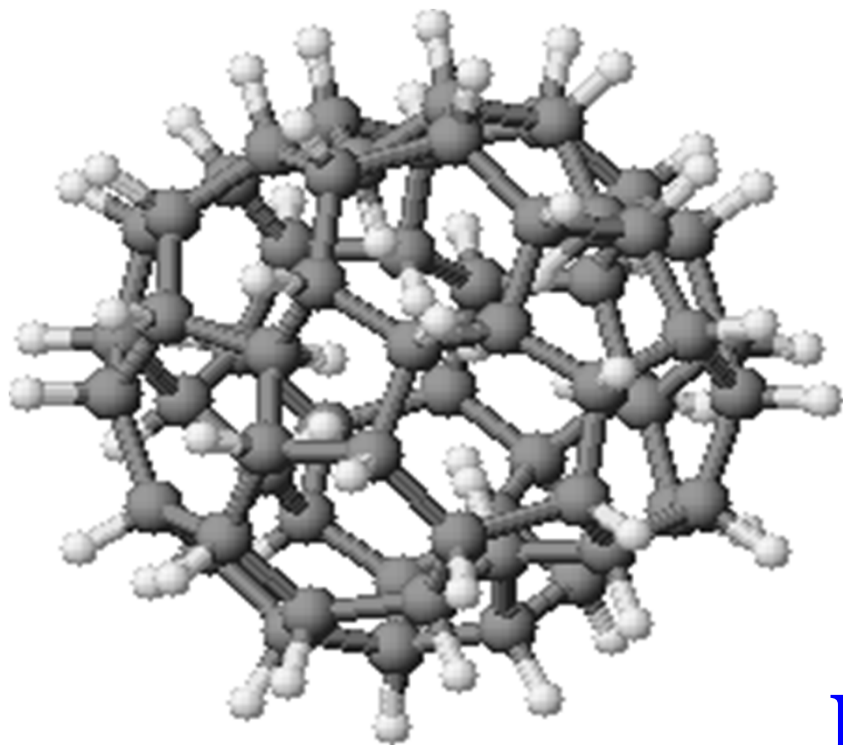


700°C

非晶的金刚石

Ni-Co-Mn合金催化剂

有关球碳化合物的研究：蓬勃发展



球状结构、超导性能

碳的三种同素异形体的比较

| 性 质 | 金刚石 | 石墨 | C ₆₀ |
|------------------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| C原子构型 | 四面体 | 平面三角形 | 近似球面 |
| C-C-C键角/(°) | 109.5 | 120 | 116 |
| 杂化轨道形式 | sp ³ | sp ² | sp ^{2.28} |
| 密度/ g·cm ⁻³ | 3.51 | 2.25 | 1.678 |
| C-C键长/pm | 154.4 | 141.8 | 139.1; 145.5 |

无定形碳(低结晶度碳)

由石墨层状结构的分子碎片互相大致平行地无序堆积而形成无序结构——焦炭、木炭、炭黑、碳纤维等

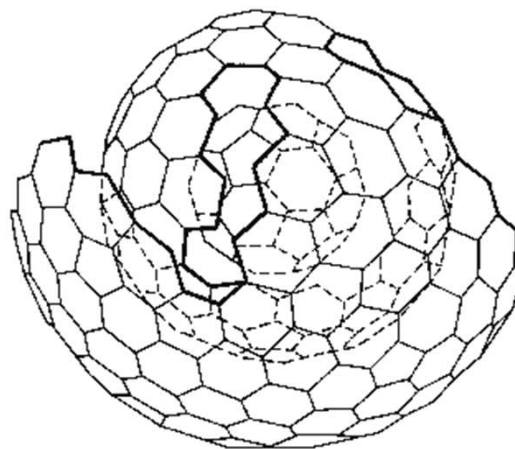
炭黑：年产超过 $8 \times 10^6 \text{ t}$ ，用于橡胶制品的填料

活性炭：高比表面积： $400 \sim 2500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ；

碳纤维：每架波音-767飞机需用1吨碳纤维材料



碳-碳复合材料
(隐形飞机)



碳黑的结构

碳单质的化学性质

常温下很稳定；在高温下与氧、氢、硫、硅、硼等非金属化合；与金属氧化物强热生成金属或金属碳化物；作为还原剂用于冶炼金属和制造水煤气等。



还与浓的氧化性酸反应



3、硅的单质(p 235)

硅：主要以**SiO₂**和**硅酸盐**的形式存在；
冶金级硅(纯度 98.5% ~ 99.7%)全世界
年产量约 5×10^5 t. 大部分以各种品级的
硅铁进入市场，年产量 5×10^8 t.



一些半导体硅材料

硅有两种晶型

- (1) 无定形硅为深灰色粉末；
- (2) 晶形硅为灰黑色，有金属光泽，导电，但导电率不及金属，随温度升高而增加；

晶态硅结构与金刚石类似 (**Si-Si共价键**)，熔点高，硬而脆(硬度为7.0)，在常温下化学性质不活泼。

无定形硅 > 晶态硅



晶态硅

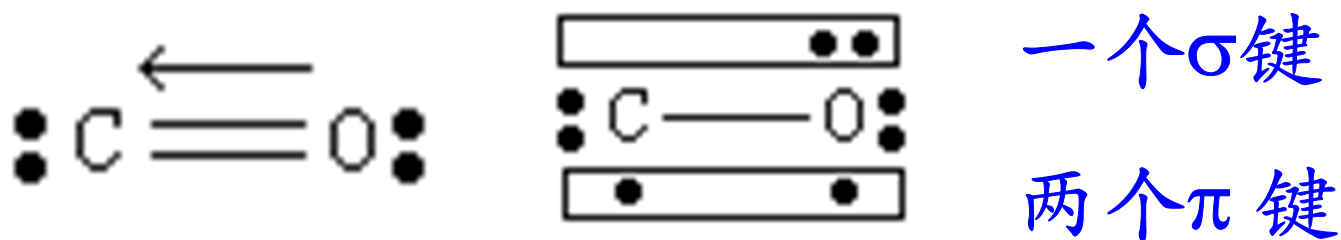


8.3.2 碳的含氧化合物

1. 氧化物 CO/CO₂

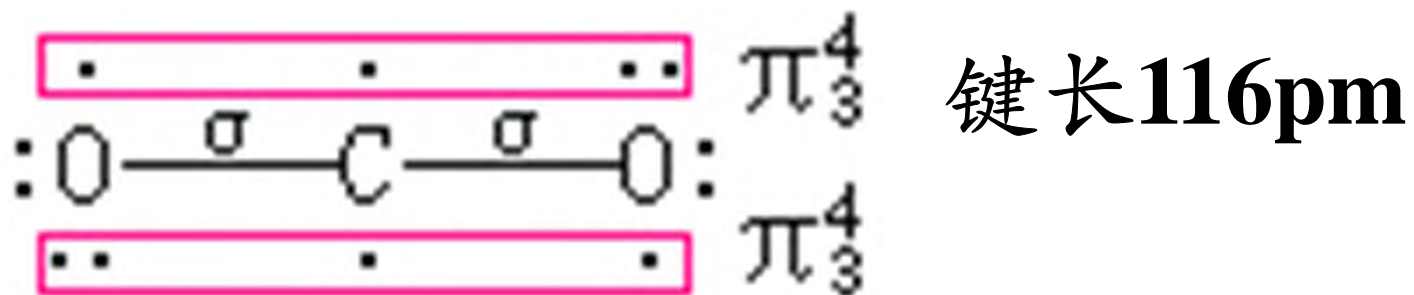
1) 结构对比:

一氧化碳与N₂/CN⁻/NO⁺是等电子体，结构相似

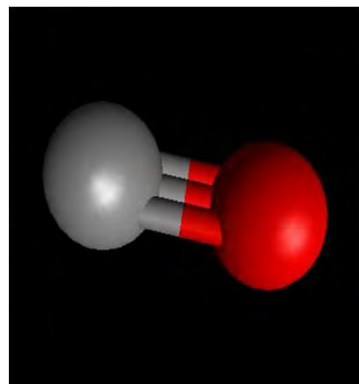
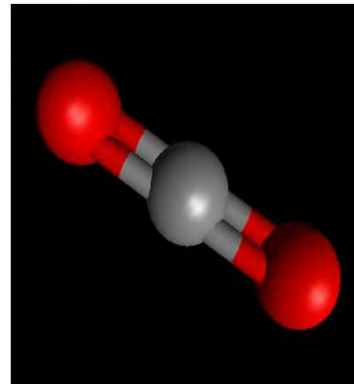


CO叁键键长113 pm，碳原子略带负电，偶极矩小(0.112 德拜)。

CO_2 : C sp 杂化, 有2个未参与杂化的p轨道, 非极性分子



CO

CO₂

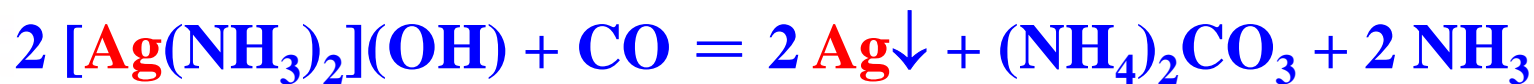
2) CO的 化学性质



(2) 还原性: 重要还原剂



常温下直接还原某些金属离子, 利用这些反应来检验是否存在CO。



CO的 化学性质

(3) 很好的配位能力：C原子略带负电，且有孤对电子，易与有空轨道的金属原子或低价金属离子结合形成金属羰基化合物，如Ni(CO)₄和Fe(CO)₅等

合成氨工业中对原料气脱CO的过程：

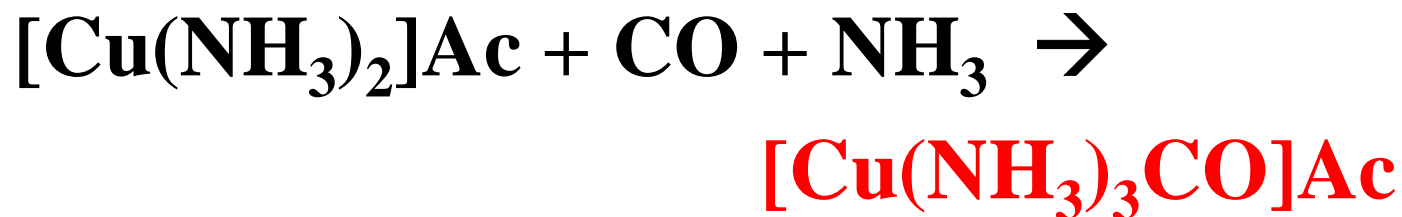
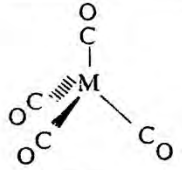
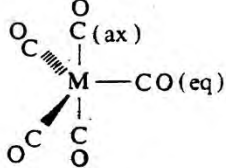
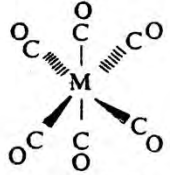
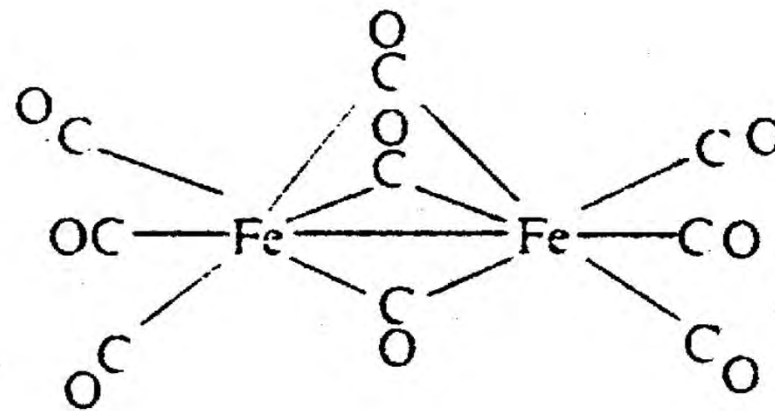


表 2.2 单核金属羰基配合物的结构

| $M(CO)_x$ | 结构 | M-C 平均距离 (\AA) ^a |
|--|--|--|
| $Ni(CO)_4$ $Pd(CO)_4$ |  <p>(四面体)</p> | Ni-C 1.838(2) |
| $Fe(CO)_5$ $Ru(CO)_5$ $Os(CO)_5$ |  <p>(三角双锥体)</p> | Fe-C(ax) 1.810(3) ^b Fe-C(eq) 1.833(2) |
| $V(CO)_6$ $Cr(CO)_6$ $Mo(CO)_6$ $W(CO)_6$ |  <p>(八面体)</p> | V-C 2.008(3) Cr-C 1.913(2) Mo-C 2.06(2) W-C 2.06(3) |



金属羰基化合物的结构示意图

CO的化学性质

(4) 易与**血红蛋白(Hb)**结合形成**COHb**,
导致煤气中毒; 吸纯氧、注射亚甲基蓝

(5) 与 H_2 、 Cl_2 等非金属单质反应:

作为合成原料, 合成其他有机物

(6) 微弱酸性, 与强碱反应变为甲酸盐

问题:

如何鉴别和分离CO和H₂?

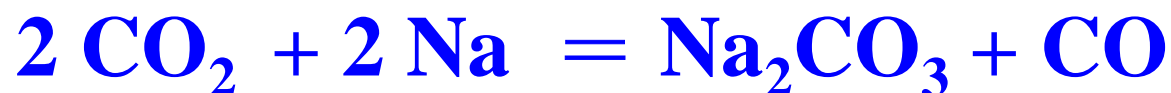
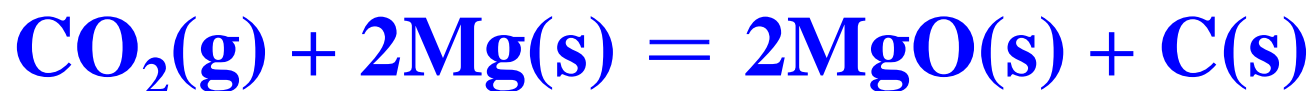
强还原性 (与PdCl₂或银氨溶液反应)

配位性: 与[Cu(NH₃)₂]⁺反应

3) CO₂的化学性质:

不活泼, 不可燃, 配位性差

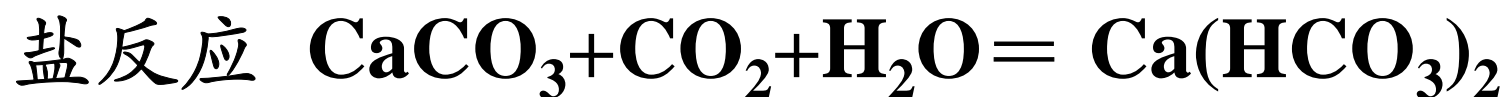
(1) 不活泼性: 高温下, 与碳或活泼金属反应



CO₂灭火器不可用于扑灭活泼金属如Mg、Na、K等引起的火灾。

CO₂的化学性质

(2) 酸性氧化物：能与碱、碱性氧化物及碳酸



NaHCO₃, NH₄HCO₃的制备

(3) CO₂: 非极性分子，易液化，临界温度为

304 K——发展超临界流体分离技术

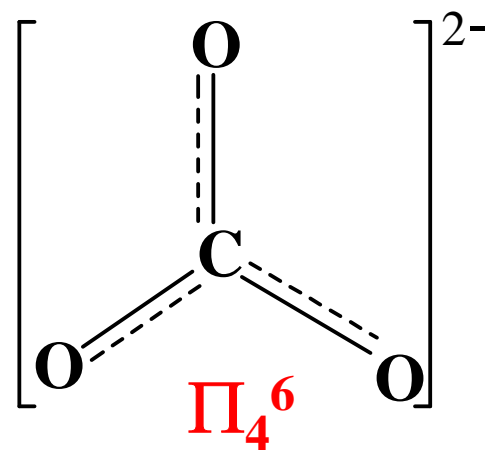
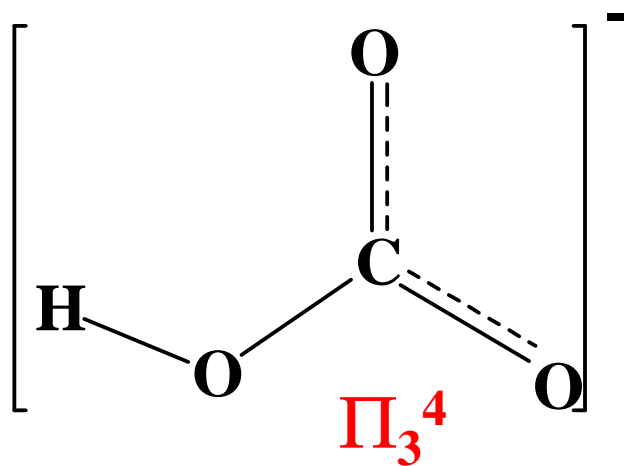
干冰：固体CO₂，常用**制冷剂**。

在高温高压(1800 K, 40 GPa)下转变为原子晶体，类SiO₂结构。

2、碳酸和碳酸盐

1) H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 的结构

H_2CO_3 无大 π 键



C: sp^2 杂化

平面三角形

2) 碳酸的性质：二元弱酸：



CO_2 在水中的溶解度不大，298K时，饱和浓度约为0.033 mol/L； CO_2 溶于水转变成 H_2CO_3 为1~4%，大部分以水合分子存在。

因 CO_2 溶于水，蒸馏水的pH值小于7，酸碱滴定时粉红色的酚酞溶液在空气中会褪色。

3) 碳酸盐的主要性质:

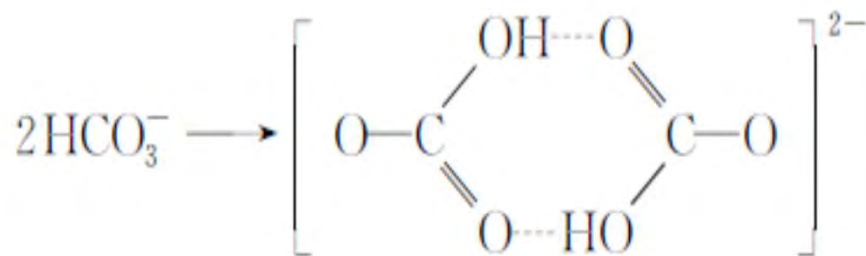
(1) 溶解性

碳酸氢盐溶于水；正盐中只有铵盐和碱金属(Li^+ 除外)的盐溶于水。

易溶盐: $\text{HCO}_3^- < \text{CO}_3^{2-}$

难溶盐: $\text{HCO}_3^- > \text{CO}_3^{2-}$

原因: 分子间氢键、与水分子间氢键等影响物质的溶解度。

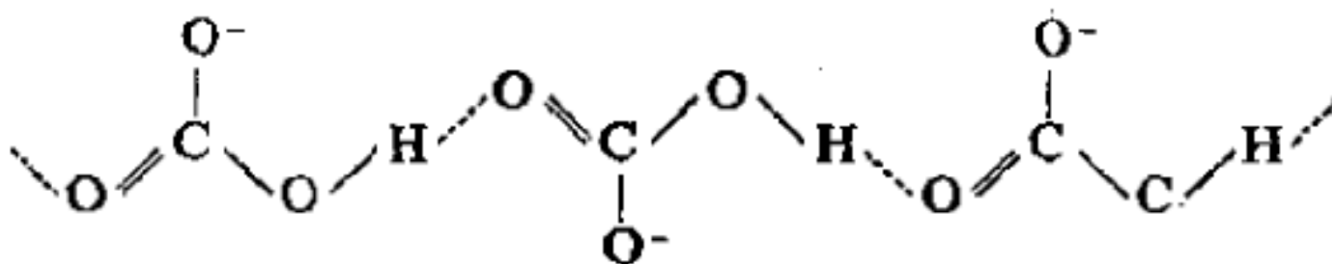


二聚 $(\text{HCO}_3)_2^{2-}$ 离子

C-O键长 128~138 pm

O-H...O 261 pm

O--C—O 120°



多聚 $(\text{HCO}_3)_n^{n-}$

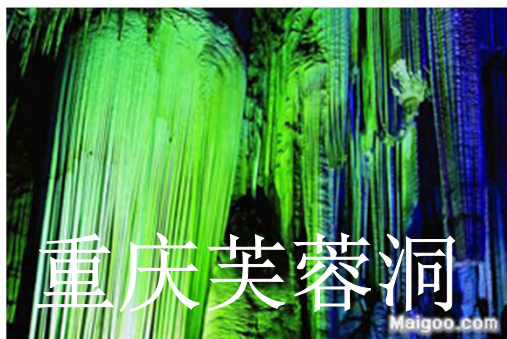
$\text{NH}_4\text{HCO}_3, \text{NaHCO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3$ 的制备



溶洞

溶洞中各种千奇百怪的钟乳石——喀斯特地貌

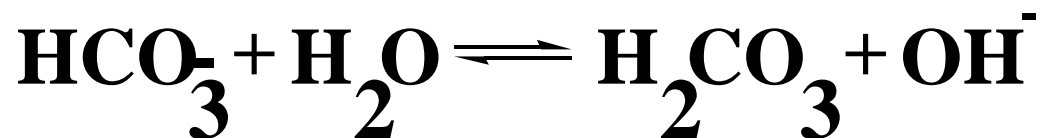




碳酸盐的主要性质：

(2) 水解性

碳酸盐易发生水解：

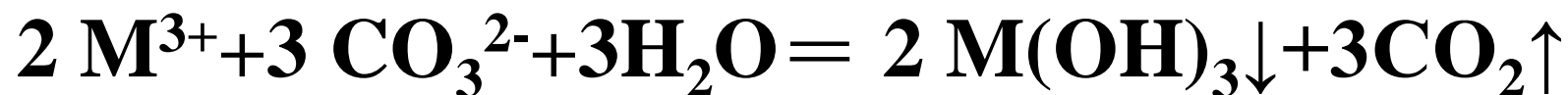


在水溶液中，金属离子与碳酸根间可能发生三种类型的反应！

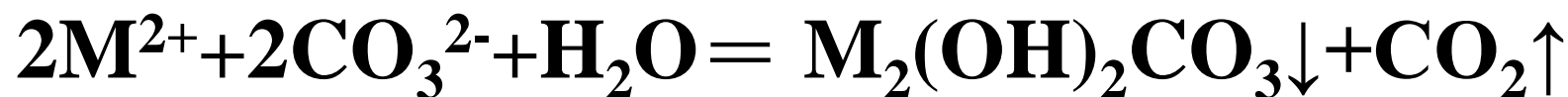


① M^{n+} 不水解，形成碳酸盐 ($Ba/CaCO_3$)

② $Al^{3+}/Cr^{3+}/Fe^{3+}$ 等离子剧烈水解且 $M(OH)_n$ 的溶度积很小时，产生氢氧化物沉淀

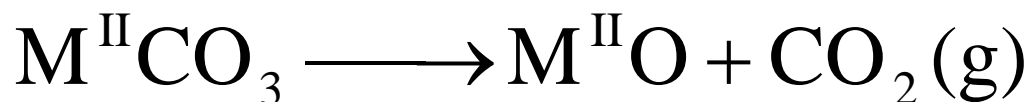


③ $Cu^{2+}/Zn^{2+}/Pb^{2+}/Mg^{2+}$ 等金属离子发生部分水解，得到碱式碳酸盐



改用 HCO_3^- ，可能形成碳酸盐沉淀。

(3) 热稳定性(见第七章)



碳酸盐的**热稳定性**与**阳离子对 CO_3^{2-} 离子的极化作用**有关。阳离子对 CO_3^{2-} 离子中 O^{2-} 离子有极化作用，使 CO_3^{2-} 变形，不稳定而分解；极化作用越强，盐越易分解。

热稳定性规律:

① 同一族金属的碳酸盐稳定性从上到下增加

| | | | | | |
|--------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | BeCO₃ | MgCO₃ | CaCO₃ | SrCO₃ | BaCO₃ |
| 分解T/°C | 100 | 540 | 900 | 1290 | 1360 |

② 过渡金属碳酸盐稳定性差: 极化能力强弱不同

| | | | | |
|---------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | CaCO₃ | PbCO₃ | ZnCO₃ | FeCO₃ |
| 分解T/°C | 900 | 315 | 350 | 282 |
| 价电子构型 | 8e- | (18+2)e- | 18e- | (9-17)e- |
| 离子半径/pm | 99 | 121 | 74 | 76 |

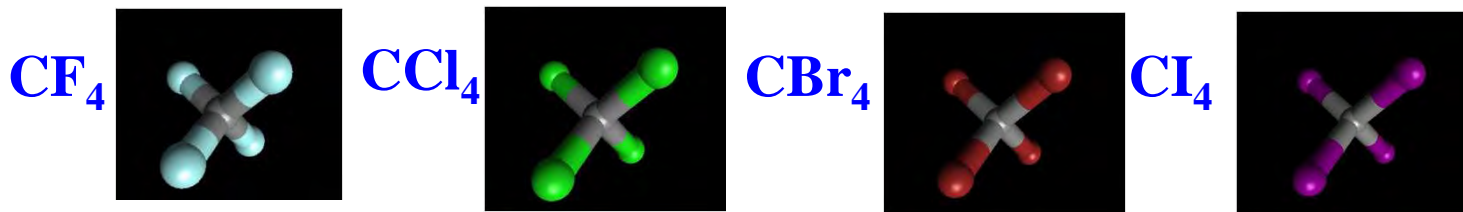


8.3.3 碳的其它化合物

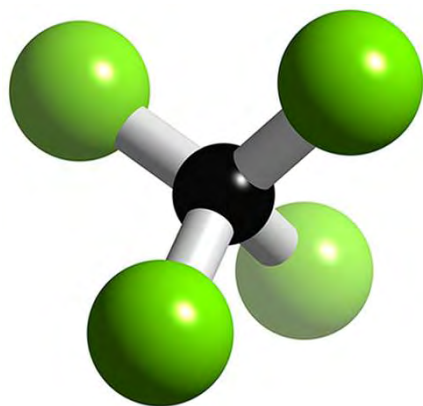
1. 二硫化碳(CS_2)

直线形分子(类似于 CO_2)，无色有毒
易挥发的液体，**易燃**，优良的溶剂

2. 碳的卤化物



四氯化碳(CCl_4): 非极性分子, 对称性好, 稳定性高, 不水解, 不与酸/碱反应, 对金属铁、铝等有明显的腐蚀作用; 实验室重要的不燃溶剂; 作为灭火剂.



其他含卤溶剂
 CHCl_3 , CH_2Cl_2 ,
 $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$, etc

氟利昂(CFC/HCFC/HFC等): 制冷剂, 破坏臭氧层或温室效应



8.3.4 硅单质的化学性质

无定形硅活泼

(1) 与非金属作用：

Si在常温下只与 F_2 反应，生成 SiF_4

在高温下，与 Cl_2 反应生成 $SiCl_4$

与 O_2 反应生成 SiO_2

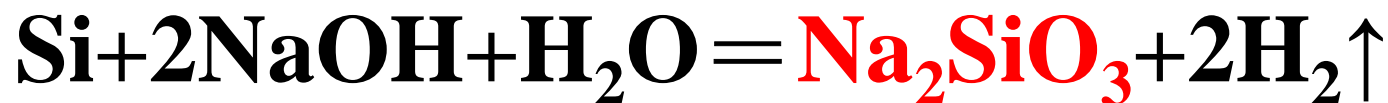
与 N_2 反应得到 Si_3N_4

与碳生成SiC

(2) 与酸作用：**Si**在含氧酸中被钝化；
有氧化剂(**HNO₃/H₂O₂**等)存在下，与
HF反应



(3) 与碱作用：无定形硅与强碱反应，
放出**H₂** (准金属性质)



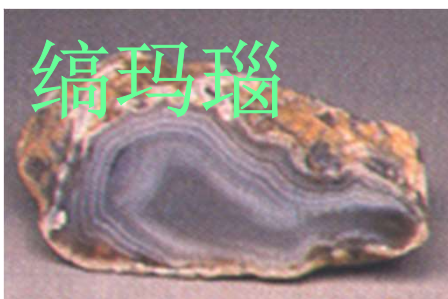
8.3.5. 硅的含氧化合物

1、 二氧化硅—硅石

无定型体：石英玻璃，硅藻土，燧石

晶 体：天然石英

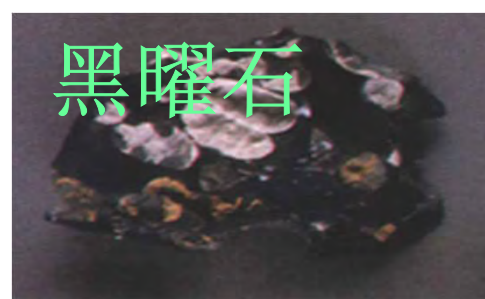
含有杂质的石英：玛瑙



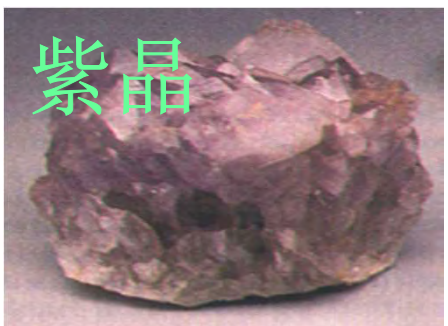
缟玛瑙



石英盐



黑曜石



紫晶



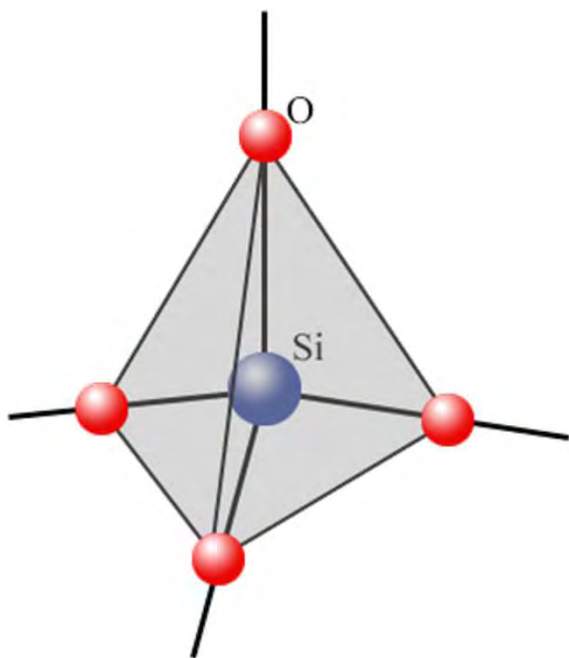
水晶



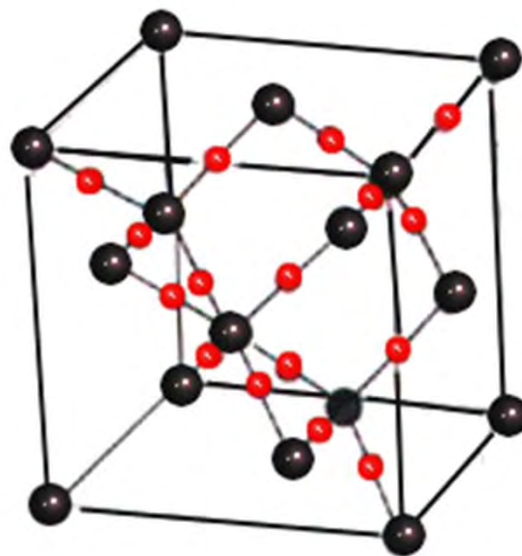
玛瑙

二氧化硅

Si采用 sp^3 杂化，以 SiO_4 四面体为基础组成巨大分子。



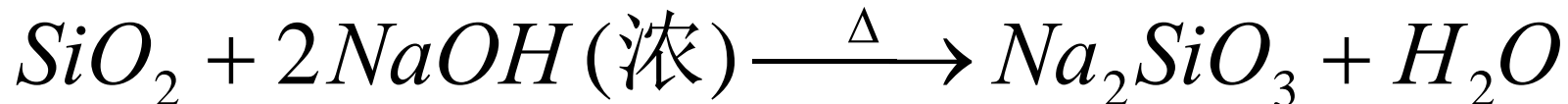
硅氧四面体



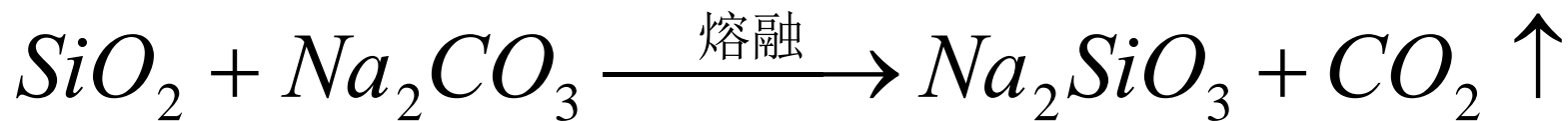
二氧化硅

SiO₂ 的化学性质

(1) 酸性氧化物，是H₂SiO₃的酸酐，难溶于水，与碱作用：

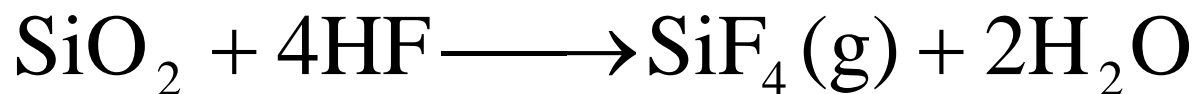


说明不能用磨口玻璃瓶盛碱！



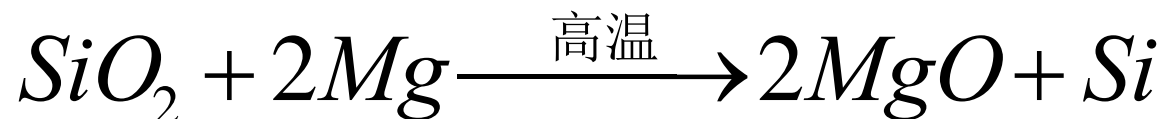
SiO₂ 的化学性质

(2) 与F₂、HF作用生成SiF₄:



HF可腐蚀玻璃

(3) 不活泼，高温时只能被Mg、Al或B还原:



2 硅酸

硅酸为组成复杂的白色固体

其组成常以通式： $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 表示。

已知的硅酸有：

正硅酸 H_4SiO_4 ($x=1, y=2$)

偏硅酸 H_2SiO_3 ($x=1, y=1$)

焦硅酸 $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ($x=2, y=3$)

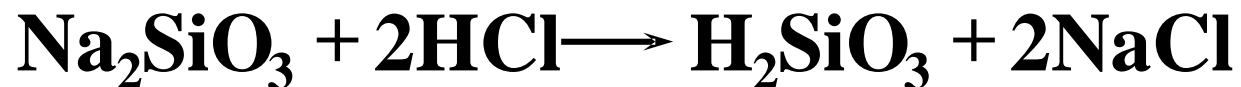
三硅酸 $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ ($x=3, y=2$)

二偏硅酸 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($x=2, y=1$)

$x > 2$ 的硅酸叫多硅酸。

H_4SiO_4 溶解度小，是二元弱酸，
 $K_1^\ominus = 2.2 \times 10^{-10}$ ， $K_2^\ominus = 2.0 \times 10^{-12}$

制备：



H_4SiO_4 : 在溶液中刚开始不生成白色沉淀, 以单分子硅酸溶于水; 单分子硅酸逐渐缩合为多硅酸, 形成**硅酸溶胶**和**凝胶**。**加热**脱水得到**硅胶**, 用作干燥剂、吸附剂及催化剂载体等(但不能干燥**HF**气体) (**Sol-Gel法**)

浸透过无水
 CoCl_2 的硅胶
为变色硅胶

失效后变**粉**
红色

蓝色全变色硅胶



干燥状态



吸水状态

3、硅酸盐

可溶性：碱金属盐

Na_2SiO_3 (水玻璃)、

K_2SiO_3

不溶性：大部分硅酸盐难溶于水，

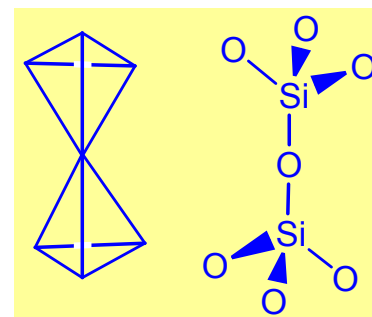
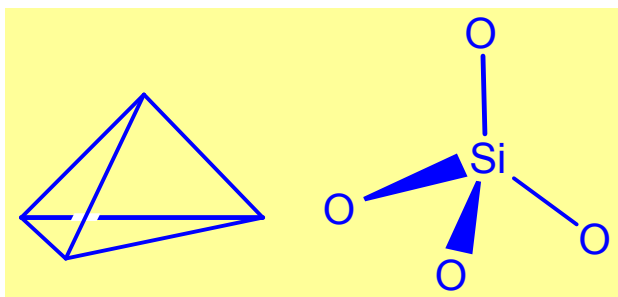
且有特征颜色——如水中花园



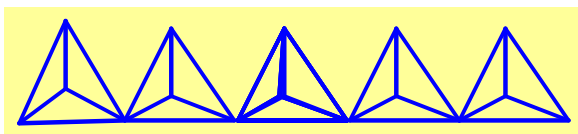
水中花园

天然硅酸盐： $a M_x O_y \cdot b SiO_2 \cdot c H_2O$

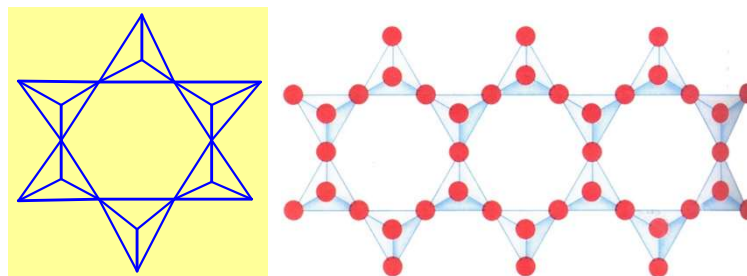
结构：硅氧四面体共用氧原子形成层状、网状结构，化学性质稳定。应用：优良吸附剂，分子筛、催化剂载体



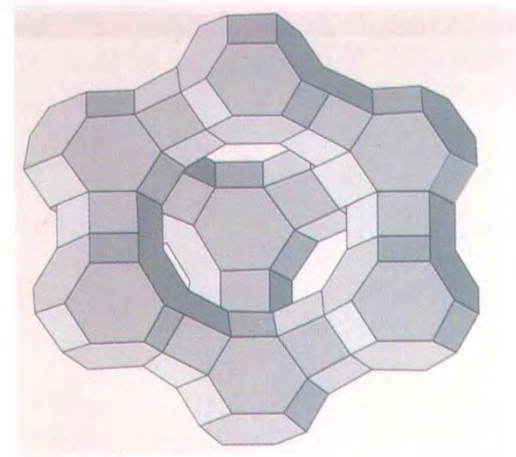
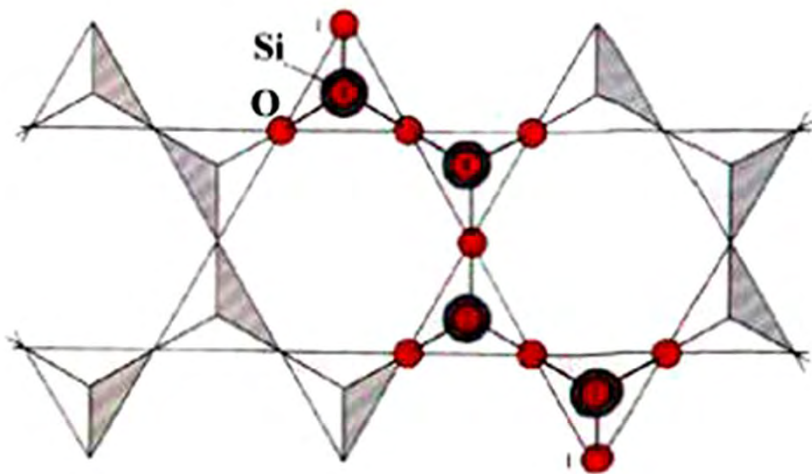
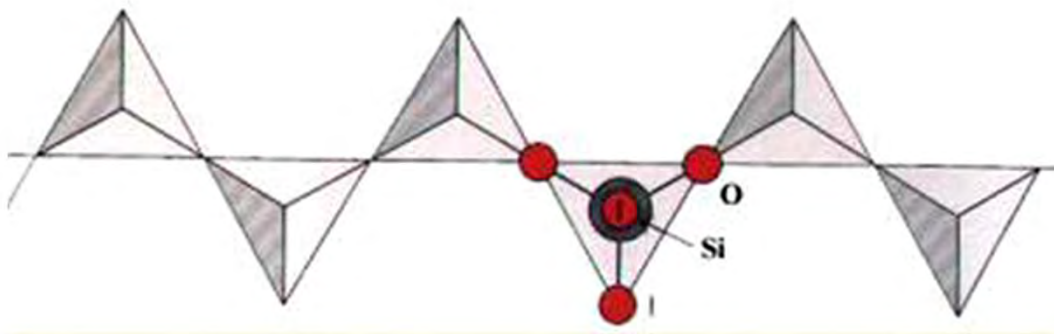
共用一个顶点的二硅酸根离子 $[Si_2O_7]^{6-}$



共用两个顶点的链状翡翠 $NaAl(SiO_3)_2$



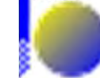
绿柱石中共用两个顶点的环状 $[Si_6O_{18}]^{12-}$



白云石： $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

泡沸石： $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

(硅铝酸盐-分子筛)



8.3.6 硅的其它化合物

1. 硅烷 (silane)

硅烷：硅与氢形成的化合物 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n \leq 8$),
无色气体或挥发性液体

由于(1) 硅自相结合成链的能力比碳差；

(2) 它不能形成p-p π 键，没有多重键；

(3) Si 有3d 轨道，易受其它有孤对电子的原子的进攻，稳定性差，种类少。

化学性质：还原性强；热稳定性差；易水解。

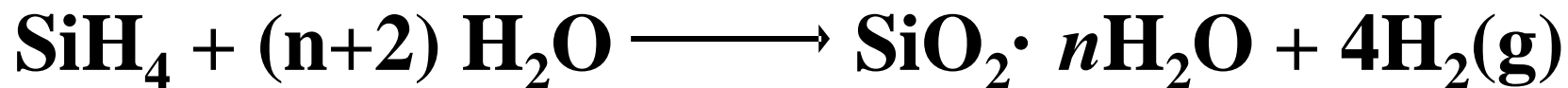
甲硅烷的性质：



强还原性：（与 AgNO_3 , KMnO_4 反应）



水解：



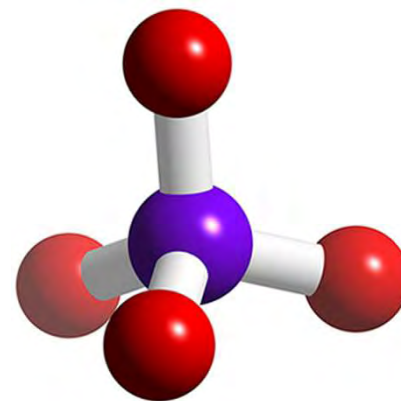
SiH_4 用于制备高纯硅。

问题

如何鉴别 CH_4 和 SiH_4 ?

2. 硅的卤化物

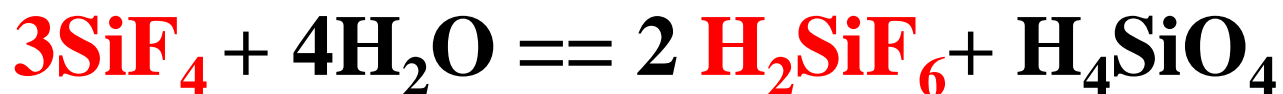
在 SiX_4 中, Si采取 sp^3 杂化, 正四面体构型.



硅的卤化物强烈地水解, 在潮湿空气中发烟 (用作烟雾剂), 如:



SiF_4 的水解产物与其它卤化物不同



氟硅酸

3. 氟硅酸及盐

H_2SiF_6 为二元强酸，酸性比 H_2SO_4 强，尚未制得游离的 H_2SiF_6 ，只得到 60% 的溶液；用纯碱溶液吸收 SiF_4 气体，得到白色的氟硅酸钠 (Na_2SiF_6) 晶体。

K/Na/Ca/Ba 盐：微/难溶于水；

Li 盐：溶于水

Na_2SiF_6 用于杀虫剂、防腐剂等。



8.4 氮(Nitrogen)

- ★ 8.4.1 氮的成键特征与氮单质
- ★ 8.4.2 氮的氢化物
- ★ 8.4.3 氮的氧化物
- ★ 8.4.4 氮的含氧酸及其盐
- ★ 8.4.5 氮的其它化合物

8.5 磷和砷

- ★ 8.5.1 磷和砷的成键特征和单质
- ★ 8.5.2 磷和砷的氢化物
- ★ 8.5.3 磷和砷的氧化物
- ★ 8.5.4 磷和砷的硫化物和卤化物
- ★ 8.5.5 磷的含氧酸及其盐

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

| | | | | | |
|---------|----|----|-----|----|-----|
| B | C | N | O | F | Ne |
| Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| Ge | As | Se | Br | Kr | |
| In | Sb | Te | I | Xe | |
| Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| 114 | | | 116 | | 118 |
| p block | | | | | |

氮族元素在元素
周期表中的位置

p区VA族

ns^2np^3

8.4.1. N/P/As元素的成键特征与单质

1. 共同的成键特征和常见氧化态:

周期表中VA族，价层电子结构为： ns^2np^3

N P As Sb Bi
从非金属 → 准金属 → 金属 过渡

np^2np^3 为半充满的稳定结构，较难失去电子或得到电子，主要形成氧化态为+3/+5的共价化合物；

N/P与活泼金属形成少数含 **N^{3-}/P^{3-}** 的离子化合物如 **Mg_3N_2** 、 **Li_3N** 、 **Ca_3N_2** 等，仅存在于固体中，在水中剧烈水解 [**N^{3-}** (171 pm)、 **P^{3-}** (212 pm)半径大]；

其余VA族元素很难形成-3价的离子化合物。

常见氧化态：**+3**、**+5**

变化规律：

从上到下低价趋于稳定 ↓

| | | |
|-----------|-------------------------|--|
| N | +5 ~ -3 | HNO₂氧化性/NO₂⁻还原性 |
| P | +5 (+3) | H₃PO₃还原性 |
| As | +3 +5 | As₂O₃、As₂O₅及硫化物 |
| Sb | +3 +5 | |
| Bi | +3 (+5) | |

Bi(V)：含氧酸盐，具有极强氧化性

2. N原子的特殊成键特征和价键结构 (p₂₃₉)

N: 内层电子少, 原子半径小, 无d轨道

- **键能:** $\text{N}-\text{N} < \text{P}-\text{P}$; $\text{N}=\text{N} (\equiv)$ 键能较大
- **键类型:** σ 键、**p-p π 键**和**大 π 键**
- **杂化形式:** **sp^3 、 sp^2 和 sp** ;
- **成键数目:** 最多**4**条共价键;
P/As: nd轨道参与成键, 配位数扩展;
- **形成氢键:** 与**O/F**类似;
- **常用配位原子,** 与 **M^{n+}** 形成配合物。

- 氮：可形成的氧化态众多，各种氧化态都存在相对稳定的物种

| 氧化态 | 实例 | 氧化态 | 实例 |
|------|---|-----|---|
| -3 | $\text{NH}_3 \cdot \text{Li}_3\text{N}$ | +1 | N_2O |
| -2 | N_2H_4 | +2 | NO |
| -1 | NH_2OH | +3 | $\text{N}_2\text{O}_3, \text{HNO}_2, \text{NO}_2^-$ |
| -1/3 | HN_3 | +4 | NO_2 |
| 0 | N_2 | +5 | $\text{N}_2\text{O}_5, \text{HNO}_3, \text{NO}_3^-$ |

3. P/As原子的特殊成键特征 (p₂₄₇)

与氮原子相比，磷和砷的半径大、电负性小，外层有nd轨道。

(1) 易形成d-p π 键，如H₃PO₄

(2) 配位数扩展。P和As利用nd轨道杂化成键，配位数达5/6，如PCl₅

(3) 难形成P=P和As=As双键

4 液氮

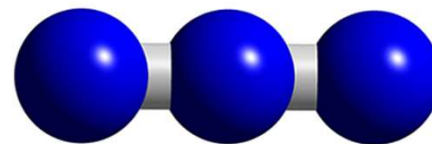
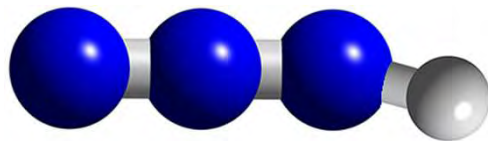
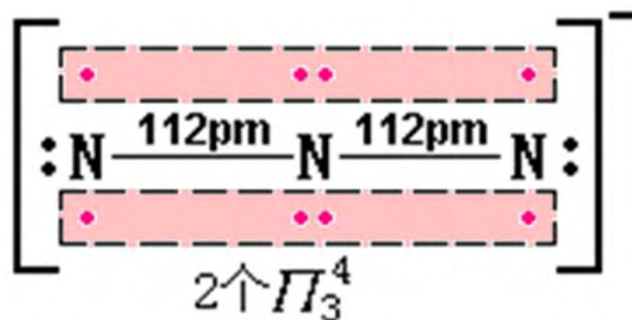
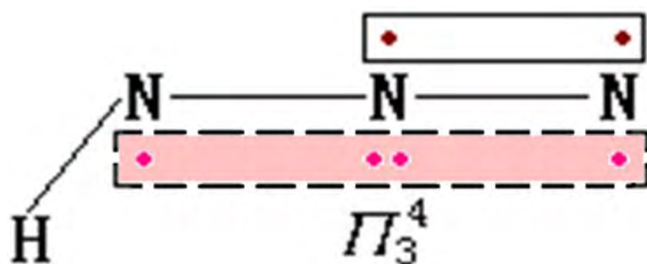
液氮 (b.p. $-196\text{ }^{\circ}\text{C} / 77\text{ K}$)

一种重要的致冷剂；与某些有机溶剂混合得到相对恒定的低温。

| 可作低温恒温浴的化合物举例 | | | |
|----------------------|-------|----------------------|-------|
| $t/^{\circ}\text{C}$ | 化合物 | $t/^{\circ}\text{C}$ | 化合物 |
| +6.55 | 环己烷 | - 63.5 | 氯仿 |
| 0.00 | 水 | - 83.6 | 乙酸乙酯 |
| - 8.6 | 水杨酸甲酯 | - 96.7 | 二氯甲烷 |
| - 22.95 | 四氯化碳 | - 126.6 | 甲基环己烷 |
| - 45.2 | 氯苯 | - 160 | 己戊烷 |

8.4.2 氮的氢化物

1. 酸性氢化物 HN_3 (叠氮酸)



结构: 与H相连的N以 sp^2 杂化, 中间的N以 sp 杂化, 有大 π 键 (π_3^4)

叠氮酸(HN_3)的性质:

① 不稳定性: 易分解, 受到撞击发生爆炸。



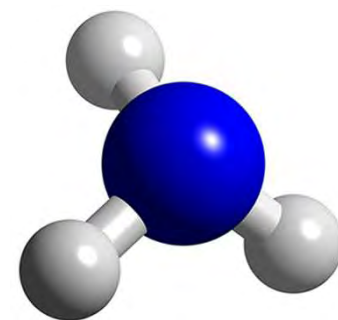
② 弱酸性($K_a = 1.9 \times 10^{-5}$): 一元弱酸, 与碱或活泼金属生成叠氮酸盐, 如 NaN_3 , $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$;

③ 氧化-还原性: N的氧化数为 $-1/3$, 处在中间氧化态; HN_3 在水溶液中发生歧化。



(4) N_3^- : 路易斯碱, 易与d区金属离子配位

$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 和 $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ 用做雷管的引爆剂



2. 碱性氢化物

1) NH_3 (氨)

(1) 强极性分子，形成分子间氢键

(2) NH_3 易溶于水；易液化，作为冷却剂

(3) 液氨：类似于水，发生自电离；**溶解碱**

金属、碱土金属而呈现淡蓝色(氨合电子)，

顺磁性、导电性和强还原性



碱金属(Na, K等)与液氨的反应



氨的性质:

(4) 典型的路易斯碱, 与 M^{n+} 易形成配合物,

如 $[Ag(NH_3)_2]^+$, $BF_3 \cdot NH_3$

(5) 取代反应: $NH_3 \rightarrow NR_3$ (NCl_3)

(6) 还原性: 被 O_2 , $Cl_2/KMnO_4$ 等氧化

(7) 弱碱性: 水合氨分子部分电离

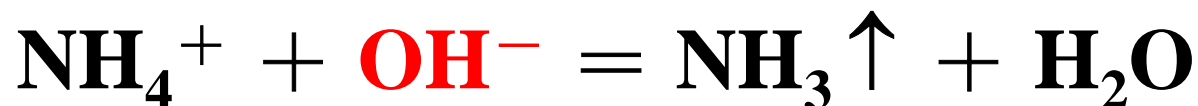


2) 铵盐(NH_4^+)

(1) 离子半径接近于 K^+ 和 Rb^+ ，溶解性相近；

易发生水解

(2) 鉴定反应---气室检验法 / 奈斯勒试剂



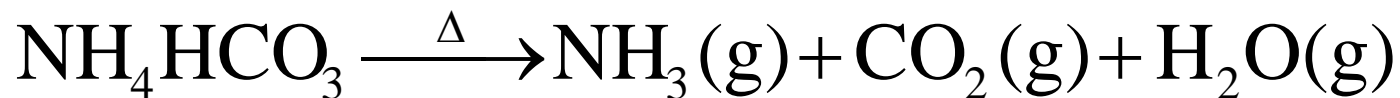
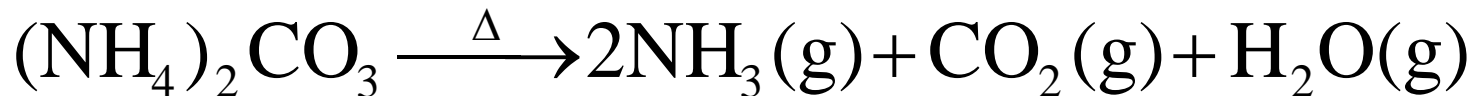
(3) 铵盐不稳定，受热易分解；

阴离子碱性越强，铵盐对热越不稳定；

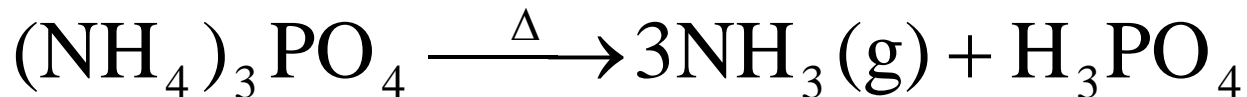
分解产物则与对应酸的氧化性、挥发性

和温度等有关

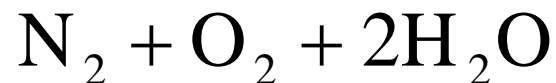
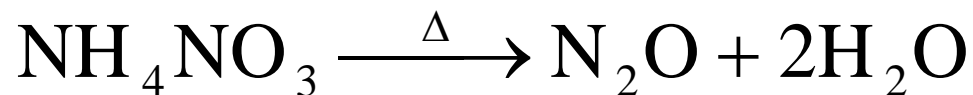
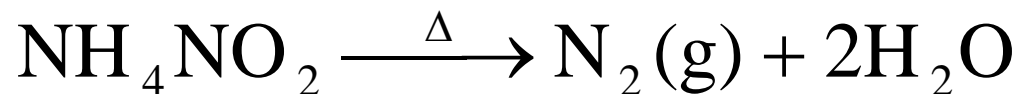
(a) 挥发性非氧化性酸的铵盐: 受热分解产生 NH_3 和相应的挥发性酸

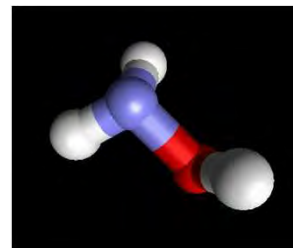
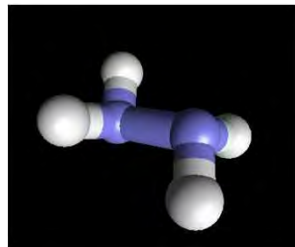


(b) 非挥发性、非氧化性酸的铵盐

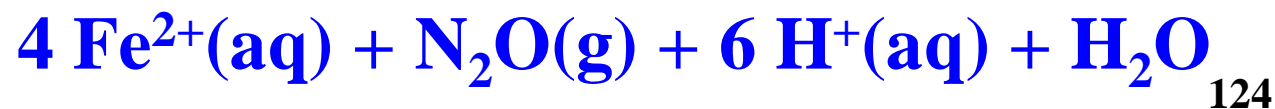


(c) 氧化性酸的铵盐：爆炸性分解





3). 肼和羟氨：视为 NH_3 中的H被 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 取代的产物，具有还原性和氧化性；其氧化产物(如 N_2 、 N_2O 等)容易脱离反应体系，不引入其他杂质，常作为清洁的还原剂



联氨(胼)、羟氨与氨性质比较

N氧化态不同：在 N_2H_4 中，**-2**

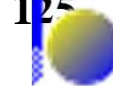
在 NH_2OH 中，**-1**

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

K_b^\ominus ： 1.77×10^{-5} 8.5×10^{-7} 6.6×10^{-9}

● N_2H_4 、 NH_2OH 具有氧化性/还原性

NH_3 只有还原性



8.4.3 氮的氧化物

氮和氧形成多种氮氧化合物 NO_x ，
N的氧化态在+I ~ +V间，多数热力学不稳定；除 N_2O 外，其他有毒性。

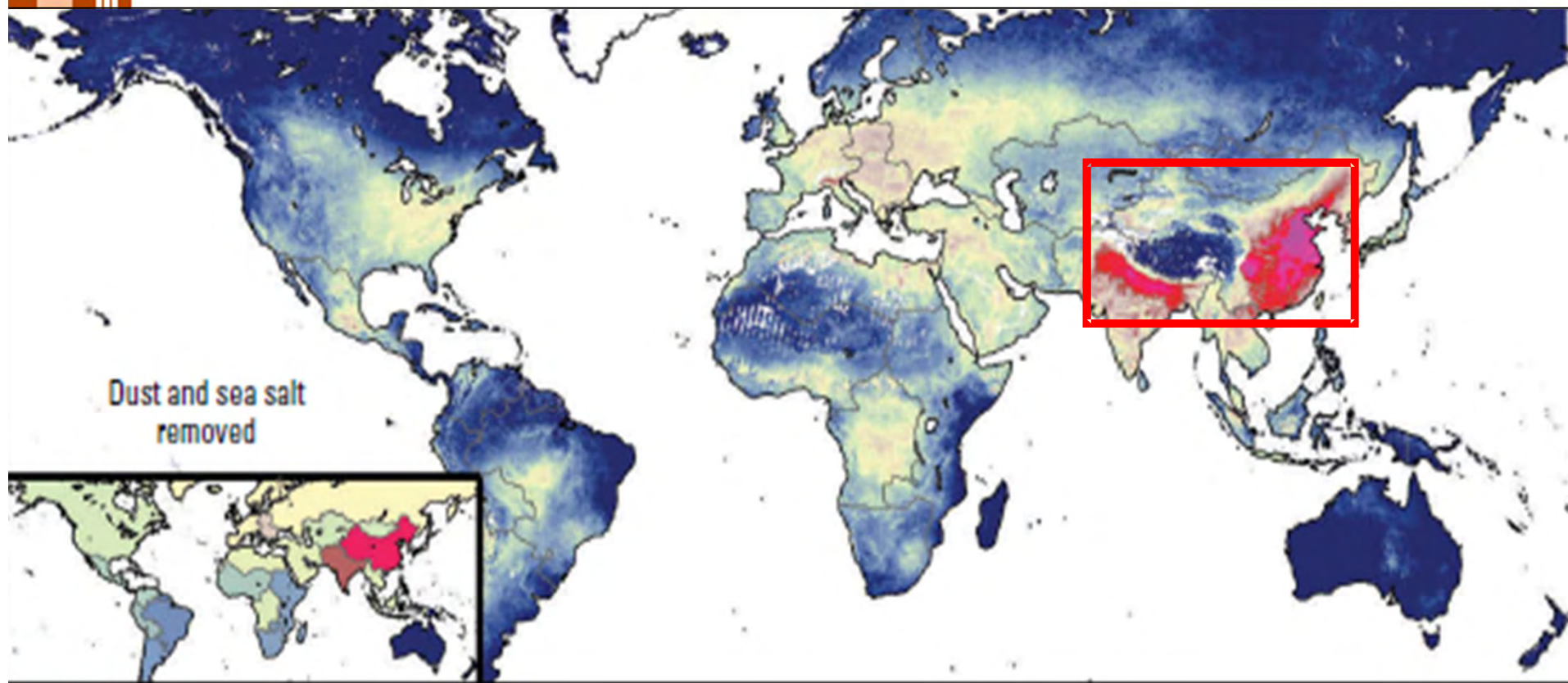
主要来源：工业废气和汽车尾气等

三) 和伦敦(1952年)等，

都
ht



全球PM_{2.5}污染现状 (去除沙尘、海盐)



Donkelaar et al, *EHP*, 2015

北京雾霾 (2015-12)



长江商报

雾霾笼罩 美丽中国

- 一条污染带纵贯小半个中国
- 北京发布史上首个霾橙色预警
- 武汉后天有风吹雾霾

| 城市 | PM2.5浓度 | 空气质量 |
|-----|---------|-------|
| 石家庄 | 500 | 霾污染 |
| 邯郸 | 500 | 霾污染 |
| 保定 | 500 | 霾污染 |
| 北京 | 498 | 霾污染 |
| 天津 | 375 | 霾污染 |
| 唐山 | 295 | 中度霾污染 |
| 沈阳 | 279 | 中度霾污染 |
| 西安 | 240 | 中度霾污染 |
| 成都 | 232 | 中度霾污染 |
| 郑州 | 226 | 中度霾污染 |
| 南京 | 223 | 中度霾污染 |
| 武汉 | 160 | 轻度霾污染 |

无机化学电子教案

南京红色雾霾 (2015-12)



@mrfeng_cn
weibo.com/624562027



南京昨现玫红色雾霾, 出新款了?

专家称, 雾霾只有灰白褐三种颜色, 红色是傍晚的霞光所致, 大家不必紧张。入冬后南京首发霾预警, 重污染天气蓝色预警, 中小学幼儿园暂停户外体育课。

东方卫视 李慧萍 胡苏青

南京: 惊现玫红色雾霾 昨天继续发布蓝色预警

国际新闻 | 印尼沉船事故救援缓慢, 仍有70多人失踪。

08:11



市场受恐怖威...

1. NO的性质：有成单电子，气态时顺磁性

① 还原性，NO易被O₂氧化为NO₂；



② NO在低温易二聚形成N₂O₂ (抗磁性)，或与NO₂形成N₂O₃ (HNO₂的酸酐)

③ 配位性：NO与Fe²⁺形成深棕色的亚硝酰配合物，利用此反应鉴定NO₃⁻和NO₂⁻。



[Fe(CN)₅(NO)]²⁻与S²⁻反应呈[Fe(CN)₅(NOS)]⁴⁻红色

----- S²⁻的特征检验反应

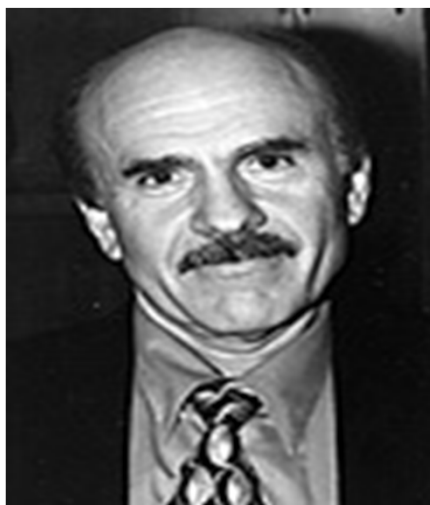
NO作为一种新型生物信号分子，广泛分布在人体内的神经组织中，在心、脑血管调节、神经传递、免疫调节等方面发挥着十分重要的生物学功能。

硝酸甘油酯——释放NO，治疗心绞痛和冠心病等

1998年诺贝尔医学奖：for their discoveries concerning nitric oxide as a signaling molecule in the cardiovascular system



Ferid Murad



Louis J. Ignarro

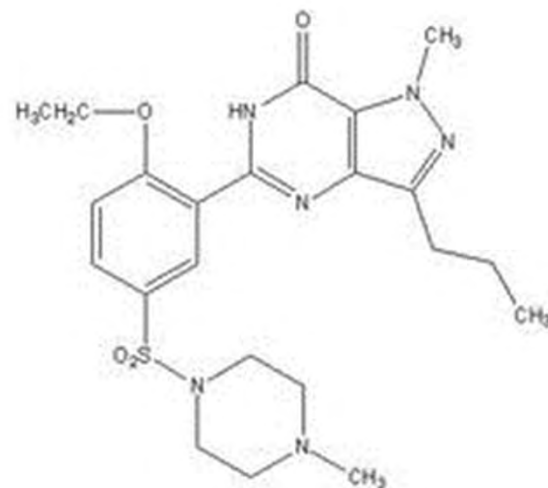


Robert F. Furchgott

http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_Nobel_laureates_in_Physiology_or_Medicine



辉瑞制药 **Viagra**
 化学名：枸橼酸西地那非
 治疗ED



广州白云山制药股份有限公司
 广州白云山化学制药厂
 ——仿制药

2. NO_2 的性质：有成单电子、有顺磁性

制取： $\text{Cu} + \text{浓HNO}_3$ ， NO 的氧化

- ① 强氧化性， NO_2 是比硝酸还强的氧化剂；
- ② 二聚：低温下聚合成无色 N_2O_4



- ③ 溶于水 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$

- ④ 在碱溶液中发生歧化 (NO_2 是混合酸酐)

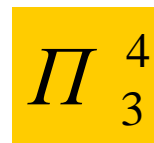
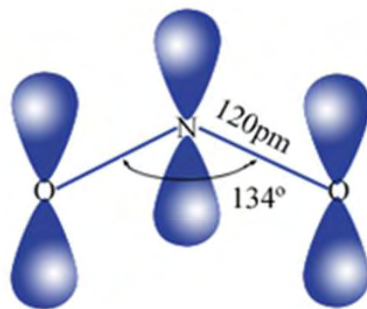
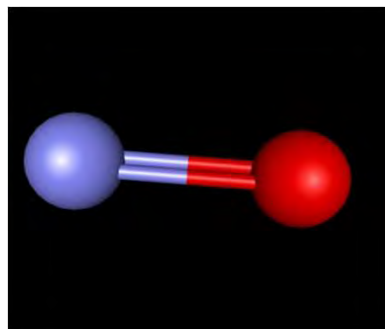


NO、NO₂在结构和性质上异同：

(a) 在NO中： 一个 σ 键， 一个2电子的 π 键，
一个三电子 π 键， 气态NO表现顺磁性；

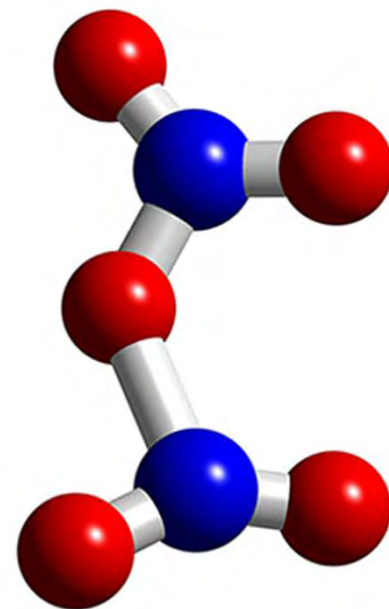
低温下，NO易形成二聚体N₂O₂

(b) 在NO₂中，N以sp²杂化成键，2个N-O σ
键， 一个 π_3^4 键， 容易二聚形成N₂O₄



3. 五氧化二氮(N_2O_5)

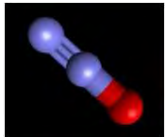
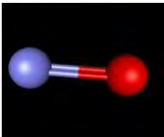
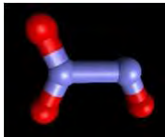
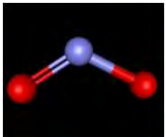
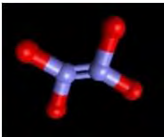
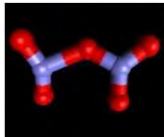


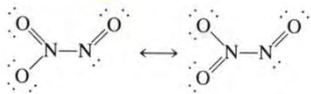
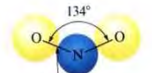
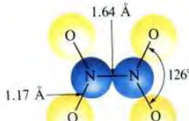
N_2O_5 为硝酸的酸酐。固体由 NO_2^+ 和 NO_3^- 组成的离子型晶体；两个N原子均采取 sp^2 杂化成键，有6个 σ 键，两个 π_3^4 大 π 键。



N_2O_5 分子

N_2O_5 的氧化能力比浓硝酸强，许多有机物与之接触会着火。

氮的氧化物一览表

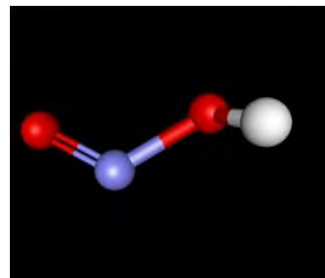
| 氧化数 | +1 | +2 | +3 | +4 | +5 | |
|-----|---|--|--|--|--|---|
| | N_2O | NO | N_2O_3 | NO_2 | N_2O_4 | N_2O_5 |
| |  |  |  |  |  |  |
| | (麻醉剂, 不活泼) (笑气) | (顺磁性 气体) | [蓝色固体 或液体, 易 分解为 NO_2 和 NO] | (红棕色顺 磁性气体) | 气态与 NO_2 呈平衡 | $\{[\text{NO}_2]^+[\text{NO}_3]^-$ 为 无色离子型固体 , 气相不稳定 |
| | |  |   |  Nitrogen dioxide, NO_2 |  Dinitrogen tetraoxide (nitrogen dioxide dimer), N_2O_4 | |

8.4.4 氮的含氧酸及盐

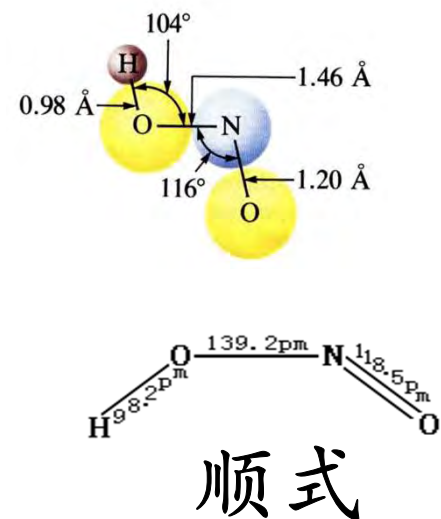
亚硝酸(HNO_2)

顺反2种结构

N: sp^2 杂化



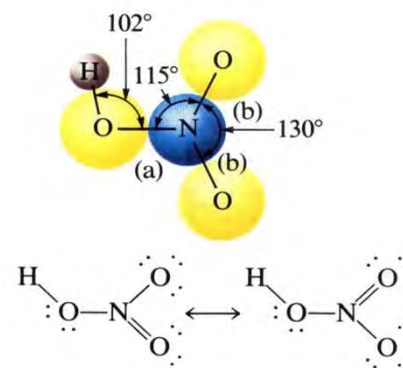
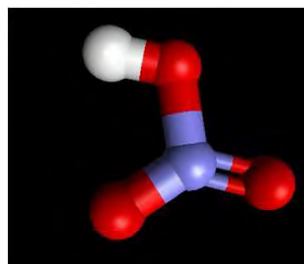
反式



顺式

硝酸(HNO_3)

N采取 sp^2 杂化，
形成一个 π_3^4 的大 π
键和分子内氢键



(1) 酸性及稳定性比较:

HNO_2 为一元弱酸, 不稳定, 易分解

HNO_3 为一元强酸, 受热或见光易分解

(2) 氧化还原性比较:

HNO_2 有氧化还原性

$\text{HNO}_2 + \text{I}^- + \text{H}^+ == ?$

$\text{HNO}_2 + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ == ?$

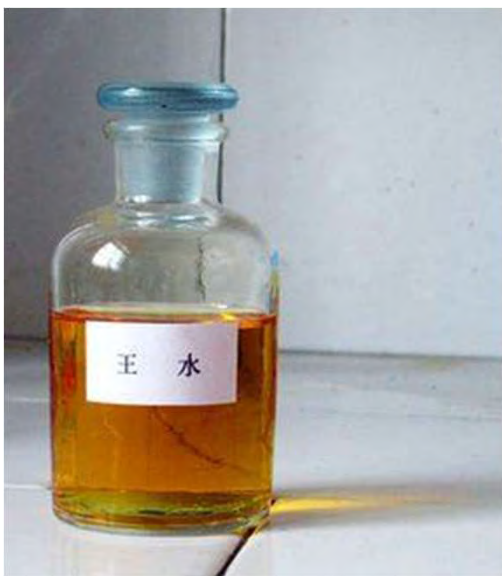
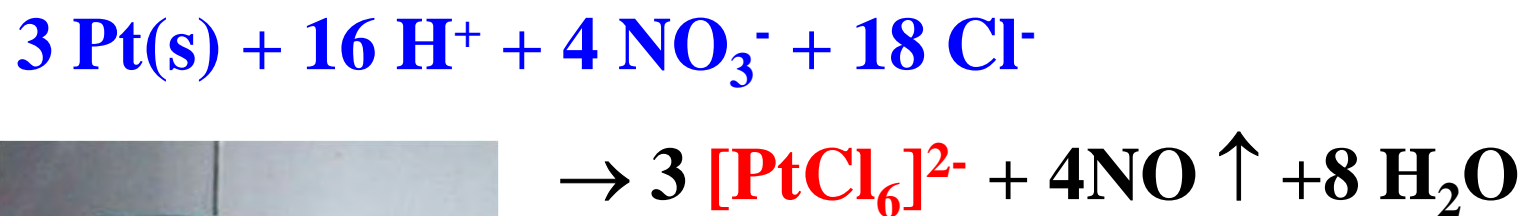
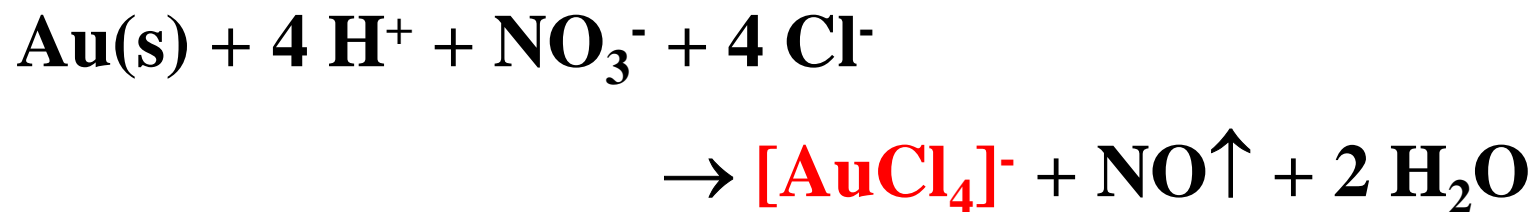
HNO_3 具强氧化性; 与金属、非金属或化合物反应

HNO_3 与金属反应的规律:

- ① 被 HNO_3 溶解，形成可溶性盐，如Ca、Zn、Ag、Cu等；
- ② 被浓 HNO_3 钝化，如Al、Fe和Cr等；
- ③ 与 HNO_3 反应形成难溶氧化物，如Sb、Sn、Mo、W等；
- ④ 不与 HNO_3 作用的金属，如Au、Pt、Ir、Ru、Rh、Ti、Nb、Ta等

Au/Pt: 用王水($\text{HNO}_3/\text{HCl}=1:3$)溶解

原理: NO_3^- 氧化性和 Cl^- 配位能力



逆王水又称勒福特(Lefort)王水或反王水，是3份硝酸与1份盐酸的混合物，具有强烈腐蚀性，其氧化性比王水更强，可溶解Hg、Mo等金属及Fe、Mn、Ge的硫化物，如黄铁矿等；其配位性要弱于王水



HNO_3 的主要还原产物一般规律:

(a)与不活泼金属反应: 如Cu

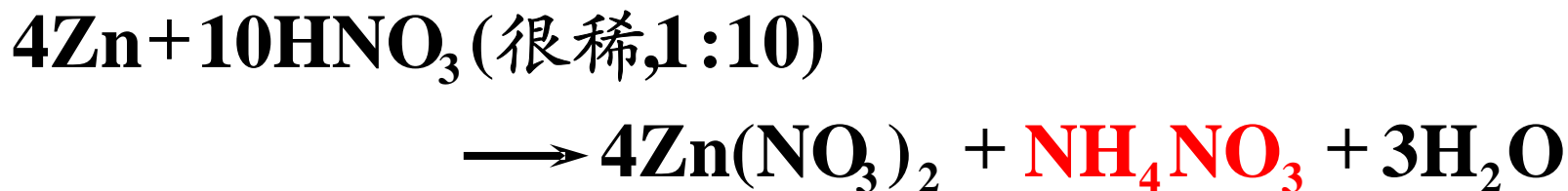
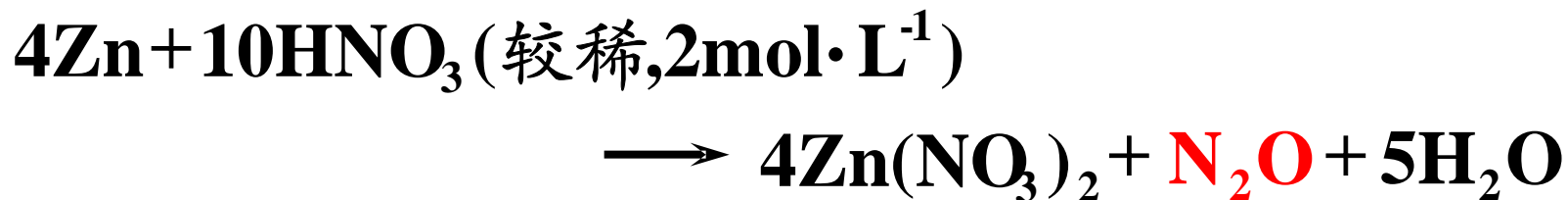
浓硝酸 NO_2

稀硝酸 NO

(b)与活泼金属反应: 如Zn

稀硝酸 N_2O

极稀硝酸 NH_4^+



HNO_3 与非金属单质反应后形成氧化物
或含氧酸

如 $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$, $\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{I}_2 \rightarrow \text{HIO}_3$

硝化反应： HNO_3 以硝基取代有机物的H

浓 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 、发烟硝酸

制备三硝基甲苯(TNT)、三硝基苯酚等



Chunks of explosives-grade TNT



(3) 亚硝酸盐的性质：

- 多数亚硝酸盐 $M(\text{NO}_2)_n$ 稳定，不易分解；
 - 多数亚硝酸盐易溶于水，有毒，强致癌物质。 NaNO_2 (白色) 大量用于染料工业和有机合成工业中(工业盐)； AgNO_2 ：不溶于水
 - 亚硝酸盐表现氧化/还原性；
 - NO_2^- 作配体，分别以硝基($\text{M}-\text{NO}_2^-$)和亚硝酸根($\text{M}-\text{ONO}^-$)与金属离子结合
- $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (黄色沉淀)：鉴定 K^+ 离子的存在与否

(4) 硝酸盐的性质：

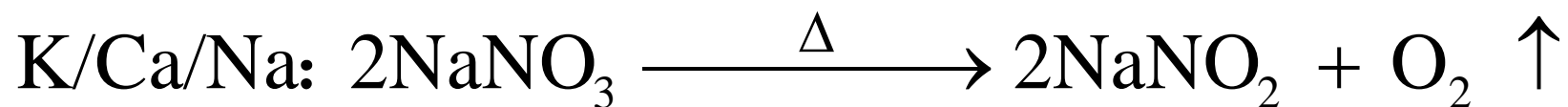
一般无色，易溶于水，水溶液没有氧化性；高温固相反应时表现氧化性

NO_3^- ：良好的配体

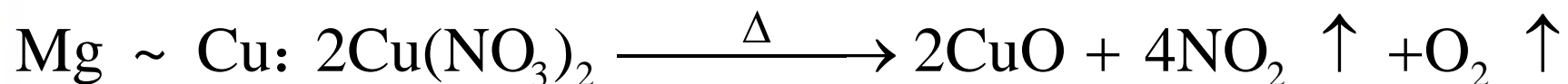
硝酸盐不稳定，热稳定性与金属离子的极化作用有关，其热分解产物与金属的活泼性有关。

硝酸盐的热分解产物规律:

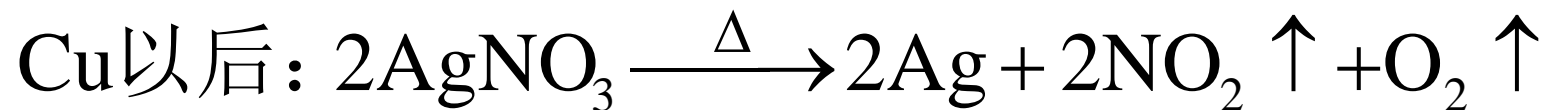
碱金属与碱土金属硝酸盐生成相应的亚硝酸盐:



活泼性在Mg和Cu之间的硝酸盐生成相应的氧化物

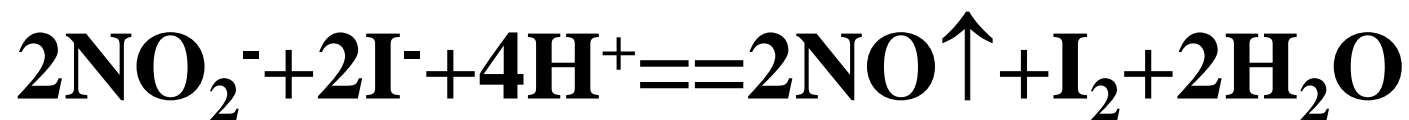


活泼性在Cu后不活泼金属的硝酸盐生成相应金属



? 如何鉴别 NaNO_3 与 NaNO_2 ?

(1) 氧化性差异: 酸化溶液后, 加**KI-淀粉**溶液。淀粉变蓝的是 NO_2^- 。



(2) 还原性差异: 加**酸性 KMnO_4** 溶液

(3) 溶液**pH**值不同:

(4) 溶解性: 与 Ag^+ 形成 AgNO_2 不溶

(5) 热稳定性差异

8.4.5 氮的其他化合物

1. 氮化物的类型与性质

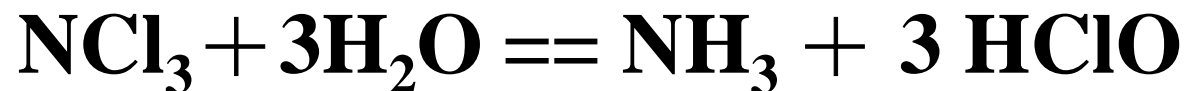
| 类型 | 离子型 | 金属型(间充型) | 共价型 |
|----|----------------------------------|---|--|
| | IA、IIA | III B -VI B 及 Mn、Fe | p 区(VIIA 的氮化物称 为卤化物) |
| 性质 | 热稳定性差; 易水解放出 NH_3 | 高熔点、高硬 度、高化学稳 定性; 有金属 外貌, 可导电。 | 与IIIA/IVA 形成固态聚 合物, 如 GaN/InN , BN/AlN |

2. 氮的卤化物

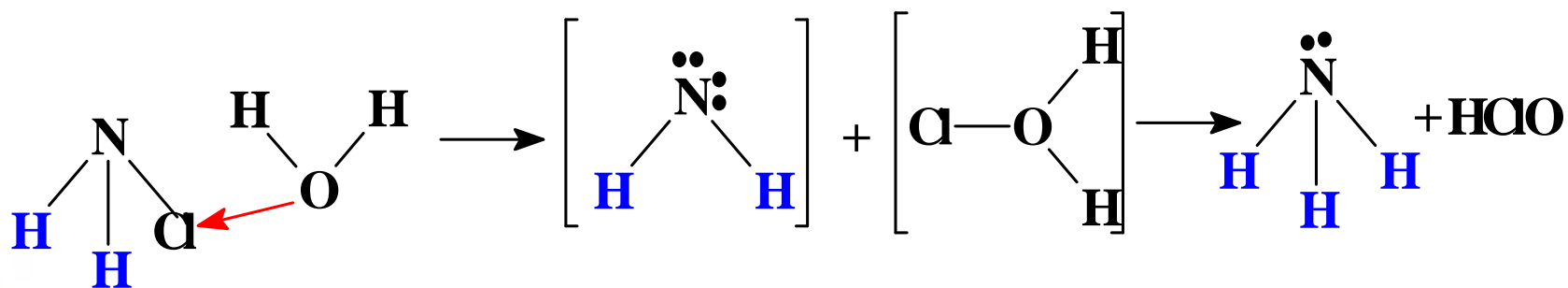
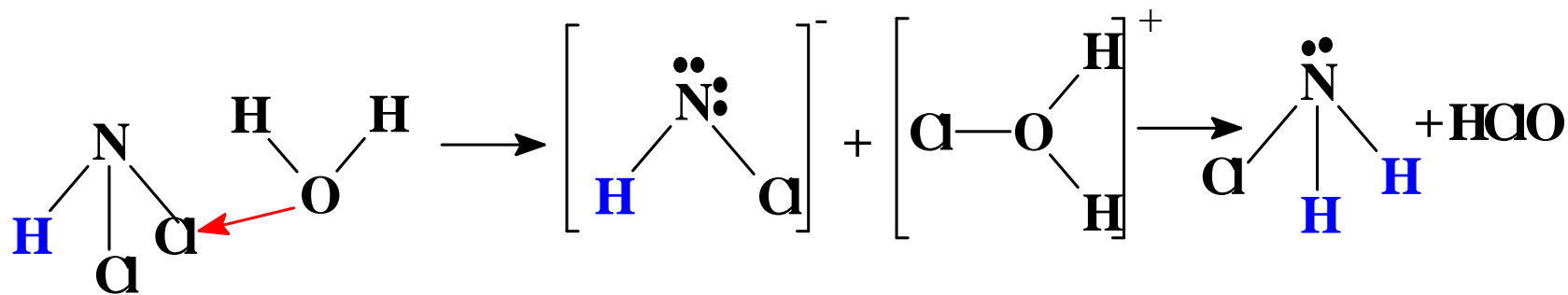
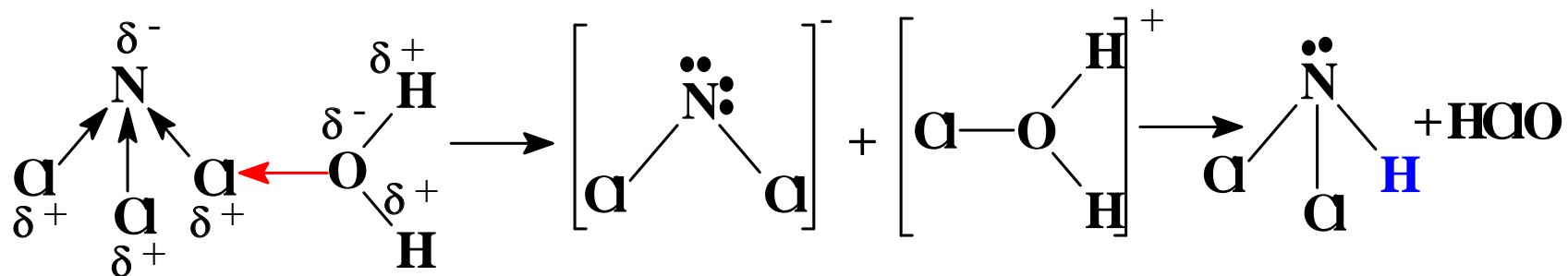
NF₃: 化学性质稳定, 没有路易斯碱性

NCl₃: 不稳定, 受热易爆炸; 在水或碱中发生水解; **NBr₃ (和NI₃)**: 不稳定

NCl₃的水解反应



NCl_3 的水解反应机理:



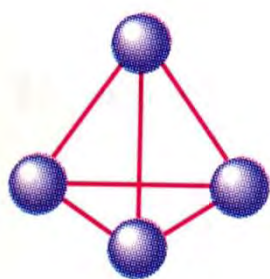
8.5.1 磷和砷的单质

磷在自然界中主要以磷灰石(氟磷灰石/羟基磷灰石)形式存在,

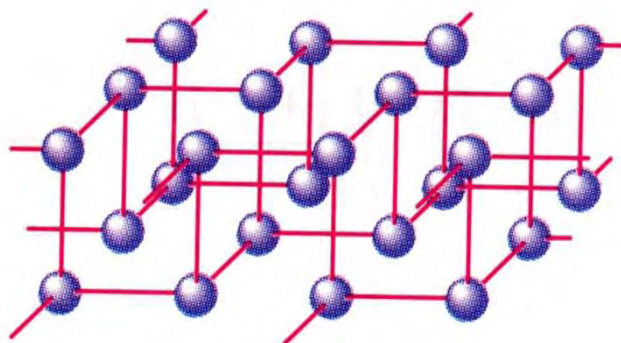
磷酸钙: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 少见

单质磷: P形成p-p π 能力弱, 以单键形成多原子分子。至少有10种同素异形体, 如白磷、红磷、黑磷等

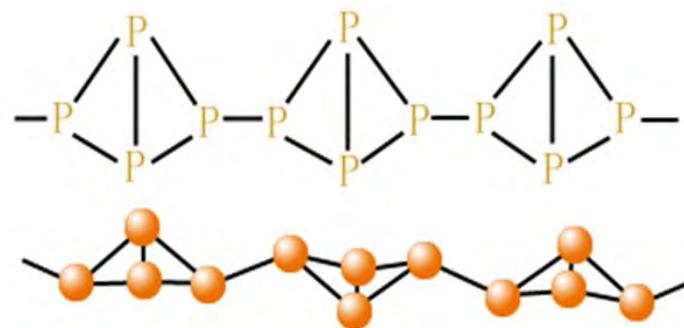
单质磷



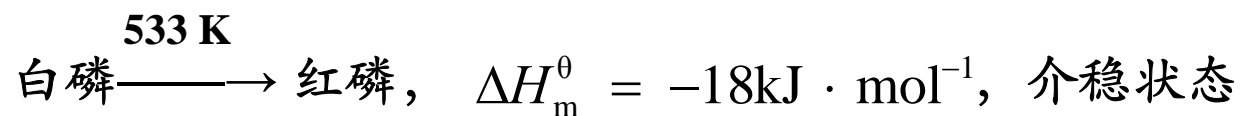
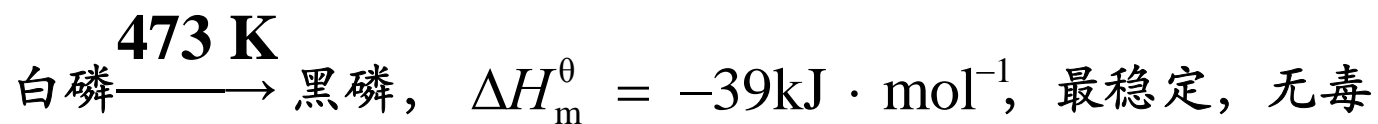
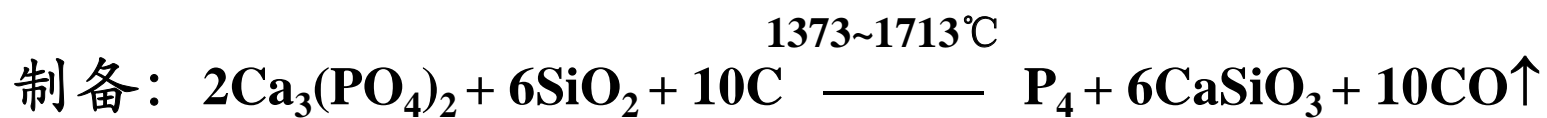
白磷



黑磷



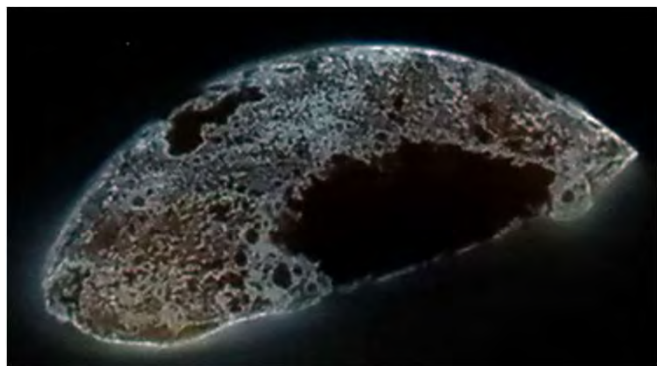
红磷



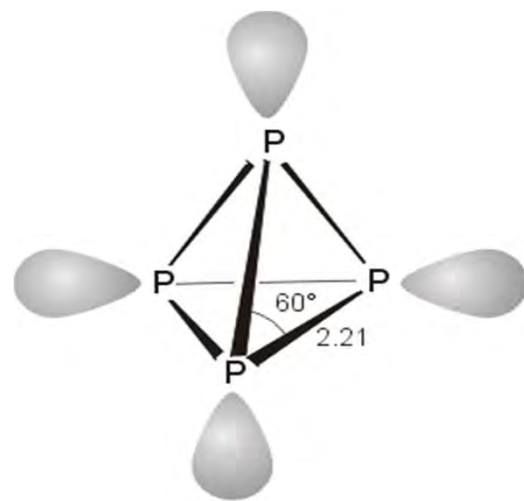
化学活泼性：白磷 > 红磷 > 黑磷

白磷(P_4)为四面体结构，每个P原子通过p轨道以单键与三个相邻的磷原子相连。键角为 60° ，张力大，P—P键弱，易于断裂， P_4 特别不稳定，在常温下活泼性高；

在红/黑磷中，张力得到缓和，其活泼性降低，稳定性增加。



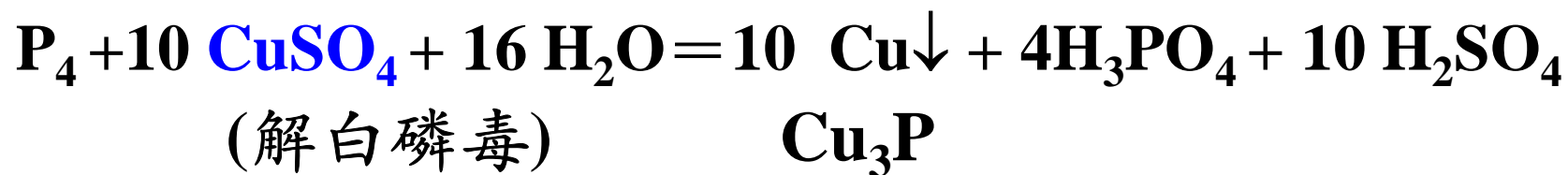
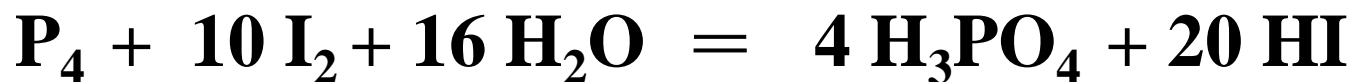
White phosphorus exposed to air glows in the dark



白磷的化学性质：以还原性为主

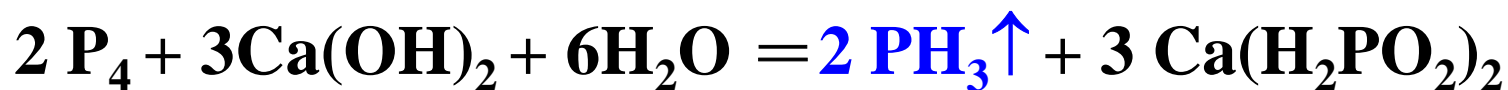
1) 与氧气、硫和卤素等单质激烈反应

2) 强还原性



将 Au^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} 等还原为金属

3) 在热浓碱液中发生歧化



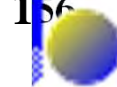
砷单质

黄、灰、黑砷等同素异形体，

灰砷($\alpha\text{-As}$)具有片层结构，最稳定，具有金属光泽，能传热、导电，但性脆、熔点低、易挥发。

黄砷为分子晶体，基本单元为 As_4 ，不溶于水，易溶于 CS_2 ，见光很快转变为灰砷。

在常温下，砷的化学性质稳定。它难溶于非氧化性稀酸，但能溶于 HNO_3 、热的 H_2SO_4 和熔融的 NaOH 。

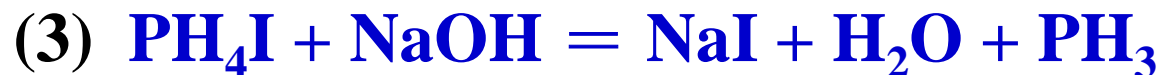
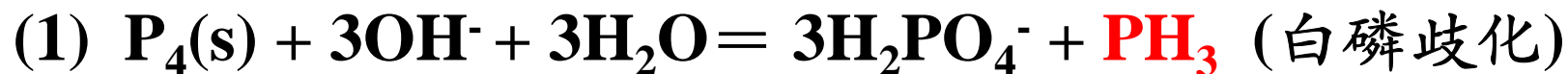


8.5.2 磷和砷的氢化物

1、磷化氢及其衍生物

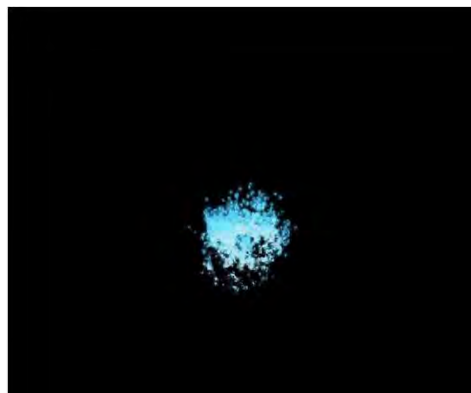
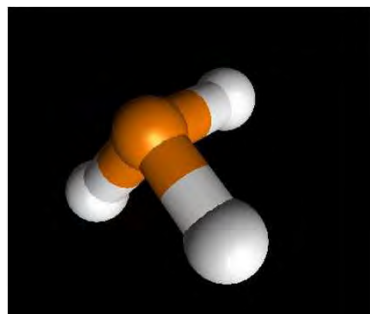
磷的氢化物有 PH_3 (膦)、 P_2H_4 和 $\text{P}_{12}\text{H}_{16}$ 等

PH_3 制备: 与 NH_3 类似



磷化氢的性质

P 249



- 无色剧毒，类似大蒜臭味，空气中易燃
- 取代H原子形成衍生物 (如 PPh_3)
- P有孤对电子，良好的配位体
- 强还原剂，将 $\text{Cu}^{2+} / \text{Ag}^+$ 等还原为金属

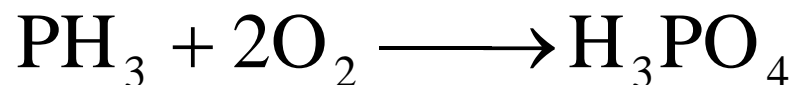


对比 PH_3 与 NH_3 的性质

(a) 碱性： $\text{PH}_3 < \text{NH}_3$,

P原子半径大，电负性小，与H结合成 PH_4^+ 的能力弱； PH_3 ： $K_b^\theta \approx 10^{-26}$ $K_a^\theta = 10^{-29}$

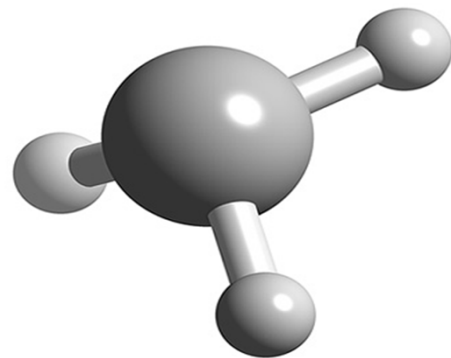
(b) 还原性： $\text{PH}_3 > \text{NH}_3$ 。 PH_3 与金属离子反应



(c) 配位能力： $\text{PH}_3 > \text{NH}_3$ ，P有3d空轨道形成反馈键，加强了中心原子与 PH_3 的作用

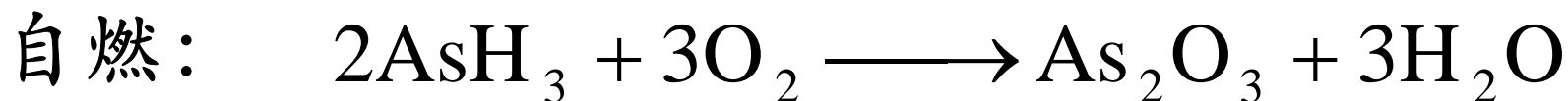
2. 砷化氢 (AsH_3)

砷与氢形成 AsH_3 (胂),
无色气体, 呈三角锥

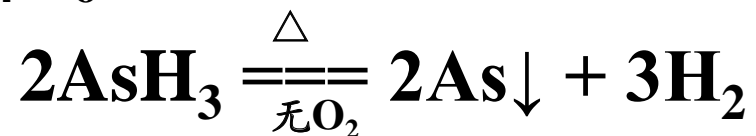
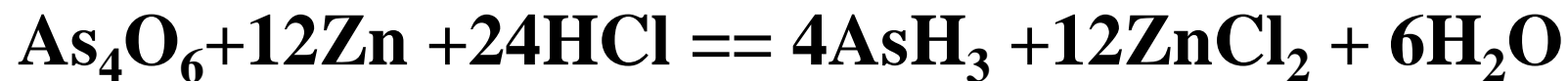


AsH_3

- 制备: 用还原剂还原砷化合物或砷化物水解
- 剧毒、热不稳定性, 受热后分解为 As



马氏试砷法 (Marsh test) (检出 0.007 mg)

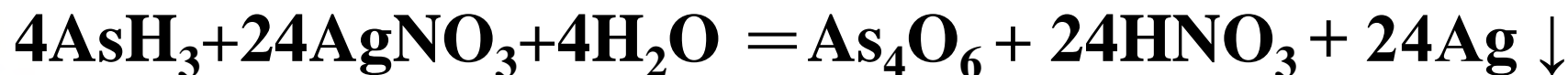


形成亮黑色“砷镜”，溶于NaClO溶液

锑镜：不溶于NaClO溶液

● 强还原性

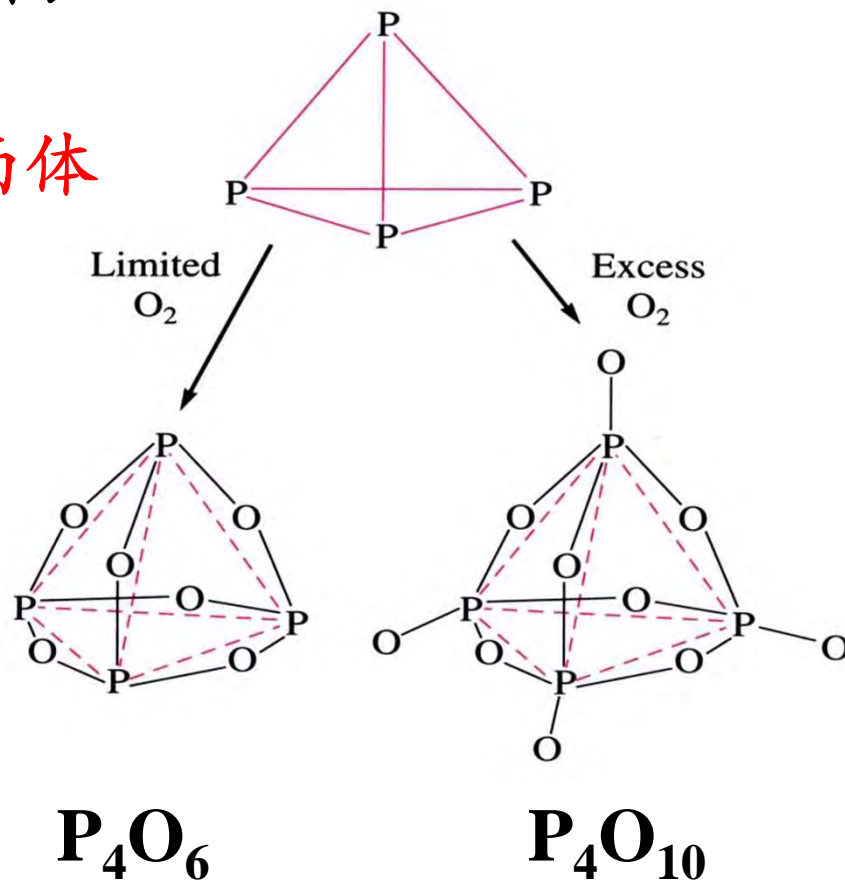
古氏试验 (Gooch test) (检出 0.005 mg)



8.5.3 磷和砷的氧化物

1、磷的氧化物

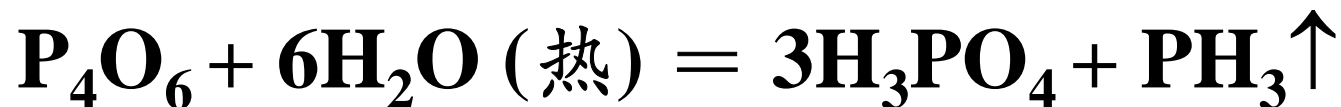
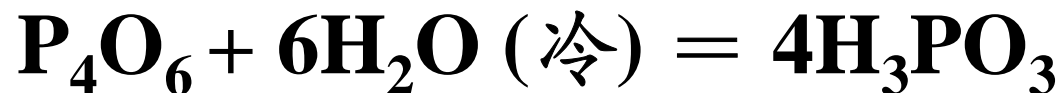
P_4 四面体



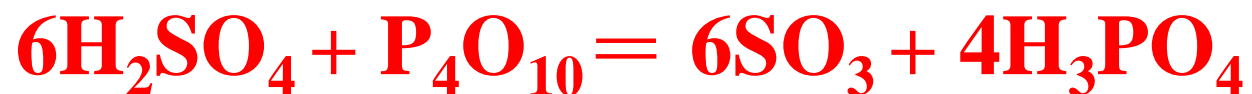
P_4O_6 性质——磷不完全氧化产物

球状结构容易滑动(滑腻性), 为白色吸湿性蜡状固体, 剧毒, 溶于苯、 CS_2 和氯仿等。

P_4O_6 是亚磷酸的酸酐, 与冷水或碱溶液反应缓慢生成亚磷酸或亚磷酸盐, 在热水中发生强烈的歧化反应



P_4O_{10} 性质：白色雪状固体，易升华，吸湿性强，常用干燥剂，干燥酸性或中性物质；使硫酸/硝酸脱水变成酸酐。

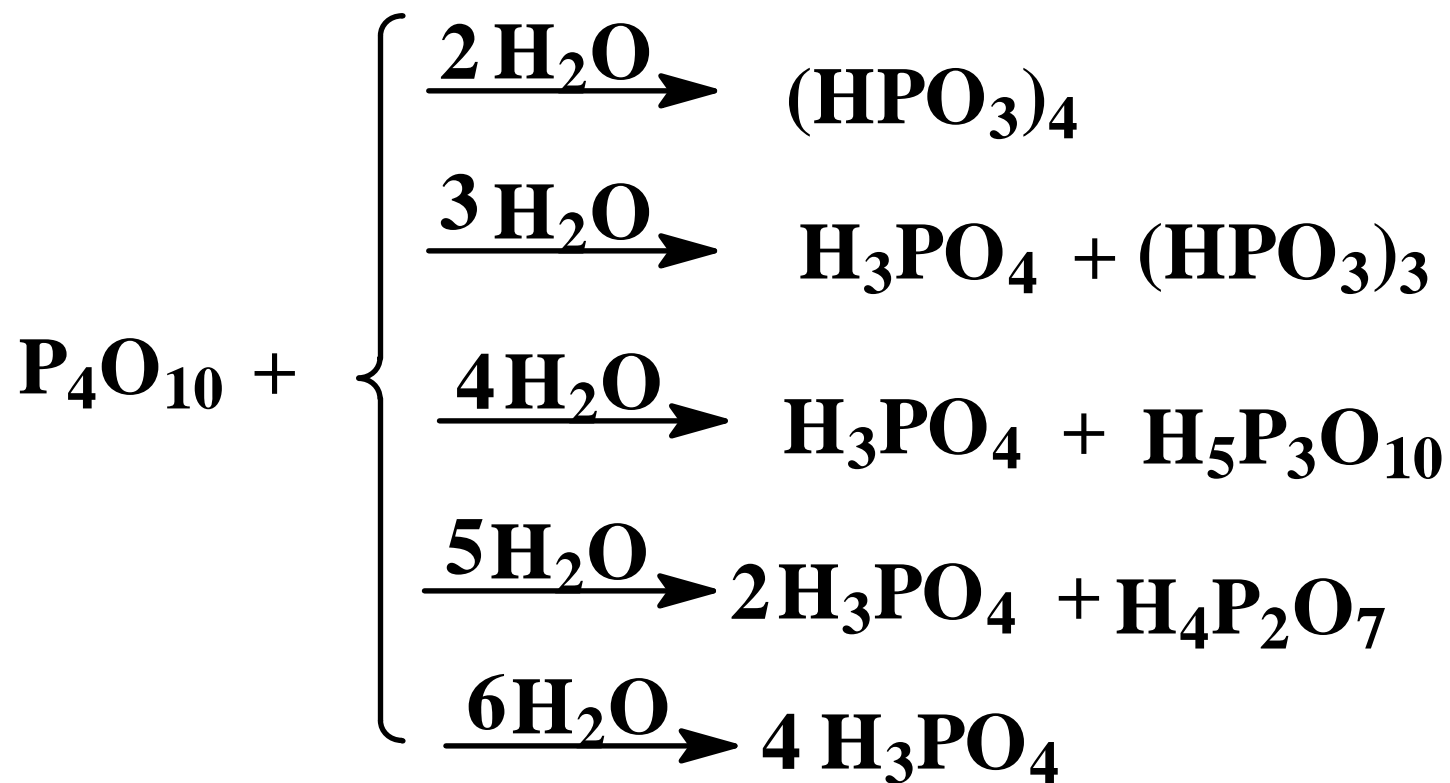


几种常用干燥剂的干燥效率/298K

| 干燥剂 | CaCl_2 | CaO | NaOH | 浓 H_2SO_4 | $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ | 硅胶 | P_4O_{10} |
|-------------------------------------|-----------------|--------------|---------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------|---------------------------|
| 水蒸气含量/ $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ | 0.34 | 0.20 | 0.16 | 0.003 | 2×10^{-3} | 3×10^{-3} | 1×10^{-5} |

P_4O_{10} 与水反应复杂，产物多样。

在 P_4O_{10} 与水的摩尔比超过1:6，特别是硝酸作催化剂时， P_4O_{10} 完全转化为**正磷酸**

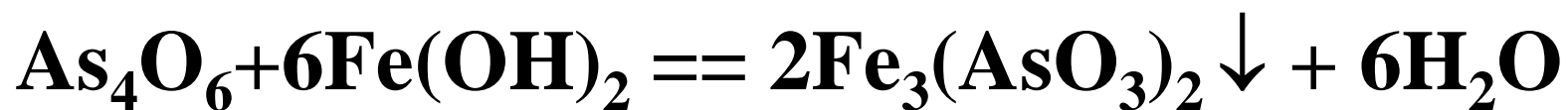


2、砷的氧化物

As_4O_6 (砒霜)

最重要的砷化合物，白色粉末状剧毒物，微溶于水，在热水中溶解度稍大，溶解后生成亚砷酸(H_3AsO_3)溶液。

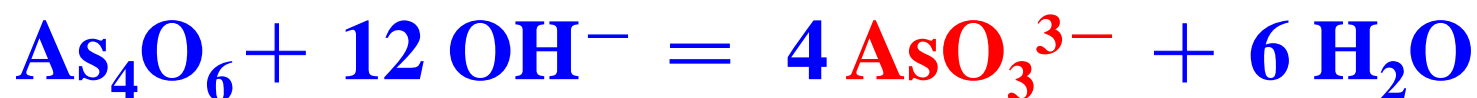
用新制的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 悬浮液解砒霜之毒(p₂₅₀)。



主要用于制造杀虫剂、除草剂和含砷的药物。

张亭栋：砷剂治疗白血病，获2015年度求是杰出科学家奖

As_4O_6 显两性，既能溶于酸，易溶于碱，形成亚砷酸盐，具有氧化性和还原性。



亚砷酸盐的溶解性：

碱金属——易溶于水；

碱土金属——溶解度较小；

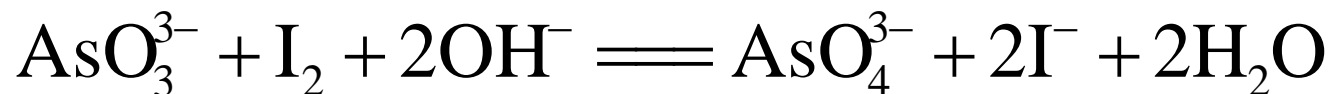
重金属——几乎不溶；

As (III) 的化学性质:

在酸性介质中以氧化性为主



在碱性介质中以还原剂为主



弱酸性

氧化剂

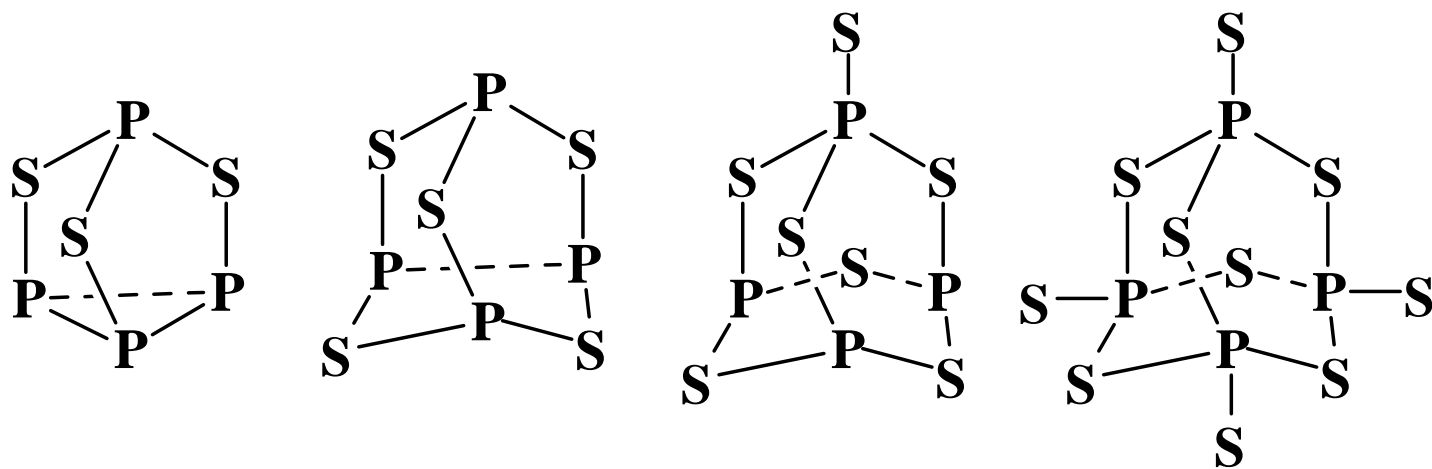
氧化性(可氧化 I^- 、 H_2S 、 SO_2 等)



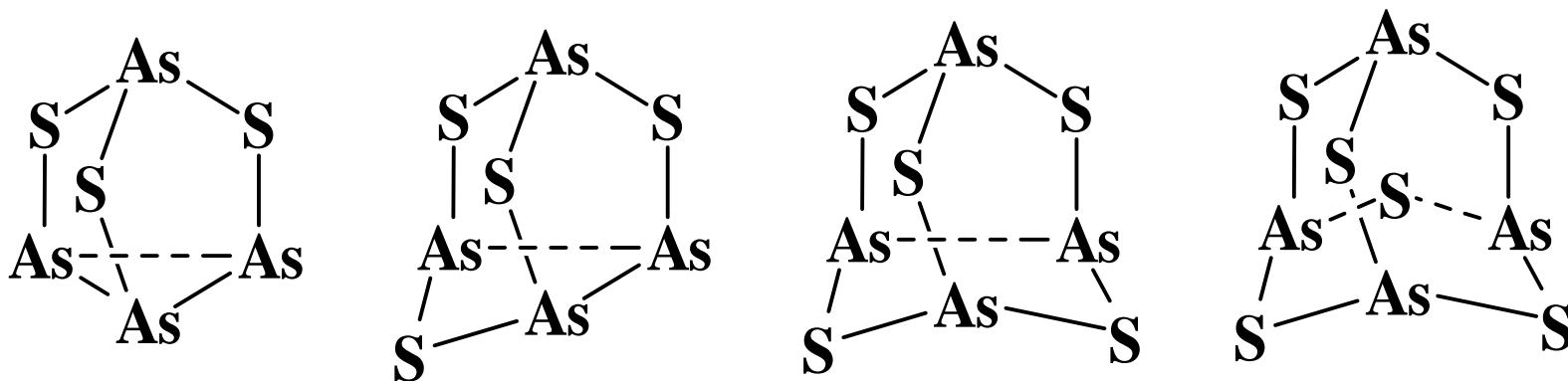
8.5.4 磷和砷的硫化物和卤化物

1. 磷和砷的硫化物

磷的硫化物有 P_4S_3 、 P_4S_5 、 P_4S_7 和 P_4S_{10} 等，P原子均采取 sp^3 杂化轨道成键，S原子插入 P_4 四面体的棱上。(与氧化物类似)



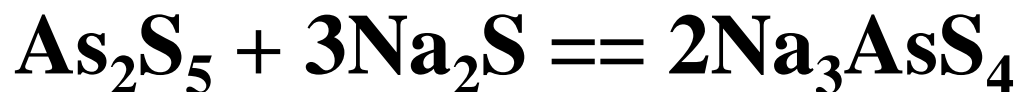
砷的硫化物有 As_2S_3 、 As_2S_5 、 As_4S_3 、 As_4S_4 、 As_4S_5 、 As_4S_6 等，As 原子均采取 sp^3 杂化轨道成键，S 原子插入 P_4 四面体结构的棱边上。



将 H_2S 通入 As^{3+} 溶液或酸化 AsO_3^{3-} 溶液得到黄色的 As_2S_3 沉淀。

将 H_2S 通入酸化 AsO_4^{3-} 溶液得到淡黄色的 As_2S_5 沉淀。

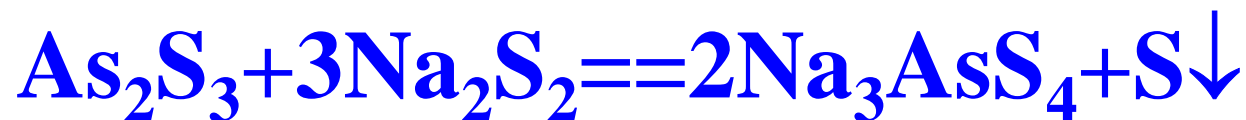
As_2S_3 和 As_2S_5 ，均可溶于碱和 Na_2S 中生成硫代亚砷酸盐/硫代砷酸盐。



硫代亚砷酸盐和硫代砷酸盐加酸，酸化后析出 As_2S_3 和 As_2S_5 沉淀。



As_2S_3 (雌黄): 还原性，被多硫化物氧化为硫代砷酸盐，被 H_2O_2 或浓 HNO_3 氧化为砷酸盐。

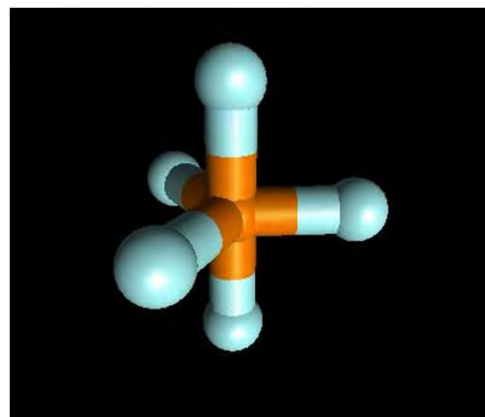


As_4S_4 (雄黄)

2. 磷的卤化物 (PX_3/PX_5)

结构：杂化形式不同，分子结构不同

PCl_3 中磷原子以 sp^3 杂化轨道与3个氯原子形成3个P-Cl σ 键，另1个杂化轨道填充一对孤对电子；气态和液态 PCl_5 分子结构为三角双锥，P以 sp^3d 杂化轨道成键



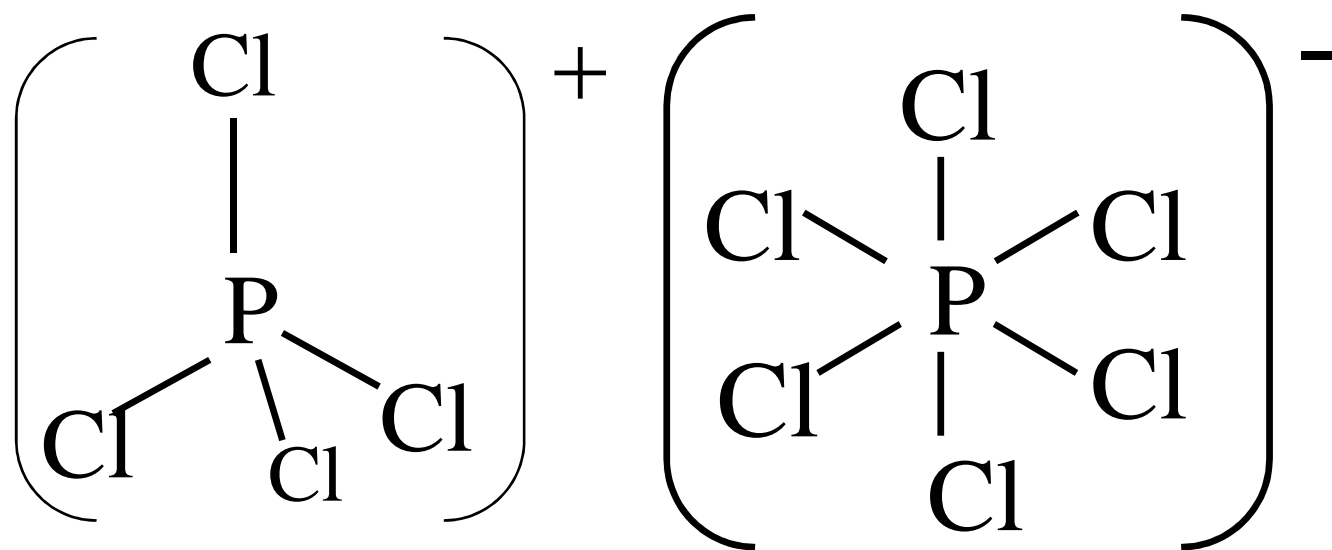
PX_3 三角锥

PX_5 三角双锥

PCl_5 固体中含有 $[\text{PCl}_4]^+$ 和 $[\text{PCl}_6]^-$ 离子，形成离子晶体。

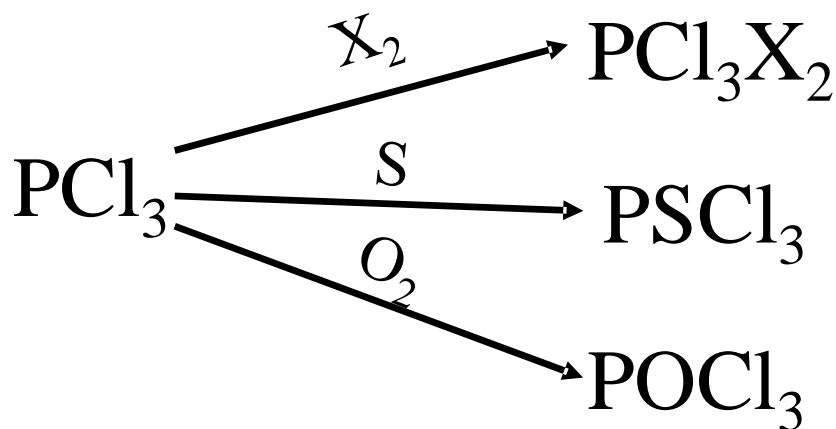
$[\text{PCl}_4]^+$ 离子中：P， sp^3 杂化，四面体

$[\text{PCl}_6]^-$ 离子中：P， sp^3d^2 杂化，八面体。



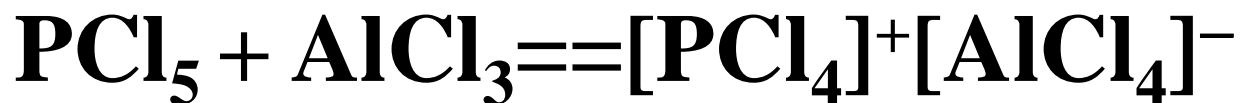
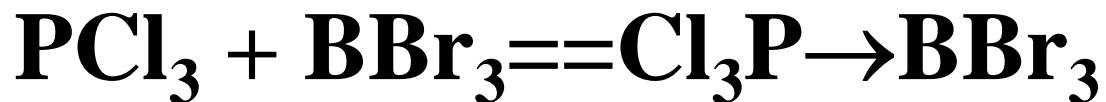
PCl₃的性质:

① 还原性:

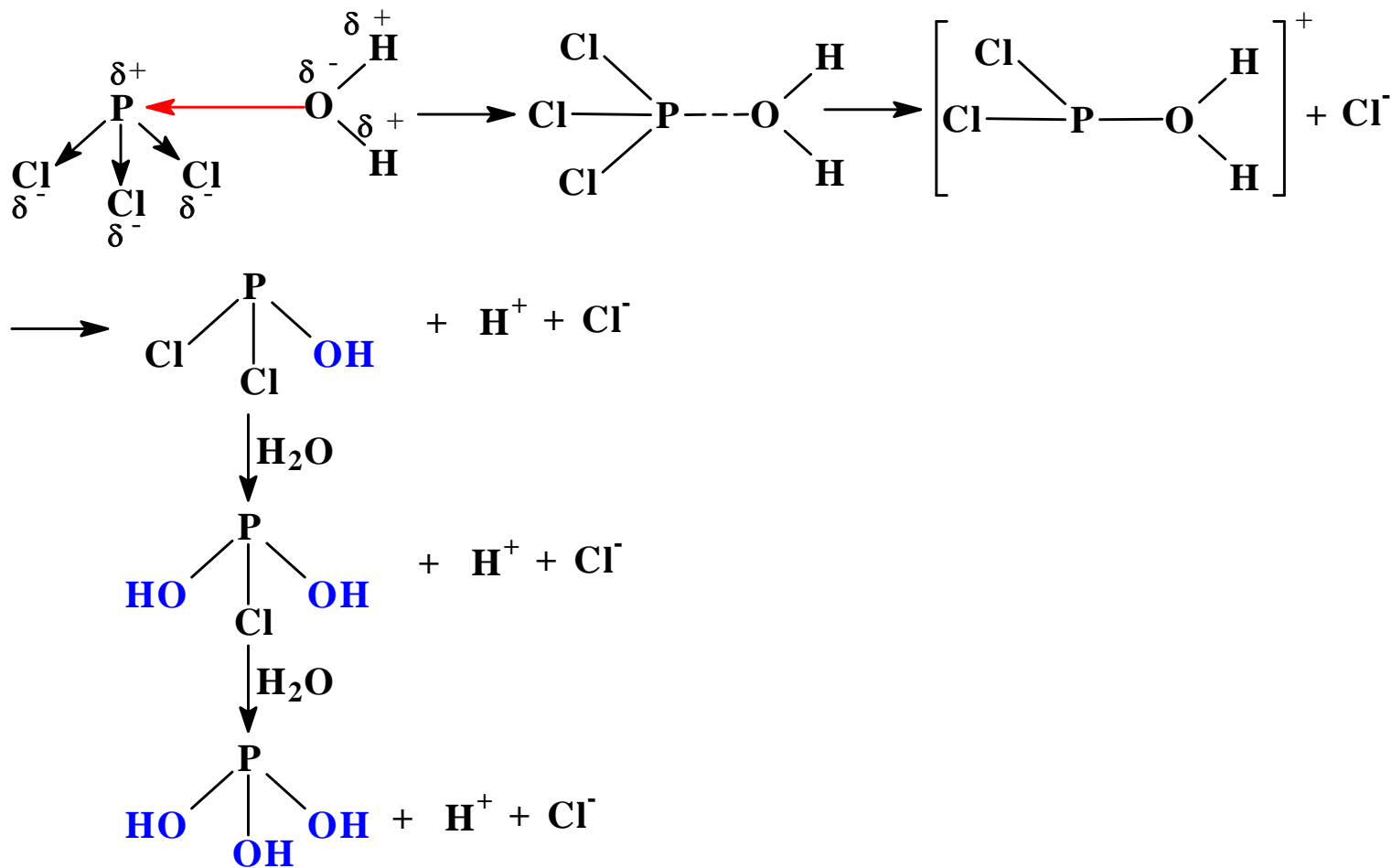
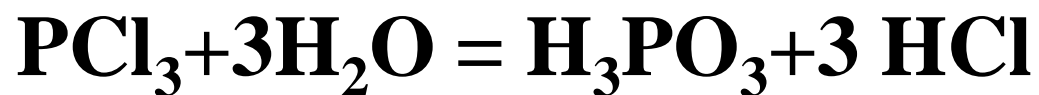


② 水解性: 极易水解生成亚磷酸和氯化氢。
 $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HCl}$

(3) 与缺电子化合物反应:



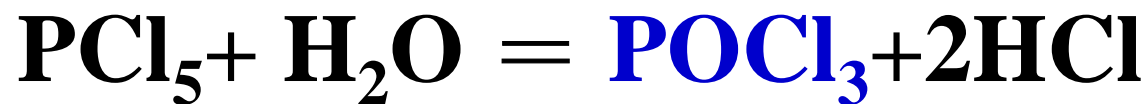
PCl₃的水解反应



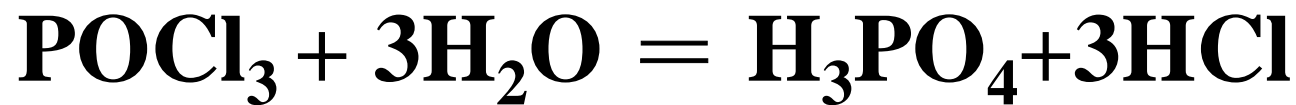
参考北京师范大学《无机化学》第四版，P 535 (高教出版社).

PCl₅的性质： 极易水解

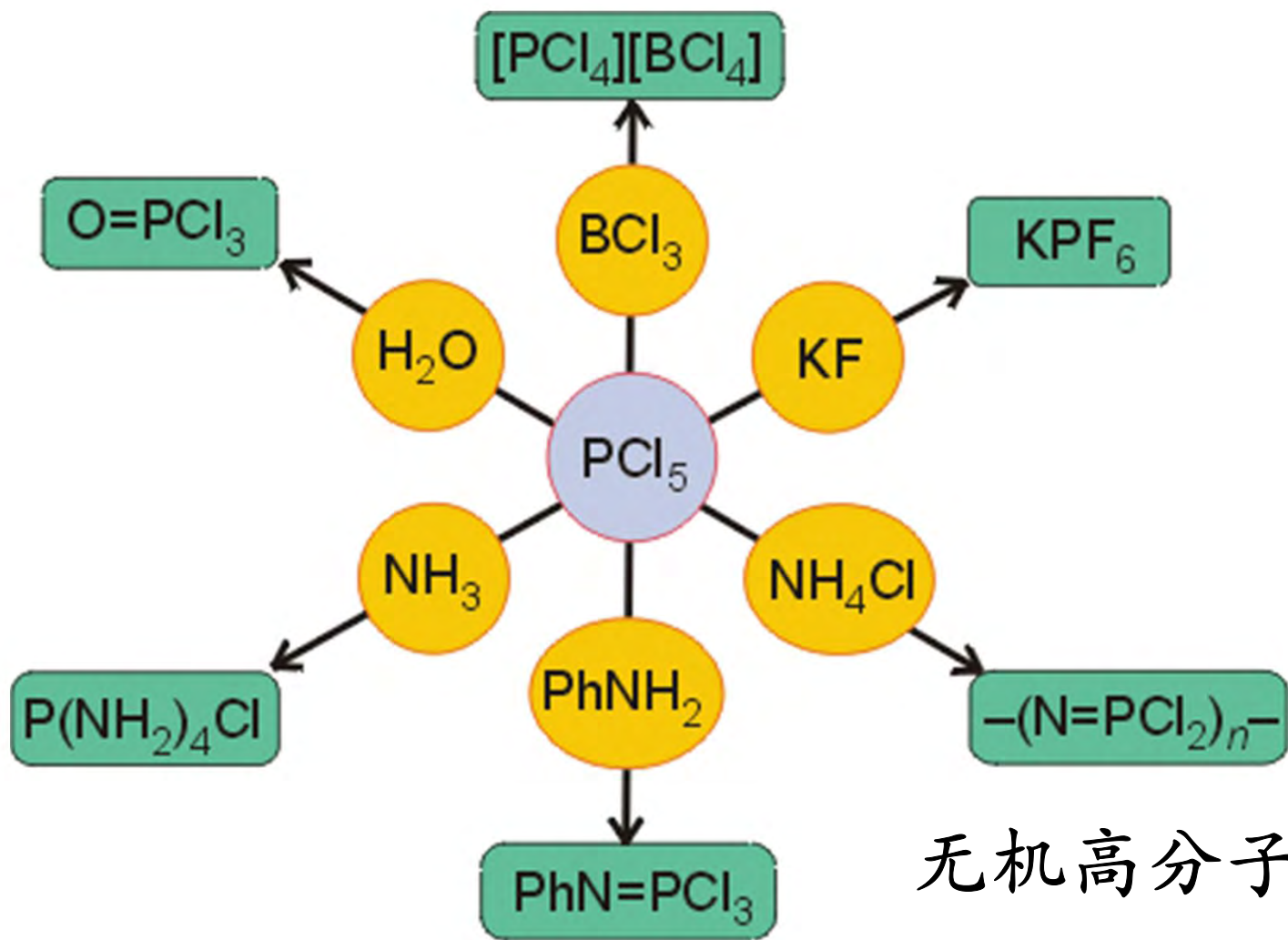
不完全水解：当水量不足，生成三氯氧磷和氯化氢：



在过量水中完全水解生成磷酸：



PCl₅: 反应活性高, 与很多物质反应



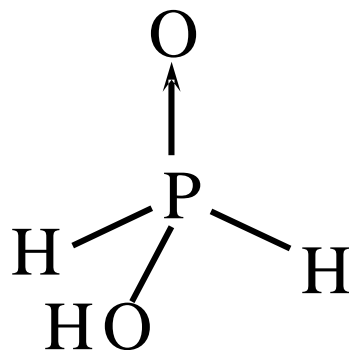
无机高分子

8.5.5 磷的含氧酸及其盐

| 名称 | P氧化态 | 分子式 | P杂化方式 | 结构特征 |
|-----|------|-------------------------------------|--------|---|
| 次磷酸 | +1 | H_3PO_2 | sp^3 | 一元酸，两个P-H键 |
| 亚磷酸 | +3 | H_3PO_3 | | 二元酸，一个P-H键 |
| 磷酸 | +5 | H_3PO_4 | | 三元酸，三个P-OH键 |
| 焦磷酸 | +5 | $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ | | 两个 H_3PO_4 分子间失水 ($-\text{H}_2\text{O}$) |
| 三磷酸 | +5 | $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ | | 三个 H_3PO_4 分子间失水 ($-2\text{H}_2\text{O}$) |
| 偏磷酸 | +5 | $(\text{HPO}_3)_n$ | | n 个 H_3PO_4 分子间失水 成环状 ($-n\text{H}_2\text{O}$) |

1. 次磷酸(H_3PO_2)及其盐

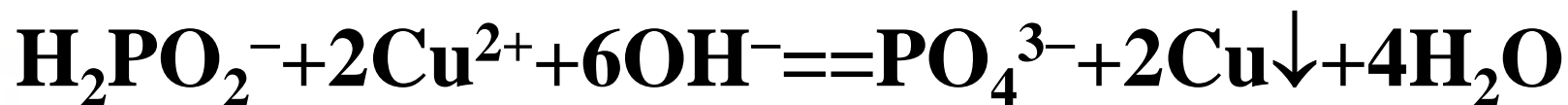
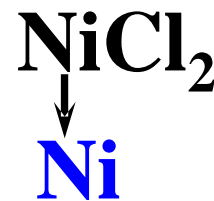
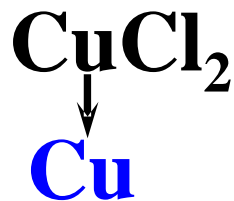
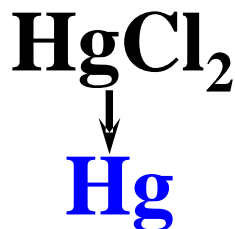
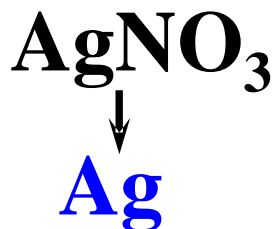
结构:



性质: 一元中强酸

$$K_a^\ominus = 5.9 \times 10^{-2}$$

强还原剂

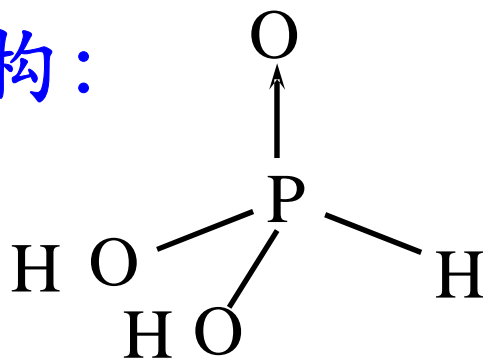


次磷酸及盐不稳定，受热易分解



2. H_3PO_3 (亚磷酸)

结构:

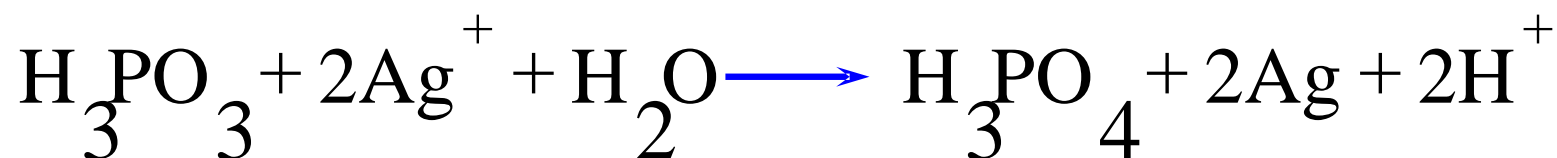


性质: 二元中强酸,
易溶于水

$$K_1^\ominus = 3.7 \times 10^{-2}$$

$$K_2^\ominus = 2.9 \times 10^{-7}$$

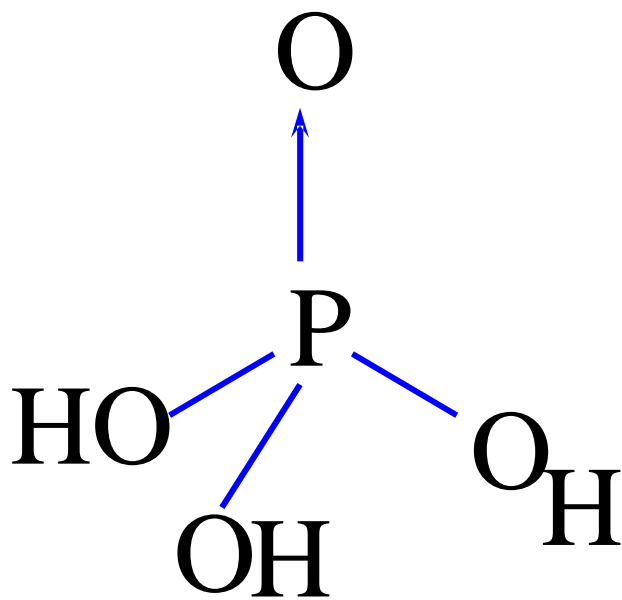
强还原性: 可将 Ag^+ , Cu^{2+} 等还原成金属;
将热浓 H_2SO_4 还原为 SO_2



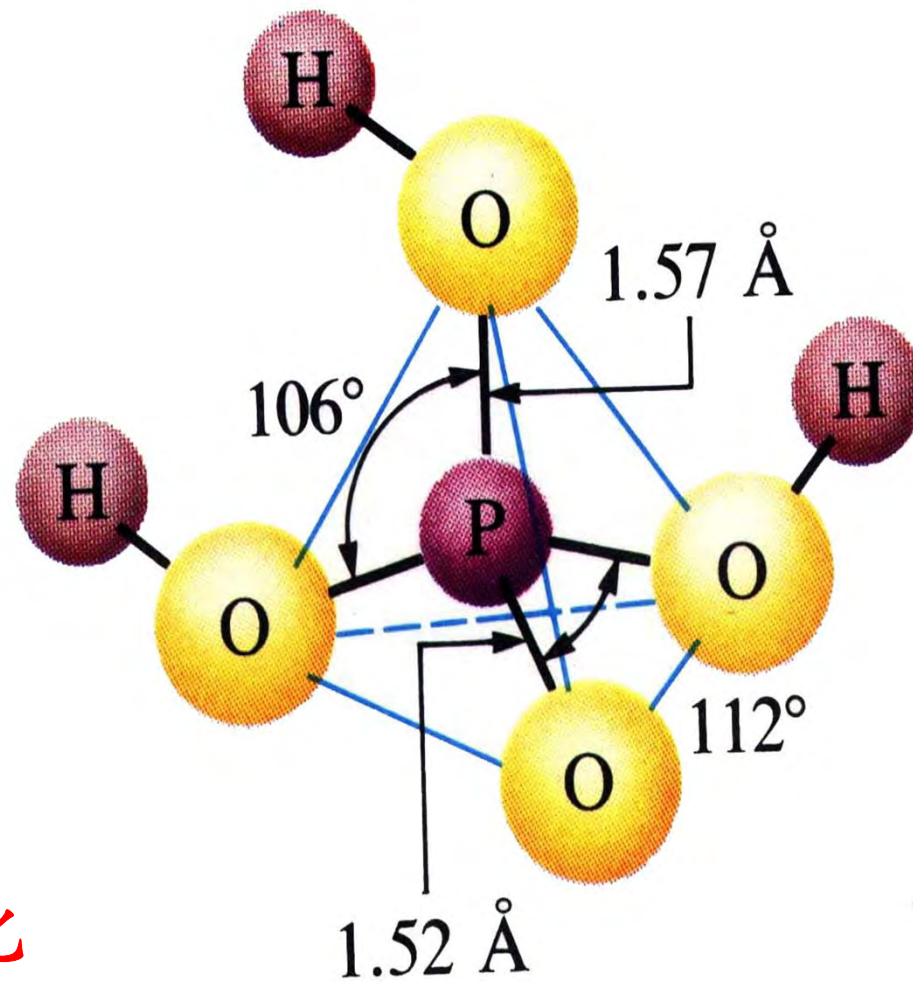
3. P(V) 含氧酸

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

基本结构单元： PO_4 四面体

磷酸 H_3PO_4 

P原子： sp^3 杂化



H₃PO₄的性质

常温，无氧化性、非挥发性的三元中强酸

$$K_{a1}^{\ominus} = 6.7 \times 10^{-3} \quad K_{a2}^{\ominus} = 6.2 \times 10^{-8}$$

$$K_{a3}^{\ominus} = 4.5 \times 10^{-13}$$

高温，反应活性增强；

很强的配位能力，与Mⁿ⁺离子形成可溶性配合物，如与Fe³⁺形成无色配合物(掩蔽剂)

磷酸盐的性质

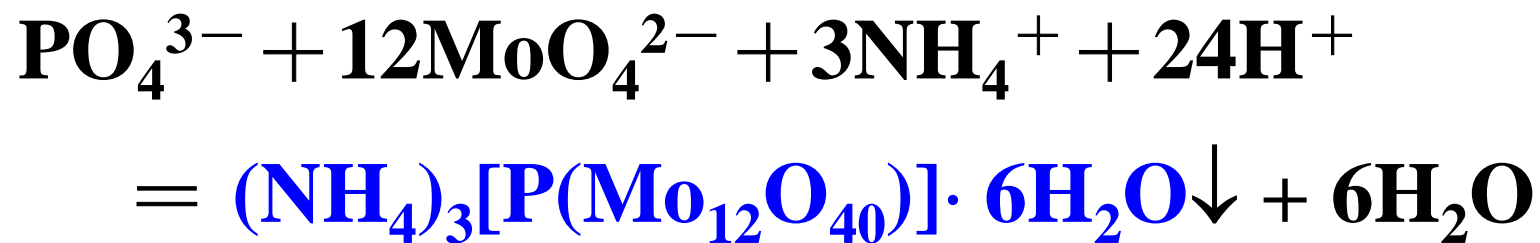
| 磷酸盐 | 正盐 | 酸式盐 | |
|------------|---|---------------|----------------|
| | $M_3^I PO_4$ | $M_2^I HPO_4$ | $M^I H_2 PO_4$ |
| 溶解性 | 大多数难溶 (除 K^+ , Na^+ , NH_4^+) | | 大多数易溶 |
| 水溶液 酸碱性 | $Na_3 PO_4$ | $Na_2 HPO_4$ | $NaH_2 PO_4$ |
| | $pH > 7$ | $pH > 7$ | $pH < 7$ |
| | 水解为主 | 水解 > 解离 | 水解 < 解离 |
| 稳定性 | 稳定 | 相对不稳定 | |

磷肥: 过磷酸钙 $\text{CaSO}_4/\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的混合物

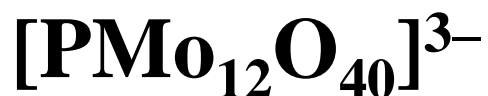
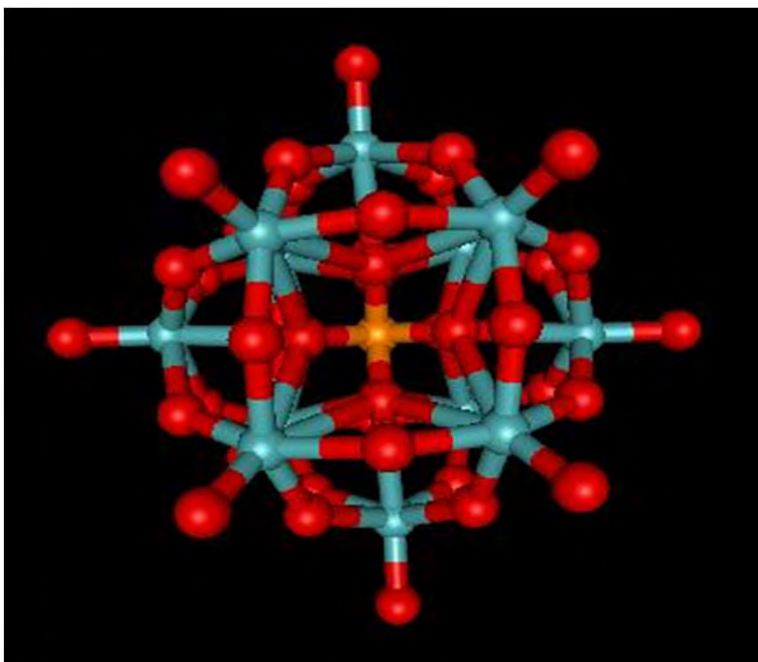
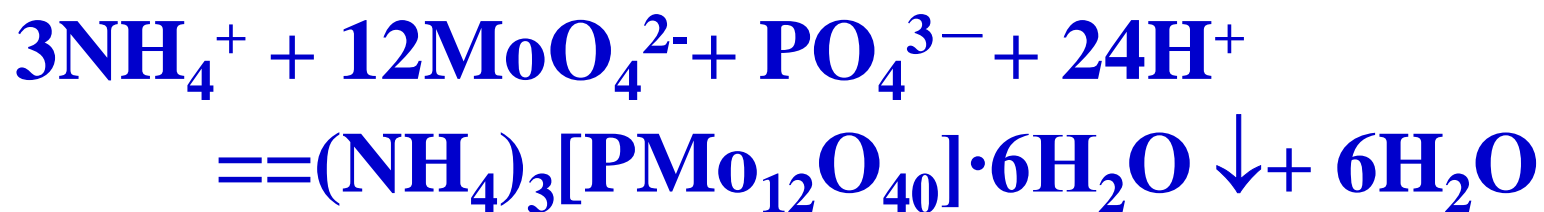
Ag^+ 离子与 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- 作用均生成黄色 Ag_3PO_4 沉淀。

磷酸根的检验: PO_4^{3-} 与过量的钼酸铵在浓 HNO_3 中反应生成浅黄色的磷钼酸铵晶体。

(加入 HNO_3 , 消除还原性阴离子等干扰)

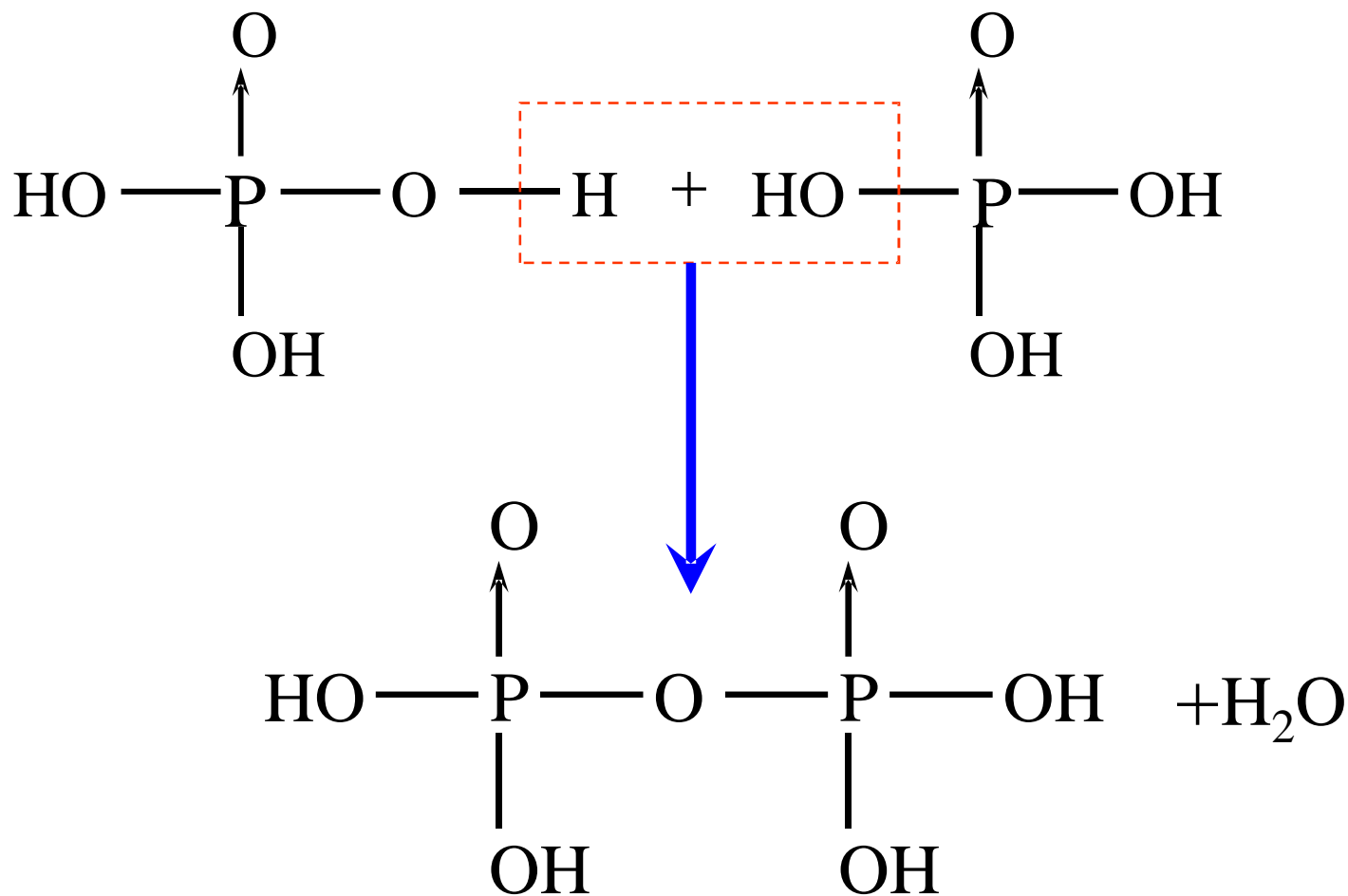


将钼酸铵和磷酸盐的混合溶液酸化时,得到12-钼磷酸铵(黄色, 第一个杂多酸盐).



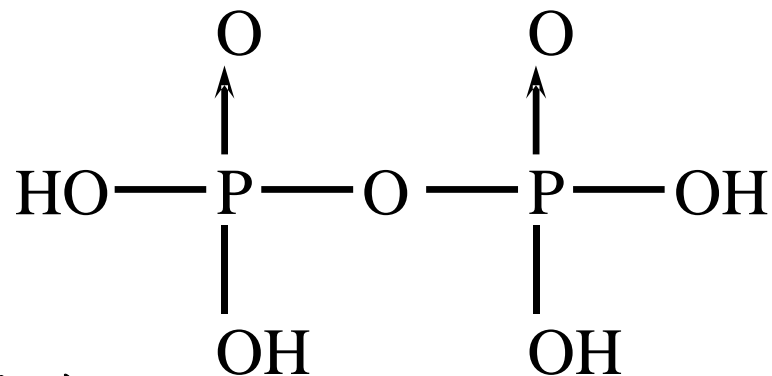
- (1) 鉴定磷酸根
- (2) 定量测定磷酸盐

H_3PO_4 链状缩合得到多磷酸 $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$



焦磷酸 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

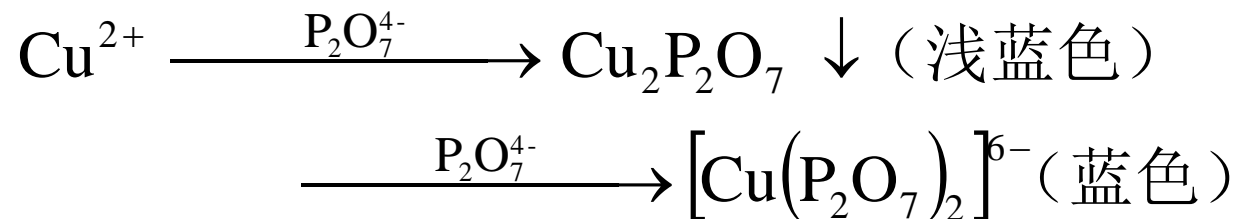
焦磷酸 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$



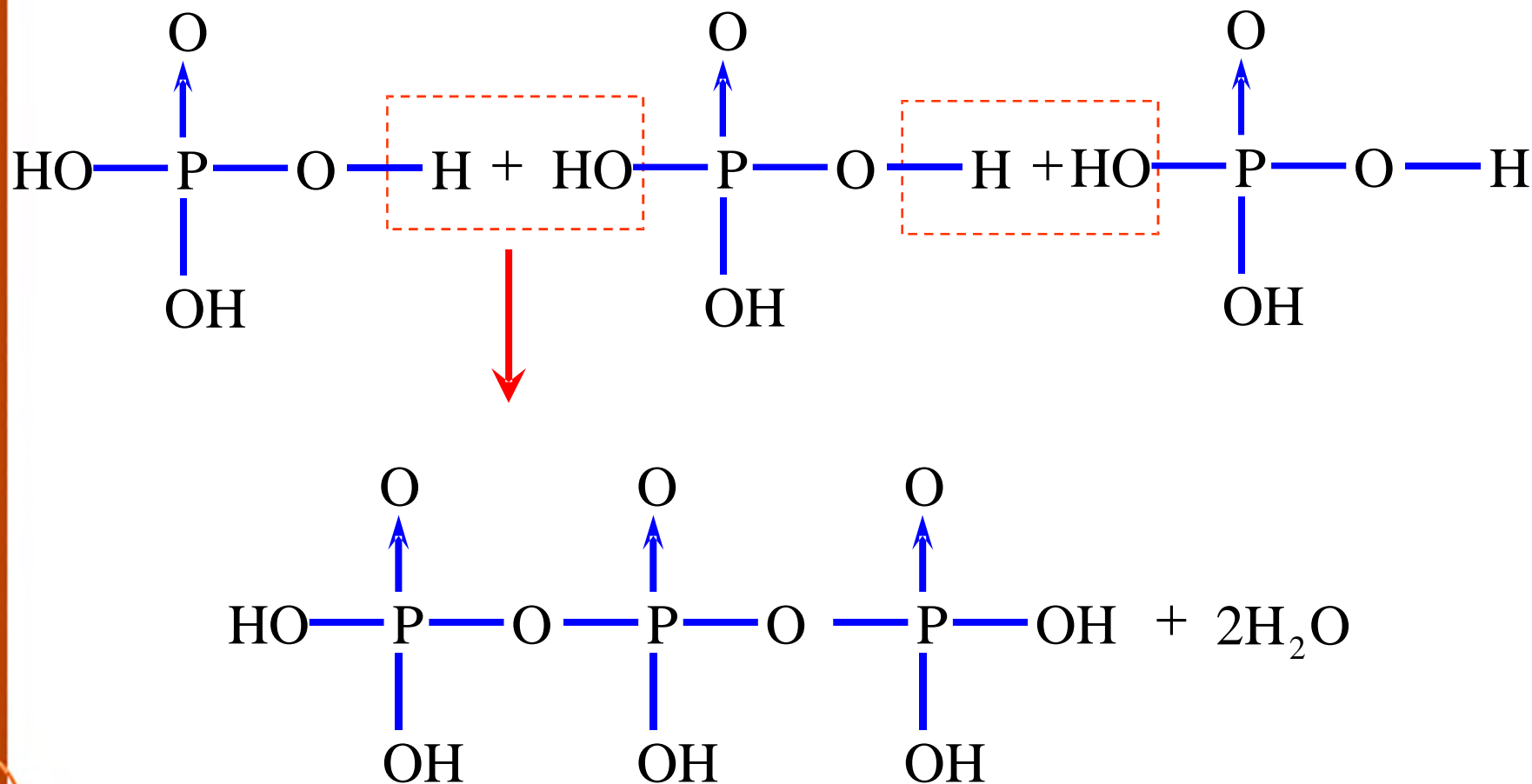
(1) 四元酸、酸性强于正磷酸

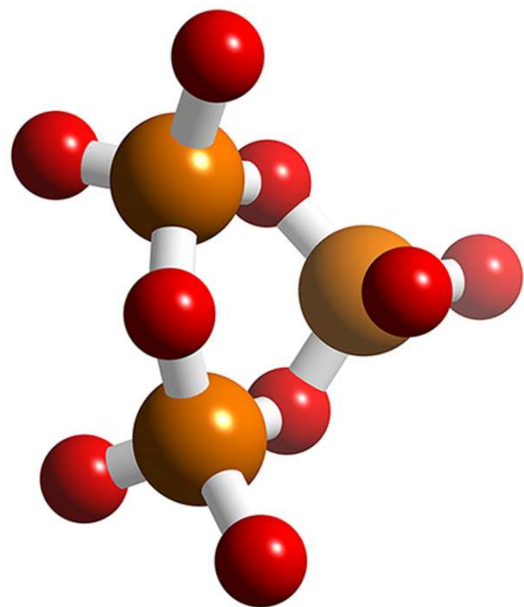
(2) 盐: $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

(3) 配位性: 碱金属和铵盐可溶; 与 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 和 Hg^{2+} 等形成焦磷酸盐沉淀, 过量时沉淀溶解转化为配离子, 如 $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ 。

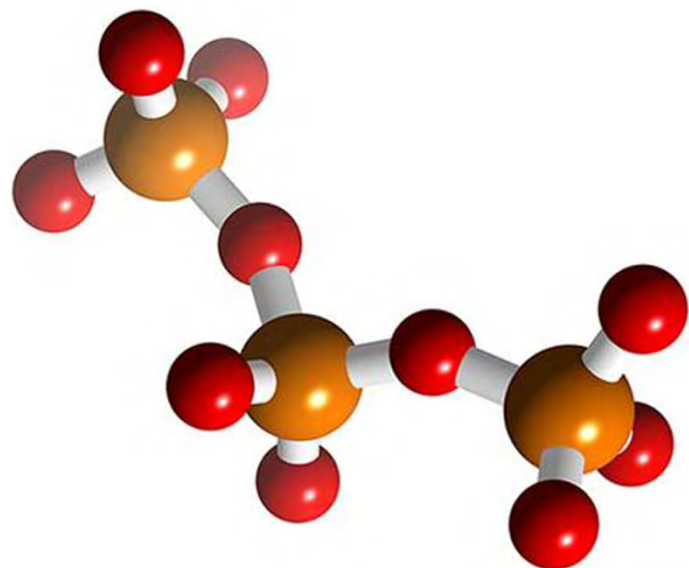


聚磷酸(n 个磷酸脱 $n-1$ 个 H_2O) $n=2$ 焦磷酸;
 $n=3$ 三(聚)磷酸

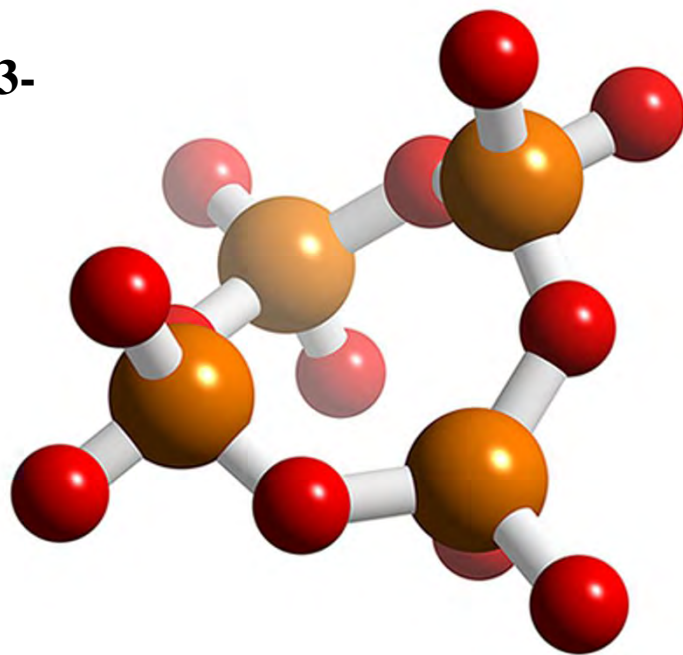




环状 $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$



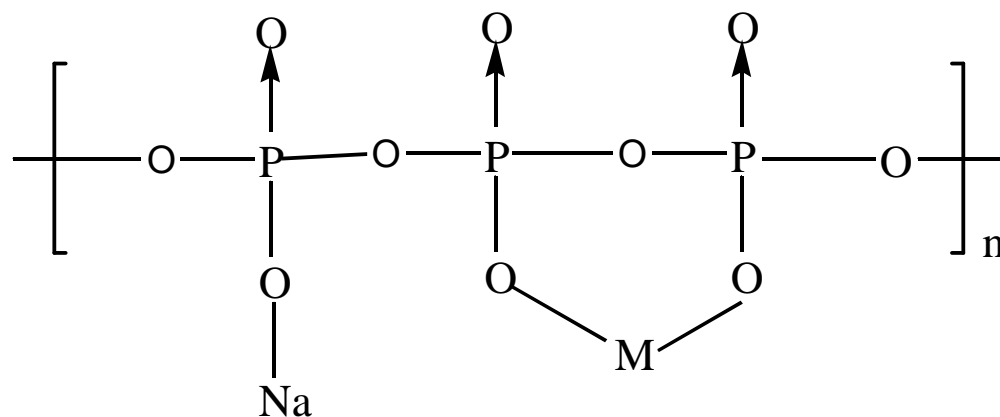
链状 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$



环状 $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$

聚(偏)磷酸盐具有配位性:

六偏磷酸钠(格氏盐): 磷酸二氢盐受热脱水生成多偏磷酸盐。



M=Ca, Mg

易与 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 形成可溶性配合物，
用于硬水软化，除垢

鉴别 PO_4^{3-} (磷酸盐)、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (焦磷酸盐) 和偏磷酸盐(PO_3^-)的方法:

正/焦/偏磷酸盐: 硝酸银和蛋白质加以鉴别。

硝酸银与磷酸盐产生黄色沉淀; 与焦、偏磷酸盐产生白色沉淀, 但偏磷酸能使蛋白质沉淀。



8.6 氧 (Oxygen)

- ★ 8.6.1 氧的成键特征与氧单质
- ★ 8.6.2 氧化物
- ★ 8.6.3 过氧化氢

8.7 硫(Sulfur)、硒和碲

- ★ 8.7.1 硫、硒和碲的成键特征和单质
- ★ 8.7.2 硫、硒和碲的氢化物
- ★ 8.7.3 硫、硒和碲的氧化物
- ★ 8.7.4 硫的其它含氧酸及其盐

Standard periodic table showing the oxygen group (O, S, Se, Te, Po) highlighted in a red box. The table includes elements from H to 118, with blocks for s, d, p, and f.

氧族元素在元素
周期表中的位置

p 区 VIA, ns^2np^4

VIA

Detailed periodic table focusing on the p-block elements (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). The oxygen group (O, S, Se, Te) is highlighted in a red box. The table includes atomic numbers 114, 116, and 118, and is labeled 'p block' at the bottom.

氧族元素在自然界存在

氧：地球表面丰度最大的元素，以单质(O_2/O_3)和化合态存在； O_2 主要来源于光合作用；

硫(S)：化学性质活泼，以化合态存在；

硒(Se)和碲(Te)是分散的稀有元素，典型的半导体材料；

钋(Po)为放射性元素，自然界含量极低。

硫、硒、碲等单质为固体。

8.6.1 氧族元素的成键特征和单质

(1) 价电子构型为 ns^2np^4 ，获得或共用2个电子达到稳定构型(离子键或共价键)；失去电子表现出多种氧化态

| | | | | |
|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| <u>O</u> | <u>S</u> | <u>Se</u> | <u>Te</u> | <u>Po</u> |
| 非金属 | | 准金属 | | 金属 |

(2) 元素成键特征:

O原子(p₂₅₆): 形成 σ 键和 **p-p** π 键、参与氢键的形成, 采用 **sp², sp³** 等杂化。

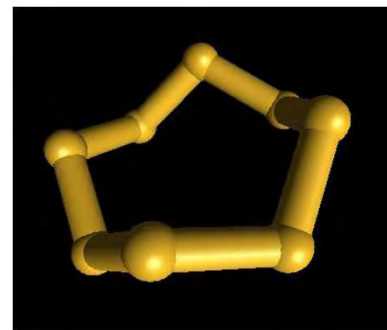
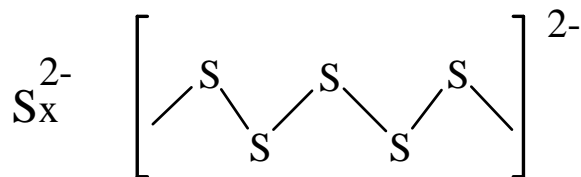
S原子(p₂₆₀): 用 **3d** 轨道成键, 成键能力扩展:

如 **SF₆** (**sp³d²** 杂化) / **sp³**

S 原子间形成 **p-p** π 键能力差, 不容易形成

S=S 键, 在化合物中以 **单键长链** 存在

S_x²⁻ (多硫离子) / **S₈**



(3) 常见化合物的类型：

M_xO_y (金属元素与氧)：离子键

非金属元素与氧：共价键

S, Se, Te ——非金属元素，共价键

与电负性小的金属元素如**Na, K**，离子键；

与电负性大的金属元素如**Cu, Hg**，共价键

(4) 氧/硫/硒/碲的成键特征差异

氧：除在 OF_2 、 O_2F_2 等为正价外，以 O^{2-} ， O_2^{2-} 、 O_2^- 和 O_3^- 等形式存在。

硫/硒/碲 (p 260):

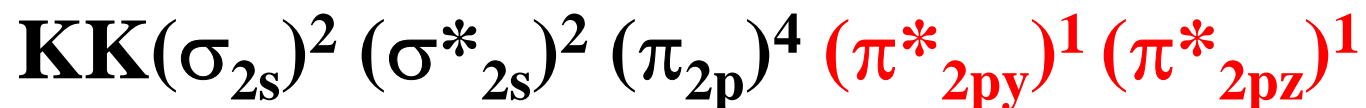
- ① 以-2、+2、+4及+6等价态存在；
- ② 外层nd轨道参与杂化，中心原子配位数可达6；
- ③ 半径大，难形成p-p π 键



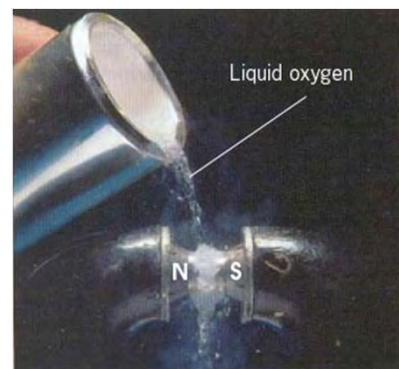
1. 氧气单质

O_2 : 无色无味

分子轨道电子排布式:



是具有偶数电子同时有顺磁性的双原子分子，反应活性很高

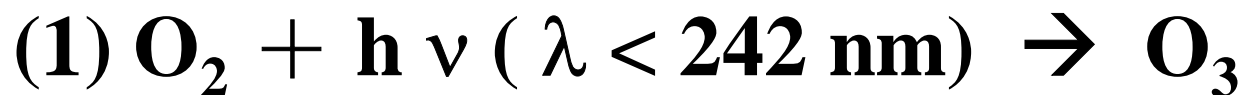


2 臭氧(Ozone)

O_3 与 O_2 互为同素异形体，性质差异较大

O_3 ：淡蓝色气体，有鱼腥臭味

臭氧的产生：



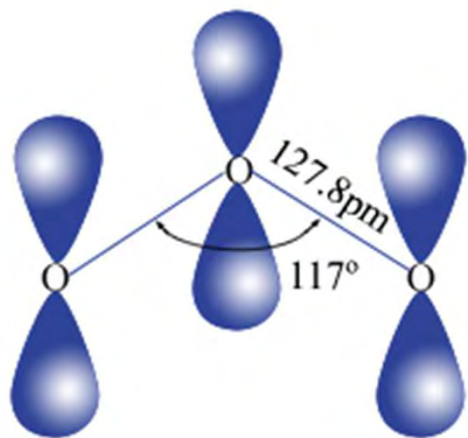
(2) 氧气的无声放电，利用**沸点差异分离**



O_3 分子结构特征:

- (1) 中心O原子以 sp^2 杂化与配位氧原子结合;
- (2) O-O σ 键 (127.8 pm), 介于O=O (112 pm) 和O-O (148 pm) 之间, 键角 116.80°
- (3) 三个氧原子间形成3c-4e π 键

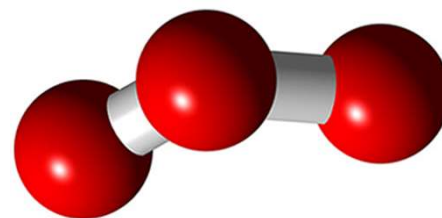
结构: 角形, 偶极距为0.54 D(极性), 逆磁性.



(a) 3 个 p 轨道



(b) Π_3^4



O_3 结构示意图

O_3 的化学性质:

(1) 不稳定: $2 O_3 \rightleftharpoons 3 O_2$

(受热或 MnO_2/PbO_2 等催化下更易分解)

(2) 强氧化性: 比氧气强, 次于 F_2 和高氯酸盐



酸性介质:



碱性介质:



O₃应用

- O₃大量用于漂白、除臭、杀菌和处理含酚、苯、CN⁻等的工业废水；

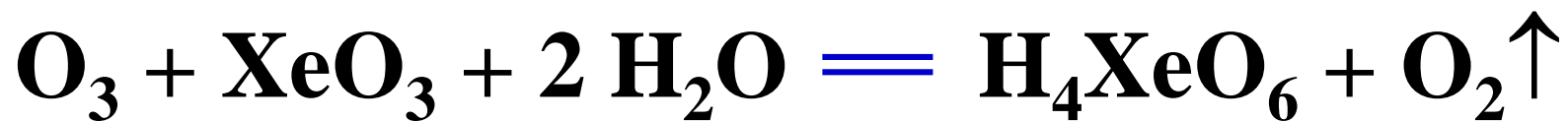


- 在 O₃ 作用下，Au 迅速溶于 HCl；可将废气中低浓度 SO₂ 转化为 H₂SO₄；



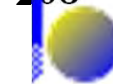
- 有机反应：臭氧作为强氧化剂

- 氧化某些单质和化合物氧化：



- 臭氧能将 I^- 迅速氧化至 I_2

——定量测定 O_3 含量



8.6.2 氧化物

成键特征：离子型/共价型/过渡型

按氧化态分为：正常氧化物

过氧化物 (Na_2O_2)

超氧化物 (KO_2)

臭氧化物 (KO_3)

复杂氧化物 (Fe_3O_4)

双氧基盐 ($\text{O}_2[\text{AsF}_6]$)

双氧金属配合物 (P 258)

1. 同一元素可与氧形成多种类型的二元化合物；不同元素氧化物性质差异很大；
- (1) 导电性：绝缘体 (MgO)-半导体(NiO)-良导体(ReO_3)；
- (2) 熔沸点变化：低沸点 (CO)-高熔沸点 $\text{MgO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (常用耐火材料)；
- (3) 化学计量关系：精确符合或在一定组成范围内变化； $\text{Y-Ba-Cu-O} / \text{CuO} / \text{TiO}_{1+\delta}$

2. 按酸碱性分类:

(a) 大多数非金属氧化物和某些高氧化态的金属氧化物——酸性氧化物

(b) 大多数金属氧化物显碱性, Na_2O , K_2O ;

(c) 一些金属氧化物(如 Al_2O_3 / ZnO / Cr_2O_3
 Ga_2O_3 等)和少数非金属氧化物(如 As_4O_6 、
 Sb_4O_6 、 TeO_2 等)呈两性

中性氧化物: NO 、 CO 等

As_4O_6 (两性) As_2O_5 (酸性);

PbO (碱性) / PbO_2 (两性)

3. 氧化物酸碱性的变化规律

(1) 同周期最高氧化态的氧化物：

从左到右，酸性增强

(2) 同主族相同价态的氧化物：

从上到下，碱性增强

(3) 同一元素的不同氧化态：

氧化态越高，酸性越强；

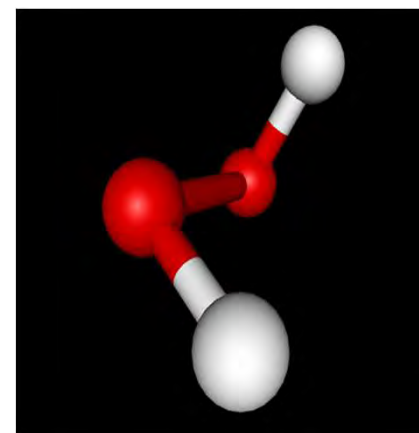
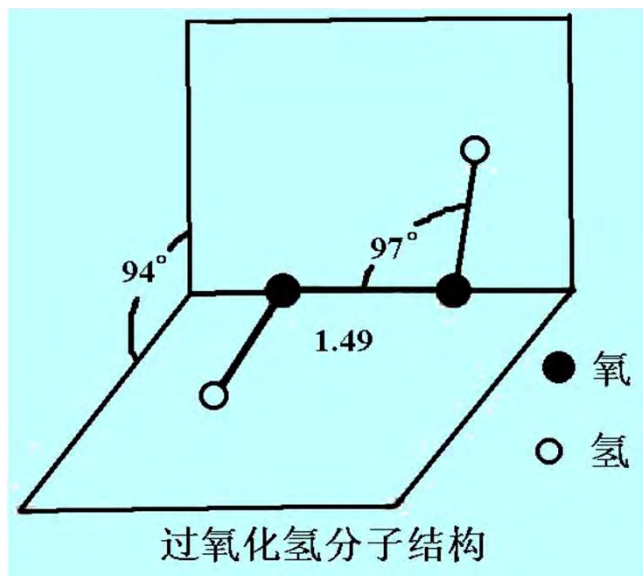
(4) **d区元素**变化明显：**Cr/Mn**等元素

CrO (碱性) – Cr₂O₃ – CrO₃ (酸性)



8.6.3 过氧化氢(H_2O_2)

1. 结构



有一个过氧链—O—O—

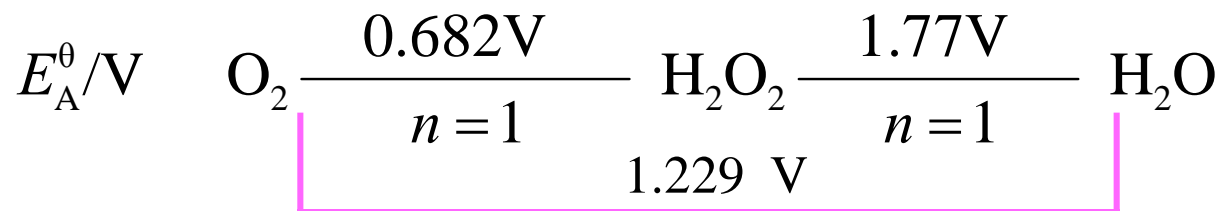
O—O: 键长148 pm, O—H: 97pm; 键角 97°

O=O: 112 pm, O₃: 127.8 pm

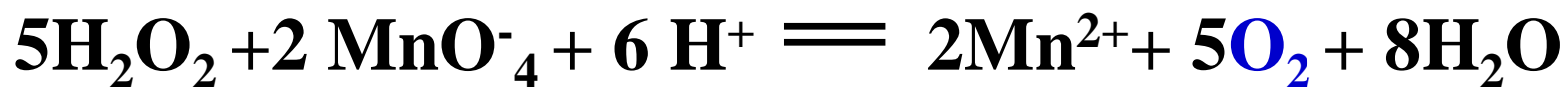
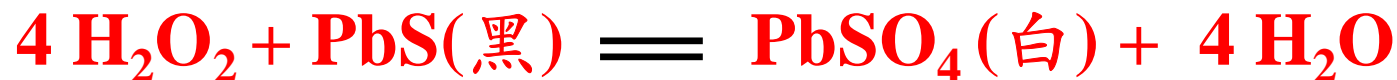
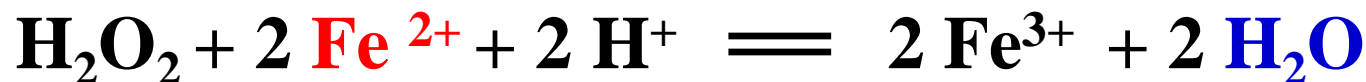
2. H_2O_2 的化学性质

- (1) 热稳定性差，自发歧化分解；光照、受热、催化(如 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 或 MnO_2 等)及碱性条件都加速 H_2O_2 的分解
- (2) 弱酸性： $K_{a1} = 2.0 \times 10^{-12}$
- (3) 氧化-还原性

H₂O₂的氧化-还原性

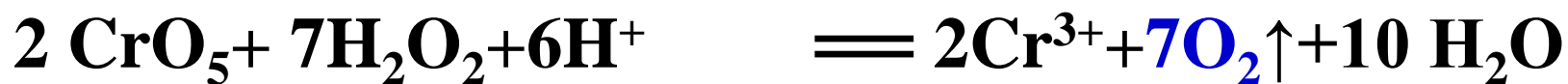
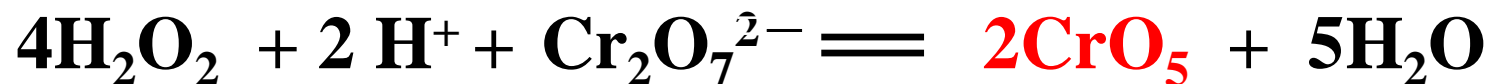
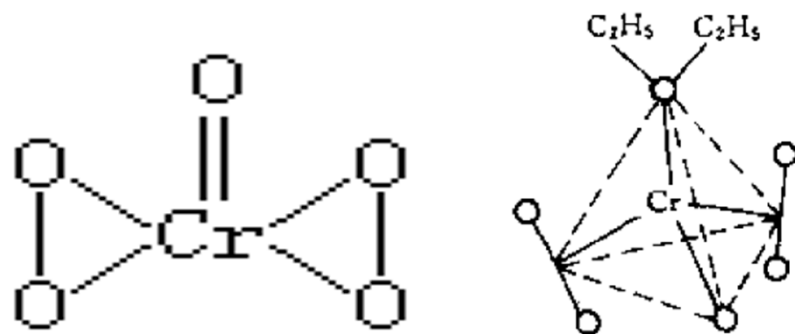


H₂O₂是一种“清洁”的氧化剂和还原剂。



(4) 配位性：形成含过氧的配合物

在酸性溶液中， H_2O_2 能使 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 生成五氧化铬(CrO_5)，与乙醚形成 $\text{CrO}_5 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 加合物(呈蓝色)。用于 CrO_4^{2-} 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 H_2O_2 的相互检验。



在钒酸盐中加 H_2O_2 ，在弱碱性、中性或弱酸性条件下，形成黄色的二过氧钒酸离子

$[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^{3-}$ ；强酸性，得到红棕色 $[\text{V}(\text{O}_2)]^{3+}$



黄色



红棕色



黄色

红棕色



$[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^{3-}$ (黄色)

弱碱性、中性或弱酸性



$[\text{V}(\text{O}_2)]^{3+}$ (红棕色)

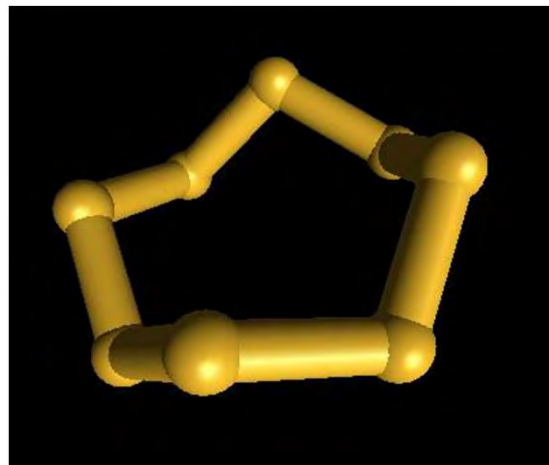
强酸性



8.7.1 硫、硒和碲单质

1. 单质硫的结构和同素异形体

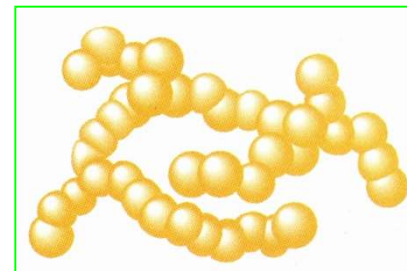
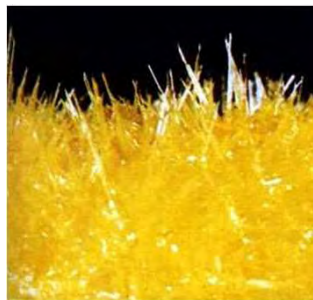
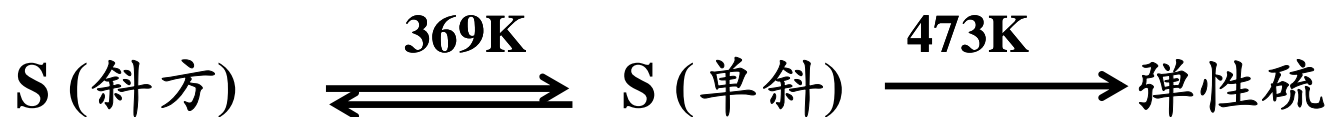
S: sp^3 杂化, S原子间形成共价单键, 容易聚集为较大的分子(如 S_8 环), 在室温下为固态; 非极性分子, 易溶于非极性溶剂

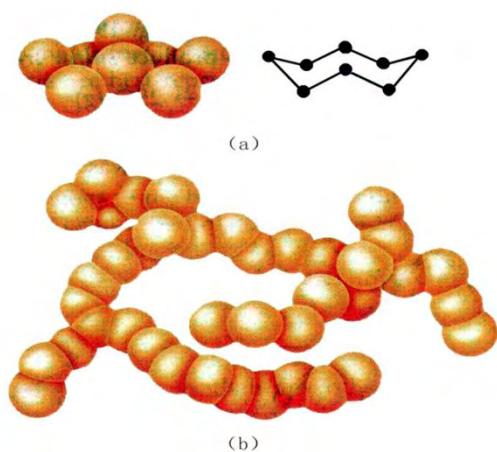
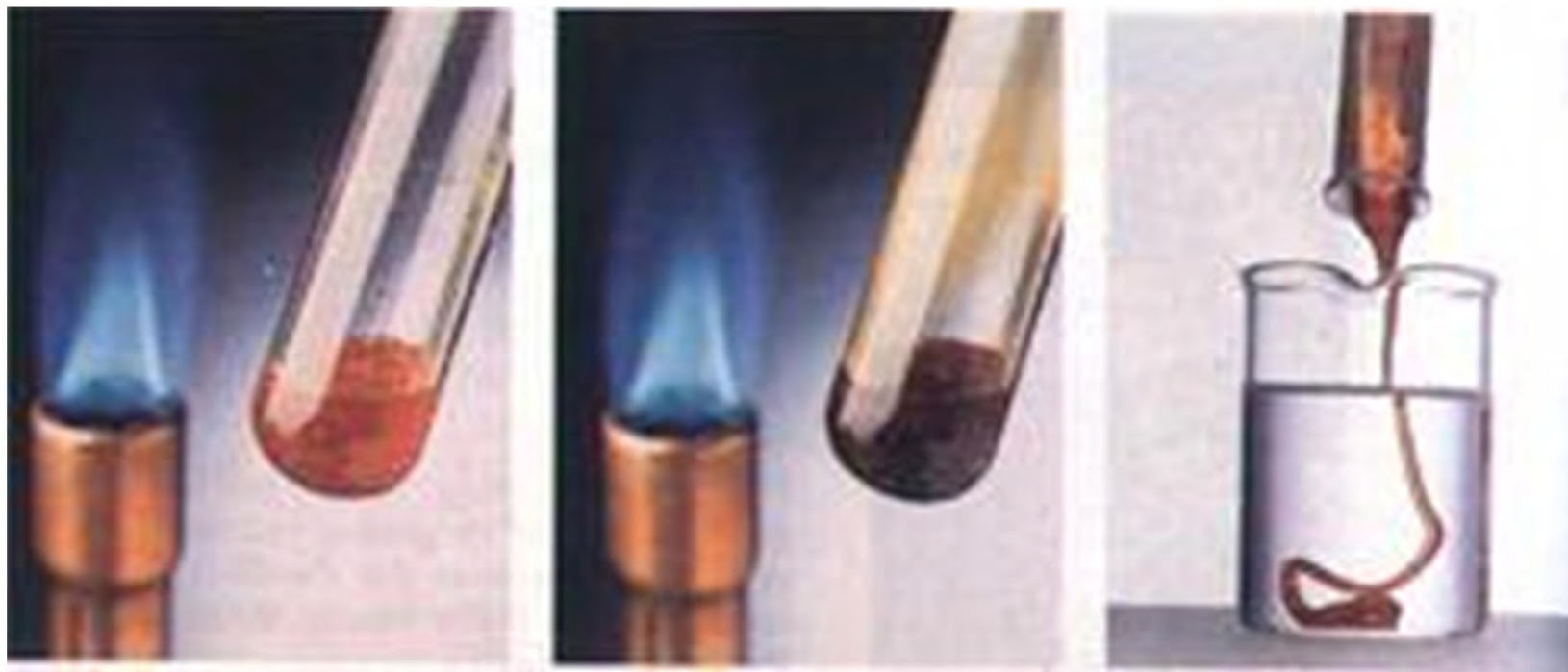


硫的重要同素异形体

| 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 | $>369\text{K}$ | $<369\text{K}$ | 用冷水速冷 |

晶态的斜方硫和单斜硫由 S_8 分子组成，易溶于 CS_2 ，在一定温度下可相互转换。

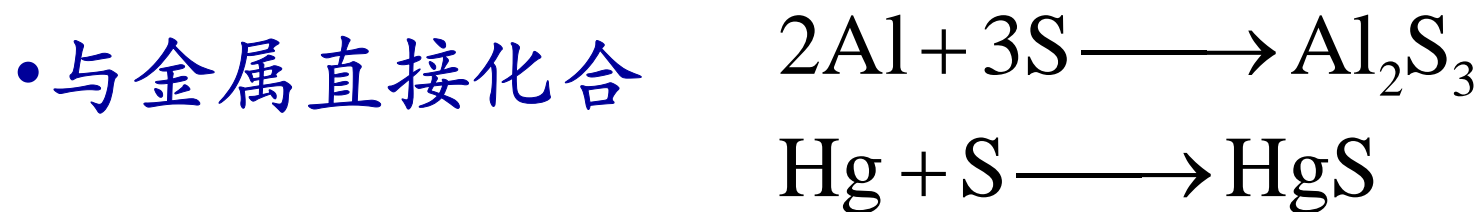




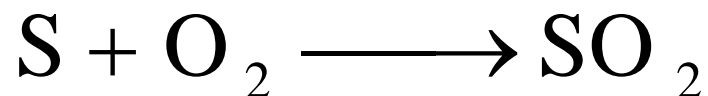
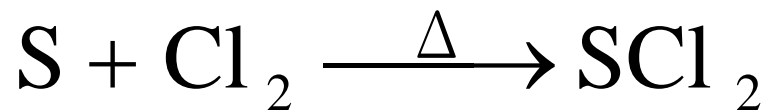
温度变化对S的形态和颜色的影响

温度升高，颜色加深；
骤冷后，变为弹性硫

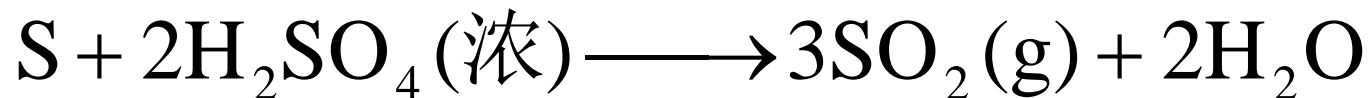
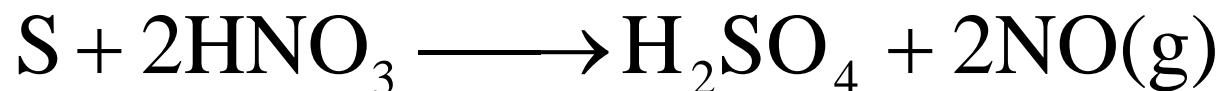
S的化学性质：活泼的非金属元素，除稀有气体/氮/砷/碘/铋/铂和金外，能直接和其他元素直接反应形成硫的化合物



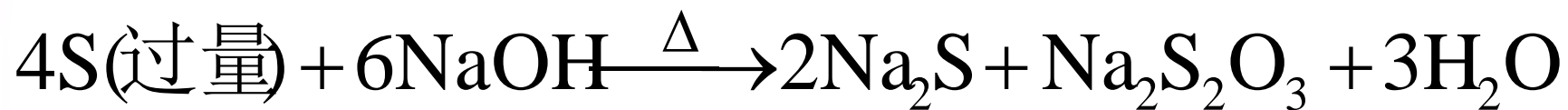
•与氢/氧/碳/卤素(碘除外)/磷等直接化合：



- 与氧化性酸反应，表现还原性



- 在碱溶液中发生歧化



2. 硒和碲单质

Se/Te单质: 准金属, 半导体材料。

硒: 多种同素异形体, 其中三种红色单斜晶体(α , β , γ)为 Se_8 环状结构, 室温下最稳定的是螺旋形链状结构的灰硒, 无定形黑硒。

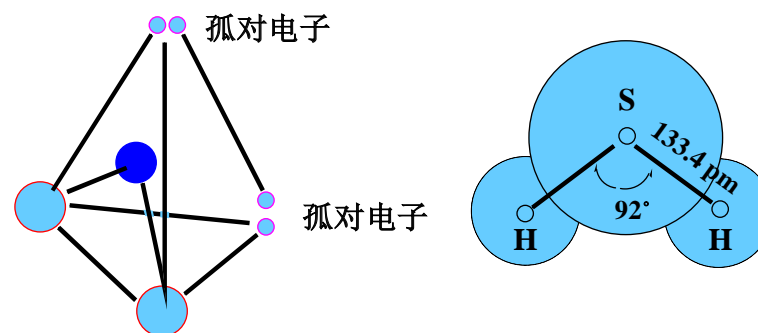
Te晶体: 呈螺旋形链状结构。

硒和碲单质性质类似于硫, 但反应活性稍差一些。



8.7.2 硫、硒和碲的氢化物和硫化物

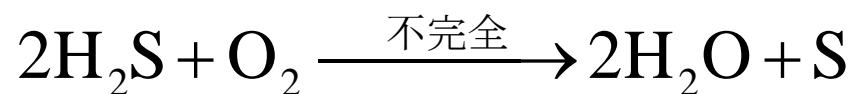
1. 硫化氢(H_2S)



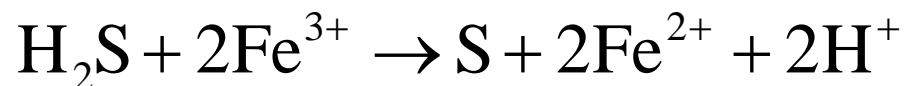
- 结构与 H_2O 相似： sp^3 不等性杂化，角形
- H_2S ：无色，臭鸡蛋味，剧毒气体，稍溶于水，在空气中燃烧形成 SO_2 或 S.
- 二元弱酸：氢硫酸， $\text{p}K_{\text{a}}=7.72, 14.85$

H_2S ：作为金属离子(特别是重金属)的沉淀剂： M_2S_x ， Cd^{2+} ， Hg^{2+} ， Pb^{2+} etc

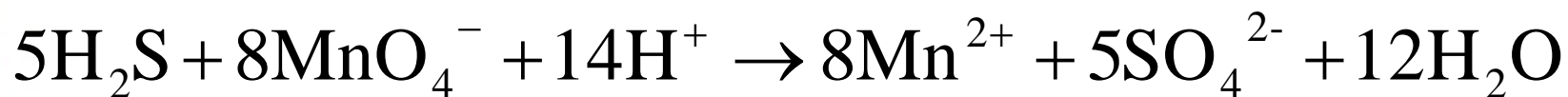
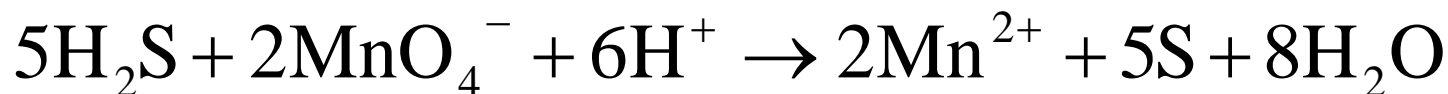
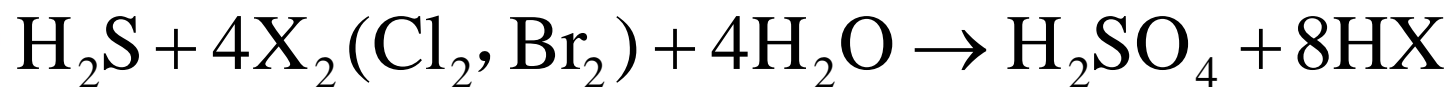
硫化氢(H₂S)具有强还原性



与中等强度的氧化剂反应



与强氧化剂反应，形成S或SO₄²⁻



VIA族氢化物的性质变化规律

- 1) 酸性：从 H_2O — H_2Te 依次增强。
- 2) 热稳定性：从 H_2O — H_2Te 依次减弱。
- 3) 还原性：从 H_2O — H_2Te 依次增强。
- 4) 熔沸点：从上到下依次增强，而水的熔沸点反常高。

2. 金属硫化物

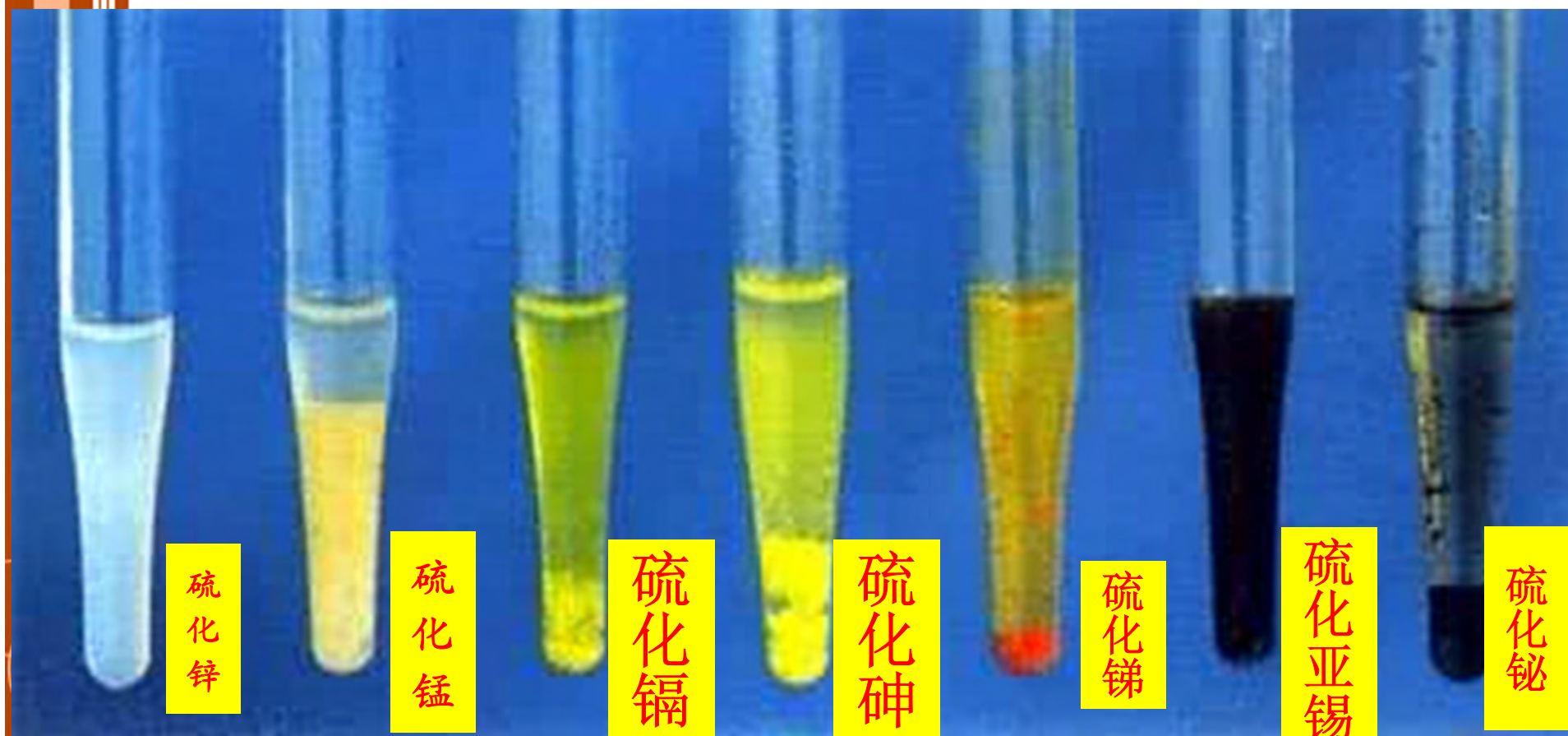
大多数**难溶于水**，且有**特殊颜色**(用于金属离子的分离和鉴定)；金属硫化物的溶解性与**温度、溶液pH值和H₂S的分压**相关。

IA、IIA(碱金属和碱土金属、铵盐)的硫化物易溶，易水解；

IB、IIB族重金属的硫化物最难溶。

可溶性金属盐 + H₂S/Na₂S → **M₂S_x↓(难溶)**

ZnS 白, **MnS** 肉色, **CdS** 黄, **As₂S₃** 黄,
Sb₂S₃ 橙, **SnS** 棕, **Bi₂S₃** 黑褐, **SnS₂** 黄,
As₂S₅ 黄, **Sb₂S₅** 橙; 其余大多为黑色



金属硫化物：水解与还原性

配制可溶性硫化物盐时，易发生部分水解，需加强碱以抑制水解；

Al_2S_3 、 Cr_2S_3 完全水解。



难溶金属硫化物的溶解

(1) 稀酸，如 $\text{FeS} + \text{稀HCl} / \text{H}_2\text{SO}_4$;

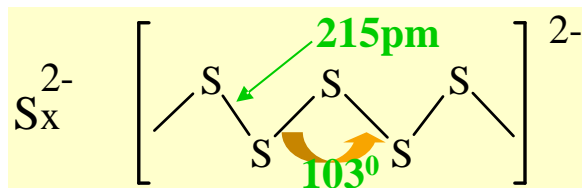
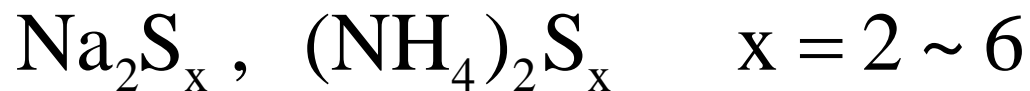
(2) 浓酸/配位试剂，如 $\text{CdS} + \text{浓HCl}$

(3) 氧化-还原反应，如 $\text{CuS} + \text{HNO}_3$

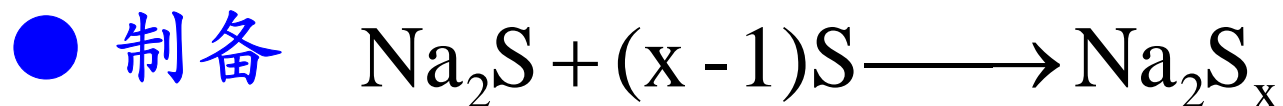
(4) 氧化-还原反应+配位反应



3. 多硫化物

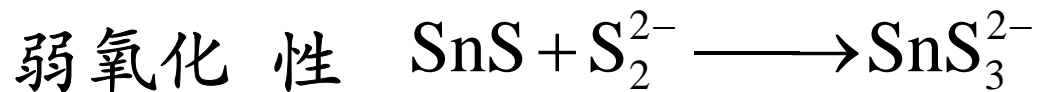
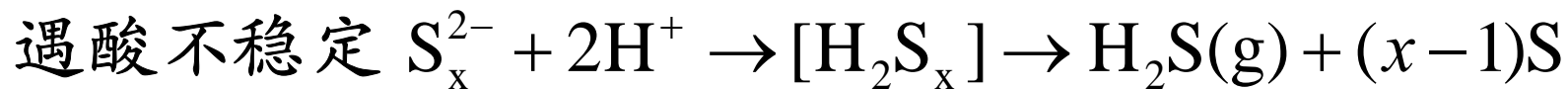


类似过氧键



随 x 值的增大, 颜色加深, 由黄→橙红→红

● 化学性质



问题. 如何区分 硫化物和多硫化物?

可溶性硫化物 + S \rightarrow 多硫化物

- 多硫化物有颜色; S_x^{2-} 的x 越大, 颜色越深。
- 性质不同点: 多硫化物在酸中不稳定, 易析

出单质硫; $S_x^{2-} + 2H^+ = H_2S\uparrow + (x-1) S\downarrow$

多硫化物: 弱氧化性, 氧化低价金属盐(SnS ,
 Sb_2S_3 , As_2S_3 等);

硫化物: 还原性。



8.7.3 硫/硒/碲的含氧化合物

S有多种氧化态，形成多种氧化物和含氧酸

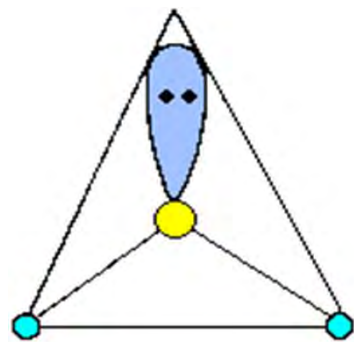
1. SO_2 、 H_2SO_3 和亚硫酸盐

1) 二氧化硫

● 结构

S: sp^2 杂化，V形

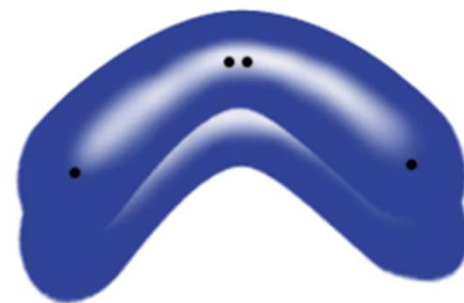
无色，极性分子，易溶于水
($3927 \text{ cm}^3/100 \text{ g H}_2\text{O}$)



杂化轨道



分子成键图

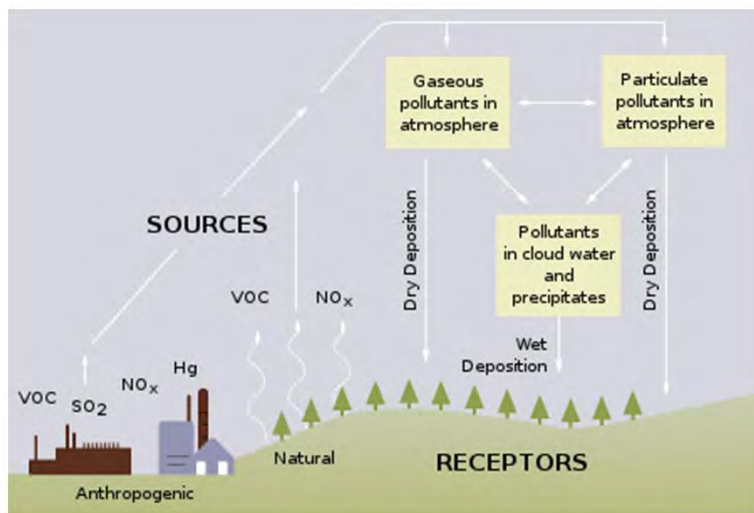


π_3^4

在 SO_2 中, S的氧化数为+IV, 表现还原性(为主)和氧化性(如与 H_2S 反应)

应用: 作为非水溶剂和反应介质; 制备 H_2SO_3 、硫酸和连二亚硫酸及其盐

影响: SO_2 是大气中一种主要的气态污染物; 含有 SO_2 的空气对人类及动植物有毒害, 腐蚀金属制品、损坏油漆颜料、织物和皮革、形成酸雨等。



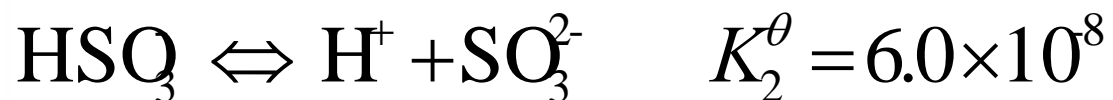
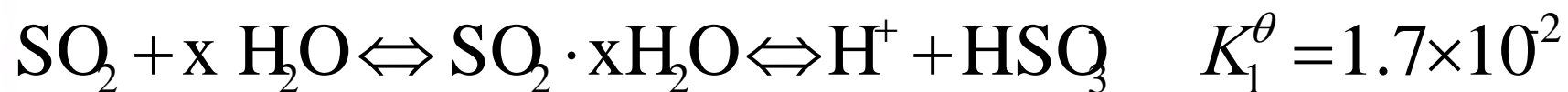
https://en.wikipedia.org/wiki/Acid_rain



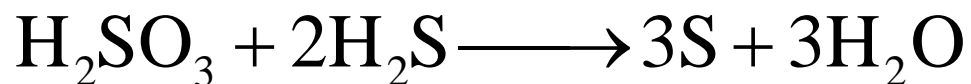
Since 1998, Harvard University wraps some of the bronze and marble statues on its campus, such as this "Chinese stele", with waterproof covers every winter, in order to protect them from corrosion caused by acid rain and acid snow

2) 亚硫酸及盐

● 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 $\text{SO}_2(\text{aq})$ ；跟碱反应得到酸式盐或正盐；不稳定，极易分解



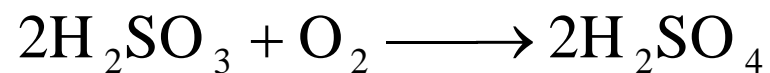
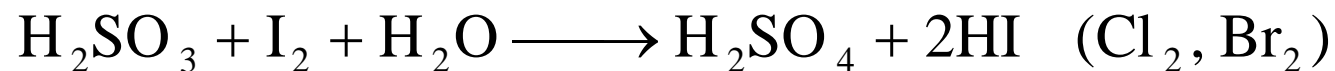
● 氧化性



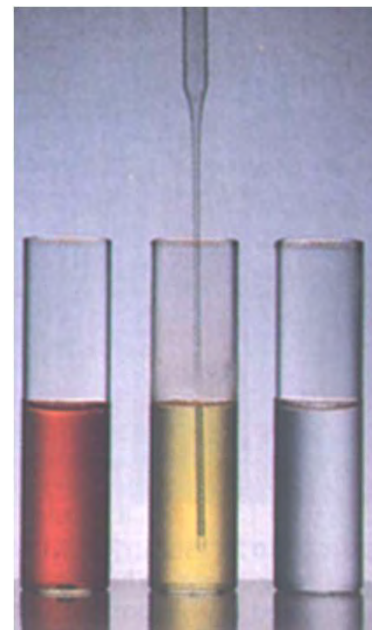
● 还原性

$$E_{\text{A}}(\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3) = 0.17 \text{ V}$$

$$E_{\text{B}}(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = -0.92 \text{ V}$$



● 漂白----使品红褪色



H_2SO_3 和 Br_2

亚硫酸盐的溶解性与热稳定性：

NH_4^+ 和碱金属盐易溶于水，呈碱性；
其他正盐微溶于水；酸式盐易溶于水；
(性质与碳酸盐类似)

亚硫酸盐受热易分解，与强酸反应
放出 SO_2

SO_3^{2-} 的检验：

(a) 酸化后，将气体通过品红溶液

(b) $\text{ZnSO}_4 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$

(c) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{Ba}^{2+}$ (或 $\text{Ba}^{2+} + \text{HCl}$)

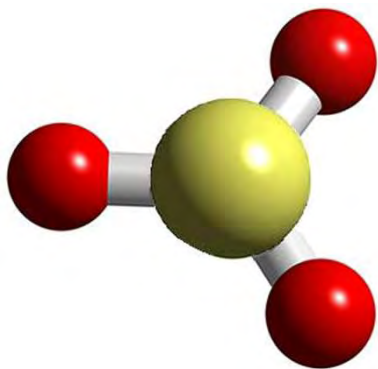
2. 三氧化硫、硫酸和硫酸盐

1) 三氧化硫

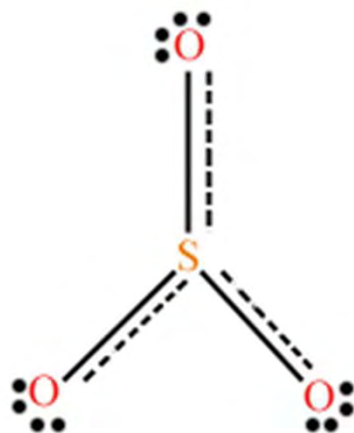
气态 SO_3 以单分子存在, 呈平面三角形。

S采取 sp^2 杂化, 大 π 键

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



$\text{SO}_3(\text{g})$



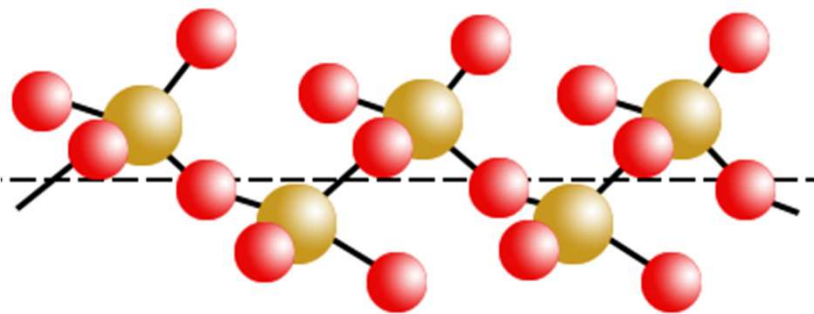
Π_4^6

固体 SO_3 ：三种变体

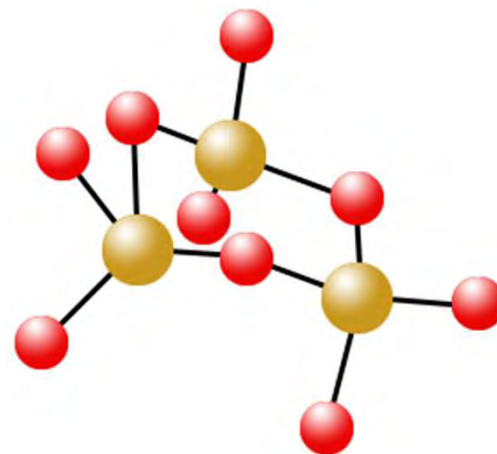
γ 型晶体为三聚体环状结构；

β 型晶体为螺旋式长键

α 型晶体：复杂的层状结构；较稳定



β 型晶体
(螺旋状多聚体)

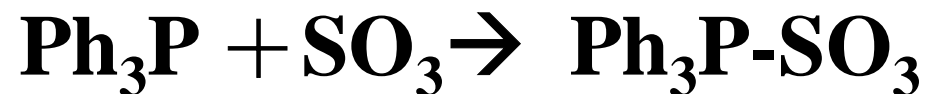


γ 型晶体
(三聚体)

□ SO_3 的 化学性质 ：

强氧化性： $\text{P} \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$, $\text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2$;

路易斯酸：与路易斯碱形成加合物



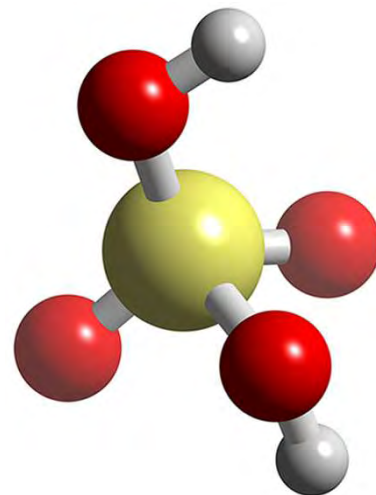
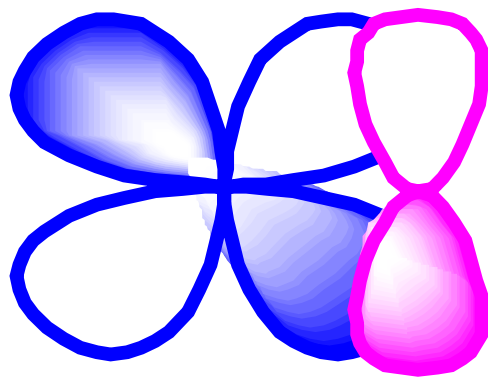
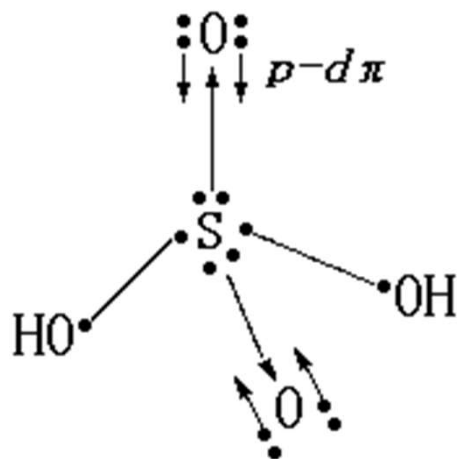
在有机化学反应中，作为磺化试剂；

工业采用浓硫酸吸收 SO_3 得到发烟硫酸，

稀释后得到浓硫酸。

2) 硫酸及硫酸盐

(1) H_2SO_4 的结构



S 采取 sp^3 杂化轨道与四个氧原子形成四个 σ 键、S 与 O 之间的 $\text{p-d}\pi$ 反馈配键。

介电常数很高, 作为溶剂溶解某些离子化合物;
发生自偶电离, 100% 硫酸有很高的电导率

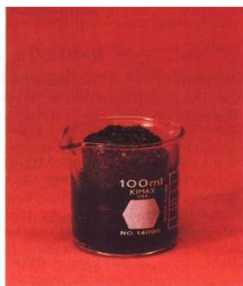
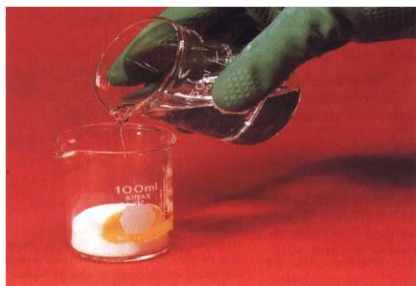
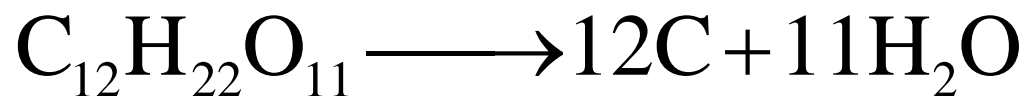


● 浓 H_2SO_4 的性质

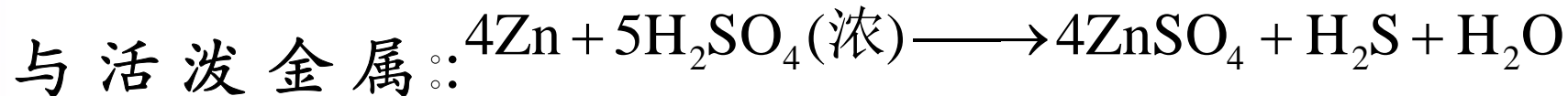
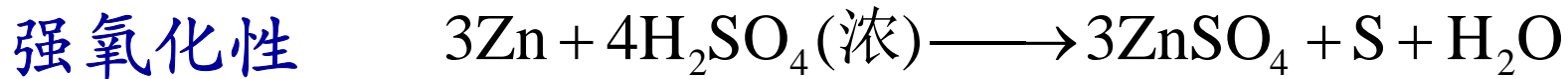
二元强酸：

强吸水性：作干燥剂

强脱水性：从纤维、糖中夺取与水组成相当的氢和氧

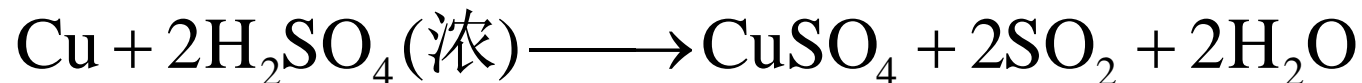


● 浓 H_2SO_4 的性质

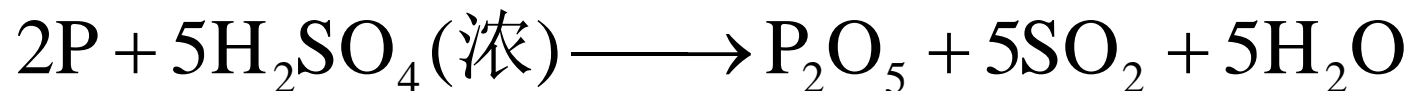
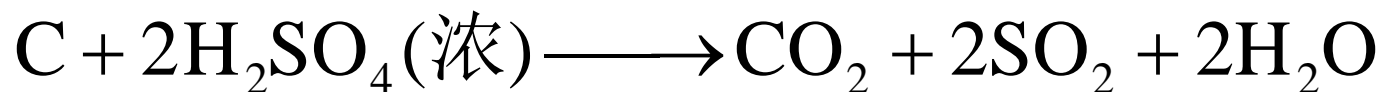


钝化：**Fe、Al**

与不活泼金属：



与非金属：



● 硫酸盐：酸式盐和正盐

● 易溶性：除 $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Ag}^{+}/\text{Hg}^{2+}$ 盐难(微)溶外，大多易溶于水，多数发生水解。

BaSO_4 (重晶石), SrSO_4 (天青石),

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (石膏), PbSO_4

● 热稳定性与阳离子的极化能力有关

● 形成水合晶体及复盐(成矾)：明矾、绿矾、摩尔盐等

常见的硫酸盐和复盐：俗名和组成

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (胆矾)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (绿矾)、
 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (泻盐)、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (芒硝)、
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 等. 在水合晶体中, 水分子或
 与阳离子配位(配位水), 或通过氢键与阴离子
 SO_4^{2-} 结合(结晶水)。



$\text{M}^{\text{I}}_2\text{SO}_4 \cdot \text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 摩尔盐

$\text{M}^{\text{I}}_2\text{SO}_4 \cdot \text{M}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 矾

3 S、Se、Te的氧化物

按 SO_2 , SeO_2 , TeO_2 的顺序, 还原性减弱, 氧化性增强。

SO_2 主要显还原性, 而 SeO_2 / TeO_2 主要显氧化性, 是中等强度的氧化剂。

SeO_3 / TeO_3 : 强氧化剂, 受热易分解。

4 S、Se、Te的含氧酸

酸性： $\text{H}_2\text{SO}_3 > \text{H}_2\text{SeO}_3 \approx \text{H}_2\text{TeO}_3$

$\text{H}_2\text{SO}_4 \approx \text{H}_2\text{SeO}_4$ (强酸) $\gg \text{H}_6\text{TeO}_6$ (弱酸)

氧化性： $\text{H}_2\text{SO}_3 < \text{H}_2\text{SeO}_3 > \text{H}_2\text{TeO}_3$

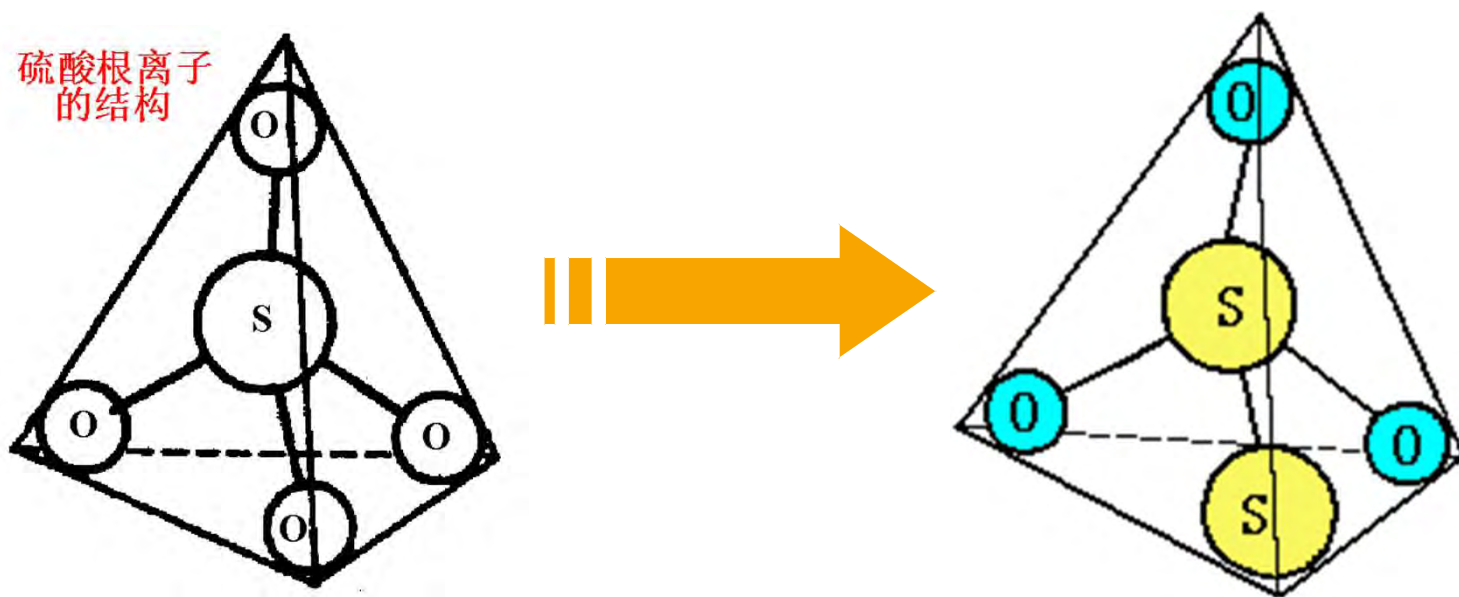
$\text{H}_2\text{SO}_4 \ll \text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_6\text{TeO}_6$



8.7.4 硫的其它含氧酸及其盐

1. 硫代硫酸及其盐

硫代硫酸根看成 SO_4^{2-} 中的一个氧原子被硫原子代替，四面体结构。S的平均氧化态为+2，但两个硫原子具有不同的化学环境



硫代硫酸：**不稳定，遇水迅速分解**，分解过程和产物复杂，不能用常规方法从**硫代硫酸盐**制备**硫代硫酸**。

硫代硫酸盐的制备：



硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): 海波或大苏打

其化学性质:

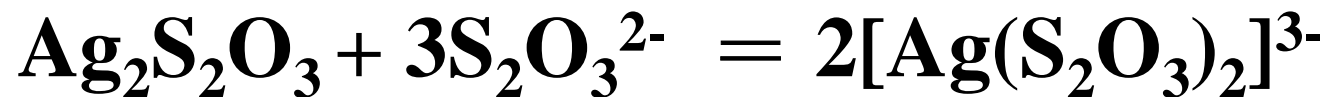
(1) 易溶于水, 水溶液呈弱碱性

(2) 不稳定, 易被酸分解

(3) 中强的重要还原剂: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与不同强度的氧化剂反应得到不同的产物



(4) 强的配位体：通过S/O与Mⁿ⁺配位



(鉴定 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ，由白→黄→棕→黑)



2. 连二亚硫酸钠 (保险粉)

在缺氧条件下，用锌粉还原 NaHSO_3 可得：

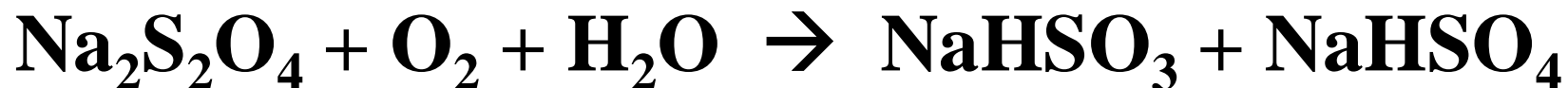


在碱性溶液中为强还原剂。

在催化剂催化下，其水溶液被 O_2 氧化，

(i) 用于气体分析吸收 O_2 ；

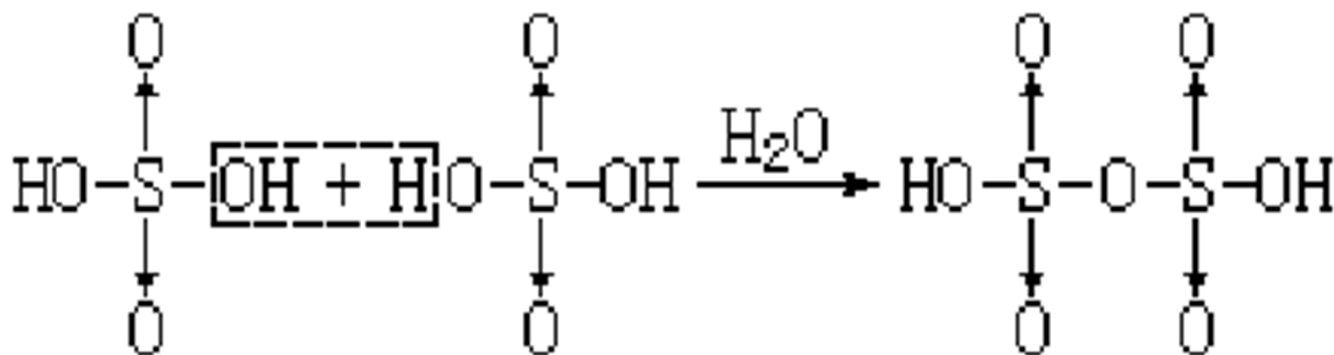
(ii) 除去 O_2 ：



$$E^\theta (\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_4^{2-}) = -1.12\text{V}$$

3. 焦硫酸 ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$) 及盐

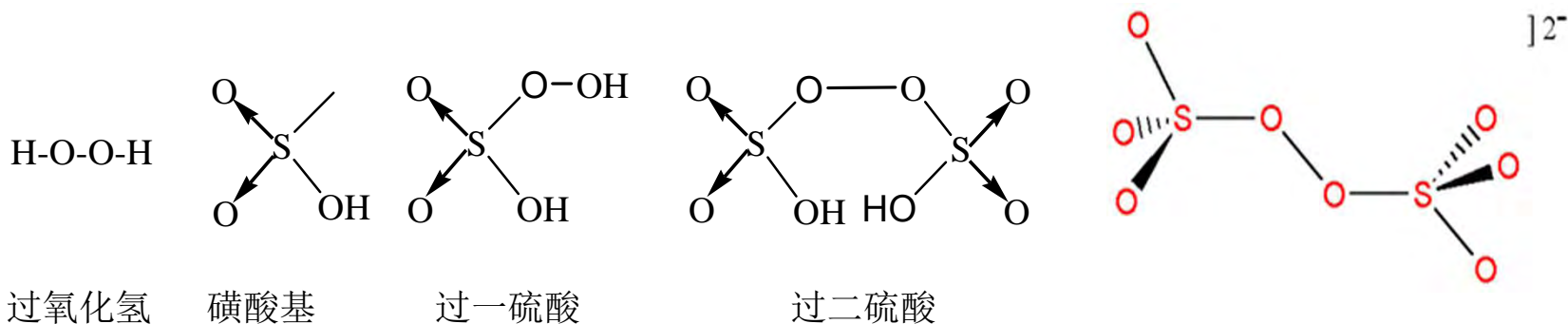
- 焦酸 是两分子**正酸脱去水**的产物。
- 焦硫酸具有比浓硫酸更强的**氧化、吸水性和腐蚀性**，应用于染料、炸药和有机物的磺化过程中。
- 加热固体碱金属酸式硫酸盐得到**焦硫酸盐**



在无机合成中，焦硫酸盐与一些难熔的金属氧化物(如 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 等)共熔，生成可溶性的硫酸盐。

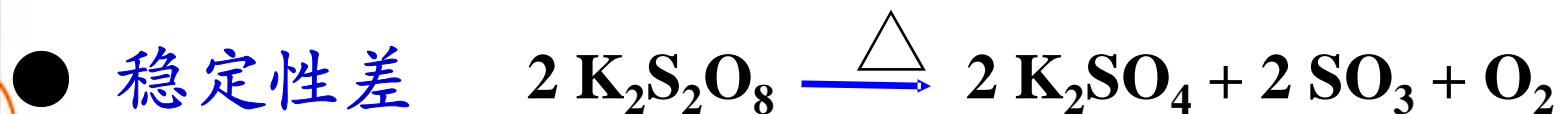
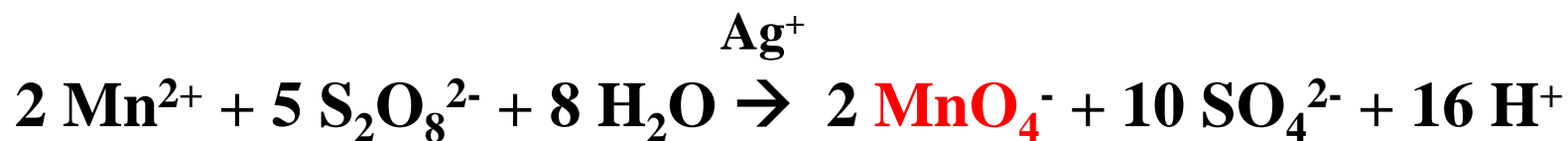


4. 过硫酸及其盐 ($S_2O_8^{2-}$)



● 过二硫酸盐: 钾盐/铵盐, 表现强氧化性

$$E(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = 2.01 \text{ V}$$



5. 连多硫酸 ($\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$)

阴离子: $[\text{O}_3\text{S}-\text{S}_y-\text{SO}_3]^{2-}$ [$y = 1 \sim 4$]

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 连四硫酸根

$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ 连三硫酸根

性质: 酸性、不稳定性、还原性

硫原子相连形成长硫链:



8.8 卤素(Halogen)

- ★ 8.8.1 卤素的成键特征和单质
- ★ 8.8.2 卤素氢化物
- ★ 8.8.3 卤化物、卤素互化物和
多卤化合物
- ★ 8.8.4 卤素的含氧化合物

8.8.1 卤素的成键特征和单质

1. 卤素成键特征:

1) 典型的非金属元素, 性质非常活泼, 以化合物存在于自然界

2) 价电子组态: ns^2np^5 , 形成卤离子(X^-)或形成极性或非极性的共价键

3) 除F外, Cl, Br和I等元素表现多种正氧化态(如+1, +3, +5, +7), 形成含氧酸、氧化物和卤素互化物等

卤素原子/离子的性质变化

电离能：

电子亲和能(**F < Cl**除外) $\text{F} \xrightarrow{\text{依次减小}} \text{I}$

电负性：

X-水合能 $\text{F} \xrightarrow{\text{依次增大}} \text{I}$

从**F**到**I**，非金属性明显减弱。

2 氟元素的特殊性

(1) 电子亲和能： $F < Cl$

(2) 离解能： $F_2 < Cl_2$ (**F**的原子及离子半径特别小，孤对电子间斥力大，**F-F**键能较低)

(3) F_2 是单质中最强的氧化剂——发现**稀有**气体化合物， **XeF_2 , XeF_4 , etc.**

(4) 氟的氧化态：**-1**

(5) F^- 稳定某些元素的高氧化态，如 **VF_5** 、 **MoF_6 和 ReF_7** 等。

3 卤素存在

主要以卤化物或含氧酸盐存在；

氟：萤石、冰晶石和磷灰石 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 等

氯/溴：海水和盐湖卤水等；

碘：碘化物和碘酸盐，如智利硝石/海藻/海带等。



萤石



冰晶石



智利硝石



人体中氟、碘的代谢出现异常会对人体健康产生哪些影响？

- 碘缺乏：甲状腺肿，克汀病
- 碘过量：高碘甲状腺肿
- 氟缺乏：龋齿（氟可以预防龋齿）
- 氟过量：氟斑牙（釉斑牙）、氟骨症



4. 卤素单质的制备(p 269-270)

卤素单质从卤化物制备得到

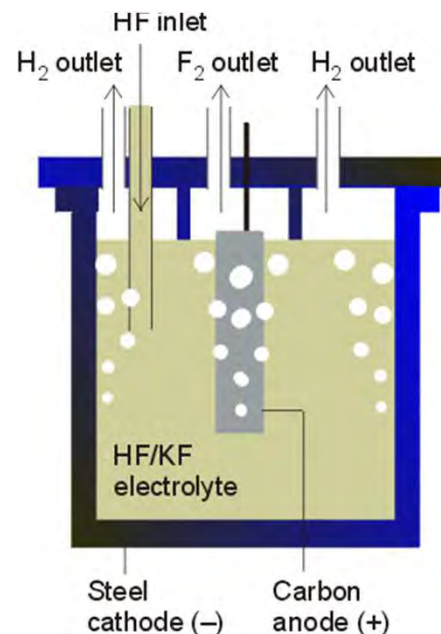
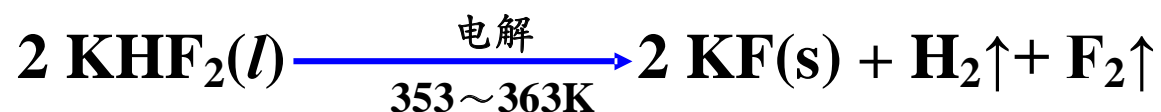
(a) 电解氧化法:

(b) 氧化置换法: I_2/Br_2

(c) 还原法:

1) 单质氟的制备

(1) 电解氟氢化钾(KHF_2) 的无水HF溶液



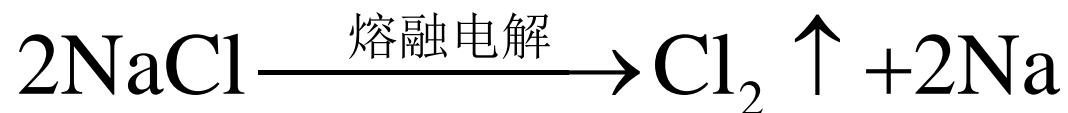
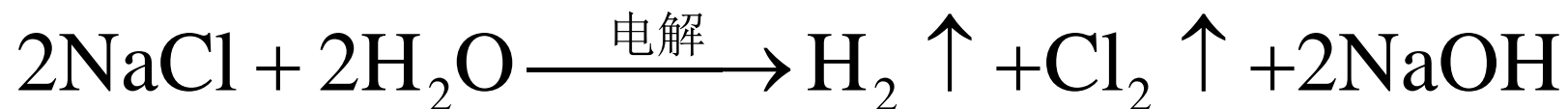
(2) 路易斯酸碱反应制备 F_2



2) 氯气的制备

(1) 实验室用 $\text{MnO}_2 / \text{KMnO}_4 / \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等氧化剂与浓盐酸反应，制取 Cl_2

(2) 工业上电解饱和食盐水得到 Cl_2

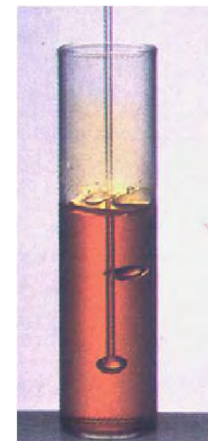


Cl_2 : 现代化学工业中的重要原料

-----氯碱工业

3) 单质溴的制备

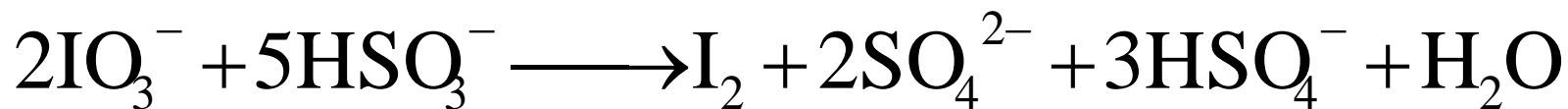
(1) Cl_2 氧化海水中的 Br^- 制得 Br_2



(2) Na_2CO_3 溶液吸收 Br_2 转化为溴化钠和溴酸钠，加酸反歧化生成 Br_2



4) 单质碘的制备 (还原法)



5. 卤素单质的性质

1) 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./K | 84.86 | 238.4 | 331.8 | 457.4 |
| m.p./K | 53.58 | 172 | 265.8 | 386.5 |
| 颜色 | 无色(浅黄) | 黄绿 | 红棕 | 紫黑色 |
| 共价半径/pm | 64 | 99 | 114.2 | 133.3 |
| 电子亲和能/ kJ·mol ⁻¹ | 327.9 | 348.8 | 324.6 | 295.3 |

单质的密度/熔沸点/汽化热等依次递增；

单质的颜色随分子量的增大而加深；

离解能从Cl-I依次减小(F₂反常)；单质在溶液中的颜色随溶剂的极性变化 (p₂₇₁)。

2) 单质的化学性质

(1) 强氧化性，与大多数金属及非金属作用

卤素单质性质变化： F_2 Cl_2 Br_2 I_2
 $E(X_2/X^-) / V$: 2.87 1.358 1.087 0.535

i: 单质的氧化性: $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$

离子的还原性: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

ii: 置换反应: $Cl_2 + 2I^- = 2Cl^- + I_2$

iii: $5Cl_2 + I_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$

iv: 轻卤素氧化重卤素生成卤素互化物



(2) 与水的反应

i F_2 与水发生氧化反应



ii $\text{Cl}_2/\text{Br}_2/\text{I}_2$ 在水中发生歧化反应

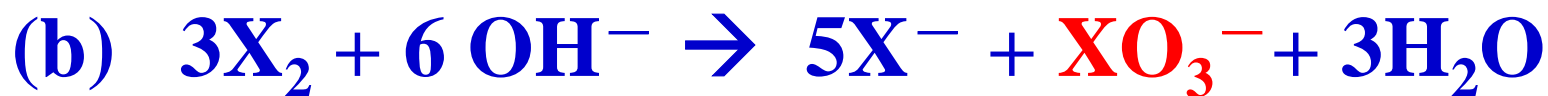


$$K(\text{Cl}_2) = 4.2 \times 10^{-4}$$

$$K(\text{Br}_2) = 7.2 \times 10^{-9}$$

$$K(\text{I}_2) = 2.0 \times 10^{-13}$$

iii 在强碱存在下歧化反应，歧化产物跟反应温度有关。



Cl_2 : 在 $20^\circ C$ 时，歧化产物为 $Cl^- + ClO^-$

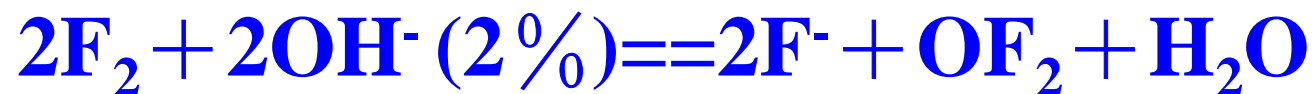
$70^\circ C$ 时，主要歧化产物为： $Cl^- + ClO_3^-$

Br_2 : 室温下，歧化产物为 $Br^- + BrO_3^-$

I_2 : 只得到 IO_3^- (碘酸盐) + I^-

F_2 :

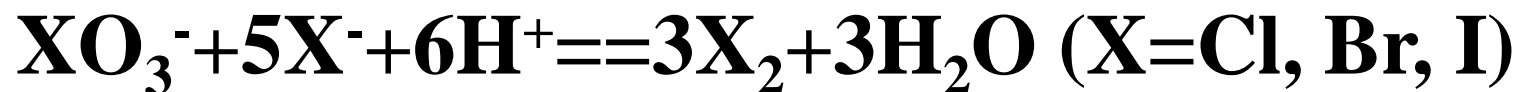
氟(F_2)与碱的反应和其它卤素不同, 不发生歧化:



当碱溶液较浓时, 则 OF_2 被分解放出 O_2 。



卤离子与卤酸根在酸性介质中，发生反歧化反应。



$$K_{\text{Cl}}=2 \times 10^9, \quad K_{\text{Br}}=1 \times 10^{38}, \quad K_{\text{I}}=1.6 \times 10^{44}$$



8.8.2 卤素氢化物

1. HX制备

(1) 直接合成: **HCl**、**HF**、**HBr**、**HI**

(2) 复分解反应:

HF/HCl: 用**浓H₂SO₄**

HBr/HI: 用**H₃PO₄**

(3) 非金属卤化物水解得到 **HBr/HI**:

PBr₃、PCl₅、P + Br₂ (I₂) + H₂O

(4) 碳氢化合物的卤化: 不适于**HI**的制备

注意适用范围

2. HX性质变化规律

| 性 质 | HF | HCl | HBr | HI |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 气体分子的偶极矩/ 10^{-30} C·m | 6.37 | 3.57 | 2.67 | 1.40 |
| 核间距/pm | 92 | 128 | 141 | 162 |
| 熔点/K | 190.0 | 158.2 | 184.5 | 222.5 |
| 沸点/K | 292.5 | 188.1 | 206.0 | 237.6 |
| 生成热 $\Delta_f H^\ominus/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | -271 | -92.3 | -36.4 | +26.5 |
| 101.3 kPa、20℃时的溶解度/% | 完全 | 42 | 65 | ~71 |
| 18℃时0.1 mol·L ⁻¹ 溶液的表观电离度/% | 10 | 92.6 | 93.5 | 95.0 |

(1) 熔沸点/水中溶解度/汽化热随**HCl—HBr—HI**相对分子量的增加而升高；

(2) 热稳定性：**HF > HCl > HBr > HI**；

1273K，分解%：**忽略 / 0.0014 / 0.5 / 33**

(3) 还原性按**F-Cl-Br-I**的顺序依次增强

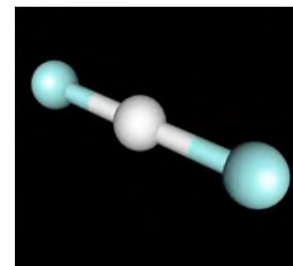
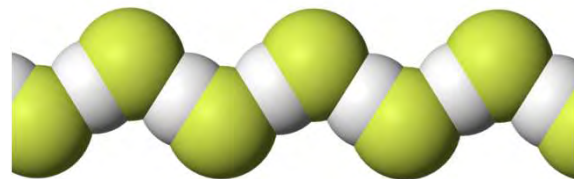
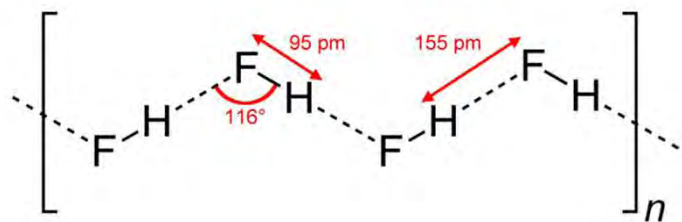
(4) 水溶液的酸性按**HF-HI**的顺序依次增强

(5) **HF**分子的特殊性：

分子间氢键，**HF**熔沸点反常变化

HF/氢氟酸的特殊性:

(1) 通过氢键形成链状二聚体 $(\text{HF})_2$ /环状六聚体 $(\text{HF})_6$ 或多聚体 $(\text{HF})_n$



(2) 电离度反常: 稀HF为弱酸; 随HF浓度增大, F^- 与HF结合形成 HF_2^- ($\text{HF} + \text{F}^- = \text{HF}_2^-$), 酸度增大; 溶液在 $5 \sim 15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 变成强酸

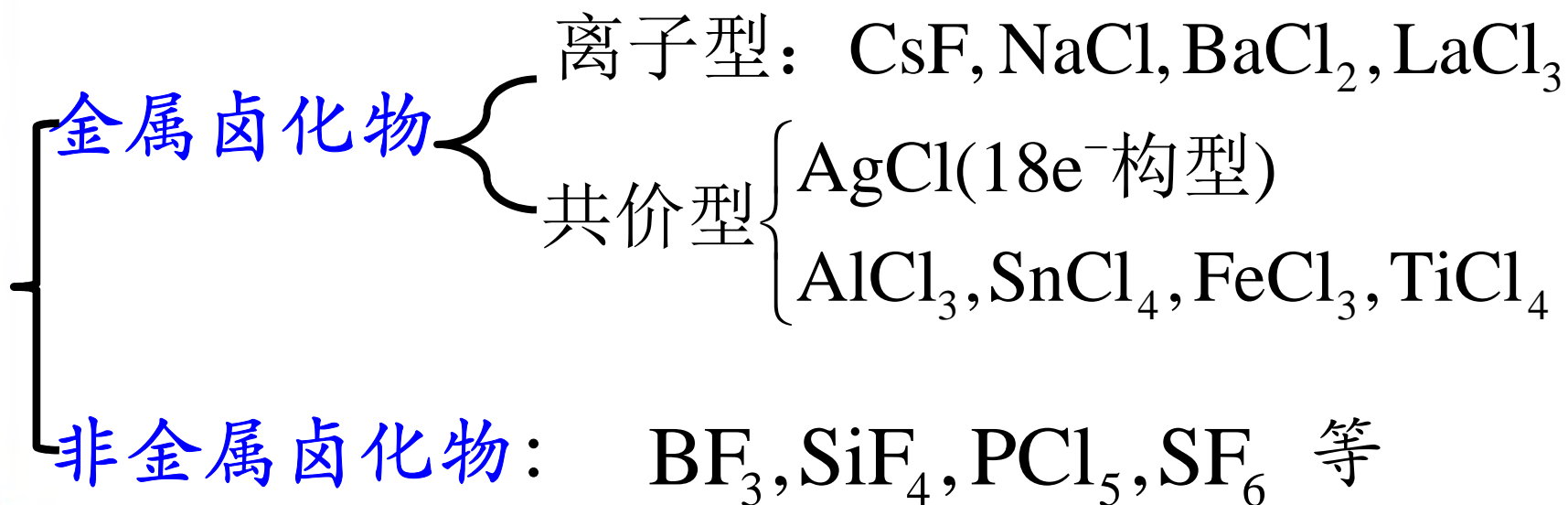
(3) HF腐蚀性强, 易与 SiO_2 /玻璃反应

(4) 液态HF自电离: $3 \text{ HF} = \text{H}_2\text{F}^+ + \text{HF}_2^-$

8.8.3. 卤化物、卤素互化物、多卤化物

1. 卤化物：卤素与电负性小的元素形成的化合物。

卤化物的分类



性质： 金属卤化物 非金属卤化物

熔点： 高 低

溶解性： 大多易溶于水 易溶于有机溶剂

导电性： 水溶液,熔融导电 无导电性

水解性： 对应氢氧化物不是强碱的都易水解,产物为氢氧化物或碱式盐 易水解,
如 $\text{BX}_3, \text{SiX}_4, \text{PCl}_3$

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

卤化物的键型及性质的递变规律:

同一周期从左到右, 阳离子电荷数增大, 离子半径减小, 离子型向共价型过渡, 熔沸点下降.

如: NaCl MgCl_2 AlCl_3 SiCl_4
 b.p./ $^{\circ}\text{C}$ 1465 1412 181(升华) 57.6

同一金属不同卤化物: 随着X半径的增大, 极化率增大, 共价成分增多, 熔沸点下降.

如: 离子键 共 价 型
 AlF_3 AlCl_3 AlBr_3 AlI_3
 b.p./ $^{\circ}\text{C}$ 1272 181 253 382

IA的卤化物(离子化合物): 随着离子半径的增大, 晶格能减小, 熔沸点降低。

| | | | | |
|---------|------------|-------------|-------------|------------|
| | NaF | NaCl | NaBr | NaI |
| m.p./°C | 996 | 801 | 755 | 660 |

同一金属不同氧化态化合物: 高价卤化物共价性明显, 熔沸点较低。

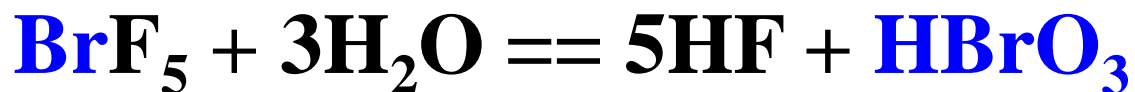
| | | | | |
|---------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | SnCl₂ | SnCl₄ | SbCl₃ | SbCl₅ |
| m.p./°C | 247 | -33 | 73.4 | 3.5 |

2. 卤素互化物：不同卤素原子之间以共价键结合形成的化合物，表示为：

XX'_n ($n=1, 3, 5, 7$, 电负性： $\text{X} < \text{X}'$)

如 BrCl 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr_3 、 ClF_3 等

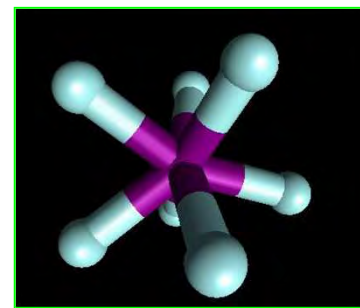
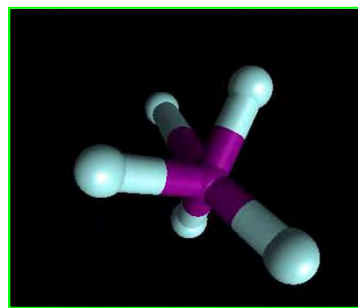
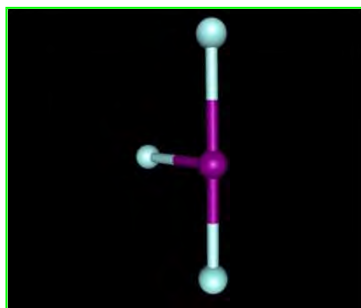
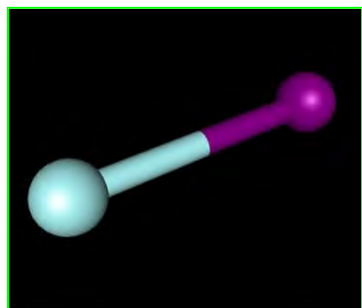
XX'_n 的化学活泼性比 X_2 的大(除 F_2 外), 不稳定, 是典型的氧化剂。



卤素互化物的物理性质(熔沸点、颜色等)
介于形成的卤素双原子分子之间:

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

卤素互化物的结构示意图

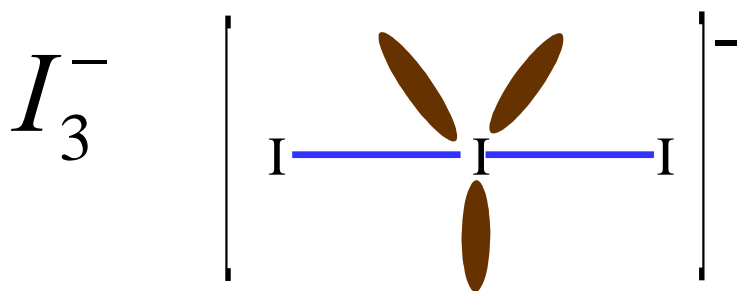


使用杂化轨道理论和价层电子对互斥理论(VSEPR)解释其卤素互化物结构。

3. 多卤化物：金属卤化物与卤素单质或卤素互化物加合后生成的离子化合物



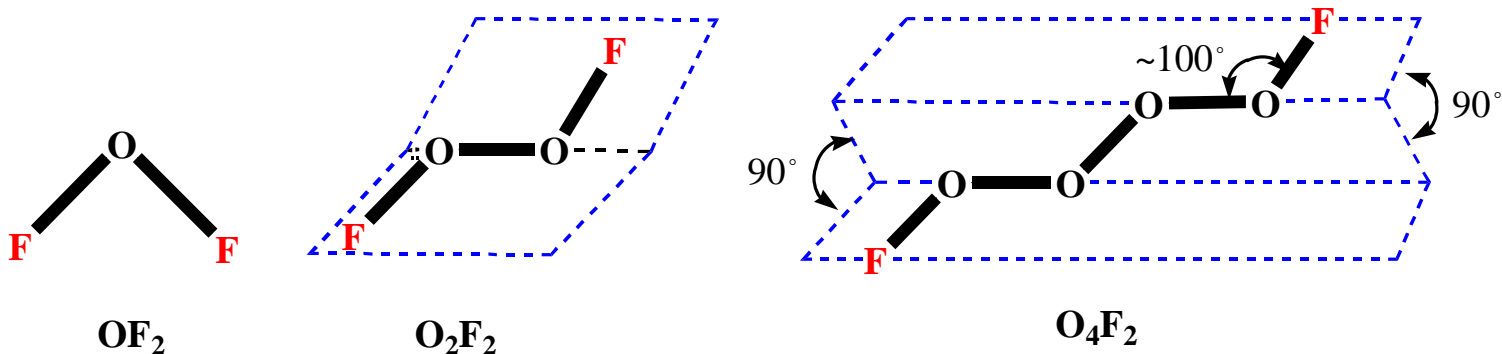
结构特征：较重的卤素原子居中，较轻的卤素原子(配体)分布在四周



8.8.4 卤素含氧化物

1. 氧化物：化合物种类较多，但大多数不稳定而且难得到

1) 氟化氧



□ OF_2 室温下稳定，不与玻璃反应，强氟化剂，但弱于 F_2

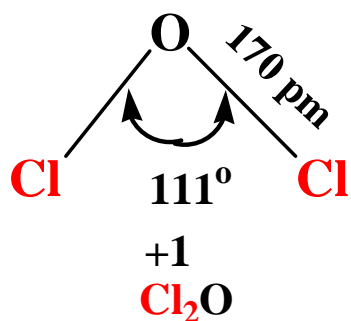


◆ O_2F_2 : 比 ClF_3 强的氟化剂，将Pu(钚)及其化合物氧化至 PuF_6 (挥发性)

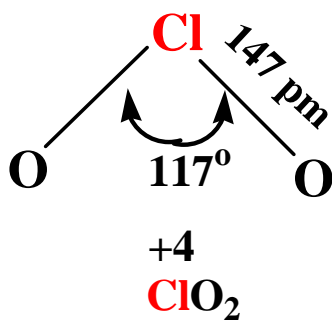


用于从废核燃料中除去强放射性Pu

2) 氯的氧化物

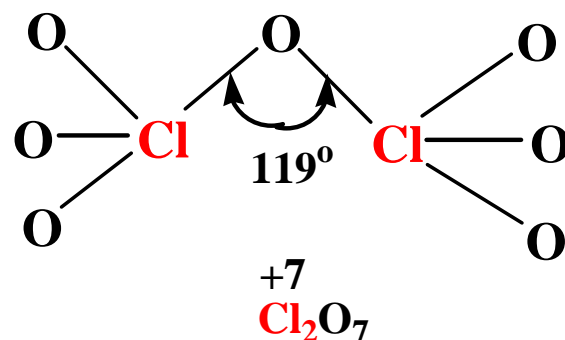


黄棕色气体



黄色气体

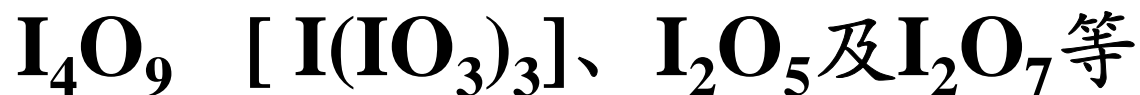
+6
 ClO_3
暗红色液体



无色液体

3) 溴的氧化物：如 Br_2O 、 BrO_2 或 Br_3O_8 等，对热不稳定

4) 碘的氧化物：最为稳定



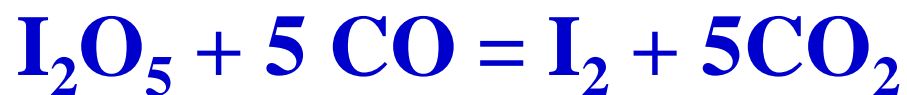
主要性质和用途：

(a) Cl_2O 、 ClO_2 、 Cl_2O_6 和 Cl_2O_7 ：强氧化剂，不稳定，爆炸性分解

(b) ClO_2 ，强氧化剂，单电子分子、顺磁性和高化学活性，是国际上公认安全、无毒、绿色的消毒剂，用于纸浆漂白、污水杀菌和饮用水净化，极易溶于水而不与水反应。

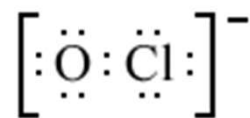
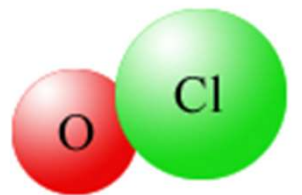
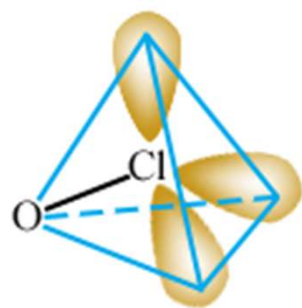
http://en.wikipedia.org/wiki/Chlorine_dioxide

(c) I_2O_5 ：氧化剂，氧化 $\text{NO}/\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{S}/\text{CO}$ 等，定量测定气态混合物中 CO 的含量



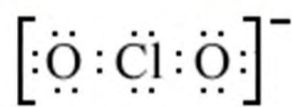
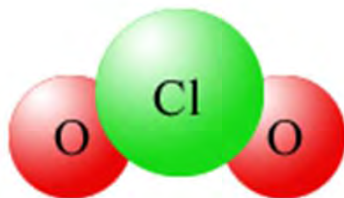
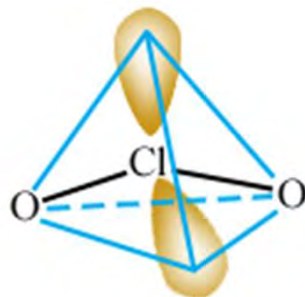
2. 卤素含氧酸及盐

1) 含氧酸根的结构



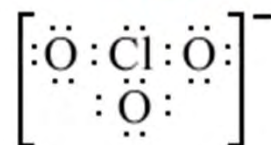
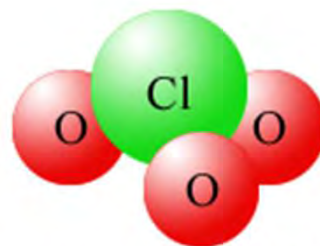
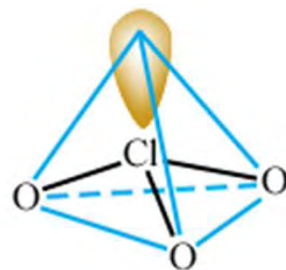
次卤酸根

直线型



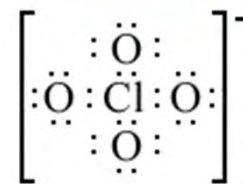
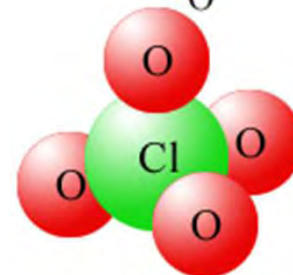
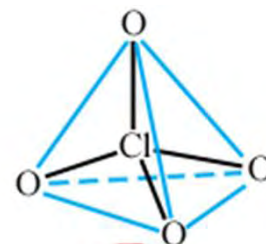
亚卤酸根

角型



卤酸根

三角锥型

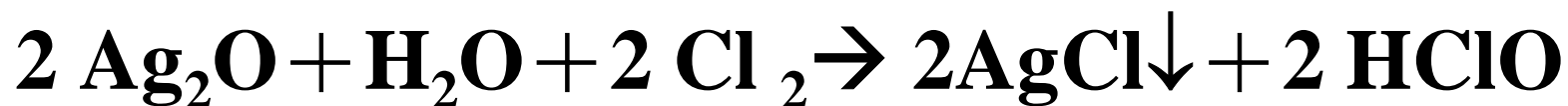


高卤酸根

正四面体型

2) 次卤酸的制备、热稳定性、酸性和氧化性怎样？有何规律？

制备： X_2 的歧化反应；加入 HgO/Ag_2O 除去 X^- 促使平衡右移



稳定性： 不稳定，受热易分解，仅 HOF 得到纯酸 $HClO > HBrO > HIO$

酸性： 为弱酸， $HClO > HBrO > HIO$

$$K_a \quad 2.8 \times 10^{-8} \quad 2.6 \times 10^{-9} \quad 2.4 \times 10^{-11}$$

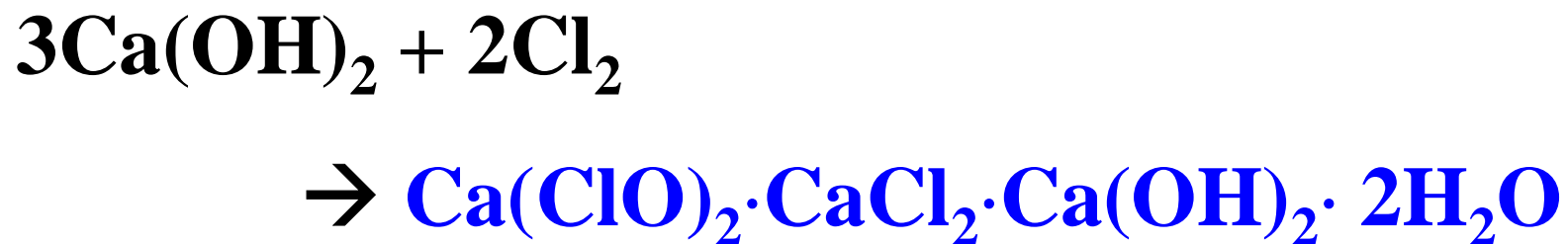
强氧化性： $HClO > HBrO > HIO$

典型的次氯酸盐：

次氯酸钠：氯气跟冷的碱溶液反应



漂白粉的制备：



3) 亚氯酸/盐的制备、热稳定性、酸性、氧化性与次氯酸及盐有何变化?

HBrO₂/HIO₂不稳定, 缺乏相关的数据

HClO₂: 由亚氯酸盐与酸反应得到



酸性: **HClO₂ (10⁻², 中强酸) > HClO**

稳定性: 酸极易分解; 盐稳定性强于酸

强氧化性: **HClO₂、ClO₂⁻**

$$\varphi^\ominus (\text{HClO}_2/\text{Cl}^-) = 1.57 \text{ V}$$

$$\varphi^\ominus (\text{HClO}/\text{Cl}^-) = 1.49 \text{ V}$$

4) 卤酸(HXO_3)及盐:

制备: $\text{XO}_3^- + \text{强酸} \rightarrow \text{氯酸/溴酸}$

$\text{I}_2 + \text{发烟 HNO}_3 \rightarrow \text{HIO}_3 / \text{I}_2 \text{歧化}$

酸性: 强酸, $\text{HClO}_3 > \text{HBrO}_3 > \text{HIO}_3$

K_a : 10^3 1 1.6×10^{-1}

稳定性: $\text{HClO}_3 < \text{HBrO}_3 < \text{HIO}_3$
 40% 50% 白色固体。

强氧化性: $\text{HBrO}_3 > \text{HClO}_3 > \text{HIO}_3$

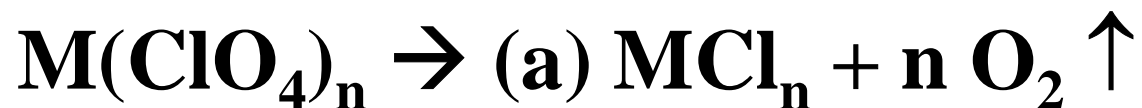
$\varphi^\ominus \text{XO}_3^-/\text{X}_2$ 1.47 1.52 1.19



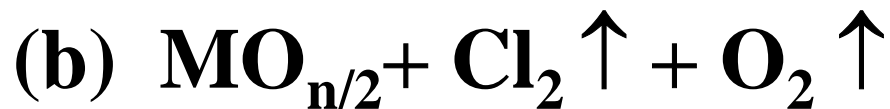
5) 高卤酸 (HXO_4) 及盐:

HClO_4 : 最强无机酸, 不稳定。低温下氧化活性低, 加热下发生爆炸性反应

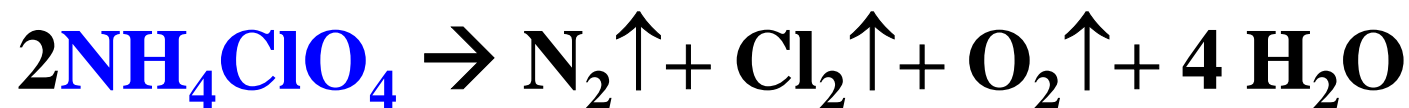
高氯酸盐: 不稳定, 受热易分解



($\text{M}=\text{IA}/\text{Ag}/\text{Mg}/\text{Ca}/\text{Ba}/\text{Cd}/\text{Pb}/\text{Zn}$ 等)



($\text{M}=\text{Al}/\text{Fe}/\text{Zn}/\text{Mg}$)



高氯酸盐(ClO_4^-):

在水中一般可溶，但 K^+ , Cs^+ , Rb^+ 的高氯酸盐溶解度很小，难溶。

ClO_4^- 配位能力弱：在平衡常数的测定及动力学研究，作为支持电解质，维持离子强度。

6) 含氧酸的酸性变化规律(p₂₇₅)

(1) 从上到下酸性递减: $\text{HClO} > \text{HBrO} > \text{HIO}$

(2) 同一元素, 氧化数越高, 酸性越强.



7) 含氧酸稳定性变化规律 (p₂₇₅)

(1) 从上到下稳定性依次减弱 (但 HXO_3 的相反: $\text{HClO}_3 < \text{HBrO}_3 < \text{HIO}_3$)

(2) 同一元素, 氧化数越高, 酸越稳定.



8) 含氧酸氧化性的变化规律(p₂₇₅)

卤素含氧酸的氧化性强弱由电对的标准电极电势判断。从上到下,一般第四周期的含氧酸氧化性均大于上下两周期的含氧酸:

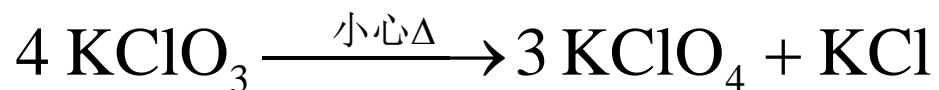
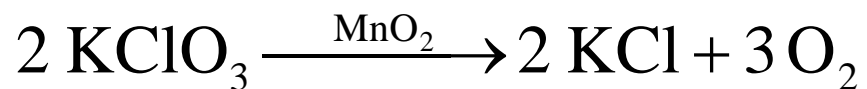


9) 含氧酸及其盐的性质比较

(1) 稳定性: 盐 > 酸 如: $\text{NaClO} > \text{HClO}$

(2) 氧化性: 盐 < 酸 如: $\text{NaClO} < \text{HClO}$

重要卤酸盐

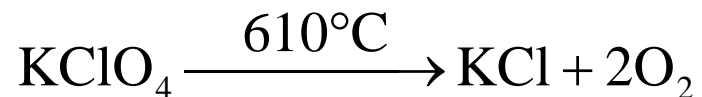


与各种易燃物混合后，
撞击爆炸着火



火柴头中氧化剂

KClO₄: 稳定性好, 用作炸药比**KClO₃**更稳定



Mg(ClO₄)₂ / Ca(ClO₄)₂作干燥剂

NH₄ClO₄: 现代火箭燃料

