

# 元素周期表

周期	1											13	14	15	16	17	18	
	I A	2											III A	IV A	V A	VIA	VII A	0
1	<b>H</b>	II A																He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
			III B	IV B	V B	VIB	VIB	VII		IB	II B							
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	<u>Tc</u>	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Lu	Ha	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	<u>Po</u>	<u>At</u>	<u>Rn</u>
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	-	-	-	-	-				

镧系

La Ce Pr Nb Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb

锕系

Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No

← BACK

## 各周期元素的数目

周期	元素数目	相应能级组中的能级	电子最大容量
1	2	1s	2
2	8	2s,2p	8
3	8	3s,3p	8
4	18	4s,3d,4p	18
5	18	5s,4d,5p	18
6	32	6s,4f,5d,6p	32
7	20(未完)	7s,5f,6d(未完)	未满足

# 第7章 元素通论

- ✿ 7.1 周期表中元素分类
- ✿ 7.2 非金属元素通论
- ✿ 7.3 金属元素通论

无机化学

# 7.1 周期表中元素分类

★ 7.1.1 元素的系、区和族的划分

★ 7.1.2 元素的金属性与非金属性

无机化学



## 7.1.1 元素系、区和族的划分

**区：**根据元素原子价电子构型的特点，即以最后一个电子填充的能级的不同，把周期表分为五个区。包括s区、p区、d区、ds区和f区。

周期	s 区												p 区						
	I A	II A											III A	IV A	V A	VI A	VII A	0	
1	H																		He
2	Li	Be	d 区							ds 区			B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII		I B	II B	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Ke	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo	

f 区

镧系	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
锕系	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

**系**：是根据元素原子的价电子构型的相似性以及元素性质的共性对元素进行的大大的分类。

非金属(系)元素 { H  
B与At连线右上方元素

金属(系)元素 { s区、ds、p区称为非过渡(系)金属  
d区金属元素称为过渡(系)金属  
6、7周期中的f区元素分别为镧系元素与锕系元素



**族**：是周期表中的列。周期表中有18列共16族，分为8个主族和8个副族。

主族：IA—VIIA 7个主族和1个0族；

副族：IB~VIIB 7个副族、VIII族 (3列)。

另外，习惯把p区元素中的金属用该族中的第一个金属的名称叫做“X分族”，如铝分族、锆分族、铈分族等。

因为同族中的元素有类似的价电子构型，所以有相似的化学性质，在元素性质的讨论中常按族进行讨论。

## 元素属主族还是副族的判据：

最后一个电子填充在 $ns$ 或 $np$ 能级上的元素为主族元素；而最后一个电子填充在 $(n-1)d$ 或 $(n-2)f$ 能级上的元素就为副族元素。

## 7.1.2 元素的金属性与非金属性

**元素的金属性：**指原子失去电子，形成化学键时成为正离子的倾向，或它的价电子易于偏离的性质。这样的元素一般具有相对较低的电离能和小的电负性。

如周期表中的金属元素，失去电子形成正离子的趋势较大。通常称为金属性强。

**元素的非金属性：**指原子易于取得电子，形成化学键时成为负离子的倾向，或者说元素强烈吸引成键电子的性质。

具有非金属性的元素一般具有相对大的电子亲和能(第一电子亲和能多为为负，释放能量)和大的电负性，一般呈负氧化态。如p区的非金属元素表现出较强的非金属性。

元素的金属性、非金属性强弱可根据鲍林的电负性数据判断，非金属元素的电负性多大于2.0，s区金属的电负性大多小于1.2，而d、ds、p区的金属在1.7左右。

## 周期表中元素金属性和非金属性变化规律：

同一周期从左到右元素的金属性依次减弱，而非金属性依次增强。

主族，同族从上至下元素金属性递增，非金属性递减；

副族，同族从上至下元素金属性变化不显著也不太规律，但总体是减弱的。

## 7.2 非金属元素通论

- ★ 7.2.1 非金属元素单质
- ★ 7.2.2 非金属元素的氢化物
- ★ 7.2.2 非金属元素含氧酸
- ★ 7.2.2 非金属元素的含氧酸盐
- ★ 7.2.5 p区元素的次周期性

# 7.2.1 非金属单质

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

## 1. 物理性质:

### a). 非金属单质的存在

非金属单质中分为结构稳定型和不稳定型，结构稳定的非金属单质能游离存在于大气或地壳中，如碳、氮、磷、硫、氧的单质以及稀有气体，不稳定的非金属单质则根据元素在自然界的存在和性质在一定条件下制备得到，如卤素的单质、硅等。

科学出版社

## b). 非金属单质的分类

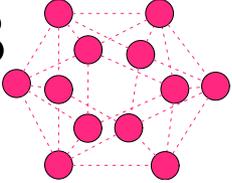
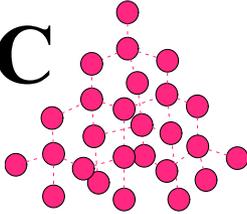
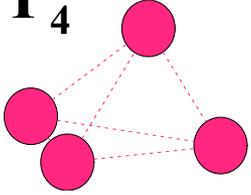
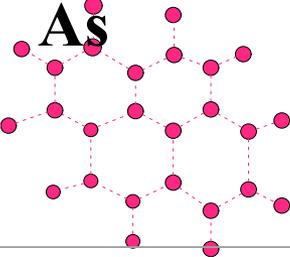
非金属单质按结构类型可分为三类：

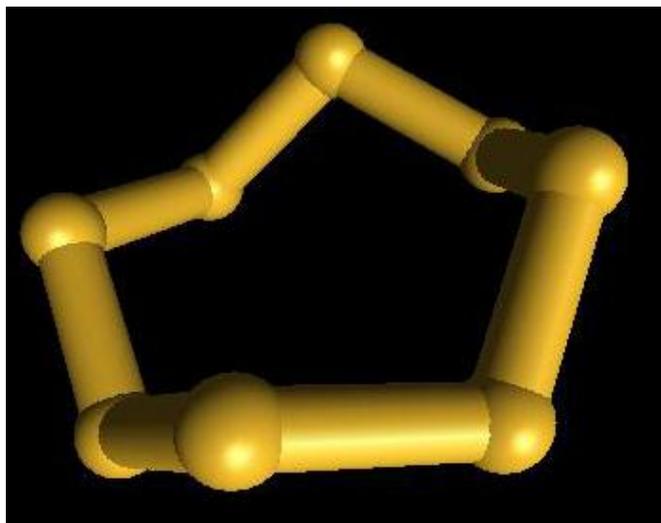
单原子或双原子的小分子单质：稀有气体、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{X}_2$ 等。

多原子分子单质： $\text{S}_8$ 、 $\text{P}_4$ 、 $\text{As}_4$ 、 $\text{C}_{60}$  (球碳，富勒烯)、石墨烯等。

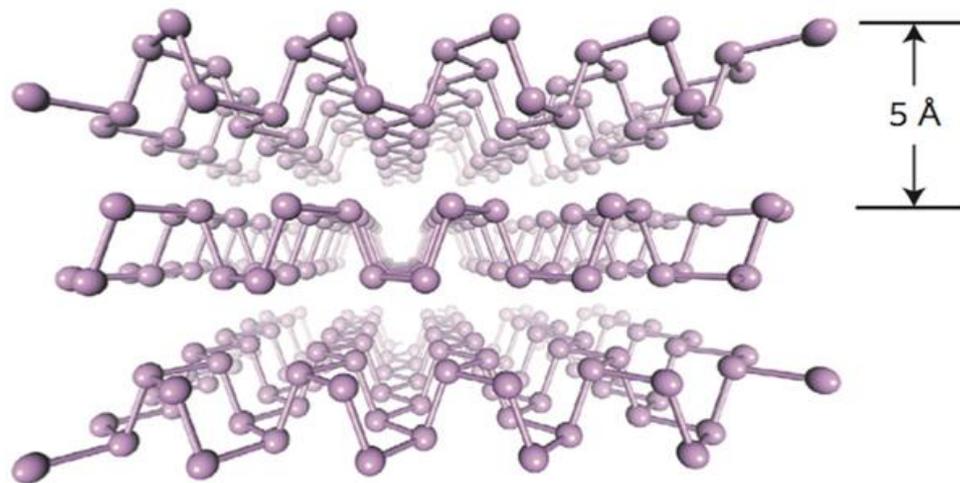
巨型分子(原子晶体)构成的单质 (碳、硅等)

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

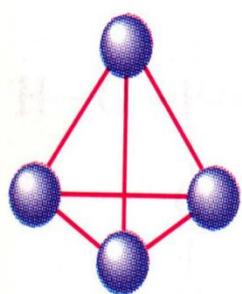
				$\text{H}_2$ 	$\text{He}$ 
<b>B</b> 	<b>C</b> 	$\text{N}_2$ 	$\text{O}_2$ 	$\text{F}_2$ 	$\text{Ne}$ 
		$\text{P}_4$ 	$\text{S}_8$ 	$\text{Cl}_2$ 	$\text{Ar}$ 
		$\text{As}$ 		$\text{Br}_2$ 	$\text{Kr}$ 
				$\text{I}_2$ 	$\text{Xe}$ 
				$\text{At}_2$ 	$\text{Rn}$ 



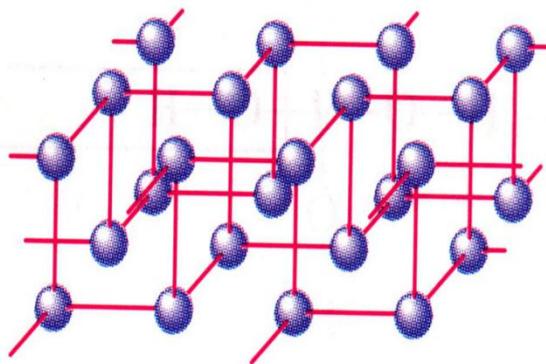
$S_8$ ,  $Se_8$



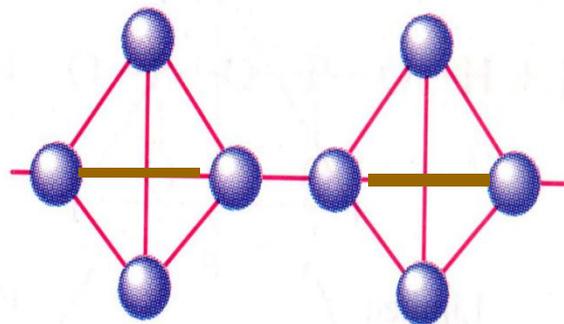
黑磷：类石墨层状结构



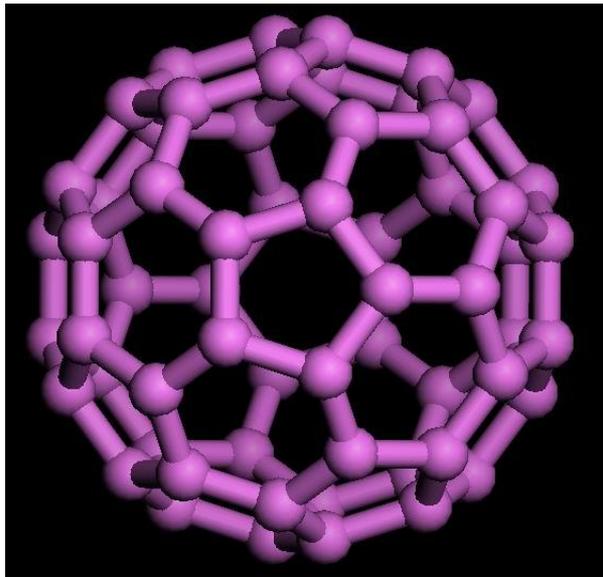
$P_4$



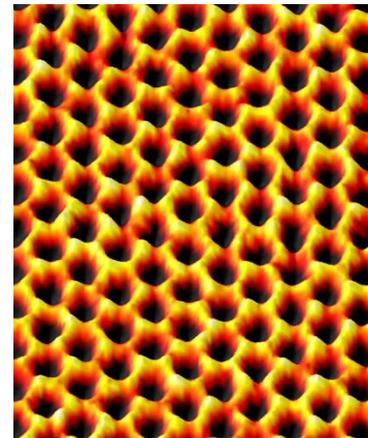
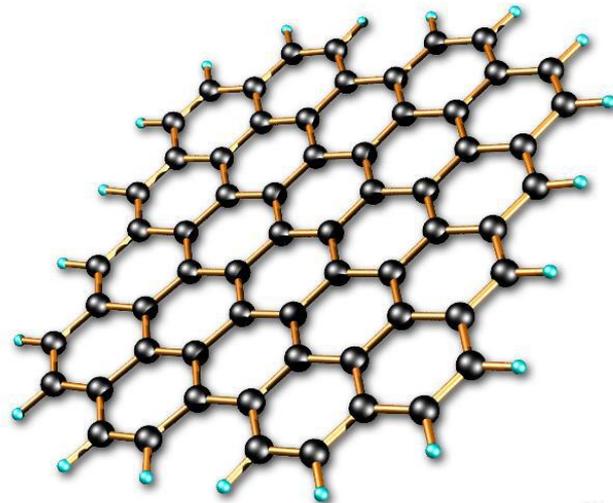
黑磷



红磷

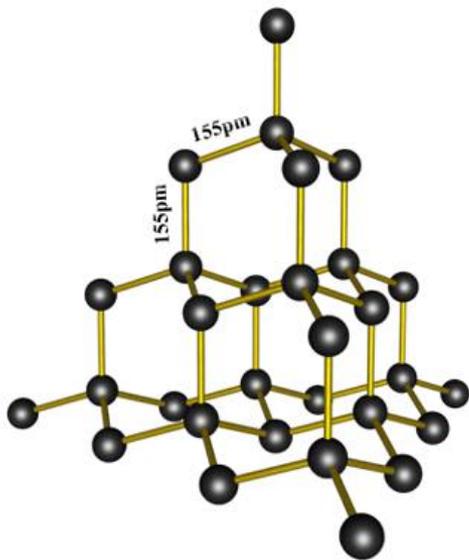


富勒烯/足球烯(C<sub>60</sub>)

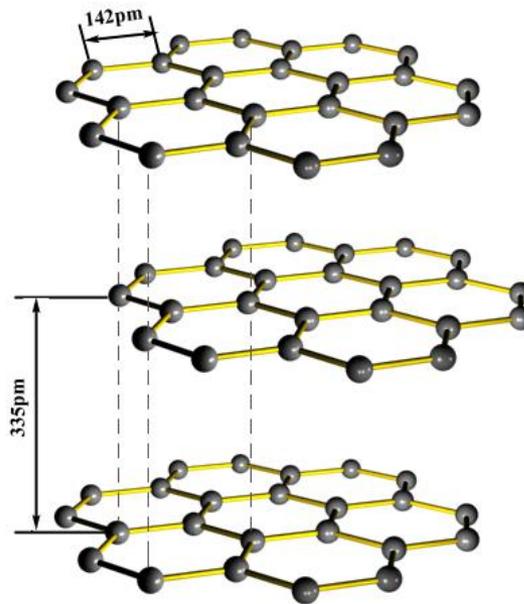


MyDrivers.com 驱动之家

石墨烯



金刚石



石墨

# 非金属单质分子组成与晶体结构类型

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

## 2. 非金属元素单质的化学性质

21世纪高等院校教材

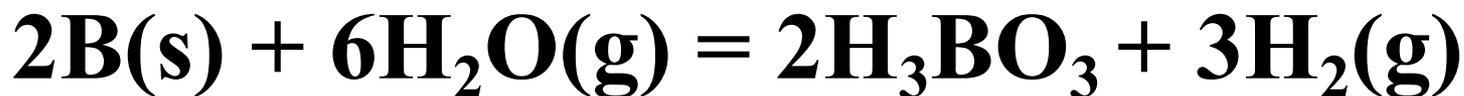
### (1) 与金属非金属的反应

$X_2$  ( $X=F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ )、 $O_2$ 、 $P$ 、 $S$ 等活泼非金属单质能与金属、氢气反应形成卤化物、氧化物、硫化物、氢化物等。其中与氧气反应形成酸性氧化物。

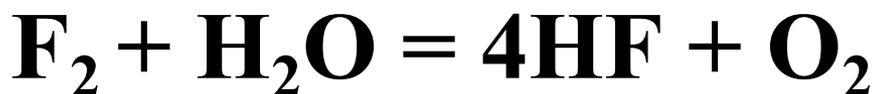


## (2) 与水的作用

大多数非金属单质不与水作用，只有单质B、单质C高温下可与水蒸汽反应放出氢气。



单质F<sub>2</sub>可分解水放出氧气：

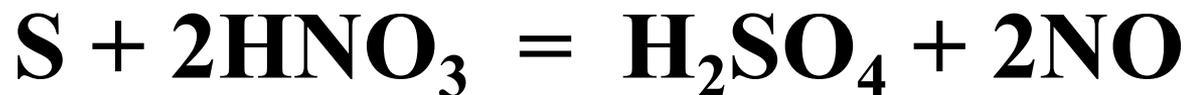


单质Cl<sub>2</sub>可发生歧化反应：



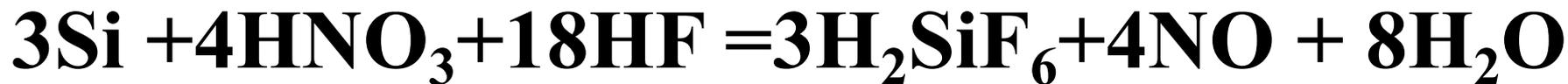
### (3) 与酸的作用

非金属单质不与非氧化性的酸（盐酸、稀硫酸）反应，但可与氧化性酸（浓硫酸、硝酸）反应：



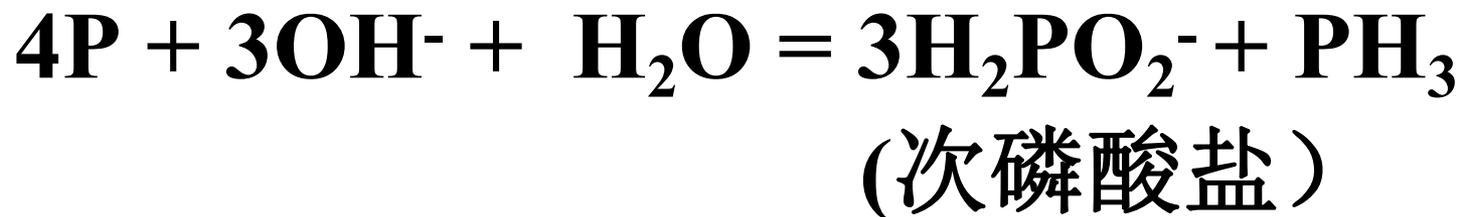


Si只能溶于HF-HNO<sub>3</sub>的混合酸中：



## (4) 与强碱的作用

活泼的非金属单质在碱中发生歧化反应:



不活泼的非金属（准金属）单质与碱发生生成含氧酸盐放出氢气的反应：



$\text{F}_2$ 发生放出 $\text{O}_2$ 的反应：

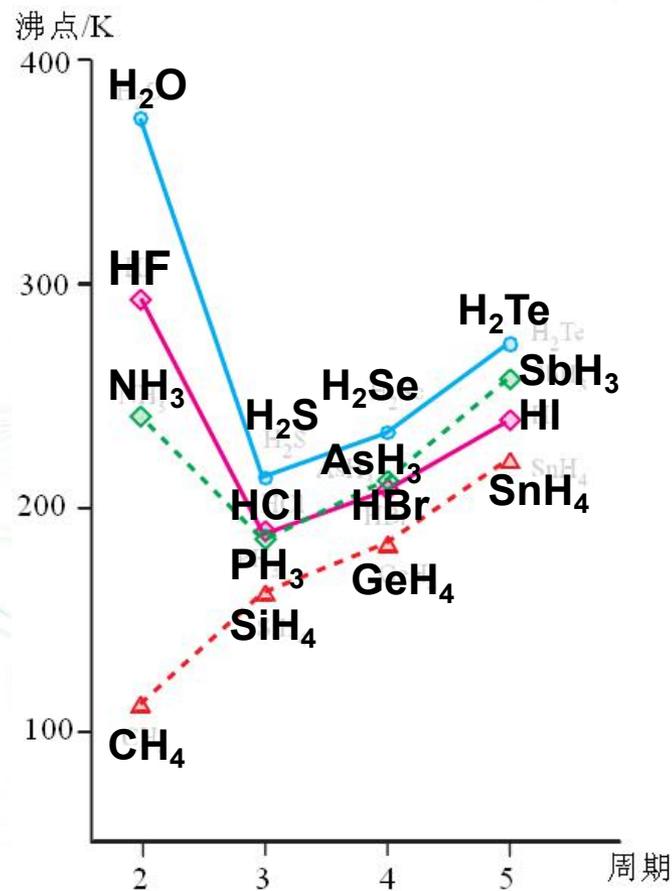
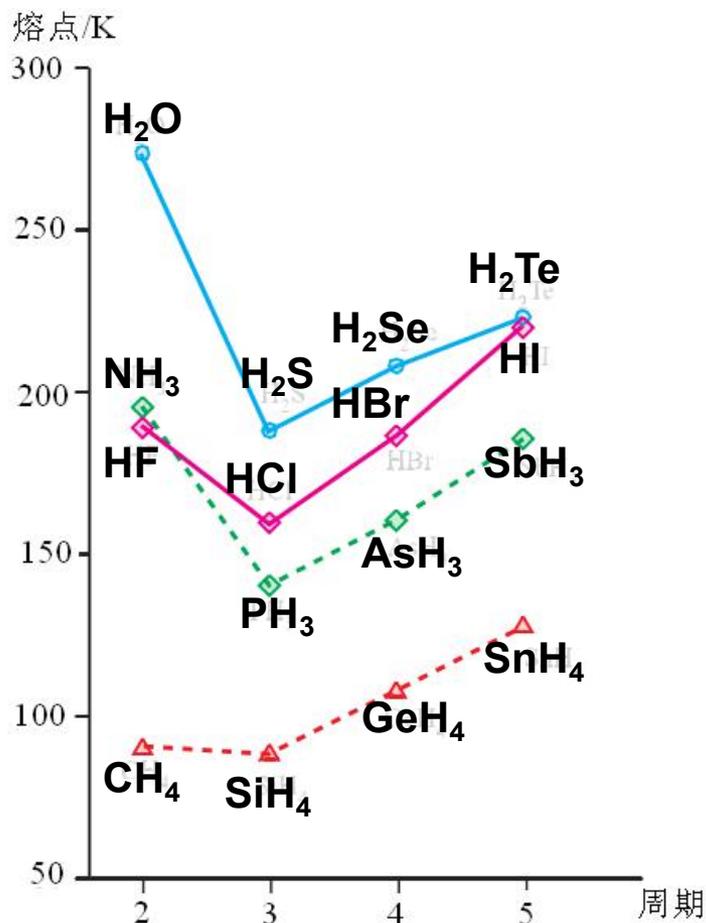


# 非金属元素的重要化合物

21世纪高等院校教材

## 7.2.2 氢化物

### 1. 熔、沸点变化



## 2. 热稳定性变化

21世纪高等院校教材

### 变化规律:

同一周期中，从左到右热稳定性逐渐增加；在同一族中，自上而下热稳定性逐渐减小。

非金属与氢的电负性相差越远，所生成的氢化物越稳定；反之，不稳定。

与氢化物的 $\Delta_f G^\ominus$ 或 $\Delta_f H^\ominus$ 的关系:

氢化物的标准生成自由能 $\Delta_f G^\ominus$ 或标准生成焓 $\Delta_f H^\ominus$ 越负，氢化物越稳定。

### 3.还原性

21世纪高等院校教材

#### 变化规律:

除了HF以外，其它分子型氢化物都有还原性，且变化规律如下：

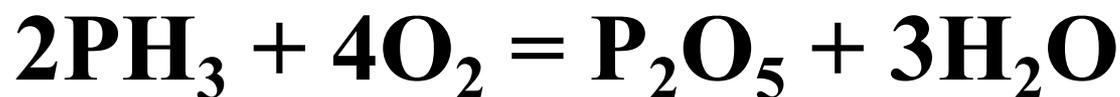
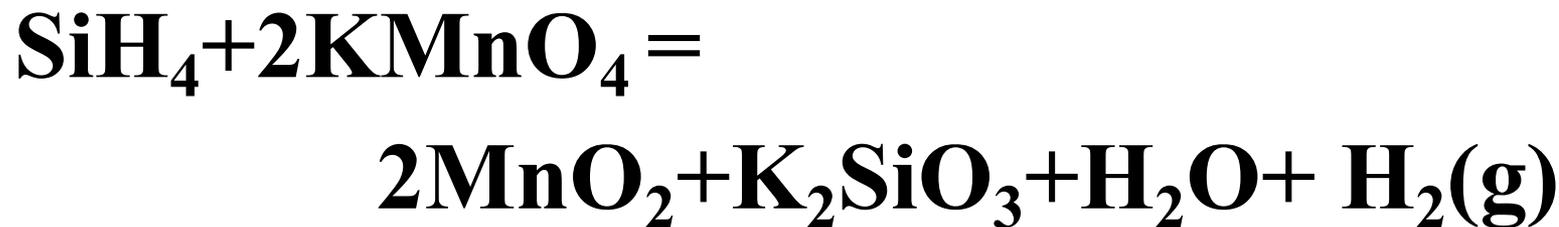
还原性增强 ↓	$\text{CH}_4$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HF}$
	$\text{SiH}_4$	$\text{PH}_3$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HCl}$
	$\text{GeH}_4$	$\text{AsH}_3$	$\text{H}_2\text{Se}$	$\text{HBr}$
	$(\text{SnH}_4)$	$\text{SbH}_3$	$\text{H}_2\text{Te}$	$\text{HI}$
	还原性增强 ←			

科学出版社

还原性与稳定性的增减规律刚好相反，稳定性大的，还原性小。

氢化物 $AH_n$ 的还原性来自 $A^{n-}$ ，而 $A^{n-}$ 失电子的能力与其半径和电负性的大小有关。在周期表中，从右到左，自上而下，元素A的半径增大，电负性减小， $A^{n-}$ 失电子的能力依上述方向递增，所以氢化物的还原性也按此方向增强。

由于B、Si、P的电负性比H小，所以在B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、SiH<sub>4</sub>、PH<sub>3</sub>中H显-1价，这些氢化物表现出较强的还原性。



B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 在空气中自燃，可作高能燃料，剧毒。

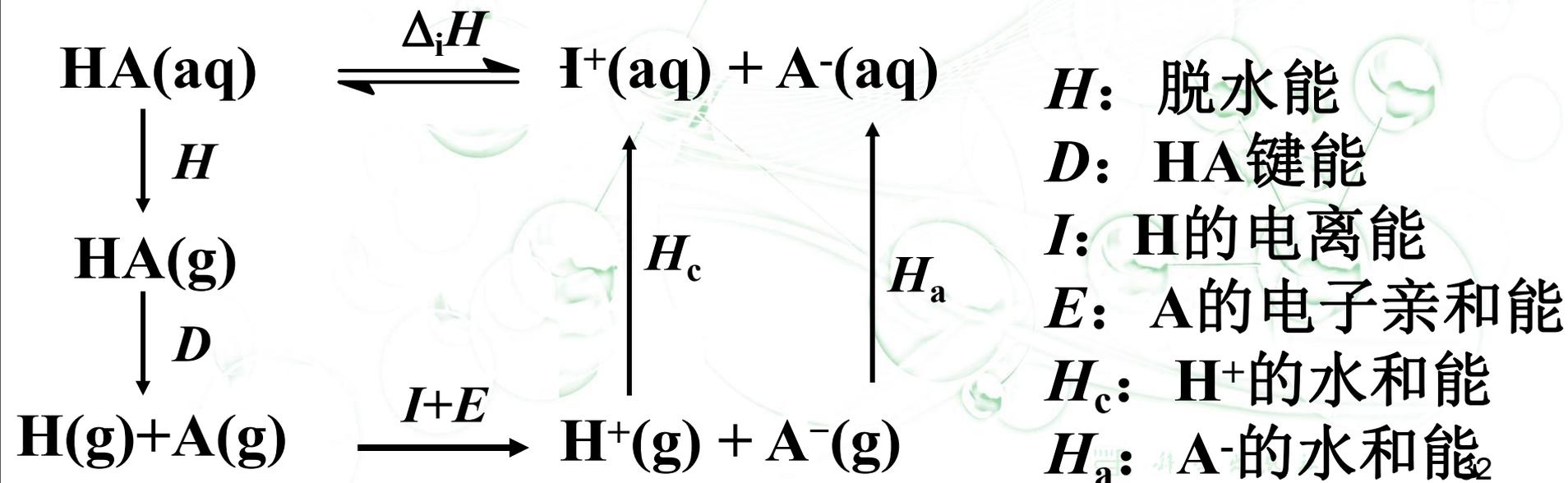
## 4. 水溶液的酸碱性

### (1) 酸性变化规律

水溶液的酸性变化：同族元素从上到下依次增强；同周期元素从左到右依次增强。

### (2) 影响无氧酸强度的主要因素

HA 电离过程的热力学循环包括：



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

把相关数据代入上式即可算出氢化物解离过程的焓变值，该值越负，氢化物的酸性越强。

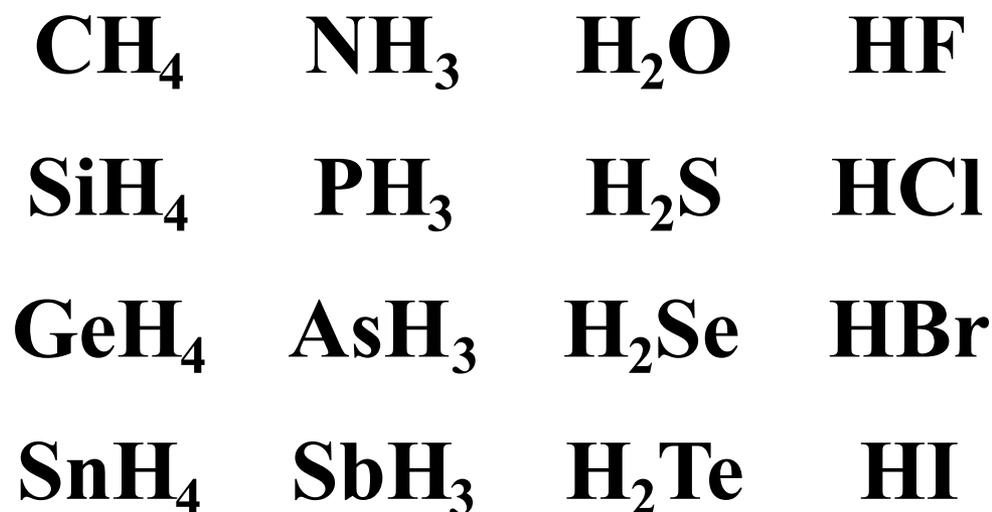
因此，影响无氧酸强度的主要因素有：

①HA的键能(D)：H—A键越弱，则HA越容易释放出H<sup>+</sup>。

②元素A的电子亲和能(E)：亲和能大，则HA分子的极性大，HA在水中易电离。

③阴离子A<sup>-</sup>的水合能(H<sub>a</sub>)大小：半径小的阴离子，其水合能大(表示放出能量越多)，有利于HA在水中电离。

# 非金属元素氢化物性质变化规律小结:



稳定性增强

还原性减弱

水溶液酸性增强?

水溶液酸性增强?

还原性增强

稳定性减弱

# 7.2.3 非金属元素的含氧酸

## 1. 含氧酸的组成和结构



R所在周期	脱水数目增大 $\Rightarrow$						脱水数目减小 $\Downarrow$
	原酸						
二	原酸	$B(OH)_3$	$C(OH)_4$	$N(OH)_5$			
	脱水后	$H_3BO_3$	$H_2CO_3$	$HNO_3$			
三	原酸		$Si(OH)_4$	$P(OH)_5$	$S(OH)_6$	$Cl(OH)_7$	
	脱水后			$H_3PO_4$	$H_2SO_4$	$HClO_4$	
四	原酸			$As(OH)_5$	$Se(OH)_6$	$Br(OH)_7$	
	脱水后			$H_3AsO_4$	$H_2SeO_4$	$HBrO_4$	
五	原酸				$Te(OH)_6$	$I(OH)_7$	
	脱水后				$H_6TeO_6$	$H_5ClO_6$	35

# 含氧酸的结构:

R所在周期	配位数	几何构型	R杂化方式	含氧酸				
二	3	三角形	$sp^2$	$H_3BO_3$	$H_2CO_3$	$HNO_3$		
			离域 $\pi$ 键	$\pi_4^6$	$\pi_4^6$	$\pi_3^4$		
三	4	四面体	$sp^3$		$H_4SiO_4$	$H_3PO_4$	$H_2SO_4$	$HClO_4$
			$\pi$ 键类型			d-p $\pi$	d-p $\pi$	d-p $\pi$
四	4	四面体	$sp^3$			$H_3AsO_4$	$H_2SeO_4$	$HBrO_4$
			$\pi$ 键类型			d-p $\pi$	d-p $\pi$	d-p $\pi$
五	6	八面体	$sp^3d^2$				$H_6TeO_6$	$H_5IO_6$
			$\pi$ 键类型				d-p $\pi$	d-p $\pi$

## 2. 非金属元素含氧酸的酸碱性

21世纪高等院校教材

### (1) 酸性变化规律

# 无机化学

#### ① 族价含氧酸

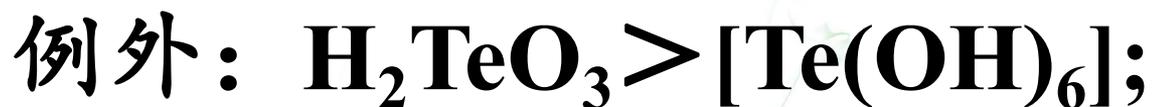
同一周期，从左到右，族价含氧酸酸性依次增强。

同一族，从上到下总趋势是酸性减弱，但减弱程度不同。



## ②同一元素不同氧化态的含氧酸

一般高氧化态的含氧酸酸性比低氧化态的强



## ③同一元素同一价态的含氧酸

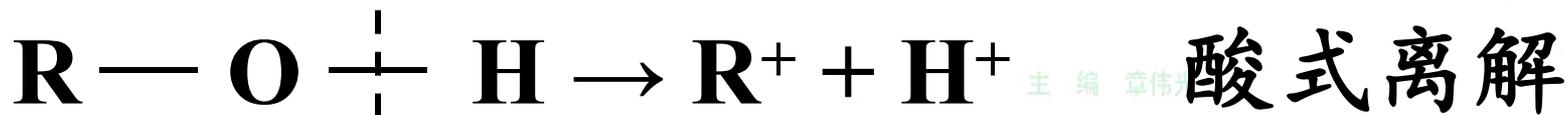
缩合酸的酸性比单酸强。



## (2) 影响含氧酸强度的因素

21世纪高等院校教材

R-O-H可以有两种离解方式:



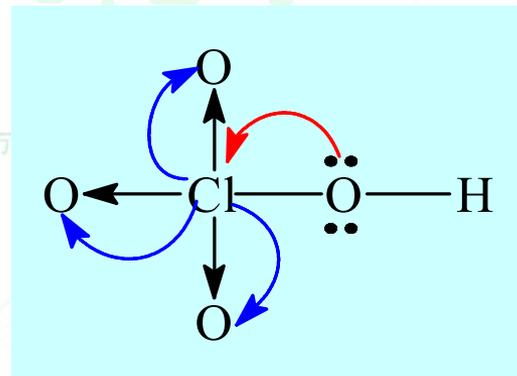
ROH按酸式还是按碱式离解，与中心离子的离子势 $Z/r$ 值，即中心离子的电荷与半径之比的大小，以及非羟基氧原子的数目等有关。

# ①非羟基氧数目的影响

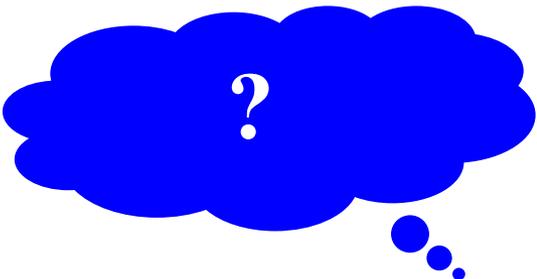
鲍林提出了非羟基氧数目的半定量规则：

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

即： $K_{a1}^{\ominus} \approx 10^{5m-7}$ ，即 $\text{p}K_{a1}^{\ominus} \approx 7-5m$



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



?

**问题：**根据鲍林规则,估算出各酸的 $K_a$ 值,并按酸性强弱排序



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

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

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

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

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

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

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

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

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

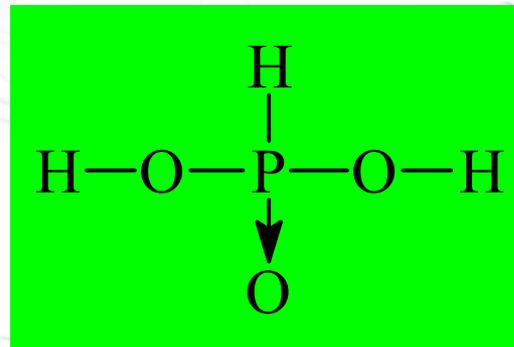
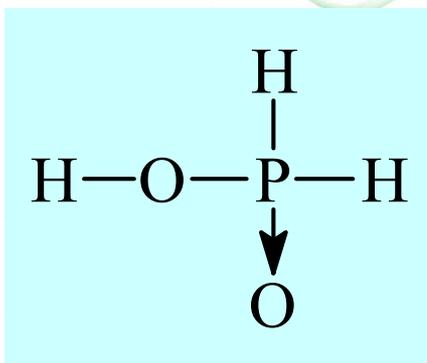
## 以 $pK_1$ 表示的一些含氧酸在水中的强度

N 值	3	2	1	0
酸的相对强度	极强	强	弱	很弱
酸的 $pK_1$ 值	HClO <sub>4</sub> -7	HNO <sub>3</sub> -1.3	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 3.7	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 9.0
	HMnO <sub>4</sub> -2.3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -2.0	HNO <sub>2</sub> 3.3	HClO    7.4
	HReO <sub>4</sub> -1.3	HClO <sub>3</sub> -2.7	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2.1	H <sub>4</sub> GeO <sub>4</sub> 8.6
		HIO <sub>3</sub> 0.8	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 1.9	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> 9.2
		H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> -1.0	HClO <sub>2</sub> 2.0	HBrO    8.7
			H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> 2.3	H <sub>3</sub> SbO <sub>3</sub> 11.0
			H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> 2.6	HIO    10.0
			H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> 1.6	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> 8.8
			H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> 1.8	H <sub>6</sub> TeO <sub>6</sub> 10.0
			H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> 2.0	

## 鲍林规则的限制性：

a.  $m$ 值相同时无法比较酸性大小

b. 有时按 $\text{RO}_m(\text{OH})_n$ 表观式求算的 $m$ 值与实际不符。如 $\text{H}_3\text{PO}_3$ 和 $\text{H}_3\text{PO}_2$ 按式计算的 $m=0$ ，但实际为1， $\text{p}K_{\text{a}1}^{\ominus}$ 落在2的范围内。



C.  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 理论 $K_{a1}^\ominus$ 为 $10^{-2}$ ,实际为 $K_{a1}^\ominus=6.38$ ;  
 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 属Lewis酸, 鲍林值 $K_{a1}$ 为 $10^{-7}$ , 实际为 $K_{a1}^\ominus=9.24$ .

## ②中心原子R电荷、半径的影响

中心离子的电荷越高，半径越小，即离子势 $Z/r$ 大，ROH越易发生酸式离解，酸性越强。

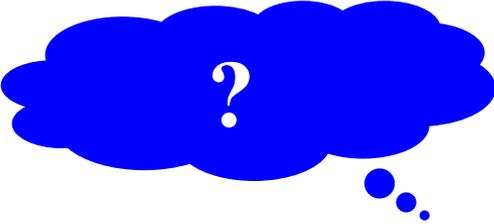
非金属元素一般 $Z/r$ 较大，所以通常其 $R(OH)_x$ 发生酸式解离，为含氧酸。

若设 $\Phi = Z/r$ ，ROH酸碱性与 $\Phi$ 值关系如下：

当 $\sqrt{\Phi} > 10$ 时，ROH显酸性

$7 < \sqrt{\Phi} < 10$ 时，ROH显两性

$\sqrt{\Phi} < 7$ 时，ROH显碱性



?

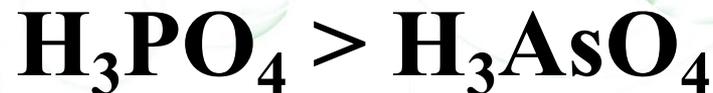
**问题：**比较 $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ 的酸性强弱关系, 解释。

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

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

在实际应用中，一般先使用非羟基氧数 $m$ 大小判断酸性强弱( $m$ 值越大，酸性越强)。如果 $m$ 相同，则转用离子势 $\varphi$ 来判断( $\varphi$ 值越大，酸性越强)。

**例：**下列含氧酸的酸性强弱为：



# 元素周期表

周期	1											13	14	15	16	17	18	
	I A											III A	IV A	V A	VI A	VII A	0	
1	<b>H</b>																He	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
			III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	IX	X	XI	XII						
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	<u>Tc</u>	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Lu	Ha	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	<u>Po</u>	<u>At</u>	<u>Rn</u>
7	Fr	Ra	<u>Lr</u>	<u>Rf</u>	<u>Db</u>	<u>Sg</u>	<u>Bh</u>	<u>Hs</u>	<u>Mt</u>	-	-	-	-	-				

镧系

La Ce Pr Nb Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb

锕系

Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No

← BACK



## (2) 影响氧化能力的因素

### ① 中心原子结合电子的能力

中心原子的电负性越大、半径越小、氧化态越高，其获得电子的能力强，含氧酸的氧化性越强。

### ② 分子的稳定性

含氧酸分子越不稳定，其氧化性越强。分子的稳定性与R-O键的强度和键数有关。R-O键的强度愈大，成键数愈多，则要断裂这些键越难，中心原子越不易从外界得到电子，所以含氧酸的氧化性就越弱。

### ③ 溶液温度、酸度和浓度的影响

21世纪高等院校教材

温度升高，反应速率加快，含氧酸表现出的氧化性增强。

溶液的酸度越强含氧酸的氧化性越强，浓酸比稀酸的氧化性强。

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

$$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$$
$$E = E^\theta + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

?

21世纪高等院校教材

# 无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

含氧酸的氧化性顺序如下，说明原因。



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

(2)  $\text{HClO} > \text{HClO}_2 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_4$ . 因从HClO到 $\text{HClO}_4$ , 随着Cl氧化态的升高, 含氧酸形成的Cl-O键的数目依次增多, 分子对称性也增加, 即含氧酸的稳定性依次增加.

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

## 7.2.4 含氧酸盐

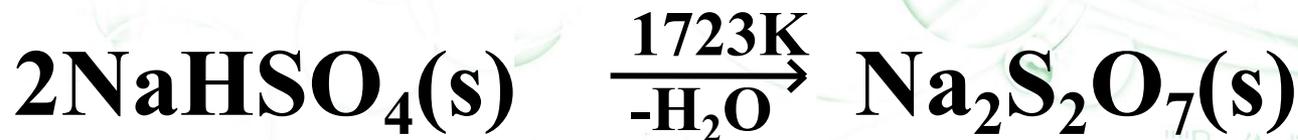
### 1. 热稳定性

21世纪高等院校教材

#### (1) 含氧酸盐热分解反应的类型

##### ① 非氧化还原分解反应

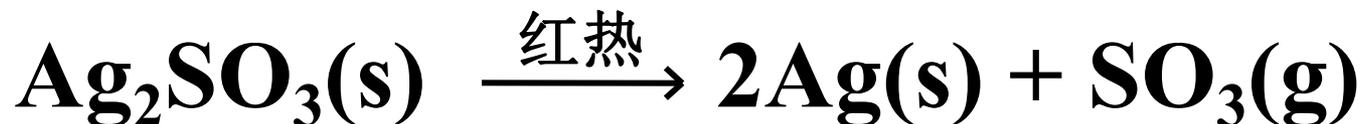
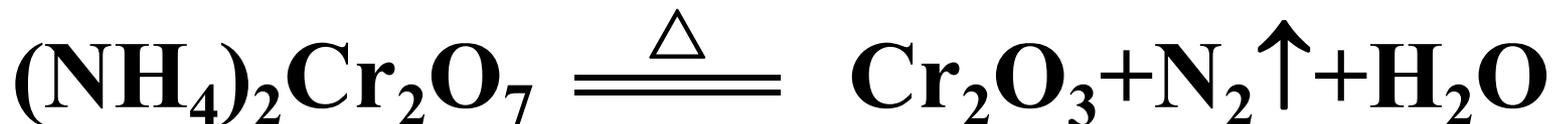
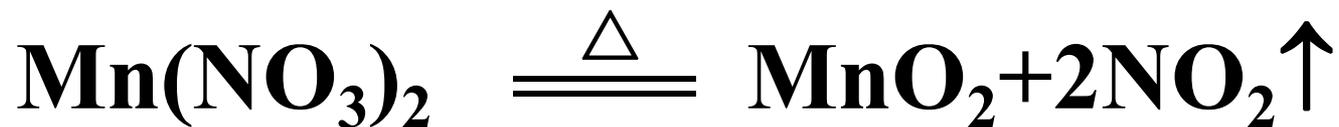
含结晶水的含氧酸盐受热时脱去结晶水，生成无水盐；无水盐分解成相应的氧化物或酸和碱的反应；无水的酸式含氧酸盐受热时发生缩聚反应生成多酸盐等。



科学出版社

## ②自氧化还原分解反应

分子内氧化还原反应:



通常是阳离子被阴离子氧化，或阴离子被阳离子氧化的分解反应。

歧化反应:



## (2) 影响含氧酸盐热稳定性的因素

### ① 酸根阴离子的影响

含氧酸盐如果阳离子相同而酸根离子不同时，酸根离子稳定性越差，则盐的稳定性也越差。

酸根离子的稳定性顺序：

硅酸盐,磷酸盐 > 硫酸盐 > 碳酸盐 > 硝酸盐 > 卤酸盐 例：

$\text{BaSO}_4$   $\text{BaCO}_3$   $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$   $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$   $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$   
>1853K   1633K   >848K   713K   573K

## ②阳离子极化作用的影响

含氧酸盐阴离子相同而阳离子不同时，阳离子的离子极化作用越强，则盐的稳定性就越差。

即：碱金属盐 > 碱土金属盐 > 过渡金属盐 (稳定性)

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

热稳定性： $\text{H}_2\text{CO}_3 < \text{NaHCO}_3 < \text{Na}_2\text{CO}_3$

21世纪高等院校教材

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

## 阳离子的极化作用变化规律

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

**2e构型：第二周期元素原子的最高价氧化态（Li<sup>+</sup>，Be<sup>2+</sup>，B<sup>3+</sup>等）**

周期	s区		d区										p区							
	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	IX	X	IB	IIB	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0		
1	H	He																		
2	Li	Be																		
3	Na	Mg																		
4	K	Ca											Ni							
5	Rb	Sr											Pd							
6	Cs	Ba											Pt							
7	Fr	Ra											Uu							

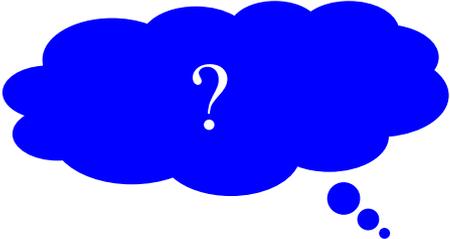
**8e构型：第三周期开始IA族,IIA族及Al<sup>3+</sup>等**

**9-17e构型：d区的金属原子失去最外层的s电子和部分d电子后。**

**18e构型：ds区的IB族,IIB族金属原子失去最外层的s电子；p区的金属原子失去最外层的s和p电子形成的高价金属离子**

**18+2e构型：p区的金属原子失去最外层的p电子，形成的低价金属离子**

		f区														
镧系	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd								
锕系	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	



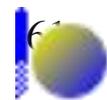
?

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

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

因**磷酸根**稳定性高于硫酸根,

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



## 2.溶解性

21世纪高等院校教材

### (1) 溶解性的一般规律

# 无机化学

绝大部分钠盐、钾盐和铵盐以及酸式盐都易溶于水。

其它阳离子的含氧酸盐在水中的溶解性如下：

a. 硝酸盐、氯酸盐都易溶于水，且溶解度随温度的升高而迅速地增加。

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

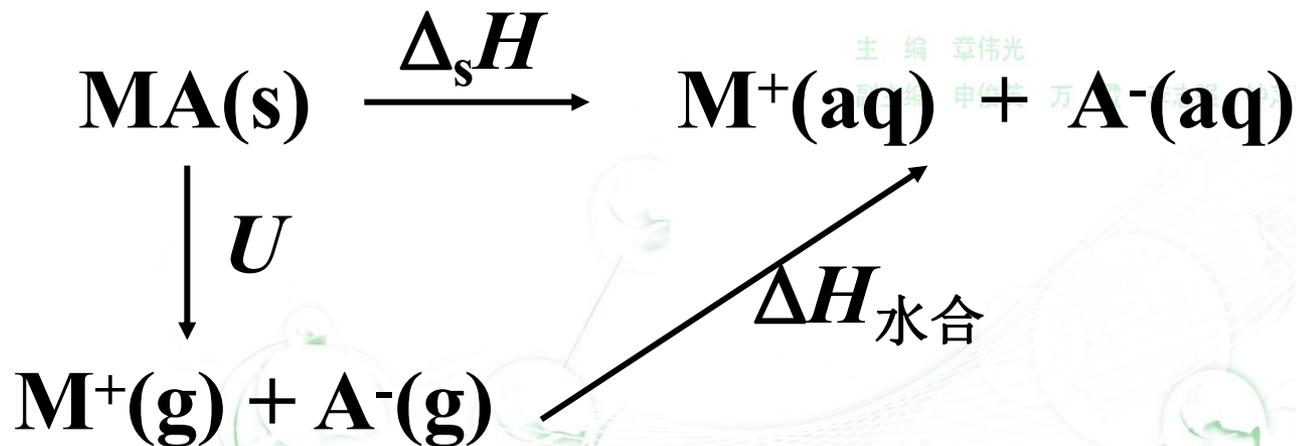
**c. 碳酸盐大多数都难溶于水，其中又以 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 的碳酸盐最难溶。**

**d. 磷酸盐大多数都难溶于水。**

## (2) 影响含氧酸盐溶解性的因素

### ① 溶解性与溶解焓变( $\Delta_s H$ )的关系

含氧酸盐溶解过程的玻恩-哈伯循环为：



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

但 $Z/r$ 值大的离子其水合热也大，即放出热量多，有利于溶解，两者作用相反。所以当离子的 $Z/r$ 增大时，究竟是晶格能增加得多一些，还是离子水合能增加得多一些，要看阴、阳离子大小匹配的情况。

阴阳离子半径相差大的比相差小的易溶，如 $\text{MgSO}_4$ 比 $\text{BaSO}_4$ 易溶。

因为当阴、阳离子大小相差悬殊时，离子水合作用在溶解过程中居优势，所以在性质相似的盐系列中，阳离子的半径越小，该盐越容易溶解。

如： $\text{NaClO}_4 > \text{KClO}_4 > \text{RbClO}_4$

若阴、阳离子的半径相差不多，则晶格能的大小在溶解过程中有较大的影响，即离子势( $Z/r$ )大的离子所组成的盐较难溶解。如碱土金属和许多过渡金属的碳酸盐、磷酸盐等难溶；而碱金属的硝酸盐和氯酸盐等易溶。

## ② 溶解性与溶解自由能变( $\Delta_s G$ )的关系

仅仅从溶解焓来考虑离子化合物的溶解性不完全可靠，因为溶解焓效应一般都很小，而溶解熵效应对物质的溶解性却往往有较大的影响，所以需要从溶解过程的自由能变来考察离子化合物的溶解性。

当无机盐MX在水中建立下列溶解平衡



过程的自由能变：
$$\Delta_s G = \Delta_s H - T\Delta_s S$$

溶解过程的熵效应既有熵增又有熵减。一般说来，离子的电荷低，半径大，其溶解熵为正值；而电荷高，半径较小的离子的溶解熵大多为负值。

例：几种含氧酸盐的 $\Delta_s H^\ominus$ 、 $\Delta_s S^\ominus$ 、 $\Delta_s G^\ominus$

盐	$\Delta_s H^\ominus$	$\Delta_s S^\ominus$	$\Delta_s G^\ominus$	溶解性
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	-64.6	-859.8	191	难溶
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	-78.66	-230.8	-9.86	易溶
$\text{KNO}_3$	35.15	119.6	-0.491	易溶
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	40.17	99.0	10.4	易溶

注意

**Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的 $\Delta_s G^\ominus$ 值大于0，但确定为易溶？**

**刚开始溶解溶液中的离子浓度均很小(远小于标态的1mol·L<sup>-1</sup>)。**

**假设s=0.1mol·L<sup>-1</sup>，则：**

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

**Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>为易溶。**

### 3. 水解性

- 盐溶于水后解离出的阴离子和阳离子会发生不同程度的水解。阴离子的水解能力与其共轭酸的强度成反比。阳离子的水解与离子的极化能力有关，离子极化能力越强，则水解程度越大。

## 7.2.5 p区非金属元素特殊性

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

### 1. 第2周期p区非金属元素的特殊性

第2周期p区元素与同族其它元素的显著差异有：

- (1) N、O、F的含氢化合物容易生成氢键，离子性较强；
- (2) 它们的最高配位数为4，而第3周期和以后几个周期的元素的配位数可以超过4；

(3) 元素有自相成链的能力，以碳元素最强；

(4) 多数有生成重键的特性；

(5) 与第3周期的元素相比较，化学活泼性的差别大，非金属性更强；

(6) 同素异性体性质上的差别比较大。

差异原因主要是：

N、O、F的电负性大，原子半径最小，氢化物容易生成较强氢键；

在同族元素中，同种原子之间的 $\sigma$ 单键、 $\pi$ 双键的键能从上到下递减，而在同一周期中，从左到右 $\sigma$ 单键能、 $\pi$ 双键能逐渐增强。

主量子小的C、N、O等元素2 p轨道重叠形成的 $\pi$ 键比主量子数大的3p轨道形成的 $\pi$ 键强，所以多重键出现在第二周期的元素B、C、N、O中。

## 2. 第4周期p区元素性质的不规则性

21世纪高等院校教材

第四周期的p区元素与第三周期的同族相应元素比，在原子结构中多了 $3d^{10}$ 电子，使有效核电荷增加，导致由电子层增多引起的原子半径增大很小。

由原子半径引起的p区元素的电负性、金属性(非金属性)、氢氧化物酸碱性以及含氧酸的氧化还原性等都出现异常现象，即所谓“不规则性”。

# 无机化学

主 编 章伟光

副 编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

**例：**

**金属性：Ga < Al**

**酸性：Ga(OH)<sub>3</sub> > Al(OH)<sub>3</sub>**

**氧化性：H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

**HBrO<sub>4</sub> > HClO<sub>4</sub>**

## 7.3 金属元素通论

★ 7.3.1 金属元素概述

★ 7.3.2 非过度金属元素概述

★ 7.3.3 过度金属元素概述

无机化学

← BACK

77

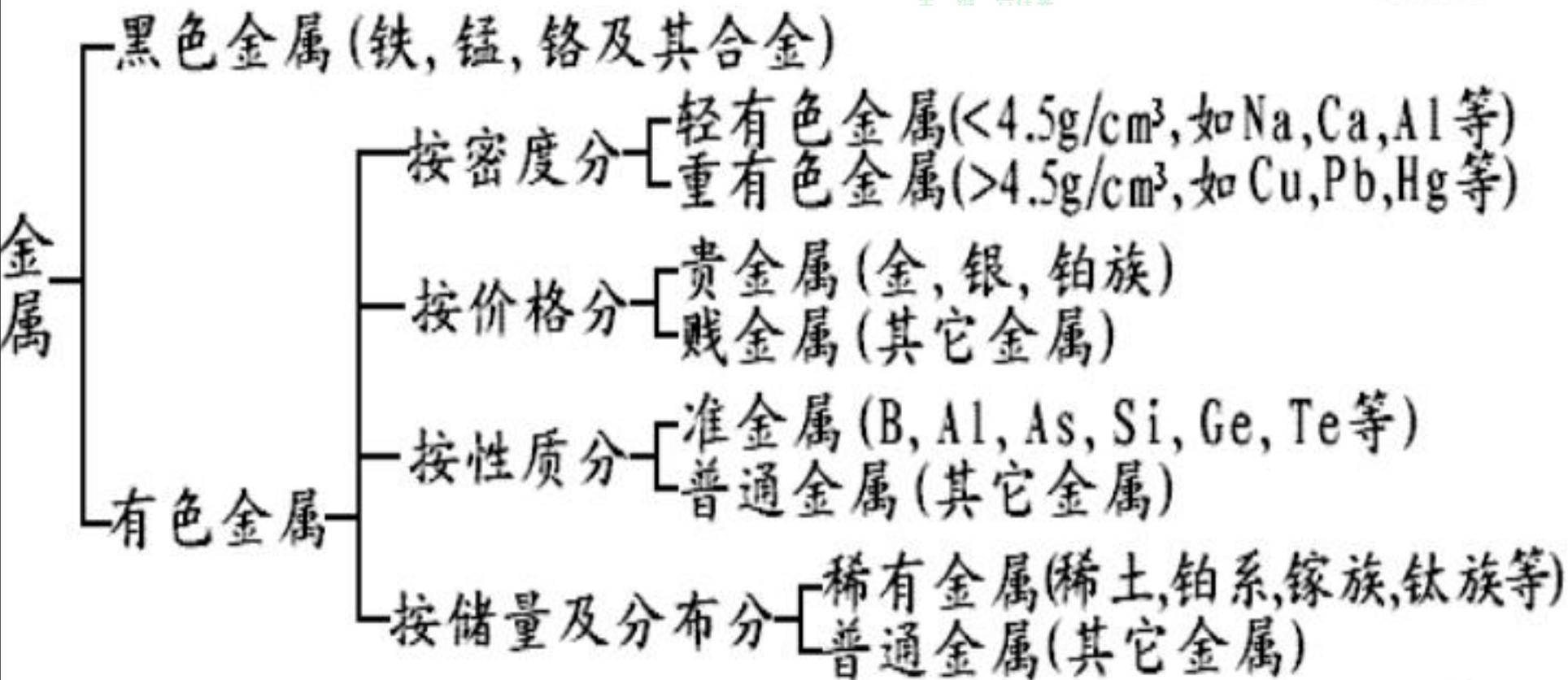
# 7.3.1 金属元素概述

21世纪高等院校教材

## 无机化学

王 梅 李佳华

### 金属的分类:



## 金属元素在自然界中的主要存在形式:

少数贵金属以单质 (如 Au、Ag、Hg、铂系等) 或硫化物;

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

过渡金属元素: 稳定的氧化物或硫化物

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

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

# 金属的性质

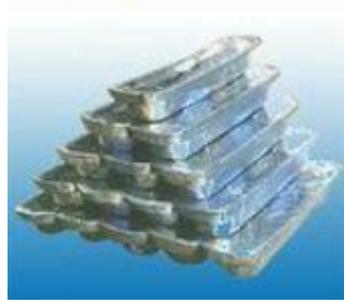
## (1) 金属的物理性质

### 有金属光泽：

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

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

金属处于块状时有光泽；金属粉末一般呈**暗灰色或黑色(漫散射)**



## 导电性和导热性：

大多数金属有良好的导电性和导热性。

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

金属的熔点一般较高，但高低差别较大

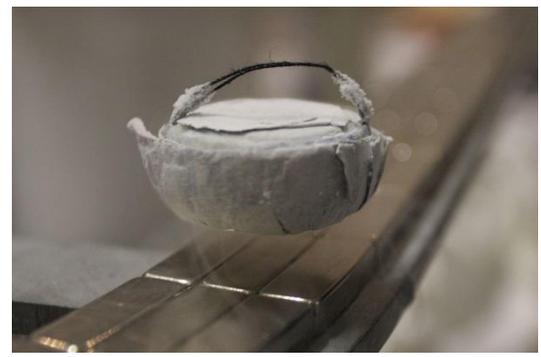
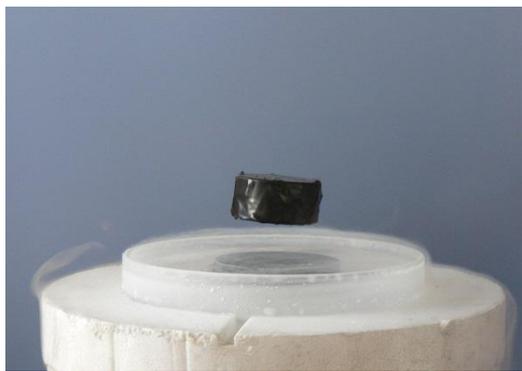
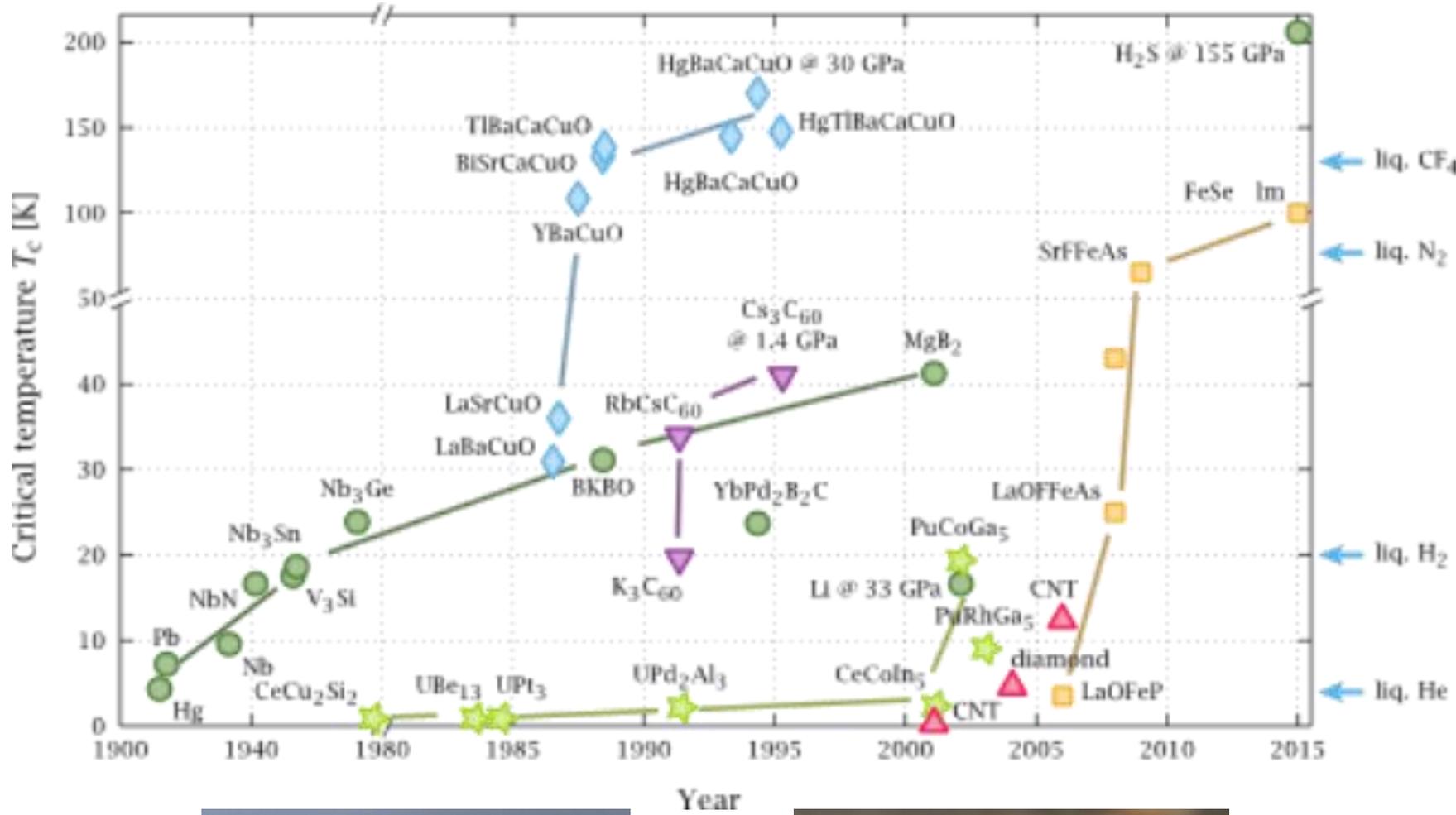
最难熔的金属是钨，最易熔的金属是汞、铯和镓。汞在常温下是液体，铯和镓在手上受热就能熔化。

## 超导性能：

金属的电阻通常随温度降低而减小。

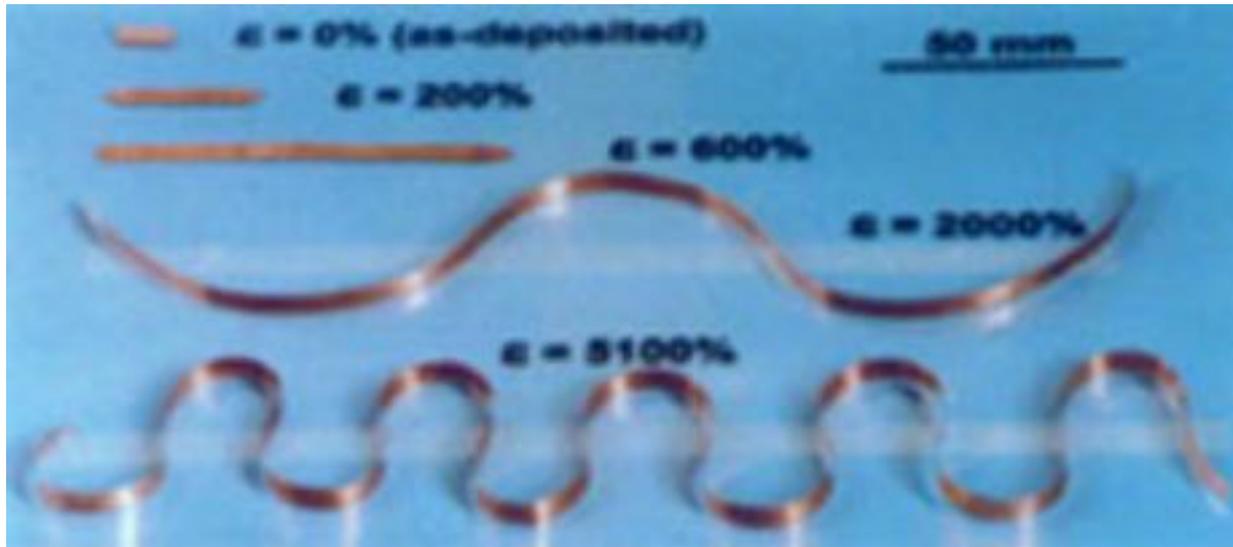
1911年H.K. Onnes 发现 Hg 冷到低于 4.2K 时，其电阻突然消失，导电性接近无限大，表现出超导电性；

超导体：纯金属、合金和化合物三类



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

### 纳米金属铜的超延展性



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

**金属的硬度：**一般较大，但差别很大。

有的坚硬，如铬、钨等；有些软，易切割如钠、钾等



# 金属和非金属在物理性质方面的相同和不同点

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

金属的熔点、沸点、硬度、原子半径、电离势和升华热等物理性质的变化规律：

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

原因：因金属原子中参与形成金属键的价电子数从低(IA)到(VB或VIB)最高再降低(IIB)，而价电子数越多，形成的金属键越强，则金属的熔点、沸点、硬度和升华热就越高。

主族从上到下虽价电子数相同，但原子半径依次增大，则金属键就依次减小，熔沸点等性质依次降低。

(2) 原子半径从左到右总体减小，**但IB、IIB略有升高**；从上到下依次增加，只是副族第五和第六周期元素半径相近。

原因：从左到右随原子序数的依次增大，其有效核电荷依次增加，对外层电子吸引力增强，则原子半径依次减小。**而IB、IIB因 $nd$ 电子全满，屏蔽作用增大，则半径略有增加。**

同族，从上到下增加了一个电子层，核对外层电子吸引力减小，半径增大。因镧系收缩效应，使得副族第五和第六周期元素半径相近。

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

例:

在单质金属中，最软的固体是Cs，最硬的是Cr；熔点最高的是W，最低的是Hg；密度最大的是Os，最小的是Li；延展性最好的是Pt；展性最好的是Au；导电导热性最好的是Ag。

## (2) 金属的化学性质

金属活动性顺序表中的金属与空气、水、酸、碱等的反应情况：

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

金属	K Na Li	Mg Al Mn Zn Cr Fe Pb	Sn	H <sup>+</sup> Cu Hg Ag Pt Au
与稀酸反应	爆炸	反应依次减慢	很慢	不反应
与氧化性酸反应	都能反应			仅与王水反应
与碱反应	仅Al,Zn等两性金属与碱反应			
与盐反应	前面的金属可以从盐中取代后面的金属离子			

## 7.3.2 非过渡金属元素概述

### 1. s区金属

包括碱金属和碱土金属，是周期表IA族和IIA族元素。IA族包括锂、钠、钾、铷、铯、钫六种金属元素；IIA族包括铍、镁、钙、锶、钡、镭六种金属元素。

# 1) 价电子构型与成键特征

价电子构型： $ns^{1-2}$

成键特征：IA、IIA容易失去最外层的价电子而分别呈现+ I，+ II氧化态，其化合物一般以离子型为主，是同一周期中最活泼的金属。

## 2).单质的性质

21世纪高等院校教材

### (1) 物理性质

# 无机化学

主 编 章伟光

副主编 李志强

它们单质的熔点、沸点、硬度、升华热都是同周期中最低和次低的。从上往下，随原子序数的依次增加而下降。

IA、IIA族金属单质密度小。

## (2) 化学性质

碱金属和碱土金属均为活泼金属，均能与水、空气反应，表现为强还原剂；反应的剧烈程度与金属的活泼性一致，即由同族自上而下逐渐增强，同一周期中从左到右剧烈程度减弱。

### 3).重要化合物

除Li和Be外(呈现共价化合物的性质), 碱金属、碱土金属的化合物一般为离子型。

(1) 碱金属、碱土金属可与氧形成氧化物、过氧化物、臭氧化物、氢氧化物、氢化物、无氧酸盐、含氧酸盐等。

(2) 碱金属的氢氧化物为强碱, 碱土金属的氢氧化物一般也为强碱(Be、Mg除外), 且从上到下碱性依次增强。碱金属氢氧化物的碱性又强于碱土金属氢氧化物。

### (3) 盐的一般性质

① 盐一般是无色或白色，离子在火焰中呈现特殊的颜色，称为焰色反应。

离子	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$
焰色	红	黄	紫	紫红
波长 /nm	670.8	589.0-589.6	404.4-404.7	420.2-629.8
离子	$\text{Cs}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$
焰色	紫红	橙红	红	黄绿
波长 /nm	455.5-459.8	612.2-616.2	687.8-707.0	553.6

钡

红球铯钡信与钾

② 碱金属的盐类大多数易溶于水，如它们的碳酸盐，硫酸盐的溶解度从Li—Cs依次增大。碱土金属的盐一般难溶于水，它比相应的碱金属盐溶解度要小。

③ 一般来说，离子半径愈小，所带电荷愈多，则作用于水分子的电场愈强，它的水合热愈大，其带结晶水能力愈强。碱金属的盐类形成结晶水合物的倾向随原子序数增加而依次减弱。碱土金属的盐比碱金属的盐更易带结晶水，因此碱土金属的无水盐( $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{MgSO}_4/\text{CaCl}_2$ )有吸潮性，可做干燥剂。

④ 除锂以外,碱金属还能形成一系列复盐。如光卤石( $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、矾类等(如明矾、绿矾等)。

### ⑤ 热稳定性:

一般碱金属盐具有较高的热稳定性。碱土金属的盐热稳定性较相应的碱金属盐类差,但在常温下均为热稳定性较高的盐。其盐稳定性的高低用离子极化原理来解释。(例如:  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{ZnCO}_3$ )

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

## 2. p区金属

21世纪高等院校教材

p区共有十种金属，包括：

铝分族：Al、Ga、In、Tl

价电子构型： $ns^2 np^1$

锗分族：Ge、Sn、Pb

价电子构型： $ns^2 np^2$

锑分族：Sb、Bi，

价电子构型： $ns^2 np^3$

钋：Po为放射性元素。

它们位于周期表中阶梯附近左侧。

无机化学

主编 李志强 钟声亮 吴云影  
副主编 徐英 万霞

p区金属元素的金属性较弱，部分金属如Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb的单质、氧化物及其水合物均表现出两性，它们在化合物中还往往表现出明显的共价性。

### 1).通性

p区金属的价电子构型为 $ns^2np^{1-4}$ ；当只有 $np$ 电子参与成键，则表现为低氧化态，如果 $ns$ 也参与，则表现为最高氧化态，既族价。一般p区金属自上而下低氧化态化合物的稳定性增强。

# p区金属元素的氧化态

	电子构型	氧化态 (值)
Al	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	+3
Ga	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	<u>+1</u> , +3
In	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	+1, +3
Tl	[Xe]5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	+1, <u>+3</u>
Ge	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	<u>+2</u> , +4
Sn	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	+2, +4
Pb	[Xe]5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	+2, <u>+4</u>
Sb	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	+3, +5
Bi	[Xe]5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	+3, <u>+5</u>

氧化值红色为不稳定氧化值

p区金属失去3-6个电子的电离能很大，因此高氧化态化合物为共价化合物，而低氧化态化合物为混合型或部分离子型化合物。

另外，大部分p区金属元素在化合物中电荷较高，半径较小，其盐类在水中极易水解。

## 2). 第6周期p区金属的特殊性

周期表中p区下方的金属元素从上到下低氧化态渐趋于稳定的现象称为“惰性电子对效应”。这种趋向在ⅢA和ⅣA族中很明显，其中又以6s上两个电子表现最为突出，因此又称为“6s<sup>2</sup>惰性电子对效应”。

典型表现是Bi(V)、Pb(IV)、Tl(III)，因很不稳定而成为最强氧化剂，非常容易获得2个电子变为稳定的低价态Bi(III)、Pb(II)、Tl(I)。

例如，Bi(V)和Pb(IV)均能在酸性介质(HNO<sub>3</sub>)中使Mn<sup>2+</sup>→MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>。



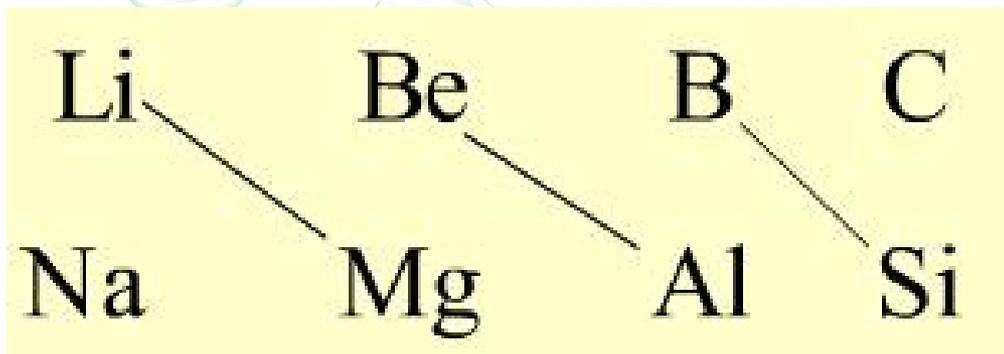
### 3. 周期表中的对角线规则

21世纪高等院校教材

#### 1). 对角线规则

周期表中，某元素的性质和它左下方或右上方的另一元素性质相似性，称为对角线规则。

主要第二、三周期的三对元素表现较突出。



## 2). 对角线元素性质的相似性

21世纪高等院校教材

# 无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

### (1) 锂与镁的相似性

- 单质与氧作用生成正常氧化物；
- 氢氧化物均为中强碱，且水中溶解度不大；
- 氟化物、碳酸盐、磷酸盐均难溶；
- 氯化物均能溶于有机溶剂中；
- 碳酸盐受热分解，产物为相应氧化物。

## (2) 铍与铝的相似性

- 均为活泼金属，在空气中易形成致密的氧化膜保护层而变得稳定，如与冷、浓硝酸接触表面均易钝化。
- 均为两性元素，氧化物、氢氧化物均呈两性。
- 与氧气反应放出大量的热，形成的氧化物的熔点和硬度都很高。
- 卤化物共价型成分明显， $\text{BeCl}_2$ ， $\text{AlCl}_3$ 是共价物，易聚合、升华和溶于有机溶剂。
- 所形成的盐溶于水时都易发生水解。
- 碳化物与水反应生成甲烷。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

### (3) 硼与硅的相似性

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

## 7.3.3 副族金属

21世纪高等院校教材

指从周期表中的 I B 到 VIII 族共八族 10 列元素，包括 d 区金属，ds 区金属和镧系、锕系金属。

周期	IA											0							
1		IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA		
2																			
3			IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VIII	IB	IIIB									
4		S	d						ds		P								
5																			
6			La*																
7			Ac*																

镧系	f													
锕系	f													

# 1. d区金属

## 1). 元素的电子构型与性质递变

价电子构型	$(n-1)d^{1-10}ns^{0-2}(n \geq 4)$
原子半径	从IIIB-VIII依次减小
电离能( $I_1$ )	从左到右总体上依次增强
电负性	从左到右总体上增加,但幅度小
氧化态	多变价,且族价最为稳定和最高价态(VIII族除外)
金属活泼性	同周期从左到右总体上依次减弱 同族从上到下活泼性降低
磁性和形成配合物的倾向	化合物常有顺磁性,形成配合物倾向都较大

$$E^{\ominus}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.2363\text{V}$$

$$E^{\ominus}(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}) = +0.92\text{V}$$

$$E^{\ominus}(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) = +1.2\text{V}(\text{估计值})$$

**总趋势：从上到下活泼性降低。  
(与主族不同)**

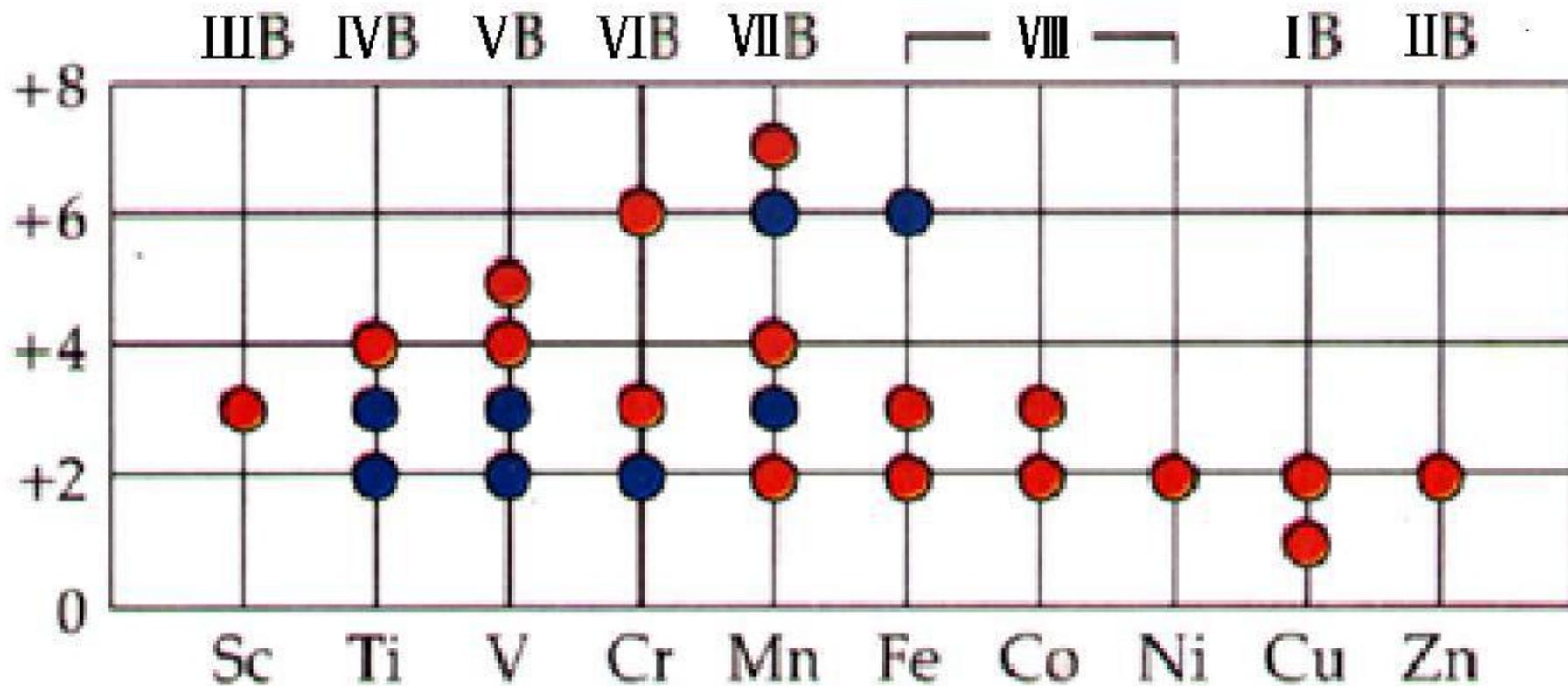
## 2). 氧化态

21世纪高等院校教材

过渡金属常有多种氧化态,一般可由+II依次增加到与族数相同的氧化态。但VIII族的Fe、Co、Ni等通常不能达到族数氧化态。

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

# 第一过渡金属系元素的氧化态



红色为常见的氧化态

# 过渡元素的氧化态

元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
氧化态	<u>+III</u>	<u>+IV</u> +III +II	<u>+V</u> <u>+IV</u> +III +II	<u>+VI</u> <u>+III</u> <u>+II</u>	<u>+VII</u> <u>+VI</u> <u>+IV</u> <u>+III</u> <u>+II</u>	+VI <u>+III</u> <u>+II</u>	+IV <u>+III</u> <u>+II</u>	+IV <u>+III</u> <u>+II</u>

元素	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
氧化态	<u>+III</u>	<u>+IV</u> +III +II	<u>+V</u> +IV +III +II	<u>+VI</u> +V +IV +III +II	<u>+VII</u> <u>+VI</u> +V +IV +III +II	+VIII +VII +VI +V <u>+IV</u> +III +II	+VI +V <u>+IV</u> <u>+III</u> +II	<u>+IV</u> +III <u>+II</u>

下划线为常见的氧化态

# 下划线为常见的氧化态

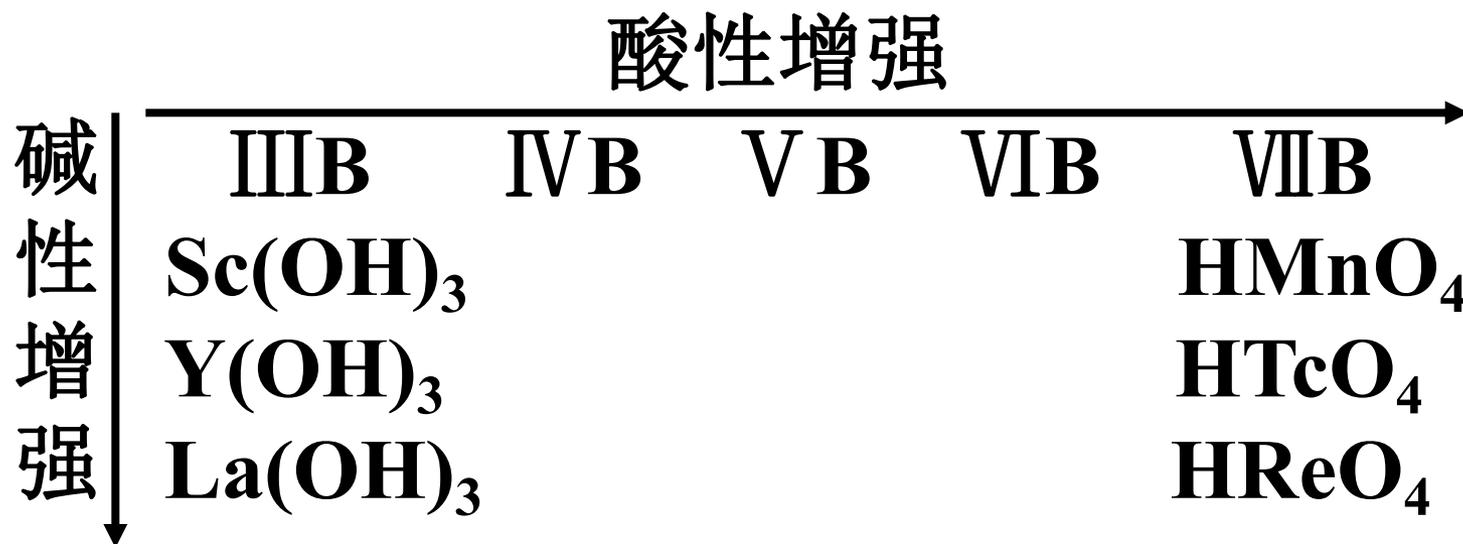
元素	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
氧化态						<u>+VIII</u>		
				<u>+VI</u>	<u>+VII</u>	<u>+IV</u>	+VI	+VI
			<u>+V</u>	+V	+V	+V	+V	+V
		<u>+IV</u>	+IV	+IV	+IV	<u>+IV</u>	<u>+IV</u>	<u>+IV</u>
	<u>+III</u>	+III	+III	+III	+III	+III	<u>+III</u>	+III
			+II	+II		+II	+II	<u>+II</u>

- (1) 最高氧化数等于所属族数(VIII、IB 除外)。
- (2) 同族元素比较，由上到下，高价态趋于稳定。(与p区金属不同)



### 3). 氧化物及其水合物的酸碱性

最高氧化态的氧化物及其水合物，同一周期从左到右酸性增强、碱性减弱；  
同一族从上到下酸性减弱、碱性增强；  
同一元素高氧化态酸性强，低氧化态的碱性强。



## 4). 氧化还原性

同周期过渡金属元素从 $M(s) \rightarrow M^{2+}(aq)$ 的标准电极电势从左到右逐渐增大，表明金属的还原性依次减弱；

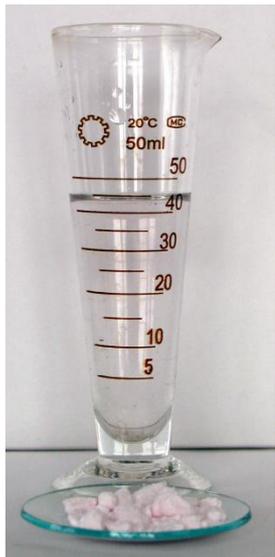
最高氧化态含氧酸的标准电极电势从左到右逐渐增大，即氧化性逐渐增强。

中间氧化态在一定条件下不稳定，即可发生氧化反应，也可发生还原反应，有些可发生歧化反应。如 $MnO_4^{2-}$ 、 $V^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 较容易发生歧化反应等。

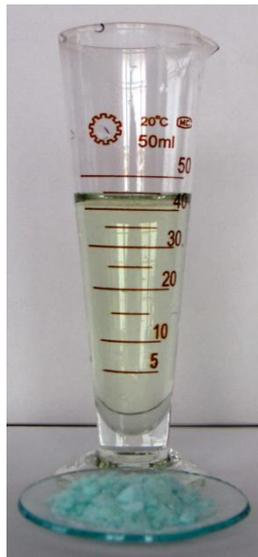
## 5). 配合物

过渡金属元素的原子和离子都有很强的形成配合物的倾向，如与 $\text{NH}_3$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{X}^-$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}$ 以及许多有机配体等均可形成配合物。

由于发生d-d跃迁水合离子常有颜色。



$\text{Mn (II)}$



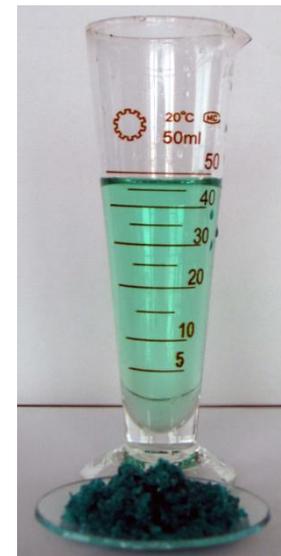
$\text{Fe(II)}$



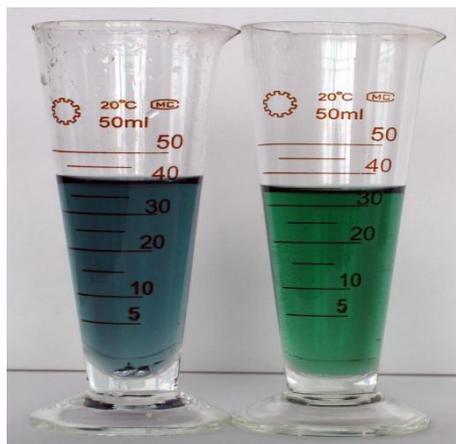
$\text{Fe(III)}$



$\text{Co(II)}$

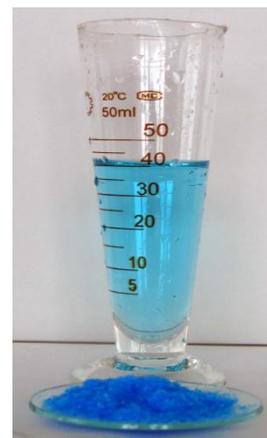


$\text{Ni(II)}$

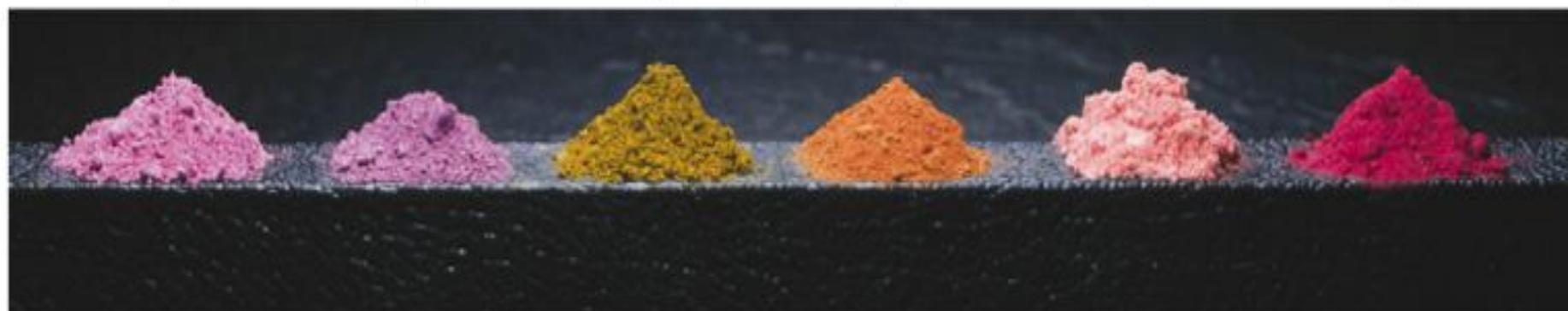
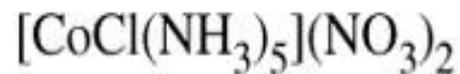
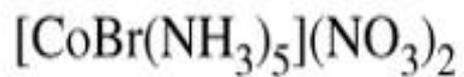
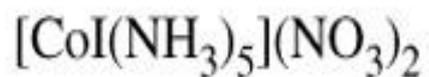


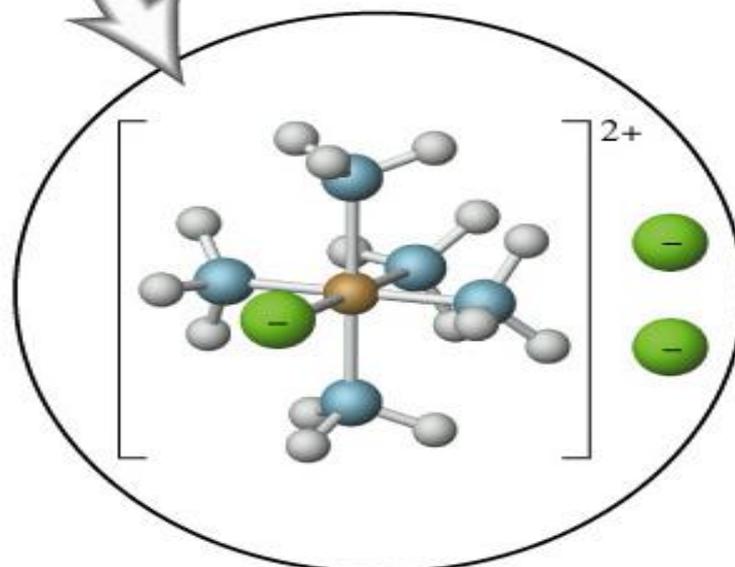
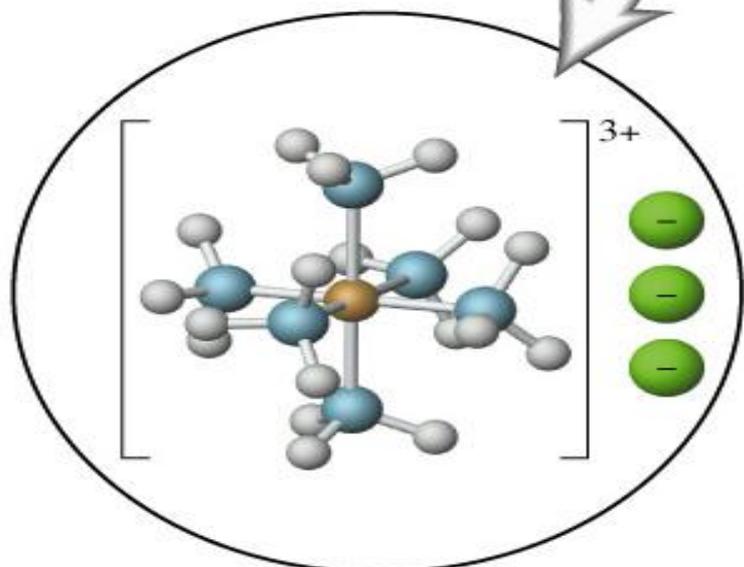
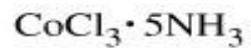
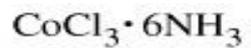
$\text{Cr}^{2+}$

$\text{Cr}^{3+}$



$\text{Cu(II)}$





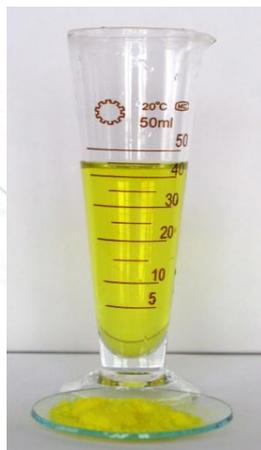
由于极化作用（荷移）含氧酸根有颜色。

无机化学

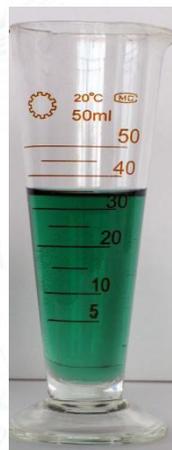
含氧酸根	$\text{VO}_3^-$	$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{MnO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_4^-$
颜色	黄色	黄色	橙色	墨绿	紫色



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



$\text{CrO}_4^{2-}$



$\text{CrO}_2^-$



$\text{MnO}_4^-$

## 2. ds区金属

21世纪高等院校教材

# 无机化学

主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影  
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

### 1). 结构特征

ds区元素价电子构型为  $(n-1)d^{10}ns^{1-2}$ ，包括铜族和锌族元素。其中，铜族有铜(Cu)、银(Ag)、金(Au)三种元素；锌族有锌(Zn)、镉(Cd)、汞(Hg)。

铜族族价氧化态为+I，铜有+II，金可有+III，而锌族一般为+II，汞有+I。

## 2). 铜族与碱金属性质的对比

21世纪高等院校教材

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

### 3). 锌族与碱土金属性质的对比

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

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟光

副主编 申俊英

李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

$$\left(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}\right) = -0.762\text{V}$$

$$\left(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}\right) = -0.402\text{V}$$

$$\left(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}\right) = +0.852\text{V}$$

**总趋势： 从上到下活泼性降低。  
(与主族不同)**

## 4). 锌族与铜族性质的比较

21世纪高等院校教材

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

## 3. f区金属

21世纪高等院校教材

# 无机化学

### 1). 结构特征

f区元素价电子构型为  $(n-2)f^{0-14}(n-1)d^{0-1}ns^2$ ，包括镧系和铪系28种元素。

### 2) 化学性质

+3氧化态为它们的特征氧化态，离子因其存在f-f跃迁而显示不同的颜色。

**P<sub>245</sub>**

# 第7章 作业

**1; 5; 7**

# 第7章小结

21世纪高等院校教材

1.元素系、区和族的划分

2.元素的金属性与非金属性

3.非金属单质的结构和性质

单原子分子构成的单质（稀有气体）；

双原子分子构成的单质（卤素、 $O_2$ 、 $N_2$ ）；

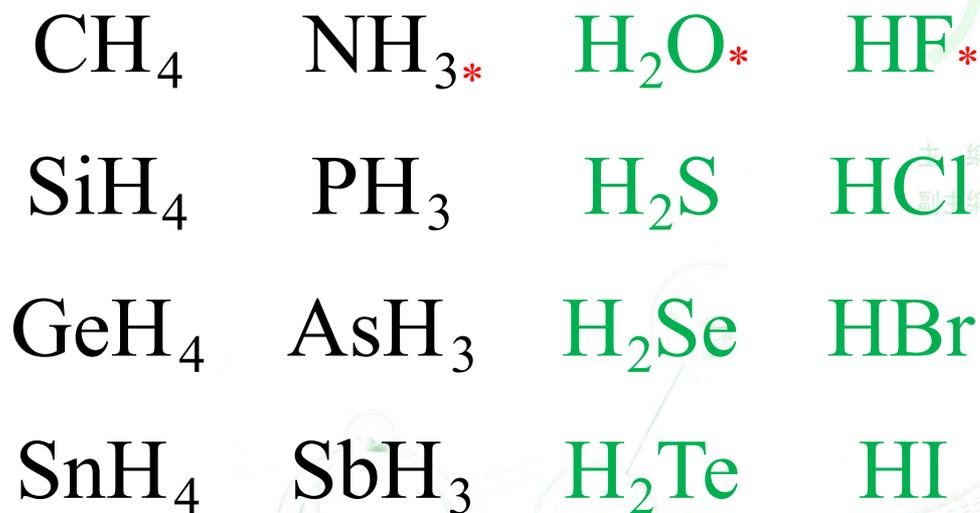
多原子分子构成的单质（硫、磷等）；

巨型大分子(原子晶体)构成的单质（碳、硅等）。

# 4. 分子型氢化物有哪些主要性质？ 变化规律？

21世纪高等院校教材

无机化学



\* 沸点升高

水溶液酸性增强

还原性增强

稳定性减弱

稳定性增强  
还原性减弱  
水溶液酸性增强  
沸点升高

\* 因氢键反常

# 5. 非金属元素含氧酸组成、结构、酸性、氧化还原性

21世纪高等院校教材



主 编 章伟光

**酸性影响因素:** 中心原子R的电负性、半径、氧化值、非羟基氧的数目

**含氧酸酸性变化规律:**

同周期从左到右酸性增强, 同主族从上到下酸性减弱, 同一元素氧化数高酸性强, 非羟基氧数多酸性强。

## 5. 非金属含氧酸盐

21世纪高等院校教材

**主要性质：**溶解性、水解性、**热稳定性**、  
氧化还原性

含氧阴离子的稳定性与其结构和中心原子的电负性、半径、氧化数等有关。

在常见的含氧酸盐中，磷酸盐、硅酸盐都比较稳定，它们在加热时不分解，但容易脱水缩合为多酸盐，硝酸盐和卤酸盐一般不太稳定，碳酸盐和硫酸盐等居中。

## 6. p区第二周期元素的特殊性

- (1) N、O、F的含氢化合物易生成氢键，离子性较强；
- (2) 最高配位数为4，第3周期和以后几个周期的元素的配位数可以超过4；
- (3) 元素有自相成链的能力，以碳最强；
- (4) 多数有生成重键的特性；
- (5) 与第3周期的元素相比较，化学活泼性的差别大；
- (6) 同素异性体在性质上的差别比较大。

## 7. p区第四周期元素的不规则性

原子半径、电负性、氢氧化物酸碱性、最高氧化态含氧酸（盐）的氧化态等性质出现反常。

由于3d轨道的填充，d轨道对核的屏蔽作用小，就导致从Ga到Br第4周期p区元素的原子半径比不插入过渡元素时小。第4周期的p区元素的原子半径增加很小。

## 8. s区金属

价层电子结构、成键特征、物理化学性质、氢氧化物溶解性及碱性变化规律、焰色反应、对角线规则。

## 9. p区金属

价层电子结构( $ns^2np^{1-4}$ )、成键特征、金属性、氧化态及稳定性(氧化还原性)规律。

第六周期p区金属的特殊性：**p区金属**  
 **$6s^2$ 电子特别稳定性**

## 10. d区金属

价层电子结构、氧化态、氧化物及其水合物的酸碱性变化规律、配合物及水合离子的颜色。

## 11. ds区金属

价层电子结构、氧化态、金属性变化规律、与s区金属性质比较。