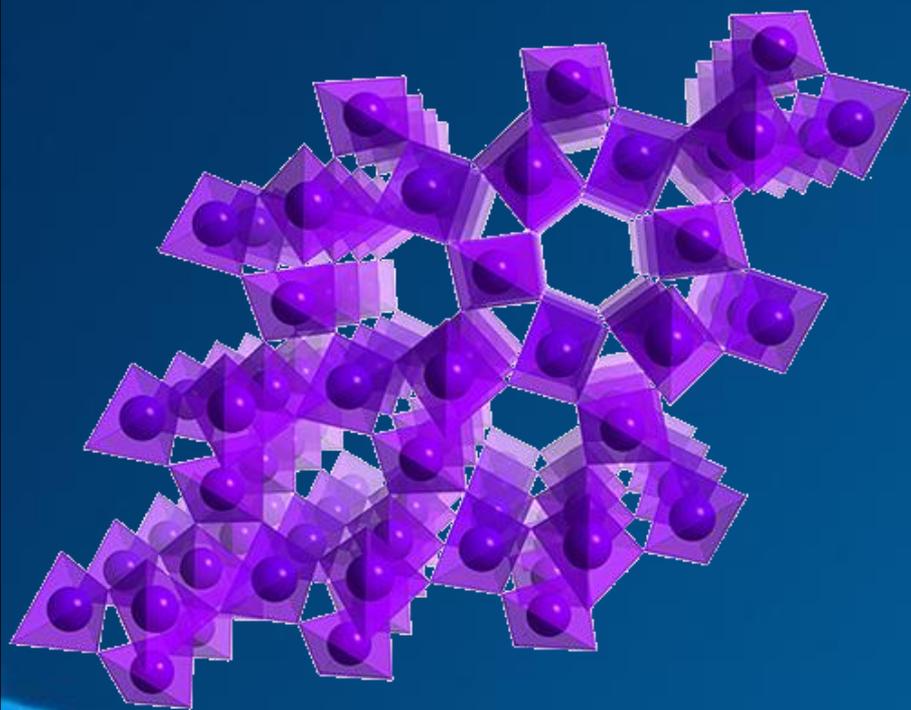


第八章

非金属元素



无机化学

第八章 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

✿ 8.9 稀有气体

8.4 氮

- ★ 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

8.4.1 氮的成键特征与氮单质

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

一：氮的成键特征

1、氮可与电负性小的碱金属和碱土金属形成**离子型化合物**。但这类化合物仅存于固态，遇水强烈水解。

2、氮可与电负性大的非金属元素形成各种类型的**共价化合物**。在这些化合物中除通常遇到的共价单键、双键、叁键外，还形成不同类型的离域 π 键。形成多重键和离域 π 键是氮最突出的成键特点。

3、氮上的孤电子对，还容易进入过渡金属离子的空轨道，形成配位键，从而得到许多类型不同的配合物。

4、N—N单键键能反常地比P—P键的还小

5、N也能形成氢键，但H—N...H键的强度比H—O...H键的要弱。

二：氮单质

氮气 N_2 是无色无味的气体，难溶于水，熔、沸点分别为63 K和77 K。因分子中存在 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键，非常稳定。在高温下， N_2 能与许多金属和非金属作用。

工业上，可通过分馏液态空气得到氮气 N_2 。实验室中可通过 NH_4NO_2 分解制备少量 N_2 。

问题

8-28:什么是固氮?如何使游离态氮转化成化合态氮?什么是化学模拟生物固氮?(了解)

解:把氮气转变为无机(或有机)含氮化合物的过程称为氮的固定,简称固氮.固氮的原理就是使 N_2 活化,削弱 $N\equiv N$ 原子间的牢固三重键,使它容易发生化学反应.削弱的办法有两种:一是把 N_2 成键轨道中的电子取走,即减少两个N原子间的电子密度,使它们的结合减弱;另一办法是向 N_2 的反键轨道中充填电子,抵销成键效应以削弱N原子间的结合.由于 N_2 的最高被占轨道(σ_{2p} 和 π_{2p})的能量分别为 $-1504\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-1614\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,电子不易被激发,即 N_2 难被氧化;

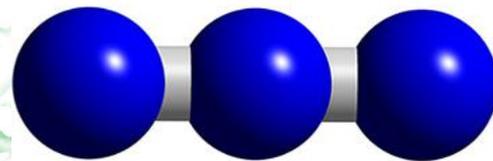
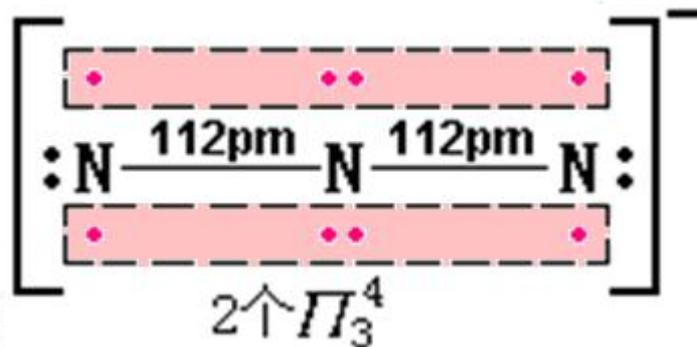
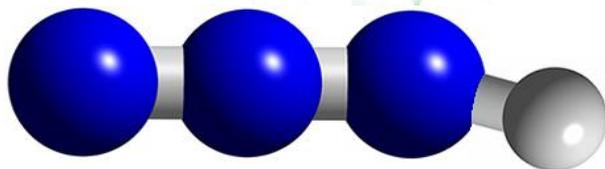
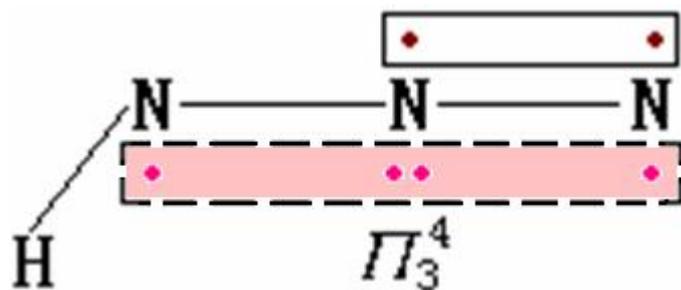
同时 N_2 的最低空轨道(π_{2p}^*)能量(788kJ/mol)较高,所以不容易接受电子而被还原.因此化学法固氮成本均很高.而用化学方法模拟固氮菌实现在常温常压下进行固氮的方法称为化学模拟生物固氮.其基本思路是:从固氮微生物中找出固氮酶;分离、提纯固氮酶得到它的纯净晶体.研究其化学结构和它实现固氮的催化作用机理,人工合成固氮酶或具有催化活性的类似物,实现一般条件下固氮.



8.4.2 氮的氢化物

1. 酸性氢化物

(1) 叠氮酸的结构



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

(2) HN_3 的性质

1) 不稳定性：只要受到撞击立即爆炸而分解 $2\text{HN}_3 \rightleftharpoons 3\text{N}_2 + \text{H}_2$ $\Delta_r H^\theta = -593.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2) 弱酸性：为一元弱酸 ($K = 1.9 \times 10^{-5}$)，与碱或活泼金属作用生成叠氮化物。



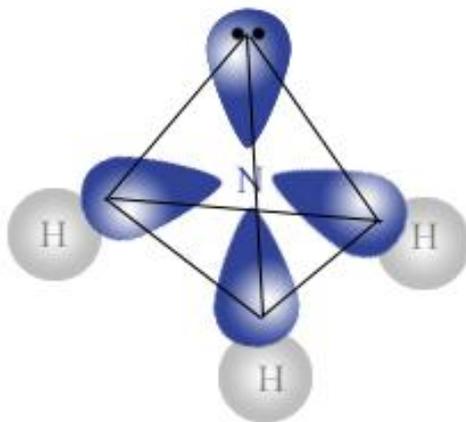
3) 氧化还原性：它既显氧化性又显还原性。
 HN_3 的水溶液会发生歧化分解。



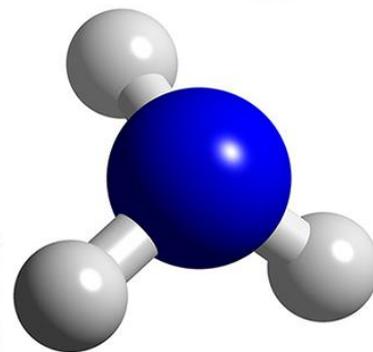
2. 碱性氢化物

(1) 氨

1) 氨的结构



NH₃轨道图



NH₃分子形状图

N: sp^3 杂化, 三角锥型

21世纪高等院校教材

无机化学

章伟光
申俊英 万

2) 氨的性质

1) 还原性：氨能还原多种氧化剂 Cl_2 , H_2O_2 , KMnO_4 等。

2) 取代反应：



3) 配位性：氨与 Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} 等离子形成稳定的氨配合物。

4) 弱碱性：为质子碱，也是路易斯碱。

问题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊良 李俊 李俊

吴云影

8-29:一般市售的浓氨水中氨的质量分数约是多少? 其摩尔浓度为多少?

**解:一般市售浓氨水的密度为 $0.88\text{g}/\text{cm}^3$,
含氨质量百分比约28%,摩尔浓度约为
 $15\text{mol}/\text{L}$.**



8-30: 写出氨气与氧气混合,或与Na,CuO,Mg等加热下的反应.并说明工业上为什么可用氨气来检查氯气管道是否漏气?

答案

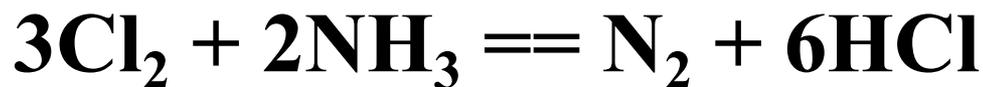
8-31: NH_3 和 NF_3 都是路易斯碱,哪一个碱性强?为什么?

答案





因有如下反应:



产生的HCl气遇氨气进一步产生白烟 NH_4Cl ,所以如果有白烟产生,就证明管道漏氨气.

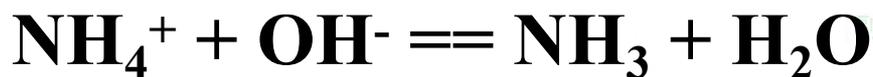


解：因N的电负性大于H，则在 NH_3 中N原子相对带负电，容易给出孤对电子，则碱性强。而F的电负性大， NF_3 中N原子相对带正电，难给出电子，所以碱性弱。

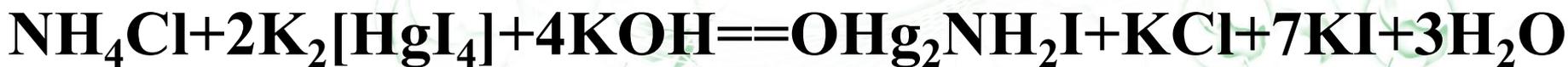


3) 氨盐

① 铵盐检验方法：向溶液中加入强碱，并加热使氨气挥发后遇到湿的pH试纸变蓝，证明有 NH_4^+ 存在（又称**气室法**）（一般用于 NH_4^+ 浓度不是太低的情况）。



当有**微量 NH_4^+ 离子**存在时，滴入试剂立刻生成特殊的红棕色的碘化氨基·氧合二汞(II)沉淀：



② 化学性质

A. 都有一定程度的水解。

B. **对热不稳定**：固态铵盐加热时极易分解，一般分解为氨和相应的酸。

8-32:从下列的反应总结铵盐分解的规律性



解:铵盐热分解的实质是 NH_4^+ 把质子转移给酸根的反应。和 NH_4^+ 结合的阴离子稳定性越差,则铵盐的热稳定性也就愈差。若对应的酸有挥发性而无氧化性,则分解产物为氨和相应的酸;若酸是不挥发的,则只有氨挥发逸出,而酸或酸式盐则残留在容器中;若相应的酸有氧化性,则分解出来的 NH_3 会立即被氧化为氮或氮的氧化物,并放出大量热。

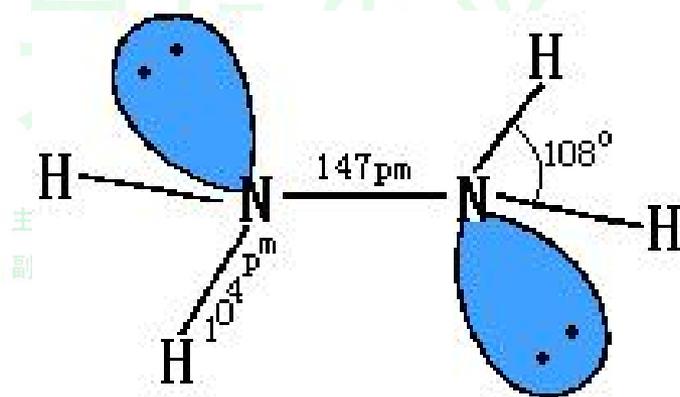


(2) 胼(又称联氨, 分子式 N_2H_4)

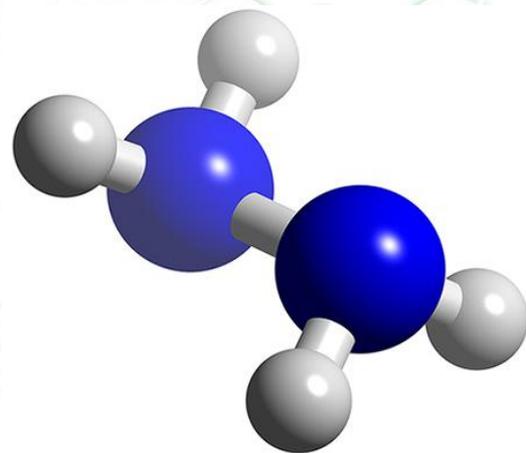
21世纪高等院校教材

1) 结构

分子结构见右图, 其中每个氮原子都用 sp^3 杂化轨道形成 σ 键。两对孤电子对因排斥作用大而处于反位, 可使 $\text{N}-\text{N}$ 键的稳定性增加。



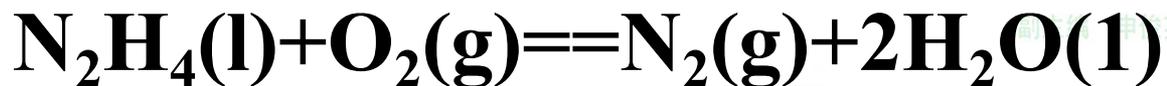
N_2H_4 轨道图



N_2H_4 分子形状图

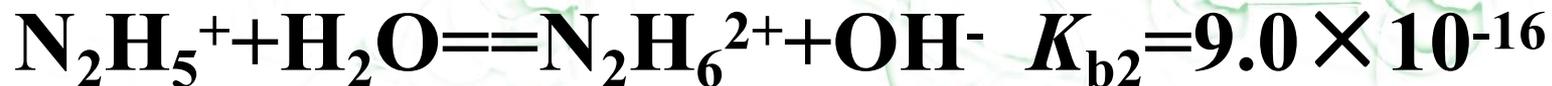
2) 性质

①作火箭燃料



$$\Delta_r H^\theta = -624 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

②二元弱碱



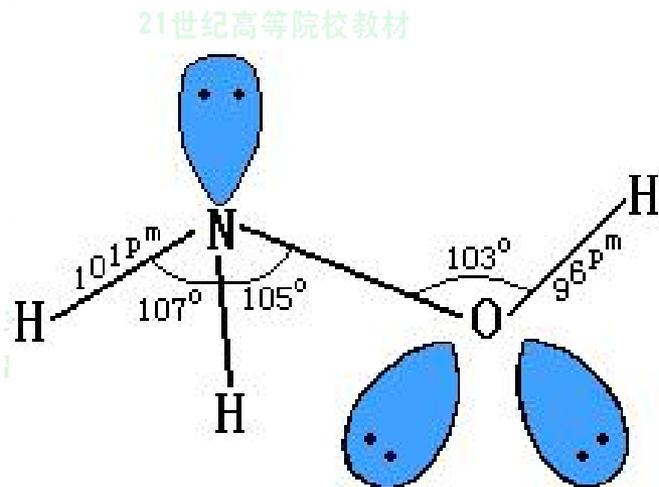
③既作氧化剂又作还原剂：在酸性介质中是强氧化剂；在碱性溶液中作强还原剂，能将CuO, IO₃⁻, Cl₂, Br₂等还原，本身被氧化为N₂



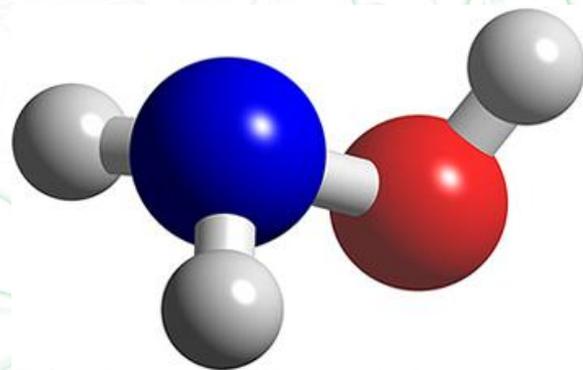
(3) 羟氨(NH₂OH)

1) 结构

分子中的氮原子采用sp³杂化，氧原子也采用sp³杂化，最终形成4个σ键。其分子结构见右图



NH₂OH轨道图



NH₂OH分子形状图

2) 性质

1) 不稳定性：纯羟氨是无色固体，在288K以上便分解为 NH_3 、 N_2 和 H_2O

2) 弱碱性：它的水溶液比较稳定，显弱碱性(比联氨还弱)。



3) 既有还原性又有氧化性：但主要作强还原剂。优点是其氧化产物主要是气体($\text{N}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{NO}$)，不会给反应体系带来杂质，在分析化学中常被用作还原剂。

结论

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

氨及其衍生物性质比较

(1) 稳定性: $\text{NH}_3 > \text{N}_2\text{H}_4 > \text{NH}_2\text{OH} > \text{HN}_3$

(2) 碱性: $\text{NH}_3 > \text{N}_2\text{H}_4 > \text{NH}_2\text{OH} > \text{HN}_3$

(3) 还原性: $\text{NH}_3 < \text{N}_2\text{H}_4 < \text{NH}_2\text{OH}$

问题

21世纪高等院校教材

8-33: 将下列物质按碱性减弱顺序排序, 并解释原因



主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

解: 碱性: $\text{NH}_3 > \text{N}_2\text{H}_4 > \text{NH}_2\text{OH} > \text{HN}_3$

因 $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ 和 $\text{NH}_2\text{-OH}$ 中的 -NH_2 和 -OH 基团均为比H强的吸电子基团,且前者小于后者,造成中心N原子负电荷密度减小,则给出孤对电子能力减弱,即碱性减弱.而 HN_3 解离出 H^+ 显酸性,所以碱性: $\text{NH}_3 > \text{N}_2\text{H}_4 > \text{NH}_2\text{OH} > \text{HN}_3$

科学出版社

8.4.3 氮的氧化物

21世纪高等院校教材

无机化学

1. 一氧化氮(NO)

(1) 作配体：因NO内存在孤电子对，可同金属离子形成配合物，例如与 FeSO_4 溶液形成棕色可溶性的硫酸亚硝酰合铁(II)。



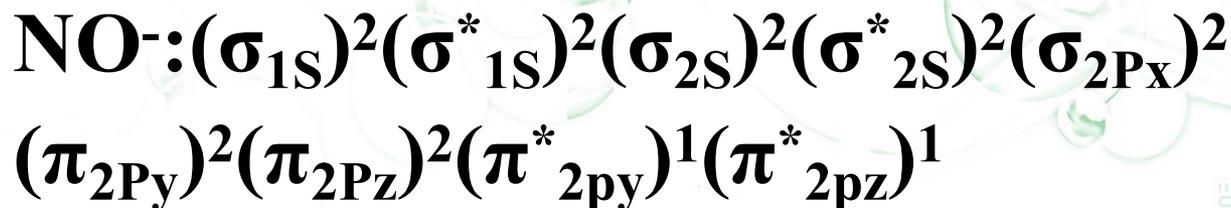
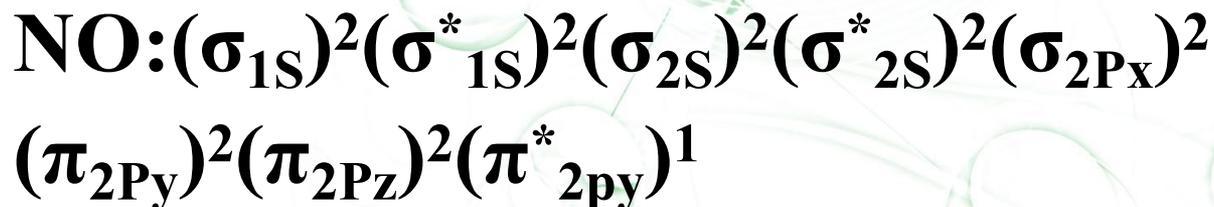
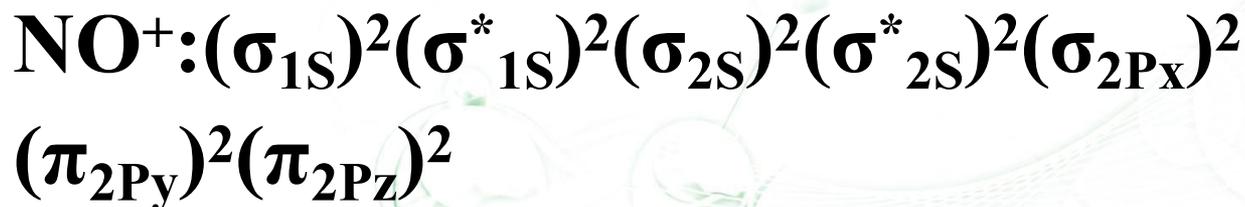
(2) 还原性：反键轨道中的 $(\pi_{2p}^*)^1$ 电子容易失去，成为亚硝酰阳离子 NO^+ ，氧气甚至能把N(II)氧化成N(IV)。

(3) 特殊生理作用：能作为神经脉冲的传递介质、调节血压和启动免疫功能等

问题

8-34: 请用分子轨道理论比较 NO^+ , NO , NO^- 的键长和稳定性。

解: 由分子轨道理论可知: 它们的分子轨道排布式为:



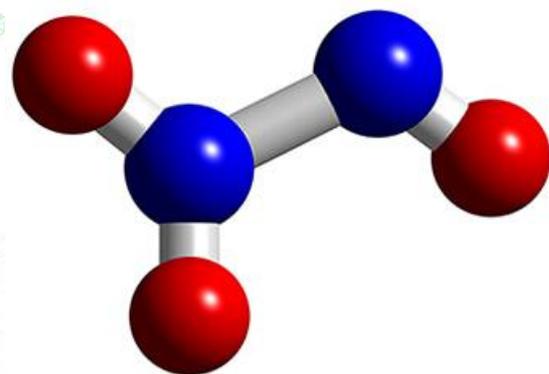
无机化学

NO^+ 的键级 $=(6-0) \div 2=3$;

NO 的键级 $=(6-1) \div 2=2.5$;

NO^- 的键级 $=(6-2) \div 2=2$;

因键级越大,则键越强,即键长越短,所以从 NO^+ , NO 到 NO^- 的键长逐渐增大,稳定性依次减弱.



2. 三氧化二氮 (N_2O_3)

HNO_2 的酸酐，可由 NO 和 NO_2 化合而成。

N_2O_3 分子结构中含有四个 σ 键，一个大 π 键(π_5^6)。

N_2O_3 很不稳定，室温下极易分解为 NO 、 NO_2 。

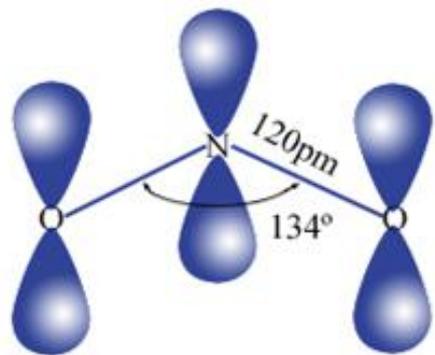
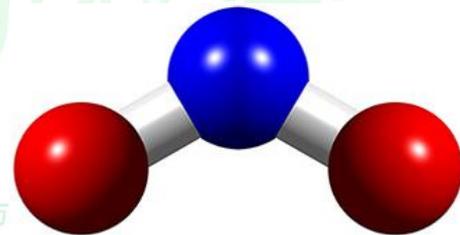
3. 二氧化氮 (NO₂)

21世纪高等院校教材

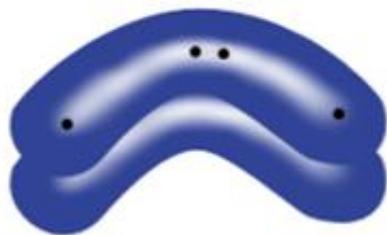
无机化学

(1) 结构

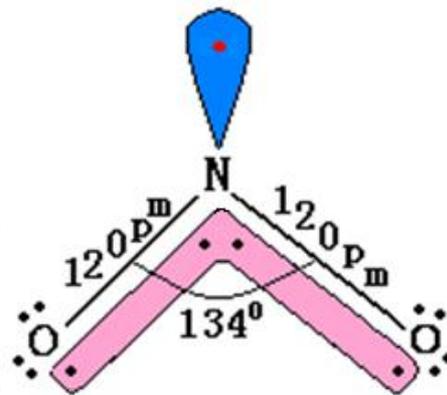
N以sp²杂化轨道成键,形成2个σ键,1个π₃⁴大π键.



(a) 3 个 p 轨道



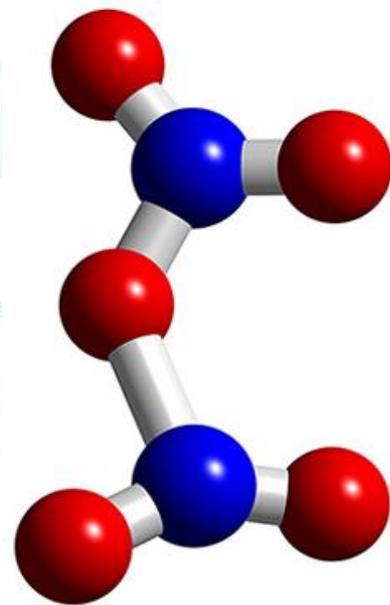
(b) Π_3^4



4. 五氧化二氮 (N_2O_5)

21世纪高等院校教材

N_2O_5 为硝酸的酸酐。其固体由 NO_2^+ 、 NO_3^- 构成， NO_2^+ 是硝酰离子。 N_2O_5 气态分子中两个N原子均采用 sp^2 杂化成键，其结构中含有6个 σ 键，两个 π_3^4 大 π 键。



N_2O_5 气体分子

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。

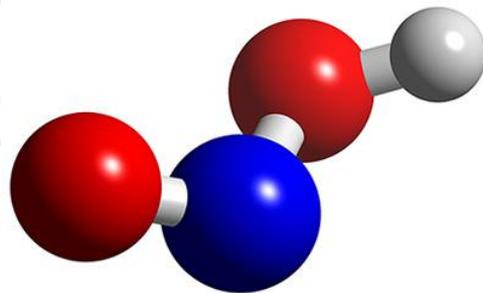
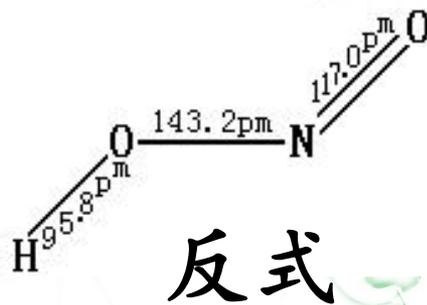
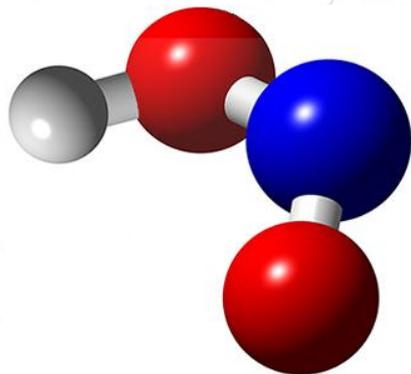
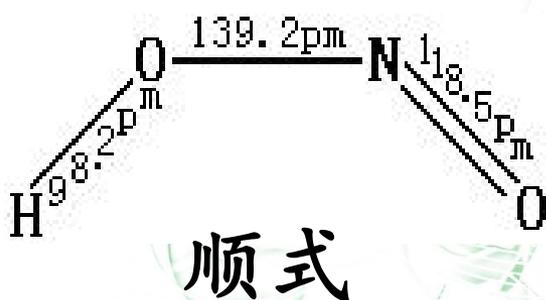
8.4.4 氮的含氧酸及其盐

21世纪高等院校教材

1. 亚硝酸及其盐

(1) 亚硝酸

亚硝酸结构有顺,反两种形式



无机化学

主编 章伟光

副主编 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

性质

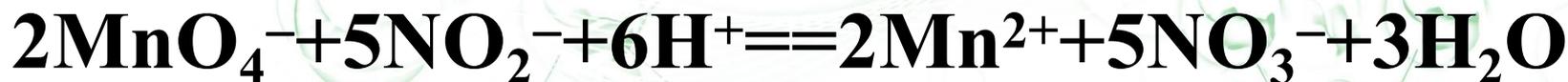
21世纪高等院校教材

1) 弱酸性和不稳定性：亚硝酸很不稳定，仅存在于冷的稀溶液中，显弱酸性， $K_a^\ominus = 6.0 \times 10^{-4}$ 。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

2) 还原性：碱性介质主要作还原剂，氧化产物为硝酸根离子 NO_3^- 。



3) 氧化性：在酸性介质中氧化性较强，其还原产物依所用还原剂的不同，可能为 NO 、 N_2O 、 N_2 、 NH_2OH 或 NH_3 ，但以 NO 最为常见。

科学出版社

(2) 亚硝酸盐

21世纪高等院校教材

1) 溶解性：一般亚硝酸盐易溶于水(浅黄色微溶盐 AgNO_2 除外)，水溶液是稳定的。

主 编 章伟光

2) 氧化还原性：在酸性溶液中氧化性是主要的；在碱性溶液中还原性是主要的。如亚硝酸盐含量的定量测定方法：



3) 作配体：是很好的无机配体，如 NO_2^- 与钴盐能生成 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ ，它与 K^+ 生成黄色 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 沉淀，可用于检出 K^+ 。

问题

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

8-35: 如何去除 NaNO_3 中含有的少量 NaNO_2 ?

解: 溶液酸化后加 H_2O_2 使 NO_2^- 转化为 NO_3^- ,
反应完后加热使未反应的 H_2O_2 分解.

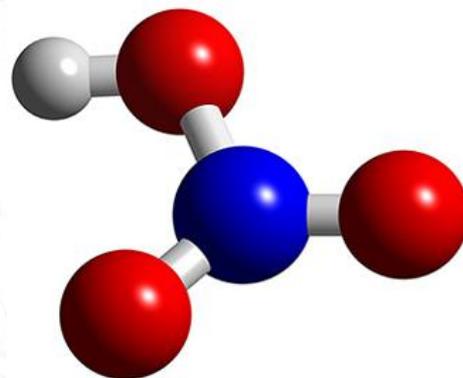
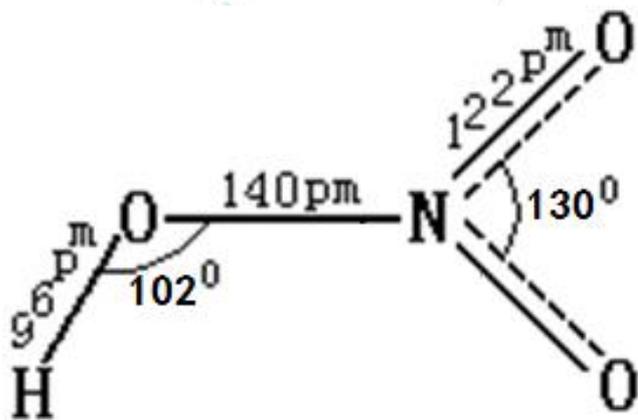


2. 硝酸及其盐

(1) 硝酸

1) 结构

N采取 sp^2 杂化，形成一个 π_3^4 的大 π 键。



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 勇 李俊强 钟海英 吴云影

科学出版社

2) 性质

1) 氧化性

硝酸与金属反应，其还原产物主要取决于硝酸的浓度、金属的活泼性和反应的温度。

一般来说：浓硝酸的还原产物为 NO_2 ，稀硝酸($6\sim 8\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)与不活泼的金属如 Cu 、 Ag 、 Hg 和 Bi 等主要生成 NO ；与活泼金属如 Fe 、 Zn 、 Mg 等生成 N_2O 或铵盐。极稀硝酸($1\%\sim 2\%$)与极活泼金属作用，会放出 H_2 。

问题

8-36: 因浓硝酸的还原产物为 NO_2 , 稀硝酸为 NO 或 N_2O , NH_4^+ , 是否可得出结论, 硝酸浓度越高, 氧化性越弱? 为什么?

答案

8-37: 稀硝酸和浓硝酸; 亚硝酸和硝酸比较, 哪个氧化性更强? 为什么?

答案



解:不是.实际上浓硝酸的氧化性更强,随着浓度的降低,氧化性减弱.

判断某物质氧化能力的强弱不是看其本身被还原后产物氧化数的高低,而是看某氧化剂使其他物质(指还原剂)的氧化数升高的多少.

例如:

(1)浓硝酸能使PbS中的S氧化为 SO_4^{2-} ,而稀硝酸只能是单质S;

(2)浓硝酸能氧化砷为砷酸,而稀硝酸只能为亚砷酸;

(3)浓硝酸能氧化HI为HIO₃,而稀硝酸只能为I₂;

至于浓硝酸的还原产物为NO₂的原因可解释为:硝酸与金属反应,首先产生HNO₂,因其不稳定立即分解为NO和NO₂.而浓硝酸又可将NO氧化为NO₂,所以浓硝酸与金属反应的产物为NO₂.

NO₂在稀硝酸中可发生歧化反应:



该可逆反应随HNO₃浓度的增加而向左移动,HNO₃浓度减小就向右移动.

综上所述:硝酸浓度越高,氧化性越强.



解:浓硝酸的氧化性强于稀硝酸.因酸浓度越高,溶液酸度越强,含氧酸的电极电势越大,即氧化性越强.

亚硝酸氧化性高于硝酸.因中心原子氧化态越高,其含氧酸的氧化性越低.这是因为低氧化态的含氧酸(亚硝酸)其分子对称性一般低于高氧化态的含氧酸(硝酸),且前者含有的X-O键的键能小,键的数目也少,即前者的分子稳定性低于后者,则前者键更易打断,氧化性更高.



2) 王水溶解惰性金属的机理

①组成：浓硝酸:浓盐酸=1:3

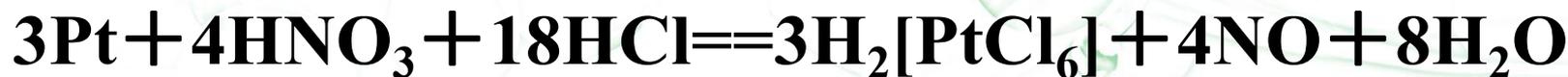
②溶解金和铂的原因（两个方面）

一是含有HNO₃、Cl₂、NOCl等强氧化剂，



二是同时含有高浓度的配位氯离子，可与金属离子形成稳定的配离子如[AuCl₄]⁻或[PtCl₆]²⁻，从而降低了溶液中金属离子的浓度，有利于反应向金属溶解的方向进行。

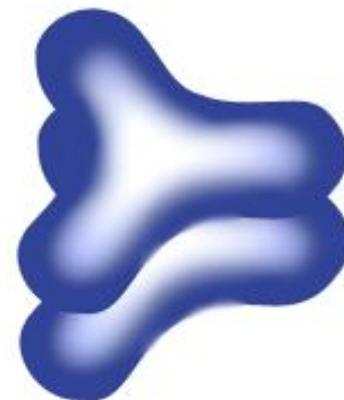
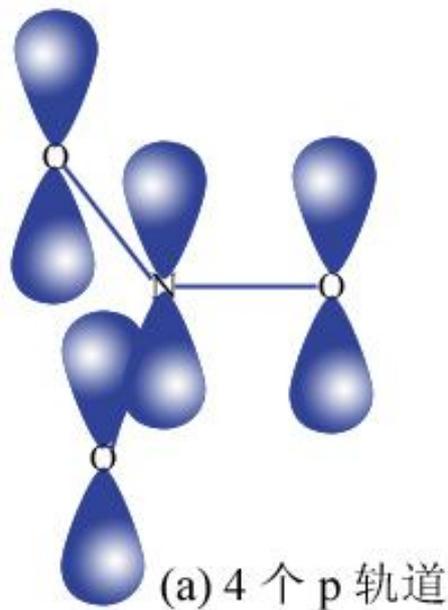
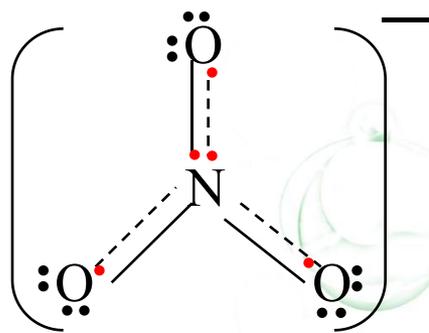
③典型反应：



(2) 硝酸盐

1) 结构

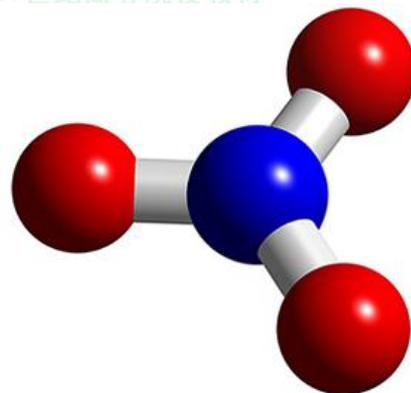
N: 采取 sp^2 杂化, 形成一个 π_4^6 的大 π 键



21世纪高等院校教材

无

主 编 章伟
副主编 申俊



2) 性质

一般无色，易溶于水，水溶液没有氧化性。

硝酸盐不稳定，其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。

金属活泼性大于Mg的硝酸盐分解为亚硝酸盐和 O_2 ，金属活泼性在Mg~Cu之间(包括Mg和Cu)的硝酸盐分解为金属氧化物、 NO_2 和 O_2 ，金属活泼性在Cu后的硝酸盐分解为金属单质、 NO_2 和 O_2 。

8-38:试从结构和离子极化两方面解释硝酸的稳定性不如硝酸盐, 氧化性前者强于后者.

解:由结构可以看出: NO_3^- 为平面正三角形,结构非常对称,其中三个N-O键键能均相等;而 HNO_3 分子对称性比 NO_3^- 差,其中一个N-O键为单键,其余2个具有双键成分,所以稳定性硝酸比硝酸盐差.因稳定性越差,则N-O键更容易断裂,所以氧化性硝酸强于硝酸盐.

离子极化:因盐离子(即金属离子)的极化能力均小于 H^+ ,所以硝酸分子内的离子相互极化作用强于硝酸盐.而极化作用越强,分子稳定性越差,所以稳定性硝酸比硝酸盐差,而稳定性越差,氧化性就越强,所以氧化性硝酸强于硝酸盐.



问题

21世纪高等院校教材

8-39: 用三种方法区别 NaNO_3 与 NaNO_2

解:(1)溶液加酸酸化后加KI-淀粉溶液,淀粉变蓝的是 NO_2^- ,无现象的是 NO_3^- .



(2)因 NO_2^- 具有还原性而 NO_3^- 无,可用 KMnO_4 溶液,腿色的为前者,后者无现象.

(3)溶液pH值为7的是 NaNO_3 ,大于7的是 NaNO_2 .

8.4.5 氮的其它化合物

21世纪高等院校教材

无机化学

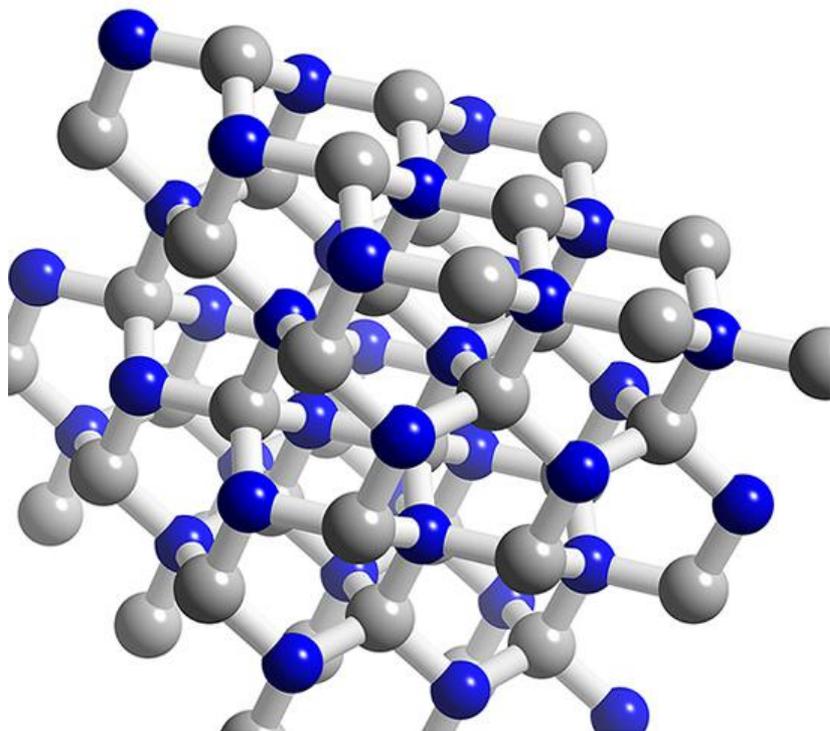
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

1. 氮化物

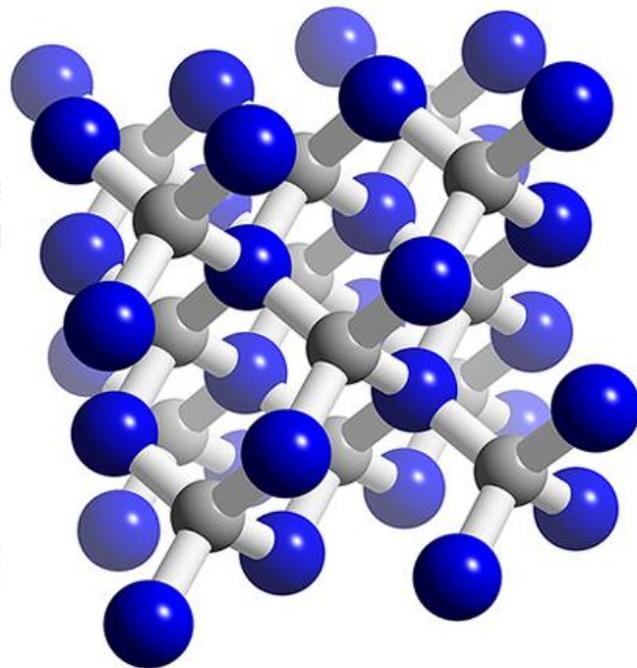
高温下 N_2 能与许多金属和电负性比氮小的非金属生成氮化物。

碱金属和碱土金属氮化物为离子化合物，一般为固体，遇水分解为金属氢氧化物和 NH_3 。

IIIA和IVA族的氮化物为固态聚合物，熔点高，绝缘性好。如 AlN 、 BN 等，属原子晶体。



AlN

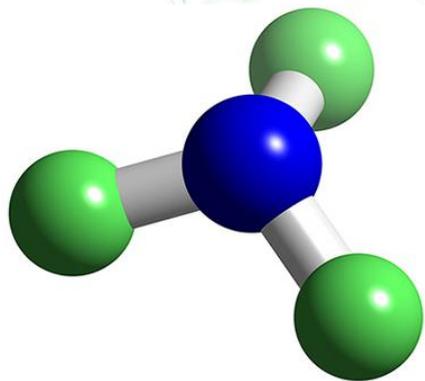


BN

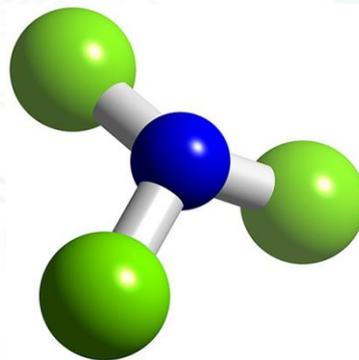
2. 卤化物

NF₃非常稳定，在水和碱中均不水解，也几乎不具有路易斯碱性。

NCl₃，PCl₃等均水解，是路易斯碱。



NF₃



NCl₃

问题

8-40:为什么 NF_3 比 NCl_3 稳定?为什么 NF_3 不水解而 NCl_3 水解?

答案

8-41:为什么 PF_3 可以和许多过渡金属形成配合物而 NF_3 几乎不具有这种性质?

答案

8-42:为什么 PCl_5 可稳定存在,却未制得 NCl_5 ?

答案



解:因F电负性大,原子半径小,而Cl电负性小,原子半径大,则形成的N-F键能强于N-Cl键,所以 NF_3 比 NCl_3 更稳定.

NF_3 不水解是因为N—F键键能大,分子结构对称性较高以及中心氮原子的四条价轨道均被使用,同时也有动力学的因素导致 NF_3 不水解.而 NCl_3 的N-Cl键稳定较N-F小,易被打断,所以易水解.



解:在 PF_3 分子中因P原子上具有一对孤对电子,且P为第三周期元素,半径大,电负性小,容易给出孤对电子与过渡金属形成配合物。而 NF_3 中N虽然也有一对孤对电子,但N为第二周期元素,半径小,电负性大,对这对孤对电子控制能力强,难以给出孤对电子形成配合物。



解:因P为第三周期元素,半径大,周围最多可容纳6个成键原子,则 PCl_5 可稳定存在.而N为第二周期元素,半径小,价轨道最多只有四条,最多只能与四个原子成键,所以 NCl_5 不存在.



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 磷和砷的含氧酸及其盐

BACK

8.5.1 磷和砷的成键特征和单质

与氮原子相比，磷和砷半径大、电负性小，价电子层中出现d轨道。

主 编 章伟光

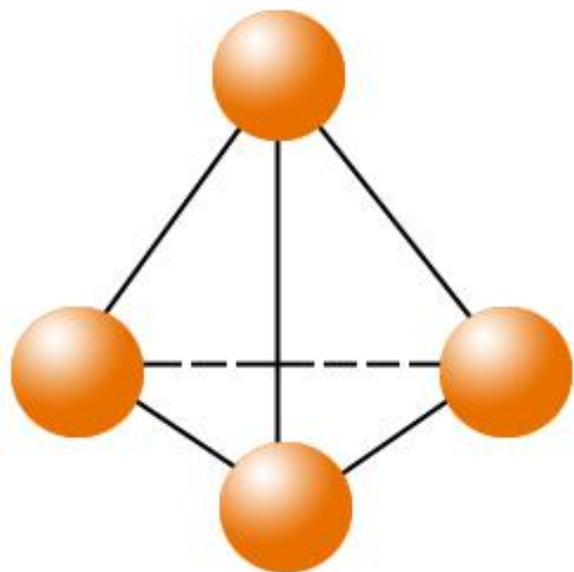
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

1. 成键特征

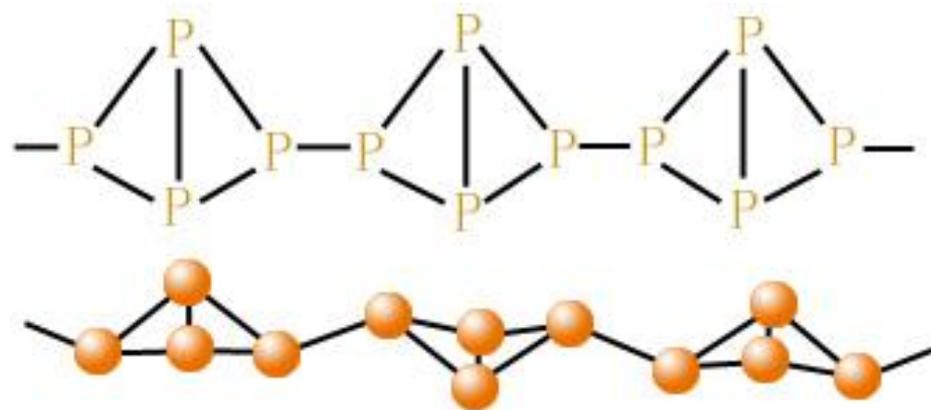
- (1) 容易形成d-p π 键。
- (2) 配位数较大。P和As利用d轨道杂化成键，配位数可达5甚至6。
- (3) 因半径大，不能形成P=P和As=As双键

2. 磷单质

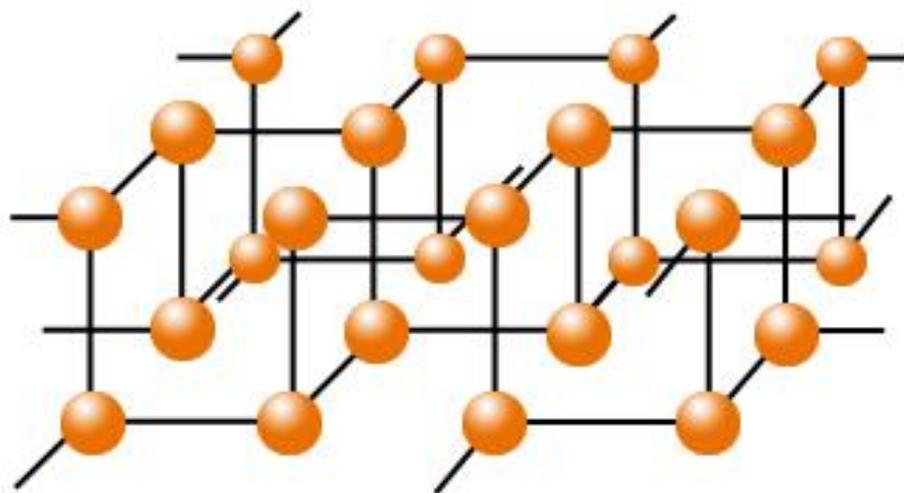
(1) 同素异形体



白磷的结构



红磷的结构



黑磷的结构

问题

21世纪高等院校教材

8-43: 请从结构上解释由白磷-红磷到黑磷单质稳定性依次增强

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

解:因白磷为四面体结构,但键角 60° ,键间张力非常大,使得分子非常不稳定,在空气中可自燃.红磷由 P_4 中打开1个P-P键相互连接成链状结构,其稳定性高于白磷.而黑磷具有类似石墨的网型片状结构,层内P-P键稳定,所以稳定性最高.

(2) 同素异形体的性质比较

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

白磷	红磷	黑磷
不溶于水,易溶于CS ₂ ,剧毒,室温下自燃,有很高化学活性.	不溶于水,碱和CS ₂ 中,没有毒性.在空气中慢慢吸潮.	不溶于有机溶剂,一般不容易发生化学反应,但能导电.

问题

8-44: 红磷长时间放置在空气中会逐渐潮解, 它与NaOH的潮解有什么本质的不同? 潮解了的红磷如何处理?

解: 红磷长期放置在空气中其表面会被空气中的氧气所氧化而生成氧化物, 而磷的氧化物极易吸收空气中的水蒸气而发生潮解. 而NaOH和CaCl₂潮解是因为它们直接吸收空气中的水造成的。潮解后的红磷用水洗涤, 则表面形成的氧化物因溶于水而被去除, 而单质磷则不溶于水。

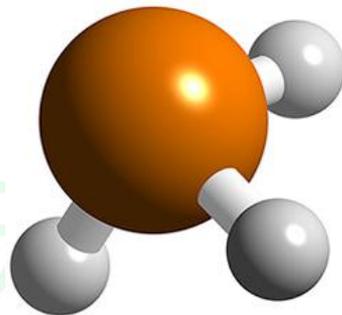
3. 砷单质

21世纪高等院校教材

砷有黄、灰、黑三种同素异形体，在室温下，最稳定的是具有片层结构的灰砷(α -As)。灰砷具有金属光泽，能传热、导电，但性脆、熔点低、易挥发。黄砷是以 As_4 为基本单元组成的分子晶体，不溶于水，易溶于二硫化碳，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，但能溶于硝酸、热的浓硫酸和熔融的氢氧化钠。

8.5.2 磷和砷的氢化物



PH₃分子

1. 磷的氢化物

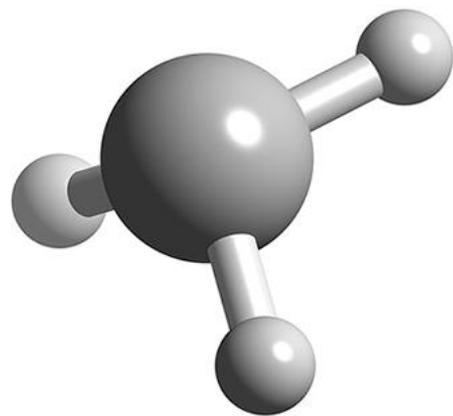
磷PH₃是一种无色剧毒的、有类似大蒜臭味的气体。其水溶液的碱性比氨水弱得多 ($K_b=10^{-26}$)。磷具有较强的还原性，能从Cu²⁺、Ag⁺、Hg²⁺等盐溶液中还原出金属。

固体卤化物稳定性很差，在水溶液中不存在PH₄⁺离子。



2. 砷的氢化物

AsH_3 也称砷，是无色具有恶臭的剧毒气体，极不稳定。砷的还原性很强，能将某些金属离子还原为相应的单质。



AsH_3



“马氏试砷法”原理，亮黑色的“砷镜”可溶于 NaClO 溶液。



问题

8-45: NH_3 , PH_3 , AsH_3 分子中的键角依次为 107° , 93.08° , 91.8° , 请解释这一现象。

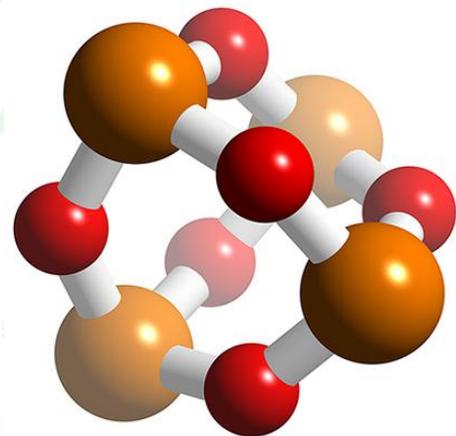
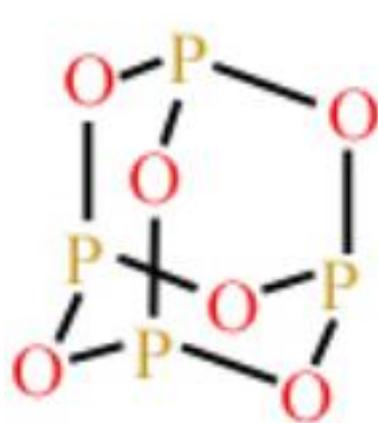
解: NH_3 中 N 采用 sp^3 杂化, 一对孤对电子占据其中一条 sp^3 杂化轨道, 因孤对电子的排斥作用大, 压迫 $\angle\text{H-N-H}$ 键角使其从 109.5° 减到 107° 。 PH_3 中因 P 为第三周期元素, 原子半径大, 其杂化的有效性减弱, 杂化轨道的稳定性也差, 所以 $\angle\text{H-P-H}$ 键角比未杂化的直角略大, 为 93.08° 。 而 AsH_3 中 As 为第四周期元素, 原子半径太大, 基本不能进行杂化, 直接用 P 轨道参与成键, 所以 $\angle\text{H-As-H}$ 为 91.8° 。

8.5.3 磷和砷的氧化物

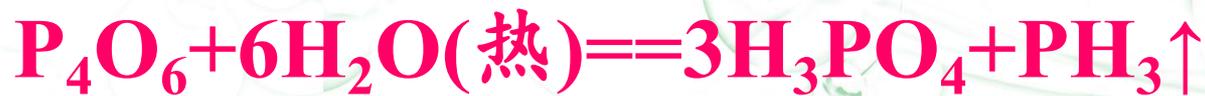
21世纪高等院校教材

1. 磷的氧化物

(1) 三氧化二磷 P_4O_6

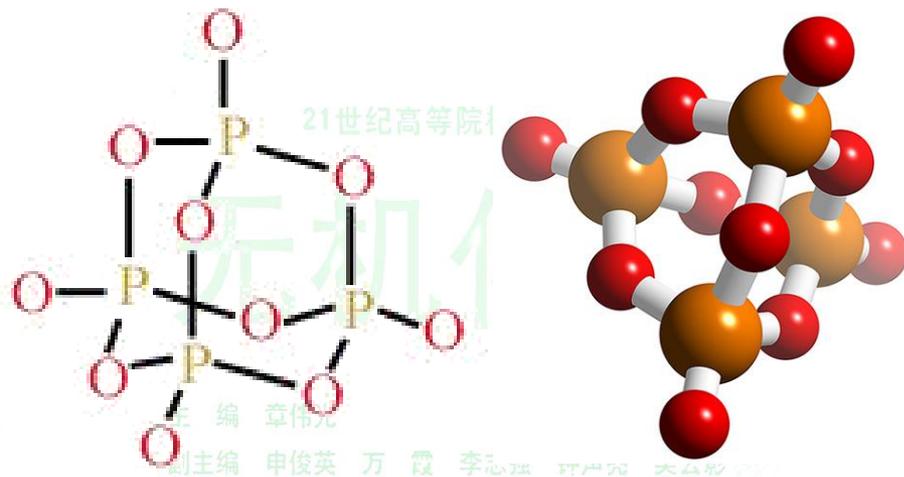


有很强毒性，可溶于苯、二硫化碳和氯仿等非极性溶剂中。

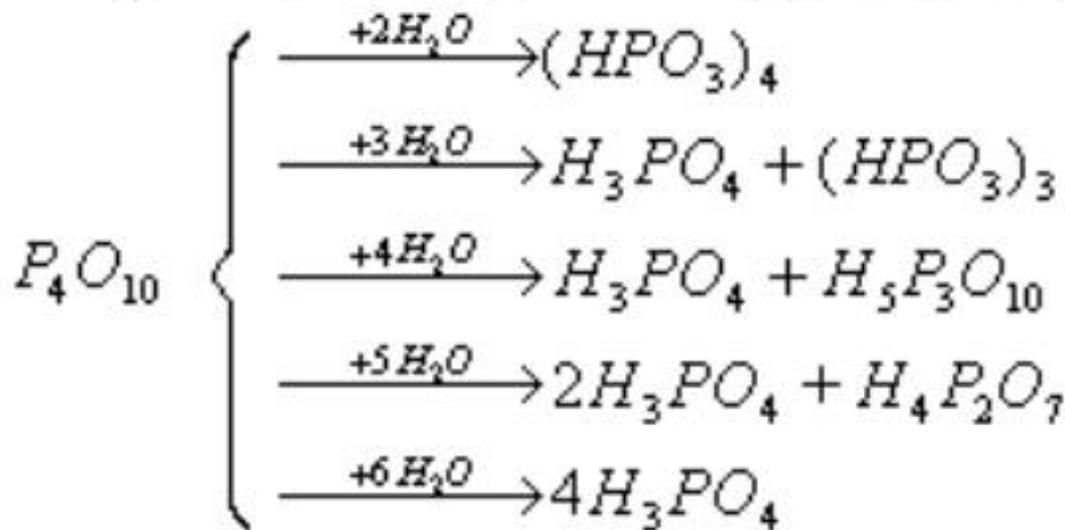


(2) 五氧化二磷 P_4O_{10}

白色雪状固体，
易升华(632K)，
强烈吸水。



水解反应：随水的用量多寡， $P-O-P$ 键将有不同程度断开，生成不同组分的酸。



(3) 常见干燥剂

21世纪高等院校教材

注意不同干燥剂适合的干燥对象

几种常用干燥剂的干燥效率

干燥剂	ZnCl_2 (无水)	CaCl_2 (无水)	NaOH
298K时水蒸气含量/ $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0.8	0.34	0.16
干燥剂	H_2SO_4 (浓)	KOH	P_4O_{10}
298K时水蒸气含量/ $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0.003	0.002	0.00001

2. 砷的氧化物

As的氧化物有 As_4O_6 和 As_4O_{10} 。

(1) As_4O_6

微溶于水，生成亚砷酸 H_3AsO_3 。 As_4O_6 俗称砒霜，剧毒，致死量0.1g。砒霜中毒时立即服用新制的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 悬浮液来解毒。

显两性， As_4O_6 既能溶于酸，更易溶于碱。具有氧化性和还原性。



pH为5-9时,反应向右进行;酸性时反应向左移动。



(2) As_4O_{10}

As_4O_{10} 易溶于水，在空气中吸潮，生成砷酸 H_3AsO_4 ，受热分解为 As_2O_3 和 O_2 。砷酸盐主要用于制药和杀虫剂。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

H_3AsO_4 为中强酸，在酸性介质中，砷酸及其盐具有一定的氧化性，能与 I^- 、 H_2S 、 SO_2 、 Sn^{2+} 等还原剂反应。

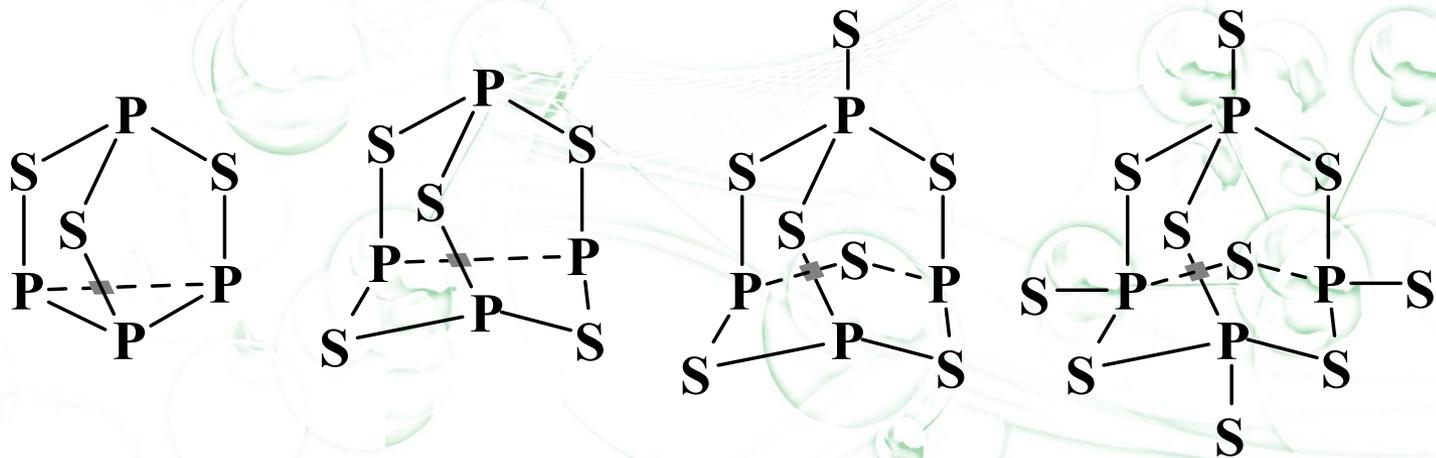


As_2O_5 作为砷酸的酸酐，显酸性，氧化能力更强，能将 SO_2 氧化成 SO_3 。

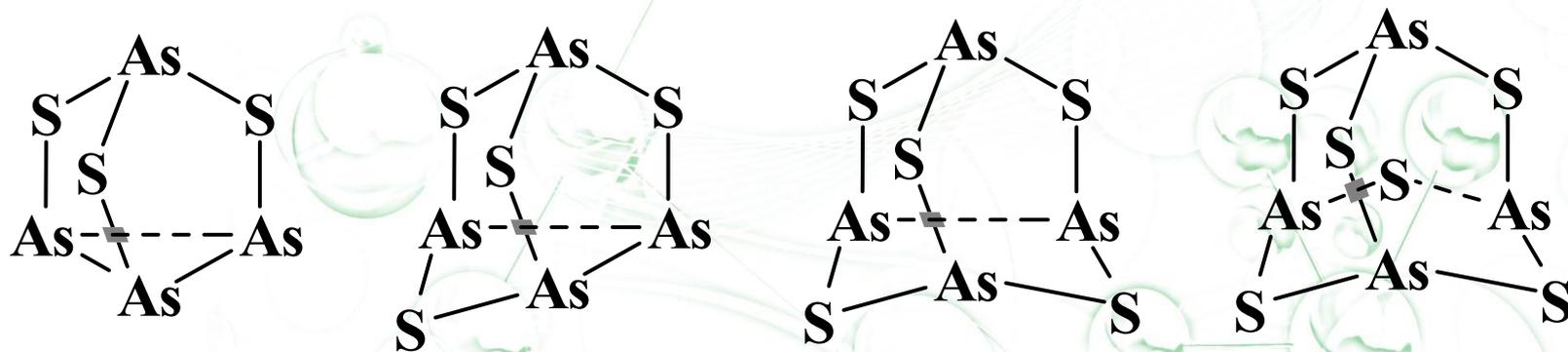
8.5.4 磷和砷的硫化物和卤化物

1. 磷和砷的硫化物

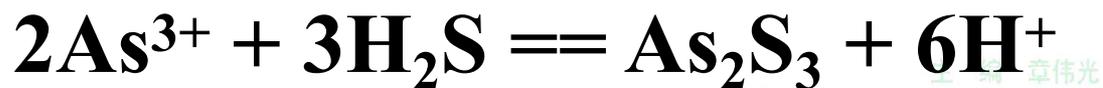
磷的硫化物有 P_4S_3 、 P_4S_5 、 P_4S_7 和 P_4S_{10} 等，P原子均采取 sp^3 杂化轨道成键，S原子插入 P_4 四面体结构的棱边上。



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 As_4 四面体结构的棱边上。



将 H_2S 通入 As^{3+} 溶液或强酸酸化的 AsO_3^{3-} 溶液得到 As_2S_3 黄色沉淀。将 H_2S 通入强酸酸化的 AsO_4^{3-} 溶液得到 As_2S_5 淡黄色沉淀。



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



硫代亚砷酸盐和硫代砷酸盐酸化又可以析出 As_2S_3 和 As_2S_5 沉淀,该反应可用于鉴定。



As_2S_3 具有一定还原性,可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。

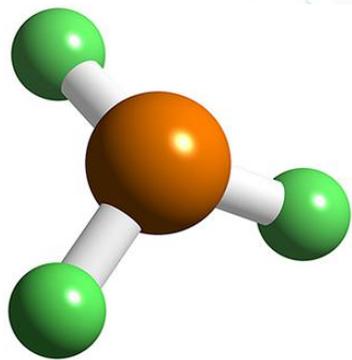


As_2S_3 为黄色粉末,俗称雌黄; As_4S_4 为橘红色粉末,俗称雄黄。砷的硫化物均有一定毒性,可作用消毒、杀菌。

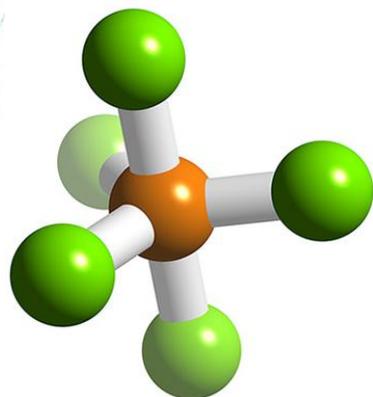
2. 磷的卤化物

磷的卤化物有 PX_3 和 PX_5 两种类型，常见的有 PCl_3 、 PCl_5 、 $POCl_3$ 。

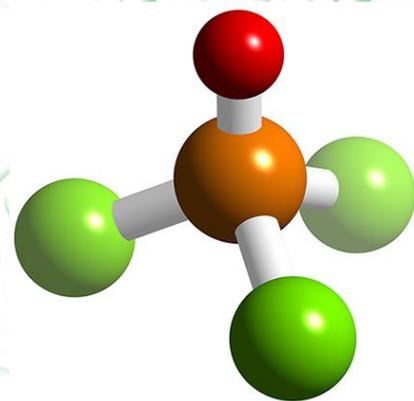
PCl_5 在气态和液态时为分子晶体，P原子采取 sp^3d 杂化形成三角双锥型分子，在固态时转变为离子型晶体，由 $[PCl_4]^+$ (四面体构型， sp^3)和 $[PCl_6]^-$ (八面体构型， sp^3d^2)组成。



PCl_3



PCl_5

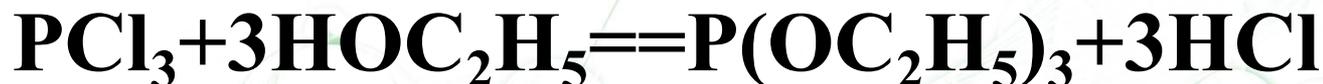


$POCl_3$

(1) 水解性



(2) 与有机醇、酚反应

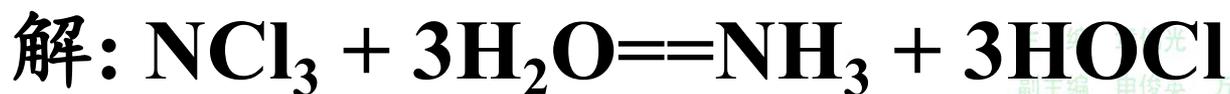


(3) 与缺电子化合物反应：

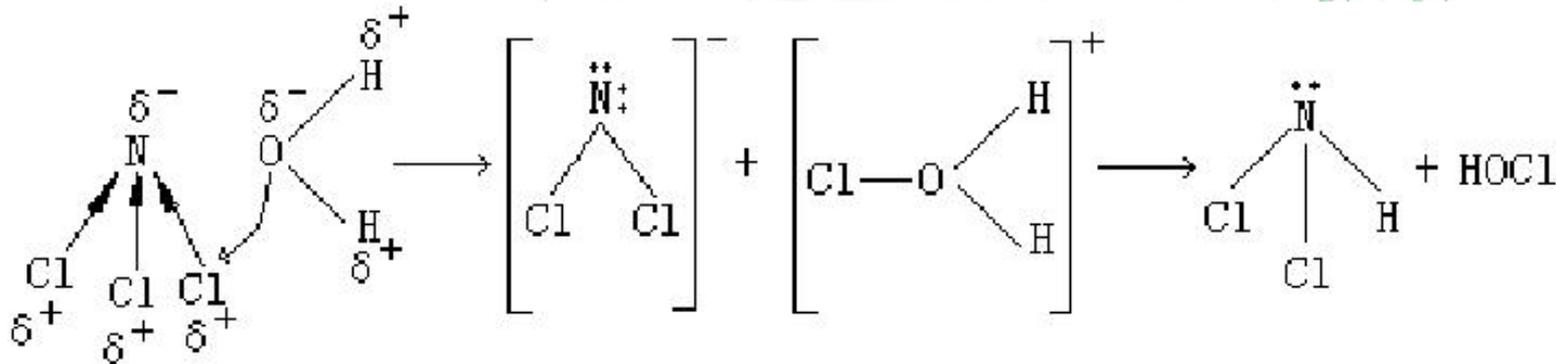


问题

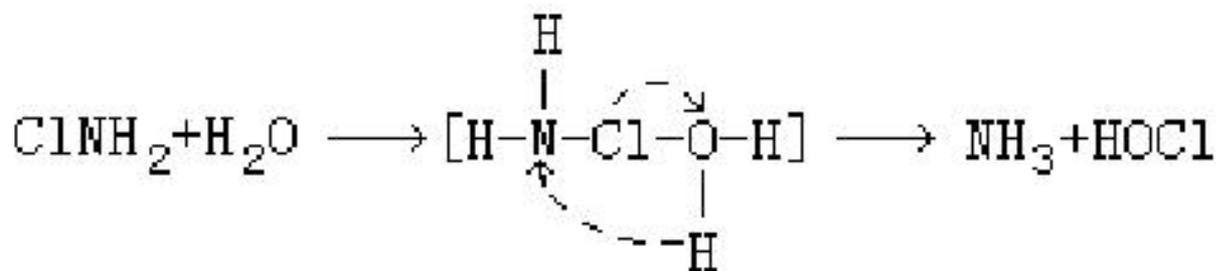
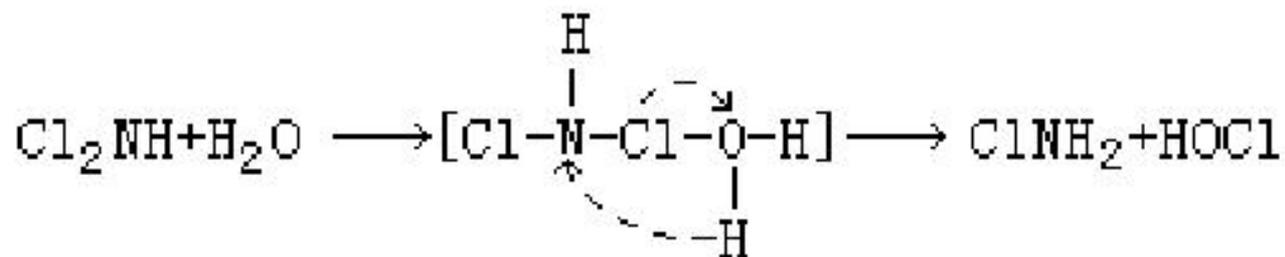
8-46: 请写出 NCl_3 , PCl_3 , AsCl_3 的水解反应方程式, 并从理论上分析它们的水解反应机理.



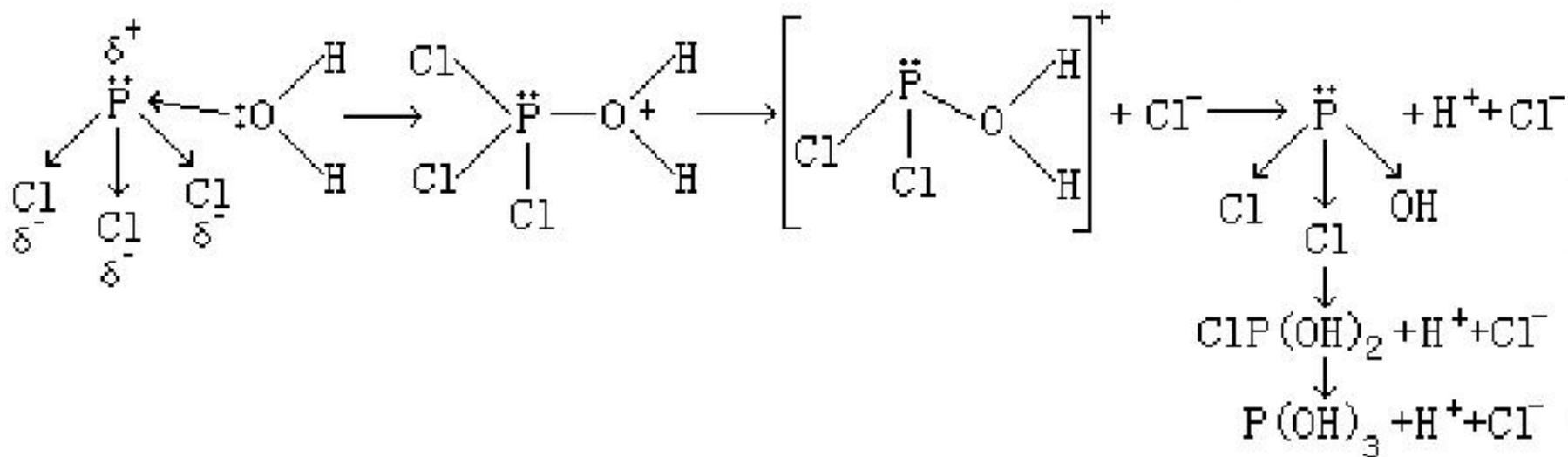
AsCl_3 水解和 PCl_3 相似, NCl_3 的水解按下式进行:



依次类推继续进行下列反应：



上述反应表明 NCl_3 的水解是亲核体(如水中的氧)通过进攻Cl形成中间产物。亲核体之所以进攻Cl而不进攻N是由于：①N原子体积较小，不易受到亲核体的进攻，而进攻Cl却较容易；②Cl在 NCl_3 中有较大的电正性，因此Cl的亲电子能力比在正常情况下大，易接受亲核体进攻。



至于 PCl_3 的水解则是亲核体通过进攻P形成中间产物：因为在 PCl_3 中P有较大的电正性，同时过渡态中心原子P的价电子层又可以扩展，使其具有高的亲电性，这样中心原子P被亲核体进攻变得有利了。



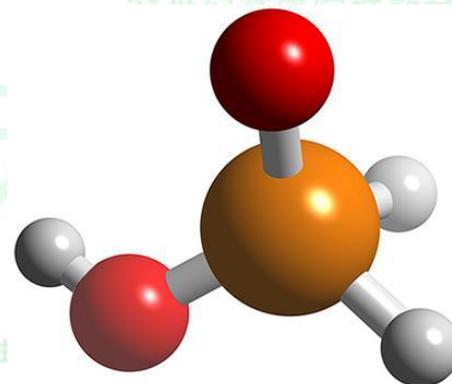
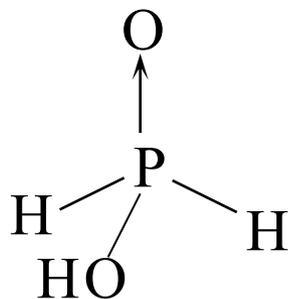
8.5.5 磷和砷的含氧酸及其盐

几种较为重要的磷的含氧酸

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	sp^3	二元酸，一个P-H键
磷酸	+5	H_3PO_4	sp^3	三元酸，三个P-OH键
焦磷酸	+5	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	sp^3	两个 H_3PO_4 分子间失水 ($-\text{H}_2\text{O}$)
三磷酸	+5	$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	sp^3	三个 H_3PO_4 分子间失水 ($-2\text{H}_2\text{O}$)
偏磷酸	+5	$(\text{HPO}_3)_n$	sp^3	n 个 H_3PO_4 分子间失水成 环状 ($-n\text{H}_2\text{O}$)

1. 次磷酸及其盐

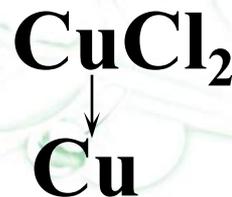
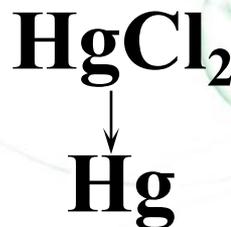
结构:



性质: 一元中强酸 $K_a^\ominus = 5.9 \times 10^{-2}$

强还原剂 $E_A^\ominus(\text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_2) = -0.499\text{V}$

$E_B^\ominus(\text{HPO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_2^-) = -1.565\text{V}$



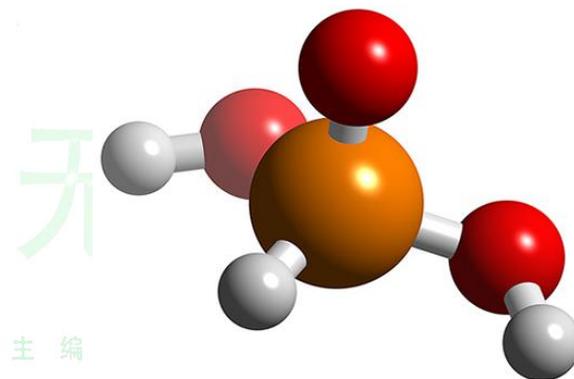
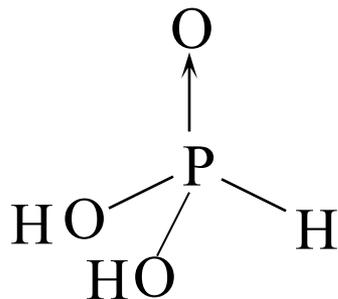


不稳定性：次磷酸及其盐都不稳定，受热易分解



2. 亚磷酸及其盐

结构:



主 编

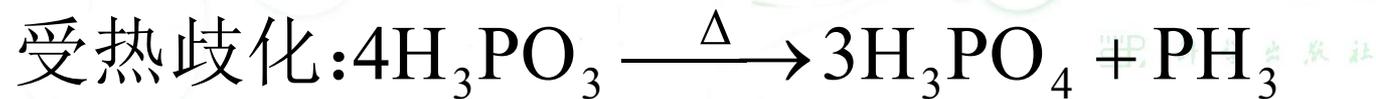
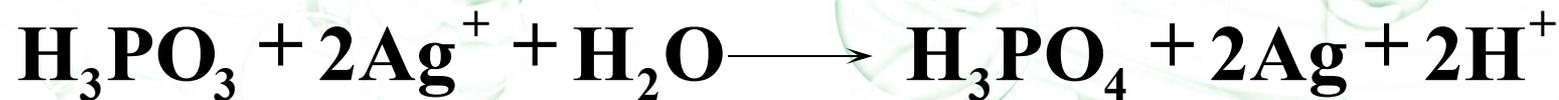
副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云彩

性质: 二元中强酸: $K_1^\ominus = 3.7 \times 10^{-2}$

强还原性: $K_2^\ominus = 2.9 \times 10^{-7}$

$$E_A^\ominus(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_3) = -0.76\text{V}$$

$$E_B^\ominus(\text{PO}_4^{3-}/\text{HPO}_3^{2-}) = -1.12\text{V}$$



问题

21世纪高等院校教材

8-47:为什么 H_3PO_3 和 H_3PO_2 分别为二元和一元酸而非三元和二元酸?

主编 曹佳光
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

答案

8-48:为什么从 H_3PO_4 , H_3PO_3 到 H_3PO_2 , 还原性依次增强?

答案



解:根据其结构,在 H_3PO_3 分子中,因其中1个H原子直接与P原子相键合,导致该H在水中不能解离,所以 H_3PO_3 为二元酸.同样 H_3PO_2 分子中有2个H原子直接与P原子相键合,所以 H_3PO_2 为一元酸.



无机化学
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

解:因 H_3PO_2 分子中存在两个P-H键,容易断裂,所以还原性最强.

H_3PO_3 分子中存在一个P-H键,所以还原性比 H_3PO_2 弱.而 H_3PO_4 分子中不存在P-H键,不具有还原性.



所有的磷酸二氢盐都易溶于水，磷酸一氢盐和正盐中，除铵盐和碱金属盐以外，一般不溶于水。

溶解性：正盐 < 一氢盐 < 二氢盐

稳定性：正盐 > 一氢盐 > 二氢盐

酸性：正盐 < 一氢盐 < 二氢盐

Ag^+ 离子与 PO_4^{3-} 、 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 作用均生成黄色 Ag_3PO_4 沉淀，但溶液 pH 值依次减小。

磷酸根离子的检验反应：



问题

8-49:请从理论上解释磷酸的各种盐在稳定性,酸性和溶解性方面的变化规律.

答案

8-50:向含有 PO_4^{3-} 的溶液中加入 AgNO_3 ,会有什么现象?再滴加稀 HNO_3 ,又有什么现象?解释原因.

答案



解:根据离子极化原理,因 H^+ 离子的极化作用最强,即阳离子极化能力:正盐 $<$ 一氢盐 $<$ 二氢盐 $<$ 磷酸,而极化作用越强,物质稳定性越差,所以稳定性:正盐 $>$ 一氢盐 $>$ 二氢盐 $>$ 酸;

磷酸为中强酸,酸性最强.一氢盐因解离大于水解显弱酸性,排第二.二氢盐因解离小于水解显弱碱性,排第三.正盐水解强,则碱性也最强.所以酸性:正盐 $<$ 一氢盐 $<$ 二氢盐 $<$ 磷酸

因阴离子所带电荷从 PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- 依次减少,则与阳离子形成的离子键键能就依次减小,打断此键所需的能量减小,则溶解度依次增加.



解:有黄色沉淀 Ag_3PO_4 生成.
再滴加稀 HNO_3 ,沉淀又溶解,溶液无色.因 Ag_3PO_4 在酸中会溶解.

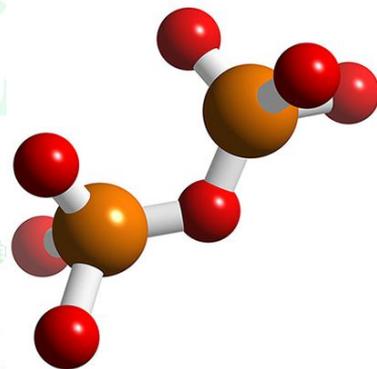
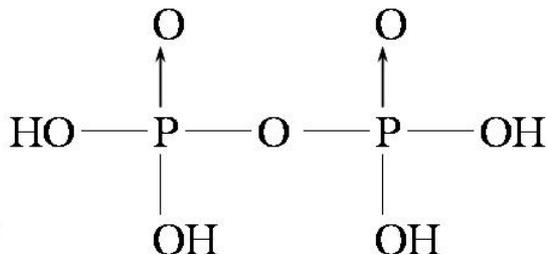


4. 焦磷酸及其盐

21世纪高等院校教材

(1) 焦磷酸 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的结构

由两分子磷酸脱去一分子 H_2O 而获得。



(2) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的性质

1) 酸性：**焦磷酸的酸性强于磷酸。**

2) 溶解性：**碱金属离子和铵盐可溶， Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sn^{2+} 等盐难溶于水，如 $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 为白色沉淀，据此可区别 PO_4^{3-} 和 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 。**

3) 配位性：分别往 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 等离子溶液中加入适量的 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液后，均有沉淀生成，但 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液过量时，沉淀溶解，因这些金属离子能与过量的 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 形成配离子如 $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ 、 $[\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{4-}$ 。

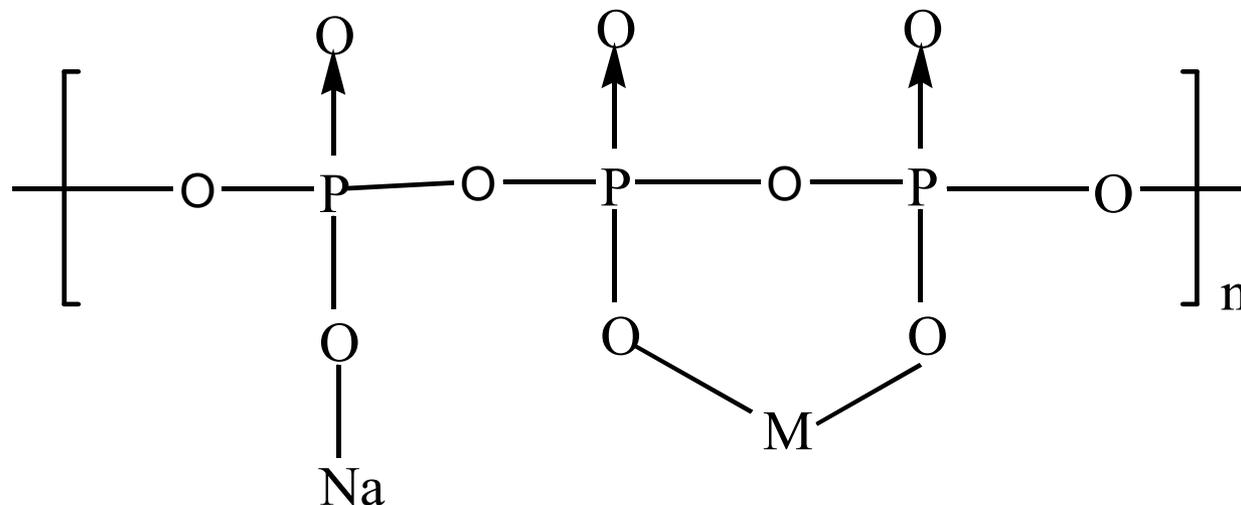


结论：缩合酸的酸性，氧化性，吸水性和脱水性均比未缩合的酸强。

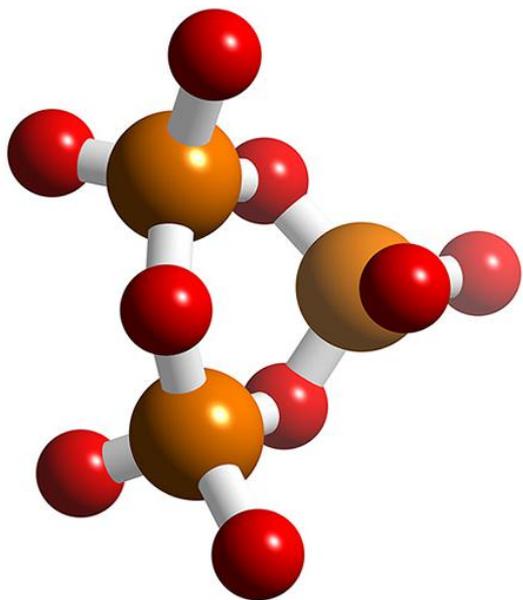
5. 偏磷酸及其盐

21世纪高等院校教材

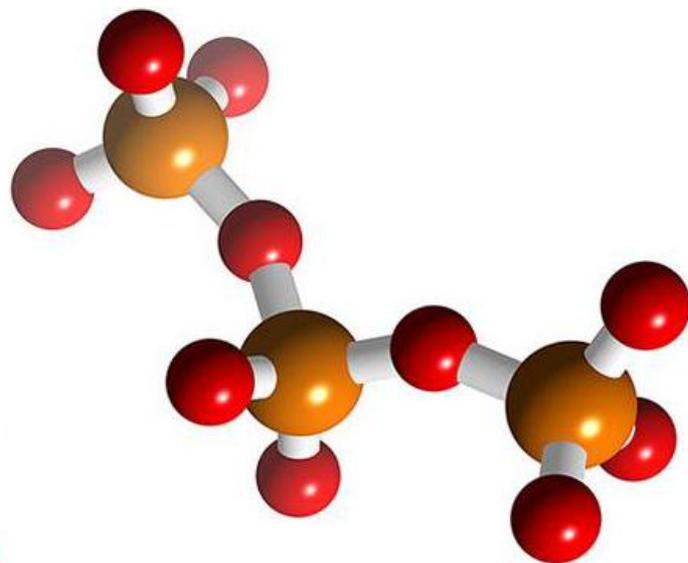
常见的偏磷酸有三偏磷酸和四偏磷酸. 它的盐易溶于水, 能与钙、镁等离子发生配位反应, 常用作软水剂和锅炉、管道的去垢剂.



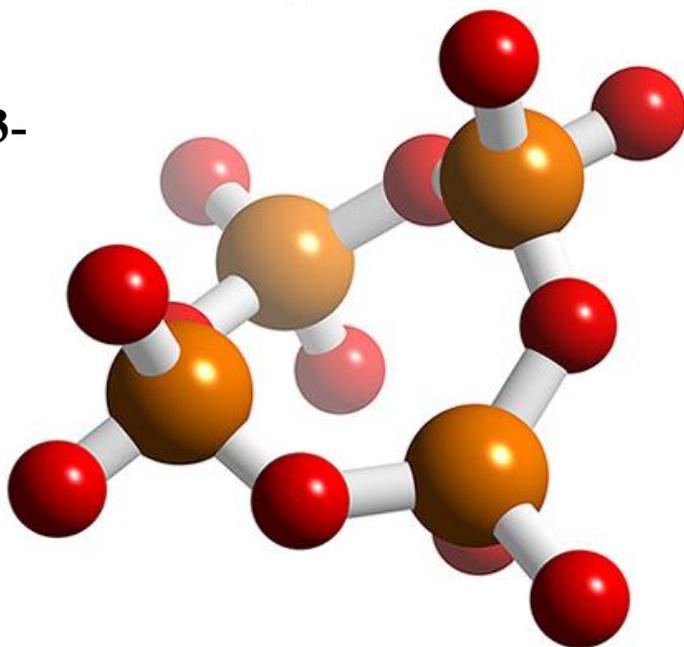
M=Ca, Mg



环状 $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$



链状 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$



环状 $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$



问题

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

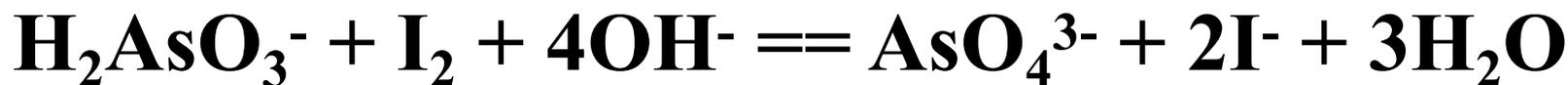
8-51: 如何区分正磷酸、焦磷酸和偏磷酸

解:正磷酸、焦磷酸和偏磷酸可以用硝酸银加以鉴别。正磷酸与硝酸银产生黄色沉淀,焦磷酸和偏磷酸都产生白色沉淀,但偏磷酸能使蛋白沉淀。

6. 砷的含氧酸及其盐

砷的含氧酸有 H_3AsO_3 和 H_3AsO_4 。

亚砷酸仅存于水溶液中，是一种弱酸 ($K_a=6.0 \times 10^{-10}$)，属两性偏酸。它即具有氧化性又具有还原性，但主要表现还原性。例如与 I_2 反应：



该反应方向受溶液pH值的控制，当pH值在5-9时反应向右移动，这是分析化学中常用的一种定量分析方法，因此 Na_3AsO_3 是常用的还原剂。

砷酸 H_3AsO_4 是三元酸, $K_{a1}=5.6 \times 10^{-3}$;
 $K_{a2}=1.7 \times 10^{-7}$; $K_{a3}=4.0 \times 10^{-12}$ 。砷酸具有氧化性, 在酸性介质中可以将 KI 氧化为 I_2 , 但不能将 HCl 氧化成 Cl_2 。



用浓 HNO_3 氧化单质 As 或 As_2O_3 可以得到砷酸, 砷酸在加热条件下脱水又得到 As_2O_3 。

