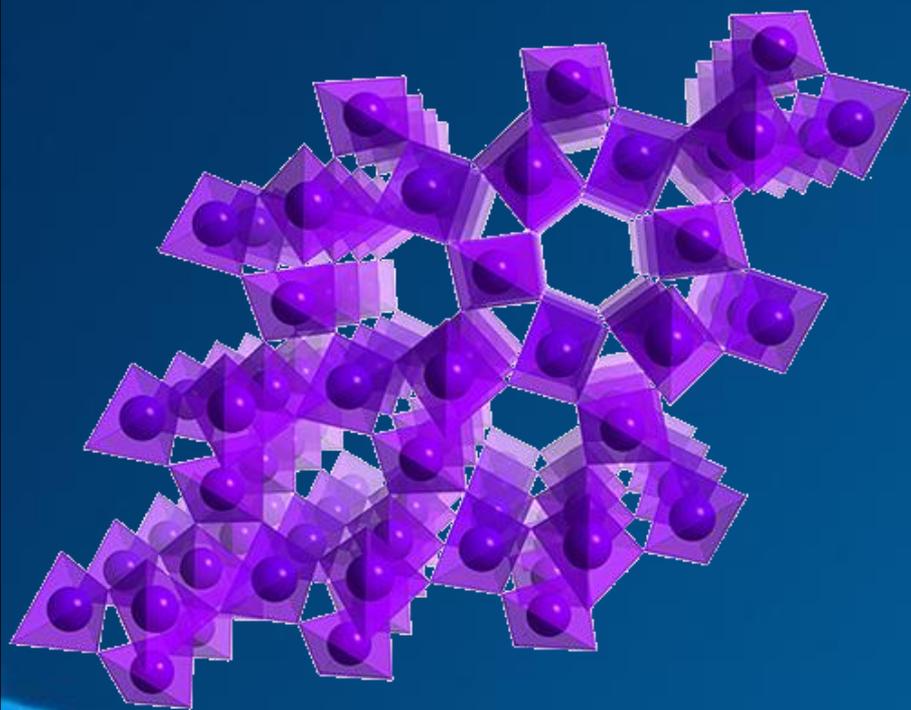


第八章

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

8.6 氧

- ★ 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

8.6.1 氧的成键特征与氧单质

1. 氧的成键特征

- (1) 由于氧的原子半径特别小，电负性大，易与非金属元素形成共价键。
- (2) 氧无空的d轨道用于成键，最高配位数为4，O与O可形成双键。
- (3) 氧的电负性大，非金属性较强。与大多数金属元素可形成离子型化合物，也可形成O-H...O氢键。

氧的特殊性

(1) 电子亲合势： $O < S$ (Why?)

(2) 解离能： $O-O < S-S$ (Why?)

(3) 氧的最常见氧化数为-2，还有+2 (OF_2)、+1(O_2F_2)、-1(H_2O_2)、-1/2(KO_2)、-1/3(CsO_3)等非常规氧化数。氧可形成强的双键，而S、Se、Te形成双键的倾向越来越小。

问题

21世纪高等院校教材

8-52: 硫与氧相比,为什么氧易形成p-p的 π 键,而硫却难以形成?

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟高亮 吴云影

解:因p-p π 键形成的有效性高低与原子的半径大小有关,对于第二周期的原子,半径较小,其两条2p轨道肩并肩重叠的有效性高,形成的 π 键稳定.而S在第三周期,原子半径大,由两条3p轨道肩并肩形成的 π 键稳定性差,难以存在.

2. 单质

氧的单质有 O_2 和臭氧 O_3 。

O_2 是无色、无味的气体，在 -183°C 时凝结为淡蓝色液体，具有**顺磁性**。臭氧是浅蓝色气体，有一种鱼腥味，在高空约25km处有一臭氧层。在 -112°C 凝聚为深蓝色液体，在 -192.7°C 凝结为深紫黑色固体，具有**反磁性**。

臭氧很不稳定，二氧化锰、二氧化铅、铂黑等催化剂的存在和紫外光的照射会促进臭氧的分解。



无论在酸性或碱性条件下，臭氧都比氧气具有更强的氧化性。它能与除金和铂族金属外的所有金属和非金属反应。

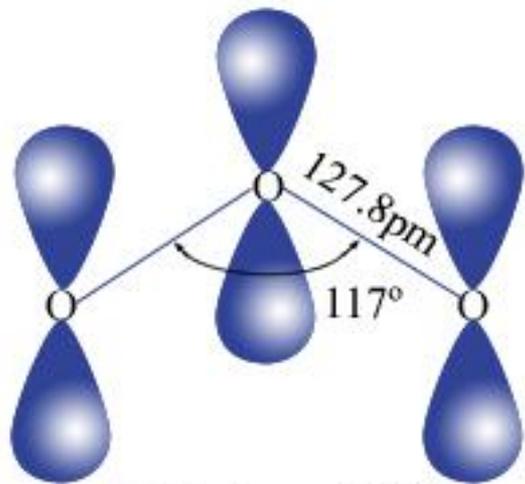
臭氧浓度可由碘量法来测定



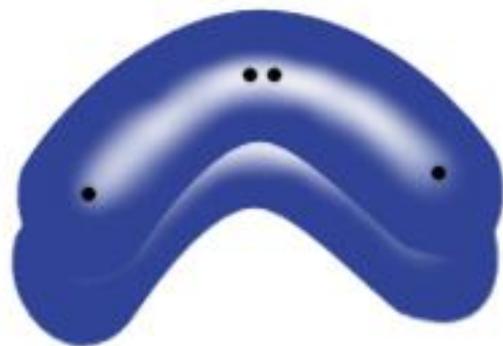
所产生的 I_2 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 来滴定。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

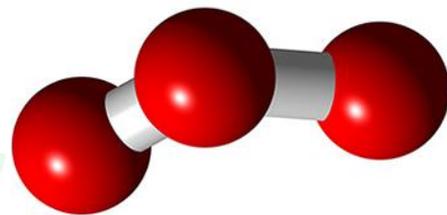


(a) 3 个 p 轨道



(b) Π_3^4

高等院校教材



李志强 钟声亮 吴云影

O_3 形状图

O_3 分子中，中心O以 sp^2 杂化轨道与两个配位氧原子相结合，分子中存在一个 π_3^4 的离域大 π 键。键角为 116.80° ，键长为 127.8pm 。分子呈角形，偶极距为 0.54D ，是反磁性的。

问题

21世纪高等院校教材

8-53: 试从 O_2 和 O_3 的结构差异说明它们性质上(如氧化性,极性,磁性等)的不同

主 编 章伟光

解:结构上: O_2 为直线分子,其偶极距为0,是非极性分子,而 O_3 为角型分子,偶极距不为0,是极性分子.

O_2 分子有成单电子,具有磁性,而 O_3 无成单电子,是抗磁性的.因 O_3 分子中的O-O键键能小于 O_2 的,所以其分子的氧化能力大于 O_2 ,稳定性也低于 O_2 .

科学出版社

BACK

问题

8-54: 为什么 O_3 的分子偶极距不为0?

解: 虽然 O_3 均由O原子组成,表面上看电负性差值为0, O-O键应是非极性键. 但实际由于其分子结构为角型,中心O原子上有一对孤对电子导致O-O键具有极性,则其矢量加合后分子偶极距不为0,而是0.54D,即是极性分子.

8.6.2 氧化物

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

1. 氧化物的分类

(1) 以氧的氧化态不同进行分类

A. 普通氧化物(如 Na_2O);

B. 过氧化物(如 Na_2O_2);

C. 超氧化物(如 KO_2);

D. 臭氧化物(如 KO_3);

E. 复杂氧化物(如 Fe_3O_4).

(2) 以酸碱性不同分类

- A. 酸性(如 V_2O_5);
- B. 碱性(如 MgO);
- C. 两性(如 Cr_2O_3);
- D. 中性(如 CO).

(3) 以价键特征不同分类

- A. 离子型(碱金属和碱土金属氧化物 M^I_2O 和 $M^{II}O$ 以及低氧化态的金属氧化物),
- B. 共价型(高氧化态的金属氧化物如 Mn_2O_7 和非金属氧化物如 NO_2)
- C. 过渡型(离子型含部分共价性如 BeO, CuO 和共价型含部分离子性如 Ag_2O, GeO_2).

2. 氧化物的酸碱性

21世纪高等院校教材

(1) 活泼金属氧化物显碱性, 典型非金属氧化物显酸性或中性.

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

(2) 同一元素低氧化态的氧化物偏碱性, 高氧化态的氧化物偏酸性, 中间氧化态的氧化物显两性.

(3) 同一主族从上到下族价氧化物酸性减弱, 碱性增强; 同一周期从左到右碱性减弱, 酸性增强. 副族变化规律性差.

科学出版社

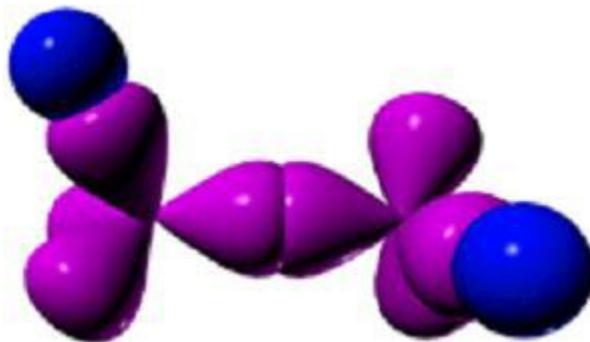
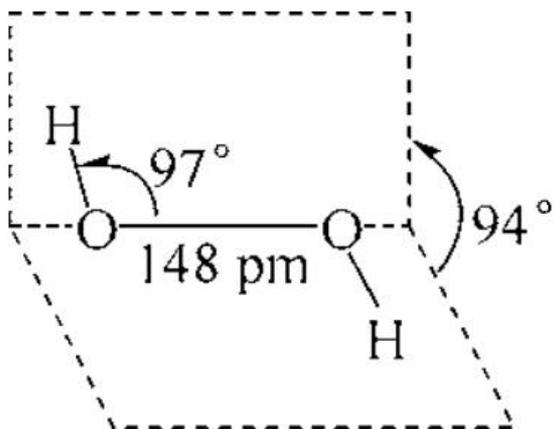
BACK

8.6.3 过氧化氢

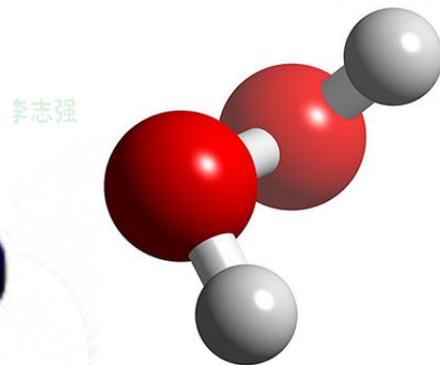
21世纪高等院校教材

无机化学

1. 结构



H₂O₂轨道图



H₂O₂形状图

在H₂O₂分子中有一个过氧链-O—O-存在。
O-O键和O-H键的长度分别为148pm和95pm，
键角∠HOO为97°，两个氢原子所在平面间的
夹角为94°。

2. 性质

纯 H_2O_2 是无色粘稠液体,沸点为423K,凝固点为272K. H_2O_2 分子间存在较强氢键,在液态和固态中存在缔合分子,具有较高的熔沸点.在实验室和工业上常用它做氧化剂或还原剂.常用的过氧化氢为30%的水溶液。

1) 不稳定性

极纯 H_2O_2 相当稳定,但水溶液室温下会分解。一些微量重金属离子如 Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} 等的存在,以及波长为320~380nm的紫外光都能使其分解速度加快。



问题

8-55:为什么要在冰盐水条件下制备 H_2O_2 ?

答案

8-56:指出 H_2O_2 分解反应的条件影响因素以及防范分解的措施。

答案



解:因 H_2O_2 稳定性差,在室温下分解较快,难以获得高浓度的 H_2O_2 ,因此制备它需降低温度,在冰盐水下进行.



解:过氧化氢在室温下即发生分解,但在碱性介质中分解远比在酸性介质中快.微量杂质或一些重金属离子如 Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} 等的存在能加速其分解.波长为320~380nm的光也使其分解速度加快.因此,过氧化氢应保存在避光的塑料瓶中,放置在阴凉处,且常常加入一些稳定剂如微量的锡酸钠,焦磷酸钠或8-羟基喹啉等.



2) 酸性

过氧化氢水溶液是二元弱酸，在298K时，其第一级电离常数 $K_1=2.0 \times 10^{-12}$, $K_2 \approx 10^{-25}$ 。

3) 氧化还原性

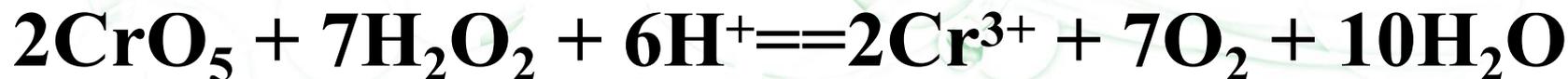
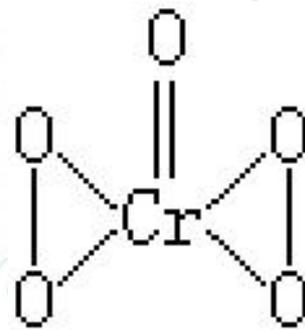
在 H_2O_2 分子中，氧的氧化数为-1，处于中间状态，所以它即可做氧化剂又可做还原剂。其标准电极电势见下表。

介质	作氧化剂		作还原剂	
	E^θ	半反应	E^θ	半反应
酸性	+1.77	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	+0.69	$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$
碱性	+0.87	$HO_2^- + H_2O + 2e = 3OH^-$	-0.08	$O_2 + H_2O + 2e = HO_2^- + OH^-$

4) 配位性-特殊显色反应(用于鉴别)

在酸性溶液中 H_2O_2 能使 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 生成二过氧合铬(化学式为 $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 或 CrO_5),又称为过氧化铬,其分子结构见下图。

CrO_5 显蓝色,在水中立即分解,而在乙醚中稳定存在.这个反应可用来检出 H_2O_2 ,也可以检验 CrO_4^{2-} 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的存在.



问题

21世纪高等院校教材

8-57: 试比较 H_2O 和 H_2O_2 的结构,熔点,沸点,热稳定性及氧化还原性的不同.

解:在结构上, H_2O 为角型而 H_2O_2 如打开的一本书,两个氢原子在不同的平面内.二者均为极性分子,但水分子极性强的多.二者熔点相近,但沸点 H_2O_2 高,都存在氢键.由于 H_2O_2 分子中存在不稳定的过氧链,所以其稳定性明显差于水,且既是氧化剂又是还原剂.在酸性条件下是强氧化剂,在碱性下是中等强度的还原剂.而 H_2O 基本无氧化性和还原性.

8-58:比较 H_2O_2 在酸性和碱性介质中的氧化和还原性强弱的不同,并各举一例反应.

解: H_2O_2 即是氧化剂又是还原剂.在酸性介质中,过氧化氢是强氧化剂,与弱还原剂(如 PbS)也能反应,而在碱性介质中需与较强的还原剂(如 CrO_2^-)才能反应.做还原剂时,酸性介质中可与强氧化剂(如 KMnO_4)反应,在碱性介质中具有中等强度还原性,可把 Ag_2O 还原为 Ag .反应如下:

