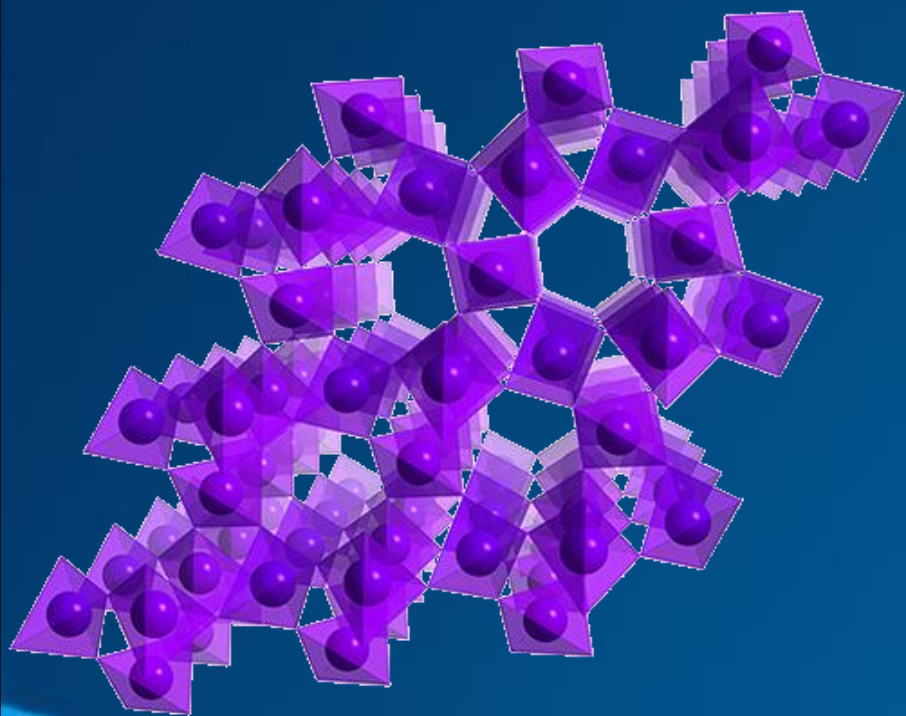


第八章

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

8.8 卤素

- ★ 8.8.1 卤素的成键特征和单质
- ★ 8.8.2 卤素的氢化物
- ★ 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

性 质	氟(F)	氯(Cl)	溴(Br)	碘(I)
价电子构型	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
主要氧化态	-1,0	-1,0,+1, +3,+5,+7	-1,0,+1, +3,+5,+7	-1,0,+1, +3,+5,+7
共价半径(pm)	64	99	114.2	133.3
离子半径(pm)	133	181	196	220
第一电离势 (kJ/mol)	1681	1251	1140	1008
电子亲和势 (kJ/mol)	322	348.7	324.5	295
电 负 性	3.98	3.16	2.96	2.66
X ⁻ 离子水合能 (kJ/mol)	-485	-350	-320	-280

卤素元素的性质变化规律

卤素元素的价电子构型： ns^2np^5

常见氧化态： $-1, 0, +1, +3, +5, +7$

电离势

电子亲和势(F < Cl除外)

电负性

X-水合能(绝对值)



从F到I，金属性增强，非金属性减弱。

问题

8-76:为什么卤素元素的常见氧化态均为奇数而少有偶数?

答案

8-77:从F-I,为什么其 X^- 的水合能(为负值,即放热)的绝对值依次减小?

答案

8-78:为什么卤素单质都是双原子分子?卤素单质有同素异形体吗?为什么?

答案

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

科学出版社



解:卤素元素价电子轨道排布式为
 $:ns^2np_x^2np_y^2np_z^1$.当失去电子时,首先是 np_z^1 上的这个电子失去而显+1氧化态.继续失电子时,因同一原子轨道中的两个电子性质相同,所以同时失去而依次显+3,+5和+7氧化态,而得到1个电子显-1,所以其氧化态均为奇数.



无机化学

解:因离子的水合能大小与离子的 Z/r 值有关.此值越大,离子水合能绝对值越大,放出的热量越多.而从 F^- 到 I^- 随着离子半径的依次增大,其 Z/r 值依次减小,则水合能(均为负值)依次增大.



解:因卤素元素最外层已有7个电子,只要获得或共用1个电子即可满足8电子构型的稳定结构,而与另一原子组成双原子分子刚好满足稳定构型,所以卤素单质是双原子分子.由于卤素元素之间成键的方式只有一种,即共用一对电子,所以不可能出现同素异形体.



氟的特殊性

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) 电子亲合势： $F < Cl$ (Why?)

(2) 解离能： $F_2 < Cl_2$ (Why?)

(3) F_2 是单质中最强的氧化剂 (Why?)

(4) 氟化物的稳定性最高 (Why?)

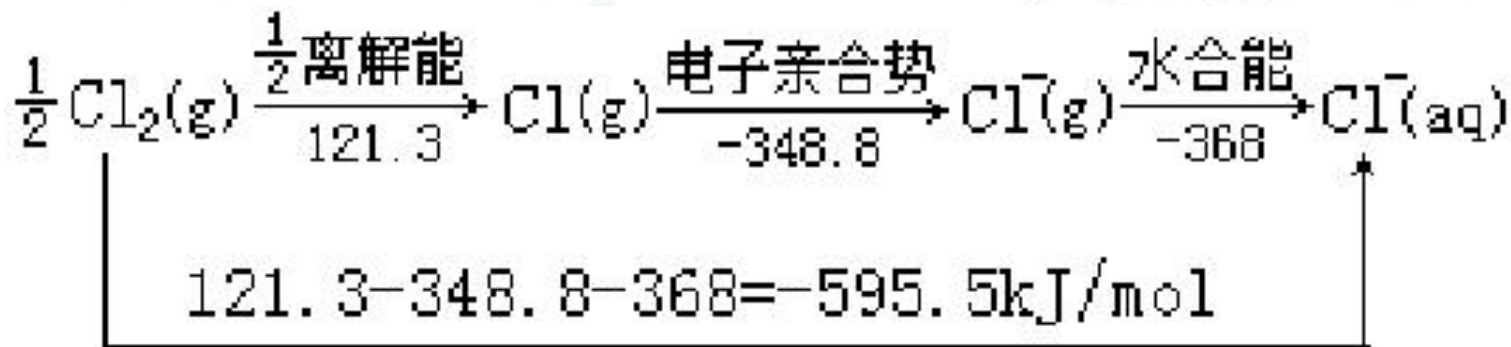
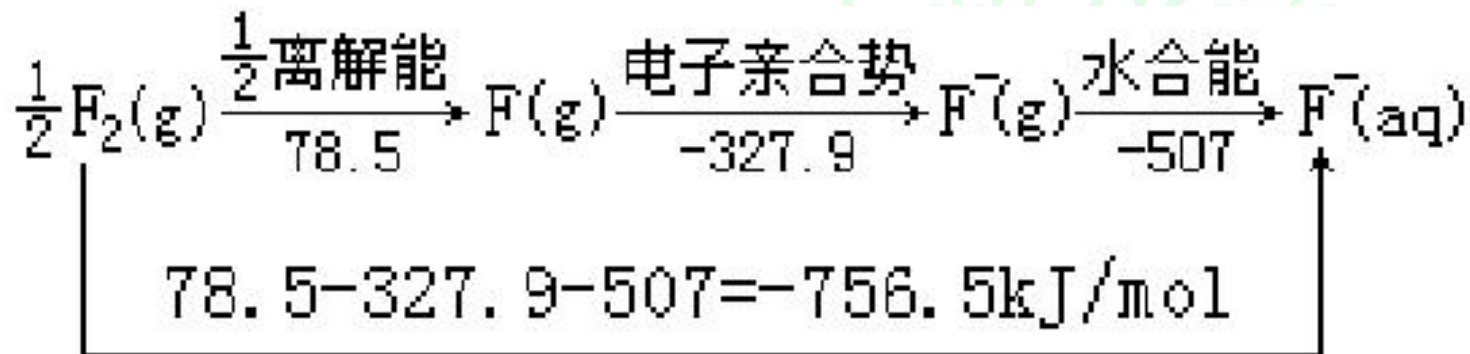
解:这是因为氟原子的半径很小,核周围的电子云密度较大,当它接受外来一个电子时,电子间的斥力较大,这一斥力部分地抵消了氟原子获得一个电子成为氟离子时所放出的能量,使氟的电子亲和势反而比氯的电子亲和势小(放出能量小).



解:随着原子半径的增大,核对最外层电子的吸引力减弱,导致形成的X-X键键能减弱,所以解离能从 Cl_2 到 I_2 依次减小.但氟原子的半径很小,核周围的电子云密度较大,当它与另一氟原子相互靠拢成键时,由于电子云之间的斥力较大,部分地抵消了两个氟原子成键所放出的能量,使得F-F键键能小于Cl-Cl键,所以 F_2 的离解能小于 Cl_2 的.



解:通过计算下列两过程的 $\Delta_r H$ 后进行比较
可得出结论:



$\text{F}_2 \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$ 过程放出的热量大于 $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ 的,说明前过程更易进行,所以 F_2 的氧化性最强.



解:这是由于与氟结合的其它元素原子半径一般较大或它的最外电子层没有孤对电子,则电子之间的斥力减小了,此时氟原子半径小,有效核电荷大的因素占优势,使得F原子与别的元素形成的键键能均较大,所以氟化物与其它相应的卤化物比总是最稳定的。



2. 卤素单质的性质

性 质		氟	氯	溴	碘
通常 条件	聚集状态	气	气	气	气
	颜色	淡黄	黄绿	红棕	紫黑
毒 性		剧毒	毒性大	毒	毒性较小
熔点(K)		53.38	172.02	265.92	386.5
沸点(K)		84.86	238.95	331.76	457.35
密度(g/cm ³)		1.11(l)	1.57(l)	3.12(l)	4.93(s)
溶解度(g/100g 水,293K)		分解 水	0.732 (有反应)	3.58	0.029
离解能(kJ/mol)		154.8	239.7	190.16	148.95
E ⁰ (V) X ₂ +2e=2X ⁻		2.87	1.36	1.07	0.54

单质物理性质变化规律

21世纪高等院校教材

(1) 卤素单质的熔沸点,密度等物理性质按F-Cl-Br-I的顺序依次递增.(因分子间作用力依次增强导致)

(2) 卤素单质的颜色随着分子量的增大依次加深.

(3) 离解能(除 F_2 例外)从Cl-I依次减小.

(4) 标准电极电势值从Cl-I依次减小.

问题

21世纪高等院校教材

8-79:总结卤素单质的颜色,密度,熔沸点,溶解能,标准电极电势等的变化规律,并从理论上解释之.

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

答案

8-80:为什么卤素单质在有机溶剂中的溶解度比在水中大?为什么碘在不同有机溶剂中呈现不同的颜色?

答案

科学出版社



解:卤素单质的熔沸点,密度等物理性质按F-Cl-Br-I的顺序依次递增.这是因为这些分子都是非极性分子,分子间的结合力为色散力.随着分子量的增大,分子的变形性逐渐增大,分子间的色散力也逐渐增强,则分子间作用力依次增强,即熔沸点,密度等也就依次递增

卤素单质的颜色随着分子量的增大依次加深.这是因为在卤素元素中,从氟到碘外层电子从基态被激发到较高能级所需的能量逐渐减少,故对可见光的吸收逐渐向波长较长(即能量较低)的区域移动.氟吸收能量大波长短的紫光而显黄色,而碘吸收能量小波长长的黄光而显紫色.氯,溴分子吸收能量介于氟,碘之间,它们显现的颜色也在二者之间.

离解能除 F_2 例外从Cl-I依次减小,而标准电极电势值依次减小.因为X-X之间的键能依次减小,所以离解能依次减小.虽然离解能依次减小(F_2 除外),但因X-的水合能从F-I其绝对值依次减小,即放出的能量减少,所以过程 $X_2 \rightarrow X^-(aq)$ 放出的热量从F-I依次减少,所以标准电极电势依次减小,氧化性依次减弱.



解:因卤素单质分子都是非极性分子,因此
在极性溶剂中(如水中)溶解度不大.
而有机溶剂一般为极性较低或非极性
溶剂,根据相似相溶原理, X_2 在有机溶剂
中的溶解度更大

碘在极性有机溶剂中形成溶剂化物,
呈现出棕色或棕红色,而在非极性溶剂
或极性很弱的溶剂中以分子状态存在,
呈现与碘蒸气相同的紫色.



补充知识：物质颜色产生的原因

21世纪高等院校教材

物质产生颜色是因为它们不同程度地吸收了可见光(白光)中某些波段的光而显示出该光的互补光颜色. 如果物质吸收了所有可见光而不反射, 则为黑色; 全部反射掉光显白色; 全部透过或者吸收紫外, 红外光均为无色.

为什么物质又会选择性地吸收某些波段的波? 这是因为物质的分子或原子内会发生电子吸收光子能量而在不同能级之间跃迁, 结果导致颜色的产生.

物质颜色与吸收光的近似关系表

吸收光	波长 /nm	750-650	650-600	600-580	580-560	560-500
	颜色	红	橙	黄	淡黄(绿)	绿
物质颜色		蓝绿	绿蓝	蓝	紫	紫红
吸收光	波长 /nm	500-490	490-480	480-450	450-400	
	颜色	蓝绿	绿蓝	蓝	紫	
物质颜色		红	橙	黄	淡黄(绿)	

单质的化学性质

21世纪高等院校教材

(1) 与金属,非金属的作用

卤素单质均具有氧化性,且从 F_2 — I_2 氧化性依次减弱,所以反应程度也依次减弱。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

(2) 与水、碱的反应

1) 与水发生两类反应:



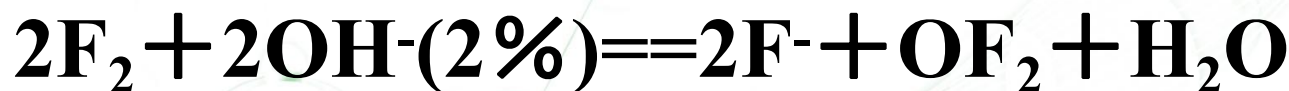
反应剧烈程度: $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$

F_2 按(1)式进行, Cl_2, Br_2, I_2 按(2)式进行. 反应是可逆的, 随溶液pH值增大, 平衡向右移动。

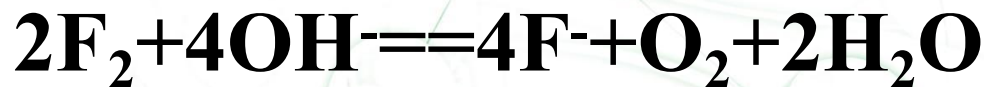
2) X_2 在碱性条件下的歧化反应:



氟与碱的反应和其它卤素不同,其反应如下:



当碱溶液较浓时,则 OF_2 被分解放出 O_2 。



在酸性介质中:



反应的平衡常数： $K_{\text{Cl}}=2 \times 10^9$ ， $K_{\text{Br}}=1 \times 10^{38}$ ，
 $K_{\text{I}}=1.6 \times 10^{44}$

(3) 卤素间的置换反应



问题

21世纪高等院校教材

8-81:请指出卤素单质在水中和碱液中的主要存在形式以及相关的方程式。

主 编 章伟光

8-82:当用湿润的KI-淀粉试纸检验 Cl_2 气体时,试纸先变蓝后蓝色很快消失,为什么?

8-83:向同时含有 I^- 和 Br^- 以及 CCl_4 的试管中不断滴加氯水,请指出 CCl_4 层颜色的变化情况,并解释现象和写出方程式。

科学出版社

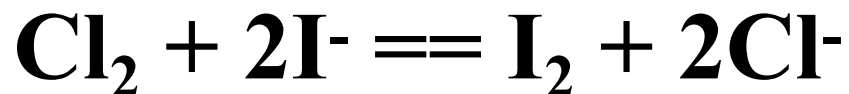


解:在水中, F_2 立即与 H_2O 反应生成 HF 和 O_2 ,在碱液中也反应生成 F^- , O_2 , H_2O .

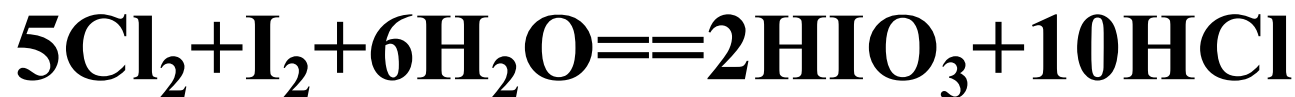
X_2 ($X=Cl,Br,I$)溶解于水中以水合 X_2 分子的形式存在,且部分与水反应生成 HX 和 HXO .而在碱性溶液中均会歧化生成 X^- 和 XO^- (I_2 为 I^- 和 IO_3^-). (有关的反应见前述)



解:因先有反应:

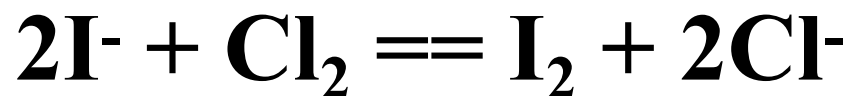


I_2 遇淀粉变兰.而产物 I_2 与 Cl_2 又可反应生成无色的 HIO_3 ,所以兰色又消失.



解: CCl_4 层首先变为紫色,然后无色,最后为橙红色.

因为首先反应的是:



然后是:



最后是: $\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$



单质的制备和用途

(1) 氟的制备：工业上由电解氟氢化钾(KHF₂)的无水HF溶液制得。



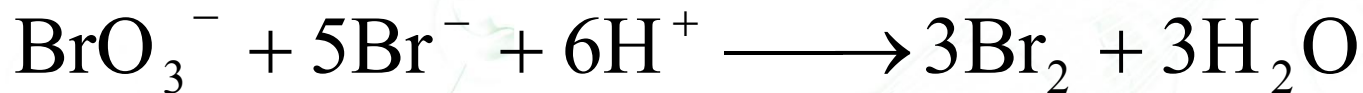
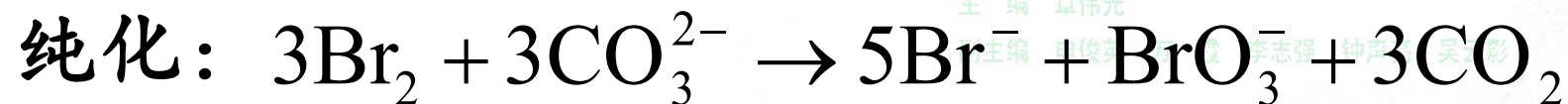
(2) 氯的制备：工业上用电解NaCl饱和溶液制得,另一产物为NaOH.



实验室：

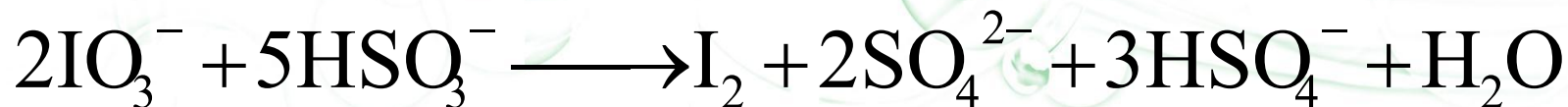


(3) 溴的制备：工业上从海水中用 Cl_2 把 Br^- 置换出来。



(4) 碘的制备：以自然界的碘酸钠与还原剂 NaHSO_3 反应得到。

智利硝石为原料：



8.8.2 卤素的氢化物

21世纪高等院校教材

1. 卤化氢性质变化规律

无机化学

性 质		氟化氢 (HF)	氯化氢 (HCl)	溴化氢 (HBr)	碘化氢 (HI)
熔点 (K)		189.61	158.94	186.28	222.36
沸点 (K)		292.67	188.11	206.43	237.80
生成热(kJ/mol)		-271.1	-92.31	-36.40	+26.5
1273K分解率(%)		-	0.014	0.5	33
溶解度 (100k Pa)	g/100g水, 237K	∞	82.3	221	234 (283K)
	%,293K	35.3	42	49	57

性 质	氟化氢 (HF)	氯化氢 (HCl)	溴化氢 (HBr)	碘化氢 (HI)
0.1mol/L水溶液的表观电离度 (%,291K)	10	92.6	93.5	95
气态分子偶极矩 ($\times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$)	6.37	3.57	2.67	1.40
气态分子内两原子的核间距(pm)	92	128	141	162
键能(kJ/mol)	565.0	428.0	362.0	295.0
气化热(kJ/mol)	30.31	16.12	17.62	19.77
溶解热(kJ/mol)	61.55	74.90	85.22	81.73

结论

- (1) 熔沸点,水中溶解度和气化热依HCl-HBr-HI的顺序依次增加。
- (2) 水溶液的酸性按HF-HI的顺序依次增强。
- (3) 稳定性按HF-HI的顺序依次减弱。
- (4) 还原性按F-Cl-Br-I的顺序依次增强。

问题

21世纪高等院校教材

8-84: 除HF外, HX均为强酸, 且酸性按HCl-HBr-HI的顺序依次增强, 为什么?

主 编 章伟光

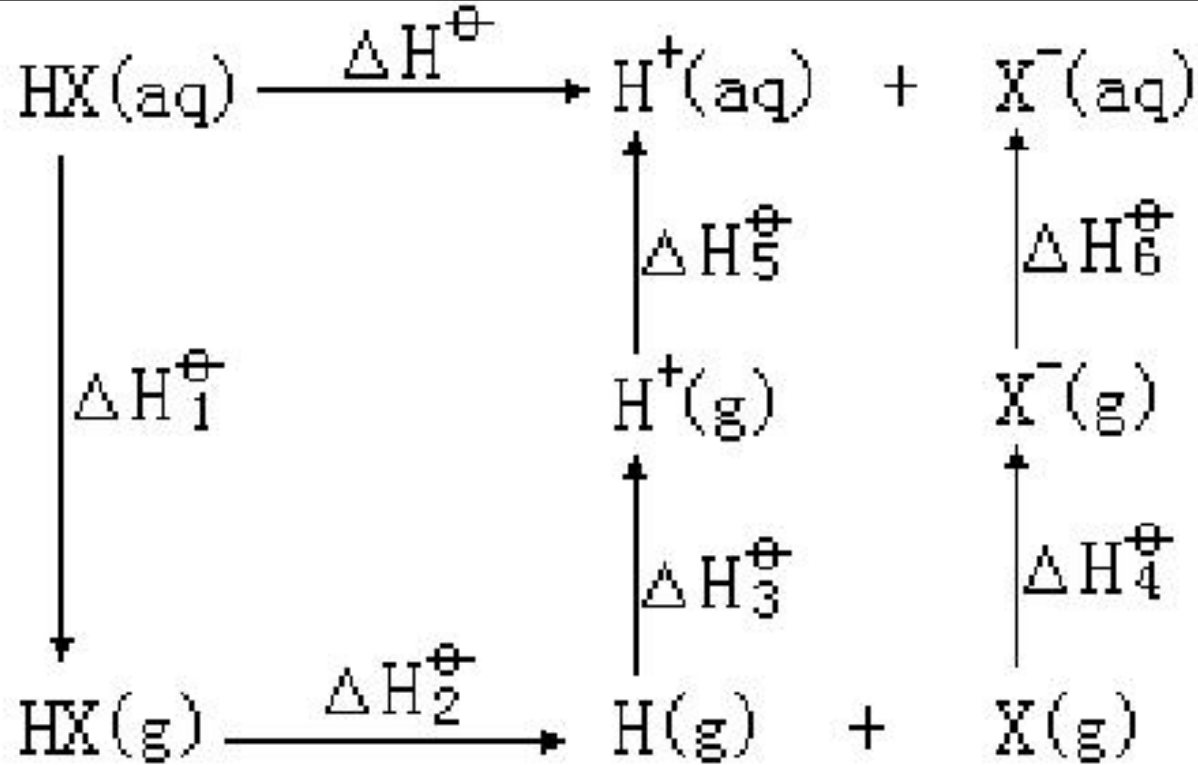
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

解: 方法一: 从稳定性和键能的角度解释, 因从HF到HI, H-X之间的键能依次减小, 则打破此键形成 H^+ 和 X^- 就越容易, 即酸性就越强。

方法二: 从热力学角度分析可以得到满意的答案. 根据 $\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta$, 其中 ΔH^θ 可以通过下列热力学循环实现:

科学出版社





$$\Delta H^\ominus = \Delta H_1^\ominus + \Delta H_2^\ominus + \Delta H_3^\ominus + \Delta H_4^\ominus + \Delta H_5^\ominus + \Delta H_6^\ominus$$

其中： ΔH_1^\ominus 为HX的去水化焓(与水化焓的数值相同,符号相反); ΔH_2^\ominus 为HX的离解能(D),也称键能; ΔH_3^\ominus 为H的电离势(I); ΔH_4^\ominus 为X的电子亲合势(A); ΔH_5^\ominus 为H⁺的水合热; ΔH_6^\ominus 为X⁻的水合热

把上述各项数据代入上式可算出 ΔH^θ 的数值。现将 ΔH^θ ,过程的熵变 ΔS^θ 和能量项 $T\Delta S^\theta$ 以及由它们计算出的自由能变化 ΔG^θ ,再根据 $\Delta G^\theta = -RT\ln K$ 关系式算出的 K_a 值,一并列于下表中。

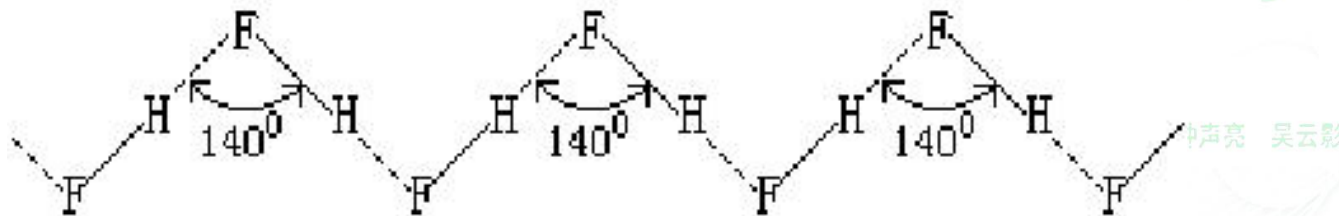
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

名称	ΔH^θ (kJ/mol)	ΔS^θ (kJ/mol·K)	$T\Delta S^\theta$ (T=298K)(kJ/mol)	ΔG^θ (kJ/mol)	K_a
HF	-14	-0.097	-29	+15	2.3×10^{-3}
HCl	-60	-0.044	-13	-47	1.7×10^8
HBr	-64	-0.013	-4	-60	3.3×10^{10}
HI	-58	+0.013	+4	-62	7.4×10^{10}



2. 氟化氢的特殊性

(1) 氟化氢的熔沸点和气化热比HCl的反常的高 (因HF分子间存在氢键形成缔合分子)



(2) 在酸浓度低时, HF的酸性与一般弱酸的性质相同, 但酸浓度高于 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, HF电离度反常地增大而成为强酸。



HF_2^- 离子相当稳定, 则平衡向右移动从而使氢氟酸的电离度增大而成为强酸。

(3) 卤化物的性质

性质：离子型

21世纪高等无机化学
共价型

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

金属卤化物

非金属卤化物

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,
产物为两种酸
 BX_3, SiX_4, PCl_3

如： $Sn(OH)Cl,$
 $SbOCl, BiOCl$

(4) 卤化物的键型及性质的递变规律:

21世纪高等院校教材

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.

主 编 章伟光

副主编 申俊英

李 强

钟声亮 吴云影

例如: NaCl MgCl_2 AlCl_3 SiCl_4

b.p./ $^{\circ}\text{C}$ 1465 1412 181(升华) 57.6

同一金属不同卤素: AlX_3 随着X半径的增大, 极化率增大, 共价成分增多.

例如: 离子键 共 价 型

AlF_3 AlCl_3 AlBr_3 AlI_3

b.p./ $^{\circ}\text{C}$ 1272 181 253 382

科学出版社

I A的卤化物均为离子键型,随着离子半径的减小,晶格能增大,熔沸点增大.

例如: NaF NaCl NaBr NaI

m.p./°C 996 801 755 660

同一金属不同氧化值: 高氧化值的卤化物共价性显著,熔沸点相对较低.

例如: SnCl₂ SnCl₄ SbCl₃ SbCl₅

m.p./°C 247 -33 73.4 3.5

2. 卤素互化物

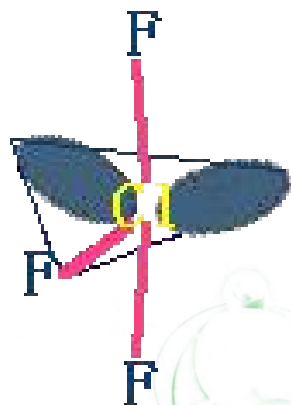
21世纪高等院校教材

由两种卤素组成的二元化合物称为卤素互化物.用 XX_n' 表示. n 为1,3,5,7(n 的值随 $r_X/r_{X'}$ 和中心卤原子 X 的氧化数的增大而增加), X' 的电负性比 X 的大.

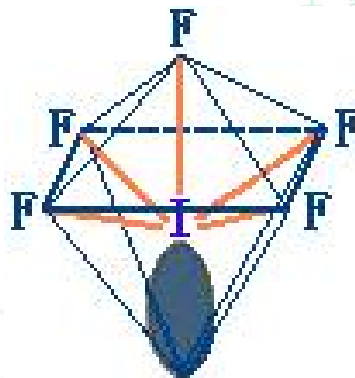
XX_n' 的化学活泼性比 X_2 的大(除 F_2 外),不稳定,是氧化剂.



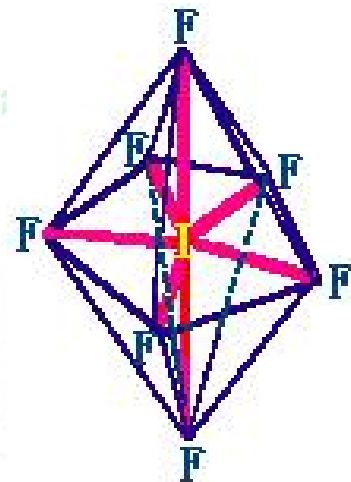
一些卤素互化物分子的空间构型如下图所示, 它们的结构可用价层电子对互斥理论说明.



ClF_3
(变形T型)



IF_5
(变形四方锥)



IF_7
(五角双锥)

主 编 章伟光
申俊英 万 ；

8.8.4 卤素的含氧化合物

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

1. 氧化物

氟常见氧化物的有 OF_2 和 O_2F_2 ，常温下均为气态。后者为离子化合物，含有 O_2^{2-} 离子。

Cl常见的氧化物有 Cl_2O 、 ClO_2 、 Cl_2O_6 和 Cl_2O_7 等。Br常见的氧化物有 Br_2O 、 BrO_2 、 BrO_3 和 Br_3O_8 ，但热稳定性差。I常见的氧化物有 I_2O_4 、 I_4O_9 、 I_2O_5 和 I_2O_7 等。

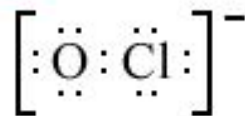
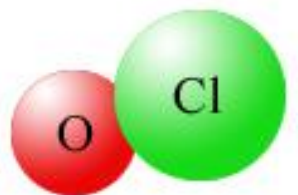
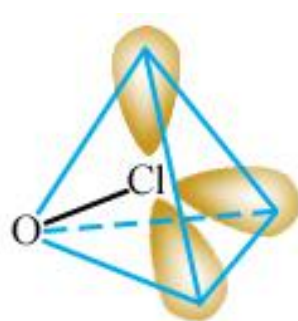
2. 含氧酸及其盐

(1) 含氧酸根的结构

21世纪高等院校教材

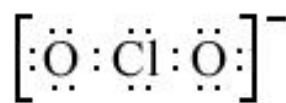
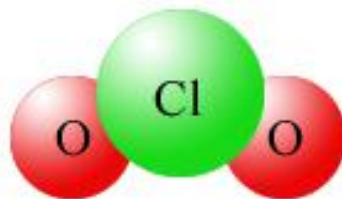
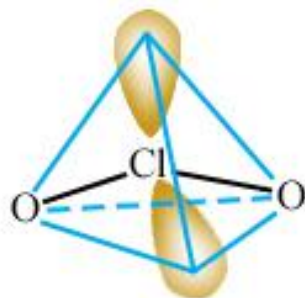
无机化学

李志强



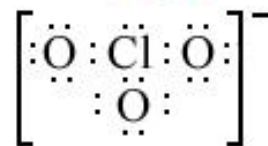
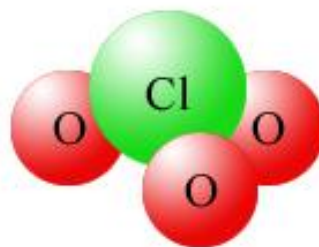
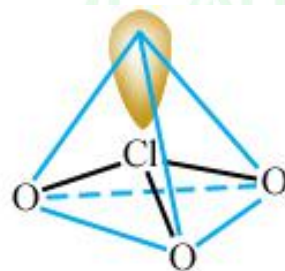
次卤酸根

直线型



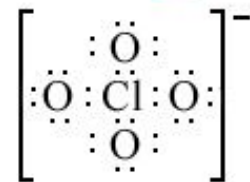
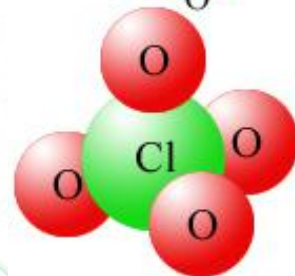
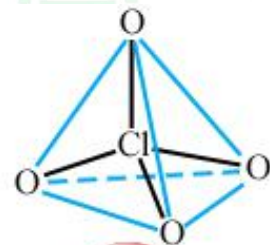
亚卤酸根

角型



卤酸根

三角锥型



高卤酸根

正四面体型

(2) 含氧酸的酸性变化规律

21世纪高等院校教材

- 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.



(3) 含氧酸稳定性变化规律

- 1) 从上到下稳定性依次减弱.(但 HXO_3 的反常:
 $\text{HClO}_3 < \text{HBrO}_3 < \text{HIO}_3$)
- 2) 同一元素, 氧化数越高, 酸越稳定.



科学出版社

(4) 含氧酸氧化性变化规律

1) 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:



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,氧化数越高,其氧化性反而越低.

例如: $\text{HClO} > \text{HClO}_2 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_4$

(5) 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: $\text{NaClO} < \text{HClO}$

3) 还原性: 盐 > 酸 如: $\text{NaClO} > \text{HClO}$

(6) 某些含氧酸及其盐的特性

1) 次卤酸HXO及其盐XO⁻

HXO稳定性从HOF到HIO依次减弱，HIO在水中分解，不存在。

2) 漂白粉的制备,有效组成和漂白原理

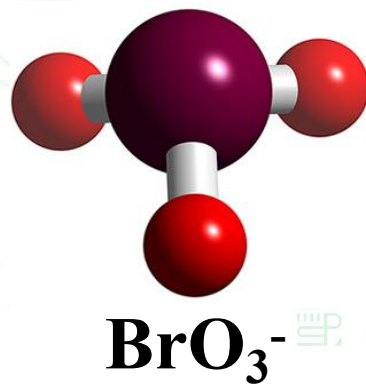
有效成分是次氯酸钙。



3) 卤酸及其盐的性质

21世纪高等院校教材

在水溶液中卤酸根氧化能力： $\text{BrO}_3^- > \text{ClO}_3^- > \text{IO}_3^-$. 在中性和碱性条件下氧化能力较弱, 但随 H^+ 浓度的增大氧化能力增强.



4) 高氯酸及其盐的性质

A. 稀,冷的高氯酸几乎无氧化性;浓,热的高氯酸为强氧化剂,而高氯酸盐溶液无氧化性.

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

B. ClO_4^- 与金属离子配位能力很弱,常在配合物合成中作介质或用于控制离子强度.

C. 高氯酸盐一般是可溶的,但 Cs^+ , Rb^+ , K^+ 及 NH_4^+ 的高氯酸盐的溶解度都很小.

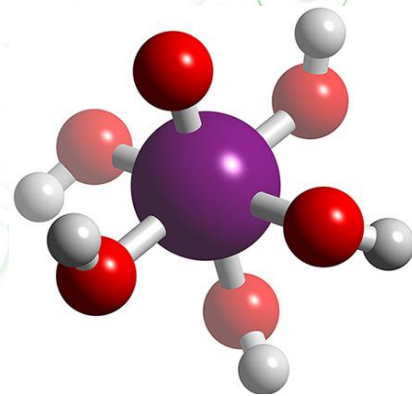
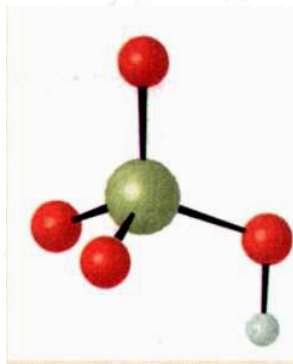
5) 高碘酸及其盐的性质

有正高碘酸(H_5IO_6)和偏高碘酸(HIO_4).

H_5IO_6 是无色晶体,高碘酸是最强氧化剂,在酸性介质中能使 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- :



高碘酸在强酸性溶液中主要以 H_5IO_6 存在,为五元弱酸,其二取代,三取代和五取代盐均已制得. 无论是正盐还是酸式盐都共同存在 IO_6^{5-} 八面体结构.



问题

8-85: 拟出鉴别标签不清的氯酸钾(KClO_3), 溴酸钾(KBrO_3)和碘酸钾(KIO_3)三瓶白色晶体的简要步骤, 写出主要方程式。

解: 取少量三种固体分别配成溶液, 酸化后先加入少量 CCl_4 , 然后滴加适量碘水, 充分振荡, CCl_4 层变为黄色的试管是 ClO_3^- ; CCl_4 层变为橙红色的试管是 BrO_3^- ; CCl_4 层变为紫色的试管是 IO_3^- (因不反应, 只显示 I_2 的颜色)。

