

国家精品课程配套教材

无机化学 (下册)

龚孟濂 主编

乔正平 邱晓航 朱宝林 梁宏斌 编著



科学出版社

国家精品课程配套教材

无机化学

(下册)

龚孟濂 主编

乔正平 邱晓航 朱宝林 梁宏斌 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书由中山大学和南开大学合作编著,分上、下两册,上册内容是基础无机化学原理,下册内容是元素无机化学和无机化学进展。本书是下册,内容按照元素周期表的顺序,系统地介绍各族重要元素单质和无机化合物的存在、制备、物理化学性质;同时简要介绍无机化学发展前沿(无机功能材料、生物无机化学和环境科学)的理论与应用研究成果。

本书注重科学性、应用性、适用性和前沿性,在论述无机化学原理的同时,简要介绍无机化学研究的新成果,帮助读者扩展视野。

本书可作为高等院校化学、应用化学、材料化学、高分子化学、化工、化学生物学等专业本科生的无机化学教材,也可以作为其他相关专业教学参考书以及报考相关专业硕士学位研究生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学. 下册/龚孟濂主编;乔正平等编著. —北京:科学出版社,2013. 1
国家精品课程配套教材
ISBN 978-7-03-036383-1

I. ①无… II. ①龚…②乔… III. ①无机化学-高等学校-教材 IV. ①O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 318897 号

责任编辑:赵晓霞 / 责任校对:赵桂芬

责任印制:阎磊 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏立印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 1 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2013 年 1 月第一次印刷 印张:14 1/4 插页:2

字数:367 000

定价:36.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

2008年12月30日联合国第63届大会通过议案,将2011年作为“国际化学年”(International Year of Chemistry),其主题是“化学——人类的生活,人类的未来”,目的是进一步增加公众对化学创造人类美好生活的认知,激发年轻人对化学的兴趣,使人们对化学的未来满怀激情,从而在全球范围内促进化学科学的发展。

化学是一门中心科学。化学与信息、生命、材料、环境、能源、地球、空间和核科学八大朝阳科学紧密联系,产生了许多重要的交叉学科,如分子生物学、结构生物学、生物物理学、材料化学、化学信息学、环境化学、药物化学、固体化学、化学器件学等。化学与这些学科在相互交叉、相互渗透、相互促进中共同发展。

化学又是一门应用科学,化学科学的应用为人类创造了大量物质财富。

化学科学作为中心科学和应用科学的重要性,正在被越来越多的人认识。因此,学习与掌握化学科学的基本理论和知识,不仅是对高等院校相关专业本科生的专业要求,而且对于提高其他专业本科生的科学素质也有重要作用。

无机化学既是化学的一个分支,也是化学科学的基础。学习无机化学,是跨进化学科学大门的第一步。无疑,一本好的无机化学教材,对于引导本科一年级学生跨进化学科学的大门,会产生良好的作用。

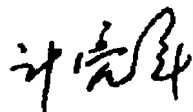
由中山大学和南开大学两校8位教师合作编著、龚孟濂教授主编的《无机化学》即将由科学出版社出版。两校无机化学学科均是国家重点学科,参加编写的教师都长期从事本科无机化学课程教学和科学研究工作,有着丰富的经验,为编著该书奠定了基础。中山大学无机化学课程在2010年被评为国家精品课程,该书为配套的教科书。

该书的特点之一是在选材上密切结合各专业的需要,既保证无机化学基础理论的相对完整性,又注重了无机化学在各个专业方向的应用,以适应不同专业的教学需要。

该书在用科学、严谨、流畅的语言介绍无机化学基础理论的同时,也用了不少篇幅向读者展现了国内外无机化学新的重要科研成果,这有利于激发学生的学习兴趣,培养学生科学素质。这是该书的另一特点。

该书在编排上采取“基本原理—元素无机—前沿进展”的模式,既考虑到不同专业的共同教学需要,又叙述了无机化学在功能材料、生物无机化学、环境科学等前沿领域的进展,可以帮助读者扩展视野。

我很高兴作为最早的读者之一,阅读了该书内容。这是一本值得推荐的教材。借此《无机化学》出版之际,我向全体参加编写的教师表示衷心的祝贺。我相信,教材的出版、使用将会有助于读者了解和掌握化学理论和知识,顺利跨进化学科学的大门。



中国科学院院士、中山大学教授

2012年5月28日

前 言

无机化学是高等院校化学化工类各专业本科生的第一门专业基础课,也是生命科学、物理学、材料科学、环境科学、地学、医学、药学等专业和师范院校相关专业本科生的一门专业必修课。无机化学作为大学阶段的第一门化学课,是一门“承前启后”的课程。一本好的无机化学教材,对于相关专业的大学新生而言,将会起到进入大学阶段化学科学大门的“引领者”的作用。

根据高等院校本科教学的需要,2007 年我们开始组织编写“无机化学系列教材”,它包括 3 本书,即适用于化学类各专业本科生的《无机化学(上册)》、《无机化学(下册)》以及适用于非化学类各专业本科生的《无机化学》。

“无机化学系列教材”由中山大学和南开大学合作编著。中山大学和南开大学两校的无机化学学科均是国家重点学科,具有重视本科教育和科学研究的优良传统。两校共 8 位教师参加本系列教材的编著,他们都长期参与本科无机化学课程的教学工作,并且活跃在无机化学科学研究的第一线。

本书具有以下特点:

(1) 科学性。准确阐述无机化学理论,使读者能接触并学习严谨、科学表达的基础无机化学理论。

(2) 前沿性。紧跟无机化学学科发展前沿,充分利用编著人员科研力量强的优势,把国内外无机化学方面最新的重要科研成果呈现给读者。

(3) 应用性。紧密联系无机化学相关的应用领域,既重视理论,也重视应用。

(4) 适用性。除了普遍适用的基础无机化学理论外,还包括无机化学在无机光磁功能材料、生物无机化学(含无机药物、仿生材料等)、环境科学等领域的基础知识和最新进展,以帮助学生扩展视野。教师可根据本专业的需要有针对性地选用本书的内容。书中注“*”的内容供选学。

此外,本书还包含国内外有关教材较少涉及的内容,如重要元素的自由能-氧化态图及其在分析元素的不同氧化态物质的热力学稳定性、氧化还原性质方面的应用。

在本书中,我们尽可能使用生动活泼的语言、图表和编排方式,并适当介绍有关领域著名科学家的科学活动。

为了帮助学生理解和掌握相关的基础无机化学理论,章末编写了相应的习题,供学生练习。这些习题是编者在长期的教学过程中精选出来的,有一定的代表性、广度和深度,基本可以满足教学的需要。教师和学生可以按照教学的需要和各校、各专业的特点选用。

本书由龚孟濂任主编,具体写作分工为:龚孟濂(中山大学)编写第 13 章、第 14 章,乔正平(中山大学)编写第 15 章、第 16 章、第 17 章,邱晓航(南开大学)编写第 18 章和第 22 章,朱宝林(南开大学)编写第 19 章和第 20 章,梁宏斌(中山大学)编写第 21 章,顾文(南开大学)编写有关章节中关于过渡金属及其化合物的磁性、大气中含硫化合物和氮的氧化物污染及治理的部分内容,巢晖(中山大学)编写有关章节中一些元素的生物化学功能。全书由龚孟濂统稿。书末“化学元素周期表”由陈三平、谢钢、高胜利、杨奇编著。

西北大学唐宗薰教授担任本书的主审,他认真地审阅了全部书稿,提出了许多专业的、重要的和有价值的修改意见,使本书得以改进。全体参编作者都被他的专业精神感动,在此表示深深的谢意。感谢中山大学教务处、化学与化学工程学院和南开大学教务处、化学学院对本书的编著、出版给予的大力支持。张吉林(中山大学)协助绘制和修改部分图形,谨表谢意。

由于编者水平所限,本书的疏漏和错误之处在所难免,恳请读者和同行专家不吝赐教,以便重印时修正。

编 者

2012年6月

目 录

序

前言

第 13 章 卤族元素	1
13.1 卤族元素基本性质	1
13.1.1 卤族元素通性	1
13.1.2 第二周期元素——氟的特殊性	2
13.2 卤素单质	4
13.2.1 物理性质	4
13.2.2 化学性质	5
13.2.3 卤素单质的制备	8
13.2.4 卤素的用途	10
13.3 卤化氢与氢卤酸	11
13.3.1 卤化氢	11
13.3.2 氢卤酸	12
13.4 卤化物、卤素互化物和多卤化物	13
13.4.1 卤化物	13
13.4.2 卤素互化物	15
13.4.3 多卤化物	16
13.5 卤素氧化物、含氧酸及其盐	17
13.5.1 卤素氧化物	17
13.5.2 卤素含氧酸及其盐	18
13.6 拟卤素*	24
13.6.1 与卤素的相似性	25
13.6.2 氰与氰化物	25
13.6.3 硫氰、硫氰化物和异硫氰化物	26
习题	26
第 14 章 氧族元素	28
14.1 氧族元素基本性质	28
14.1.1 氧族元素通性	28
14.1.2 第二周期元素——氧的特殊性	29
14.2 氧与臭氧	30
14.2.1 氧	30
14.2.2 氧元素在化合物中的成键特点	31
14.2.3 臭氧	32
14.3 氧化物、水与过氧化氢	34

14.3.1 氧化物	34
14.3.2 水	34
14.3.3 过氧化氢	35
14.4 硫单质及化合物	37
14.4.1 硫单质	37
14.4.2 硫化氢及氢硫酸	38
14.4.3 硫化物与多硫化物	39
14.4.4 硫的氧化物、含氧酸及其盐	41
14.4.5 硫的卤化物和卤氧化物*	49
14.5 硒、碲及其化合物	50
14.5.1 硒、碲单质	50
14.5.2 硒、碲的化合物	51
习题	52
第 15 章 氮族元素	54
15.1 氮族元素基本性质	54
15.2 氮族元素的单质	55
15.2.1 氮	55
15.2.2 磷	57
15.2.3 砷、锑、铋	59
15.3 氮族元素氢化物	60
15.3.1 氨及其衍生物	60
15.3.2 磷化氢和联磷	63
15.3.3 砷化氢、锑化氢和铋化氢*	64
15.4 氮族元素的氧化物、含氧酸及其盐	64
15.4.1 氮的氧化物	64
15.4.2 氮的含氧酸及其盐	67
15.4.3 磷的氧化物与含氧酸	70
15.4.4 砷、锑、铋的氧化物、含氧酸及其盐	73
15.5 氮族元素的硫化物	74
15.6 氮族元素的卤化物	76
15.6.1 氮的卤化物	76
15.6.2 磷的卤化物	76
15.6.3 砷、锑、铋的卤化物*	77
习题	77
第 16 章 碳族元素	80
16.1 碳族元素基本性质	80
16.2 碳族元素的单质	82
16.2.1 碳	82
16.2.2 硅	86
16.2.3 锗、锡、铅	87

16.3 碳的化合物	89
16.3.1 氧化物	89
16.3.2 碳酸及其盐	92
16.3.3 碳的卤化物	93
16.3.4 二硫化碳	93
16.3.5 碳化物	93
16.4 硅的化合物	94
16.4.1 硅的氢化物	94
16.4.2 二氧化硅	95
16.4.3 硅酸、硅胶和硅酸盐	95
16.4.4 硅的卤化物	97
16.5 锗、锡、铅的化合物	98
16.5.1 氧化物	98
16.5.2 硫化物	99
16.5.3 卤化物	99
16.5.4 铅的其他化合物	101
16.6 次周期性	102
16.6.1 第二周期元素——氟、氧、氮的特殊性	102
16.6.2 第四周期元素——溴、硒、砷的高价态化合物的特殊性	103
16.6.3 第六周期元素——铋、铅、铊的最高价态化合物的特殊性	103
16.7 人体的主要元素组成及生物非金属元素的功能*	103
习题	104
第17章 硼族元素	107
17.1 硼族元素基本性质	107
17.2 硼族元素的单质	109
17.2.1 硼	109
17.2.2 铝	111
17.2.3 镓、铟、铊	112
17.3 硼烷	113
17.3.1 硼烷的组成与命名	114
17.3.2 硼烷的分子结构及李普斯昆成键模型	114
17.3.3 硼烷的化学性质	117
17.4 硼族元素的氧化物、含氧酸及其盐	118
17.4.1 硼的含氧化合物	118
17.4.2 氧化铝和氢氧化铝	121
17.4.3 氢氧化镓和氢氧化铟	121
17.5 硼族元素的卤化物	121
17.5.1 硼的卤化物	121
17.5.2 铝的卤化物	122

17.5.3 镓、铟、铊的卤化物	123
习题	123
第 18 章 碱金属和碱土金属	125
18.1 碱金属、碱土金属元素基本性质	126
18.2 碱金属、碱土金属元素的单质	126
18.2.1 物理性质	126
18.2.2 化学性质	127
18.2.3 单质的制备	129
18.3 氧化物	129
18.3.1 普通氧化物	129
18.3.2 过氧化物	130
18.3.3 超氧化物和臭氧化物	130
18.4 氢氧化物	131
18.4.1 酸碱性	131
18.4.2 水溶性	131
18.5 氢化物	132
18.6 盐类	132
18.6.1 碱金属盐的特点	132
18.6.2 钾盐和钠盐的比较	133
18.6.3 碱土金属盐的特点	133
18.6.4 焰色反应	133
18.6.5 重要的盐	134
18.7 对角线规则	135
18.8 碱金属、碱土金属的用途*	136
习题	137
第 19 章 铜锌副族元素	138
19.1 ds 区元素通性	138
19.2 铜副族	140
19.2.1 单质的性质	140
19.2.2 矿藏及金属冶炼	141
19.2.3 铜的化合物	142
19.2.4 银的化合物	146
19.2.5 金的化合物	148
19.3 锌副族	149
19.3.1 单质的性质	149
19.3.2 矿藏与金属冶炼	150
19.3.3 锌和镉的化合物	151
19.3.4 汞的化合物	152
习题	155

第 20 章 d 区过渡金属元素	157
20.1 d 区过渡金属元素通性	157
20.1.1 d 区过渡金属元素的基本性质	157
20.1.2 氧化态变化规律	159
20.1.3 电离能的变化规律	159
20.1.4 过渡金属及其化合物的磁性	160
20.1.5 过渡元素的配位性	161
20.1.6 离子的颜色	161
20.1.7 过渡元素各氧化态物质的氧化还原性	162
20.2 第一过渡系列金属元素及其常见化合物	164
20.2.1 钛	164
20.2.2 钒	167
20.2.3 铬	169
20.2.4 锰	172
20.2.5 铁、钴、镍	175
20.3 某些第二、第三过渡系列金属元素	180
20.3.1 钼、钨	180
20.3.2 钼、铂	180
20.4 过渡金属有机化合物简介*	182
20.4.1 概述	182
20.4.2 金属有机化合物的结构	182
20.4.3 金属羰基化合物	183
20.4.4 含烯、炔和烯基配体的有机金属配合物	184
20.4.5 夹心结构配合物	184
习题	185
第 21 章 镧系元素和锕系元素	187
21.1 镧系元素的基本性质	187
21.1.1 存在和分布	187
21.1.2 价电子层结构、原子半径和离子半径	188
21.1.3 氧化态与 $\Delta_r G_m^\ominus / F-Z$ 图	189
21.1.4 离子的颜色	190
21.1.5 离子的发光	191
21.1.6 镧系离子及其化合物的磁性	191
21.1.7 镧系金属单质的性质	192
21.2 镧系元素的化合物	192
21.2.1 镧系元素的氧化物和氢氧化物	192
21.2.2 镧系元素的难溶盐	193
21.2.3 镧系元素的易溶盐	195
21.3 镧系元素的分离和冶炼*	195

21.3.1 矿石的分解	195
21.3.2 稀土元素的分离	196
21.3.3 稀土金属的制备	196
21.4 稀土元素的用途*	197
21.4.1 在冶金工业中应用	197
21.4.2 稀土电、磁功能材料	197
21.4.3 稀土发光材料	197
21.4.4 在能源产业中应用	200
21.4.5 在化学工业中应用	200
21.4.6 在玻璃工业中应用	201
21.4.7 在农业中应用	201
21.5 锕系元素的通性*	201
21.6 钍和铀*	202
21.6.1 钍及其重要化合物	202
21.6.2 铀及其重要化合物	203
习题	203
第 22 章 氢、稀有气体	205
22.1 氢	205
22.1.1 氢在自然界中的存在及其用途	205
22.1.2 氢在周期表的位置及其成键特征	205
22.1.3 氢气的性质和制备	206
22.1.4 氢化物	207
22.1.5 氢能源	208
22.2 稀有气体	209
22.2.1 稀有气体的发现、性质和用途	209
22.2.2 稀有气体化合物	211
习题	213
参考文献	214

第 13 章 卤族元素

(The Halogen Group Elements)

本章学习要求

1. 掌握卤素元素的基本性质及氟的特殊性。
2. 掌握卤素单质的制备及其反应方程式。
3. 理解卤素单质及其重要化合物的氧化还原性质：
 - (1) 卤素单质的氧化性及卤离子的还原性规律；
 - (2) 卤素的歧化与逆歧化反应及其发生的条件；
 - (3) 卤素含氧酸盐的氧化性规律及其理论解释；
 - (4) 根据自由能-氧化态图($\Delta_r G_m^\ominus/F-Z$ 图)定量计算 $E^\ominus$ 、 $E^\ominus_{\text{池}}$ 和 $K^\ominus$ 。
4. 掌握卤素含氧酸的结构、酸性变化规律。
5. 掌握 VSEPR 法分析卤素重要化合物分子(离子)的几何构型。
6. 了解拟卤素的基本性质。

卤族元素简称卤素,位于元素周期表ⅦA族(或第17族),包括氟(fluorine)、氯(chlorine)、溴(bromine)、碘(iodine)和砹(astatine)5种元素。

卤素(halogen)的意思是“成盐”。氟、氯、溴、碘在地壳中的含量按原子分数计算依次为 $9.5 \times 10^{-2}\%$ 、 $1.3 \times 10^{-2}\%$ 、 $3.7 \times 10^{-5}\%$ 、 $4.0 \times 10^{-6}\%$ 。氟以萤石(CaF_2)、冰晶石(Na_3AlF_6)、氟磷灰石 $[\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3]$ 等矿物存在;氯主要以氯化钠形式存在于海水中,也存在于岩盐和光卤石($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)等矿物中;溴以溴化钾、溴化钠等形式存在于海水或岩盐中;碘以碘化物形式存在于海水或岩盐中,海藻类植物常富集碘,碘也以碘酸钾形式存在于智利硝石中;砹是放射性元素,在地壳中含量极低,已知其原子基态价电子构型是 $6s^2 6p^5$,本书不作进一步介绍。

13.1 卤族元素基本性质

(General Properties of the Halogen Group Elements)

13.1.1 卤族元素通性

卤族元素的一些基本性质列于表 13.1。

表 13.1 卤族元素原子结构及基本性质*

元素	F	Cl	Br	I
价层电子构型	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
主要氧化数	-1, 0	-1, 0, +1, +3,	-1, 0, +1,	-1, 0, +1,
		+4, +5, +7	+3, +5, +7	+3, +5, +7
原子共价半径/ pm	64	99	121	140

续表

元素	F	Cl	Br	I
X^- 有效离子半径 ^{**} /pm	133	181	196	220
熔点/℃	-219.67	-101.5	-7.2	113.57
沸点/℃	-188.72	-34.04	58.8	184.4
单质在水中溶解度(20℃) /[g·(100g H ₂ O) ⁻¹]	分解 H ₂ O	0.732 (0.10 mol·dm ⁻³)	3.58 (0.22 mol·dm ⁻³)	0.029 (0.001 mol·dm ⁻³)
I_1 /(kJ·mol ⁻¹)	1681.0	1251.2	1139.9	1008.4
E_{ca1} ^{***} /(kJ·mol ⁻¹)	328.16	348.57	324.54	295.15
χ_p ^{****}	3.98	3.16	2.96	2.66
单键解离能 D_{X-X} /(kJ·mol ⁻¹)	158.670	236.303	193.859	152.25
X^- 离子水合能 /(kJ·mol ⁻¹)	-332.6	-167.2	-121.6	-55.2
$E^\ominus(X_2/X^-)$ / V	2.87	1.36	1.08	0.535

* 本书各章正文元素的基本性质数据来源: Lide D R. 2010. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 90th ed. Boca Raton, FL: CRC Press.

** 第二周期元素的有效离子半径是在 CN = 4 条件下测量的结果,其余有效离子半径均为 CN = 6 条件下测量的结果。余同。

*** 习惯上,电子亲和能值是相应标准焓变的相反数,即第一电子亲和能 $E_{\text{ca1}} = -\Delta_f H_m^\ominus$,第二电子亲和能 $E_{\text{ca2}} = -\Delta_2 H_m^\ominus$ 等。

**** χ_p 即鲍林(Pauling)标度的电负性。

由表 13.1 可见,卤素原子基态价电子构型均为 $ns^2 np^5$,离最外层 8 电子稳定构型仅差 1 个电子,故该族元素原子均有强烈的接受外来电子的倾向,在同一周期中非金属性最强;随着原子半径增大,从氟到碘第一电离能和电负性递减,非金属性逐渐减弱,表明与有效核电荷相比,原子半径对元素性质的影响占主导地位。从氯到碘,第一电子亲和能和单键(X—X)解离能均有规律地减小,但氟元素显特殊性。

13.1.2 第二周期元素——氟的特殊性

与同族其他元素相比,第二周期元素氟显示一系列特殊性。

1) 氧化态

氟元素的氧化态为 -1 和 0,无正氧化态,因为氟是电负性最大的元素;而氯、溴、碘除了 -1 和 0 氧化态外,还有 +1、+3、+5、+7 等常见氧化态。O₂F₂、OF₂ 应视为氟化物,其中氟元素的氧化态为 -1,而氧元素的氧化态依次为 +1 和 +2。

2) 第一电子亲和能

第一电子亲和能 E_{ca1} 绝对值 $F < Cl$,而 Cl、Br、I 递减,这类似于氧族 $O < S$,氮族 $N < P$ 。

3) 键解离能

自身形成单键时,键解离能 $F-F(157.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) < Cl-Cl(238.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) > Br-Br(189.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) > I-I(148.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$;与电负性较大、价电子数目较多的元素

的原子成键时, $O-F(184 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) < Cl-O(205 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 。

氟的单键解离能和第一电子亲和能偏小,这是因为它是第二周期元素,原子半径较小,成键或接受外来电子后,电子密度过大、电子互相排斥作用增加。

但是,当与电负性较小、价电子数目较少的元素原子成键时,氟所形成的单键解离能却大于氯所形成的对应单键,如 $F-C(435.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) > Cl-C(327.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$, $F-H(565.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) > Cl-H(427.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 。显然,由于成键后价层电子密度不至于过大, $F-C$ 和 $F-H$ 与 $Cl-C$ 和 $Cl-H$ 相比较,原子轨道更有效的重叠和能量更相近起着主导作用。

4) 化学键类型

多数氟化物为离子型,而相应的氯化物、溴化物、碘化物中键的离子性逐步减小,出现从离子型到共价型的过渡。这显然与氟元素电负性最大有关。

5) 与水的作用

$F_2(g)$ 通入水中,发生激烈反应, F_2 把 H_2O 氧化为氧气,而氯、溴、碘在水中均有一定溶解度,对应的溶液称为氯水、溴水、碘水。

6) 配位数

对于同一中心原子,以卤素原子作配位原子,中心原子配位数(CN)以氟化物最大,稳定性也最高。例如

(1) $[AlF_6]^{3-}$ 与 $[AlCl_4]^-$, 无 $[AlCl_6]^{3-}$ 。

(2) AsF_5 与 $AsCl_5$: AsF_5 稳定, $AsCl_5$ 在 50°C 分解; 无 $AsBr_5$ 和 AsI_5 。

(3) PbF_4 与 $PbCl_4$: PbF_4 稳定, $PbCl_4$ 在室温分解; 无 $PbBr_4$ 和 PbI_4 。

7) 卤化物热力学稳定性,以氟化物最稳定

氟元素的特殊性,除了可以从原子半径小、电负性最大等结构因素考虑外,还可以从热力学因素理解:离子型卤化物中,以氟化物晶格能最大(因为 F^- 电负性最大,而且 F^- 在 X^- 中,半径最小);而共价型卤化物中,以氟化物的标准生成自由能($\Delta_f H_m^\ominus$)最负。以生成卤化氢的玻恩-哈伯循环(Born-Haber cycle)为例说明(图 13.1),相应的热力学数据列于表 13.2。

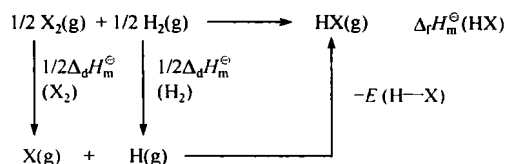


图 13.1 生成卤化氢的玻恩-哈伯循环

表 13.2 卤化氢玻恩-哈伯循环的热力学数据

(单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

终态物质	反应式	X_2 原子化热	$\frac{1}{2} \Delta_d H_m^\ominus(X_2)$	$\frac{1}{2} \Delta_d H_m^\ominus(H_2)$	$E(H-X)$	$\Delta_f H_m^\ominus(HX)$
HF(g)	$F_2(g) + H_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$		78.85	216	565.3	-270.40
HCl(g)	$Cl_2(g) + H_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$		119.05	216	427.6	-92.50
HBr(g)	$Br_2(l) + H_2(g) \longrightarrow 2HBr(g)$	30	94.55	216	361.9	-36.25
HI(g)	$I_2(s) + H_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$	62.2	74.45	216	294.5	-27.05

图 13.1 设计了生成 $HX(g)$ 的两种不同途径:其一是直接由单质化合,其二是 X_2 和 $H_2(g)$ 先解离为气态原子 [$Br_2(l)$ 和 $I_2(s)$ 还需增加气化步骤,相应增加气化热],再结合成 $HX(g)$ 。根据赫斯定律(或根据状态函数的性质),两种途径的热效应相等,即

$$\Delta_f H_m^\ominus(HX) = \Delta_d H_m^\ominus(X_2) + \Delta_d H_m^\ominus(H_2) + [-E(H-X)]$$

比较表 13.2 数据可发现, X_2 解离焓以 $F_2(g)$ 最小,而 $HX(g)$ 键能(B. E.)以 $HF(g)$ 最大,

因此, $\text{HF}(\text{g})$ 的标准生成焓最负^①。

13.2 卤素单质

(The Halogen Elements)

13.2.1 物理性质

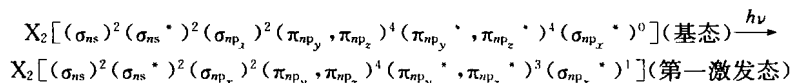
卤素单质的一些物理性质示于表 13.1。卤素单质分子均为非极性分子,随着 X_2 相对分子质量增大,色散力增大,故单质的熔点、沸点升高。室温下,氟是淡黄色气体,氯是黄绿色气体,溴是红棕色液体,易挥发,而碘是紫黑色固体,易升华。氟气、氯气、溴蒸气、碘蒸气均有强烈的刺激性气味,刺激眼睛、鼻、气管等黏膜,对人体有毒性,且毒性自氟到碘逐渐减小。发生氯气中毒,可以吸入乙醇和乙醚的混合蒸气解毒。液溴接触皮肤可导致难愈合的创伤,使用时要十分小心;液溴致伤,可用苯或甘油清洗伤口,再水洗,并到医院治疗。

物质为什么会显示不同的颜色?*

这可以从光的互补原理解释。可见光的互补关系示于图 13.2。通常,人的眼睛可以看见波长 400~760 nm 的光,称为可见光;按照波长从短到长,依次为紫、蓝、绿、黄、橙、红等颜色。当一束白光照射到某物质上,如果所有波长的可见光全部被该物质吸收,它就呈黑色;如果该物质对所有波长的可见光都不吸收,它就呈白色;如果该物质吸收所有波长的可见光的一部分,它就呈灰色;如果该物质只吸收特定波长范围的可见光,它就呈现被吸收光的互补色。例如,物质只吸收紫色光,它将显黄绿色;相反,只吸收黄绿色光,它将显紫色;如果物质只吸收蓝绿色光,它将显红色等。卤素单质显示特定颜色,源于当可见光照射它时,其分子中最高占有轨道 π_{np}^* 上的电子吸收特定波长的光,受激发而跃迁到最低空轨道 σ_{np}^* 上,从而使卤素单质显示被吸收光的互补色;该波长的光子的能量正好等于卤素分子最低空轨道 σ_{np}^* 与最高占有轨道 π_{np}^* 的能级差,即

$$E_{\text{光子}} = \Delta E = E(\sigma_{np}^*) - E(\pi_{np}^*) = h\nu$$

卤素单质被光激发的过程,可以用分子轨道式表示为



相应的电子跃迁及能级示意图见图 13.3。

随着原子序数增加,从 F_2 到 I_2 , 卤素分子最低空轨道 σ_{2p}^* 与最高占有轨道 π_{2p}^* 的能级差 ΔE 逐渐减小,所吸收光的波长逐渐增加(光谱学称为“红移”),因而卤素显示的互补光颜色发生规律性变化。例如, $\text{F}_2(\text{g})$ 部分吸收较短波长的紫光,显示出互补光浅黄色; $\text{Cl}_2(\text{g})$ 吸收稍长波长的紫光,显示出互补光黄绿色; $\text{I}_2(\text{g})$ 吸收较长波长的黄绿光,显示出互补光紫色,如图 13.2 所示。

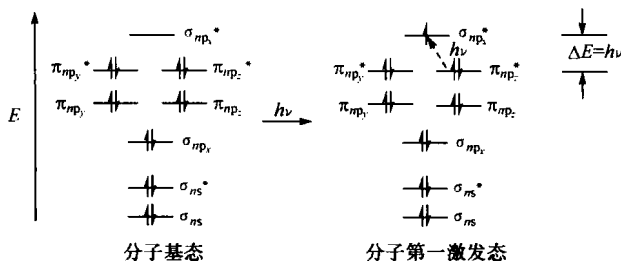
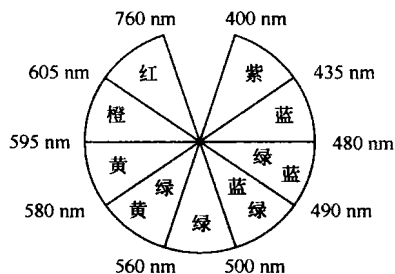


图 13.2 可见光的互补关系示意图

图 13.3 卤素单质分子被光激发过程发生的电子跃迁及能级示意图

^①严格来说,应以物质的标准生成自由能来衡量其热力学稳定性,这里忽略了熵变的影响;在一些情况下,熵变因素的影响不大。

$F_2(g)$ 对水的作用与其他卤素不同, $F_2(g)$ 与水激烈反应,把 H_2O 氧化为氧气:



而氯、溴、碘溶解于水中,但溶解度不大(表 13.1)。

碘在有机溶剂中的溶解度比在水中更大,在 100 g 溶剂中的溶解度和溶液颜色为:水 0.030 g(25 °C),溶液浅黄褐色;乙醇 20.5 g(15 °C),溶液褐色;苯 16.46 g(25 °C),溶液红褐色;四氯化碳 2.91 g(25 °C),溶液紫色。除四氯化碳溶液外,溶液颜色不同于碘蒸气紫色,皆是因为 I_2 与溶剂分子发生溶剂化作用,生成溶剂化物。

碘可以形成多碘离子 I_3^- 、 I_5^- 、 I_7^- 等,故碘在 KI 溶液中的溶解度比在水中显著增加。碘易升华,据此可以提纯碘。

13.2.2 化学性质

卤素原子基态价电子构型 ns^2np^5 决定氟、氯、溴、碘均是所在周期中非金属性最强的元素,而从氟到碘,非金属性逐渐减弱,这是原子半径对元素性质的影响占主导地位的结果。

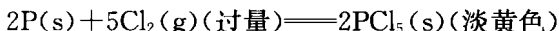
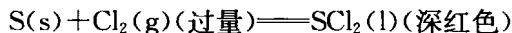
卤素单质的主要化学性质是其氧化还原性质,尤其是氧化性。由标准电极电势 $E^\ominus(X_2/X^-)$ (表 13.1)可知: F_2 是很强的氧化剂, Cl_2 是强氧化剂, Br_2 是中等氧化剂, I_2 是温和的氧化剂,同浓度下氧化性顺序为 $F_2 \gg Cl_2 > Br_2 > I_2$,而还原性顺序为 $F^- \ll Cl^- < Br^- < I^-$ 。

1. 卤素与金属、非金属的反应

氟可以与除 He、Ne、 O_2 和 N_2 外的其余单质直接化合,其中与金、铂等惰性的贵金属需加热才反应,而在室温或稍高温度下与 Mg、Fe、Ni、Cu、Pb 等反应时,生成致密的氟化物薄膜,防止了金属进一步氧化,故常用钢制或镍铜合金制的容器储运氟。氟在低温下即与 B、C、Si、P、S 等非金属激烈反应,产生火焰,生成相应的氟化物。

氯也可以与除 He、Ne、Ar、Kr、 O_2 和 N_2 外的其余单质直接化合,但反应不如氟激烈。室温下干燥的氯气不与铁反应,故可用钢制容器储运氯。但在加热条件下, $Cl_2(g)$ 可与 $Fe(s)$ 化合,生成 $FeCl_3(s)$ 。

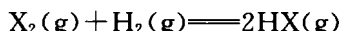
氯与 S、P 等非金属反应,在 $Cl_2(g)$ 过量的情况下,生成高价态氯化物:



溴和碘的反应活性进一步降低,需较高温度才与金属、非金属反应,碘甚至不与硫直接化合。溴和碘与 P 等非金属的反应不如氯激烈,通常只生成低价态溴化物、碘化物:



卤素与氢气的化合是卤素反应活泼性差异的典型例子:



F_2 在低温、暗处即发生爆炸性反应; Cl_2 在 100 °C 或紫外光照射下发生激烈反应; Br_2 在 150~500 °C 才发生反应; I_2 的反应温度高达 300 °C,但高于 500 °C,HI 即逆向分解。

2. 卤素与化合物的反应

卤素与具有还原性的化合物反应,把后者氧化: