

812887

341
5559
T. 2

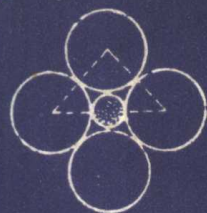
最新科学技术
基本化学

职工高等工业专科学校教材

无机化学

★ 下册

★ 曹素忱(主编) 王致勇 郑兆兰 编



高等教育出版社

职工高等工业专科学校教材

无机化学

下册

曹素忱(主编) 王致勇 郑兆兰 编

高等教育出版社

职工高等工业专科学校教材

无机化学

下 册

曹素忱(主编) 王致勇 郑兆兰 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印刷

开本 850×1163 1/32 印张 8.5 字数 205,000

1986年10月第1版 1987年2月第2次印刷

印数 5,151—8,660

书号 13010·01250 定价 1.40 元

目 录

第九章 化学周期性	1
第一节 元素周期律与原子结构	1
1-1 元素周期律与元素周期表	1
(一) 元素周期律	1
(二) 元素周期表	2
1-2 原子结构与元素周期表	4
(一) 原子序数与核电荷数	4
(二) 族、价层电子构型与元素分区	4
(三) 周期与能级组	5
第二节 原子性质的周期性	8
2-1 原子半径变化的周期性	8
(一) 同周期原子半径的变化	10
(二) 同族原子半径的变化	11
2-2 离子半径变化的周期性	11
(一) 同周期离子半径的变化	11
(二) 同族离子半径的变化	13
2-3 原子得失电子能力变化的周期性	13
(一) 电离能变化的周期性	13
(二) 电负性变化的周期性	15
第三节 元素性质的周期性	16
3-1 单质的晶型	17
3-2 单质的物理性质	19
(一) 密度 轻金属和重金属	19
(二) 熔点 熔化焓	21
(三) 沸点 汽化焓	22
3-3 元素的金属性和非金属性	23
3-4 元素的氧化态	24
3-5 键型的递变	25

3-6 元素氢氧化物酸碱性的递变 ROH 模型	25
本章的基本要求	28
习题	28
第十章 元素的自然资源	32
第一节 宇宙中的元素	32
1-1 地球上的元素	32
1-2 太阳和宇宙中的元素	35
第二节 元素的自然资源	38
第三节 元素单质的制取	43
3-1 天然单质的提取	44
3-2 由化合物制取非金属单质	45
(一) 电解法	45
(二) 氧化还原法	46
3-3 由化合物制取金属单质	48
(一) 电解法	48
(二) 热还原法	49
(三) 热分解法	51
习题	52
第十一章 卤素	53
第一节 卤素的单质	53
1-1 卤素单质的物理性质	53
1-2 卤素单质的化学性质	55
(一) 卤素单质的氧化性	55
(二) 卤素单质与水的作用	59
1-3 卤素单质的制备	61
第二节 卤化氢和氢卤酸	63
2-1 卤化氢的性质 氢键	64
2-2 氢卤酸的性质	66
(一) 氢卤酸的酸性	66
(二) 氢卤酸的还原性	67
2-3 氢卤酸的制备	68
第三节 卤化物	72

3-1 卤化物的物理性质	72
3-2 卤化物的化学性质	75
(一) 卤化物的热稳定性	75
(二) 卤化物的水解	76
第四节 氯的含氧酸及其盐	77
4-1 卤族元素电位图	78
4-2 次氯酸和次氯酸盐	82
4-3 氯酸和氯酸盐	85
4-4 高氯酸和高氯酸盐	86
第五节 类卤素	88
习题	89
第十二章 氧 硫	92
第一节 氧 臭氧 过氧化氢	92
1-1 氧	92
1-2 臭氧	94
1-3 过氧化氢	95
第二节 氧化物	99
2-1 氧化物的结构与物理性质	99
2-2 氧化物的酸碱性	100
2-3 氧化物的热稳定性	102
第三节 单质硫	104
3-1 硫的存在及提取	104
3-2 硫的同素异形体	105
3-3 硫的性质及用途	106
第四节 硫的氧化物及含氧酸	108
4-1 二氧化硫 亚硫酸	108
4-2 三氧化硫	110
4-3 硫酸	111
第五节 硫的含氧酸盐	116
5-1 硫酸盐	117
5-2 焦硫酸盐	119
5-3 过硫酸盐	119

5-4 亚硫酸盐.....	120
5-5 硫代硫酸盐.....	121
5-6 连二亚硫酸盐.....	122
第六节 硫化氢和硫化物.....	123
6-1 硫化氢.....	123
6-2 硫化物.....	125
习题.....	128
第十三章 氮 磷 碳 硅 硼	130
第一节 氮及其化合物.....	130
1-1 氮.....	130
1-2 氨和铵盐.....	132
(一) 氨.....	132
(二) 铵盐.....	136
1-3 硝酸.....	136
(一) 商品硝酸.....	137
(二) 硝酸的制备.....	138
(三) 硝酸的化学性质.....	138
1-4 硝酸盐.....	142
1-5 亚硝酸及其盐.....	143
1-6 含氮氧化物废气的处理.....	144
第二节 磷及其化合物.....	145
2-1 白磷和红磷.....	145
2-2 磷的氧化物.....	146
2-3 磷的含氧酸.....	147
(一) 磷酸.....	147
(二) 亚磷酸.....	149
2-4 磷酸盐.....	149
第三节 碳及其化合物.....	152
3-1 碳的同素异形体.....	152
3-2 二氧化碳 碳酸.....	152
3-3 碳酸盐.....	154
第四节 硅的重要化合物.....	157

4-1 硅的氢化物	157
4-2 硅的卤化物 四氯化硅	158
4-3 硅的含氧化合物	159
(一) 二氧化硅	159
(二) 硅酸和硅胶	160
(三) 硅酸盐 水玻璃	161
第五节 硼的重要化合物	161
5-1 氧化硼	162
5-2 硼酸	162
5-3 硼砂	163
习题	164
第十四章 主族金属元素	167
第一节 碱金属元素	167
1-1 原子和单质	167
1-2 氢化物	168
1-3 氧化物	169
1-4 氢氧化物	171
1-5 盐类	172
第二节 碱土金属元素	176
2-1 原子和单质	176
2-2 氧化物和氢氧化物	177
2-3 盐类	180
第三节 铝	181
3-1 单质	181
3-2 氧化铝和氢氧化铝	182
3-3 铝盐 矾	183
第四节 锡 铅	186
4-1 单质	187
4-2 锡的化合物	189
4-3 铅的化合物	192
第五节 砷 锑 铋	194
5-1 单质	195

5-2 化合物	195
5-3 含砷废水的治理	201
习题	201
第十五章 过渡元素 配位化合物	203
第一节 过渡元素概述	203
1-1 过渡元素的原子半径	204
1-2 过渡元素的氧化态	204
1-3 过渡元素单质的物理性质	204
1-4 过渡元素单质的化学性质	207
第二节 配位化合物	208
2-1 配合物的组成	209
2-2 配合物的命名原则	211
2-3 配离子在水溶液中的稳定性	212
2-4 配离子的化学键	216
2-5 配离子的空间构型	219
第三节 铜 银	219
3-1 铜(II)化合物	221
(一) 硫酸铜	221
(二) 氢氧化铜和氧化铜	222
3-2 铜(I)化合物	224
(一) 氯化亚铜	224
(二) 碘化亚铜	226
3-3 硝酸银	227
3-4 难溶性银的化合物	228
(一) 氧化银	228
(二) 卤化银	229
第四节 锌 汞	230
4-1 锌的化合物	231
(一) 氧化锌	231
(二) 硫酸锌	232
4-2 汞的化合物	233
(一) 氯化汞和氯化亚汞	233

(二) 硝酸汞和硝酸亚汞	234
(三) 氧化汞	235
4-3 含汞废水的处理	236
第五节 铬 锰	237
5-1 铬(III)化合物	237
(一) 三氧化二铬和氢氧化铬	237
(二) 铬(III)盐	238
5-2 铬(VI)化合物	238
(一) 铬酸盐和重铬酸盐	238
(二) 重铬酸钾	240
(三) 三氧化铬	241
5-3 含铬废水的处理	242
5-4 锰(II)化合物	243
5-5 锰(IV)化合物 二氧化锰	244
5-6 锰(VII)化合物 高锰酸钾	245
第六节 铁 钴 镍	246
6-1 氧化物和氢氧化物	246
6-2 盐类	248
(一) 铁(II)盐	248
(二) 铁(III)盐	249
(三) 钴(II)盐和镍(II)盐	251
6-3 配合物	252
(一) 氨合物	252
(二) 氰合物	252
习题	253
附录	256
附录六 配离子的累积稳定常数(298.15K)	256
附录七 常见酸、碱水溶液的比重及质量百分数	257
附录八 某些物质的商品名或俗名	259
附录九 常用气瓶漆色标志	261
附录十 有害物质的排放标准	262

第九章 化学周期性

现已知道,物质的性质决定于其组成和结构。但是世界上的物质是千姿百态的,其性质、组成和结构又不尽相同。其间有无什么规律可寻呢?从十九世纪初,不少科学家就在做这方面的工作,相应地提出了几种元素分类的方法,并总结出元素性质的某些规律,最终导至元素周期律的发现。本章就从扼要介绍元素周期律及其表格形式——元素周期表开始,然后,借助原子结构理论揭露元素周期律的实质及元素周期表的结构特征,最后通过元素若干性质的周期性变化,阐明元素周期律的某些含义,为以下各章分类介绍元素性质奠定基础。

第一节 元素周期律与原子结构

1-1 元素周期律与元素周期表

(一) 元素周期律

1867年,俄国化学家门捷列夫(Д. И. Менделеев)在着手编纂化学教科书时,紧紧抓住原子量这个元素的基本特征,探索它与元素性质间的内在联系,结果发现“按照元素原子量的大小排列起来的元素,在性质上呈现明显的周期性”。简言之,“元素(以及由元素所形成的单质或化合物)的性质周期性地随着它们的原子量而改变。”^[1]这就是门捷列夫元素周期律的原义。

下面将要谈到,近代对元素周期律的表述是:元素性质随其核电荷数增加而呈周期性的改变。

[1] 《化学发展简史》编写组,《化学发展简史》,第121~132页,科学出版社(1980)。

(二) 元素周期表

将元素周期律用表格形式体现出来,就得到元素周期表。其形式多种多样。本书插页是常用的元素周期表(长式或维尔纳式)。周期表中有三个专门名词:原子序数、周期和族。现分述如下。

1. 原子序数

原子序数是门捷列夫按原子量由小至大所排列的元素序号数,常用 Z 表示。例如,氢的原子量最小,其原子序数 $Z=1$,其次是氦,原子序数 $Z=2$,依次类推。

2. 周期

随着原子序数增加,从一种一价的活泼金属元素(第一周期例外)开始,至稀有气体元素为止,称为一个周期。在长式周期表中,每一横行为一个周期。从上至下,分别称为第一周期、第二周期,等等。第一周期只有两种元素(${}_1\text{H}$ 、 ${}_2\text{He}$),称为特短周期;第二和第三周期分别有八种元素(${}_3\text{Li}\sim{}_{10}\text{Ne}$ 和 ${}_{11}\text{Na}\sim{}_{18}\text{Ar}$),称为短周期;第四和第五周期分别有十八种元素(${}_{19}\text{K}\sim{}_{36}\text{Kr}$ 和 ${}_{37}\text{Rb}\sim{}_{54}\text{Xe}$),称为长周期;第六周期有三十二种元素(${}_{55}\text{Cs}\sim{}_{86}\text{Rn}$),称为特长周期;第七周期从钷开始,预计也应有三十二种元素,但至今只发现了二十三种元素(${}_{87}\text{Fr}\sim{}_{108}\text{Une}$),称为未完成周期。

为了不致使周期表横向太长,通常将特长周期(包括第六周期及未完成周期)中性质极其相似的元素,即镧系元素(${}_{57}\text{La}\sim{}_{71}\text{Lu}$)和锕系元素(${}_{89}\text{Ac}\sim{}_{103}\text{Lr}$)分列在表的下方。它们应分别属于第六周期和第七周期。

3. 族

门捷列夫将不同周期中性质相似的元素归并为“类”,并按其最高化合价用罗马数字编号。每类又按性质差异分为两族——主族和副族,习惯上分别注以A和B。如长式周期表的左边第二列元素,其最高化合价为2,就称为第二主族,符号为IIA;第十二列

元素的最高化合价也为2,但其单质的金属活泼性不如IIA,故另称为第二副族,符号为IIB,等等。

长式周期表中共有十八列,但却只分成十六族。其特殊者在VIII族。该族包括长式周期表中的第八、第九及第十列的九种元素,因其横向三种元素比纵向元素更相似些,故习惯上按横向分成三个元素系:铁系元素($_{26}\text{Fe} \sim_{28}\text{Ni}$)、轻铂系元素($_{44}\text{Ru} \sim_{46}\text{Pd}$)和重铂系元素($_{76}\text{Os} \sim_{78}\text{Pt}$)。其中轻铂系和重铂系元素合称为铂系元素。

为了讨论元素性质,常将IA族元素(氢除外)称为碱金属元素;IIA族元素称为碱土金属元素;VIIA族元素统称为卤素,且通用卤素的符号为X;0族元素则称为稀有气体(惰性气体)。其它各族分别以该族第一种元素命名,如主族中的IIIA、IVA、VA、VIA族元素,分别称为硼族、碳族、氮族、氧族元素。氧族元素中的硫、硒、碲、钋又称为硫属元素。

总之,迄今的长式周期表中包括109种元素、七个周期、十八列、十六族和两系(镧系和锕系)。元素在周期表中的位置可以由原子序数确定,也可以由所在的周期和族(或列)二者同时确定。例如,铬在周期表中的位置是第四周期第六副族(VIB)。

周期律完成了人类将元素系统化的大业。作为很多学科和工作的指南,引导着人们去探索尚未认识的世界。但是,根据什么区分主族和副族?为什么主族被副族划分成IA~IIA与IIIA~VIIA(及0)两部分?为什么第四周期后才有副族元素?...特别是为什么有些元素没有按原子量大小的次序排列(如 $_{18}\text{Ar}$ 和 $_{19}\text{K}$ 、 $_{27}\text{Co}$ 和 $_{28}\text{Ni}$ 、 $_{52}\text{Te}$ 和 $_{53}\text{I}$ 等)?为了回答这些问题,就要深入探讨周期律的实质是什么?近代原子结构理论的发展为较好地解答上述问题提供了理论根据。

1-2 原子结构与元素周期表

原子结构已在第六章第四节介绍过。为了阐明原子结构与周期表的关系，可将图 6-8(基态原子中电子填入能级的次序) 变成图 9-1 的那种周期表的形式。

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0		
1s ¹															1s ²		
2s ¹	2s ²									2p ¹	2p ²	2p ³	2p ⁴	2p ⁵	2p ⁶		
3s ¹	3s ²									3p ¹	3p ²	3p ³	3p ⁴	3p ⁵	3p ⁶		
4s ¹	4s ²	3d ¹	3d ²	3d ³	3d ⁴	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ⁹	3d ¹⁰	4p ¹	4p ²	4p ³	4p ⁴	4p ⁵	4p ⁶
5s ¹	5s ²	4d ¹	4d ²	4d ³	4d ⁴	4d ⁵	4d ⁶	4d ⁷	4d ⁸	4d ⁹	4d ¹⁰	5p ¹	5p ²	5p ³	5p ⁴	5p ⁵	5p ⁶
6s ¹	6s ²	5d ¹	5d ²	5d ³	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶	5d ⁷	5d ⁸	5d ⁹	5d ¹⁰	6p ¹	6p ²	6p ³	6p ⁴	6p ⁵	6p ⁶
7s ¹	7s ²	6d ¹															
s区		d区						ds区				p区					

图 9-1 电子填充次序(周期表式)

- i 每种元素原子的电子都从 1s¹ 开始填入，直到本元素的位置为止；
- ii 阴影处原子的电子构型“反常”；
- iii * 处为镧系元素，此后元素的原子中均有 4f¹⁴，图中未写出。

(一) 原子序数与核电荷数

原子结构理论指明，原子序数等于核电荷数。核电荷数每增加 1，原子序数就增加 1，故原子序数并不是原子量大小的次序号。这就回答了 $_{19}\text{K}$ 的原子量虽比 $_{18}\text{Ar}$ 的小，但因 $_{19}\text{K}$ 的核电荷数 (19) 比 $_{18}\text{Ar}$ 核电荷数 (18) 多，故 $_{19}\text{K}$ 仍应在 $_{18}\text{Ar}$ 的后面。因此，近代对周期律的叙述是：元素性质随其核电荷数增加呈周期性的改变。

(二) 族、价层电子构型与元素分区

由图 9-1 可以看出：

(1) 主族元素原子的最后一个电子填充在最外层的能级 ns 或 np 上。其中 IA 和 IIA 族元素原子的最后一个电子填在 ns 能级上,常统称为 s 区元素;IIIA 至 VIIA,乃至 0 族元素原子的最后一个电子填在 np 能级上,可统称为 p 区元素。主族的族序数等于原子最外层上的电子数(0 族例外),也等于其最高价数或价电子数,故主族元素的价层电子构型(外围电子构型)为 $ns^{1\sim 2}$ 或 $ns^2np^{1\sim 5}$ 。

(2) 副族元素原子的最后一个电子填充在次外层的 d 能级上,即 $(n-1)d$ 能级上。故副族元素,包括 VIII 族元素统称为 d 区元素。其中 IIIB 至 VIIB 族的族序数等于 $(n-1)d$ 和 ns 能级上的电子总数,也等于其最高价数或价电子数;VIII 族元素原子的 $(n-1)d$ 和 ns 能级上的电子总数为 $8\sim 10$;IB 和 IIB 族的族序数等于最外层 ns 能级上的电子数,有别于 IA 和 IIA 的是其原子的 $(n-1)d$ 能级上有 10 个电子,故有时又将 IB 和 IIB 统称为 ds 区元素。上述情况表明,副族元素的价层电子构型(外围电子构型)为 $(n-1)d^{1\sim 10}ns^{1\sim 2}$ 。

(3) 大多数镧系元素和锕系元素原子的最后一个电子填充在 $(n-2)f$ 能级上,常统称为 f 区元素。其价层电子构型(外围电子构型)为 $(n-2)f^{1\sim 14}(n-1)d^{0\sim 1}ns^2$ 。

总之,按原子的价层电子构型(外围电子构型)特征,基本上可将元素分成四个区: s 区(IA~IIA)、 p 区(IIIA~0)、 d 区(IIIB~IIB)及 f 区(镧系和锕系)。有时把 IB 和 IIB 单称为 ds 区。

(三) 周期与能级组

正如第六章 4-2 节所述,电子填入能级的次序是依 $(n+0.7l)$ 增加的次序。通常将 $(n+0.7l)$ 中首数相同的能级归并为一个能级组,且以此首数作为该能级组的序号。例如, $3d$ 的 $(n+0.7l) = (3+0.7\times 2) = 4.4$,因首数为 4,故 $3d$ 虽属于第三层,但却归为第四能级组。第四能级组里还有 $4s$ 和 $4p$,因其 $(n+0.7l)$ 分别为 4 和

4.7, 首数也是 4。

从另一个角度来说, 若把上述电子填入诸能级的次序归结为依 $ns \rightarrow (n-2)f \rightarrow (n-1)d \rightarrow np$ 次序, 并按 n 增加的次序填入, 那么, $ns (n-2)f (n-1)d np$ 就属于一个能级组, 该能级组的序号就是 n 。故 $6s, 4f, 5d$ 和 $6p$ 均属于第六能级组。

将能级组序号与周期序号对比, 会发现二者很吻合; 且能级组上可容纳的电子数也等于该周期应有的元素数。如图9-1和表9-1所示。

表 9-1 周期与能级组

周期 序号	元 素	填入电子 的能级	$(n+0.7l)$	能级组 序 号	能级组内 最多电子数	周期中 元素数
1	$1\text{H} \sim 2\text{He}$	$1s$	1	1	2	2
2	$3\text{Li} \sim 4\text{Be}$ $5\text{B} \sim 10\text{Ne}$	$2s$ $2p$	2 2.7	2	8	8
3	$11\text{Na} \sim 12\text{Mg}$ $13\text{Al} \sim 18\text{Ar}$	$3s$ $3p$	3 3.7	3	8	8
4	$19\text{K} \sim 20\text{Ca}$ $21\text{Sc} \sim 30\text{Zn}$ $31\text{Ga} \sim 36\text{Kr}$	$4s$ $3d$ $4p$	4 4.4 4.7	4	18	18
5	$37\text{Rb} \sim 38\text{Sr}$ $39\text{Y} \sim 48\text{Cd}$ $49\text{In} \sim 54\text{Xe}$	$5s$ $4d$ $5p$	5 5.4 5.7	5	18	18
6	$55\text{Cs} \sim 56\text{Ba}$ $57\text{La} \sim 70\text{Yb}$ $71\text{Lu} \sim 80\text{Hg}$ $81\text{Tl} \sim 86\text{Rn}$	$6s$ $4f^*$ $5d$ $6p$	6 6.1 6.4 6.7	6	32	32
7	$87\text{Fr} \sim 88\text{Ra}$ $89\text{Ac} \sim 102\text{No}$ $103\text{Lr} \sim 112$...	$7s$ $5f^*$ $6d$ $7p$	7 7.1 7.4 7.7	7	32	(32)

* 部分镧系和锕系元素稍有例外。

此外,由上述讨论可知:

(1) 副族元素将主族元素分成两部分,即 d 区元素将主族的 s 区和 p 区元素分开了。原因在于电子是按 $ns \rightarrow (n-2)f \rightarrow (n-1)d \rightarrow ns$ 次序填入的。同理, f 区元素又将 s 区和 d 区元素分开了;

(2) 副族元素,即 d 区元素从第四周期后才开始出现的原因在于, d 能级只有 $3d, 4d, \dots$, 它们分属于第四、第五、 $\dots$ 能级组,即它们出现在第四、第五、 $\dots$ 周期。同理, f 区元素就只能在第六周期后才出现;

(3) 元素性质周期性地随核电荷数增加而改变的实质在于,原子的最外能级组的电子构型发生周期性的改变。

借助原子结构与周期表的关系,就可以在掌握元素在周期表中位置的基础上,了解原子的结构特征及元素的基本性质。反之亦然。现举例说明如下。

〔例1〕 已知某元素的 $Z=21$, 试确定它在周期表中的位置,并指出其名称和符号。

〔解〕 由 Z 可写出基态原子的电子分布,从而确定它在周期表中的位置、名称和符号。

原子的电子分布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$

或 $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$

在周期表中位置为第四周期(原子中有四个能级组)

d 区或副族(最后电子填入 d 能级)

IIIB 族(最高能级组上有三个电子)

元素名称及符号为钪 Sc。

〔例2〕 已知某元素在周期表中位于第四周期 VIA 族。试确定其基态原子的电子分布、最高能级组电子构型、最外层电子构型、原子序数、元素符号及名称。

〔解〕 由元素位置可写出其基态原子最高能级组的电子构型,然后将其它能级组电子构型补全,就得到基态原子的电子分布及其他的答案:

• 7 •