

北京大学优秀教材



21世纪化学规划教材

基础课系列

2nd Edition

普通无机化学 (第2版) 重排本

General
Inorganic
Chemistry

严宣申 王长富 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS



21 世纪化学规划教材 · 基础课系列

普通无机化学

(第 2 版) 重排本

严宣申 王长富 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目 (CIP) 数据

普通无机化学: 重排本 / 严宣申, 王长富编著. — 2 版. — 北京: 北京大学出版社, 2016. 8
(21 世纪化学规划教材·基础课系列)

ISBN 978-7-301-27447-7

I. ①普… II. ①严… ②王… 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 (2016) 第 193693 号

书 名 普通无机化学 (第 2 版) 重排本

PUTONG WUJI HUAXUE

著作责任者 严宣申 王长富 编著

责任编辑 郑月娥

标准书号 ISBN 978-7-301-27447-7

出版发行 北京大学出版社

地 址 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址 <http://www.pup.cn> 新浪官方微博: @北京大学出版社

电 话 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62767347

电子信箱 zye@pup.pku.edu.cn

印 刷 者 北京大学印刷厂

经 销 者 新华书店

787 毫米 × 1092 毫米 16 开本 19.75 印张 500 千字

1999 年 10 月第 2 版

2016 年 8 月第 2 版 (重排本) 2016 年 8 月第 1 次印刷

印 数 25001~28000 册

定 价 46.00 元

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有, 侵权必究

举报电话: 010-62752024 电子信箱: fd@pup.pku.edu.cn

图书如有印装质量问题, 请与出版部联系, 电话: 010-62756370

内 容 提 要

本书按元素在周期表中位置共分十章,各章后还配有相当数量的习题。本书重视元素性质和化学原理间的联系,这样既有利于增强学习兴趣和提高自学能力,也有利于了解化学原理的运用并加深对化学原理的理解。本重排本对第2版作了少量修订。

本书较重视科学思维。如由 Gibbs 自由能变知还原氧化物为单质的反应,有:“焓驱动”的铝热法;“熵驱动”的高温下 $\text{C}(\rightarrow\text{CO})$ 还原法, $\text{MgO} + \text{C} \longrightarrow \text{Mg}(\text{g}) + \text{CO}$;“焓、熵综合”的 H_2 还原法, $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$ 。可以想象,在还原氟化物、氯化物、硫化物为单质的反应中,也有“焓驱动”的,用 K、Ca 还原氟化物,Na、Mg 还原氯化物,Fe 还原硫化物;“熵驱动”的 $\text{Na} + \text{KCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{K} \cdots \cdots$ 这样,有助于把个性推广到一般。又,热化学循环是一种科学方法:把具体问题简化为若干个简单问题的组合,对于简单过程较易区分主次。如 MCO_3 分解温度高低取决于 MO 和 MCO_3 晶格能之差。

溶液中化学平衡的倾向可由反应平衡常数判断。如 $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ $K \approx 10^{-3}$, K 值表明需用过量(10 倍以上)、 $1 \sim 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解 AgCl。由此可知,方程式和它相同、 K 值相近的 $\text{AgI} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{I}^-$ $K \approx 10^{-3}$,反应的条件是 AgI 能溶于 $1 \sim 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液。

微观方面,本书重点讨论等电子原理、分(离)子构型、周期表……如基于 La 在周期表中位置知其性质和 Ca、Ba 相似,由此可知镧有下列难溶化合物: $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 LaF_3 、 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$ 、 LaPO_4 。此外,本书对某些新进展和人们关心的某些热点问题均有简单的介绍。

本书适于高等院校化学相关专业的低年级学生使用,对于大学、中学化学教师也有重要的参考价值。此外,本书还可供对化学感兴趣的高中学生(如拟参加各级各类化学竞赛者)学习参考。

前 言

(第 2 版)

自本书第 1 版(1987 年)发行以来,曾被一些兄弟院校定为主要参考书,先后重印四次,印数近 2 万册。获原国家教委第二届高校优秀教材一等奖。

根据兄弟院校和广大读者对第 1 版的批评和建议以及教学实践的检验,经过多年准备,我们补充和修订成现在的第 2 版。

教学中认识到,掌握理论最好的途径是经常运用,记住元素性质最有效的办法是找到它们和理论部分的联系。第 2 版保持了第 1 版叙述部分和理论内容相联系的特色,在每章重点讨论一个问题。如:第一章的化学还原制备单质(Gibbs 自由能);第二章的金属离子化倾向(热化学循环);第三章的含氧酸盐热分解反应和分解温度定性比较;第四章从结构讨论 H_2O_2 、 H_2S_2 的性质;第五章的等电子原理;第六章的含氧酸缩合和第二(次级)周期性;第七章对 p 区元素卤化物的小结;第八章介绍软硬酸碱理论和化学反应系统化;第九章介绍缺陷和非整比化合物;第十章从周期表角度介绍镧系元素性质。附录中保留了对学习溶液中离子反应有一定帮助的附录二(反应平衡常数的某些运用)和附录三(常见阳离子的基本性质和鉴定)(18 种阳离子的系统分析)。书中还对某些热点问题,如环境污染、生命体内微量元素;某些新进展,如冠醚等作了简单介绍。

北京大学化学学院姚光庆教授参与讨论本书第 2 版编写计划,修改第九章并撰写了“缺陷与非整比化合物”。

本书编写过程得到北京大学化学学院许多老师及应用化学系唐任寰教授、南京大学魏元训教授的关心和支持,在此一并表示谢意。

对于书中疏漏,望读者批评指正。

作 者

1999 年 7 月于北京大学化学学院

编 者 的 话

(第 1 版)

本书是为大学化学系一年级学生编写的无机化学课程教科书。它的内容和《普通化学原理》(华彤文、杨骏英编,北京大学出版社)相衔接,构成一套普通化学教材。

全书按元素在元素周期表中的位置分为十章,各章内容均侧重于叙述元素及其重要化合物的基本性质及反应规律。为加深学生对元素性质的理解并培养学生的自学能力,书中注重酸碱反应、沉淀反应、氧化还原反应及配位反应在元素性质部分的应用,同时也兼顾到化学热力学和物质结构等理论在元素性质部分的应用。一些离子的分离和鉴定附在有关章节之后,阳离子系统分析的内容附在书末。

本书在编写过程中曾得到我校化学系普通化学教研室许多同志及南京大学甘兰若、武汉大学张畹蕙、兰州大学张淑民、山东大学蒋本杲、华东师范大学武佛衡、科学出版社赵世雄、高等教育出版社王世显等同志的关心和支持,也得到了北京大学出版社赵学范、李彦奇同志的热情帮助,谨向他们表示谢意。

限于我们的水平及成书时间仓促,书中一定有不少疏漏,望读者批评指正。

严宣申 王长富

于北京大学化学系

目 录

第一章 元素概论	(1)
1.1 地壳的组成	(1)
1.2 元素的存在和单质的提取	(2)
1.3 周期表的主、副族,典型元素和十八族	(7)
习题	(9)
第二章 碱族元素和碱土族元素	(10)
2.1 单质的性质	(10)
2.2 单质的制备	(13)
2.3 氧化物,过氧化物,超氧化物,臭氧化物	(15)
2.4 氢氧化物	(16)
2.5 盐类	(18)
2.6 锂、铍的特性及对角线规律	(22)
2.7 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 混合溶液中离子的分离和鉴定	(23)
2.8 焰色反应	(24)
习题	(24)
第三章 卤族元素	(27)
3.1 卤素的物理性质	(27)
3.2 卤素的化学性质	(29)
3.3 卤素的制备	(32)
3.4 卤化氢的制备和性质 氢卤酸	(35)
3.5 金属卤化物和拟卤化物	(38)
3.6 卤素的含氧酸及其盐	(41)
3.7 非金属含酸盐的热分解反应	(48)
3.8 互卤化物和多卤化物	(51)
3.9 卤离子的分离和鉴定	(53)
习题	(56)
第四章 氧族元素	(59)
4.1 氧和臭氧	(59)
4.2 过氧化氢	(64)
4.3 硫的存在和同素异形体	(66)
4.4 硫化氢和金属硫化物	(67)
4.5 二氧化硫、亚硫酸及其盐	(73)
4.6 三氧化硫、硫酸及硫酸盐	(75)
4.7 硫的其他含氧酸及其盐	(79)

4.8	硫的卤化物	(83)
4.9	硒、碲	(84)
4.10	S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 的分离和鉴定	(87)
	习题	(88)
第五章	氮族元素	(90)
5.1	氮	(90)
5.2	氨及铵盐	(93)
5.3	氮的氧化物、含氧酸及其盐	(97)
5.4	磷	(103)
5.5	磷的氧化物、含氧酸及其盐	(106)
5.6	卤化磷和硫化磷	(112)
5.7	砷、锑、铋	(114)
	习题	(121)
第六章	碳族元素	(123)
6.1	碳	(123)
6.2	碳的氧化物、碳酸及其盐	(127)
6.3	碳的卤化物和硫化物	(132)
6.4	硅	(133)
6.5	硅的氢化物和卤化物	(134)
6.6	二氧化硅和硅酸盐	(136)
6.7	锗、锡、铅	(141)
6.8	锡、铅的化合物	(143)
6.9	第二(次级)周期性	(147)
6.10	环境污染简介	(148)
	习题	(151)
第七章	硼族元素	(153)
7.1	硼	(153)
7.2	p 区元素卤化物(有限分子)	(161)
7.3	铝	(164)
7.4	铝盐和铝的配合物	(167)
7.5	镓、铟、铊	(168)
	习题	(170)
第八章	铜族元素和锌族元素	(172)
8.1	铜族元素	(172)
8.2	锌族元素	(184)
8.3	软硬酸碱理论	(197)
8.4	化学反应系统化	(199)
	习题	(200)

第九章 过渡元素	(203)
9.1 过渡元素的通性	(203)
9.2 钛	(215)
9.3 钒	(217)
9.4 铬	(219)
9.5 钼、钨.....	(225)
9.6 锰	(230)
9.7 铁、钴、镍、铂系.....	(237)
9.8 缺陷和非整比化合物	(252)
9.9 生物体内微量元素简介	(257)
习题.....	(259)
第十章 镧系元素	(261)
10.1 镧系元素的性质.....	(261)
10.2 镧系元素的化合物.....	(264)
10.3 镧系元素的分离.....	(269)
10.4 镧系金属的制备.....	(271)
10.5 镧系元素的用途.....	(271)
习题.....	(272)
附录	(273)
附录一 无机化学命名简介.....	(273)
附录二 反应平衡常数的某些运用.....	(275)
附录三 常见阳离子的基本性质和鉴定.....	(281)
附录四 数据表.....	(285)
附录五 键长和键能.....	(304)
元素周期表	(306)

第一章 元素概论

- 1.1 地壳的组成
- 1.2 元素的存在和单质的提取
- 1.3 周期表的主、副族,典型元素和十八族

本章简要介绍地壳的组成、元素的存在和提取、元素周期表中主副族的划分及主族元素的某些性质。

1.1 地壳的组成

地壳是指围绕地球的大气圈(atmosphere)、水圈(hydrosphere)及地面以下 16 km 内的岩石圈(lithosphere)。大气圈重 5.1×10^{18} kg,水圈重 1.2×10^{21} kg,岩石圈为 1.6×10^{22} kg,后者占地壳总重量的 93%。

大气圈的组成列于表 1-1。

表 1-1 接近海平面的干洁空气的组成

组 分	体积分数/(%)	组 分	体积分数/(%)	组 分	体积分数/(%)
N ₂	78.09	CH ₄	0.00015	O ₃	0.000002
O ₂	20.94	Kr	0.00010	NH ₃	0.000001
Ar	0.93	H ₂	0.00005	(CH ₃) ₂ CO	0.0000001
CO ₂	0.0318	N ₂ O	0.000025	NO ₂	0.0000001
Ne	0.0018	CO	0.000010	SO ₂	0.00000002
He	0.00052	Xe	0.000008	Pb	1.3×10^{-11}

水圈中含有 O、H、Cl、Na、Mg 等 60 余种元素,其中 O 的质量分数为 85.89%,H 为 10.82%。虽然某些元素在水圈中的含量极少,如 U 只占 1.5×10^{-7} %,但总量很大,约 2×10^{12} kg,许多国家开展了从海水中提取 U 的工作。

地壳中各元素分布常用质量分数或原子分数表示,前者叫质量 Clarke 值,后者是原子 Clarke 值。表 1-2 为部分元素的原子 Clarke 值,表 1-3 列出部分元素的质量 Clarke 值。

表 1-2 地壳中部分元素的原子 Clarke 值

元 素	原子 Clarke 值/(%)	元 素	原子 Clarke 值/(%)	元 素	原子 Clarke 值/(%)
O	53.8	Fe	1.64	C	0.048
Si	18.2	Mg	1.60	Mn	0.032
H	13.5	K	0.80	N	0.027
Al	5.55	Ti	0.16	S	0.027
Na	2.26	P	0.07	F	0.025
Ca	1.67	Cl	0.054		

表 1-3 地壳中部分元素的质量 Clarke 值

元 素	质量 Clarke 值/(%)	元 素	质量 Clarke 值/(%)	元 素	质量 Clarke 值/(%)
O	48.6	Sr	0.015	Gd	6.5×10^{-4}
Si	26.3	V	0.015	Be	6×10^{-4}
Al	7.73	Ni	0.010	Pr	5.5×10^{-4}
Fe	4.75	Zn	0.008	Sc	5×10^{-4}
Ca	3.45	Cu	0.007	As	5×10^{-4}
Na	2.74	Li	0.0065	Hf	4.5×10^{-4}
K	2.47	Ce	0.004	Dy	4.5×10^{-4}
Mg	2.00	Sn	0.004	U	4×10^{-4}
H	0.76	Co	0.004	Ar	3.6×10^{-4}
Ti	0.42	Y	0.0028	Cs	3.2×10^{-4}
Cl	0.14	Nd	0.0024	Yb	2.7×10^{-4}
P	0.11	Nb	0.002	Er	2.5×10^{-4}
C	0.087	La	0.0018	Br	2.5×10^{-4}
Mn	0.085	Pb	0.0016	Ta	2×10^{-4}
F	0.072	Th	0.0015	Ho	1.1×10^{-4}
S	0.048	Ga	0.0015	Eu	1×10^{-4}
Ba	0.040	B	0.001	Sb	1×10^{-4}
N	0.030	W	0.001(?)	Tb	9×10^{-5}
Rb	0.028	Mo	7.5×10^{-4}	Lu	7.5×10^{-5}
Zr	0.020	Ge	7×10^{-4}	Hg	5×10^{-5}
Cr	0.018	Sm	6.5×10^{-4}	Tl	3×10^{-5}

若按体积计,氧占地壳的 90%。地壳中分布多的一些元素,如 C、O、H、N、K、Na、Mg、Ca、Fe、P 及 S,也是人体内含量最多的元素。

1.2 元素的存在和单质的提取

由表 1-3 可知,O 和 Si 两种元素的总质量约占地壳的 75%。含量较多的前 12 种元素,即从 O 到 P 的总质量占地壳的 99.5%,其余 80 种元素仅占 0.5%。可见,元素在地壳中的分布很不均匀。习惯上把地壳中含量少或分布稀散的元素叫**稀有元素**(rare elements),如 Mo、W、Pt、Ga、Ge 等。事实上,有些元素在地壳中的含量并不少,如 Ti,只是由于冶炼困难,在相当长的时间里影响了人们对它的了解和应用,被列入稀有元素。有些元素如 B、Au 的含量虽少,但因硼矿较为集中,Au 早已被人们所认识,而把它们归入普通元素。显然,关于普通元素和稀有元素的划分是相对的。目前所谓的稀有元素(约占元素总数的 2/3),是指到 20 世纪 40 年代时人们较不熟悉的元素。

在地壳中除少数元素以单质存在外,如稀有气体、O₂、N₂、S、C、Au、Pt 系等,其余元素均以化合态存在,化合态中最主要的是氧化物(含氧酸盐)和硫化物两类。前者叫**亲石元素**(lithophile elements),后者叫**亲硫元素**(chalcophile elements)。图 1-1 是周期表中各元素在地壳中的主要存在形式。

Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg																	Al ₍₂₎	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
(1)		(2)				(4)				I		(3)			(5)								

图 1-1 元素在地壳中的主要存在形式

- (1) 以卤化物、含氧酸盐存在,电解还原法制备其单质;
- (2) 以氧化物或含氧酸盐存在,电解还原或化学还原法制备其单质;
- (3) 主要以硫化物形态存在,先在空气中氧化成氧化物、硫酸盐,而后还原成单质;
- (4) 能以单质存在于自然界;
- (5) 以阴离子存在,有些以单质存在于自然界

从图 1-1 可知,集中在元素周期表右半边的金属元素 Mo、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Cd、Hg、Ga、In、Tl、Pb、Sb、Bi 等都是亲硫元素。在这些金属硫化物矿中常杂有在周期表中与主体元素邻近的金属阳离子以及 Se^{2-} 、 Te^{2-} ,如硫化铜矿中含 Zn、Se 等。由于许多金属硫化物矿有金属光泽,常把它们叫作辉某矿,如辉钼矿 MoS_2 、辉锑矿 Sb_2S_3 。

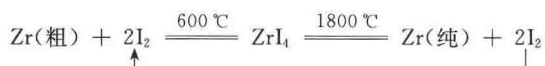
我国 W、Mo、Sn、Sb、Hg、Pb、Zn、Fe、S、Cu、Mn、Ni、Nb、RE(稀土)、Ti 等的储量均居世界前列。

有三类制备单质的方法:机械分离法和热分解法、电解法、化学还原法。

1. 机械分离法和热分解法

机械分离法适用于以单质状态存在并具有特殊物理性质元素的分离。如利用重力淘洗黄金,液态空气分馏制 O_2 和 N_2 。

热分解法主要用于某些高纯单质的制备。如将粗 Zr 和 I_2 在装有灼热钼丝的密闭管中加热到 600°C 生成气态 ZrI_4 ,后者于 1800°C 分解为 Zr(高纯,淀积在钼丝上)和 I_2 (循环使用)。



利用 CO 和粗 Ni 反应精制 Ni 的反应式为



2. 电解法

用电解法可制备活泼的金属单质和非金属单质。如电解 NaOH 水溶液制得 H_2 和 O_2 ,电解 NaCl 水溶液制得 H_2 和 Cl_2 ,电解金属熔融盐制备 Li、Na、Mg、Al 等活泼金属,电解水溶液得 Zn 等。

3. 化学还原法

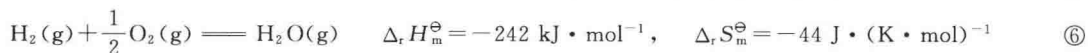
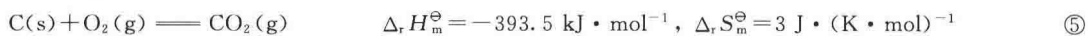
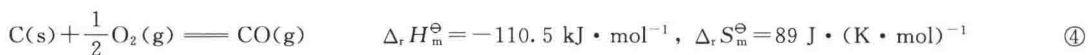
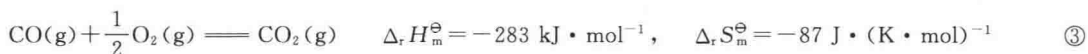
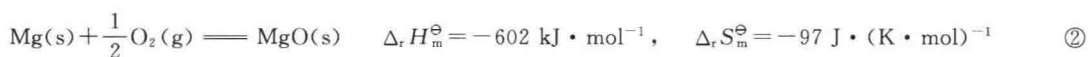
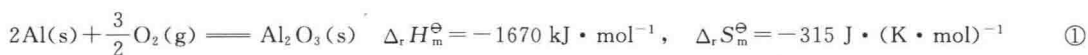
用还原剂(R)还原氧化物(MO)、氯化物(MCl_n)等为单质叫化学还原法。先讨论还原氧

化物。

还原氧化物反应的倾向可由下列两个反应判断,若 $\Delta_r G_m^\ominus(\text{RO}) \ll \Delta_r G_m^\ominus(\text{MO})$, 能发生还原反应。



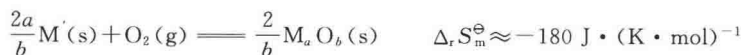
还原氧化物的还原剂有 Al、Mg、C ($\rightarrow \text{CO}$ 、 CO_2)、CO、 H_2 , 它们和 O_2 反应的焓变、熵变数据如下:



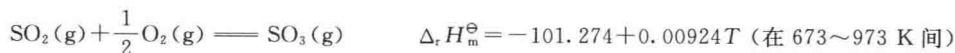
以上诸反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 相差很大, 但 $\Delta_r S_m^\ominus$ 却有规律: 反应前后气态物差 $\frac{1}{2} \text{ mol}$, $\Delta_r S_m^\ominus \approx 90 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ 。①式差 $-\frac{3}{2} \text{ mol}$, $\Delta_r S_m^\ominus = -315 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$; ②、③式均差 $-\frac{1}{2} \text{ mol}$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 为 $-97 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ 、 $-87 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$; ④式差 $\frac{1}{2} \text{ mol}$, $\Delta_r S_m^\ominus = 89 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$; ⑥式差 $-\frac{1}{2} \text{ mol}$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 仅为 $-44 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ [主要是 $S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = 189 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$, 数值较小之故]; ⑤式不差, $\Delta_r S_m^\ominus$ 仅为 $3 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ 。因此, 若固定反应中气态物差值, $\Delta_r S_m^\ominus$ 几为定值。如



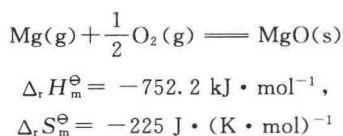
若反应前后气态物差 1 mol, 则为



不同温度下还原氧化物反应的倾向, 可由 $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T \Delta S^\ominus$ 判断。若以 $\Delta G^\ominus$ 和 T 为变量作图, $\Delta S^\ominus$ 为直线的斜率。若各物按⑦式反应时, $\Delta S^\ominus$ 几为定值, 它们的 $\Delta G^\ominus$ - T 直线互相平行, 得 Ellingham 图(图 1-2)。因此, 可用参考书上所列 298 K 的数据判断在其他温度下反应的倾向(前提是: 参与反应各物的物态应和 298 K 时物态相同)。如



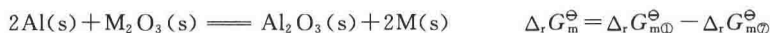
可认为 $\Delta_r H_m^\ominus$ “不随温度”改变。若物态和 298 K 时不同,尤其是从固态、液态变为气态,则 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 298 K 时的差值较大。如



和②式有显著的差值。在高于 Mg 的沸点(1373 K)时,Mg(g)和 O_2 反应的熵减(代数值)显著,所以,随温度升高, $\Delta_r G_m^\ominus$ (代数值)增大很快(图 1-2 中 MgO 的折线后半部分)。

下面讨论具体的还原氧化物的反应。

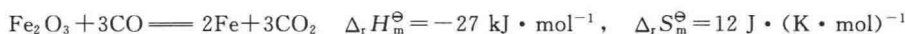
(1) 铝作还原剂(铝热法)



因①式和⑦式的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 相近,故铝热法的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 主要取决于 $\Delta_r H_{m\text{①}}^\ominus - \Delta_r H_{m\text{⑦}}^\ominus$ 。 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 分别为 $-822 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-1128 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (均大于 $-1670 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),故 Al 能充分还原 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 。

②式 $\Delta_r H_m^\ominus = -602 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,故 Mg 是比 Al 更强的还原剂①。

③式 $\Delta_r H_m^\ominus = -283 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,CO 能还原 Fe_2O_3 。因 $-283 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 仅略小于② $-274 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,还原反应不完全,所以高炉气中有 CO。



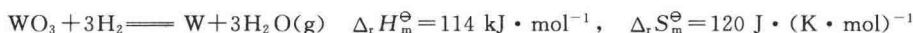
总之,Al、Mg、CO 还原氧化物的反应主要取决于焓变,即焓变是反应的动力。

(2) 氢作还原剂

⑥式的 $\Delta_r H_m^\ominus = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,故能还原 PbO、CuO($\Delta_r H_m^\ominus$ 分别为 $-219 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。



⑥式、⑦式均为熵减过程,升温(设为 1000 K) $\Delta_r G_{m\text{⑥}}^\ominus$ 增大 $44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_{m\text{⑦}}^\ominus$ 增大更多($\approx 90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。从效果上看,形成 $\text{H}_2\text{O(g)}$,反应在高温下相对较强,因此在高温时 H_2 可能还原某些(在室温不可能被 H_2 还原的)氧化物。如



这个反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 值随温度升高而减小。

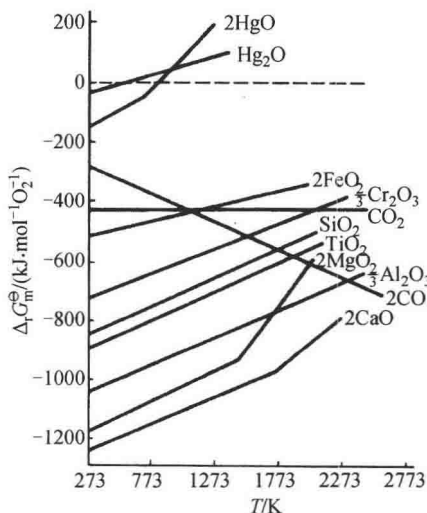


图 1-2 氧化物 Ellingham 图

① 按 $\frac{1}{2} \text{ mol O}_2$ 参与反应计,①式 $\Delta_r H_m^\ominus = \frac{-1670 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{3} = -556 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

② 按 $\frac{1}{2} \text{ mol O}_2$ 参与反应计, Fe_2O_3 的 $\Delta_r H_m^\ominus = \frac{-822 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{3} = -274 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

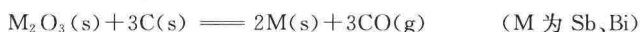
T/K	300	600	950	1000
$\Delta_r G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	78	42	0*	-6

* $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K$, 当 $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ 时 $K=1$, 对上式 $[\text{H}_2\text{O}]^3/[\text{H}_2]^3=1$ 。这表明, 950 K 时正、逆反应“势均力敌”; >950 K 时, 正反应占优势。

③式碳被氧化成 CO_2 , 也是熵变、焓变协同的结果。

(3) 碳作还原剂($\rightarrow \text{CO}$)

若碳被氧化成 $\text{CO}(\text{g})$, ④式 $\Delta_r S_m^\ominus$ 为正值, 在高温下, 设为 1000 K, ④式的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 将减小 $89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而⑦式将增大约 $90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 两者相差约 $180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 即高温下碳($\rightarrow \text{CO}$)的还原能力显著增强。



$\text{C}(\rightarrow \text{CO})$ 作还原剂主要取决于熵变, 即反应的动力为 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

上述还原氧化物反应的“三种动力”, 也适于讨论还原氟化物、氯化物、硫化物等。

● 焓变为动力的反应(相当于上述铝热法):

因 KF 、 CaF_2 非常稳定($\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为 $-594 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-1215 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 所以可用 K 、 Ca 还原 ScF_3 、 ThF_4 ($\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为 $-1540 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-1996 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 等。

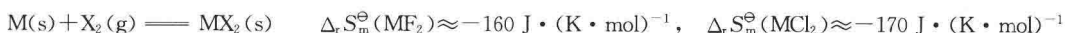


因 NaCl 、 MgCl_2 稳定, 所以可用 Na 、 Mg 还原 $\text{TiCl}_4(\text{g})$ 、 BaCl_2 ($\Delta_f H_m^\ominus$ 依次为 $-411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-642 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-763 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-512 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 等。

同理, Fe 能还原 Sb_2S_3 、 HgS ($\Delta_f H_m^\ominus$ 依次为 $-95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 等。

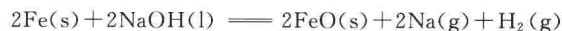


● 还原卤化物也可以从以下两式判断, 动力是焓变、熵变的协同(即前述 H_2 还原 WO_3)。



H_2 能还原 CuCl_2 、 CuF_2 ($\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为 $-219 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-531 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 等^①。

● 熵变为动力的反应实例:



前者生成物中有 3 mol 气态物(熵值大), 后者是 K 比 Na 易挥发。

实际选用还原剂时, 还应注意以下两个问题: 尽可能选用价廉的还原剂, 如 La 的还原性强于 Mg 、 Al , 一般选用后两者; 不能选用能和产物反应的还原剂, 如 C 能还原 WO_3 , 但 C 和 W

① 因 H_2S 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 仅 $-20.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 不能用 H_2 还原硫化物。同理, 因 CCl_4 、 COX_2 、 COS 等本身不够稳定, 不能用 C 、 CO 还原氯化物、硫化物。

生成碳化钨,而不用 C 还原 WO_3 。

1.3 周期表的主、副族,典型元素和十八族

1. 主、副族的划分

根据原子外围电子排布,把仅有最外层未填满的元素叫主族(main groups)元素,其他为副族(sub groups)元素。把第二、第三周期的元素叫典型元素(typical elements)。如 O、S 为典型元素,Se、Te、Po 为主族,ⅦA;Cr、Mo、W 为副族,ⅥB(本书取这种划分法)。

主、副族的另一种分类法是根据“最高价阳离子”电子排布及某种化合物稳定性规律。如第三周期 S 及第四周期 Cr、Se 的原子和“ M^{6+} ”的电子构型为

S	$2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	“ S^{6+} ”	$2s^2 2p^6$
Cr	$3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	“ Cr^{6+} ”	$3s^2 3p^6$
Se	$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$	“ Se^{6+} ”	$3s^2 3p^6 3d^{10}$

它们的三氧化物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 依次为: SO_3 , $-395.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; CrO_3 , $-590.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; MoO_3 , $-753 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; WO_3 , $-840 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; SeO_3 , $-172.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; TeO_3 , $-348.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。“ S^{6+} ”和“ Cr^{6+} ”都是 $8e$ (电子)构型, SO_3 、 CrO_3 、 MoO_3 、 WO_3 稳定性顺序增强,因此把 Cr、Mo、W 定为主族,ⅦA;把 Se、Te、Po 定为副族,ⅥB(请注意,两种不同划分法中,Ⅰ、Ⅱ主、副族是相同的)。

两种不同划分法并存了相当长时间。1970 年 IUPAC^① 推荐第二种划分法(即 Cr、Mo、W 为主族),强化了文献中关于主、副族的不确定性。1989 年 IUPAC 无机化学命名委员会决定用十八族周期表,其中碱金属为 1 族,依序右移到稀有气体为 18 族。

2. 主族元素的某些性质

单质的物理性质包括密度、熔点、沸点、导电性等。在常况下单质以气态存在的有 11 种: H_2 、 O_2 、 N_2 、 F_2 、 Cl_2 、He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn,以液态存在的是 Br_2 、Hg,其余都是固态。固态单质有共价晶体(如金刚石)、分子晶体(如硫)及金属晶体(如钠)。对于结构单元相同的主族元素,如卤素都是双原子分子,稀有气体都是单原子分子,分子间以 van der Waals 力相结合,所以它们的熔点、沸点随相对分子质量增大而升高。而ⅦA 族单质于常况下,氧为 O_2 ,硫为 S_8 ,碲则是“巨型分子”,它们的结构单元不同,因此不宜简单地按结构单元相同的ⅦA 族、ⅧA 族那样进行比较(虽然ⅦA 族单质的熔点、沸点也是从上到下逐渐升高的)。

固态单质的密度(同族内大体上)从上到下依次增大(ⅡA 族有例外)。总的看来,不宜将主族单质的各种物理性质概括为一种统一的规律。

1 mol 单质晶体所占的体积叫摩尔体积($\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$)。摩尔体积的大小在一定程度上是单质晶体中质点间结合力弱强的反映。在同一周期中ⅠA 族和零族的摩尔体积较大,表明这些晶体中质点间的作用力较弱,它们的熔点、沸点相对较低。摩尔体积最小的单质在各周期的

^① IUPAC 为 International Union of Pure and Applied Chemistry(国际纯粹与应用化学联合会)的缩写。

中部,如第二周期的 C、第三周期的 Si,它们的熔点都较高。

由热化学循环可知金属(M)在水溶液中金属离子化倾向:



能量是升华能、电离能及水合能的代数和(参考第二章第1节)。



电离能只是决定过程能量的因素之一,而不是唯一的因素。同理,非金属单质形成水合阴离子的能量是解离能、电子亲和能和水合能的总和。电子亲和能是决定过程能量的因素之一,也不是唯一的因素(参考第三章第2节)。



若反应生成离子化合物,则需注意晶格能。如 Na、Mg 和 O_2 生成 Na_2O 、 MgO 。因 MgO 的晶格能($3929 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)远大于 Na_2O 的晶格能($2425 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),使 MgO 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ ($-602 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)低于 Na_2O ($-416 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),而 $NaCl$ ($\Delta_f H_m^\ominus = -411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)低于 $MgCl_2$ ($-642 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。因此,不宜简单地说:Na 参与反应的倾向比 Mg 强。

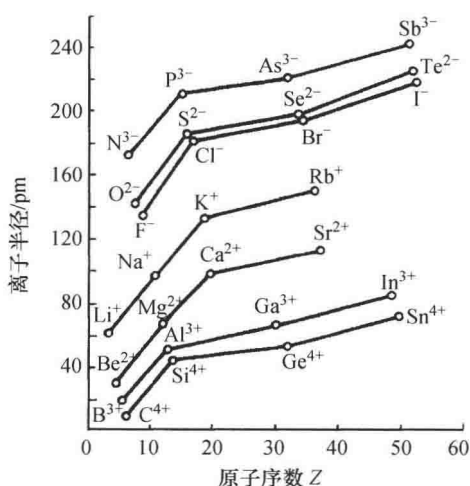


图 1-3 离子半径和原子序数 Z

主族元素简单离子的性质,都同它们的“化合价”和离子半径、离子构型有关。简单阴离子除 H^- 外,均为 8 电子构型。主族元素简单阳离子的电子构型则有 2 电子(如 Li^+ , Be^{2+})、8 电子(如 Na^+)、18 电子(如 Ga^{3+})及 $(18+2)$ 电子(如 Pb^{2+})。同族、同价离子的性质则与半径有关。现将某些主族元素的离子半径和原子序数的关系绘于图 1-3。其中:

(1) 第二周期 Li^+ 、 Be^{2+} 、 B^{3+} 、 C^{4+} 、 N^{3-} 、 O^{2-} 、 F^- 的离子半径分别比第三周期 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Si^{4+} 、 P^{3-} 、 S^{2-} 、 Cl^- 的离子半径小得多,因此可以预料: Li^+ 、 Be^{2+} 化合物和同族其他阳离子形成的同类化合物在性质上有显著的差别;同理, F^- (O^{2-} 、 N^{3-})化合物的性质和其他卤化物(硫化物、磷化

物)的性质也有明显差别。就是说,第二周期各元素的性质较为特殊。

(2) K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ ; Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} ; Cl^- 、 Br^- 、 I^- ; S^{2-} 、 Se^{2-} 、 Te^{2-} ; P^{3-} 、 As^{3-} 、 Sb^{3-} 等各组元素的离子价、构型相同,半径相近,因此可以预料,各组元素的相应化合物的性质比较相似,而且在本组内(按周期表)从上到下性质变化较为规律。

一般说来,主族元素的金属性从上到下顺序增强,这一规律对于 I A、II A、VI A、VII A 族元素特别明显,但对 III A、IV A、V A 三族元素均有例外。如 III A 族 Ga 的金属性弱于 Al,IV A 族中形成 $Sn^{2+}(aq)$ 的倾向稍强于 $Pb^{2+}(aq)$ 。