

大 专

理 科

教 材

无机化学

下 册

Wuji Huaxue

• 河南教育出版社

大专理科教材

无机化学

下册

河南省高等学校教材编写组

江苏工业学院图书馆
藏书章

河南教育出版社

大专理科教材

无机化学

下 册

河南省高等学校教材编写组

责任编辑 李晶

河南教育出版社出版

河南第一新华印刷厂印刷

河南省新华书店发行

850×1168毫米 32开本 13.625印张 337千字

1989年6月第1版 1990年2月第1次印刷

印数1—3,325册

ISBN7-5347-0278-X/O·8

定价

5.45元

目 录

第十章 卤素	(18)
第一节 概述	(18)
第二节 卤素的单质	(46)
第三节 卤素氢化物	(15)
第四节 卤素的含氧化合物	(21)
第五节 类卤素(或拟卤素)	(29)
习 题	(31)
第十一章 氧族元素	(34)
第一节 氧族元素概述	(34)
第二节 氧及其化合物	(40)
第三节 硫及其化合物	(48)
第四节 硒和碲的重要化合物	(65)
第五节 硫的环境化学	(67)
习 题	(70)
第十二章 氮族元素	(72)
第一节 氮族元素概述	(72)
第二节 氮和氮的化合物	(76)
第三节 磷和磷的化合物	(97)
第四节 砷、锑、铋	(111)
习 题	(119)
第十三章 碳族元素	(123)
第一节 碳族元素概述	(123)
第二节 碳及碳的化合物	(126)

第三节	硅及硅的化合物	(137)
第四节	锗、锡、铅	(146)
习 题		(155)
第十四章	硼族元素	(158)
第一节	硼族元素概述	(158)
第二节	硼及硼的化合物	(161)
第三节	铝	(172)
第四节	Ⅲ A—Ⅶ A族元素回顾	(178)
习 题		(186)
第十五章	碱金属和碱土金属	(188)
第一节	碱金属和碱土金属概述	(188)
第二节	碱金属和碱土金属的单质	(191)
第三节	碱金属和碱土金属的氧化物	(197)
第四节	碱金属和碱土金属的氢氧化物	(201)
第五节	碱金属和碱土金属的氢化物	(203)
第六节	碱金属和碱土金属的盐类	(203)
第七节	硬水及其软化	(209)
第八节	锂和镁、铍和铝的相似性	(211)
习 题		(213)
第十六章	配位化合物	(215)
第一节	配位化合物的基本概念	(216)
第二节	配位化合物的价键理论	(230)
第三节	配离子的离解平衡	(242)
第四节	配合物形成时的性质改变	(254)
第五节	配位化合物的重要性	(258)
习 题		(262)
第十七章	铜族和锌族元素	(267)
第一节	铜族元素	(267)

第二节	锌族元素	(281)
第三节	铜和锌的冶炼	(294)
习 题		(296)
第十八章	过渡元素	(299)
第一节	过渡元素概述	(299)
第二节	钛	(308)
第三节	钒	(313)
第四节	铬、钼、钨	(316)
第五节	锰	(327)
第六节	铁、钴、镍	(332)
习 题		(355)
第十九章	镧系元素和锕系元素	(359)
第一节	镧系元素概述	(359)
第二节	镧系金属	(365)
第三节	镧系元素的重要化合物	(368)
第四节	锕系元素概述	(373)
第五节	放射现象与核反应	(378)
第六节	新元素的人工合成和元素周期系的远景 ..	(386)
习 题		(388)
第二十章	稀有气体	(390)
第一节	稀有气体的发现简史	(390)
第二节	稀有气体的存在和分离	(391)
第三节	稀有气体的性质和用途	(393)
第四节	稀有气体的化合物	(395)
习 题		(401)
附录1	酸碱电离常数	(403)
附录2	溶度积常数	(406)
附录3	标准电极电势	(408)

附录4 物质的热力学性质..... (420)

附录5 配合物的稳定常数..... (427)

(365) 图 (55)

(365) 表 180 章

(365) 表 158

(365) 表 61

(365) 表 72

(365) 表 78

(365) 表 86

(365) 表 88

(365) 图 (38)

(365) 表 10 章

(365) 表 97

(365) 表 101

(365) 表 103

(365) 表 103

(365) 表 109

(365) 表 111

(365) 图 (13)

(365) 表 10 章

(365) 表 10

(365) 表 10

(365) 表 10

(365) 表 10

(365) 表 10

(365) 图 (58)

(365) 表 10 章

(365) 表 10 章

(365) 表 10 章

第十章 卤 素

本章基本要求

1. 掌握卤素单质基本性质的变化规律及氟的特性。
2. 掌握卤化氢的制备、性质及氢氟酸的特性。
3. 掌握氯的含氧酸及其盐的性质及制备原理。了解其它卤素含氧酸及其盐的制备及性质。
4. 会用元素标准电势图分析卤素各氧化态的氧化还原稳定性。
5. 了解类卤素的几种重要代表物及其与卤素的相似性。

第一节 概 述

1-1 卤素的特点

氟、氯、溴、碘、砷五种元素构成周期表中的第七主族元素。它是除稀有气体外唯一没有金属元素的族。卤素与其它族元素相比，有如下特点：

1. 一些主要的物理、化学性质，均随原子序数的递增而呈现规律性的变化。尽管处于偶数周期的氟和溴有时也表现出反常现象，但规律性变化是基本的。
2. 单质分子全为双原子分子者仅此一族。
3. 与其它族元素相比，卤素的非金属性最强。

卤素之所以表现出这些特点，自然与其价电子层结构有关。

1-2 价电子层结构及其主要氧化态

卤素价层共有七个电子。六个成对，一个成单，其具体分布为：

ns



np



可用通式 ns^2np^5 表示(式中 $n=2, 3, 4, 5, 6$)。与同周期稀有气体的八隅结构比较，只少一个电子。这就使本族元素极易再取得

一个电子，以达稳定结构。若电子由电负性较小的元素处取得，卤素的氧化态为 -1 。不难想象， -1 应是卤素最主要的氧化态。除氟之外，卤素也有正氧化态。在形成高氧化态时，卤素需拆开其成对电子，并激发至较高能级。每拆开一对电子，必可形成两个共价键。所以正氧化态的增加常是不连续的，即按 $+1, +3, +5, +7$ 的方式递增。该族元素的主要氧化态汇列于表10-1。

表10-1 卤素的主要氧化态

元 素	F	Cl	Br	I
电子层结构	$[\text{He}]2s^22p^5$	$[\text{Ne}]3s^23p^5$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^5$
价电子层结构	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$
主要氧化态	-1	$-1, +1, +3, +5, +7$	$-1, +1, +3, +5, +7$	$-1, +1, +3, +5, +7$

除表10-1中列出的主要氧化态外，在氧化物中卤素尚可有偶数氧化态。如氧化态为 $+4$ 的 $\text{ClO}_2, \text{BrO}_2$ ，氧化态为 $+6$ 的 $\text{Cl}_2\text{O}_6, \text{BrO}_3$ 等。

1-3 卤素的立体化学

卤素在正氧化态下，无论形成分子或离子，几乎全以共价键与其它元素的原子相结合。因此它们的空间结构可用处理共价小分子空间结构的杂化轨道理论，或价电子对互斥理论，给以预示或说明。作为中心原子的卤素，其主要杂化方式有 sp^3 、 sp^3d 及 sp^3d^2 ，其相应分子或离子的空间结构取决于卤素的杂化方式及孤对电子数。常见的空间结构列于表10-2。

表10-2 卤素化合物的空间结构

围绕中心原子的电子对数	杂化方式	孤对电子数	中心原子的氧化态	空间结构	实 例
4	sp^3	0	+7	四面体	ClO_4^-
		1	+5	三角锥	BrO_3^-
		2	+3	“V”形	ClO_2^-
		3	+1, -1	直 线	HCl 、 ClO^-
5	sp^3d	1	+5	畸变四面体	IO_2F_2^-
		2	+3	“T”形	ClF_3
		3	+1	直 线	I_3^-
6	sp^3d^2	0	+7	八面体	IO_6^{5-}
		1	+5	四方锥	IF_5
		2	+3	四边形	ICl_4^-

第二节 卤素的单质

为讨论方便起见, 兹将卤素的一些基本性质列于表10-3。

表10-3 卤素的基本性质

元素名称 性 质	氟	氯	溴	碘
原子序数	9	17	35	53
共价半径(pm)	64	99	114	133
离子半径 X^{-} (pm)	119	170	187	212
第一电离能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1681	1251	1140	1008
第一电子亲和能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-322	-349	-325	-395
分子解离能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	158	242	193	150
$\Delta H_{fX^{-}(\text{aq})}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-332.5	-167.1	-121.4	-55.2
$E^{\circ}_{X_2/X^{-}}$ (V)	+2.87	+1.36	+1.07	+0.54
熔点(K)	53.38	172.02	265.8	386.5
沸点(K)	84.68	238.4	331.78	386.5
聚集态	气	气	液	固
颜色	淡黄	黄绿	棕红	紫黑
临界温度(K)	144	417	588	785
临界压力(atm)	55	76.1	102	116

2-1 单质的物理性质

本族单质的物理性质，随元素原子序数增加，呈现规律性变化，主要表现在以下三个方面：

一、聚集状态

自氟到碘，其熔、沸点依次升高。常况下氟、氯为气态，溴为液态，而单质碘则为固态。这是由于卤素的分子之间仅存在着分子间作用力。随着分子量的增大，分子间的色散力增强。因为分子间作用力毕竟较弱，所以在常况下溴为易挥发液体，而碘为具有较高蒸气压的固体。碘的这一性质可用于升华法精制碘。

二、颜色

由表10-3知，随着原子序数增加，单质的颜色从氟的淡黄色到碘的紫黑色逐渐加深。这是由于从氟到碘，分子内电子的能级差逐渐减小，完成电子跃迁所吸收光的波长逐渐变长。吸收光波的波长越长，则相应物质呈现的颜色越深。分子轨道理论则进一步指出，从氟至碘， π_{np}^* 充满电子的能级与能级最低的空轨道 σ_{np}^* 间能级差逐渐减小，电子在此两轨道间跃迁需要吸收光波的波长依次变长。

物质产生颜色是由于物质对不同波长的光选择吸收的结果。一般说来，物质若吸收长波的光，则该物质所呈现的颜色为较短波长光的颜色。反之亦然。例如，一物质强烈吸收紫光，则它将呈现黄绿色。物质的颜色与吸收光颜色间的关系如表10-4所示。

表中每一横行所列色光若按一定比例相混合，可得白光。两种色光称为互补色。若物质选择吸收了补色光中的任一种，则该物质必呈现出相应于被吸收光的补色。

三、溶解性

卤素的分子均为非极性分子，根据“相似相溶”经验规则，它们在水中的溶解度均不大。常况下，一体积水可溶解两体积

表10-4

物质颜色	吸收光	
	颜色	波长(nm)
黄 绿	紫	400—450
黄	蓝	450—480
橙	绿 蓝	480—490
红	蓝 绿	490—500
紫 红	绿	500—560
紫	黄 绿	560—580
蓝	黄	580—600
绿 蓝	橙	600—650
蓝 绿	红	650—750

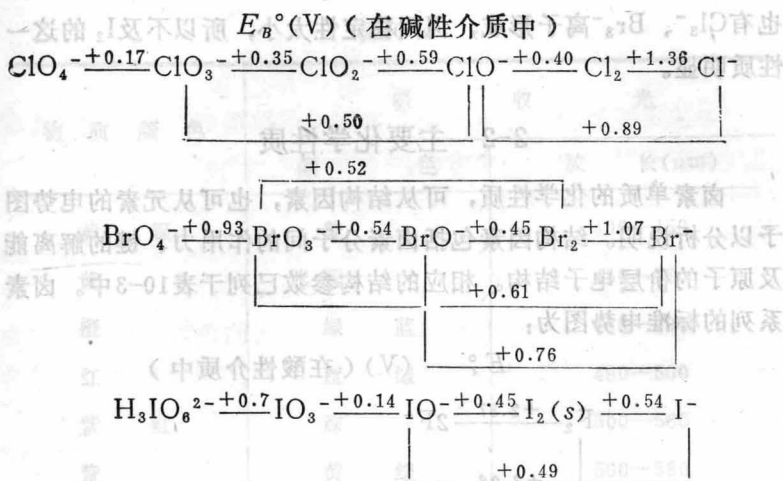
氯, 293K时100克水中可溶解3.58克溴, 碘只能溶解 0.029 克。氟不能以单质分子的形式溶于水, 因它剧烈地分解水放出氧气。它们易溶于极性较小或非极性的有机溶剂, 如乙醇、乙醚、氯仿、四氯化碳、二硫化碳、苯中。所成溶液的颜色, 溴随溶液浓度增大而加重, 碘则因溶剂不同而不同。一般在介电常数较大的有机溶剂如不饱和烃、醇、酮、醚、酯中, 碘溶液呈棕色或棕红色, 而在介电常数较小的有机溶剂如二硫化碳、四氯化碳中呈紫色。因为在极性有机溶剂中, 碘形成了溶剂化物。在非极性有机溶剂中, 碘以分子状态均匀分散于溶剂中, 故与其蒸气颜色相同。

碘在水中的溶解度, 会因溶液中碘化物的存在而明显增大。这是由于 I_2 与 I^- 离子形成 I_3^- 离子的缘故。氯和溴虽在相应溶液中

2-2 主要化学性质

以下，可以作他的因素

$$E_A^\circ \quad (\text{V}) \quad (\text{在酸性介质中})$$

一、结构因素与单质的化学活泼性

单质状态下卤素分子间仅有微弱的分子间作用力，分子内原子间以共价单键结合。按照分子轨道法，卤素分子中原子的键合情况近似地如图10-1所示。

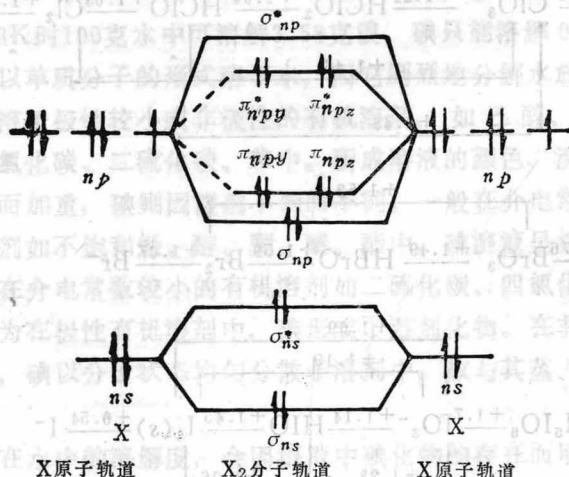


图 10-1 卤素分子价层分子轨道能级示意图

由上图可知，卤素分子的键级均为1，因此分子的解离能远小于ⅥA族的氧和ⅤA族的氮。在卤素系列中氟分子的解离能更小。

从原子结构考虑，卤素原子价层均有七个价电子，当它们与其它元素相遇时，极易夺取（或共用）其它元素的价电子以达到八隅稳定结构。

化学反应的实质是物质的旧键断裂，新键形成。由上述分析得知，卤素从其相应聚集状态开始，达到旧键断裂，所需能量不多。卤素原子夺取电子又较容易，因此不难得出卤素单质应有较强的化学反应活性的结论。

关于氟分子的解离能较小，尚无确定的理论解释。一般认为氟原子的半径特别小，形成氟分子时非键电子间斥力较大。除氟分子外，其它卤素原子均有空的 nd 轨道，在 nd 空轨道与 np 成对电子轨道之间会有一定程度的相互重叠，使卤素分子的键级略高于一，因此 Cl_2 的解离能比 F_2 的大。但随着原子序数的增加，卤素共价半径依次增大，导致结合力减小，所以自氯分子开始，分子的解离能又依次降低。

二、标准电极电势与卤素的化学活泼性

由卤素标准电极电势图知，无论在酸性或碱性介质中，电对 X_2/X^- 的电势均有较大的正值，其中以氟为最大。可以预示在单质状态下，它们均有较强的氧化能力，是强氧化剂，反应中夺取电子的倾向较大。当然反应活泼性的大小，还涉及具体反应的动力学问题，即在指定条件下反应速度如何。但在多数情况下，氧化还原反应倾向大的，反应速度也较大。所以从卤素的标准电极电势可粗略预示，卤素单质应有较强的化学反应活泼性。

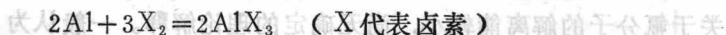
尽管总的说来，卤素均有较强的化学反应活性。但所有卤素并不相同。一般来说，单质的活泼性随原子序数增加而递减。

三、特征化学反应

卤素的特征反应是它们作为氧化剂与其它物质间的作用，重要的有四个方面：

1. 与金属及非金属单质的反应 氟的化学活性最强，它几乎能同除氦、氖、氩等稀有气体以外的所有元素相化合，生成高价的氟化物。氯、溴尽管也能同大多数元素的单质反应，但反应的剧烈程度远小于氟。碘的反应活性较低，以致它不能与某些单质如硫、硒等直接化合。卤素与其它单质的反应，可以下列例子作为代表。

与金属单质：



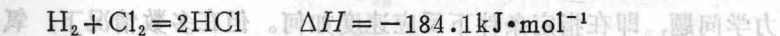
与非金属单质：



2. 与氢的反应 卤素可将单质氢氧化生成卤化氢，其通式为：



不同卤素发生此反应的剧烈程度相差甚远。氟即使在低温或避光的条件下，仍可与氢气直接化合，放出大量热，并引起爆炸。氯和氢则需要在加热或强光照射下才会发生爆炸反应。在常温或散射光照射下，反应进行得相当缓慢。氯与氢的反应实用价值较高，人们对其研究得也较透彻。该反应为放热反应，



此类反应因可由光照引起，且反应一经开始便可连续迅速进行下去，故与此相似的反应在化学上称为光化学反应。这类反应的过程一般分为链的引发、链的增殖和链的终止几个阶段，所以也称连锁反应。其具体过程是：

