

扎堆学社祝您新年快乐

扎堆学社

基础化学 期末资料

欢迎关注扎堆学社微信平台

学无止境，获取更多资料

出品人：

尹誉锟（第八章）

周一霖（第九、十章）

史泰龙（第十一章）

邓宁洁（第十二、十三章）

金嘉惠（审核）

出品日期：2019年1月8日



八 氧化还原反应

一、氧化还原反应的基本概念

1. 氧化值

(1) 定义: 是指某元素的一个原子的电荷数, 该电荷数是假定把每一化学键中的电子指定给电负性更大的原子而求得的

(2) 确定氧化数的规则:

- ① 离子型化合物中, 元素的氧化数等于该离子所带的电荷数
- ② 共价型化合物中, 共用电子对偏向电负性大的原子, 两电子的形式电荷数即为它们的氧化数
- ③ 单质中, 元素的氧化数为零.
- ④ 中性分子之中, 各元素原子的氧化数之和为 0
- ⑤ 氢的氧化数一般为 +1, 在金属氢化物中为 -1 (如 NaH)
- ⑥ 氧的氧化数一般为 -2, 在过氧化物中为 -1 (如 H_2O_2), 在超氧化物中为 -0.5 (如 K_2O), 在氧的氟化物中为 +1 或 +2 (如 O_2F 、 O_2F_2)

2. 氧化还原方程式的配平

(1) 氧化值法配平原则及步骤:

- ① 原则 i: 还原剂原子氧化值升高的总数等于氧化剂源自氧化值降低的总数
ii: 反应前后各元素原子总数相等
- ② 步骤 i: 写出未配平的反应方程式
ii: 找出氧化值发生变化的元素及氧化值的降低值与升高值
iii: 根据氧化值升高的总数与降低的总数相等, 将各原子氧化值的变化值乘以相应系数
iiii: 用观察法配平氧化值未改变的原子数目

(2) 离子-电子法配平原则及步骤

- ① 原则 i: 氧化还原反应中, 氧化剂得到的电子的总数等于还原剂失去电子的总数
ii: 反应前后各元素的原子总数相等
- ② 步骤 i: 写出未配平的氧化还原离子反应方程式
ii: 写出离子方程式的两个半反应电对
iii: 配平半反应方程式, 使半反应方程式两边的原子个数及电荷数均相等
iiii: 将两个配平的半反应方程式乘适当系数, 使得失电子数相等, 然后合并两个半反应方程式, 即为配平了的离子反应方程式
v: 如果题目给出的是分子方程式, 再将配平的离子方程式添加相应的离子, 改写成分子方程式, 并检查分子方程式两边原子数是否相等, 若不想等, 则要添加有关物质

二、电极电势及其应用

1. 原电池

(1) 概念:

- ① 惰性电极: 不参加电极反应, 只起导电作用的电极
- ② 氧化型、还原型: 具有低氧化值的物种叫做还原型, 具有高氧化值的物种叫做氧化型
- ③ 氧化还原电对: 同一元素的氧化型物种和其对应的还原型物种构成的整体
- ④ 半电池反应: $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$

(2) 符号书写规则:

- ① 负极“-”在左边, 正极“+”在右边, 盐桥用“||”表示

孤身苦读多寂寞, 扎堆学习欢乐多

- ②半电池中两相界面用“|”分开，同相不同物种用“,”分开，溶液、气体要注明 c_i , p_i
- ③如无导电电极，需要加入惰性电极，一般用 Pt
- ④纯液体、固体和气体在惰性电极一边用“,”分开

2. 电极电势及其计算

(1) 电极电势的概念: 在原电池中，把两个电极用导线连接，并用盐桥将电解液连接，导线中有电流通过，这说明在两个电极上具有电势存在，并且两极之间具有电势差，这种电极上所具有的电势称为电极电势

- ①符号: $E_{Ox/Red}$ 单位: V
- ②影响因素: 金属的本性、金属离子的浓度、溶液的温度
- ③标准电极电势(E^θ): 电极处于标准状态下 (有关物质的 a 都等于 1) 的电极电势。
(绝对值不可知，但电势差可以测定)

④标准电极电势的测定: 原电池的标准电动势 $E^\theta = E_+^\theta - E_-^\theta$

(2) 常用电极:

①标准氢电极: 电极反应: $H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$ $E^\theta(H^+/H_2) = 0.0000V$

电极表示为: $Pt | H_2(100kPa) | H^+(1mol \cdot dm^{-3})$

②汞甘电极电极反应: $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$

电极符号: $Pt | Hg(l) | Hg_2Cl_2(s) | Cl^-(aq)$

电极电势: +0.2415V (25°C, 且使用饱和 KCl)

③指示电极概念: 能对容易让溶液中待测粒子的浓度产生灵敏响应的电极

优点: 响应速度快，干扰物质少，且易消除

分类: 金属-金属离子电极、金属-金属难溶盐电极、玻璃电极

3. 能斯特方程

(1) Nernst 方程: $E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$ (各字母含义详见教材 P193)

$$\text{或 } E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^\theta + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (298.15K \text{ 时})$$

※几点注意※

- ①纯固体、纯液体以及稀溶液中的溶剂它们的 $a = 1$.
 - ②气体物质能斯特方程的 a 表示分压
 - ③电极反应中，Ox 和 Red 物种外，其它物种的浓度也应列在能斯特方程式相应的 Ox 或 Red 的位置。
- (2) 浓度对电极电势的影响: Ox 物种的浓度增大，电对的电极电势增大；Red 物种的浓度增加，电对的电极电势减小
- (3) 沉淀生成对电极电势的影响: 电对中 Ox 或 Red 物种若生成沉淀时会使 Ox 或 Red 物种浓度的降低，使电对的电极电势发生变化
- (4) 弱电解质的生成对电极电势的影响:

$$\textcircled{1} \text{Ox 物种沉淀时: } E_{MB_m/M}^{\theta} = E_{M^{n+}/M}^{\theta} + \frac{0.0592}{n} \lg K_{sp, MB_m}^{\theta}$$

$$\textcircled{2} \text{Red 物种沉淀时: } E_{MB_m/M}^{\theta} = E_{M^{n+}/M}^{\theta} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{1}{K_{sp, MB_m}^{\theta}}$$

※氧化型形成沉淀, $E \downarrow$; 还原型形成沉淀, $E \uparrow$

4. 条件电极电势(略)

三、电极电势的应用

1. 比较氧化剂或还原剂的相对强弱

标准电极电势 $E_{Ox/Red}^{\theta}$ 的代数值越小, 该电对的还原型越易失去电子, 其还原型的还原性就

越强 $E_{Ox/Red}^{\theta}$ 的代数值越大, 该电对的氧化型越易得到电子, 其氧化型的氧化性越强

※对于非水体系不能用 E^{θ} 比较物质的氧化还原能力)

表 8.1 某些电对的标准电极电势(298.15K)

电 对	$Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$	E_A^{θ}/V
K^+/K	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2.925
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2.870
Na^+/Na	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2.714
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2.370
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1.660
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.763
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.440
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0.136
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.126
H^+/H_2	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	+0.0000
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0.3370
Hg_2^{2+}/Hg	$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg$	+0.7930
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.7990
Pt^{2+}/Pt	$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	~+1.20
Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	+1.500

氧化剂的氧化能力增强 还原剂的还原能力增强 代数值增大

2. 计算原电池的标准电动势 E^{θ} 和电动势 E

原电池电动势等于正极的电极电势减去负极的电极电势: 标准态时: $E^{\theta} = E_+^{\theta} - E_-^{\theta}$

3. 判断氧化还原反应进行的方向

若反应能自发进行: $\Delta_r G_m < 0$

对电池反应: $\Delta_r G_m = -zFE = -zF(E_+ - E_-)$

$E > 0, E_+ > E_-$: 反应能自发进行

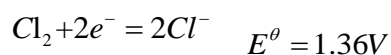
$E < 0, E_+ < E_-$: 反应不能自发进行

※非标准状态下用非标准电极计算, 标准状态下能自发进行不一定非标准状态下也能进行。

例题(1)试判断反应 $MnO_2(s) + 4HCl(aq) = MnCl_2(aq) + Cl_2(g) + 2H_2O(l)$ 在 25℃ 时的标准态下能否向右进行?

(2)实验室中为什么能用浓 HCl 制取 $Cl_2(g)$?

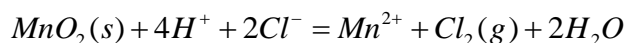
解:(1) $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O \quad E^{\theta} = 1.23V$



$$E^{\theta} = E^{\theta}_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} - E^{\theta}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = -0.13\text{V} < 0$$

所以, 该反应在标准态下不能向右进行

(2) 浓 HCl 中, $c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) = 12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



$$E = E^{\theta} + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{c_{\text{H}^+}^4 \cdot c_{\text{Cl}^-}^2}{p_{\text{Cl}_2} / p^{\theta} \cdot c_{\text{Mn}^{2+}}} = 0.06\text{V} > 0$$

可以反应

4. 判断氧化还原反应进行的次序

一种氧化剂可以氧化几种还原剂时, 先氧化最强的还原剂; 还原剂首先还原最强的氧化剂

※上述只有在有关氧化还原反应的速率足够快的情况下才正确

5. 判断氧化还原反应进行的程度

$$\Delta_r G_m^{\theta} = RT \ln K^{\theta} = -2.303RT \lg K^{\theta}, \quad \Delta_r G_m^{\theta} = -nFE^{\theta}, \quad E^{\theta} = \frac{2.303RT}{nF} \lg K^{\theta},$$

$$\text{当 } T=298.15\text{K 时, } E^{\theta} = \frac{0.0592 \lg K^{\theta}}{n}, \text{ 则 } \lg K^{\theta} = \frac{nE^{\theta}}{0.0592}$$

可见, 电动势 E^{θ} 越大, 氧化还原的 K^{θ} 越大, 反应进行的越完全。

6. 计算弱电解质的解离常数及难溶电解质的溶度积常数

$$\text{弱电解质: } E^{\theta}_{\text{HA}/\text{H}^+} = 0.0592 \lg K^{\theta}_{a, \text{HA}}$$

$$\text{难溶电解质: } E^{\theta}_{\text{MB}_m/\text{M}} = E^{\theta}_{\text{M}^{n+}/\text{M}} + \frac{0.0592}{n} \lg K^{\theta}_{sp, \text{MB}_m}$$

四、元素标准电极电势图及其应用

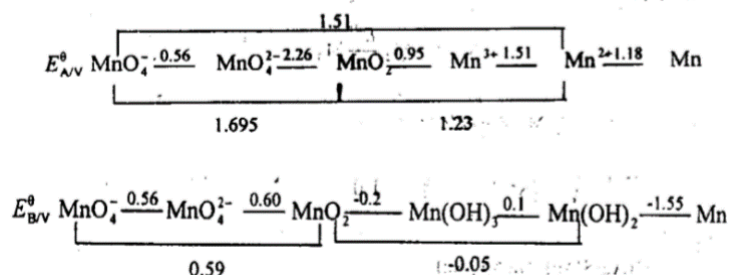
1. 元素电势图定义及其表示方法

(1) 定义: 表明元素各种氧化态之间标准电极电势关系的图

(2) 表示方法:

① 将同一元素有三种或以上氧化值的物种, 按从左到右氧化值从高到低排列

② 两物种间“——”相连, 线上方为电极电势值



2. 应用

(1) 比较氧化性强弱

(2) 判断是否发生歧化反应:

$E(\text{右}) > E(\text{左})$ 歧化反应能发生

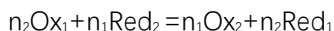
$E(\text{左}) > E(\text{右})$ 逆歧化反应能发生

(3)计算电对的未知标准电极电势

五、氧化还原滴定法

1.氧化还原反应必须具备的条件

(1)反应按一定的方程式定量地完成



$$\Delta E' = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}' - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}' \geq \frac{0.0592}{n_1 n_2} \times 3(n_1 + n_2) = 0.178 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)$$

是氧化还原反应进行完全的依据

对于 $n_1 = n_2 = 1$ 的反应: $E \geq 0.36 \text{ V}$

对于 $n_1 = 1, n_2 = 2$ 的反应: $E \geq 0.27 \text{ V}$

对于 $n_1 = 1, n_2 = 3$ 的反应: $E \geq 0.24 \text{ V}$

对于 $n_1 = 2, n_2 = 3$ 的反应: $E \geq 0.15 \text{ V}$

氧化还原反应得失电子数越多,两个电对的电极电势差要求越小,即反应易进行完全。

(2)反应速率要快,对于速率慢的反应,可以通过加热或加入催化剂等手段提高反应速率

(3)滴定终点指示剂变色敏锐

2.氧化还原滴定曲线

(1)滴定原理:在氧化还原滴定中,随着滴定剂不断加入,物质的氧化态和还原态的浓度逐渐改变,相应的电极电势也不断的变化,在化学计量点附近,体系的电势发生突跃
体系的电势随滴定体积的变化曲线称为**氧化还原滴定曲线**

$$\text{化学计量点的电极电势计算通式: } E_{ep} = \frac{n_1 E_1^\theta + n_2 E_2^\theta}{n_1 + n_2}$$

$$\text{滴定曲线的突跃范围: } E_{\text{还}}^\theta + \frac{3 \times 0.0592}{n_{\text{还}}} \sim E_{\text{氧}}^\theta + \frac{3 \times 0.0592}{n_{\text{氧}}}$$

3.氧化还原滴定的指示剂

(1)氧化还原指示剂:指示剂变色范围 $E_m^\theta \pm \frac{0.0592}{n} (\text{V})$

(2)自身指示剂:用滴定剂或被测物质本身的颜色变化来指示滴定终点,无需另加指示剂

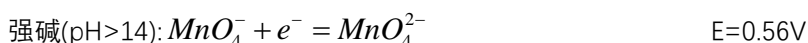
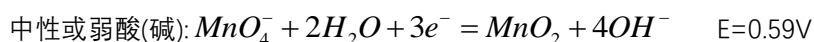
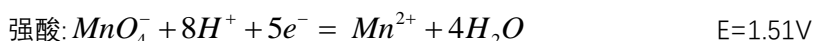
例:KMnO₄ 滴定 H₂C₂O₄

(3)专属指示剂:利用某些物质能与滴定剂或被测物产生某种特殊的颜色来指示终点

例:可溶性淀粉与游离碘生成深蓝色配合物;KSCN 可用于有 Fe³⁺ 参与的滴定

4.常用的氧化还原滴定方法

(1)高锰酸钾法



标定:基准物: H₂C₂O₄·2H₂O、Na₂C₂O₄、As₂O₃、(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O

标定条件(三度):

温度:75 ~ 85°C (低—反应慢,高—H₂C₂O₄ 分解)

酸度: $0.5 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 H_2SO_4 介质(如果用 HCl 会与高锰酸钾发生氧化还原反应)
(低— MnO_2 , 高— $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解)

速度: 滴定时先慢后快(Mn^{2+} 催化)

高锰酸钾法的应用:

直接滴定法: 可测具有还原性的物质 如: H_2O_2 、 NO_2^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 Fe^{2+} 等

间接滴定法: 可测既不具有氧化性也不具有还原性的物质 如: Ca^{2+}

返滴定法: 可测具有氧化性的物质 如: MnO_2 、 PbO_2 和一些有机物等

(2) 碘量法(详细见教材 P215)

(3) 重铬酸钾法(详细见教材 P214)

※重铬酸钾可作为基准物质直接配成标准溶液, 室温下不与 Cl^- 反应, 故可在含有 Cl^- 的介质中稳定

第九章 原子结构

一、核外电子的运动特征

1. 薛定谔方程的解及波函数

薛定谔方程在数学上有无穷多组解, 但只有满足一定条件的解才能描述电子的运动状态, 这个条件就是被称为量子数的三个常数 n 、 l 、 m , 这三个量子数的取值规律如下:

- (1) 主量子数 n : $n=1, 2, 3 \cdots \infty$, 分别对应于 K、L、M、N 电子层, 表示电子距核的平均距离, 决定原子轨道的能量.
- (2) 角量子数 l : $l=0, 1, 2 \cdots n-1$, 分别对应于 s、p、d、f、电子亚层, 决定原子轨道的**形状**. 对于多电子体系, 与主量子数 n 共同决定轨道能量.
- (3) 磁量子数 m : $m=0, \pm 1, \pm 2 \cdots \pm l$, 表示原子轨道空间**伸展方向**, 决定 l 相同的原子轨道数. 当 n 、 l 相同时, 轨道能量相同, 称为**简并轨道**.

※ m_s (自旋量子数): 除了 n 、 l 、 m 三个量子数, 还需要一个变量去具体描述每个轨道中运动状态不同的两个电子, $m_s = \pm 1/2$, 表示电子自旋方向, 取正即顺时针旋转.

例: 下列各组量子数的组合中错误的是(B)

- A、 $n=3, l=2, m=0, m_s=+1/2$ B、 $n=2, l=2, m=-1, m_s=-1/2$
C、 $n=1, l=0, m=0, m_s=-1/2$ D、 $n=3, l=1, m=1, m_s=+1/2$

解: 角量子数的最大值为 $n-1$, 而 B 选项 $n=l$, 所以 B 选项错误.

2. 多电子原子核外电子的排布

能层: 即 K、L、M、N 等电子层, 只与 n 有关

能级: 即 ns、np、nd、nf 等电子亚层, 与 n 和 l 有关

(1) 鲍林近似能级图

(对于多电子体系来说) 将能量相近的原子轨道划为一组, 称为能级组, 并将轨道由能量从低到高顺序排序, 故也可以看做电子填充顺序图.

※几点注意:

- ① 对于单电子氢原子体系, 轨道能量只与 n 有关, 所以对于 n 相同的不同能级, 它们的能量相同. 即: $E_{ns} = E_{np} = E_{nd}$
- ② 角量子数相同时, n 越大能量越大
- ③ 主量子数相同而角量子数不同的能级, 其能量随角量子数增大而增大, 不同角量子数的原子轨道能量不再相同, 即产生能级分裂现象, 如 $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$
- ④ 能级交错现象: 主量子数大的原子轨道能量低于主量子数小的原子轨道的现象, 如 $E_{4s} < E_{3d}$

※当原子序数较大时, 原子核对外层电子的吸引能力加强, 各轨道能量下降, 同一电子层的各亚层轨道能量在下降过程中趋于接近, 能级交错现象消失. 如对于氢原子来说 $E_{3d} < E_{4s}$

(2) 屏蔽效应和钻穿效应

① 屏蔽效应(解释能级分裂现象)

在多电子体系中, 某一电子受核的吸引力因为其他电子对它的排斥作用而变小, 这种作用称为屏蔽效应. 每个轨道所受屏蔽效应的大小不同, 所以出现了能级分裂现象. 计算屏蔽系见课本 P242

② 钻穿效应(解释能级交错现象)

由波函数径向分布图可知, n 大的核外电子有可能出现在离核更近的区域, 即外层电子可能钻到比内层电子更靠近核的地方, 这种现象称为钻穿效应. 4s 电子的钻穿效应使得其能量比 3d 电子的能量更小, 即出现了能级交错现象.

孤身苦读多寂寞, 扎堆学习欢乐多

(1)核外电子排布原则

- ①泡利不相容原理:在同一个原子轨道只能填充**两个**自旋方向**相反**的电子.
- ②能量最低原理:核外电子总是优先排在能量较低的轨道上
- ③洪特规则:当电子在能量相同的轨道上排布时,总是优先占据不同的轨道,并且自旋方向相同.但是,需要注意的是,当轨道处于全充满、半充满、全空时体系比较稳定,这就解释了铬($3d^5 4s^1$)和铜($3d^{10} 4s^1$)的电子排布方式.

※几点注意※

- ①可以将内层达到稀有气体结构的部分写成[X], X表示稀有气体元素符号
- ②虽然有能级交错的现象,但是书写时仍将 n 小的写在前面
- ③原子轨道失去电子是从最外层能量最高的轨道开始失,
e.g. $\text{Cu}:[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1 \rightarrow \text{Cu}^+:[\text{Ar}]3d^{10}$

二、元素的周期性

1.原子的电子层结构与元素周期性

(1)周期:随着核电荷数增加,原子最外层电子排布呈现 $ns^1 \sim ns^2 np^{1-6}$ 的周期性变化.

※过度元素:电子最后填入 d 轨道的元素

※内过度元素:电子最后填入 f 轨道的元素

周期	元素数量
第一周期	2
第二、三周期	8
第四、五周期	18
第六周期	32

(2)族:元素周期表中,外层电子结构相同的元素所在纵列称为族.周期表中将族划分为 8 个主族和 8 个副族.0 族被包括在主族中,Ⅷ族属于副族.

族数和外层电子的关系:

- ①主族族数=最外层电子数
- ②ⅠB、ⅡB 副族族数=最外层 s 电子数
- ③ⅢB、ⅦB 族数=最外层 s 电子数+次外层 d 电子数

(3)周期表的分区详见课本 P₂₅₁

2.元素基本性质的周期性

(1)原子半径

①原子半径的表示方式

- i.共价半径:相同原子形成共价单键时核间距的一半
- ii.金属半径:金属晶体中相邻原子核间距的一半
- iii.范德华半径:两个靠分子间作用力聚集的原子的核间距的一半

※相同原子的三种半径不相同,比较时应统一用一套数据

②变化规律:在周期表中,元素的原子半径从左到右依次减小,从上到下依次增加.

※有 d^5 、 d^{10} 结构的原子半径比相邻元素的大

(2)电离能变化规律

- ①第一电离能<第二电离能<第三电离能
- ②同一周期元素的第一电离能总体变化趋势为从左到右依次增大
- ③同族第一电离能的变化趋势为从上到下依次减小.

※ⅡA、ⅤA 族第一电离能比相邻族的大(电离破坏稳定结构)

(3)电子亲和能变化规律

- ①第一电子亲和能除ⅡA、ⅡB、0 族外都为负值.

②同周期元素第一电子亲和能总体变化趋势为从左到右依次减小

③同族元素电子亲和能最小的是**第二个元素**。

※但ⅡA、ⅤA族元素大于相邻两个元素。

(4)电负性变化规律(只对于**主族**元素)

①元素电负性越大，表示原子在分子中对电子的吸引能力越强。

②电负性 >2.0 大多为非金属元素，电负性 <2.0 大多为金属元素。

③同一周期从左到右电负性增大，同族从上到下电负性减小。

(5)氧化值变化规律

①主族元素(O、F除外)最高氧化值等于族数

②ⅢB~ⅥB元素和ⅡB元素最高氧化值等于族数，ⅠB元素次外层d电子也能部分参与成键，它的最高氧化值与族数不同

※氧化值和化合价不同，氧化数可以是分数

e.g. Fe_3O_4 中，Fe的氧化数为 $8/3$ ，化合价为+2、+3价

第十章 化学键与分子结构

一、离子键和离子晶体

1. 离子键

(1) 离子键的形成

- ①当两种电负性相差较大的原子形成化合物时, 电子偏向电负性较大的原子, 从而形成了正离子和负离子, 正、负离子之间的**静电作用力**就是离子键。
- ②一般的, 组成化合物的两种元素电负性差值大于 1.7 时, 该化合物就称为离子型化合物, 它们之间的化学键以离子性为主。(如 HF 中, 虽然电负性差值大, 但是是典型共价化合物)

(2) 离子键的特征

- ①**没有方向性**: 离子可以吸引空间任何方向上带相反电荷的离子。
- ②**没有饱和性**: 对于一个离子, 只要有带相反电荷的粒子进入其静电场中, 都会被吸引, 与个数无关。
※但是离子周围所吸引的粒子数是受限制的, 它受到离子半径、离子电荷数的影响。
※所以**离子化合物没有分子式**

(3) 决定离子化合物性质的因素(离子键强度)

- ①**离子电荷**: 离子所带电荷越高, 离子键越强, 化合物熔点越高。
- ②**离子半径**
 - i. 表示方法: 离子化合物稳定时两离子核间距的一半
 - ii. 变化规律: 同主族**带相同电荷数**的离子, 半径自上而下离子半径增大; 同周期从左到右**正离子**半径减小; 电子构型相同的离子, 正离子半径 < 负离子半径。(如: 钠离子半径 < 氧离子半径)
 - iii. 对离子化合物影响: 半径较小的离子形成的化合物**熔沸点高, 硬度大**。
- ③**离子的电子构型**

电子构型	实例
2 电子构型 $(n-1)s^2$	Li^+ 、 Be^{2+}
8 电子构型 $(n-1)s^2(n-1)p^6$	Na^+ 、 K^+
18 电子构型 $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$	Cu^{2+} 、 Zn^{2+}
$(18+2)$ 电子构型 $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$	Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Bi^{3+}
9~17 电子构型 $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{1-9}$	Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+}

※电子所处的轨道在空间的对称性越差, 空间伸展性越强, 稳定性也越小。

2. 离子晶体

(1) AB 型离子晶体的晶体结构

晶胞类型	一个晶胞中的正离子数	配位数
NaCl 型	4	6
CsCl 型	1	8
ZnS 型	4	4

(2) 离子的极化及其对离子晶体性质的影响

- ①**离子的极化**: 离子中原本重合的正、负电荷中心在外加电场的作用下分离的现象叫做离子的极化。由于正离子半径小, 产生的电场强, 所以一般只讨论正离子的极化能力。决定极化能力大小的因素有以下几点:

- i. 正离子所带电荷越高, 极化作用越强
- ii. 离子半径越小, 极化作用越强
- iii. 电荷、半径相近的离子极化能力: (18+2) 电子构型/18 电子构型/2 电子构型 > 9~17 电子构型 > 8 电子构型

※复杂离子的中心原子电荷高时也有一定的极化能力, 如 PO_4^{3-} 、 TiO^{2+}

- ② 离子的变形性: 离子受到极化作用而变形, 变形程度与离子的变形性有关. 一般只讨论负离子的变形性. 决定变形性大小的因素有以下几点:

- i. 离子所带负电荷越多, 离子变形性越大.
 - ii. 离子电子层越多, 变形性越大.
 - iii. 变形性: (18+2) 电子构型/18 电子构型/9~17 电子构型 > 8 电子构型 > 2 电子构型
- ※复杂负离子(如 SO_4^{2-})的变形性都不大, 因为它们的中心原子氧化数高.

- ③ 离子极化对物质的影响:

- i. 极化力越强, 化合键偏向共价键越多
- ii. 极化力越强, 化合物偏向共价化合物性质越多
- iii. 极化力越强, 化合物在水中溶解度越小

(3) 晶格能

离子的半径越小, 电荷数越高, 配位数越大, 晶体的晶格能越大.

二、共价键

1. 共价键的形成

两原子相互接近时, 自旋方向相反的未成对电子配对, 形成共用电子对, 即共价键.

2. 共价键的特点

- (1) 共价键具有饱和性.
- (2) 共价键具有方向性(决定共价化合物空间构型)

3. 共价键的类型

(1) σ 键和 π 键

- ① σ 键: 原子轨道以“头碰头”方式重叠(更稳定)
- ② π 键: 原子轨道以“肩并肩”方式重叠
- ③ 单键 = 一个 σ 键; 双键 = 一个 σ 键 + 一个 π 键; 叁键 = 一个 σ 键 + 两个 π 键

(2) 配位共价键(一个原子提供成对孤电子,)

- ① σ 配位共价键: 如 NH_4^+ , N 原子孤电子对进入 H^+ 空的 1s 轨道中, 两轨道头碰头重叠.
 - ② π 配位键: 如 CO, O 原子的孤电子对进入 C 原子空的 2p 轨道中, 两轨道肩并肩重叠.
- ※配位键一旦形成, 与一般的化学键没有区别.

4. 杂化轨道理论

杂化类型	孤电子数	几何构型	键角
sp	0	直线形	180°
sp ²	0	平面三角形	120°
	1	V 形	/
sp ³	0	正四面体型	109°28'
	1	三角锥型	/
	2	V 形	/
sp ³ d	0	三角双锥型	/
	1	变形四面体型	/
	2	T 字形	/
	3	V 形	/

sp^3d^2	0	正八面体	/
	2	正方形	/

5.价层电子对互斥理论(VSEPR 法)

(1)基本要点

①各电子对之间排斥作用大小的顺序:

孤电子对-孤电子对>孤电子对-键电子对>键电子对-键电子对

②共价键对电子对的排斥作用顺序:叁键>双键>单键

③键角越小, 电子对之间斥力越大

(2)判断分子几何构型的方法

①先算出孤电子对数

孤电子对数(LP)=1/2(中心原子价电子数-配位原子未成对电子总数-离子电荷代数)

e.g. SO_4^{2-} :LP=1/2(6-4×2-(-2))=0

NH_3 :LP=1/2(5-3×1-0)=1

②再算出价电子对总数, 根据价电子对总数确定分子的 VP 模型(详见上表)

价电子对总数(VP)=成键电子对数(BP)+LP

※无论单/双/叁键, 都算作一对电子对, 但是三种键对别的电子对斥力不同

e.g. SO_4^{2-} :VP=4+0=4 正四面体

NH_3 :VP=3+1=4 正四面体

③根据孤电子对数确定分子的几何构型

e.g. SO_4^{2-} :LP=0 正四面体

NH_3 :LP=1 三角锥型

H_2O :VP=2+2=4 正四面体型, LP=2,V 形

XeF_4 :VP=4+2=6 正八面体型, LP=2,正方形

※VSEPR 理论只能用于预测主族元素形成的简单分子结构

※同构型分子中心原子电负性越大, 键角越大

配位原子电负性越大, 键角越小

三、键参数

1.键能:断裂单位物质的量的某化学键所需的能量

键能越大, 化学键越牢固

※对于分子间不是单键的分子, 如 NH_3 , N-H 键键能就是分别断裂三根键所需能量平均值

2.键长:两成键原子之间的距离

键长越短, 化学键越牢固

3.键角:两个相邻化学键的夹角、

4.键的极性:成键原子电负性相同则键为非极性键, 电负性相差越大, 极性越大

四、分子间作用力

1.分子的极性

(1)极性分子:正负电荷中心不重合

①双原子分子:含有极性化学键(两分子电负性不同)

②多原子分子:键的极性不能因分子几何构型而抵消

(2)非极性分子:正负电荷中心重合

(3)衡量极性大小:偶极矩(向量和为 0 则为非极性分子)

2.分子的变形性和极化

(1)偶极

①永久偶极:极性分子的固有偶极.

②诱导偶极:在外加电场的作用下产生的偶极.

③瞬时偶极:在一瞬间由于正负中心不重合而产生的偶极.

(2)变形极化作用

3.分子间力

(1)取向力:**极性分子间**固有正负偶极的吸引力.

(2)诱导力:极性分子的固有偶极和非极性分子诱导偶极之间的作用力.

(3)色散力:瞬时偶极之间的作用力, 存在于任何分子间.(最大)

4.氢键

(1)氢键的表示: $X-H\cdots Y$

(2)能形成氢键的分子: H_2O 、 NH_3 、 HF

(3)氢键的特点

①方向性:形成氢键的三个原子在一条直线上.

②饱和性:一个氢原子只能形成一个氢键

③电负性越大的原子形成的氢键强度越高.

(4)氢键对物质性质的影响:分子间氢键使熔沸点升高, 分子内氢键使熔沸点降低.

第十一章 配位化合物及配位平衡

一、配合物的定义和组成

1.配合物的定义:由中心离子(或原子)和配位体按一定的组成和空间构型以配位键结合而形成的化合物.(配位键的存在是配合物与其它物质最本质的区别)

2.配合物的组成:

(1)中心离子(原子):能接受电子对的空轨道的离子或原子

①金属离(原)子(绝大多数),特别是过渡态金属: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$

②负氧化态的阴离子(极少数): I_5^- (应该写成 $[\text{I}(\text{I}_2)_2]^-$)

③高氧化态的 P 区非金属元素(少数): SiF_6^{2-} 、 PF_6^-

(2)配位体(ligand):可以给出孤电子对的离子或分子

①分类:根据含有配位原子的多少分为单齿配位体,多齿配位体

与单齿配体组成的配合物称为简单配合物

与多齿配体组成的配合物称为螯合物(有环形结构)

②举例:阴离子,如:卤素离子、 OH^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 RCOO^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 PO_4^{3-}

中性分子,如: H_2O 、 NH_3 、 CO 、醇、胺、醚

※乙二胺简写为 en,吡啶简写为 Py,

※亚硝酸根: $-\text{ONO}$,硝基: NO_2

(3)配位原子:在每个配位体中,直接和中心原子连接,提供孤对电子的原子.

(4)配位数:一个配体中所含的配位原子数目

(5)配位数:配合物中直接与中心原子相连的配位原子的个数

e.g.在 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中, K^+ 是外界, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 是内界,在内界中, Fe 是中心离子(形成体), CN^- 是配位离子,配位数为 6

※影响配位数的因素:①中心离子:半径、带电荷数增大,配位数上升;

②配位体:半径、带负电荷增加,配位数减小

浓度增大,配位数上升

③温度:上升,通常配位数下降

※配位数可以是 1-12,且大多为偶数,奇数极少见

※一些配合物无外界,如: $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

※配合物必为电中性

二、配合物的命名

1.内界与外界之间

(1)某化某:外界是简单离子的酸根, e.g. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ (氯化二氨合银(Ⅰ))

(2)某酸某:外界是复杂阴离子的酸根或为简单阳离子,内界为配阴离子

e.g. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ (硫酸四氨合铜(Ⅱ)); $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ (六氟合硅(Ⅳ)酸钾)

(3)氢氧化某:外界为 OH^- , e.g. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ (氢氧化二氨合银(Ⅰ))

2.配离子内界的命名

配位数+配体·配位数+配体+合+中心离(原)子(可变氧化数)

※配体数用一、二、三等表示,中心原子氧化数用罗马数字表示

3.多种配位体命名原则:

(1)不同配体之间用圆点“·”分开,最后一个配体缀以“合”

(2)无机配体在前,有机配体在后

孤身苦读多寂寞,扎堆学习欢乐多

- (3)阴离子配体在前，中性分子配体在后
- (4)同类配体按配位原子元素符号的英文字母顺序排列
- (5)配位原子相同的同类配体将含较少原子数的配体排在前面
- (6)配位原子、配体中原子数目相同按结构式中与配位原子相连的原子的英文字母顺序排列
- (7)当配位体化学式相同但配位原子不同(如-SCN 和-NCS)，按配位原子的符号英文字母顺序排列

三、配合物的书写

- 1.内外界的书写:阳离子在前，阴离子在后
- 2.内界的书写:[中心离(原)子(配体)_{配位数}(配体)_{配位数}]
- 3.多种配体书写时按从左至右的顺序先读的先写

四、配位键理论

- 1.配位键:配体(L)提供孤电子对，中心离子(M)提供空轨道组成的共价键(M←L)
- 2.中心原子的价电子轨道:中心原子的价电子占据的轨道和与它能量相近的轨道
- 3.成键原则: M 的价电子轨道中的空轨道发生杂化，以之来接受配位体 L 的孤电子对形成配合物(这样可以保证配合物能量最低，最稳定)

※配离子的空间构型、配位数、稳定性等主要决定于杂化轨道的数目和类型，如下

配位数	中心离子的杂化轨道类型	配离子的空间构型
2	sp	直线形
3	sp ²	平面三角形
4	sp ³	正四面体
4	dsp ² (sp ² d)	平面正方形
5	dsp ³ (sp ³ d)	三角双锥
6	d ² sp ³ (sp ³ d ²)	正八面体

五.价键理论的应用

1.解释配合物稳定性

- (1)外轨型配合物(高自旋):中心离(原)子的价电子排布不发生改变，配位体的孤对电子填入中心离子外层空轨道而形成 sp、sp²、sp³或 sp³d²等外层杂化轨道的配合物。
- (2)内轨型配合物(低自旋):中心离子的价电子重排，未成对的孤电子向内配对，配位体的孤对电子填入中心离子腾出的内层空轨道上而形成 dsp²、d²sp³等内层杂化轨道的配合物。

d ¹ ~ d ³	内轨型
d ⁴ ~ d ⁷	内、外轨型都有
d ⁸	Ni ²⁺ 、Pd ²⁺ 、Pt ²⁺ 等大多数形成内轨型
d ⁹	一般为外轨型但 Cu ²⁺ 形成配位数为四的配合物时为内轨型
d ¹⁰	外轨型

※中心离(原)子的电荷越高，电负性越大，越易形成内轨型化合物

2.配合物的磁性

$$\text{配合物的磁矩}(\mu) \quad \mu = \sqrt{n(n+1)}$$

式中:n: 配离(原)子中未成对电子数; μ : 单位:玻尔磁子(B. M.)

孤身苦读多寂寞，扎堆学习欢乐多

n	0	1	2	3	4	5
$\mu/B.M.$	0	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92

由配合物的磁矩可判断配合物的类型

若算得 $n <$ 自由离子的成单电子数,则为内轨型

若算得 $n =$ 自由离子的成单电子数,则为外轨型

※此法不适用于中心离子电子构型为 $d^1 \sim d^3$ 及 Cu^{2+} 作中心离子配位数为四的配合离子

六、配位平衡及配合物的稳定常数

1.配位—解离平衡

2/3.配合离子的(不)稳定常数——解离常数

$K_1^\theta, K_2^\theta, K_3^\theta, K_4^\theta$ 称为逐级不稳定常数(解离常数)

$\beta_1^\theta, \beta_2^\theta, \beta_3^\theta, \beta_4^\theta$ 称为累积不稳定常数

注意: 不稳定常数也可用 $K_{\text{不稳}}^\theta$ 或 K_d^θ 表示

$K_1^\theta, K_2^\theta, K_3^\theta, K_4^\theta$ 称为逐级稳定常数(形成常数)

$\beta_1^\theta, \beta_2^\theta, \beta_3^\theta, \beta_4^\theta$ 称为累积稳定常数(形成常数)

※稳定常数也可用 $K_{\text{稳}}^\theta$ 或 K_f^θ 表示

4.稳定常数的应用

※计算平衡时配合物各物种的分布※

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \cdots + [ML_n]$$

$$[ML_n] = \beta_n^\theta [M][L]^n$$

※判断配合反应的方向

配合离子间的转化,主要决定于配合离子稳定常数的差别

不稳定的配合物易转化为稳定的配合物, 配合离子稳定常数之差越大,转化越完全

※判断难溶盐生成或溶解的可能性

决定反应方向的因素:

配合物的稳定常数 K^θ 和沉淀的 K_{sp} 的大小

配合剂与沉淀剂的浓度

七、螯合物

1.螯合物的特点

螯合物是中心离(原)子与多齿配位体形成的环状配合物,这种配合物具有较大的稳定性

2.EDTA 及其与金属离子形成螯合物的特点

(1) EDTA 乙二胺四乙酸的结构与性质, 配位滴定中使用的是它的二钠盐

(2)EDTA 在溶液中的存在形式 水溶液中形成 H_6Y^{2+} ,相当于一个 6 元酸

pH	主要存在形式
< 1	H_6Y^{2+}
2. 67-6. 16	H_2Y^{2-}
$> 10. 26$	Y^{4-}

(3)EDTA 与金属离子的配合物的特点与稳定性:

①EDTA 与金属离子的配合物的特点:

i:与金属离子能形成多个多元环(螯合物),稳定性高

ii: 配合比简单,与大多数金属离子形成 1:1 配合物

iii:配合物易溶于水

※EDTA 与常见金属离子形成的配合物的稳定常数(P465)

3.EDTA 配位反应中的副反应系数

(1)EDTA 的副反应系数

- ①酸效应系数随溶液酸度增加而增大,随溶液 pH 增大而减小;
- ② $\alpha_{Y(H)}$ 的数值越大,表示酸效应引起的副反应越严重;
- ③ $\alpha_{Y(H)}=1$,表示 Y 未发生副反应;

通常 $\alpha_{Y(H)} > 1$, $[Y'] > [Y]$, $\alpha_{Y(N)} = 1 + K_{NY}^{\theta} [N]$, $\alpha_Y = \alpha_{Y(N)} + \alpha_{Y(H)} - 1$

(2)金属离子的总副反应系数 $\alpha_M = \alpha_{M(L)} + \alpha_{M(OH)} - 1$

4.配合物的条件稳定常数

配合物的稳定常数是不考虑副反应的情况下,配位反应进行程度的一种表征.当存在副反应\

时,应用条件稳定常数表示. $(\lg K'_{MY} = \lg K_{MY}^{\theta} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y)$

参考 P355 例题 11.3

八、配位滴定分析法

1.配位滴定曲线

(1)影响配位滴定突跃的因素

- ①被测离子浓度越大,滴定突跃越大
- ② K'_{MY} 越大滴定突跃越大
- ③pH 值越大滴定突跃越大

2. 配位滴定的条件

(1)单一离子准确滴定的条件 $\lg C_M K'_{MY} \geq 6$

滴定的适宜 pH 范围: pHmin ~ pHmax

①配位滴定最低 pHmin 的确定(最高酸度)

i: $\lg \alpha_{Y(H)_{\max}} = \lg K_{MY}^{\theta} - 8$

ii:依据林邦曲线的最高酸度

②配位滴定最高 pHmax 的确定(最低酸度)

滴定允许的最大 pH 值可由金属离子氢氧化物的沉淀溶解平衡计算得

到: $K_{sp}^{\theta} = [M][OH]^n$

(2)混合离子的滴定条件

当 $\lg \alpha_{Y(H)} \geq 20 \lg \alpha_{Y(N)}$, N 离子干扰可以忽略,只考虑 pH 干扰即可,因此此时只要控制

好溶液 pH 就与单一离子一样, 反之则只用考虑 N 离子干扰,pH 干扰可以忽略

※混合离子分别滴定的方法:

- ①控制酸度法 ($\Delta \lg K^{\theta} \geq 6$)
- ②掩蔽法 当 $\Delta \lg K^{\theta} < 6$ 时常用此法
- ③配位掩蔽法:加入能与干扰离子 N 形成稳定、易溶的无色或浅色配合物的掩蔽剂
- ④氧化还原掩蔽法:加入能与干扰离子发生氧化还原反应的氧化剂或还原剂
- ⑤沉淀掩蔽法:加入能与干扰离子生成沉淀的沉淀剂,并在沉淀存在下直接进行滴定

3.配位滴定指示剂——金属指示剂

(1)性质及作用原理

金属指示剂是一种配位试剂,与被测金属离子配位前后具有不同颜色

(2)金属指示剂应具备的条件

- ①在滴定的 pH 范围内,游离指示剂与金属指示剂配合物之间应有明显的颜色差别
- ②指示剂与金属离子生成的配合物应有适当的稳定性

※不能太大:应能够被滴定剂置换出来

※不能太小:否则,未到终点时就游离出来,使滴定终点提前到达

※指示剂的封闭:指示剂与金属离子生成了稳定的配合物而不能被滴定剂置换

③指示剂与金属离子的反应要迅速、灵敏且有良好的变色可逆性,指示剂与金属离子生成的配合物应易溶于水

※指示剂的僵化:如果指示剂与金属离子生成的配合物不溶于水,生成胶体或沉淀,在滴定时,指示剂与 EDTA 的置换作用进行的缓慢而使终点拖后变长。

④指示剂应比较稳定,以利于储存和使用

4.配位化合物的应用

(1)无机元素的分离与提取

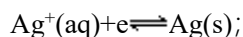
(2)分析化学中的应用

(3)催化剂:配合催化剂,多用于有机合反应

(4)生命过程

下面用两个例题帮助大家更好地理解这一章

例 1:已知 298K 下: $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}(\text{aq}) + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}); E^\ominus = 0.017\text{V}$



$$E^\ominus = 0.799\text{V}$$

(1)将上述两电对组成电池, 写出电池符号, 电池反应, 并计算其标准电动势;

(2)计算 $K_f^\ominus(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-})$ 。

解: (1)设计电池: $(-)\text{Ag}(\text{s}) | [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}(\text{aq}, c^\ominus), \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}, c^\ominus) || \text{Ag}^+(\text{aq}, c^\ominus) | \text{Ag}(\text{s}) (+)$

电池反应为 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}(\text{aq})$

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\ominus(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}/\text{Ag}) = 0.7991 - 0.017 = 0.7821\text{V}$$

(2)电池达到平衡时, 即 $E = 0 = E^\ominus - 0.0592 \lg K_f^\ominus(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-})$

$$\text{所以 } 0.7821 = 0.0592 \lg K_f^\ominus(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-})$$

$$K_f^\ominus(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}) = 1.63 \times 10^{13}$$

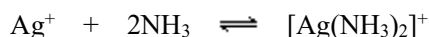
例 2:在浓度为 $0.12\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液中加入 NH_3 至生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 达到平衡, 然后加入 KCl 溶液使 Ag^+ 浓度稀释一倍, Cl^- 浓度为 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 问 NH_3 的平衡浓度至少应大于多少才能防止生成 AgCl 沉淀? (已知 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的稳定常数 $K_{\text{稳}}^\ominus = 1.6 \times 10^7$, AgCl 溶度积 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) = 1.5 \times 10^{-10}$)。

解: 为防止 AgCl 沉淀, 溶液中允许 Ag^+ 最大浓度

$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) / [\text{Cl}^-] = 1.5 \times 10^{-10} / 0.01 = 1.5 \times 10^{-8} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

为计算方便, 假设全部 Ag^+ 都转化为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, 其浓度为 $0.06\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 然后建立离解平衡。

设平衡时 $[\text{NH}_3] = x (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$, 则



$$\text{平衡时浓度}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad 1.5 \times 10^{-8} \quad x \quad 0.06 - 1.5 \times 10^{-8}$$

$$\text{已知 } K_{\text{稳}}^\ominus = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{2+}] / [\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 = (0.06 - 1.5 \times 10^{-8}) / (1.5 \times 10^{-8} x^2) = 1.6 \times 10^7$$

由于 $K_{\text{稳}}^\ominus$ 很大, $0.06 - 1.5 \times 10^{-8} \approx 0.06$

$$\text{所以 } K_{\text{稳}}^\ominus = 0.06 / (1.5 \times 10^{-8} x^2) = 1.6 \times 10^7, \text{ 得 } x = 0.5 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

为防止 AgCl 沉淀, NH_3 的平衡浓度必须大于 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

第十二章 主族元素及其化合物概述

一、主族元素的单质

1. 单质的组成

(1) 分类

①金属单质：以金属键结合的金属晶体

②非金属单质：(除 H₂、F₂、Cl₂、O₂、N₂ 等气体、稀有气体和 Br₂ 液体外,其他都是固体.)

(2) “8-n”规则(氢元素 2-n 个)

n 族非金属元素每个原子可以提供 8-n 个价电子,一般与相隔的 8-n 原子成共价单键

	n(族数)	8-n(价电子数)	单质分子类型
稀有气体	8	0	单原子分子(分子晶体)
VIIA 族元素	7	1	双原子分子(分子晶体)
VIA 族	6	2	链状、环状多原子分子 (O ₂ 不是以单键键合,所以 O ₂ 例外)
VA 族	5	3	具有立体结构的多原子分子,如 P ₄ 、As ₄ (正四面体)(N ₂ 不是以单键键合,所以 N ₂ 例外)
IVA 族	4	4	具有多种结构的多原子分子(如金刚石、石墨)

(3) 单质分类:

①小分子物质：稀有气体、X₂(卤素)、H₂、O₂、N₂ 等

②多原子分子物质：S₈、P₄、As₄ 等

③巨型分子物质：石墨、金刚石、C₆₀ 等

※除 O₂、N₂ 不以单键键合以外,其它单质分子均符合 8-n 规则

2. 单质的化学性质

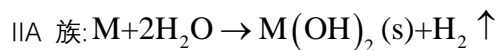
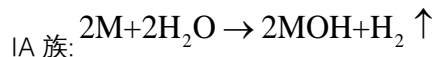
(1) 氧化还原性

①s 区金属单质：除 H₂ 外均有很强的还原性,易形成阳离子盐,阳离子氧化数等于其族数

②p 区的非金属单质,其既有氧化性,又有还原性(对金属一般表现氧化性,形成负氧化值化合物;对活泼非金属表现还原性,形成正氧化值化合物)

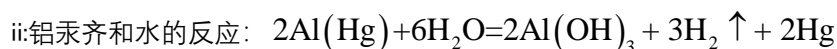
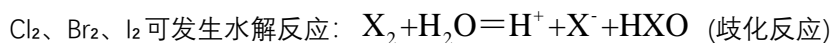
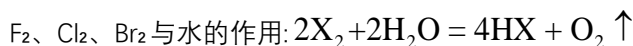
(2) 与水的反应

①s 区元素(置换 H 放出氢气)



②p 区金属(除铝汞齐 Al(Hg)和卤素外)一般不与水直接作用)

i: 卤素与水反应:



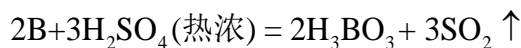
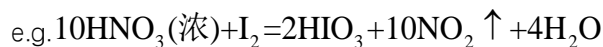
(3) 与酸的反反应

①大部分金属元素:反应置换出氢气(如 Zn、Al)

②非金属单质

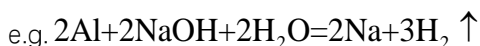
i:与稀酸:一般不反应

ii:和浓酸:(如:C、P、S、I₂、B)可与浓 HNO₃和热浓 H₂SO₄等酸反应

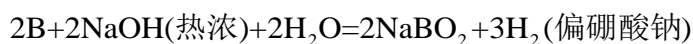
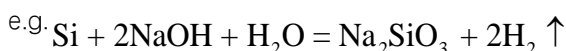


(4)单质与碱的反应

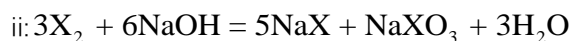
①两性金属 Be、Al、Ge、Sn、Zn 与碱发生置换反应



② B、Si 等可与碱发生置换反应



③卤素单质(Cl₂、Br₂、I₂)可与碱发生歧化反应 (两类)



常温下,Cl₂与碱的歧化为前者,Br₂、I₂与碱的歧化则为后者.

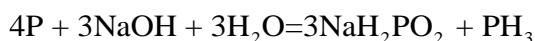
※后者的反应速度和温度的关系与卤素的种类有关:

对 Cl₂: 室温反应慢,70°C 左右变快;

对 Br₂: 0°C 反应慢,室温反应变快;

对 I₂: 0°C 反应已经很快;

④S、P 与碱在加热条件下的歧化反应



⑤单质硫与可溶性硫化物的作用

3.元素性质的对角线规则

(1)定义: 在 s 区和 p 区元素中,左上方和右下方元素的性质呈现出相似性

(2)典例: 锂与镁、铍与铝、硼与硅

(3)解释: 处于周期表左上右下对角线位置上邻近的两个元素,由于电荷和半径的影响恰好相反,它们的离子极化作用比较相近,从而使它们的化学性质比较相似.

二、氟、氯、溴、碘单质的制备

F ₂	$2\text{KHF}_2 \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{KF} + \text{H}_2 + \text{F}_2$
Cl ₂	工业上(电解): $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{H}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{NaOH}$

	<p>实验室(氧化还原):</p> $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$
Br_2	<p>氧化剂: $\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- \longrightarrow \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$</p> <p>逆歧化: $\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$</p>
I_2	<p>氧化剂: $\text{Cl}_2(\text{适量}) + 2\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$</p> <p>$\text{Cl}_2$ 过量时: $5\text{Cl}_2 + \text{I}^- + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{IO}_3^- + 10\text{Cl}^- + 12\text{H}^+$</p> <p>$\text{MnO}_2 + \text{H}^+ + 2\text{I}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$</p> <p>工业: $2\text{IO}_3^- + 5\text{HSO}_3^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-} + 3\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$</p>

三、氢及其氢化物

1. 氢化物的类型

离子型氢化物(类盐)	与除 Be、Mg 以外的 IA、IIA 族金属形成 如: NaH 、 LiH 、 CaH_2
共价型氢化物(分子型)	与 p 区元素形成的氢化物, 如: CH_4 、 NH_3 、 H_2O 、 HF
金属型氢化物(间充型)	d 区、ds 区元素的氢化物, 认为 H 填充于金属晶格的空隙之间这些氢化物保持金属的一些性质, 组成不定, 无准确化学式如: $\text{PdH}_{0.8}$

(1) 离子型氢化物(碱金属与氢以离子键结合)的性质

- ①白色晶体, 热稳定性差(可通过反应焓变判断): $2\text{NaH} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Na} + \text{H}_2 \uparrow$
- ②强烈水解, 放出氢气: $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$
- ③都是强还原剂: $\text{TiCl}_4 + 4\text{NaH} = \text{Ti} + 4\text{NaCl} + 2\text{H}_2 \uparrow$
- ④易于形成加成物: $4\text{LiH} + \text{AlCl}_3 = \text{LiAlH}_4 + 3\text{LiCl}$

(2) 共价型氢化物及性质

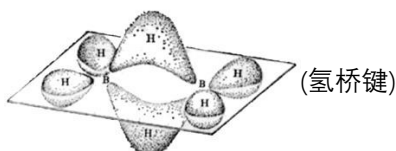
- ①热稳定性(与组成氢化物的非金属元素的电负性有关(电负性越大, 氢化物越稳定))
变化规律: 同族元素从上至下, 氢化物热稳定性递减($\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$)
同一周期从左至右, 氢化物热稳定性递增($\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$)
- ②还原性(HAn)(主要取决于 An^- 的失电子的能力(An 元素电负性越小, 离子半径越大, 还原性越强))
变化规律: 同族元素从上至下, 氢化物还原性递增($\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$)
同一周期从左至右, 氢化物还原性递减($\text{CH}_4 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{HF}$)

※主要表现在与 O_2/Cl_2 /金属离子 M^{n+} /氧化性含氧酸盐反应上

※例子※

B_2H_6 : 利用 sp^3 杂化轨道, 与氢形成三中心两电子键

孤身苦读多寂寞, 扎堆学习欢乐多



③水溶液的酸碱性及变化规律

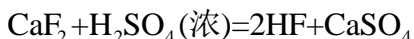
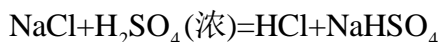
- i. 碳族元素和氮族元素(NH_3 除外)的氢化物不显酸碱性
- ii. 氧族元素(H_2O 除外)和卤族元素氢化物的水溶液显酸性
- iii. 同一周期从左至右酸性递增 $\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$
- iiii. 同一族从上至下酸性递增 如 $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$

(3)金属型(过渡型)氢化物

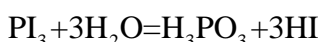
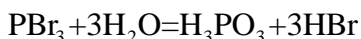
2.制备卤化氢的方法

(1)单质合成法: 适用于 HCl 的制备: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HCl}$

(2).复分解法: (不可用浓 H_2SO_4 制备 HBr 和 HI)



(3)卤化物的水解法: 适用于 HBr 及 HI 的制备:



四、卤化物

(1)定义: 金属、非金属与卤素形成的化合物

(2)性质变化及规律

- ①与 s 区的金属 (Li 、 Be 除外) 形成离子型卤化物, 熔、沸点高、挥发性低, 熔融时导电
- ②与 p 区非金属元素形成共价型卤化物, 熔、沸点低, 有挥发性, 熔融时不导电
- ③与 p 区同族元素形成的卤化物, 键型从上到下由共价型逐步过渡到离子型, 如

	NF_3	PF_3	AsF_3	SbF_3	BiF_3
键型	共价型	共价型	共价型	过渡型	离子型
熔点/ $^\circ\text{C}$	-206.6	-151.5	-85	292	727

(3)水溶性

- ①大多数卤化物易溶于水
- ② AgX ($\text{X} = \text{Cl}$ 、 Br 、 I) 难溶于水, AgF (离子型)易溶于水
- ③ PbX_2 、 Hg_2X_2 、 CuX 难溶于水
- ④ CaX_2 ($\text{X} = \text{Cl}$ 、 Br 、 I) 易溶于水, CaF_2 难溶于水, 都是离子型卤化物, 但 F^- 半径小、与 Ca^{2+} 吸引力强, 晶格能大, 使其难溶于水
- ⑤重金属的卤化物水溶性: $\text{MF}_n > \text{MCl}_n > \text{MBr}_n > \text{MI}_n$

(4)水解性

- ①活泼金属的卤化物大多数在水中电离而不水解唯氟化物在水中水解
- ②活泼性较差的金属卤化物在水中发生水解
- ③大部分非金属卤化物遇水发生完全水解
- ④少数非金属卤化物遇水既不电离也不水解 如: CCl_4 、 CF_4 、 SF_6

五、含氧酸的种类及性质

1. 卤素的含氧酸

(1) 卤素含氧酸的种类

种类	次卤酸	亚卤酸	(正)卤酸	高卤酸
化学式(通式)	HXO	HXO ₂	HXO ₃	HXO ₄
氧化值	+1	+3	+5	+7

从左至右：酸性增强,稳定性增大(HClO₂除外),氧化性减弱(HClO₂除外)

※HClO₂稳定性小于 HClO,氧化性强于 HClO

※氯的各种含氧酸性质的比较

酸性: HClO < HClO₂ < HClO₃ < HClO₄

稳定性: HClO₂ < HClO < HClO₃ < HClO₄

氧化性: HClO₂ > HClO > HClO₃ > HClO₄

(2) 硫的含氧酸及性质

①(浓)硫酸结构及其性质

i: 结构: sp³ 杂化,分子中除存在 σ 键外还存在(p-d) π 键

ii: 强吸水性: 作干燥剂(从纤维、糖中提取水)

iii: 强氧化性: (与活泼金属) $3\text{Zn} + 4\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) = 3\text{ZnSO}_4 + 4\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$

iiii: 脱水性

② 硫代硫酸盐(Na₂S₂O₃·5H₂O,海波,大苏打)

性质: 易溶于水,水溶液呈弱碱性;遇酸分解;具有还原性.

(3) 磷的含氧酸及性质

① 次磷酸(H₃PO₂)及其盐

结构: 分子中除存在 σ 键外还存在(p-d) π 键

性质: 一元中强酸

强还原剂: 将银离子、汞离子、铜离子、镍离子等还原为单质

② 亚磷酸(H₃PO₃)及其盐

结构: 分子中除存在 σ 键外还存在(p-d) π 键

性质: 二元中强酸

强还原性: $\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{Ag} + 2\text{H}^+$

③ 磷酸 H₃PO₄

结构: 分子中除存在 σ 键外还存在(p-d) π 键

性质: 三元中强酸

特性: 脱水缩合后形成焦磷酸、聚磷酸、(聚)偏磷酸

④ 焦磷酸(H₄P₂O₇)

⑤ 三(聚)磷酸: ((H₅P₃O₁₀))

⑥ 偏磷酸: HPO₃

(4) 硼的含氧酸(硼酸)

性质: 一元弱酸(固体酸)

硼酸的酸性并不是本身给出质子,

而是由于硼为缺电子原子,加合了

来自水分子中的 OH⁻而释放出 H⁺

(5)简单含氧酸的结构

- ①只含简单单键的含氧酸(HClO 、 H_3AsO_3) HnROm (氧原子数与氢原子数相等 $m = n$)
- ②含一般双键的含氧酸(H_2CO_3 、 HNO_2) HnROm ($m - n = 1$, R 一般为第二周期元素,氧原子数多于氢原子数)
- ③分子中含有离域大 π 键的含氧酸,性质特殊,
离域大 π 键: 由三个或三个以上原子形成的 π 键
e.g. HNO_3 采取 sp^2 杂化 π 键
 NO_3^- 、 CO_3^{2-} : π 键
- ④分子中具有($p - d$) π 键的含氧酸 HnROm ($m > n$, R 一般为第三周期及以后元素)

(6)含氧酸酸性的强弱

① $\text{R}-\text{O}-\text{H}$ 规则

i:内容

化合物的酸碱结构可表示为 $\text{R}-\text{O}-\text{H}$,其可视为由 R^+ 、 O^{2-} 和 H^+ 三种离子组成.若 R^+ 与 O^{2-} 间的吸引力大于 O^{2-} 和 H^+ 间吸引力,则在 $\text{O}-\text{H}$ 键处断裂,显酸性;反之,则在 $\text{R}-\text{O}$ 键处断裂,显碱性;若二者相当,则显两性

电离方式与阳离子的极化作用有关, 阳离子的极化作用可用离子势衡量:

$$\text{离子势}(\phi) = \frac{\text{阳离子的电荷}(z)}{\text{阳离子半径}(r)}$$

$\sqrt{\phi}$	< 7	$7 \sim 10$	> 10
$\text{R}-\text{O}-\text{H}$ 酸碱性	碱性	两性	酸性

酸或碱的强弱主要决定于 R^+ 的电荷及其半径的大小. R^+ 的电荷越高,半径越小, R^+ 与 O^{2-} 的静电引力越大,酸性越强;反之,碱性越强.

※这种判断酸碱性及强弱只是个经验规律,有例外,

如: $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的 $\sqrt{\phi} = 5.2$ 但它是两性氢氧化物

②酸碱强度的变化规律

同一周期元素从左至右碱性递减,(最高价)含氧酸酸性递增

同一主族元素从上至下碱性递增,含氧酸酸性递减

同一元素形成几种不同氧化态的碱或含氧酸,随氧化态升高,碱性减弱,酸性增强

※注意: ROH 规则未考虑到除羟基外与 R 相连的其它原子的影响,特别是非羟基 O 原子的影响

(2)鲍林规则

- ①内容: 氢氧化物或含氧酸可写作 HnROm 或 $\text{ROm}-n(\text{OH})_n$ ($m - n$ 为非羟基氧(不与氢键合的氧原子)的数目,非羟基氧 原子数目越多,酸性越强.)
- ②内因: 中心原子 R 的电负性上升, 中心原子 R 的半径下降, 中心原子 R 对 OH 中氧的吸引力上升, 使 OH 中氧原子的电子云密度下降, H 易离解,酸性上升。
- ③推论: 含氧酸缩合程度越大,酸性越强

e.g. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 > \text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10} > \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 > \text{H}_3\text{PO}_4$

七、非金属含氧酸及其盐的性质

1.溶解性

(1)变化规律:

绝大部分钠盐、钾盐、铵盐及酸式盐都易溶于水

硝酸盐和氯酸盐几乎都易溶于水,且溶解度随温度升高而迅速增大

多数硫酸盐都易溶, PbSO_4 、 BaSO_4 、 SrSO_4 难溶、 CaSO_4 、 Ag_2SO_4 、 HgSO_4 、 Hg_2SO_4 微溶
正磷酸盐大多数难溶于水

除 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 外的碳酸盐都难溶于水,其中又以 CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 PbCO_3 最难溶

(2)热稳定性

①相同金属离子与相同成酸元素组成的含氧酸盐热稳定性顺序:正盐>酸式盐

②不同金属离子与相同含氧酸根组成的盐热稳定性顺序

碱金属盐>碱土金属盐>过渡金属盐>铵盐

③相同金属离子与不同酸根组成的盐,结构对称性越好盐越稳定

e.g.四面体结构的 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 盐中的 S、P 处于 4 个 O 的包围中心,完全被屏蔽起来,
相对于三角形或三角锥形的 ClO_3^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 盐,热稳定性更好些

④同一成酸元素高氧化值的含氧酸盐更稳定,如 $\text{KClO}_4 > \text{KClO}_3 > \text{KClO}$

(3)氧化还原性

①含氧酸及其盐的氧化还原性主要取决于:

成酸元素的非金属性: 非金属性越强,氧化性越强

非金属性较弱的含氧酸及其盐无氧化性

成酸元素的氧化值: 高氧化值: 一般表现氧化性

中间氧化值: 既有氧化性又有还原性

在水溶液中的氧化还原性: E° 越正,表明氧化型物质的氧化性越强

E° 越负,表明还原型物质的还原性越强

②变化规律

含氧酸盐在酸性溶液中比在碱性溶液中氧化性强

同一周期中各元素最高氧化值(或同类型低氧化值)的含氧酸的氧化性从左至右递增

同族元素从上至下最高氧化值含氧酸的氧化性多数递增,次卤酸氧化性依次递减

同类型中间氧化态的含氧酸中,第四周期元素的含氧酸最强

相同元素不同氧化值的含氧酸,如浓度相同,低氧化值的氧化性>高氧化值氧化性

一般来说,浓酸比稀酸的氧化性强,含氧酸又比含氧酸盐的氧化性强

一般浓酸比稀酸氧化性强,酸比其盐氧化性强

第 13 章 过渡元素

一、d 区元素

1. d 区元素的通性

(1) 原子的电子层结构及原子半径

- ① 价电子构型: $(n-1)d^{1-9}ns^{1-2}$ (例外: Pd $4d^{10}5s^0$)
- ② 原子半径同周期从左向右: 第四周期: 原子半径缓慢减小, 第五、六周期: 略减小
- ③ 同主族从上到下: 原子半径增大 (第五、六周期(IIIB 除外)由于“镧系收缩”原子半径接近)

(2) 金属活泼性

- ① 变化规律: 同一周期从左到右, 活泼性逐渐减弱;
同一主族从上到下(IIIB 族除外), 活泼性逐渐减弱
- ② 与酸的反应: 与酸作用生成氢气, 有第一过渡系元素以及第二过渡元素钪、镧
不与酸反应: 第二、三过渡系元素

(3) 氧化值(特征: d 区元素有多种氧化值)

- ① 第一过渡系元素随原子序数增加, 最高氧化值逐渐升高, 3d 轨道中电子数超过 5 时, 最高氧化值逐渐降低;
- ② 第二、三过渡系元素同上, 但这些元素的最高氧化值的化合物稳定, 而低氧化值的化合物不常见。同主族元素从上到下, 高氧化值的化合物趋向稳定

(4) 离子的颜色: 水合离子大多具有颜色

(5) 配位性: 过渡元素易形成配合物

(6) 磁性: 多数过渡金属原子或离子有未成对电子, 具有顺磁性, 未成对电子数越多, 磁矩越大

(7) 催化性: 许多过渡元素及化合物有独特的催化性能, Pt, Pd, Fe, Cu, V, …… PdCl₂, V₂O₅…等较常用

2. 铬

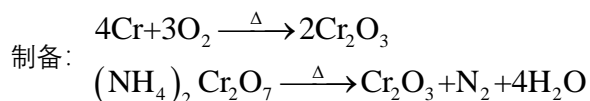
(1) 性质及用途

- ① 性质: 银白色、有光泽、沸点熔点高、硬度大: 还原性较强, 能溶于稀酸, 但不溶于浓硝酸: 加热

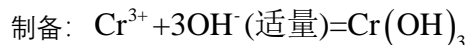
时能与氯、溴、碘反应。

② 铬(III)的氧化物及氢氧化物用途

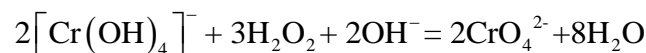
i: (铬绿)——可作绿色染料



ii: $\text{Cr}(\text{OH})_3$: 灰绿色胶状沉淀



性质: 两性氢氧化物



(2) 铬盐

① $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 CrO_4^{2-} 间的转化

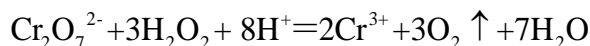
i: pH 值的影响

当 $\text{pH} < 2$: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 为主; 当 $\text{pH} > 6$: CrO_4^{2-} 为主

孤身苦读多寂寞, 扎堆学习欢乐多

ii:溶解度的影响

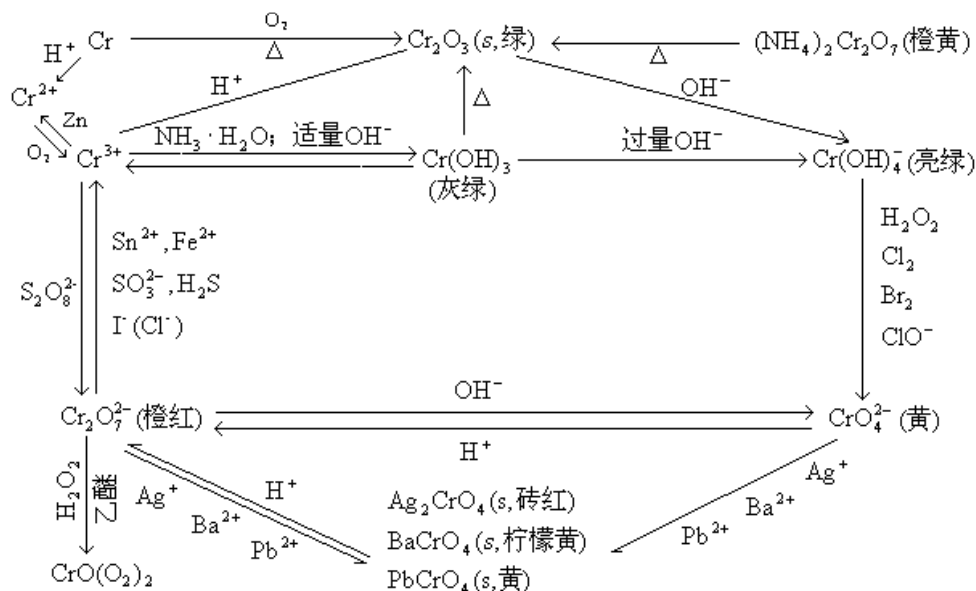
② $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的氧化性



性质: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 及其溶液非常稳定,可作为**基准物**

实验室常用洗液: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ +浓 H_2SO_4

※小结如下



3. 锰

(1)性质及用途

①性质:外形与铁相似,块状锰是白色金属,质硬而脆:活泼,易溶于稀的、非氧化性酸

高温下与卤素、S、C、N、Si、B 等非金属反应生成相应的化合物

②用途:以锰铁的形式制造各种合金钢、代替镍制造不锈钢、人体必需的微量元素

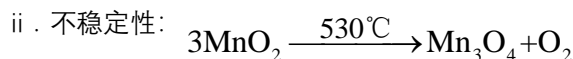
(2)锰的氧化物及氢氧化物

① $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (白色)

※ $\text{Mn}(\text{II})$ 在碱性条件下不稳定(还原性强),在酸性条件下稳定(还原性差)

② MnO_2

i. 黑色无定形粉末,不溶于水和稀酸



iii. 酸性条件下氧化性强

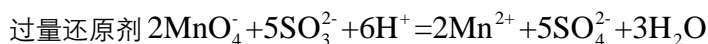
※碱性条件下有还原性,被氧化为 $\text{Mn}(\text{VI})$

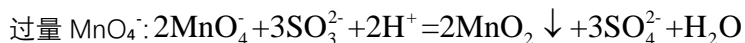
(3)锰盐的性质

① Mn^{2+} 盐

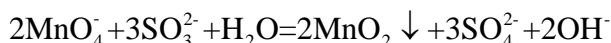
⑤ KMnO_4

i: 在酸性介质中

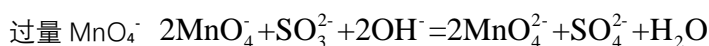
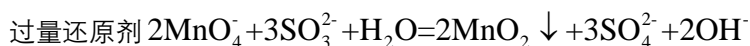




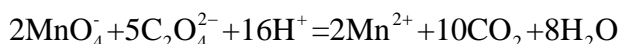
ii. 在中性介质或弱碱中



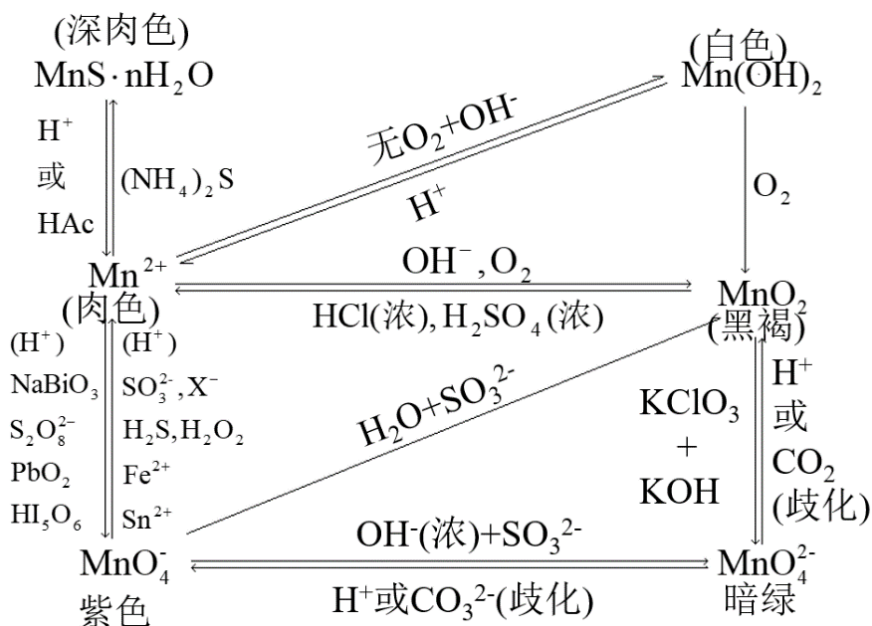
iii. 强碱介质



iiii. 氧化草酸反应



※小结如下:

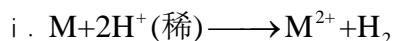


4. 铁、钴、镍的性质(※他们的最高氧化值不等于族序数)

(1) 单质的性质

① 物理性质: 白色金属, 磁性材料

② 化学性质



ii. 钝化: 冷浓 H_2SO_4 、浓 HNO_3 可使 Fe, Co, Ni 钝化

iii. 纯 Fe, Co, Ni 在水、空气中稳定

加热时, Fe, Co, Ni 可与 $\text{O}_2, \text{S}, \text{X}_2$ 等反应

(2) 氧化物

FeO(黑) CoO(灰绿) NiO(暗绿)

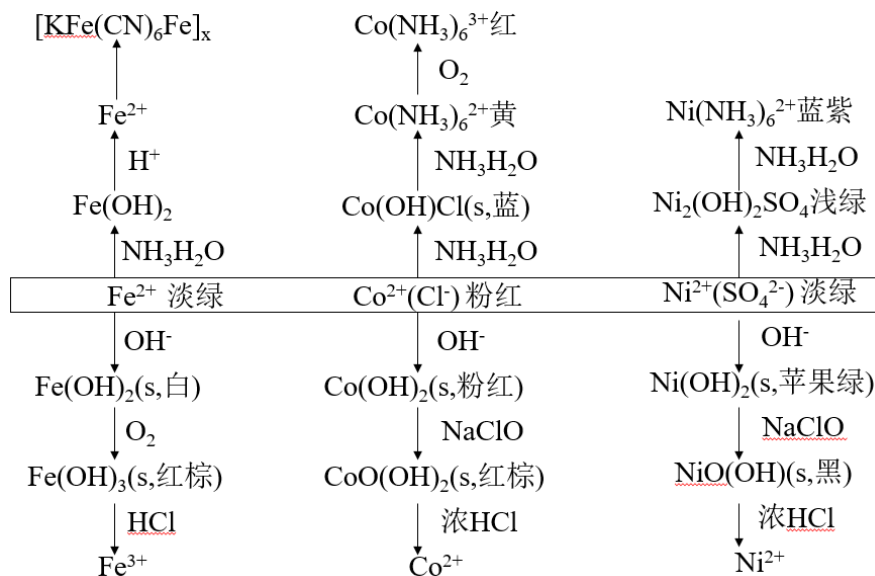
Fe₂O₃(砖红) Co₂O₃(黑) Ni₂O₃(黑)

(3) 氢氧化物:

① 与碱反应: 还原性次序: $\text{Fe}(\text{OH})_2 > \text{Co}(\text{OH})_2 > \text{Ni}(\text{OH})_2$

②与酸反应：氧化性次序： $\text{Fe}(\text{OH})_3 < \text{CoO}(\text{OH}) < \text{NiO}(\text{OH})$

※小结如下



5.ds 区金属

(1)铜

①难溶物： CuCl ； CuBr ； CuI ； CuSCN ； CuCN ； Cu_2S

②铜的配合物：

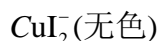
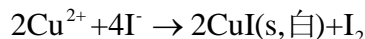
i: $\text{Cu}(\text{I})$ 的配合物多为 2 配位

ii: $\text{Cu}(\text{II})$ 的配合物多为 4 配位

(检验糖尿病：红色为有病,蓝色没有病)

③溶液中铜离子及反应

i: Cu^{2+} 的氧化性(Cu^{2+} 的鉴定)



ii: $\text{Cu}(\text{II})$ 与 $\text{Cu}(\text{I})$ 的转化

水溶液中:稳定性 $\text{Cu}(\text{I}) < \text{Cu}(\text{II})$

有配合剂、沉淀剂存在时 $\text{Cu}(\text{I})$ 稳定性提高

高温,固态时:稳定性 $\text{Cu}(\text{I}) > \text{Cu}(\text{II})$

(2)银的化合物

①特点:

i:难溶的多

易溶: AgNO_3 , AgF , AgClO_4

难溶: AgCl , AgBr , AgI , AgCN , AgSCN , Ag_2S

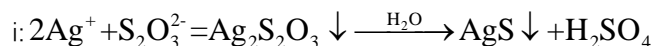
Ag_2CO_3 , Ag_2CrO_4 , $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Ag_3PO_4

ii:热稳定性差(见光、受热易分解):

iii:颜色

AgCl	AgBr	AgI	Ag_2O	Ag_2CrO_4	Ag_2S
白	浅黄	黄	褐	砖红	黑

②反应



(3) 汞及其重要化合物

① 单质汞及其用途

i: Hg: mp: -39°C

室温下唯一的液态金属——可作为金属溶剂

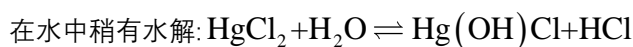
具有较高的蒸气压, 汞蒸气吸入人体会引起慢性中毒

ii: 化学性质(氧气和硫)

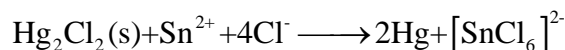
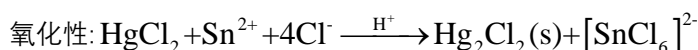
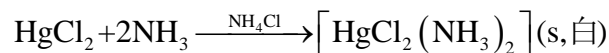
② 汞的化合物

i: 卤化物

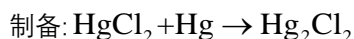
<1> HgCl_2 : 直线型共价分子, 易升华, 微溶于水, 剧毒, 俗称升汞



在 NH_4Cl 浓溶液中与氨水反应:



<2> Hg_2Cl_2 : 直线型共价分子, 有甜味, 难溶于水, 无毒, 俗称甘汞

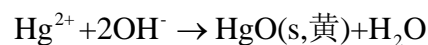


※ $\text{HgBr}_2, \text{HgI}_2$ 同 HgCl_2 , 但 HgF_2 为离子型化合物

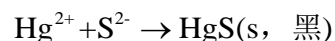
ii: 硝酸盐($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2, \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 是离子型化合物, 易溶于水)

iii: 重要反应

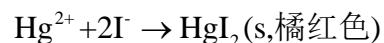
<1> 与 OH^- 的反应

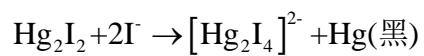
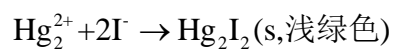
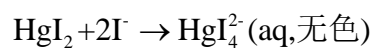


<2> 与 S^{2-} 的反应



<3> 与 I^- 的反应





<4> Hg_2^{2+} 可发生逆歧化反应

