

元素及其化合物 · 六 · 「氯 (Cl) 与卤族元素」

1. 氯 Cl

1.1 氯气

1.1.1 物理性质

黄绿色 气体，有刺激性气味，可溶于水，密度大于空气，沸点比气体高，易液化，有毒

闻氯气气味的方法：抽去盛氯气的集气瓶口处的毛玻璃片，用手掌在瓶口上方轻轻扇动，使少量氯气飘进鼻孔

1.1.2 化学性质

1. 氯气与氢气反应： $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} 2\text{HCl}$

氢气在氯气中安静地燃烧，发出苍白色的火焰，瓶口出现白雾

工业制 HCl 时采用点燃法，工业浓 HCl 常显黄色，是因为含 Fe^{3+}

2. 氯气与金属单质反应

1. $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} 2\text{FeCl}_3$

产生黄色火焰，棕褐色烟雾

与反应物的量无关 ($\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{\text{Fe}} \text{Fe}^{2+}$ 只发生在氯化铁溶液中)

氧化性从高到低排列为： $\text{Cl}_2 > \text{O}_2 > \text{S}$

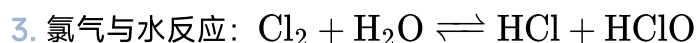
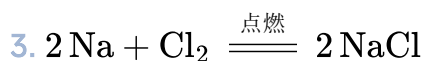
1. Cl_2 与 Fe 反应生成 FeCl_3

2. O_2 与 Fe 反应可以生成 Fe_3O_4

3. S 与 Fe 反应生成 FeS

2. $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} \text{CuCl}_2$

产生棕黄色固体



注意: 该反应为可逆反应, 且由于 HClO 为弱酸, 离子反应中不可拆

4. 氯气与碱反应

1. Cl_2 与常温下的 NaOH 溶液



应用:

1. 实验室吸收多余的 Cl_2

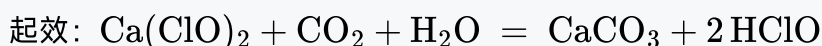
2. 工业制漂白液、84 消毒液, 有效成分为 NaClO

2. Cl_2 与冷的石灰乳 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

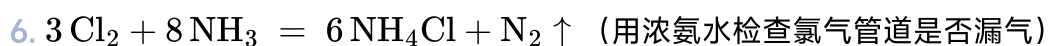
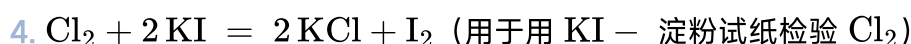


如果书写离子方程式, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不要拆开, 其是以悬浊液存在的

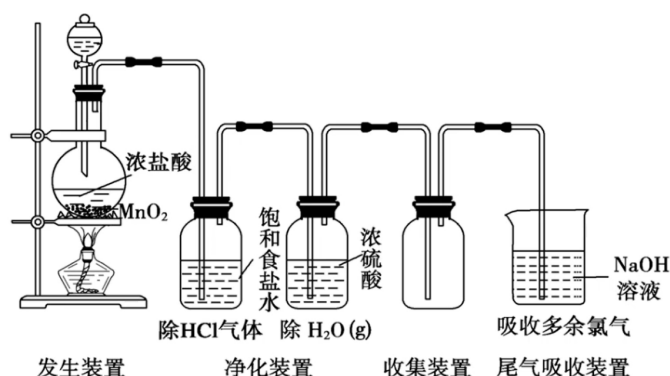
$\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 是漂白粉、漂白精的有效成分



5. 氯气与还原性无机化合物反应



1.1.3 实验室制备



1. 原理: $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (不浓不热不反应)

2. 装置:

1. 分液漏斗: 固液加热生成气体所需, 用于调节浓盐酸滴入速率

2. 饱和食盐水: 降低 Cl_2 对水的溶解性, 减少损耗 ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HClO}$, 氯化钠促进平衡逆移); 用于除 HCl 气体 (氯化氢极易溶于水)

3. 浓硫酸: 用于除 H_2O 蒸汽

4. 向上排空气法: 氯气密度比空气大 (或排饱和食盐水法)

5. NaOH 水溶液: $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$

3. 验满: 将湿润的 $\text{KI} - \text{淀粉}$ 试纸靠近瓶口, 若试纸立即变蓝, 则证明氯气已经收集满

其他制备方法:

1. 直接将酸性高锰酸钾溶液加入盐酸中制备, 无需加热, 无需浓盐酸

反应原理: $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

2. $\text{KClO}_3 + 6\text{HCl} = \text{KCl} + 3\text{Cl}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$

3. 84 消毒液与洁厕灵混用: $\text{ClO}^- + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ = \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

1.2 氯水

1.2.1 新制氯水

1. 新制氯水的成分 (由大到小)

- 分子: H_2O 、 Cl_2 、 HClO
- 离子: H^+ 、 Cl^- 、 ClO^- 、 OH^-

2. 性质

成分	表现性质	实例
Cl ₂	黄绿色 强氧化性	$\begin{matrix} -2 \\ (\text{S})\text{H}_2\text{S}、\text{HS}^-、\text{S}^{2-} \end{matrix} \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{S} \downarrow$ $\begin{matrix} +4 \\ (\text{S})\text{SO}_2、\text{H}_2\text{SO}_3、\text{HSO}_3^-、\text{SO}_3^{2-} \end{matrix} \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{SO}_4^{2-} \downarrow$ $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ $2\text{I}^- + \text{Cl}_2 = \text{I}_2 + 2\text{Cl}^- \quad 2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 = \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$ $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$
H ⁺	弱酸性	与镁反应放出 H ₂ 与 CaCO ₃ 反应放出 CO ₂
HClO	弱酸性 强氧化性	1. 漂白、杀菌、消毒 2. Cl ₂ 使湿润的有色布条褪色，不能使干燥的有色布条褪色，说明 Cl ₂ 没有漂白性，而是 HClO 起漂白作用 3. 使紫色石蕊试剂先变红（H ⁺ 酸性作用），后褪色（HClO 氧化性作用）
Cl ⁻	沉淀反应	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$

Table 1-1

1.2.2 旧置氯水

1. 反应方程式：
$$2\text{HClO} \xrightarrow{\text{光照}} 2\text{HCl} + \text{O}_2 \uparrow$$
2. 成分：HCl 水溶液
3. 性质：有酸性（比新制氯水强），无氧化性、无漂白性
4. 实验室中氯水需 **现用现配**，且避光、密封保存在 **棕色试剂瓶** 中

液氯、新制氯水、旧置氯水的比较

	液氯	新制氯水	久置氯水
分类	纯净物	混合物	混合物
颜色	黄绿色	浅黄绿色	无色
性质	氧化性	酸性、氧化性、漂白性	酸性
粒子种类	Cl ₂	Cl ₂ 、HClO、H ₂ O、H ⁺ 、Cl ⁻ 、ClO ⁻ 、OH ⁻	H ₂ O、H ⁺ 、Cl ⁻ 、OH ⁻

Table 1-2

1.3 氯离子的检验

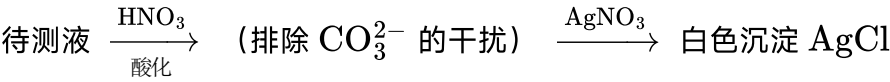
借助 AgCl 沉淀来检验氯离子的存在，但需要排除碳酸根离子的干扰

1. 实验过程：在三支试管中分别加入 2~3mL 稀盐酸、NaCl 溶液、Na₂CO₃ 溶液，然后各滴入几滴 AgNO₃ 溶液，观察现象。再分别加入少量稀硝酸，观察现象
2. 实验现象：

物质	加入 AgNO ₃ 溶液后	加入稀硝酸后	解释或离子方程式
稀盐酸	白色沉淀 (AgCl)	不溶解	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$
NaCl 溶液	白色沉淀 (AgCl)	不溶解	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$
Na ₂ CO ₃ 溶液	白色沉淀 (Ag ₂ CO ₃)	溶解并产生气泡	$2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow$ $\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ = 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

Table 1-3

3. 结论：



2. 卤族元素

2.1 相似性

1. 都能与大多数金属反应： $\text{Fe} \xrightarrow{\text{F}_2/\text{Cl}_2/\text{Br}_2} \text{Fe}^{3+}$; $\text{Fe} \xrightarrow{\text{I}_2} \text{Fe}^{2+}$
2. 都能与 H₂ 反应： $\text{H}_2 + \text{X}_2 = 2\text{HX}$
3. 都能与水反应： $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2/\text{Br}_2/\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{HX} + \text{HXO}$; $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{F}_2 \rightleftharpoons 4\text{HF} + \text{O}_2$
4. 都能与碱液反应：
 $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2/\text{Br}_2/\text{I}_2 = \text{NaX} + \text{NaXO} + \text{H}_2\text{O}$; $2\text{F}_2 + 4\text{NaOH} = 4\text{NaF} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

2.2 递变性

颜色：F₂(浅黄绿色) → Cl₂(黄绿色) → Br₂(深红棕色) → I₂(紫黑色) 颜色加深

熔沸点：F₂(气体) → Cl₂(气体) → Br₂(液体) → I₂(固体) 逐渐升高

密度：F₂ → Cl₂ → Br₂ → I₂ 逐渐升高

水溶性：F₂(反应) → Cl₂(溶解) → Br₂(溶解) → I₂(微溶) 逐渐降低

氧化性： $\xrightarrow[\text{与氢化合由易到难}]{\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2}$ 逐渐减小

还原性： $\xrightarrow{\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-}$ 逐渐增强

比较氧化性的方法：

①与氢气化合难易程度；②氢化物的稳定性；③最高价氧化物对应水化物的酸性；④置换反应

2.3 特殊性

1. 氟 F_2

1. 氟没有正价，是非金属性最强， F^- 的还原性最弱
2. F_2 与 H_2O 反应生成 HF 和 O_2 ， F_2 与 H_2 在暗处即可爆炸反应
3. HF 是弱酸，能腐蚀玻璃，应保存在铅制器皿或塑料瓶中；有毒；在卤素氢化物中， HF 的沸点最高（分子间存在氢键）

2. 溴 Br_2

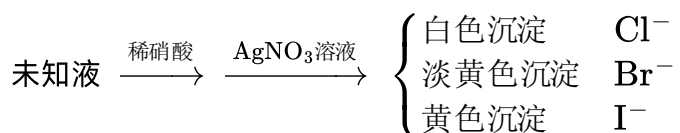
1. Br_2 是深红棕色液体，易挥发
2. Br_2 易溶于有机溶剂
3. 盛放液态溴时，试剂瓶需加水封，保存时不能用橡胶塞封口

3. 碘 I_2

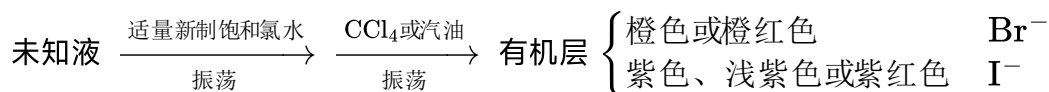
1. I_2 遇淀粉变蓝色
2. I_2 加热时易升华（用于分离提纯 I_2 ）
3. I_2 易溶于有机溶剂
4. 食盐中添加 KIO_3 可预防和治疗甲状腺肿大

2.4 卤素离子的检验

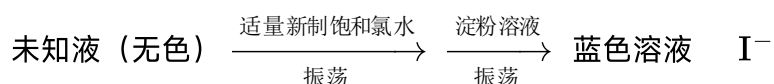
1. $AgNO_3$ 溶液——沉淀法



2. 置换——萃取法



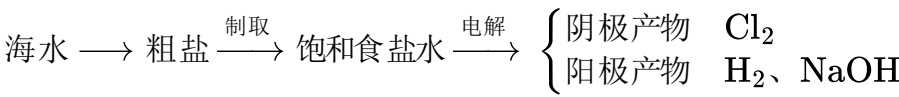
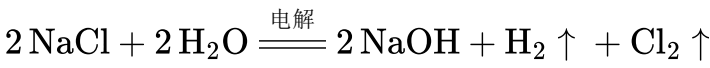
3. 氧化——淀粉法检验 I^-



2.5 海水资源的开发和利用

1. 海水淡化：蒸馏法、电渗析法、离子交换法

2. 海水制盐：氯碱工业



3. 海水提溴

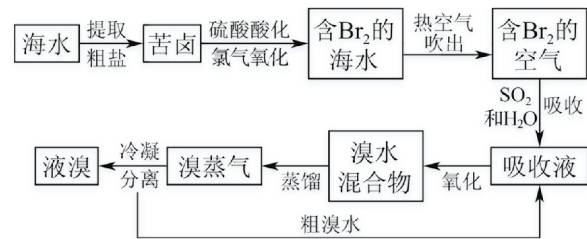


Figure 2-1

4. 海水提碘

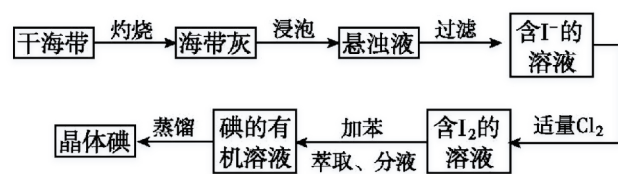


Figure 2-2