



卤素及其含氧酸（盐）的性质

一、实验目的

1. 掌握卤素单质的氧化性变化规律
2. 了解卤素阴离子的还原性变化规律
3. 掌握卤素含氧酸的氧化性变化规律
4. 进一步理解卤素含氧酸的酸性变化规律
5. 学习价层电子对互斥（VSEPR）理论的应用

二、实验原理

卤族元素是指周期表中 VIIA 族元素，包括氟（F）、氯（Cl）、溴（Br）、碘（I）、砹（At），简称卤素。通常，卤素用符号 X 表示，卤素原子的价电子构型为 ns^2np^5 。F、Cl、Br、I 为典型的非金属元素，具有很高的化学活性。在常温下，卤素的单质以双原子分子（ X_2 ）存在。如表 1 所示，卤素单质物理性质的改变很有规律，随着分子量的增大，卤素分子间的色散力逐渐增强，颜色变深，它们的熔点、沸点、密度、原子体积也依次递增。相应地，卤素化学性质的改变也遵循一定的规律。

表 1 卤素单质的物理性质比较

| 单质 | 颜色 | 状态 | 密度 | 沸点/°C | 熔点/°C |
|-----------------|------|----|---------------------------------|-------|-------|
| F ₂ | 淡黄色 | 气体 | 1.69 g·L ⁻¹ (15°C) | -188 | -219 |
| Cl ₂ | 黄绿色 | 气体 | 3.21 g·L ⁻¹ (0°C) | -34 | -101 |
| Br ₂ | 深红棕色 | 液体 | 3.119 g·cm ⁻³ (20°C) | 59 | -7 |
| I ₂ | 紫黑色 | 固体 | 4.93 g·cm ⁻³ (15°C) | 185 | 114 |

1. 卤素的氧化性

卤素单质有很强的氧化性，常见氧化值为-1，还可表现出+1、+3、+5、+7 等正氧化值，正氧化值一般都体现在它们的含氧酸根中。随着电子层数的递增，各原子核对核外电子的吸引力越来越弱，电负性（Electronegativity）依次减弱，得到电子需要的能量越来越大，因此卤素的氧化性的强弱按下列顺序依次减弱：F₂、Cl₂、Br₂、I₂。

2. 卤素离子的还原性

随着原子半径的增大，卤素离子的电子亲和能（Electron affinity）依次减小，失去电子需要的能量依次减小，因此卤素离子的还原性则按下列顺序依次增强：F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻。

3. 卤素含氧酸的性质

除 F 外，卤素（Cl、Br、I）能形成次卤酸（HXO）、亚卤酸（HXO₂）、正卤酸（HXO₃）和高卤（HXO₄），这 4 种氧化态的含氧酸及其盐，在性质上呈现明显的规律性。

以氯元素为例：



(1) 含氧酸盐的氧化性的强弱按下列顺序依次减弱： ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- ；

(2) 含氧酸的酸性强弱则按下列顺序依次增强： HClO 、 HClO_2 、 HClO_3 、 HClO_4 。

但对于 Br 和 I 元素，高溴（碘）酸的氧化性强于溴（碘）酸。

一般而言，卤素含氧酸的氧化性强于相应的盐。次氯酸和次氯酸盐都是强氧化剂。氯酸盐在中性溶液中，无明显的氧化性，但在酸性介质中有明显的氧化性。氯的含氧酸还能氧化某些有机色素分子（如品红等），使之褪色。

从次卤酸到高卤酸，卤素原子的价态由+1 价升到+7 价，卤素原子随价态的增加，其原子核的正电性增强，对电子吸引能力逐渐增强，X-O 键上电子向卤素原子的偏移程度增强，使得卤素原子的含氧酸中 O-H 键的极化程度逐渐增强，从而不同价态的含氧酸的酸性随卤原子价态由低到高而逐渐增强。

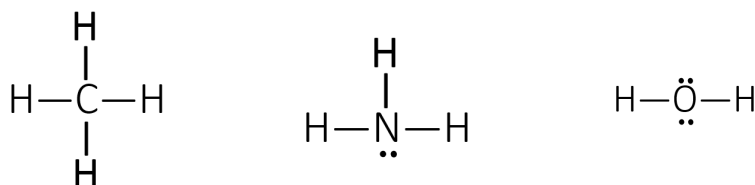
4. Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子和 Ag^+ 的反应

在酸性条件下， Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子和 Ag^+ 分别生成白色 AgCl 、淡黄色 AgBr 以及深黄色 AgI 沉淀。

5. 构建分子模型

路易斯结构式、VSEPR 理论和杂化理论都属于价键理论的范畴，基本共识是：化学键里的电子都是成对的。

路易斯结构（Lewis structures）又称路易斯点图（Lewis-dot diagrams），是用绘图来表达分子中各原子之间的化学键，以及各个可能的孤电子对。例如：



价层电子对互斥理论，简称 VSEPR（Valence Shell Electron Pair Repulsion），通过计算中心原子的价层电子数和配位数，可以预测单个共价分子的几何构型；并构建一个合理的路易斯结构式，来表示分子中所有键和孤对电子的位置，是一种较简便的判断共价分子几何形状的方法。该理论紧紧抓住中心原子价层电子对数目这一关键因素，基于分子的几何构型取决于价层电子对数目的假设，成功地解释并推测了许多简单分子的几何形状。VSEPR 理论认为，分子的几何构型总是采取电子对排斥作用最小的那种结构，因为这样的构型，体系的能量最低，中心原子价层的电子对的空间排布方式是可能且最合适的一种分布。例如： CH_4 ，成键电子对 4 对，孤电子对 0 对，分子构型为正四面体构型，H-C-H 键角为 $109^\circ 28'$ ； NH_3 ，成键电子对 3 对，孤电子对 1 对，分子构型为三角锥形，H-N-H 键角为 $107^\circ 18'$ ； H_2O ，成键电子对 2 对，孤电子对 2 对，分子构型为 V 形，H-O-H 键角为 $104^\circ 30'$ 。

三、仪器与试剂



仪器：试管，试管架，滴管，烧杯，结晶皿（水浴用），磁力搅拌器，离心机，离心管，秒表

试剂：KBr (A.R.)，KI (A.R.)，CH₂Cl₂ (A.R.)，溴 (A.R.)，Ca(ClO)₂ (A.R.)，KClO₃ (A.R.)，KClO₄ (A.R.)，H₂SO₄ (A.R.)，AgNO₃ (A.R.)，HNO₃ (A.R.)，KCl (A.R.)，NH₃·H₂O (A.R.)

溶液：0.5 mol/L KBr 溶液，0.1 mol/L KI 溶液，CH₂Cl₂，2 mol/L HCl，溴水，6 mol/L NH₃·H₂O 溶液，饱和 Ca(ClO)₂ 溶液，0.1 mol/L KClO₃ 溶液，0.1 mol/L KClO₄ 溶液，1 mol/L H₂SO₄ 溶液，0.1 mol/L AgNO₃ 溶液，6 mol/L HNO₃ 溶液，0.1 mol/L KCl 溶液

四、实验内容及步骤

(以下所有步骤的实验现象均需解释原因，如果发生了化学反应必须写出相应的反应方程式)

1. 卤素的氧化性

先取一支洁净的试管，将 2 mol/L HCl 和饱和 Ca(ClO)₂ 溶液在试管中等体积混合，得到新鲜配制的氯水。

取三支洁净的试管，分别加入：

1.1 1 滴 0.5 mol/L KBr 溶液，10 滴 CH₂Cl₂，1 滴氯水及 1 滴去离子水。振荡，观察并记录 CH₂Cl₂ 层的颜色。

1.2 3 滴 0.1 mol/L KI 溶液，10 滴 CH₂Cl₂，1 滴氯水及 1 滴去离子水。振荡，观察并记录 CH₂Cl₂ 层的颜色。

1.3 3 滴 0.1 mol/L KI 溶液，10 滴 CH₂Cl₂，1 滴溴水及 1 滴去离子水。振荡，观察并记录 CH₂Cl₂ 层的颜色。

从以上实验结果得出卤素的置换次序，比较卤素氧化性的强弱，写出反应方程式。

1.4 氯水对溴、碘离子混合溶液的作用

在洁净的试管中加入 2 滴 0.5 mol/L KBr 溶液，1 滴 0.1 mol/L KI 溶液和数滴 CH₂Cl₂，混匀后逐滴加入氯水，同时振荡试管，仔细观察 CH₂Cl₂ 层中先后出现的颜色，并写出反应方程式。

2. 含氧酸盐的氧化性

饱和 Ca(ClO)₂ 溶液、0.1 mol/L KClO₃ 溶液、0.1 mol/L KClO₄ 溶液分别与碘化钾溶液作用进行如下实验。

2.1 取 5 滴 0.1 mol/L KI 溶液于洁净的试管中，5 滴 CH₂Cl₂，1 滴饱和 Ca(ClO)₂ 溶液，振荡，观察现象。然后，逐滴加入饱和 Ca(ClO)₂ 溶液并振荡，观察颜色有无变化。

2.2 分别取 5 滴 0.1 mol/L KI 溶液于两支洁净的试管中，向其中一支试管中加入 2 滴 1 mol/L H₂SO₄ 溶液酸化，另一支试管中不加。然后各加入 15 滴 0.1 mol/L KClO₃ 溶液，将两支试管同时放入水浴中（设定温度为 45℃）加热，间歇振荡，观察记录



颜色变化。30 分钟后，各加入 5 滴 CH_2Cl_2 振荡，观察现象并比较 KClO_3 在中性和酸性介质中氧化性的强弱。

- 2.3 取 5 滴 0.1 mol/L KI 溶液于洁净的试管中，2 滴 1 mol/L H_2SO_4 溶液酸化，15 滴 0.1 mol/L KClO_4 溶液，将试管放入水浴中（设定温度为 45°C ）加热，间歇振荡，观察记录颜色变化。30 分钟后，各加入 5 滴 CH_2Cl_2 振荡，观察现象并比较 KClO_3 和 KClO_4 在酸性条件下的氧化性强弱。

写出以上各步中能发生反应的方程式，并解释观察到的相应的实验现象。

3. Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子的鉴定方法

- 3.1 取 2 滴 0.1 mol/L 的 KCl 溶液至离心管，加 2 滴 6 mol/L HNO_3 溶液酸化，滴入 2 滴 0.1 mol/L AgNO_3 溶液，有白色沉淀。离心分离沉淀，弃去溶液，沉淀中加入 6 mol/L 氨水，则沉淀溶解，再加硝酸，白色沉淀又重新析出。
- 3.2 取 2 支试管，分别加入 1 滴 0.5 mol/L KBr 和 2 滴 0.1 mol/L KI 溶液，再加入 2 滴 6 mol/L HNO_3 溶液酸化，再各滴加 2 滴 0.1 mol/L AgNO_3 溶液，有浅黄色沉淀生成的含 Br^- ，有黄色沉淀生成的含 I^- 。

4. Cl^- 、 Br^- 、 I^- 混合液的鉴定

某未知液可能含有 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子中的一种或几种，试选用实验步骤中的 1.4 及 3 的方法鉴定之，请记录实验现象并写出相关反应方程式。

5. 卤素含氧酸根离子的构型

- 5.1 画出卤素含氧酸根离子（ ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- ）的路易斯结构式。
- 5.2 根据 VSEPR 理论，画出卤素含氧酸根离子（ ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- ）的立体结构示意图，标示出孤对电子的位置及关键的键角大小。

五、思考题

- 1、根据实验结果，比较 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ， KClO_3 ， KClO_4 氧化能力的大小顺序，并解释原因。
- 2、根据 VSEPR 理论，对卤素含氧酸根离子 ClO_2^- 、 ClO_3^- 和 ClO_4^- 中 O-Cl-O 键角的大小进行比较，并说明理由。

六、注意事项

- 1、实验所需氯水需在实验前新鲜配制，并尽量饱和。
- 2、次氯酸钙具有强氧化性，皮肤接触可引起中度皮肤损害，使用时需小心。
- 3、氯水、溴水和碘蒸气具有刺激性，避免吸入体内。