

第5章 (16)

主族元素及其化合物 的结构与性质

s -Block Elements

P-Block Elements



p -Block 内容提要 (I)

§ 1 p区元素概述

§ 2 硼族元素、硼和铝的典型化合物

§ 3 碳族元素及其化合物的结构与性质

§ 4 氮族元素及其化合物的结构与性质



§ 1 p区元素概述

							0
	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA		He 氦
2	B 硼	C 碳	N 氮	O 氧	F 氟		Ne 氖
3	Al 铝	Si 硅	P 磷	S 硫	Cl 氯		Ar 氩
4	Ga 镓	Ge 锗	As 砷	Se 硒	Br 溴		Kr 氪
5	In 铟	Sn 锡	Sb 锑	Te 碲	I 碘		Xe 氙
6	Tl 铊	Pb 铅	Bi 铋	Po 钋	At 砹		Rn 氡

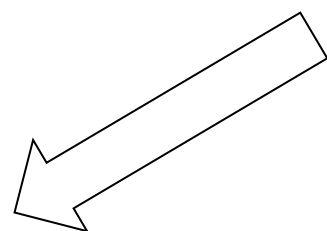
IIIA-VIIA和零族元素为P区元素

除氢外，所有的非金属全部集中在P区

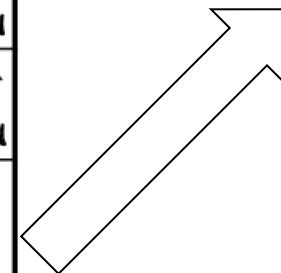


金属性与非金属性

	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
						He 氦
2	B 硼	C 碳	N 氮	O 氧	F 氟	Ne 氖
3	Al 铝	Si 硅	P 磷	S 硫	Cl 氯	Ar 氩
4	Ga 镓	Ge 锗	As 砷	Se 硒	Br 溴	Kr 氪
5	In 铟	Sn 锡	Sb 锑	Te 碲	I 碘	Xe 氙
6	Tl 铊	Pb 铅	Bi 铋	Po 钋	At 砹	Rn 氡



金属区域



非金属区域

沿B-Si-As-Te-At对角线
 右上角为非金属(包括线上)，左下角为金属



□ P区元素的特点

(1) 除VIIA和零族外

均为从典型非金属→准金属→典型金属

	IIIA	IVA	VA	VIA	VIA	0
			<small>ironha</small>			He 氦
2	B 硼	C 碳	N 氮	O 氧	F 氟	Ne 氖
3	Al 铝	Si 硅	P 磷	S 硫	Cl 氯	Ar 氩
4	Ga 镓	Ge 锗	As 砷	Se 硒	Br 溴	Kr 氪
5	In 铟	Sn 锡	Sb 锑	Te 碲	I 碘	Xe 氙
6	Tl 铊	Pb 铅	Bi 铋	Po 钋	At 砹	Rn 氡

原子半径增大
金属性增强
非金属性减弱



□ P区元素的特点

(2) 具有多种氧化数

因原子的价电子构型为 ns^2np^{1-5}
 ns 、 np 电子可参与成键

例如：氯的氧化数有
 +1, +3, +5, +7, -1, 0等

	IIIA	IVA	VA		VIA	0
2	B 硼	C 碳	N 氮		F 氟	He 氦
3	Al 铝	Si 硅	P 磷		Cl 氯	Ne 氖
4	Ga 镓	Ge 锗	As 砷		Br 溴	Ar 氩
5	In 铟	Sn 锡	Sb 锑		I 碘	Kr 氪
6	Tl 铊	Pb 铅	Bi 铋		At 砹	Xe 氙

稳定性增强
 稳定性减弱
 低氧化数化合物
 高氧化数化合物

非金属元素还具有负氧化数

惰性电子对效应：

同族元素从上到下，低氧化值化合物比高氧化值化合物变得更稳定。

例如：Si(II) < Si(IV)

价电子结构分别为 $[Ne]3s^2$, $[Ne]$
 Pb(II) > Pb(IV)

价电子结构分别为 $[Xe]6s^2$, $[Xe]$

• 电负性大，形成共价化合物

□ P区元素的特点

(3) 金属的熔点较低

	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
						He 氦
2	B 硼	C 碳	N 氮	O 氧	F 氟	Ne 氖
3	Al 铝 660.4°C	Si 硅	P 磷	S 硫	Cl 氯	Ar 氩
4	Ga 镓 29.78°C	Ge 锗 973.4°C	As 砷	Se 硒	Br 溴	Kr 氪
5	In 铟 156.6°C	Sn 锡 231.9°C	Sb 锑 630.5°C	Te 碲	I 碘	Xe 氙
6	Tl 铊 303.5°C	Pb 铅 327.5°C	Bi 铋 271.3°C	Po 钋	At 砹	Rn 氡

这些金属彼此
可形成低熔合金



□ P区元素的特点

(4) 某些金属具有半导体性质

如 超纯锗

(4) 某些金属具有半导体性质						如 超纯锗	0
	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He 氦	
2	B 硼	C 碳	N 氮	O 氧	F 氟	Ne 氖	
3	Al 铝	Si 硅	P 磷	S 硫	Cl 氯	Ar 氩	
4	Ga 镓	Ge 锗	As 砷	Se 硒	Br 溴	Kr 氪	
5	In 铟	Sn 锡	Sb 锑	Te 碲	I 碘	Xe 氙	
6	Tl 铊	Pb 铅	Bi 铋	Po 钋	At 砹	Rn 氡	



卤素，希腊文原意为成盐元素

						0
	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He 氦
2	B 硼	C 碳	N 氮	O 氧	F 氟	Ne 氖
3	Al 铝	Si 硅	P 磷	S 硫	Cl 氯	Ar 氩
4	Ga 镓	Ge 锗	As 砷	Se 硒	Br 溴	Kr 氪
5	In 铟	Sn 锡	Sb 锑	Te 碲	I 碘	Xe 氙
6	Tl 铊	Pb 铅	Bi 铋	Po 钋	At 砹	Rn 氡



p区元素性质的特征总结

- 各族元素性质由上到下呈现二次周期性

①第二周期元素具有反常性 (只有2s,2p轨道)

形成配合物时，配位数最多不超过4；

第二周期元素单键键能小于第三周期元素单键键能(kJ/mol⁻¹)

$$E(\text{N-N})=159 \quad E(\text{O-O})=142 \quad E(\text{F-F})=141$$

$$E(\text{P-P})=209 \quad E(\text{S-S})=264 \quad E(\text{Cl-Cl})=199$$



②第四周期元素表现出异样性(d区插入)

例如：溴酸、高溴酸氧化性分别比其他卤酸(HClO_3 , HIO_3)、高卤酸(HClO_4 , H_5IO_6)强。

$$E^\ominus(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2) = 1.458 \text{ V}$$

$$E^\ominus(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) = 1.513 \text{ V}$$

$$E^\ominus(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1.209 \text{ V}$$

$$E^\ominus(\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-) = 1.226 \text{ V}$$

$$E^\ominus(\text{BrO}_4^-/\text{BrO}_3^-) = 1.763 \text{ V}$$

$$E^\ominus(\text{H}_5\text{IO}_6/\text{IO}_3^-) = 1.60 \text{ V}$$



③最后三个元素性质缓慢递变 (d区、f区插入)

	K⁺	Ca²⁺	Ga³⁺	Ge⁴⁺	As⁵⁺
<i>r</i> /pm	133	99	62	53	47
	Rb⁺	Sr²⁺	In³⁺	Sn⁴⁺	Sb⁵⁺
<i>r</i> /pm	148	113	81	71	62
	Cs⁺	Ba²⁺	Tl³⁺	Pb⁴⁺	Bi⁵⁺
<i>r</i> /pm	169	135	95	84	74



§ 2 硼族元素、硼和铝的典型化合物

硼族(IIIA): B, Al, Ga, In, Tl

价电子构型: ns^2np^1

缺电子元素: 价电子数 < 价层轨道数

缺电子化合物: 成键电子对数 < 价层轨道数

例如: BF_3 , H_3BO_3 。

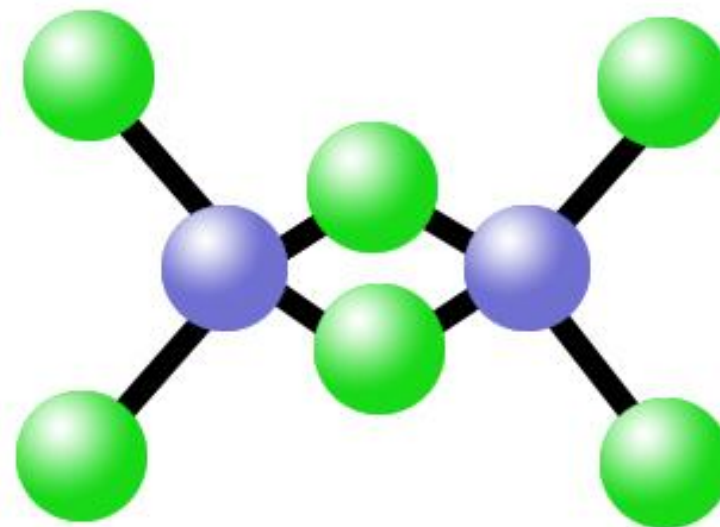
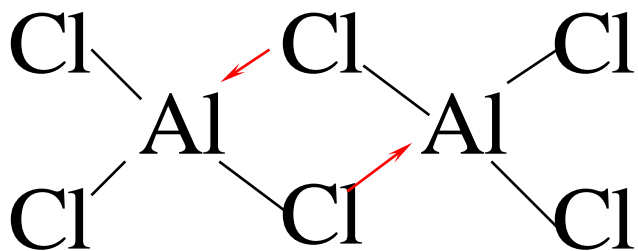
注意: HBF_4 不是缺电子化合物。



缺电子化合物特点：

a. 易形成配位化合物 HBF_4 $\text{HF} \rightarrow \text{BF}_3$

b. 易形成双聚物 Al_2Cl_6



硼族元素的一般性质

• B为非金属单质, Al, Ga, In, Tl是金属

• 氧化态: B, Al, Ga: (+3)

In: (+1, +3)

Tl: (+1)

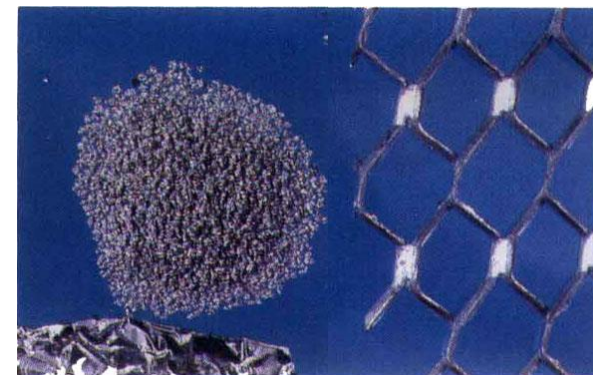
• 最大配位数:

B: 4 例: HBF_4

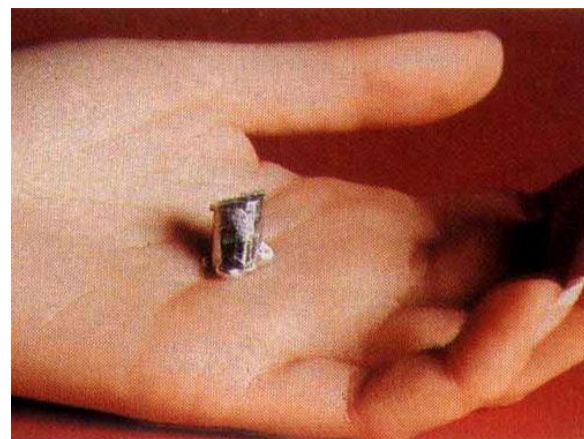
其它: 6 例: Na_3AlF_6



硼B



铝Al



镓Ga

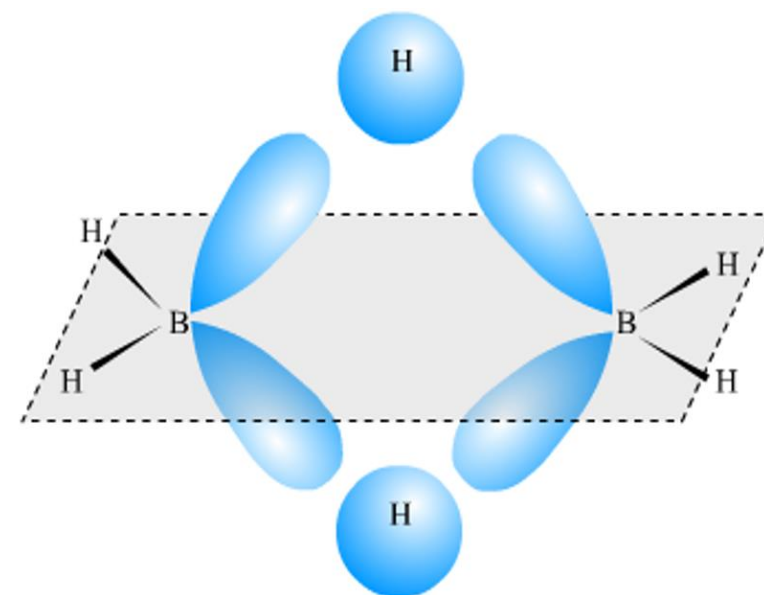
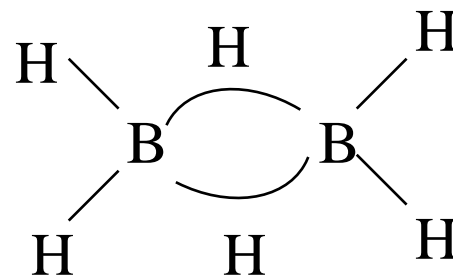
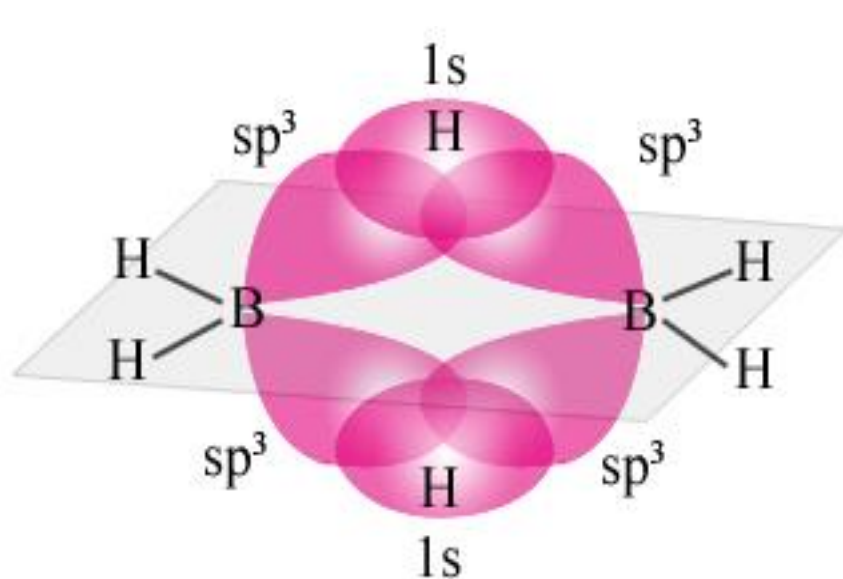


铟In



2.1 硼的化合物

1. 硼烷 利用 sp^3 杂化轨道，与氢形成三中心两电子键。（氢桥）



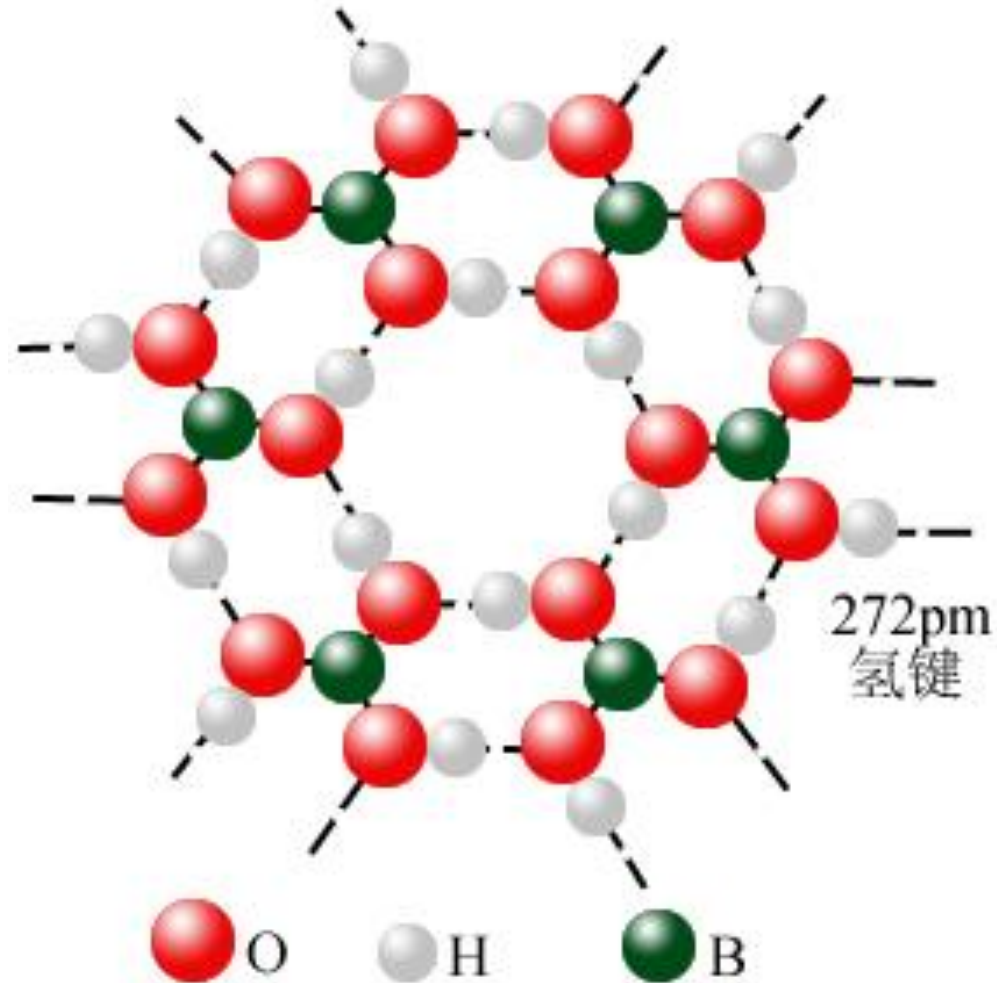
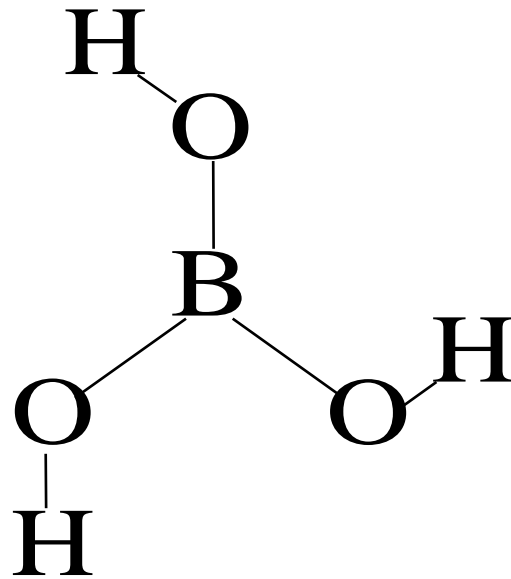
要点：B的杂化方式、三中心两电子键、氢桥。



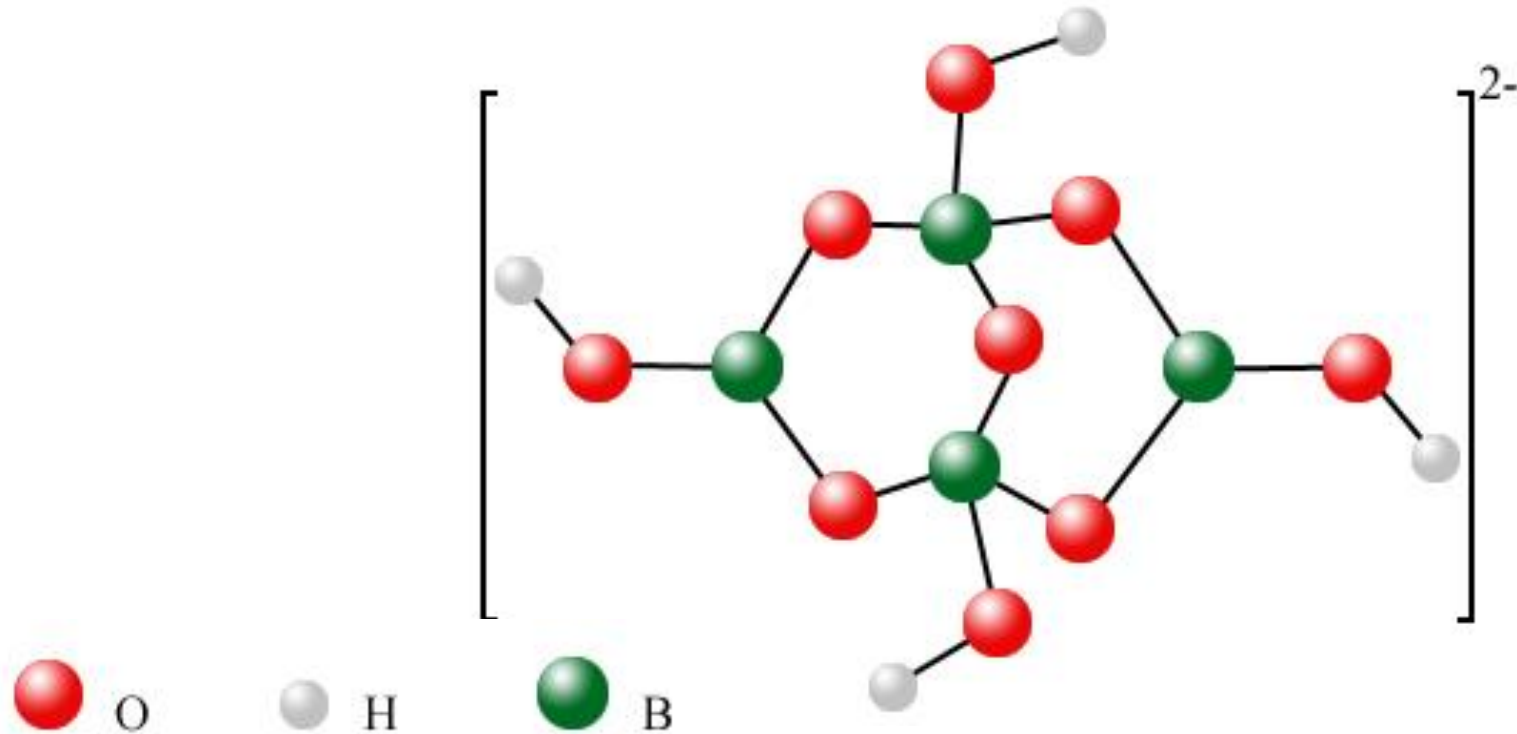
2. 硼酸 H_3BO_3

结构:

B: sp^2 杂化

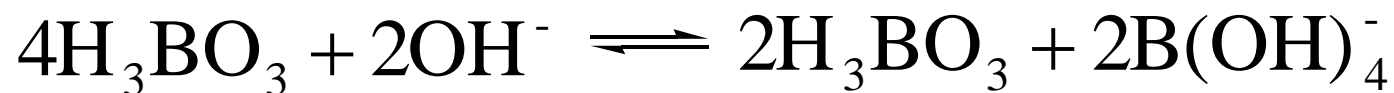


3. 硼砂



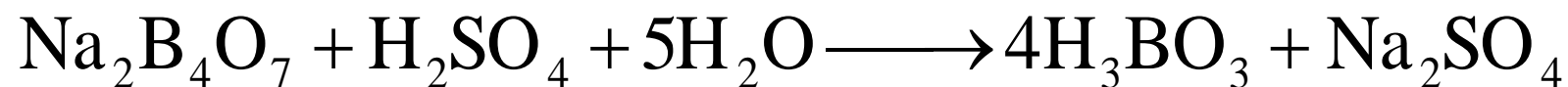
硼砂性质：

- 水解呈碱性 $[B_4O_5(OH)_4]^{2-} + 5H_2O \rightleftharpoons 4H_3BO_3 + 2OH^-$

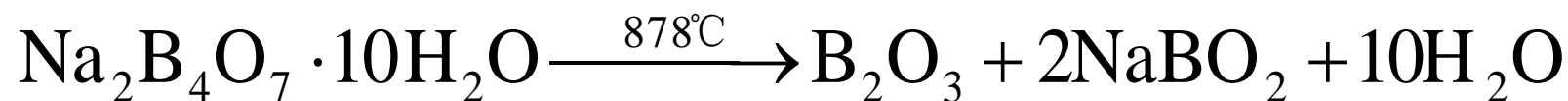


构成缓冲溶液 pH=9.24 (20 °C)

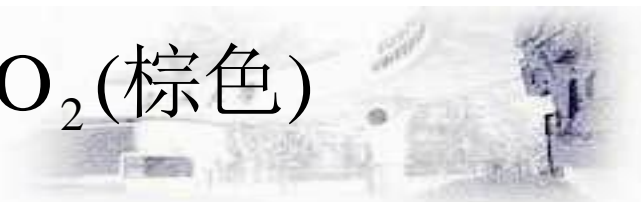
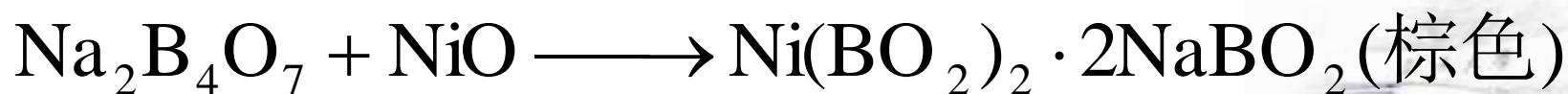
- 与酸反应制 H_3BO_3



- 脱水



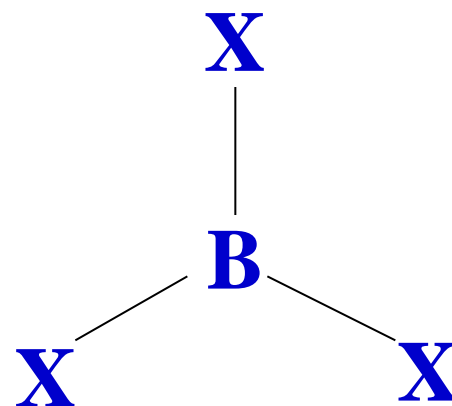
- 硼砂珠实验



4. 硼的卤化物

• BX_3 结构

B: sp^2 杂化



• BX_3 性质

	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
室温下聚集态	g	g	l	s
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	-127.1	-107	-46	49.9
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	-100.4	12.7	91.3	210

原因分析

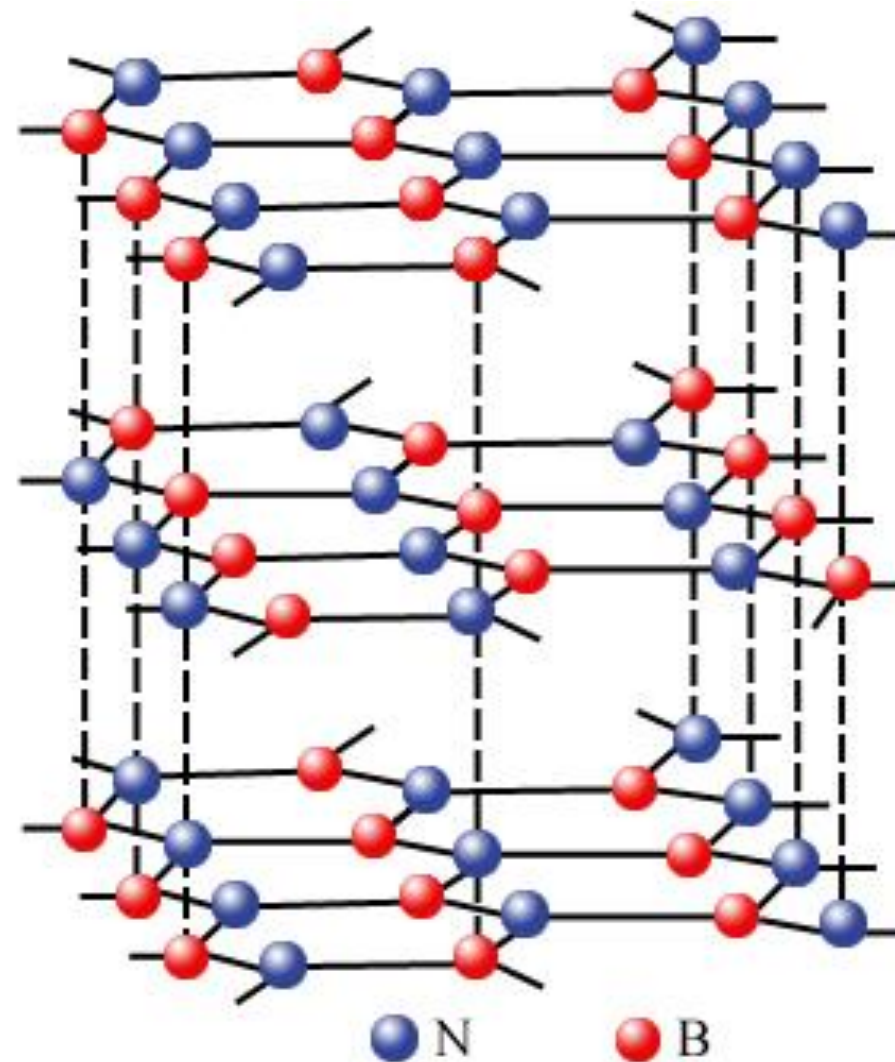


5. 硼的氮化物

BN与C₂是等电子体，结构相似，性质相似。

BN有三种晶型：

- 无定形 (类似于无定型碳)
- 六方晶型 (类似于石墨)
作润滑剂
- 立方晶型 (类似于金刚石)
作磨料、坩埚材料



2.2 铝的化合物

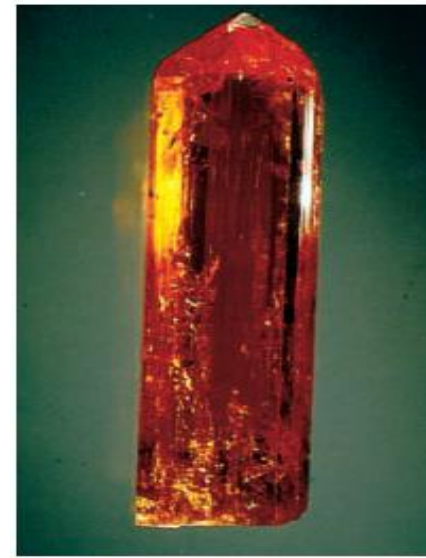
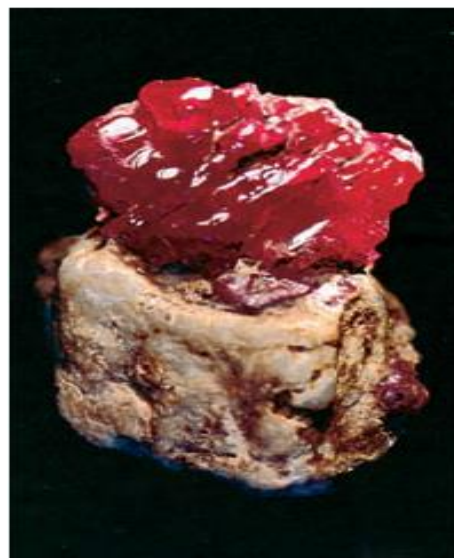
1. 氧化铝和氢氧化铝

氧化铝: Al_2O_3

$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$: 刚玉, 硬度大, 不溶于水、酸、碱。

$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$: 活性氧化铝, 可溶于酸、碱, 可作为催化剂载体。

有些氧化铝晶体透明, 因含有杂质而呈现鲜明颜色。



红宝石(Cr^{3+}) 蓝宝石($\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$) 黄玉/黄晶(Fe^{3+})

2. 氢氧化铝: Al(OH)_3



在碱性溶液中存在 $[\text{Al(OH)}_4]^-$ 或 $[\text{Al(OH)}_6]^{3-}$

简便书写为 AlO_2^- 或 AlO_3^{3-}



3. 铝的卤化物



离子键

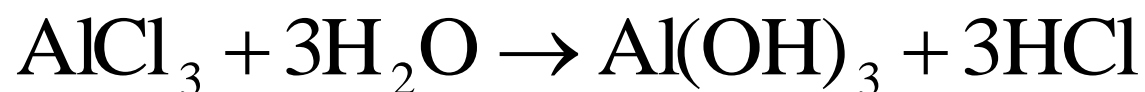
共价键

离子晶体

分子晶体

分子晶体：熔点低，易挥发，易溶于有机溶剂，易形成双聚物。

水解激烈



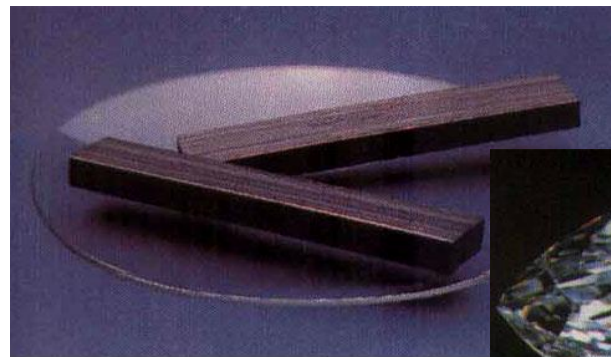
潮湿空气中的 AlCl_3 ，遇 NH_3 生成 NH_4Cl 。



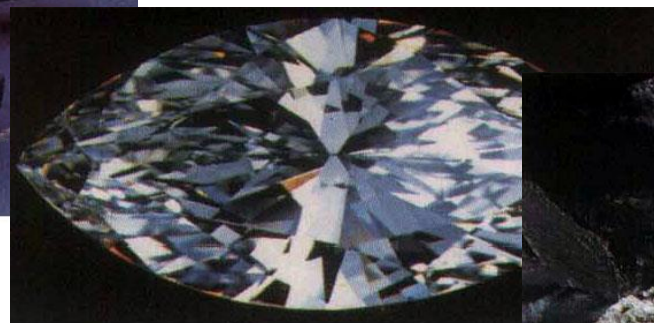
白烟为 NH_4Cl

§3 碳族元素及其化合物的结构与性质

3.1 碳族元素的单质



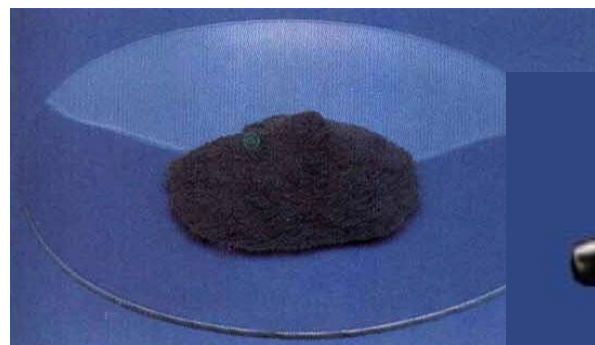
石墨



金刚石C



硅Si



锗Ge



锡Sn



铅(Pb)

存在形式:

碳：金刚石、石墨；煤、石油、天然气；

碳酸盐； CO_2 。

硅： SiO_2 和各种硅酸盐。

锗：硫银锗矿 $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ ，

硫铅锗矿 $2\text{PbS} \cdot \text{GeS}_2$ 。

锡：锡石 SnO_2 。

铅：方铅矿 PbS ，白铅矿 PbCO_3 。

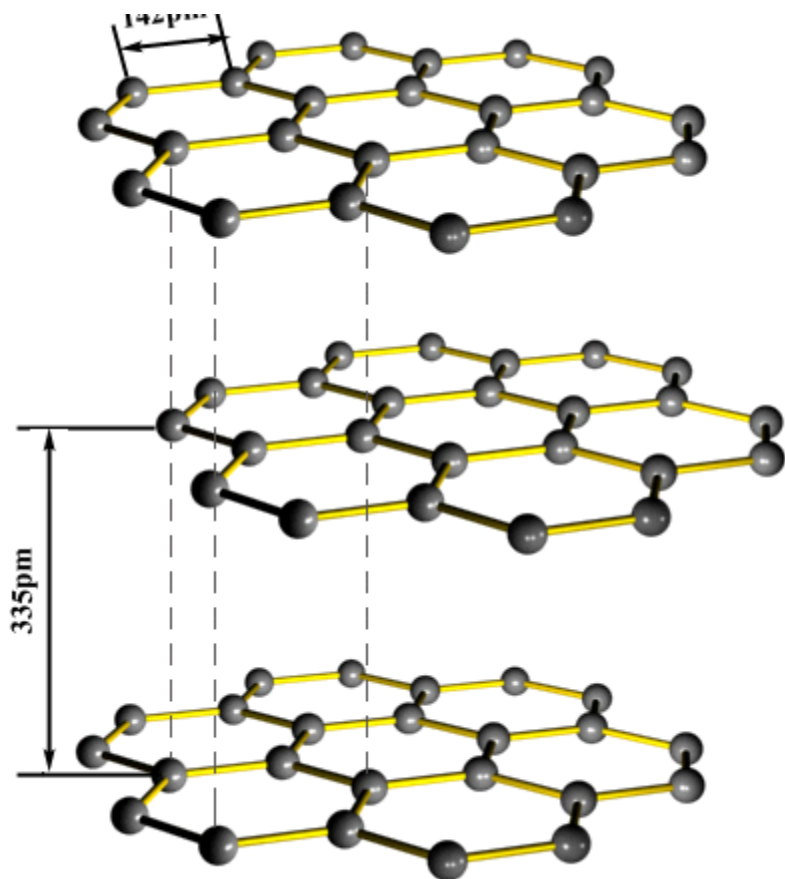


锡石 SnO_2



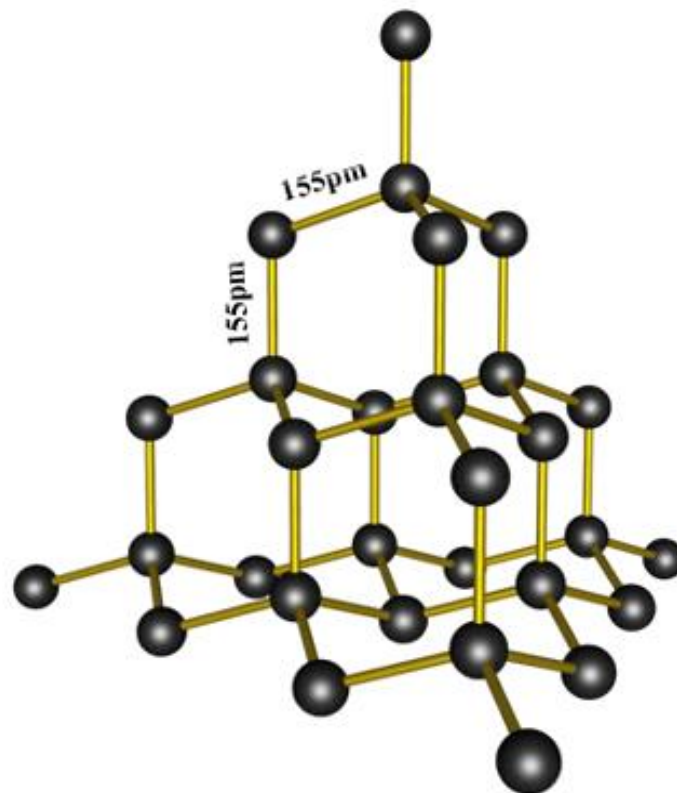
方铅矿 PbS

石墨(sp^2 杂化)



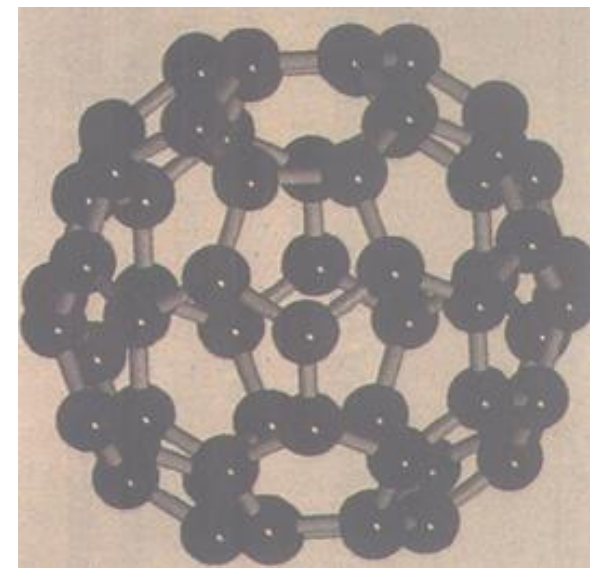
层状晶体，质软，有金属光泽。

金刚石(sp^3 杂化)



原子晶体,硬度最大,熔点最高。

足球烯，富勒烯， C_{60} (sp^2 杂化)



硅单质：有无定形体和晶体两种，其晶体类似金刚石。

锗单质：灰白色金属，硬而脆，结构类似于金刚石。

锡单质：有三种同素异形体：



铅单质：质软，能阻挡X射线。可作电缆的包皮，核反应堆的防护屏。



3.2 碳族元素化合物的结构与性质

碳族(IVA): C, Si, Ge, Sn, Pb

价电子构型: ns^2np^2

	C	Si	Ge	Sn	Pb
氧化值	-4				
	+2	+4	(+2)	+2	+2
最大配位数	+4		+4	+4	(+4)
	4	6	6	6	6

单质可形成原子晶体

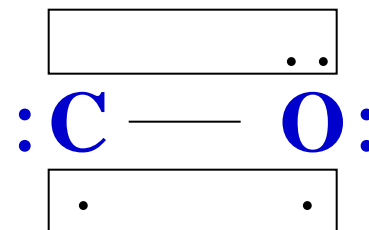
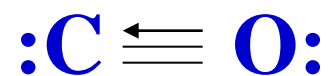
金属晶体



IV A		碳(C)	硅(Si)	锗(Ge)	锡(Sn)	铅(Pb)
原子序数		6	14	32	50	82
价层电子构型		$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
主要氧化数		0、+2 +4	0、+2 +4	0、(+2) +4	0、+2 +4	0、+2 +4
原子半径/pm		77	117	122	141	175
离子半径	$r(M^{4+})/\text{pm}$	16	40	53	69	78
	$r(M^{2+})/\text{pm}$	-	-	73	118	119
$I_1/(\text{kJ mol}^{-1})$		1086	786	763	709	716
电负性(χ_p)		2.5	1.8	1.8	1.8	1.9

3.2.1 碳的化合物

(1) 一氧化碳(CO)



一个 σ 键

两个 π 键

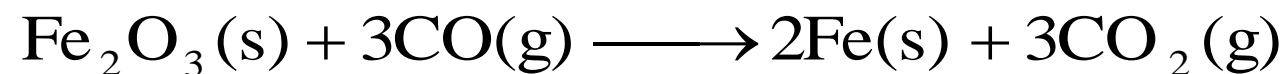
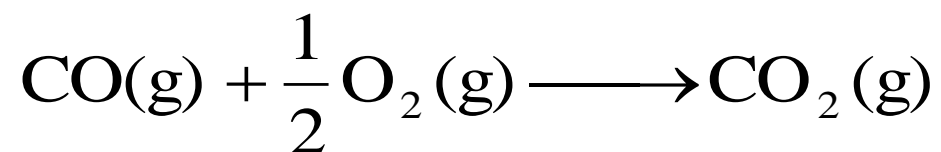
结构:

CO($6+8=14e^-$)与 N_2 ($2 \times 7=14e^-$) 是等电子体, 结构相似。

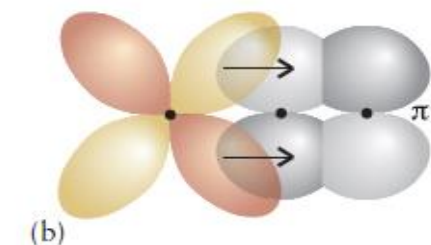
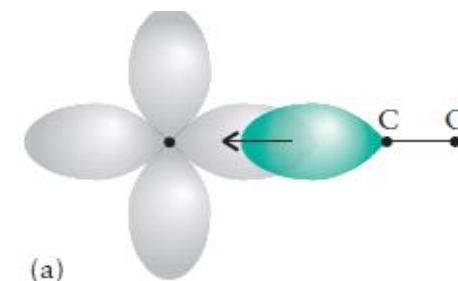
性质: ①作配位体, 形成羰基配合物

$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 其中C是配位原子。

②还原剂:



③剧毒



(2) 二氧化碳 (CO₂)

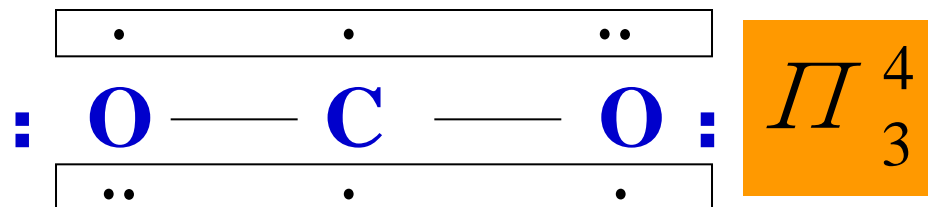
经典的分子结构: O=C=O

C=O双键键长124pm (在CH₃-C(=O)-CH₃中)

C≡O叁键键长113pm

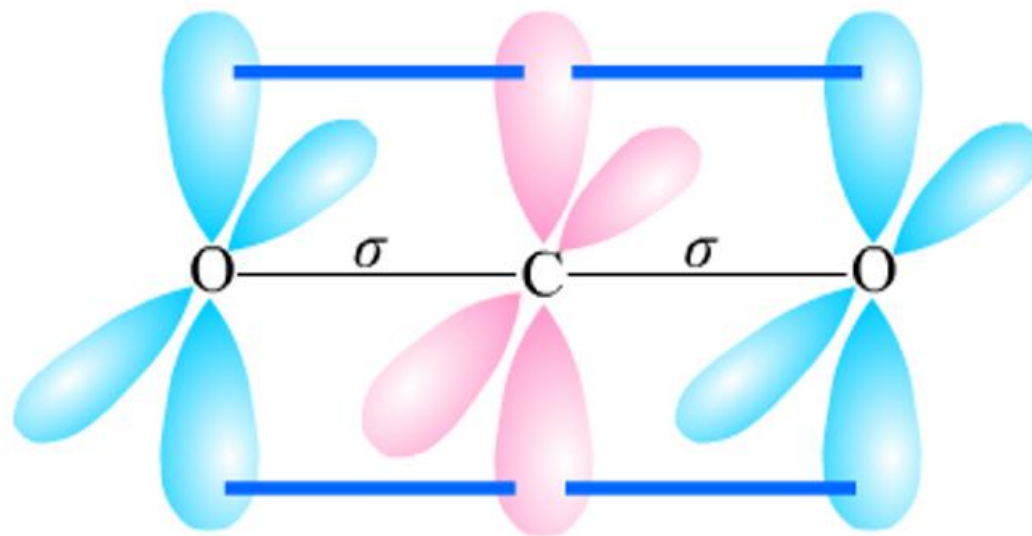
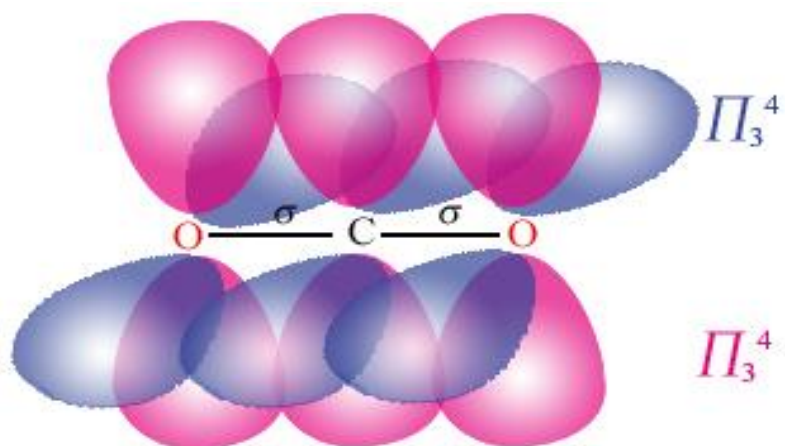
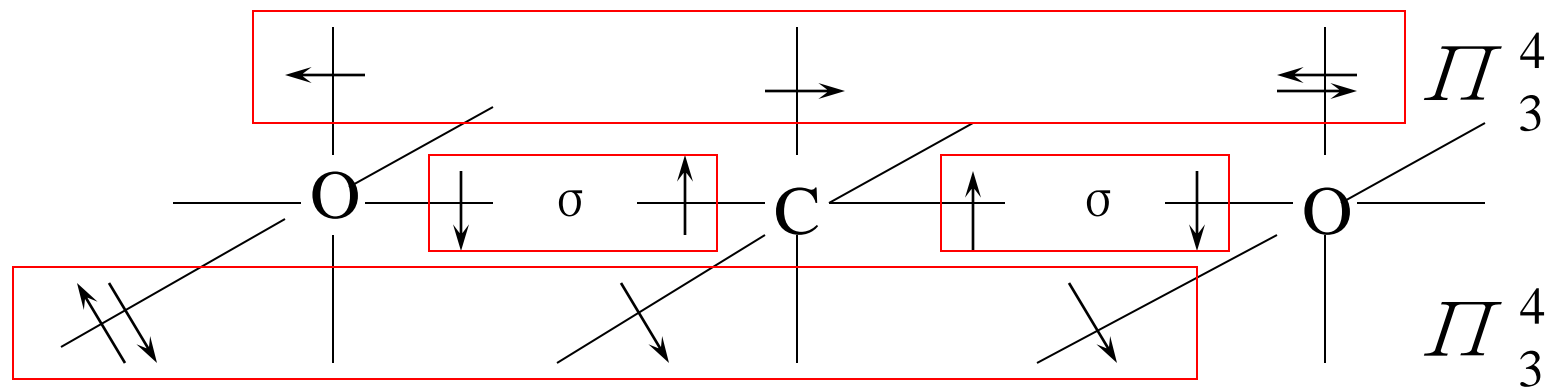
CO₂中, 碳、氧之间键长116pm

C: sp杂化



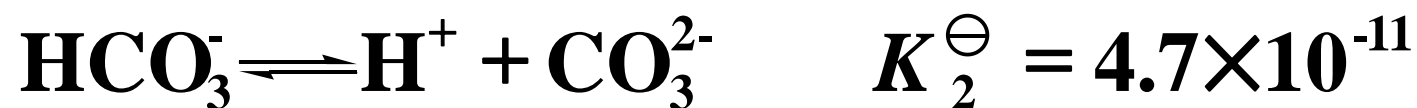
固体二氧化碳
干冰





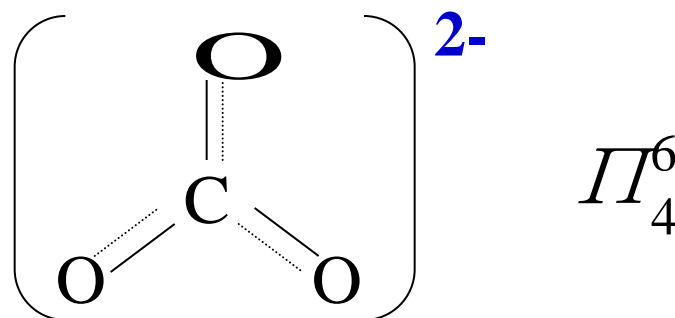
(3) 碳酸及其盐

CO_2 溶于水，大部分 $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，极小部分 H_2CO_3

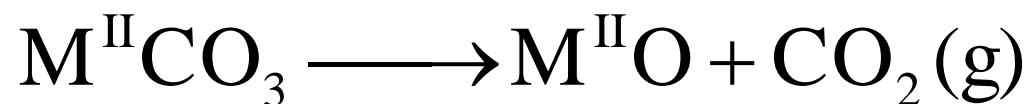
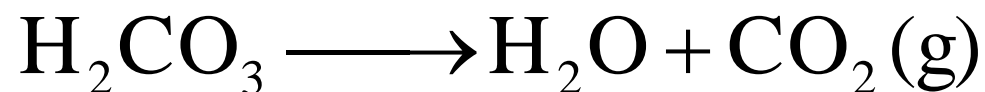


CO_3^{2-} 的结构： CO_3^{2-} ($6+3 \times 8+2=32e^-$) 与 BF_3 ($5+3 \times 9=32e^-$) 为等电子体。

C: sp^2 杂化



碳酸及其盐的热稳定性：



②同一族金属的碳酸盐稳定性从上到下增加



分解 $T/^\circ\text{C}$	100	540	900	1290	1360
-----------------------	-----	-----	-----	------	------



③过渡金属碳酸盐稳定性差

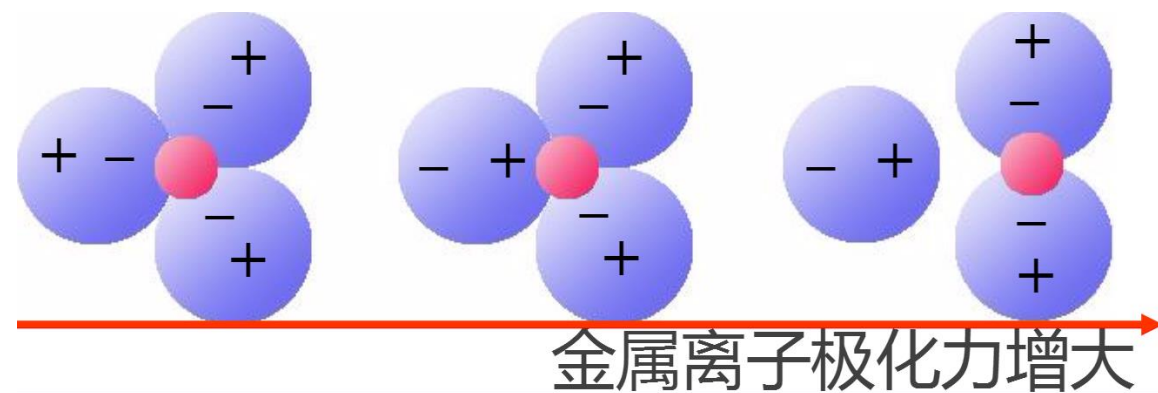
	CaCO ₃	PbCO ₃	ZnCO ₃	FeCO ₃
分解 $T / ^\circ\text{C}$	900	315	350	282
价电子构型	8e ⁻	(18+2)e ⁻	18e ⁻	(9-17)e ⁻

离子极化观点：



● $r(\text{M}^{2+})$ 愈小， M^{2+} 极化力愈大， MCO_3 愈不稳定；

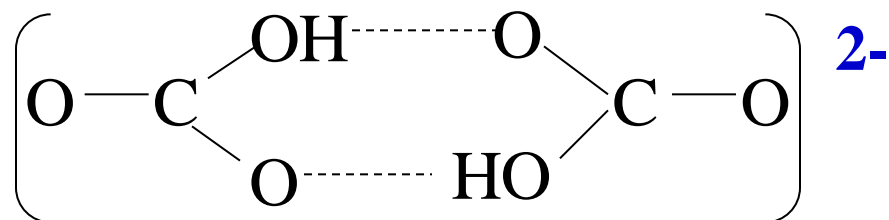
● M^{2+} 为18e⁻，(18+2)e⁻，(9-17)e⁻ 构型相对于8e⁻构型的极化力大，其 MCO_3 相对不稳定。



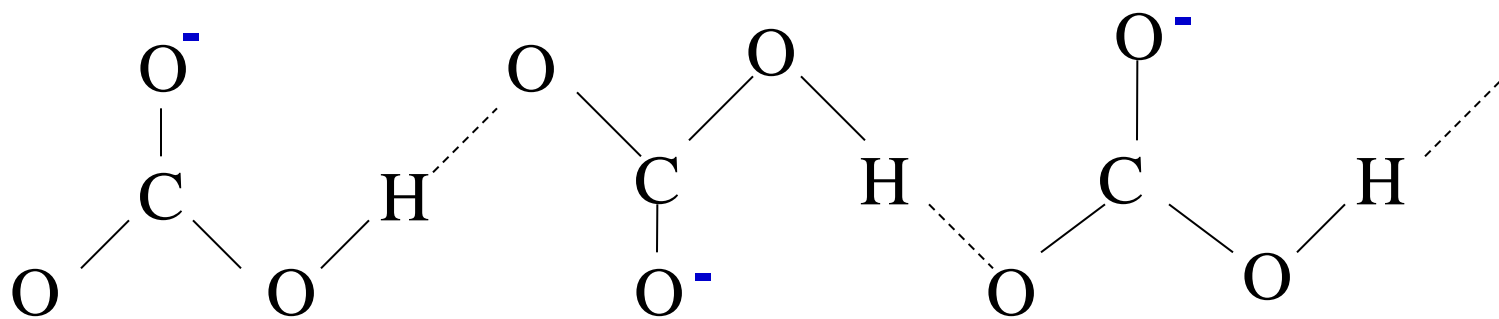
碳酸盐的溶解度：

易溶盐： Na_2CO_3 NaHCO_3 K_2CO_3 KHCO_3

100°C溶解度 45 16 156 60
(g/100g H_2O)



氢键存在，形成
二聚物或多聚物



其它金属(含Li)碳酸盐难溶于水，且酸式盐溶解度大于正盐。



3.2.2 硅的化合物

(1) 硅的氧化物

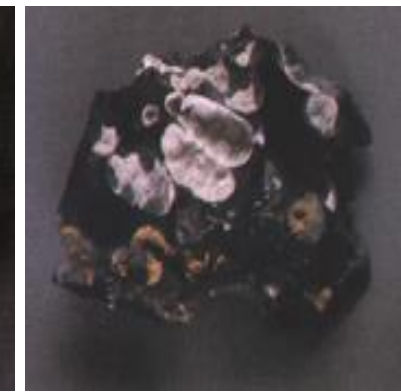
- 无定形体：石英玻璃、硅藻土、燧石
- 晶体：天然晶体为石英，属于原子晶体
- 纯石英：水晶
- 含有杂质的石英：玛瑙，紫晶



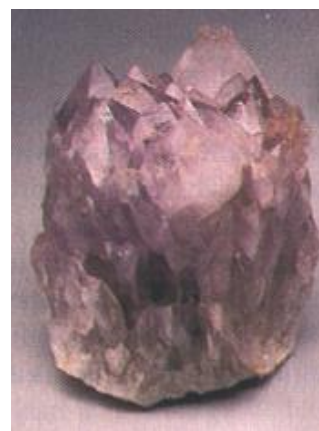
水晶



石英盐



黑曜石



紫晶



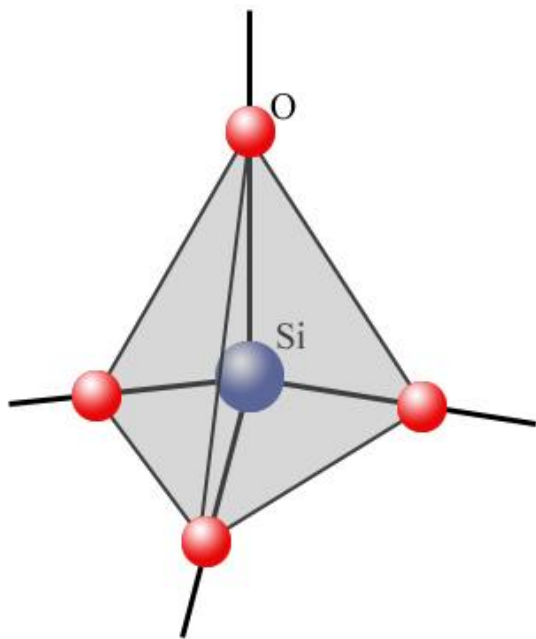
玛瑙



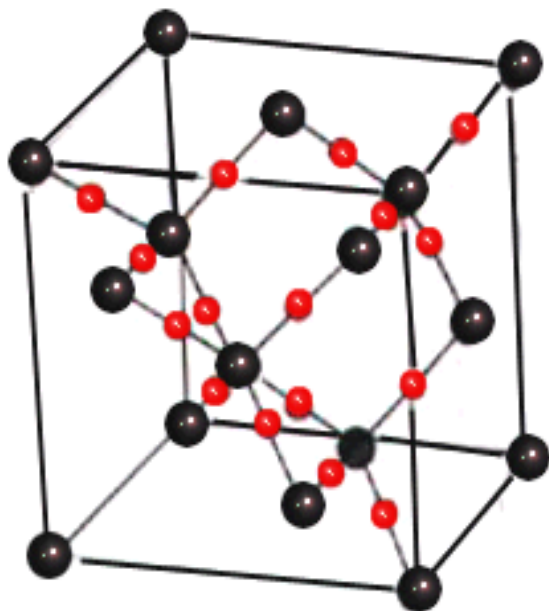
玛瑙



结构： Si采用 sp^3 杂化轨道与氧形成硅氧四面体



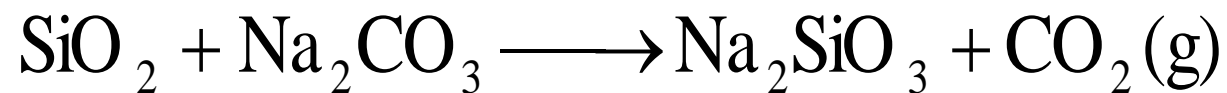
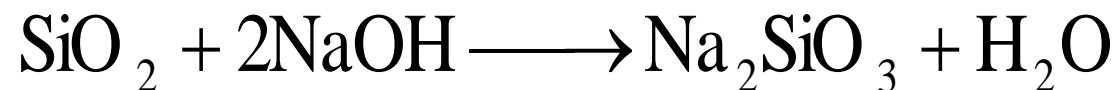
硅氧四面体



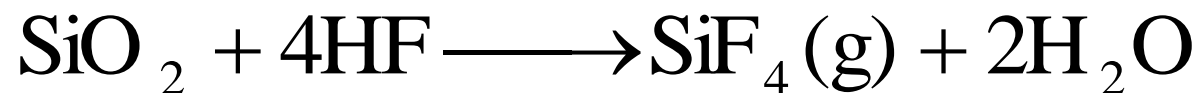
二氧化硅

性质：

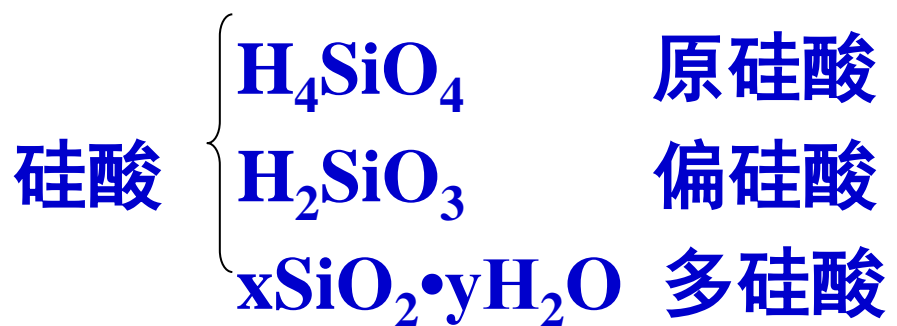
① 与碱作用



② 与HF作用



(2) 硅酸及其盐



硅酸盐 { 可溶性: Na_2SiO_3 (水玻璃)、 K_2SiO_3
 不溶性: 大部分硅酸盐难溶于水, 且有特征颜色。

性质:

H_2SiO_3 溶解度小, 是二元弱酸,

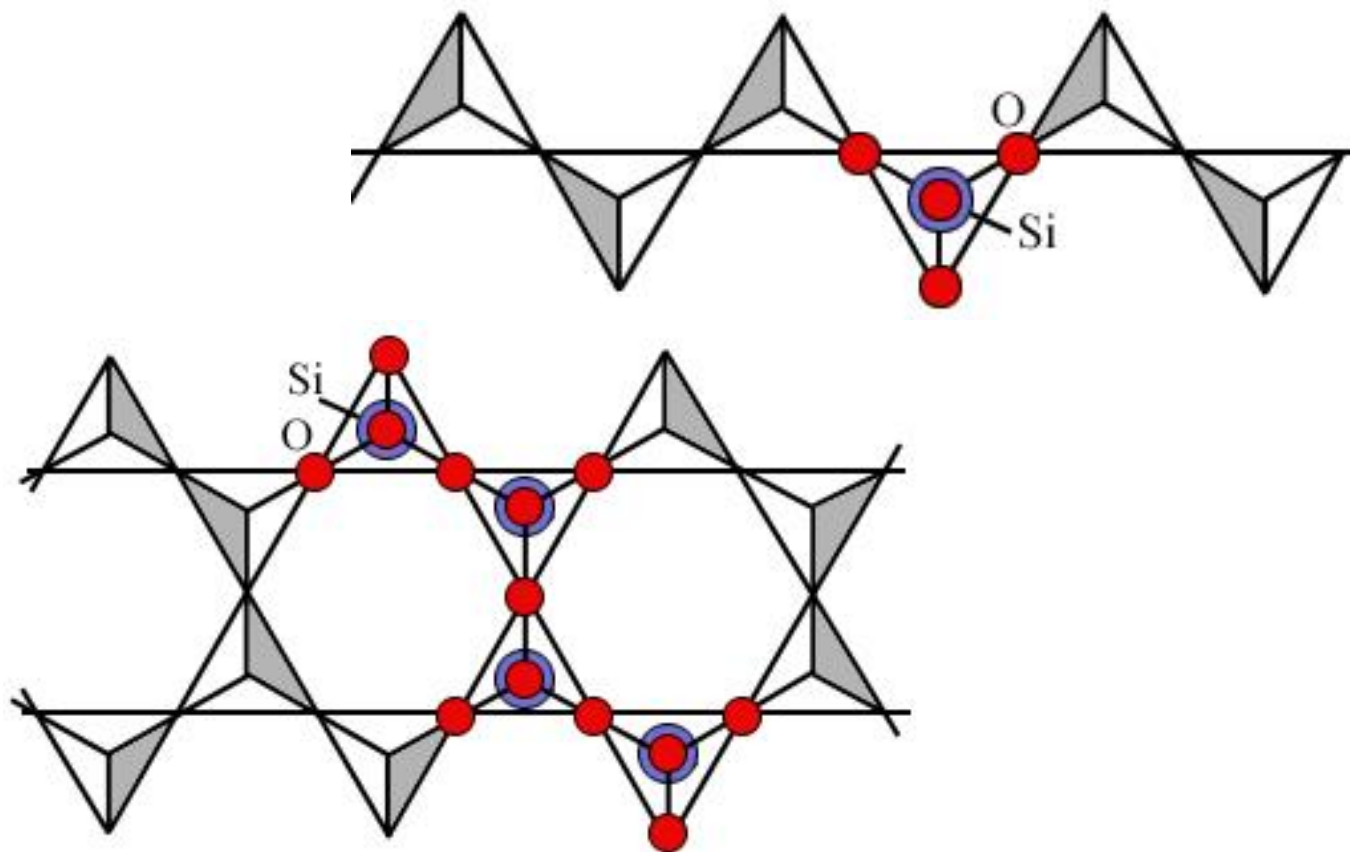
$$K_1^\ominus = 1.7 \times 10^{-10}, \quad K_2^\ominus = 1.6 \times 10^{-12}$$



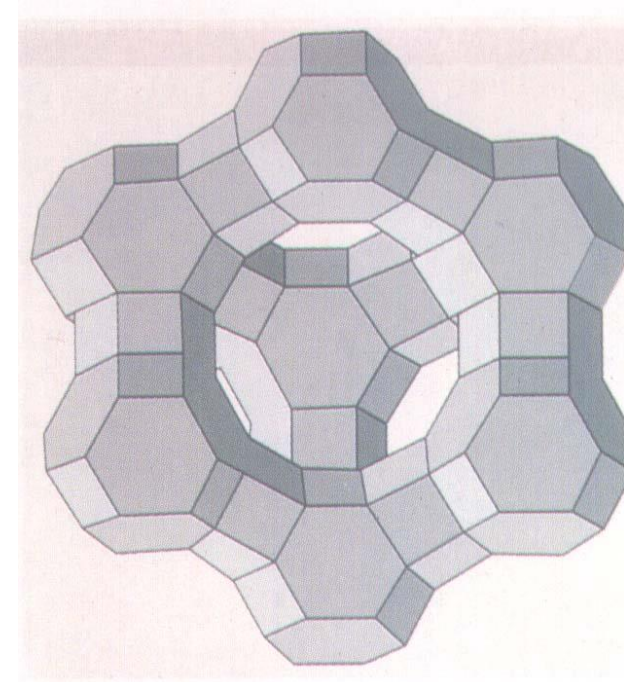
水中花园 (视频)



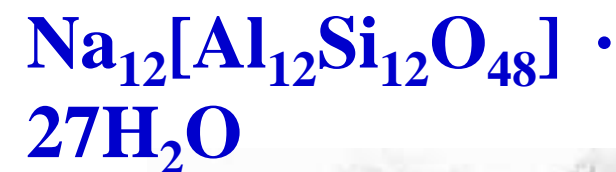
硅酸盐结构复杂，一般写成氧化物形式，它的基本结构单位为硅氧四面体。



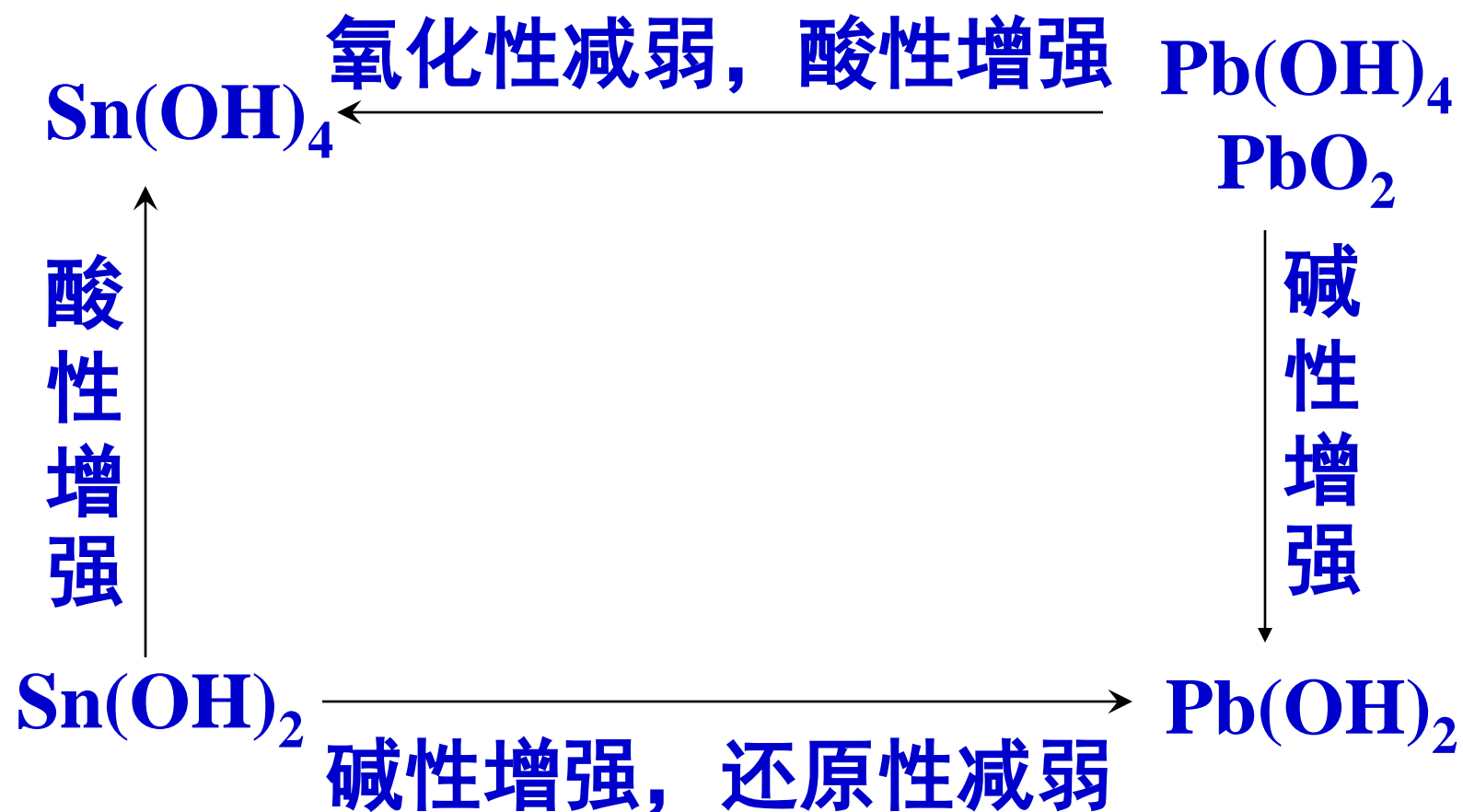
白云石: $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 泡沸石: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



分子筛



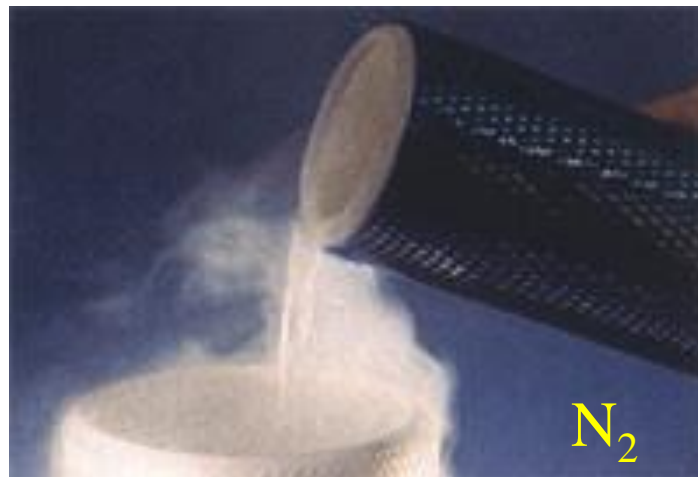
氢氧化物性质小结：



§ 4. 氮族元素及其化合物的结构与性质

4.1 氮族元素的单质

氮、磷为非金属，
砷、锑为准金属，
铋为金属。





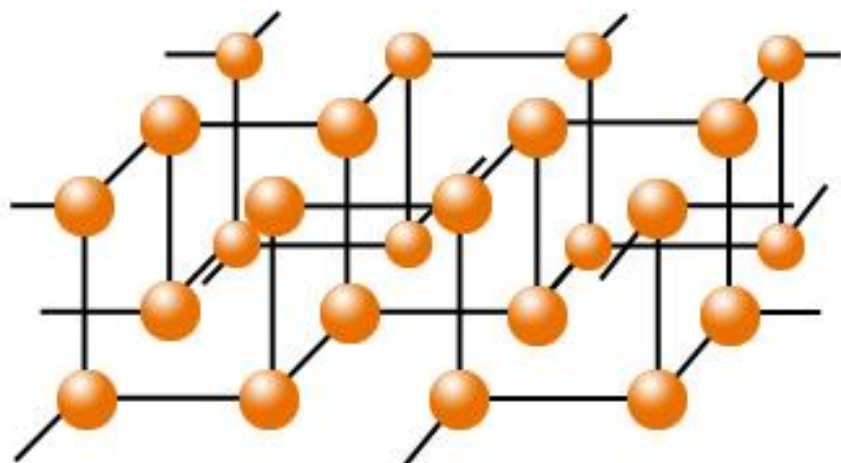
磷的燃烧

磷的同素异形体

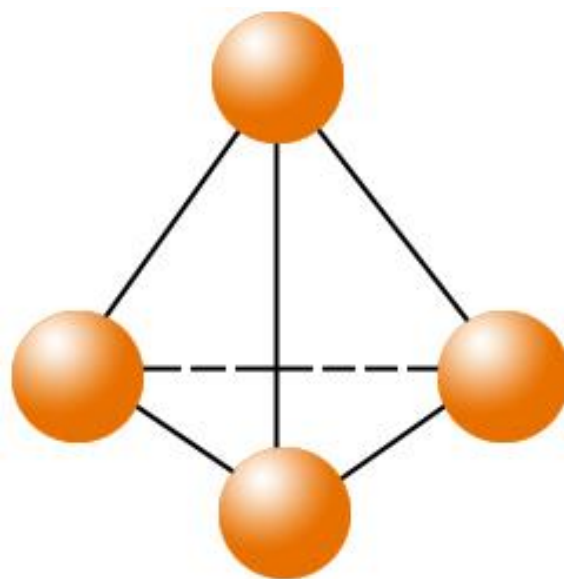


P_4 化学性质活泼，空气中自燃，溶于非极性溶剂。

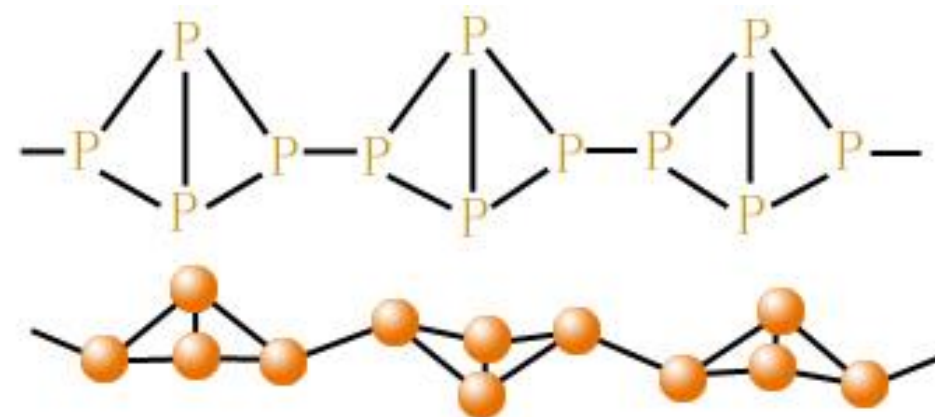
较稳定， 400°C 以上燃烧，不溶于有机溶剂。



黑磷的结构



白磷的结构



红磷的结构



4.2 氮族元素化合物

氮族(VA): N, P, As, Sb, Bi

价电子构型: ns^2np^3

	N	P	As	Sb	Bi
氧化值	+5 -3	+5	+5	+5	(+5)
		+3	+3	+3	+3
		-3	-3	(-3)	
最大配位数	4	6	6	6	6
M_2O_3	酸性	酸性	两性	两性	碱性
MH_3	氨	磷	胂	SbH_3	BiH_3
	碱性减弱, 稳定性下降				

NH_3 PH_3 AsH_3 SbH_3 BiH_3



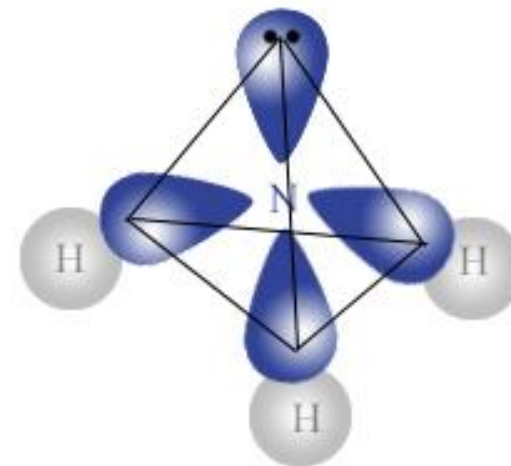
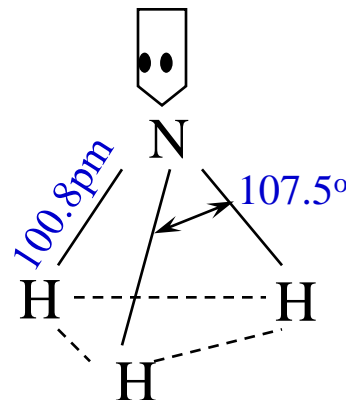
4.2.1 氮的化合物

1. 氮的氢化物

N: sp^3 杂化, 三角锥形

(1) 氨 (NH_3)

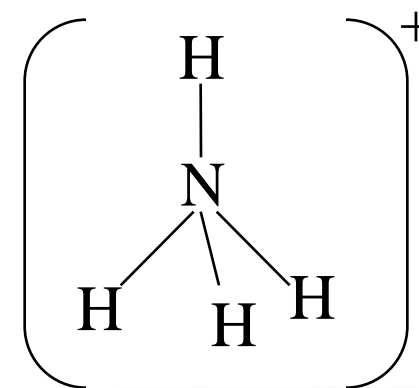
结构:



(2) 铵盐

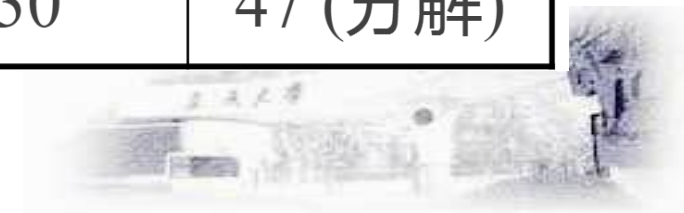
NH_4^+ 的结构:

N: sp^3 杂化,
正四面体



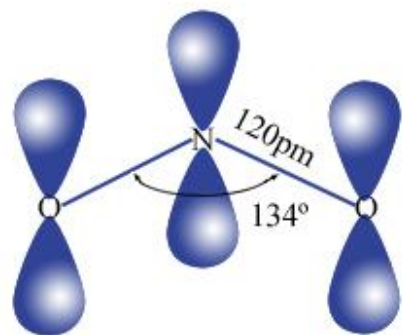
2. 氮的氧化物

名称	化学式	状态 (颜色)	化学性质	熔点℃	沸点 ℃
氧化二氮	N_2O	气(无)	稳定	-90.8	-88.5
一氧化氮	NO	气(无) 固、液(蓝)	反应性能适中	-163.6	-151.8
三氧化二氮	N_2O_3	液(蓝)	室温下分解 为 NO_2 和 NO	-102	-3.5 (分解)
二氧化氮	NO_2	气(红棕)	强氧化性	-11.2	21.2
四氧化二氮	N_2O_4	气(无)	强烈分解为 NO_2	-92	21.3
五氧化二氮	N_2O_5	固(无)	不稳定	30	47 (分解)

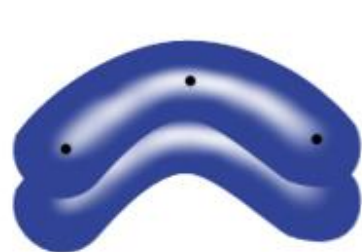


二氧化氮(NO_2)

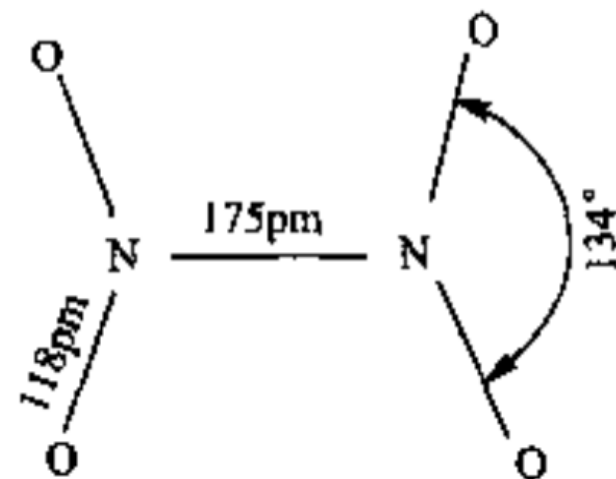
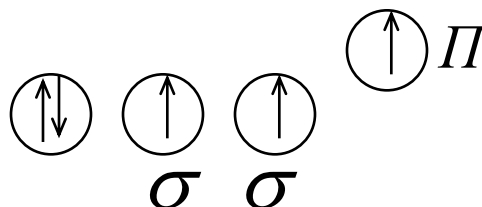
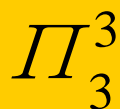
结构: N: 价电子 $2s^2 2p^3$, sp^2 杂化后



(a) 3 个 p 轨道



(b) Π_3^3



NO_2 构型为V型, 中心氮原子采取 sp^2 杂化轨道, 与氧原子形成2个 σ 键, 第三个 sp^2 杂化轨道被孤对电子占有。

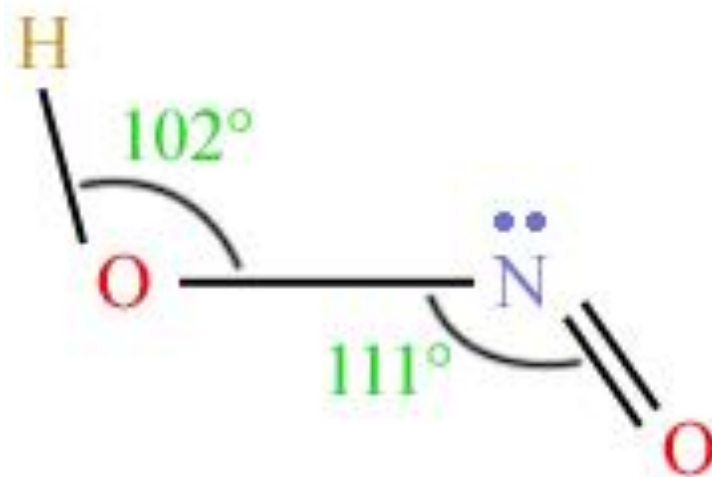
中心氮原子的一个未参与杂化的电子与两个氧原子的单电子的轨道对称, 形成三电子三中心的大 π 键



3. 氮的含氧酸及其盐

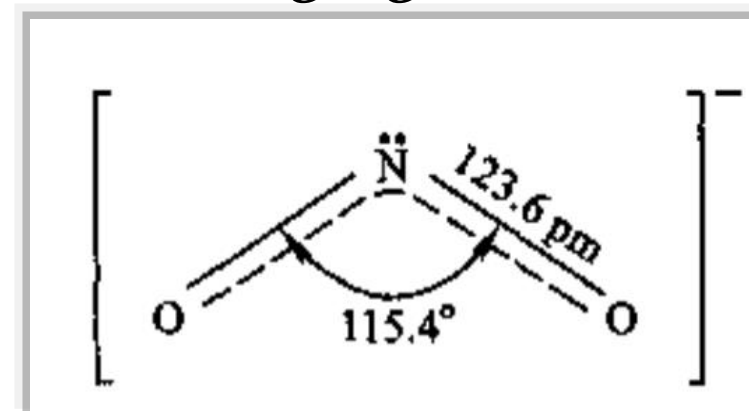
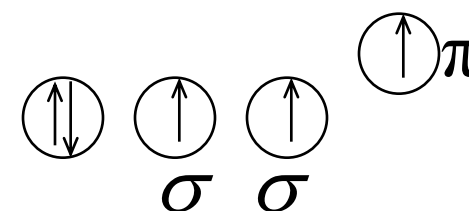
(1) 亚硝酸及其盐

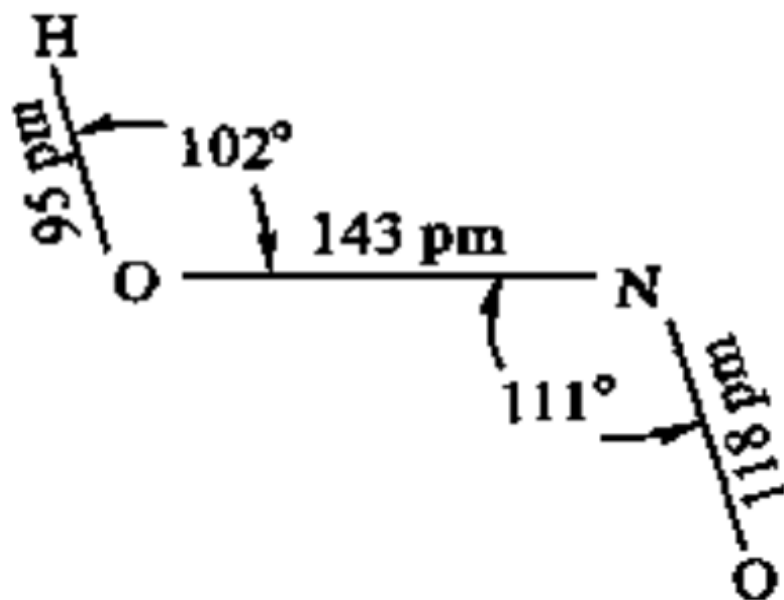
亚硝酸 (HNO_2)



NO_2^- 构型为V型。 N: sp^2 杂化

中心N原子采取 sp^2 杂化轨道，除了与氧原子形成 σ 键外，还与这些氧原子形成三中心四电子的大 π 键。





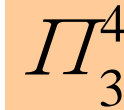
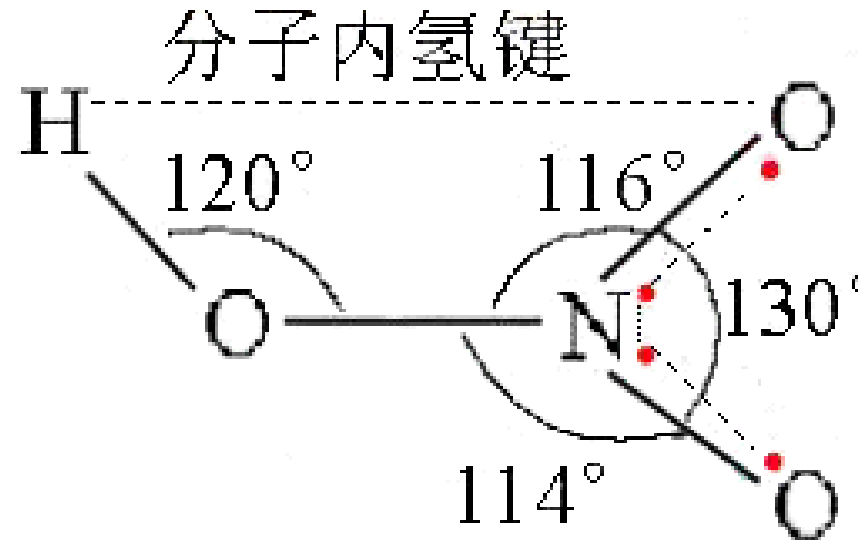
绝大多数亚硝酸盐无色, 易溶于水,
(AgNO_2 浅黄色不溶)。
极毒, 是致癌物。



(2) 硝酸及其盐

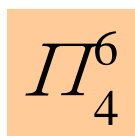
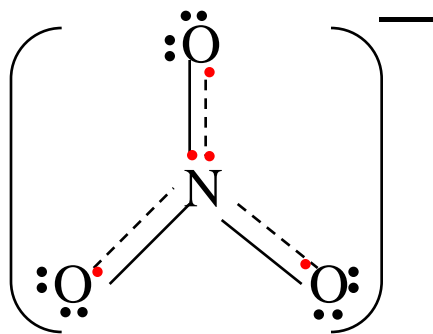
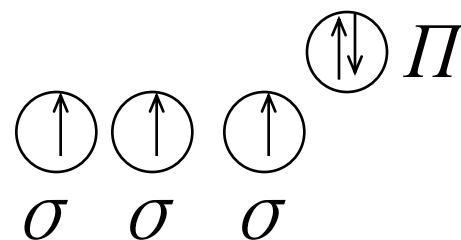
硝酸 (HNO_3)

结构:

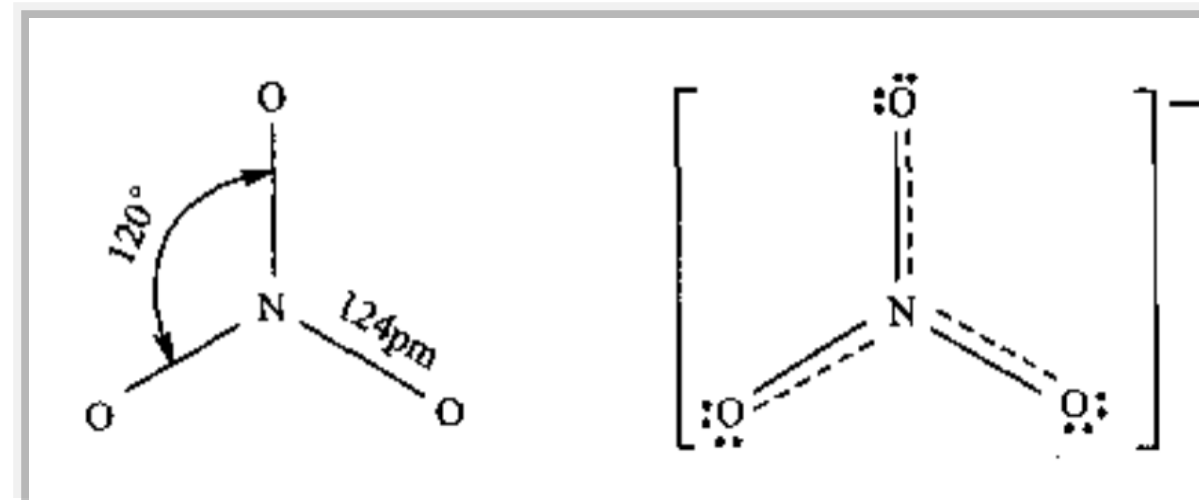


NO_3^- 的结构:

N: sp^2 杂化



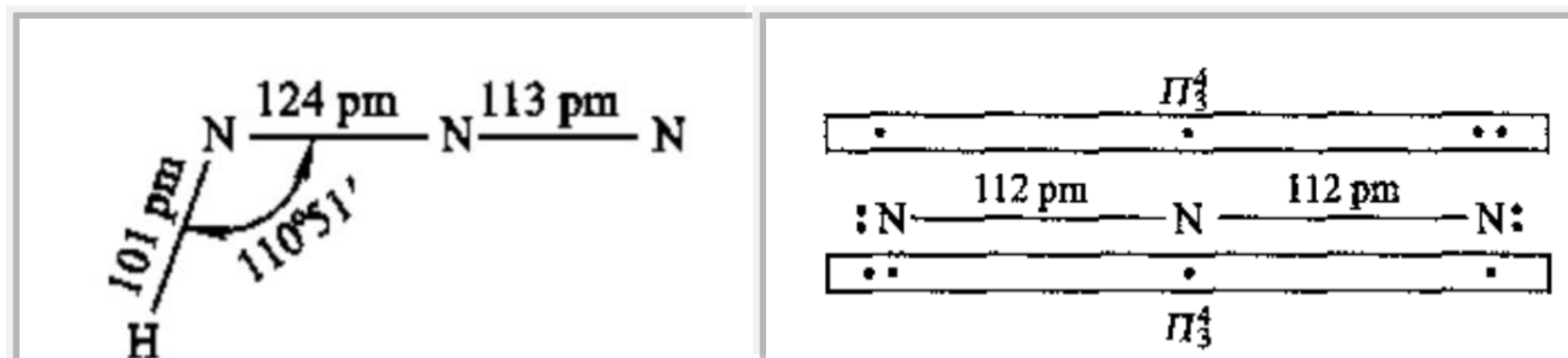
(b) Π_4^6



NO_3^- 构型为平面三角型。中心氮原子采取 sp^2 杂化轨道，除了与三个氧原子形成三个 σ 键外，还与这些氧原子形成 **四中心六电子的大 π 键**。



叠氮酸



离子N₃⁻构型为直线型，与CO₂是等电子体。中心氮原子采取sp杂化轨道形成2个σ键，还形成三中心四电子的大π键。



4.2.2 磷的化合物

氧化数	化合物类型举例
- 3	Li_3P , Ca_3P_2 (离子型) PH_3 (磷, 共价型)
- 2	$\text{PH}_2\text{-PH}_2$ (联磷)
0	$\text{P}_4(\text{P})$
+ 1	H_3PO_2 (次磷酸)
+ 3	PCl_3 、 P_4O_6 H_3PO_3 (亚磷酸)
+ 5	PCl_5 、 P_4O_{10} H_3PO_4 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

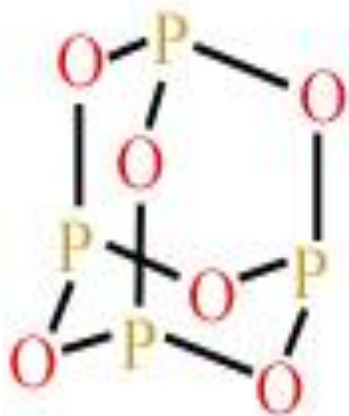
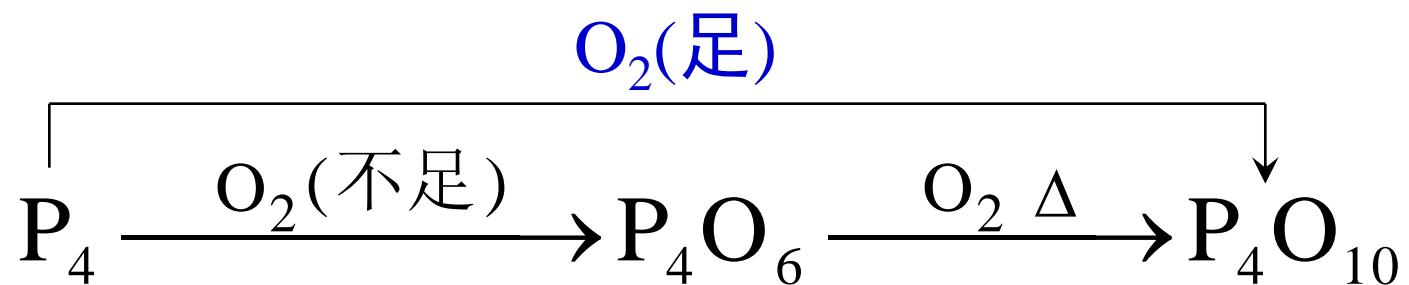


1. 磷的氢化物 (磷 PH_3)

结构: 与 NH_3 相似

性质: 无色气体, 似大蒜臭味, 剧毒

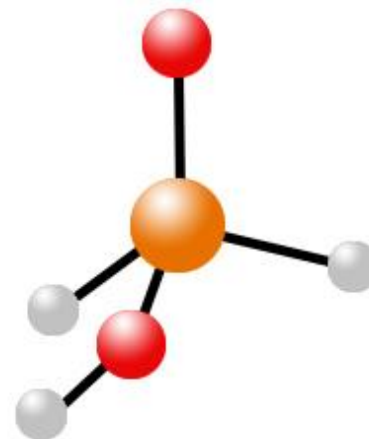
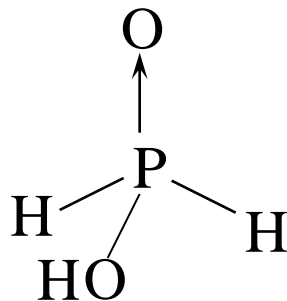
2. 磷的氧化物



3. 磷的含氧酸及其盐

(1) 次磷酸(H_3PO_2)

结构:

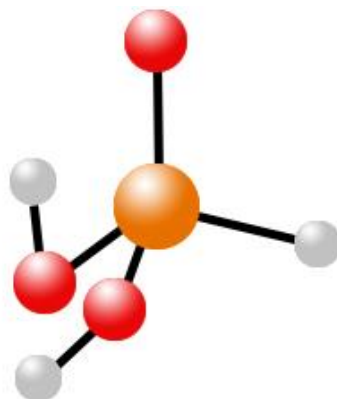
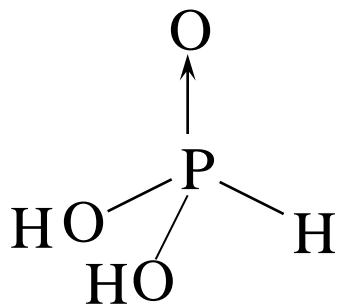


性质：一元中强酸

$$K_a^\ominus = 1.0 \times 10^{-2}$$

(2) 亚磷酸(H_3PO_3)

结构:



性质：二元中强酸：

$$K_1^\ominus = 6.3 \times 10^{-2}$$

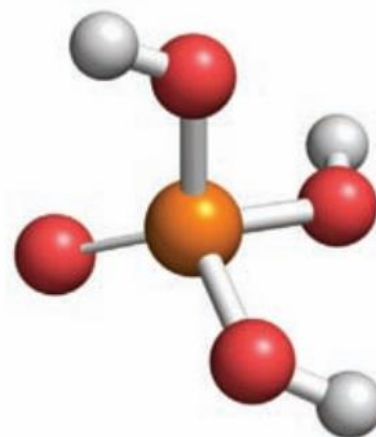
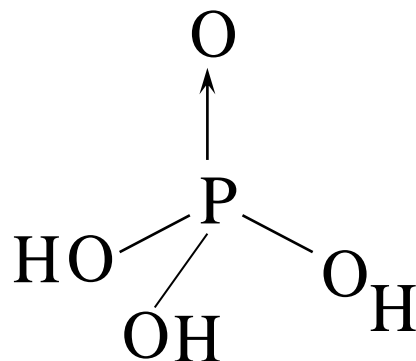
$$K_2^\ominus = 2.0 \times 10^{-7}$$



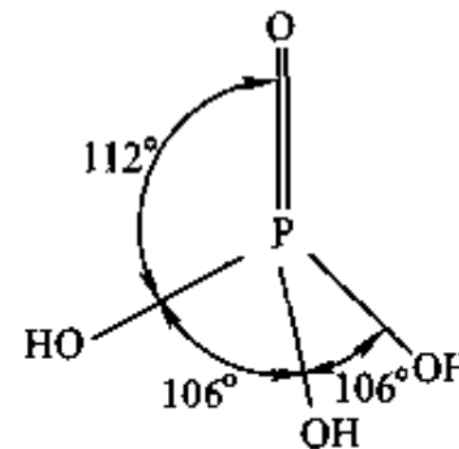
(3) 磷酸

• 磷酸(H_3PO_4)

结构:



16 Phosphoric acid, H_3PO_4



PO_4^{3-} 构型为正四面体型。磷原子采取 sp^3 杂化轨道与四个氧原子形成4个 σ 键。

性质: 三元中强酸

$$K_{a1}^{\ominus} = 6.7 \times 10^{-3}$$

$$K_{a2}^{\ominus} = 6.2 \times 10^{-8}$$

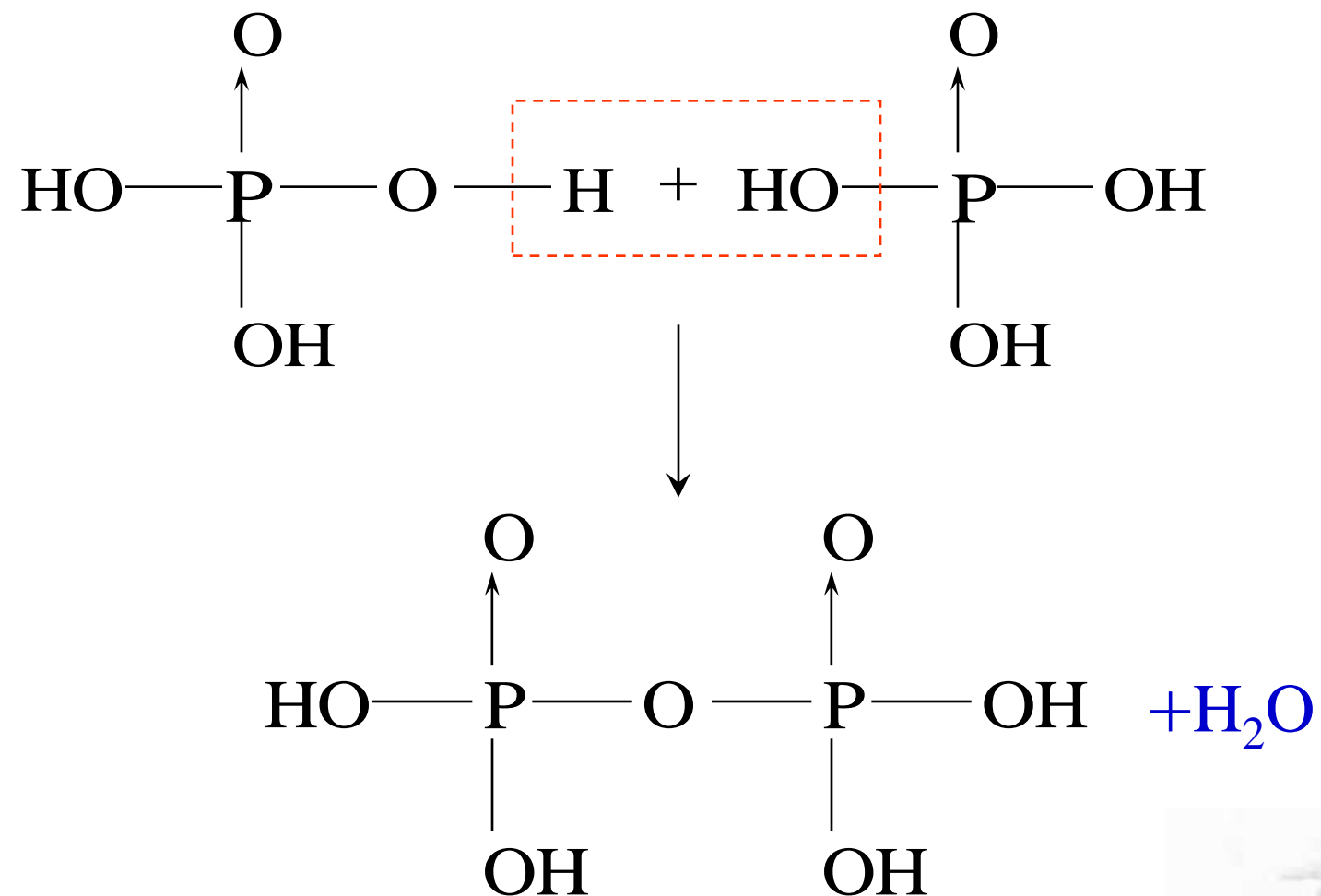
$$K_{a3}^{\ominus} = 4.5 \times 10^{-13}$$

特性: 脱水缩合后形成焦磷酸、聚磷酸、(聚)偏磷酸。





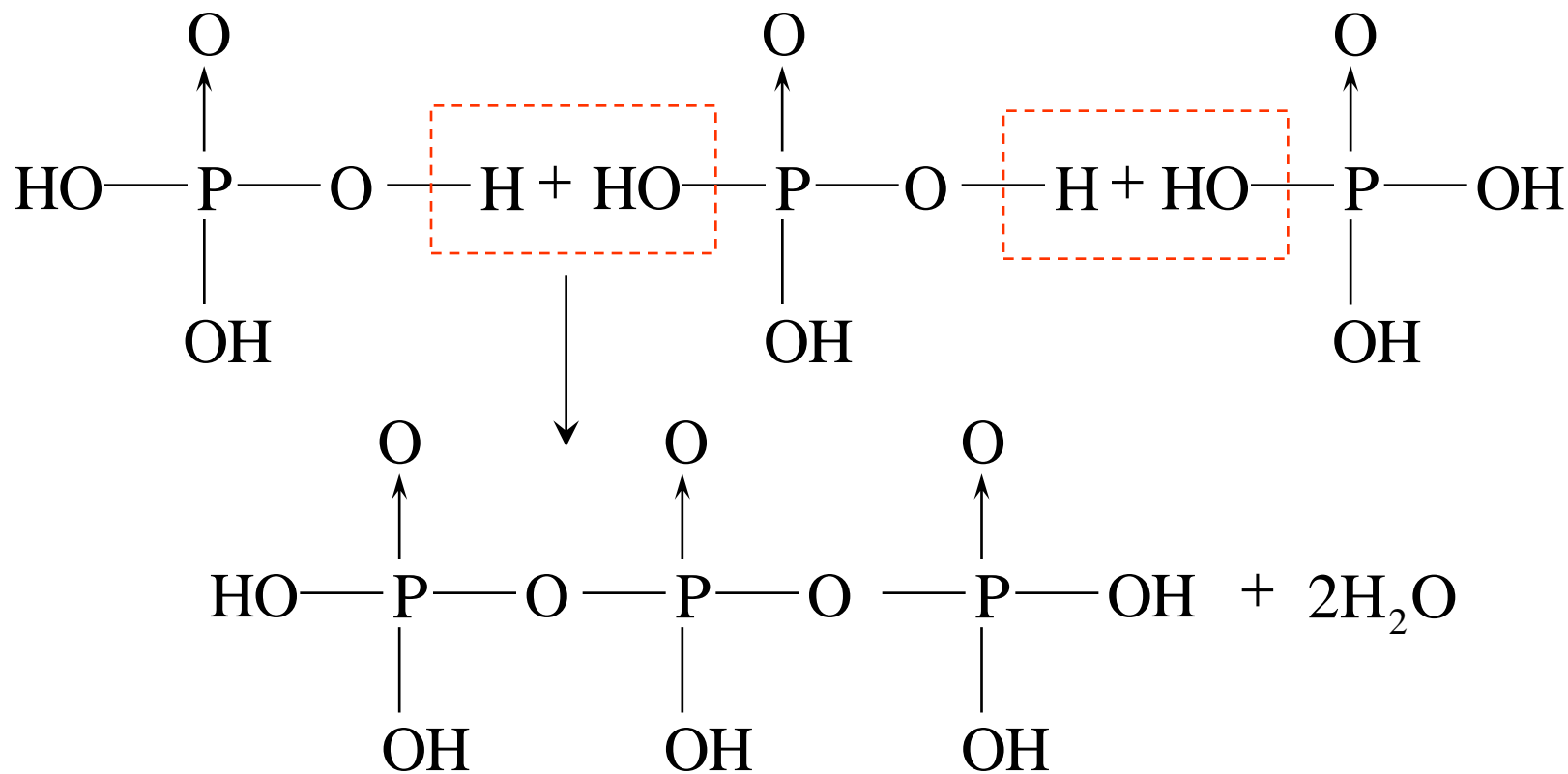
• 焦磷酸 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$



• 聚磷酸

聚磷酸(n 个磷酸脱 $n-1$ 个 H_2O) $n=2$ 焦磷酸

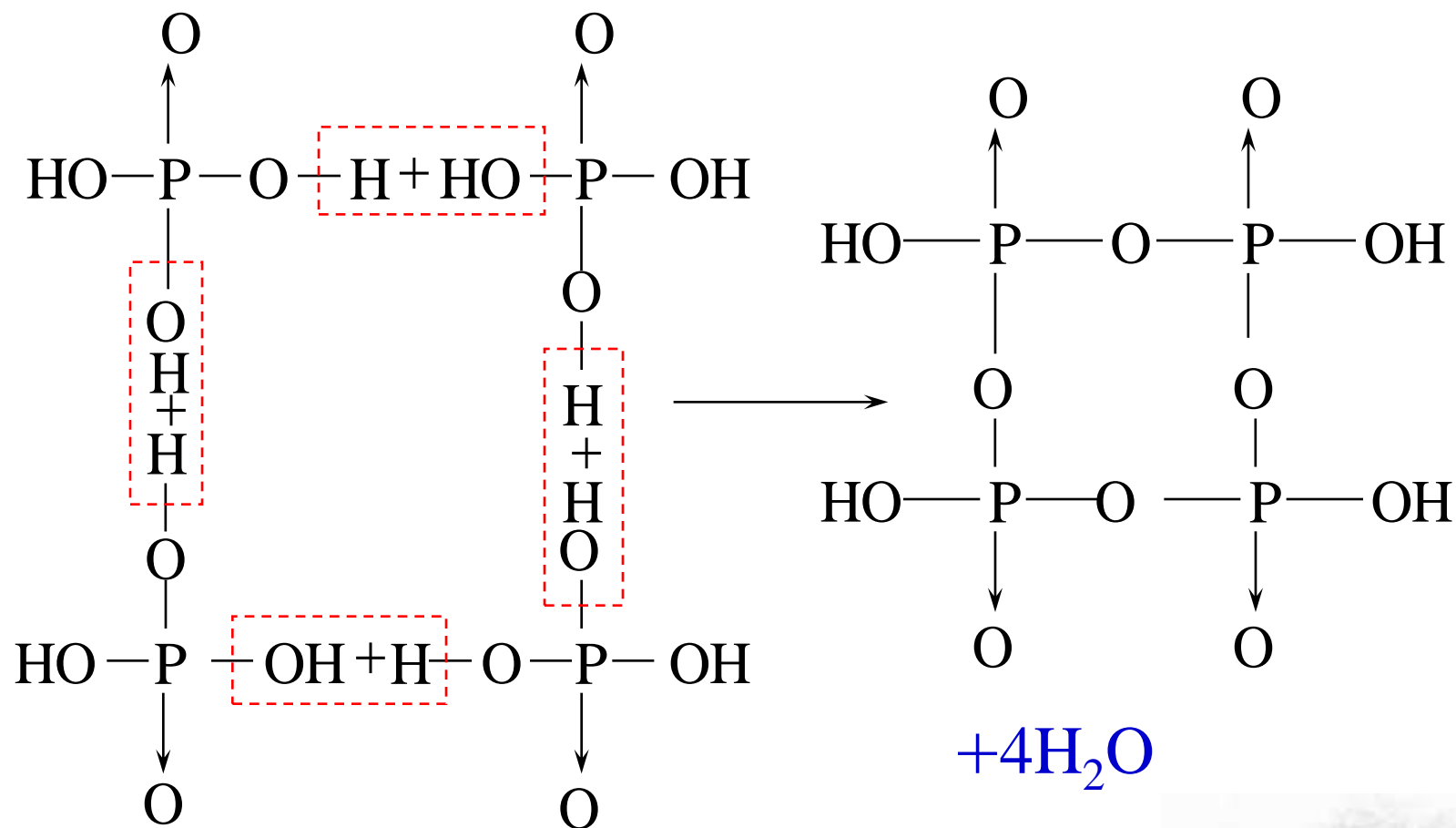
$n=3$ 三(聚)磷酸



•(聚)偏磷酸

(聚)偏磷酸 (n 个 H_3PO_4 脱 n 个 H_2O)

偏磷酸: HPO_3 ($n=1$), 四(聚)偏磷酸: $(\text{HPO}_3)_4$



酸性变化一般规律

- 缩合度增加，酸性增强。

	$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	H_3PO_4
K_{a1}^{\ominus}		2.9×10^{-2}	6.7×10^{-3}
K_{a2}^{\ominus}	10^{-2}	5.3×10^{-3}	6.2×10^{-8}
K_{a3}^{\ominus}	10^{-3}	2.2×10^{-7}	4.5×10^{-13}
K_{a4}^{\ominus}		4.8×10^{-10}	

- 同一元素不同氧化态，高价偏酸，但磷酸的含氧酸例外。

	H_3PO_3	H_3PO_2	H_3PO_4
K_{a1}^{\ominus}	6.3×10^{-2}	1.0×10^{-2}	6.7×10^{-3}



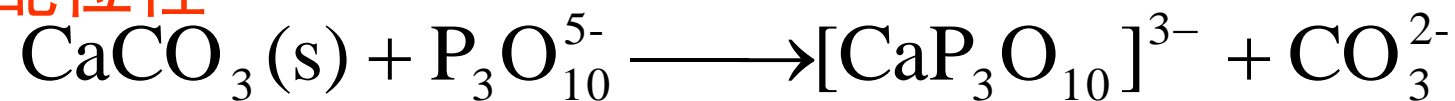


•磷酸盐

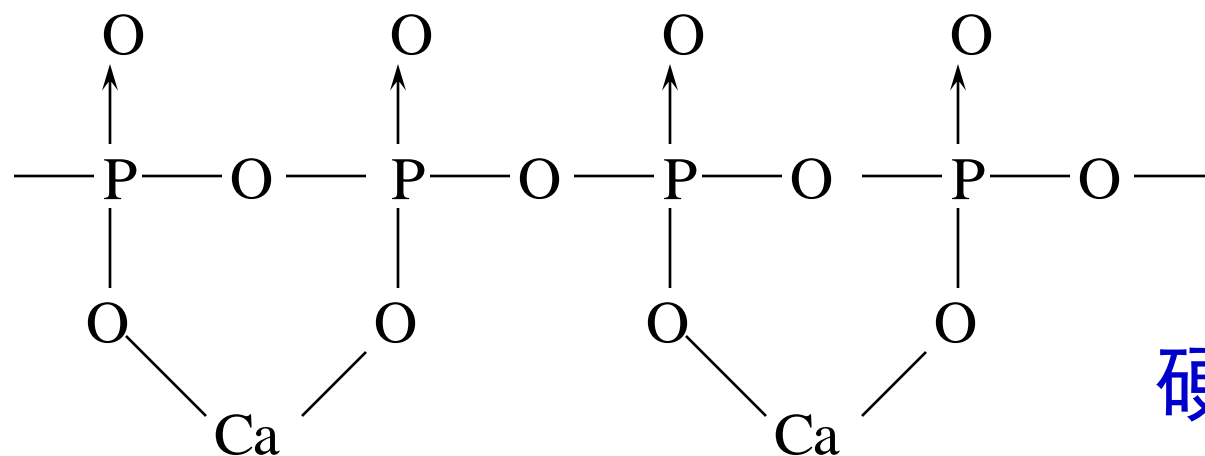
磷酸盐	正盐	酸式盐	
	$M_3^I PO_4$	$M_2^I HPO_4$	$M^I H_2 PO_4$
溶解性	大多数难溶 (除 K^+ , Na^+ , NH_4^+)		大多数易溶
水溶液 酸碱性	$Na_3 PO_4$	$Na_2 HPO_4$	$NaH_2 PO_4$
	$PH > 7$	$PH > 7$	$PH < 7$
	水解为主	水解 > 解离	水解 < 解离
稳定性	稳定	相对不稳定	



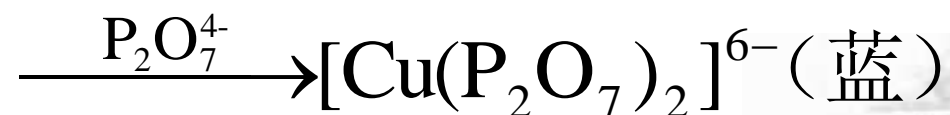
• 聚磷酸盐具有配位性



或六偏磷酸钠(格氏盐)



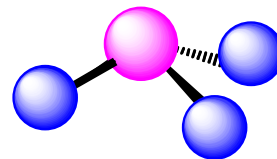
硬水软化



4. 磷的卤化物

结构:

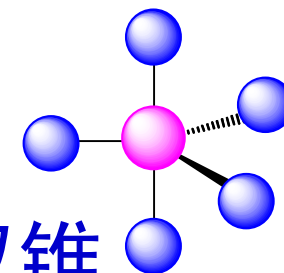
三角锥



杂化类型: 不等性 sp^3

三角双锥

sp^3d



PCl_3

分子晶体



PCl_5

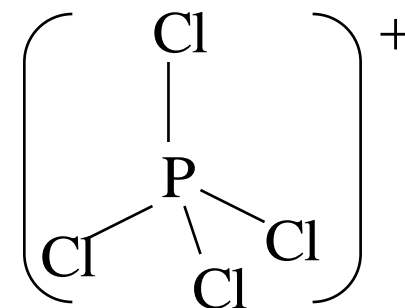
离子晶体



PCl₅离子晶体 PCl₅固体中含有[PCl₄]⁺和[PCl₆]⁻离子

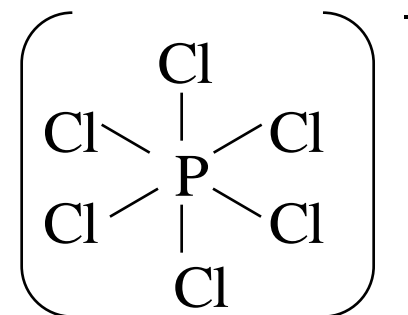
[PCl₄]⁺: P: sp³杂化

四面体



[PCl₆]⁻: P: sp³d²杂化

八面体



同样: PBr₅晶体中有[PBr₄]⁺和Br⁻离子,
气态分子构型为三角双锥。

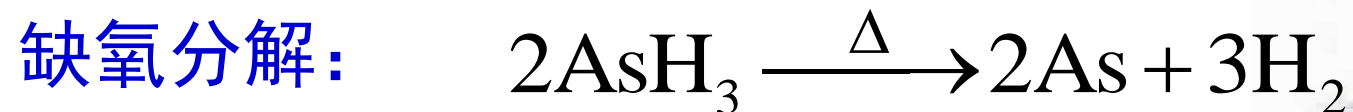
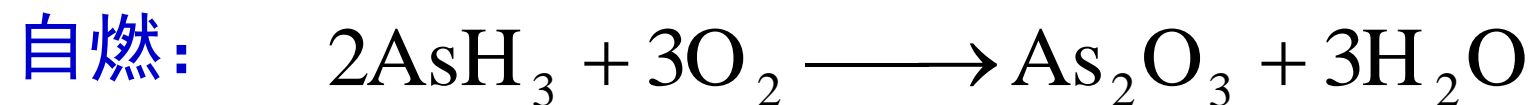


4.2.2 砷、锑、铋的化合物

1. 砷、锑、铋的氢化物

	AsH ₃	SbH ₃	BiH ₃
	胂	锑	铋
稳定性	高	—————→	低
碱性	强	—————→	弱
熔沸点	低	—————→	高

化学性质：



M(III)的氧化物和氢氧化物

	As ₂ O ₃ (白) 砒霜、剧毒	Sb ₂ O ₃ (白)	Bi ₂ O ₃ (黄)
水溶性	微溶 两性偏酸	难溶 两性	极难溶 碱性
晶体结构	分子晶体	分子晶体	离子晶体
常温为	As ₄ O ₆	Sb ₄ O ₆	
对应水合物	As(OH) ₃ H ₃ AsO ₃ 两性偏酸	Sb(OH) ₃ 两性偏碱	Bi(OH) ₃ 碱性 (微两性)



小结:

