

## 第12章 卤素 (Halogen)

### § 1 卤素的通性

#### § 2 卤素单质

#### § 3 卤素化合物

### § 1 卤素的通性 (The general properties of halogens)

#### 一、概述

元素符号	F (氟)	Cl (氯)	Br (溴)	I (碘)
价电子层结构	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
主要氧化数	-1, 0	-1, 0, +1, +3, +4, +5, +7	-1, 0, +1, +3, +5, +7	-1, 0, +1, +3, +5, +7
电子亲和能/ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-327.9	-348.8	-324.6	-295.3
分子离解能/ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	157	243	194	153
电负性 (Pauling)	3.98	3.16	2.96	2.66

#### 电子亲和能最大的是何原子？为什么？

答：是Cl，而不是F。因为位于第二周期的F原子半径很小，原子核外电子云密度大，接受外来电子时电子之间斥力较大，从而部分抵消了气态F原子形成气态F<sup>-</sup>离子时所放出的能量。

3

## 二、卤素的存在

卤素主要以卤化物形式存在于自然界。氟的资源是CaF<sub>2</sub>(萤石)、冰晶石和磷灰石(Ca<sub>5</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)；氯、溴是海水和盐湖卤水；碘是碘酸盐沉积，主要是智利硝石。



萤石  
CaF<sub>2</sub>



冰晶石  
3NaF·AlF<sub>3</sub>



智利硝石  
NaIO<sub>3</sub>

4

### § 2 卤素单质 (Halogens)

#### 一、单质的物理性质

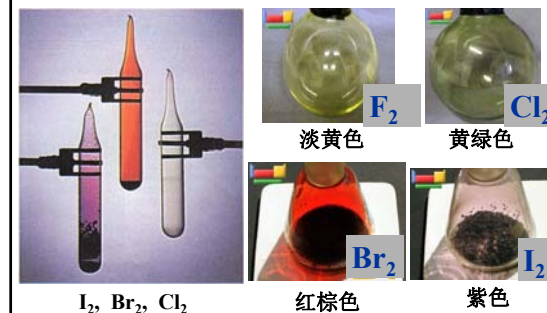
卤素分子内原子间以共价键相结合，分子间仅存在微弱的分子间作用力(色散力)。

它们在有机溶剂中的溶解度比在水中大得多。  
碘易溶于KI、HI和其他碘化物溶液中：



5

#### 卤素颜色是最引人注意的性质之一



I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>

红棕色

紫色

6

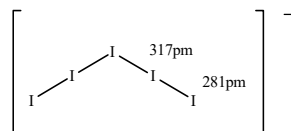
溶剂化物和非溶剂化物:



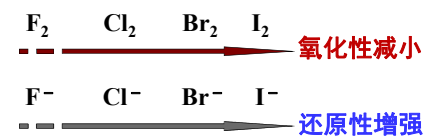
I<sub>2</sub> 的溶液: CCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, KI, 淀粉+KI (从左至右)

## 二、单质的化学性质

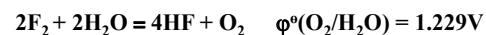
I<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子进一步与 I<sub>2</sub> 分子作用, 生成通式为 [(I<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(I)]<sup>-</sup> 的负一价多碘离子。



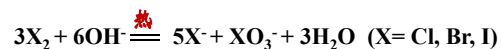
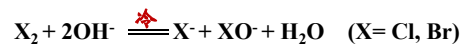
电对	F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>
φ°	2.87	1.358	1.087	0.535



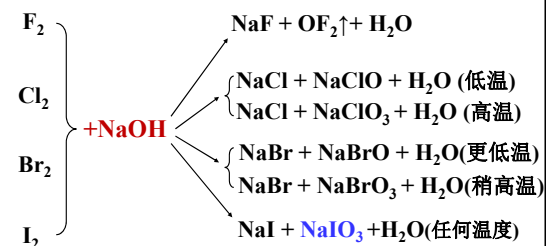
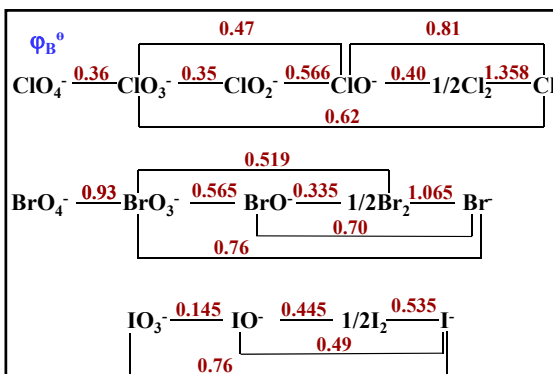
### 1、与H<sub>2</sub>O反应:

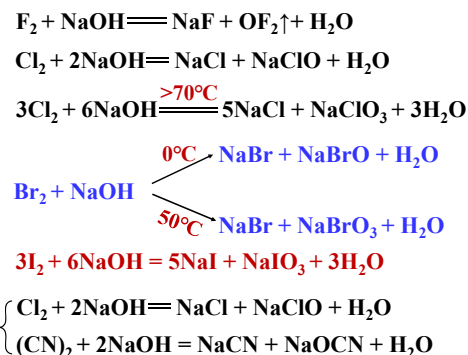


### 2、与碱的反应:



歧化反应与介质的酸度有关。





13

### 三、单质的制备

工业制备方法:

$\text{F}_2$  电解法  
 $\text{Cl}_2$  电解法 化学法  
 $\text{Br}_2$  化学法  
 $\text{I}_2$  化学法

困难的程度

电对	$\text{F}_2/\text{F}^-$	$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	$\text{Br}_2/\text{Br}^-$	$\text{I}_2/\text{I}^-$
$\varphi^\circ$	2.87	1.358	1.087	0.535

14

### (1) 氟的制备:

#### a. 电解法:



H. Moissan

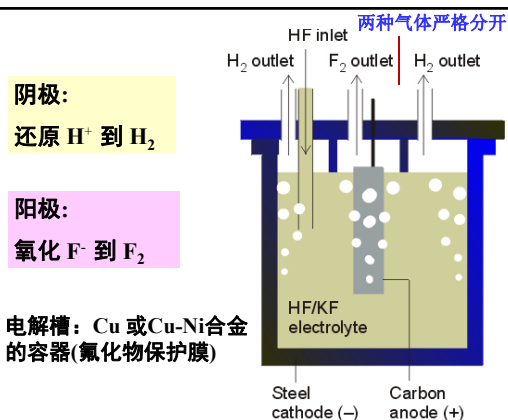
电解质: 熔融氟氢化钾 ( $\text{KHF}_2$ ) + 氟化氢 ( $\text{HF}$ ) (摩尔比3:2)

阳极(石墨):  $2\text{F}^- = \text{F}_2 + 2\text{e}^-$

阴极(电解槽):  $2\text{HF}_2^- + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 4\text{F}^-$

总反应:  $2\text{KHF}_2 \xrightarrow[373\text{K}]{\text{电解}} 2\text{KF} + \text{H}_2 \uparrow + \text{F}_2 \uparrow$

15

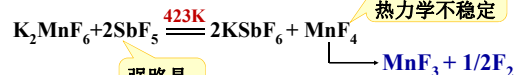
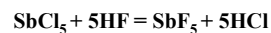


#### b. 化学方法 (1986年, K. Christie):

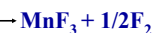
##### (1) 氟化、氧化反应:



##### (2) 置换反应:



弱路易斯酸, 热力学不稳定



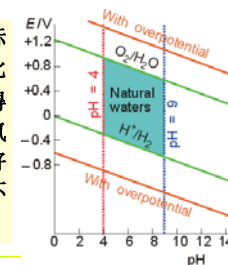
强路易斯酸

17



氟的生产为什么不能用水溶液电解质?

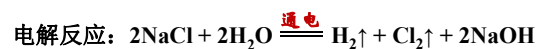
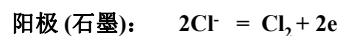
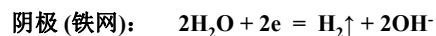
这是因为电对  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  的标准电极电势 ( $\varphi^\circ = 1.23\text{V}$ ) 比  $\text{F}_2/\text{F}^-$  ( $\varphi^\circ = 2.87\text{V}$ ) 要低得多,  $\text{H}_2\text{O}$  要先于  $\text{F}^-$  被氧化, 而得不到  $\text{F}_2$ 。这好比电解  $\text{NaOH}$  水溶液得不到金属  $\text{Na}$  一样。



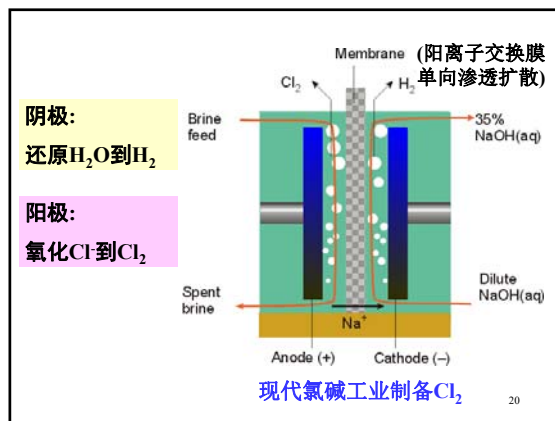
18

## (2) 氯的制备

### a. 工业上制备氯的方法：电解饱和食盐水溶液



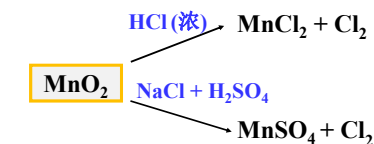
19



20

### b. 实验室制备氯的方法:

#### ● 反应需加热:



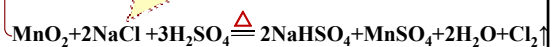
#### ● 反应无需加热:



21



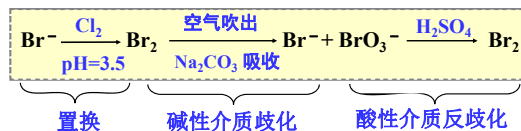
用食盐和浓硫酸代替浓HCl



22

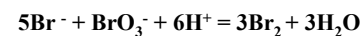
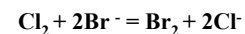
## (3) 溴的制备

### a. 工业上制备溴的方法:



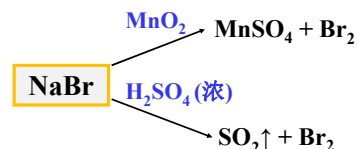
23

### 相关方程式:



24

b. 实验室制备溴的方法 (用氧化剂氧化溴化物):

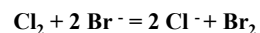


25



试写出将盐卤中的  $\text{Br}^-$  转化为  $\text{Br}_2$  的反应方程式和电位, 从热力学观点  $\text{Br}^-$  可被  $\text{O}_2$  氧化为  $\text{Br}_2$ , 但为什么不用  $\text{O}_2$  达到此目的?

$\text{Br}^-$  用  $\text{Cl}_2$  氧化:

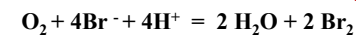


$$E^\circ = 1.36\text{V} - 1.07\text{V} = +0.29\text{V}$$

得到的挥发性  $\text{Br}_2$  以蒸气-空气混合物形式离开体系。

26

从热力学角度  $\text{Br}^-$  在酸性溶液中可被  $\text{O}_2$  所氧化:



$$E^\circ = 1.23\text{V} - 1.07\text{V} = +0.16\text{V}$$

(1) 上述反应在中性溶液中不能进行 ( $E < 0$ );

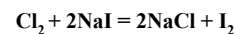
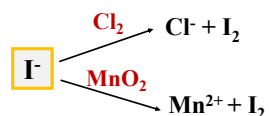
(2) 如果改用酸性溶液, 反应在热力学上是可行的, 但反应速率是否足够大仍值得怀疑;

(3)  $\text{O}_2$  的反应涉及约 0.5V 的超电势, 即使酸性溶液中的反应在动力学上也是有利的, 但由于需要将如此大量的盐卤酸化然后又将废液中和, 在经济上显然没有吸引力。

27

(4) 碘的制备

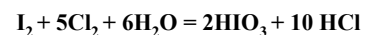
a. 氧化法 (用氧化剂氧化  $\text{I}^-$ )



注意: 以上两反应要避免使用过量氧化剂。

28

若氧化剂  $\text{Cl}_2$  过量,  $\text{Cl}_2$  将继续和  $\text{I}_2$  反应:

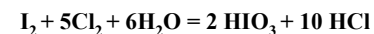
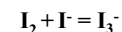
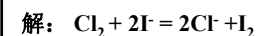


b. 还原法 (用  $\text{NaHSO}_3$  还原自然界的碘酸盐)



29

例1: 在  $\text{KI}$  溶液中逐滴加入  $\text{Cl}_2$  水时, 开始溶液呈黄色, 慢慢变棕褐色, 继续加入  $\text{Cl}_2$  水溶液呈无色, 写出每一步反应方程式。



注意: 本题可能涉及  $\text{Cl}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}$  的反应, 但题中已知条件已是氯水, 故可不必写。

30

### §3 卤素化合物 (Halogen compounds)

#### 一、卤化氢与氢卤酸

##### 1. 性质

性质	HF	HCl	HBr	HI
熔点/K	190.0	158.2	184.5	222.5
沸点/K	292.5	188.1	206.0	237.6
生成热/(kJ/mol)	-271	-92	-36	+26
H-X键能/(kJ/mol)	569	432	366	299
溶解度(283K, 101kPa) / %	无限度	14	15	12

31



为何 HF 的沸点低于 H<sub>2</sub>O 的沸点？

虽然 HF 分子间的氢键最强，但是其氢键的数目比 H<sub>2</sub>O 的少；而且，在形成气态水分子时，H<sub>2</sub>O 必须以单分子状态存在，而 HF 气态分子是以二聚和三聚状态存在，说明在气化过程中，破坏 H<sub>2</sub>O 分子间的氢键数目多于 HF 分子间的氢键数目。所以，HF 的沸点低于 H<sub>2</sub>O 的沸点。

32

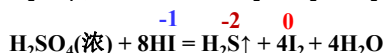
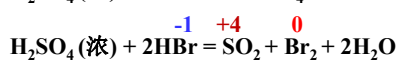
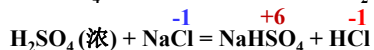
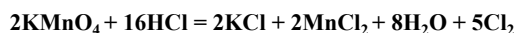
	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF	弱酸
热稳定性递减	PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl	酸性递增
	AsH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Se	HBr	还原性递增
	SbH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Te	HI	

按 F<sup>-</sup> — Cl<sup>-</sup> — Br<sup>-</sup> — I<sup>-</sup>，离子电荷相同，离子半径递增，电荷密度递减，X<sup>-</sup> 对 H<sup>+</sup> 的吸引能力递减，HX 酸性递增。

33

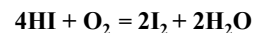
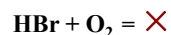
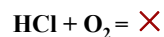
#### (1) HX 的还原性：

HF 几乎不具有还原性：



电对	F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>
φ°	2.87	1.358	1.087	0.535

34



还原能力：F<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < I<sup>-</sup>

35

#### (2) HX 的酸性：

- 卤化氢分子有极性，易溶于水。273K 时 1 m<sup>3</sup> 水可溶解 500 m<sup>3</sup> 的 HCl，HF 则可无限制地溶于水。

- 除氢氟酸的稀溶液外，其他三种氢卤酸都是强酸。

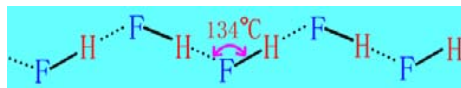
酸性：HF < HCl < HBr < HI

36

## 2、HF的特殊性

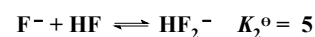
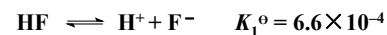
### (1) 反常的高熔点、高沸点：

- HF分子中存在着氢键，分子之间存在缔合。固态时，HF分子以锯齿链状存在：

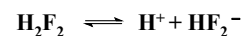


### (2) HF是弱酸：

- 与其他的氢卤酸不同，氢氟酸是相当弱的酸，在稀溶液中发生电离：



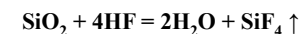
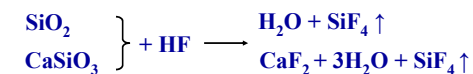
- 在不太稀的溶液中，氢氟酸是以二分子缔合  $(\text{HF})_2$  形式存在的：



38

### (3) HF和SiO<sub>2</sub>(硅酸盐)反应：

- 氢氟酸具有与二氧化硅或硅酸盐(玻璃的主要成分)反应生成气态的SiF<sub>4</sub>特殊性质：



HF这一性质可用于溶解硅酸盐矿物。

39

### HF具有强腐蚀性！



(HF + NH<sub>4</sub>F)



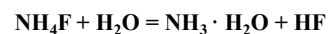
frosts the glass surface



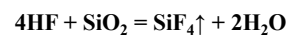
40

### 为何NH<sub>4</sub>F一般盛在塑料瓶中？

因为NH<sub>4</sub>F水解生成NH<sub>3</sub>和HF：



HF再和SiO<sub>2</sub>反应，使玻璃容器被腐蚀：



所以NH<sub>4</sub>F只能储存在塑料瓶中。

41

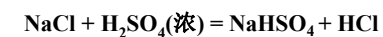
## 3、氢卤酸的制法

### (1) 直接合成



氟和氢虽可直接化合，但反应太猛烈且F<sub>2</sub>成本高，溴、碘和氢反应很不完全且反应速度缓慢。

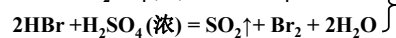
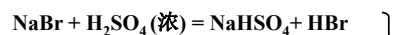
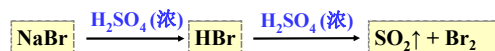
### (2) 浓硫酸与金属卤化物作用



42

问题：用此方法能否制备HBr, HI?

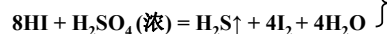
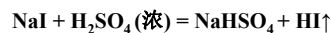
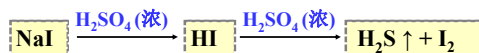
不能，因热浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>具有氧化性，会把生成的溴化氢和碘化氢进一步氧化。



总反应：



43



总反应：



44

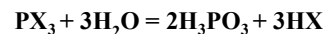
如何解决此问题？

采用无氧化性、高沸点的浓磷酸代替浓硫酸即可。

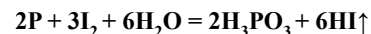
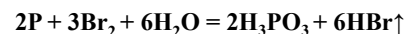


45

### (3) 非金属卤化物的水解



这类反应比较剧烈，适合HBr和HI的制取，把Br<sub>2</sub>逐滴加在磷和少许水的混合物上或把水滴加在磷和碘的混合物上。

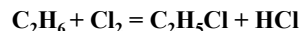


46

为何把Br<sub>2</sub>逐滴加入到红磷和水的混合物上？

- 先用红磷与水混合再滴入Br<sub>2</sub>，可以保证Br<sub>2</sub>不会过量；
- 若先用Br<sub>2</sub>与红磷混合，由于Br<sub>2</sub>的挥发易造成皮肤灼伤。

### (4) 碳氢化物的卤化

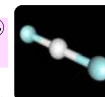
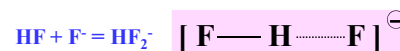


47



为什么很浓的HF水溶液是强酸？

因为F<sup>-</sup>有很强的结合质子能力，与未电离的HF之间以氢键的方式结合，生成很稳定的HF<sub>2</sub><sup>-</sup>：



从而有效地降低了溶液中的F<sup>-</sup>浓度，促使原来存在的：HF + H<sub>2</sub>O ⇌ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + F<sup>-</sup>

向右移动，HF的电离度增大，因而当HF水溶液很浓时(5-15 mol·dm<sup>-3</sup>)，就变成了强酸。

48



## 二、卤化物、卤素互化物、多卤化物

### 1、卤化物 (halide)

卤素和电负性比它小的元素形成的化合物。

卤化物 { 离子型卤化物 (NaCl)  
共价型卤化物 (SiCl<sub>4</sub>)

49

(1) 同一金属卤化物随卤离子半径的增大，变形性也增大，离子性降低，共价性增加

	NaF	NaCl	NaBr	NaI
熔点/K	1266	1074	1020	934
沸点/K	1968	1686	1663	1577

50

金属氟化物熔点、沸点较高，其离子性强；而碘化物半径大，变形性大，易被极化，其共价性强。

卤化物	NaF	MgF <sub>2</sub>	AlF <sub>3</sub>
熔点/°C	993	1250	1040
卤化物	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>
熔点/°C	801	714	193

以上氯化物NaCl, MgCl<sub>2</sub> 和 AlCl<sub>3</sub> 序列中 M-Cl 键的共价性越来越明显。

51

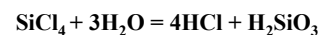
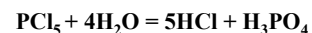
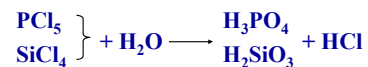
		熔点 / °C	沸点 / °C
化学辞典	AlF <sub>3</sub>	无	1276 (升华)
	MgF <sub>2</sub>	1263	2227
化合物词典	AlF <sub>3</sub>	1291 (升华)	1260
	MgF <sub>2</sub>	1266	2239
化学化工物性数据手册	AlF <sub>3</sub>	1040	1200
	MgF <sub>2</sub>	1266	2250
兰氏化学手册	AlF <sub>3</sub>	1090	1272
	MgF <sub>2</sub>	1263	2270
化工词典	AlF <sub>3</sub>	1040	1537
	MgF <sub>2</sub>	1261	2260

52

(2) 不同氧化态的同一金属，其高氧化态卤化物的离子性小于低氧化态卤化物的离子性。

{ FeCl<sub>2</sub> 离子性  
FeCl<sub>3</sub> 共价性

(3) 水解

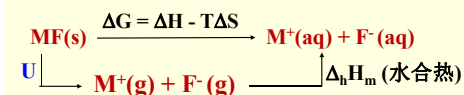


53



### 金属氟化物的溶解性

对金属氟化物而言，由于 F<sup>-</sup> 的半径很小，Li 和碱土金属以及镧系元素多价金属氟化物的晶格能较高，远高于其在溶解过程中的水合热，导致这些金属氟化物在水中难以溶解。所以，难溶性氟化物为 LiF、除 Be 外的碱土金属盐、AlF<sub>3</sub> 等。



54

在溶解性方面，金属氟化物与其它卤化物明显不同，原因有两个：一是由于  $F^-$  的半径远小于其它卤离子，二是由于 HF 是弱酸，其它氢卤酸是强酸。

$NH_4F$  和大多碱金属氟化物易溶，而  $LiF$  难溶；大多碱土金属氟化物难溶，而  $BeF_2$  易溶；其它高价主族元素氟化物如  $AlF_3$ ,  $GaF_3$ ,  $PbF_2$  难溶，许多过渡金属氟化物如  $MnF_2$ ,  $FeF_3$ ,  $FeF_2$ ,  $CuF$ ,  $CuF_2$ ,  $ZnF_2$  难溶，但大半径过渡元素的氟化物如  $HgF_2$ ,  $AgF$  易溶。

55

比较  $CuF_2$  和  $CuCl_2$  的溶解度大小：

$$r_{Cl^-} = 1.81 \text{ \AA}$$

$$r_{F^-} = 1.33 \text{ \AA}$$

$$r_{Cu^{2+}} = 0.73 \text{ \AA}$$

$$CuF_2 < CuCl_2$$

对  $CuF_2$  而言， $F^-$  的半径很小，其晶格能较高，而  $CuCl_2$  晶格能比  $CuF_2$  的小，且  $Cl^-$  在溶解过程中的水合热较大，所以  $CuCl_2$  比  $CuF_2$  溶解度大。

	$CuF_2$	$CuCl_2$
293K时100g水中的溶解度(g)	0.075	73

56

例. 比较下列各组晶体在水中溶解度并简要说明原因。

(1)  $CaF_2$  与  $LiF$

溶解度:  $CaF_2 < LiF$

因为前者的晶格能大，对溶解不利

(2)  $PbCl_2$  与  $PbI_2$

溶解度:  $PbCl_2 > PbI_2$ , 因为  $I^-$  变形性  $> Cl^-$ , 而  $Pb^{2+}$  是(18+2)电子构型，其与  $I^-$  的相互极化作用强。

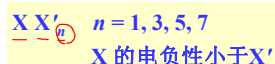
(3)  $AgF$  与  $AgBr$

溶解度:  $AgF > AgBr$ , 因为  $Br^-$  变形性  $> F^-$ , 而  $Ag^+$  是18电子构型，其与  $Br^-$  的相互极化作用强。

57

## 2、卤素互化物 (interhalogen compound)

不同卤素原子之间以共价键结合形成的化合物。



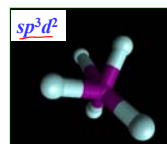
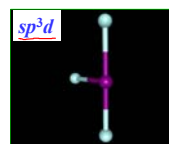
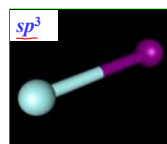
$\underline{X}$ : 中心原子，电负性较小而原子半径较大  
 $\underline{X'}$ : 配位原子，电负性较大而原子半径较小

Table 20.6 Known interhalogens

Interhalogen	Normal form*
$XF_3$	colorless gas
$ClF_3$	colorless gas
$ClF_5$	colorless gas
$BrF_3$	pale brown gas
$BrF_5$	pale yellow liquid
$BrF_3$	colorless liquid
$IF_3$	unstable
$IF_5$	yellow solid
$IF_7$	colorless liquid
$IF_9$	colorless gas
$XCl_3$	
$BrCl$	red-brown gas
$ICl$	red solid
$I_2Cl_4$	yellow solid
$XBr_3$	
$IBr$	black solid

\*Normal form means the appearance and state of the element at 25°C and 1 atm

空间  
构型



59

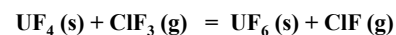
物理性质：卤素互化物的性质往往介于形成它们的卤素双原子分子的性质之间。

	$Cl_2$	$ICl$	$I_2$
颜色	黄绿色	深红色	紫色
熔点/°C	-101	27	114
沸点/°C	-35	97	184

60

卤素互化物都是强氧化剂：

大规模生产的  $\text{ClF}_3$  用于制备  $\text{UF}_6$  以富集  $^{235}\text{U}$  同位素：

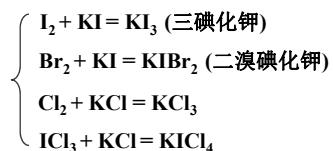


$\text{ClF}_3$  还用来使镍器内壁形成一层使镍钝化的氟化物薄膜，实验室常用这种器皿进行氟化学研究。

61

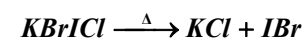
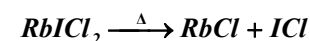
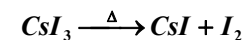
### 3、多卤化物 (polyhalide)

- 卤化物与卤素单质或卤素互化物加合所生成的化合物。
- 多卤化物的结构与卤素互化物近似，较大卤素原子居中，较小的分布在四周。
- 多卤化物一般为离子型化合物，其阳离子多为碱金属阴离子则由一种卤素或多种卤素组成。



62

- 多卤化物加热时会分解，分解产物是晶格能相对较大的卤化物以及卤素互化物或卤素单质。



63



什么叫晶格能？晶格能与什么有关？

标态下破坏 1 mol 离子晶体使变为气态正离子和气态负离子时所需吸收的能量。

$$\text{即 } U \propto \frac{|Z_+ \cdot Z_-|}{r_+ + r_-}$$

64

### 三、拟卤素和拟卤化物

某些负一价的阴离子在形成化合物时，表现出与卤素离子相似的性质。在自由态时，其性质与卤素很相似，故称之为拟卤素，其 -1 价离子形成的化合物称为拟卤化物。

拟卤素主要包括：

拟卤素	$(\text{CN})_2$ 氰	$(\text{SCN})_2$ 硫氰	$(\text{OCN})_2$ 氧氰	$(\text{SeCN})_2$ 硒氰
阴离子	$\text{CN}^-$ 氰离子	$\text{SCN}^-$ 硫氰根离子	$\text{OCN}^-$ 氰酸根离子	$\text{SeCN}^-$ 硒氰根离子

65

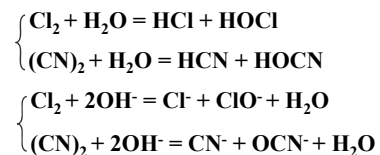
### 1、与卤素的相似性

拟卤素与卤素的相似性主要表现在以下几个方面：

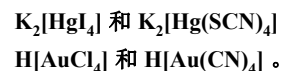
- (1) 游离状态皆有挥发性。
- (2) 与氢形成酸，除氢氰酸外大多酸性较强。
- (3) 与金属化合成盐。与卤素相似，它们的  $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg(I)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  盐均难溶于水。

66

(4) 与碱、水作用也和卤素相似，如：

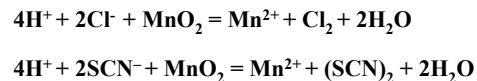


(5) 形成与卤素类似的配合物，例如：



67

(6) 拟卤离子和卤离子一样也具有还原性，如：



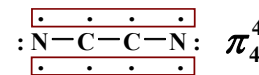
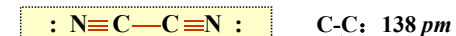
拟卤离子和卤离子按还原性由小到大可以组成一个序列：F<sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>。

68

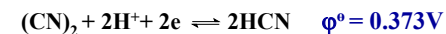
## 2、氰和氰化物

氰是无色气体，有苦杏仁的臭味，剧毒。

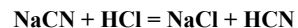
氰分子的结构式为 (3个σ键，C发生sp杂化)：



而烷烃中  
C-C: 154 pm



69



氢化氰是无色气体，可以和水以任何比例混合，其水溶液为氢氰酸，氢氰酸是弱酸， $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$ 。

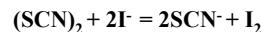
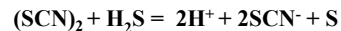
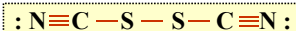
重金属氰化物不溶于水，而碱金属氰化物溶解度很大，在水溶液中强烈水解而显碱性。最重要的化学性质是它极易与过渡金属及Zn、Hg、Ag、Cd形成稳定的离子，例如：Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>、Hg(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>等。

70

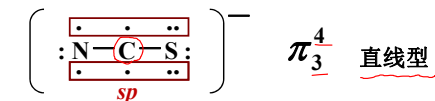
## 3、硫氰和硫氰化物

常温常压下，硫氰为黄色液态。

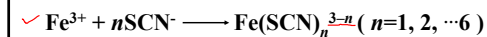
在溶液中硫氰的氧化性与溴相似：



71



大多数硫氰酸盐溶于水，而重金属盐如Ag、Hg(II)盐不溶于水。硫氰根离子也是良好的配位体，与铁(III)离子可生成血红色的硫氰酸根络离子：



硫氰酸盐用来检验 Fe (III)

72

#### 四、卤素氧化物、含氧酸及其盐

##### 1、卤素氧化物

电负性:  $F > O$

$Cl, Br, I < O$

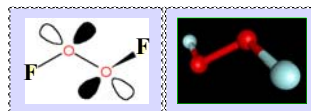
偶极方向:  $F \leftarrow O$

$X \rightarrow O$  ( $X=Cl, Br, I$ )

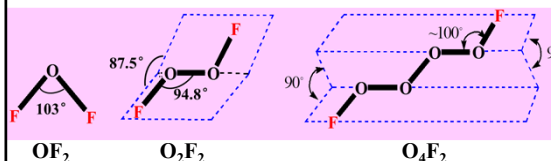
本质差别  $\left\{ \begin{array}{l} \text{氧的氟化物} \\ \text{卤素氧化物} \end{array} \right.$

73

##### (1) 氧的氟化物

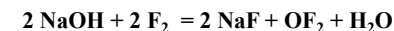


$O_2F_2$  的结构

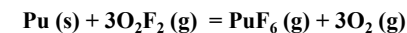


74

- $OF_2$  室温下稳定, 无色气体, 不与玻璃起反应, 是个强氟化剂, 但弱于  $F_2$  本身:



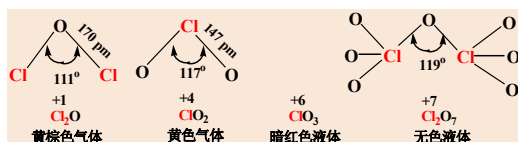
- $O_2F_2$  很不稳定, 是比  $ClF_3$  更强的氟化剂, 能将金属  $Pu$  及其化合物氧化至  $PuF_6$ :



该反应用来从废核燃料中以挥发性  $PuF_6$  的形式除去强放射性的金属  $Pu$ .

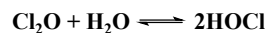
75

##### (2) 氯的氧化物



$Cl_2O$ :

$Cl_2O$  不稳定, 极易溶于水, 是  $HClO$  的酸酐:



76

其中  $ClO_2$  和  $ClO_3$  为自由基, 而且显示氯的非常见氧化态。液态  $ClO_3$  为二聚体  $Cl_2O_6$ , 固态的存在形式则为  $[ClO_2]^+[ClO_4]^-$ , 唯一以工业规模生产的只有  $ClO_2$ :



$ClO_2$ : 易爆炸, 通常只在生产现场就地消耗, 甚至要以不活泼气体 (如  $N_2$  或  $CO_2$ ) 将其稀释后使用。  
 $ClO_2$  主要用于纸浆漂白、污水杀菌和饮用水净化。

$Cl_2O_7$ : 可溶于水, 是  $HClO_4$  的酸酐:

77

##### (3) 溴的氧化物

$Br_2O$ 、 $BrO_2$  或  $Br_3O_8$  等, 它们对热都不稳定。

##### (4) 碘的氧化物

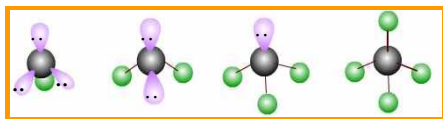
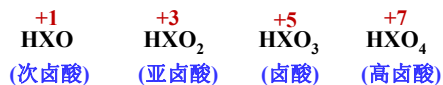
是最稳定的卤素氧化物, 有  $I_2O_4$ 、 $IO^+$ 、 $IO_3^-$ 、 $I_4O_9$ 、 $I_2O_5$ 、 $I_2O_7$ 。

$I_2O_5$ : 可将  $CO$  氧化成  $CO_2$ , 是  $HIO_3$  的酸酐。



78

## 2、卤素含氧酸及其盐



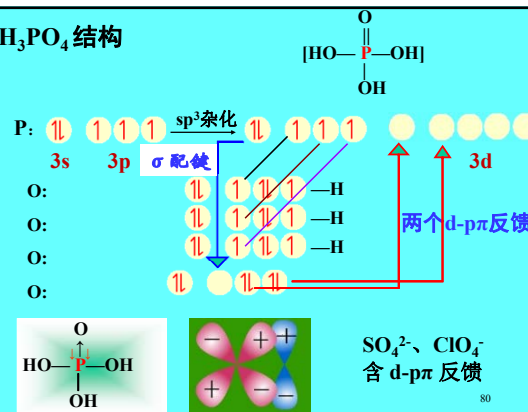
● 卤素原子  
 ● 氧原子



卤素原子和氧原子之间除有  $sp^3$  杂化轨道参与成键外，还有氧原子中充满电子的  $2p$  轨道与卤素原子空的  $d$  轨道间所成的  $(d-p)\pi$  键。

79

## $\text{H}_3\text{PO}_4$ 结构

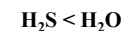


80

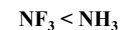
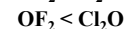
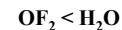
## 关于 $d-p\pi$ 键的讨论

### 1. 解释键角

- 在相同杂化类型和孤电子对的情况下，中心原子电负性越大，成键电子对离中心原子越近，成键电子对间距离变小，排斥力增大，键角变大。



- 若中心原子相同，配位原子电负性越大，键角越小。



81

## 而 $\text{PF}_3 > \text{PH}_3$ ，原因？

因为  $\text{PF}_3$  分子中F原子上的孤电子对占有 P 原子的  $3d$  空轨道，增强了P原子周围的电子云密度，使得其成键电子对之间的排斥力增大，故而键角变大。

82

## 2. 解释几何构型

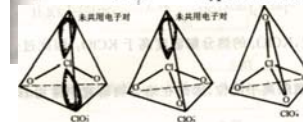
### $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ 与 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 分子的几何构型是否一样？

$\text{N}(\text{SiH}_3)_3$  是平面三角形，而  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  是三角锥形。  
 $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$  之所以是平面三角形，因为其分子中N原子采取  $sp^2$  杂化，未参与杂化的  $2p$  轨道(排有1对孤对电子)“肩并肩”地与Si原子的  $3d$  空轨道重叠形成  $d-p\pi$  键，降低了N原子的电子密度，减小了N原子上孤电子对与成键电子对之间的排斥，使平面三角形结构得以稳定。

83

Table 20.8 Halogen oxoacids (含氧酸)

Oxidation number	General formula	General acid name	Known examples	$pK_a$ in water
7	$\text{HXO}_4$	perhalic acid	$\text{HClO}_4$	strong
			$\text{HBrO}_4$	strong
			$\text{HIO}_4$	1.64
5	$\text{HXO}_3$	halic acid	$\text{HClO}_3$	strong
			$\text{HBrO}_3$	strong
			$\text{HIO}_3$	0.77
3	$\text{HXO}_2$	halous acid	$\text{HClO}_2$	2.00
			$\text{HBrO}_2$	unstable
			$\text{HIO}_2$	unstable
1	$\text{HXO}$	hypohalous acid	$\text{HClO}$	7.53
			$\text{HBrO}$	8.69
			$\text{HIO}$	10.64



84

问题: F与O能形成d-p $\pi$ 键吗?

氟原子没有可用的  $d$  轨道, 因此不能形成  $d-p\pi$  键。

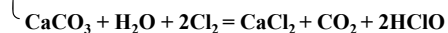
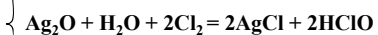
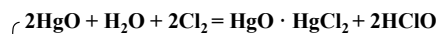
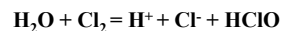
### (1) 次卤酸HXO及其盐

	酸性依次递减		
	HClO	HBrO	HIO
$K_a^\circ$	$3.4 \times 10^{-8}$	$2.06 \times 10^{-9}$	$2.3 \times 10^{-11}$
	稳定性迅速减小		

85

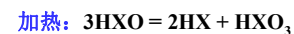
### (a) 制备:

- 利用卤素歧化, 但要去除产物中的 HX, 以达到纯化的目的。



86

### (b) 次卤酸的分解与歧化:



➢ 在碱性介质中所有次卤酸根都发生歧化反应。

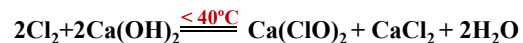
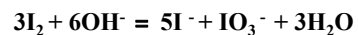
➢  $\text{XO}^-$  的歧化速率与温度有关。

➢ 室温或低于室温时,  $\text{ClO}^-$  歧化速度极慢; 在 348K 左右的热溶液中,  $\text{ClO}^-$  歧化速度相当快, 产物是  $\text{Cl}^-$  和  $\text{ClO}_3^-$ 。

87

➢  $\text{BrO}^-$  在室温时歧化速率已相当快, 只有在 273K 左右的低温时才可能得到次溴酸盐, 在 323~353K 时产物全部是溴酸盐。

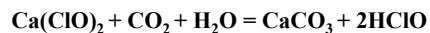
➢  $\text{IO}^-$  的歧化速度很快, 溶液中不存在次碘酸盐。



88

$\text{HClO}$  是极弱且挥发的酸, 即使是  $\text{CO}_2$  也能使它从次氯酸盐中释出。

潮湿空气中漂白粉失效:



89

### (c) 最常见的次卤酸盐:

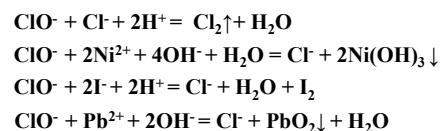
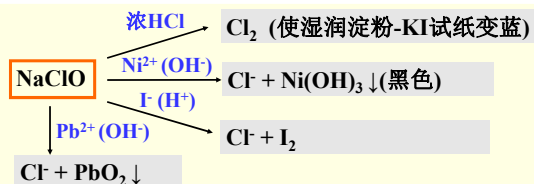
$\text{Ca}(\text{ClO})_2$ : 漂白粉的主要成分;

$\text{LiClO}$ : 硬水处理和牛奶消毒;

$\text{NaClO}$ : 家庭漂白剂以及游泳池、城市供水和下水道的消毒

90

### NaClO 的氧化性:



91

### (2) 亚卤酸及其盐

亚卤酸是最不稳定的卤素含氧酸，已知的亚卤酸仅有亚氯酸存在于水溶液中，酸性比次氯酸强。

	HClO	HClO <sub>2</sub>
$K_a^\circ$	$2.95 \times 10^{-8}$	$1.1 \times 10^{-2}$

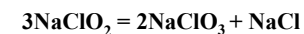


92

### 亚氯酸的热稳定性差，易分解:

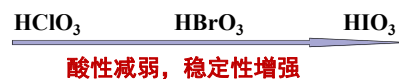


亚氯酸盐在溶液中较为稳定，有强氧化性，用做漂白剂，在固态时加热或敲击亚氯酸盐，则其迅速分解发生爆炸:

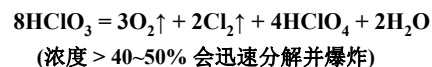


93

### (3) 卤酸及其盐

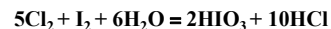
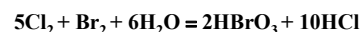


$\text{HClO}_3$ 、 $\text{HBrO}_3$  仅存在于水溶液中，是强酸， $\text{HIO}_3$  为白色固体，为中强酸，他们均是强氧化剂。

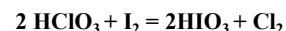
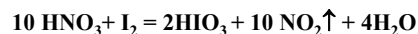


94

### ● 将 $\text{Cl}_2$ 通入 $\text{Br}_2$ 或 $\text{I}_2$ 水可以得到溴酸或碘酸:



### ● 碘酸还可以从浓 $\text{HNO}_3$ 或 $\text{HClO}_3$ 氧化 $\text{I}_2$ 来制取:

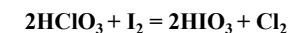
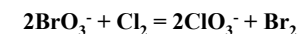


95

卤酸及其盐溶液都是强氧化剂，按  $\text{HBrO}_3$ - $\text{HClO}_3$ - $\text{HIO}_3$  顺序减弱，即其中以溴酸及其盐的氧化性最强，这反映了第四周期元素的不规则性(见p406)。

电对	$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2$	$\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$	$\text{IO}_3^-/\text{I}_2$
$\varphi^\circ(\text{V})$	1.47	1.52	1.19

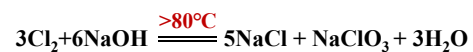
### 酸性溶液中发生置换反应:



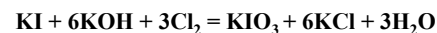
96



- 氯酸盐可用氯与热碱溶液作用制取，也可电解热氯化物溶液得到：



- 碘酸盐可用单质碘与热碱溶液作用制取，也可用氯气在碱介质中氧化碘化物得到：



97

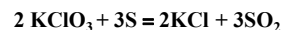
### ▲ 氯酸钾 ( $\text{KClO}_3$ )



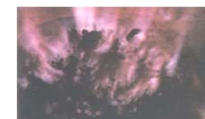
固体  $\text{KClO}_3$  是强氧化剂，与各种易燃物(硫、碳、磷)混合后，撞击爆炸着火：



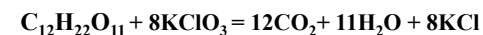
$\text{KClO}_3$  大量用于制造火柴和烟火。



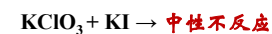
98



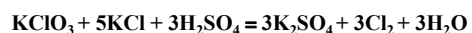
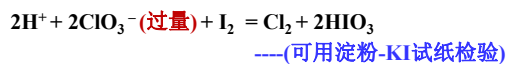
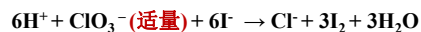
$\text{KClO}_3$  与  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  的混合物燃烧的火焰



但氯酸盐在中性或碱性溶液中不具有氧化性，只有在酸性溶液中才是强氧化剂：



99

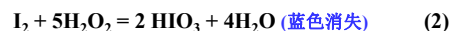


100

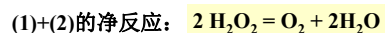


### 神奇的碘钟实验

碘酸和过量  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应，如在该体系中加入淀粉，有何现象？



因为  $\text{H}_2\text{O}_2$  过量，上述(1)、(2)的反应重复发生，反复交替，直至  $\text{H}_2\text{O}_2$  消耗，最后为  $\text{I}_2$  的蓝色。



101

### (4) 高卤酸 $\text{HXO}_4$ 及其盐

+7氧化态的高卤酸有：高氯酸、高溴酸和高碘酸。

#### ▲ 高氯酸 ( $\text{HClO}_4$ )

$\text{HXO}_4$  水溶液的氧化能力弱于  $\text{HXO}_3$ ，没有明显的氧化性，但浓热的高氯酸是强氧化剂，与有机物质接触可发生猛烈作用。

102

制取:  $\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) = \text{KHSO}_4 + \text{HClO}_4$

高氯酸是无机酸中最强的酸，在水溶液中能够完全电离。高氯酸盐是常用的分析试剂。大多高氯酸盐易溶于水，但是 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 的高氯酸盐溶解度较小。

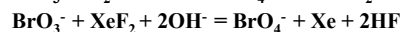
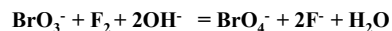
103

### ▲ 高溴酸 ( $\text{HBrO}_4$ )

- 高溴酸的强度接近于高氯酸 (55% 市售)
- $\text{HBrO}_4$  比  $\text{HClO}_4$  更不稳定
- 氧化性: 高溴酸 > 高碘酸 > 高氯酸

电对	$\text{ClO}_4^- / \text{ClO}_3^-$	$\text{BrO}_4^- / \text{BrO}_3^-$	$\text{H}_5\text{IO}_6 / \text{IO}_3^-$
$\varphi^\circ(\text{V})$	1.19	1.76	1.70

高溴酸的制备 1968 年才获得成功:

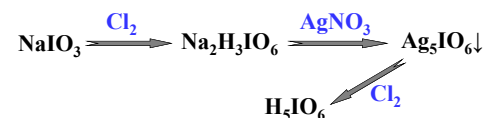


104

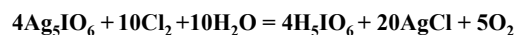
### ▲ 高碘酸 ( $\text{H}_5\text{IO}_6$ 或 $\text{HIO}_4$ )

高碘酸是多元弱酸，有正高碘酸  $\text{H}_5\text{IO}_6$  或偏高碘酸  $\text{HIO}_4$ 。

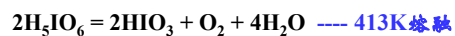
在碱性的碘或碘酸盐溶液中通入  $\text{Cl}_2$ ，可得到高碘酸盐:



105

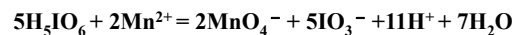


$\text{H}_5\text{IO}_6$  是白色晶体，熔融时分解为  $\text{HIO}_3$ :

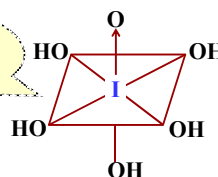


106

在酸性介质中是强氧化剂 (比  $\text{HClO}_4$  强):



其中 I 采用了  $sp^3d^2$  杂化态，I—O 键 193 pm



五元弱酸高碘酸  $\text{H}_5\text{IO}_6$

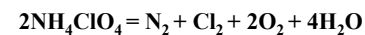
107

$\text{KClO}_4$ : 稳定性好，用作炸药比  $\text{KClO}_3$  更稳定;



$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ : 用作干燥剂;

$\text{NH}_4\text{ClO}_4$ : 现代火箭推进剂。



108

## 专题讨论1

### 一、含氧酸的酸性强度 (p401)

#### I、含氧酸的酸性变化规律

- 1、同一周期，同种类型的含氧酸，酸性自左至右依次增强。



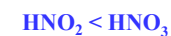
109

- 2、同一族相同氧化态的含氧酸酸性则自上而下依次减弱。



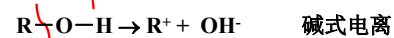
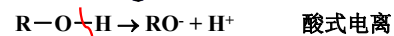
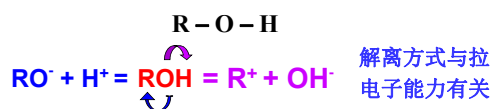
110

- 3、同一元素氧化态越高，酸性越强；即含非羟基氧原子越多，酸性越强。



111

## II、影响含氧酸强度的因素



R的半径越小，电负性较大，氧化态越高，R与O的结合越强，使O-H键变弱，容易释放出质子，倾向于酸式离解。

112

### 1、离子势

$$\phi = \frac{\text{阳离子电荷}}{\text{阳离子半径}} = \frac{Z}{r} \quad (r: \text{nm})$$

R的 $\phi$ 越大，ROH的酸性就越强。

$$\sqrt{\phi} > 10, \text{酸性}$$

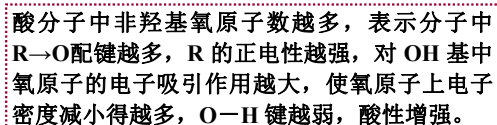
$$7 < \sqrt{\phi} < 10, \text{两性}$$

$$\sqrt{\phi} < 7, \text{碱性}$$

113

	NaOH	Al(OH) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>
阳离子	Na <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	S <sup>6+</sup>	Cl <sup>7+</sup>
r / nm	0.097	0.051	0.03	0.026
$\phi$	10	59	200	269
$\sqrt{\phi}$	3.2	7.7	14.1	16.4
	碱性	两性	酸性	酸性

114



115

$$\text{RO}_m(\text{OH})_n \quad m: \text{非羟基氧原子数}$$

(1)  $K_1:K_2:K_3 = 1:10^{-5}:10^{-10}$       (2)  $K_1 = 10^{5m-7}$

例如:  $\text{H}_3\text{PO}_4$

$$K_1 = 7.6 \times 10^{-3}, \quad K_2 = 6.3 \times 10^{-8}, \quad K_3 = 4.4 \times 10^{-13}$$

$$\text{R(OH)}_m \quad m = 0, \text{ K}_1 \approx 10^{-7} \quad \text{HClO}$$

$$\text{RO(OH)}_n \quad m = 1, K_1 \approx 10^{-2} \quad \text{H}_2\text{SO}_3 \quad \text{H}_3\text{PO}_4$$

$$\text{RO}_2(\text{OH})_n \quad m=2, K_1 \approx 10^3 \quad \text{H}_2\text{SO}_4 \quad \text{H}_2\text{SeO}_4$$

$$\text{RO}_3(\text{OH})_n \quad m = 3, K_1 \approx 10^8 \quad \text{HClO}_4$$

116

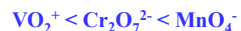
HXO (次)	弱酸 $\text{HClO} > \text{HBrO} > \text{HIO}$	
HXO <sub>3</sub> (正)	强酸 $\text{HClO}_3 > \text{HBrO}_3$	中强酸 $\text{HIO}_3$
HXO <sub>4</sub> (高)	最强酸 $\text{HClO}_4 > \text{HBrO}_4$	$\text{H}_5\text{IO}_6$ 弱酸

酸性减弱

117

## I、含氧酸的氧化还原性变化规律

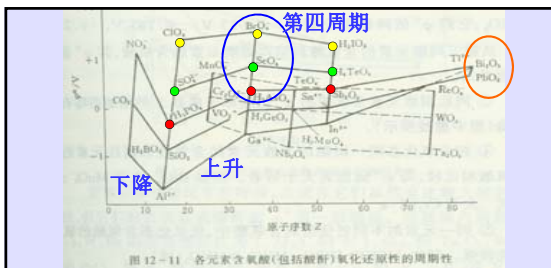
- 1、同一周期中各元素最高氧化态含氧酸的氧化性从左至右大致递增。



- 2、同一主族中，大多是随原子序数增加呈锯齿形升高。

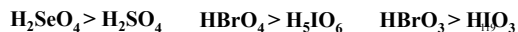
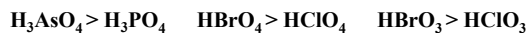


118



第二周期→第三周期：下降

第三周期→第四周期：上升



次级周期是指元素周期表中，p区各族元素的物理化学性质从上而下不是直线形递变，而是呈起伏的“锯齿形”变化。

次级周期性原子的次外层和外数第三层电子结构有关。第二周期p区元素次外层为  $1s^2$ , 电子数少; 第四周期p区元素次外层开始出现  $3d^{10}$ ; 第六周期p区元素次外层除有  $5d^{10}$ , 外数第三层开始出现  $4f^4$ , 这三种电子排布(尤其d和f电子)屏蔽作用小, 致使有效核电荷  $Z'$  增大, 原子半径偏小, 第四周期的  $4s^2$  和第六周期的  $6s^2$  的电子对变的稳定(特别是  $6s^2$ , 属于惰性电子对应), 不易参加成键, 所以这些元素的高氧化态化合物不稳定, 氧化性强, 对于低氧化态化合物, 由于不涉及到s电子对, 故不表现出特殊性。

120

刚经历了d电子排布的p区第四周期元素，次外层已经排满，电子层结构为 $ns^2np^6nd^{10}$ ，满层的d轨道会让原子的很多性质发生改变：

### 1. 原子半径的不规则性

由Slater规则可知：d电子的屏蔽作用要小于s和p电子，这就使得Ga→Br，最外层电子所感受的有效核电荷 $Z^*$ 要比不插入10个d电子的大，同时导致这些元素的原子半径和同主族其它周期相比增加幅度很小。

### 2. 最高价态氧化物的稳定性及氧化性

最突出的反常性质体现在元素的最高价态氧化物的稳定性小，氧化性强。

121

导致第四周期p区元素反常性质的本质因素是从第三周期过渡至第四周期，次外层电子结构从 $2s^22p^6$ 过渡至 $3s^23p^63d^{10}$ ，4s能级下降而稳定；从第四周期过渡至第五周期，原子的次外层结构相同，呈规律性递变。

122

**K(19):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$**

根据分组：(1s), (2s2p), (3s3p), (3d), (4s4p)...

$$\sigma(4s) = 8 \times 0.85 + 10 \times 1.00 = 16.80$$

$$Z^* = Z - \sigma = 19 - 16.8 = 2.2$$

$$E_{4s} = \frac{-13.6(Z - \sigma)^2}{n^2} eV$$

$$= \frac{-13.6 \times (19 - 16.8)^2}{4^2} eV = -4.11 eV$$

123

**Cu(29):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$**

根据分组：(1s), (2s2p), (3s3p), (3d), (4s4p)...

$$\sigma(4s) = 18 \times 0.85 + 10 \times 1.00 = 25.30$$

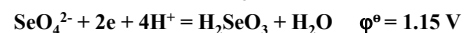
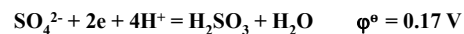
$$Z^* = Z - \sigma = 29 - 25.3 = 3.7$$

$$E_{4s} = \frac{-13.6(Z - \sigma)^2}{n^2} eV$$

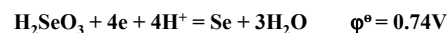
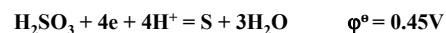
$$= \frac{-13.6 \times (29 - 25.3)^2}{4^2} eV = -11.64 eV$$

说明：同一周期， $E_{4s}(ds区元素) < E_{4s}(s区元素)$ ，所以s区元素更活泼！

124



氧化性： $H_2SeO_4 > H_2SO_4$



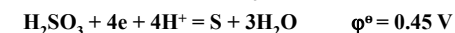
氧化性： $H_2SeO_3 > H_2SO_3$

125

3、同一种元素不同氧化态的含氧酸，低氧化态的氧化性较强。

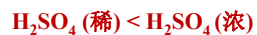
电对	$HClO_4/Cl_2$	$HClO_3/Cl_2$	$HClO_2/Cl_2$	$HClO/Cl_2$
$\varphi^\circ/V$	1.39	1.47	1.63	1.63

氧化性： $HClO_4 < HClO_3 < HClO_2 < HClO$   
 $H_2SO_4(稀) < H_2SO_3$   
 $HNO_3(稀) < HNO_2$



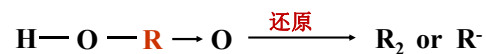
126

4、浓酸的氧化性比稀酸强，含氧酸的氧化性一般比相应盐的氧化性强，同一种含氧酸盐在酸性介质中的氧化性比在碱性介质中强。



127

## II、影响含氧酸的氧化还原性的因素



### 1、中心原子R 结合电子的能力(电负性)

中心原子 R 的半径小，电负性大，得电子能力强，其氧化性强。



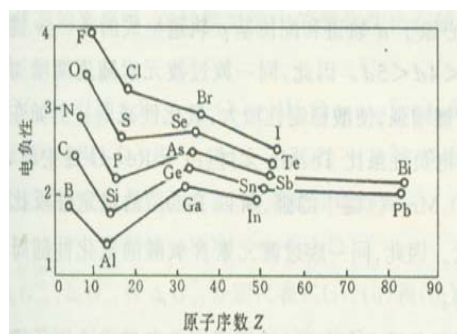
128

### 2、O—R 键的强度 (含氧酸分子的稳定性)

R 氧化态高，O—R 键多，键的强度大。

含氧酸稳定性与分子中 R-O 键的强度和键的数目有关。R-O 键越多，强度越大，要断裂这些键，即把高氧化态还原为低氧化态就越难。

129



130

### 氧化性:

HXO (次)	强氧化剂	HClO>HBrO>HIO	只存在于稀溶液中
HXO <sub>3</sub> (正)	浓、热溶液强氧化剂	HBrO <sub>3</sub> >HClO <sub>3</sub> >HIO <sub>3</sub>	稀溶液稳定，浓溶液易分解
HXO <sub>4</sub> (高)	浓、热溶液强氧化剂	HBrO <sub>4</sub> >HIO <sub>4</sub> >HClO <sub>4</sub>	稀溶液稳定，浓溶液易分解

氧化性增强

131



氯的含氧酸的氧化性为什么是  $\text{ClO}^- > \text{ClO}_3^- > \text{ClO}_4^-$  ?

氯的含氧酸的还原产物是相同的( $\text{Cl}^-$  和  $\text{HCl}$ )，因此它们氧化性强弱主要取决于拆开旧键的难易。

含氧酸种类	Cl-O键长(pm)	Cl-O键能( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\text{ClO}^-$	170	209
$\text{ClO}_3^-$	157	244
$\text{ClO}_4^-$	145	364

显然破坏  $\text{ClO}_4^-$  结构耗能最多， $\text{ClO}^-$  最少，这是氧化性存在规律的主要原因。

132

**稳定性:**

HXO (次)	HClO > HBrO > HIO	增强 ↓
HXO <sub>3</sub> (正)	HClO <sub>3</sub> < HBrO <sub>3</sub> < HIO <sub>3</sub>	
HXO <sub>4</sub> (高)	HClO <sub>4</sub> > HBrO <sub>4</sub>	

133

**氯的含氧酸和他们的钠盐的性质变化规律**

氧化态	酸	热稳定性和酸强度	氧化性	盐	热稳定性	氧化性和阴离子碱强度
+1	HClO	增大 ↓	增大 ↑	NaClO	增大 ↓	增大 ↑
+3	HClO <sub>2</sub>			NaClO <sub>2</sub>		
+5	HClO <sub>3</sub>			NaClO <sub>3</sub>		
+7	HClO <sub>4</sub>			NaClO <sub>4</sub>		

**热稳定性增强，氧化性减弱**

氧化能力的大小与热稳定性刚好相反，含氧酸及其盐越稳定，其氧化能力越弱；反之亦然。

134