

第12章 卤素 (Halogen)

- § 1 卤素的通性
- § 2 卤素单质
- § 3 卤素化合物



浙江大学

§ 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	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$
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/ (kJ ·mol ⁻¹)	-327.9	-348.8	-324.6	-295.3
分子离解能/ (kJ ·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⁻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CaF₂(萤石)、冰晶石和磷灰石(Ca₅F(PO₄)₃)；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 ₂	冰晶石 3NaF·AlF ₃	智利硝石 NaIO ₃

4

§ 2 卤素单质 (Halogens)

一、单质的物理性质

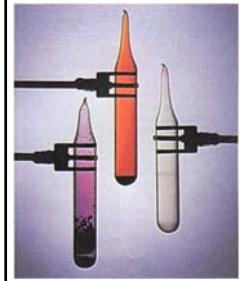
卤素分子内原子间以共价键相结合，分子间仅存在微弱的分子间作用力(色散力)。

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：

$$I_2 + I^- = I_3^- \quad K^\circ = 725$$

5

卤素颜色是最引人注意的性质之一

		
I ₂ , Br ₂ , Cl ₂	F ₂ 淡黄色	Cl ₂ 黄绿色
		
Br ₂ 红棕色	I ₂ 紫色	I ₂

6

溶剂化物和非溶剂化物：

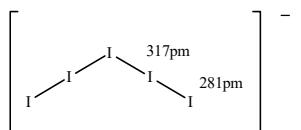


I₂的溶液：CCl₄, H₂O, KI, 淀粉+KI (从左至右)

7

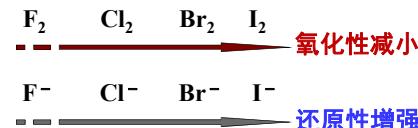
二、单质的化学性质

I₃⁻离子进一步与I₂分子作用，生成通式为[(I₂)_n(I⁻)]⁻的负一价多碘离子。



8

电对	F ₂ /F ⁻	Cl ₂ /Cl ⁻	Br ₂ /Br ⁻	I ₂ /I ⁻
φ ^o	2.87	1.358	1.087	0.535

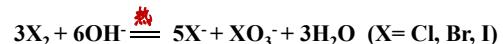


9

1、与H₂O反应：

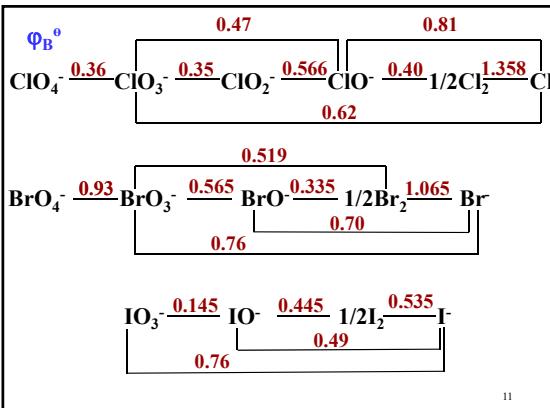


2、与碱的反应：

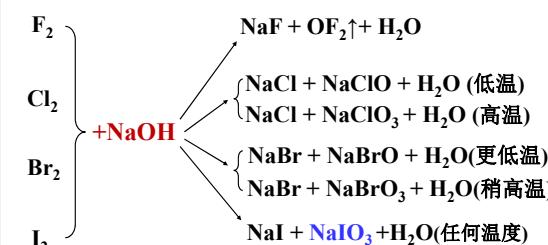


歧化反应与介质的酸度有关。

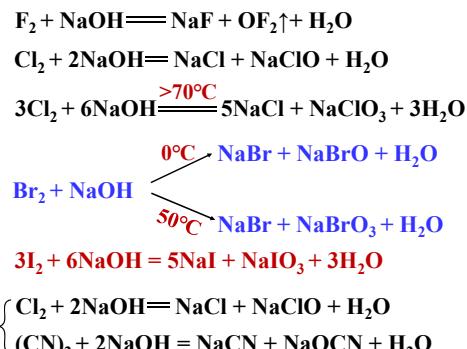
10



11



12



13

三、单质的制备

工业制备方法:

困难的程度

F₂ 电解法

Cl₂ 电解法 化学法

Br₂ 化学法

I₂ 化学法

电对	F ₂ /F ⁻	Cl ₂ /Cl ⁻	Br ₂ /Br ⁻	I ₂ /I ⁻
φ ⁰	2.87	1.358	1.087	0.535

14

(1) 氟的制备:



H. Moissan

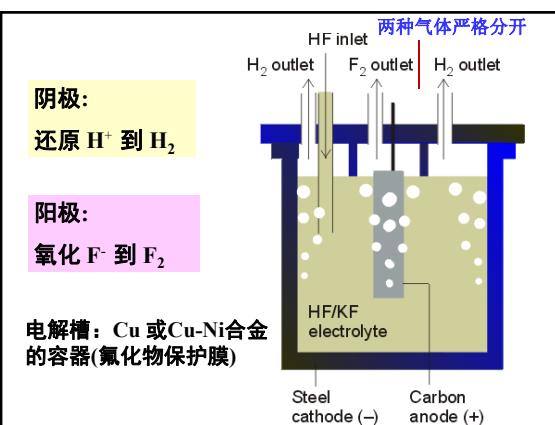
电解质: 熔融氟氯化钾 (KHF₂) + 氟化氢 (HF)(摩尔比3:2)

阳极(石墨): 2F⁻ = F₂ + 2e

阴极(电解槽): 2HF₂⁻ + 2e = H₂ + 4F⁻

总反应: 2KHF₂ $\xrightarrow[373K]{\text{电解}} 2KF + H_2 \uparrow + F_2 \uparrow$

15

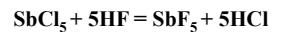


b. 化学方法 (1986年, K. Christe) :

(1) 氟化、氧化反应:



(2) 置换反应:

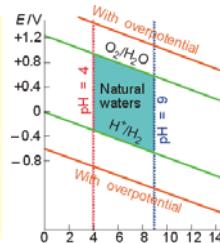


17



氟的生产为什么不能用水溶液电解质?

这是因为电对O₂/H₂O 的标准电极电势(φ⁰ = 1.23V) 比 F₂ / F⁻ (φ⁰ = 2.87V) 要低得多, H₂O 要先于 F⁻ 被氧化, 而得不到 F₂。这就好比电解 NaOH 水溶液得不到金属 Na 一样。



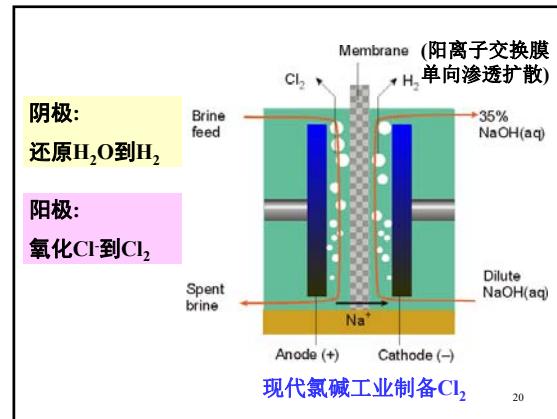
18

(2) 氯的制备

a. 工业上制备氯的方法：电解饱和食盐水溶液



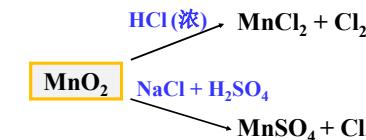
19



20

b. 实验室制备氯的方法:

● 反应需加热:



● 反应无需加热:



21



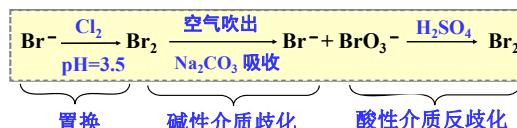
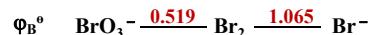
用食盐和浓硫酸代替浓HCl



22

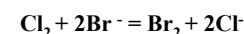
(3) 溴的制备

a. 工业上制备溴的方法:



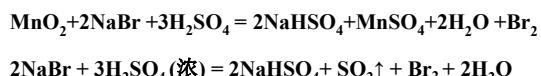
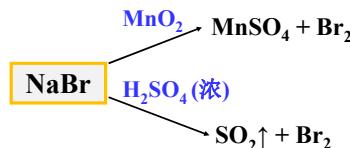
23

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):

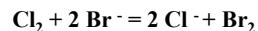


25



试写出将盐卤中的 Br^- 转化为 Br_2 的反应方程式和电位, 从热力学观点 Br^- 可被 O_2 氧化为 Br_2 , 但为什么不用 O_2 达到此目的?

Br^- 用 Cl_2 氧化:



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

得到的挥发性 Br_2 以蒸气-空气混合物形式离开体系。

26

从热力学角度 Br^- 在酸性溶液中可被 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($E < 0$);

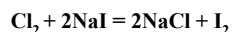
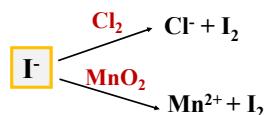
(2) 如果改用酸性溶液, 反应在热力学上是可行的, 但反应速率是否足够大仍值得怀疑;

(3) 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

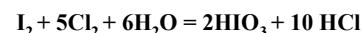
a. 氧化法(用氧化剂氧化 I^-)



注意: 以上两反应要避免使用过量氧化剂。

28

若氧化剂 Cl_2 过量, Cl_2 将继续和 I_2 反应:

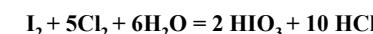
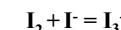
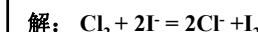


b. 还原法(用 NaHSO_3 还原自然界的碘酸盐)



29

例1: 在 KI 溶液中逐滴加入 Cl_2 水时, 开始溶液呈黄色, 慢慢变棕褐色, 继续加入 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 Cl_2 与 H_2O 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



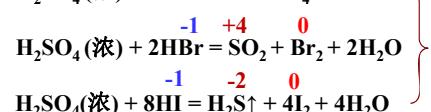
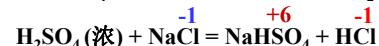
为何 HF 的沸点低于 H₂O 的沸点?

虽然 HF 分子间的氢键最强,但是其氢键的数目比 H₂O 的少;而且,在形成气态水分子时, H₂O 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 H₂O 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 H₂O 的沸点。

32

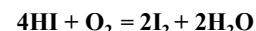
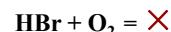
(1) HX 的还原性:

HF 几乎不具有还原性:



电对	F ₂ /F ⁻	Cl ₂ /Cl ⁻	Br ₂ /Br ⁻	I ₂ /I ⁻
φ ^o	2.87	1.358	1.087	0.535

34



还原能力: F⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < I⁻

35

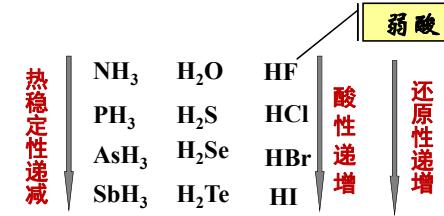
(2) HX 的酸性:

● 卤化氢分子有极性,易溶于水。273K 时 1 m³水可溶解 500 m³ 的 HCl, HF 则可无限制地溶于水中。

● 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

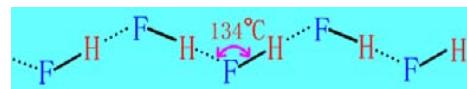


33

2、HF的特殊性

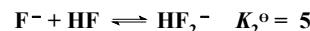
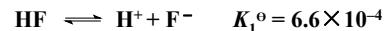
(1) 反常的高熔点、高沸点:

- 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：

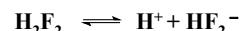


(2) HF是弱酸:

- 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：



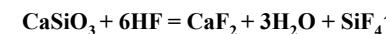
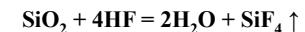
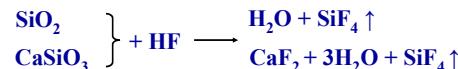
- 在不太稀的溶液中，氢氟酸是以二分子缔合(HF_2^-)形式存在的：



38

(3) HF和 SiO_2 (硅酸盐)反应:

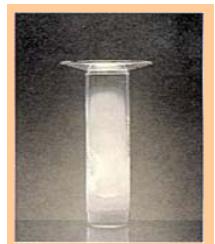
- 氢氟酸具有与二氧化硅或硅酸盐(玻璃的主要成分)反应生成气态的 SiF_4 特殊性质：



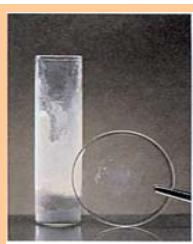
HF这一性质可用于溶解硅酸盐矿物。

39

HF具有强腐蚀性！



(HF + NH₄F)



frosts the glass surface



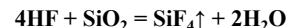
40

为何 NH_4F 一般盛在塑料瓶中？

因为 NH_4F 水解生成 NH_3 和HF：



HF再和 SiO_2 反应，使玻璃容器被腐蚀：



所以 NH_4F 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_2 成本高；溴、碘和氢反应很不完全且反应速度缓慢。

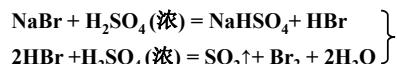
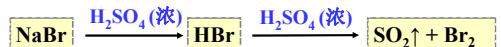
(2) 浓硫酸与金属卤化物作用



42

问题：用此方法能否制备HBr，HI？

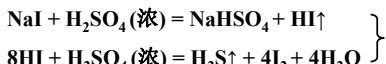
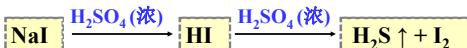
不能，因热浓 H_2SO_4 具有氧化性，会把生成的溴化氢和碘化氢进一步氧化。



总反应：



43



总反应：



44

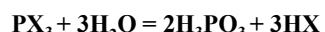
如何解决此问题？

采用无氧化性、高沸点的浓磷酸代替浓硫酸即可。

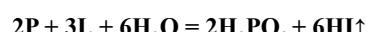
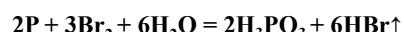


45

(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_2 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。

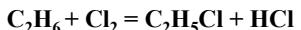


46

为何把 Br_2 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_2 ，可以保证 Br_2 不会过量；
- 若先用 Br_2 与红磷混合，由于 Br_2 的挥发易造成皮肤灼伤。

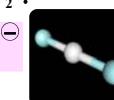
(4) 碳氢化物的卤化



47

为什么很浓的HF水溶液是强酸？

因为F⁻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_2^- ：



从而有效地降低了溶液中的F⁻浓度，促使原来存在的： $HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$

向右移动，HF的电离度增大，因而当HF水溶液很浓时($5\text{-}15 mol \cdot dm^{-3}$)，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 $\left\{ \begin{array}{l} \text{离子型卤化物 (NaCl)} \\ \text{共价型卤化物 (SiCl}_4\text{)} \end{array} \right.$

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，其共价性強。

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

以上氯化物NaCl，MgCl₂ 和 AlCl₃ 序列中 M-Cl 键的共价性越来越明显。

51

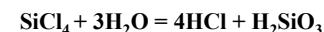
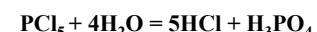
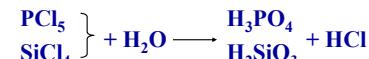
		熔点 / °C	沸点 / °C
化学辞典	AlF ₃	无	1276 (升华)
	MgF ₂	1263	2227
化合物词典	AlF ₃	1291 (升华)	1260
	MgF ₂	1266	2239
化学化工物性数据手册	AlF ₃	1040	1200
	MgF ₂	1266	2250
兰氏化学手册	AlF ₃	1090	1272
	MgF ₂	1263	2270
化工词典	AlF ₃	1040	1537
	MgF ₂	1261	2260

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。

$\left\{ \begin{array}{l} \text{FeCl}_2 \text{ 离子性} \\ \text{FeCl}_3 \text{ 共价性} \end{array} \right.$

(3) 水解

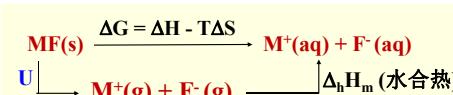


53



金属氟化物的溶解性

对金属氟化物而言，由于 F⁻ 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、AlF₃ 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：

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

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

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



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。

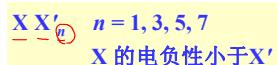
(3) AgF 与 $AgBr$

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。

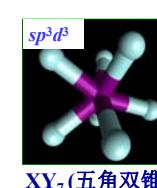
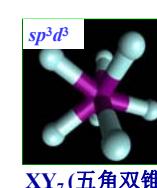
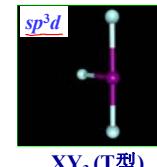


X: 中心原子，电负性较小而原子半径较大
 X' : 配位原子，电负性较大而原子半径较小

Table 20.6 Known interhalogens	
Interhalogen	Normal form*
XF_n	colorless gas
ClF	colorless gas
ClF_3	colorless gas
BrF	pale brown gas
BrF_3	pale yellow liquid
BrF_5	yellow liquid
I_2F	unstable
I_2F_3	colorless liquid
I_2F_5	colorless gas
XCl_n	red-brown gas
$BrCl$	red solid
I_2Cl	yellow solid
XBr_n	black solid
I_2Br	

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

空间构型



59

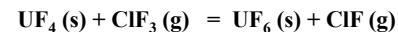
物理性质：卤素互化物的性质往往介于形成它们的卤素双原子分子的性质之间。

	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 ClF_3 用于制备 UF_6 以富集 ^{235}U 同位素：



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



什么叫晶格能？晶格能与什么有关？

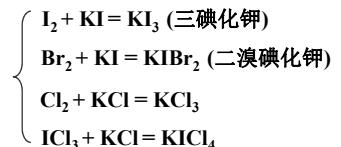
标态下破坏 1 mol 离子晶体使变为气态正离子和气态负离子时所需吸收的能量。

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

64

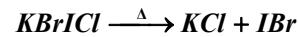
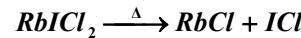
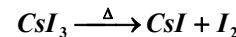
3、多卤化物 (polyhalide)

- 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

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) 与金属化合生成盐。与卤素相似，它们的 Ag , Hg(I) , Pb(II) 盐均难溶于水。

三、拟卤素和拟卤化物

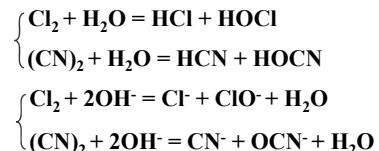
某些负一价的阴离子在形成化合物时，表现出与卤素离子相似的性质。在自由态时，其性质与卤素很相似，故称之为拟卤素，其 -1 价离子形成的化合物称为拟卤化物。

拟卤素主要包括：

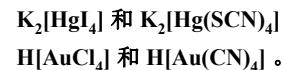
拟卤素	$(\text{CN})_2$ 氰	$(\text{SCN})_2$ 硫氰	$(\text{OCN})_2$ 氧氰	$(\text{SeCN})_2$ 硒氰
阴离子	CN^- 氰离子	SCN^- 硫氰根离子	OCN^- 氧酸根离子	SeCN^- 硒氰根离子

65

(4) 与碱、水作用也和卤素相似, 如:

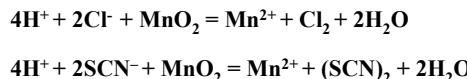


(5) 形成与卤素类似的配合物, 例如:



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⁻, OCN⁻, Cl⁻, Br⁻, CN⁻, SCN⁻, I⁻。

68

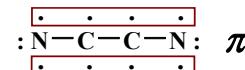
2、氰和氰化物

氰是无色气体, 有苦杏仁的臭味, 剧毒。

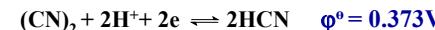
氰分子的结构式为(3个σ键, C发生sp杂化):



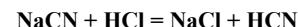
C-C: 138 pm



而烷烃中
C-C: 154 pm



69



氢氰酸是无色气体, 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, $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$ 。

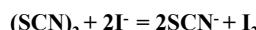
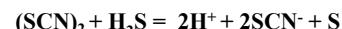
重金属氰化物不溶于水, 而碱金属氰化物溶解度很大, 在水溶液中强烈水解而显碱性。最重要的化学性质是它极易与过渡金属及Zn、Hg、Ag、Cd形成稳定的离子, 例如: Ag(CN)₂⁻、Hg(CN)₄²⁻、Fe(CN)₆⁴⁻等。

70

3、硫氰和硫氰化物

常温常压下, 硫氰为黄色液态。

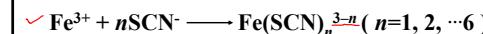
在溶液中硫氰的氧化性与溴相似:



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

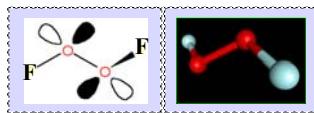
偶极方向: F → O

X → O (X=Cl, Br, I)

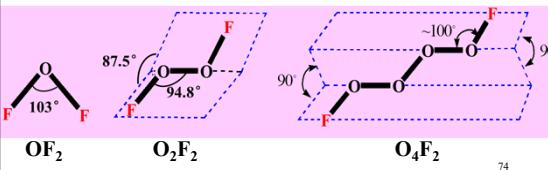
本质差别 { 氧的氟化物
 卤素氧化物

73

(1) 氧的氟化物

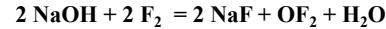


O₂F₂ 的结构

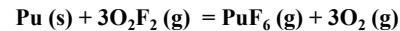


74

- OF₂ 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 F₂ 本身:



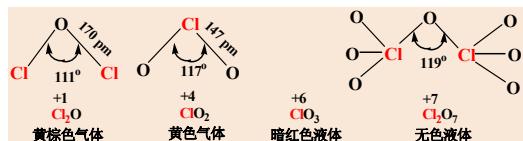
- O₂F₂ 很不稳定, 是比 ClF₃ 更强的氟化剂, 能将金属 Pu 及其化合物氧化至 PuF₆:



该反应用来从废核燃料中以挥发性 PuF₆ 的形式除去强放射性的金属 Pu.

75

(2) 氯的氧化物



Cl₂O:

Cl₂O 不稳定, 极易溶于水, 是 HClO 的酸酐:



76

其中 ClO₂ 和 ClO₃ 为自由基, 而且显示氯的非常见氧化态。液态 ClO₃ 为二聚体 Cl₂O₆, 固态的存在形式则为 [ClO₂]⁺[ClO₄]⁻, 唯一以工业规模生产的只有 ClO₂:



ClO₂: 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 N₂ 或 CO₂) 将其稀释后使用。ClO₂ 主要用于纸浆漂白、污水杀菌和饮用水净化。

Cl₂O₇: 可溶于水, 是 HClO₄ 的酸酐:

77

(3) 溴的氧化物

Br₂O、BrO₂ 或 Br₃O₈ 等, 它们对热都不稳定。

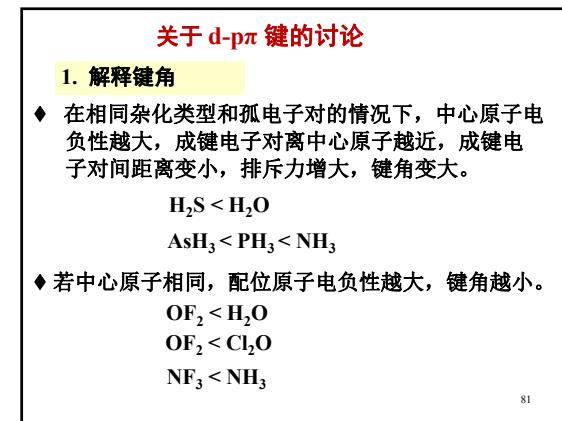
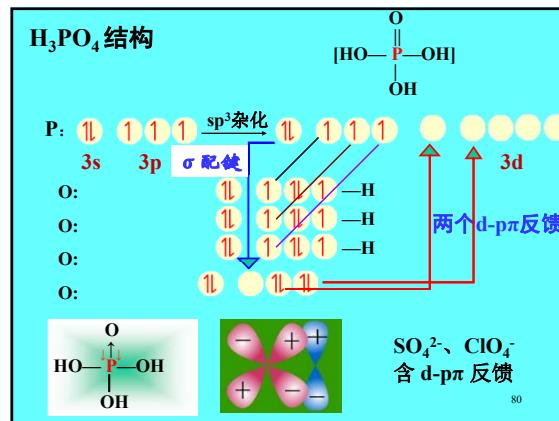
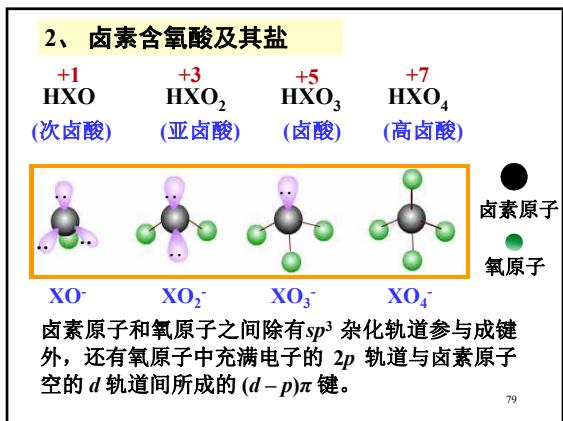
(4) 碘的氧化物

是最稳定的卤素氧化物, 有 I₂O₄、IO⁺、IO₃⁻、I₄O₉、I₂O₅、I₂O₇。

I₂O₅: 可将 CO 氧化成 CO₂, 是 HIO₃ 的酸酐。



78



而 $\text{PF}_3 > \text{PH}_3$, 原因?
因为 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sp²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-pπ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 含氯酸

Oxidation number	General formula	General acid name	Known examples	pK _a in water
7	HXO_4	perhalic acid	高	HClO_4 HBrO_4 HIO_4
5	HXO_3	halic acid		HClO_3 HBrO_3 HIO_3
3	HXO_2	halous acid	亚	HClO_2 HBrO_2
1	HXO	hypohalous acid	次	HFO HClO HBrO HIO

84

问题: F与O能形成d-p π 键吗?

氟原子没有可用的d轨道,因此不能形成d-p π 键。

(1) 次卤酸HXO及其盐

酸性依次递减

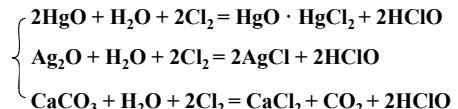
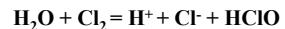
	HClO	HBrO	HIO
K_a°	3.4×10^{-8}	2.06×10^{-9}	2.3×10^{-11}

稳定性迅速减小

85

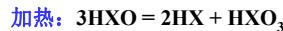
(a) 制备:

- 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。

➢ XO^- 的歧化速率与温度有关。

➢ 室温或低于室温时, ClO^- 歧化速度极慢; 在348K左右的热溶液中, ClO^- 歧化速度相当快, 产物是 Cl^- 和 ClO_3^- 。

87

➢ 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。

➢ IO^- 的歧化速度很快, 溶液中不存在次碘酸盐。



88

HCLO是极弱且挥发的酸,即使是CO₂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:

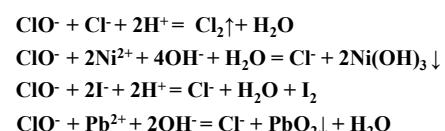
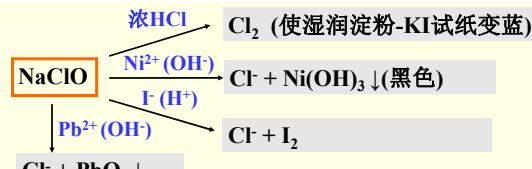
Ca(ClO)₂: 漂白粉的主要成分;

LiClO: 硬水处理和牛奶消毒;

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 ₂
$K_a^0 = 2.95 \times 10^{-8}$	1.1×10^{-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：



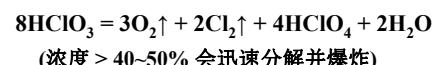
93

(3) 卤酸及其盐



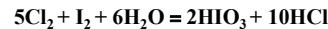
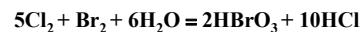
酸性减弱，稳定性增强

HClO_3 、 HBrO_3 仅存在于水溶液中，是强酸， HIO_3 为白色固体，为中强酸，他们均是强氧化剂。

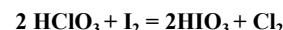


94

● 将 Cl_2 通入 Br_2 或 I_2 水可以得到溴酸或碘酸：



● 碘酸还可以从浓 HNO_3 或 HClO_3 氧化 I_2 来制取：

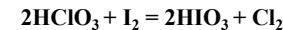
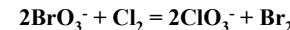


95

卤酸及其盐溶液都是强氧化剂，按 HBrO_3 - HClO_3 - 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：

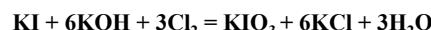


96

● 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

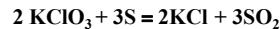
▲ 氯酸钾 (KClO_3)



固体 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：



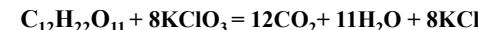
KClO_3 大量用于制造火柴和烟火。



98



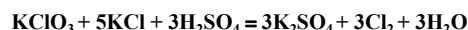
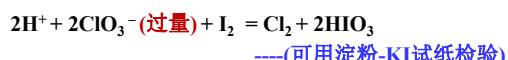
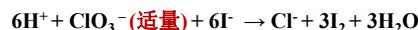
KClO_3 与 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 的混合物燃烧的火焰



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

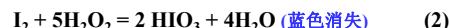


100

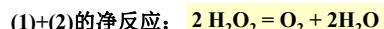


神奇的碘钟实验

碘酸和过量 H_2O_2 反应，如在该体系中加入淀粉，有何现象？



因为 H_2O_2 过量，上述(1)、(2)的反应重复发生，反复交替，直至 H_2O_2 消耗，最后为 I_2 的蓝色。



101

(4) 高卤酸 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 (HClO_4)

HXO_4 水溶液的氧化能力弱于 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

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

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 Cs^+ 、 Rb^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 的高氯酸盐溶解度较小。

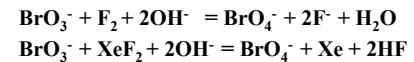
10

▲ 高溴酸 (HBrO_4)

- 高溴酸的强度接近于高氯酸 (55% 市售)
 - HBrO_4 比 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：

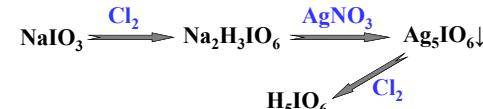


10

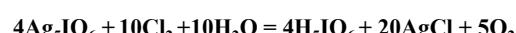
▲ 高碘酸 (H_5IO_6 或 HIO_4)

高碘酸是多元弱酸，有正高碘酸 H_5IO_6 或偏高碘酸 HIO_4 。

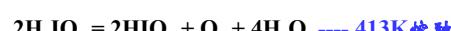
在碱性的碘或碘酸盐溶液中通入 Cl_2 ，可得到高碘酸盐：



10



H₂IO₄是白色晶体，熔融时分解为HIO₄：

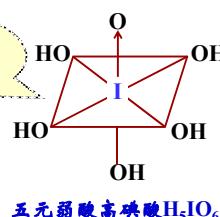


10

在酸性介质中是强氧化剂(比 HClO_4 强):



其中 I 采用了 sp^3d^2 杂化态, $I=O$ 键 193 pm



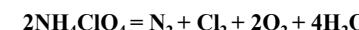
10

KClO₄: 稳定性好, 用作炸药比 KClO₃更稳定;



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

NH₄ClO₄: 现代火箭推进剂



10

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。



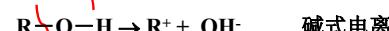
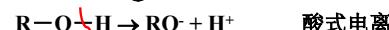
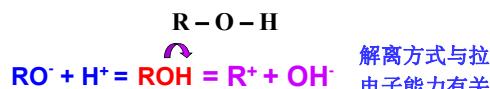
110

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

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

R的 ϕ 越大，ROH的酸性就越强。

$\sqrt{\phi} > 10$, 酸性

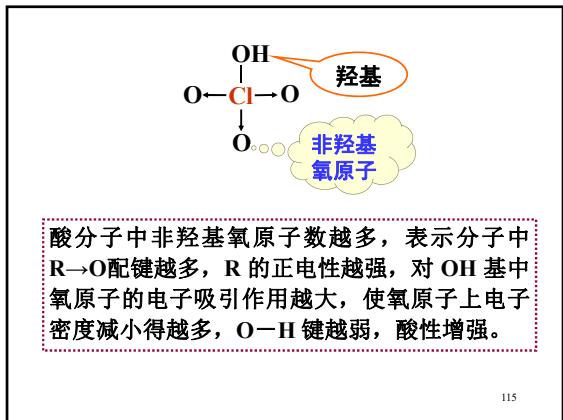
$7 < \sqrt{\phi} < 10$, 两性

$\sqrt{\phi} < 7$, 碱性

113

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

114



115

2、Pauling 经验定律

 $\text{RO}_m(\text{OH})_n \quad m: \text{非羟基氧原子数}$
(1) $K_1; K_2; K_3 = 1: 10^{-5}; 10^{-10} \quad (2) K_1 = 10^{5m-7}$ 例如: H_3PO_4 $K_1 = 7.6 \times 10^{-3}, K_2 = 6.3 \times 10^{-8}, K_3 = 4.4 \times 10^{-13}$ $\text{R}(\text{OH})_n \quad m=0, K_1 \approx 10^{-7} \quad \text{HClO}$ $\text{RO}(\text{OH})_n \quad m=1, K_1 \approx 10^{-2} \quad \text{H}_2\text{SO}_3 \quad \text{H}_3\text{PO}_4$ $\text{RO}_2(\text{OH})_n \quad m=2, K_1 \approx 10^3 \quad \text{H}_2\text{SO}_4 \quad \text{H}_2\text{SeO}_4$ $\text{RO}_3(\text{OH})_n \quad m=3, K_1 \approx 10^8 \quad \text{HClO}_4$

116

酸性:

HXO (次)	弱酸 $\text{HClO} > \text{HBrO} > \text{HIO}$		
HXO_3 (正)	强酸 $\text{HClO}_3 > \text{HBrO}_3$	中强酸 HIO_3	
HXO_4 (高)	最强酸 $\text{HClO}_4 > \text{HBrO}_4$	H_5IO_6 弱酸	

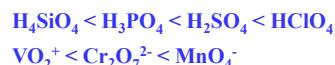
酸性减弱

117

二、含氧酸的氧化还原性 (p405)

I、含氧酸的氧化还原性变化规律

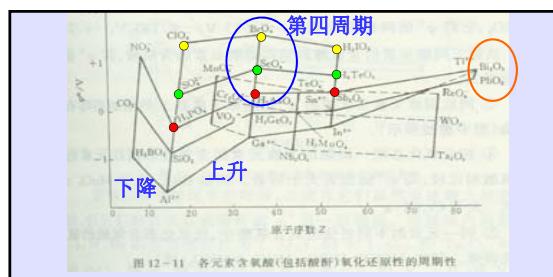
1、同一周期中各元素最高氧化态含氧酸的氧化性从左至右大致递增。



2、同一主族中，大多是随原子序数增加呈锯齿形升高。

第四周期氧化性 > 第三周期强

118



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)...

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

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

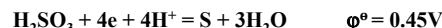
$$E_{4s} = \frac{-13.6(Z - \sigma)^2}{n^2} eV \\ = \frac{-13.6 \times (29 - 25.3)^2}{4^2} eV = -11.64 eV$$

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

124



氧化性: $\text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4$



氧化性: $\text{H}_2\text{SeO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_3$

125

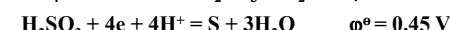
3、同一种元素不同氧化态的含氧酸，低氧化态的氧化性较强。

电对	$\text{HClO}_4/\text{Cl}_2$	$\text{HClO}_3/\text{Cl}_2$	$\text{HClO}_2/\text{Cl}_2$	HClO/Cl_2
φ°/V	1.39	1.47	1.63	1.63

氧化性: $\text{HClO}_4 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_2 < \text{HClO}$

H_2SO_4 (稀) $<$ H_2SO_3

HNO_3 (稀) $<$ HNO_2

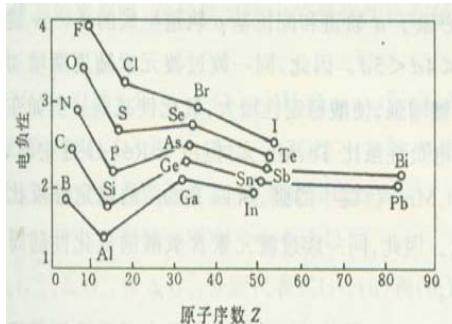


126

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。

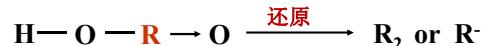


127



130

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

氧化性:

HXO (次)	强氧化剂	$\text{HClO} > \text{HBrO} > \text{HIO}$	只存在于稀溶液中	↑ 氧化性增强
HXO_3 (正)	浓、热溶液强氧化剂	$\text{HBrO}_3 > \text{HClO}_3 > \text{HIO}_3$	稀溶液稳定，浓溶液易分解	
HXO_4 (高)	浓、热溶液强氧化剂	$\text{HBrO}_4 > \text{HIO}_4 > \text{HClO}_4$	稀溶液稳定，浓溶液易分解	

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(Cl^- 和 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	$\text{Cl}-\text{O}$ 键长(pm)	$\text{Cl}-\text{O}$ 键能(kJ·mol ⁻¹)
ClO^-	170	209
ClO_3^-	157	244
ClO_4^-	145	364

显然破坏 ClO_4^- 结构耗能最多， ClO^- 最少，这是氧化性存在规律的主要原因。

132

稳定性：

HXO (次)	$\text{HClO} > \text{HBrO} > \text{HIO}$	增强 ↓
HXO ₃ (正)	$\text{HClO}_3 < \text{HBrO}_3 < \text{HIO}_3$	
HXO ₄ (高)	$\text{HClO}_4 > \text{HBrO}_4$	

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			NaClO		
+3	HClO_2	↑ 增大	↑ 增大	NaClO_2	↑ 增大	↑ 增大
+5	HClO_3			NaClO_3		
+7	HClO_4			NaClO_4		

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