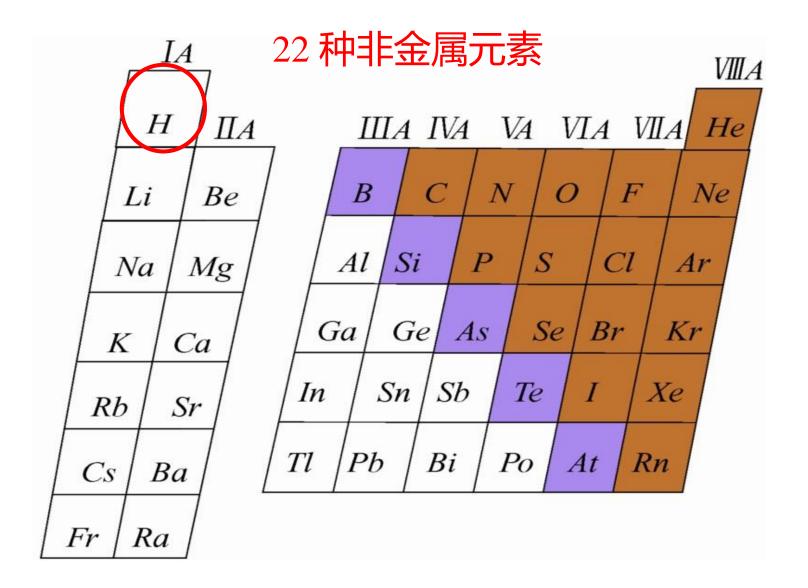
第7章 非金属元素及其化合物

- 7.1 非金属单质的结构和性质
- 7.2 非金属元素的化合物

7.1.1 非金属单质的结构



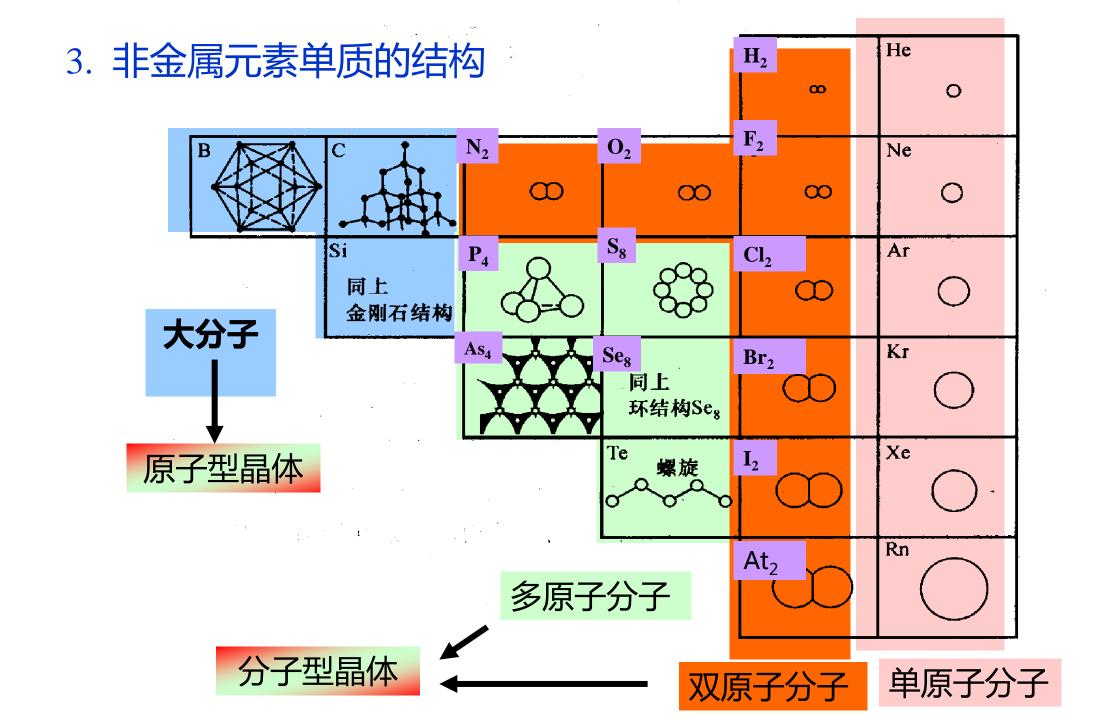
1. 非金属元素的价电子结构特征

 $ns^2 np^{1\sim 5}$ 最高氧化值=族数

价电子数 3~7, 倾向于获得电子呈负的氧化值 也可部分或全部价电子偏移而呈正的氧化值

2. 非金属元素的氧化值

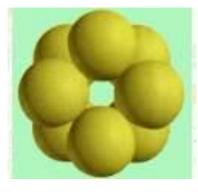
В	C	N	O	F	Ne
+3	+4	+5~	+2	-1	0
0	-4	-3	-2		
	Si	P	S	Cl	Ar
	+4	+1,3,5	0,4,6	+1,3,5,7,	0
	-4	-3	-2	0, -1	
		As	Se	Br	Kr
		+3,5	0,4,6	+1,3,5,7,	+2,4
		-3	-2	0,-1	
			Te	Ι	Xe
			0,4,6	+1,3,5,7, -	+2,4,6,8
				0,-1	-2
				At	Rn
				-1	+2,4





7.1.2 非金属单质的性质

1. 非金属单质的物理性质



S₈

小分子物质:单原子分子和双原子分子

一般为气态,少数为固体,熔、沸点低

分子晶体

多原子分子:(S₈, P₄)一般为固体,熔、沸点稍高,易挥发

大分子物质:(金刚石,晶态硅和硼等)熔、沸点很高,不易挥发原子晶体

2. 非金属单质的化学性质

B, C, Si, N F, Cl, O, S, P, H

常温下稳定,高温下活泼

常温下活泼

- (1)与水作用
- (2) 与碱 (NaOH)作用
- (3) 与酸作用

(1)与水作用

大多数非金属不与水反应,B、C 等在高温下(炽热)与水蒸汽反应

$$2B + 6H_2O(g) = 2H_3BO_3 + 3H_2$$

$$C + H_2O(g) = CO + H_2$$

常温下,卤素与水的反应

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$$

$$X_2 + H_2O = H^+ + X^- + HXO$$

(X代表Cl, Br, I) 激烈程度下降

(2) 与碱 (NaOH)作用

大部分非金属单质能与强碱作用

$$S = 3S + 6OH^{-} = 2S^{2} + SO_3^{2} + 3H_2O$$

$$Si + 2OH^- + H_2O = SiO_3^2 + 2H_2$$

$$Cl_2 + 2NaOH () = NaCl + NaClO + H_2O$$

反应产物受温度影响不同,是由于动力学因素所致

Br₂与 NaOH 反应时,在 0℃左右才能得到次溴酸盐,在 50~80℃ 得到的产物几乎全部是溴酸盐

$$Br_2 + 2NaOH$$
 (\rightleftharpoons) = $NaBr + NaBrO + H_2O$

$$3Br_2 + 6NaOH () = 5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2O$$

 I_2 在所有温度下歧化速率都很快,当 I_2 与 NaOH 反应时能定量得到碘酸盐

$$3I_2 + 6NaOH = 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$$

关于漂白粉

漂白粉的制备及组成

 $Ca(ClO)_2$, $CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O$

$$2Cl2 + 2Ca(OH)2 = Ca(ClO)2 + CaCl2 + 2H2O$$

加浓酸于漂白粉上即有氯气产生

$$Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + 2Cl_2 \uparrow + 2H_2O$$

$$Ca(ClO)_2 + 4HCl = CaCl_2 + 2Cl_2 \uparrow + 2H_2O$$

漂白粉在空气中放置会逐渐失效

$$Ca(ClO)_2 + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + 2HClO$$

$$2HClO = 2HCl + O_2$$

(3) 与酸作用

非金属 +
$$\frac{HNO_3(x)}{H_2SO_4(x)}$$
 非金属元素的最高氧化值的氧化物或含氧酸 N 和 S 氧化物

$$C + 2H_2SO_4(ix) = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

$$S + 2HNO3(浓) = H2SO4 + 2NO$$

Si 溶于 HF - HNO₃
$$3Si + 4HNO_3 + 18HF = 3H_2SiF_6 + 4NO + 8H_2O$$
 氟硅酸 (强酸)

$$Si + 4HF = SiF_4 + 2H_2$$

第7章 非金属元素及其化合物

- 7.1 非金属单质的结构和性质
- 7.2 非金属元素的化合物

- 7.2 非金属元素的化合物
- 7.2.1 卤化物
- 7.2.2 氧化物
- 7.2.3 非金属含氧酸盐
- 7.2.4 碳化物、氮化物和硼化物(自学)

7.2.1 卤化物

卤素与电负性比卤素小的元素组成的二元化合物

1. 卤化物的结构和物理性质

离子型卤化物

碱金属、碱土金属的卤化物 , 固态时为离子晶体 , 熔、沸点较高

过渡型卤化物

介于两者之间,由离子型向共价型过渡。 晶体结构由离子晶体向分子晶体过渡,熔、沸点亦介于两者之间

共价型卤化物

非金属元素的卤化物,固态时为分子晶体,熔、沸点低

2. 氯化物与水作用

实质:正离子酸与水的质子的传递过程

按氯化物 与水作用的情况可分为三类

- (1) 活泼金属 (Na、K、Ba) 的氯化物在水中解离并水合,不与水作用
- (2) 不太活泼金属 (Mg、Zn等) 的氯化物不同程度地与水反应,反应的产物一般为碱式盐和盐酸

$$MgCl_2 + H_2O = Mg(OH)Cl \downarrow + HCl$$

较高价态金属的氯化物一般简化为以第一步与水反应为主

$$Fe^{3+} + H_2O = Fe(OH)^{2+} + H^+$$

$$SnCl_2 + H_2O = Sn(OH)Cl\downarrow + HCl$$

$$SbCl_3 + 2H_2O = Sb(OH)_2Cl + 2HCl$$

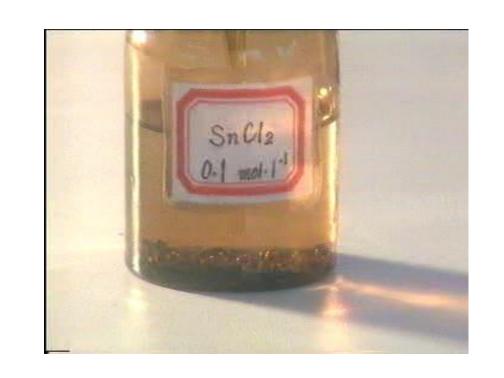
$$-H_2O SbOCl\downarrow$$

$$BiCl_3 + 2H_2O = Bi(OH)_2Cl \downarrow + 2HCl$$

$$-H_2O BiOCl\downarrow$$

$$E^{\theta}_{O_2/H_2O} = 1.23V$$

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\theta} = 0.151\text{V}$$



配制 SnCl₂溶液的方法:将 SnCl₂晶体溶于浓盐酸,并加入少量锡粒

防水解: $SnCl_2 + H_2O = Sn(OH)Cl \downarrow + HCl$

防氧化: $Sn^{4+} + Sn \rightarrow 2Sn^{2+}$

阅读 P153(3)

(3) 非金属氯化物和某些高价态金属的氯化物与水发生完全反应,生成两种酸

$$BCl_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HC1$$

$$SiCl_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HCl$$

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$$

$$GeCl_4 + 4H_2O = GeO_2 2H_2O + 2HCl$$

7.2.2 氧化物

氧与电负性比氧小的元素形成的二元化合物

1. 氧化物的结构和物理性质

离子型氧化物 活泼金属的氧化物 , 离子晶体

过渡型氧化物 金属活泼性不太强的金属元素的氧化物,介于两者之间

共价型氧化物 非金属元素的氧化物,固态时为分子晶体

过渡型氧化物

较低价态金属氧化物 如 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 Fe $_2O_3$ NiO

由离子晶体向原子晶体过渡,熔、沸点较高,硬度较大

高价态金属氧化物 如 CrO_3 、 V_2O_5 Mn_2O_7

由离子晶体向分子晶体过渡,熔、沸点低,硬度小

2. 氧化物及其水合物的酸碱性

氧化物分为酸性、碱性、两性和不成盐氧化物

与酸性、碱性、两性氧化物对应的水合物也有酸性、碱性和两性

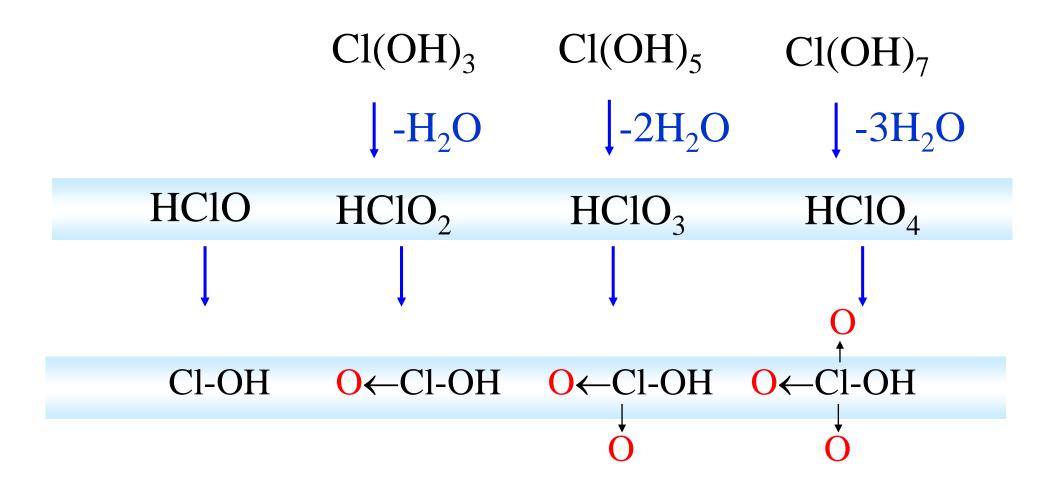
(1) 对酸碱性递变规律的解释

$$H_3BO_3$$
 H_2CO_3 HNO_3
 H_2SiO_3 H_3PO_4 H_2SO_4 $HClO_4$ 性
 H_3AsO_4 H_2SeO_4 $HBrO_4$
 H_6TeO_6 H_5IO_6

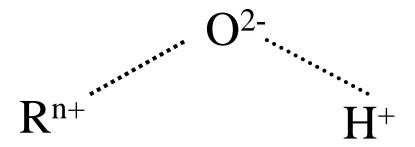
酸性增强

酸性强弱衡量标准? ROH 规则

含氧酸和氢氧化物可用通式 ROH 表示

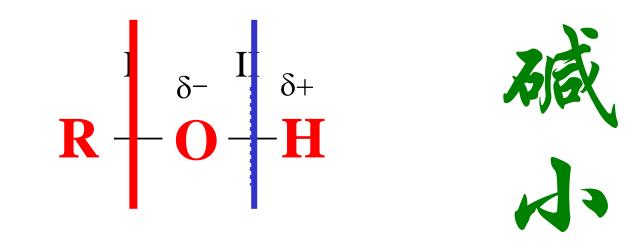


$$\mathbf{R} \stackrel{\mathbf{I}}{-} \mathbf{O} \stackrel{\mathbf{II}}{-} \mathbf{H}$$



阳离子 Rn+ 所带电荷及离子半径





离子势
$$\phi = \frac{R^{n+} 阳离子的电荷}{R^{n+} 阳离子的半径} = \frac{z}{r} + \frac{\xi}{R^{n+} \Pi离子的半径}$$

 R^{n+} 电荷数小,半径大, ϕ 值小时

R-O 键比 O-H 键弱, ROH 呈<u>碱</u>性

Rⁿ⁺ 电荷数大,半径小, ∮值大时

R-O 键比 O-H 键强 , ROH 呈<u>酸</u>性

ROH 规则: (Rn+的半径以pm为单位)

$$\sqrt{\phi} < 0.22$$

ROH 呈碱性

$$\sqrt{\phi} \in 0.22 \sim 0.32$$
 ROH 呈两性

$$\sqrt{\phi} > 0.32$$

ROH 呈酸性

例: HClO HClO₂ HClO₃ HClO₄

氯离子电荷 z ——— 增大

氯离子半径 r ———— 减小

酸式离解可能性(酸性) ——— 增强

(2) 周期系中元素的最高价态氧化物及其水合物的酸碱性的递变规律

1) 主族元素

同一周期 左 → 右 酸性增强,碱性减弱

碱性递增

 Na_2O MgO Al_2O_3 SiO_2 P_2O_5 SO_3 Cl_2O_7

NaOH Mg(OH)₂ Al(OH)₃ H₂SiO₃ H₃PO₄ H₂SO₄ HClO₄

碱 碱 两性 弱酸 中强酸 强酸 极强酸

酸性递增

同一主族 上 →下 酸性减弱,碱性增强

2) 副族元素 大致与主族有相同的变化趋势,但要缓慢些

碱性递增

$$Sc_2O_3$$
 TiO_2 V_2O_5 CrO_5 Mn_2O_7 $Sc(OH)_3$ $Ti(OH)_4$ HVO_3 H_2CrO_4 $H_2Cr_2O_7$ $HMnO_4$ 碱 两性 弱酸 中强酸 强

P155 最后一段

酸性递增

3) 同一元素不同价态的氧化物及其水合物,高价态的酸性比低价态的要强

酸性递增

HClO HClO₂ HClO₃ HClO₄

CrO Cr_2O_3 CrO_3

 $Mn(OH)_2 H_2MnO_4 HMnO_4$

7.2.3 非金属含氧酸盐

- 1. 碳酸盐 正盐、酸式盐、碱式盐
 - (1) 碳酸盐的热稳定性规律
- 1) 正盐比酸式盐稳定,酸式盐比碳酸稳定

$$Na_2CO_3 \xrightarrow{>850^{\circ}C} Na_2O + CO_2$$

$$2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{>270^{\circ}\text{C}} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

2) 不同金属离子碳酸盐稳定性次序

碱金属盐 > 碱土金属盐 > 过渡金属盐 > 铵盐

分解 Na_2CO_3 $MgCO_3$ $ZnCO_3$ $(NH_4)_2CO_3$

温度: ~1800°C 540°C 350°C 58°C

3) 同族元素的碳酸盐的热稳定性: 自上而下分解温度逐渐升高

$$MgCO_3 < CaCO_3 < SrCO_3 < BaCO_3$$

(2) 热稳定性和吉布斯函数变

由 $\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$ 可知: $\Delta_r G_m^\theta$ 越小,分解的趋势越大

在标准状态下,自发分解的最低温度可利用 $\Delta_r H_m^\theta$, $\Delta_r S_m^\theta$ 从理论上加以估算

表 II A族的碳酸盐分解温度的估算

碳酸盐	$egin{array}{c} \Delta_{\mathrm{r}}H_{\mathrm{m}}^{ heta} \ \mathrm{kJ\cdot mol}^{-1} \end{array}$	$\Delta_{_{\rm r}}S_{_{\rm m}}^{^{\theta}}$	$T\Delta_{_{ m r}}S_{_{ m m}}^{ heta}$	$\Delta_{_{ m r}}G_{_{ m m}}^{^{ heta}}$	$\Delta_{\rm r} G_{\rm m}^{\theta}(T) = 0$
	$kJ \cdot mol^{-1}$	$kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	$T = \left(\Delta_r H_{\rm m}^{\theta} / \Delta_r S_{\rm m}^{\theta}\right) / K$
$MgCO_3$	101	0.175	52.2	48.8	577
CaCO ₃	178	0.163	48.6	129.4	1092
SrCO ₃	234	0.172	51.2	182.8	1360
BaCO ₃	274	0.174	51.8	222.2	1575

2. 硝酸盐和亚硝酸盐

(1) 热稳定性

硝酸盐和亚硝酸盐容易受热分解

$$2NaNO_3(s) \stackrel{\Delta}{=} 2NaNO_2 + O_2(g)$$

$$4\text{NaNO}_2(s) \stackrel{\Delta}{=} 4\text{Na}_2\text{O} + \text{NO} + \frac{\text{O}_2(g)}{2}$$

与碳酸盐热分解反应的不同点:

- a) 是氧化还原反应;
- b) 热分解反应的产物比较复杂,但几乎都能放出氧气。

(2) 氧化还原性 亚硝酸盐既有氧化性,又有还原性

$$HNO_2 + H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$$
 $\varphi^{\theta} = +0.983V$
 $NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$ $\varphi^{\theta} = +0.934V$

在酸性介质中主要表现为氧化性

$$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ = 2NO + I_2 + 2H_2O$$

如遇强氧化剂,则表现出还原性

$$Cr_2O_7^{2-} + 3NO_2^{-} + 8H^+ = 2Cr^{3+} + 3NO_3^{-} + 4H_2O$$

亚硝酸盐

- > 亚硝酸盐可抑制肉毒芽孢杆菌产生
- > 食用含过量亚硝酸盐的食物易患高铁血红蛋白症

 NO_2^- + 低铁血红蛋白 \rightarrow 高铁血红蛋白症

> 亚硝酸盐有毒,是致癌物质

亚硝酸盐的致癌机理

作为防腐剂而应用在肉质食品里的亚硝酸盐一直被 认为是<u>致癌物</u>,但是美国国家卫生研究院的科学家 近日却发现,这种致癌物能制作成药物,用来治疗 镰状细胞血症和心脏病等多种疾病,这一发现令人

瞠目结舌

3. 硅酸盐

硅酸盐是硅酸或多硅酸的盐,难溶于水也不与水作用

常见的可溶性硅酸盐是硅酸钠、硅酸钾

制备方法:

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O(g)$$

$$SiO_2 + 2Na_2CO_3$$
 熔融 $Na_2SiO_3 + CO_2(g)$

硅酸钠的性质

- 1) 硅酸钠的熔体呈玻璃状,其水溶液称为"水玻璃",俗称"泡花碱"可表示为 $Na_2O \cdot mSiO_2$,m 称为 水玻璃的"模数",一般市售的水玻璃 m=3
- 2) 硅酸钠或硅酸钾能与水强烈作用而使溶液呈碱性

$$SiO_3^{2-} + 2H_2O = H_2SiO_3 + 2OH^{-}$$

不溶于水的硅酸盐如长石、石棉、滑石等成分 比较复杂,通常写成氧化物的形式

如:正长石 K₂O Al₂O₃ 6SiO₂ 或 K₂Al₂Si₆O₁₆

石棉 CaO 3MgO 4SiO₂ 或 Mg₃Ca(SiO₃)₄

滑 石 3MgO 4SiO₂ H₂O 或 Mg₃H₂(SiO₃)₄

基本的结构单元是硅氧四面体

根据硅氧四面体互相公用顶点方式不同,可形成链状、

层状或三维空间骨架的大型结构等