

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

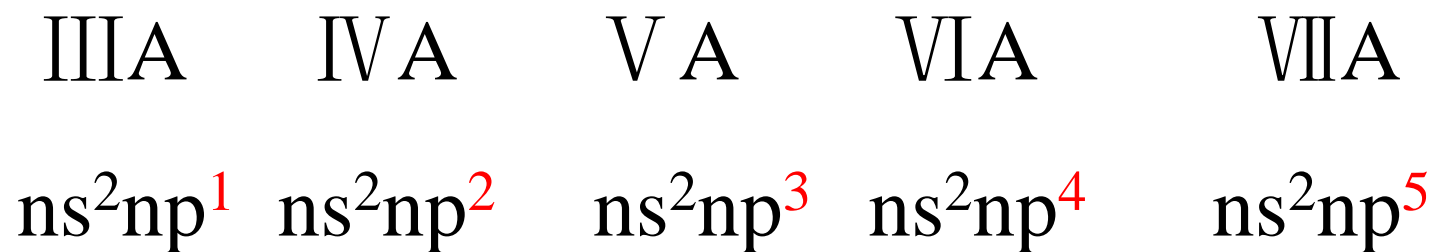
7.1.1 非金属单质的结构

22 种非金属元素

22 种非金属元素

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H		B	C	N	O	F	He
Li	Be	Al	Si	P	S	Cl	Ne
Na	Mg	Ga	Ge	As	Se	Br	Ar
K	Ca	In	Sn	Sb	Te	I	Kr
Rb	Sr	Tl	Pb	Bi	Po	At	Xe
Cs	Ba						Rn
Fr	Ra						

1. 非金属元素的价电子结构特征

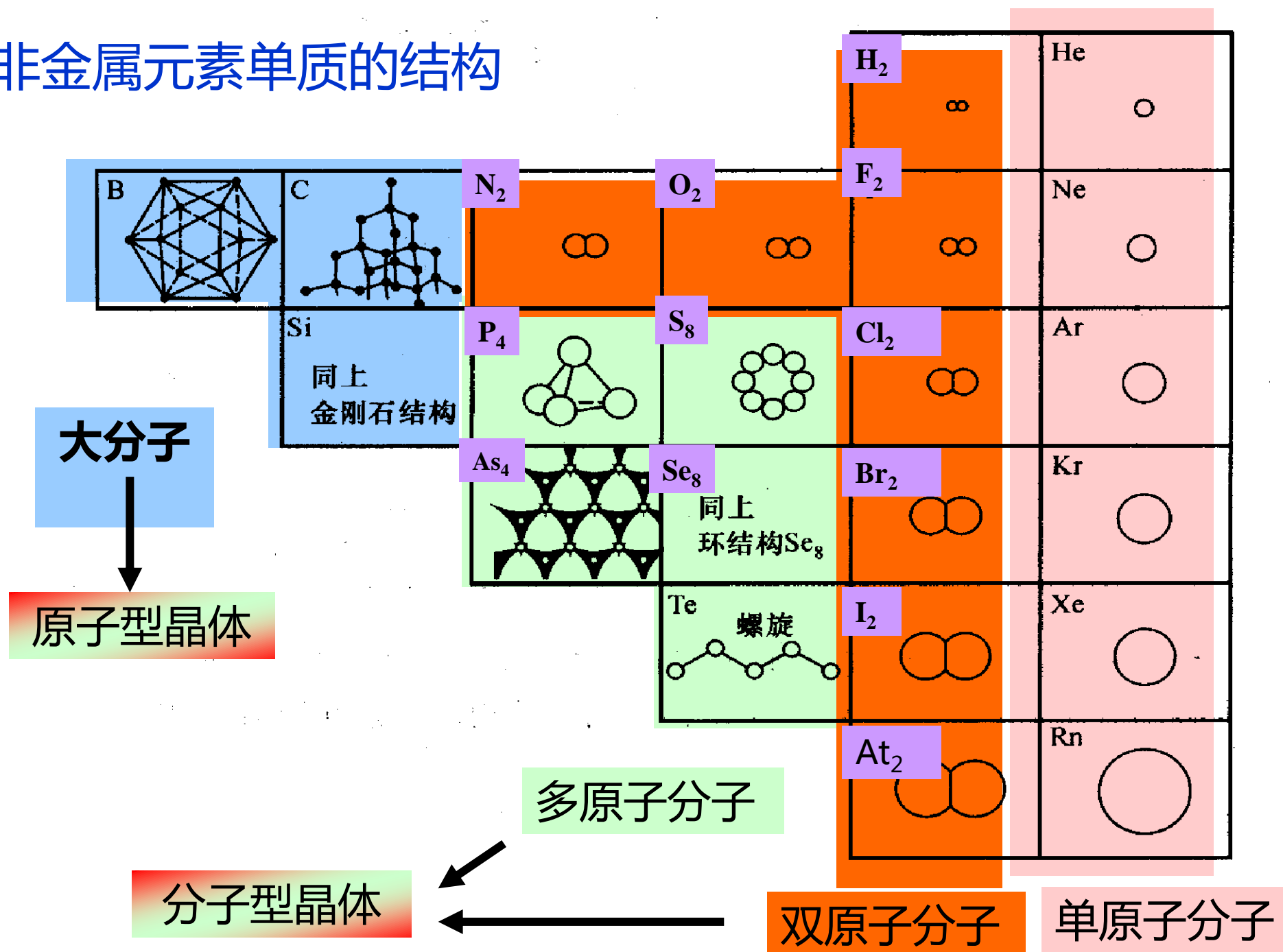


价电子数 3~7 , 倾向于获得电子呈负的氧化值
也可部分或全部价电子偏移而呈正的氧化值

2. 非金属元素的氧化值

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

3. 非金属元素单质的结构

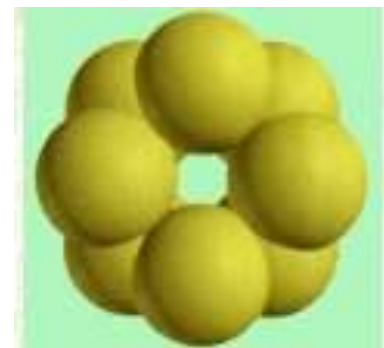




硼二十面体

7.1.2 非金属单质的性质

1. 非金属单质的物理性质



S_8

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

多原子分子： (S_8, P_4) 一般为固体，熔、沸点稍高，易挥发

分子晶体

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

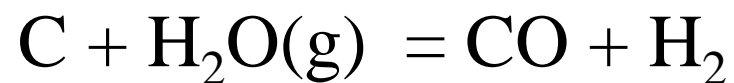
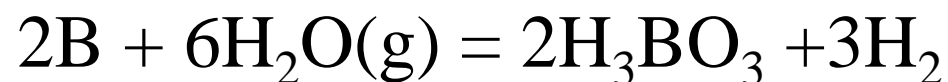
(1) 与水作用

(2) 与碱 (NaOH) 作用

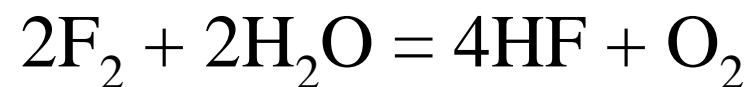
(3) 与酸作用

(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



常温下，卤素与水的反应

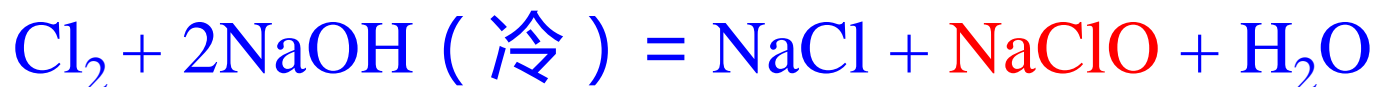


(X 代表 Cl, Br, I)

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



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



I₂ 在所有温度下歧化速率都很快，当 I₂ 与 NaOH 反应时能定量得到碘酸盐



关于漂白粉

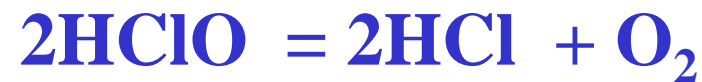
漂白粉的制备及组成



加浓酸于漂白粉上即有氯气产生

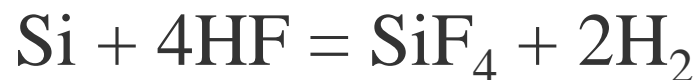
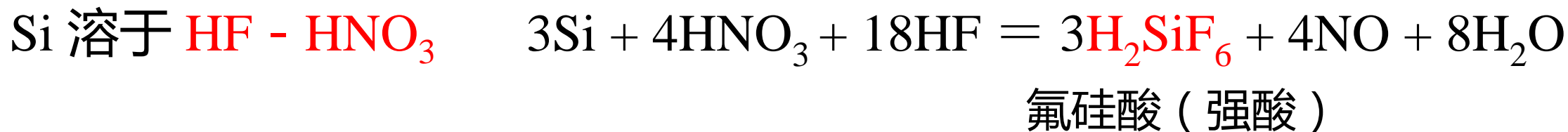
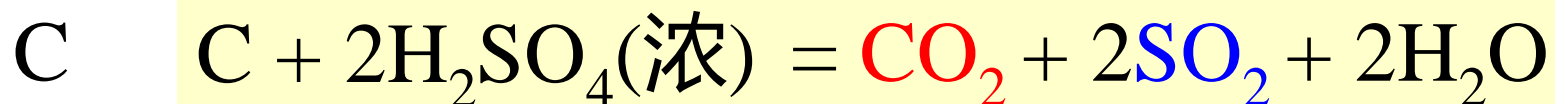


漂白粉在空气中放置会逐渐失效



(3) 与酸作用

非金属 + HNO_3 (浓) \rightarrow 非金属元素的最高氧化值的氧化物或含氧酸
 H_2SO_4 (浓) N 和 S 氧化物



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

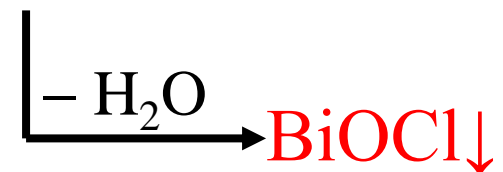
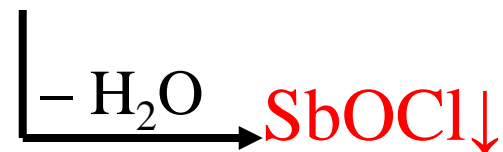
实质：正离子酸与水的质子的传递过程

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



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

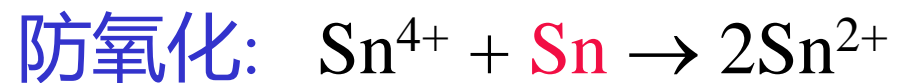


$$E^{\theta}_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.23\text{V}$$

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

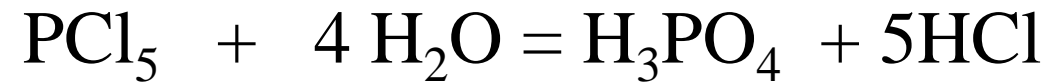
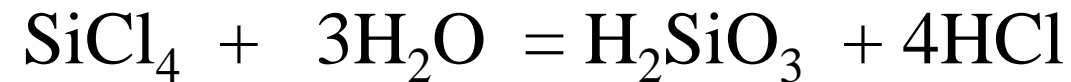
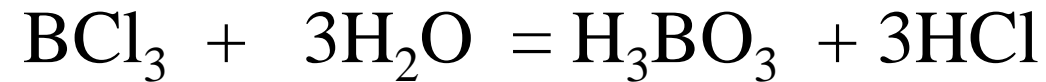


配制 SnCl_2 溶液的方法：将 SnCl_2 晶体溶于浓盐酸，并加入少量锡粒



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



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

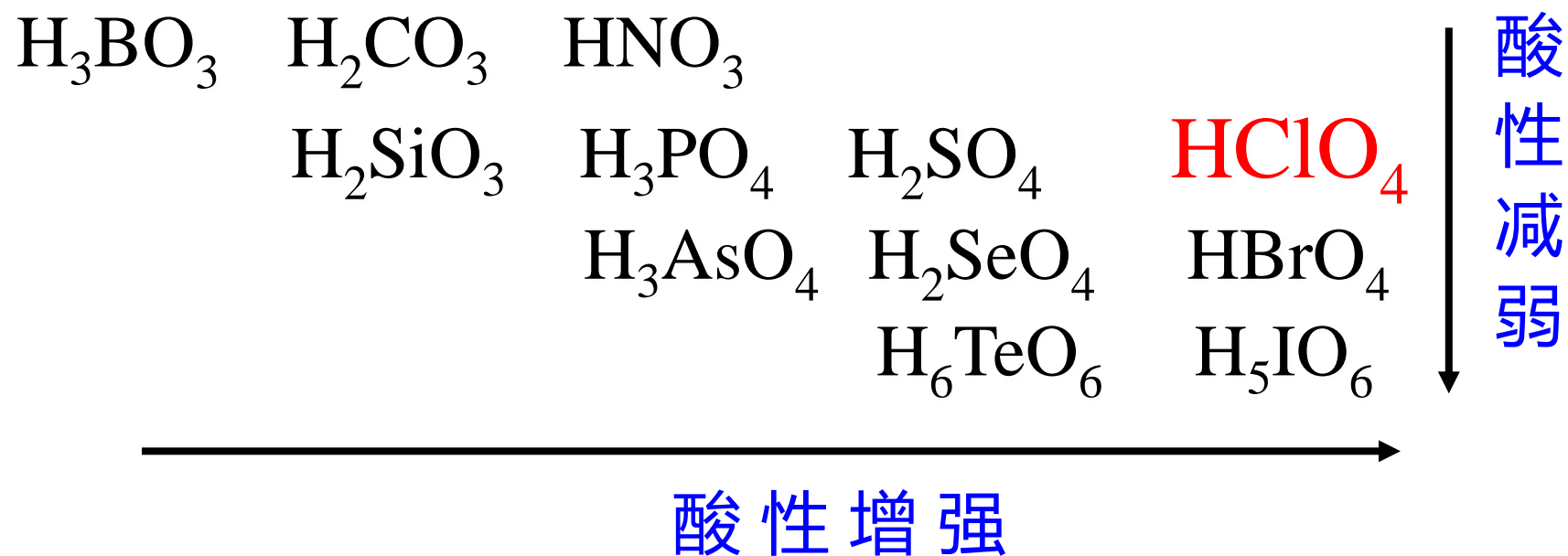
由离子晶体向分子晶体过渡，熔、沸点低，硬度小

2. 氧化物及其水合物的酸碱性

氧化物分为酸性、碱性、两性 and 不成盐氧化物

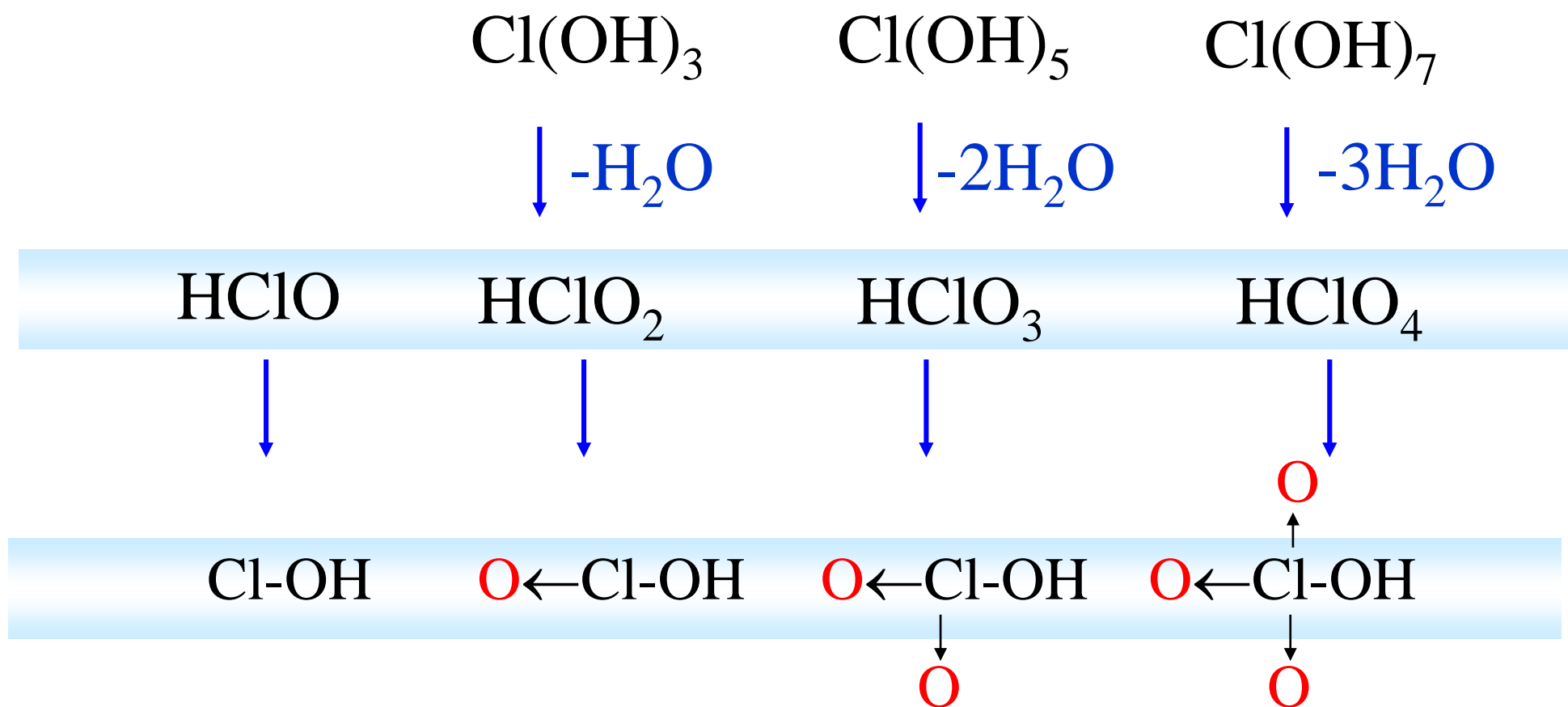
与酸性、碱性、两性氧化物对应的水合物也有酸性、碱性和两性

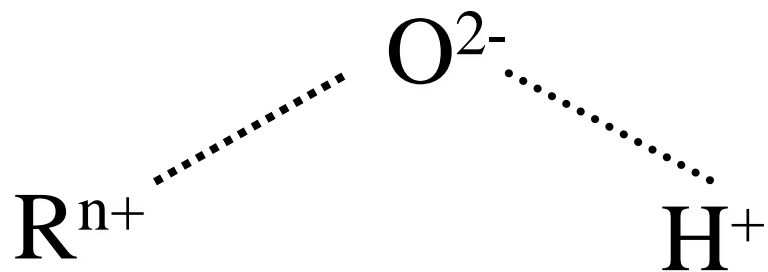
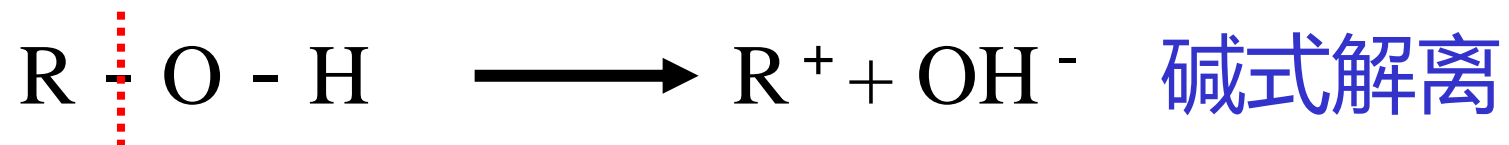
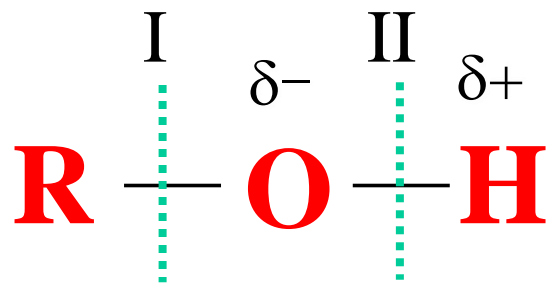
(1) 对酸碱性递变规律的解释



酸性强弱衡量标准? ROH 规则

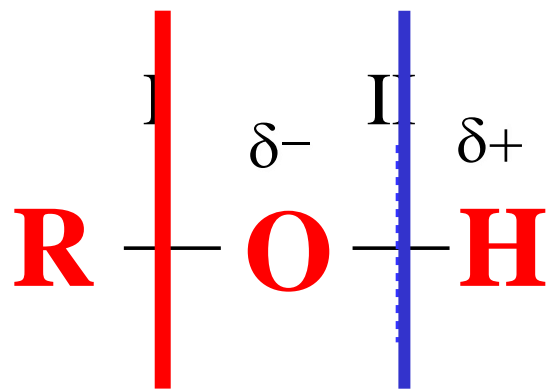
含氧酸和氢氧化物可用通式 **ROH** 表示





阳离子 R^{n+} 所带电荷及离子半径

碱
小



碱
小

离子势 $\phi = \frac{\text{R}^{n+} \text{ 阳离子的电荷}}{\text{R}^{n+} \text{ 阳离子的半径}} = \frac{z}{r}$ 卡特雷奇(*Cart-ledge, G.H*)

R^{n+} 电荷数小，半径大， ϕ 值小时

R-O 键比 O-H 键弱，ROH 呈碱性

R^{n+} 电荷数大，半径小， ϕ 值大时

R-O 键比 O-H 键强，ROH 呈酸性

ROH 规则: (R^{n+} 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 \longrightarrow 增大

氯离子半径 r \longrightarrow 减小

ϕ 值 \longrightarrow 增大

酸式离解可能性(酸性) \longrightarrow 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

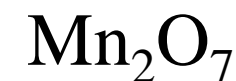
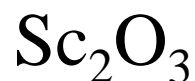
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
NaOH	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	H_2SiO_3	H_3PO_4	H_2SO_4	HClO_4
碱	碱	两性	弱酸	中强酸	强酸	极强酸

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



碱

两性

弱酸

中强酸

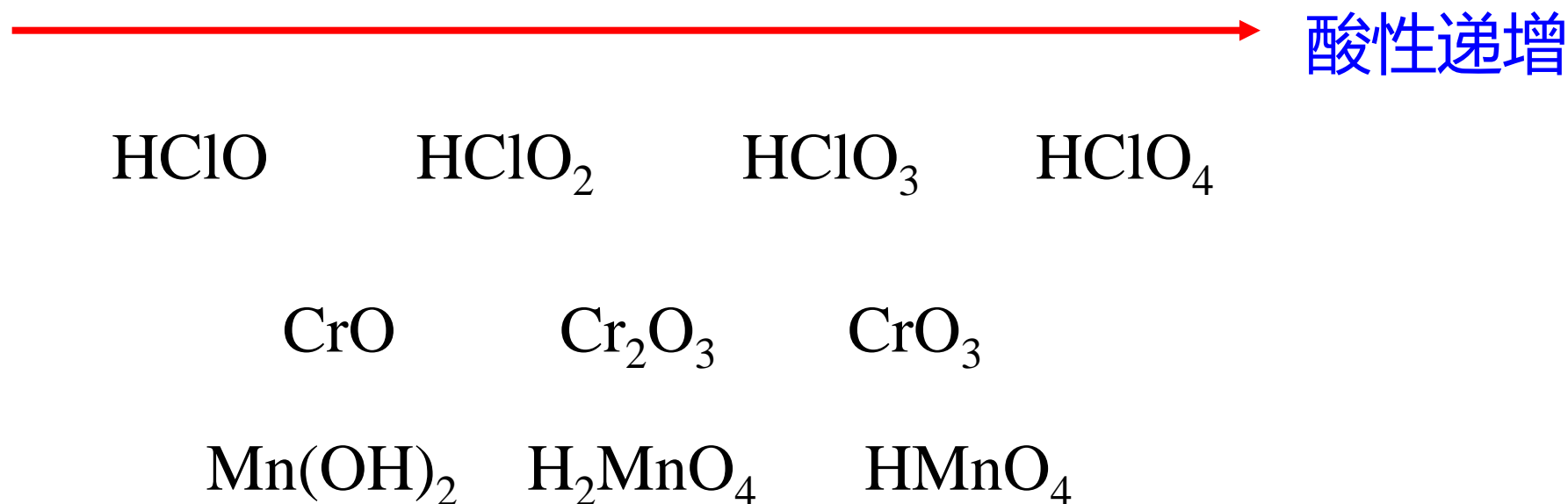
强



酸性递增

P155 最后一段

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

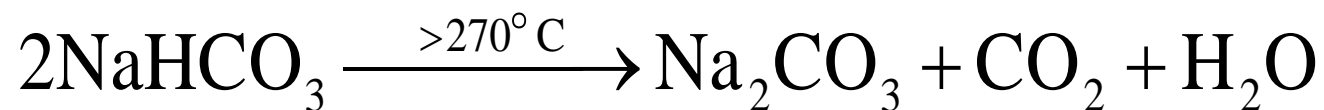
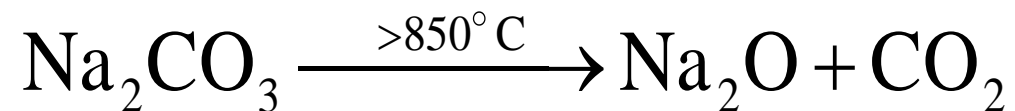


7.2.3 非金属含氧酸盐

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



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	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
温度:	$\sim 1800\text{ }^\circ\text{C}$	$540\text{ }^\circ\text{C}$	$350\text{ }^\circ\text{C}$	$58\text{ }^\circ\text{C}$

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



(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	$\Delta_r H_m^\theta$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r S_m^\theta$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$T\Delta_r S_m^\theta$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r G_m^\theta$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r G_m^\theta(T) = 0$ $T = (\Delta_r H_m^\theta / \Delta_r S_m^\theta) / \text{K}$
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

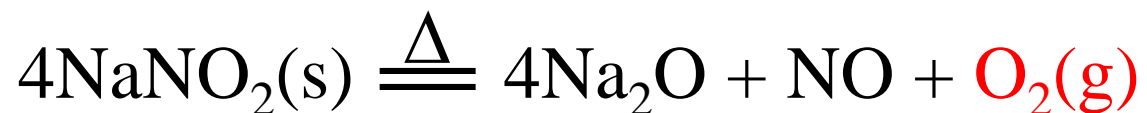
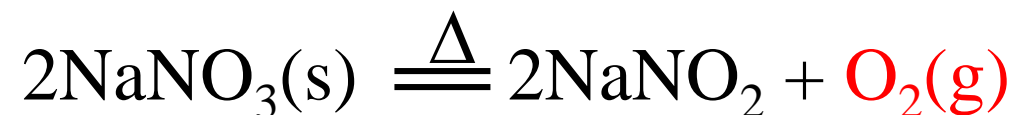
热稳定性增大

分解温度升高

2. 硝酸盐和亚硝酸盐

(1) 热稳定性

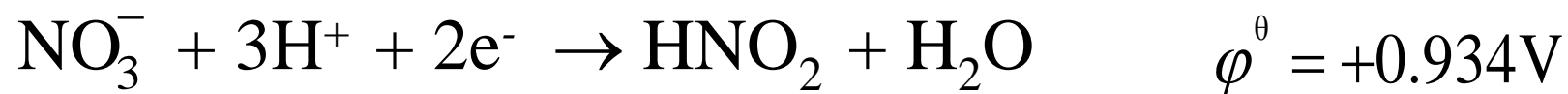
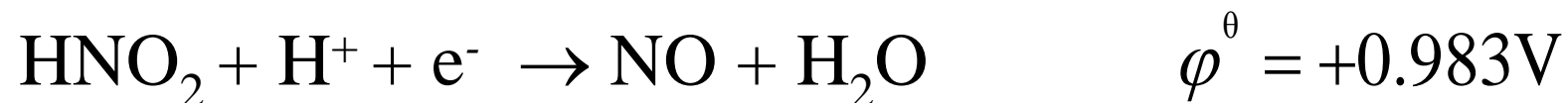
硝酸盐和亚硝酸盐容易受热分解



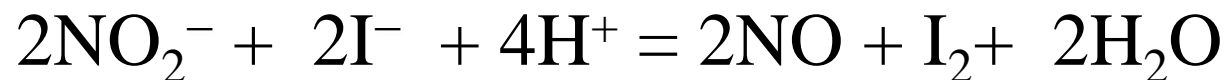
与碳酸盐热分解反应的不同点：

- 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。

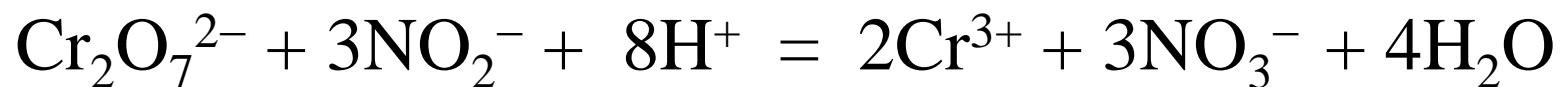
(2) 氧化还原性 亚硝酸盐既有氧化性，又有还原性



在酸性介质中主要表现为氧化性



如遇强氧化剂，则表现出还原性



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



- 亚硝酸盐有毒，是致癌物质

亚硝酸盐的致癌机理

在胃酸等环境下亚硝酸盐与食物中的仲胺、叔胺和酰胺等反应生成强致癌物——亚硝胺

作为防腐剂而应用在肉质食品里的亚硝酸盐一直被
认为是致癌物，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

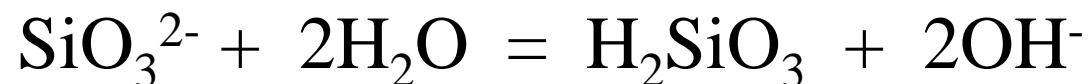
制备方法：



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 $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ ， 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



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 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 或 $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$

石 棉 $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$ 或 $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{SiO}_3)_4$

滑 石 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Mg}_3\text{H}_2(\text{SiO}_3)_4$

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