

## 第 10 章 p 区常见元素及其主要化合物

### CHAP. 10 p BLOCK ELEMENTS AND THEIR MAIN COMPOUNDS

#### 10.1 卤素及其主要化合物

##### HALOGEN AND THEIR MAIN COMPOUNDS

卤族(VIIA): F、Cl、Br、I、At

##### 10.1.1 卤素及其单质的通性

1. 卤族元素的主要特点:

(1) 同周期元素中非金属性最强;

价电子构型:  $ns^2np^5$ ; 原子半径小.

(2) 单质均为氧化剂; 易得电子.

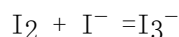
(3) 常见氧化值为-1. 氟的电负性大. 除氟外, 还可表现出+1、+3、+5、+7 等正氧化值.

2. 卤素单质物理性质:

$Br_2$  在有机溶剂中随浓度由小到大颜色由黄→棕红.

$I_2$  在极性溶剂中形成“溶剂化物”, 呈现棕色或红棕色.

$I_2$  易溶于碘化物溶液中:



$Br_2$  腐蚀性很强.

3. 卤素单质与水的反应:

氧化反应:  $X_2 + 2H_2O \rightarrow 4HX + O_2$

$$\Phi^{\theta}(O_2/H_2O) = 0.816V (pH=7)$$

激烈程度:  $F_2 > Cl_2$  (日光)  $> Br_2$  (极慢)

歧化反应:  $X_2 + H_2O = HXO + HX$

歧化反应程度:

$$K^{\theta}(Cl_2) = 4.2 \cdot 10^{-4}$$

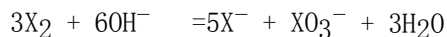
$$K^{\theta}(Br_2) = 7.2 \cdot 10^{-9} \quad Cl_2 > Br_2 > I_2$$

$$K^{\theta}(I_2) = 2.0 \cdot 10^{-13}$$

可见, 氯水、溴水、碘水的主要成分还是单质.

在碱存在下, 促进  $X_2$  在  $H_2O$  中的溶解、歧化.

歧化反应:  $X_2 + 2OH^- = X^- + XO^- + H_2O$



##### 10.1.2 卤素的主要化合物

1. 卤化氢:

	HF	HCl	HBr	HI
分解温度/ $^{\circ}C >$	1500	1000	300	
$K^{\theta}_a$	$10^{-4}$	$10^8$	$10^{10}$	$10^{11}$

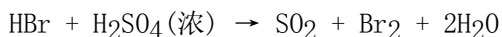
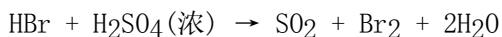
HF 当浓度大时:



HF 的强腐蚀性:  $SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 \uparrow + 2H_2O$

$CaSiO_3 + 6HF \rightarrow SiF_4 \uparrow + CaF_2 + 3H_2O$

HX 的还原性:  $2KHF_2 \rightarrow 2KF + H_2 + F_2$



## 2. 卤化物:

严格地说, 卤素与电负性较小的元素生成的化合物才称为卤化物.

卤化物分类: 离子型, 如 NaX, LaCl 等;

共价型, 如 AgCl, HgCl<sub>2</sub> 等.

广义地分类: 金属卤化物;

非金属卤化物, 如 BF<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub> 等.

卤化物的性质与其键型有一定的关系.

卤化物键型变化规律:

卤化物的性质:

	离子型	共价型	
溶解性	大多易溶于水	易溶于有机溶剂	
	金属卤化物	非金属卤化物	
水解性			易水解,
较典型的: Sn(OH)Cl, SbOCl, BiOCl			产物为两种酸
难溶卤化物:			BX <sub>3</sub> , SiX <sub>4</sub> , PCl <sub>3</sub>

银盐(AgF 除外), 如  $K_{sp}^{\theta}(\text{AgCl}) = 1.77 \cdot 10^{-10}$ ;

铅盐(PbX<sub>2</sub>), 如  $K_{sp}^{\theta}(\text{PbI}_2) = 8.49 \cdot 10^{-9}$ ;

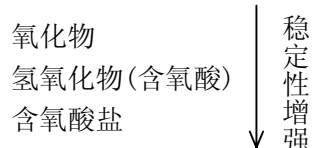
亚汞盐(Hg<sub>2</sub>X<sub>2</sub>), 如  $K_{sp}^{\theta}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1.45 \cdot 10^{-18}$ ;

亚铜盐(CuX), 如  $K_{sp}^{\theta}(\text{CuI}) = 1.27 \cdot 10^{-12}$ ;

CaF<sub>2</sub>,  $K_{sp}^{\theta}(\text{CaF}_2) = 1.46 \cdot 10^{-10}$

## 3. 卤素的含氧化合物:

(1) 卤素含氧化合物稳定性变化规律:



(2) 卤素含氧酸根结构(X 为 sp<sup>3</sup> 杂化)

(3) 卤素含氧酸及其盐性质与变化规律:

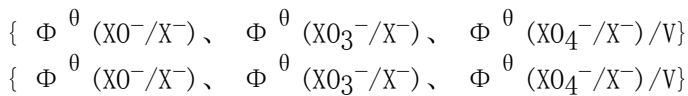
酸性:

	HClO	HBrO	HIO
$K_a^{\theta}$	$2.8 \times 10^{-8}$	$2.0 \times 10^{-9}$	$2.3 \times 10^{-11}$
	HClO <sub>3</sub>	HBrO <sub>3</sub>	HIO <sub>3</sub>
	强	强	近中强
	HClO <sub>4</sub>	HBrO <sub>4</sub>	H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>
	最强	强	弱

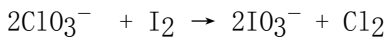
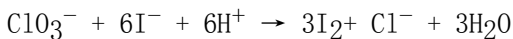
高碘酸 H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>

偏高碘酸 HIO<sub>4</sub>

氧化性:



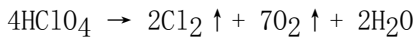
在少量酸性的碘化钾溶液中加入饱和氯酸钾.



稳定性:

	HClO	HBrO	HIO
	强		弱
已获得	HClO <sub>3</sub>	HBrO <sub>3</sub>	HIO <sub>3</sub>
酸的浓度:	40%	50%	晶体
	HClO <sub>4</sub>	HBrO <sub>4</sub>	H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>
	均已获得纯物质, 稳定性好		

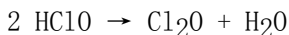
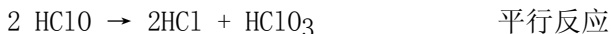
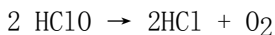
含氧酸盐的热稳定性 > 含氧酸的热稳定性



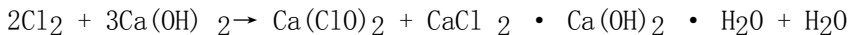
⑤变化规律:

(4) 次氯酸及其盐:

①HClO 稳定性:



②次氯酸盐及其与酸的作用:



(5) 氯酸及其盐:

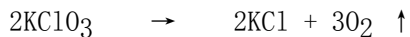
氧化性:

a. 固体 KClO<sub>3</sub> 具有强的氧化能力, 当它与各种易燃物混合后, 撞击爆炸着火.

b. KClO<sub>3</sub> 水溶液的氧化性要在酸性条件下才具有.



稳定性:



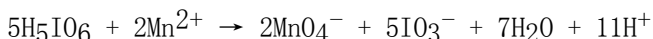
(6) 高氯酸及其盐: HClO<sub>4</sub> 在贮存时必须远离有机物;

它的水溶液在氯的含氧酸中最稳定;

KClO<sub>4</sub> 稳定性好, 用作炸药比 KClO<sub>3</sub> 更稳定.



其它高卤酸盐:



Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 可用作干燥剂;

NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> 可作为现代火箭推进剂.

#### 4. 含氧酸酸性相对强弱的判断:

含氧酸的组成可用 R-O-H 通式来表示,可看成由  $R^{n+}$ 、 $O^{2-}$ 、 $H^+$  三种离子组成.

R-O-H 酸式离解: 电荷较多,半径较小时.

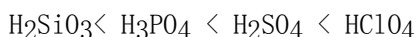
R-O-H 碱式离解: 电荷较少,半径较大时.

酸式还是碱式离解由  $R^{n+}$  电荷的多少以及其离子半径的大小等因素决定.

$R^{n+}$  电荷越多,半径越小,酸性越强.

若  $R^{n+}$  对  $O^{2-}$  的吸引力与  $H^+$  对  $O^{2-}$  的吸引力差不多,则可按两种方式解离  
一般规律:

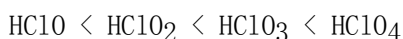
同周期非金属元素的含氧酸从左到右酸性逐渐增强:



同一主族不同元素的含氧酸从上到下酸性逐渐减弱:



同一元素所形成的几种氧化值的含氧酸,酸性依氧化值的升高而增强:



#### 10.2 氧族元素及其主要化合物

##### CHALCOGEN AND THEIR MAIN COMPOUNDS

氧族(VIA): O、S、Se、Te、Po

##### 10.2.1 氧族元素的通性

1. 氧族元素的主要特点:

(1) 同周期元素中非金属性较强;价电子构型:  $ns^2np^4$ ;原子半径较小.

(2) 常见氧化值为-2. 氧的电负性较大. 除氧外,还可表现出+2、+4、+6 等正氧化值.

(3) 氧与大多数金属形成二元离子型化合物.

S、Se、Te 与大多数金属元素化合时主要形成共价化合物.

氧族(VIA)	O	S	Se	Te	Po
单质性质	典型非金属		准金属		放射性金属

准金属: 类金属或半金属的外貌.

2. 氧族氢化物性质比较:



性质:

不稳定性:  $2O_3 = 3O_2 \quad D_f H^{\theta}_m = -286 \text{ k} \cdot \Phi \cdot \text{mol}^{-1}$

氧化性: 例:  $O_3 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + O_2 + H_2O$

酸性:  $O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O \quad \Phi^{\theta}(O_3/O_2) = 2.07V$

碱性:  $O_3 + H_2O + 2e^- = O_2 + 2OH^- \quad \Phi^{\theta}(O_3/O_2) = 1.20V$

$O_2$  在酸性条件下:  $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O \quad \Phi^{\theta}(O_2/H_2O) = 1.229V$

吸收紫外线.

##### 10.2.2 氧、硫的主要化合物

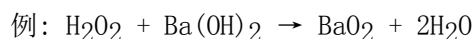
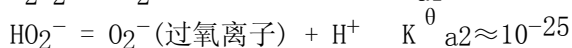
1. 过氧化氢( $H_2O_2$ ):

(1) 结构:

-O-O- 称为过氧键.

(2) 性质:

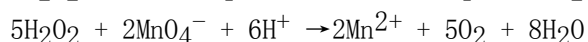
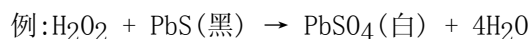
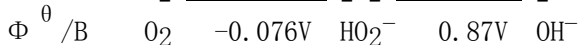
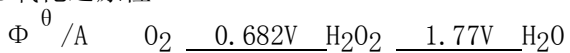
弱酸性:



不稳定性:



⑧氧化还原性:



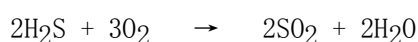
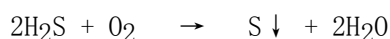
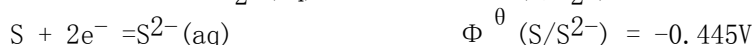
$\text{H}_2\text{O}_2$  作为氧化剂和杀菌剂的特点.

2. 硫化氢, 氢硫酸与硫化物:

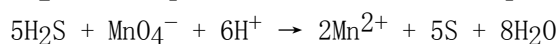
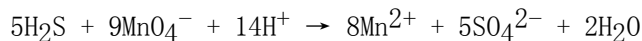
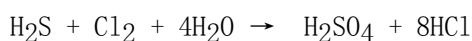
(1) 硫化氢, 氢硫酸:  $\text{H}_2\text{S}$  结构与  $\text{H}_2\text{O}$  相似. 稍溶于水, 形成氢硫酸.

酸性: 弱的二元酸.

还原性:



遇到强氧化剂时氧化产物为:  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\cdot \text{S}$ .

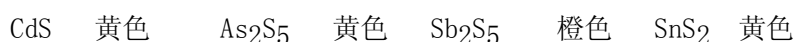
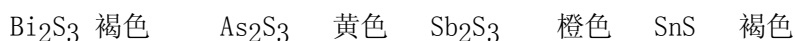


与金属离子的作用:

氢硫酸可形成正盐和酸式盐.

(2) 金属硫化物:

颜色: 大多数为黑色如  $\text{PbS}$ ,  $\text{CuS}$  等.



水解性: 最易水解:  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{S}_3$

溶解性: 酸式盐均易溶于水, 正盐中碱金属(包括  $\text{NH}_4^+$ ) 硫化物以及  $\text{BaS}$  易溶于水;

碱土金属(Be 除外) 硫化物微溶于水;

其它硫化物大多数难溶于水.

据 MS 在酸中溶解性的不同将硫化物分成以下四类

不溶于水, 溶于稀酸 ( $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ );

不溶于稀盐酸, 溶于浓盐酸;

不溶于盐酸, 溶于浓硝酸;

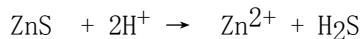
仅溶于王水.

第1类:  $K_{sp}^{\theta} > 10^{-24}$  的MS.

一般包括: MnS, FeS, CoS, NiS, ZnS 等.

这类MS在稀酸中因酸效应会溶解.

如ZnS:  $K_{sp}^{\theta} = 2.5 \cdot 10^{-22}$



第2类:  $K_{sp}^{\theta}$  在  $10^{-30} \sim 10^{-25}$  的MS.

一般包括: PbS, CdS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, SnS<sub>2</sub> 等.

这类MS在浓度高的HCl中因配位效应会溶解.

如CdS:  $K_{sp}^{\theta} = 1.4 \cdot 10^{-29}$

可溶于  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl:



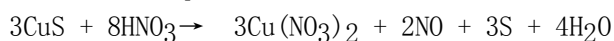
上述MS前四者形成配位数4的配离子, 后三者形成配位数6的配离子.

第3类:  $K_{sp}^{\theta} < 10^{-30}$  的MS.

一般包括: CuS, Ag<sub>2</sub>S, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 等.

这类MS在浓HNO<sub>3</sub>中因氧化还原效应会溶解.

如CuS:  $K_{sp}^{\theta} = 1.27 \cdot 10^{-36}$ .



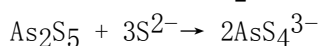
第4类: 溶度积更小的HgS ( $K_{sp}^{\theta} = 6.44 \cdot 10^{-53}$ ).

在王水中因配位、氧化还原双重效应会溶解.



汞、砷、锑、锡(IV)的MS还能溶于Na<sub>2</sub>S或NaOH溶液中.

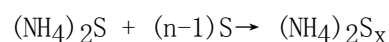
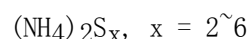
如:  $\text{HgS} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{HgS}_2^{2-}$



再如:  $2\text{SnS}_2 + 6\text{OH}^- \rightarrow 2\text{SnO}_3^{2-} + \text{SnS}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$

As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>无论在NaOH还是Na<sub>2</sub>S溶液中, 均形成配位数4的化合物; 而SnS<sub>2</sub>、As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>均形成配位数3的化合物

(3) 多硫化物:



现象: 黄 → 橙红 → 红  $x \uparrow$

特点:

形成难溶硫化物沉淀时往往得到胶状沉淀, 甚至产生胶溶;

与过氧化物相似, 具有氧化还原性;

酸性溶液中不稳定, 易歧化分解为H<sub>2</sub>S和S.

3. 二氧化硫、亚硫酸及其盐:

(1) SO<sub>2</sub>: 无色气体, 有强烈刺激性气味, 易溶于水, 为大气污染源之一.

(2) 亚硫酸及其盐:

酸性:

在水溶液中是二元中强酸,  $K_{a1}^{\theta} = 1.54 \cdot 10^{-2}$

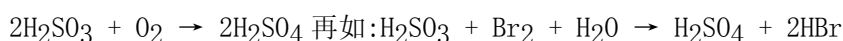
氧化还原性:

$$\Phi^{\theta}(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}) = +0.45\text{V}$$

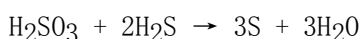
$$\Phi^{\theta}(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_3) = +0.20\text{V}$$

$$\Phi^{\theta}(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = -0.93\text{V}$$

还原性顺序:亚硫酸盐 > 亚硫酸 > 二氧化硫



遇强还原剂时表现出氧化性.



漂白:能使品红褪色.

4. 硫酸及其盐:

(1)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的结构:

$\text{H}_2\text{SO}_4$  中的 S 原子是以  $\text{sp}^3$  杂化形式与 O 原子成键的.

分子中除存在  $\sigma$  键外

还存在 (p-d)  $\pi$  反馈配键.

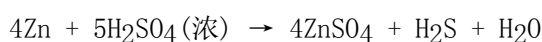
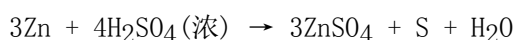
(2) 硫酸的性质:

酸性:二元强酸.

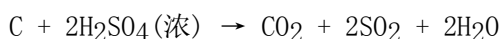
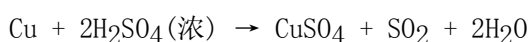
浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的强吸水性:作干燥剂. 能从纤维、糖中提取水.

⑧强氧化性:浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的强氧化性主要是成酸元素中硫的氧化性.

与活泼金属反应还原产物为硫, 甚至硫化氢:



当与不活泼金属以及非金属作用时还原产物一般为二氧化硫:



(3) 硫酸盐:

大多数酸式盐以及正盐都易溶于水, 只有  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  难溶于水,  $\text{BaSO}_4$  几乎不溶于水和酸.

可溶性硫酸盐从水中析出时常带结晶水. 如:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 其结构式  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

多数硫酸盐还有形成复盐的倾向.

如摩尔盐:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

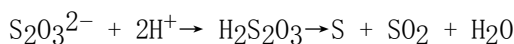
明矾:  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

5. 硫代硫酸盐:

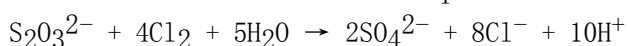
“代酸”:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的氧原子被其它原子所取代的含氧酸.

稳定性:

在酸性溶液中易分解:



还原性: 遇强氧化剂时被氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ :



与较弱的氧化剂作用时则被氧化为  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ :



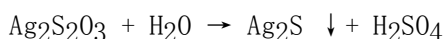
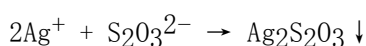
“连酸”: 中心原子相连所形成的含氧酸.

如: 连四硫酸:

配位能力:  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  具有很强的配位能力, 能与许多金属离子形成配离子.



另外, 重金属的硫代硫酸盐难溶且不稳定. 有一个典型的反应可以用来鉴定  $S_2O_3^{2-}$ :



沉淀颜色的变化由白色经黄色、棕色, 最后变成黑色.

### 10.3 氮族元素及其主要化合物

#### ELEMENTS AND MAIN COMPOUNDS OF THE NITROGEN GROUP

氮族(VA): N、P、As、Sb、Bi

#### 10.3.1 氮族元素的通性

1. 氮族元素的主要特点:

(1) 形成正氧化值趋势较明显; 价电子构型:  $ns^2np^3$ ; 金属性递增.

(2) 与电负性较大的元素化合时, 氧化值主要为 +3, +5.

规律: 从上到下, 氧化值为+3的化合物稳定性增加, 而氧化值为+5的物质稳定性降低.

惰性电子对效应: 自上而下低氧化值物质比高氧化值物质稳定的现象.

氮族(VA)	N	P	As	Sb	Bi
单质性质	非金属		准金属		金属

(3) 所形成的化合物大多是共价型的, 且原子越小, 形成共价键的趋势越大.

2. 氮族元素一些化合物性质的比较:

氮族(V)	N	P	As	Sb	Bi
$M_2O_3$ 酸性	酸性	酸性	两性	两性	碱性
$MH_3$ 酸性	弱				强
$MH_3$ 稳定性	高				低

$MH_3$  除  $NH_3$  外, 都是毒性较大或剧毒的物质.

3. 氮气:

氮气是无色、无臭、无味的气体. 沸点为  $-195.8^\circ C$ , 微溶于水. 常温下化学性质极不活泼, 加热时与活泼金属 Li、Ca、Mg 等反应, 生成离子型化合物.

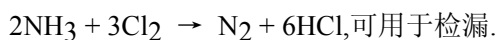
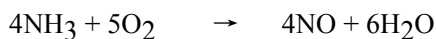
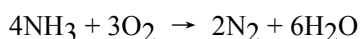
#### 10.3.2 氮族元素的主要化合物

1.  $NH_3$  及铵盐:

(1)  $NH_3$ :

碱性: 氨水为一元弱碱

还原性: 燃烧

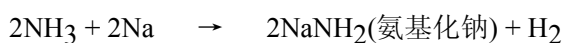


加合反应:

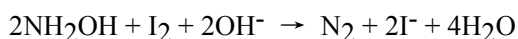
如  $NH_3$  能加合  $H^+$ , 使之在水溶液中显弱碱性.

再如  $NH_3$  还能以一些金属离子加合形成氨合离子, 如  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  等.

取代反应:



$NH_2OH$  称为羟胺, 既有氧化性, 又有还原性.



(2) 铵盐:



$\text{NH}_4^+$ 的半径(537pm)与  $\text{K}^+$ 的半径(530pm)很接近, 故铵盐的性质与钾盐相似.

$\text{NH}_4^+$ 结构:

与碱的作用:

热稳定性:

非氧化性酸铵盐  $\rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{酸}$

如:  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

再如:  $(\text{NH}_4)\text{SO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{NH}_4\text{HSO}_4$

$\text{N}_2$  或氮的化合物;

氧化性酸铵盐:  $\text{N}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$

如:  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{N}_2\text{O} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$

再比如:  $2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{N}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O} \uparrow \quad D_{\text{fH}}^{\theta}_{\text{m}} = -236 \text{ k} \cdot \Phi \cdot \text{mol}^{-1}$

2. 一氧化氮( $\text{NO}$ )、二氧化氮( $\text{NO}_2$ ):

$\text{NO}$  为奇分子.

奇分子: 具有奇数价电子的分子.

$\text{NO}$  分子中有一个 s 键, 一个双电子 p 键和一个 3 电子 p 键组成, 共 11 个电子.

无色的  $\text{NO}$  气体常温下极易氧化, 变为红棕色的  $\text{NO}_2$  气体.

$\text{NO}_2$  结构: 其中含有一个大 p 键:

N: 价电子构型为:  $2s^2 2p^3$



不等性  $sp^2$  杂化后:

$\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  也都是空气的主要污染源之一.

$\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

3. 亚硝酸及其盐:

酸性与稳定性:

$\text{HNO}_2$  是一种很不稳定的弱酸 ( $K_a^{\theta} = 7.2 \cdot 10^{-4}$ ).

$2\text{HNO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3$  蓝色  $\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$

亚硝酸盐却是稳定的.

一般来说, 金属活泼性差, 对应亚硝酸盐稳定性也差:  $\text{AgNO}_2 < \text{NaNO}_2$

氧化还原性: 酸性条件下主要表现出氧化性.

例如:  $2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

只有在碱性条件下, 或强氧化剂存在时才体现出还原性, 比如:

$5\text{NO}_2^- + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 5\text{NO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$

4. 硝酸及其盐:

一般浓硝酸含  $\text{HNO}_3$  68%, 为无色液体. >86% 的  $\text{HNO}_3$  称为发烟硝酸.

热稳定性差:  $4\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{NO} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

(1)  $\text{HNO}_3$  结构:

分子中同样含有大 p 键:



N:  $2s^2 2p^3$

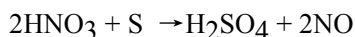
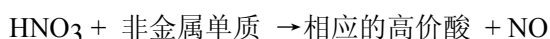
不等性  $sp^2$  杂化后:

(2)  $\text{HNO}_3$  的性质:

$\text{HNO}_3$  的强氧化性主要在于  $\text{HNO}_3$  中的 N 呈最高氧化值(+5),  $\text{HNO}_3$  分子又不稳定

10.3.2 氮族元素的主要化合物

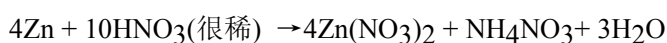
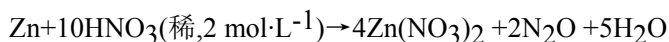
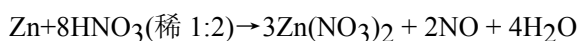
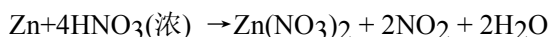
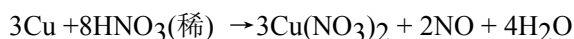
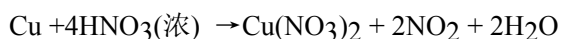
①与非金属单质作用:



②与金属单质作用:

冷的浓硝酸能使 Fe、Al、Cr 钝化.

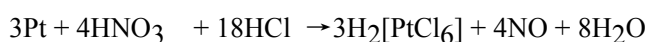
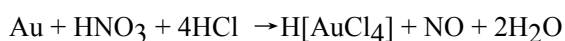
大部分金属可溶于硝酸,硝酸被还原的程度与金属的活泼性和硝酸的浓度有关



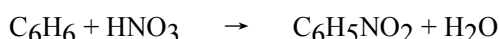
规律:  $\text{HNO}_3$  越稀,金属越活泼, $\text{HNO}_3$  被还原的氧化值越低

浓  $\text{HNO}_3$  与 Cu 的反应

不溶于硝酸的金和铂能溶于王水,主要是靠氧化、配位溶解:



除以上两方面性质外,硝酸还能与有机化合物发生硝化反应:



(3)硝酸盐的结构与性质:

硝酸盐结构与硝酸相似,其中有一个大  $\pi$  键,为:

氧化性:

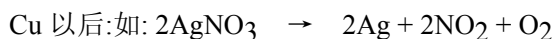
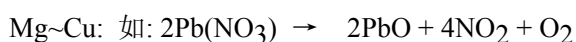


水溶液在酸性条件下才有氧化性;

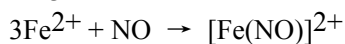
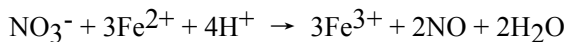
固体在高温时有氧化性.

稳定性:

硝酸盐的热稳定性差,加热时会分解.



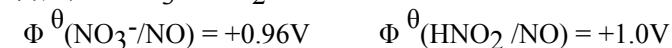
(4)硝酸根的鉴定:



(5)亚硝酸、硝酸及其盐的性质对比:

酸性:  $\text{HNO}_3 > \text{HNO}_2$

氧化性:  $\text{HNO}_3 < \text{HNO}_2$



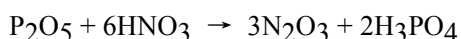
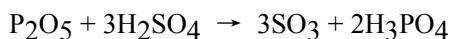
热稳定性: 活泼金属  $\text{MNO}_2 > \text{MNO}_3$

硝酸根鉴定实验:

5.  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、多酸及其盐:

(1)  $\text{P}_2\text{O}_5$ :  $\text{P}_2\text{O}_5$  又称为磷酸酐,是  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  的习惯写法.

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 具有强吸水性.不仅能吸湿,甚至能把许多化合物中与水组成相当的 H 和 O 给夺取出来,是一种最强的干燥剂.



(2) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

结构:

性质: 酸性: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 是一种三元中强酸.

形成多酸: 多酸: 几个单酸经过脱水,通过氧原子连起来的酸.

H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 焦磷酸:

(HPO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 四(聚)偏磷酸:

另外还有三(聚)磷酸:

H<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 形成的钠盐俗称“五钠”:Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>.

6.多酸酸性变化的一般规律:

缩合度增加,酸性增强;

同一元素不同氧化态,高价偏酸,但磷酸的含氧酸例外.

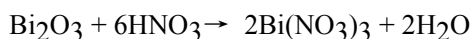
7.砷、锑、铋的主要化合物:

(1)氧化物及其水合物:

均能形成氧化值为+3、+5 的氧化物及其水合物.

酸碱性: As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub> 均为两性偏酸性;而 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 则是弱碱性.

砷、锑、铋氧化物及其水合物酸碱性变化规律:

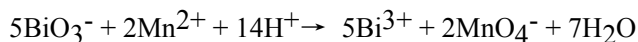


氧化值为+5 的氧化物都是酸性的,它们与水作用除得不到铋酸外,可以得到砷酸和锑酸.

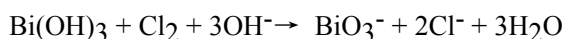
氧化还原性:由于惰性电子对效应:

还原能力: As(III) > Sb(III) > As(V)

BiO<sub>3</sub><sup>-</sup>在酸性介质中具有很强的氧化性,例如:



因 BiO<sub>3</sub><sup>-</sup>强氧化性,只能在强碱性介质中使用强氧化剂才能得到它.



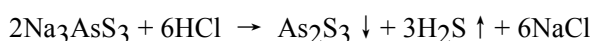
另外,As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 俗称“砒霜”,是剧毒物质.

(2)硫化物:

主要性质表现在溶解性、酸碱性以及颜色

酸碱性变化规律与氧化物酸碱性规律相同.例如 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 除能溶于酸、NaOH 外,还溶于 Na<sub>2</sub>S,甚至(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 溶液中,形成硫代亚砷酸盐.

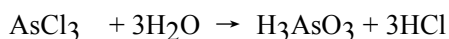
砷和锑的硫代亚酸盐和硫代酸盐,遇强酸都会分解,生成 H<sub>2</sub>S 和相应的硫化物沉淀.



(3)氯化物:

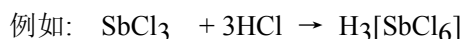
水解性:砷、锑、铋氯化物遇水都极易水解

AsCl<sub>3</sub> 水解得很完全:



配位能力:

由于有空的 d 轨道可利用,因而具有一定的配位能力.



#### 10.4 碳、硼族元素及其主要化合物

#### ELEMENTS AND MAIN COMPOUNDS OF THE CARBON & BORON FAMILY

碳族(IVA):C、Si、Ge、Sn、Pb

硼族(IIIA):B、Al、Ga、In、Tl

##### 1. 碳族元素的主要特点:

(1) 价电子构型:  $ns^2np^2$

单质可形成 原子晶体 金属晶体

(2)C、Si 的 M(II)化合物不稳定; Ge、Sn 的 M(II)化合物具强还原性; Pb(IV)化合物具强氧化性.

##### 2. 一氧化碳:

(1)结构:  $\text{CO}(6 + 8 = 14e^-)$ 与  $\text{N}_2(2 \times 7 = 14e^-)$ 是等电子体,结构相似.

(2)性质:

配位能力:

能形成羰基配合物, 如:  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

还原性:  $2\text{CO} + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{S}$

毒性:

##### 3. 碳酸及其盐:

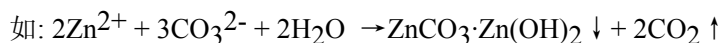
(1) $\text{CO}_3^{2-}$ 的结构:

$\text{CO}_3^{2-}(6 + 3 \times 8 + 2 = 32e^-)$ 与  $\text{BF}_3(5 + 3 \times 9 = 32e^-)$ 也是等电子体.

C:  $sp^2$  杂化  $\pi_4^6$

(1) 酸及其盐的性质:

酸碱性:  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液与  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 等易水解的离子溶液混合,一般只得到碱式盐(当碳酸盐和相应的氢氧化物溶解度相近时).



对  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 等极易水解的离子,只能得到氢氧化物(当氢氧化物溶解度小于相应碳酸盐时).

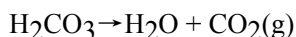


热稳定性:碳酸及其盐的热稳定性较差.

规律:碳酸及其盐的热稳定性有以下次序:



这种次序主要是离子的“反极化作用”所造成.



同一族金属的碳酸盐稳定性从上到下增加;

	$\text{BeCO}_3$	$\text{MgCO}_3$	$\text{CaCO}_3$	$\text{SrCO}_3$	$\text{BaCO}_3$
分解 T/°C	100	540	900	1290	1360

过渡金属碳酸盐稳定性差.

	$\text{CaCO}_3$	$\text{PbCO}_3$	$\text{ZnCO}_3$	$\text{FeCO}_3$
分解 T /°C	900	315	350	282

价电子构型  $8e^-$  (18+2) $e^-$   $18e^-$  (9-17) $e^-$

#### 10.4.1 碳族常见元素及其主要化合物

##### 4. 硅的含氧化合物及其盐:

###### (1) 二氧化硅(或硅石):

###### 分类:

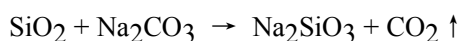
晶型: 天然为石英(原子晶体); 纯石英: 水晶; 含有杂质的石英: 玛瑙, 紫晶.

无定型: 石英玻璃、硅藻土、燧石.

结构: Si 采用  $sp^3$  杂化轨道与氧形成硅氧四面体.

二氧化硅的最简式是  $SiO_2$ , 但  $SiO_2$  不代表一个简单分子.

二氧化硅化学性质很不活泼, 室温下仅与 HF 作用, 高温时能与 NaOH, 或  $Na_2CO_3$  共熔, 得硅酸盐:



###### (2) 硅酸及硅酸盐:

$H_4SiO_4$  称为原硅酸, 而  $H_2SiO_3$  为硅酸, 又称为偏硅酸, 是一种二元弱酸.

溶解性: 单分子硅酸溶于水, 当它们聚合成多硅酸  $xSiO_2 \cdot \theta H_2O$  时形成硅酸溶胶, 简称硅溶胶.

自行聚合作用:

大部分硅酸盐难溶于水, 并具有特征颜色.

可溶性硅酸盐:

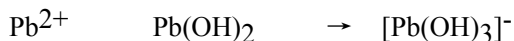
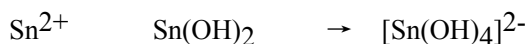
$Na_2SiO_3$ (水玻璃)、 $K_2SiO_3$ ;

##### 5. 锡、铅的氧化物及其水合物:

###### (1) 酸碱性:

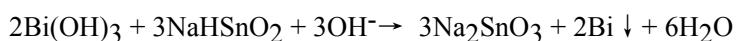
相对强弱为:

“水中花园”



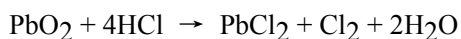
###### (2) 氧化还原性:

Sn(II) 无论在酸性还是碱性介质中都具还原性.



Pb(IV) 显强氧化性.

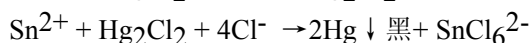
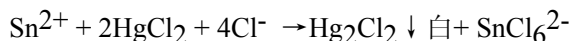
$Sn(OH)_2$  的两性:



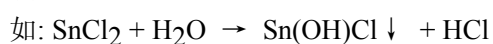
##### 6. 锡、铅的氯化物:

锡、铅所形成的氯化物主要有  $SnCl_2$ 、 $SnCl_4$  以及  $PbCl_2$  等.

(1) 还原性:  $SnCl_2$  具有较强的还原能力.

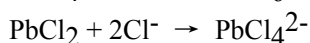
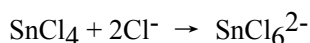


(2) 水解性: 均易水解.



配制  $SnCl_2$  水溶液时必须加酸防水解, 加锡粒防被氧化.

(3) 配位能力:



SnCl<sub>2</sub> 水溶液的配制:

7.铅(II)的难溶盐:

#### 10.4.2 硼族常见元素及其主要化合物

1.硼族元素的主要特点:

1.电子构型: $ns^2np^1$  只有硼为非金属元素,这族的最高氧化值为+3.

(2)从镓到铊,氧化值为+3 的化合物稳定性降低,而氧化值为+1 的化合物稳定性增加.

(3)硼族元素原子的价电子数为 3,为“缺电子原子”,有可能形成“缺电子化合物”.

缺电子元素: 价电子数<价层轨道数

缺电子化合物: 成键电子对数<价层轨道数

缺电子化合物特点:

易形成配位化合物,如 HBF<sub>4</sub>: HF→BF<sub>3</sub>

易形成双聚物,如:Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>

(4)B 由于原子半径小,电负性较大,所形成的化合物均为共价型.

2.单质硼:单质硼有无定形硼和晶型硼两种.

晶型硼的硬度仅次于金刚石.晶型硼有多种复杂的结构,其中 α-菱形硼(B<sub>12</sub>)的基本结构单元为 12 个硼原子组成的正二十面体.

3.硼烷:

(1)分类:少氢硼烷 B<sub>n</sub>H<sub>n+4</sub> 如: B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

多氢硼烷 B<sub>n</sub>H<sub>n+6</sub> 如: B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

最简单的硼烷: B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

(2)硼烷的结构:

B:  $2s^2 2p^1$  不等性  $sp^3$  杂化

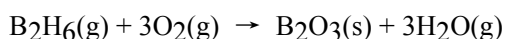
与氢形成三中心两电子键(氢桥).

这种键的键强度只有一般共价键的一半。

B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 分子结构

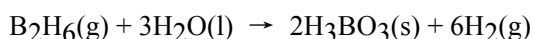
(3)硼烷的性质:

自燃:



$D_fH_m^\theta = -2026 \text{ k} \cdot \Phi \cdot \text{mol}^{-1}$  高能燃料

水解:



$D_fH_m^\theta = -504.6 \text{ k} \cdot \Phi \cdot \text{mol}^{-1}$  水下火箭燃料

毒性:

纯硼烷的毒性远远超过 HCN、光气.

4.硼酸与硼砂:

(1)H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:

硼酸是一种固体酸,结构与石墨相似.

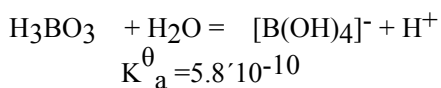
热稳定性:

硼酸加热会失水,加水又会复原:

酸性: 硼酸的酸性主要是硼的缺电子性所造成.

硼酸的结构:

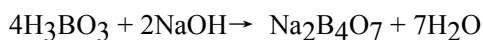
B:  $sp^2$  杂化



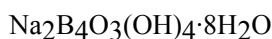
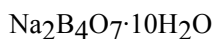
当硼酸与甘油或其它多羟基化合物加合时,由于形成了稳定的配合物,可以使酸性增强.

(2)硼砂:

硼砂是硼酸在碱性较弱的条件下所形成的盐.



硼砂的结构:



硼砂的性质:

水解性:

硼砂易水解而使其水溶液呈碱性.



热稳定性:受热脱水形成硼砂玻璃.



熔珠试验:

5.铝的化合物:

(1)氧化铝: 有天然、人工,具多种晶型.

$\alpha$ - $Al_2O_3$ : 又称刚玉,硬度大,不溶于水、酸、碱.

$\gamma$ - $Al_2O_3$ : 又称活性氧化铝,可溶于酸、碱;比表面大,吸附能力及催化活性很强.

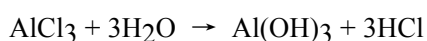
(2) $Al(OH)_3$ :

在碱性溶液中存在 $[Al(OH)_4]^-$ 或 $[Al(OH)_6]^{3-}$ ,一般简写为 $AlO_2^-$ 或 $AlO_3^{3-}$

(3) 铝的卤化物(除 $AlF_3$ 外,都属共价分子):

水解性:

铝的卤化物水解激烈.



加合性:

具强烈的加合倾向,易形成双聚物,能与氨以及许多有机物生成加合物,故无水 $AlCl_3$ 常作催化剂.