

主族元素：第18、17、16、15族和氢

OCT 3



磨口瓶中的氯气、溴蒸气和碘蒸汽；卤素分子具有颜色，因为其能够吸收可见光

学习内容

- 22.1 讨论由第二周期和第三周期元素形成的二元氧化物的成键和酸碱性质的一般趋势
- 22.2 描述最常见的氙氟化物的合成和性质，并解释为什么它们的熔点不符合非极性分子的预期趋势
- 22.3 讨论卤素的性质及其反应性的一般趋势
- 22.4 讨论氧和硫之间的主要区别，以及它们倾向于形成的分子化合物
- 22.5 描述从元素氮合成氨，讨论这种合成的工业重要性，并描述磷的同素异形体
- 22.6 确定氢形成的氢化物的类型和氢的一些重要用途。

22-1 成键的周期性趋势

- 本章我们继续学习p区元素，并从周期表的右边——惰性气体开始
- 从右到左，p能级中的电子减少，形成多个化学键的趋势增加
- 氢具有独特的化学性质，不好放入周期表的任何族，因此某些化学家更喜欢使用如下版本的元素周期表：氢单独放置在顶部

族 →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
↓周期																			
1									1 H 氢										2 He 氦
2	3 Li 锂	4 Be 铍											5 B 硼	6 C 碳	7 N 氮	8 O 氧	9 F 氟		10 Ne 氖
3	11 Na 钠	12 Mg 镁											13 Al 铝	14 Si 硅	15 P 磷	16 S 硫	17 Cl 氯		18 Ar 氩
4	19 K 钾	20 Ca 钙	21 Sc 钪	22 Ti 钛	23 V 钒	24 Cr 铬	25 Mn 锰	26 Fe 铁	27 Co 钴	28 Ni 镍	29 Cu 铜	30 Zn 锌	31 Ga 镓	32 Ge 锗	33 As 砷	34 Se 硒	35 Br 溴		36 Kr 氪
5	37 Rb 铷	38 Sr 锶	39 Y 钇	40 Zr 锆	41 Nb 铌	42 Mo 钼	43 Tc 锝	44 Ru 钌	45 Rh 铑	46 Pd 钯	47 Ag 银	48 Cd 镉	49 In 铟	50 Sn 锡	51 Sb 锑	52 Te 碲	53 I 碘		54 Xe 氙
6	55 Cs 铯	56 Ba 钡	镧系	72 Hf 铪	73 Ta 钽	74 W 钨	75 Re 铼	76 Os 锇	77 Ir 铱	78 Pt 铂	79 Au 金	80 Hg 汞	81 Tl 铊	82 Pb 铅	83 Bi 铋	84 Po 钋	85 At 砹		86 Rn 氡
7	87 Fr 钫	88 Ra 镭	锕系	104 Rf 钅𠅎	105 Db 𨍎	106 Sg 𨍉	107 Bh 𨍊	108 Hs 𨍋	109 Mt 𨍌	110 Ds 𨍍	111 Rg 𨍎	112 Cn 𨍇	113 Nh 𨍈	114 Fl 𨍉	115 Mc 𨍊	116 Lv 𨍋	117 Ts 𨍌		118 Og 𨍍

22-1 周期性趋势和电荷密度

- 考虑一系列具有共同元素（如氟或氧）的二元化合物，氟化物通式为 AF_n ，元素周期表从左到右金属性下降， AF_n 由离子键转变为共价键
- 注意 BeF_2 和 AlF_3 是网络共价固体，网络共价固体中每个原子通过共价键和一个或多个原子成键，形成一个巨大的分子
- 大部分氟化物由分子组成，共价键将原子结合在一起形成分子，分子之间存在分子间力，如偶极-偶极作用或色散力；这样的化合物称为分子共价化合物，以区别网络共价化合物
- 该表表明 Be 与 Al 具有对角相似

Group	1	2	13	14	15	16	17
Formula	LiF(s)	BeF_2 (s)	BF_3 (g)	CF_4 (g)	NF_3 (g)	OF_2 (g)	F_2 (g)
Bonding	Ionic	Network Covalent	Molecular Covalent	Molecular Covalent	Molecular Covalent	Molecular Covalent	Molecular Covalent
Formula	NaF(s)	MgF_2 (s)	AlF_3 (s)	SiF_4 (g)	PF_5 (g)	SF_6 (g)	ClF_5 (g)
Bonding	Ionic	Ionic	Network Covalent	Molecular Covalent	Molecular Covalent	Molecular Covalent	Molecular Covalent

22-1 周期性趋势和电荷密度

- 化合物在室温下的状态可以反映化合物的成键类型
- 离子化合物在很高的温度下熔化，因为熔化过程需要破坏强离子键；类似的网络共价固体熔点非常高，因为熔化过程会破坏共价键
- 分子共价化合物中，分子之间由分子间力联系，强度较弱；因此分子共价化合物的熔点很低，很多物质在室温下为气体
- 第二周期氟化物的化学式具有规律：
- 对于14~16族的氟化物，氟原子数刚好使中心原子获得稀有气体构型；例如CF₄中C的构型为[He]2s²2p²，还需四个电子才能达到Ne构型
- 对于1、2、13、14族氟化物，氟原子数使中心原子失去电子获得稀有气体构型；例如B失去需要三个电子，尽管Be和B在成键时并未真正失去电子——Be和B与F形成共价键
- 第三周期氟化物的化学式较难预测

22-1 周期性趋势和电荷密度

- 第三周期元素形成氟化物，氟原子数从左至右依次+1
- Cl不能形成 ClF_7 ，尽管Cl在某些化合物中为+7氧化态，例如 HClO_4
- 可能的原因是Cl原子不够大，无法在周围容纳7个F原子；而其他卤素，例如可以形成 IF_7
- 氧化物的成键趋势如下表所示，与氟化物类似

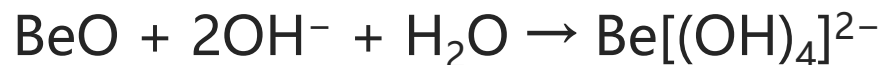
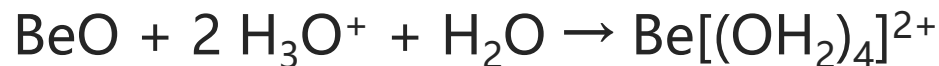
Group	1	2	13	14	15	16	17
Formula	$\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{BeO}(\text{s})$	$\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{OF}_2(\text{g})^{\text{b}}$
Bonding	Ionic	Ionic	Network Covalent	Molecular Covalent	Molecular Covalent	Molecular Covalent	Molecular Covalent
Acid-Base Properties	Basic	Amphoteric	Acidic	Acidic	Acidic	Neutral	Neutral
Formula	$\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{MgO}(\text{s})$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{SiO}_2(\text{s})$	$\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s})$	$\text{SO}_3(\text{l})^{\text{c}}$	$\text{Cl}_2\text{O}_7(\text{l})$
Bonding	Ionic	Ionic	Ionic	Network Covalent	Molecular Covalent	Molecular Covalent	Molecular Covalent
Acid-Base Properties	Basic	Basic	Amphoteric	Acidic	Acidic	Acidic	Acidic

22-1 周期性趋势和电荷密度

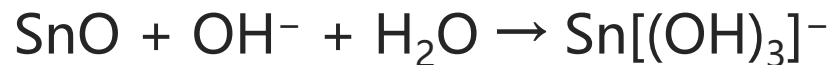
- 这些氧化物大多是酸性的
- Li_2O 、 Na_2O 和 MgO 是碱性的
- BeO 和 Al_2O_3 是两性的
- Be和Al之间以及B和Si之间的对角相似性很明显：Be和Al均形成两性氧化物，B和Si均形成酸性的网络共价氧化物
- 从金属元素过渡到非金属元素，或者说电负性增加时，氧化物由碱性转变为酸性： Na_2O 与水反应得到 NaOH ，而 SO_3 与水反应得到硫酸
- 除了 OF_2 之外，其他14~17族元素氧化物与水反应为含氧酸
- OF_2 与水反应得到氢氟酸，而不是次氟酸 HOF ； OF_2 的化学性质比较独特，因为其不是氧化物，而是氟化物，其中O的氧化态为+2

22-1 周期性趋势和电荷密度

- Be和Al的氧化物是两性的，其能够和酸或碱发生反应：



- 随着周期增加，元素金属性增加，电负性减少；C和Si的氧化物是酸性的，Sn的氧化物是两性的，Pb氧化物是碱性的
- SnO可以与HCl和NaOH反应：



- 15~18族元素的化学性质与所在周期密切相关，该趋势可通过电负性的差异以及原子大小的差异来解释

22-2 第18族：稀有气体

- 1785年卡文迪什发现空气放电可以获得氮氧化物，氮氧化物溶解在水中形成硝酸
- 即使氧气过量，也不能让所有的空气都反应完，他认为空气中存在某种非反应性气体，“不超过整体的1/120”
- 1894年，约翰·雷利和威廉·拉姆齐分离出该气体并将其命名为氩气
- 氩argon名称源于希腊语argos，意为懒惰的
- 这种惰性是氩最显著的特征，氩与已知元素都不相似，拉姆齐将其放在周期表的单独的族中，并推测该族还有其他成员
- 拉姆齐开始寻找其他惰性气体，1895年他从铀矿中提取到了氦，几年后他通过蒸馏液态氩分离出了氦、氪和氙；放射性的氡于1900年发现
- 1962年人们首次获得了Xe的化合物，证明惰性气体不是惰性的；因此人们也称该族为稀有气体

22-2 第18族：稀有气体

- 空气中含有0.000524% He、0.001818% Ne和0.934% Ar（体积计）
- Kr的体积比约为1 ppm；Xe的体积比约为0.05 ppm
- He气可以通过天然气获得，其他稀有气体只能通过空气获得（除Rn）
- 某些天然气中含有高达8%的He；从He含量高于0.3%的天然气中提取He都是经济可行的
- 放射性元素的 α 衰变产生地下的He气，尽管地球中He含量很低，但宇宙中He含量仅次于H
- 大多数稀有气体已经逃离了大气层，除了Ar——因为K-40衰变产生Ar，K-40是一种相当丰富的天然放射性同位素
- He也通过衰变产生，但He的质量更轻，因此逃离大气的速度更快

22-2 第18族：稀有气体

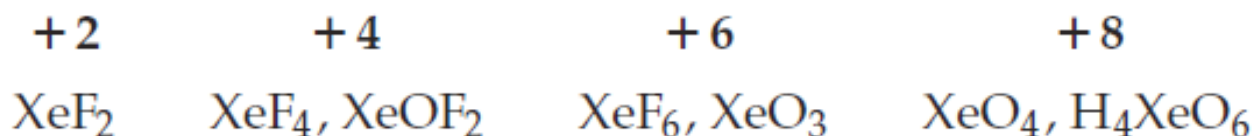
- 较轻的稀有气体在商业上很重要，充氩氮混合气的灯泡寿命更长；充满Ne气的玻璃管放电可产生独特的红光，被称为霓虹灯(Neon Light)
- Kr和Xe用于激光以及相机的闪光灯
- He具有许多独特的物理性质，其中最著名的是它在1 atm以及 ≈ 0 K下以液体存在，而其他物质在 ≈ 0 K都凝固为固体（ H_2 的熔点为14 K）
- He和Ar常用于保护气，避免材料受到空气中 N_2 和 O_2 的影响；因此He和Ar用于焊接、冶金以及超纯Si、Ge半导体材料制造
- He和 O_2 的混合物用于深海潜水和医疗上的呼吸气
- 液He用于维持低温，一些金属在液He温度下会失去电阻率变为超导体；通过将超导电磁铁线圈浸入液氦中，可以制造出极强的磁铁，用于粒子加速器和核聚变研究；液He也用于实验室的核磁共振NMR以及医院中的磁共振成像MRI设备
- He也用于气球、飞艇充气，其比氢气安全

22-2 第18族：稀有气体

- 本节只学习Xe的化合物，因为大多数稀有气体化合物都含Xe
- 一些Kr化合物，如 KrF_2 也是已知的；Rn的电离能比Xe低，理论上Rn比Xe更易形成化合物，但Rn具有放射性，因此难以进行研究
- 最初人们认为惰性气体是化学惰性的，符合Lewis提出的成键理论
- 后来人们发现Xe的化合物非常容易获得，这些化合物大大增加了我们对化学键的了解
- 1920年，Linus Pauling通过理论计算，认为Xe可以形成氧化物和氟化物，但当时没能成功制备
- 1962年，Neil Bartlett和Derek H. Lohmann发现 O_2 和 PtF_6 可1:1形成化合物 O_2PtF_6 ，这一物质是离子的： $[\text{O}_2]^+[\text{PtF}_6]^-$
- O_2 的电离能为 1177 kJ mol^{-1} ，几乎和Xe的第一电离能 1170 kJ mol^{-1} 相同；Xe的大小也与 O_2 相似，他们推测 XePtF_6 也能存在，并通过反应获得了黄色的晶体（实际上是 $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_n$ ，n介于1~2之间）

22-2 第18族：稀有气体

- 不久后世界各地的化学家合成了其他的一些稀有气体化合物，一般来说稀有气体化合物形成条件包括：
- 易于电离（高原子序数）的稀有气体
- 高电负性原子（如F或O）与其成键
- Xe的化合物有四种可能的氧化态，包括：



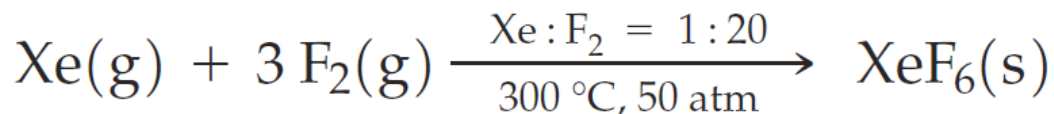
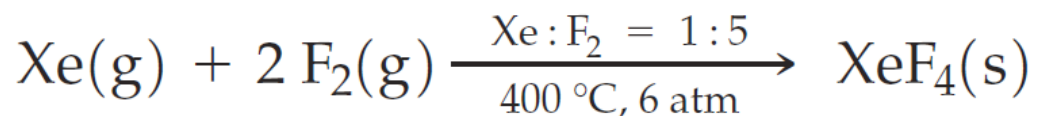
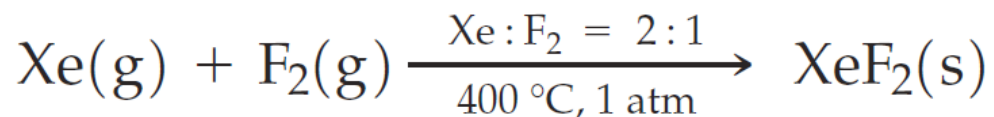
- 这些化合物都是强氧化剂，例如XeF₂：



- 如此大的 E^\ominus 意味着XeF₂在水中不稳定，可以将水氧化为O₂，方程式为：

22-2 第18族：稀有气体

- Xe可以与F₂直接反应，在Ni反应容器中加热Xe和F₂可形成三种氟化物，得到何种物质取决于反应条件：

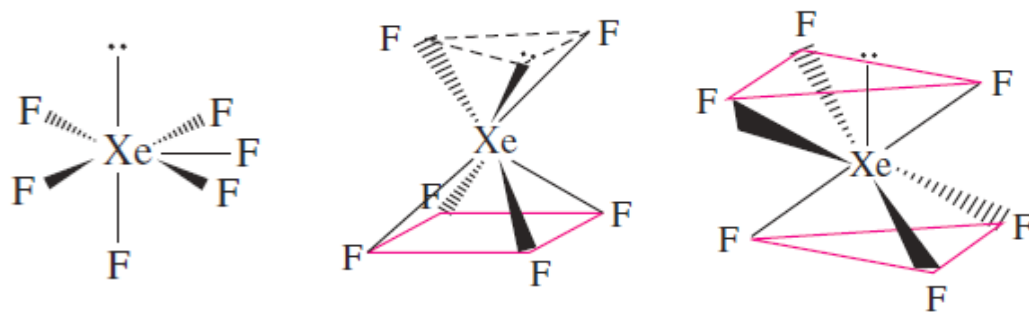
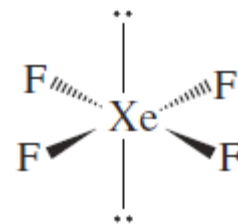
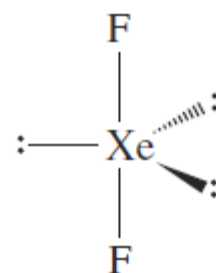


- 这三种氙氟化物都是无色的挥发性固体，通常反应得到的是混合物
- XeF₄难以直接反应得到纯物质，但可通过如下方法获得：



22-2 第18族：稀有气体

- XeF_2 、 XeF_4 分子的形状如图所示，很容易用VSEPR理论解释
- XeF_6 的形状较难解释， XeF_6 分子中Xe被七个电子对包围
- 可能排布包括五边形双锥体（左下）、带帽三角棱柱（中下）和带帽八面体（右下）；这三个结构预期具有几乎相同的能量
- 气相中的 XeF_6 具有带帽八面体结构，六个氟原子形成一个扭曲的八面体，氙气上的孤对指向三角形面之一的中心
- 固体中 XeF_6 以 XeF_5^+ （四方锥）和 F^- 的形式存在， F^- 在 XeF_5^+ 离子之间桥接



22-2 第18族：稀有气体

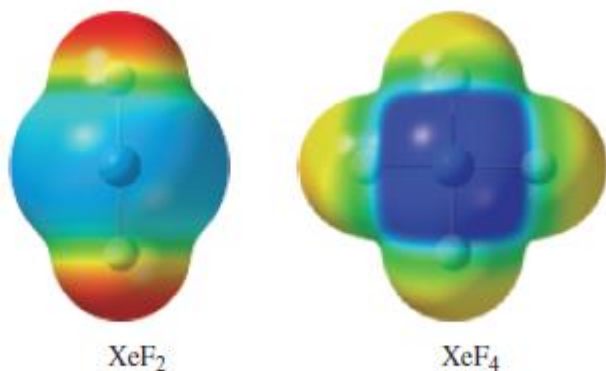
- 为了符合VSEPR理论或实验获得的形状，基于杂化轨道的成键理论需要用 sp^3d (XeF_2)、 sp^3d^2 (XeF_4)和 sp^3d^3 (XeF_6)描述
- 但鉴于 p 轨道和 d 轨道之间能量差异过高（约 1000 kJ mol^{-1} ）， d 轨道很可能不参与成键
- 通过分子轨道理论可以在不涉及 d 轨道的情况下解释，但简单的分子轨道理论无法解释 XeF_6 的非正八面体形状；总之我们必须批判性地看待化学键的近似理论

XeF_2 、 XeF_4 和 XeF_6 一些性质

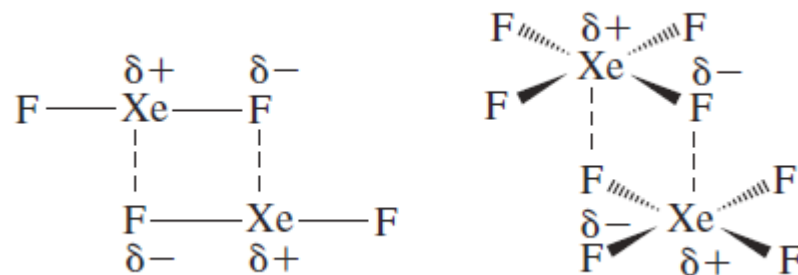
	XeF_2	XeF_4	XeF_6
Melting point, °C	129	117	49
$\Delta_f H_{\text{solid}}^\circ$, kJ mol^{-1}	-163	-267	-338
$\Delta_f H_{\text{gas}}^\circ$, kJ mol^{-1}	-107	-206	-279
$\Delta_f G_{\text{gas}}^\circ$, kJ mol^{-1}	-96	-138	—
Xe—F bond energy, kJ mol^{-1}	133	131	126
Xe—F bond length, pm	200	195	189

22-2 第18族：稀有气体

- XeF_2 、 XeF_4 和 XeF_6 都是非极性的，分子间主要通过色散力结合
- 但化合物的熔点随着分子量增加降低，这说明有更重要的相互作用
- 有科学家认为尽管 XeF_2 和 XeF_4 是非极性的，但极性的Xe—F键可通过下图中的方式作用
- XeF_2 中的这种作用比 XeF_4 更强，因此 XeF_2 的熔点更高



-91 kJ mol^{-1} 91 kJ mol^{-1}

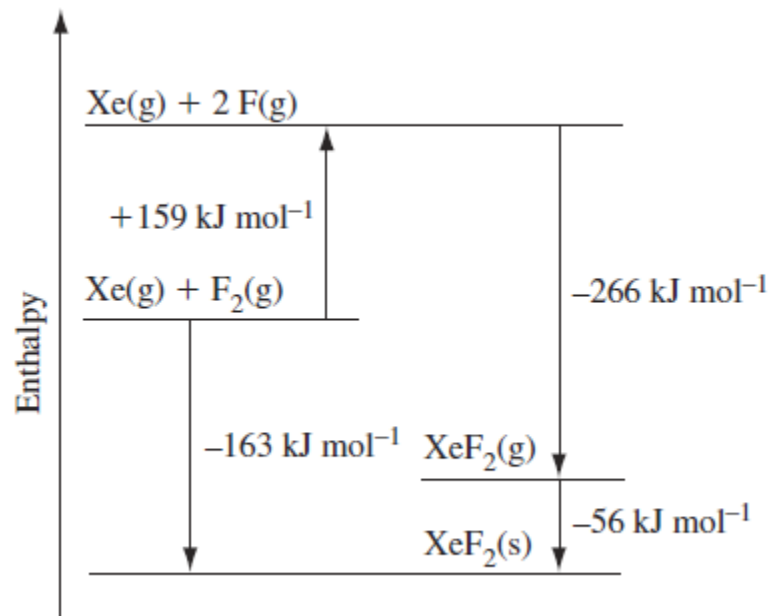


22-2 第18族：稀有气体

- 其他的Xe化合物有 XeCl_2 、 XeO_3 、 XeO_4 、 XeOF_2 、 XeO_2F_2 和 XeOF_4 等
- 它们很难通过Xe反应获得，例如 XeO_3 是通过 XeF_6 获得的：



- 为何Xe通常只能和 F_2 反应？考虑 $\text{Xe(g)} + \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{XeF}_2(\text{s})$ 所涉及的热力学
- Xe(g) 和 $\text{F}_2(\text{g})$ 的反应是放热的，因为F—F键较弱；Xe—F和F—F差不多强，但断裂一个F—F形成两个Xe—F
- 其他的稀有气体，例如 KrF_2 中Kr—F键能仅为 50 kJ mol^{-1}

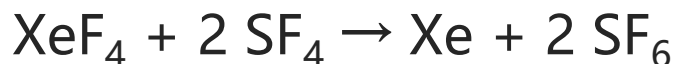


22-2 第18族：稀有气体

- 类似的，Xe与Cl₂或O₂不能直接反应是因为Xe—Cl和Xe—O的键能太小，无法抵消破坏Cl—Cl和O=O所需的能量
- 所有的氙氟化合物都与水反应，例如XeF₆首先水解为XeOF₄，再水解为XeO₃
- 氙氟化物是良好的氧化剂，XeF₂在有机化学中作为氟化剂，将F原子引入有机物中；使用XeF₂的好处之一是副产物Xe很容易分离



- 氙氟化物可用于合成其他元素的高价氟化物，例如：



22-3 第17族：卤素

- 卤素halogen这一词最早用于描述氯与金属形成离子化合物的能力，源于希腊语halos和gen
- 后来这一词扩展到其他元素，包括氟、溴和碘
- 门捷列夫将卤素放入VII族中，现在是IUPAC周期表的第17族
- 卤素以双原子分子形式存在，用 X_2 表示；X是卤素原子的通用符号

	Fluorine (F)	Chlorine (Cl)	Bromine (Br)	Iodine (I)
Physical form at room temperature	Pale yellow gas	Yellow-green gas	Dark red liquid	Violet-black solid
Melting point, °C	-220	-101	-7.2	114
Boiling point, °C	-188	-35	58.8	184
Electron configuration	[He] $2s^2 2p^5$	[Ne] $3s^2 3p^5$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^5$
Covalent radius, pm	71	99	114	133
Ionic (X^-) radius, pm	133	181	196	220
First ionization energy, kJ mol^{-1}	1681	1251	1140	1008
Electron affinity, kJ mol^{-1}	-328.0	-349.0	-324.6	-295.2
Electronegativity	4.0	3.0	2.8	2.5
Standard electrode potential, $\text{V} (X_2 + 2e^- \longrightarrow 2X^-)$	2.866	1.358	1.065	0.535

22-3 第17族：卤素

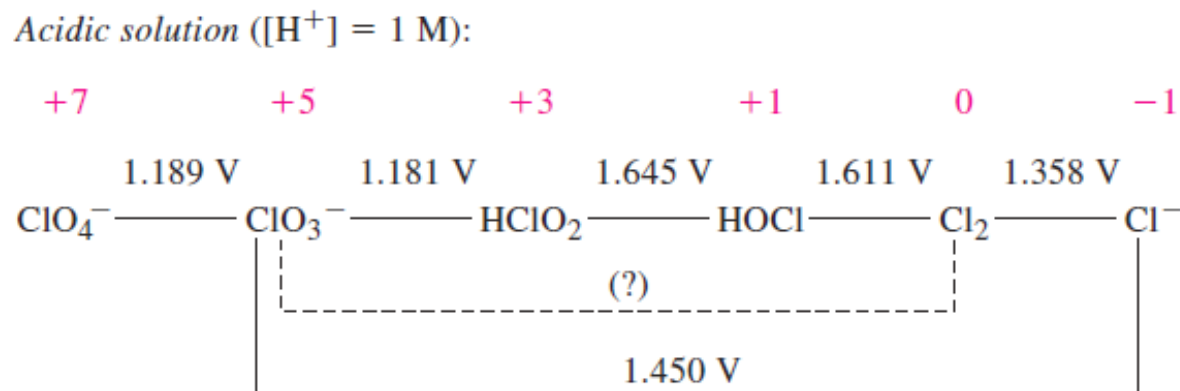
- 从F到I，熔点和沸点增加；F的反应性最强，I的反应性最弱
- 所有的卤素都具有较大的电子亲和能，表现出很强的得电子能力，因此卤素是相当好的氧化剂
- 此前说过第二周期的元素具有明显不同的化学性质，因为它们半径较小，且无d轨道；然而F的性质与其他成员的差异小得多
- F原子几乎只形成一个共价键，而Cl、Br和I原子通常形成多个化学键，甚至高达7个
- 尽管所有的卤素单质都具有很强的反应性，且在自然界中只有化合物，但氟的性质要活泼得多
- 除了氧、氮、较轻的惰性气体， F_2 与所有的元素直接反应，甚至是最不活泼的金属
- F_2 与所有的材料，特别是有机化合物反应，得到氟化物

22-3 第17族：卤素

- F_2 的高反应性可解释为较弱的F—F键，如前所述，这是由于氟原子较小以及氟原子上的孤对之间的排斥力而产生的
- 氟与其他卤素的不同之处在于它与金属形成离子键的趋势要大得多
- Al、Ga和In的三氟化物都是离子化合物，具有非常高的晶格能和非常高的熔点
- 而三氯化物是熔点低得多的挥发性化合物， $AlCl_3$ 、 $GaCl_3$ 和 $InCl_3$ 主要是共价的，因为 Cl^- 比 F^- 大得多，更加容易被极化
- 固体的 MCl_3 是二聚体，而 MF_3 由 M^{3+} 和 F^- 组成
- 氟和其他卤素之间的另一个重要区别是氟化物通常有非常高的氧化态
- F_2 与S反应得到 SF_6 ，其中S为+6价；而熔融的S与 Cl_2 直接反应得到 S_2Cl_2 ，S为+1价

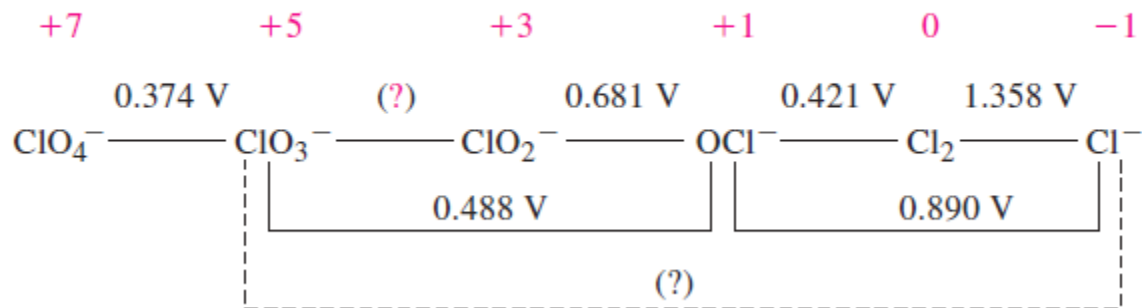
22-3 第17族：卤素

- 卤素大部分化学涉及水中液中的氧化还原反应，电极电势有助于了解卤素的反应性
- 显然 F_2 的反应性最强，在所有元素中，它表现出最大的获得电子的趋势，因此最容易被还原；也只能形成-1氧化数的化合物
- 尽管Cl和Br可以以正氧化态存在，但自然界中主要存在的是氯离子和溴离子；氯酸盐和高氯酸盐较少
- 某些天然矿物中I处正氧化态，例如 $NaIO_3$ ， I_2 变为 I^- 的趋势不是特别大
- 很多元素有多个氧化态，我们用电极电势图表示：

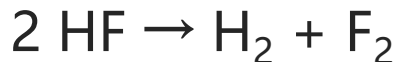


22-3 第17族：卤素

Basic solution ($[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$):



- 尽管19世纪人们就知道氟，但一直没人能够获得氟单质
- 1886年Henri Moissan成功通过电解反应制得 $\text{F}_2(\text{g})$ ，这一方法是唯一重要的获得氟单质的商业方法，涉及溶解在熔融 KHF_2 中 HF 的电解：



- 半反应为：

22-3 第17族：卤素

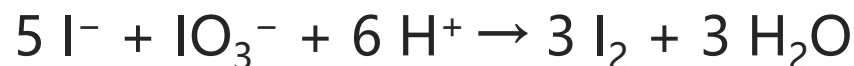
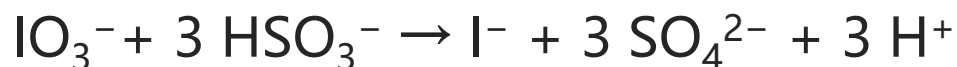
- Moissan还发明了电炉，并因这两项成就获得了1906年诺贝尔化学奖
- 1986年人们首次通过化学方法制得了F₂（见习题）
- 尽管有很多种化学方法获得氯气，但电解NaCl溶液是最主要的方法
- 溴可从海水中获得，海水中Br⁻的浓度约为70 ppm；或者通过内陆咸水湖获得
- 将海水或咸水的pH调至3.5，并用Cl₂处理，通过置换反应获得Br₂：



- 释放出的Br₂可通过空气流或蒸汽带出，随后溴蒸气被浓缩
- 某些海洋生物，如海藻，会选择性地吸收并浓缩I⁻，从这些植物烧成的灰中可获得少量的I₂；但大多数I₂是通过内陆咸水或智利硝石获得的

22-3 第17族：卤素

- 智利硝石中I以 NaIO_3 的形式存在，通过亚硫酸氢钠 NaHSO_3 溶液还原可得到 I_2 ：



- 氟主要用于生产卤代有机物，过去氟用于生产制冷剂氟氯烃，但其会破坏臭氧层，现已不再使用
- 如今使用的是氢氟氯烃，其更加环保；很多氟化有机物具有化学惰性，但这种化学惰性使得其难以自然降解

Na_3AlF_6	Manufacture of aluminum
BF_3	Catalyst
CaF_2	Optical components, manufacture of HF, metallurgical flux
ClF_3	Fluorinating agent, reprocessing nuclear fuels
HF	Manufacture of F_2 , AlF_3 , Na_3AlF_6 , and fluorocarbons
LiF	Ceramics manufacture, welding, and soldering
NaF	Fluoridating water, dental prophylaxis, insecticide
SF_6	Insulating gas for high-voltage electrical equipment
PO_3F^{2-}	Manufacture of toothpaste
UF_6	Manufacture of uranium fuel for nuclear reactors

22-3 第17族：卤素

- 氯被大量制造，主要用于：生产含氯有机物(70%)，主要是二氯乙烯、二氯乙烷、氯乙烯；漂白剂(20%)；含氯无机物(10%)
- 溴主要用于生产含溴有机物，用于阻燃剂、杀虫剂、药物
- AgBr是重要的无机溴化物，用于胶片中的感光剂
- 碘和碘化合物的商业应用较少，其可用于催化剂、防腐剂、杀菌剂以及合成药物和胶片感光剂
- 卤化氢在水溶液中称为氢卤酸，除HF外氢卤酸都是强酸
- HF的重要特征是其能蚀刻（最终溶解）玻璃，因为HF可与SiO₂反应
$$4 \text{ HF} + \text{ SiO}_2 \rightarrow \text{ SiF}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$$
- 因此氢氟酸必须储存在塑料容器中

22-3 第17族：卤素

- 氟化氢主要通过CaF₂和非挥发性酸（如H₂SO₄）加热获得：



- 这一方法也可用于制造HCl，但不可以用于获得HBr和HI；因为浓H₂SO₄是足够强的氧化剂，可将Br⁻氧化为Br₂；将I⁻氧化为I₂：



- 为了获得HBr或HI，应当使用非氧化性非挥发性酸，如磷酸
- 此外卤化氢可通过元素单质和氢气反应得到
- H₂和F₂的反应非常快，在某些条件下会发生爆炸性的剧烈反应；H₂和Cl₂的反应在引发后也能较快（爆炸性地）进行；Br₂和I₂的反应很慢，需要催化剂

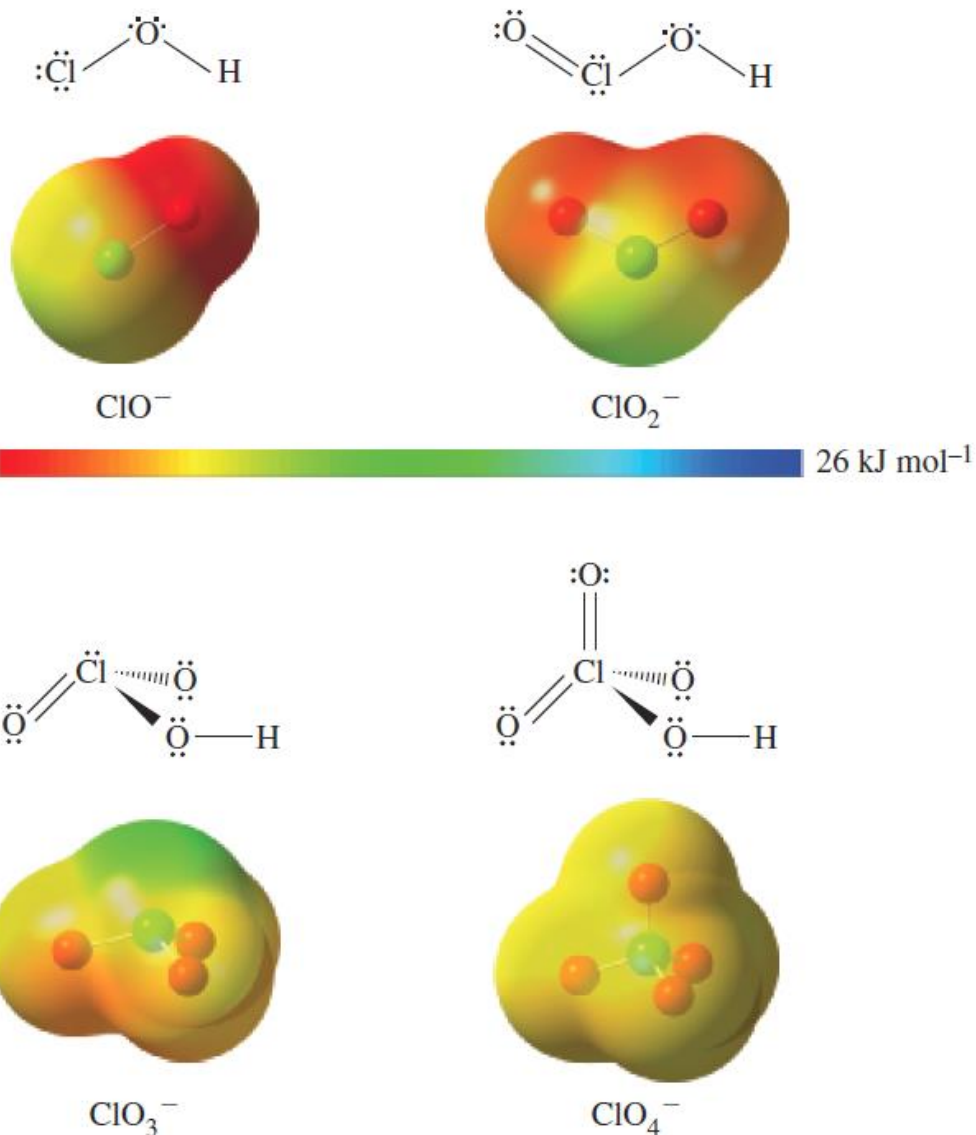
22-3 第17族：卤素

- ΔG^\ominus 数据表明生成HF、HCl和HBr的反应是基本完全的，而生成HI的反应 ΔG^\ominus 为正(+1.70 kJ mol⁻¹)；由于HI的分解活化能很高，因此没有催化剂的情况下HI是稳定的
- 例题：计算298 K下HI分解的 K^\ominus
- 氟在化合物中呈-1氧化态，其他卤素与电负性更大的元素结合时，可能的正氧化态包括+1, +3, +5和+7
- Cl可形成四种含氧酸，但Br和I只能形成三种；少数含氧酸(HClO₄, HIO₃, HIO₄, H₅IO₆)可获得纯物质，其他仅能在水溶液中存在

Oxidation State of Halogen	Chlorine	Bromine	Iodine
+1	HOCl	HOBr	HOI
+3	HClO ₂	—	—
+5	HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃
+7	HClO ₄	HBrO ₄	HIO ₄ ; H ₅ IO ₆

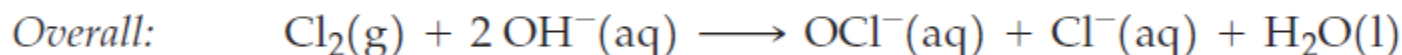
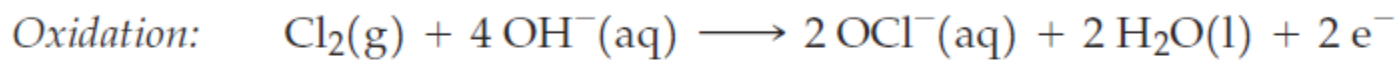
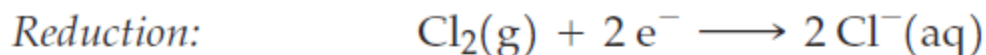
22-3 第17族：卤素

- 一些含氧酸的结构如右
- 在 HClO_3 和 HClO_4 的结构中存在 $\text{Cl}=\text{O}$ 双键，其键长相比单键更短
- 随着O原子数增加，阴离子上的负电荷逐渐离域
- 一般来说电荷越离域，阴离子在水中就越稳定
- 因此 ClO_4^- 是很弱的质子碱，而共轭酸 HClO_4 是很强的酸



22-3 第17族：卤素

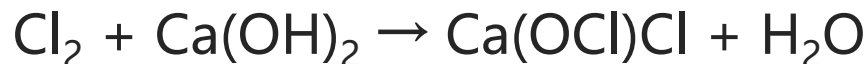
- 氯水是很常见的化学品，氯水的成分较为复杂，因为Cl₂可歧化为HOCl和HCl
- 这一反应是非自发的：



$$E^\circ = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ - E_{\text{OCl}^-/\text{Cl}_2}^\circ = 1.358 \text{ V} - 0.421 \text{ V} = 0.937 \text{ V}$$

$$\Delta_r G^\circ = -zFE^\circ = -181 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- HOCl是一种有效的消毒剂，用于水净化和游泳池
- 次氯酸盐，特别是NaClO用于家用漂白剂；Cl₂和熟石灰的反应用于制造固体漂白剂，如Ca(ClO)Cl，一种含有ClO⁻和Cl⁻的混合盐：



22-3 第17族：卤素

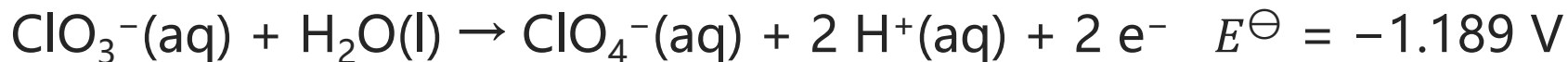
- 二氧化氯是一种重要的漂白剂；其与过氧化物反应生成亚氯酸盐：



- 亚氯酸盐可用于纺织品漂白
- Cl_2 与热碱溶液反应歧化为 ClO_3^- ：



- 氯酸盐是良好的氧化剂，固体氯酸盐分解可产生氧气，用于制造火柴和烟花；一种简易的实验室制氧气的方法是在催化剂 MnO_2 的存在下加热 KClO_3 ，这一反应可用于飞机和潜艇的紧急氧气源
- 高氯酸盐主要通过电解氯酸盐溶液获得， ClO_3^- 在Pt电极被氧化：



- 高氯酸盐相对稳定，也不会歧化；但高氯酸盐的分解通常是爆炸性地

22-3 第17族：卤素

- 高氯酸铵和铝粉的混合物作为固体燃料用于火箭推进剂
- 高氯酸铵非常危险，其可以爆炸性分解
- 卤素互化物包含两种不同的卤素；卤素互化物的通式为XY、XY₃、XY₅和XY₇
- 卤素互化物的分子结构特点是大的、电负性小的卤素作为中心原子，较小的卤素原子作为末端原子

XY	XY ₃	XY ₅	XY ₇
ClF(g) ^a	ClF ₃ (g)	ClF ₅ (g)	
BrF(g)	BrF ₃ (l)	BrF ₅ (l)	
BrCl(g)	IF ₃ (s)	IF ₅ (l)	IF ₇ (g)
ICl(s)	ICl ₃ (s)		
IBr(s)			

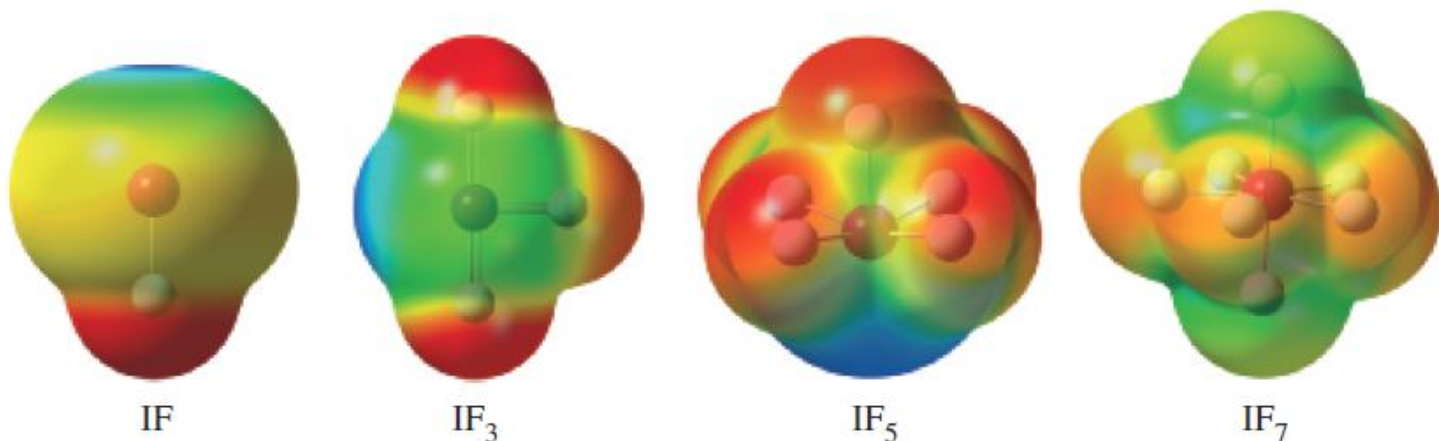
^aThe states of matter are given for 25 °C and 1 atm, except IF₃ which decomposes above -28 °C.

22-3 第17族：卤素

- 卤素互化物的分子形状与VSEPR理论预测非常吻合， $\text{IF}_x(x=1,3,5,7)$ 的结构如图所示； IF_7 中，七个电子对以五角双锥的形式分布在中心I原子周围
- 大多数卤素互化物的反应性很强； ClF_3 和 BrF_3 与水、有机材料和一些无机材料发生爆炸性反应，这两种氟化物用于制造氟化化合物，例如 ClF_3 可用于将 U(s) 转化为 $\text{UF}_6(\text{g})$ ，以便通过气体扩散将铀的同位素彼此分离

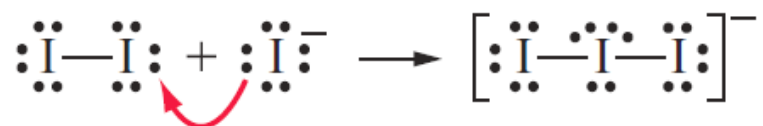


-53 kJ mol⁻¹  155 kJ mol⁻¹

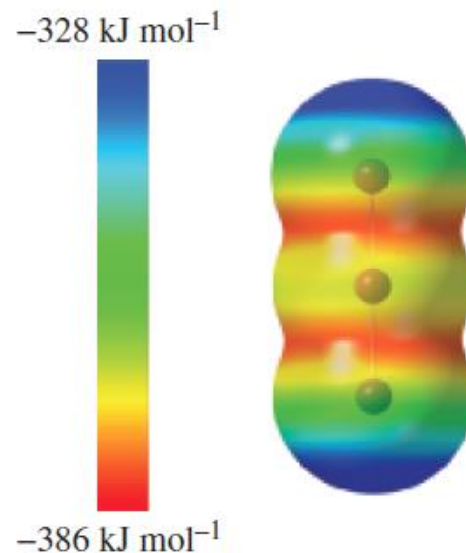


22-3 第17族：卤素

- 三碘离子 I_3^- 是典型的多卤离子，由卤离子和卤素分子反应获得
- 反应中 I^- 作路易斯碱， I_2 作路易斯酸：



- I_3^- 的结构如图所示，配置碘水时一般加入少量KI增强 I_2 的溶解性； I_3^- 广泛用于分析化学滴定



22-4 第16族：氧族

- 第16族元素中，氧和硫显然是非金属的，但较重的元素具有一些金属特性
- 基于电子构型，预计氧和硫是相似的：这两种元素与活泼金属形成离子化合物，并形成相似的共价化合物，如 H_2S 和 H_2O 、 CS_2 和 CO_2 、 SCI_2 和 Cl_2O
- 但氧化合物和硫化合物仍有许多差异；例如低分子量的 H_2O 具有非常高的沸点，而 H_2S 的沸点要低得多($-61\text{ }^\circ\text{C}$)
- 这是因为 H_2O 存在氢键
- 下页表格比较了S和O的一些性质，差异可以通过：氧的小尺寸；高电负性；无d轨道来解释
- O的主要氧化数为 -2 ， -1 和 0 ；而S的氧化数可以为 $-2\sim+6$ ，包括一些“混合”氧化数，例如 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 中的 $+2.5$

22-4 第16族：氧族

Oxygen

O₂(g) at 298 K and 1 atm

Two allotropes: O₂(g) and O₃(g)

Principal oxidation states: -2, -1, 0 ($-\frac{1}{2}$ in O₂⁻)

O₂(g) and O₃(g) are very good oxidizing agents

Forms, with metals, oxides that are mostly ionic in character

O²⁻ completely hydrolyzes in water, producing OH⁻

O is not often the central atom in a structure and can never have more than four atoms bonded to it; more commonly it has two (as in H₂O) or occasionally three (as in H₃O⁺)

Can form only two-atom and three-atom chains, as in H₂O₂ and O₃; compounds with O—O bonds decompose readily

Forms the oxide CO₂, which reacts with NaOH(aq) to produce Na₂CO₃(aq)

Forms, with hydrogen, the compound H₂O, which is a liquid at 298 K and 1 atm; is extensively hydrogen bonded; has a large dipole moment; is an excellent solvent for ionic solids; forms hydrates and aqua complexes; is oxidized with difficulty

Sulfur

S₈(s) at 298 K and 1 atm

Two solid crystalline forms and many different molecular species in liquid and gaseous states

Possible oxidation states: all values from -2 to +6

S₈(s) is a poor oxidizing agent

Forms ionic sulfides with the most active metals, but many metal sulfides have partial covalent character

S²⁻ strongly hydrolyzes in water to HS⁻ (and OH⁻)

S is the central atom in many structures; can easily accommodate up to six electron pairs around itself (e.g., SO₃, SO₄²⁻, SF₆)

Can form molecules with up to six S atoms per chain in compounds such as H₂S_n, Na₂S_n, H₂S_nO₆

Forms the sulfide CS₂, which reacts with NaOH(aq), producing Na₂CS₃(aq) and Na₂CO₃(aq)

Forms, with hydrogen, the compound H₂S, which is a (poisonous) gas at 298 K and 1 atm; is not hydrogen bonded; has a small dipole moment; is a poor solvent; forms no complexes; is easily oxidized

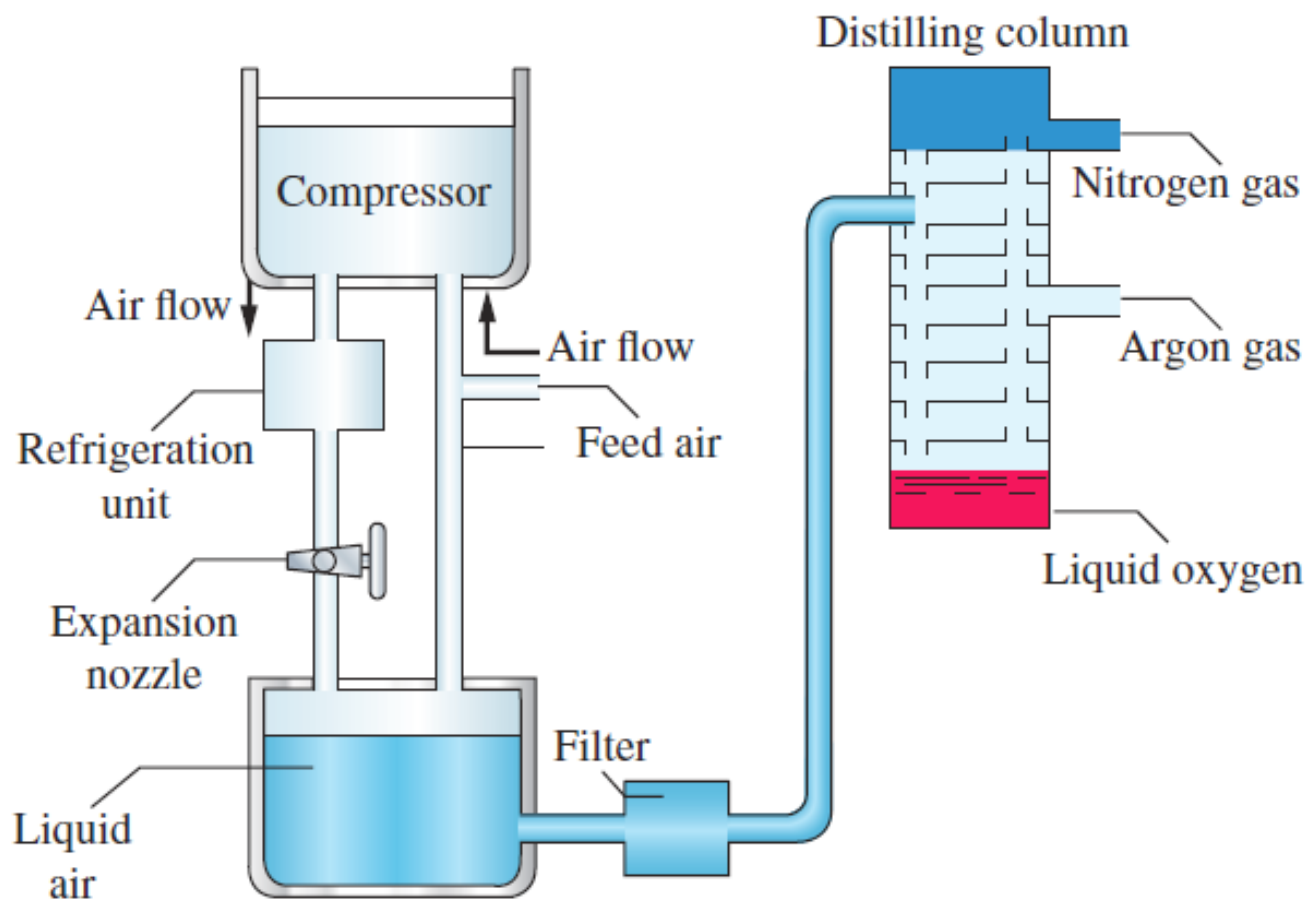
22-4 第16族：氧族

- 氧是地壳中最丰富的元素，占质量的45.5%；也是海水中最多的元素，占质量的90%；在大气中的丰度仅次于氮，占质量的23.2%和体积的21.0%
- 尽管氧气可通过含氧化合物的分解以及电解水获得，但氧气主要通过分馏空气得到；此外也会分馏出氮气、氩气以及其他稀有气体
- 氧气通常不需要在实验室中制备（有钢瓶），但潜艇、航天器和紧急呼吸器中需要产生氧气，超氧化钾和CO₂的反应非常适合此目的：



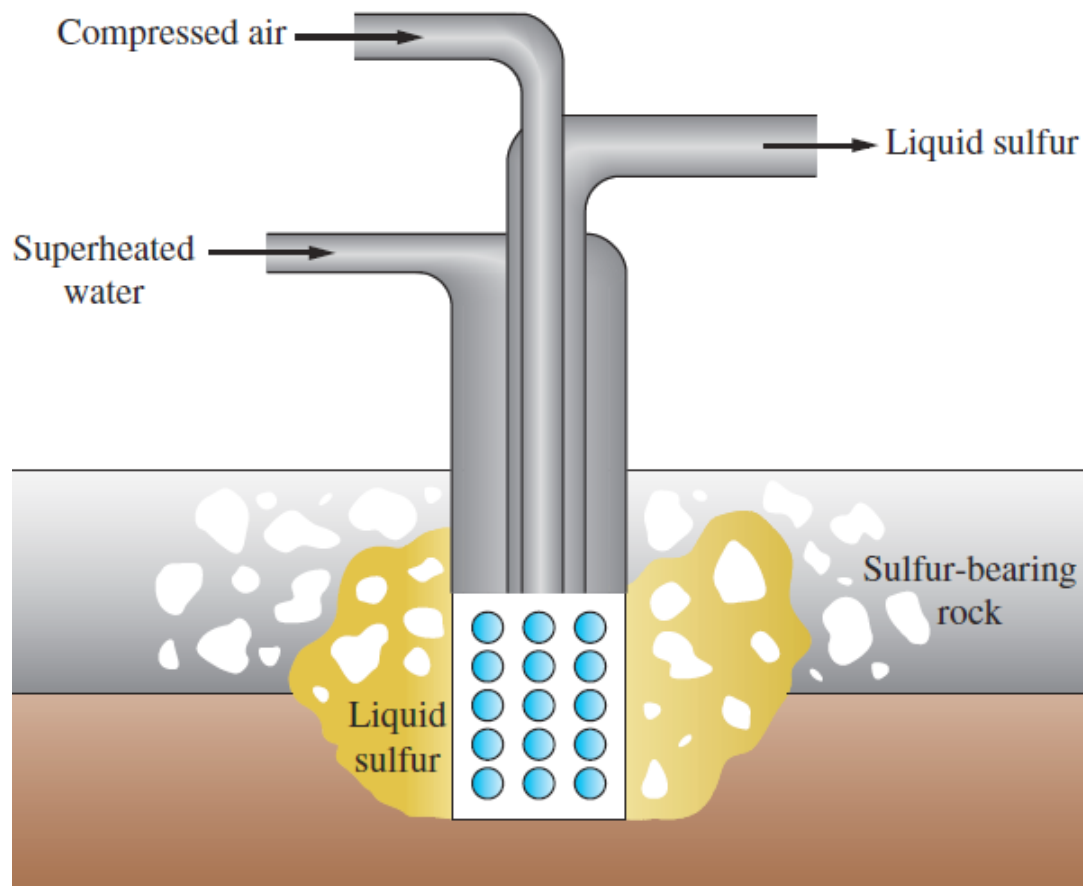
- 硫是地壳中第十六丰富的元素，占质量的 0.0384%
- 硫以元素硫、硫化物和硫酸盐、天然气中的H₂S(g) 以及石油和煤中的有机硫化化合物的形式存在

22-4 第16族：氧族



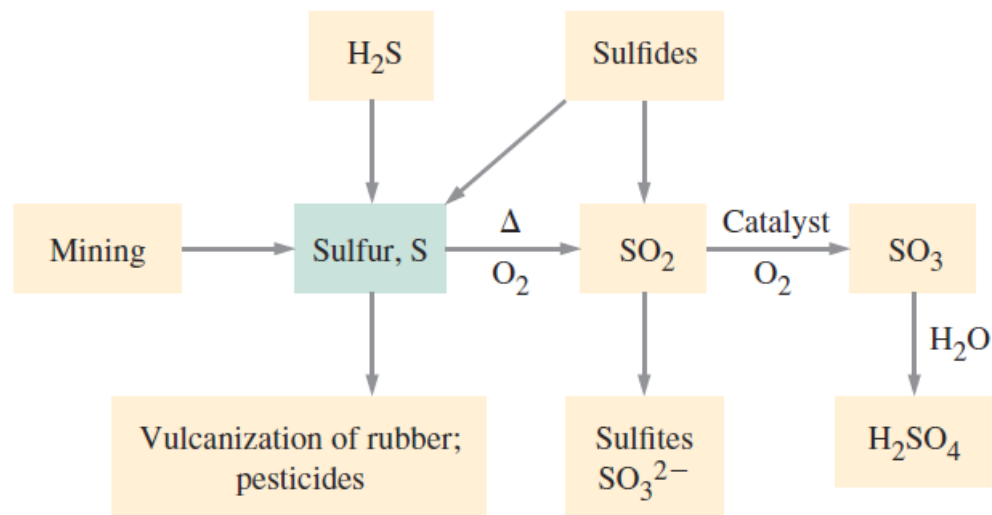
22-4 第16族：氧族

- 单质硫矿可通过Frasch工艺进行开采
- 过热的水从三个同心管的最外层压入含硫岩石的地下床层；硫熔化并形成液体
- 压缩空气被泵入最里面的管道，使液态硫-水混合物沿剩下的管道向上流动；最终获得硫单质
- 如今的S主要是从 H_2S 中获得，首先 H_2S 氧化为 SO_2 ，然后和 H_2S 反应为S



22-4 第16族：氧族

- 硫单质90%用于燃烧得到 SO_2 ，大部分 SO_2 被转化为 SO_3 ，进而转化为硫酸；S单质也用于橡胶的硫化；另外作为杀菌剂用于葡萄栽培
- Se和Te的性质和S相似，但其更具金属性；S是绝缘体，但Se和Te是半导体；Se和Te主要作为冶金工业副产品获得
- 在电解精炼铜的过程中Se和Te沉积在阳极泥中
- Te的用途不多，Se用于制造整流器；Se和Te的化合物可给玻璃上色
- Se具有光电导性：硒的电导率在有光的情况下增加
- Se用于光电管
- 在铝上沉积一层Se用于复印机（硒鼓），复印图像的明暗部分被转化为电荷分布



22-4 第16族：氧族

- Po是一种稀有的放射性金属，是唯一以简单立方结构存在的元素
- 其含量极低，没什么实际用途
- 钋是玛丽·居里和皮埃尔·居里于1898年从铀矿中分离出的第一种新放射性元素；居里夫人以她的故乡波兰命名
- 同素异形体是指一种元素以两种或多种不同的分子形式存在
- 氧的同素异形体包括氧气O₂和臭氧O₃
- 空气中的O₃含量很低，约为0.04 ppm；但在烟雾或闪电存在的情况下臭氧含量会增加
- 臭氧通过氧气放电制造： $3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}_3$ ；这一反应是高度吸热的
- 在雷雨过后以及复印机使用的时候，可以闻到O₃的气味
- O₃是非常好的氧化剂，仅有少数物质氧化能力比O₃更强（F₂、OF₂）

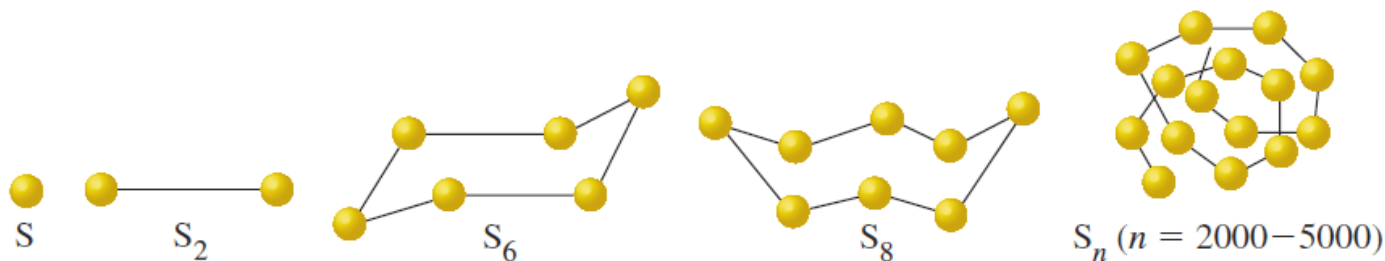
22-4 第16族：氧族

Half-Equation	E°, V
$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$	+2.87
$\text{OF}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{F}^-(\text{aq})$	+2.0
$\text{O}_3(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2.07
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23

- 臭氧通过浓KOH溶液会得到红色物质，该物质是包含 O_3^- 的臭氧化物：
$$2 \text{KOH} + 5 \text{O}_3 \rightarrow 2 \text{KO}_3 + 5 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- 可以获得其他碱金属的臭氧化物，臭氧化物稳定性随着金属阳离子大小减少而降低
- 因为大的可极化阴离子 O_3^- 在小的极化能力的阳离子存在性不稳定
- 臭氧最重要的用途是在净化饮用水中替代氯
- 优点是它不会给水带来味道，并且不会形成氯可能致癌的氯化产物；缺点是 O_3 分解很快，经过处理后很快就会从水中消失

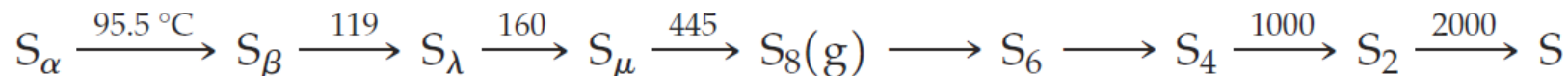
22-4 第16族：氧族

- 硫具有很多同素异形体，固体硫最常见的结构单元是 S_8 环
- 也存在其他S环，最多的包含20个S原子
- 硫蒸汽中存在S、 S_2 、 S_4 、 S_6 和 S_8 ；液态硫中存在S原子组成的长链
- 菱形硫($S\alpha$)是室温下最稳定的硫，由 S_8 环组成；在 $95.5\text{ }^\circ\text{C}$ 以上会转化为单斜硫($S\beta$)，其也由 S_8 环组成，但晶体结构不同
- $119\text{ }^\circ\text{C}$ 下 $S\beta$ 熔化，得到液态硫，一种稻草色液体，主要以S环存在
- 在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下硫环打开，得到深色的液态硫($S\mu$)，粘度在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下最高
- 温度更高的时候，S长链断开，粘度下降； $445\text{ }^\circ\text{C}$ 下液体沸腾为蒸气



22-4 第16族：氧族

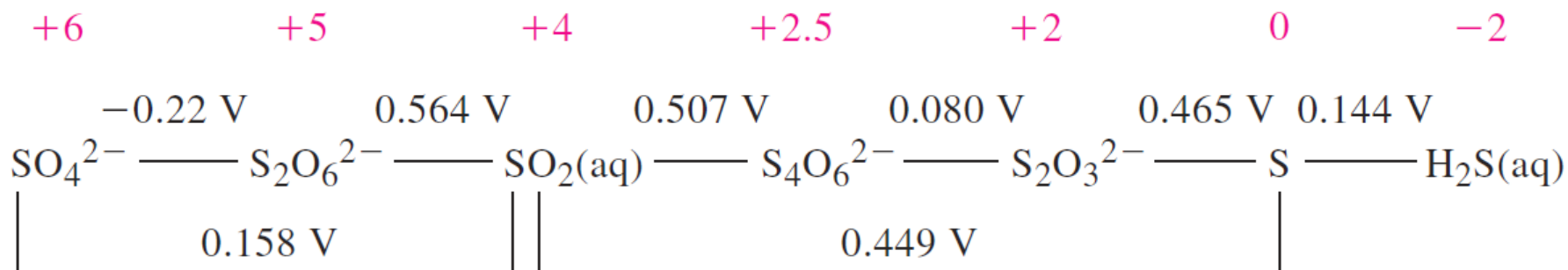
- 沸点下气体主要由S₈分子组成，更高的温度下会分解为小分子
- 快速冷却S_μ会得到橡胶硫，其由长链螺旋分子组成，具有类似橡胶的特性；长时间放置后橡胶硫会恢复为菱形硫



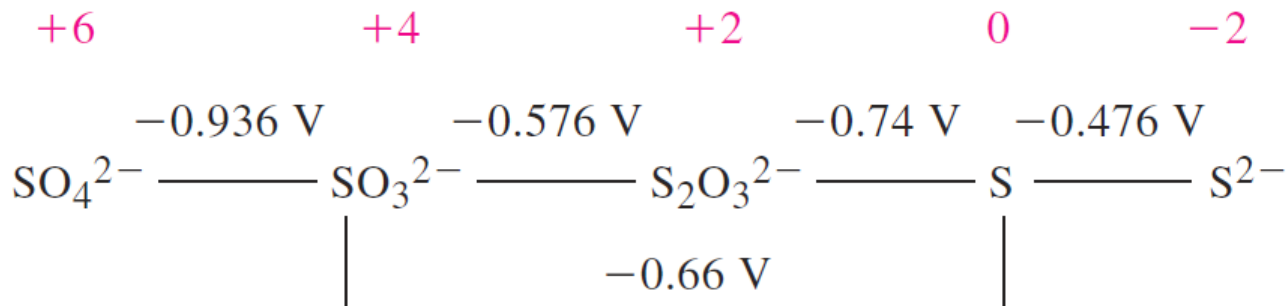
- 固态不同相之间的转变一般是缓慢的，如果菱形硫快速加热，其在113 °C熔化而不是转化为单斜硫
- 113 °C下熔化的液态硫可能会再次凝固为单斜硫，温度升高到119 °C以上才能再次融化

22-4 第16族：氧族

Acidic solution ($[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$):

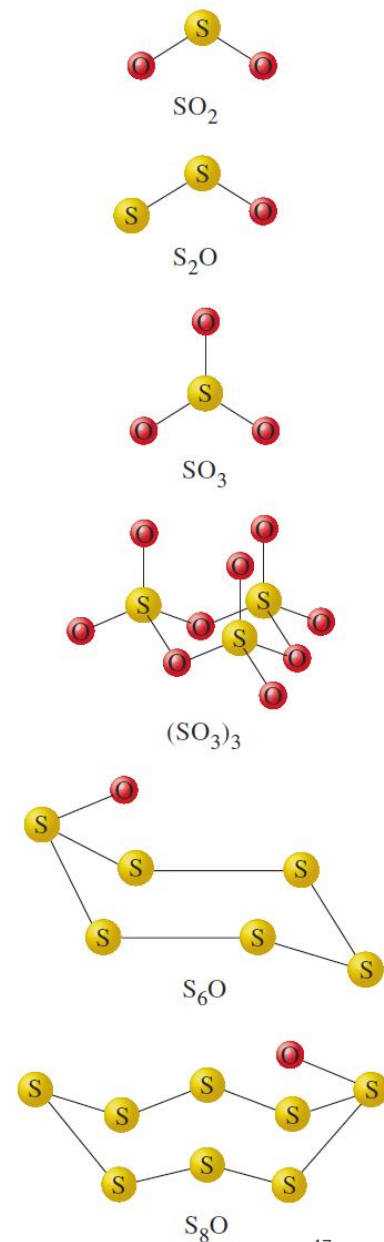


Basic solution ($[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$):



22-4 第16族：氧族

- 氧和含氧化合物非常重要，在学习化学原理的时候已经了解了很多含氧化合物的性质
- 含氧化合物的性质通常在别的章节介绍，例如在上章学习了C的氧化物、碱金属过氧化物超氧化物，本章将学习硫、氮和磷的氧化物
- 硫化化合物的氧化还原反应非常重要，电极电势图见上页
- 硫的氧化物已发现了十多种，最重要的是二氧化硫和三氧化硫；二氧化硫主要通过燃烧硫、硫化物矿的焙烧获得； SO_2 主要用于生产 SO_3 ，进而制造硫酸
- SO_2 在催化剂的作用下与氧气可逆地反应为 SO_3 ；催化剂为 V_2O_5 和碱金属硫酸盐的混合物

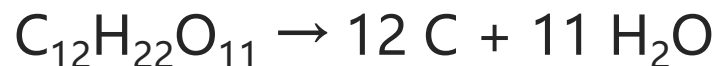


22-4 第16族：氧族

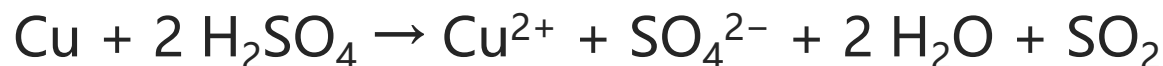
- SO_3 和水反应为 H_2SO_4 ，直接反应通常会产生 H_2SO_4 的细雾，并将未反应的 SO_3 裹在液滴内，造成产物的大量损失和污染
- 因此实际生产中 SO_3 与98% H_2SO_4 反应， SO_3 溶解在硫酸中得到发烟硫酸，可以看成大于100%的硫酸；发烟硫酸和水混合得到所需要的酸：(以 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 表示发烟硫酸)



- 稀硫酸的性质和其他强酸差不多，例如和碱反应，与金属反应得到 H_2
- 浓硫酸有一些独特的性质，例如其可以脱去某些化合物中的H和O：



- 蔗糖加入到浓硫酸中，所有的H和O都被去除，最终剩下黑色的碳
- 浓硫酸是一种良好的氧化剂，例如其与Cu的反应：



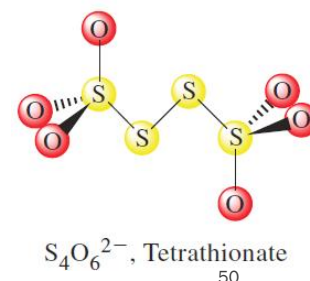
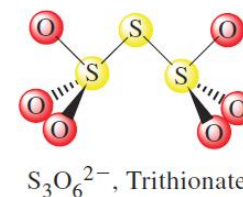
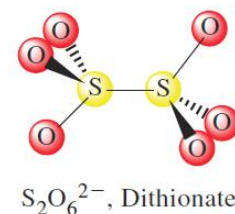
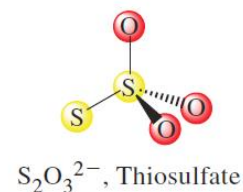
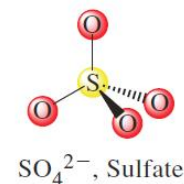
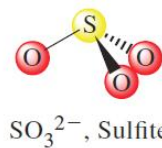
22-4 第16族：氧族

- 硫酸曾经是产量最高的化学品之一，大部分硫酸用于生产肥料；其他用途包括冶金、炼油、制造二氧化钛、蓄电池
- 硫酸是“旧经济”中的主要产品，但在“新经济”中作用较小
- SO_2 与水反应生成亚硫酸 H_2SO_3 ，但其实际存在形式是水合 SO_2
- 亚硫酸盐是很好的还原剂，其易被 O_2 氧化，在水中亚硫酸根被氧化为硫酸根；亚硫酸根也可以作为氧化剂，例如其可以和 H_2S 反应

- 亚硫酸和硫酸都是二元酸，分两步电离产生两种盐
- 硫酸氢盐和亚硫酸氢盐也叫酸式盐，因为阴离子可进一步酸电离
- 亚硫酸两步电离都是弱的，而 H_2SO_4 的第一步电离是强的，第二步稍弱

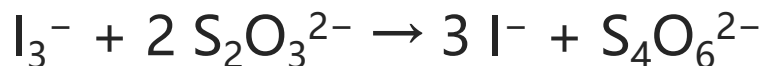
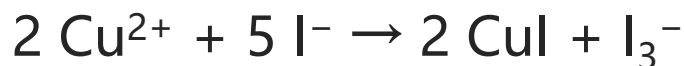
22-4 第16族：氧族

- 二水硫酸钙（生石膏）用于生产熟石膏；硫酸铝用于净水；硫酸铜用于杀菌剂和电镀
- 亚硫酸盐可溶解木质素——一种覆盖在纤维上的聚合物；溶解木质素后可释放出纤维用于加工木浆生产纸
- 亚硫酸盐作为摄影中的还原剂、清除锅炉水中的 O_2
- 硫(IV)化合物一直用于食品防腐剂和抗氧化剂，例如 SO_2 处理后的干果较难变色
- 另一个重要的含硫阴离子是硫代硫酸根 $S_2O_3^{2-}$ ，硫代表示S取代了O
- 硫代硫酸根可看成 SO_4^{2-} 中一个O被S取代后的产物
- $S_2O_3^{2-}$ 中S的平均氧化数为+2，但这两个S原子并不等价；中心S的氧化数为+6，末端S的氧化数为-2



22-4 第16族：氧族

- 硫代硫酸盐可通过碱性亚硫酸盐溶液中煮沸硫单质来获得
- 硫代硫酸盐用于胶片的冲洗，因为 $S_2O_3^{2-}$ 是 Ag^+ 很好的络合剂
- 硫代硫酸盐用于分析化学滴定，例如氧化还原法滴定Cu的过程中，首先 Cu^{2+} 和 I^- 反应生成 CuI 和 I_3^- ；随后用 $S_2O_3^{2-}$ 滴定 I_3^- ，得到连四硫酸根



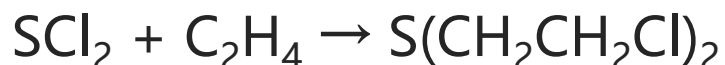
- 氧和硫都可和卤素形成许多有趣的化合物，例如O可形成 OF_2 和 O_2F_2 ，其结构和水以及过氧化氢相似，但反应性更强
- 硫也可形成 SF_2 和 S_2F_2 ，但S的氟化物主要是 SF_4 和 SF_6
- SF_4 和 SF_6 反应性完全不同， SF_6 是无色无味不活泼的气体；人若吸入少量 SF_6 ，可发出非常低沉的声音（类似，吸入 H_2 可发出尖锐的声音）

22-4 第16族：氧族

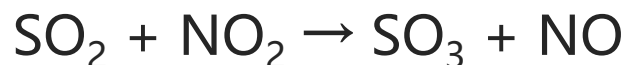
- SF₄是一种非常活泼的气体，也是一种常用的氟化剂：



- 硫和氯也可形成氯化物S₂Cl₂和SCl₄；但SCl₂更为著名，这是一种恶臭的红色液体(mp -122 °C, bp -59 °C)，用于生产臭名昭著的芥子气S(CH₂CH₂Cl)₂：

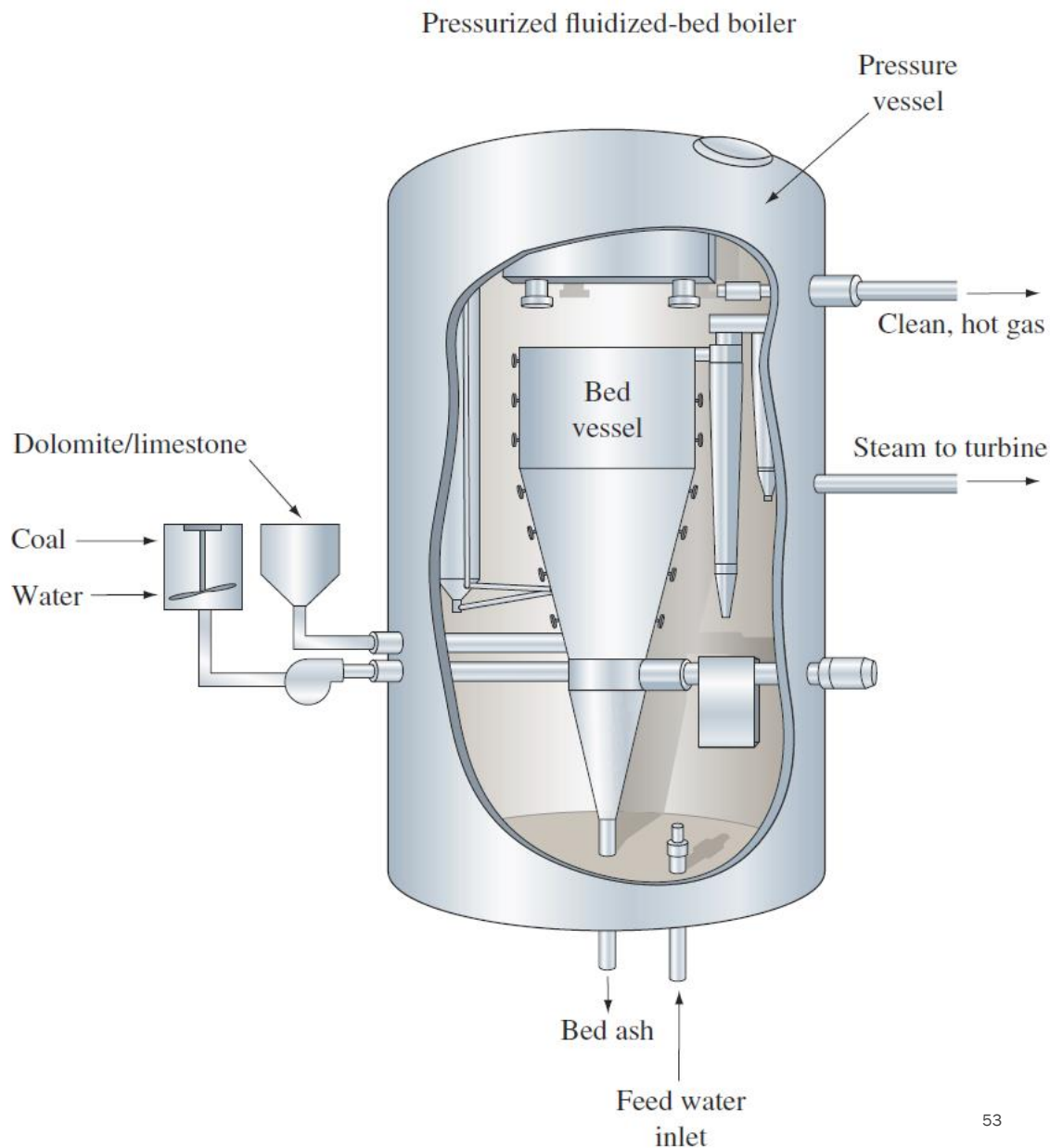


- 芥子气实际是挥发性液体(mp 13 °C, bp 235 °C)，在WW1和WW2中被用于化学武器；接触芥子气会导致皮肤起水泡、内出血、失明，并在四到五周后死亡
- 工业烟雾主要由颗粒物、SO₂和H₂SO₄组成；SO₂可被氧化为SO₃，特别是在NO₂存在下：



22-4 第16族：氧族

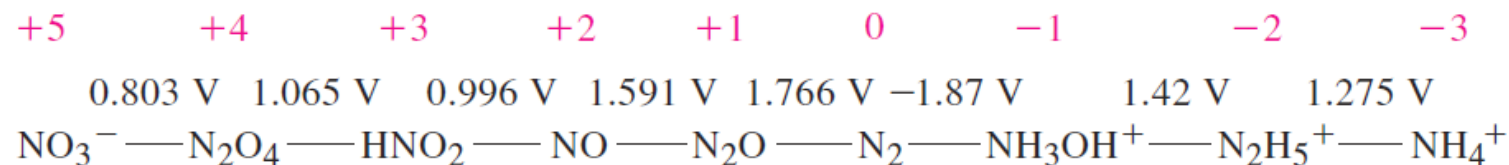
- SO_3 与大气中的水蒸气反应得到 H_2SO_4 雾，并导致酸雨
- 低浓度的 SO_2 和 H_2SO_4 对人体的影响并不明确，但显然这些物质可刺激呼吸道
- 工业烟雾和酸雨的控制关键在于燃料中硫的去除和 SO_2 排放的控制；已经提出了数十种从烟气中去除 SO_2 的工艺，例如用 CaO 吸收 SO_2



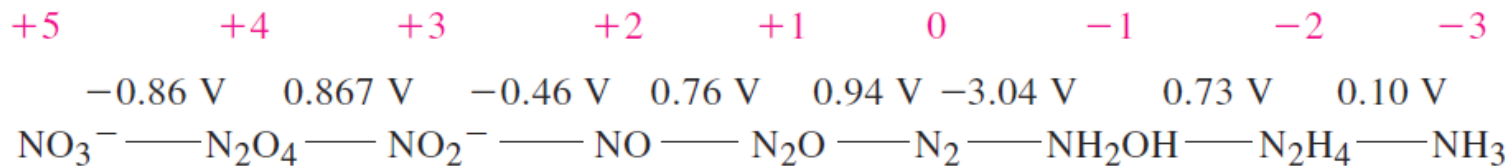
22-5 第15族：氮族

- N和P在生物化学中具有特殊意义，本章主要学习无机化合物的性质
- 15族元素电子构型为 ns^2np^3 ，N和P是非金属，As和Sb是准金属，而Bi是金属；Bi的第一电离能略小于Mg，第三电离能小于Al
- 电负性表明N具有高度的非金属性，而其他元素则处在中间位置

Acidic solution ($[H^+] = 1 \text{ M}$):



Basic solution ($[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$):



22-5 第15族：氮族

- 磷、砷和锑都由同素异形体；磷主要以红磷和白磷的形式存在
- As和Sb最稳定的同素异形体是金属的，具有高密度、适中的热导率和较低的导电能力
- Bi是金属，尽管其导电率较低，但也比Mn高，和Hg差不多

Element	Covalent Radius, pm	Electronegativity	First Ionization Energy kJ mol^{-1}	Common Physical Form(s)	Density of Solid, g cm^{-3}	Comparative Electrical Conductivity ^a
N	75	3.0	1402	Gas	1.03 ($-252\text{ }^{\circ}\text{C}$)	—
P	110	2.1	1012	Wax-like white solid; Red solid	1.82 2.20	— 10^{-17}
As	121	2.0	947	Yellow solid; Gray solid with metallic luster	2.03 5.78	— 6.1
Sb	140	1.9	834	Yellow solid; Silvery white metallic solid	5.3 6.69	— 4.0
Bi	155	1.9	703	Pinkish white metallic solid	9.75	1.5

22-5 第15族：氮族

- 非金属和金属也可通过氧化物来区分，N和P的氧化物与水反应产生酸
- 氧化砷(III)和氧化锑(III)是两性的，而氧化铋(III)是碱性的
- 氮主要存在于大气中，而地壳中N含量很低；N主要的矿物是KNO₃（硝石），和NaNO₃（智利硝石）；天然含N化合物包括蛋白质以及煤
- 过去N化合物的来源非常有限，随着1895年发明空气液化技术以及1908年的Haber-Bosch工艺，许多含氮化合物都可通过空气制得
- 虽然P是第11丰富的元素，占地壳质量的0.11%，但直到1669年才发现——最早P是从腐坏的尿液中提取出来的
- 现在P的主要来源为磷灰石，例如氟磷灰石Ca₅(PO₄)₃F；在电炉中加热磷灰石、二氧化硅和焦炭可获得P₄单质：



22-5 第15族：氮族

- 产生的 P_4 被冷凝，收集为白磷并储存在水下
- 尽管P的化合物对生物非常重要（例如DNA和骨骼），但磷单质没太多应用；大部分白磷被氧化为 P_4O_{10} ，再用于合成高纯度磷酸
- 其余的用于制造有机磷化物和火柴中的硫化磷 P_4S_3
- As是加热含As的硫化物获得的，例如 $FeAsS$ 加热产生 FeS 和 $As(g)$ ；As也可通过Sb还原 As_2O_3 获得
- Bi是精炼金属时的副产品，As和Sb都用于生产合金，例如铅蓄电池用的Pb中含有As和Sb
- As和Sb用于生产半导体材料，例如GaAs、GaSb和InSb

22-5 第15族：氮族

- N_2 非常稳定，其中含有氮氮三键，非常牢固难以断裂
- 破坏1 mol N_2 中的化学键需要非常多的能量，因此很多含氮化合物的标准吉布斯形成能是正的，意味着从单质生产这些化合物是不自发的
- 例如要获得NO，需要 N_2 和 O_2 在高温或放电的情况下才能得到；这是个好事，要不然空气会变得含有大量有毒的NO
- N与大多数元素形成二元化合物，这些化合物可分为四类：离子形氮化物中N以 N^{3-} 的形式存在，例如 Li_3N ；Mg在空气中燃烧时也会产生少量 Mg_3N_2
- N^{3-} 是很强的碱，在水中会变为氨和氢氧根； Mg_3N_2 与水反应得到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 NH_3
- N与典型的非金属结合形成共价键得到共价氮化物，例如 $(\text{CN})_2$ 、 P_3N_5 、 As_4N_4 、 S_2N_2 和 S_4N_4

22-5 第15族：氮族

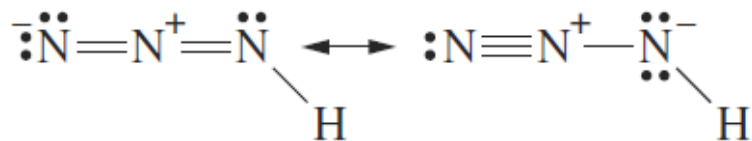
- N与第13族元素形成MN形式的化合物，M为(B, Al, Ga, In, Tl)，这些化合物具有类似石墨或金刚石的结构
- 第四类氮化物是化学式为MN、M₃N和M₄N的金属氮化物，它们是间隙化合物；N原子占据金属结构中部分或全部的空隙；通常是坚硬的、化学惰性的、高熔点的固体，可用于硬化和保护表面
- 例如TiN、VN和UN，其熔点分别为2950 °C、2050 °C 和2800 °C
- Haber-Bosch工艺要获得较高产率需要：高温(400 °C)；催化剂；高压(200 atm)
- 此外需要回收循环使用未反应的N₂和H₂，由于NH₃的沸点较高，通过液化与原料分离
- 原料所需的H₂主要是由天然气重整获得的
- NH₃是制造大部分含氮化合物的起始原料，NH₃本身可用于肥料

22-5 第15族：氮族

- 氨也用于家用清洁剂，因为其是一种弱碱，可产生OH⁻与油脂反应将其转化为更易溶于水的物质；此外氨水挥发后无残留，不会留下痕迹
- 因为氨是一种碱，生产某些铵盐的方法就是用相应的酸中和氨水；硫酸铵是硫酸和氨水反应得到的；NH₄Cl是盐酸和氨水制得的，用于制造干电池、清洁金属、用作助焊剂
- 硝酸铵是氨水和硝酸反应获得的，用于肥料以及炸药
- 氨水和磷酸反应得到磷酸二氢铵和磷酸氢铵，作为氮肥和磷肥使用
- 尿素含有46 wt%的氮，通常通过如下反应得到尿素：
$$2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- 尿素是一种很好的氮肥，也用于饲料添加剂以及生产聚合物、杀虫剂

22-5 第15族：氮族

- N的氢化物还包括联氨 N_2H_4 ，也叫胼($pK_{b1} = 6.07$; $pK_{b2} = 15.05$); 氨的一H被—OH取代得到羟胺($pK_b = 8.04$)
- 羟胺和胼都是弱碱，胼是二元碱，两者均可形成类似铵盐的盐，例如 $N_2H_5^+NO_3^-$ 、 $N_2H_6SO_4^{2-}$ 和 $NH_3OH^+Cl^-$
- 胼及其一些衍生物在空气中燃烧并放出大量热量，可用于火箭燃料
- 胼也用于除去锅炉中溶解的氧，胼的优势是不会产生盐类
- 胼是氨和氯气在可控条件下反应得到的， NH_2Cl 是反应的中间体
- 胼和羟胺都可作氧化剂或还原剂（通常为还原剂），取决于pH和反应物；胼在酸性溶液中和亚硝酸酸反应产生叠氮酸 HN_3
- HN_3 是无色液体，沸点 $37\text{ }^\circ\text{C}$ ；其非常不稳定，易爆炸；其共振式为：



22-5 第15族：氮族

- 叠氮酸是弱酸，其盐称为叠氮化物；叠氮酸根也是种拟卤素，例如 AgN_3 不溶于水；重金属叠氮化物不稳定，例如 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 用于制造雷管
- 叠氮化钠分解产生氮气，用于安全气囊
- 氮有很多氧化物，其中N的氧化数可以为+1~+5，这些氧化物都是气体——除了 N_2O_5 是固体
- NO_2 和 N_2O_4 之间存在平衡， NO_2 是棕色的但 N_2O_4 是无色的
- 在较低温度下，可以获得纯的 N_2O_4 固体；而 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 以上可以获得纯的 NO_2 气体
- 固态的 N_2O_3 是淡蓝色的，熔化后得到亮蓝色液体
- 所有的硝酸盐加热都会分解，但 NH_4NO_3 温和加热可产生 N_2O ；活泼金属硝酸盐如 NaNO_3 加热首先分解为相应的亚硝酸盐

22-5 第15族：氮族

- 不活泼金属硝酸盐加热产生金属氧化物、 NO_2 和 O_2 ，例如 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- 氮的氧化物是酸性的，其与水反应得到酸性溶液；例如 N_2O_5 和水反应得到 HNO_3 ，我们说 N_2O_5 是 HNO_3 的酸酐
- 亚硝酸 HNO_2 的酸酐是 N_2O_3 ， NO_2 溶于水产生 HNO_3 和 NO

Oxide	A Method of Preparation
N_2O	$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
NO	$3 \text{Cu}(\text{s}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq}) \longrightarrow 3 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
N_2O_3	$2 \text{NO}(\text{g}) + \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \xrightarrow{-20^\circ\text{C}} 2 \text{N}_2\text{O}_3(\text{l})$
NO_2	$2 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} 2 \text{PbO}(\text{s}) + 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g}) \quad K_p = 1.6 \times 10^{12} \text{ (at 298 K)}$
N_2O_4	$2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \quad K_p = 8.84 \text{ (at 298 K)}$
N_2O_5	$4 \text{HNO}_3(\text{l}) + \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s}) \xrightarrow{-10^\circ\text{C}} 4 \text{HPO}_3(\text{s}) + 2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{s})$

22-5 第15族：氮族

- N_2O 并不是传统意义上的酸酐，他和次亚硝酸 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{HON}=\text{NOH})$ 有关，其可分解为 N_2O
- 笑气具有麻醉性，曾用于牙科和分娩镇痛； N_2O 也用于奶油的起泡和内燃机的推进剂
- N_2O 可作为推进剂是因为2分子 N_2O 分解产生共三分子的 N_2 和 O_2 ，增加分子数量可提高功率
- 其他氮氧化物包括制造硝酸的 NO_2 和 N_2O_4 ；其同于火箭氧化剂
- NO 是对人体最重要的氮氧化物，其有利于保护心脏、刺激大脑和杀死细菌，被称为“奇迹分子”
- NO 在生物系统中的作用的发现非常曲折；1829年人们发现硝化甘油 $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$ 是一种高爆炸性化合物，其有助于扩张血管并缓解心脏病发作的症状；后来发现乙酰胆碱 $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NO}_2^+$ 对血管也有类似的作用

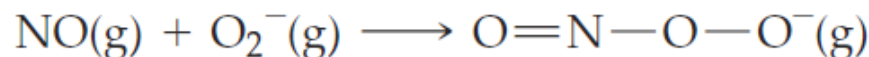
22-5 第15族：氮族

■ 结构式如图所示

■ 1987年才发现机理

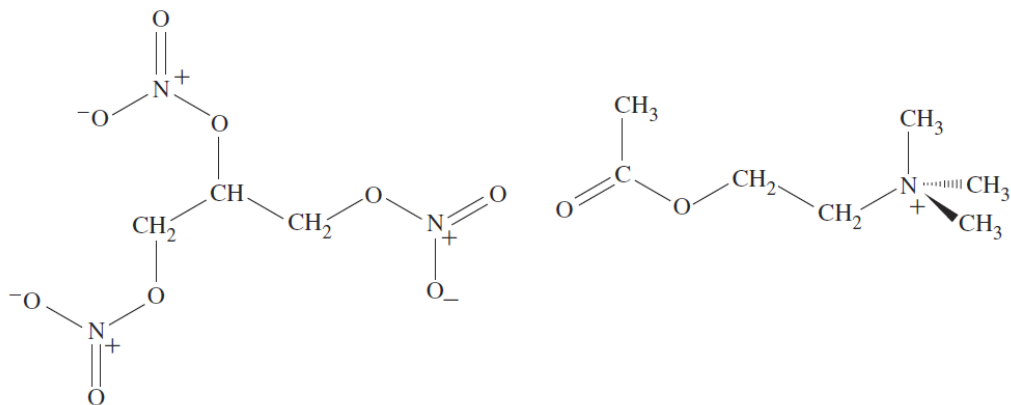
■ 乙酰胆碱会导致血管中的酶释放NO，进而导致其他酶使血管肌肉松弛；硝化甘油可通过代谢过程产生NO，NO充当信号分子使血管松弛

■ NO也与感染反应有关，感染发生后免疫系统会产生NO和O₂⁻，这两个自由基反应产生过氧亚硝酸根ONO₂⁻



■ 过氧亚硝酸根作为强氧化剂可分解外来物种的细胞结构，从而杀死细菌；随着时间推移，过氧亚硝酸根异构为无害的硝酸根

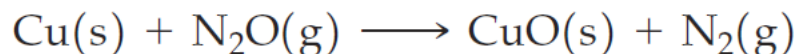
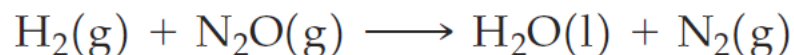
■ 氮氧化物的标准生成吉布斯自由能为正的，表明氧化物如N₂O在热力学上是不稳定的，会自发分解为元素单质



22-5 第15族：氮族



- 但 N_2O 在室温下相当稳定，因为分解的活化能很高
- 高温下 N_2O 可分解； N_2O 可作为助燃剂参与燃烧，例如：



- NO 是通过Ostwald工艺生产的，即 NH_3 在催化剂作用下被氧气氧化：



- NH_3 氧化为 NO 是生产其他含氮化合物重要的一步
- 汽车发动机以及发电厂的燃烧过程中也会产生少量 NO ，是空气中的 N_2 和 O_2 反应获得的
- 浓硝酸和金属（如 Cu ）反应经常涉及 NO_2 ，一种棕色气体

22-5 第15族：氮族

- NO₂用于生产硝酸：



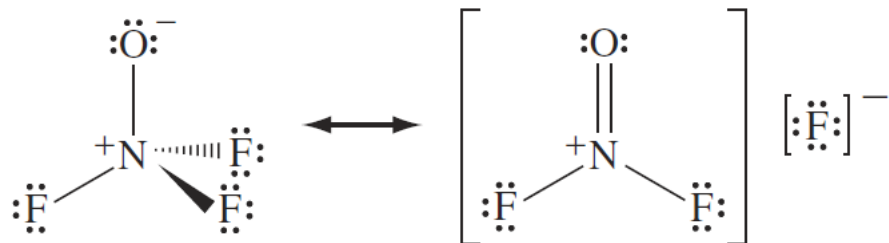
- 产生的NO再和O₂反应为NO₂，循环使用
- 硝酸用于制备各种染料；药物；肥料（硝酸铵）；和炸药，如硝酸甘油、硝化纤维素和三硝基甲苯 (TNT)；还用于冶金和废核燃料的后处理
- 硝酸是一种很好的氧化剂，例如Cu和稀硝酸反应主要产生NO，而浓硝酸与之反应生成NO₂
- 更活泼的金属，如Zn，可以与稀硝酸反应得到更低氧化态的产物，如NH₄⁺
- 硝酸盐可通过碱和硝酸中和制造

22-5 第15族：氮族

- 氮可以卤素形成卤化物， NF_3 是氮在Cu催化剂存在下与 F_2 反应得到的：



- NF_3 是无色无味气体，是少数热力学稳定的氮化物
- 尽管 NF_3 中N具有孤对电子，但 NF_3 几乎没有作为路易斯碱的能力
- NF_3 与氧气反应得到 NF_3O ，一种稳定但有些奇特的分子； NF_3O 中N是中心原子，N—O键比N—F键短得多；其共振式如下，右边的结构贡献更大：



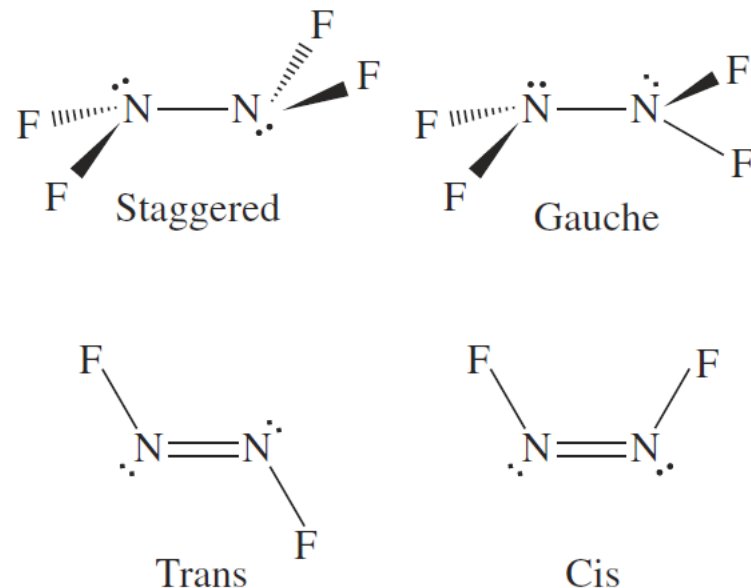
- 和 NF_3 不同， NCl_3 是黄色油状液体，非常不稳定；其生成焓为 $+230 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，表明分解是剧烈放热的

22-5 第15族：氮族

- NCl_3 是氯气和氯化铵反应获得的，通过将 NCl_3 溶解在有机溶剂中，平衡向右侧移动：

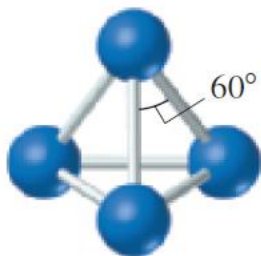


- NCl_3 与水反应，产物是 NH_3 和 HOCl ；因此空气中稀释的 NCl_3 可用于漂白面粉
- NBr_3 和 NI_3 也是已知的，其更加危险； NI_3 非常不稳定，轻微的接触都会使其爆炸
- 其他的氮氟化物包括 N_2F_4 和 N_2F_2 ； N_2F_4 有两个构象（交错和邻交叉）
- N_2F_2 有两个形式，称为几何异构体，两者不能相互转化；称为顺式和反式

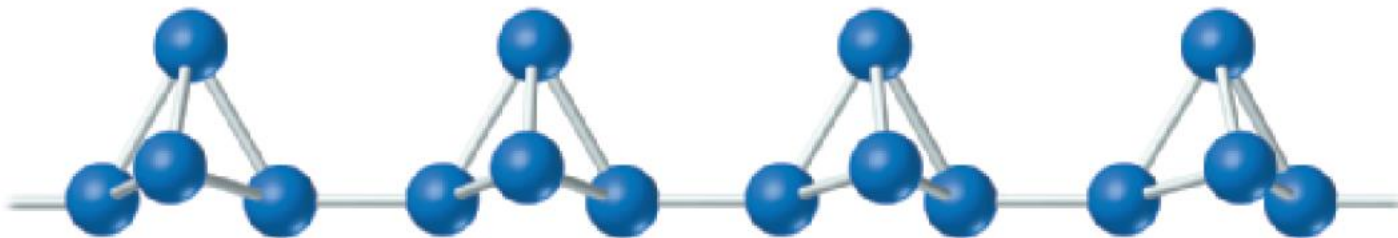


22-5 第15族：氮族

- 白磷是一种白色的蜡状固体，可用刀切割；其不能导电，在空气中自燃；不溶于水可溶于某些非极性溶剂（如 CS_2 ）
- 白磷以 P_4 分子形式存在，其为四面体，每个角上都是一个P原子
- P_4 中的P—P键几乎直接由3p轨道重叠产生，通常这会得到 90° 的键角；但 P_4 中的键角是 60° ，因此 P_4 分子具有张力
- 隔绝空气加热白磷至 300°C 可获得红磷，其结构大概是 P_4 四面体断开一根键并相互连接得到的
- 红磷不如白磷活泼，它们是同素异形体



(a) White phosphorus



(b) Red phosphorus

22-5 第15族：氮族

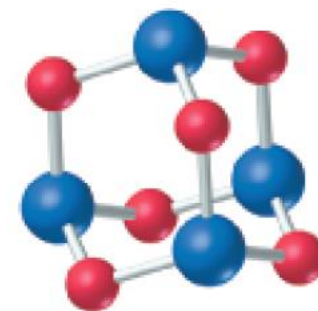
- 红磷的三相点是590 °C和43 atm；红磷加热后升华而不熔化（约420 °C）
- 白磷是磷蒸汽P₄(g)冷却获得的，室温下白磷转变为红磷非常缓慢
- 红磷比白磷更加稳定，但我们规定白磷的标准生成吉布斯能和标准生成焓为0，因为白磷更易获得纯品
- 磷和氢最重要的化合物是磷化氢PH₃，其类似于氨，可以形成磷PH₄⁺化合物；但PH₃是不稳定的，PH₃可由白磷在碱溶液中歧化得到：



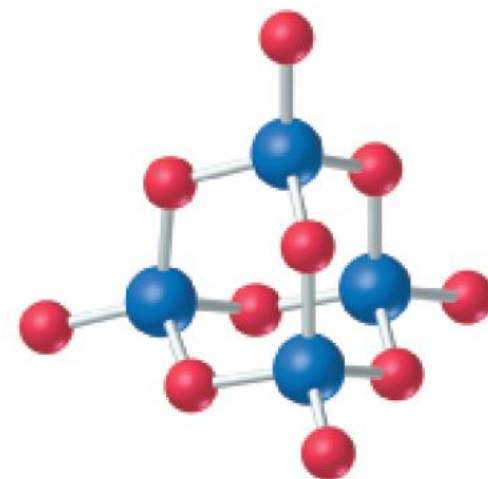
- 另一种磷化合物是三氯化磷，其水解反应产生盐酸和亚磷酸；PCl₃是磷直接和氯气反应得到的，主要用于生产其他的磷化合物，如肥皂、清洁剂、塑料、橡胶、尼龙、机油等
- 有机基团可以取代PCl₃的一个或多个Cl原子，形成有机磷化合物，可作为配体

22-5 第15族：氮族

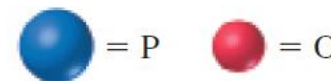
- PCl_5 是 PCl_3 和 Cl_2 在四氯甲烷中反应得到的，气相中 PCl_5 是三角双锥形的分子；而固态中以 $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ 形式存在，离子分别为正四面体和正八面体
- 磷的氧化物是 P_2O_3 和 P_2O_5 ；三氧化二磷和五氧化二磷并不是真实的分子式，实际分子为 P_4O_6 和 P_4O_{10}
- 这两个分子都基于 P_4 四面体，在 P_4O_6 中O原子桥接在 P_4 四面体的的每个棱上，因此一共有6个O原子；而 P_4O_{10} 不仅包含6个O桥，每个P还有一个端基O，共10个O原子
- P_4 与限量 O_2 反应为 P_4O_6 ，如果使用过量 O_2 则反应得到 P_4O_{10} ；两者都与水反应得到含氧酸
- 磷酸 H_3PO_4 和亚磷酸 H_3PO_3 化学式相近，但结构不同



(a) P_4O_6



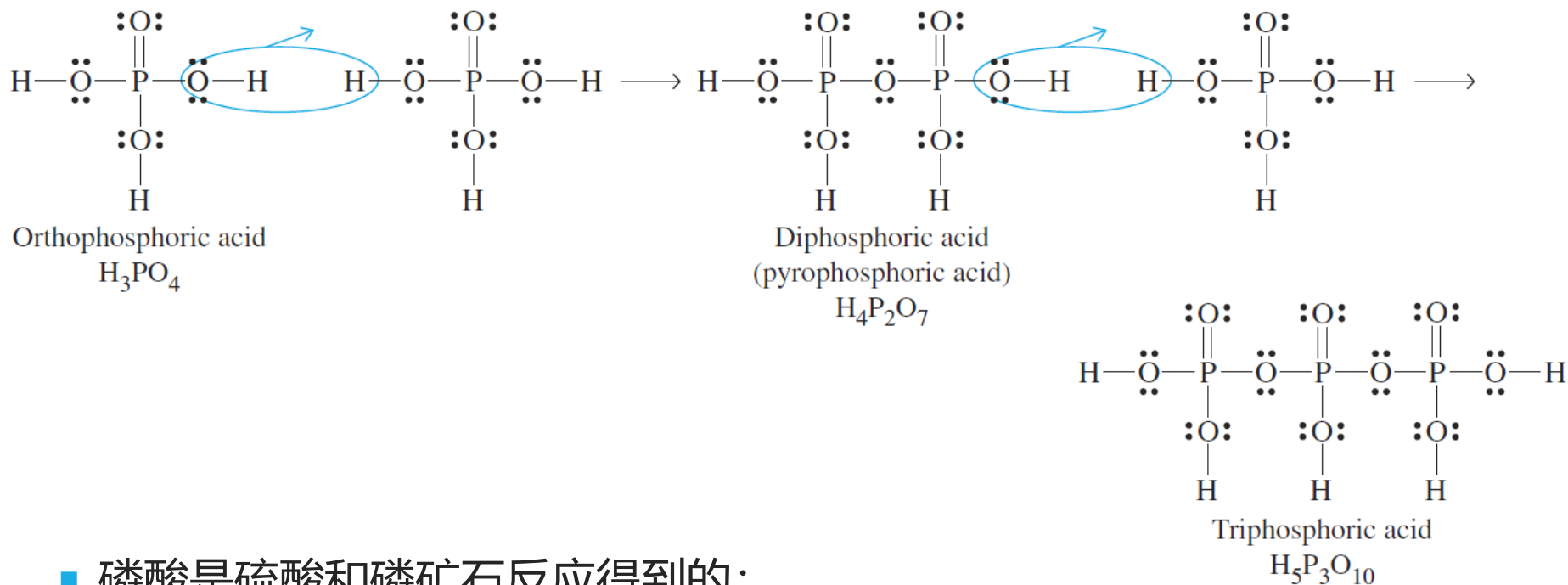
(b) P_4O_{10}



22-5 第15族：氮族

- 磷酸中P与四个O成键，每个H与一个O成键；而 H_3PO_3 中P与3个O、1个H成键；磷酸中三个H都是可电离的，而亚磷酸中只有两个H；因此磷酸是三元酸，亚磷酸是二元酸
- 磷酸主要用于生产肥料，也用于金属处理；磷酸在食品工业中有使用，例如可乐中含有磷酸
- 如果 P_4O_{10} 和水以1:6反应，产物为纯磷酸，也被称为正磷酸；但实际分析表明其只含87.3%的 H_3PO_4 ；剩下的是焦磷酸 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和水
- 两个磷酸分子脱水可得到焦磷酸；若三个磷酸分子脱两个水分子，产物是 $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{16}$ ，三磷酸；以此类推
- 这种链状磷酸结构称为多磷酸，其盐为多磷酸盐；生物体内ADP和ATP都含有多磷酸基团，其中A表示腺苷，而DP和TP为二磷酸和三磷酸

22-5 第15族：氮族



- 磷酸是硫酸和磷矿石反应得到的：



- 如果磷矿石中含有 CaF_2 ，则其转化为不溶的 Na_2SiF_6 ，和石膏一块过滤除去；这种方法得到的磷酸含有大量杂质，用于生产肥料

22-5 第15族：氮族

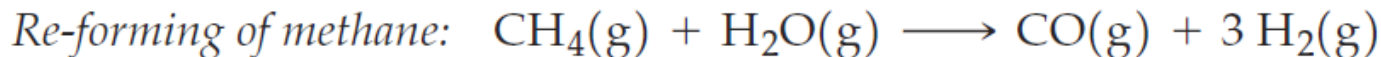
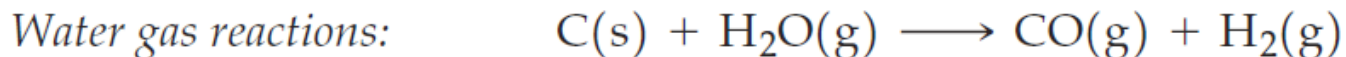
- 如果用 H_3PO_4 代替硫酸处理磷灰石，产物主要为磷酸二氢钙，用于磷肥
- 磷酸盐被广泛用作肥料，因为磷是植物生长的必需营养素
- 大量使用化肥可能导致湖泊、池塘和溪流的磷酸盐污染（富营养化），导致植物生长的爆炸式增长
- 一种处理方法是用细菌将多磷酸根水解为正磷酸盐，然后沉淀为磷酸铁、磷酸铝、磷酸钙等沉淀；沉淀极为硫酸铝、氯化铁等

22-6 氢：一种独特的元素

- 第一周期只有两个元素：氢和氦
- 氢气很活泼，但氦气是惰性的；He的电子结构和其他18族元素差不多——都具有满价层构型
- 而H的化学则不能和其他任何族相联系，氢是独一无二的元素
- H的电子构型和碱金属接近，因此很多周期表将氢放在第1族中；表明氢的性质和碱金属类似，虽然 H^+ 在酸碱反应中非常常见，但H原子形成共价键比形成离子键要常见得多
- H的电子构型也接近于卤素，但H很少形成 H^- ，除了与活泼金属
- 某些程度上，氢也接近于第14族元素：两者都具有半充满的价层和现相似电负性；例如 $-H$ 和 $-CH_3$ 都具有一个未配对电子，可以形成化合物如LiH和LiCH₃
- 但我们还是最好将H单独拎出来讨论

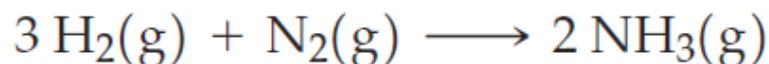
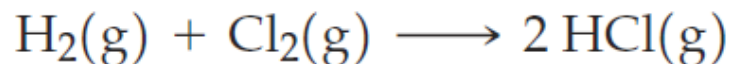
22-6 氢：一种独特的元素

- 氢在大气中含量很少，约0.5 ppm；在海拔2500 km以上的大气主要由极低压力下的H原子组成
- 整个宇宙中氢约占原子的90%个质量的75%，地球上氢的化合物是最多的
- 氢气很容易获得，例如从H₂O得到；可行的方法包括水和焦炭、一氧化碳、烃的反应
- 实验室中获得氢气的方法包括电解水，以及活泼金属与水的反应

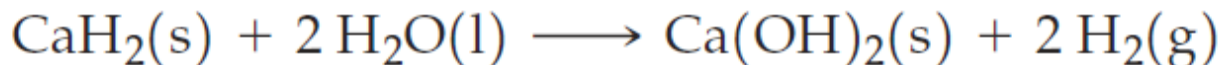


22-6 氢：一种独特的元素

- 氢和其他元素形成氢化物，包括三类：共价氢化物、离子氢化物和金属氢化物
- 共价氢化物是氢与非金属之间形成的氢化物；其中一些氢化物是简单的分子，可以通过氢和第二元素的直接结合形成



- 氢和最活泼的金属形成离子氢化物，特别是第1和第2族的金属；在这些化合物中，氢以氢负离子 H^- 的形式存在
- 离子氢化物与水剧烈反应生成 H_2 ； CaH_2 是一种灰色固体，用作填充气象观测气球的便携式 H_2 源



22-6 氢：一种独特的元素

- 金属氢化物在有机化学中非常有用： CaH_2 用来去除有机溶剂中的水；氢化钠在许多有机化合物的合成中用作强碱；氢化锂用于制造氢化铝锂——一种用于有机化学的强还原剂
- 金属氢化物通常含过渡元素（第3至12族）；这些氢化物的一个重要特征是在许多为非化学计量的——H 原子与金属原子的比率是可变的，不是固定的
- 因为 H 原子可以进入晶格中金属原子之间的空隙或孔洞，并填充部分空隙
- 大多数氢气是现场制备的，主要用于合成氨、石油裂解、氢化反应（例如将液态的植物油加氢为固体油脂）
- 氢气也用于合成甲醇；氢气是很好的还原剂，用于获得金属，例如还原 WO_3 得到金属钨

22-6 氢：一种独特的元素

- 氢能是未来的清洁能源，其热值高，无污染；但问题在于如何廉价获得氢气以及如何储存
- 一种获得氢气的方法是电解水，但这一方法需要大量消耗电能，或许核聚变可以提供足够的能量；此外通过热化学循环可以分解水得到氢气，或直接利用太阳能催化分解水；总之获得氢气需要能量输入
- 气态氢的储存非常困难，液氢的沸点很低，且氢气必须隔绝氧气储存；一种办法是将氢气溶解在金属或合金中，这样可以可逆地吸收、放出氢气
- 氢的所有这些潜在用途的结合可能会导致我们生活方式的根本改变，并产生所谓的氢经济