

第十七章 卤素

Chapter 17

The Halogens



§ 17-1 卤素的通性

卤素原子最外层电子结构是 ns^2np^5 ，达到八电子稳定结构，仅缺少1个电子，它们都有获得1个电子成为卤离子 X^- 的强烈倾向。根据各氧化态的电势图，可看出各氧化态的氧化还原能力。

第十七章 卤素

§ 17.1 通性

1. 卤素的价电子层结构和氧化数

元素符号	F	Cl	Br	I
价电子层结构	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
主要氧化数	-1, 0	-1, 0, +1 +3, +4 +5, +6, +7	-1, 0, +1 +3, +4 +5, +6, +7	-1, 0, +1 +3, +4 +5, +6, +7

除-1氧化态外，其他氧化态都可作氧化剂

除-1、+7氧化态外，都可发生歧化反应

第十七章 卤素

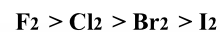
§ 17.1 通性

2. 电负性 (Electronegativity)

卤素的电负性

元素符号	F	Cl	Br	I
原子序数	9	17	35	53
电负性 (鲍林标度)	3.98	3.16	2.96	2.66

氟具有最强的氧化性



第十七章 卤素

§ 17.1 通性

3. 电子亲和能(Electron Affinity)

卤素的电子亲和能

元素符号	F	Cl	Br	I
共价半径/pm	64	99	114	133
电子亲和能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	322	348.7-349	325	295

为什么A值反常？

因为F原子的半径特别小，电子云密度特别大，接受一个电子形成负离子时，由于电子间的互相排斥而使放出的能量减少。而Cl原子半径较大，接受电子时相互间的排斥力较小。

§ 17-2 卤素单质及其化合物

一、卤素单质及性质

1、氟

与金属反应： $nF_2 + 2M = 2MF_n$

与非金属反应： $2F_2 + Si = SiF_4$

与氙反应： $F_2 + Xe = XeF_2$ (XeF_4 XeF_6)

2、卤素与水的反应

- 卤素与水的反应类型： $F_2 + H_2O = 2HF + O_2$
 $X_2 + H_2O = HX + HXO$

- 卤素间的置换反应：

卤素单质的氧化能力： $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$

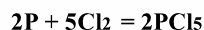
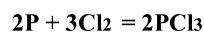
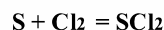
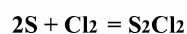
卤素离子的还原能力： $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

3、与金属的反应

- Cl_2 可与各种金属作用，但干燥的氯不与铁反应。
- Br_2 和 I_2 常温下只能与活泼的金属反应，加热下才与不活泼的金属反应。

4、与非金属反应

氯能和大多数非金属直接作用，但不及 F_2 激烈。溴和碘也可与许多非金属作用，一般多形成低价化合物。



5、与氢的反应

- F_2 即使在低温和阴暗处可和 H_2 爆炸性反应
- Cl_2 在常温下与 H_2 缓慢反应，但在紫外光照射下，可爆炸性反应
- Br_2 加热到 $350^\circ C$ ，可与 H_2 反应，更高温度发生分解。
- I_2 在催化剂和加热下可与 H_2 反应，但生成的产物同时发生分解。

二、卤化氢和氢卤酸

1. 卤化氢的物理化学性质

性质	HF	HCl	HBr	HI
熔点/K	189.61	158.94	186.28	222.36
沸点/K	292.67	188.11	206.43	237.80
生成热 / KJ.mol	-271	-92	-36	-26
在1273K分解时百分数/%		0.014	0.5	33
气态分子核间距 / Pm	92	127.6	141.0	162
气态分子的偶极距 / D	1.91	1.07	0.828	0.448
H-X 键能 / KJ.mol	569.0	431	369	297.1
沸点时密度 / g.cm ³	0.991	1.187	2.160	2.799
溶解度(293K,101kPa)/%	35.3	42	49	57
表现电离度(0.1mol.dm ⁻³ ,291K)/%	10	92.6	93.5	95

HF、HCl、HBr、HI

→酸性增强；

→X-还原性增强。

HI在常温时被空气中氧气氧化成 I_2 ，而氧化HBr则很缓慢，HCl则很稳定。

HF是弱酸：



在浓溶液中缔合： $HF + HF = (HF)_2$

H_2F_2 （为一元酸）的电离度大于HF：

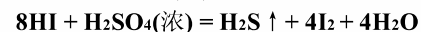
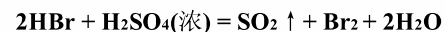


HF有腐蚀 SiO_2 和硅酸盐的特殊性质。

2. 氢卤酸的制法

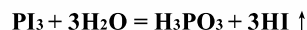
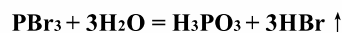
工业上： $H_2 + Cl_2 = HCl$

实验室： $2MX + H_2SO_4 = M_2SO_4 + 2HX \uparrow$

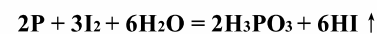


最好用非氧化性的磷酸。

非金属卤化物的水解：



或： $2P + 3Br_2 + 6H_2O = 2H_3PO_3 + 6HBr \uparrow$



三、卤化物和卤素互化物

1. 卤化物

F有很强的氧化性。元素形成氟化物其它元素往往表现最高氧化态。**F** → **I**，氧化性减弱。元素和**I**化合时，表现出较低的氧化态，如**CuI**。

大多数金属卤化物可以由元素的单质直接化合生成。 $nX_2 + 2M = 2MX_n$

卤化物熔点：若金属有低的电负性和较大的离子半径，其卤化物是离子型化合物，熔点高。金属的氧化数越高，半径越小，其卤化物的共价性越强，熔点低。

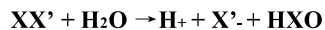
卤化物溶解度：氟化物常表现出与其它卤化物不一致。锂和碱土金属以及镧系元素的氟化物难容，重金属卤化物的溶解度次序为：



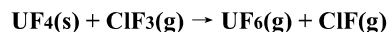
2. 卤素互化物

由两种卤素组成的化合物，叫卤素互化物。它们的分子有一个较重的卤原子和奇数个较轻的卤原子构成。通式为**XY**、**XY₃**、**XY₅**和**XY₇**，较重的、电负性较低的卤原子为中心原子。

中心卤素原子的氧化数决定于两种互相化合的卤原子的电负性差。当电负性差相当大时，中心卤原子的氧化数可以很高。如：**IF₇**、**BrF₅**、**ClF₃**，这类化合物中绝大多数是不稳定的，具有极强的化学活性，遇水发生分解：



所有卤素互化物都是氧化剂，**ClF₃**和**BrF₃**遇有机物发生剧烈反应(往往爆炸)，能燃烧石棉，能驱除许多金属氧化物中的氧：



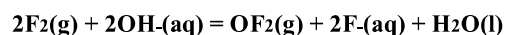
卤素互化物分子和离子的结构可以通过价层电子对互斥理论推导。

四、卤素的氧化物

卤素的氧化物

氧化态	-1	+1	+4	+5	+6	+7
F	OF ₂					
Cl		Cl ₂ O	ClO ₂		Cl ₂ O ₆	Cl ₂ O ₇
Br		Br ₂ O	BrO ₂		BrO ₃	Br ₂ O ₇
I			I ₂ O ₄	I ₂ O ₅		

最稳定的氟氧二元化合物不与玻璃起反应，这个强氟化试剂的氟化能力弱于**F₂**。**OF₂**可通过如下反应制备：



氯的氧化物中氯原子具有多种氧化态：

氧化态： +1 +4 +6 +7
 化学式： Cl₂O ClO₂ Cl₂O₆ Cl₂O₇
 状态和颜色： 棕黄气 黄色气 暗红色液 无色液

Cl_2O 溶于 H_2O 生成次氯酸，因此 Cl_2O 是次氯酸酐。 ClO_2 中 Cl 具有不寻常的氧化态+4，它是通过如下反应制得：



Cl_2O_6 中 Cl 的氧化态为+6，是自由基，固态时以离子型化合物 $[\text{ClO}_2]^+[\text{ClO}_4]^-$ 存在，其中 Cl 的氧化态+5和+7。

Cl_2O_7 通过 P_2O_5 脱 HClO_4 中的水制得。
所有氯的氧化物都受热和碰撞易发生爆炸。

五、卤素的含氧酸及其盐

四类含氧酸： HXO 、 HXO_2 、 HXO_3 、 HXO_4 。氧化态分别为+1、+3、+5、+7，都采取 sp^3 杂化。卤素原子和氧原子之间除有 sp^3 杂化轨道参与成键外。除氟外，还有氧原子中充满电子的 2p 轨道与卤素原子空 d 轨道形成 $d\text{-p}$ π 键。

种类

卤素的含氧酸

酸	次卤酸 (+1)	亚卤酸 (+3)	卤酸 (+5)	高卤酸 (+7)
氟	HOF			
氯	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
溴	HBrO	(HBrO ₂)	HBrO ₃	HBrO ₄
碘	HIO	(HIO ₂)	HIO ₃	H ₅ IO ₆ HIO ₄
盐	次卤酸盐	亚卤酸盐	卤酸盐	高卤酸盐

性质

氧化性增强					酸性增强
	次卤酸(+1)	亚卤酸(+3)	卤酸(+5)	高卤酸(+7)	
	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄	
	HBrO		HBrO ₃	HBrO ₄	
	HIO	HIO	HIO ₃	H ₅ IO ₆ HIO ₄	

1. 次卤酸及盐

(1) 次卤酸的酸性及氧化性

次卤酸的酸性和氧化性

次卤酸	酸性(K_a)	电对	E^\ominus/V
HClO	3.4×10^{-8}	HClO/Cl ₂	1.61
HBrO	2×10^{-9}	HBrO/Br ₂	1.60
HIO	2.5×10^{-11}	HIO/I ₂	1.44

酸性:都是弱酸,从上到下,酸性减弱,HClO最强。
氧化性:从上到下,氧化性减弱,HClO最强。

(2) 次氯酸的性质

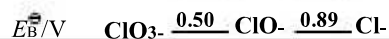
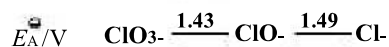
性质一:不稳定,易分解

在室温或阳光直接作用下, HClO分解:



次氯酸是强氧化剂,有杀菌和漂白的能力。

加热时发生歧化反应:



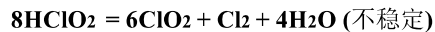
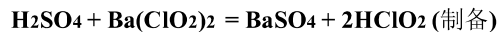
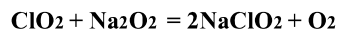
性质二：强氧化性

次氯酸及其盐都是强氧化剂，最有用的是NaClO：



2. 亚卤酸HXO₂

已知的亚卤酸仅有HClO₂。



3. 卤酸及盐

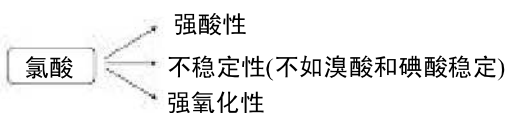
(1) 卤酸的酸性及氧化性

卤酸的酸性和氧化性

卤酸	酸性	电对	E/V
HClO ₃	强酸	ClO ₃ ⁻ /Cl ₂	1.47
HBrO ₃	强酸	BrO ₃ ⁻ /Br ₂	1.52
HIO ₃	中强酸	IO ₃ ⁻ /I ₂	1.19

结论 HClO₃酸性最强，HBrO₃氧化性最强。

(2) 氯酸的性质



性质一：不稳定性

氯酸只存在于水溶液中，可存在的最大质量分数是40%。

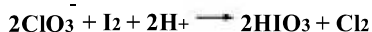
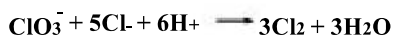
爆炸式的歧化分解反应：



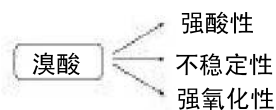
性质二：强氧化性

	ClO ₃ ⁻ /Cl ₂	BrO ₃ ⁻ /Br ₂	IO ₃ ⁻ /I ₂
⊖			
E/V	1.47	1.52	1.19

氯酸及其盐在酸性介质中都是强氧化剂



(3) 溴酸的性质



性质一：不稳定性

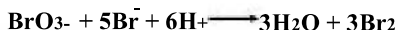
溴酸只存在于水溶液中，可存在的最大质量分数是50%：



性质二：强氧化性

	$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2$	$\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$	IO_3^-/I_2
E^\ominus			
$2\text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{X}^- \longrightarrow 2\text{HXO}_3 + \text{Br}_2$ (X=Cl, I)	1.47	1.52	1.19

在酸性介质中，溴酸盐能氧化溴离子成溴单质。利用这个反应可以测定溶液中的氢离子浓度，而避免了使用碱：



4. 高卤酸及盐

(1) 高卤酸的酸性和氧化性

高卤酸的酸性和氧化性

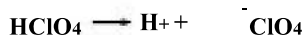
次卤酸	酸性	电对	E^\ominus/V
HClO_4	最强酸	$\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$	1.19
HBrO_4	强酸	$\text{BrO}_4^-/\text{BrO}_3^-$	1.74
H_5IO_6	弱酸	$\text{H}_5\text{IO}_6/\text{HIO}_3$	1.60

结论 HClO_4 酸性最强， HBrO_4 氧化性最强。

(2) 高氯酸的性质

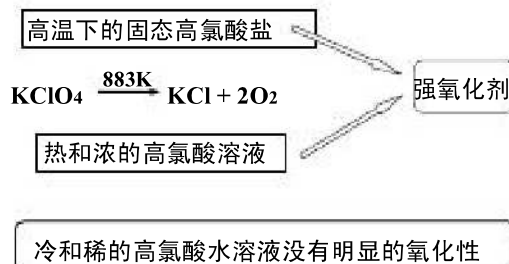


性质一：强酸性（最强的无机酸）



- ClO_4^- 为四面体构型，十分稳定；
- 无水高氯酸不稳定，易爆炸，但浓度低于60%的高氯酸水溶液对热很稳定。

性质二：氧化性



氯的含氧酸及其钠盐的性质变化规律表

氧化态	酸	热稳定性和酸强度	氧化性	盐	热稳定性	氧化性和阴离子碱强度
+1	HClO	增 大	减 弱	NaClO	增 大	减 弱
+3	HClO_2			NaClO_2		
+5	HClO_3			NaClO_3		
+7	HClO_4			NaClO_4		

热稳定性增高，氧化性减弱
从酸到盐

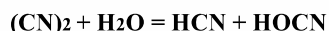
六、拟卤素和拟卤化物

某些负一价的离子在形成离子化合物和共价化合物时，表现出与卤离子相似的性质， $(\text{CN})_2$ ， $(\text{SCN})_2$ ， $(\text{OCN})_2$ ， CN^- ， SCN^- ， OCN^- 。

相似性：

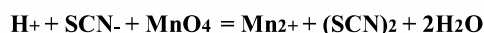
- 1、游离状态皆有挥发性；
- 2、与氢形成酸，除 HCN 外，酸性较强；
- 3、与金属化合生成盐，它们的 Ag(I) 、 Hg(I) 、 Pb(II) 盐均难溶于水。

4. 与碱和水的作用和卤素相似



5. 形成与卤素类似的配合物： $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ ， $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_4]$

6. 与卤离子一样也具有还原性



其还原能力的大小：



§ 17-3 含氧酸的氧化还原性

一、含氧酸氧化还原的周期性

1. 同一周期主族元素和同一周期过渡元素最高氧化态含氧酸的氧化性随原子序数递增而增强；
2. 同族主族元素最高氧化态含氧酸氧化性随原子序数增加呈现锯齿形变化；
3. 同族副族元素含氧酸的E值随原子序数Z的增加而略有下降；

4. 相同氧化态同一周期的主族元素的含氧酸和副族元素的含氧酸相比较，主族含氧酸的氧化性大于副族，如 $\text{BrO}_4^- > \text{MnO}_4^-$ ， $\text{SeO}_4^{2-} > \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ；

5. 同一元素的不同氧化态的含氧酸中，低氧化态含氧酸的氧化性较强，如 $\text{HClO} > \text{HClO}_2$ ， $\text{HNO}_2 > \text{HNO}_3$ 。

二、影响含氧酸氧化能力的因素

1. 中心原子结合电子的能力：用电负性表示中心原子的结合电子能力。

主族元素电负性变化规律与最高氧化态含氧酸氧化性变化规律基本上符合；副族元素虽然有较大的电负性，但它们的含氧酸或酸酐的E值一般偏低。

2. 中心原子和氧原子之间键的强度：

含氧酸还原为低氧化态或单质的过程中包括R-O键的断裂，因此，R-O键越强和必须断裂的R-O键愈多，则酸愈稳定，氧化性愈弱。

R-O键的强度因素有中心原子的电子层结构，成键情况，弱酸H⁺离子反极化作用和温度等。

3. 在含氧酸还原过程中伴随发生的其它过程的能量效应。