

第14章 卤素

14--1 卤素的通性

14--2 卤素单质

14--3 氟氯溴碘的化合物



本章要求：

- 1、熟悉卤素及其重要化合物的基本化学性质、结构、制备和用途。
- 2、熟悉卤素单质和次卤酸及其盐发生歧化反应的条件和递变的规律。

本章重点： 卤素及其重要化合物的基本化学性质，结构。

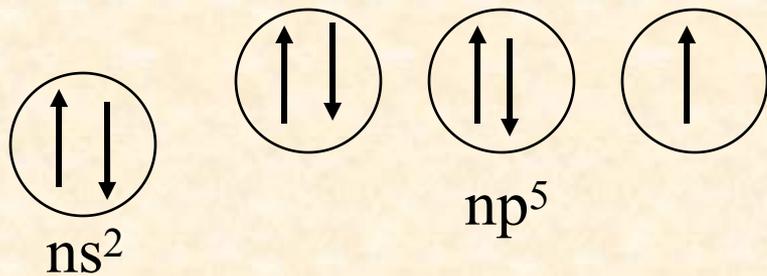
本章难点： 卤素重要化合物的结构。



14-1 卤素的通性

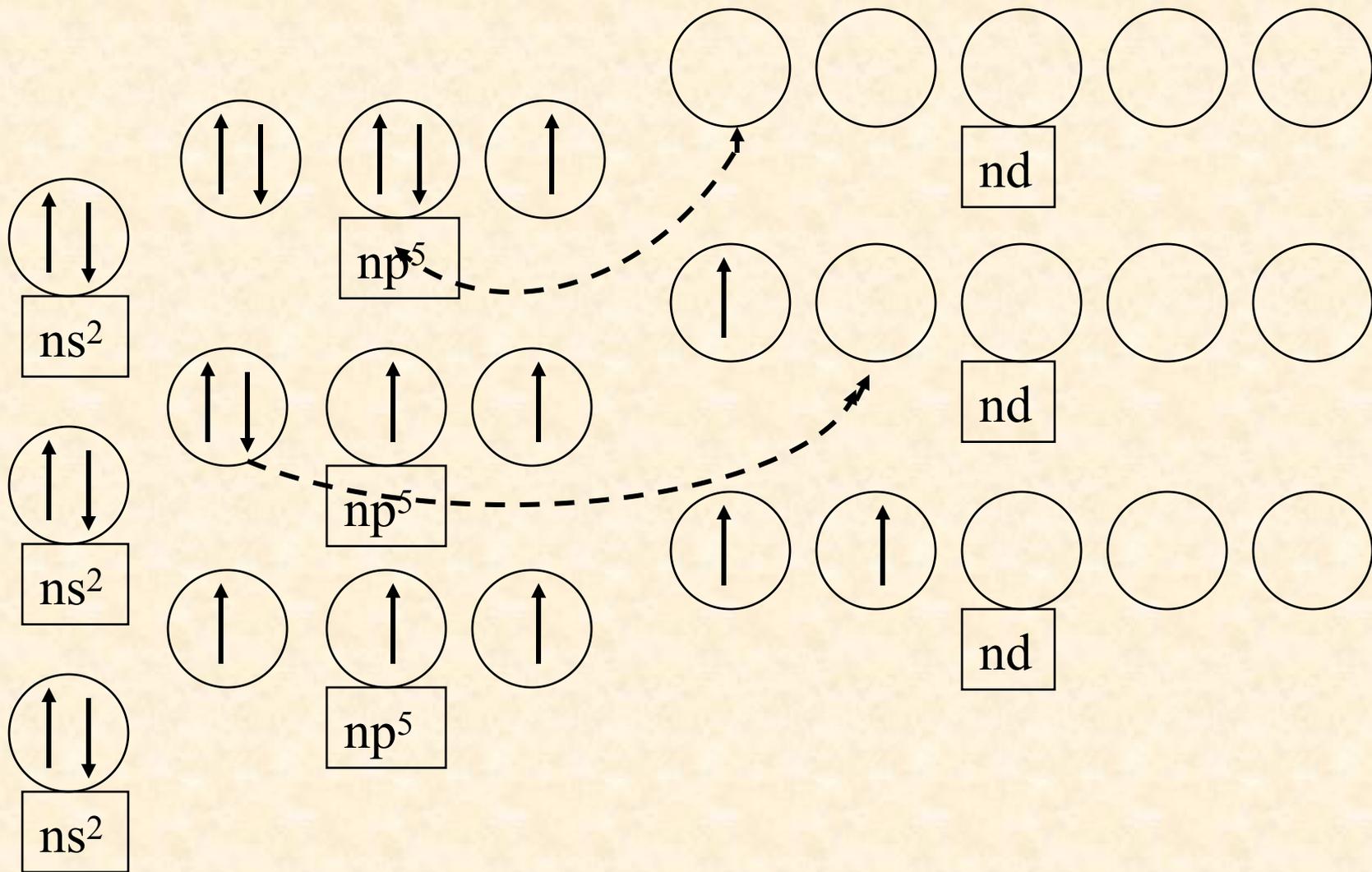
卤素元素包括氟（F）、氯（Cl）、溴（Br）、碘（I）、砹（At）。

一、价电子层结构及氧化态
卤素的价电子层为 ns^2np^5 。



从结构可知，卤素与同周期稀有气体的八隅结构比较，只少一个电子。这就使本族元素极易再得到一个电子，以达到稳定的电子层结构。所以卤素的非金属性都比较强，且在自然界中无游离态存在。而卤素主要的氧化态为-1。





从上可知，卤素(除氟外)还可以在化合物中形成正的氧化态，且是常按+1、+3、+5、+7的方式递增的，如： HIO , HIO_2 , HIO_3 .等

二、成键特征

卤素既能形成典型的离子键 (NaCl , CaBr_2), 也能形成众多的共价键。

卤素和准金属或非金属元素形成的化合物, 都是以共价键相结合的(PCl_3 , SF_6)。卤素与这些元素原子间除形成 σ 键外, 还可以通过卤素原子上的孤对p电子与其它元素原子中的空的d轨道形成p-d反馈 π 键。如 SiCl_4 ($\text{Si}: 3s^2 3p^2 3d^0$)。

因卤素离子有p孤对电子, 故可形成配位键(HgI_4^{2-} , $\text{Hg}^{2+}: 5d^{10} 6s^0$)。

卤素呈正氧化态时均以共价为特征, 主要是呈现在氯、溴、碘的氧化物和含氧酸。如: BrO_2 等。

由于氟的电负性是最大的, 且最外电子层没有d电子, 所以在氟的化合物中, 氟的氧化态总是-1的。



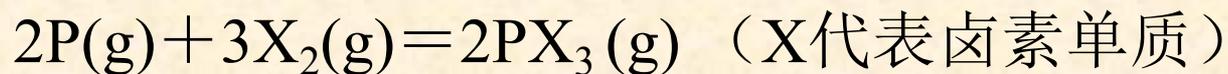
三、卤素的基本性质

性质	氟	氯	溴	碘
物态(298K,101.3kPa)	气体	气体	液体	固体
颜色	淡黄色	黄绿色	红棕色	紫黑色
熔点/K	53.38	172	265.8	386.5
沸点/K	84.86	238.4	331.8	457.4
在水中的溶解度(mol/L)	反应	0.09	0.21	0.0013
共价半径/pm	64	99	114.2	133.3
X-共价半径/pm	133	181	196	220
第一电离能(kJ/mol)	1681	1251	1140	1008
电子亲合能(kJ/mol)	327.9	348.4	324.6	295.3
X-的水合能(kJ/mol)	-507	-368	-335	-293
X ₂ 的离解能(kJ/mol)	156.9	242.6	193.8	152.6
电负性	3.98	3.16	2.96	2.66



从表中可看到，从氯到碘其电子亲合能和单质的离解能都依次减小，而氟的这些性质却反常于变化规律。因为氟的原子半径特别的小，其核周围电子的密度较大，当它接受外来一个电子或共用电子对成键时，将引起电子间较大的斥力，这种斥力部分地抵消了气态氟形成气态氟离子，或氟形成单质分子时所放出的能量。所以氟的电子亲合能小于氯， F_2 的离解能也 Cl_2 比小。

尽管氟的电子亲合能小于氯，但因氟分子的离解能较小， F^- 离子的水合能较大，所以氟在卤素中是个最强的氧化剂。



元素电势图



14-2 卤素单质

一、物理性质

卤素单质	氟	氯	溴	碘
聚集状态	气	气	液	固
颜色	浅黄	黄绿	红棕	紫黑
熔点/°C	-219.6	-101	-7.2	113.5
沸点/°C	-188	-34.6	58.78	184.3
汽化热/ (kJ·mol ⁻¹)	6.32	20.41	30.71	46.61
溶解度/g·(100gH ₂ O) ⁻¹	分解水	0.732	3.58	0.029
密度/(g·cm ⁻³)	1.11(l)	1.57(l)	3.12(l)	4.93(s)



1、聚集状态：这与卤素的分子间的作用力大小有关（范德华力）。

2、颜色：从 F_2 到 I_2 ，物质的颜色变深。

这与物质吸收光的波长不同有关，而吸收光的波长的长短与物质分子内电子的能级差有关（ $\Delta E = h\nu = h/\lambda$, $\lambda = h/\Delta E$, 电子层愈多，外层的电子能级相差愈少）。

从 F_2 到 I_2 ，能级间隔 \downarrow ，电子跃迁所需能量 \downarrow ， λ 大，物质呈现的颜色深。

3、溶解度：“相似相溶”。碘在不同极性的溶剂中其溶解度有所不同，这与它的溶剂化或是被离子极化而产生诱导偶极有关（在极性溶剂中）。（ $I_2 + I^- = I_3^-$ ）。

4、所有卤素均具有刺激气味，有毒。



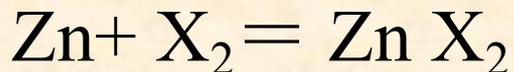
二、单质的化学性质

卤素是化学性质活泼的非金属元素。从氟到碘，元素的非金属性及单质的化学活泼性依次减弱。

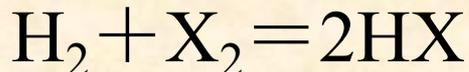
对于卤素单质的化学性质的变化，可以从有关的分子结构、分子的解离能、形成的卤化物的晶格能、键能以及有关的电极电势等来说明。

卤素的一些重要的化学反应：

1、与金属和非金属单质的反应



2、与氢气的反应



3、与水的反应

发生氧化反应 $2X_2 + 2 H_2O = 4HX + O_2$

激烈程度: $F_2 > Cl_2 > Br_2$

发生歧化反应 $X_2 + H_2O = HXO + HX$

$$K(Cl_2) = 4.8 \times 10^{-4}$$

$$K(Br_2) = 5.0 \times 10^{-9}$$

$$K(I_2) = 3.0 \times 10^{-13}$$

因此: $Cl_2 > Br_2 > I_2$

由于 K 很小, 难怪人们将其水溶液叫“氯水”、“溴水”和“碘水”。
在碱存在下, 促进 X_2 在 H_2O 中的溶解, 歧化:



Cl_2 在 $20^\circ C$ 时只有前一反应进行, $70^\circ C$ 时后一反应才进行得很快;

Br_2 在 $20^\circ C$ 时两个反应都进行很快, $0^\circ C$ 时后一反应才较缓慢;

I_2 在 $0^\circ C$ 时后一反应也进行得很快, I_2 与碱反应只能得到碘酸盐



三、卤素单质的制备:

卤素主要以卤化物形式存在于自然界。氟的资源是 CaF_2 (萤石) 和磷灰石; 氯、溴是海水和盐湖卤水; 碘是碘酸盐沉积.



萤石



冰晶石



智利硝石



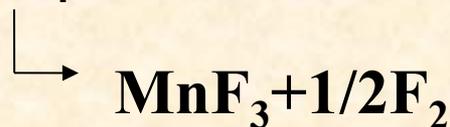
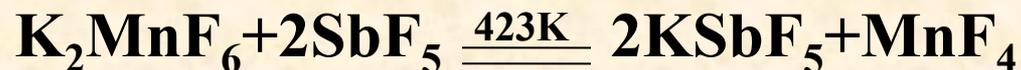
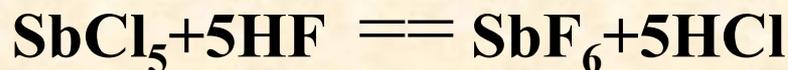
1、F₂的制备

电解法

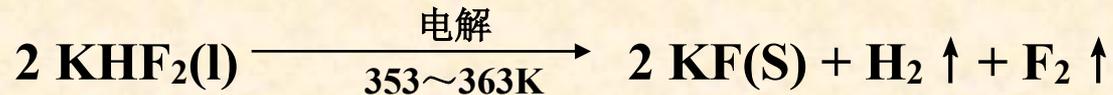


电解质：氟氢化钾（ KHF_2 ）+ 氟化氢（ HF ）

化学方法

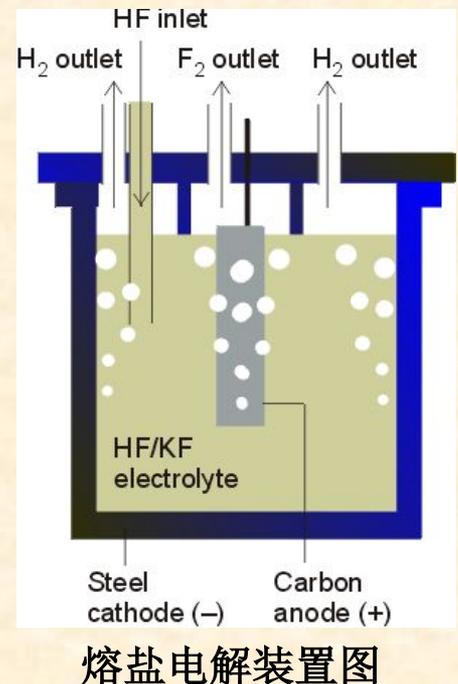


目前氟的工业制备技术 已有了很大的改进:



电解过程中要不断添加无水 HF 液体。

由于 F_2 的制备和储运有极大不便，人们常用 $\text{IF}_2 \cdot \text{AsF}_6$ 的热分解方法制取少量 F_2 ：

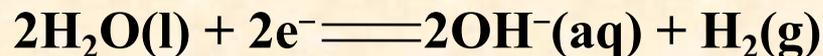


日本在1999年10月已将其研制的氟气发生器正式推向市场。俄国、德国、中国也先后开展了此项研究工作。

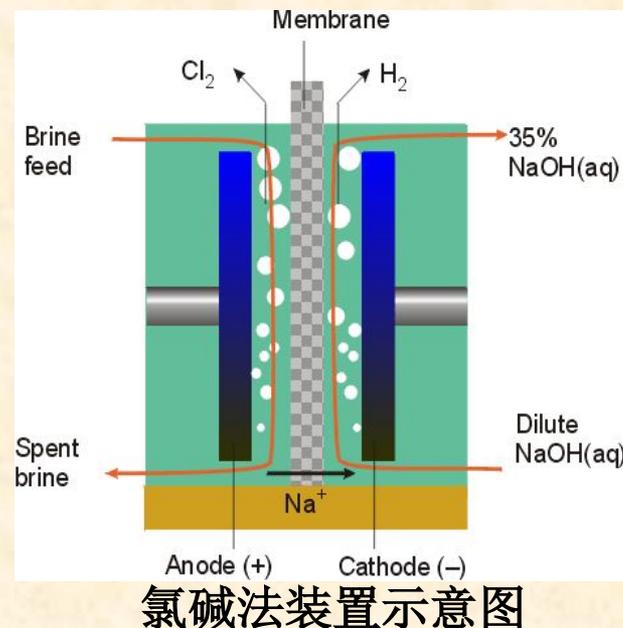
20 世纪 80 年代中、后期西方国家氟的年生产能力约为 2400 t. 其中 55 % 用于生产 UF_6 ，40 % 用于生产 SF_6 ，其余用于制造 CF_4 和氟化石墨（用于电池）等。生产的 F_2 或者就地使用（例如制造 UF_6 和 SF_6 ），或者液化或装入高压钢瓶中投入市场。

2、氯的制备

工业上利用离子交换膜法 (*membrane process*) 电解NaCl水溶液生产Cl₂



Cl₂/Cl⁻ 电对的标准电极电势 ($\phi^\theta = +1.36$ V) 同样比 O₂/H₂O 电对高, 但选择对 O₂ 的超电压较高的电极材料可以阻止水氧化. 目前最好的阳极材料是 RuO₂. 隔开阳极室和阴极室之间的薄膜是一种带有支链 (支链上有磺酸基或羧酸基或羧基) 的聚全氟乙烯骨架高分子离子交换膜, 它允许 Na⁺ 由阳极室迁移至阴极室以保持电解过程中两室的电荷平衡, 而不让 OH⁻ 按相反方向流向阳极室, 使得整个电解过程得以进行.



实验室用氧化剂MnO₂、KMnO₄与浓盐酸反应制取Cl₂。

Cl₂是最重要的化学工业品之一, 全世界年生产力约为4×10⁷ t. 氯产量还是一个国家 (或一个地区) 化学工业能力的标志. 由于包括生态原因在内的诸多原因, 氯在塑料、纸浆漂白等领域逐渐被其他化学品所代替.

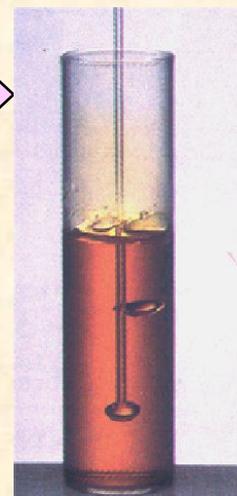
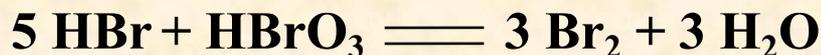


3、溴和碘的制备

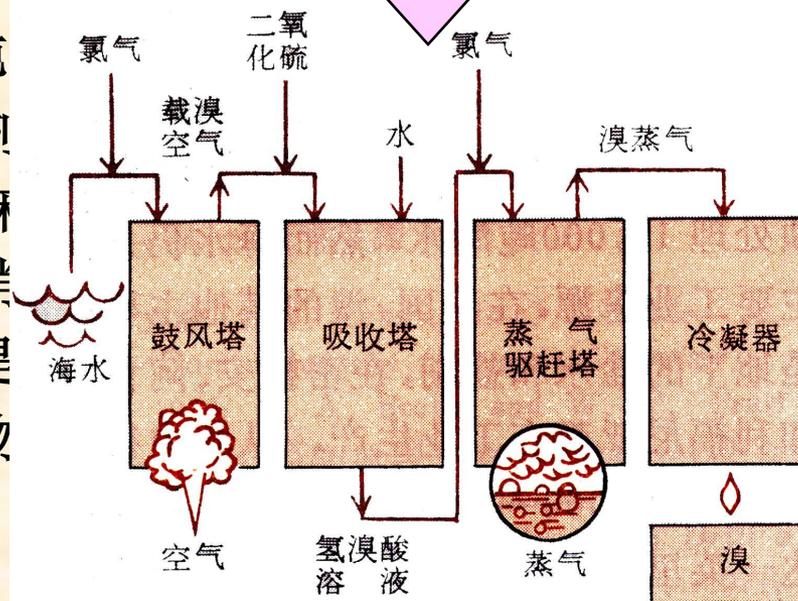
化学法氧化海水中的 Br^- 和 I^- 可以制得 Br_2 和 I_2 ，通常用 Cl_2 作氧化剂，得到的 Br_2 和 I_2 用空气从溶液中驱出：



空气驱出的 Br_2 被碳酸钠溶液吸收后歧化生成溴化钠和溴酸钠，用 H_2SO_4 酸化时发生反歧化反应重新生成 Br_2 ：

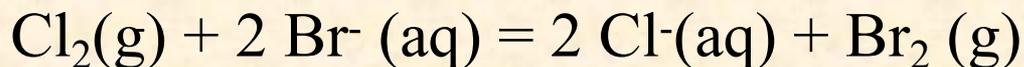


溴的世界年产量仅为氯的百分之一(约 $4 \times 10^5 \text{ t}$)，而碘的世界年产量仅约万余吨由溴制造的有机化学产品用做燃料添加剂、阻燃剂、灭火剂、催泪毒剂、吸入性麻醉剂和染料. 碘和碘化合物用于催化剂、消毒剂、药物、照相业、人工造雨等，碘是维持甲状腺正常功能的必需元素，碘化物可防止和治疗甲状腺肿大。



试写出将盐卤中的 Br^- 转化为 Br_2 的反应方程式和电位，从热力学观点 Br^- 可被 O_2 氧化为 Br_2 ，但为什么不用 O_2 达到此目的？

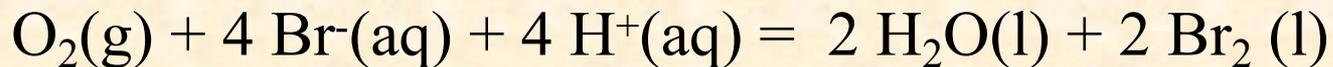
Br^- 用 Cl_2 氧化：



$$E^\ominus = 1.35\text{V} - 1.07\text{V} = +0.26\text{V}$$

得到的挥发性 Br_2 以蒸气--空气混合物形式离开体系。

从热力学角度 Br^- 在酸性溶液中可被 O_2 所氧化：



$$E^\ominus = 1.23\text{V} - 1.07\text{V} = +0.16\text{V}$$

但该反应在 $\text{pH} = 7$ 的溶液中不能进行 ($E = -0.15\text{V}$)。尽管酸性溶液中反应在热力学上是有利的，但反应速率是否足够大仍值得怀疑，因为 O_2 的反应涉及约 0.6V 的超电位。即使酸性溶液中的反应在动力学上也是有利的，但由于需要将如此大量的盐卤酸化然后将废液中和，在经济上显然没有吸引力。

14-3 氟氯溴碘的化合物

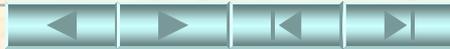
一、卤化氢和氢卤酸

卤素与氢所形成的二元化合物称为卤化氢，其通式为HX，它们的水溶液称为氢卤酸。

1、卤化氢和氢卤酸的物理性质：

常温下，卤化氢都是无色具有刺激性气味的气体。

性质	HF	HCl	HBr	HI
熔点/K	190.0	158.0	184.5	222.2
沸点/K	292.5	188.1	206.0	237.6
ΔH (kJ/mol)	-271	-92.3	-36.4	26.5
在1273K的分解百分数	忽略	0.0014	0.5	33
键能(kJ/mol)	568.6	431.8	365.7	298.7
气化热(kJ/mol)	30.31	16.12	17.62	19.77
水合热(kJ/mol)	-48.14	-17.58	-20.93	-23.02

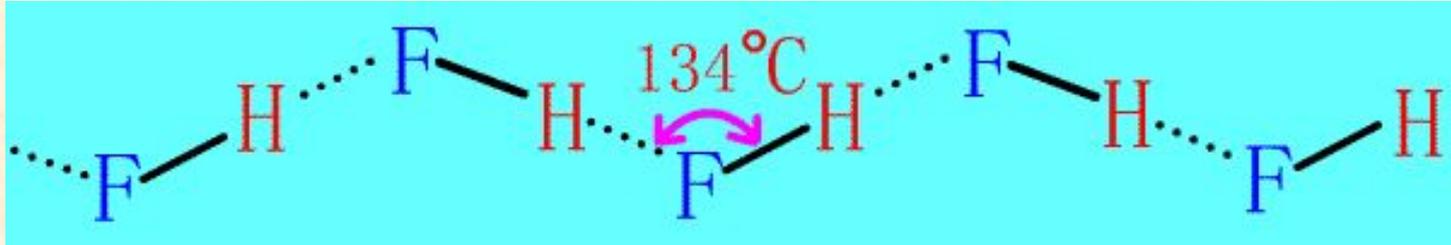


	HF	HCl	HBr	HI	
$\mu / (10^{-30} \text{C} \cdot \text{m})$	6.37	3.57	2.76	1.40	分子极性↓
m.p./°C	*-83.57	-114.18	-86.87	-50.80	熔点↑
b.p./°C	* 19.52	-85.05	-66.71	-35.1	沸点↑
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-271.1	-92.3	-36.4	-26.5	稳定性↓
分解温度/°C	>1500	1000		300	
键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	570	432	366	298	
	酸性	弱	→		强

从上表可知，随着HX分子量的增大，HX的一些基本性质呈现出有规则的变化。但如同卤素单质中的氟具有反常性质一样，HF的某些性质表现得很为特殊。

卤化氢都是分子型物质。熔点，沸点都是很低的，而由于HF存在分子间氢键，使它的熔、沸点反常地升高。

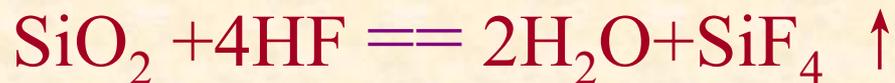




HF的熔点和沸点高于其它的卤化氢主要是由于HF的分子间存在氢键，形成氟化氢的缔合分子 $(HF)_n$ 。氟化氢在气态、液态和固态都有不同程度的缔合。

卤化氢都是极性分子，均易溶于水，水溶液称为氢卤酸。除了HF外都是强酸。

氢氟酸虽是弱酸，但它却具有与二氧化硅或硅酸盐（玻璃的主要成分）反应生成气态的 SiF_4 特殊性质，而作为强酸的其它氢卤酸反而没有这种特性：



原因是生成物 SiF_4 中的硅--氟键几乎是共价单键中最强的（键能是540kJ/mol，氢-氟键是568kJ/mol）。



二、化学性质

1、热稳定性:



2、还原性:

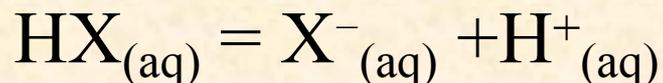
卤化氢的还原性和其相应的热稳定性密切相关，碘化氢的热稳定性最小，最易分解，它的还原性最强。



3、酸性:



酸性的强弱可以用热力学来进行分析:

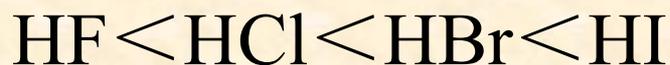


酸性强度可以用电离平衡常数K来反映，而K与自由能的关系为： $\Delta G^{\theta} = -RT \ln K = \Delta H^{\theta} - T \Delta S^{\theta}$



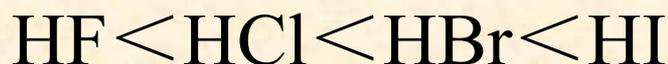
$$\Delta G^{\theta} = -RT \ln K = \Delta H^{\theta} - T \Delta S^{\theta}$$

对于 ΔH^{θ} ，都是放热，而且是所放的热是：

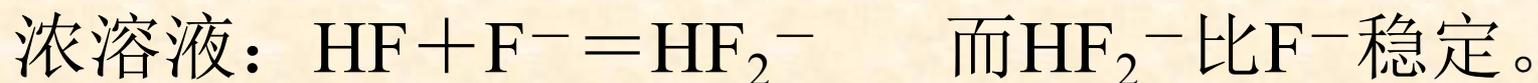


X^{-} 的离子半径是随着原子序数的增大而增大的，而离子的半径小，则水合作用就小，熵变就小，在电离过程中除了HI的熵变是增大的，其它都是减小，且减小的程度是： $HF > HCl > HBr$ 。

因此从热力学来看，酸性是：

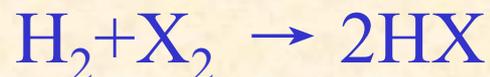


氢氟酸的酸性与溶液的浓度有关，但总的说来它是弱酸，在水溶液中存在下面平衡：



卤化氢的制备

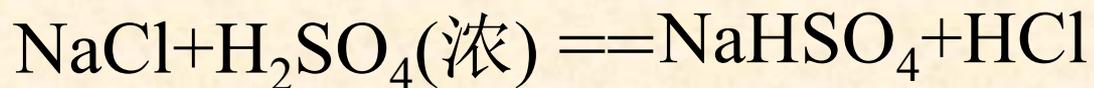
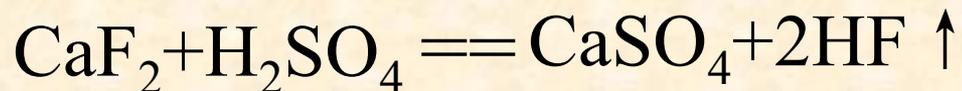
1. 直接合成



氟和氢虽可直接化合，但反应太猛烈且 F_2 成本高。

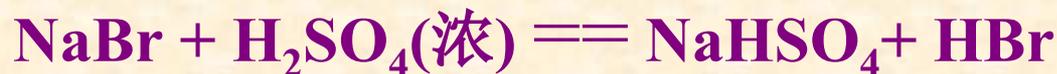
溴与碘和氢反应很不完全而且反应速度缓慢。

2. 浓硫酸与金属卤化物作用



问题：用此方法能否制备HBr，HI？

不能，因为热浓硫酸具有氧化性，把生成的溴化氢和碘化氢进一步氧化。



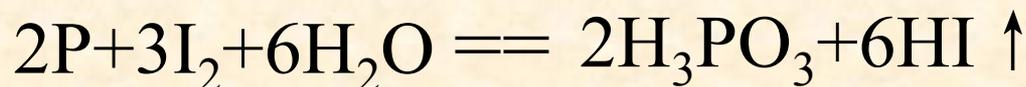
如何解决此问题？

采用无氧化性、高沸点的浓磷酸代替浓硫酸即可。



3. 非金属卤化物的水解

这类反应比较剧烈，适宜溴化氢和碘化氢的制取，把溴逐滴加在磷和少许水的混合物上或把水滴加在磷和碘的混合物上。



4、碳氢化物的卤化



二、卤化物 卤素互化物 多卤化物

1、卤化物

卤素与电负性较小的元素所生成的化合物叫做卤化物。

从形成卤化物的元素来区分，卤化物可分为金属卤化物和非金属卤化物两大类；从卤化物的键型区分，可分为离子型卤化物和共价型卤化物两大类。

(1) 离子型： IA、II A、La系、Ac系。

(2) 共价型： 非金属卤化物HX、 BX_3 、 SiX_4 ……

高氧化态 (≥ 3) 金属卤化物 $FeCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ ……

(3) 过渡型 层状 $CdCl_2$ 、 $FeBr_2$ 、 BiI_3 ……

链状 $PdCl_2$



性质:	离子型	共价型
熔点:	高	低
溶解性:	大多易溶于水	易溶于有机溶剂
导电性:	水溶液, 熔融导电	无导电性
	金属卤化物	非金属卤化物
水解性:	对应氢氧化物不是强碱的都易水解, 产物为氢氧化物或碱式盐	易水解, 产物为两种酸 $\text{BX}_3, \text{SiX}_4, \text{PCl}_3$

如: $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$, SbOCl , BiOCl



卤化物的键型及性质的递变规律:

同一周期: 从左到右, 阳离子电荷数增大, 离子半径减小, 离子型向共价型过渡, 熔沸点下降。

例如:	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄
b.p./°C	1465	1412	181(升华)	57.6

同一金属不同卤素: AlX₃ 随着X半径的增大, 极化率增大, 共价成分增多。

例如:	离子键		共	价	型
	AlF ₃	AlCl ₃	AlBr ₃	AlI ₃	
b.p./°C	1272	181	253	382	



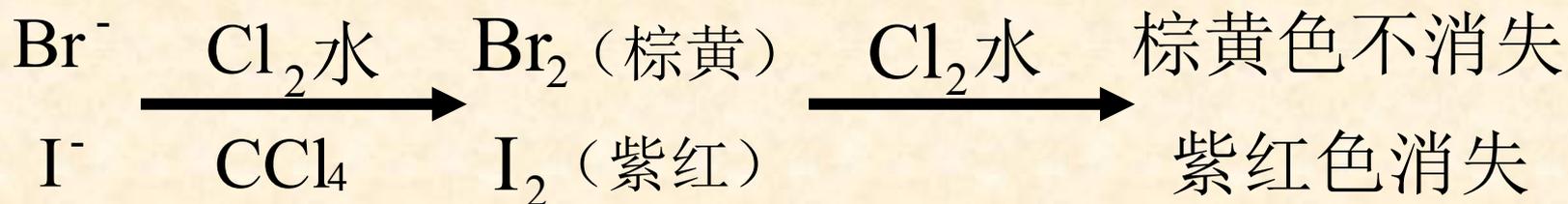
I A的卤化物均为离子键型，随着离子半径的减小，晶格能增大，熔沸点增大。

例如：	NaF	NaCl	NaBr	NaI
m.p./°C	996	801	755	660

同一金属不同氧化值：高氧化值的卤化物共价性显著，熔沸点相对较低。

例如：	SnCl ₂	SnCl ₄ ;	SbCl ₃	SbCl ₅
m.p./°C	247	-33	73.4	3.5

鉴定I⁻、Br⁻混合溶液：



二、卤素互化物

不同卤素原子之间以共价键相结合形成的化合物称为卤素互化物。如 IF_5 、 IBr 等。

卤素互化物具有 XX'_n 通式，式中 n 为奇数，即1、3、5、7。卤素互化物都是共价型化合物，中心原子为电负性小而半径大的卤素，配位原子为电负性大而半径小的卤素。通常状况下，都是气体或低沸点易挥发的液体。

绝大多数的卤素互化物的稳定性较小。它们的化学性质类似于卤素单质，均为强氧化剂，可与多数金属或非金属反应生成相应的卤化物。

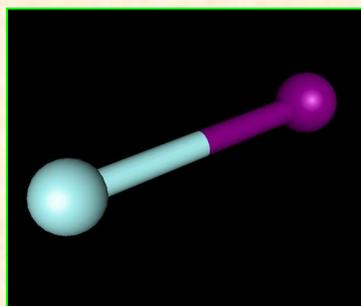
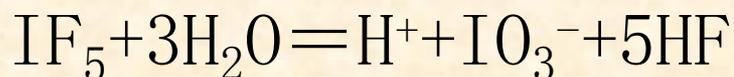
卤素互化物都容易发生水解作用，生成卤离子和卤素的含氧酸根离子，而一般是分子中较大的卤原子生成含氧酸根离子：



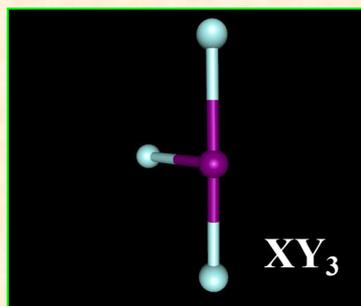
卤素互化物的性质与卤素单质相似，发生类似的反应，但不稳定，因此化学活性更强些。如与水的反应：



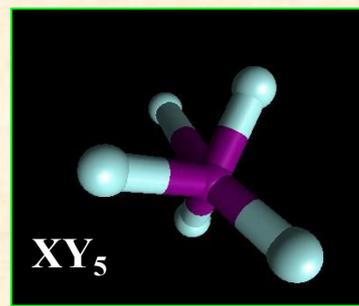
溴和氧气的生成说明互化物具有更强的氧化性。



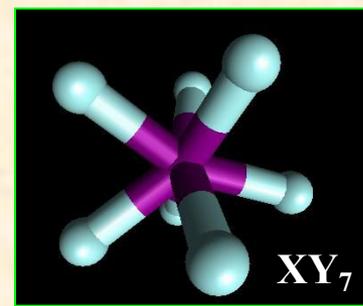
XY



XY₃



XY₅



XY₇

多原子卤素互化物的空间构型



三、多卤化物

指金属卤化物与卤素互化物的加合物。

通式： $M^+ [X_m Y_n Z_p]$

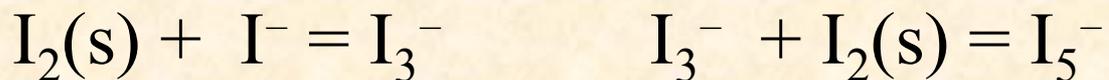
X、Y、Z是相同的或不同的卤素原子，

$$m + n + p = 1、3、5、7、9$$

M: IA、IIA较大的原子。

例： KI_3 ， KI_5 ， KI_7 ， KI_9 ， $RbBrCl_2$ 。

$I_2(s)$ 溶于KI溶液中：



多卤化物的几何构型由VSEPR推测。

例： $\text{Cs}^+ [\text{BrICl}]^-$

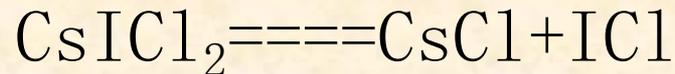
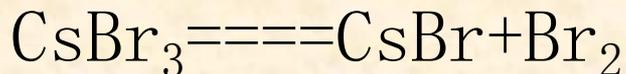
Cs^+ 与 $[\text{BrICl}]^-$ 为离子键。

$[\text{BrICl}]^-$ 中电负性最小(原子量最大)的卤素原子为中心原子。

中心原子I价层电子对数目 = $(7+1+1+1) / 2 = 5$

价电子几何分布：**tbp** (三角双锥体) (对应“价键理论” sp^3d^2 杂化)

多卤化物热稳定性差，受热分解：



分解产物总是生成最高晶格能的一种卤化物 (原子半径小的卤化物)



四 拟卤素

拟卤素——性质与卤素单质相似的某些原子团称为拟卤素，又称类卤素。它们的负一价离子化合物称为拟卤化合物。如：

拟卤素	拟卤离子	拟卤化合物
氰 $(\text{CN})_2$	CN^-	KCN
氧氰 $(\text{OCN})_2$	OCN^-	KOCN
硫氰 $(\text{SCN})_2$	SCN^-	KSCN
硒氰 $(\text{SeCN})_2$	SeCN^-	KSeCN

拟卤素与卤素性质的对比：

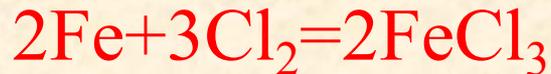


1、游离态时皆是二聚体。

如 $(\text{CN})_2$ $(\text{SCN})_2$ $(\text{OCN})_2$ $(\text{SeCN})_2$

2、与金属反应均生成负一价离子的盐

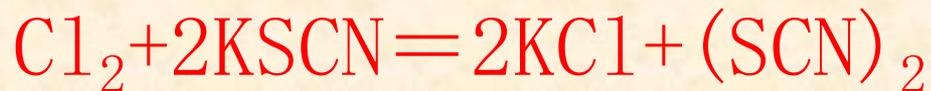
如： $2\text{Fe}+3(\text{SCN})_2=2\text{Fe}(\text{SCN})_3$



3、与氢形成氢酸，但酸性很弱。

如： HCN 、 HSCN 、 HOCN

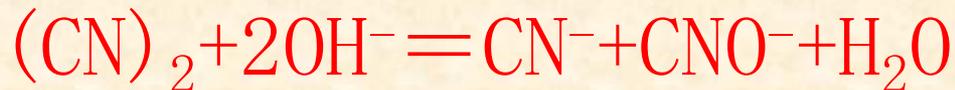
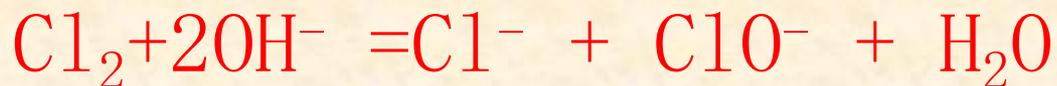
4、与卤素发生置换反应：



5、拟卤化合物的还原性



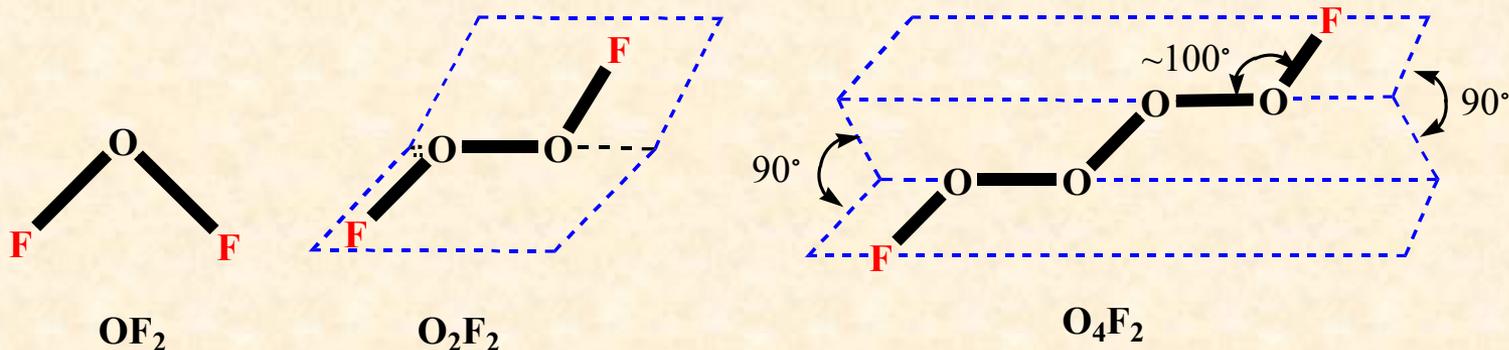
6、与碱发生歧化反应



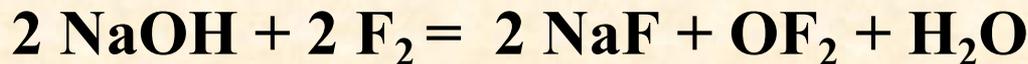
四、卤素的氧化物和含氧酸及其盐

1、卤素的氧化物：

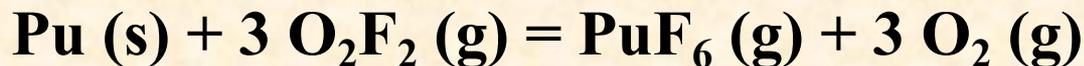
制备出的这类化合物并不少，但其中大多数不稳定而且难得用到。



OF₂室温下稳定，不与玻璃起反应，是个强氟化剂，但弱于F₂本身



O₂F₂是比 ClF₃更强的氟化剂，能将金属Pu及其化合物氧化至 PuF₆：



该反应用来从废核燃料中以挥发性 PuF₆ 的形式除去强放射性的金属 Pu。





其中的 ClO_2 和 ClO_3 为自由基，而且显示氯的非常见氧化态。
 液态 ClO_3 为二聚体 Cl_2O_6 ，固态的存在形式则为 $[\text{ClO}_2]^+[\text{ClO}_4]^-$ 。
 唯一以工业规模生产的只有 ClO_2 ：



ClO_2 易爆炸，通常只在生产现场就地消耗，甚至要以不活泼气体（如 N_2 或 CO_2 ）将其稀释后使用。 ClO_2 主要用于纸浆漂白、污水杀菌和饮用水净化。

2、卤素的含氧酸和含氧酸盐

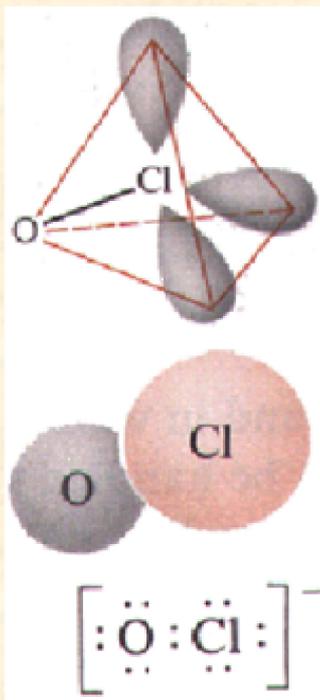
名称	氟	氯	溴	碘
次卤酸	HOF	HClO	HBrO	HIO
亚卤酸		HClO ₂	HBrO ₂	HIO ₂
卤酸		HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃
高卤酸		HClO ₄	HBrO ₄	HIO ₄ , H ₅ IO ₅



各类卤素含氧酸根的结构

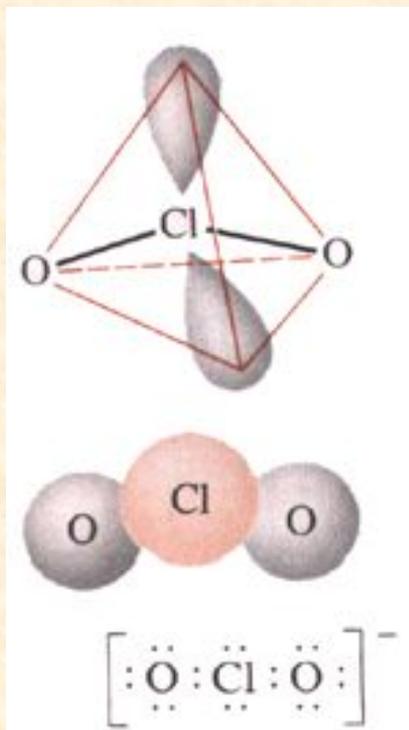
+1

HXO
次卤酸



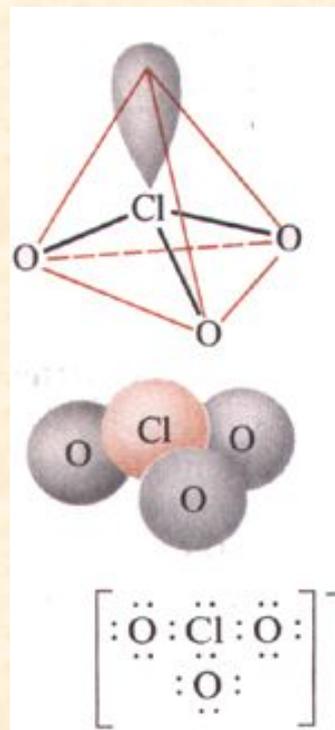
+3

HClO_2
亚卤酸



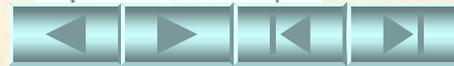
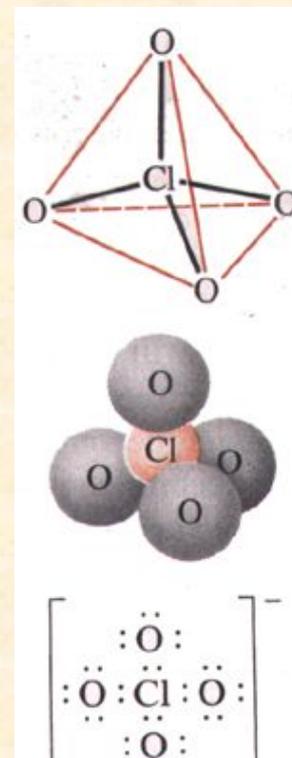
+5

HXO_3
卤酸



+7

HXO_4
高卤酸

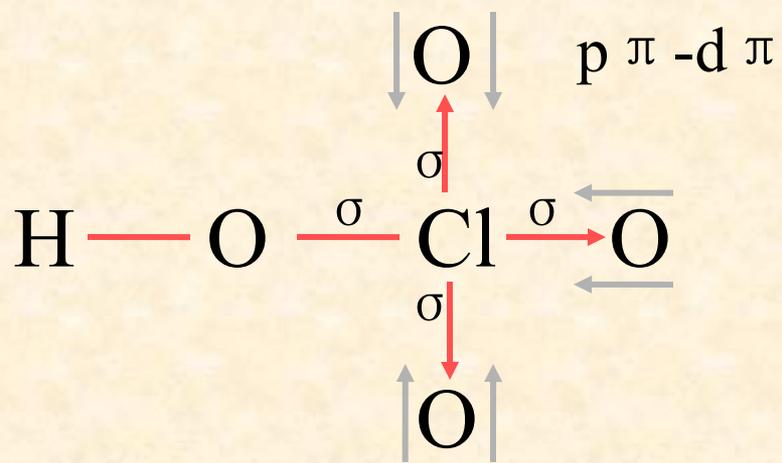
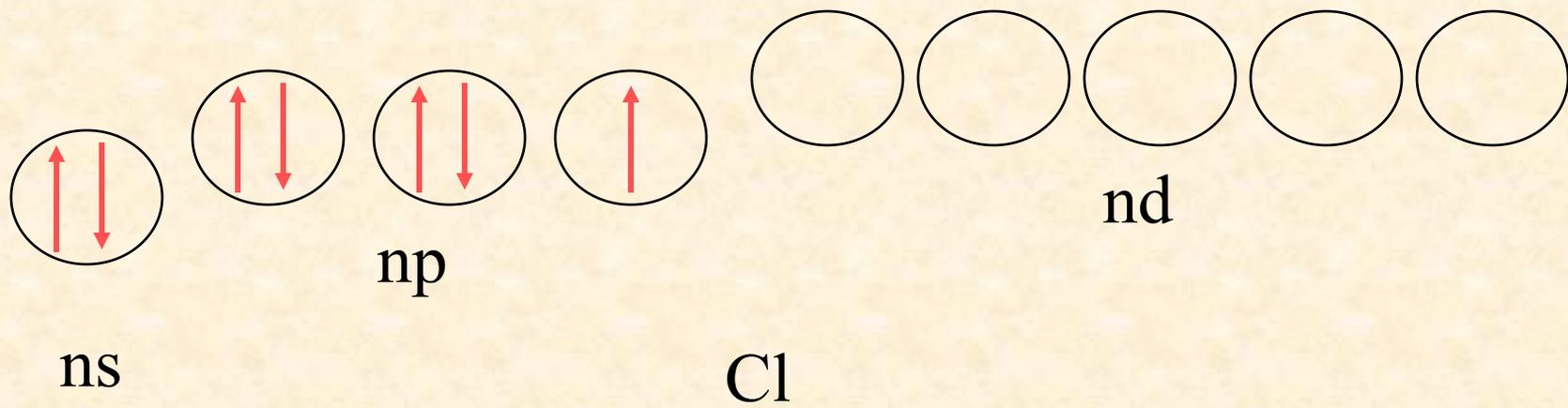
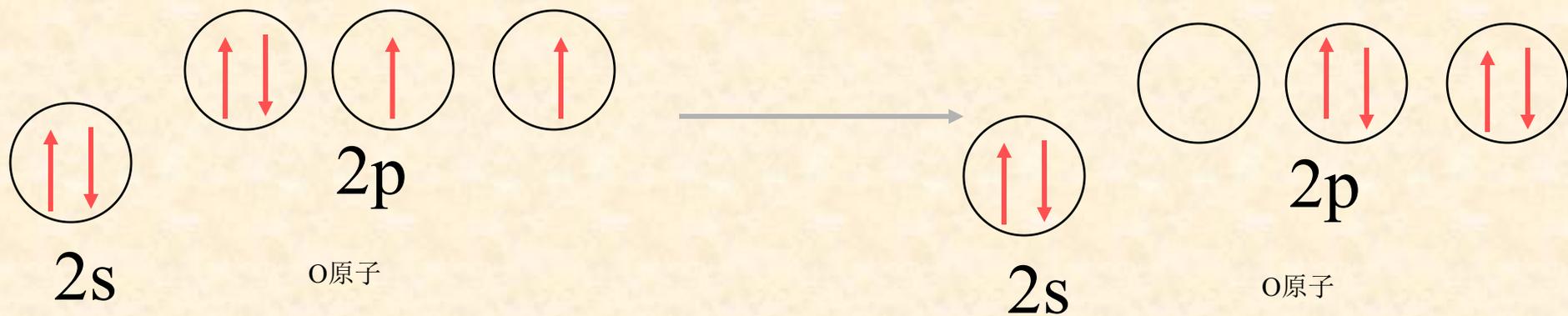


各种卤酸根离子的结构，除了 IO_6^{5-} 离子是 sp^3d^2 杂化外，其余都是 sp^3 杂化类型。相应酸根的构型分别是： XO^- 呈直线型， XO_2^- 为V型， XO_3^- 为三角锥型， XO_4^- 为四面体型。

亚卤酸、卤酸及高卤酸中的卤素与氧原子间除正常的 σ 键和 σ 配键外，还存在有 $\text{p}\pi\text{-d}\pi$ 反馈 π 键。如高氯酸的价键结构如下：

在 HClO_4 中，氯原子与一个羟基中的氧原子形成一个 σ 键，与其余三个非羟基氧先形成三个自氯至氧的 σ 配键，再由氧原子中成对电子所在的 P_y 、 P_z 轨道与中心氯原子的空 d 轨道相互重叠形成自氧与氯的 $\text{p}\pi\text{-d}\pi$ 反馈 π 键。具体结构如下：





卤素的含氧酸大多数都不稳定,如HFO在室温下即自发分解为HF和O₂。

卤素的含氧酸中,只有HClO₄, HIO₃, H₅IO₆可以纯酸的形式稳定存在,其余皆存在于不同浓度的水溶液中。

卤素含氧酸均有氧化性,其中以HBrO₄的氧化性最强,其次是H₅IO₆和HClO。

氯的含氧酸的氧化性是: $\text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_4^-$

物质的氧化性取决于它获得电子后所起的化学变化的能量效应,而与物质氧化态高低之间没有必然的联系。化学变化中放出的能量越多,则氧化性越强。对氯的含氧酸来说,其能量效应主要来源于键的改组,即拆开旧键和形成新键过程中键能变化,由于氯的含氧酸的还原产物是相同的(为Cl⁻和H₂O),因此它们氧化性强弱主要取决于拆开旧键的难易。

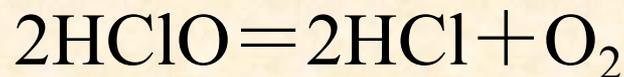


从 ClO^- 到 ClO_4^- ，卤素与氧原子间除正常的 σ 键和 σ 配键外，还存在有 $p-d$ π 反馈 π 键， $\text{Cl}-\text{O}$ 键的强度增加，键长缩短，键能增加，而且分子中的 $\text{Cl}-\text{O}$ 键数依次增加，因此破坏 ClO_4^- 结构耗能最多，破坏 ClO^- 结构耗能最小。这就是氧化性 $\text{ClO}^- > \text{ClO}_2^- > \text{ClO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ 的主要原因。

氧化性 $\text{ClO}^- > \text{ClO}_2^- > \text{ClO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ 并不是特殊情况，不仅氯的含氧酸是这样，溴、碘的含氧酸也基本如此，而且其它元素的含氧酸一般也有这种规律(如 $\text{HNO}_2 > \text{HNO}_3$)

A、次卤酸及其盐

对于次卤酸及其盐，一般是盐比酸稳定，酸比盐氧化性强。次卤酸不稳定，容易分解：



或在加热：
$$3\text{HClO} = 2\text{HCl} + \text{HClO}_3$$



次卤酸:	HClO	HBrO	HIO
弱酸(K_a^\ominus)	2.9×10^{-8}	2.06×10^{-9}	2.3×10^{-11}

酸性 ↓

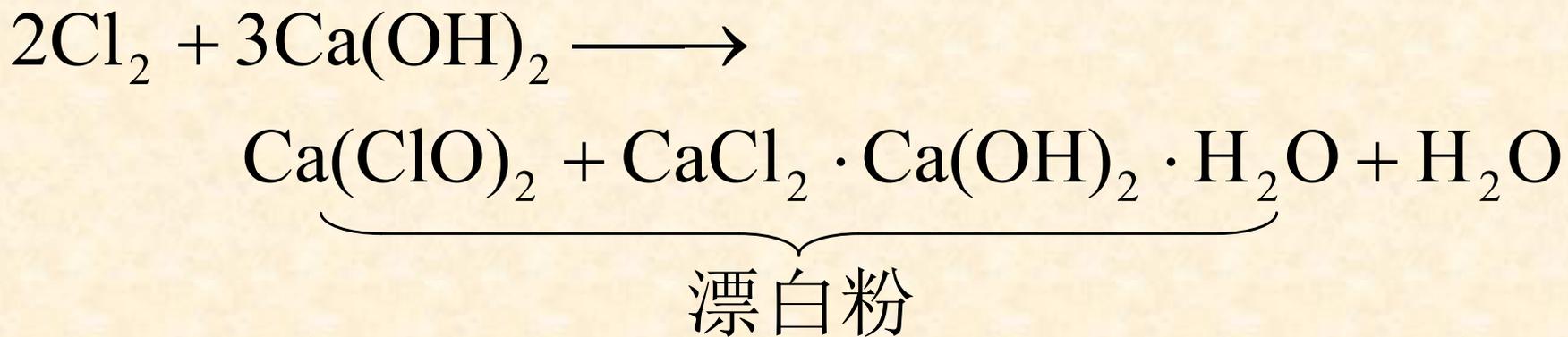
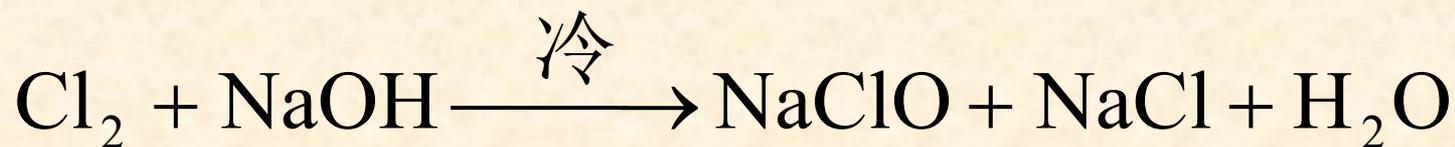
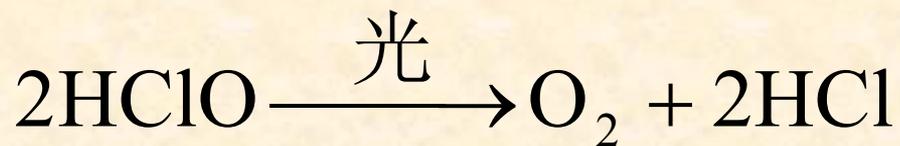
$E^\ominus(\text{XO}^-/\text{X}^-)/\text{V}$	1.495	1.341	0.983
--	-------	-------	-------

氧化性 ↓

稳定性: 大 \longrightarrow 小

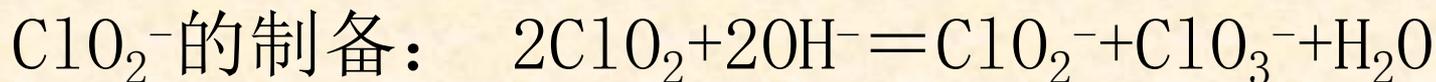


重要反应:

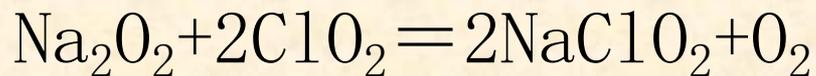


B、亚卤酸及其盐

亚卤酸是一元弱酸，酸性比次卤酸强，同样很不稳定，容易发生歧化反应，它的盐相对较稳定些。比较重要的亚卤酸盐是亚氯酸盐。



纯的亚氯酸盐可由下列反应制备：



固体亚氯酸盐是强氧化剂，加热或敲击可引起爆炸分解：

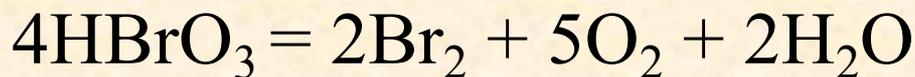


C、卤酸及其盐

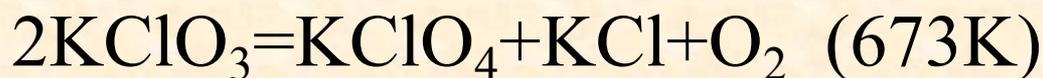
卤酸都是强酸，如氯酸的和溴酸的 $pK_a \approx 0$ 。且其稳定性比次卤酸好，同时卤酸盐的稳定性比所对应的酸为好。卤酸盐的热稳定性的顺序是： $IO_3^- > ClO_3^- > BrO_3^-$ ，而氧化性是刚好反过来： $IO_3^- < ClO_3^- < BrO_3^-$ 。原因是：

从第四周期开始的各长周期中，在IIA和IIIA中插入了填充内层d轨道的10种元素，在第四周期插入的是从Sc到Zn的10种元素，它们的3d电子对核的屏蔽作用小，这样就导致了从Ga到Br这些p区元素的有效核电荷比假定不插入10种元素来得大，从而使这些元素的原子半径比假定不插入10种元素时小，因此与第二、三周期各原子半径变化情况相比，第四周期p区元素的原子半径增加得很小，有效核电荷大，易得电子，所以氧化性强。

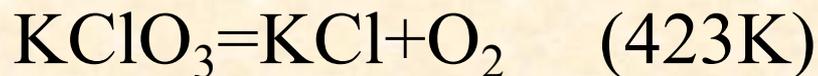




卤酸盐加热时都能分解且表现出氧化性：



有催化剂的存在 (MnO_2)，则是：



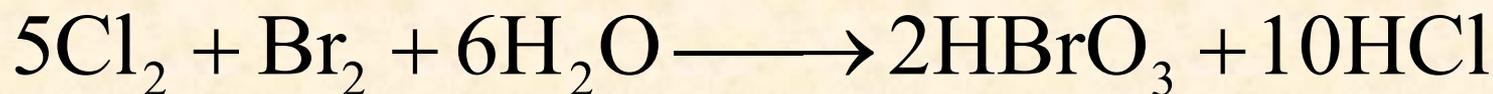
氯酸盐的热分解产物与组成盐的阳离子本性有关。如：



KBrO_3 ， KIO_3 的热分解产物是相应的卤化物和 O_2 。

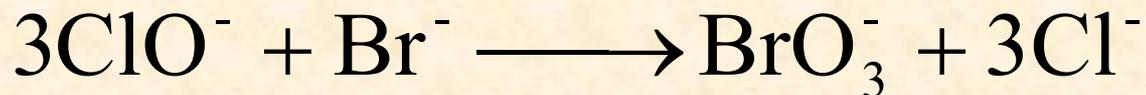


$$E_{\text{A}}^{\ominus}(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) = 1.513\text{V} \quad E_{\text{A}}^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36\text{V}$$



只有在高浓度 Cl_2 气才能实现且难度很大。

通常利用碱性条件：

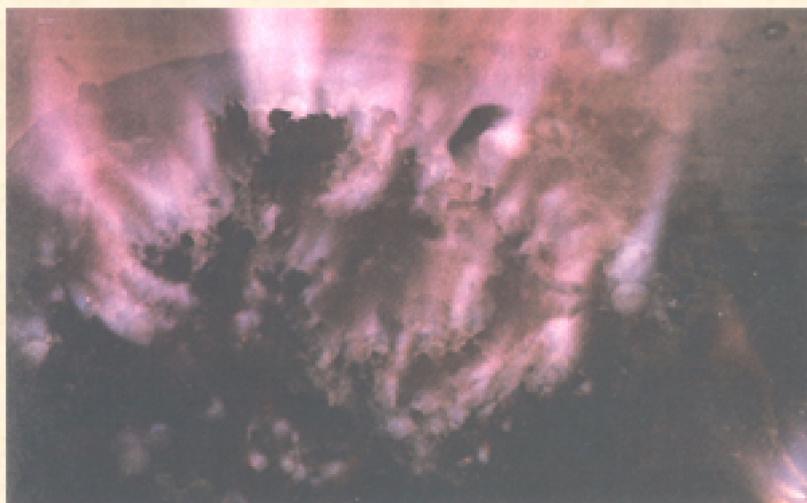


$$E_{\text{B}}^{\ominus}(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 0.89\text{V} \quad E_{\text{B}}^{\ominus}(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 0.613\text{V}$$



KClO₃强氧化性:

(与各种易燃物混合后, 撞击爆炸着火)



KClO₃与C₁₂H₂₂O₁₁的混合物的火焰



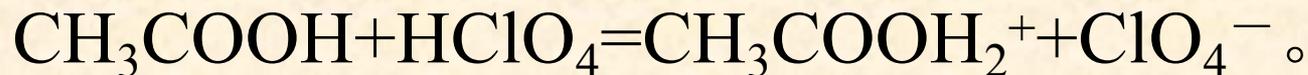
火柴头中的氧化剂(KClO₃)

D、高卤酸及其盐

高卤酸： HClO_4 HBrO_4 H_5IO_6

酸性： 最强 强 弱 酸性 ↓

高卤酸是比较重要的是高氯酸和高碘酸，其中高氯酸是迄今已知的最强酸，其 $\text{pK}_a = -11$ 。（约为100% H_2SO_4 的10倍）



热及浓的 HClO_4 溶液有强氧化性。但未酸化的 ClO_4^- 盐溶液氧化性很弱，连 SO_2 、 H_2S 、 Zn 、 Al 等都不反应。 ClO_4^- 络合作用弱， NaClO_4 常用于维持溶液的离子强度。

高氯酸浓度高时不稳定，低时(<60%)较稳定。

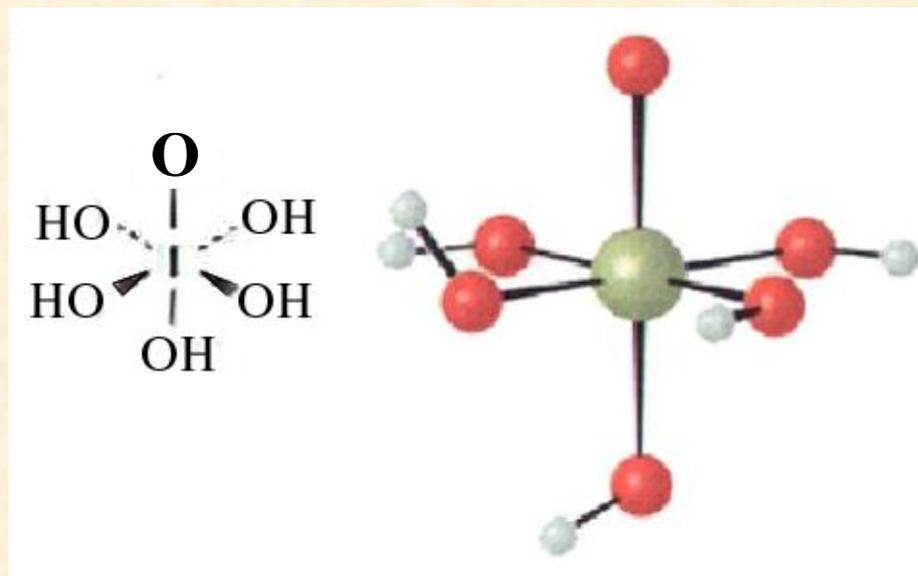
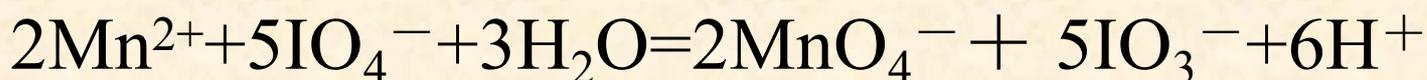
都是强氧化剂，均已获得纯物质，稳定性好。



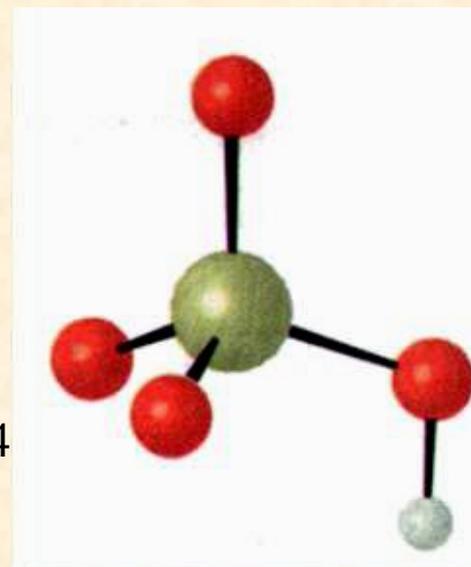
高氯酸盐多易溶于水，但 K^+ 、 NH_4^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 的高氯酸盐的溶解度都很小。

$KClO_4$ 稳定性好,用作炸药比 $KClO_3$ 更稳定。

偏高碘酸是酸性既高、氧化性也强的一种分析试剂。具有反应既平稳又迅速的特点：



偏高
碘酸
 HIO_4



$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 可用作干燥剂

NH_4ClO_4 : 现代火箭推进剂。



氯的各种含氧酸性质的比较

HClO	HClO_2	HClO_3	HClO_4	酸性: ↑
不稳	不稳	相对稳定	稳定	稳定性: ↑

可得40%溶液 可得固体

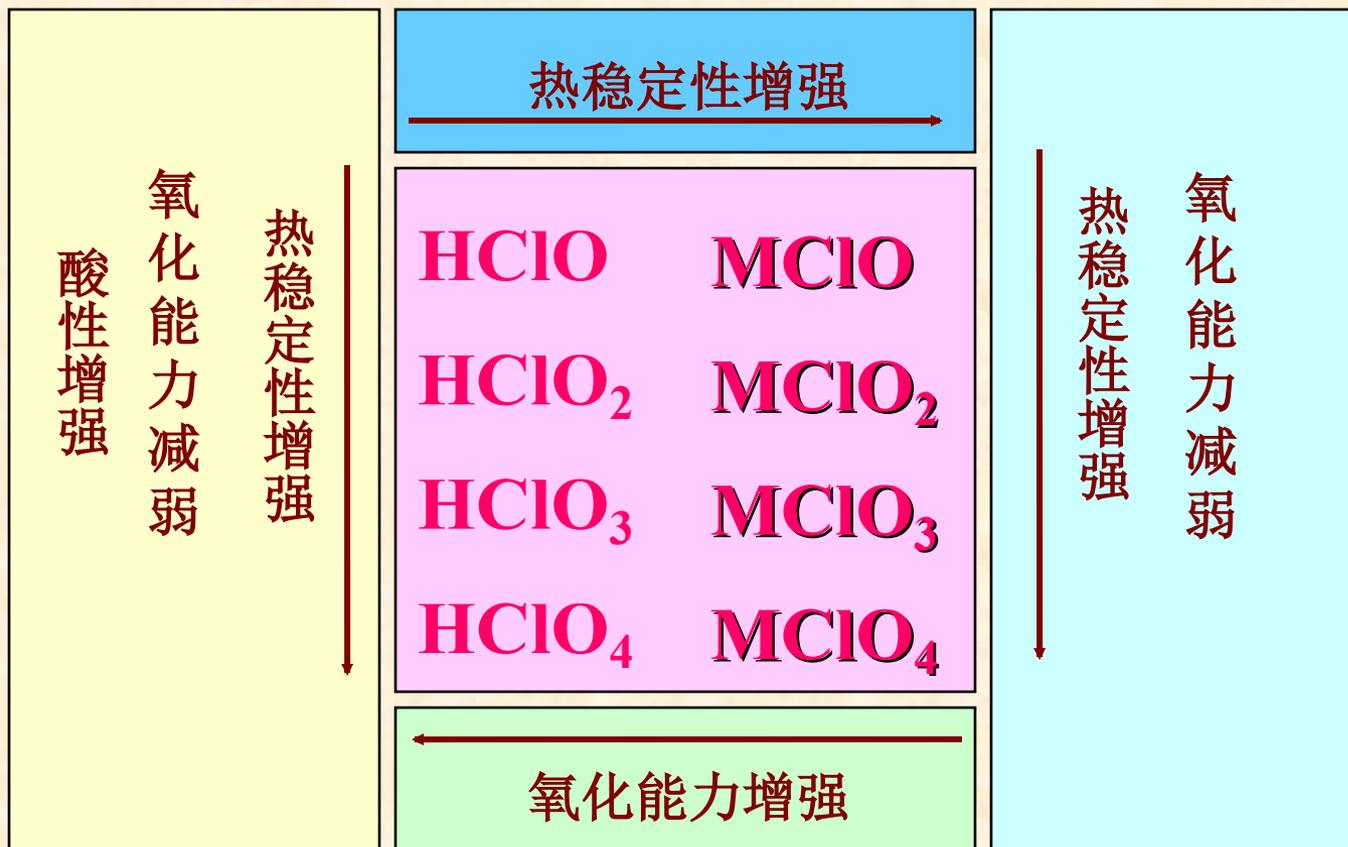
$E^\ominus(\text{氧化型} / \text{X}^-) / \text{V}$

1.495	1.55	1.45	1.409
-------	------	------	-------

氧化性 ↓ (除 HClO_2)



小结：氯的各种含氧酸及其盐的性质的一般规律：



HClO₂ 的氧化性比 HClO 强