

## 过渡元素

简介	<ul style="list-style-type: none"> <li>在元素周期表的中部，从 III B 族到 IIB 族的 10 个纵行，包括镧系和钪系</li> <li>过渡元素的原子含有未充满的 d 和 f 副层轨域</li> <li>一般情况下，电子总是尽先占据能量最低的轨域，排满后，才依次进入能量较高的轨域，3d 轨域的能量高于 4s 轨域而低于 4p 轨域</li> <li>因此过渡元素原子的外围电子排布反映了不同于主族元素原子的核外电子排布特征</li> </ul>																																												
通性	都是金属	<p>原子的最外层电子数一般不超过 2 个，在化学反应中容易失去</p> <p>原子间容易形成金属键，固态时为金属晶体</p> <p>特征：与同周期主族元素的金属原子相比，一般具有较小的原子半径，有较大的密度、较高的熔点和沸点，较大的硬度、较好的延展性和机械功能性，较好的导电、导热和耐腐蚀性（原因：原子半径小，排列紧密，原子之间除了 s 电子外，还有部分 d 电子参与成键，且还有部分的共价键，因此结合牢固）</p> <p>熔点最高→钨 密度最大→锇 硬度最大→铬</p>																																											
	多种氧化数	<p>过渡元素一般能失去 2 个 s 电子，得氧化数为+2（铜还能表现+1）</p> <p>除了钪和锌，过渡元素都有可变的氧化数，一般由+2 依次变到最高氧化数</p> <p>原因：ns, (n-1)d 能阶的能量相差不多，因此 ns, (n-1)d 电子均参与成键</p> <div data-bbox="603 1570 1449 1973" style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px 0;"> <p style="text-align: center;">表2-6 元素的氧化值</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th style="border: none;">IA</th> <th style="border: none;">IIA</th> <th colspan="6" style="border: none;"></th> <th style="border: none;">IIIA</th> <th style="border: none;">IVA</th> <th style="border: none;">VA</th> <th style="border: none;">VIA</th> <th style="border: none;">VIIA</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="border: none;">+1</td> <td style="border: none;">+2</td> <td style="border: none;">III B</td> <td style="border: none;">IV B</td> <td style="border: none;">V B</td> <td style="border: none;">VI B</td> <td style="border: none;">VII B</td> <td style="border: none;">VIII</td> <td style="border: none;">IB</td> <td style="border: none;">IIB</td> <td style="border: none;">+3</td> <td style="border: none;">-4 <u>+4</u></td> <td style="border: none;"><u>-3</u> +1 +3 <u>+5</u></td> <td style="border: none;"><u>-2</u> +4 <u>+6</u></td> <td style="border: none;"><u>-1</u> +1 <u>+5</u> +7</td> </tr> <tr> <td style="border: none;"></td> <td style="border: none;"></td> <td style="border: none;">+3</td> <td style="border: none;">+2 <u>+4</u></td> <td style="border: none;">+3 <u>+5</u></td> <td style="border: none;">+3 <u>+6</u></td> <td style="border: none;">+2 <u>+7</u></td> <td style="border: none;">+2 <u>+3</u> <u>+8</u></td> <td style="border: none;">+1 <u>+2</u> <u>+3</u></td> <td style="border: none;">+2</td> <td style="border: none;">+3 <u>+1</u></td> <td style="border: none;">+4 <u>+2</u></td> <td style="border: none;">+5 <u>+3</u></td> <td style="border: none;">+6 <u>+4</u></td> <td style="border: none;"></td> </tr> </tbody> </table> <p style="color: magenta; text-align: center;">变价元素中，下划线的较稳定。</p> </div>	IA	IIA							IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	+1	+2	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	IB	IIB	+3	-4 <u>+4</u>	<u>-3</u> +1 +3 <u>+5</u>	<u>-2</u> +4 <u>+6</u>	<u>-1</u> +1 <u>+5</u> +7			+3	+2 <u>+4</u>	+3 <u>+5</u>	+3 <u>+6</u>	+2 <u>+7</u>	+2 <u>+3</u> <u>+8</u>	+1 <u>+2</u> <u>+3</u>	+2	+3 <u>+1</u>	+4 <u>+2</u>	+5 <u>+3</u>	+6 <u>+4</u>	
	IA	IIA							IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA																																
+1	+2	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	IB	IIB	+3	-4 <u>+4</u>	<u>-3</u> +1 +3 <u>+5</u>	<u>-2</u> +4 <u>+6</u>	<u>-1</u> +1 <u>+5</u> +7																															
		+3	+2 <u>+4</u>	+3 <u>+5</u>	+3 <u>+6</u>	+2 <u>+7</u>	+2 <u>+3</u> <u>+8</u>	+1 <u>+2</u> <u>+3</u>	+2	+3 <u>+1</u>	+4 <u>+2</u>	+5 <u>+3</u>	+6 <u>+4</u>																																
有色化合物	颜色与 3d 电子数有关，即 3d 电子在未充满的 d 轨域间跃迁而吸收部分可见光，使得离子呈现出颜色																																												

		<table border="1"> <thead> <tr> <th>离子</th> <th>颜色</th> <th>离子</th> <th>颜色</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Ti<sup>3+</sup></td> <td>紫色</td> <td>Fe<sup>3+</sup></td> <td>淡紫色 *</td> </tr> <tr> <td>V<sup>3+</sup></td> <td>绿色</td> <td>Fe<sup>2+</sup></td> <td>浅绿色</td> </tr> <tr> <td>V<sup>4+</sup></td> <td>蓝色</td> <td>Co<sup>2+</sup></td> <td>粉红色</td> </tr> <tr> <td>Cr<sup>3+</sup></td> <td>蓝紫色</td> <td>Ni<sup>2+</sup></td> <td>亮绿色</td> </tr> <tr> <td>Mn<sup>2+</sup></td> <td>桃红色</td> <td>Cu<sup>2+</sup></td> <td>蓝色</td> </tr> </tbody> </table> <p>* 水解后, 呈黄棕色。</p>	离子	颜色	离子	颜色	Ti <sup>3+</sup>	紫色	Fe <sup>3+</sup>	淡紫色 *	V <sup>3+</sup>	绿色	Fe <sup>2+</sup>	浅绿色	V <sup>4+</sup>	蓝色	Co <sup>2+</sup>	粉红色	Cr <sup>3+</sup>	蓝紫色	Ni <sup>2+</sup>	亮绿色	Mn <sup>2+</sup>	桃红色	Cu <sup>2+</sup>	蓝色
离子	颜色	离子	颜色																							
Ti <sup>3+</sup>	紫色	Fe <sup>3+</sup>	淡紫色 *																							
V <sup>3+</sup>	绿色	Fe <sup>2+</sup>	浅绿色																							
V <sup>4+</sup>	蓝色	Co <sup>2+</sup>	粉红色																							
Cr <sup>3+</sup>	蓝紫色	Ni <sup>2+</sup>	亮绿色																							
Mn <sup>2+</sup>	桃红色	Cu <sup>2+</sup>	蓝色																							
易形成配位化合物	<p>含有配离子的化合物</p> <p>配离子: 由金属离子和一个或几个阴离子或分子结合而成</p> <p>过渡金属离子 Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>有空轨域(ns,np 轨域是悬空, (n-1)d 轨域部分空或全空), 易形成配位化合物, 而 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>等阴离子和水分子、氨分子有孤对电子, 可以成为配位体 (ligand)</p>																									
有催化性能	<p>最外层或次外层没有填满电子, 特别是次外层 d 电子层没有填满, d 带有空穴, 因此能与被吸附的气体分子形成吸附化学键, 生产表面中间物种, 具有催化性能。</p>																									

## 铁

特征	<p>外围电子层排布为 3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>, 最外层 4s 轨域有 2 个电子, 次外层 3d 轨域有 6 个电子, 没有充满; 4p 轨域是空的。</p> <p>在化学反应时, 铁原子容易失去 2 个 4s 电子, 也容易再失去 1 个 3d 电子</p> <p>氧化数通常为+2, +3</p> <p>Fe<sup>3+</sup>比 Fe<sup>2+</sup> 稳定, 因为是半充满结构</p>	
物理性质	<p>银白色金属, 密度大, 熔点高, 抗腐蚀性强 (含有碳或其他物质会使铁的熔点下降, 抗腐蚀能力减弱)</p> <p>有延展性和导热性, 能被磁铁吸引</p>	
化学性质	<p>在一定条件下可以与某些非金属、酸和盐溶液等发生反应</p> <p>在反应中充当还原剂</p> <p>与氧化性较弱的氧化剂(HCl, CuSO<sub>4</sub>)反应能转化为 Fe<sup>2+</sup>的化合物, 与氧化性较强(Cl<sub>2</sub>)的氧化剂反应转化为 Fe<sup>3+</sup>的化合物</p>	
铁的腐蚀	化学腐蚀	电化学腐蚀
	<p>铁接触到的物质 (某些氧化性的单质) 进行化学反应而引起的腐蚀</p> <p><math>4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3</math></p> <p><math>2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{Cl}_3</math></p>	<p>不纯的铁 (合金) 接触到电解质溶液时, 发生原电池反应, 铁失去电子被氧化, 引起的腐蚀</p>

	例子：高温下被空气中的氧气直接氧化或跟氯气直接反应等	例子：铁与空气中的氧、水蒸气等物质相互作用，发生一系列复杂的化学反应生成铁锈
--	----------------------------	--

## 铁的氧化物

氧化铁 (II)	黑色粉末，不稳定，在空气受热时会迅速氧化成四氧化三铁
氧化铁 (III)	红棕色粉末，俗称铁红 用途：红色油漆和涂料
四氧化三铁	有磁性的黑色晶体 加热氧化铁 (II) 或氧化铁 (III) 得到四氧化三铁 $6\text{FeO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4$ $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$
氢氧化铁 (II) → 氢氧化铁 (III)	白色氢氧化铁不稳定，在空气中易氧化成灰绿色到红褐色氧化铁 (III)
硫酸铁 (II)	浅绿色的七水合硫酸铁 (II) 晶体，俗称绿矾，易溶于水 用途：杀虫剂、杀菌剂、防腐剂、制造颜料、墨水、媒染剂
氯化铁 (III)	棕褐色的固体 用途：氧化剂、止血剂（使蛋白质迅速凝聚）

## 氧化还原反应

铁 (III) 变铁 (II)	当遇到较强还原剂时，铁 (III) 变铁 (II) 的化合物 例如：在配制含 $\text{Fe}^{2+}$ 的溶液时，向溶液中加入少量铁粉，使被氧气氧化形成的 $\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}$
铁 (II) 变铁 (III)	当遇到较强的氧化剂时，铁 (II) 变铁 (III) 的化合物 例如： $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$
生活应用例子： I. 除去废水中的 $\text{Fe}^{2+}$ ，常先将废水中的 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ ，调节 pH 值，使 $\text{Fe}^{3+}$ 转化为红褐色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而析出 II. $\text{Cu}$ 与氧化铁 (III) 溶液中的 $\text{Fe}^{3+}$ 反应，生成 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ ，用于制作印刷电路板 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$	

## 铁(III)离子和铁 (II) 离子的检验

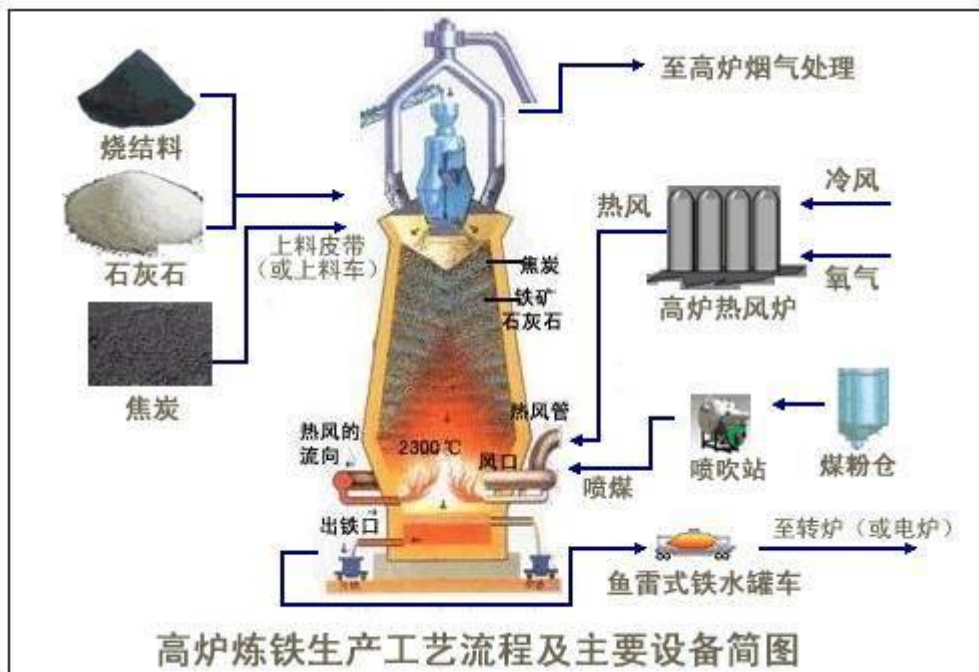
硫氰化钾 (potassium thiocyanate)	无色的硫氰化钾遇 $\text{Fe}^{3+}$ 产生血红色的 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ 无色的硫氰化钾遇 $\text{Fe}^{2+}$ 没有显著的颜色变化
碱	$\text{Fe}^{3+}$ 与氢氧化钠溶液反应生成红褐色絮状沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Fe}^{2+}$ 与氢氧化钠溶液反应生成白色絮状沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , 但很快被氧化, 变成红褐色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$
铁 (II) 氰化钾 (iron (II) potassium cyanide) 和铁 (III) 氰化钾(iron (III) potassium cyanide)	黄色的铁 (II) 氰化钾和 $\text{Fe}^{3+}$ 反应产生深蓝色沉淀 深红色的铁 (III) 氰化钾和 $\text{Fe}^{2+}$ 反应产生深蓝色沉淀
硫化氢	将硫化氢通入 $\text{Fe}^{2+}$ 溶液中, 产生黑色沉淀, 通入 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液中, 产生黄色沉淀 $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{FeS}(\text{黑色})$ $2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}(\text{黄色})$

## 炼铁

- 在炼铁高炉(blast furnace)进行
- 原料: 铁矿石、焦炭、空气、石灰石
- 步骤:
  - 把铁矿石、焦炭、石灰石按比例配成炉料, 从炉顶口分批加入炉内, 把热空气从炉腹底部进风口鼓入炉内
  - 热空气由下而上升, 炉料由上下落, 因此在炉中能充分接触, 同时炉中的热能也能充分利用
  - 在进风口附近, 焦炭与热空气的氧气反应生成二氧化碳, 释放大量的热  
 $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
  - 二氧化碳气体上升, 跟赤热的焦炭反应, 生成一氧化碳  
 $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$
  - 一氧化碳气体上升, 与逐渐下降的铁矿石接触, 大部分氧化物被一氧化碳还原成铁



- 在冶炼的过程中，混在铁矿石的锰、硅、硫、磷被一氧化碳还原，少量的碳、锰、硅、硫、磷在熔合在铁中，成为生铁，熔点比纯铁低
- 高炉出铁口放出的铁水，直接用来炼钢或铸成锭
- 炉渣可作为水泥、渣砖原料
- 高炉的顶部释放的一氧化碳、二氧化碳、氧气混合气体称高炉煤气（有害气体）
- 石灰石的用处：助熔剂(Flux)，用来除去脉石，生成硅酸钙，是炉渣(slag)的主要成分



## 炼钢

- 适当降低生铁中的含碳量，除去大部分硫、磷等有害杂质，调整合金元素的规定范围
  - 利用氧化还原反应（氧化剂：空气、纯氧气、氧化铁 III），在高温下用氧化剂把生铁中过多的碳的其他杂质氧化成气体或炉渣除去
  - 氧气顶吹转炉(basic oxygen furnace)
    - 按照配料，先把废钢等装入炉内，然后倒入铁水，并加入适量造渣材料如生石灰等
    - 把氧气喷枪从炉顶插入炉内，吹入纯度大于 99% 的高压氧气流
    - 氧气直接与高温铁水反应，使部分变成氧化铁 (II) 排出大量的热
- $$2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO}$$
- 氧化铁 II 把铁水中的硅、锰、碳依次氧化，生成气体和炉渣
- $$2\text{FeO} + \text{Si} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{SiO}_2$$

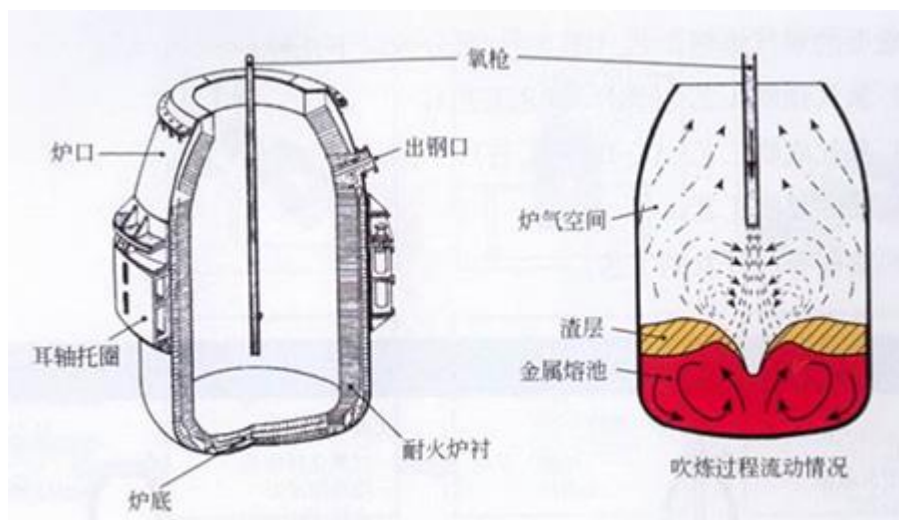




- 钢水从钢口注入钢水包中，同时加入脱氧剂进行脱氧（除去过量的氧化铁（II）和调整钢的成分），一般用硅铁、锰铁、金属铝进行脱氧



- 生成的二氧化硅形成炉渣，小部分硅、锰留在钢水中调整钢的成分，在铸成钢锭
- 炼钢过程中会产生大量棕色烟气，主要成分是氧化铁（II）尘粒和高浓度一氧化碳（有害气体），需回收氧化铁（II）尘粒来炼钢，一氧化碳用于化工原料，烟气的热量生产水蒸气，炉渣作于钢渣水泥，磷加工为磷肥



## 铜

物理性质	紫红色光泽的金属，熔点高（比铁低）质软，有良好的延展性、导电性和导热性
化学性质	铜原子外层电子受到原子核较强的吸引力，因此化学性质不活泼 在干燥的空气中不和氧气反应，有较好的耐腐蚀能力 在潮湿的空气中，铜表面能生成一层绿色的碱式碳酸铜，生铜绿（有毒，不宜盛放饮料或食品）
与非金属单质反应	在高温下，铜能和氧气、硫、卤素直接化合，但不和氮气作用 $2\text{Cu} + \text{S} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}$ $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2$ 在空气中加热铜，有黑色的氧化铜（II）生成，若加热到赤热状态，黑色的氧化铜（II）又被还原为红色的氧化铜（I） $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$ $\text{CuO} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$
与氧化性酸的反应	铜不和水、稀硫酸、稀盐酸反应

		<p>单质氧化性酸如浓硫酸、浓硝酸、稀硝酸下溶液被氧化，生成铜（II）盐和相应的硫或氮的氧化物</p> $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
化合物	硫酸铜 I	可作为玻璃和搪瓷的红色颜料，用于电器的整流器
	硫酸铜 II	<p>可作为玻璃和瓷器的绿色或蓝色颜料，有机合成催化剂</p> <p>蓝色的五水合硫酸铜（II）晶体受热时脱水成为白色的无水硫酸铜（II），温度再高则生成氧化铜（II）和三氧化硫</p> $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO} + \text{SO}_3$ <p>五水合硫酸铜（II）也称胆矾，用来配制电解液</p> <p>硫酸铜（II）在毛织品染色时作为媒染剂，杀菌剂或杀虫剂和木材防腐</p> <p>硫酸铜（II）可以跟石灰乳混合赔偿波尔多液，防治植物病害的农药</p>
检验	与碱反应	<p>与氢氧化钠溶液反应生成蓝色沉淀</p> $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$
	与硫化氢反应	<p>与硫化氢反应生成黑色沉淀</p> $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS} + 2\text{H}^+$
	与氨水反应	<p>硫酸铜与氨水作用，生成蓝色沉淀，与过量氨水作用，生成深蓝色四氨合铜(II)配离子</p> $\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$
冶炼	<p>高温冶炼黄铜矿</p> <p>-铜矿石一般含有较多的杂质，需要经过选矿，物理方法去掉部分杂质，提高铜在矿石的含量</p> <p>-将选过的矿石焙烧，去除部分硫和其他杂质</p> $2\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + \text{SO}_2$ <p>-把焙烧过的硫化铜（I）里出来放入转炉，吹入热空气，硫化铜（I）被还原为铜</p> $2\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$ $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} \rightarrow 6\text{Cu} + \text{SO}_2$ <p>-也可以用电解精炼得铜，得到更高的纯度</p>	