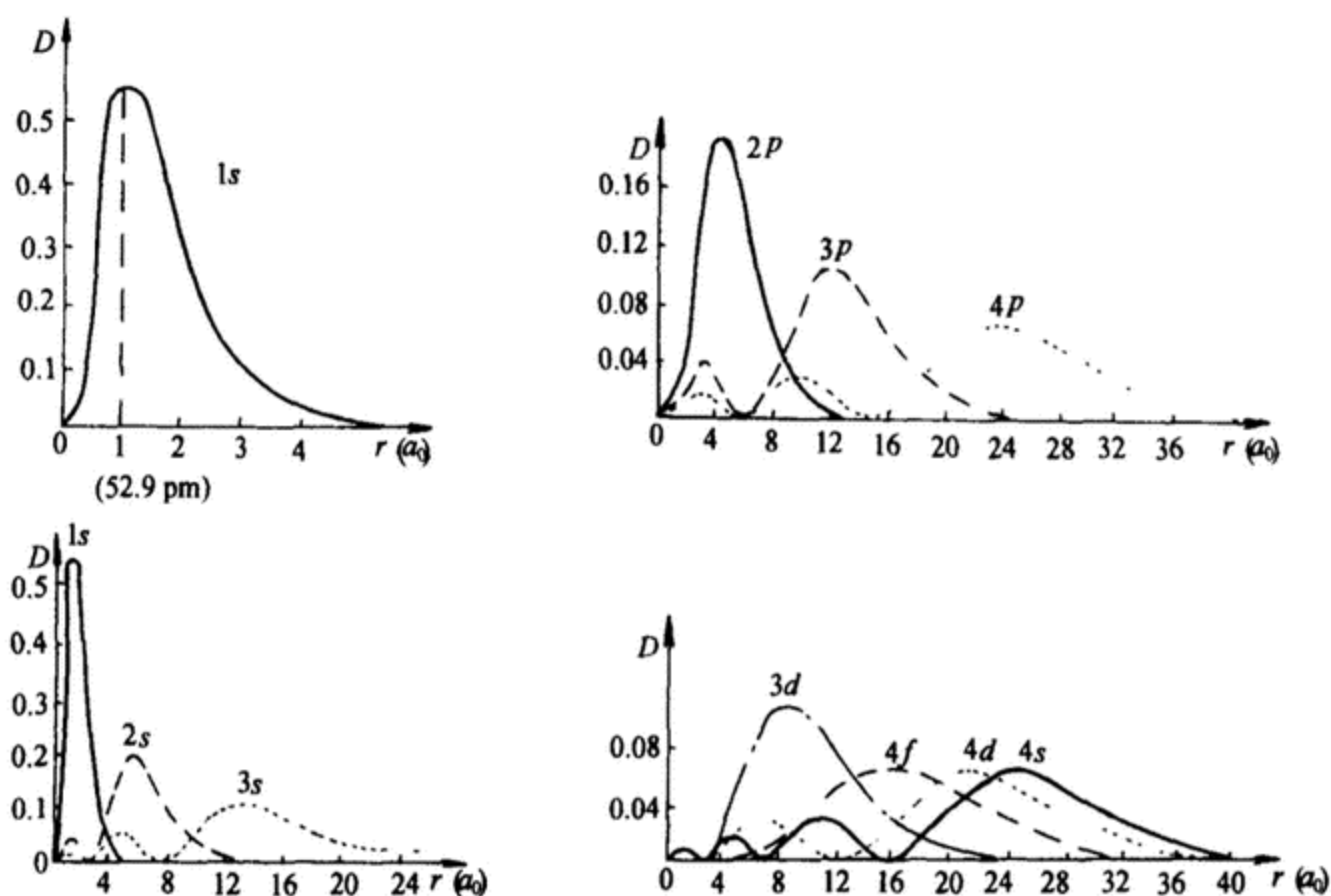
图 9-7 s 、 p 、 d 电子云角度分布剖面图

图 9-8 氢原子的几种径向分布图

径。因此,从量子力学的概念理解,玻尔半径就是电子出现几率最大球壳离核的距离。

应该指出,几率密度和几率是两个概念。几率密度是指电子在某点 (γ, θ, ϕ) 附近单位体积中出现的多少,用 $|\Psi(\gamma, \theta, \phi)|^2$ 表示,几率是指电子在某点 (γ, θ, ϕ) 附近体积微元 $(d\tau)$ 内出现的多少,用 $|\Psi(\gamma, \theta, \phi)|^2 d\tau$ 表示。所以几率最大不等于几率密度最大。从图 9-8 还可以看出 $1s$ 有一个峰, $2s$ 有两个峰, ns 有 n 个峰……由各轨道大峰离核的远近,可以看出轨道能量高低的规律:

$$1s < 2s < 3s < \cdots < ns$$

$$2p < 3p < 4p \cdots < np$$

即 n 值越大,轨道的能量越高,电子出现的几率最大值离核越远。

9.3 多电子原子结构

由于其它电子对所研究的电子有十分复杂的作用,多电子原子的薛定谔方程很难建立,且无法精确求解,可使用一种近似的方法——中心力场模型对多电子原子做近似处理,使问题简化。中心力场模型把所有其它电子对所研究某一电子的斥力平均起来看做是球对称的,减弱(屏蔽)了原子核的正电场对该指定电子的作用。如此,指定电子可看作只受一个处于原子中心的正电荷的作用,十分类似于单电子原子中的情况。因此,可对薛定谔方程近似求解,所得结果与单电子原子有很多相似之处,但轨道能级发生了交错。

9.3.1 屏蔽效应对轨道能级的影响

(1)屏蔽效应 在多电子原子中,电子不仅受原子核的吸引,而且彼此之间还存在着排斥。对某个电子同层和内层其它电子对它的排斥作用,相当于减弱核电荷对该电子的引力,这种对核电荷的减弱作用称为屏蔽效应。由于屏蔽效应,对某个电子 i 真正起作用的核电荷 $Z^* = Z - \sigma$, Z^* 称为有效核电荷, σ 为屏蔽常数,电子 i 的能量可近似按下式计算:

$$\begin{aligned} E_i &= -\frac{Z^*}{n^2} \times 2.179 \times 10^{-18} \text{ J} \\ &= -2.179 \times 10^{-18} \frac{(Z - \sigma)^2}{n^2} \text{ J} \end{aligned} \quad (9-9)$$

对某一电子来说, σ 的数值与其余电子的多少以及这些电子所处的轨道有关,也同该电子本身所在的轨道有关。一般来讲,内层电子对外层电子的屏蔽作用较大,外层电子对较内层电子可近似地看做不产生屏蔽作用。所以在多电子原子中,轨道能量不仅与 n 有关,而且与 l 有关。 n 相同时, l 越大,则能量越高。

(2)原子轨道的能级交错 在氢原子中,电子的能量只与主量子数 n 有关, n 相同的各轨道,其能量都相同。我们将能量相同的轨道称为简并轨道。

在多电子原子中,因为屏蔽效应的影响, n 相同的各轨道能量不一定相同,只有 n 和 l 全部相同的轨道能量相等,才是简并轨道。所以,多电子原子中电子的能量要由 n 和 l 两个量子数决定。

原子中各原子轨道能级的高低主要是根据光谱实验确定的,原子轨道能级的相对高低情况,如果用图示法近似表示,这就是所谓近似能级图。鲍林(L. Pauling)1939年根据光谱实验结果,总结出多电子原子中各轨道能级相对高低的情况,并用图近似地表示出来(图9-9)。

近似能级图按照能量由低到高的顺序排列,并将能量相近的能级划归一组,称为能级组,以虚线框起来。相邻能级组之间能量相差比较大。每个能级组(除第一能级组外)都从 s 能级开始,于 p 能级终止。能级组数等于核外电子层数。从图9-9可以看出:

①同一原子中的同一电子层内,各亚层之间的能量次序为:

$$ns < np < nd < nf$$

②同一原子中的不同电子层内,相同类型亚层之间的能量次序为:

$$1s < 2s < 3s \cdots \cdots$$

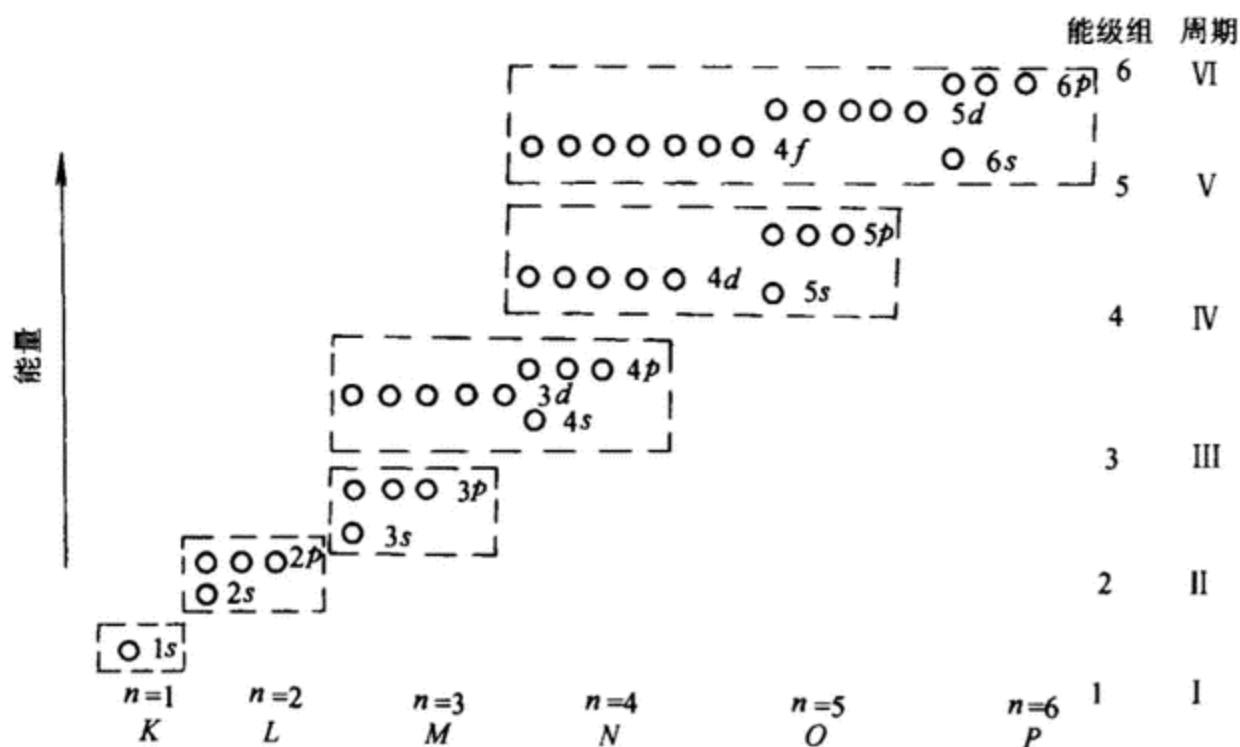


图 9-9 原子轨道近似能级图

③同一原子中的第三层以上的电子层中,不同类型的亚层之间,在能级组中常出现能级交错现象。例如:

$$4s < 3d < 4p; \quad 5s < 4d < 5p; \quad 6s < 4f < 5d < 6p$$

必须指出,鲍林近似能级图反映了多电子原子中原子轨道能量的近似高低,不能认为所有元素原子中的能级高低都是一成不变的,更不能用它来比较不同元素原子轨道能级的相对高低。

9.3.2 基态多电子原子的电子排布

根据原子光谱实验和量子力学理论,原子核外电子排布服从以下原则:

(1)保里(W. Pauli)不相容原理 在同一原子中,不可能有 4 个量子数完全相同的两个电子同时存在,或者说每一个原子轨道内最多只能容纳两个自旋方向相反的电子。

(2)能量最低原理 “在不违背保里不相容原理的前提下,核外电子在各原子轨道上的排布方式,应使整个原子处于最低能量状态”。基态多电子原子核外电子在排布时,在不违背保里原理的前提下,总是尽先分布在能量较低的轨道上,以使原子处于能量最低的状态。

(3)洪特(F. Hund)规则 在简并轨道中,电子将尽可能占据不同的轨道,且自旋方向相同,这样排布时原子的能量较低,体系较稳定,这个规则称为洪特规则。作为洪特规则的特例,当简并轨道被全充满(如 p^6, d^{10}, f^{14})、半充满(如 p^3, d^5, f^7)和全空(如 p^0, d^0, f^0)时的状态比较稳定。

根据原子轨道近似能级图和保里不相容原理、能量最低原理和洪特规则,就可以准确地写出绝大多数元素原子的基态(最低能量状态)的核外电子排布式,即电子排布构型。列于表 9-1。

表 9-1 基态原子的电子层结构

周期	原子序数	元素符号	电 子 层																	
			K		L		M			N				O				P		Q
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
1	1	H	1																	
	2	He	2																	
2	3	Li	2	1																
	4	Be	2	2																
	5	B	2	2	1															
	6	C	2	2	2															
	7	N	2	2	3															
	8	O	2	2	4															
	9	F	2	2	5															
	10	Ne	2	2	6															
3	11	Na	2	2	6	1														
	12	Mg	2	2	6	2														
	13	Al	2	2	6	2	1													
	14	Si	2	2	6	2	2													
	15	P	2	2	6	2	3													
	16	S	2	2	6	2	4													
	17	Cl	2	2	6	2	5													
	18	Ar	2	2	6	2	6													
4	19	K	2	2	6	2	6		1											
	20	Ca	2	2	6	2	6		2											
	21	Sc	2	2	6	2	6	1	2											
	22	Ti	2	2	6	2	6	2	2											
	23	V	2	2	6	2	6	3	2											
	24	Cr	2	2	6	2	6	5	1											
	25	Mn	2	2	6	2	6	5	2											
	26	Fe	2	2	6	2	6	6	2											
	27	Co	2	2	6	2	6	7	2											
	28	Ni	2	2	6	2	6	8	2											
	29	Cu	2	2	6	2	6	10	1											
	30	Zn	2	2	6	2	6	10	2											
	31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1										
	32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2										
	33	As	2	2	6	2	6	10	2	3										
	34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4										
	35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5										
	36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6										

(续)

周期	原子序数	元素符号	电 子 层																		
			K		L		M			N				O				P			Q
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
5	37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1								
	38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2								
	39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2								
	40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2								
	41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1								
	42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1								
	43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	5		2								
	44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1								
	45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1								
	46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10										
	47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1								
	48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2								
	49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1							
	50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2							
	51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3							
	52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4							
53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5								
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6								
6	55	Cs	2	2	3	2	6	10	2	6	10		2	6			1				
	56	Ba	2	2	3	2	6	10	2	6	10		2	6			2				
	57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1	2					
	58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	2					
	59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6		2					
	60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6		2					
	61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6		2					
	62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6		2					
	63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6		2					
	64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2					
	65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6		2					
	66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6		2					
	67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6		2					
	68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6		2					
	69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6		2					
	70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		2					
	71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2					
	72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	2					
	73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	2					
	74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	2					
	75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	2					
	76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	2					
	77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	2					
	78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9	1					
	79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1					
	80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2					

(续)

周期	原子序数	元素符号	电 子 层																		
			K		L		M			N				O				P			Q
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
6	81	Ti	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1			
	82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2			
	83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3			
	84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4			
	85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5			
	86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			
7	87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1		
	88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2		
	89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1		
	90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2		
	91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1		
	92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1		
	93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1		
	94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6			
	95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1		
	96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6			
	97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6			
	98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6			
	99	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6			
	100	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6			
	101	Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6			
	102	No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6			
	103	Lr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1		
	104	Unq	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2		
	105	Unp	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	3		
	106	Unh	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	4		
	107	Uns	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	5		
	108	Uno	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	6		
	109	Une	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	7		
	110	Uun	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	8		
	111	Uuu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	9		
				2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6		

注:表中单框中的元素是过渡元素;双框中的元素是镧系、锕系元素。

9.4 元素周期表与元素性质周期律

9.4.1 周期表的结构

(1) 周期 周期表共分 7 个周期(见附录元素周期表), 第一周期只有 2 种元素, 为特短周期; 第二周期和第三周期各有 8 种元素, 为短周期; 第四周期和第五周期共有 18 种元素, 为长周期; 第六周期有 32 种元素, 为特长周期; 第七周期预测有 32 种元素, 尚有未知元素, 故称其为不完全周期。根据图 9-9 可知, 各周期的元素数目是与其对应的能级组中的电子数目相一致的。即每建立一个新的能级组, 就出现一个新的周期。周期数即为能级组数或核外电子层数。各周期的元素数目等于该能级组中各轨道所能容纳的电子总数。

每一周期中的元素随着原子序数的递增, 总是从活泼的碱金属开始(第一周期例外), 逐渐过渡到稀有气体为止。对应于其电子结构的能级组则总是从 ns^1 开始至 np^6 结束, 如此周期性地重复出现。在长周期或特长周期中, 其电子层结构还夹着 $(n-1)d$ 或 $(n-2)f$, 出现了过渡金属和镧系、锕系元素。

可见, 元素划分为周期的本质在于能级组的划分。元素性质周期性的变化, 是原子核外电子层结构周期性变化的反映。

(2) 族和区 元素原子的价电子层结构, 决定该元素在周期表中所处的族数。原子的价电子是原子参加化学反应时能够用于成键的电子。主族元素(I A 至 VII A)的价电子数等于最外层 s 和 p 电子的总数。但稀有气体根据习惯称为零族。副族元素情况比较复杂, 需要具体分析。I B、II B 副族元素的价电子数等于最外层 s 电子的数目, III B 至 VII B 副族元素的价电子数等于最外层 s 和次外层 d 层中的电子总数。将最外层 s 和次外层 d 层中的电子总数在 8~10 的元素称为 VIII 族。镧系、锕系在周期表中都排在 III B 族。可见, 元素原子的价电子层结构(或元素原子的价电子数)与元素所在的族数对应。如 ns^1 属于 I A, $ns^2 np^5$ 属于 VII A, $(n-1)d^5 ns^2$ 属于 VIII B 等等。在同一族中的各元素, 虽然它们的电子层数不同, 但却有相同的价电子构型和相同的价电子数。

根据元素原子价电子层结构的不同, 可以把周期表中的元素所在的位置分成 s 、 p 、 d 、 ds 和 f 五个区(图 9-10)。

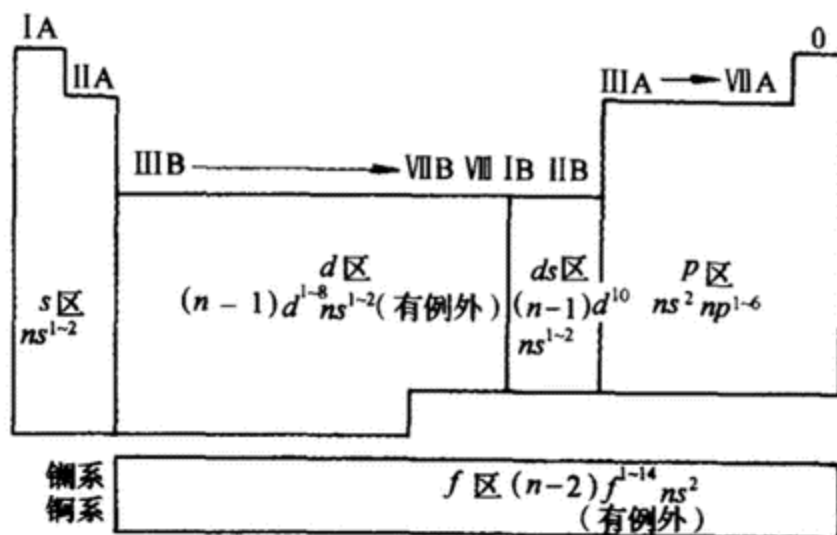


图 9-10 长式周期表分区示意图

① s 区元素:指最后一个电子填在 ns 能级上的元素,包括 I A 和 II A。价层电子构型为 ns^1 、 ns^2 。

② p 区元素:指最后一个电子填充在 np 能级上的元素,它包括 III A ~ VII A 和零族元素。价层电子构型为 $ns^2 np^{1-6}$ 。

③ d 区元素:指最后一个电子填充在 $(n-1)d$ 能级上的元素,往往把 d 区进一步分为 d 区和 ds 区, d 区元素包括 III B ~ VIII 族,价层电子构型为 $(n-1)d^{1-8} ns^{1-2}$, ds 区元素包括 I B 和 II B,价层电子构型为 $(n-1)d^{10} ns^{1-2}$ 。

④ f 区元素:指最后一个电子填在 $(n-2)f$ 能级上的元素,即镧系、锕系元素。价层电子构型为 $(n-2)f^{0-14} (n-1)d^{0-2} ns^2$ 。

9.4.2 元素重要性质的周期性变化

影响元素基本性质的因素就是核电荷和核外电子组态。而一般化学反应又只涉及外层电子。因此,由于元素的电子组态呈现周期性,元素的基本性质如半径、电离能、电子亲合能、电负性等就必然出现周期性。

(1) 原子半径(r) 原子核外的电子运动并无确切的轨道可循,所以原子的大小无法直接测定。通常所说的原子半径,是根据原子不同的存在形式来定义的,常用的有以下 3 种:

① 金属半径。把金属晶体看成是由金属原子紧密堆积而成。因此,测得两相邻金属原子核间距离的一半,称为该金属原子的金属半径。如铜原子半径(图 9-11)。

② 共价半径。同种元素的两个原子以共价键结合时,测得它们核间距离的一半,称为该原子的共价半径。周期表中各元素原子的共价半径见附录。

③ 范德华半径。在分子晶体中,分子间以范德华(Van der Waals)力相结合,这时相邻分子间两个非键结合的同种原子,其核间距离的一半,称为该原子的范德华半径。同一元素原子的范德华半径大于共价半径。例如,氯原子的共价半径为 99 pm,其范德华半径则为 180 pm。两者区别见图 9-12。

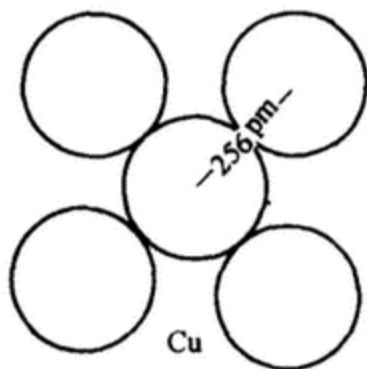


图 9-11 铜原子的金属半径

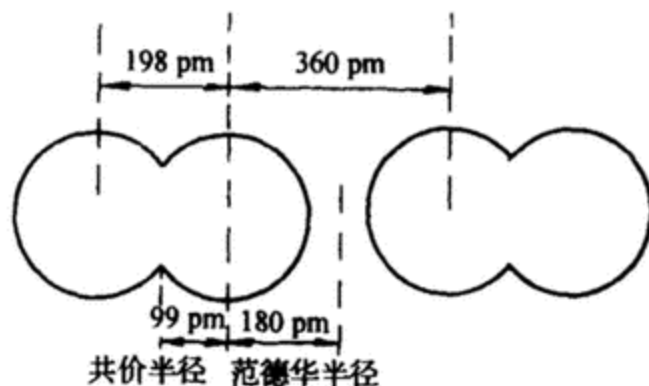


图 9-12 氯原子的共价半径和范德华半径

原子半径的大小主要决定于核外电子层数和有效核电荷。由附录可见,同一周期的主族元素其电子层数相同,而有效核电荷 Z^* 从左到右依次明显递增,原子半径则随之递减;过渡元素的 Z^* 增加缓慢,原子半径减小也较缓慢;镧系元素从镧到镥因增加的电子填入靠近内层的 f 亚层,而使有效核电荷 Z^* 增加得更为缓慢,故镧系元素的原子半径自左而右的递减亦趋缓慢。镧系元素原

子半径的这种缓慢递减的现象称为镧系收缩。尽管每个镧系元素原子半径减小得都不多,但 14 种镧系元素半径减小的累计值还是可观的,且恰好使其后的几个第六周期副族元素与对应的第五周期同族元素的原子半径十分接近,以致 Y 和 Lu; Zr 和 Hf; Nb 和 Ta; Mo 和 W 等的半径和性质十分相近,此即镧系收缩效应。同族元素从上到下,由于电子层数增加,原子半径逐渐增大,详见附录。

(2) 电离能(I) 从原子中移去电子,必须克服核电荷的吸引力,故消耗能量。原子失去电子的难易可用电离能来衡量。元素的 1 mol 气态原子在基态时每个原子失去一个电子成为一价气态正离子所消耗的能量,称为该元素的第一电离能(I_1),单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从一价气态正离子再失去一个电子成为二价正离子所需要的能量称为第二电离能(I_2),依次类推。附录列出了各元素的第一电离能,图 9-13 是元素第一电离能的周期性变化。

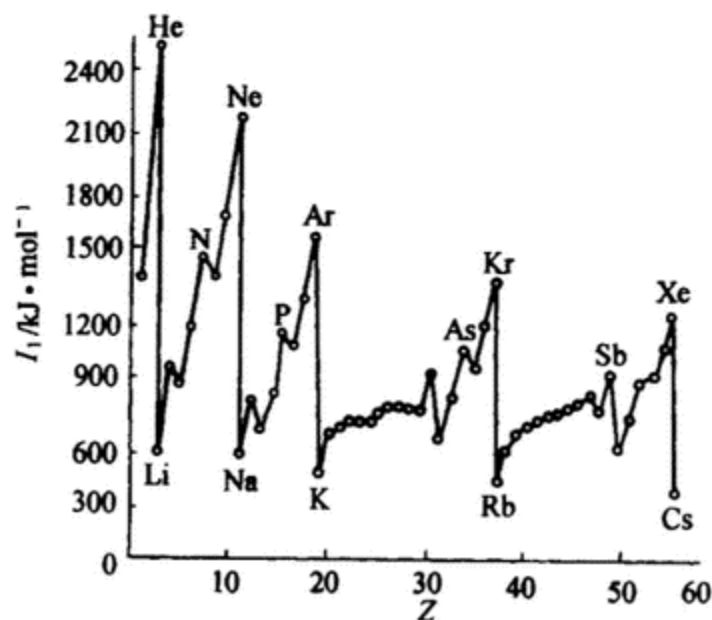


图 9-13 元素的第一电离能的周期性变化

①同一周期从左至右,总的变化趋势是第一电离能增大,元素金属活泼性依次降低,非金属活泼性依次增强。在每一周期,最后的稀有气体原子具有最高的第一电离能,因为它们具有 $ns^2 np^6$ 稳定电子层结构。但在同一周期中,电离能变化有些曲折,这可根据洪特规则来理解。因为等价轨道上出现全满、半满和全空时,相对最稳定。例如, B 的电子组态为 $2s^2 2p^1$, O 为 $2s^2 2p^4$, B 失去一个电子使 $2p$ 成为全空, O 失去一个电子使 $2p$ 成为半满,所以电离能相应较低,而 N 有 p^3 的半充满结构,因而有较高的电离能。

由于过渡元素最后一个电子是在次外层 d 轨道填充,对外层电子屏蔽作用较大,随着原子序数增加,有效核电荷增加较小,所以第一电离能变化不大。

②同一主族从上到下,随着原子半径变大,外层电子离核渐远,原子的第一电离能逐渐减小,由此可推断出各族元素由上到下金属活动性增强。IA 族下方的铯 Cs 电离能最低,是周期系中最活泼的金属,而稀有气体原子 He 电离能最高。副族及 VⅢ族规律性变化差。

(3) 电子亲合能 原子失去电子要消耗能量,反过来,原子得到电子就要放出能量。原子结合电子的难易可用电子亲合能来比较。元素的气态原子在基态时得到一个电子成为一价气态负离子所放出的能量,称为电子亲合能,常以符号 E 表示。电子亲合能的测定比较困难,一般常用间接方法计算得到,准确度也较差。附录中列出一些元素原子的电子亲合能,其中括号内的为理论值。

一般说来,电子亲合能随原子半径的减小而增大,所以在周期表中同族从上到下逐渐减小。同周期从左到右逐渐增加。因为半径减小,有效核电荷增加,对电子的吸引力增强,电子亲合能相应地增大。但每族开头一个元素常因半径很小,电子云密度大,电子间排斥力强,以致结合一个电子放出的能量减小,例如 F 的电子亲合能比 Cl 小一些。从附录可以看出,电子亲合能的变化具有明确的周期性。一般金属原子的电子亲合能正值较小(或为负值)。非金属元素原子的电子亲合能一般都较大,故易成为负离子。

(4) 电负性(X) 电离能和电子亲和能都是从一个侧面反映元素原子失去或得到电子能力的

大小,为了综合表征原子得失电子的能力,1932年鲍林提出了电负性概念。元素电负性是指在分子中原子吸引成键电子的能力。鲍林指定最活泼的非金属氟的电负性 X_F 为 4.0,并根据热化学数据比较各元素原子吸引电子的能力,得出其它元素的电负性数值。元素的电负性数值越大,表示原子在分子中吸引电子的能力越强。

在周期表中,电负性也呈有规律的变化。同一周期中,从左到右(0族除外),从碱金属到卤素,原子的有效核电荷逐渐增大,原子半径逐渐减小,原子在分子中吸引电子的能力逐渐增加,因而元素的电负性逐渐增大。同一主族中,从上到下,电子层构型相同,有效核电荷相差不大,原子半径增加的影响占主导地位,因此,元素的电负性依次减小。

所以,除了稀有气体,电负性最高的元素是周期表右上角的氟,电负性最低的元素是周期表中左下角的铯和钫。一般说来,金属元素的电负性在 2.0 以下,非金属元素的电负性在 2.0 以上。详见附录。

自从电负性的概念提出以来,已成为化学中应用最广泛的概念之一。近年来,由于量子化学的影响,在已有原子电负性的基础上,又提出了分子电负性、基团电负性等新概念。其应用和研究尚在发展之中。

(5)元素的金属性与非金属性 元素的金属性是指其原子失去电子而变成正离子的倾向,元素的非金属性是指其原子得到电子变成负离子的倾向。元素的原子越易失去电子,金属性越强;越易获得电子,非金属性越强。影响元素金属性和非金属性强弱的因素和影响电离能、电子亲合能大小的因素一样,因此,我们常用电离能来衡量失去电子的难易,用电子亲合能来衡量原子结合电子的难易。

同一周期中,从左到右,元素的电离能逐渐增大,因此,元素的金属性逐渐减弱;同一族中,从上到下,元素的电离能逐渐减小,因此,元素的金属性逐渐增强。

同一周期中,从左到右,元素的电子亲合能逐渐增大,因此,非金属性逐渐增强;同一族中,从上到下,电子亲合能逐渐减小,因此,非金属性逐渐减弱。

思 考 题

1. 何谓实物粒子的波粒二象性,简述其表现特征。
2. 量子力学的原子轨道概念与玻尔的原子轨道有何区别?
3. 比较原子的轨道角度分布图与电子云角度分布图的异同。
4. 说明 4 个量子数的物理意义和取值要求。哪些量子数决定了原子中电子的能量?
5. 描述 s 、 p 、 d 原子轨道和电子云的空间图像。
6. 说明下列符号的含义。



7. 原子核外电子的排布遵循哪些原则? 举例说明。
8. 周期表中哪些元素的电子层结构体现半满、全满时能量较低的洪特规则,又有哪些例外?
9. 为什么周期表中各周期所包含的元素数不一定等于相应电子层中电子的最大容量 $2n^2$? 为什么任何原子的最外层均不超过 8 个电子? 次外层均不超过 18 个电子?

10. 试讨论发生与不发生能级交错时, 周期表外观形式的可能异同(二者都将 f 区放在周期表中间)。
11. 多电子原子的轨道能级与氢原子的有什么不同?
12. 何谓有效核电荷? 其递变规律如何? 有效核电荷的变化对原子半径、电离能产生什么影响?
13. 何谓镧系收缩? 何谓镧系收缩效应?
14. 什么是电离能? 什么是电子亲和能? 什么是电负性? 后者数值的大小与元素的金属性、非金属性有何联系?
15. 为什么 ^{11}Na 的第一电离能比 ^{10}Ne 和 ^{12}Mg 的都低, 而它的第二电离能又比它们的高?
16. 何谓价层电子构型? 写出周期表中各族元素原子的价层电子构型通式。各区的价层电子构型有什么规律性变化?

习 题

- 有无以下的电子运动状态? 为什么?
 - $n = 1, l = 1, m = 0$
 - $n = 2, l = 0, m = \pm 1$
 - $n = 3, l = 3, m = \pm 3$
 - $n = 4, l = 3, m = \pm 2$
- 填充合理的量子数:
 - $n = ?, l = 2, m = 0, m_s = +\frac{1}{2}$
 - $n = 2, l = ?, m = \pm 1, m_s = -\frac{1}{2}$
 - $n = 4, l = 2, m = 0, m_s = ?$
 - $n = 2, l = 0, m = ?, m_s = +\frac{1}{2}$
- 某元素的电子结构式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, 写出该元素在周期表中位于第几周期和第几族, 属于哪个区?
- 某元素的外层结构为 $3s^2 3p^4$, 求此元素的原子序数。
- 具有下列外电子层结构的元素, 位于周期表中的哪一周? 哪一族? 是主族还是副族?
 - $3s^2$
 - $2s^2 2p^6$
 - $3d^5 4s^2$
 - $4d^{10} 5s^2$
 - $4s^2 4p^5$
- 选出下列各组中第一电离能最大的一个元素:
 - (1) Na, Mg, Al (2) Na, K, Rb
 - (3) Si, P, S (3) Li, Be, B
- 写出下列原子或离子的外层电子结构:
 - (1) 17 号元素 Cl 和 Cl^-
 - (2) 26 号元素 Fe 和 Fe^{3+}
 - (3) 29 号元素 Cu 和 Cu^{2+}
- 有第四周期的 A、B、C、D 4 种元素, 其原子序数依次增加; 价电子数依次为 1、2、2、7, 已知

A 与 B 的次外层电子数为 8, 而 C 和 D 的次外层电子数为 18, 根据原子结构判断:

- (1) 那些是金属元素?
- (2) D 与 A 的简单离子是什么?
- (3) 哪一元素的氢氧化物碱性最强?
- (4) B 与 D 两原子形成何种化合物? 并写出其化学式。

9. 选择题

- (1) 用下列哪一种轨道符号表示¹⁹K ()
A. $1s^2 2s^2 2p^6 2d^{10} 2f^1$ B. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^0$
C. $1s^2 2s^8 3s^9$ D. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4p^1$
E. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
- (2) 下列几种元素中电负性最大的是 ()
A. Na B. Ca C. S D. I E. Cl
- (3) 下列几种元素中原子半径最大的是 ()
A. Ca B. Al C. Cl D. Se
- (4) 已知某元素 +3 价离子的电子排布成为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$, 该元素在周期中属于 ()
A. VB 族 B. IIIB 族 C. VIB 族
D. VA 族 E. IIIA 族
- (5) 在最后一个电子进入 $n=4$ 以前, 在 $n=3$ 的能级层内可容纳的电子数量 ()
A. 8 B. 18 C. 32 D. 2

第十章

化学键和分子结构

内容提要 本章是在原子结构理论的基础上,阐述分子的形成过程,以及分子结构和物质性质之间的关系。讨论各种类型的化学键,着重介绍共价键理论(包括价键理论、杂化轨道理论、价电子对互斥理论)和分子轨道理论,并对分子间力和氢键对物质性质的影响进行分析,为了解化合物的性质与其结构的关系,提供基础理论知识。

分子是由原子组成的,是保持物质性质的最小单位,是参与化学反应的基本单元。而分子的性质是由其内部结构所决定,因此,研究分子的内部结构成为化学的重要课题之一,它对于了解物质的性质和化学反应规律,具有重要意义。

分子的结构包括化学键和分子的空间构型,以及分子间力等。分子或晶体中相邻两个或多个原子间的强烈相互作用叫化学键。化学键主要有离子键、共价键和金属键。分子之间还存在着分子间力,一些含氢化合物的分子之间或分子内还存在氢键。它们对物质的性质都有很大的影响。学习本章的目的,主要在于认识物质的实物结构与性质之间的关系。

10.1 离子键

1916年德国化学家柯塞尔根据稀有气体原子的电子层结构具有高度稳定性的事实,提出了离子键理论。

10.1.1 离子键理论的主要论点

①当活泼金属原子和活泼非金属原子相遇时,由于双方原子的电负性相差较大,金属原子可能失去价电子,非金属原子可能得到电子,从而发生原子间的电子转移。结果金属原子成为带正电荷的正离子,非金属原子则变成带负电荷的负离子。

②正、负离子间由于静电作用而相互吸引,它们充分接近时,两核之间和电子云之间便产生排斥力,当吸引力和排斥力处于平衡态时,整个体系的能量降到最低值,于是,正、负离子之间就形成

了稳定的化学键,即离子键。

通过离子键形成的化合物叫做离子型化合物,如盐类、碱类和一些金属氧化物。一般说来,当相互化合的两元素原子的电负性相差大于 1.7 时,方可形成离子键。

10.1.2 晶格能

在离子化合物中常以晶格能 U 表示离子键的强度。所谓晶格能是指由气态正、负离子结合成 1 mol 晶体时所放出的能量,单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。晶格能是负值,晶格能的代数值越小,晶体越稳定。

晶格能可由玻恩—哈伯(Born Haber)循环,根据实验数据来计算。例如在 298.15 K 的标准状态下,由 1 mol 固态金属钠与 0.5 mol 氯气化合,生成 1 mol NaCl 晶体,释放的能量为 $410.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (图 10-1)。

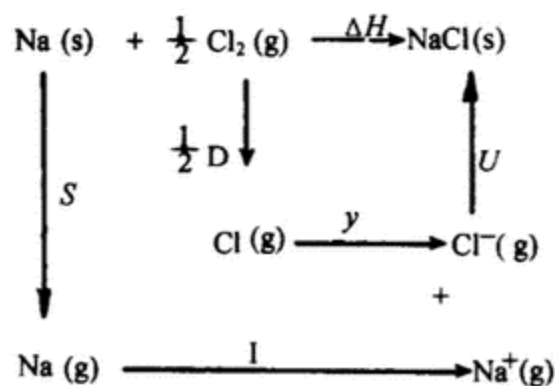
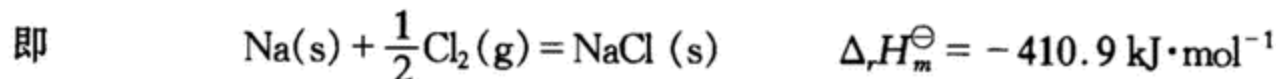


图 10-1 NaCl 形成过程中的能量变化



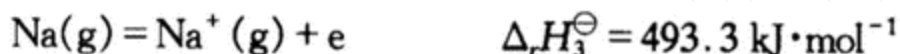
(1) 1 mol 固态金属钠变成气态钠原子,吸收的能量(金属钠的升华能 S)是



(2) 0.5 mol 氯分子离解成 1 mol 气态氯原子,吸收的能量(氯气的离解能 $\frac{1}{2}D$)是



(3) 1 mol 气态钠原子失去电子变成气态钠离子,吸收的能量(钠原子的电离能 I)是



(4) 1 mol 气态氯原子得到电子变成气态氯离子,放出的能量(氯原子的电子亲和能)是



(5) 1 mol 气态钠离子和 1 mol 气态氯离子化合成 1 mol 固态 NaCl 放出能量,即 NaCl 晶体的晶格能 U



根据盖斯定律,则

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_r H_1^\ominus + \Delta_r H_2^\ominus + \Delta_r H_3^\ominus + \Delta_r H_4^\ominus + \Delta_r H_5^\ominus = -410.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{晶格能 } U = \Delta_r H^\ominus - \Delta_r H_1^\ominus - \Delta_r H_2^\ominus - \Delta_r H_3^\ominus - \Delta_r H_4^\ominus$$

$$= -410.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 108.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 119.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 493.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (-361.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -770.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

对于相同类型的离子晶体而言,离子的电荷越高,正、负离子间距离越短,晶格能就越大。晶体的晶格能越大,晶体越稳定。该晶体的熔、沸点越高,硬度越大。

10.1.3 离子键的特征

(1)离子键的本质是静电力 将正、负离子的电荷分布看成是球形对称的,它们所带的电荷分别为 q^+ 和 q^- ,两者之间的距离为 R ,则按库仑定律,它们之间的静电引力为:

$$f = \frac{q^+ q^-}{R^2}$$

由此可见,当离子的电荷越大,离子间的距离越小(在一定范围内),则离子间的引力越强。

(2)离子键没有方向性 由于离子键是由带正、负电荷的离子通过静电引力结合而成的,且带电离子的电荷分布呈球形对称,所以它可以在空间任何方向与带相反电荷的离子互相吸引,因而没有方向性。

(3)离子键没有饱和性 因为离子键无方向性,所以只要空间允许,一个离子可以吸引尽量多的电荷相反的离子。例如在 NaCl 晶体中,每个 Na^+ 离子周围排列着 6 个 Cl^- 离子。一个离子能吸引多少个与自己电荷相反的离子,是由正、负离子的半径比 r^+/r^- 、电荷多少等因素决定的,并不是说 6 个 Cl^- (或 Na^+) 离子包围的 Na^+ (或 Cl^-) 离子的电场已达到饱和,因为在这 6 个 Cl^- (或 Na^+) 离子之外,无论在什么方向或什么距离处,如再排列有 Cl^- 或 (Na^+) 离子,同样受到该相反电荷离子电场的作用,只不过是距离较远,作用力较弱。所以离子键是没有饱和性的。

(4)键的离子性与元素的电负性有关 离子键形成的重要条件是相互作用的原子电负性相差较大。一般元素的电负性差值越大,它们之间键的离子性也就越大,它们之间相互化合时形成的化学键一般为典型的离子键。但是近代实验表明,即使电负性差值最大的 CsF,键的离子性也只有 92%,共价性有 8%,NaCl 中键的离子性为 71%。对于 AB 型化合物,单键离子性与两元素电负性差值有关。当两个原子电负性差值为 1.7 时,单键的离子性约为 50,所以当两个原子电负性差值大于 1.7 时,一般认为形成离子键,否则形成共价键。

10.1.4 离子的特征

离子的主要特征是指离子电荷、离子的电子层构型和离子半径。离子的性质主要决定于离子的这 3 个特征。

(1)离子电荷 正离子的电荷数就是相应原子失去的电子数;负离子的电荷数就是相应原子获得的电子数。实验和理论证明,形成稀有气体原子结构的正、负离子是比较稳定的。如 IA 族的元素易失去一个电子,形成带一个正电荷的 M^+ 离子, VIIA 族的元素化合时,易形成带一个负电荷的 X^- 离子。

(2)离子的电子构型 单原子负离子通常具有稳定的 8 电子构型,而对正离子来说情况比较复杂。离子的电子层构型大约有以下几种:

① 2 电子构型($1s^2$)最外层有两个电子的离子。如 Li^+ 、 Be^{2+} 等。

② 8 电子构型($ns^2 np^6$)最外层有 8 个电子的离子。如 Na^+ ($2s^2 2p^6$)、 Cl^- ($3s^2 3p^6$)、 O^{2-} ($2s^2 2p^6$) 等。

③ 18 电子构型($ns^2 np^6 nd^{10}$)最外层有 18 个电子的离子。如 Zn^{2+} ($3s^2 3p^6 3d^{10}$)、 Ag ($4s^2 4p^6 4d^{10}$)、 Pb^{4+} ($5s^2 5p^6 5d^{10}$) 等 ds 区元素和 p 区高氧化态金属阳离子。

④(18+2)电子构型 $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$ 次外层为18个电子,最外层为2个电子的离子。如 $Pb^{2+}(5s^25p^65d^{10}6s^2)$ 、 $Sn^{2+}(4s^24p^64d^{10}5s^2)$ 等 p 区低氧化态金属阳离子。

⑤9~17电子构型 $(ns^2np^6nd^{1-9})$ 最外层为9~17个电子的离子。如 $Cu^{2+}(3s^23p^63d^9)$ 、 $Fe^{2+}(3s^23p^63d^6)$ 等主要是 d 区金属的离子及少数 ds 区金属阳离子。

在离子型化合物中,离子构型(主要指阳离子)不同,对负离子作用力亦不相同,它将影响离子键和离子型化合物的性质。

(3)离子半径 离子半径是指离子在晶体中的接触半径,一般用正负离子中心之间的距离(核间距)当作两种离子半径之和。

用X射线衍射法可以测出核间距值。如果已知一个离子半径,就可以算出另一个离子的半径。

推算离子半径的方法很多。例如戈德施米特以光学法测得的 F^- 半径和 O^{2-} 半径为基础,推算出80多种离子半径。鲍林从核电荷数和屏蔽常数出发,也算出一套离子半径。表10-1是鲍林的离子半径。

表 10-1 一些元素的离子半径

离 子	离子半径/pm	离 子	离子半径/pm	离 子	离子半径/pm
H^-	208	Ca^{2+}	99	Sc^{3+}	81
F^-	136	Sr^{2+}	113	Y^{3+}	93
Cl^-	181	Ba^{2+}	135	Ga^{3+}	62
Br^-	196	Zn^{2+}	74	In^{3+}	81
I^-	216	Cd^{2+}	97	Tl^{3+}	95
Li^+	68	Hg^{2+}	110	Fe^{3+}	64
Na^+	95	Pb^{2+}	120	Cr^{3+}	15
K^+	133	Mn^{2+}	80	C^{4+}	41
Rb^+	148	Fe^{2+}	76	Si^{4+}	68
Cs^+	169	O^{2-}	140	Ti^{4+}	79
Cu^+	96	S^{2-}	184	Zr^{4+}	53
Ag^+	126	Se^{2-}	198	Ge^{4+}	71
Au^+	137	Te^{2-}	221	Sn^{4+}	84
Be^{2+}	31	Co^{2+}	74	Pb^{4+}	
Mg^{2+}	65	Al^{3+}	50		

离子半径变化规律如下:

①周期表各主族元素中,从上到下电子层数依次增多,离子的半径依次增大。如 $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$, $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ 。

②同一周期主族元素,随着族数递增,正离子的电荷增大,离子半径依次减小。如 $Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+}$ 。

③同一元素的正离子半径小于它的原子半径,简单负离子半径大于它的原子半径。

④同一元素形成几种不同电荷的离子时,高价离子半径小于低价离子半径。如 Fe^{3+} (67 pm) < Fe^{2+} (76 pm) < Fe (126 pm)。

⑤周期表中处于相邻族的左上方和右下方斜对角线上的正离子半径近似相等。如 Li^+ (68 pm) \approx Mg^{2+} (65 pm), Na^+ (95 pm) \approx Ca^{2+} (99 pm)。

10.2 共价键

离子键虽然较好地说明了离子型化合物的形成和性质,但它不能说明由相同原子组成的单质分子(如 H_2 、 N_2 、 Cl_2 等),以及电负性相差较小的元素所组成的化合物分子(如 HCl 、 H_2O 等)的形成。

1919 年路易斯提出了共价键学说,建立了经典的共价键理论。他认为 H_2 、 O_2 、 HCl 等分子中,两原子间可以通过共用一对或几对电子,使每个原子都具有稳定的稀有气体电子层构型(2 电子或 8 电子),这种通过共用电子对结合而成的化学键称为共价键。经典的共价键理论简单地说明了原子为什么结合及共价键的饱和性,但无法解释共价键的方向性,同时也无法解释有些分子中,中心原子的价电子层上不是 8 电子,如 SF_6 、 PCl_5 等。直到 1927 年海特勒—伦敦用量子力学的成就阐明了共价键的本质。后来鲍林等人发展了这一成果,建立了现代价键理论。

10.2.1 价键理论

(1)氢分子的形成和共价键的本质 海特勒和伦敦用量子力学处理氢原子形成分子时,得到了 H_2 分子的能量与核间距 R 的关系曲线,如图 10-2 所示。如果两个氢原子的未成对电子自旋方向相反,当这两个原子相互靠近时,原子轨道发生重叠,两核间电子云密度增大,体系能量随着 R 值的减小而不断降低,直到 $R = R_0$ (74 pm) 时,出现能量最低值 ($-436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。如果两原子继续靠近,由于核间的斥力逐渐增大,使体系的能量迅速升高。在 R_0 处两个氢原子稳定结合,形成共价键的 H_2 分子,这种状态称为氢分子的基态,如图 10-3(a)。

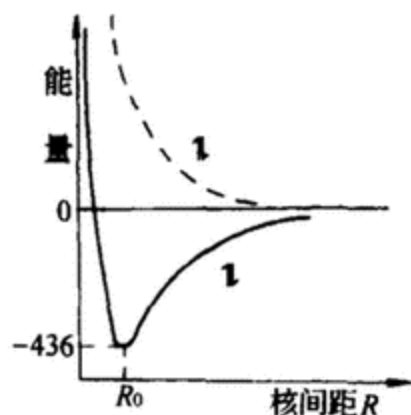


图 10-2 H_2 形成过程中能量随核间距的变化

而两个自旋相同的电子的电子云在核间稀疏,使体系的能量升高,体系的能量高于两个单独存在的氢原子的能量,不能成键,这种不稳定的状态成为 H_2 分子的排斥态。如图 10-3(b)。

(2)价键理论要点 价键理论简称 VB 法,也叫电子配对法。其基本原理是:

①自旋相反的未成对电子相互靠近时,可以配对形成共价键。

含有自旋相反的不成对电子的两个原子,可以互相



图 10-3 H_2 分子的两种状态
(a)基态 (b)排斥态

配对形成单键,这对电子为两个原子所共有。如果各有两个或三个未成对的电子,且自旋方向相反,则可以两两配对,形成共价双键或叁键。如氢分子中只有一个共价单键,而氮分子中有三个未成对的 $2p$ 电子,所以 N_2 分子是以共价叁键结合的。

②如果原子的一个未成对电子与另一个原子中的未成对电子配对形成共价键后,就不能再与第三个单电子配对成键,这也就是共价键的饱和性。如 HF 分子中, H 原子的一个电子($1s$)和 F 原子的一个 $2p$ 电子配对形成共价键后,就不能再与第三个电子配对成键。

③根据原子轨道最大重叠原理,在形成共价键时,原子间总是尽可能沿着原子轨道最大重叠的方向成键。原子轨道重叠越多,电子在两核间的几率密度越大,形成的共价键越稳定。由于原子轨道在空间有一定的取向,除 s 轨道呈球形对称之外,其它原子轨道(p 、 d 、 f)在空间都有一定的伸展方向。因此,在形成共价键时,除了 s 轨道和 s 轨道之间可以在任何方向上都能达到最大程度重叠外,其它原子轨道之间,一定要沿着某个方向,才能发生最大程度的重叠,这就是共价键的方向性。例如在形成 HCl 分子时, H 原子的 $1s$ 电子与 Cl 原子的一个未成对的 $3p_x$ 电子形成共价键, s 电子只有沿着 p_x 轨道的对称轴(x 轴)方向才能发生最大程度的重叠,如图 10-4(a)所示,才能形成稳定的共价键,而图 10-4(b)、(c)表示原子轨道不能重叠或很少重叠。

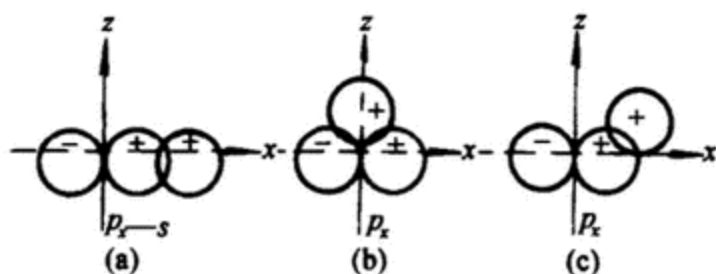


图 10-4 HCl 分子的成键示意图

(3) 共价键的类型

① σ 键和 π 键。如果两个原子以“头碰头”的方式重叠,所形成的共价键叫 σ 键。如 $s-s$ 、 $s-p_x$ 、 p_x-p_x 轨道重叠,如图 10-5(a)所示。 σ 键的特点是轨道重叠部分沿着键轴呈圆柱形对称。所以 σ 键键能大,稳定性高。如果原子轨道以“肩并肩”的方式重叠,所形成的共价键叫 π 键。如 p_y-p_y 、 p_z-p_z 轨道重叠,如图 10-5(b)所示。 π 键的特点是:轨道重叠部分对通过一个键轴的平面具有镜面反对称性。例如氮原子有三个未成对电子 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$,在形成氮分子时,沿 x 轴方向“头碰头”形成一个 σ 键,剩下的 $2p_y$ 、 $2p_z$ 只能以“肩并肩”的方式重叠,形成两个 π 键。

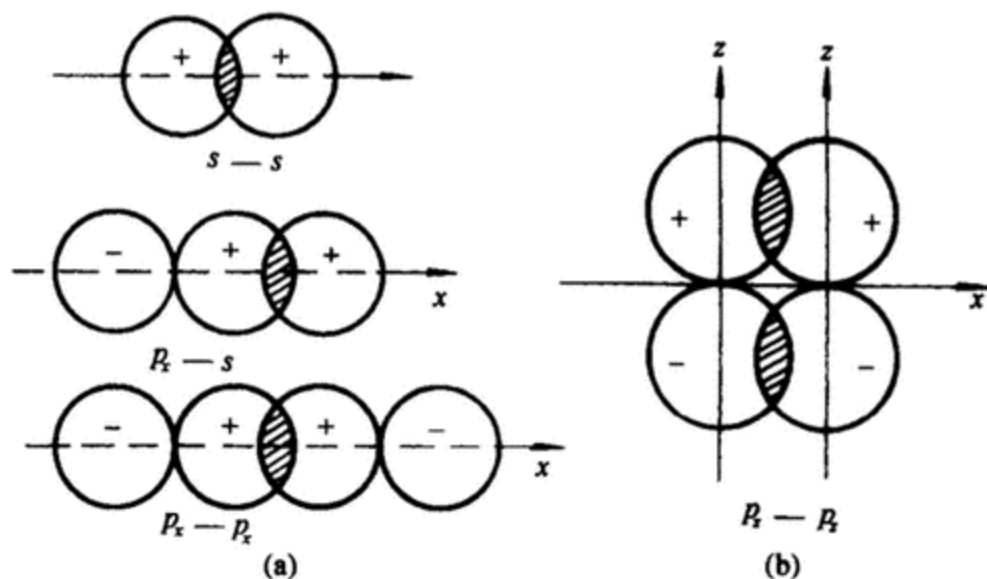


图 10-5 σ 键和 π 键轨道重叠示意图

(a) σ 键 (b) π 键

通常 π 键的重叠程度小于 σ 键, π 键的键能小于 σ 键, 所以 π 键的稳定性低于 σ 键, π 电子容易参加化学反应。

②配位键在形成共价键时, 若共用电子对是由一个原子提供的, 则称为共价配键或配位键, 用“ \rightarrow ”表示, 箭头方向表示接受电子对的方向。如在 CO 分子中, 碳的最外层电子排布为 $2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$, 氧的最外层电子排布为 $2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^2$, 其中两原子 $2p_x^1 - 2p_x^1$ 形成 σ 键, $2p_y^1 - 2p_y^1$ 形成 π 键, $2p_z^0 - 2p_z^2$ 形成配位键, 可表示为 $C \equiv O$ 。但必须注意, 正常的共价键和配位键, 仅在形成过程中电子来源不同, 但在成键后, 二者并无差别。

(4)键参数 某些表征化学键的物理量如键长、键能、键角等统称为键参数。它们可以由量子力学理论算出, 也可以直接或间接由实验测出。

①键能。在 298.15 K 的标准状态下, 将 1 mol 理想气体 AB 拆开, 成为气态中性 A、B 原子时所需的能量, 叫做 AB 的离解能, 常用 D_{A-B} 来表示, 单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对双原子分子而言, 离解能就是键能(E)。例如 1 mol H_2 分子离解时所吸收的能量是 436.0 kJ, 即



对于多原子分子来说, 离解能和键能是有区别的。例如 H_2O 中有两个等价的 $\text{H}-\text{O}$ 键, 但每个键的离解能是不一致的。



H_2O 分子中的 $\text{H}-\text{O}$ 键的键能就是两个等价键离解能的平均值:

$$E_{\text{H-O}} = \frac{D_1 + D_2}{2} = \frac{500.8 + 424.7}{2} = 462.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

表 10-2 列出了一些键的键能值。

表 10-2 某些键的键能

键	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	键	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	键	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
H—H	436.0	N—N	418	N—H	386
F—F	154.8	N≡N	941.7	C—N	304.8
Cl—Cl	239.7	C—C	345.8	C—Cl	327.2
Br—Br	190.2	C=C	602 835.1	N—O	201
I—I	149.0	C≡C	458.8	N=O	607
O=O	493.6	O—H	411	C—O	357.7
N—N	167	C—H	414	C=O	798.9

从表中可以看出, 单键的键能小于双键的键能, 双键的键能小于叁键的键能。一般说来, 键能越大, 相应的共价键越牢固, 组成的分子越稳定。

②键长。分子中两个成键原子的核间距离叫做键长。一般说来, 两原子之间所形成的键, 键长

越短,键越牢固,形成的分子越稳定(表 10-3)。

表 10-3 某些化学键的键长

键	键长/pm	键	键长/pm	键	键长/pm
H—C	112	H—O	96	C≡C	120
H—F	92	H—S	135	N—N	146
H—Cl	127	H—H	74	N=N	125
H—Br	141	C—C	154	N≡N	110
H—I	161	C=C	134		

③键角。分子中键与键之间的夹角叫做键角。键角是确定分子空间构型的重要因素之一。一般说来,知道分子的键长和键角数据,就可以确定分子的几何构型。

④键的极性。在共价键中,根据键的极性,又分为极性共价键和非极性共价键。单质 H_2 、 O_2 、 N_2 等分子中的共价键都是非极性键。

在化合物中,由于不同原子的电负性不同,形成共价键时吸引电子的能力不一样,所形成的这种键叫做极性共价键,简称极性键。例如 HCl 、 HF 等分子中的共价键都是极性键。

通常从成键原子的电负性值可以粗略估计共价键的极性强弱。成键两原子电负性相差越大,形成共价键的极性越强。当成键两原子的电负性相差很大时,以致成键的电子对完全转移到电负性大的原子上,便形成了离子键。因此,从键的极性来看,可认为离子键是极性最强的键,极性共价键是由离子键到非极性共价键的一种过渡类型。同时还可以看到,在许多化合物中有时既存在离子键,也存在共价键。例如在 $NaOH$ 中, Na^+ 与 OH^- 之间的键是离子键,而 O 与 H 之间的键则是极性共价键。

10.2.2 杂化轨道理论

由于近代物理实验技术的发展,许多共价分子的空间构型已经能用实验方法确定。例如水分子中,两个 $O-H$ 键间的夹角是 $104^\circ 40'$,甲烷分子的空间构型为正四面体, $C-H$ 键之间的夹角为 $109^\circ 28'$ 。按照价键理论,碳原子有两个单电子($2p_x^1, 2p_y^1$),只能形成两个共价键,且键角应为 90° ,显然与实验事实不符。为了说明共价键的立体结构,鲍林在电子配对假说的基础上,于 1931 年提出了杂化轨道理论。

(1) 杂化轨道理论的基本要点

①在形成分子过程中,由于原子间的相互作用,若干不同类型、能量相近的原子轨道“混合”起来,组成一组新的轨道,这种过程叫做杂化,所形成的新轨道叫做杂化轨道。

②杂化轨道的数目与参与杂化的轨道数目相同。

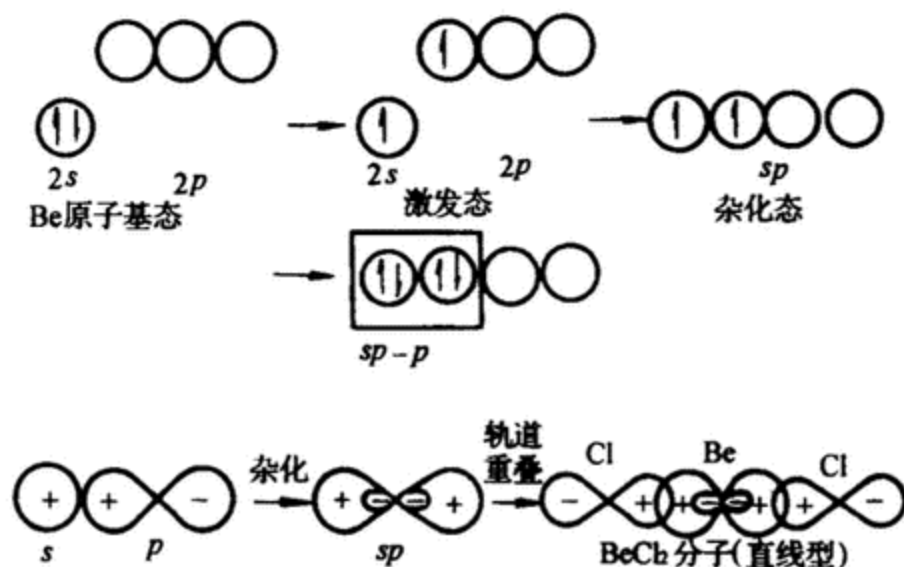
③杂化轨道之间为了满足最小排斥而尽量远离,即杂化轨道之间尽可能取得最大夹角。

④杂化轨道成键时同样要满足最大重叠原理。杂化轨道的电子云分布更为集中,故杂化轨道的成键能力比未杂化的各原子轨道的成键能力更强。因此,形成的分子更稳定。

杂化轨道理论认为,在形成分子时通常存在激发、杂化、轨道重叠成键等过程,而且激发和成键是同时发生的。需要指出,只有在形成分子时,才能发生杂化,孤立的原子不可能发生杂化。

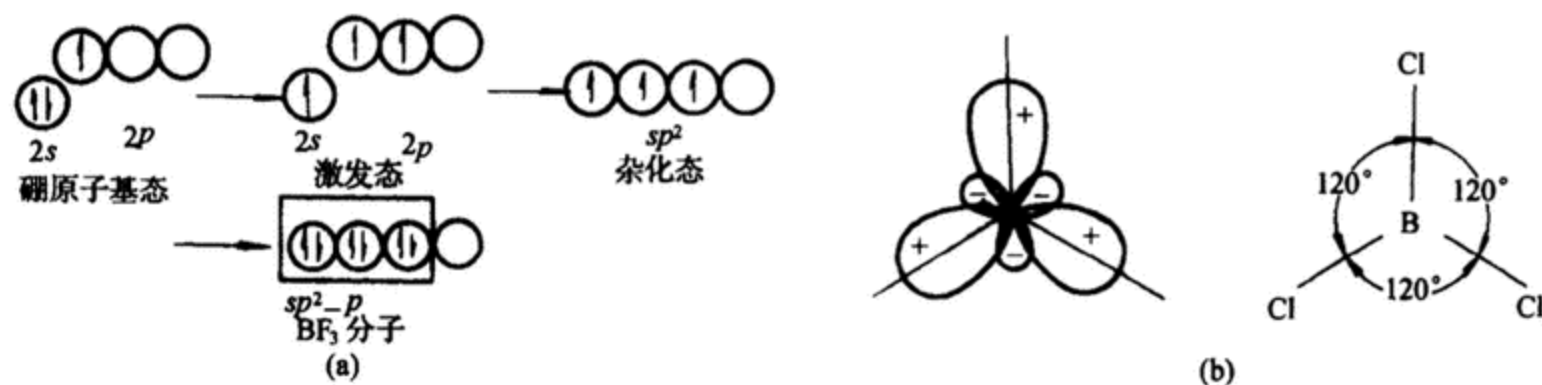
(2) 杂化轨道的类型

① sp 杂化。 sp 杂化是由一个 ns 轨道和一个 np 轨道杂化形成的两个 sp 杂化轨道。其特点是每个 sp 杂化轨道含有 $1/2s$ 轨道成分和 $1/2p$ 轨道成分, 杂化轨道间的夹角为 180° , 呈直线型。以 BeCl_2 的结构为例, Be 原子基态电子层结构为 $1s^2 2s^2$, 没有单电子, 按照价键理论, 不应形成共价键。而杂化轨道理论认为 Be 原子在与 Cl 原子反应时, Be 的一个 $2s$ 电子进入到 $2p$ 空轨道, 使 Be 原子形成 $1s^2 2s^1 2p^1$ 的激发态结构。电子激发时所需能量可以从成键释放出来的能量予以补偿。然后 Be 原子的一个 $2s$ 轨道和一个 $2p$ 轨道杂化, 组成两个能量相等的 sp 杂化轨道, 每个杂化轨道含有 $1/2s$ 轨道成分和 $1/2p$ 轨道成分, 它们分别与 Cl 原子 ($3s^2 3p_y^2 3p_z^2 3p_x^1$) 中未成对电子轨道 $3p_x$ 进行“头碰头”的重叠, 形成两个 σ 键。由于两个 sp 杂化轨道在空间的夹角为 180° , 所以 BeCl_2 分子为直线型分子, 如图 10-6 所示。

图 10-6 BeCl_2 分子形成示意图

② sp^2 杂化。 sp^2 杂化是由一个 ns 轨道和两个 np 轨道杂化形成的三个 sp^2 杂化轨道。其特点是每个 sp^2 杂化轨道含有 $1/3s$ 轨道成分和 $2/3p$ 轨道成分, 杂化轨道间的夹角为 120° , 空间结构为平面三角形。

以 BCl_3 的分子结构为例。B 原子的电子层结构是 $1s^2 2s^2 2p^1$, 杂化轨道理论认为, 在 B 与 Cl 的结合中, B 原子的一个 $2s$ 电子被激发到一个空的 $2p$ 轨道中, 变成 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1$ 的结构, 有三个未成对电子, 然后一个 $2s$ 轨道和两个 $2p$ 轨道杂化成三个等同的 sp^2 杂化轨道, 每个 sp^2 杂化轨道都含有 $1/3s$ 轨道成分和 $2/3p$ 轨道成分。三个 sp^2 杂化轨道在空间互成 120° 的夹角。三个 sp^2 杂化轨道各和一个 Cl 原子的 $3p$ 轨道以 σ 键重叠而形成平面三角形的 BCl_3 分子, B 原子在中央, 三个 Cl 原子占据等边三角形的顶点, 如图 10-7 所示。

图 10-7 sp^2 杂化轨道和 BCl_3 分子结构示意图(a) sp^2 杂化轨道示意 (b) BCl_3 分子结构示意

③ sp^3 杂化。 sp^3 杂化是由一个 ns 轨道和三个 np 轨道杂化形成的三个 sp^3 杂化轨道。其特点是每个 sp^3 杂化轨道含有 $1/4s$ 轨道成分和 $3/4p$ 轨道成分, 杂化轨道间的夹角为 $109^\circ 28'$, 空间结

构为四面体。

以甲烷分子的结构为例。碳原子的基态电子层结构是 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ，杂化轨道理论认为，在形成 CH_4 分子时，碳原子的 $2s$ 轨道中的一个电子被激发到 $2p$ 轨道中，使碳原子电子层成为 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 的激发态结构。然后碳原子的一个 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道杂化，组成四个新的相同的 sp^3 杂化轨道，每个杂化轨道都含有 $1/4s$ 轨道成分和 $3/4p$ 轨道成分。四个 sp^3 杂化轨道分别指向正四面体的四个顶点，四个轨道彼此间的夹角正好是 $109^\circ 28'$ ，每个 sp^3 杂化轨道与氢原子的 $1s$ 轨道发生重叠，形成四个 sp^3-s 重叠的 σ 键，组成 CH_4 分子。所以 CH_4 分子中所有 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 键角都是 $109^\circ 28'$ ，为正四面体的空间结构，如图 10-8 所示。

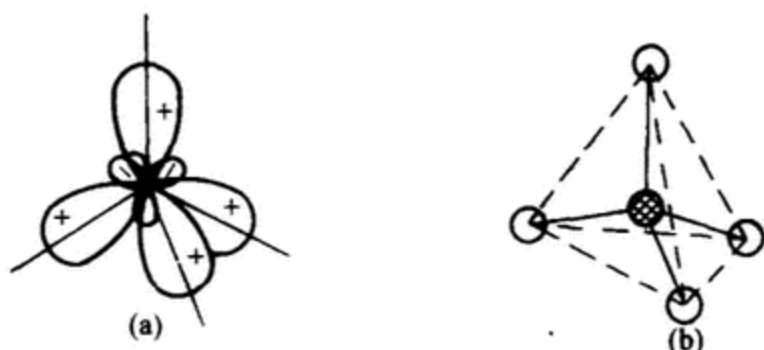


图 10-8 sp^3 杂化轨道和 CH_4 分子结构示意图

(a) sp^3 杂化轨道示意 (b) CH_4 分子结构示意

④等性杂化与不等性杂化。各种类型的杂化轨道可分为等性杂化和不等性杂化两种。杂化轨道成分相同的杂化称为等性杂化。我们前面所讨论的均为等性杂化。另一类中心原子有孤对电子存在的杂化轨道，所含 s 和 p 成分不完全相同，这种杂化轨道称为不等性杂化。例如 H_2O 和 NH_3 ，中心原子 O 和 N 都是以不等性杂化成键的。在 NH_3 分子中， N 原子的电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ， $2s$ 电子是成对的，但仍能和 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 三个原子轨道杂化，得到四个 sp^3 杂化轨道，其中一个杂化轨道被孤对电子所占据，所含成分大于 $1/4s$ ，小于 $3/4p$ ，不参加成键作用，另外三个杂化轨道的成分相同，所含成分小于 $1/4s$ ，大于 $3/4p$ ，可以和 H 原子的轨道重叠，形成三个 σ 键。由于孤对电子是 N 原子所固有的，更靠近 N 的原子核，对成键电子对占有的杂化轨道排斥作用较大，使分子中的键角小于 $109^\circ 28'$ ，变成了 $107^\circ 18'$ ，如图 10-9 所示，所以分子的空间构型为三角锥形。

在 H_2O 分子中，氧原子的 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道也是采取 sp^3 不等性杂化。其中有两对孤对电子，对成键电子对排斥作用更大，所以两个 $\text{H}-\text{O}$ 的键角更小，为 $104^\circ 28'$ ，如图 10-10 所示。水分子的空间构型为 V 型。

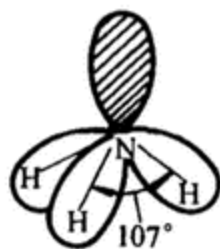


图 10-9 NH_3 分子的空间结构示意图



图 10-10 H_2O 分子的空间结构示意图

10.2.3 价层电子对互斥理论

杂化轨道理论能说明一些分子的构型，但不能预测分子的空间结构。20 世纪 40 年代，西奇威

克等人提出了价层电子对互斥理论,简称 VSEPR。这个理论的假设非常简单,而且可以准确地解释和判断 AX_m 型分子的空间构型。

(1) 价层电子对互斥理论基本要点

① AX_m 型多原子分子或离子的空间构型决定于中心原子的价层电子对数。价层电子对包括成键电子对和孤电子对。

② 价层电子对必须满足最小排斥原理,而尽可能远离。如果没有孤对电子,价层电子对数与空间构型的关系如下:

价层电子对数	2	3	4	5	6
电子对空间构型	直线型	平面三角形	四面体	三角双锥	八面体

③ AX_m 型分子中,如果 A 与 X 之间是通过两对或三对电子(双键或叁键)结合而成的,可以把双键或叁键当作一个电子对来看待。

④ 价层电子对的排斥作用大小与其类型有关。由于成键电子受两个原子核的吸引,而孤对电子只受到中心原子的吸引,对邻近电子对的排斥力较大,所以,电子对之间斥力大小的顺序为:

孤电子对与孤电子对 > 孤电子对与成键电子对 > 成键电子对与成键电子对
同时电子对之间的斥力还与其夹角有关,夹角越小,斥力越大。

(2) 判断分子结构的一般原则

① 确定中心原子的价层电子对数。价层电子对数 = $\frac{1}{2}$ [中心原子的价电子数
+ 配体提供的价电子数
+ 负离子电荷数(或 - 正离子电荷数)]











氢和卤素作配体提供一个共用电子,氧、硫原子作配体不提供共用电子。主族元素作中心原子,价电子数等于最外层的电子数(即主族数)。如果是离子,应加上负电荷数或减去正电荷数。如果有单电子可以当成一对来看待。

② 确定中心原子的孤电子对数,推测分子的空间构型。如果中心原子没有孤对电子,那么,电子对空间构型就是分子的空间构型。如果有孤对电子,那么排斥力最小的结构才是最稳定的结构。习惯用 X 来表示配位原子(表 10-4)。

表 10-4 AB_m 分子的中心原子 A 价层电子对排列方式

A 的电子对数	成键电子对数	孤电子对数	电子几何构型	中心原子 A 价层电子对的排列方式	分子的几何构型实例
2	2	0	直线形	$:\text{—A—}:$	BeH ₂ HgCl ₂ CO ₂ (直线形)

(续)

A 的电子对数	成键电子对数	孤电子对数	电子几何构型	中心原子 A 价层电子对的排列方式	分子的几何构型实例
3	3	0	平面三角形		BF ₃ BCl ₃ (平面三角形)
	2	1	平面三角形		SnBr ₂ PbCl ₂ (V 形)
4	4	0	四面体		CH ₄ CCl ₄ (四面体)
	3	1	四面体		NH ₃ (三角锥形)
	2	2	四面体		H ₂ O (V 形)
5	5	0	三角双锥		PCl ₅ (三角双锥)
	3	2	三角双锥		ClF ₃ (T 形)
6	6	0	八面体		SF ₆ (八面体)
	5	1	八面体		IF ₅ (四角锥形)
	4	2	八面体		ICl ₄ XeF ₄ (平面正方形)

(3)判断分子结构的实例

①在 NH_4^+ 离子中, N 原子价层电子对数 $= \frac{5 + (4 - 1)}{2} = 4$, 价层电子对空间构型为正四面体, 没有孤电子对, 所以, 离子的构型为正四面体。相当于杂化轨道理论中的 sp^3 杂化。

②在 NH_3 分子中, N 原子价层电子对数 $= \frac{5 + 3}{2} = 4$, 价层电子对空间构型为四面体, 但因一个顶点被孤对电子占据, 所以, NH_3 分子的构型为三角锥形, 由于中心原子 N 有一孤对电子, 它对邻近成键电子对的斥力大, 使 NH_3 分子中键角小于正四面体中的 $109^\circ 28'$, 而为 $107^\circ 18'$ 。相同原因使 H_2O 分子构型为 V 型, 键角为 $104^\circ 40'$, 它们相当于 sp^3 不等性杂化。

③在 NO_2 分子中, N 原子价层电子对数 $= \frac{5}{2} = 2.5 \approx 3$, 其价层电子对的空间构型为三角形, 因 N 有一孤对电子, 所以, NO_2 分子为 V 型。

④在 ClF_3 分子中, Cl 原子价层电子对数 $= \frac{7 + 3}{2} = 5$, 电子对构型为三角双锥, 其中两个角被孤对电子占据, 分子的可能空间结构有三种(图 10-11), 比较这些可能结构中, 相距 90° 角的孤电子对之间的排斥数目: (a)0; (b)1; (c)0。显然(b)可以排除。但还需比较(a)、(c)中 90° 角的孤电子对与成键电子对之间的排斥数目: (a)4、(c)6。所以, (a)是稳定结构, 当然就不必比较成键电子对之间的排斥作用了, 所以 ClF_3 分子的构型为 T 型。

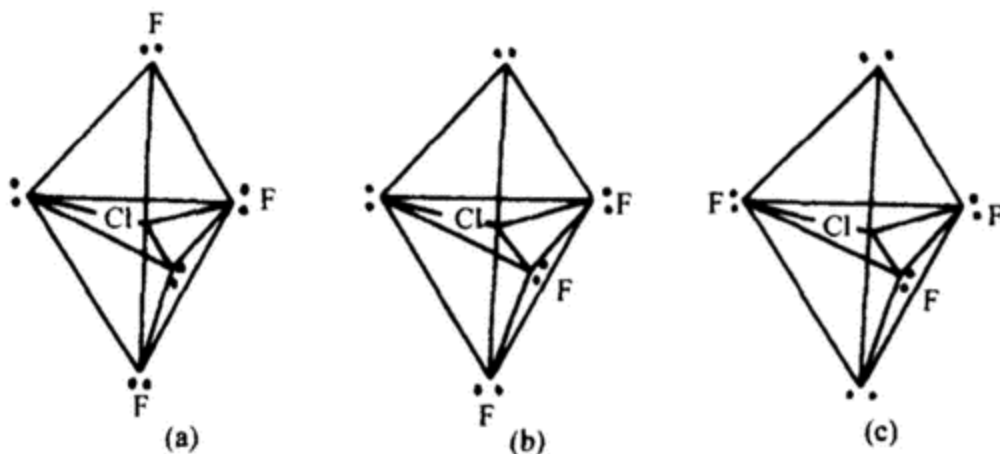


图 10-11 ClF_3 分子的可能构型

10.3 分子轨道理论

价键理论、杂化轨道理论和价层电子对互斥理论, 虽然能较好地说明分子的形成和空间构型, 但是不能说明 H_2^+ 离子中的单电子键, 氧分子中的单电子键, 以及 O_2 、 B_2 等分子的顺磁性, 而分子轨道理论(Molecular orbital, 简称 MO 法)能很好地说明上述事实。

10.3.1 分子轨道理论的基本要点

①分子轨道理论认为, 分子是一个整体, 在分子中电子不再从属某个特定的原子, 而是在遍及整个分子的范围内运动。每一个电子的运动状态都可以用波函数 ψ 来描述, 这个 ψ 称为分子轨

道。分子轨道符号用 σ 、 π 等表示。

②由原子轨道线性组合成分子轨道,轨道的数目不变,但轨道的能量改变。两个原子轨道必然组合成两个分子轨道。能量低于原子轨道的称为成键分子轨道,以 σ 、 π 表示;能量高于原子轨道的称为反键分子轨道,以 σ^* 、 π^* 表示。

③为有效地组成分子轨道,参与组成该分子轨道的原子轨道,必须满足三个原则:

a. 能量相近原则。只有能量相近的原子轨道才能有效地组成分子轨道。

b. 轨道最大重叠原则。两个原子轨道尽可能地多重叠,使成键分子能量降低。

c. 对称性匹配原则。为了有效地组成分子轨道,必须是原子轨道波函数同号区域相重叠(使能量降低),这就是匹配性原则。原子轨道的异号区域相重叠(使能量升高),则因对称性不匹配,组成反键分子轨道,如图 10-12 所示。

④电子在分子轨道中的排布(所处的状态)与原子中电子的排布一样,也遵守能量最低原理、保里原理和洪特规则。

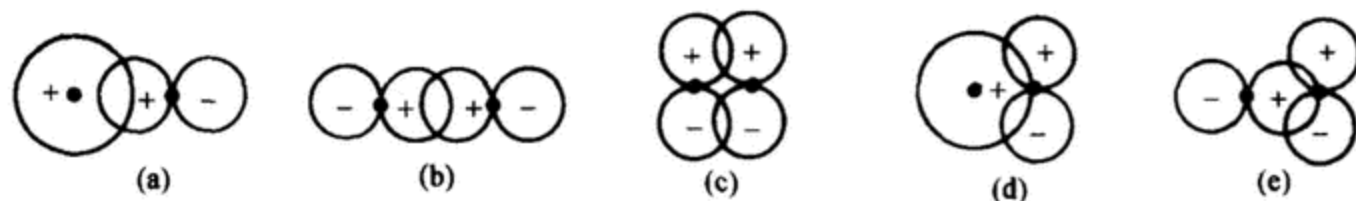


图 10-12 对称性匹配原则

原子轨道组成分子轨道的主要类型有:

$s-s$ 组合,如图 10-13(a)所示; $s-p$ 组合,如图 10-13(b)所示; $p-p$ 组合,如图 10-13(c)及(d)所示。

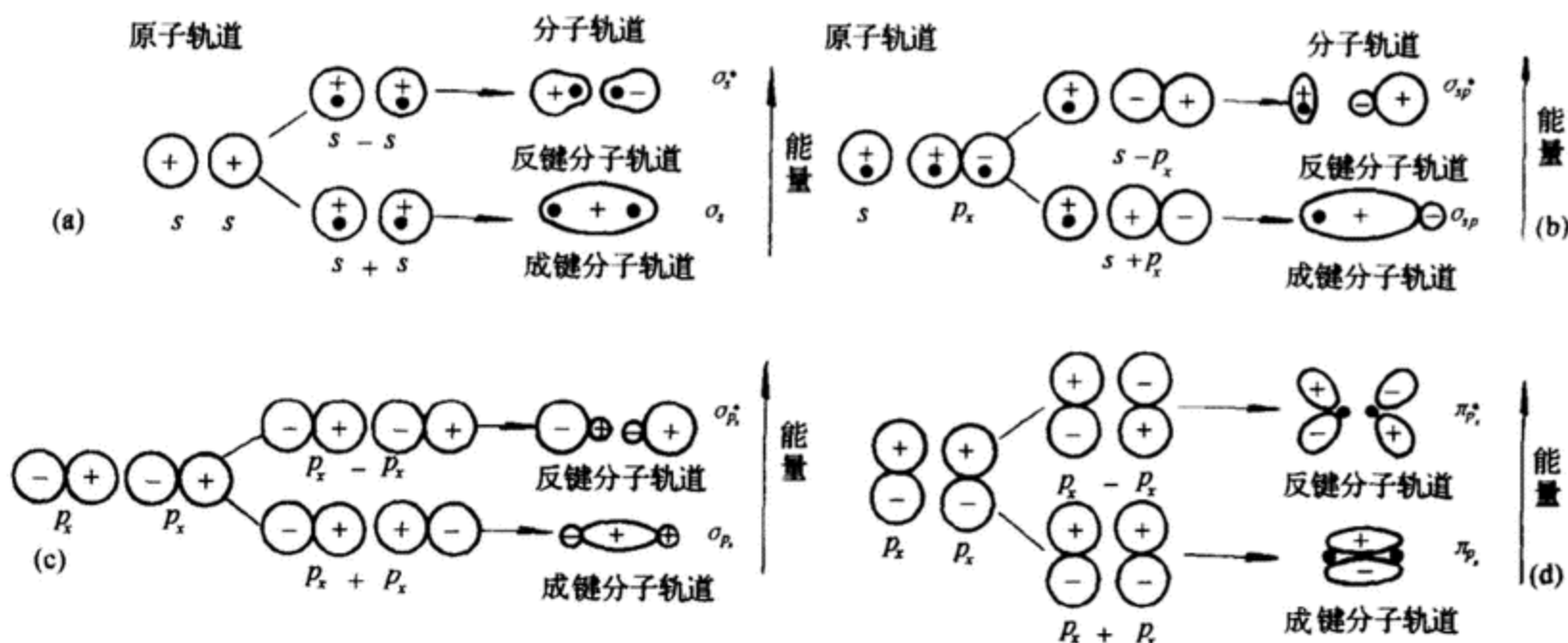


图 10-13 主要类型的分子轨道

此外,还有 $p-d$ 和 $d-d$ 组合,可得分子 π_{p-d} 和 π_{d-d} 轨道。

10.3.2 同核双原子分子的分子轨道能级图

分子轨道的能级顺序目前主要是从光谱实验数据来确定的。把分子中各分子轨道能级按能量高低排列起来,可得分子轨道能级图。如图 10-14。第二周期中,O 和 F 两原子的 $2s$ 和 $2p$ 之间能级差较大(大于 15eV),因此,不考虑 $2s$ 和 $2p$ 之间的重叠,只考虑 $s-s$ 、 $p-p$ 组合,分子轨道能级的顺序如图 10-14(a)所示。而 B、C、N 等元素 $2s$ 和 $2p$ 之间的能级差较小(一般约为 10eV),除了 $s-s$ 、 $p-p$ 重叠外,还应考虑 $s-p$ 之间重叠,致使 σ_{2p} 能级高于 π_{2p} ,如图 10-14(b)所示。

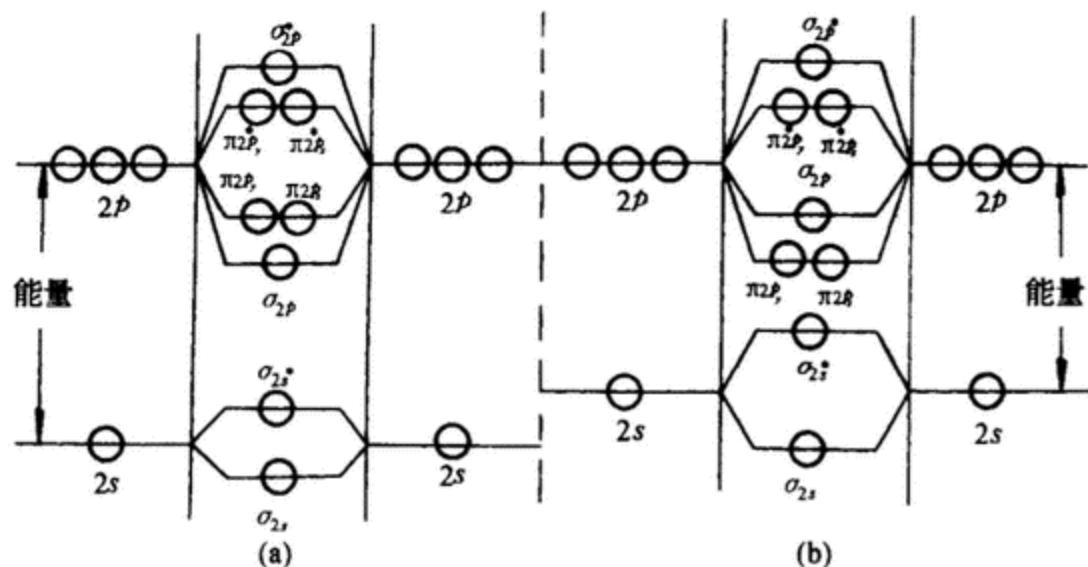


图 10-14 同核双原子分子轨道能级图

10.3.3 键级

在分子轨道理论中,以成键电子数与反键电子数之差的一半表示键级,即

$$\text{键级} = \frac{1}{2}(\text{成键电子数} - \text{反键电子数})$$

键级大于零,说明成键分子轨道上的电子数多于反键轨道上的电子数,体系能量降低,分子能够稳定存在。键级越大,分子稳定性越大。如果键级等于零,说明成键和反键轨道上的电子数相等,体系能量没有降低,不能有效成键。

10.3.4 分子轨道理论应用实例

(1) H_2 分子的结构 两个氢原子的 $1s$ 轨道相互重叠,组成一个成键分子轨道 σ_{1s} 和一个反键分子轨道 σ_{1s}^* 。两个电子填入能量最低的 σ_{1s} 轨道,分子轨道式为 $(\sigma_{1s})^2$ 。

键级 $= \frac{2-0}{2} = 1$, 说明 H_2 能稳定存在。

(2) O_2 分子结构 氧原子核外有 8 个电子,电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ 。氧分子由两个氧原子组成,共有 16 个电子,分子轨道式为

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\pi_{2p_y}^*)^1 (\pi_{2p_z}^*)^1$$

能级图如图 10-15 所示。

$$\text{键级} = \frac{10-6}{2} = 2 \text{ (如果只考虑价电子, 则键级的算法为 } \frac{8-4}{2} = 2 \text{)}$$

在氧分子中 $(\sigma_{1s})^2$ 和 $(\sigma_{1s}^*)^2$, $(\sigma_{2s})^2$ 和 $(\sigma_{2s}^*)^2$, 对成键的贡献相互抵消, 实际上 $(\sigma_{2p_x})^2$ 构成一个 σ 键, $(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_y}^*)^1$ 和 $(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_z}^*)^1$ 构成两个三电子 π 键, 每个三电子 π 键中, 有两个电子在成键分子轨道, 一个电子在反键分子轨道, 相当于半个键, 两个三电子 π 键, 相当于一个正常的 π 键, 故氧分子仍相当于一个双键。氧分子的结构式为



$\boxed{\cdots}$ 表示一个三电子 π 键, 短线表示 σ 键。 O_2 分子的分子轨道能级图表明 O_2 分子存在两个未成对的电子, 所以, O_2 具有顺磁性, 与实验结果一致。

(3) N_2 分子结构 氮原子的电子结构式为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, 所以, 分子的分子轨道式为 $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2$, 其轨道能级图如图 10-16 所示。因氮原子的 $2s$ 与 $2p$ 之间能量相差不大, 对称性又相同, 可以互相作用, 组成能级高于 π_{2p_y} 、 π_{2p_z} 的 σ_{2p_x} 轨道。

$$\text{键级} = \frac{10-4}{2} = 3$$

故 N_2 的分子的稳定性大。

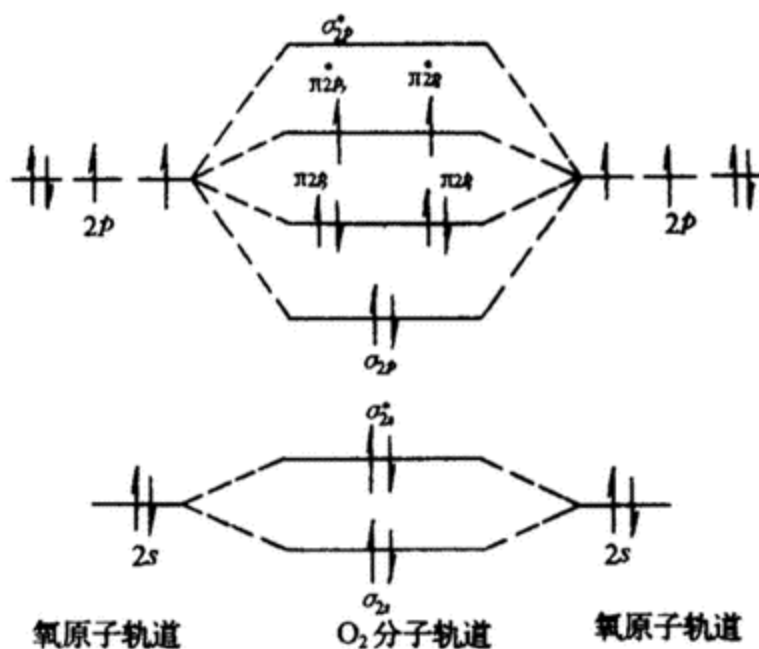


图 10-15 O_2 分子轨道能级图

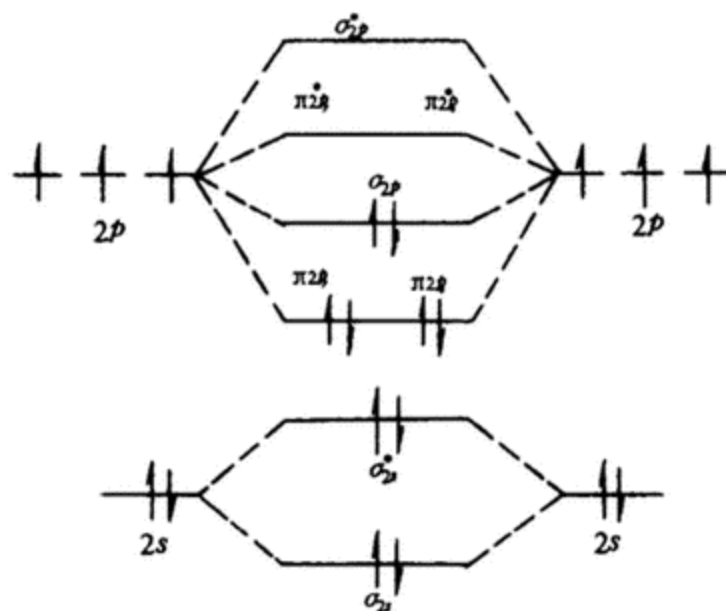


图 10-16 N_2 分子轨道能级图

10.4 分子的极性和离子极化

10.4.1 分子的极性

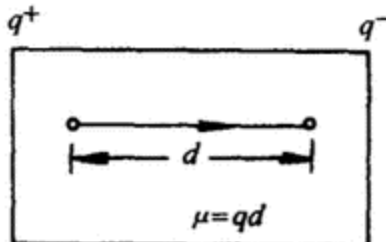
可以根据正、负电荷重心是否重合的情况, 把分子分成极性分子和非极性分子。如果分子中正、负电荷重心不重合, 则称为极性分子。如果分子中正、负电荷重心重合, 则称为非极性分子。

对于双原子分子来说,分子的极性与键的极性是一致的。如 H_2 、 O_2 、 N_2 等分子都是由非极性键结合的,正、负电荷重心重合,都是非极性分子。 HCl 、 HBr 等都是由极性键结合的,正、负电荷重心不重合,都是极性分子。

对于复杂的多原子分子,判断其是否有极性,一方面要考虑分子中键的极性,另一方面还要考虑分子的构型,即分子中原子的排列情况。一般情况下,分子里含有极性键,若分子结构对称,正、负电荷重心重合,则为非极性分子;若结构不对称,正、负电荷重心不重合,则为极性分子。例如 CO_2 分子中有两个 $\text{C}=\text{O}$ 极性键,但 CO_2 分子构型是直线形对称的,正、负电荷重心重合,所以 CO_2 是非极性分子。 H_2O 分子中有两个 $\text{H}-\text{O}$ 极性键,分子呈 V 形不对称结构,所以 H_2O 是极性分子。

极性分子极性的强弱,通常是用分子的偶极矩来衡量。设分子中正、负两极分别为两个带电荷为 q^+ 和 q^- 的点,如图 10-17 所示,其正、负电荷之间的距离是 d ,分子的偶极矩等于偶极长度 d 和极上电荷 q 的乘积,即

$$\mu = q \cdot d$$



偶极矩是矢量,有大小和方向,其方向规定为从正到负,其数值可用实验方法求得。偶极矩越大,分子极性越强。非极性分子的偶极矩等于零。常见一些物质的分子偶极矩列在表 10-5 中。

图 10-17 分子的偶极矩

表 10-5 一些分子的偶极矩

分 子	偶极矩/ $\text{m} \cdot \text{c}$	分 子	偶极矩/ $\text{m} \cdot \text{c}$	分 子	偶极矩/ $\text{m} \cdot \text{c}$
H_2	0	H_2S	0.93×10^{-29}	HI	0.38×10^{-29}
N_2	0	SO_2	1.61×10^{-29}	NH_3	1.46×10^{-29}
BCl_3	0	H_2O	1.84×10^{-29}	CO	0.11×10^{-29}
CO_2	0	HCl	1.03×10^{-29}	HCN	2.9×10^{-29}
CS_2	0	HBr	0.79×10^{-29}		

从表中可见, H_2O 分子的极性强于 HCl 分子的极性。

10.4.2 分子的极化

上面只讨论了孤立分子中电荷的分布情况。如果把分子置于外电场之中,则其电荷分布还会发生变化。如图 10-17 所示。如把一个非极性分子放在电场中,正电荷重心将偏向负电场,负电荷重心偏向正电场,结果造成正、负电荷重心不再重合、分子发生变形的现象,即分子由非极性转化为极性,如图 10-18(a)所示。极性分子也会发生类似现象,变化的结果增强了极性,如图 10-18(b)所示。分子在外电场的影响下极性发生变化(或变形)的现象叫做分子的极化。所产生的偶极叫做诱导偶极。电场起的作用叫极化作用。极化作用与电场强度及分子的变形性有关,电场越强,分子越易变形,极化作用就越强。电场消逝,诱导偶极随即消失,分子复原。

即使没有外电场存在,非极性分子的正、负电荷重心也可能发生变化。这是由于分子中电子的运动和核的振动,不断发生核与电子云的相对位移。在某一瞬间,非极性分子中的正、负电荷重心不重合,这时产生的偶极叫做瞬间偶极。瞬间偶极的大小与分子的变形性有关,分子越大,越易变

形,瞬间偶极就越大。当然,极性分子也会产生瞬间偶极。

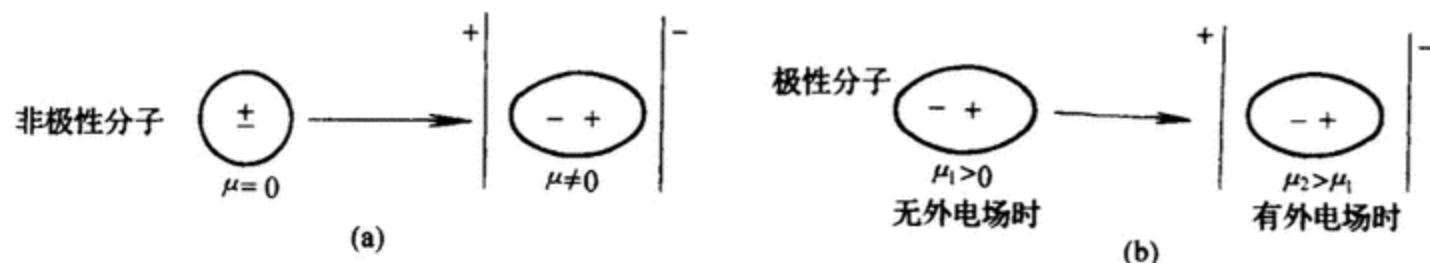


图 10-18 外电场对分子极性的影响示意图

10.4.3 离子极化

单原子形成的简单离子如 Na^+ 、 Cl^- 等的电荷分布是球形状对称的,正、负电荷重心是重合的。而有些复杂离子如 OH^- 、 CN^- 等的正、负电荷重心不重合,是永久偶极的离子。当带相反电荷的离子相互靠近时,彼此会极化而使离子变形;由于离子的电荷(电场)强于极性分子,所以离子的极化效应有时会很强。分子极化作用只影响物质的聚集状态,并不改变化学键性质;而离子极化则会改变化学键性质,并影响到离子化合物的性质。

和分子极化的规律一样,离子极化效应的强弱也取决于外电场即离子的极化力和被极化离子的变形性。

10.4.4 离子的极化力(极化作用)

离子极化力主要决定于离子电荷、离子的外电子层结构和离子半径三个因素。

(1) 离子电荷 离子所带电荷越多,极化力越强。如极化力 $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$

(2) 离子的外电子层结构(离子构型) 不同外电子层结构的阳离子极化力不同。2、18 和 18+2 电子型的离子极化力最强,如 Li^+ 、 Ag^+ 和 Pb^{2+} 离子等;9~17 不规则电子型的离子极化力次之,如 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Cu^{2+} 离子等;8 电子型的离子极化力最弱,如 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 离子等。

(3) 离子的半径 离子的外电子层结构相似、电荷相同时,半径越小,极化力越强。例如极化力 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$, $\text{F}^- > \text{Cl}^-$ 。

10.4.5 离子的变形性

离子的变形性也与上述三个因素有关。

(1) 离子电荷的性质与数量 离子的构型相同时,阳离子的电荷越高,变形性越小,如变形性 $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+}$ 。阴离子的电荷越多,变形性越大,如变形性 $\text{O}^{2-} > \text{F}^-$ 。

(2) 离子的外电子层结构 外层结构是 9~17、18 和 18+2 型的,阳离子变形性大,如 Fe^{3+} 、 Ag^+ 、 Pb^{2+} 等。外层结构为 8 和 2 电子型的,阳离子变形性小,如 Al^{3+} 、 Li^+ 、 Be^{2+} 离子等。

(3) 离子的半径 外电子层结构相同或类似,电荷数相同的离子,半径越大,变形性也越大,如变形性 $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ 。

复杂阴离子的变形性通常是不大的,它的中心原子的氧化数越高,变形性越小。这主要是中心

原子对其配位原子的极化作用强、拢得紧的缘故。常见的几种复杂阴离子和简单阴离子变形性对比的顺序是： $\text{ClO}_4^- < \text{F}^- < \text{NO}_3^- < \text{OH}^- < \text{CN}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ 。

10.4.6 离子极化和无机化合物性质的关系

总的说来,阳离子体积小,又带正电荷,变形性一般较小而极化力很强;阴离子则半径大,带负电荷,所以极化力小而变形性大。因此,在大多数情况下,讨论阴、阳离子相互作用(极化)时,主要考虑阳离子对阴离子的极化,而忽略阴离子对阳离子的极化。但是对容易变形的 9~17、18 和 18+2 电子型的阳离子和阴离子互相作用时,一方面阳离子极化阴离子,而使阴离子变形(产生诱导偶极);另一方面,变形的阴离子也反过来极化阳离子,而使阳离子变形。离子这种互相极化作用的结果,增大了离子间引力,使阴、阳离子间距离缩短,并发生轨道重叠,从而使化学键型发生变化,由离子键向共价键过渡,如图 10-19 所示。这种因为相互极化使阴、阳离子间的极化效应增强的作用称为附加极化作用。

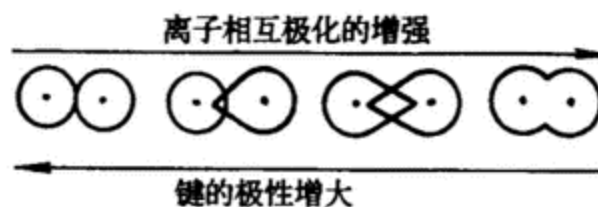


图 10-19 由离子键向共价键过渡示意图

化学键型的变化对化合物的溶解度、颜色、稳定性、熔点都有显著的影响。一般说来,离子间相互极化作用大的化合物在水中溶解度减小,颜色加深,稳定性减小,熔点降低。

在 AgX 中, Ag^+ 是 18 电子型阳离子,它的极化能力和变形性都很大,阴离子随 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子半径依次增大,变形性也依次增大,阴阳离子间相互极化作用依次增强,所以, AgCl 、 AgBr 、 AgI 的共价程度依次增大,所以它们的溶解度、熔点依次降低,颜色依次加深,稳定性依次减小,如表 10-6。同理, d 区、 ds 区及 p 区的金属阳离子,分别属于 9~17、18 和 18+2 电子构型,或半径小、高电荷的 8 电子构型,它们的硫化物和氧化物的阴离子分别是 S^{2-} 、 O^{2-} ,阴阳离子相互极化使得它们的硫化物和氧化物一般都难溶,特别是 S^{2-} 的变形性大于 O^{2-} 离子,所以,其中硫化物比氧化物更难溶。如 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 等都是无色阳离子, I^- 、 S^{2-} 等都是无色阴离子,但由于相互极化现象很显著,它们生成的化合物大多颜色较深,并且大多溶解度很小(表 10-7)。位于周期表中间的 d 区元素的氯化物,大多熔点较低,也是由于相互极化作用引起的。对于相同元素不同价态的某些 d 区元素的氯化物,低价态的熔、沸点偏高,高价态的熔、沸点偏低,例如 FeCl_2 的熔点为 672°C ,而 FeCl_3 的熔点为 306°C ,它们的化学键虽然都处于离子键与共价键之间过渡状态,但低价态的氯化物偏向于离子键,其晶体偏向于离子晶体;高价态的氯化物偏向于共价键,其晶体偏向于分子晶体。显然对于一般的化合物来说,典型的离子键或共价键是很少的,而处于中间的过渡态的是大多数。此外,影响熔点因素除离子极化、价键结构外,晶体结构也是重要的因素。所以,熔、沸点的变化常有例外。

表 10-6 离子极化对 AgX 晶型结构的影响

	AgF	AgCl	AgBr	AgI
r_0/pm	246	277	289	281
$(r_+ + r_-)/\text{pm}$	246	294	309	333

(续)

	AgF	AgCl	AgBr	AgI
键型	离子键	过渡键型		共价键
晶格类型	NaCl 型	NaCl 型		ZnS 型

表 10-7 离子相互极化与化合物的颜色

	Ag^+	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}
I^-	AgI 难溶、黄色	AgI_2 难溶、黄色	BiI_3 易溶、黄绿	CdI_2 易溶、黄色	HgI_2 难溶、红色或黄色
S^{2-}	Ag_2S 难溶、黑色	PbS 难溶、黑色	BiS_3 难溶、黑色	CdS 难溶、黄色	HgS 难溶、红色或黑色

10.5 分子间力和氢键

在分子或晶体内部,相邻原子或离子间存在的较强作用力,即化学键,其键能都比较大,约为 $100 \sim 600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。它们是决定分子或晶体性质的主要因素。此外,在物质的聚集状态中,分子与分子之间还存在一种较弱的作用力,大小通常只有几到几十个 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,这种作用力叫分子间力。在一部分含氢化合物中,还有一种特殊的分子间力,叫做氢键。分子间力与氢键对物质的溶、沸点、溶解度及颜色等性质有较大的影响。

10.5.1 分子间力

1837 年荷兰科学家范德华第一个提出了这种相互作用,后来一直把分子间力称为范德华力。就作用力的性质来看,范德华力包括取向力、诱导力和色散力三部分。

(1)取向力 两个极性的分子相互靠近时,同极相斥,异极相吸,使分子发生相对转动,这就叫做取向。在已取向的偶极分子之间,由于静电引力相互吸引,当接近到一定距离后,斥力和引力会达到相对平衡,从而使体系能量达到最小值。这种靠永久偶极之间产生的作用力叫做取向力。如图 10-20 所示。取向力仅存在于极性分子之间。

(2)诱导力 当极性分子和非极性分子相互靠近时,非极性分子会受到极性分子电场的影响而产生诱导偶极。诱导偶极同永久偶极之间的作用力叫做诱导力。如图 10-21 所示。

同样在极性分子之间,受彼此永久偶极的影响,也会产生诱导偶极,也存在着诱导力。

(3)色散力 任何一个分子,由于电子的运动和原子的振动,常

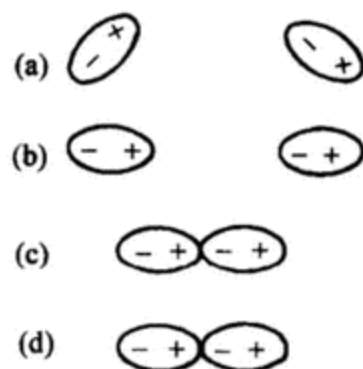


图 10-20 取向力作用示意图

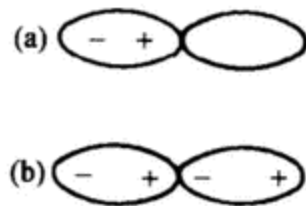


图 10-21 诱导力作用示意图

发生瞬间的相对位移,从而产生瞬间偶极。这种瞬间偶极也会诱导邻近的分子产生诱导偶极,于是两个分子可以靠瞬间偶极相互吸引在一起。这种由于瞬间偶极而产生的作用力叫做色散力。

总之,在非极性分子之间只存在色散力;在极性分子与非极性分子之间存在色散力和诱导力;在极性分子之间同时存在色散力、诱导力和取向力。即色散力在各种分子间都存在,而且一般是主要的一种,只有当分子的极性较大时,才以取向力为主,如表 10-8 所示。

表 10-8 分子间力的分配

分子	取向力/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	诱导力/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	色散力/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	范德华力/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ar	0.000	0.000	8.49	8.49
CO	0.002	0.008	8.74	8.75
HI	0.025	0.113	25.86	25.98
HBr	0.686	0.502	21.92	23.09
HCl	3.305	1.004	16.82	21.13
NH_3	13.31	1.548	14.94	29.58
H_2O	36.38	1.929	8.996	47.28

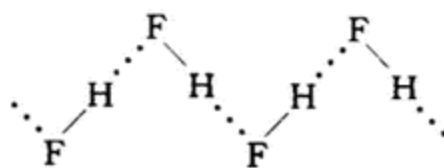
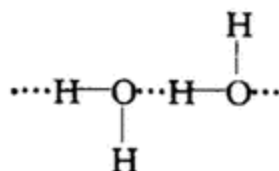
范德华力的的特点是作用力较弱,一般比化学键能小一、二个数量级;无饱和性和方向性;作用力范围短,只有几个皮米。

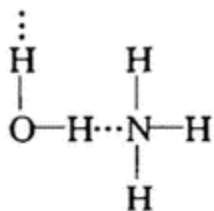
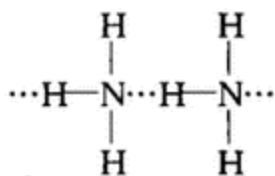
范德华力对物质的性质,如熔点、沸点、溶解度等都有很大影响。一般说来,范德华力越大,物质的熔、沸点就越高。例如,卤素分子都是非极性分子,分子间只有色散力,从 F_2 到 I_2 随着原子半径的增大(摩尔质量增大),色散力依次增强。因此,它们的熔、沸点依次增高。在常温下, F_2 、 Cl_2 为气体, Br_2 为液体,而 I_2 则为固体。它们的颜色也依次加深。对于相同类型的单质和化合物来说,一般随着摩尔质量的增加,熔、沸点也依次增加。

10.5.2 氢键

同族元素的氢化物的熔、沸点一般都随摩尔质量的增大而增高,但是 NH_3 、 H_2O 、 HF 却例外,如图 10-22 所示。例如 HF 的摩尔质量虽然小,但却比 HCl 、 HBr 、 HI 的熔、沸点都高,这表明分子间除了范德华力以外,还有另一种作用力,就是氢键。

(1) 氢键的形成 当氢原子和一个电负性很大的原子 X(如 N、O、F 等)以共价键结合后,电子云强烈地偏向电负性大的原子一方,使氢原子成为几乎“赤裸”的质子,这个几乎“赤裸”的质子可以吸引另一个电负性较大的 Y 原子中的孤对电子,而形成氢键。常表示为 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ ，“ \cdots ”代表氢键。X、Y 可以是同种原子,也可以是不同原子。几种氢键的示意图如下:





由此可知,形成氢键条件是:①有一个电负性很大的X原子和H原子;②形成氢键的Y原子必须满足电负性大、半径小,且有孤电子对的条件。

(2) 氢键的特点

①氢键具有饱和性。氢键的饱和性是指每一个X—H中的H只能与一个Y原子形成氢键。

②氢键具有方向性。氢键的方向性是指Y原子与X—H形成氢键时,尽可能使X、H、Y在同一直线上。因为这样成键,可使X与Y的距离最远,两原子电子云之间的斥力最小,因而形成的氢键强,系统稳定。

③氢键的强弱与元素的电负性有关。元素的电负性越大,半径越小,氢键越强。氢键强弱的次序为:



由此可见,氢键既不同于离子键和共价键,也不同于范德华力。氢键的键能比化学键小得多,而与范德华力相当,所以氢键是一种特殊的分子间作用力。

(3) 氢键对化合物性质的影响 分子间氢键使分子产生了较强的结合力,因而固体液化及液体汽化都需要额外的能量去破坏分子间氢键,所以物质的熔、沸点升高。如 H_2O 、 HF 、 NH_3 的沸点与同族元素氢化物相比显著升高。

氢键不仅在分子间形成,也可以在分子内部形成,称为分子内氢键。例如硝酸分子内氢键如图10-23所示。分子内形成氢键常不能在同一直线上,通常分子内氢键使化合物熔、沸点降低。

在核酸和蛋白质中,都存在大量的氢键。如核酸的双螺旋结构、蛋白质的 α 螺旋 β 折叠,都是由于氢键才能稳定存在,所以说氢键在生物体内起着很重要的作用。

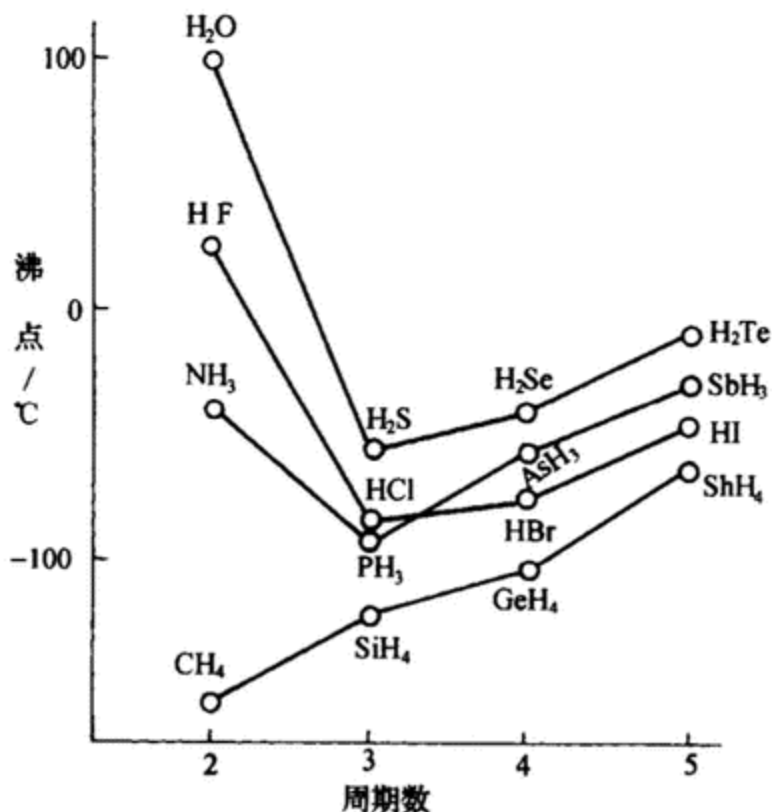


图 10-22 氢化物的沸点

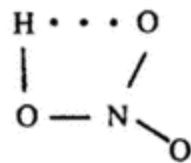


图 10-23 HNO_3 分子内氢键

10.6 晶体结构

10.6.1 晶体与非晶体

固体物质可分为两类,一类是无一定几何形状,没有固定熔点,内部质点排列无序的固体,这一类固体物质称为无定形体,即非晶体,如炭黑、玻璃、橡胶、石蜡等。另一类如食盐、蔗糖、金刚石等,

具有一定的几何外形、固定的熔点和内部质点(分子、原子、离子)有规则地排列,这一类固体物质称为晶体。自然界中的固体绝大部分为晶体。

晶体内部有规律的结构,已为 X 射线所证实。组成晶体的微粒(分子、原子、离子)在晶体内部所占据的空间位置称为结点,这些结点规律地排列构成的几何形状称晶格。结点按一定规律在空间排列,每隔一定距离重复出现,有明显的周期性。晶体中晶格结构的最小单元称晶胞(微晶体),它是晶格中最小的重复单元。晶胞在三维空间的无限重复就产生宏观的晶体。

晶体内部质点的规律排列,使其具有各向异性,即在晶体的不同方向上,光学性质、热学性质和电学性质等方面表现不同。另外,晶体都有确定的熔点。

10.6.2 晶体的基本类型

根据晶体内部晶格点上质点种类的不同,可把晶体分为离子晶体、原子晶体、分子晶体和金属晶体四种基本类型。

(1)离子晶体 离子晶体是在晶格结点上交替排列着阴阳离子,它们靠离子间静电引力——离子键维系着。几乎所有的盐类、强碱和强碱性氧化物都属此类晶体。晶格中的每个离子都有规则地被异号离子所包围。例如 NaCl 晶体,在晶格中每个 Na^+ 离子被 6 个 Cl^- 离子所包围。每个 Cl^- 离子也被 6 个 Na^+ 离子所包围,阴、阳离子的配位数各为 6。这样延伸到整个 NaCl 晶体。显然,在离子晶体中没有真正的“分子”存在。“NaCl”只是氯化钠的化学式而不是分子式。

离子晶体在空间的排布方式,即晶体类型和配位数主要决定于离子的数目,正、负离子的半径比和离子的电子构型。离子的配位数是指离子周围最近邻的相反电荷离子的数目。对 AB 型晶体来讲,正、负离子半径比和晶体构型的关系如表 10-9。

表 10-9 AB 型离子半径与晶体构型的关系

半径比 r_+/r_-	配位数	晶体构型	实 例
0.225~0.414	4	ZnS 型	BeS、ZnO、CuCl 等
0.414~0.732	6	NaCl 型	NaBr、LiF、MgO 等
0.732~1	8	CsCl 型	CsBr、CsI、 NH_4Cl 等

CsCl、NaCl、ZnS 是 AB 型离子晶体常见的三种类型,其晶体在空间的排列形式如图 10-24 所示。

离子晶体中由于阴、阳离子的静电引力较强,有较大的晶格能,所以,这类晶体具有以下特点:

- ①较高的熔点、沸点(NaCl、CaO 的熔点分别是 801°C 、 2570°C);
- ②都易溶于水等极性溶剂;
- ③固态时离子被限制在晶格结点上振动,几乎不能导电,但在熔融状态或水溶液中是电的良好导体。
- ④有较大的硬度(CaO、BeO 的硬度分别是 4.5、9.0)。

(2)原子晶体 原子晶体晶格结点上排列着中性原子,这些原子彼此以共价键结合在一起。金刚石是一种典型的原子晶体。晶格中每个碳原子都以四个 sp^3 杂化轨道与四个其他碳原子形成共

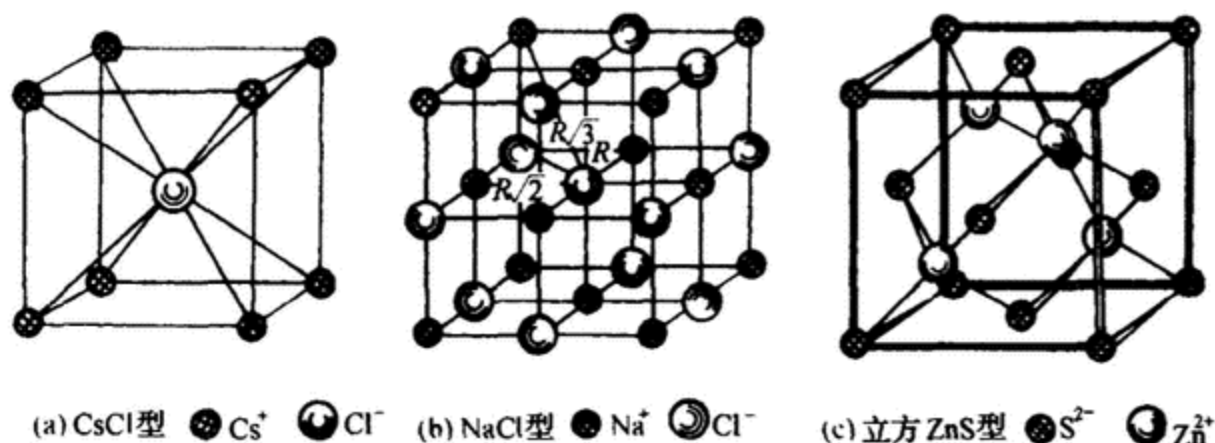


图 10-24 AB 型离子化合物的三种晶体结构类型示意图

价键,构成正四面体,并如此重复下去,堆积成一块金刚石晶体,如图 10-25 所示。因为在各个方向上的共价键都是相同的,因此,整个晶体可看成一个连绵不断的大分子,其中不存在独立的小分子。这类晶体的单质除去碳(金刚石)外,还有单质硼、硅以及它们的化合物,如碳化硅 SiC 等。这类晶体是为数不多的。

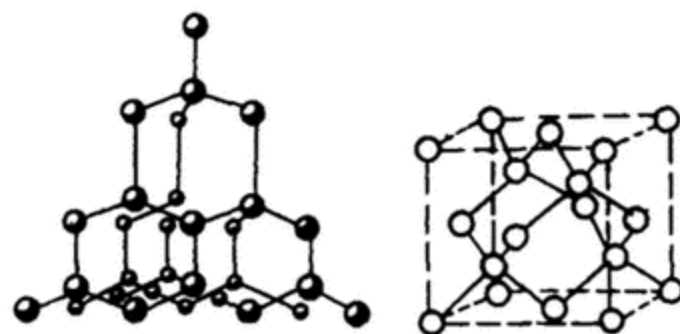
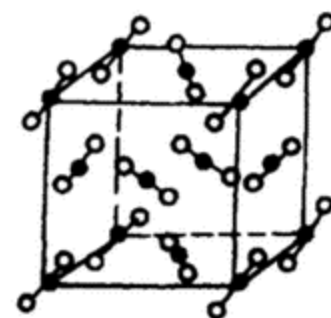


图 10-25 金刚石(C)晶体

在原子晶体中,原子和原子之间是通过强大的共价键结合的,键的强度较高,所以这类晶体的特点是有很高的熔点(金刚石的熔点是 3570°C),硬度很大(金刚石的硬度为 10),在通常情况下不导电(熔融状态也不导电),是热的不良导体,不溶于一般溶剂。

(3)分子晶体 分子晶体晶格结点上排列着极性分子或非极性分子。这些分子是以分子间力联系在一起的。图 10-26 是固态 CO_2 的晶体,晶体内有独立的 CO_2 分子。许多非金属的单质如固态的卤素、固态的氧、白磷和硫等属于分子晶体,许多非金属和非金属的化合物、大部分的有机物都属于分子晶体。由于分子间力很弱,所以分子晶体的硬度小,熔、沸点很低,有的甚至可以不经熔化而直接升华(如碘和萘等)。不论是固态还是熔融状态下都不导电,只有那些极性很强的分子晶体(如冰醋酸)溶解在水中由于离解而导电。

图 10-26 CO_2 分子晶体

10.6.3 金属晶体与金属键

金属的通性是具有金属光泽,是热和电的良导体,并有一定的延展性。这些性质是由金属的内部结构所决定的。

金属在形成晶体时倾向于组成极为坚实紧密的结构,这已为金属的 X 射线研究所证实。要组成这样的结构,晶体中每个原子应有尽可能多的相邻原子,因此,晶体中原子的配位数较高,一般是 8 或 12。金属中最常见的有三种晶格,即六方密堆、面心立方密堆和体心立方密堆晶格,如图

10-27所示。其中前两种晶格中,原子都是以等半径的球体(原子)一个挨一个地紧密堆积,每个金属原子的配位数为12。而体心立方晶格的配位数为8,其堆积方式较前两种的坚实紧密程度要差。属于体心立方晶格的金属有K、Rb、Cs、Na、Cr、Mo、W、Fe等;面心立方晶格的金属有Sr、Ca、Pb、Ag、Au、Al、Cu、Ni等;属于六方密堆晶格的金属有La、Y、Mg、Zr、Hf、Cd、Ti和Co等。金属的密堆结构对其性质有重要影响。

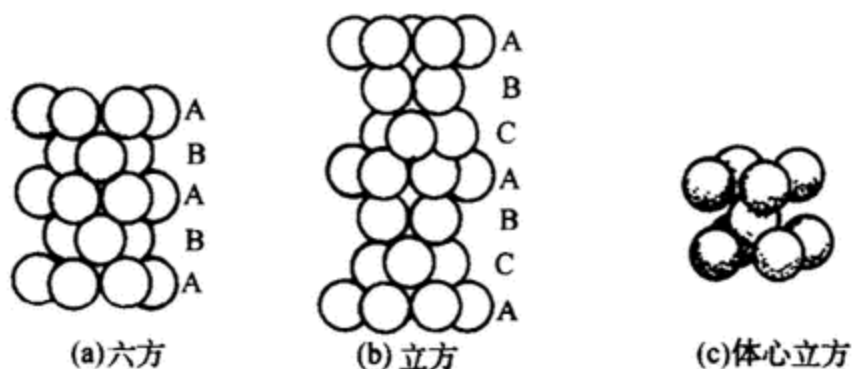


图 10-27 三种金属晶格

金属晶体中晶格点上的金属原子(或离子)是靠什么作用力而结合的呢?目前有两种理论来说明金属原子之间的作用力,一种是改性共价键理论,另一种是能带理论。现对前一理论作简要的介绍。

改性共价键理论认为,在金属晶体中,金属原子可以失去其价电子而成为正离子,如图10-28所示,而正离子亦可再获得电子变为原子。价电子的得失并不吸收或放出能量,脱落下来的电子可以在原子和离子之间流动,叫做自由电子。由多个原子(或离子)共用自由电子而形成的化学键,叫做金属键。可见,自由电子起着把许多原子或离子黏合在一起的作用,所以每个原子可取得8或12的配位数,使金属晶体获得紧密堆积结构。金属键的特征是没有方向性和饱和性。金属键为多中心少电子键,并且金属键中的成键电子是比较离域的。因此,将其称为改性共价键。金属键是原子、离子和自由电子之间产生的化学结合力。



图 10-28 金属晶格示意图

金属内部自由电子的存在和晶体的紧密堆积结构,决定了金属的许多共同的物理性质。金属表面具有银白色的光泽,是由于自由电子能吸收可见光而又几乎全部发射出去(各种频率可见光的混合)。在电势差的作用下,自由电子能发生定向流动而产生固态时的导电性。当金属的一端加热时,加强局部原子或离子的振动,而运动着的自由电子又不断地和它们相碰而进行能量交换,这样就能迅速地把热量传递到整块金属,所以金属一般也是热的良导体。金属晶格的紧密堆积和金属键的无方向性,使得金属在受外力作用以致晶层间发生相对滑动时,晶体不容易破裂,所以,表现出延展性和易于进行各种机械加工的性能。

为了便于记忆和掌握上述四种类型晶体结构和性质的关系,现归纳列表对比如下(表10-10)。

表 10-10 四种类型晶体和性质的对比

晶体类型	离子晶体	原子晶体	分子晶体	金属晶体
化学键类型	离子键	原子键(非极性共价键)	分子间作用力	金属键
晶格质点	正离子和负离子	原子	分子	原子、正离子、自由电子
硬 度	略硬而脆	高硬度	软	硬度不同

(续)

晶体类型	离子晶体	原子晶体	分子晶体	金属晶体
熔点、沸点及挥发性	熔点相对较高,沸点高,一般为低挥发性	熔、沸点高,无挥发性	低熔、沸点,高挥发性	一般有高熔、沸点,但部分是低熔金属
导热性	热的不良导体	热的不良导体	热的不良导体	热的良导体
导电性	固态为不良导体,熔化或溶于水能导电	非导体	非导体	良好导体
机械加工性	不良	不良	不良	良好
溶解性	多易溶于极性溶剂,不溶于有机溶剂	一般不溶解于一般溶剂	晶格质点为非极性分子,易溶于非极性溶剂,晶格质点为极性分子,易溶于极性溶剂	不溶解于一般溶剂
实 例	食盐、 KNO_3 、 CsCl 、 CaF_2 、 MgO	金刚石、晶体硅、晶体硼、 SiC 、 AlN 、 SiO_2	HCl 、 SO_2 、 NH_3 、冰(H_2O)、干冰(CO_2)、 H_2 、 I_2	各种金属及一些合金

思 考 题

1. 周期表中哪些元素之间可能形成共价键? 哪些元素之间可能形成典型的离子键? 哪些元素的离子之间易发生相互极化作用,使化合物的键型由离子键向共价键过渡?

2. 什么是极性分子? 什么是非极性分子? 它们与键的极性有什么关系? 分子极性的大小由什么来衡量?

3. 从以下几个方面比较 σ 键和 π 键: 原子轨道重叠方式,成键电子的电子云分布,原子轨道的重叠程度(键能大小),成键原子轨道种类,价键上电子的活泼性,电子云是否集中,容易不容易被破坏。

4. 什么是离子极化? NaCl 和 AgCl 的阳离子都是 +1 价离子,为什么 NaCl 易溶于水,而 AgCl 不易溶于水?

5. 为什么干冰(CO_2)和石英(SiO_2)性质相差很大?

6. 什么是价电子对? 判断中心原子价电子对数的原则是什么?

7. 指出下列分子中键的数目: C_2H_2 、 PH_3 、 CO_2 、 N_2 、 SiH_4

8. 下列原子轨道重叠中,不符合对称性条件的是哪些? (1) $s - p_x$, (2) $s - p_z$, (3) $p_x - p_x$, (4) $p_x - p_y$, (5) $p_y - p_y$, (6) $p_y - p_z$, (7) $p_x - d_{xy}$, (8) $p_x - d_{x^2-y^2}$ 。

9. 分子轨道理论的基本要点是什么? 氧分子具有顺磁性的原因何在?

10. 判断 NO_3^- 、 NO_2 、 NO_2^- 的构型和键角。

习 题

1. 写出 BF_3 和 NF_3 的杂化轨道类型和分子构型。判断 BF_3 、 NF_3 是极性分子还是非极性分子? 在 BF_3 分子间和 NF_3 分子间的作用力是什么?

2. 指出下列化合物中, 哪个化合物的键极性最大? 哪个最小? (1) NaCl 、 MgCl_2 、 AlCl_3 、 SiCl_4 、 PCl_5 ; (2) LiF 、 NaF 、 KF 、 RbF 、 CsF ; (3) HF 、 HCl 、 HBr 、 HI 。

3. 指出以下分子中的中心原子所采取的杂化轨道类型及分子的几何构型: (1) BeH_2 ; (2) HgCl_2 ; (3) BCl_3 ; (4) PH_3 ; (5) OF_2 ; (6) SiCl_4 ; (7) C_2H_2 ; (8) SiHCl_3 。

4. 利用价层电子对互斥理论指出下列分子(离子)的中心原子的价电子对的空间分布及分子的几何构型: (1) BeCl_2 ; (2) SnCl_2 ; (3) NO_3^- ; (4) SO_3^{2-} ; (5) AlF_6^{3-} ; (6) PCl_5 ; (7) SO_4^{2-} ; (8) SF_6 。

5. 下列分子中那些有极性, 哪些无极性? 从分子的构型加以说明: (1) SO_2 ; (2) SO_3 ; (3) CS_2 ; (4) NO_2 ; (5) CHCl_3 ; (6) SiH_4 。

6. 指出下列分子间存在着哪些作用力(包括氢键)? (1) H_2-H_2 ; (2) $\text{HBr}-\text{H}_2\text{O}$; (3) $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$; (4) I_2-CCl_4 ; (5) $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$; (6) $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COOH}$ 。

7. 比较 KCl 、 NaCl 、 AgI 、 AgCl 热稳定性高低, 并解释之。

8. 根据离子极化理论, 比较下列物质的溶解度: (1) AgCl 、 AgBr 、 AgI ; (2) KCl 、 AgI 、 Ag_2S ; (3) SO_3 、 SiC 、 MgO 。

9. 选择题

(1) 下列各晶体熔化时, 只需要克服色散力的是()。

(a) CO_2 (b) CH_3COOH (c) SiO_2 (d) CHCl_3 (e) CS_2

(2) 下列各分子中, 中心原子在成键时以 sp^3 不等性杂化的是()。

(a) BeCl_2 (b) H_2O (c) NH_3 (d) CHCl_3 (e) PH_3

(3) 下列各物质的化学键中, 只存在 σ 键的是(); 同时存在 σ 键和 π 键的是()。

(a) PH_3 (b) C_2H_2 (c) C_2H_6 (d) SiO_2 (e) N_2 (f) C_2H_4 。

(4) 下列哪个分子的杂化轨道中 p 成分占 $2/3$ ()。

(a) NH_3 (b) HgCl_2 (c) H_2O (d) BF_3

(5) NH_3 溶于水后, 分子间产生的作用力有()。

(a) 取向力和色散力 (b) 取向力和诱导力
(c) 诱导力和色散力 (d) 取向力、诱导力、色散力和氢键

(6) O_2 分子失去一个电子变成 O_2^+ 离子, 则两个氧原子间结合力()。

(a) 不变 (b) 增强 (c) 减弱 (d) 不能预料

(7) 下列分子中键角最大的是()。

(a) H_2S (b) H_2O (c) NH_3 (d) CCl_4

(8)在相同压力下,下列物质中沸点最高的是()。

(a)C₂H₅OH (b)C₂H₅Cl (c)C₂H₅Br (d)C₂H₅I

(9)下列化合物中,既有离子键,又有共价键和配位键()。

(a)CsCl (b)Na₂S (c)Ca(OH)₂ (d)NH₄Cl

(7)下列分子中偶极矩等于零的是()。

(a)CHCl₃ (b)H₂S (c)NH₃ (d)CCl₄

10. 判断题

(1)在杂化理论中一种原子可能形成的共价键数目,等于气态的该种原子的未成对的电子数。()

(2)BH₃ 与 NH₃ 分子的空间构形相同。()

(3)只有 s 电子与 s 电子配对,才能形成 σ 键。()

(4)与杂化轨道形成的键都是 σ 键。()

(5)不存在离子性为 100% 的离子键。()

(6)原子单独存在时,不会发生杂化,只有在与其它原子形成分子时,方可能发生杂化。()

(7)诱导力仅存在于极性分子与非极性分子之间。()

(8)SiC 晶体中,不存在独立的 SiC 分子。()

(9)具有 18、18+2 电子构型的离子,变形性和极化力都很大。()

(10)具有极性键的分子一定是极性分子。()

(11)CO₂ 和 SiO₂ 都是共价型化合物,所以形成同种类型晶体。()

(12)多原子分子中,键的极性越强,分子的极性也越强。()

11. 填空题

(1)金刚石熔点很高,因为它是()晶体,CO₂ 熔点很低,因为它是()晶体。

(2)F₂、Cl₂、Br₂、I₂ 中,沸点最高的是(),因为它的()。

(3)分子轨道理论认为,N₂⁺、N₂ 的键级分别是(),所以从稳定性上看 N₂⁺ 比 N₂()。

(4)除少数强极性分子的分子间力以()为主外,大多数物质的分子间力以()为主。

(7)氧分子有顺磁性,是因为它的分子中有()存在。

(8)以 MO 的观点看,Be₂ 分子()存在,这是因为()。

第十一章

配位化合物

内容提要 配位化合物的特殊化学和生物特性有广泛的应用意义。 N_2 、 O_2 、 CO_2 等小分子配合物的研究对模拟生物固氮、光合作用和了解活性催化本质有特殊价值,生物体内金属离子和金属配合物的结构、性能及作用机理与生命现象有着十分密切的关系。本章主要介绍配位化合物的基本概念(如配合物的组成、命名等)、微观结构所涉及的基础理论及配位化学的发展与应用。

配位化合物简称配合物,其研究已发展为现代化学的一个分支——配位化学,是目前产生新物质最快、最多的领域之一。配位化学打破了传统无机化学和有机化学之间的界限,并与物理化学、生物化学、固体化学和环境化学等渗透,成为贯通众多学科的一个交叉点。由于配合物的独特性质,它在生产实践和科学研究中越来越显示出其重要价值。

11.1 配位化合物的基本概念

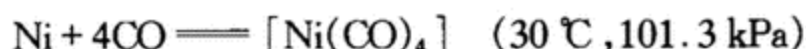
11.1.1 配位化合物的概念和组成

若向蓝色的 CuSO_4 溶液中滴加氨水,会看到有淡蓝色的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成,随着氨水的继续加入,淡蓝色沉淀消失,溶液呈现深蓝色。如果再向深蓝色的溶液中加入稀的强碱溶液,却得不到 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,也无氨气放出,说明此深蓝色的溶液中, Cu^{2+} 与 NH_3 分子已紧密地结合在一起,形成了稳定化合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, 其反应式为:



若在 AgNO_3 和 NaCl 的混合溶液中加入氨水,会看到白色沉淀消失,经测定,溶液中发生了反应: $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, 类似的反应还有:





这些反应所形成的含复杂离子或分子(用方括号标出的部分)的化合物是一种配位化合物。

在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 中,金属离子 Co^{3+} 称为中心离子,4个 NH_3 分子和两个 Cl^- 离子称为配位体,这些配位体与中心离子紧密地结合在一起,构成配合物的内界或称为配离子,用方括号括起来,括号外的 Cl^- 离子处于外界,称为外界离子。内界和外界一起组成配合物(图 11-1)。

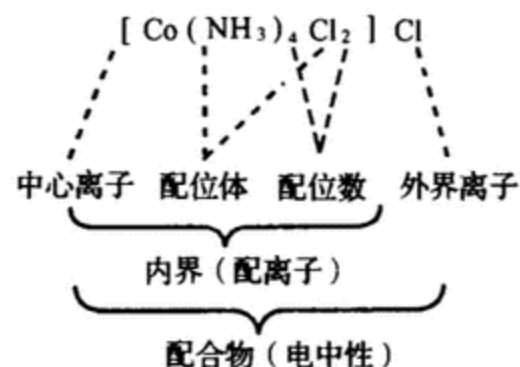
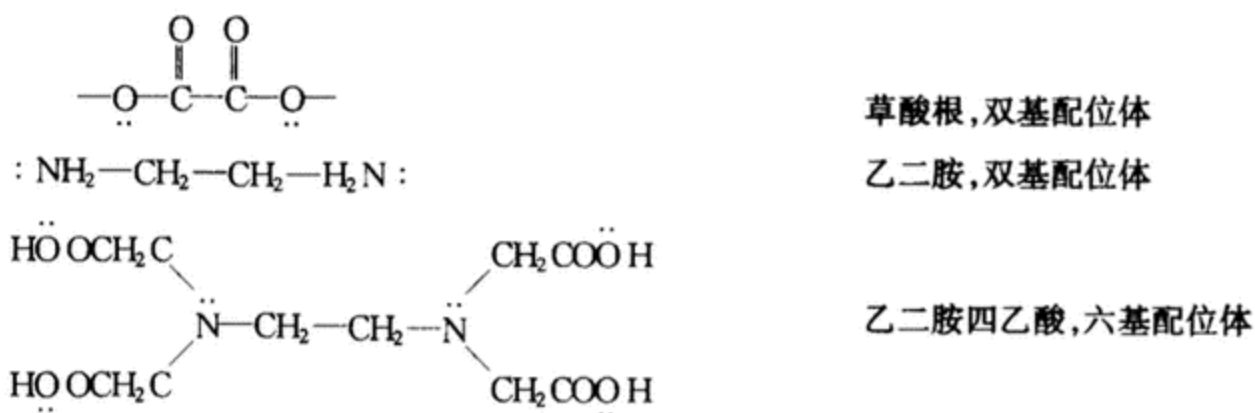


图 11-1 配合物的组成

(1)中心离子(或中心原子) 中心离子(或原子)是形成配合物的主体,一般为具有空的价电子轨道的阳离子(或中性原子),居于配离子(或分子)的中心。很多金属元素的离子都可以作为配合物的中心离子,常见的是过渡元素金属离子如 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} ,以及某些非金属元素,如B、Si等。

(2)配位体 在配合物的内界,直接与中心离子(或原子)结合的阴离子或分子叫配位体,常见的有 NH_3 、 H_2O 、 Cl^- 、 CN^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等。在配位体中,直接与中心离子(原子)结合的原子叫配位原子,如 NH_3 中的N原子, H_2O 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 中的O原子, CN^- 中的C原子、 Cl^- 本身等。作为配位原子的必要条件是该原子必须具有孤电子对,一般说来,非金属N、O、S、C和X(卤素原子)等原子常作为配位原子。

只含有一个配位原子的配位体称为单基配位体或单齿配位体,如 X^- 、 NH_3 、 H_2O 等;含有二个或二个以上配位原子的配位体,称为多基配位体或多齿配位体,如



(3)配位数 与中心离子(或原子)直接相结合的配位原子的总数或所形成的配位键的总数称为中心离子(或原子)的配位数。对于单基配位体,配位数等于中心离子(或原子)周围所有配位体的总数,如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的配位数为 $3+2+1=6$;对于多基配位体,配位数等于配位体基数与多基配位体个数的乘积,如 $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ 的配位数为 $2 \times 2 = 4$ 。中心离子(或原子)的配位数一般为2、4、6、8,以4、6最为常见。配位数的多少主要取决于中心离子和配位体的性质,其次是形成配合物的条件。中心离子的电荷数愈高,半径愈大(但不宜过大,否则会影响它和配位体间的结合力),愈有利于吸引更多的配位体,配位数就愈大,如 Pt^{4+} 形成配位数为6的配合物 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$,而 Pt^{2+} 则形成配位数为4的配合物 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$;配位体的电荷愈低(配位体间的排斥力小),体积愈小,愈有利于形成高配位数的配合物,如 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 和 $[\text{AlCl}_4]^-$ 比较,由于 Cl^- 离子比 F^- 离子的体积大,所以,配离子 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 比 $[\text{AlCl}_4]^-$ 的配位数高。此外,在形成配合物时,增大配合物的浓

度,降低反应的温度也有利于形成高配位数的配合物。

(4)配离子的电荷数 配离子的电荷数等于中心离子的电荷数和配位体总电荷数的代数和。若配位体全部是中性分子(如 NH_3 、 H_2O 等),则配离子的电荷数就等于中心离子的电荷数。

配合物内界离子的总电荷数与外界离子的总电荷数的代数和为零。

11.1.2 配位化合物的命名

配合物的命名,有系统命名,还有商业命名等。本节主要介绍国际纯粹与应用化学学会推荐的系统命名法,该命名服从无机化合物的命名原则。对含有配阳离子的配合物,命名为某化某或某酸某;对含有配阴离子的配合物,则命名为某酸某。配离子(无论是作为阳离子,还是作为阴离子)的命名顺序如下:

配位数—配位体的名称—合—中心离子名称(中心离子电荷数)。

值得注意的是,配位数要用大写的一、二、三……来表示,括号内中心离子的电荷数用罗马数字标明;若中心离子与多个配位体结合时,无机配位体在前,有机配位体列在后;同是无机配位体,按阴离子、阳离子、中性分子的顺序排列;带同种电荷的配位体,按配位原子元素符号的英文顺序排列,如氨在前,水在后;配位原子相同时,简单的配位体列在前面,不同配位体之间用“·”隔开。一些配合物的命名如下:

含有配阳离子的配合物

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	硫酸四氨合铜(Ⅱ)
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	二氯化一氯·五氨合铬(Ⅲ)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{en})_2](\text{NO}_3)_3$	硝酸二氨·二乙二胺合钴(Ⅲ)

含有配阴离子的配合物

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	六氰合铁(Ⅲ)酸钾(俗称铁氰化钾或赤血盐)
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	六氰合铁(Ⅱ)酸钾(俗称亚铁氰化钾或黄血盐)
$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$	六氯合铂(Ⅳ)酸
$\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$	四硝基·二氨合钴(Ⅲ)酸钾

非电解质配合物

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	四羰基合镍
$[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	二氯·二乙腈合铂(Ⅱ)
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$	三硝基·三氨合钴(Ⅲ)
$[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$	四氯·二氨合铂(Ⅳ)

同时含有配阳离子和配阴离子的配合物

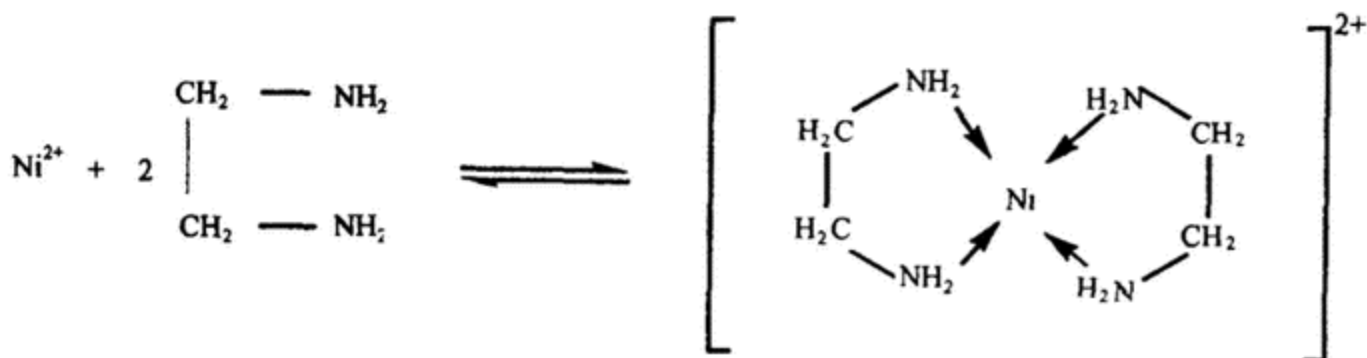
$[\text{Pt}(\text{Py})_4][\text{PtCl}_4]$	四氯合铂(Ⅱ)酸四吡啶合铂(Ⅱ)
---	------------------

11.1.3 简单配合物和螯合物

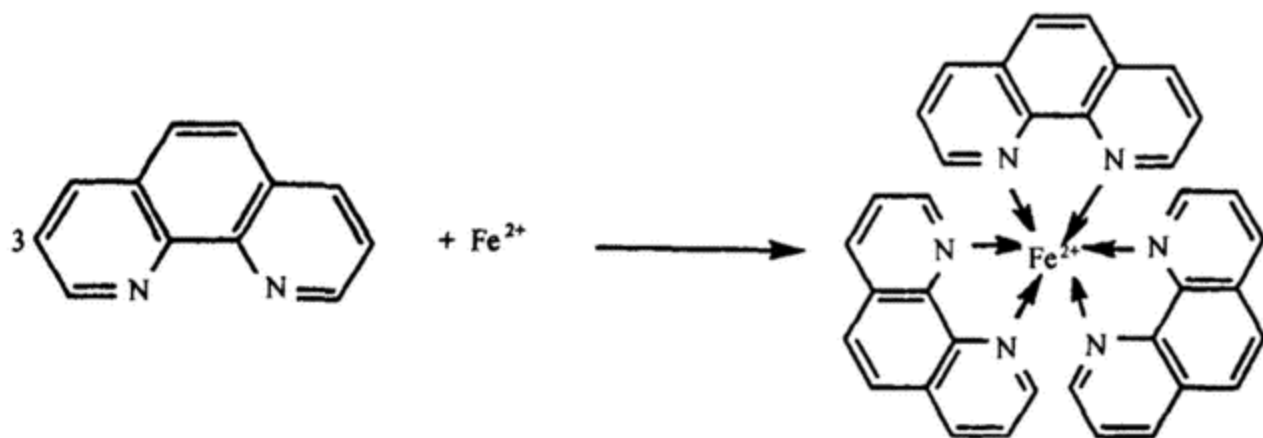
配合物涉及的范围很广泛,本章主要介绍简单配合物和螯合物。

(1)简单配合物 中心离子与单基配位体(如 NH_3 、 H_2O 、 X^- 等)形成的配合物叫做简单配合物,如 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 、 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 和 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 等。另外,大量的水合物实际上也是以水为配位体的简单配合物,例如: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 即 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 即 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 即 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 即 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。这些配合物中,水分子大部分是配位体,少部分是结晶水。所有的简单配合物也称为维尔纳(Werner)型配合物。瑞士化学家维尔纳(Werner)早在 19 世纪末(1893)就合成了大量简单配合物,并用最简单的化学分析方法以及电导方法,确定了这些配合物的内外界和配位数,仔细研究了它们的性质和空间构型,他不愧为近代配位化学的奠基人。

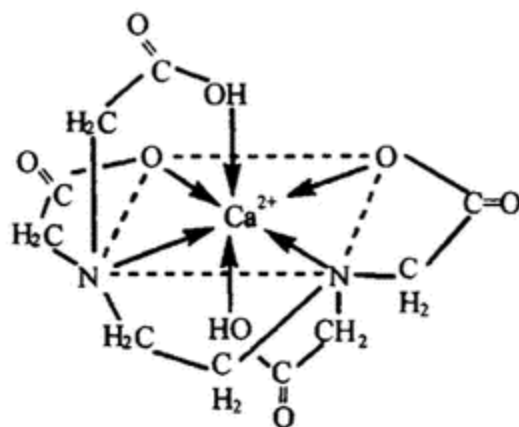
(2)螯合物(又称内配合物) 多基配位体与同一金属离子(或原子)形成的具有环状结构的配合物称为螯合物。例如乙二胺是一个双基配位体,当它与 Ni^{2+} 离子配位时,两个 N 同时与 Ni^{2+} 离子配位,形成具有两个五原子环的螯合物。



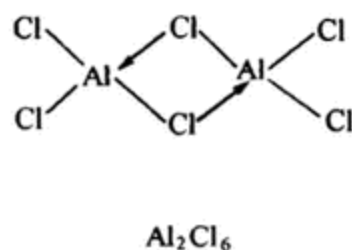
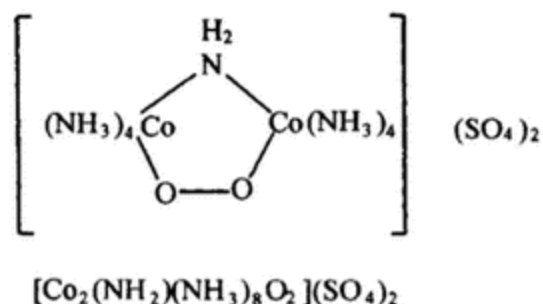
又如:邻菲罗啉(o-phen)与 Fe^{2+} 形成具有 3 个五原子环的螯合物。



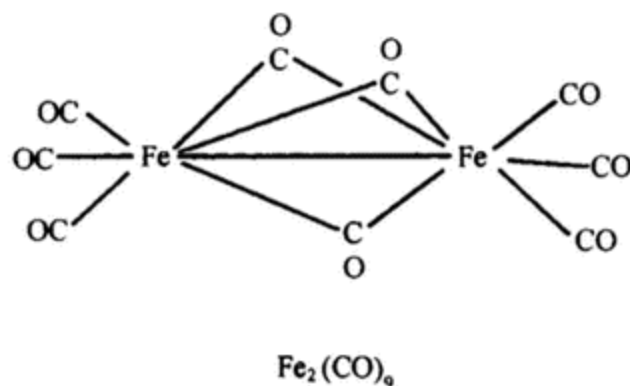
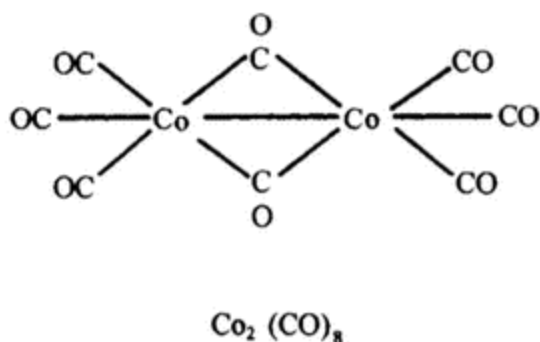
后者是红色的,可用作 Fe^{2+} 离子的定性鉴定和定量测定。在分析化学领域广泛应用的乙二胺四乙酸(简称 EDTA, 符号 H_4Y)也是一种多基配位体,含有 6 个配位原子(两个氨基氮原子和 4 个羧基氧原子),它在和大多数金属结合时,都是形成具有五元环的、稳定的、组成为 1:1 的螯合物(图 11-2)。多基配位体又称为螯合剂,中心离子与螯合剂分子的个数比称为螯合比。上述三个螯合物的螯合剂分别是 en、EDTA 和 o-phen,螯合比是 1:2、1:3、1:1。螯合物的环上有几个原子就称为几员环,一般说来五员环和六员环最为稳定,因此,螯合剂中配位原子的位置必须具有一定的间隔,以间隔两个或三个其它原子为最佳。螯合物除了具有配合物的一般共性外,其稳定的环状结构使它还具有一些特殊性质,如大多数都有特殊的颜色,难溶于水,易溶于有机溶剂,比一般配合物的稳定性高。

图 11-2 CaY^{2-} 螯合物的立体构型

除了上述两种基本类型外,配合物还有其它很多类型:多核配合物,即在一个配合物的内界含有两个或两个以上的中心原子,如:



原子簇状配合物,其中金属原子彼此直接相连,如:



按照配位体种类及其结构上的不同,还可分为夹心式配合物、羰基配合物、非饱和烃配合物、金属大环多醚配合物与多酸、杂多酸配合物等。总之,目前配合物种类繁多而且新颖,分类并无严格界限。

11.2 配合物的化学键理论和空间构型

配位化学发展至今,关于配合物的化学键理论主要有价键理论、晶体场理论、分子轨道理论和配位场理论等。在本章中只讨论价键理论和晶体场理论。

11.2.1 配位化合物的价键理论和空间构型

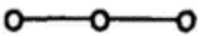
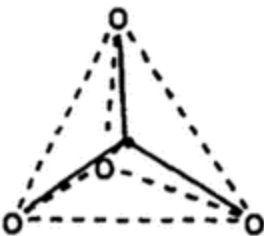


配位化合物价键理论的基本要点是:

①配合物的中心离子或原子,与配位体的结合是通过配位键来实现的。形成配位键的条件是中心离子或原子 M 必须具有空的价电子轨道,配位体 L 中至少有一个原子含有孤电子对。当具备上述条件的 M 和 L 相遇时,由于相互间的影响,L 就可能将孤电子对填入 M 的空轨道中,从而形成稳定的配位键 $L \rightarrow M$ 。显然,配位键具有方向性。由于一个空的杂化轨道只能接受配位体提供的一对孤对电子,故配位键又具有饱和性。从共用电子对这个角度来说,配位键仍属于共价键的范畴,且是 σ 键,只不过成键两原子共用的电子对仅由配位体单方面提供而已。

②在成键过程中,中心离子所提供的空轨道(s, p, d 或 s, p)必须首先进行杂化,形成数目相同的新的等性杂化轨道。常见的杂化轨道为 sp, sp^3, sp^3d^2 和 dsp^2, d^2sp^3 等。

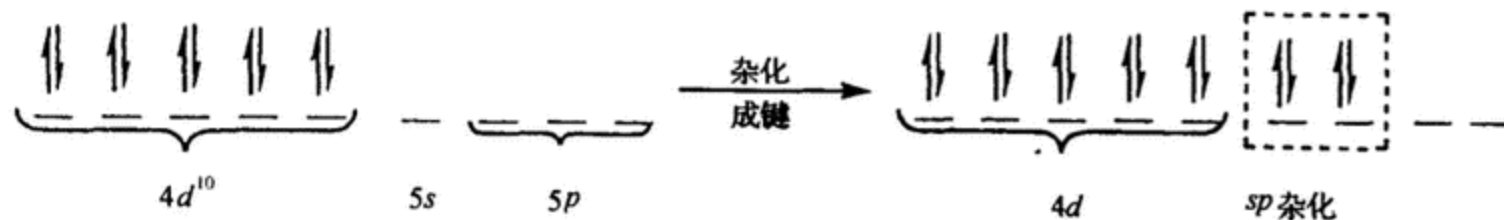
③配离子的空间结构、中心离子的配位数以及配离子的稳定性,主要决定于形成配位键时所用杂化轨道的类型。为满足原子轨道最大重叠原理,同时杂化轨道之间又要力图减少相互的影响,于是,轨道在空间采取相互影响最小的最大键角,故而形成相应的空间构型(表 11-1)。

表 11-1 配位数、杂化轨道类型与空间构型的关系

配位数	2	4		6
杂化轨道	sp	sp^3	dsp^2	sp^3d^2 或 d^2sp^3
空间构型	直线型	四面体型	平面正方形	八面体型
结构示意图				

以下是一些具体的实例。

(1)配位数为 2 的配离子 例如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, 中心离子 Ag^+ 的核外电子排布为 $[\text{Kr}]4d^{10}$, $4d$ 全满, $5s$ 和 $5p$ 轨道全空, 当它与 NH_3 配合时, 采取 sp 杂化, 形成两个能量相同、轨道夹角为 180° 的 sp 杂化轨道, 两个 NH_3 分子配位体分别沿杂化轨道伸展的方向靠近中心离子, 并将孤对电子填入其中, 形成 2 个 σ 配位键。形成过程的示意图如下:



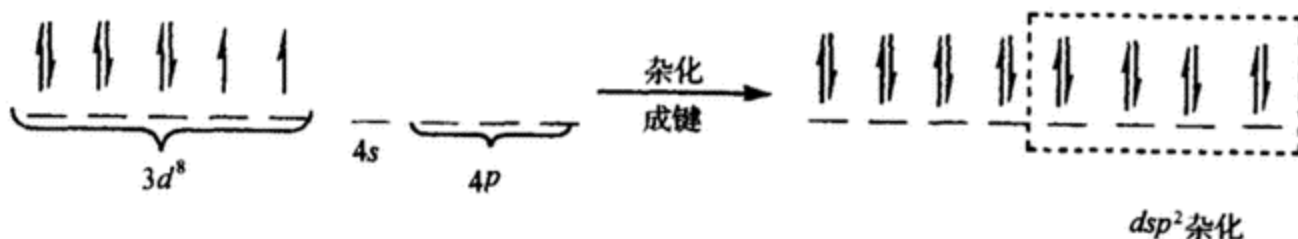
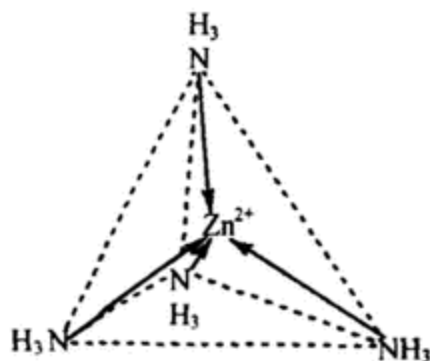
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的空间构型为直线型, 其结构式为: $[\text{H}_3\text{N}:\rightarrow\text{Ag}^+\leftarrow:\text{NH}_3]^+$

(2)配位数为4的配离子 配位数为4的配离子所采用的杂化轨道类型以及相应的空间构型分为两种情况。例如 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, Zn^{2+} 离子的价电子构型为 $3d^{10}4s^04p^0$, 当 Zn^{2+} 离子与 NH_3 配位时, 1个 $4s$ 和3个 $4p$ 轨道进行杂化, 形成4个能量相同, 键角为 $109^\circ 28'$ 的 sp^3 杂化轨道, 4个 NH_3 分子沿杂化轨道伸展的方向将四对孤电子对填入, 键和为四个稳定的 σ 配键, 示意图如下:



$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的空间构型为正四面体, 结构见下图。

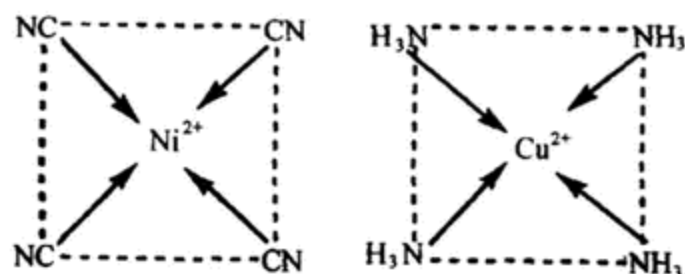
例如 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, Ni^{2+} 的价电子构型为 $3d^84s^04p^0$, 当 Ni^{2+} 离子靠近 CN^- 时, 在配位体的作用下, Ni^{2+} 的2个成单 d 电子被挤压入1个轨道, 空出的1个 $3d$ 轨道与 $4s$ 、 $4p$ 空轨道进行杂化, 组合成4个等性的 dsp^2 杂化轨道, 并分别接受配位体提供的4对孤对电子, 成键过程示意图如下:



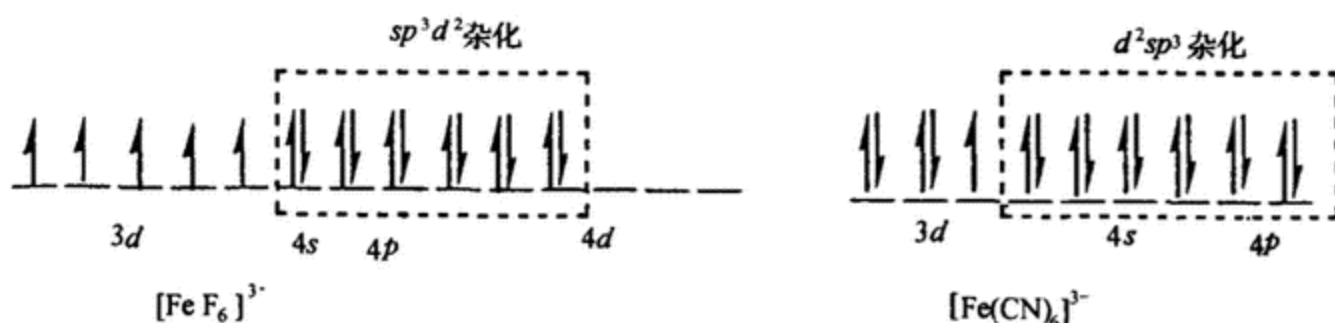
与 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 略有不同, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 配离子中的 Cu^{2+} 离子的价电子构型为 $3d^94s^04p^0$, 当 Cu^{2+} 与4个 NH_3 配合时, 在配位体的作用下, 成单的那个 $3d$ 电子被激发到 $4d$ 轨道上, 空出1个 $3d$ 轨道与 $4s$ 、 $4p$ 组合成4个 dsp^2 杂化轨道。其形成过程示意图如下:



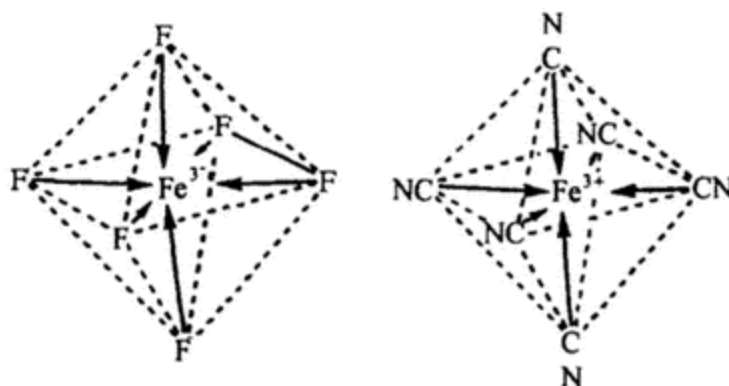
现代实验技术证明二者的空间构型均为平面正方形, 结构式为:



(3)配位数为6的配离子 例如 Fe^{3+} 离子,它的核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1 4p^4$ 。当 Fe^{3+} 离子与 F^- 离子配位形成 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 配离子时,它的内层电子结构不受配位体的影响,以外层空间的1个 s 、3个 p 及2个 d 轨道进行杂化,6个 $sp^3 d^2$ 杂化轨道分别接受6个 F^- 离子授出的孤电子对,形成稳定的配位键。当 Fe^{3+} 离子与 CN^- 离子配位形成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 配离子时, Fe^{3+} 离子的 d 电子由于受到 CN^- 离子强烈的排斥作用而发生重排,5个 d 电子挤压成对以空出2个 $3d$ 轨道(此时磁性减小),故采取 $d^2 sp^3$ 杂化接受6个 CN^- 离子的孤电子对成键。电子分布示意图如下:



结构式为:



在形成配合物时,如果中心离子(或原子)的内层电子结构不受配位体的影响发生重排,而是以外层空间轨道进行杂化,这样形成的配合物称为外轨型配合物,如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 等都是外轨型配合物,即是采用 sp 杂化、 sp^3 杂化、 $sp^3 d^2$ 杂化轨道成键的配合物;如果中心离子的内层电子结构受到配位体的影响发生重排,形成杂化轨道时涉及到内层空间轨道,这样形成的配合物称为内轨型配合物。例如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 等都是内轨型配合物,这些配合物通常采用 dsp^2 或 $d^2 sp^3$ 杂化。相对而言, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 配离子中的自旋平行电子数比 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 多,磁矩高。因此, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 又称为高自旋配合物,而 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 称为低自旋配合物。一般内轨型配合物比外轨型配合物的稳定性大得多,这是因为配位体提供的孤对电子深入到中心离子的内层轨道,从而形成的配位键强得多,致使配合物稳定性高得多的缘故。

中心离子究竟是用外层空间轨道进行杂化形成外轨型配合物,还是内部电子进行重排,腾出部分内层轨道参与杂化形成内轨型配合物,取决于中心离子的壳层结构和配位原子的电负性。如果

中心离子的 d 轨道为全充满, 配位原子的电负性无论是大还是小, 都只能形成外轨型配合物。如果中心离子的 d 轨道未充满, 形成哪种配合物取决于配位原子的电负性。一般认为, 当配位原子的电负性很大, 不易授出电子对时, 中心离子的价层轨道不发生变化, 含有这类配位原子的配位体 (如卤素、 H_2O 、 SCN^- 等) 与中心离子配位时, 形成外轨型配合物; 当配位原子电负性较小, 易授出孤对电子时, 对中心离子的价层轨道影响较大, 可使 d 电子发生重排。因此, 含有这类配位原子的配位体如 (CN^- 、 NO_2^- 等) 与中心离子配位, 通常形成内轨型配合物。

此外, 配合物是内轨型还是外轨型, 还可根据磁矩 μ 来判断。在过渡金属配合物中, 如果有成单电子, 物质本身有磁性, 在外加磁场中表现出顺磁性; 若无成单电子, 其物质本身无磁性, 在外加磁场中表现出反磁性。配合物磁性的大小以磁矩 μ 表示, μ 与成单电子数 n 有如下关系:

$$\mu = \sqrt{n \times (n+2)} \mu_0$$

μ_0 称为波尔磁子, 是磁矩的单位。磁性实验测得 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的磁矩分别为 5.92 和 1.73 波尔磁子, 代入上述公式即 $\sqrt{n(n+2)} = 5.92$ 和 $\sqrt{n(n+2)} = 1.73$, 可求得 n 分别为 5 和 1, 表明 Fe^{3+} 离子与 6 个 F^- 离子配位时, 5 个 $3d$ 电子未发生重排, 故采用 sp^3d^2 杂化轨道成键, 为外轨型配合物; 而 Fe^{3+} 与 CN^- 配位时, 5 个自旋平行的 $3d$ 电子发生重排, 变为只有 1 个单电子, 所以是 d^2sp^3 杂化, 形成内轨型配合物。

配合物的价键理论直观地说明了配合物的形成、配位数、空间结构及稳定性等, 但仍有不足, 如不能解释过渡金属的配合物大多数都有一定的颜色, 也不能说明同一过渡系的金属从 $d^0 \sim d^{10}$ 所形成的配合物稳定性的变化规律等等。因此, 化学工作者又提出了新的理论。

11.2.2 配合物的晶体场理论

1929 年皮塞 (B. Bethe) 首先提出了晶体场理论。20 世纪 50 年代初, 一些化学家应用该理论解释过渡金属配合物的光谱特性和其它性质获得成功, 尔后得到迅速发展, 达到半定量的程度。晶体场理论的基本要点是:

①在配合物中, 中心离子处于带负电荷的配位体 (负离子或极性分子) 形成的晶体场中, 它与配位体之间的作用是纯粹的静电作用, 就象晶体中正负电荷的相互作用, 不交换电子, 由于静电吸引而放出能量, 使体系能量降低。

②在配位体静电场的作用下, 中心离子原来简并的五条 d 轨道能级发生分裂, 有些轨道能量降低, 有些轨道能量升高, 配位体电场的这种作用称为配位场效应。 d 轨道分裂的情况主要决定于中心离子的性质和配位体的空间构型。

③ d 轨道能级的分裂导致 d 轨道上的电子发生重排。在构型各异的配合物中, 由于 d 轨道能级分裂的情况不同, 也就产生不同的晶体场稳定化能和附加成键效应 (指除中心离子和配位体由于静电引力形成配合物的结合能外, 电子进入分裂后的低能级轨道带来的能量下降)。下面以八面体场和四面体场的情况为例, 简介晶体场理论。

我们知道, d 轨道在空间有 5 种取向: d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 、 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 。其中 $d_{x^2-y^2}$ 轨道沿 x 轴和 y 轴伸展, d_{z^2} 轨道沿 z 轴伸展, d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{xz} 分别沿 x 、 y 、 z 轴的夹角平分线伸展, 在自由离子中, 虽然它们的伸展方向不同, 但这些轨道的能量是相等的。如果中心离子处于球形对称的负电场包围

的球心上,负电场对五条简并的 d 轨道的静电斥力也是均匀的,尽管使 d 轨道能量有所升高,但不会发生能级分裂。如果配位体从不同的点上(不是球型对称)接近中心离子,那么 d 轨道在配位体场的作用下将会分裂为两组,一组是 d_{xy} 、 d_{xz} 和 d_{yz} 三重简并轨道,称为 d_e 轨道;另一组是 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 二重简并轨道,称为 d_g 轨道。两组轨道的能量差记作 Δ 或 $10 Dq$,称为分裂能。在八面体场中,6 个配位体分别沿 $\pm x$ 、 $\pm y$ 、 $\pm z$ 方向接近中心离子, $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 两轨道正好与配位体负电荷迎头相碰,受到的排斥作用大,导致 d_g 轨道能量上升,而 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 三个轨道的电子云则插入配位体负电荷的空隙间,受到的斥力小,能量降低。在四面体场中,若 4 个配位体分别沿四面体的四个顶点向中心离子接近,则在配位体场的影响下,5 个 d 轨道产生与正八面体场相反的分列, d_e 轨道能量升高, d_g 轨道能量降低,如图 11-3 所示。

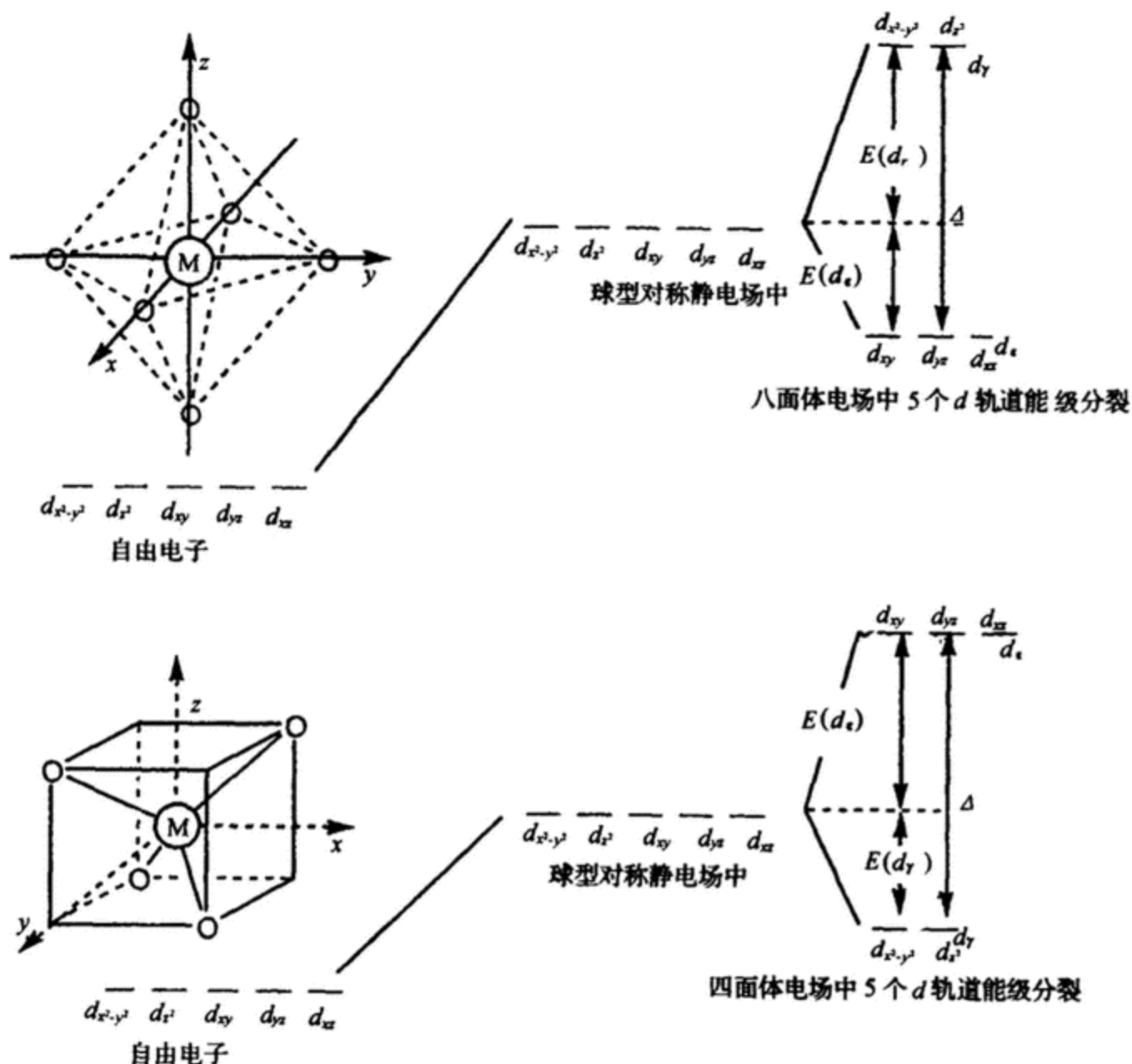


图 11-3 八面体场和四面体场的中心离子 d 轨道的分裂情况

分裂能 Δ 可通过光谱实验测得频率 ν , 再应用 $\Delta = E = h\nu$ 公式(式中 h 为普朗克常数)求得。 d 轨道在分裂前后总能量保持不变, 即 4 个 d_g 电子的能量总和和 6 个 d_e 电子的能量总和相等; 通

常又令八面体场中球型电场时 d 轨道的能量等于零作为比较标准,计算得到四面体场 d 轨道的分裂能仅为八面体场的 $4/9$ 倍,于是有:

八面体场:

$$\begin{cases} 4E(d_y) + 6E(d_e) = 0 Dq \\ \Delta = E(d_y) - E(d_e) = 10 Dq \end{cases}$$

得 $\begin{cases} E(d_y) = 6 Dq \\ E(d_e) = -4 Dq \end{cases}$

四面体场:

$$\begin{cases} 6E'(d_e) + 4E'(d_y) = 0 Dq \\ \Delta = E'(d_e) - E'(d_y) = 4/9 \times 10 Dq \end{cases}$$

$\begin{cases} E'(d_y) = -2.67 Dq \\ E'(d_e) = 1.78 Dq \end{cases}$

$E(d_y)$ 和 $E(d_e)$ 分别代表八面体场二重简并轨道和三重简并轨道的能量, $E'(d_e)$ 和 $E'(d_y)$ 分别代表四面体场对应的轨道能量。当一个电子填入八面体场 d_e 轨道时,体系能量降低 $4 Dq$, 而 1 个 d_e 电子则使四面体场能量升高 $1.78 Dq$; 当有 1 个电子填入八面体场 d_y 道,体系能量升高 $6 Dq$, 而 1 个 d_y 电子却使四面体场能量降低 $2.67 Dq$ 。

在数值上,分裂能相当于八面体场 1 个电子由 d_e 轨道跃迁到 d_y 轨道上所需的激发能,其大小取决于中心离子和配位体的性质。不同构型的配合物分裂能不同。相同构型的配合物,如果配位体相同,中心离子的周期数越大,离子半径越大,越容易在晶体场的作用下改变其能量,其配合物的 Δ 值也越大。另外,中心离子价数越高,对配位体的诱导偶极越大,晶体场相应增强,其分裂能 Δ 值也越大(表 11-2)。如果中心离子相同,配位体不同,那么分裂能 Δ 随配位体而变化,大致的顺序为: $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < NH_3 < en < NO_2^-$ (硝基) $< CN^- < CO$ (羰基),这个顺序叫“光谱化学序列”。在此序前面的配位体(如 X^- 、 S^{2-} 等)称为弱场配位体,分裂能小;在序列后面的一些配位体(如 CN^- 、 CO 等)称为强场配位体,分裂能大;介于二者之间的配位体称为中场配位体(表 11-3)。

表 11-2 中心离子电荷对分裂能的影响

配离子	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$
电荷数	2	3	2	3	2	3
分裂能/ J	2.07×10^{-19}	2.72×10^{-19}	1.89×10^{-19}	3.69×10^{-19}	2.76×10^{-19}	3.64×10^{-19}

表 11-3 配位体对分裂能的影响/ cm^{-1}

中心离子	配 位 体					
	$6Br^-$	$6Cl^-$	$6H_2O$	$6HN_3$	$3en$	$6CN^-$
Ni^{2+}	7 000	7 300	8 500	10 800	11 600	16 400
Cr^{2+}		13 600	17 400	21 600	21 900	26 300

中心离子的 d 轨道在晶体场的影响下发生能级分裂, d 电子进入分裂后的轨道,与未分裂时的平均能量相比,体系的总能量有所下降,这份下降的能量叫晶体场稳定化能,用符号 CFSE 表示,其计算公式为:

$$CFSE = -4Dq \times n_e + 6Dq \times n_y \text{ (八面体场)}$$

$$\text{CFSE} = 1.78Dq \times n_e - 2.67Dq \times n_y \text{ (四面体场)}$$

n_e 、 n_y 分别代表进入 d_e 和 d_y 轨道的电子数,由此得知晶体场稳定化能 CFSE 与中心离子的电荷数有关,也与晶体场的强弱有关。CFSE 造成了中心离子与周围配位体的附加成键效应,这份“额外”的成键效应导致体系总能量下降,配合物稳定性增强。

表 11-4 在强弱配位场中 d^n 电子排布情况及 CFSE 值/ Dq

构型	电子数	弱 场 排 列					CFSE	强 场 排 列					CFSE
		d_{xy}	d_{yz}	d_{zx}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}		d_{xy}	d_{yz}	d_{zx}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	
正八面体	d^1	1					-4	1					-4
	d^2	1	1				-8	1	1				-8
	d^3	1	1	1			-12	1	1	1			-12
	d^4	1	1	1	1		-6	2	1	1			-16
	d^5	1	1	1	1	1	0	2	2	1			-20
	d^6	2	1	1	1	1	-4	2	2	2			-24
	d^7	2	2	1	1	1	-8	2	2	2	1		-18
	d^8	2	2	2	1	1	-12	2	2	2	1	1	-12
	d^9	2	2	2	2	1	-6	2	2	2	2	1	-6
正四面体		$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	d_{xy}	d_{yz}	d_{zx}		$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	d_{xy}	d_{yz}	d_{zx}	
	d^1	1					2.67	1					-2.67
	d^2	1	1				5.34	1	1				-5.34
	d^3	1	1	1			3.56	2	1				-8.01
	d^4	1	1	1	1		1.78	2	2				-10.68
	d^5	1	1	1	1	1	0	2	2	1			-8.90
	d^6	2	1	1	1	1	2.67	2	2	1	1		-6.12
	d^7	2	2	1	1	1	5.34	2	2	1	1	1	-5.34
	d^8	2	2	2	1	1	3.56	2	2	2	1	1	-3.56
	d^9	2	2	2	2	1	1.78	2	2	2	2	1	-1.78

此外,从表 11-4 可看出,晶体场稳定化能还与配离子的空间构型有关,在 d 轨道电子数相同的情况下,正八面体的配离子无论在强场还是弱场,其晶体场稳定化能都较正四面体的配离子大。因此,绝大多数的配合物都是正八面体构型。

晶体场理论对过渡元素配合物的许多性质都能给予较好的说明。现举例如下:

(1) 决定配合物的自旋状态 配合物是高自旋还是低自旋,晶体场理论认为是分裂能 Δ 和电子成对能 P 的相对大小决定的。一个电子从低能级跃迁到高能级需要吸收能量,显然分裂能 Δ 值越大,电子越不易跃迁到高能级中去;当一个轨道中已有一个电子时,它对将进入该轨道的第二个电子有排斥作用,只有提供一定的能量克服这种排斥力,第二个电子才能进去和第一个电子成对,克服这种排斥作用所消耗的能量叫做电子成对能 P , P 的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。表 11-5 列举了含有

$d^4 \sim d^7$ 的中心离子的电子成对能 P 值。中心离子相同,则 P 值一定。

表 11-5 $d^4 \sim d^7$ 构型离子的 P 值/ cm^{-1}

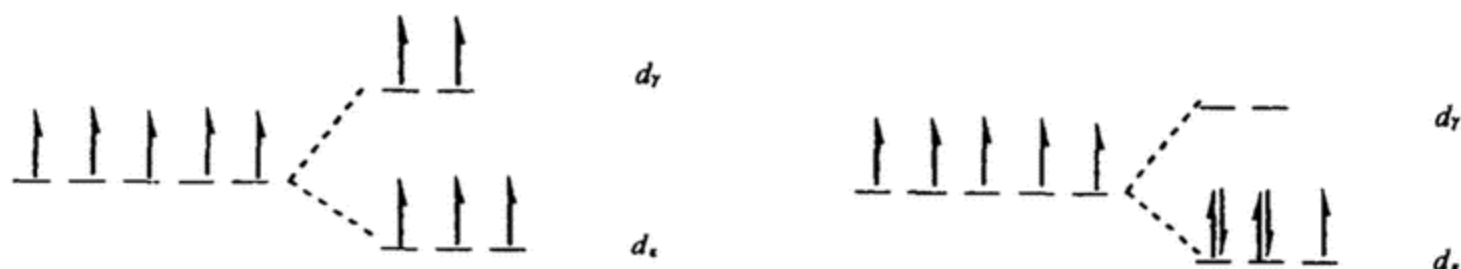
d^n	d^4		d^5		d^6		d^7	
M^{X+}	Cr^{2+}	Mn^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Co^{3+}	Co^{2+}	
P	23 500	28 000	25 500	30 000	17 600	21 000	22 500	

一般来讲,如果中心离子相同,其中的 d 电子数也相同,在强的配位场中 $\Delta > P$, 电子跃迁需要较高的能量,所以 d 电子将尽可能占据能量较低的轨道,形成低自旋配合物,而在弱的配位场中 $\Delta < P$, 电子成对需要较高的能量,结果 d 电子尽可能占据较多的自旋平行轨道形成高自旋配合物。例如:

$[\text{FeF}_6]^{3-}$
 F^- 为弱场配位体,
 $\Delta = 13\,700\text{ cm}^{-1}$
 $P = 30\,000\text{ cm}^{-1}$
 $\Delta < P$
 高自旋配合物

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
 CN^- 为强场配位体,
 $\Delta = 34\,250\text{ cm}^{-1}$
 $P = 30\,000\text{ cm}^{-1}$
 $\Delta > P$
 低自旋配合物

电子填充状态分别为:



(2) 解释过渡金属配合物的颜色 过渡金属配合物大部分有鲜明的颜色,如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 呈深蓝色, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 呈绿色, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 为红色等。晶体场理论认为,由于 d 轨道未完全充满,电子吸收光能后可在 d_y 和 d_z 轨道间发生跃迁,称 $d \sim d$ 跃迁, $d \sim d$ 跃迁的能量就是分裂能。一般分裂能约为 $10\,000 \sim 30\,000\text{ cm}^{-1}$, 包括了全部可见光的范围 ($14\,286 \sim 25\,000\text{ cm}^{-1}$), 配合物吸收可见光的一部分,未被吸收的那部分光则透过,人们看到的是透过光的颜色。吸收光的波长越短,表示电子跃迁所需的能量越大,及 Δ 值越大;若吸收光的波长越长,则 Δ 值越小。例如 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 呈现紫红色,吸收最多的是绿色(波长 $500 \sim 560\text{ nm}$) 光; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 呈现深蓝色,吸收最多的是橙色的光(波长 $600 \sim 650\text{ nm}$), 还有 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 因吸收红光而呈绿色等。 d 轨道为全空或全满的过渡金属离子如 Zn^{2+} 、 Se^{3+} 等,不可能发生 $d \sim d$ 跃迁,这些离子的配合物为无色。

(3) 判断配合物的稳定性 根据晶体场理论,配合物的稳定性可用晶体场稳定化能来说明。因为配位场愈强,配位体与中心离子的结合愈牢固,形成的配位键愈强,配离子愈稳定。例如 Fe^{2+} 的 6 个电子在弱场配位体 H_2O 分子的作用下,4 个 d 电子进入 d_z 轨道,2 个电子在 d_y 轨道上, $\text{CFSE} = [4 \times (-4\text{Dq}) + 2 \times 6\text{Dq}] = -4\text{Dq}$;而在强配位场 CN^- 离子的作用下,6 个 d 电子全部进入

d_e 轨道, $CFSE = [6 \times (-4Dq)] = -24Dq$, 说明 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 比 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 稳定得多。再如, Co^{3+} 与 Fe^{3+} 的电荷相同, 半径相近, 当它们形成配位数为 6 的配合物时, Co^{3+} (有 6 个电子) 在弱配位体场和强配位体场中的晶体场稳定化能分别是 $-4Dq$ 和 $-24Dq$, 而 Fe^{3+} (有 5 个电子) 在弱配位体场和强配位体场中的晶体场稳定化能分别是 0 和 $-20Dq$, 说明不论是在强场还是在弱场中, Co^{3+} 的配合物总是比相应的 Fe^{3+} 的配合物稳定。

11.3 配合物的配位离解平衡

11.3.1 配离子的稳定常数

中心离子与配位体生成配离子的反应叫配位反应。配位反应和酸碱反应、氧化还原反应等一样, 最终也将达到平衡。实验结果表明, 即使反应生成了很稳定的配合物, 溶液中也仍然存在着少量的简单离子或分子, 说明体系在配位反应发生的同时, 还发生着离解反应, 例如:



一方面 Ag^+ 离子与 NH_3 分子配位形成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子, 另一方面少量生成的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子又离解为 Ag^+ 和 NH_3 分子。当离解和配位的速度相等时, 达到平衡, 这个平衡称为配位离解平衡, 简称配位平衡。根据化学平衡原理, 上述配位平衡的标准平衡常数表示为:

$$K^\ominus = \frac{c[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]/c^\ominus}{[c(\text{Ag}^+)/c^\ominus][c(\text{NH}_3)/c^\ominus]^2} = \frac{\bar{c}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{\bar{c}(\text{Ag}^+) \cdot \bar{c}^2(\text{NH}_3)} = K_f^\ominus$$

由于标准平衡常数 K^\ominus 表示了配离子的稳定程度, 故又称为稳定常数, 用 K_f^\ominus 或 $K_{\text{稳}}^\ominus$ 表示。 K_f^\ominus 越大, 说明配离子的稳定性越大, 一般当 $K_f^\ominus = 10^7$ 时, 就可以认为该反应向正方向进行得很完全。 K_f^\ominus 的大小仅取决于物质的本性与体系的温度, 而与溶液的浓度无关。

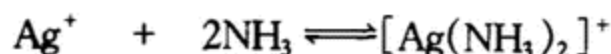
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 分解为 Ag^+ 和氨分子的反应的平衡常数用 K_d^\ominus 或 $K_{\text{不稳}}^\ominus$ 表示, 显然, 它是 K_f^\ominus 的倒数, K_d^\ominus 越大, 表明配合物越不稳定。



不同的配合物有不同的 K_f^\ominus 与 K_d^\ominus , 在使用 K_f^\ominus 或 K_d^\ominus 比较配合物的稳定性时, 必须是同一类型的配合物才能直接比较。所谓“同一类型”是指配位体的数目相同。例如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, 它们的常数分别为 4.8×10^{12} 和 1.0×10^{16} , 说明后者比前者稳定。对于不同类型的配合物应通过计算来说明其稳定性的相对大小。

例 11-1 浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 两种溶液, 问哪种配离子更稳定? 已知 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的稳定常数分别是 1.6×10^7 和 4.8×10^{12} 。

解: 设溶液中 Ag^+ 的浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据

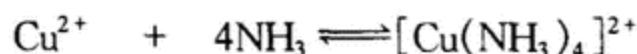


起始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	0	0.1
平衡浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	x	$2x$	$0.1 - x$

有
$$K_f^\ominus = \frac{\bar{c}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{\bar{c}(\text{Ag}^+) \cdot \bar{c}^2(\text{NH}_3)} = \frac{0.1-x}{x \cdot (2x)^2} = \frac{0.10}{4x^3} = 1.6 \times 10^7$$

解得 $x = 1.16 \times 10^{-3}$ $c_{\text{Ag}^+} = 1.16 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

又: 设溶液中 Cu^{2+} 的浓度为 $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据



起始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 0 0 0.1

平衡浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) y $4y$ $0.1-y$

$$K_f^\ominus = \frac{\bar{c}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{\bar{c}(\text{Cu}^{2+}) \cdot \bar{c}^4(\text{NH}_3)} = \frac{0.1-y}{y \cdot (4y)^4} = \frac{0.10}{256y^5} = 4.8 \times 10^{12}$$

解得 $y = 6.0 \times 10^{-4}$ $c_{\text{Cu}^{2+}} = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

因为平衡体系中 Ag^+ 离子比 Cu^{2+} 离子浓度大, 所以 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 比 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 稳定。

一些常见配离子的稳定常数见附录。

配位反应实际上是分步进行的, 每步都有其平衡常数, 这些平衡常数称为分步平衡常数或逐级稳定常数。例如反应: $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 分四步完成:

$$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} \quad K_{f1}^\ominus = \frac{\bar{c}[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{\bar{c}(\text{Cu}^{2+}) \cdot \bar{c}(\text{NH}_3)} = 1.41 \times 10^4$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} \quad K_{f2}^\ominus = \frac{\bar{c}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{\bar{c}[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] \cdot \bar{c}(\text{NH}_3)} = 3.17 \times 10^3$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} \quad K_{f3}^\ominus = \frac{\bar{c}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{\bar{c}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] \cdot \bar{c}(\text{NH}_3)} = 7.76 \times 10^2$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \quad K_{f4}^\ominus = \frac{\bar{c}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{\bar{c}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] \cdot \bar{c}(\text{NH}_3)} = 1.39 \times 10^2$$

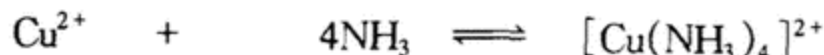
利用多重平衡规则很容易得到: $K_f^\ominus = K_{f1}^\ominus \times K_{f2}^\ominus \times K_{f3}^\ominus \times K_{f4}^\ominus = 4.8 \times 10^{12}$ 。多配位体配合物的逐级稳定常数差别往往很小, 在实际生产和分析化学中, 遇到纯配离子的溶液也是很少的, 一般溶液中都含有过量的配位剂。因此, 可认为溶液中的决大部分是配位数最高的配离子, 低配位数的配离子组分可忽略不计, 从而使计算简单化。

例 11-2 在 10 ml $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液中加入 10 ml $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水, 计算溶液中 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 Cu^{2+} 、 NH_3 的浓度。

解: 两溶液混合, 各物质的起始浓度分别为:

$$c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{1}{2} \times 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad c(\text{NH}_3) = \frac{1}{2} \times 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由于氨水过量, 因此, 认为溶液中的 Cu^{2+} 离子几乎全部转化为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。设平衡时, 溶液中 Cu^{2+} 离子的浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 有:



总的离子反应方程式为: $[\text{FeF}_6]^{3-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{HF}$

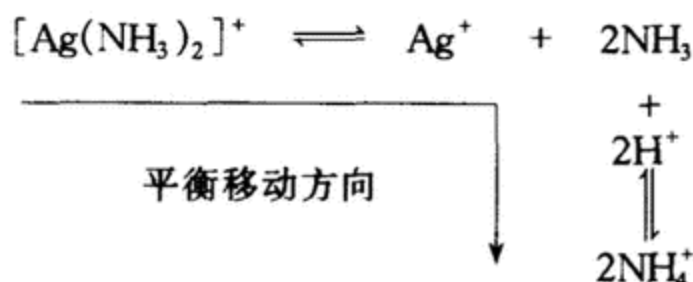
这个反应实质上是 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 配离子离解的 Fe^{3+} 与加入的 H^+ 竞争 F^- 离子, 我们称它为竞争平衡。相应地, 当反应到达平衡时其平衡常数, 称为竞争平衡常数, 用符号 K_f^\ominus 表示。

$$K_f^\ominus = \frac{\bar{c}(\text{Fe}^{3+}) \cdot \bar{c}^6(\text{HF})}{\bar{c}[\text{FeF}_6^{3-}] \cdot \bar{c}^6(\text{H}^+)} = \frac{\bar{c}(\text{Fe}^{3+}) \cdot \bar{c}^6(\text{HF})}{\bar{c}[\text{FeF}_6^{3-}] \cdot \bar{c}^6(\text{H}^+)} \times \frac{\bar{c}^6(\text{F}^-)}{\bar{c}^6(\text{F}^-)} = \frac{1}{K_f^\ominus[\text{FeF}_6^{3-}] \cdot K_a^6(\text{HF})}$$

$$= \frac{1}{1.0 \times 10^{16} \times (3.53 \times 10^{-4})^6} = 5.2 \times 10^4$$

K_f^\ominus 越大, 说明反应进行得越完全。上述反应的 K_f^\ominus 与 $K_f^\ominus[\text{FeF}_6^{3-}]$ 和 $K_a^\ominus(\text{HF})$ 有关, 即配合物的稳定常数越小, 配离子与 H^+ 结合形成的酸越弱, 配离子越容易被强酸溶解。

若在含有 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的溶液中加入强酸, 有:



总的离子反应方程式为: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_4^+$

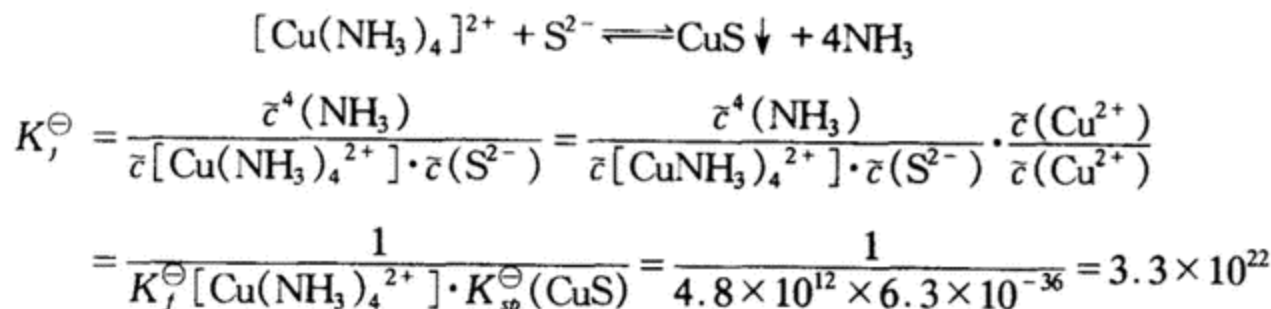
$$K_f^\ominus = \frac{\bar{c}(\text{Ag}^+) \cdot \bar{c}^2(\text{NH}_4^+)}{\bar{c}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot \bar{c}^2(\text{H}^+)} = \frac{\bar{c}(\text{Ag}^+) \cdot \bar{c}^2(\text{NH}_4^+)}{\bar{c}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot \bar{c}^2(\text{H}^+)} \times \frac{\bar{c}^2(\text{NH}_3)}{\bar{c}^2(\text{NH}_3)}$$

$$= \frac{1}{K_f^\ominus[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot K_a^2(\text{NH}_4^+)} = \frac{K^2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{K_f^\ominus[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot K_w^2}$$

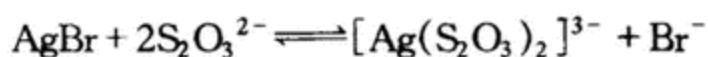
$$= \frac{(1.8 \times 10^{-5})^2}{1.6 \times 10^7 \times (1.0 \times 10^{-14})^2} = 2.0 \times 10^{11}$$

上式表明, 此反应的 K_f^\ominus 与弱碱的 K_b 的平方成正比, 与配离子的 K_f^\ominus 成反比, 即弱碱的 K_b 越大, 配合物的稳定性越小, 配离子越容易被破坏。第二个反应比第一个反应的竞争平衡常数大得多, 说明第二个反应进行得更彻底。

(3) 沉淀剂的影响 使中心离子与沉淀剂作用生成沉淀, 会使配位平衡向离解的方向发生移动。同样, 一种沉淀物也会因与配位剂作用生成配离子而溶解。例如, 在深蓝色的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 配离子溶液中加入 Na_2S 溶液, 会看到有黑色沉淀生成, 总的离子反应式为:



计算结果说明, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 已完全转化 CuS 沉淀。若在装有淡黄色 AgBr 沉淀的容器中加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 沉淀将消失。总的离子反应式为:



$$\begin{aligned} K_f^\ominus &= \frac{\bar{c}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] \cdot \bar{c}(\text{Br}^-)}{\bar{c}^2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} = \frac{\bar{c}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] \cdot \bar{c}(\text{Br}^-)}{\bar{c}^2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} \times \frac{\bar{c}(\text{Ag}^+)}{\bar{c}(\text{Ag}^+)} \\ &= K_f^\ominus[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] \cdot K_{sp}^\ominus(\text{AgBr}) = 1.6 \times 10^{13} \times 5.9 \times 10^{-13} = 9.44 \end{aligned}$$

通常,当 K_f^\ominus 和 K_{sp}^\ominus 都比较大时,沉淀易向配合物转化;反之,若 K_f^\ominus 和 K_{sp}^\ominus 都比较小时,配合物易向沉淀物转化。

例 11-4 10 ml $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液与 1 ml $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液混合,须有多大浓度的氨水,才能防止 AgCl 沉淀生成?

解:查表得知 $K_f^\ominus[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 1.6 \times 10^7$ $K_{sp}^\ominus(\text{AgCl}) = 1.6 \times 10^{-10}$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 Cl^- 处于混合溶液中的原始浓度分别为:

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{0.1 \text{ ml} \times 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{11 \text{ ml}} = 9.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \frac{10 \text{ ml} \times 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{11 \text{ ml}} = 4.55 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

设须向此混合液中加入 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水。体系到达平衡时,若无 AgCl 沉淀生成,则 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 Cl^- 在溶液中应保持原来的浓度,即:



平衡浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 4.55×10^{-2} 9.1×10^{-3} x

$$\begin{aligned} K_f^\ominus &= \frac{\bar{c}^2(\text{NH}_3)}{\bar{c}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot \bar{c}(\text{Cl}^-)} = \frac{\bar{c}^2(\text{NH}_3)}{\bar{c}^2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot \bar{c}(\text{Cl}^-)} \times \frac{\bar{c}(\text{Ag}^+)}{\bar{c}(\text{Ag}^+)} \\ &= \frac{1}{K_f^\ominus[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot K_{sp}^\ominus(\text{AgCl})} \end{aligned}$$

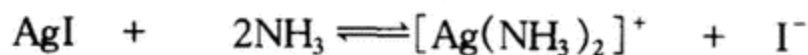
$$\begin{aligned} \text{所以 } x = c(\text{NH}_3) &\geq \sqrt{\frac{c[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]c(\text{Cl}^-)}{K_f^\ominus[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot K_{sp}^\ominus(\text{AgCl})}} \\ &= \sqrt{\frac{4.55 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 9.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1.6 \times 10^7 \times 1.6 \times 10^{-10}}} = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

所以,应向 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 Cl^- 的混合溶液中加入氨水,使其在溶液中的浓度超过 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,才能防止 AgCl 沉淀发生。

例 11-5 在 1 ml $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水中能溶解多少克的 AgI?

解:查表得知 $K_f^\ominus[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 1.6 \times 10^7$ $K_{sp}^\ominus(\text{AgI}) = 8.3 \times 10^{-17}$

设在 1 ml $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水中能溶解 $x \text{ mol}$ 的 AgI, 则:



平衡浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $6 - 2x \approx 6$ x x

$$K_f^\ominus = \frac{\bar{c}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot \bar{c}(\text{I}^-)}{\bar{c}^2(\text{NH}_3)} = \frac{\bar{c}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot \bar{c}(\text{I}^-)}{\bar{c}^2(\text{NH}_3)} \times \frac{\bar{c}(\text{Ag}^+)}{\bar{c}(\text{Ag}^+)}$$

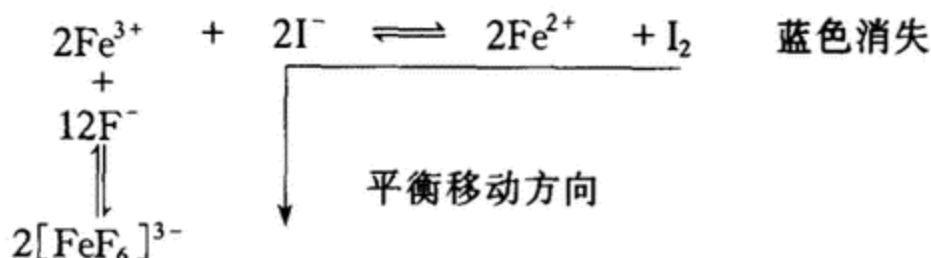
$$= K_f^\ominus [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \times K_{sp}^\ominus (\text{AgI})$$

$$\text{即 } \frac{x \cdot x}{6^2} = 1.6 \times 10^7 \times 8.3 \times 10^{-17}$$

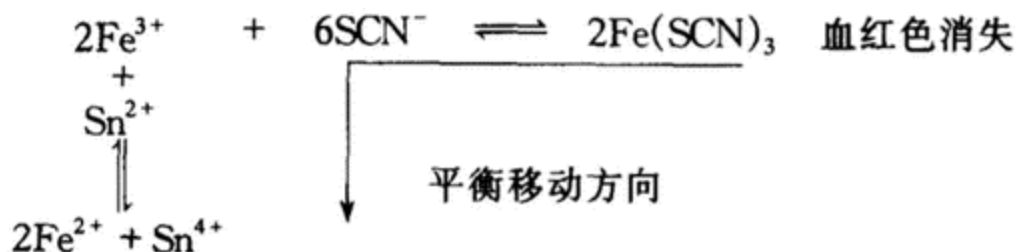
$$\text{所以 } x = 6 \times \sqrt{1.6 \times 10^7 \times 8.3 \times 10^{-17}} = 2.2 \times 10^{-4}$$

所以,在 1 ml 6 mol·L⁻¹ 的氨水中能溶解 AgI 的克数为 $2.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 187.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 0.041 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算结果表明, AgI 几乎不溶于氨水。

(4) 氧化剂或还原剂的影响 金属离子与配位剂的配位作用可引起金属离子氧化还原电势的变化,从而导致氧化还原反应的平衡发生移动。例如, Fe³⁺ 离子可以把 I⁻ 离子氧化成 I₂, 碘遇淀粉变蓝色。若向上述溶液中加入 F⁻ 离子, 会看到蓝色消失, 其过程如下:



同样, 氧化还原反应也可通过电极电势的改变使配合物中心离子的浓度降低, 从而达到离解它的目的。例如, FeCl₃ 溶液与 KSCN 溶液混合生成血红色的 Fe(SCN)₃ 配合物, 当向此溶液中加入 SnCl₂, 血红色会褪去, 其过程如下:



通常利用能斯特方程来计算氧化剂或还原剂受配位反应影响的电极电势。

例 11-6 在 398 K 时, 将铜丝插入浓度为 1 mol·L⁻¹ CuSO₄ 溶液中, 银丝插入浓度为 1 mol·L⁻¹ 的 AgNO₃ 溶液中, 组成原电池。若加氨水于 CuSO₄ 溶液中, 使其达到平衡时浓度为 1 mol·L⁻¹, 计算电池的电动势(忽略通入氨时溶液的体积变化)。

解: 加氨水于 CuSO₄ 溶液中时, 由于 K_f^\ominus 常数很大, 为 4.8×10^{12} , Cu²⁺ 几乎完全转变为 [Cu(NH₃)₄]²⁺, 使其浓度降低:



设平衡时的 Cu²⁺ 离子浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溶液中 [Cu(NH₃)₄]²⁺ 的浓度为 $(1-x) \approx 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 氨水的浓度为 $1+2x \approx 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\text{根据 } K_f^\ominus = \frac{\bar{c}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{\bar{c}(\text{Cu}^{2+}) \cdot \bar{c}^4(\text{NH}_3)} = \frac{1}{\bar{c}(\text{Cu}^{2+}) \cdot 1^4} = \frac{1}{\bar{c}(\text{Cu}^{2+})}$$

$$\text{得 } \bar{c}(\text{Cu}^{2+}) = \frac{1}{K_f^\ominus}$$

又铜电极的电极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$

$$\begin{aligned}\text{有 } \varphi_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} &= \varphi_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^{\ominus} + \frac{0.0592}{2} \lg c_{\text{Cu}^{2+}} = \varphi_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^{\ominus} + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{K_f^{\ominus}} \\ &= 0.34 \text{ V} + \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \lg \frac{1}{4.8 \times 10^{12}} = -0.035 \text{ V}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{所以 电池的电动势 } \epsilon &= \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^{\ominus} - \varphi_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^{\ominus} = 0.8 \text{ V} - (-0.035 \text{ V}) \\ &= 0.835 \text{ V}\end{aligned}$$

(5) 其它配位剂的影响 如果在一种配合物的溶液中, 加入另一种能与中心离子生成更为稳定的配合物的配位剂时, 则发生配合物之间的转化作用。例如, 向血红色的 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 溶液中加入 NaF 溶液, 血红色消失, 其反应式为:

$$\begin{aligned}\text{Fe}(\text{SCN})_3 + 6\text{F}^- &\rightleftharpoons [\text{FeF}_6]^{3-} + 3\text{SCN}^- \\ K_f^{\ominus} &= \frac{\bar{c}[\text{FeF}_6^{3-}] \cdot \bar{c}^3(\text{SCN}^-)}{\bar{c}[\text{Fe}(\text{SCN})_3] \cdot \bar{c}^6(\text{F}^-)} = \frac{\bar{c}[\text{FeF}_6^{3-}] \cdot \bar{c}^3(\text{SCN}^-)}{\bar{c}[\text{Fe}(\text{SCN})_3] \cdot \bar{c}^6(\text{F}^-)} \times \frac{\bar{c}(\text{Fe}^{3+})}{\bar{c}(\text{Fe}^{3+})} = \frac{K_f^{\ominus}[\text{FeF}_6^{3-}]}{K_f^{\ominus}[\text{Fe}(\text{SCN})_3]} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{16}}{4.4 \times 10^5} = 2.13 \times 10^{10}\end{aligned}$$

因为 K_f 大, 所以认为 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 已完全转变为 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 。若再向上述溶液中加入饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 并适当加热, 该溶液变为淡黄色, 发生下列反应:

$$\begin{aligned}[\text{FeF}_6]^{3-} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} &\rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + 6\text{F}^- \\ K_f^{\ominus} &= \frac{\bar{c}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}] \cdot \bar{c}^6(\text{F}^-)}{\bar{c}[\text{FeF}_6^{3-}] \cdot \bar{c}^3(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = \frac{\bar{c}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}] \cdot \bar{c}^6(\text{F}^-)}{\bar{c}[\text{FeF}_6^{3-}] \cdot \bar{c}^3(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} \times \frac{c(\text{Fe}_{3+})}{c(\text{Fe}_{3+})} \\ &= \frac{K_f^{\ominus}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}]}{K_f^{\ominus}[\text{Fe}(\text{SCN})_3]} = \frac{2 \times 10^{20}}{1.0 \times 10^{16}} = 2 \times 10^4\end{aligned}$$

第二个反应的平衡常数没有第一个反应那么大, 故后者的转化作用要困难些。

由以上两例可见, 一种配合物转化为另一种配合物的可能性或转化程度取决于两种配合物的稳定常数, 产物的 K_f^{\ominus} 常数越大, 反应物的 K_f^{\ominus} 常数越小, K_f^{\ominus} 就越大, 即越有利于发生转化。通常, 当两个配位剂共存时, K_f^{\ominus} 相对较大的配合物在溶液中必占优势。

11.4 配位化学的发展与应用

11.4.1 配位化学的发展

在自然界中, 配合物无处不在, 配位化学已经渗透到自然科学的各个领域。对配位化学的深入研究为其广泛应用提供了保障, 其广泛的应用又为其发展奠定了基础。在维尔纳时代, 由于条件的限制, 用于研究化合物配位构型的主要手段是化学分析、相对分子质量测定、电导、旋光、测定化合物异构体数目和性质等。随着科学技术的发展, 大多数复杂分子结构和化学键本质相继清楚。20 世纪 50 年代初杜威尔(Dewar M. JS)和查特(Chatt J)解释了不饱和烯烃作为配位体(与金属)的成键性质, 指出配位体除了结合电子形成 σ 键外, 还能进一步与中心原子反馈的电子形成 π 键, 紧接着发展了二茂铁 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 和二苯合铬 $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ 等一大类环状和链状不饱和配位化合物, 这

类配合物的不定域共轭电子能和中心金属原子成键形成稳定的配合物;生物无机化学的发展,配位体进一步涉及到了生命过程中的生物活性物质,例如蛋白质、聚核苷酸和糖类等,这些配位体的构型和曲绕性结构显著地影响着生物的功能;近几年来迅速发展的主客体化学和超分子化学,使得含氧、氮的各种大环(如环状聚醚、多氨大环等)、环状抗菌素、环糊精等配位体也成了研究的热点。大环化合物是指其环的骨架上含有 O、N、P、S 或 As 等多个配位原子的多齿配位体生成的环状化合物。这是一类结构和性质很特殊的化合物。

随着许多新型功能配合物的陆续合成,人们对含两个以上金属原子的桥联配合物(通常称为多核配合物),特别是对该配合物中金属原子之间相互作用,以及其对配位体的协同影响的研究日趋重视。其主要原因是由于在这些体系中金属中心之间通过电子传递的相互作用以及它们与桥基、端基配位体的相互协调和影响,使它们呈现出许多不同于单核配合物的化学活性、物性和生理作用。例如,桥联多核结构广泛存在于生物体中金属蛋白和金属酶的活性部位。如血蓝蛋白含有偶合双铜单元;细胞色素氧化酶中的活性部位含有 $\text{Cu}(\text{II})-\text{Fe}(\text{III})$ 高自旋的双金属单元等。

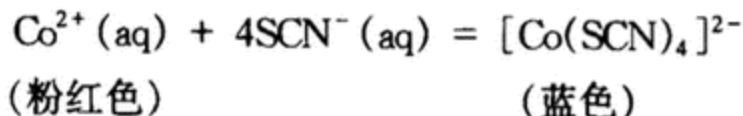
11.4.2 配位化学的应用

配位化学的应用可大致归纳为如下几个方面:

(1)在分析化学中的应用 在分析化学中常利用许多配合物具有不同颜色的特点来鉴定某些离子的存在。例如邻二氮菲与 Fe^{2+} 生成可溶性的橘红色螯合物,该反应为检出 Fe^{2+} 的灵敏反应,最低可检出 $0.25 \mu\text{g Fe}^{2+}$ 的存在。

钾一般易溶于水, K^+ 的鉴定可用 $Na_3[Co(NO_2)_6]$, 该配合物与 K^+ 反应生成白色沉淀 $KNa_2[Co(NO_2)_6]$ 。

在实际分析中,单一组分的体系比较少见,更多的是多组分同时存在的情况。例如 Co^{2+} 的鉴定常借它与 SCN^- 反应形成蓝色的配合物这一特征,反应式如下:



如果在 Co^{2+} 被测液中含有 Fe^{3+} ，可加入饱和 NaF 溶液，使之生成无色而稳定的配离子 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 以消除干扰。还有在定量分析中以配位滴定法来测定水的硬度，以比色分析法测铁、磷等的含量等等，这些鉴定或测定都是以配位反应为基础的。

(2)在生命科学中的应用 在生命科学中,配位化学起着非常重要的作用,许多生命现象均与配合物有关。例如在已知的 1 000 多种生物酶中,有许多是 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mo^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 等金属离子的复杂配合物,它们在生物体中起着催化剂和调节剂的作用,像红细胞的输氧蛋白是血红蛋白,它与肌肉中的肌红蛋白都是由二价铁占据吡咯环中心,再与蛋白质结合的复杂配合物;无脊椎动物中的载氧蛋白是铜与蛋白质构成的;以 Mg^{2+} 为中心的大环配合物叶绿素能进行光合作用,将太阳能转变成化学能;生活中的煤气中毒,是一氧化碳与血红素中的铁生成了更稳定的羰基配合物,从而失去了输送氧气的功能,使人体缺氧。固氮菌借助于固氮酶而将空气中的 N_2 固定并还原为 NH_4^+ ,固氮酶则是一种铁、钼蛋白,随着自然科学的发展,人们正在更深入地了解上述催化、光合、呼吸、固氮等生物化学的机理,以达到控制及仿生的目的。

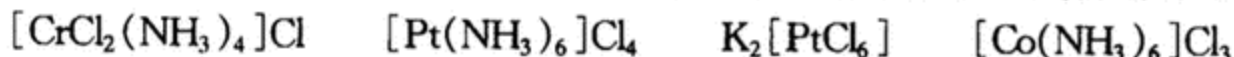
(3)在医药方面的应用 配合物广泛地应用于医药上,许多药物本身就是配合物。例如钴是维生素 B_{12} 的必需成分,它可以治疗恶性贫血,维生素 B_{12} 以及它的衍生物都是钴的配合物;EDTA 的钙盐是排出人体内铀、钍、钷等放射性元素的高效解毒剂;还有治疗糖尿病的胰岛素是锌的配合物;目前证明对人体有特殊生理功能的必须微量元素 Mn 、 Fe 、 Co 、 Mo 、 I 、 Zn 、 Ca 等,都是以配合物的形式存在于体内。

癌症已经成为人类健康的大敌。1969 年美国芝加哥大学的 Barnett.Rosenberg 与其合作者发现顺式 $-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ 对癌症有较高的疗效,如对睾丸癌的治愈率为 85%,对子宫癌的治愈率为 40%~60%,对肺癌、膀胱癌等也有疗效。同时他们还使病人服用一种能与铂形成配合物的试剂,使铂从体内排出,克服了服用顺式 $-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ 产生的金属中毒问题。1977 年德国学者 Petra K öpfmaier 与其合作者经过临床试验发现二卤茂金属,特别是二氯茂钛对顺铂治疗效果不大的某些癌变有较好的效果,它们不伤害肾功能,但对肝细胞则有短期伤害。总之,金属配合物在抗癌药物中是很有发展前途的领域,但是,由于抗癌配合物进入人体后既可以与癌细胞物质结合,又可以与正常细胞物质结合产生毒性,所以,如何使药物既有抗癌性能,又尽可能减轻毒性,是今后研究课题之一。

思考题

1. 将 $KSCN$ 溶液加入到 $NH_4Fe(SO_4)_2$ 溶液中,生成血红色的 $Fe(SCN)_3$ 等配合物,但加到 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液中并不出现红色,这是为什么?

2. 下列配合物溶液的浓度相同,试指出各溶液导电能力的大小,并解释之。

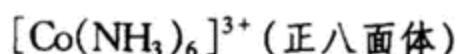
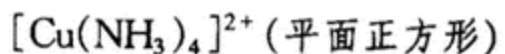
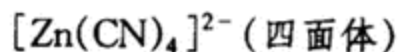
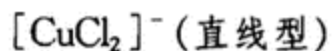


3. 无水 $CrCl_3$ 和氨化合形成两种配合物,组成相当于 $CrCl_3 \cdot 6NH_3$ 及 $CrCl_3 \cdot 5NH_3$ 。 $AgNO_3$ 从第一种配合物的水溶液中能将几乎所有的 Cl 原子沉淀为 $AgCl$,而从第二种配合物的水溶液中仅能沉淀出组成中含氯量的 $2/3$ 。试写出两种配合物的化学式。

4. Co^{3+} 以通式 $CoCl_m \cdot nNH_3$ 生成八面体配合物, m 及 n 的值可能是哪些? 1 mol 该配合物与 Ag^+ 离子作用生成 1 mol $AgCl$,问 m 、 n 的值是多少?

5. 价键理论和晶体场理论的基本要点是什么? 后者比前者有何优点?

6. 根据下列配离子的空间构型,指出它们的中心离子以何种杂化轨道成键,是外轨型还是内轨型配合物。



7. $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ 中, Cr^{3+} 的 d 轨道电子排布在 d_e 轨道还是在 d_t 轨道上? 未成对电子数是多少? 如果 6 个 Br^- 离子代替 6 个 NH_3 分子而生成 $[CrBr_6]^{3-}$,你认为分裂能 Δ 值是增加还是减少?

8. $\varphi_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu}$ 或 $\varphi_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}}$ 分别与 $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}$ 或 $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ 值比较,是升高还是降低? 为什么?

9. 试从难溶物的溶度积及配离子稳定常数的大小解释下列现象:

(1) KI 能从 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ 溶液中将银离子沉淀为 AgI , 而不能从 $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ 溶液中析出 AgI 沉淀, 但这两种配合物溶液均能和 Na_2S 作用, 析出 Ag_2S 沉淀。

(2) AgCl 沉淀溶于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中, 加入 KBr 溶液又析出淡黄色沉淀; 沉淀又溶于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 加入 KI 溶液又析出黄色沉淀; 加入 KCN 溶液, 沉淀又溶解。

10. 解释下列现象:

(1) AgCl 沉淀能溶解在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中, 却不能溶解在 NH_4Cl 溶液中。

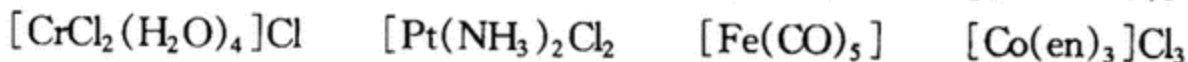
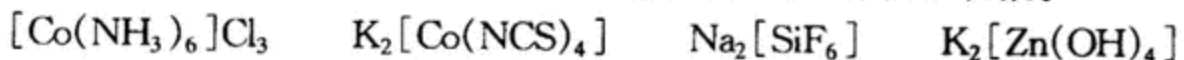
(2) AgCl 沉淀溶于氨水后, 用 HNO_3 酸化溶液, 则又析出沉淀。

(3) 在混合溶液中加入过量的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 能分离 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 离子。

(4) 用 NH_4SCN 检测 Co^{2+} 离子时, 加入 NH_4F 可消除 Fe^{3+} 的影响。

习 题

1. 命名下列配合物, 并指出配离子的电荷数、配位体及配位数。



2. 根据下列配合物的名称写出它们的化学式。

二硫代硫酸合银(I)酸钠 四硫氰·二氨合铬(III)酸铵 硫酸一氯·一氨·二乙二胺合铬

(III) 四氯合铂酸(II)六氨合铂(II) 二氯一草酸根一乙二胺合铁(II)离子

3. 下列说法是否正确?

a. 配合物的内界与外界之间主要以共价键结合。

b. 配合物的中心离子仅为带正电荷的离子。

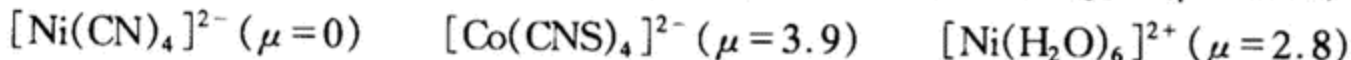
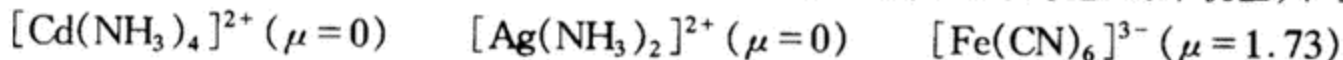
c. 螯合剂中配位原子相隔越远, 形成的环越大, 则螯合物越稳定。

d. 配合物的中心离子(或原子)是电子对的接受体, 配位体是电子对的给予体。

e. 在 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 中加入强酸, 不影响其配离子的稳定性。

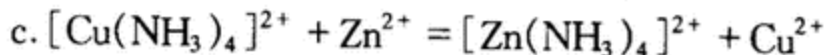
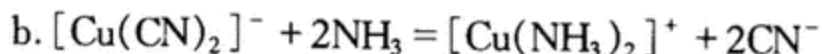
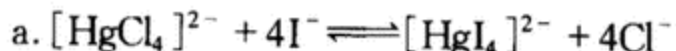
f. 在 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 中加入强碱, 会影响其配离子的稳定性。

4. 根据价键理论, 指出下列各配离子的成键轨道类型(注明内轨型或外轨型)和空间构型。



5. 当中心离子的 d 电子数为 d^4 、 d^5 、 d^7 时, 分别计算在正八面体和正四面体中强、弱配位体场作用下的稳定化能。

6. 判断下列反应进行的方向:



7. 在 40 ml $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液中加入 10 ml $15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水, 溶液中 Ag^+ 、 NH_3 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的浓度各是多少?

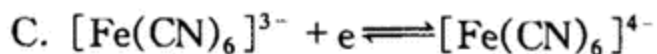
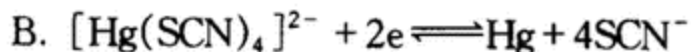
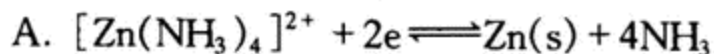
8. 已知在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液中含有浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 溶液中含有浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCN, 试分别计算 Ag^+ 离子的浓度, 从计算结果可得出什么结论?

9. 将 $100 \text{ ml } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液与 $100 \text{ ml } 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合, 分为两等份, 一份加入 $0.5 \text{ ml } 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液, 是否析出 AgCl 沉淀? 另一份加入 $0.5 \text{ ml } 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 溶液, 是否析出 AgI 沉淀? (可忽略溶液体积的变化)

10. 将 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ 溶液与 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 溶液等体积混合, 如欲不产生 AgI 沉淀, 溶液中至少应含有多少游离 CN^- 离子?

11. 有一混合溶液含有 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 自由 NH_3 、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 试问这个溶液中有无 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成?

12. 计算下列电对的标准电极电势。

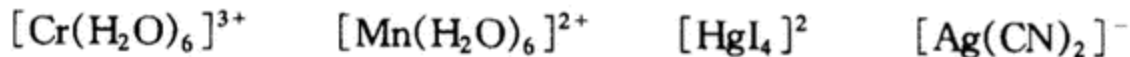


13. 对 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 溶液进行下列操作, 有何现象? 为什么?

A. 加入 Na_2S 溶液 B. 加入 HCl 溶液 C. 加入金属 Zn

D. 加入 NH_4SCN 溶液 E. 加入 NaOH 溶液 F. 加入强氧化剂

14. 指出下列配离子是否有颜色, 并说明理由。



第十二章

农业中的重要金属元素及其化合物

内容提要 本章重点讨论与农林、生物科学等有关的主要金属元素及其化合物。了解常见金属元素及其化合物的性质和它们在工农业生产和科学研究中的应用。了解某些金属元素在生物界的重要作用。

12.1 金属元素的生物学意义

在已知的 107 种元素中有 80 余种金属元素,占 4/5 左右。自然界中最普遍存在的金属元素是铝、铁、钙、钠、镁、钾等,这些金属元素对生物的生长发育起着重要的作用。其它几十种金属元素在地壳中含量虽很少,但有好多种都能在生物体中找到,有些是组成酶、维生素、激素等的必要成分,对生命活动也起着重要的作用。有些元素含量过多会污染环境,还会给生物带来危害。就人类而言,K、Na、Cu、Zn、Fe、Mn、Ca、Mg、Co、Mo、V、Cr、Sn 等是人体必需的生命元素,它们具有重要的生理功能、营养作用和临床诊疗意义。例如,人体血液中的血红蛋白和肌红蛋白含有的 Fe(II) 具有氧载体的功能;Mg、Fe、K、Cu、Co、Mo 等金属离子为各种酶的辅基或激活剂。金属元素对植物的生命活动同样起着重要作用:钾能使植物茎秆坚硬,提高抗倒伏的能力;镁是植物叶绿素分子的组成部分,而叶绿素分子在光合作用中捕获阳光,使植物得以生长发育。可以说,所有生物功能都直接或间接地依靠金属离子。

12.2 s 区金属元素

s 区金属元素是指周期表中 I A、II A 族元素。I A 族又称碱金属,包括 Li、Na、K、Rb、Cs、Fr; II A 族包括 Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra,由于 Ca、Sr、Ba 的氧化物具碱性和“土性”(既难溶,又难熔),习惯上将 II A 族称为碱土金属。碱金属是每一周期中原子半径最大,电负性最小的元素,其简单盐类皆易溶于水。这两族金属的金属活泼性最强,电负性很小,与其它元素化合时主要形成离子型化合

物。由于原子价层的电子构型分别为 ns^1 和 ns^2 , 故氧化后形成最高氧化数为 +1, +2 的阳离子。现重点讨论如下。

12.2.1 钠和钾

Na^+ 和 K^+ 都是生物体内所必需的元素。钠是体液中浓度最大、交换很快的阳离子, 其主要生理功能是维持细胞外液(血浆、淋巴、消化液)的渗透压和维持体液的酸碱平衡, 并参与神经信息的传递过程等。钾和钠的功能相似, 但不能互相代替。钾是某些酶的激活剂, 缺钾可对心肌产生损害, 引起心肌细胞变性和坏死; 钾过多时使血管收缩。钠和钾有加强神经与肌肉系统的应激作用。

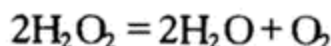
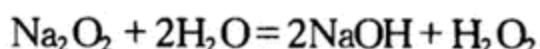
一般来讲, 动物体需 Na^+ 多些, 而植物体需 K^+ 多些。钾对植物的发育起着重要作用, 它几乎对植物的每一重要生理过程都有影响, 并能促进植物对 N、P 的吸收。植物所需之钾多存在于幼嫩的组织当中, 天然的钾盐主要为钾食盐, 有 70% 用于钾肥。

(1) 氧化物 钠和钾与氧作用能生成氧化物、过氧化物、超氧化物。它们的氧化物与水化合形成相应的氢氧化物。例如

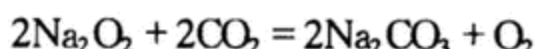


过氧化物与水作用生成 H_2O_2 , H_2O_2 立即分解放出氧气。

例如:



所以, Na_2O_2 广泛用作氧气发生剂和漂白剂。在潮湿的空气中, Na_2O_2 能吸收 CO_2 , 并放出 O_2 :

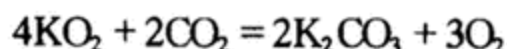


因此, 它可用作空中飞行或潜水、登山和防毒面具中的供氧剂。

钾和钠的超氧化物是很强的氧化剂, 与水剧烈反应产生氧气和过氧化氢。例如:



它也能与 CO_2 反应并放出氧气:

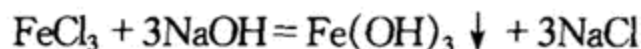


因此, 它也能除去 CO_2 并供给 O_2 。较易制备的 KO_2 常用于急救器中。

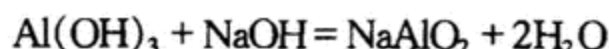
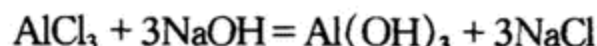
(2) 氢氧化物 氢氧化钾 KOH 和氢氧化钠 NaOH 都易溶于水, 溶解时放出大量热。在一般浓度的溶液中几乎全部电离, 因此, 是强碱。它们还容易潮解和吸收空气中的 CO_2 , 保存时要密封。它们对玻璃、陶瓷和某些金属都有一定的侵蚀性, 所以盛放它们溶液的瓶子应盖以橡皮塞, 而不能用玻璃塞, 也不能让碱液通过玻璃活塞, 否则玻璃塞易被黏结。它们对纤维和皮肤也有强烈的腐蚀作用, 故称为苛性碱, 其碱性 $\text{NaOH} < \text{KOH}$, 使用时应加注意。皮肤沾上碱溶液时应用大量水冲洗, 尤其注意不要使碱溶液溅到眼中。

氢氧化钾价格昂贵, 故在一般生产和实验室中通常都用氢氧化钠。氢氧化钠又叫苛性钠或烧碱。碱溶液或固体碱不仅可以与酸溶液作用, 而且也能与固态或气态的酸性物质作用。实验室中常用氢氧化钠或氢氧化钾来洗除气体中的酸性杂质, 如 CO_2 、 SO_2 、 NO_2 、 H_2S 等。氢氧化钠与可溶性盐作用时, 如盐中的金属离子生成难溶的氢氧化物, 则溶液中过量的 OH^- 可使氢氧化物沉淀完

全。例如



如果生成的氢氧化物是两性时,则反应将进一步进行,生成金属的可溶性含氧酸钠盐。例如:



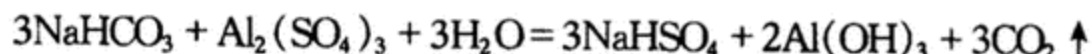
氢氧化钠和氢氧化钾是重要的实验室试剂和化工原料。在工业中大量用于制造化学药品、肥皂、人造纤维,以及造纸、漂染、冶金和石油精炼等方面。

(3)盐类 钾和钠的盐类绝大多数都是离子晶体,几乎都易溶于水。只有钾与某些较大的阴离子组成的盐,由于离子间较强的相互极化,使它们难溶于水,如钴亚硝酸钾 $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 、高氯酸钾 KClO_4 、四苯硼酸钾 $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 等。钾和钠的盐类另一特性是具有较大的热稳定性。除硝酸盐外,加热时都难分解。钾盐和钠盐性质极为相似,只是钾盐通常不含结晶水,也不像钠盐那样容易潮解。重要的钠盐和钾盐有以下几种:

①氯化钠 NaCl :在水中的溶解度几乎不随温度而变。因此, NaCl 不能用冷却结晶法提纯。氯化钠是食盐的主要成分,是动物生存不可缺少的,在人体内可维持体液平衡,缺乏时会引起失水症,所以高温酷暑炼钢工人要饮用盐汽水。在农业上氯化钠可作选种之用。

②碳酸钠 Na_2CO_3 :俗名苏打,工业上称纯碱,易溶于水,其水溶液因水解呈碱性。常用作标定酸浓度的基准物。碳酸钠对热稳定性高,加热至熔化也不分解。碳酸钠大量地用于玻璃、搪瓷、石油加工、冶金、纺织、肥皂、造纸、洗涤和食品加工等方面。

碳酸氢钠 NaHCO_3 :俗称小苏打,水溶液呈弱碱性, NaHCO_3 与酒石酸氢钾 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 的混合物是发酵粉的主要成分。泡沫灭火器是利用下列反应生成 CO_2 达到灭火效果的:



③硝酸钾 KNO_3 :是无色透明的针状晶体,在空气中不吸潮。加热时具有强氧化性。一般用 KNO_3 75%、硫磺 10% 和木炭 15% 来制造黑火药。硝酸钾由于既含钾又含氮,是优质化肥。

12.2.2 钙和镁

镁在人体中除了参与构成骨骼外,又是许多代谢的致活剂,是维持心肌功能所必需的。镁在植物中是叶绿素分子的矿质成分。因此,植物体内大部分镁分布在含叶绿素的器官内。镁是很多酶的活化剂,它影响着植物的呼吸过程,对蛋白质的合成、糖类的代谢起着重要作用。植物在结实过程中需要较多的镁,植物缺镁时使叶绿素缺乏,植株的发育受到影响。如在缺镁地上施用 MgSO_4 或白云石,能明显提高玉米产量。

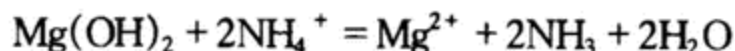
钙是人体内第五种丰度最大的元素,人体内有 99% 左右的钙以磷酸盐的形式存在于骨骼和牙齿中,脑脊液中钙离子含量对保持体温特别重要。钙对植物的生长是必不可少的,适当提高钙素营养水平,可促进植株根系生长。钙的存在也影响到土壤的碱性,农业上用 CaO 中和酸性土壤。石灰也常用来制备石灰硫磺合剂和波尔多液等农药,石灰硫磺合剂可用于防治小麦锈病和果树病害,波尔多液用于防治马铃薯晚疫病、柑橘疮痂病等。

(1)氧化物和氢氧化物 钙和镁氧化时一般生成氧化物 MO 。钙在强热的条件下也能生成过

氧化物 CaO_2 或超氧化物 CaO_4 。氧化钙与水反应生成相应的碱,并放出大量热。氧化钙俗名生石灰,是重要的建筑材料。

氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$:俗名熟石灰或消石灰,通常用生石灰与水作用来制取。氢氧化钙价廉易得,在工业中应用很广泛。氢氧化钙溶解度小($1.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),它的饱和水溶液叫石灰水,它在水中的悬浊液叫石灰乳。建筑业中使用的灰浆是用熟石灰、砂和水按适当比例混合制成的。

用碱金属氢氧化物处理镁盐可制得氢氧化镁。氢氧化镁微溶于水,但易溶于铵盐。这是因为 NH_4^+ 具有酸性(质子酸)。反应如下:



在分析化学中利用此性质防止 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀的生成。氢氧化镁在水中的悬浊液可作为调节胃酸过多的药剂。

(2)重要的盐类 镁和钙的盐类很多是难溶的。它们的离子半径分别比同周期的钠和钾小,而电荷却较高,因此,电荷密度比钾和钠大得多。所以它们的离子易被水化,固体盐常形成水化物,如 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等,这是它们区别于钾盐和钠盐的特点。重要的镁盐和钙盐如下:

氯化镁 MgCl_2 :可从光卤石中提取,它是最重要的碱土金属氯化物,是生产金属镁的主要原料。由氧化镁和氯化镁混合制成的镁氧水泥是一种优良的黏合剂,用来制磨盘、砂轮、水泥板和具有耐火隔音性能的石。

硫酸镁 MgSO_4 :在自然界中存在于硫酸镁矾矿和泻盐矿中。纯的七水合物硫酸镁 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 俗名泻盐,在医药上用作泻剂,尤其在兽医中更为常用。

碳酸钙 CaCO_3 :天然存在的有石灰石、大理石、白垩石等。石灰石在地壳中的含量仅次于硅酸盐岩石。碳酸钙微溶于水,但易溶解在含有二氧化碳的水中,因为它转化成为较易溶的碳酸氢钙 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 。



当含有二氧化碳的水与石灰岩接触时,它就把流过的石灰岩溶解了。年深日久,形成巨大的石灰岩溶洞,成为壮观的游览胜地。如果含有碳酸氢钙的水流进岩洞,放出二氧化碳,碳酸钙又会沉积出来:



这个反应就是钟乳石和石笋形成的基础,也是锅炉烧水生垢的原因。石灰石是制造石灰和水泥的原料,也用作冶金上的助熔剂。大理石(主要成分 CaCO_3)是优良的建筑材料。

硫酸钙 CaSO_4 在自然界主要以二水合物石膏矿 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在。当加热到 $150 \sim 170^\circ\text{C}$ 时,就变成半水合物烧石膏 $(\text{CaSO}_4) \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 。用水与之混合时,又重新生成二水盐,这时逐渐硬化并膨胀,利用这种性质可以制造模型、塑像和医疗用的石膏绷带。二水合硫酸钙是普通水泥的主要成分。农业上利用石膏来改良土壤,建筑上可用来粉刷墙壁。无水硫酸钙可作为气体或有机液体的干燥剂。另外,钙的磷酸盐是常用的磷酸盐肥料,如过磷酸钙(普钙)、重过磷酸钙(重钙)、钙镁磷肥等,适用于油、粮、棉等农作物。

12.3 *p* 区金属元素

p 区金属元素包括铝 Al、镓 Ga、铟 In、铊 Tl、锕 Ce、锡 Sn、铅 Pb、铋 Sb、铋 Bi、钋 Po 等 10 个元素,它们位于周期表 *p* 区的下半部。原子的外层电子构型为 $ns^2 np^{1-4}$,当与其它元素化合时,价电子部分或全部参加反应,氧化态不只一种。在此着重介绍锡 Sn、铅 Pb、铝 Al 及其重要化合物。

12.3.1 锡及其重要化合物

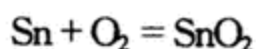
锡有 3 种同素异形体,常见的是白锡,呈银白色,硬度居中,有较好的延展性。当温度低于 286K 时,转变为粉末状的灰锡;高于 434K 时,转变为脆锡。锡既不被空气氧化,又不与水反应。锡是两性元素,与稀酸作用慢,与热的浓酸反应较快,也能在强碱溶液中缓慢溶解而得到亚锡酸盐如 Na_2SnO_2 ,放出氢气。锡本身有较好的抗腐蚀性,并且无毒,工业上主要用于镀铁(马口铁),特别用于制造食品罐头。锡还用来制造合金,如黄铜(Cu、Zn、Sn)、焊锡(Sn、Pb),制造锡箔等。

有研究表明,锡对哺乳动物的生长有益。无机锡毒性不大,有机锡化合物蓄积在中枢神经系统中,有剧毒,可发生脑水肿,特别是三乙基锡,会使中枢神经系统遭受严重损害。某些类三烷基锡和三芳基锡的化合物应用在杀菌剂、杀虫剂和农作物生长期间的病害控制等方面。有机锡化物在农业上的应用需要严格控制其毒性程度,以避免农作物受到损害。

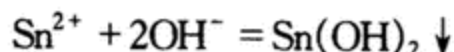
亚锡盐(Sn^{2+})的热溶液与碱金属碳酸盐作用可得锡(II)的氧化物——氧化亚锡 SnO 。



根据不同的方法制得的 SnO 可以是黑色或绿色粉末。锡在空气中燃烧时生成锡(IV)的氧化物——氧化锡 SnO_2 。



氧化锡在冷时为白色,加热时呈黄色。锡的氧化物及其水合物都呈两性。可溶性碱在溶液中与 Sn^{2+} 离子作用生成白色胶状沉淀 $\text{Sn}(\text{OH})_2$,过量碱又使它溶解生成亚锡酸根离子 $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$ 。

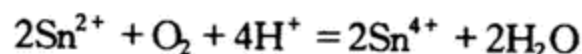


亚锡酸根离子是一种活泼的还原剂。

氯化亚锡 SnCl_2 是实验室中常用的还原剂。它在水中易水解生成碱式盐沉淀。



故配制氯化亚锡溶液时应先加入适量盐酸以抑制水解。氯化亚锡在放置过程中又易被空气中的氧气氧化成 Sn^{4+} 而变质。



在溶液中常加入一些锡粒以防止氧化。

12.3.2 铅及其重要化合物

铅为暗灰色软而重的金属,能用指甲刻痕。铅易被氧化,使表面形成致密的氧化膜而失去光

泽,该氧化膜保护层能防止铅被进一步氧化。水能使铅表面的氧化膜脱落并继续氧化。铅是两性元素,能与稀酸作用,由于产物难溶,形成覆盖层使反应中止,利用此性质,化工厂常用它作贮存或运输酸液的容器和管道设备。因为铅有毒,所以不能用铅管输送饮水。铅能与硫、卤素直接化合。铅是重要的电工材料,用于制造电缆、蓄电池等,也可用作 X 射线和原子能工业的防护材料等。

铅在空气中加热可得到黄色粉末状的一氧化铅 PbO (俗名密陀僧)。铅的氧化物及其水合物都具有两性。

铅还有两种混合氧化物——三氧化二铅 Pb_2O_3 和四氧化三铅 Pb_3O_4 (红丹),它们可分别写成 $\text{Pb}\cdot\text{PbO}_2$ 和 $2\text{PbO}\cdot\text{PbO}_2$,或分别写成 $\text{Pb}[\text{PbO}_3]$ 和 $\text{Pb}_2(\text{PbO}_4)$;前者可命名为偏铅(Ⅳ)酸铅(Ⅱ),后者命名为铅(Ⅳ)酸铅(Ⅱ)。从这个组成中可以看出, PbO 为碱性氧化物, PbO_2 为酸性氧化物(符合于高价酸性强,低价碱性强的规律)。 Pb_3O_4 大量用作红色颜料,它在中药中称铅丹,具有直接杀灭细菌、寄生虫和制止黏液分泌的作用。

铅的氢氧化物具有两性,其盐会水解,常用的铅(Ⅱ)盐只有 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ (俗称铅糖或铅霜,剧毒),可溶于水,其余多数难溶于水。含铅化合物的涂料有毒,不宜用于油漆儿童玩具和婴儿家具。

铅白 $[\text{2PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2]$ 是最广泛使用的铅颜料。铬酸铅常用作配制黄色、橙色、红色和绿色涂料的染料。硅酸铅用于玻璃和陶瓷玻璃原料的制造。砷酸铅则大量地用作保护农作物的杀虫剂。

12.3.3 铝及其重要化合物

铝是自然界含量最多且呈银白色的轻金属,具有优良的延展性、导电性和导热性。铝又俗称钢精,被广泛用来制造各种日常生活器具;大量用来制轻质合金;由于铝的高导电性、耐蚀性、重量轻和价廉,常被用来代替铜制造电线和高压电缆、某些电器设备等,也用于轮船、飞机、人造卫星等壳体的制造。此外,在室内装置(利用它的吸音性能)、食品包装(如全铝罐具有速冷、易打开、质轻和可回收的特点)、防磁仪表外壳、加油管零件(铝受冲击时不产生火花)和体育用品(如雪橇)等方面也大有用处。

常温下,铝和空气中的氧作用而在其表面形成一层致密氧化膜,从而避免了进一步氧化。因此,铝在空气中具有良好的耐蚀性,它的纯度越高,耐蚀性越强。铝的单质和氢氧化物都是典型的两性物质,能与酸及碱作用。在药用中, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 常制成凝胶混悬液、干燥粉剂或片剂,是常用的调酸药,用于胃酸过多、胃溃疡、十二指肠溃疡等症的治疗。铝在体内吸收很差,这是因为有胶状 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 形成。长期摄入铝,会影响细胞和组织的磷酸化过程和若干消化酶活性。铝广泛地分布于植物中,特别是在湿地和酸性土壤植物中,但在植物体内含量极微。铝过量会阻碍根的伸长,使干旱时植物吸水能力降低而萎蔫。适量的铝对豌豆、玉米、棉花、茶树等的生长发育和产量均有良好效应。

Al_2O_3 为白色不溶于水的粉末。自然界存在的刚玉为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,它的熔点和硬度很高,不溶于酸和碱,是很好的研磨剂和耐火材料。含有其它金属氧化物而带有颜色的刚玉是珍贵的宝石(红宝石、蓝宝石等)。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不溶于水,但溶于酸或碱,它又名活性氧化铝,是很好的吸附剂和催化

剂。

硫酸铝易与钠、钾或铵的硫酸盐结合形成矾。例如 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 叫铝钾矾, 俗称明矾, 由于它在水中水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶状沉淀, 能使水中的泥土微粒集结下沉, 所以民间常用它来清洁饮用水。明矾因能使蛋白质凝结, 0.5%~2% 溶液可用作含漱剂。明矾和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 还用作媒染剂。此外, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 还是泡沫灭火器中的药剂。

12.4 ds 区金属元素

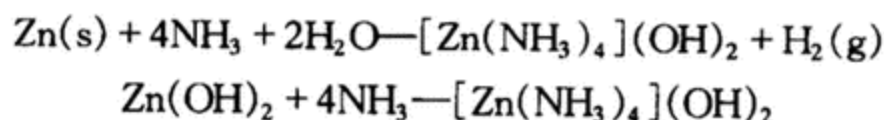
周期系中 I B 族(铜族)元素和 II B 族(锌族)元素的原子最外层电子结构为 $(n-1)d^{10}ns^{1-2}$, 称它们为 ds 区元素。由于两族元素次外层为 18 个电子, 虽与碱金属、碱土金属有些相似, 但也存在差异。

12.4.1 锌、镉、汞

锌族元素的熔点、沸点、汽化热比碱土金属低, 汞的熔点在所有金属中最低, 常温以液态存在。锌族元素的金属活泼性比碱土金属差。单质 Zn 、 Cd 都有较强的还原性, 一般 +2 氧化态稳定, 而汞的化合物则有 +2 和 +1 氧化态两类, 它们都能稳定存在。

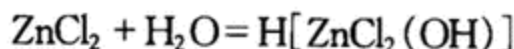
(1) 锌及其重要化合物 锌是活泼金属, 在湿空气中与 CO_2 化合, 并于表面上生成碱式碳酸盐 $[\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2]$ 保护膜。锌是生物体的有益元素, 它在细胞内的浓度仅次于铁。锌对皮肤、骨骼和性器官的正常发育非常重要。锌也是植物不可缺少的元素, 在植物体中, 锌是多种酶的成分和几种酶系统的活化剂, 锌可催化叶绿素的光化学反应, 参与细胞的呼吸过程, 能促进蛋白质的氧化, 影响植物生长素的形成, 对植物的抗涝性有一定作用。锌还能促进土壤中氮、磷、钾、钙和腐殖质的转化, 便于植物吸收。植物缺锌时会出现缺绿症, 色氨酸含量降低, 生长缓慢, 发生生理病害, 甚至死亡。施用 ZnSO_4 溶液能够消除各种原因造成的缺锌现象。 Zn_3P_2 是一种剧毒的杀虫(如鳞蛄)药剂。

锌的单质、氢氧化物和氧化物都是两性物质。此外, Zn 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 还能与氨水反应形成配合物, 反应如下:

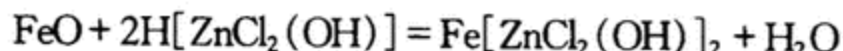


硫化锌 ZnS 为白色沉淀, 由于在所有难溶的硫化物中只有硫化锌为白色, 因此, 可用此性质来鉴定 Zn^{2+} 。硫化锌常用作白色颜料。纯净的 ZnS 和 CdS 经过微量 Ag^+ 、 Cu^{2+} 或 Mn^{2+} 离子激活, 可以在紫外光或可见光照射下发生不同颜色的荧光, 可用于涂布荧光屏幕。

氯化锌 ZnCl_2 易溶于水, 10℃ 时 100 g 水能溶解 330 g 的 ZnCl_2 , 是溶解度最大的一种盐类。它在浓溶液中能形成配合物酸。



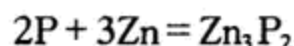
这种酸能溶解金属氧化物, 例如:



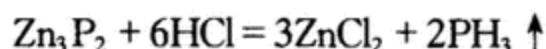
基于以上性质,氯化锌可用作焊药,在焊接金属时用于消除金属表面的氧化物。它主要用途是用于染料、印染工业和作为木材的防腐剂。

氧化锌 ZnO 俗称锌氧粉或锌白粉。它在空气中能慢慢吸收水分及二氧化碳而变为碱式碳酸锌,故应密封保存。 ZnO 有两性性质,能溶于稀酸或氢氧化钠溶液,还可溶于氨水或碳酸铵溶液生成 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 配离子。氧化锌常制成散剂、糊剂、混悬剂和软膏,利用它的收敛性,把它与抗菌素合用,可治疗湿疹、皮炎等皮肤病。

磷化锌 Zn_3P_2 是一种剧毒的杀虫药。在隔离空气的情况下,点燃赤磷和锌粉(1:3)的混合物即得 Zn_3P_2 。



磷化锌是具有铁灰色金属光泽的粉末,不溶于水、醇和碱,溶于酸时放出剧毒的 PH_3 ,这是它具有毒效的主要原因。



(2) 镉和汞 镉是银白色金属,在湿空气中能缓慢地氧化而形成一层致密保护膜。镉可用于电镀、防腐蚀,制造各种合金,以及在原子反应堆中作控制杆和屏障。 CdO 难溶于水,高温下升华而不分解, CdO 主要用于电镀; $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 只溶于酸,也溶于氨水生成 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 配离子; CdS 又称镉黄,是名贵的黄色颜料,用于油画颜色鲜亮经久不变。由于 CdS 对可见光具有强烈的光电效应,目前正被用于研究太阳能的利用之中。镉的烟雾和化合物毒性大,因此,镀镉材料不能用于食品包装及炊事用具和玩具等。

汞是室温下唯一的液态金属。在 273~473 K 之间体积膨胀系数很均匀,又不湿润玻璃,它的密度大而蒸气压又低,其蒸气在电弧中能导电,并辐射高强度的可见光和紫外光线。因此,汞主要用于制造温度计、气压计、日光灯、高压水银灯和用于医疗方面的太阳灯等。此外,汞能溶解许多金属(如 Na、K、Ag、Au、Zn、Cd、Sn、Pb 等)而形成汞齐,可为液态或固态。汞齐在化学、化工和冶金中有重要用途。例如,钠汞齐与水缓慢作用放出氢气,有机化学中常用它作还原剂;冶金工业中利用汞齐法提炼贵金属;银与锡的汞齐在制备后要经过一段时间才硬化,所以用作补牙剂。汞能直接与 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、S 等化合,但不与碱及无氧化性的稀酸反应,只能溶于热浓硫酸或硝酸。

HgO 为黄色碱性物质,在医药上称黄降汞,用于消毒杀菌。 HgO 微溶于水,能溶于稀酸。将 HgO 溶于盐酸可得到 HgCl_2 (又称升汞),其晶体呈白色针状,有剧毒(致死量为 0.2~0.4 g)。它的杀菌力很强,稀溶液是外科手术上常用的消毒剂。农业上有时用升汞来消毒蔬菜种子。但由于其价格高,对植物有药害,并会污染土壤,所以不宜使用于大批禾本科植物的种子处理。氯化汞熔点低(276℃),加热能升华(升汞之名由此而来),在水中溶解度适中,但电离度很小,这些都表明 Hg 与 Cl 原子间有较明显的共价键性质。

氯化亚汞 Hg_2Cl_2 难溶于水,味略甜,故俗称甘汞。少量甘汞对人无毒害,在医药上用作泻剂和利尿剂。在光照下 Hg_2Cl_2 易分解成 HgCl_2 和汞,所以应把 Hg_2Cl_2 贮存在棕色瓶中。

12.4.2 铜和银

铜族元素的密度大,熔点和沸点较高,其延展性、导电和传热性能是所有金属中最好的。银比

较贵重,多用于制造器皿和各种装饰小物品。铜和银的化学活泼性比ⅠA族低得多。铜在常温下不与干空气中的氧化合,加热时能产生黑色CuO,而银在加热时也不与氧化合。在潮湿空气中久放后,铜表面会慢慢地生成一层铜绿 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$,而银则无类似的现象产生。但在含有 H_2S 气体的空气中,银的表面会生成一层黑色 Ag_2S 薄膜,使银失去金属光泽。铜和银不溶于稀盐酸和稀硫酸,但能溶于硝酸和热的浓硫酸。

铜是生物体的营养元素,是人体内多种酶的组分。铜调节体内铁的吸收和利用,促进血红蛋白的合成和红血球细胞的发育,参与体内碳水化合物的代谢和某些氧化还原反应。缺铜可发生贫血、中性白细胞减少、生长迟缓、心脏肿大等,但铜过量可能导致精神病和死亡。植物缺铜时,会使植株的生长和结实受阻,影响产量。有关报道指出,合理地施用铜肥,可增强作物的抗旱能力。

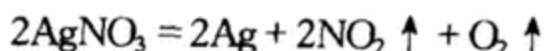
CuO 和 Ag_2O 是碱性物质,难溶于水; CuO 在高温时具有氧化性, Ag_2O 是强氧化剂,可被 H_2 、 CO 或有机还原剂还原为 Ag 。 Ag_2O 和 MnO_2 、 CuO 、 Co_2O_3 的混合物在室温下能将 CO 迅速氧化成 CO_2 ,常用于防毒面具的制作中; CuO 对热稳定,而 Ag_2O 的热稳定性较小。

硫酸铜是最重要的铜盐,是制备其它铜化合物的重要原料。含结晶水的硫酸铜 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 俗称胆矾或蓝矾,是一种蓝色晶体,加热到 258°C 以上就脱去全部结晶水而成无水硫酸铜,无水硫酸铜是白色粉末。硫酸铜可与石灰乳混合配成波尔多液,通常的配方是 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{H}_2\text{O}=1:1:160$,波尔多液是果园中常用的杀菌剂。医药上硫酸铜可用作催吐剂。

无水硫酸铜不溶于乙醇和乙醚,吸水性很强,吸水后显蓝色。因此,常用来检验乙醇、乙醚等有机溶剂中的微量水,也可从这些液体中除去水分。

碱式氯化铜 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 俗称“王铜”,是农业上一种良好的种子消毒剂。

硝酸银 AgNO_3 是最常用的可溶性银盐,为无色晶体,在空气中稳定,但在微量有机质存在时,见光易分解析出银。



因此,无论是固体或溶液,都必须保存在棕色玻璃瓶内。

硝酸银是制备其它银化合物的原料。它对有机组织有破坏作用,因此,在医药上用作收敛剂和腐蚀剂。在制造照相底片,制镜子和电镀工业上也用到它。它也是一种重要的分析试剂,用来测定 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 等离子,还可以检验许多有机还原剂(银镜反应),如醛类、某些糖类和有机酸。

12.5 d 区金属元素

最后一个电子填充在 $(n-1)d$ 轨道上的元素称d区元素或过渡元素,位于第四、五、六等三个周期的中部,它们都是金属。

12.5.1 铁和钴

铁和钴属第四周期ⅧB族元素,略带灰色光泽,密度较大,熔点较高。铁有很好的延展性,但钴比较硬而脆。它们都表现有铁磁性,所以铁、钴合金是很好的磁性材料。铁是地壳中第四种最丰富的元素(5%),也是所有金属中用途最广、用量最多的一种金属。由铁制成的磁性薄膜可用于制造

计算机快速存储元件,对发展高存储容量的计算机起着十分重要的作用。总之,工业、农业、国防、科技、交通运输,乃至人类的日常生活都离不开铁。

铁是人体中最丰富的微量元素。它在造血系统中不可缺少,存在于血红细胞的血红蛋白中,参与体内氧的交换与输送。铁还是体内某些酶和许多氧化还原体系不可缺少的元素。如果铁的代谢发生故障,会导致生物体功能的紊乱。人体内缺铁,则表现出贫血、红血球和血红蛋白含量降低;但长期摄入含铁高的饮食,会发生组织损害,肝脏和胰脏功能障碍,皮肤色素沉着等。在植物体内,铁是叶绿体组成成分,也是一些酶的成分,它们在细胞呼吸和代谢中起着重要的作用。植物缺铁会产生黄萎病。

在人体内,钴主要通过生成维生素 B_{12} 来促进红细胞的发育和生长。钴的生物学作用主要是刺激造血,影响脂肪代谢和蛋白质、氨基酸等的合成。缺钴引起食欲不振,皮肤粗糙和恶性贫血;钴过多则影响红血球的正常生长,引起肺部病变、胃肠受损等。在植物生长过程中,加入少量钴对生长有利,可提高产量和质量。许多植物生理学家认为:钴是植物生长过程中的必需元素,它对植物代谢和发育产生显著影响;并发现豆科植物中钴的含量比禾本科植物或谷类植物中的钴含量高,而且钴主要蓄积在根部。牛、羊群食用了缺钴的牧草会得一种称之为蹒跚病的怪病,动物出现消瘦、贫血、体力衰竭,最后死亡。

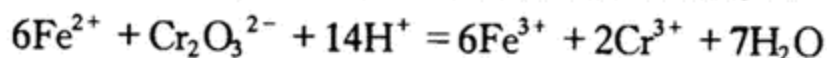
铁在化合物中主要表现为 +2 和 +3 两种氧化数,而钴则以氧化数为 +2 的盐最为常见。

铁和钴的氧化物分别为 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 (磁性氧化铁) 和 CoO 、 Co_2O_3 。它们是碱性氧化物,能溶于酸性溶液中。 Fe_2O_3 和 Co_2O_3 都是强氧化剂。 Fe_2O_3 可用作红色颜料(俗称铁红)、磨光粉、磁性材料的原料和催化剂。

含结晶水的硫酸亚铁 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 俗称绿矾,在空气中能风化失去一部分结晶水,并由于氧化而使晶体表面变成黄褐色的碱式硫酸铁。绿矾在农业上用作杀菌剂、杀虫剂。医药上用于内服治疗缺铁性贫血。工业上用以制造蓝黑墨水和媒染剂。

硫酸亚铁和硫酸铵形成复盐硫酸亚铁铵 $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$, 俗称摩尔氏盐,为绿色晶体,比绿矾稳定得多,所以实验室中常用来制备 Fe^{2+} 的溶液。

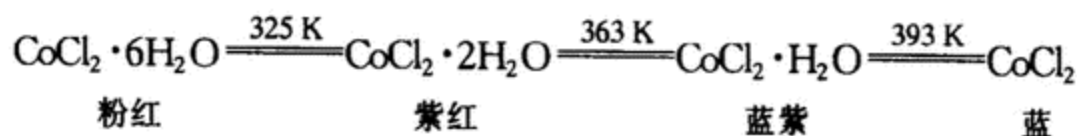
在酸性溶液内, Fe^{2+} 能被强氧化剂如重铬酸钾或高锰酸钾氧化成 Fe^{3+} :



这个反应在分析化学上常用来测定铁矿石或土壤中鉄的含量。

氯化铁 $FeCl_3$ 是最常用的铁盐。它在水溶液中很易析出胶状的碱式盐,使溶液呈特殊的黄褐色。三氯化铁主要用于有机染料的制造中,又因为它的溶液能引起蛋白质凝聚,所以在医药上用作止血剂。铁和氰可组成含亚铁氰离子 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 和铁氰离子 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 的配合物,例如亚铁氰化钾 $K_4[Fe(CN)_6]$ (俗称黄血盐) 和铁氰化钾 $K_3[Fe(CN)_6]$ (俗称赤血盐)。

Co^{2+} 离子与 SCN^- 离子作用生成 $[Co(SCN)_4]^{2-}$ (呈蓝色),此为检验 Co^{2+} 的特效反应,如果在反应中加入有机试剂可提高反应的灵敏度; $CoCl_2$ 随结晶水数目不同而呈现不同颜色,这一性质常被用来指示干燥剂(如硅胶)的吸湿情况,颜色变化如下:



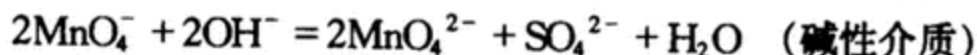
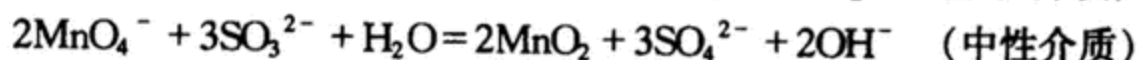
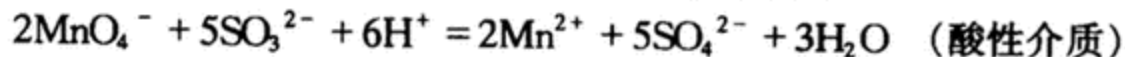
12.5.2 锰及其重要化合物

锰为ⅦB族元素,外层电子的结构为 $3d^5 4s^2$,它可以有多种氧化态,但最稳定和最重要的氧化态为+2、+4和+7。在溶液中能单独存在的锰离子是 Mn^{2+} 。 Mn^{2+} 比较稳定,在晶体和浓溶液中 Mn^{2+} 呈浅红色,在稀溶液中几乎无色。因其具有 $3d^5$ 半满结构,在酸性溶液中,只有强氧化剂如 $NaBiO_3$ 等才能氧化它,在碱性溶液中稳定性就要差得多, Mn^{2+} 很快被氧化为 MnO_2 。

锰是维持骨结构、生殖和中枢神经系统正常机能所必需的元素,也是一些酶的组成成分和酶的激活剂。缺锰使骨骼发育异常。锰对植物的光合作用和呼吸作用有很大影响,也是多种氧化酶的组成成分。植物缺少锰会产生缺绿症状;若锰过多,作为氧化剂会阻碍细胞内三价铁还原而引起缺铁病。根据研究表明,施用少量锰肥,对烟草、甜菜、豌豆、小麦、水稻、绿豆、大豆、花生、油菜等作物有增产效果。锰肥作为微量元素肥料,一般多取自含锰矿废料或矿渣。在酸性较大的土壤中,若有机质丰富,且在厌氧条件下,锰多呈 Mn^{2+} 态,易溶,可移动,故在酸性土壤中,施锰肥时宜加石灰固定。而在中性或碱性土壤中,通气良好时,则常被固定为 MnO_2 。

二氧化锰 MnO_2 是黑色不溶于水的固体,具有两性性质,但所表现的酸性或碱性都很弱。 MnO_2 是工业上使用非常广泛的氧化剂。目前二氧化锰大量用于干电池中以消除极化作用。

$Mn(VII)$ 的常见化合物是高锰酸盐,如 $KMnO_4$ 。 $KMnO_4$ 是重要的含氧酸盐,也是实验室常用的氧化剂,在分析化学上广泛用于测定 Fe^{2+} 、 H_2O_2 、草酸盐等一系列的还原物质。不过 MnO_4^- 在不同介质中的氧化能力是不同的,还原产物也是不同的,反应如下:



$KMnO_4$ 的水溶液放置时会缓慢地按下式反应:



光对高锰酸钾的分解起催化作用,故 $KMnO_4$ 溶液必须保存在棕色瓶中。工业上, $KMnO_4$ 用于纤维漂白和油脂脱色。在医疗卫生方面, $KMnO_4$ 也大有用处,如用它的水溶液冲洗肠道、做皮肤类病症的湿敷,治疗烫伤,以及消毒杀菌,也可用于浸洗水果等。

12.5.3 铬、钼、钨

铬、钼、钨为ⅥB族元素,其化合物有多种氧化态。铬以氧化数为+3的化合物最稳定,而氧化数为+6的 $Cr_2O_7^{2-}$ 在酸性溶液中是强氧化剂。钼的化合物氧化性要弱得多,是稳定的化合物。在碱性中 MoO_3 发生歧化反应,所以氧化数为+4的钼的化合物不能稳定存在。

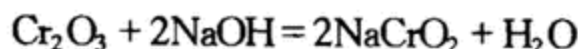
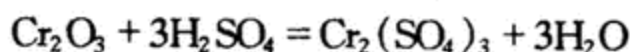
三价铬是人体所必需的,其主要功能是调节血糖代谢,影响核酸、脂类和胆固醇的合成以及氨基酸的利用等。六价铬毒性大,有致癌性,与肺癌和肝、肾损伤有关。微量的铬对植物生长有一定促进作用,如铬对茄子和番茄的开花结实有帮助,并能提高葡萄的产量和质量。铬过量会破坏体内活性氧代谢,抑制植物的生长发育。

钼是许多生物,尤其是动物生长发育所必需的元素之一,它是体内某些酶的组成成分,是嘌呤

代谢所必需的一种元素,也对铜代谢影响极大。缺钼时会出现蛋白质营养不良;若钼的摄入量多,会引起痛风症、膝内翻症和骨多孔症。在自然界里,钼又是某些微生物固氮作用中必不可少的元素,钼能使固氮菌的固氮能力提高几十至几百倍。由于钼能促进豆科植物固氮,所以它是改良草场,提高牧草品质和产量的有效肥料。钼在植物体内的作用之一,是参与硝酸根还原为铵离子的酶系统的活动。钼能促进植物生长发育,增强抗病、抗旱和抗寒能力,施钼肥常用钼酸钠溶液浸种或拌种。

钨的生物效应尚不明确,具有欠缺结构的不饱和杂多钨化合物及有机基团的杂多化合物的合成及性质研究,具有应用前景。

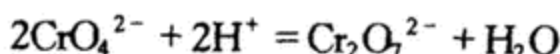
(1) 铬的重要化合物 铬以氧化数为 +3 和 +6 的化合物为重要。三氧化二铬 Cr_2O_3 微溶于水,有两性性质,它既能溶于酸形成铬盐,又能溶于碱形成亚铬酸盐。例如:



三氧化二铬用作提炼铬的原料。由于它具有鲜艳的绿色,又可以做油漆的颜料——铬绿。

三氧化铬 CrO_3 也叫铬酐,是暗红色固体。易溶于水形成相应的铬酸 H_2CrO_4 和重铬酸 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的溶液。这两种酸很不稳定,只能存在于溶液中,但它们的盐比较稳定,具有广泛的用途。

重要的铬酸盐有两种,即铬酸盐(CrO_4^{2-})和重铬酸盐($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$),在酸性溶液中 CrO_4^{2-} 转变为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

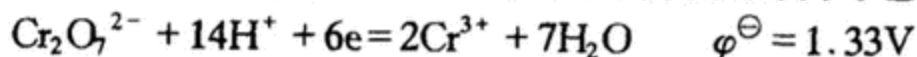


黄色

橙色

根据平衡移动原理,在酸性溶液中主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子的形式存在,在碱性溶液中则以 CrO_4^{2-} 离子的形式存在。如在重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中慢慢加入碱溶液时,颜色即由橙变黄,可知这时溶液中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子已转化为 CrO_4^{2-} 离子;再加入酸颜色又由黄变橙,这说明 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子又重新出现。

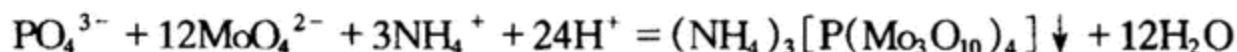
重铬酸钾在酸性溶液中具有强氧化性,作为氧化剂时本身被还原为绿色的 Cr^{3+} 离子。



重铬酸盐中以重铬酸钾和重铬酸钠较为重要。常作为氧化剂用于分析化学和许多有机化合物的生产上。在鞣革、印染、颜料等方面也常使用。重铬酸钾的饱和溶液与浓硫酸的混合液称铬酸洗涤液,在实验室中用来洗涤玻璃器皿以去掉难以洗涤的附着物或油污等。

(2) 钼和钨的重要化合物 钼和钨以氧化数为 +6 的化合物最为重要。

MoO_3 (白色粉末)、 WO_3 (黄色粉末)是钼和钨的重要化合物,它们都是酸性氧化物,难溶于水,热稳定性良好,溶于碱或氨水生成钼酸盐[如 Na_2MoO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 等]和钨酸盐[如 Na_2WO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 等];钼和钨的含氧酸盐性质相似,其中只有铵、钠、钾、铷、镁、铍、铈的盐可溶于水,以它们的铵、钠盐最为重要;钼酸盐和钨酸盐在酸性溶液中有很强的缩合倾向,从而形成相应的多酸盐。实验室常用的多钼酸盐试剂是仲钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$,它也是微量元素肥料。在酸化的钼酸铵溶液中加入磷酸盐,会生成黄色晶体沉淀 12-磷钼酸铵,所以钼酸铵在分析化学中是检验 PO_4^{3-} 的试剂:



12.5.4 钒和钛

钒属第四周期 VB 族元素,呈银白色,在地壳中的含量既少又极分散,并且难以提取和分离,故列为“稀有元素”。纯钒具有延展性,不纯时硬而脆。块状钒在常温下不与水、空气、苛性碱和非氧化性的酸作用,但能溶于氢氟酸和强的氧化性酸(如硝酸、王水)中。在高温下钒能与大多数非金属元素反应。钒的主要用途在于冶炼特种钢,钒钢具有强度大、弹性高、抗磨损、抗冲击等性能,所以广泛用于结构钢、弹簧钢、工具钢、装甲钢和钢轨以及汽车和飞机的制造; V_2O_5 是钒的重要化合物之一,显橙黄色至深红色,无臭、无味且有毒。 V_2O_5 是化工生产中的重要催化剂,也是制取其它钒化合物的重要原料。

钒是生物体内的一个必需元素,在海鞘类动物的血液中含有大量的血钒素,它与血红蛋白一样具有运送氧的机能。钒存在于骨、牙、脂肪中,能抑制胆固醇的合成,降低血清中胆固醇含量。据调查表明,钒可能有抗动脉硬化的作用。此外,钒可能参与了脂类的代谢过程。在牙齿和骨骼的矿化、葡萄糖的代谢以及肾和膀胱的功能等方面也与钒有密切的关系。据近几年的研究表明,钒有可能用于治疗糖尿病和肿瘤。若严重缺钒,可能使骨骼畸形。在植物中,钒能促进叶绿素合成,提高某些酶的活性,促进种子萌发。在自生固氮菌和根瘤菌的固氮作用中,钒还表现能部分代替钼而起固氮作用。施给植物适量的钒,可以增加产量、改善品质。如在玉米砂培试验中,增加了玉米的产量,蛋白质和淀粉的含量也有提高。

钛属第四周期 IVB 元素,在地壳中的含量少,处于分散状态,并且冶炼困难,被列为“稀有元素”。钛的外观似钢,纯钛具有可塑性,不纯时硬而脆。钛的机械强度与钢相近,抗腐蚀性强,如室温时不与稀盐酸、稀硫酸和硝酸作用,同时还具有比重小、耐高温的特点。所以,钛广泛用于现代科学技术领域,如制造飞机的发动机、坦克、军舰等。在化学工业上可代替不锈钢,被誉为“未来的金属”。在医学上有独特的用途,如代替损坏的头骨或其它骨骼,被誉为“亲生物金属”。但钛能被氢氟酸、磷酸、熔融碱侵蚀,也能溶于热浓盐酸而得到 TiCl_3 。 TiO_2 是钛的主要化合物之一,俗称钛白,是制造高级白色油漆的原料,在造纸工业中用作填料,人造纤维中作消光剂。在陶瓷和搪瓷中加入 TiO_2 可增强耐酸性。 TiO_2 还可作许多反应(如乙醇的脱水脱氢等反应)的催化剂。

12.6 稀土元素的一般结构与通性

原子序数为 57 的镧 La 到 71 号元素镥 Lu 共 15 个元素为镧系元素,加上与镧系元素性质相似的钪 Sc(21)和钇 Y(39),这 17 个元素统称为稀土元素(用符号 RE 表示)。实际上稀土元素并不“稀”,在地壳中的含量颇为丰富,如钇、镧、铈(Ce)、钕(Nd)等的含量与常见元素 Zn、Sn、Co 差不多。

我国的稀土资源储量占世界 80%,在研究和应用方面发展迅速,如对稀土的提纯、分离等工艺技术现已达到相当高的水平,在农用技术和基础理论的研究中也取得了一系列的重要突破。

稀土金属元素价电子构型为 $4f^{1-14}5d^{0-1}6s^2$,但是其中钪、钇、镧为 III B 族金属元素,价电子结构为 $(n-1)d^1ns^2$,故稀土元素与别的元素化合时通常失去最外层的 2 个 s 电子和次外层的 1 个

d 电子,所以正常的氧化数是 +3,少数有 +2 和 +4,其中以 +3 氧化态的化合物最稳定。

稀土元素是典型的金属元素,它们的化学活泼性仅次于碱金属和碱土金属。金属活动顺序按 Sc、Y、La 递增,由于镧系收缩的缘故,又由 La 至 Lu 递减,故 La 最活泼。所以常把稀土金属保存在煤油里,避免与湿空气接触而防止氧化;稀土金属能置换酸中的氢,甚至可以分解水放出氧;高温时,稀土金属能将铁、钴、镍、铜、铬等金属氧化物还原为金属。稀土金属在一定条件下能与周期表中绝大多数非金属单质作用,形成化合物,如卤化物 REX_3 、硫化物、氮化物、磷化物、碳化物、硼化物。在室温时,稀土金属具有奇特的吸氢性质,它像海绵吸水那样大量吸收氢气生成氢化物 REH_n ($n=2,3$)。在高温时,这些氢化物分解放出氢。因此,常利用稀土合金来作贮氢材料。另外,利用稀土元素有较强的储氢能力,在钢中加入微量稀土元素,使之与溶于钢的氢结合,可消除氢的有害作用。

混合稀土在空气中摩擦时产生火花,可用来制造民用打火石,在军事工业上可作子弹、炮弹的引信或引燃装置。近几十年来,稀土元素在各种工业和科学技术方面得到广泛应用。在化工石油领域中,稀土元素主要用作催化剂。

在陶瓷工业中加入稀土化合物作配料,使陶瓷具有色彩鲜艳、耐高温和高强度的优良性能。若在玻璃中分别加入镨、钕、铒、铕的氧化物,则玻璃会分别呈现五彩缤纷的黄绿、紫红、粉红或橙红色,有的稀土化合物添加在玻璃中,可以制得特种性能的光学玻璃,如含氧化镧的玻璃具有高折射率,可制成贵重的光学镜片;含氧化铈的玻璃耐辐射;含钕、钐、铕氧化物的玻璃有强的抗 γ 射线能力等。有的稀土化合物可以改变入射光的波长,变不可见光为可见光,故可作为光调制材料。二氧化铈或混合稀土氧化物是优良的玻璃抛光磨料,可为镜面、电视机面板、照像机透镜等抛光。

稀土有很好的磁学性质,可用于雷达、电动机和一些精密仪器中,在医疗上用作穴位磁疗器。在冶炼合金时,加入稀土金属可以改变合金的结构,从而改变材料的性能,如它们的抗腐蚀、抗氧化、抗冲击、耐高温等性质得到大大提高。

稀土在农业中也得到很好的应用。我国从 20 世纪 70 年代起,将稀土用于农业生产和研究中,并取得了一系列重要突破。中国是第一个把稀土作为一种商业产品——“农乐”用于农业生产的国家。稀土元素对植物生长有一定的刺激作用,加入微量稀土能提高作物产量,加快作物成熟,并具有改善某些作物品质的效果。稀土对粮食、油料、水果、蔬菜等十几种农作物有一定的增产作用,对小麦、水稻等粮食作物的增长率为 8% 左右,花生、甜菜、烟草为 8%~12%,水果、蔬菜为 10%~15%。西瓜、甜菜、甘蔗施用“农乐”后,绝对含糖量可提高 0.4%~1.0%;苹果、荔枝、龙眼、葡萄中的 Vc 含量增加,甜酸比得以改善。稀土还能稳定地提高烤烟的上等烟产率和大白菜的实心率。

稀土元素农用是刚刚创立的一门边缘学科。由于农业生产内容丰富,地域广阔,从而为研究和应用多品种的稀土农用产品提供了良好的机会。可以预料,随着现代科学技术的发展,稀土的应用前景将更加广泛。

12.7 简介金属酶的化学

近十余年,无机化学,特别是配位化学对生命科学的渗透,使得直接观测水溶液状态的生物大分子结构与反应成为可能,配位化学理论方法与生物化学相结合,为探索生命奥秘迈出了第一步,

其中金属酶结构与反应机制的研究是这两种学科相结合的一个范例。

12.7.1 金属酶的特点

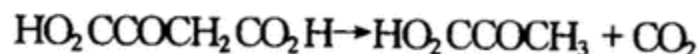
酶是生物催化剂。生物体内各种复杂的化学变化能在温和条件下迅速进行,根本原因是生物体内存在各种形式的酶。酶具有惊人的高催化效率。酶催化的反应速率比无催化剂的化学反应要高 $10^8 \sim 10^{20}$ 倍,比其它催化反应要高 $10^7 \sim 10^{13}$ 倍。此外,酶的作用具有高度的专一性。一种酶只作用于某一类或某一种特定的反应。20 世纪 20 年代已经证实酶是蛋白质,并发现许多反应需要金属的参与。有些酶分子中含有紧密结合的金属,成为酶结构中一个不可缺少的组成成分。除非使用金属螯合剂,一般在酶纯化过程中不会使金属丢失,这类酶称为金属酶,有人把其中的金属也不严格地称为金属辅基。另有一些酶是不含金属的单纯蛋白质,但需要金属才能发挥最大活性,故金属实际上是酶的激活剂,这类酶就称为金属激活酶。在众多的酶中,大约有 1/3 的酶属金属酶或金属激活酶。两者的主要区别在于金属离子与蛋白质(酶蛋白)结合的紧密程度。通常用金属酶蛋白配合物的稳定常数表示。金属酶的稳定常数一般可达 $10^7 \sim 10^8$ 。

金属酶中的金属离子多为过渡金属元素,如 Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Mo 等。

12.7.2 金属酶的配位化学

金属酶分子庞大、结构复杂,一方面,它和一般的蛋白质一样,有它的一级结构(指氨基酸组成及其排列顺序)和高级结构(指蛋白链在空间的卷曲,折叠);另一方面分子结构中固有的金属离子处于卷曲、折叠的蛋白链包围之中,且蛋白链中一些氨基酸残基(一个氨基酸的 α 羧基与另一个氨基酸的 α 氨基脱水缩合而形成的键称为肽键。氨基酸通过肽键连接起来的化合物称为肽。由多个氨基酸形成的肽称为多肽链,即链状化合物。多肽链中每一个氨基酸单位称氨基酸残基)通过含有供电子基团的侧基配位于金属离子。例如碳酸酐酶就是分子量为 30 000 的锌酶,从人的红细胞中提取的碳酸酐酶由 259 个氨基酸残基组成,每个分子含有 1 个 $Zn(II)$ 离子。由于蛋白链的高级结构,使得在氨基酸序列上并不邻近的 3 个组氨酸残基 94、96 和 119 位相互靠近,它们分别通过侧链咪唑环上的氮原子配位于 $Zn(II)$ 离子,并在 $Zn(II)$ 离子周围组成近四面体的配位环境,其中第四个配位位置是对周围介质开放的。通常它被水或羟基占据。该配位四面体是高度畸变的。

实验证明,在碳酸酐酶中 $Zn(II)$ 离子是酶催化活力所必需的。根据酶催化机制的现代论述,酶促反应过程中有一个活性中间物形成。 $Zn(II)$ 具有可容纳多个配体的配位环境,因此,当酶分子与底物(即与酶作用的物质)作用时,底物可以直接配位于 $Zn(II)$ 增加其配位数,或者通过置换原子在 $Zn(II)$ 配位层中的水分子(或溶剂分子)进入 $Zn(II)$ 配位层,生成酶蛋白—金属离子—底物的三元配合物,即称活性中间物,其中 $Zn(II)$ 起着桥联酶蛋白与底物的作用。但单独的 $Zn(II)$ 是不能完成像锌酶那样高的催化作用的。其它过渡金属水合离子在催化效率上也都远低于其相应的金属酶。例如,草酰乙酸的脱羧反应:



在生物体中,这一反应可被一种活性依赖于 $Mn(II)$ 的草酰乙酸脱羧酶所催化。这一反应也可被简单水合的金属离子[包括 $Mn(II)$]所催化,但是前一种情况下催化效率远比后一种情况高。

由此可见,金属酶中的金属离子由于与具有高级结构的酶蛋白链结合,它的配位能力、极化能

力以及配位多面体的几何构型等方面都得到了修饰。这种修饰,在含 Zn 金属酶中一方面使得 Zn(II) 离子充分满足作为催化部位(与底物结合部位)的要求;另一方面也是由于 Zn(II) 配位环境的特异性,因而形成了反应的专一性,使它区别于具有其它功能的锌酶。由此看来,赋予金属酶以特定催化功能的是酶结构中固有的金属离子及其周围由酶蛋白链提供特定基团所组成的配位环境,这整个部位是表现酶的催化活性的关键,称为酶的活性部位。

如果用配位化学的语言来表达,这种部位实际上是金属离子的畸变配位多面体。畸变的配位多面体便于在不同几何构型之间发生转变,因而有利于过渡态的实现。就是说,金属酶的活性部位是在能量上接近过渡态的区域。

12.7.3 应用配合物研究方法研究金属酶

结构与功能以及反应机制的研究是酶的基础理论工作的核心,对于金属酶,情况也一样。不同领域的工作者从不同角度,利用不同的方法开展金属酶的基础理论研究。对于生物化学工作者来说,他们强调金属酶是蛋白质。对于生物无机化学工作者来说,由于他们充分估计到金属酶中金属离子对酶功能的作用,所以除了注意到金属酶的蛋白质外,更主要的是把金属酶看作是一种具有特异形式的配位化合物,其中,整个酶蛋白作为金属离子的多齿配位。这样,配合物的研究方法便可以应用于金属酶。

应用配位化学理论方法与近代物理技术于生物大分子结构与功能的研究,已经成为生物无机化学研究的重要方面,并且已经取得了丰硕的成果,相信上述研究方法会得到更大的发展。

12.8 无机元素在生命体内存在的形态与生物功能

生物无机化学从其开始建立就是密切联系实际,甚至在生物无机化学没有形成学科之前,农学家、医学家和生物学家都已注意到各种无机元素的生物效应,并且长期以来使用各种无机化合物或金属配位物去解决农业生产、疾病防治等方面的实际问题。现在,在这些领域中研究无机元素生物效应的人愈来愈多,特别是对微量元素的研究更引人注目。

元素周期表中约有 90 多种稳定元素。在天然条件下,地球表面或多或少都有它们的踪迹。尽管生物界种类繁多,千差万别,但它们都有一个共同点,就是都处于地球表面的岩石圈、水圈和大气圈所构成的环境中,与环境进行物质交换,以维持生命活动。但在漫长的进化历程中,生物体配备并逐步改善自身的一套控制系统,只选择了一部分元素来构成自身的机体和维持生存。

人们把维持生命所需要的元素称为生物体的必需元素,也叫生命元素。根据元素在生物体内含量的不同进行分类,但在分类方面,不同学科、领域甚至不同国家划分的界线也不同。在人体方面,我国大多数学者(主要是医学界)认为占人体重量万分之一以上的 11 种元素为常量或宏量元素,占体重万分之一以下的为微量或痕量元素。世界卫生组织在 1996 年规定,物质中元素浓度低于 $250\mu\text{g/g}$ 的为“痕量”元素。但元素在生命活动中的功能和作用不全取决于其存在的量。从元素与生命的总关系看,元素不论其量是“微”还是“宏”,都各司其职。法国科学家伯特兰德通过植物中锰营养的研究,1912 年提出当植物缺少某种必需元素时就不能成活,在适量时茁壮生长,如过量时又中毒或死亡。这就是“最适营养浓度定律”,后被称为伯特兰德定律。1974 年勒盖对元素生物

效应模式进行补充。通过剂量—元素生物效应关系,找出与动植物和人体健康有关的元素临界浓度(阈值),这是研究环境元素与生命关系的重要方法,受到各学科领域的重视。国内外由此制订了有关环境、毒理、人体和动植物营养、卫生、食品等系列指标以保证人畜和植物健康。我国的柴之芳(1978)和美国的鲍恩(1979)分别综述了动植物和人多达 58 种元素的缺乏、适宜和中毒阈值。近一个世纪以来,生物效应在环境与生命关系研究和应用中,已引起广泛的重视并取得了进展。

生物体内的无机元素各具有一定的化学形态和功能,它们在生物体内各司其职,维持生命的正常活动,推动着生命体的发展。所以元素化学形态和功能的研究,在生命科学中占有重要地位。因为知道了无机元素的化学形态,才有可能揭示元素特定的效应及其机理。

从总体来说,无机元素在生物体内的化学形态及其生理功能大体有以下几方面:

12.8.1 无机结构物质

这里所说的结构物质,指的是组成骨骼和牙齿的结构材料。作为结构材料的元素有钙、磷、氟等。其中钙和磷是大量元素,氟是微量元素。

正常成年人体内含氟 2.6g,占人体内微量元素含量的第三位,仅次于铁和硅。氟对牙齿及骨骼的形成和结构,以及钙和磷的代谢均有重要作用。适量的氟能被牙釉质中的羟磷灰石吸附,形成坚硬致密的氟磷灰石表面保护层,它能抗酸性腐蚀,抑制嗜酸细菌的活性,并拮抗某些酶对牙齿的不利影响,发挥防龋作用。

12.8.2 以具有电化学功能及信息传递功能的离子形式存在

为保证体内正常的生理、生化活动和功能,需要维持生物体液中水、电解质平衡和酸碱平衡,即调节体液的物理化学特性。承担这个任务的是存在于体液中的一些无机离子,主要是 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 等。体液主要是由水和溶解于其中的电解质等所组成。一般分为细胞内液和细胞外液两部分。细胞外液是血浆和细胞间液的总称。生物体的大部分生命活动是在体液中进行的。

具有电化学功能的 Ca 、 Cl 、 K 、 Mg 、 Na 等元素以游离的水合阴、阳离子形式存在于细胞内部,它们在细胞内的浓度与细胞外的营养液中的浓度不同,形成浓度差,并由此引起电势差,形成生物电。据研究认为, Cl^- 、 K^+ 和 Na^+ 在细胞内外基本上是自由的,而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要在细胞外部及界面处是自由的。已有一些假设来具体说明元素的电化学作用的真正机制为:

- ①作为细胞刺激过程中自由能的来源;
- ②维持细胞的渗透压;
- ③维持细胞内的电中性;
- ④协助建立细胞质内水分子的秩序;
- ⑤稳定细胞质的乳浊液。

有信息传递功能的元素主要是 Ca^{2+} 离子,有人提出,由线粒体中可能会释放出 Ca^{2+} ,从而使细胞质内自由钙离子浓度突然增大,导致产生许多生理现象,如动物肌肉收缩等,以及可能与细胞膜渗透能力的变化有关,从而导致植物的生理活动。

12.8.3 小分子形式

人体对某些金属和物质的吸收、输送以及它们在体内的传递,往往不是简单的扩散或渗透过程,而需要有载体。金属离子或它们所形成的一些小分子形式的配合物在这个过程中担负着重要的作用。

属于这类元素化学形态的有卟啉配合物、有机卤化物和其它含微量元素的小分子:

①卟啉环体系。在生物体系中含金属最重要的一类是金属离子和卟啉配合体相互组成的配合物。如哺乳动物体内的铁元素约有 70% 左右是卟啉配位结合而存在,在体内承担运输氧的重要功能。含有钴的甲基钴胺素作为辅酶催化甲基转移反应。

②有机卤素化合物。

③其它小分子,如硒代蛋氨酸等。

12.8.4 大分子形式

含有微量元素的大分子化合物是指金属元素与大分子生物配体(如蛋白质、多糖、核酸等)所形成的配合物,其相对分子量从几千到数百万。

(1)金属激活酶 这是一类具有催化功能的蛋白质,只有在金属离子存在时才能被激活,发挥其催化功能,这些酶称为金属激活酶。例如,亮氨酸氨肽酶需要镁及锰激活;甘(氨酰)甘(氨酸)肽酶需要锰及钴激活;精氨酸酶需要锰激活。 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Fe^{2+} 等金属离子可作为酶的激活剂。除金属离子以外, H^+ 、 Cl^- 、 Br^- 等离子也可作为激活剂,如动物唾液中 α -淀粉酶需 Cl^- 激活。

(2)金属蛋白质 它们没有酶活性,其中的金属元素以化学计量关系嵌入蛋白质中。

(3)金属酶

(4)核酸 金属离子对核酸的作用可包括以下两方面:

①金属离子可以通过酶的作用而影响核酸的复制转录和翻译过程。不少脱氧核糖核酸(DNA)聚合酶必须在有金属离子参与时才能完成其复制机能。例如,脊椎动物细胞中的 DNA 聚合酶 α 需要 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 K^+ 离子的激活,DNA 聚合酶 β 亦需要 Mg^{2+} 和 Mn^{2+} 离子的激活。同样,在转录过程中,由 DNA 指导合成信息核糖核酸(mRNA)时,RNA 聚合酶需要 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 的激活,而 tRNA 在翻译遗传信息时,也需要 Mg^{2+} 的参予。

②金属离子可以直接影响核酸的物理化学性质和生物活性。实验证实了金属离子对于维持核酸的双螺旋结构和核蛋白体的结构起重要作用。

思 考 题

1. 为什么碱金属只有 +1 价,碱土金属只有 +2 价,而副族元素大多有可变化合价?
2. I A 和 I B、II A 和 II B 族元素在结构和性质上有何异同?
3. 如何配制铬酸洗液? 为什么它有很强的去污能力? 失效时有何外观表现?
4. 试解释:

- (1) 为何 H_2XO_4 型含氧酸的酸性是 $\text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$?
- (2) 若土壤中的碱性是由 Na_2CO_3 引起的, 那么加入石膏的作用是什么?
5. 试举例说明 p 区和 d 区金属元素的几种重要氧化剂和还原剂的形式及其重要氧化还原反应。
6. 铁是人体必需元素, 它有什么功能? 铁以什么形式存在时对人体健康有害?
7. 怎样理解生物体内“最适营养浓度定律”。

习 题

1. s 区金属元素与 ds 区金属元素在原子结构上的区别是什么?
2. 稀有金属是否在地壳中含量都很稀少?
3. 周期表中哪些元素是稀土元素? 稀土金属有哪些应用?
4. 人们常用 Na_2O_2 作制氧剂, 它有什么优越性?
5. Ca^{2+} 离子在机体生长发育过程中起什么作用?
6. CO_2 是从体内排出的气体, 是否可以认为 CO_2 对人体生理作用无贡献?
7. 简述钠、钾、镁、钙在生物界的重要作用。
8. 稀土对农作物影响的生理基础是什么? 效果怎样?
9. 人体内主要的水解酶是哪种金属酶?

第十三章

农业中的重要非金属元素及其化合物

在目前已发现的 100 多种元素中,非金属元素有 22 种,占其中的 1/5。由于非金属元素在不同条件下,大都能与金属元素发生化学反应,形成各种化合物(包括配合物)。因此,它们涉及的面很广。本章只讨论有代表性的重要元素及其化合物的结构、性质、应用、在生物体内的存在形态和生物功能的简况等。

13.1 非金属元素的生物学意义

生命科学的研究结果表明,生物体(包括动物和植物)内含有无机元素约在 50 种左右,其中必需的非金属元素有 12 种,而含量最丰富的是 C、O、N 三元素,它们与氢组成的碳水化合物(糖、淀粉、纤维素等)和类脂化合物是人体保持体温的能源。纤维素是植物的支撑结构,淀粉是植物能量的储存库。C、H、O、N、P、S 还与其它微量元素组成蛋白质等。

化学农药几乎都集中在元素周期表的 V_A 、 VI_A 、 VII_A 族。例如有机磷、砷剂等杀虫剂、含溴熏蒸剂等。可见非金属元素与生命科学和农业生产密切相关。本章只选述农业中重要非金属元素及其化合物。

13.2 非金属元素的通性

13.2.1 非金属元素的原子结构和基本性质

在元素周期表中,若从硼元素向砷元素划一条斜线,则位于斜线右上方的(包括位于斜线上的)元素为非金属元素,位于斜线左下方的为金属元素。人们常将 B、Si、Ge、As、Sb、Se、Te 和 Po 称为准金属(也有人称之为交界元素),At 为人工合成元素。这 22 种非金属元素在原子结构上的共同特征是最后一个电子都填充在 p 亚层上(除 H 和 He 外),价电子组态 $ns^2 np^{1\sim6}$ 。

非金属元素基本性质的变化规律在前面原子结构理论中已讨论过,在这里只说明原子的电负性特性。

非金属元素的电负性,一般来讲比较大(2.0 以上),最大的为 F。电负性越大,非金属性越强。在使用电负性时,应当同原子结构联系起来。例如,氮和氯电负性相近,在形成化合物时,氯只结合一个电子,所以 Cl^- 能独立存在。而氮要结合 3 个电子才能达到 8 电子结构(N^{3-}),比较困难,所以 N^{3-} 离子在水溶液中是不能独立存在的。

13.2.2 非金属元素的成键特征

由于非金属元素都具有较大的电负性,除 H 和 He 外,最后一个电子都填充在 p 轨道上,这就决定了它们在形成化合物时的成键特征。

①电负性较大的非金属元素同活泼的金属化合时,形成离子键。非金属元素得到电子形成负离子,达到同周期的稀有气体原子结构 $ns^2 np^6$ 。这就决定了非金属可能得到的电子数,也决定了它们形成离子键的电价数。例如卤素是 -1 价;氧、硫是 -2 价;氮、磷、砷是 -3 价。

②非金属单质是同种元素的原子以非极性共价键结合的。不同的非金属原子间相结合时形成极性共价键。电负性差值大小表明键的极性大小。习惯上,电负性大的元素氧化数为负值,电负性小的元素氧化数为正值。所以,非金属元素在氧化物、含氧酸及其盐中氧化数总是正的,但 OF_2 例外。

③当非金属元素原子有可利用的 d 轨道时,也能参加成键。表现在:

a. 交界元素,由于电负性比较低,可作配合物的形成体。

b. 第三周期以下的非金属元素同电负性较大的元素相结合时,会出现不同的正氧化数,如 Cl 的氧化数有 $+1$ 、 $+3$ 、 $+5$ 、 $+7$,S 的氧化数有 $+2$ 、 $+4$ 、 $+6$ 。S 同 F 结合生成 SF_6 ,是由于 S 同 F 结合时,其中的 $3s$ 和 $3p$ 中成对电子可以拆开成为单电子,激发到 d 轨道上,且自旋方向相同,即由 $3s^2 3p^4$ 跃迁到 $3s^1 3p^3 3d^2$,采用 $sp^3 d^2$ 杂化轨道与 F 的 $3p$ 单电子轨道重叠形成 SF_6 。因此,第 3、4 周期元素同第 2 周期元素有很大的不同。

④硼的价电子结构为 $2s^2 2p^1$,但由于电负性较低(2.0),不易同金属形成离子键。在形成共价键时,将 $2s$ 电子激发到 $2p$ 轨道上,形成共价叁键,如 BH_3 。即使这样,硼的价电子层仍有空的 p 轨道,从而成为缺电子化合物。这一特征使它还能接受另一配位的孤对电子形成配位化合物。

13.2.3 非金属的单质

(1)晶体结构类型 非金属单质的晶体类型见表 13-1,晶体结构的规律性变化为其性质的变化提供了理论依据。

表 13-1 非金属单质的晶体结构类型

ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	零族
					He 分子晶体
B 近于原子晶体	C 金刚石:原子晶体 石墨:层状结构晶体 C_{60} :32 面体球状物	N_2 分子晶体	O_2 分子晶体	F_2 分子晶体	Ne 分子晶体

(续)

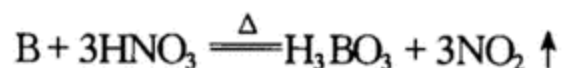
ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	零族
	Si 原子晶体	P ₄ 白磷:分子晶体 红磷、黑磷: 层状结构晶体	S ₈ 菱形硫、针形硫:分子晶体 弹性硫:链状结构晶体	Cl ₂ 分子晶体	Ar 分子晶体
		As ₄ 黄砷:分子晶体 灰砷:层状结构晶体	Se ₈ 红硒:分子晶体 灰硒:层状结构晶体	Br ₂ 分子晶体	Kr 分子晶体
			Te 灰碲:链状结构晶体	I ₂ 分子晶体(具 有某些金属性)	Xe 分子晶体
				At 分子晶体	Rn 分子晶体

(2)单质的某些物理性质 由于非金属的单质大都是分子晶体,分子间作用力小,间隙必然大,因而它们的密度和硬度也较小。在非金属元素中,以金刚石的熔点为最高(3 843 K),ⅣA 的金刚石、硅在同周期中具有较高的熔点,是因为它们的原子半径小,且形成较牢固的原子晶体。卤素、稀有气体都是分子晶体,因此,熔点、沸点相当低,在常温下大都以气体状态存在。在所有的非金属单质中,惟有溴在常温下呈液态,碘呈固态。

从导电性能来看,非金属单质一般不能导电,锗、硅、砷、硒、碲等为半导体,其中以锗和硅应用广泛。

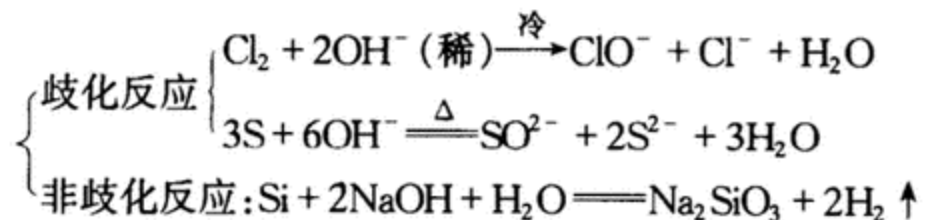
(3)单质的反应类型 单质与酸、碱的反应

①与酸反应:



由上述反应的计量系数可知,硝酸的计量系数等于非金属被氧化后的氧化数。

②与碱反应:分为两类—歧化反应与非歧化反应



13.2.4 非金属的氢酸

在水溶液中,ⅦA 族的氢化物能给出质子,显酸性,称作氢某酸,ⅤA 族的氢化物分子中有孤对

电子,它们可以接受一个质子呈碱性,而ⅣA族的氢化物,既不接受质子,也不给出质子,无酸性。氢化物水溶液的酸碱性变化规律如下:

NH ₃	H ₂ O	HF
PH ₃	H ₂ S	HCl
AsH ₃	H ₂ Se	HBr
SbH ₃	H ₂ Te	HI

$\xrightarrow{\hspace{1.5cm}}$
 酸性增强

由此可见,氢碘酸是氢化物中最强的酸,NH₃是氢化物中最弱的酸而呈碱性。

即同族元素从上至下,随着原子半径的增大,键能依次减小,酸性依次增强,可见氢碘酸是氢化物中最强的酸。而HF和H₂O的酸性突出的小,是因为氟和氧的原子半径很小,使H—F和H—O键能比同族元素大得多,并且它们还存在着分子间的氢键缔合,这个额外的键能使电离的程度大大地减弱。

值得一提的是,氢氟酸的酸性随其浓度的增大而增强,一旦达到5mol·L⁻¹时,它将变成很强的酸。这是因为在浓溶液中,一部分F⁻离子通过氢键与未离解的HF分子形成稳定的缔合离子,使氢氟酸的电离度增大。

13.2.5 非金属的含氧酸

非金属元素氧化物的水合物称为含氧酸,形成含氧酸的非金属元素的原子称为成酸元素。各种含氧酸的酸性强弱的变化规律如下:

①同一周期,从左至右最高氧化态的含氧酸其酸性依次增强。例如



根据酸碱质子理论,愈易给出质子的酸是愈强的酸,在含氧酸中质子与氧原子直接相连,给出质子的难易程度决定于成酸原子(以M表示)与氧原子连接情况,如连接愈强,酸性愈强,反之亦然。由于同一周期,从左到右,M的氧化数递增,半径递减,使M—O键的强度递增,氧对质子的引力递减,所以含氧酸的酸性变化有上述规律。

②同一族中,从上至下氧化态相同的含氧酸其酸性递减,例如:



这是由于在同一族中,M的氧化数相同,但从上至下M的半径递增,M—O键的强度递减,氧对质子的引力增强,所以使含氧酸的酸性依次减弱。

③同一种元素形成几种含氧酸时,氧化数愈高,酸性愈强,例如:



因同一元素,M的氧化数愈高,M—O键愈强,氧对质子的引力减弱,所以其酸性增强。综上所述,HClO₄是含氧酸中最强的酸。因氟的电负性比氧大,原子半径又很小,所以很难形成含氧酸。

13.3 卤素

周期表中第 17 纵行的元素称为卤素,其希腊词的原意是成盐元素,包括氟、氯、溴、碘和砹,其中砹是 20 世纪 40 年代才发现的,属于人工合成元素。

13.3.1 卤素概况

卤素在原子结构上具有相同的价电子组态($ns^2 np^5$)。氟、氯、溴、碘三种元素无论是单质还是化合物,其化学性质都极为相似,如它们的单质都是分子晶体,都能与氢气作用生成卤化氢,相应的氢卤酸都是强酸等。但是,氟原子的半径很小,而且价电子层只有 s 轨道和 p 轨道,氯、溴、碘还有 d 轨道,其性质和第 3 周期的氯的性质存在很大的差异,因此,氟化学在 20 世纪成为化学领域的一个独立分支。

(1) 卤素的基本性质 尽管卤素元素具有相同的价电子组态,但从上到下随着原子序数的增加,电子层数逐渐增多,原子核对价电子的吸引力逐渐减小,元素的电负性、第一电离能逐渐减小,原子半径逐渐增大,具体数值参阅附录。

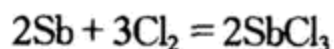
(2) 卤素单质的物理性质 卤素有 7 个价电子,容易共用或获得一个电子而达到稀有气体的稳定结构,是典型的非金属元素(但碘表现出某些类似于金属的性质)。卤素单质均为双原子分子,以 X_2 表示。单质的熔点、沸点随原子半径的增大而升高,热稳定性随原子半径的增大而减小,详见表 13-2。卤素在常温下的颜色和聚集状态各不相同。前者可用价电子的跃迁来加以解释,后者可由色散力随原子半径的增大而增大来说明。

表 13-2 卤素单质的物理性质

单 质	状 态	颜 色	熔点/K	沸点/K	键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\varphi^\ominus(X_2/X)/\text{V}$
F_2	气	浅黄	53.53	85.01	158	2.866
Cl_2	气	黄绿	172.17	239.18	242	1.358
Br_2	液	红棕	265.9	331.93	193	1.065
I_2	固	紫	386.7	457.50	151	0.535
At_2			575	610	110	0.2

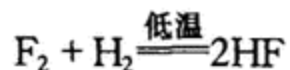
(3) 卤素单质的化学性质

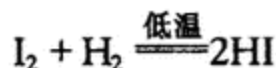
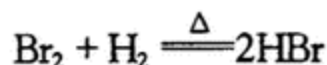
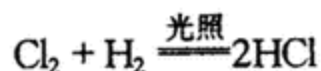
① 与金属作用。氯的化学活性比氟的小,一般地氯在较高温度下才能与金属作用,但与锑粉的反应在室温下即可进行:



② 与非金属作用。

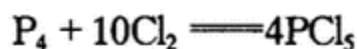
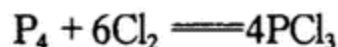
a. 与氢作用





从上述反应条件看,自 F_2 到 I_2 要求反应温度越来越高,这是因为从氟到碘生成的 HX 稳定性逐渐减小。

b. 与磷作用

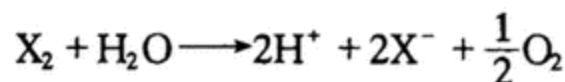


c. 碘与硫化氢的反应

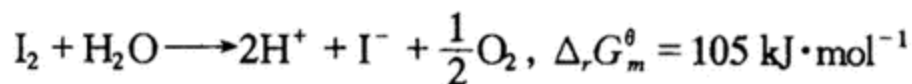
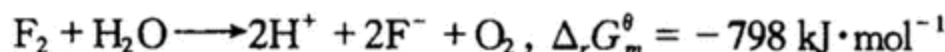


③ 与水的作用。

卤素与水的反应可分为两类:



氟与水剧烈反应(生成 O_2),氯次之,溴与水反应要求 $\text{pH} > 3$,碘则要求 $\text{pH} > 12$ 才能反应,这样反应的难易顺序可由相应反应的标准自由能变来解释。



后一个反应的标准自由能变为正值,说明单质碘的氧化能力较弱。若将 O_2 通入 HI 溶液中,则会有 I_2 析出。

13.3.2 卤化氢、氢卤酸和卤化物

(1) 卤化氢和氢卤酸 卤化氢皆为无色、有刺激性气味的气体,暴露在空气中会“冒烟”,这是因为卤化氢与空气中的水蒸气结合的缘故。

卤化氢为极性分子,卤化氢在水中的溶解度相当大,卤化氢极易液化,液态卤化氢不导电,卤化氢的水溶液称为氢卤酸,除氢氟酸外均为强酸。

① 热稳定性。



衡量卤化氢热稳定性的尺度是生成焓。生成焓为负值(即放热反应)的化合物其稳定性要比生成焓为正值化合物高。所以卤化氢的稳定性顺序是 $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$ 。事实亦是如此,氟化氢要加热到高于 1273 K 时分解,然而碘化氢 573 K 时分解。这同样可以解释第 VI A 族元素、第 V A 族元素的氢化物自上而下,随着原子序数的增大,其热稳定性逐渐减弱的规律。所以溴化氢、碘化氢易分解。

② 还原性。

通式

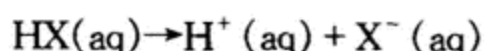


卤素氢化物还原性的强弱,决定于卤离子释放电子的能力, $\text{F}^- \rightarrow \text{I}^-$ 释放电子能力递增,这可从卤素的电负性大小、卤离子的半径大小来进行阐明。对氟来讲,电负性最大, F^- 离子的半径又小,由于核吸引电子的能力强,释放电子能力必弱,其还原性就差,碘则相反。由于 HBr 、 HI 在空气中极易被氧化,所以氢溴酸、氢碘酸应用棕色瓶来贮存。它们的还原性顺序是:



③ 酸性。

通式



其酸性强度对氢氟酸来说是弱酸,由盐酸至氢碘酸酸性依次增强,氢碘酸是极强的酸。

(2) 卤化物 卤素和电负性较小的元素形成的化合物称为卤化物。卤化物可分为两大类:金属卤化物,如 I A、II A、Sc、Y、La 的卤化物一般为离子型化合物;非金属卤化物,如 B、Si、N、P 等的卤化物一般为共价型化合物。离子型卤化物熔点、沸点高,易溶于极性溶剂,溶液有导电性,即使在熔融态亦能导电;共价型卤化物熔点、沸点较低,具有挥发性,如 CCl_4 、 SF_6 根本不溶于水,但 SiCl_4 、 PCl_5 等溶于水则发生剧烈的水解,甚至在潮湿空气中就冒白烟。


卤化物随阳离子电荷的增多和离子半径的减小,熔、沸点下降,导电性能降低,化学键由离子型逐渐过渡到共价型。

卤化物阴离子能与许多金属尤其是过渡金属或某些非金属元素形成配离子,例如 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 、 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 等。 $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ 和 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ 可用作兽药,如用来杀、灭猪蛔虫。

13.3.3 卤素的含氧酸及其盐

除氟以外,氯、溴、碘均可形成通式为 HXO 、 HXO_2 、 HXO_3 、 HXO_4 四种类型的含氧酸以及相应的含氧酸盐。前面已对非金属含氧酸、酸性变化规律进行了讨论,本节仅介绍常见的几种卤素含氧酸及其盐的基本性质及用途。

(1) 高氯酸及其盐 高氯酸是常用的分析试剂,市售高氯酸浓度可达 70%~72%。它是酸性最强的无机含氧酸,又是一种强氧化剂,其盐多易溶于水,但 KClO_4 溶解度不大,高氯酸的大阳离子盐不易溶于水,如 RbClO_4 、 CsClO_4 等。

在水溶剂中,一般认为 ClO_4^- 作为配位体的倾向极小,但在非水溶剂中,当没有其它给予体与它竞争时, ClO_4^- 也有一定的配位能力,例如 $\text{Co}(\text{py})_4(\text{ClO}_4)_2$ (py 代表吡啶 )。

(2) 高溴酸及其盐 只有最强的氧化剂(F_2 、 XeF_2)才能将 BrO_3^- 氧化成 BrO_4^- , 反应方程式:



O_3 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 不能将 BrO_3^- 氧化成 BrO_4^- , 可能是动力学原因。 BrO_4^- 是比 ClO_3^- 、 IO_3^- 强的氧化剂,这种不规律现象还没有令人信服的解释。

HBrO_4 溶液可浓缩至 55% 而不分解。当浓度达到 83% 时,显得十分不稳定。也可制得晶态水

合物 $\text{HBrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

BrO_4^- 离子是四面体形, 溴氧键键长为 161 pm, 它介于 ClO_4^- 中的氯氧键(146 pm)和 IO_4^- 中的碘氧键(179 pm)之间。

稀的 HBrO_4 在 298 K 时, 是一种迟缓的氧化剂, $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酸能氧化不锈钢, $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酸很容易氧化 Cl^- 。

高溴酸钾受热分解为溴酸钾, 纯的高溴酸钾可稳定至 548 K 左右。

(3) 高碘酸及其盐 高碘酸在水溶液中以四面体 IO_4^- 离子以及几种水合物形式存在。高碘酸盐的主要性质是它们的强氧化性, 其反应平稳而迅速, 是分析化学中常用的试剂。例如它能把 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- 离子。

高碘酸及其盐也用于有机化学中。

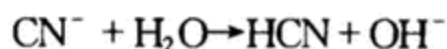
13.3.4 类卤素

凡是有两个或两个以上电负性较大的元素的原子组成的原子团, 在游离状态时与卤素单质的性质相似, 均为有刺激性气味的气体; 而成为阴离子时, 与卤素阴离子的性质也相似, 这样的物种称为类卤素。几种类卤素见表 13-3。

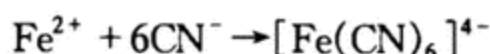
表 13-3 几种类卤素

分子式	$(\text{CN})_2$	$(\text{SCN})_2$	$(\text{OCN})_2$	$(\text{SeCN})_2$
名称	氰	硫氰	氧氰	硒氰
价层电子数	9	15	15	15
类卤素离子	CN^-	SCN^-	OCN^-	SeCN^-
电子总数	10	16	16	16

氰化钾剧毒, 误食 0.05 g 会致死。从酸性强度来看, 氢氰酸是一极弱的酸, $K_a^\ominus = 10^{-10}$, CN^- 水解生成 HCN:



CN^- 有强的配位能力。电镀厂排放含有 CN^- 的废液, 其中 CN^- 的含量要求低于 0.01ppg。在三废处理中可借助于 ClO^- 的氧化性将 CN^- 氧化成无毒的 CNO^- , 或用 Fe^{2+} 与 CN^- 作用生成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 而解毒。其反应如下:



类卤素与卤素的性质对比:

反应类型	卤素	类卤素
配位反应	$\text{HgI}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow [\text{HgI}_4]^{2-}$	$\text{CuCN} + 3\text{CN}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$
与金属反应	$2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$	$2\text{Fe} + 3(\text{SCN})_2 \rightarrow 2\text{Fe}(\text{SCN})_3$
与 MnO_2 反应	$\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{HSCN} \rightarrow \text{Mn}(\text{SCN})_2 + (\text{SCN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

歧化反应 $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$; $(\text{CN})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CNO}^- + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}$

类卤素通常具有挥发性,并有特殊的气味,在游离状态时均为二聚体。上述几种反应与卤素的极为相似。

13.4 氧和硫

氧和硫同属周期表中第六主族的元素,价电子构型为 $ns^2 np^4$,是典型的非金属元素。但由于氧和硫所在的周期不同,氧原子的半径很小,价电子层轨道只有 $2s$ 和 $2p$,而硫原子以后有 d 轨道。因此,在成键时,氧有区别于其它氧族元素的成键特征。一般情况下,氧的氧化数为 -2 ;氧不能呈现最高氧化态,也不能扩大配位数,而硫可呈现 $+2$ 、 $+4$ 、 $+6$ 等多种氧化态,其配位数可以是 2 、 4 、 6 。这是因为氧位于第二周期,不能利用 $3d$ 轨道成键的缘故。

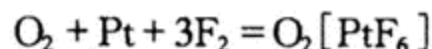
13.4.1 氧的单质和化合物

(1) 氧分子和氧分子离子 氧分子有四种形态: O_2^+ 、 O_2^- 、 O_2^{2-} 和 O_2^+ ,其中带负电荷的氧分子称为负氧离子,有“空气维生素”之美称。人们处在海滨、瀑布和喷泉等处,会觉得空气格外新鲜。其原因就在于上述所在含有较丰富的负氧离子。研究表明,负氧离子对中枢神经系统有较大的影响,能促使人体的新陈代谢,使血沉变慢,使肝、脑、肾等组织氧化过程加快,从而具有镇静安神、止咳平喘、降低血压、消除疲劳等功效。目前,负氧离子发生器已广泛应用于医疗和保健方面,并收到了良好的效果(表 13-4)。

表 13-4 氧分子和氧分子离子的某些性质

分子式	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
键长(pm)	112.3	120.7	128	149
键级	2.5	2	1.5	1
离解能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	626	494	398	126
成单电子数	1	2	1	0
磁性	顺	顺	顺	抗

O_2^+ 离子存在于 $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$ 中,该化合物的合成反应为:



(2) 臭氧 臭氧是氧的一种同素异形体,它不仅是氧在自然界中的一种存在形式,也是形成化合物的基础。

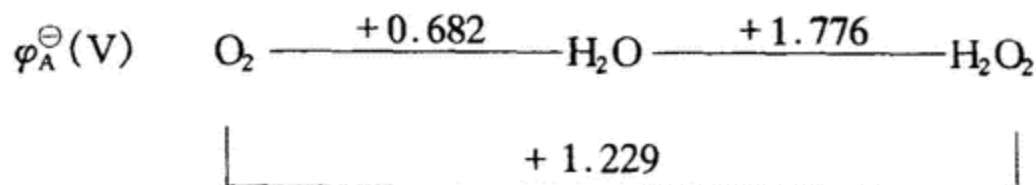
臭氧是一种有臭鱼腥味的淡蓝色的气体。

O_3 不稳定,常温下可分解出很活泼的原子氧,具有很强的氧化能力。在地球表面上空约 25 km 处有一臭氧层,它能吸收日光的大量紫外线,从而保护了地球的生命。 O_3 可作漂白剂、消毒剂和空气净化剂。

(3) 过氧化氢和过氧酸 过氧化氢的水溶液(俗称双氧水)为无色透明的液体,市售浓度约为

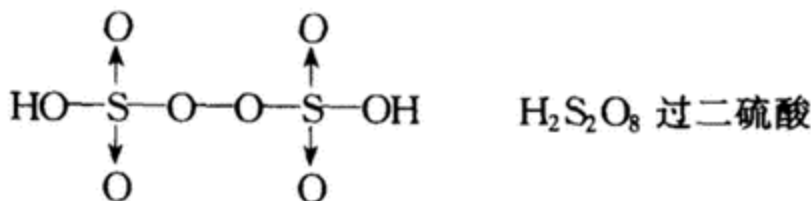
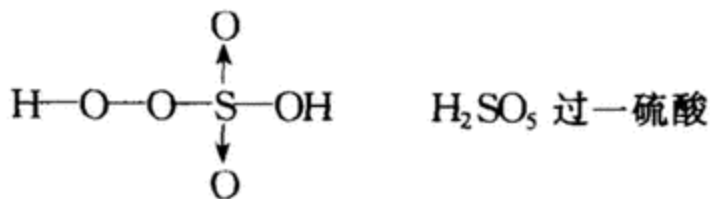
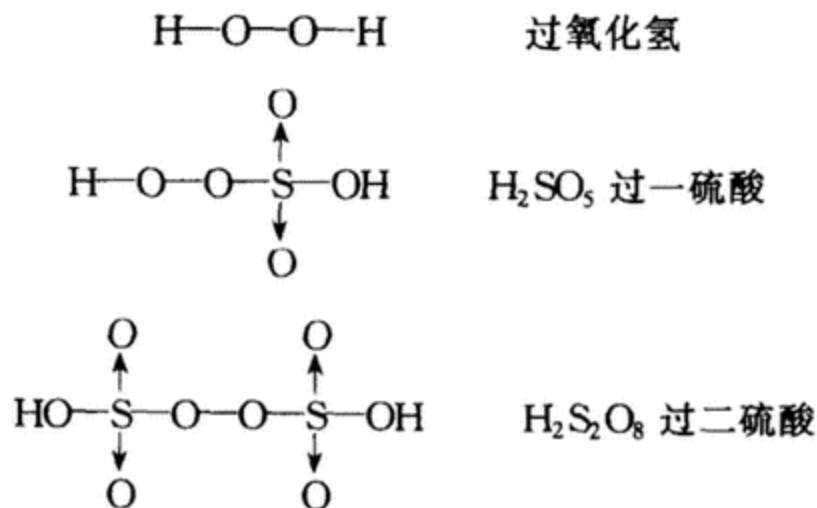
30%。医学上常用 3% 的 H_2O_2 水溶液消毒、杀菌,轻纺工业上用作漂白剂。纯的双氧水可达 99%,可作高能燃料、强氧化剂等。

① H_2O_2 分子的结构和性质。在 H_2O_2 分子结构中含有过氧键 $[\text{—O—O—}]^{2-}$, 其中氧元素的氧化数为 -1 。因此, H_2O_2 既可作氧化剂, 又可作还原剂。由于 H_2O_2 参加反应后的产物, 不会给溶液带来杂质离子, 因此, 稀的或 30% 的 H_2O_2 水溶液是较为理想的氧化剂。其电势图如下:



由上述电势图可以看出, H_2O_2 易发生歧化反应。 H_2O_2 在室温下分解很慢, 但若有 MnO_2 、 Fe_2O_3 等重金属离子或其它氧化物存在, 则剧烈地分解。

② 过氧酸。过氧酸如过一硫酸(H_2SO_5)、过二硫酸($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)等可看作过氧化氢的衍生物:



在这些衍生物中都存在过氧链,它们均为强氧化剂。过二硫酸盐在酸性介质中 φ^\ominus 值很高,是理想的强氧化剂,能使 Mn^{2+} 离子氧化成 MnO_4^- 离子:



13.4.2 硫的化合物

(1) 硫化氢、硫化物和多硫化物 硫化氢(H_2S)是无色有刺激性臭味的气体,空气中含有少量 H_2S 会引起人头痛、晕眩等,吸入大量 H_2S 会使人心脏及肺中枢神经麻痹,甚至死亡。空气中的含量不得超过 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。硫化氢气体能溶于水,在 298 K 时,1体积水能溶解2.6体积的 H_2S ,其水溶液称为氢硫酸,饱和溶液的浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。氢硫酸是一种很弱的二元酸。

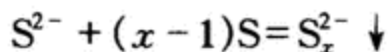
绝大多数金属硫化物难溶于水,有些还难溶于酸,且有特征颜色。如 CuS 、 CdS 、 ZnS 分别呈黑色、黄色、白色。分析化学中常利用 S^{2-} 定性鉴定金属阳离子,即定性分析的 H_2S 系统,同时还可用于阳离子的分离。

硫化氢中硫的氧化数为-2,硫只能失去电子,被氧化成氧化数为0、+4、+6的物质。所以,硫化氢只能作还原剂,它可被空气中的氧气及二氧化硫、浓硫酸等氧化。

更强的氧化剂可将硫化氢氧化成亚硫酸或硫酸。如：



在可溶性硫化物(第 IA、IIA 主族元素的硫化物或硫化铵)的浓溶液中加入硫粉时,硫溶解而生成相应的多硫化物。

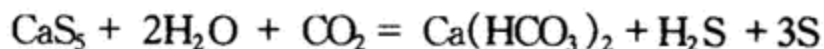


多硫离子中的 S 原子以共价键相联。

多硫化物是分析化学中常用的试剂,农、林上常用作杀虫剂。如用来防治棉花红蜘蛛和果树病虫害的石灰硫磺合剂就是一例。它是由 2 份硫与 1 份石灰加水共煮而得的一种红棕色溶液,其主要成分为多硫化钙 CaS_5 和硫代硫酸钙 CaS_2O_3 等,反应很复杂,大体可表示为:



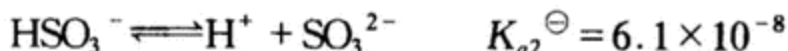
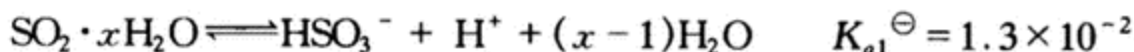
石灰硫磺合剂喷撒在植物体上,遇到 CO_2 立即分解为 H_2S 和 S,故有杀虫灭菌作用:



(2) 硫的氧化物、含氧酸及其盐

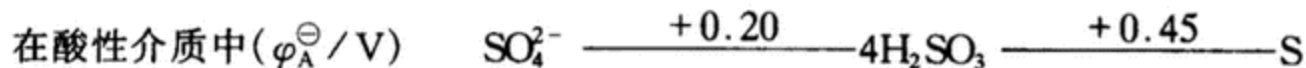
① 二氧化硫、亚硫酸及其盐。二氧化硫是无色有刺激性臭味的气体,密度是空气的 2.2 倍,易溶于水,常温下 1 体积的水能溶解 40 体积的 SO_2 。在 273 K、202.6 kPa 压力下能使 SO_2 液化。液态 SO_2 汽化热较大,可用作致冷剂,同时还是许多物质的良好溶剂。

SO_2 的水溶液叫做亚硫酸,实际上它是一种水合物 $\text{SO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。目前没有制得游离的亚硫酸,在亚硫酸的水溶液中存在下列平衡:



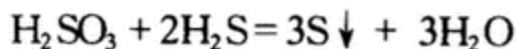
可见,亚硫酸溶液中存在着 HSO_3^- 和 SO_3^{2-} ,当与碱作用时生成亚硫酸氢盐和亚硫酸盐。所有的亚硫酸氢盐都易溶于水。在亚硫酸盐中,只有 IA 金属及 NH_4^+ 的亚硫酸盐易溶于水,其它金属的亚硫酸盐都微溶于水。

在二氧化硫、亚硫酸及其盐中,硫的氧化数均为 +4,它既可作氧化剂,又可作还原剂。从下列电对的标准电极电势来看,它的还原性较显著,尤其是在碱性介质中,其还原性更强。



所以,实验室中配制的亚硫酸盐溶液常被空气中的氧气氧化成 SO_4^{2-} 而引入杂质。

亚硫酸和亚硫酸盐遇到比它们更强的还原剂时能被还原,表现出氧化性。例如, H_2SO_3 同 H_2S 作用,能将其中的 S^{2-} 氧化成 S:

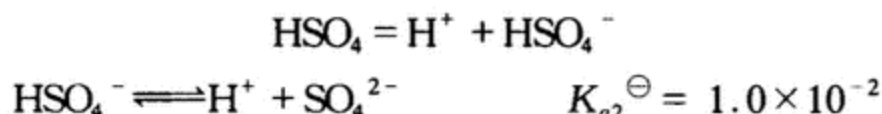


② 三氧化硫、硫酸及其盐。在室温下,三氧化硫是一种无色易挥发的固体,熔点 289.8 K,沸点 317 K。

三氧化硫是强吸水剂,与水结合生成硫酸,并放出大量的热:



纯硫酸是无色的油状液体。市售浓硫酸的密度为 $1.84 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$, 约含 98% H_2SO_4 , 相当于浓度为 $18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。硫酸是二元酸中最强的酸, 第一步电离是完全的, 但第二步电离不完全, HSO_4^- 相当于中强酸:



浓硫酸是一种中等强度的氧化性酸, 加热时氧化性增强。

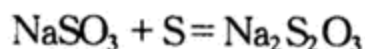
稀硫酸具有一般酸共有的通性, 也具有氧化性, 但与浓硫酸不同。浓硫酸的氧化性是指成酸元素的氧化性, 稀硫酸的氧化性是由氢离子引起的, 稀硫酸只能和电势顺序位于氢前面的金属如锌、铁等发生反应放出氢气, 铅、铁、铬等在冷的浓硫酸中能发生钝化。因此, 浓硫酸可装在铁罐中储存。

硫酸能形成酸式盐和正盐两种类型的盐, 酸式硫酸盐大多易溶于水。活泼的碱金属元素(钠、钾)才能形成稳定的固态酸式硫酸盐。硫酸盐中除 BaSO_4 、 PbSO_4 、 CaSO_4 等几乎不溶于水外, 其余都易溶于水。可溶性硫酸盐从溶液中析出结晶时常带有结晶水。如 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 称为绿矾, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 称为胆矾, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 称为皓矾。

多数硫酸盐有形成复盐的趋势, 也称为矾。例如, 分析化学中用的摩尔盐就是这一类复盐, 分子式为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

除 IA、IIA 金属外, 其它硫酸盐都有不同程度的水解作用。例如, 明矾水解生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 具有净水作用。

③ 硫代硫酸盐。大多数硫代硫酸盐都易溶于水。易溶的硫代硫酸盐常是带结晶水的晶体, 如 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。硫代硫酸盐中最重要的是硫代硫酸钠, 俗称大苏打。将硫磺粉溶于沸腾的亚硫酸钠的碱性溶液中便可制得 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

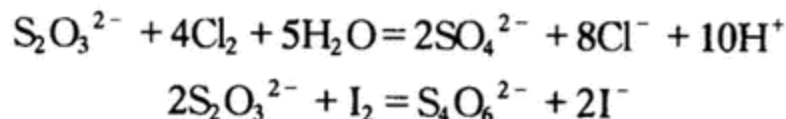


其水溶液显碱性。它在中性、碱性介质中很稳定, 在酸性介质中由于生成不稳定的硫代硫酸而分解。



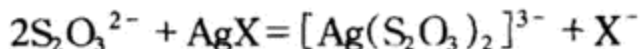
这是一个歧化反应, 可以从酸性介质中的标准电极电势图得到解释。

硫代硫酸根 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 可看成是 SO_4^{2-} 中一个氧原子被硫原子所取代的产物, 其结构与 SO_4^{2-} 相似, 具有四面体构型。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 中两个硫原子的平均氧化数为 +2, 所以具有还原性。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 是中等强度的还原剂, 与强氧化剂如氯、溴等作用被氧化成硫酸盐, 与较弱的氧化剂作用被氧化成连四硫酸盐:



在漂染工业中利用前一反应作脱氯剂, 在分析化学中利用后一反应定量地测定碘。

硫代硫酸根有很强的配位能力, 如:



在照相技术中就是利用此反应。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作定影液,底片上未感光的 AgBr 由于形成这种配离子而被溶解。

13.5 氮、磷、砷

13.5.1 氮的化合物

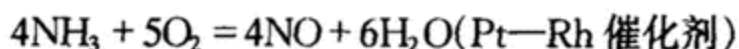
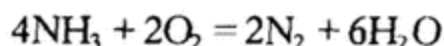
(1) 氨(NH_3) 氨是氮的重要化合物。工业上利用氮气和氢气在高温、高压和催化剂存在下制得氨气。实验室中常利用铵盐与碱反应制取少量氨。氨是具有刺激性气味的无色气体,常温下 1 体积的水能溶解 700 体积的氨。氨的水溶液称为氨水,市售氨水的密度为 $0.91 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$,约含氨 25%。

氨的化学性质有以下四个方面:

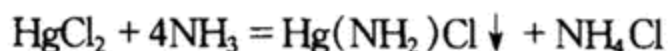
① 弱碱性:氨溶于水后生成水合物 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$,同时发生部分电离作用。在 298 K 时氨的电离平衡常数($K_b^\ominus = 1.76 \times 10^{-5}$)很小,故氨水呈弱碱性。

② 加合反应:氨分子中氮原子有一对孤对电子,能与许多离子或分子形成共价配键。如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 等,使一些不溶于水的化合物溶于氨水中,加合成 NH_4^+ 。

③ 还原性:氨能被许多氧化剂氧化,如 O_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 KMnO_4 等:



④ 取代反应:氨分子中的氢能被其它原子取代形成一系列氨的衍生物,如氨基化物($-\text{NH}_2$)、亚氨基化物($>\text{NH}$)等。



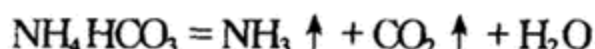
这一类反应称为氨解反应。

(2) 铵盐 铵盐是氨与酸进行加合反应的产物。铵盐与碱金属盐性质相似,尤其是钾盐和铷盐。 NH_4^+ 离子半径(143 pm)和 K^+ (133 pm)、 Rb^+ (148 pm)的相近,且溶解度差不多。因此,在化合物分类中常把铵盐和碱金属盐列在一起,并且 NH_4^+ 干扰碱金属离子的测定。如用 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 检出 K^+ 时,若溶液中有铵根离子共存,则由于生成 $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 黄色沉淀而干扰 K^+ 的检出。

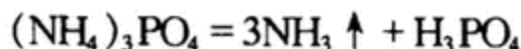
铵盐与强碱共热能放出氨气,可以此检验 NH_4^+ :



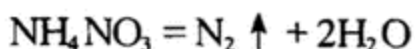
固体铵盐受热易分解,其分解情况因铵盐所对应的酸的性质不同而异。一般规律为:若酸是挥发性的,则生成的酸与氨一起挥发:



如果酸是不挥发的,则氨挥发,而相应的酸根留在溶液中:



如果酸具有氧化性,则相应的铵盐分解产物为氮气或氮的氧化物:

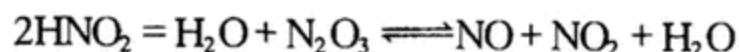


如果温度高于 573 K, NH_4NO_3 会发生爆炸性分解生成 N_2 和 O_2 。

氮肥在农业、林业生产中具有重要的意义,缺氮会影响农作物的生长发育。含有氨和铵根离子的氮肥叫铵态氮肥,重要的铵态氮肥有氨水、硫酸铵、碳酸氢铵和尿素等。氯化铵也可以用作氮肥。碳酸氢铵的稳定性差,室温下就会慢慢分解,温度越高分解越快。因此,在运输、储存过程中应注意密封包装,并存放在阴凉干燥处。尿素含氮量最高(37%),且稳定性好,是一种优质的肥料。合成反应为(150~300 kPa, 180~200 °C):



(3) 亚硝酸和亚硝酸盐 亚硝酸很不稳定,仅存在于冷的稀溶液中,在浓溶液中或微热时分解为 N_2 、 NO 和 H_2O :



(蓝色) (棕色)

亚硝酸(HNO_2)是中强酸($K_a^\ominus = 5.1 \times 10^{-4}$)。

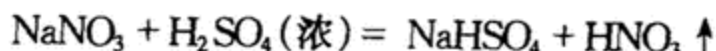
目前尚未制得纯的亚硝酸。

亚硝酸盐具有较高的热稳定性,特别是 IA、IIA 族元素及 NH_4^+ 的亚硝酸盐。一般亚硝酸盐都易溶于水(AgNO_2 除外)。亚硝酸盐均有毒,是致癌物质。因此,在饮用水和腌制食品中应严格控制亚硝酸盐的含量。

NO_2^- 离子是一种很好的配位体, NO_2^- 作为配位体若以氮原子为配位原子,则称为硝基;若以氧原子作为配位原子,则称为亚硝酸根。

(4) 硝酸及硝酸盐 硝酸是一种重要的酸,工业上用 NH_3 作原料,以 Pt—Rh 作催化剂制取 HNO_3 。

实验室常用 NaNO_3 和浓 H_2SO_4 加热制取硝酸:



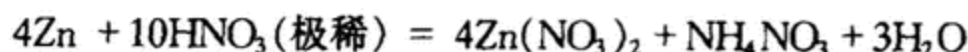
纯硝酸是无色液体,易挥发,能与水以任意比例互溶。市售浓硝酸的浓度为 69.2%,密度为 $1.42 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$,约含 HNO_3 $16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。硝酸受热或见光容易分解:



由于此原因,硝酸常溶有 NO_2 而呈黄色。

硝酸是氮的最高氧化态化合物,具有强氧化性。

氧化还原反应的发生除与反应物电对的标准电极电势有关外,还常常由反应速率决定,即动力学因素起主要作用。例如硝酸还原为氮气的标准电极电势为 +1.25 V,但由于反应速率极慢,在通常条件下很难实现这一反应。硝酸被还原的程度主要决定于硝酸的浓度、还原剂的强弱和反应温度。一般规律为:浓硝酸与金属反应无论金属是否活泼,主要产物都是二氧化氮;稀硝酸 ($6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 与不活泼金属如 Cu、Ag、Hg 等反应产物主要是 NO,与活泼金属如 Zn、Mg 等反应产物主要是 N_2O 。极稀硝酸与活泼金属如 Zn 等反应主要产物是 NH_3 ,在 HNO_3 存在下,实际上生成 NH_4NO_3 。以上反应的方程式为:



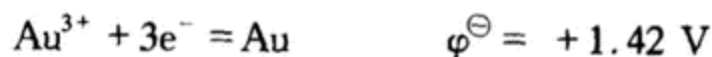
非金属元素如 C、I、S 等也能被硝酸氧化成相应的氧化物或含氧酸。

实际上,凡是有硝酸参加的反应都很复杂,往往同时生成多种还原产物。

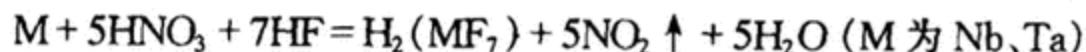
浓硝酸与浓盐酸的混合物(体积比为 1:3)称为王水。王水可溶解 Au、Pt 等金属。反应式为:



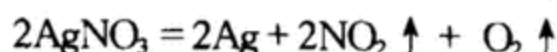
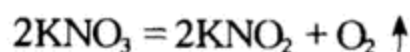
王水溶解 Au、Pt 的主要原因是由于高浓度的 Cl^- 离子同 Au^{3+} 、 Pt^{4+} 离子形成了稳定的 $[\text{AuCl}_4]^-$ 和 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 配离子,使 Au、Pt 相应电对的电极电势减小,在浓硝酸的作用下反应向金、铂溶解的方向进行。例如:



浓硝酸和氢氟酸的混合物也具有强氧化性和配位性,它能溶解王水不能溶解的铌、钽:

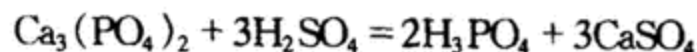


硝酸盐可用硝酸处理金属、金属氧化物或氢氧化物而制得。硝酸盐都易溶于水,其水溶液没有氧化性。常温下硝酸盐较稳定,但在高温下固体硝酸盐会分解,其分解产物决定于盐的阳离子的本性,但都能分解出氧:

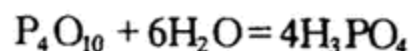
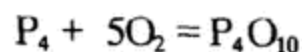


13.5.2 磷的化合物——磷酸及磷酸盐

工业上主要用 76% 左右的硫酸分解磷酸钙来制取磷酸:



该法制得的磷酸不纯。纯磷酸可以用黄磷燃烧生成 P_4O_{10} ,再用水稀释制得。



纯磷酸是无色的晶体,熔点 42.35°C ,能与水以任意比例混合。市售磷酸浓度为 85%,密度为 $1.7\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$,相当于 $15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_3\text{PO}_4$ 。磷酸是一种无氧化性、不挥发的中强三元酸。 298.15 K 时, $K_{a1}^{\ominus} = 7.1 \times 10^{-3}$, $K_{a2}^{\ominus} = 6.3 \times 10^{-8}$, $K_{a3}^{\ominus} = 4.2 \times 10^{-13}$ 。磷酸能形成三种类型的盐:正盐 (M_3PO_4)、酸盐式 (M_2HPO_4 、 MH_2PO_4)。磷酸二氢盐均易溶于水,而磷酸一氢盐及正盐除了 K^+ 、 Na^+ 和 NH_4^+ 离子的盐外,其余一般难溶于水。

磷酸盐主要以可溶性磷酸二氢盐形式存在,上述关系在农业生产中有重要的实际意义。过磷酸石灰是最常用的磷肥,其主要成分是磷酸二氢钙。施用磷肥时要保持其有效的可溶性成分不变,则土壤 pH 最好在 2~7 之间,实际上土壤的 pH 在 6.5~7.5 之间最好。因为在 $\text{pH} < 5.5$ 时,土壤中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 离子浓度会增大,使磷肥固定(即由于生成相应的磷酸盐沉淀而失效)。

磷酸二氢盐(如 NaH_2PO_4 、 KH_2PO_4)和磷酸一氢盐(如 Na_2HPO_4 、 K_2HPO_4)按不同比例混合,可配制一定 pH 的缓冲溶液。分析化学中常用以配制标准缓冲溶液。

磷的可溶性化合物在农业、林业上用作磷肥,缺磷会影响农作物开花结果。磷酸二氢钙是重要的磷肥,用硫酸处理磷酸钙所生成的混合物叫做过磷酸钙,其中有效成分磷酸二氢钙易溶于水,易被植物吸收。

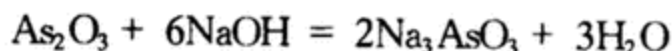
13.5.3 砷的重要化合物

砷以稳定的氧化物、硫化物存在于自然界中,如 As_2O_3 和 As_2O_5 。砷几乎对所有的动植物产生强烈的生物效应。农业、林业及医药上早已用砷的化合物作药剂。

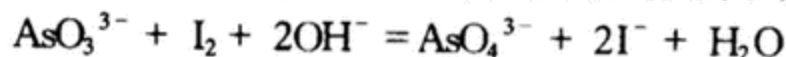
As_2O_3 是砷的重要化合物,俗称砒霜,剧毒,致死量为 0.1g。

As_2O_3 是白色晶体,微溶于水(在热水中溶解度增大),溶于水生成亚砷酸,以 H_3AsO_3 表示。亚砷酸是两性偏酸性化合物。

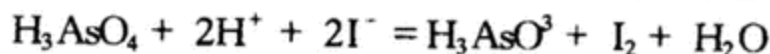
As_2O_3 有明显的酸性,易溶于碱中,生成可溶性的亚砷酸盐。



亚砷酸盐在中性或弱碱性介质中是强还原剂,能使碘还原成碘离子,反应如下:



砷酸的酸性强于亚砷酸,砷酸盐只有在酸性条件下才表现出氧化性,反应如下:



故 AsO_3^{3-} 、 AsO_4^{3-} 的氧化还原性同酸度有关。

13.6 碳和硅

碳和硅的价电子结构均为 $ns^2 np^2$,在同期表中同属第 IVA。因此,它们在性质上有一定的相似性。例如,它们同属非金属元素,都能以 s、p 杂化轨道同其它元素成键,都有自相结合成键的能力(称为“自键”能力),与氢形成的键比它们各自形成的键更牢固,因而它们都有一系列的氢化物。金刚石和晶体硅都是原子晶体,具有较高的熔点和沸点。但由于碳的原子半径特别小,电负性比较大,因此,在性质上与硅比较又存在较大的差异。例如碳在一般化合物中最大配位数是 4,主要氧

化态是 +4 和 +2, 而硅由于 3d 空轨道也可参加成键。因此, 可形成配位数大于 4 的化合物, 其常见氧化态是 +4。

13.6.1 富勒烯——固体碳的一种新形态

金刚石和石墨是碳的两种同素异形体, 1985 年, 美国 Rice 大学 H. W. Kroto 和 R. E. Smalley 等人用激光照射石墨, 通过质谱法测出一种由 60 个碳原子构成的 C_{60} 分子。它的形状很像足球, 碳原子位于由 12 个正五边形和 20 个正六边形组成的 60 个顶点上, 俗称“足球烯”, 如图 13-1 所示。而这种结构的初始设想却是受到美国建筑学家 Buckminster Fuller 用五边形和六边形构成球形薄壳建筑结构的启发, 因此, 也有 Fullerball 之称。富勒烯是由碳原子所形成的一系列分子的总称, 它是碳单质的第三种稳定存在形式, 而 C_{60} 是富勒烯系列全碳分子中的代表物。除了 C_{60} 外, 具有封闭笼状结构的还有 C_{70} 、 C_{84} 等。

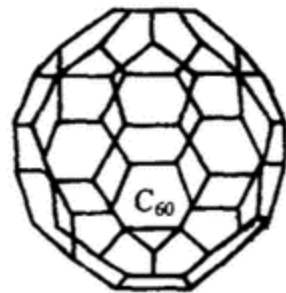


图 13-1 C_{60} 示意图

与石墨分子相似, 在 C_{60} 中, 每个碳原子与周围三个碳原子形成三条 σ 键, 剩余的轨道和电子共同组成离域 π 键, 它是一个稳定的体系。当这种封闭结构沿某一方向不断延长时, 形成具有极大长径比的笼形结构, 因为其直径为纳米量级, 通常称其为碳纳米管。 C_{60} 发现的重大科学意义可以与一个多世纪以前凯库勒发现的苯的结构相提并论。 C_{60} 的笼状结构一方面代表分子结构中的一种崭新的概念, 另一方面也为有机化学的发展开辟了一个新的天地。

目前, 世界各国的科学家正在从事 C_{60} 的合成、分离及有关材料方面的研究。现已发现 C_{60} 材料有可能成为超级润滑剂, 可能在超导材料、半导体、蓄电池材料和药物等领域得到应用。

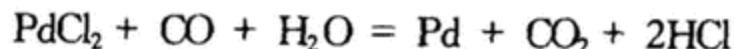
13.6.2 碳的化合物

(1) 一氧化碳(Carbon monoxide) 一氧化碳是无色、无臭、剧毒的气体, 分子是直线形。

一氧化碳能在空气中燃烧, 生成 CO_2 , 并放出 $569 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的热。所以 CO 是有用的燃料。

CO 能和很多过渡金属形成羰基配合物, 在工业上应用铁与 CO 形成 $Fe(CO)_5$, 经挥发与杂质分离, 然后将 $Fe(CO)_5$ 分解, 可得到高纯铁, 这种铁粉可以用于制造磁铁心和催化剂。由于 CO 能和血液中的铁形成羰基配合物, 破坏了运载氧的能力而中毒。

在气体分析时, CO 的鉴定是利用 CO 的还原性, 将 $PdCl_2$ 还原成黑色的钯, 此反应很灵敏。其反应如下:



(2) 二氧化碳、碳酸、碳酸盐

① 二氧化碳。二氧化碳是无色、无臭的气体, 熔点和沸点较低, 固态 CO_2 在 194.6K 时直接升华为气体, 故常用作致冷剂, 它蒸发时, 不会留下液体。因此, 块状的二氧化碳固体也叫干冰。

二氧化碳是直线型的非极性分子 ($O=C=O$), 很稳定。二氧化碳既不助燃, 也不燃烧, 可以扑灭一般的火焰, 但它不能扑灭燃着的镁条和碱金属。燃着的镁条和碱金属可在 CO_2 气体中继续燃烧。

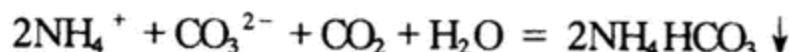
② 碳酸与碳酸盐。二氧化碳溶于水生成碳酸,碳酸是二元弱酸,其分步电离常数见附录。

293 K 时,一体积水能溶解 0.878 体积二氧化碳,被二氧化碳饱和的水溶液,二氧化碳的浓度约为 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,但溶于水的二氧化碳并非全部转化为碳酸,其中大部分是以结合较弱的水合分子形式存在的,只有一小部分生成碳酸,测得 $c(\text{CO}_2)/c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 600$,根据碳酸这一真实浓度, K_{a1}^\ominus 约为 2×10^{-4} 。

碳酸盐可分为三种类型:酸式碳酸盐 MHCO_3 、碱式碳酸盐 $\text{M}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 和碳酸的正盐。通常所说的碳酸盐是指碳酸的正盐。其主要性质为溶解性、水解性和热稳定性。

a. 溶解性:碳酸盐中除碱金属盐(不包括 Li^+)易溶于水外,其它金属的碳酸盐都是难溶的。对难溶的碳酸盐来说,它们的酸式盐要比正盐的溶解度大。

但易溶的 Na_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的相应碳酸氢盐却有相对较低的溶解度。如向浓碳酸铵溶液中通入 CO_2 至饱和,可沉淀出 NH_4HCO_3 ,这是工业上生产碳铵肥的基础。



溶解度的这一反常现象,是因为酸式碳酸盐中 HCO_3^- 离子间通过氢键形成双聚离子或多聚离子,从而降低了碳酸氢盐的溶解度。

b. 水解性:由于 H_2CO_3 是弱酸,严格地讲,所有的碳酸盐溶于水或与水接触时均能发生水解。

碱金属碳酸盐或酸式碳酸盐水解趋势很小,其水解反应以及水解后溶液呈碱性。

c. 热稳定性:一般来说,碳酸对热的稳定性低于碳酸氢盐,后者又低于相应的碳酸盐,而活泼金属的碳酸盐对热往往十分稳定。例如,碳酸钠约在 2 073 K 分解,碳酸钙则在 1 183 K 分解。碳酸盐热稳定性的高低主要与组成碳酸盐的金属离子的电荷、离子半径及电子构型有关,这可以通过离子极化理论解释。因限于教学要求,本章不作深入讨论。

13.6.3 硅的化合物

二氧化硅是无色、硬而脆、难溶的固体,石英、水晶、砂子等的成分主要是 SiO_2 ,它和同族的二氧化碳相比有着极不相同的性质,它不像 CO_2 那样以 $\text{C}=\text{O}$ 双键组成 CO_2 分子,而是以 $\text{Si}-\text{O}$ 单键组成的巨型分子,打破全部的 $\text{Si}-\text{O}$ 键所需能量很高,所以石英的硬度很大。

二氧化硅不溶于水及除氢氟酸外的其它酸,它能溶于氢氟酸中,生成四氟化硅气体:



硅酸是二元弱酸,其组成随形成时的条件不同而不同,以通式 $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 表示。

硅酸在水中的溶解度很小,刚刚反应而生成的硅酸,常不能立即沉淀出来,经过相当长的时间后,会逐渐聚合成多硅酸,形成胶体溶液,即硅酸溶胶。

胶状的硅酸脱水,能得到多孔性的硅胶,它有很大的表面积,能吸附大量水、气体和其它物质,可作吸附剂。实验室中,常用作干燥剂,用于天平和精密仪器的维护,通常制成变色硅胶。在干燥的情况下,指示剂无水 CoCl_2 是蓝色的,当吸水后变成粉红色的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。因此,硅胶变红说明它已失效。硅胶不能用于干燥氟化氢气体。

硅酸盐在自然界中分布很广,如云母、石棉、滑石、高岭土等都是最常见的天然硅酸盐矿物。

石棉: $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$

高岭土: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

硅酸盐的工业产品则有砖瓦、玻璃、水泥、陶瓷,以及一种高效吸附剂分子筛等。

例如普通玻璃是以二氧化硅、碳酸钠和碳酸钙共熔而制得。但它是一种组成不定的不同硅酸盐的混合物。如果石英玻璃中的 SiO_2 含量超过 80%,并添加一些 B_2O_3 以降低其热膨胀系数,则这个玻璃除耐高温外,还耐骤冷和骤热,也耐一般的化学作用。彩色玻璃是在玻璃中加入少量有颜色的金属化合物而使之着色。 CuO 或 Cr_2O_3 、 Co_2O_3 着蓝色, SnO_2 作乳色等。

分子筛是具有孔隙的硅铝酸钠。有天然的和人工合成的两种。天然的就是泡沸石($\text{NaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)。经过脱水处理后,其晶体中形成许多一定大小和外部相通的微细孔道,只能吸附比这些孔径小的分子,故称分子筛。如果将 Na^+ 离子用 K^+ 或 Ca^+ 离子代替,可以制得各种型号和规格的分子筛。分子筛是良好的吸附剂、干燥剂和催化剂。

市售的水玻璃俗名泡花碱,它是多种多硅酸盐的混合物,其化学组成为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$,可用作黏结剂、纸张上胶、蛋类的保护等。水玻璃还用作水软化剂、洗涤剂 and 制肥皂的填料,也是制备硅胶和分子筛的原料。

13.7 硼和氢

硼是人们最早知道的元素之一,但硼化学的独立性是近代随结构化学的发展才被发现的。硼的电子组态是 $1s^2 2s^2 2p^1$,在形成化学键时,硼的一个 $2s$ 电子容易激发,于是 $2p$ 亚层上就只空了一条轨道,因为有一条空的 p 轨道,所以硼原子易接受电子,但由于硼的电负性较低,因此,在形成化合物时易形成共价化合物。

氢原子的价电子组态是 $1s^1$,电负性为 2.2。因此,当氢与其它元素的原子化合时,其成键特征如下:①形成离子键。当它与电负性很小的金属形成氢化物时,易得到一个电子形成 H^- ;②形成共价键。在氢的单质和氢同非金属元素形成的氢化物中,分别存在非极性和极性共价键;③独特的键型。即④氢原子可以填充到许多过渡金属晶格的间隙中,形成一类非整比化合物,一般称之为金属氢化物,如 $\text{ZrH}_{1.30}$, $\text{LaH}_{2.87}$ 等;⑤在硼氢化物(如 B_2H_6)和某些过渡金属配合物中均存在氢桥键;⑥形成氢键。

13.7.1 硼的化合物

(1) 硼的氢化物 硼和氢不能直接化合,但能通过间接的方法得到一系列的共价型硼氢化物,这类氢化物与烷烃相似,因此,称为硼烷。目前已知有二十多种硼烷,这二十多种硼烷可分属于 B_nH_{n+4} 和 B_nH_{n+6} 两类,前者较稳定,后者稳定性较差。

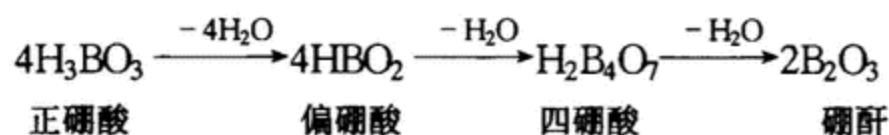
简单的硼烷都是无色的,具有难闻气味的气体或液体。硼烷中除了 B_5H_{15} 及 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 以外,多数硼烷在空气中自燃。硼烷燃烧时,火焰温度很高,比一般碳氢化合物所放出的能量大得多。如乙硼烷放出热量为 $2166 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

过去曾设想把它们用作火箭或导弹的高能燃料。但后来由于所有硼烷都有很高的毒性,贮存条件苛刻,不得不放弃了这种设想。

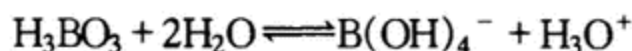
(2) 硼酸与硼砂

① 硼酸 H_3BO_3 或写为 $\text{B}(\text{OH})_3$, 为白色片状晶体, 其结构单元 $\text{B}(\text{OH})_3$ 为平面三角形, 硼原子位于三角形的中心。晶体中无限多的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 通过氢键连接成接近六角形对称的层状晶格, 层与层间以分子间力结合。因此, 硼酸晶体为鳞片状结构。

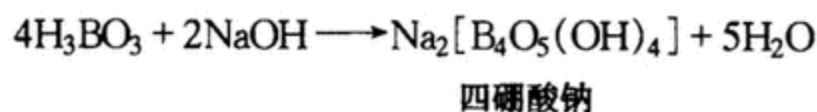
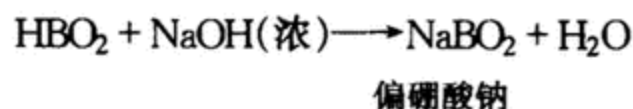
硼酸受热则会逐渐脱水形成偏硼酸, 大约 413K 时进一步脱水, 变为四硼酸 ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$), 温度更高时, 则转变为硼酐。



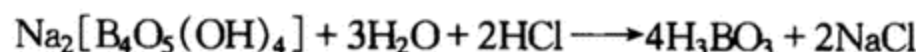
硼酸是一元酸, 这是由于硼是缺电子原子, 它在水溶液中存在以下平衡:



② 硼砂 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。硼酸同强碱 (如 NaOH) 中和时, 在浓碱溶液中得到偏硼酸盐 NaBO_2 , 而在碱性较弱的介质中得到四硼酸盐 (硼砂)。



但反过来, 向任何一种硼酸盐中加酸时, 总是得到硼酸, 因为 H_3BO_3 有较低的溶解度, 容易从溶液中析出, 反应方程式如下:

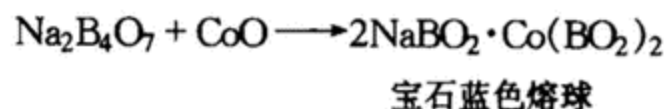


硼砂较易水解。它水解时, 得到等物质量的 H_3BO_3 和 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$:



该水溶液是一种缓冲剂。

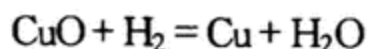
硼砂的用途很广, 在搪瓷、玻璃工业上用量很大。由于水溶液呈碱性, 常用作制造肥皂、洗涤剂的原料。在分析化学中用铂金丝蘸取硼砂跟金属氧化物混合, 能得到特殊颜色的熔球, 可作定性分析, 这就是硼砂珠实验。如 Mn^{2+} 及 Cu^{2+} 可以形成天蓝色熔球, Cr^{3+} 形成绿色熔球, Co^{2+} 形成宝石蓝色熔球, 其反应如下:

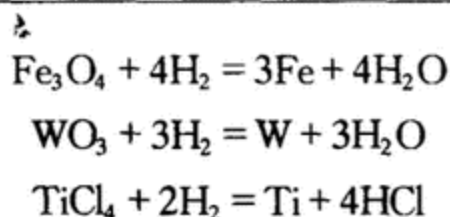


13.7.2 氢的氧化还原性

单质氢分子中 $\text{H}-\text{H}$ 键的离解能 ($436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 比一般单键的高得多, 同一般双键的接近。因此, 在常温下氢分子相对来说具有一定程度的惰性, 与许多其它元素反应很慢 (室温下)。但在特殊条件下, 某些反应也能迅速进行: 氢与单质氟在暗处或低温下均能迅速反应, 但低温下同其它卤素或氧不发生反应。

高温下, 氢能还原许多金属氧化物或金属卤化物。例如:



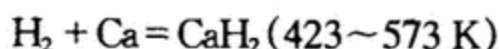


上述这类反应多用来制备纯金属。

在适当的温度、压力和加入相应催化剂的条件下, H_2 可与 CO 反应合成一系列的有机化合物, 也可使不饱和的碳氢化合物加成而成为饱和的碳氢化合物, 这构成了有机合成工业的一部分。例如:



氢气同活泼金属在高温下反应, 生成金属氢化物。例如:



这是制备离子型氢化物的基本方法。

从以上反应实例来看, H_2 的化学性质以还原性为其主要特征, 这一点从原子结构观点来看很好理解。另外, 氢气的许多用途都基于 H_2 的还原性。

13.8 非金属元素在生物界的重要作用

13.8.1 卤素

氟是人和动物必需的微量元素。氟对牙齿和骨骼的形成具有重要作用。氟被吸收后, 通过吸附或离子交换等过程, 在组织和牙齿中取代羟基磷灰石的羟基, 使之转化为氟磷灰石, 在牙齿的表面形成坚硬的保护层, 使硬度增高, 抗酸腐蚀性增强, 从而抑制嗜酸菌的活性。缺氟时, 牙釉中氟磷灰石减少, 致密性减弱, 易受口腔微生物和酸的破坏, 发生龋齿。

体内氟过量时, 也会影响钙、磷正常代谢, 抑制多种酶的活性, 影响牙齿釉棱晶的形成, 使珐琅质呈现无定形或球形结构, 出现斑点和色素沉着, 使牙齿发黄。

氯是生命必需的宏量元素, 在机体内氯离子除与钾、钠合作参加生理作用外, 还是多种组织液的成分。它与胃液中的氢离子形成盐酸, 可加速食物的消化, 人体中的氯主要靠食盐补充, 当氯化钠缺乏时就会出现胃酸减少, 食欲减退, 精神不振等现象。但氯化钠过量也会引起高血压等。

溴对植物的作用还不很清楚, 溴对人的作用目前了解的只有它可代替甲状腺素中的碘, 溴的化合物对中枢神经系统有抑制作用。因此, 医药上常用 KBr 、 NaBr 作镇静剂。

碘是生命中最重要微量元素之一。碘对植物的必需性至今未获得普遍证明。对一些海藻有人认为碘是必需的。而对一般高等植物, 如大麦、番茄等的生长有促进作用, 但高浓度时, 同样会产生毒害。

碘是人和动物所必需的微量元素。动物和人体内的碘有 $1/3$ 以上是以甲状腺素形式存在于体内, 每一分子的甲状腺素, 有 $3 \sim 4$ 个碘原子, 没有碘, 甲状腺就不能合成甲状腺素, 食物中长期缺碘, 可导致人和动物一系列生化紊乱, 生物功能异常和甲状腺肿大。在严重缺碘区, 常常发现地方性克汀病, 这种病主要是在胚胎期及婴儿期的脑发育阶段, 碘缺乏导致甲状腺素不足, 致使脑发育

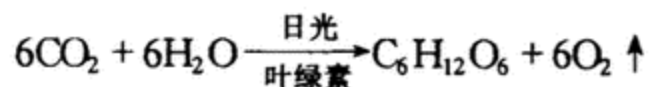
不全。克汀病一旦发生,不可逆转,使人终生智力低下,发育不良,甚至造成聋、哑、瘫等症。

长期饮用碘含量较高的食品,也会引起高碘甲状腺肿,该病主要是由于合成了较多甲状腺激素淤积在甲状腺泡腔中,形成了以胶质大滤泡为特征的高碘甲状腺肿。一次性接受大剂量碘也可引起急性碘中毒,其症状为恶心、呕吐、晕厥,突出的可导致血管神经性水肿等。

防止甲状腺肿的可行办法是食用含碘食盐,多食海带、海藻和海鱼等含碘丰富的食品。

13.8.2 氧族元素

氧在生物界起着十分重要的作用,从生命体的呼吸,有机物的氧化分解都需要氧的参加。然而庆幸的是植物的叶绿素在日光的作用下,又可使有机物分解产生的 CO_2 和 H_2O 变为自己所需的养料($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$),并不断地向空间输送 O_2 ,使自然界中的 CO_2 和 O_2 产生消耗,处于动态平衡的状态,如:



硫是构成动植物蛋白质不可缺少的重要元素。蛋白质中硫的含量约为 0.3%~2.5%,动物体中的硫大部分存在于毛发、软骨等组织中,硫与胆矾、绿矾都是重要的农药原料,许多杀虫或杀菌剂都含有硫。

低浓度的硒对部分植物生长具有刺激作用,但浓度高于一定范围时,反而会对植物生长发育产生危害。

1973 年世界卫生组织(WHO)就正式宣布了硒是人和动物所必需的微量元素。由于我国学者在世界上首次采用亚硒酸钠片大规模的用来预防“克山病”,并取得了显著的效果,1984 年获得了国际生物无机化学协会颁发的 Schwarz 奖。

近年研究发现,人体缺硒会引起心脏病、癌症和蛋白质营养不良等症。硒可预防镉中毒,抵抗汞和砷引起的毒性。硒化合物也具有较强的毒性,其中以亚硒酸和亚硒酸盐毒性最大,其次为硒酸和硒酸盐。

硒的浓度为 0.04~0.1 mg/kg 时,对人和动物都是有益的。研究表明,硒具有抗癌作用。海味、小麦、大米、大蒜、芥菜和一些肉中含有较多的硒。硒是谷胱甘肽过氧化物酶中的一个重要组分。

13.8.3 氢

氢作为人和动、植物所必需的宏量元素,可与氧构成水;另外,它是构成生命体中一切有机物不可缺少的重要元素,许多与生、老、病、死有着密切关系的生物大分子,如蛋白质、脂肪、肽、多糖、核酸、激素和维生素的合成都离不开氢的参与。

13.8.4 碳、氮、磷和砷

C、N、P 与 O、S、H 一样,是动、植物组织构成的最基本成分。蛋白质和脂肪的合成离不开这六种元素,核酸合成必需有除 S 以外其它五种元素参加,碳水化合物是由 C、H、O 三种元素构成的。然而以上各种有机物的合成并不是上述几种元素的简单化合。植物一般是从 CO_2 中获取 C 和 O,

从水中获取 H, 从硝酸盐中获取 N, 从硫酸盐和磷酸盐中获取 S、P 及其结合的 O, 从日光中截留能量来合成各种有机物质。动物是异养生物, 它们由食物中取得能量, 取得 C、H、O、N、S、P 和一些必需微量元素, 从而维持生存和促进发育。

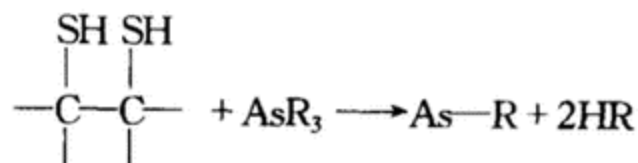
自然界中氮的贮量甚多, 其中大部分以游离态存在于空气中, 除豆科植物等根瘤菌和土壤中的固氮菌类, 能将空气中的氮固定下来供植物利用外, 一般动、植物都不能直接利用空气中游离的氮。为此, 人类合成各种氮肥供作物利用, 生产出高蛋白的植物及其产品, 又供动物和人利用, 从而增加动物和人体的蛋白质含量。

磷是蛋白质、核酸以及骨骼的重要成分。磷在生物体内经过一系列生化过程转化为三磷酸腺苷(ATP), ATP 是能量的主要来源。以磷酸盐形式存在的磷对植物的良好生长是极为重要的。因为它参与活细胞中具有生命的结构和过程。酸式磷酸盐(HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^-) 还是植物体液中重要的缓冲剂。土壤 pH 低于或高于 7 时, 酸式磷酸盐具有一定的缓冲调节作用。因此, 在土壤中施加磷肥, 对提高植物抵抗酸碱的能力具有重要意义。

食物中磷的来源主要是奶制品, 蔬菜、豆类、油类种子、小虾米等中含量也较多。一般地, 若膳食中钙和蛋白质含量充足, 则所得到的磷也可满足需要。另外, 维生素 D 可促进磷的吸收。

碳是构成生命的六大元素之一, 但单质碳难以被动物、植物直接利用。碳通过各种途径可转化为 CO_2 , CO_2 被植物吸收后, 在叶绿素和日光的作用下, 便可与 H_2O 化合形成碳水化合物及其它有机物, 这些物质直接或间接地被动物和人利用后, 又转化为 CO_2 进入大气, 这样周而复之, 既为各种生物提供了养料, 又维持了自然界中 C 的相对平衡。因此, 称之为生命的六大元素之一。近几十年来, 随着工业、空运、机动车辆以及矿物燃料消耗的增加, 全球 CO_2 浓度增高, 气候变暖等环境问题的出现, 引起了人们对 CO_2 排放的注意。

砷对人体是有害的微量元素。砷(Ⅲ)化合物的毒性较砷(V)的大, 砷化合物能与组织中的巯基结合, 使蛋白质失去生理作用:



砷的慢性中毒可导致食欲不振、体重减轻、胃肠道疾患和皮肤癌。砷的化合物虽有毒, 但少量内服能刺激造血过程, 还能增加毛细血管的渗透性, 是补血和强壮剂, 使用得当还可以治病, 如亚砷酸钾可用于治疗慢性骨髓性白血病。此外, 雄黄(As_4S_4) 和雌黄(As_2O_3) 都是有效的杀虫剂、杀菌剂和驱虫剂。应当指出, 随着砷在化学药物方面的迅速发展, As_2O_3 的用量也日益增长, 砷的污染将成为世界性的严重问题。

13.8.5 硅和硼

所有的植物都含有硅, 特别是芦苇茎秆和竹子中含硅更多。硅可增加植物茎、秆的强度和叶子的硬度。鸟的羽毛和动物的毛发中都含有硅, 硅是正常生长和骨骼钙化所不可缺少的元素。

硼是植物生长所必需的微量元素之一, 能调节植物体内的酶类代谢。例如, 果树缺硼会得缩果病; 甜菜缺硼会得干腐病; 土壤缺硼, 某些植物会停止生长甚至死亡; 豆科植物缺硼, 根瘤发展会受

到影响。因此,应定期向土壤中施加适量的硼砂,但不宜过多。

思 考 题

1. 含 I^- 的溶液中通 Cl_2 , 产物可能是()。(1) I^2 和 Cl^- ; (2) IO_3^- 和 Cl^- ; (3) ICl_2^- ; (4) 以上产物均可能。

2. $LiNO_3$ 和 $NaNO_3$ 都在 $700^\circ C$ 左右分解, 其分解产物是()。

(1) 都是氧化物和氧气; (2) 都是亚硝酸盐和氧气; (3) 除产物氧气外, 其余产物均不同。

3. H_2S 和 SO_2 反应的主要产物是()。(1) $H_2S_2O_4$; (2) S ; (3) H_2SO_4 ; (4) H_2SO_3 。

4. 下列物质中酸性最弱的是()。(1) H_3PO_4 ; (2) $HClO_3$; (3) H_3AsO_4 ; (4) H_3AsO_3 。

5. 解释下列现象:

(1) 为什么 NH_3 、 H_2O 、 HF 的熔沸点比相应同族氢化物的高。

(2) H_2S 气通入 $MnSO_4$ 溶液不产生 MnS 沉淀, 若 $MnSO_4$ 溶液中含有一定量氨气, 通入 H_2S 时即有 MnS 沉淀, 为什么?

(3) 为什么不能用 HNO_3 同 FeS 作用制备 H_2S ?

(4) 实验室中为什么不能长期保存硫化氢、硫化钠和亚硫酸钠溶液?

(5) 为什么 NaH_2PO_4 溶液呈弱酸性, 而 Na_2HPO_4 溶液呈弱碱性?

(6) 为什么碘化钾与浓硫酸反应不适于制备 HI ?

(7) 为什么金、铂不溶于浓 HNO_3 , 而溶于王水?

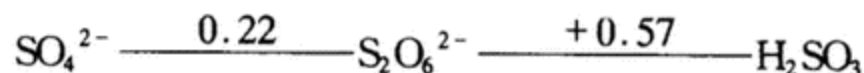
(8) 氢氟酸的酸性比盐酸弱, 但能侵蚀玻璃, 为什么?

6. 试述氯的各种氧化态的含氧酸及其盐的酸性和氧化性的递变规律。

7. 金属同硝酸作用, 就金属而言有几种类型? 就 HNO_3 被还原产物而言, 有什么特点?

8. 如何理解不同浓度硝酸氧化性强弱? 硝酸在反应中被还原的程度与其氧化性的强弱是否一致? 为什么?

9. H_2SO_3 是常用的还原剂, 浓 H_2SO_4 是常用的氧化剂。试问两者相混合时, 能发生氧化反应吗? 为什么? 已知 S 元素的部分标准电势图如下(φ_A^\ominus/V):



10. 比较 H_2S 与 HCl 的酸性、还原性、热稳定性, 并由 NH_3 的性质推断 PH_3 的主要性质。

11. 试从热力学观点、物质结构观点出发, 分别说明 HNO_3 是强酸, H_3PO_4 是中强酸, 而 H_3AsO_3 是弱酸。

12. 根据电极电势比较 $KMnO_4$ 和 $K_2Cr_2O_7$ 与盐酸($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)反应生成 Cl_2 的反应趋势。

13. SO_2 和 Cl_2 的漂白原理有什么不同?

14. 稀释浓 H_2SO_4 时一定要把 H_2SO_4 加入水中并搅拌, 不可倒过来。而浓 HNO_3 、浓 HCl 稀释时没有这样的规定, 为什么?

15. 说明 I_2 易溶于 CCl_4 、 KI 溶液的原因。

16. 从原子结构观点出发,说明氯的各种含氧酸中氯杂化类型及含氧酸的空间构型。

习 题

1. 写出下列反应的离子方程式。

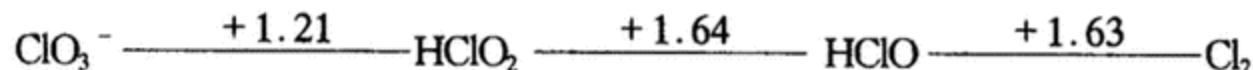
- (1) 碘在硫代硫酸钠溶液中褪色。
- (2) 锌与稀硫酸、稀硝酸反应。
- (3) 重铬酸钾同一定浓度盐酸反应制取氯气。
- (4) 氯气同石灰反应制取漂白粉。
- (5) 用盐酸酸化多硫化物溶液。
- (6) H_2S 通入 FeCl_3 溶液中。
- (7) 在弱碱性介质中亚砷酸还原氧化剂碘。
- (8) 氯能从溴酸盐中置换出 Br_2 。

2. 计算下列各题:

- (1) 计算通 H_2S 达饱和,使溶液中 Zn^{2+} 以 ZnS 完全沉淀, pH 应为多少?
- (2) 计算往 $C(\text{Cu}^{2+}) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液中通入 H_2S 达饱和, CuS 是否沉淀完全。
- (3) 计算 KH_2PO_4 和等体积、等物质量的 K_2HPO_4 混合液的 pH。
- (4) 计算 K_2HPO_4 和等体积、等物质量的 K_3PO_4 混合液的 pH。
- (5) 计算 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 溶液的 pH。

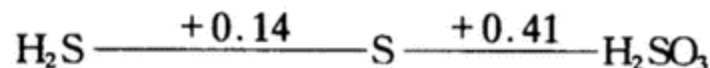
3. Fe^{3+} 可被 I^- 还原为 Fe^{2+} 并析出 I_2 , 如果先在溶液中加入氟化物, 上述反应会不会发生, 为什么?

4. 已知下列电势图:



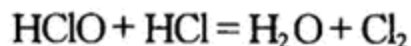
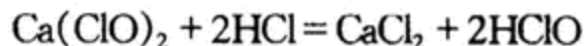
试计算电对 $\text{ClO}_3^- / \text{Cl}_2$ 的标准电极电势值。

5. 已知硫在酸性条件下部分电势图:



在酸性条件下硫能否发生歧化反应生成 H_2S 和 H_2SO_3 ? 为什么?

6. 漂白粉和 HCl 反应放出氯气, 反应如下:

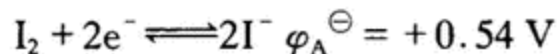
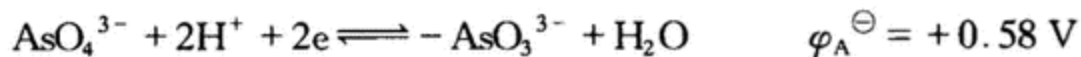


试用标准电极电势进行解释。

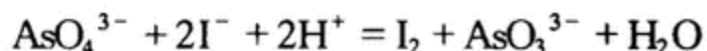
7. 若用 MnO_2 与盐酸反应, 能顺利地产生 Cl_2 , 盐酸的最低浓度应是多少?

8. 将 0.1 mol 的 I_2 溶解在 1.0 L , $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 溶液中而得到 I_3^- 溶液, 计算生成反应的 I_3^- 溶液中 I_2 的浓度。已知 I_3^- 生成反应的 $K^\ominus = 0.752$ 。

9. 已知:



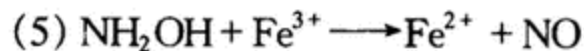
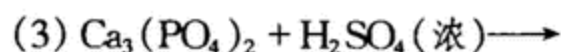
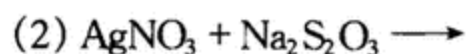
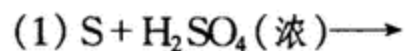
AsO_4^{3-} 、 AsO_3^{3-} 、 I^- 各离子浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对于下列反应：



求：(1)该反应的平衡常数；(2)反应能正向进行的最大 pH；(3)pH=5 时，正反应的电池电动势 E 值和 $\Delta_r G_m$ 值。

10. 根据电极电势比较 KMnO_4 和 MnO_2 与盐酸 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 反应生成 Cl_2 的反应趋势。

11. 完成并配平下列反应



12. 写出 Zn 同硝酸反应生成下列各产物的反应式：(1)NO；(2) N_2O ；(3) N_2 ；(4) NH_4NO_3 。

13. 有 4 种干燥剂： P_2O_5 、无水 CaCl_2 、 NaOH 和浓 H_2SO_4 。欲除去下列气体中的水分，各选用哪种干燥剂？为什么？(1)氢气；(2)硫化氢；(3)氨水；(4)二氧化碳。

第十四章

广义氧化还原反应

内容提要 原子核外邻近区域里价电子出现的几率发生改变的反应,叫广义氧化还原反应。它包括了酸碱反应、沉淀溶解反应、配位反应和以“电子得失”定义的氧化还原反应。相应的“四大平衡”归为广义氧化还原平衡。这些反应进行的方向、顺序和限度都可用电极电势来判断和计算。化学平衡的移动是在一定条件下电极电势发生改变后对反应产生的必然影响。广义氧化还原反应概念的提出,将使无机化学反应趋于系统化。

14.1 关于广义氧化还原反应的基本概念

在前面几章里,我们学习了普通化学的基本理论,现在我们运用已学到的知识,回过头去,讨论一下无机化学反应的有关内容,争取使我们的相关知识系统化,达到一个新的认识水平。

14.1.1 实物微粒的二象性和氧化还原概念

在原子结构中,我们已了解到实物粒子具有波动性和微粒性。原子中电子的运动不像我们日常生活中的物体运动那样,同时具有准确的动量和坐标,电子的运动状态是用波函数来描述的。然而,在以前关于氧化还原的定义却说:凡是有电子得失(或氧化数发生改变)的反应叫氧化还原反应。在这个定义中没有反映出电子的波动性,仅仅体现出微粒性,显然没有全面地表达氧化还原反应的实质。

原子中电子的波函数 ψ_{AO} 表示了电子在原子中的运动状态;分子中电子的波函数 ψ_{MO} 表示了分子中的电子运动状态。这两个波函数当然是不同的。根据实物粒子波粒二象性的统计解释,波函数的平方(ψ^2)表示电子在空间某个微体积内出现的几率。当原子生成分子发生氧化还原反应时,波函数发生改变,也就是价电子在原子核外邻近区域里的几率发生改变,而不是电子简单的得与失。

因此,我国的化学工作者龚兆胜、赵正平提出了关于氧化还原的新概念:反应中,凡是原子核外

邻近区域里价电子出现的几率发生改变的反应叫氧化还原反应。使核外邻近区域里电子几率增大的反应叫还原反应,对应的物质叫氧化剂;使核外邻近区域里电子几率减小的反应叫氧化反应,对应的物质叫还原剂。

14.1.2 关于几率变化的判断

几率改变情况可以这样判断:

① 在氧化数发生改变的反应中,凡氧化数增大的元素,可以认为是该元素的原子核外电子出现的几率变小;而氧化数减小的元素,则该原子核外电子出现的几率变大。

② 在氧化数没有发生改变的反应中,由于在分子中,即使是典型的离子键,也有一定的共价成分,所以,由分子变为离子时,可以认为阳离子周围电子出现的几率变小,而阴离子周围电子出现的几率变大。

例 14-1 $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$,在这个反应中氢的氧化数增大,在 H_2O 中 H 核的邻近区域里电子出现的几率变小,而 H_2O 中 O 的核外邻近区域里电子出现的几率变大。

例 14-2 $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$,在这个反应中, H^+ 带一个完整的正电荷,在 HCl 中是共价键,H 只带部分正电荷,所以,在此反应中 H^+ 的邻近区域里电子出现的几率变小了。

③ 经“整化”处理后,几率变化为零或为整数,将更容易判断(见 14.2.1)。

上述氧化还原反应的新概念,包括元素的氧化数发生改变的反应和元素的氧化数没有发生改变的反应,即包括了所有的无机反应,故称之为广义氧化还原反应。

14.2 广义氧化还原反应中的电极电势

凡是溶液中的氧化还原反应,就应有相应的电极电势。为了达到这个目的,首先必须使每个反应能被设计成可逆电池反应。

14.2.1 各种类型的电池反应

① 氧化数发生改变的氧化还原反应。在溶液中元素的氧化数发生改变的反应都可以作为电池反应,从而设计出一个可逆原电池,这是我们在前面已学过的内容,就不赘述了。

下面介绍的是元素的氧化数没有发生改变的氧化还原反应如何设计成电池反应。

② 酸碱中和反应:

例 14-3 酸碱中和反应的实质是:

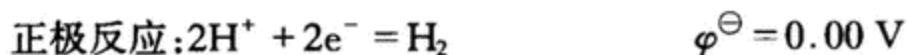


反应中 H^+ 仅得到部分负电荷, OH^- 也只失去部分负电荷,即“得失”的电荷不是整数。如果在上式两边同时加上 H_2 :



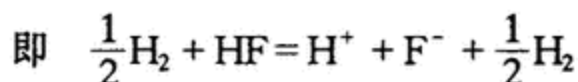
并不改变反应的热力学性质,但这时,若以上述反应来设计可逆电池,则有

负极反应: $2\text{OH}^- + \text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\varphi^\ominus = -0.826 \text{ V}$

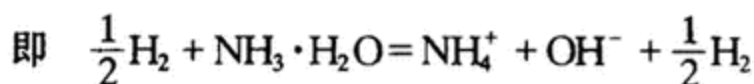
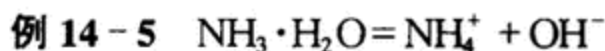
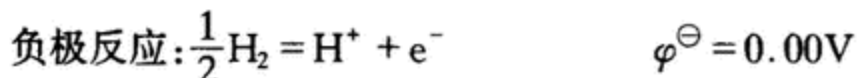


负极反应中失去的 2mol 电子可以认为是 OH^- 和 H_2 共同提供的。这样就把原来“得失”的不为整数的电子,化为整数了,我们把这种处理方法称为“整化”。其它各类元素的氧化数没有发生改变的反应,都可采用这种方法进行处理,使之得失电子数为整数,并用来设计可逆电池。

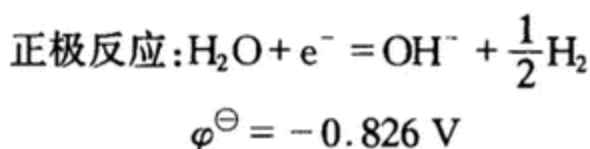
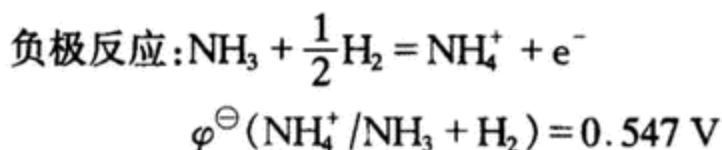
③ 电离反应:



以此设计可逆电池,则有



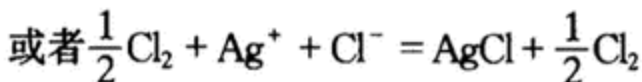
其可逆电池的电极反应是



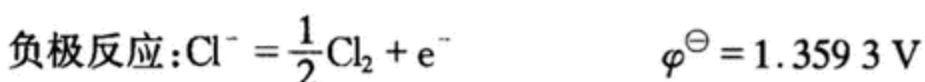
④ 沉淀反应:



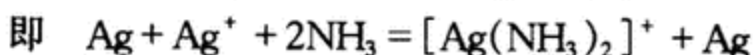
其可逆电池的电极反应是



则有:



⑤ 配位反应:



其可逆电池的电极反应是

负极反应: $\text{Ag} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{e}^-$

$$\varphi^\ominus[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag} + \text{NH}_3] = 0.373 \text{ V}$$

正极反应: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$

$$\varphi^\ominus = 0.799 \text{ V}$$

上述例子说明,用“整化”的方法,可以把溶液中任何类型反应设计成一个可逆电池反应,并使“得失电子数”为整数。

14.2.2 电极电势

在上述各种广义氧化还原反应中,它们相应的电极电势可以由下述三种方法得到。

① 直接由电极反应测定。对于每一个可逆电极,原则上都可以用实验方法直接测定它的电极电势,这是最基本的方法。

② 由热力学数据计算出电极电势。先求得反应的标准吉布斯自由能变 ΔG^\ominus , 然后由 ΔG^\ominus 计算出 φ^\ominus 。

例 14-8 求 $\text{HF} + \text{e}^- = \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{F}^-$ 的 $\varphi^\ominus(\text{HF}/\text{H}_2 + \text{F}^-)$

因为在 $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{HF} = \text{H}^+ + \text{F}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2$ 的反应中

$$\begin{aligned}\Delta G^\ominus &= \Delta G^\ominus(\text{H}^+) + \Delta G^\ominus(\text{F}^-) + \Delta G^\ominus(\text{H}_2) - \Delta G^\ominus(\text{H}_2) - \Delta G^\ominus(\text{HF}) \\ &= \Delta G^\ominus(\text{H}^+) + \Delta G^\ominus(\text{F}^-) - \Delta G^\ominus(\text{HF}) \\ &= 0 + (-276.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-294.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 18.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

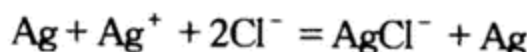
$$\begin{aligned}\text{又 } \Delta G^\ominus &= -nF(\varphi_+^\ominus - \varphi_-^\ominus) \\ &= -nF\varphi_+^\ominus \quad (\varphi_-^\ominus = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus = 0)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{故 } \varphi_+^\ominus &= \varphi^\ominus(\text{HF}/\text{H}_2 + \text{F}^-) = \frac{\Delta G^\ominus}{-nF} \\ &= -0.188(\text{V})\end{aligned}$$

③ 由平衡常数 K 计算电极电势。一个反应的平衡常数可用化学分析法、电化学法或其它方法测得。由平衡常数也可计算出电极电势。

例 14-9 已知 $\text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{AgCl}_2^-$, $\lg K_f^\ominus = 4.75$, 求 $\text{AgCl}_2^- + \text{e}^- = \text{Ag} + 2\text{Cl}^-$ 的 $\varphi^\ominus(\text{AgCl}_2^-/\text{Ag} + \text{Cl}^-)$ 。

原反应可改写为:



其可逆电池的电极反应是

正极反应: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag} \quad \varphi_+^\ominus = 0.799 \text{ V}$

负极反应: $\text{Ag} + 2\text{Cl}^- = \text{AgCl}_2^- + \text{e}^- \quad \varphi_-^\ominus = ? \text{ V}$

因为 $\Delta G^\ominus = -nF(\varphi_+^\ominus - \varphi_-^\ominus)$

$$= -RT \ln K^{\ominus}$$

故

$$\lg K^{\ominus} = \frac{nF(\varphi_+^{\ominus} - \varphi_-^{\ominus})}{2.303RT}$$

$$\lg K^{\ominus} = \frac{n(0.799 - \varphi_-^{\ominus})}{0.059}$$

$$\varphi_-^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{AgCl}_2^- / \text{Ag} + \text{Cl}^-) = 0.519 \text{ V}$$

总之,由以上几种方法可以得到各种类型的广义氧化还原反应(如酸碱、沉淀、配位反应等)中相应的电极电势。部分广义氧化还原电极电势见表 14-1。

表 14-1 部分广义氧化还原电极电势

电 极 反 应	$\varphi^{\ominus} / \text{V}$
$\text{HS}^- + \text{e}^- = \text{S}^{2-} + \frac{1}{2} \text{H}_2$	-0.83
$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{OH}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2$	-0.828
$\text{HCO}_3^- + \text{e}^- = \text{CO}_3^{2-} + \frac{1}{2} \text{H}_2$	-0.610
$\text{HCN} + \text{e}^- = \text{CN}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2$	-0.55
$\text{NH}_4^+ + \text{e}^- = \text{NH}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2$	-0.547
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- = 2\text{CN}^- + \text{Ag}$	-0.45
$\text{H}_2\text{S} + \text{e}^- = \text{HS}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2$	-0.413
$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{e}^- = \text{HCO}_3^- + \frac{1}{2} \text{H}_2$	-0.376
$\text{HAc} + \text{e}^- = \text{Ac}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2$	-0.281
$\text{HF} + \text{e}^- = \text{F}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2$	-0.188
$\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^- = \text{I}^- + \text{Ag}$	-0.151
$\text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{H}_2$	0.000
$\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e}^- = \text{Br}^- + \text{Ag}$	0.095
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{Ag}$	0.222
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{e}^- = 2\text{NH}_3 + \text{Ag}$	0.373
$\text{HCl} + \text{e}^- = \text{Cl}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2$	0.412
$\text{AgCl}_2^- + \text{e}^- = 2\text{Cl}^- + \text{Ag}$	0.519
$\text{HBr} + \text{e}^- = \text{Br}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2$	0.557
$\text{HI} + \text{e}^- = \text{I}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2$	0.592
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0.799
$\text{AgF}(\text{s}) + \text{e}^- = \text{F}^- + \text{Ag}$	0.950

14.3 电极电势的应用

广义氧化还原电极电势,与原来意义上的氧化还原电极电势实际上是统一的,并没有什么本质区别。因此,在应用上是相同的。

由于有了统一的 φ^\ominus 标度,水溶液中的四类基本无机反应(酸碱、沉淀、配位、氧还),可以不管反应的类型,皆可用 φ^\ominus 来计算平衡常数,判断反应的方向和判断反应的顺序。

但是,对于在反应中核外价电子出现的几率不正好为 0 和 1 的反应,即元素的氧化数没有发生改变的反应,为了便于分析,仍要采用“整化”处理的方法。即在反应式的两边同加上某种物质(通常是单质),使“得失”电子数为整数。

14.3.1 广义氧化还原反应进行的方向

当一个反应能正向自发进行时,必有 $\Delta G < 0$

即 $\varphi_+ > \varphi_-$

例 14-9 判断 $\text{HF} = \text{H}^+ + \text{F}^-$ 在标准状态下的反应方向

即 $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{HF} = \text{H}^+ + \text{F}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2$

判断正负极

正极: $\text{HF} + \text{e}^- = \text{F}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2 \quad \varphi_+^\ominus = -0.188 \text{ V}$

负极: $\frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{H}^+ + \text{e}^- \quad \varphi_-^\ominus = 0.00 \text{ V}$

今 $\varphi_+ < \varphi_-$

故在标准条件下,上述反应不能正向进行,只能逆向进行。

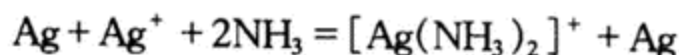
例 14-10 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$, 即



$$\varphi_+^\ominus = \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V} \quad \varphi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag} + \text{Cl}^-) = 0.222 \text{ V}$$

$\varphi_+^\ominus > \varphi_-^\ominus$ 在标准条件下反应正向进行。

例 14-11 $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, 即



$$\varphi_+^\ominus = \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$$

$$\varphi_-^\ominus = \varphi^\ominus[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2/\text{Ag} + \text{NH}_3] = 0.373 \text{ V}$$

$$\varphi_+^\ominus > \varphi_-^\ominus \quad \text{此时反应正向进行}$$

对于一些稍复杂的反应,如以前讲的沉淀转化的反应,也可用 φ^\ominus 来判断,而免去了用平衡常数需要换算的麻烦。

例 14-12 欲判断反应 $2\text{Cl}^- + \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 2\text{AgCl} + \text{CrO}_4^{2-}$ 能否自发地向右进行。过去是用平衡常数换算出各离子的溶解度,再进行判断,是比较麻烦的。现在,可用 φ^\ominus 直接判断

$$\varphi_{+}^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{CrO}_4^{2-} + \text{Ag}) = 0.464 \text{ V}$$

$$\varphi_{-}^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{AgCl}/\text{Cl} + \text{Ag}) = 0.222 \text{ V}$$

$$\varphi_{+}^{\ominus} > \varphi_{-}^{\ominus} \quad \text{此时反应正向进行。}$$

对于同时可能存在两个平衡的竞争反应,用 φ^{\ominus} 来判断反应方向,就显得简单明了。

例 14-13 $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$

即



$$\varphi_{+}^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{AgCl}/\text{Ag} + \text{Cl}^-) = 0.222 \text{ V}$$

$$\varphi_{-}^{\ominus} = \varphi^{\ominus}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag} + \text{NH}_3] = 0.373 \text{ V}$$

$$\varphi_{+}^{\ominus} < \varphi_{-}^{\ominus}$$

在标准条件下,反应只能逆向进行。实际上 $2.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水,1 L 只能溶 0.1 mol 的 AgCl。而 $\text{AgCl} + 2\text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{Cl}^-$ 这个反应,在标准条件下是能正向自发进行的,因为

$$\varphi_{+}^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{AgCl}/\text{Ag} + \text{Cl}^-) = 0.222 \text{ V}$$

$$\varphi_{-}^{\ominus} = \varphi^{\ominus}[\text{Ag}(\text{CN})^-/\text{Ag} + \text{NH}_3] = -0.45 \text{ V}$$

$$\varphi_{+}^{\ominus} > \varphi_{-}^{\ominus}$$

14.3.2 广义氧化还原反应进行的顺序

在一个体系中,当可能有几种氧化还原反应发生时,往往是最强的还原剂与最强的氧化剂首先发生反应。换句话说,在某种条件下(如反应速度基本相近时),所有可能进行的氧化还原反应中,电极电势差别最大的电对间首先进行反应。这个原则也适用于广义氧化还原反应。

例如,在溶液中有 Cl^- 、 Br^- 、 I^- ,当加入 AgNO_3 时,反应的顺序是先生成 AgI,其次是 AgBr,最后生成的是 AgCl。因为它们相对应的电极电势差的大小顺序就是如此。这可由它们的电极电势很容易地看出:

$$\varphi^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$$

$$\varphi^{\ominus}(\text{AgI}/\text{I}^- + \text{Ag}) = -0.151 \text{ V}$$

$$\varphi^{\ominus}(\text{AgBr}/\text{Br}^- + \text{Ag}) = 0.095 \text{ V}$$

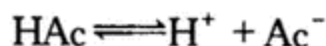
$$\varphi^{\ominus}(\text{AgCl}/\text{Cl}^- + \text{Ag}) = 0.222 \text{ V}$$

14.3.3 广义氧化还原反应进行的限度

反应的限度可以由它的平衡常数看出,而平衡常数可由电极电势算出,即

$$\lg K^{\ominus} = \frac{nF(\varphi_{+}^{\ominus} - \varphi_{-}^{\ominus})}{2.303RT}$$

例 14-14 利用 φ^{\ominus} 求 HAc 的电离平衡常数,因为



$$\text{即} \quad \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2$$

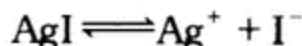
$$\text{查表} \quad \varphi_{+}^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{HAc}/\text{Ac}^- + \text{H}_2) = -0.281 \text{ V}$$

$$\varphi_{-}^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = 0.00 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \lg K^{\ominus} &= \frac{1 \times 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} (-0.281 \text{ V} - 0.00 \text{ V})}{2.303 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} \\ &= -4.75 \text{ V} \end{aligned}$$

$$K^{\ominus} = 1.78 \times 10^{-5}$$

例 14-15 利用 φ^{\ominus} , 求 AgI 的溶度积常数。因为



即 $\text{Ag} + \text{AgI} \rightleftharpoons \text{Ag}^{+} + \text{I}^{-} + \text{Ag}$

查表 $\varphi_{+}^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{AgI}/\text{Ag} + \text{I}^{-}) = -0.151 \text{ V}$

$$\varphi_{-}^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$$

$$\text{则 } \lg K^{\ominus} = \frac{1 \times (-0.151 \text{ V} - 0.799 \text{ V})}{0.0592 \text{ V}}$$

$$K^{\ominus} = 8.97 \times 10^{-17}$$

例 14-16 利用 φ^{\ominus} , 求 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}$ 的形成平衡常数 (K_f^{\ominus})。

由 $\text{Ag}^{+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}$

即 $\text{Ag} + \text{Ag}^{+} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+} + \text{Ag}$

查表 $\varphi_{+}^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$

$$\varphi_{-}^{\ominus} = E^{\ominus}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{+}/\text{Ag} + 2\text{NH}_3] = 0.373 \text{ V}$$

$$\lg K^{\ominus} = \frac{1 \times (0.799 \text{ V} - 0.373 \text{ V})}{0.0592 \text{ V}}$$

$$K^{\ominus} = 1.57 \times 10^7$$

例 14-17 利用 φ^{\ominus} , 求水解平衡常数。



即 $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{Ac}^{-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{OH}^{-} + \frac{1}{2}\text{H}_2$

其正极反应 $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^{-} = \text{OH}^{-} + \frac{1}{2}\text{H}_2$ $\varphi_{+}^{\ominus} = -0.828 \text{ V}$

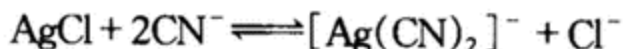
负极反应 $\text{Ac}^{-} + \frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{HAc} + \text{e}^{-}$ $\varphi_{-}^{\ominus} = -0.281 \text{ V}$

$$\lg K^{\ominus} = \frac{1 \times [-0.828 \text{ V} - (-0.281) \text{ V}]}{0.0592 \text{ V}}$$

$$K^{\ominus} = 5.76 \times 10^{-10}$$

$$(K_h = K_w/K_a = 10^{-14}/1.78 \times 10^{-5} = 5.6 \times 10^{-10})$$

例 14-18 利用 φ^{\ominus} , 求沉淀配位竞争平衡常数。



即 $\text{Ag} + \text{AgCl} + 2\text{CN}^{-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-} + \text{Cl}^{-} + \text{Ag}$

其正极反应 $\text{AgCl} + \text{e}^{-} = \text{Ag} + \text{Cl}^{-}$ $\varphi_{+}^{\ominus} = 0.222 \text{ V}$

负极反应 $\text{Ag} + 2\text{CN}^{-} = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-} + \text{e}^{-}$ $\varphi_{-}^{\ominus} = -0.45 \text{ V}$

$$\lg K^{\ominus} = \frac{1 \times [0.222 \text{ V} - (-0.45) \text{ V}]}{0.0592 \text{ V}}$$

$$K^{\ominus} = 2.24 \times 10^{11}$$

$$\begin{aligned} \{K_{\text{竟}} = K_f[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] \cdot K_{sp}(\text{AgCl}) &= 1.3 \times 10^{21} \times 1.8 \times 10^{-10} \\ &= 2.3 \times 10^{11}\} \end{aligned}$$

上述几例说明,利用电极电势,不仅可以计算出各类反应的平衡常数,而且比以往的各种计算平衡常数的方法更简捷,其优点是显而易见的。

目前,关于化学反应的计算,基本上是对平衡状态时的计算,知道了平衡常数就完全可以进行这方面的计算。这部分知识在前面已学过,就不再重复。

14.4 广义氧化还原反应的平衡移动

化学平衡的移动,实际上就是当改变反应条件时,改变了反应的方向,然后达到新的平衡。当浓度、压力、温度改变时,就会改变电极电势,从而改变反应方向。

14.4.1 浓度对平衡移动的影响

例 14-19 讨论改变 H^+ 、 Ac^- 的浓度对 HAc 电离平衡的影响。

由 $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$

即 $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2$

(+) $\text{HAc} + \text{e}^- = \text{Ac}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2$ $\varphi_+^{\ominus} = -0.281 \text{ V}$

(-) $\frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{H}^+ + \text{e}^-$ $\varphi_-^{\ominus} = 0.00 \text{ V}$

由能斯特方程知

$$\varphi_+ = \varphi_+^{\ominus} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{C(\text{HAc})/C^{\ominus}}{C(\text{Ac}^-)/C^{\ominus} [P(\text{H}_2)/P^{\ominus}]^{\frac{1}{2}}}$$

$$\varphi_- = \varphi_-^{\ominus} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{C(\text{H}^+)/C^{\ominus}}{[P(\text{H}_2)/P^{\ominus}]^{\frac{1}{2}}}$$

由于

$$\varphi_+^{\ominus} - \varphi_-^{\ominus} = \frac{0.0592}{n} \lg K^{\ominus}$$

若令

$$Q = \frac{[C(\text{H}^+)/C^{\ominus}] \cdot [C(\text{Ac}^-)/C^{\ominus}]}{C(\text{HAc})/C^{\ominus}}$$

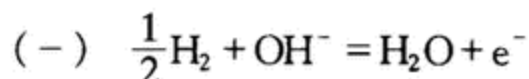
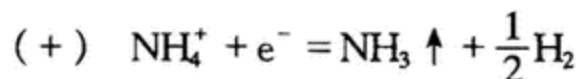
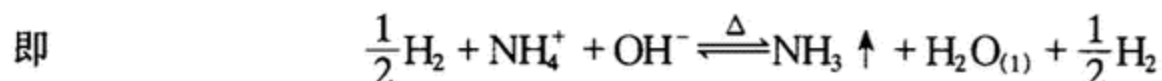
则

$$\varphi_+ - \varphi_- = \frac{0.0592}{n} \lg \frac{K^{\ominus}}{Q}$$

当增大 $[\text{H}^+]$ 或 Ac^- 的浓度时, $Q > K^{\ominus}$, $\ln \frac{K^{\ominus}}{Q} < 0$, $\varphi_+ < \varphi'_-$, 反应逆向进行, 即平衡向左移动。

由上例同时可以看出,所谓同离子效应,实际上是影响了其电极电势,从而影响反应的方向,使平衡发生移动。

14.4.2 压力对平衡移动的影响



$$\varphi_+ = \varphi_+^\ominus + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{C(\text{NH}_4^+)/C^\ominus}{[P(\text{NH}_3)/P^\ominus] \cdot [P(\text{H}_2)/P^\ominus]^{\frac{1}{2}}}$$

$$\varphi_- = \varphi_-^\ominus + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{1}{[C(\text{OH}^-)/C^\ominus] \cdot [P(\text{H}_2)/P^\ominus]^{\frac{1}{2}}}$$

$$\text{令 } Q = \frac{P(\text{NH}_3)/P^\ominus}{[C(\text{NH}_4^+)/C^\ominus] \cdot [C(\text{OH}^-)/C^\ominus]}$$

同样可得:

$$\varphi_+ - \varphi_- = \frac{0.0592}{n} \lg \frac{K^\ominus}{Q}$$

当反应达到平衡后,再增加压力,则 $Q > K^\ominus$, $\lg \frac{K^\ominus}{Q} < 0$, $\varphi_+ < \varphi'_-$, 平衡将逆向移动。

当平衡时, $\varphi_+ = \varphi_-$, 再增加压力, $P(\text{H}_2)$ 对 φ_+ 、 φ_- 的影响是相同的, 但由于 $P(\text{NH}_3)$ 增大其电势 φ'_+ 变小, 将使 $\varphi'_+ < \varphi_+$, 即 $\varphi'_+ < \varphi_-$, 故反应逆向进行。

14.4.3 温度对平衡移动的影响

温度改变时, 必然影响到电极电势的改变, 能斯特方程是在等温过程中得到的, 故方程式中温度 T 不能当作变量, 也就是说, 温度改变时, 电极电势不能由能斯特方程进行计算。

温度对平衡移动的影响, 可以由下式判断

$$\lg \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

也可以由电动势来判断。由吉布斯-亥姆霍兹公式

$$T \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = \Delta_r G - \Delta_r H$$

和 $\Delta G = -nF\epsilon$ 得

$$nF\epsilon = -\Delta_r H + nFT \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p$$

与 $\Delta_r H = \Delta G + T\Delta S$ 比较, 得

$$T\Delta S = nFT\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_p = Q_R$$

当反应放热时, $Q_R < 0$, 即 $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_p < 0$ 。这说明对于一个放热反应, 电动势随温度的变化率为负值, 升高温度, 电动势将下降。当一个放热反应达到平衡时, 这时 $\Delta G = 0$, 电动势 $\epsilon = 0$; 升高温度, 电动势下降, 即 $\epsilon < 0$, 反应将向逆方向进行, 即平衡向左移动。

对于一个吸热反应, $Q_R > 0$, $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_p > 0$, 电动势随温度升高而升高。反应处于平衡时, $\epsilon = 0$; 升高温度, $\epsilon > 0$, 反应向正方向进行, 即平衡向右移动(注: 这里的放热和吸热, 实指反应在可逆电池中进行时的热效应)。当然, 当体系不做非体积功时(在这里不作电功时), $\Delta G = -nF\epsilon = 0$, 由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 知, $\Delta H = T\Delta S = Q_R$, 即可逆热 Q_R 也就是可逆反应的热效应 ΔH 。

催化剂不影响电极电势, 故对平衡移动没有影响。

总之, 广义氧化还原反应的平衡移动方向, 都可以用电极电势(或电动势)来进行判断。

14.5 广义氧化还原反应方程的配平

由前述有关例子可以看出, 无论是酸碱、沉淀、配位反应, 还是原来意义上的氧化还原反应, 都可以写出电极反应(即半反应)。那么, 这些反应方程式都可以用离子—电子法进行配平。

上述理论和方法, 对于多元酸碱的平衡等也是适用的。只是处理起来复杂一点, 在这里就不作介绍了。

在本章中, 通过回顾前面已学过的知识, 抓住实物粒子具有波粒二象性的本质, 指出过去关于氧化还原概念中忽略了的电子具有波动性的事实, 阐述了广义氧化还原的新概念。从而使溶液中四类反应(酸碱、沉淀、配位、氧化还原)归为一类反应; 用电极电势统一地判断反应进行的方向、顺序和计算反应进行的程度; 用电极电势来解释化学平衡移动。这样使我们前面学过的知识进一步系统化。

思考题

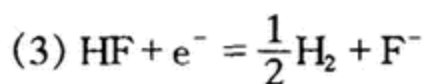
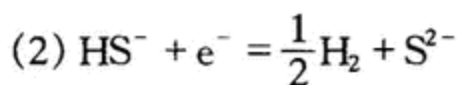
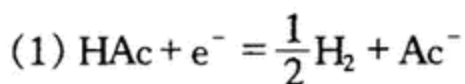
1. 根据广义氧化还原反应的概念, 试分析化学反应的本质是什么?
2. H_2S 在水中是分步电离的, 试以各步的电离反应, 设计出原电池反应。
3. 有关化学反应式的计算, 目前都是对平衡状态的计算, 归纳一下学习了广义氧化还原反应后的计算, 与以前的计算会有哪些不同?
4. 试用有关电极电势(或电动势)的知识, 叙述溶度积规则。

习题

1. 写出以下列反应设计原电池时的电池反应和电极反应。



2. 根据附录中的电离平衡常数计算下列电极反应的电极电势。



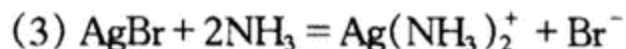
3. 用电极电势判断下列反应在标准状态下反应进行的方向。



4. 用表 14-1 中的数据, 计算下列反应的平衡常数。



5. 用电极电势求下列反应的平衡常数



6. 用两种方法(直接用平衡常数和用电极电势)计算在 0.2 L $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水中能溶解 AgBr 多少克?

7. 用两种方法(直接用平衡常数和用电极电势)计算在标准状态下 NaAc 水溶液的 pH?

第十五章

化学与环境保护

内容提要 环境问题是当今世界面临的重大问题之一。人类各种活动产生许多有毒有害物质污染了环境,对自然资源不适当的开发引起资源减少、生态环境恶化,这些都将直接威胁人类生活。人们必须树立起环境意识,治理污染,保护环境,保持资源的再生增殖能力和持续利用能力,才能使人类生活环境得到保证。本章简单介绍环境和环境保护的基本知识,阐述环境污染及防治的化学原理。

15.1 环境与环境化学

15.1.1 环境与环境污染

环境可分为自然环境和社会环境两种。自然环境是指人类赖以生存和发展的物质条件,如阳光、气候、空气、水、岩石、土壤、动植物等各种因素的总和;社会环境是指在自然环境的基础上,人类通过有意识的社会活动所创造的人工环境。它包括由人工形成的物质、能量和精神产品,以及人类活动中所形成的人与人之间的关系或称为上层建筑。因此,环境科学的研究对象是一个自然界与人类本身的复杂系统。

环境的中心事物是人。因此,一般我们所说的环境泛指人类的生存环境,即环绕于人类周围的各种自然要素的总和。自然要素可形象划分为几个自然圈,即大气圈、水圈、土石圈和生物圈。它们之间相互制约,相互影响,处于一种动态平衡之中。

生物圈包括人、动植物和微生物等。生物圈中的生物群落与其周围的自然环境构成的整体,称为生态系统。任何一个生态系统都包括生产者(如绿色植物)、消费者(如绿色植物以外的生物)、分解者(如真菌、细菌)和非生物物质(如水、气、矿物等)。它们相互制约、不断变化,构成了生气勃勃的生态系统(自然界)。生态系统在一定条件下、一定时间内表现为相对稳定的状态,称为生态系统的平衡。当生态系统遭受自然或人为因素的影响而破坏了原有的平衡时,称为生态平衡失调。由吕·查德里原理可知,平衡就朝减弱这个改变的方向移动。这种自然界各生态系统对某些外来的改

变(主要是化学物质的引入)有一定的抵抗和净化能力,人体对某些化学物质或病菌的抵抗和分解能力被称之为环境的自净能力,这种自净能力是有限度的。当各种影响超出环境自净能力的限度时,生态平衡便会遭到不可逆转的严重破坏——此时称为环境污染。显然,环境污染主要是由于人类生产、生活过程中,不适当地输入某些有害物质和能量,干扰和破坏了人类与环境之间的生态平衡。进入环境中,能直接或间接危害人类的物质称为污染物,当污染物超过环境自净能力、损害了众多人体的正常机能时,便形成了公害。环境污染的来源众多,主要为工、农业生产、工程技术的实施、能源利用及交通运输、都市的恶性膨胀、自然资源不适当的大规模开采、土地利用的过度强化、盲目改造自然环境等等。

20 世纪 50 年代后,世界发达国家的环境污染日益突出,公害频频发生,成为制约经济发展的重要因素。如英国伦敦的烟雾事件,美国洛杉矶光化学烟雾事件,日本的甲基汞效应、臭氧层破坏、酸雨等问题已成为全球性环境问题。

当前我国面临的环境问题相当严峻。主要有两个方面:一是以城市为中心的环境问题;二是以农业为中心的生态破坏问题。前者的污染问题仍在加剧并向农村蔓延。城市飘尘严重超标,地下水硬度增大,水位下降、水源紧缺,污染加剧。城市空气中 SO_2 含量居高不下,固体废物污染面大,噪声污染严重。除此之外,全国气温偏高,酸雨污染严重,耕地减少,草原退化、土地沙化,盐碱化严重。据不完全统计,仅大气和水污染造成的直接经济损失就占国民生产总值的 4%~8%,我国的环境状况已到了非解决不可的程度。

15.1.2 环境保护与环境化学

环境保护就是运用现代环境科学的理论和方法,在合理开发利用自然资源的同时,研究环境污染的根源和危害,有计划地保护环境,控制环境污染,进而保护人类健康,促进人类与环境协调的可持续性发展,达到保持生态平衡的目的。

环境保护问题是科学技术问题,但首先是政治经济问题。经济的发展和环境问题存在着固有的内在联系。近代发生的公害事件及自然生态平衡的破坏一再给人类敲响了警钟,也唤醒了人类环境意识。环境污染造成的损害是多方面的、长期的、严重的全球性问题。1972 年联合国人类环境会议上决定每年 6 月 5 日为“世界环境日”。环境保护已是全人类共同的心声。

中国政府十分重视环境保护问题。先后制定和实施了有关法规、标准,使环境保护成为我国的基本国策,对促进社会经济和环境保护的协调发展起到了决定性的作用。

环境保护的发展亦有赖于环境科学技术的进步。环境科学是一门综合科学,环境化学是其重要的分支之一。环境化学是研究化学物质(主要的污染物质)在环境中的运动规律及其对生物、生态影响的科学。环境化学的研究涉及两方面内容:一是从化学学科的基础考虑出发,研究环境中出现的各种化学现象,在一定的深度和广度上对局部环境进行化学特征的研究;对人类开发利用自然资源和自然环境时所引起的环境影响、生物效应进行化学评价;为改善和保护环境、人体健康提供化学方面的基础性资料。另一方面是从较广义的范围用化学的原理和方法阐明、认识 and 解决环境问题,包括环境分析化学、环境污染化学和环境控制化学等方面。环境化学的研究重点是环境污染化学,包括污染物来源、分布、迁移、转化和归宿等。它对综合评价环境质量变化、预测发展趋势、控制污染(综合利用的途径和技术方面)都具有重要的作用。本章后续内容将利用环境化学的一些成

果,简要论述大气、水、土壤的污染及其防治方法。

15.2 大气污染及其防治

15.2.1 大气污染

大气是多种气体的混合物。按体积百分数计:氮占 78.07%,氧占 20.94%,氩占 0.93%,其它还有一定比例的微量稀有气体:氦、氖、氫、氙、氡等。通常情况下,大气中还含有二氧化碳(约为 0.32%)和水蒸气,其含量随季节、气象条件、地理条件以及人们的生产和生活活动影响而变化。

大气污染是指由于人类活动和自然过程引起某种物质进入大气,显现出足够的浓度,达到足够的时间,并因此危害了人体舒适、健康,或危害了环境。

空气质量状况可用空气污染指数(API - Air Pollution Index)来评价。计入空气污染指数的项目暂定为二氧化硫(SO_2)、氮氧化物(NO_x)和总悬浮颗粒物(TSP)。这三项分别表示煤烟、汽车尾气和降尘的污染状况。我国空气污染指数与空气质量的标准如下:

空气污染指数(API)	空气质量
0~50	一级(优)
51~100	二级(良)
101~200	三级(轻度污染)
201~300	四级(中度污染)
300 以上	五级(重度污染)

大气污染的污染物为数甚多。若污染物是直接由污染源排出的原始物质,称为一次污染物;若一次污染物与大气中原有成分或几种一次污染物之间发生一系列化学或光化学反应,生成了与一次污染物性质不同的新污染物,称为二次污染物。在大气污染中,二次污染物主要有硫酸烟雾和光化学烟雾。表 15-1 中列出了一些气态污染物。

表 15-1 气态污染物的分类表

污染物种类	一次污染物	二次污染物
硫化合物	$\text{SO}_2, \text{H}_2\text{S}$	$\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{MSO}_4$
碳的氧化物	CO, CO_2	无
含氮化合物	NO, NH_3	$\text{NO}_2, \text{HNO}_3, \text{MNO}_3^*$
碳氢化合物	C_mH_n	醛、酮、过氧乙酰基硝酸酯
卤素化合物	HF, HCl	无

* M代表金属元素。

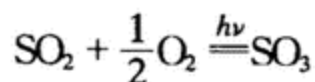
排入大气的污染物中对人类危害最大的主要有:

(1) 粉尘 粉尘是飘浮在大气中的固体颗粒物,其来源很多,成分各异,大小不一,但最主要的来源是工业生产及人民生活中燃料燃烧时产生的烟尘(烟和煤灰)。此外,在开矿、选矿、金属冶炼、固体粉碎加工(如水泥、石粉等)以及化肥、农药施用中,也会产生大量粉尘,进入大气。

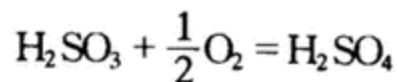
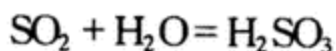
粉尘按其颗粒大小可分为降尘和飘尘两类。降尘的颗粒直径一般大于 $10\ \mu\text{m}$, 能较快降落到地面; 飘尘直径一般小于 $10\ \mu\text{m}$, 常以气溶胶形式长时间飘浮在空中。

粉尘对人体的危害很大, 原因是粉尘的颗粒小、比表面积大, 极易吸附其它物质并为污染物提供催化作用的表面, 从而引起二次污染。二次污染的危害较几种污染物毒性的简单加和更为严重。人长期吸入含有粉尘(尤其是吸附了有害物质的粉尘)的空气, 会引发鼻炎、慢性支气管炎、胸痛、咳嗽、呼吸困难甚至肺癌等病症。据测定, 一般城市每 100g 粉尘中约吸附 $5\ \mu\text{g}$ 3,4 苯并芘^①, 癌症发病率远远高于农村人口 1~3 倍。

众所周知, 发生于 1952 年的英国伦敦烟雾事件, 实际上就是粉尘和 SO_2 、水滴协同作用形成二次污染的结果。来自煤烟中的炭粒以及 Fe_3O_4 , SiO_2 , Al_2O_3 等粉尘形成雾滴的核心, 并有巨大的表面积, 催化了 SO_2 的氧化作用, 其反应为



而煤烟颗粒中的金属离子如 Fe^{2+} , Mg^{2+} 等, 可由雾滴的核心进入溶液, 也催化了水中 SO_2 的氧化作用, 反应如下:



因此, 当三种成分存在, 且有足够浓度时, 很快地形成硫酸雾。该酸雾滴的大小刚好通过呼吸道沉积到肺中, 可溶性物质则进入血液及肺组织, 造成呼吸困难, 危及心脏, 形成慢性或急性疾病, 甚至死亡。

粉尘对气象也可造成影响, 使大气的可见度降低, 减少日光辐射, 对大气起着制冷作用。此外, 金属表面的粉尘易吸湿, 造成金属腐蚀。

粉尘污染在我国相当严重。我国每年由燃煤产生的烟尘排放量相当大, 主要集中在工业发展的大、中城市。

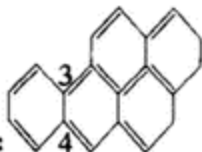
(2) 硫氧化物(SO_x)和酸雨 硫氧化物主要是指二氧化硫(SO_2)和三氧化硫(SO_3), 以及由它们产生的硫酸雾。它们主要来自燃烧含硫的燃料(煤含硫 0.5%~5%, 石油含硫 0.5%~3%)。此外, 金属冶炼厂、硫酸厂也常有大量硫氧化物排入大气。

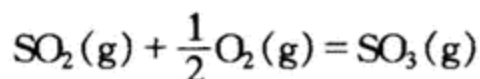
排入大气的硫氧化物, 最初几乎都是二氧化硫。由于 SO_2 分布广, 排放量大, 通常以它作为大气污染的重要指标。当 SO_2 物质的量达 0.3×10^{-6} 时, 会对植物造成严重伤害; 达到 8×10^{-6} 时, 会使人感到难受, 刺激呼吸系统黏膜, 引发支气管炎、哮喘、肺气肿等疾病。

SO_2 能对金属及其制品造成腐蚀, 使纸制品、纺织品、皮革制品变质、变脆和破碎。还可使一些建筑物、金属塑像受到破坏。

SO_2 还可转化为 SO_3

① 3,4 苯并芘可从煤焦油中提炼出来, 其结构式为:





而 SO_3 易与水蒸气作用生成 H_2SO_4 , 会造成更大的危害。所幸的是, 上述反应在没有催化剂时 SO_2 转化为 SO_3 的速率很慢, 通常大气中转化率只有不到 1%; 但若大气中含有粉尘就会起催化作用, 使转化率达到 5%, 在潮湿空气中 SO_3 将生成 H_2SO_4 , 结果可形成硫酸烟雾和酸雨, 造成更严重的污染。

如果大气中 SO_2 含量增加, 大气中的 O_3 和 H_2O_2 可将其氧化成 SO_3 , SO_3 溶入雨水就形成硫酸。当雨水的 pH 小于 5.6 时, 习惯上称为酸雨。酸雨是大气污染的现象之一。酸雨的形成除了 SO_2 成分外, 氮氧化物(NO_x)在大气中反应生成硝酸溶入雨水中也是重要的因素。

酸雨的危害是多方面的。它不仅对人体的健康构成严重威胁, 而且对动物、建筑物、生产设备等均构成危害。例如美国纽约州北部, 阿迪朗达克山脉海拔 600 m 以上的湖泊大多数湖水酸性很高; 加拿大安大略省也有 2 000~4 000 个湖泊变成酸性湖水; 倍受关爱的“国树”——加拿大枫树由于酸雨的侵袭, 就有几百万株枯死。我国重庆市受酸雨危害显著, 邻近的万县地区 65 000 hm^2 松林中, 已有 26% 的松树枯死, 还有 55% 遭到显著危害, 峨眉山山顶冷杉也因酸雨侵害有些已枯死。酸雨使土壤 pH 降低, 影响农作物的正常生长。我国遭受酸雨的农田面积近百万公顷, 每年由此造成的损失十分严重。

此外, 非金属材料(如大理石)长期受到酸雨的侵蚀, 其表面会逐渐脱落; 金属材料遭受酸雨腐蚀被破坏。

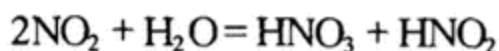
(3) 氮氧化物(NO_x)和光化学烟雾 氮氧化物种类很多, 但在大气中有害的主要是 NO 和 NO_2 。大气中的氮氧化物主要来自燃料(煤和石油)的燃烧过程, 特别是汽车、飞机排放的尾气中含有较大量氮氧化物, 仅一架超音速运输喷气发动机, 每小时排出的气体中就有 203kg 的 NO 气体。此外, 生产硝酸和使用硝酸的工厂, 也常有大量氮氧化物排入大气。

在一般条件下, 空气中的氮和氧不能直接化合成氮氧化物, 当温度高于 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, NO 生成量显著增加。因此, 凡属高温燃烧的场合, 均可能成为 NO 的发生源。

在较低的温度时, NO 能与 O_2 和 O_3 化合生成 NO_2 :



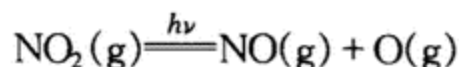
NO_2 溶于水生成硝酸:

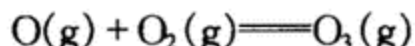


因此, 大气中的氮氧化物以 NO_2 为主, 在潮湿空气中, 能生成硝酸雾, 危害很大。

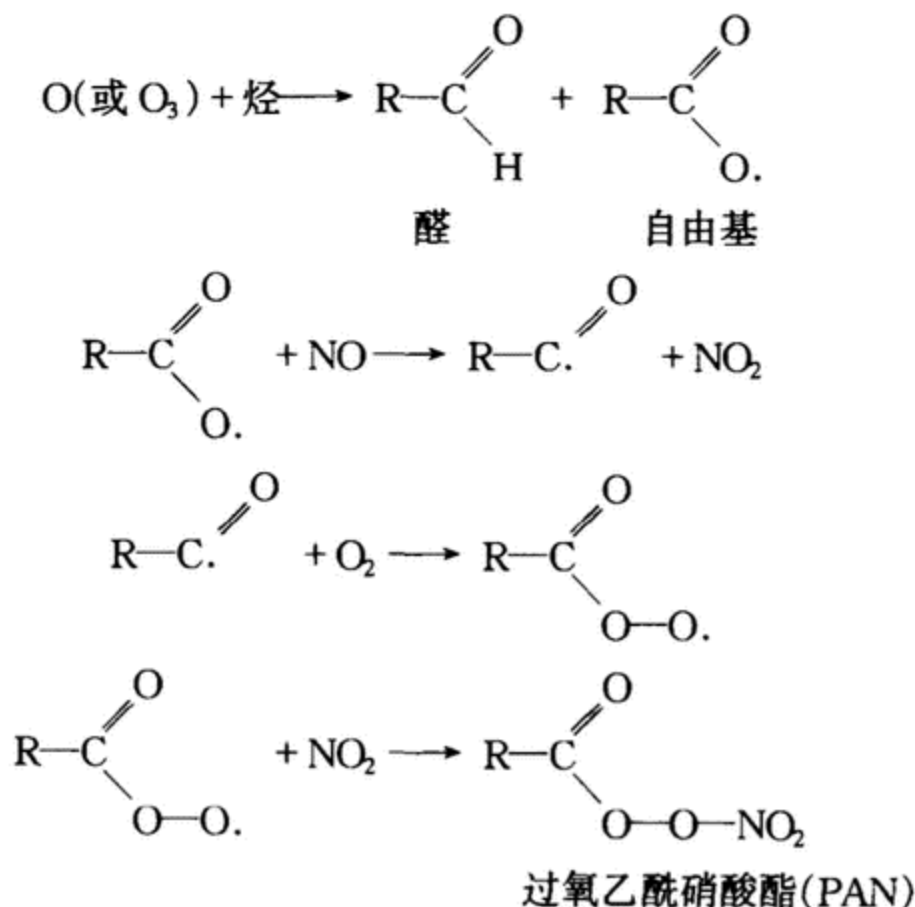
NO 是无色无味的气体, 它能刺激呼吸系统, 并能与血红素结合, 形成亚硝酸基血红素而引起中毒。 NO_2 是棕色、有特殊臭味的气体, 它能严重刺激呼吸系统, 使血红素硝化, 浓度大时, 可导致死亡。

氮氧化物最严重的危害在于它们与烃共存时, 形成光化学烟雾, 烟雾的形成是从 NO_2 的光化学分解开始的:





O_3 (臭氧)也是光化学烟雾的主要组成成分。活泼的氧原子和臭氧都能与烃(主要为烯烃)反应,最终生成醛、酮类和 PAN(过氧乙酰硝酸酯)等产物,形成危害更大的光化学烟雾,其反应如下:



光化学烟雾呈浅蓝色或浅棕色,主要成分是 NO 、 NO_2 、烃类、臭氧、醛类、酮类、PAN 等,具有强烈的刺激性和氧化性,能引起眼睛红肿、喉痛、呼吸困难、头晕目眩、手足抽搐、动脉硬化和机能衰退等。光化学烟雾最早发生在洛杉矶,所以又叫洛杉矶型烟雾。光化学烟雾经常发生在光照强烈的夏季和初秋季节,给人们造成很大的灾难。1955 年洛杉矶烟雾事件中,当地 65 岁以上的老人死亡近 400 人。这种烟雾后来在美国其它一些大城市,以及其它许多工业发达国家也有发生。例如,日本东京 1970 年 7 月 13 日的一次光化学烟雾事件中,受害人数近 6000 余人。我国的兰州市也曾发生过。

由于光化学烟雾中含大量强氧化剂,因此,还能直接损伤树木、庄稼,腐蚀金属,损坏各种设备和建筑物。

(4) 碳氧化物(CO_x)与温室效应 燃料燃烧时,其中多数碳元素与氧化合生成 CO ,然后再进一步与氧化合生成 CO_2 ,前者反应速率比后者快,而且在温度很高时, CO_2 还会分解成 CO 及 O_2 。因此,在燃料燃烧时,总会有 CO 生成;汽车排放的尾气中也含有大量 CO ;各种煤化工厂和石油化工厂也常产生大量 CO 排入大气。

CO 是无色无嗅的气体,大气中的 CO 含量几乎占大气中有毒气体总量的 $1/3$,而且在大气中停留时间很长,一般可达 2~3 年,这就更增加了它的危害性。

人体吸入一氧化碳后,它即与血红蛋白相结合,阻碍了血红蛋白的输氧功能。通常空气中 CO 含量达 10^{-5} (体积分数)时,就会出现轻度 CO 中毒,使人出现头晕、头痛、恶心、疲劳等缺氧症状;当达 10^{-2} (体积分数)时,2 min 内人即窒息死亡。

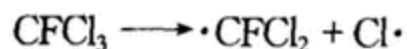
CO₂ 在自然界中本不是有害气体,但由于人类生产活动规模空前扩大,向大气中排放了大量的 CO₂,导致大气微量成分的改变。

据估计,1990 年全世界仅燃烧矿物燃料向大气中排放的 CO₂ 按元素碳计算约为 57 亿 t,而且每年以 3% 的速率继续增加。二氧化碳能吸收地面的长波辐射,对地球起着保温作用,这种现象被称为“温室效应”。如果大气中 CO₂ 含量增加,温室效应也会随之增强。能够导致温室效应的气体,除了二氧化碳外,还有臭氧、甲烷、一氧化二氮、氟里昂等。

由温室效应引发的一系列问题如海平面上升、气候变化等已受到普遍关注。科学家们预言:到 2030 年,地球表面气温上升约 4℃,海平面将上升 20~140 cm,这将对岛国、群岛以及各国沿海城市构成很大威胁,有的甚至会被淹没。

全球变暖还会影响人类健康,例如脑炎等传染病会扩大,病虫害也会加剧。

(5) 氯氟烷烃(CFC)与臭氧层破坏 氯氟烷烃又称“氟里昂”,是一类化学性质稳定的人工合成物质。在大气中不易分解,寿命可长达几十至上百年。氯氟烷烃指的是含氯、氟的烃类化合物。例如 CFCl₃(代号 CFC-11)、CF₂Cl₂(代号 CFC-12)、C₂H₂F₂Cl₂(代号 CFC-13)等。CFC 是完全的工业生产物质,其产量一直在增加,用量也随之增大。如 CFC-11 可作塑料膨胀剂,CFC-12 作冰箱、空调的制冷剂。氯氟烷烃在大气对流层中较稳定,但由于在使用过程中不停地向大气层逸散,当进入大气平流层后,受到强烈的紫外线照射,会发生光分解,产生氯游离基 Cl·,分解产物能与臭氧层中的臭氧分子 O₃ 作用,消耗臭氧。主要反应如下:



这样,氯氟烷烃在臭氧层中以远远快于 O₃ 生成的速率分解 O₃ 分子,造成了臭氧层的破坏。一个 CFC 分子可消耗成千上万个臭氧分子。

千百年来,人类的活动不曾达到平流层的高度,所以臭氧层一直发挥着天然屏障的作用,吸收掉 99% 的太阳紫外线,保护着人类乃至自然界的生态平衡。近年来,人们发现臭氧层正在变薄,而且出现空洞。

早在 20 世纪 80 年代中期,科学家们就测得大气臭氧层有所减少,在南极上空有数量惊人的亏损,已经形成一个“南极臭氧洞”。有资料表明,一个新的臭氧洞将在北半球人口稠密地区上空打开。

臭氧层变薄和出现空洞,意味着有更多的紫外线射达地面。紫外线对生物具有破坏性,对人类皮肤、眼睛和免疫系统能造成损伤,使皮肤癌患者增多。据美国环保局统计,全球臭氧量下降 1%,可使美国每年增加 2 万名皮肤癌患者。

对臭氧层破坏采取防护措施,不是单一的化学问题,也不是地区性问题。世界各国已大声疾呼,要求尽快停止生产氯氟烷烃。联合国环境规划署也建立了臭氧层研究协作委员会。因此,保护臭氧层已成为重要的全球环境保护任务之一。

(6) 室内空气质量问题 人们一般 80% 以上的时间居住在室内。所以,无论家庭、办公室、学校、剧场、商场、餐馆等室内环境的空气质量与人们的健康密切相关。室内人的各种活动、设备家

具、装修材料,以及家庭、厨房烹饪、吸烟等,均可能散发出污染物逸入空气中,使空气成分较户外复杂。虽然浓度一般较低,但长期吸入,后果不能忽视。

室内空气的污染物很多。比如建筑材料可以产生甲醛、有机物、石棉等污染物;吸烟可以产生 CO、NO_x 等;取暖和炊事设施可产生 CO、NO_x、甲醛等;灭蚊蝇的喷雾剂可产生氟化烃类污染物等。这些物质浓度高时,对人的呼吸系统、眼睛产生刺激作用乃至中毒。

为了保证人体健康,居室环境质量是十分重要的。室内采暖方式、炊事炉灶、家具、地板、壁纸、油漆、涂料等均应从环境质量角度出发,考虑到其成分变化与空气污染的关系加以取舍。室内应经常通风换气,把有毒物及时排出。

环境的优劣,直接影响人们和生物的生存。为了保证人类身体健康,我国规定了居住区大气中有害物质最高允许体积质量,如表 15-2 所示。

表 15-2 居住区大气中有害物质最高允许体积质量

物质名称	最高允许值/mg·m ⁻³		物质名称	最高允许值/mg·m ⁻³	
	一 次	日 平 均		一 次	日 平 均
煤 烟	0.15	0.05	氟化物(折算为 F)	0.02	0.007
飘 尘	0.05	0.15	氧化氮(折算为 NO ₂)	0.15	0.10
CO	3.00	1.00	砷化物(折算为 As)	—	0.003
SO ₂	0.50	0.15	H ₂ S	0.01	—
苯 胺	0.10	0.03	Cl	0.01	0.05

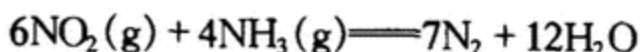
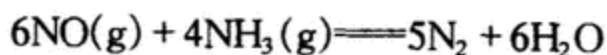
15.2.2 大气污染的防治

大气污染物主要来自燃料的燃烧,其原因:一方面是燃料本身引起的,另一方面则是因为燃烧条件不当所致。因此,防治也需从两方面入手,改变燃料的结构与成分;改进燃烧设备和方法。此外,还要提高大气的自净功能,行之有效的办法是种草、植树、造林、绿化等。利用植物的光合作用,降低 CO₂ 含量。植物的叶片还可吸收某些有害气体。如每千克干枸橘叶可吸收 36.6 g SO₂。而槐树、杨树等阔叶树吸附光化学烟雾、粉尘效果很好。具体防治措施简介如下:

(1) 粉尘的去除 除尘的方法很多。对大颗粒(直径>0.05cm),可以在较大空室内,通过重力沉降去除;对于小于 0.000 1 cm 的颗粒,则多用静电除尘器去除。

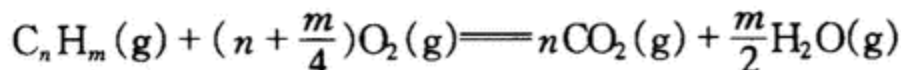
(2) 硫氧化物的去除 SO₂ 和 SO₃ 都是酸性氧化物,可采用氨水、氢氧化钠、碳酸钠和石灰乳 [Ca(OH)₂] 等碱性物质作为吸收剂去除。

(3) 氮氧化物和一氧化碳的去除 NO 和 NO₂ 具有氧化性,采用催化还原法可去除。还原剂可用 NH₃、CH₄ 等。例如,NH₃ 在 CuO—CrO(或 CuCrO₂)催化下可还原氮氧化物,反应如下:



汽车尾气中除含有氮氧化物外,还可能含有烃类和 CO 等还原性污染物。平均每辆汽车行驶 1 km,产生约 130 g CO、18 g 未燃尽的烃和 8 g 氮氧化物。净化汽车尾气的方法之一是在排气管上

装上一个“催化转换器”,现常用铂—铑(Pt—Rh)合金为催化剂,使污染物快速反应转化:



15.3 水污染及其防治

15.3.1 水体污染

水是生物生长的最基础物质,没有水就没有生命。人类的各种用水基本上都是淡水,而淡水量只是地球总水量的 0.63%(体积)。因此,淡水是很宝贵的。但环境污染和滥用水资源已使净水严重缺乏,人类的生存已面临严重挑战。水资源的保护已成为人类亟待解决的问题。

所谓水体污染,是指大量的污染物质进入水体,含量超过了水体自净化能力,降低了水体的使用价值,危害人体健康或破坏生态环境的水质恶化现象。

水体污染包括自然污染和人为污染,而后者是主要的。自然污染主要是自然原因所造成;人为污染是人类生活和生产活动中产生的废水对水体的污染,它们包括生活污水、工业污水、农田排水和矿山排水。另外,废渣、垃圾倾倒入水中或岸边,以及堆积在土地上,均可经过降雨淋洗流入水体。

近 20 年来,工业废水排放始终是我国水污染的主要因素,因而控制工业废水直接排放,是保护资源、防止水污染的重要措施。

污染水质的物质种类繁多,包括有机和无机的有毒物质、需氧污染物、难降解有机物、放射性物质、石油类物质、热污染及病原微生物等。这些物质进入水体后,有些污染物还会互相作用产生新的有害物质。

(1) 无机污染物 污染水体的无机污染物包括酸、碱、盐、氰化物、重金属及其悬浮物等。

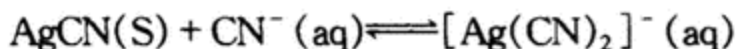
① 一般性无机污染物,它包括酸、碱、盐、氰化物等。酸主要来自矿山排水及许多工业废水。矿山水中的酸是由硫化矿物(FeS)的氧化作用产生。含酸的工业废水主要是酸洗车间、黏胶纤维和酸性造纸等部门排放,酸雨也是水体酸污染的来源之一。

水体中的碱主要来自碱性造纸、化学纤维、制碱、制革,以及石油工业等废水。

酸性废水和碱性废水相遇,发生中和反应,产生相应的无机盐,也会对水体产生污染。

受到酸、碱污染的水体 pH 会发生变化,破坏水体的自然缓冲作用,妨碍水体自净。严重时会使水质逐渐恶化,土壤酸化,危害渔业生产等。此外,酸、碱污染物会造成水体硬度增加,危害植物和生物的生长,对人体健康也有一定的影响。

无机污染物中,氰化物的毒性是很强的。氰化物可以各种形式存在于水中。水体中的氰化物主要来自电镀废水、焦炉和高炉的煤气洗涤水,以及某些工厂的含氰废水。重金属的氰化物不溶于水,但在碱金属的氰化物溶液中,由于能形成氰配离子,也能溶于水。例如反应:



由于配合氰化物能解离出氰离子,所以仍有毒性。

氰化物是剧毒物质,对细胞中的氧化酶造成损害,急性中毒能抑制细胞呼吸,造成人体组织严重缺氧,人只要口服 $0.3\sim 0.5\text{ mg}$ 就会致死。

我国饮用水标准规定,氰化物含量不得超过 $0.05\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,农田灌溉水不大于 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

悬浮物质一般来自食品、肉类加工、制革废水中。水体中的悬浮固体物可阻碍阳光照射,减少水中植物的光合作用,对鱼类生长不利,而且悬浮固体有可能成为各污染物的载体,吸附一些有毒有害离子,随水漂流扩大了污染。

② 重金属污染物。水体重金属含量是判断水质污染的一个重要指标。

污染水体的重金属有汞、镉、铅、铬、砷、钴、铜等,其中以汞的毒性最大,镉次之,铅、铬也有相当大的毒性。非金属砷的毒性与重金属相似,通常把它和重金属一起考虑。

重金属不能被微生物降解(分解),且被生物吸收后能长期留在体内而不能排泄出来。当重金属流入水体后,常通过食物链而在生物体内逐渐积累富集,对人类和生物有积累性中毒作用。另外,重金属也能被水中悬浮物吸附后沉入水底,积存在底泥中。所以水体底泥中有时重金属量较高,污染了水体底泥。对于某些重金属,如汞及无机汞(II)或烷基汞等均可在一定条件下转化为剧毒性甲基汞。

20 世纪 50 年代日本水俣事件是甲基汞中毒而引起的世界公害之一。当时水俣地区氮肥公司采用氯化汞和硫酸汞作催化剂,从乙炔生产乙醛,反应过程中产生了甲基汞,随废水排入海域,甲基汞经水体中食物链富集,使鱼体含汞量达到 $2\times 10^{-9}\sim 3\times 10^{-7}$ (质量分数)甚至还高,人们吃了这种有毒鱼类而发生汞中毒,造成上千人致残和死亡。

饮用水中含汞量不得超过 $0.001\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。饮用水中含铅超过 $0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,也能使人体内含铅量逐渐积累而中毒,发生贫血、患慢性肾炎病症,甚至死亡。

镉有很高的潜在毒性,饮用水中含量不得超过 $0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,否则将因累积致人贫血,肾脏损害,并且使大量钙质从尿中失去,引起骨质疏松和胃痛病等。日本富山镉中毒事件,就是神通川海域的大米被附近炼锌厂排放的含镉污水所污染而引起的,中毒者因饮含镉的水,食含镉的大米而骨骼变得很脆,甚至咳嗽一阵也使肋骨断裂,全身骨节疼痛难忍,病态十分凄惨,镉中毒已成为世界公害之一。

铬的化合物多以 Cr(III) 与 Cr(IV) 形式存在。铬化合物中 Cr(VI) 毒性最强,它常以溶液、粉尘或蒸汽的形式污染环境,危害人体健康。人吸入含铬粉尘,轻则呼吸系统发炎,重则溃疡。接触含铬废水,可引起皮炎和湿疹等病症。饮用含铬污水,将引起贫血、肾炎、神经炎等疾病。

关于铬的致癌作用,众说不一,尚无定论。但 Cr(VI) 能引起肺癌早已被人们公认。当 Cr(VI) 被吸入肺内,便与蛋白质结合被还原成 Cr(III) ,累积于肺脏内,据说超过一定限度时,便具有致癌性。据报道,日本与铬接触的工人,肺癌发病率比普通工人高出 $13\sim 31$ 倍。

但是, Cr(III) 是一种微量营养元素。目前在人体中能分辨出的 40 多种元素中,适量铬就是人体所必需的微量元素之一。

三价砷毒性为五价砷的 60 倍。 As_2O_3 是剧毒化合物,对细胞有强烈的毒性。饮用水中含砷 $1.55\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,即可发生亚急性中毒。砷的慢性中毒表现为神经衰弱、多发性神经炎、呕吐、肝痛等症状。含砷的物质有致癌作用。对植物可引起叶绿素破坏,抑制水稻生长。

从毒性和对生物体的危害来看,重金属污染有以下几个特点:①在水体中只要含有微量即可产

生毒性,一般体积质量在 $1 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内都有毒性,而毒性较强的重金属汞、镉等,产生毒性的浓度范围在 $0.01 \sim 0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。②水体中重金属可以通过食物链富集,达到相当高的浓度。③重金属一般不能被微生物降解。有些重金属还能在微生物作用下转化为金属有机物,产生的毒性会更大。例如汞在厌氧微生物作用下,可转化为毒性更大的有机汞(甲基汞、二甲基汞)。④重金属进入人体后能与蛋白质、酶发生作用使它们失去活性,造成中毒。这种危害潜伏期很长,有时需几十年才能显露出来。

水体中常见的无机污染物的毒理及饮水中允许的范围值列于表 15-3。

表 15-3 水体中常见的无机污染物质

污 染 物 质		毒 理	世界卫生组织规定的 饮用水允许范围	污 染 源
无机酸、碱、盐		水体 pH 改变将消灭或抑制细菌微生物的生长,妨碍水环境的自净。无机盐增加水的渗透压,不利于淡水生物的生长	pH6.5~9.2	酸洗、造纸、化纤、制革、制碱、炼油等工业
重 金 属	汞	积累性毒物,能引起贫血、慢性肾炎、神经系统中毒,过量致死	$<0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	氯碱工业、电气、造纸、塑料、控制仪表、含汞农药、炸药等制造
	铅	积累性毒物,引起贫血、慢性肾炎、神经系统中毒、心肌损伤,过量致死	$<0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	燃烧含铅化合物的汽油,金属冶炼厂、煤燃烧、电镀、含铅油漆等
	镉	有潜在毒性,导致贫血、代谢不正常、损坏肺、肝、肾、骨骼	$<0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	采矿、冶金、化工、电镀、含镉颜料等
	铬	“CrIV”对皮肤有刺激性、致癌,能在体内积蓄,CrIII 毒性低	$0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	电镀、鞣革、合金、印染、化工等
硒		体内积累过量时对肝、肾、骨骼、中枢神经有破坏作用,主要是破坏一系列生物系统	$<0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	电子、玻璃、陶瓷、橡胶工业
砷		积累性毒物,毒性 $\text{AsIII} > \text{AsV}$,对皮肤和肝、肾有致癌作用	$<0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	制药、冶炼、涂料、玻璃、农药等
氰化物		使中枢神经很快麻痹,血压下降,可迅速发生呼吸障碍而死亡	$<0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	煤气、炼焦、金属热处理、电镀、炼油、选矿废水、化纤工业废水

(2) 有机污染物

① 需氧污染物。生活污水和工业废水中所含的碳水化合物、蛋白质、脂肪等有机物在微生物作用下最终分解为简单的无机物质,这些有机物在分解过程中需要消耗大量的氧气,故被称为需氧污染物。

水体中含有大量需氧污染物时,水中溶解氧将急剧下降,因而会危害鱼虾贝蟹等水生物的正常生活。如水体中溶解氧耗尽,这些有机物又会被厌氧微生物分解,产生甲烷、硫化氢、氨等恶臭物质,即发生腐败现象,使水变质。

水体被污染的程度可用溶解氧(DO)、生化需氧量(BOD)、化学需氧量(COD)、总需氧量(TOD)

和总有机碳(TOC)等指标来表示。生化需氧量(BOD)表示水中有机物被微生物分解所需氧量(单位为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),化学需氧量(COD)表示化学氧化剂氧化废水中有机物时所需要的氧量(单位为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。BOD 或 COD 越高,表示水中耗氧的有机物越多,污染就越严重。总需氧量(TOD)表示有机物全部完全氧化生成 CO_2 、 H_2O 、 NO 、 SO_2 等物质时的需氧量。总有机碳(TOC)表示水体中所有有机污染物的总含碳量。同样,TOD 或 TOC 越多,水体中耗氧有机物也越多,水体污染也越严重。

② 难降解有机污染物。在水中难被微生物分解的有机物称为难降解有机物。没有毒性的难降解有机物对水体的危害并不大,但那些有毒的,特别是有剧毒的难降解有机物则往往能造成严重危害。

有机氯农药(如 DDT 等)、有机磷农药等都是有毒的难降解有机物。它们一旦进入水体后,便能长期存在于水体中,并被水体带往各处;它们被各种水生物吸附后,又能长期留在生物体内而不被排泄出去,形成积累性中毒。因此,常通过食物链逐步被浓缩而造成严重危害。

现在,有机氯农药对环境的污染已是全球性问题。不仅在我们生活的地区,就是在极地也可以发现它们的踪迹。有机氯农药的毒性表现在对神经的毒害,引起肝、肾功能障碍,诱发致癌。有机磷农药有敌百虫、敌敌畏等,它们属于剧毒和高毒物质,只要很少剂量,就可很快引起中枢神经系统功能失常和其他器官的伤害。

还有多氯联苯(PCB)也是剧毒的难降解有机物。它们是人工合成的,生产上广泛用于电器设备绝缘油、热载体、润滑油、涂料等。多氯联苯以废料的形式进入环境,在环境中长期残留,借助于食物链传递、积累进入人体。长期接触会引起慢性中毒,损伤皮肤,并有致癌作用。

③ 石油污染物。近年来,石油的污染十分突出,特别是河口和近海水域。在石油的开采、炼制、贮运、使用过程中,原油和各种石油制品进入水体造成了严重的水污染。

石油污染的主要污染物是各种烃类化合物——烷烃、环烷烃和芳烃等。石油污染物数量巨大。据不完全统计,近年来因人类活动排入海洋的石油及制品约 1 000 万 t 左右。其中通过河流排入海洋的废油约 500 万 t,船舶的排放和事故溢油约 150 万 t,海底油田泄漏和井喷事故排放约 100 万 t。

石油的污染给水体带来严重的后果。不仅因为石油的各种成分有一定的毒性,还因为石油对生物的正常生活环境起到了破坏作用。我们知道,石油比水轻且不溶于水,覆盖在水面上形成薄膜层,一方面阻止大气中氧在水中的溶解,另一方面因石油膜的生物分解和自身氧化作用,消耗水中大量的溶解氧,致使水体缺氧,生物不能正常生长。此外,油膜可堵塞鱼的鳃部,使鱼呼吸困难,引起鱼类死亡。如果用含油污水灌溉,也会因油膜黏附在农作物上使其枯萎。

④ 水体“富营养化”。流入水体的城市生活污水和食品等工业废水、农田排水中含氮、磷等植物生长所必须的元素。对流动的水体来说,当这些元素多时,可随水流而稀释。但在湖泊、水库、河口、海湾等区域,水流缓慢,停留时间长,这些营养性的元素很适于水生植物的繁殖。这种在水体中生物营养(N、P、K)含量的增多,导致水生植物(各种藻类)大量繁殖,藻类占据越来越大的湖泊空间,鱼类生活空间越来越小,直至填满湖泊的现象称为水体“富营养化”。这是水体污染的一种形式。

水体发生“富营养化”时,藻类过于旺盛,水体的溶解氧急剧下降,鱼类大量死亡,动植物的遗骸在水底腐烂沉积,水体发臭,水质恶化。赤潮现象也是海洋水体“富营养化”的表现。赤潮是海洋中

浮游生物暴发性增殖、聚集而引起的水体变色的一种有害的生态异常现象。近几十年来,由于工农业生产迅速发展,污水大量排放流入海洋,致使发达国家的赤潮与日俱增。最初在日本海湾发现,后来我国也发生过 40 多起赤潮,给海洋资源、渔业和养殖业带来巨大损失。

赤潮危害性很大。1987 年美国东海岸一次赤潮,仅养殖贝类损失达 3 600 万美元。1989 年夏天发生在我国河北沿海的大面积赤潮,0.67 万 hm^2 虾池减产上万吨,直接损失达 2 亿元。更严重的是人们常食用赤潮毒素的贝类海产品,会造成疾病甚至死亡。

水体中常见的有机污染物与最高允许量列于表 15-4 中。

表 15-4 水体中常见的有机污染物与最高允许量

编号	物质名称	最高允许浓度 $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	编号	物质名称	最高允许浓度 $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
1	乙腈	5.0	19	甲基对硫磷(甲基 E605)	0.02
2	乙醛	0.05	20	甲醛	0.5
3	二硫化碳	2.0	21	丙烯腈	2.0
4	二硝基苯	0.5	22	丙烯醛	0.1
5	二硝基氯苯	0.5	23	对硫磷(E605)	0.003
6	二氯苯	0.02	24	乐果(乐戈)	0.08
7	丁基黄原酸盐	0.005	25	异丙苯	0.25
8	三氯苯	0.02	26	吡啶	0.2
9	三硝基甲苯	0.5	27	松节油	0.2
10	马拉硫磷(4049)	0.25	28	苯	2.5
11	己内酰胺	按地面水中生化需氧量计算	29	苯乙烯	0.3
12	六六六	0.2	30	苯胺	0.1
13	六氯苯	0.05	31	苦味酸	0.5
14	内吸磷(E059)	0.03	32	挥发酚类	0.01
15	水合肼	0.01	33	氯苯	0.02
16	四乙基铅	不得检出	34	硝基氯苯	0.05
17	四氯苯	0.02	35	滴滴涕	0.2
18	石油(包括煤油汽油)	0.3			

③ 放射性污染。大多数水体在自然状态下都有极微量的放射性。随着原子能工业的发展,特别是核电站的发展,以及同位素在医学、工业、冶金等领域中的应用,放射性废水显著增加。污染水体的最危险放射性物质有铯-90、钡-137 等。它们的半衰期长,化学性质与组成人体的某些主要元素如钙、钾相似,经水和食物进入人体后,增加人体内的辐射剂量,可引起遗传变异或癌症等。尽管有时放射性物质在水中的含量并不大,但能经水生食物链而富集,所以必须引起人们的重视。

④ 水体的热污染。向水体排放大量温度较高的污水,使水体因温度升高而造成一系列危害,

称为水体的热污染。火力发电厂和许多工业的冷却水是水体热污染的主要来源。

热污染可使水体温度升高,增加水体中化学反应的速率,提高藻类繁殖的速率,使水体“富营养化”程度加快。

如果水体温度过高,很多水中生物不能生存,即使水温不很高,不致于杀死水中生物,但因温度高了,水中氧的溶解度大幅度下降,也会使许多水中生物因缺氧而死亡。

水体中除有上述几种污染以外,还有核电站的核污染以及带有各种病菌、病毒、寄生虫等病原微生物的污水的污染等。

15.3.2 水污染的防治

防治水污染,首先必须加强对水资源的保护和管理,制定并执行水质标准和废水排放标准。第二,改革工艺,减小或不用有毒物质,限制有害物质排放量。提高水的利用率,采用循环水、冷却水,节约水资源。第三,对污水进行净化,使其中有毒、有害物质分离出去,或转化为无害物。

污水净化处理方法很多,一般分为物理法、化学法和生物法 3 种。

(1) 物理法 物理法是根据污水和废水中所含污染物的物理性质不同,通过沉淀、过滤、吸附和浮选,将水中悬浮物、胶体物和油类分离出去的方法,从而使污水初步净化。

近年来采用的反渗透法,是把污水与纯水用半透膜隔开,在污水上施加高于渗透压的压力,加速水分子从污水中向纯水方向渗透,这样可将污水浓缩而抽提出纯水,再利用其它方法处理少量浓缩的污物。

(2) 化学法 此法主要是利用化学手段,消除废(污)水中有毒、有害物质或将其转化为无害或有用的产品。常用的方法有:

① 中和法。对酸性废水可采用石灰、石灰石、电石渣来中和;碱性污水中则可通入烟道气(含 CO_2 、 SO_2 等酸性氧化物气体)中和;对水体中重金属离子可采用中和凝聚法,调节 pH 使重金属离子生成难溶氢氧化物而沉淀除去。此外,在含磷和氮的污水中,也可通过酸碱中和法去除氮、磷。例如在含磷酸盐的污水中加入石灰:



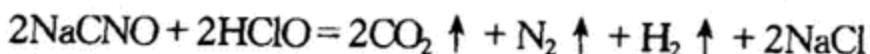
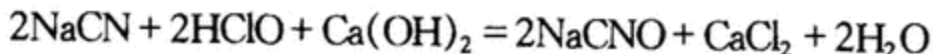
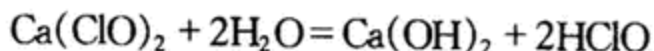
在碱性条件下($\text{pH} > 11.3$),氨氮呈游离氨形态,在除氨塔中吹脱逸出



用石灰法除氮、磷和大肠杆菌的效率分别为:85%、98%和 99%。

② 混凝法。又称化学凝聚法。废水中如有不易沉降的细小胶粒,可加混凝剂,如硫酸铝、硫酸铁,使胶体聚沉。

③ 氧化还原法。利用氧化还原反应,使溶解在污水中的有毒有害物质转化为无毒或毒性小的物质。例如用漂白粉[$\text{Ca}(\text{ClO})_2$](氧化剂)处理含氰废水,其反应为:



常用的氧化剂还有臭氧(O_3)和二氧化氯(ClO_2)等。又如,处理含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的电镀废水时,可向其中

加还原剂(如 FeSO_4 或 Na_2SO_3 等),即发生如下反应:



产物中 Cr^{3+} 可在碱性条件下生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀除去。

④ 离子交换法。用离子交换树脂与污水中有害离子进行交换,可回收有价值的金属原料,同时又净化了水质。此法中的树脂在处理后可重复使用。

(3) 生物法 利用微生物的生物化学作用,可将复杂的有机物分解为简单物质,将有害物转化为无毒物质,使污水得到净化。如目前应用广泛的生化曝气池,即是将污水放入池中一定时间,人为加入驯化的微生物,通过生物新陈代谢后,将达标的处理水引入农田再进一步净化。生物法处理各类污水效果良好,且适用于大量污水的处理,应用广泛,价格低廉。但因污水的水质和水量经常变化,环境温度不能稳定,常会导致生物处理效果不稳定。此外,某些含毒物的污水常会使微生物中毒,因此,目前尚不能用生物法处理。

一般污水处理常综合采用上述方法,按处理过程可分为:①预处理(一级处理);②基本处理(二级处理);③深度处理(三级处理)。一级处理采用筛滤、沉淀、曝气等简单方法去除水中悬浮物和耗氧有机物;二级处理是在一级处理的基础上,进行生物学或物理化学法处理;三级处理则是在上二级基础上,以物理化学法为主进行的深度处理。一般情况下,多数污水只经过二级处理,三级处理因耗资大、成本高,较少采用。

15.4 土壤污染及其防治

15.4.1 土壤的污染

土壤是地球陆地表面的疏松层,是人类和生物繁衍生息的场所,是不可替代的农业资源和重要的生态因素之一。它既能为作物源源不断地提供其生长必需的水分和养料,再经作物叶片的光合作用合成各种有机物质,为人类及其它动物提供充足的食物和饲料,又能承受、容纳和转化人类从事各种活动所产生的废弃物(包括污染物),在消除自然界污染的危害方面起着重要的作用。

在人类生产和生活活动中排出的有害物质进入土壤中,直接或间接危害人畜健康的现象称为土壤污染。

土壤具有一定的自净作用,当污染物进入土壤后会使得污染物在数量和形态上发生变化,降低它们的危害性。但如果进入土壤中的污染物超过土壤的净化能力时,即会引起土壤严重污染。

土壤污染物的来源很多,主要有生活污染物(如垃圾、粪便和生活污水),工业废水、废气、废渣和汽车尾气,农业污染物(农药和化肥)等。根据污染物性质可以分为以下几种:

(1) 放射性污染物 主要来自核试验、核电站和科研机构排放的废物。放射性污染物可使人致畸、致癌。一般其污染范围有限。

(2) 生物性污染物 生活污染物中含有大量病原菌,这些病原可引起肠道传染病,以及破伤风等病症。讲究卫生可避免患病。

(3) 化学性污染物 这是土壤污染中危害最大的一类物质。其可分为无机和有机两大类。无机污染物有重金属汞、镉、铅、铬等和非金属的砷、氟、氮、磷和硫等;有机污染物有酚、氰及各种合成农药等。这些污染物质大多由受污染的水和受污染的空气,也有一部分是由某些农业措施(如施用

农药和化肥)而带进土壤。

土壤化学性污染的危害:

(1) 对植物生长的影响 如过多的 Mn、Cu 和磷酸等将会阻碍植物对 Fe 的吸收,引起酶作用的减退,阻碍体内的氮素代谢,造成植物的缺绿病。

实验证明,土壤中无机砷的添加量达 $12 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水稻生长即开始受到抑制,加入量达 $40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水稻的产量减少 50%,加入量增至 $160 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水稻即不能生长。有机砷化物(如甲基砷酸钙)对植物毒性更大,土壤中有机砷含量仅 $0.7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水稻就颗粒无收。在生产实践中,常有二苯醚污泥和磷肥中三氯乙醛危害作物的事故发生。通常土壤中三氯乙醛浓度只要达到 $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,就会严重阻碍小麦的生长。

(2) 对人体健康的影响 土壤污染物可以通过挥发作用而进入大气,造成大气污染,受水的淋溶作用或地表径流作用,污染物进入地下水和地表水影响水生生物;作物吸人体内(包括籽实部分),最终通过人体呼吸作用,饮水和食物链进入体内,给人体健康带来不良的影响。

氮肥和含氮农药的联合使用增加了环境的潜在危险。大量施用氮肥使土壤、水体和植物体内的硝酸盐和亚硝酸盐含量上升,硝酸盐和亚硝酸盐摄入体内,除了能引起甲状腺机能降低,缺乏维生素 A 外,亚硝胺还能致癌。目前“白色污染”日益引起人们的关注。白色污染就是饭盒、地膜、方便袋、包装袋等白色难降解的有机物,在地下存在 100 年之久也不消失,引起土壤污染,影响农业产量。所以,现在全世界都要求使用易降解的有机物。

15.4.2 土壤荒漠化

荒漠化是指包括气候变异和人类活动在内的种种因素造成的干旱、半干旱和亚湿润干旱地区的土地退化,也被称为“地球溃疡症”。

自然地理条件和气候变异固然是形成荒漠化的必要因素,但其形成荒漠化的过程是缓慢的,而人类活动,如干旱土地的过度放牧、粗放经营、盲目垦荒、水资源的不合理利用、过度砍伐森林等,则大大加速了荒漠化的进程。同时,人口的迅速增长,也是导致荒漠化日趋严重的直接原因。

目前,全球荒漠化的面积已达 3600 万 km^2 ,占全球陆地面积的 $1/4$,相当于俄罗斯、加拿大、中国、美国国土面积的总和。荒漠化每年吞噬近 2100 万 hm^2 耕地,使世界每年至少损失 420 亿美元。随着荒漠化的加速蔓延,人类可耕种的耕地日益减少,严重地动摇了粮食生产的基础,是近年来世界饥民由 4.6 亿增至 5.5 亿的重要原因之一。

中国是世界上荒漠化危害严重的国家之一。全国荒漠化面积占整个国土面积的 $1/3$ 。其中以风蚀为主的荒漠化土地面积达 153 万 km^2 ,全国约有 60% 的贫困人口集中在荒漠化地区。在中国北方风沙线上,有 1300 万 hm^2 农田遭受到风沙的危害。全国每年仅因风蚀荒漠化造成的损失就达 45 亿元。

日益加重的“地球溃疡症”问题,在全世界引起了广泛的关注。联合国环境规划署发出警告:“照此下去,地球将卷入一场浩劫性的社会和经济灾难之中”。1994 年 10 月 14 日包括中国在内的 12 个国家的代表,在巴黎签署了国际防治荒漠化公约。同年 11 月,联合国又确定每年的 6 月 17 日为“世界防治荒漠化日和干旱日”,以提高全球所有公民的危机感和忧患意识。

15.4.3 土壤污染的防治

各种污染物通过水、气、渣积聚到土壤中,而土壤是不具有流动性的,因此,土壤污染程度和范围随污染物污染方式不同而有很大差异。需根据污染情况采取不同的措施进行综合治理。

土壤具有一定的吸附、过滤作用,大多数污染物被阻留在其表层;在土壤微生物的作用下,有机污染物可转化为无毒害的简单物质;而病原体在不利环境下也会自然消亡,土壤的这种性质称为自净作用。但化学污染物中的重金属毒物不能为土壤微生物降解,并因土壤的吸附和与其它化学物质反应形成难溶物转入固相,故大多不易迁移而为土壤积累造成污染。因此,重金属污染是土壤污染防治的重点。防治土壤污染,可采取下列措施:

① 保护土壤资源,严格控制有毒污染物进入土壤。防止土壤侵蚀、土壤盐碱化和沙漠化。

② 受重金属污染的土壤的治理:

a. 采用排土和客土改良。重金属污染物大多富集于地表数厘米或耕作层中,用排土法挖去上层污染土,或以未污染客土覆盖,使污染土得到改良。

b. 采用化学改良剂。施用适当化学药剂,使重金属转化为难溶性硫化物、氢氧化物及碳酸盐等,以降低其污染活性。

在酸性土壤中,可施用石灰或炉渣,提高土壤碱度,使重金属形成氢氧化物沉淀以抑制其毒性。如在含镉的污染土壤中施加石灰($1\ 500\sim 3\ 600\text{ kg/hm}^2$),可使稻米中镉含量均减少 50% 以上。

亲硫的重金属元素(如铬、汞、铅等),在无氧(厌气土壤)条件下可生成硫化物沉淀。在灌水和施加绿肥以促进土壤还原的条件下,施用硫化钠或石灰硫磺合剂效果更好。

磷酸盐对抑铬、铅等有效,对砷污染的土壤除加磷酸盐外,还可增施 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MgCl_2 等使其生成 FeAsO_4 和 $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4$ 以固定砷。汞污染的土壤中可施用硫铜渣或铝酸盐作固定剂,也可利用汞与巯基($-\text{SH}$)亲合力强的特点以含 12 个以上碳原子的烷基醇(硫醇)作为净化剂除去汞。

c. 控制土壤氧化还原条件。土壤氧化还原条件不同,可使重金属元素的氧化还原状态不同。如铬在还原性土壤中多以 Cr^{3+} 存在,氧化性土壤中则多以 Cr^{6+} 存在。运用水浆管理技术控制土壤的氧化还原条件,可增加还原性硫,使多数重金属元素生成硫化物沉淀。但在还原条件下,砷易形成亚砷酸盐,而此盐毒性更大,因此,砷污染的水田要排沟,或改种旱作物以使土壤处于氧化条件,减轻砷害。

d. 生物改良措施。玉米具有较强的耐镉力,并有拒绝吸收铬(VI)的能力。马铃薯、甜菜、萝卜则对镍有抵抗能力。此外,研究表明,某些低等植物可能对重金属有较强富集能力,种植这些植物可使土壤净化。

③ 受农药污染的土壤的治理。农药对土壤的污染,主要发生于某些持留性的农药。如有机汞农药、有机氯农药等。由于它们不易被土壤微生物分解,因而得以在土壤中积累,造成农药的污染。为了减轻农药对土壤的污染,应努力发展高效、低毒、低残留的“无污染”农药的研究和生产。

对已被有机氯农药污染的土壤,可以通过旱作改水田或水旱轮作方式予以改良,可以使土壤中有机氯农药很快地分解排除。对于不易进行水旱轮作的田块,可以通过施用石灰以提高土壤 pH 或用灌水提高土壤湿度,也能加速有机氯农药在土壤中的分解。

④ 土壤荒漠化的治理。植树造林,大力建设林业生态工程是治理土壤荒漠化的有效途径。

中国在流沙固定、沙地改良等方面的成绩举世瞩目,达到了世界先进水平。“三北”防护林等六大林业生态工程建设,使 12% 的荒漠化土地得到初步治理,目前已有 1 100 万 hm^2 农田实现林网化,沙区新辟农田 130 万 hm^2 , 900 万 hm^2 荒漠和半荒漠化草原得到保护和恢复。中国另一项重要生态工程——防治沙漠化工程 1991 年全面展开以来,目前已治理开发沙区 224 万 hm^2 。1995 年中国科学院新疆生物土壤沙漠研究所的关于流沙治理和盐碱地、沙地引洪灌溉恢复红柳造林等两个项目,在治理荒漠国际会议上获奖。中国的治沙经验已经在坦桑尼亚、巴基斯坦等 10 个国家得到应用。

* 15.5 其它污染及其防治

15.5.1 噪声污染及其防治

随着现代工业和交通的发展,噪声有增无减。噪声已成为一种公害,长期在噪声环境下会致人头痛、晕眩、心烦意倦、失眠和食欲减退,可引起消化不良、心律不齐、血压升高等病症。

治理噪声污染目前方法不多。但英国科学家研究的“以噪治噪”技术为我们送来了喜讯,它是采取计算机技术对噪声进行模拟产生一个“镜像声”,以相反方向的声波发射出去,来“协调”、“对抗”噪声,达到除噪目的。

15.5.2 光污染及其防治

光污染通常指噪光污染和灯光污染。

噪光首先来自于夜间建筑工地上高悬的太阳灯,干扰人们的睡眠。而更多的噪光污染则是城市中建筑群外面包裹着的高光反射系数的装饰材料,如玻璃、釉面砖、抛光石材等等,它们光反射系数都达 69% 以上,有的甚至高达 90%。这些噪光超过人体能承受的极限,会致人头昏、头痛、精神紧张、心烦失眠等。灯光污染则是因为照明用的光源缺少自然光中的紫外线,使长期在灯光下的人缺钙,婴儿可致佝偻病,老年人发生骨折等。

光污染可视其来源采取相应对策治理,如:建筑物装潢应少用光反射系数大的材料;工地等不用强光源;正确使用照明灯光,尽量利用自然光线,避免强光刺激;改善周围环境,多栽树木、花草等等。

思 考 题

1. 解释和区别下列概念:

- (1) 环境与环境污染;
- (2) 生态平衡与生态平衡失调;
- (3) 温室效应与大气污染;
- (4) 可持续发展与环境保护。

2. 简述伦敦烟雾、光化学烟雾产生的原因及其危害。

3. 说明“温室效应”、酸雨、臭氧层破坏的产生原因及其危害。
4. 水体污染包括哪些内容？土壤污染包括哪些内容？
5. 何为“赤潮”、“水体富营养化”？它们有何危害？
6. 简述水体和土壤污染的治理方法。
7. 每年的几月几日是“世界环境日”？你怎样理解“环境保护，人人有责”？

附录

附录 I - 1 SI 单位制的词头

表示的因数	词头名称	词头符号	表示的因数	词头名称	词头符号
10^{18}	艾[可萨]	E(exa)	10^{-1}	分	d(deci)
10^{15}	拍[它]	P(peta)	10^{-2}	厘	c(centi)
10^{12}	太[拉]	T(tera)	10^{-3}	毫	m(milli)
10^9	吉[咖]	G(giga)	10^{-6}	微	μ (micro)
10^6	兆	M(mega)	10^{-9}	纳[诺]	n(nano)
10^3	千	k(kilo)	10^{-12}	皮[可]	p(pico)
10^2	百	h(hecto)	10^{-15}	飞[母托]	f(femto)
10^1	十	da(deca)	10^{-18}	阿(托)	a(atto)

附录 I - 2 一些非推荐单位、导出单位与 SI 单位的换算

物 理 量	换 算 单 位
长度	$1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$, $1\text{ in} = 2.54 \times 10^{-2}\text{ m}$
质量	$1(\text{市})\text{斤} = 0.5\text{ kg}$, $1(\text{市})\text{两} = 50\text{ g}$, $1\text{ b}(\text{磅}) = 0.454\text{ kg}$, $1\text{ oz}(\text{盎司}) = 28.3 \times 10^{-3}\text{ kg}$
压力	$1\text{ atm} = 760\text{ mmHg} = 1.013 \times 10^5\text{ Pa}$, $1\text{ mmHg} = 1\text{ Torr} = 133.3\text{ Pa}$ $1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$, $1\text{ Pa} = 1\text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$
温度	$\frac{T}{\text{K}} = \frac{t}{\text{C}} + 273.15$ $\frac{F}{\text{F}} = \frac{9}{5} \frac{T}{\text{K}} - 459.67 = \frac{9}{5} \frac{t}{\text{C}} + 32$
能量	$1\text{ cal} = 4.184\text{ J}$, $1\text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19}\text{ J}$, $1\text{ erg} = 10^{-7}\text{ J}$

(续)

物理量	换算单位
电量	1 esu(静电单位库仑) = 3.335×10^{-10} C
其他	$R(\text{气体常数}) = 1.986 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $= 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 1 eV/粒子相当于 $96.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $1 \text{ C} \cdot \text{m}^{-1} = 12.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 1 D(Debye) = $3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

附录 II 常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 S_m^\ominus (298.15 K, 101.3 kPa)

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ag(s)	0.0	0.0	42.55
Ag ⁺ (aq)	105.58	77.12	72.68
Ag(NH ₃) ₂ ⁺ (aq)	-111.3	-17.2	245
AgCl(s)	-127.07	-109.80	96.2
AgBr(s)	-100.4	-96.9	107.1
Ag ₂ CrO ₄ (s)	-731.74	-641.83	218
AgI(s)	-61.84	-66.19	115
Ag ₂ O(s)	-31.1	-11.2	121
Ag ₂ S(s, α)	-32.59	-40.67	144.0
AgNO ₃ (s)	-124.4	-33.47	140.9
Al(s)	0.0	0.0	28.33
Al ³⁺ (aq)	-531	-485	-322
AlCl ₃ (s)	-704.2	-628.9	110.7
α-Al ₂ O ₃ (s)	-1 676.0	-1 582	50.92
B(s, β)	0.0	0.0	5.86
B ₂ O ₃ (s)	-1 272.8	-1 193.7	53.97
BCl ₃ (g)	-404	-388.7	290.0
BCl ₃ (l)	-427.2	-387.4	206
B ₂ H ₆ (g)	35.6	86.6	232.0
Ba(s)	0.0	0.0	62.8
Ba ²⁺ (aq)	-537.64	-560.74	9.6
BaCl ₂ (s)	-858.6	-810.4	123.7
BaO(s)	-548.10	-520.41	72.09
Ba(OH) ₂ (s)	-944.7	—	—
BaCO ₃ (s)	-1 216	-1 138	112

(续)

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
BaSO ₄ (s)	-1 473	-1 362	132
Br ₂ (l)	0.0	0.0	152.23
Br ⁻ (aq)	-121.5	-104.0	82.4
Br ₂ (g)	30.91	3.14	245.35
HBr(g)	-36.40	-53.43	198.59
HBr(aq)	-121.5	-104.0	82.4
Ca(s)	0.0	0.0	41.2
Ca ²⁺ (aq)	-542.83	-553.54	-53.1
CaF ₂ (s)	-1 220	-1 167	68.87
CaCl ₂ (s)	-795.8	-748.1	105
CaO(s)	-635.09	-604.04	39.75
Ca(OH) ₂ (s)	-986.09	-898.56	83.39
CaCO ₃ (s, 方解石)	-1 206.9	-1 128.8	92.9
CaSO ₄ (s, 无水石膏)	-1 434.1	-1 321.9	107
C(石墨)	0.0	0.0	5.74
C(金刚石)	1.987	2.900	2.38
C(g)	716.68	671.21	157.99
CO(g)	-110.52	-137.15	197.56
CO ₂ (g)	-393.51	-394.36	213.6
CO ₃ ²⁻ (aq)	-667.14	-527.90	-56.9
HCO ₃ ⁻ (aq)	-691.99	-586.85	91.2
CO ₂ (aq)	-413.8	-386.0	118
H ₂ CO ₃ (aq, 非电离)	-699.65	-623.16	187
CCl ₄ (l)	-135.4	-65.2	216.4
CH ₃ OH(l)	-238.7	-166.4	127
C ₂ H ₅ OH(l)	-277.7	-174.9	161
HCOOH(l)	-424.7	-361.4	129.0
CH ₃ COOH(l)	-484.5	-390	160
CH ₃ COOH(aq, 非电离)	-485.76	-396.6	179
CH ₃ COO ⁻ (aq)	-486.01	-369.4	86.6
CH ₃ CHO(l)	-192.3	-128.2	160
CH ₄ (g)	-74.81	-50.75	186.15
C ₂ H ₂ (g)	226.75	209.20	200.82
C ₂ H ₄ (g)	52.26	68.12	219.5

(续)

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84.68	-32.89	229.5
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-103.85	-23.49	269.9
$\text{C}_4\text{H}_6(\text{g}, \text{丁二烯}-1,2)$	165.5	201.7	293.0
$\text{C}_4\text{H}_8(\text{g}, \text{丁烯}-1)$	1.17	72.04	307.4
$n-\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$	-124.73	-15.71	310.0
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$	82.93	129.66	269.2
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	49.03	124.50	172.8
$\text{Cl}_2(\text{g})$	0.0	0.0	222.96
$\text{Cl}^-(\text{aq})$	-167.16	-131.26	56.5
$\text{HCl}(\text{g})$	-92.31	-95.30	186.80
$\text{ClO}_3^-(\text{aq})$	-99.2	-3.3	162
$\text{Co}(\text{s})(\alpha, \text{六方})$	0.0	0.0	30.04
$\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s}, \text{桃红})$	-539.7	-454.4	79
$\text{Cr}(\text{s})$	0.0	0.0	23.8
$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1140	-1058	81.2
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$	-1490	-1301	262
$\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$	-881.2	-727.9	50.2
$\text{Cu}(\text{s})$	0.0	0.0	33.15
$\text{Cu}^+(\text{aq})$	71.67	50.00	41
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	64.77	65.52	-99.6
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$	-348.5	-111.3	274
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	-169	-146	93.14
$\text{CuO}(\text{s})$	-157	-130	42.63
$\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}, \alpha)$	-79.5	-86.2	121
$\text{CuS}(\text{s})$	-53.1	-53.6	66.5
$\text{CuSO}_4(\text{s})$	-771.36	-661.9	109
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2279.7	-1880.06	300
$\text{F}_2(\text{g})$	0.0	0.0	202.7
$\text{F}^-(\text{aq})$	-332.6	-278.8	-14
$\text{F}(\text{g})$	78.99	61.92	158.64
$\text{Fe}(\text{s})$	0.0	0.0	27.3
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	-89.1	-78.87	-138
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	-48.5	-4.6	-316
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}, \text{赤铁矿})$	-824.2	-742.2	87.40

(续)

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}, \text{磁铁矿})$	-1 120.9	-1 015.46	146.44
$\text{H}_2(\text{g})$	0.0	0.0	130.57
$\text{H}^+(\text{aq})$	0.0	0.0	0.0
$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	-285.85	-237.19	69.96
$\text{Hg}(\text{g})$	61.32	31.85	174.8
$\text{HgO}(\text{s}, \text{红})$	-90.83	-58.56	70.29
$\text{HgS}(\text{s}, \text{红})$	-58.2	-50.6	82.4
$\text{HgCl}_2(\text{s})$	-224	-179	146
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$	-265.2	-210.78	192
$\text{I}_2(\text{s})$	0.0	0.0	116.14
$\text{I}_2(\text{g})$	62.438	19.36	260.6
$\text{I}^-(\text{aq})$	-55.19	-51.59	111
$\text{HI}(\text{g})$	25.9	1.30	206.48
$\text{K}(\text{s})$	0.0	0.0	64.18
$\text{K}^+(\text{aq})$	-252.4	-283.3	103
$\text{KCl}(\text{s})$	-436.75	-409.2	82.59
$\text{KI}(\text{s})$	-327.90	-324.89	106.32
$\text{KOH}(\text{s})$	-424.76	-379.1	78.87
$\text{KClO}_3(\text{s})$	-397.7	-296.3	143
$\text{KMnO}_4(\text{s})$	-837.2	-737.6	171.7
$\text{Mg}(\text{s})$	0.0	0.0	32.68
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$	-466.85	-454.8	-138
$\text{MgCl}_2(\text{s})$	-641.32	-591.83	89.62
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2 499.0	-2 215.0	366
$\text{MgO}(\text{s}, \text{方镁石})$	-601.70	-569.44	26.9
$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$	-924.54	-833.58	63.18
$\text{MgCO}_3(\text{s}, \text{菱镁石})$	-1 096	-1 012	65.7
$\text{MgSO}_3(\text{s})$	-1 285	-1 171	91.6
$\text{Mn}(\text{s}, \alpha)$	0.0	0.0	32.0
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	-220.7	-228.0	-73.6
$\text{MnO}_2(\text{s})$	-520.03	-465.18	53.05
$\text{MnO}_4^-(\text{aq})$	-518.4	-425.1	189.9
$\text{MnCl}_2(\text{s})$	-481.29	-440.53	118.2
$\text{Na}(\text{s})$	0.0	0.0	51.21

(续)

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Na}^+ (\text{aq})$	-240.2	-261.89	59.0
$\text{NaCl} (\text{s})$	-411.15	-384.15	72.13
$\text{Na}_2\text{O} (\text{s})$	-414.2	-375.5	75.06
$\text{NaOH} (\text{s})$	-425.61	-379.53	64.45
$\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s})$	-1 130.7	-1 044.5	135.0
$\text{NaI} (\text{s})$	-287.8	-286.1	98.53
$\text{Na}_2\text{O}_2 (\text{s})$	-510.87	-447.69	94.98
$\text{HNO}_3 (\text{l})$	-174.1	-80.79	155.6
$\text{NO}_3^- (\text{aq})$	-207.4	-111.3	146
$\text{NH}_3 (\text{g})$	-46.11	-16.5	192.3
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{aq}, \text{非电离})$	-366.12	-263.8	181
$\text{NH}_4^+ (\text{aq})$	-132.5	-79.37	113
$\text{NH}_4\text{Cl} (\text{s})$	-314.4	-203.0	94.56
$\text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{s})$	-365.6	-184.0	151.1
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 (\text{s})$	-901.90	—	187.5
$\text{N}_2 (\text{g})$	0.0	0.0	191.5
$\text{NO} (\text{g})$	90.25	86.57	210.65
$\text{NOBr} (\text{g})$	82.17	82.42	273.5
$\text{NO}_2 (\text{g})$	33.2	51.30	240.0
$\text{N}_2\text{O} (\text{g})$	82.05	104.2	219.7
$\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$	9.16	97.82	304.2
$\text{N}_2\text{H}_4 (\text{g})$	95.40	159.3	238.4
$\text{N}_2\text{H}_4 (\text{l})$	50.63	149.2	121.2
$\text{NiO} (\text{s})$	-240	-212	38.0
$\text{O}_3 (\text{g})$	143	163	238.8
$\text{O}_2 (\text{g})$	0	0	205.03
$\text{OH}^- (\text{aq})$	-229.99	-157.29	-10.8
$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	-285.84	-237.19	69.94
$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	-241.82	-228.59	188.72
$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{l})$	-187.8	-120.4	—
$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})$	-191.2	-134.1	144
$\text{P} (\text{s}, \text{白})$	0.0	0.0	41.09
$\text{P} (\text{红}) (\text{s}, \text{三斜})$	-17.6	-12.1	22.8
$\text{PCl}_3 (\text{g})$	-287	-268.0	311.7
$\text{PCl}_5 (\text{s})$	-443.5	—	—

(续)

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Pb(s)	0.0	0.0	64.81
Pb ²⁺ (aq)	-1.7	-24.4	10
PbO(s, 黄)	-215.33	-187.90	68.70
PbO ₂ (s)	-277.40	-217.36	68.62
Pb ₃ O ₄ (s)	-718.39	-601.24	211.29
H ₂ S(g)	-20.6	-33.6	205.7
H ₂ S(aq)	-40	-27.9	121
HS ⁻ (aq)	-17.7	12.0	63
S ²⁻ (aq)	33.2	85.9	-14.6
H ₂ SO ₄ (l)	-813.99	-690.10	156.90
HSO ₄ ⁻ (aq)	-887.34	-756.00	132
SO ₄ ²⁻ (aq)	-909.27	-744.63	20
SO ₂ (g)	-296.83	-300.19	248.1
SO ₃ (g)	-395.7	-371.1	256.6
Si(s)	0.0	0.0	18.8
SiO ₂ (s, 石英)	-910.94	-856.67	41.84
SiF ₄ (g)	-1 614.9	-1 572.7	282.4
SiCl ₄ (l)	-687.0	-619.90	240
SiCl ₄ (g)	-657.01	-617.01	330.6
Sn(s, 白)	0.0	0.0	51.55
Sn(s, 灰)	-2.1	0.13	44.14
SnO(s)	-286	-257	56.5
SnO ₂ (s)	-580.7	-519.7	52.3
SnCl ₂ (s)	-325	—	—
SnCl ₄ (s)	-511.3	-440.2	259
Zn(s)	0.0	0.0	41.6
Zn ²⁺ (aq)	-153.9	-147.0	-112
ZnO(s)	-348.3	-318.3	43.64
ZnCl ₂ (aq)	-488.19	-409.5	0.8
ZnS(s, 闪锌矿)	-206.0	-201.3	57.7

(摘自 Robert C. West, CRC Handbook Chemistry and Physics, 69 ed., 1988—1989, 已换算成 SI 单位)

附录Ⅲ 弱酸、弱碱的电离平衡常数 K^\ominus

弱电解质	$t/^\circ\text{C}$	电离常数	弱电解质	$t/^\circ\text{C}$	电离常数
H_3AsO_4	18	$K_1 = 5.62 \times 10^{-3}$	H_2S	18	$K_1 = 1.3 \times 10^{-7}$
	18	$K_2 = 1.70 \times 10^{-7}$		18	$K_2 = 7.1 \times 10^{-15}$
	18	$K_3 = 3.95 \times 10^{-12}$	HSO_4^-	25	1.2×10^{-2}
H_3BO_3	20	7.3×10^{-10}	H_2SO_3	18	$K_1 = 1.54 \times 10^{-2}$
HBrO	25	2.06×10^{-9}		18	$K_2 = 1.02 \times 10^{-7}$
H_2CO_3	25	$K_1 = 4.30 \times 10^{-7}$	H_2SiO_3	30	$K_1 = 2.2 \times 10^{-10}$
	25	$K_2 = 5.61 \times 10^{-11}$		30	$K_2 = 2 \times 10^{-12}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	25	$K_1 = 5.90 \times 10^{-2}$	HCOOH	25	1.77×10^{-4}
	25	$K_2 = 6.40 \times 10^{-5}$	CH_3COOH	25	1.76×10^{-5}
HCN	25	4.93×10^{-10}	CH_2ClCOOH	25	1.4×10^{-3}
HClO	18	2.95×10^{-5}	CHCl_2COOH	25	3.32×10^{-2}
H_2CrO_4	25	$K_1 = 1.8 \times 10^{-1}$	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	20	$K_1 = 7.1 \times 10^{-4}$
	25	$K_2 = 3.20 \times 10^{-7}$	(柠檬酸)	20	$K_2 = 1.68 \times 10^{-5}$
HF	25	3.53×10^{-4}		20	$K_3 = 4.1 \times 10^{-7}$
HIO_3	25	1.69×10^{-1}	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25	1.77×10^{-5}
HIO	25	2.3×10^{-11}	AgOH	25	1×10^{-2}
HNO_2	12.5	4.6×10^{-4}	$\text{Al}(\text{OH})_3$	25	$K_1 = 5 \times 10^{-9}$
NH_4^+	25	5.64×10^{-10}		25	$K_2 = 2 \times 10^{-10}$
H_2O_2	25	2.4×10^{-12}	$\text{Be}(\text{OH})_2$	25	$K_1 = 1.78 \times 10^{-6}$
H_3PO_4	25	$K_1 = 7.52 \times 10^{-3}$		25	$K_2 = 2.5 \times 10^{-9}$
	25	$K_2 = 6.23 \times 10^{-8}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	25	$K_2 = 6 \times 10^{-2}$
	25	$K_3 = 2.2 \times 10^{-13}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	25	$K_1 = 8 \times 10^{-7}$

(摘自 Robert C. West, CRC Handbook Chemistry and Physics, 69 ed, 1988—1989)

附录Ⅳ 常见难溶电解质的溶度积 K_{sp}^\ominus (298 K)

难溶电解质	K_{sp}^\ominus	难溶电解质	K_{sp}^\ominus
AgCl	1.77×10^{-10}	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	4.87×10^{-17}
AgBr	5.35×10^{-13}	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2.64×10^{-39}
AgI	8.51×10^{-17}	FeS	1.59×10^{-19}
Ag_2CO_3	8.45×10^{-12}	Hg_2Cl_2	1.45×10^{-18}
Ag_2CrO_4	1.12×10^{-12}	$\text{HgS}(\text{黑})$	6.44×10^{-53}
Ag_2SO_4	1.20×10^{-5}	MgCO_3	6.82×10^{-6}

(续)

难溶电解质	K_{sp}^{\ominus}	难溶电解质	K_{sp}^{\ominus}
$\text{Ag}_2\text{S}(\alpha)$	6.69×10^{-50}	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	5.61×10^{-12}
$\text{Ag}_2\text{S}(\beta)$	1.09×10^{-49}	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	2.06×10^{-13}
$\text{Al}(\text{OH})_3$	2×10^{-33}	MnS	4.65×10^{-14}
BaCO_3	2.58×10^{-9}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	5.47×10^{-16}
BaSO_4	1.07×10^{-10}	NiS	1.07×10^{-21}
BaCrO_4	1.17×10^{-10}	PbCl_2	1.17×10^{-5}
CaCO_3	4.96×10^{-9}	PbCO_3	1.46×10^{-13}
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.34×10^{-9}	PbCrO_4	1.77×10^{-14}
CaF_2	1.46×10^{-10}	PbF_2	7.12×10^{-7}
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	2.07×10^{-33}	PbSO_4	1.82×10^{-8}
CaSO_4	7.10×10^{-5}	PbS	9.04×10^{-29}
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	5.27×10^{-15}	PbI_2	8.49×10^{-9}
CdS	1.40×10^{-29}	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	1.42×10^{-20}
$\text{Co}(\text{OH})_2$ (桃红)	1.09×10^{-15}	SrCO_3	5.60×10^{-10}
$\text{Co}(\text{OH})_2$ (蓝)	5.92×10^{-15}	SrSO_4	3.44×10^{-7}
$\text{CoS}(\alpha)$	4.0×10^{-21}	ZnCO_3	1.19×10^{-10}
$\text{CoS}(\beta)$	2.0×10^{-25}	$\text{Zn}(\text{OH})_2(\gamma)$	6.68×10^{-17}
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	7.0×10^{-31}	$\text{Zn}(\text{OH})_2(\beta)$	7.71×10^{-17}
CuI	1.27×10^{-12}	$\text{Zn}(\text{OH})_2(\epsilon)$	4.12×10^{-17}
CuS	1.27×10^{-36}	ZnS	2.93×10^{-25}

(摘自 Robert C. West, CRC Handbook Chemistry and Physics, 69 ed, 1988—1989)

附录 V-1 酸性溶液中的标准电极电势 φ^{\ominus} (298 K)

	电极反应	$\varphi^{\ominus}/\text{V}$
Ag	$\text{AgBr} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0.071 33
	$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.222 3
	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	+0.447 0
	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+0.799 6
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1.662
As	$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.248
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.560
Bi	$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	+0.158 3
	$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	+0.320
Br	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	+1.066

(续)

	电 极 反 应	φ^{\ominus}/V
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \frac{1}{2}\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1.482
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	- 2.868
Cl	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.189
	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	+ 1.358 27
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1.451
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1.47
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.611
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.214
	$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{HClO}_2$	+ 1.277
	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.645
Co	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$	+ 1.83
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1.232
Cu	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	+ 0.153
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+ 0.341 9
	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	+ 0.522
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	- 0.447
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+ 0.358
	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	+ 0.771
H	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.000 00
Hg	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+ 0.281
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$	+ 0.797 3
	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$	+ 0.851
	$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}_2^{2+}$	+ 0.920
I	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	+ 0.535 5
	$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- = 3\text{I}^-$	+ 0.536
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1.195
	$\text{HIO} + \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2}\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.439
K	$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	- 2.931
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	- 2.372
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$	- 1.185
	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$	+ 0.558
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.224

(续)

	电 极 反 应	φ^{\ominus}/V
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.507
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	+1.679
Na	$Na^+ + e^- = Na$	-2.71
N	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	+0.957
	$2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- = N_2O_4 + 2H_2O$	+0.803
	$HNO_2 + H^+ + e^- = NO + H_2O$	+0.983
	$N_2O_4 + 4H^+ + 4e^- = 2NO + 2H_2O$	+1.035
	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$	+0.934
	$N_2O_4 + 2H^+ + 2e^- = 2HNO_2$	+1.065
O	$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	+0.695
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	+1.776
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+1.229
P	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- = H_3PO_3 + H_2O$	-0.276
Pb	$PbI_2 + 2e^- = Pb + 2I^-$	-0.365
	$PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$	-0.358 8
	$PbCl_2 + 2e^- = Pb + 2Cl^-$	-0.267 5
	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0.126 2
	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1.455
	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$	+1.691 3
S	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- = S + 3H_2O$	+0.449
	$S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$	+0.142
	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SO_3 + H_2O$	+0.172
	$S_4O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$	+0.08
	$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$	+2.010
Sb	$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e^- = 2Sb + 3H_2O$	+0.152
	$Sb_2O_5 + 6H^+ + 4e^- = 2SbO^+ + 3H_2O$	+0.581
Sn	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0.151
V	$V(OH)_4^+ + 4H^+ + 5e^- = V + 4H_2O$	-0.254
	$VO^{2+} + 2H^+ + e^- = V^{3+} + H_2O$	+0.337
	$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^- = VO^{2+} + 3H_2O$	+1.00
Zn	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.761 8

附录 V-2 碱性溶液中的标准电极电势 φ^\ominus (298 K)

	电 极 反 应	φ^\ominus/V
Ag	$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0.691
	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	+0.342
Al	$\text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.33
As	$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0.68
	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0.71
Br	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0.61
	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0.761
Cl	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0.33
	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0.36
	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	+0.66
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0.81
Co	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0.73
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+0.108
	$\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0.17
Cr	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1.48
	$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1.2
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0.13
Cu	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.360
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0.56
H	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.827 7
Hg	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	+0.097 7
I	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0.26
	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	+0.485
Mg	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2.690
Mn	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1.56
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.595
	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.60
N	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0.01
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$	+0.401
S	$\text{S} + 2\text{e}^- = \text{S}^{2-}$	-0.476 27

(续)

	电极反应	φ^\ominus/V
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0.93
	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0.571
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.08
Sb	$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0.66
Sn	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{e}^- = \text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^-$	-0.93
	$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0.909

(摘自 Robert C. West, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69 ed, 1988—1989)

附录 VI 常见配(络)离子的稳定常数 $K_{\text{稳}}$

配离子	$K_{\text{稳}}$	配离子	$K_{\text{稳}}$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	1.3×10^{21}	FeCl_3	98
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	1.1×10^7	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	1.0×10^{35}
$\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$	3.7×10^7	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	1.0×10^{42}
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	2.9×10^{13}	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	2×10^{20}
$\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	2.0×10^{16}	$\text{Fe}(\text{NCS})_2^{2+}$	2.2×10^3
AlF_6^{3-}	6.9×10^{19}	FeF_3	1.13×10^{12}
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	6.0×10^{18}	HgCl_4^{2-}	1.2×10^{15}
CdCl_4^{2-}	6.3×10^2	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	2.5×10^{41}
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	1.3×10^7	HgI_4^{2-}	6.8×10^{29}
$\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}$	4.0×10^3	$\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	1.9×10^{19}
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	1.3×10^5	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	2.0×10^{31}
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	2×10^{35}	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	9.1×10^7
$\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$	1.0×10^3	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}$	3×10^8
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	1.0×10^{24}	$\text{Pb}(\text{CN})_4^{2-}$	1.0×10^{11}
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	2.0×10^{30}	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	5×10^{16}
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	7.2×10^{10}	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	4.0×10^7
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	2.1×10^{13}	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	4.6×10^{17}
		$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	2.9×10^9

摘自 Lange's Handbook of Chemistry, 13 ed, 1985. 5.71~91

附录Ⅷ 元素的第一电离能 I_1

H 13.598																	He 24.587
Li 5.392	Be 9.322																Ne 21.564
Na 5.139	Mg 7.646																Ar 15.759
K 4.341	Ca 6.113	Sc 6.54	Ti 6.82	V 6.74	Cr 6.766	Mn 7.435	Fe 7.870	Co 7.86	Ni 7.635	Cu 7.726	Zn 9.394	Ga 5.999	Ge 7.899	As 9.81	Se 9.752	Br 11.814	Kr 13.999
Rb 4.177	Sr 5.695	Y 6.38	Zr 6.84	Nb 6.88	Mo 7.099	Tc 7.28	Ru 7.37	Rh 7.46	Pd 8.34	Ag 7.576	Cd 8.993	In 5.786	Sn 7.344	Sb 8.641	Te 9.009	I 10.451	Xe 12.130
Cs 3.894	Ba 5.212	La 5.577	Hf 7.0	Ta 7.89	W 7.98	Re 7.88	Os 8.7	Ir 9.1	Pt 9.0	Au 9.225	Hg 10.437	Tl 6.108	Pb 7.416	Bi 7.289	Po 8.42	At	Rn 10.748
Fr	Ra 5.279	Ac 6.9															

注：本表数据录自 Robert C. West, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63 rd ed, 1988—1989。表中数据单位为电子伏特(eV), 将其乘以 96.484 6, 所得数据单位即为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

附录 IX 主族元素的第一电子亲和能 $E_{\infty,1}$

H							He
72.9							<0
							(-21)
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
59.8	<0	23	122	0 ± 20	141	322	<0
	(-240)			$\begin{bmatrix} -58 \\ -800^* \\ -1290^{**} \end{bmatrix}$	-780*		(-29)
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
52.9	<0	44	120	74	200.4	348.7	<0
	(-230)				-590*		(-35)
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
48.4	<0	36	116	77	195	324.5	<0
	(-156)				-420*		(-39)
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
46.9	—	34	121	101	190.1	295	<0
							(-40)
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			
45.5		50	100	100			
	(-52)						

注:①表中数据单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;加括号者为理论计算值,带有*号或**者分别为第二、第三电子亲和能。

②本表数据录自 James E Huheey, Inorganic Chemistry—Principles of Structure and Reactivity (第二版)中部分数据。

附录X 元素的电负性X

H
2.1

Li 1.0	Be 1.5																	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2																	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8						
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5						
Cs 0.7	Ba 0.9	La—Lu 1.0—1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2						
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1																				

注:本表数据摘自 L. Pauling and P. Pauling, Chemistry, 1975, p175。

附录Ⅺ 希腊字母表

大 写	小 写	名 称	英 文 读 音
A	α	alpha	
B	β	beta	['beitə] 或 ['bi:tə]
Γ	γ	gamma	
Δ	δ	delta	[d'eltə]
E	ϵ	epsilon	['epsilən] 或 [ep'sailən]
Z	ζ	zeta	['zeitə] 或 ['zi:tə]
H	η	eta	[eitə] 或 ['i:tə]
Θ	θ	theta	['θi:tə] 或 ['θiə]
I	ι	iota	[ai'outə]
K	κ	kappa	
Λ	λ	lambda	
M	μ	mu	[mju:]
N	ν	nu	[nju:]
Ξ	ξ	xi	[ksai]
O	\omicron	omicron	[ou'maikrən]
Π	π	pi	[pai] 或 [pi:]
P	ρ	rho	[rou]
Σ	σ	sigma	
T	τ	tau	[tau]
Υ	υ	upsilon	[ju:p'sailən] 或 ['ju:psilən]
Φ	φ	phi	[fai] 或 [fi:]
X	χ	chi(khi)	[kai]
Ψ	ψ	psi	[psi:]
Ω	ω	omega	

元素周期表

周期	I A ₁	II A ₂	III A ₃	IV A ₄	V B ₅	VI B ₆	VII B ₇	VIII B ₈	IX B ₉	X B ₁₀	I B ₁₁	II B ₁₂	III A ₁₃	IV A ₁₄	V A ₁₅	VI A ₁₆	VII A ₁₇	0 18	电子层数	电子数
1	1 H 氢 1.00794(7)												2 He 氦 4.002602(2)						2	2
2	3 Li 锂 6.941(2)	4 Be 铍 9.012182(3)											5 B 硼 10.811(7)	6 C 碳 12.0107(8)	7 N 氮 14.00644(7)	8 O 氧 15.9994(3)	9 F 氟 18.9984032(5)	10 Ne 氖 20.1797(6)		8
3	11 Na 钠 22.9897692(2)	12 Mg 镁 24.3050(6)											13 Al 铝 26.981538(2)	14 Si 硅 28.0855(3)	15 P 磷 30.973761(2)	16 S 硫 32.066(6)	17 Cl 氯 35.4527(9)	18 Ar 氩 39.948(1)		8
4	19 K 钾 39.0983(1)	20 Ca 钙 40.078(4)	21 Sc 钪 44.955910(8)	22 Ti 钛 47.867(1)	23 V 钒 50.9415(1)	24 Cr 铬 51.9961(6)	25 Mn 锰 54.938049(9)	26 Fe 铁 55.845(2)	27 Co 钴 58.933200(9)	28 Ni 镍 58.6934(2)	29 Cu 铜 63.546(3)	30 Zn 锌 65.39(2)	31 Ga 镓 69.723(1)	32 Ge 锗 72.61(2)	33 As 砷 74.92160(2)	34 Se 硒 78.96(3)	35 Br 溴 79.904(1)	36 Kr 氪 83.80(1)		8
5	37 Rb 铷 85.4678(3)	38 Sr 锶 87.62(1)	39 Y 钇 88.90585(2)	40 Zr 锆 91.224(2)	41 Nb 铌 92.90638(2)	42 Mo 钼 95.94(1)	43 Tc 锝 98.9062(1)	44 Ru 钌 101.07(2)	45 Rh 铑 102.90550(2)	46 Pd 钯 106.42(1)	47 Ag 银 107.8682(2)	48 Cd 镉 112.411(8)	49 In 铟 114.818(3)	50 Sn 锡 118.710(7)	51 Sb 锑 121.760(1)	52 Te 碲 127.60(3)	53 I 碘 126.90447(3)	54 Xe 氙 131.29(2)		8
6	55 Cs 铯 132.90545(2)	56 Ba 钡 137.327(7)	57—71 La—Lu 镧系	72 Hf 铪 178.49(2)	73 Ta 钽 180.9479(1)	74 W 钨 183.84(1)	75 Re 铼 186.207(1)	76 Os 锇 190.23(3)	77 Ir 铱 192.217(3)	78 Pt 铂 195.078(2)	79 Au 金 196.96655(2)	80 Hg 汞 200.59(2)	81 Tl 铊 204.3833(2)	82 Pb 铅 207.2(1)	83 Bi 铋 208.98038(2)	84 Po 钋 209	85 At 砹 210	86 Rn 氡 222		8
7	87 Fr 钫 223	88 Ra 镭 226	89—103 Ac—Lr 锕系	104 Rf 铪 261	105 Db 铪 262	106 Sg 钨 266	107 Bh 铼 264	108 Hs 锇 277	109 Mt 钨 268	110 Uun 271	111 Uuu 272	112 Uub 277								8

原子序数 → 19
元素符号 → K 钾
元素名称 → 钾
注 * 的是人造元素
红色指放射性元素
原子量 → 39.0983
外围电子的构型
括号指可能的构型

注：
1. 原子量取自 1997 年国际原子量表，以 $^{12}\text{C}=12$ 为基准。原子量未位数的准确度加注在其后括号内。
2. 商品 Li 的原子量范围为 6.94~6.99。

57 La 镧 138.9055(2)	58 Ce 铈 140.116(1)	59 Pr 镨 140.90765(2)	60 Nd 钕 144.24(3)	61 Pm 钷 144.9128(2)	62 Sm 钐 150.36(3)	63 Eu 铕 151.964(1)	64 Gd 钆 157.25(3)	65 Tb 铽 158.92534(2)	66 Dy 镝 162.50(3)	67 Ho 钬 164.93032(2)	68 Er 铒 167.26(3)	69 Tm 铥 168.93421(2)	70 Yb 镱 173.04(3)	71 Lu 镥 174.967(1)
89 Ac 锕 227	90 Th 钍 232.0381(1)	91 Pa 镤 231.03688(2)	92 U 铀 238.02891(3)	93 Np 镎 237.04817(3)	94 Pu 钚 244.06422(3)	95 Am 镅 243.06137(3)	96 Cm 锔 247.07035(3)	97 Bk 锫 247.07035(3)	98 Cf 锿 251.0833(2)	99 Es 镱 252.0839(2)	100 Fm 镆 257	101 Md 镎 258	102 No 镎 259	103 Lr 铹 262

参 考 文 献

- [1] 21 世纪 100 个科学难题编写组. 21 世纪 100 个科学难题. 长春: 吉林人民出版社, 1999
- [2] 孟庆金, 戴安邦. 配位化学的创始与现代化. 北京: 高等教育出版社, 1998
- [3] 《大学化学》编委会. 今日化学. 北京: 北京大学出版社, 1995
- [4] 国家自然科学基金委员会. 无机化学. 北京: 科学出版社, 1994
- [5] 华彤文等. 普通化学原理(第 2 版). 北京: 北京大学出版社, 1995
- [6] 刘国璞等. 大学化学. 北京: 清华大学出版社, 1994
- [7] 徐洁等. 普通化学. 南京: 南京大学出版社, 1992
- [8] 王夔. 生物无机化学. 北京: 科学出版社, 1989
- [9] 唐任寰. 生命科学中的微量元素. 北京: 中国科学技术出版社, 1993
- [10] 《面向 21 世纪高等农林教育教学内容和课程体系改革计划》工作协调指导小组. 《构建 21 世纪高等农林教育体系的探讨与实践》(4). 北京: 中国农业大学出版社, 2001
- [11] 赵士铎. 普通化学. 北京: 中国农业大学出版社, 1999
- [12] 杨苑臣. 普通化学(第 2 版). 昆明: 云南科技出版社, 1998

封面设计 姜 欣



ISBN 7-109-07509-5



9 787109 075092 >

ISBN 7-109-07509-5/O·122

定价：29.50元