

态,或称 1s“亚层”,相应电子为 1s 电子。

$n=2$  的层中,  $l=0,1$ ,有 2 个“亚层”,即 2s、2p,相应 有 2s、2p 电子。

$n=3$  的层中,  $l=0,1,2$ ,有 3 个“亚层”,即 3s、3p、3d,相应 有 3s、3p、3d 电子。

$n=4$  的层中,  $l=0,1,2,3$ ,有 4 个“亚层”,即 4s、4p、4d、4f,以此类推。

### 3. 磁量子数 $m$

根据原子光谱在磁场中发生分裂的现象得知不同取向的电子在磁场作用下发生能量分裂。磁量子数  $m$  决定在外磁场作用下,电子绕核运动的角动量在磁场方向上的分量大小,它反映了原子轨道在空间的不同取向。 $m$  的允许取值由  $l$  决定,即  $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ,共  $2l+1$  个值,这些取值意味着“亚层”中的电子有  $2l+1$  个取向,每一个取向相当一个“轨道”。

	s ( $l=0$ )	p ( $l=1$ )	d ( $l=2$ )
取向数 ( $2l+1$ )	1	3	5
$m$ 取值	(s) 0	( $p_x, p_y, p_z$ ) $0, \pm 1$	( $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ ) $0, \pm 1, \pm 2$

例如  $n, l, m$  3 个量子数规定一个“轨道”:  $p_x$  及  $d_{z^2}$  轨道磁量子数  $m$  的取值定为零。例如  $4d_{z^2}$  轨道符号对应的量子数  $n=4, l=2, m=0$ ,  $p_y, p_x$  轨道  $m$  值是由  $+1, -1$  线性组合<sup>①</sup>而成,其他 4 个 d 轨道  $m$  可为  $\pm 1$  或  $\pm 2$ 。

氢原子中可能存在的各轨道能量高低、轨道个数和轨道类型的多少综合表示于图 11.17 中。由图可见,氢原子中主量子数相同的轨道能量相同(称简并轨道),主量子数越高不仅轨道能量升高,轨道的个数也增多,而且类型(形状和取向)也更多样。

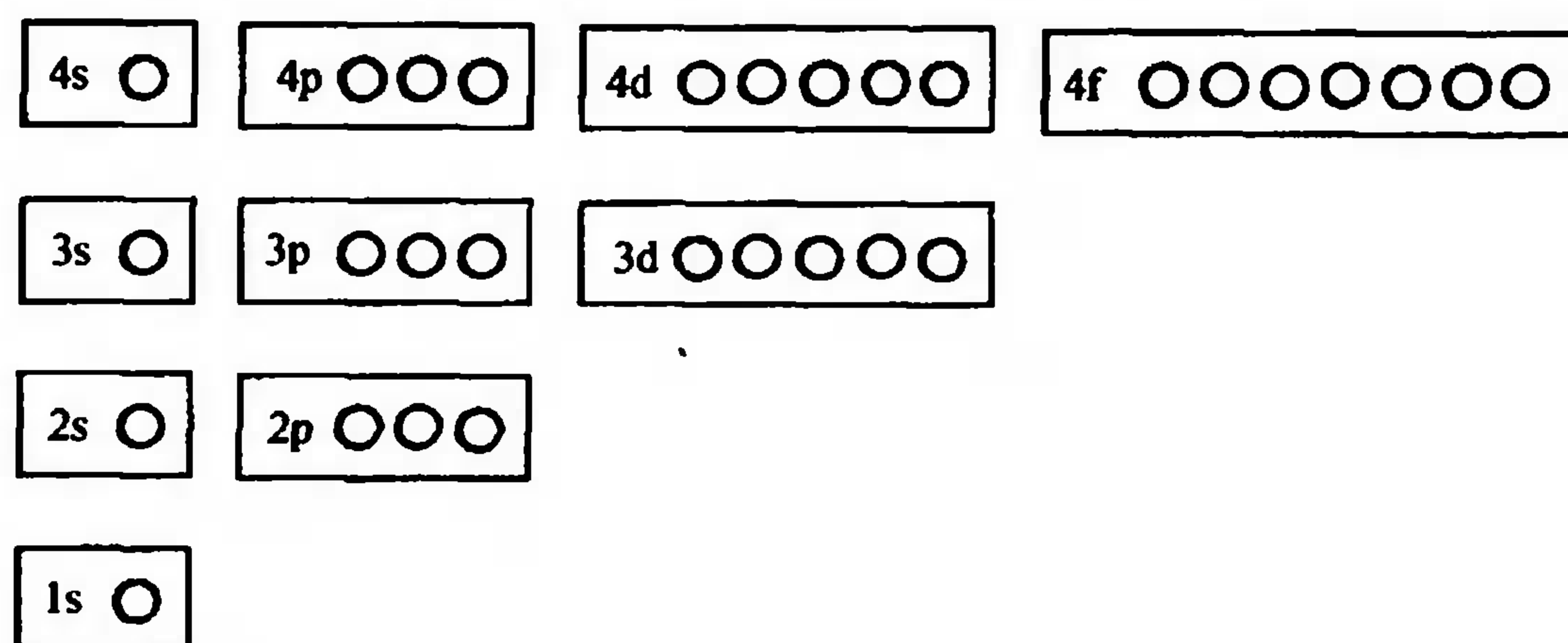


图 11.17 氢原子中各轨道能量高低次序和各层中轨道的个数  
(图中每一个小圆圈代表一个轨道)

### 4. 自旋量子数 $m_s$

以上 3 个量子数是由氢原子波动方程解出,与实验相符合。但在应用分辨率很高的光谱仪观察氢原子光谱时,发现氢原子在无外磁场时,电子由 2p 能级跃迁到 1s 能级时得到的不是一条谱线而是靠得很近的两条谱线,这一现象用前面 3 个量子数不能解释。1925 年人们为了解释此现象沿用旧量子论中习惯名词提出电子有自旋运动的假设,引出了第四个量子数,称自旋量子数。但“电子自旋”并非真像地球绕轴自旋一样,它只是表示电子的两种不同状态。这

<sup>①</sup> 例如  $2p_x$  和  $2p_y$  轨道是由  $\psi_{2,1,1}$  和  $\psi_{2,1,-1}$  线性组合得到,即在  $2p_x$  和  $2p_y$  中分别都有  $\psi_{2,1,1}$  和  $\psi_{2,1,-1}$  成分,所以  $2p_x, 2p_y$  轨道只能一起对应于  $\psi_{2,1,1}$  和  $\psi_{2,1,-1}$ 。

两种状态有不同的“自旋”角动量,可取 $+1/2$ 或 $-1/2$ ,这个数字称为自旋量子数 $m_s$ ,常用正、反箭头 $\uparrow$ 、 $\downarrow$ 来表示。考虑自旋后由于自旋磁矩和轨道磁矩相互作用分裂成两个相隔很近的 $2p$ 能级,因此 $2p$ 与 $1s$ 间的跃迁可得两条很相近的谱线。

Stern-Gerlach 实验:这是一个证明电子自旋的实验。将一束 Ag 原子束通过狭缝再通过非均匀磁场,结果原子束在磁场中沿磁场梯度方向发生分裂,一半原子向上偏转,一半向下偏转。由于磁场梯度的存在,使通过磁场的带有磁矩的粒子受到磁场作用力,因此上述实验证明电子具有两种微观状态,两种状态在非均匀磁场中表现出大小相同、符号相反的磁矩。

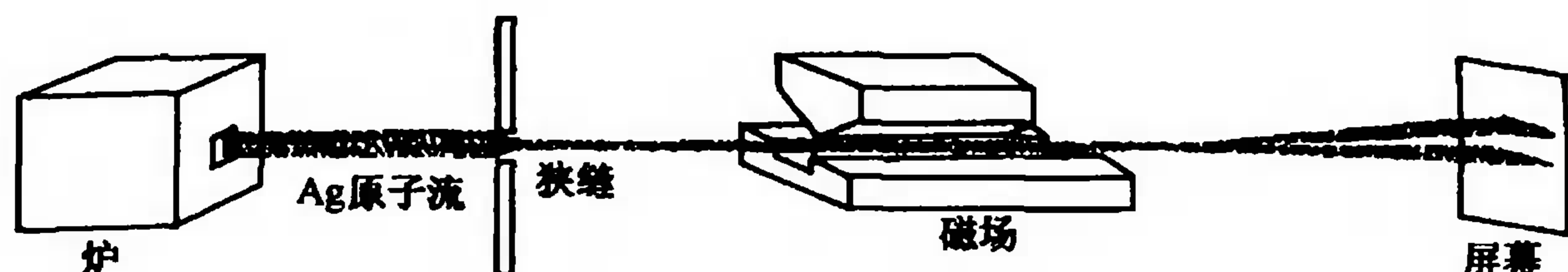


图 11.18 证明电子有自旋运动的实验示意图

综上所述,4个量子数 $n, l, m, m_s$ 可规定原子中每个电子的运动状态:主量子数 $n$ 决定电子的能量和电子离核的远近;角量子数 $l$ 决定电子轨道的形状,在多电子原子中也影响电子的能量;磁量子数 $m$ 决定磁场中电子轨道在空间伸展的方向不同时,电子运动的角动量的分量大小;自旋量子数决定电子自旋的方向。现将4个量子数之间的关系归纳总结在表11.4中。

表 11.4 量子数和原子轨道

$n$	$l$	亚层符号	$m$	轨道数	$m_s$	电子最大容量
1	0	1s	0	1	$\pm 1/2$	2
2	0	2s	0	1 3 } 4	$\pm 1/2$	2 6 } 8
	1	2p	$0, \pm 1$		$\pm 1/2$	
3	0	3s	0	1 3 5 } 9	$\pm 1/2$	2 6 10 } 18
	1	3p	$0, \pm 1$		$\pm 1/2$	
	2	3d	$0, \pm 1, \pm 2$		$\pm 1/2$	
4	0	4s	0	1 3 5 7 } 16	$\pm 1/2$	2 6 10 14 } 32
	1	4p	$0, \pm 1$		$\pm 1/2$	
	2	4d	$0, \pm 1, \pm 2$		$\pm 1/2$	
	3	4f	$0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$		$\pm 1/2$	

用量子力学方法描写核外电子运动状态,归纳为以下几点:

(1) 电子在原子中运动服从 Schrödinger 方程,没有确定的运动轨道,但有与波函数对应的、确定的空间概率分布。 $\psi^2(r, \theta, \phi)$ 是电子概率密度分布函数,可分别通过径向分布、角度分布及电子云空间分布图来描绘电子单位球壳、单位立体角以及核外空间单位体积内的概率分布情况。波函数角度分布图突出表示了轨道函数极值方向和正负号。

(2) 电子的概率分布状态是与确定的能量相联系,而能量是量子化的。在氢原子中 $E$ 由 $n$ 规定,在多电子原子中还与 $l$ 有关。

(3) 量子数规定了原子中电子的运动状态。4个量子数的取值规定为: $n=1, 2, 3, \dots$ ;

$l=0,1,2,\dots,(n-1)$ ;  $m=0,\pm 1,\pm 2,\dots,\pm l$ 。对于每个  $n$ , 有 0 至  $(n-1)$  个不同的  $l$ ; 对于每个  $l$ , 可有  $(2l+1)$  个不同的  $m$ 。所以对于每个  $n$ , 共有  $n^2$  个状态(或轨道)。

## 11.5 多电子原子结构与周期律

(Configuration of Polyelectronic Atom and Periodic Rule)

前面几节讨论了氢原子、类氢原子的电子结构。氢原子、类氢原子核外只有一个电子, 这个电子仅仅受到原子核的作用, 量子力学可以解出它们的电子概率分布和轨道能量。在多电子原子中, 对某一指定电子而言, 它除了受到核的引力之外, 还受到其他电子的排斥作用。多个电子间相互排斥是很复杂的, 以致于多电子原子的 Schrödinger 方程无法精确求解, 作为一种近似, 可采用中心力场模型<sup>①</sup>, 即对某一电子来说, 把其他电子对它的排斥平均起来看成是球面对称的。此时 Schrödinger 方程可近似求解, 得到波函数和能级。波函数的角度部分和单电子原子大致相同, 而径向部分和单电子原子不同。本节着重讨论多电子原子的轨道能级。

### 11.5.1 多电子原子轨道能级

美国著名化学家 Pauling 根据大量光谱实验数据以及理论计算的结果指出, 在氢原子中原子轨道能量只与  $n$  有关, 与  $l$  无关; 而在多电子原子中, 轨道能量与  $n$  和  $l$  都有关。Pauling 用小圆圈代表原子轨道, 按它们能量的高低顺序排列, 并据其绘成近似能级图(图 11.19)。

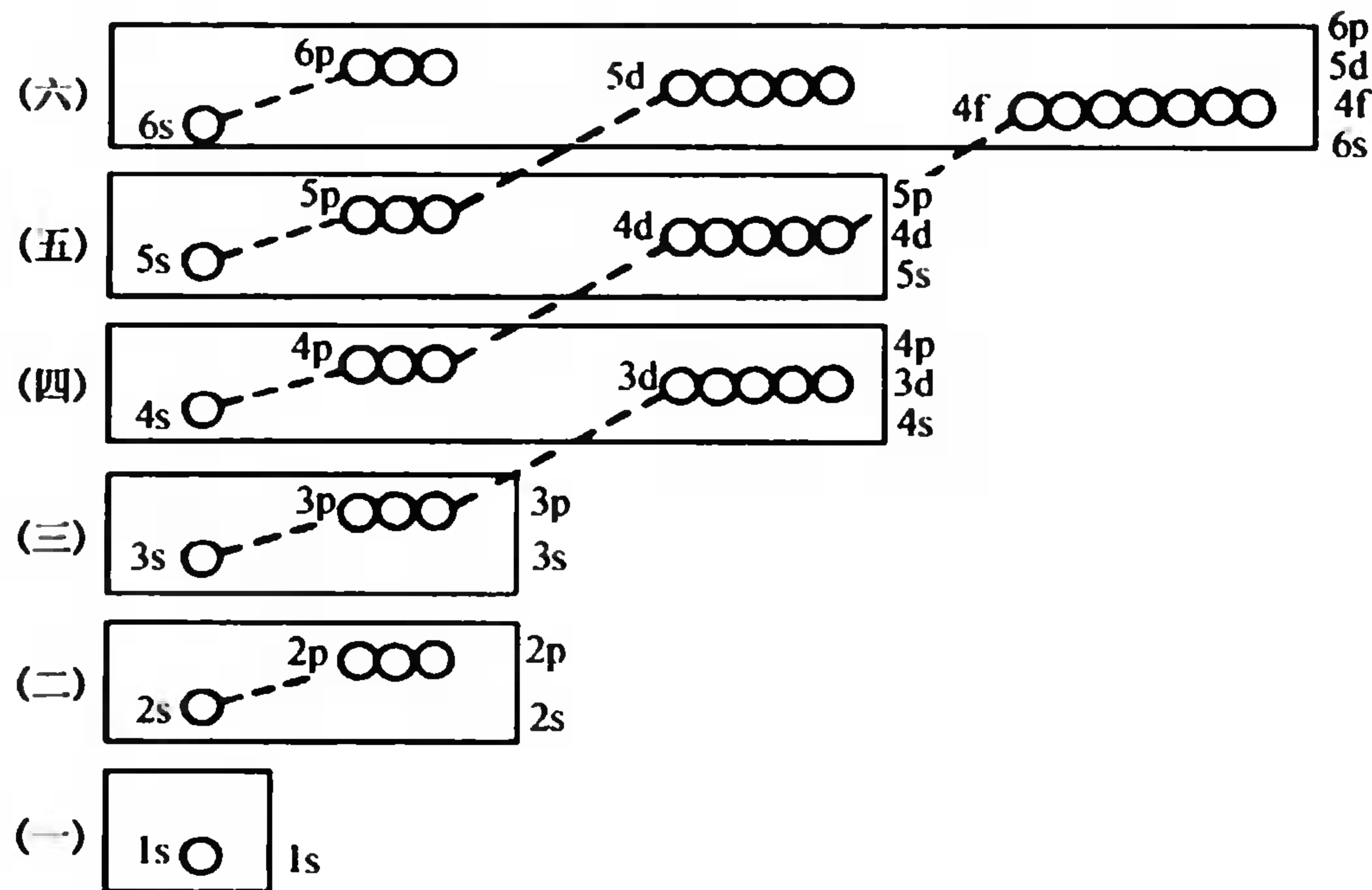


图 11.19 近似能级图

图中每一个方框中的几个轨道能量相近, 称为一个能级组; 虚线相连的轨道是氢原子中的简并(能量相等)轨道。由图可见: 角量子数  $l$  相同的能级其能量由主量子数  $n$  决定, 如 s 和 p 能级的能量顺序是

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}, \quad E_{2p} < E_{3p} < E_{4p} \dots$$

但主量子数  $n$  相同、角量子数  $l$  不同的能级, 能量随  $l$  的增大而升高, 例如

<sup>①</sup> 中心力场模型是一种处理多电子原子的近似方法。



$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$$

此现象称为“能级分裂”；当主量子数  $n$  和角量子数  $l$  均不相同，还会出现下列“能级交错”现象，例如

$$E_{4s} < E_{3d} < E_{4p}, \quad E_{5s} < E_{4d} < E_{5p}, \quad E_{6s} < E_{4f} < E_{5d} < E_{6p}$$

但必须指出 Pauling“能级图”仅仅反映了多电子原子中原子轨道能量的近似高低，不要误认为所有元素原子的能级高低都是一成不变的。例如氢原子与其他原子的能级高低有明显区别，如按照 Pauling 能级图中各轨道能量高低的顺序来填充电子的话，所得结果与光谱实验得到的各元素原子中电子排布情况大致相符合。故也可将这种能级图看做电子填充顺序图。

Herzberg 等很多学者根据光谱实验结果和量子力学原理总结出周期表中元素原子轨道能量高低随原子序数增加的变化规律，由此给出各种图形，尤以 1962 年美国当代无机结构化学家 Cotton 的图更简单表明了这种变化规律(图 11.20)。图中横坐标是原子序数，纵坐标是轨道能量。由图可见氢原子轨道能量是简并的；并且随原子序数增加，核电荷增加，核对电子吸引力也加强，所以轨道能量都降低了。

所谓轨道能量，根据光谱实验和量子力学理论定义为：中性原子失去所指轨道电子，而其余电子仍然处于最低能态时所需的电离能( $I$ )的负值，称为中性原子轨道能( $E$ )。例如，K 原子 3d 和 4s 轨道能：

$$E([\text{Ar}]4s^0 3d^1) \longrightarrow E([\text{Ar}]4s^0 3d^0) + e$$

$$3d \text{ 电子电离能}(I) = 1.67 \text{ eV}$$

$$E_{3d} = -1.67 \text{ eV}$$

$$E([\text{Ar}]4s^1 3d^0) \longrightarrow E([\text{Ar}]4s^0 3d^0) + e$$

$$4s \text{ 电子电离能}(I) = 4.34 \text{ eV}$$

$$E_{4s} = -4.34 \text{ eV}$$

怎样说明氢原子各层中轨道能量简并，而多电子原子各层能级分裂，能级交错现象呢？通常可以用屏蔽效应和钻穿效应来解释。

### 11.5.2 屏蔽效应和钻穿效应

#### 1. 屏蔽效应

在多电子的中性原子中，每个电子除了受原子核( $Z$ )的吸引外，同时还受其他( $Z-1$ )个电子的排斥。如不考虑电子间的相互作用，多电子原子中的电子  $i$  就只受核电荷吸引，它的能量

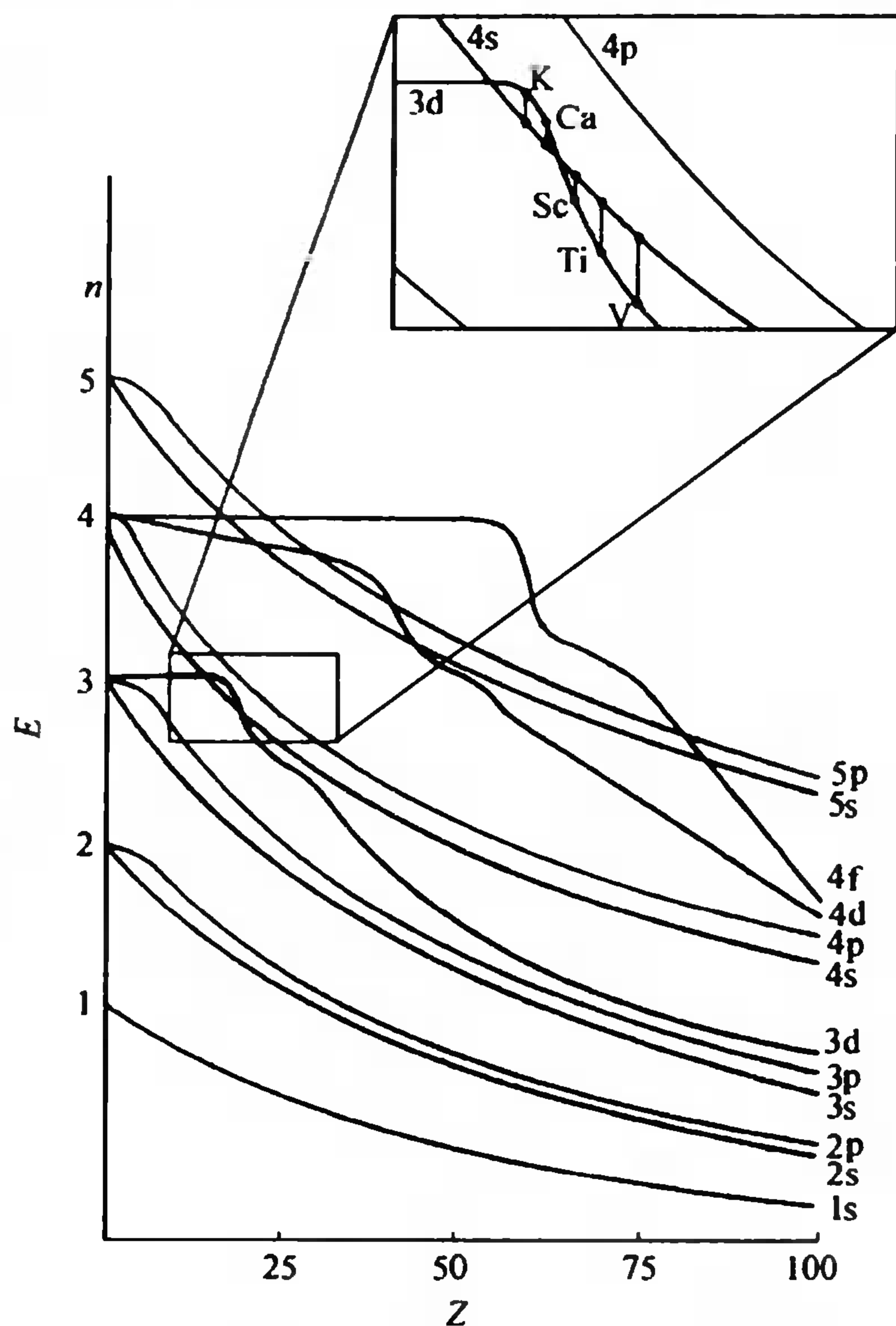


图 11.20 原子轨道能量和原子序数关系图

(方框内是部分元素原子能级次序的放大图)

本图摘自 D. F. Shriver 无机化学(第二版), 中译本(p. 25)

(11.23)

(11.24)



(eV)公式就与类氢离子一样,即

$$E_i = -\frac{Z^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV}$$

当考虑其他电子排斥作用时,这个能量公式就需要修正。其他电子对此电子的排斥作用实际上相当于部分地抵消(或削弱)了原子核对*i*电子的吸引,其他(*Z*-1)个电子的电子云分散在核周围,像一个“罩”屏蔽了一部分原子核的正电荷,这时*i*电子所受有效核电荷*Z*\* (effective nuclear charge)的吸引小于*Z*,即

$$Z^* = Z - \sigma$$

$\sigma$ 称为屏蔽常数(screening constant),相当于核电荷数被抵消的部分。它是其他各个电子对电子*i*屏蔽作用的总和( $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \dots$ )。这种由核外电子云抵消部分核电荷的作用即称为“屏蔽效应”。*i*电子能量公式应修正为

$$E_i = -\frac{(Z-\sigma)^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV} = -\frac{(Z^*)^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV} \quad (11.25)$$

根据光谱实验资料可得出屏蔽常数 $\sigma$ 近似值<sup>①</sup>。若将原子的电子层结构用括号分成下列各个小组

(1s)(2s, 2p)(3s, 3p)(3d)(4s, 4p)(4d)(4f)(5s, 5p)…等

则有下列原则:

- (1) 在某小组[以( )表示]右边任何小组内的电子对该组电子的屏蔽效应可忽略不计;
- (2) 在各小组之中的每一个电子屏蔽同组价电子的程度是 0.35(如果同在 1s 层上则为 0.30);
- (3) 相邻两组中,内组对外组 s 和 p 电子的屏蔽常 0.85,对 d 和 f 电子的屏蔽常数为 1.00;
- (4) 再向内的各组对外组 s, p, d, f 各电子的屏蔽常数为 1.00。

利用这个规则能粗略估计电子在不同轨道上的能量,例如钠原子序数为 11,其电子结构式是  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 。按(11.25)式计算的各电子能量列于下表中。

价电子	$Z - \sigma = Z^*$	$E = -13.6 \text{ eV} \times \frac{(Z^*)^2}{n^2}$
1s 电子	$11 - (1 \times 0.30) = 10.7$	$-\frac{13.6 \text{ eV} \times (10.7)^2}{1^2} = -1557 \text{ eV}$
2s 或 2p 电子	$11 - \{(7 \times 0.35) + (2 \times 0.85)\} = 6.85$	$-\frac{13.6 \text{ eV} \times (6.85)^2}{2^2} = -160 \text{ eV}$
3s 或 3p 电子	$11 - \{(8 \times 0.85) + (2 \times 1.00)\} = 2.20$	$-\frac{13.6 \text{ eV} \times (2.20)^2}{3^2} = -7.3 \text{ eV}$
3d 电子**	$11 - (10 \times 1.00) = 1$	$-\frac{13.6 \text{ eV} \times (1.0)^2}{3^2} = -1.5 \text{ eV}$

\*\* 指 Na 原子的 3s 电子被激发到 3d 轨道上

(11.25)式说明多电子原子中原子轨道的能量取决于核电荷 *Z*、主量子数 *n* 和屏蔽常数  $\sigma$ , 而  $\sigma$  又取决于电子*i* 所处状态和其余电子的数目和状态,因而电子*i* 的能量和它所处轨道的量子数(*n, l*) 及其余电子的数目和状态有关。由此可见,一个内层电子不仅由于它靠近核(*n* 小),而且它被其他电子屏蔽得少,所以核对其吸引力强,它的能量低;而一个外层电子不仅

<sup>①</sup> Slater 根据光谱实验提出的计算规则,又称 Slater 规则,它仅是一个经验的近似计算,应用时要注意。这一部分内容,仅供读者参考。

由于它离核远( $n$ 大),而且它受内层电子屏蔽多,所以核对其吸引力弱,它的能量高。但又如何解释主量子数 $n$ 相同、角量子数 $l$ 不同的轨道能级分裂现象和 $n$ 、 $l$ 均不相同的轨道能级交错现象呢?

## 2. 钻穿效应

钻穿效应(penetration effect)主要是指 $n$ 相同、 $l$ 不同的轨道,由于电子云径向分布不同,电子穿过内层钻穿到核附近回避其他电子屏蔽的能力不同从而使其能量不同的现象。如图11.21所示:主量子数相同的 $3s$ 、 $3p$ 、 $3d$ 电子中,角量子数最小的 $3s$ 电子不仅径向分布峰的个数最多,而且在最靠近核处有一小峰(即钻得深),因此 $3s$ 电子被内层电子屏蔽得最少,平均受核吸引力较大,其能量最低;而 $3p$ 及 $3d$ 电子钻入内层的程度依次减小,内层电子对其屏蔽作用逐渐增强,故它们的能量相继增大。

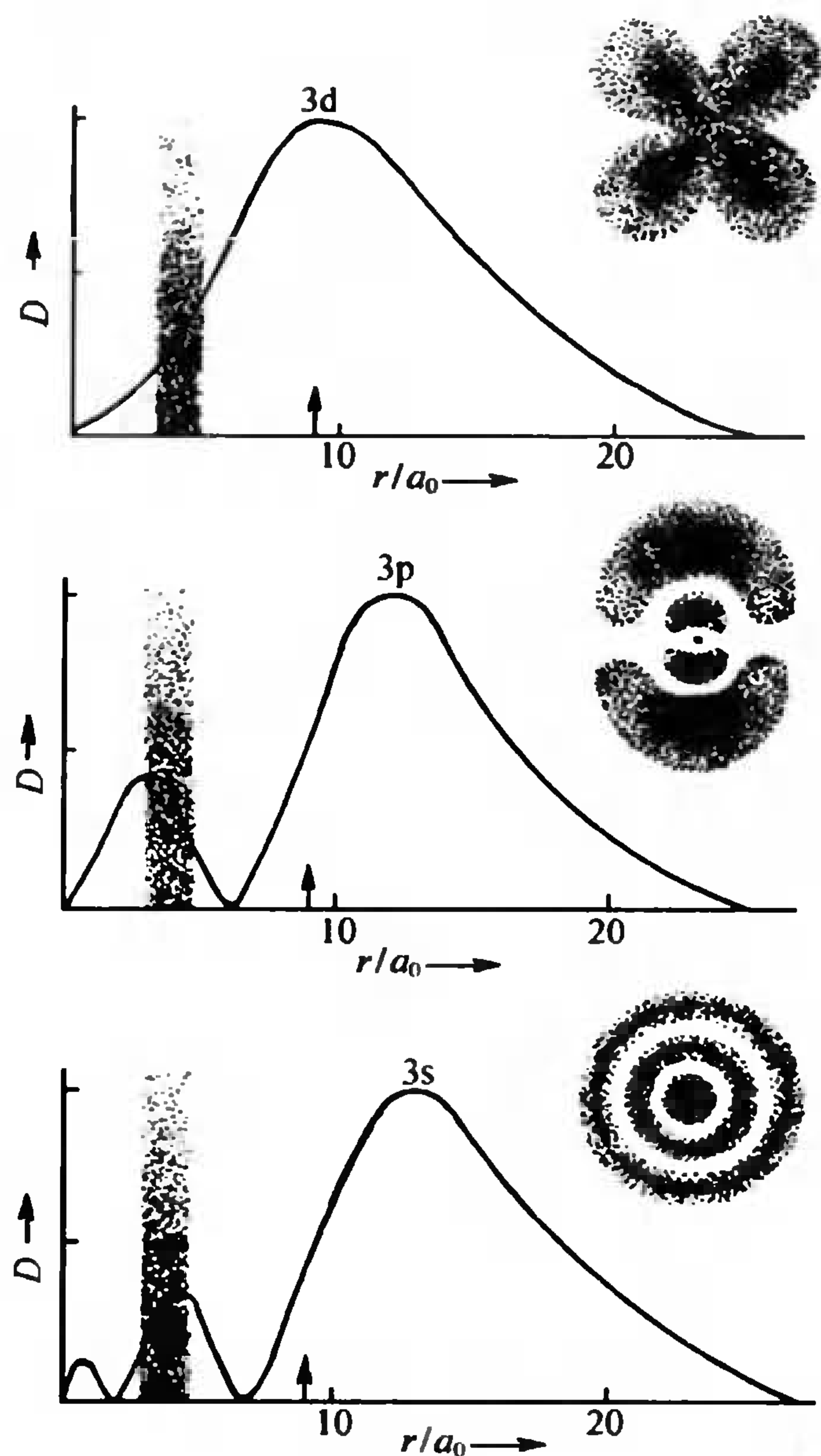


图 11.21  $3s$ 、 $3p$ 、 $3d$  轨道的径向分布函数图和电子云图

(图中阴影部分示意  $n=2$  内层电子的屏蔽,箭头相当于  $n=3$  的 Bohr 轨道半径之处)

由此可见,钻穿与屏蔽是相互联系的, $n$ 相同、 $l$ 不同的各个电子,钻穿回避内层电子的能力一般是

$$ns > np > nd > nf$$

由此

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$$

这与光谱实验结果完全一致。

由图 11.20 还可以看到,各元素原子能级分裂的程度是不相同的:氢原子只有一个电

子,既没有其他电子的屏蔽作用,也无所谓钻穿效应,故氢原子  $n$  相同、 $l$  不同的轨道能量简并;但在多电子原子中,随着原子序数(即核电荷数)的不断增加以及内层电子增多,内层电

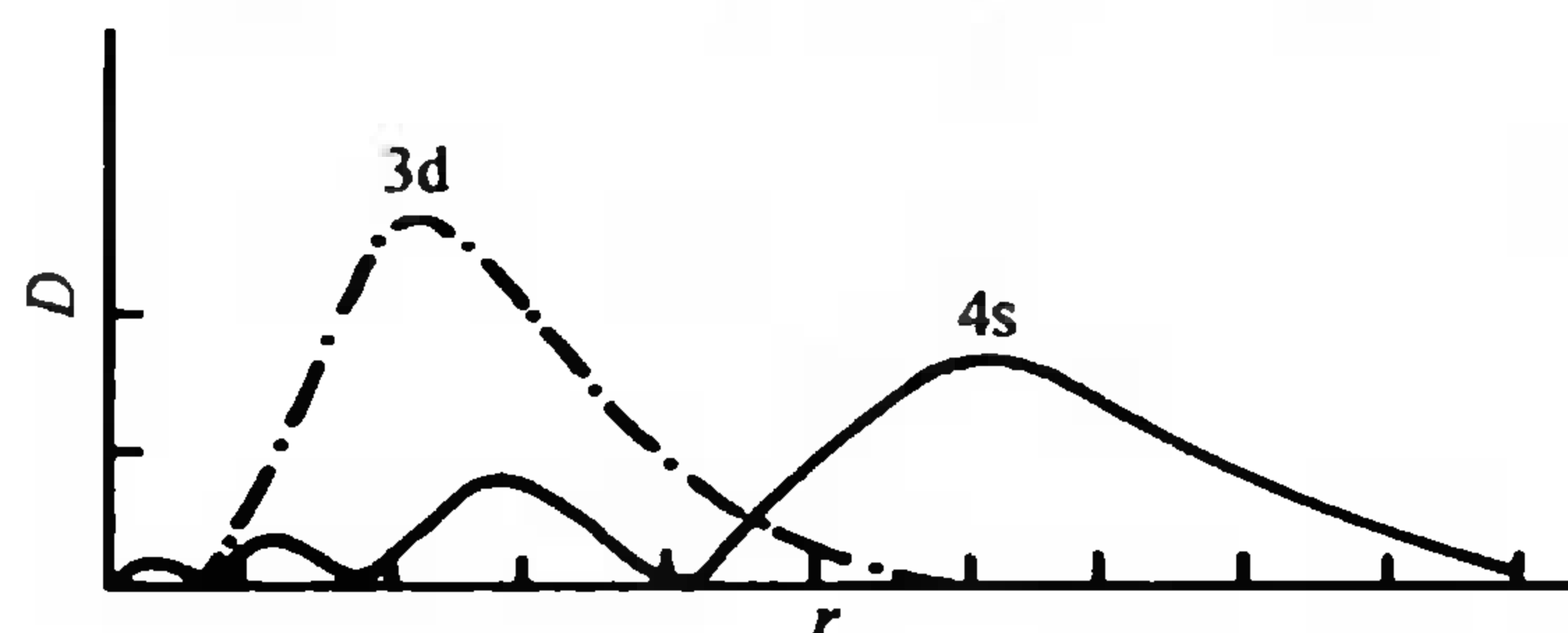


图 11.22 4s 及 3d 电子云的径向分布图

子屏蔽效应越加显著,使得外层电子回避屏蔽而产生的钻穿效应随之增强,发生能级分裂,且分裂的程度越来越大,以至于在原子序数 7 以后各元素的原子轨道相继发生能级交错现象。例如,由实验结果知,  $_{19}\text{K}$  和  $_{20}\text{Ca}$  元素的  $E_{4s} < E_{3d}$ ,这是因为 4s 和 3d 电子径向分布不一样(图 11.22),虽然 4s 的最大峰比 3d 离核较远,但它

的小峰却钻到靠核很近之处,大大降低了 4s 电子的平均能量,以至于 4s 比 3d 电子能量还低。又如,  $_{37}\text{Rb}$  和  $_{38}\text{Sr}$  元素的  $E_{5s} < E_{4d}$ ,  $_{55}\text{Cs}$  和  $_{56}\text{Ba}$  元素的  $E_{6s} < E_{4f} < E_{5d} \dots$ 。

但上述轨道能级交错的现象随原子序数增加的趋向并非持续不变,例如,  $_{21}\text{Sc}$  以后的元素,  $E_{4s}$  又高于  $E_{3d}$ 。这可以解释为: 4s 电子云从整体看比 3d 离核远得多,当 2 个 4s 电子填入以后,核电荷同时增加了 2 个单位,作用于 3d 的有效核电荷增加使 3d 能量降低。此时 3d 电子对 4s 屏蔽又起作用,相比之下 4s 钻穿作用不再突出,能级不再交错,4s 电子能量又高于 3d 电子了。这与光谱实验测得 Sc 的 4s 和 3d 轨道能量( $E_{4s}$  及  $E_{3d}$ )结果相符合。

$$E([\text{Ar}]3d^1 4s^2) \longrightarrow E([\text{Ar}]3d^1 4s^1) + e \quad 4s \text{ 电子电离能} = +6.62 \text{ eV} \quad E_{4s} = -6.62 \text{ eV}$$

$$E([\text{Ar}]3d^1 4s^2) \longrightarrow E([\text{Ar}]3d^0 4s^2) + e \quad 3d \text{ 电子电离能} = +7.98 \text{ eV} \quad E_{3d} = -7.98 \text{ eV}$$

同理,  $_{39}\text{Y}$ 、 $_{57}\text{La}$  等元素以后能级交错现象也消失。可见,电子轨道能量高低应根据能量公式(11.25 式)综合考虑各个因素(主量子数,角量子数,核电荷数)的总效果。

既然 Sc 及其以后原子中 4s 能级高于 3d,为什么 Sc 的 3 个价电子按  $3d^1 4s^2$ ,而不按  $3d^3 4s^0$  或  $3d^2 4s^1$  排布呢? 因为实际上原子中各电子相互作用构成一个整体,影响原子能量的因素是多方面的。就 Sc 来说,如果有 2 个电子处于 4s 轨道上,由于 4s 电子比 3d 电子对其他电子的排斥能较低,加上 4s 存在钻穿效应其能量也不会太高。如电子都排在 3d 轨道上,相互排斥能加大,3d 电子能量升高,原子就会处于不稳定状态,因此原子采取  $3d^1 4s^2$  构型而不采取  $3d^3 4s^0$  构型对降低整个原子的能量更为有利。这说明决定基态中性原子或离子的核外电子排布时,最根本的是考虑整个原子或离子在哪一种状态能量最低,而不是任何情况下只看轨道的能量高低。所以上面讨论的 4s 电子的  $E_{4s}$  是有特定意义的。

### 11.5.3 核外电子排布及周期律

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两个原理。

#### 1. Pauli 不相容原理

“在同一原子中没有 4 个量子数完全相同的电子”。这一原理也可这样表达:“同一原子轨道仅可容纳 2 个自旋相反的电子”。这样,4 个量子数可决定一个电子的运动状态,按图 11.19 即可推算各能级组最多容纳的电子数。

#### 2. 最低能量原理

“在不违背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能量处于最低的状态。”

Hund 从大量光谱实验中发现:“电子在能量相同的轨道上分布时,总是尽可能以自旋相



同的方向分占不同的轨道”。这样的电子填入方式可使原子能量最低,例如以碳原子基态  $2s^2 2p^2$  为例,如 2 个 p 电子在同一轨道上排斥能大,而在不同轨道并且自旋平行时排斥力小。所以当轨道被电子半充满或全充满时较为稳定(如  $p^3, d^5, f^7$  或  $p^6, d^{10}, f^{14}$ )。以上规则称为 **Hund 规则**(Hund's rule),实际上它属于能量最低原理。

根据上述 Pauli 原理和 Pauling 电子填充顺序(图 11.19)随原子序数增加,将电子依次 ( $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, \dots$ ) 填入到各原子的原子轨道中,再考虑 Hund 规则,最后内层电子再按主量子数能量顺序调整,即可得到各个原子的基态电子构型(见表 11.6)。

各元素原子结构呈现周期性的变化,一个周期相当于一个能级组,周期与能级组的关系列于表 11.5 中。若将表 11.6 中各个元素及相应原子的价层电子构型按此周期关系排列即得元素周期表(见附录 D.1)。

表 11.5 能级组与周期关系

	能级组 (周期)		电子容量 (周期内元素数)
特短周期	(一)	$1s^{1-2}$	2
短周期	(二)	$2s^{1-2}$	8
	(三)	$3s^{1-2}$	8
长周期	(四)	$4s^{1-2} \longrightarrow 3d^{1-10} \longrightarrow 4p^{1-6}$	18
	(五)	$5s^{1-2} \longrightarrow 4d^{1-10} \longrightarrow 5p^{1-6}$	18
特长周期	(六)	$6s^{1-2} \longrightarrow 4f^{1-14} \longrightarrow 5d^{1-10} \longrightarrow 6p^{1-6}$	32
	(七)	$7s^{1-2} \longrightarrow 5f^{1-14} \longrightarrow 6d^{1-10} \longrightarrow 6p$	未完

周期表中 7 个周期分别相应于 7 个能级组,各周期所包括的元素数目分别是 2, 8, 8, 18, 18 和 32, 这些数字正是每个周期相应的能级组中轨道数 1, 4, 4, 9, 9 和 16 的两倍。这是由于每一个轨道至多能容纳 2 个电子的缘故:第一周期元素从 H 到 He, 电子排布在最低能级的  $1s$  轨道上, He 的 2 个电子同在  $1s$  轨道而自旋方向相反,体现了能量最低原理与 Pauli 原理;第二周期 Li、Be 的外层电子相继填在  $2s$  轨道上, B、C、N 三元素后续增加的电子填在  $2p$  轨道上。按 Hund 规则, N 中最后 3 个电子需分占 3 个  $2p$  轨道且自旋方向相同,后面 O、F、Ne 的电子继续填充  $2p$  轨道;最后 Ne 的 6 个  $2p$  电子分别填满 3 个  $2p$  轨道且自旋成对, Ne 具有所谓稀有气体稳定的电子构型。

第三周期从第 11 号元素 Na 到第 18 号元素 Ar, 电子排布在第三层的  $3s$  和  $3p$  能级的共 4 个轨道中。电子排布方式与第二周期相似, 即 Na、Mg 的外层构型为  $3s^{1-2}$ , Al 到 Ar 为  $3p^{1-6}$ 。第一、二、三周期因包含元素数目较少, 称为短周期(第一周期又称特短周期)。短周期的原子只在  $s$  轨道和  $p$  轨道上排布电子。

第四周期元素包括自 19 号元素 K 到 36 号元素 Kr 的 18 个元素, 第五周期元素包括 37 号元素 Rb 到 54 号元素 Xe 的 18 个元素, 它们是周期表中的两个长周期。这个长周期的能级交错表现在

$$E_{4s} < E_{3d}, E_{5s} < E_{4d}, \dots$$

表 11.6 元素基态电子构型

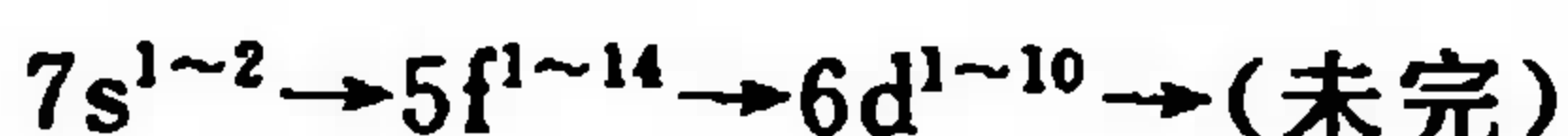
周期序号	原子序数	元素	电子构型	周期序号	原子序数	元素	电子构型
(一)	1	H	1s <sup>1</sup>	(六)	55	Cs	[Xe]6s <sup>1</sup>
(二)	2	He	1s <sup>2</sup>		56	Ba	[Xe]6s <sup>2</sup>
	3	Li	[He]2s <sup>1</sup>		57	La	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
	4	Be	[He]2s <sup>2</sup>		58	Ce	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
	5	B	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>		59	Pr	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
	6	C	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>		60	Nd	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
	7	N	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>		61	Pm	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
	8	O	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>		62	Sm	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
	9	F	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>		63	Eu	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
	10	Ne	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>		64	Gd	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
(三)	11	Na	[Ne]3s <sup>1</sup>		65	Tb	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>
	12	Mg	[Ne]3s <sup>2</sup>		66	Dy	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
	13	Al	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>		67	Ho	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>
	14	Si	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>		68	Er	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>
	15	P	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>		69	Tm	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>
	16	S	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>		70	Yb	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>
	17	Cl	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>		71	Lu	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
	18	Ar	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>		72	Hf	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
(四)	19	K	[Ar]4s <sup>1</sup>		73	Ta	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
	20	Ca	[Ar]4s <sup>2</sup>		74	W	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
	21	Sc	[Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>		75	Re	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
	22	Ti	[Ar]3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>		76	Os	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
	23	V	[Ar]3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>		77	Ir	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
	24	Cr	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>		78	Pt	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>
	25	Mn	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>		79	Au	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
	26	Fe	[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>		80	Hg	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
	27	Co	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>		81	Tl	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>
	28	Ni	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>		82	Pb	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
	29	Cu	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>		83	Bi	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
	30	Zn	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>		84	Po	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>
	31	Ga	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>		85	At	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>
	32	Ge	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>		86	Rn	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>
	33	As	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	(七)	87	Fr	[Rn]7s <sup>1</sup>
	34	Se	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>		88	Ra	[Rn]7s <sup>2</sup>
	35	Br	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>		89	Ac	[Rn]6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
	36	Kr	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>		90	Th	[Rn]6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>
(五)	37	Rb	[Kr]5s <sup>1</sup>		91	Pa	[Rn]5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
	38	Sr	[Kr]5s <sup>2</sup>		92	U	[Rn]5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
	39	Y	[Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>		93	Np	[Rn]5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
	40	Zr	[Kr]4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>		94	Pu	[Rn]5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>
	41	Nb	[Kr]4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>		95	Am	[Rn]5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>
	42	Mo	[Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>		96	Cm	[Rn]5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
	43	Tc	[Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>		97	Bk	[Rn]5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>
	44	Ru	[Kr]4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>		98	Cf	[Rn]5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>
	45	Rh	[Kr]4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>		99	Es	[Rn]5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>
	46	Pd	[Kr]4d <sup>10</sup>		100	Fm	[Rn]5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup>
	47	Ag	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>		101	Md	[Rn]5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup>
	48	Cd	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>		102	No	[Rn]5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>
	49	In	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>		103	Lr	[Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
	50	Sn	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>		104	Rf	[Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>
	51	Sb	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>		105	Ha	[Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>
	52	Te	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>		106	Sg	[Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>
	53	I	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>		107	Bh	[Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup>
	54	Xe	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>		108	Hs	[Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>
					109	Mt	[Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>

因此在 3d 轨道或 4d 轨道未填入电子前电子分别先填入 4s 或 5s, 随后再分别填入 3d 或 4d 轨道, 5 个 d 轨道可以容纳 10 个电子, 因此第四和第五周期都有 10 个所谓过渡元素 (transition elements), 这些元素分别称为第一、二过渡系列。在 3d 或 4d 轨道填满这 10 个元素以后, 电子继续填入 4p 或 5p 轨道完成这两个周期。可见, 第四、五周期元素的电子排布顺序的共同特点是  $ns^{1\sim 2} \rightarrow (n-1)d^{1\sim 10} \rightarrow np^{1\sim 6}$ 。

第六周期中,从 58 号到 71 号的 14 个元素,其中最末一个元素最后一个电子填满 4f 轨道,这些元素总称为镧系元素(Lanthanide elements,包括 La 在内共 15 个元素)。第七周期中,从第 90 号到 103 号的 14 个元素,其中的最后电子填满 5f 轨道,统称为锕系元素(Actinide elements,连 Ac 共 15 个元素)。这两组元素的共同特点是:最后一个电子均排布在 $(n-2)f$ 轨道(由外向内数第三层)上,故常称它们为内过渡元素(inner transition elements)。在长式周期表中常把内过渡元素分出放在周期表的下方。由于能级交错,第六周期电子排布的顺序是



第七周期是



**第六周期包括 32 个元素又称特长周期或称第三过渡系列,第七周期是未完成的周期。**

价层电子构型相似的元素在元素周期表中分别集中在以下 5 个区域(见表 11.7)。

18																	
0																	
13 14 15 16 17																	
IIIA IVA VA VIA VIIA																	
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12																	
IIIB IVB VB VIB VIIB VII IB IIB																	
s区																	
d区																	
ds区																	
p区																	
La系																	
Ac系																	

**s 区元素** 包括周期表中的 I A 和 II A 族元素,即碱金属和碱土金属。它们最后一个电子排布在 s 轨道上,所以价电子的构型为  $ns^{1\sim 2}$ 。

**p 区元素** 包括周期表中从ⅢA 到ⅦA 族和零族共六族元素,它们最后一个电子排布在 p 轨道上,价电子构型是  $ns^2 np^{1\sim 6}$ 。s 区和 p 区元素共同特点是:最后一个电子都是排布在最外层,最外层电子的总数等于这个元素的族数,习惯上称它们为周期表的主族。

**d 区元素** 是周期表中的过渡元素,它们的价电子构型是 $(n-1)d^{1\sim 9}ns^{1\sim 2}$ ,最后一个电子基本上都排布在倒数第二层即 $(n-1)d$ 轨道上(个别元素例外),它们最高能级组中的电子总数等于这些元素的族数,被称为周期表的副族元素,记为ⅢB、ⅣB…ⅧB到Ⅷ族等。

**ds 区元素** 含 I B、II B 副族元素, 电子构型为  $(n-1)d^{10}ns^{1\sim 2}$ , 其电子虽填充在外层 s 轨道上, 但与 s 区不同, 它的次外层有充满电子的 d 轨道, 也可以把它们列为 d 区元素。



**f 区元素** 包括前述的内过渡元素,电子构型为 $(n-2)f^{1\sim 14}(n-1)d^{0\sim 2}ns^2$ 。

总之,周期表共分 7 个周期、7 个主族(I A~Ⅶ A)、7 个副族(I B~Ⅶ B)、第Ⅷ族和零族。也可以将自左至右的 18 列作为 18 族。基态原子的电子构型随原子序数递增呈现周期性的变化规律是元素周期律的内在原因。要熟练应用周期表,首先要会根据元素的原子序数写出该元素的电子层结构,并由此判断该元素所在的周期和族;或者已知某元素所在的周期和族,可以推出它的原子序数,从而写出其电子层结构以估计其主要性质。电子的排布原则上是按能量最低原理,由低能级向高能级逐一排布。如按电子层和亚层顺序书写,有以下两种方式可循。

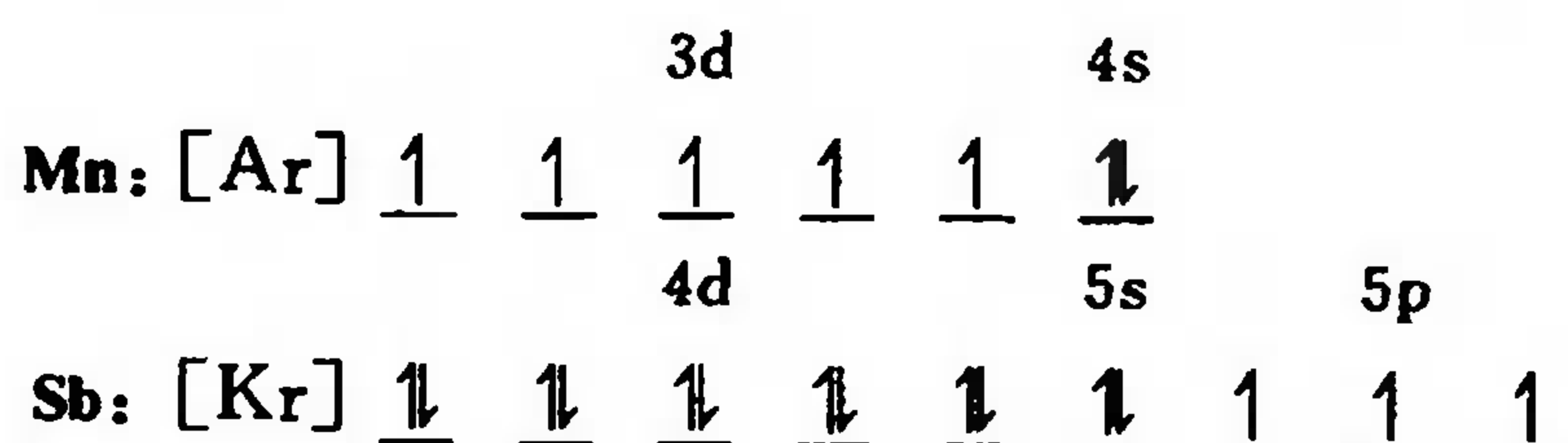
例如,元素 Mn 的原子序数为 25,其电子构型可写成



第 I 种方式是按 Pauling 近似能级图中电子填充次序排布,最后一个电子填充到 3d,因此有助于我们判断它是 d 区过渡元素。近似能级图中,最高能级组的组数等于周期数,其中有 7 个价电子,故该元素属于第四周期第Ⅶ族元素锰(Mn)。第 II 种方式是按主量子数( $n$ )和角量子数( $l$ )数值由低到高的秩序排列。一般先按 I 式写出,然后再整理为 II 式,因为 II 式是符合过渡元素轨道能量高低的实际情况。

元素的化学性质主要决定于价电子,因此为方便起见只需写出每个元素的价电子构型,内层电子可用相应的稀有气体构型来代替,常用稀有气体元素符号加方括号来表示。对于非过渡元素,外层电子就是价电子,如 P 的价电子是  $3s^2 3p^3$ , Ca 是  $4s^2$ 。过渡元素的价电子应包括次外层和外层的电子,例如 Mn 是  $3d^5 4s^2$ , Zn 是  $3d^{10} 4s^2$  等。对于镧系和锕系元素,还需标明外数第三层有关能级,如铈(Ce)是  $4f^1 5d^1 6s^2$ , 铀(U)是  $5f^3 6d^1 7s^2$  等。

为了比较形象地体现出电子填入轨道的三原则,通常还可用电子轨道图来表示电子在轨道中的分布方式和自旋取向。例如, Mn 和 Sb 的价电子电子轨道图



最后必须指出,核外电子排布总是有例外的不规则的情况,特别是过渡元素。例如钯(Pd)的电子构型不是  $[\text{Kr}] 4d^8 5s^2$ , 而是  $[\text{Kr}] 4d^{10}$ ; 铂(Pt)的电子构型不是  $[\text{Xe}] 5d^8 6s^2$ , 而是  $[\text{Xe}] 5d^9 6s^1$ 。这些构型都是由光谱实验确定的。

元素周期律是在 19 世纪中叶由 Mendeleev、Mayer 等化学家总结大量前人成果,并根据原子量大小顺序、比较各元素原子化学性质相似相异规律性而提出的,但当时对其实质并不了解。几乎经过半个世纪,直到 20 世纪初原子结构理论提出后,周期律的实质才被确认。元素周期律实质上是原子的基态电子构型随原子序数递增呈现周期性变化的必然结果。

## 11.6 元素基本性质的周期性变化规律

(The Periodical Rules of Element Properties)

原子的电子层结构具有周期性变化规律,因此与原子结构有关的一些原子基本性质,如原

子半径、电离能、电子亲和能、电负性等也随之呈现显著的周期性。人们常将这些性质(还包括核电荷数以及原子量)统称为原子参数。一般只要知道元素原子的特征电子构型、原子参数以及它们周期变化规律,不仅足以描述一个原子的特征,还可预示和说明元素的一些化学性质。

### 11.6.1 原子半径

原子核的周围是电子云,它们没有确定的边界。一般所谓原子半径是指形成共价键或金属键时原子间接触所显出的半径。如同种元素的两个原子以共价单键连接时,它们核间距离的一半称为原子的共价半径(covalent radius)。在金属晶格中相邻金属原子核间距离的一半称为原子的金属半径(metal radius)。原子的金属半径一般比其单键共价半径大10%~15%。附录D.2列出金属原子半径、非金属单键共价半径和稀有气体的 van der Waals 半径<sup>①</sup>以资比较。如以原子半径(pm)对原子序数作图(图11.23),可以更清楚地显出原子半径的周期变化规律。

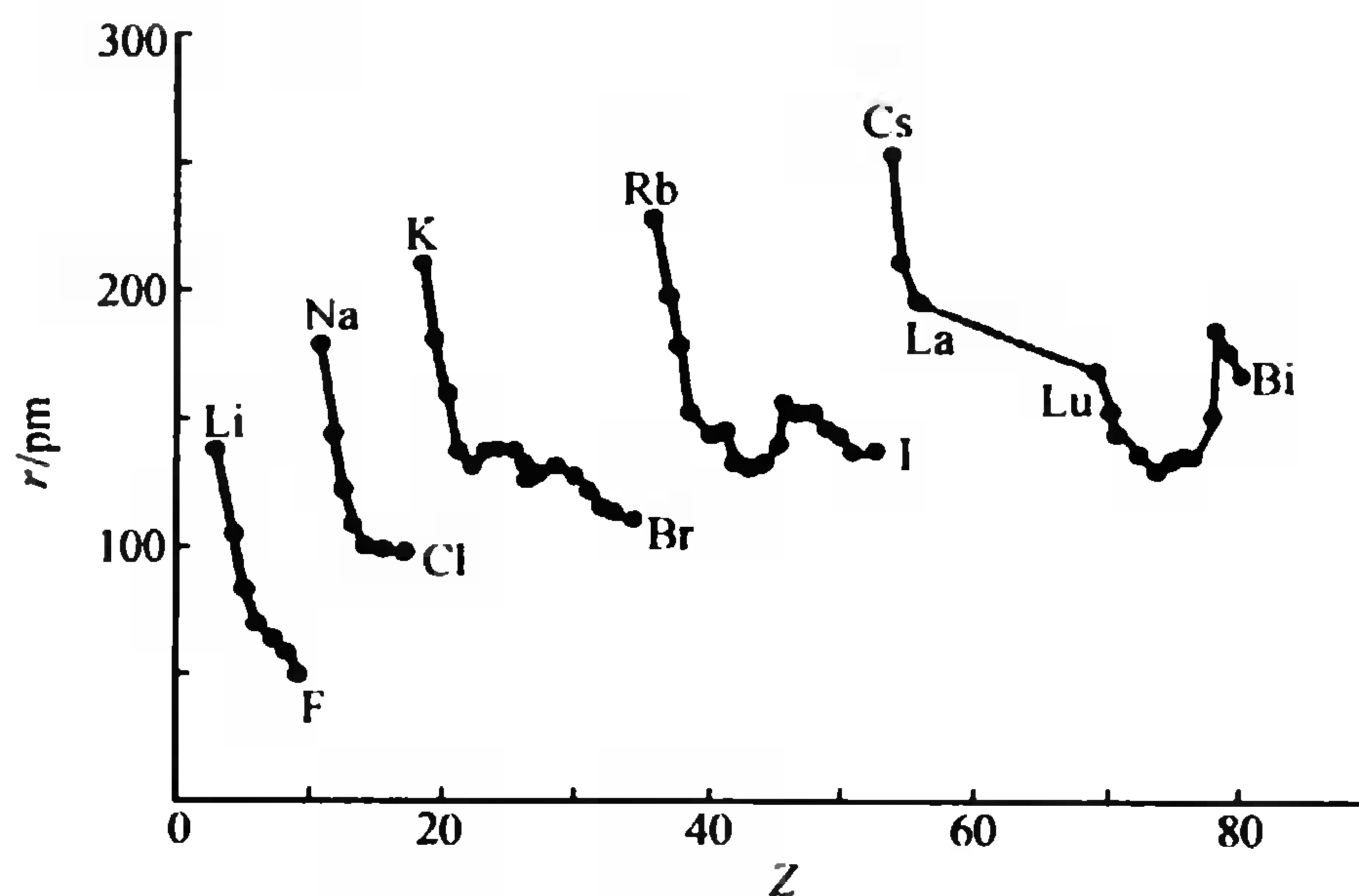


图 11.23 元素原子半径与原子序数的关系

#### 1. 在同一族中原子半径的变化

在同一主族中由上而下,原子半径一般是增大的,如  $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$  或  $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ 。因为同族元素原子由上而下电子层数增多,虽然核电荷由上至下也增大,但由于内层电子的屏蔽,有效核电荷  $Z^*$  增加使半径缩小的作用不如因电子层( $n$ )增加而使半径加大所起的作用大。所以总的效果是半径由上至下加大。副族元素由上至下半径增大的幅度较小,特别是第五、六周期的同族元素,其原子半径非常接近,这是由于镧系收缩效应(见 p. 260)所造成的结果。

<sup>①</sup> 稀有气体借分子间作用力互相靠近;在单质晶体中,当相邻两个分子相互接触时,核间距离的一半叫 van der Waals 半径。

<sup>②</sup> 根据 Slater 规则计算,所得第 I 主族元素由上至下有效核电荷  $Z^*$  列于下表:

第 I 主族元素	H	Li	Na	K	Rb	Cs
有效核电荷 $Z^*$	1.0	1.3	2.2	2.2	2.2	2.2



## 2. 在同一周期中原子半径的变化

每一个短周期中由左向右原子半径都是减小的,如  $\text{Na} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Cl}$  (稀有气体例外,因为它们的原子半径是比共价半径大得多的 van der Waals 半径)。这是因为在短周期中,从左向右电子都增加在同一外层,电子在同一层内的相互屏蔽作用是比较小的,所以随着原子序数增大,核电荷对电子吸引力增强,导致原子收缩,半径减小。

过渡元素自左至右,电子逐一填入  $(n-1)d$  层,  $d$  电子处于次外层对核的屏蔽作用较大,所以随着有效核电荷的增加,半径减小的幅度不如主族元素那么大。对于内过渡元素,如镧系元素,电子填入再次外层,即  $(n-2)f$  层,由于  $f$  电子对核的屏蔽作用更大,原子半径由左至右收缩的平均幅度更小。比较短周期和长周期,相邻元素原子半径减小的平均幅度大致是

$$\text{非过渡元素} > \text{过渡元素} > \text{内过渡元素} \\ (\approx 10 \text{ pm}) \quad (\approx 5 \text{ pm}) \quad (< 1 \text{ pm})$$

所谓镧系收缩效应,就是指镧系 15 个元素随着原子序数的增加,原子半径收缩的总效果(从镧到镥半径总共减小 11 pm)使镧系以后的第三过渡系和第二过渡系同族元素的半径相近因而性质相似的现象(例如  $\text{Zr}$  与  $\text{Hf}$ ,  $\text{Nb}$  与  $\text{Ta}$ ,  $\text{Mo}$  与  $\text{W}$  原子半径相近,性质相似)。实际上镧系元素各相邻元素原子半径缩小的幅度并不大,因为每增加一个核电荷时,由于增加的电子填入再次外层,其对核的屏蔽作用较大,有效核电荷增加较小,原子半径收缩也较小,致使镧系各元素,彼此的原子半径十分接近,故性质也十分接近。镧系收缩是指从镧到镥 15 个元素原子半径收缩累计的总结果,这一效应对镧系后面元素性质影响就很大了。

## 11.6.2 电离能

基态的气体原子失去最外层的第一个电子成为气态 +1 价离子所需的能量叫第一电离能 ( $I_1$ ),再相继逐个失去电子所需能量称为第二电离能、第三电离能... (ionization energy) ( $I_2$ ,  $I_3$ , ...)。第一电离能数值最小。因为从正离子电离出电子远比从中性原子电离出电子困难,所以  $I_1 < I_2 < I_3 \dots$ 。电离能单位常用 eV (电子伏特)/原子或离子或  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (千焦/摩尔)表示<sup>①</sup>。附录 D.3 中列出各元素的第一电离能,它可以用来衡量原子失去电子倾向的大小,这些数值与元素的许多化学和物理性质密切相关。图 11.24 和附录 D.3 给出第一电离能随原子序数的周期性变化。

在同一主族元素中,由上向下随着原子半径增大电离能减小,如  $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ ,所以元素的金属性依次增加,由图 11.24 可见:第 I A 族下方的 Cs (铯) 第一电离能最小,它是最活泼的金属;而稀有气体 He (氦) 的第一电离能最大。副族元素电离能变化不规则,第六周期由于增加了镧系的 14 个核电荷而使第三系列过渡元素电离能比相应同一副族增大,金属性减弱。

同一周期元素由左向右电离能一般是增大的,增大的幅度随周期数的增大而减小。第二、第三周期元素由左向右,电离能变化有两个转折。B 和 Al 的最后一个电子是加在钻穿能力较小的 p 轨道上,轨道能量升高,所以它们电离能低于 Be 和 Mg; O 和 S 最后一个电子是加在已有一个 p 电子的 p 轨道上,由于 p 轨道成对电子间的排斥作用使它们的电离能减小。一般来说,具有  $p^3$ ,  $d^5$ ,  $f^7$  等半充满电子构型的元素都有较大的电离能,即比其前、后元素的电离能都

<sup>①</sup>  $1 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1} \approx 96.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 1.036 \times 10^{-2} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$ .



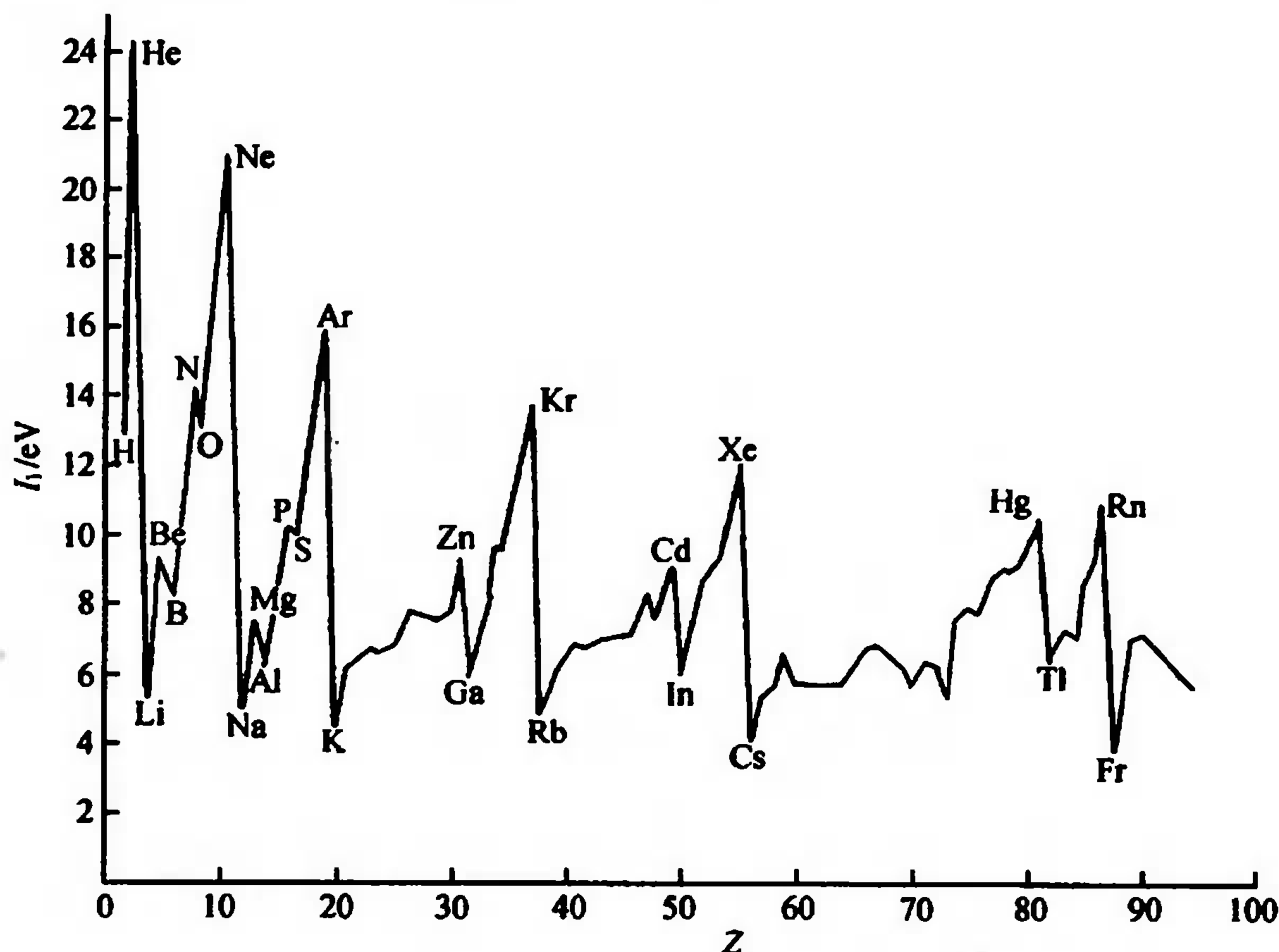


图 11.24 元素的第一电离能随原子序数的周期性变化

要大。稀有气体原子与外层电子为  $ns^2$  结构的碱土金属以及具有  $(n-1)d^{10}ns^2$  构型的ⅡB族元素,都属于轨道全充满的构型,它们都有较大的电离能。同一周期过渡元素和内过渡元素,由左向右电离能增大的幅度不大,且变化没有规律。

在此,值得谈一谈过渡元素的电离问题。第一过渡系列电子填充顺序是  $4s \rightarrow 3d$ ,据此,电离时似应先电离  $3d$  后电离  $4s$ ,但实际情况正好相反。例如 Fe 原子的外层电子是  $4s^2 3d^6$ ,电离为  $Fe^{2+}$  时不是变为  $4s^2 3d^4$ ,而是变为  $3d^6 4s^0$ 。原因是 Fe 原子和  $Fe^{2+}$  离子的核外电子数目及有效核电荷都是不相同的,以致轨道能量不相同。 $Fe^{2+}$  中电子数目减少 2,有效核电荷比 Fe 大,钻穿效应影响相对减弱,而主量子数  $n$  对能量的影响变为主要的,因此使  $Fe^{2+}$  中的  $3d$  轨道能量显著低于  $4s$ , $Fe^{2+}$  的电子排布应为  $3d^6 4s^0$ 。

对于主族元素,可用电离能说明常见价态,例如 Na、Mg、Al 都是金属元素,各级电离能如表 11.8 所示。Na 的第二电离能比第一电离能大得多,故通常只失去一个电子形成  $Na^+$ ;Mg 的第一、第二电离能较小,通常形成  $Mg^{2+}$ ;而 Al 的第四电离能特别大,故 Al 形成  $Al^{3+}$  离子。金属元素的电离能一般低于非金属元素,元素中有 80% 以上是金属,所以了解电离能数据及其变化规律对于掌握金属元素性质是很有帮助的。

表 11.8 钠、镁、铝三元素的各级电离能

元 素	电离能 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			
	$I_1$	$I_2$	$I_3$	$I_4$
Na( $3s^1$ )	496	4562	6912	9540
Mg( $3s^2$ )	738	1451	7733	10540
Al( $3s^2 3p^1$ )	578	1817	2745	11578

## 11.6.3 电子亲和能

原子的电子亲和能(electron affinity)是指一个气态原子得到一个电子形成气态负离子所放出的能量,常以符号  $E_{\text{ea}}$  表示。电子亲和能等于电子亲和反应焓变的负值( $-\Delta H^\ominus$ ),例如



$$E_{\text{ea}} = -\Delta H^\ominus = 349 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$E_{\text{ea}_1} = -\Delta H_1^\ominus = 141 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$E_{\text{ea}_2} = -\Delta H_2^\ominus = -780 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

一般元素的第一电子亲和能( $-\Delta H^\ominus$ )为正值,而第二亲和能( $-\Delta H^\ominus$ )为负值,这是由于负离子带负电排斥外来电子,如要结合电子必须吸收能量以克服电子的斥力。由此可见,  $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$  等离子在气态时都是极不稳定的,只能存在于晶体和溶液之中。现将实验测得的几个重要非金属元素电子亲和能列入表 11.9 中。所有主族元素的电子亲和能列入附录 D. 4。

由表 11.9 可见,氯的电子亲和能最大,氟的电子亲和能比氯的还要小。但单质进行化学反应(氟与金属或非金属反应)时,氟却是非金属单质中最活泼的。这说明在化学反应趋势大小主要由 Gibbs 自由能( $\Delta G$ )来衡量;不能只考虑单个原子电离能和电子亲和能的大小,还必须考虑原子间的成键作用等其他因素<sup>①</sup>。

表 11.9 某些非金属元素第一电子亲和能

元 素	$E_{\text{ea}_1} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	元 素	$E_{\text{ea}_1} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
C	122	F	328
N	$0 \pm 20$	Cl	348.6
O	141	Br	324.6
S	134	I	295

周期表中,非金属原子的电子亲和能越大,则表示该原子生成负离子的倾向越大。由附录 D. 4 可见,电子亲和能的周期变化规律与电离能的规律基本相同。如果元素具有高电离能,则它也倾向于具有高电子亲和能,但一般第二周期元素的电子亲和能却比第三周期元素的小。这是由于第二周期非金属原子半径小,电子间排斥力很强,以致当加和一个电子形成负离子时放出的能量减小;而对应的第三周期元素,原子体积较大,且同一层中有空的 d 轨道容纳电子,电子排斥作用减小,因而加和电子形成负离子时放出的能量相对增大。

## 11.6.4 原子的电负性

电离能反映一个原子失去电子成阳离子的能力,电子亲和能反映一个原子得到电子成阴离子的能力。那么当两个原子形成了分子,其中的原子对成键电子的吸引能力怎样度量?

<sup>①</sup> 在一般情况下,Gibbs 自由能主要来自焓变(熵变影响较小),故原子间成键时除要考虑原子得失电子难易,还需考虑分子的离解能、原子化热、晶格能(或键能)等因素(见第 12 章)。

1932年Pauling在深入研究键能时,提出了电负性(electronegativity)概念,作为在分子中的原子对成键电子吸引能力的量度。他认为:若单质分子A—A的键能为 $E_{AA}$ ,单质分子B—B的键能为 $E_{BB}$ ,若化合物AB是由“纯”共价键组成,那么A—B的键能应为 $E_{AA}$ 和 $E_{BB}$ 的几何平均值,即 $E_{AB}=\sqrt{E_{AA} \times E_{BB}}$ 。但实验测得的 $E_{AB}$ 总是要高些,二者的差值 $\Delta$ 反映了A和B之间吸引电子能力的差别(即电负性的差别),即

$$\Delta = E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \times E_{BB}}$$

显然 $\Delta$ 也反映了A—B键的极性和A—B键的离子性成分。Pauling定义 $\chi_A$ 和 $\chi_B$ 分别为A和B的电负性,并提出下列半经验公式<sup>①</sup>:

$$\chi_A - \chi_B = 0.089 \sqrt{\Delta}$$

其中 $\Delta$ 可由键能数据(单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )求算,0.089由实验值拟合而得。选定对电子吸引力最大的氟 $\chi_F=4.0$ ,即可得到 $\chi_B$ 的电负性。1932年Pauling第一批只有8个元素的数据

M	H	C	N	O	F	Cl	Br	I
$\chi_M$	2.1	2.5	3.0	3.5	4.0	3.0	2.5	2.5

经过几十年来的研究和发展,至今除部分稀有气体和镧系元素之外,常见元素电负性都已有了公认的数值(见附录D.5),在化学工作中得到广泛应用。

电负性从表面上看只是一个简单的相对数值,但确实揭示了原子结构和化合物之间的联系。化学家从不同的角度对电负性进行了研究和比较。例如1934年Mulliken提出了以电离能 $I$ 和电子亲和能 $E$ 的平均值作为电负性的量度, $I$ 和 $E$ 都用eV(电子伏特)为单位:

$$\chi = \frac{1}{2}(I + E)$$

Mulliken电负性与Pauling电负性的差别是,前者是由单一原子的性质来定义的,而后者涉及两种原子的成键性质。经过适当的拟算,取 $\chi = 0.18(I + E)$ ,Mulliken和Pauling数据是吻合的,这使电负性有了简洁直观的含义。1957年Allred-Rochow根据原子有效核电荷对电子的静电引力也计算出一套电负性数据。1989年Allen从光谱数据计算基态时原子价层电子的平均单电子能量,以此标定电负性等等。现在对于同一元素的不同氧化态可以有不同电负性,如 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 分别是1.96和1.83;还有基团的电负性,如 $\text{CH}_3-$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5-$ ,分别为2.3和3.0等。

电负性周期变化的规律示于图11.25,并参考附录D.5中数据可见,这些规律是:在同一族中由上向下元素的电负性减小,同一周期中由左向右元素的电负性增大。

因为电负性是原子在分子中吸引电子能力大小的比较值,所以它可以用来衡量金属和非金属性的强弱。由图11.25及附录D.5元素电负性数据可见;非金属(nonmetal)的电负性大致在2.0以上,电负性大而原子半径小的几种非金属有N(3.0)、O(3.4)、F(4.0),特别是F,位于周期表右上方,是电负性最大、非金属性最强的元素;金属(metal)的电负性一般较低,在2.0以下。碱金属和碱土金属(除去Be、Mg)电负性均在1.0和1.0以下。周期表左下方铯和钫的电负性最低,金属性最强。根据元素的电负性,附录D.5周期表中粗线两侧的元素称为

<sup>①</sup> Pauling曾采用 $\Delta = E_{AB} - \left(\frac{E_{AA} + E_{BB}}{2}\right)$ ,那么拟合系数为0.102,键能单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,即 $\chi_A - \chi_B = 0.102 \sqrt{\Delta}$ 。



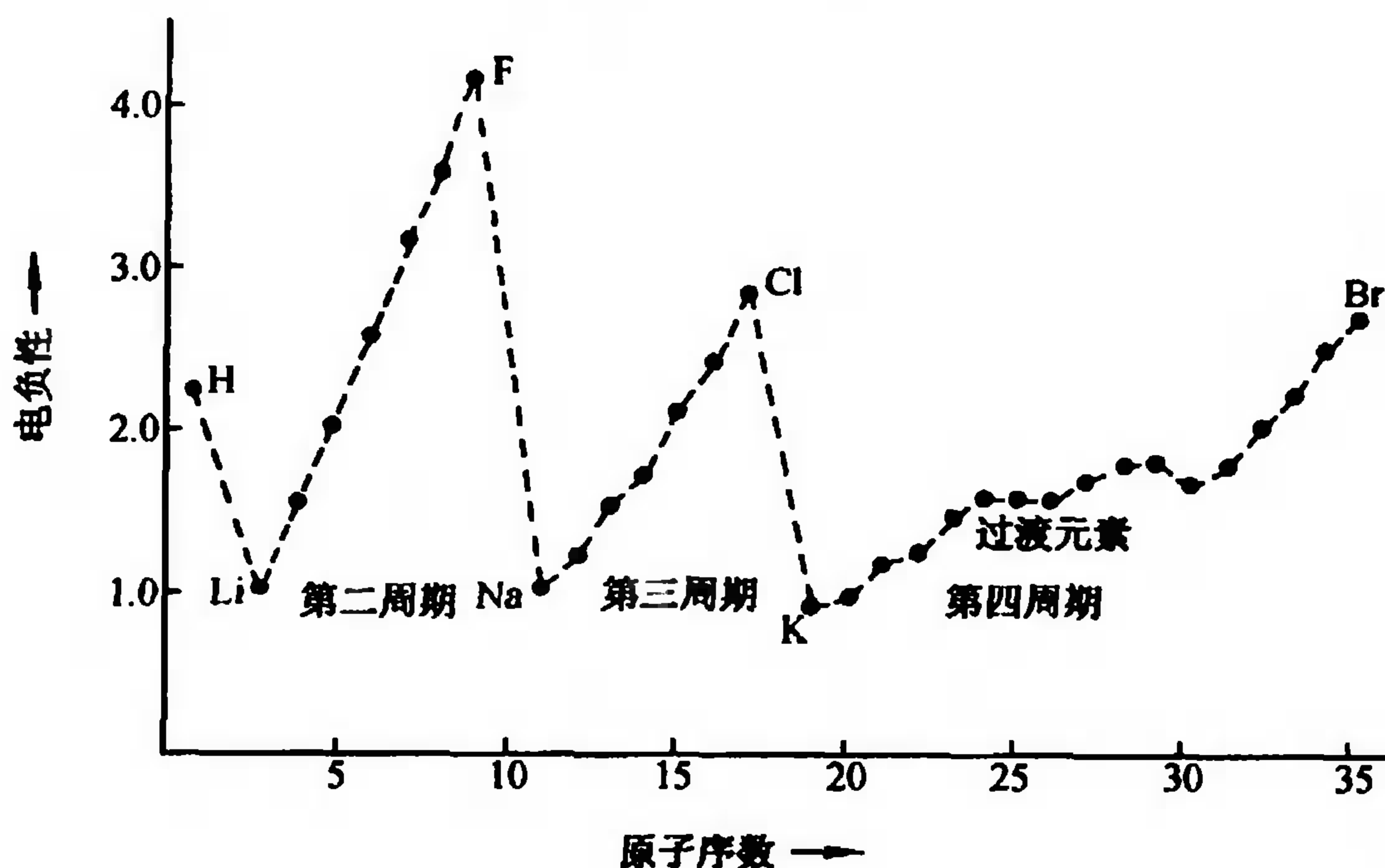


图 11.25 元素电负性与原子序数的关系

半金属(metalloid),它们的电负性约在 2.0 左右,兼有金属性和非金属性。周期表中有一些元素与其右下角紧邻的元素有相近的原子半径,例如 Li 和 Mg、Be 和 Al 以及 Si 和 As 等,其原子半径大小都很接近,因此它们的电离能、电负性及一些化学性质也十分相似,这就是所谓的对角线规则(diagonal rule)。

## 小 结

20 世纪初,物理学家在大量科学实验与理论计算的基础上,确立了经典的核原子模型。此后,他们又通过对黑体辐射、光电效应和氢原子光谱的研究发现了微观粒子能量量子化规律。虽然 Bohr 的 H 原子模型较成功地解释了氢原子光谱,但因他的理论基础是经典物理和旧量子论,所以在解释多电子原子光谱时遇到挫折。只有建立在微观粒子波粒二象性基础上的近代量子力学理论才能正确地反映微观粒子的运动规律。

微观粒子的运动服从 Schrödinger 波动方程式,可用特定的波函数来描述它们的运动状态。在原子中并不存在 Bohr 型的电子运动轨道,但各种运动状态的电子在空间都有一定的概率分布(电子云)。不同的电子运动状态可以用 4 个量子数  $n, l, m, m_s$  来区别,这些量子数具体地规定了各电子在空间的概率分布、运动能量、“轨道”的形状与空间取向以及电子的自旋状态等。以上概念涉及较多数学、物理知识,只要求初步的了解。

多电子原子中由于存在电子间屏蔽效应和钻穿效应,“原子轨道”能量高低不仅与量子数有关,也随原子序数不同而变化。根据原子轨道能级图以及 Pauli 不相容原理、能量最低原理、Hund 规则等,就可排出元素周期表。周期律不仅反映原子核外电子排布的周期变化规律,也概括了元素基本性质的周期性变化规律。化学反应的特征是核外电子的重排,所以本章的重点在于认识核外电子的运动状态、排布以及它与化学性质间的关系。

## 课 外 读 物

[1] 周公度.“对原子轨道图形教学的意见”,大学化学,1987(2)1

- [2] 严成华. “原子结构的轨道概念”, 化学教育, 1980(2)1
- [3] 徐佳, 徐光宪. “中性原子的轨道能量”, 化学通报, 1986(3)52
- [4] 谢有畅. “电子云的钻穿效应和元素周期系”, 化学通报, 1979(2)17
- [5] 余大猷. “电子亲和能及其测定”, 化学教育增刊, 1982(2)1
- [6] 武永兴. “浅谈电负性”, 大学化学, 1998(3)46
- [7] 倪申宽. “周期表中相对论性效应”, 大学化学, 1991(2)29

### 思 考 题

1. 为什么原子光谱是线状光谱? 怎样用 Bohr 氢原子模型解释氢原子光谱? 黑体辐射和光电效应这两个实验对原子结构理论发展起了什么作用? Bohr 理论对原子结构理论的发展有什么贡献? 这一理论存在什么缺陷?
2. 什么叫波粒二象性? 光和实物微粒具有波粒二象性的实验基础各是什么?
3. 为什么宏观粒子的位置和速度可以测得很准确, 而微观粒子却不能? 微观粒子运动规律的主要特点是什么?
4. 量子力学怎样描述电子在原子中的运动状态, 一个原子轨道要用哪几个量子数来描述? 说明各量子数的物理意义、取值要求和相互关系。
5. Bohr 原子轨道与波动力学的“原子轨道”有哪些主要差别, 它们有无相似之处?
6. 电子云的图像有哪几种? 它们有何区别? 各代表什么物理意义? 波函数、“原子轨道”、概率密度和电子云等概念有何联系和区别?
7. 判断下列说法是否正确? 为什么?
  - (1) s 电子轨道是绕核旋转的一个圆圈, 而 p 电子是走 8 字形。
  - (2) 电子云图中黑点越密之处表示那里的电子越多。
  - (3) 主量子数为 4 时, 有 4s、4p、4d、4f 共 4 个原子轨道; 主量子数为 1 时, 有自旋相反的 2 个轨道。
  - (4) 氢原子中原子轨道的能量由主量子数  $n$  来决定。
  - (5) 氢原子的核电荷数和有效核电荷数不相等。
8. 什么叫屏蔽效应和钻穿效应? 试解释第三电子层最多可容纳 18 个电子, 而为什么第三周期不是 18 个元素而只有 8 个元素?
9. 从原子轨道能量和原子序数关系图(图 11.20), 举出几点重要的规律。氢原子中 4s 和 3d 哪一个状态能量高? 在 19 号元素钾和 26 号元素铁中 4s 和 3d 哪一个状态能量高? 说明理由。
10. 周期表中可分成哪几个区? 每区包括哪几个族, 各区外层电子构型有什么特征?
11. 为什么电离能都是正值, 而电子亲和能却有正有负, 且数值比电离能小得多?
12. 为什么不用电离能来衡量吸引成键电子的能力而用电负性? 两者有何异同? 电负性数值大小与元素的金属性、非金属性之间有何联系?

### 习 题

11.1 根据 Balmer 氢原子可见光谱经验公式  $\lambda = \frac{3646 \times n^2}{n^2 - 4}$ , 计算:

- (1) Balmer 系中波长最长的谱线  $n$  和  $\lambda(\text{pm})$  各为多少?
- (2) Balmer 系中某谱线的波长为 379 800 pm, 其  $n = ?$
- (3) Balmer 系中波长最短的谱线  $n$  和  $\lambda(\text{pm})$  各为多少?  $\lambda$  如以 nm(纳米)表示, 是多少?

11.2 根据 Bohr 理论计算第五个 Bohr 轨道半径(nm)和电子在此轨道上的能量。

11.3 (1) 计算氢原子中的电子由  $n=4$  能级跃迁到  $n=3$  能级时发射光的频率和波长( $\mu\text{m}$ );

(2) 该辐射的波长属于电磁波的哪一个光谱区?

11.4 光解作用使  $\text{NO}_2$  分解为  $\text{NO}$  和原子氧。分解所吸收的能量为  $304 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 问此能量相当于波长是多少的电磁波?

11.5 试根据 Bohr 理论求证单电子离子(或原子)如  $\text{He}^+$  与  $\text{Li}^{2+}$  在第  $n$  态的能量为  $-\frac{Z^2 B}{n^2}$ , 此处  $Z$  为核电荷数,  $B=2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$ 。在此基础上, 求  $\text{He}^+$  离子的电离能。(先以  $\text{J} \cdot \text{atom}^{-1}$ , 再以  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  表示。)

11.6 计算下列光子的质量和能量:

(1) 波长为  $401400 \text{ pm}$  相当于 K 的紫光的光子。

(2) 波长为  $0.20 \text{ pm}$  的  $\gamma$  射线光子。

11.7 如果一束电子的 de Broglie 波长为  $1 \text{ nm}$ , 则其速度应该是多少?

11.8 设子弹质量为  $10 \text{ g}$ , 速度为  $1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。根据 de Broglie 式 and 不确定性关系式, 用计算说明宏观物质主要表现为粒性, 它们的运动服从经典力学规律(设子弹速度的不确定程度为  $\Delta v_x = 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )。

11.9 写出  $n=4$  主层中各个电子的  $n, l, m$  量子数与轨道符号, 并指出各亚层中的轨道数和最多能容纳的电子数、总的轨道数和电子数。(统一按下法列表表示。)

$n=$

$l=$

$m=$

轨道符号

亚层轨道数

电子数

总的轨道数

电子数

11.10 用原子轨道符号表示下列各套量子数。

(1)  $n=2, l=1, m=-1$ ; (2)  $n=4, l=0, m=0$ ; (3)  $n=5, l=2, m=0$ 。

11.11 假定有下列电子的各套量子数, 指出哪几套不可能存在, 并说明原因。

(1)  $3, 2, 2, \frac{1}{2}$ ; (2)  $3, 0, -1, \frac{1}{2}$ ; (3)  $2, 2, 2, 2$ ; (4)  $1, 0, 0, 0$ ; (5)  $2, -1, 0, \frac{1}{2}$ ; (6)  $2, 0, -2, \frac{1}{2}$

11.12 第四周期中, 其基态原子中有 2 个未成对电子的元素有哪些? 写出其符号及名称。

11.13 用 s、p、d、f 等符号表示  $_{13}\text{Al}$ ,  $_{24}\text{Cr}$ ,  $_{26}\text{Fe}^{2+}$ ,  $_{33}\text{As}$ ,  $_{47}\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $_{82}\text{Pb}^{2+}$  的原子(或离子)的电子层结构, 判断它们属于第几周期、第几主族(或副族)元素。

11.14 以(1)为范例, 填充下表中各题的空白。

元素符号	原子序数 $Z$	电子构型
(1) Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
(2) —	—	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
(3) Zr	40	$[\text{Kr}]4d^1 5s^2$
(4) —	—	$[\text{Kr}]4d^1 5s^2 5p^4$
(5) —	—	$[\text{Kr}]4d^1 5s^1 5p^5$
(6) Bi	83	$[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^1 6p^1$



11.15 画出 V、Si、Fe 电子轨道图,并指出这些原子各有几个未成对电子?

11.16 已知下列元素在周期表中的位置如下,写出它们的价层电子构型和元素符号。

	(1) 第四周期第Ⅳ副族	(2) 第四周期第Ⅶ副族	(3) 第五周期第Ⅵ主族	(4) 第六周期第Ⅱ主族
价层电子构型				
元素符号				




11.17 价层电子构型满足下列条件之一的是哪一类或哪一个元素?

(1) 具有 2 个 p 电子;

(2) 有 2 个量子数为  $n=4$  和  $l=0$  的电子, 6 个量子数为  $n=3$  和  $l=2$  的电子;

(3) 3d 为全充满, 4s 只有 1 个电子的元素。

11.18 完成下表:

序号	量子数			轨道符号	轨道角度分布图	电子云图	电子云径向分布图
	$n$	$l$	$m$				
1							
2	3	(±1)					
3	3	0					
4				3p <sub>x</sub>			
5	2						
6	3						

11.19 据理判定下列各对原子(或离子)中,哪一个半径大: H 与 He, Ba 与 Sr, Sc 与 Ca, Cu 与 Ni, Zr 与 Hf, La 与 Gd,  $S^{2-}$  与 S, Na 与  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  与  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  与  $Sn^{2+}$ 。

11.20 试说明下列等电子离子的离子半径值为什么在数值上有差别。

$F^-$  (133 pm),  $O^{2-}$  (140 pm);  $Na^+$  (102 pm),  $Mg^{2+}$  (72 pm),  $Al^{3+}$  (54 pm)。

11.21 解释下列现象:

(1) Na 的第一电离能小于 Mg, 而 Na 的第二电离能却大大超过 Mg。

(2)  $Na^+$  和 Ne 是等电子体(电子数目相同的物质), 为什么它们的第一电离能  $I_1$  的数值差别较大?  
[Ne(g)  $I_1 = 21.6$  eV, Na(g)  $I_1 = 47.3$  eV.]

(3) Be 原子的第一、二、三、四各级电离能( $I$ )分别为:

$$899, 1757, 1.484 \times 10^4, 2.100 \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解释各级电离能逐渐增大并有突跃的原因。

11.22 计算:

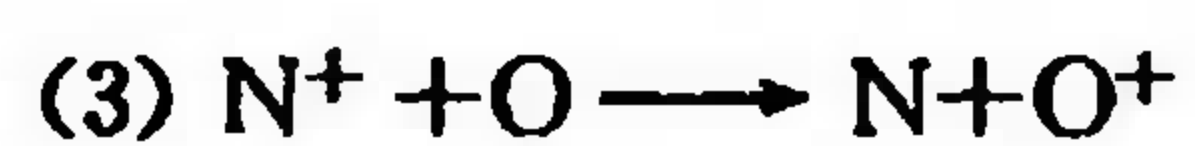
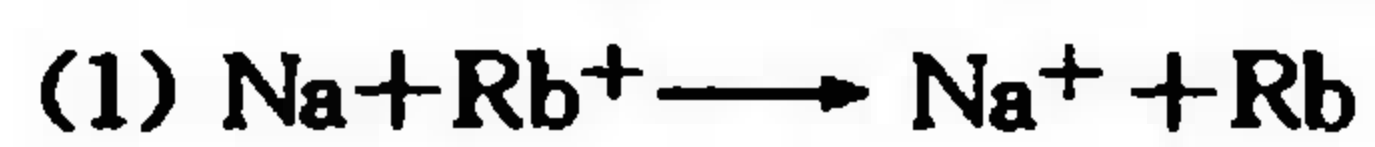
(1) 1.00 g 气态 Cl 原子完全转化为气态  $Cl^-$  离子所释放出的能量(以 kJ 为单位表示)。已知 Cl 原子的电子亲和能为  $3.6 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$ 。

(2) 氢原子的电离能, 试根据氢原子能级图的数据并以  $\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1}$  为单位表示之。

11.23 下列不同原子的价层电子构型,其中第一电离能最大的是…( ),第一电离能最小的是…( )。

	2s	2p		
(1)	$\underline{\uparrow}$	—	—	—
(2)	$\underline{\uparrow}$	$\underline{\uparrow}$	—	—
(3)	$\underline{\uparrow}$	$\underline{\uparrow}$	$\underline{\uparrow}$	$\underline{\uparrow}$
(4)	$\underline{\uparrow}$	$\underline{\uparrow}$	$\underline{\uparrow}$	$\underline{\uparrow}$

11.24 判断常温下,以下气相反应能否自发发生,并计算(2)的反应热。



## 第 12 章 化学键与分子结构

- 12.1 离子键理论
- 12.2 经典 Lewis 学说
- 12.3 价键理论
- 12.4 分子轨道理论
- 12.5 价层电子对互斥理论
- 12.6 分子的极性
- 12.7 金属键理论
- 12.8 分子间作用力和氢键

本章主要讨论分子中原子间的相互作用力以及化学键的性质。化学键的主要类型是离子键、共价键和金属键。本章还将讨论分子间的作用力以及物质性质与物质结构之间的关系。

### 12.1 离子键理论 (Ionic Bond Theory)

1916 年,德国化学家 Kossel 根据惰性气体原子具有稳定结构的事实提出了离子键理论。他认为当电离能较小的金属原子(如碱金属与碱土金属原子)和电子亲和能较大的非金属原子(如卤素及氧族原子)靠近时,前者易失去外层电子成正离子(cation),后者易获得电子成负离子(anion),这样正、负离子便都具有类似稀有气体原子的稳定结构。它们之间靠静电引力结合在一起而生成离子化合物。这种正负离子间的静电吸引力叫做离子键。Kossel 的观点与离子化合物在熔融之后或在水溶液中具有导电性的事实相符合。此外,由于 X 射线衍射实验能直接测出晶体中各质点的电子相对密度,可以证明氯化钠晶体确是由具有 10 个电子的钠离子和 18 个电子的氯离子按一定方式排列而成,因此晶体中存在正负离子及离子间的成键本质是静电引力就毫无疑问了。本节将依次讨论离子键的特点、强度和各类离子的特征。

#### 12.1.1 离子键的特点

由于离子键的本质是静电引力,所以离子键的主要特点是既没有方向性,也不具饱和性。例如可以把 NaCl 晶体中的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  离子看成是带电的小球,这些小球在空间各个方向上吸引异性电荷离子的能力都是等同的,所以形成的离子键就没有一定方向。NaCl 晶体中每个  $\text{Cl}^-$  和 6 个相邻的  $\text{Na}^+$  相接触,而在 CsCl 晶体中每个  $\text{Cl}^-$  则和在它周围的 8 个  $\text{Cs}^+$  相接触(见图 12.1)。正负离子周围邻接的异性电荷离子数目主要取决于正负离子的相对大小,而与它们所带的电荷多少并无直接关系。只要周围空间许可,一个负(正)离子可以尽量多地吸引正(负)离子,所以说离子键不具有饱和性。此外,无论是 NaCl 或 CsCl 晶体,中心离子如  $\text{Na}^+$ ,



除和最邻近的 6 个  $\text{Cl}^-$  相互吸引外,还可以与远层的若干  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子相互排斥和吸引。从这个意义上讲,离子键更无所谓饱和性了。

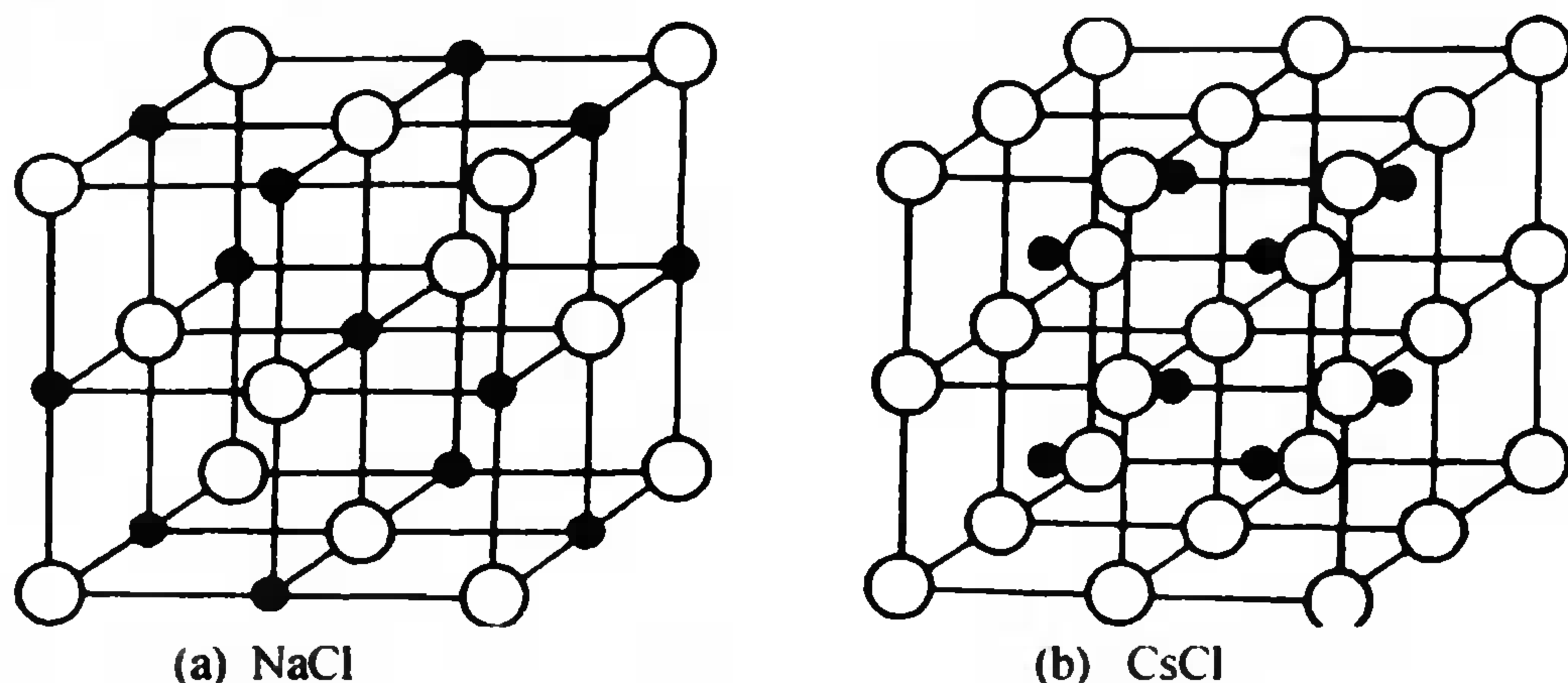


图 12.1 NaCl 与 CsCl 晶体示意图

(●  $\text{Na}^+$  或  $\text{Cs}^+$ , ○  $\text{Cl}^-$ )

在通常条件下<sup>①</sup>,离子化合物是由正负离子通过离子键交替连接而构成的晶体物质。我们无法从晶体中划分出各个孤立的 NaCl 分子,而只能把整个晶体看成是一个巨大的分子。因此符号 NaCl 实际上并不代表氯化钠的分子式,而只是表示在氯化钠晶体中  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的摩尔比为 1:1,确切地说符号 NaCl 仅是氯化钠的化学式。

### 12.1.2 离子键的强度

离子键的强度可用晶格能(lattice energy),也称点阵能  $U$  的大小来衡量。晶格能表示相互远离的气态正离子和负离子结合成 1 mol 离子晶体时所释放的能量,或 1 mol 离子晶体解离成自由气态离子时所吸收的能量。在热化学计算中正向反应释放的能量和逆向反应吸收的能量,数值相同,符号相反,取其绝对数值称为晶格能 ( $U$ )。例如对于以下晶体生成反应,焓变  $\Delta H$  的负值就是晶格能  $U$ 。

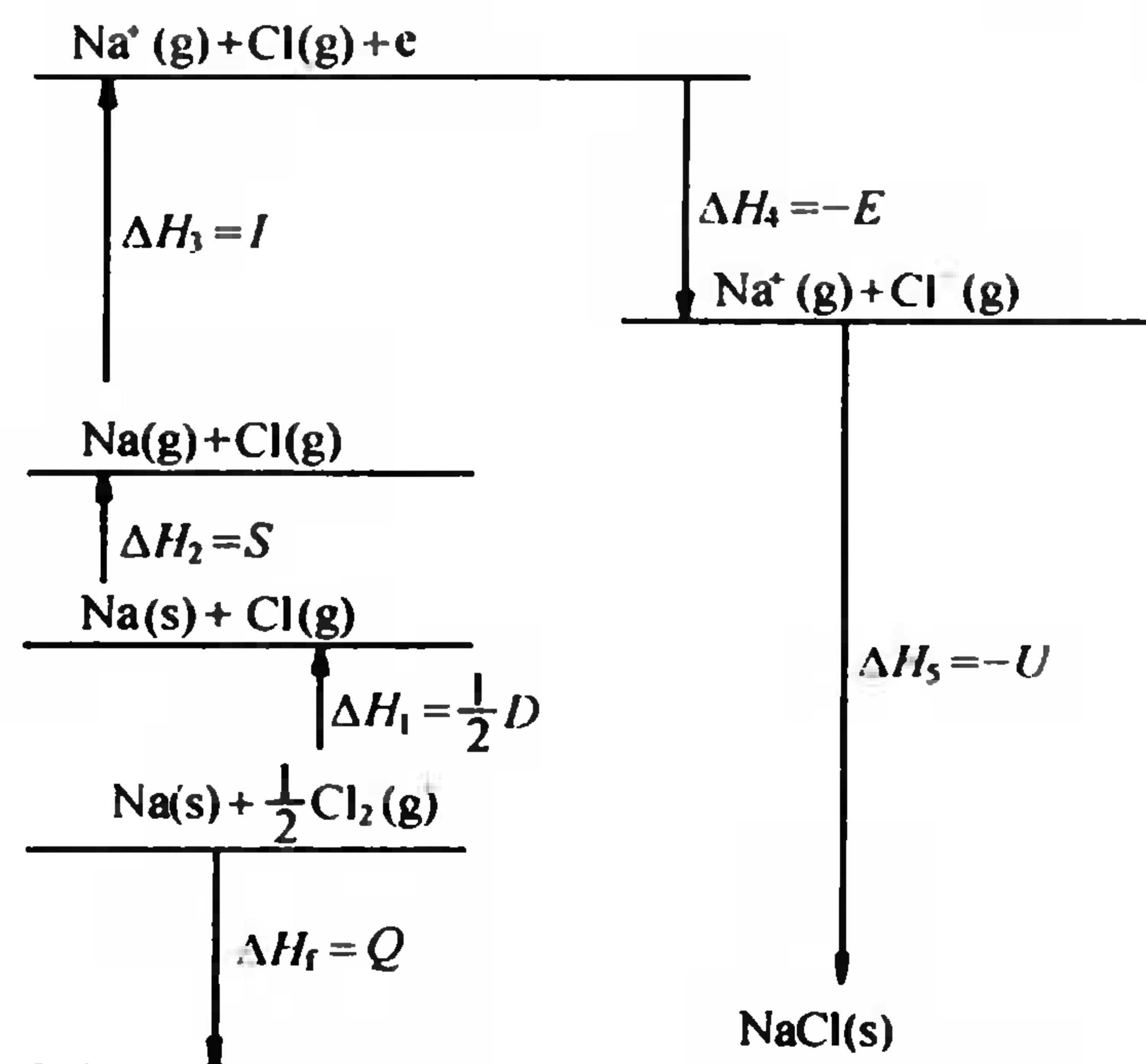
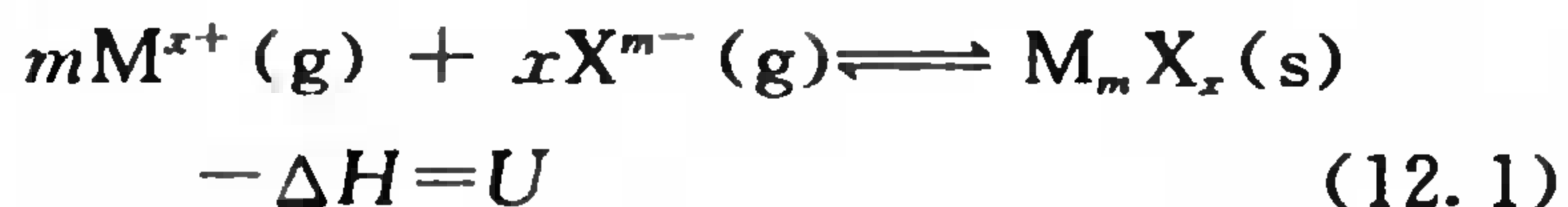


图 12.2 Born-Haber 循环计算晶格能示意图

例如对于以下晶体生成反应,焓变  $\Delta H$  的负值就是晶格能  $U$ 。



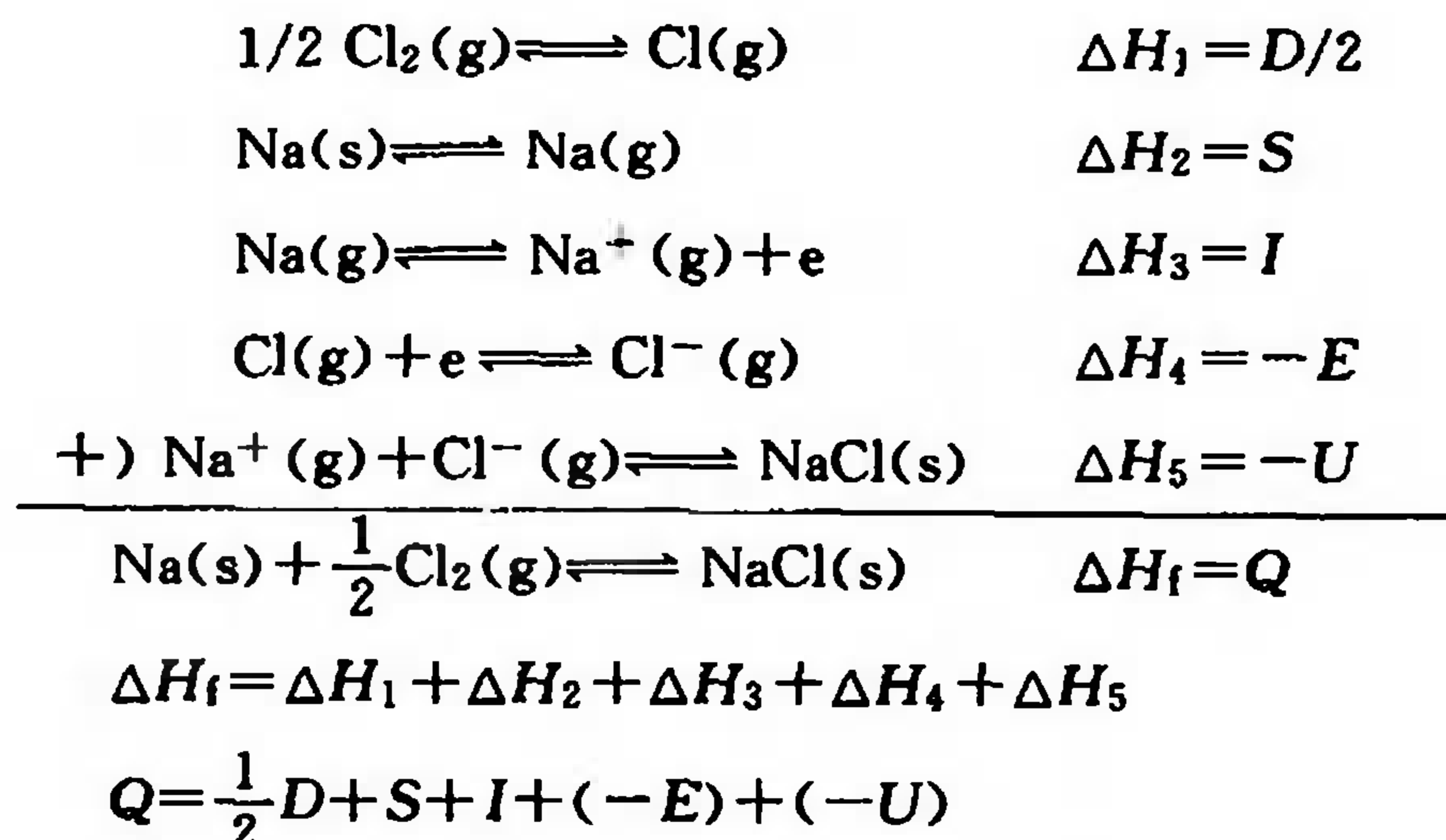
晶格能数值的大小常用来比较离子键的强度和晶体的稳定性。

Born 与 Haber 设计了一个热化学循环,利用这一循环,就可以根据实验数据间接求算晶体的晶格能。例如,设 NaCl 晶体参与图 12.2 所示的热化学循环:其中  $D$  代表离解热(heat of dissociation),  $D/2$  表示 0.5 mol 气态氯分子离解为 1 mol 气态氯原子所吸收的能量(121.5<sup>②</sup>)

① 在高温蒸气或某些特殊条件下有正负离子结合的小分子存在。

②  $\text{Cl}-\text{Cl}$  的键能除以 2。

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $S$  是升华热<sup>①</sup>(heat of sublimation), 即 1 mol 固态金属钠升华成气态钠原子所吸收的能量( $107.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $I$  为气态钠原子的电离能( $495.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $E$  为气态氯原子的电子亲和能( $348.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $U$  为氯化钠晶体的晶格能。根据热化学 Hess 定律, 以上五步能量变化的总和应该等于 1 mol 固态金属钠和  $(1/2)$  mol 氯气分子直接化合, 生成 1 mol 固态 NaCl 释放出的能量, 即 NaCl 的生成热  $Q$  ( $-411.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。以上 Born-Haber 循环中的热化学方程式表示如下:



所以 
$$U = -Q + \frac{1}{2} D + S + I - E \quad (12.2)$$

亦即 NaCl(s) 晶格能

$$\begin{aligned}
 U &= (411.2 + 121.5 + 107.5 + 495.8 - 348.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 787.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

晶格能也可从理论上进行计算。根据库仑定律, 电荷分别为  $+Z_1e$  和  $-Z_2e$  的正负离子间吸引力和正负离子间电子排斥力达平衡时, 相邻正负离子间距为  $r_0$  (称为平衡距离), 体系位能 ( $V$ ) 的最小值为  $V(r_0)$ , 由此可推算出晶格能理论表示式:

$$U = -V(r_0) = \frac{N_A A Z_1 Z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (12.3)$$

式中:  $N_A$  是 Avogadro 数;  $A$  称为 Madelung 常数, 它与晶格的类型 (包括原子配位数) 有关;  $n$  是与原子的电子构型有关的因子;  $Z_1, Z_2$  为离子电荷数。(12.3) 式中  $U$  主要由晶体中  $Z_1, Z_2$  和  $r_0$  的大小来决定, 由此式计算得 NaCl 晶体  $U = 769 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与实验值  $787 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  相比, 相差不大。如果充分考虑到实验误差以及理论计算中还需加上一些修正因素, 那么这个结果是令人满意的。它表明用离子键理论处理 NaCl 晶体结构基本上是合理的, 也说明离子键本质上是以库仑静电引力为基础的。其他碱金属卤化物晶体的处理也有类似结果。

根据晶格能理论可知, 在晶体类型相同时, 晶体晶格能与正负离子电荷数成正比, 而与它们的平均距离  $r_0$  成反比。离子化合物的晶格能越大, 正负离子间结合力越强, 相应晶体的熔点越高、硬度越大、热膨胀系数和压缩系数越小。表 12.1 列举一些常见的晶体结构均为 NaCl 型离子化合物的熔点、硬度随离子电荷  $Z$  及  $r_0$  变化情况, 其中离子电荷的变化影响最突出。

① 金属的升华热又称金属原子化热, 参看附录 D.6。

表 12.1 离子电荷  $Z$  及  $r_0$  对晶格能  $U$  和晶体熔点、硬度的影响

NaCl 型 离子化合物	$Z$	$r_0/\text{pm}$	$\frac{U}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	mp/ $^{\circ}\text{C}$	Mohs 硬度
NaF	1	231	923	993	3.2
NaCl	1	282	787	801	2.5
NaBr	1	298	747	747	<2.5
NaI	1	323	704	661	<2.5
MgO	2	210	3791	2852	6.5
CaO	2	240	3401	2614	4.5
SrO	2	257	3223	2430	3.5
BaO	2	256	3054	1918	3.3

物质的硬度可按 Mohs 硬度标准(分 10 级)来表示。表 12.2 列出 10 种不同硬度的物质以及它们分属的 10 个 Mohs 硬度等级。近年有人建议增加一些硬材料作为标准,将 10 等级改成 15 等级,表 12.2 中括号内为 15 级硬度数据。等级越高,物质越坚硬。凡硬度较高的物质,其尖端均可在硬度较低物质的表面划出刻痕。金刚石的硬度最高(10 级或 15 级),它可以在硬度较小的物质(排在它前面的)表面划出刻痕。用以上原则,可以确定其他物质的硬度。如欲确定 MgO 的硬度,经刻痕试验,它能刻画正长石,而本身又能被石英所刻画,则其硬度介于 6 与 7 之间。

表 12.2 一些物质的 Mohs 硬度

物 质	Mohs 硬度	物 质	Mohs 硬度
滑石 $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$	1 (1)*	黄玉 $\text{Al}_2(\text{F},\text{OH})_2\text{SiO}_4$	8 (9)
石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2 (2)	锌光晶石 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	(10)
方解石 $\text{CaCO}_3$	3 (3)	玻璃态锆石 $\text{ZrO}_2$	(11)
萤石 $\text{CaF}_2$	4 (4)	玻璃态氧化铝 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	9 (12)
磷灰石 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	5 (5)	碳化硅 $\text{SiC}$	(13)
正长石 $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	6 (6)	碳化硼 $\text{BC}$	(14)
玻璃态硅石 $\text{SiO}_2$	(7)	金刚石 $\text{C}$	10 (15)
石英 $\text{SiO}_2$	7 (8)		

\* 括号内为 15 级硬度数据

### 12.1.3 离子键的特点

离子化合物的性质与离子键的强度有关,而离子键的强度又与离子的电荷、离子的构型和离子的半径有密切关系。

#### 1. 正负离子电荷

指原子在形成离子化合物过程中失去或获得的电子数,离子电荷与各元素原子的电子构型有关。例如 I A、II A、III A 族金属元素与第 VII 族卤素、VI 族氧族等非金属元素化合生成离子化合物时,金属原子失去外层电子形成带正电荷的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等离子;而非金属原子获得电子,形成带负电荷的  $\text{X}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$  等离子。



2. 离子构型

简单负离子最外层一般具有稳定的 8 电子构型(如  $F^-$ 、 $O^{2-}$  等离子),而正离子最外层电子构型则有(见下表):

电子构型	2 电子	8 电子	18 电子	(18+2)电子	9~17 电子 (最外层不饱和结构离子)
举 例	$Li^+, Be^{2+}$	$Na^+, K^+, Ca^{2+}$	$Ag^+, Zn^{2+}, Hg^{2+}$	$Pb^{2+}, Sn^{2+}$	$Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}$

3. 离子半径

离子和原子一样,它们的电子云连续分布在核的周围而没有确定边界,严格地说,离子半径是不能确定的。但是在晶体中,正负离子间保持一定的平衡核间距离( $r_0$ )。这样就显示出离子有一定的大小。我们可以将正负离子看做一个个有一定半径的带电小球,它们堆积在一起构成晶体。因此可以把离子半径看做是一种接触半径,它反映离子在晶体中显现出来的大小。晶体中相邻正负离子间的平衡距离  $r_0$  可由 X 射线衍射法测定。假定  $r_0$  等于正负离子半径之和,若知道了负离子的半径,就可推算出正离子的半径。

如何才能得到负离子的半径? 半个世纪以来,科学家们先后提出了几种方案,下面分别简单介绍。

1920 年 Lande 首先考虑到负离子一般比正离子大。在大多数晶体中正负离子相互接触而负离子则彼此隔开,见图 12.3(a)。但在有些晶体中,负离子要比正离子大得多,以至负离子与负离子直接接触,而正离子则填充在负离子堆积的空隙之中(正负离子相互接触或不相接触),如图 12.3(b)所示,这时由实验测定所得到的负离子间距离的一半,就是该负离子的半径了。例如下列几种 NaCl 型结构的化合物中相邻两个正负离子间的距离  $r_0 = a_0/2$  是可以用 X 射线衍射实验直接测定的。

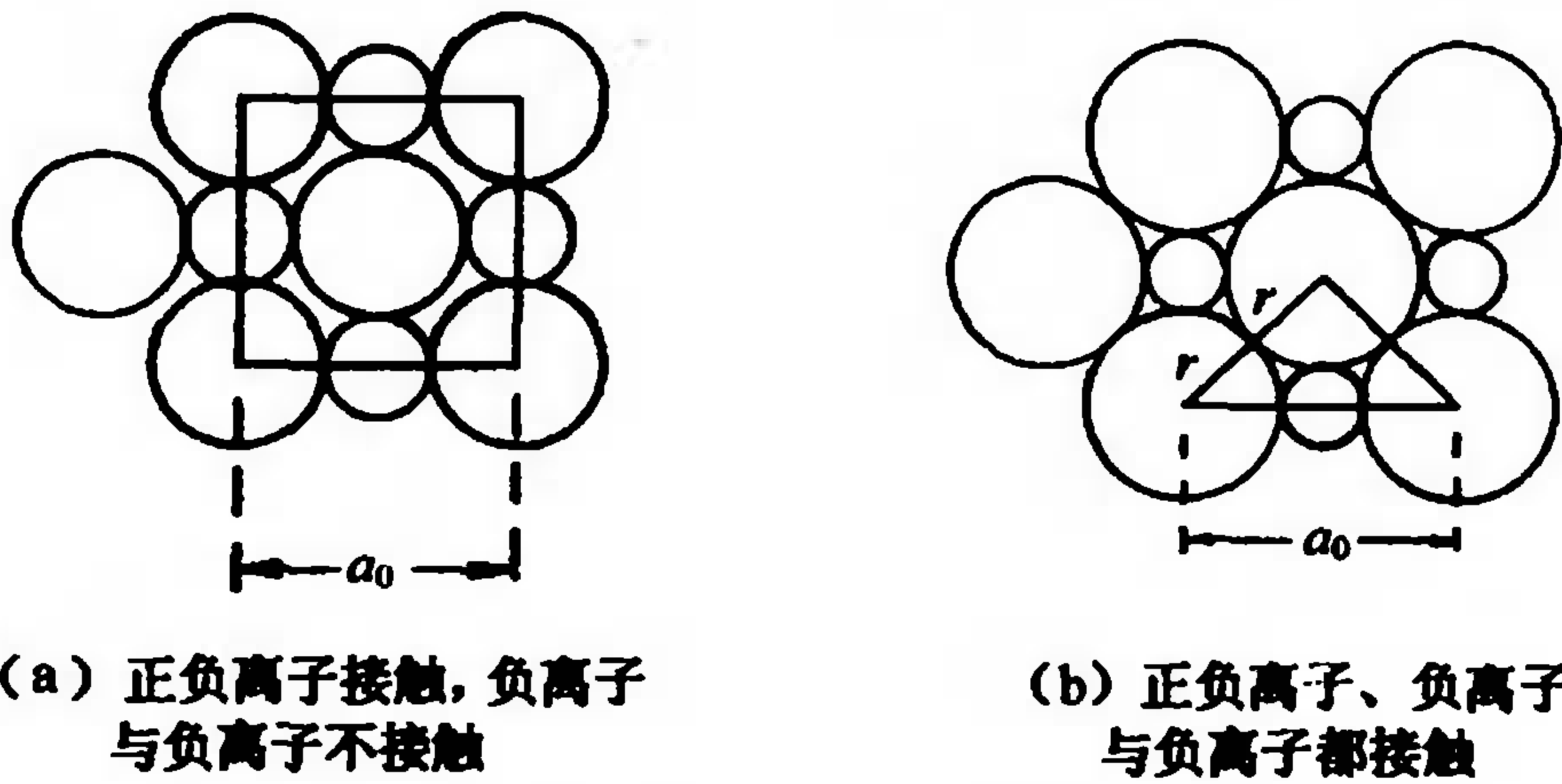


图 12.3 晶体中正负离子接触情况

化合物	MgO	MnO	MgS	MnS	MgSe	MnSe
$r_0 (=a_0/2)$ pm	210	224	260	259	273	273

比较表中  $r_0$  的大小,可见:  $Mg-O$  和  $Mn-O$  的  $r_0$  不同(差值 14 pm,即为  $Mg^{2+}$  和  $Mn^{2+}$  的半径差);而  $Mg-Se$  和  $Mn-Se$ (或  $Mg-S$  和  $Mn-S$ )的  $r_0$  很接近,表明硫化物或硒化物中负离子与负离子直接接触,而正离子  $Mg^{2+}$  或  $Mn^{2+}$  位于负离子空隙中。根据图 12.3(b),Lande 利用下面简单的几何关系计算出  $S^{2-}$ 、 $Se^{2-}$  负离子的半径。若设正负离子的半径分别为  $r_+$  与  $r_-$ ,则

$$a_0^2 = (2r_-)^2 + (2r_-)^2 = 8r_-^2$$

$$a_0 = 2\sqrt{2} \cdot r_- = 2r_0, \quad r_- = r_0/\sqrt{2}$$

$$r(\text{S}^{2-}) = 260/\sqrt{2} = 184 \text{ pm}, \quad r(\text{Se}^{2-}) = 273/\sqrt{2} = 193 \text{ pm}$$

以  $\text{S}^{2-}$  (或  $\text{Se}^{2-}$ ) 的半径为基准, 晶体中凡能与  $\text{S}^{2-}$  (或  $\text{Se}^{2-}$ ) 直接接触的正离子半径  $r_+$  就可由  $r_0$  减去  $\text{S}^{2-}$  (或  $\text{Se}^{2-}$ ) 的半径得到。再由这样得到的正离子半径, 可进一步推算其他一些负离子的半径, 从而得到第一批正负离子的半径数据。

1927 年 Goldschmidt 则是采用他人利用正负离子对光折射能力不同而求得的  $\text{F}^-$  半径 (133 pm) 和  $\text{O}^{2-}$  半径 (132 pm) 为基准, 再按实验求得的  $r_0$  (正负离子间距离) 推出近百种离子半径数据, 称之为 Goldschmidt 数据。

1960 年美国著名化学家 Pauling 从另一角度根据离子半径与离子有效核电荷 ( $Z^*$ ) 成反比 ( $r_{\pm} = C/Z^*$ ) 的规则出发, 首先测得碱金属和卤素等电子离子对 ( $\text{Na}^+\text{F}^-$ ,  $\text{K}^+\text{Cl}^-$  等) 的离子半径

$$r(\text{Na}^+) = \frac{C}{Z^*(\text{Na}^+)} = \frac{C}{6.50}, \quad r(\text{F}^-) = \frac{C}{Z^*(\text{F}^-)} = \frac{C}{4.50}$$

式中:  $C$  为比例常数,  $Z^*$  由 Slater 规则求算。

则  $6.5 r(\text{Na}^+) = 4.5 r(\text{F}^-)$ ,  $r_0 = r(\text{Na}^+) + r(\text{F}^-) = 231 \text{ pm}$  (实验值)

解上述联立方程, 即得  $r(\text{Na}^+) = 95 \text{ pm}$ ,  $r(\text{F}^-) = 135 \text{ pm}$

同样方法, 还可求得  $r(\text{K}^+) = 133 \text{ pm}$ ,  $r(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$ ,  $C \approx 614$

Pauling 再用这种单价离子半径的计算式和  $C$  值去求其他离子的单价半径, 例如

$$r_+(\text{Mg}^{2+}) = \frac{614}{7.50} = 82 \text{ pm}, \quad r_-(\text{O}^{2-}) = \frac{614}{3.50} = 176 \text{ pm}$$

由于  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{O}^{2-}$  是 2 价离子, 在相同距离的同型晶体中正负离子的引力显然比单价离子大, 但经高价离子在晶体中的压缩效应校正后, 得

$$r(\text{Mg}^{2+}) = 65 \text{ pm}, \quad r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$$

由此求得  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{O}^{2-}$  离子之和 (205 pm) 与实验值 (210 pm) 仅有 2% 的误差。Pauling 就以  $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$  为基准, 由实验  $r_0$  推算其他所有离子半径。Pauling 离子半径广泛被采用。

在 1968 年 Ladd 用电子云密度图提出较新的离子半径数据之后, 于 1976 年 Shannon 等进一步采用高分辨 X 射线衍射法求得上千种氧化物和氟化物中正负离子间距离 ( $r_0$ ), 并以 Pauling 的  $r(\text{O}^{2-})$  的  $r = 140 \text{ pm}$ 、Goldschmidt 的  $r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$  为基准, 或以  $r(\text{O}^{2-}) = 126 \text{ pm}$ 、 $r(\text{F}^-) = 119 \text{ pm}$  为基准, 而且考虑到离子在晶体中配位数、电子自旋情况、几何构型等影响, 经多次修正, 推算出一套较完整的离子半径数据。因正负离子半径和与实验测定的核间距离吻合得最好, 故称有效离子半径。

由于离子半径只是一个近似的概念, 本身并无明确的界线, 上述各种离子半径的划分方案都是在一定假设下推得的结果, 其目的都是使推得的正负离子半径的加和值能尽可能地与实验测得的各种化合物中正负离子间距离接近。离子半径划分方案各有优缺点, 各套离子半径都是自治的, 但不要同时用不同方案的数据, 根据使用时不同的要求, 用哪一套半径都是可以的。当然有效离子半径概括的数据较多、较精确, 目前应用也较广。通过这段历史的叙述, 读者也能初步领略到科学家们的智慧、科学研究的方法以及精益求精的精神。

附录 D. 8 为较新的离子半径数据表, 表中“配位数”指晶体结构中某个离子最靠近的相异电荷离子数目。如  $\text{NaCl}$  晶体中  $\text{Na}^+$  周围有 6 个  $\text{Cl}^-$ , 配位数为 6;  $\text{CsCl}$  晶体中  $\text{Cs}^+$  周围有 8 个  $\text{Cl}^-$ , 配位数为 8。如表所示, 离子 (特别是阳离子) 半径大小与配位数有关, 配位数越大, 半径越大。

离子半径的大小,主要是由核电荷对核外电子吸引的强弱所决定的。从离子半径表中可以看到,配位数相同晶体中,负离子的半径一般比正离子大。例如  $\text{Na}^+$  和  $\text{F}^-$  的总电子数相等,配位数为 6 的  $\text{Na}^+$  半径是 102 pm,  $\text{F}^-$  半径是 133 pm。几乎所有负离子半径均在 130~250 pm 之间,正离子半径则在 10~170 pm 之间。就同一元素不同价态的正离子而言,离子电荷越少的离子其半径越大,例如

$$r(\text{Fe}^{2+}) > r(\text{Fe}^{3+})$$

同族元素离子半径从上而下递增,例如

$$\text{碱金属离子半径 } r(\text{Li}^+) < r(\text{Na}^+) < r(\text{K}^+) < r(\text{Rb}^+) < r(\text{Cs}^+)$$

$$\text{卤离子半径 } r(\text{F}^-) < r(\text{Cl}^-) < r(\text{Br}^-) < r(\text{I}^-)$$

同一周期的离子半径随离子电荷增加而减小,例如

$$r(\text{Na}^+) > r(\text{Mg}^{2+}) > r(\text{Al}^{3+})$$

与上述离子半径变化规律相联系,还有一个对角线规则,即周期表中某元素与其紧邻的右下角或左上角元素的离子半径相近,例如配位数为 6 的下列离子对半径相近(见下表):

离子对	$\text{Li}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}$	$\text{Se}^{3+}$ 和 $\text{Zr}^{4+}$	$\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Nb}^{5+}$
$r/\text{pm}$	76    72	75    72	61    64

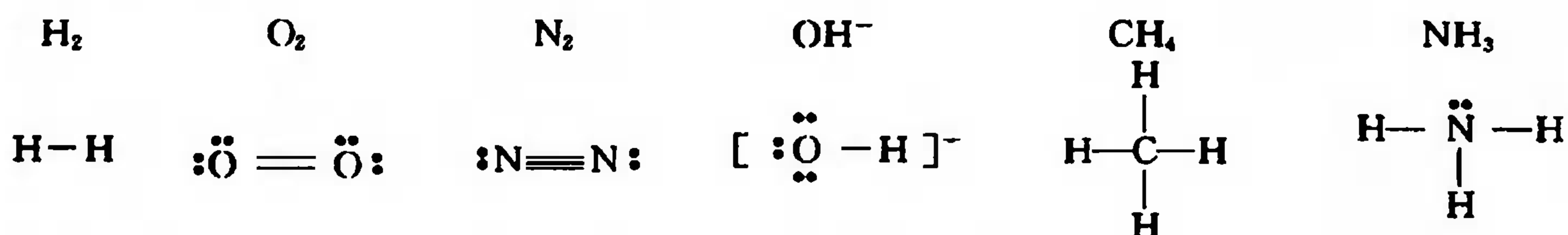
这些半径相近的离子容易相互置换,在矿物中这些元素往往共生在一起。

离子键理论可以很好地说明离子化合物的形成和特性,但不能说明相同原子如何形成单质分子(如  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  等),也不能说明电负性相近的元素原子如何形成化合物分子(如  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  等)。为了描述这类分子的本质和特征,提出了共价键理论。共价键理论涉及到经典 Lewis 学说和近代的价键理论及分子轨道理论等,后面各节中分别介绍。

## 12.2 经典 Lewis 学说

(Classical Lewis Theory)

Lewis 学说的出现是由于人们注意到惰性气体原子外围具有  $ns^2np^6$  (包括  $1s^2$ ) 稳定电子结构。1916 年, Lewis 通过对于实验现象的归纳总结,提出分子中原子之间可以通过共享电子对而使分子中的每一个原子具有稳定的惰性气体电子结构,这样形成的分子称为共价分子,原子通过共用电子对而形成的化学键称为共价键(covalent bond)。如果用黑点代表原子的价电子(即最外层 s, p 轨道上的电子),则可以用下面的 Lewis 结构图描述分子的形成情况



有时为了方便,也可以用一根短线代替一对共享价电子,表示原子间的共价成键,两根短线代表共享两对电子形成双键(double bond),三根短线代表三键(triple bond)。分子中两原子间共享电子对的对数叫做键级(bond order),原子中未参与成键的电子对称为孤对电子(lone pair electrons)。下表给出实验测得的  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{F}_2$  的键长(bond length, 共价分子中两个成



键原子的核间距离)和键能(参见表 5.2),从中可以看出不同键级化学键之间的键长和键能存在显著差别。

	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>
键级	3	2	1
键能/(kJ · mol <sup>-1</sup> )	945	498	159
键长/pm	110	121	142

一般键级越高,原子之间的结合力越强,键能越大,键长越短。

Lewis 结构图的画法规则又称八隅体规则(octet rule),具体归纳如下:

(1) 计算共享电子对数:先计算分子中所有原子形成惰性电子结构所需的电子总数  $a$ ,再算分子中各原子的价电子总数  $b$ ,  $a-b=c$  则是共享电子数。若是离子式,只要把阴离子电荷数加入  $b$ ,或把阳离子电荷数从  $b$  减去。将上述所得电子数除以 2 就得到共享电子对数,即成键个数。

(2) 画出分子或离子的骨架结构,用单键将原子连接起来。当分子或离子中的原子数大于 2 的时候,需要考虑把哪些原子放在中间,以及把哪些原子放在中心原子周围与中心原子成键。一般的原则是:

- H 原子永远放在中心原子的周围,因为 H 原子出现在中心的情况很罕见。
- C 原子应当总是位于中心。
- 电负性低的原子一般位于中心,例如 SO<sub>3</sub> 分子中,S 的电负性低于 O,S 位于中心。

(3) 多重键的确定:除骨架键之外剩下的共享电子对归属到适当的位置形成双键或三键。一般地,只有少数主族原子之间可以形成多重键,例如 C、N、P、O、S 之间可以形成双键,C、N、P 之间可以形成三键。

(4) 除了成键电子之外,剩余电子属于孤对电子。画出所有原子的孤对电子,使每个原子都满足惰性电子结构。孤对电子的数目加上成键电子的数目应当等于总的价电子数。

(5) 若标出孤对电子后,分子或离子中仍有原子不满足八电子构型,则可以使用形式上的电荷或配键来满足八电子。例如 O<sub>3</sub> 可写为  $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{--}\ddot{\text{O}}^+=\ddot{\text{O}}\text{:}$  或  $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{--}\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}\text{:}$ 。形式上的电荷表示电子由一个原子迁移到另一个原子上面,配键表示成键所需的电子对由一个原子提供。

### 【例 12.1】 画出甲醛 HCHO 的 Lewis 结构

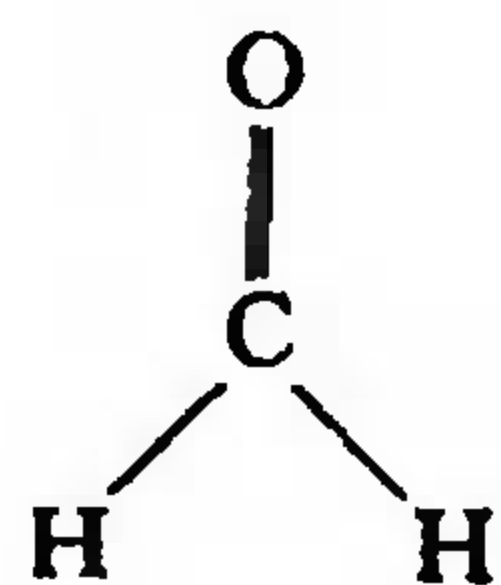
解 (1) 计算各个原子达到惰性电子结构所需的电子数之和:

$$a=2\times 8+2\times 2=20$$

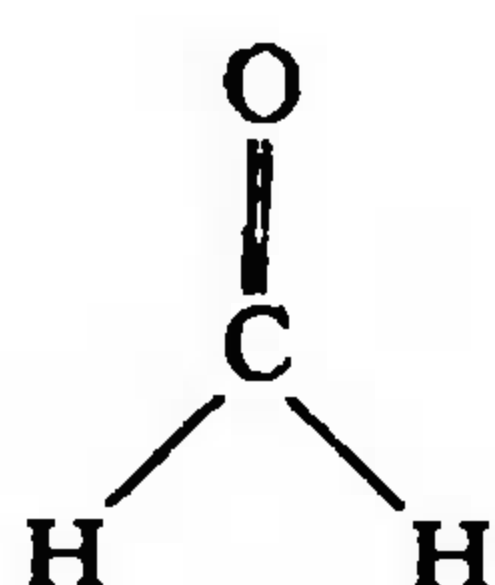
$$\text{计算总价电子数: } b=4+6+2\times 1=12$$

$$a-b=c=8, \text{分子中共有 8 个共享电子,即成键个数为 4 个。}$$

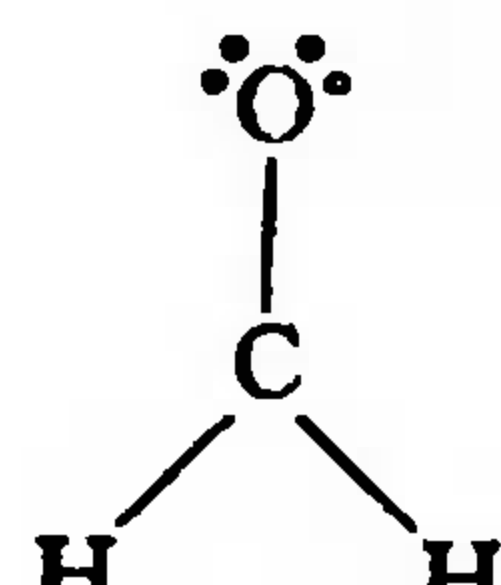
(2) 画出甲醛分子的骨架结构(式 I),共有 3 个骨架共价键。C 位于中心,H 和电负性大的 O 在 C 原子周围。



I



II



III

(3) 在 C—O 键之间画出双键(式Ⅱ),以满足总成键电子数为 8 个。

(4) 总价电子数 12 减去成键电子数 8 为孤对电子数,共 4 个。在 O 的附近标出两对孤对电子(式Ⅲ)。

到此,完成甲醛的 Lewis 结构图。

Lewis 八隅体规则能够初步解释很多主族元素化合物的成键情况,也可以作为进一步几何结构分析的基础,至今仍然受到广泛重视,很多国际教材也都把 Lewis 结构作为重要授课内容。但是,由于 Lewis 规则起源于早期人们对于少数主族元素的了解,因此具有较大的局限性:

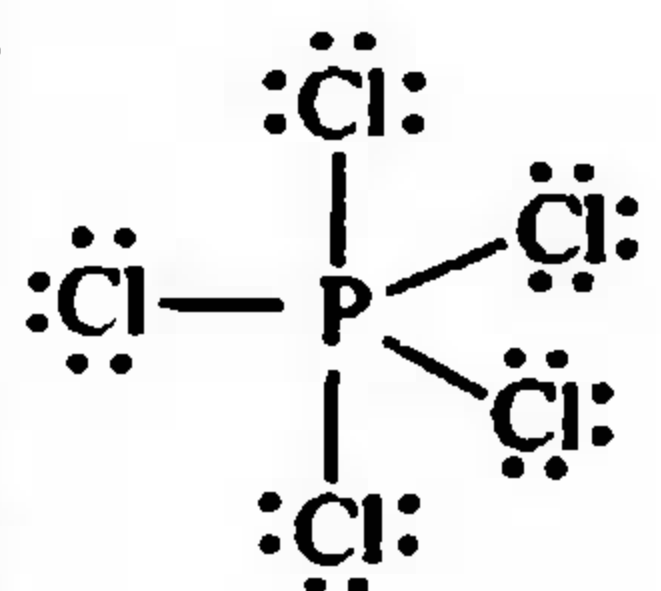
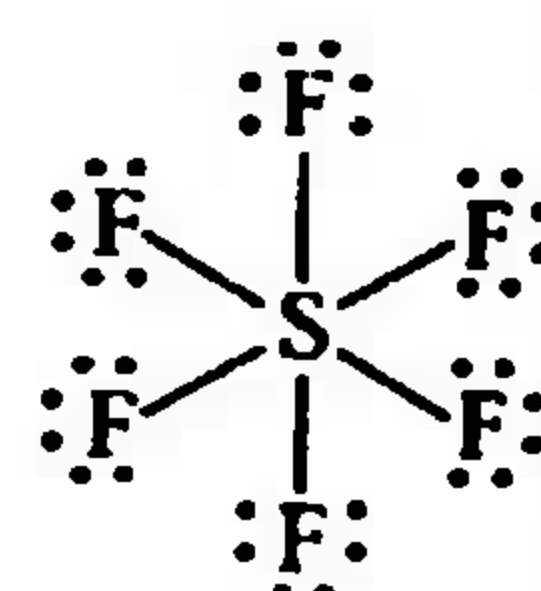
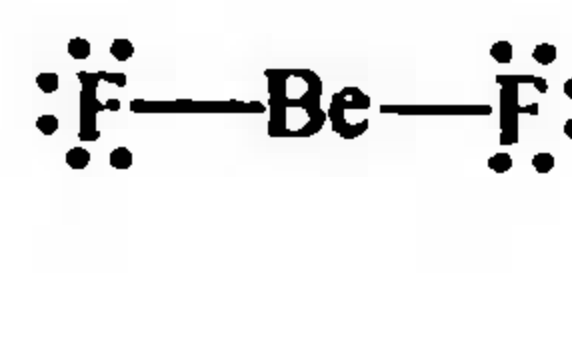
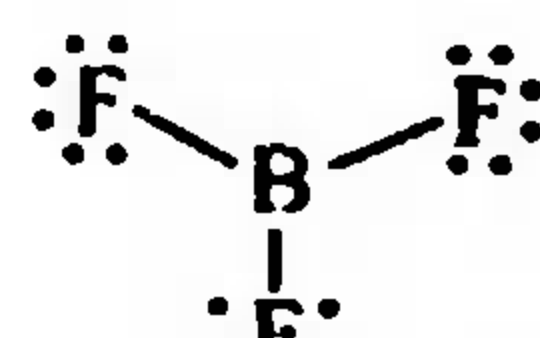
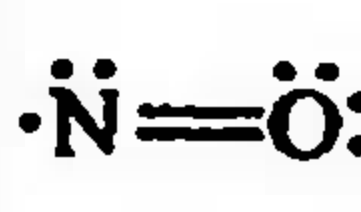
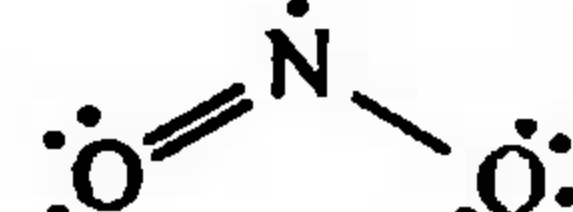
(1) Lewis 结构未能阐明共价键的本质和特性

例如,它不能说明为什么共用电子对就能使两个原子牢固结合。

(2) 八隅体规则的例外很多

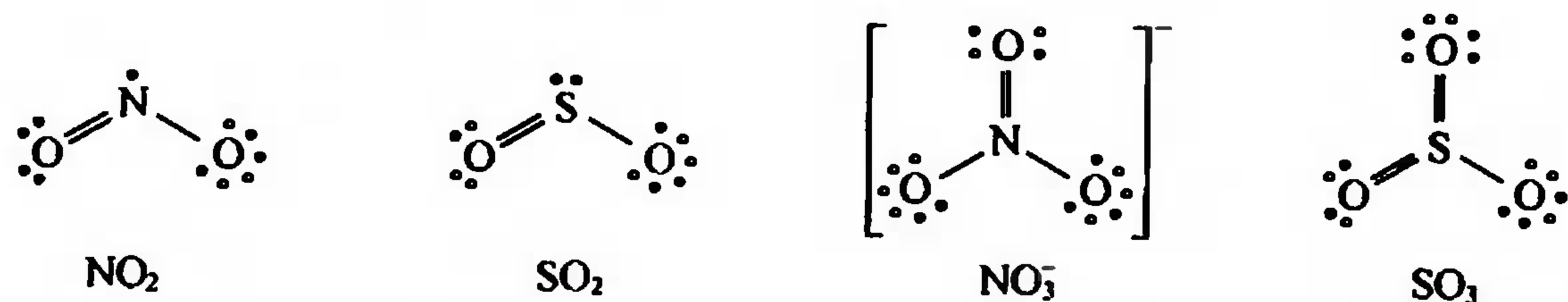
八隅体能较好地适用于第二周期元素的原子,而其他周期某些元素的原子并不完全遵守此规则。例如,第三周期的磷和硫所形成的  $\text{PCl}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等分子符合八隅体规则,但  $\text{PCl}_5$ 、 $\text{SF}_6$  等分子,中心原子周围价电子数不再是 8 而分别是 10 或 12。又如,实验证明  $\text{BeF}_2$ 、 $\text{BF}_3$  中心原子是以单键与 F 相连接,故中心原子价电子数分别是 4 与 6。又如,NO 和  $\text{NO}_2$  是含奇数价电子的分子。上述这些结构列于表 12.3。

表 12.3 一些不符合 Lewis 八隅体规则的分子结构

中心原子价电子数	>8	<8	奇 数	
分子结构	<div></div> <div><math>\text{PCl}_5</math></div>	<div></div> <div><math>\text{SF}_6</math></div>	<div></div> <div><math>\text{BeF}_2</math></div> <div></div> <div><math>\text{BF}_3</math></div>	<div></div> <div><math>\text{NO}</math></div> <div></div> <div><math>\text{NO}_2</math></div>

(3) 不能解释某些分子的一些性质

含有未成对电子的分子通常是顺磁性的(即它们在磁场中表现出磁性)。人们熟悉的氧分子,其 Lewis 结构式应是  $\cdot\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}\cdot$  式中不含未成对电子,但实验测得氧分子是顺磁性的,若把  $\text{O}_2$  的结构式改写成  $\cdot\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}\cdot$ ,虽可说明  $\text{O}_2$  的顺磁性但又不符合八隅体规则,且与氧分子键能和键长的实验数据不相吻合。另外,像  $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  的 Lewis 结构式中都含有 2 个或 2 个以上不同的 N—O 或 S—O 单键,例如



但由实验测得上述每个分子或离子中不仅各个 N—O 或 S—O 键键长相等,而且它们的键长介于单、双键之间。这些问题可用价键理论和分子轨道理论给予回答。

## 12.3 价键理论

### (Valence Bond Theory)

1927 年德国化学家 Heitler 和 London 首先把量子力学应用到分子结构中,后来 Pauling 等人又加以发展,建立了现代价键理论,简称 VB 理论(又称电子配对理论)。它进一步阐明了共价键本质,并可解释更多的实验现象。

#### 12.3.1 共价键的本质和特点

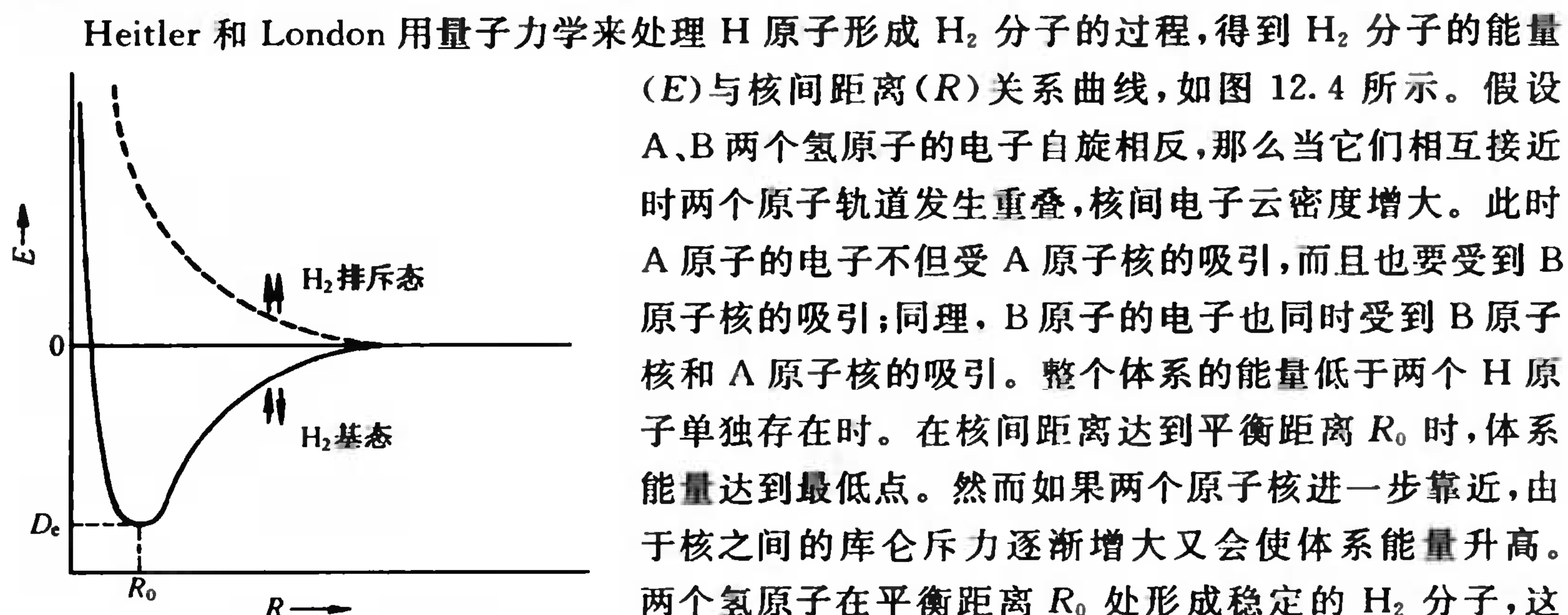


图 12.4 分子形成过程能量  
随核间距离变化示意图

Heitler 和 London 用量子力学来处理 H 原子形成  $H_2$  分子的过程,得到  $H_2$  分子的能量 ( $E$ ) 与核间距离 ( $R$ ) 关系曲线,如图 12.4 所示。假设 A、B 两个氢原子的电子自旋相反,那么当它们相互接近时两个原子轨道发生重叠,核间电子云密度增大。此时 A 原子的电子不但受 A 原子核的吸引,而且也要受到 B 原子核的吸引;同理, B 原子的电子也同时受到 B 原子核和 A 原子核的吸引。整个体系的能量低于两个 H 原子单独存在时。在核间距离达到平衡距离  $R_0$  时,体系能量达到最低点。然而如果两个原子核进一步靠近,由于核之间的库仑斥力逐渐增大又会使体系能量升高。两个氢原子在平衡距离  $R_0$  处形成稳定的  $H_2$  分子,这种状态称为  $H_2$  分子的基态。基态  $H_2$  分子中的两个电子自旋相反,这是 Pauli 原理的要求,一对自旋相反的电子相当于 Lewis 结构中的一个单键,  $R_0$  即  $H_2$  分子单键的键长(分子中两个氢原子的核间距离),实验测得  $R_0 = 74 \text{ pm}$ ;  $H_2$  分子在平衡距离时,有最低的能量,它与两个氢原子相比,能量降低的数值近似等于  $H_2$  分子的键能 ( $D_e \approx 458 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>①</sup>。如果两个氢原子的电子自旋平行,它们相互靠近时,由量子力学原理可证明将会产生相互排斥作用,使体系能量高于两个单独存在的氢原子能量之和。它们越是靠近,能量越高,这样不能形成稳定的  $H_2$  分子,最终自发解离成两个游离氢原子,这种不稳定的状态称为  $H_2$  分子的排斥态。

综上所述,价键理论认为共价键的本质是由于原子相互接近时轨道重叠(即波函数叠加),原子间通过共用自旋相反的电子对使能量降低而成键。价键理论继承了 Lewis 共享电子对的概念,但它在量子力学理论的基础上,指出这对成键电子是自旋相反的,而且电子不是静止的,是运动的,并在核间有较大的概率分布。

共价键的主要特点是具有饱和性和方向性。

#### 1. 饱和性

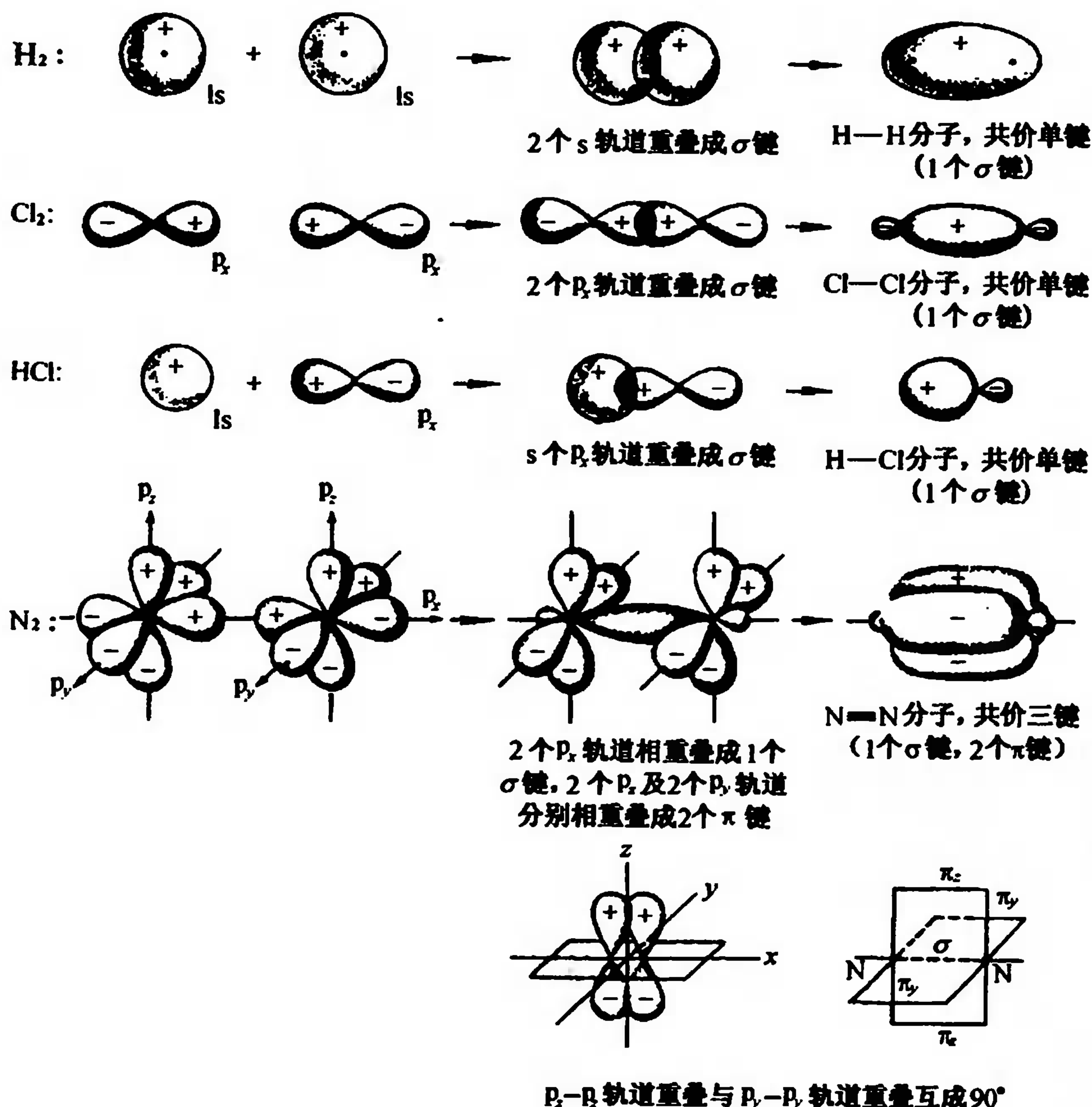
共价键是由原子间轨道重叠、原子共有电子对形成的,每种元素原子所能提供的成键轨道

<sup>①</sup> 实际  $D_e$  称为结合能,等于  $458 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。  $H_2$  在 0 K 时的键能 ( $\Delta U$ ) 为  $432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $H_2$  在 298 K 时的键焓 ( $\Delta H$ ) 为  $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



数和形成分子所需提供的未成对电子数是一定的,所以在共价分子中每个原子成键的总数或以单键邻接的原子数目也就一定,这就是所谓共价键的饱和性。例如第二周期元素的原子形成共价分子时,最多只能有 4 个共价键,因为这些元素的价原子轨道最多是 4 (1 个 s 和 3 个 p)。当价电子数小于价轨道数时,成键时已成对的电子可以被激发到空轨道上成为未配对电子以形成共价键。例如  $\text{Be}(2s^2)$  形成 2 个共价键,  $\text{B}(2s^2 2p^1)$  能形成 3 个共价键,  $\text{C}(2s^2 2p^2)$  能形成 4 个共价键。此外,原子的空轨道也可被其相邻原子的孤对电子填入形成共价配键,如  $\text{BF}_4^-$  离子的生成。但当价电子数大于价轨道数时,成对电子不可能再被激发,生成的共价分子中就含有孤对电子了。

第三周期原子价轨道数是 9,已成对的电子不仅可以被激发到空 p 轨道上而且还可以激发到 d 轨道上,生成如  $\text{PCl}_3$ 、 $\text{PCl}_5$ 、 $\text{SF}_4$ 、 $\text{SF}_6$  等分子。原子能提供空轨道形成共价配键的有 Al 和 Si,生成如  $\text{AlF}_6^{3-}$ 、 $\text{SiF}_6^{2-}$  离子。但实验表明第三周期元素的原子形成共价分子时,最多只能有 6 个共价键,这与它们成键时所需能量和原子周围空间大小有关。第四、五、六周期元素原子形成共价键的情况更为复杂。总之按价键理论,元素原子可能形成的共价键数是与原子的价轨道数和价电子数有关,并不受 Lewis 八隅体的限制。

图 12.5  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{N}_2$  分子形成示意图

## 2. 方向性

共价键具有方向性。原子中  $p$ 、 $d$ 、 $f$  等原子轨道在空间有一定的取向( $s$  轨道例外)。形成共价键时,各原子轨道总是尽可能沿着电子出现概率最大的方向重叠成键,以尽量降低体系能量。这样,一个原子与周围原子形成的共价键就有一定的方向(或角度),这就是所谓共价键的方向性。图 12.5 列出  $H_2$ 、 $Cl_2$ 、 $HCl$ 、 $N_2$  等分子的形成过程,以示共价键的方向性和由此产生的键型差别。由图可见,各种分子的生成都是原子轨道按一定方向相互重叠的结果,各原子未配对的  $s$ 、 $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$  电子可以沿  $x$  轴(或  $y$  轴)彼此接近,形成  $s-s$ 、 $p_x-p_x$ 、 $s-p_x$ 、 $s-p_y$  等共价单键,它们共同的特征是:成键时两原子沿键轴(两个原子核的连线)方向,以“头碰头”的方式发生轨道重叠。如图 12.5 所示  $H_2$  分子中的  $s-s$  键,  $Cl_2$  分子中的  $p_x-p_x$  键,和  $HCl$  分子中的  $s-p_x$  键等。轨道重叠的部分呈圆柱形对称,由此生成的共价键称为  $\sigma$  键。但在  $N_2$  分子中除了有一个由  $p_x-p_x$  重叠而成的  $\sigma$  键以外,还有两个键是由两个  $N$  原子的  $p$  轨道以“肩并肩”(即垂直于  $\sigma$  键轴)方式,平行重叠而成,例如图 12.5 中  $N_2$  分子中的  $p_z-p_z$  和  $p_y-p_y$  键,其特点是电子云对一个通过键轴、密度为零的平面呈对称分布,这种重叠后生成的键称为  $\pi$  键。 $N_2$  分子中的叁键,一个是  $\sigma$  键,两个是  $\pi$  键。

### 12.3.2 杂化轨道

价键理论简明地描述了共价键的本质并且解释了共价键的特点,但在解释分子的空间结构时却遇到困难。近代实验结果表明某些共价分子中各个键的键长、键角(bond angle,从中心原子的核出发,通过两个键合原子的核,分别画出两条直线,这两条直线相交的内角称为键角)彼此相等。例如  $C$  的价电子是  $2s^2 2p^2$ ,它和  $H$  形成  $CH_4$  时的 4 个共价键键长、键角都是完全等同的。在  $BCl_3$ 、 $BeCl_2$  等分子中也有类似的情况(见图 12.6)。当时价键理论还不够完善,尚不能解释这个矛盾。

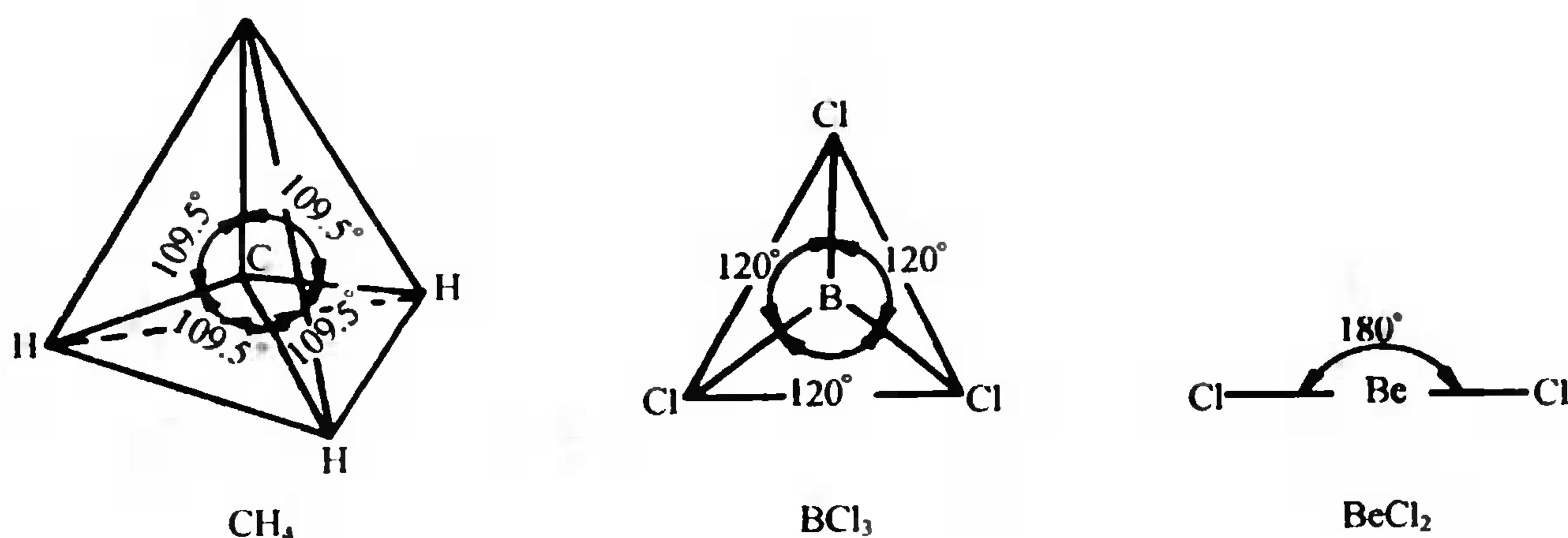


图 12.6  $CH_4$ 、 $BCl_3$ 、 $BeCl_2$  分子的几何构型

为了解释这一实验现象,Pauling 提出的杂化(hybridization)概念丰富和发展了价键理论。从电子具有波动性、波可以叠加的量子力学观点出发,他认为:在同一个原子中能量相近的不同类型( $s$ 、 $p$ 、 $d$ 、 $\dots$ )的几个原子轨道波函数可以相互叠加而组成同等数目的能量完全相同的杂化原子轨道。

#### 1. 杂化轨道分类

根据组合的原子轨道数目和类型的差别,常见的有以下几种杂化轨道。

**sp 杂化轨道** 由 1 个 s 轨道和 1 个 p 轨道组合可以产生 2 个等价的 sp 杂化轨道, 每 1 个 sp 杂化轨道中含有  $(1/2)$  个 s 轨道和  $(1/2)$  个 p 轨道的成分。图 12.7(a) 描述了这类分子的形成过程, Be 原子中的 1 个 2s 电子被激发到 2p 轨道, 能量和形状都不相同的 2s 和 2p 轨道由于杂化而形成 2 个完全等价的 sp 杂化轨道, Be 原子就是通过这样的 2 个 sp 杂化轨道分别与氯原子的 3p 轨道重叠, 形成 2 个 sp-p 的  $\sigma$  键, 而形成  $\text{BeCl}_2$  分子。因为 2 个 sp 杂化轨道间的夹角是  $180^\circ$ , 所以  $\text{BeCl}_2$  分子具有直线形的空间结构。

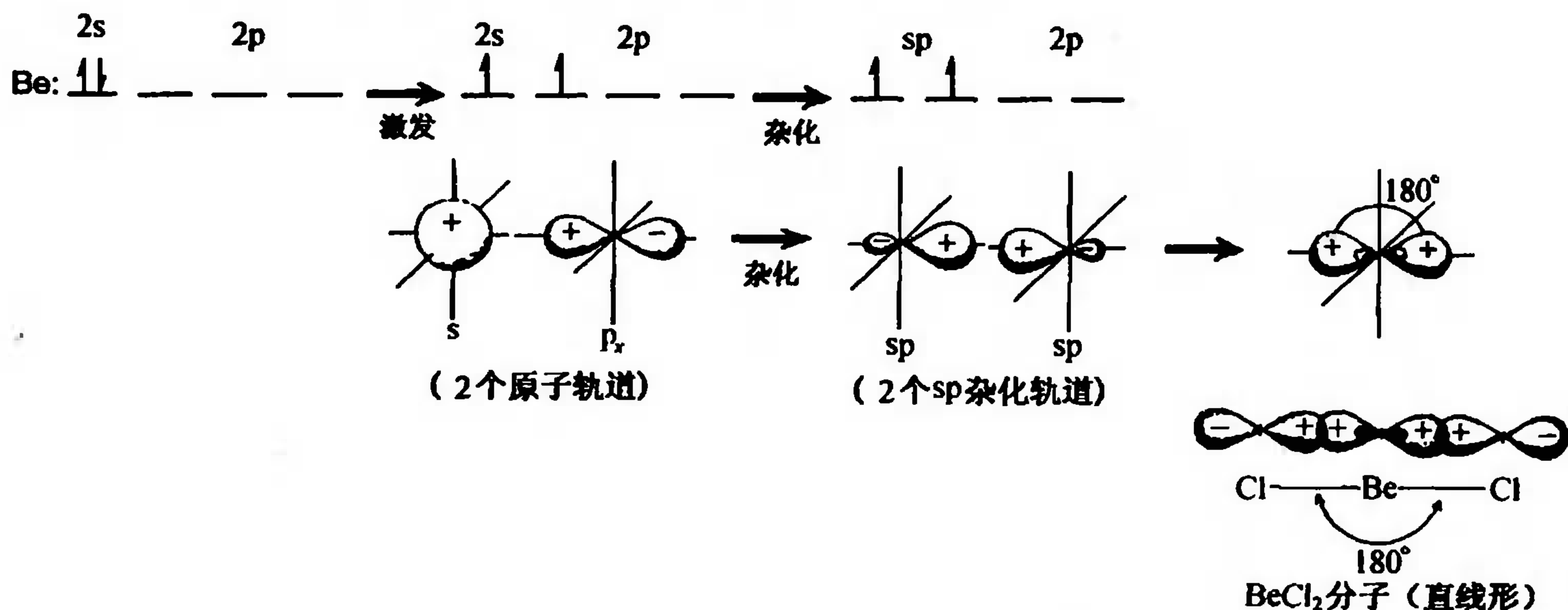


图 12.7(a)  $\text{BeCl}_2$  共价分子 sp 杂化轨道形成示意图

**$sp^2$  杂化轨道** 由 1 个 s 轨道和 2 个 p 轨道组合可以产生 3 个等价的  $sp^2$  杂化轨道, 每 1 个  $sp^2$  杂化轨道中含有  $(1/3)$  个 s 轨道和  $(2/3)$  个 p 轨道的成分。B 原子就是通过 3 个  $sp^2$  杂化轨道分别与 3 个 Cl 原子的 2p 轨道重叠形成  $\text{BCl}_3$  分子的。参考图 12.7(b) 可见  $\text{BCl}_3$  分子的形成过程与  $\text{BeCl}_2$  分子十分相似。由于 3 个  $sp^2$  杂化轨道间的夹角为  $120^\circ$ , 所以  $\text{BCl}_3$  分子为平面三角形。

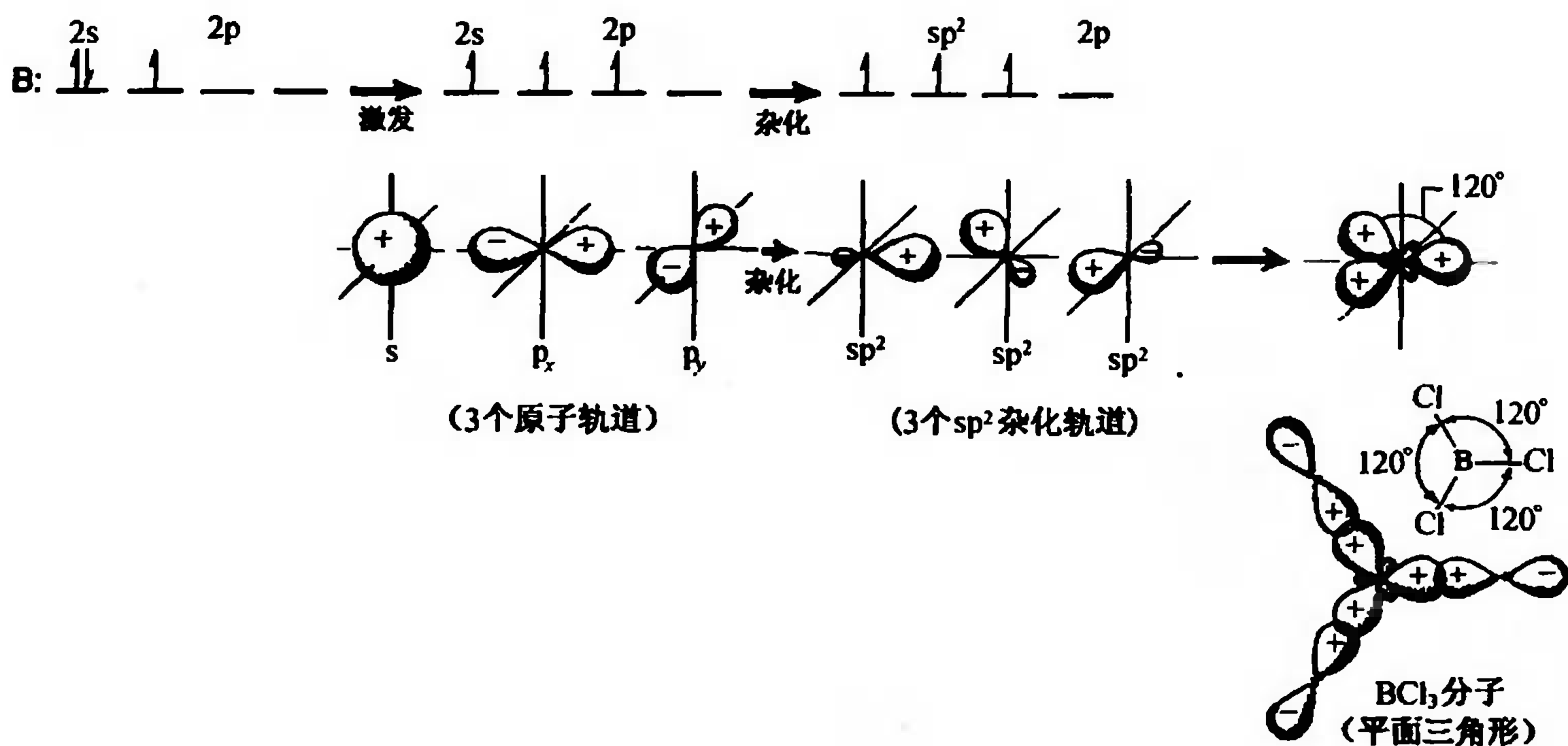


图 12.7(b)  $\text{BCl}_3$  共价分子  $sp^2$  杂化轨道形成示意图

**$sp^3$  杂化轨道** 由 1 个 ns 轨道和 3 个 np 轨道组合产生 4 个等价的  $sp^3$  杂化轨道, 每 1 个  $sp^3$  杂化轨道含有  $(1/4)$  个 s 轨道和  $(3/4)$  个 p 轨道的成分。 $\text{CH}_4$  分子就是 C 原子通过 4 个  $sp^3$



杂化轨道与 4 个氢原子的 1s 轨道重叠成键而生成, 由于 4 个  $sp^3$  杂化轨道间的夹角是  $109.5^\circ$ , 所以  $CH_4$  分子的空间结构为四面体形, 见图 12.7(c)。

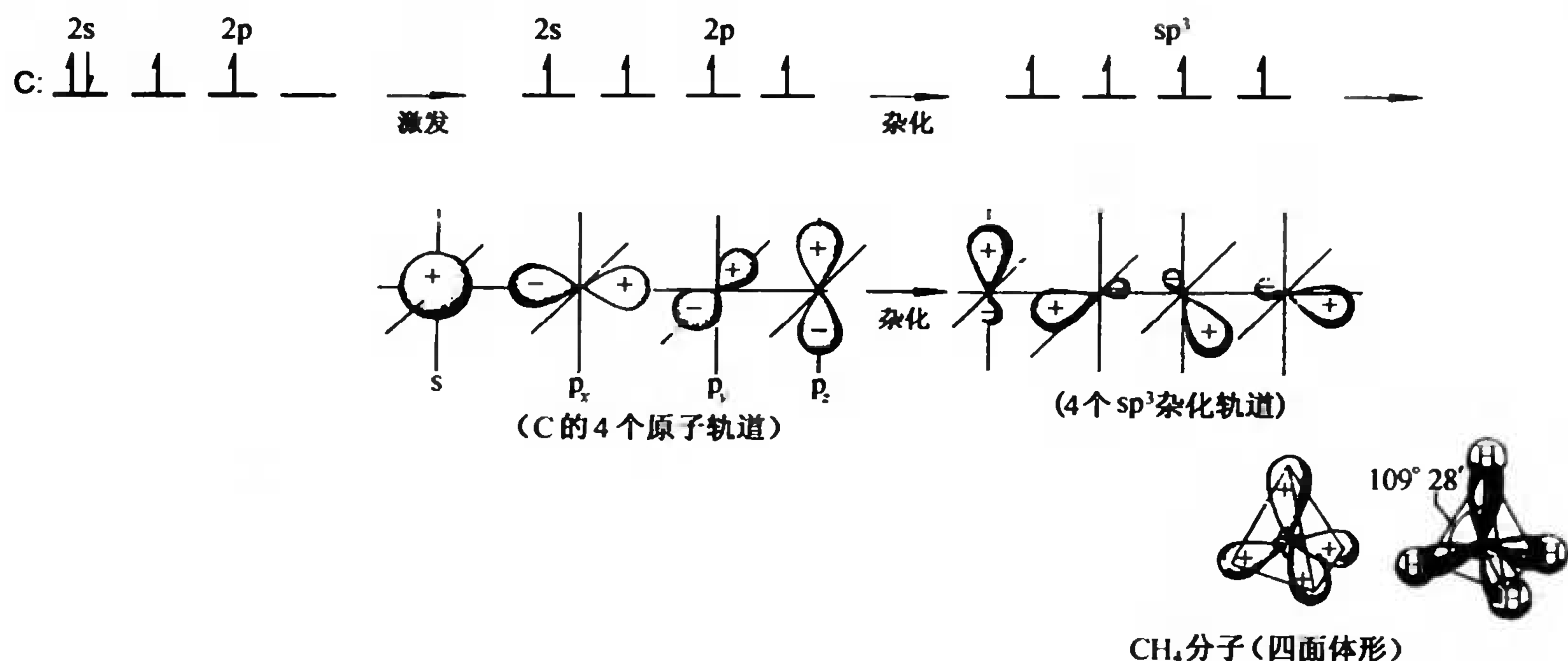


图 12.7(c)  $CH_4$  共价分子  $sp^3$  杂化轨道形成示意图

氮原子与氧原子也和碳原子相似, 通过 2s 轨道与 3 个 2p 轨道杂化, 但由于氮、氧原子分别比碳原子多 1 个与 2 个电子, 它们各自形成的  $sp^3$  杂化轨道中分别含有未成键的一对与两对孤对电子, 这种含有孤对电子的杂化轨道和成键的杂化轨道略有差异(化学上称它们为不等性杂化轨道)。

$CH_4$ 、 $NH_3$ 、 $H_2O$  的空间结构比较示于图 12.8 中。

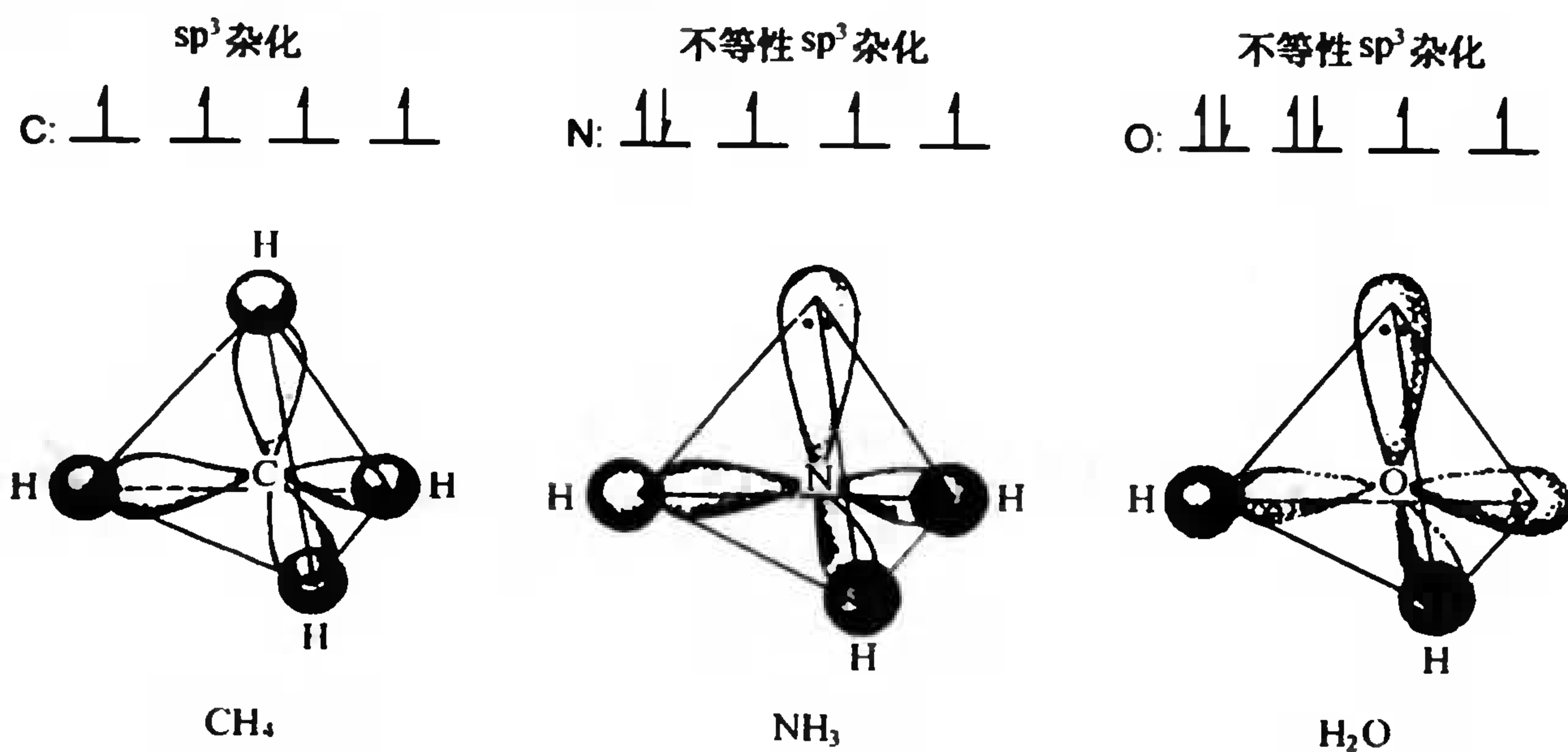
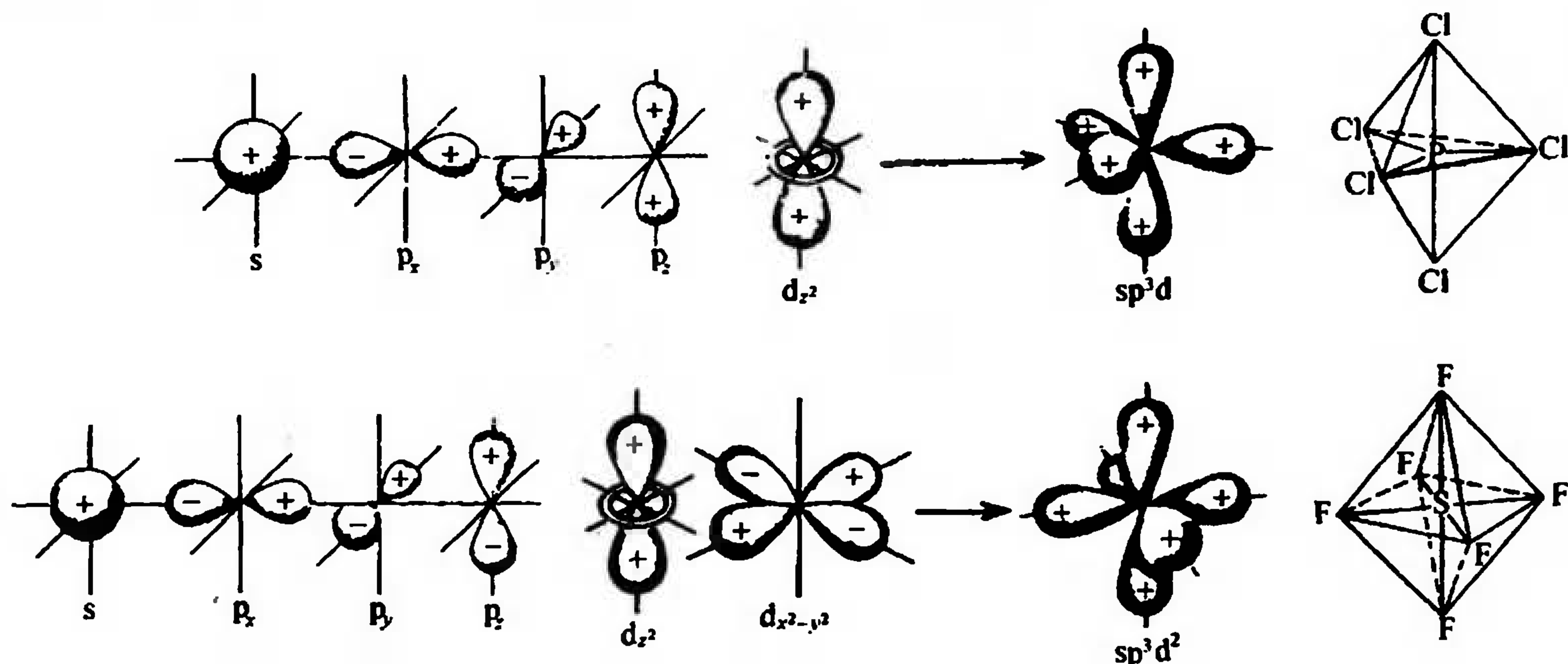


图 12.8  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  空间结构图

**$sp^3d$ ,  $sp^3d^2$  杂化轨道** 第三周期元素的原子由于 d 轨道能参与成键, 所以还能生成由 s 轨道、p 轨道和 d 轨道组合的  $sp^3d$  和  $sp^3d^2$  等杂化轨道。  $PCl_5$ 、 $SF_6$  等分子中的磷、硫原子就是通过这些杂化轨道与 Cl 原子或 F 原子的原子轨道重叠成键而生成的。

图 12.9 中示意形成这两种杂化轨道的情况。

图 12.9  $\text{PCl}_5$ 、 $\text{SF}_6$  共价分子  $\text{sp}^3\text{d}$ 、 $\text{sp}^3\text{d}^2$  杂化轨道形成示意图

在  $\text{PCl}_5$  分子中, 3 个  $\text{sp}^3\text{d}$  杂化轨道互成  $120^\circ$  位于一个平面上, 另外 2 个  $\text{sp}^3\text{d}$  杂化轨道垂直于这个平面, 所以  $\text{PCl}_5$  分子的空间构型为三角双锥形。  $\text{SF}_6$  分子中 6 个  $\text{sp}^3\text{d}^2$  轨道指向八面体的 6 个顶点, 4 个  $\text{sp}^3\text{d}^2$  轨道在同一平面上夹角互成  $90^\circ$ , 另外 2 个垂直于平面, 所以  $\text{SF}_6$  分子的空间构型为正八面体<sup>①</sup>。

以上 5 种杂化轨道 ( $\text{sp}$ 、 $\text{sp}^2$ 、 $\text{sp}^3$ 、 $\text{sp}^3\text{d}$ 、 $\text{sp}^3\text{d}^2$ ) 是最常见的。过渡元素原子  $ns$ 、 $np$  轨道与  $(n-1)d$  轨道形成的其他类型杂化轨道, 将在配合物一章讨论。但需要注意, 不是任何原子轨道都可以相互杂化, 只有那些能量相近的原子轨道在分子形成过程中才能有效地杂化。例如  $2s$  和  $2p$  可以杂化, 但  $1s$  轨道和  $2p$  轨道能量相差较大, 电子激发所需的能量不能为成键时释放出的能量所补偿, 它们的杂化就难于实现了。

有机分子的结构和空间构型也可用杂化轨道概念说明, 例如乙烷 ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) 分子中每个 C 原子以 4 个  $\text{sp}^3$  杂化轨道分别与 3 个 H 原子结合成 3 个  $\text{sp}^3-s$  的  $\sigma$  键, 第四个  $\text{sp}^3$  杂化轨道则与另一个 C 结合成  $\text{sp}^3-\text{sp}^3$  的  $\sigma$  键 [图 12.10(a)]。丙烷 ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) 和丁烷 ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) 以及所有的直链与带支链的烷烃类化合物都是以 C 原子的四面体向  $\text{sp}^3$  轨道与氢或相邻 C 原子连接成键。又如在乙烯 ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) 分子中, C 原子含有 3 个  $\text{sp}^2$  杂化轨道。由图 12.10(b) 可见, 每个 C 原子的 2 个  $\text{sp}^2$  杂化轨道与 2 个 H 原子结合成  $\text{sp}^2-s$  的  $\sigma$  键, 第三个  $\text{sp}^2$  杂化轨道与另一 C 原子相连成  $\text{sp}^2-\text{sp}^2$  的  $\sigma$  单键, 2 个 C 原子各有 1 个未杂化的  $2p$  轨道 (与  $\text{sp}^2$  杂化轨道平面垂直) 相互“肩并肩”重叠而形成 1 个  $\pi$  键。所以  $\text{C}_2\text{H}_4$  分子中的 C—C 双键: 一个是  $\text{sp}^2-\text{sp}^2$  的  $\sigma$  键; 一个是  $p_z-p_z$  的  $\pi$  键。乙烯分子中所有 6 个原子均处在同一平面上, 而且 HCH 键角与由  $\text{sp}^2$  杂化所预料的  $120^\circ$  相近。又例如乙炔 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) 分子中每个 C 原子各有 2 个  $\text{sp}$  杂化轨道, 如图 12.10(c) 所示, 其中一个与 H 结合, 另一个与 C 结合形成  $\sigma$  键, 每个 C 原子中未杂化的 2 个  $2p$  轨道对应重叠形成 2 个  $\pi$  键, 所以  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子的 C—C 叁键中: 1 个是  $\text{sp}-\text{sp}$  的  $\sigma$  键; 2 个是  $p_x-p_x$  和  $p_y-p_y$  的  $\pi$  键。乙炔分子中的 4 个原子在一条直线上。

① 大多数书刊中的记载:  $\text{SF}_6$  分子中, S 用  $\text{sp}^3\text{d}^2$  杂化轨道和 F 相连接。但 1997 年美国化学家 Burdett 的 “Chemical Bond: A Dialogue” 一书中则认为: 按分子轨道理论,  $\text{SF}_6$  中只有 4 个成键轨道, 另外 2 个为非键轨道, 所以  $\text{SF}_6$  也符合八隅体规则。

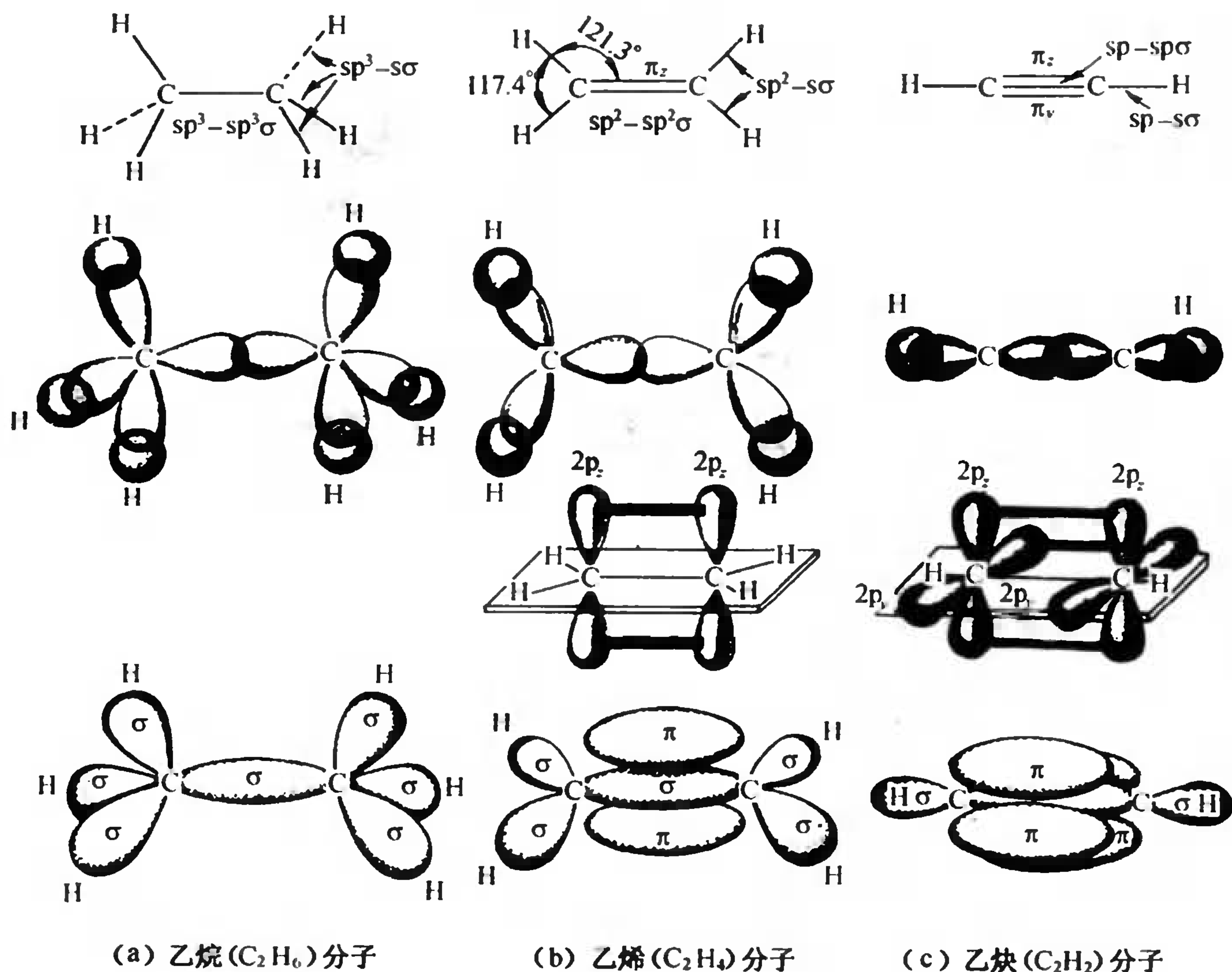
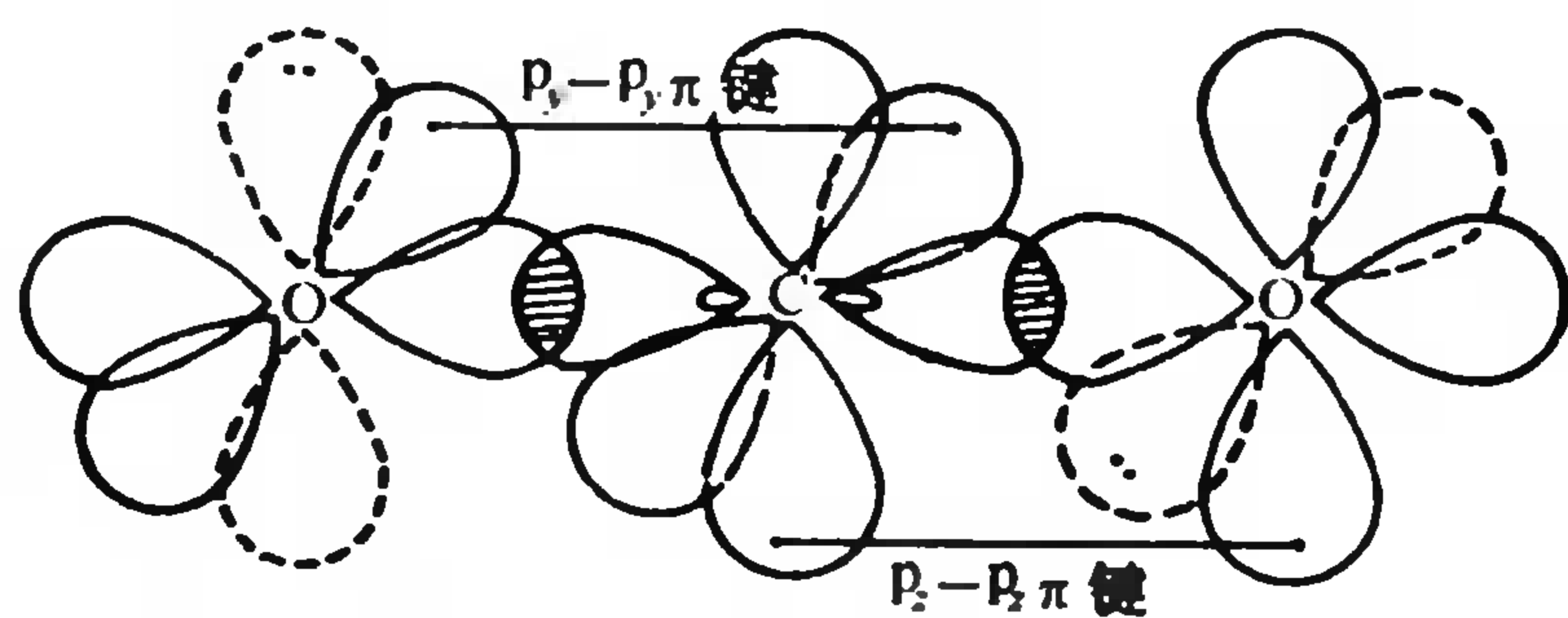


图 12.10 乙烷、乙烯、乙炔分子的结构示意图

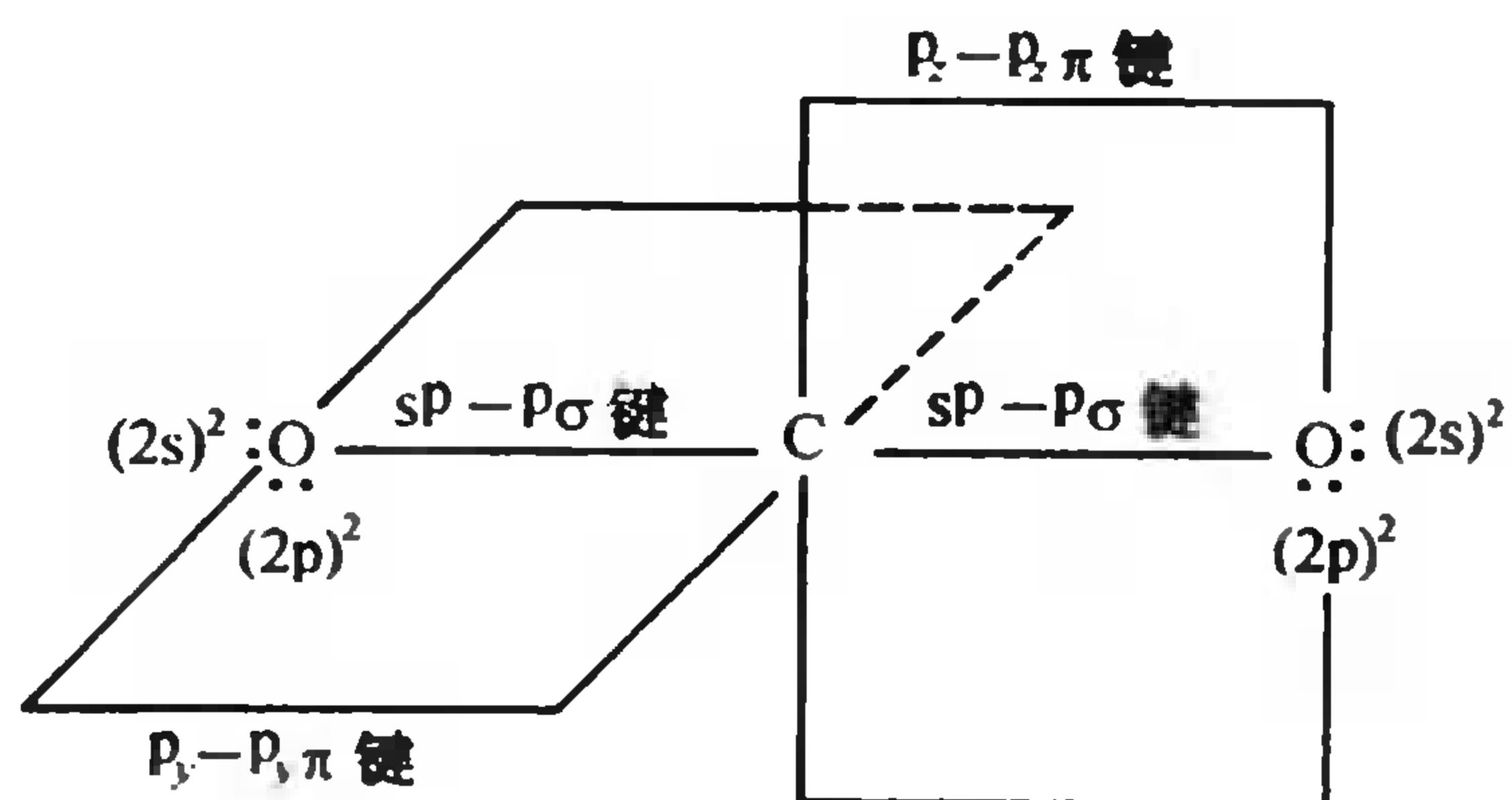
上述  $C_2H_6$ 、 $C_2H_4$  及  $C_2H_2$  等分子 C—C 键级(该键中含有的有效成键电子对数), 键长及键能的关系都已为实验所证明。如表 12.4 所示, 当 C—C 键级增加时, 键长缩短, 键能增强。

表 12.4 乙烷、乙烯与乙炔分子的  
键级、键长和键能的比较

分 子	$C_2H_6$	$C_2H_4$	$C_2H_2$
C—C 键级	1	2	3
C—C 键长/pm	154	134	120
碳碳间键能/( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	368	682	962



有杂化轨道参与形成的多重键(双键及叁键)不仅存在于有机分子中, 一些无机分子或离子结构中也有完全类似情况。以  $CO_2$  分子为例: 其 Lewis 结构为  $O=C=O$ , C 原子以 2 个  $sp$  杂化轨道分别与 2 个 O 原子的  $p$  轨道(含有未成对电子)形成 2 个  $sp-p$  的  $\sigma$  键, C 原子再以 2 个未杂化的  $p$  轨道分别与 2 个 O 原子的另一  $p$  轨道“肩并肩”形成 2 个  $p-p$  的  $\pi$  键(图 12.11)。

图 12.11  $CO_2$  分子结构示意图



2. 杂化轨道的主要特征

(1) 杂化轨道具有确定的方向性

杂化轨道	键 角	分子几何构型	实 例
2 个 $sp$	$180^\circ$	直线形	$\text{BeCl}_2$
3 个 $sp^2$	$120^\circ$	平面三角形	$\text{BF}_3$
4 个 $sp^3$	$109.5^\circ$	四面体形	$\text{CH}_4$
5 个 $sp^3 d$	$90^\circ 120^\circ$	三角双锥形	$\text{PCl}_5$
6 个 $sp^3 d^2$	$90^\circ$	正八面体形	$\text{SF}_6$

(2) 杂化轨道随 s 成分增加, 键能增大, 键长减小

s 和 p 电子云分别是球形对称或在结面两侧对称分布。但当它们组成  $sp$  杂化轨道后, 电子云密集于一端, 另一端分布很少, 以电子云密度大的一端与其他原子成键, 使轨道重叠部分增大, 形成的分子更加稳定。

表 12.5 杂化轨道中 s 成分增加对键长和键能的影响

分 子	杂化轨道	C—H 键长/pm	C—H 键能/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
CH 基	$\approx p$	112	$\approx 337$
$\text{C}_2\text{H}_6$	$sp^3$	109	410
$\text{C}_2\text{H}_4$	$sp^2$	108	$\approx 427$
$\text{C}_2\text{H}_2$	$sp$	106	$\approx 523$

由表 12.5 所列数据可见, 与 p 轨道对比, 各杂化轨道成键的键能随 s 成分增加而增大, 即

$p < sp^3 < sp^2 < sp$

12.3.3 共振体

杂化轨道理论的引入的确可以解释很多共价分子的几何结构, 但是仍然有一些共价分子结构不能解释, 特别是电子离域体系。其中一个典型的例子就是苯  $\text{C}_6\text{H}_6$  的结构, 根据价键理论, 每个碳原子都采取  $sp^2$  杂化, 分子结构应当为 Kekule 型结构(式 I), 单键双键交替成六元环, 那么似乎应该有不同的键长。但实际上苯具有等边平面六边形结构, 如式 II 所示:



I

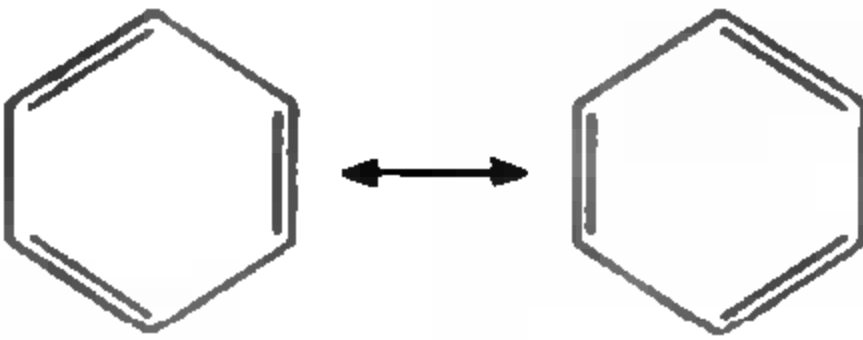
苯的 Kekule 结构



II

苯的结构

为解释上述现象, 在 1931~1933 年间, Pauling 引入了共振体的概念。Pauling 认为, 苯这类分子的真实结构是两种或两种以上结构式的共振结果, 如下图所示:



例如  $\text{NO}_2$  分子, 其结构既不是表 12.6 中的左式, 也不是右式, 而是这两个结构式的叠加结果(平均中间状态)。左式和右式就称为  $\text{NO}_2$  分子的两个共振体。这是符合实验事实的, 一般 N—O 单键和 N=O 双键的键长分别是 136 pm 和 115 pm, 但实验测得  $\text{NO}_2$  分子中 2 个 N—O 键键长相等而又是单键和双键键长的中间值(120 pm)。

表 12.6  $\text{NO}_2, \text{SO}_2, \text{O}_3, \text{NO}_3^-, \text{SO}_3, \text{CO}_3^{2-}$  等分子或离子的共振体

分子 (或离子)	$\text{NO}_2$	$\text{SO}_2$ ( $\text{O}_3$ 同)	$\text{NO}_3^-$ ( $\text{SO}_3, \text{CO}_3^{2-}$ 同)
共振体			

共振结构概念建立在经典结构概念的基础上,它能解释一些实验现象,特别对讨论有机分子的结构和性质很有帮助<sup>①</sup>。它扩大了电子配对的概念。前已述及价键理论过分强调了成键电子对的定域性(即电子只能在成键的两个原子之间运动),但实际上电子可以离域运动(即电子可以在成键的两个原子间的范围以外运动)。在书写分子的共振结构时,虽然不能移动原子,但在结构式中可以移动电子,这种做法反映电子的离域性。有几种合理的 Lewis 结构,就可能有几种共振体。

共振论在 20 世纪 50 年代曾经引起国内外化学界的激烈争论,争论的焦点在于共振论的主观印迹比较明显。但是,在下一节我们即将学习的分子轨道理论中可以发现,共振论以及杂化轨道理论都可以在分子轨道理论里找到对应的原理(原子轨道线性组合)。从理论角度来看,价键理论建立在电子对成键的基础之上,因此属于电子定域图像;而分子轨道理论建立于离域分子轨道基础之上,因此属于电子离域图像。为使定域的价键理论能解释说明离域分子的结构,引入共振论是必然的一步。

价键理论在继承经典 Lewis 结构概念的基础上,应用量子力学对 Lewis 八电子规则的缺陷做出了补充和说明,其基本内容包括:

(1) 原子间轨道重叠,共用自旋相反的电子对,共价键具有饱和性和方向性。

(2) 原子内能量相近的轨道可组合成杂化轨道,使轨道成键能力增大,杂化轨道解释了分子几何构型。

(3) 共振概念可以解释一些用经典结构式难以解释的问题,反映了电子的离域性。

但价键理论不能解释最简单的  $\text{O}_2$  分子为什么具有顺磁性、为什么单电子  $\text{H}_2^+$  和三电子  $\text{He}_2^+$  能存在,也不能解释一些复杂分子结构与性能的关系。这些都要用分子轨道理论来讨论。

## 12.4 分子轨道理论

### (Molecular Orbital Theory)

#### 12.4.1 分子轨道理论

分子轨道理论是由 R. S. Mulliken、F. Hund 等人在 1932 年前后提出来的。它的基本观点大致可归纳为以下三方面。

<sup>①</sup> 共振论可以说明很多有机化合物的物理性质和化学性质。如从实验测得苯分子中 C—C 键长为 140 pm,此值正好介于 C—C 单键键长 154 pm 和 C=C 双键键长 134 pm 之间,所以苯分子也存在几种共振结构。

(1) 分子轨道理论是把分子看做一个整体,其中电子不再从属于某一个原子而是在整个分子势场范围内运动。因此分子中的电子运动状态应该用分子轨道波函数(简称分子轨道)来描述,各个分子轨道可近似地用组成它的电子的原子轨道波函数  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  线性组合得到。如双原子分子的分子轨道波函数可表达为原子轨道波函数  $\psi_1$  和  $\psi_2$  的线性组合,即

$$\psi = \psi_1 \pm \psi_2$$

在一个分子中,分子轨道的数目等于组成分子的各原子的原子轨道数目之和。例如第二周期某元素的2个原子组成双原子分子时,如图12.12所示,2个原子的2个1s轨道可以组合成2个分子轨道( $\sigma_{1s}$ 和 $\sigma_{1s}^*$ ),2个2s轨道可以同样组合成2个分子轨道(称为 $\sigma_{2s}$ 和 $\sigma_{2s}^*$ ),2个原子共有6个2p轨道可组合成相应的6个分子轨道(称为 $\sigma_{2p_x}, \pi_{2p_x}, \pi_{2p_y}$ 和 $\sigma_{2p_x}^*, \pi_{2p_x}^*, \pi_{2p_y}^*$ )<sup>①</sup>。所以这两个原子的10个原子轨道共组成10个分子轨道:其中凡是不带星号的 $\sigma$ 和 $\pi$ 分子轨道,由于电子在两核间出现的概率较大,电子同时受两核吸引,故其能量低于原子轨道能量,它们通称为成键(bonding)分子轨道;带星号的 $\sigma^*$ 和 $\pi^*$ 分子轨道,由于电子在两核的左右两侧

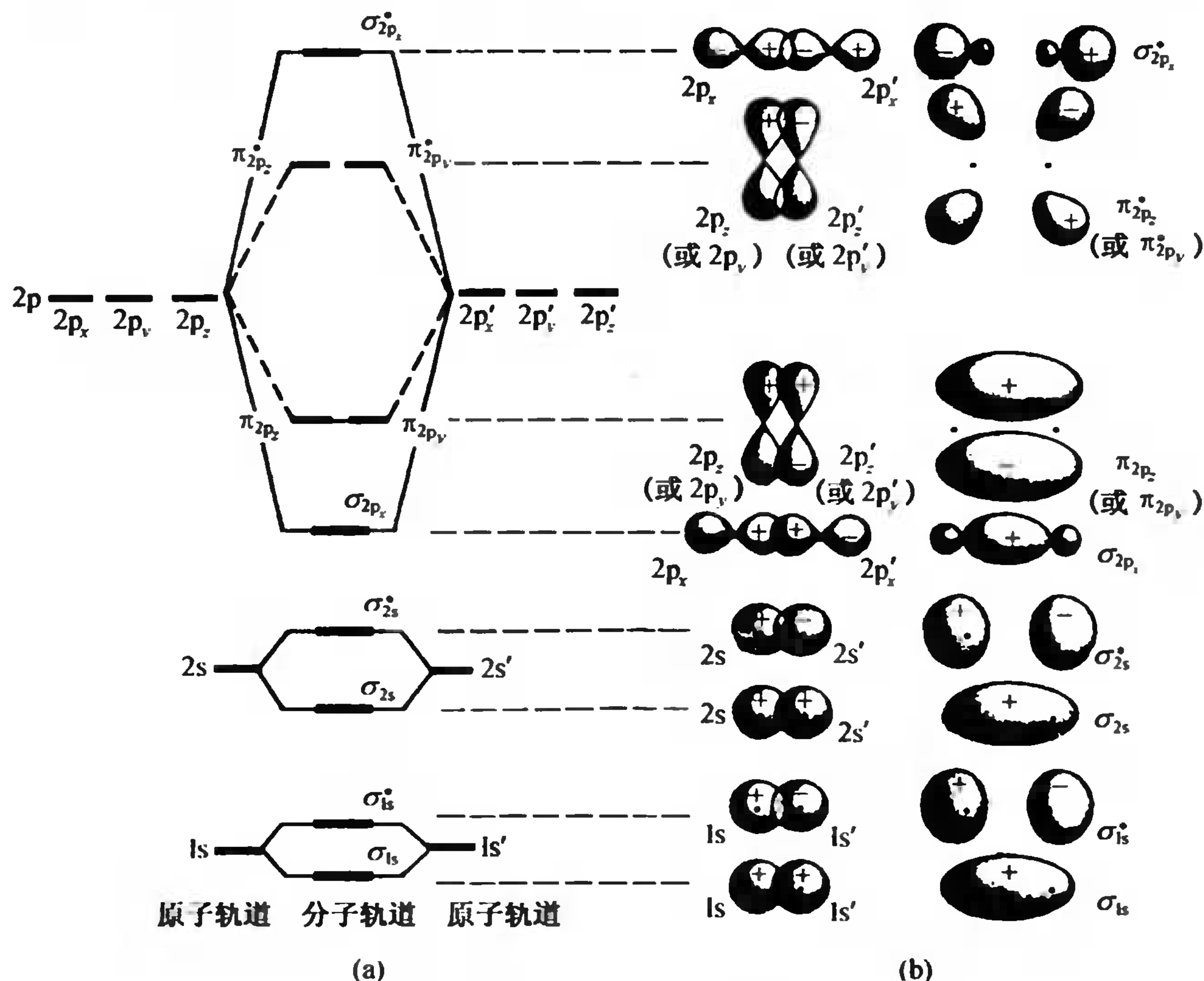


图 12.12 分子轨道能级示意图(a)和分子轨道图(b)

出现概率较大,核间节面处电子云密度等于零,因此两核共同吸引电子的能力减弱,故其能量总是比相应原子轨道能量高,都称之为反键(antibonding)分子轨道。在图12.12(a)中将这些分子轨道按能量高低排列成分子轨道能级图,图中每一个短横“—”表示一个分子轨道;

① 每一个分子轨道  $\psi$  不仅有确定的能量,也与一定概率分布图相联系,  $|\psi|^2$  代表分子中电子在空间各处出现的概率密度。与价键理论相同,由于原子轨道重叠的方式(“头碰头”或“肩并肩”)不同而称为  $\sigma$  或  $\pi$  分子轨道。



(b) 中的图形描述了选定的原子轨道如何组成分子轨道以及成键、反键分子轨道。

(2) 原子轨道有效组合成分子轨道必须满足 3 条原则:即对称性匹配原则,能量近似原则和最大重叠原则。

**对称性匹配原则** 原子轨道波函数相互叠加组成分子轨道时,要像波叠加一样需考虑位相的正负号,如图 12.12(b)所示, $\sigma$  和  $\pi$  成键分子轨道都是由两个原子轨道波函数同号区域(正值与正值部分,负值与负值部分)相重叠而成( $\psi = \psi_1 + \psi_2$ );而  $\sigma^*$  和  $\pi^*$  反键分子轨道则是由波函数异号区域(正与负,负与正)相重叠而成( $\psi = \psi_1 - \psi_2$ )。这就是所谓对称性匹配原则。

图 12.13 是第二周期各元素同核双原子分子的分子轨道能级图。这些分子的分子轨道能级高低和能级顺序均有所不同,其原因一般可以这样解释:第二周期从左到右随着各元素原子核电荷递增,内层原子轨道离核越近,2s—2p 能级差也越大(见  $\Delta E_{2s-2p}$  数据)。因此对于  $O_2$  (或  $F_2$ ) 双原子分子来说,一个原子的 2s 电子和另一个原子的 2p 电子相互作用的可能性可以完全不考虑;而对于 B、C、N 等原子,2s—2p 能量相差较小,当形成分子时,2s<sub>1</sub>—2p<sub>x<sub>1</sub></sub> 和 2s<sub>2</sub>—2p<sub>x<sub>2</sub></sub> 相互作用使  $\sigma_{2s}$  和  $\sigma_{2p_x}$  兼有 s 和 p<sub>x</sub> 的性质,所以  $\sigma_{2p_x}$  能量升高位于  $\pi_{2p_x}$  和  $\pi_{2p_y}$  之上<sup>①</sup>。分子轨道能级高低可以由分子光谱实验确定,实验结果与理论计算值大致相符。因此各分子的分子轨道能级高低正像各元素原子轨道能级一样,并不是一成不变而是随分子不同而异。

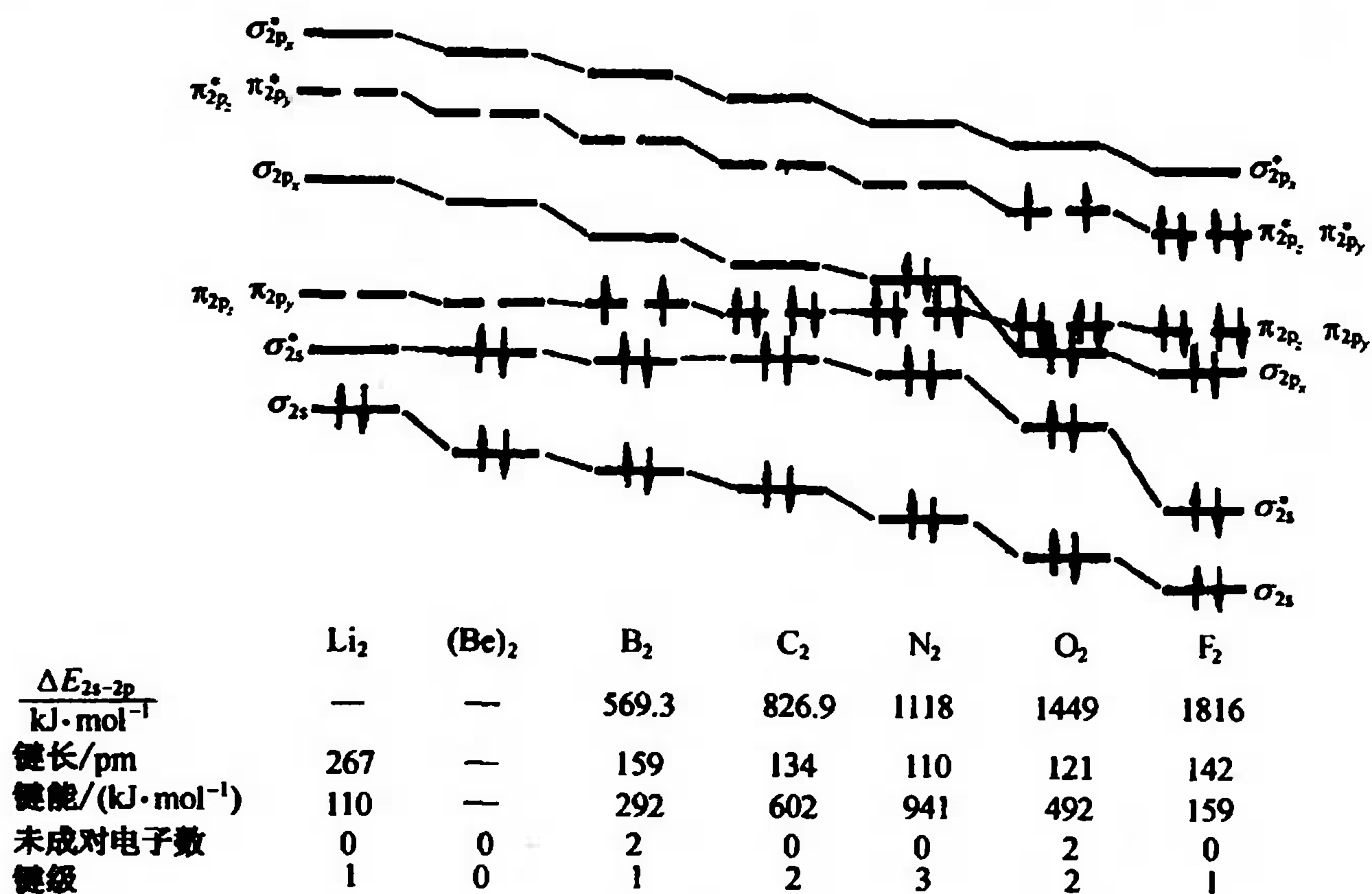


图 12.13 第二周期 Li<sub>2</sub> 到 F<sub>2</sub> 双原子分子轨道能级示意图及有关数据

**能量近似原则** 是指只有能量相近的原子轨道才能组合成有效的分子轨道。如图 12.12(a)所示,同核双原子分子中,2 个原子能量等同的 1s (或 2s, 2p) 轨道组合成分子轨道;而内层的 1s 轨道不可能和能量相差很大的 2s, 2p 轨道组合成分子轨道;至于 2s 和 2p 轨道之间能否进行组合,取决于 2s 和 2p 原子轨道间能量差是多少。这个能量差则随原子不同而异。

**最大重叠原则** 是指两个原子轨道要有效组成分子轨道,必须尽可能地多重叠,以使成键

<sup>①</sup> 由于 2s—2p<sub>x</sub> 相互作用使分子轨道的能级顺序发生变化,所以仍用  $\sigma_{2p_x}$ 、 $\pi_{2p_x}$  等表示有欠妥之处。详见周公度、殷连运编著《结构化学基础》(第 3 版)p. 85~86(北京大学出版社)。

分子轨道的能量尽可能降低。

(3) 电子在分子轨道上的排布也遵从原子轨道电子排布的同样原则,即每个分子轨道最多能容纳 2 个自旋相反的电子(Pauli 原理);电子总是尽量先占据能量最低的轨道,只有当能量较低的轨道填满以后,才开始填入能量较高的轨道(能量最低原理);当电子填入两个或多个等能量的轨道(又称简并分子轨道)时,电子总是先以自旋相同的方式分占这些轨道直到半充满(Hund 规则)。

#### 12.4.2 几种单质的双原子分子结构

为了具体说明分子轨道理论的基本概念,下面介绍几种单质的双原子分子结构,并与价键理论相比较。

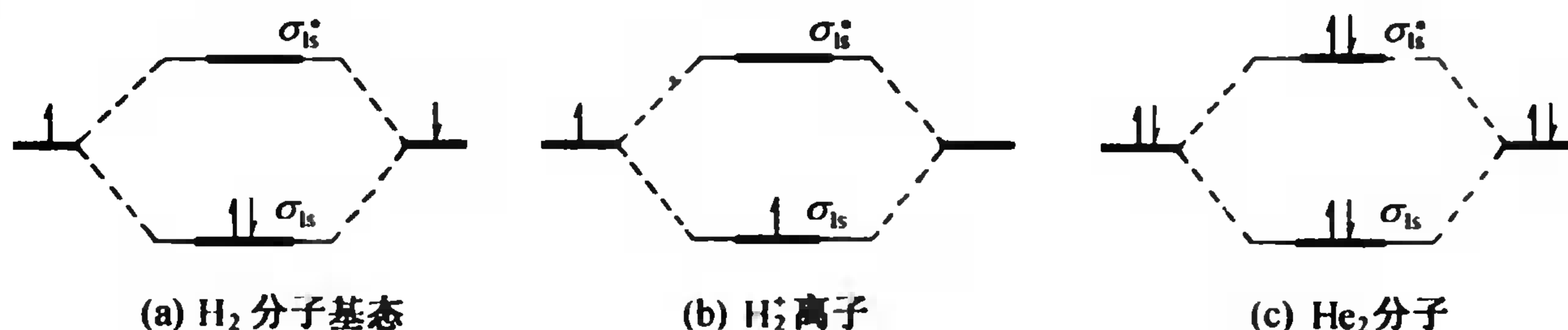


图 12.14  $\text{H}_2$  分子基态(a)、 $\text{H}_2^+$  离子(b)和“ $\text{He}_2$  分子”的电子排布(c)

**$\text{H}_2$  分子** 两个氢原子的 1s 原子轨道组成  $\sigma_{1s}$  及  $\sigma_{1s}^*$  分子轨道时,两个电子以自旋反平行的方式优先填入能量低的  $\sigma_{1s}$  成键分子轨道,而  $\sigma_{1s}^*$  反键轨道是空着的[图 12.14(a)]。这就是氢分子的基态<sup>①</sup>。

**$\text{H}_2^+$  离子** 从  $\text{H}_2$  分子电离出一个电子得到  $\text{H}_2^+$  离子,其中只有一个未配对电子填在成键轨道上[图 12.14(b)],称为单电子键(one electron bond)。 $\text{H}_2^+$  离子的存在是 Lewis 电子配对和价键理论成键概念所不能解释的,但用分子轨道理论很容易理解。

**$\text{He}_2$  分子** 两个氦原子的 1s 原子轨道上已经各有一对自旋相反的电子,当它们组成分子时,两对电子分别占据成键轨道和反键轨道[图 12.14(c)],两者能量相互抵消,不能成键。因此“ $\text{He}_2$  分子”实际上是不能存在的。

**$\text{O}_2$  分子** 氧是第二周期元素,除了 1s 轨道外,它的 2s、2p 轨道也组成相应分子轨道,  $\text{O}_2$  分子中的 16 个电子分别填入各  $\text{O}_2$  分子轨道。由图 12.15 可见,  $\sigma_{1s}$  和  $\sigma_{1s}^*$ ,

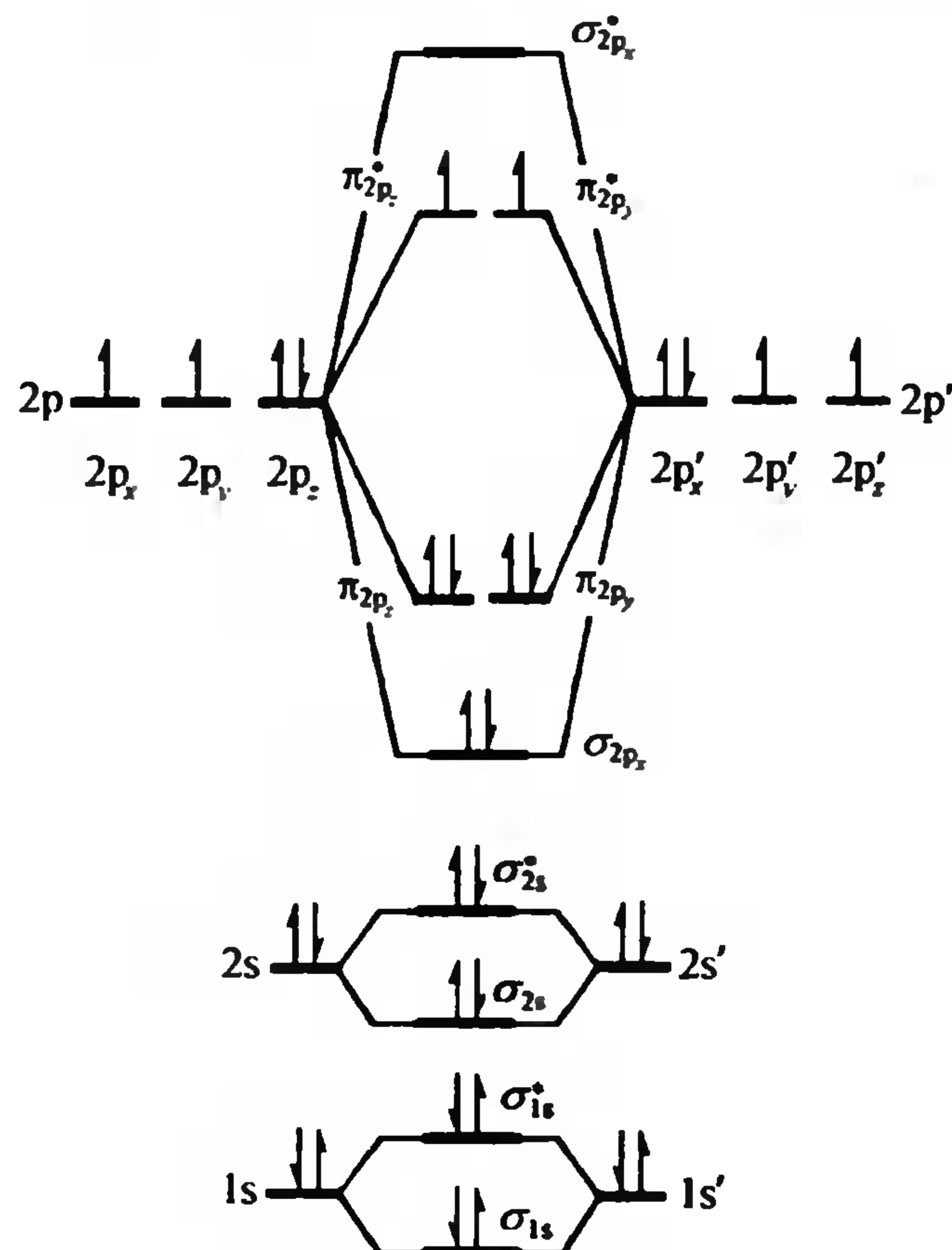


图 12.15  $\text{O}_2$  分子轨道和原子轨道能量关系

<sup>①</sup> 氢分子的一种激发态是 2 个自旋平行的电子分占成键和反键轨道。两者能量相互抵消,不能有效成键,因此是一个不稳定状态。

$\sigma_{2s}$  和  $\sigma_{2s}^*$  两对成键和反键轨道都充满电子, 这两类轨道由于能量降低和升高互相抵消, 对成键没有贡献; 实际上有效成键的只有  $\sigma_{2p_x}$ ,  $\pi_{2p_x}$ ,  $\pi_{2p_y}$  3 对电子和居于反键  $\pi^*$  轨道上能量最高的两个电子。根据 Hund 规则, 后面这 2 个电子自旋平行分占反键  $\pi_{2p_x}^*$  和  $\pi_{2p_y}^*$  轨道, 这样的排布可用

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

轨道式<sup>①</sup>来表示。O<sub>2</sub> 分子的这种电子排布方式是分子轨道理论获得成功的一个突出例子。如按价键理论, O<sub>2</sub> 的成键式是



其中所有电子都已配对, 不存在自旋平行电子, 无法解释 O<sub>2</sub> 分子具有顺磁性这个实验事实。但按分子轨道理论观点,  $\sigma_{2p_x}$  是由 2 个 p 电子形成的  $\sigma$  键, 而  $(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_x}^*)^1$  和  $(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_y}^*)^1$  各有 3 个电子, 可称之为 2 个三电子  $\pi$  键。因此可以写成



每个三电子  $\pi$  键有 2 个电子在成键  $\pi$  轨道上, 1 个电子在反键  $\pi^*$  轨道上。未配对电子的存在, 可以很好解释 O<sub>2</sub> 分子具有顺磁性。

在价键理论中, 以键的数目来表示键级; 在分子轨道理论中则以成键价电子数与反键价电子数之差(即净的成键电子数)的一半来表示分子的键级, 即

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

根据键级计算<sup>②</sup>, O<sub>2</sub> 分子中的 2 个三电子  $\pi$  键相当于 1 个共价单键[因为(4 个成键电子 - 2 个反键电子)/2 = 1], 再加  $\sigma_{2p_x}$  键, 总共约相当于一个双键。实验测得 O<sub>2</sub> 分子的键能和键长(见图 12.13 所示分别为 492 kJ · mol<sup>-1</sup> 和 121 pm)的数据大致与典型的双键(如乙烯的双键)接近。由此可见, 分子轨道理论对氧分子性质的说明(磁性、键能、键长等)是比较成功的, 而价键理论对此却无能为力。

F<sub>2</sub> 分子 其轨道式为  $\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^2(\pi_{2p_y}^*)^2$ , 其中 2 个反键  $\pi^*$  轨道和 2 个成键  $\pi$  轨道的作用相互抵消, 实际有效成键的只有  $\sigma_{2p_x}$  一对电子。这和 F<sub>2</sub> 的价键结构式  $:\ddot{\text{F}}-\ddot{\text{F}}:$  完全相当。

N<sub>2</sub> 分子 其轨道式为  $\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\sigma_{2p_x})^2$ , 其中对成键有贡献的是 1 个  $\sigma$  键、2 个  $\pi$  键。这和价键结构式  $\text{N} \equiv \text{N}:$  也完全一致。

对分子的顺磁性和反磁性可作如下简要介绍。不同物质的分子在磁场中表现出不同磁性质(顺磁性、反磁性等)。顺磁性物质的分子中含有未成对电子, 这些电子具有本身自旋磁矩和绕核运动所产生的

① 两个原子的内层电子轨道实际上很少相互重叠, 一般可认为无相互作用, 相互作用成键的主要是原子的外层电子, 因此分子轨道式子有时可以不写内层电子而以 KK 等符号代替, KK 代表两个原子的内层 1s 电子, 因它们基本上保持为原子轨道 K 层的状态。

② H<sub>2</sub> 分子的键级为  $\frac{2-0}{2}=1$ , 形成一个单键。He<sub>2</sub> 分子的净键数目  $=\frac{2-2}{2}=0$ , 所以 He<sub>2</sub> 分子不能稳定存在。



轨道磁矩,这种磁矩称为分子的永久磁矩。具有永久磁矩的分子像一个个微观的磁子。因此如把这样的物质置于外磁场作用下,这些微观磁子的磁矩取向就会与外磁场的一致,并使磁场强度增加。在非均匀磁场中这种物质会被吸引而趋向磁感应强度大的地方,导致样品所连的 Gouy 磁天平表现出增重[图 12.16(b)]。反磁性物质中电子均已成对,由于电子自旋相反,这种物质的分子不存在磁矩,但运动的电子在外磁场作用下产生诱导磁矩,其方向与外磁场方向相反。这种物质就会被外磁场所排斥,样品所连的磁天平表现为减重[图 12.16(c)]。根据天平增重或减重便可由实验间接测得物质磁矩  $\mu$ ,由理论计算也可求得  $\mu$ (以 Bohr 磁子  $\mu_B$  为单位)。根据物质的  $\mu$ ,还可计算组成该物质的分子中所含未成对电子数目( $n$ )。一般未成对电子数越多, $\mu$  越大。如果电子都已配对,则  $\mu$  为零。利用磁性测量,我们可以判断分子或离子中有无未成对电子,并推算出未成对电子数,从而有助于了解分子的结构。

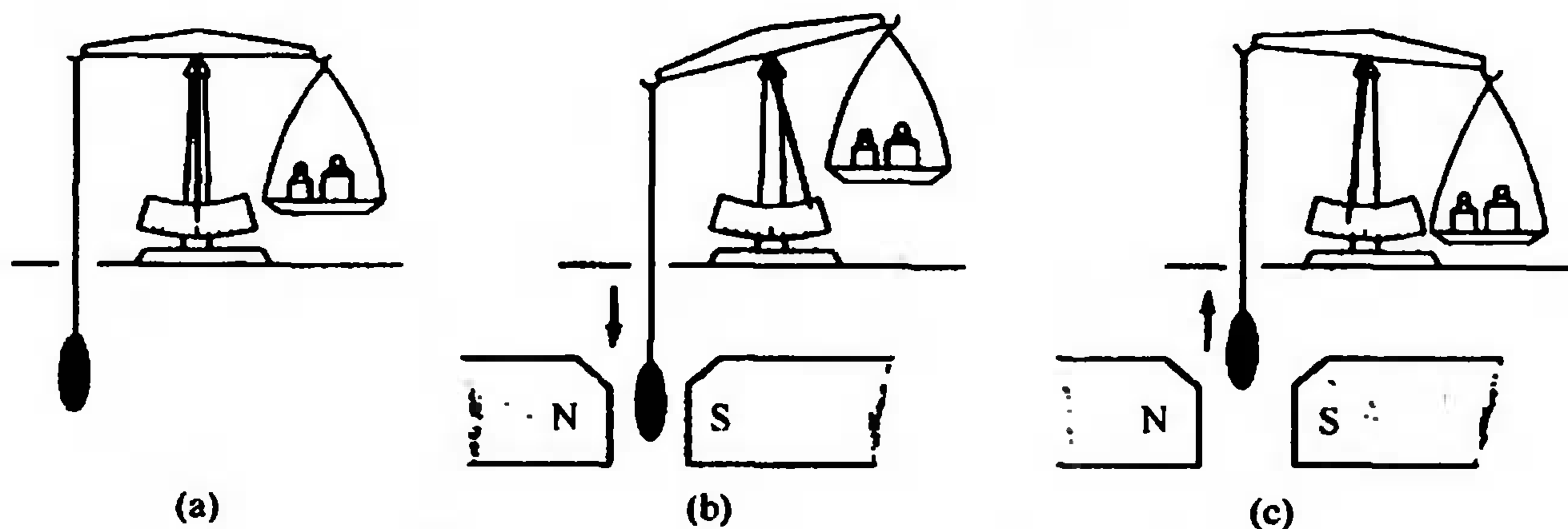


图 12.16 用 Gouy 磁天平测量物质磁性的装置示意图

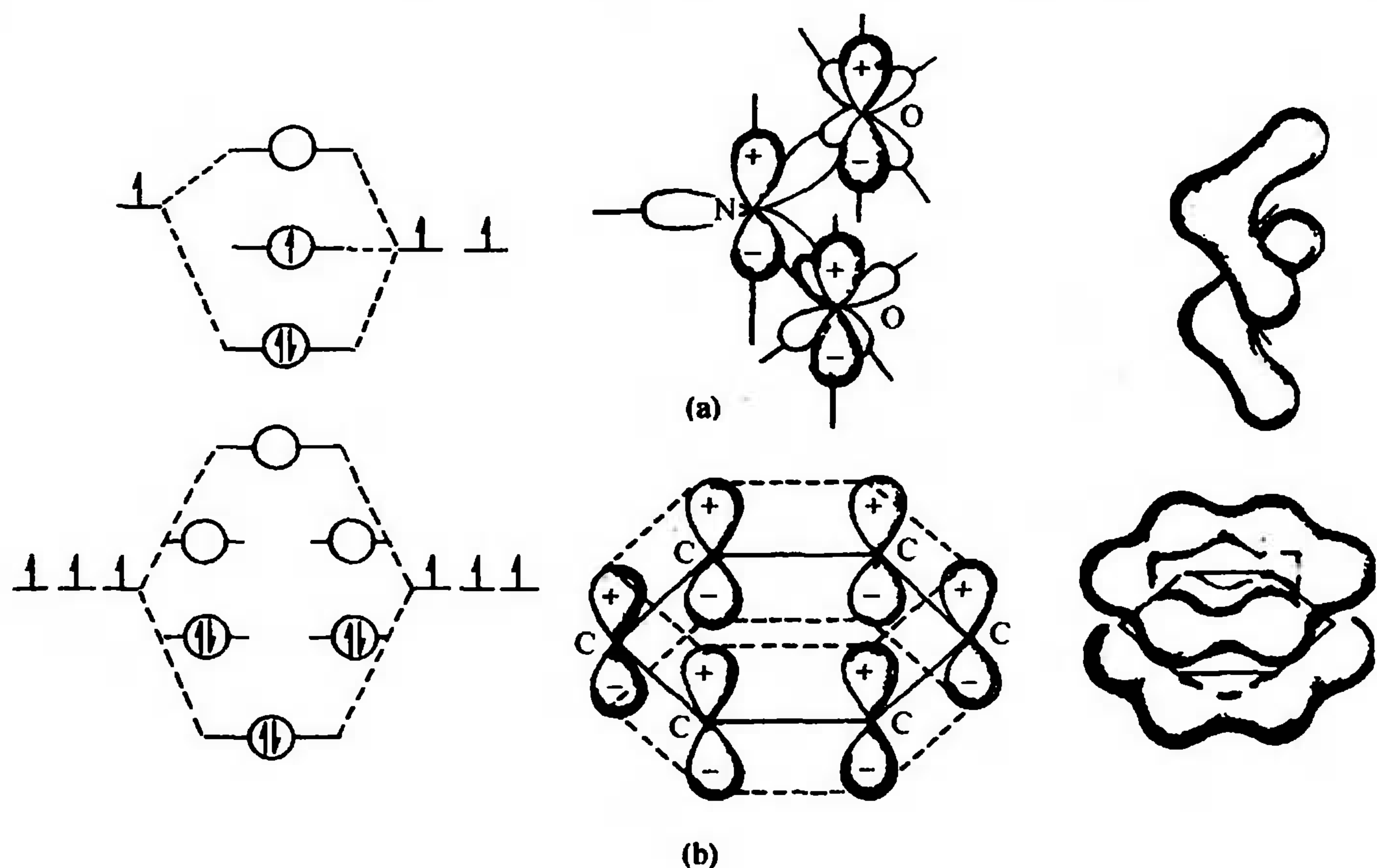
(a) 无外磁场时的样品;(b) 顺磁样品受磁场吸引,磁天平增重达到平衡;(c) 反磁样品受磁场排斥,磁天平减重达到平衡

分子轨道理论在解释一些无机化合物中较复杂的异核双原子或多原子分子(或离子)以及一些有机化合物的结构和性质关系时,提出离域  $\pi$  键概念,更加显示其优越性。例如,  $\text{NO}_2$  分子中  $\text{N}-\text{O}$  键长介于单键与双键之间,价键理论只能采用共振结构来说明(见表 12.6),而分子轨道认为:中心  $\text{N}$  原子用  $\text{sp}^2$  杂化轨道与 2 个  $\text{O}$  原子组成 2 个  $\sigma$  键,但  $\text{N}$  原子的另一个  $p$  轨道与 2 个  $\text{O}$  原子的  $p$  轨道都垂直于  $\text{NO}_2$  分子的平面。3 个相互平行的  $p$  原子轨道组成 3 个  $\pi$  键分子轨道[图 12.17(a),包括成键、反键和非键<sup>①</sup>],每一个分子轨道上的  $\pi$  电子(原来固有或被激发的)都不再局限于 2 个原子之间,而为分子中 3 个原子所共有,故称之为离域  $\pi$  键(或称大  $\pi$  键),它们共同以  $\pi_3^2$  符号来表示( $\pi$  的右下角代表 3 个原子,右上角代表 3 个电子)。由于离域  $\pi$  键的存在,  $\text{NO}_2$  中每个  $\text{N}-\text{O}$  键都具有某些双键特征,键长介于单键与双键之间。

又例如,用价键理论解释苯分子中 6 个  $\text{C}-\text{C}$  键键长相等这一实验事实时,也必须求助于共振概念。而根据分子轨道理论 6 个  $\text{C}$  原子的 6 个  $p$  轨道<sup>②</sup>可以形成 6 个分子轨道,其中 3 个是成键轨道,3 个是反键轨道,6 个  $p$  电子放在 3 个成键轨道上[图 12.17(b)]。由此形成了苯分子的  $\pi_6^6$  离域大  $\pi$  键。其中 6 个电子由 6 个  $\text{C}$  原子共有,所以每个  $\text{C}-\text{C}$  间的键长都相等,并介于单键与双键之间。

① 非键  $\pi$  轨道由于与  $p$  原子轨道能级相当,对生成化学键没有贡献,只有成键  $\pi$  轨道的一对电子成为有效的化学键,此分子轨道键级为 1。

② 实验测得苯分子中各键角( $\angle \text{CCC}$  和  $\angle \text{CCH}$ )都等于  $120^\circ$ ,所以  $\text{C}$  原子是采用的  $\text{sp}^2$  杂化轨道,以其构成 6 个  $\text{C}-\text{C}$   $\sigma$  键和 6 个  $\text{C}-\text{H}$   $\sigma$  键,因此每一个  $\text{C}$  原子还多余 1 个  $p$  轨道和 1 个  $p$  电子。

图 12.17  $\text{NO}_2$  及  $\text{C}_6\text{H}_6$  分子离域  $\pi$  键示意图(a)  $\text{NO}_2$ : 左侧为 3 个  $\pi$  键分子轨道能级图, 右侧为最低能级的  $\pi^2$  分子轨道(b)  $\text{C}_6\text{H}_6$ : 左侧为 6 个  $\pi$  键分子轨道能级图, 右侧为最低能级的  $\pi^2$  分子轨道

综合上述, 共价键理论经历了 Lewis 学说、价键理论和分子轨道理论等各个阶段。这是一个历史发展的过程, 但并不能说现代分子轨道理论已经可以完全代替价键理论。实际上, 这两种理论各具优缺点: 价键理论将共价键看做两个原子之间的定域键, 反映了原子间直接的相互作用, 虽不全面, 但却形象直观而易于与分子的几何构型相联系, 因此受到化学家的广泛欢迎; 分子轨道理论着眼于分子的整体性, 数学形式更完整, 可对那些价键理论不能说明的问题给以比较合理的解释。例如, 它成功地解释了三电子键和单电子键的存在, 并且通过电子离域概念令人满意地处理了大量多原子  $\pi$  键体系。但是分子轨道理论的缺点是不够直观, 不易与实际情况联系起来。随着计算机技术的发展和普及, 目前分子轨道理论的发展较快, 应用较广。

## 12.5 价层电子对互斥理论

(Valence-shell Electron-pair Repulsion Theory)

价键杂化轨道理论可以解释和预见分子的空间构型, 但是一个分子究竟采取哪种类型的杂化轨道, 在不少情况下难以预言。1940 年 Sidgwick 等人在归纳了许多已知的分子几何构型后, 提出价层电子对互斥理论 (valence shell electron pair repulsion, 简称 VSEPR 法)。他们认为: “分子的共价键 (单键、双键或叁键) 中的电子对以及孤对电子由于相互排斥作用而趋向尽可能彼此远离, 分子尽可能采取对称的结构”。所以 VSEPR 法仅需依据分子中成键电子对及孤电子对的数目便可定性判断和预见分子属于哪一种几何构型。

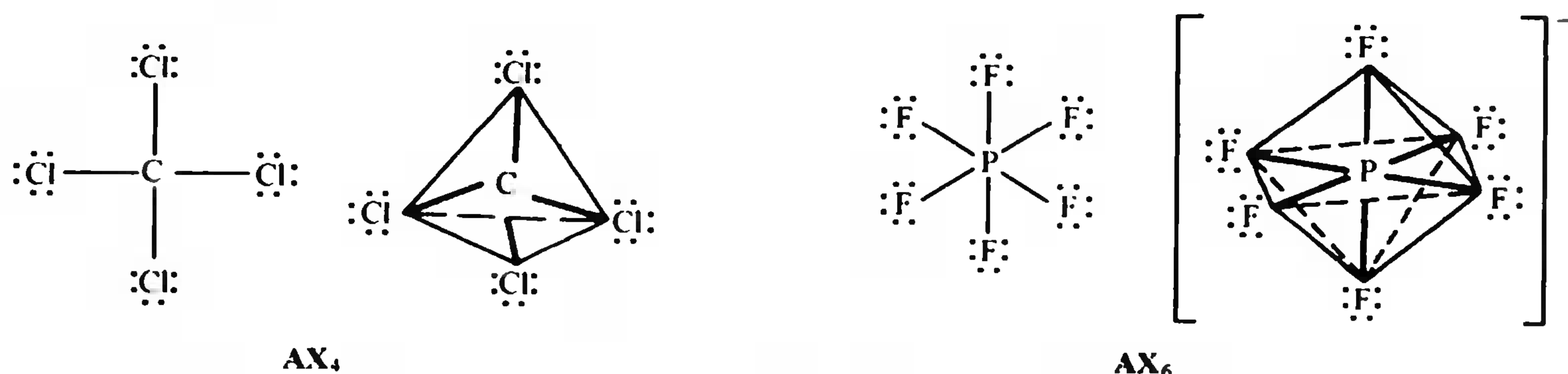
下面按价电子成键特点分三种类型来讨论。

12.5.1  $AX_n$  型

分子的中心原子 A 周围只有  $n$  个以单键邻接的原子 X(或  $n$  个单键电子对)而没有孤电子对存在时,一般只要知道  $n$  的数目(1~6)就可预测分子构型和相应键角。

例如在  $AX_4$  型  $CCl_4$  分子的 Lewis 结构式中,共有 4 对成键电子,没有孤对电子,当它们分别占据四面体 4 个顶点位置而彼此远离时,相互排斥力最小,分子最稳定,所以电子对几何分布和分子构型都呈正四面体。

$AX_6$  型的  $PF_6^-$  离子,其 Lewis 结构式中只有 6 对成键电子,当它们处于八面体 6 个顶角位置,分子最稳定。所以电子对几何分布和离子构型都是正八面体。



由此可以推论,  $AX_n$  型分子构型共有以下 5 种基本类型(图形及实例可参见图 12.7 及图 12.9)。

$AX_n$	$AX_2$	$AX_3$	$AX_4$	$AX_5$	$AX_6$
分子构型	直线	平面三角	正四面体	三角双锥	正八面体

12.5.2  $AX_nE_m$  型

分子的中心原子 A 周围不仅有  $n$  个邻接原子(X)的成键电子对,还有  $m$  个孤对电子(E)。在这种情况下预测分子构型时除需知 X 的数目外,还需知 E 的数目及其作用。根据 VSEPR 法,在具体应用时有以下几条规则。

(1) 有孤对电子存在,分子中价层电子对的几何分布情况一般仍然保持上述 5 种基本类型(电子对尽可能彼此远离),但分子的构型就不限于这 5 种类型了,因为描绘分子构型时是不包括孤对电子,也就是说分子的形状是由中心原子与相应邻接原子来决定。

(2) 孤对电子的存在影响分子基本构型中的键角而使分子变形,这是由于孤对电子只受一个原子核的束缚,电子云偏向中心原子一侧,从而对邻近的成键电子有较强的排斥作用,使邻近键角发生变化。

(3) 电子对之间的排斥力大小顺序为:

孤电子对—孤电子对 > 孤电子对—成键电子对 > 成键电子对—成键电子对  
而且两对电子与中心原子形成的键角为  $90^\circ$  时的排斥力 >  $120^\circ$  >  $180^\circ$  时的排斥力。因此在分子(或离子)的几种可能的几何构型中,以含  $90^\circ$  角孤电子对—孤电子对排斥作用和含  $90^\circ$  角孤电子对—成键电子对排斥作用数目最少的构型是分子较稳定的构型。

下面用这些规则来分析一些具体例子。



$\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$  已知  $\text{CH}_4$  分子为正四面体,  $\angle\text{HCH}$  键角为  $109.5^\circ$ 。而  $\text{NH}_3$  分子因有 3 个成键电子对, 1 个孤电子对, 则  $\text{NH}_3$  分子构型是通过 N 原子与 3 个 H 原子相连接而成, 它不再是正四面体而是三角锥形分子。由于孤对电子的排斥作用,  $\text{NH}_3$  中的  $\angle\text{HNH}$  键角小于  $109.5^\circ$ , 实验测得为  $107^\circ$ 。 $\text{H}_2\text{O}$  分子中 O 原子有两对孤电子对, O 原子只能与 2 个 H 原子连接得到一个平面构型的  $\text{H}_2\text{O}$  分子, 称为 V 形或弯曲形。此两对孤电子排斥作用更强,  $\text{H}_2\text{O}$  中  $\angle\text{HOH}$  键角就更小, 为  $104.5^\circ$ 。比较这 3 种分子(图 12.18), 它们的中心原子都有 4 对电子, 电子对几何分布都为四面体形, 但因有孤电子对存在, 分子构型由 1 种变为 3 种了。

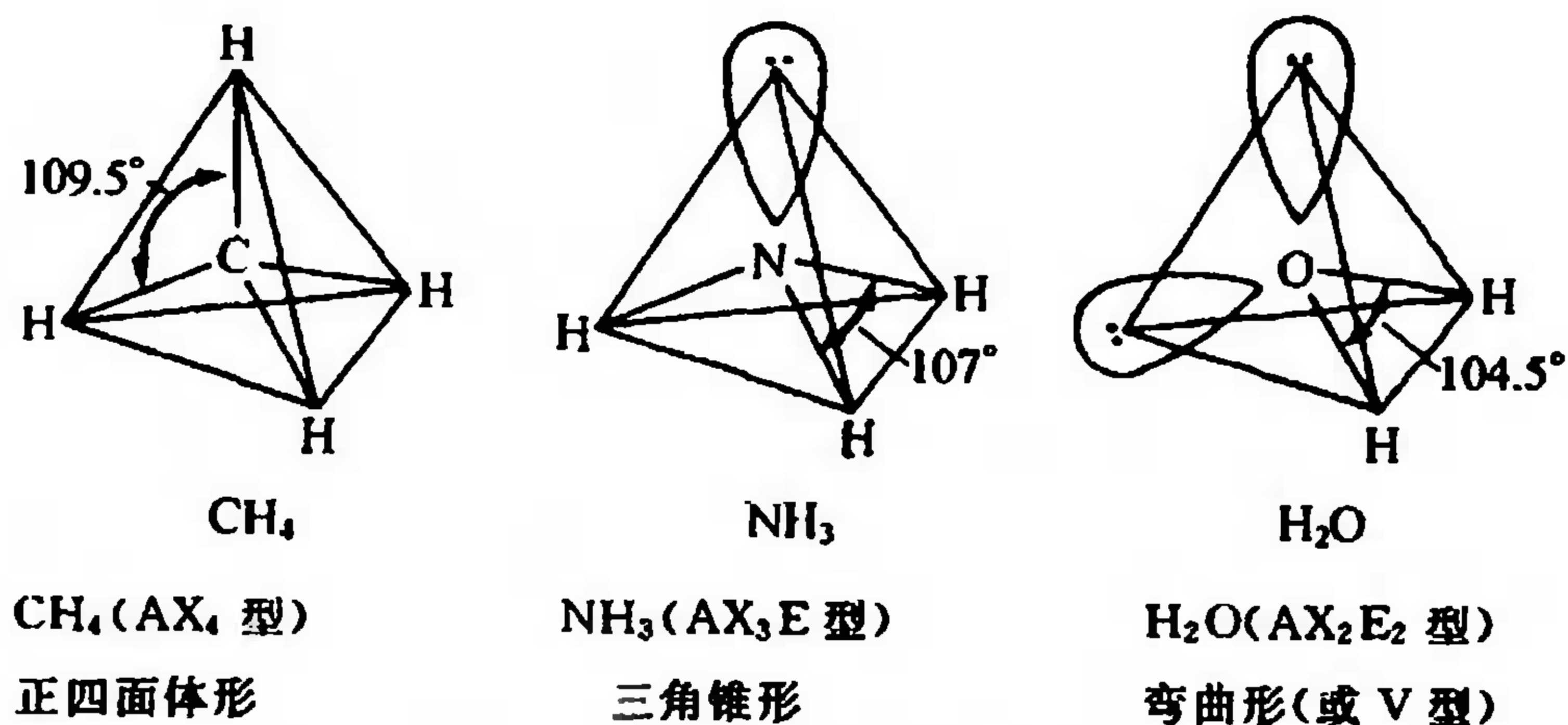


图 12.18  $\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$  分子的构型和键角比较

$\text{PCl}_5, \text{SF}_4, \text{ClF}_3$  根据 Lewis 结构, 这 3 种分子的中心原子周围都有 5 对价电子(包括孤对电子)。虽然它们的电子对几何分布均为三角双锥构型, 但因有孤对电子, 分子构型可以有 3 种: 三角双锥, 变形四面体和 T 形(图 12.19)。

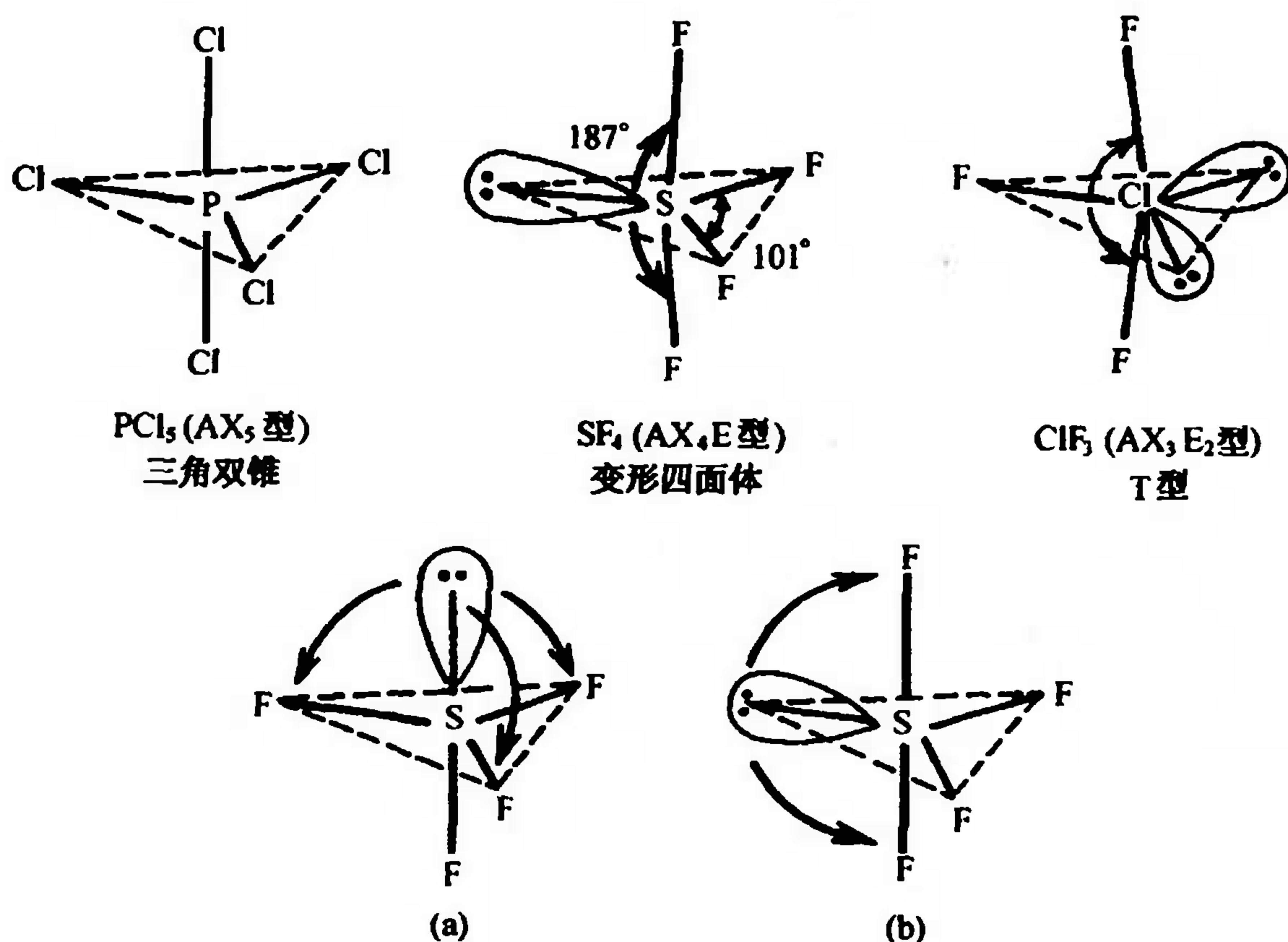


图 12.19  $\text{PCl}_5, \text{SF}_4, \text{ClF}_3$  分子构型和键角比较

(a)和(b)为  $\text{SF}_4$  分子中孤电子对可能的排布方式

孤电子对在上述分子中总是位于三角双锥中三角平面的角上,而不是位于三角双锥的顶部。根据 VSEPR 法规则,以  $\text{SF}_4$  分子为例,不难说明:若孤电子对位于三角双锥顶部,如图 12.19(a)所示,则分子中存在 3 个  $90^\circ$  角的孤电子对-成键电子对的排斥作用;而孤电子对如位于三角平面的一角,如图 12.19 中的(b),只存在 2 个这样的排斥作用。排斥作用越小,分子越稳定,  $\text{SF}_4$  分子中电子对显然以(b)的方式排列为好。  $\text{SF}_4$  分子构型(不包括孤电子对)实际是一个变形的四面体,由于孤对电子对键角有影响,所以实验测得位于水平方向的  $\angle\text{FSF}$  键角不再是  $120^\circ$ ,而是  $101.5^\circ$ ;轴线方向  $\angle\text{FSF}$  键角也不再是  $180^\circ$ 而是  $187^\circ$ 。由于  $90^\circ$ 角孤电子对-孤电子对排斥力最大,所以  $\text{ClF}_3$  分子的稳定构型只能是 T 形。

$\text{ICl}_4^-$  离子的几何构型也可以用 VSEPR 法来判断。由  $\text{ICl}_4^-$  离子的 Lewis 结构式可知,中心原子 I 有 4 对成键电子和 2 对孤对电子,相当于  $\text{AX}_4\text{E}_2$  类型。它的电子对几何分布是八面体,但孤对电子可能有图 12.20 所示的两种排布。显然,如果两对孤对电子位于水平方向四方平面邻近的两个角上,孤电子对-孤电子对之间排斥作用就会远远大于它们位于四方平面的上部或下部,所以  $\text{ICl}_4^-$  稳定的结构应该是平面正方形。这与实验测得的构型相符合。

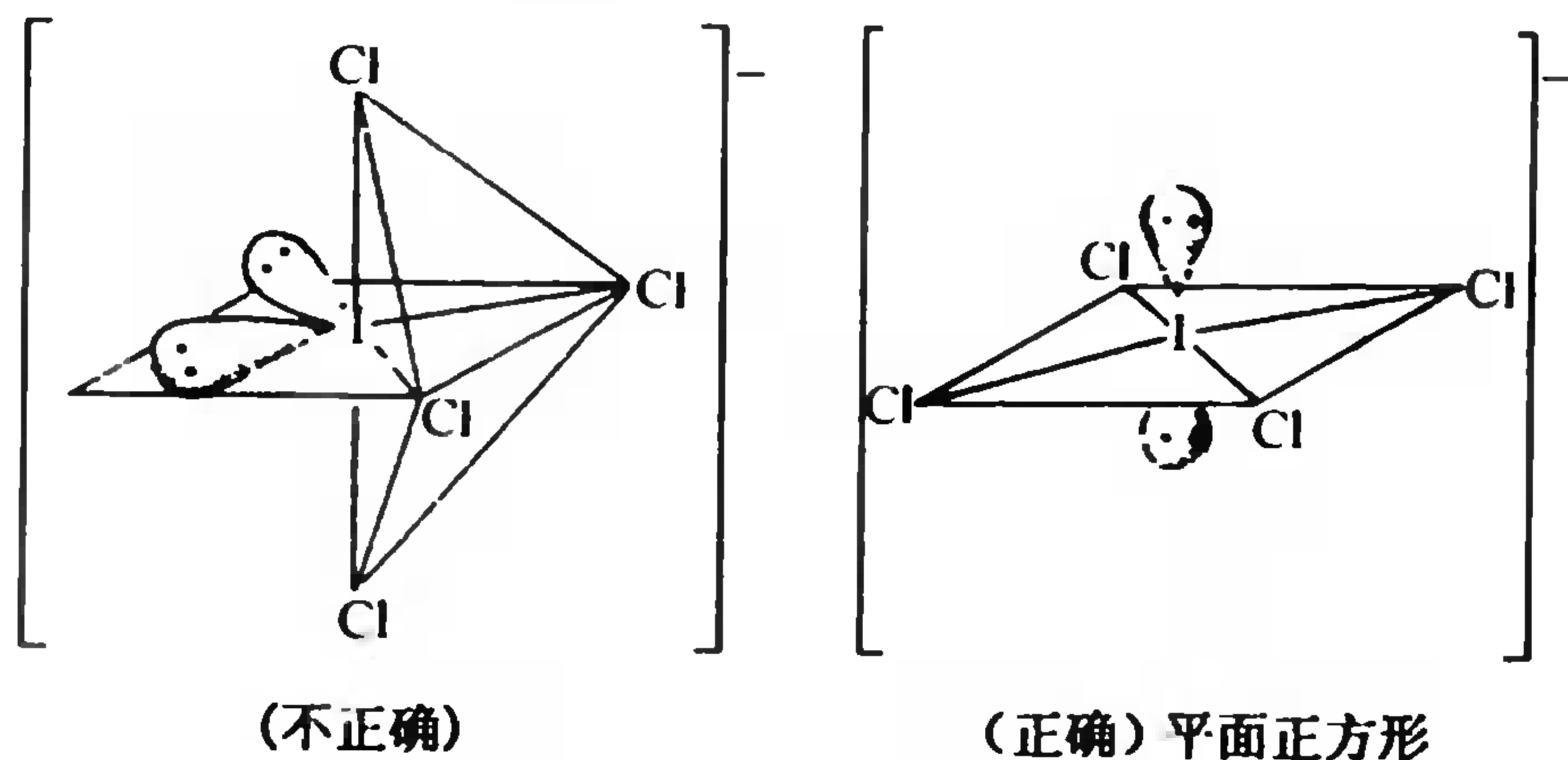


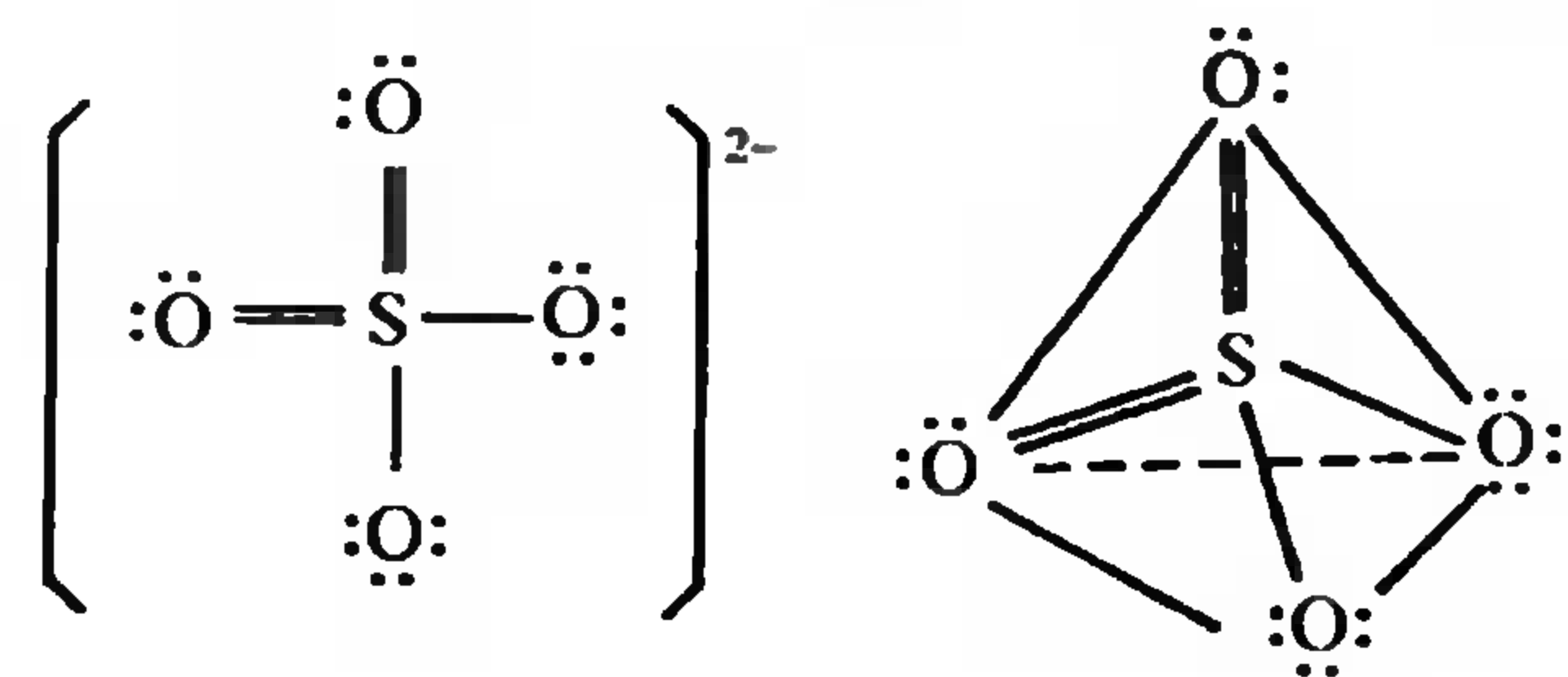
图 12.20  $\text{ICl}_4^-$  的两种可能排布

总之,孤电子对的存在改变了分子构型的基本类型,增加了电子对间的排斥力,影响了分子中的键角。几种常见分子几何构型总结于图 12.21 中。

### 12.5.3 具有双键或叁键的 $\text{AX}_n$ 型

当中心原子(A)和邻接原子(X)之间通过 2 对电子或 3 对电子(即通过双键或叁键)结合成  $\text{AX}_n$  分子时, VSEPR 法仍然适用。这时可将双键或叁键当做一个电子对来看待,单电子键也按一对电子对待。

$\text{AX}_2$  型的  $\text{CO}_2$  分子,其 Lewis 结构为  $:\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}:$ 。可将  $\text{C}=\text{O}$  之间的双键当做一对电子,则 C 的周围相当于两对成键电子。根据电子对互斥作用这两组电子应分布在 C 原子的两侧,其构型类同于  $\text{BeCl}_2$  分子,因此  $\text{CO}_2$  分子结构为直线形。  $\text{AX}_3$  型的  $\text{SO}_3$  分子构型是平面三角形。  $\text{AX}_2\text{E}$  型的  $\text{SO}_2$  分子呈 V 形。  $\text{AX}_4$  型的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子则是四面体形(可以把中心 S 原子周围看成有 4 对电子),见右图所示。



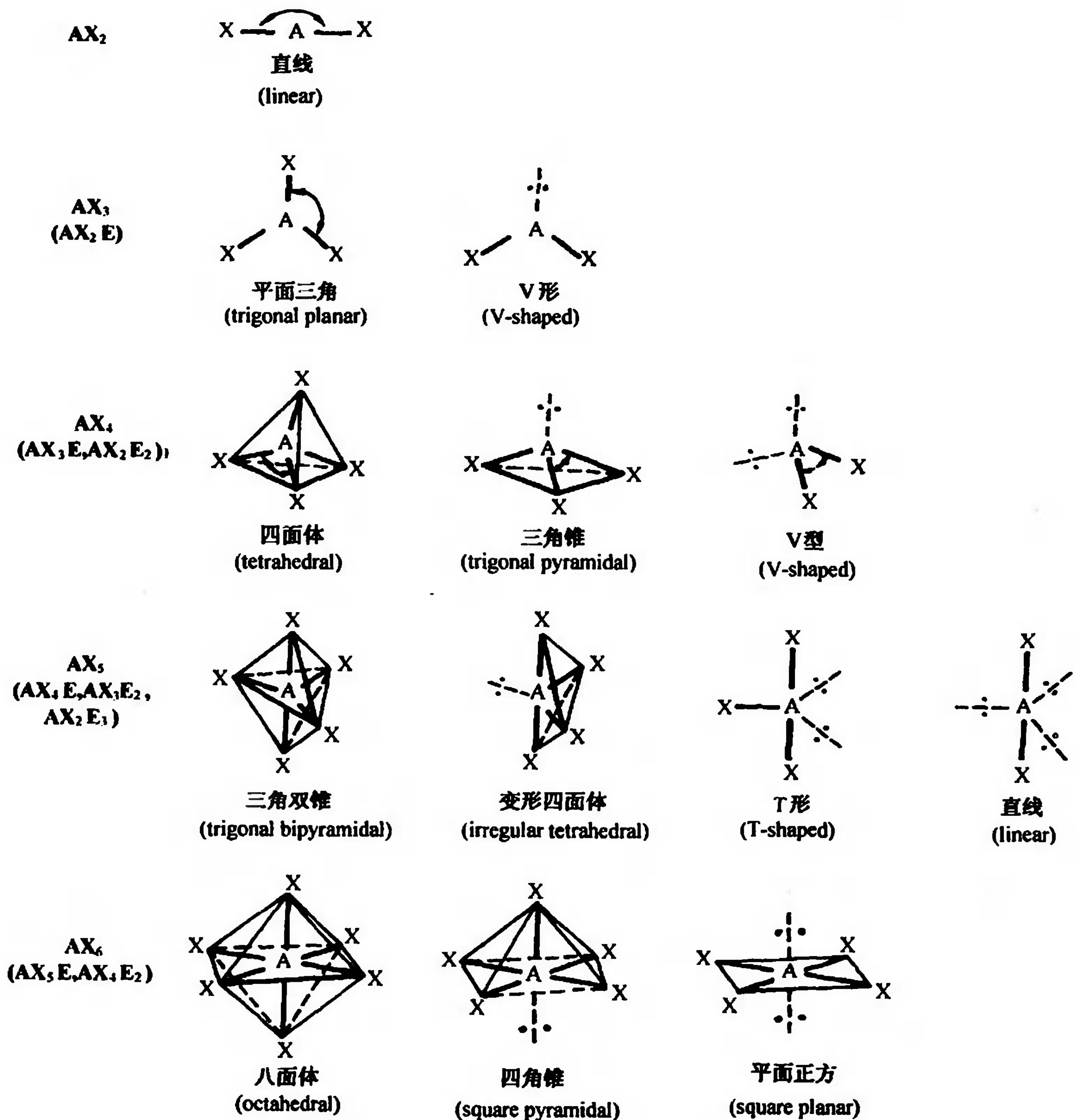
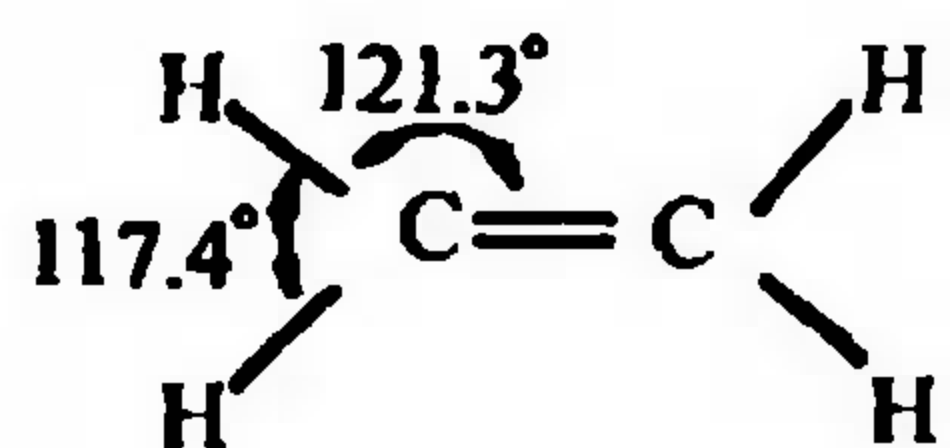
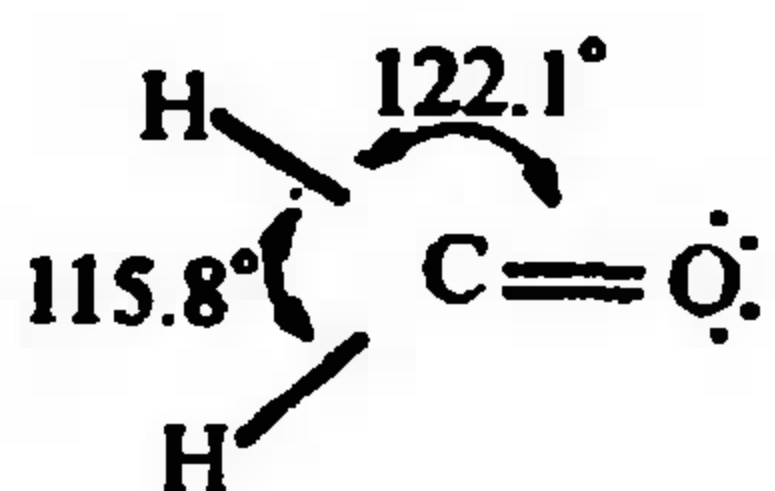


图 12.21 5 种分子基本构型以及它们的变体

双键和叁键存在时,因分子中的多重键部分电子密度高,排斥作用更强,使相应的键角有所增加。例如,实验测得甲醛(formaldehyde)  $CH_2O$  和乙烯(ethylene)  $C_2H_4$  分子中键角不再是平面三角形的  $120^\circ$ : 在  $CH_2O$  分子中  $\angle HCO$  键角增大为  $122.1^\circ$ ,而使  $\angle HCH$  键角减小为  $115.8^\circ$ ; 在  $C_2H_4$  分子中  $\angle HCC$  和  $\angle HCH$  键角也分别改变为  $121.3^\circ$  和  $117.4^\circ$ 。

用 VSEPR 法判断由第一、二、三周期元素所组成的一些分子(或离子)的几何构型确实比



较简单和方便,并且用这个方法几乎与用杂化轨道法判断分子构型所得结果完全吻合。但用此法判断少数含单电子的分子(或离子)以及由第 V、VI 主族元素形成的



一些分子(或离子)构型时与实验结果常有出入,而且也不能很好说明各分子构型中键形成的原因和键的相对稳定性。在这方面仍需依赖价键理论和分子轨道理论。

以上各共价键理论在表征共价键或描述共价分子结构时,都用到了键级、键能、键长、键角等物理参量,它们统称为分子结构参数或键参数(bond parameter),这些实验数据在创立化学键理论过程中也起过十分重要的作用。分子结构参数还包括偶极矩及键矩,它们与分子的极性和键的极性有关,很多键参数数据都可以直接或间接地通过分子光谱获得,下一节介绍分子的极性和分子光谱的初步概念。

## 12.6 分子的极性

(Molecular Polarity)

双原子分子共价键有非极性和极性之分。前者属于相同原子组成的分子(如  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  等),而后者属于不同原子组成的分子(如  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}$  等)。原因在于不同原子电负性的差别,正负电荷中心不相重合,在原子间就形成了极性共价键(polar covalent bond),相应的分子称为极性分子(polar molecule)。一般说来,原子的电负性差值越大,键的极性也越强。所以对双原子分子来说,共价键的极性决定了分子的极性。

但在多原子分子中,键的极性和化合物的极性并不完全一致。例如在  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$  分子中,  $\text{O}-\text{H}$  和  $\text{N}-\text{H}$  键都是极性键,  $\text{H}_2\text{O}$  分子是弯曲形的,  $\text{NH}_3$  分子是三角锥形的,所以它们都是极性分子。然而在  $\text{CH}_4$  分子中,虽然每一个  $\text{C}-\text{H}$  键都是极性键,但是由于 4 个 H 原子四面体向对称地分布在 C 原子周围,整个分子的正、负电中心仍相重合,所以  $\text{CH}_4$  分子是非极性的。 $\text{CCl}_4$  分子也是如此。 $\text{CO}_2$  和  $\text{CS}_2$  分子呈直线形对称结构,它们也是非极性分子。因此多原子分子的极性不仅与键的极性有关,还同分子构型的对称性有关。

分子极性强弱,可以用偶极矩(dipole moment,  $\mu$ )表示。偶极矩是表示分子电荷分布情况的一个物理量,等于极性分子正负电荷之重心间的距离  $d$ (又称偶极长)与偶极电荷量  $q$  的乘积,即

$$\mu = qd \quad (12.4)$$

由于分子中原子间距离数量级是  $10^{-8}$  cm,电子电量数量级是  $10^{-10}$  esu,过去把  $10^{-18}$  esu · cm 作为偶极矩  $\mu$  的单位称为“Debye”(德拜),以 D 表示,  $1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ cm} \cdot \text{esu}$ 。然而,偶极矩的 SI 制单位却以  $\text{C} \cdot \text{m}^\text{①}$  表示。偶极矩是一个矢量(化学上按习惯规定其方向是由正到负),可以通过实验测得。

双原子分子中,两个原子间的偶极矩称为键矩。原子电负性差值的大小可决定双原子分子的键矩大小。例如,在  $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{HI}$  分子中原子的电负性差( $\chi_{\text{卤素}} - \chi_{\text{氢}}$ )分别为 1.8、1.0、0.8、0.5,相应键矩数值为 1.91 D、1.08 D、0.80 D、0.42 D。但对多原子分子来说,偶极矩  $\mu$  是分子中所有化学键键矩的矢量和。如实验测得  $\text{CO}_2$  和  $\text{CCl}_4$  分子的  $\mu$  都等于零,这表示  $\text{CO}_2$  分子中 2 个  $\text{C}=\text{O}$  键和  $\text{CCl}_4$  中 4 个  $\text{C}-\text{Cl}$  键键矩之矢量和分别为零,这是由于它们为直线形和四面体形对称结构[图 12.22(a)]。对于  $\text{H}_2\text{O}$  分子,实验测得  $\mu = 1.85 \text{ D}$ ,即 2 个

①  $1 \text{ 个 esu} \cdot \text{cm}(\text{静电单位} \cdot \text{厘米}) = 3.336 \times 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{m}(\text{库仑} \cdot \text{米}), 1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}。$

H—O 键矩 $[\mu(\text{H}-\text{O})]$ 矢量和<sup>①</sup>不等于零,故可以认为  $\text{H}_2\text{O}$  是一个非对称结构的极性分子[图 12.22(b)],可见  $\mu$  的数值与分子结构的对称性密切相关。多数分子都可以通过测定偶极矩来判断其构型;其中  $\mu=0$  的分子必定都是结构对称的非极性分子;而  $\mu\neq 0$  的分子则为结构不对称的极性分子,而且分子的极性随  $\mu$  的增大而增加。

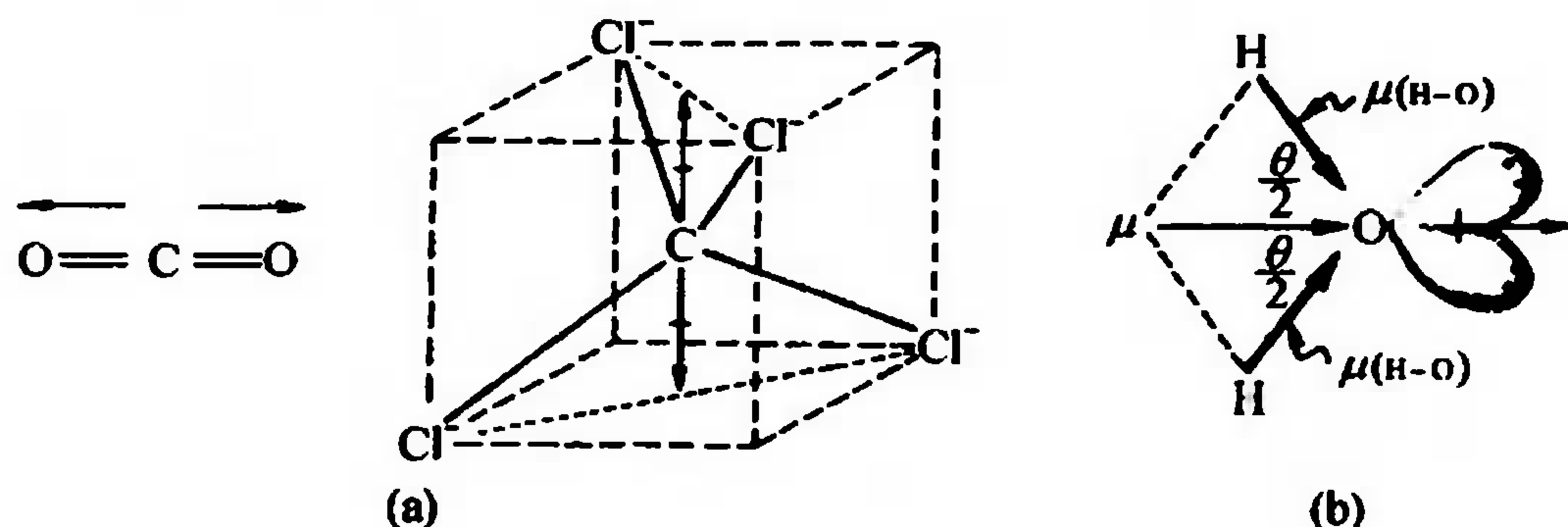


图 12.22  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CCl}_4$  的键矩加和为零,  $\text{H}_2\text{O}$  键矩加和不为零

要注意,键长  $R$  与偶极长  $d$  是两种不同的概念。用现代的实验技术可以测定分子的键长  $R$  (即分子中原子间的距离)以及分子的偶极矩  $\mu$ ,但无法单独测定偶极长  $d$  及偶极电荷量  $q$ 。

此外,由表 12.7 所列各种卤化氢( $\text{HX}$ )的键长( $R$ )和偶极矩( $\mu$ )数据可见,由  $\text{HF}$  到  $\text{HI}$ ,虽然  $R$  增大,但  $\mu$  却依次减小。这是因为从  $\text{F}$  到  $\text{I}$  原子的电负性降低,偶极长  $d$  减小的缘故。现假设  $\text{HX}$  分子中  $\text{H}$  原子的电子完全偏向于卤素原子一边形成典型的离子键,偶极电荷就应该是一个电子的电荷量,  $e=1.60\times 10^{-19}\text{ C}$  (或  $4.80\times 10^{-10}\text{ esu}$ ),此时键长( $R$ )应等于偶极长( $d$ ),故由计算可得  $\mu_{\text{H}}=eR$ 。这个数值自然与实验测定的  $\mu_{\text{实}}$  不相等,有人建议用  $(\mu_{\text{实}}/\mu_{\text{H}})\times 100\%$  来表示分子的电价性(或离子性)百分数(%)。由表 12.7 列出的数据可见,  $\text{HI}$  只有 5% 的离子性,而  $\text{HF}$  是 41%。这是偶极矩的另一个用途。

表 12.7 卤化氢的电价性比较

分 子	键长( $R$ ) pm	计算偶极矩( $\mu_{\text{H}}=eR$ ) $10^{-30}\text{ C}\cdot\text{m}$	实验测得偶极矩( $\mu_{\text{实}}$ ) $10^{-30}\text{ C}\cdot\text{m}$	离子性百分数 ( $\mu_{\text{实}}/\mu_{\text{H}}$ )/%
$\text{H}_2$	74.6	11.9 (3.54 D)	0.00	0
$\text{F}_2$	142	22.7 (6.80 D)	0.00	0
$\text{HI}$	160	25.6 (7.67 D)	1.40 (0.42 D)	5
$\text{HBr}$	141	22.6 (6.77 D)	2.67 (0.80 D)	12
$\text{HCl}$	127	20.3 (6.10 D)	3.60 (1.08 D)	18
$\text{HF}$	91.7	14.7 (4.41 D)	6.37 (1.91 D)	41

① 根据矢量加和规则,可以由实验测得的  $\text{H}_2\text{O}$  分子偶极矩值推算 H—O 键矩  $\mu(\text{H}-\text{O})$  为

$$\mu(\text{H}_2\text{O}) = 2\mu(\text{H}-\text{O}) \cos \frac{\theta}{2}, 1.85 = 2\mu(\text{H}-\text{O}) \cos \frac{105^\circ}{2}$$

即

$$\mu(\text{H}-\text{O}) = \frac{1.85}{2\cos 52.5^\circ} = 1.51\text{ D}$$

分子光谱是提供有关化学键信息的重要实验方法之一<sup>①</sup>。与原子光谱类似,分子光谱是表示分子中电子在不同量子状态(分子轨道)之间跃迁时,或分子因内部运动(转动,振动)激烈程度不同而处于不同量子状态时,分子吸收或辐射光子而产生的光谱。当分子吸收能量不同的光子时分别能引起分子转动、振动和价层电子在能级间跃迁,从而得到相应的各种光谱线。因为分子吸收某一波长光子引起上述各分子运动同时发生,所以分子光谱不像原子光谱那样是线状谱线,而是同时有许多条相距很近的密集谱线形成的带状光谱。根据归纳出的大量光谱实验数据和量子力学所得分子转动、振动能量公式,即可求得分子一些键参数数据,从而推断出分子的结构。对比图 12.23 和图 11.9(氢原子谱线形成示意图),可得到分子光谱形成的初步概念。

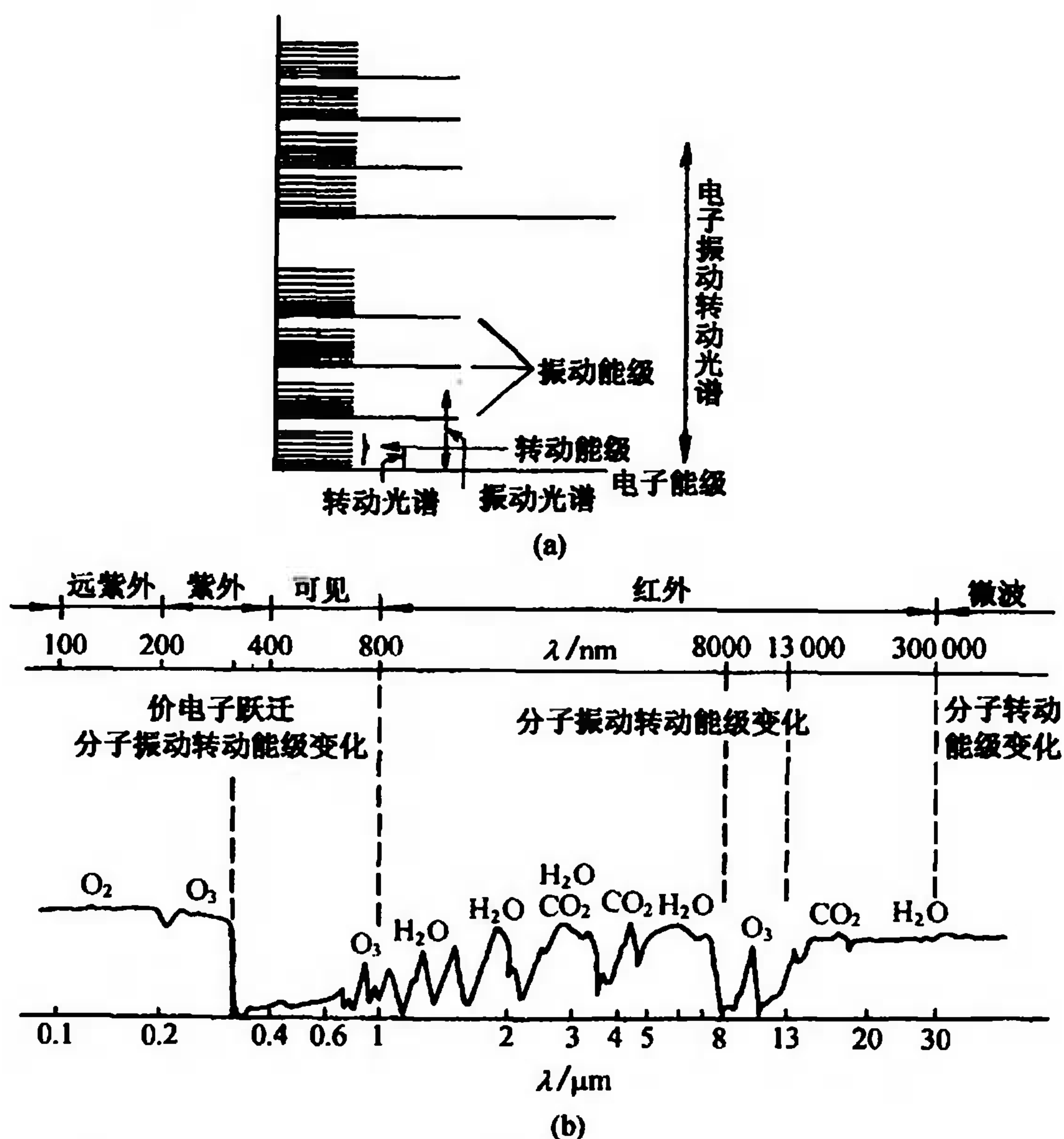


图 12.23 分子能级示意(a)和一些多原子分子吸收光谱图(b)

(注:图中波长坐标未按比例)

图 12.23 中是一些多原子小分子如 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 等的吸收光谱图。这些结构不同的多原子分子由于吸收红外(或微波)的长波辐射处于各种转动、振动或电子运动的激发状态,可以通过计算分别获得一些它们的键参数信息。这些激发态的小分子常存在于地球表面,它们极不稳定,可以将吸收的光子立即以热或其他长波辐射型式释放出来,其本身由激发态回到基态。由于这种逆辐射造成地球温室效应,随着全球矿物燃料消耗量的迅速增长,排放到大气中的 CO<sub>2</sub> 等分子剧增。当代科学家认为,可能这就是引起温室效应加剧而导致全球气候变暖的根源。

<sup>①</sup> 测定键参数的另一个重要实验方法是 X 光晶体衍射法,于第 13 章介绍。



## 12.7 金属键理论

(Metallic Bond Theory)

周期表中有 4/5 元素是金属元素。除金属汞在室温是液态外,所有金属在室温都是晶体,其共同特征是:具有金属光泽、能导电传热、富有延展性。金属的特性是由金属内部特有的化学键的性质所决定。

金属原子的半径都比较大,价电子数目较少,因此与非金属原子相比,原子核对其本身价电子或其他原子电子的吸引力都较弱,电子容易脱离金属原子成为自由电子或离域电子。这些电子不再属于某一金属原子,而可以在整个金属晶体中自由流动,为整个金属所共有,留下的正离子就浸泡在这些自由电子的“海洋”中[图 12.24(a)]。金属中这种自由电子与正离子间的作用力将金属原子胶合在一起而成为金属晶体,这种作用力即称为金属键。

金属的特性和其中存在着自由电子有关。自由电子并不受某种具有特征能量和方向的键的束缚,所以它们能够吸收并重新发射很宽波长范围的光线,使金属不透明而具有金属光泽。自由电子在外加电场的影响下可以定向流动而形成电流,使金属具有良好导电性。由于自由电子在运动中不断地和金属正离子碰撞而交换能量,当金属一端受热,加强了这一端离子的振动,自由电子就能把热能迅速传递到另一端,使金属整体的温度很快升高,所以金属具有好的传热性。又由于自由电子的胶合作用,当晶体受到外力作用时,金属正离子间容易滑动而不断裂,所以金属经机械加工可压成薄片和拉成细丝,表现出良好的延展性和可塑性。对比离子晶体就不具有这些性质了,当外力作用时离子层发生移动,使得相同电荷的离子靠近,由于斥力增加,导致离子晶体碎裂,如图 12.24(b)所示。

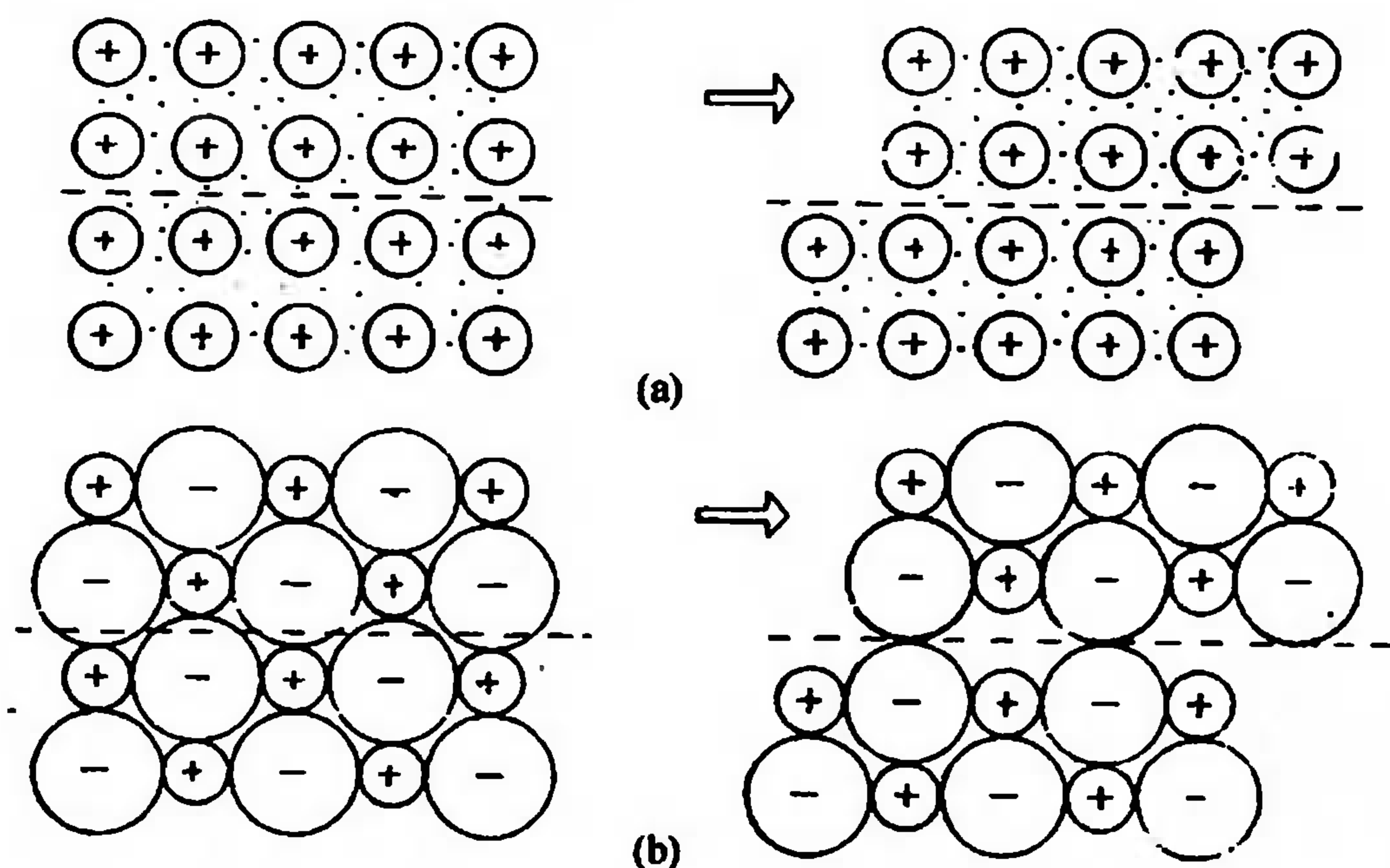


图 12.24 外力作用下金属晶体(a)和离子晶体(b)内部结构的变化

经典的自由电子“海洋”概念虽能解释金属的某些特性,但关于金属键本质的更加确切的阐述则需借助近代物理的能带理论。能带理论把金属晶体看成一个大分子,这个分子由晶体中所有原子组合而成。由于各原子原子轨道之间的相互作用便组成一系列相应的分子轨道,其数目与形成它的原子轨道数目相同。根据分子轨道理论,一个气态双原子分子  $\text{Li}_2$  的分子轨道是由 2 个 Li 原子的原子轨道( $1s^2 2s^1$ )组合而成,2 个 Li 原子所提供的 6 个电子在分子轨

道中的分布如图 12.25(a)所示。成键价电子对占据  $\sigma_{2s}$  分子成键轨道,而  $\sigma_{2s}^*$  反键轨道没有电子填入。现在若有  $n$  个 Li 原子聚积成金属晶体大分子,则各价电子波函数将相互重叠而组成  $n$  个分子轨道,其中  $n/2$  个分子轨道有电子占据,而另  $n/2$  个是空着的,如图 12.25(b)所示。

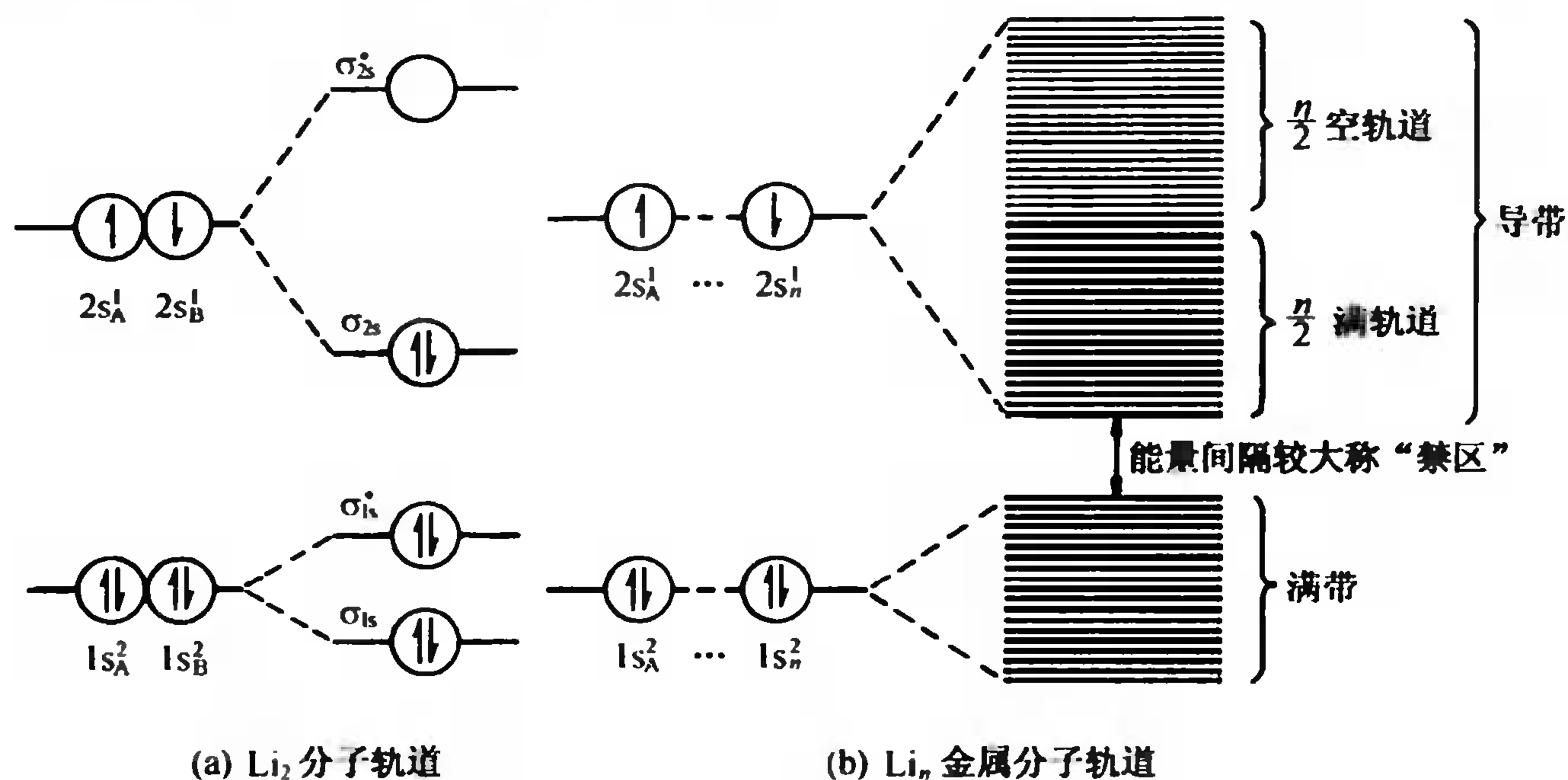


图 12.25 比较  $\text{Li}_2$  双原子分子的分子轨道和  $\text{Li}_n$  金属分子轨道(能带模型)

由于金属晶体中原子数目  $n$  极大,所以这些分子轨道之间的能级间隔极小,形成所谓能带(energy band)。由已充满电子的原子轨道所形成的低能量能带,称为满带;由未充满电子的能级所组成的高能量能带,称为导带;满带与导带之间的能量间隔较大,电子不易逾越,故又称为禁带或禁区。

价电子半充满的导带相当于生成了较稳定的金属键,价电子在这一系列离域分子轨道中无规则的运动贯穿于整个晶体从而将无数金属正离子联系在一起。金属成为导体也是由于价电子能带尚未充满<sup>①</sup>,其中有很多能量相近的空轨道,故在外电场作用下,电子被激发到未充满的轨道中向一个方向运动形成电流。温度增加,使金属晶格中的正离子热振动加剧,电子与他们碰撞的频率增加,从而导电能力降低。

金属键强弱与各金属原子的大小、电子层结构等许多因素密切相关,这是一个比较复杂的问题。金属键强弱可以用金属原子化热来衡量。金属原子化热是指 1 mol 金属变成气态原子所需要吸收的能量(如 298 K 时的气化热)。一般说来金属原子化热的数值较小时,这种金属的质地较软,熔点较低;而金属原子化热数值较大时,这种金属质地较硬而且熔点较高。附录 D.6 列出各金属原子化热和熔点数据以便比较。

## 12.8 分子间作用力和氢键

(Intermolecular Force and Hydrogen Bond)

### 12.8.1 分子间作用力

前面我们讨论了三类化学键(离子键、共价键、金属键),它们都是分子内部原子间的作用

<sup>①</sup> 如金属价电子能带已经填满,也可能与较高能量的空能带发生重叠,例如 Be 的 2s 满带(Be 的电子构型为  $1s^2 2s^2$ )可与空的 2p 能带重叠,2s 电子可以跃迁到 2p 能带中使 Be 金属有导电性。

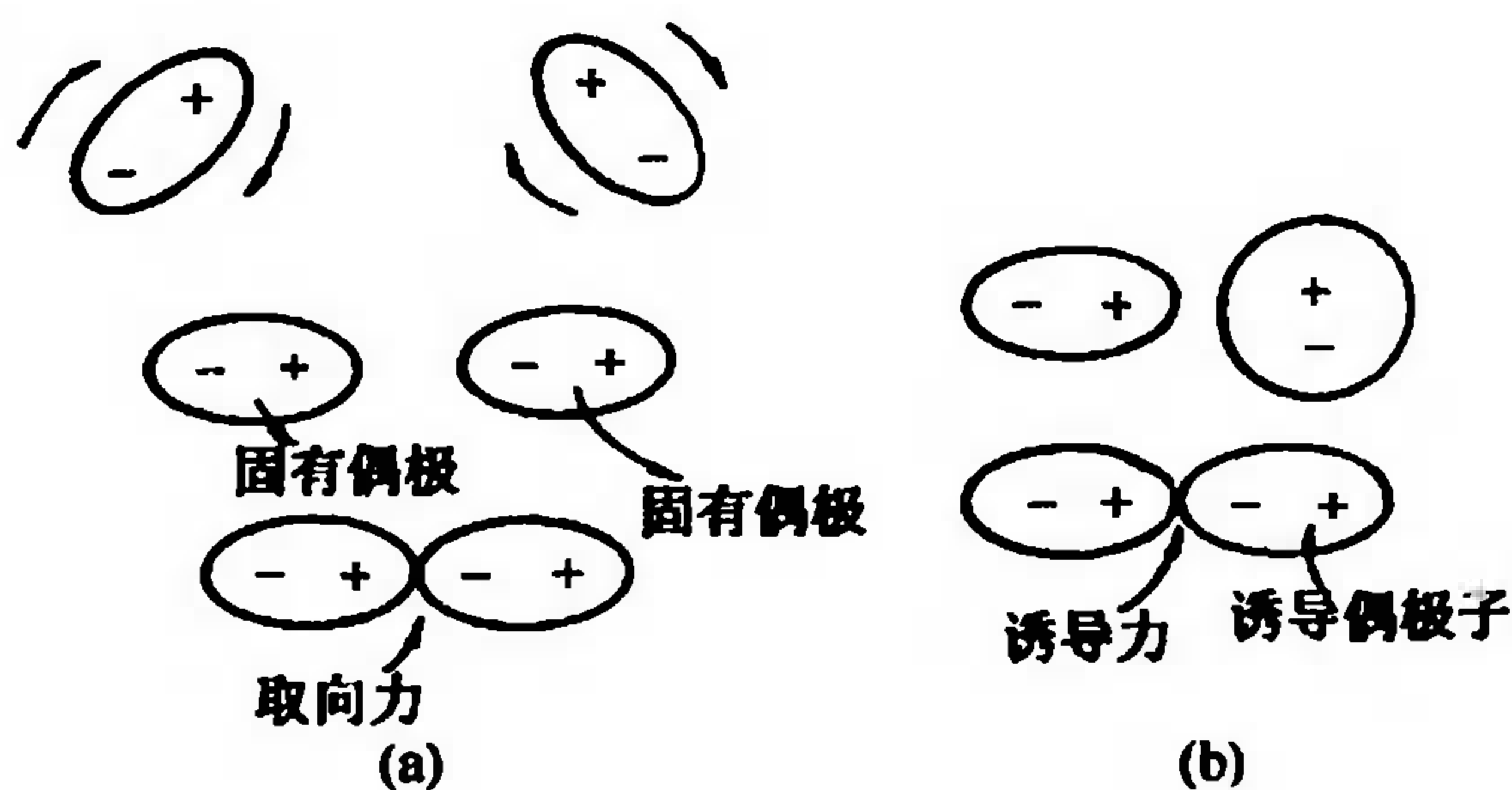


图 12.26 取向力和诱导力的产生

(a) 极性分子相互作用, (b) 极性分子与非极性分子相互作用

包括取向力、诱导力、色散力三部分。

### 1. 取向力

这是指极性分子和极性分子之间的作用力。极性分子是一种偶极子,它们具有正负两极。当两个极性分子相互靠近时,同极排斥,异极相吸,使分子按一定的取向排列,如图 12.26(a),从而使化合物处于一种比较稳定的状态。这种固有偶极子之间的静电引力叫做取向力(又称库仑力、定向力或偶极力)。

### 2. 诱导力

这是发生在极性分子和非极性分子之间以及极性分子和极性分子之间的作用力又称 Debye 力。当极性分子与非极性分子相遇时,极性分子的固有偶极所产生的电场,使非极性分子电子云变形(即电子云偏向极性分子偶极的正极),结果使非极性分子正负电荷重心不再重合,从而形成诱导偶极子,如图 12.26(b)。极性分子固有偶极与非极性分子诱导偶极间的这种作用力称为诱导力。在极性分子之间,由于它们相互作用,每一个分子也会由于变形而产生诱导偶极,使极性分子极性增加,从而使分子之间的相互作用力也进一步加强。

### 3. 色散力

非极性分子( $O_2$ 、 $N_2$  和稀有气体原子等)在一定条件下也都可以液化或固化,说明它们的分子间也存在一定作用力。通常情况下非极性分子的正电荷与负电荷重心是重合的,但在核外电子的不断运动以及原子核的不断振动过程中,就有可能在某一瞬时产生电子与核的相对位移,造成正负电荷重心分离,产生瞬时偶极。这种瞬时偶极可使和它相邻的另一非极性分子产生瞬时诱导偶极,于是两个偶极处在异极相邻的状态,而产生分子间吸引力(图 12.27),这种由于分子不断产生瞬时偶极而形成的作用力叫做色散力(dispersion force),又称 London 力。虽然瞬时偶极存在的时间极短,但异极相邻的状态却是不断地重复出现,使得分子之间始

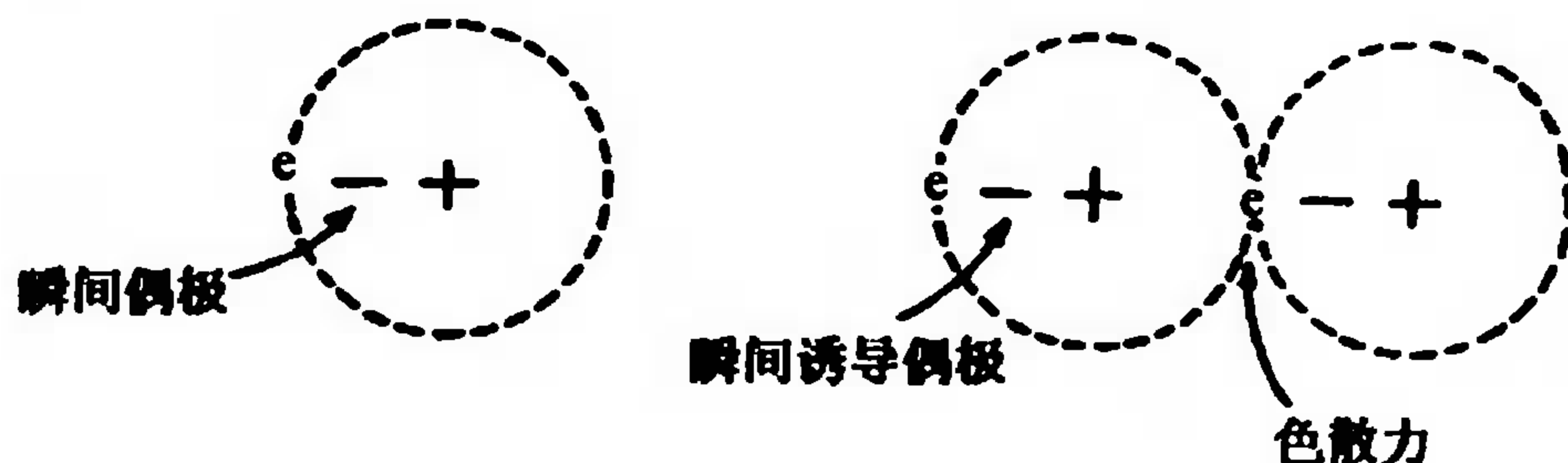


图 12.27 非极性分子相互作用时的情况

力,原子通过这些化学键结合成各种分子和晶体。但除了这些原子间较强的作用力以外,分子与分子之间还存在一种比化学键弱得多的相互作用力,就是靠这种分子间作用力气体分子才能凝聚成相应的液体和固体。19 世纪后期(1873 年),van der Waals 就发现实际气体的行为偏离理想气体。van der Waals 气体方程式中的修正项与分子间作用力有关,后来人们就把这种分子间作用力称为 van der Waals 引力,它



终存在这种作用力。

综上所述,分子间的作用力可分为3种:在非极性分子之间只有色散力的作用;而在极性分子和非极性分子之间有诱导力和色散力的作用;在极性分子之间,除了有取向力的作用外,还有色散力和诱导力的作用。根据量子力学计算结果,表12.8中列出一些分子3种作用力的能量分配情况。除极少数强极性分子(如HF, H<sub>2</sub>O)外,大多数分子间的作用力以色散力为主,可见色散力是普遍存在于各种分子之间的。

表 12.8 分子间作用能的分配

分 子	偶极矩( $\mu$ ) $10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$	取向力 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	诱导力 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	色散力 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	总作用力 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ar	0	0.00	0.00	8.50	8.50
CO	0.39	0.003	0.008	8.75	8.75
HI	1.40	0.025	0.113	25.87	26.00
HBr	2.67	0.69	0.502	21.94	23.11
HCl	3.60	3.31	1.00	16.83	21.14
NH <sub>3</sub>	4.90	13.31	1.55	14.95	29.60
H <sub>2</sub> O	6.17	36.39	1.93	9.00	47.31

分子间作用力就其本质来说是一种静电力,只有在分子相距甚近(约500 pm以内)时才起作用;当分子稍为远离时,分子间作用力迅速减弱(与分子间距离的六次方成反比)。根据量子力学理论计算,取向力和诱导力都与分子的偶极矩平方成正比,亦即分子的极性越强,作用力也越大(表12.8中所列数据可以说明)。诱导力还与被诱导的非极性分子或极性分子本身的变形性<sup>①</sup>有关,如分子中各原子外层电子数目较多,电子离核较远,则在邻近原子静电力作用下越易变形,原子相互吸引也越强。色散力大小主要与相互作用分子的变形性有关,一般说来,分子的体积越大,其变形性也越大,分子间的色散力随之增强。除了取向力与温度有关(温度越高,取向力越弱)以外,其余两种作用力,受温度的影响不大。

分子间作用力比化学键弱得多。化学键能约为100~600 kJ·mol<sup>-1</sup>;而分子间作用力一般在2~20 kJ·mol<sup>-1</sup>之间,比化学键能小约1~2个数量级。分子间作用力一般说没有方向性和饱和性。只要分子周围空间允许,当气体分子凝聚时,它总是吸引尽量多的其他分子于其正负两极周围。

分子间作用力大小与物质的物理化学性质,如沸点、熔点、气化热、熔化热、溶解度、粘度等

表 12.9 卤素的熔点与沸点

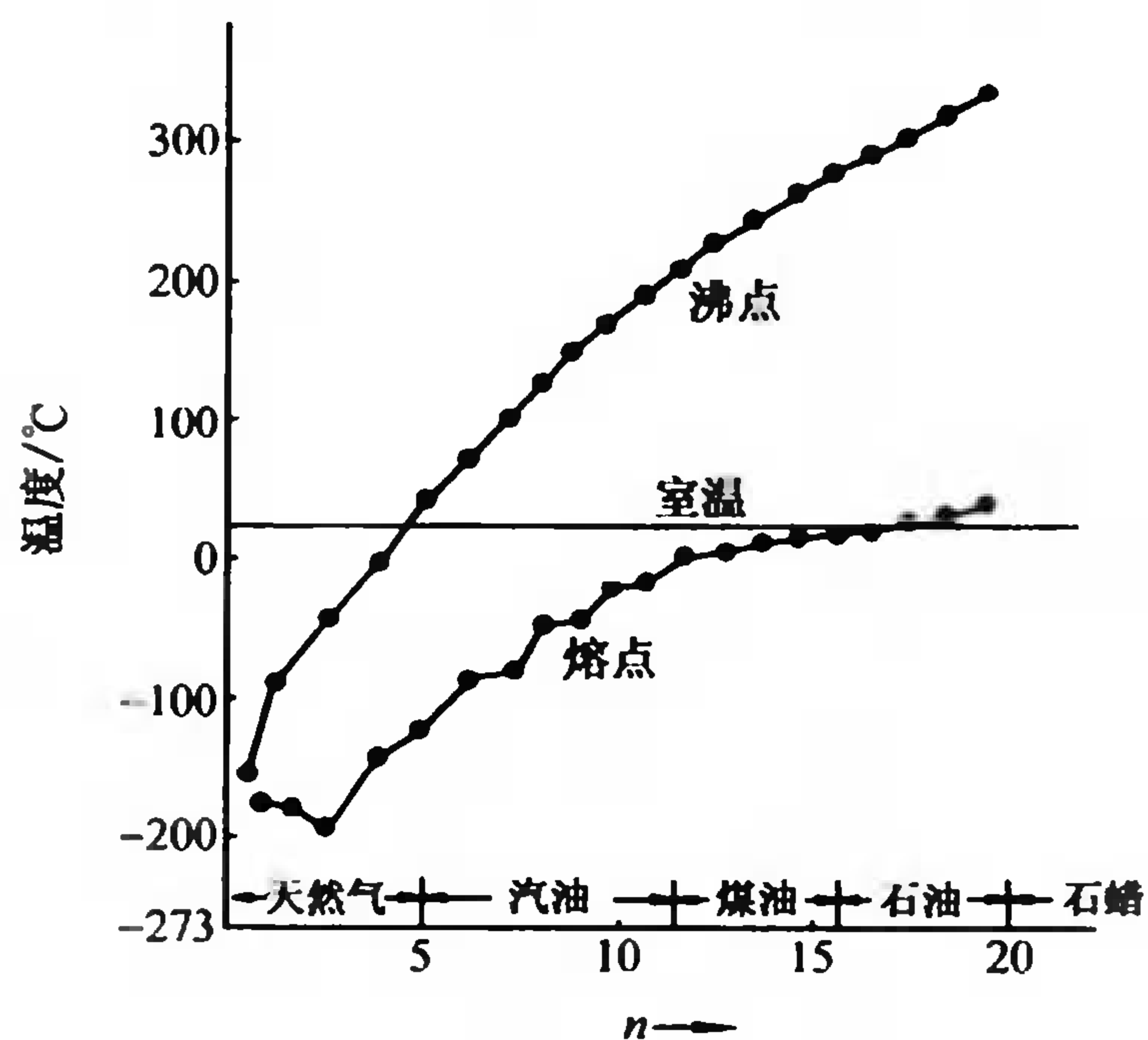
	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
熔点/°C	-223	-102.4	-7.3	113.6
沸点/°C	-187.9	-34.0	58.0	184.5

① 变形性指在外电场作用下,电子云变形的能力。参考13.5.2节中离子极化部分。

密切相关。例如  $F_2$ 、 $Cl_2$ 、 $Br_2$ 、 $I_2$  的熔点随分子量增大而依次升高(见表 12.9), 在常温下  $F_2$ 、 $Cl_2$  是气体,  $Br_2$  是液体, 而  $I_2$  是固体。因为它们都是非极性分子, 分子间色散力随分子量增加、分子变形性增大而加强。稀有气体从 He 到 Xe 在水中溶解度依次增加(表 12.10), 也是因为由 He 到 Xe 原子体积逐渐增加, 致使水分子与稀有气体间的诱导力依次加大。烷烃( $C_nH_{2n+2}$ )的熔点与沸点随分子量和分子体积加大而依次增加, 二十(碳)烷的沸点比乙烷的沸点高出 500 多度(见图 12.28)。

表 12.10 稀有气体溶解度的变化(20 °C)

	溶解度/( $cm^3/dm^3 H_2O$ )
He	13.8
Ne	14.7
Ar	37.9
Kr	73
Xe	110.9

图 12.28  $C_nH_{2n+2}$  的熔点与沸点随  $n$  的变化

此外, 我们需知当分子借 van der Waals 引力相互靠近时, 其接近程度是有限的。因为分子相互非常接近时, 电子云又会互相排斥而使分子远离。引力和斥力达成平衡时, 分子间保持一定的接触距离。相邻两个分子中相互接触的那两个原子的核间距离的一半叫做 van der Waals 半径。例如在  $Cl_2$  晶体中, 相邻两个  $Cl_2$  分子相互接触的两个 Cl 原子核间距离约为 360 pm, 它的一半 180 pm 就是  $Cl_2$  的 van der Waals 半径。 $Cl_2$  的 van der Waals 半径比 Cl 的共价半径 99 pm 大得多(图 12.29)。掌握这些数据对研究分子的立体模型和性质是不可缺少的。

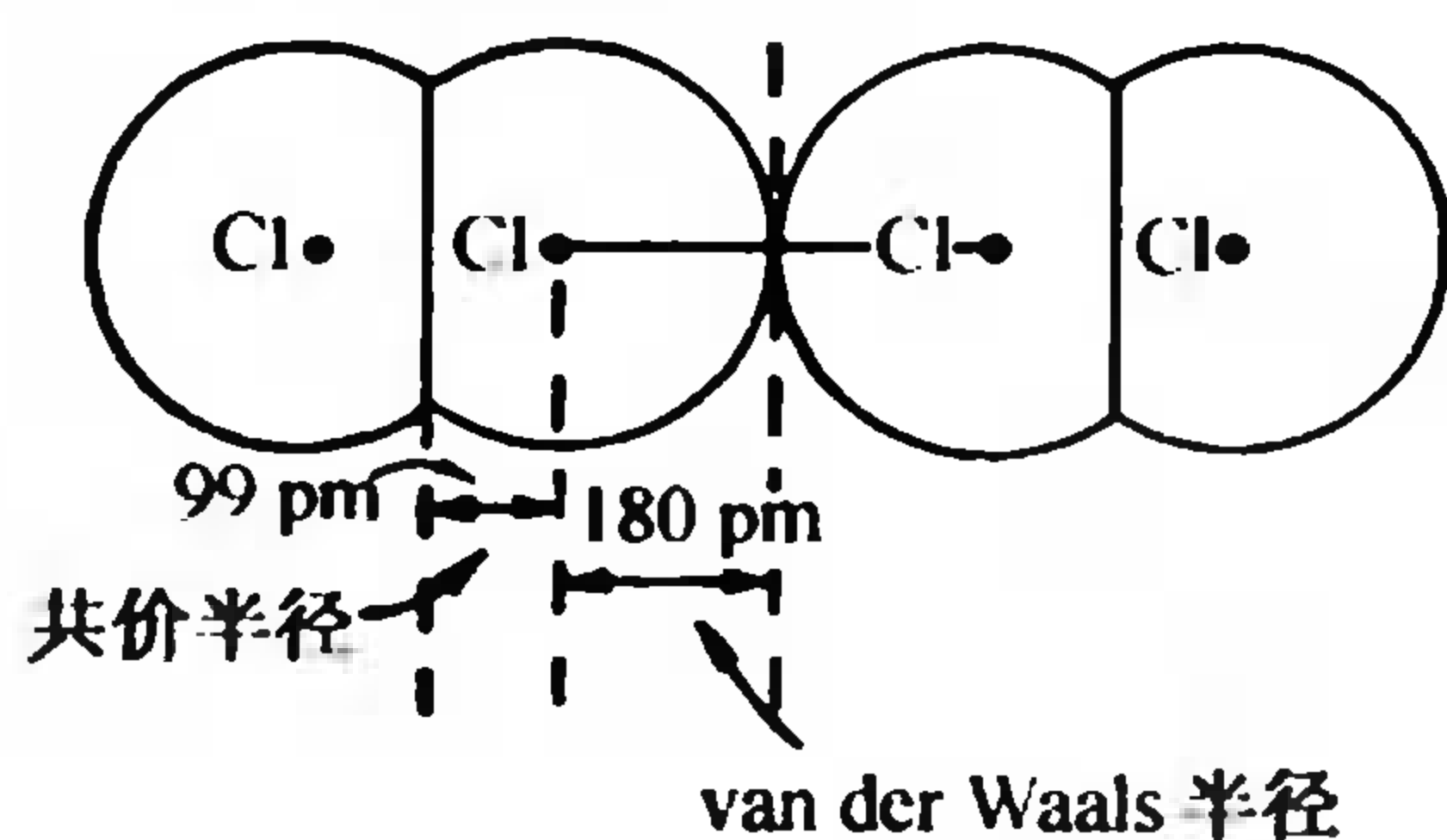


图 12.29 van der Waals 半径示意图

除了对于物质物理性质影响之外, 在化学前沿日益走向精细和深入的今天, 分子间作用力对于分子组装、分子器件以及蛋白质折叠等新兴领域也有着特殊的意义。van der Waals 力是一种近程发挥作用, 而远程衰减很快的静电力。人们相信, 蛋白质和酶等大分子的生物功能与它们的构象密切相关, 而这些令人叹为观止的、高度有序的三维结构几乎完全是依靠 van der Waals 力及氢键建立起来的(除此之外, 蛋白质中也有少量的二硫键)。然而, 直到今天人们对于 van der Waals 力的了解仍非常有限, 仍然不能准确地给出 van der Waals 力的数学形式, 也不能准确预测它们所导致的结果。这主要是因为这些相互作用力太微弱了, 因而从事这个方面的研究工作, 无论对于实验化学家以及理论化学家都是异常艰巨的挑战。

### 12.8.2 氢键

是一种存在于分子之间也存在于分子内部的作用力, 它比化学键弱而比 van der Waals 力强。例如, 在氧族氢化物  $H_2O$ 、 $H_2S$ 、 $H_2Se$ 、 $H_2Te$  熔点沸点递变规律中,  $H_2O$  显得特殊;  $NH_3$

在氮族氢化物, HF 在卤族氢化物中都有类似情况;而  $\text{CH}_4$  在碳族氢化物中则不然。上述的“特殊性”即缘于  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HF}$  分子间存在着氢键。

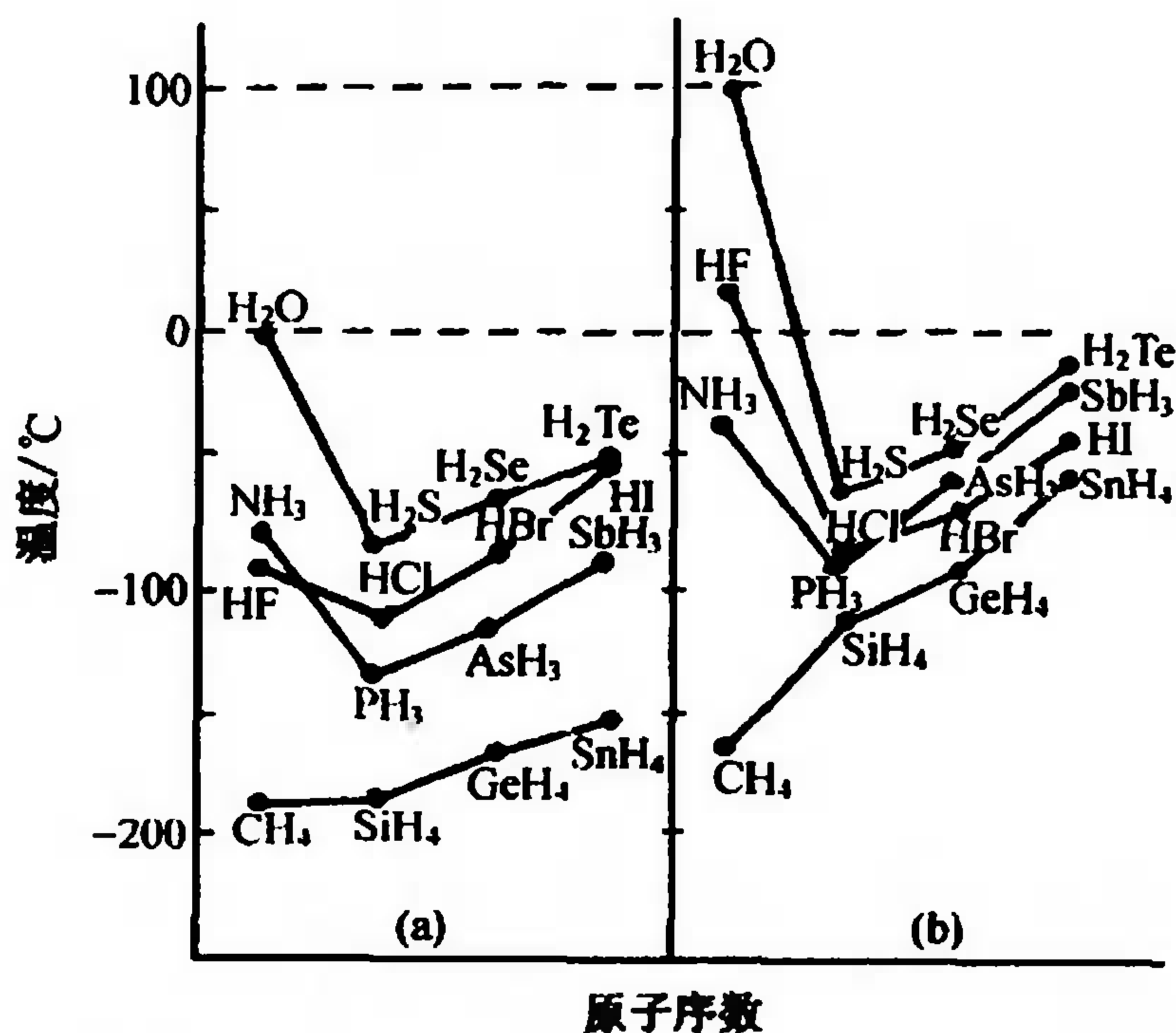


图 12.30 V, VI, VII 族元素氢化物熔点(a)与沸点(b)变化

所谓氢键,是指分子中与高电负性原子 X 以共价键相连的 H 原子,和另一分子中一个高电负性原子 Y 之间所形成的一种弱键



X、Y 均是电负性高、半径小的原子,最常见的有 F、O、N 原子[电负性: F(4.0), O(3.4), N(3.0)]。当 H 原子和 F、O、N 以共价键结合成 HF、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$  等分子时,成键的共用电子对强烈地偏向于 F、O、N 原子一边,使得 H 原子几乎成为“赤裸”的质子。由于质子的半径特别小(30 pm),它可以把另一分子中的 F、O 或 N 原子吸引到它的附近而形成氢键。氢键的特征有以下两点。

(1) 它比化学键弱很多,但比 van der Waals 引力稍强。其键能是指由  $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}-\text{R}$  分解成  $\text{X}-\text{H}$  和  $\text{Y}-\text{R}$  所需的能量,约在  $10\sim 40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  范围内。氢键键长是指  $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$  中 X 原子中心到 Y 原子中心的距离,它比 van der Waals 半径之和要小,但比共价键键长(共价半径之和)要大得多。表 12.11 中列出几种常见氢键的键能和键长:  $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$  的氢键最强,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  次之,其余由强至弱的顺序为  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ 、 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  等。Cl 的电负性和 N 相同,但半径比 N 大,只能形成极弱氢键( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ ),  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$  氢键更弱。另外 C 因电负性甚小,一般不形成氢键。所以氢键的强弱与 X、Y 的电负性和半径大小有密切关系。

(2) 传统上认为氢键具有方向性和饱和性,但是,普通氢键一般以静电力为主,而静电作用没有方向性和饱和性,因此氢键并不具有共价键那样的方向性或饱和性。氢键的方向性和饱和性更类似于偶极相互作用。常见的氢键键角接近  $180^\circ$ <sup>①</sup>,氢键中氢的配位数多数为 2。近年以来也有实验和理论证明,某些超强氢键具有接近共价键的键长和键能,因此具有共价性。因此,关于氢键的本质问题目前仍然有争议。

① 氢键的键角不都是  $180^\circ$ ,特别是分子内氢键。



表 12.11 一些氢键的键能和键长

X—H...Y	键能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	键长/pm	代表性化合物
F—H...F	28.1	255	(HF) <sub>n</sub>
O—H...O	18.8	276	冰
	25.9	266	甲醇, 乙醇
N—H...F	20.9	268	NH <sub>4</sub> F
N—H...O	20.9	286	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>
N—H...N	5.4	338	NH <sub>3</sub>

由表 12.11 和 12.12 可以看到,氢键的键长和键能范围是相当大的,也就是说很多化合物之间可以形成或强或弱的氢键。新近发现的一些极端的例子包括 C—H 与适当的氢键受体形成氢键, $\pi$  电子也可以作为质子受体与质子给体形成氢键。

表 12.12 氢键强度的分类

分 类	举 例	键长/pm	键能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )
弱氢键	H <sub>2</sub> NH...NH <sub>3</sub>	338	5.4
中强氢键	H <sub>2</sub> O...HOH	276	18.8
强氢键	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	255	40
超强氢键	H <sub>2</sub> OH <sup>+</sup> ...HOH	240	150

由于氢键的存在,冰和水具有很多不寻常的性质。例如冰结构中每个 H 都参与形成氢键,

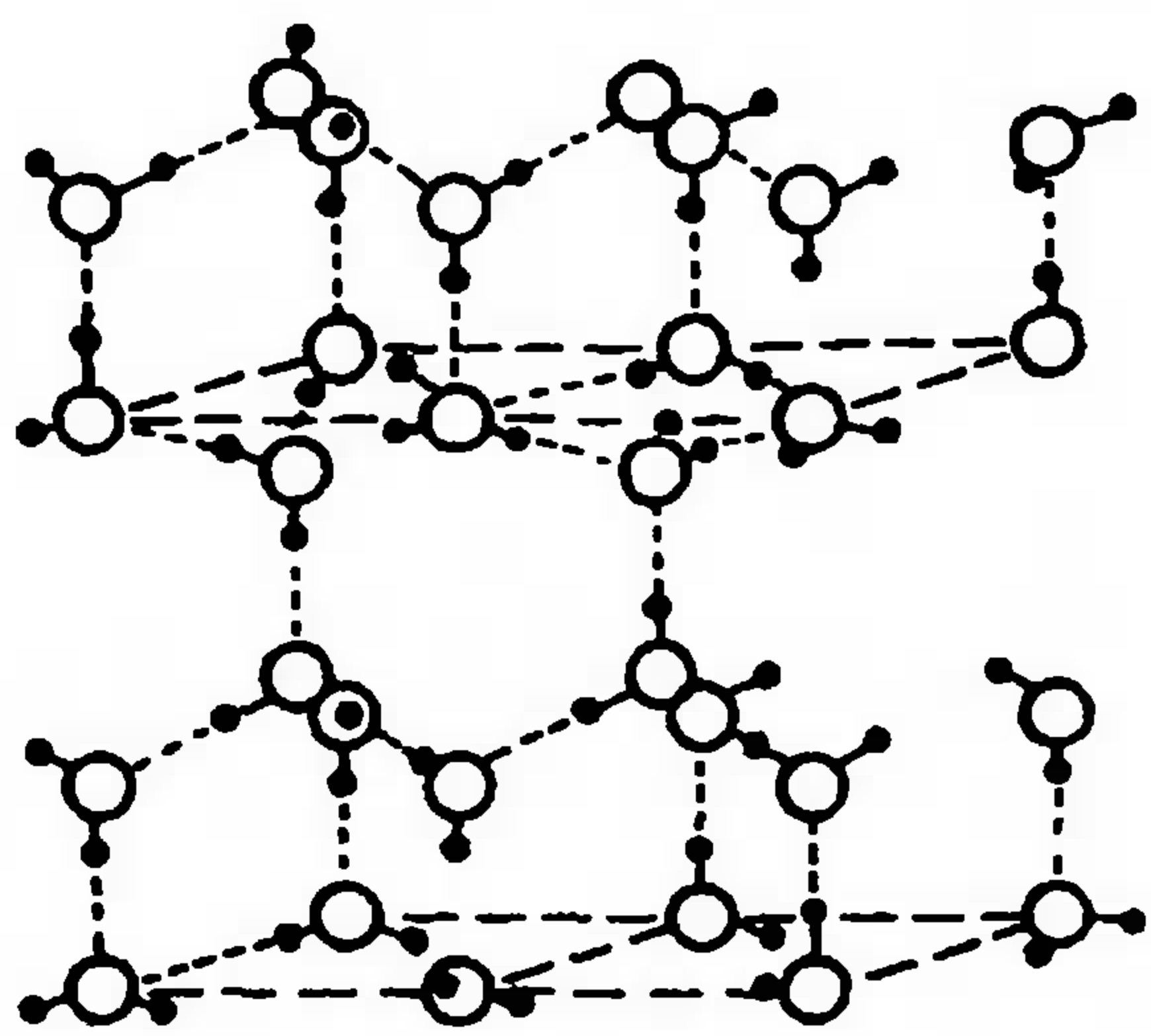


图 12.31 冰的四面体向骨架结构

使 H<sub>2</sub>O 分子之间构成一个四面体向的骨架结构,如图 12.31 所示。在冰的结构中,因 O 的配位数是 4,每一个 O 原子周围有 4 个 H 原子:其中 2 个 H 是共价结合,另外 2 个 H 离得稍远,是氢键结合。由此形成一个有很多“空洞”的结构,从而使冰的密度小于水。所以冰是浮在水面上的。正是由于氢键造成的这一重要自然现象,才使冬季江湖中一切生物免遭冻死的灾难。当冰在冰点融化时,部分氢键被破坏,冰的骨架结构总体崩溃而变成水,但这时水中仍有大量的氢键存在。实验测得冰的熔化热只有 5.0 kJ·mol<sup>-1</sup>,它约占氢键键能(18.8 kJ·mol<sup>-1</sup>)的 30%,可见冰刚融化后的水中仍有许多类似冰的以氢键结合的

(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> 小团簇。随着温度的升高,水中小团簇也不断破坏,使水的体积进一步收缩,密度又增大;但如果温度再升高,由于热膨胀,又使水的密度降低。其结果造成约在 4 °C 时,水的摩尔体积最小、密度最大(1.000 g·cm<sup>-3</sup>)。在液态水的升温过程中总会涉及水中氢键的断裂,需要付出额外的能量,因此水相对于其他液体而言,具有很大的比热容,甚至升温到 100 °C,因水中仍有足够多的氢键存在,使得水的蒸发热大于其他液体。

人们认为氢键对于生命来说非常重要,因为生物体内的蛋白质和 DNA(脱氧核糖核酸)分子内或分子间都存在大量的氢键。蛋白质分子是许多氨基酸以酰胺键(见右图,又称肽键)连接而成,这些长键分子之间又是靠羰基上的氧和氨基上的氢以



氢键( $C=O\cdots H-N$ )彼此在折叠平面上相连接,见图 12.32(a)。蛋白质长链分子本身又可成螺旋形排列,螺旋各圈之间也因存在上述氢键而增强了结构的稳定性,见图 12.32(b)。此外,更复杂的 DNA 双螺旋结构也是靠大量氢键[以图 12.32(c)中横线表示]相连而稳定存在。由此可见,没有氢键的存在,也就没有这些特殊而又稳定的大分子结构,也正是这些大分子支撑了生物机体,担负着贮存营养、传递信息等一切生物功能。

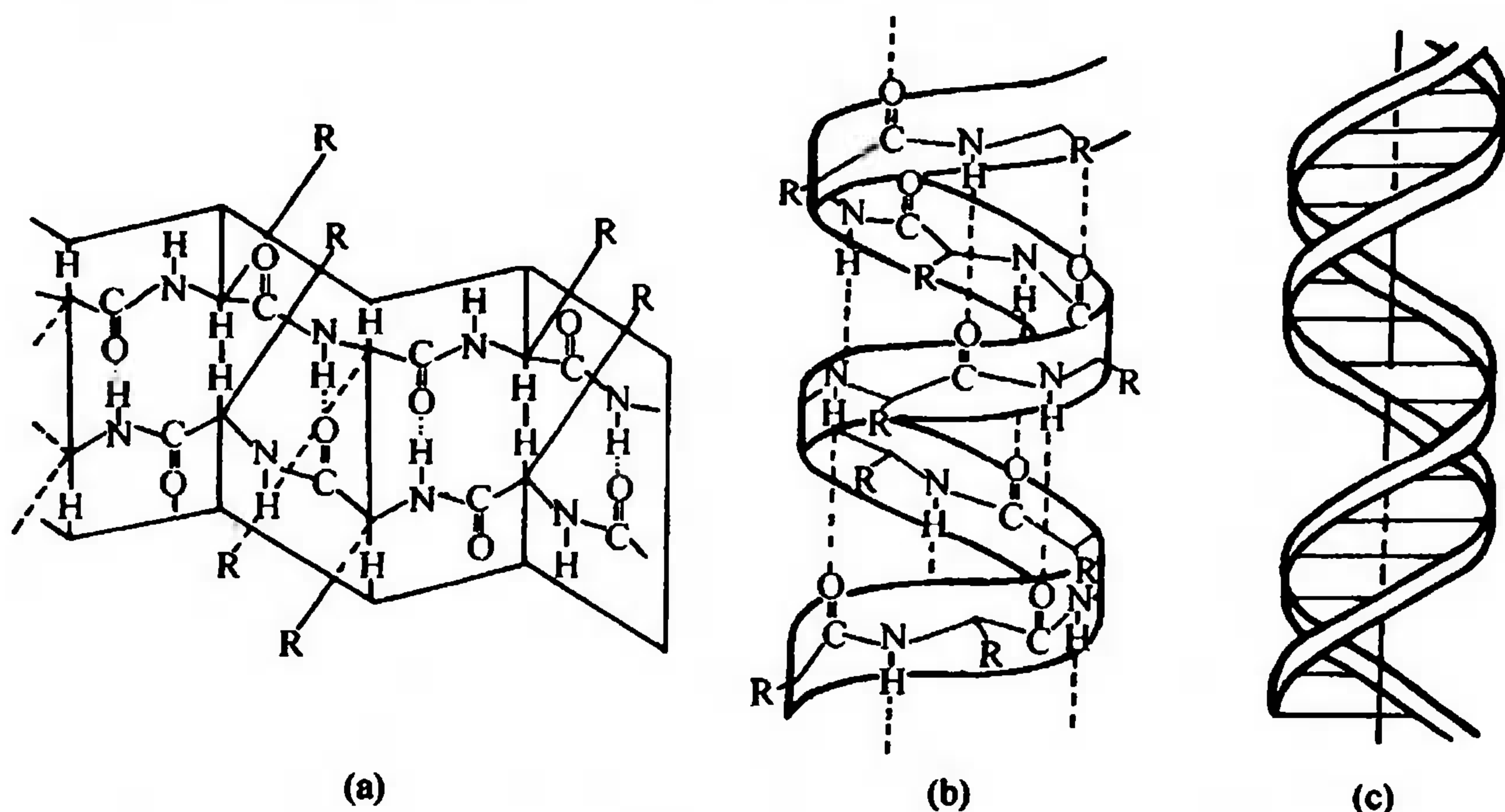


图 12.32 蛋白质多肽折叠结构模式(a)、蛋白质  $\alpha$ -螺旋结构模式(b)和 DNA 双螺旋结构模式(c)

氢键不仅能存在于分子之间,也能存在于一些小分子内部,形成分子内氢键。例如邻硝基苯酚可以形成内氢键(图 12.33),而间、对位硝基苯酚则不能形成内氢键。由于内氢键的生成,减少了分子之间的氢键作用,致使前者的熔、沸点明显低于后两者。

总之,氢键相当普遍地存在于许多化合物与溶液之中。虽然氢键键能不大,但在许多物质如水、醇、酚、酸、氨、胺、氨基酸、蛋白质、碳水化合物、氢氧化物、酸式盐、碱式盐(含 OH 基)、结晶水合物…等的结构与性能关系的研究过程中,氢键的作用是绝不可忽视的。由于氢键的特殊性,近年来关于氢键本质以及氢键性质的研究进展很快。人们对于氢键在生物分子、酶催化反应、分子组装以及材料性质等领域中的潜在应用寄予了极大的热情,也越来越关注这些曾经被忽略的弱分子间(内)作用力所具有的巨大潜力。

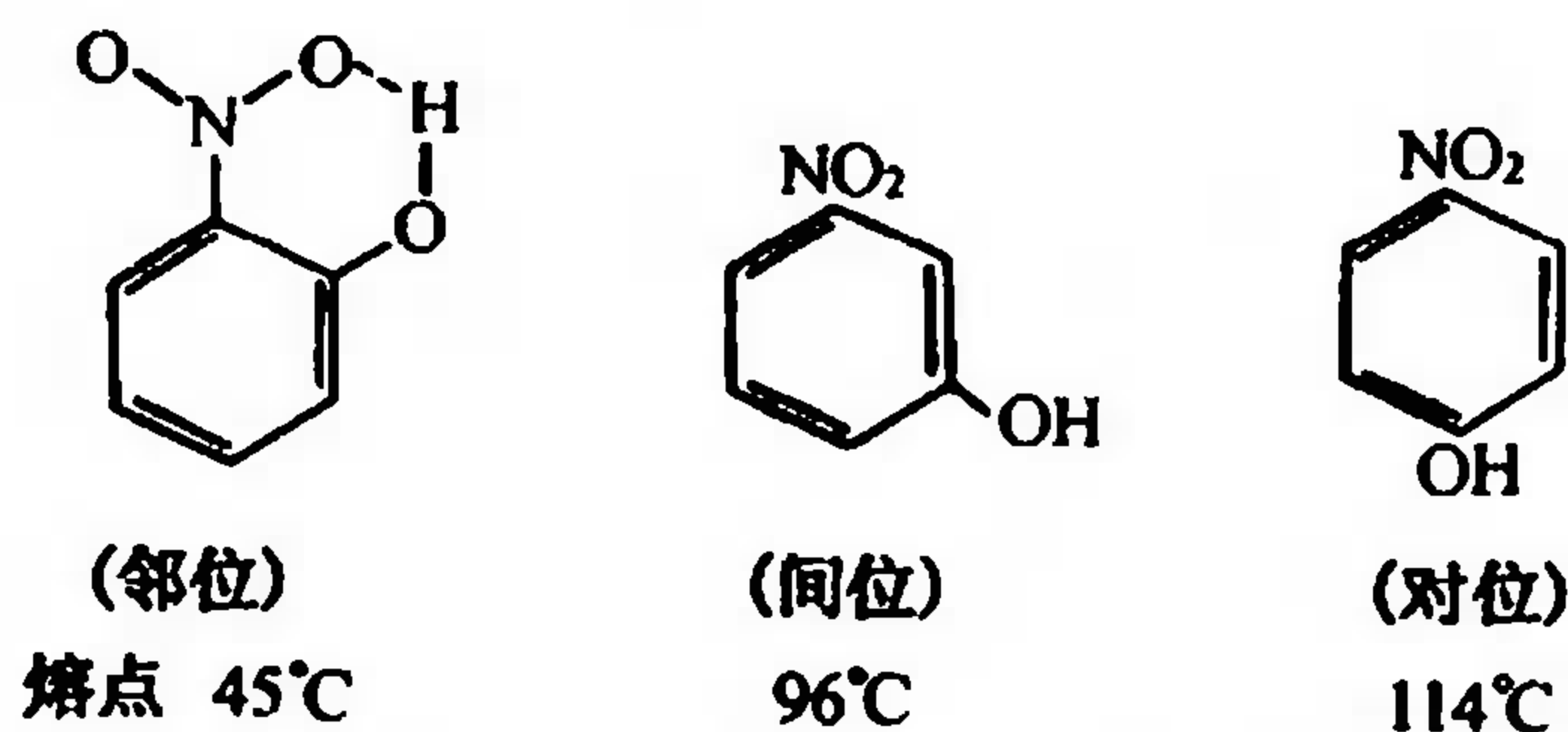


图 12.33 内氢键对各种硝基苯酚熔点的影响

## 小 结

本章着重讨论了离子键、共价键、金属键三类化学键的特征和它们之间的差别:离子键的实质是原子在得到或失去电子后所形成的正、负离子之间静电相互作用力;金属键则是金属原子的自由电子与金属正离子之间的作用力。这两种键都没有方向性和饱和性,键的强弱分别可用离子晶体的晶格能和金属的原子化热来衡量。共价键理论包括经典 Lewis 八隅体假说、

价键理论和分子轨道理论。价键理论依据量子力学中波的叠加原理阐明了由原子“轨道”相互重叠电子配对形成共价键的过程。同一原子中几种能量相近的原子轨道也可以相互叠加组成等能量的杂化轨道。杂化轨道理论很好地解释了共价分子的几何构型,与用价层电子对互斥理论对分子几何构型的解释相吻合。分子轨道理论从原子轨道的线性组合出发,着眼于分子的整体性,解释了价键理论所不能说明的单电子键和三电子键、分子的磁性以及比较复杂的分子结构和性质的关系等。价键理论和分子轨道理论在许多方面结论一致。这两种理论互相补充,目前尚无一种统一的理论可以完全取代它们。

分子间作用力包括取向力、诱导力和色散力三部分。共价化合物的熔沸点、溶解度等都与分子间作用力有关。氢键是一种特殊的具有方向性和饱和性的分子间作用力,在一定条件下氢键也可以出现在分子内部,许多物质的物理性质与氢键的存在密切相关。

### 课 外 读 物

- [1] 甘兰若.“离子化合物和离子键有哪些特点”,化学通报,1978(2)45
- [2] 吴贵集等.“介绍一种判断小分子或离子中原子杂化轨道类型的方法”,大学化学,1991(6)1
- [3] 袁履冰.“鲍林及其共振论简评”,化学教育,1981(1)1
- [4] 田荷珍等.“试评价层电子对排斥理论”,化学教育,1981(增刊1)72
- [5] 杨骏英,华彤文.“环境化学知识可渗入普通化学”,大学化学,1994(5)
- [6] 袁德俊.“怎样解释金属的光泽和颜色”,化学教育,1984(1)5
- [7] 段连运等.“决定物质性质的一种重要因素——分子间作用力”,大学化学,1989(2)1

### 思 考 题

1. “离子键没有饱和性和方向性”和“离子在一定晶体中有一定配位数,而且配位的异电荷离子位置一定(有四面体向和八面体向等)”。这两种说法是否矛盾?
2. 我们在使用许多无机固体试剂,如  $\text{NaCl}$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ …等时,常计算其“分子量”。在这些场合,“分子量”一词是否确切?如不确切,为什么在化学计算中又可以这样做?确切的名词应是什么?
3. 离子半径的周期变化有哪几条重要规律,试简单解释之。
4. 共价键饱和性和方向性的根源是什么?
5. 从以下诸方面比较  $\sigma$  键和  $\pi$  键:原子轨道的重叠方式,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,容易不容易被极化。
6. 从以下诸方面比较  $\text{sp}^3$ ,  $\text{sp}^2$ ,  $\text{sp}$  杂化轨道:用于杂化的原子轨道,  $s$  和  $p$  的成分,杂化轨道数,杂化后剩下的  $p$  轨道数,键角,杂化轨道形成键的类型( $\sigma$  或  $\pi$ ),轨道上电子的几何分布,键能大小。
7. 试比较和评价用价层电子对互斥理论或杂化轨道理论来确定分子几何构型的优缺点。
8. 为什么  $\text{COCl}_2$  是平面三角形结构,试说明  $\angle \text{ClCO} > 120^\circ$  而  $\angle \text{ClCCl} < 120^\circ$ ?
9. (1) 简述价键理论和分子轨道理论的基本要点,并分别用它们解释  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{F}_2$  分子的结构。  
(2) 试比较共价键和离子键、金属键的本质和特点,反映在有关单质及化合物性质上有何不同?
10. 判断下列说法是否正确?为什么?  
(1) 分子中的化学键为极性键,则分子为极性分子。  
(2) van der Waals 力是属于一种较弱的化学键。

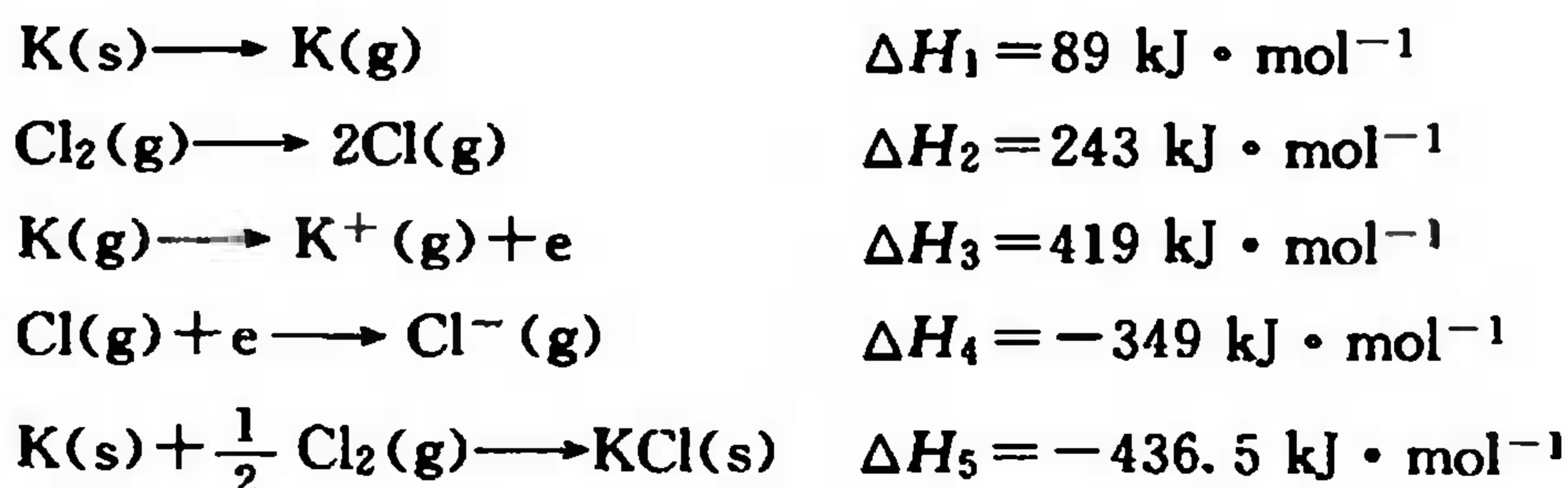


(3) 氢化物分子间能形成氢键。

## 习 题

12.1 写出下列各离子的核外电子构型,并指出它们分别属于哪一类的离子构型:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$ 。

12.2 试由以下数据画出 Born-Haber 循环,并计算氯化钾的晶格能( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。



12.3 根据查得  $\text{BaO}$  生成焓及其他数据,按 Born-Haber 循环计算氧的第二电子亲和能( $\text{Ba}$  的  $I_2 = 10.00 \text{ eV}$ ,  $\text{BaO}$  的晶格焓为  $3054 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

12.4 根据查得的  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$  生成焓、晶格焓( $-663 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )以及其他必要数据组成循环,计算气态  $\text{NH}_3$  的质子亲和焓。

12.5 试总结第二周期元素  $\text{Be}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{F}$  生成共价键的规律性,并填入下表中。

	Be	B	C	N	O	F
元素的电子层结构						
最外层总轨道数						
成键时的最高未配对电子数(即生成共价键数)						
成键后最高孤对电子对数						
成键后余下空轨道数						

12.6 画出下列各分子(或离子)的 Lewis 结构:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{CO}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{PH}_4^+$ ,  $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}_2\text{N}-\text{NF}_2$ ,  $\text{H}_2\text{C}-\text{CHCl}$ ,  $\text{HO}-\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CHO}$ ,  $\text{O}-\text{N}-\text{O}-\text{N}-\text{O}$ 。

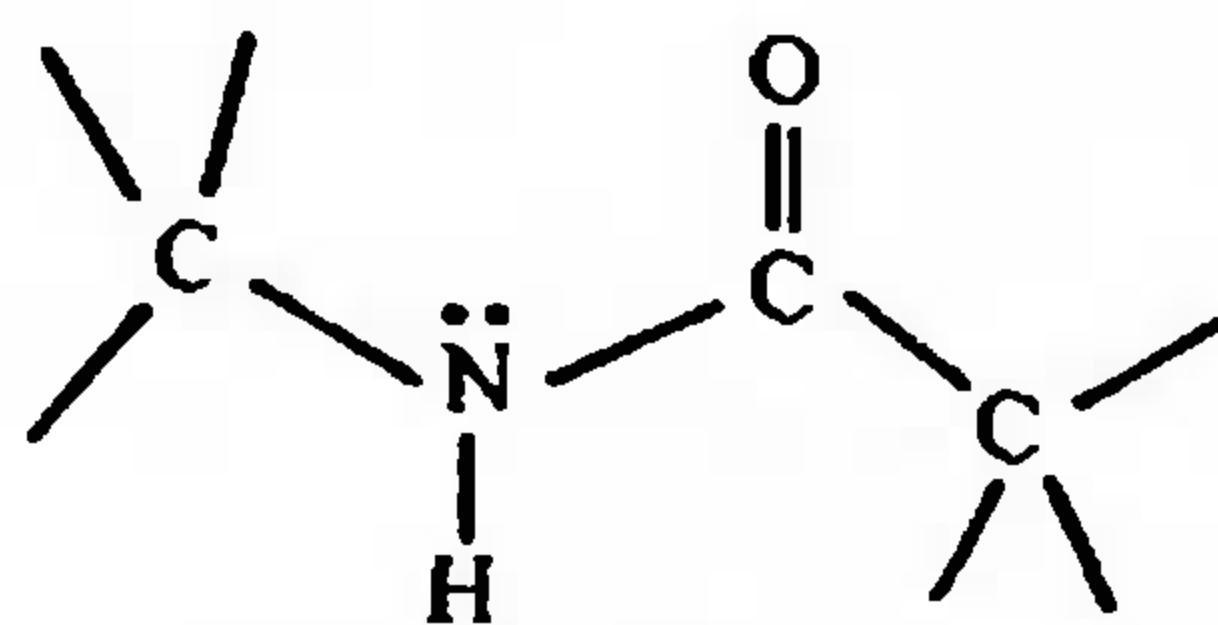
12.7 画出  $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{S}$  在生成  $\text{SiF}_4$ 、 $\text{PCl}_3$ 、 $\text{SF}_4$  3 种化合物时的杂化轨道类型。(注明是等性或不等性。)

12.8 指出下列各分子中各个  $\text{C}$  原子所采用的杂化轨道: (1)  $\text{CH}_4$ , (2)  $\text{C}_2\text{H}_2$ , (3)  $\text{C}_2\text{H}_4$ , (4)  $\text{H}_3\text{COH}$ , (5)  $\text{CH}_2\text{O}$ , (6)  $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ 。

12.9 在  $\text{OF}_2$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{XeF}_4$  中,可能存在的分子及其几何构型;  $\text{N}_2\text{H}_4$  是极性分子,  $\text{N}$  原子以何种杂化轨道成键,最多会有几原子共面?

12.10 含碘的化合物常用来制备防腐和消毒用的药物,其中某一种碘化合物的分子式是  $\text{HC}_4\text{NI}_4$ , 请写出它的 Lewis 结构(其中 4 个碳和 1 个氮组成五元环)。

12.11 蛋白质是由多肽链组成,多肽链的基本单元如右图。注明各原子间是什么类型的键,并由此推测 6 个原子能共平面的主要原因。



12.12 写出下列分子或离子可能的共振体。

(1)  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{O}_3$ , (2)  $\text{SO}_3$  和  $\text{CO}_3^{2-}$ 。

12.13 写出所有第二周期同核双原子分子的分子轨道表示式,其中哪些分子不能稳定存在? 哪些

分子是顺磁性,哪些是反磁性?

12.14 画出 NO 分子轨道能级图(能级高低次序与  $N_2$  相似),分别写出 NO、 $NO^+$  的分子轨道表示式,计算键级,比较稳定性,并解释之。

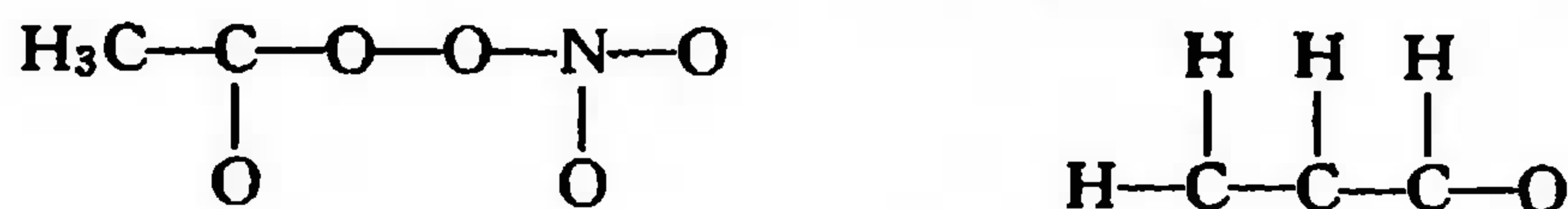
12.15 试用价层电子对互斥理论,判断下列分子或离子的空间几何构型:  $NO_2$ ,  $NF_3$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $CS_2$ ,  $BO_3^{3-}$ ,  $SiF_4$ ,  $H_2S$ ,  $AsO_3^{3-}$ ,  $ClO_3^-$ 。

12.16 填充下表:

分子或离子	中心原子杂化轨道类型	电子对几何分布	分子几何构型 (中英文名称)	VSEPR 符号
$H_2Se$				
$SbCl_5$				
$ICl_3$				
$AlF_6^{3-}$				
$XeF_4$				

12.17 根据价层电子对互斥理论,写出  $NH_2OH$ 、 $CH_3COOH$ 、 $CH_3OCH_3$  几种分子的几何构型,并注明每一个键的键型和键角的大概数值。

12.18 光化烟雾中最有害的化合物有过氧化乙酰基硝酸酯和丙烯醛,其分子骨架分别为



试粗略画出其几何构型和 Lewis 结构,指明各键角约为多少。

12.19 判断下列各组化合物中,哪种化合物键的极性较大。

(1)  $ZnO$ ,  $ZnS$ ; (2)  $HI$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $HBr$ ; (3)  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ ; (4)  $NH_3$ ,  $NF_3$ ; (5)  $F_2O$ ,  $H_2O$ 。

12.20 指出题 12.15 所有分子(或离子)中哪些是偶极子? 哪些是非偶极子?

12.21 判断下列各组分子之间存在什么形式的分子间作用力。

(1)  $H_2S$ , (2)  $CH_4$ , (3)  $Ne$  与  $H_2O$ , (4)  $CH_3Br$ , (5)  $NH_3$ , (6)  $Br_2$  与  $CCl_4$ 。

12.22 按沸点由低到高的顺序依次排列下列两个系列中的各个物质,并说明理由。

(1)  $H_2$ ,  $CO$ ,  $Ne$ ,  $HF$ ; (2)  $Cl_4$ ,  $CF_4$ ,  $CBr_4$ ,  $CCl_4$ 。

12.23 比较下列各组中两种物质的熔点高低,简单说明原因。

(1)  $NH_3$ ,  $PH_3$ ; (2)  $PH_3$ ,  $SbH_3$ ; (3)  $Br_2$ ,  $ICl$ 。

12.24 利用键能数据估算:

(1)  $P_4$  原子化能, (2) 金刚石气化热, (3) 冰的气化热。

## 第 13 章 晶体与晶体结构

- 13.1 晶体的特征
- 13.2 晶体结构的周期性
- 13.3 等径圆球的堆积
- 13.4 晶体的基本类型及其结构
- 13.5 化学键键型和晶体构型的变异
- 13.6 晶体的缺陷·非晶体

物质常见的三态是气态、液态和固态,本书第 2 章和第 3 章已介绍了气态、液态的一些基本性质,本章将主要讨论固态物质。固态物质简称为固体,在固体中,原子、分子、离子或原子团等被限制在固定的位置周围振动,所以固体具有比较刚性的结构,难以被压缩。固体可以是晶态或非晶态,晶体以其结构中原子、分子、离子或原子团的规则排列而区别于非晶体。晶体随处可见,在日常生活中起着非常重要的作用,例如,食盐、糖、苏打、红宝石、金刚石、石英等都属晶态。了解晶体的特征,掌握晶体结构知识,对认识物质性质具有重要意义。

晶体呈有规则的几何外形,晶体特殊的外形决定于其内在的结构。测定晶体结构最有效的方法是 X 射线衍射,随着计算机在衍射数据采集、分析及处理中的应用以及同步辐射、中子衍射、电子衍射等技术的发展,解析晶体结构的工作取得了很大的进展。人们积累了丰富的晶体结构数据,现已汇编成册或整理成数据库。常见的数据库有:无机晶体结构数据库(Inorganic Crystal Structure Database, ICSD)——主要收录无机化合物的结构数据;剑桥结构数据库(The Cambridge Structural Database, CSD)——主要收集含碳化合物的结构数据;粉末衍射文件(The Powder Diffraction File, PDF)——汇集了纯物质的粉末衍射数据,由国际粉末衍射标准联合会与衍射数据中心(Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Center for Diffraction Data)管理,主要用于物相的鉴定。其他还有,蛋白质数据库、金属晶体学数据文件等专业数据库,这些数据对于我们研究晶体结构有非常重要的价值。

### 13.1 晶体的特征

(Characteristic Properties of Crystal)

人们常从以下三方面来区别晶体和非晶体。

(1) 晶体呈有规则的几何外形,而非晶体没有一定的外形。

有些晶体很大,直接地呈现出美丽的多面体形状,如石英晶体呈菱柱或菱锥状,明矾晶体呈八面体形,雪花有多种形状,但都为六角形,我国古代早有“雪花多六出”的记载;有些晶体很小,肉眼看来是细粉末,似乎没有晶面,但借助于光学显微镜或电子显微镜也可以观察到它们整齐而有规则的外形,如我们可以观察到立方体状的氯化钠、棱柱状的硫酸铜、针状的羟基氧



化铁等晶粒外形；而玻璃、沥青、石蜡等是非晶体，它们冷却凝固时不会自发形成多面体外形，没有特征的形状，所以又称无定形体(amorphous solids)。

(2) 晶体具有固定的熔点，而非晶体没有固定熔点。

如冰在  $0^{\circ}\text{C}$  融化，氯化钠在  $801^{\circ}\text{C}$  熔化，这些物质在熔点以上成液态，熔点以下成固态，在熔点液固两相共存；而非晶体玻璃受热时，只是慢慢软化而成液态，它没有固定的熔点。

(3) 晶体显各向异性<sup>①</sup>(anisotropy)，而非晶体显各向同性(isotropy)。

在石英表面涂一薄层石蜡，用热的针尖接触石蜡，接触点周围石蜡熔化成椭圆形；用玻璃代替石英，熔化的石蜡则铺成圆形。这表明石英各个方向导热性不同，而玻璃的各个方向导热性都是相同的。此外，导电性、膨胀系数、折射率等也都显示类似的差别。

判别晶体、非晶体要将上述三方面综合考虑。有规则的几何外形是指物质凝固或从溶液中结晶的自然生长过程中所形成的外形，而不是指加工成某种特定的几何外形。如玻璃是非晶体，但它很容易被加工成各式各样的有规则外形。一种物质随其生长条件的不同，外形也会略有不同，如水溶液中结晶得到的氯化钠晶粒形状为立方体，而溶液中若同时含有尿素，则可以结晶为八面体。有些物质颗粒很小不易观察其外形，所以单从“外形”难于正确判断是否是晶体。固定的熔点是晶体的特征，例如铁的熔点是  $1538^{\circ}\text{C}$ ，铜的熔点是  $1085^{\circ}\text{C}$ 。而铁、铜等受热会变得软一些，可以进行“热轧”，但此时它们并没有液化。各向异性是晶体的重要特征，但也有例外，如氯化钠是晶体，但由于这种晶体的高度对称性，光在其中的传播速度却显各向同性。上述三点是宏观地、外表地描述晶体的特征。

17 世纪中叶丹麦矿物学家 Steno 在仔细研究石英晶体时发现，石英晶面的形状大小尽管变化多端(如图 13.1)，但对应晶面间的夹角却是相等。即不论哪一种形状的石英晶体，其  $a$  面与  $b$  面所成的夹角都相等， $b$  面与  $c$  面， $c$  面与  $a$  面之间的夹角也相等。随后人们广泛地测量各种晶体的晶面夹角，证实晶面夹角相等是普遍正确的规律，这就是晶体学的第一个定律——晶面夹角守恒定律。这个定律在寻找矿物、鉴定矿物等工作中至今还有实用价值。

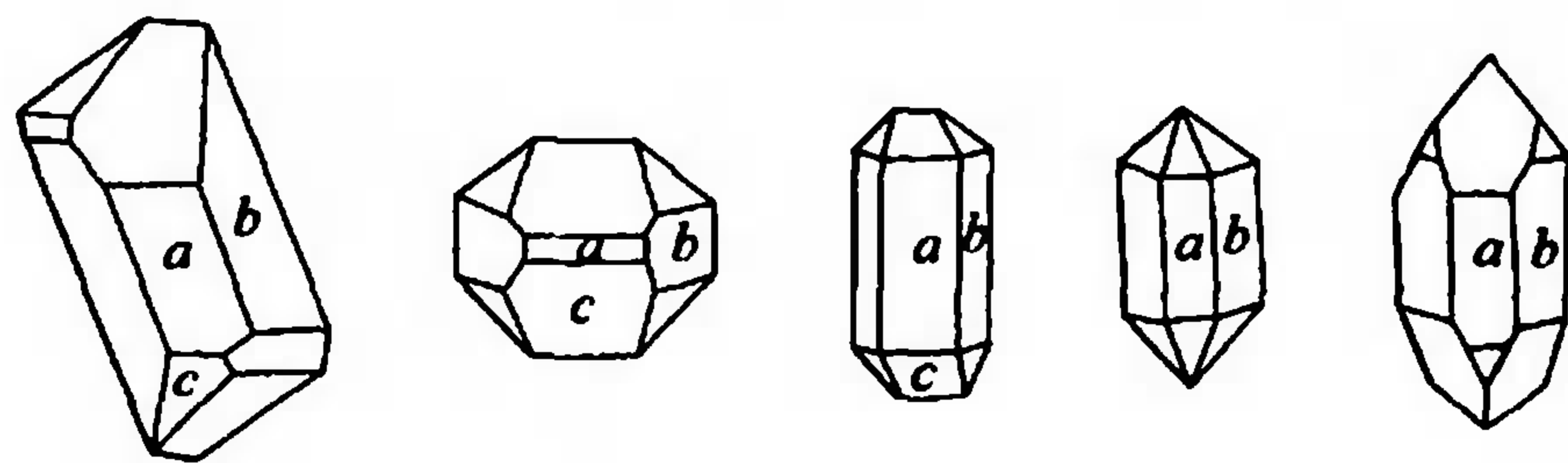


图 13.1 石英晶体的不同外形与晶面

根据晶面夹角的关系，可以“去伪存真”地找出晶体的理想外形，随之即可看到晶体外形的对称性，从而促使人们去探索晶体内部的对称规律性。

18 世纪中叶法国科学家 Haüy 在研究方解石的解理情况时发现，各种外形的方解石都可劈成相同的菱面体，并且可以不断地劈成越来越小的菱面体。由此他设想，如果不断地分割下去，最后可能得到无法再分的小菱面体；反之，方解石就可以由这样一个个小菱面体单元在空间平行地无隙地堆砌而成。同理，食盐是由一个个小的立方体堆成的。晶体的外形反映了构

<sup>①</sup> 物质性质分为无向性和有向性两类：如密度、比热容属于无向性，而导电、导热性属于有向性。各向异性是对这类有向性而言。

造该晶体所用亚单元(subunit)的对称特征。Haüy 的假想虽然不很完善,如萤石( $\text{CaF}_2$ )可解理成正八面体,而仅用正八面体不能平行、无间隙地堆砌形成晶体,但是,他的假想却含有现代晶格理论的雏形。

人的认识过程总是“由表及里”,“由宏观到微观”。晶体的外形与其内部的结构特征如何联系?晶体具有怎样的内部结构特征?人们经历两个多世纪的努力才逐渐回答了这个问题。

## 13.2 晶体结构的周期性

### (Periodicity of Crystal Structure)

19 世纪,Bravais、Fedorow、Shoenflies 等结晶学家综合原子分子学说、晶体对称性规律及 Haüy 的假想,提出晶体内部的结构单元(原子、分子、原子团或离子)在空间作有规则的周期性排列。这种设想在 20 世纪初由 Laue、Bragg 等物理学家利用 X 射线衍射实验给出直接证明,现在称为晶格理论。我们可以把晶体中的每个结构单元抽象为一个点,间距相等的点排成一行直线点阵,直线点阵平行排列而形成一个平面点阵,各行之间距离也相同,许多平面点阵平行排列即形成所谓的三维空间点阵,见图 13.2,空间点阵的基本特性是周期性。把这些点连接在一起即形成空间格子,简称晶格(lattice)。将点阵按一定方式划分,在点阵中以三维空间 3 个周期  $a$ 、 $b$  和  $c$  为边长而形成的平行六面体格子被称为晶格单位(crystal lattice)。晶格是一种几何概念,是从晶体结构中抽象出的简化的数学描述。

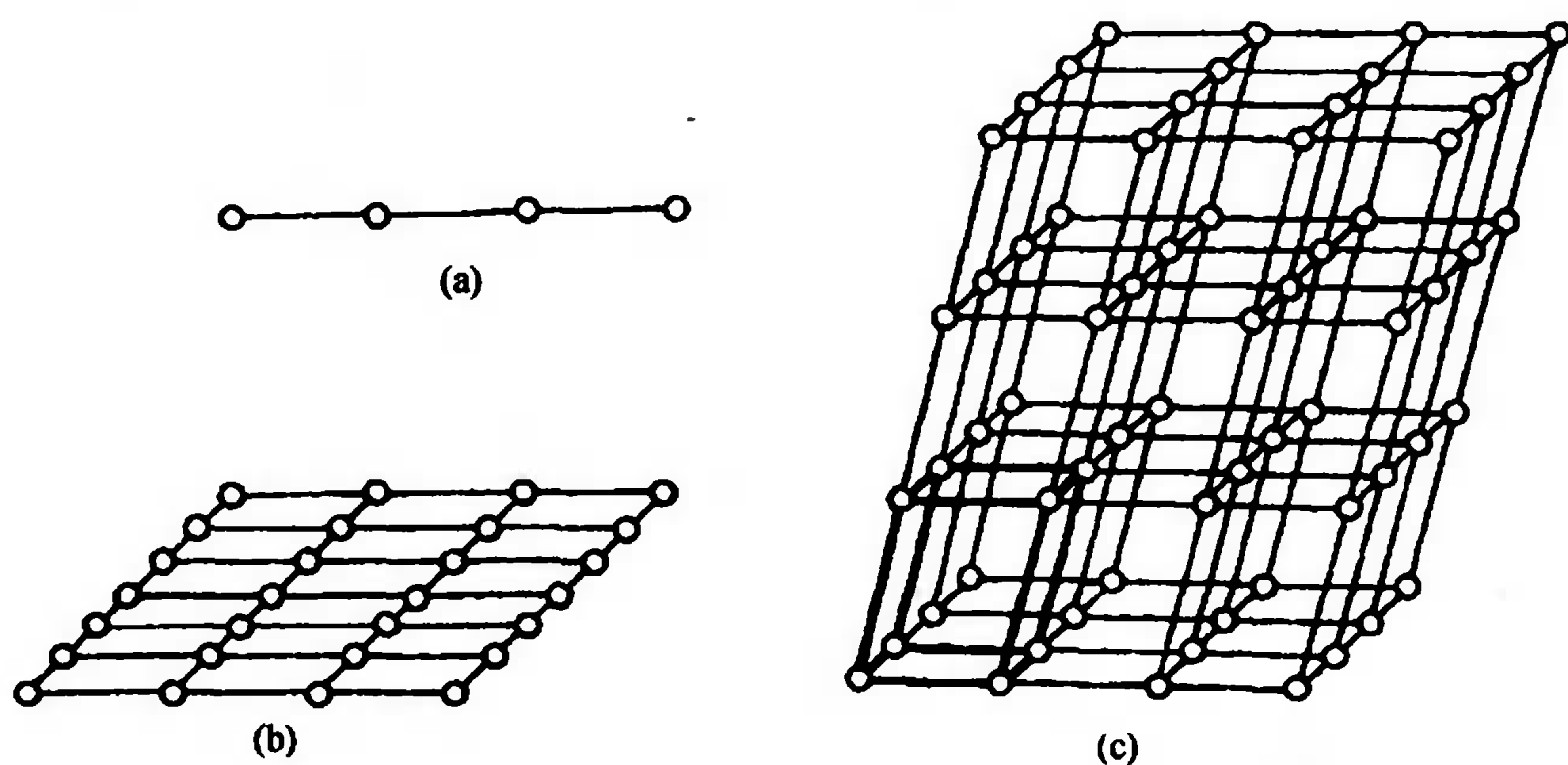


图 13.2 点阵

(a) 直线点阵; (b) 平面点阵,平面格子; (c) 空间点阵,空间格子

如果将组成晶体的结构单元置于晶格的结点上,可以得到晶体中与晶格相对应的实际结构单元——晶胞(unit cell)。晶胞是一个大小和形状与晶格相同的平行六面体,它代表晶体的基本重复单位,既包括晶格的形式和大小,也包括对应于晶格结点的结构单元的内容。晶胞在空间平移可无间隙地堆砌而形成三维晶体结构。点阵、晶格和晶胞都是描述晶体周期性结构的方法。晶胞的大小和形状可用六面体的 3 个边长  $a$ 、 $b$ 、 $c$  及其所成的 3 个夹角  $\alpha(b \wedge c)$ 、 $\beta(c \wedge a)$ 、 $\gamma(a \wedge b)$  进行描述,这 6 个参数总称为晶胞参数。它们之间的相互关系由晶体结构的

对称性<sup>①</sup>决定。按对称性特征的不同,可分为 7 种晶系(the seven crystal systems),列于表 13.1 并示于图 13.3 中。

表 13.1 7 种晶系

晶 系	晶胞参数	对称性要求	晶体实例
立方 (cubic)	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	沿立方体体对角线方向有 4 个三重轴	Cu, NaCl
六方 (hexagonal)	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	1 个六重轴	Mg, AgI
四方 (tetragonal)	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	1 个四重轴	$\beta$ -Sn, SnO <sub>2</sub>
三方 (trigonal)	简单三方 $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	1 个三重轴	$\alpha$ -SiO <sub>2</sub> , $\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	菱面体格子(rhombohedral) $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$		Bi, $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
正交 (orthorhombic)	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	2 个互相垂直的对称面或 3 个互相垂直的二重轴	I <sub>2</sub> , HgCl <sub>2</sub>
单斜 (monoclinic)	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ$	1 个对称面或 1 个二重轴	S, KClO <sub>3</sub>
三斜 (triclinic)	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	无	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O

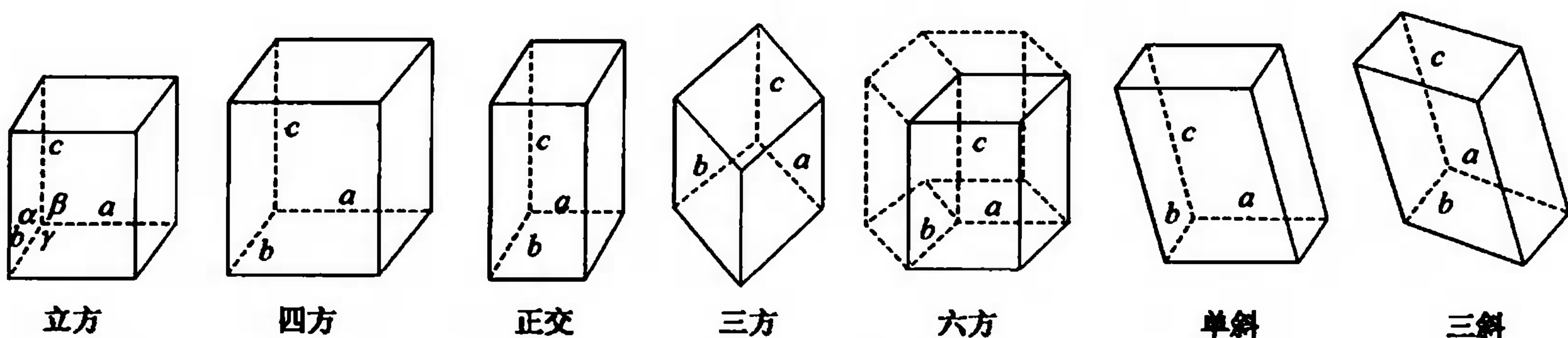


图 13.3 7 种晶系

立方晶系又有简单立方、体心立方、面心立方 3 种点阵型式,正交晶系可以有 4 种型式,四方和单斜晶系各有 2 种型式,六方晶系和三斜晶系各有一种型式,三方晶系情况稍微复杂一点,简单三方的点阵型式与六方晶系相同,而菱面体格子(rhombohedral)简称 R 格子三方可以给出菱面体的点阵型式。可见,晶体共有 14 种空间点阵型式,见图 13.4。这是 Bravias 于 1866 年最早从点阵对称性推论得出的,所以这 14 种型式也叫 Bravias 点阵型式。

① 对称性是晶体最重要的特性。所谓对称,顾名思义,就是对应而匀称。指研究的对象(可以是分子、晶体、宏观物体等)经过一定的变换操作之后仍然可以保持原样。这些变换操作可以是点、线、面。若一个平面将研究的对象分为两个互呈镜像关系的部分,这个平面就叫做对称面;若以一根直线为轴将研究对象旋转一定的角度后,研究对象仍然可以恢复原来的状况,这根直线就被称做对称轴。当旋转角度分别为  $60^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $120^\circ$  和  $180^\circ$ ,相应的对称轴则分别为六重轴、四重轴、三重轴和二重轴。在晶体结构中,只存在六次轴、四次轴、三次轴和二次轴对称轴,而五次轴或其他高次轴皆不存在;若研究对象中存在一个点,过该点的任意直线上的两边以此点为中心相互对应,此点即为对称中心。



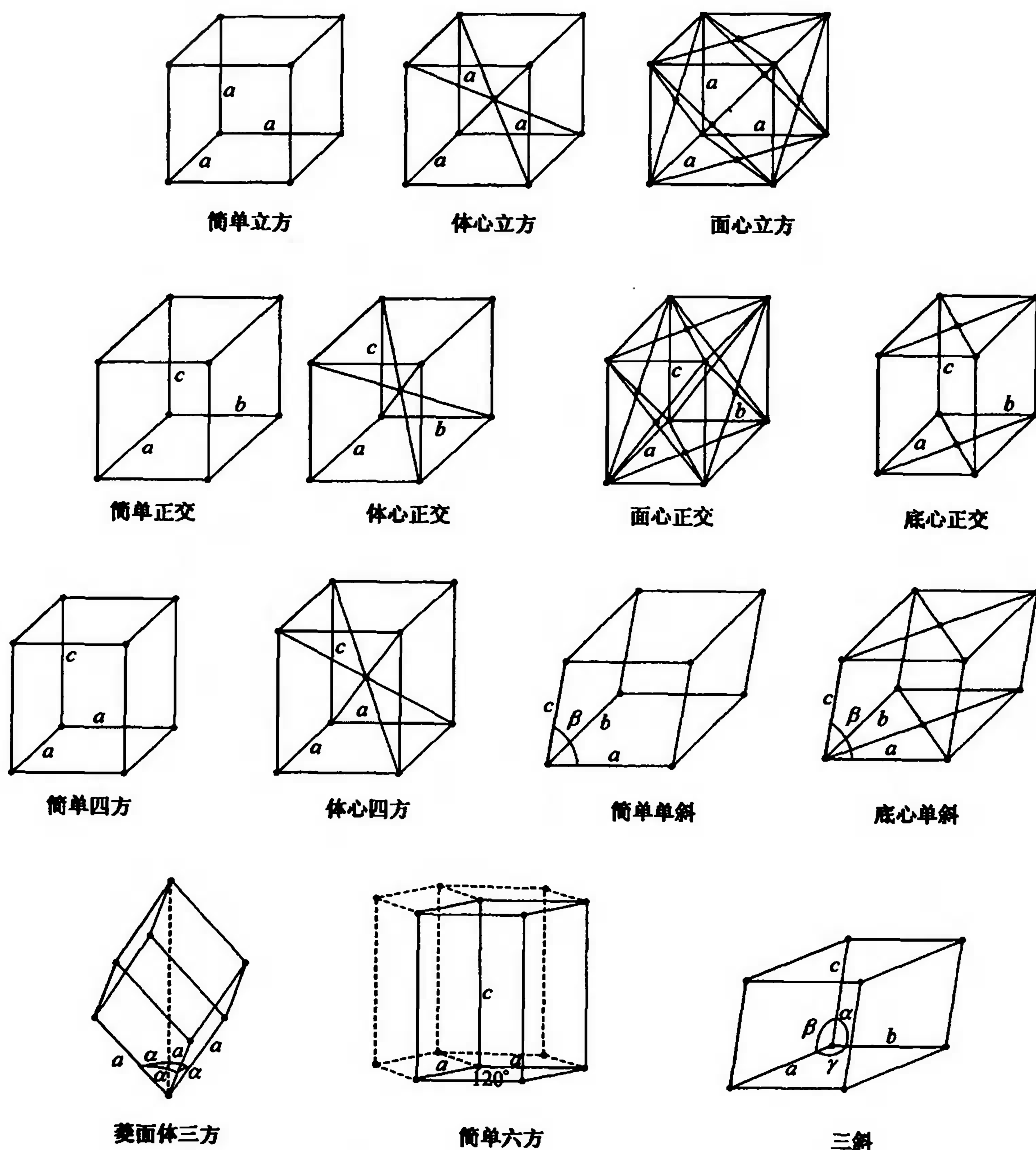


图 13.4 14 种 Bravais 点阵型式

晶格理论是人们从晶体外形的对称性推测设想微粒在空间有规则排列的几何理论。由相对原子质量、相对分子质量、Avogadro 常数以及晶体密度等数据可以算出晶体中原子间距离的数量级是  $10^{-10}\text{m}$  ( $10^{-8}\text{cm}$ ,  $\text{\AA}$ ), 到 19 世纪末, 人们发现 X 射线的波长也在这个数量级。Laue 等人在 20 世纪初用  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  晶体作光栅, 得到了该晶体的 X 射线衍射图。随后 W. H. Bragg 和 W. L. Bragg 父子又把 Laue 的衍射理论简化为反射原理, 推导出著名的 Bragg 方程, 并利用 X 射线衍射法测定了  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$  等化合物的晶体结构, 使人们对晶体内部结构的认识达到一个崭新的阶段。

下面简单介绍 Bragg 方程。

设晶体是由一层层原子(或分子或离子等)有规则地排列而组成的,层间距离为  $d$ ,当波长为  $\lambda$  的 X

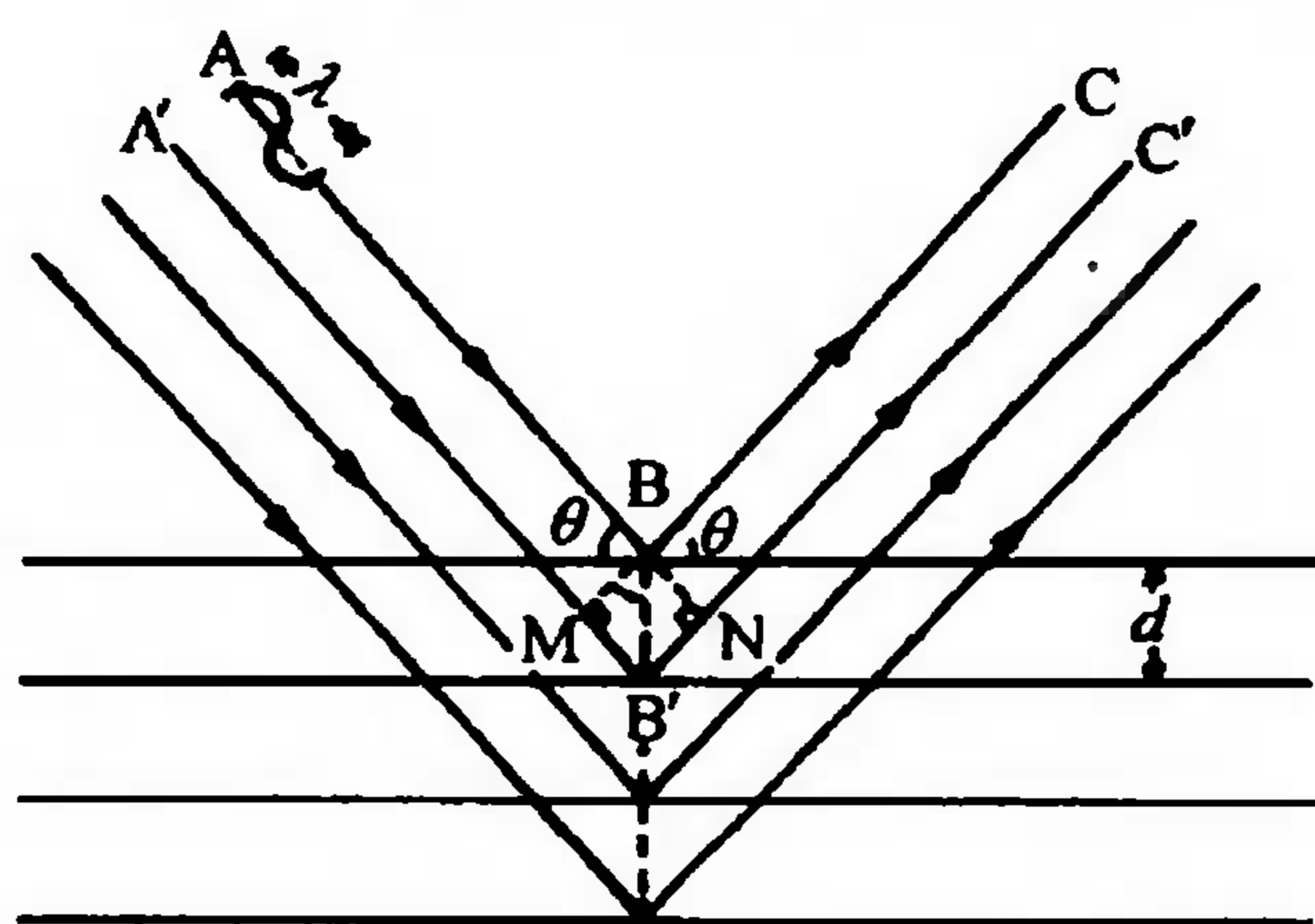


图 13.5 晶面对 X 射线的反射

射线沿着 AB 的方向射到晶面上时,有一部分射线反射到 C,另外一部分顺着 A'B' 透过第一层射到第二层,再反射到 C',还有部分射线透过第三层、第四层……进行反射,如图 13.5 所示。X 射线因入射到晶体的深度不同而产生光程差。第一层光的路程是 ABC,第二反射路程则是 A'B'C',两者之差为  $MB' + B'N$ 。路程差若等于以入射光波长的整数倍,即  $n\lambda$ ,则在该反射方向上由于光波叠加而出现亮线;若程差为  $n\lambda/2$ ,则因光波抵消而显暗线。这个路程差与入射角  $\theta$  有关,当波长为  $\lambda$  的 X 射线射到晶面距离为  $d$  的晶体上时,随入射角  $\theta$  的不同可以得到强弱相间的衍射谱图。图 13.6 示出几

种化合物的多晶 X 射线衍射谱,横坐标代表衍射产生的角度( $2\theta$ ),纵坐标代表衍射强度,各种化合物都有其特征的衍射谱。

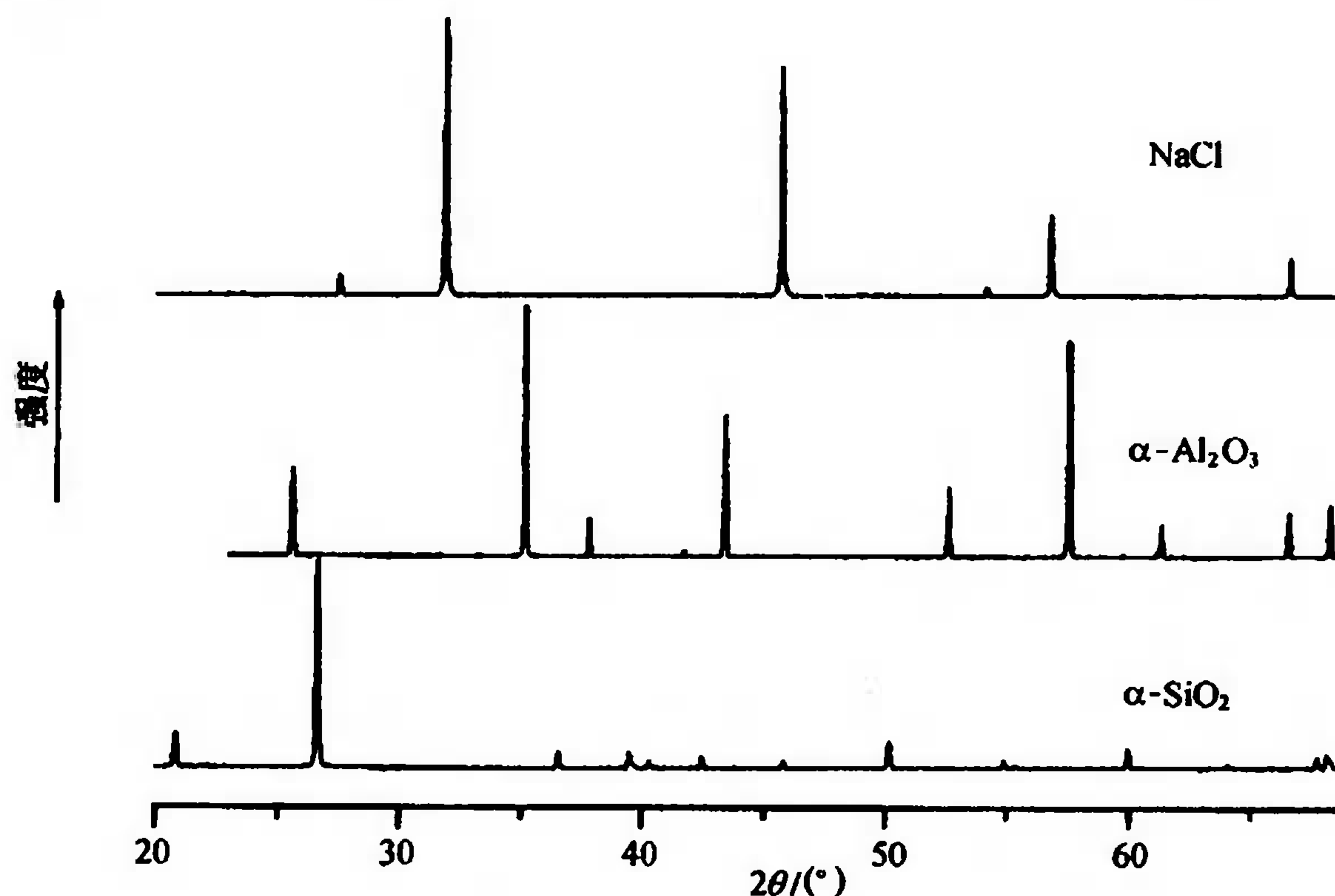


图 13.6 多晶 X 射线衍射图

那么,能产生光波叠加的条件是什么? $\theta$ 、 $d$ 、 $\lambda$  之间有什么关系?由图 13.6 知,  $\angle MBB' = \angle NBB' = \theta$ ,  $\triangle BMB'$  和  $\triangle BNB'$  都是直角三角形,所以

$$\sin\theta = \frac{MB'}{BB'} = \frac{MB'}{d} = \frac{NB'}{d}$$

若  $MB' + B'N = n\lambda$ ,那么

$$MB' + B'N = d \sin\theta + d \sin\theta$$

所以出现衍射峰的条件是

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

这就是 Bragg 方程。可以从实验数据获得衍射峰的角度  $\theta$ ,当 X 射线波长  $\lambda$  已知时,即可利用 Bragg 公式求出晶面间距  $d$ 。晶体中原子、分子排列方式不同,种类不同,出现衍射峰的位置及强度也不同,由此可以推测晶体的结构。用 X 射线衍射法不仅可以测定简单晶体如 NaCl、KCl 的结构,也可测定复杂化合物结构。英国结晶化学家 Hodgkin 测定了维生素 B<sub>12</sub> 的晶体结构(每个晶胞中含 177 个原子)而获 1964 年诺贝尔化学奖。1966 年到 1971 年间我国科学家测定了猪胰岛素的晶体结构(每个晶胞中含 700 多个原子)。应用近代计算机技术,上千个原子的生物大分子晶体结构,也在陆续被研究之中。中草药晶体结构

的研究对发扬我国传统医药将有重要价值。X 射线衍射仍是晶体研究应用最广的方法之一,此外,近年来,中子衍射、同步辐射 X 射线衍射、电子衍射及高分辨显微成像发展十分迅速,并在晶体结构的测定中起着越来越重要作用。晶体结构的测定涉及结晶学、物理学、数学等学科多方面知识,涉及多学科的相互渗透和交叉。化学家关心自然界各种各样物质的内在结构,他们也在实验室不断制造出各种新化合物。总之,研究物质的晶体结构对深入认识物质的性质并进行新物质、新材料的设计合成都具有十分重要的意义。

### 13.3 等径圆球的堆积

(The Packing of Idealized Hard Spheres)

在讨论实际的晶体结构之前,先来搭建等径圆球的密堆积模型,从而建立一个较为清晰的几何图像,这对于分析和描述晶体结构将非常有用。

将大小和形状相同的圆球在一个平面上排列时,常见的有两种方式,如图 13.7 所示。图(a)中的原子的排列方式显然不如图(b)的排列方式紧密,其中所含空隙较大;而(b)中的层的排列则是最紧密的,称为密置层,密置层中每个球周围有 6 个球,同时有 6 个小空隙。如果将这些层在三维空间以一定方式堆积起来,则可以形成不同的三维空间结构。

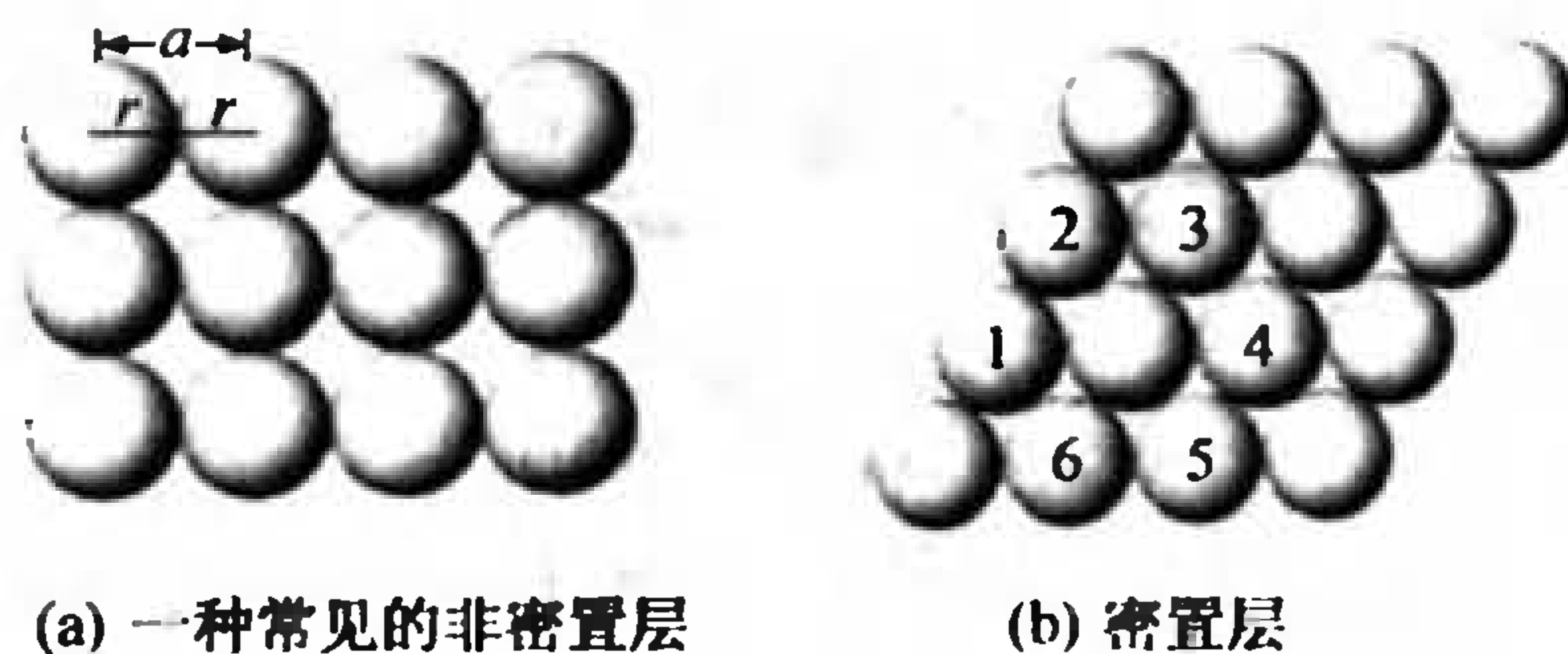


图 13.7 等径圆球二维排列的两种方式

下面分别描述它们的构建和结构特征。

#### 13.3.1 简单立方堆积和体心立方堆积

简单立方堆积和体心立方堆积(符号为 A2)都和图 13.7 中非密置层(a)的排列与相互堆积有关。将图 13.7 中的非密置层(a)之间以球对球方式垂直地相互堆积在一起,就可以得到简单立方堆积(simple cubic packing)的结构,见图 13.8(a)。从这种结构中取出的晶胞称为简单立方晶胞,见图 13.8(b)。这种晶胞的立方体由 8 个相互接触的圆球所组成,其中每一个原子各占据立方体的 1 个顶点,而且每个小球都为 8 个相邻的立方晶胞所共有,相当于每一个晶胞中只含有  $8 \times (1/8) = 1$  个圆球,见图 13.8(c)。整个结构中,每一个圆球有上下、左右、前后 6 个最邻近的圆球与其相接触,故其配位数均是 6。设立方晶胞的边长为  $a$ ,球的半径为  $r$ ,由于圆球沿边长方向相互接触,则  $a = 2r$ ,晶胞的体积为  $a^3$ ,每个圆球的体积是  $4\pi r^3/3$ ,由此可以计算在简单立方晶胞中的空间利用率:

$$\frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} \times 100\% = \frac{4\pi}{24} \times \frac{a^3}{a^3} \times 100\% = 52\%$$

若将图 13.8 中的非密置层(a)内的原子适当拉开距离,再将这种非密置层间相互错开放置则可形成体心立方堆积,如图 13.8(a')所示。从这种结构中取出的体心立方(body-centered cubic, BCC)晶胞见图 13.8(b'),其中,每一个圆球的配位数是 8,由图还可以看到晶胞各顶点圆球彼此并不接触,只有沿着立方体对角线方向的原子才互相接触。每个晶胞中共有 2 个圆球,其中,顶点有  $8 \times (1/8) = 1$  个,立方体中心还有 1 个,见图 13.8(c')。球的半径  $r$  与立方体



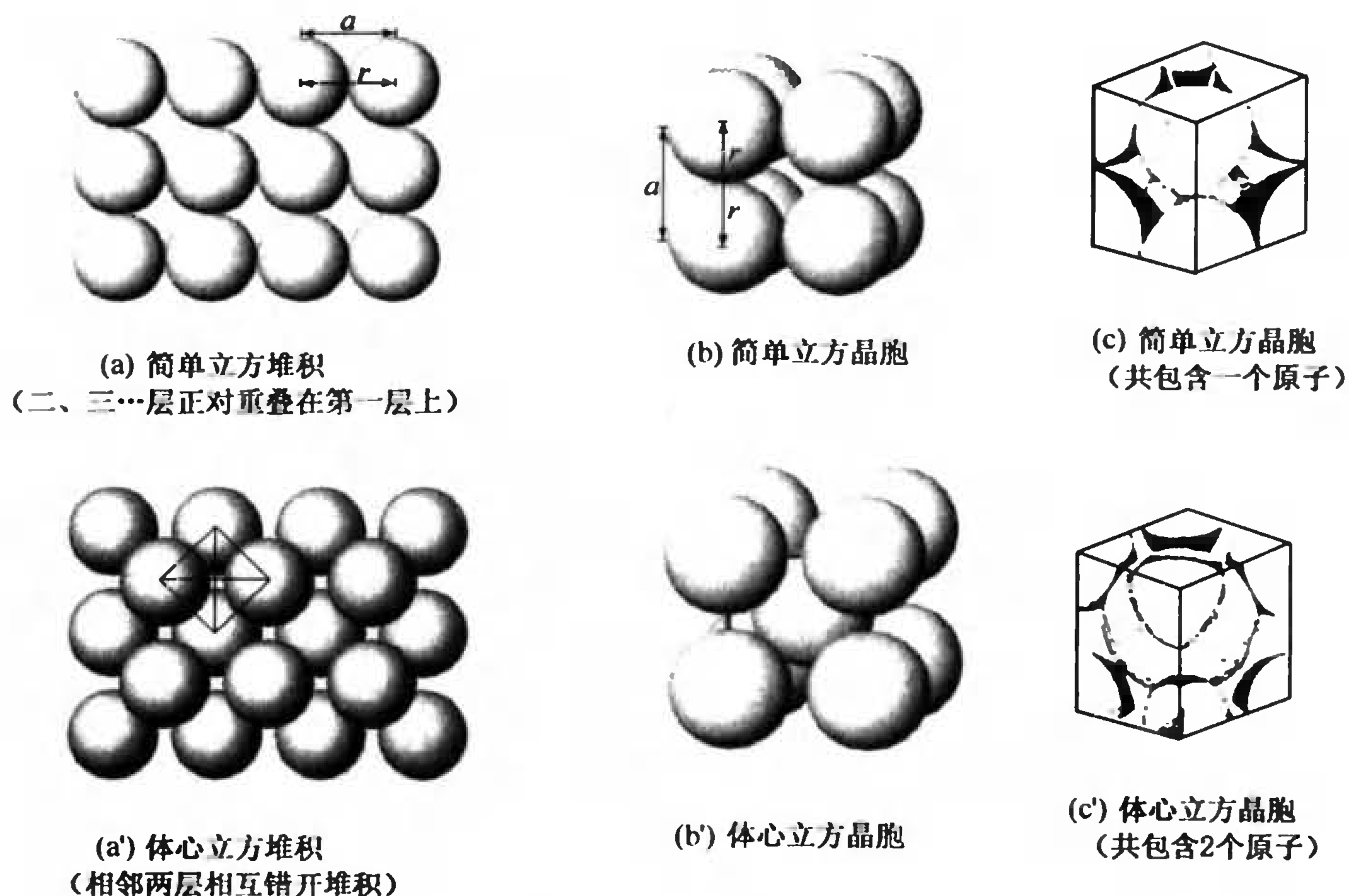


图 13.8 简单立方堆积和体心立方堆积的比较

边长  $a$  的关系为  $r = \sqrt{3}a/4$ , 这种堆积中的空间利用率为:

$$\frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \left( \frac{\sqrt{3}a}{4} \right)^3}{a^3} = \frac{\pi (\sqrt{3})^3 \times a^3}{24 \times a^3} \times 100\% = 68\%$$

简单立方堆积和体心立方堆积中都有较大的空隙, 这两种堆积都不够紧密。

### 13.3.2 面心立方密堆积和六方密堆积

等径圆球若按图 13.7 密置层(b)的方式排列, 并按密置层相互错开的方式堆积, 可以形成最密堆积。最密堆积有面心立方密堆积(A1)和六方密堆积(A3)两种形式。

当在一个密置层上放置第二个密置层时, 两层中的圆球可以相互错开, 第二层的圆球恰好落在第一层的凹陷处, 第二密置层上的圆球占据了也只能占据第一层凹处的一半, 如图 13.9 (a)所示, 形成密置双层。在这两层之间存在两种类型的空隙: “四面体空隙”和“八面体空隙”,

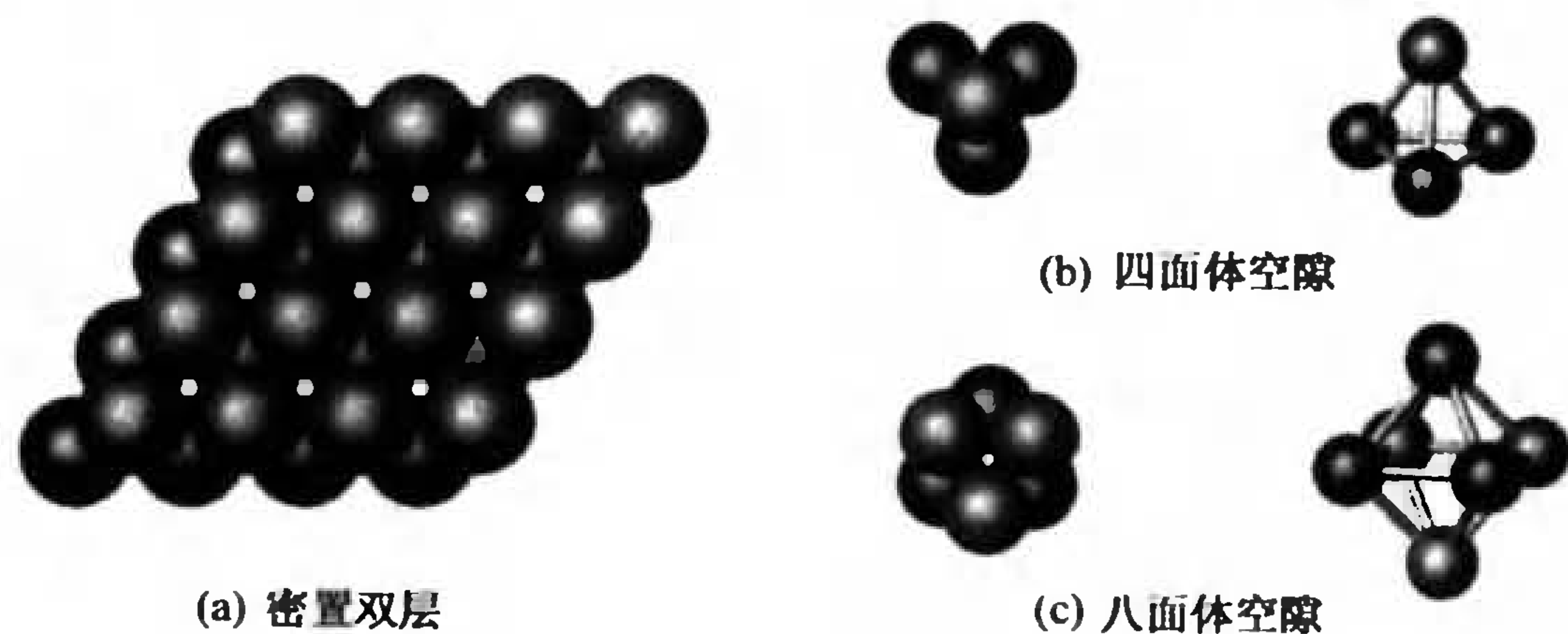


图 13.9 密置层双层及密堆积中的空隙

四面体空隙由 4 个圆球按四面体顶点位置放置而成,如图 13.9(b)所示。八面体空隙是由 6 个圆球按八面体 6 个顶点位置放置而成,如图 13.9(c)所示。由图 13.9(a)可以很清楚地看出,密堆积结构中,被第二密置层上的圆球占据了的凹处形成四面体空隙,而未被圆球占据的另一半空隙处均为八面体空隙。

当在密置双层的基础上排列第三个密置层时,可以有两种方式:

(1) 第三密置层的圆球可以放在正对着一、二层形成的八面体空隙,而与一、二层圆球都错开。在这种堆积方式中,第一层记做 A,第二层记做 B,则第三层为 C,所有密置层按 ABCABC…方式不断重复排列下去,即得面心立方密堆积(cubic close packing, CCP)结构,这种堆积的特征是密置层按三层一组相互错开,第四层重复第一层,如图 13.10(a)(b)(c)所示。

(2) 若第三密置层按正对着第一层的方式放置在第二层的凹陷处,即可得到六方密堆积(hexagonal close packing, HCP)。六方密堆积中所有密置层按 ABAB…方式不断重复排列,如图 13.10(a')(b')(c')所示。

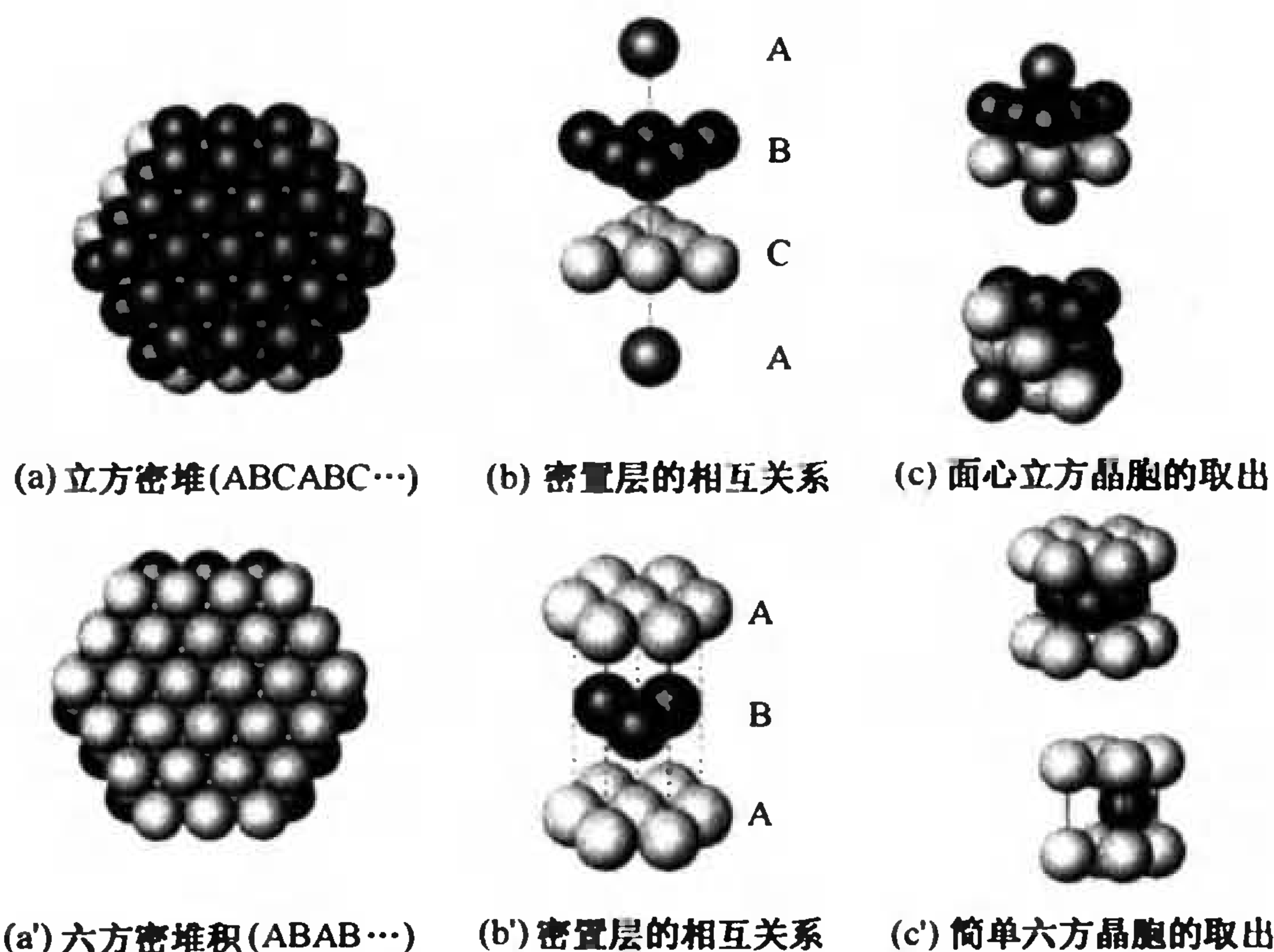


图 13.10 面心立方密堆积和六方密堆积

在这两种堆积中,每一个圆球在同一层周围有 6 个近邻,在它的上一层和下一层又各有 3 个邻接圆球,其配位数高达 12。从密置层按 ABCABC…方式堆积形成的结构中,我们可以划分出面心立方晶胞,见图 13.10(c)。在每一个晶胞中有 4 个圆球[8 个顶角各有(1/8)个球,6 个面心各有(1/2)个球,则  $8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$ ],晶胞参数  $a$  与圆球半径  $r$  的关系为:  $a = 2\sqrt{2}r$ ,见图 13.10(c)。由此可以得出面心立方密堆积中空间利用率为:

$$\frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{(2\sqrt{2}r)^3} = 74\%$$

六方密堆积中的空间利用率也是 74%。在这两种堆积结构中,球体堆积的紧密程度相当高,被称为最密堆积。

金属晶体中,原子可以近似地看做球体。了解并掌握等径圆球的堆积特点,不仅可以帮助我们近似用等径球模型处理金属晶体结构,也有助于我们理解离子晶体的结构,这是因为离子

晶体中阴离子的排列方式也常常可以用密堆积模型进行处理。

### 13.4 晶体的基本类型及其结构

(Types of Crystal and Their Structures)

根据晶体中质点间作用力的差别,可将晶体分成 4 大基本类型:金属晶体、离子晶体、分子晶体和共价晶体。本节主要讨论晶体中质点的堆积方式、各类晶体结构的特征以及这些结构与晶体性质的关系。

#### 13.4.1 金属晶体

上一章已经指出,金属键没有方向性,金属原子之间通过自由电子的胶合作用而结合成晶体,因此在每个金属原子周围总是有尽可能多的邻接金属原子堆积在一起,以使体系能量最低。金属能带理论的研究也指出,一般金属原子对其价电子吸引力较弱,所以金属原子的电离能与电子亲和力均较低。金属在凝聚时,金属原子之间的相互作用不像非金属原子那样共用电子对生成稳定分子,而是各金属原子与若干最邻近的原子发生原子轨道重叠形成许多分子轨道,价电子依次填入低能级轨道以使体系能量降低,从而使金属晶体稳定存在。因此金属原子倾向于采取较高的配位数。X 射线衍射结构分析表明,室温下稳定结构中半数以上的金属采取配位数为 12 的最密堆积结构(close-packed structures)

前已述及,可以用等径球的堆积来描述金属的结构,即把每一个金属原子看作是一个圆球,它们以一定的方式堆积在一起就形成了金属的晶体结构。表 13.2 列举了几种金属堆积的

表 13.2 比较几种金属原子堆积

金属原子堆积方式	晶格类型	配位数	原子空间利用率/(%)
简单立方堆积	简单立方	6	52
体心立方堆积 A2	体心立方	8	68
面心立方密堆积 A1	面心立方	12	74
六方密堆积 A3	六方	12	74

特点,以资归纳比较。表 13.3 列举了在周期表中部分金属元素的晶体结构分布情况,可以看出,碱金属 Li、Na、K、Rb、Cs 和一些过渡金属 V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe 等多种金属采取体心立方堆积(A2);Ca、Sr、Pt、Pd、Cu、Ag 等多种金属采用面心立方密堆积(A1),Be、Mg、Sc、Ti、Zn、Cd 等金属采用六方密堆积(A3)。采用配位数小,空间利用率低的简单立方堆积的金属极少见,现在所知只有第 84 号元素  $\alpha$ -Po 采取这种结构。

表 13.3 金属元素的晶体结构

Li A2	Be A3	A1 面心立方密堆积 A2 体心立方堆积 A3 六方密堆积									
Na A2	Mg A3	Al A1									
K A2	Ca A1	Sc A3	Ti A3	V A2	Cr A2	Mn A2	Fe A2	Co A3	Ni A1	Cu A1	Zn A3
Rb A2	Sr A1	Y A3	Zr A3	Nb A2	Mo A2	Te A3	Ru A3	Rh A1	Pd A1	Ag A1	Cd A3
Cs A2	Ba A2	La A3	Hf A3	Ta A2	W A2	Re A3	Os A3	Ir A1	Pt A1	Au A1	Hg —



**【例 13.1】** 金属铜的晶胞属于立方晶系,为面心立方点阵型式,其晶胞参数  $a=b=c=0.356\text{ nm}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。在这个晶胞中含有几个 Cu 原子? Cu 原子的半径多大?

**解** 图 13.11 为金属铜的晶胞示意图,这个立方体有 8 个顶角和 6 个面,那么是不是含 14 个 Cu 原子呢? 不是。在顶角上的每个 Cu 原子实际为相邻的 8 个晶胞所共有,对 1 个晶胞来说仅平均分摊到  $(1/8)$  个,8 个顶角加在一起是  $8 \times (1/8) = 1$  个。即每个晶胞位于角上的 Cu 原子只有 1 个属于这个晶胞,位于面心上的 Cu 原子被相邻两个晶胞共有,对 1 个晶胞来说算  $(1/2)$  个,6 个面合在一起是  $6 \times (1/2) = 3$  个,即每个晶胞含有 3 个位于面心上的铜原子。角上的和面上的原子数加在一起总共是 4 个 Cu 原子。

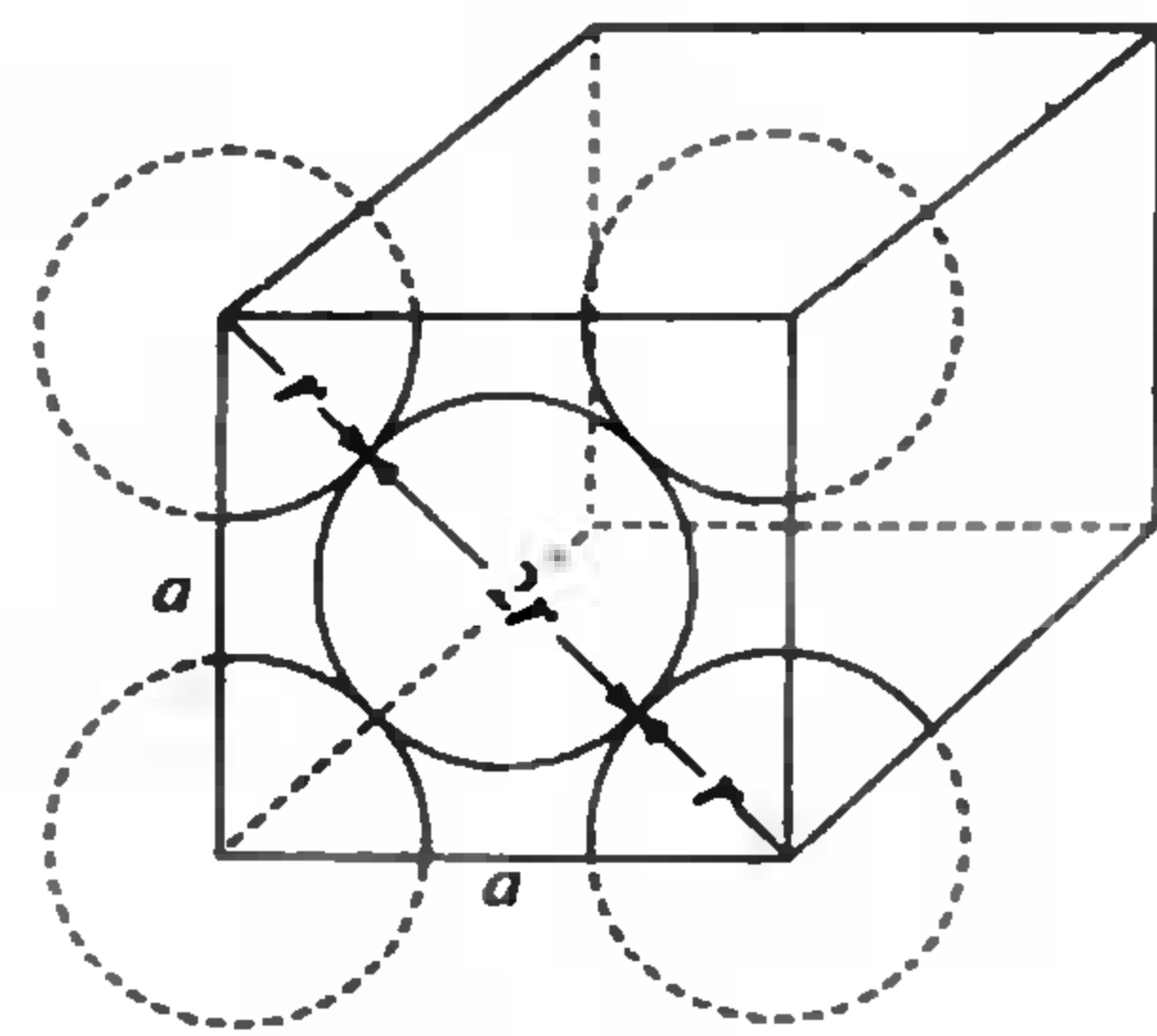


图 13.11 金属铜的面心立方晶胞

所谓 Cu 原子的半径,就是把 Cu 原子看做球体,最近邻两个相接触的原子核间距离的一半即为金属 Cu 的原子半径。参考图 13.11 可以看出原子半径  $r$  和晶胞边长  $a$  的关系:晶胞面对角线长度为  $4r$ ,两个边长和对角线成直角三角形,所以

$$(4r)^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$$

$$r = \frac{\sqrt{2}}{4}a$$

由实验直接测定铜的晶胞参数  $a=0.356\text{ nm}$ ,由此可以计算出它的原子半径

$$r = \frac{\sqrt{2}}{4} \times 0.356\text{ nm} = 0.126\text{ nm}$$

金属钠也属立方晶系,为体心立方型式,每个晶胞中含两个 Na 原子,这种型式的晶胞边长和原子半径关系式为  $r = (\sqrt{3}/4)a$ 。对于简单立方型式的金属,例如第六周期第六主族的 Po,在 1 个晶胞里有 1 个 Po 原子,其晶胞边长和原子半径关系式  $r = a/2$ 。

研究金属的晶体类型,既有助于我们了解它们的物理性质,也有助于探讨它们的化学性质。例如,若 A、B 两种金属的结构相同,而且它们的原子半径、原子电子层结构与电负性相近,这两种金属就容易完全互溶而形成合金。又例如 Fe、Co、Ni 等过渡金属均是很重要的催化剂,其催化作用除与这些元素 d 轨道有关外,也和它们的晶体结构有关。对有些加氢反应,面心立方的  $\beta$ -Ni 具有较高的催化活性,而六方的  $\alpha$ -Ni 则没有这种活性。

### 13.4.2 离子晶体

离子晶体由带正电的正离子和带负电的负离子通过静电吸引而结合在一起。离子键没有方向性和饱和性,所以离子在晶体中常常也趋向于采取尽可能紧密的堆积形式,只是各离子周围接触的是带异号电荷的离子。许多离子晶体中的结构也可以通过等径球的堆积模型来处理和描述。由于负离子的体积一般比正离子大得多,而且负离子间的排斥力比较弱,它们可以相距很近,甚至彼此接触。所以可从负离子的堆积形式出发来描述离子晶体的结构。如将卤化物、氧化物和硫化物等离子化合物中的负离子( $X^-$ ,  $O^{2-}$  及  $S^{2-}$ )看做等径圆球进行堆积,最常见的负离子堆积有面心立方、简单立方、六方等形式。较小的正离子处在负离子堆积形式的空隙之中,这些空隙的形状通常有立方体、八面体和四面体等,它们的相对大小是不同的。为了降低晶体体系的能量,正离子所选择的负离子空隙一般是既要有尽可能高的负离子配位数(对

同种负离子而言,空隙大,配位数也大),又要使正负离子尽可能接触(相邻正负离子的核间距离尽可能地短),所以离子晶体的堆积方式与正负离子的半径比有一定关系,从而形成不同类型的离子晶体。这里介绍 3 种比较简单最基本的 AB 型二元离子化合物的晶体结构。

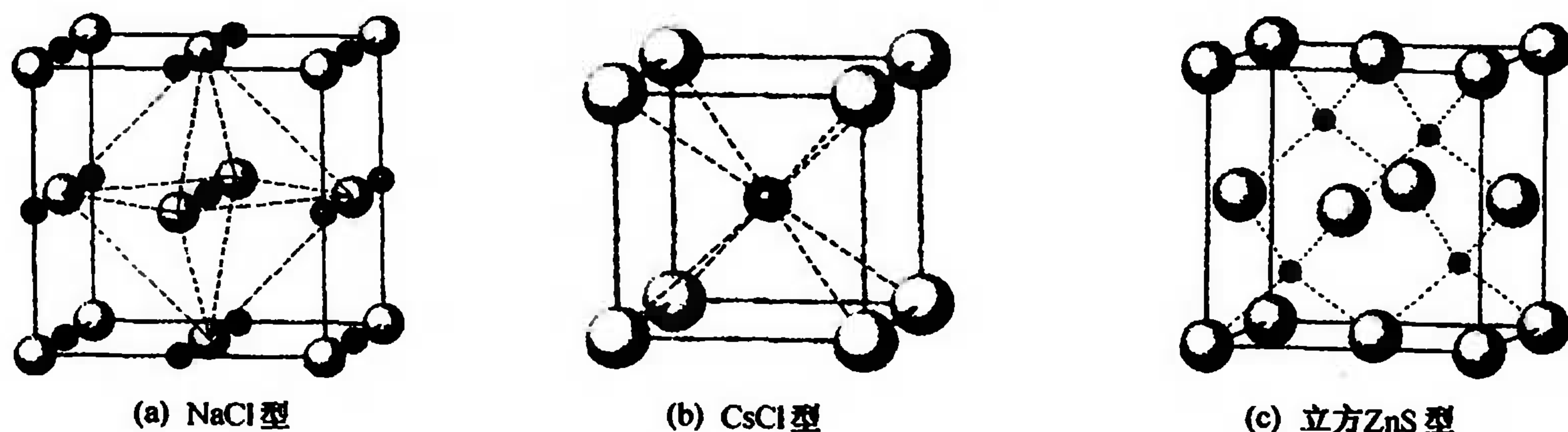


图 13.12 几种典型的 AB 型化合物的结构

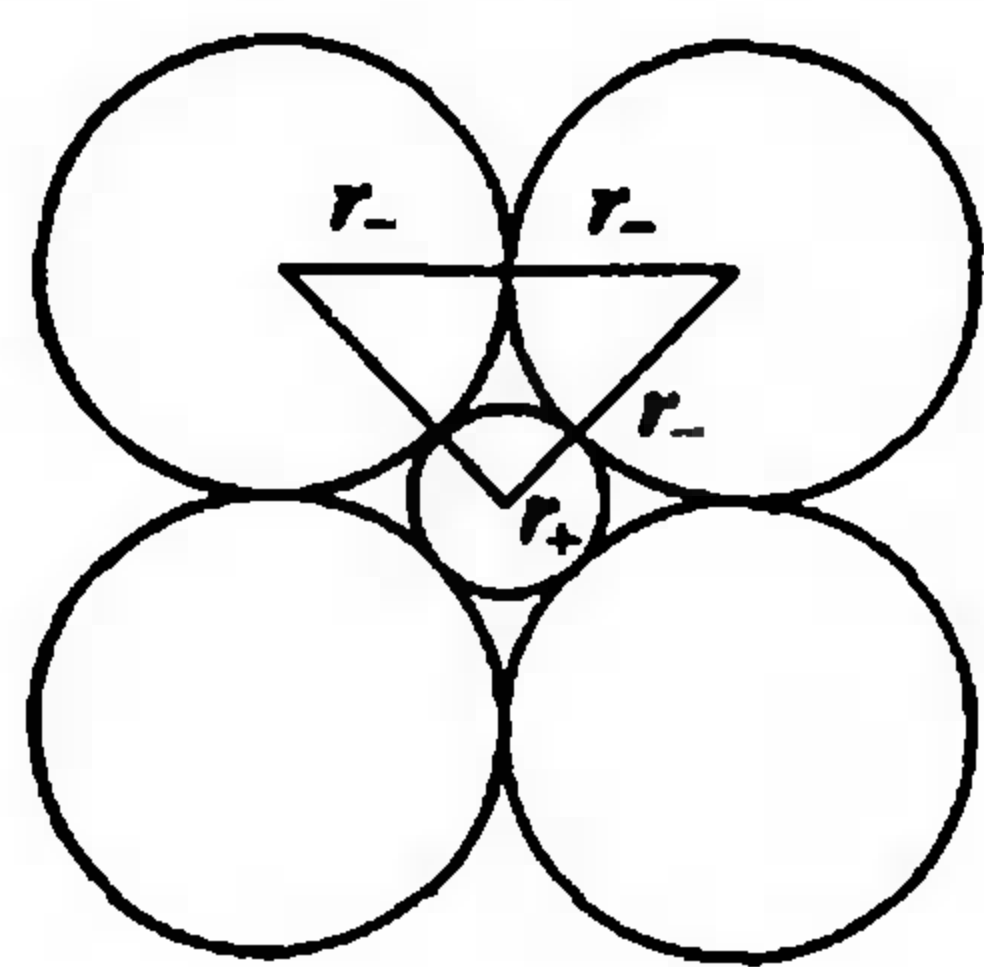
**NaCl 型** NaCl 型结构在 AB 型化合物中相当普遍。其中负离子( $\text{Cl}^-$ )按面心立方密堆积排布,而正离子( $\text{Na}^+$ )则位于负离子堆积形成的所有八面体空隙中,见图 13.12(a)。在这种结构中,正负离子的配位数都是 6,记做 6:6,晶胞中有 4 个 NaCl 单位,亦即正负离子数均为 4。具有这种结构类型的典型 AB 型化合物有:KCl、CaO、BaS、MnO 等。

**CsCl 型** 在 CsCl 型结构中,负离子按简单立方堆积排列,正离子则占据由负离子所构成的立方体空隙,见图 13.12(b)。在此结构中,正负离子配位数都是 8,记做 8:8,晶胞中正负离子数各等于 1。具有 CsCl 型结构的化合物有:CsCl, RbCl, TlCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$  等。

**立方 ZnS 型** 立方 ZnS 结构中,负离子( $\text{S}^{2-}$ )排布采用的也是面心立方密堆积的方式,但由于阳离子( $\text{Zn}^{2+}$ )半径较小,阳离子均匀地填充在半数的四面体空隙中,见图 13.12(c)。在这种结构中,正负离子配位数都是 4,晶胞中正负离子数也各为 4。采用这种结构类型的 AB 型化合物有:BeS, CuCl, CuBr, CuI, CdS 等。

**【例 13.2】** 在配位数为 6 的 NaCl 型晶胞中,半径较大的负离子呈面心立方密堆积,较小的正离子位于负离子形成的八面体空隙中。若要保持正、负离子恰好相互接触,半径比  $r_+/r_-$  的最小值是多少?

**解** 参见图 13.13,在八面体孔隙中的正离子和 4 个负离子位于同一平面上,负负离子相互接触时,形成的孔隙最小。若正离子恰好嵌入其中,保持正离子与负离子、负离子与负离子都能相互接触,则离子半径满足以下关系:



$$2(r_+ + r_-)^2 = (2r_-)^2$$

$$(r_+ + r_-)^2 = 2r_-^2$$

$$r_+/r_- = \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

**图 13.13 八面体配位图** 若半径比  $(r_+/r_-) < 0.414$ , 即正离子半径太小,正负离子不能接触,则结构不稳定;若半径比在  $0.414 \sim 0.732$  之间,正离子半径较大时,会将负离子撑开一些,但仍然保持正负离子的相互接触,结构可以稳定存在;而随着正离子半径增大到一定程度,  $(r_+/r_-) > 0.732$ , 正离子周围就有较大的空隙,允许较多的负离子与其接触,相应的负离子就会采取配位数较高的堆积方式,如 CsCl 型。



AB 型离子晶体半径比  $r_+/r_-$  在  $0.414 \sim 0.732$  范围内时,一般都是 6 配位的 NaCl 型的结构; $(r_+/r_-) > 0.732$  时,则是 8 配位的 CsCl 型结构; $(r_+/r_-) < 0.414$  时,则为 4 配位的 ZnS 型结构。表 13.4 归纳上述几种离子晶体的特点,以便于比较。

表 13.4 几种 AB 型二元离子晶体

负离子堆积方式	离子晶体类型	正离子所占间隙	正负离子配位数	$r_+/r_-$	晶体实例
简单立方堆积	CsCl 型	立方体	8 : 8	$0.732 \sim 1$	CsCl, CsBr, CsI, TlCl, $\text{NH}_4\text{Cl}$ 等
面心立方密堆积	NaCl 型	八面体	6 : 6	$0.414 \sim 0.732$	大多数碱金属卤化物,某些碱土金属氧化物,硫化物( $\text{CaO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{CaS}$ , $\text{BaS}$ 等)
	立方 ZnS 型	四面体	4 : 4	$0.225 \sim 0.414$	ZnS, $\text{MgTe}$ , $\text{BeS}$ , $\text{CuCl}$ , $\text{CuBr}$ , $\text{CdS}$ 等

在大多数情况下,离子晶体结构遵守半径比规则,可以通过半径比值的计算来预测某些物质的结构和配位数。离子晶体还有其他一些类型,如 AB 型晶体中还有六方 ZnS 型、NiAs 型;  $\text{AB}_2$  型中有萤石型( $\text{CaF}_2$ ),金红石型( $\text{TiO}_2$ );  $\text{ABX}_3$  型有钙钛矿型( $\text{CaTiO}_3$ ),方解石型( $\text{CaCO}_3$ )等; $\text{AB}_2\text{X}_4$  型有尖晶石型( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )和反尖晶石型( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ )等。

### 13.4.3 分子晶体

不少非金属单质(如  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{I}_2$  等)和化合物(如  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  等小分子及大量有机分子)在常温下是气体、易挥发的液体或易熔化易升华的固体。处于气相和液相的共价分子在降温凝聚时可通过分子间作用力而聚集在一起,形成分子晶体。

分子晶体的特点是共价分子(包括极性分子或非极性分子)整齐排列在晶体中,见图 13.14(a)和(b)。分子内部存在较强的共价键,而分子之间则通过较弱的分子间作用力或氢键聚集在一起。对于那些球形和近似球形的分子,通常也用配位数高达 12 的最紧密的堆积方式组成分子晶体,这样可以使能量降低。例如所有单原子惰性气体分子都是面心立方或六方密堆积结构。像氢分子等简单分子晶体,由于分子可以自由转动似球体,所以这些分子在晶体中常常也是采取最紧密的堆积方式。 $\text{H}_2$  分子晶体是六方密堆积结构,  $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{HI}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CH}_4$  等分子晶体则是面心立方密堆积结构。

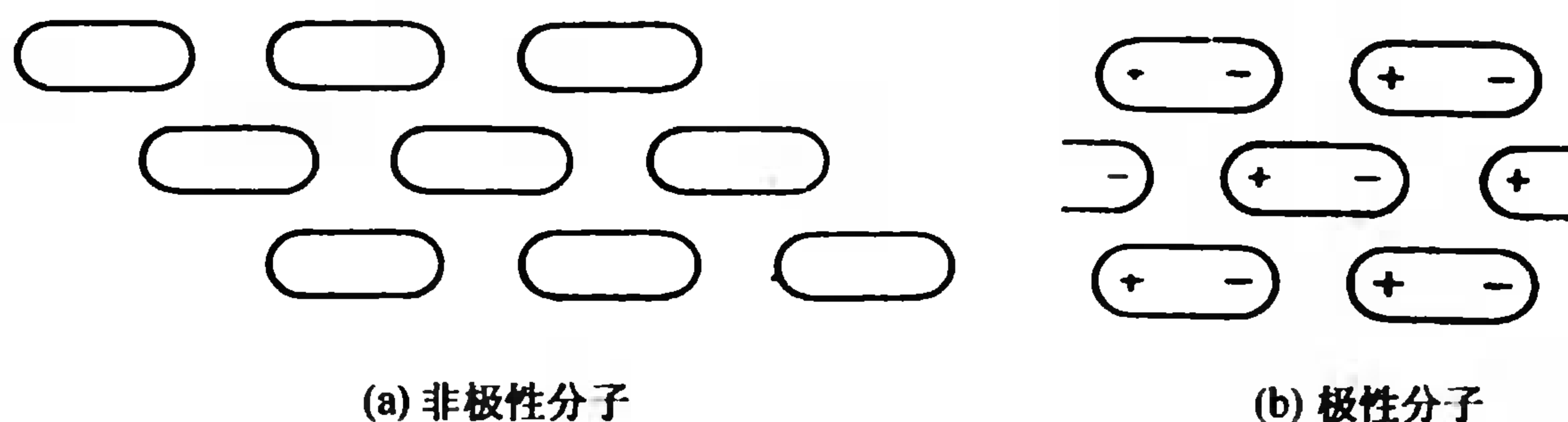


图 13.14 分子晶体示意图

最典型的球形分子是 1985 年才发现的  $\text{C}_{60}$  分子,由于它的外形像足球,亦称为足球烯(footballene),60 个 C 原子组成这个笼状的多面体圆球,球面有 20 个六元环面,12 个五元环面,每个顶角上的 C 原子与周围 3 个 C 原子相连,形成 3 个  $\sigma$  键。各 C 原子剩余的轨道和电



子共同组成离域大  $\pi$  键。这个球形  $C_{60}$  分子内部碳碳间是共价键,而分子间靠 van der Waals 引力结合成分子晶体。经 X 射线衍射法测定,球形  $C_{60}$  分子也是采用面心立方密堆积结构堆积,每个立方面心晶胞中含有 4 个  $C_{60}$  分子。一般分子晶体的熔点与沸点都比较低,硬度较小,不导电,是绝缘体。已发现球烯分子晶体还有一些特殊性质,由于  $C_{60}$  球体间作用力弱,它可作为极好润滑剂,其衍生物有可能在超导、半导体、催化剂等许多领域得到应用。

直线型的共价分子堆积为分子晶体时因有分子取向问题就不如球形的紧密,例如  $CO_2$  分子晶体(俗称干冰),其晶胞如图 13.15 所示。虽然  $CO_2$  分子好像占据在立方面心的各个结点上,但只有立方体 8 个顶角上的  $CO_2$  分子取向相同,其余分子取向不同,所以它不是面心立方晶胞,而属于简单立方晶胞。

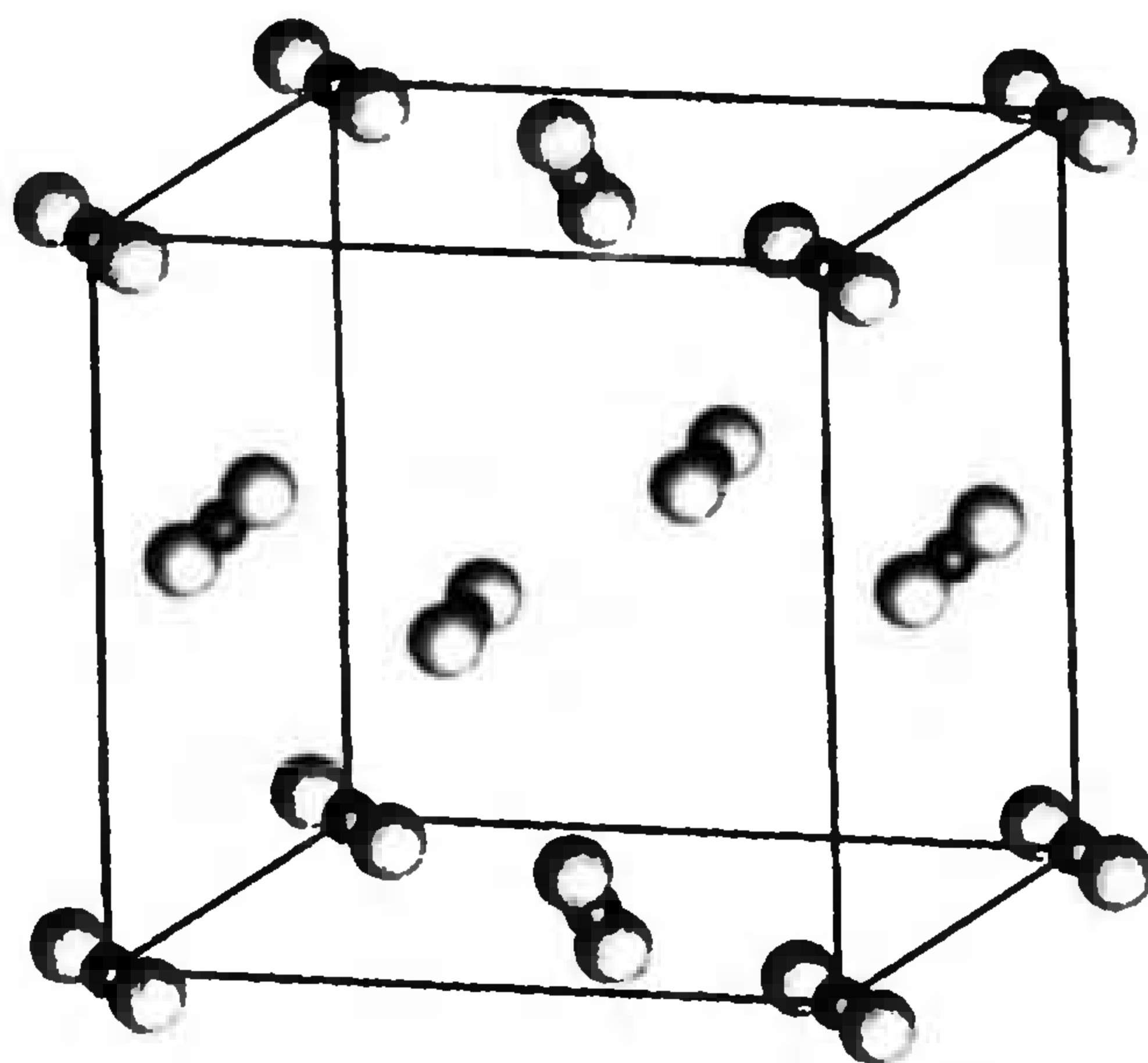


图 13.15  $CO_2$  分子晶体的晶胞

有机化合物晶体大多是分子晶体,它们的堆积比较复杂,不仅取决于分子的形状和大小,有些晶体形成还与氢键作用相关。目前通过 X 光衍射已测定了不少蛋白质和核酸的晶体结构,在分子生物学中有重要意义。

上面讨论的 3 种晶体,由于是通过没有方向性和饱和性的金属键、离子键和分子间作用力使质点聚集在一起的,所以为了使晶体稳定,各类质点一般都趋向于紧密排列而具有较大的配位数。但另有一类晶体却与它们大不相同,这就是下面要讨论的第四类晶体——共价晶体。

#### 13.4.4 共价晶体

在共价晶体中,原子与原子间以共价键相结合,组成一个由“无限”数目的原子构成的大分子,整个晶体就是一个巨大的分子。最典型的例子是金刚石(diamond)。金刚石晶体中每一个 C 原子通过四面体向的 4 个  $sp^3$  杂化轨道与邻近另外 4 个 C 原子形成共价键,无数 C 原子这样相互连接构成一个三维空间的骨架结构,如图 13.16(a)所示,从中可以划出金刚石的一个面心立方晶胞,如图 13.16(a')所示。金刚砂(SiC)的结构和金刚石相似,只是碳的骨架结构中有一半位置为 Si 所取代,形成 C—Si 交替的空间骨架。石英有多种晶型,其中方石英( $SiO_2$ )的结构中, Si 和 O 以共价键相结合。每一个 Si 原子周围有 4 个 O 原子排列成以 Si 为中心的四面体,许许多多的 Si—O 四面体通过 O 原子相互连接而形成巨型分子,见图 13.16(b),图 13.16(b')为方石英的面心立方晶胞。

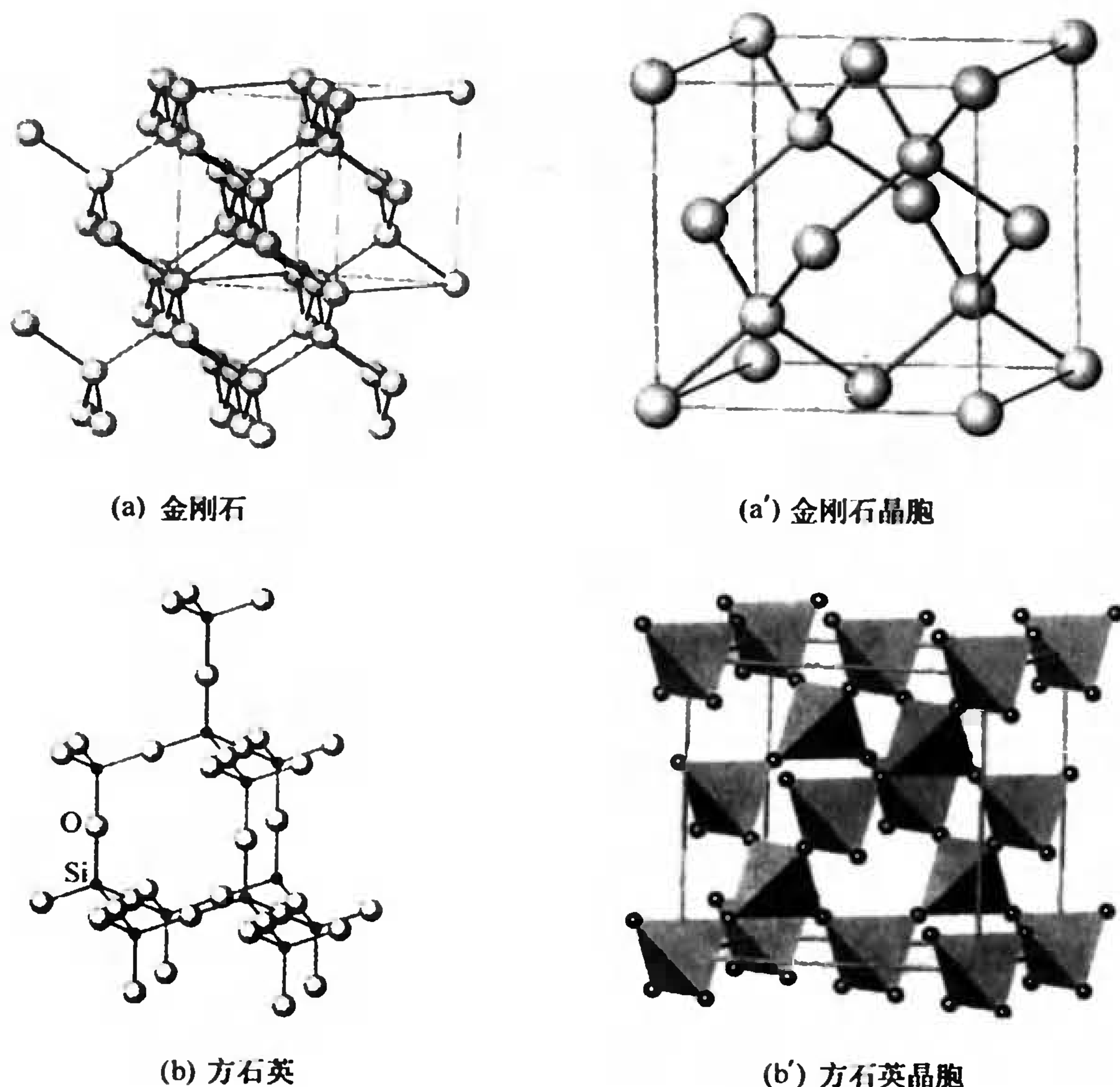


图 13.16 金刚石和方石英的晶体结构

由以上各例可见,共价晶体的主要特点是:原子间不再以紧密的堆积为特征,与金属堆积相比,其空间利用率低得多,如金刚石的空间利用率只有 34%,配位数只有 4,C 原子之间通过成键能力很强的杂化轨道重叠成键。共价晶体虽是低配位数、低密度的构型,但因为这种晶体中原子间通过很强的共价键相连接,因此它们有熔点高、硬度大的特征。例如金刚石是自然界中硬度最大的晶体之一,由于它的坚硬,在精密机械工业中每年就要消耗几百万克拉(carats,钻石质量单位,1 克拉=200 mg),它还广泛用做金属表面的磨料、石油勘探的钻头。金刚砂(SiC)质地坚硬,也是一种优质磨料。石英玻璃常用于制作耐高温的器皿,如此等等,都说明通过较强共价键相连接的晶体是坚硬的,这种晶体中不含离子和自由电子,一般不导电。与碳同族的 Ge 和 Si 的晶体均存在立方晶系金刚石结构。但它们的最高满带和最低空带之间的禁带较窄,它们的导电性处于绝缘体和金属之间,是半导体的基质材料。20 世纪后半叶,半导体研究发展使电子工业发生了革命,从而使人类社会步入信息时代,人类生活大为改观。

表 13.5 归纳了上述 4 类典型晶体结构和性质的特征,以供比较。由该表可见,晶体结构与晶体的性质关系十分密切,近代固体材料,例如半导体、各种合金以及激光、超导材料等大部分都是晶体。专门从事于研究晶体的化学组成、结构与性质关系的固体化学近年来在理论和应用方面都有很大的发展。



表 13.5 晶体的基本类型和性质

晶体基本类型	晶体中的质点	质点间作用力	质点在晶体中堆积情况	熔、沸点	物理性质		导电性
					硬度	延展性	
金属晶体	金属正离子	金属键	多数是密堆积 配位数 $\geq 6$	一般较高, 部分低	一般较大, 部分低	良	良
离子晶体	正、负离子	离子键	多数负离子是密堆积构型, 但受 $r_+/r_-$ 限制, 正离子填入大小不同的空隙中	较高	较大	差	绝缘体 (熔融态或多数水溶液导电)
分子晶体	分子(极性或非极性)	分子间作用力或氢键	多数是密堆积(氢键结合例外)	低	小	差	绝缘体 (许多极性分子水溶液能导电)
共价晶体	原子	共价键	空间利用率和配位数最低	高	大	差	绝缘体 (半导体)

13.5 化学键键型和晶体构型的变异

(The Variation of Type of Chemical Bond and the Structure of Crystal)

以上介绍了由 3 种典型的化学键和分子间作用力所构成的 4 种典型晶体。但实际上在多数晶体的原子之间存在着一系列过渡性键型, 从而产生过渡性的晶型。

13.5.1 键型和晶型的变化

表 13.6 中列出若干化合物和单质的键型与晶型变化的示意图, 三角形的 3 个顶点代表由 3 种典型化学键组成 3 种典型晶体: Na 金属晶体、NaCl 离子晶体和 Cl<sub>2</sub> 分子晶体。其他化合物和单质晶体则或多或少含有几种键型成分, 键型是依次逐渐递变的过渡性的。键型变化与电子离域、离子极化等因素密切相关。

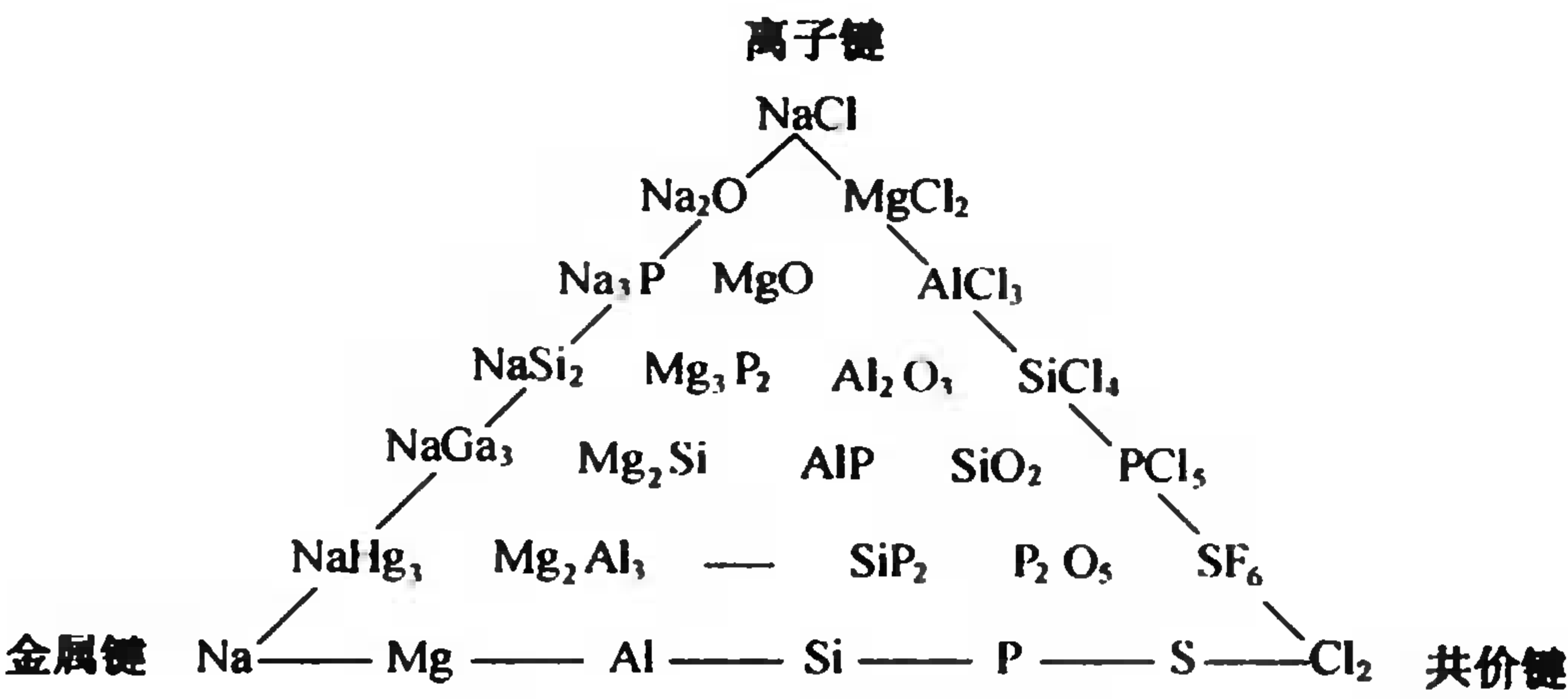
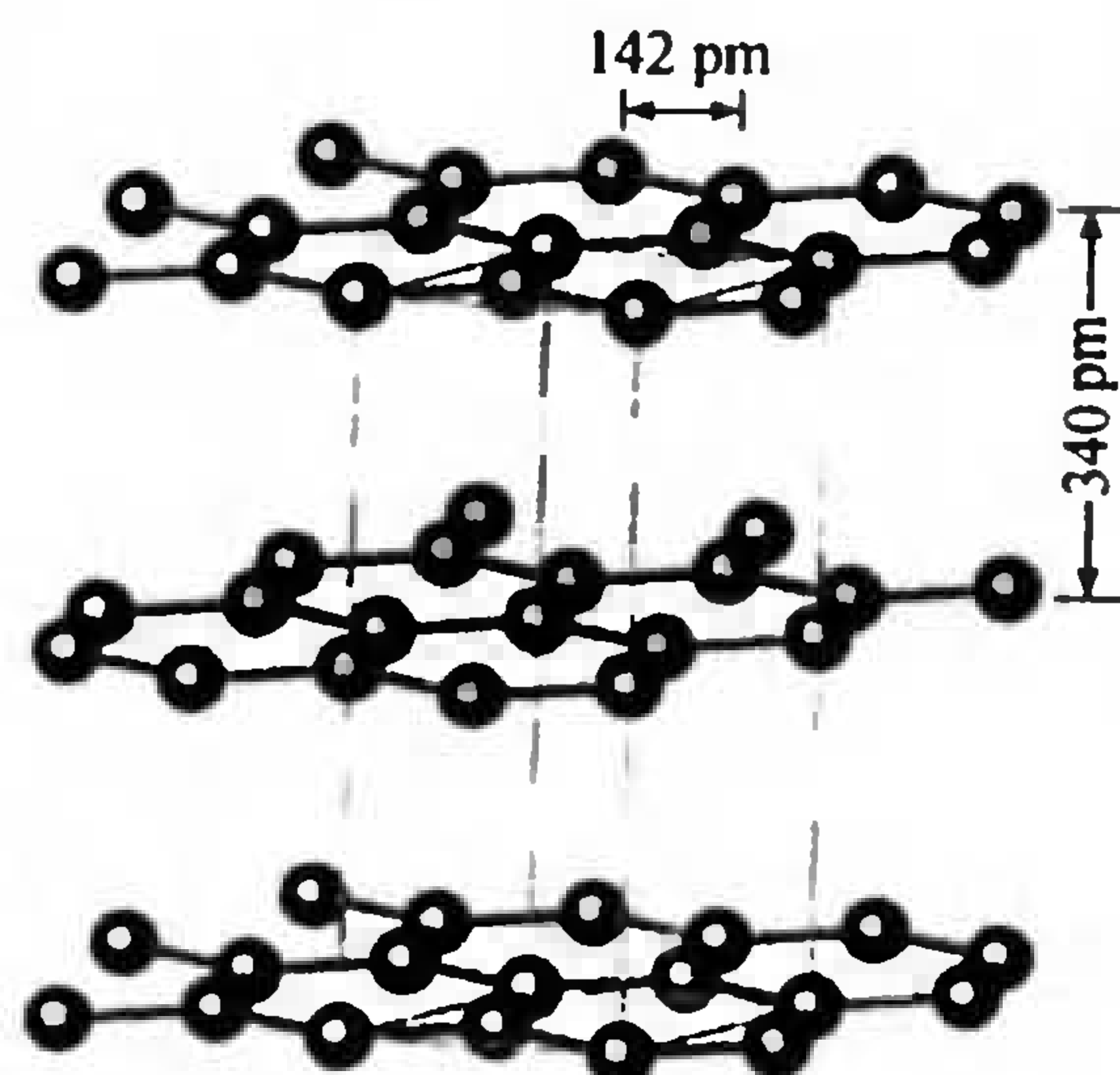


表 13.6 一些晶体中键型变化趋势

表中三角形底边表示第三周期各元素从左到右, 单质的键型和晶型递变情况, 左边的 Na、Mg、Al 单质是由金属键组成的金属晶体, 右端则是由共价键组成的双原子分子晶体, 中间的 Si、P、S 单质的键型和晶型则为比较复杂的过渡状态。由表 13.7 可见, 各种元素的单质晶体结构可以分为三类, 位于左侧的一大片为金属晶体, 右上侧为非金属双原子分子(如 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、F<sub>2</sub>、I<sub>2</sub> 等)或单原子分子(稀有气体)晶体, 位于两类之间带阴影的那些元素的单质的






键型和晶型则比较复杂,为过渡状态或混合态。例如金刚石是单质碳的一种同素异形体 (allotrope),它是典型的共价晶体,见图 13.16(a)和 (a')。而碳的另一种同素异形体石墨则是典型的混合型晶体,其晶体结构如图 13.17 所示,其中每层 C 原子是以  $sp^2$  杂化轨道与邻接的另 3 个 C 原子由  $\sigma$  键结合,形成一个具有六角对称性的无限的平面层状结构。层内相邻 C 原子之间距离为 142 pm,每个 C 原子各有一个垂直于这个平面但相互平行的 p 轨道,这些 p 轨道相互重叠而组成大  $\pi$  键,键中的  $\pi$  电子可以在整个 C 原子平面层上活动,所以石墨有类似金属的导电性,是一种很好的电极材料。石墨晶体中层与层之间是依靠分子间作用力结合在一起,层间 C 原子的距离较长,为 340 pm。因分子间作用力较弱,层与层之间易于断开而滑动,所以石墨具有润滑性,工业上用做固体润滑剂。在石墨晶体中既有共价键又带有金属键性质,而层间结合则依靠分子间作用力。所以这是一种十分典型的混合键型单质晶体。



**图 13.17 石墨晶体结构**

表 13.7 金属和非金属单质的晶体结构

<div><div> 金属晶体</div><div> 过渡性晶体</div><div> 非金属单原子和双原子分子晶体</div></div>																		He				
H																	B	C	N	O	F	Ne
Li	Be															Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Na	Mg															Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
Cs	Ba	La Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
Fr	Ra	Ac Lr																				

单质晶体键型变化的根本原因,在于周期表各元素原子电子结构和性质上的差别。金属原子电离能较低,电子容易离域,离域电子可在较大范围内活动便形成金属键。但周期表从左向右,随原子电负性递增,电子受原子核的束缚力逐一增大,电子定域性质增加,而过渡为由两个原子共享电子形成共价键,单质也由共价大分子过渡到共价小分子。在化合物中键型和晶型也有依次递变的规律。

再看表 13.6 三角形左右两侧的情况。三角形右侧两行所列的化合物为第三周期元素的氯化物和氧化物, 它们的键型由离子键向共价键过渡。现将它们各自的键型和晶型以及相应熔点列于表 13.8 中。

表 13.8 第三周期元素卤化物及氧化物键型与晶型变化情况

卤化物	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>	PCl <sub>5</sub>	SF <sub>6</sub>	
熔点/℃	801	714	193	-68	166	-56	
化学键型	离子键	离子键	过渡型	共价键	共价键	共价键	
晶体结构	离子晶体	离子晶体	过渡型	分子晶体	离子晶体*	分子晶体	
氧化物	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
熔点/℃	920	2802	2027	1700	24	16.9	-91.5
化学键型	离子键	离子键	离子键	共价键	共价键	共价键	共价键
晶体结构	离子晶体	离子晶体	离子晶体	原子晶体	分子晶体	分子晶体	分子晶体

\* PCl<sub>5</sub> 固态为离子晶体：[PCl<sub>4</sub><sup>+</sup>] [PCl<sub>6</sub><sup>-</sup>]

表 13.6 中三角形左侧两行所列的化合物，键型是由金属键向离子键过渡，相应的化合物由金属间化合物过渡为离子化合物。

13.5.2 离子极化及其对晶体结构的影响

化合物键型和晶型的变化，可以用离子极化现象来说明。前面讨论的都是离子键的理想情况，离子的电子云分布是球形对称的，实际上，离子在周围异性电荷离子电场的作用下被诱导极化，或多或少会发生电子云变形而偏离原来的球形分布，这一现象就称为离子的极化。

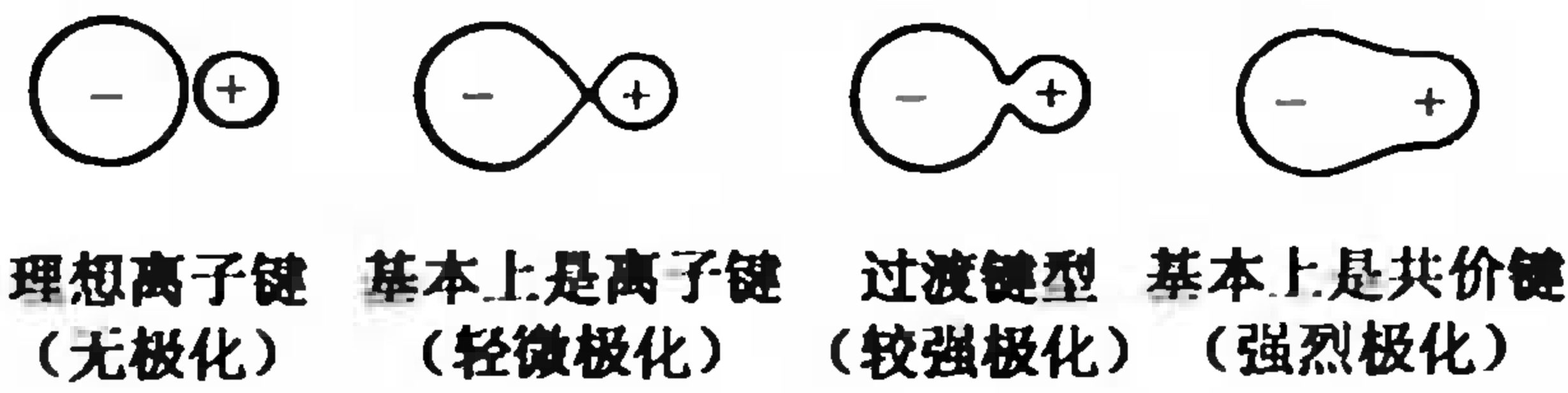


图 13.18 离子极化示意图

离子极化后，电子云较多地分布在正、负离子之间，增加了键的共价性成分。随着离子极化程度增大，离子键也逐渐向共价键过渡。在强烈极化的情况下，离子键实际上已转化为共价键了。图 13.18 为正、负离子间极化的示意图。实际上理想的离子键是不存在的，所谓离子化合物，只不过是说其键型基本上是离子键罢了。离子极化程度的大小，取决于离子的变形性(被极化能力，又称离子可极化性)和离子的极化能力。

**离子的变形性** 表示离子在外电场作用下电子云变形的能力，它主要决定于离子的核电荷对外层电子吸引的紧密程度和外层电子的数目。

- (1) 离子半径越大，变形性越大，如 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup> 半径依次增大，变形性也依次增大；
- (2) 负离子价数越高，变形性越大，如变形性 O<sup>2-</sup> 大于 F<sup>-</sup>，S<sup>2-</sup> 大于 Cl<sup>-</sup>；
- (3) 正离子价数越低，变形性越大，如变形性 Na<sup>+</sup> 大于 Mg<sup>2+</sup>，K<sup>+</sup> 大于 Ca<sup>2+</sup>；
- (4) 负离子的变形性比正离子的大得多，如 Cl<sup>-</sup>、S<sup>2-</sup> 等的变形性比 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 大得多。

**离子的极化能力** 表示离子对周围离子电子云所施加的电场强度，对外围电子构型相同的离子而言，半径越小，正电荷越高，极化能力越强。例如：

Cs<sup>+</sup>，Rb<sup>+</sup>，K<sup>+</sup>，Na<sup>+</sup>，Li<sup>+</sup> 半径依次减小，极化能力依次增大；

Na<sup>+</sup>，Mg<sup>2+</sup>，Al<sup>3+</sup> 的正电荷依次增加，极化能力也依次增强；

正离子的极化能力比负离子强得多，如 Na<sup>+</sup>，Mg<sup>2+</sup> 的极化能力比 Cl<sup>-</sup>，S<sup>2-</sup> 强得多。因此，在考



虑离子极化时,应主要着眼于正离子的极化能力和负离子的变形性。

此外,离子的电子构型也是影响离子极化能力和离子变形性非常重要的因素,与具有稀有气体 8 电子结构的离子(如  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  等)相比,最外层含有  $d^n$  电子的过渡金属离子(如  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  等)具有很强的极化能力和变形性。这是因为  $d^n$  电子的屏蔽作用较小,使作用于周围负离子的有效核电荷增加,从而这种离子的极化力增加,又因有  $d^n$  电子最外层电子数目较多,离子变形性也增大了。例如  $d^{10}$  型的  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  等正离子既有较强的极化能力,同时变形性也大,它们和负离子作用时,两种因素同时起作用而相互加强,产生非常强烈的极化作用。

离子极化显著影响着晶体的结构。它加强了正负离子间的作用力,使共价键成分增加,例如表 13.8 中的氧化物晶体  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ ,随着价数增加,离子极化依次加强,到  $\text{SiO}_2$  已过渡为共价键型的原子晶体;而  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{Cl}_2\text{O}_7$  等则已属于有限小分子,靠分子间作用力形成分子晶体。表中所列熔点数据足以说明这些变化。表中所列氯化物晶体亦有类似情况。另外,还可以比较表 13.9 中几种  $\text{AgX}$  的构型,从  $\text{AgF}$  到  $\text{AgI}$ ,其中实验测定的正负离子间距离  $r_0$  越来越短于正、负离子半径之和,这是由于正、负离子极化作用逐渐加强,键型向共价键过渡的原因,在  $\text{AgI}$  晶体中正、负离子间的键型已经基本上是共价键的了。一般晶体共价键成分增加时,晶体在水中的溶解度降低,所以卤化银的溶解度顺序是  $\text{AgF} > \text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$ 。此外,由于  $\text{Ag}^+$  为  $d^{10}$  电子结构,它与较大体积的  $\text{I}^-$  能相互产生特别强的极化作用,晶体构型则由配位数为 6 的  $\text{NaCl}$  型变为配位数为 4 的  $\text{ZnS}$  型。离子极化还可以解释无机物的稳定性、酸碱性、水解能力、颜色及其他性质。

表 13.9 离子极化对  $\text{AgX}$  晶型结构的影响

	$\text{AgF}$	$\text{AgCl}$	$\text{AgBr}$	$\text{AgI}$
实验值 $r_0/\text{pm}$	246	277	289	281
$(r_+ + r_-)^*/\text{pm}$	246	294	309	333
键型	离子键	过渡型键		共价键
晶体构型	$\text{NaCl}$ 型	$\text{NaCl}$ 型		$\text{ZnS}$ 型

\*  $r_+$  及  $r_-$  采用 Goldschmidt 离子半径数据。

通过上述离子极化的讨论可见,离子键和共价键只是两种极端的情况,在这两种键型之间并没有明显的界线。周期表左右两端的元素(如碱金属和卤素)由于电负性相差很大,它们以离子键结合生成典型离子晶体;而周期表中间部分的元素,由于原子间电负性差别不大,形成的化合物都为过渡性键型。通常可用离子性百分数来定性地描述这些过渡性键型对于典型离子键偏离的程度。一般两元素电负性相差越小,它们之间形成键的离子性也就越小。对于  $\text{AB}$  型化合物而言, $\text{A}-\text{B}$  键的离子性百分数,可以参考表 12.7,用偶极矩数据  $(\mu_{\text{实}}/\mu_{\text{H}}) \times 100\%$  求得。也可根据元素间的电负性差值,由下列经验公式计算离子性百分数:

$$f(i) = 1 - \exp\left[-\frac{(\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}})^2}{4}\right]$$

表 13.10 给出二元离子化合物中化学键的离子性百分数和 A 与 B 之间的电负性差值



$(\chi_A - \chi_X)$  的关系, 并将多种电负性差  $(\chi_A - \chi_X)$  不同的化合物列在图 13.19。

表 13.10 电负性差值与单键离子性百分数之间关系

$\chi_A - \chi_X$	离子性%	$\chi_A - \chi_X$	离子性%	$\chi_A - \chi_X$	离子性%
0.2	1	1.2	30	2.2	70
0.4	4	1.4	39	2.4	76
0.6	9	1.6	47	2.6	82
0.8	15	1.8	55	2.8	86
1.0	22	2.0	63	3.0	89
				3.2	92

由此可见, 相应于电负性差值为 1.7 的键, 约具有 50% 的离子性; 如果化合物中原子电负性差值小于 1.7 时, 可认为是共价性或接近共价性化合物; 若大于此值可看成是离子性或接近离子性的化合物。氯和钠元素的电负性差值为 2.23, 相应离子性百分数约为 70%, 因此 NaCl 是一个较典型的离子性晶体。如以 1.7 相当于 50% 为标准, 并知某化合物中元素原子电负性的差值, 也可粗略地估计该化合物的离子性百分数。

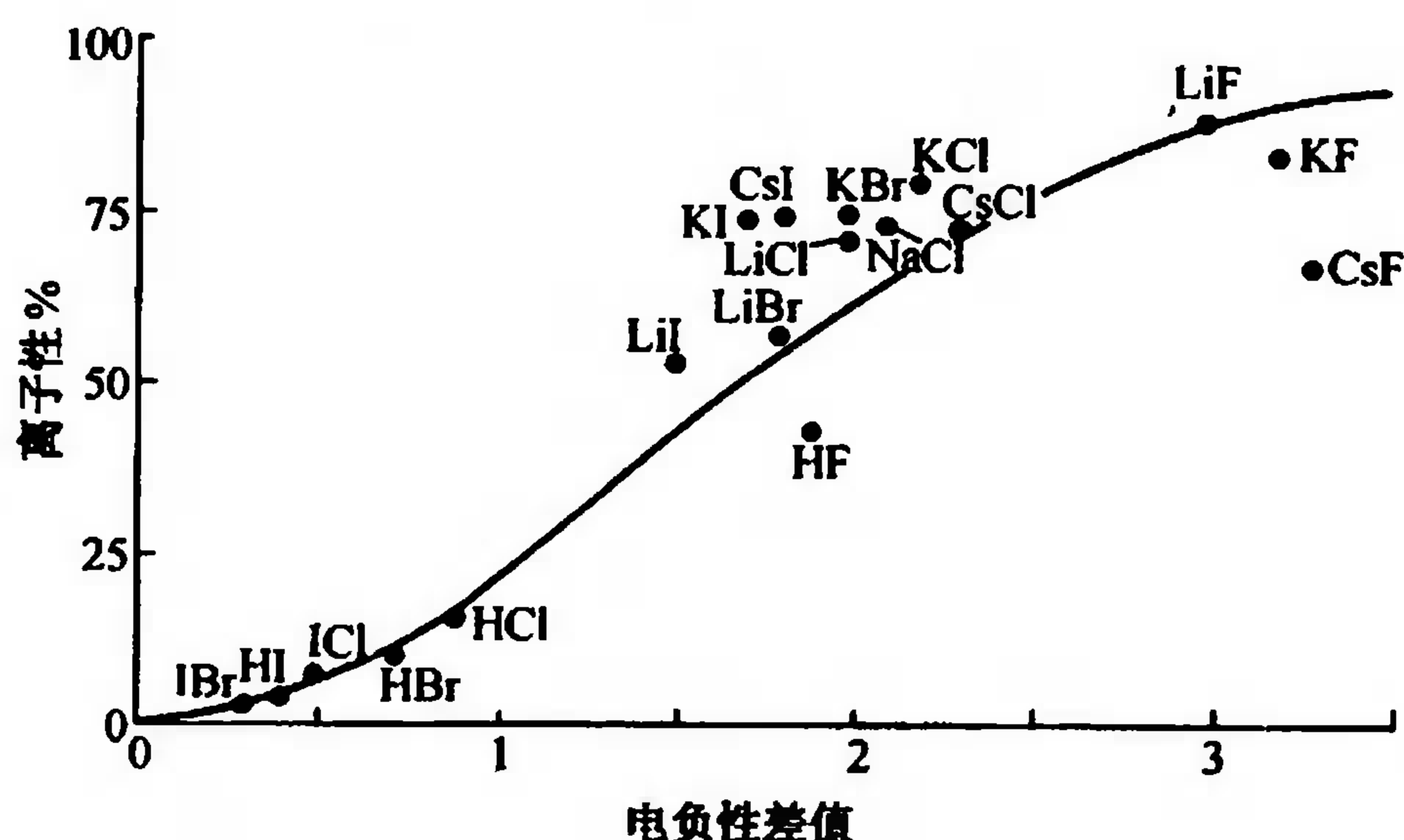


图 13.19 AB 型化合物单键的离子性百分数与电负性差值之间的关系

(摘自 L. Pauling, 《化学键的本质》中文译本, p. 89, 图 3.8)

**【例 13.3】** 实验测得 KBr、KCl 的偶极矩分别为  $3.47 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$  (10.41 D) 和  $3.43 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$  (10.27 D), 键长分别为 282 pm 和 267 pm。用计算说明哪种键的离子性强。

解

$$\text{离子性百分数} = (\mu_{\text{实}} / \mu_{\text{计}}) \times 100\%, \quad \mu_{\text{计}} = eR$$

$$\mu_{\text{计}}(\text{KBr}) = eR = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C} \times 2.82 \times 10^{-10} \text{ m} = 4.51 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m} \text{ (13.5 D)}$$

$$\mu_{\text{计}}(\text{KCl}) = eR = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C} \times 2.67 \times 10^{-10} \text{ m} = 4.27 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m} \text{ (12.8 D)}$$

$$\text{KBr: } \frac{10.41}{13.5} \times 100\% = 77.1\%$$

$$\text{KCl: } \frac{10.27}{12.8} \times 100\% = 80.2\%$$

计算结果说明 KCl 比 KBr 具有更强的离子性。K 和 Cl 的电负性差值大于 K 和 Br 的差

值, K—Cl 化学键的离子性更强一些。

总之, 通过上述讨论可以说明, 根据各个原子结构和性质的特征以及它们相互之间不同的作用, 原子间除了能产生 3 种典型化学键以外, 还能形成各种形式的过渡键型, 组成了多种多样键型及晶型变异的化合物。由此使各种物质具有千差万别的性质, 构成了内容极其丰富的大自然。

## 13.6 晶体的缺陷·非晶体

### (Crystal Defect, Noncrystal)

#### 13.6.1 晶体的缺陷

以上各节所讨论的晶体几何图像是理想情况, 原子、离子或分子都是很精确地、完全有规则地排列着, 实际晶体并非如此完美无缺。不论自然界存在的还是人工制备的晶体一般总是有缺陷的, 这种少量缺陷对晶体的性质却有很大的影响。

常见的晶体缺陷(defects of crystals)是由于粒子离开了正常位置去占领一个间隙位置而产生的。如摄影用的感光胶片上涂有 AgBr, 它的理想晶体结构应如图 13.20(a)所示; 但实际上有少数  $\text{Ag}^+$  可以挤到其他空隙中去, 而出现空位, 如图 13.20(b)所示。当光线射到 AgBr 晶体上时, 个别  $\text{Br}^-$  会失去电子变成 Br 原子, 位于间隙位置上的  $\text{Ag}^+$  容易接受这个电子变成 Ag 原子。感光程度不同, 产生 Ag 原子多少不同, 形成了不同显影中心  $\text{Ag}_n$ , 其有催化显影作用, 胶片显影时黑白程度不同而成像。

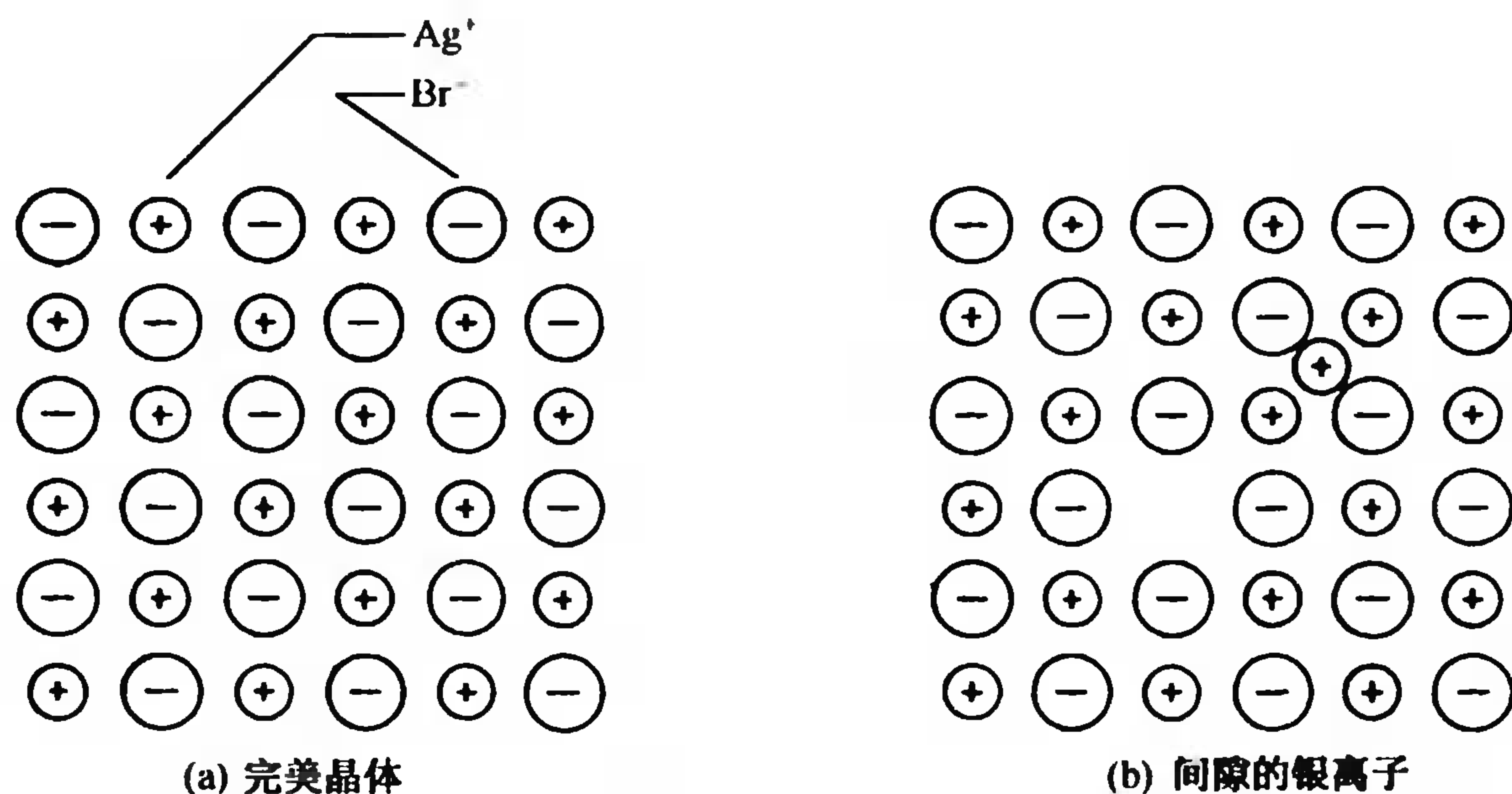


图 13.20 AgBr 晶体的缺陷示意图

催化剂可以加快反应速率, 也往往与晶体缺陷有关。晶体缺陷的位置通常能量较高, 成为活化中心, 使分子在此迅速起反应。

另外一类晶体的缺陷是由于少量其他原子或离子掺入晶格而产生的。如纯硅的理想晶体如图 13.21(a)所示, 当有少量砷(As)掺入时, 砷是第 V 主族元素, 硅是第 IV 主族元素, 砷取代了硅的位置, 就多余一个可自由活动的电子, 如图 13.21(b)所示。硼是第 III 主族元素, 它比硅少一个外层电子, 当硼取代了硅的位置, 则产生了正电荷空穴, 如图 13.21(c)所示。这类多电

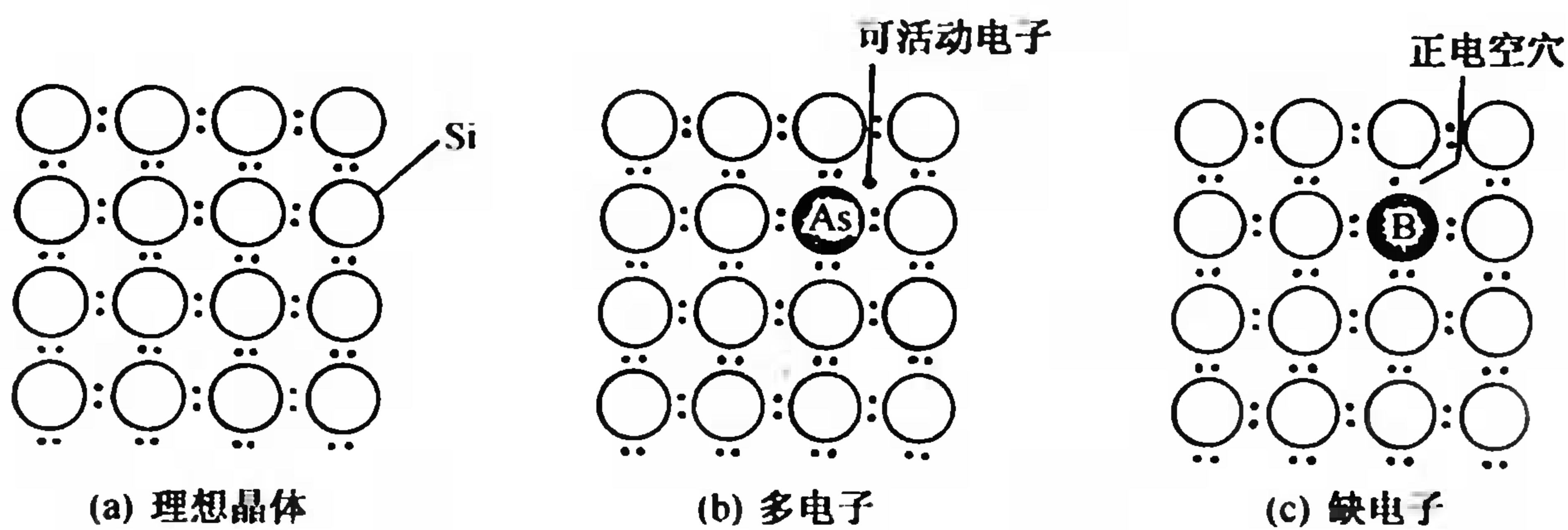


图 13.21 晶体硅的多电子和缺电子状况示意图

子或缺电子的有缺陷的晶体都是半导体材料。少量铕(Eu)的氯化物掺入氟氯化钡( $\text{BaClF}$ )，使晶体产生了缺陷，利用这种含 Eu 的  $\text{BaClF}$  可制成优质的 X 光增感材料，它接受 X 光后，能放出可见光而使底片感光成像，利用这种胶片病人体检时可以大大减少 X 光的照射量。

晶体缺陷在材料工业中已有很广泛的应用，但研究晶体缺陷的手段以及怎样控制缺陷的生长仍是化学家、材料科学家、物理学家们非常关切并感兴趣的课题。

### 13.6.2 非晶体

固态物质除了晶体之外，还有许多是非晶体。组成非晶体的微粒的空间排列是杂乱无章的，因此它不能像晶体那样产生特定的晶面，而显得无一定形状。就这一点来看非晶体颇像液体，所以也可以把非晶体看作“过冷的液体”。既然微粒的排列是无规则的，微粒间的距离和作用力当然也各不相同，因此它没有固定的熔点；既然在各方向上微粒的排列是无序的，当然它也不显各向异性。例如人们熟知的玻璃是典型的非晶体，石英玻璃的组成和石英一样都是  $\text{SiO}_2$ ，但如图 13.22(b)所示，其中 Si 和 O 原子不再是整齐的排列，X 光衍射证明玻璃是长程无序而短程有序，而且像液体一样，它们有一定的流动性，只是在室温下流动的速率非常慢，若干年之后才可能有显著的变化(例如，在古建筑中能发现窗户底部的玻璃，因玻璃流动而厚度增加了)。

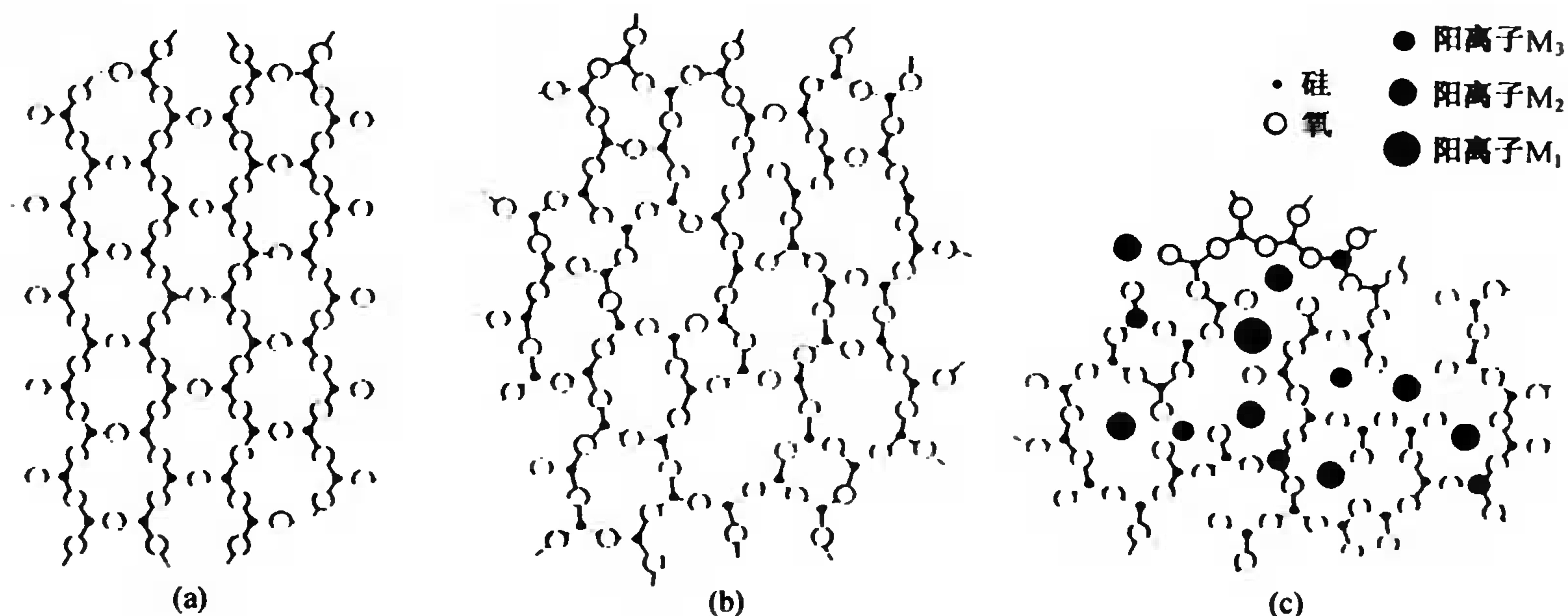


图 13.22 比较石英(a)、石英玻璃(b)和多组分玻璃(c)的二维图像



当今被人们利用的约有近千种组成不同的玻璃,表 13.11 中只列出 3 种最常见玻璃的组成和性质。图 13.22(c)是这些多组分玻璃二维结构示意图。有色玻璃大部分都是由于其中存在着过渡金属离子,例如:绿色玻璃是含有  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  或  $\text{CuO}$ ;蓝色是因有  $\text{CoO}$  和  $\text{CuO}$ ;红色是因具有  $\text{Au}$ 、 $\text{Cu}$  微粒。如图所示,这些离子可能位于玻璃  $\text{SiO}_2$  骨架结构的空隙中,也可能取代  $\text{Si}$  的位置。

表 13.11 几种玻璃的组成和性质

名 称	组 成	性 质 和 应 用
纯石英玻璃	$\text{SiO}_2$ , 100%	热膨胀系数低,能通过波长范围很宽的光,包括一些紫外光,在光学中广泛应用。
Pyrex 玻璃	$\text{SiO}_2$ , 60%~80% $\text{B}_2\text{O}_3$ , 10%~25% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 少量	热膨胀系数低,能通过可见和红外光,但紫外辐射(UV radiation)不能通过,主要用于实验室和家用玻璃制品。
钠石灰玻璃 (soda-lime glass)	$\text{SiO}_2$ , 75% $\text{Na}_2\text{O}$ , 15% $\text{CaO}$ , 10%	易受化学药品侵蚀,受热易碎,可见光可以通过,但吸收红外辐射。这种玻璃主要用于制作窗玻璃和瓶子。

除玻璃外,金属和合金在某些特定条件下,也可以变成非晶态,称为金属玻璃。一些有机化合物,如橡胶、塑料、沥青、石蜡、高分子聚苯乙烯等聚合固体也都是非晶态。实验室常见的物质,如活性炭、硅胶( $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )等也是非晶态。由这些极小微粒堆砌而成的多孔结构具有很高的比表面积(几百以至上千  $\text{m}^2/\text{g}$ ),在工业上或实验室中广泛用做吸附剂和催化剂的载体。

非晶态有序程度增大了,向微晶过渡,微晶介于非晶态和晶态之间,它们是“近程有序”,即在很小的范围内微粒作有规则排列,因此可以把它们看做是由许多微小晶体组成的。

## 小 结

许多固态物质是晶体,人们对晶体的宏观特征早就有所了解,对晶体微观结构的测定始于 20 世纪初,至今仍是化学、物理学、生物学、地质学工作者们感兴趣的课题,国际上现有多种晶体结构的杂志专门刊登新测定的结构数据。本章先对晶体的特征、晶体结构的周期性、晶格、晶胞、晶系、晶格型式和等径球的堆积模型等作初步介绍,再结合化学键介绍晶体类型及其特性。晶体可分成金属晶体、离子晶体、分子晶体与共价晶体 4 种基本类型。各类型晶体质点的堆积方式有所不同:金属晶体大致可看成是金属原子等径圆球的密堆积;离子晶体在许多情况下是以负离子的密堆积为骨架,正离子则位于相应空隙之中;在分子晶体中分子以 van der Waals 力聚集成较密堆积;在共价晶体中晶格原子按共价键方向性的要求进行堆积。各类晶体的物理化学性质由于质点间作用力及堆积方式之不同呈现很大差异。

虽然离子键、共价键、金属键的成键原因有本质的差别,但根据键的极性概念,这三种化学键之间并没有绝对的界限。离子间的极化作用使键的性质可从离子键逐步过渡到共价键。键型的变异又导致晶体类型变异,从而使物质的性质变化万千。实际晶体是有缺陷的,这种少量缺陷对晶体的性质有较大影响。此外,非晶态固体物质种类也不少,也有很多实际应用。

## 课 外 读 物

- [1] 唐有祺. “漫谈对称性”, 大学化学, 1987(1)1  
 [2] 山口达明, 刘学铭. “关于晶体结构的阿尤理论”, 大学化学, 1987(3)55  
 [3] 周志华, 杨星水. “对结晶化学教学中某些常见问题的讨论”, 化学教育, 1985(4)29  
 [4] 周公度. “碳的结构化学的新进展——球烯结构化学述评”, 大学化学, 1992(4)29

## 思 考 题

1. 晶体的外形是否随生成条件不同而有差异, 其相应晶面的夹角是否也随之不同?
2. 下面几种说法是否正确? 并说明原因。  
 (1) 凡有规则外形者都必定是晶体; (2) 晶体的光学性质一定显各向异性; (3) 晶胞就是晶格; (4) 每个体心立方晶胞中含 9 个原子。
3. 如何画分 7 个晶系和 14 个晶格? 能否说 NaCl 是由  $\text{Na}^+$  离子面心立方晶格和  $\text{Cl}^-$  离子面心立方晶格相套而成? 为什么?
4. 金属原子堆积方式与离子晶体堆积方式有无相似之处? 通过晶体模型实习, 比较 3 种基本金属晶体特征和两种离子晶体(CsCl 型、NaCl 型)的特征。
5. 分别计算面心立方晶胞和六方晶胞中金属原子空间利用率均为 74%。
6. 能否说金属 Na 和 CsCl 的晶胞都是体心立方晶胞? 为什么?
7. 为什么  $\text{Zn}^{2+}$  离子只能填充在  $\text{S}^{2-}$  面心立方密堆积中的半数四面体空隙里?  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{S}^{2-}$  离子是否各自以相同的形式联系在一起?
8. 碳有几种同素异型体? 它们晶体结构和性质各有何特点?
9. 金刚石晶胞是面心立方晶胞, 为什么一个金刚石晶胞中含有 8 个碳原子? 金刚石与石英晶体结构和晶胞有何异同?
10. 离子的极化能力、变形性和价数、半径、电子层结构有何关系? 为什么  $\text{Ag}^+$  的半径(115 pm)虽比  $\text{Na}^+$  的半径(102 pm)大, 但  $\text{Ag}^+$  的极化能力却比  $\text{Na}^+$  强? 为什么  $\text{Cu}^+$  的卤化物( $\text{CuX}$ ), 虽然  $(r_+/r_-) > 0.414$ , 但全部是 ZnS 结构? 而价数更高的  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  的氧族元素化合物(如 ZnS)大多采用 ZnS 型晶体结构?

## 习 题

## 13.1 根据晶胞参数, 判断下列物质各属什么晶系?

化合物	$a$	$b$	$c$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	晶 系
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	5.10	6.83	5.40	$106^\circ 54'$	$90^\circ 10'$	$102^\circ 35'$	
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15.34	10.98	20.02	$90^\circ$	$104^\circ 15'$	$90^\circ$	
CsCl	4.11	4.11	4.11	$90^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$	
$\text{TiO}_2$	4.58	4.58	2.95	$90^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$	
Sb	6.23	6.23	6.23	$57^\circ 5'$	$57^\circ 5'$	$57^\circ 5'$	

13.2 已知金(Au)的晶格型式是立方面心,  $a=0.409\text{ nm}$ , 求金的原子半径。13.3 金属 Fe 的晶格型式是立方体心, 且  $a=0.286\text{ nm}$ , 求: (1) 铁的原子半径; (2) 晶胞体积; (3) 一个晶胞中铁的原子数; (4) 铁的密度。

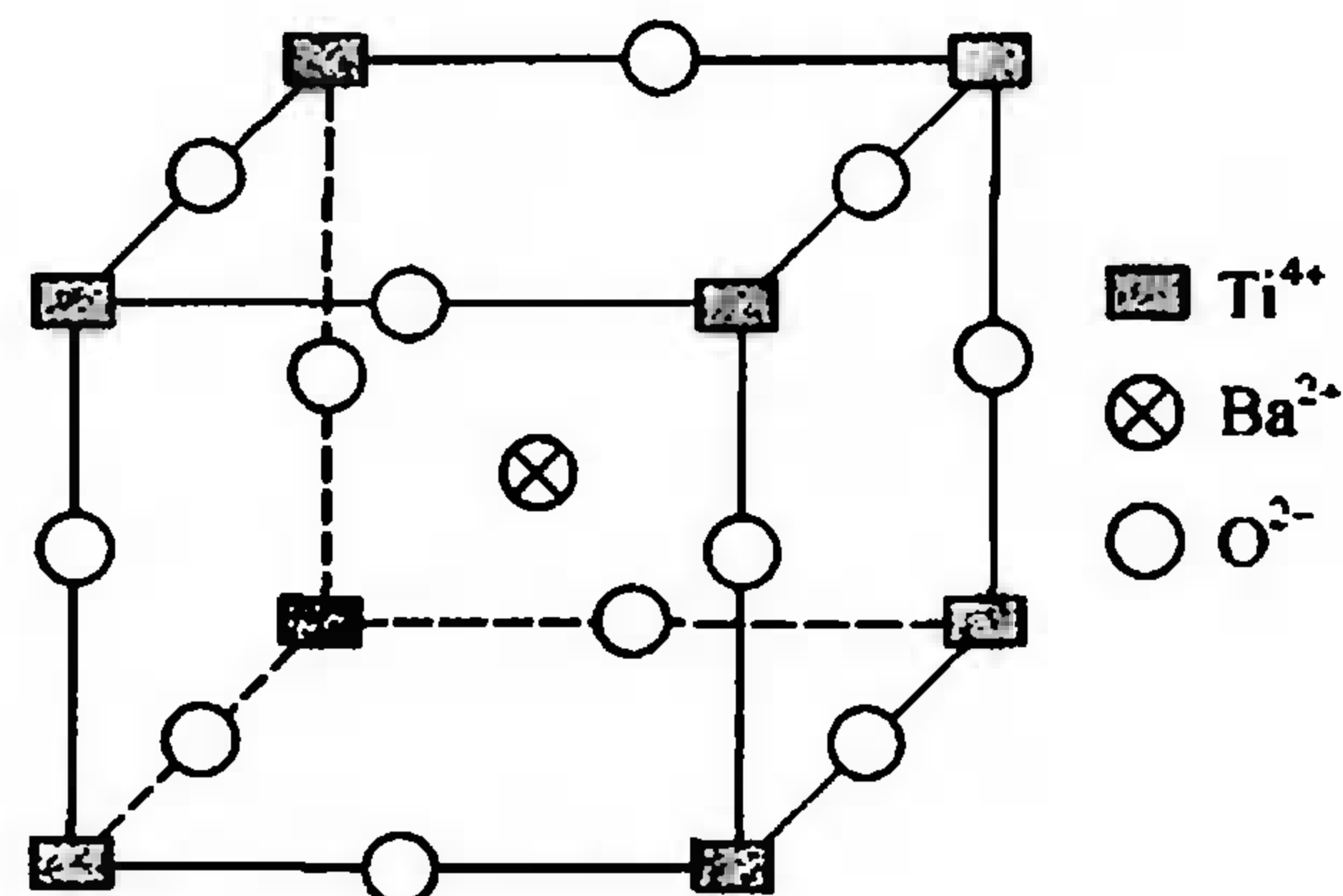
13.4 金属 Ni 的晶格型式是面心立方, 密度为  $8.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。计算:

- (1) Ni 晶体中最邻近原子之间的距离。
- (2) 能放入到 Ni 晶体空隙中的最大原子半径是多少?

13.5 经 X 射线分析鉴定, 钛酸钡离子晶体属于立方晶系 (如右图所示, 并知  $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  分别和  $\text{O}^{2-}$  互相接触), 其晶胞参数  $a=403.1 \text{ pm}$ 。

据此回答或计算:

- (1) 写出该晶体的化学式;
- (2) 分别指出  $\text{Ti}^{4+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  的配位氧原子的个数;
- (3)  $\text{O}^{2-}$  半径为  $140 \text{ pm}$ , 计算两种正离子半径值。



13.6 灰锡 (Sn) 为面心立方金刚石结构, 晶胞参数  $a=$

$648.9 \text{ pm}$ 。

- (1) 算出 Sn 的原子半径;
- (2) 灰锡的密度为  $5.77 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 求 Sn 的相对原子质量;

(3) 白锡 (Sn) 为四方晶系,  $a=583.1 \text{ pm}$ ,  $c=318.2 \text{ pm}$ , 晶胞中含 4 个锡原子, 请通过计算说明白锡变成灰锡, 体积是膨胀还是收缩?

(4) 已知白锡中的平均键长为  $310 \text{ pm}$ , 判断哪一种晶型中的 Sn—Sn 键强?

13.7 某蛋白质是正交晶体, 单位晶胞尺寸为  $a=130 \times 10^2 \text{ pm}$ ,  $b=74.8 \times 10^2 \text{ pm}$ ,  $c=30.9 \times 10^2 \text{ pm}$ , 每个晶胞中有 6 个分子。若晶体密度为  $1.315 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 问此蛋白质的摩尔质量是多少?

13.8 3,4-吡啶二羧酸  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4 \cdot n\text{HCl}$  从水中结晶为一透明的单斜平行六面体, 其晶胞参数  $a=740 \text{ pm}$ ,  $b=760 \text{ pm}$ ,  $c=1460 \text{ pm}$ ,  $\beta=99.5^\circ$ , 密度为  $1.66 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 其单位晶胞可能含有 4 个或 8 个羧酸分子。计算晶胞中每个酸分子结合的 HCl 分子数。

13.9 铜靶产生的 X 射线波长为  $154 \text{ pm}$ , 射到 NaCl 晶体上, 对一组晶面能产生光波叠加的衍射角为:  $\theta=15.85^\circ (n=1)$ ,  $\theta=33.09^\circ (n=2)$ ,  $\theta=54.97^\circ (n=3)$ , 计算这组晶面间距离。

13.10 黄铜 (Brass) 实际上是 Cu、Zn 合金, 纯金属 Cu 和纯金属 Zn 的晶体分别都是 ABC 密堆积结构, 当 Zn 的质量分数低于 33% 时, X 光衍射证明黄铜结构仍然与纯金属相同。当 Zn 原子取代了 Cu 晶胞中所有顶点的 Cu 原子时, 黄铜晶胞的质量是多少? Zn 在黄铜中的质量分数是多少?

13.11 试根据晶体中正负离子半径比值, 判断 AX 型离子化合物 CaS、BeO、NaBr、CsBr、MgTe 的晶体构型。(注: 本题  $r_+$ ,  $r_-$  采用附录 D.8 中的数据。)

13.12 CsI 晶体结构类型与 CsCl 相同, 相邻的  $\text{Cs}^+$  和  $\text{I}^-$  彼此接触,  $r(\text{Cs}^+)=174 \text{ pm}$ ,  $r(\text{I}^-)=224 \text{ pm}$ , 计算 CsI 晶胞参数  $a$  和晶体密度。

13.13 说明导致下列各组化合物间熔点差别的原因。

- (1)  $\text{NaF}(992^\circ\text{C})$ ,  $\text{MgO}(2800^\circ\text{C})$ ;
- (2)  $\text{MgO}(2800^\circ\text{C})$ ,  $\text{BaO}(1923^\circ\text{C})$ ;
- (3)  $\text{BeO}(2530^\circ\text{C})$ ,  $\text{MgO}(2800^\circ\text{C})$ ,  $\text{CaO}(2570^\circ\text{C})$ ,  $\text{SrO}(2430^\circ\text{C})$ ,  $\text{BaO}(1923^\circ\text{C})$ ;
- (4)  $\text{NaF}(992^\circ\text{C})$ ,  $\text{NaCl}(800^\circ\text{C})$ ,  $\text{AgCl}(455^\circ\text{C})$ ;
- (5)  $\text{CaCl}_2(782^\circ\text{C})$ ,  $\text{ZnCl}_2(215^\circ\text{C})$ ;
- (6)  $\text{FeCl}_2(672^\circ\text{C})$ ,  $\text{FeCl}_3(282^\circ\text{C})$ 。

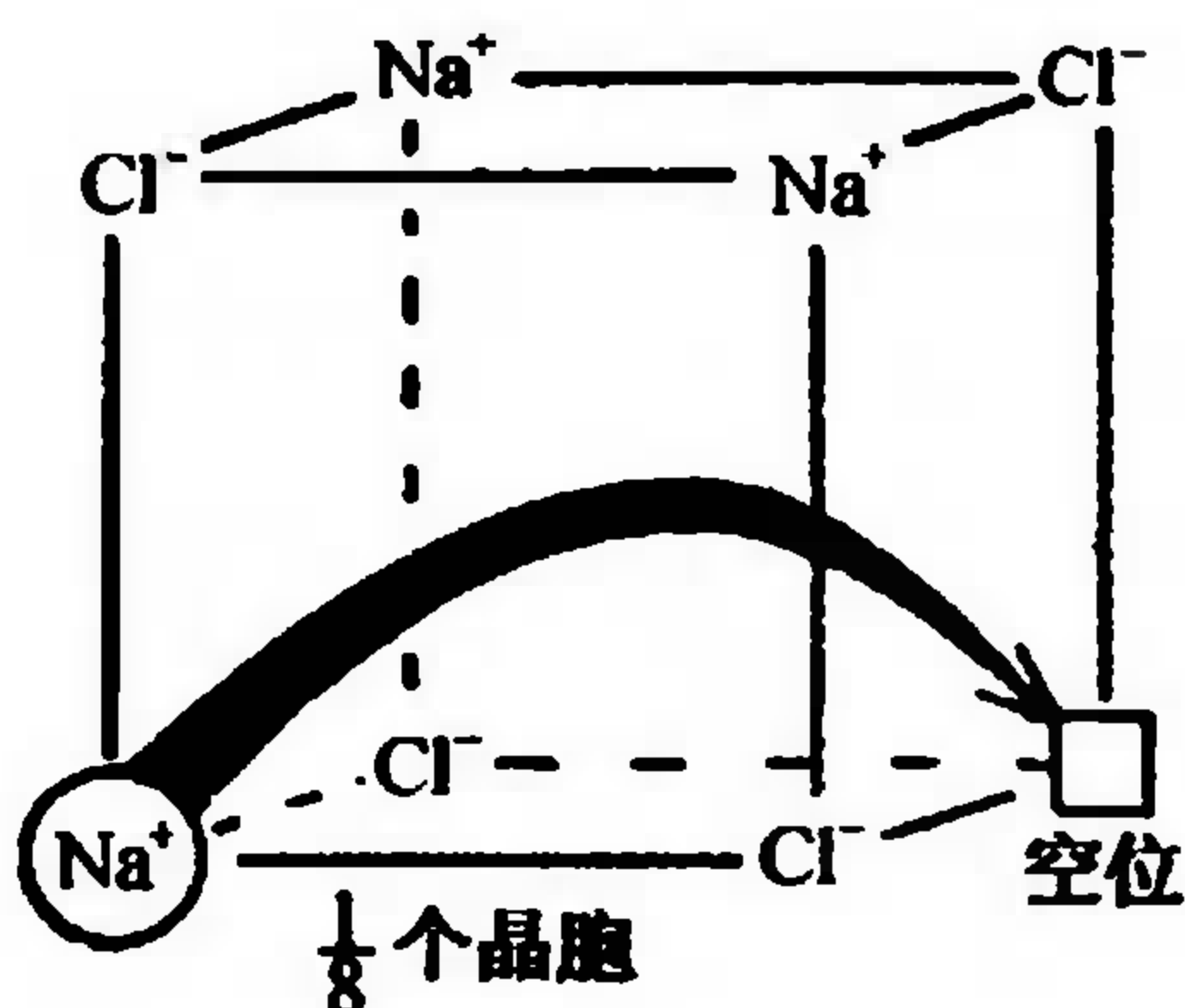
13.14 AX 型化合物中如 A 与 X 电负性相差 1.7, 则该化合物离子性约 50%。如 Mg 与 O 和 Al 与 N 形成键时, 粗略估计各键中离子性所占百分数。

13.15 比较 HCl、CsCl、和 TlCl 化合物的离子性百分数的大小, 解释计算结果 (Tl—Cl 键长和偶极



矩分别为 320 pm, 4.44 D; 而 Cs—Cl 键长和偶极矩分别为 290 pm, 10.42 D)。

13.16 若在高温下 NaCl 晶体导电是由于  $\text{Na}^+$  迁移到另一空位而造成, 其中  $\text{Na}^+$  离子要经过一个由 3 个  $\text{Cl}^-$  离子组成的最小三角形窗孔 ( $\text{Cl}^-$  相互不接触)。



如已知:  $a/2 = 282 \text{ pm}$ ,  $r(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$ ,  $r(\text{Na}^+) = 102 \text{ pm}$ , 请计算三角形窗孔半径, 并参考计算结果说明: 离子晶体 NaCl 在室温是绝缘体; 在接近熔点时电导率明显增加; 熔融之后, 则是导体。

## 第 14 章 配位化合物

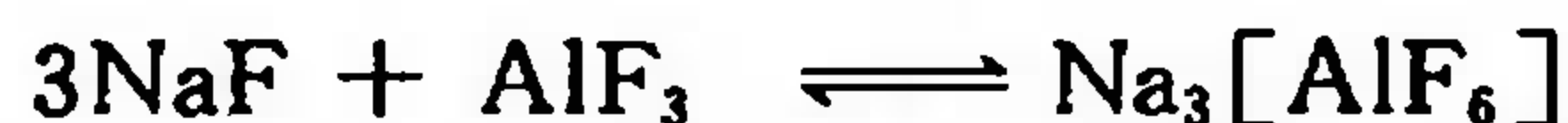
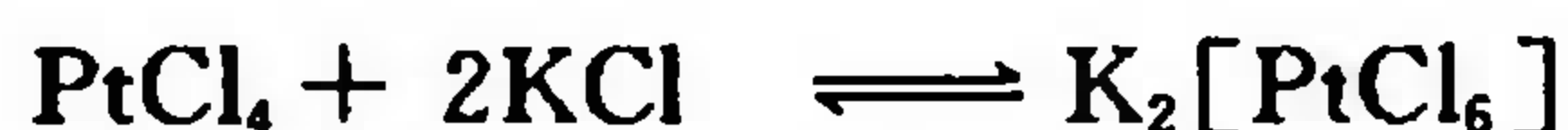
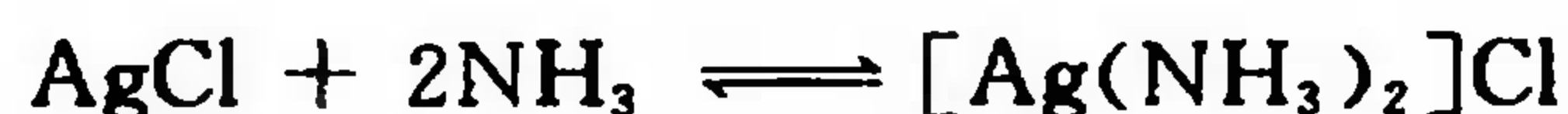
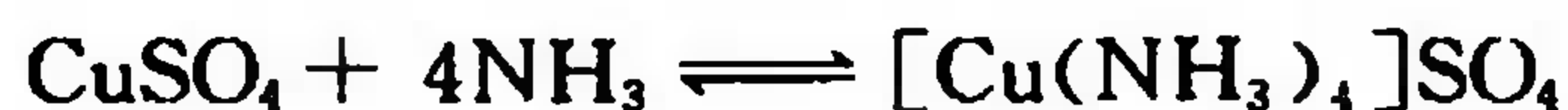
- 14.1 配位化合物及其组成
- 14.2 配位化合物的类型和命名
- 14.3 配位化合物的异构现象
- 14.4 配合物的价键理论
- 14.5 晶体场理论
- 14.6 配位平衡及其平衡常数
- 14.7 配位平衡的移动
- 14.8 配位化合物的应用

配位化合物简称配合物,或称络合物,是近代无机化学的重要研究对象。近代物质结构理论的发展为深入研究配合物提供了有利条件,使它得到充分发展成为无机化学的重要分支学科。配位化学的研究成果广泛应用于物质的分析、分离、提纯,并应用到电镀、药物、照相、印刷等等国民经济诸多方面;推动分析化学、生物化学、电化学、催化动力学的发展,还涉及到生命科学、高新技术开发等方面。配位化学的发展打破了有机化学和无机化学的界限,目前研究重点在金属有机配合物及生物体内微量金属元素形成的配合物。本章首先介绍有关配合物基本概念,如配合物的组成、类型、命名和异构现象等,再扼要介绍配合物的微观结构和所涉及的成键理论,最后讨论配合物在溶液中的解离平衡及其有关的多重平衡。

### 14.1 配位化合物及其组成

(Composition of Coordination Compound)

常见的  $\text{HCl}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{PtCl}_4$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{AlF}_3$  等都是由共价键或离子键结合而成的简单化合物。这些简单化合物之间还可进一步形成复杂的分子间化合物。例如



这些分子间化合物都含有复杂离子(用方括号标出)。这些复杂离子既可存在于晶体中,也可存在于溶液中;既可以是带正电荷的阳离子,如  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  与  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,也可以是带负电荷的阴离子,如  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  与  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ;也有一些分子间化合物是不带电荷的中性分子,如  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ 。这类分子间化合物都叫做配位化合物,其中的复杂离子叫做配离子(coordination ion)。虽然配离子是一种较为稳定的结构单元,但它们可以在一定条件下(如在水中)再部分解离为更简单的离

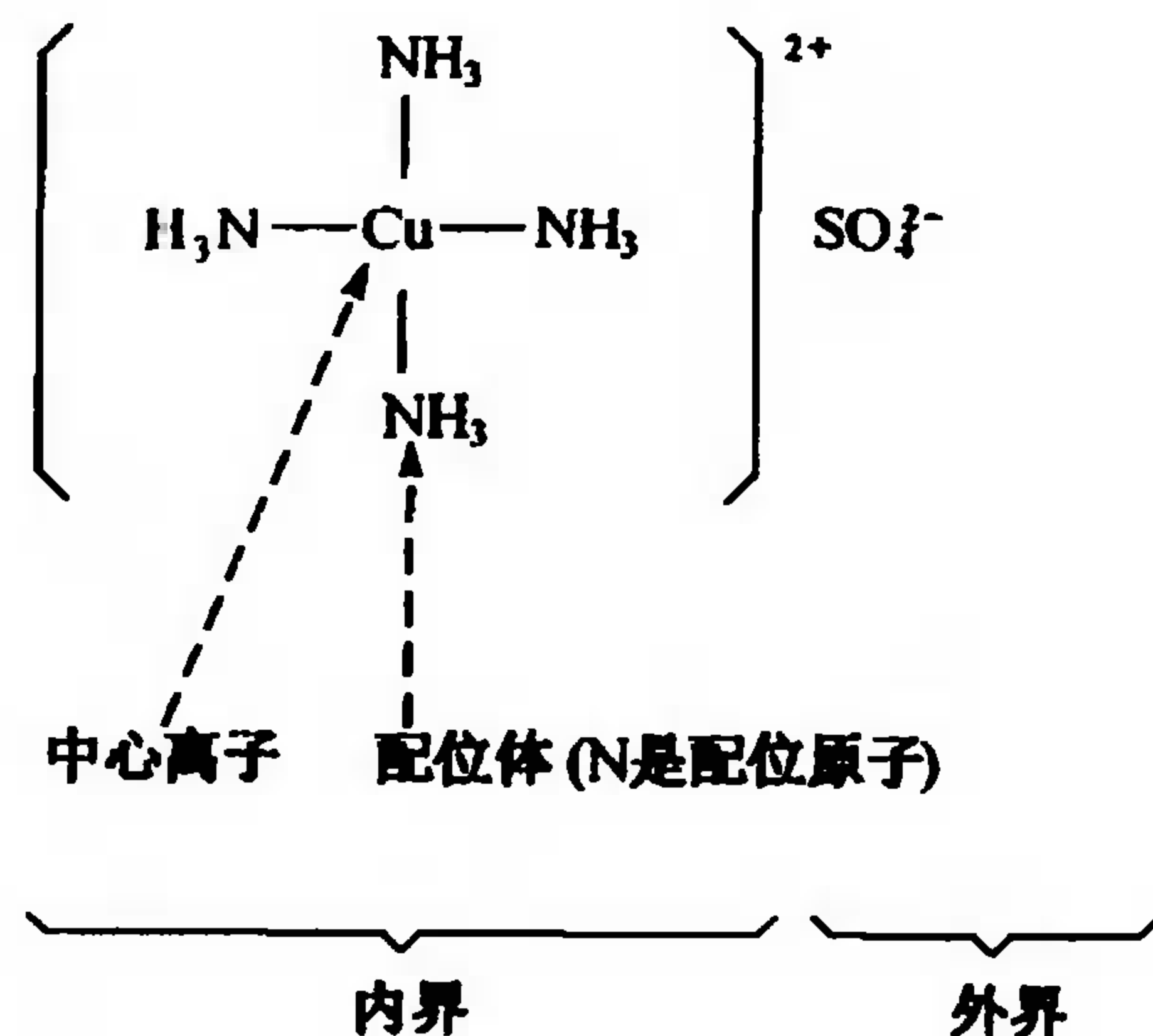
子。配合物的形成和结构具有其自身的规律性,不能简单地用经典的价键理论来解释。

明矾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 虽然也是一种分子间化合物,但在明矾晶体中仅含有 $\text{K}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 等简单离子,而并没有配离子存在。这种化合物若溶于水,便完全解离成简单的 $\text{K}^+(\text{aq})$ 、 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 、 $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 离子,其性质犹如简单的 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的混合水溶液,我们称明矾为复盐(double salt)。复盐和配合物都是由简单化合物结合而成的较复杂的分子间化合物,但在水溶液中前者全部解离为简单离子,后者除了部分解离出简单离子外,尚存在稳定的配离子。然而复盐和配合物之间并没有绝对的界限,在它们之间存在大量的处于中间状态的复杂化合物。

配合物可以划分为内界和外界两个部分。例如铜氨配合物分子由中心离子( $\text{Cu}^{2+}$ )和配位体( $\text{NH}_3$ )组成内界,这一组成部分在书写时通常放在方括号内,方括号以外部分为外界(如 $\text{SO}_4^{2-}$ )。

**中心离子或中心原子(central ion or central atom)**

也称为配合物的形成体,它位于配离子(或分子)的中心。绝大多数配合物形成体是带正电的金属离子。许多过渡金属离子,是较强的配合物形成体,如:上述铜氨配离子中的 $\text{Cu}^{2+}$ 离子, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 中的 $\text{Co}^{3+}$ 离子, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中的 $\text{Fe}^{2+}$ 离子等。中性原子也可以作为形成体,如 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 中的Ni和Fe。另外,一些具有高氧化态的非金属元素也是较常见的形成体,如 $\text{SiF}_6^{2-}$ 中的Si(IV)和 $\text{PF}_6^-$ 中的P(V)等。



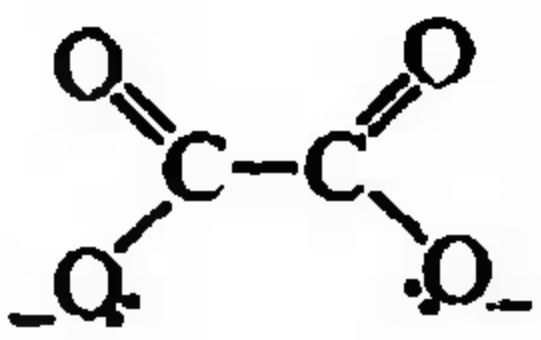
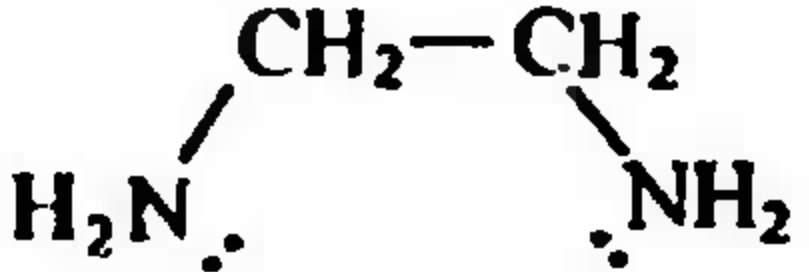
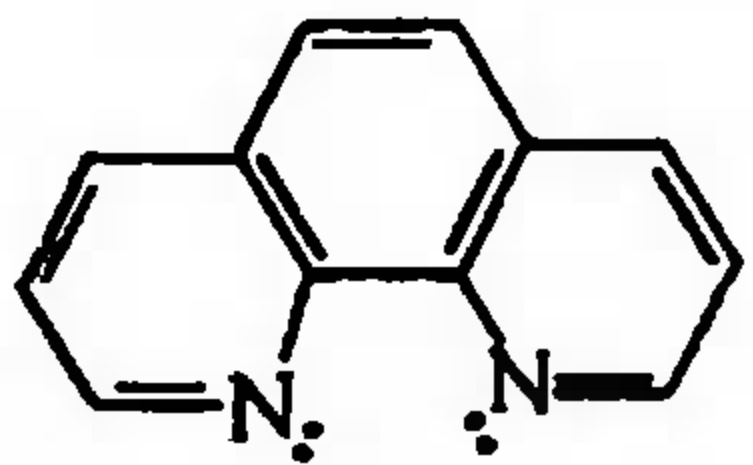
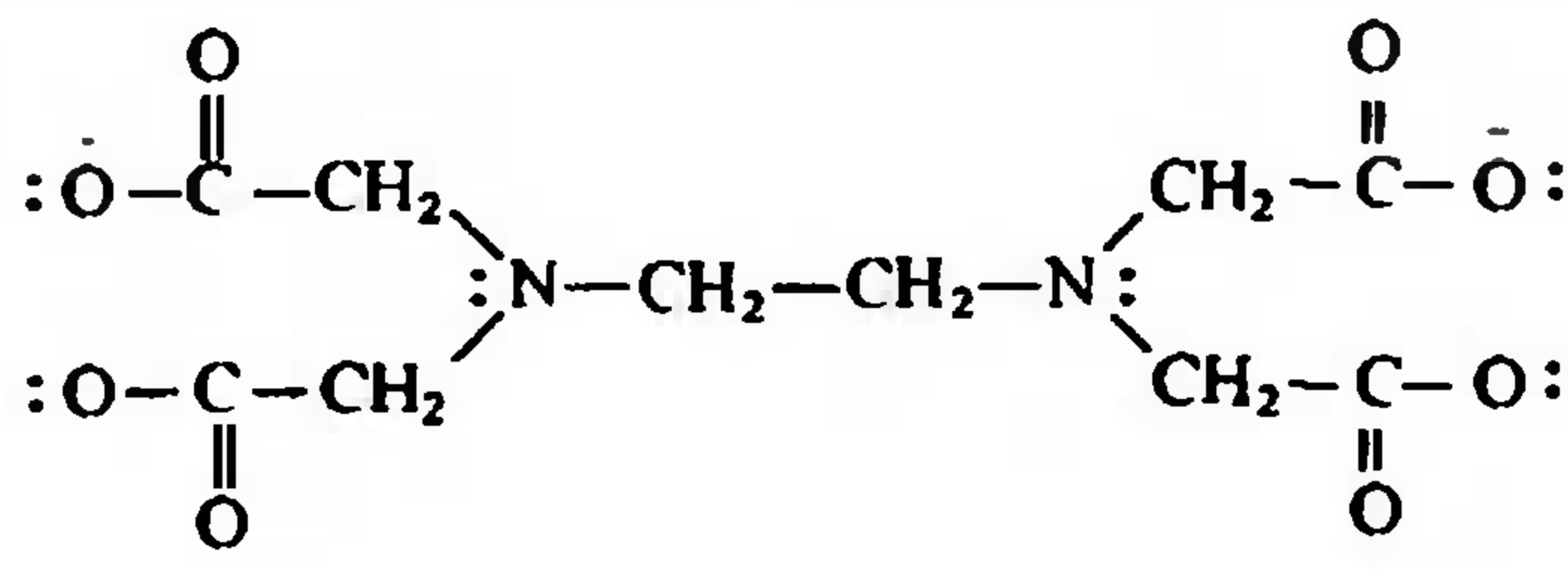
**配位体(ligand,可用L代表)** 指配离子中同中心离子结合的离子或分子。在每一个配位体中直接同中心离子相连接的原子叫配位原子。例如, $\text{NH}_3$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 分别是 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 离子和 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 离子中的配位体,而这两种配位体中的N原子和O原子因直接与中心离子相连接就称为配位原子。配位原子主要是非金属N、O、S、C和卤素等原子。有些配位体只有一个配位原子同中心离子结合,例如表14.1中所列的 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{F}^-$ 等,称为单齿配位体(unidentate ligand);另一些配位体有两个以上的配位原子同时与中心离子相连接,例如 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (乙二胺,缩写为en)等无机和有机配位体,它们称为多齿配位体(multidentate ligand)。常见的多齿配位体列于表14.2中。

表 14.1 常见的单齿配位体

中性分子配位体及其名称		阴离子配位体及其名称			
$\text{H}_2\text{O}$	水(aqua)	$\text{F}^-$	氟(fluoro)	$\text{NH}_2^-$	氨基(amide)
$\text{NH}_3$	氨(amine)	$\text{Cl}^-$	氯(chloro)	$\text{NO}_2^-$	硝基(nitro)
$\text{CO}$	羰基(carbonyl)	$\text{Br}^-$	溴(bromo)	$\text{ONO}^-$	亚硝酸根(nitrite)
$\text{NO}$	亚硝酰基(nitrosyl)	$\text{I}^-$	碘(iodo)	$\text{SCN}^-$	硫氰酸根(thiocyano)
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	甲胺(methylamine)	$\text{OH}^-$	羟基(hydroxo)	$\text{NCS}^-$	异硫氰酸根(isothiocyano)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	吡啶(Pyridine, 缩写 Py)	$\text{CN}^-$	氰(cyano)	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	硫代硫酸根(thiosulfate)
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	尿素(urea)	$\text{O}^{2-}$	氧(oxo)	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	乙酸根(acetate)
		$\text{O}_2^{2-}$	过氧(peroxo)		



表 14.2 一些常见的多齿配位体

分子式	中英文名称(缩写)
	草酸根(ox) oxalate
	乙二胺(en) ethylenediamine
	1,10-菲绕啉(phen) o-phenanthroline
	乙二胺四乙酸根(EDTA) ethylenediaminetetraacetate

**配位数(coordination number)** 是指中心离子(或原子)所接受的配位原子数目:如配位体是单齿的,则配位体数目就是该中心离子或原子的配位数,例如  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 、 $\text{AlF}_6^{3-}$  的配位数分别是 4、6、6;若配位体是多齿的,那么配位体的数目不等于中心离子的配位数,例如  $\text{Pt}(\text{en})_2^{2+}$  中的乙二胺(en)是双齿配位体,即每 1 个 en 有 2 个 N 原子与中心离子  $\text{Pt}^{2+}$  配位。因此, $\text{Pt}^{2+}$  的配位数不是 2 而是 4。同理, $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$  配离子中  $\text{Co}^{3+}$  的配位数不是 3 而是 6。

配合物中,中心离子或原子的配位数可从 2~9,配位数为 10 或更高(11 或 12)的只有在镧系和锕系或个别其他重元素配合物中偶而见到。表 14-3 列举了一些典型配合物的配位数。

中心离子配位数的多少一般决定于中心离子和配位体的性质(例如它们的半径、电荷、中心离子核外电子排布等)以及形成配合物的条件(浓度和温度等)。由表 14.3 可见:中心离子电荷数越高,配位数越大;半径越大其周围可容纳的配位体就越多,配位数也越大。而配位体的负电荷数越高,半径越大,则配位数减小。此外,配位数与成键性质也有关系。一般中心体的常见配位数 2、4、6、8,最常见的为 4、6。配位数为 5 的配合物在 1960 年前还是比较少见的,随着合成化学的发展,现今五配位也很常见了。

在水溶液中,金属离子往往与水分子结合,它的配位数是指与金属离子直接结合的水分子数。第一层水合分子外面还可能有第二层、第三层水分子,如铝离子外面的第二层有 12 个水分子,第三层则是部分有序排列的水分子。对二、三价过渡金属离子,常用六水合表示。水溶液中若有其他配体时,水分子可能被取代,取代数目与配体性质和浓度有关。

配离子的电荷数等于中心离子和配位体电荷的代数和。若配位体全部是中性分子(如  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  等),则配离子的电荷数就等于中心离子的电荷数。

表 14.3 一些典型配位中心的实测配位数(对中性或一价配体)  
(罗马字: 氧化数; 阿拉伯字: 配位数)

最高 配位	周 期																					
2	1	H I 2																				
4	2	Li I 4	Be II 4															B III 4	C IV 4	N	O	F
6	3	Na I 6	Mg II 4,6															Al III 4,6	Si IV 6	P V 6	S	Cl
	4	K I 6,8	Ca II 6,8	Sc III 6	Ti IV 6	V III 6 IV 5,6	Cr II 6 III 6	Mn I 6 II 4,6 III 6	Fe II 4,6 III 4,6	Co II 4,6 III 6	Ni 0 4 I 4,6 II 6	Cu I 2,3 II 4,6	Zn II 4,6	Ga III 4,6	Ge IV 6	As III 4 V 6	Se	Br				
8	5	Rb I 8	Sr II 6,8	Y III 6	Zr IV 6,8	Nb V 6~8	Mo III 6 IV 6,8 V 8	Tc	Ru II 6 III 6	Rh III 6	Pd II 4,6 IV 6	Ag I 2,3 II 4	Cd II 4,6	In III 4,6	Sn II 4 IV 6	Sb III 6 V 6	Te	I				
	6	Cs I 8	Ba II 6,8	La	Hf IV 6,8	Ta V 6~8	W V 6,8	Re IV 4,6	Os III 6	Ir III 6	Pt II 4,6 IV 6	Au I 2,3 III 4	Hg II 4,6	Tl I 2,4	Pb II 4 IV 6	Bi III 4~6 V 6	Po	At				

## 14.2 配位化合物的类型和命名

(Types and Nomenclature of Coordination Compound)

### 14.2.1 配位化合物的类型

配合物有不同类型,按与中心离子结合的是单齿配体或多齿配体不同,分为简单配合物与螯合物。

#### 1. 简单配合物

这是一类由单齿配位体( $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{X}^-$ 等)与中心离子直接配位形成的配合物,例如  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 、 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  和  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  等。另外大量水合物实际上也是以水为配位体的简单配合物,例如



右边列出的两种水合物中的水分子大部分以配位体的形式存在,少部分是在自由晶格位置的结晶水,这些简单配合物又称 Werner 型配合物。早在 19 世纪末(1893),瑞士化学家 Werner 就合成了大量简单配合物,并仔细研究了它们的组成、性质和空间构型。虽然当时还没有近代的原子、分子结构理论和近代的光谱等实验技术,但 Werner 用最简单的化学分析方法以及电导方法,确定了大量简单配合物的内外界和配位数,直到现在仍为世人所公认。他不愧为近代配合物化学的奠基人。

【例 14.1】 一种由  $\text{Cr}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{Cl}$  组成的配合物,摩尔质量为  $260.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知:

(1) 质量分数分别是: Cr 20.0%, NH<sub>3</sub> 39.2%, Cl 40.8%; (2) 25.0 cm<sup>3</sup> 的 0.052 mol · dm<sup>-3</sup> 该配合物水溶液中的 Cl<sup>-</sup> 离子需用 32.5 cm<sup>3</sup> 的 0.121 mol · dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub> 溶液方可完全沉淀。此外,若向盛有该配合物溶液的试管中加入 NaOH 溶液,并加热,在试管口处的湿石蕊试纸不变蓝色。根据上述实验结果推断该配合物的结构式。

解 由(1)可知

$$n(\text{Cr}) = \frac{20.0\% \times 260.6}{52} = 1, \quad n(\text{NH}_3) = \frac{39.2\% \times 260.6}{17} = 6, \quad n(\text{Cl}^-) = \frac{40.8\% \times 260.6}{35.5} = 3$$

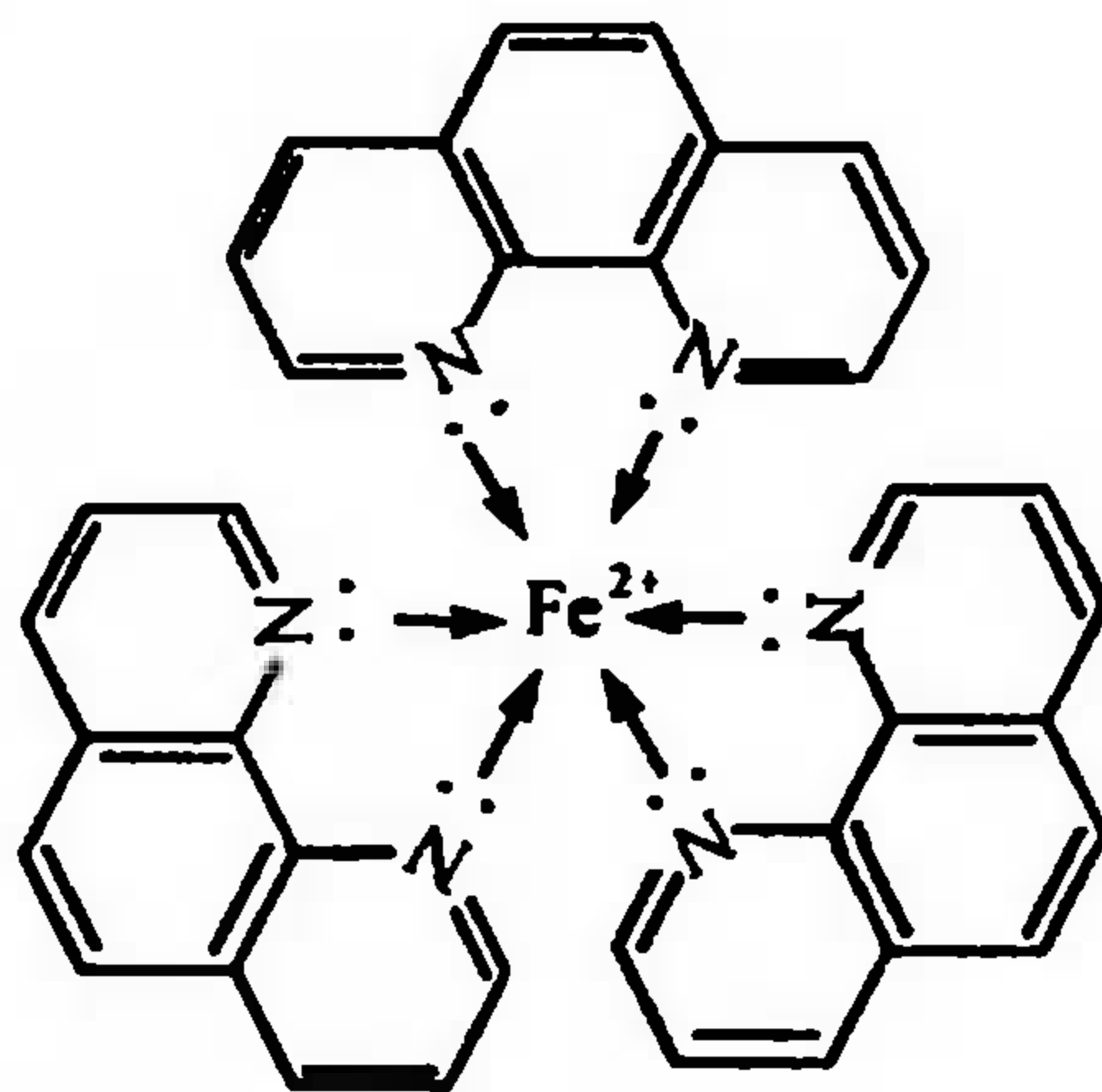
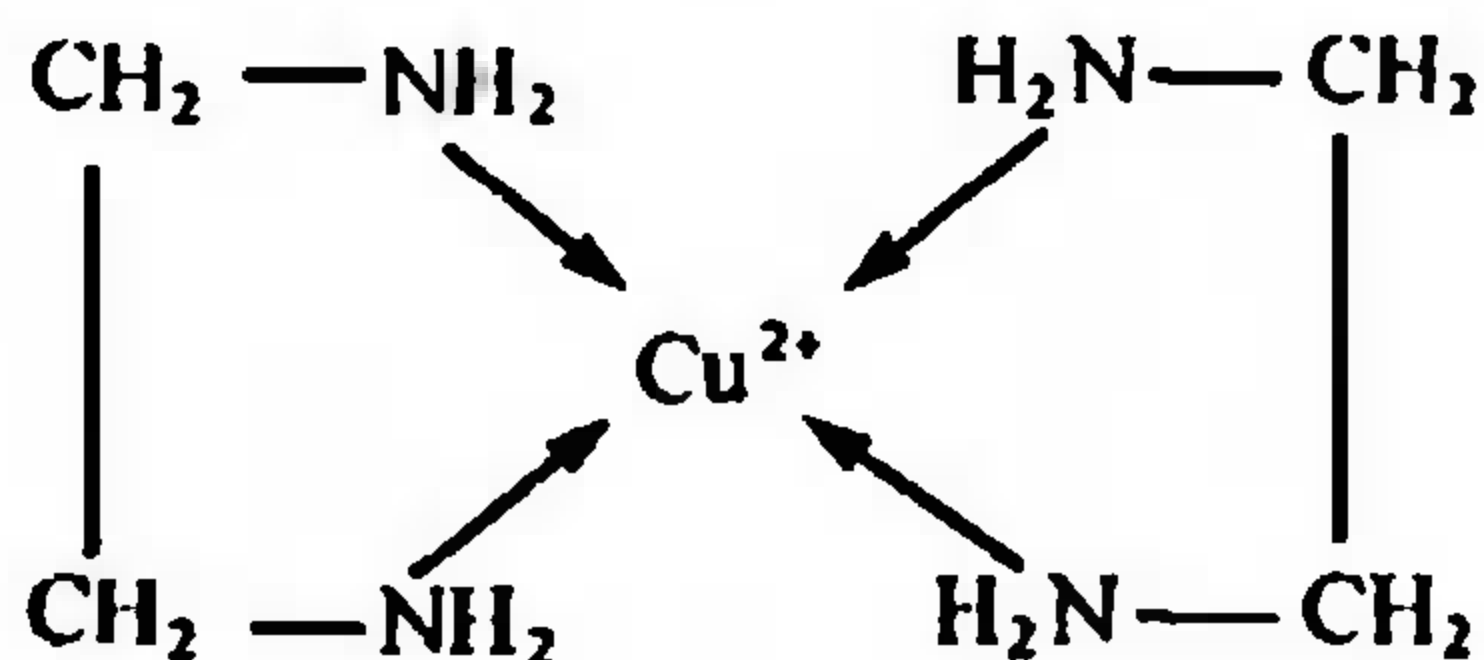
由(2)可知

$$\frac{\text{被 Ag}^+ \text{ 沉淀的 } n(\text{Cl}^-)}{\text{配合物总的 } n_{\text{Cl}^-}} = \frac{32.5 \times 0.121}{25.0 \times 0.052} = \frac{3.93}{1.30} \approx 3$$

由此可知,1 mmol 配合物中的 3 mmol Cl<sup>-</sup> 全部都位于配离子的外界。另根据该配合物溶液不能与 NaOH 发生反应放出 NH<sub>3</sub>,可知 NH<sub>3</sub> 全在配离子内界,因此,此配合物结构式应为 [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>。19 世纪末化学家就是用这类方法开始研究配合物的。

## 2. 螯合物(也称内络盐)

这是一类由中心离子和多齿配位体结合而成的配合物,其特点是具有含 2 个或 2 个以上配位原子的配位体(称为螯合剂, chelating agents),该配位体与金属离子结合时犹如螃蟹双螯钳住中心离子,而使中心离子与配位体结合时形成环状结构。例如:2 个乙二胺(en)与 Cu<sup>2+</sup> 形成 2 个五原子环(-Cu-N-C-C-N-), 3 个 1,10-菲绕啉(o-phen)与 Fe<sup>2+</sup> 形成 3 个五原子环(-Fe-N-C-C-N-)。它们的结构式如下:



这种具有环状,特别是五原子或六原子环的螯合物相当稳定,有的在水中溶解度很小,有的还具有特殊的颜色,明显地表现出各种金属离子的个性,常应用于金属元素的分离和鉴定。如 o-phen 与 Fe<sup>2+</sup> 生成橙红色螯合物,它可以用于定性鉴定 Fe<sup>2+</sup>,被称为亚铁试剂。

在分析化学领域广泛应用的氨羧螯合剂中以乙二胺四乙酸(化学式简写为 H<sub>4</sub>Y, 简称为 EDTA)最重要,它具有 4 个可置换的 H<sup>+</sup> 离子和 6 个配位原子(2 个胺基氮原子和 4 个羧基氧原子),见图 14.1(a)。这些配位原子提供孤电子对与中心离子形成配位键而相连接。大多数金属离子都能与 EDTA 形成具有五原子环的、稳定的、组成为 1:1 的螯合物。Ca<sup>2+</sup>-EDTA 螯合物的立体结构示于图 14.1(b)。在 CaY<sup>2-</sup> 配位离子中,中心离子 Ca<sup>2+</sup> 的配位数等于 6,在其周围有 4 个羧基氧原子和 2 个胺基氮原子形成正八面体结构。由图可见,这个配位离子中有 5 个五原子环(1 个 -Ca-N-C-C-N- 环,4 个 -Ca-O-C-C-N- 环)。这类配位离子生成的配合物比相应非螯合的稳定得多,常称之为螯合效应。不仅分析化学中采用 EDTA 作螯合试剂,在工业上也用 EDTA 来软化硬水。EDTA 与硬水中 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 离子结合,使 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 离子浓度降



低到  $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  而避免结成锅炉水垢。

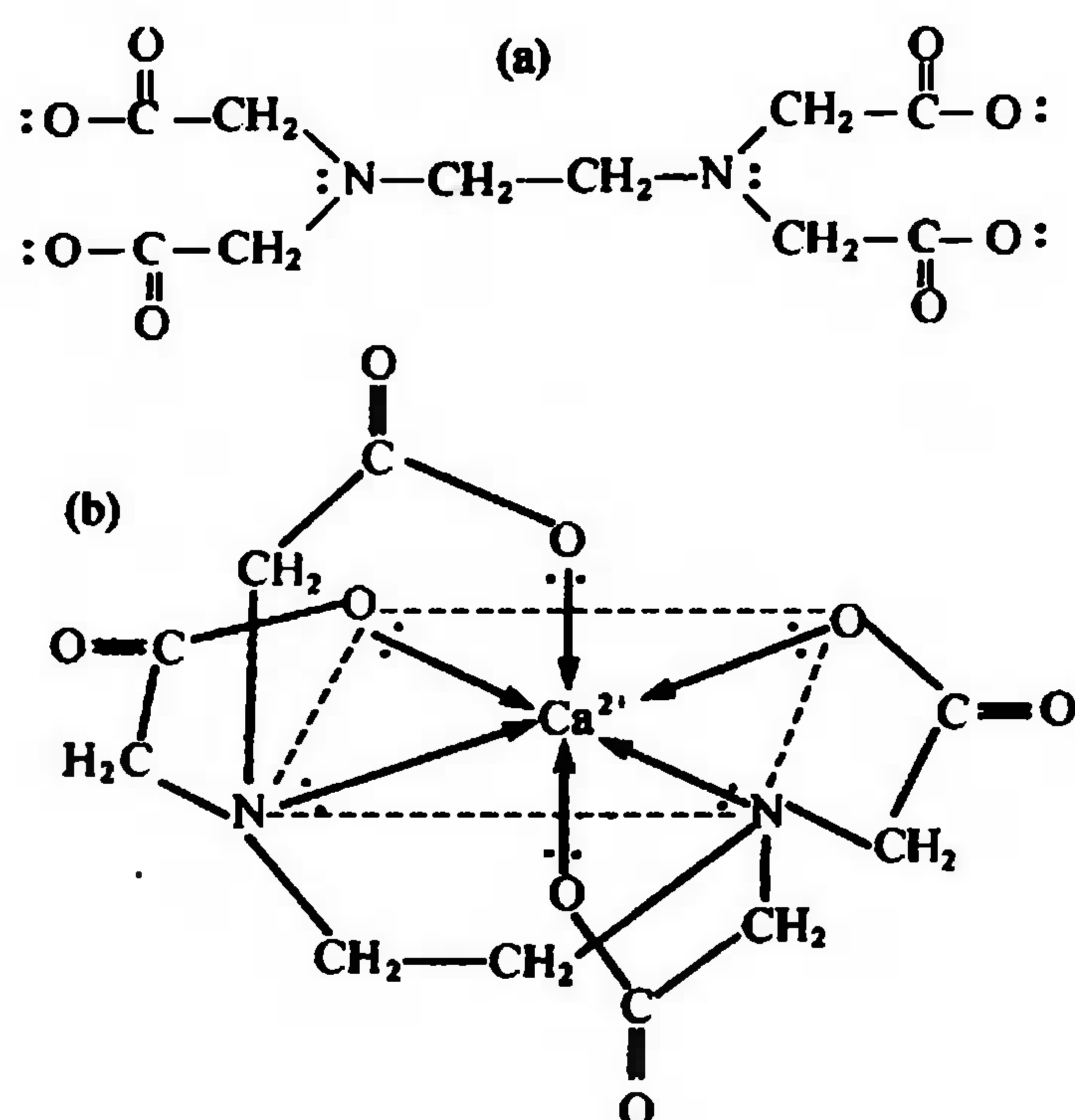


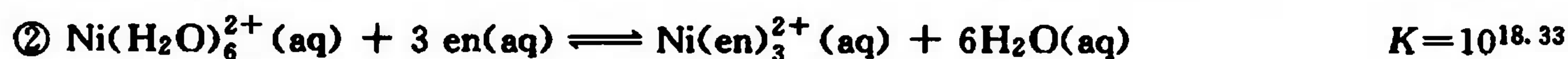
图 14.1 EDTA( $\text{H}_4\text{Y}$ )酸根离子式(a) 和  $\text{CaY}^{2-}$  螯合物的立体构型(b)

大多数金属元素都可以与螯合剂形成稳定的螯合物。表 14.4 中粗黑线范围内的 22 个元素既能形成很稳定的螯合物,也能形成比较稳定的非螯形配合物;粗黑线以外、细黑线以内的元素,虽然也能形成稳定的螯合物,但其非螯形配合物的稳定性较差;虚线和细黑线之间的碱金属和碱土金属可与氨羧螯合剂形成具有一定稳定性的螯合物,但不能形成非螯形配合物。

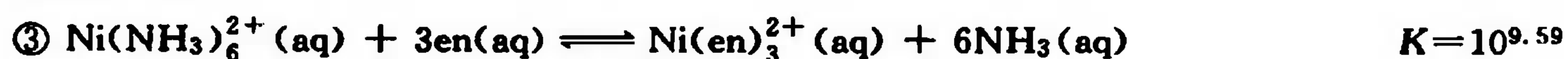
表 14.4 周期表中生成稳定程度不同螯合物的金属离子的分布情况

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	SR	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	TL	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha													

为什么螯合物特别稳定? 这可从热力学和结构角度来说明。已知下列两个反应



由①、②式组合,可得



则此反应 Gibbs 自由能变化为

$$\Delta G^{\ominus} = -2.30RT \lg K^{\ominus} = -55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

说明反应③中 3 个乙二胺分子与金属  $\text{Ni}^{2+}$  配位置换 6 个氨分子可大大降低反应 Gibbs 自由能。Gibbs 自由能变化是由焓变和熵变两部分组成的( $\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus}$ ), 焓变  $\Delta H^{\ominus}$  主要来源于反应前后键能的变化, 在反应③中反应前后都是 6 个  $\text{N} \rightarrow \text{Ni}$  配位键, 故焓变  $\Delta H^{\ominus}$  不大( $-12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ); 但由于 en 是整合分子, 反应前后自由分子的数目由 3 个(en)变为 6 个( $\text{NH}_3$ ), 混乱度大大增加, 因而熵增加, 相应  $T\Delta S^{\ominus}$  较大, 这是  $\Delta G^{\ominus}$  降低的主要原因。由此可见, 螯合效应使螯合物稳定的原因主要是熵效应, 即只要螯合键能变化不大, 而螯合引起熵增加, 就可使 Gibbs 自由能大大降低, 生成稳定的螯合物。此外, 在螯合物中螯合环一般是五元环和六元环, 这两种环的夹角分别是  $108^\circ$  和  $120^\circ$ , 比较有利于成键。

在简单配合物中, 中心体结合多种配体称混配配合物。还有多种其他类型的配合物。按中心原子组合不同分类, 除一般的单核配合物外还有多核配合物, 如  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ ; 还有具有金属原子或离子之间直接连接的簇状配合物, 如  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 、 $\text{Re}_2\text{Cl}_6^{2-}$ 。按成键类型, 分为  $\sigma$  配键的配合物和  $\pi$  键配合物, 如  $\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)^-$ ; 还有夹心配合物, 如  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Fe}$ ; 穴状和笼状配合物, 如碱金属大环多醚配合物。按学科划分, 则为无机配合物、有机金属配合物、生物无机配合物。

### 14.2.2 配位化合物的命名

配合物组成比较复杂, 需按统一的规则命名。根据 1980 年中国化学会无机专业委员会制订的汉语命名原则<sup>①</sup>。现列举一些配合物的全名。

#### (1) 含有配位阴离子的配合物

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	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
$\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$	二(硫代硫酸根)合银(Ⅰ)酸钠
$\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$	四硝基·二氨合钴(Ⅲ)酸钾

#### (2) 含有配位阳离子的配合物

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	硫酸四氨合铜(Ⅱ)
$[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$	硫酸亚硝酸根·五氨合钴(Ⅲ)
$[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	二氯化异硫氰酸根·五氨合钴(Ⅲ)
$[\text{CoCl}(\text{SCN})(\text{en})_2]\text{NO}_2$	亚硝酸氯·硫氰酸根·二(乙二胺)合钴(Ⅲ)
$[\text{Pt}(\text{py})_4][\text{PtCl}_4]$	四氯合铂(Ⅱ)酸四(吡啶)合铂(Ⅱ)

#### (3) 非电解质配合物

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

由以上例子可见, 如配合物为配离子化合物, 则命名时阴离子名称在前、阳离子名称在后, 与无机盐命名规则相同。而配离子命名顺序为: (配位体数)配体合中心离子或原子(氧化数)。

<sup>①</sup> 详见中国化学会《无机化学命名原则》, 北京: 科学出版社(1980)。该原则主要参考国际纯化学和应用化学联合会(IUPAC)1970 年公布的《无机化学命名法》修订。

1990 年 IUPAC 又编写了新的《无机化学命名法》(Nomenclature of Inorganic Chemistry, 3rd. ed., Blackwell Scientific Publication, Oxford, 1990), 中国化学会的无机化学命名原则尚未出新版。

如配离子内界含有两个以上的配体,则配体列出的顺序按如下规定:

- (1) 无机配位体列在前面,有机配位体列在后面。
- (2) 先列出阴离子名称,后列出阳离子、中性分子名称。
- (3) 同类配位体的名称,可按配位原子元素符号的英文字母顺序排列,如三氯化五氨·水合钴(Ⅲ),化学式为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ 。
- (4) 同类配体的配位原子也相同,则将含较少原子数的配体排在前面,如氯化硝基·氨·羟氨·吡啶合铂(Ⅱ),化学式为 $[\text{PtNO}_2\text{NH}_3\text{NH}_2\text{OH}(\text{py})]\text{Cl}$ 。
- (5) 配位原子相同,配位体中所含原子数目也相同,则按在结构式中与配位原子相连的原子的元素符号的英文顺序排列,如 $[\text{PtNH}_2\text{NO}_2(\text{NH}_3)_2]$ ,氨基·硝基·二氨合铂(Ⅱ)。此外,配位体的数目用二、三、四等(希腊文字头列入下表,如配体中已含有希腊字头或多齿配体,则改用 bis, tris, tetrakis, pentakis, ...)表示,而氧化数用罗马数字表示,配位体所用缩写符号一律用小写字母(如 en)。

二	三	四	五	六	七	八
di	tri	tetra	penta	hexa	hepta	octa

### 14.3 配位化合物的异构现象

(Isomerism of Coordination Compound)

两种或两种以上化合物,具有相同的化学式(原子种类和数目相同)但结构和性质不相同,它们互称为**异构体**(isomer)。在配合物和配位离子中,这种异构现象相当普遍。当年 Werner 就已研究了大量配合物的异构现象。一般可将异构现象分为结构异构和空间异构两大类。

#### 14.3.1 结构异构

由于配位体在内界外界分配不同,配位体在阴阳配离子中分配不同,同种配体所用配位原子不同,或配体本身具有异构体等所形成的异构体,叫**结构异构体**。

表 14.5 几类结构异构体

异构名称	化学式	某些性质
(1) 电离异构	$[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ (红色) $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ (紫色)	向溶液中加入 $\text{AgNO}_3$ , 生成 $\text{AgBr}$ 沉淀。 向溶液中加入 $\text{BaCl}_2$ , 生成 $\text{BaSO}_4$ 沉淀。
(2) 水合异构	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (紫色) $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (亮绿色) $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (暗绿色)	内界所含 $\text{H}_2\text{O}$ 分子数随制备时温度和介质不同而异,溶液摩尔电导率随配合物内界水分子数减少而降低。
(3) 配位异构	$[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{ox})_3]$ $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Co}(\text{ox})_3]$	
(4) 键合异构	$[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ $[\text{CoONO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	黄褐色,在酸中稳定。 红褐色,在酸中不稳定。
	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]\text{SO}_4$ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]\text{SO}_4$	
(5) 配体异构	$\text{CoCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3)_2$ $\text{CoCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	



表 14.5 中,前三类是由于离子在内外界分配不同或配位体在配位阳、阴离子间分配不同所形成的结构异构体,它们的颜色及化学性质均不相同;第(4)类称为键合异构,它们是由于配位体中不同的原子与中心离子配位所形成的结构异构体,表中例举的第一对异构体中前一个是  $\text{NO}_2^-$  配位体中的 N 原子与  $\text{Co}^{3+}$  相连,后一个是  $\text{NO}_2^-$  中的 O 原子与  $\text{Co}^{3+}$  相连;第二对  $\text{SCN}^-$  配位体分别通过 S 原子和 N 原子与  $\text{Cr}^{3+}$  相连接,形成键合异构体。在一般条件下第一过渡系列金属与  $\text{SCN}^-$  形成的配离子中往往是金属离子与 N 原子结合,而第二、三过渡系列(特别是铂系金属)则倾向于与 S 原子相连接。第(5)类异构体中,一个含有 2 个五元环,另一个含有 2 个六元环。

### 14.3.2 空间异构

在配合物中,配位体分布在中心体周围形成一定的空间构型。早在 18 世纪末 Werner 就推测二配位的配合物为直线形,四配位为平面正方形或四面体形,六配位为八面体形。随 X 射线衍射技术的发展,这种推测得以认同。空间异构体就指那些内界外界相同、配体相同、配位原子相同,而仅配体在中心体周围空间分布不同的配合物。它又分为几何异构和旋光异构,本节主要介绍几何异构(geometric isomerism)。几何异构常见于配位数为 4 的平面正方形配合物和配位数为 6 的八面体配合物中。配位体围绕中心体可占不同位置,通常分为顺式、反式异构,顺式为邻位,反式为对位。

例如  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  有两种几何异构体。这种配合物具平面正方形<sup>①</sup>结构,如它的 2 个  $\text{NH}_3$  和 2 个  $\text{Cl}^-$  分别占据相邻位置者则称为顺式(cis-)结构,而彼此处于对角位置者称为反式(trans-)结构。这两种几何异构体的制备方法、颜色和化学性质都不相同,表 14.6 列出它们的差别以资比较。

表 14.6 顺式、反式  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  的性质

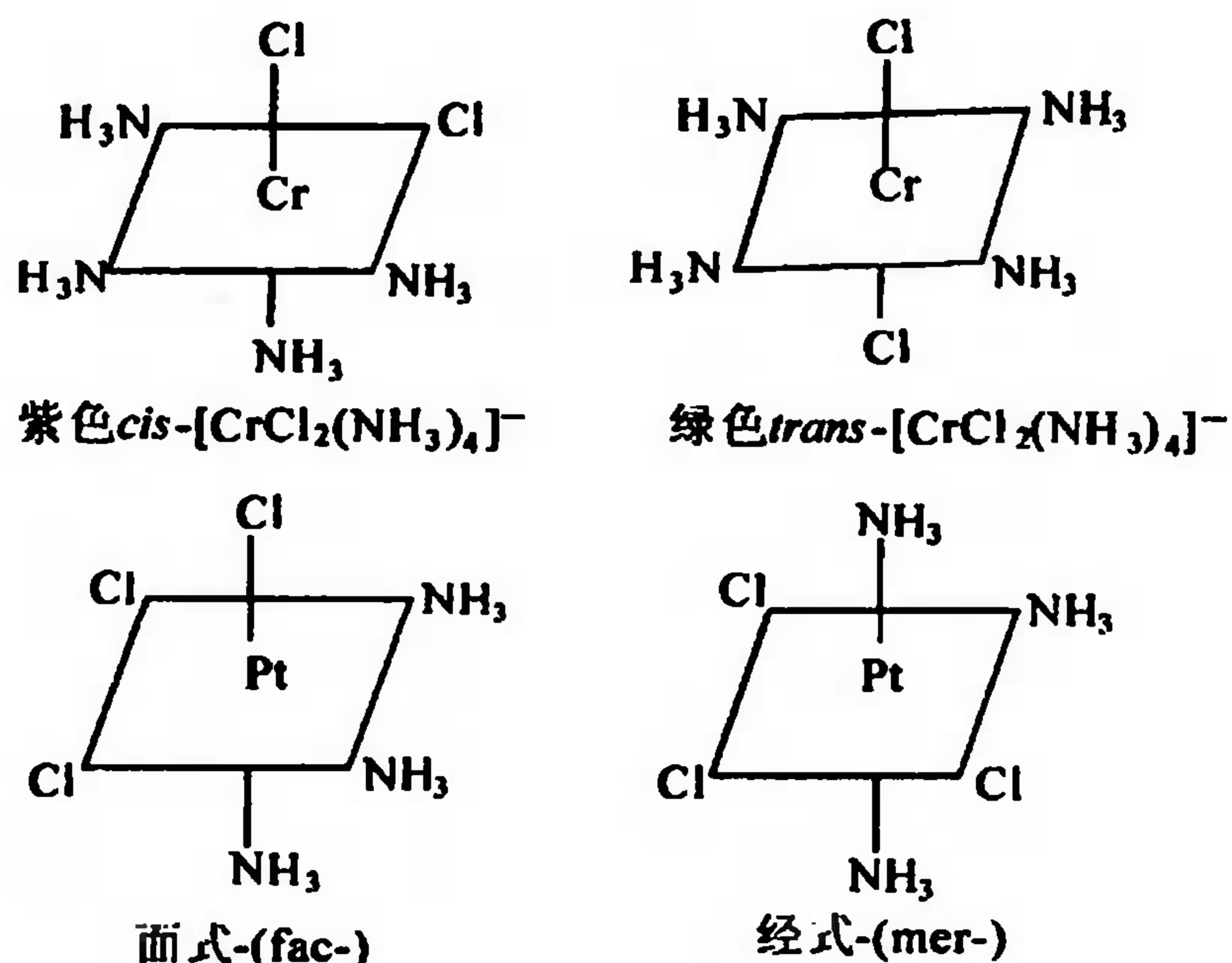
	顺式异构	反式异构
	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Pt} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{N} \quad \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Pt} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{H}_3\text{N} \end{array}$
制备方法	$\text{K}_2[\text{PtCl}_4] \xrightarrow{\text{NH}_3(\text{aq})} \text{K}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)] + \text{KCl}$ $\xrightarrow{\text{NH}_3(\text{aq})} \text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2] + \text{KCl}$	$\text{K}_2[\text{PtCl}_4] + 4\text{NH}_3(\text{aq}) \longrightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 2\text{KCl}$ <p style="text-align: center;">加热到 250 °C</p> <p style="text-align: center;">↓ 或用 HCl 处理</p> $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2] + 2\text{NH}_4\text{Cl}$
颜色	棕黄色	淡黄色
极性	结构不对称,偶极矩 $\mu \neq 0$	结构对称, $\mu = 0$
溶解度	易溶于极性溶剂中 0.2577 g/100 g $\text{H}_2\text{O}$	难溶于极性溶剂中 0.0366 g/100 g $\text{H}_2\text{O}$
化学反应	邻位的 $\text{Cl}^-$ 先被 $\text{OH}^-$ 取代,然后被草酸根取代 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Pt} \quad \text{C}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{N} \quad \text{O} \quad \text{C}=\text{O} \end{array}$	不能转变为草酸配位化合物,因草酸根中 2 个配位氧原子不能取代对位上的 $\text{OH}^-$ 离子

<sup>①</sup> 配位数为 4 的另一类配合物具有正四面体构型,正四面体型配合物没有几何异构体。

顺式和反式 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 性质的最大差异在于,前者是一个很好的抗癌药物称为顺铂(*cis-platin*)<sup>①</sup>而后者则不是。一种流行的看法认为当它们进入到人体中,顺铂能迅速而又牢固地与DNA(脱氧核糖核酸)结合在一起成为一种隐蔽的 *cis*-DNA 加合物,它能干扰DNA的复制,阻止癌细胞的再生;而 *trans*-加合物由于结构连接方式的“笨拙”,生成后很快为细胞识别而被除掉,因此它没有抗癌功能。但由于顺铂仍有副作用,目前国内外学者在研究总结这个简单异构体药物作用的基础上,仍致力于研制类似于顺铂、有效但副作用小的抗癌新药。

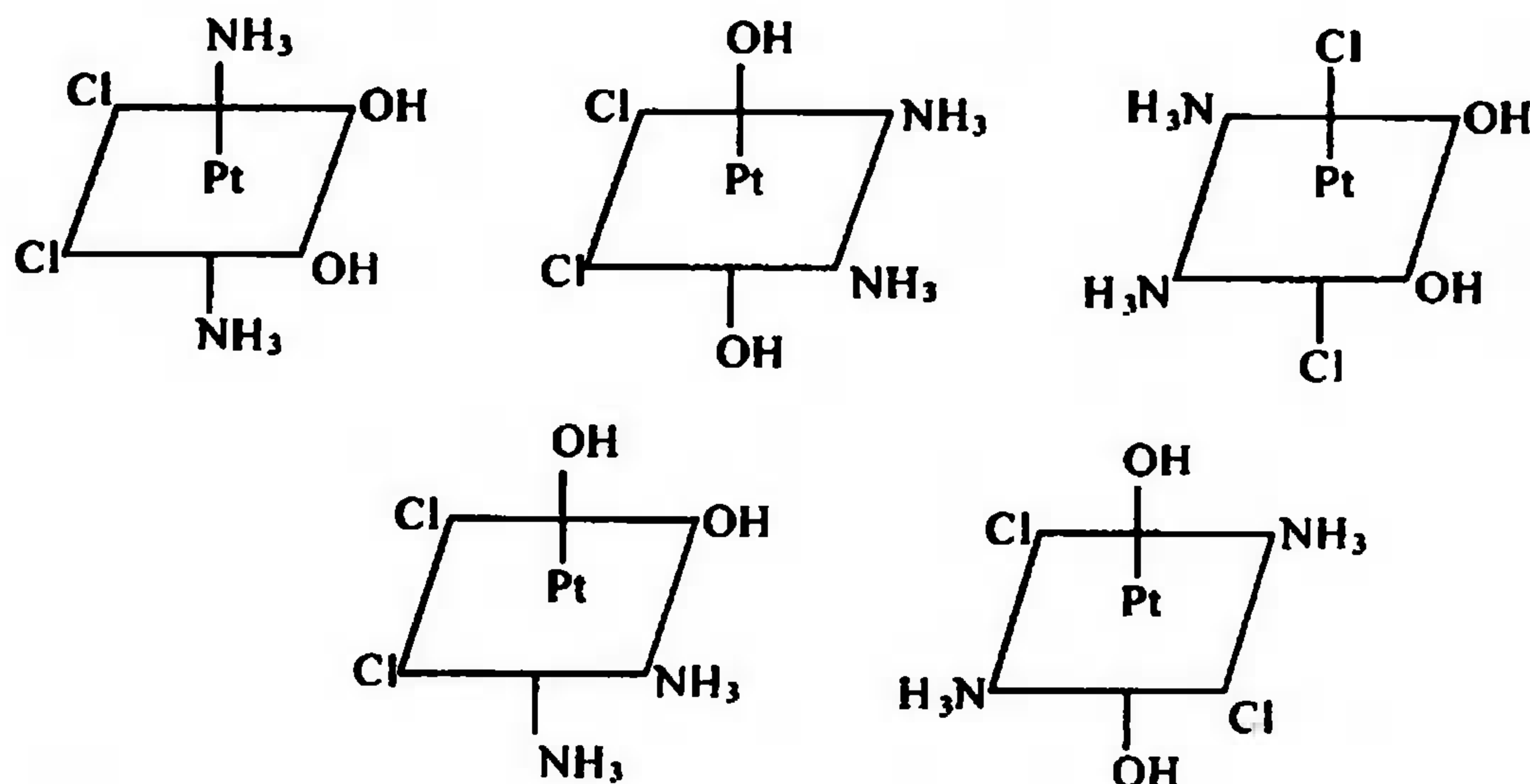
$\text{Pd}(\text{II})$ 、 $\text{Au}(\text{III})$ 等金属离子都易于生成类似的顺反异构体 $[\text{MX}_2\text{A}_2]$ 、 $[\text{MX}_2\text{AB}]$ 、 $[\text{MX}_2\text{YA}_2]$ ,其中M代表中心离子,A和B代表中性配位体,X和Y代表-1价阴离子配位体,如 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 以及 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 等。

配位数为6的八面体形配合物也存在类似的顺、反异构体如 $[\text{MX}_2\text{A}_4]$ ,其中中心离子可以是 $\text{Cr}(\text{III})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Pt}(\text{IV})$ 及其他铂系金属离子。它们都有两种异构体,例如 $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ ,其顺式为紫色而反式是绿色。



具有 $[\text{MX}_3\text{A}_3]$ 型式的配离子,如上图中的 $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)_3]^+$ 也只有两种异构体,分别称为面式和经式异构体。

另一类具有 $[\text{MX}_2\text{Y}_2\text{A}_2]$ 型式的配离子,如 $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$ ,可有5种异构体:



<sup>①</sup> 铂的英文名称 platinum,故简称顺式- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 为 *cis-platin*(顺铂)。

有些配位化合物的几何异构体的数目比较容易确定,结构式也不难画出。有的却相当复杂,本课程将不加介绍。现将一些基本配合物类型的异构体数目列于表 14.7 中以资参考。表中 X、Y、Z、K 分别代表中心离子 M 的单基配位体,这里没有标出配离子的电荷。

表 14.7 内界组成不同的配离子异构体数目

配离子类型	几何异构体数目	实例(铂配位化合物)	配离子类型	几何异构体数目	实例(铂配位化合物)
$MX_4$	1	$[Pt(NH_3)_4]Cl_2, K_2[PtCl_4]$	$MX_5Y$	1	$[PtCl(NH_3)_5]Cl_3, K[PtCl_5(NH_3)]$
$MX_3Y$	1	$[PtCl(NH_3)_3]Cl, K[PtCl_3(NH_3)]$	$MX_4Y_2$	2	$[PtCl_2(NH_3)_4]Cl_2, [PtCl_4(NH_3)_2]$
$MX_2Y_2$	2	$[PtCl_2(NH_3)_2]$	$MX_3Y_3$	2	$[PtCl_3(NH_3)_3]Cl$
$MX_2YZ$	2	$[PtCl(NO_2)(NH_3)_2]$	$MX_4YZ$	2	$[PtCl(NO_2)(NH_3)_4]Cl_2$
$MXYZK$	3	$[PtBrCl(NH_3)Py]$	$MX_3Y_2Z$	3	$[PtCl_3(OH)(NH_3)_2]$
$MX_6$	1	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4, K_2[PtCl_6]$	$MX_2Y_2Z_2$	5	$[PtCl_2(OH)_2(NH_3)_2]$

以上配合物所得几何异构体的数目,仅是从几何对称关系上推理得到的,实际上未必已经制得。配位数为 5、7、8 的配合物,从几何关系原则上看亦应有几何异构,但研究得还很少。

就配合物空间异构体而言,除几何异构体外还存在旋光异构体。旋光异构体是指两种异构体的对称关系类似于一个人左手和右手,互成镜像关系(图 14.2):

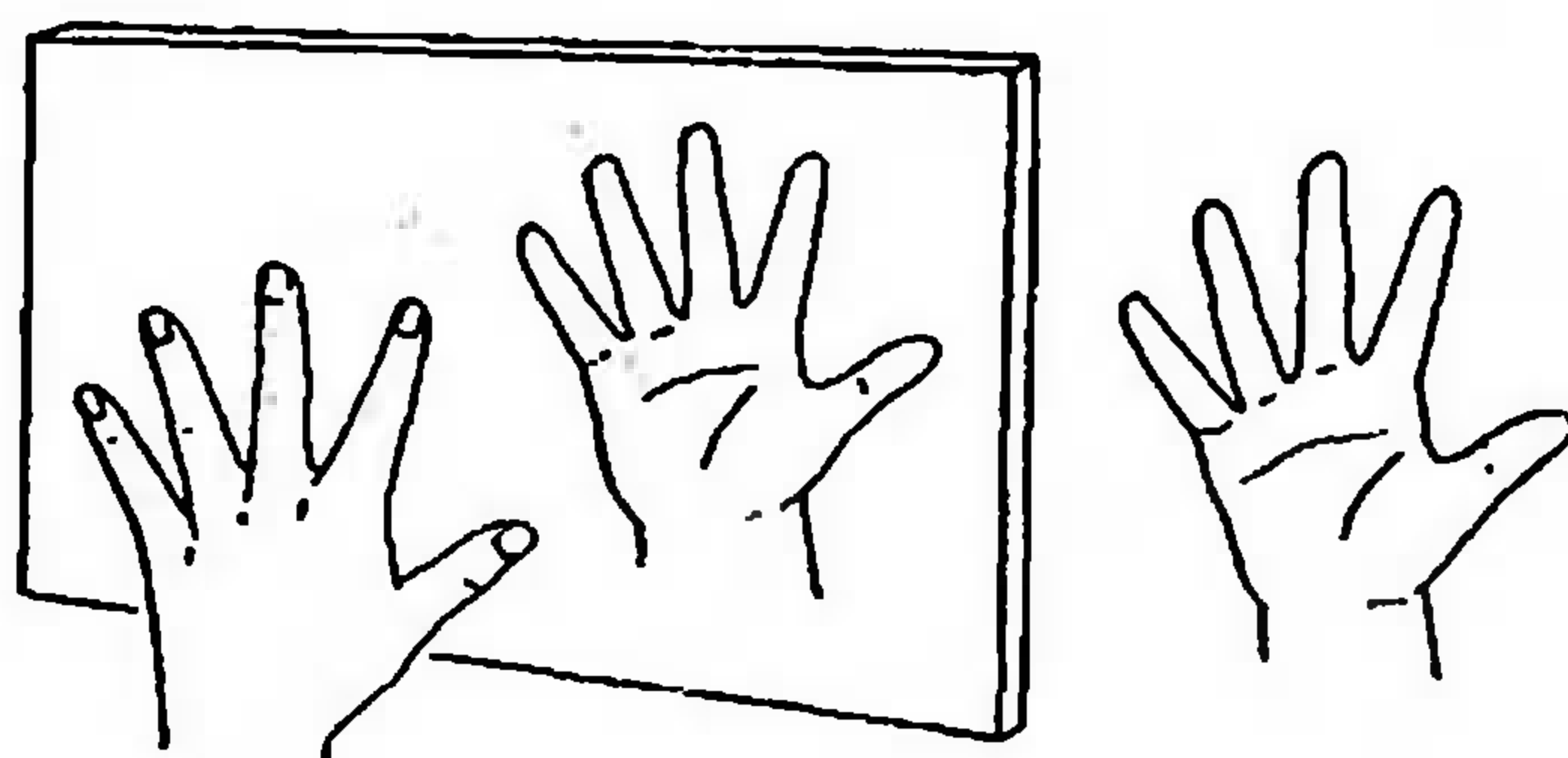
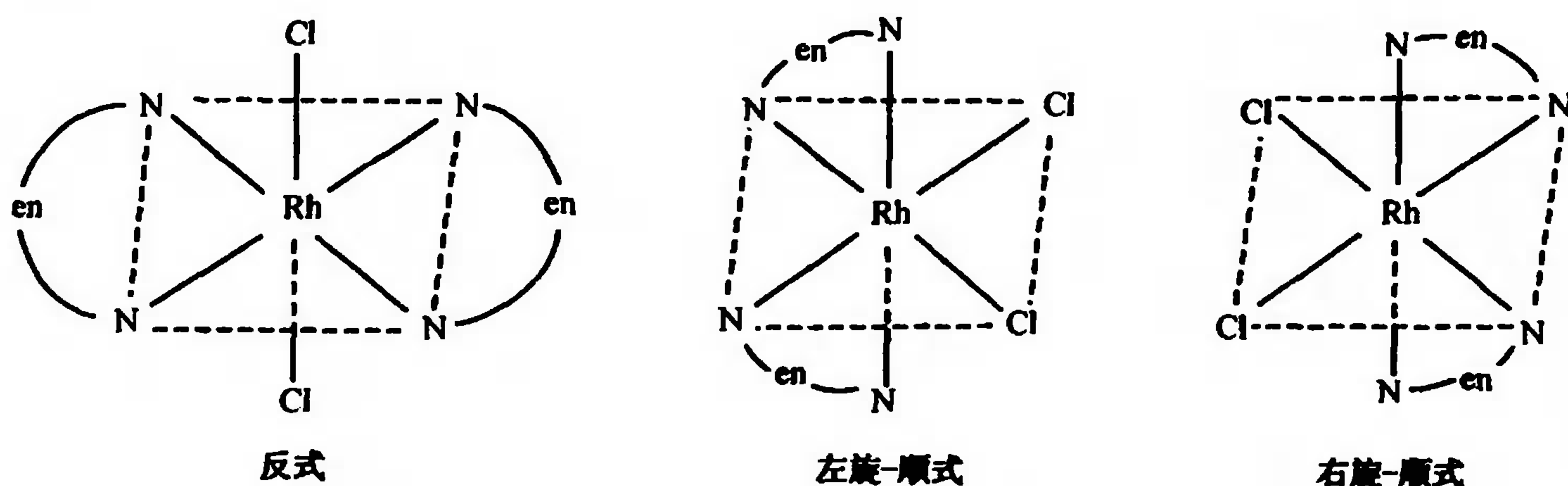


图 14.2 手性与镜像

例如二氯二(乙二胺)合铑(Ⅲ)离子  $[RhCl_2(en)_2]^+$ , 存在顺反异构体,而顺式异构体还可以分离出两种旋光异构体(图 14.3):

图 14.3 顺式- $[Rh(en)_2Cl_2]^+$  的两种旋光异构体



这两种旋光异构体互成镜像。一定波长的偏振光通过两种不同旋光异构体的水溶液时,向不同方向偏移:一称右旋(dextro)异构体符号为  $d$  或  $(+)$ ,一称左旋(levo)异构体符号为  $l$  或  $(-)$ ;混合体称为消旋体,分离消旋体称为分拆。有些理论上可以形成的旋光异构体,由于转变速率太快,不一定能分拆出来。如  $[\text{Pt}(\text{Py})(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl Br I}]$ ,按理论计算有 15 种几何异构体,已制出几种,每种几何异构都应有旋光异构,但至今都未分拆出来。

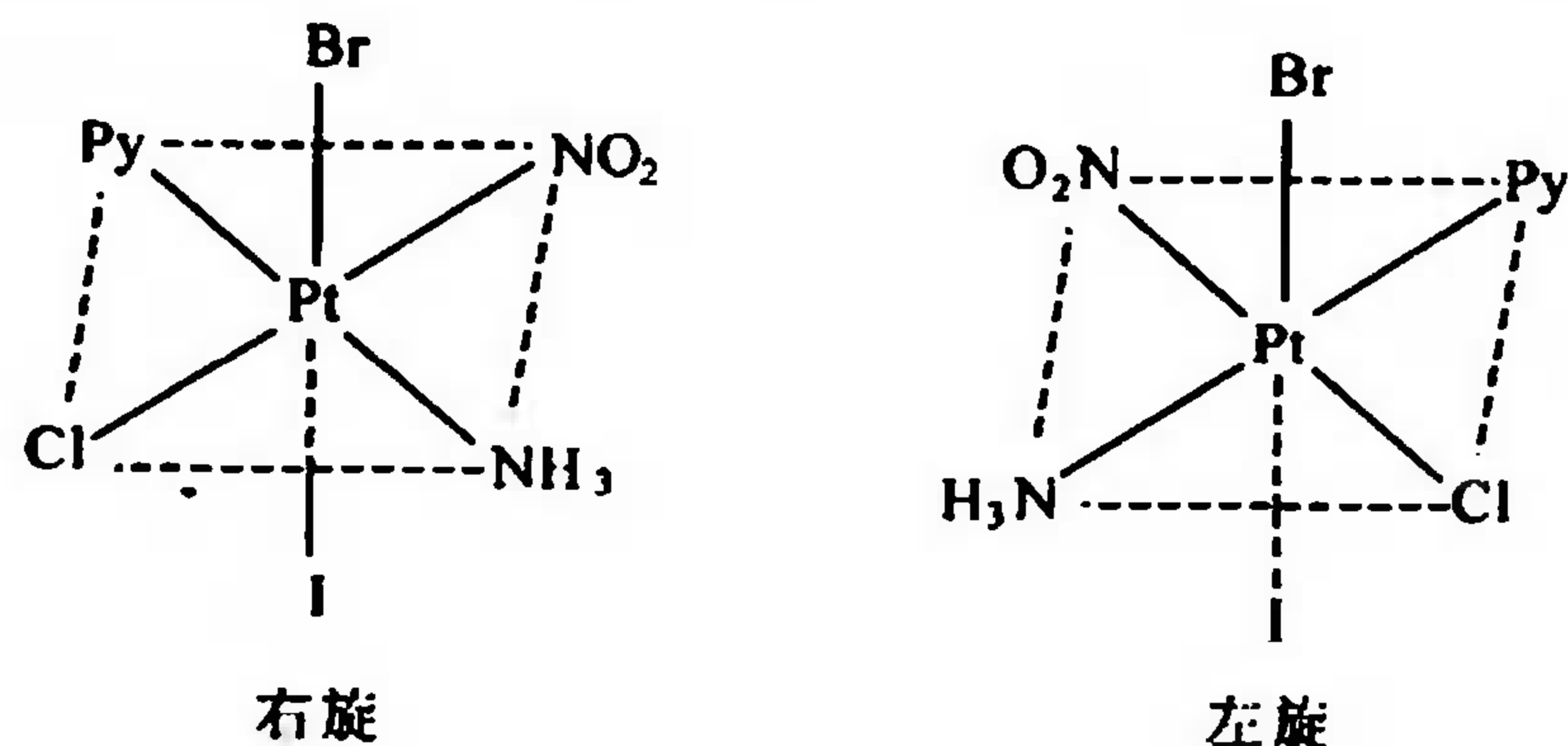


图 14.4  $[\text{Pt}(\text{Py})(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl Br I}]$  一种形式的旋光异构

事实上,动植物体内含有许多具有旋光活性的有机化合物,这类化合物对映体在生物体内的生理功能有极大的差异,如存在于烟草中的天然左旋尼古丁对人体的毒性比实验室制得的右旋尼古丁大得多。

既然配合物由中心离子和配位体所组成,那么中心离子和配位体之间通过什么作用力结合在一起? 这种结合力的本质是什么? 为什么配离子具有一定的空间构型而它们的稳定性又各不相同? 19 世纪末 Werner 曾提出一些主价、辅价的设想试图回答上述问题,但没有成功。直到 20 世纪中,近代原子和分子结构理论建立以后,用价键理论、晶体场理论、配位场理论才较好地阐明了配合物化学键的本质,说明了其成键、空间构型、磁性及其他物理化学性质。

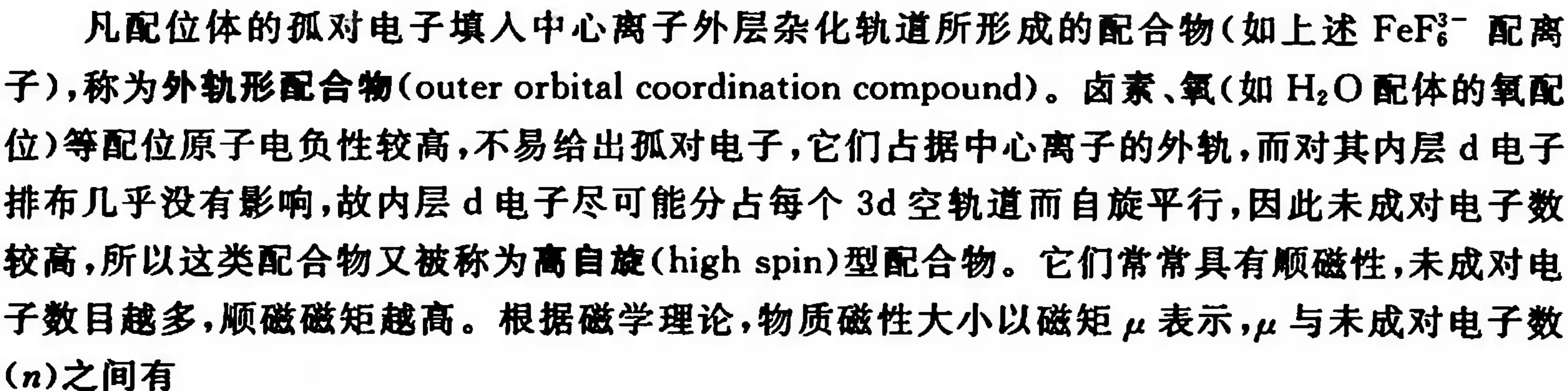
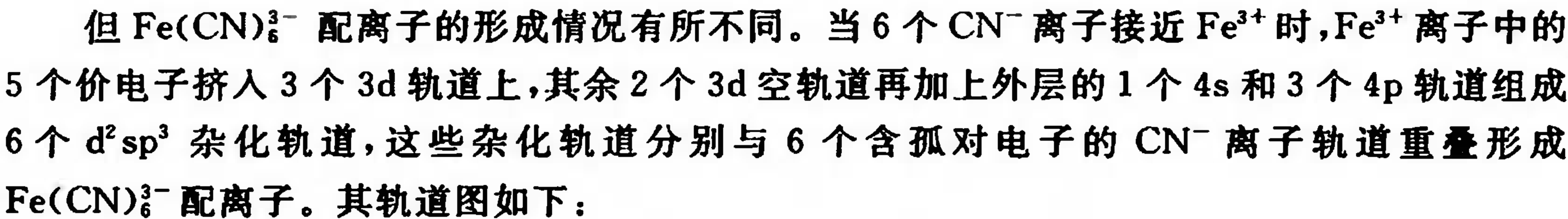
## 14.4 配合物的价键理论

(Valence Bond Theory of Coordination Compound)

20 世纪 20 年代, Sidgwick 和 Pauling 首先提出配位共价模型,并逐渐形成近代配合物价键理论。配合物中心离子与配位体之间的结合,一般是由于配位原子孤对电子轨道与中心离子(或原子)的空轨道重叠,两者共享该电子对而形成配位键。因此形成的配位键从本质上说是共价性质的。配位键的形成条件是:配位体是含有孤对电子的离子或中性分子,如



中心体必须具备相应的空轨道。以  $\text{FeF}_6^{3-}$  配位离子的形成为例加以说明。当  $\text{Fe}^{3+}$  离子与  $\text{F}^-$  离子接近时,  $\text{Fe}^{3+}$  离子有 5 个 3d 电子,而最外层的 1 个 4s, 3 个 4p 和 2 个 4d 空轨道杂化为 6 个能量相等的  $\text{sp}^3\text{d}^2$  杂化轨道,它们分别与 6 个含孤对电子的  $\text{F}^-$  离子的 p 轨道相重叠而形成 6 个配位键,形成十分稳定的  $\text{FeF}_6^{3-}$  配位离子。上述过程可用以下轨道图来表示,6 个  $\text{sp}^3\text{d}^2$  杂化轨道中的所有电子对都是由  $\text{F}^-$  离子所提供的。



关系式中  $\mu_B$  称为 Bohr(玻尔)磁子, 是磁矩单位。表 14.7 列出一些高自旋型配合物的磁矩。

配离子	中心离子内层( $n-1$ ) “轨道”电子排布	杂化轨道 类型	未成对 电子数	磁矩(Bohr 磁子单位)	
				理论值( $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ )	实验值
$\text{FeF}_6^{3-}$	$\text{Fe}^{3+}$ <u>1 1 1 1 1</u>	$\text{sp}^3 \text{d}^2$	5	5.92	5.88
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$ <u>↑↓ 1 1 1 1</u>	$\text{sp}^3 \text{d}^2$	4	4.90	5.30
$\text{CoF}_6^{3-}$	$\text{Co}^{3+}$ <u>↑↓ 1 1 1 1</u>	$\text{sp}^3 \text{d}^2$	4	4.90	5.39
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$ <u>↑↓ ↑↓ 1 1 1</u>	$\text{sp}^3 \text{d}^2$	3	3.87	5.04
$\text{MnCl}_4^{2-}$	$\text{Mn}^{2+}$ <u>1 1 1 1 1</u>	$\text{sp}^3$	5	5.92	5.88

配位体的孤对电子填入中心离子内层杂化轨道如  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  配离子,形成的配合物称为内轨型配合物(inner orbital coordination compounds)。像碳(如  $\text{CN}^-$  配体以 C 配位)、氮(如  $\text{NO}_2^-$  配体以 N 配位)等配位体原子电负性较低容易给出孤对电子,它们在接近中心离子时,对内层 d 电子影响较大,使 d 电子发生重排,电子挤入少数轨道,故自旋平行的 d 电子数目减少,磁性降低,甚至变为反磁性物质。所以这类配合物又称为低自旋(low spin)配合物。表

349

## 14.9 列出一些常见低自旋配合物的电子结构与磁矩。

表 14.9 某些低自旋型配合物的电子结构和磁矩

配离子	中心离子内层( $n-1$ ) “轨道”电子排布	杂化轨道 类型	未成对 电子数	磁矩(Bohr 磁子单位)	
				理论值( $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ )	实验值
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}^{3+} \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \downarrow \downarrow$	$d^2 sp^3$	1	1.73	2.3
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}^{3+} \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \downarrow \downarrow$	$d^2 sp^3$	0	0	0
$\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Mn}^{2+} \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \downarrow \downarrow$	$d^2 sp^3$	1	1.73	1.70
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Ni}^{2+} \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$dsp^2$	0	0	0

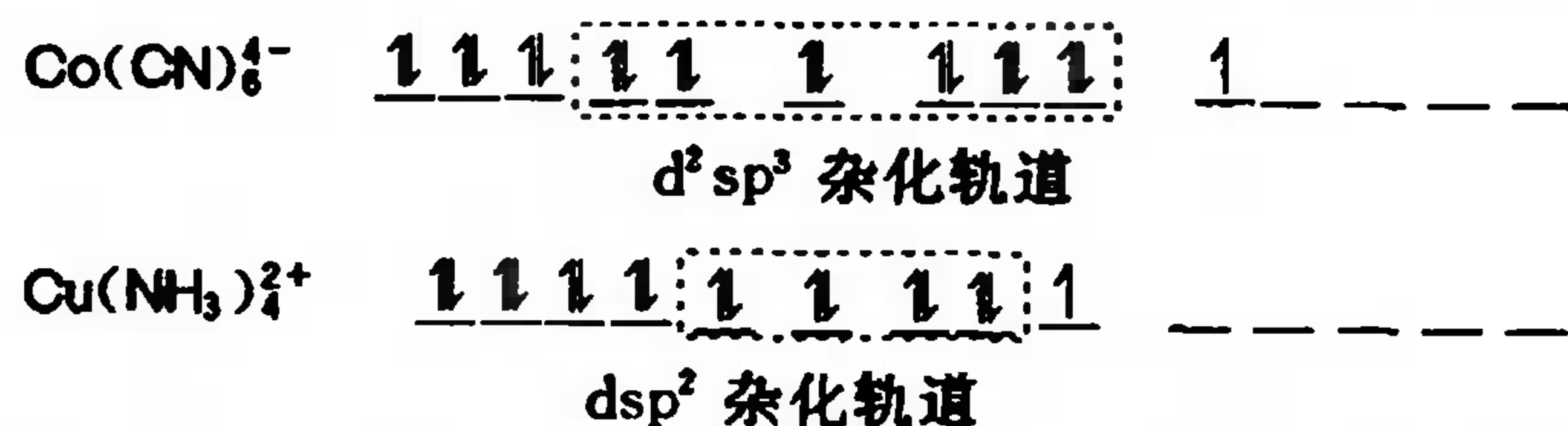
上述配合物的分类都是基于将所有配键都看成共价性质的,如外轨型的配合物中心离子轨道采取  $ns-np-nd$  杂化方式,内轨型采用  $(n-1)d-ns-np$  杂化方式。由于  $(n-1)d$  轨道的能量比  $nd$  轨道低,所以一般内轨型配合物比外轨型配合物稳定,这一推测与实验测得内轨型配位键键长较短的结果也是一致的。

一般说来,卤素离子、 $\text{H}_2\text{O}$  分子等配位体与中心离子易形成外轨型配合物(高自旋);而  $\text{CN}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  等配位体容易与中心离子结合成稳定的内轨型配合物(低自旋); $\text{NH}_3$  分子则介乎两者之间,随中心离子不同,既有高自旋,也有低自旋配合物。

配合物价键理论曾将中心体和配位体之间的化学键分成两大类:一类是带正电的中心离子与带负电的配位体或带偶极矩的配位体,通过静电作用力而结合在一起,由此形成的化学键称为电价配键,相应的配合物称为电价配合物。另一类是由配位体提供孤对电子与中心体的空轨道形成共价键。这种配键称为共价配键,相应的配合物称为共价配合物。电价配键并不引起中心离子未成对电子数的变化,它相当于表 14.8 列举的那些高自旋配合物(或称外轨型配合物)。当形成较强的共价配键时,中心离子未成对电子数常常减少,它们相当于表 14.9 列举的那些低自旋配合物(或称内轨型配合物)。事实上电价配键与共价配键并无绝对界限,因而把配合物截然分成电价与共价两类是有缺陷的。不管名称如何,根据实验事实,将配合物分为高自旋与低自旋两类,应该是一种简明的划分。

表 14.10 列出常见配离子在形成配键时所采用的杂化轨道类型以及相应的空间构型。

价键理论根据配离子所采用的杂化轨道类型较成功地说明了许多配离子的空间结构和配位数,而且解释了高、低自旋配合物的磁性和稳定性差别。但其应用仍有较大的局限性,例如在解释八面体型的  $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$  离子的不稳定性时,从价键理论的角度可以认为这是一种内轨型低自旋配合物,它有一个未成对电子分布在较高能级上,所以它易于失去电子而被氧化,性质极不稳定。这一推测与实验事实非常吻合。然而平面四方型的  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  离子,也有一个未成对的电子位于较高能级上,但  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  离子却是很稳定的,并不具有还原性。这一点与实验事实是相互矛盾的。


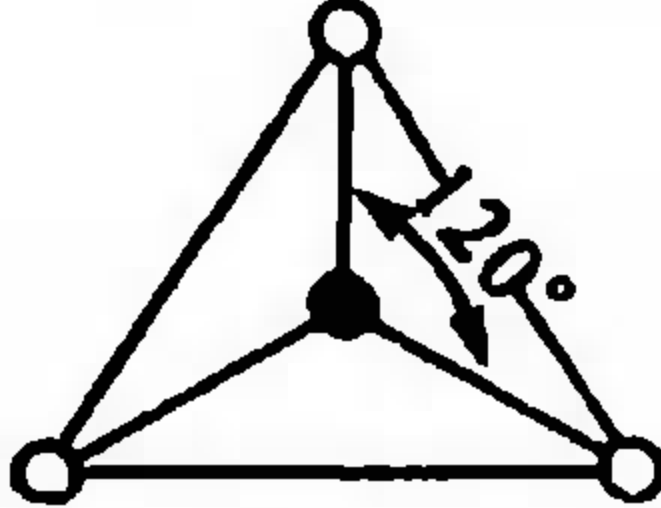
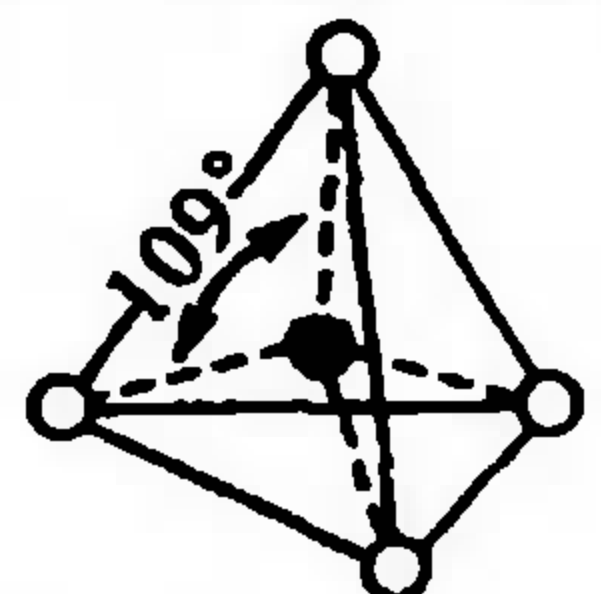
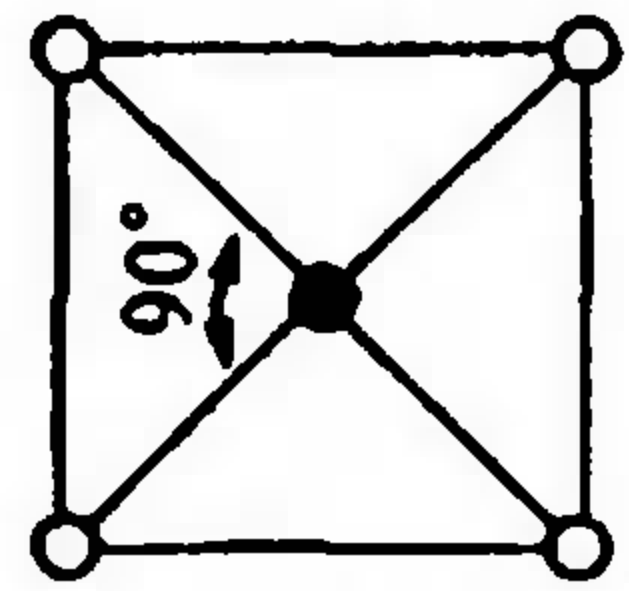
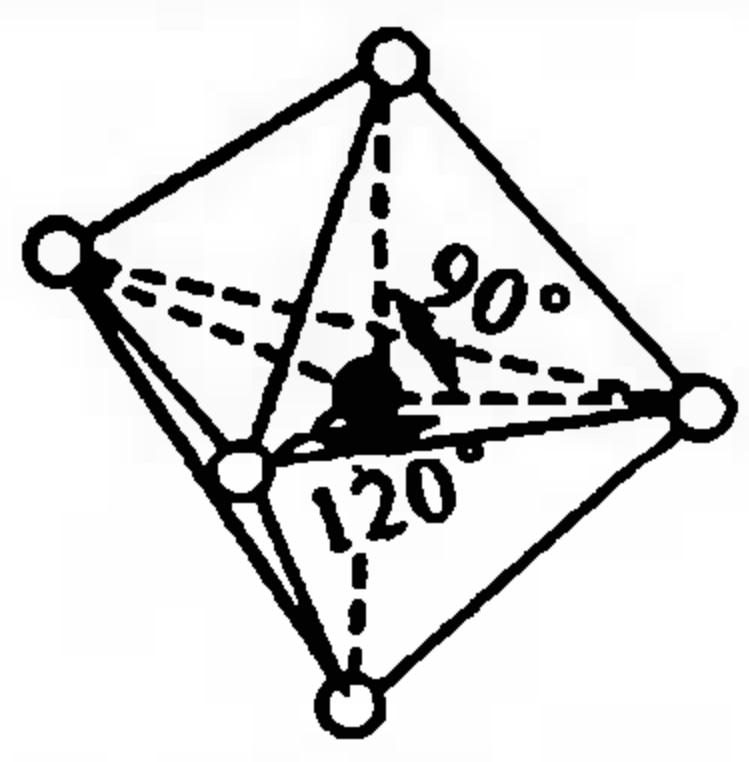
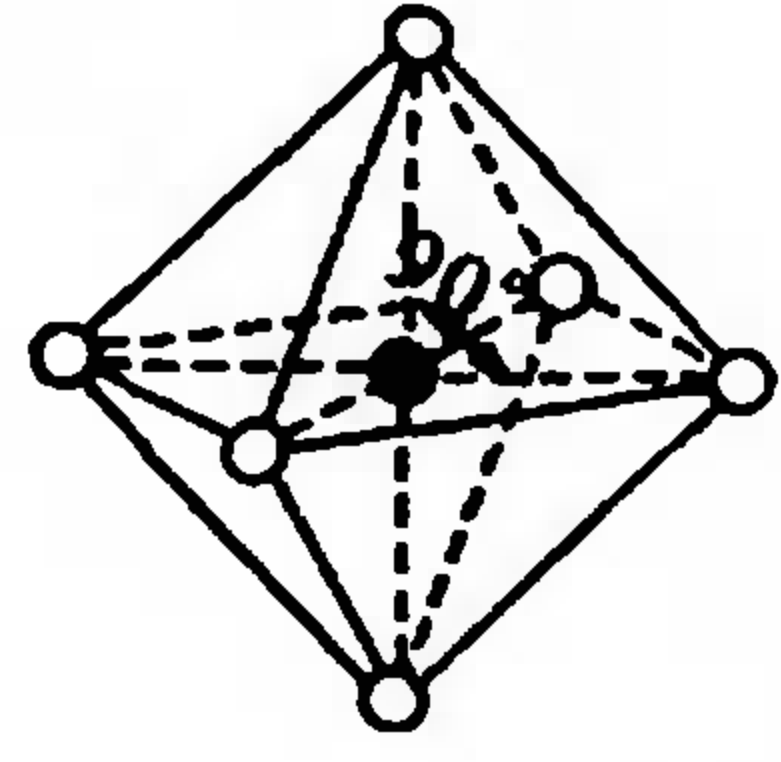


此外,价键理论无法定量地说明高低自旋产生的原因,而且也不能解释配合物的可见和紫外吸收光谱以及过渡金属配合物普遍具有特征颜色的现象,这些问题则可用晶体场理论得到



比较满意的解释。

表 14.10 几种配离子空间立体构型

配离子	电子排布	杂化类型	几何构型	配位数
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	$\underline{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow} \quad \boxed{\uparrow\uparrow} \quad \_ \_$	sp	 180° 直线型 (linear)	2
$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	$\underline{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow} \quad \boxed{\uparrow\uparrow\uparrow} \quad \_$	$\text{sp}^2$	 120° 平面三角型 (planar triangle)	3
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2+}$	$\underline{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow} \quad \boxed{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}$	$\text{sp}^3$	 109° 正四面体型 (tetrahedron)	4
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$\underline{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow} \quad \boxed{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow} \quad \_$	$\text{dsp}^2$	 90° 四方型 (square planar)	4
$\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$ $\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\underline{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow} \quad \boxed{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}$	$\text{dsp}^3$	 90° 120° 三角双锥型 (trigonal bipyramid)	5
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ $\text{FeF}_6^{3-}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\underline{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow} \quad \boxed{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow} \quad \_ \_ \_$ $\underline{\uparrow\uparrow\uparrow} \quad \boxed{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow} \quad \underline{\uparrow\uparrow\uparrow}$ $\underline{\uparrow\uparrow\uparrow} \quad \boxed{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow} \quad \underline{\uparrow\uparrow\uparrow}$	$\text{sp}^3\text{d}^2$ $\text{d}^2\text{sp}^3$ $\text{d}^2\text{sp}^3$	 90° 八面体型 (octahedron)	6

(Crystal Field Theory)

1971-1972 (1971-1972)

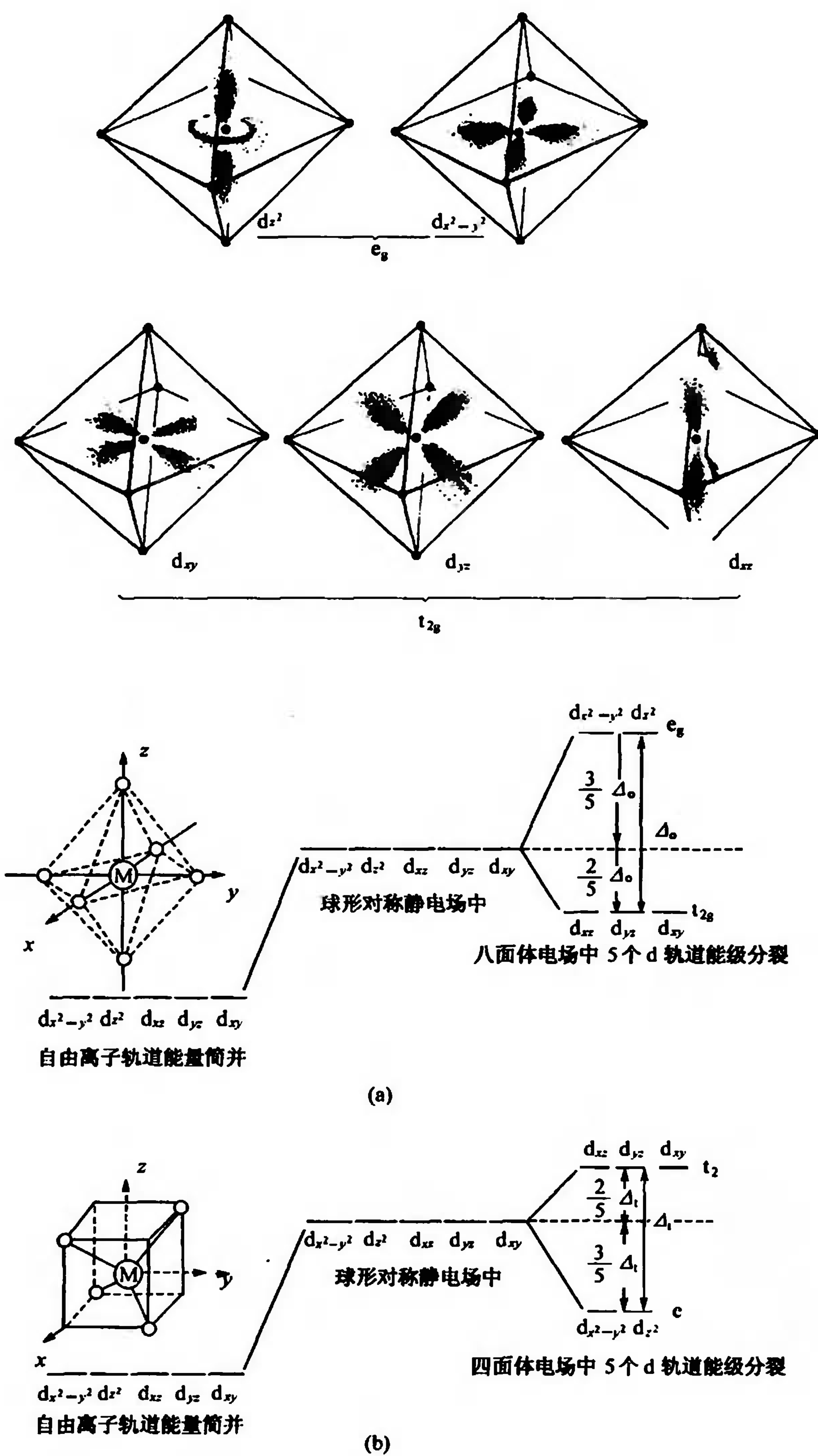


图 14.5 过渡金属 5 个 d 轨道和它们在八面体(a)及四面体(b)配合物中能级分裂情况



大体上可以将水和  $\text{NH}_3$  作为分界,而将各种配位体分成强场配位体( $\Delta$  大,如  $\text{NO}_2^-$  或  $\text{CN}^-$  等)和弱场配位体( $\Delta$  小,如  $\text{I}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$  等)。对不同的中心离子,以上顺序略有差异。

### 14.5.2 晶体场理论的应用

应用晶体场理论可以较好地解释配合物的若干性质,例如为什么  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  具有高自旋,而  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  则属于低自旋? 在相同构型的  $\text{FeF}_6^{3-}$  和  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  配离子中因配位体不同,中心离子 d 轨道分裂能就不同:在这里  $\text{F}^-$  离子是弱场配位体,分裂能( $\Delta=13\,700\text{ cm}^{-1}$ )较小;而  $\text{CN}^-$  离子是强场配位体,分裂能( $\Delta=34\,250\text{ cm}^{-1}$ )较大。由此, $\text{Fe}^{3+}$  离子的 5 个 d 电子在这

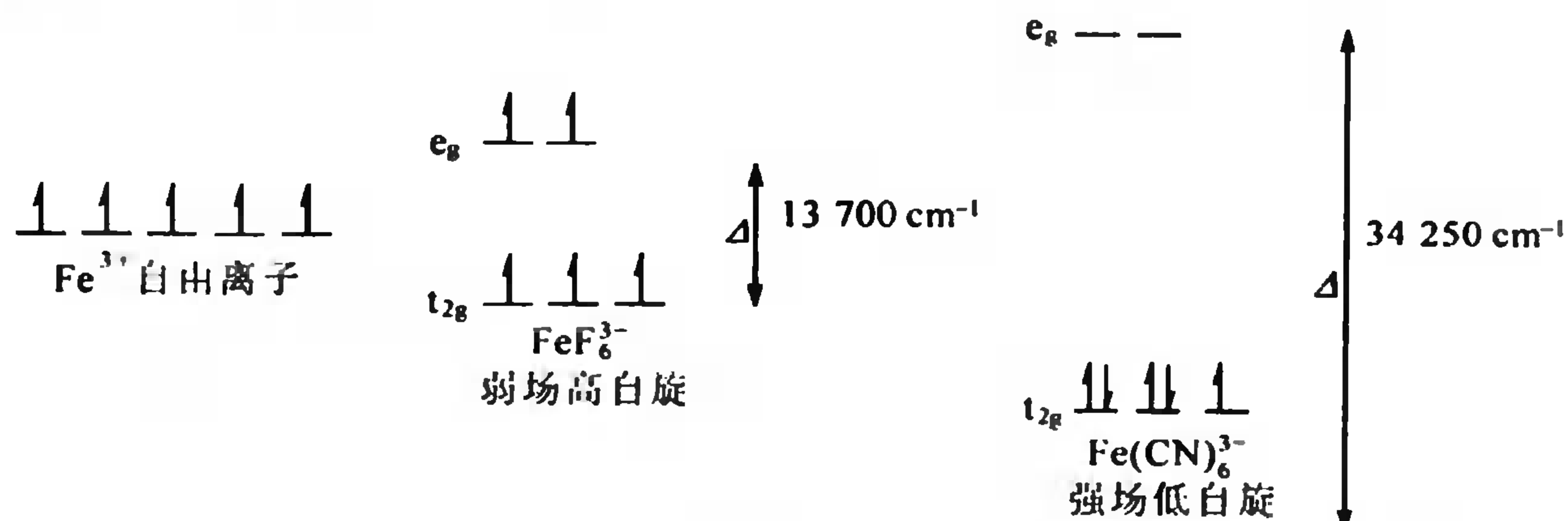


图 14.6  $\text{Fe}(\text{III})$  八面体配合物 d 轨道分裂和 d 电子的排布

两种配离子中分占轨道的情况就不相同了,如图 14.6 所示。在  $\text{FeF}_6^{3-}$  (弱场)中,5 个 d 电子根据 Hund 规则尽可能分占  $t_{2g}$  和  $e_g$  轨道并且自旋平行,以使能量最低,当第四、五个电子填入时,由于分裂能较小,它们倾向分占能量较高的 2 个  $e_g$  轨道,而不挤入能量较低的  $t_{2g}$  轨道,以尽量避免在同一轨道内电子配对而使能量增高。这个增高的能量在量子力学中称为电子成对能( $P$ ),在这里电子成对能  $P=30\,000\text{ cm}^{-1}$ ,因  $P>\Delta$ ,故电子进入  $e_g$  更为稳定。由此, $\text{FeF}_6^{3-}$  中未成对电子数目和自由离子一样,成为高自旋配合物,具有顺磁性。而在  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  (强场)中正相反,  $P<\Delta$ ,所以电子尽可能占据能量较低的  $t_{2g}$  轨道,5 个 d 电子两两配对,未成对电子数目为 1,为低自旋配合物。在弱配位场中  $\Delta<P$ , d 电子尽可能占有较多的轨道,自旋平行则形成高自旋配合物;而在强配位场中  $\Delta>P$ , d 电子尽可能占据能量较低的轨道形成低自旋配合物。

晶体场理论还能令人满意地解释这些配合物的颜色。凡能吸收某种波长的可见光,并将未被吸收的那部分光反射(或透射)出来的物质都能呈现颜色。被物质吸收的光的颜色与反射光即观察到的光的颜色为互补色,两者的关系列于表 14.11。

表 14.11 物质吸收的可见光波长与物质颜色的关系

吸收波长/nm	波数/ $\text{cm}^{-1}$	被吸收光的颜色	观察到物质的颜色
400~435	25 000~23 000	紫	绿黄
435~480	23 000~20 800	蓝	黄
480~490	20 800~20 400	绿蓝	橙
490~500	20 400~20 000	蓝绿	红
500~560	20 000~17 900	绿	红紫
560~580	17 900~17 200	黄绿	紫
580~595	17 200~16 800	黄	蓝
595~605	16 800~16 500	橙	绿蓝
605~750	16 500~13 333	红	蓝绿

过渡金属配合物的 d 轨道分裂能( $\Delta$ )正好在可见光能量区域。在白光照射下, d 电子吸收其中部分可见光能而从能量较低的  $t_{2g}$  轨道跃迁到能量较高的  $e_g$  轨道(称 d—d 跃迁)。分裂能( $\Delta$ )越大, 电子跃迁所需要的能量就越大, 相应吸收的可见光波长就越短; 假如被吸收的是波长较短的紫光, 则观察到的配合物颜色应为紫色的互补色——黄绿色; 如分裂能较小, 则相应吸收的可见光波长就较长, 假如被吸收的是波长较长的红光, 则观察到的配合物颜色应为红色的互补色——蓝绿色。例如由光谱实验测得过渡金属钛的水合配离子  $Ti(H_2O)_6^{3+}$  的 d 轨道分裂能( $\Delta$ )为  $20\,400\text{ cm}^{-1}$ 。当白光通过这个配离子的溶液时,  $Ti(H_2O)_6^{3+}$  中处于  $t_{2g}$  的 d 电子即吸收波长约为  $500\text{ nm}$  的蓝绿光, 经 d—d 跃迁到  $e_g$  轨道, 如图 14.7(a)所示。再由图 14.7(b)  $Ti(H_2O)_6^{3+}$  的吸收光谱, 可知透过溶液或反射的光呈现红紫色, 即人们所见到的  $Ti(H_2O)_6^{3+}$  配离子溶液是红紫色。又如, 水合配离子  $Ni(H_2O)_6^{2+}$  因吸收红光而呈现绿色。但溶液中加入乙二胺(en)后, 因乙二胺的强场配位体作用, d—d 分裂能则相应增加, 因此溶液也相应由  $Ni(H_2O)_6^{2+}$  配离子的绿色转变成  $Ni(en)_3^{2+}$  配离子深蓝色(黄色的互补色光)。

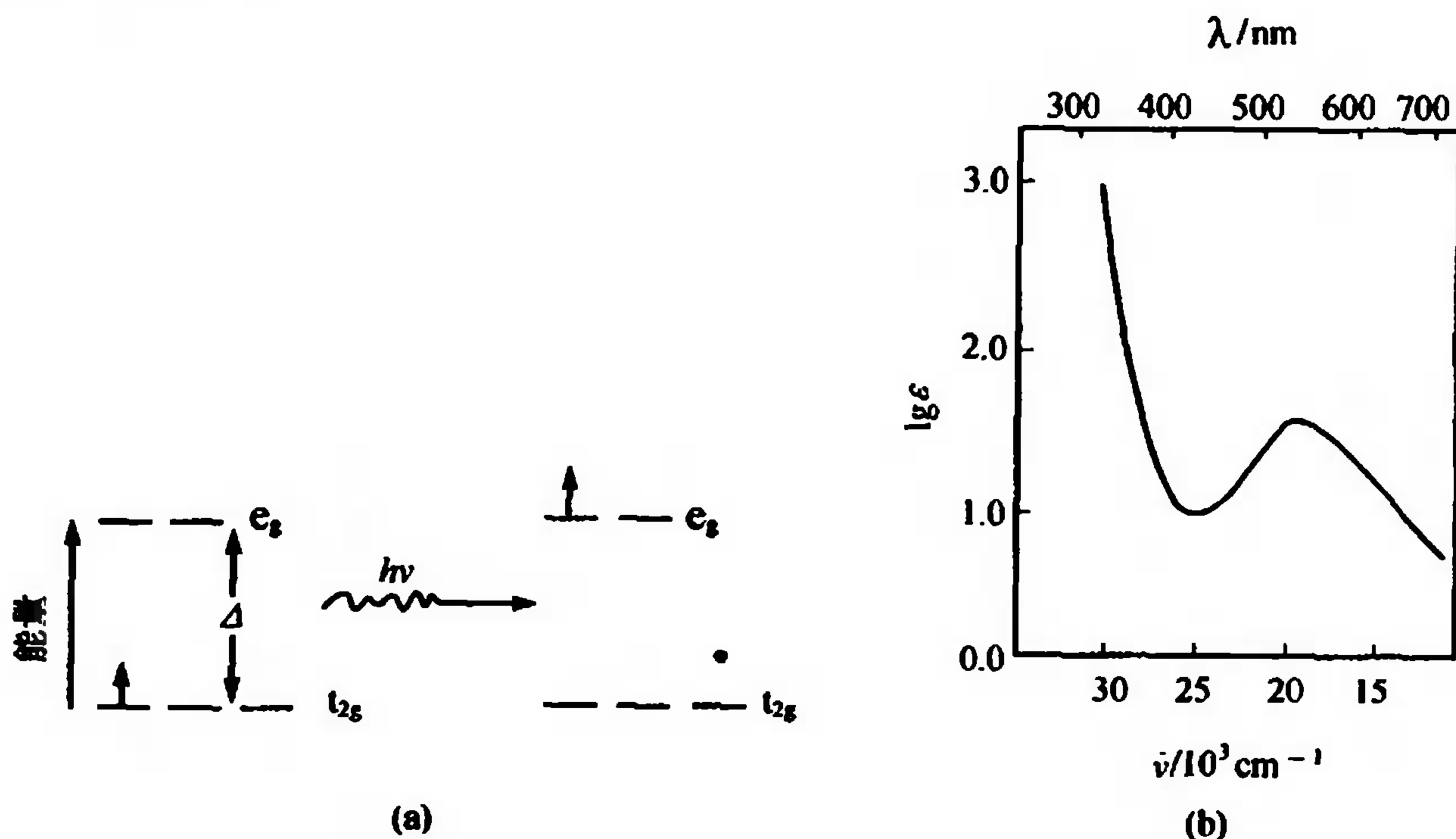


图 14.7  $Ti(H_2O)_6^{3+}$  吸收绿光光子发生 d-d 跃迁(a)和  $Ti(H_2O)_6^{3+}$  的吸收光谱(b)

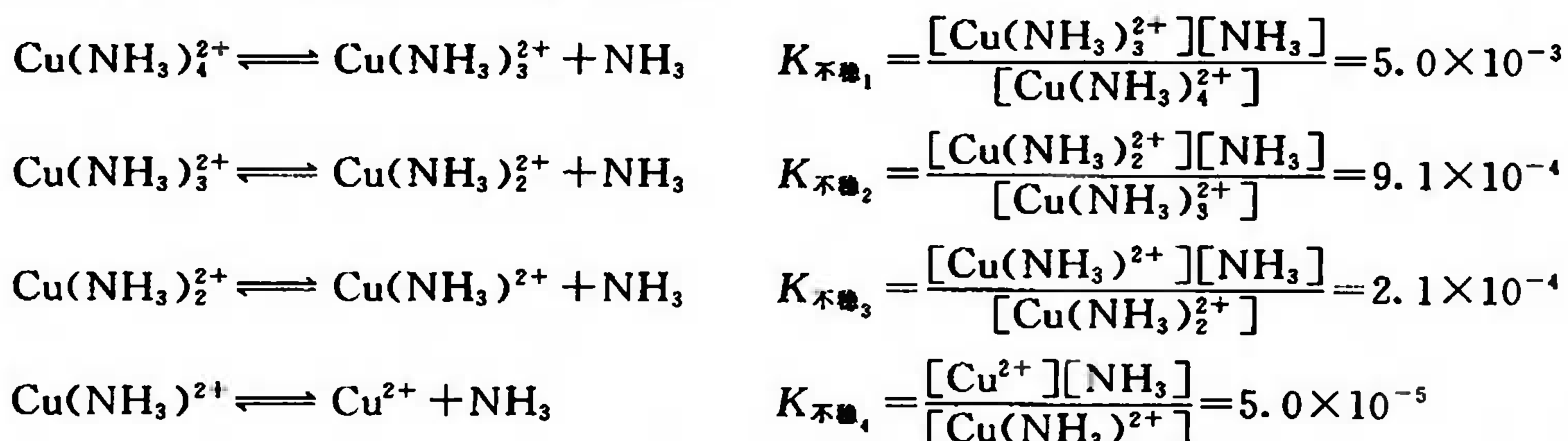
利用晶体场理论还能说明一些配合物的其他性质。如  $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$  是怎样变成一个拉长了的畸形八面体? 在第一过渡系列中, 随原子序数增加  $M^{2+}$  离子半径递变规律中为什么会出现极小值? 它们的  $M^{2+}$  离子水合焓的变化规律等。这些问题都能用晶体场理论得到相当满意的解释。但该理论仅从静电作用模型来考虑问题, 不能解释为什么会有强弱配位体场之分, 也难以说明分裂能大小变化的次序, 例如: 中性的  $NH_3$  分子为什么比带负电荷的卤素离子分裂能更大, 而  $CO$  和  $CN^-$  等配位体的分裂能则特别大, 这些问题都无法单纯用静电场解释。现已经顺磁共振波谱和核磁共振波谱等近代实验方法证明, 金属离子的轨道与配位体分子轨道仍有重叠, 也就是说金属离子与配位体之间的化学键具有一定程度的共价成分。从 1952 年开始人们把静电场理论与分子轨道理论结合起来, 即不仅考虑中心离子与配位体之间的静电效应, 也考虑到它们之间所生成的共价键分子轨道的性质, 从而提出了配位场理论。

它能更合理地说明配合物结构和性质的关系。配位场理论以及有关晶体场和配位场理论的更广泛的应用,将在后继课程中讨论。

## 14.6 配位平衡及其平衡常数

(Coordination Equilibrium and its Equilibrium Constant)

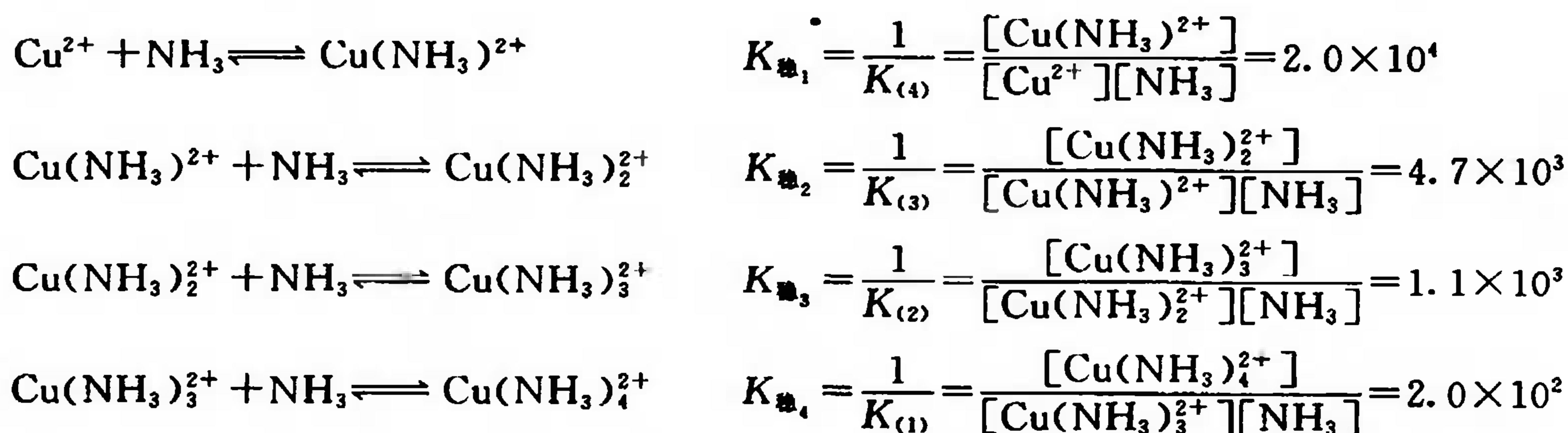
配离子或一些中性配合物在水溶液中,经溶剂分子的作用会发生分步解离,产生一系列配位数不等的配合物。其解离程度用相应的各级解离常数表示,例如配离子  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  在水溶液中存在下列各级解离平衡及平衡常数:



上述各个  $K_{\text{不稳}}$  是铜氨配离子的逐级解离常数。若将逐级解离常数相乘,即为  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  离子的总的不稳定常数(unstability constant),以  $K_{\text{不稳}}$  表示:

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = K_{\text{不稳}_1} \times K_{\text{不稳}_2} \times K_{\text{不稳}_3} \times K_{\text{不稳}_4} = K_{\text{不稳}} = 4.8 \times 10^{-14}$$

上述各步解离反应的逆反应即为各级配离子的生成反应,相应的平衡常数称为生成常数(formation constant),例如



各步生成常数的乘积就是  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{NH}_3$  生成  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  的总生成常数。这一常数习惯上常称为配合物的稳定常数(stability constant),以  $K_{\text{稳}}$  表示:

$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = K_{\text{稳}_1} \times K_{\text{稳}_2} \times K_{\text{稳}_3} \times K_{\text{稳}_4} = K_{\text{稳}}$$

$K_{\text{稳}}$  与  $K_{\text{不稳}}$  互为倒数,即

$$K_{\text{稳}} = \frac{1}{K_{\text{不稳}}} = 2.1 \times 10^{13}$$

表 14.12 列出几种常见金属氨配离子的逐级稳定常数。



表 14.12 几种金属氨配离子的逐级稳定常数

配离子	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$	$K_5$	$K_6$
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1.7 \times 10^3$	$6.5 \times 10^3$				
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2.3 \times 10^2$	$2.8 \times 10^2$	$3.2 \times 10^2$	$1.4 \times 10^2$		
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2.0 \times 10^4$	$4.7 \times 10^3$	$1.1 \times 10^3$	$2.0 \times 10^2$	0.35	
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$6.3 \times 10^2$	$1.7 \times 10^2$	$5.4 \times 10^1$	$1.5 \times 10^1$	5.6	1.1

由表 14.12 所列数据可见,一般配离子的逐级稳定常数彼此相差不大,因此在计算离子浓度时必须考虑各级配离子的存在。但在实际工作中,一般总是加入过量配位试剂(又称络合剂),这时金属离子绝大部分处在最高配位数的状态,故其他较低级配离子可忽略不计。如果只需计算简单金属离子的浓度,只要按总的  $K_{\text{不稳}}$ (或  $K_{\text{稳}}$ )作计算,这样就大为简化了。用  $K_{\text{稳}}$  的大小比较配离子的稳定性时,只有在相同类型的情况下才行。表 14.13 和附录 C.7 列出一些常见配离子的  $K_{\text{稳}}$ 。

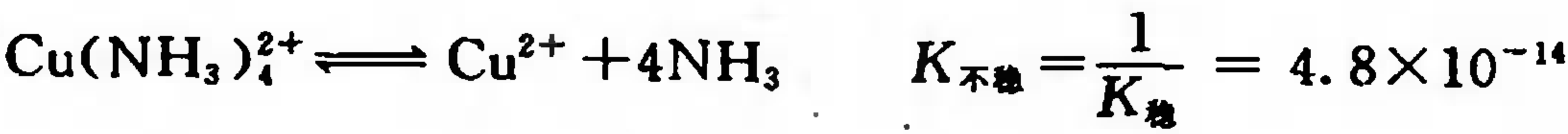
表 14.13 一些常见配离子的稳定常数\*

配离子	$K_{\text{稳}}$	配离子	$K_{\text{稳}}$	配离子	$K_{\text{稳}}$
1 : 1		$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	$1.0 \times 10^{24}$	$\text{HgI}_4^{2-}$	$6.8 \times 10^{29}$
$\text{MgY}^{2-}$	$4.4 \times 10^8$	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$2 \times 10^{38}$	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$2.5 \times 10^{41}$
$\text{CaY}^{2-}$	$1.0 \times 10^{11}$	1 : 3		1 : 6	
$\text{FeY}^{2-}$	$2.1 \times 10^{14}$	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$1.1 \times 10^{12}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$1.3 \times 10^5$
$\text{CuY}^{2-}$	$5.0 \times 10^{18}$	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	$2 \times 10^{20}$	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$1.4 \times 10^5$
$\text{HgY}^{2-}$	$6.3 \times 10^{21}$	1 : 4		$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$5.5 \times 10^8$
$\text{FeY}^-$	$1.7 \times 10^{24}$	$\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$	$1.0 \times 10^3$	$\text{AlF}_6^{3-}$	$6.9 \times 10^{19}$
$\text{Fe}(\text{NCS})_2^{2+}$	$2.2 \times 10^3$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2.9 \times 10^9$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$1.0 \times 10^{35}$
1 : 2		$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2.1 \times 10^{13}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$2 \times 10^{35}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1.1 \times 10^7$	$\text{HgCl}_4^{2-}$	$1.2 \times 10^{15}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$1.0 \times 10^{42}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2.9 \times 10^{13}$	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	$5 \times 10^{16}$		
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \times 10^{21}$				

\* 有些书不加标注地用  $K$  表示配位(络合)反应的平衡常数,阅读或采用时应注意辨别它是  $K_{\text{稳}}$  还是  $K_{\text{不稳}}$ 。

【例 14.2】 计算 $[\text{NH}_3]$ 为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  混合溶液中的  $[\text{Cu}^{2+}]$ 。

解 设  $[\text{Cu}^{2+}] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



平衡浓度 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.10	$x$	1.0
---	------	-----	-----

$$\frac{x[1.0]^4}{[0.10]} = 4.8 \times 10^{-14}$$

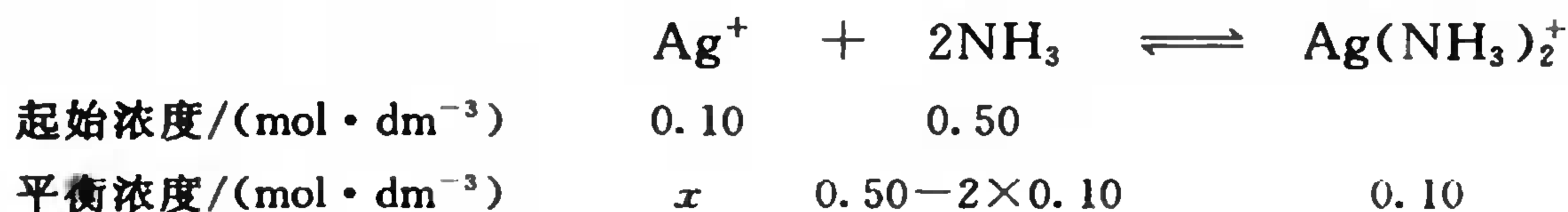
$$x = 4.8 \times 10^{-15}, [\text{Cu}^{2+}] = 4.8 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

但需注意,在  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  溶液中总存在有各级低配位离子即  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  和

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  离子,因此不能认为溶液中 $[\text{Cu}^{2+}]$ 与 $[\text{NH}_3]$ 之比是1:4关系。在上例中因有过量氨存在,且 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的 $K_{\text{稳}}$ 又很大,故忽略配离子的解离部分是较合理的。切记,反应方程式中的系数并不代表溶液中离子实际的物质的量之比,正像 $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-}$ 式子并不代表1 mol  $\text{H}_2\text{S}$ 一步解离出2 mol  $\text{H}_3\text{O}^+$ 和1 mol  $\text{S}^{2-}$ 离子一样。

**【例 14.3】** (1) 将  $\text{AgNO}_3$  溶液( $10.0 \text{ cm}^3$ ,  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )与氨水( $10.0 \text{ cm}^3$ ,  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )混合,计算溶液中 $[\text{Ag}^+]$ ; (2) 以  $\text{NaCN}$  溶液( $10.0 \text{ cm}^3$ ,  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )代替氨水,溶液中 $[\text{Ag}^+]$ 又是多少?

解 (1) 两种溶液混合后,溶液中存在过量  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Ag}^+$  定量地转变为  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  而每形成 1 mol  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  要消耗 2 mol  $\text{NH}_3$



由于  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  的  $K_{\text{稳}}$  ( $1.1 \times 10^7$ ) 很大,反应进行较完全。设平衡时 $[\text{Ag}^+]$ 为 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,代入银氨配离子平衡常数式,得到

$$x = \frac{0.10}{[0.30]^2 \times 1.1 \times 10^7} = 1.0 \times 10^{-7}, [\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(2) 同样方法可以计算含有过量  $\text{NaCN}$  溶液中  $\text{Ag}^+$  浓度,得到

$$y = \frac{0.10}{[0.30]^2 \times 1 \times 10^{21}} = 1 \times 10^{-21}, [\text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-21} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

计算结果表明,在  $\text{NaCN}$  溶液中  $\text{Ag}^+$  浓度比在  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  中小得多,也就是说明  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  比  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  更加稳定。

## 14.7 配位平衡的移动

### (Shift of Coordination Equilibrium)

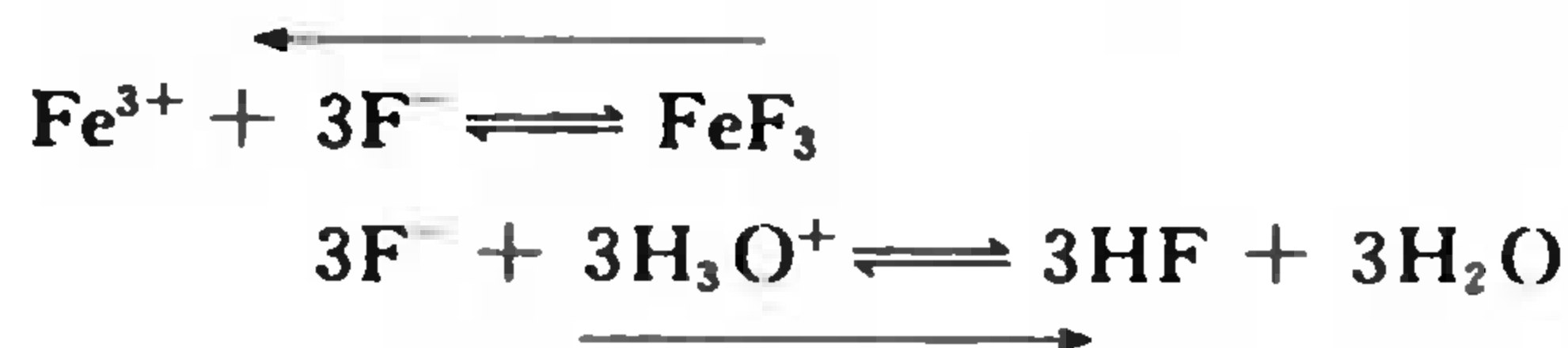
配离子  $\text{ML}_x^{(n-x)+}$ 、金属离子  $\text{M}^{n+}$  和配位体  $\text{L}^-$  在水溶液中存在



配位平衡。当向溶液中加入其他试剂(如酸、碱、沉淀剂,氧化还原剂或其他配合剂)时,由于这些试剂与  $\text{M}^{n+}$  或  $\text{L}^-$  可能发生各种化学反应,势将导致上述配位平衡移动,其结果是原溶液中各组分的浓度发生变化。这一过程所涉及的就是配位平衡与其他各种化学平衡相互联系的多重平衡,下面我们结合实例讨论有关的各类平衡相互联系的问题。

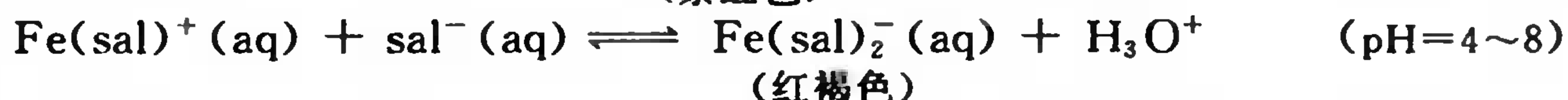
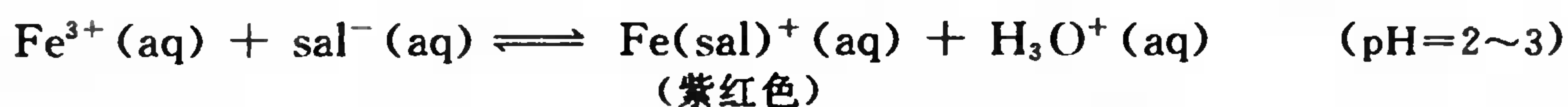
#### 14.7.1 配位平衡与酸碱平衡

许多配位体是弱酸根(如  $\text{F}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  等),它们能与外加的酸生成弱酸而使平衡移动,例如当 $[\text{H}_3\text{O}^+] > 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, $\text{FeF}_3$  配合物将按下列平衡中箭头所指方向解离:



配合物越不稳定,配位体的酸越弱,则配离子越容易被加入的酸所离解。在不同的 pH 条件

下,  $\text{Fe}^{3+}$  与水杨酸(salicylic acid)根<sup>①</sup>可生成下列各种有色螯合物, 水杨酸根用  $\text{sal}^-$  表示:

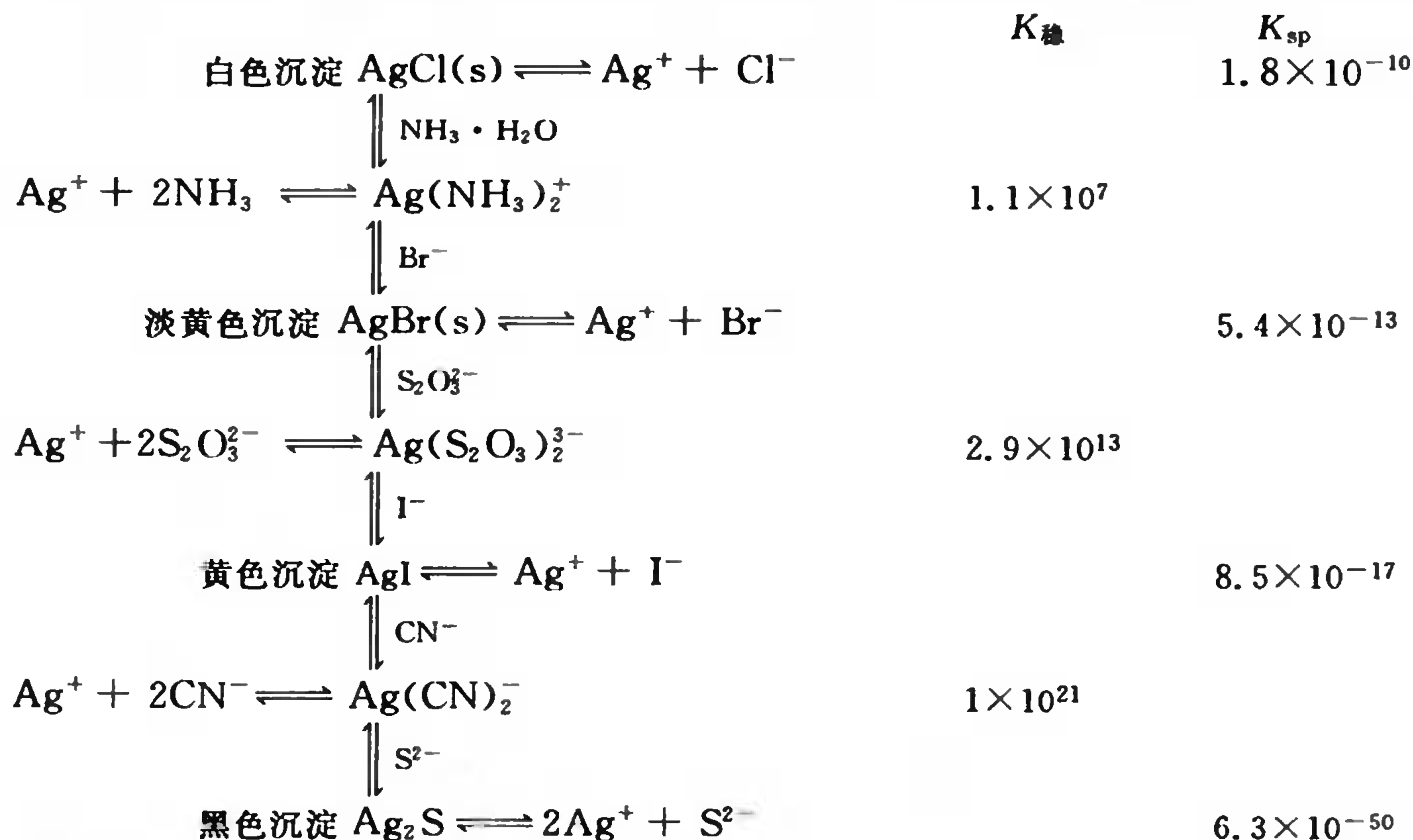


在比色分析中用缓冲溶液控制溶液的 pH, 使  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{sal}^-$  基本上只生成某一种组成的螯合物, 就可以根据这种有色螯合物颜色的深浅测定  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度。

又如,  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  可与 EDTA 生成螯合物  $\text{ZnY}^{2-}$ 、 $\text{CaY}^{2-}$ , 但这两种螯合物的稳定性不同(它们的  $\lg K_{\text{稳}}$  分别为 16.4 和 11.0)。若控制溶液的 pH 在 4~5, 则 EDTA 只与  $\text{Zn}^{2+}$  反应, 而不与  $\text{Ca}^{2+}$  作用, 这样就能利用控制酸度提高反应选择性。

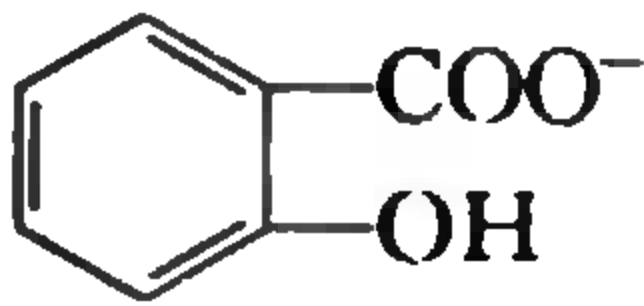
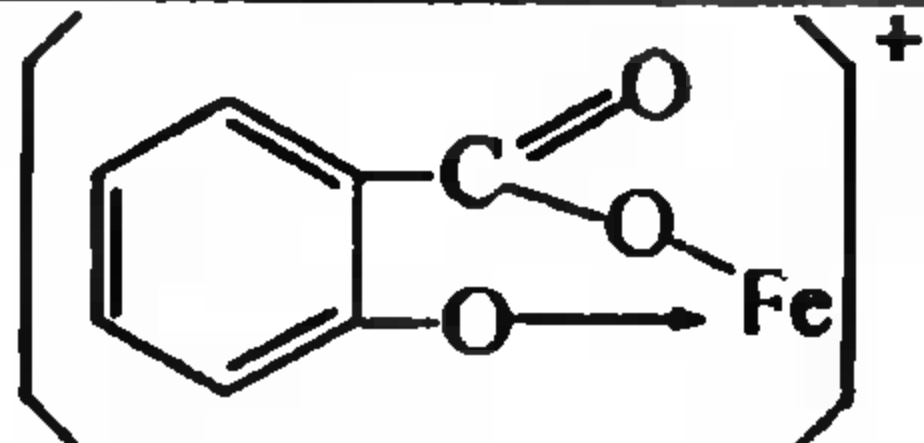
### 14.7.2 配位平衡与沉淀平衡

一些沉淀溶解平衡和配位平衡的相互联系和移动, 可按以下示意过程进行实验观察:



白色的  $\text{AgCl}$  沉淀既不溶强酸也不溶强碱, 但可溶于较浓的弱碱氨水, 因为  $\text{NH}_3$  和  $\text{Ag}^+$  容易生成较为稳定的  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  配离子, 使沉淀向溶解方向移动。溶度积更小的  $\text{AgBr}$  却不溶于氨水, 而可溶于  $K_{\text{稳}}$  更大的配位剂硫代硫酸钠  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。 $\text{AgI}$  的  $K_{\text{sp}}$  比  $\text{AgBr}$  还小, 氨水和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  都不能使它溶解, 而它可溶于  $\text{NaCN}$ , 生成  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  配离子, 其  $K_{\text{稳}}$  为  $1 \times 10^{21}$ 。溶度积非常小的  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 其  $K_{\text{sp}}$  为  $6.3 \times 10^{-50}$ , 通常的配位剂不能把它显著溶解。

①

	水杨酸根 $\text{sal}^-$	$\text{Fe}(\text{sal})^+$
结构式		



综上所述,配位离子的  $K_{\text{稳}}$  越大,才能使  $K_{\text{sp}}$  小的难溶物溶解,如在此只有  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  的生成才能使  $\text{AgI}$  溶解;或者说  $K_{\text{sp}}$  较大的难溶物就容易被溶解,如  $\text{AgCl}$  能溶于氨水,更可溶于  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  或  $\text{NaCN}$ ,形成  $K_{\text{稳}}$  更大的配位离子。与沉淀生成和溶解相对应的是配合物的解离和形成,决定上述各反应方向的是  $K_{\text{稳}}$  和  $K_{\text{sp}}$  相对大小,以及络合剂与沉淀剂的浓度。配合物的  $K_{\text{稳}}$  越大,越易于形成相应配合物,沉淀越易溶解;而沉淀的  $K_{\text{sp}}$  越小,则配合物越容易解离而生成沉淀。有关配合剂与沉淀剂的加入量可根据沉淀和配位平衡在内的多重平衡来计算。表 14.14 中列出了上述实验中有关的多重平衡常数(可称配溶常数),除了第一个反应以外,其他各个反应的  $K$  都较大,所以反应进行得较为完全。

表 14.14 配位平衡与沉淀溶解平衡的双重平衡常数

(1) $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Cl}^-$	$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \times \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]}$ $= K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) \times K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 2.0 \times 10^{-3}$
(2) $\text{AgBr} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{Br}^-$	$K_2 = K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}) \times K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 16$
(3) $\text{AgI} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{I}^-$	$K_3 = K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) \times K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 1 \times 10^5$
(4) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr} \downarrow + 2\text{NH}_3$	$K_4 = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Br}^-]} \times \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]}$ $= \frac{1}{K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) \times K_{\text{sp}}(\text{AgBr})} = 1.7 \times 10^5$
(5) $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI} \downarrow + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$K_5 = \frac{1}{K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}) \times K_{\text{sp}}(\text{AgI})} = 4.1 \times 10^2$
(6) $2\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S} \downarrow + 4\text{CN}^-$	$K_6 = \frac{1}{K_{\text{稳}}^2(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) \times K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{S})} = 2 \times 10^7$

**【例 14.4】** (1) 欲使 0.10 mmol 的  $\text{AgCl}$  完全溶解,生成  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  离子,最少需要 1.0  $\text{cm}^3$  多大浓度的氨水? (2) 欲使 0.10 mmol 的  $\text{AgI}$  完全溶解,最少需要 1.0  $\text{cm}^3$  多大浓度的氨水? 需要 1.0  $\text{cm}^3$  什么浓度的  $\text{KCN}$  溶液?

**解** (1) 假设 0.10 mmol  $\text{AgCl}$  被 1.0  $\text{cm}^3$  氨水恰好完全溶解,则在此情况下  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$  和  $[\text{Cl}^-]$  都是 0.10  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。设氨水的平衡浓度为  $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则



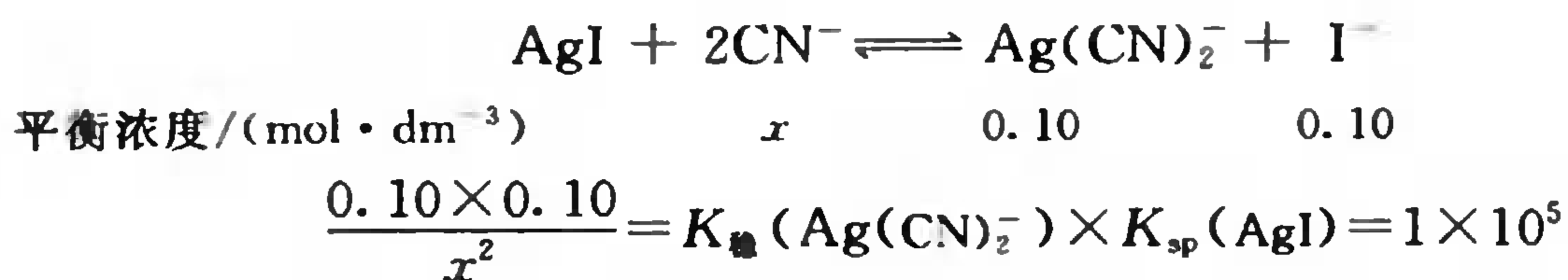
平衡浓度/( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )                       $x$                       0.10                      0.10

$$\frac{0.10 \times 0.10}{x^2} = K_{\text{稳}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \times K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 2.0 \times 10^{-3}$$

所以 
$$x = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-2}}{2.0 \times 10^{-3}}} = 2.2, [\text{NH}_3] = 2.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

这一浓度为维持平衡所需的  $[\text{NH}_3]$ , 另外生成 0.10 mmol  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  还需消耗  $0.10 \times 2 \text{ mmol NH}_3$ , 故共需  $\text{NH}_3$  的量为:  $(2.2 + 0.2) \text{ mmol} \approx 2.4 \text{ mmol}$ , 即最少需要 1.0  $\text{cm}^3$  浓度为 2.4  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的氨水。

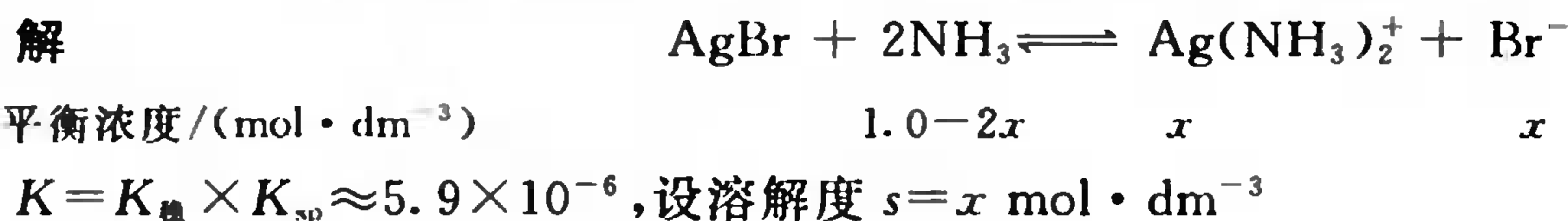
(2) 同样可计算出溶解  $\text{AgI}$  所需氨的浓度是  $3.3 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 氨水实际上不可能达到这样大的浓度, 所以  $\text{AgI}$  沉淀不可能被氨水溶解。若改用  $\text{KCN}$  溶液, 同样也可计算溶解沉淀所需的最低  $\text{KCN}$  浓度:



$$x = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-2}}{1 \times 10^5}} = 3 \times 10^{-4}, [\text{CN}^-] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

故共需  $\text{CN}^-$  的量为  $(3 \times 10^{-4} + 0.20) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \approx 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCN}$ 。显然,  $\text{AgI}$  沉淀是易溶于  $\text{KCN}$  的。

**【例 14.5】** 计算  $\text{AgBr}$  在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  氨溶液中的溶解度。



$$\frac{x^2}{(1.0 - 2x)^2} = 5.9 \times 10^{-6}, \text{ 因 } K \text{ 很小, } x \ll 1, 1.0 - 2x \approx 1$$

故所求溶解度  $x^2 = 5.9 \times 10^{-6}$

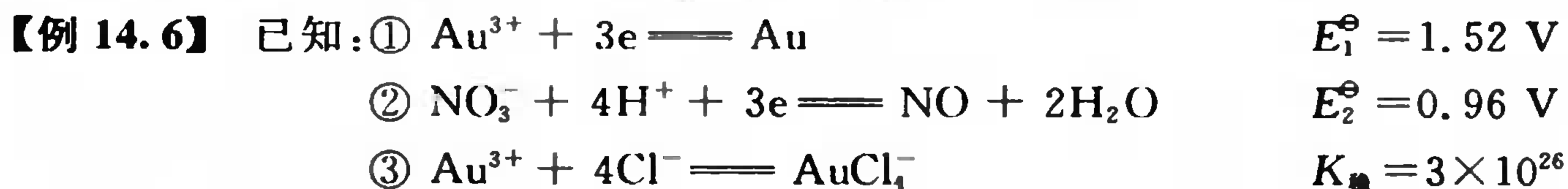
$$x = \sqrt{5.9 \times 10^{-6}} = 2.4 \times 10^{-3}, s = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

即  $\text{AgBr}$  在氨水溶解度不大,或者说  $\text{AgBr}$  难溶于氨水。

这类沉淀和配位的多重平衡在生产和科学试验中均有广泛的应用:例如必须用海波( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )溶液溶解胶片上未感光的  $\text{AgBr}$  乳胶,而不是用  $\text{NH}_3$  水;又如,可用生成  $\text{Ag}_2\text{S}$  沉淀的方法来回收  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  定影液或  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  电镀液中的  $\text{Ag}^+$  离子。

### 14.7.3 配位平衡与氧化还原平衡

配位平衡与氧化还原平衡也可以相互影响。铁或锌能和盐酸起反应,放出氢气,铜或金则不能。铜能和硝酸发生氧化还原反应,而金还是不能。金只能和浓硝酸浓盐酸 1+3(体积)混合酸(俗称王水)起反应,这是因为  $\text{AuCl}_4^-$  配离子的生成使  $\text{NO}_3^-$  的氧化能力增强了,  $\text{Au}$  不溶于  $\text{HNO}_3$ ,而可溶于  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HCl}$  混合酸这个现象,可用下述多重平衡的计算加以说明。



计算下述两个平衡常数,并说明  $\text{Au}$  不溶于  $\text{HNO}_3$ 、可溶于王水的现象。



解 式④=式②-式①,即  $\text{Au} + 4\text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$

$$E_{\text{池}}^\ominus = 0.96 \text{ V} - 1.52 \text{ V} = -0.56 \text{ V}$$

$$\lg K_4^\ominus = \frac{nE_{\text{池}}^\ominus}{0.059 \text{ V}} = \frac{3 \times (0.96 - 1.52)}{0.059}, K_4^\ominus = 3 \times 10^{-29}$$

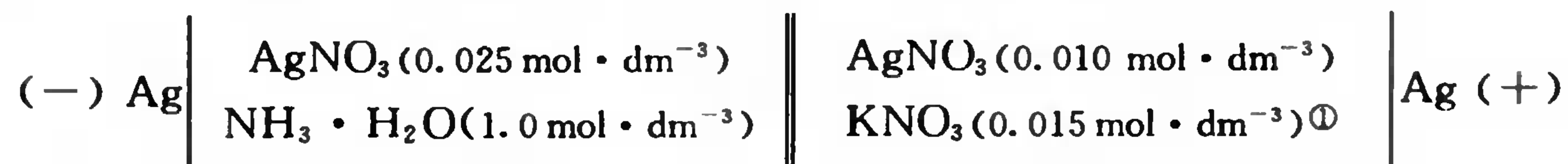
$K_4^\ominus$  很小,表明  $\text{Au}$  与  $\text{HNO}_3$  的反应难以发生。

式⑤=式④+式③,即  $\text{Au} + 4\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AuCl}_4^- + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$

$$K_5^\ominus = K_4^\ominus \times K_{\text{稳}} = 3 \times 10^{-29} \times 3 \times 10^{26} = 9 \times 10^{-3}$$

$K_5^\ominus$  不算很大,但也不太小,这是酸浓度  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的计算结果,实际所用王水是浓硝酸和浓盐酸的 1+3 混合液,才使 Au 溶解的。

【例 14.7】有许多  $K_{\text{稳}}$  是借助于电化学方法测定的,例如实验测得下列电池:



电池电动势  $E=0.40 \text{ V}$ ,即可求  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  的  $K_{\text{稳}}$ 。

解 左侧半电池中的配位平衡为



平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$        $x$        $1.0-0.05$        $0.025$

$$\frac{0.005}{x(1.0-0.050)^2} = K_{\text{稳}}, x = \frac{0.025}{K_{\text{稳}}(1.0-0.050)^2} = \frac{0.028}{K_{\text{稳}}}$$

$$E_{\text{池}} = E_{\text{正}} - E_{\text{负}}$$

$$= [E^\ominus (\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.059 \text{ V} \times \lg(0.010)] - \left[ E^\ominus (\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.059 \text{ V} \times \lg\left(\frac{0.028}{K_{\text{稳}}}\right) \right]$$

$$0.40 \text{ V} = 0.059 \text{ V} \times \lg \frac{0.010 K_{\text{稳}}}{0.028}, K_{\text{稳}} = 1.6 \times 10^7$$

#### 14.7.4 配合物之间的转化和平衡

多数过渡金属离子的配合物都有颜色,可用这些特征颜色来鉴定离子的存在。但一种配合试剂有时能同时与两种金属离子生成不同颜色的配离子,就要相互干扰。例如钴盐溶液中若含有少量杂质 3 价铁离子,当加入  $\text{NH}_4\text{SCN}$  试剂鉴定  $\text{Co}^{2+}$  离子时,就会同时发生下述两个配位平衡<sup>②</sup>:



为了消除铁对钴的干扰,可加入  $\text{NH}_4\text{F}$ ,使  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{F}^-$  生成更稳定的无色  $\text{FeF}_3$  配合物而将  $\text{Fe}^{3+}$  掩蔽<sup>③</sup>起来。这种配合物之间的转化,主要决定于两个配合物稳定常数的差别。考虑以下的转化平衡:

$$\begin{aligned} \text{Fe}(\text{NCS})^{2+} + 3\text{F}^- &\rightleftharpoons \text{FeF}_3 + \text{SCN}^- \\ \frac{[\text{FeF}_3][\text{SCN}^-]}{[\text{Fe}(\text{NCS})^{2+}][\text{F}^-]^3} &= \frac{[\text{FeF}_3][\text{SCN}^-]}{[\text{Fe}(\text{NCS})^{2+}][\text{F}^-]^3} \times \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \\ &= \frac{K_{\text{稳}}(\text{FeF}_3)}{K_{\text{稳}}(\text{Fe}(\text{NCS})^{2+})} = \frac{1.1 \times 10^{12}}{2.2 \times 10^3} = 5.0 \times 10^8 \end{aligned}$$

设达到平衡后  $[\text{SCN}^-] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{F}^-] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

所以 
$$\frac{[\text{FeF}_3]}{[\text{Fe}(\text{NCS})^{2+}]} = 5.0 \times 10^8$$

可见溶液中  $\text{Fe}(\text{NCS})^{2+}$  几乎全部转化为  $\text{FeF}_3$  了。

① 加入  $\text{KNO}_3$  是为了使两个半电池溶液中离子强度相同,正、负离子浓度分别都是  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

② 周期表中第一过渡系列的金属除 Cu 以外,与  $\text{SCN}^-$  形成配离子时,往往是金属离子与 N 原子结合。

③ 分析化学把起掩蔽作用的试剂(如  $\text{NH}_4\text{F}$ )叫做掩蔽剂。



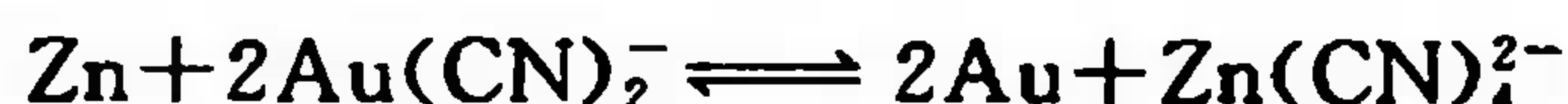
由以上这些实例可见：在水溶液中，酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡和配位平衡往往是相互联系，共存于同一体系中。化学家巧妙地利用它们移动平衡位置，进行制备、测量等等各种化学工作。

## 14.8 配位化合物的应用

### (Application of Coordination Compound)

配位化合物在自然界普遍存在，随着科学技术的发展，它在科学研究与生产领域中显示出越来越重要的作用，配合物化学不仅成为无机化学的一个重要组成部分，而且与其他学科（如生物化学、药理学、电化学、有机化学、染料化学等）有密切的关系。下面举例扼要介绍。

无机化学除了研究无机元素化合物的组成结构与性质之间的关系外，还有提取、分离和制备各种无机材料的任务，配合物的应用在其中发挥了重要作用。例如，从矿砂提取金(Au)一般是应用了下列两个重要的配合反应：



又如在浓盐酸中电解处理电解铜的阳极泥时，其中 Au、Pt 等贵金属分别生成  $\text{HAuCl}_4$  和  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  等配位化合物，从而可以有效地回收这些稀有贵金属。再如，利用以下反应：



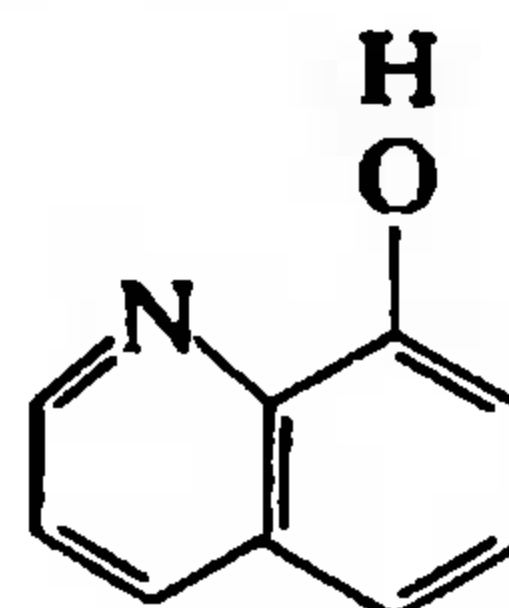
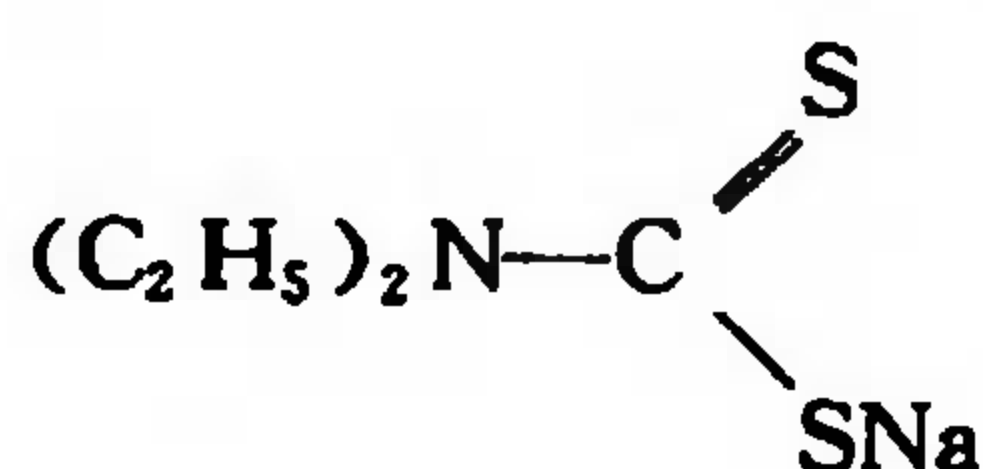
可使金属镍转变为四羰基镍配合物，气态的四羰基镍被加热到  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ，又能分解得到高纯度的镍；铁必须在  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $2\text{ MPa}$  以上，才能与 CO 直接生成类似的五羰基铁配合物；钴不能与 CO 发生这个反应。利用上述差别就能将镍与铁、钴分离并提纯。也可以利用在室温下 CO 或烯烃能与  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Ag}^+$  等低价金属离子形成配位键，将 CO 或烯烃与  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、烷烃等分离。近年利用此原理已制成吸附活性和选择性很好的 CO 和烯烃吸附剂。半径几乎相等的稀土元素，它们的化学性质彼此极为相似，通过形成较复杂的配合物以后，扩大它们之间的性质差异可以达到分离提纯的目的。

配合物在分析化学方面的应用更为广泛，为了准确而快速地检出和测定试样中的元素组成，常常需要用某些特殊试剂，这些试剂多数是稳定的配合物或螯合物。例如铜的特征试剂（称为铜试剂，即二乙氨基二硫代甲酸钠，结构式见下表）在氨性溶液中，能与  $\text{Cu}^{2+}$  离子配位生成棕色螯合物沉淀。又如，8-羟基喹啉等大相对分子质量的有机试剂能与金属离子生成螯合物沉淀，可作为有机沉淀剂。EDTA 是最常用的配位滴定剂。此外，分析化学中常用的指示剂、显色剂和掩蔽剂都在不同程度上利用了各种各样特殊配合物的生成。

① 二乙氨基二硫代甲酸钠

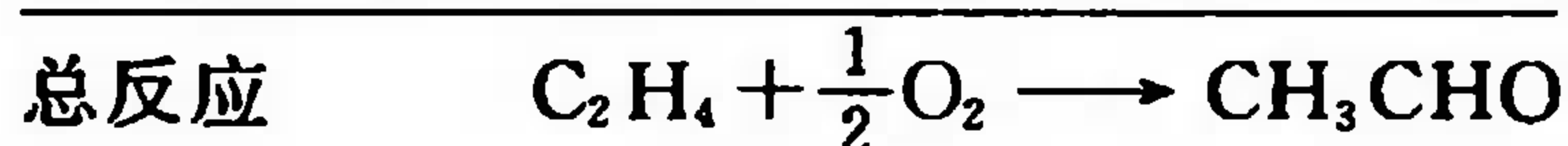
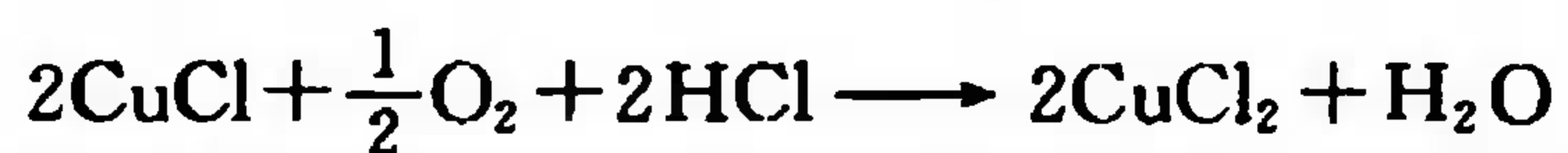
② 8-羟基喹啉

结构式

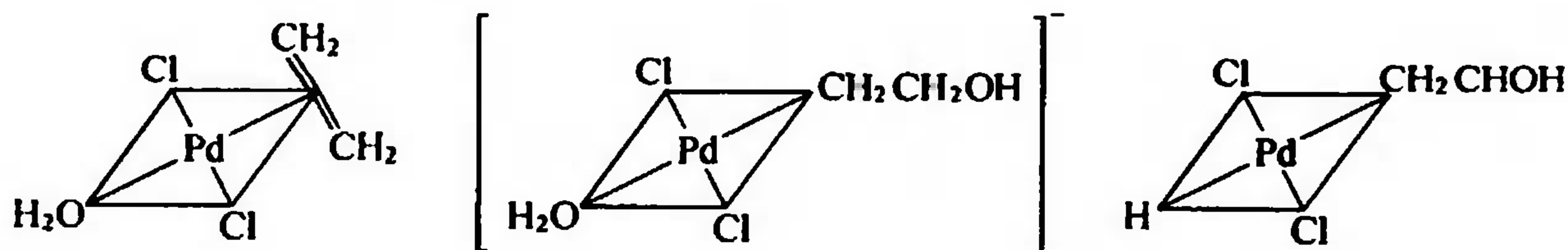


配合物在催化反应中的应用也是十分重要的，例如将乙烯( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ )和空气通入  $\text{PdCl}_2$ -

$\text{CuCl}_2\text{-HCl}$  的水溶液, 在  $\approx 100^\circ\text{C}$  和  $0.4\text{ MPa}$ , 乙烯几乎全部被氧化为乙醛 ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ), 而  $\text{PdCl}_2$  被还原为  $\text{Pd}$ , 随后  $\text{Pd}$  又被  $\text{CuCl}_2$  氧化再生为  $\text{PdCl}_2$ 。这是一个已经应用于工业生产的配位催化反应, 其反应过程可表示为:



化学家曾多方面研究该催化过程, 得知有多种配合物形成和转化, 如  $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ 、 $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CHOH})\text{HCl}_2$  等, 最后的产物是  $\text{CH}_3\text{CHO}$ 。



合成聚乙烯、聚丙烯的著名 Ziegler Natta 催化剂是以三价、四价钛为中心的配位催化剂。

配合物在生命化学中更不胜枚举。在生物体内微量金属离子所形成的配合物对生命过程起着特别微妙的作用。例如在已知的 1000 多种生物酶中, 约有  $1/3$  是复杂的金属离子配合物, 这些金属离子(包括  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等)起着催化剂的作用, 例如: 植物生长中起光合作用的叶绿素是含  $\text{Mg}^{2+}$  的复杂配合物, 在动物血液中起着运送氧作用的血红蛋白是  $\text{Fe}^{2+}$  的配合物, 这两种配合物结构见图 14.8(a)和(b)。植物界的叶绿素, 动物界的血红蛋白, 一绿一红, 它们的中心离子一个是  $\text{Mg}^{2+}$ , 另一个是  $\text{Fe}^{2+}$ , 而它们的配位体却很相似, 均含卟啉环。固氮菌借助于固氮酶而将空气中的  $\text{N}_2$  固定并还原为  $\text{NH}_4^+$ , 固氮酶则是一种铁、钼蛋白。随着自然科学的发展, 人们正在更加深入地了解上述催化、光合、呼吸、固氮等生物化学作用的机理, 以达到控制及仿生的目的。生物学家正与化学家密切合作, 共同研究这些配合物的结构、组成、性能和有关的反应机理, 这些课题已成为当今一个十分受关注的科学研究领域。

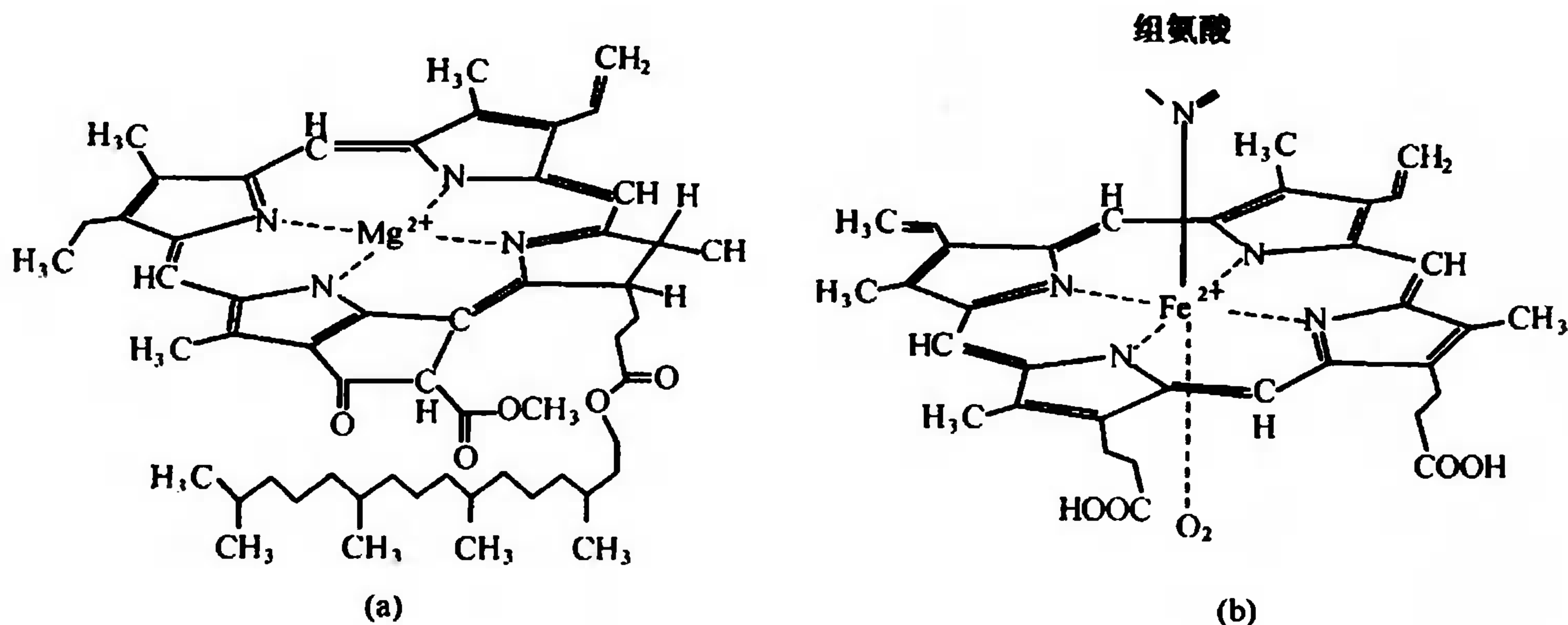


图 14.8 叶绿素分子结构 (a)和血红蛋白结构 (b)

生物化学的研究也带来配合物在药物上的应用,顺铂类配合物用于癌症的治疗,酒石酸锑钾用于治疗血吸虫病,含锌螯合物用于治疗糖尿病;维生素  $B_{12}$  是含钴配合物,主要用于治疗恶性贫血。

研究中还发现一些配合物具有特殊的光、电、热、磁等功能,在电子、激光和信息等高新技术的开发方面具有可喜的应用前景。

## 小 结

配位化合物是一大类化合物,它们的种类繁多,应用广泛。有关配合物的研究已有百年的历史。通过 X 射线衍射实验和其他结构化学实验方法,不仅测定了配合物晶体的各种空间几何构型,也证实了配合物的各种异构现象。关于中心体与配位体之间结合本质的探讨是近代化学键理论重要议题之一。配合物价键理论可以简要说明配合物的几何构型和磁学性质。晶体场理论着重考虑中心体与配位体之间的静电作用力,该理论较好地解释了配合物的磁性、颜色及其他一些热力学性质。综合分子轨道理论与晶体场理论,近代配位场理论可以更全面地解释配合物的结构和性质,并已发展成为配位化学的基础理论。本章只要求掌握价键理论,晶体场理论可作初步了解,配位场理论则在后继课讨论。

配位平衡常数  $K_{\text{稳}}$  (或  $K_{\text{不稳}}$ ) 表明配离子在水溶液中的稳定性。配位平衡经常和酸碱平衡、沉淀平衡或氧化还原平衡同时共存于同一体系。根据各有关平衡常数求得多重平衡常数,便可定量地估计有关平衡的移动方向和程度。这类多重平衡在分析、分离提纯、催化、生化等各个领域都有很实际的应用。

## 课 外 读 物

- [1] 贾桐源. “配合物的化学式、命名方面的若干问题”, 大学化学, 1992(4)27
- [2] 郭宝章. “配位化学的奠基人——维纳尔 A. Werner”, 化学教育, 1981(6)37
- [3] 徐光宪. “络合物的化学键理论”, 化学通报, 1964(10)1
- [4] 钱琪荪. “确定八面体配合物异构体构型的数目的简单方法”, 化学通报, 1989(5)57
- [5] 王则民. “晶体场理论在无机化学中的应用”, 化学教育, 1983(2)14
- [6] 徐华民. “试剂颜色的物理学与化学起源”, 大学化学, 1991(6)47
- [7] 赵梦月. “多重平衡原理在无机化学上的应用”, 化学通报, 1983(2)39
- [8] 王夔. “顺铂——多学科探索的成果”, 大学化学, 1995(5)57

## 思 考 题

1. 哪些元素的离子或原子容易形成配合物中心体? 哪些分子或离子常作为配合物的配位体? 它们形成配位化合物时需具备什么条件?
2. 在  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  晶体的水溶液中含有哪些离子或分子, 写出电离式。
3. 试标出下列各配合物的中心离子、配位体以及配位离子的电荷数:  
(1)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , (2)  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ , (3)  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ , (4)  $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ 。
4. 以下各配合物中心离子的配位数是 6, 若假定它们的浓度都是  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 试指出各溶液



导电能力大小的顺序,并解释之:  $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 。

5. 写出反应方程式,以解释下列现象。

(1)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  混合沉淀物如用  $\text{NH}_3$  水处理,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  溶解而  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  不溶。

(2)  $\text{NaOH}$  加入到  $\text{CuSO}_4$  溶液中生成浅蓝色的沉淀,再加入  $\text{NH}_3$  水,浅蓝色沉淀溶解成为深蓝色溶液,如用  $\text{HNO}_3$  处理此溶液又能得到浅蓝色溶液。

6.  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  及  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  两种配合物晶体中,配离子分别按面心立方晶格和简单四方晶格排列,能否画出它们的晶胞。

7. 价键理论和晶体场理论的基本要点各是什么? 后者比前者有何优点?

8. 已经测知水溶液中的  $\text{Co}(\text{II})$  形成一种带有 3 个未成对电子、具有顺磁性的八面体配离子。下面哪一种说法与上述结论一致,并说明理由。

(1)  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  晶体场分裂能( $\Delta$ )大于成对能( $P$ );

(2)  $d$  轨道分裂后,电子填充情况是  $(t_{2g})^5(e_g)^2$ ;

(3)  $d$  轨道分裂的电子填充情况是  $(t_{2g})^6(e_g)^1$ 。

9. 配离子与弱酸(碱)、难溶物在纯水中电离或溶解的情况有何区别?

10.  $E^\ominus(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu})$  或  $E^\ominus(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})$  分别与  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$  或  $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$  比较,是升高还是降低? 为什么?

## 习 题

14.1 无水  $\text{CrCl}_3$  和氨作用能形成两种配合物,组成相当于  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  及  $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 。加入  $\text{AgNO}_3$  溶液能从第一种配合物水溶液中将几乎所有的氯沉淀为  $\text{AgCl}$ ,而从第二种配合物水溶液中仅能沉淀出相当于组成中含氯量  $2/3$  的  $\text{AgCl}$ 。加入  $\text{NaOH}$  并加热时两种溶液都无  $\text{NH}_3$  味。试从配合物的形式推算出它们的内界和外界,并指出配离子的电荷数、中心离子的价数和配合物的名称。

14.2 指出下列配合物的中心离子及价数、配位体及配位数、配合离子的电荷和配合物名称。

(1)  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ; (2)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; (3)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ; (4)  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ ;

(5)  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ ; (6)  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{ONO})_6]$ ; (7)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ; (8)  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ 。

14.3 根据下列配合物的名称写出它们的化学式。

(1) 二硫代硫酸合银(I)酸钠; (2) 四硫氰二氨合铬(III)酸铵; (3) 四氯合铂(II)酸六氨合(II)铂;

(4) 硫酸氯·氨·二(乙二胺)合铬(III); (5) 二氯·(草酸根)·乙(二胺)合铁(III)离子。

14.4 (1) 指出在下列由(a)~(d)的各化合物中,哪些可能作为有效的螯合剂。

$\text{H}_2\text{O}$ , 过氧化氢  $\text{HO}-\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$   
(a) (b) (c) (d)

(2) 下列由(a)~(d)的配合物具有平面四方或八面体几何构型,问其中哪种  $\text{CO}_3^{2-}$  作为螯合剂?

$[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_5]^+$ ,  $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ ,  $[\text{Pt}(\text{CO}_3)(\text{en})]$ ,  $[\text{Pt}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)(\text{en})]$ 。  
(a) (b) (c) (d)

14.5 画出下列物质的几何图形。

(1)  $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  (平面正方形), (2) 顺- $[\text{CoBrCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ , (3) 反- $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ,

(4) 反- $[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]^+$ , (5)  $\text{Pt}(\text{en})_2^{2+}$  (平面正方形)。

14.6 下列配合物各有多少种几何异构体?(M 代表金属离子,A、B、C 代表配位体)。

(1)  $\text{MA}_4\text{BC}$ , (2)  $\text{MA}_3\text{B}_2\text{C}$ , (3)  $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$ , (4)  $\text{MA}_2\text{BC}$  (四面体形), (5)  $\text{MA}_2\text{BC}$  (平面正方形)。

14.7 给出下列各配离子的空间构型和可能有的异构体。

(1)  $[\text{FeCl}_4(\text{en})]^-$ , (2)  $[\text{FeCl}_2(\text{ox})(\text{en})]^-$ , (3)  $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$ , (4)  $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^{2-}$ 。

14.8 指出下列各物质有无异构现象。如有异构现象,分别属于哪一类的异构。

(1)  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ , (2)  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SCN}]^{4-}$ , (3)  $[\text{PtCl}_3(\text{Py})]^-$ , (4)  $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4]^-$ 。

14.9 已知一些铂金属配合物,如  $\text{cis-PtCl}_4(\text{NH}_3)_2$ 、 $\text{cis-PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$  和  $\text{cis-PtCl}_2(\text{en})$  可以作为活性抗癌试剂(所有反式异构体抗癌无效),实验测得它们都是反磁性物质。试用价键理论画出这些配合物的杂化轨道图,它们是内轨型,还是外轨型配合物? 各采用哪种类型的杂化轨道?

14.10 用价键模型绘出轨道图,以表示中心离子的电子结构,其中(3)~(5)是高自旋物质。

(1)  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ; (2)  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ; (3)  $\text{CoF}_6^{3-}$ ; (4)  $\text{MnF}_6^{4-}$ ; (5)  $\text{Mn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 。

14.11 实验测得  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  呈反磁性,而  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  为顺磁性(Bohr 磁矩  $\mu_B = 4.5$ ),完成下表:

		$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$
价键理论	中心离子杂化轨道类型		
	几何形状		
晶体场理论	场的相对强弱		
	中心离子 d 电子排布		
Bohr 磁矩 $\mu_B$ (计算值)			

14.12  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  离子在强八面体晶体场中和弱八面体晶体场中各有多少未成对电子,绘图说明  $t_{2g}$  和  $e_g$  电子数目。

14.13 现有物种(a)~(e):

$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ;  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ;  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ;  $\text{K}[\text{Fe}(\text{en})(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}_2]$ ; (e)  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ 。

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

请指出:

(1) 其中哪些可能会显示颜色? 哪些具有反磁性?

(2) (d) 的名称及中心离子配位数。

(3) (b)、(e)中的中心离子采用的杂化轨道。

14.14 写出配平方程式并计算反应平衡常数。

(1) 碘化银溶解在  $\text{NaCN}$  水溶液中。

(2) 溴化银微溶在  $\text{NH}_3$  水中,但当酸化溶液时又析出沉淀。(分别写出两个方程式。)

14.15 往硝酸银溶液中加入过量的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,达平衡时  $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。求此时  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ 、 $\text{Ag}^+$  各离子浓度的比值。(已知  $\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ , 其中  $K_1 = 2.2 \times 10^3$ 。)

14.16 某溶液中含  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的游离  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。用计算说明有无  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  生成。[ $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的  $K_{sp} = 2.6 \times 10^{-19}$ 。]

14.17 计算  $\text{AgBr}$  在  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  中的溶解度。500  $\text{cm}^3$  浓度为  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液可溶解  $\text{AgBr}$  多少克?

14.18 分别计算  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  溶于氨水生成  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  和  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  时的平衡常数  $K$ 。若控制  $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = [\text{NH}_4^+] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  溶于  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  中主要生成哪一种配离子?  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  和  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  浓度比值是多少?

14.19 电极反应  $\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}$  的标准电极电势为  $1.52 \text{ V}$ , 若向溶液中加入足够的  $\text{Cl}^-$  以形成  $\text{AuCl}_4^-$ , 而且使溶液中平衡  $\text{Cl}^-$  浓度为  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 电极电势降为  $1.00 \text{ V}$ 。试计算反应  $\text{Au}^{3+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AuCl}_4^-$  的配位平衡常数( $K_{\text{稳}}$ )。

14.20 某溶液中原来  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度相等, 若向溶液中加入  $\text{KCN}$  固体使  $\text{CN}^-$  离子浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 计算这时电极反应  $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  的电极电势是多少?

14.21 已知反应  $\text{Au}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Au}$  的  $E^\ominus = 1.70 \text{ V}$ 。再查找必要的数据,回答下列问题:

(1) 计算反应  $4\text{Au} + 8\text{CN}^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{Au}(\text{CN})_2^- + 4\text{OH}^-$  的平衡常数。

(2) 在中性条件下,溶液中氰化物浓度  $[c(\text{HCN}) + c(\text{CN}^-)]$  为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。若向溶液中通入  $101.3 \text{ kPa}$  的空气,计算上述反应的  $\Delta G$ 。

14.22 将  $20 \text{ cm}^3$   $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  溶液与  $2.0 \text{ cm}^3$   $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  混合,所得溶液的  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  浓度是多少?在此溶液中再加  $2.0 \text{ cm}^3$   $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{KCN}$ ,所得溶液中  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  浓度是多少(忽略  $\text{CN}^-$  水解)?配位反应的方向与配合物稳定性关系如何?

14.23 分别判断在标准状态下,下列两个歧化反应能否发生?



14.24 利用过量无色的  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  混合液与  $\text{O}_2$  发生反应生成有色  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  的方法,可以测量  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  混合气中  $\text{O}_2$  的含量。取体积为  $8.00 \text{ dm}^3$  的一容器使其充满  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  混合气(压力为  $101 \text{ kPa}$ ,温度  $25^\circ\text{C}$ ),然后向其中加入  $500 \text{ cm}^3$  的  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  混合液。经过摇晃和震荡使液气充分混合反应后,用比色法测得  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  的浓度为  $2.35 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。(设反应过程中混合液的体积不变。)

(1) 写出测量中所发生的化学反应方程式;

(2) 求所写反应方程式的平衡常数;

(3) 求算  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  混合气中  $\text{O}_2$  的体积百分含量;

(4) 为了使保存的  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  混合液不变色,需向其中加入单质铜屑,为什么?



## 第 15 章 元素化学

- 15.1 s 区元素
- 15.2 p 区元素
- 15.3 d 区元素
- 15.4 f 区元素
- 15.5 元素在自然界的丰度
- 15.6 无机物的制备

现在已知约 3000 万种化合物都是由 100 多种元素巧妙组合而成的。这些化合物中,有些已存在于自然界,但大多数是人工合成的产物。在五彩缤纷的物质世界中,有的简单,有的复杂,但它们都具有特定的结构和性质。根据原料和产物的组成和性质的特点,化学家发展了各种制备和提纯物质的方法以便高效合成目标产物。要把这 100 多种元素一个个或一族族地作介绍至少需要几十万字,如一般的无机化学教科书。比较全面的手册式的丛书则是几百万甚至上千万字,如我国第一部无机化学百科全书——《无机化学丛书》(顾问戴安邦、顾翼东,主编张青莲、副主编申泮文,北京:科学出版社)分 18 卷、41 个专题,共约 700 万字,其中前 10 卷为各族元素分论。该书自 1977 年开始组织协调,先后经历了近 20 年才全部出齐。R. B. King 主编了一套英文无机化学大全,共 8 卷,4819 页(1994)。德文的《Gmelin 无机化学手册》,1817 年第一版,经历了近 2 个世纪的不断更新补充,至今已有 430 个分册。此外,各类专门手册、专集,品种繁多,在数字时代,各种光盘、数据库、网络……更令人目不暇接。如何从这些知识海洋中迅速查找所需资料,准确获取所需信息,是化学工作者必备的基本功。学会“大海捞针”将会受益终身。当我们在实际工作中遇到各式各样实际问题时,需要一份漫游化学世界的导游图,元素周期表则不失为一个“入口处”。

元素及其化合物的性质虽然千差万别,但也有其内在的联系和规律。元素周期表是认识各种化学元素的基础工具,周期律源于原子基态电子构型的周期性递变规律。化学变化的实质是价层电子的重排,是原化学键的断裂和新化学键的形成过程。周期表里各元素按其价层电子构型而分为 s、p、d 和 f 四个区,了解各区中元素的分布情况、掌握它们的共性和差异,是学习元素化学知识的起点。

### 15.1 s 区元素 (The Elements of s Block)

周期表中第 1 列和第 2 列为 s 区元素,它们的价电子构型分别为  $ns^1$  和  $ns^2$ 。其中第 1 列包括氢(H)和碱金属锂(Li)、钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)、钫(Fr),即第 1 主族(I A)。第 2 列( $ns^2$ )包括碱土金属铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、镭(Ra),即第 2 主族

(ⅡA)。这两族元素位于周期表左侧,它们在化学反应中参与成键的只是 s 电子,所以化学性质比较简单些。最为突出的是其氧化物和氢氧化物的碱性,因而得名。其中 Fr 和 Ra 为放射性元素。

### 15.1.1 通性

表 15.1 列出 I A、ⅡA 族元素的一些性质。从这些数据可以看到, I A 族的金属单质具有软、轻、熔点较低的特点,这是由于这些金属原子半径大,而价电子只有 1 个,所形成的金属键相对较弱之故。例如金属钠和钾可以用小刀切割;金属锂、钠、钾的密度都比水还小,它们和水作用时是浮在水面上的;它们的熔点都比较低,其中金属铯的熔点为  $28.5^{\circ}\text{C}$ ,低于人的体温。ⅡA 族金属有 2 个价电子,所形成的金属键要强一些,其单质的熔点就要比碱金属高得多,但和常见金属铜、铁相比,还是比较低的。

表 15.1 碱金属、碱土金属的性质

	相对原子 质量	密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	熔点 $^{\circ}\text{C}$	沸点 $^{\circ}\text{C}$	原子半径 pm	离子半径 pm	电离能/ $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		电子亲和能 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	标准电极电势 $\frac{E^{\ominus}(\text{M}^{n+}/\text{M})}{\text{V}}$
							第一	第二		
$2s^1$ ${}^3\text{Li}$ 锂	6.94	0.534	181	1347	152	76	520.2	—	59.6	-3.04
$3s^1$ ${}^{11}\text{Na}$ 钠	23.0	0.971	97.8	883	186	102	495.8	—	52.9	-2.71
$4s^1$ ${}^{19}\text{K}$ 钾	39.1	0.862	63.5	774	232	138	418.8	—	48.4	-2.931
$5s^1$ ${}^{37}\text{Rb}$ 铷	85.5	1.532	39.3	688	248	152	403.0	—	46.9	-2.924
$6s^1$ ${}^{55}\text{Cs}$ 铯	133	1.873	28.5	678	265	167	375.7	—	45.5	-2.923
$7s^1$ ${}^{87}\text{Fr}$ 钫	223	—	26.8	677	$\approx 270$	—	393.0	—	44 (计算)	$\approx -2.9$
$2s^2$ ${}^4\text{Be}$ 铍	9.01	1.848	1289	2970	111	45	899.5	1757	—	-1.97
$3s^2$ ${}^{10}\text{Mg}$ 镁	24.3	1.738	650	1090	160	72	737.7	1451	—	-2.372
$4s^2$ ${}^{20}\text{Ca}$ 钙	40.1	1.550	842	1484	197	100	589.8	1145	2.37	-2.868
$5s^2$ ${}^{38}\text{Sr}$ 锶	87.6	2.540	777	1384	215	118	549.5	1064	4.6	-2.89
$6s^2$ ${}^{56}\text{Ba}$ 钡	137	3.594	727	1637	217	135	502.9	965.1	14	-2.92
$7s^2$ ${}^{88}\text{Ra}$ 镭	226	$\approx 5$	700	1140	220	152	509.2	979.0	—	-2.916

此外,从表中数据还可以看出:

(1) 同一族中,随着原子序数增加,原子半径、离子半径依次增大,电离能依次减小,铯(Cs)的电离能最小。s 区元素容易失去电子而形成离子化合物。

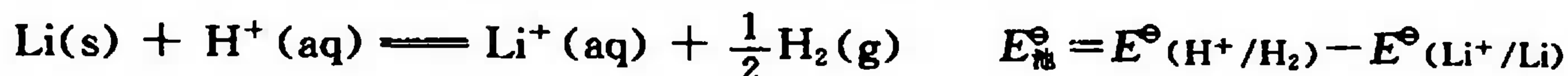
(2) 碱金属的电子亲和能很小,碱土金属的电子亲和能则更小,这表示它们都难以形成负价离子。

(3) 碱金属的标准电极电势  $E^\ominus$  在  $-2.7 \sim -3.0 \text{ V}$  之间,碱土金属的  $E^\ominus$  在  $-1.9 \sim -2.9 \text{ V}$  之间,这表示它们都是活泼金属。

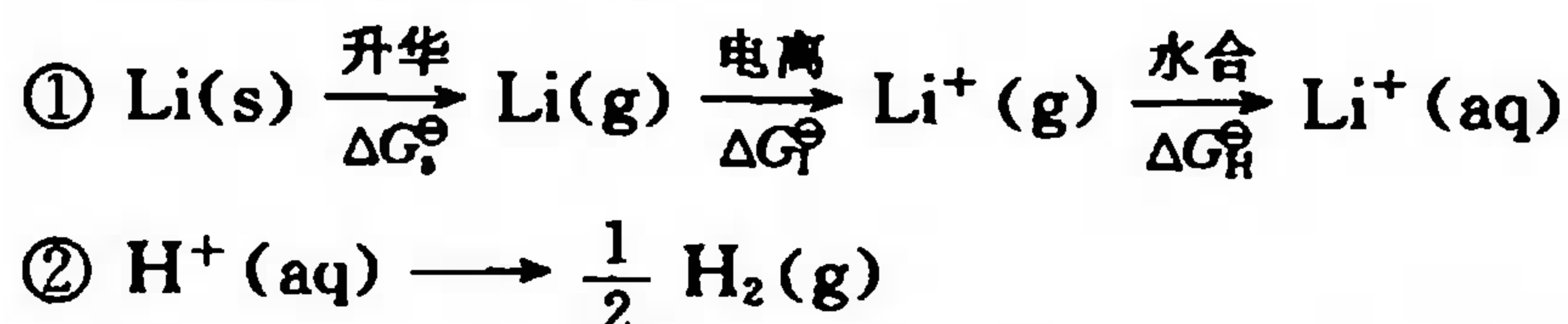
**【例 15.1】** 参看表 15.1 数据,可知 Li 的第一电离能大于 Na,电离 Gibbs 自由能更确切表示失电子的难易,经计算又知第一步电离时的  $\Delta G^\ominus(\text{Li}^+/\text{Li}) = 523.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,而  $\Delta G^\ominus(\text{Na}^+/\text{Na}) = 497.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,这表示 Na 比 Li 容易失去电子。而又知  $E^\ominus(\text{Li}^+/\text{Li}) < E^\ominus(\text{Na}^+/\text{Na})$ ,即在水溶液中 Li 比 Na 容易失去电子。两者是否矛盾? 试对上述现象进行分析。

**解** 元素的第一电离能是指该元素的气态原子  $\text{M}(\text{g})$  失去一个电子而形成气态离子  $\text{M}^+(\text{g})$  时所需要的能量,电离过程的  $\Delta G^\ominus$  更确切表明失去一个电子的难易。而元素的电极电势  $E^\ominus$  反映的是在水溶液中金属失去电子而生成水合离子的倾向  $\text{M}(\text{s}) \rightarrow \text{M}^{n+}(\text{aq}) + ne$ ,并涉及到以氢标准电极作为参照标准。这是两个不同的概念,但两者之间也有联系,可以按照 Born-Haber 循环进行关联和分析。

锂电极  $\text{Li}^+/\text{Li}$  和氢电极  $\text{H}^+/\text{H}_2$  组成的电池反应为:



求得该电池反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,根据 Nernst 方程,  $E_{\text{池}}^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus/nF$ ,取  $E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ ,即可求得  $E^\ominus(\text{Li}^+/\text{Li})$ 。上述电池反应也可以分解为如下步骤:



$$\begin{aligned} \text{锂电极: } \Delta G_1^\ominus &= \Delta G_s^\ominus + G_1^\ominus + \Delta G_{\text{H}}^\ominus = [128.0 + 523.0 + (-510.5)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 140.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{氢电极: } \Delta G_2^\ominus = -431.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由式①+式②,得

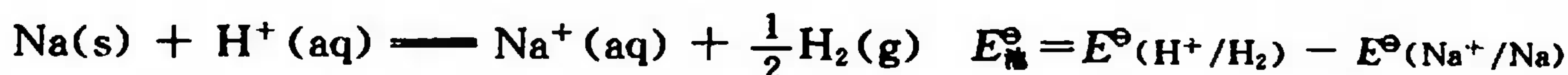


$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta G_1^\ominus + \Delta G_2^\ominus = -291.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{\text{池}}^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{nF} = \frac{-(-291.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}{1 \times 96.5 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3.02 \text{ V}$$

$$E^\ominus(\text{Li}^+/\text{Li}) = 0 - 3.02 \text{ V} = -3.02 \text{ V}$$

同理,对于



$$\text{钠电极: } \Delta G_1^\ominus = \Delta G_s^\ominus + \Delta G_1^\ominus + \Delta G_{\text{H}}^\ominus = [77.8 + 497.9 + (-410.0)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 165.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta G_1^\ominus + \Delta G_2^\ominus = -266.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{\text{池}}^\ominus = \frac{-(-266.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}{1 \times 96.5 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.76 \text{ V}$$

$$E^\ominus(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2.76 \text{ V}$$

比较上述过程可以看出,在水溶液中,金属的离子化过程不仅与电离有关,也与金属离子的水



合以及金属的升华有关。尽管锂的第一电离能或电离 Gibbs 自由能皆大于钠,但由于  $\text{Li}^+$  半径小,水合能力比  $\text{Na}^+$  强得多,所以在水溶液中,Li 更容易失去电子。由以上计算分析可以清楚地看出, Li 的第一电离能及其第一电离 Gibbs 自由能大于 Na 的,而标准电极电势  $E^\ominus(\text{Li}^+/\text{Li}) < E^\ominus(\text{Na}^+/\text{Na})$ , 这两点并不矛盾。对于 K、Rb、Cs,也可以作类似的计算。

从表 15.1 看,  $E^\ominus(\text{Li}^+/\text{Li})$  和  $E^\ominus(\text{K}^+/\text{K})$  差不多。实际现象: 金属钾和水的反应非常猛烈, 近乎燃烧, 而金属锂与水起反应时则较平稳。这是因为 K 的熔点低, 起反应时呈熔融状态, 能和水充分接触, 反应快。而锂与水反应, 除因熔点较高之外, 生成的 LiOH 溶解度较小, 并且溶解得慢, LiOH 包在金属锂的表面也降低了反应速率。

### 15.1.2 化学活泼性

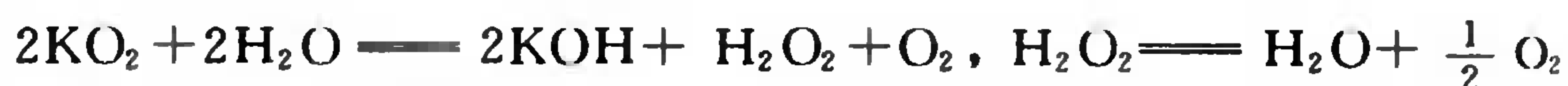
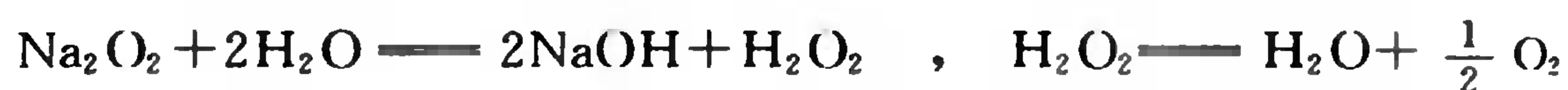
这两族元素的价电子构型为  $ns^{1\sim 2}$ , 其  $(n-1)$  层为八电子构型(锂、铍除外, 它们为  $1s^2$ ), 它们易于失去价电子而分别形成  $M^+$  或  $M^{2+}$ , 显示出较强的化学活泼性, I A 族更明显。了解元素单质的化学反应性能, 经常要了解其单质与各类物质的反应性, 例如与活泼的非金属如  $\text{O}_2$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  等, 与不活泼的非金属如  $\text{N}_2$ 、S、C 等, 与酸或碱, 与  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$  等各类物质起反应的难易程度。现将碱金属、碱土金属的一些化学反应性能归纳于表 15.2。碱金属、碱土金属都可以与  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  直接反应, 同一族元素随原子序数增大作用更强烈。新切开的金属钠表面呈银灰色光泽, 但很快就被氧化变为淡黄色的氧化钠, 所以 Na、K、Cs 等必须储存在煤油或石蜡油中。使用时可以用小刀切削去表面氧化膜, 用多少取多少, 剩余的一定要放回原处, 切忌随便丢弃。存有金属钠的地方, 一旦有火灾发生, 绝对不能用水灭火, 这样只能加大火势, 这种情况需用沙子灭火。

表 15.2 碱金属、碱土金属的化学反应性能

碱金属	碱土金属
$M + \text{O}_2 \longrightarrow \text{M}_2\text{O}$ $\longrightarrow \text{M}_2\text{O}_2$ (过氧化物), Li 较难 $\longrightarrow \text{MO}_2$ (超氧化物), $M \neq \text{Li}$	$M + \text{O}_2 \longrightarrow \text{MO}$ $\longrightarrow \text{MO}_2$ , $M \neq \text{Be}, \text{Mg}$
$M + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MOH} + \text{H}_2$	$M + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{M}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$
$M + \text{H}_2 \longrightarrow \text{MH}$	$M + \text{H}_2 \longrightarrow \text{MH}_2$ (Be 与 $\text{H}_2$ 1000℃ 以上才反应)
$M + \text{H}^+ \longrightarrow \text{M}^{2+} + \text{H}_2$	$M + \text{H}^+ \longrightarrow \text{M}^{2+} + \text{H}_2$
$M + \text{X}_2 \longrightarrow \text{MX}$	$M + \text{X}_2 \longrightarrow \text{MX}_2$
$M + \text{N}_2 \longrightarrow \text{M}_3\text{N}$ , $M = \text{Li}$	$M + \text{N}_2 \longrightarrow \text{M}_3\text{N}_2$
$M + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{MNH}_2 + \text{H}_2$	$M + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{M}_3\text{N}_2 + \text{H}_2$
$M + x\text{C} \longrightarrow \text{MC}_x$	$M + \text{C} \longrightarrow \text{MC}_2$
$M + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{M}_2\text{O} + \text{C}$	$M + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{MO} + \text{C}$

在一定条件下, I A、II A 族金属皆可生成过氧化物(Be、Mg 除外)。Na 在加压氧气中燃烧可以进一步形成超氧化钠  $\text{NaO}_2$ , K、Rb、Cs 在空气中燃烧就可以形成超氧化物  $\text{MO}_2$ 。过氧化物中含有过氧离子  $\text{O}_2^{2-}$ , 其中 O 的氧化数为 -1。超氧化物中含超氧离子  $\text{O}_2^-$ , 其中 O 的氧化数为 -1/2。过氧化物和超氧化物都是强氧化剂, 与  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{CO}_2$  反应可放出氧气, 可用做

供氧剂,例如:



$\text{M}_2\text{O}_2$  兼有碱性和氧化性,是很好的熔矿剂,适用于加热分解含 As、Sb、Si、P、V、Cr、Mn、W、U、Ni 等元素的矿石。

### 15.1.3 氢氧化物的碱性及其变化规律

I A、II A 族元素的氧化物、氢氧化物有很强的碱性,其中只有  $\text{Be}(\text{OH})_2$  为两性。关于碱性的强弱及酸碱性的分界,可以从中心离子的离子势  $\Phi$  来判断。离子势  $\Phi = Z/r$ , 其中  $Z$  为中心离子的电荷数,  $r$  为中心离子半径。对  $\text{M}(\text{OH})_n$  而言,  $\text{M}^{n+}$  的离子电荷小,半径大,对 O 的束缚能力弱,容易发生碱式电离生成  $\text{M}^{n+}$  和  $\text{OH}^-$ ; 反之,电荷高,半径小,对 O 的作用力强,容易发生酸式电离生成  $\text{M}-\text{O}^-$  和  $\text{H}^+$ 。表 15.3 列出碱金属、碱土金属离子的离子势和氢氧化物的酸碱性。

表 15.3 碱金属、碱土金属离子的离子势

	$Z$	$r/\text{pm}$	$\Phi$	$\sqrt{\Phi}^*$	氢氧化物的碱性*
$\text{Li}^+$	1	76	0.013	0.11	强碱
$\text{Na}^+$	1	102	0.0098	0.099	强碱
$\text{K}^+$	1	138	0.0072	0.085	强碱
$\text{Rb}^+$	1	152	0.0066	0.081	强碱
$\text{Cs}^+$	1	167	0.0060	0.077	强碱
$\text{Be}^{2+}$	2	45	0.044	0.21	两性
$\text{Mg}^{2+}$	2	72	0.028	0.17	中强碱
$\text{Ca}^{2+}$	2	100	0.020	0.14	强碱
$\text{Sr}^{2+}$	2	118	0.017	0.13	强碱
$\text{Ba}^{2+}$	2	135	0.015	0.12	强碱

\* 一般说来,  $\sqrt{\Phi} < 0.2$ , 氢氧化物呈碱性;  $\sqrt{\Phi} > 0.3$ , 相应的化合物呈酸性;  $\sqrt{\Phi}$  介于两者之间, 则为两性。上述经验规律适用于判断  $\text{M}^{n+}$  为 8e 构型(锂、铍为 2e 电子构型)的  $\text{M}(\text{OH})_n$  类化合物的酸碱性强弱。

### 15.1.4 盐类的溶解性与水解性

影响溶解度的因素比较复杂,规律性不十分明显,s 区元素化合物的溶解性大致如下:

(1) I A 族元素容易失去电子而形成离子化合物,绝大多数的 I A 族的盐类易溶于水,如  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{NaNO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  等,也有少数是微溶盐,如:  $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{NaSb}(\text{OH})_6$  和  $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  等等。

(2) II A 族元素的氯化物、溴化物、硝酸盐易溶于水,碳酸盐、草酸盐难溶,  $\text{MgSO}_4$  可溶,  $\text{CaSO}_4$  微溶,而  $\text{SrSO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$  难溶。



(3) II A 族元素氢氧化物的溶解性:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  不溶,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$  微溶,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  可溶; 其氟化物的溶解性变化也有类似的规律:  $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$  难溶, 而  $\text{BaF}_2$  微溶。即 II A 族元素氢氧化物和氟化物溶解度随阳离子半径的增大而呈现增大的趋势。

IA、II A 族元素的阳离子水解倾向较小, 只有  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  有弱的水解能力。  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水合盐晶体受热时, 随分解反应的进行而发生水解:



因此, 要将这一类水合盐转化为无水盐, 不能用直接加热的方法, 而应在  $\text{HCl}$  气氛下加热或者与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  混合加热,  $\text{HCl}$  气体的存在或产生抑制了水解反应的发生:



### 15.1.5 锂、铍的特殊性与对角线规则

IA 族的 Li 与 Na、K、Rb、Cs 之间, II A 族的 Be 与 Mg、Ca、Sr、Ba 之间, 元素及其化合物性质的差别比较大。例如, 金属 Li 与 Na、K、Rb、Cs 相比, 单质硬度大、熔点高, 难形成过氧化物, 能和  $\text{N}_2$  气化合, Li 的化合物中化学键的共价性比较显著,  $\text{LiF}$  在水中的溶解度比  $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$  小得多。这些性质与同族元素相比显得有点特殊, 而与其右下角的 Mg 更相近。Be 也有类似的情况, 它的氧化物、氢氧化物为两性, Be 的化合物中化学键的共价成分明显, 无水  $\text{BeCl}_2$  是共价化合物, 易发生聚合, 这些性质与 Mg、Ca、Sr、Ba 化合物的不同, 而与其右下方的元素 Al 相似。

上述现象不仅存在于 Li、Be 与各自同族的元素之间。在周期表中, 尤其是主族元素, 各族的第一个元素往往与同族其它几个元素的性质差别显著, 这就是第二周期元素性质的特殊性; 周期表中还有一个现象是所谓的“对角线规则”, 即一个元素与其次周期次族的元素性质相似, 例如: Li 与 Mg、Be 与 Al、B 与 Si…等等。

### 15.1.6 氢元素

氢在元素周期表中名列第一, 其核外电子构型为  $1s^1$ 。关于氢在周期表中的位置, 曾有过几种不同的建议: (i) H 原子可以失去一个电子而形成  $\text{H}^+$ , 与碱金属相似, 因此可以列在 IA 族; (ii) H 原子也可以得到一个电子而形成满壳层构型  $1s^2$  的负氢离子  $\text{H}^-$ , 这一点和卤素相似, 因此它也可以排在卤素的队列中; (iii) 认为 H 和 C 相似, 都是“半充满状态”, 并且许多元素的氢化物的性质与其烷基化合物相似, 那么 H 又可以归入 IV A 族。(iv) 鉴于此, 也有人建议把 H 放在元素周期表的中间位置, 自成体系。目前, 通用的周期表仍采用的是第一种方法, 将最轻的元素 H 放在第一周期第一列, 即 Li 的上方。

氢单质是双原子分子,  $\text{H}_2$  无色、无味、无臭、密度最小。在高压低温下,  $\text{H}_2$  也可以形成性质与金属相似的固体。

从氢的核外价电子排布特点可知, H 元素的化学性质除与其他元素共价结合外还可能: (i) 失去电子成为  $\text{H}^+$ ; (ii) 得到电子成为  $\text{H}^-$ ; (iii) 可以形成金属氢化物。



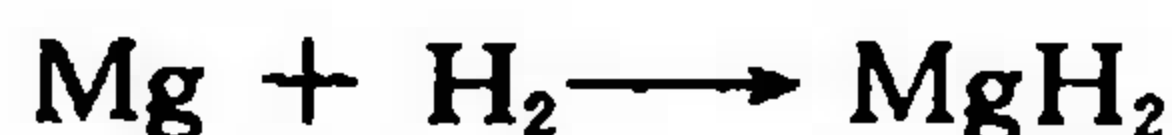
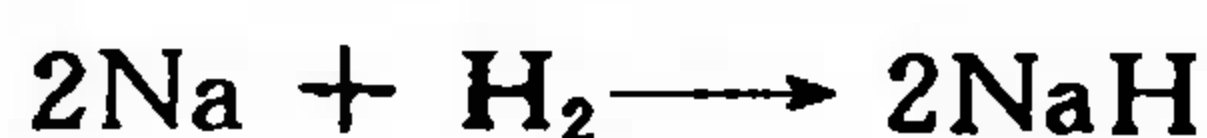
$H^+$  的半径仅为  $10^{-3}\text{pm}(10^{-5}\text{\AA})$ , 可以形象地将它比喻成一个“裸露的质子”, 它有很强的极化能力;  $H^-$  半径为  $154\text{ pm}$ , 比  $F^-$  要大; 由于  $H_2$  分子和  $H$  原子都很小, 可以填隙而形成特殊的金属氢化物。根据以上特点, 常见的氢的化合物可分为以下几种类型:

### 1. 分子型氢化物

这是最常见的, 如  $HX(X=F, Cl, Br, I)$ 、 $H_2O$ 、 $NH_3$ 、 $PH_3$ , 通常称为某化氢(除  $H_2O$  以外)。H 和 C 形成烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃及其衍生物等系列有机化合物。如果说 C 是有机化学的核心元素, 那么 H 往往是其不可缺的助手。最简单的硼烷不是  $BH_3$ , 而是  $B_2H_6$  (乙硼烷), 这是因为  $[BH_3]$  处于缺电子状态, 因此会发生进一步聚合作用。硼烷化学内容非常丰富, 无机化学中会有进一步的介绍。

### 2. 氢的负离子型化合物

$H_2$  与活泼金属如 Li、Na、Mg 等形成氢化物, 其中 H 为  $-1$  价:



此类氢化物性质类似盐, 大多数不稳定, 受热易分解, 是很好的还原剂和制氢试剂,  $H^-$  是极强的碱, 可以从  $H_2O$  和  $NH_3$  中夺取  $H^+$ , 如:



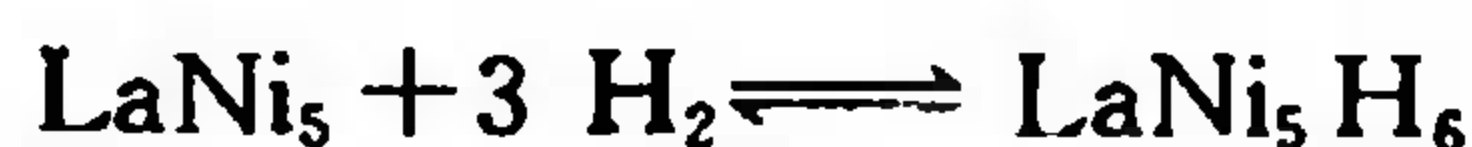
利用上述性质可以除去有机试剂中的微量水分。 $H^-$  也可以从氟化物中取代  $F^-$ :



$LiH$  和  $AlCl_3$  反应形成  $LiAlH_4$ ,  $NaH$  和  $B_2H_6$  反应生成  $NaBH_4$ , 它们都是化学中很有用的还原剂。

### 3. 金属型氢化物

$H_2$  可以与一些过渡金属形成氢化物。这些氢化物仍然保持金属导电性质, 因此被称为金属型氢化物。 $H_2$  与这些金属作用时, 可以形成整比化合物, 如  $YH_3$ 、 $LaH_3$  等, 也可以形成非整比化合物, 如  $PdH_x(x<1)$ ,  $REH_{2-\delta}$ ,  $REH_{2+\delta}$  (RE 代表稀土元素)。这是因为在这些氢化物中, 氢既可以空位也可以填隙。在适当的温度下, 氢原子可以在金属中快速扩散, 这一性质使得金属型氢化物成为良好的储氢材料。如,  $SmCo_5$ 、 $LaNi_5$  等合金有很好的吸氢性能[储氢量可达到  $(6\sim7)\times 10^{22}$  氢原子  $\cdot \text{cm}^{-3}$ ], 单位体积中的氢含量超过了液态氢(密度  $4.2\times 10^{22}$  氢原子  $\cdot \text{cm}^{-3}$ )。  $LaNi_5$  吸放氢的反应如下:

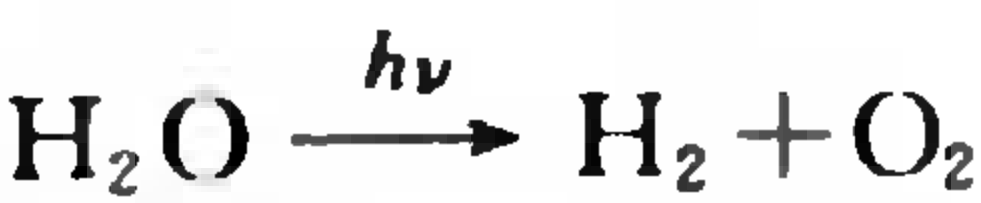


上述过程在吸氢时为放热反应, 放氢时为吸热反应。于是, 在压力稍高而温度低时此材料可以吸收氢, 而当压力降低或温度升高时又将氢释放出来, 从而实现吸氢放氢的反复过程, 使氢气的贮存和运输有了新的途径, 为氢燃料的普遍使用提供了可能性。金属型氢化物的种类和性质及其成键的本质还有待进一步的研究, 是人们很感兴趣的研究领域。

信息、能源、材料被称为现代社会的三大支柱。自工业革命以来, 人类社会赖以快速发展的能源主要是化石燃料: 煤、石油和天然气。然而, 这些燃料的形成始于千百万年之前, 难以再生, 面临着消耗殆尽的危险。因此寻找新的, 可再生能源是人类解决“能源危机”的出路。氢是人类寄予厚望的主要新能源之一。

氢在自然界蕴藏丰富, 但以化合物形式存在, 如化石燃料煤、石油、天然气等碳氢化合物, 自然界最丰富的氢资源存在于  $H_2O$  中。目前工业上主要以煤或天然气为原料制取氢气。在

催化剂如 TiO<sub>2</sub> 存在下,利用太阳能光解水是获取 H<sub>2</sub> 的理想途径:



所得 H<sub>2</sub> 再与 O<sub>2</sub> 反应生成 H<sub>2</sub>O,放出能量,这个过程清洁、无污染。这就是人们所期望的“氢经济”时代。

氢元素是最简单的化学元素,但它的成键类型很丰富,相应化合物的性质也丰富多彩。此节中未涉及氢键,有关内容在第 12 章已有介绍。氢键对于生命具有十分重要的意义,可查阅有关资料深化认识。

## 15.2 p 区元素

(The Elements of p Block)

周期表里第 13~18 列,即第ⅢA~ⅦA 和零族,共 6 族、31 种元素为 p 区元素。它们的价电子构型为  $ns^2np^{1\sim6}$ 。它们的元素符号、名称和价电子构型汇列于下表。

1																		18
	2																	0
													13	14	15	16	17	2
													ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	He 氦
																		1s <sup>2</sup>
													5	6	7	8	9	10
													B 硼	C 碳	N 氮	O 氧	F 氟	Ne 氖
													2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
													13	14	15	16	17	18
													Al 铝	Si 硅	P 磷	S 硫	Cl 氯	Ar 氩
													3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>
													31	32	33	34	35	36
													Ga 镓	Ge 锗	As 砷	Se 硒	Br 溴	Kr 氪
													4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>
													49	50	51	52	53	54
													In 铟	Sn 锡	Sb 锑	Te 碲	I 碘	Xe 氙
													5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>
													81	82	83	84	85	86
													Tl 铊	Pb 铅	Bi 铋	Po 钋	At 砹	Rn 氡
													6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>

在 B、Si、As、Te 下划线,可将这个区域一分为二,右上方为非金属区,左下方为金属区。21 种非金属元素,位于右上方,其中在常温常压下,单质为气态的共 10 种,其名字都有“气”字头,单质为液态的只有一种,就是溴,它的名字有“氵”旁,其他 10 种非金属在常温常压下为固态,都是“石”为旁,左下方的 10 种金属都有“钅”字旁。

在斜角线两侧的元素如 Si、Ge、As、Sb、Te 等既有金属性也有非金属性,有半金属之称,是制造半导体材料的重要元素,是电子革命数码时代的宠儿。位于第 6 周期的<sub>84</sub>Po(钋)、<sub>85</sub>At(砹)和<sub>86</sub>Rn(氡)则为放射性元素。p 区元素最重要的性质是氧化还原性和酸碱性。

### 15.2.1 p 区元素的氧化还原性

p 区元素的  $ns$  电子和  $np$  电子都能参与成键,可以接受电子成负价离子,容易和 s 区元素

形成离子型化合物,如 NaCl、KBr 等。也可以共用电子对形成共价型化合物,非金属元素的电负性都较大,它们之间容易形成共价键,如常见的  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NH}_3$  等都是共价化合物。非金属元素还可以提供孤电子对作为配位原子形成配合物, F、Cl、C、O、N 等是常见的配位原子。所以 p 区元素的化学性质丰富多彩,变化多端。因参与成键的电子数目不同,一种元素可以有多种氧化态,各族元素的常见氧化态见表 15.4

表 15.4 p 区元素常见氧化态

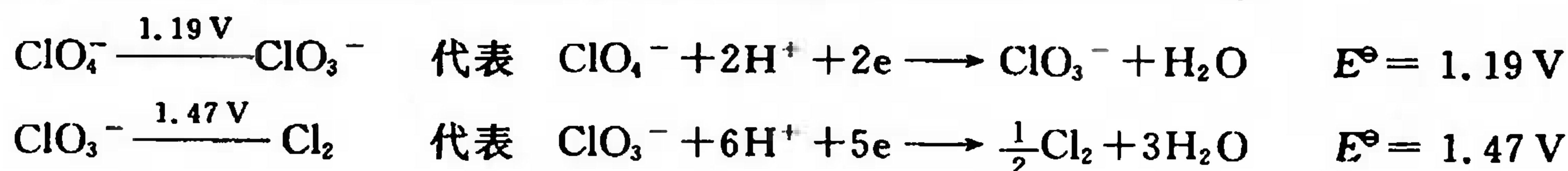
Ⅲ A $ns^2 np^1$	Ⅳ A $ns^2 np^2$	Ⅴ A $ns^2 np^3$	Ⅵ A $ns^2 np^4$	Ⅶ A $ns^2 np^5$
	-4	-3	-2	-1
0	0	0	0	0
+1	+2	+3	+2	+1
+3	+4	+5	+4	+3
			+6	+5
				+7

若以  $m$  代表族数,则元素的最低氧化态为  $m-8$ ,如卤族为  $-1$ ,氧族为  $-2$ ,即得到  $8-m$  个电子形成  $ns^2 np^6$  稳定结构,如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  等;最高氧化态则与族数相等,为  $+m$ ,如高氯酸  $\text{HClO}_4$  中 Cl 的氧化态为  $+7$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中 S 的氧化态为  $+6$ ,即表明参与成键的价电子有  $m$  个。常见的氧化态呈现 1、3、5 或 2、4、6 的不连续双间隔。上表所列氧化态是常见的,其实还有些其他情况,如 O 元素在  $\text{H}_2\text{O}_2$  中为  $-1$  氧化态,因为有过氧键( $-\text{O}-\text{O}-$ )的存在, N 元素还可以有  $-2$ 、 $-1$ 、 $+1$ 、 $+2$ 、 $+4$  等氧化态的化合物,这都与它们的分子结构有关。

p 区元素氧化态的多样性,令人特别关注它们的氧化还原性。尤其是在水溶液中的氧化还原性。例如氯元素常见的氧化态有 6 种,它们在酸、碱性介质条件下的标准电极电势,可由如下的元素电势图归纳所示:

氧化态	+7	+5	+3	+1	0	-1
命名	高-	正-	亚-	次-		
酸性	$\begin{array}{ccccccc} & & & & 1.43\text{ V} & & \\ & & & & \text{---} & & \\ \text{ClO}_4^- & \xrightarrow{1.19\text{ V}} & \text{ClO}_3^- & \xrightarrow{1.21\text{ V}} & \text{HClO}_2 & \xrightarrow{1.65\text{ V}} & \text{HClO} & \xrightarrow{1.61\text{ V}} & \text{Cl}_2 & \xrightarrow{1.36\text{ V}} & \text{Cl}^- \\ & & & & \text{---} & & & & & & \\ & & & & 1.47\text{ V} & & & & & & \end{array}$					
碱性	$\begin{array}{ccccccc} & & & & 0.81\text{ V} & & \\ & & & & \text{---} & & \\ \text{ClO}_4^- & \xrightarrow{0.36\text{ V}} & \text{ClO}_3^- & \xrightarrow{0.33\text{ V}} & \text{ClO}_2^- & \xrightarrow{0.66\text{ V}} & \text{ClO}^- & \xrightarrow{0.36\text{ V}} & \text{Cl}_2 & \xrightarrow{1.36\text{ V}} & \text{Cl}^- \\ & & & & \text{---} & & & & & & \\ & & & & 0.47\text{ V} & & & & & & \end{array}$					

元素电势图是美国化学家 W. M. Latimer 在 1938 年提出的,1952 年他在“Oxidation Potentials”(第 2 版)一书中,收集整理了各种元素的  $E^\ominus$ ,汇编成元素电势图这种简明的表示方法,成为掌握元素性质的有力工具。现用元素电势图是按氧化态由高到低自左向右排列,两种氧化态之间连线上方的数字就是它们标准电极电势的数值。如在酸性溶液中:





上述元素电势图包含着相当丰富的信息:

(1) 在酸性介质的元素电势图中一些化学式是酸根离子式,但有一些是酸的分子式,如  $\text{HClO}$ 、 $\text{HClO}_2$  等,表示这些酸的酸性弱,电离度很小,如  $\text{HClO}$  的  $K_a$  为  $4.0 \times 10^{-8}$ ,  $\text{HClO}_2$  的  $K_a$  为  $1.1 \times 10^{-2}$ 。

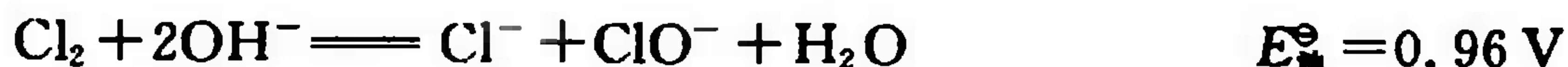
(2) 次氯酸的化学式有时写  $\text{HClO}$ ,有时写  $\text{HOCl}$ ,哪个对?现已知道它的结构式是  $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$ ,所以  $\text{HOCl}$  更为确切,亚氯酸的结构式是  $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}=\text{O}$ ,那么应写为  $\text{HOClO}$  了,氯酸按结构式应写为  $\text{HOClO}_2$ ,高氯酸应写为  $\text{HOClO}_3$ 。但为了书写之便,把这些化学式分别写成  $\text{HClO}$ 、 $\text{HClO}_2$ 、 $\text{HClO}_3$ 、 $\text{HClO}_4$  也是可以的。

(3) 氧化态高的物质显氧化性,但氧化态最高的氧化能力不一定是最强的,如在酸性介质中  $\text{ClO}_4^- - \text{Cl}_2$  的  $E^\ominus$  小于  $\text{HClO}_2 - \text{Cl}_2$  和  $\text{HClO} - \text{Cl}_2$  的  $E^\ominus$ ,在酸性条件下  $\text{HClO}_2$  和  $\text{HClO}$  氧化能力都很强。亚氯酸钠  $\text{NaClO}_2$  是一种不损伤织物强度的高级漂白剂,就是利用了它的氧化能力。

(4) 参考元素电势图,还可以判断哪种氧化态物种容易发生歧化反应而显得不稳定。例如碱性条件下,  $\text{ClO}^- \xrightarrow{0.40\text{V}} \text{Cl}_2 \xrightarrow{1.36\text{V}} \text{Cl}^-$  代表如下两个电极反应:

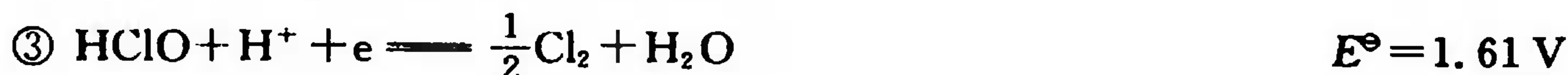


式②-式①,得



上述反应表示  $\text{Cl}_2$  在碱性条件下容易歧化生成  $\text{Cl}^-$  和  $\text{ClO}^-$ 。再看酸性条件下,

$\text{HClO} \xrightarrow{1.61\text{V}} \text{Cl}_2 \xrightarrow{1.36\text{V}} \text{Cl}^-$  代表的两个电极反应是



式④-式③,得



$E^\ominus_{\text{歧}} < 0$  表示  $\text{Cl}_2$  在酸性条件下的歧化反应不易进行,而逆向反应则容易发生。当选两组电极反应相邻的3种氧化态物种时,若右边的  $E^\ominus$  大于左边的,歧化反应容易发生,即中间态不稳定,  $\text{Cl}_2$  在碱性介质中容易歧化为  $\text{Cl}^-$  和  $\text{ClO}^-$ 。而在酸性介质中,利用  $\text{Cl}_2$  的歧化,制取次氯酸  $\text{HClO}$  是不行的,将  $\text{Cl}_2$  通入  $\text{NaOH}$  制取  $\text{NaClO}$  则是行之有效的。市售84消毒液的主要成分就是  $\text{NaClO}$ ,利用它的氧化性,有很好的消毒杀菌作用,但对金属和织物有腐蚀和脱色作用,使用后应注意充分的漂洗。

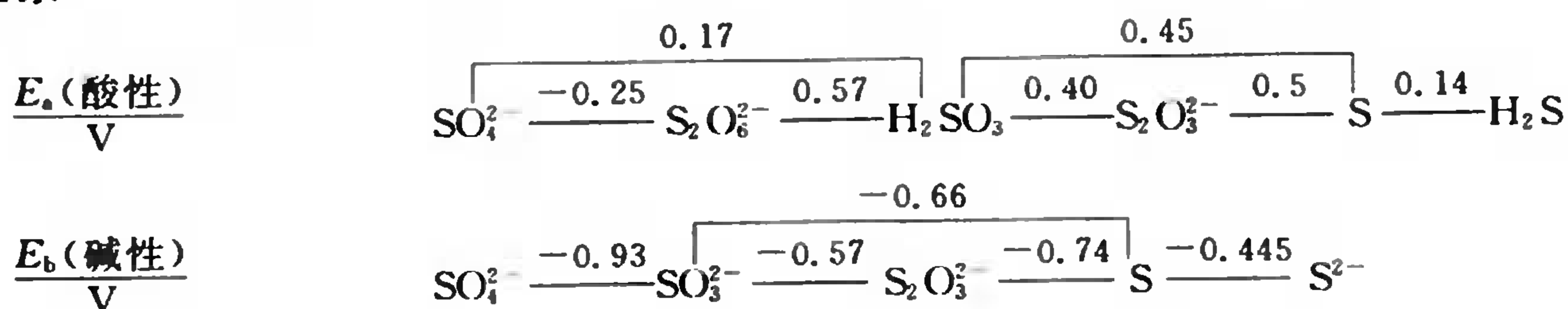
(5) 由已给出的数据,可以间接求算其他价态之间的  $E^\ominus$  数据。如图中没有  $\text{ClO}_3^- - \text{Cl}^-$  的  $E^\ominus$ ,根据图中已知的  $\text{ClO}_3^- - \text{Cl}_2$  和  $\text{Cl}_2 - \text{Cl}^-$ ,按10.4节的方法容易求算:

$$E^\ominus(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = (1.47\text{V} \times 5 + 1.36\text{V} \times 1)/6 = 1.45\text{V}$$

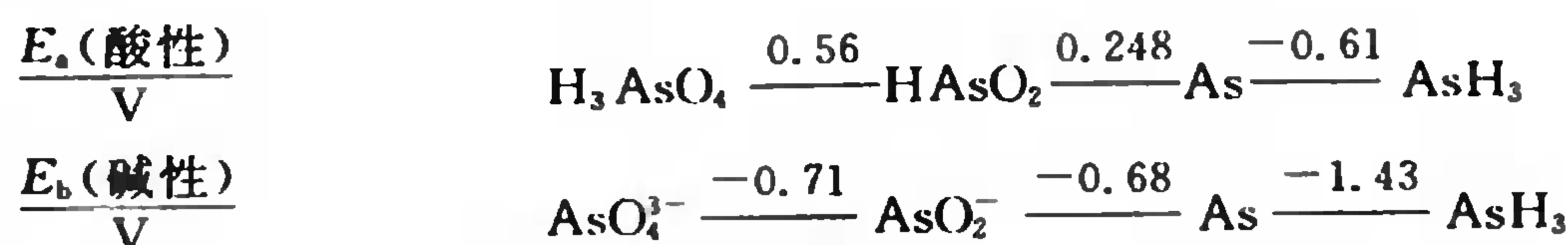
(6) 元素电势图中的数值只适用于常温下水溶液中,并且是标准状态,若是非标态,若是非水溶液,则需另予考虑。例如从  $E^\ominus$  看,  $\text{MnO}_2$  不能使  $\text{Cl}^-$  氧化为  $\text{Cl}_2$ ,但事实上用浓的  $\text{HCl}$  在加热条件下,反应  $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  是可以发生的,这是实验室制备少量  $\text{Cl}_2$  的方法之一。

各种元素都有各自的元素电势图,与附录 C.5 和 C.6 的电极电势数据表相比,电势图显得更简明,便于应用。现再列举几种 p 区常见元素的电势图。

### 硫元素



### 砷元素



## 15.2.2 p 区元素的氧化物和含氧酸

p 区元素化合物种类繁多,最重要并令人关注的是氧化物、含氧酸及其盐。最值得注意的是氧化物、含氧酸的酸碱性,氧化物的酸碱性可以从几种不同的角度辨认:

(1) 简单的是由水溶液的酸碱性直接判定,非金属氧化物的水合物显酸性,如  $\text{SO}_2$  的水合物为  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,酸性;金属氧化物的水合物显碱性,如  $\text{Na}_2\text{O}$  溶于水成  $\text{NaOH}$ ,碱性。

(2) 有些氧化物难溶于水,则视其易与酸反应还是易与碱反应来判定,如  $\text{SiO}_2$  既不溶于水,也难溶于酸,但能与碱反应,所以  $\text{SiO}_2$  为酸性氧化物;而  $\text{CaO}$  则不溶于碱而可溶于酸, $\text{CaO}$  则是碱性氧化物。

(3) 还有许多氧化物或氢氧化物既可溶于酸也可溶于碱则为两性化合物,如  $\text{As}_2\text{O}_3$  可和强酸反应生成  $\text{As}^{3+}$ ,更容易与碱反应生成  $\text{AsO}_2^-$ ,所以  $\text{As}_2\text{O}_3$  具有两性,以酸性为主; $\text{Sb}_2\text{O}_3$  也为两性但以碱性为主;而  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  或  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  可溶于酸形成  $\text{Bi}^{3+}$  如  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,随 pH 升高, $\text{Bi}^{3+}$  会生成难溶碱式盐,如  $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ ,所以  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  为碱性。

(4) 对金属氢氧化物而言,人们也常用是否容易形成含氧酸根(即酸式电离)来了解其酸碱性,如  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  是否存在尚未定论,但  $\text{Bi}(\text{V})$  的含氧酸盐铋酸钠  $\text{NaBiO}_3$  的存在是无疑的,它是很强的氧化剂,与  $\text{Bi}(\text{III})$  相比,它更容易形成酸根,即酸性较强。

(5) 还有少数氧化物如  $\text{CO}$ 、 $\text{NO}$  等,既不能和酸作用,也不能和碱起反应,也没有相应的含氧酸盐,则为中性氧化物。

含氧酸是指那些酸根中含氧原子的酸,如  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  等都是含氧酸,它们的盐叫含氧酸盐,如  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  等。随形成酸根的中心原子氧化态不同或水合情况的不同等,含氧酸变化多端,有必要先了解一些它们的命名<sup>①</sup>。

### 1. 含氧酸的命名

随中心原子氧化态的高低可以有次、亚、正、高之分,选最常见的冠以“正”,但这个“正”字又经常被省略。多 1 个氧原子即氧化态高了 2,冠以“高”,少一个 O 即氧化态低了 2,冠以“亚”,比亚还少 1 个 O,即氧化态还要低 2,则冠以“次”,如

① 中国化学会,无机化学命名原则,北京:科学出版社,1980

$\text{HClO}_4$	高氯酸	perchloric acid
$\text{HClO}_3$	氯 酸	chloric acid
$\text{HClO}_2$	亚氯酸	chlorous acid
$\text{HClO}$	次氯酸	hypochlorous acid

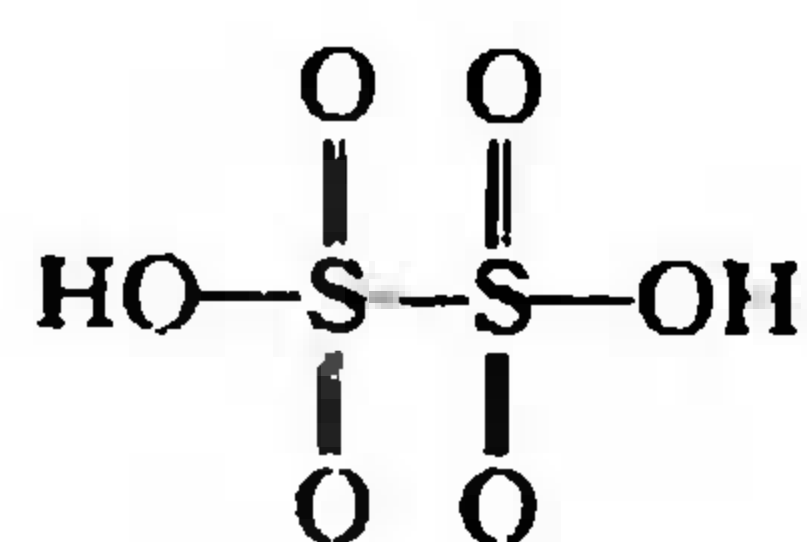
这些命名规则也适用于其他多种含氧酸。

随缩水情况不同,含氧酸又有正、偏、焦、聚之分:凡 1 个分子的正某酸缩去 1 个水分子而成的酸为偏某酸;凡 2 个正酸分子缩去 1 个水分子而成的酸为焦某酸;3 个正酸分子缩去 2 个水分子时,则为三聚酸,如

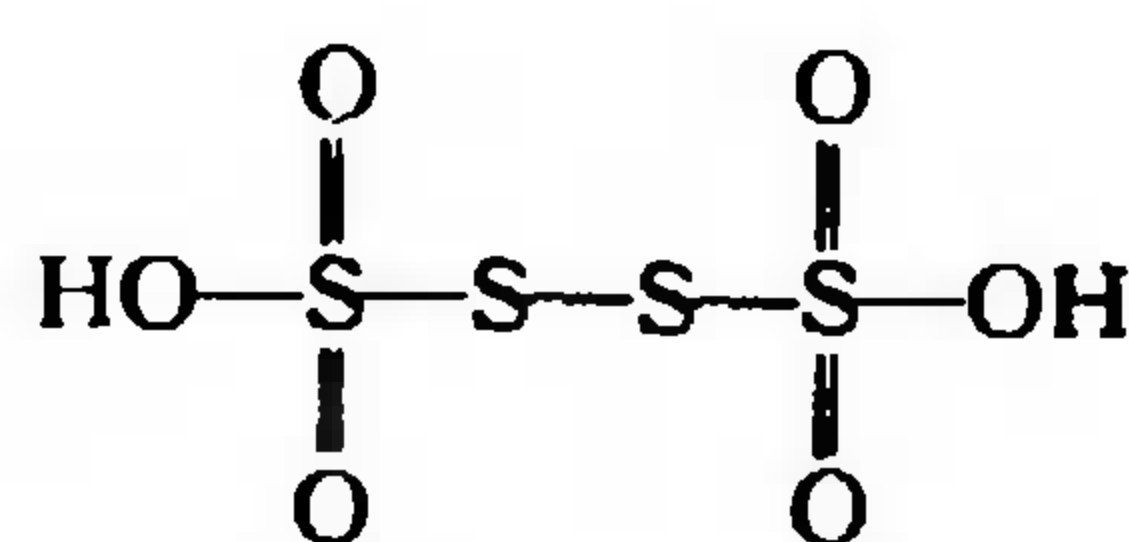
$\text{H}_3\text{PO}_4$	正磷酸	phosphoric acid
$\text{HPO}_3$	偏磷酸	metaphosphoric acid
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	焦磷酸	pyrophosphoric acid
$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	三聚磷酸	tripolyphosphoric acid

由同一种酸根缩合而成的叫同多酸,由不同酸根缩合而成的,则叫杂多酸(见 p. 400)。酸根缩合现象普遍存在于无机化合物中。

一个分子中成酸原子不止一个,而原子之间又是直接相连的,则称连某酸,如连二硫酸  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ , 连四硫酸  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 。

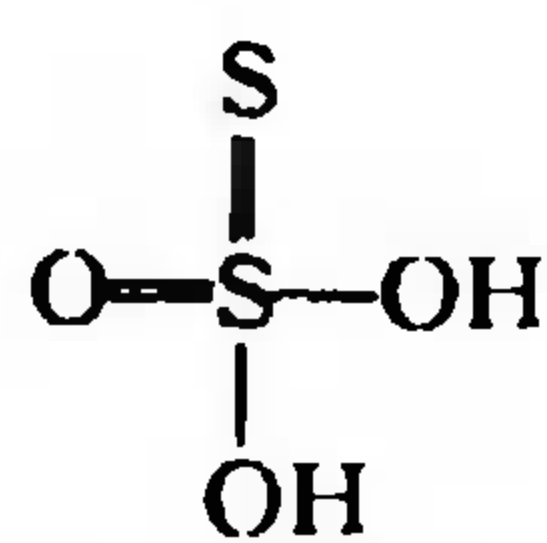


连二硫酸(dithionic acid)

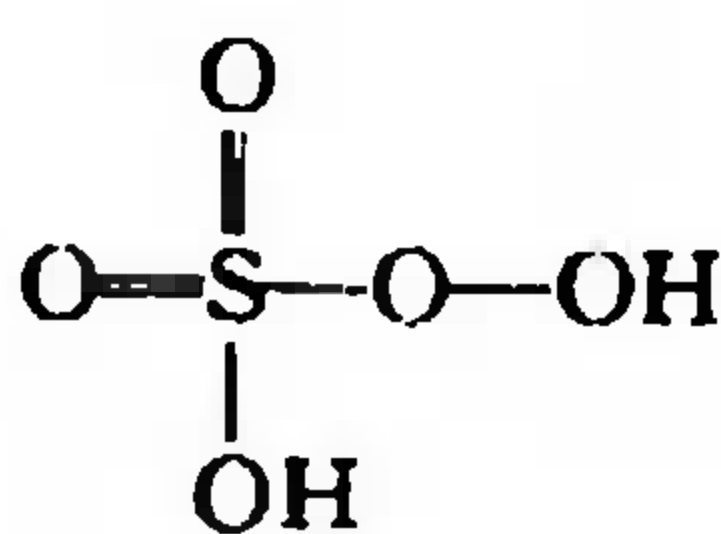


连四硫酸(tetrathionic acid)

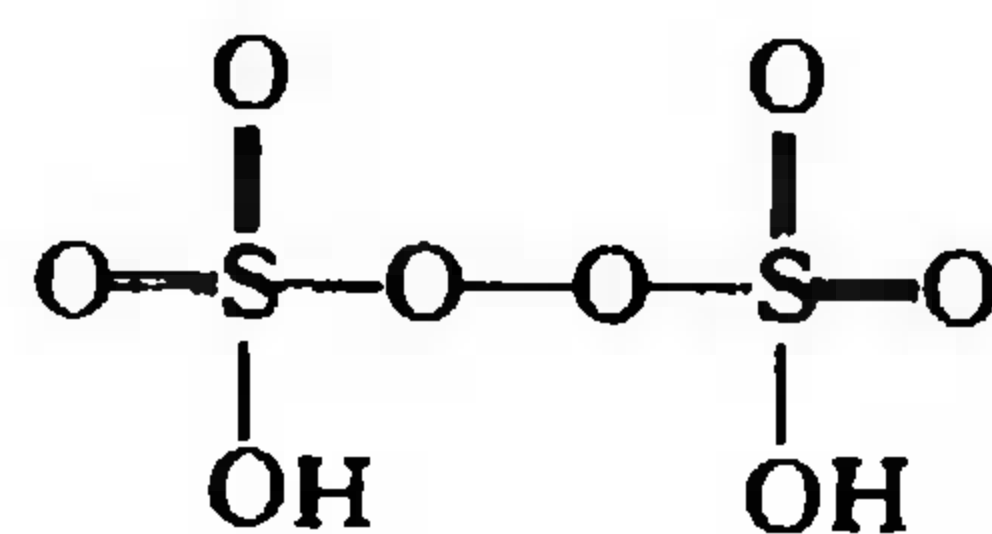
硫与氧同在第 16 列 VIA 族,硫酸根中 O 的位置可以被 S 取代而成硫代酸,如  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  叫硫代硫酸,带有 5 个结晶水的硫代硫酸钠  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  俗称海波,被广泛用于摄影业的定影液中。含氧酸根中某个氧为过氧基所取代,则为过某酸,如过一硫酸的化学式是  $\text{H}_2\text{SO}_5$ , 过二硫酸的化学式为  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 从它们的结构简式可以看得更清楚。以上是常见的基本的含氧酸的命名原则。



硫代硫酸  
(thiosulfuric acid)



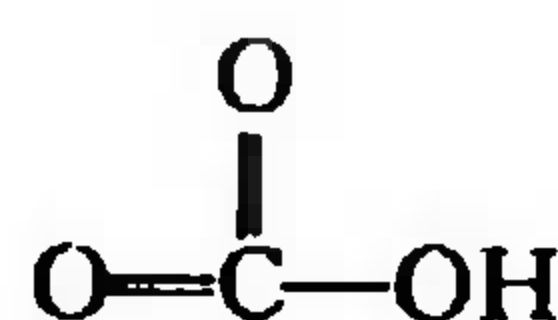
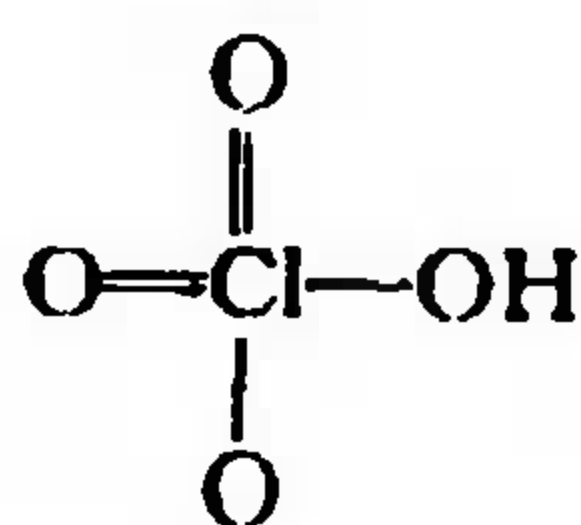
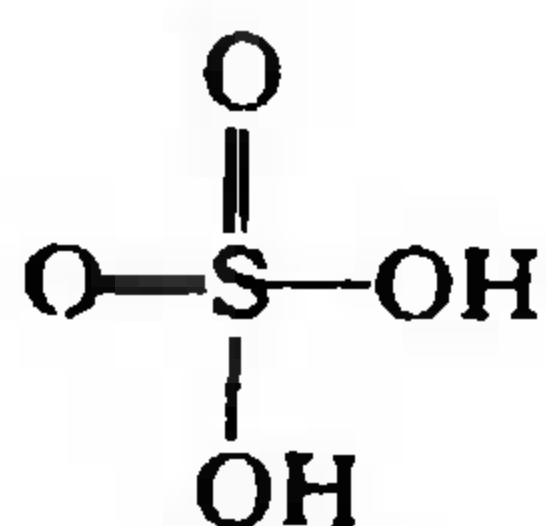
过一硫酸  
(peroxy-monosulfuric acid)



过二硫酸  
(peroxy-disulfuric acid)

## 2. 含氧酸的酸性

含氧酸的通式可写成  $\text{H}_m\text{RO}_n$ , 其中 R 代表成酸的中心原子,从结构简式看氧原子都和 R 成键,但有的 O 还和 H 成键,这叫羟基氧;其他的 O 只和 R 成键,为非羟基氧。例如



酸性的强弱视羟基是否容易给出  $\text{H}^+$  而定,若非羟基氧原子越多,或中心原子 R 的氧化态越高,会使酸根  $\text{RO}_n^-$  对羟基氧的吸引力越大,就越容易放出  $\text{H}^+$ , 即酸性越大。例如



化合物	化学式	$K_a$	氯的几种含氧酸相比较
高氯酸	$\text{HClO}_4$	$K_a = 1 \times 10^{10}$	↑ 非羟基氧增多, 氯的氧化态增高, 酸性依次增大。
正氯酸	$\text{HClO}_3$	$K_a = 1 \times 10^1$	
亚氯酸	$\text{HClO}_2$	$K_a = 1 \times 10^{-2}$	
次氯酸	$\text{HClO}$	$K_a = 4 \times 10^{-8}$	

又如将同一族元素同一种氧化态的含氧酸相比较时, 则随成酸原子 R 半径越小或电负性越大, 对羟基氧吸引力越大, 就越容易放出  $\text{H}^+$ , 酸性越大。

化合物	化学式	$K_a$	I, Br, Cl 三种元素相比
次氯酸	$\text{HOCl}$	$K_a = 4 \times 10^{-8}$	↑ 半径依次递减, 电负性依次增大, 酸性依次增大。
次溴酸	$\text{HOBr}$	$K_a = 3 \times 10^{-9}$	
次碘酸	$\text{HOI}$	$K_a = 2 \times 10^{-11}$	

将同一周期的几种最高氧化态含氧酸相比较时, 非羟基氧越多, R 电负性越大, 氧化态越高, 对羟基氧吸引力越大, 越容易放出  $\text{H}^+$ , 酸性越大。

化合物	化学式	$K_a$	Si, P, S, Cl 四种元素相比
高氯酸	$\text{HClO}_4, (\text{HO})\text{ClO}_3$	$K_a = 1 \times 10^{10}$	↑ 均为第三周期非金属, 电负性依次增大, 最高氧化态依次增高, 非羟基氧依次增多, 酸性依次增加。
硫酸	$\text{H}_2\text{SO}_4, (\text{HO})_2\text{SO}_2$	$K_{a_1} = 1 \times 10^3$	
磷酸	$\text{H}_3\text{PO}_4, (\text{HO})_3\text{PO}$	$K_{a_1} = 7 \times 10^{-3}$	
硅酸	$\text{H}_4\text{SiO}_4, (\text{HO})_4\text{Si}$	$K_{a_1} = 1 \times 10^{-10}$	

缩合酸的酸性总是大于原正酸, 因为非羟基氧的增多, 增大了对羟基氧的吸引力, 如焦磷酸  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  的  $K_{a_1} = 3.2 \times 10^{-2}$ , 大于正磷酸的  $K_{a_1} = 7 \times 10^{-3}$ 。

由以上几例的纵横比较, 可以了解含氧酸酸性大致的递变规律。具体的 K 数据, 可查阅有关手册的数据直接得到或进行间接求算。

### 3. 含氧酸盐的热稳定性

大多数含氧酸盐在室温是固态物质, 它们的热稳定性也是化学工作者关心的问题。如石灰石主要成分是  $\text{CaCO}_3$ , 加热分解可以制得生石灰  $\text{CaO}$ , 炉窑温度取决于  $\text{CaCO}_3$  的分解温度。石膏  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  在  $128^\circ\text{C}$  左右脱水生成熟石膏  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 在  $163^\circ\text{C}$  继续脱水, 变成无水  $\text{CaSO}_4$ , 加热到  $1800^\circ\text{C}$  左右也得  $\text{CaO}$ , 但人们都不用这个方法制造  $\text{CaO}$ , 为什么?

从表 15.5 所列的  $\Delta_f H_m^\ominus$  和  $\Delta_f G_m^\ominus$  可以看到相关含氧酸盐都是稳定的物质, 但相比之下, 可以看出: 硅酸盐最稳定, 硫酸盐次之, 碳酸盐和硝酸盐更次之。

表 15.5 几种含氧酸盐的  $\Delta_f H_m^\ominus$  和  $\Delta_f G_m^\ominus$

	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaNO}_3$	$\text{CaSiO}_3$	$\text{CaSO}_4$	$\text{CaCO}_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1519	-1385	-1131	-425	-1584	-1435	-1207	-937
$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1427	-1267	-1044	-366	-1499	-1322	-1129	-742
$S_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0.114	0.150	0.135	0.116	0.0820	0.107	0.092	0.193

上表列举的是钠盐和钙盐, 其他钾盐、镁盐等大致也是如此。但要注意的是,  $\Delta_f H_m^\ominus$  和  $\Delta_f G_m^\ominus$  是指在  $298\text{K}$ 、 $100\text{kPa}$  条件下, 由稳定单质形成  $1\text{mol}$  该化合物时的焓变和 Gibbs 自由能变。在

比较化合物的热稳定性时,分解产物不是单质,分解温度也不是 298K,所以只看  $\Delta_r G_m^\ominus$  是不确切的,而要根据分解反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$  和  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,综合计算转变温度才能进行比较。现以几种钙盐为例:

表 15.6 几种钙的含氧酸盐的热力学数据

	$\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r S_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{T = \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus}{\text{K}}$	$t / ^\circ\text{C}$
$\text{CaSiO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{SiO}_2$	+89	+90	-0.0004		
$\text{CaSO}_4 \longrightarrow \text{CaO} + \text{SO}_3$	+403	+348	+0.190	2121	1848
$\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	+177	+131	+0.161	1099	826

表中所述三种化合物的热分解产物是 CaO 和含氧酸的酸酐,即热分解为金属氧化物和非金属氧化物。分解反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r G_m^\ominus$  都为(+),表明在 298 K 标态下分解反应都不能发生,而  $\text{CaSO}_4$  和  $\text{CaCO}_3$  分解反应的  $\Delta_r S_m^\ominus$  都为(+),根据  $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$  可知,对于(+,+)反应,当温度升高时,反应能转变为自发,转变温度可由  $\Delta H^\ominus / \Delta S^\ominus$  求算,  $\text{CaCO}_3$  转变温度为 826  $^\circ\text{C}$ ,工业上用石灰石制造生石灰的石灰窑里的温度就是在 900  $^\circ\text{C}$  左右。而要使  $\text{CaSO}_4$  分解为 CaO,温度却要在 1800  $^\circ\text{C}$  以上,同时还产生有害气体  $\text{SO}_3$ ,所以热分解  $\text{CaSO}_4$  制取 CaO 的方法是不可取的。但这个反应的逆反应在 1800  $^\circ\text{C}$  以下,则是自发的,所以人们利用 CaO 吸收燃煤时产生的  $\text{SO}_3$  倒是很有效的(见例题 5.9)。再看  $\text{CaSiO}_3$  的分解反应,不仅在常温不能自发,它是(+,-)型,在任意温度正向反应都不自发,也可以说  $\text{CaSiO}_3$  是非常稳定的。高炉炼铁成渣就是利用了它的逆反应,让原料中的脉石(主要成分为  $\text{SiO}_2$ )和 CaO 结合生成很稳定的  $\text{CaSiO}_3$ ,在高炉 1500  $^\circ\text{C}$  左右熔融成液态,密度小于铁水而浮于表面,冷却时与铁分离。利用热力学函数对上述 3 种热分解情况的分析可以看出,  $\text{CaSiO}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{CaCO}_3$  的热稳定性是依次减弱的。

用  $\Delta_r G_m^\ominus$  了解含氧酸盐稳定性的大致情况是可行的,但要了解它们热分解就比较复杂,要算  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,必须知道分解产物。例如  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  热分解也生成金属氧化物 CaO,但非金属氧化物既有  $\text{N}_2\text{O}_5$  也有  $\text{NO}_2$ 、NO 或  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  等。 $\text{NaNO}_3$  遇热分解时生成  $\text{NaNO}_2$  和  $\text{O}_2$ ,温度高了  $\text{NaNO}_2$  会进一步分解。热分解产物的多样性,带来  $\Delta_r G_m^\ominus$  计算的复杂性,因此只能具体问题具体分析了。

以上按价电子构型对 p 区元素的氧化还原性及氧化物和含氧酸作了简要介绍。在其他性质方面,p 区元素也是各有特色,以下再分别按族作些点评。

### 15.2.3 第 17 列 VIIA 族 卤素

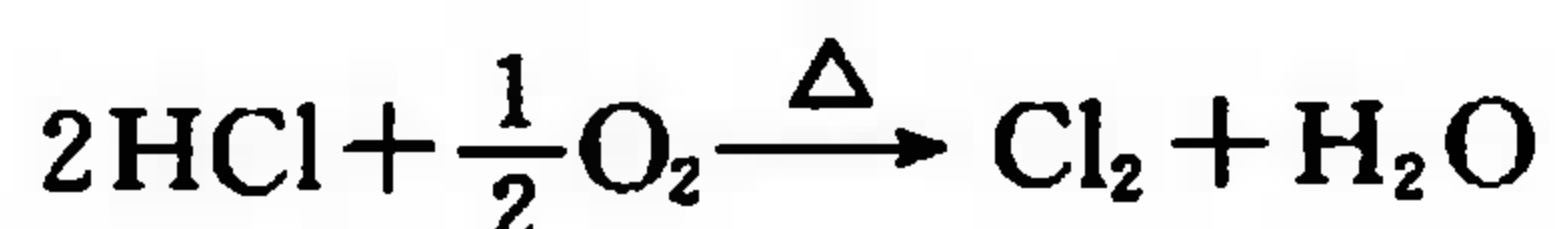
卤素包括氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、碘(I)、砹(At)五种元素,其中砹是放射性元素。卤素英文 halogen 的意思是“成盐”,人们最熟悉的食盐,其主要成分就是氯化钠。盐是人类赖以生存的营养成分,在历史上食盐曾是人们进行交换的计量物质。盐官是高官,盐商是富商。电解食盐水所得的  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、NaOH 都是基本化工原料:



19 世纪中叶,工业生产所需  $\text{Cl}_2$  是利用  $\text{O}_2$  在高温下,催化( $\text{CuCl}_2$ )氧化  $\text{HCl}(\text{g})$  中的  $\text{Cl}^-$  而得到的,该法成本高,产量小。现在实验室若需少量  $\text{Cl}_2$  时,可用  $\text{MnO}_2$  或  $\text{KMnO}_4$  等氧化剂和浓盐酸



作用制取。



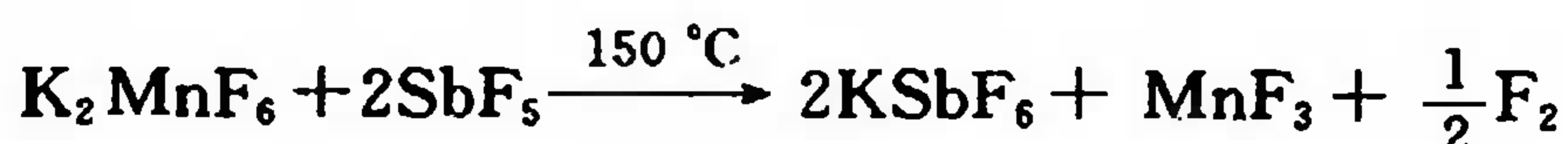
时代不同了,需求不同,方法技术不同,成本产量也不同,但它们的原理却相同——使存在于自然界的  $\text{Cl}^-$  氧化成人们所需要的  $\text{Cl}_2$ 。

溴和碘在自然界与氯共生,在海水中氯溴碘质量比约为 300:1:0.001。人们常用  $\text{Cl}_2$  作氧化剂,使  $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  氧化成  $\text{Br}_2$  和  $\text{I}_2$ 。溴( $\text{Br}_2$ )是在室温下唯一呈液态的非金属单质,溴最重要的化合物是溴化银( $\text{AgBr}$ )。它受光照程度不同,分解产生密度不同的“银核”而成像,经显影、定影等步骤处理,获得照片。溴化物的世界产量中有 90% 用于摄影业。溴化物在医药方面可用作镇静剂,三溴片就是含  $\text{KBr}$ 、 $\text{NaBr}$  和  $\text{NH}_4\text{Br}$  三种溴化物的药物,人的神经系统对溴敏感,溴能使神经麻痹,在新陈代谢过程中从肾脏排泄出去。在室温碘是紫黑色的固体,受热容易升华,蒸气呈紫红色,碘的希腊文就是紫色的意思。人体内的甲状腺里,含有相对多的碘,甲状腺分泌的甲状腺素是含碘的化合物,它与人体的发育直接相关,胎儿期如缺碘会给智力造成先天性的影响。缺碘还会患甲状腺肿大症,俗称“大脖子病”。为解决缺碘的状况,国家规定 1 kg 食用精盐中应加入约 59 mg 的  $\text{KIO}_3$  (折合含碘 35 mg),以保障人民的身体健康。当然“过则为灾”,过量的加碘、用碘也会产生负面作用。碘有很好的消毒作用,但  $\text{I}_2$  难溶于水,而易溶于酒精,碘和碘化钾的酒精溶液俗称“碘酒”或“碘酊”,是常用的皮肤消毒剂。

氟位于第二周期,价电子为  $2s^2 2p^5$ ,第二电子层没有 d 轨道,它的化学性质和同族的  $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$  不甚相似,在自然界,它有独立的矿石,如萤石( $\text{CaF}_2$ )、冰晶石( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )、氟磷灰石 [ $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ] 等。早在 18 世纪中期化学家已从  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和萤石( $\text{CaF}_2$ )的作用中发现了具有强腐蚀性的酸,并取名为氢氟酸。但如何制备单质  $\text{F}_2$ ,却经历了一个多世纪的悲壮过程,其间 G. Knox、T. Knox、P. Louyet 等化学家都因氟中毒而病倒,甚至献身。单质  $\text{F}_2$  是最活泼的非金属,它具有最强的氧化性,还没有找到一种氧化剂能把  $\text{F}^-$  氧化为  $\text{F}_2$ ,而只能用电解法了。电解制  $\text{F}_2$  也是困难重重, $\text{F}_2$  几乎能和所有金属起反应,那么电解槽用什么材料? 在  $\text{F}_2$  的储存和运输时用什么容器? 对多种合金研究之后,得知铂铱合金可以不受腐蚀,但太昂贵,后来发现纯铜(或镍),表面可生成  $\text{CuF}_2$  保护膜而防腐,现在电解槽一般用铜。那么电解液用什么?  $\text{F}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  猛烈反应,不能用水溶液,无水的  $\text{HF}$  又不导电,后来发现加入  $\text{KF}$  之后,有  $\text{HF}_2^-$  离子形成, $\text{HF}_2^-$  在阳极上放电生成  $\text{F}_2$ ,阴极则析出  $\text{H}_2$ 。阴阳两极必须严格隔离,以免  $\text{F}_2$  和  $\text{H}_2$  猛烈反应,整个电解槽还必须很好密闭并与空气隔绝,以免  $\text{F}_2$ 、 $\text{O}_2$  与  $\text{H}_2$  起反应。电解法制  $\text{F}_2$  的化学反应方程式可写为:



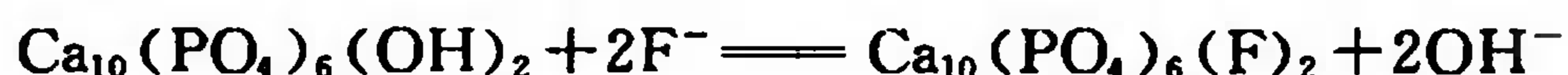
此方法是 1886 年 H. Moisson 发明的,至今仍用于生产  $\text{F}_2$ 。不用电解法,如何制  $\text{F}_2$ 、如何储运  $\text{F}_2$ ? 这些仍是 20 世纪化学难题之一。至 1985 年, K. Christe 终于找到了以  $\text{HF}$  为原料,用一般化学法制得了  $\text{F}_2$ ,其化学反应式如下:





此发现的理论意义在于： $\text{SbF}_5$  这类强 Lewis 酸能将另一个较弱的 Lewis 酸  $\text{MnF}_4$  从稳定的配离子  $\text{MnF}_6^{2-}$  中置换出来，不稳定的  $\text{MnF}_4$ ，容易分解为  $\text{MnF}_3$  和  $\text{F}_2$ 。这种方法目前尚不能替代电解法制  $\text{F}_2$ 。关于  $\text{F}_2$  的储运办法，现在是将  $\text{F}_2$  制成配合物  $\text{K}_2\text{PbF}_6$ ， $\text{K}_2\text{PbF}_6$  遇热就分解成  $\text{F}_2$  和  $\text{K}_2\text{PbF}_4$ 。

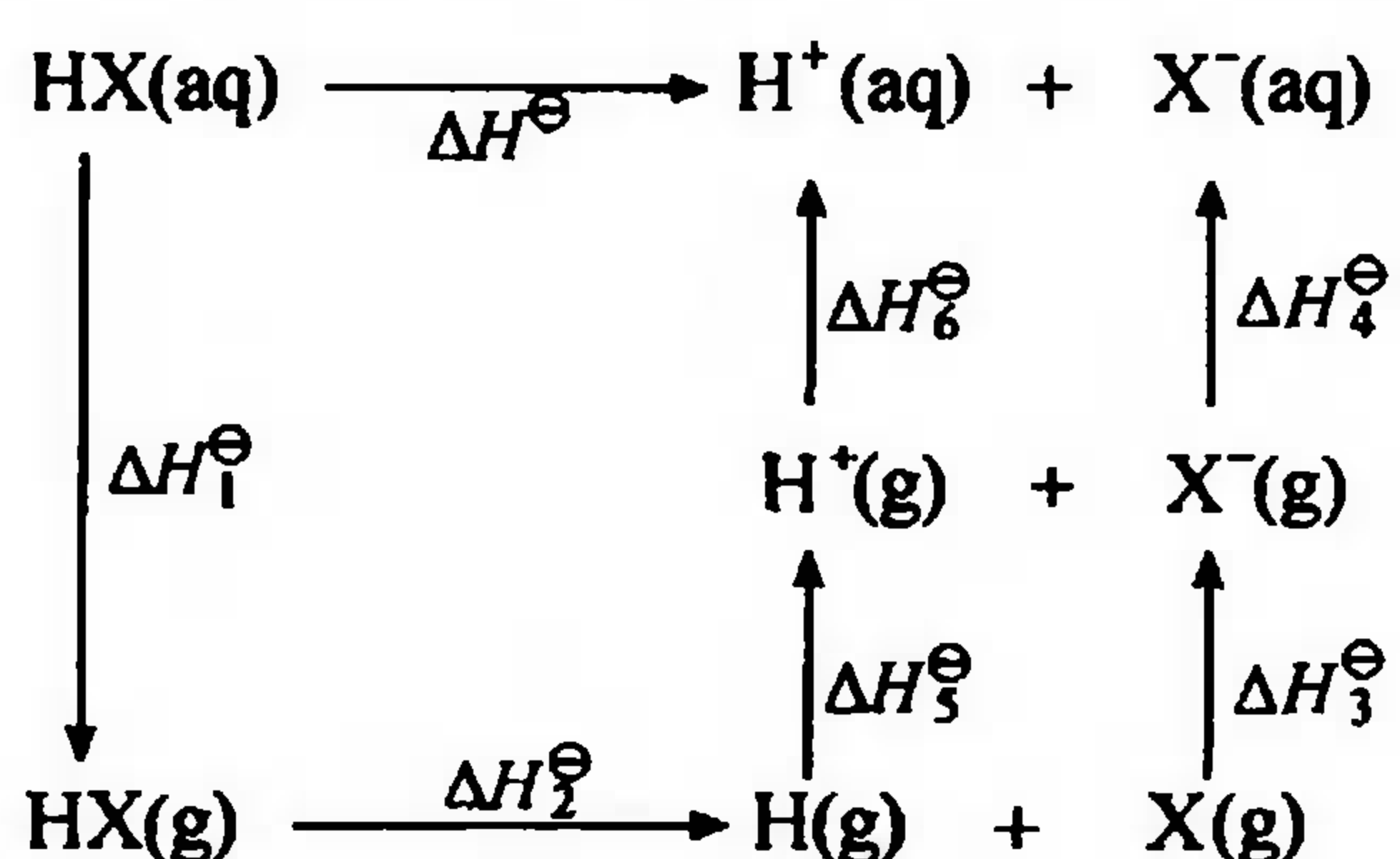
氢氟酸( $\text{HF}$ )和单质氟( $\text{F}_2$ )有毒，但并不是含氟化合物都有毒。20 世纪 80 年代用于临床试验的能像红血球那样具有输送氧气运载二氧化碳功能的“人造血”，在其制备中就用到了一种叫氟化碳的含氟化合物。人体的骨骼和牙齿中都含有一定量的氟元素，含氟化锶或其他氟化物的牙膏确实有防龋齿的作用，因为  $\text{SrF}_2$  等对乳酸杆菌有抑制能力， $\text{F}^-$  可以和牙齿中的羟基磷灰石反应生成较坚固的氟磷灰石：



聚四氟乙烯号称“塑料之王”，和一般塑料相比，它既耐高温（约  $250^\circ\text{C}$ ），又耐低温（约  $-200^\circ\text{C}$ ），还耐腐蚀。市售不粘锅的涂层中就含聚四氟乙烯。多种新的优良灭火剂也都是含氟的化合物。它在航空、航天、化工、机械、电子、医疗器械等许多工业部门都有广泛用途。

卤族元素在自然界主要以氧化态为  $-1$  的离子形式存在，但制备单质的方法不同， $\text{F}_2$  用电解法， $\text{Cl}_2$  可以用电解法，也可以用氧化剂氧化  $\text{Cl}^-$ ， $\text{Br}_2$  和  $\text{I}_2$  只用氧化剂就可制备了。比较制取方法的异同，也可以看出  $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$  氧化性的递变规律。

【例 15.2】 卤化氢( $\text{HX}$ )是典型的非含氧酸， $\text{HCl}$  的水溶液盐酸是人们熟悉的强酸，它的



同伴  $\text{HBr}$ 、 $\text{HI}$  水溶液也是强酸， $\text{HCl(aq)}$ 、 $\text{HBr(aq)}$ 、 $\text{HI(aq)}$  的酸性依次加强，唯独  $\text{HF(aq)}$  是弱酸， $K_a = 6.3 \times 10^{-4}$ ，为什么？

解 氢卤酸的电离过程，可以分解为以下 6 步（见左图示）。

查阅手册，分别列出各步的  $\Delta H$ ，并进行比较（表 15.7）。

表 15.7 有关氢卤酸电离过程的热力学数据(298K)

	$\text{HF(aq)}$	$\text{HCl(aq)}$	$\text{HBr(aq)}$	$\text{HI(aq)}$
$\Delta H_1^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	48	18	21	23
$\Delta H_2^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	567	431	366	298
$\Delta H_3^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-334	-355	-331	-302
$\Delta H_4^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-524	-378	-348	-308
$\Delta H_5^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	1318	1318	1318	1318
$\Delta H_6^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1091	-1091	-1091	-1091
$\Delta H^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-16	-57	-65	-62
$\Delta S^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-0.102	-0.035	-0.013	+0.011
$\Delta G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	14	-47	-61	-65
$K_a$	$3.5 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^8$	$1 \times 10^{10}$	$1 \times 10^{11}$

数据摘自：W. E. Dasent. Inorganic Energetics, 2nd. (1982), p. 168

氢卤酸  $\text{HX}(\text{aq})$  电离成为  $\text{H}^+(\text{aq})$  和  $\text{X}^-(\text{aq})$  的  $\Delta H$ , 是这 6 步  $\Delta H$  的总和。同理, 可以知道  $\Delta S^\ominus$  和  $\Delta G^\ominus$ , 并由  $\Delta G^\ominus = -2.30 RT \lg K^\ominus$  计算平衡常数  $K_a$ 。比较这些数据, 其中第(5)和第(6)两步是  $\text{H}(\text{g}) \rightarrow \text{H}^+(\text{g}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq})$ , 对几种氢卤酸都是一样的, 比较其他几步的  $\Delta H$ , 则可以看到  $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{HI}$  差别不很大, 并且依次递变。而  $\text{HF}$  则显得特殊, 尤其是  $\text{HF}$  解离为  $\text{H}(\text{g})$  和  $\text{X}(\text{g})$  的  $\Delta H_2$ , 和  $\text{F}^-(\text{g})$  水合形成  $\text{F}^-(\text{aq})$  的  $\Delta H_4$ , 与其他  $\text{HX}$  差别显著, 还有  $\text{HF}$  水溶液中, 存在氢键作用, 使  $\Delta H_1^\ominus$  大于其他卤化氢, 综合各分步的差别, 使  $\text{HF}(\text{aq})$  电离过程总的  $\Delta_r G_m^\ominus$  成为正值,  $K_a$  很小。这和  $\text{F}$  的电负性大、半径小、容易形成氢键等微观结构有关, 第二周期  $\text{VIA}$  族的氧元素和  $\text{VA}$  族的氮元素的氢化物  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$ , 与同族其他氢化物相比也有类似情况。

弱酸的强弱用电离常数  $K_a$  进行比较, 那么强酸尽管可以完全电离是否还有强中之强呢? 从表 15.7 可以看到由  $\Delta_r G_m^\ominus$  也可计算  $K_a$ , 并且也有方次不同。  $\text{HCl}(\text{aq})$ 、 $\text{HBr}(\text{aq})$ 、 $\text{HI}(\text{aq})$  酸性依次递增之描述, 就是根据它们的  $K_a$ 。

15.2.4 第 16 列 VIA 族 氧族

氧族含氧( $\text{O}$ )、硫( $\text{S}$ )、硒( $\text{Se}$ )、碲( $\text{Te}$ )和钋( $\text{Po}$ )五种元素, 英文取名 chalcogen 的意思是“成矿”, 因为大多数矿石的主要成分是氧化物、硫化物或含氧酸盐, 如表 15.8 所示。本族五种元素之中, 钋是放射性元素, 它是镭的蜕变产物。硒和碲是稀散元素, 在自然界不仅量少并且很分散, 常与硫共生。硫最常见最重要的化合物是氧化物( $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$ )、含氧酸(硫酸、亚硫酸)及其盐(硫酸盐、亚硫酸盐等), 它们也都是氧的化合物, 所以本节关注的焦点是氧元素。

表 15.8 几种常见矿石的主要成分

矿石	主要成分	矿石	主要成分	矿石	主要成分
赤铁矿	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	黄铁矿	$\text{FeS}_2$	重晶石	$\text{BaSO}_4$
磁铁矿	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	辰砂	$\text{HgS}$	石膏	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
赤铜矿	$\text{Cu}_2\text{O}$	辉铜矿	$\text{Cu}_2\text{S}$	孔雀石	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
红锌矿	$\text{ZnO}$	闪锌矿	$\text{ZnS}$	菱锌矿	$\text{ZnCO}_3$
白砷矿	$\text{As}_2\text{O}_3$	雌黄	$\text{As}_2\text{S}_3$	白云石	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
软锰矿	$\text{MnO}_2$	辉钼矿	$\text{MoS}_2$	钾长石	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$

氧的价层电子是  $2s^2 2p^4$ , 它的电负性仅次于氟( $\text{F}$  为 4.0,  $\text{O}$  为 3.5), 一般化合物中  $\text{O}$  的氧化数总是一 2, 只有在氟化氧  $\text{OF}_2$  中  $\text{O}$  的氧化数为正值, 但没有高于 +2 的, 因为作为第二周期的元素它没有可供成键用的  $d$  轨道, 而  $\text{S}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Te}$  都有氧化数为 +4 和 +6 的化合物。氧是丰度最大的元素, 其质量几乎占了地壳的一半(见附录 D.9)。空气中单质  $\text{O}_2$  约占总体积的 21%; 存在于海洋、江河、湖泊的大量水中的氧占 86%(质量); 陆地上许多矿石的主要成分是氧化物或含氧酸盐, 估计氧约占总质量的 46%。人类的生存须臾离不开氧气。

空气中有取之不尽的  $\text{O}_2$ , 它的沸点是  $-183^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  的沸点是  $-196^\circ\text{C}$ , 利用两者沸点之差, 用分馏法能使它们分离, 可得纯度为 99.5% 的  $\text{O}_2$ , 储于蓝色的高压钢瓶中(压力约为  $1.5 \times 10^4 \text{ kPa}$ ), 供科研、医院、生产使用。某些特殊需要也可用电解水或氧化物热分解的方法制取  $\text{O}_2$ 。

氧气( $\text{O}_2$ )有一个重要的同素异形体臭氧( $\text{O}_3$ ), 受到环境科学家的特别关注。在离地面约 15~35 km 的高度有臭氧层存在。在 100 km 以上的热电离层中, 几乎所有波长小于 180 nm 的紫外辐射都被  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  吸收, 发生电离等复杂的化学反应。波长在 180~310 nm 的太阳辐射又在离地面 15~50 km 的平流层中被  $\text{O}_2$  和  $\text{O}_3$  所吸收。其主要反应可简单表示为:

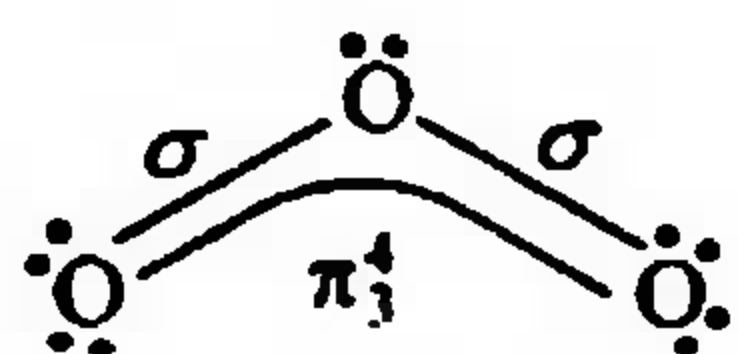




实际上,现在已知这些光化学反应是相当复杂的,至少有 100 多种,以上只是简单的示意。大气中的臭氧大部分存在于离地面 15~35 km 的高度,形成所谓的臭氧层。波长在 180~310 nm 的太阳强紫外线辐射,在  $\text{O}_3$  的生成和分解过程中被吸收,地球上的生物才免受伤害而能生存,所以这个臭氧层有生命之伞的美称。不幸的是这把保护伞正在遭到破坏,南极北极上空臭氧层已有“空洞”形成,导致气候、生态、人类健康的异常。人们正在进行全球合作进行多方面的研究、防止臭氧层的破坏。在高空雷鸣放电、在 X 射线发射、电器放电等过程中也有少量  $\text{O}_3$  的生成。



这种具有特殊臭味的  $\text{O}_3$ ,早在 19 世纪中叶,电解稀硫酸溶液时就发现了,但其组成和结构的确定却经历了一个多世纪。经分离提纯之后,用蒸气密度法测定其分子量为 48,分子式  $\text{O}_3$ 。



那么这 3 个 O 原子是怎样组合的? 根据它的价电子和不稳定性,曾认为它呈正三角形结构,有 3 个单键,但这与吸收光谱不符。后来 Pauling 等人主张是几种共振体,按此计算的偶极矩与实验值仍不符。现在公认的结构为折线状,键角  $116.8^\circ$ ,键长 127.8 nm,中间的 O 以  $\text{sp}^2$  杂化轨道和另外 2 个

O 形成  $\sigma$  键,此外还有一个离域的  $\pi_3^4$  键。臭氧虽是比较简单的三原子分子,但其组成和结构也是经过一番实验和理论的反复论证才最后被确定的。

$\text{O}_3$  是很好的消毒剂、漂白剂,还可用于污水处理,如电镀含  $\text{CN}^-$  的废水中, $\text{CN}^-$  是毒性很强的污染物,可用  $\text{O}_3$  和它起反应,使之变为无害的物质,并且不会产生二次污染物。



几乎所有的元素都可以和氧生成氧化物,所以氧化物不仅数量多、种类也繁杂。若按酸碱性可以分为酸性、碱性、两性和中性,四大类。若按结构则可分为离子型和共价型。

含氧酸及其盐又是一大类无机化合物,非金属氧化物的水合物,一般都形成有配位键的含氧酸或含氧酸根,p 区和 d 区的金属元素也可以形成含氧酸根。

以上所述都是对氧化数为 -2 的氧化物而言,实际上还有一些特殊氧化态的氧化物,如过氧化物  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (过氧化钠)、 $\text{H}_2\text{O}_2$  (过氧化氢)、 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (过二硫酸),其中都含过氧键  $-\text{O}-\text{O}-$ ,在此氧的氧化数为 -1,所以  $\text{H}_2\text{O}_2$  既可作氧化剂,又可作还原剂。纯的  $\text{H}_2\text{O}_2$  是粘稠的液体,在低压下可以蒸馏,常压下加热则容易爆炸。市售  $\text{H}_2\text{O}_2$  试剂是 30% 左右的水溶液,是比较稳定的,但若有微量金属离子  $\text{Fe}^{3+}$  或  $\text{MnO}_2$  等杂质混入,它会迅速分解产生  $\text{O}_2$  并大量放热。

将  $\text{H}_2\text{O}_2$  和醋酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$  在室温混合均匀,即可得过氧乙酸,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$ 。它的稀溶液(约 0.5%)是一种高效快速的广谱杀菌消毒剂,尤其对呼吸道、肠道传染病菌有良好的杀灭作用,在 2003 年的 SARS 和 2004 年禽流感流行期间,曾广为使用。

金属钠在干燥无二氧化碳的空气中燃烧得到的是过氧化钠( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ),其中有过氧离子  $\text{O}_2^{2-}$ ,可以看做是  $\text{H}_2\text{O}_2$  的盐。钾在氧气中燃烧,则得  $\text{KO}_2$ ,现在已经实验确证它是由  $\text{K}^+$  和  $\text{O}_2^-$  所组成,在此 O 的氧化数为 -1/2,  $\text{O}_2^-$  为超氧离子,关于  $\text{O}_2^{2-}$  和  $\text{O}_2^-$  的分子轨道见习题 15.8。



过氧化物、超氧化物都是强氧化剂,稳定性差。遇热、遇酸和水都易放出  $O_2$ , 它们还能和  $CO_2$  作用生成  $O_2$ :



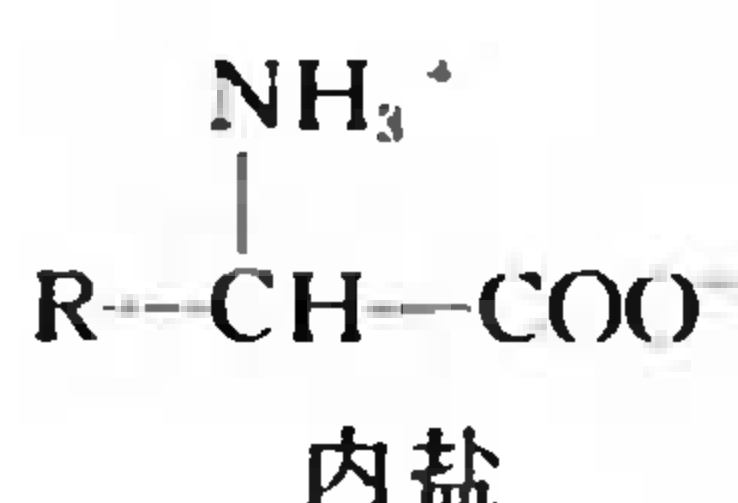
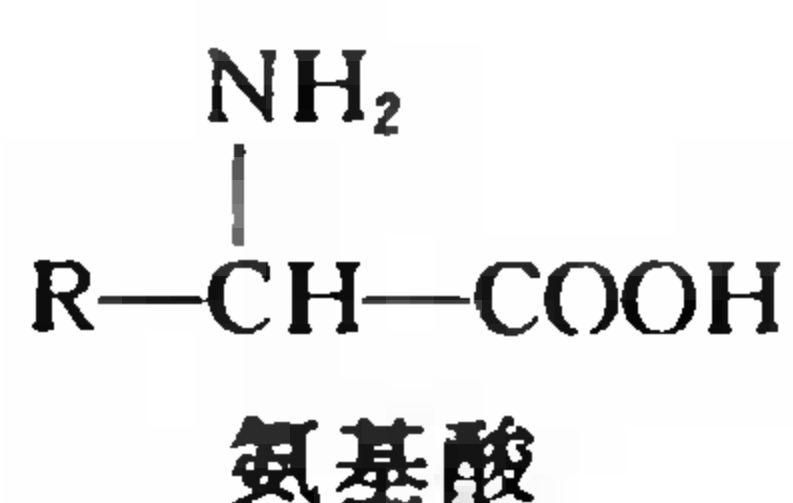
所以  $Na_2O_2$  或  $KO_2$  可用于高空、深海、矿井、边防等缺氧的工作岗位,作为“氧源”供工作人员呼吸用,也用于氧气面罩中。

### 15.2.5 第 15 列 VA 族 氮族

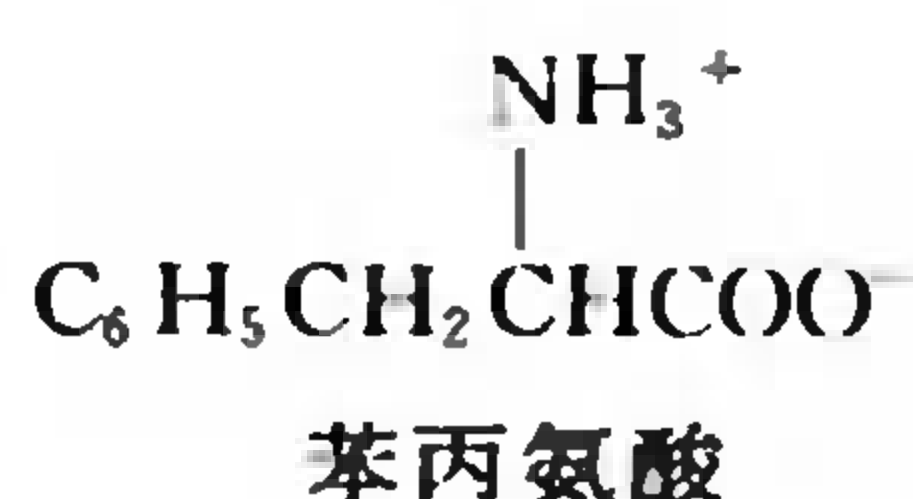
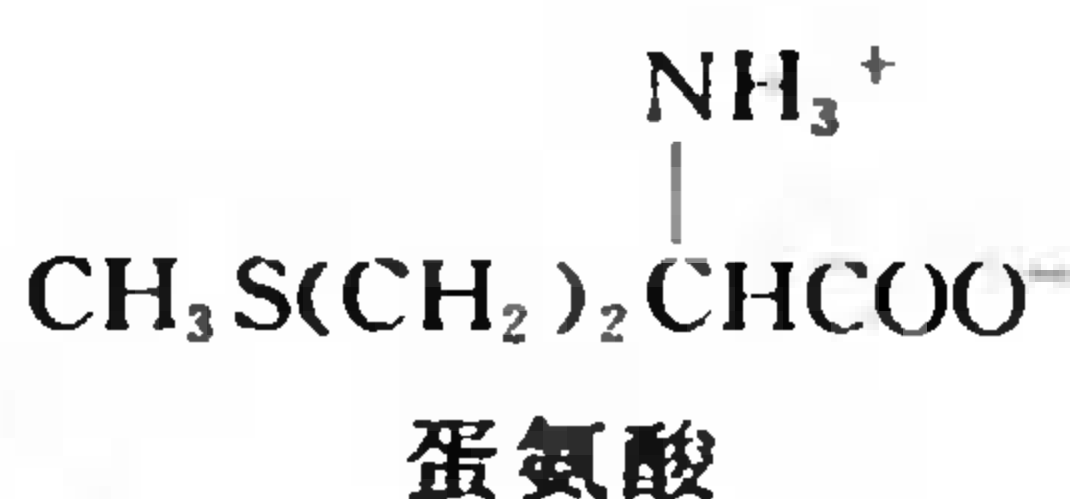
包括氮(N)、磷(P)、砷(As)、锑(Sb)、铋(Bi)五种元素。它们的价电子构型是  $ns^2np^3$ , 常见化合物的氧化态为 +3 和 +5。本族元素 N、P、As、Sb、Bi 由非金属性向金属性明显递变。其中氮和磷是与生物界关系密切的非金属,锑和铋是熔点比较低的金属,位于中间的砷为非金属,但带有金属性,它是与半导体材料密切相关的元素之一。

#### 1. 氮

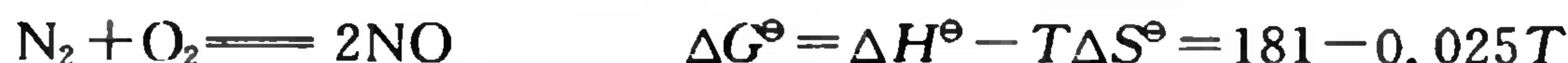
氮的常见化合物,除了  $NH_3$ 、 $NO_x$ 、 $HNO_3$  和硝酸盐等之外,还有作为蛋白质基本结构单元的氨基酸,羧酸分子里烃基上的氢原子被氨基取代后,生成的化合物叫氨基酸,它们的通式(见左下式)中氨基  $-NH_2$  为碱性,羧基  $-COOH$  为酸性,所以,它们常以内盐的形式存在(见右下式)



其中 R 基团不同,可形成各式各样的氨基酸,如



一个氨基酸分子的羧基和另外一个氨基酸分子的氨基脱去一个水分子,缩合而成的新化合物叫肽,其中的酰氨键叫肽键。许多氨基酸脱水形成的肽叫多肽,它是链状化合物,相对分子质量在  $10^4$  以上的多肽长链由 S—S 键使它们卷曲折叠而成为蛋白质。它的原文 protein 的意思是“头等重要的”,因为一切生命活动都以蛋白质为基础,蛋白质是生物体内各种组织的基本组成部分,而氨基酸则是蛋白质的基本单元。人体内的主要蛋白质是由 20 种氨基酸组成的,其中有 8 种是必不可少的,但人体自身却不能合成,必须从食物摄取。不同食物的氨基酸尽管组成不同,但都必定含有 C、H、O、N 四种元素,其中 C、H、O 可由  $H_2O$  和  $CO_2$  的光合作用获取,而 N 元素从哪儿来? 少数作物,如豆科类植物,因含固氮酶可以利用空气中的氮自己进行氨基酸的合成,而大多数作物生成过程所需的氮则要从土壤吸收,所以我们需要向土壤不断施加氮肥以补充土壤中的含氮量。空气中有取之不尽的氮元素,但  $N_2$  分子由叁键结合,键能高达  $945 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $N_2$  在水中溶解度很小 ( $2.4 \text{ cm}^3/100\text{g } H_2O$ ), 所以打开  $N \equiv N$  叁键,使氮元素变成易溶于  $H_2O$  的化合物是极其重要的问题,使空气中游离的  $N_2$  变为能被人类直接使用的化合态,就称为固氮。比较以下两个反应的热力学数据:



可见,  $N_2$  和  $O_2$  的反应为 (+, +) 型,需在高温才能进行,转变温度为

$$T = \frac{\Delta H^\ominus}{\Delta S^\ominus} = \frac{181}{0.025} = 7.2 \times 10^3 \text{ K}$$

这样高的温度在高空大气层闪电的瞬间是会发生的,在汽车发动机附近,局部温度可达1200℃以上,也会有少量 NO 产生,并迅速又与 O<sub>2</sub> 化合生成 NO<sub>2</sub>,这是令人讨厌的汽车尾气的主要成分之一。要想利用这个反应作为工业固氮是行不通的。而 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 起反应生成 NH<sub>3</sub> 是(一,一)型,转变温度

$$T = \frac{92.2}{0.199} = 463 \text{ K} = 190 \text{ }^\circ\text{C}$$

也就是在标态 190℃ 以下反应正向自发进行<sup>①</sup>,在较低温度,转化率虽高,但速率太慢。此外该反应的  $\Delta n$  为-2,所以加压有利于 NH<sub>3</sub> 的生成。经过几十年认真仔细的研究,目前工业生产常用条件是压力 20~30 MPa,温度 400~530℃,催化剂的主要成分是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 FeO,辅助成分是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-K<sub>2</sub>O 等。在纸上书写反应式 N<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>——2NH<sub>3</sub> 是很简单的,但实际生产却相当复杂。要有空气分离设备制 N<sub>2</sub>,要用水煤气炉制 H<sub>2</sub>,气体需要纯化,以免损害催化剂,还要用压缩机加压,H<sub>2</sub> 分子很轻很小,又在高压状态,它能钻过一般钢材,因此合成氨厂的设备,包括管道都需要用特种钢,H<sub>2</sub> 是容易燃爆的气体,不能有半点泄漏。合成氨是涉及化学、化工、电子、机械、冶金等多种行业技术密集的综合工业,它是增产粮食必需的基础工业,研究低温低压合成氨的催化剂乃是人类十分关心的课题。

氨(NH<sub>3</sub>)的沸点是一33℃,临界温度是 132℃,临界压力为 1.1×10<sup>4</sup>kPa,它在常温为气体,但加压降温容易被液化。液氨是合成化学中常用的非水溶剂之一,有些在水溶液中不易进行的反应,可以在液氨为溶剂的情况下进行。NH<sub>3</sub> 容易液化,它的气化热相当大(23.4 kJ·mol<sup>-1</sup>),所以可用做制冷剂。

NH<sub>3</sub> 接受质子的能力比 H<sub>2</sub>O 强,在水溶液中部分电离成 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 而显碱性,氨水 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 是典型的弱碱。NH<sub>3</sub> 分子中 N 原子上有孤对电子,它和具有空轨道的中心体容易形成配位化合物,氨配合物的详细研究,曾对配位化学理论的发展有重要作用。NH<sub>3</sub> 分子中的 H 可以被取代生成多种衍生物,如前述的氨基酸也可以看做 NH<sub>3</sub> 分子中的一个 H 被羧基 RCHCOOH 所取代,此外,常见的还有 NH<sub>2</sub>OH(羟氨)、NH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(偏二甲基胍)、NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>(联氨、胍)、NaNH<sub>2</sub>(氨基化钠)、Li<sub>3</sub>N(氮化锂)等。这些化合物具有很强的还原性,是有机合成中有特殊用途的试剂。其中如 NH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,与液态 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 混合物是发射火箭的高能燃料。

氨气可溶于水制成浓度约为 25% 的氨水,供农田直接使用,但不便运输,所以进一步转化为 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>Cl、CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 等各种固态氮肥出售。NH<sub>3</sub> 产量的 90% 左右用于制化肥, NH<sub>3</sub> 的另一个重要用途是制硝酸(HNO<sub>3</sub>)。硫酸、盐酸、硝酸、烧碱(NaOH)和纯碱(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)被称为“三酸二碱”,是无机化学工业的最基础原料。氨氧化法制硝酸的相关化学反应是:



HNO<sub>3</sub> 是具有强氧化性的强酸,许多不活泼金属如铜、银不溶于稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 HCl,但可溶于

① 参考本书习题 6.9 有关的计算结果。



HNO<sub>3</sub>, 反应不是和 H<sup>+</sup> 发生的氧化还原(即置换), 而是与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 发生的氧化还原, 如:



有些教科书里往往注明 Cu 和稀 HNO<sub>3</sub> 产生 NO, Cu 和浓 HNO<sub>3</sub> 产生 NO<sub>2</sub>, 但浓稀之间没有严格的界线, 即使开始是浓的, 反应过程中也会逐渐变稀, 所以随 HNO<sub>3</sub> 浓度不同产生的都是混合氧化氮, 可用 NO<sub>x</sub> 代表。1 体积市售浓硝酸(70%)和 3 体积市售浓盐酸(37%)的混合酸叫“王水”, 它既有硝酸的氧化性又有盐酸的络合性, 它能溶解金(Au)、铂(Pt)等贵金属。



氮的氧化物有 N<sub>2</sub>O、NO、N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 氧化数从 +1 至 +5 齐全。其中氧化数为 +1 的 N<sub>2</sub>O, 一氧化二氮是有甜味的麻醉剂, 会使人傻笑而被称为“笑气”。其偶极矩不等于零, 所以这 3 个原子不是 N—O—N 相连, 现已有实验证明分子结构为直线型 N—N—O 由 σ 键相连, 并有 π<sub>3</sub> 键。氧化数为 +2 的 NO, 最引人关注, 曾因它是大气污染元凶之一而令人讨厌, 又随发现 NO 在血管内有调节血压、舒张血管的作用, 在 Science 杂志里被评选为 1992 年的明星分子, 发现 NO 在人体中独特功能的 Murad 等 3 位科学家获 1998 年 Nobel 医学生理学奖。氧化数为 +3 的 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是亚硝酸 HNO<sub>2</sub> 的酸酐, 氧化数为 +5 的 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 则为 HNO<sub>3</sub> 的酸酐。实际上 HNO<sub>3</sub> 是氧化数为 +4 的 NO<sub>2</sub> 在和 H<sub>2</sub>O 作用歧化过程中生成的, NO<sub>2</sub> 则是容易由 NO 和 O<sub>2</sub> 化合, NO 则由 NH<sub>3</sub> 和 O<sub>2</sub> 作用而成。这 3 个有关的反应已如前述。

## 2. 磷

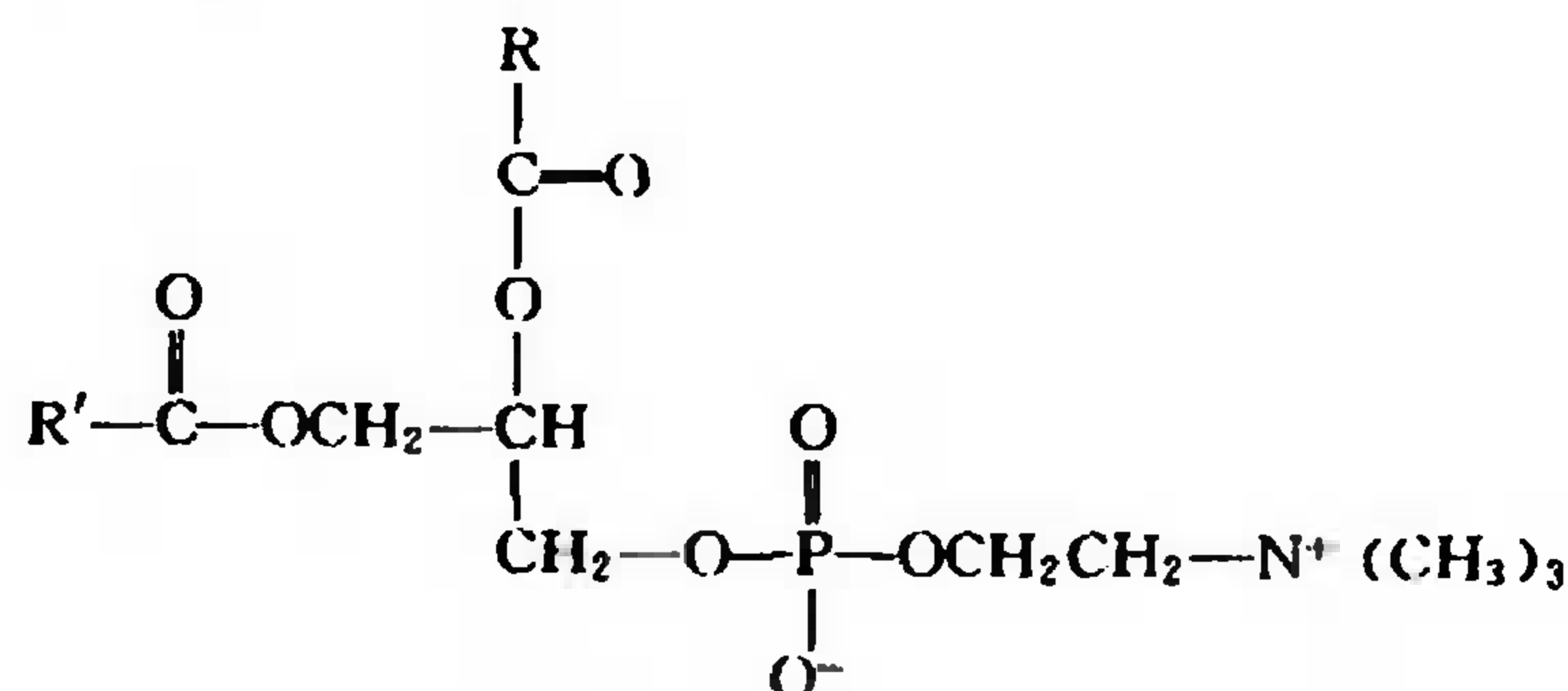
磷是生物界不可缺少的元素。一切生物体都含有核酸 DNA 和 RNA, 它们携带着遗传秘密, 是细胞中最重要的一类物质, 核酸由 3 个基本结构单元组成, 即磷酸、五元糖(戊糖)和含氮碱基, 磷酸分子的羟基和碱基形成的化合物叫磷脂。脑子、肌肉、神经中都含有磷脂, 从大豆提取的卵磷脂<sup>①</sup>有防止血管硬化的作用, 颇受老年人的青睐。磷脂基团的多种特殊功能与其价电子状况有关, 它的 3s、3p 和 3d 轨道能量比较相近, 可以形成多种杂化轨道, 发生多种生化反应。磷化学研究是当今生化领域热门课题之一。此外, 动物骨骼、牙齿的主要成分是磷酸盐。土壤里没有足够的磷供作物生长的需要, 所以也靠施肥。作物生长过程中对氮和磷是按比例吸收的, 约为 2:1。“以磷增氮”的丰收经验就是指适量的磷还可以促进氮的肥效。

磷在自然界中主要矿物是磷灰石, 其主要成分是磷酸钙 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 它在水中溶解度很小(0.002g/100g H<sub>2</sub>O)。将磷灰石直接撒在农田里, 几乎没有肥效。实用磷肥是用适量的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 使 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 转化为可溶的磷酸二氢钙 Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:



市售磷肥过磷酸钙就是上述混合物。注意俗名中的“过”, 其意思是用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 处理过的, 而不是过氧键(—O—O—)的“过”。

① α-卵磷脂的化学结构简式是:





磷酸和硝酸不同,它既没有氧化性又没有还原性,是中等强度的三元酸,分三步电离, $K_1 > K_2 > K_3$ ,可形成磷酸盐( $\text{PO}_4^{3-}$ )磷酸氢盐( $\text{HPO}_4^{2-}$ )和磷酸二氢盐( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ),利用这些盐和它们共轭的酸可配制缓冲溶液。

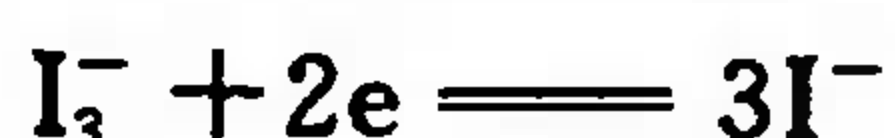
### 3. 砷

砷在自然界的矿物主要是硫化物,如雌黄( $\text{As}_2\text{S}_3$ )、雄黄( $\text{As}_4\text{S}_4$ )。它们在空气中灼烧很容易转化为  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,俗名“砒霜”,这是众所周知的毒药,谚语“饮鸩止渴”意指:为满足一时的需要而不顾后果,其中的“鸩”字原指羽毛有毒的鸟,用其羽毛泡制的酒则是毒酒,在民间“鸩”就是泛指有毒的酒,包括含有  $\text{As}_2\text{O}_3$  的酒。我国湖南有丰富的砷矿资源,在穷乡僻壤,有些人不顾国家禁令,用敞口土窑炼砒霜造成严重污染,寸草不长,鱼虾绝迹,个别人在腰缠万贯的同时,却骨瘦如柴,甚至断送了生命,这种惨剧决不能重演。但只要用量恰当使用得法,砷化物可用于制造杀虫剂杀菌剂等。

三氧化二砷在室温为二聚体,分子式应为  $\text{As}_4\text{O}_6$ ,在高温则解离为  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,它是以弱酸性为主的两性化合物,难溶于水,易溶于  $\text{NaOH}$  生成  $\text{AsO}_3^{3-}$  或  $\text{AsO}_2^-$ ,亚砷酸钠  $\text{NaAsO}_2$  具有还原性,在强酸性介质中可以生成  $\text{As}^{3+}$ 。浓  $\text{HNO}_3$  能使  $\text{As}_2\text{O}_3$  氧化为  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,脱水后成五氧化二砷,也呈双聚分子  $\text{As}_6\text{O}_{10}$ , $\text{As(V)}$  显酸性,容易生成  $\text{AsO}_4^{3-}$ 。

**【例 15.3】** 用升华法可获得分析纯的  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,在实验室,可用它作基准物,标定  $\text{I}_3^-$  溶液的浓度。实际操作时酸度必须控制在近中性, $\text{pH} \approx 8$  左右,为什么?

解 在此是利用亚砷酸的还原性和  $\text{I}_2$  的氧化性,涉及到的电极反应为:



$$E^\ominus(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0.536 \text{ V}$$



$$E^\ominus(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = 0.560 \text{ V}$$

比较这两个  $E^\ominus$  可见:当其中各物质的浓度都为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,能发生的反应是  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  把  $\text{I}^-$  氧化为  $\text{I}_2$ ,但两个  $E^\ominus$  的差值只有  $0.024 \text{ V}$ ,降低  $\text{H}^+$  的浓度即能提高  $\text{HAsO}_2$  的还原能力,若  $\text{pH}=8$ ,即  $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,对于反应



则有

$$\begin{aligned} E_{\text{池}} &= E^\ominus - \frac{0.0591 \text{ V}}{2} \lg \frac{(\text{H}_3\text{AsO}_4)(\text{H}^+)^2(\text{I}^-)^3}{(\text{HAsO}_2)(\text{I}_3^-)} \\ &= -0.024 \text{ V} - \frac{0.0591 \text{ V}}{2} \lg (10^{-8})^2 = 0.449 \text{ V} \end{aligned}$$

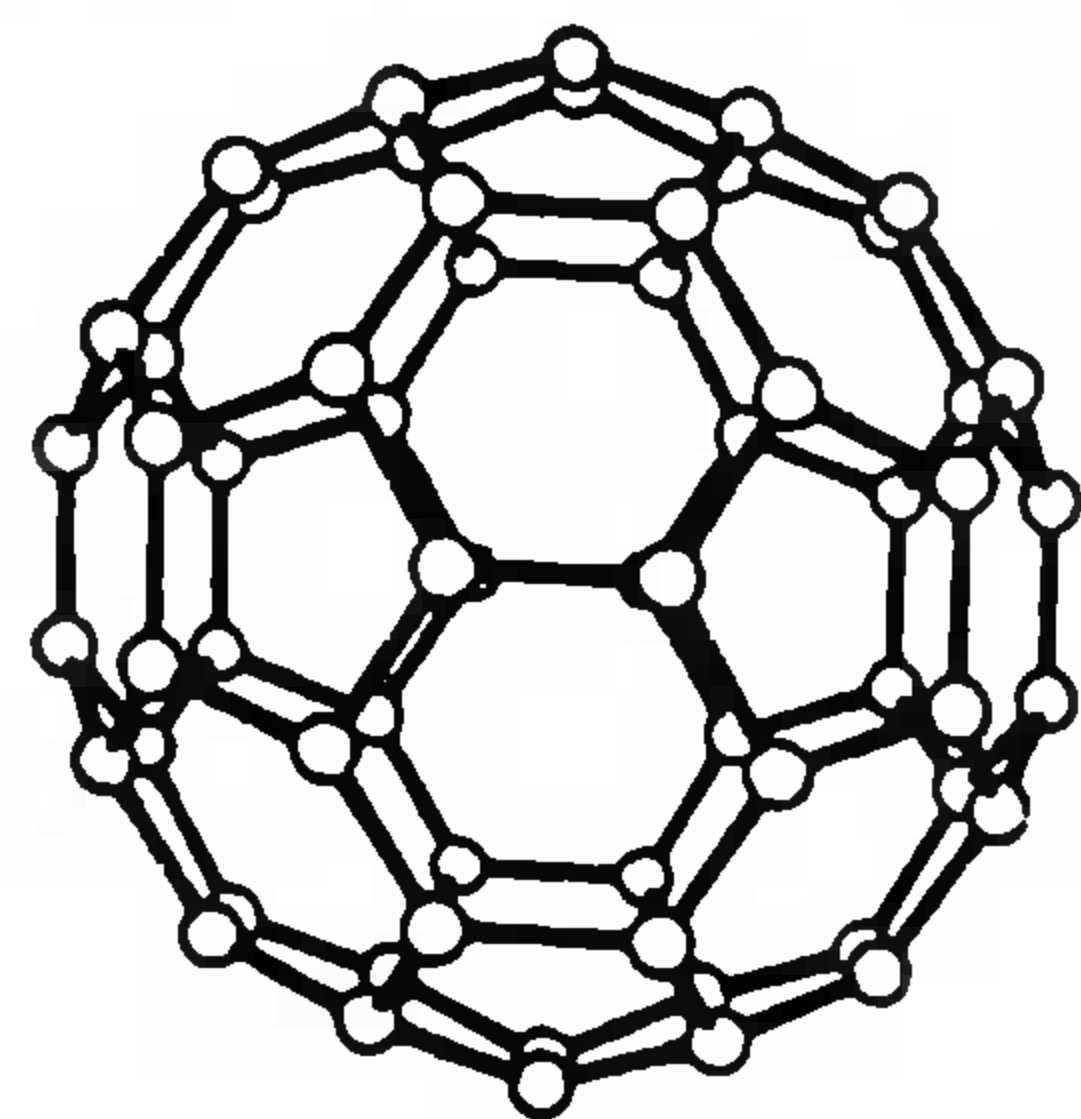
可见  $\text{pH}=8$  时,  $\text{I}_2$  能氧化  $\text{HAsO}_2$ ,而且实际上反应进行得也很完全,所以可以用于定量分析。当然,反应中碱性不能太大,因为在碱性溶液中  $\text{I}_2$  将发生歧化。实际操作时,为了保持溶液呈中性,还要适当加一些  $\text{NaHCO}_3$ ,以便中和由反应产生的  $\text{H}^+$ 。

V A 族的锑( $\text{Sb}$ )和铋( $\text{Bi}$ )是金属元素,除了常见氧化态仍和 N、P、As 相似为 +3 和 +5 之外,其他性质就很少相似了。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  属两性氧化物,以碱性为主。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  则是可溶于盐酸而不溶于  $\text{NaOH}$  的碱性氧化物了。V A 族元素中, N 和 P 的氧化物为酸性, As 和 Sb 的氧化物为两性, Bi 的氧化物则为碱性, Sb、Bi 和 p 区 IV 族的金属元素 Ge、Sn、Pb, 以及 III A 族的 Ga、In、Tl 有更多的相似性。

## 15.2.6 碳(C),硅(Si),硼(B)——ⅣA和ⅢA族的非金属元素

## 1. 碳

碳是一个很特殊的元素,它的价电子是  $2s^2 2p^2$ , 2 个 p 电子自旋量子数相同,还有一个空的 p 轨道,1 个 s 电子可以被激发到 p 轨道上,然后形成  $sp^3$  杂化轨道,并呈四面体向成键,可以和其他 C 原子相连,也可以和 H、O、N、S、Cl 等其他元素的原子相连,形成一系列的直链有机化合物。它也可以  $sp^2$  杂化轨道形成呈平面六边形 C—C 环状化合物,这个六元环与其他功能团相连接,形成了一系列芳香族化合物。现在已知的 3000 多万种化合物中,90% 以上是含碳的有机化合物,也可以说有机化学就是“碳的化学”,这是其他 100 多种元素没有任何一种能与之相比的。人们现在只是把 CO、CO<sub>2</sub>、碳酸盐等最简单的含碳化合物归入无机化学,其他含碳化合物都归类为有机化学。1985 年 Kroto 和 Smalley 等人用激光照射石墨时,通过质谱法检测到了 C<sub>60</sub> 分子。受建筑学家 Buckminster Fuller 用五边形、六边形构成球形薄壳建筑的启发,经多方研究测定这 60 个碳原子是由 12 个五边形和 20 个六边形组成了 32 面体,颇像足球状(如右图所示),它所用杂化轨道似介于  $sp^2$  和  $sp^3$  之间,约为  $sp^{2.28}$ 。随后又发现一系列这类分子,碳原子数可以由 32 至几百,现在认为它们都是碳的同素异形体,取名富勒烯(fullerenes),也称足球烯(footballene)。它们的球面上可以加成各种基团,空腔内还可容纳大小合适的单个原子,将生成多种多样的新型化合物。



## 2. 硅

硅位于碳的下一个周期,同属ⅣA族,虽然 Si 原子本身也有  $sp^3$  杂化轨道成键的四面体结构,但因 Si—Si 键很弱, Si—H 也不很强,只有 Si—O 键最强,每个 Si 周围可以连接四个 O,而每个 O 又可以连接两个 Si,所以常见的含硅化合物,以“Si—O”为骨干。

表 15.9 碳硅若干键热的比较

	C—C	C—H	C—O	Si—Si	Si—H	Si—O
键热/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	344	415	343	197	320	368

硅的化学就不像碳那样复杂多变,但以硅氧为骨干的硅酸盐也有其本身的特点。各种硅酸盐的共性是在水中溶解度小,耐高温、耐腐蚀、非导体。当然还有各自的特性,如长石很坚硬可作建筑材料,云母成片状是电子器件中的绝缘材料,石棉成丝状,织成石棉布是耐火防火材料。这些物质的主要成分是 Si、Al 和 O,但性质很不同,按传统的含氧酸盐分类正、偏、焦等不能表明其性质的不同,矿物学家曾从使用的角度,按密度、硬度的不同,分为轻硅酸盐、重硅酸盐或从外观及解理性质的不同分为链型、层型及架型,但都未涉及其内在的结构。到 20 世纪 30 年代,结晶化学工作者用 X 射线为工具,测定了一系列硅酸盐的结构,归纳起来,以硅氧四面体为基本单位(Al 可以取代部分硅的位置成铝硅酸盐)。按硅氧四面体结合方式的不同,可分为四大类:

**有限硅氧团** 单个的硅氧四面体  $SiO_4^{4-}$ ,或 2 个四面体共用 1 个顶点的  $Si_2O_7^{6-}$ ,或 3 个四面体各有 2 个共用的顶点  $Si_3O_9^{6-}$ ,金属正离子和这些负离子结合成晶体,如锆英石( $ZrSiO_4$ )、镁橄榄石( $Mg_2SiO_4$ )、钪硅石( $Sc_2Si_2O_7$ )等。



**链型** 硅氧四面体中的 2 个氧原子分别与其他四面体共用, 连接成一个长链, 在此 Si 和 O 之比为 1 : 3, 可写成  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ , 如透辉石  $[\text{MgCa}(\text{SiO}_3)_2]$  属此类, Mg 和 Ca 正离子位于链与链之间, 其外貌有明显的条纹。

**层型** 硅氧四面体中有 3 个氧原子分别与其他四面体共用, 连接成片状, 其中 Si : O 为 1 : 2.5, 即  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$ , 白云母  $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$  属于此类, 其中 1/4 的 Si 为 Al 所取代, 正离子  $\text{K}^+$  和部分  $\text{Al}^{3+}$  位于层间, 电荷则由  $\text{OH}^-$  平衡。

图 15.1 是几种硅酸盐中硅氧四面体的结构示意图。

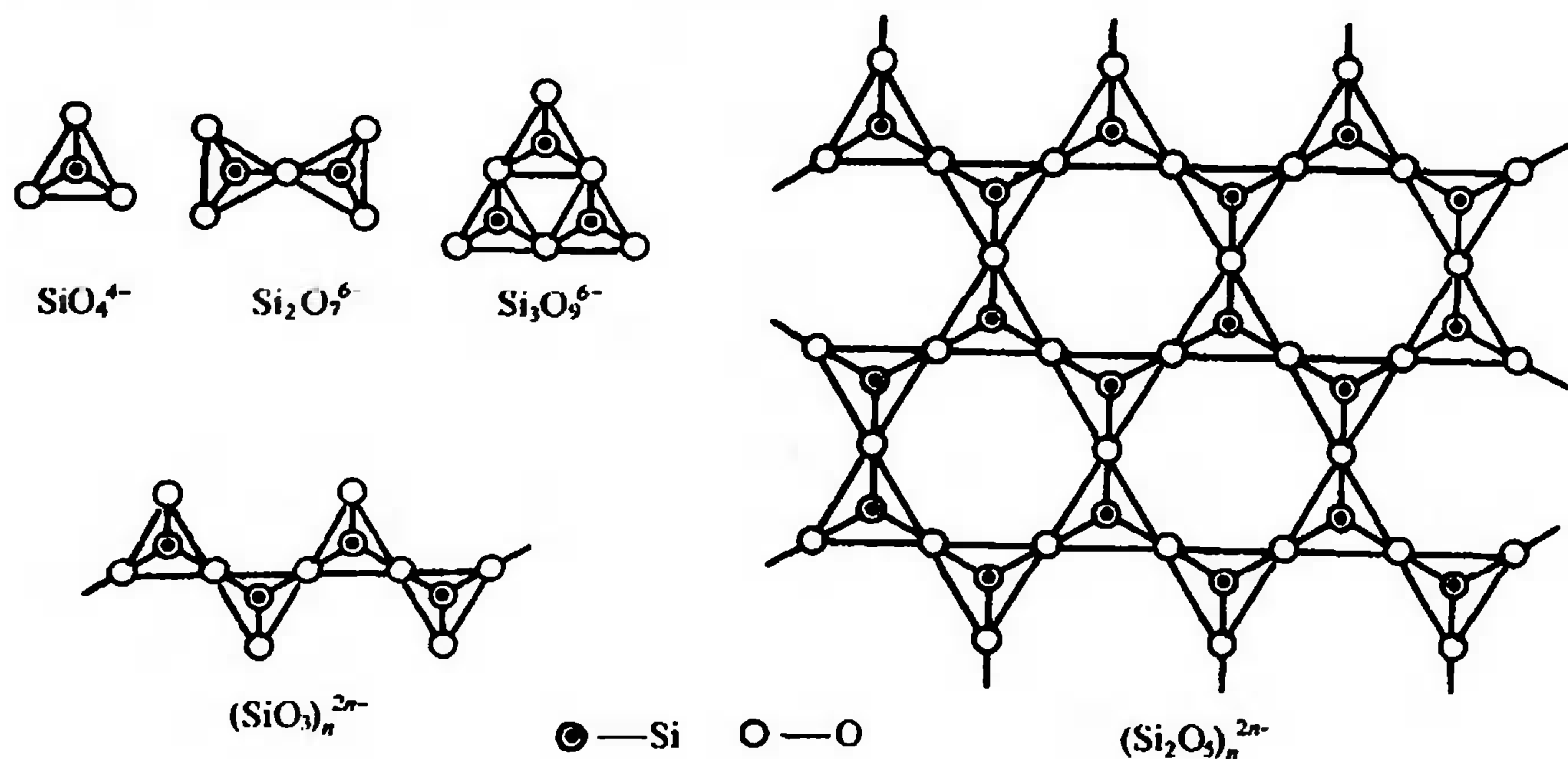


图 15.1 各种硅酸盐阴离子的结构示意图

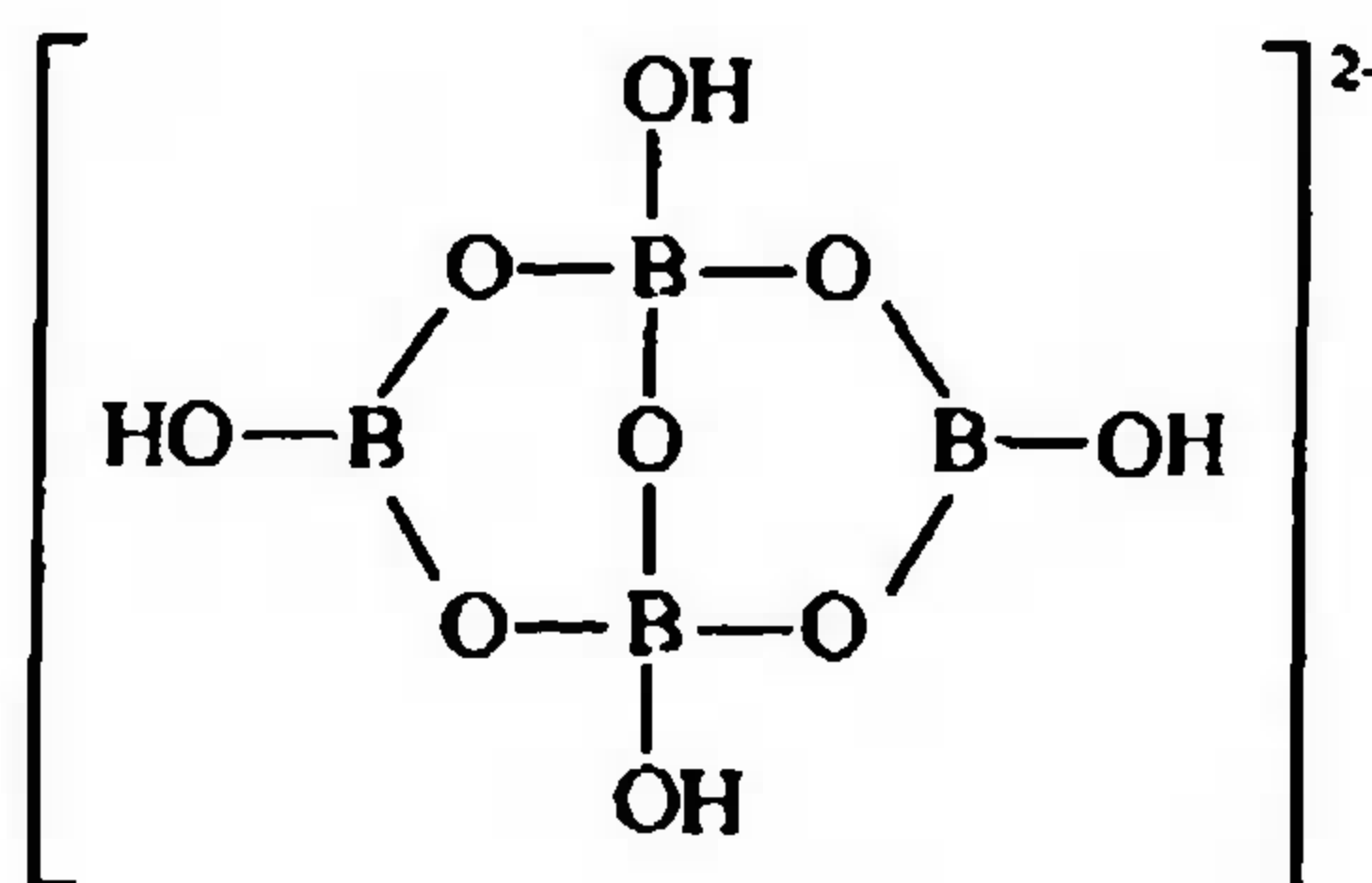
**骨架型** 硅氧四面体中的 4 个氧原子全都是与其他“ $\text{SiO}_4$ ”共用, 连成骨架型结构, 其中 Si : O 为 1 : 2, 即  $(\text{SiO}_2)_n$ , 石英就是  $\text{SiO}_2$  骨架结构[见图 13.16 (b) 及 (b')], 钾长石的化学式为  $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ , 其中有 1/4 的硅位置为 Al 所取代, 不平衡的电荷则由钾离子插在空隙中补足。

硅的重要性还在它的半导体性能, 超纯单晶硅是电脑芯片基质材料, 电脑业的发源地取名“硅谷”。超纯硅的制备见 15.6.5 节。

碳和硅虽然都容易形成四价化合物, 但性质却并不相似, 如  $\text{CO}_2$  是气体,  $\text{SiO}_2$  是固体,  $\text{CH}_4$  稳定,  $\text{SiH}_4$  不稳定,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  存在于水溶液中,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  不溶于水,  $\text{CCl}_4$  不水解,  $\text{SiCl}_4$  容易水解等。

### 3. 硼

p 区还有一个非金属, 是 III A 族的硼(B), 它和同族的铝相比, 一是非金属, 一是金属, 物理性质、化学性质都不相似, 而与右下角的硅比较相似些, 这是对角规则的又一例。硼在自然界的储量不多, 有人把它归入“稀有”之列, 我国西部尤其在青海西藏干旱地区有大量矿藏, 主要矿石为硼砂(四硼酸钠)矿, 四硼酸钠可溶于水, 重结晶即可得相当纯的四硼酸钠, 根据结晶温度不同可得到  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  晶体, 也可得到  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。左图所示为阴离子  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$  的结构简式。

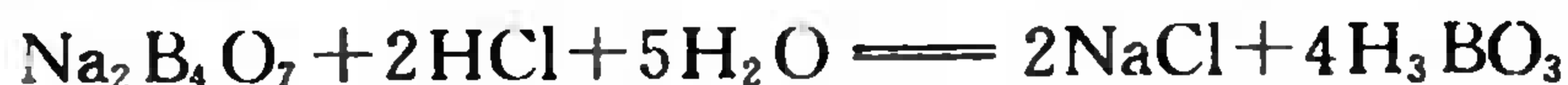


在  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$  的结构中, 既有“ $\text{BO}_4$ ”四面体, 又有“ $\text{BO}_3$ ”平面三角形, 即 B 可以有三配位, 也可以有四配位, 在其他硼酸盐中也有这类情况。“ $\text{BO}_4$ ”四面体和“ $\text{SiO}_4$ ”四面体相似, 但只有“ $\text{BO}_3$ ”而没有“ $\text{SiO}_3$ ”平面三角形,  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$  则是由  $n$  个“ $\text{SiO}_4$ ”共



用顶角而成的长链,而不是平面三角形。

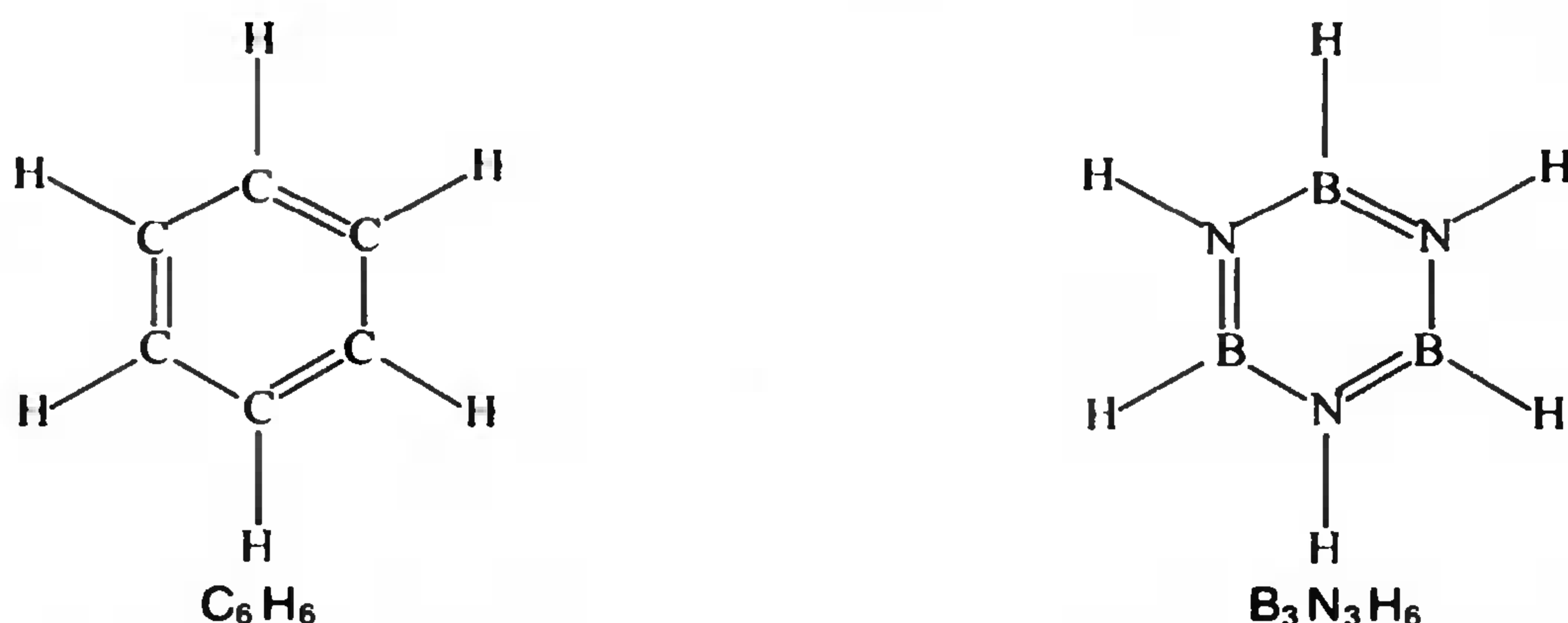
热的浓的硼砂溶液和过量 HCl 起反应,冷却后即可析出硼酸  $\text{H}_3\text{BO}_3$  :



从形式上看,硼酸似乎是三元酸,但其实它是一元弱酸:



硼和右边的碳也有些类似之处,如硼能和氢形成一系列硼氢化物,如  $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{B}_4\text{H}_{10}$ 、 $\text{B}_5\text{H}_9$ 、 $\text{B}_5\text{H}_{11}$ 、 $\text{B}_6\text{H}_{10}$ 、 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  等,它们被称之为硼烷,以表示与碳烷烃相似。这些硼烷在空气中燃烧能生成  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  并大量放热;和 HCl 能发生取代反应生成如  $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$  等。但 B 比 C 少一个电子,借用对碳氢化合物结构的认识去考查硼烷时曾遇到了许多问题,对化学键概念提出不少挑战。在研究硼氢化合物的过程中还发现了  $\text{BH}_4^-$ ,几乎所有的金属都能和它形成化合物,如  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 、 $\text{LiBH}_4$  等,随后又发现了  $\text{AlH}_3$ ,这些都具有特殊用途的还原剂。C 位于 B 和 N 之间,将 B 和 N 取代了 C 的位置生成氮化硼(BN),它的性质与石墨很相似,还有  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  和  $\text{C}_6\text{H}_6$  的性质也很相似,被称之为“无机苯”。下图是  $\text{C}_6\text{H}_6$  和  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  的结构示意:



总之,p 区非金属中卤族、氧族相似性较大,规律性也较强。而左上角的 B、C 和 Si、N 和 P 相互之间虽有相似,但更多的还是各有特色。

### 15.2.7 p 区金属

共 10 种,其中铝(Al)为常见,钋(Po)是镭的蜕变产物,为放射性元素,其他 8 种连同砷(As)在内的 9 种元素,有相似的化学性质和变化规律,但其重要性不能和铝相提并论,以下先单独介绍铝元素。

#### 1. 铝

铝在地壳中的丰度仅次于氧和硅,而居金属之首。金属铝有许多重要用途,它的导电能力虽略小于铜,但铝又轻又便宜,在地壳中储量比铜多得多,所以有些场合的电线电缆可用铝代铜。纯铝比较软,展延性、可塑性好,但强度不高,适当掺入 Cu、Mn、Mg 或 Si 等制成的合金,不仅增加强度,并且增加耐腐蚀性,可用于飞机、汽车制造业,也用于建筑业。

在自然界大部分的铝是以铝硅酸盐的形式存在,如高岭土  $[\text{H}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 、正长石  $[\text{KAlSi}_3\text{O}_8]$  等,因 Al 和 Si 分离的困难,所以不宜做炼铝的原料。单独氧化铝的矿石有铝矾土  $[\text{AlO}(\text{OH})]$ 、刚玉( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )等,其中铝矾土是炼铝的工业原料,刚玉则是天然的晶态氧化铝,颜色白如玉,硬度仅次于金刚石,所以取名为刚玉,宜作轴承、磨料等。含少量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  显红色,称红宝石;含少量  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (或  $\text{FeO}$ ) 及  $\text{TiO}_2$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  显蓝色,称蓝宝石。不少精密仪器需要用这类宝石,靠天然储藏不能满足需要,现已有成熟的人工制造技术。

氧化铝的化学式是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,看来很简单,其实因制备条件的不同可以有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\theta$  等多种

形式,相互间性质差别也很大。刚玉就是  $\alpha$  型的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,作为催化剂载体或吸附剂用的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  则是  $\gamma$  型的,它具有许多孔隙,1 g  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的小孔表面面积在  $200\sim 600\text{ m}^2$  之间。按用途不同,还可有不同的孔径分布。总之,纸上写个化学反应式,判别反应进行的可能性,估计反应条件等等是必要的,但具体实现这个反应并得到符合要求的产品还必需经过一番详尽的研究才行。

## 2. 金属镓(Ga),铟(In),铊(Tl)和锗(Ge)

这些元素位于 p 区左下方,为**分散元素**。它们在自然界高度分散,几乎没有集中的矿石,如在煤中含锗量约为 10 万分之 1,在铝矾土中含镓量约为  $3\times 10^{-5}$ ,高度分散给提炼带来很大困难,对它们的研究应用也就较少。20 世纪 40 年代随着半导体工业的迅速发展,促使人们积极开展分离提纯和分析等方面的研究。燃煤烟囱的烟道灰中,Ge 可富集到  $10^{-3}\sim 10^{-2}$ 。作为半导体材料的锗,其纯度要求在 99.9999% 以上,还要制成单晶体,这是十分复杂艰巨的工作,有了晶体,还要一端掺入纯 Ga 原子成 p 型,另一端掺入 As 原子成 n 型,连接成 p-n 结。后来发现,同族的 Si 也有类似功能,硅芯片的出现,才有了普及电脑的数码时代。GaAs、InSb 等也都是很重要的半导体化合物。

## 3. 锡(Sn),铅(Pb),锑(Sb),铋(Bi)

这些元素是**低熔点合金**的主要成分。例如电路保险丝使用的伍德合金,其成分约为 Bi 50%、Pb 25%、Sn 13%、Cd 12%,熔点  $71\text{ }^\circ\text{C}$ ,常用的焊锡是铅锡合金,铅锡比例约为 50%,按用途不同实际比例会有所不同。

p 区这些金属元素的化合物中若只是 p 电子参与成键的,则显低价;s 电子和 p 电子都参与成键时,则为高价。下表以氧化物为例。

表 15.10 高价、低价氧化物

	Ⅲ A $s^2p^1$	Ⅳ A $s^2p^2$	V A $s^2p^3$
低价	$\text{Ga}_2\text{O}$ $\text{In}_2\text{O}$ $\text{Tl}_2\text{O}$	$\text{GeO}$ $\text{SnO}$ $\text{PbO}$	$\text{As}_2\text{O}_3$ $\text{Sb}_2\text{O}_3$ $\text{Bi}_2\text{O}_3$
高价	$\text{Ga}_2\text{O}_3$ $\text{In}_2\text{O}_3$ $\text{Tl}_2\text{O}_3$	$\text{GeO}_2$ $\text{SnO}_2$ $\text{PbO}_2$	$\text{As}_2\text{O}_5$ $\text{Sb}_2\text{O}_5$ $\text{Bi}_2\text{O}_5^*$

\*  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  是否存在尚无定论,若确实存在也是很很不稳定的,但 +5 价的铋酸盐是存在无疑的,如  $\text{NaBiO}_3$  是一种有用的强氧化剂。

位于第六周期的 Pb 和 Bi 因受 La 系收缩的影响,  $6s^2$  不易参与成键,所以它们的低价化合物比较稳定,而高价化合物如  $\text{PbO}_2$  和  $\text{NaBiO}_3$  都有很强的氧化性。而位于第四周期、第五周期的低价化合物,如  $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{NaAsO}_2$  则是实验室常用的还原剂。

Ⅲ A、Ⅳ A 族氧化物的酸碱性递变和 V A 族相似,由上而下酸性减弱,碱性增强,如碳酸、硅酸为弱酸,而锗、锡、铅的氢氧化物都是两性,并且碱性依次增大。

## 15.2.8 稀有气体

位于周期表的最右侧,第 18 列,零族:氦(He)、氖(Ne)、氩(Ar)、氪(Kr)、氙(Xe)、氡(Rn)。它们的价电子构型为  $ns^2np^6$ ,稳定的八电子结构。位于第 1 周期的氦(He)虽无 p 电子,但它的  $1s^2$  也是稳定电子结构,它的性质和氖氩等相似,而与Ⅱ A 族的  $ns^2$  迥然不同,所以氦位于零族是恰当的。19 世纪末,周期律已经发现,大多数元素的原子量已经确定,人们已开始研究原子的结构。英国物理学家 L. Rayleigh 在精确测定 N 的原子量时,发现了一个新的



问题：分离空气所得氮气的密度是  $1.2572 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，而 NO 或  $\text{NH}_3$  等分解所得氮气的密度则为  $1.2508 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，两者差别虽然仅在小数点后第 3 位，但已超出实验误差范围，原因何在？Rayleigh 在“Nature”杂志上公布反复试验的结果，引起了英国化学家 W. Ramsay 的兴趣，他俩合作，认为空气中可能含有比氮气、氧气重的元素，他们用两种不同的方法研究空气组成：一种方法是将干燥空气和氧气混合，通过电火花生成氮氧化物，并用碱液吸收，再用红热的铜除去剩余的氧，如此反复多遍，空气中的氮和氧应该都已除去，结果总是还剩少量气体，化学性质很不活泼。另一实验是用干燥剂除空气中的  $\text{H}_2\text{O}$ ，碱液除去  $\text{CO}_2$ ，红热的铜除  $\text{O}_2$ ，镁条燃烧除  $\text{N}_2$ ，最后也是剩下少量不活泼气体，经物理学家 Crooks 分光镜检查发现有 200 多条明线，和当时已知的其他气体光谱显然不同。1894 年在英国召开的科学家代表大会上，获得世界公认的这种新元素取名为 Argon，意指“懒惰”、“迟钝”，元素符号为 Ar，中文译名为氩。这个发现被誉为第 3 位小数的胜利，明察秋毫的胜利。测定其原子量为 39.9，当时的周期表是按原子量递增排列的，那么 Ar 应位于 K(39.1) 和 Ca(40.1) 之间。但从化学性质看 K 和 Ca 的位置各得其所，Ar 插不进去，因而认为可能位于 Cl 与 K 之间比较合适。Cl 是非金属 K 是金属，两者之间有一个不活泼的元素作为过渡。但 Ar 和 K 原子量次序 (Cl 35.5, Ar 39.9, K 39.1) 为什么颠倒？这个问题直到 20 世纪 30 年代认清原子核外电子排布之后才获明确答案，Cl、Ar、K 原子序数依次为 17、18、19，Ar 位于 Cl 和 K 之间是完全正确的，原子量的颠倒是因为  $^{40}\text{Ar}$  丰度最大，而 K 中是  $^{39}\text{K}$  丰度最大。

当时 Mendeleev 指出：既然 Cl 和 K 之间有 Ar，那么 F 和 Na 之间、Br 和 Rb 之间、I 和 Cs 之间也应有不活泼气体元素。随后 Ramsay 仔细研究空气液化后的残余气体，很快先后发现了氪 Krypton，意指“隐藏”，符号是 Kr；氖 Neon 意思是“新的”，符号是 Ne；氙 Xenon，意思是“陌生”，符号 Xe。Ramsay 又根据光谱实验证明铀矿放出的不活泼气体和 1868 年太阳光谱中发现的新元素相同，也是一种不活泼气体，命名为氦 Helium，意思是太阳，符号是 He。1900 年 F. E. Dorn 和 Ramsay 合作从镭的放射性产物中发现了又一种不活泼气体，它具有放射性，命名为氡 Radon，意为“有荧光”，符号为 Rn。前后五六年间，周期表右侧添了一族新元素，证实了 Mendeleev 的预言，这是化学史里精彩的一页。

这些元素的第一电离能较高，分别位于同周期元素之首(图 11.24)。它们的不活泼性曾使人们误认为这些元素只存在单原子分子而没有化合物，因此被叫做“惰性气体”(inert gas) 或“钝气”。半个多世纪之后，年轻的英国化学家 N. Bartlett 受到  $\text{O}_2$  能和  $\text{PtF}_6$  化合生成  $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$  的启发，联想到 Xe 的第一电离能 ( $1170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 要比  $\text{O}_2$  的第一电离能 ( $1177 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 小些，而理论计算  $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$  的晶格能又比  $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$  的大了  $42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，所以他想 Xe 与  $\text{PtF}_6$  有可能起反应生成  $\text{XePtF}_6$ 。1962 年 Bartlett 在实验室制得了稳定的橙黄色固体  $\text{XePtF}_6$ ，这是人类获得的第一个惰性气体化合物，不久又合成了  $\text{XeRuF}_6$  和  $\text{XeRhF}_6$ 。至今，这类零族元素的化合物已合成了几百种，还测定了它们的结构，其中氙的化合物最多，如  $\text{XeF}_2$ 、 $\text{XeF}_4$ 、 $\text{XeF}_6$ 、 $\text{XeCl}_2$ 、 $\text{XeCl}_4$ 、 $\text{XeBr}_2$ 、 $\text{XeO}_3$ 、 $\text{XeO}_4$ 、 $\text{XeOF}_4$ 、 $\text{Xe}_2\text{O}_2\text{F}_2$  以及含氧酸盐 ( $\text{HXeO}_4^-$ 、 $\text{XeO}_6^{4-}$ 、 $\text{XeO}_3\text{F}^-$ ) 等等。氪、氩的化合物都已制得，如  $\text{KrF}_2$ 、 $\text{RnF}_2$ 、 $\text{RnF}_6$  等。氦、氡的化合物虽然至今尚未制得，但有些学者从理论上认为有制成某些化合物的可能性，并设想了一些合成途径。于是，惰性气体改名为稀有气体了。



## (The Elements of d Block)

[illegible]

d 区元素从左至右原子序数递增, 增加的电子依次进入  $(n-1)d$  亚层, 对  $ns$  电子具有较强的屏蔽作用, 所以原子半径减小的幅度总体上小于主族元素 (见图 11.23)。镧系收缩导致第五、六周期的同族元素半径差别特别小 (见图 15.3), 其他性质也非常相似, 矿物往往共生, 分离困难。

第 11 和 12 列的铜族(ⅠB)和锌族(ⅡB)的价电子构型为  $(n-1)d^{10}ns^{1\sim 2}$ 。其中  $s^2p^6d^{10}$  是稳定

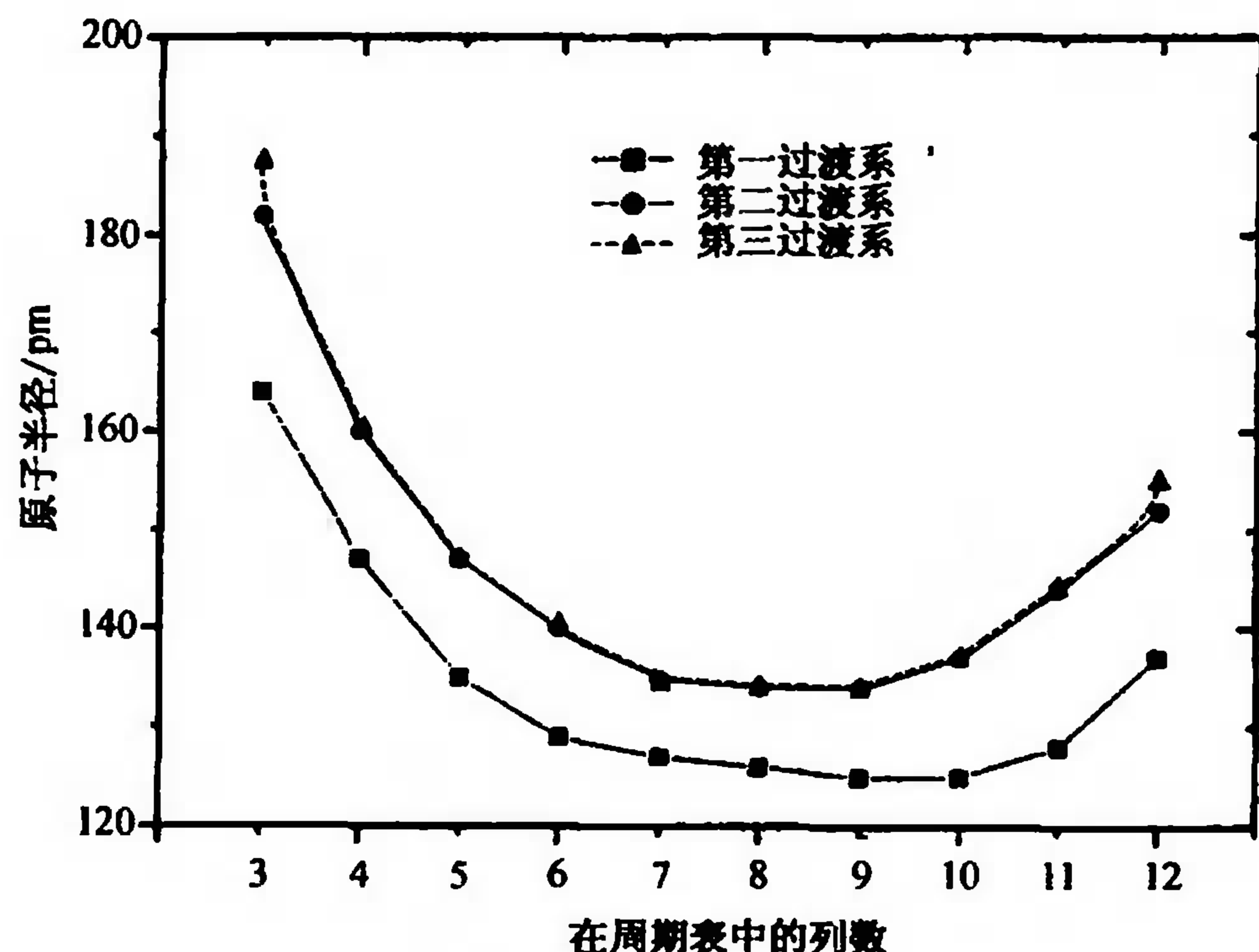


图 15.3 d 区元素的原子半径

的 18 电子构型,它们有  $ns$  电子,有点像 s 区元素,虽然有 d 电子的影响,但又与其他 d 区元素不尽相似,所以有人建议把它们另列为 ds 区元素。从图 15.3 曲线看 IB 和 IIB 元素的原子半径不是减少而是略为增大。从表 15.11 数据看,除 IB 和 IIB 族金属外,其他 d 区元素的熔点都比较高,多数在  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上,尤以 VIB 族金属为甚。同族中从上到下熔点一般都呈增高的趋势,第六周期 VIB 族的钨(W)是熔点最高的金属,其熔沸点分别高达  $3422\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $5927\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。而 IIB 族金属熔点都较低,而且从上到下呈递减的趋势。汞(Hg)的熔沸点分别为  $-38.84\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $357\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,是惟一在室温下呈液态的金属。汞在室温下蒸气压较大,所以必须储存在密闭容器中或者加水封保存,在使用中也要特别小心,以免其挥发,被人体吸收而造成汞中毒,危害人体健康。

表 15.11 d 区元素的熔点 ( $^{\circ}\text{C}$ ) 和密度 ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) (298 K)

III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B
Sc 钪 1541 2.99	Ti 钛 1668 4.54	V 钒 1910 6.11	Cr 铬 1907 7.19	Mn 锰 1246 7.44	Fe 铁 1538 7.87	Co 钴 1495 8.90	Ni 镍 1455 8.90	Cu 铜 1085 8.96	Zn 锌 419.5 7.13
Y 钇 1522 4.47	Zr 锆 1855 6.51	Nb 铌 2477 8.57	Mo 钼 2623 10.22	Tc 锝 2157 11.50	Ru 钌 2334 12.37	Rh 铑 1964 12.41	Pd 钯 1555 12.02	Ag 银 962 10.50	Cd 镉 321.1 8.65
La 镧 918 6.145	Hf 铪 2233 13.31	Ta 钽 3017 16.65	W 钨 3422 19.30	Re 铼 3186 21.02	Os 锇 3033 22.59	Ir 铱 2446 22.42	Pt 铂 1768 21.45	Au 金 1064 19.32	Hg 汞 -38.84 13.55

d 区金属的密度比 s 区和 p 区金属大得多,多数在  $6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以上,尤其是第六周期镧以后元素的单质密度特别大,其中锇(Os)的密度高达  $22.59\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,是最重的金属。一般来

说,核电荷增大,半径减小,则金属原子间作用力增大,其熔沸点和密度都相应增加。第五、六周期同族元素核电荷数相差32,而半径却相差不多,因此第六周期元素金属原子间的相互作用明显增大,从而导致它们的熔沸点特别高,密度特别大。此外,ⅢB至Ⅷ族金属硬度一般都较大,其中铬是最硬的金属。

d区元素化合物呈现多姿多彩的颜色,例如 $\text{TiO}_2$ (白)、 $\text{V}_2\text{O}_5$ (红)、 $\text{CrO}_3$ (暗红)、 $\text{Mn}_2\text{O}_7$ (紫红);同一种元素,氧化态不同时,颜色也不同,如钒(V)元素在水溶液中随酸度不同,价态不同,颜色多变, $\text{VO}_2^+$ (黄)、 $\text{VO}^{2+}$ (蓝)、 $\text{V}^{3+}$ (绿)、 $\text{V}^{2+}$ (紫);同一种元素,相同的氧化态,酸度不同,颜色不同,如 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (橙)、 $\text{CrO}_4^{2-}$ (黄);同一种元素,不同的配体,颜色不同,如 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ (黄)、 $\text{Fe}(\text{NCS})_6^{3-}$ (血红)、 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (绿)、 $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ (深蓝);化学式相同的异构体,颜色也不同,如 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 顺式(棕)、反式(浅黄)。它们之所以呈现五颜六色,d-d跃迁吸收能量恰好在可见光区是其内在原因之一。

d区虽然都是金属元素,但它们的氧化物的水合物,除ⅢB的钪(Sc)、钇(Y)明显显碱性之外,其他都以两性为主,最高价态的化合物可以呈酸性,酸碱性的递变趋势与主族元素相似。如第四周期第ⅢB至ⅧB族

$\text{Sc}(\text{OH})_3$	$\text{Ti}(\text{OH})_4$	$\text{H}_3\text{VO}_4$	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	$\text{HMnO}_4$
弱碱	两性	两性	酸性	酸性
	(碱性为主)	(酸性为主)		

在d区30种金属元素中,ⅢB族和第四周期的元素比较活泼,它们虽然不和水作用,但能和稀酸作用放出 $\text{H}_2$ (Cu除外)。第五、六周期元素则比较稳定,例如铂(Pt)只溶于王水,钽(Ta)只溶于 $\text{HNO}_3$ 和HF的混合酸,这都是氧化和配合共同作用的效果。

d区金属在高温可以和一些体积小的非金属如N、B、Si、C等形成间隙化合物,如TiN、WC、 $\text{W}_2\text{C}$ 等,是耐腐蚀、耐高温、耐磨的高硬度特种材料。d区金属与金属之间可以形成各式各样性能的合金,Cr、Mn、Ni、Co、Cu等都是特种钢的成分。还应提及, $\text{H}_2$ 体积小,可被金属吸附在晶体的孔隙之间而并不改变晶体的结构,如镍(Ni)及其合金吸氢能力很强,是优质的贮氢材料。

d区元素因s电子和d电子都能参与成键,在化合物中常见氧化态种类多,并且氧化数是连续的(见表15.12),而p区元素化合物中的常见氧化数则是间隔式的。

d区元素容易作为中心原子形成配合物,这一点和主族金属元素有很大的差别,因为它们有空着的 $(n-1)d$ 轨道,而能量和 $ns$ 、 $np$ 差得不很多,容易形成多种杂化轨道。

以下再具体介绍一些常见的与d区元素有关的氧化还原剂、配合物以及ds区元素。

### 15.3.1 氧化态的多样性

与s区和p区元素不同,由于d区元素的 $(n-1)d$ 电子和 $ns$ 电子均可参与成键,所以多数元素存在连续可变的多种氧化态。除Ⅷ族的Fe、Co、Ni等元素外,其他元素的最高氧化数一般与其族数相同,而IB的元素氧化数可高于其族数。在一些金属有机化合物中,过渡元素的氧化数可以为0。d区元素的常见氧化态列于表15.12中,排黑体的为常见氧化态。



表 15.12 d 区元素在化合物中的氧化态

元 素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
氧化态	+3	+4 +3 +2	+5 +4 +3 +2 0	+6 +5 +4 +3 +2 0	+7 +6 +5 +4 +3 +2 0	+6 +5 +4 +3 +2 0	+4 +3 +2 0	+3 +2 0	+2 +1	+2
元 素	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
氧化态	+3	+4 +3	+5 +4 +3	+6 +5 +4 +3 +2 0	+7 +6 +5 +4 +3 +2 0	+8 +7 +6 +5 +4 +3 +2 0	+6 +5 +4 +3 +2 0	+4 +3 +2 0	+3 +2 +1	+2
元素	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
氧化态	+3	+4 +3	+5 +4	+6 +5 +4 +3 +2 0	+7 +6 +5 +4 +3 +2 0	+8 +7 +6 +5 +4 +3 +2 0	+6 +5 +4 +3 +2 0	+6 +5 +4 +2 0	+5 +3 +1	+2 +1

在酸性介质中，第一过渡系ⅢB～ⅧB族元素从左至右最高氧化态依次升高，其最高氧化态的标准电极电势依次增大，氧化性依次增强(如表 15.13 所示)。其中， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{MnO}_4^-$  是常用的氧化剂。

表 15.13 第一过渡系ⅢB～ⅧB族元素高氧化态的标准电极电势

电极反应	电极电势
$\text{Sc}^{3+} + 3\text{e} \longrightarrow \text{Sc}$	-2.03 V
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.1 V
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e} \longrightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1.0 V
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e} + 14\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.23 V
$\text{MnO}_4^- + 5\text{e} + 8\text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51 V

1. Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)的相互转换

铬(Cr)的常见氧化数为+3 和+6。+3 氧化数的 Cr 在酸性溶液中一般以  $\text{Cr}^{3+}$  的形式存在，可以与  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等形成配合物；在碱性溶液中，则生成  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉淀。 $\text{Cr}(\text{OH})_3$  具有两性，在过量强碱存在时会溶解得到亚铬酸根离子 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  或  $\text{CrO}_2^-$ 。



何由  $\text{MnO}_2$  制备  $\text{KMnO}_4$ , 可参阅相关部分(15.6.3 节)。

位于第五周期 Mn 的同族元素锝(Tc)是放射性元素, 1937 年用铀原子核轰击钼片时发现锝, 它是实验室里人工合成的第一个新元素, 取名 technetium 外文意思就是“人造的”, 到 20 世纪 60 年代, 化学家从 3.5 kg 沥青铀矿中提炼得到了  $1 \times 10^{-9} \text{g}$  的  $^{43}\text{Tc}$ , 此后人们把它列入天然放射性元素, 不再作为人造元素了。

ⅧB 族还有一个成员铼(Re), 它在地壳中不仅少又很分散, 主要分散在钼矿中, 钼与铼处于斜角线位置。其丰度小于氦(He)、氖(Ne)等稀有气体。化学性质和 Mn 相似, 可以有 +2 至 +7 各种氧化态的化合物。高铼酸  $\text{HReO}_4$ , 显强酸性和强氧化性, 文献报导过  $\text{KRe}$  和  $\text{LiRe}$  的存在, 其中 Re 为 -1 价, 这是过渡元素中罕见的情况, 原因尚不清楚。

### 15.3.2 d 区元素配位化合物

与 s 区及 p 区金属不同, d 区元素含有未充满的 d 轨道。未充满的 d 轨道可与外层的 s 和 p 轨道形成能量相对较低、成键能力较强的杂化轨道, 因此, d 区元素的离子和原子都可形成配位化合物, 可形成配位数为 2、3、4、5、6, 甚至更高的配合物。由于存在未充满的 d 轨道, d 电子的跃迁导致大部分 d 区元素的配位化合物都有颜色, 未成对的 d 电子使得这些配合物多为顺磁性。第Ⅷ族的铁系和铂系元素以及 ds 区的铜族和锌族元素的配合物的详细研究, 对配位化学理论的形成和发展有重要作用。配合物是过渡元素的一类重要的化合物, 在许多领域都有重要的应用。

#### 1. $\text{Fe(II)}$ 和 $\text{Fe(III)}$ 的配合物

氧化数为 +2 和 +3 的铁离子都可与卤素和类卤离子(如  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ )、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等许多配体形成配合物。

黄血盐( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 亚铁氰化钾)和赤血盐( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 铁氰化钾)也许是最早被人们认识和利用的铁的配位化合物。在水溶液中, 前者与  $\text{Fe}^{3+}$ , 后者与  $\text{Fe}^{2+}$  反应都生成蓝色的沉淀, 分别被称为普鲁士蓝(Prussian Blue)和滕氏蓝(Turnbull's Blue), 过去它们都被用做蓝色染料。这两个反应常被用于  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  的鉴别。X 射线结构分析证明, 实际上普鲁士蓝和滕氏蓝是同一种物质, 不仅具有完全相同的化学组成  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 其结构也完全相同<sup>①</sup>,  $\text{Fe(II)}$ 、 $\text{Fe(III)}$  和  $\text{CN}^-$  的空间位置如图 15.4 所示。 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  分别占角,  $\text{CN}$  占边。其中, N 原子与  $\text{Fe(III)}$  键合, C 原子与  $\text{Fe(II)}$  键合,  $\text{K}^+$  则间隔地位于立方体中心, 可以看到  $\text{K} : \text{Fe} : (\text{CN})$  为 1 : 2 : 6 的关系。 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  中存在氧化数不同的铁原子, 称做同素异价化合物。

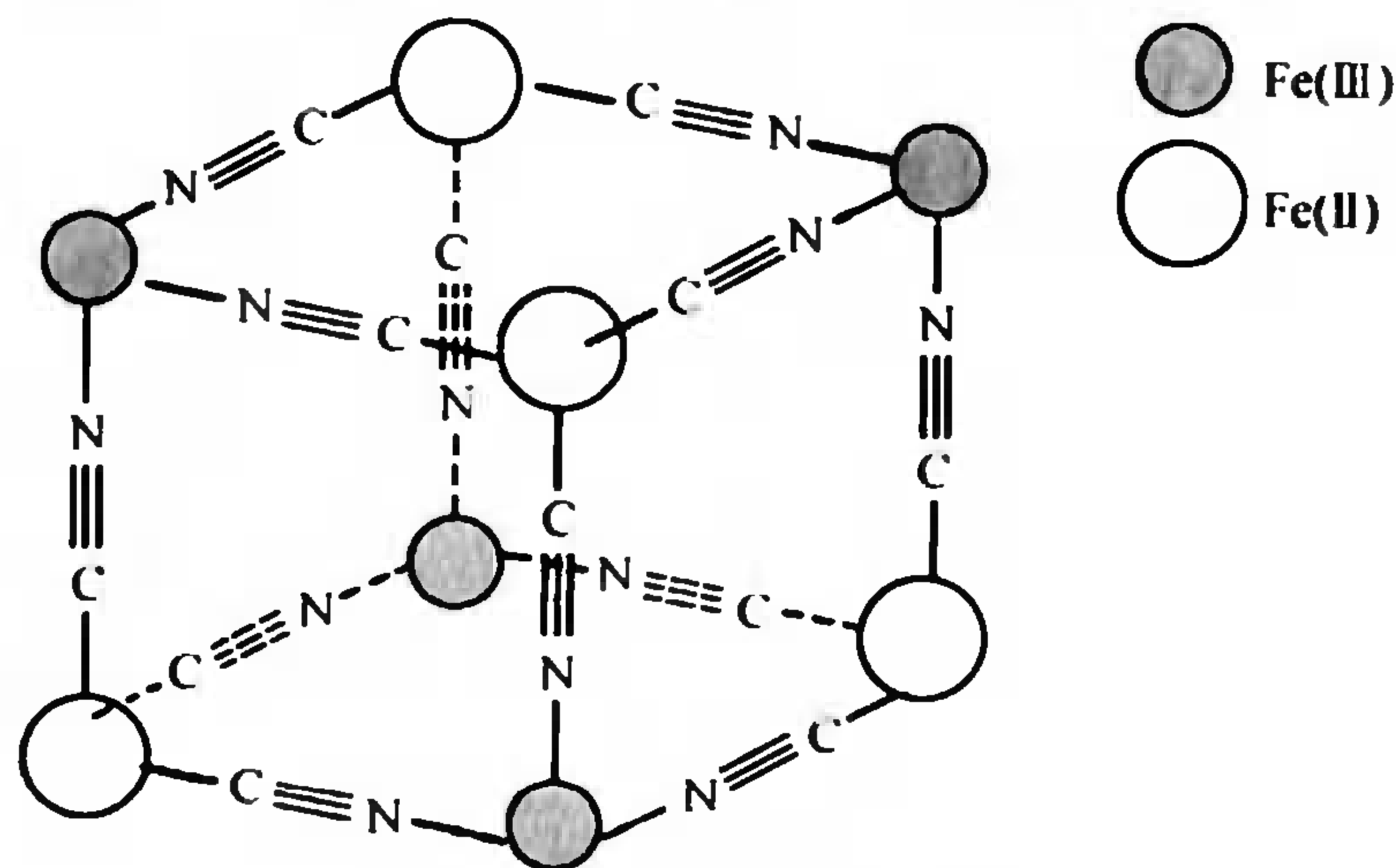


图 15.4 普鲁士蓝和滕氏蓝的结构

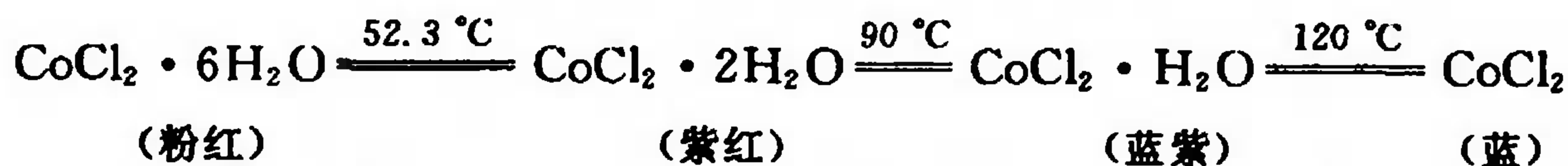
<sup>①</sup> 1999 年有文献报导, 认为滕氏蓝是普鲁士蓝的激发态。



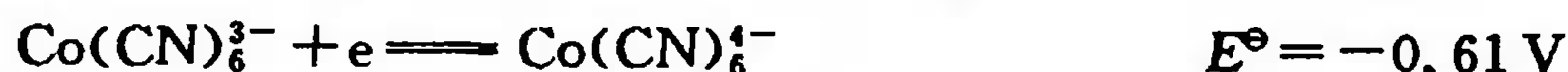
Fe(II)和Fe(III)都能与多种配体形成稳定的配位化合物。但水溶液中 $\text{Fe}^{2+}$ 不如 $\text{Fe}^{3+}$ 稳定,尤其在碱性条件下 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{OH}^-$ 生成白色 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,很快被空气氧化成棕红色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。配制 $\text{FeSO}_4$ 或 $\text{FeCl}_2$ 溶液不仅要保持酸性,并且还要加一些铁屑或铁丝以防氧化。酸化的Fe(II)溶液是实验室常用还原剂。而 $\text{FeCl}_3$ 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液只要加些酸防止水解即可。

## 2. Co(II)和Co(III)的配合物

含不同数目结晶水的二氯化钴呈现出不同的颜色,因此,它常被用做硅胶干燥剂中吸湿程度的指示剂。而这种颜色的变化实际上是因为Co(II)与不同数目的 $\text{Cl}^-$ 及 $\text{H}_2\text{O}$ 分子形成的配合物颜色不同所致, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 为粉红色,而 $\text{CoCl}_4^{2-}$ 为蓝色。



$\text{Co}^{3+}$ 为强氧化剂,在水溶液中极不稳定。但是,在形成配位化合物后,Co(III)则可以在水溶液中稳定存在。与 $\text{NH}_3$ 形成配合物后,其氧化还原电极电势为0.1V,而在与 $\text{CN}^-$ 配位后,其标准电极电势甚至降为-0.61V。这个现象可以用晶体场理论进行解释。



$\text{NH}_3$ 是一个中等强度的配体, $\text{Co}^{3+}$ 作中心离子时,由于其电荷较高,晶体场分裂能较大,d电子趋向于低自旋排布,d轨道上的6个电子全部在八面体晶体场中能级分裂后能量较低的 $t_{2g}$ 轨道,实验证明 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 是反磁性的;而 $\text{Co}^{2+}$ 做中心离子时由于电荷较低,晶体场分裂能较小,d电子趋向于高自旋排布,d轨道上的7个电子的排布方式为 $t_{2g}^5 e_g^2$ 。因此 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 在水溶液中可以稳定存在。而 $\text{CN}^-$ 是更强的配体,它和 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 的配合物中晶体场分裂能都较大,d电子均采用低自旋,其排布方式分别为 $t_{2g}^6 e_g^0$ 和 $t_{2g}^6 e_g^1$ 。因为 $e_g^1$ 电子易丢失,所以 $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ 具有强的还原性。

对第VIII族Fe、Co、Ni来说,在水溶液中 $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$ , $E^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.92 \text{ V}$ ,可见 $\text{Co}^{3+}$ 是强氧化剂,不稳定, $\text{Fe}^{3+}$ 稳定,而 $\text{Fe}^{2+}$ 不如 $\text{Co}^{2+}$ 稳定,可作还原剂。在手册里可以查到 $E^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.257 \text{ V}$ ,但是找不到 $E^\ominus(\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+})$ 的数据,这说明在水溶液中不存在 $\text{Ni}^{3+}$ ,常用的镍化合物都是Ni(II)的,Ni(III)有 $\text{NiO}(\text{OH})$ 和少数配合物存在。

## 3. 铂系元素的配合物

VIII族第五、六周期的钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)和锇(Os)、铱(Ir)、铂(Pt)6种元素常被称做铂系元素,都是比较惰性的贵金属。Pt和Pd离子都可以与 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{NH}_3$ 等形成配合物。 $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ 它有两种几何异构体,顺式异构体有抗癌性能,是一类重要的抗癌药物,俗称“顺铂”。

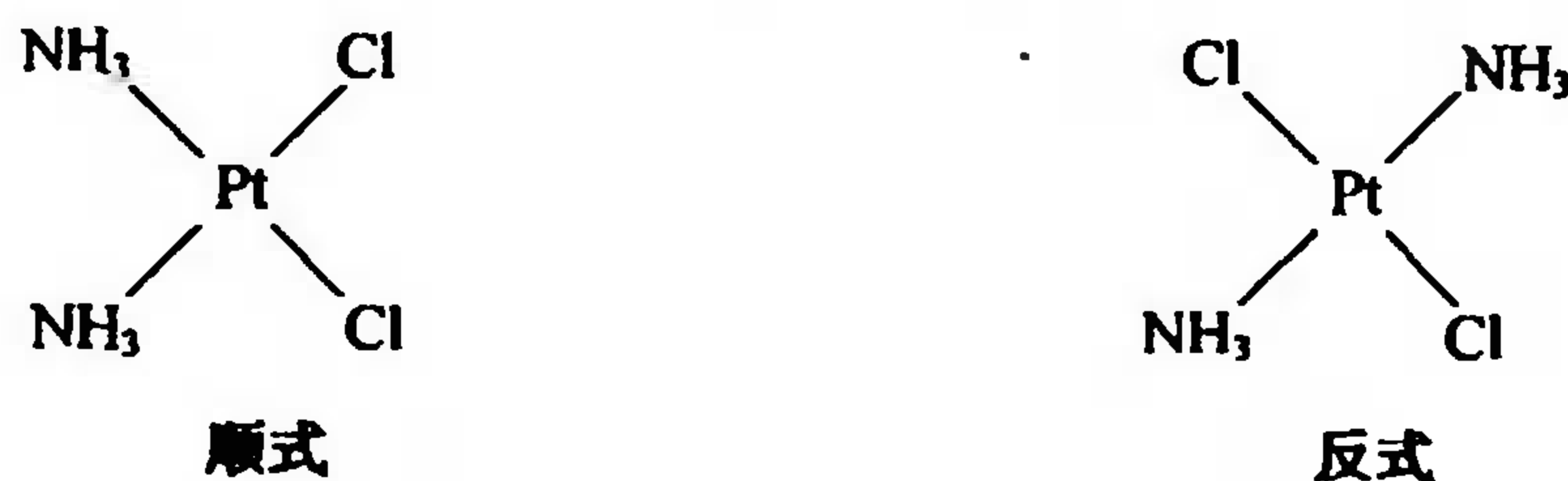


图 15.5  $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$  的两种异构体

$\text{PtF}_6$ 是最强的氧化剂之一,甚至可以将 $\text{O}_2$ 氧化成 $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ 。它也可与稀有气体Xe反应,得到 $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ ,这是最早得到的稀有气体化合物。

铂系元素在地壳中丰度很小,单独的矿物罕见,主要和铜矿、镍矿共生。铂系金属化学性质很稳定,其中只有 Pd 可溶于浓  $\text{HNO}_3$  或王水, Pt 可溶于王水,其他几种金属块状时都不溶于任何强酸,而在高温可微溶于强碱,在高温也不能和  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{O}_2$  等反应。利用它们的化学稳定性,可制作精密仪器零件及器皿。国际标准米尺是用 Pt-Ir 合金制成的。Pt 金属的电阻随温度升高的变化很有规律, Pt-PtRh 热电偶常用于高温的测量( $\approx 1300^\circ\text{C}$ )。汽车尾气净化装置中所用的催化剂是以铝硅酸盐为载体的 Pt-Rh-Pd 贵金属,它能使尾气中三种主要有害的  $\text{NO}_x$ 、CO 和 HC(碳氢化合物)转化为无害的  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ ,这种高效催化剂叫三元(或三效)催化剂。可惜其价格昂贵,研制廉价高效的尾气催化剂仍是当务之急。

参考表 15.12 可见, Ru 和 Os 可以有 +8 氧化态,尤其是  $\text{OsO}_4$  是稳定氧化物,只有这两种元素能有 +8 氧化数的化合物。

#### 4. d 区元素的羰基化合物

大部分 d 区元素的原子都可以生成 CO 的配合物,称为羰基化合物(carbonyl compounds),如  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  等。其中, C 是配位原子,因此它们属于金属有机化合物(organometallic compounds)。

羰基化合物中的成键情况与一般无机配合物中有些不同,配体中 C 上的孤对电子与金属原子的空轨道形成  $\pi$  配键;同时金属原子的 d 轨道电子和 CO 分子中的空的反键轨道  $\pi^*$  重叠形成  $\pi$  键。因为是金属原子提供孤对电子,配体提供空轨道成键,所以这样形成的键被称为反馈键。 $\sigma$  配键造成中心原子上负电荷富集,反馈键则能使这些富电荷得到有效的分散,从而使得配合物更为稳定。

羰基化合物一般都较易挥发,毒性较大,受热易分解。金属在较低温度时可与 CO 反应生成羰基化合物,在较高温度时羰基化合物又会分解得到金属。实际生产中可利用此进行某些金属的提纯。另外,羰基化合物在催化领域也有一些重要的应用。

### 15.3.3 ds 区的铜族和锌族

第 11 列的 IB 族的铜(Cu)、银(Ag)、金(Au)和第 12 列的 IIB 族的锌(Zn)、镉(Cd)、汞(Hg)最外层有  $ns^{1-2}$  价电子,容易形成 +1 或 +2 价化合物。人们在认识周期律的初期,元素的化合价是确定其在周期表中位置的重要根据之一,所以认为它们似乎也应属第 I 和第 II 族,但其他的性质却与碱金属、碱土金属并不相似,所以把它们标记为第 I 副族和第 II 副族。如今从价电子构型可以清楚了解,这些元素原子核外电子的次外层为 18 电子结构,而 s 区元素的次外层为 8 电子结构,在长式周期表中位于 VIII 族之后很合适,归于 d 区或另立 ds 区都可以。

现将 IA、IIA 和 IB、IIB 第四、五、六周期元素的一些性质汇列于表 15.14,以便比较。比较所述现象,可见:

(1) IA、IIA 元素都是活泼金属,而 IB 元素在常温常压则是不怕水、不怕酸、不怕氧化的很稳定的金属,其中 Ag 和 Au 在自然界有单质存在,可以采集;而 Cu 的冶炼发展较早,所以铜钱、银元、金元宝自古以来就是人们进行贸易的货币。现代各国所用的纸币,也都要有国家黄金储备赋予流通的价值,国际贸易以金作为交换的标准。所以铜族有货币金属之称。IIB 金属比较活泼一些,尤其是 Zn,它们化学性质则介于 IB 铜族和 IIA 碱土族之间。

(2) 比较其氧化态, IA 族碱金属只有 +1 价化合物, IIA 碱土和 IIB 锌族都只有 +2 价化合物,所谓  $\text{Hg(I)}$  其中含的是一  $\text{Hg}-\text{Hg}-$  (即  $\text{Hg}_2^{2+}$ )。而 IB 铜族三元素都有不同的氧化态存在,但最常见的稳定氧化态 Cu 为 +2,如  $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{CuCl}_2$  等; Ag 为 +1,如  $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{AgCl}$  等; Au 则为 +3,如  $\text{AuCl}_3$ 、 $\text{Au}_2\text{O}_3$  等。这些现象与 ns 与  $(n-1)d$  电子能量差别小,而水合能、



配位能又较大等因素有关。例如,由铜的电势图看:



$\text{Cu}^+ - \text{Cu}$  的  $E^\ominus$  大于  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^+$ , 所以在水溶液中  $\text{Cu}^+$  容易歧化变成  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cu}^\text{①}$ 。在高温情况则不同, 黑色的  $\text{CuO}$  加热到  $1026^\circ\text{C}$  以上则分解为红色的  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。

表 15.14 I A、II A 和 I B、II B 族元素某些性质的比较

	I A (K, Rb, Cs)	II A (Ca, Sr, Ba)	I B (Cu, Ag, Au)	II B (Zn, Cd, Hg)
与氧作用	剧烈	较剧烈	$\text{Cu} \xrightarrow{\Delta} \text{CuO} \xrightarrow{\Delta} \text{Cu}_2\text{O}$ $\text{Ag, Au} \xrightarrow{\Delta} \times$	$\text{Zn, Cd} \xrightarrow{1000^\circ\text{C 以上}} \text{ZnO, CdO}$ $\text{Hg} \xrightarrow{\Delta} \text{HgO} \xrightarrow{\Delta} \text{分解}$
与水作用	剧烈	Ca 与冷水反应较缓, Sr, Ba 反应剧烈	不起作用	Zn 在高温与水蒸气作用, Cd 在高温和水蒸气作用生成 $\text{Cd(OH)}_2$ , Hg 和 $\text{H}_2\text{O}$ 不起作用
与酸作用	非常剧烈	很剧烈	Cu 与浓的氧化性酸作用 Ag 与 $\text{HNO}_3$ 起作用 Au 与王水起作用	Zn, Cd 和稀酸反应放出 $\text{H}_2$ Hg 和 $\text{HNO}_3$ 作用
氧化态	只有 +1 价	只有 +2 价	有变价, Cu 有 +1 和 +2 价 Ag 有 +1, +2, +3 价 Au 有 +1, +3 价	Zn, Cd 只有 +2 价 Hg 有 +1, +2 价
化合物	离子型, 不易成配合物 氢氧化物强碱性	离子型, 不易成配合物 氢氧化物强碱性	共价型, 很容易形成配合物 $\text{Cu(OH)}_2$ 两性碱性为主 $\text{AgOH}$ 不稳定, 分解为 $\text{Ag}_2\text{O}$ $\text{Au(OH)}_3$ 两性, 酸性为主	共价型, 也能形成配合物 $\text{Zn(OH)}_2$ 两性 $\text{Cd(OH)}_2$ 两性, 酸性极弱 $\text{Hg(OH)}_2$ 不稳定, 分解为 $\text{HgO}$

(3) I A、II A 族形成离子型化合物, 不易形成配合物。而 I B、II B 族化合物为共价型并容易形成配合物, 所用杂化轨道不仅有  $sp$ 、 $sp^2$  和  $sp^3$ , 还可以有  $dsp^2$  和  $sp^3d^2$  等。其中以  $sp^3$  四面体形和  $dsp^2$  平面四边形最为常见。

总的看来, 铜族与碱金属差别大而与其他 d 区元素相似多些, 而锌族和碱土族相似多些。

## 15.4 f 区元素

### (The Elements of f Block)

f 区元素由镧系元素和锕系元素组成, 共有 30 个元素, 位于周期表的下方, 多数具有 f 电子。其中, 15 个镧系元素以及 III B 族的钪(Sc)、钇(Y)共计 17 种元素又被称为“稀土元素”。在历史上, “稀土”(rare earth)这个名词首先是用来笼统称呼那些稀有的、难以获取的金属氧化物和金属。后来又用来专指镧系元素以及钪和钇。实际上, 这些元素并不稀少。例如, Sc 的地壳丰度是 Hg 的 260 倍, 而 La 的丰度比 Pb 还要高, 所以有“稀土不稀”的说法。在镧系元素中钷( $_{61}\text{Pm}$ )是 1946 年在美国橡树岭国家实验室由反应堆裂变产物中获得的, 也可由中子轰击 Nd 人工合成, 曾被认为是人造元素; 但 1965 年在处理天然高品位铀矿中得到了  $^{147}\text{Pm}$ 。自此, 它不再属于人造元素了。

① 参考习题 14.23 中的计算结果,  $\text{Cu(NH}_3)_2^+$  在水溶液中很稳定, 不发生歧化现象。



15 个镧系元素在周期表中位于镧系元素之下。在 1940 年之前,人们只发现了几种自然界存在的镧系元素(镧  $_{89}\text{La}$ , 铪  $_{90}\text{Th}$ , 镨  $_{91}\text{Pu}$ , 铀  $_{92}\text{U}$ ),其他镧系元素是在 1940~1961 年间人工合成的。第一个镧系元素是由德国化学家 M. H. Klaproth 于 1789 年发现的。他在分析沥青铀矿中的混生矿石时发现了一个新元素,并把它命名为铀(Uranium),意为天王星(Uranus),这是因为当时刚刚发现天王星。1923 年 Bohr 曾提出,元素周期表的最后一部分元素可能与镧系元素相似,存在一组性质相近的镧系元素。20 世纪 40 年代,Seaborg 提出:与镧系元素相似,在镧后面有 14 个镧系元素。镧系理论的建立为镧系新元素的发现提供了理论依据。与镧系元素相比,镧系元素要稀少的多,而且它们中的大多数都是人工合成元素,有些元素的同位素只有在巨型回旋加速器中才能短期微量存在。例如 $^{260}\text{Lr}$ 是元素镥的最稳定同位素,它的半衰期只有 3 min。但是相对于 $^{258}\text{Fm}$ 的  $3.8 \times 10^{-4}\text{s}$  来说,这个半衰期已经算很长的了。

镧系和镧系元素都有重要的应用价值。镧系元素已经广泛应用于各种新材料和功能材料中,而镧系元素因与核燃料有关,其战略意义更显重要。

镧系元素和镧系元素的分离提取都具有较大难度。由于这些元素的物理性质和化学性质极为相似,所以给提取分离造成了困难。镧系元素在矿石中总是共生在一起,所以分离提取不可能在一步内完成。镧系元素的提取分离要经过矿石浮选、精矿分解(酸法或碱法)以及离子分离等几个步骤。常用的离子分离方法是液相萃取法。这种方法利用镧系金属离子与萃取剂配合能力的细微差别,逐步富集提纯,可以得到高纯度的镧系金属以及它们的氧化物。中国化学家在镧系元素的提取分离中独立发展了一套行之有效的方法,为我国稀土资源的有效开发利用奠定了技术基础。与镧系元素相比,镧系元素的分离和性质研究是一项更为艰巨的工作。天然的铀矿石同时不仅含有铀的不同同位素,通常还有稀土元素共生,因此提纯出某种单一同位素是一项异常繁重的工作。另外,所有的镧系元素都有放射性同位素,而且它们的寿命都不长,使提取和分析异常艰难。

本节重点介绍镧系元素,它们的名称、符号、价层电子构型、若干性质汇列于表 15.15 中,参考该表可以对镧系元素有所了解。此外,本节还将对镧系元素和核反应作简要介绍。

表 15.15 镧系元素的性质

镧系元素	价层电子 构型		Ln 氧化态			$E^\ominus(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln})$ V	$\text{Ln}^{3+}$ 的 颜色	原子半径 pm	离子半径 pm	$\text{Ln}^{3+}(\text{EDTA})$ 的 $\lg K_{\text{稳}}$
			+2	+3	+4					
镧 $_{57}\text{La}$	$6s^2$	$5d^1$		✓		-2.37	无	183	103.2	15.50
铈 $_{58}\text{Ce}$	$6s^2$	$4f^1$		✓	✓	-2.34	无	181.8	102	15.98
镨 $_{59}\text{Pr}$	$6s^2$	$4f^3$		✓		-2.35	绿	182.4	99	16.40
钕 $_{60}\text{Nd}$	$6s^2$	$4f^4$		✓		-2.32	紫红	181.4	98.3	16.61
钐 $_{61}\text{Pm}$	$6s^2$	$4f^5$		✓		-2.29	橙黄	183.4	97	—
铕 $_{62}\text{Sm}$	$6s^2$	$4f^6$		✓		-2.30	黄	180.4	95.8	17.14
铈 $_{63}\text{Eu}$	$6s^2$	$4f^7$	✓	✓		-1.99	无	208.4	94.7	17.35
钆 $_{64}\text{Gd}$	$6s^2$	$4f^7$		✓		-2.29	无	180.4	93.8	17.37
铽 $_{65}\text{Tb}$	$6s^2$	$4f^9$		✓	✓	-2.30	无	177.3	92.3	17.93
镱 $_{66}\text{Dy}$	$6s^2$	$4f^{10}$		✓		-2.29	黄绿	178.1	91.2	18.30
铥 $_{67}\text{Ho}$	$6s^2$	$4f^{11}$		✓		-2.30	橙黄	176.2	90.1	18.74
镱 $_{68}\text{Er}$	$6s^2$	$4f^{12}$		✓		-2.29	红	176.1	89.1	18.85
镱 $_{69}\text{Tm}$	$6s^2$	$4f^{13}$		✓		-2.33	淡绿	175.9	99	19.32
镱 $_{70}\text{Yb}$	$6s^2$	$4f^{14}$	✓	✓		-2.22	无	193.3	86.8	19.51
镱 $_{71}\text{Lu}$	$6s^2$	$4f^{14}$		✓		-2.30	无	173.8	86.1	19.83

### 15.4.1 镧系元素

位于周期表下方的15个镧系元素,挤在第六周期第ⅢB族的同一格子内,常用符号 Ln (Lanthanides 的缩写)作为这15个元素的总代表. 它们的价层电子构型为  $6s^2 4f^{1\sim 14} 5d^{0\sim 1}$ . 4f 轨道能量略低于 5d,所以自铈(Ce)开始,随原子序数增加,电子依次填入 4f,只有钆( $_{64}\text{Gd}$ )和镱( $_{71}\text{Lu}$ )的新增电子进入 5d,从而保持  $4f^7$  的半充满和  $4f^{14}$  的全充满,这样的电子排布符合 Hund 规则,可以获得额外的稳定性。

镧系元素的常见氧化态为+3,只有 $_{63}\text{Eu}$ 和 $_{70}\text{Yb}$ 容易成+2氧化态, $_{58}\text{Ce}$ 和 $_{65}\text{Tb}$ 则容易形成+4氧化态,这是因为2个或4个电子参与成键之后,有  $f^0$ 、 $f^7$  或  $f^{14}$  壳层的形成。如镧系金属与  $\text{O}_2$  作用都生成  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,而 Ce 与  $\text{O}_2$  则生成  $\text{CeO}_2$ 。能以+4氧化态较稳定存在于水溶液的镧系离子只有  $\text{Ce}^{4+}$ ,其氧化性很强, $\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$  的  $E^\ominus = 1.45 \text{ V}$ ,和  $\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^-$  的  $E^\ominus$  差不多,它可定量地使  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,用  $\text{Ce}^{4+}$  为氧化剂的滴定分析方法叫做“铈量法”(参考习题 15.23)。Ln 在  $300\sim 400^\circ\text{C}$  间和  $\text{H}_2$  可以生成  $\text{LnH}_2$ ,但  $\text{EuH}_2$  和  $\text{YbH}_2$  为离子型氢化物,而其他  $\text{LnH}_2$  则为金属型氢化物,并且具有导电性。其实这类金属氢化物中 Ln 的氧化态还是+3,因为还有一个电子占据导带呈离域状态,所以能导电。

镧系金属都是活泼金属,它们的标准电极电势  $E^\ominus(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln})$  在  $-2.3 \text{ V}$  左右,其中只有  $E^\ominus(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}) = -2.0 \text{ V}$ ,  $E^\ominus(\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}) = -2.2 \text{ V}$ ,这也是因为这两种元素的+2价离子更为稳定。参考本书表 10.1 数据可见, Ln 比铝的反应活性更高,而和镁差不多。

与 d 区元素离子相似,镧系元素离子的颜色也非常丰富。d 区元素离子的颜色主要来源于 d 轨道分裂,即 d-d 跃迁;而镧系元素的颜色主要源于 f 轨道分裂,即 f-f 跃迁。此外,由于 f 轨道深处内层,很少受到外界环境(如配体和溶剂)的影响,因此镧系离子的颜色和吸收光谱都相当稳定,可以用于定性和定量分析。镧系元素三价阳离子的颜色呈现有趣的规律性,参见表 15.15。自 $_{57}\text{La}^{3+}$ 至 $_{71}\text{Lu}^{3+}$ ,其颜色由无色→有色→无色→有色→无色不断变化。以 $_{64}\text{Gd}$ 为中点,分别向原子序数增加和减少两个方向移动时,依次的颜色变化很相似,但由于镧系元素电子能级的复杂性,至今对这种颜色变化规律尚无简明的解释。

镧系金属离子中,除了  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Lu}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{2+}$  的核外电子排布是全空或全满,具有反磁性之外,其他离子都有未成对电子,因此都具有顺磁性。由于镧系元素内层 f 电子的能级受外界环境变化的影响较小,因此镧系合金或化合物可作为优良的磁性材料。例如, Nd-Fe-B 永磁材料以及其他许多磁性材料中都应用了镧系元素。

镧系元素还有一个重要特性就是镧系收缩现象。由于镧系元素的电子几乎是依次填入内层的 4f 轨道,而 f 轨道对外层电子的屏蔽效应显著,因此导致镧系元素的原子半径随原子序数增加缓慢下降,参看表 15.15 的数据,由 $_{57}\text{La}$ 至 $_{71}\text{Lu}$ 原子序数增加,而原子半径则由  $183 \text{ pm}$  降低为  $174 \text{ pm}$ 。这是镧系元素物理化学性质相近的主要因素。按表 15.15 中的原子半径和离子半径( $\text{Ln}^{3+}$ )数据对原子序数作图(图 15.6),由图可见: Eu 和 Yb 的原子半径显著大于其他各元素。这是因为镧系金属中 Eu 和 Yb 的 2 个电子进入 5d/6s 导带后,呈现稳定的+2价离子结构,而其他镧系元素在金属体系中稳定的则是+3价离子结构。 $\text{Ln}^{3+}$  的离子半径也是随原子序数增加而递减,由 $_{57}\text{La}^{3+}$ 至 $_{71}\text{Lu}^{3+}$ 离子半径由  $103 \text{ pm}$  降低至  $86 \text{ pm}$ 。由图 15.6 可见,在 $_{64}\text{Gd}^{3+}$ 处有斜度的转折。



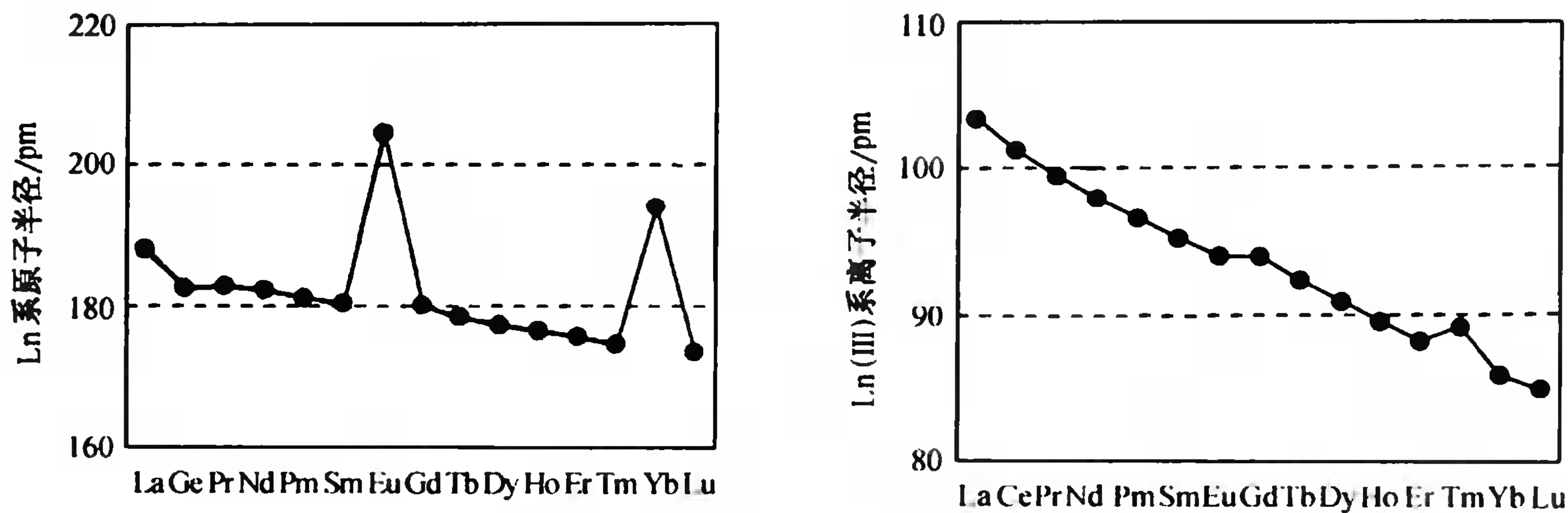


图 15.6 镧系元素的原子半径和离子半径

参考表 15.16 所列数据, 镧系收缩现象使位于镧系元素后面ⅣB 族的<sub>72</sub>Hf(铪)和<sub>40</sub>Zr(锆)、ⅤB 的<sub>73</sub>Ta(钽)和<sub>41</sub>Nb(铌)以及ⅥB 的<sub>74</sub>W(钨)和<sub>42</sub>Mo(钼)的原子半径差不多相等。原子序数相差 32, 而原子半径却变化不大, 导致这些第五周期、第六周期的同族元素性质非常相似, 在自然界共生、难于分离等。第六周期位于 Ln 后面的<sub>72</sub>Hf、<sub>73</sub>Ta、<sub>74</sub>W、<sub>75</sub>Re、<sub>76</sub>Os 等金属都具有密度大、熔点高、硬度大等特点, 这也是因为受镧系收缩的影响, 核电荷增大, 半径增大很少, 原子间作用力则增强有关。

表 15.16 镧系收缩对于过渡金属半径的影响

ⅣB	原子半径/pm	ⅤB	原子半径/pm	ⅥB	原子半径/pm
<sub>40</sub> Zr	160	<sub>41</sub> Nb	146	<sub>42</sub> Mo	139
<sub>72</sub> Hf	159	<sub>73</sub> Ta	146	<sub>74</sub> W	139

总之, 镧系 15 种元素相似性为主, 在自然界共生, 但也有微小的差异。化学家在 19 世纪初就发现了一种新元素, 取名铈土, 其实它是镧系元素的混合物。经历了几代人的努力, 到 20 世纪初才把它们一一分离开来。镧系元素的分离是一项复杂而艰巨的工作, 初步分离可利用它们氧化还原能力的不同或溶解度的不同, 精分则利用它们配位性能差别。表 15.15 中列举了各种镧系元素和 EDTA 络合物的  $K_{\text{稳}}$ 。由<sub>57</sub>La~<sub>71</sub>Lu, 原子序数增加, 半径减小,  $\text{Ln}^{3+}$  的极化能力增强, 使配合物稳定。时至今日, 镧系元素已经在激光、磁记录、机电、合金、催化等新型材料之中有着广泛的应用。

15.4.2 锕系元素

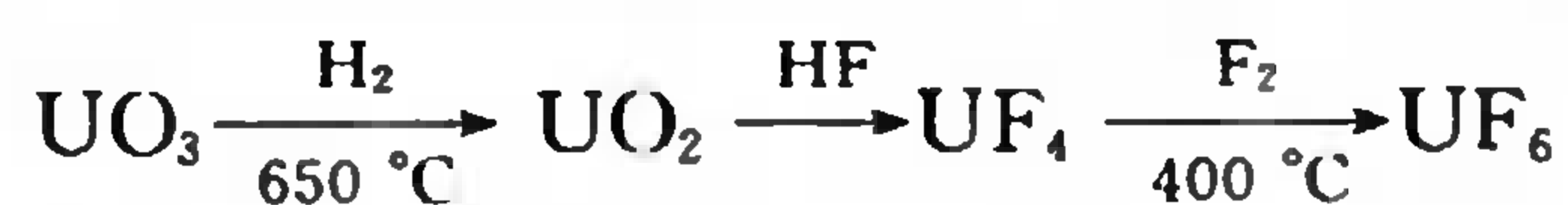
15 种锕系元素位于第七周期ⅢB 族, 在镧系的下面, 它们的名称和符号见书后元素周期表。它们的性质与镧系相似, 有锕系收缩现象; 三价金属离子的颜色也是无色→有色→无色, 依次变化。

与镧系元素相比, 锕系元素的核外电子排布更为复杂。例如, 镧系元素的 4f 轨道能量低于 5d 轨道, 所以 La 之后的元素(除电子半充满结构之外)的新增电子基本上是依次填入 4f 轨道。但是, 锕系的前几个元素(Th、Pa、U、Np)的 5f 和 6d 轨道的能量差很小, 所以这些元素以及它们的离子的外层电子既可能填入 5f 轨道, 也可能填入 6d 轨道, 有时甚至是两者都同时占据。



镧系元素的特征价态是+3,但是锕系元素则没有这么规律。锕系元素的主要价态除了+3之外,+2、+4和+5都比较常见。这主要是因为5f电子比4f电子更容易失去,从而易于形成高价稳定离子。当原子序数增大时,锕系元素半径会发生收缩,就像镧系收缩一样,使得5f电子不易失去,此时低价离子成为主要氧化态。

在锕系元素中最受关注的是铀(U),它是核能利用的关键元素。沥青铀矿为铀的主要矿石之一,其中以U(VI)为主,也含有U(III)、U(IV)等,可以用化学式 $U_3O_8$ 代表。用硫酸处理铀矿石,把铀转入溶液之后,用氨沉淀为 $(NH_4)_2U_2O_7$ ,灼烧得 $UO_3$ ,经还原、氟化得 $UF_6$ 。



天然铀主要有两种同位素, $^{238}\text{U}$ 的同位素丰度为99.3%, $^{235}\text{U}$ 为0.7%。作为核燃料,必须经过 $^{235}\text{U}$ 富集。 $UF_6$ 为无色晶体,熔点64 $^\circ\text{C}$ ,在常压下56 $^\circ\text{C}$ 开始升华为气体,核工业就是利用 $UF_6$ 的挥发性、 $^{235}\text{UF}_6$ 和 $^{238}\text{UF}_6$ 微小的质量差别,通过气相扩散进行 $^{235}\text{UF}_6$ 的富集。

锕系元素都是放射性元素,位于 $_{92}\text{U}$ 之后的元素被称为超铀元素(trans-uranium elements)。普通的化学反应涉及的是原子核外电子重排,而放射化学反应则涉及原子核内中子和质子的重新组合,所以也叫核化学反应。

### 15.4.3 核化学反应

核化学反应分为3类:核衰变、核裂变和核聚变。在核化学方程式中,元素符号的左下角写原子序数,即质子数,左上角写质量数,即质子数和中子数之和。质子数、中子数都相同的一类原子称为核素,质子数相同、中子数不同的核素互为同位素。如 $^{235}_{92}\text{U}$ 和 $^{238}_{92}\text{U}$ 互为同位素,它们的原子核内都含92个质子,核外有92个电子,它们的物理化学性质很相似,难分难离。但它们的核化学性质差别却很大,作为核电燃料,必须将 $^{235}\text{U}$ 的含量由天然的0.7%富集到一定程度才能利用(参见习题2.18和2.19)。

#### 1. 核衰变

在迄今已知的3000多种核素中,绝大多数是不稳定核素。不稳定的原子核能自发地发射出射线蜕变为另一种原子核,这种过程称为核衰变(nuclear decay)。这些核自发地放射出射线的性质称为放射性(radioactivity)。具有这种特性的核素称为放射性核素,不具有这种性质的称为稳定核素。核衰变是核素的特征核性质,在一般情况下,不受温度、压力、电磁场等的影响。

根据放射出的射线性质对核衰变进行分类,可以分为 $\alpha$ 衰变、 $\beta$ 衰变和 $\gamma$ 衰变。

**$\alpha$ 衰变** 是指放射性核发射 $\alpha$ 粒子(He原子核)蜕变为另一种核的过程,如:



**$\beta$ 衰变** 是指核电荷改变而质量数不变的核衰变,如:



**$\gamma$ 衰变** 由激发态原子通过发射 $\gamma$ 射线(亦叫 $\gamma$ 光子)跃迁到低能态(或基态)的过程称为 $\gamma$ 衰变。如:



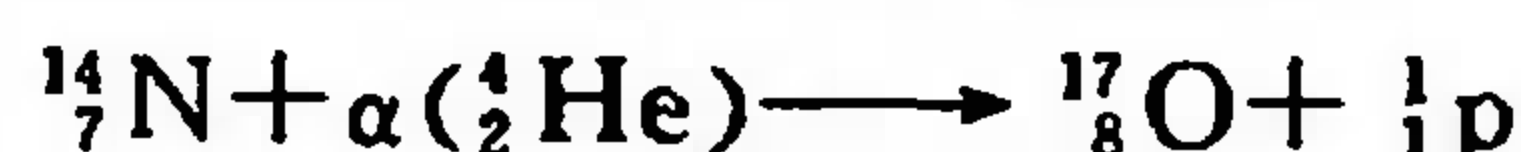
任何一种放射性核素的衰变,并不是所有放射性原子核在某一瞬间同时完成的,而是有先后、相互独立的,但总的趋势是放射性原子核的数目随时间逐渐减少。核衰变是个随机过程,

在某一时刻哪一些核发生衰变是不确定的,但由于放射性核素的数目总是大量的,衰变服从统计规律。因此,从整体来看,它的衰变规律是确定的。核衰变都是动力学一级反应。它们的半衰期  $t_{1/2}$  表达式为:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda}$$

其中  $\lambda$  为衰变速率常数,它的数值取决于原子核内部的特性。人们习惯用半衰期表示放射性核素衰变的快慢程度,不同的核素半衰期差别很大,短的小于 1 s,长的达  $10^{15}$  a 以上。此外,人们还常用放射性活度表示在一定时刻内发生核衰变的数量。现行 SI 制规定其单位为“贝可”,符号为 Bq;每秒发生 1 次衰变为 1 Bq,由于单位太小,而用 kBq 或 MBq。但长期沿用的单位是居里,符号为 Ci,  $1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$ 。

**人工核反应和人工放射性** 第一个人工核反应是 1919 年 Rutherford 在研究  $^{214}\text{Po}$  放射的  $\alpha$  粒子的时候发现:如果在放射源周围存在氮气氛,经  $\alpha$  粒子轰击后就会生成一种射程很长的离子,经鉴定它是质子。由此,认为发生了以下的核反应:



即  $\alpha$  粒子与氮核发生核反应生成了  $^{17}_8\text{O}$  核,同时放出质子。

1934 年约里奥·居里夫妇在用强 Po 源的  $\alpha$  粒子轰击铝箔时,第一次发现了人工放射性。他们用化学实验证实了下述核反应存在:



能发射正电子( $\beta^+$ )的原子是一种人工获得的放射性同位素  $^{30}_{15}\text{P}$  ( $t_{1/2} = 2.50 \text{ min}$ )。此后,人们用不同来源获得的高能粒子轰击各种元素,获得了众多的人工放射性核素。

核反应是由入射粒子轰击原子核靶产生的,其反应通式为



式中: X 为靶核, a 为入射粒子, Y 为剩余核(产物), b 为射出粒子,可简写为  $^m_Z\text{X}(a, b)^p_Z\text{Y}$ , 称之为 (a, b) 反应。如可将前述反应写为  $^{14}_7\text{N}(\alpha, p)^{17}_8\text{O}$ 、 $^{27}_{13}\text{Al}(\alpha, n)^{30}_{15}\text{P}$  等。

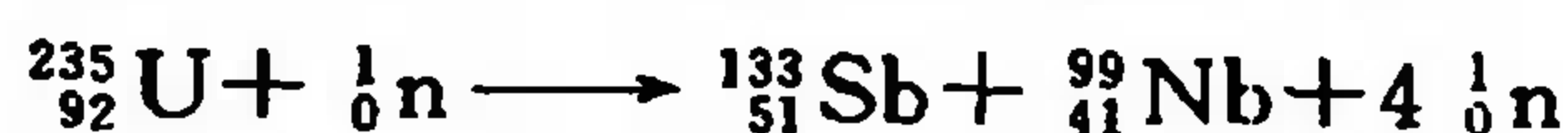
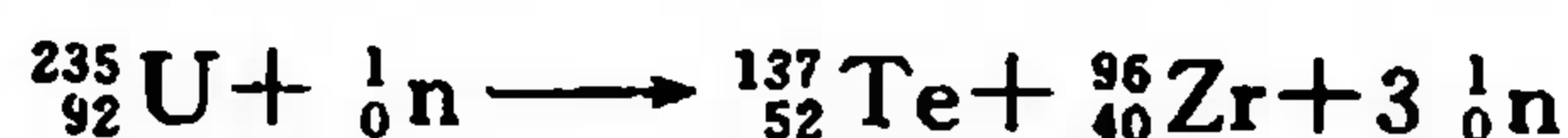
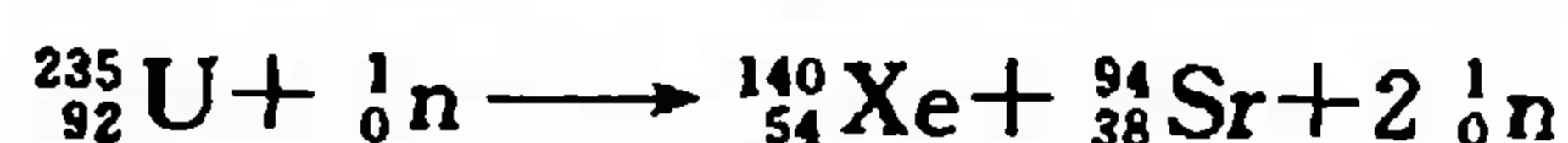
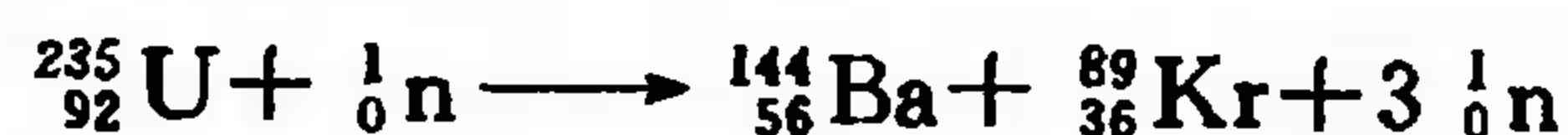
## 2. 核裂变

1938 年, O. Hahn 和 F. Strassman 用中子轰击铀靶时,发现铀核俘获中子后会分裂成质量相差不多的两块碎片,同时放出巨大能量,这种核反应过程称为核裂变。后来又发现重原子核在没有外界激发条件下也会发生裂变,称为自发裂变。前者相应又称为诱发裂变。重核的诱发裂变不仅可由中子诱发,也可以由质子、氘核、 $\alpha$  粒子等诱发。

重原子核在中子轰击下俘获中子形成激发态复合核,随后分裂成两块碎片,可写为 (n, f)。也有一部分激发态复合核可以发射  $\gamma$  射线而退激,例如  $^{235}_{92}\text{U}(n, f)$  裂变反应为:



式中: X 和 Y 分别为质量差不多的两块碎片,称为裂片,  $i$  为正值。在热中子作用下铀核裂变生成的裂片元素的组分很复杂,它们的原子序数在 30(Zn)至 65(Tb)的范围内分布,形成了有 36 种元素的几百种放射性核素。例如:





$^{235}_{92}\text{U}$  裂变时放射出 2~3 个中子,并释放出很大的能量。这几个中子可能再去轰击别的  $^{235}_{92}\text{U}$  核,诱发新的核裂变,导致产生更多的核裂变,形成一连串的裂变反应,这种连续不断的裂变过程称为链式反应。在短时间内大量  $^{235}_{92}\text{U}$  核裂变放出巨大能量,这就是原子弹爆炸的原理。如果设法控制这种链式反应,使它维持在一定程度,持续地进行,就可根据需要来利用核能,核电反应堆的运行就是这个原理。控制的办法是利用能吸中子的材料制成的控制棒减少中子数,使反应堆里中子循环形成自持的链式反应保持功率正常运行。 $^{235}_{92}\text{U}$  核裂变能发生链式反应,而  $^{238}_{92}\text{U}$  核不能发出类似的核裂变,所以铀 235 和 238 的分离(即  $^{235}_{92}\text{U}$  的富集)就成为核能利用的关键问题之一。

### 3. 核聚变

由两个或更多个轻原子核聚合形成一个较重的核的过程称为核聚变。除重核裂变外,轻核聚变成较重的核时也会释放出大量的能量,而且比重核裂变释放的能量还要大。例如 1 kg 氘聚变释放的能量,相当于 4 kg 铀核裂变释放的能量。此外,在地球上,聚变燃料氘的资源比铀要丰富的多,提取也更为容易、便宜,但是发生核聚变所需温度非常高。

轻核的聚变反应有很多,但从地球上的资源来说,具有实际意义的是氘( $^2\text{H}$ )核的聚变反应。总核聚变反应式为:



当两个  $^2\text{H}$  核相互接近直到能发生核聚变反应时,必须克服核之间巨大的库仑排斥力。若把 0.1 MeV 作为  $^2\text{H}$  核的平均动能,则由  $E_{\text{平}} = (3/2) kT$  可知,  $T \approx 10^9\ \text{K}$  才能发生聚变反应。氢弹爆炸就是利用小型铀弹产生的高温引发氢弹的聚变反应。

放射性核素在临床医疗和医学研究中已有相当广泛的应用。核素的安全利用仍是世人极为关心的问题。

## 15.5 元素在自然界的丰度

(Abundance of Elements in Nature)

元素在自然界的含量各是多少?以怎样的形式存在?分布在何处?本节将对此作简要介绍。元素在自然界的存在形式可分为两大类:

### 1. 单质

如  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{Pt}$  系和稀有气体等。

### 2. 化合物

大致可以分为四类:

**硫化物** 锡、铅、铋、锑等 p 区元素及钒、钼、铁、镍、铜、银、锌、汞等 d 区元素都有硫化物矿石,如  $\text{CuFeS}_2$  (黄铁矿)。硒化物、碲化物和砷化物也归为此类,如  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (硒铜矿)。

**氧化物** 处于元素周期表中部、氧化态为 +3 和 +4 的元素,如铝、硅、锡、砷、锑、铋等 p 区元素,钛、锆、锰、铁等 d 区元素以及 f 区元素等有氧化物形式的矿物。

**含氧酸盐** 大多数处于高氧化态的非金属元素及 d 区元素存在含氧酸盐矿石。如硼酸盐、碳酸盐、硅酸盐、磷酸盐、硫酸盐、碘酸盐及钒酸盐、铌酸盐、钛酸盐、钼酸盐、钨酸盐等。

**卤化物** 主要有碱金属、碱土金属、铝、银、汞等元素的卤化物,如  $\text{CaF}_2$  (萤石)、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (冰晶石)等。



在地壳中, 这些元素分布在“四处四圈”, 四处即水、陆、空, 四圈为大气圈、岩石圈、水圈及生物圈。生物圈中所含元素主要有 C、H、O、N、P、S 等, 它们处在一个动态的过程中。地球的大气圈质量约为  $5.1 \times 10^{18}$  kg, 随着大气层高度的变化, 大气层的温度、压强、密度等均发生改变。表 15.17 给出  $15^\circ\text{C}$ 、 $1 \times 10^5$  Pa 条件下, 海平面上洁净干燥大气的组成。从表中的数据可以看出, 大气中 99% 为  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$ , 其次是稀有气体氩(Ar), 接近 1%,  $\text{CO}_2$  约占 0.03%, 其他气体的含量很低。

表 15.17 海平面上大气的组成

组 分	体积百分数/(%)	组 分	体积百分数/(%)
$\text{N}_2$	78.084	He	0.000524
$\text{O}_2$	20.9476	Kr	0.000114
Ar	0.934	Xe	0.0000087
$\text{CO}_2$	0.0314	$\text{CH}_4$	0.0002
Ne	0.001818	$\text{H}_2$	0.00005

地球的半径约 6000 km, 我们了解比较清楚的只是表面薄薄的一层, 约 16 km, 这层叫地球的岩石圈, 其质量约  $1.6 \times 10^{22}$  kg。地球表面约 70% 被水所覆盖, 形成水圈, 水圈的质量约  $1.2 \times 10^{21}$  kg。元素在地壳中存在的多少叫元素的丰度。元素的丰度可以用质量百分数或原子百分数表示, 质量百分数又叫做质量克拉克(Clarke), 原子百分数叫原子克拉克(Clarke)。按质量克拉克的大小, 可将元素的丰度分为 10 个量级, 列于表 15.18 中。

表 15.18 地壳中元素的丰度

质量克拉克量级	元 素											元素数目
$10^1$	O	Si										2
$10^0$	Al	Fe	Ca	Na	Mg	K						6
$10^{-1}$	Ti	H	P									3
$10^{-2}$	Mn	F	Ba	Sr	S	C	Zr	Cl	V	Cr		10
$10^{-3}$	Rb	Ni	Zn	Ce	Cu	Nd	La	Y	Co			16
	Sc	Nb	Li	N	Ga	Pb	B					
$10^{-4}$	Th	Pr	Sm	Gd	Dy	Er	Ar	Yb	Hf	Cs	Be	22
	U	Br	Sn	Eu	Ta	As	Ge	Ho	W	Mo	Tb	
$10^{-5}$	Tl	Lu	Tm	I	In	Sb	Cd					7
$10^{-6}$	Hg	Ag	Se	Pd								4
$10^{-7}$	Bi	He	Pt	Ne	Au	Os	Rh	Ir	Te	Ru		10
$<10^{-8}$	Re	Kr	Xe	Pa	Ra	Ac	Po	Rn				8

地壳中排前 8 位的元素, 以质量百分数计, 依次是 O、Si、Al、Fe、Ca、Na、Mg 和 K, 它们占地壳总质量的 99.09%。除 H、O 外, 海水中含量排在前几位的元素依次是 Cl、Na、Mg、S、Ca、K、Br、C, 可见, 海水也是一个提取各种重要元素的宝库。无论是地壳中, 还是海水中, O 的含量都遥遥领先, 可以说, 地球的表面是个“氧化层”。元素的丰度也可以用  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  表示, 见附录 D.9。

需要指出的是, 元素的储量和它的可用性不是一回事。有些元素丰度虽然高, 但却比较分散, 如 Ga 常常分散在 Al 矿中, Rb 常常分散在 K 矿中, 难以集中提炼; 有些元素则由于冶炼和分离困难, 故未能充分利用。如 Al 是丰度最大的金属元素, 但在利用电解法制备金属 Al 的方法发明之前, Al 的价值比黄金还贵; 自然界中钛(Ti)的丰度也不低, 作为基础材料, 金属钛具有良好的耐腐蚀性能和抗张强度, 性能大大优于金属铁, 但由于其冶炼困难、价格昂贵, 应用

远远不如铁广泛。稀土元素也属于此类。中国的稀土储量较为丰富,稀土分离和应用是值得研究的一个重要课题。

上述元素丰度是我们整个地球的家底。中国有广阔的陆地,也有很长的海岸线,可以说资源丰富。然而,我们也有庞大的人口,按人均占有量计算,情况则不容乐观。另外,有些元素,如 Cr、Ni 等在我国储量偏低,但需求量相当大,仍需进口以补充不足。当然,也有一些元素虽然在地球上储量低,但在我国储量还是比较丰富的,如 B、Sb 等。如何充分合理利用地球上的各种资源,实现人类社会的可持续发展,化学工作者责无旁贷。

## 15.6 无机物的制备

(Preparation of Inorganic Substance)

化学变化的实质是一些化学键的断裂以及另一些化学键的形成。化学工作者的基本任务是:充分利用各种自然资源进行化学分解和分离、化学合成与纯化,从而获得人类所需的各种物质或模拟生物界的各种化学变化。在长期的实践中,化学工作者已经逐步掌握了众多极为精细、严密和巧妙的化学实验技术。化学制品对于人类社会是如此重要,以至于人们可以用化学制品的演变来勾勒人类文明发展的轨迹,例如青铜、钢铁、高分子、半导体、纳米材料等都是一个时代的重要代表。化学制品中既有单质,也有化合物,其中,化合物又分为无机物和有机物。以碳元素为骨架的数千万种有机化合物具有独特的变化规律,将在有机化学课程中专门介绍,这里仅限于讨论无机物。虽然无机物的种类与有机物相比要少很多,但是,无机物涉及元素众多,分解与合成方法多且杂,因此无机制备是化学合成的一个重要分支领域。

许多无机物是可以在水溶液中起反应的,它们涉及的是水溶液中酸碱性、溶解性、氧化还原性和络合性。有些则需要高温高压下进行,涉及的则是热稳定性;有的则在低温低压(真空)或无水无氧条件下进行。利用电能进行氧化还原的方法称为电解法,此外还有水热合成法、化学气相沉积法等等。制备过程总是伴随着分离和提纯步骤,最常见的是重结晶、升华、分馏、萃取、离子交换等技术,以及新发展起来的区域熔融、渗析、扩散、薄膜等手段。

化学制备对于任何化学工作者、任何时代而言都是一项挑战,任何一项重大成功的制备方案都是人类经过艰苦探索获得的智慧结晶。当我们着手设计一个制备实验的时候,不仅要考虑该反应是否能够发生(热力学判据),还要考虑反应的速率以及反应条件是否容易实现(动力学判据)。除此之外,还要考虑制备成本、原料价格和环境保护等因素,甚至还要考虑原料的储运和制备过程的安全性等实际问题。因此,一个成功的方案往往要综合考虑各种情况,经过反复实践和探索才能形成可行的方案。本节将简要介绍若干无机物制备的实例,以便了解其一般原理。

### 15.6.1 由 NaCl 制 $\text{Na}_2\text{CO}_3$

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  俗名纯碱,它是重要的化工原料,是“三酸三碱”成员之一。海水中有取之不尽的 NaCl,自然界有大量的碳酸盐,如石灰石  $\text{CaCO}_3$ ,它和 NaCl 不能发生复分解反应,因为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$  和 NaCl 都是水溶性的,而  $\text{CaCO}_3$  难溶于水,所以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{CaCl}_2$  可以生成  $\text{CaCO}_3$  和 NaCl,反之不行。先把  $\text{CaCO}_3$  高温分解产生  $\text{CO}_2$ ,通入饱和 NaCl 溶液,也不能得到  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,因为  $\text{CO}_2$  在水中溶解度很小,而  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶解度却相当大。现行工业制碱法是将  $\text{CO}_2$  通入吸饱了  $\text{NH}_3$  的 NaCl 溶液(约  $40^\circ\text{C}$ ),降温至  $30^\circ\text{C}$  以下,就有溶解度相当小的



NaHCO<sub>3</sub> 结晶析出:



NaHCO<sub>3</sub> 煅烧分解, 即得到 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:



NH<sub>3</sub> 的作用何在? CO<sub>2</sub> 在水中溶解度虽小, 但溶解后形成弱酸 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 有下列电离平衡:



加入的 NH<sub>3</sub> 和 H<sup>+</sup> 生成 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 平衡向右移动, 促使溶液中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的增多; 而 NaHCO<sub>3</sub> 溶解度又比 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 小, 控制好温度和浓度, NaHCO<sub>3</sub> 便结晶析出。它的分解温度不高, 在 180~210 °C 之间, 即可分解成为 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。恰如其分地控制酸碱平衡的移动和溶解度是关键。这个方法发明于 19 世纪 60 年代, 当时比利时氨水车间技术工人 E. Solvay 发现: 用食盐水吸收 NH<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub> 时可以得到 NaHCO<sub>3</sub>, 煅烧分解即得 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 于是获得了用食盐和石灰石为原料制取 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的专利。经工程师们的研究设计推广, 于 1872 年投产, 取名**氨碱法**, 也叫 Solvay 制碱法。其优点是: NaCl 和 CaCO<sub>3</sub> 都是便宜的原料, NH<sub>3</sub> 虽然贵些, 但可利用石灰窑产生的 CaO, 加水生成的石灰乳 Ca(OH)<sub>2</sub> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 作用的办法, 回收 NH<sub>3</sub>, 循环使用; 反应条件温和; 可以连续操作, 适宜大规模生产。缺点是: 用 CaO 回收 NH<sub>3</sub> 的同时, 生成了 CaCl<sub>2</sub>。这是一种用处不大的副产物, 并且在从母液析出时还会带走相当量的 NaCl; 总的物料核算, Na 的利用率只有 70% 左右, Cl 则生成了用途不大的 CaCl<sub>2</sub>, 对环境不利。

一个多世纪以来, 世界各国都有人在不断研究改进 Solvay 制碱法, 已形成历史悠久的大型化工企业。中国科学家侯德榜于 20 世纪 40 年代发明了**联合氨碱法**, 把合成氨厂和制碱厂建成联合企业, 其特点是: (i) 将氨厂水煤气制 H<sub>2</sub> 的副产品 CO<sub>2</sub>, 输送去碱厂作原料; (ii) 不用 Ca(OH)<sub>2</sub> 去回收 NH<sub>3</sub>; (iii) 往 NaHCO<sub>3</sub> 母液中加适量 NaCl, 制取产品 NH<sub>4</sub>Cl<sup>①</sup>, 所剩 NH<sub>4</sub>Cl 母液又可做制碱的原料。这样, 生产 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>Cl 两种产品的联合企业既省去石灰窑制 CO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 的回收设备, 又避免了处理 CaCl<sub>2</sub> 的麻烦, 还提高了 NaCl 的利用率, 提高了原子利用率, 总化学反应可简写为:



美中不足, 产品 NH<sub>4</sub>Cl 不是优良化肥品种。国内纯碱年产量中, 目前约有 40% 是采用联合氨碱法生产的。

世界上许多干旱的地区有天然碱存在, 特别是美国 Wyoming 州储量丰富。我国内蒙、吉林、甘肃、青海、新疆等地也都有天然碱湖。其成分因地而异, 有的就是 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 粗品, 大多数则是 NaCO<sub>3</sub> · NaHCO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 加热到 120~150 °C 时, 得到 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。凡有资源的地区, 开采天然碱是成本低、污染少的好方法。

### 15.6.2 分子筛的水热合成

分子筛是一类人工合成的多孔性的铝硅酸盐, 孔径大小可以随制备条件不同而异, 在分

① 当 NaHCO<sub>3</sub> 沉淀分离后, 母液中有大量的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup> 和少量的 Na<sup>+</sup>, 加入适量的 NaCl, 并冷却时, NH<sub>4</sub>Cl 即可析出。因为 NaCl 的溶解度随温度变化不大, 而 NH<sub>4</sub>Cl 的溶解度随温度的降低明显减小, 自然结晶析出。



离、吸附、做催化剂载体等方面有广泛应用。例如将清亮的、密度约  $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  左右的水玻璃 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 和新配制好的偏铝酸钠 ( $\text{NaAlO}_2$ ), 以及适量的  $\text{NaOH}$  溶液, 按下述比例混合均匀:



之后, 在  $40^\circ\text{C}$  以上, 强烈搅拌下反应, 生成凝胶, 置于高压釜中, 加热至  $(102 \pm 2)^\circ\text{C}$ , 经保温、晶化, 打开高压釜即见晶态沉淀, 经过滤、洗涤烘干, 所得为 4A 分子筛。这种分子筛的化学式为  $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ , 其孔径在  $4\text{\AA}$  ( $400 \text{ pm}$ ) 左右, 它能让直径在  $4\text{\AA}$  以下的分子自由出入, 而直径大于  $4\text{\AA}$  的分子则不能自由通过, 因具有筛选分子的功能, 而得此美名。用  $\text{Ca}^{2+}$  代替部分  $\text{Na}^+$ , 可得直径为  $5\text{\AA}$  的 5A 分子筛; 用  $\text{K}^+$  代替部分  $\text{Na}^+$ , 则得孔径为  $3\text{\AA}$  的 3A 分子筛。这 3 种分子筛的 Si/Al 原子比都是 1:1, 若增加 Si 的含量, 使  $\text{Si}/\text{Al} = 1.5 \sim 5.5$ , 并升高高压釜的温度, 可以制得孔径为  $6 \sim 10\text{\AA}$  的耐热性、耐酸性更强的多种分子筛。大部分的合成工作在  $100 \sim 300^\circ\text{C}$  之间进行, 现在特种高压釜的温度最高可达  $1000^\circ\text{C}$ , 压力可达  $3 \times 10^5 \text{ kPa}$  ( $\text{H}_2\text{O}$  已处于超临界状态)。这类制备方法称为水热合成。这是指在密闭体系(高压釜)中, 以水为溶剂, 在高温水蒸气的压力条件下, 进行化学合成的方法。水在常压下超过  $100^\circ\text{C}$ , 将全部气化; 但若在密闭的高压釜中加热到  $100^\circ\text{C}$  以上, 液态的水仍然存在, 但水蒸气压  $p(\text{H}_2\text{O})$  大于大气压, 这种状态的  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  密度和粘度变小, 电离度增大。在这种水溶液中, 硅酸盐、铝酸盐等复杂离子间的反应加速发生。在详细研究  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$  体系相图的基础上, 分子筛的品种越来越多。水热合成法的制备也不仅限于硅铝体系, 与 P、As、B、Ga、Ti 等元素有关的体系也都有研究。水热合成法中, 反应体系处于密封状态, 反应的温度一般高于水的正常沸点, 水蒸气压也高于大气压。这种高温高压下液态或气态的水既是传递压力的媒介, 又是反应物的良好溶剂。如此, 反应可以在液相或气相中进行, 从而加速固相之间的反应。这样不仅使原来在无水条件下必须在高温进行的反应得以在温和条件下发生, 而且能够合成一些高温下的不稳定物相。水热合成法也被用于制备一些难溶物质的单晶。

### 15.6.3 以软锰矿为原料, 制备高锰酸钾

上述两例在反应过程中各元素的氧化态都没有发生变化, 所以不涉及氧化还原问题, 此例中 Mn 元素的氧化态将由 +4 变为 +7, 怎样氧化? 另外一个问题是: 原料  $\text{MnO}_2$  难溶于水, 而产物  $\text{KMnO}_4$  可溶于水, 怎样分解矿石? 怎样分离杂质?

现行的工业制备过程大致如下: 软锰矿矿石(主要成分  $\text{MnO}_2$ ) 经粉碎后, 和熔融的  $\text{KOH}$  混合均匀, 冷却后再粉碎, 置于平炉上, 加热到  $240^\circ\text{C}$  左右, 在空气中氧化焙烧(约十几个小时), 发生下列反应:



原为棕褐色的  $\text{MnO}_2$  被氧化为暗绿色的锰酸钾 ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ), 其中 Mn 为 +6 价,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  可溶于水,  $\text{MnO}_4^{2-}$  在碱性介质中稳定, 所以用水浸出时, 溶液为强碱性。过滤除去不溶物, 分离所得的暗绿色  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  溶液进入电解槽。电解过程中, 溶液逐渐变为紫红色的  $\text{MnO}_4^-$ :



冷却后,  $\text{KMnO}_4$  结晶析出, 纯度约为 95%, 可用重结晶法提纯。

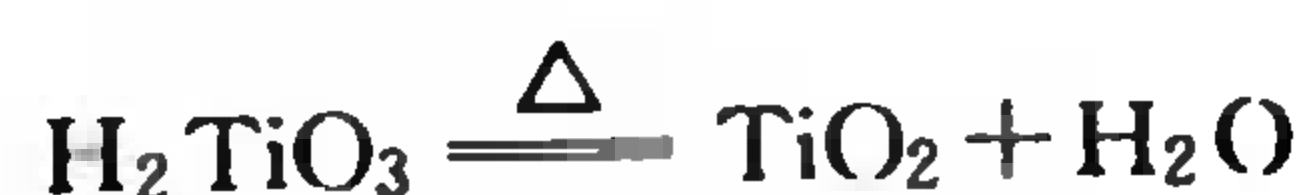
由此可见,  $\text{MnO}_2$  是弱酸性氧化物。它虽然在室温不溶于  $\text{KOH}$  溶液, 但在高温与熔融的  $\text{KOH}$  还是可以相互作用的。并且, 在此强碱性条件下,  $\text{MnO}_2$  可以被空气中  $\text{O}_2$  氧化为

$\text{MnO}_4^{2-}$ , 然后再用电解法使  $\text{MnO}_4^{2-}$  被氧化为  $\text{MnO}_4^-$ 。分两步氧化。要使  $\text{Mn(IV)}$  一步变为  $\text{Mn(VI)}$ , 既没有可用的氧化剂, 也不可能用直接电解法, 而  $\text{Mn(IV)}$  变为  $\text{Mn(VI)}$ , 所用的  $\text{O}_2$  来自空气, 随手可得, 算是零成本的原料了。

大多数元素在自然界是以化合物的形式存在的, 地壳中常见的矿石是氧化物、硫化物和含氧酸盐, 制备各种无机物都是从这些天然资源开始的。这些矿石的分解大致可分为酸法、碱法和火法。例如:

#### (1) 酸法

钛铁矿的主要成分是  $\text{FeTiO}_3$ , 另外还含有 Si、Ca、Mg 等杂质, 用浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  在  $200^\circ\text{C}$  左右处理矿石, 得  $\text{Ti(SO}_4)_2$  和  $\text{FeSO}_4$ , 利用溶解度的不同可分离得  $\text{Ti(SO}_4)_2$ , 水解之后, 得  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ , 灼烧得  $\text{TiO}_2$ , 由此可制备金属 Ti 及其他各种 Ti 的化合物。



#### (2) 碱法

铬的主要矿石是铬铁矿, 其主要成分是  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , 用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaOH}$  与它共熔的同时,  $\text{Cr(III)}$  被空气中的  $\text{O}_2$  氧化为  $\text{Cr(VI)}$ 。



用水将  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  溶出, 加酸变为重铬酸钠 ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), 它可以被 C 还原为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 后者又可以被 Al 还原为金属 Cr。



#### (3) 火法

钡的主要矿石是重晶石, 其主要成分是  $\text{BaSO}_4$ , 它既不溶于酸, 也不溶于碱, 若用 C 和  $\text{BaSO}_4$  一起加热到  $800^\circ\text{C}$ , 它们起反应变成可溶性的  $\text{BaS}$ , 然后可以制成其他各种钡的化合物。又如闪锌矿, 其主要成分是  $\text{ZnS}$ , 焙烧产物为  $\text{ZnO}$  和  $\text{SO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  是制备各种含锌化合物的原料,  $\text{SO}_2$  则用于制造硫酸。

### 15.6.4 冶炼铁、铝和铜化学原理的比较

铁、铝和铜是三种最重要的金属材料。它们在自然界的蕴藏量相当丰富, 尤其铝和铁的丰度位于各金属之首。但它们的冶炼方法却完全不同。炼铁用焦炭高温热还原法; 炼铝用熔盐电解法; 炼铜先用热还原得到粗品, 然后再用水溶液电解精炼。

铁矿石种类很多, 原料以赤铁矿 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 为最好, 其中含有相当量的脉石 (用  $\text{SiO}_2$  代表)。从炉顶加入的原料还有焦炭和石灰石。焦炭和鼓风机送入热空气中的  $\text{O}_2$  起作用生成  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  没有还原能力, 但它和 C 作用生成  $\text{CO}$ , 焦炭在高温虽然也能使氧化铁还原, 但在高炉中起主要作用的还原剂是  $\text{CO}$ 。它在高炉上部 (温度较低) 使  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  先还原为  $\text{FeO}$ , 然后在温度较高的高炉中部下部使  $\text{FeO}$  还原为金属铁。石灰石 ( $\text{CaCO}_3$ ) 在高炉中先分解为  $\text{CaO}$  和  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CaO}$  为碱性氧化物, 和脉石中的酸性氧化物起作用生成炉渣  $\text{CaSiO}_3$ , 熔融的  $\text{CaSiO}_3$  比铁水轻得多, 浮于铁水表面。高炉炉底流出的铁水和炉渣, 在冷却后自然分离。炉顶还有  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  (由空气带入) 等高炉煤气, 经必要净化后可作燃料。这一系列反应是在高炉中发生的, 如图 15.7 所示。

炼铝则不能用类似的方法。用 C 或  $\text{CO}$  还原  $\text{Al}_2\text{O}_3$  虽然也是 (+, +) 反应, 但  $\Delta G$  的转变



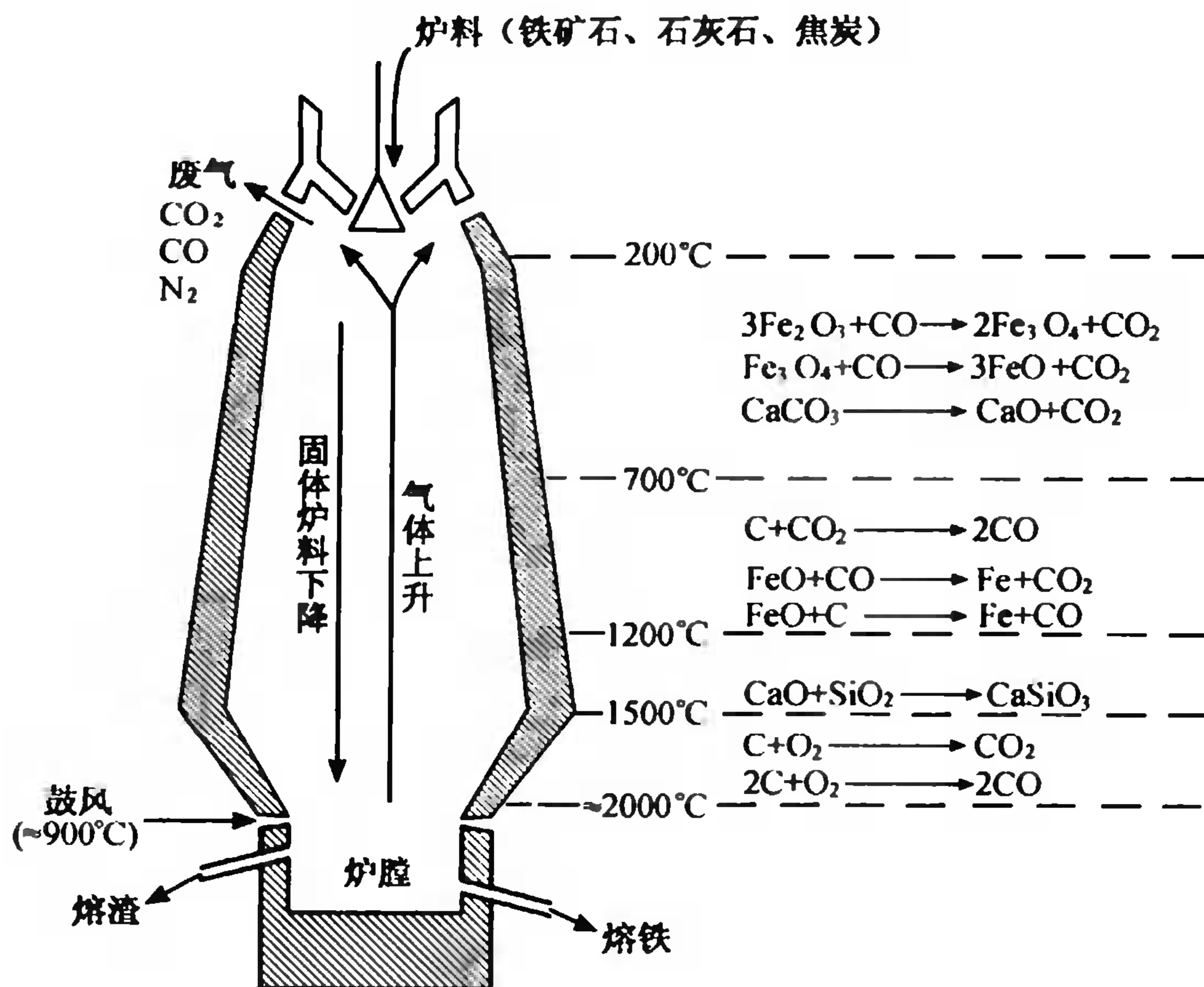


图 15.7 高炉炼铁示意图

温度非常高,已无实用意义。历史上曾有化学家用活泼金属,如 K-Hg 齐、金属 K、金属 Na 等还原  $\text{AlCl}_3$  而获得金属铝,但制备成本很高。1855 年法国巴黎国际博览会上,一块铝锭是和价值连城的皇冠珠宝一起展出的。到 1866 年发明了熔盐电解法(示意于图 15.8),铝的冶炼成本才大幅度降低,逐渐成为日常生活的主要金属材料之一。

电解制铝法的步骤是:将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与冰晶石( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )的混合物在大约 950 °C 的高温下熔化,然后进行电解。由于冰晶石密度较小,所以电解得到的液态金属铝沉于电解槽的下部,可以通过

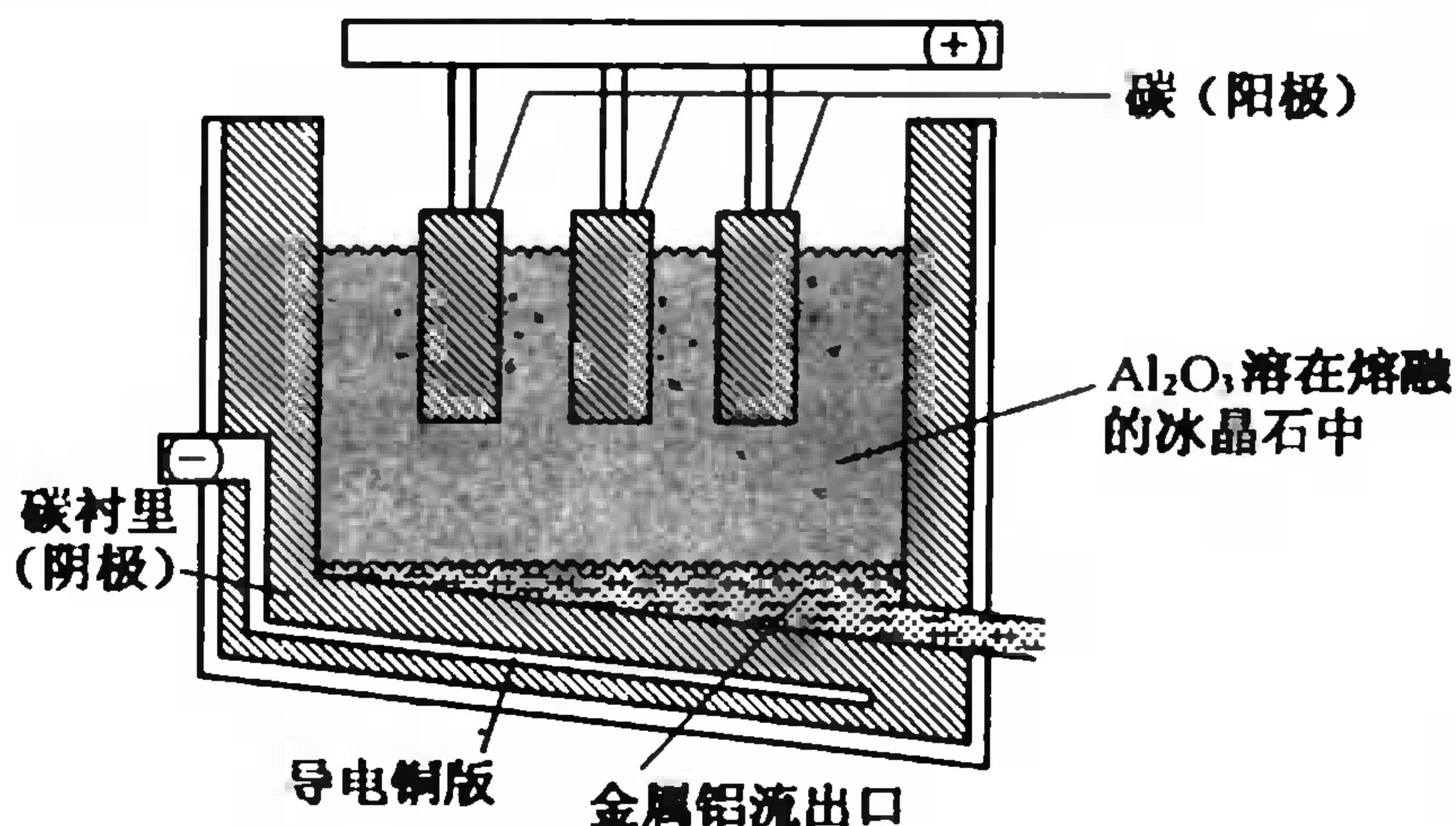


图 15.8 电解法制备铝的装置

导管将其导出。在电解池中加入冰晶石,其作用是降低电解液的熔化温度( $\text{Al}_2\text{O}_3$  的熔点为 2050 °C),同时也提供导电离子  $\text{AlF}_6^{3-}$ 。

参考图 15.9,可以进一步理解铁和铝的冶炼方法为什么不同。当已知某反应的  $\Delta H^\circ$  和  $\Delta S^\circ$  时,根据  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  即可求算不同温度下的  $\Delta G^\circ$ ,将  $\Delta G^\circ$  对  $T$  作图,得直线。将几个有关反应的直线画在一起,即为  $\Delta G^\circ - T$  图。H. J. T. Ellingham 1944 年提出来此法,这类  $\Delta G^\circ - T$  图又

被称为 Ellingham 图,对冶金工业、化学工业很有参考意义。 $\Delta G^\circ$  是容量性质,为了便于比较,在此是以消耗 1 mol  $\text{O}_2$  生成氧化物为基准的。在氯化物的 Ellingham 图中,则以消耗 1 mol  $\text{Cl}_2$  为基准,在硫化物图中,以消耗 1 mol S 为基准。

焦炭是价廉物美的高温还原剂,作为还原剂,可以有 3 种情况:

①  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  的  $\Delta G^\circ$  随温度升高几乎不变,在图中几乎是水平线;



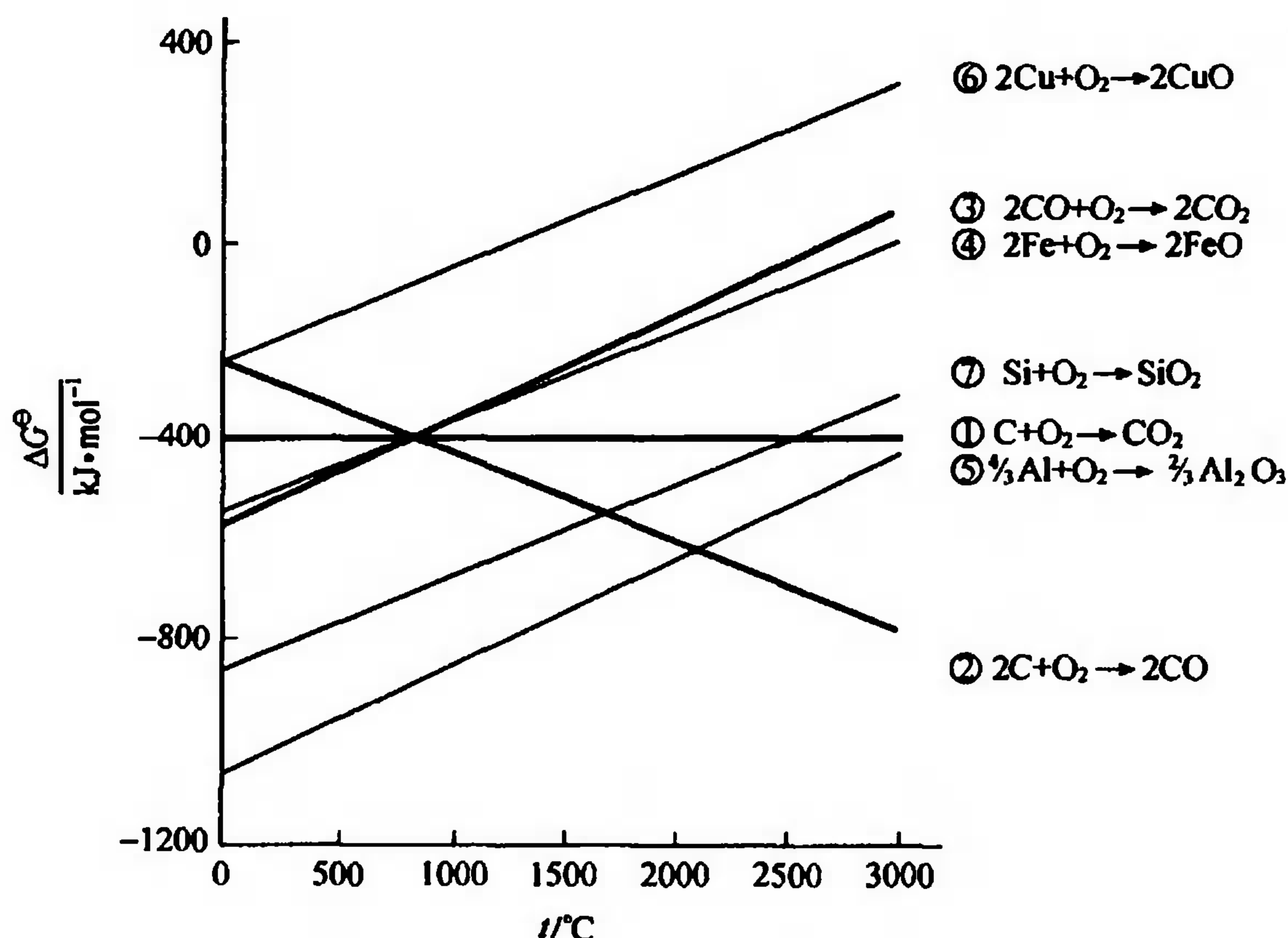


图 15.9 氧化物的 Ellingham 图

②  $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$  的  $\Delta G^\circ$  随温度升高而降低, 直线斜率为负值; 高温还原能力增强;

③  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$  的  $\Delta G^\circ$  随温度升高而增大, 直线斜率为正值, 高温还原能力减弱。

②和③两条直线相交于  $710^\circ\text{C}$ , 在低温, 反应③的  $\Delta G^\circ$  低, 即  $\text{CO}$  的还原能力比  $\text{C}$  强, 而在高温, 反应②的  $\Delta G^\circ$  低, 即  $\text{C}$  的还原能力比  $\text{CO}$  强。

再看铁的直线④: 高炉上部温度较低, 如在  $500^\circ\text{C}$  左右,  $\text{CO}-\text{CO}_2$  线位于  $\text{Fe}-\text{FeO}$  之下, 即  $\Delta G^\circ(\text{CO}/\text{CO}_2) < \Delta G^\circ(\text{Fe}/\text{FeO})$ , 故反应  $\text{CO} + \text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$  的  $\Delta G^\circ$  为负, 正向反应自发进行。而  $\text{C}-\text{CO}$  线位于铁线之上, 即  $\Delta G^\circ(\text{C}/\text{CO}) > \Delta G^\circ(\text{Fe}/\text{FeO})$ , 故反应  $\text{C} + \text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$  的  $\Delta G^\circ$  为正, 正向反应不能自发进行。所以说在较低温度, 起还原剂作用的是  $\text{CO}$ 。而高炉下部温度较高, 如在  $1200^\circ\text{C}$  左右时, 则可以看到  $\text{C}-\text{CO}$  线位于铁线以下, 所以可以认为在高温焦炭也能起还原作用, 但这是一个固-固反应。而  $\text{CO}-\text{CO}_2$  线和铁线, 在高温靠得很近, 即  $\Delta G^\circ$  所差不多, 这是气固反应, 在高温  $\text{CO}$  对  $\text{FeO}$  的还原作用仍存在, 人们就常用  $\text{CO} + \text{FeO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Fe}$  代表高炉里的主要反应。

铝线⑤  $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$  在图中位于下部, 与  $\text{C}-\text{CO}$  线相交于  $2000^\circ\text{C}$  以上, 即要用焦炭还原  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为金属铝的温度必须在  $2000^\circ\text{C}$  以上。线⑥  $\text{Cu}-\text{CuO}$  位于上部, 在  $1000^\circ\text{C}$  以下,  $\text{C}$  和  $\text{CO}$  都能使  $\text{CuO}$  还原为  $\text{Cu}$ 。在自然界有氧化铜类的矿石, 并且在较低的温度就可以被木炭还原成金属铜, 炼铜的技术要求比炼铁容易, 所以世界各地冶炼金属的发展过程都是铜先于铁的。在青铜时代, 对铜的纯度要求不高, 主要和其他几种熔点较低的金属混合炼制成合金, 如青铜是  $\text{Cu}-\text{Sn}$  合金, 黄铜是  $\text{Cu}-\text{Zn}$  合金。现代需要大量纯度高的金属铜作电线, 则还要通过电解法进行精炼, 电解过程中有多种贵金属(如  $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$  等)富集在电解法精制铜的阳极泥中。关于铜在自然界的矿物、冶炼、精制等, 请读者结合习题 15.30 自己查阅资料, 并与铁、铝等进行比较。

从 Ellingham 图还可以看到  $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$  线⑤位于最下面,即  $-\Delta G^\circ$  大于  $\text{Fe}-\text{FeO}$  或  $\text{Cu}-\text{CuO}$ ,所以金属  $\text{Al}$  可以使  $\text{FeO}$  或  $\text{CuO}$  还原为单质  $\text{Fe}$  或  $\text{Cu}$ ,这就是所谓的铝热法。活泼金属氧化物的  $-\Delta_f G_m^\circ$  都比较大,它们的  $\Delta G^\circ-T$  直线位于下方,单质具有强还原性,即下方的单质能还原上方的金属氧化物,把多种相关的金属氧化物  $\Delta G^\circ-T$  直线放在一起,便可以一目了然地看出金属氧化物在什么温度下可以被哪种还原剂还原。硫化物、卤化物等也有类似的 Ellingham 图。

### 15.6.5 超纯硅的冶炼

“9个9”的超纯硅是怎么炼成的?电子工业所用的硅,纯度要求达 99.999999%。

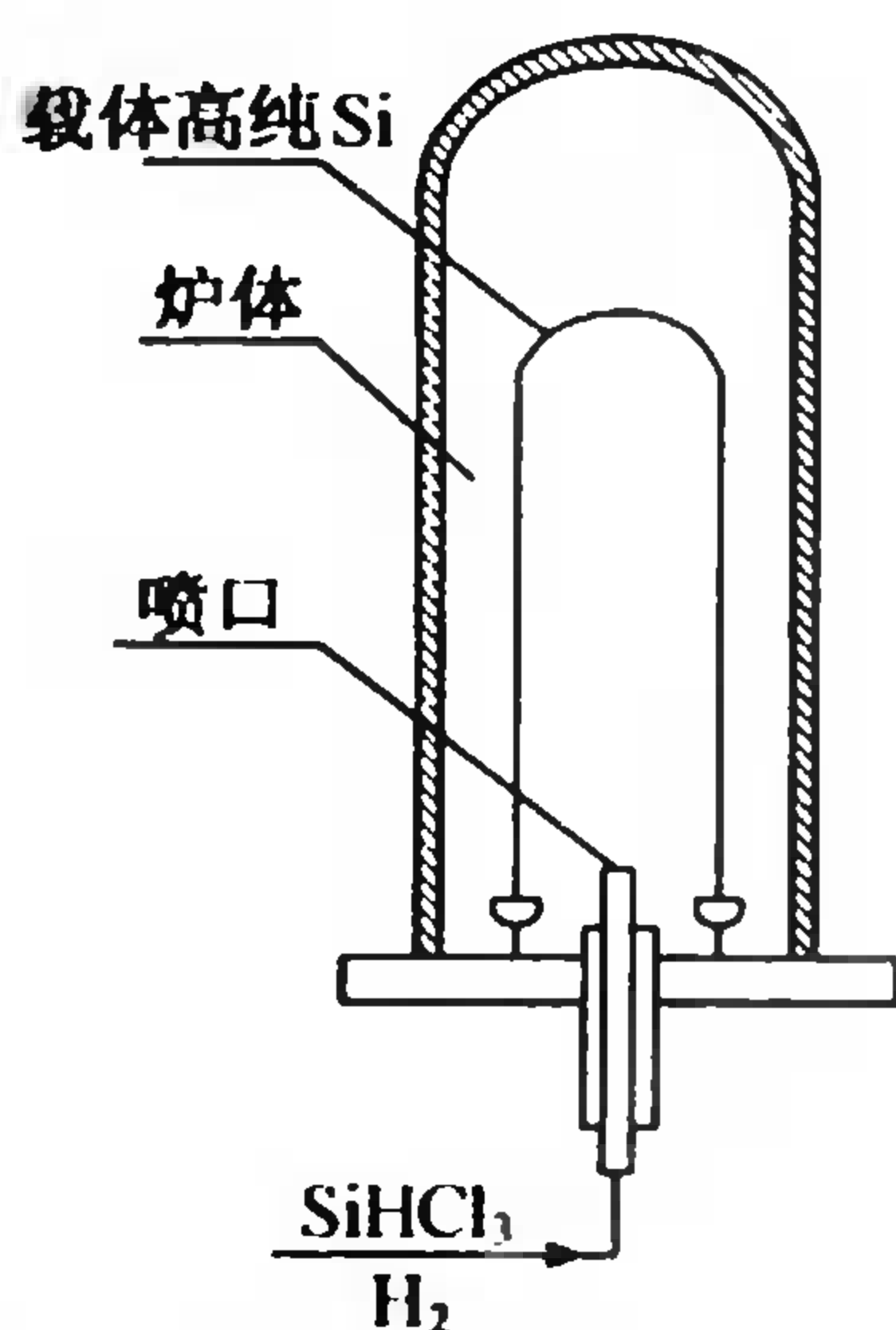
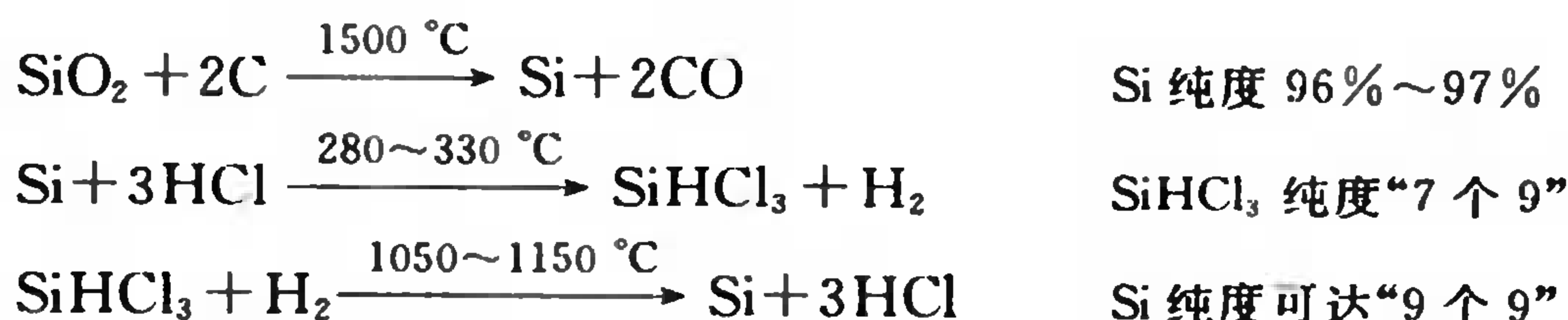
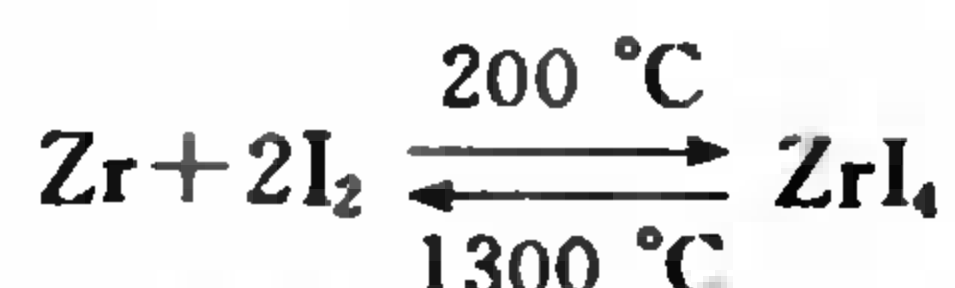


图 15.10 气相沉积法装置示意图

分析 Ellingham 图中的⑦,在  $1500^\circ\text{C}$  以上,  $\text{C}$  是可以使  $\text{SiO}_2$  还原为单质  $\text{Si}$  的,用优质的焦炭和石英砂在高温电弧炉中进行反应所得产品  $\text{Si}$  的纯度只能是 96%~97%。然后将粗硅和  $\text{HCl}(\text{g})$  在合成炉中,用  $\text{CuCl}$  为催化剂,制得三氯氢硅  $\text{SiHCl}_3$ ,其沸点为  $61.6^\circ\text{C}$  的液体,经精馏,纯度可达“7个9”。用气相沉积法(装置示意图 15.10),将  $\text{SiHCl}_3$  蒸气和纯  $\text{H}_2$  混合气体由底部不断喷入反应装置,炉内热载体温度维持在  $1150^\circ\text{C}$ ,  $\text{SiHCl}_3$  即被  $\text{H}_2$  还原为  $\text{Si}$ ,沉积在载体高纯硅棒上,纯度可达“9个9”的多晶硅。再用物理方法(如区域熔融精炼等)使它变成单晶硅,作为半导体基质材料。有关的三步反应是:



化学气相沉积反应(chemical vapor deposition,简称 CVD) 是近年发展起来的新技术,普遍用于高纯物质的制备。先将粗品变成一种容易挥发的物质(液态或易挥发的固体),可用精馏法加以纯化,然后在更高的温度发生逆向反应,所得产品沉积在合适的载体上,经此热合成和热分解,纯度大大提高了。例如纯锆( $\text{Zr}$ )也可以用 CVD 法制备。将粗锆和碘混合均匀放在密闭容器中,加热至  $200^\circ\text{C}$ ,生成  $\text{ZrI}_4$ ,它容易挥发。此时其他杂质或不与碘作用,或不易挥发而与它分离。把热载体加热到  $1300^\circ\text{C}$  时,  $\text{ZrI}_4$  即分解为纯  $\text{Zr}$ ,沉积在载体钨丝或钼丝上。



### 15.6.6 实验室制备几种铁的化合物

用铁屑为原料,在实验室制备下列几种铁的化合物:无水三氯化铁,硫酸亚铁铵和三草酸合铁(Ⅲ)酸钾。

这三种化合物性质各有特点。无水三氯化铁  $\text{FeCl}_3$  很容易水解,所以必须要在无水的条件下进行制备和保存。 $\text{Fe}(\text{II})$  很容易被空气中的  $\text{O}_2$  氧化为  $\text{Fe}(\text{III})$ ,所以  $\text{FeCl}_2$  或  $\text{Fe}(\text{SO}_4)$  久置



容易发黄,而常用的亚铁盐,是硫酸亚铁铵  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,它是一种容易提纯而又稳定的  $\text{Fe}(\text{II})$  化合物。三草酸合铁(Ⅲ)酸钾  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  则是配合物,化学式看上去复杂一些,制备并不难。

铁屑可以取自金工车间切削的废料,一般先用热的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液洗净铁屑表面的油污,然后用清水漂洗,即为制备各种铁盐的原料,经过一些化学处理,变无用为有用,变废为宝。

### 1. 制备无水三氯化铁

可以用干法,也可以用湿法。

**干法** 所谓干法,是将经干燥的  $\text{Cl}_2$  通入盛有热铁丝( $110^\circ\text{C}$  以上)的反应管中, $\text{Fe}$  和  $\text{Cl}_2$  起反应即可生成  $\text{FeCl}_3$ ,控制反应管分段温度差异,可以让  $\text{FeCl}_3$  经升华和冷凝达到纯化的目的。这种方法的化学反应是简单的,但设备和操作要讲究,铁丝和  $\text{Cl}_2$  要充分干燥,反应炉温控装置要恰当,反应管中水汽也要预先除净,还有产品的收集和包装都要在无水汽的设备中进行。

**湿法** 所谓湿法,是将过量的铁屑和  $\text{HCl}$  作用,先生成  $\text{FeCl}_2$  溶液,过滤除去不溶性杂质之后,通入  $\text{Cl}_2$ , $\text{Fe}^{2+}$  逐渐被氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  (怎样检测氧化已完全?),在  $\text{HCl}$  气体的保护下蒸发浓缩,冷却析出结晶为  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,容易潮解,要密封保存。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  脱水,用的脱水剂是亚硫酸酐  $\text{SOCl}_2$ ,也叫氯化亚砷(室温液态,密度  $1.638 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,沸点  $76^\circ\text{C}$ )。



将  $\text{SOCl}_2(\text{l})$  和  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  在一起经回流脱水,多余的  $\text{SOCl}_2$  和  $\text{SO}_2$ 、 $\text{HCl}$  都可经蒸馏移去,可得产品无水  $\text{FeCl}_3$ 。

### 2. 制备硫酸亚铁铵

铁屑和盐酸作用生成  $\text{FeCl}_2$ ,铁屑和稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作用生成  $\text{FeSO}_4$ ,反应过程都有  $\text{H}_2$  产生,为了保证安全,应在通风橱里进行。这些  $\text{Fe}(\text{II})$  盐都容易被氧化而发黄。将  $\text{FeSO}_4$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液按 1 : 1 摩尔比混合均匀,适当蒸发浓缩,冷却后即得产品  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,在空气中晾干即可。若有需要,可以用重结晶法提纯。它既不怕氧化,也不怕水汽,可保存在一般试剂瓶中,是实验室常用的亚铁盐。

### 3. 制备三草酸合铁(Ⅲ)酸钾

三草酸合铁(Ⅲ)酸钾是一种配合物,由  $\text{Fe}$  为中心原子, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  为配位体组成配离子, $\text{K}^+$  为外界,化学式为  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ , $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  的稳定常数  $K_{\text{稳}} = 2 \times 10^{20}$ ,从水溶液中析出结晶时为三水合物, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的溶解度为  $117.1 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}(4.7^\circ\text{C})$ 。这类水溶性的稳定配合物,一般可以用含中心体元素化合物和含配位体的化合物,在温度比较高的水溶液中起反应,经浓缩、冷却结晶可得产品。如往  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  和  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  热的混合溶液中逐滴加入  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体溶液,并充分搅拌,即有  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  配离子生成:



经浓缩、冷却、结晶、干燥等步骤,得到绿色单斜晶体—— $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

无机制备涉及反应繁多,大致可归纳为两大类:一大类是元素氧化态没有变化的过程,以酸碱反应、沉淀反应为主;另一类则是有氧化态变化的过程,那么就涉及氧化剂或还原剂的使用。此外,因对产品纯度的要求不同,所以采用方法也会有所不同。有些产量大的品种都逐渐自成体系,如制碱工业、合成氨工业、冶金工业等等,各有专著。一般无机制备有几十万字的简明手册,也有几百万字的大型手册,详载各种无机物制备和提纯的原理以及方法(包括所需设备),供查阅参考。例如:



- [1] 司徒杰生,王光建,张登高主编.化工产品手册——无机化工产品(第四版),北京:化学工业出版社,2004
- [2] 日本化学会编;曹惠民,包文滢,安家驹,陈之川译.无机化合物合成手册(1~3卷),第2版,北京:化学工业出版社,1989
- [3] ACS Inorganic Synthesis Commission. Inorganic Synthesis, Vol. 1~32, McGraw-Hill Book Co., 1998
- [4] G. Brauer. Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, 2nd Ed. Vol. 1~2, Academic Press Inc., New York, 1963

## 小 结

元素周期表是学习化学元素知识的主线,周期律的内在规律是各元素原子核外电子排布的周期性。本章按价层电子构型分为s、p、d、f 4个区,概要介绍典型元素常见化合物的重要性质。对s区元素,参看表15.1,着重介绍它们的共性及递变情况;指出第二周期Li和Be的特殊性;氢虽然是非金属,但它位于第一周期第1族所以也在这一节里介绍。p区元素内容最丰富,以非金属为主,但也有金属。氧化态的多样性及元素电势图是认识它们的切入点,p区元素的含氧酸及其盐种类繁多,要知道它们的命名规则,了解它们的酸碱性、热稳定性等。p区元素各族自有特色,分别择要介绍。以族为基础并对同周期元素进行横向比较,纵横交错组成知识网络。d区元素都是副族金属,除了关注它们的氧化还原性和酸碱性之外,要注意了解它们的络合性。许多新材料和生命现象的奥秘都与d区元素有关。f区元素是一个比较陌生的区域,其中锕系涉及核化学,在此仅要求初步了解。

了解元素在自然界的丰度,知道地球的家底,合理利用资源,走可持续发展之路。最后一节以若干无机制备的实例,介绍化学工作者如何巧用化学原理,实现化学变化,制造社会发展所需的各种产品。

学习元素化学知识当然离不开化学热力学、化学平衡、化学反应速率、结构化学等基本原理论,温故而知新,以点带面,结合习题初步学习查阅资料和分析问题的能力。

## 课 外 读 物

- [1] 严宣申,王长富.普通无机化学(第2版),北京大学出版社(1999)
- [2] 金若水等编.现代化学原理,北京:高等教育出版社(2003)
- [3] 车云霞,申泮文.化学元素周期系多媒体软件,天津:南开大学出版社(1999)
- [4] 姚守拙,朱元保等.元素化学反应手册,长沙:湖南教育出版社(1998)
- [5] N. N. Greenwood, A. Earnshaw;曹庭礼,李学同,王曾隽等译.元素化学,中译本(上、中、下三册),北京:高等教育出版社(1997)
- [6] F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus. Basic Inorganic Chemistry, 3rd Edition, John Wiley & Son Inc. (2001)

## 思 考 题

1. 碱金属、碱土金属是活泼的轻金属(通常将密度小于 $5.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的金属称为轻金属)。试查阅

Al、Fe、Cu 等金属的密度、电离能、标准电极电势等数据,并与 Na、K、Ca、Mg 等进行比较。

2. Li、Na、K、Ca、Mg 在空气中燃烧时各生成什么产物?

3. 在氧气面罩中装有  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,它起什么作用?试写出使用过程中所发生的化学反应方程式。

4. 写出下列物质的化学式:烧碱,纯碱,苛性钠,小苏打,生石灰,熟石灰,生石膏,熟石膏,芒硝。

5. Ba 盐通常被认为是有毒的,但医学上可以让病人服用  $\text{BaSO}_4$  以探查疾病,即所谓的“钡餐造影”,为什么?

6. 举例说明周期表中的“对角线规则”。

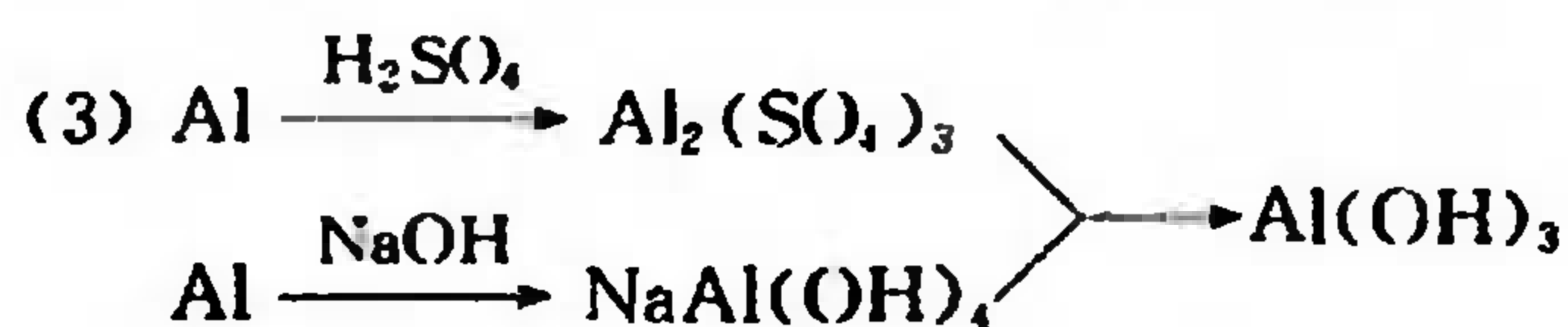
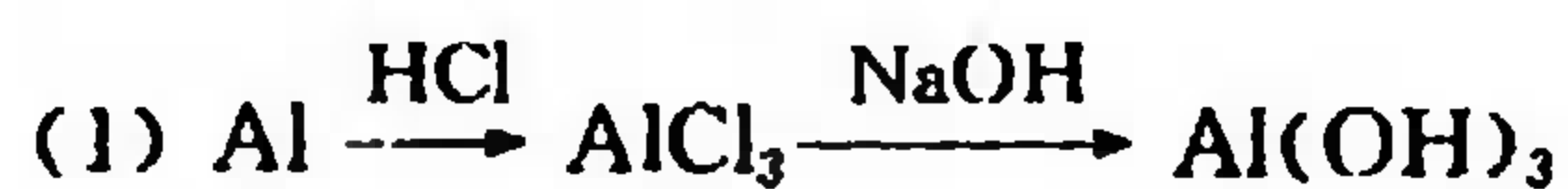
7. 写出  $\text{HIO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  的中英文名称。

8. 怎样检查精盐中已添加了  $\text{KIO}_3$ ?为什么不加 NaI 而加  $\text{KIO}_3$ ?

9. 举例说明离子型氧化物和共价型氧化物的特点。

10. 动物尸体腐烂过程中,体内的含磷化合物有可能变成磷化氢( $\text{PH}_3$ ,  $\text{P}_2\text{H}_4$ ),它们会在空气中自然发出蓝绿的光,这就是所谓的“鬼火”,写出磷化氢自燃的反应方程式。

11.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是由  $\text{Al}(\text{OH})_3$  在一定条件下脱水而成的,而两性的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  可以有如下的三种制法,试从原料成本的角度考虑,哪种方法最好?



12. 解释下列事实:

(1) 硝酸的氧化性强于硝酸钾;

(2) 硅酸盐的热稳定性比碳酸盐强;

(3) 久置空气中的偏硅酸钠( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )溶液会变浑浊;

(4) Sn 分别与  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$  反应的产物不同;

(5) 酸性:  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 > \text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{FCH}_2\text{COOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$ ;

(6) 氧化性:  $\text{HNO}_2 > \text{HNO}_3$ ;  $\text{HClO}_2 > \text{HClO}_3$ 。

(7) 由  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  加热脱水制  $\text{CuCl}_2$  须在  $\text{HCl}$  气流中进行。

(8) Zn 能溶于  $\text{NaOH}$  溶液中,但比 Zn 活泼的 Mg 却不溶。

(9)  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  是一种品位更高的饮用水的消毒净化剂。

13. 洗照片时,所用定影液的主要成分是  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,它能溶解未被感光的  $\text{AgBr}$ 。

(1) 写出化学反应方程式;

(2) 定影液为什么怕酸?

(3) 用了一段时间后的定影液中,可适量加一些  $\text{Na}_2\text{S}$ ,作用何在?但不能过量,为什么?

14. 铬  $\text{Cr}(\text{VI})$  的毒性比  $\text{Cr}(\text{III})$  大得多,环保标准规定,工业废水中  $\text{Cr}(\text{VI})$  的排放量必须小于  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,试设计处理含  $\text{Cr}(\text{VI})$  废水的方法。

15. 监测酒后驾车所用到的化学反应是:乙醇被  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (橙色)氧化成乙酸,而  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  被还原为  $\text{Cr}^{3+}$  (绿色)。写出化学反应方程式,并查阅有关数据,计算其平衡常数。

16. 氯化钴溶液为什么能用做隐显墨水?

17. 分别写出 Ni-Cd 充电电池和锂离子充电电池的电池反应及其电解质。相比而言,锂离子电池有哪些优点?

18. 粗铜中常含有 Zn、Pb、Fe、Ag、Au 等杂质,将粗铜作阳极,纯铜作阴极,进行电解精炼可得到纯度

为99.99%的铜。试用电极电势说明这几种杂质是如何和铜分离而被去除的?

19. 金属钛(Ti)有“未来金属”之美名,试写约1000字的短文表述你对此种说法的理解。

20. 铌(Nb)位于第五周期VB族,而钽(Ta)位于第六周期VB族,但两者的原子半径却几乎相等,为什么?

21. 镧系元素的特征氧化态为+3,其中哪些元素容易有+4氧化态,哪些元素容易有+2氧化态?试从价电子结构加以说明。

22. 镧系元素的氢氧化物显弱碱性,从 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 至 $\text{Lu}(\text{OH})_3$ 碱性如何递变?为什么?

23. 在大气圈、水圈和岩石圈中元素丰度最大的3种元素各是什么?

24. 默写各元素的名称及其元素符号,并将其填入周期表中。

## 习 题

15.1 硫酸、硝酸、盐酸都是强酸,不论是稀的还是浓的都可用玻璃瓶保存。为什么弱酸HF却不能贮在玻璃瓶中?NaOH溶液可贮于玻璃瓶中,但不能用玻璃塞,而必须用橡皮塞,这又是为什么?

15.2 医用生理盐水所用的NaCl是以粗盐为原料进行提纯的。粗盐中的杂质有 $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ 等。试设计提纯的方案。

15.3 重晶石的主要成分是 $\text{BaSO}_4$ ,它既不溶于酸也不溶于碱,但它是制备各种钡盐的资源。试用化学反应方程式,表述如何由 $\text{BaSO}_4$ 制备 $\text{BaCl}_2$ 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 。

15.4 如何以 $\text{MgCO}_3$ 为原料制备无水 $\text{MgCl}_2$ ?

15.5 合成氨所用 $\text{H}_2$ 的一般制法为:让 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 先通过1000℃以上的煤炭,生成水煤气( $\text{CO}$ 和 $\text{H}_2$ 的混合气体),然后再让 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和水煤气在400℃左右催化生成更多的 $\text{H}_2$ 。写出有关的反应方程式。

15.6 在天然气产地,可以用甲烷分解法制备 $\text{H}_2$ ,实际生产时是将 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 同时通入高温反应塔, $\text{CH}_4$ 分别和它们起反应。写出这两个化学反应方程式,分别计算 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ ,并说明通入 $\text{O}_2$ 的目的?

15.7 查阅有关电极反应的标准电势 $E^\ominus$ ,说明 $\text{H}_2\text{O}_2$ 在 $\text{MnO}_2$ 和 $\text{Mn}(\text{II})$ 相互转化过程中,既可作为氧化剂,又可以作为还原剂。 $\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液是怎样制备的?在保存和使用过程中应注意什么?

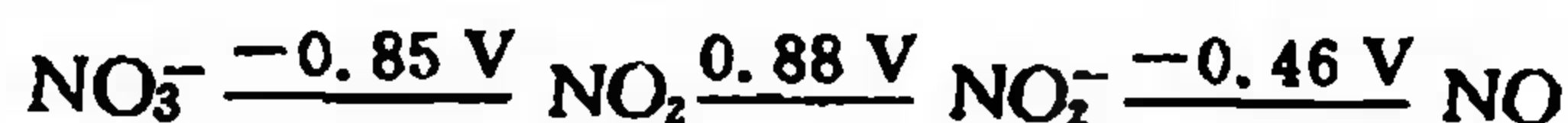
15.8 写出 $\text{O}_2$ , $\text{O}_2^{2-}$ , $\text{O}_2^-$ , $\text{O}_2^+$ 分子或离子的分子轨道式,计算它们的键级,比较它们的稳定性和磁性。

15.9 试用VSEPR理论,判断下列分子或离子的几何构型: $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{XeF}_4$ , $\text{PCl}_5$ , $\text{AlF}_6^{3-}$ , $\text{O}_3$ , $\text{N}_3^-$ , $\text{I}_3^-$ 。

15.10 写出下列分子或离子的Lewis结构,并画出它们的几何构型: $\text{H}_2\text{CO}_3$ , $\text{SO}_3$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , $\text{CS}_2$ , $\text{PO}_4^{3-}$ 。

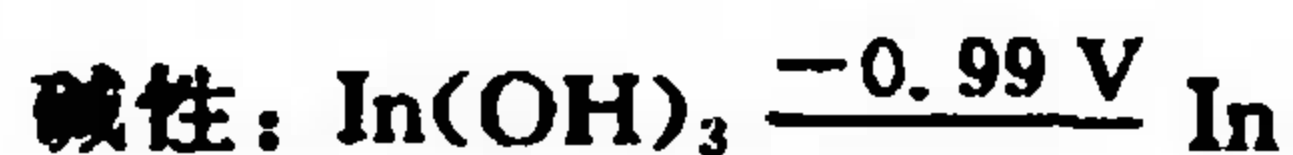
15.11 固体 $\text{BeCl}_2$ 被称为“缺电子化合物”,其中的Be采用四配位方式与氯结合,试推测 $\text{BeCl}_2$ 中Be-Cl的连接方式。气态 $\text{AlCl}_3$ 中存在的是二聚体 $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ,写出其结构简式。

15.12 在碱性介质中氮有如下的元素电势图:



根据此元素电势图,说明利用碱液来吸收废气中的有害成分 $\text{NO}_2$ 和 $\text{NO}$ ( $\text{NO}$ 少、 $\text{NO}_2$ 多的情况)是可行的。

15.13 已知In(铟)有如下元素电势图。求: $\text{In}(\text{OH})_3$ 的 $K_{sp}$ 。



15.14 向 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 的水溶液通入 $\text{SO}_2$ 至溶液呈微酸性,生成白色沉淀Q,对物质Q的分析表明:Q由Cu、N、H、S、O五种元素组成,而且其摩尔比 $n(\text{Cu}):n(\text{N}):n(\text{S})=1:1:1$ ,Q的晶体中有一种呈三角锥体和一种呈正四面体的原子团(离子或分子),Q为反磁性物质。

(1) 写出Q的化学式及生成Q的化学方程式。



(2) 将 Q 和足量的  $10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的硫酸混合微热, 生成沉淀 A, 气体 B 和溶液 C, 指出 A、B、C 各是什么物质? 并写出有关的化学方程式。

15.15 查阅有关 Mn 的元素电势图, 并回答:

(1) 在酸性介质中, 锰的哪些氧化态物种能稳定存在? 哪些不能稳定存在? 哪些两两不能共存?

(2) 强氧化剂  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{NaBiO}_3$  和  $\text{PbO}_2$  能否将  $\text{Mn(II)}$  氧化为  $\text{Mn(VII)}$ , 应在酸性还是碱性介质中进行?

15.16 配制  $\text{SnCl}_2$  水溶液, 必需加适量的盐酸和锡粒, 为什么? 久置空气中的  $\text{SnCl}_2$  水溶液, 其酸度是变大还是变小?

15.17 如何用微溶性的橙黄色固体  $\text{V}_2\text{O}_5$  分别配制  $\text{NaVO}_3$ 、 $(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$  和  $\text{VOCl}_2$  溶液?

15.18 (1) 根据电极电势, 计算反应  $\text{O}_2 + 4\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + 4\text{OH}^-$  的平衡常数。

(2) 现将空气 [ $p(\text{O}_2) = 20.3 \text{ kPa}$ ] 通入到含有  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 、 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 、 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_4^+$  和  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的混合溶液中, 能否发生上述反应?

15.19  $\text{AgNO}_3$  溶液 ( $50.0 \text{ cm}^3$ ,  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 加入密度为  $0.932 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  含  $\text{NH}_3$  18.2% 的氨水  $30.0 \text{ cm}^3$  后, 再加水冲稀至  $100 \text{ cm}^3$ 。

(1) 求算溶液中  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  和  $\text{NH}_3$  的浓度。

(2) 向此溶液中加入  $0.0745 \text{ g}$  固体  $\text{KCl}$ , 有没有  $\text{AgCl}$  沉淀析出? 如若阻止  $\text{AgCl}$  生成, 则原来  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的混合溶液中,  $\text{NH}_3$  的最低浓度应是多少  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ?

(3) 如加入  $0.120 \text{ g}$  固体  $\text{KBr}$ , 有无  $\text{AgBr(s)}$  生成? 如若阻止  $\text{AgBr}$  生成, 在原来  $\text{AgNO}_3$  和氨的混合溶液中, 氨的最低浓度应是多少  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ? 根据(2)、(3)的计算结果, 可得什么结论?

15.20 查阅有关资料, 说明  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  的结构、键合方式和磁性。

15.21 查阅有关数据说明 Cu 虽为 IB 族金属, 但在水溶液中  $\text{Cu}^+(\text{aq})$  却不能稳定存在, 而易生成的是  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ 。(Cu 的第二电离焓为  $1966 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{Cu}^+$  的水合焓为  $-581.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  的水合焓为  $-2121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。)

15.22 固态  $\text{SmH}_2$ 、 $\text{LaH}_2$  等能导电, 而固态  $\text{EuH}_2$ 、 $\text{LaH}_3$  等不能导电, 为什么?

15.23 已知:  $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} \quad E^\ominus = 0.77 \text{ V}$

$\text{Ce}^{4+} + \text{e} \longrightarrow \text{Ce}^{3+} \quad E^\ominus = 1.45 \text{ V}$

是否可以用已知浓度的  $\text{Ce}^{4+}$  溶液测定  $\text{Fe}^{2+}$  的含量?

15.24 分别写出与下列两个核化学反应有关的方程式:

(1) 实验室用的中子源是利用半衰期很长的镭放出的  $\alpha$  粒子轰击铍( $^9\text{Be}$ )获得的。

(2) VII B 族的锝( $^{99}\text{Tc}$ )是在 1937 年用氘核轰击钼( $^{98}\text{Mo}$ )而发现的。

15.25 镍(Ni)是制造合金钢和催化剂的重要元素, 它在地壳中的丰度如何? 在我国的储量如何?

15.26 如何由闪锌矿( $\text{ZnS}$ )制取纯 Zn?

15.27 查阅相关数据, 在 Ellingham 图(图 15.9)上画出  $\text{TiO}_2$  的 Ellingham 直线, 并分析铝热法、焦炭法能否制取金属钛? 怎样获得高纯钛?

15.28 工厂含有  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$  的电镀废水或实验室含有  $\text{NaCN}$  的废液, 都可以在碱性条件下, 用漂白粉或通  $\text{Cl}_2$  进行无害化处理。写出有关化学反应的方程式。

15.29 在实验室长久盛放下列试剂的容器, 常常会产生一些固体沉积物沾在器壁或留在器底, 这些沉积物分别是什么? 为了去除这些沉积物, 分别常用哪些试剂?

石灰水,  $\text{KMnO}_4$  溶液,  $\text{FeSO}_4$  溶液, 饱和  $\text{H}_2\text{S}$  水, 碘水。

15.30 用 2000 字左右的短文描述有关铜的丰度、矿物、冶炼、精炼、常见化合物及其重要性质。

## 第 16 章 化学与社会发展

- 16.1 能源的综合利用
- 16.2 功能非凡的材料
- 16.3 环境与可持续发展
- 16.4 生命科学的化学语言

前面各章从化学学科的视角分别介绍了化学的基本原理。本章将从另一个角度简述化学在人类社会 development 过程中的作用和地位,以便读者能从纵横两个方面对化学有所了解。能源、材料和信息被称为社会发展的三大支柱,环境的保护和改善是人类可持续发展的基础,探索生命奥秘则是人类认识自我,提高生活质量的关键。

本节将从这几方面举例说明化学在满足社会发展的需要和改善人类生活等方面所做出的贡献及面临的机遇和挑战。

### 16.1 能源的综合利用

(The Integrated Usage of Energy Resources)

人类的生存和演化需要能源,人类社会的发展史可以说是一部能源变迁的历史,所谓能源是指提供能量的自然资源。人类经历了三个能源时期:柴薪时期、煤炭时期和石油时期。人类利用化学变化过程中伴随的能量变化创造了五光十色的物质文明。

#### (1) 柴薪时期

人类文明始于火的使用。从钻木取火到 18 世纪中叶,树枝杂草一直是人类使用的主要能源,这就是柴薪时期。火的使用使人类告别了茹毛饮血的年代,并利用火烧制了陶器、冶炼了金属,提高了支配自然的能力而成为万物之灵。柴薪的主要成分是纤维素,它主要由 C、H、O 等元素组成,在空气中燃烧发光发热,这是人类最早实践的化学变化之一。至今许多生活在偏僻边远地区的人们仍以柴草作为能源。而且,面对能源危机的严峻形势,这种简单普遍又可以再生的能源再次得到关注。

#### (2) 煤炭时期

18 世纪中叶,工业革命爆发,蒸气机成为大工业普遍应用的发动机,这种蒸气机以煤炭作为燃料产生热能使水变成蒸气,推动活塞运转产生动力,从此开始了煤炭大规模使用的纪元,人类对能源的认识和应用进入了一个崭新的阶段——煤炭时期,社会生产力大幅度提高。

#### (3) 石油时期

20 世纪,在美国、中东、北非等地相继发现大油田及伴生的天然气。洁净、便利的天然气输入了千家万户,石油的大量开采和使用使人类的生活发生了巨大的变化。石油加工与炼制



提供了许多有用的物质,汽油、柴油等是汽车、飞机用的发动机燃料,乙烯、丙烯和丁烯等是重要的化工原料,由此开始了一个五彩缤纷的“合成高分子”的时代。随着石油勘探和炼制技术的不断进步,石油消费量猛增,至 20 世纪 60 年代初期,石油与天然气的消费比例超过煤气而居首位,能源进入石油时期。

正当人类陶醉于自己所创造的高度的物质文明之时,20 世纪 70 年代,“能源危机”警钟鸣响。在以往漫长的岁月里,生产力水平低下,对所用能源的质量和数量要求不高,能源的供求矛盾并不突出;而今,工农业生产、交通运输乃至舒适的生活都有赖于矿物燃料的大规模使用,世界能源消费的约 95% 为矿物燃料,人类对矿物燃料依赖日甚。然而,人类不得不面对这样一个严峻的问题:矿物燃料正在日益减少并在不久的将来走向枯竭,按现在已知的储量和消费水平,石油可用约 50 年,煤炭也只可再维持约 200 年。同时,矿物燃料的大规模使用,也引起了前所未有的环境效应,使人类面临能源危机和环境恶化的双重压力。

原子能是目前可以部分替代矿物燃料的解决途径之一。然而,公众在认识了核反应的巨大威力之后,难免心存疑虑:核电厂的安全与核废料的处理确实是非常棘手的问题。

为此,从根本上解决能源危机的出路在于发展新能源——可再生能源的开发与应用。太阳能、风能、水力能、生物质能、海洋能、地热能等等均展示出诱人的前景。然而如何有效地收集和利用这些能源,是急待解决的课题。高效的光电转换材料的研制、光解水催化剂的开发、由速生植物制备甲醇、乙醇乃至人工合成汽油的反应路线的设计,以一氧化碳、天然气等为原料合成其他化工原料的“一碳化学”等等都还需要艰辛的探索。

### 16.1.1 煤及其综合利用

煤是远古时代的植物经过复杂的生物化学、物理化学和地球化学作用演变而成的固体可燃物。煤的化学成分主要有碳(C)、氢(H)、氧(O),三者总和占煤中有机质的 95% 以上,氮的含量约 1%,硫含量则随原始成煤植物及成煤条件的变化而有高有低。由于煤的形成地点、环境不同,煤的组成亦有差异。目前公认的煤的平均组成以质量分数计分别是:

元 素	C	H	O	N	S
质量分数/(%)	85.0	5.0	7.6	0.7	1.7

如果折合成原子比,其化学简式为  $C_{135}H_{96}O_9NS$ 。其中 C、H、O、N、S 这些原子的连接方式一直是煤化学研究的中心环节,也是一个难题。煤是一种组成、结构非常复杂而且极不均一的混合物。煤中不仅含有有机物,还含有无机物,这些物质可以处在不同的演化阶段。科学家运用了各种各样的研究手段,如 X 射线衍射、核磁共振波谱、红外光谱等物理手段,还有氧化、加氢、热解、水解、官能团分析等化学方法来了解煤的结构信息。几十年来,根据分析和推测,提出了数十种煤的结构模型,图 16.1 是目前公认比较合理、有代表性的一种结构模型。

煤是一种高能的固体燃料,燃烧是煤的传统使用方式和主要用途。因煤的种类不同,单位质量的煤燃烧放出的热量亦不相同。为了统计方便,引入了标准煤的概念:标准煤的发热质量为  $29.26 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。若某种原煤燃烧时的发热量为  $23.82 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,则 1 kg 的这种原煤就相当于 0.81 kg 标准煤。



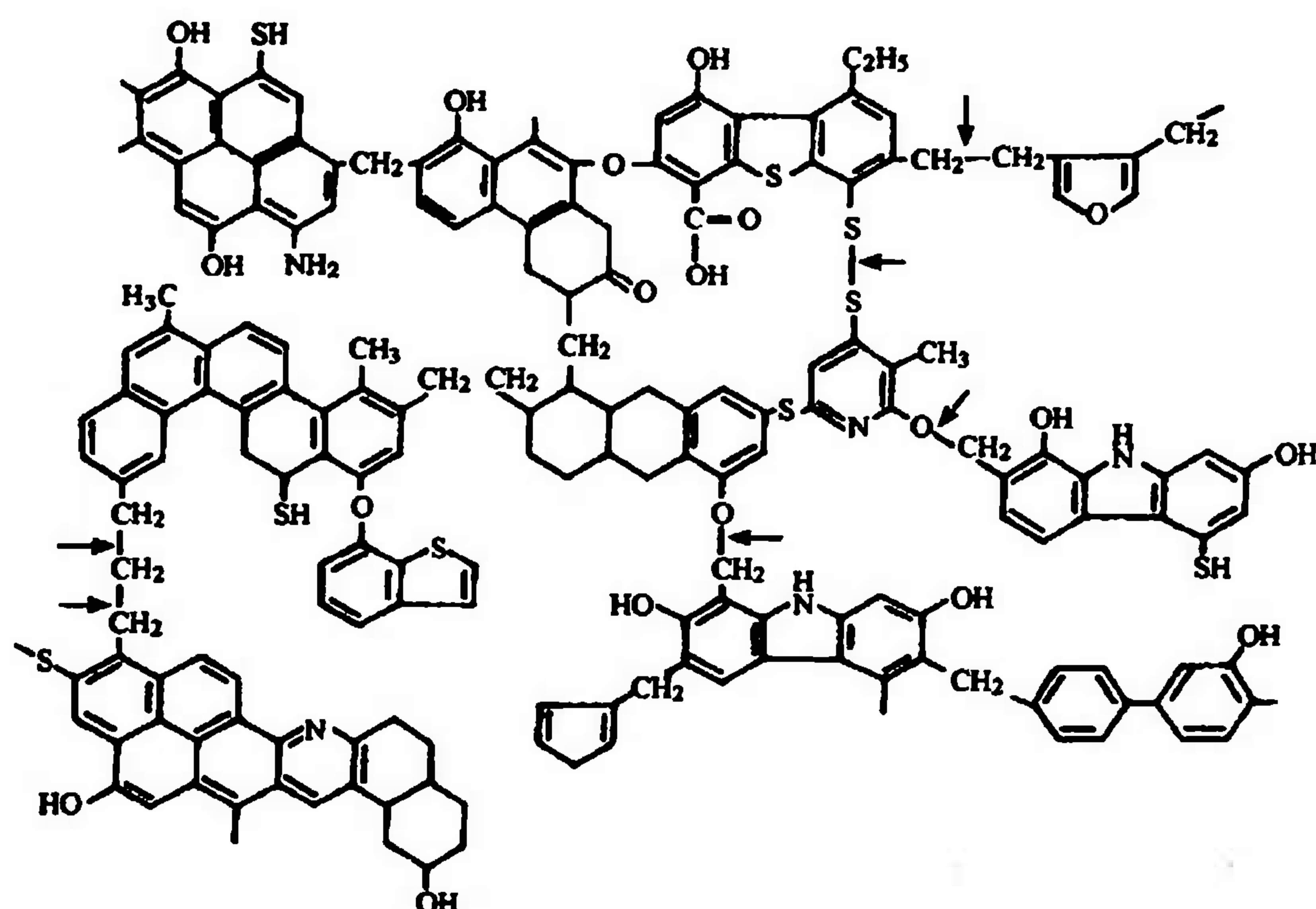


图 16.1 煤的现代结构模型

煤的主要成分是碳(C),煤燃烧时的主要化学反应为:



在空气供应充足的条件下,反应(2)很快发生,产生  $\text{CO}_2$ 。若燃烧过程中氧气供应不足,则会导致  $\text{CO}$  的生成,从而引起“煤气中毒”。除了 C 之外,煤中还含有 S 和 N(我国的煤中硫的含量较高),煤燃烧时会产生二氧化硫( $\text{SO}_2$ )和氮氧化物( $\text{NO}_x$ ),发出刺激性的气味,是造成环境污染的主要气体。特别是冬季,燃煤取暖, $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  排入大气中,城市环境污染急剧加重。另外,煤堆积、运输和燃烧时伴有粉尘,也是一种大气污染物。直接燃煤有种种弊端,被认为是自然界的主要污染源之一。况且,历经千百万年演变而得到的矿藏难以再生,应该有效利用。这一切有赖于煤的综合利用。

### 1. 煤的气化

煤的气化是控制适当条件,让煤与气化剂(如空气、氧气、水蒸气等)作用而使之最大限度地转化为煤气的过程。煤气的有效成分主要有  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$  等。选择不同的气化方法,可以得到不同组成和用途的煤气,见表 16.1。

表 16.1 煤气的种类、组成和用途

煤气名称	气化剂	煤气组成及各组分体积分数/(%)						用途
		$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{O}_2$	
空气煤气	空气	2.6	10.0	14.7	72.0	0.5	0.2	燃料气
混合煤气	水蒸气、空气	13.5	27.5	5.5	52.8	0.5	0.2	燃料气
水煤气	水蒸气、氧气	48.4	38.5	6.0	6.4	0.5	0.2	合成甲醇、制氢等
半水煤气	水蒸气、空气	40.0	30.7	8.0	14.6	0.5	0.2	合成氨、尿素
中热值煤气	氧、水蒸气、氢	22.8	18.0	18.5	—	14.1	—	城市煤气
合成天然气	氧、蒸气、氢	1~1.5	0.02	1	1	95~97	—	天然气替代用品

在煤的气化反应过程中,涉及的主要化学反应有 12 个,这些反应及其特征列于表 16.2 中。

表 16.2 煤的气化反应及特征

化学反应方程式	反应热 $\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	反应特征
(1) $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$	-406	完全燃烧,放热
(2) $\text{C} + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}$	-123	不完全燃烧,放热
(3) $\text{C} + \text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{CO}$	+160	还原反应,吸热
(4) $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$	-283	氧化反应,放热
(5) $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	+118	水煤气生成,吸热
(6) $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	+76	生成水煤气时副反应,吸热
(7) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-3	水煤气转化制 $\text{H}_2$
(8) $\text{C} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4$	-75	合成天然气
(9) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	-800	甲烷燃烧,放热
(10) $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	-482	氢气燃烧,放热
(11) $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-247	甲烷生成
(12) $\text{CO} + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-250	甲烷生成

控制适当的温度、压力,特别是选择合适的气化剂,可以促进其中某一个或几个反应发生而得到组成不同的气体,以满足不同需求。例如,作为合成氨的原料,可以选择水汽和空气作为气化剂,促进  $\text{H}_2$  的生成。作为城市煤气,则希望  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$  等可燃气体含量尽可能高,减少  $\text{N}_2$  的混入,故选用氧、水汽、氢作气化剂。要得到高含量的天然气,则选氧、氢、水汽作气化剂,降低温度,提高压力,使甲烷的收率最大。煤气是比较清洁的二次能源,输送方便,使用便利,对环境污染少;同时,煤气也可用做化工产品的重要原料。

## 2. 煤的液化

煤的液化又称“人造石油”。比较煤与石油的组成,可以发现,煤含碳量高,含氢少。一般说来,煤中氢、碳的原子比( $\text{H}:\text{C}$ )为 0.7:1,而石油中的为 1.7:1,可见,石油中的氢含量高得多,要将煤转变为液体燃料,就必须调整煤中的氢碳比,即要对煤进行加氢,促使其液化。煤的加氢液化方法大致可分为两类:

(1) 将煤直接加氢,将煤研成细粉,分散在适当的烃类溶剂中,让它在适宜的温度下与氢反应,转变为液态的合成石油或接近石油组成的液体,此过程的实质是煤在加氢中发生分解。

(2) 先将煤加热干馏,使煤的结构破坏,析出挥发性的组分,冷凝下来的煤焦油通过加氢而得到液体燃料,从中还可以提取各种芳香烃。

煤的液化研究虽然开展很早,但由于工艺复杂,如操作压力太高(约 350~700 atm, 1 atm =  $1.013 \times 10^5$  Pa),在经济上还难以与石油产品相竞争。然而,随着“石油危机”的出现,对煤的液化工艺研究进入了又一个黄金时期。科学家们利用石油化工中各种的先进方法和手段,改进工艺,发展各种催化剂,期望找到一种经济的煤加氢液化方法。

## 3. 煤的焦化

煤的焦化也就是煤的干馏,俗称“炼焦”。煤在隔绝空气加热时,煤的结构随温度的提高而发生一系列的物理和化学变化,生成气态(煤气)、液态(焦油)和固态(半焦和焦炭)等一系列产



物。煤的热解过程相当复杂,总的来讲主要可以看做裂解和聚合两类反应。煤的热解按温度及相应的现象划分,大致可分为 3 个阶段:

(1) 第一阶段:从室温至 $\approx 300^{\circ}\text{C}$ ,主要发生脱水、脱气( $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$ )过程,煤的外形无明显变化。

(2) 第二阶段:  $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ ,这一阶段以解聚和分解反应为主。在  $300^{\circ}\text{C}$  左右,煤开始软化,并有煤气和焦油析出,  $450^{\circ}\text{C}$  前后焦油量最大,  $450\sim 600^{\circ}\text{C}$  气体析出量最多。气体组分除  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  外,主要是气态烃,故热值较高。残留固体结成半焦炭。

(3) 第三阶段:  $600\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ,这是半焦炭变焦炭的阶段。一方面,析出大量煤气,挥发性组分降低,另一方面焦炭本身的密度增加,体积收缩,产生许多裂纹,变成碎块。

如果要生产石墨碳素制品,则需把温度提高到  $1500^{\circ}\text{C}$  以上促进焦炭石墨化。煤经过焦化而得的三类主要产品中,焦炉气可用做城市煤气或原料;焦炭主要用于冶金工业,用做钢铁冶炼的还原剂,另外还可作为化工原料制造电石、电极;煤焦油是一种黑色粘稠性的油状液体,它是有机化工的原料宝库! 煤焦油中含有丰富的有机化合物,据估计多达上万种。目前已分离鉴定出的化合物有四五百种,而从里面提取生产的物质达 100 多种。煤焦油中含有苯、酚、萘、蒽、菲等重要的有机物,它们是医药、农药、炸药、染料等行业的重要原料。沥青可以用来铺路。

以上有关煤的化学只是一个轮廓,这里已经展现了煤化学的丰富多彩。我国是世界上最大的耗煤国,至今仍有 70% 的煤被直接烧掉,煤燃烧的热效率很低,这样不仅浪费资源,又污染环境。我们必须加强煤的综合利用研究工作,为了国家的经济可持续发展,为了我们的子孙后代拥有一个美丽的家园。

### 16.1.2 石油与石油化工

我国对石油的记载最早见于《易经》,“泽中有火”,即为水面上有东西在燃烧。至于“石油”一词,最早出现在北宋著名科学家沈括(公元 1031~1095)的《梦溪笔谈》中,书中有这样的记述:“鹿延境内有石油,旧说‘高奴县出脂水’,即此也。”“石油”的英文名字为“petroleum”,该词源于拉丁文的“石”(petra,意为石头“rock”)和“油”(oleum,意为油“oil”),始见于 1526 年,与中文有异曲同工之妙。1907 年美国出版的《化学文摘》(Chemistry Abstract,简称 CA)创刊号上已有“石油化学”一词,当时主要指有关石油的成因、分布、组成及炼制的研究工作。1920 年,世界上第一个石油化学产品——异丙醇在美国问世,随后各种石油化学产品不断出现,笼而统之被称做“源于石油的合成产品”(Synthetic products from petroleum)。第二次世界大战期间,英文中出现“石油化学品”(petrochemicals)一词,指从石油中取得的各种化学产品,与此对应的研究和过程为“石油化学”。

#### 1. 石油的形成、组成与结构

19 世纪中叶以来,随着石油的开发和炼制业的发展,人们对石油的成因提出了种种设想。通过总结分析了大油田的地质特征后发现,99% 以上的油田分布在沉积岩地区。进一步考察研究近代海底和湖底的沉积物,发现其中的有机质正朝石油转化,埋藏越深,则碳、氢含量越高,同石油的组分越接近。根据大量事实,科学家得到结论:石油主要由大量堆积的动物遗体在还原环境下演变而来。与煤炭的形成过程十分相似,石油的形成也经历了漫长的(甚至更长的)地质年代。

石油是一种成分复杂的烃类混合物。直接从地下抽取出尚未经加工的石油为“原油”。稀



的原油像清水，稠的如浆糊。由于产地及地质年代的不同，原油呈现出不同的浊度和差异，可以从无色透明、白色，至暗褐、黑色等，大多数情况下石油颜色发污，呈棕黑色。原油中主要元素的含量(质量百分数)见下表，表中同时列出煤的组成以资比较。

元 素	C	H	O	N	S
石油中质量百分数/(%)	83~87	10~14	0.65~20	0.02~0.2	0.05~8.0
煤炭中质量百分数/(%)	80~90	3~6	5~8	0.5~1.0	1~2

可以看出，石油中氢元素的含量较高。这些元素在石油中主要以烷烃、环烷烃和芳香烃等类型的化合物存在。根据石油中各种烃类的含量不同，可分为石蜡基石油、环烷基石油和芳香基石油。原油直接燃烧时产生黑烟，并且其中所含各种化合物不能恰当利用，因此它必须经过分离和加工处理以便发挥更好的作用。

2. 石油加工

石油加工的主要过程有分馏、裂化、重整、精制等等。

(1) 分馏——石油加工的起点

石油是多种烃类的混合物，它们的沸点随碳原子数的增加从室温至 500℃左右。根据沸点的差异，利用分级蒸馏装置(见图 16.2)，可分离出沸点不同的各种馏分。表 16.3 列举出石油分馏所得的主要产品及用途。

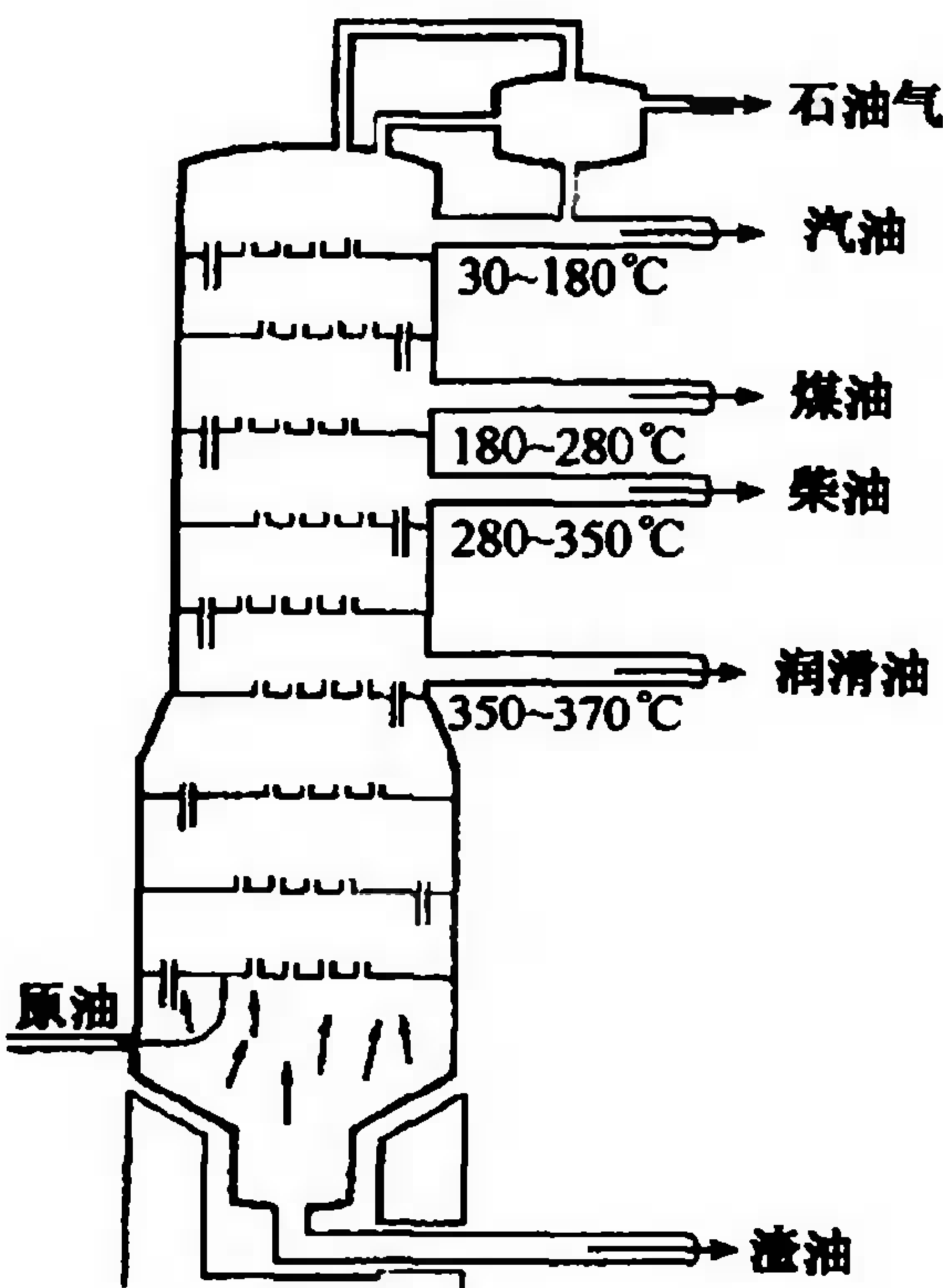


图 16.2 分馏塔示意图

表 16.3 石油分馏的主要产品及用途

	温度范围/℃	分馏产品名称	烃分子中所含碳原子数	主要用途
气体		石油气	C <sub>1</sub> ~C <sub>4</sub>	化工原料，气体燃料
轻油	30~180	溶剂油	C <sub>5</sub> ~C <sub>6</sub>	溶剂
		汽油	C <sub>6</sub> ~C <sub>10</sub>	汽车，飞机用液体燃料
	180~280	煤油	C <sub>10</sub> ~C <sub>16</sub>	液体燃料，溶剂
	280~350	柴油	C <sub>17</sub> ~C <sub>20</sub>	重型卡车，拖拉机，轮船用燃料，各种柴油机用燃料
重油	350~500	润滑油	C <sub>18</sub> ~C <sub>30</sub>	机械，纺织等工业用的各种润滑油，化妆品，医药业用的凡士林
		凡士林		
		石蜡		蜡烛，肥皂
	>500	沥青	C <sub>30</sub> ~C <sub>40</sub>	建筑业，铺路
		渣油	>C <sub>40</sub>	做电极，金属铸造，燃料

原油的常压蒸馏通常在 350℃以下进行，得到石油气、轻油和重油三大部分，其中汽油、柴油、煤油的总量仅约占总原油的 25%~35%。重油中所含各组分的相对分子质量较大，沸点高，温度

低不易蒸出,提高温度,这些大分子在高温下裂解。根据物质沸点随外压降低而降低的原理,利用减压蒸馏的方法,可再得 30% 的液体,这一馏分为重油,可用做热裂化及催化裂化的原料。

## (2) 裂化——获得更多的汽油

随着汽车的日益普及,内燃机所需的汽油与日俱增,通过常压或减压蒸馏得到的汽油远远不能满足需要。化学家与化学工程师开始研究如何使长链的大相对分子质量的烃裂解为较小的分子,这就是裂化。裂化有热裂化和催化裂化之分。在原油的分馏过程中,人们发现提高温度到 700℃ 以上或延长加热时间可以得到更多的汽油组分。美孚石油公司的炼油技师巴尔东对此进行了总结,1913 年发明了提高汽油产率的新方法——热裂化法,其核心是让长链的烃分子在加压下隔绝空气加热,分子吸收热量,键被拉伸、活化,以至于断裂,变成较小的分子。裂化过程中发生各种化学变化,可以得到多种产物:气态产物有氢气和低碳烷烃和烯烃;液态产物有  $C_6 \sim C_{20}$  的溶剂油、汽油、煤油、柴油等;同时产生相对分子质量更大的烃类,即“裂化渣油”;更深度的裂化则生成焦炭。热裂化的方法不仅提高了从原油中获得的汽油数量,而且也提高了汽油的质量。因为裂化汽油中,烃类的分子结构与直馏汽油不同,支链较多,这种结构使得它们能在高压下平稳地氧化燃烧,使汽车发动机运行更稳定。然而飞机对油品质量要求更高。为了解决这个问题,也为了更充分地利用石油资源,在炼制技术上开始了激烈的竞争,出现了催化裂化法。

催化裂化是指在催化剂存在下进行的热裂化过程。1935~1940 年期间,美国 Mobil 石油公司开发出流化床催化裂化法(Fluid Catalytic Cracking,简称 FCC 过程),第二次世界大战后,催化裂化法在全世界普及。催化裂化过程是目前石油炼制中最重要的一种二次加工过程,过程所用原料有重油、焦化柴油等。由于催化剂的应用,使反应能在 450~550℃ 的较低温度下进行,提高了汽油收率和质量。在这个过程中发生的反应也非常复杂,不仅有长链烷烃和烯烃分解为小分子的烷烃和烯烃,还有烃的异构化,环烷烃开环或者脂肪烃脱氢环化等等。催化裂化法的汽油收率可达 40%~60%,其辛烷值达 80 左右。产出 10%~20% 的裂化气,其中的乙烯、丙烯和丁二烯等是制造塑料、化纤、橡胶的重要原料。

催化裂化过程的发展和变革离不开所用催化剂的改进。早期催化剂为无定形硅铝酸盐,20 世纪 60 年代,Mobil 石油公司将人工合成的一种硅铝酸盐分子筛——Y-沸石应用于催化裂化过程,大大提高了汽油的产率和质量。有关催化剂的研究一直是这一领域的热点。其中,沸石分子筛功不可没。目前,又一种硅铝酸盐分子筛 ZSM-5 也被用做 FCC 过程的助剂以提高所得油品的辛烷值。

**辛烷值——量度汽油性能的重要指标。**在加油站,油泵上标有醒目的数字:90#、95# 等。这些数字代表的是汽油的标号——辛烷值。汽油在发动机燃烧室内燃烧时,需要保持平稳持续,倘若燃烧异常,过早点燃,会产生爆震,易损坏发动机。辛烷值就是评价汽油抗爆震性能的特定标准。正庚烷是一种直链型的烷烃分子,它使用时产生的爆震相当严重,将它的辛烷值定为 0,而 8 个碳的异辛烷(有支链结构)的抗爆震性能十分优越,它的辛烷值就定为 100。有了这个标准,人们就可以定量地標示出汽油的质量。例如,某种汽油的爆震性能与含 10% 正庚烷和 90% 异辛烷的混合物相当,其辛烷值就定为 90,即加油站所标的 90# 汽油。

前面谈到,原油直接分馏所得的汽油质量较差,裂解法得到的汽油质量有所提高,但仍难以满足高性能汽车、飞机等的要求。为了提高辛烷值,曾经普遍使用且效果显著的方法就是使用抗爆添加剂——四



乙基铅  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ 。1 L汽油中加入 1 mL 四乙基铅,汽油的辛烷值可以提高约 10~12,油品的辛烷值越低,添加效果越明显。这一方法已沿用了几十年,但由于铅的危害,含铅汽油已开始被禁用。铅的危害表现在多个方面:铅随汽车尾气排入大气,污染环境,直接影响人类健康;汽油含铅妨碍了汽车尾气的处理,汽车尾气中所含  $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_x$ 、 $\text{NO}_x$  都是环境污染物,为减少并消除这些有害气体排放,需在汽车上安装尾气净化器。但是铅的存在会使催化剂中毒而失去作用。

那么,如何解决汽油的“爆震”问题呢?办法之一仍是采用添加剂,选择适宜的其他化合物以取代四乙基铅,甲基叔丁基醚是一种可行的替代物,不过,它的用量可远远高于四乙基铅,在汽油中的用量可达 7%。甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁基醇等含醇类也有类似的作用,它们的添加量达 3%~15%左右。由于这类添加剂的用量大大高于四乙基铅的含量,因此,就不再称为“添加剂”,而称之为“调合剂”。这几个化合物的辛烷值列于表 16.4 中:

表 16.4 几种化合物的辛烷值

名 称	化 学 式	辛 烷 值
甲 醇	$\text{CH}_3\text{OH}$	130
乙 醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	120
异丙醇	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHOH}$	106
叔丁醇	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	108
甲基叔丁基醚	$\text{H}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	115

提高辛烷值的另一种方法是合成抗爆震性能强的化合物,如支链烷烃、芳香烃等等。而要获得这类高辛烷值的化合物,有赖于另一个重要的化学过程——催化重整。

### (3) 催化重整——再塑分子结构

催化重整是指在一定的催化剂作用下,使烃类分子重新排列而形成新的分子结构的方法。在这个过程中,低辛烷值的直链烃类可变成支链的异构体,环烷烃可以转化为芳香烃等等。含有一定量(20%~40%)芳烃的汽油也不易发生爆震,用于飞机发动机的航空煤油的主要成分就是异丙苯。重整过程中所用的催化剂主要是贵金属,如铂(Pt)、铼(Re)、铱(Ir)等等,根据所用催化剂的名称,重整过程又称铂重整或铂铼重整等等。由于这些贵金属资源稀少,比黄金贵得多,因此,化学家巧妙地将贵金属分散在多孔氧化铝或氧化硅的表面上,形成高分散、细小的颗粒。这样反应过程中,催化剂可以快速有效地与反应物分子接触,促进化学反应的进行。一般的汽油重整催化剂中仅含约 0.1%的贵金属,这 0.1%似乎微不足道,可汽油在这个表面上只要 20~30 s 就能完成重整过程。

催化重整的原料一般是  $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$  直馏汽油的组分,这一过程中也伴有一些裂化反应,给出氢气以及甲烷、乙烷、丙烷等气体组分。重整后的液体产品占 80%~90%,其中芳香烃含量 25%~60%,重整汽油的辛烷值可达 85~100。

### (4) 加氢精制——提高油品质量

这是各种油品在氢气中处理以进行质量改进的方法的统称。分馏或裂解得到的汽油、煤油、柴油中往往含有氮、硫等杂质,直接使用,燃烧后会产生  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  等有害气体,污染环境,加氢精制可以使含硫化合物转化为  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{RSR} + 2\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{RH} + \text{H}_2\text{S}$ )、含氮物质转化为  $\text{NH}_3$ ,这些气体收集起来是重要的化工原料,加氢精制可以一举两得,变废为宝。加氢也可以促使油品中的烯烃饱和,进一步改善油品质量。用于加氢精制过程的催化剂有钨酸钴、钨酸镍等。加氢裂化是在催化剂存在下,石油的各种组分与氢气反应而进行的裂化、加氢、异构化反应过程。这一过程原料既可以是重油,也可以是轻油。轻油裂解可以生产液化气,重馏分可以生产高辛



烷值汽油、航空煤油、柴油等等。

综上所述,石油工业中的常压蒸馏和减压蒸馏主要是物理过程,称为一次加工。而裂化、重整和精制等则为二次过程,主要是化学变化过程,其中涉及到多种催化剂的应用。石油加工的产品既有各种燃料油,也有各种化工原料,所以炼油厂总是和几个化工厂组成联合企业,是技术密集型的化学化工科技领域。

### 16.1.3 太阳能——地球上的能源之源

万物生长靠太阳,自古以来,太阳给地球送来光和热,催发了生命,滋养着万物。地球上的绝大部分的能量,都直接或间接地取之于太阳。植物的光合作用是将太阳能转变为化学能贮存起来;煤、石油、天然气是古代埋藏在地下的动、植物经漫长的地质年代之后形成的,是古代生物贮存的太阳能;江河、海洋、土壤、植物中的水分吸收太阳能而蒸发,形成了云,产生了雷电,变成雨雪降落大地,引起江河水位的落差,这就是水能;由于地球上各种物体吸收太阳能的程度不同,造成温度和压力的差异,引发大气的流动,这就是风能。正是太阳,使地球充满了勃勃生机,也集中着新能源的希望。

太阳每秒钟辐射出的能量约为  $3.8 \times 10^{26} \text{ J}$ ,但这些能量只有极小一部分到达地球。尽管如此,地球每年接收的太阳能约  $2.5 \times 10^{24} \text{ J}$ ,相当于  $8.5 \times 10^{16} \text{ kg}$  标准煤,是1996年全世界能源消耗总量( $1.34 \times 10^{12} \text{ kg}$  标准煤)的约60000倍,数量仍大得惊人。其中只有大约1/10被植物吸收,通过光合作用而转变成化学能储存下来;其余的绝大部分都变成热能,以不同的波长辐射到宇宙中去了。

太阳能取之不尽,用之不竭,分布广泛,使用便利且清洁无害。但是它的能量密度很低,地面的太阳光辐射通量约为  $1 \text{ kW/m}^2$ ,并且,太阳能的辐射强度不稳定,随季节、气候、昼夜交替而变化。如何把分散的能量聚集在一起成为可使用的能源是太阳能利用的关键问题。目前的主要方式有光-热转换、光-电转换和光-化学转换。

#### 1. 光-热转换

实现光热转换的装置称集热器。集热器的主体是“热箱”——开有透明窗户、内壁涂有黑色采光吸热层的保温箱,箱壁为双层,内填隔热保温材料以减少热损失。光热转换通过采光涂层而实现,研究适宜的涂层材料是提高集热效率的关键。好的涂层材料具有吸光能力强、热辐射作用弱的特点,为此,科学家研制了一种名为“光选择性吸收”的表面涂层材料。这种表面涂层可以充分吸收到达地面的太阳光谱并有效地阻挡热量的损失,大大提高光热转换效率。这种材料可以采取各种化学和物理制备加工手段获得,如高温氧化、化学浸渍、电化学加工、真空沉积等等。例如,在铝箔上涂一层镍黑,或在抛光的金属表面涂一层薄的炭黑,都是良好的吸光材料。太阳能热水器的终端使用温度随涂层材料、封装技术、结构设计不同而异。生活用热水要求温度在  $100^\circ\text{C}$  以下,工业用水要求温度  $100 \sim 300^\circ\text{C}$ ,而  $300^\circ\text{C}$  可供发电站使用。这一切都有赖于高效的光-热转换材料。

#### 2. 光-电转换

将太阳能转化为电能是太阳能利用的又一种重要途径。实现这种转换的原理是光电效应,所利用的器件为光电池,俗称“太阳能电池”。实用的光电池中采用半导体材料。在半导体中,光激发而产生的自由电子仍“滞留”在物质内部,称做“内光电效应”。在太阳能电池中,光电转换利用了 p-n 结的特性。当太阳光照在器件上时,半导体吸收光能而使电子激发,相应

地产生了空穴。这些电子和空穴在内电场作用下迁移, n 区中的电子向 p-n 结处运动与空穴复合, p 区的空穴向 p-n 结处运动与电子复合, 相当于在器件上形成一个与内电场方向相反的电场——光生电场, 在 p 区和 n 区之间产生了光生电动势, 一旦把它们接入外电路, 便可产生电流。这就是半导体型太阳能电池的基本工作原理。若将几个电池元件串联或并联起来, 在阳光照射下可输出较大的电功率。用于太阳能电池的材料有单晶硅、多晶硅、硫化镉、氯化亚铜等等, 制备这种转换效率高的材料, 仍是化学研究中的一个热点。太阳能电池的重要参数是光电能转换效率。科学家估计转换效率的极限值为 28%, 目前成本较低的非晶硅太阳能电池的转换效率约 10%; 而 GaAs 晶体的转换效率可达 20% 以上, 但原料成本太高。太阳能电池广泛应用于人造卫星等高科技航天领域, 太阳能计算器已进入寻常百姓家, 太阳能汽车、太阳能飞机的实验也在进行。随着工艺的改进, 材料的更新, 太阳能电池将大显身手。

### 3. 光-化学转换

植物的光合作用就是一种光-化学转换过程, 是将光能转化为生物质能。另外还有一些光-化学转换途径, 如光化学反应、光解水等等。光化学反应指由光引发的化学反应。当有些反应分子受到光照射时, 会吸收光子而活化, 发生化学反应, 将光能转化为化学能。例如, 三氧化硫分子经过太阳能聚集器时, 吸收热量而离解, 生成二氧化硫和氧气; 当混合气体流经热交换器时, 再结合成三氧化硫, 同时放出热量。太阳能光解水主要是利用催化作用, 吸收光能而使水分解成氧气和氢气。这类催化剂有二氧化钛、亚硫酸钠等等。地球上有丰富的水资源, 而氢气是一种清洁、高效的能源, 燃烧后又产生水。因此利用太阳能使水分解制取氢气具有重大意义, 是充实未来新能源的又一好方法。

能源是静态的, 其释放出的能量是动态的, 正是这一静一动构成了能的奇妙世界并使世界更加奇妙。如何提高能源的使用效率, 怎样储存能量并使其在转换过程中多做有用功, 尽其力而为我所用, 科学家也付出了辛勤的劳动。化学电源作为重要的能量储存与转换装置, 已和人类的生活密不可分, 如常用的锌锰干电池、可充放的镍镉电池、轻巧的纽扣电池、新型的镍氢电池乃至高能的锂离子电池, 还有启动汽车必不可少的“电瓶”——铅酸蓄电池。受限于热效率, 火力发电能量利用率难如人意, 要有突破, 能量转换方式必须革新, 燃料电池便适应了这一要求。随着人类活动范围的扩大, 手提电脑和移动电话的普及、电动汽车的行驶, 更需要高效、便利的能量提供装置。符合“三 E”原则——高能、环保、经济 (energy, environment, economics) 要求的化学电源的研制工作, 任重而道远。

凭借自身的智慧, 人类利用自然赐予的资源创造了灿烂的物质文明, 20 世纪的科学技术发展已在人类文明史写下了辉煌的一页。现代社会是一个耗能的社会, 没有充足的能源就难以进行现代化的建设。我国依然面临着能源短缺、能量利用率低及单位产品能耗偏高的现实。煤、石油、天然气人均储量低, 特别是石油, 已经严重依赖进口。因此, 开源和节流必须并举。“节能”是中国的基本国策, 也应该成为我们每个人自觉的习惯和意识。

## 16.2 功能非凡的材料

(Materials with Extraordinary Functionality)

人类社会发展的历史也是一部材料发展的历史。约公元前 10 万年, 原始人类开始使用天然的石头、木棒等材料作为狩猎工具, 并逐渐有意识地改变材料的性质, 此为石器时代。约在



公元前 6000 年,人类学会了钻木取火,火的使用不仅改善了人类的生活质量,利用火烧制粘土和水而得到陶器和瓷器赋予人类创造新事物的自豪和信心。约在公元前 4000 年,人类开始使用金属,天然的单质铜被用于制造饰品和工具,同时人们了解到加热可以软化金属以利于塑造过程。约公元前 3000~1000 年为青铜器时代,青铜是铜和锡形成的合金,它可能是人类制造的最早的合金。在炼铜的过程中,人们发展并熟练掌握了高温加热技术,由炼铜发展为炼铁,铁器时代随之而来。以铁为材料制造的工具大大提高了劳动生产力水平,促进了人类以农业为中心的科学技术的发展。18~19 世纪,随着工业革命的爆发,对钢铁需求激增,煤炭用于炼铁业,同时各种新技术和方法也应用于钢铁的制造分析过程,人类进入钢铁时代,法国巴黎著名的埃菲尔铁塔(建成于 1889 年)就是这个时代钢铁和技术的象征。值得一提的是,1864 年,英国人 Henry Sorby 发展了金属表面的化学刻蚀技术,人类借助于光学显微镜观察到了材料的组成,这才清楚地认识到通常所见的金属块是由大量取向不同的微晶堆积在一起并通过晶界结合而成。对材料的认识开始走向微观和理性的方向。20 世纪,传统材料,如陶瓷、钢铁等依然蓬勃发展,新材料的产生和发展更是日新月异,合成高分子材料、半导体材料、光电材料、超导材料、纳米材料,等等,这一切极大地改变了人们的生活方式和质量。特别是高分子材料,以体积计算其用量已经超过钢铁,所以 20 世纪被称为“高分子时代”。

所谓材料,指可以用来加工成有用物件的物质。按照组成,通常将材料分为四大类:(i) 金属材料(包括合金);(ii) 无机非金属材料(又称陶瓷材料);(iii) 高分子材料(包括液晶)和(iv) 复合材料。而按照用途材料则可分为两大类:结构材料(或称工程材料)与功能材料。结构材料着重于材料的强度、耐温性、韧性及稳定性等性能;功能材料则着重研究材料的光、电、声、磁、热等各种物理性能及能量转换效应等等。

### 16.2.1 金属材料——现代社会的坚实支柱

在 100 多种元素中,有 16 种非金属,6 种稀有气体,其他 90 多种皆为金属元素。金属材料分为黑色金属材料和有色金属材料两大类。黑色金属材料通常指铁、锰、铬以及它们的合金,它们是应用最广的金属。除黑色金属以外的其他各种金属及其合金统称为有色金属。有色金属种类繁多,又可分为轻金属(如 Li、Mg、Al、Ti),重金属(如 Cu、Zn、Hg、Pb),高熔点金属(如 W、Mo、Zr),稀土金属(Sc、Y、镧系元素),稀散金属(如 Ga、Ge、In)和贵金属(如 Au、Ag、Pt 等)。纯金属的强度较低,金属材料大多是由两种或两种以上金属组成的合金。例如青铜为铜锡合金,黄铜为铜锌合金,白铜为铜镍合金,不锈钢则是在钢中加入铬、镍等金属,还有各种铝合金、钛合金等等。合金也可以由金属元素和非金属元素组成,如碳钢是由铁和碳组成的合金。合金的性能一般都优于纯金属。金属的性能与其成键及结构特征密切相关。

本节重点介绍三种重要的金属:铁、铝和钛。

#### 1. 铁——第一金属

铁是用量最大的工程材料。钢铁是铁和碳合金体系的总称。用于炼铁的铁矿石主要成分为氧化铁,由焦炭还原而得到的铁中含有大量杂质碳,随体系含碳量的不同,可以划分为生铁、熟铁和钢。(i) 通常生铁含碳量约 1.7% ~ 4.5%,还可能含有其他杂质如 P、N、Si、S 等,它脆而硬,只能铸造,又称铸铁。(ii) 熟铁含碳量低于 0.1%,它坚韧而有延展性,可以锻打。(iii) 钢的含碳量介于两者之间,为 0.1% ~ 1.7%。钢兼有生铁和熟铁的性能特点。炼钢就是调节铁中的杂质特别是碳的含量,同时除去其他有害杂质或者添加一些有益元素的过程。



控制通入热空气可以烧去铁中多余的碳质,添加 CaO 和 MgO 可以除去有害元素磷。钢中加入一定量的铬和镍,得到不锈钢,抗腐蚀性能增强;加入锰,则形成锰钢,硬度大大加强。

铁有  $\alpha$ -Fe、 $\gamma$ -Fe、 $\delta$ -Fe 三种同素异构体。纯铁在室温下采取体心立方结构,称为  $\alpha$ -Fe;将纯铁加热至 1183 K,它转变为面心立方结构的  $\gamma$ -Fe;温度进一步升至 1663 K,  $\gamma$ -Fe 转化为  $\delta$ -Fe,  $\delta$ -Fe 结构类型与  $\alpha$ -Fe 相似,也是体心立方。图 16.3 示出  $\alpha$ -Fe、 $\gamma$ -Fe 和  $\delta$ -Fe 的结构。

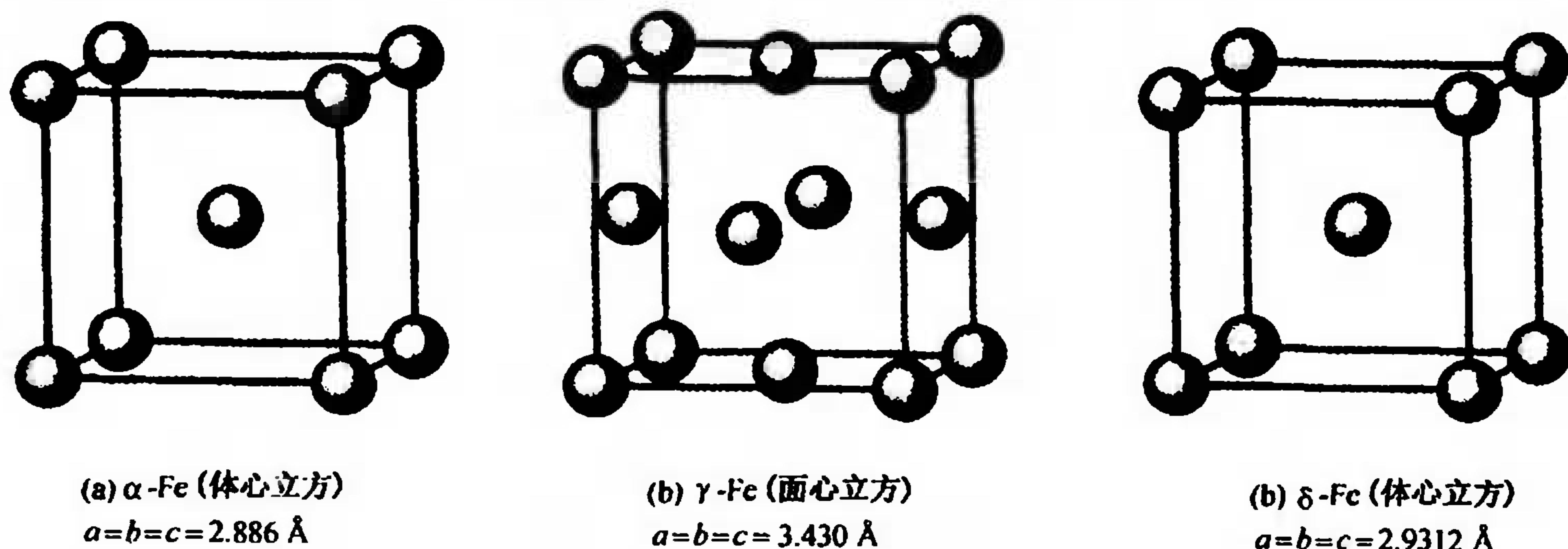


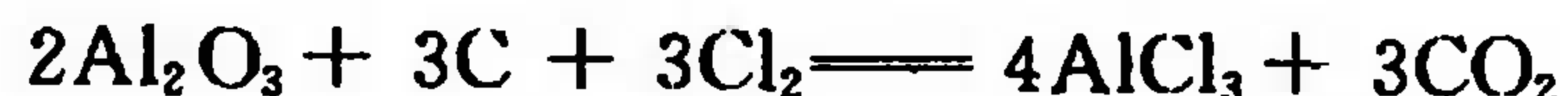
图 16.3  $\alpha$ -Fe、 $\gamma$ -Fe 和  $\delta$ -Fe 的结构比较

钢铁中,半径较小的碳原子填入铁原子堆积产生的空隙中而形成不同物相。例如,奥氏体中,碳原子填入  $\gamma$ -Fe 中的八面体空隙;马氏体中,碳原子填入  $\alpha$ -Fe 中变形的八面体空隙中,形成过饱和的固溶体;铁素体与纯铁相近,只有微量的碳原子填入  $\alpha$ -Fe 间隙中;渗碳体是铁与碳形成的化合物,化学式为  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,它脆而硬,结构较复杂,此不赘述。

金属单质结构中存在许多四面体和八面体空隙,半径较小的非金属原子如硼、碳、氮、氢等可填入空隙中,形成金属间隙化合物或金属间隙固溶体,通称为金属间隙结构。具有这类结构的物质中同时存在金属键和共价键,原子间结合得特别牢固,因此它们往往具有高强度、高熔点和高硬度等优异性能。

## 2. 铝——来自粘土中的银子

铝是地球上储量最多的金属元素,自然界中铝主要以铝矾土(含水  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、硅铝酸盐、冰晶石( $\text{NaAlF}_6$ )等矿物存在。铝和氧的结合能力非常强,从习题 5.20 和图 15.9 可以看出,利用焦炭还原制备金属铝需要约  $2000^\circ\text{C}$  以上的高温,难以实现。因此,单质铝的发现及其工业化过程相当曲折。1827 年,德国化学家 Wöhler F. (1800~1882) 设计了如下反应过程:将  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、碳、糖及油脂压紧,烧结得到致密的混合物,将此烧结物置于炽热的管子中,通入  $\text{Cl}_2$ ,冷却产生的蒸气,得到  $\text{AlCl}_3$ 。这里, Wöhler 利用了化学上的“耦联反应”。即对于某些难以进行的反应,通过寻找合适的试剂,使该反应与另外一个倾向性大的反应相互耦合,从而促使反应向所希望的方向发生,然后再对产物作进一步的处理。上述过程的总反应为:



由上述反应得到的  $\text{AlCl}_3$  和金属钠反应而得到金属铝。当时,金属钠通过电解法得到,已经非常昂贵,铝的价值就更高了。能否利用电解的方法直接制备金属铝呢? 1853 年,电解铝法问世,电解法要求体系必须导电,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  熔点高达  $2050^\circ\text{C}$  以上,直接加热  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成熔融导电体系成本依然很高。固体物质混合时会发生“低共熔”现象,即混合体系的熔点低于各组分纯物相的熔点,例如盐水体系熔点低于纯水和  $\text{NaCl}$ ,“ $\text{NaCl}+\text{KCl}$ ”混合物的熔点低于纯  $\text{NaCl}$  和纯

KCl。1886年,美国化学家 Hall 发现了一种合适的熔融体系——冰晶石( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )的熔点为  $1012^\circ\text{C}$ , 将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  混合,体系熔融的温度降低,为  $950^\circ\text{C}$ ,使电解过程更易于操作和控制,费用也大大降低。从此,金属铝产量大幅度增加,应用迅速普及。现代制铝工业仍然采用上述过程,虽然成本已经较低,电解铝仍然是高能耗行业,为节约能源,珍惜资源,铝制品应该加以回收利用。

金属铝为立方密堆积结构,密度  $2.7\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,导电、导热性能好,抗腐蚀性能强——铝与氧作用时,可在表面形成一层致密的氧化膜,从而保护了金属的进一步氧化。铝表面呈银白色,反光性能好,可用于制造天文望远镜,镀铝睡袋保暖性好,镀铝窗可有效地反射太阳光。但是纯铝质软,应用受到限制,当在铝中掺入少量其他金属如镁、锂等形成铝合金,其性能会大大改善。高强度的铝锌镁铜合金——硬铝合金在飞机制造业中发挥了巨大的作用;随着航空业的进一步发展,铝锂合金的研制和应用得到重视,锂的密度小,在铝中的溶解度高,铝中加入金属锂之后,可以降低合金的密度,同时仍然保持较高的强度、较好的抗腐蚀性和抗疲劳性以及适宜的延展性,许多先进的战斗机和民航飞机大都采用铝锂合金。铝锂合金也可用作电极材料。

有这样一种说法,19世纪的金属是钢铁,20世纪的金属是铝,那么21世纪的金属呢?它就是我们下面要讨论的金属——钛。

### 3. 钛——“强大”的金属

钛的英文名字为 titanium,来源于希腊神话中地球女神之子——Titan(巨人)的名字。自然界钛主要以钛铁矿( $\text{FeTiO}_3$ )和金红石( $\text{TiO}_2$ )存在。钛元素发现于18世纪90年代,因冶炼困难,所以钛及其化合物并未引起重视。到20世纪40年代,金属钛以其优良的性能成为制造飞机、坦克装甲车的特殊材料,开始备受关注。金属钛采用六方密堆积结构,密度为  $4.5\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,仅为钢的60%,它强度大,既耐低温( $\approx -250^\circ\text{C}$ )又耐高温( $\approx 500^\circ\text{C}$ )。当飞机在天空飞行时,飞机表面与空气发生强烈摩擦,机体温度升高,飞行速度越快,机体温度就越高。例如,当飞机在同温层飞行(外界温度约为  $-56^\circ\text{C}$ ),速度等于音速( $1200\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ )时,飞机表面的温度可达  $-18^\circ\text{C}$ ;两倍于音速时,温度为  $98^\circ\text{C}$ ;三倍于音速时,温度高达  $300^\circ\text{C}$ 。当飞机速度达到两倍音速时,铝合金的强度便会显著降低;当速度达到3倍音速时,铝合金根本难以承受。因此,人们曾把飞机速度达到音速2~3倍的区域看作是难以逾越的“热障”——直到发现性能优异的钛合金。钛合金在温度达到  $550^\circ\text{C}$ 时,强度仍无明显的变化,它能胜任飞机以3~4倍音速下的飞行。钛合金广泛用于航空、航天业,制造火箭、导弹、人造卫星、航天飞机等,被喻为“空中金属”。

金属钛及其合金具有很强的抗腐蚀能力,在海水中浸泡四五年仍然保持闪亮本色,所以被用于潮汐发电装置的建造,加之钛合金无磁性,不会被磁性水雷击中,也用来制造军舰和核潜艇。钛还是“亲生物金属”,钛做的人造骨及人工关节与人骨相近,易于和肌肉长在一起,应用于生物医药领域。钛与镍形成的合金有“形状记忆”功能,又称“镍钛脑”。美国阿波罗号降落月球后,原来安装在表面的一小团天线在太阳照射下慢慢展开,自动变为巨大的半球形。在此利用了合金的“记忆性能”。合金的记忆性能是指它可以记住自己在特定温度下的形状,若将材料在一定条件下赋形,之后改变条件,将其揉成适宜的大小和形状,但不管如何处理,一旦恢复材料赋形时的温度条件,它又可以魔术般地变回到原来的形状。人们把具有这种特殊功能的合金称为形状记忆合金。



16.2.2 无机非金属功能材料

无机非金属材料也是一个庞大的家族，它包括了除金属基材料以外的所有无机材料，有传统的硅铝酸盐、氧化物、氮化物，还有各种单质如金刚石、单晶硅、多晶硅等等。这些材料具有非常广泛的用途，涉及到机械、电子、能源、航空航天、激光、计算机以及通讯等领域，深刻地影响着人类的生活。

1. 化学与计算机革命

现代的电子学革命诞生了计算机，电子学革命离不开材料，化学为此作出了巨大的贡献。1946年2月15日，第一台计算机 ENIAC (Electronic Numerical Integrator and Automatic Calculator) 在美国宾西法尼亚大学问世，它堪称“庞然大物”，由 18 000 个电子管及数量巨大的电阻、电容等元件组成，占地 170 m<sup>2</sup>，质量达 30 t。尽管它在数值计算中发挥了巨大的威力，开创了电子革命的新纪元，但是，其计算速度仅为 5000 次/秒。目前，一台普通计算机的运算速度都远远高于这一数值。新一代大型电子计算机的运算速度已超过每秒 10 000 亿次。表 16.5 列出计算机运算速度及相应器件发展的概况。

表 16.5 计算机的换代与处理速度

代 别	初始年度	使用器件	晶体管集成度/(个/英寸 <sup>2</sup> )	处理速度/(次/秒)
第一代	1951	电子管	—	10 <sup>3</sup>
第二代	1958	晶体管		10 <sup>6</sup>
第三代	1964	集成电路	10 <sup>2</sup>	10 <sup>7</sup>
第四代	1978	超大规模集成电路	10 <sup>5</sup>	10 <sup>8</sup> ~10 <sup>10</sup>
第五代	1990~	极大规模集成电路	10 <sup>6</sup>	10 <sup>11</sup> ~10 <sup>12</sup>

可以看出，使计算机飞速发展的关键在于晶体管的发明与发展。

计算机的核心是芯片，它的基质材料是单晶硅。晶体管利用了单质硅的半导体性能。硅晶体结构为金刚石型，其禁带宽度  $E_g = 1.14 \text{ eV}$ ，因此，在光、热、电的作用下，满带的电子可以激发到空带，使空带变为导带，而在满带留下空穴，这样在外电场的作用下，电子和空穴发生定向移动而导电。纯硅为本征半导体，其导电能力很弱。若在硅中掺入微量的其他元素，其导电性能会大大提高。如掺入 B，可以在硅晶体中产生空穴，形成 p 型半导体；掺入 P，可以在硅晶体中产生多余的电子，形成 n 型半导体。如在硅片上进行控制掺杂，可以形成 p-n 结，p-n 结是形成晶体管的基础。进一步控制微电路刻蚀，可以得到二极管、三极管等晶体管。目前，在米粒大的硅片上，已能集成十几万个晶体管，图 16.4 示出计算机芯片中的部分电路。这是一项非常精细的工程，是多学科协同努力的结果，其中化学起着至关重要的作用。首先是高纯硅的制备，普通的集成电路要求硅的纯度达到 6N(99.9999%)，大规模集成电路要求硅的纯度为 9N，超大规模集成电路则要求硅的纯度为 13N。15.6.5 节已经对高纯硅的制备方法进行了描述。除此之外，在硅片上刻蚀集



图 16.4 硅芯片上的部分逻辑电路  
(放大 23 000 倍)



成电路时,还需要多种高纯的化学试剂,涉及多种化学反应。例如,要刻蚀硅片,先要控制表面氧化,再利用 HF 进行腐蚀;用电子束刻蚀线路时,要求高标准的化学合成光刻胶;集成电路的制造必须在超净环境中进行,要求  $1\mu\text{m}$  的尘埃量  $<3000\text{ m}^{-3}$ ,技术人员必须穿着无静电、不起尘的工作服,这也要用特殊的化学材料。

计算机的每一步发展都伴随着材料的进步。尽管在可预见的将来,单晶硅仍是电子工业的首选材料,但其集成度也有极限,因此开发新材料已刻不容缓。以砷化镓为代表的 III-V 族半导体材料以其优良的光电特性备受关注。砷化镓已成为仅次于硅的重要半导体材料。用砷化镓制成的晶体管的开关速度比硅晶体管快 1~4 倍,用这样的晶体管可以制造出速度更快、功能更强的计算机。目前存在的主要障碍是砷化镓单晶的制备工艺复杂,成本高昂。如何实现新型半导体材料的突破,仍有赖于化学科学。

## 2. 光导纤维

光纤通讯被誉为“现代社会的神经”,这是由于它在信息传递过程中的作用。人类首先利用自己的感觉器官获取和处理信息,19 世纪电磁波发现之后,电报电话、广播传真、电视等等大大拓宽了人类的视野和联系,人类进入电信时代;而今,微电子革命、计算机技术等推动的新技术革命将人类带入现代信息时代,卫星传输、数字革命、信息高速公路,知识爆炸,信息量剧增,使人应接不暇。信息革命已经大大改变了人与世界的联系方式。现在,坐在办公室或者家里,就可以通过卫星电视收看全球资讯,通过网络查阅文献资料,通过电脑和世界各地的朋友保持即时联系。信息技术涉及传感、遥感、微电子、通信等多个交叉领域。其中,信息传输所依赖的重要介质——光导纤维发挥着决定性的作用。

所谓光纤通信就是以光为信息载体沿着光导纤维传输信息的过程。在发送端,先将文字、声音和图像等转换为电信号,再利用电信号调制激光的强度,使激光负载着传送的信息沿光导纤维传送到终端,在终端,光信号在还原为起始的声音或图像,从而达到通信的目的。相比于普通电缆,光纤通信有着突出的优点。它可传输的信息量大,发丝粗细的光纤可通几万路电话或 2000 路电视,而普通电缆只能传输几十门电话。光纤通信用激光作载波,不受外界电磁场干扰,具有很高的稳定性和保密性。另外,光纤通信损耗很低,电缆通信每隔几千米就要设一个中继站,而光纤通信则可以连续传送 30~70 km,所以在远距离信息传输方面有着独一无二的优越性。

光信号从光导纤维的一端射入后,即使将光导纤维发生弯曲,光线也可以循着管道从另一端射出。本来光线是沿直线传播的,怎么它在这里却能够灵活地拐弯呢? 光导纤维利用了光的全反射作用,它选用透光率高、折射率大的石英玻璃或其他材料做芯线,外面包有折射率比它小得多的包敷层。这样,进入芯线的光线只能沿着纤维在芯线与外皮包层的界面发生全反射而曲折前进,不会透过界面。光线在任何介质中传播都会因吸收和散射而损耗,用普通玻璃制成光导纤维,肯定传不出信号。科学家研究发现,造成光损失的原因主要有三方面:(i) 材料本身,如硅原子、氧原子及其之间的化学键,在振动过程会吸收光子;(ii) 纤维制造和拉伸过程形成的缺陷如气泡、粗细不均等,对光发生吸收或散射;(iii) 材料中的杂质,如铁、钴、镍、铜等,甚至普通玻璃中含有的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等的存在也会吸收光子。其中,第三种因素——杂质是危害最重的。因此,光导纤维技术制备的核心就是控制石英玻璃的纯度。光导纤维对光的传导效率随着化学纯化技术的发展而提高。所用化学原料纯度和加工方法直接影响纤维的光导性能。1968 年,光导纤维问世时,化学试剂纯度为  $10^{-6}$  量级,光导纤维中杂质较多,光

损耗达  $500 \text{ dB} \cdot \text{km}^{-1}$  (分贝/公里); 1970 年, 化学纯化技术可控制杂质达  $10^{-9}$  量级, 损耗降为  $20 \text{ dB} \cdot \text{km}^{-1}$ ; 1978 年, 得到损耗为  $0.20 \text{ dB} \cdot \text{km}^{-1}$  的超纯石英纤维; 目前, 采用高纯度试剂和化学气相沉积制备方法, 得到的石英纤维的损耗已降至  $10^{-3} \text{ dB} \cdot \text{km}^{-1}$ , 接近石英纤维的光导极限。信号衰减的大幅度降低是实现信号的远距离传输的基础。目前, 我国不仅在自己的疆域铺设了大量的光纤, 使信息公路通往千家万户, 还参与了两条国际海底光缆工程的建设。一条是亚欧国际海底光缆工程, 西起英国, 东到日本, 途经 33 个国家和地区, 全长 3.8 万公里, 我国的登陆点在广东汕头; 另一条是横跨太平洋的中美国际海底光缆工程, 在中国的上海、汕头和美国之间形成环形, 以南北两条线路从中国直达美国, 全长 2.6 万公里。这两条线路均采用最先进的传输技术, 总容量高达 140 万门电话线路。

光纤还是医生的得力助手, 胃镜、肠镜等内窥镜就是用光纤做的。利用内窥镜可以观察肠胃部位, 以便于诊断。通过细微的光纤用高强度的激光来切除病变部位, 不用切开皮肤和切割肌肉组织, 减少了痛苦, 而且部位准确, 手术的效果较好。目前科学家仍在研发新的光纤材料, 如氟化物玻璃, 在  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-NaF}$  三元体系中, 存在一种有用的玻璃相, 这种玻璃透明度比氧化物玻璃大百倍, 而且在辐照条件下不会出现氧化物玻璃的变暗现象, 但如何解决超纯氟化物制备中的氧污染及氟化物怕水怕潮的问题, 需要进一步的研究攻关。

### 3. 超导、磁悬浮列车与钙钛矿结构

运输是现代社会的大动脉, 火车更是人们出行及物资调运的重要工具。不断提高火车运行的速度是这一行业的重要发展方向, 而速度的提高有赖于技术的突破, 一种平稳、高速的新型列车——磁悬浮列车是科学研究的热点之一。我国在上海开通磁悬浮列车实验线后, 京沪快速列车种类的选择也成为专家和公众争论的焦点。那么什么是“超导电性”? 超导材料的发展情况如何? 涉及那些化合物? 高温超导体有怎样的结构特点?

当电流通过导线时, 因为“电阻”的存在会使导线发热, 引起能量损失。如果, 电能输送时没有电阻多好! “没有可测得的电阻”的性能称为超导电性。一定条件下显示超导电性的材料就是超导材料。超导在磁铁和电子器件中有很大的应用价值。若导线由超导材料制成, 传送时就不会发生浪费; 要产生强磁场, 需要强电流, 普通导体受发热限制电流强度难以满足, 需要超导体材料。1911 年, 荷兰科学家 H. K. Onnes 在低温技术领域取得突破, 将温度降低至约  $4 \text{ K}$  ( $-269^\circ\text{C}$ ), 得到了液氮。通常金属的电阻率随温度下降而降低, 于是 Onnes 就利用获得的低温条件试验金属 Hg 的导电性, 结果发现, Hg 在  $4.2 \text{ K}$  的温度下, 电阻急剧下降, 难以测出, 显示出超导电性。寻找更高温度下的超导材料的工作就此展开。当时研究体系主要集中在金属、合金的范围, 1973 年发现合金  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  的超导转变温度为  $23.3 \text{ K}$ , 1973~1985 年期间没有多大进展。研究中人们也发现无机聚合物  $(\text{SN})_x$  显示出超导电性 (转变温度  $T_c = 0.3 \text{ K}$ ), 虽然这一发现表明非金属也可能有超导电性, 但终因转变温度  $T_c$  太低而未能引起注意。

1986 年, IBM 公司瑞士苏黎世研究院的两位科学家 G. Bednortz 和 K. A. Müller 发现氧化物  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  在  $30 \text{ K}$  以下显示出超导电性, 为此, 他们荣获 1987 年的 Nobel 化学奖。这一研究的重大突破不仅在于提升了超导温度, 也使超导材料体系从金属扩展到氧化物。因为氧化物在室温下通常导电性很差, 甚至是绝缘体, 传统观念上它们根本与超导无关, 由此而引发了超导研究热。1987 年, 美籍华裔科学家朱经武和中国科学家赵忠贤分别报道了化合物  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  在约  $90 \text{ K}$  温度下具有超导电性, 这一成果突破了液氮温区, 使超导材料的实用性大大增加。液氮的沸点为  $77.3 \text{ K}$ , 其价格比液氦便宜 100 倍, 而冷却效率却高 63 倍, 所以



把超导转变温度高于液氮沸点的材料称为“高温”超导体。目前已经发现上百种高温超导材料,它们主要集中在 3 个系列:钇系—— $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  及其衍生物,组成为  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$  的铋系和组成为  $\text{Tl}_2\text{O}_3\text{-BaO-CaO-CuO}$  的铊系。

如何理解这些氧化物中的超导起源? 目前高温的超导理论还落后于实验进展。但人们发现,这些物质的结构与钙钛矿有很大关联。钙钛矿( $\text{CaTiO}_3$ )是一种重要的结构类型,组成为  $\text{ABO}_3$  的许多复合氧化物均为此类结构。理想钙钛矿属于立方晶系,结构中半径较大的阳离子 A 与氧离子共同构成  $[\text{AO}_3]$  层,  $[\text{AO}_3]$  层采取立方密堆积(ccp)的形式排列,其中 1/4 的八面体空隙全部由氧离子围成,半径较小的阳离子 B 恰好位于其中。图 16.5(a)给出立方  $\text{CaTiO}_3$  的晶胞,图 16.5(b)则突出了钙钛矿结构中  $\text{TiO}_6$  八面体的连接方式。

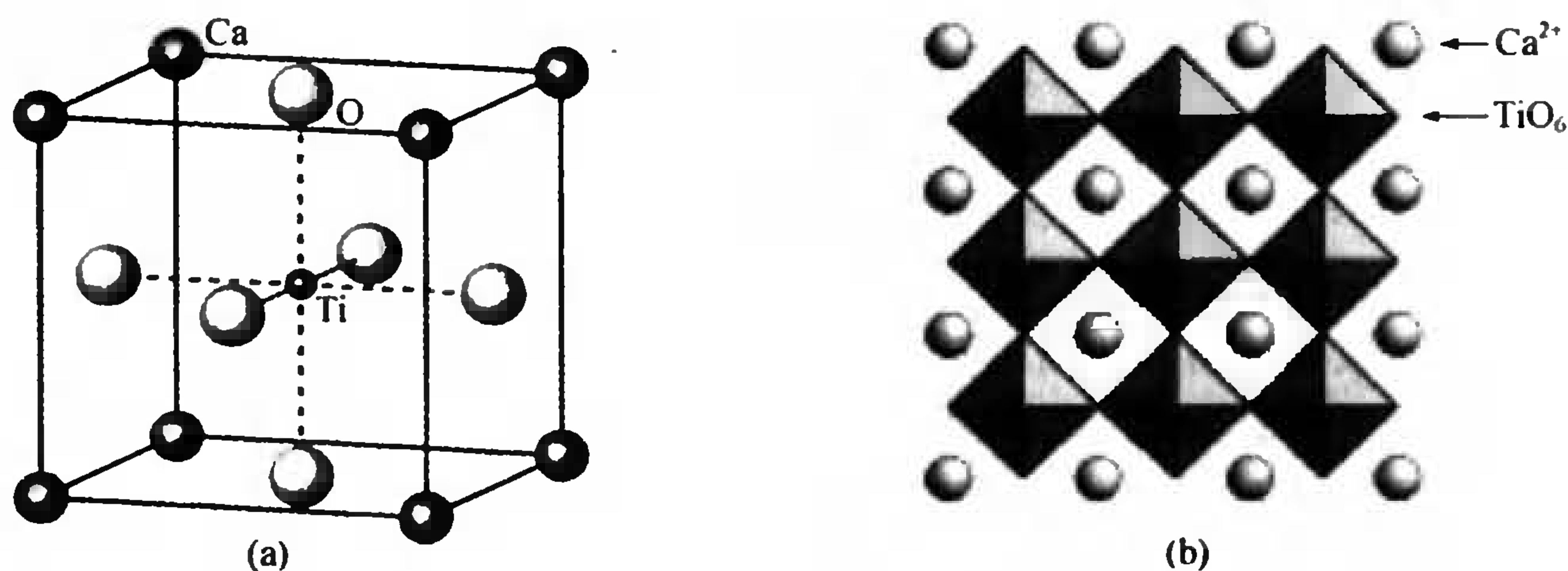


图 16.5  $\text{CaTiO}_3$  的结构示意图

高温超导材料  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  的母体化合物  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  是钙钛矿的衍生结构 Raddosden-Popper 系

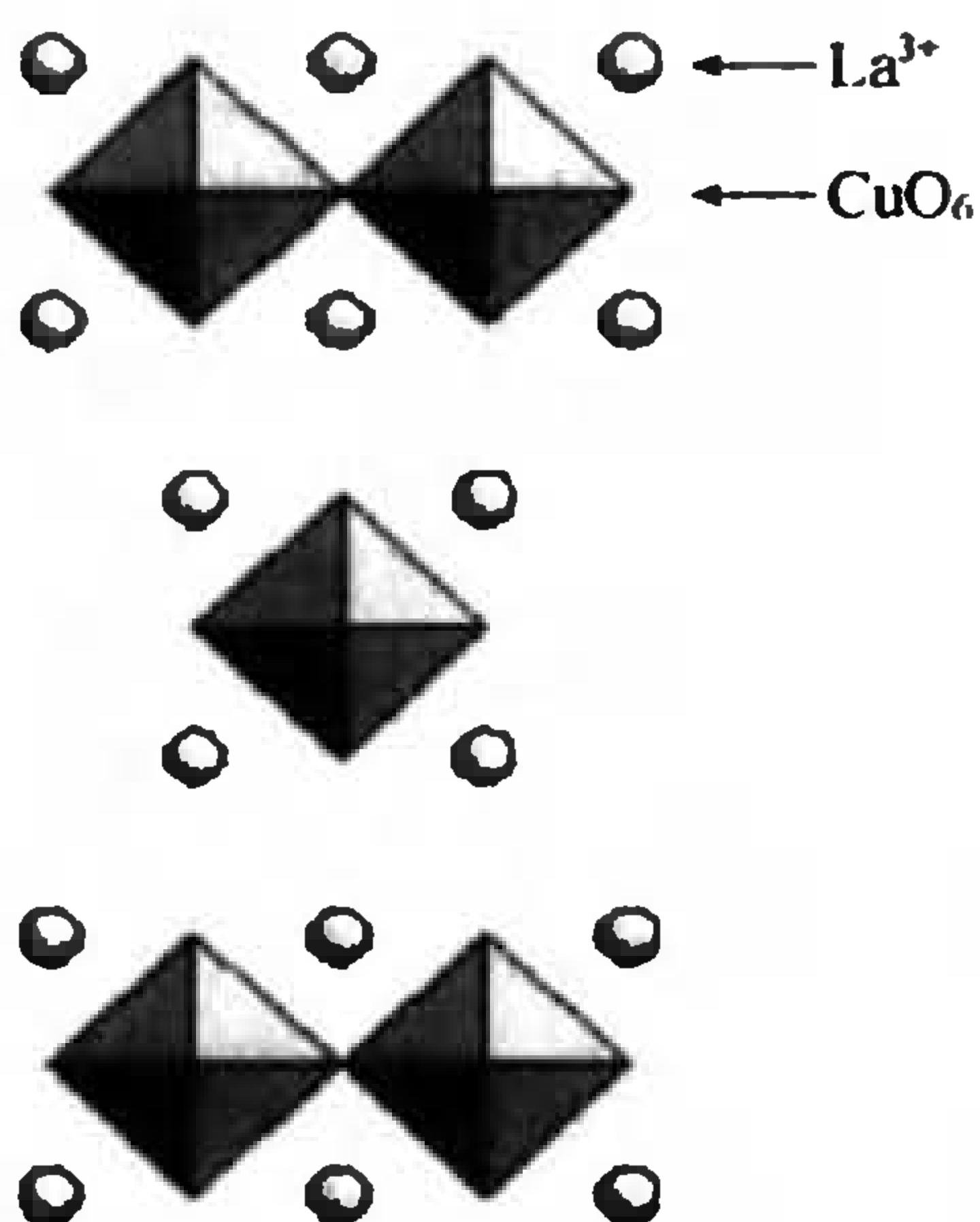


图 16.6  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  的晶体结构

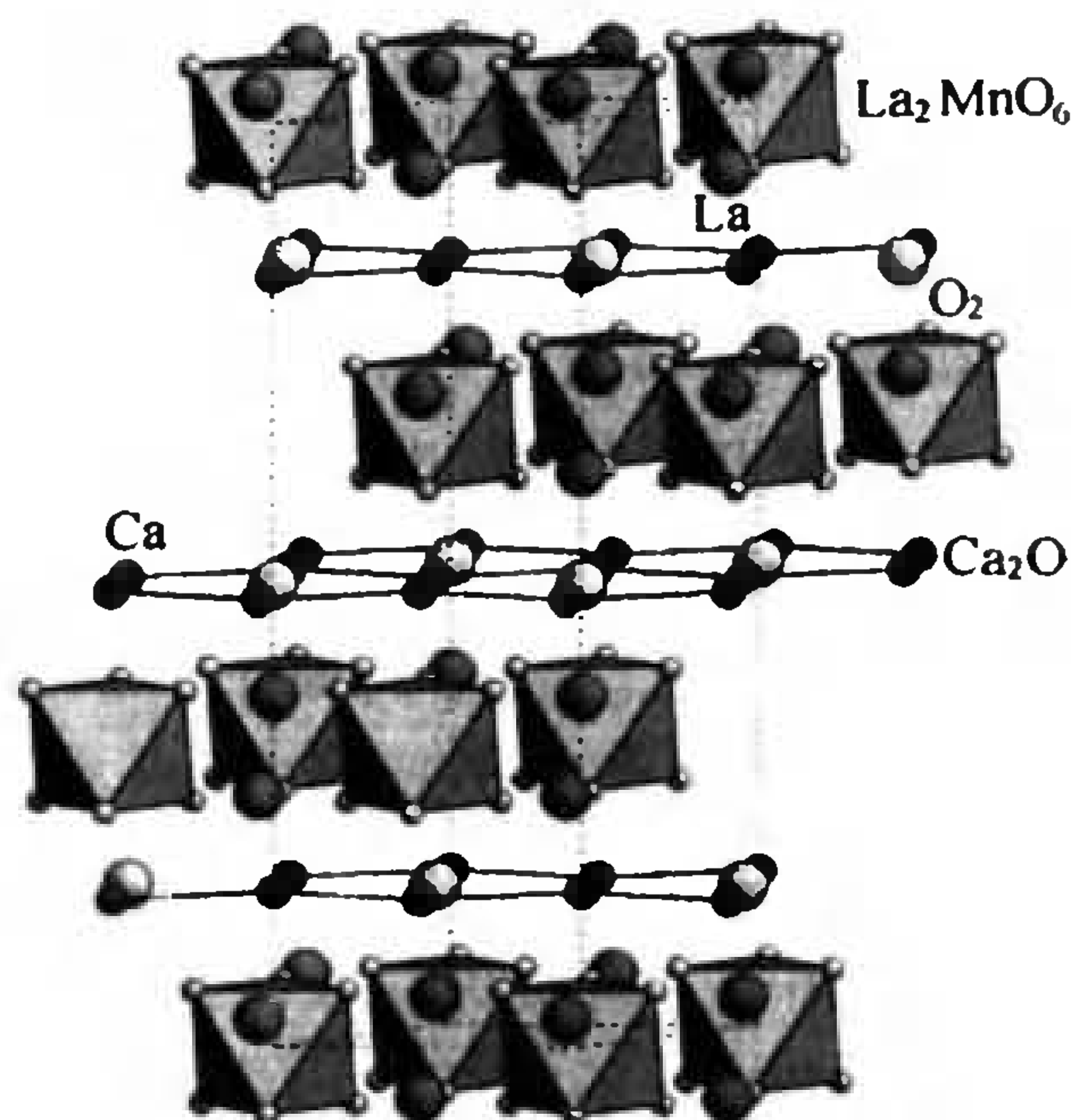
列化合物  $(\text{ABO}_3)_n(\text{AO})$  中的  $n=1$  相, Raddosden-Popper 系列化合物的结构可以这样理解,将钙钛矿结构沿垂直于四重轴的平面分开,其中的钙钛矿结构块  $(\text{ABO}_3)_n$  可以有不同厚度,  $n$  表示钙钛矿结构块中所含  $(\text{ABO}_3)$  层的数目。  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  结构示意见图 16.6,图中八面体中心由  $\text{Cu}^{2+}$  占据,八面体顶点是  $\text{O}^{2-}$  的位置,而圆球代表  $\text{La}^{3+}$ 。层内  $\text{CuO}_6$  八面体彼此共顶点相连接,与  $\text{La}^{3+}$  共同构成组成为“ $\text{LaCuO}_{4/2}\text{O}_2$ ”的四方钙钛矿层,层间通过 NaCl 型  $(\text{AO})$  的方式连接。

最近,人们发现,也可以将钙钛矿结构沿垂直于三重轴的平面分开,由此可以得到一系列新型的三方层状钙钛矿系列化合物  $(\text{La}_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+3})(\text{Ca}_2\text{O})$ ,典型的化合物为  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ ,它可以看做该系列化合物的  $n=1$  相,见图 16.7。  $\text{La}^{3+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  位置已标在图中,  $\text{Mn}^{2+}$  位于八面体中心,八面体顶点及  $\text{Ca}_2\text{O}$  层中的浅色圆球是  $\text{O}^{2-}$  位置。

层内的  $\text{MnO}_6$  八面体各自独立,与  $\text{La}^{3+}$  共同构成组成为“ $\text{La}_2\text{MnO}_6$ ”的三方钙钛矿层,层间插入以石墨方式连接的  $\text{Ca}_2\text{O}$  层。

具有钙钛矿及相关结构的化合物,不仅和超导有关,在巨磁阻材料、固体电解质、催化剂等领域也发挥着重要的作用。了解物质的结构,认识结构与性能的关系,是设计合成新材料的一个重要途径。



图 16.7  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  的晶体结构

#### 4. 彩色电视、防伪与荧光材料

自从爱迪生发明了电灯,漫漫长夜就改变了原来黯淡的面目,“华灯初上”,“霓虹闪烁”,夜也平添迷人的魅力。电灯是一种热光源,电能利用率很低,主要转化为热能,故又称白炽灯;为了有效地使电能转化为光能,人们模仿萤火虫能发出“冷光”的原理,制造了“日光灯”,大大提高了电能的利用效率,且照明效率更高,其中起关键作用的便是荧光材料。人们已合成了各种荧光材料,应用于我们生活的多个领域。荧光材料有这样的特点:在一定的能量激发下,可以发出可见光。在紫外线光、太阳光或普通灯光照射后能够发射出另一种波长的可见光的为光致发光材料,如灯用荧光粉;当用阴极射线激发时,能够发射可见光的为阴极射线发光材料,如彩色电视用荧光粉。

日光灯中充有少许汞蒸气,接通外电路后,低压汞蒸气将电能转换为 254 nm 的紫外线,这些紫外线照射涂在灯管壁上的荧光材料,使其发出可见光。早期使用得荧光材料是卤磷酸钙  $[\text{3Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2 : \text{Sb}, \text{Mn}]$ ,它是一种宽谱带发光材料,但发光光谱中缺少红色组分,抗老化性能差;1970 年前后,有关颜色视觉研究发现,人眼对 450 nm、540 nm 和 619 nm 附近的窄带发光有很强的色觉反应,因此以具有上述三个波段发射的发光材料混合制作灯粉,可以得到效率高、视觉效果好的荧光灯。灯用荧光粉有:红粉  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 611 \text{ nm}$ )、绿粉  $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19} : (\text{Ce}, \text{Tb})$  ( $\lambda_{\text{max}} = 544 \text{ nm}$ )和蓝粉  $\text{Mg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27} : (\text{Ba}, \text{Eu})$  ( $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ ),将这三种荧光粉按一定比例混合,可以得到不同光色的荧光粉。相应的三种材料称为三基色粉,采用这种荧光粉的灯称三基色荧光灯,目前广泛使用的节能型荧光灯就以此为基础。

电视机也与荧光粉密切相关。彩色显像管用荧光粉也由红绿蓝三基色粉组成:红粉为  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ ,绿粉有  $\text{ZnS} : (\text{Cu}, \text{Al})$ ,蓝粉有  $\text{ZnS} : \text{Ag}$ 。当打开电视,显像管中发射阴极射线,随着阴极电流信号变化,所激发的三种粉发光强弱亦变化,从而显示各种美丽的色彩。

电视所用荧光粉属于短余辉材料,即要求激发停止后,材料受激发光亦在一定的时间内停止,不然,前一幅图像未消失,后一幅图像又出现,电视上就会出现拖影,画面不清晰等现象,但余辉时间太短又会导致闪烁。根据不同需要,电视用荧光粉余辉时间一般从几千纳秒(ns)到几毫秒(ms)。与之相反,还有一种长余辉材料,这种荧光粉受激发光,当激发停止后其发光仍能持续一段时间,从几分钟至几小时不等。这种材料已被用做道路标志,汽车行驶时,司机可以借此清楚地辨别所处方位和道路情况。其他还有各种发光材料,如 X 射线发光材料、平板

显示发光材料、LED(发光二极管)发光材料等等。荧光材料也用于增值税发票、钞票及各种标识印刷中,作为防伪标志。

### 5. 物质的磁性与磁记录材料 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

磁性是物质的一种属性。无机固体显示的磁效应有反磁性、顺磁性、铁磁性、亚铁磁性和反铁磁性。反磁性是物质所具有的一种基本性质,即物质在外磁场的作用下均产生与外磁场方向相反的磁效应,因此若物质中的电子均已成对,则显示反磁性。但是,如果物质中存在未成对电子,则显示出除反磁性以外的磁效应。若不同原子上的未成对电子取向随机分布,物质具有顺磁性;若不同原子上的未成对电子取向平行,物质具有很大的总磁矩而显铁磁性;若不同原子上的未成对电子取向反平行且物质的总磁矩为零,显示反铁磁性;若自旋取向虽然反平行,但两种取向的未成对电子数不相等,物质仍存在净磁矩,则显示亚铁磁性。

显然,物质的磁性与其相应的未成对电子数及结构密切相关。由于未成对电子通常定域在金属阳离子上,因此分别具有未成对 d 电子和 f 电子的过渡金属和镧系元素及其化合物是

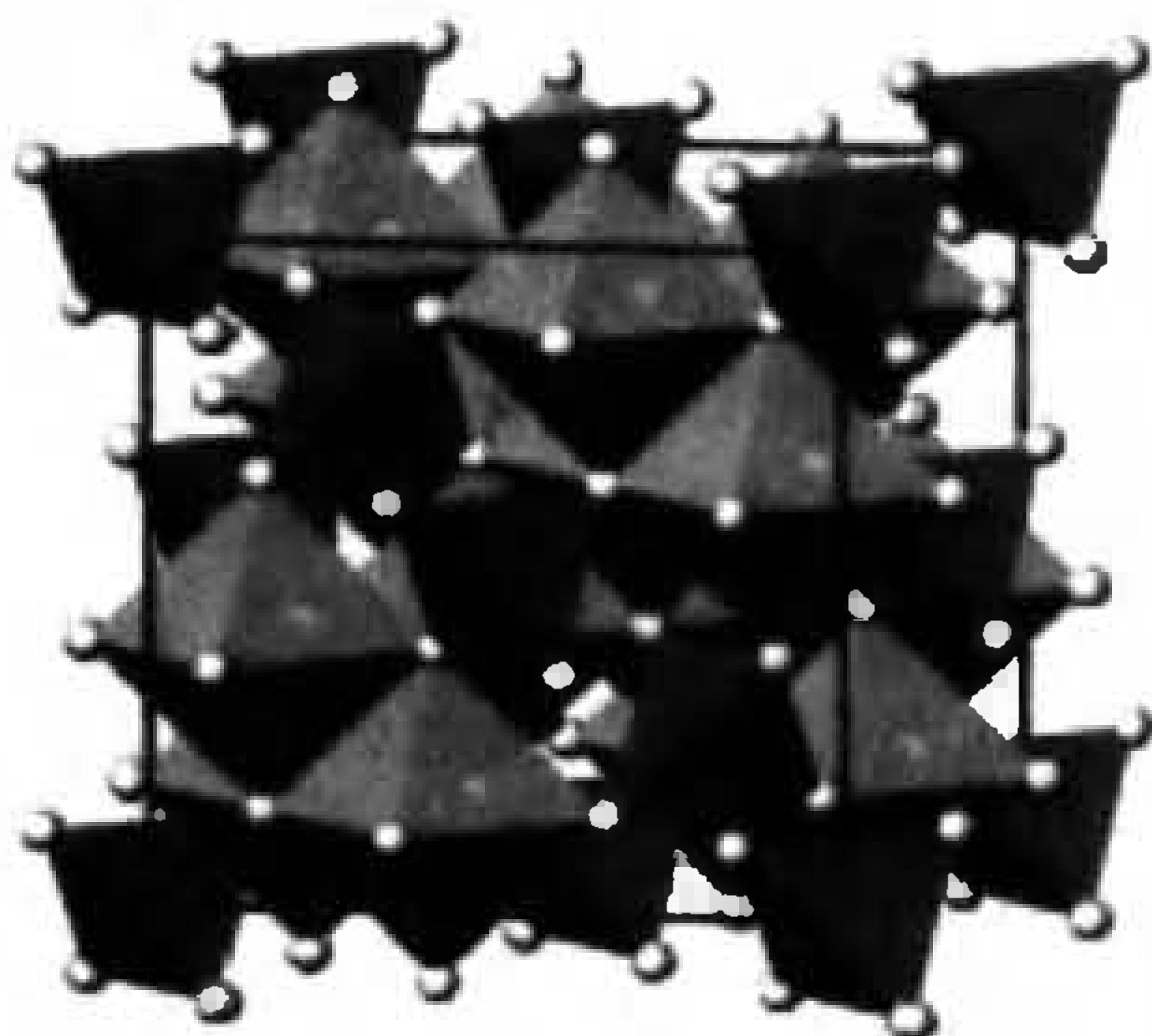


图 16.8 尖晶石  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  的结构

磁性材料的主要来源。过渡金属 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、大部分镧系元素及其合金显示铁磁性或反铁磁性。第一过渡系列金属的氧化物 MO 的磁性随 d 电子数的变化而呈现有规律的变化。TiO、VO 和 CrO 是反磁性的,而 MnO、FeO、CoO 和 NiO 在高温下是顺磁性的,而在低温下呈反铁磁性。磁性氧化物中,最典型的一类是化学式为  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  的铁氧体,此处 M 为二价离子(如  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ),这类材料广泛应用于变压器磁芯、磁记录材料及其他信息储存器件。它们均采取尖晶石型结构。图 16.8 给出尖晶石  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  的结构。结构中,氧离子采取立方密堆积, $\text{Mg}^{2+}$  占据四面体位置,而  $\text{Al}^{3+}$  占据八面体位置,此为正尖晶石

结构。铁氧体  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  可采取与  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  的完全相同的结构方式,即  $\text{M}^{2+}$  占据四面体位置,而  $\text{Fe}^{3+}$  占据八面体位置,也可以采取反尖晶石结构,即一半的  $\text{Fe}^{3+}$  占据四面体位置, $\text{M}^{2+}$  与另一半的  $\text{Fe}^{3+}$  占据八面体位置。实际结构中,离子在不同位置的分布也可以介于正、反之间。

这些铁氧体通常是反铁磁性或亚铁磁性的。这是因为四面体位置上的离子与八面体位置上的离子磁矩的排列反平行。例如  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  结构为反尖晶石型, $\text{Zn}^{2+}$  没有未成对电子,四面体位置的  $\text{Fe}^{3+}$  与八面体位置的  $\text{Fe}^{3+}$  的磁矩正好抵消,所以  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的总磁矩为零,显示反铁磁性。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  也采取反尖晶石型结构,显亚铁磁性,这是因为四面体位置的  $\text{Fe}^{3+}$  与八面体位置的  $\text{Fe}^{3+}$  的磁矩正好抵消,而八面体位的  $\text{Fe}^{2+}$  有未成对电子,所以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  有一定的总磁矩;若将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  氧化,可得  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  是一种缺陷的尖晶石结构。

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  以其稳定性好、价格低廉、磁性能良好的特点,广泛用作录音录像带、计算机磁盘中的磁记录材料。作为磁记录用  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉,除要求良好的磁性能外,也要求适宜的“粒子性能”,即大小适当( $0.1\sim 1\mu\text{m}$ ),针状比好( $10:1\sim 15:1$ ),粒子内部孔洞少,表面光洁,大小均匀,分散性好。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  属立方晶系,难以直接得到外形为针状的产物,为制得性能良好的针状  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,需要巧妙设计相应的化学制备过程。通常首先合成针状羟基氧化铁,然后控制适当的脱水、还原、氧化条件,实现羟基氧化铁向  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的“拓扑”转化。例如,以亚铁盐为原

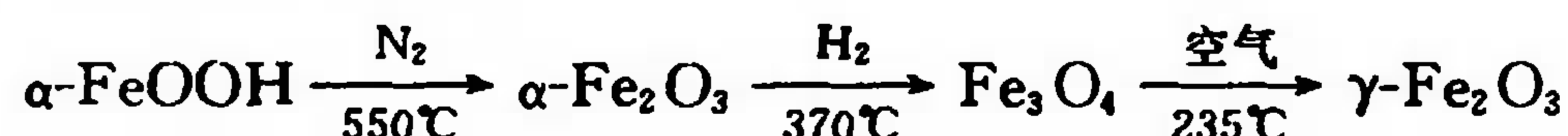


料,通过  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  中间产物制备  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的反应过程如下:

(1) 针状  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  的形成:



(2)  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  向  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  转化:



若进一步利用钴的氧化物改性  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,可进一步改善磁粉的磁性能,满足高档录音录像带等高性能仪器磁带的要求。

## 6. 纳米材料

1959年,美国著名的物理学家、Nobel 物理奖得主 R. P. Feynman 设想:若逐级地缩小所操纵物质的尺寸,以致最后由人类直接排布分子、原子来制造产品,那么将会产生什么奇迹呢?现在,我们正处于一个“纳米科技”时代。无孔不入的纳米机器人、方便灵巧的纳米发动机、耐脏抗菌的纳米衣料、坚韧耐磨的纳米缆绳等等,成为人们津津乐道的话题。

纳米是一种长度计量单位。1 纳米等于 1 米的 10 亿分之 1 ( $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$ )。如此微小的尺寸,人类用肉眼不能分辨,甚至用光学显微镜、电子显微镜都难以明辨。通常将尺寸在 1 nm 到 100 nm 之间的粒子称为纳米粒子,由纳米粒子形成的材料称为纳米材料。纳米材料的独特性质,可以从以下几个方面分析:

### (1) 小尺寸效应

纳米粒子介于原子、分子和宏观物体之间,是由有限分子、原子结合而形成的集合体。在纳米层次上,物质的尺寸不大不小,所包含的原子、分子数目不多不少,其运动速度不快不慢。由此而决定了其性质既可以不同于宏观物体,也可能区别于原子和分子。例如,当纳米材料的尺寸与光波波长、传导电子的 de Broglie 波长等物理特征尺寸相当甚至更小时,一般晶体材料赖以成立的周期性边界条件将难以满足,声、光、热、电、磁等性质会出现变化。例如,金的熔点是  $1063^\circ\text{C}$ ,而纳米金只有  $330^\circ\text{C}$ ;纳米铁的抗断裂应力比普通铁高 12 倍,硬度高 100 ~ 1000 倍。

### (2) 表面与界面效应

随着物质粒子尺寸的减小,比表面积急剧加大,表面原子数迅速增加。以一种密度为  $6.0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  的固体为例:若其粒子为圆形,当微粒半径为 1 mm,比表面为  $5.0\times 10^{-4}\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ;当微粒为  $1\text{ }\mu\text{m}$  时,比表面为  $5.0\times 10^{-1}\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ;当粒子尺寸小到 1 nm,比表面高达  $5.0\times 10^2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。不仅如此,更重要的是位于纳米颗粒表面的原子占总原子数的份额很大,由于表面原子化学键不饱和,表面过剩自由能很大,纳米粒子处于热力学不稳定状态,加上纳米颗粒表面存在许多缺陷,具有很高的活性,特别容易吸附其他原子或与其他原子发生化学反应。因此,这种表面作用不仅引起纳米粒子表面输运和构型的变化,也使得由纳米粒子聚集形成的材料性能发生变化。例如,常见的陶瓷器皿又硬又脆,一摔就碎,这是因为烧制陶瓷的泥土颗粒比较大,如果把泥土的颗粒缩小到纳米尺度,得到的陶瓷可以像弹簧一样具有韧性。

### (3) 量子尺寸效应

随着粒子尺寸的减小,其中所包含的原子数目也相应减少,导致金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散,对于小到一定尺寸的纳米颗粒,由于所含电子数很少,可以形成分立的能级。若分立的能级间隔大于热、磁、电及光子能量等特征能量时,则引起能级改变、能



隙变宽,使粒子的发射能量增加,吸收向短波方向移动,这种现象叫做量子尺寸效应。例如,CdS 颗粒为黄色,若制成纳米粒子则变为浅黄色。

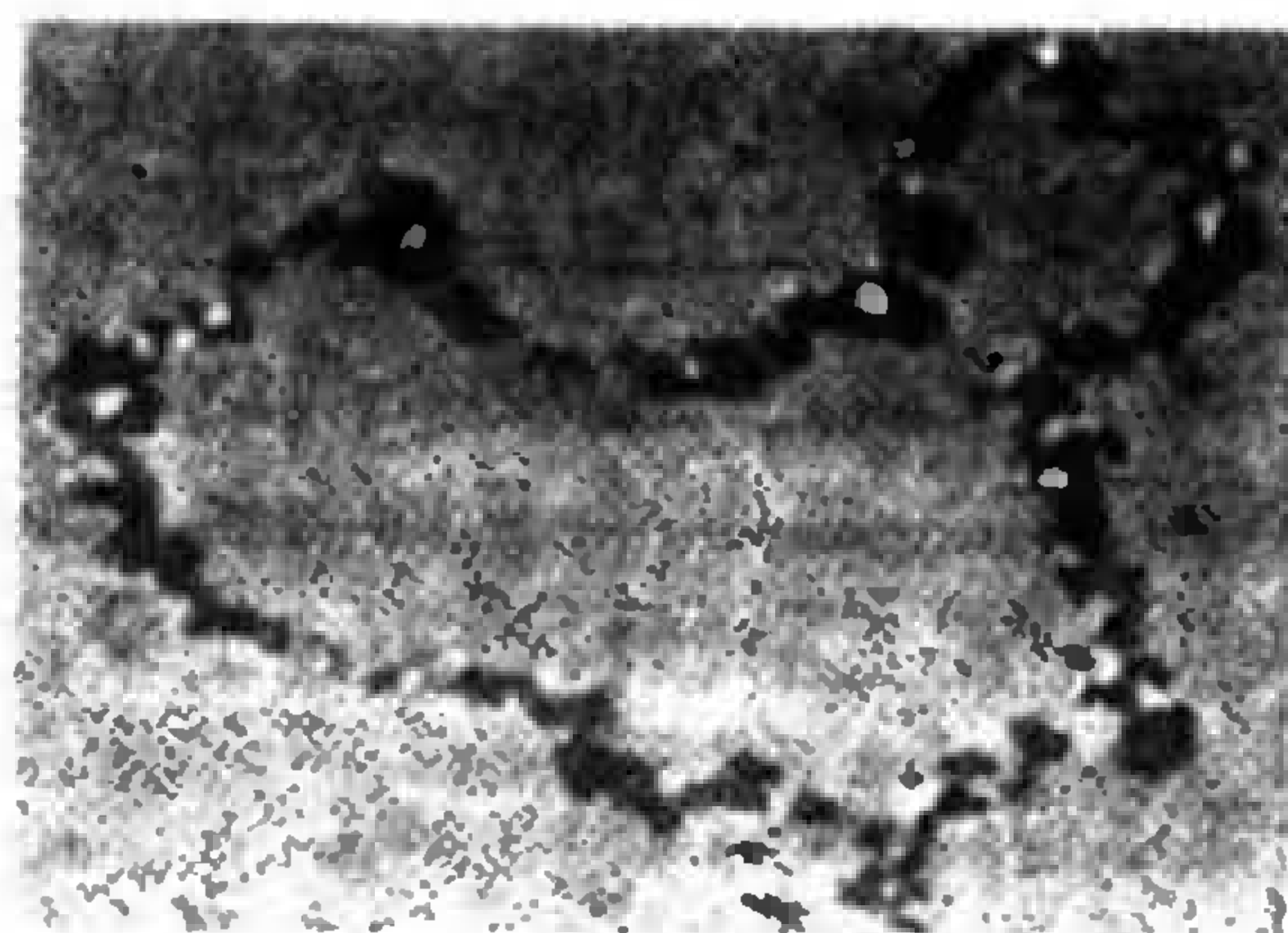
人类能够进入神奇的纳米世界,扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscopy,缩写为 STM)的发明起到十分重要的作用。光学显微镜分辨率约为  $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ m}$ ,电子显微镜分辨率可达  $10^{-8} \text{ m}$ 。上述显微镜已经充分展现了微观世界的奥妙,但相对于纳米尺度仍远远不够。20 世纪 70 年代末期,IBM 公司设在瑞士苏黎世的实验室的科学家研究的“超导隧道效应”为扫描隧道显微镜的发明奠定了基础。受科学家研究物质形貌时常采用的“驱动探针扫描样品表面”方法启发,他们相信利用导体的隧道效应也可以探测物体的表面并得到表面的形貌。1981 年,世界上第一台具有原子分辨率的扫描隧道显微镜诞生。这项天才的发明被称为“原子世界的眼睛”,通过它人类得以真正“看到”原子、分子世界的奇异情境。

那么,STM 是如何工作的?它为什么有如此高的分辨率呢?电路知识告诉我们,如果在一段导体的两端加上电压,形成回路,就会有电流流过这个导体;如果把导体弄断并分开也就没有电流了。但是,如果把断为两截的导体放得非常非常近,比如说距离控制到小于  $1 \text{ nm}$ ,情况又会怎样呢?此时导体似断非断,奥妙也就在这里!量子力学认为粒子具有波粒二象性,粒子能够以一定概率穿越比其总能量高的势垒的现象称为量子隧道效应。根据量子力学理论的计算和科学实验的证明,当具有电位势差的两个导体之间的距离小到一定程度时,电子将存在一定的概率穿透两导体之间的势垒从一端向另一端跃迁,这种电子跃迁的现象在量子力学中被称为隧道效应,而跃迁形成的电流叫做隧道电流。扫描隧道显微镜的基本原理就是利用加上高电压的探针与样品在近距离( $<0.1 \text{ nm}$ )时产生的隧道电流来“感觉”原子的。样品的表面由于原子的排布而“凹凸不平”。扫描隧道显微镜的探针非常尖锐,通常只有一两个原子那么尖,当探针在样品表面有规律地运动时,若运动到样品表面有原子(凸处)的地方,隧道电流就加强,而运动到没有原子的地方(凹处),电流就相对弱一些,与探针相连的电流器会测出探针上电流的变化,通过这一微小的变化,科学家就可以通过计算机“探测”到原子的存在。

利用扫描隧道显微镜,人类不仅可以“观察”原子,还可以重新排布原子,即通过探针的针尖从样品表面吸起原子移到预定的地方。1990 年,IBM 公司的科学家用显微镜的探针将氩原子吸起,一个一个地把它放到一块金属铁的表面上,组成由 35 个原子拼写的英文字母“IBM”。这是一项划时代的成果,它意味着人类首次可以对物质表面的原子进行操纵!图 16.9(a)是用 CO 分子排成的小人,图 16.9(b)是中国科学院化学所的科技人员利用纳米加工技术在石墨表面通过搬迁碳原子而绘制出的一张世界上最小的中国地图。



(a) CO 分子人



(b) 石墨上的微型地图

图 16.9 STM 下的纳米加工技术

在 0.1 nm 到几百纳米的尺度范围内对原子、分子及原子团进行观察、操纵和加工的技术称为纳米技术。纳米技术已广泛应用于光学、医药、半导体、信息通讯等领域。随着纳米技术的发展,它对环境和人可能造成的负效应也开始引起关注。例如许多化妆品已包含纳米颗粒,它在皮肤上的吸附和对皮肤的毒性如何?纳米颗粒进入饮用水后产生怎样的影响?它同水中其他污染物如何相互作用?纳米颗粒对操作者肺部组织影响如何?环境中纳米颗粒在什么条件下可能吸收或以后释放环境污染物?等等。

尽管如此,我们期待有关纳米效应本质的进一步研究会带给我们更多更大的惊喜。

### 16.2.3 高分子材料

20 世纪被誉为“高分子时代”。事实上,天然高分子,如蛋白质、淀粉、纤维早于生命而存在,生物高分子也是人体构造的重要基础物质之一,但高分子材料作为一门科学而受到重视始于 20 世纪,这主要是由于人工合成高分子的迅速发展及人类对高分子的形成、结构和性能的认识。目前,人工合成的高分子已有 6000 多种,年产量近 2 亿吨。各种高分子材料不仅遍及信息、能源、航空航天以及国防等高科技领域,而且融入了人们的日常生活。我们穿的有聚酯衬衫,用的有聚乙烯手提箱,踩的有聚丙烯地毯,乘坐的汽车用的是聚异丁烯轮胎,记录数据用聚乙酸酯软盘,谈论着“全塑汽车”及复合聚合物飞机等等。

#### 1. 高分子形成的化学基础

高分子通常是指以共价键结合而形成的高分子量的化合物,其相对分子质量一般在几百到几百万之间,通常可达 1 万以上。这类化合物有时被称为高分子(macromolecule),有时又叫聚合物(polymer)。如果说存在差别的话,高分子着眼于综合的效果——高分子量,而聚合物指出了高分子形成与结构的特点。英文中“polymer”由“poly-”(含义为“多”)和“-mer”(含义为“链节”)组成,即这一类化合物是由“许多链节”组成的化合物,由具有相同化学结构的单体(monomer)经过化学反应而聚合连接在一起。组成高分子的元素主要有碳、氢、氧、硅、硫等,其核心元素是碳;碳原子成键时化合价为 4 价,它既可以彼此相连也可与其他元素相接,这是高分子结构形成的基础。高分子或聚合物形成的化学反应主要有两类:加成聚合与缩合聚合。

##### (1) 加成聚合

含有双键或叁键的分子可以互相连接起来使双键变为单键或叁键变为双键的反应为加成聚合反应,简称加聚反应。例如,以乙烯单体合成聚乙烯:



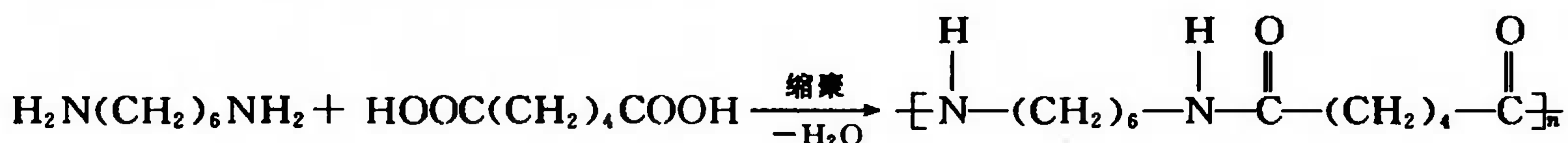
碳碳之间存在的不饱和键(双键或叁键)是加聚反应的基础。理论上,只要分子中存在双键或叁键,就有可能作为单体参与多聚物的形成,如氯乙烯、丙烯、苯乙烯、四氟乙烯等等。如果只有一种单体参与反应,称之为“均聚”,若有两种或两种以上的单体参与聚合,即为“共聚”。如果分子中存在叁键或共轭双键,聚合后高分子链中仍会有双键存在,这种高分子可以显示出特殊的性能,也可以经进一步处理而得以改性。如改性聚乙炔是良好的导电材料,聚丁二烯经硫化交联显示出很好的弹性。

##### (2) 缩合聚合

有机分子中,碳原子可以与 O、N、S 等元素相连接,分子中形成—OH、—NH<sub>2</sub>、—COOH、—SH 等官能团。它们的存在使得有机物性质更为丰富多彩。含有双官能团或多



官能团的单体分子通过分子间官能团的缩合反应而相互连接起来,同时放出水、氨、醇等小分子化合物的反应称为缩合聚合反应,简称缩聚反应。例如,己二胺  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  和己二酸  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  反应,形成尼龙-66:



利用缩聚反应,可以合成许多重要的高分子材料,如聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、酚醛树脂等等。表 16.6 列出几种常见高分子材料的基本情况。

表 16.6 几种常见的高分子材料

名称	英文缩写	单 体	化学式	商品名
聚乙烯	PE	$\text{CH}_2 - \text{CH}_2$	$-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n-$	乙纶
聚丙烯	PP	$\text{CH}_3\text{CH} - \text{CH}_2$	$-(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_n-$	丙纶
聚氯乙烯	PVC	$\text{CH}_2 - \text{CHCl}$	$-(\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}})_n-$	氯纶
聚苯乙烯	PS	$\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	$-(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}})_n-$	—
聚丙烯腈	PAN	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CN}}{\text{CH}}$	$-(\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}})_n-$	腈纶
聚四氟乙烯	PTFE	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	$-(\text{CF}_2 - \text{CF}_2)_n-$	特氟隆
聚对苯二甲酸乙二酯	PET	$\text{HOOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$ $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	$\left[ \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n$	涤纶 的确良
聚己二酸己二酰胺	PA	$\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$ $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$	$\left[ \text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})(\text{CH}_2)_4\text{C}(=\text{O}) \right]_n$	尼龙-66 锦纶-66
聚异戊二烯	PIP	$\text{H}_2\text{C} = \underset{\text{CH}_3}{\text{CH} - \text{C}} = \text{CH}_2$	$\left[ \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 \right]_n$	异戊橡胶

## 2. 三大合成材料——塑料、合成纤维与合成橡胶

### (1) 塑料

指在一定温度和压力下可以加工成型的高分子材料。在三大高分子材料中,塑料占 80%,目前世界塑料年产量已高达  $1.2 \times 10^8 \text{ t}$ ,我国每年产量超过  $0.05 \times 10^8 \text{ t}$ 。这类材料具有良好的成型性、成膜性、绝缘性、耐酸碱、耐腐蚀性、低透气透水性等特点,广泛用于家电产品、汽车、家具、包装用品、农用薄膜等许多方面。在塑料中占 80% 的通用塑料以“四烯”——聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯与聚苯乙烯为代表,其中聚乙烯最典型。乙烯在不同条件下进行加聚反应得到的聚乙烯性能不同。在高压下由自由基引发聚合反应,得到高压聚乙烯,高压聚乙烯支链化程度高,分子排列的规整性差,不宜紧密排列,因此结晶度差,密度低,这种聚乙烯性软,熔点低,可做奶瓶、玩具、食品袋等软塑料制品;若利用 Ziegler-Natta 催化剂,在低压下引发反



应,得到的聚乙烯线性好,容易排列规整、紧密,结晶度高,因此强度大,熔点高,刚性强,适宜于用作强度、硬度要求高的制品,如桶、瓶、管子等等。聚氯乙烯比聚乙烯耐酸碱、耐磨擦,可用于制造雨衣、唱片、水管,但它在光照下会分解放出氯化氢,不能用做食品袋。聚丙烯中带有 $-\text{CH}_3$ 基,这样聚合物在 $-\text{CH}_3$ 基处有点弯曲而产生螺旋,所以有较好的弹性,比水轻,结实、耐潮、耐腐蚀,可以制作缆绳、容器等。

此外,还有“特氟隆”(Teflon)。特氟隆是美国杜邦公司对其所有的碳氟树脂类产品的总称,包括聚四氟乙烯(PTFE)、聚全氟乙丙烯等。其中,聚四氟乙烯最引人注目,有“塑料之王”的美誉。聚四氟乙烯中,F原子取代了所有的H原子,由于F原子体积大、电负性高,使这种材料具有独特的性能,它具有优异的耐热性( $\approx 250^\circ\text{C}$ )和耐低温( $-200^\circ\text{C}$ )性,耐化学腐蚀和耐老化性能,与浓氢氧化钠、王水甚至原子能工业中的强腐蚀剂五氟化铀都不发生作用,化学工业用它制造管、阀、环、密封圈及设备衬里,还可以用作电线电缆的绝缘材料等等。聚四氟乙烯还有优良的自润滑特性,用它替代钢制造轴承,可以避免加润滑油的麻烦。聚四氟乙烯还具有良好的生物兼容性,医学上用做人工血管、气管及肺透析膜材料等。

### (2) 合成纤维

纤维指柔韧而细长的丝状物,要求有一定的长度、强度和弹性。纤维分天然纤维和化学纤维两大类。自然界中存在如棉、麻、毛和蚕丝等称为天然纤维,化学纤维又分人造纤维和合成纤维。利用自然界存在的原料纤维素(如蔗渣、芦苇、云杉)、蛋白质(如大豆蛋白、玉米蛋白)等经化学处理和机械加工而制得的纤维,称人造纤维;而以煤、石油或天然气作原料制备单体,经过聚合反应并加工而得到的纤维称合成纤维。常见的合成纤维有“四纶”:丙纶、腈纶、锦纶和涤纶。丙纶即聚丙烯,它既可用做塑料,也可用做纤维。由于它具有弹性,拉紧时可以伸直变长一点,松开时又发生收缩,可以用来织渔网、毛线和地毯。腈纶即聚丙烯腈,又称“人造羊毛”,它可用来织毛线、窗帘和帷幕等等,结实保暖。锦纶又称尼龙,是聚酰胺纤维的总称。根据所用原料的种类和原料单体中的碳原子数,又称尼龙- $n$ 。例如,由己内酰胺一种单体为原料缩聚而形成的尼龙,称尼龙-6,由己二酸和己二胺缩聚而得到的产物为尼龙-66,依此类推。尼龙易洗、不皱缩,特别是强度高,可以拉成细丝,这是因为聚酰胺分子之间存在氢键,分子间作用力强。涤纶,俗称的确良,是一类聚酯纤维,最有代表性的是聚对苯二甲酸乙二酯,它具有轻、薄、挺括等特点。合成纤维使人们的衣着打扮更加丰富美丽多彩,但也存在一些缺点,如静电作用强、透气性差等。为改进合成纤维的舒适度,化学家也在不断寻找新的纤维材料,如维纶,即聚乙烯醇缩醛纤维,单体有乙烯醇,由于结构中含有一OH基,亲水性较好、透气性强,又称“合成棉花”。

### (3) 橡胶

橡胶为高弹性的高分子化合物。它伸缩自如,不管如何碰撞和打击都能保持自己的形貌。橡胶还具有耐磨、抗腐蚀、不透水、不导电等特性,可以用来制造用具、球类,当然,它最大的用途还是制作轮胎,从汽车到飞机,从火箭到飞船都离不开橡胶。橡胶有天然橡胶和合成橡胶之分。天然橡胶源于热带地区的一种乔木——橡胶树,当割开橡胶树干,便有牛奶似的胶液从树皮里流出,它凝固后再经过加工,就成为橡胶。随着人类工业化的步伐,天然橡胶的品种和数量已远远不能满足需要。于是,科学家开始考虑人造橡胶。通过分析得知,天然橡胶为聚异戊二烯,一个天然橡胶分子由约1万个左右的异戊二烯单体聚合而成。了解了橡胶分子的组成和性质,就打开了合成橡胶工业的大门。科学家先后合成了丁钠橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁

腈橡胶、异戊橡胶等。丁钠橡胶以丁二烯为原料,金属钠作催化剂合成得到,除用来做胶鞋、胶管外,因耐磨性差,已基本淘汰;丁苯橡胶是丁二烯与苯乙烯的共聚物;氯丁橡胶单体为2-氯代丁二烯;丁腈橡胶是丁二烯和丙烯腈的共聚物;异丁橡胶又称丁基橡胶,为异丁烯与少量异戊二烯共聚而成。上述单体聚合形成的高分子链中仍存在双键,在体系中添加硫粉而使链间发生硫化交联,使橡胶的弹性大大增加。另外,在橡胶制备过程中填加碳粉可以大大加强橡胶的耐磨性。

#### (4) 功能高分子材料

上述三大合成材料主要利用的是结构工程性质,具有特殊的光、电、磁、分离等性能的高分子功能材料也非常重要。例如光致变色高分子、液晶高分子、导电高分子、光导电高分子、压电及热电高分子、铁磁性高分子、高分子离子交换树脂、高分子分离膜等。此外还有生物功能高分子材料,如用做人工脏器、人造皮肤、骨骼、牙齿等的医用高分子,要求有生物相容性;药用高分子,可以将药物的活性成分接在高分子链上,进入体内后分解产生药物的有效成分,也可以将药物的活性成分用高分子包裹或混合后带人体内,用以控制药物释放速度,从而达到药物使用的长效性和高效性;医疗器械与诊断材料,如临床诊断与分析化验用的高分子材料,包括细胞培养器和生物传感器等。

#### (5) 废旧塑料与白色污染

高分子材料在给人类带来美好生活的同时,也引起了一些负面效应,其中最明显的是“白色污染”。随着塑料制品产量增大、成本降低,大量的商品包装袋、液体容器以及农膜等采用塑料制品,这些制品用过后即作为垃圾丢弃,由于高分子材料在自然环境下降解缓慢,再加上某些人环境道德意识不强,随手乱扔塑料制品,使得废塑料袋遍地可见,随风飘飞,已经成为严重的公害。聚氯乙烯塑料中残存的氯乙烯单体,能引起使前指骨溶化称为“肢端骨溶解症”的怪病;塑料制品在动物体内无法被消化和分解,误食后会引起胃部不适、行动异常甚至死亡;农田里的废农用塑料膜会影响土壤透气性,阻碍水分流动和作物根系发育,使土壤环境恶化。塑料制品中还有各种添加剂,它对环境的危害也不容忽视。为了妥善地解决“白色污染”问题,化学家们正在改变着塑料本身的组成和结构,使之在自然界中经过不太长的一段时间可以完全分解。如,光分解型塑料,这类塑料的高分子链上引入了光敏基团,这些光敏基团对人工光线是安全稳定的,但是在太阳光中的紫外线照射下,光敏基团吸收足够的能量而使高分子链断裂,使塑料得以分解;还有生物可降解型塑料,这类塑料的高分子链上引入一些基团,可以被空气、土壤中的微生物作用而断裂为碎片,进而将其完全分解。同时,我们每个人也应该养成良好的习惯,或回收利用,或分类投放,共同维护我们的美好家园。

### 16.2.4 复合材料

复合材料广泛存在于自然界的生物体中,如动物骨骼和牙齿。材料的组合体可以将其组成中各种物质的优势发挥到极致。人类有意识地制造复合材料始于20世纪40年代,当时制造飞机需要密度小而强度高的材料,制造潜艇的材料既要耐海水腐蚀,又要防磁,以避开鱼雷的袭击。于是,人们设法把两种甚至更多的材料结合起来,让它们取长补短,相得益彰。玻璃钢是由玻璃纤维做增强体与高聚物(树脂)复合而成,名字应该叫“玻璃纤维增强塑料”,由于它像钢一样坚韧并富有弹性,被誉为“玻璃钢”。玻璃钢的密度仅为铁的1/4,它耐水、耐氧、耐酸,价格也较便宜,现已广泛用于船舶、车辆、化工管道和贮罐、建筑结构、体育用品等方面。玻



玻璃钢为普通复合材料,为适应更苛刻条件的要求,如航天飞机的保护层及耐热层,需要性能更好的复合材料,可用高性能增强体如碳纤维、硼纤维等,也可以由金属基、陶瓷基材料与高性能聚合物构成。它们性能虽然优良,但价格相当昂贵,主要用于国防工业、航空航天、精密机械、深潜器、机器人结构和高性能体育用品等。复合材料提供设计和复合效应,会使材料的品种更加丰富,性能更为优越,具有广阔的发展前景。

以上介绍仅仅展现了丰富奇妙的材料世界的几个侧面。在材料世界也还有许多未知的现象也有待于研究探索。了解材料的结构,探讨并理解材料的性能,进而改进并设计合成特定性能的新材料,已经成为材料科学的研究方向。合成新材料、发现新性能、探索新用途是材料科学义不容辞的责任,探索物质的组成、结构与性能的关系,从而预测、发现并设计新的材料,正是化学家孜孜以求的目标。材料科学是一门综合性的学科,化学是其中最活跃的领域之一。首先,化学肩负着发现和合成新物质、认识新结构的任务,化学家是最早看到新分子和新材料的人,这项工作既充满挑战,又有近水楼台先得月的兴奋;其次,材料性能的优化、材料的改性及材料的制备工艺也往往以化学过程为基础,化学家得以施展身手。相信随着科学技术的进一步发展,人类也必然会发掘出更多的新功能材料,并将其派上大用场。

## 16.3 环境与可持续发展

(Environment and Sustainable Development)

自18世纪工业革命以来,人类社会的生产力得到了空前的发展,随着技术的进步,人类生活的舒适度也不断提高。然而,人口剧增,资源的过度开采,废物的不断排放使大自然无法承受如此沉重的负荷,生态平衡破坏,全球气候变暖,臭氧层空洞,酸雨及水体污染,土地沙漠化,生物多样性锐减,大自然对人类的报复也越来越频繁,越来越剧烈,人类面临着严峻的挑战。“环境与发展”已经成为人类共同关心的话题。

环境污染类型有多种划分法。若按污染物性质划分,可以分为物理污染、化学污染和生物污染;若按污染产生的原因划分,则可以分为生活污染、工业污染、农业污染和交通污染。环境学界则按环境要素来区分,分为大气污染、水体污染和土壤污染。不论怎样,污染的产生、发展与判断以及治理都与化学有着密切的关系。本节举例介绍大气污染、水体污染的种类及可能的解决方法,最后综述几个令人关注的环境事件。

### 16.3.1 大气污染与保护

大气中的物种按物理状态分类有气体、液体和固体;按粒子大小区分,有原子、分子、气体分散胶体以及微粒。原子、分子或离子,是构成大气的主体。气体分散胶体是指大小为 $10^{-9} \sim 10^{-5} \text{ m}$ 的颗粒或液滴,一般含 $10^3 \sim 10^{12}$ 个原子、离子和小分子;微粒指尺寸大于 $10^{-5} \text{ m}$ 的粒子。正常的大气中仅含有极微量的污染气体,例如CO含量 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , $\text{SO}_2$ 含量 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,氮氧化物(以 $\text{NO}_2$ 计)含量 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,这些污染物的“本底浓度”很低,对人及其他生物、设施不会构成危害。但随着工业发展、汽车普及以及人类的其他各种活动增加,不仅增加大气中上述污染物的数量,还引入碳氢化合物、氟里昂及其他气体,由此导致大气污染。

大气污染按产生过程分类有一次污染物和二次污染物,直接排放出来的污染物为一次污



染物,一次污染物经一系列化学反应过程而形成的污染物称二次污染物。按污染物的种类划分,则主要有八类:

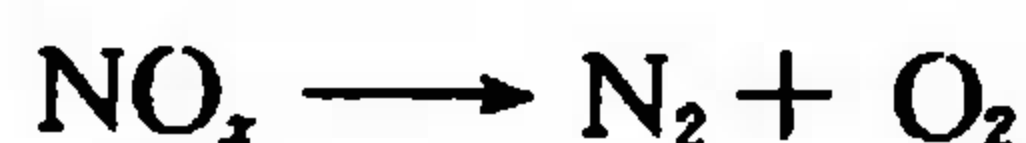
- (1) 含碳化合物: CO 与 CO<sub>2</sub>
- (2) 含硫化合物: SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- (3) 含氮化合物: NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O
- (4) 碳氢化合物及其衍生物(烃类, 醛, 酮)
- (5) 光化学氧化剂: O<sub>3</sub>, PAN, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- (6) 含卤化合物: HF, HCl, CF<sub>4</sub>~xCl<sub>x</sub>。
- (7) 颗粒物: 烟尘, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 雾滴, HNO<sub>3</sub> 雾滴, 重金属元素
- (8) 放射性物质

以下分别介绍几种主要的污染物。

#### (1) CO

含碳物质的不完全燃烧产生 CO, 它无色、无味、不溶于水, 和血红蛋白结合的能力比 O<sub>2</sub> 强 250 倍, 会抑制血液中的“氧传输”, 导致“煤气中毒”。若空气中的 CO 体积分数达到 0.1% 左右, 就可使血液中半数的血红蛋白成为一氧化碳血红蛋白, 造成人体缺氧、晕眩、恶心、昏迷甚至死亡。

自然界中, CO 可以被土壤吸收, 在微生物的帮助下转化为 CO<sub>2</sub>。为抑制 CO 的排放, 可以通过改善燃煤装置使空气流通而保证煤的充分燃烧, 燃烧尾气应通向室外以避免 CO 积累。在汽车中, 改进发动机结构与工作状态并安装尾气净化装置以控制尾气排放。汽车尾气净化器实际上是一个催化转化装置, 其活性组分为贵金属(如 Pd, Pt), 为保证贵金属催化作用的充分发挥, 通常将其分散在高比表面的载体如 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上, 并利用 CeO<sub>2</sub> 对 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 进行修饰。CeO<sub>2</sub> 具有萤石型结构, 结构中 can 形成氧空位。在贫氧条件下, CeO<sub>2</sub> 很快转化为 CeO<sub>2-x</sub>, 而释放出氧气, 在富氧条件下再可逆地吸氧变为 CeO<sub>2</sub>, 具有“储氧”功能, 从而保证 CO 的转化。在催化剂的作用下, 尾气中的 CO、NO<sub>x</sub>、碳氢化合物 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 发生如下化学反应:



从而使尾气中 CO、C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的含量大大降低, 这类催化剂又称为“三元催化剂”。

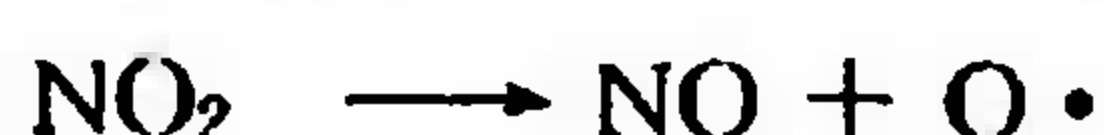
#### (2) SO<sub>2</sub>

主要源于含硫煤炭的燃烧。它是一种还原性气体, 无色有刺激性, 对植物有漂白的作用。SO<sub>2</sub> 在空气中存在时间较短, 它可以附着在空气中的漂浮微粒上, 在光照下转化为 SO<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub> 吸附水而转化为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 形成酸雾。因此, 要控制 SO<sub>2</sub> 的排放, 减轻危害。以往采取高空排放, 以避免 SO<sub>2</sub> 在低空积聚而对人类和其他生物产生强危害。但要从根本上解决问题, 应该控制 SO<sub>2</sub> 的产生, 例如, 煤使用之前要经过筛分以除去含硫矿物; 在烧煤的炉膛中添加石灰石 (CaCO<sub>3</sub>)、白云石粉 (CaCO<sub>3</sub> · MgCO<sub>3</sub>), 燃烧过程中 CaCO<sub>3</sub> 受热分解出 CaO, CaO 与 SO<sub>2</sub> 作用而形成炉渣亚硫酸钙 (CaSO<sub>3</sub>); 燃烧产生的烟气再进行湿法或干法脱硫。湿法脱硫是用石灰水等碱溶液吸收烟气中的 SO<sub>2</sub>, 干法则利用活性炭或碘化煤吸附有害气体。

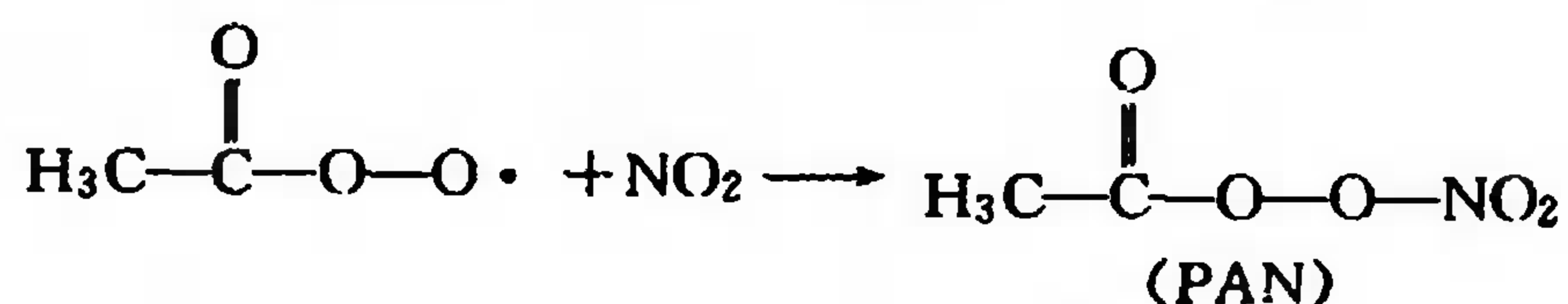
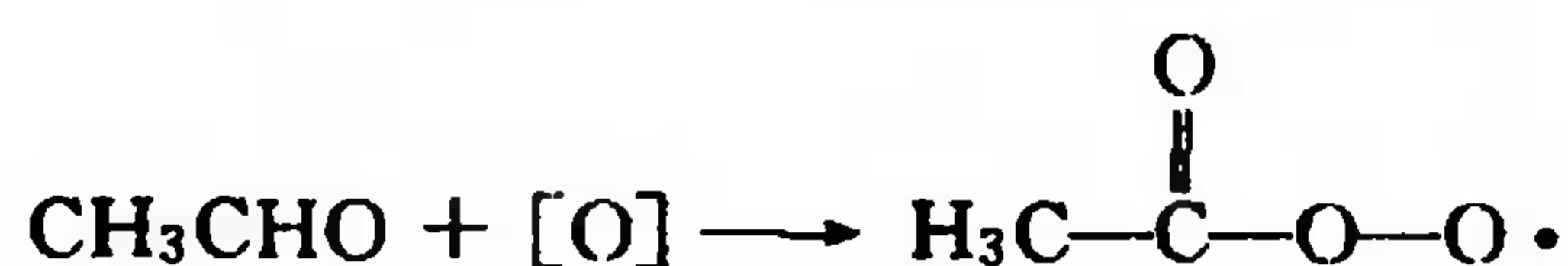
#### (3) NO<sub>x</sub>

为含氮氧化物 N<sub>2</sub>O、NO、NO<sub>2</sub> 等的总称。危害严重的污染物主要是 NO 和 NO<sub>2</sub>。NO

为无色无味的活泼气体,和血液中血红蛋白的结合能力比 CO 还强,会造成血液缺氧而引起中枢神经麻痹。NO<sub>2</sub> 是一种棕红色窒息性气体,毒性高于 NO,它有特殊的刺激性臭味,对呼吸道和肺部有严重的刺激作用,能引起支气管哮喘、肺水肿等疾病。NO<sub>2</sub> 对心、肝、肾造血系统也能造成损害。NO<sub>x</sub> 的来源有三条途径:(i) 空气中的氮或燃料中的氮在燃烧过程中与氧气反应,N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> 产生 NO 的过程为吸热反应,燃烧的温度越高,生成的 NO 越多;(ii) 制造和大量使用硝酸的工厂,在生产和使用过程中,排出大量含有氮氧化物的废气;(iii) 城市中 NO<sub>x</sub> 主要来源于汽车尾气。汽车尾气中又以 NO 为主,NO 遇 O<sub>2</sub> 即转化为 NO<sub>2</sub>,NO<sub>2</sub> 为光化学烟雾的主要组分:



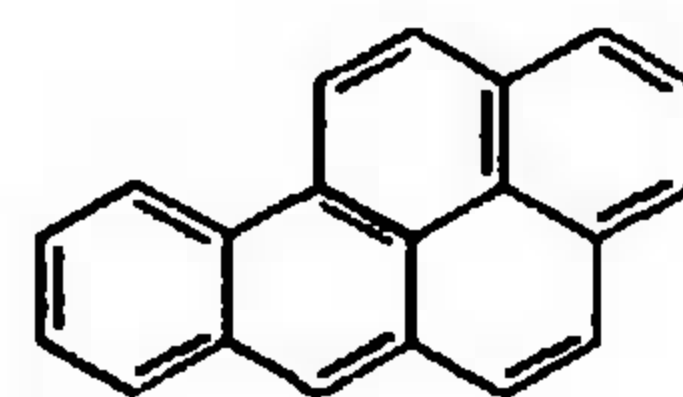
NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 均为强氧化剂,可以将碳氢化合物氧化:



PAN, 即硝酸过氧化乙酰,又称过氧乙酰硝酸酯,是一种致癌物。O<sub>3</sub> 和 PAN 为光化学烟雾中的二次污染物。NO<sub>x</sub> 的消除相对难一些,在用碱液吸收除去 85% SO<sub>2</sub> 的条件下,NO<sub>x</sub> 只能除去 5%~15%。目前采取的主要还是贵金属催化还原法,使 NO<sub>x</sub> 分解或与还原剂(如 NH<sub>3</sub>) 反应,生成 N<sub>2</sub>。

#### (4) 碳氢化合物及其衍生物

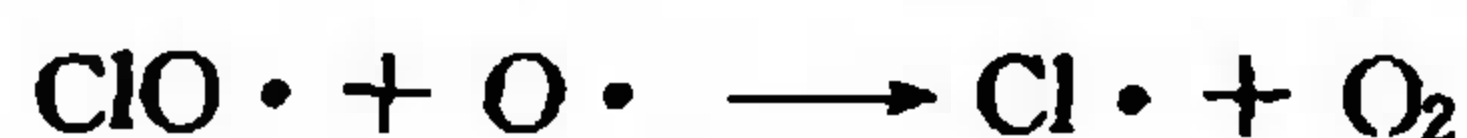
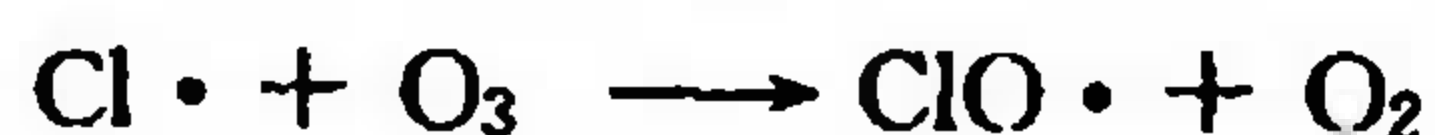
碳氢化合物可以是烷烃、烯烃、芳香烃等等,C 原子数可以是 1 至多个,甚至几百个。主要源于煤、石油等燃料的不完全燃烧过程或者溶剂油、煤油、汽油、柴油等液体的泄漏。苯与甲苯是许多加工业中常用的溶剂,会诱发神经中毒、白血病等。烃类在空气中可进一步被氧化为醛、酮乃至 PAN,产生次级污染。烟雾、烤制食品过程还可能有 α-苯并芘产生,它是一种多环芳烃,会诱发癌症。



α-苯并芘

#### (5) 氟里昂(Freon)

氟里昂是一种商品名,指氟氯代烃。为使取代烃的性质如沸点满足要求,常常进行氟与氯共取代,因此,它是多种氟氯代甲烷、乙烷、丙烷的总称,英文代号为 CFC。例如 CFCl<sub>3</sub>(商品名 CFC-11),CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CFC-12),C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub>(CFC-113)等。氟里昂化学性质稳定,不可燃而且对生物“无害”,因而被广泛用做制冷剂、发泡剂、溶剂等。然而,当氟里昂进入高层大气,在紫外线照射下,可以发生解离形成自由基,Cl·(氯自由基)可进一步与 O<sub>3</sub> 发生反应:



每一个 Cl·(氯自由基)可消耗 10 万个 O<sub>3</sub> 分子,从而导致臭氧层破坏。



### (6) 大气中的悬浮颗粒

除气体污染外,大气中的悬浮粒子——微粒和气体分散胶体——也会造成污染。大量微粒会引发哮喘、肺气肿,沉降后使植物蒙尘,阻碍光合作用,也可能导致电路接触不良或引发短路,引起机械装置损坏,这些微粒可以吸附有毒气体。微粒一般可以自行沉降。气体分散胶体则可以长时间地分布在大气中,它尺寸小,比表面大,有强烈的吸附作用,气体分散胶体是各种天气现象如云、雨、霞光等发生的重要因素,也可以成为污染物的载体,许多污染气体借助于气体分散胶体表面而发生转化形成二次污染物;它可以吸附水汽而形成水相,随着呼吸进入人体而引起组织破坏。

空气中颗粒物来源于自然和人工两大因素,自然因素有:火山喷发、沙漠扬尘、植物花粉传播等过程;而人工因素有:工业过程(如沙石、烟尘)、农业过程(喷洒农药、施用化肥)、露天燃烧等。为防止颗粒物的产生,一方面要保护森林和植被,减少自然危害如沙尘暴的发生,另一方面要合理控制人类活动过程,减少排放。例如可以加装离心分离、过滤、喷雾、超声波及静电装置以除去各种颗粒物。

### 16.3.2 水体的污染与防护

水是滋养生命的摇篮,动物、植物及各种微生物的生存和繁衍都离不开水;水也是一种良好的溶剂,流过岩石,冲刷大地,可以溶解各种各样的物质。千百万年以来,人类汲取大自然所提供的甘冽的清水而生息。我国的老子赞誉“上善若水,水善利万物而不争”。然而,随着人类社会的发展特别是城市的形成和壮大及工业技术的发展和运用,自然界的水资源也受到极大的污染和破坏。水资源枯竭,水体污染,水体发黑变臭,有毒废物滥排乱放,已经成为摆在人类面前的严峻现实。

#### 1. 水体的状况及其污染

在地球上,水资源看起来极为丰富。地球的表面积约有  $5.1 \times 10^{14} \text{ m}^2$ ,其中海洋约有  $3.6 \times 10^{14} \text{ m}^2$ ,占地球表面积的 71%。地球上的水总量约有  $1.36 \times 10^{18} \text{ m}^3$ ,其中 96.7% 的水集中在海洋里,虽然海洋是无比巨大的天然水库,但目前还无法利用。而大陆上所有淡水资源总储量只占地球上的水量的 3.3%,这 3.3% 里的约 85% 是人类难以利用的两极冰盖、高山冰川和冰冻地带的冰雪。人类真正能够利用的是江河湖泊以及地下水中的一部分,仅约占地球总水量的 0.26%。

自然界的水通过蒸发、凝结、降水、渗透和径流等作用,不断进行着循环。水体具有自我净化污染物的能力——污染物在水中的浓度可自然地降低——即“自净作用”。河流在流动过程中,可将污染物稀释,使之扩散,这是物理净化过程;污染物在水中发生氧化、还原或分解等化学过程,这称为化学净化;水中微生物对有机污染物的氧化、还原、分解的过程则是生物净化作用。

当污染物排放到水体中的量太大,自然净化过程不能应付加到水里的物质时就产生了污染。例如,大面积的森林被砍伐,许多草原被开垦,植被破坏,造成降水减少,水土流失甚至沙漠化;又如修堤筑坝,兴修水利,围湖垦荒等,影响到水的正常循环过程;大量工业和城市污水的排放,化肥、洗涤剂的使用,医院的废水,等等,导致水质恶化,产生水污染。20 世纪 90 年代中期以来,全世界每年约有  $5 \times 10^{11} \text{ m}^3$  污水排入江河湖海,造成  $3.55 \times 10^9 \text{ m}^3$  以上的水体受到污染。

水体污染主要有以下几种类型:

(1) 需氧废物:各种动物、植物物料



- (2) 致病微生物：细菌和病毒
- (3) 植物养料：硝酸盐，磷酸盐，肥料
- (4) 有机物：杀虫剂，农药，洗涤剂
- (5) 其他矿物及无机物：酸、碱、盐， $\text{Hg}^{2+}$ ， $\text{Cd}^{2+}$
- (6) 其他类型：废热，石油泄露，放射性

## 2. 污染物在水中的作用

### (1) 流水不腐与生化需氧量

有机物是城市污水、造纸厂废水的重要组分。有机物主要含 C、H、O、N、S 等元素，它们在水中微生物作用下，可以氧化成简单分子：

有机化合物中的碳  $\longrightarrow \text{CO}_2$

有机化合物中的氢和氧  $\longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

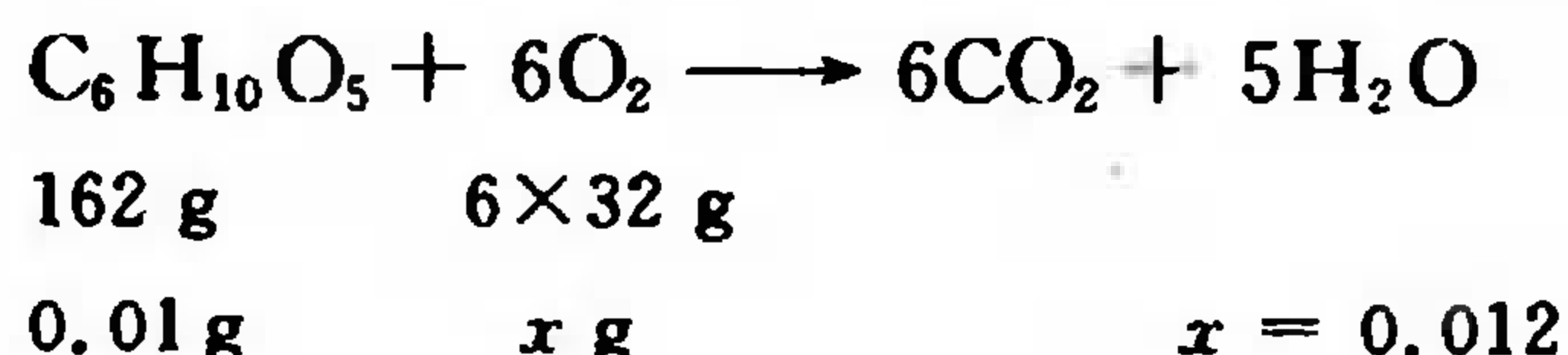
含氮有机化合物  $\longrightarrow \text{NO}_3^-$

含硫有机化合物  $\longrightarrow \text{SO}_4^{2-}$

上述过程必须有氧的参与，污水中的有机物是需氧废物。使一定量水样中有机物质氧化所需要的氧气的量叫做**化学需氧量**(chemical oxygen demand, 简称 COD)，而有机物被水中需氧微生物分解所需氧气的量称为**生化需氧量**(biochemical oxygen demand, 简称 BOD)。若时间和条件充足，有机物均可以完全氧化而变成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等简单的无机物。

**【例 16.1】** 如果某水样中含 0.001% 的有机物，若以  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  表示其组成，计算将其氧化所需的氧气量。

**解** 水样中有机物含量为 0.001%，即 1 L 水样含 0.01 g 有机物，若按  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  计：



即使 1 L 水样中的有机物完全氧化，需要的氧气量为 0.012 g。20℃、101 kPa 条件下，水的饱和溶解氧量为 0.0092 g  $\text{O}_2$ /1 L  $\text{H}_2\text{O}$ 。可见，水中有机物氧化所需氧气量还是相当可观的。

若  $\text{O}_2$  供应不足，需氧量大于供氧量，则水体中的有机质会发生腐烂。有机物中所含的硫和氮，则在厌氧菌作用下发生分解产生  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$ ，使水质变臭。较大的表面积容许较快地吸收氧，浅而冷的山溪里，水体从空气中吸收氧比温暖而缓慢流动的河湖中快得多，可以及时补充水中所需氧气，所谓“流水不腐”。

**化学需氧量(COD)测定：**一定条件下，利用化学氧化剂如高锰酸钾、重铬酸钾等氧化水样中的还原性物质，定量测定所消耗的氧化剂的量，再换算成相应的氧气量，即得水样的化学需氧量，以  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  表示。化学需氧量越高，表示水中需氧污染物越多。

**生化需氧量(BOD)测定：**采集指定的水样，向含定量污水样的容器中加入一定体积已知含氧量的 NaCl 溶液，混合密封，在 20 摄氏度下保持 5 天，测定体系中的剩余氧气量，计算所消耗氧气量，即得生化耗氧量。按此方法测得的生化耗氧量以  $(\text{BOD})_5$  表示：

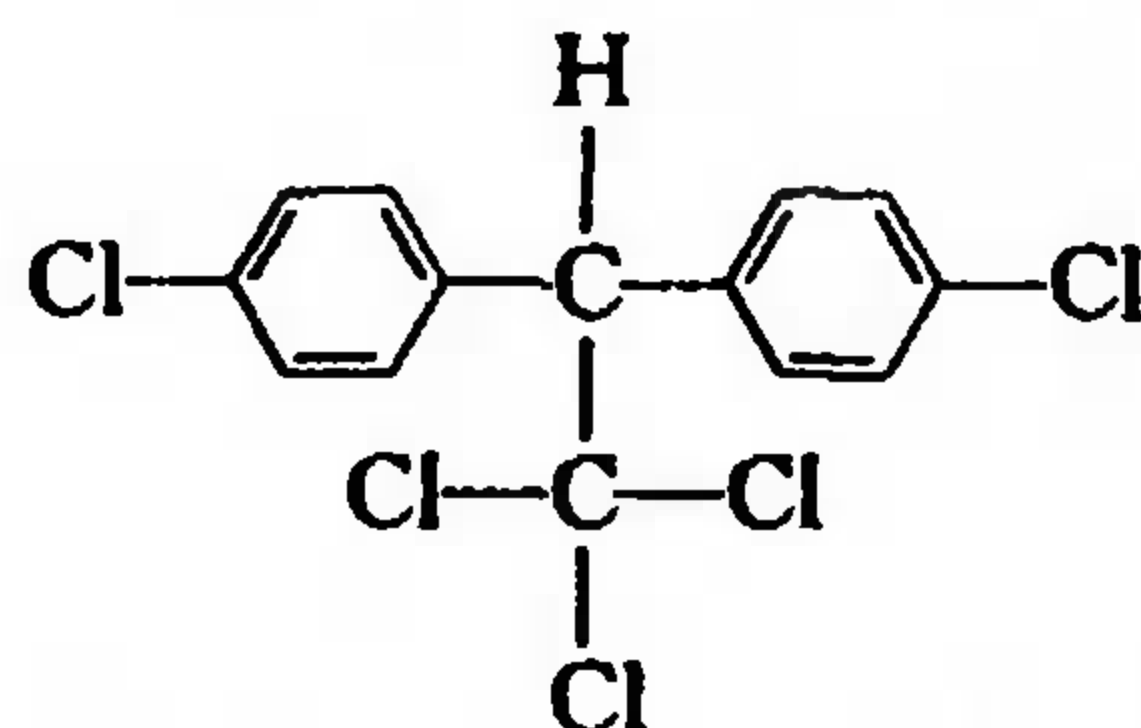
$$(\text{BOD})_5 = \text{消耗氧气的量}(\text{mg}) / \text{试样的体积}(\text{L})$$

根据 BOD 值的不同可以了解水中需氧废物的情况。

BOD	1~3	3~4	> 5	100~400
水质	纯水	可用	纯度可疑	城市污水

## (2) DDT 的功与过

1962年,美国科学家 Rachel Carson 女士的著作——《寂静的春天》一书出版。书中描述了一幅凄凉的景象: DDT 等杀虫剂的使用导致鸟类灭绝,春天失去了鸟儿的歌唱,死一般的沉寂。DDT 的化学名称为 2,2 双(对氯苯基)-1,1,1-三氯代乙烷,其结构式如下:



1939年瑞士化学家 Paul Muller 发现 DDT 是一种对昆虫有效的神经性毒剂,而对人畜毒性较小。因此,在第二次世界大战期间,DDT 大量喷洒使用,以对抗黄热病、斑疹伤寒、丝虫病等虫媒传染病。DDT 灭蚊效果特别显著,蚊子的消灭又使全球疟疾的发病得到了有效的控制,挽救了成千上万人的生命。为此,1948年 Paul Muller 获得 Nobel 医学奖。战后,DDT 作为农药用于农林业,使病虫害得到控制,农作物产量增长。到 1962 年,全球疟疾的发病已降到很低,世界各国响应世界卫生组织的建议,在当年的世界卫生日发行了世界联合抗疟疾邮票,DDT 备受推崇。

恰逢此时出版的《寂静的春天》引起很大反响,在争议甚至指责的声浪中,人类不得不面对 DDT 及其他杀虫剂使用带来的严峻的环境破坏问题。DDT 水溶性差,稳定性好,不易降解,在自然界的生物半衰期为 8 年。上述特点一度显示出有效控制病虫害的优势。然而,使用十几年之后,一方面,有些昆虫对 DDT 产生抗药性,另一方面,DDT 在自然界进入食物链,由于其脂溶性而在动物体内富集。监测表明,在美国长岛的水域中,小鲱鱼体内 DDT 含量为  $0.04 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 大鱼中为  $1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 而海鸥体内则高达  $75 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由于氯化烃会干扰鸟类体内钙的代谢过程,导致鸟类的蛋壳变薄,使其无法正常繁殖,游隼、秃头鹰和鱼鹰数量锐减。杀虫剂甚至可以进入到人和动物的生殖细胞里,破坏或者改变遗传物质 DNA。基于此,20 世纪 70 年代以来,许多国家立法禁止使用 DDT 等有机氯杀虫剂。2001 年 5 月,世界 127 个国家和地区签署了“斯德哥尔摩公约”,在全世界禁止或限制使用 12 种持续性有机污染物,其中包括 8 种有机氯杀虫剂,4 种其他有机氯化合物。目前尚未找到一种经济有效且对环境危害小的、可替代 DDT 的杀虫剂,疟疾开始在某些地区卷土重来,需要引起警惕。

## (3) 重金属污染事件

重金属在人体或动物体内可以与蛋白质作用,也可能取代其他有益元素离子的位置,进而影响正常的生物功能。

**汞与“水俣病”** 1953 年,在日本九州岛熊本县水俣镇,发生了一幕“疯猫跳海”的事件,一群疯猫惊恐万状,纷纷投海。与此同时,鱼类、鸟类大量死亡,医院里收治了大量病人:其典型特征是四肢、嘴及舌麻木,语言不灵,痴呆,精神失常。水俣湾及其下游地区汞中毒者达 283 人,其中 60 人死亡。1973 年两次水俣病患者共 900 多人,死亡近 50 人,2 万多人受到不同程度的危害。调查发现,当地工厂在生产氯乙烯过程中采用  $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{HgSO}_4$  做催化剂,含  $\text{Hg}^{2+}$  的废水被排入大海,在水中有有机物及细菌的作用下,产生二甲基汞  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ,使水俣湾的鱼中毒,猫、人等食鱼后受害。甲基汞可以在脑部组织富集,从而引起中枢神经性疾病。



**镉与“痛痛病”事件** 1955~1972年发生于日本富山县神通川流域。当地很多居民出现奇怪的病症——骨痛,剧烈的痛楚使病人难以忍受,得名“痛痛病”。其原因在于,锌、铅冶炼工厂等排放的含镉废水污染了神通川水体,两岸居民利用河水灌溉农田,使土地含镉量高达 $(7\sim 8) \times 10^{-8}$ ,居民食用含镉的稻米和饮用含镉的地下水而中毒。由于镉与钙性质相似,可以取代钙离子,导致骨质软化、骨痛等症状。

其他重金属离子,如 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Tl}^{+}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 等等,都会引起严重危害。这些物质在自然界不能降解,因此必须在排放之前处理除去。

#### (4) 水体中的氮与磷

在正常情况下,质量良好的水体中含氮量和含磷量很低。无机磷可以在水中以 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 等形式存在,无机氮则为 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 等。如果水体中的总含磷量超过 $20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,无机氮含量超过 $300 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,那么这种水体就被认为已处于富营养状态。

随着肥料制造业及农业的发展,氮磷等肥料如 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaSO}_4$ 的生产和使用量越来越大,于是排到水体的氮磷物质增加。氮和磷过多地进入水体后,增加水中养分,发生所谓的“富营养化”。正常情况下,水中的藻类吸收 $\text{CO}_2$ 进行光合作用,释放出氧气,适量的氮磷有助于这一过程。但是,氮磷过多,导致会导致藻类疯长,形成的藻丛聚集在水面,从而大大妨碍氧气的交换和溶解,造成水中缺氧,使水中生物闷死,水体发黑变臭。根据死亡的生物种类的不同,也可能泛起赤潮等等。

磷还有一个来源——洗涤剂的使用。洗涤剂中使用最广泛的活性组分是烷基苯磺酸钠,由于烷基苯磺酸根与 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 结合会形成难溶盐,大大降低去污能力,所以,洗衣粉中添加约15%~25%的三聚磷酸钠 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 作为助剂,三聚磷酸钠不仅可以螯合高价金属离子,起到软化水的作用,同时具有膨润、增溶、促进乳化、增加分散等功能,大大提高洗涤效果。但由于磷会造成水体的“富营养化”,因此寻找三聚磷酸钠的替代品已成为必然。目前,A沸石可以代替三聚磷酸钠以吸附高价金属离子,但它不具备其他功能。此外,洗涤剂中的有效成分是表面活性剂烷基苯磺酸钠,烷基苯磺酸钠是一种两亲性的分子,一端有亲水基团磺酸根,易溶于水,另一端有疏水基团烷基链,易溶于油。随同污水排入水体的洗涤剂,对水生生物尤其是鱼类会产生危害。例如,洗涤剂与鱼的味觉器官组织中的类脂质物质作用而使鱼的味觉器官迟钝,甚至丧失觅食能力;洗涤剂排放时产生的泡沫覆盖水面,隔绝了空气,影响水体中氧的溶解。早期的苯磺酸盐是一种带有甲基支链的异构烷烃,它容易起泡沫,在水体中很难被微生物降解;后来将烷基改为直链,直链烷基不仅泡沫小,还可以逐步通过 $\beta$ -氧化而逐步降解。肥料、洗涤剂是我们无法完全抛弃的东西,但我们至少应该做到合理使用,有效控制,不断改进。

#### (5) 废热与石油

**废热** 水具有高比热容、高气化热的特点,自然界的水对调节气候和温度起到非常重要的作用。作为热的传输和储存物质,水是一种理想的流体。然而,热水的直接排放引起水体局部温度升高,导致一系列生物和生化后果。一方面,温度升高会直接改变生物代谢,严重时导致生物死亡;另一方面,则会影响水中的溶解氧量。水中的溶解氧量随温度升高而大大降低,危及水中生物的生存。

**石油** 随着石油的开发和利用,特别是海底石油的开发和石油海运事业的发展,石油对海洋的污染问题日趋严重,它不仅破坏了优美的海洋环境,而且还会破坏海洋生物资源和海洋生态平衡,进而可能导致世界性的气候异常。石油在海洋环境中氧化分解需要消耗大量的溶



解氧,据估计,1 L石油完全被氧化,需要消耗掉  $40 \times 10^4$  L(40 万升)海水中的溶解氧,如此势必造成海水缺氧,导致海洋生物死亡;石油密度比水小,总是漂浮在海面上,形成油膜。1 t 石油可以覆盖  $12 \text{ km}^2$  的海面。闪闪发光的油膜把海水和大气隔开,不仅破坏了海洋与大气之间的各种正常交换作用,而且能够吸收太阳辐射能,使海洋表层水温升高,导致气候异常。海洋环境生态学的研究发现,一旦海洋遭受石油的污染,污染海域里的生态至少需要 5~7 年的时间才能重新恢复平衡。

### 3. 污水的处理

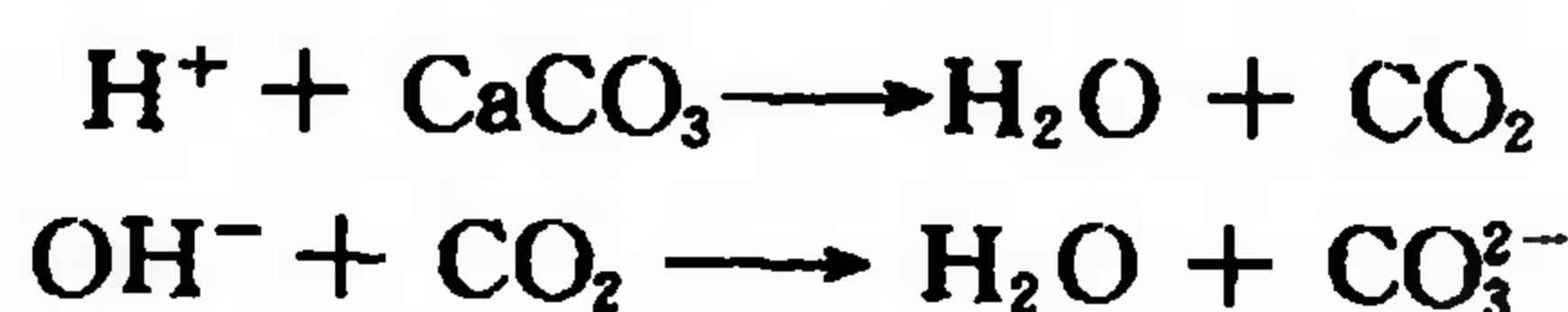
为了保护环境,节约水资源,必须进行废水处理。按照处理程序及要求达到的指标分类,废水处理分一级、二级和三级处理;按照处理方法分类,主要有物理法、化学法和生物法。一级处理主要采用物理法,物理法是指通过物理作用分离,如筛滤、沉降、浮选等除去废水中不溶解的悬浮状态污染物;二级处理主要采用化学法和生物化学法,三级处理则主要采用化学法。化学处理法是指通过化学反应和传质作用来分离和除去废水中胶体状态的污染物、可溶性物质或将其转化为无害物质的方法。常见的化学处理方法有絮凝、中和、氧化还原等等。

#### (1) 凝聚法

废水中往往悬浮着一些难以自然沉淀的细小颗粒和胶体。向废水中加入絮凝剂,可以使小颗粒和胶体发生聚集而沉淀,再通过物理分离除去。常用的絮凝剂有铝盐和铁盐,如硫酸铝、明矾、硫酸铁等。也可以添加活性硅胶、骨胶等助剂以提高絮凝效果。

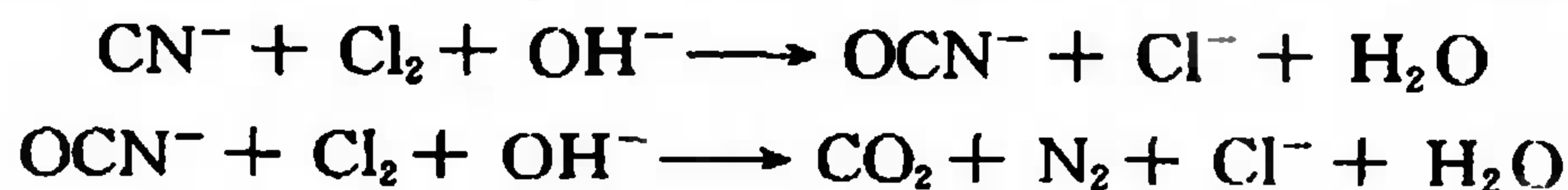
#### (2) 中和法

含酸或碱的废水是两种重要的工业废液。酸含量超过 3%~5% 或碱含量超过 1%~3% 叫高浓度废水,应当采用适当的方法回收其中的酸和碱。而低浓度的废水回收价值不大,可采用中和法处理后排放。中和酸性废水常用的是石灰石或石灰,中和碱性废水则可以采用废硫酸或通  $\text{CO}_2$  气体。



#### (3) 氧化法

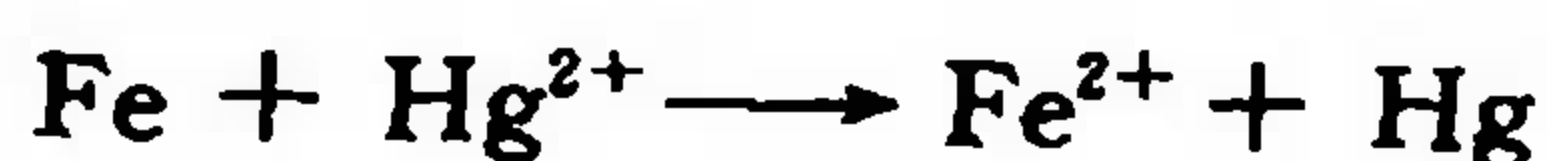
利用强氧化剂氧化分解废水中污染物质以达到净化废水的方法。通过氧化处理,可以使废水中的有机物和无机物分解,从而降低废水的生化需氧量(BOD)和化学需氧量(COD),也可以使水中的有毒物质无毒化。常用的氧化剂有:  $\text{O}_3$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$  等等。目前使用最广泛的是氯氧化法。例如,通过氧化,可以将剧毒的  $\text{CN}^-$  转化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$ :



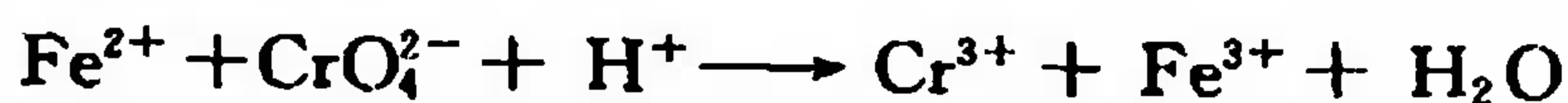
#### (4) 还原法

利用还原剂处理废水中高氧化态的污染物质使其转化为低毒或无毒的物质的过程。然后可以进一步利用化学或物理方法进行处理或回收。常用的还原剂有金属如 Fe、Zn、Al 和亚铁盐、亚硫酸盐等。典型的例子如:

用铁处理含  $\text{Hg}^{2+}$  废液:



造革厂废水中六价铬的处理:



### (5) 其他

其他方法还有电解法、吸附法、离子交换法等等。电解法利用电解的原理使废水中有害物质发生氧化还原反应转化成为无害物质,以实现净化的方法。它是氧化还原、分解、絮凝聚沉等综合在一起的处理方法,适用于含油、氰、酚、重金属离子等废水处理。吸附是指利用多孔固体吸附废水中污染物,以便将其回收或除去,从而使废水得到净化的方法。最常采用的吸附剂有活性炭、磺化煤、沸石、硅藻土等。在废水处理中,吸附法处理的主要对象是废水中难以降解的有机物和一般难以氧化的溶解性有机物。它有很好的去除作用。吸附法还对某些金属及其化合物有很强的吸附能力。目前国内已使用活性炭处理含铬废水。离子交换法是一种借助于离子交换树脂进行离子交换反应而除去有害废水中有害离子的方法,是一种特殊的吸附过程。在废水处理中,主要用于回收水中金、银、铜、镉、铬、锌等金属离子,也用于放射性废水及有机废水的净化。

### 16.3.3 环境事件

#### 1. 温室效应

地球表面吸收太阳能变暖以后,又以长波(红外辐射)的形式向外发生辐射。当大气中  $\text{CO}_2$  增加时,因  $\text{CO}_2$  能吸收红外光,地球通过大气辐射的红外光减少,加剧了大气对地面的保温作用,称做“温室效应”。第二次世界大战后,随世界经济飞速发展,能源消耗与日俱增,目前矿物燃料(煤、石油、天然气等)燃烧排放到大气中的  $\text{CO}_2$  每年多达  $50 \times 10^8 \text{t}$ (亿吨)。从 1860~1970 年的 100 多年间,大气中的  $\text{CO}_2$  的浓度从 0.028% 增加到 0.032%,若不加以控制,按照目前的排放速度,估计到 2050 年,  $\text{CO}_2$  浓度将增加一倍,全球平均气温将升高  $1.5 \sim 3.5^\circ\text{C}$ 。随之而来的,则是全球变暖,两极冰雪融化,世界经济作物体系北移,海水温度升高,部分沿海地区被淹没,从而导致生态平衡破坏。当然,也有另一种观点,认为  $\text{CO}_2$  浓度增大,气温升高,有利于植物的光合作用,从而使得人类可以从自然中获取更多有用的物质。除  $\text{CO}_2$  外,  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  及氟利昂等气体对“温室效应”也有贡献。参见本书相关内容。

#### 2. 酸雨

正常雨水的 pH 为 6~7,当雨水的酸度增大,  $\text{pH} < 5.6$  时,便形成“酸雨”。大气污染是产生“酸雨”的根源。与此相关的主要污染物有  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$ 。酸雨的危害非常严重,它会导致生物死亡,古建筑被腐蚀和破坏,现代钢铁建筑很快锈蚀,土壤酸化,作物难以生长。在  $\text{pH} < 5.5$  的环境中,鱼类无法生存,而当  $\text{pH} < 4$  时,大多数生物会死亡。

#### 3. 臭氧层空洞

同温层位于大气平流层中,是地球上方约 12~55 km 高度之间的一个无云、干燥、寒冷的区域,臭氧是同温层中的一种成分,主要分布在 15~35 km 空间,浓度为  $(10 \sim 8) \times 10^{-6}$ 。由于臭氧吸收紫外线能力强,太阳光中 200~300 nm 范围的紫外光 95% 被臭氧吸收,从而阻止了紫外线向地球的辐射,这一大气层又称为臭氧层。紫外线有杀菌作用,还可促使皮肤中产生维生素 D,防止佝偻病,但紫外线辐射过量时引起皮肤损伤,眼角膜受损甚至免疫系统障碍,危害人类及其他生物的健康。科学家发现,由于同温层被污染,污染物使臭氧层局部破坏,形成“臭氧空洞”,从而导致地球表面紫外辐射增强,1974 年,在南极上空发现臭氧空洞;1988 年,在北极上空发现臭氧空洞。“臭氧空洞”是怎样形成的? 经过研究发现,许多气体,如  $\text{NO}_x$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HOCl}$ 、氟里昂等都可与臭氧反应而使之消失,其中,危害最严重的就是氟里昂。



#### 4. 光化学烟雾

大气中  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{C}_x\text{H}_y$  为一次污染物,这些污染物在太阳光中紫外线照射下会发生化学反应,产生  $\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_3$ 、PAN(硝酸过氧化乙酰)等二次污染物。由一次污染物和二次污染物混合物所形成的烟雾污染现象,称为光化学烟雾。光化学烟雾又分为洛杉矶烟雾、伦敦烟雾及混合烟雾三种类型。

**洛杉矶型烟雾** 主要是由汽车尾气中的  $\text{NO}_x$  引起。于 20 世纪 40 年代初期发生在美国洛杉矶市。由于该市靠山邻海,处于一个狭长的盆地中,一年有 300 多天出现逆温层。这样,汽车排出的尾气难以驱散,在阳光作用下发生反应,形成以  $\text{O}_3$  为主的烟雾污染。鉴于此烟雾所含组分主要为氧化性气体( $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ),故又被称为氧化型烟雾。

**伦敦型烟雾** 发生在英国伦敦市。主要由燃煤产生的  $\text{SO}_2$  引起。典型事件是 1952 年 12 月 5 日至 8 日,英国全境为浓雾覆盖,逆温层出现在 40 ~ 150 m 的低空,致使燃煤产生的烟雾不断积累。尘粒浓度高达  $4.46 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,为平时的 10 倍;而  $\text{SO}_2$  的浓度高达  $1.34 \times 10^{-6}$ ,为平时的 6 倍。 $\text{SO}_2$  附着在煤尘中所含的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  微粒上,被  $\text{O}_2$  氧化为  $\text{SO}_3$ ,继而吸水形成酸雾。鉴于此烟雾中的主要成分为  $\text{SO}_2$ ,又被称为还原型烟雾。

**混合型烟雾** 由工厂排放的废气中往往既含  $\text{NO}_x$ 、又含  $\text{SO}_2$ ,为混合型烟雾。

除以上涉及的问题,土壤污染也不容忽视。土壤指地球表面的疏松层。它为作物提供水分和养料,为人类和动物提供食物和饲料,容纳和转化人类活动产生的废弃物,在消除污染方面起着重要作用。工厂的废渣废料,污水排放,农药喷洒,化肥施用,生活垃圾等等都会对土壤产生危害,将含 Hg、Cd、Pb、Cr、As、F、Cl、P、S 等元素的无机污染物及有机污染物,如酚、氰、农药等引入土壤,土壤污染又会造成大气污染、水污染,使污染物通过呼吸、饮水和食物链进入人体,影响健康。土壤的沙漠化也是一个严重的问题,被称为“地球溃疡症”。造成土壤沙漠化的因素既有自然的也有人为的。人为的因素如砍伐森林、盲目垦荒、过度放牧、水资源的不合理利用等。

环境是人赖以生存和发展的基础,正是大自然的支撑,人类奠定了自己在自然界中万物之灵的位置。但是,人类应该清醒地认识到,人类只是自然界中的一员,应该和自然界和谐共处,不应再满足于“万物皆备于我”的法则,也必须摒弃所谓的“人定胜天”的痴想,应该考虑为保护环境做些什么,使社会与经济、人口与资源、环境与发展协调进行,走出一条“可持续发展”的道路。

### 16.4 生命科学的化学语言

(The Language of Chemistry in Life Science)

1991 年 6 月 28 日在“全美临床化学学会”学术大会上,Nobel 生理学和医学奖获得者 Kornberg 教授发表了题为“Understanding Life as Chemistry”的演讲<sup>①</sup>。他回顾了 20 世纪生物和医学的发展,指出基因工程把生物化学、遗传学、微生物学和生理学等基础医学学科融汇为一体,其中最主要的是因为它们有共同的语言——化学语言。的确,生命的奥

<sup>①</sup> Kornberg 教授曾多次在不同场合发表演讲,强调化学对生命科学的重要作用。1982 年 10 月 12 日在美国哈佛医学院建立 200 周年纪念大会上的演讲稿已被译成中文,刊登在:生命的化学,1983,3(4),29 和 1983,3(5),32



妙是生物、化学、物理、医学等多学科共同关心和协作研究的领域。

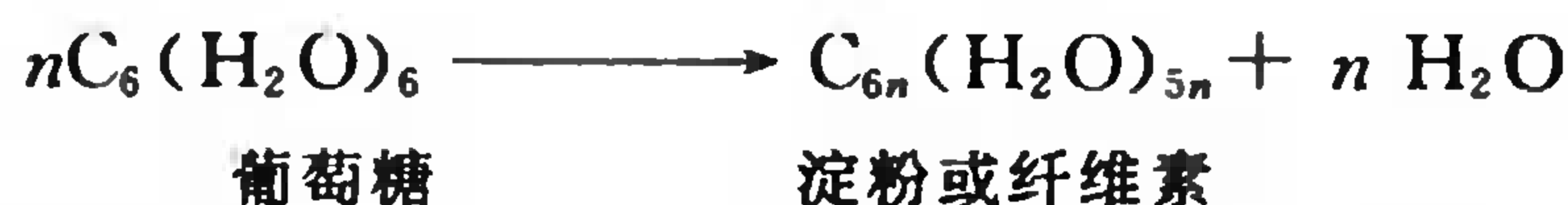
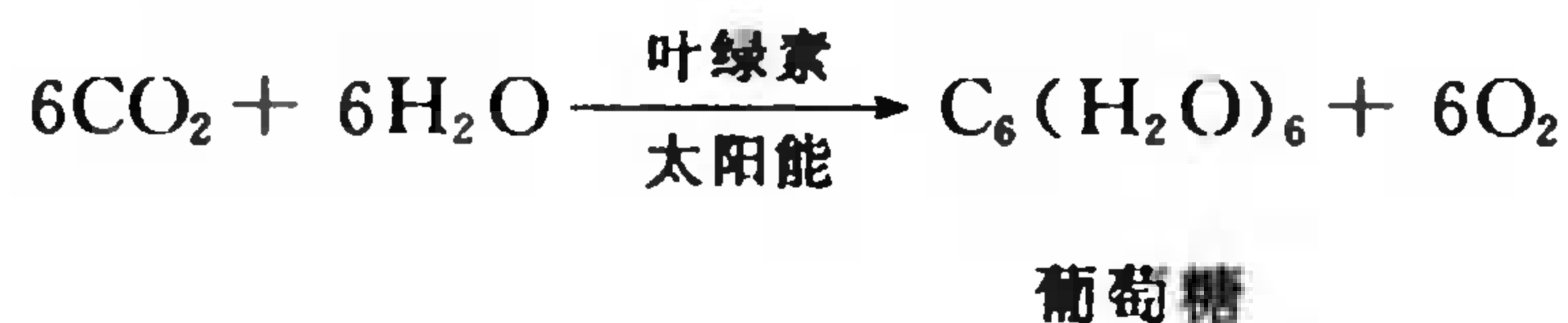
20 世纪生命科学的巨大进展之一是分子生物学,即对生命现象与生化过程的认识和探讨已经深入到分子层次。科学家从分子水平研究了构成生命的基础物质——糖、蛋白质、脂肪及核酸——的结构及其作用过程;DNA 测序、药物设计更与化学有着密不可分的关系;而要认识和了解生命现象的复杂性,需要在更高层次——分子与分子集合体——上进行探讨。化学是在原子与分子层次上研究物质及其变化规律的科学,生命运动的基础是生命体内物质分子的化学运动,因而揭示生命运动的规律离不开化学。生命现象的物质基础涉及约 30 多种元素。人体内每时每刻都在进行着各种化学反应,人的生老病死过程也都以化学变化为基础。

### 16.4.1 生命中的基础物质——糖类、蛋白质、脂肪与核酸

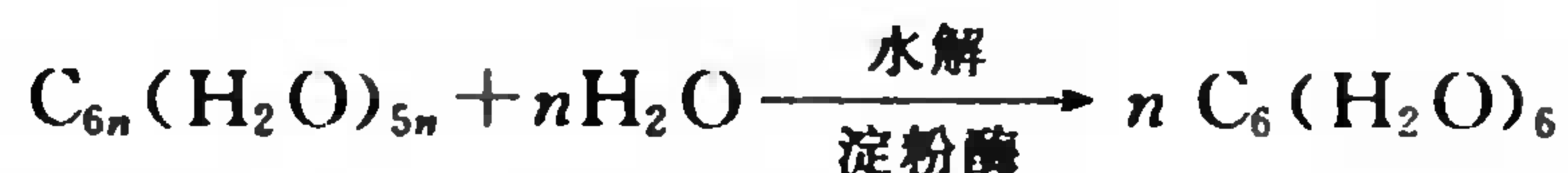
#### 1. 糖类

糖类是由碳、氢、氧组成的化合物,其化学通式可以写成  $C_n(H_2O)_m$ , 所以又称碳水化合物。其基本类型有单糖、低聚糖及多糖。单糖是糖类结构中的最基本的单元,如葡萄糖、果糖、半乳糖等;低聚糖指由两个或几个单糖单元缩合而形成的化合物,如蔗糖、麦芽糖、乳糖;多糖则由许多单糖单元组成,相对分子质量可达 100 万以上,最常见的就是淀粉和纤维素。

糖类主要来源于植物的光合作用:



淀粉在肠胃中又能水解为葡萄糖:



葡萄糖被小肠吸收并由血液运送到全身各组织器官,供细胞利用。在细胞内,葡萄糖经多步酶催化反应,氧化成  $CO_2$  和  $H_2O$  并放出能量:

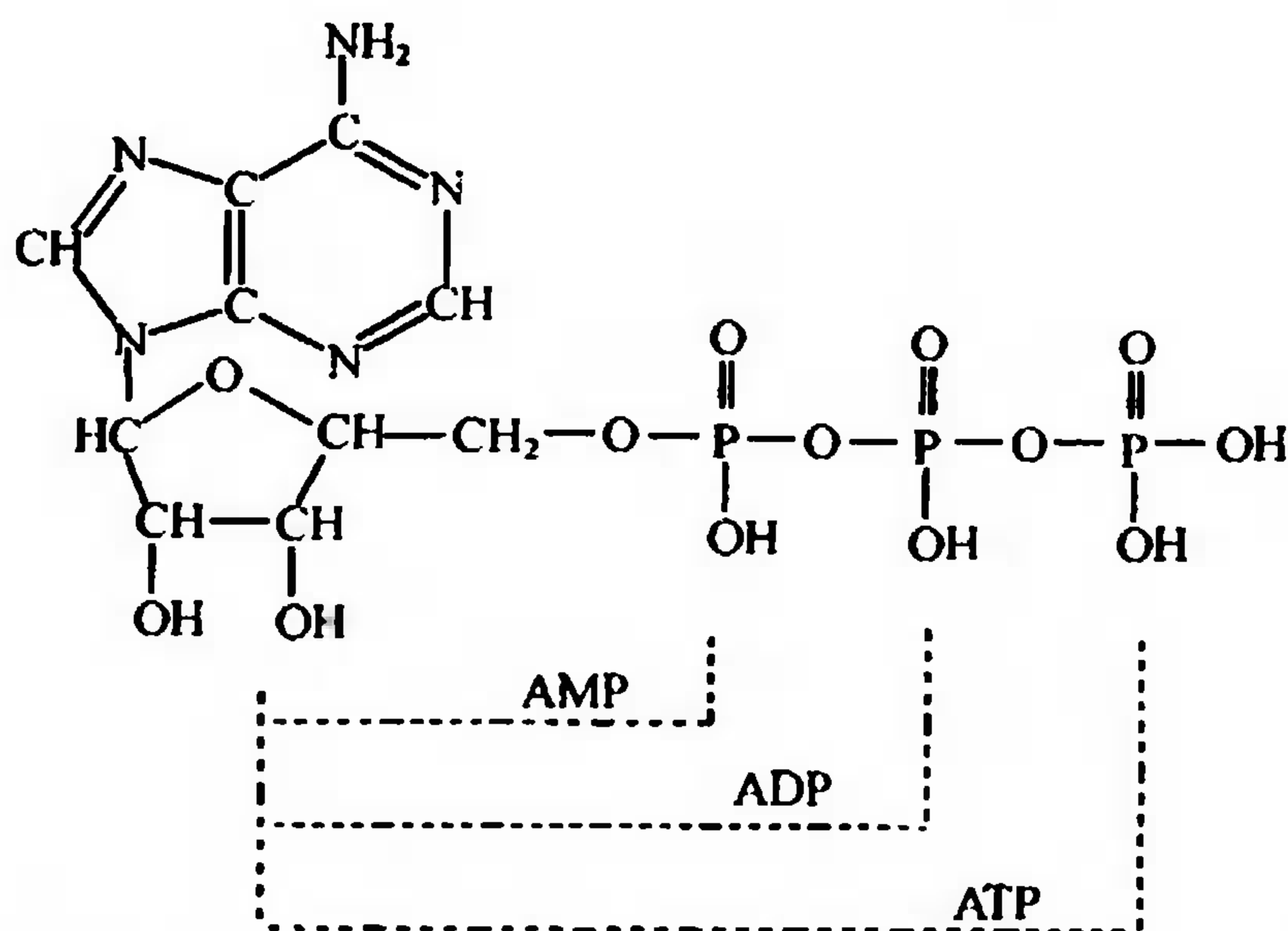


(储存在 ATP 中)

这种生物氧化作用叫细胞呼吸,过程中所释放的能量并不能直接利用,而是由 ADP 吸收能量转变为 ATP 储存起来,ATP 在酶催化变成 ADP 的过程中再释放能量供给生命活动使用。ADP 与 ATP 之间的相互转化及相应的能量储存与释放过程如下:



ATP、ADP 及 AMP 的化学结构式如下:



(AMP: 单磷酸腺苷, ADP: 二磷酸腺苷, ATP: 三磷酸腺苷)

1 g 葡萄糖完全氧化时可释放 16.7 kJ 能量,所以说糖是生命活动的“能源”。此外,糖也是人体重要的组成成分之一。糖和蛋白质结合可以形成糖蛋白,糖蛋白是某些激素、酶、血液中凝血因子和抗体的成分,细胞膜上某些激素受体、离子通道和血型物质等也是糖蛋白。糖和脂类结合则形成糖脂,糖脂是神经组织和生物膜的重要组分。核糖是核酸的组分之一。

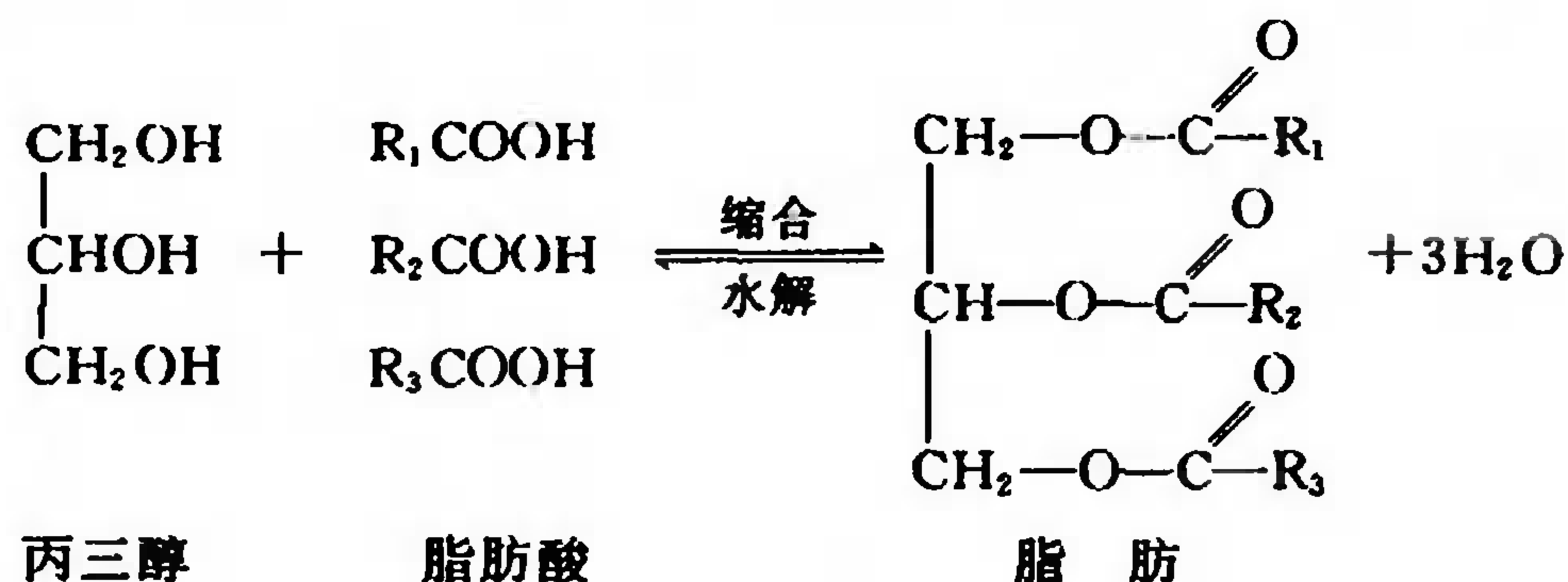
## 2. 蛋白质

蛋白质是一类重要的生物高分子,相对分子质量约为 5000~几百万,主要组成元素有 C、H、O、N、S、P。蛋白质存在于所有的活细胞中,它可以精巧地完成生命的特定功能。其英文名称“protein”源于希腊文“proteios”,意为“第一,头等重要的”。蛋白质的基本结构单元是氨基酸,氨基酸分子之间缩合而形成肽键,多个氨基酸分子缩合而形成多肽。蛋白质可以是一条多肽链,也可以由 2 条或多条肽链组合而成。蛋白质的结构分 4 个层次,虽然组成人体主要蛋白质的氨基酸只有 20 种,但由于氨基酸的连接次序不同,可以形成多种蛋白质。肽链中氨基酸的连接次序称为蛋白质的一级结构;肽链的构象称为二级结构,如  $\alpha$ -螺旋、 $\beta$ -折叠等。二级结构的形成源于氢键作用, $\alpha$ -螺旋结构中氢键作用存在同一肽链中,而  $\beta$ -折叠则由相邻肽链间的氢键作用而形成;蛋白质螺旋或折叠结构的盘绕形式或折叠方式为蛋白质的三级结构;而蛋白质单位的聚集度称为四级结构,如血红蛋白由 4 条肽链形成。蛋白质的生物活性不仅决定于蛋白质分子的一级结构,而且与其特定的空间结构密切相关,一、二、三、四级结构共同决定了蛋白质的生物活性,异常的蛋白质空间结构很可能导致其生物活性的降低、丧失,甚至会导致疾病。研究表明,镰刀形红细胞贫血症原因在于组成血红蛋白的一条肽链中有一个特定的氨基酸异常:即第六位的正常谷氨酸被缬氨酸代替。疯牛病、爱塞默氏症(Alzheimer's)等都是由于蛋白质折叠异常引起的疾病。蛋白质受热或与酸碱作用而使二级或三级结构改变,从而失去活性。了解蛋白质的组成,研究蛋白质的结构细节,是认识蛋白质的功能及作用机理的基础。

酶是一种具有催化功能的特殊的蛋白质,生命体中几乎所有的反应都是由酶催化完成的。酶催化具有温和、专一的特点。酶可以在众多的物质中,选择性地识别正确的反应物分子,并将其催化转化为相应的产物。酶的这种特性深深地吸引着化学家,研究酶的催化机理、提取天然酶并研究其组成和结构、模拟酶的功能、设计并人工合成酶并将其应用于化学反应,一直是化学研究的重要领域。

### 3. 脂肪

脂肪是脂肪酸与甘油(丙三醇)所形成的酯类化合物,通常称为甘油三脂。脂肪酸是指链状羧酸。

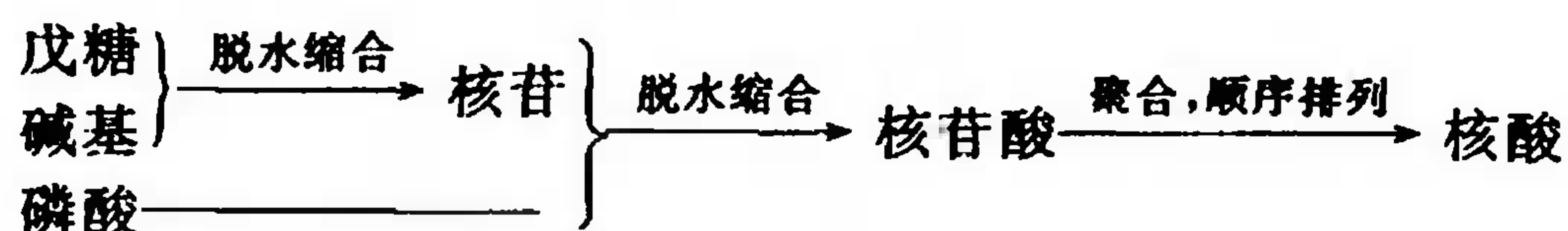


脂肪是高能化合物,1g 脂肪完全氧化时可产生能量 38.9 kJ;脂肪也是人体重要组织的成分之一,动物皮下和器官之间的脂肪有保温和保护作用;脂肪还可以协调脂溶性维生素 A、D 的吸收。脂肪在体内水解产生脂肪酸,人体自身无法合成的必须脂肪酸需从脂肪中获得,如亚油酸、亚麻酸、花生四烯酸等,这些脂肪酸参与前列腺素的合成,前列腺素对于调节血压和体温、控制胃酸分泌和食欲及血小板凝聚等生理过程具有重要的作用。脂肪和糖类通过代谢可以相互转换,过多摄入脂肪和糖都会引起肥胖、动脉粥样硬化等疾病。

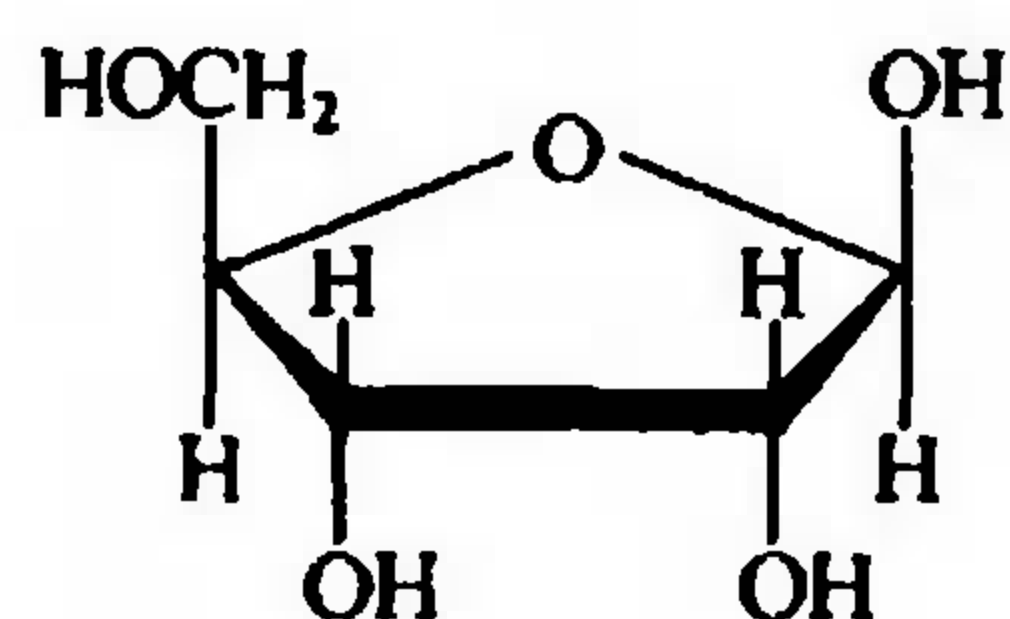
### 4. 核酸与基因工程

#### (1) 核酸

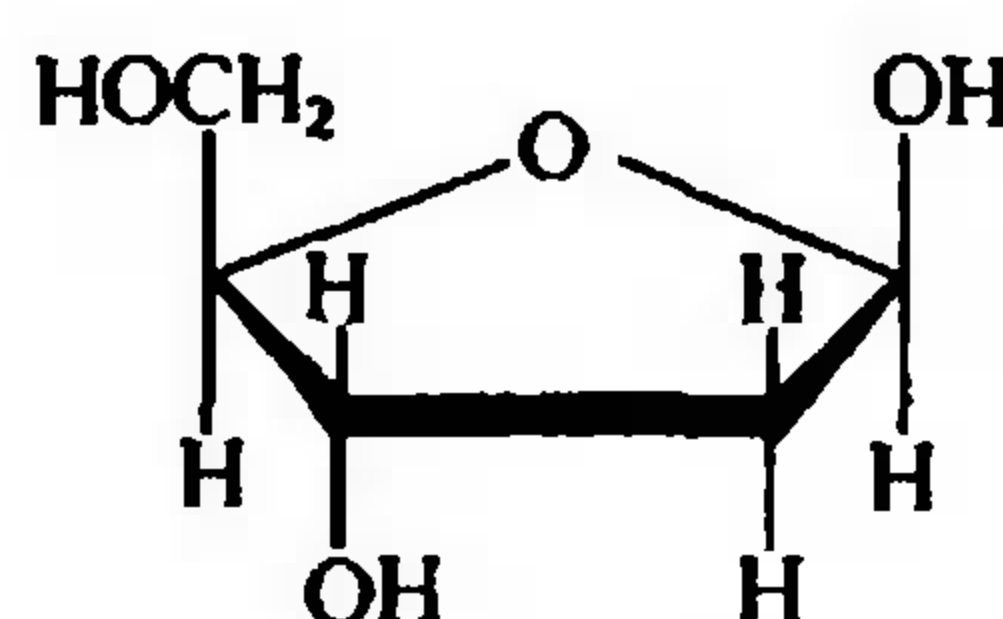
核酸是细胞中具有遗传性的物质,也是细胞中最重要的物质之一。核酸由核苷酸聚合而成,核苷酸由五元糖(戊糖)、含氮碱基和磷酸 3 个基本结构单元组成,戊糖和碱基脱水缩合形成核苷,核苷和磷酸脱水缩合成核苷酸,它们之间的关系如下图所示:



戊糖分为核糖与脱氧核糖:

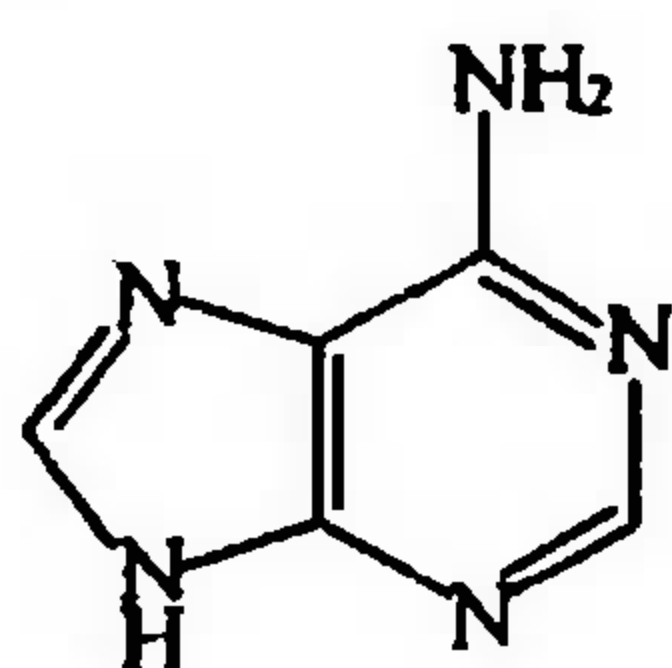


核 糖

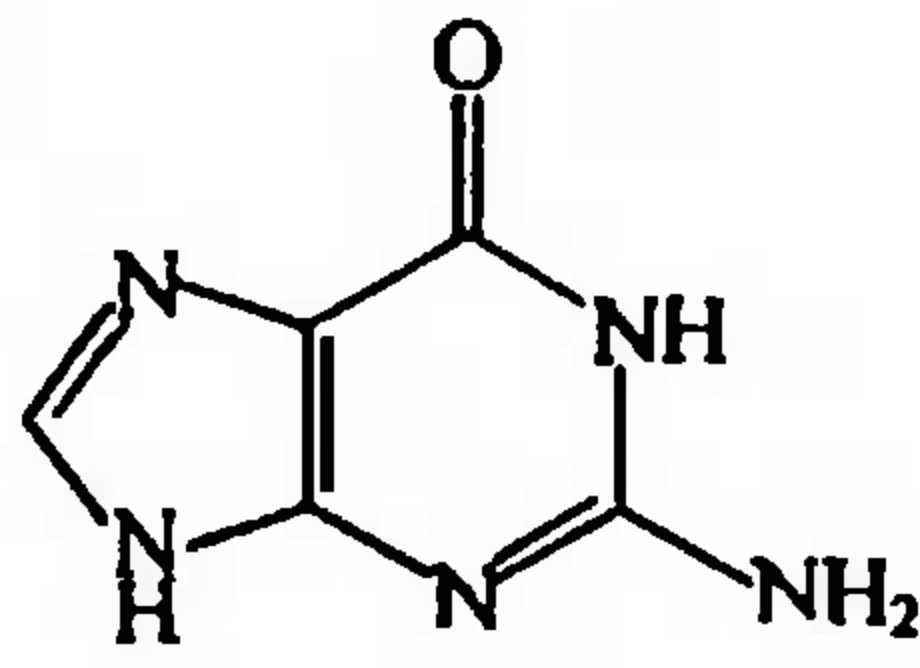


脱氧核糖

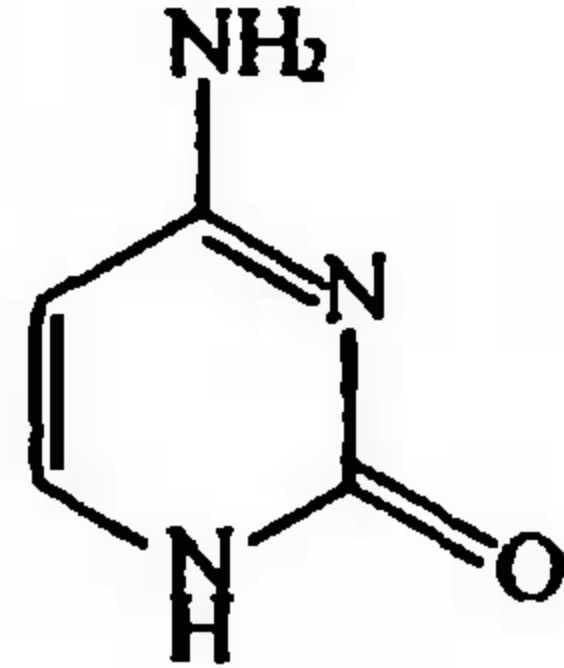
碱基主要有五种,分别为:



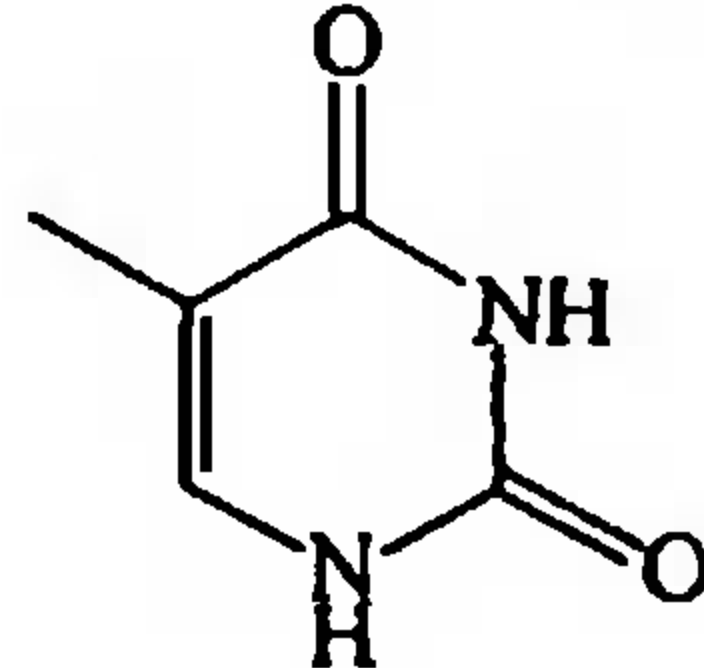
腺嘌呤 A



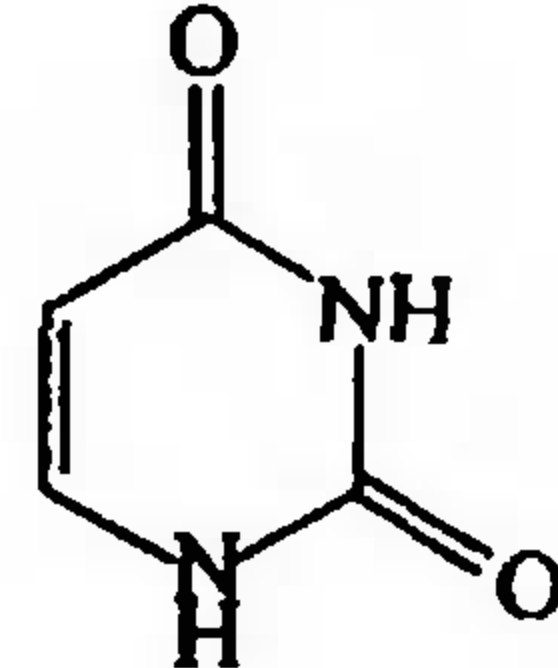
鸟嘌呤 G



胞嘧啶 C



胸腺嘧啶 T



尿嘧啶 U

根据核酸中所含戊糖种类的不同而分为核糖核酸(RNA)和脱氧核糖核酸(DNA)两大类。它们的基本性质见表 16.7。



表 16.7 两类核酸的组成、结构、功能

核酸	戊糖	碱基	磷酸	相对分子质量	结构	功能
核糖核酸 (RNA)	核糖	腺嘌呤(A)鸟嘌呤(G) 尿嘧啶(U)胞嘧啶(C)	磷酸	2.5~200 万	单链(局部 双链)	蛋白质合 成的模板
脱氧核糖核酸 (DNA)	脱氧 核糖	腺嘌呤(A)鸟嘌呤(G) 胸腺嘧啶(T)胞嘧啶(C)	磷酸	600~1600 万	双螺旋	遗传物质

在 DNA 中虽然只有 4 种碱基,但人类细胞中 DNA 涉及  $3 \times 10^9$  的碱基对,所以它们排列组合可以说是无限多。不同的排列顺序,形成不同的结构和功能。生物体的遗传特征就反映在 DNA 分子的结构上,DNA 携带着遗传的全部信息。遗传密码由 DNA 转录给 RNA,然后传递给蛋白质的合成。生命活动是通过蛋白质来表现的,生物的遗传特征实际就是 DNA  $\rightarrow$  RNA  $\rightarrow$  蛋白质的复制过程,这些过程是由各种酶所控制。DNA 的特定的排列顺序就是通过复制由亲代传给子代。

## (2) 基因

基因是具有遗传功能的单元,是 DNA 片段中核苷酸碱基特定的序列。基因工程就是研究 DNA 的分离和分析、合成和重组、功能与遗传等过程的科学,属分子生物学领域。基因工程有下述几种起源:(i)来自医学领域,证明了 DNA 是储存遗传信息的分子;(ii)来自生物遗传学,阐明了主要生物大分子 DNA、RNA 和蛋白质的功能;(iii)来自生物分子的微观结构化学,蛋白质的 X 光衍射图谱提示了其三维空间结构,DNA 的衍射图谱显示出它的双螺旋结构,揭示了其复制功能的基础;(iv)来自生物化学,即核酸的酶学、分析和合成,核酸酶将 DNA 分解为基因片段及组成构件,聚合酶则把它们组合在一起,连接酶把 DNA 链连成基因,再将基因连成染色体。正是由于这些酶的存在,才使得基因工程切实可行。这些酶在细胞内用来催化基因和染色体的复制、修复和重排反应。可见,医药、遗传学、生物物理学与化学的综合和交叉形成了分子生物学。认识生命有关的基础物质的组成、结构和功能的基础是化学,基因测序利用现代化学分析技术而进行。

2001 年 2 月 12 日,美国 Celera 公司在美国“Science”杂志、国际人类基因组组织在英国“Nature”杂志上分别宣布,继成功绘制人类基因组工作框架图之后,他们又各自绘制出了更加准确、清晰、完整的人类基因组图谱。初步的结论给出,人类有(2.6~4)万个基因,涉及 30 亿个碱基对。人类基因组图谱的完成被认为是生命科学的又一重大进展,将会对生命科学、疾病的防治诊断、新药物的发现、人类的行为和生活方式等产生深远的影响。

## 16.4.2 生命中的无机物与必需元素

### 1. 水

水是地球上一切生物赖以生存的必不可少的条件,是构成生物体的基本物质之一。水占水母体质量的 90%以上,占鱼体质量的 80%,占陆生生物体质量的 50%,人体质量的  $\frac{2}{3}$  也是由水组成的。海洋是孕育生命的摇篮,在生物体的新陈代谢过程中,水起着交换介质的作用,在输送养分和排泄废物等过程中,水参与了一系列生理生化反应,维持了生命的活力。正是由于水在生物体内的循环作用,才使生物体得以发生和发展。由此可见,水是生命发生、发育和繁衍的源泉。

## 2. 一氧化氮

近年来研究发现一氧化氮(nitric oxide, NO)广泛分布于生物体内各组织中,作为一种生物信使分子,在心、脑血管调节、神经、免疫调节等病理和生理过程有着十分重要的生物学作用。1992年NO被美国“Science”杂志评选为明星分子。NO的生物学作用及其作用机制尚有待进一步研究,生命过程中微量NO的作用不可忽视,但污染气体中的NO对人体的危害也毋庸置疑。NO生理功能的发现也提示研究人员,其他各种无机分子在生命及医学领域中也可能发挥着广泛的作用,值得关注。

## 3. 生物体内的元素

存在于生物体内的元素可以分为三大类:必需元素、非必需元素及有害元素。

必需元素指为维持人体的基本结构并保证正常的生理功能而不可或缺的元素,按其在体内的含量不同,又分为常量元素和微量元素。在组成人体所含的约30种元素中,其中11种为常量元素(含量均在万分之一数量级以上),这些元素及其在人体中的含量见表16.8,这11种元素的总量约占人体质量的99.95%。

表 16.8 人体中常量元素的质量百分数

元 素	质量分数/(%)	元 素	质量分数/(%)
O	65.0	K	0.35
C	18.0	S	0.25
H	10.0	Na	0.15
N	3.0	Cl	0.15
Ca	2.0	Mg	0.05
P	1.0		

人体中的蛋白质、脂肪、糖类物质、核酸由C、H、O、N、P、S等构成,Ca、K、Mg是细胞的必要组分,Ca对骨骼的构成特别重要,而Na和Cl在体液中维持电解质平衡。为了维持人体的正常功能,人体还有其他一些必需的微量元素和超微量元素,已知的有Fe、F、Zn、Cu、I、Cr、Mn、Mo、Se和Co等,它们在人体中的含量很低,如Fe的含量为 $4 \times 10^{-5}$ (十万分之四),而钴的含量仅亿分之几。还有许多元素被确定为对人体有毒,如Cd、Hg、Pb、Be、Ga、Ge、As、In、Sn、Te、Sb、Ba、Tl和Bi等,它们都会妨碍人体正常的代谢过程,影响人体的生理机能,属有害元素。也有一些元素如Li、B、Al、Si、Sc、Ti、V、Ni和Br等在人体中的作用尚不清楚,属非必需元素。巧合的是,人体必需的元素含量与地球上元素的丰度差别较大,但与宇宙中物质元素的丰度接近,因此,生命究竟起源于何处?令人遐想。

一种元素对人体有用还是有害并不是绝对的,与其含量密切相关。有的元素在一定数量范围内是人体必需的,超过了这个范围可能就有毒。如氟是形成强硬的骨骼和完好的牙釉所必需的元素,缺氟的人骨骼变脆,易发生龋齿;但若氟摄入量过多,可能会得骨骼畸形症(氟骨病)和斑齿症。另外,元素的存在形式、价态、溶解性对其生物效应都有影响。如微量 $\text{Cr}^{3+}$ 对人体是必需的,没有 $\text{Cr}^{3+}$ 的帮助人体就不能有效地利用糖类物质,而六价铬 $\text{Cr(VI)}$ 对人体却是有毒的。一般说来,一种元素在自然界中的最稳定价态(如三价铬和五价砷)对人畜毒性最小,而其他价态(如六价铬和三价砷)对生物的毒性较大;有的元素是否有毒则以其存在形式来



决定,如磷元素,一般认为红磷无毒而白磷是剧毒的;碳元素、氮元素是人体大量需要的,但以它们构成的氰根离子  $\text{CN}^-$  极毒;有的元素毒性的强弱由其化合物的溶解性来决定。汞是剧毒元素,同是汞的化合物,甘汞(氯化亚汞,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ )的溶解度小,对人体没有显著的毒性,升汞(氯化汞,  $\text{HgCl}_2$ )是水溶性的,摄入  $1\sim 2\text{ g}$  即能致命,而甲基汞( $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ )是脂溶性的,可渗入细胞和脑中,造成长期的危害。又如钡,它对人体是有毒的,但硫酸钡可在 X 射线透视时作“钡餐”,原因是它既不溶于水又不溶于胃酸。还有些元素是否有毒取决于它与其他元素在体内浓度的比值,如钾和钠、镁和钙等;还有些元素之间应维持一定平衡关系,如体内钙与磷的浓度乘积就基本上维持恒定。

**生物体内的  $\text{Na}^+$  -  $\text{K}^+$  平衡** 尽管  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  的物理化学性质非常相似,但他们在生物体内的功能和分布却不同。例如,  $\text{K}$  是动物和植物都必需的元素,而  $\text{Na}$  是动物必需而植物不必需的元素。植物生长需施钾肥,动物食用植物取得  $\text{K}$ ,而  $\text{Na}$  的摄入则需要通过在食物中添加食盐获得。人体体液中包含着酸、碱和盐,其中的电解质主要是  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  盐,人体血液的正常酸度在  $\text{pH}=7.4$  左右,其中包含着多种缓冲体系,如  $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-HCO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-\text{-HPO}_4^{2-}$ 、蛋白质-蛋白质盐等等,因此,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  盐在调节人体酸碱平衡和渗透压方面起着至关重要的作用。在新陈代谢过程中,  $\text{HCO}_3^-$  浓度的调节是靠  $\text{Na}^+$  和  $\text{H}^+$  的传递完成的。

在动物细胞中,细胞膜内外  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  的浓度有很大的不同。以神经和肌肉细胞为例,正常时细胞膜内  $\text{K}^+$  的浓度约为膜外的 30 倍,而膜外  $\text{Na}^+$  的浓度则约为膜内的 12 倍。这是由于在细胞膜中存在一种特殊的蛋白质,它可以催化  $\text{ATP}$  水解而放出能量,利用此能量可以逆着浓度差方向将细胞内的  $\text{Na}^+$  移到膜外,同时将  $\text{K}^+$  从细胞外运送到膜内。人们形象地称之为“钠钾泵”,简称“钠泵”。 $\text{K}^+$  对酶催化、对控制遗传密码等都有重要作用,人体缺乏  $\text{NaCl}$  会出现血液循环障碍、神经迟钝等症状。总之,维持钠钾平衡对人体健康至关重要。

**$\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  在生物体的作用**  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  在细胞内外的分布也不同,  $\text{Ca}^{2+}$  在细胞外浓度高,而  $\text{Mg}^{2+}$  在细胞内浓度高,这种调制由“钙泵”掌控。钙泵也是一种  $\text{ATP}$  蛋白酶,存在于组织细胞及细胞器的膜上借助类似泵的机制来完成离子输送。钠泵和钙泵在人体内的作用相互影响和协调,其活性的大小是各种细胞能量代谢及功能有无损伤的重要指标。 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  一起保证神经和肌肉的适当应激水平。人体内钠泵和钙泵的失调会导致多种疾病的发生。如心衰就和钠泵活性的升高和钙泵活性的降低有着密切的关系,所以可以通过抑制细胞膜  $\text{Na}^+\text{-K}^+\text{-ATP}$  酶和激活钙通道来治疗心衰。人体疾病和衰老的过程就是由于各种原因所致机体“钙泵”失调,引起细胞内钙离子含量增加、细胞内外钙离子浓度差下降的过程。有人将这种人体内钙跨膜分布梯度降低的过程称之为“机体缓慢死亡”过程。

光合作用是生物界中最基本最重要的反应之一,发生光合作用的核心——叶绿素是  $\text{Mg}^{2+}$  和卟啉形成的配合物[结构式见图 14.8(a)]。在人体中,镁离子最重要的作用是激活人体中的许多酶。 $\text{Mg}^{2+}$  是形成多种辅酶的中心原子,这些辅酶辅助生命体内的多个生化反应。蛋白质的合成、DNA 的复制,镁也是不可缺少的元素之一。但过量的镁盐也会对人体造成伤害,如被用做泻药的硫酸镁在血液中的浓度达到  $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以上时,就会出现呕吐、腹痛、虚脱等症状,对肾脏排泄功能有障碍的病人还可能致死。 $\text{Ca}$  主要存在于牙齿和骨骼之中。在骨骼形成过程中,磷酸八钙  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  铺垫在由胶原蛋白组成的骨骼网架上,慢慢地转化为羟基磷灰石  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 。从食物中摄取的钙往往不能被完全吸收,这是由于  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  之间相互依存,钙的磷酸盐多数难溶,只有  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  可溶,当肠胃里酸度合



适时,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  才得以吸收, 之后,  $\text{Ca}^{2+}$  的输送则依赖于维生素 D 和激素, 所以服用钙片时往往也需补充维生素 D, 否则, 多吃亦无用, 仍会患软骨病。此外,  $\text{Ca}^{2+}$  在神经传递、肌肉收缩、血液凝固等过程中起着非常重要的作用。血液中  $\text{Ca}^{2+}$  含量过高, 会造成神经传导和肌肉反应的减弱, 使人对刺激反应迟钝; 但血液中  $\text{Ca}^{2+}$  含量太少, 又会造成神经和肌肉的超应激性, 导致对微小刺激的过度反应, 一声咳嗽就可能引起打颤、痉挛。

**金属离子及其他微量元素** 在生命体中它们起着十分重要的作用, 它们不仅参与酶和蛋白质的合成、构象、分泌、转运、磷酸化和细胞调节, 而且在基因的转录、表达、调控和分子识别中亦具有重要意义。在已知的酶中, 约 1/3 涉及到各种金属元素, 它们或是酶的中心, 或是酶活性的激活剂。人体内微量元素的功能大致分 4 种: (i) 像镁那样作为酶的激活剂; (ii) 参与激素的生理调节作用; (iii) 影响核酸的代谢; (iv) 协助其他元素的输送。如铜是形成铜蛋白的核心组分, 铜蛋白促进铁的吸收和利用; 碘是甲状腺素的活性成分, 对维持甲状腺的正常功能意义重大。下面较详细地讨论其中的两种元素——铁和锌的作用。

铁在人体内的含量约为 10 万分之 4, 为微量元素。铁是血红蛋白的重要组成部分, 血红蛋白的每一个亚单位中都含有一个铁原子, 没有它就不能制造出血红蛋白, 氧就不能得到输送。血红蛋白与氧的结合使血液呈鲜红色。在血红蛋白分子中铁原子与氧分子结合而把氧储存起来, 直至输送到需要的部位才把氧释放出来。一个血红细胞从心脏到达身体最远部位循环一周需要一分钟, 当它回到肺部后才能取得一个新的氧分子, 为了输送氧就需要很多铁原子, 所以人体内铁元素的 60% 以上存在于血红蛋白内。铁也是很多种酶的活性部位所在。铁还为许多体系的氧化还原作用所必需, 因为铁有两种常见的价态 ( $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ ), 它们在人体内来回转变, 其方便程度是其他元素很难替代的。由于人体易吸收  $\text{Fe}^{2+}$  而不易吸收  $\text{Fe}^{3+}$ , 在给缺铁性贫血病人补充铁时, 应给予亚铁盐如硫酸亚铁等, 同时服用还原性物质(如维生素 C) 以利于铁的吸收。

锌在人体中为微量元素, 在人体中的含量约为铁的 1/2, 它对于生命的意义也非常重要。锌包含在许多蛋白质中, 也是大多数酶的一种必要组分, 它可以激活这些酶的催化作用。缺锌会影响骨骼生长和性发育, 缺锌儿童的身高和体重都可能偏低。锌可以使动物伤口愈合得更快, 氧化锌就被广泛用于皮肤伤口的治疗。缺锌会失去味觉, 体内缺锌的儿童常常表现出食欲不好, 味觉不灵敏。风湿性关节炎也与缺锌有关。人体中所有的锌几乎都存在于细胞内部, 而且它在那里比任何别的微量元素都更丰富。人和动物的精液中含有 0.2% 的锌, 而在眼的视觉部分含锌高达 4%。人体中含锌量过高也不好, 体内锌元素对铜元素的质量比值过高时会增加血中胆固醇值, 患心脏病的可能性较大。人们吸入氧化锌烟雾后会发病, 全身乏力、头痛、咳嗽、恶心、腹痛、寒战并发高烧乃至神志不清或痉挛, 此谓“铸造热”, 是一种急性中毒。自然界中镉与锌往往伴生在一起, 锌中毒往往伴有镉中毒, 应当注意。

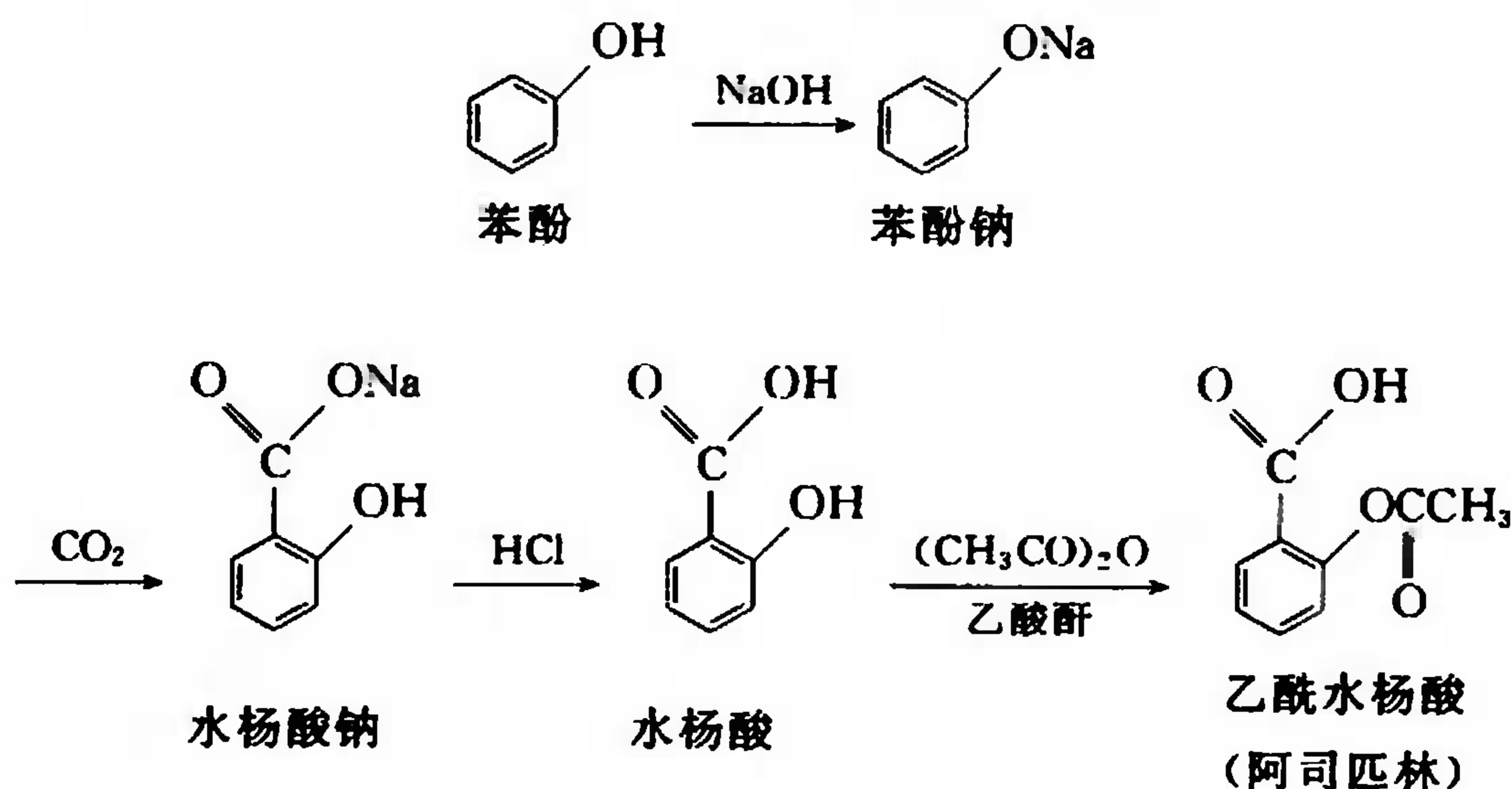
金属离子与生物分子之间主要形成配合物, 属无机化学范畴, 随着生命科学进入基因组和蛋白质组的时代, 无机化学与生命科学的结合更加紧密, 两者融合形成的交叉前沿学科——生物无机化学将迎来更大的发展。

### 16.4.3 化学与药物设计

20 世纪初期, 人类的预期寿命为 40 岁; 现在, 人类的预期寿命为 70 多岁, 这一巨大的变化仍离不开化学的贡献。1928 年, Fleming 发现了青霉素并且观察到这种物质的抗菌性, 尽管

老鼠注射试验也显示此物无毒,但他却未意识到青霉素可以用于疾病的治疗,这是因为当时对付感染流行的观念是应采取免疫疗法而非化学疗法。直到 1940 年,生物化学家 Chain 和 Florey 发现了青霉素的治疗作用,才揭开了抗菌素使用的历史。许多化学家参与了此项工作,解决了青霉素制剂的稳定性、安全性及需求量不断增长等问题。随后抗菌素研究的开展,又发现并合成了链霉素、四环素、土霉素、红霉素、氯霉素等一系列药物,大大增强了人类对付感染的能力,拯救了千千万万的生命。随着细菌抗药性问题的出现,医学家与化学家仍在共同努力,合成并筛选新的更安全有效的药物。

阿司匹林是一种重要的解热镇痛药物,其发现和使用也是以化学为基础的。很早以前,人们已发现天然的柳树皮浸出液具有退热止痛作用,通过提取和分析,人们确认其中的有效成分为水杨酸,但水杨酸具有令人讨厌的刺激性气味,还会引起反胃呕吐等副作用。于是,化学家经仔细研究发现将水杨酸与醋酸作用,得到了乙酰水杨酸,即阿司匹林,它的副作用就小得多,从此得到广泛使用。以苯酚为原料合成阿司匹林的主要步骤如下:



对阿司匹林的药理作用研究发现,它的止痛功能在于抑制了环氧合酶(COX)的作用,但 COX 是对胃肠道起保护作用的酶,在镇痛的同时抑制了 COX 对胃肠道的保护功能,所以阿司匹林的服用量太大时,会引起胃溃疡甚至胃出血等副作用。进一步研究发现,环氧合酶(COX)并非一个单独的酶,而是一个系列,至少包括 COX-1 和 COX-2 两种酶,其中 COX-1 对肠道有保护作用,而 COX-2 与疼痛和炎症的产生有关。因此,科学家正在设计合成只对 COX-2 起作用的药物,以便减小这类药物的副作用。后来又发现阿司匹林有防治高血压和心血管梗塞的作用,所以许多心血管病患者经常服用小剂量的肠溶性阿司匹林,它是年产量最大的药物之一。

寻找更安全有效的药物,是化学家的心愿也是化学家正在从事的工作,这些工作的基础是分子结构和功能的详细认识。在以往的药物研究中主要采用“随机筛选法”,即选择可能有活性的化合物,逐一试验其生物活性及安全性,这一方法效率低代价大,目前一种称为“组合化学”的方法已经引入药物合成与筛选过程。此方法中,使带有特定基团或片段的一组化合物同时作用于生物靶,同步筛选,挑出有效的化合物加以鉴定,以此作起点,再合成新的化合物用于试验。将人类积累的知识与理论计算结合,进行新药物的设计和模拟工作并指导合成,已经成为这一领域的发展方向。图 16.10 给出计算化学与药物设计的概略关系图。



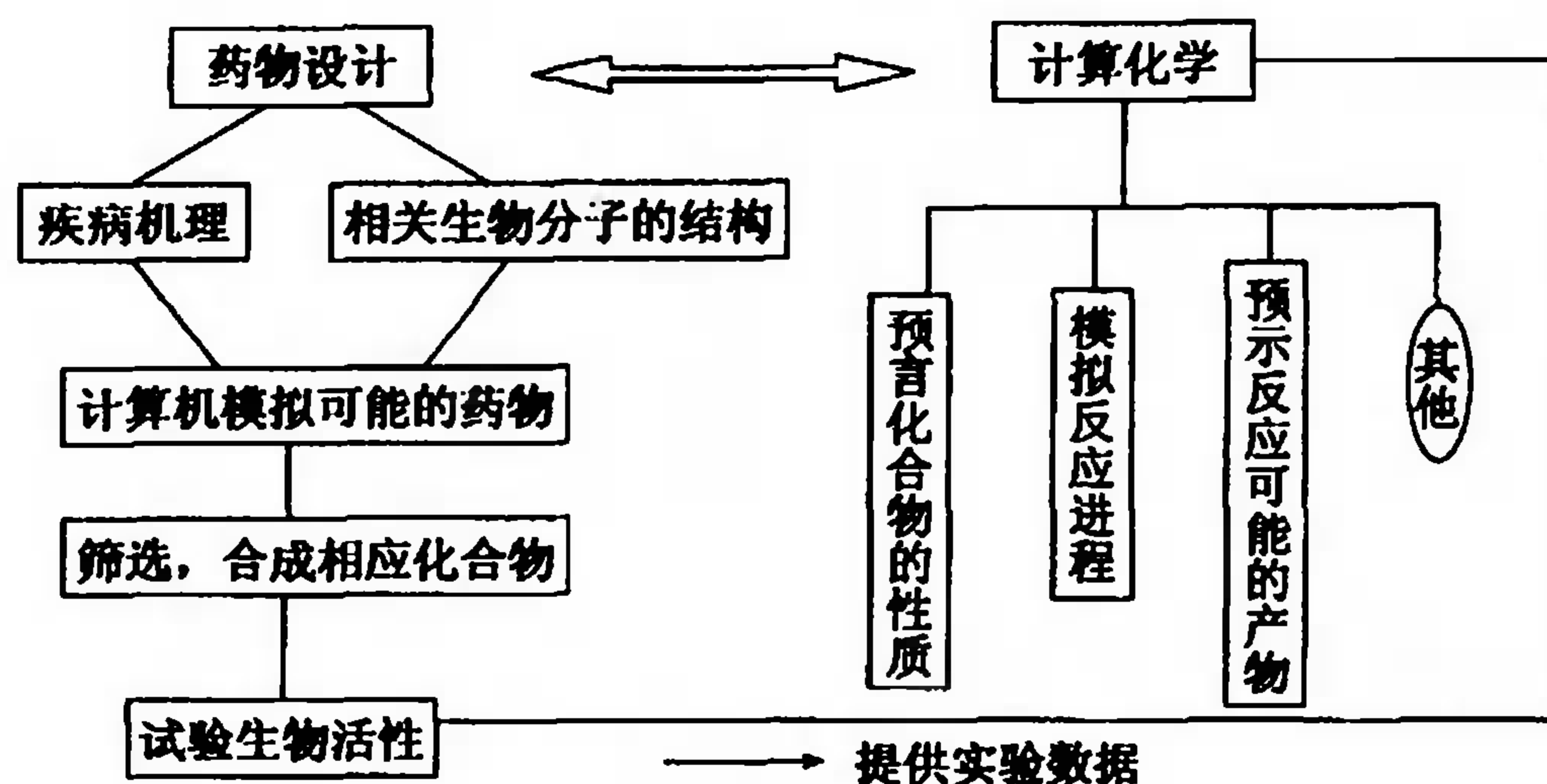


图 16.10 药物设计与计算化学

生命现象与生命过程是人类最渴望了解而目前虽然积累了大量知识但仍未完全揭示其中奥秘的科学。正如 Kornberg 教授指出的那样,“尽管已有了非同小可的业绩,分子生物学在回答一些细胞功能和发育等深层次的问题时仍然不能令人满意。是什么控制了基因的重排以产生抗体?是什么决定了一个原始细胞发育成脑或骨?是什么构成了细胞生长和衰老的基础?……我呼吁应该对脑的化学元素,无论是动物的还是人的,正常的还是有病的脑的化学元素的研究给予足够的重视。总之,我们的目的是要以合理的表达方法以尽可能地理解生命现象,而生命的许多方面都可用化学语言来表达。这是一个真正的世界语,它是连接物理学与生物学、天文学与地学、医学与农学的纽带。化学语言极为丰富多彩,它能产生出最美的图画。我们应该传授和运用化学术语,以替我们自己、我们的环境和我们的社会表达出最直观的描述。”我们有理由相信,在揭示生命的奥秘和疾病的防治中,化学必将发挥重大而独特的作用。

2003 年,为了应对 21 世纪的挑战并对美国政府的科学决策提供参考,美国国家研究委员会及化学科学与技术分会组织了一些著名化学家撰写了《超越分子前沿》一书,书中总结了化学科学与化学工程对人类幸福与经济实力所作出的贡献,以令人信服的事实说明全人类都从医药发展、环境改善、能源生产与分配、材料制造、信息科学及国家安全中受益。同时指出,化学家与化学工程师仍面临着一些巨大挑战,如何进行分子的可控合成,如何发展新材料,如何走出一条永不枯竭的能源发展之路,如何使化学过程对环境更加友好,如何设计新药物,发展新疗法,如何解释生命的奥秘,等等,这些挑战是如此巨大,相应的机会也如此之多。因此,在通过化学理解我们这个世界的富于智力性的挑战上,富有才华的年轻人将会发挥不可估量的作用。化学学科有理论与实验并重的特点,化学的基础研究与有价值的应用之间存在着密切的关系。基础科学为激动人心的应用发展创造机会,而解决实际难题的工作常常反过来又激发对基础科学新领域的探索。在从事这一令人兴奋的职业、工作在分子前沿或超越分子前沿领域的过程中,年轻的一代化学家将为满足人类的重大需求作出卓越的贡献。

## 课外读物

- [1] 唐有祺,王夔主编. 化学与社会,北京:高等教育出版社(1997)
- [2] [美] R·布里斯罗著,华彤文等译. 化学的今天和明天,北京:科学出版社(1998)
- [3] 王佛松等主编. 展望 21 世纪的化学,北京:化学工业出版社(2000)



- [4] [美]21 世纪化学科学的挑战委员会著,陈尔强等译.超越分子前沿,北京:科学出版社(2004)
- [5] 施开良著.化学与材料,长沙:湖南教育出版社(2000)
- [6] 杨建民,杨艳艳,李顺意著.化学与生命,长沙:湖南教育出版社(2000)
- [7] 任仁,张敦信主编.化学与环境,北京:化学工业出版社(2002)
- [8] 陈军,陶占良编.能源化学,北京:化学工业出版社(2004)

# 附录

## A. 习题答案

### 第2章

- 2.1  $1.9 \times 10^{11}$   
2.2 1.1 kg  
2.3 240 K  
2.4  $P_1$   
2.5  $1.3 \times 10^3 \text{ dm}^3$   
2.6  $8.6 \text{ m}^3$   
2.7 4.9 g  
2.8 50 Pa, 105 Pa  
450 Pa, 605 Pa  
2.9 (1) 28.6  
(2) 3.8 kPa  
2.10 83 kPa, 166 kPa  
2.11 3 : 1  
2.12 22%, 33%, 45%  
2.13 (1)  $2.00 \text{ dm}^3$   
(2)  $0.45 \text{ dm}^3$   
(3)  $1.10 \text{ dm}^3$   
(4)  $0.72 \text{ dm}^3$   
2.14 (1)  $8.0 \text{ dm}^3$   
(2) 18 g  
2.15 51 kPa, 51 kPa, 11 kPa  
2.16 49.8,  $\text{O}_3$   
2.17  $348 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $1.02 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$   
2.18 7.5  
2.19 1.004,  $5.1 \times 10^2$   
2.20 2.17 MPa, 1.99 MPa  
2.21 5.14 kPa, 5.14 kPa  
2.22 50.5

### 第3章

- 3.2 (1) 226 K

(2)  $19.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 3.3 25.6 kPa  
3.4  $43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 13 kPa  
3.5 78 kPa  
3.6 0.040 g, 0.065 g  
3.7 30.1 kPa  
3.9  $0.79 \text{ dm}^3$   
3.10  $1.02 \text{ dm}^3$   
2.34 kPa, 20.8 kPa, 78.2 kPa  
3.11  $w(\text{Zn}) 71\%$ ,  $w(\text{Al}) 29\%$   
3.12 3.57 kPa  
3.13  $95^\circ\text{C}$

### 第4章

- 4.1 540 g, 960 g  
4.2 0.88 kg  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
0.62 kg  $\text{H}_2\text{O}$   
5.6%  $\text{FeCl}_3$   
4.3 (1)  $12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 0.22  
(2)  $18 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 0.90  
(3)  $16 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 0.40  
(4)  $15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 0.29  
4.4 (1)  $7 \times 10^2 \text{ cm}^3$   
(2)  $6 \times 10^2 \text{ cm}^3$   
4.5 (1)  $1.0 \times 10^{-3}\%$   
(2)  $4.1 \times 10^{-7} \text{ mol}$   
(3)  $1.0 \times 10^{-3} \text{ kPa}$   
4.6 (1)  $11.9 \text{ dm}^3$   
(2)  $11.7 \text{ dm}^3$   
4.7  $2.02 \times 10^{-5}$   
4.8 (1) Ar  
(2)  $\text{C}_5\text{H}_{12}$   
(3)  $\text{CCl}_4$

- 4.9  $2.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 4.11  $0.15 \text{ cm}^3$   
 4.12  $2.3 \text{ g}$   
 4.13 (1)  $5.8 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 (2)  $9.8 \times 10^{-5} \text{ kPa}$   
 4.14  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$   
 4.15  $9.4 \text{ kPa}, 7.0 \text{ kPa}, 0.74$   
 4.16  $1.7 \text{ kg}$   
 4.17  $3.14 \text{ g}/100 \text{ g 苯}$   
 4.18  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  几乎全部电离  
 $\text{HgCl}_2$  几乎不电离  
 4.19  $697 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 4.20  $3.5 \text{ MPa}, 7.0 \text{ MPa}$   
 4.21 (1)  $99 \text{ kPa}$   
 (2)  $84 \text{ kPa}$   
 (3)  $85 \text{ kPa}$   
 4.22  $868 \text{ kPa}, 755 \text{ kPa}$

## 第 5 章

- 5.1 吸热  $26.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.2  $-5.15 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $-5.15 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.3  $1.8 \times 10^3 \text{ kJ}$   
 5.4 (1)  $288 \text{ kJ}$   
 (2)  $54.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 (3)  $-196.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 (4)  $-54.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.5  $91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.6  $-627.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.7  $50.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $-623 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.8  $416 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $329 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.9  $-183 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $-185 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.10  $243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.11 (1), (2), (3), (5) 后者大  
 (4) 前者大  
 5.12 (1) 熵增  
 (2) 熵变很小  
 (3) 熵减

- 5.13  $158.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.14  $-146 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $-1.1 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 5.15  $600 \text{ K}$ , 分解产物为  $\text{MgO}, \text{CO}_2$   
 $1200 \text{ K}$ , 分解产物为  $\text{MgO}, \text{CaO}, \text{CO}_2$   
 5.16  $\text{Na}_2\text{O}$  可和  $\text{I}_2$  反应, 故不能用玻璃代替石英  
 5.17  $-89.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $146.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.18  $\Delta H^\ominus = -374.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\Delta S^\ominus = -98.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $\Delta G_{298}^\ominus = -344.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 可能  
 5.19 (1)  $T_{\text{转}} = 2785 \text{ K}$   
 (2)  $T_{\text{转}} = 875 \text{ K}$   
 (3)  $T_{\text{转}} = 794 \text{ K}$   
 故推荐(2), (3)为好  
 5.20 第一反应,  $T_{\text{转}} = 3.415 \times 10^3 \text{ K}$   
 第二个反应,  $T_{\text{转}} = 1.531 \times 10^4 \text{ K}$   
 故不能用焦炭还原  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 5.21 (1)  $T_{\text{转}} = 1187 \text{ K}$   
 (2)  $T_{\text{转}} = 1413 \text{ K}$   
 (3)  $\Delta G^\ominus = -98.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 且为(-, +)型反应, 任意温度均自发  
 故应选择反应(3)  
 5.22 无焦炭,  $\Delta G^\ominus(298 \text{ K}) = 162.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $T_{\text{转}} = 1766 \text{ K}$   
 加焦炭  $\Delta G^\ominus(298 \text{ K}) = -111.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  是  
 (-, +)型反应, 反应方可实施

## 第 6 章

- 6.2  $2.5 \times 10^{-2}$   
 $8.5 \times 10^{-2}$   
 $1.6 \times 10^3$   
 讨论合成氨反应可用任一种  $K_p$  数据  
 6.3  $K_p = K_c = 57$   
 $p(\text{H}_2) = p(\text{I}_2) = 13 \text{ kPa}$   
 $p(\text{HI}) = 95 \text{ kPa}$   
 6.4 (1)  $0.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 (2)  $2 \times 10^1 \%$   
 (3) 无影响



- 6.5  $1.2 \times 10^6, 8 \times 10^1 (R=0.083)$
- 6.6  $2 \times 10^{14}$
- 6.7 (1)  $1.2 \times 10^{-2} \text{ kPa}$   
(2) 464 K
- 6.8 (1)  $1.8 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
(2)  $5.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
(3)  $1.9 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- 6.9  $2 \times 10^{-31}, 4 \times 10^{-37}, 5.8 \times 10^5$
- 6.10 370 K
- 6.11  $1.7 \times 10^2 \text{ kPa}, 279 \text{ K}$
- 6.12 (1)  $74.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, 7 \times 10^{-14}$   
(2)  $25.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  不会风化为无水  $\text{CuSO}_4$
- 6.13 (1)  $\longrightarrow$   
(2) 平衡状态  
(3)  $\longleftarrow$
- 6.14 (1)  $\longleftarrow$   
(2)  $\longrightarrow$   
(3)  $\longrightarrow$
- 6.15  $-1.9 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 6.16 387 K
- 6.17 78 %  
1.6, 0.037, 1.6
- 6.18 37%,  $1.6 \times 10^4 \text{ kPa}$
- 6.19 88
- 6.20 0.94 %
- 6.21  $8 \times 10^4, -27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 6.22 0.77 mol
- 6.23  $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, 0.33$   
 $\geq 0.26$
- 6.24 (A)  $K^\ominus = 1$   
(B) 熵增  
(C) 放热  
(D) Ti 可置换 Si  
(E) 温度  $d$ ,  $\text{H}_2$  可还原  $\text{SiCl}_4$ ; 温度低于  $b$ ,  $\text{H}_2$  不能还原  $\text{SiCl}_4$

## 第 7 章

- 7.1  $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
- 7.2 (1)  $0.13 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$

- (2)  $0.18 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$   
(3)  $0.33 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$
- 7.3 (1)  $3.2 \times 10^4 \text{ s}$   
(2) 1.7 g
- 7.4  $1.83 \times 10^4 \text{ a}$
- 7.5 零级
- 7.6 (1) 一级  
(2)  $4.40 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$   
(3) 71.0 kPa
- 7.7 (1)  $\text{HgCl}_2$  一级,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  二级  
(2)  $8 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$   
(3)  $8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
- 7.8  $4.9 \times 10^{-5} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- 7.9 (1)  $k=0.097 \text{ h}^{-1}, t_{\frac{1}{2}}=7.1 \text{ h}$   
(2) 2.7 h  
(3) 1/2
- 7.10 (1)  $9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
(2)  $7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
(3)  $8 \times 10^1 \text{ kPa}$
- 7.11 (1)  $1.8 \times 10^3 \text{ s}$   
(2) 283 K
- 7.12  $1.7 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$   
 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- 7.13 17 %
- 7.14 (1)  $1.02 \times 10^6 \text{ h}$   
(2)  $104 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 7.15  $1.8 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
- 7.17 (1)  $23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
(2)  $3.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

## 第 8 章

- 8.1 (1)  $6.2 \times 10^{-10}$   
(2)  $1.8 \times 10^{-11}$   
(3)  $8 \times 10^{-2}$   
(4)  $2.1 \times 10^{-2}$
- 8.2 0.095 °C
- 8.3 (1) 5.10  
(2) 1.96  
(3) 0.96
- 8.4  $1.3 \times 10^{-3}$

- 8.5  $3.92, 4.7 \times 10^{-11}$
- 8.6 (1)  $0.108 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
(2)  $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 $1.3 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
(3)  $1.5 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 8.7  $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 $6.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 $7.7 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 8.8 (1)  $0.19 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, 11.81$   
(2)  $0.063 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, 12.57$
- 8.9  $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 $4.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 8.10 11.28, 8.45
- 8.11 3.1 g
- 8.12 (1)  $9.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
(2)  $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, 0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
(3)  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, 3.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
(4)  $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, 0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 8.13 pH=9.0, 以  $\text{HCO}_3^-$  为主  
pH=13.0, 以  $\text{CO}_3^{2-}$  为主
- 8.14 (1) 黄, 黄, 橙, 红, 红  
(2) 红, 黄, 蓝
- 8.15 (2), (4) 可作缓冲液
- 8.16 2.00, 12.00
- 8.17 (1) 4.94  
(2) 5.14  
(3) 4.76  
(4) 4.94
- 8.18 2/1
- 8.19  $\text{HCOOH-HCOONa}$   
取  $1.00 \text{ dm}^{-3} \text{ HCOOH}$  与  $0.58 \text{ dm}^3 \text{ HCOONa}$  相混合
- 8.20 (1)  $0.0016 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, 0.0233 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
(2) 5.2 kPa
- 8.21 7.21
- 8.22  $1.8 \times 10^{-5}$
- 9.2 (1)  $5.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, 1.00 \times 10^{-3} \text{ g/100 g}$   
 $\text{H}_2\text{O}$   
(2)  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
(3)  $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 9.3  $9 \times 10^{-10}$
- 9.4 (1)  $1.12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3},$   
 $2.24 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
(2)  $6 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
(3)  $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 9.5 有沉淀  
 $1.81 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, 9.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 9.6 0.6 g
- 9.7  $0.65 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 9.8 有  $\text{CuS}$  生成
- 9.9  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 9.10 (1)  $5 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
(2)  $5 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 9.11 (1)  $1.8 \times 10^{-17}$   
(2)  $1.7 \times 10^{-2}$   
(3)  $2.2 \times 10^{15}$
- 9.12 (1)  $6 \times 10^{-7}$   
(2)  $5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
(3)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 9.13 (1)  $0.7 \text{ mol}, \text{CaCO}_3$   
 $2.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 9.14 不能转化, 很易转化
- 9.15 (1)  $\text{AgBr}$  先沉淀  
(2) 不能有效分离
- 9.16  $0.38 < \text{pH} < 2.68$
- 9.17  $9 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 9.18  $5.1 \times 10^{-2}, 2.5 \times 10^{-13}$

## 第 10 章

- 10.2 (1) 1.22 V  
(2) 0.068 V  
(3) 0.41 V
- 10.3 (1) 0.07 V, -1.03 V
- 10.4 (1) -0.32 V  
(2)  $2 \times 10^5$
- 10.5 (1), (4) 不能

## 第 9 章

- 9.1 (1)  $1.82 \times 10^{-8}$   
(2)  $1.32 \times 10^{-10}$

- (2), (3) 能
- 10.6 (1) 0.323  
(2)  $6 \times 10^{46}$   
(3)  $1.0 \times 10^{-10}$
- 10.7 (1) 1.45 V  
(2) 1.76 V
- 10.8 0.34 V
- 10.9 1.70 V
- 10.10 0.01 V
- 10.11  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$  中,  $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.22 \text{ V}$   
 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HI}$  中,  $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = -0.15 \text{ V}$
- 10.12  $2.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 10.13  $8 \times 10^{-8}$
- 10.14  $8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 10.15  $1 \times 10^{-18}$
- 10.16  $2 \times 10^{33}$
- 10.17 (1)  $2 \times 10^{51}$   
(2)  $7 \times 10^{52}$
- 10.18 4.03 g Ag  
1.18 g Cu  
得不到 Al
- 10.19 1.23 V
- 10.20 (2) 正向、平衡、逆向  
(3)  $-318 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
(4)  $b = 9.31$   
(6)  $2 \times 10^{-19}$

## 第 11 章

- 11.1 (1)  $6.563 \times 10^5 \text{ pm}$   
(2)  $n = 10$   
(3) 364.6 nm
- 11.2 1.3 nm,  $-8.7 \times 10^{-20} \text{ J}$
- 11.3 (1)  $1.59 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$   
(2) 红外部分
- 11.4 394 nm
- 11.5  $8.716 \times 10^{-18} \text{ J} \cdot \text{atom}^{-1}$   
 $5.249 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 11.6 (1)  $5.5 \times 10^{-36} \text{ kg}$ ,  $5.0 \times 10^{-19} \text{ J}$   
(2)  $1.1 \times 10^{-29} \text{ kg}$ ,  $1.0 \times 10^{-12} \text{ J}$
- 11.7  $7 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- 11.8  $7 \times 10^{-29} \text{ m}$

- 11.22 (1) 10 kJ  
(2)  $13.6 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$
- 11.24 (1), (4) 不能自发  
(2), (3) 可自发进行  
 $-21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

## 第 12 章

- 12.2  $717 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 12.3  $-752 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 12.4  $-908 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 12.24 (1)  $1284 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
(2)  $688 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
(3)  $37.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

## 第 13 章

- 13.2 0.145 nm
- 13.3 (1) 0.124 nm  
(2)  $2.34 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$   
(3) 2  
(4)  $7.93 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- 13.4 (1) 250 pm  
(2) 52 pm
- 13.5 (1)  $\text{BaTiO}_3$   
(2) 6, 12  
(3) 62 pm, 145 pm
- 13.6 (1) 140.5 pm  
(2)  $119 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
(3)  $7.30 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$   
(4) 灰锡键较强
- 13.7  $3.96 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 13.8 晶胞中含有 4 个羧酸分子  
每个羧酸分子结合 1 个 HCl 分子
- 13.9 282 pm
- 13.10 黄铜晶胞的质量为  $4.25 \times 10^{-22} \text{ g}$   
Zn 在黄铜中的质量百分数 25.5%
- 13.12 460 pm,  $4.44 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- 13.14 66%, 42%
- 13.15 18%, 75%, 29%
- 13.16 49 pm



## 第 14 章

## 第 15 章

- 14.14 (1)  $9 \times 10^4$   
(2)  $5.9 \times 10^{-6}$ ,  $5.5 \times 10^{23}$
- 14.15  $[\text{Ag}^+] : [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] : [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$   
 $= 1 : 2.2 \times 10^3 : 1.1 \times 10^7$
- 14.16 没有  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀生成
- 14.17  $0.44 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $41 \text{ g}$
- 14.18 生成  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $K = 9 \times 10^{-8}$   
生成  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $K = 4 \times 10^{-9}$   
 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] : [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = 8 \times 10^6$
- 14.19  $2 \times 10^{26}$
- 14.20  $0.36 \text{ V}$
- 14.21  $10^{65}$ ,  $-403 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 14.22  $0.023 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 $9 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 14.23 反应(1)可以发生  
反应(2)不能发生
- 14.24 (2)  $5 \times 10^{26}$   
(3)  $0.090\%$

- 15.6  $141.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T_{\text{熔}} = 959 \text{ K}$   
 $-343.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 15.8  $1, 1.5, 2, 2.5 (\text{O}_2^{2-}, \text{O}_2^-, \text{O}_2, \text{O}_2^+)$   
 $\text{O}_2^{2-}, \text{O}_2^-$  稳定性差
- 15.13  $8 \times 10^{-34}$
- 15.14 (1)  $\text{NH}_4\text{CuSO}_3$   
(2)  $\text{Cu}, \text{SO}_2, \text{CuSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- 15.15 稳定:  $\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_2, \text{MnO}_4^-$   
不稳定:  $\text{Mn}, \text{Mn}^{3+}, \text{MnO}_4^{2-}$   
两两不能共存:  $\text{MnO}_4^- \text{ Mn}^{2+}, \text{MnO}_2 \text{ Mn},$   
 $\text{MnO}_4^- \text{ Mn}$
- 15.18 (1)  $7 \times 10^{19}$   
(2) 反应正向进行
- 15.19 (1)  $5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $0.050 \text{ mol} \cdot$   
 $\text{dm}^{-3}$ ,  $2.9 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
(2)  $0.61 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
(3)  $10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 15.23  $3 \times 10^{11}$
- 15.25  $0.0084\%$

## B.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	$\mu$ (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)

## B.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	$1(\text{市})\text{斤} = 0.5 \text{ kg}$ , $1(\text{市})\text{两} = 50 \text{ g}$ , $1 \text{ lb}(\text{磅}) = 0.454 \text{ kg}$ , $1 \text{ oz}(\text{盎司}) = 28.3 \times 10^{-3} \text{ kg}$
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	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ , $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ , $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$
电量	$1 \text{ esu}(\text{静电单位库仑}) = 3.335 \times 10^{-10} \text{ C}$
其他	$R(\text{摩尔气体常数}) = 1.986 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.08206 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $= 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $1 \text{ eV} \cdot \text{粒子}^{-1} \text{ 相当于 } 96.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , $1 \text{ C} \cdot \text{m}^{-1} = 12.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ $1 \text{ D}(\text{Debye, 德拜}) = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

## B.3 一些常用的物理化学常数

名 称	符 号	数 值 和 单 位
理想气体摩尔体积	$V_m$	$22.413996(39) \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} (273.15 \text{ K}, 101.3 \text{ kPa})$ $22.710981(40) \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} (273.15 \text{ K}, 1 \text{ bar})$
标准大气压	atm	101325 Pa
标准压力	$p^\ominus$	$1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$
摩尔气体常数	$R$	$8.314472(15) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Boltzmann 常数	$k$	$1.3806503(24) \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Avogadro 常数	$N_A$	$6.02214199(47) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
水的三相点	$T_{\text{tp}}(\text{H}_2\text{O})$	273.16 K
水的沸点	$t_b(\text{H}_2\text{O})$	99.975°C
Faraday 常数	$F$	$9.64853415(39) \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Planck 常数	$h$	$6.62606876(52) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
真空光速	$c_0$	$299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
元电荷	$e$	$1.602176462(63) \times 10^{-19} \text{ C}$
电子质量	$m_e$	$9.10938188(72) \times 10^{-31} \text{ kg}$
Rydberg 常数	$R_\infty$	$10973731.568549(83) \text{ m}^{-1}$
Bohr 半径	$a_0$	$5.291772083(19) \times 10^{-11} \text{ m}$
Bohr 磁子	$\mu_B$	$9.27400899(37) \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$
真空电容率	$\epsilon_0$	$8.854187817 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
原子质量常数 $\left[ \frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) \right]$	$m_u$	$1.66053873(13) \times 10^{-27} \text{ kg}$

摘自 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82 ed. (2001~2002), 1-2~1-9

## C.1 不同温度下的水蒸气压

温度/℃	蒸气压 kPa	温度/℃	蒸气压 kPa	温度/℃	蒸气压 kPa
-14.0	0.2080*	36.0	5.9453	86.0	60.119
-12.0	0.2445*	38.0	6.6298	88.0	64.958
-10.0	0.2865*	40.0	7.3814	90.0	70.117
-8.0	0.3352*	42.0	8.2054	92.0	75.614
-6.0	0.3908*	44.0	9.1075	94.0	81.465
-4.0	0.4546*	46.0	10.094	96.0	87.688
-2.0	0.5274*	48.0	11.171	98.0	94.301
0.0		50.0	12.344	100.0	101.32
2.0		52.0	13.623	102	108.77
4.0		54.0	15.012	104	116.67
6.0		56.0	16.522	106	125.03
8.0		58.0	18.159	108	133.88
10.0		60.0	19.932	110	143.24
12.0		62.0	21.851	112	153.13
14.0		64.0	23.952	114	163.58
16.0		66.0	26.163	116	174.61
18.0		68.0	28.576	120	198.48
20.0		70.0	31.176	150	475.72
22.0		72.0	33.972	200	1553.6
24.0		74.0	36.978	250	3973.6
26.0		76.0	40.205	300	8583.8
28.0		78.0	43.665	350	16521
30.0		80.0	47.373	370	21030
32.0		82.0	51.342	374	22055
34.0		84.0	55.585		

摘自 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82 ed. (2001~2002), 6-9~6-11

0℃以下为冰蒸气压, \* 为过冷水蒸气压



**C.2 常见物质的  $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$  和  $S_m^\ominus$**   
(298.15 K, 100.00 kPa)

物 质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Ag(cr)	0.0	0.0	42.6
Ag <sup>+</sup> (aq)	105.6	77.1	72.7
Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (aq) ·	-111.29	-17.24	245.2
AgCl(cr)	-127.0	-109.8	96.3
AgBr(cr)	-100.4	-96.9	107.1
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (cr)	-731.7	-641.8	217.6
AgI(cr)	-61.84	-66.2	115.5
Ag <sub>2</sub> O(cr)	-31.1	-11.2	121.3
Ag <sub>2</sub> S(cr, 辉银矿)	-32.6	-40.7	144.0
AgNO <sub>3</sub> (cr)	-124.4	-33.4	140.9
Al(cr)	0.0	0.0	28.3
Al <sup>3+</sup> (aq)	-531.0	-485.0	-321.7
AlCl <sub>3</sub> (cr)	-704.2	-628.8	109.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cr, 刚玉)	-1675.7	-1582.3	50.9
B(cr, 菱形)	0.0	0.0	5.9
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cr)	-1273.5	-1194.3	54.0
BCl <sub>3</sub> (g)	-403.8	-388.7	290.1
BCl <sub>3</sub> (l)	-427.2	-387.4	206.3
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	36.4	86.7	232.1
Ba(cr)	0.0	0.0	62.5
Ba <sup>2+</sup> (aq)	-537.6	-560.8	9.6
BaCl <sub>2</sub> (cr)	-855.0	-806.7	123.7
BaO(cr)	-548.0	-520.3	72.1
Ba(OH) <sub>2</sub> (cr)	-944.7	—	—
BaH <sub>2</sub> (cr)	-177.0	-138.2	63.0
BaCO <sub>3</sub> (cr)	-1213.0	-1134.4	112.1
BaSO <sub>4</sub> (cr)	-1473.2	-1362.2	132.2
Br <sub>2</sub> (l)	0.0	0.0	152.2
Br <sup>-</sup> (aq)	-121.6	-104.0	82.4
Br <sub>2</sub> (g)	30.9	3.1	245.5
HBr(g)	-36.3	-53.4	198.7

续表

物 质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
HBr(aq)	-121.6	-104.0	82.4
Ca(cr)	0.0	0.0	41.6
Ca <sup>2+</sup> (aq)	-542.8	-553.6	-53.1
CaF <sub>2</sub> (cr)	-1228.0	-1175.6	68.5
CaCl <sub>2</sub> (cr)	-795.4	-748.8	108.4
CaO(cr)	-634.9	-603.3	38.1
CaH <sub>2</sub> (cr)	-181.5	-142.5	41.2
Ca(OH) <sub>2</sub> (cr)	-985.2	-897.5	83.4
CaCO <sub>3</sub> (cr, 方解石)	-1207.6	-1129.1	91.7
CaSO <sub>4</sub> (cr, 无水石膏)	-1434.5	-1322.0	106.5
C(石墨)	0.0	0.0	5.7
C(金刚石)	1.9	2.9	2.34
C(g)	716.7	671.3	158.1
CO(g)	-110.5	-137.2	197.7
CO <sub>2</sub> (g)	-393.5	-394.4	213.8
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-667.1	-527.8	-56.9
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-692.0	-586.8	91.2
CO <sub>2</sub> (aq)·	-413.26	-386.0	119.36
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq, 非电离)·	-699.65	-623.16	187.4
CCl <sub>4</sub> (l)	-128.2	-62.6	216.2
CH <sub>3</sub> OH(l)	-239.2	-166.6	126.8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277.6	-174.8	161
HCOOH(l)	-425.0	-361.4	129.0
CH <sub>3</sub> COOH(l)	-484.3	-389.9	159.8
CH <sub>3</sub> COOH(aq, 非电离)	-485.76	-396.46	178.7
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (aq)	-486.01	-369.31	86.6
CH <sub>3</sub> CHO(l)	-192.2	-127.6	160.2
CH <sub>4</sub> (g)	-74.6	-50.5	186.3
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	227.4	209.9	200.4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52.4	68.4	219.3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84.0	-32.0	229.2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	-103.8	-23.4	270.3
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (l, 丁二烯-1,3)	88.5	—	199.0
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (g, 丁二烯-1,3)	165.5	201.7	293.0
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (l, 丁烯-1)	-20.8	—	227.0
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (g, 丁烯-1)	1.17	72.04	307.4
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (l, 正丁烷)	-14.3	—	—
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g, 正丁烷)	-124.73	-15.71	310.0

续表

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$	82.9	129.7	269.2
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	49.1	124.5	173.4
$\text{Cl}_2(\text{g})$	0.0	0.0	223.1
$\text{Cl}^-(\text{aq})$	-167.2	-131.2	56.5
$\text{HCl}(\text{g})$	-92.3	-95.3	186.9
$\text{ClO}_3^-(\text{aq})$	-104.0	-8.0	162.3
$\text{Co}(\text{cr})$	0.0	0.0	30.0
$\text{Co}(\text{OH})_2(\text{cr})$	-539.7	-454.3	79.0
$\text{Cr}(\text{cr})$	0.0	0.0	23.8
$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{cr})$	-1139.7	-1058.1	81.2
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$	-1490.3	-1301.1	261.9
$\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$	-881.2	-727.8	50.2
$\text{Cu}(\text{cr})$	0.0	0.0	33.2
$\text{Cu}^+(\text{aq})$	71.7	50.0	40.6
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	64.8	65.5	-99.6
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$	-348.5	-111.3	273.6
$\text{CuCl}(\text{cr})$	-137.2	-119.9	86.2
$\text{CuBr}(\text{cr})$	-104.6	-100.8	96.2
$\text{CuI}(\text{cr})$	-67.8	-69.5	96.7
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{cr})$	-168.6	-146.0	93.1
$\text{CuO}(\text{cr})$	-157.3	-129.7	42.6
$\text{Cu}_2\text{S}(\text{cr}, \alpha)$	-79.5	-86.2	120.9
$\text{CuS}(\text{cr})$	-53.1	-53.7	66.5
$\text{CuSO}_4(\text{cr})$	-771.4	-662.2	109.2
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	-2279.65	-1880.04	300.4
$\text{HF}$	-273.30	-275.4	173.8
$\text{F}_2(\text{g})$	0.0	0.0	202.8
$\text{F}^-(\text{aq})$	-332.6	-278.8	-13.8
$\text{F}(\text{g})$	79.4	62.3	158.8
$\text{Fe}(\text{cr})$	0.0	0.0	27.3
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	-89.1	-78.9	-137.7
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	-48.5	-4.7	-315.9
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{cr})$	-824.2	-742.2	87.4
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$	-1118.4	-1015.4	146.4
$\text{H}_2(\text{g})$	0.0	0.0	130.7
$\text{H}(\text{g})$	218.0	203.3	114.7
$\text{H}^+(\text{aq})$	0.0	0.0	0.0
$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	-285.83	-237.13	69.91



续表

物 质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Hg(g)	61.4	31.8	175.0
Hg(l)	0.0	0.0	75.9
HgO(cr)	-90.8	-58.5	70.3
HgS(cr)	-58.2	-50.6	82.4
HgCl <sub>2</sub> (cr)	-224.3	-178.6	146.0
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (cr)	-265.4	-210.7	191.6
I <sub>2</sub> (cr)	0.0	0.0	116.1
I <sub>2</sub> (g)	62.4	19.3	260.7
I <sup>-</sup> (aq)	-55.2	-51.6	111.3
HI(g)	26.5	1.7	206.6
K(cr)	0.0	0.0	64.7
K <sup>+</sup> (aq)	-252.4	-283.3	102.5
KCl(cr)	-436.5	-408.5	82.6
KI(cr)	-327.9	-324.9	106.3
KOH(cr)	-424.6	-378.7	78.9
KClO <sub>3</sub> (cr)	-397.7	-296.3	143.1
KClO <sub>4</sub> (cr)	-432.8	-303.1	151.0
KMnO <sub>4</sub> (cr)	-837.2	-737.6	171.7
Mg(cr)	0.0	0.0	32.7
Mg <sup>2+</sup> (aq)	-466.9	-454.8	-138.1
MgCl <sub>2</sub> (cr)	-641.3	-591.8	89.6
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O(cr) ·	-2499.0	-2115.0	315.1
MgO(cr)	-601.6	-569.3	27.0
Mg(OH) <sub>2</sub> (cr)	-924.5	-833.5	63.2
MgCO <sub>3</sub> (cr)	-1095.8	-1012.1	65.7
MgSO <sub>4</sub> (cr)	-1284.9	-1170.6	91.6
Mn(cr)	0.0	0.0	32.0
Mn <sup>2+</sup> (aq)	-220.8	-228.1	-73.6
MnO <sub>2</sub> (cr)	-520.0	-465.1	53.1
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)	-541.4	-447.2	191.2
MnCl <sub>2</sub> (cr)	-481.3	-440.5	118.2
Na(cr)	0.0	0.0	51.3
Na <sup>+</sup> (aq)	-240.1	-261.9	59.0
NaCl(cr)	-411.2	-384.1	72.1

续表

物 质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
$\text{Na}_2\text{O}(\text{cr})$	-414.2	-375.5	75.1
$\text{NaOH}(\text{cr})$	-425.6	-379.5	64.5
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{cr})$	-1130.7	-1044.4	135.0
$\text{NaI}(\text{cr})$	-287.8	-286.1	98.5
$\text{Na}_2\text{O}_2(\text{cr})$	-510.9	-447.7	95.0
$\text{HNO}_3(\text{l})$	-174.1	-80.7	155.6
$\text{NO}_3^-(\text{aq})$	-207.4	-111.3	146.4
$\text{NH}_3(\text{g})$	-45.9	-16.4	192.8
$\text{NH}_3(\text{aq})$	-80.29	-26.5	111.3
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{aq}, \text{非电离})$	-366.12	-263.63	181.21
$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	-132.51	-79.31	113.4
$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{cr})$	-314.4	-202.9	94.6
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{cr})$	-365.6	-183.9	151.1
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{cr})$	-1180.9	-910.7	220.1
$\text{N}_2(\text{g})$	0.0	0.0	191.6
$\text{NO}(\text{g})$	91.3	87.6	210.8
$\text{NO}_2(\text{g})$	33.2	51.3	240.1
$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$	81.6	103.7	220.0
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	11.1	99.8	304.2
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{l})$	-19.5	97.5	209.2
$\text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$	95.4	159.4	238.5
$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$	50.6	149.3	121.2
$\text{NiO}(\text{cr})^*$	-240.6	-211.7	38.00
$\text{O}_3(\text{g})$	142.7	163.2	238.9
$\text{O}_2(\text{g})$	0	0	205.2
$\text{OH}^-(\text{aq})$	-230.0	-157.24	-10.75
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.83	-237.13	69.91
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8	-228.6	188.8
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$	-187.8	-120.4	109.6
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})^*$	-191.17	-134.10	143.9
$\text{P}(\text{cr}, \text{白})$	0.0	0.0	41.01
$\text{P}(\text{cr}, \text{红})$	-17.6	—	22.8
$\text{PCl}_3(\text{g})$	-287.0	-267.8	311.8
$\text{PCl}_3(\text{l})$	-314.7	-272.3	217.1
$\text{PCl}_5(\text{cr})^*$	-443.5	—	—

续表

物 质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
PCl <sub>5</sub> (g)	-374.9	-305.0	364.6
Pb(cr)	0.0	0.0	64.8
Pb <sup>2+</sup> (aq)	-1.7	-24.4	10.5
PbO(cr, 黄)	-217.3	-187.9	68.7
PbO(cr, 红)	-219.0	-188.9	66.5
PbO <sub>2</sub> (cr)	-277.4	-217.3	68.6
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (cr)	-718.4	-601.2	211.3
H <sub>2</sub> S(g)	-20.6	-33.4	205.8
H <sub>2</sub> S(aq)*	-38.6	-27.87	126
HS <sup>-</sup> (aq)*	-16.3	12.05	67.5
S <sup>2-</sup> (aq)*	33.1	85.8	-14.6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	-814.0	-690.0	156.9
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)	-887.3	-755.9	131.8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-909.3	-744.5	20.1
SO <sub>2</sub> (g)	-296.8	-300.1	248.2
SO <sub>3</sub> (g)	-395.7	-371.1	256.8
SO <sub>3</sub> (l)	-441.0	-373.8	113.8
Si(cr)	0.0	0.0	18.8
SiO <sub>2</sub> (cr, α-石英)	-910.7	-856.3	41.5
SiF <sub>4</sub> (g)	-1615.0	-1572.8	282.8
SiCl <sub>4</sub> (l)	-687.0	-619.8	239.7
SiCl <sub>4</sub> (g)	-657.0	-617.0	330.7
Sn(cr, 白)	0.0	0.0	51.2
Sn(cr, 灰)	-2.1	0.1	44.1
SnO(cr)	-280.7	-251.9	57.2
SnO <sub>2</sub> (cr)	-577.6	-515.8	49.0
SnCl <sub>2</sub> (cr)	-325.1	—	—
SnCl <sub>4</sub> (cr)	-511.3	-440.1	258.6
Ti(cr)	0	0	30.72
TiO <sub>2</sub> (cr)	-944.0	-888.8	50.62
TiCl <sub>4</sub> (g)	-763.2	-726.3	353.2
Zn(cr)	0.0	0.0	41.6
Zn <sup>2+</sup> (aq)	-153.9	-147.1	-112.1
ZnO(cr)	-350.5	-320.5	43.7
ZnCl <sub>2</sub> (aq)	-488.2	-409.5	0.8
ZnS(cr, 闪锌矿)	-206.0	-201.3	57.7

摘自 CRC Handbook Chemistry and Physics, 82 ed. (2001~2002), 5-5~5-60, 5-85~5-88

\* 摘自 Lange's Handbook of Chemistry, 15 ed. (1999), 6.81~6.123



## C.3 弱酸、弱碱的电离平衡常数

弱电解质	$t/^{\circ}\text{C}$	电离常数	弱电解质	$t/^{\circ}\text{C}$	电离常数
$\text{H}_3\text{AsO}_4$	25	$K_1 = 5.5 \times 10^{-3}$	$\text{H}_2\text{S}^*$	25	$K_1 = 1.1 \times 10^{-7}$
	25	$K_2 = 1.7 \times 10^{-7}$		25	$K_2 = 1.3 \times 10^{-13}$
	25	$K_3 = 5.1 \times 10^{-12}$	$\text{HSO}_4^-$	25	$1.0 \times 10^{-2}$
$\text{H}_3\text{BO}_3$	20	$5.4 \times 10^{-10}$	$\text{H}_2\text{SO}_3$	25	$K_1 = 1.4 \times 10^{-2}$
$\text{HBrO}$	25	$2.8 \times 10^{-9}$		25	$K_2 = 6 \times 10^{-8}$
$\text{H}_2\text{CO}_3$	25	$K_1 = 4.5 \times 10^{-7}$	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	30	$K_1 = 1 \times 10^{-10}$
	25	$K_2 = 4.7 \times 10^{-11}$		30	$K_2 = 2 \times 10^{-12}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	25	$K_1 = 5.6 \times 10^{-2}$	$\text{HCOOH}$	25	$1.8 \times 10^{-4}$
	25	$K_2 = 1.5 \times 10^{-4}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	25	$1.75 \times 10^{-5}$
$\text{HCN}$	25	$6.2 \times 10^{-10}$	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	25	$1.3 \times 10^{-3}$
$\text{HClO}$	25	$4.0 \times 10^{-8}$	$\text{CHCl}_2\text{COOH}$	25	$4.5 \times 10^{-2}$
$\text{H}_2\text{CrO}_4$	25	$K_1 = 1.8 \times 10^{-1}$	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	20	$K_1 = 7.4 \times 10^{-4}$
	25	$K_2 = 3.2 \times 10^{-7}$	(柠檬酸)	20	$K_2 = 1.7 \times 10^{-5}$
$\text{HF}$	25	$6.3 \times 10^{-4}$		20	$K_3 = 4.0 \times 10^{-7}$
$\text{HIO}_3$	25	$1.7 \times 10^{-1}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25	$1.8 \times 10^{-5}$
$\text{HIO}$	25	$3.2 \times 10^{-11}$	$\text{NH}_2\text{OH}^{**}$		$9.1 \times 10^{-9}$
$\text{HNO}_2$	25	$5.6 \times 10^{-4}$	$\text{AgOH}^{**}$		$1.1 \times 10^{-4}$
$\text{NH}_4^+$	25	$5.6 \times 10^{-10}$	$\text{Be}(\text{OH})_2^{**}$		$K_2 = 5.0 \times 10^{-11}$
$\text{H}_2\text{O}_2$	25	$2.4 \times 10^{-12}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2^{**}$		$K_1 = 9.5 \times 10^{-4}$
$\text{H}_3\text{PO}_4$	25	$K_1 = 6.9 \times 10^{-3}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2^{**}$		$K_1 = 9.5 \times 10^{-4}$
	25	$K_2 = 6.2 \times 10^{-8}$			
	25	$K_3 = 4.8 \times 10^{-13}$			

摘自 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82 ed. (2001~2002), 8-44~8-56

\*  $\text{H}_2\text{S}$ 数据摘自: Lauge's Handbook of Chemistry, 15 ed. (1999), 8.20\*\* 数据摘自: 实用化学手册, 北京: 科学出版社, 第1版(2001), p. 475(数据为 18~25 $^{\circ}\text{C}$ )

### C.4 常见难溶电解质的溶度积 (298 K)

难溶电解质	$K_{sp}$	难溶电解质	$K_{sp}$
AgCl	$1.77 \times 10^{-10}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$2.79 \times 10^{-39}$
AgBr	$5.35 \times 10^{-13}$	FeS*	$6.3 \times 10^{-18}$
AgI	$8.52 \times 10^{-17}$	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1.45 \times 10^{-18}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8.46 \times 10^{-12}$	HgS(黑)	$1.6 \times 10^{-52}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1.12 \times 10^{-12}$	MgCO <sub>3</sub>	$6.82 \times 10^{-6}$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1.20 \times 10^{-5}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$5.61 \times 10^{-12}$
Ag <sub>2</sub> S*	$6.3 \times 10^{-50}$	Mn(OH) <sub>2</sub> *	$1.9 \times 10^{-13}$
Al(OH) <sub>3</sub> *	$1.3 \times 10^{-33}$	MnS*	$2.5 \times 10^{-13}$
BaCO <sub>3</sub>	$2.58 \times 10^{-9}$	Ni(OH) <sub>2</sub>	$5.48 \times 10^{-16}$
BaSO <sub>4</sub>	$1.08 \times 10^{-10}$	NiS(α)*	$3.2 \times 10^{-19}$
BaCrO <sub>4</sub>	$1.17 \times 10^{-10}$	NiS(β)*	$1.0 \times 10^{-24}$
CaCO <sub>3</sub>	$3.36 \times 10^{-9}$	NiS(γ)*	$2.0 \times 10^{-26}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	$2.32 \times 10^{-9}$	PbCl <sub>2</sub>	$1.70 \times 10^{-5}$
CaF <sub>2</sub>	$3.45 \times 10^{-11}$	PbCO <sub>3</sub>	$7.40 \times 10^{-14}$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2.07 \times 10^{-33}$	PbCrO <sub>4</sub> *	$2.8 \times 10^{-13}$
CaSO <sub>4</sub>	$4.93 \times 10^{-5}$	PbF <sub>2</sub>	$3.3 \times 10^{-8}$
Cd(OH) <sub>2</sub>	$7.2 \times 10^{-15}$	PbSO <sub>4</sub>	$2.53 \times 10^{-8}$
CdS*	$8.0 \times 10^{-27}$	PbS*	$8.0 \times 10^{-28}$
Co(OH) <sub>2</sub>	$5.92 \times 10^{-15}$	PbI <sub>2</sub>	$9.8 \times 10^{-9}$
CoS(α)*	$4.0 \times 10^{-21}$	Pb(OH) <sub>2</sub>	$1.43 \times 10^{-20}$
CoS(β)*	$2.0 \times 10^{-25}$	SrCO <sub>3</sub>	$5.60 \times 10^{-10}$
Cr(OH) <sub>3</sub> *	$6.3 \times 10^{-31}$	SrSO <sub>4</sub>	$3.44 \times 10^{-7}$
CuCl	$1.72 \times 10^{-7}$	ZnCO <sub>3</sub>	$1.46 \times 10^{-10}$
CuI	$1.27 \times 10^{-12}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$3 \times 10^{-17}$
CuBr	$6.27 \times 10^{-9}$	ZnS(α)*	$1.6 \times 10^{-24}$
CuS*	$6.3 \times 10^{-36}$	ZnS(β)*	$2.5 \times 10^{-22}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	$4.87 \times 10^{-17}$		

摘自 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82 ed. (2001~2002), 8-117~8-120

$K_{sp}$  由  $\Delta_r G_m^\ominus$  计算

\* 摘自 Lange's Handbook of Chemistry, 15 ed. (1999), 8.7~8.17

## C.5 酸性溶液中的标准电极电势

(298 K)

	电 极 反 应	$E^\circ / V$
Ag	$\text{AgBr} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0.07133
	$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.22233
	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	+0.4470
	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.7996
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.662
As	$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.248
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.560
Bi	$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{Bi} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	+0.1583
	$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	+0.320
Br	$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.066
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.482
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.868
Cl	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1.189
	$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.35827
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.451
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.47
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.611
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.214
	$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{HClO}_2$	+1.277
	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	+1.645
	$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1.92
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.232
Cu	$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0.153
	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.3419
	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.521
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.447
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0.358
	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.771
H	$2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.00000



续表

	电 极 反 应	$E^\circ / V$
Hg	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.26808
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0.7973
	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0.851
	$2\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0.920
I	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0.5355
	$\text{I}_3^- + 2e \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+0.536
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.195
	$\text{HIO} + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.439
K	$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2.931
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.372
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.185
	$\text{MnO}_4^- + e \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0.558
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.224
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.507
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.679
Na	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71
N	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.957
	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.803
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0.983
	$\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.035
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0.934
	$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{HNO}_2$	+1.065
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0.695
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.776
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
P	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.276
Pb	$\text{PbI}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0.365
	$\text{PbSO}_4 + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.3588
	$\text{PbCl}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0.2675
	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.1262
	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.455

续表

	电 极 反 应	$E^\ominus / V$
S	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.6913
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.449
	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	+0.142
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0.172
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.08
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.010
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{HSO}_4^-$	+2.123
Sb	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.152
	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.581
Sn	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0.151
V	$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 4\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{V} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.254
	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0.337
	$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.00
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.7618

### C.6 碱性溶液中的标准电极电势 (298 K)

	电 极 反 应	$E^\ominus / V$
Ag	$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0.691
	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	+0.342
Al	$\text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.33
	$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.328
As	$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0.68
	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0.71
Br	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0.61
	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0.761
Cl	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0.33
	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0.36
	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	+0.66
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0.81

续表

	电 极 反 应	$E^\ominus / V$
Co	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0.73
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+0.108
	$\text{Co}(\text{OH})_3 + e \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0.17
Cr	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3e \rightleftharpoons \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1.48
	$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1.2
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0.13
Cu	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.360
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0.56
H	$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.8277
Hg	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	+0.0977
I	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e \rightleftharpoons \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0.26
	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	+0.485
Mg	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2.690
Mn	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1.56
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.595
	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.60
N	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0.01
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0.401
S	$\text{S} + 2e \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0.445
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0.93
	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0.571
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.08
Sb	$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0.66
Sn	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^-$	-0.93
	$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0.909

摘自 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82 ed. (2001~2002), 8-21~8-26



## C.7 常见配(络)离子的稳定常数

(293~298 K)

配离子	$K_{\text{稳}}$	配离子	$K_{\text{稳}}$
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	$2 \times 10^{38}$	$\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	$6.9 \times 10^{13}$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$1 \times 10^{21}$	$\text{FeCl}_3$	98
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1.1 \times 10^7$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$1.0 \times 10^{35}$
$\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$	$3.7 \times 10^7$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$1.0 \times 10^{42}$
$\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$	$1.2 \times 10^{10}$	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	$2 \times 10^{20}$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$2.9 \times 10^{13}$	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$	$1.7 \times 10^5$
$\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	$2.0 \times 10^{16}$	$\text{Fe}(\text{NCS})_2^{2+}$	$2.2 \times 10^3$
$\text{AlF}_6^{3-}$	$6.9 \times 10^{19}$	$\text{FeF}_3$	$1.13 \times 10^{12}$
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	$1.1 \times 10^{33}$	$\text{HgCl}_4^{2-}$	$1.2 \times 10^{15}$
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$6.0 \times 10^{18}$	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$2.5 \times 10^{41}$
$\text{CdCl}_4^{2-}$	$6.3 \times 10^2$	$\text{HgI}_4^{2-}$	$6.8 \times 10^{29}$
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$1.3 \times 10^7$	$\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$1.9 \times 10^{19}$
$\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}$	$4.0 \times 10^3$	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$2.0 \times 10^{31}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$1.3 \times 10^5$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$9.1 \times 10^7$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$2 \times 10^{35}$	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}$	$3 \times 10^8$
$\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$	$1.0 \times 10^3$	$\text{Pb}(\text{CN})_4^{2-}$	$1.0 \times 10^{11}$
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	$1.0 \times 10^{24}$	$\text{Pb}(\text{OH})_3^-$	$3.8 \times 10^{14}$
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	$3 \times 10^{18}$	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	$5 \times 10^{16}$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	$2.0 \times 10^{30}$	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	$4.0 \times 10^7$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	$7.2 \times 10^{10}$	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$4.6 \times 10^{17}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2.1 \times 10^{13}$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2.9 \times 10^9$

摘自 Lange's Handbook of Chemistry, 15 ed. (1999), 8.83~8.104

D.1 元素周期表与原子价层的电子结构

能级组 或周期	能级组 内状态	I A	II A										元素数								
1	1s	1 H s <sup>1</sup>	3 Li s <sup>1</sup>	4 Be s <sup>2</sup>	11 Na s <sup>1</sup>	12 Mg s <sup>2</sup>	19 K s <sup>1</sup>	20 Ca s <sup>2</sup>	37 Rb s <sup>1</sup>	38 Sr s <sup>2</sup>	55 Cs s <sup>1</sup>	56 Ba s <sup>2</sup>	87 Fr s <sup>1</sup>	88 Ra s <sup>2</sup>	10 He s <sup>2</sup>	2					
2	2s, 2p														5 B s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>	6 C s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	7 N s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>	8 O s <sup>2</sup> p <sup>4</sup>	9 F s <sup>2</sup> p <sup>5</sup>	10 Ne s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	8
3	3s, 3p														13 Al s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>	14 Si s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	15 P s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>	16 S s <sup>2</sup> p <sup>4</sup>	17 Cl s <sup>2</sup> p <sup>5</sup>	18 Ar s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	8
4	4s, 3d, 4p														31 Ga [d <sup>10</sup> ]s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>	32 Ge s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	33 As s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>	34 Se s <sup>2</sup> p <sup>4</sup>	35 Br s <sup>2</sup> p <sup>5</sup>	36 Kr s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	18
5	5s, 4d, 5p														49 In [d <sup>10</sup> ]s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>	50 Sn s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	51 Sb s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>	52 Te s <sup>2</sup> p <sup>4</sup>	53 I s <sup>2</sup> p <sup>5</sup>	54 Xe s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	18
6	6s, 4f, 5d, 6p														81 Tl [f <sup>14</sup> d <sup>10</sup> ]s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>	82 Pb s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	83 Bi s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>	84 Po s <sup>2</sup> p <sup>4</sup>	85 At s <sup>2</sup> p <sup>5</sup>	86 Rn s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	32
7	7s, 5f, 6d, ...															114 Uuq			116 Uuh		未完
元素分区		s 区			d 区								ds 区		p 区						
价电子构型		ns <sup>1~2</sup>			(n-1)d <sup>1~9</sup> ns <sup>1~2</sup>								(n-1)d <sup>10</sup> ns <sup>1~2</sup>		ns <sup>2</sup> np <sup>1~6</sup>						

f 区: (n-2)f<sup>1~14</sup>(n-1)d<sup>0~2</sup>ns<sup>2</sup>

57~71 镧系元素	df s <sup>2</sup>	57 La d <sup>1</sup> s <sup>2</sup>	58 Ce f <sup>1</sup> d <sup>1</sup> s <sup>2</sup>	59 Pr f <sup>3</sup> s <sup>2</sup>	60 Nd f <sup>4</sup> s <sup>2</sup>	61 Pm f <sup>5</sup> s <sup>2</sup>	62 Sm f <sup>6</sup> s <sup>2</sup>	63 Eu f <sup>7</sup> s <sup>2</sup>	64 Gd f <sup>7</sup> d <sup>1</sup> s <sup>2</sup>	65 Tb f <sup>9</sup> s <sup>2</sup>	66 Dy f <sup>10</sup> s <sup>2</sup>	67 Ho f <sup>11</sup> s <sup>2</sup>	68 Er f <sup>12</sup> s <sup>2</sup>	69 Tm f <sup>13</sup> s <sup>2</sup>	70 Yb f <sup>14</sup> s <sup>2</sup>	71 Lu f <sup>14</sup> d <sup>1</sup> s <sup>2</sup>
87~103 锕系元素	df s <sup>2</sup>	89 Ac d <sup>1</sup> s <sup>2</sup>	90 Th d <sup>2</sup> s <sup>2</sup>	91 Pa f <sup>2</sup> d <sup>1</sup> s <sup>2</sup>	92 U f <sup>3</sup> d <sup>1</sup> s <sup>2</sup>	93 Np f <sup>4</sup> d <sup>1</sup> s <sup>2</sup>	94 Pu f <sup>6</sup> s <sup>2</sup>	95 Am f <sup>7</sup> s <sup>2</sup>	96 Cm f <sup>7</sup> d <sup>1</sup> s <sup>2</sup>	97 Bk f <sup>9</sup> s <sup>2</sup>	98 Cf f <sup>10</sup> s <sup>2</sup>	99 Es f <sup>11</sup> s <sup>2</sup>	100 Fm f <sup>12</sup> s <sup>2</sup>	101 Md f <sup>13</sup> s <sup>2</sup>	102 No f <sup>14</sup> s <sup>2</sup>	103 Lr f <sup>14</sup> d <sup>1</sup> s <sup>2</sup>

D.2 原子半径

H 30°																	He 140°	
Li 152	Be 111.3																Ne 154°	
Na 186	Mg 160																Ar 188°	
K 232	Ca 197	Sc 162	Ti 147	V 134	Cr 128	Mn 127	Fe 126	Co 125	Ni 124	Cu 128	Zn 134	Ga 135	Ge 128 122°	As 124.8 121°	Se 116 117°	Br 114°	Kr 202°	
Rb 248	Sr 215	Y 180	Zr 160	Nb 146	Mo 139	Tc 136	Ru 134	Rh 134	Pd 137	Ag 144	Cd 148.9	In 167	Sn 151	Sb 145	Te 142 137°	I 133°	Xe 216°	
Cs 265	Ba 217.3	La 183	Hf 159	Ta 146	W 139	Re 137	Os 135	Ir 135.5	Pt 138.5	Au 144	Hg 151	Tl 175.9	Pb 175	Bi 154.7	Po 164	At	Rn 6	
Fr 270	Ra (220)	Ac 187.8																
Ce 181.8	Pr 182.4	Nd 181.4	Pm 183.4	Sm 180.4	Eu 208.4	Gd 180.4	Tb 177.3	Dy 178.1	Ho 176.2	Er 176.1	Tm 175.9	Yb 193.3	Lu 173.8					
Th 179	Pa 163	U 156	Np 155	Pu 159	Am 173	Cm 174	Bk	Cf 186	Es 186	Fm	Md	No	Lr					

摘自 Lange's Handbook of Chemistry, 15 ed. (1999), 4.30~4.34 金属半径配位数为 12; 当配位数为 8、6、4 时, 半径值要分别乘以 0.97、0.96、0.88  
· 摘自 Lange's Handbook of Chemistry, 15 ed. (1999), 4.35~4.36; 原子共价半径(单位: pm), 配位数为 4  
° 范氏半径(单位: pm)为 Bondi 数据



D.3 元素的第一电离能

H 13.598												He 24.587						
Li 5.392	Be 9.323											B 8.298	C 11.260	N 14.534	O 13.618	F 17.423	Ne 21.565	
Na 5.139	Mg 7.646											Al 5.986	Si 8.152	P 10.487	S 10.36	Cl 12.968	Ar 15.760	
K 4.341	Ca 6.113	Sc 6.562	Ti 6.828	V 6.746	Cr 6.767	Mn 7.434	Fe 7.902	Co 7.881	Ni 7.640	Cu 7.726	Zn 9.394	Ga 5.999	Ge 7.899	As 9.789	Se 9.752	Br 11.814	Kr 14.000	
Rb 4.177	Sr 5.695	Y 6.217	Zr 6.834	Nb 6.759	Mo 7.092	Tc 7.28	Ru 7.361	Rh 7.459	Pd 8.337	Ag 7.576	Cd 8.994	In 5.786	Sn 7.344	Sb 8.608	Te 9.010	I 10.451	Xe 12.130	
Cs 3.894	Ba 5.212	La 5.577	Hf 6.825	Ta 7.550	W 7.864	Re 7.834	Os 8.482	Ir 8.967	Pt 8.959	Au 9.226	Hg 10.438	Tl 6.108	Pb 7.417	Bi 7.286	Po 8.417	At 10.749	Rn 10.749	
Fr 4.073	Ra 5.278	Ac 5.17																

摘自 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82 ed. (2001~2002), 10-175~10-176  
表中数据单位为电子伏特(即  $I/\text{eV}$ ), 将其乘以 96.4846, 所得数据单位即为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D.4 主族元素第一电子亲和能

H							He
0.754593							不确定
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0.6180	不确定	0.277	1.2629	不确定	1.4611103	3.40190	不确定
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.547926	不确定	0.441	1.385	0.7465	1.385	3.61269	不确定
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.50147	0.02455	0.3	1.233	0.81	2.0202670	3.363590	不确定
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.48592	0.048	0.3	1.112	1.046	1.9708	3.059038	不确定
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			
0.471626	0.15	0.2	0.364	0.946			

表中数据单位为电子伏特(即  $E/\text{eV}$ )

摘自 CRC Handbook of Chemistry and Physics 82 ed. (2001~2002), 10-147~10-148

D.5 元素的电负性  
(L. Pauling 标度)

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57																	Ne
Na 0.93	Mg 1.31																	Ar
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.01	Se 2.55	Br 2.96	Kr	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 2.10	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89	La~Lu 1.0-1.1	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 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn	
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1																

元素电负性符号为  $\chi$

摘自 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82 ed. (2001~2002), 9-75



## D.6 金属原子化热和焓点

[illegible]

表中第一排数据为标准状态金属晶体生成气态原子的  $\Delta H_m$  (298 K) (原子化热, 单位:  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 摘自 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82 ed. (2001~2002), 9-63; 第二排数据为熔点 (单位:  $^{\circ}\text{C}$ ), 摘自相同资料的 4-132

D.7 固态单质的密度和电阻率·

Li Be		B C	
0.534	1.8477	2.340	3.513(金刚石)
8.55	4.0	1.8×10 <sup>12</sup> 1.375×10 <sup>3</sup> (石墨)	
Na Mg		Al Si P S	
0.971	1.738	2.698	2.329 1.820(P <sub>1</sub> ) 2.070(α)
4.2	4.45	2.6548	1×10 <sup>5</sup> 1×10 <sup>17</sup> (P <sub>1</sub> ) 2×10 <sup>23</sup>
K		Ga Ge As Se	
0.862	1.550	2.907	5.323 5.780(α) 4.790
6.15	3.43 61.0	27	4.6×10 <sup>5</sup> 26 1×10 <sup>5</sup>
Rb		In Sn Sb Te I	
1.532	2.540	7.310	7.310(β) 6.691 6.240 4.930
12.5	23.0	8.37	11.0(α) 39.0 4.36×10 <sup>5</sup> 1.3×10 <sup>15</sup>
(373 K)			
Cs		Au Hg	
1.873	3.594	19.320	13.546(l) 11.850 9.747
20.0	50	2.35	94.1(l) 18.0 20.648 106.8 140
Fr		Ra Ac	
		约 5	10.060
		100	

·表中每一个元素符号下,第一排为 298 K 下的密度数据,单位为 g·cm<sup>-3</sup>;第二排为 298 K 下的电阻率数据,单位为 10<sup>-9</sup>Ω·m  
摘自 John Emsley 编,李永舫译;元素手册,北京:人民教育出版社(1994,第一版),p. 225~228

## D.8 离子半径

离子	配位数	$r/\text{pm}$	离子	配位数	$r/\text{pm}$	离子	配位数	$r/\text{pm}$
$\text{F}^-$	6	133	$\text{Be}^{2+}$	4	27	$\text{Fe}^{2+}$	4	63(HS)*
$\text{Cl}^-$	6	181		6	45		6	{61(LS) 78(HS)}
$\text{Br}^-$	6	196	$\text{Mg}^{2+}$	4	57		8	92(HS)
$\text{I}^-$	6	220		6	72	$\text{Co}^{2+}$	4	56
$\text{OH}^-$	4	135		8	89		6	{65(LS) 74.5(HS)}
	6	137	$\text{Ca}^{2+}$	6	100		8	90
$\text{O}^{2-}$	2	121		8	112	$\text{Ni}^{2+}$	4(sq)	49
	6	140		10	123		6	69
	8	142		12	134	$\text{Ti}^{2+}$	6	86
$\text{S}^{2-}$	6	184	$\text{Sr}^{2+}$	6	118	$\text{Al}^{3+}$	4	39
$\text{Se}^{2-}$	6	198		8	126		5	48
$\text{Te}^{2-}$	6	221		10	136		6	54
$\text{Li}^+$	4	59		12	144	$\text{Sc}^{3+}$	6	75
	6	76	$\text{Ba}^{2+}$	6	135		8	87
$\text{Na}^+$	4	99		8	142	$\text{Y}^{3+}$	6	90
	6	102		12	161		8	102
	8	118	$\text{Ra}^{2+}$	8	148		9	108
	9	124		12	170	$\text{Ga}^{3+}$	6	47
$\text{K}^+$	12	139	$\text{Cu}^{2+}$	4(sq)	57		8	62
	4	137		6	73	$\text{In}^{3+}$	4	62
	6	138	$\text{Zn}^{2+}$	4	60		6	80
	8	151		6	74	$\text{Tl}^{3+}$	4	75
$\text{Rb}^+$	12	164		8	90		6	89
	6	152	$\text{Cd}^{2+}$	4	78		8	98
	8	161		6	95	$\text{Ti}^{3+}$	6	67
	10	166		8	110	$\text{Fe}^{3+}$	4	49(HS)
$\text{Cs}^+$	12	172	$\text{Hg}^{2+}$	2	69		6	{55(LS) 64.5(HS)}
	6	167		4	96		8	78(HS)
	8	174		6	102	$\text{Cr}^{3+}$	6	62
	10	181		8	114	$\text{Ti}^{4+}$	4	42
$\text{Cu}^+$	12	188	$\text{Pb}^{2+}$	6	119		6	61
	2	46		8	129		8	74
	4	60		10	140	$\text{Ce}^{4+}$	6	87
	6	77		12	149			
$\text{Ag}^+$	4	100	$\text{Mn}^{2+}$	4	66(HS)			
	6	115		6	{83(HS) 67(LS)}			
	8	128		8	96			
$\text{Au}^+$	6	137						
$\text{Tl}^+$	6	150						
	8	159						
	12	170						

摘自 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82 ed. (2001~2002), 12-14~12-16; 数据来源于实验测定,以  $r(\text{O}^{2-})=140\text{ pm}$ 、 $r(\text{F}^-)=133\text{ pm}$  为参照标准;还有另一种数据以  $r(\text{O}^{2-})=126\text{ pm}$ 、 $r(\text{F}^-)=119\text{ pm}$  为标准,阴离子要比表中数据小 14 pm,阳离子要大 14 pm

\* 表中括号内:sq,平面四方配位;LS,低自旋状态,HS,高自旋状态(见 14.4 节和 14.5.2 节).一些 HS 和 LS 数据摘自 Lange's 手册,15 ed. (1999)



## D.9 地壳与海水中元素的丰度

元素	地壳/(mg/kg)	海水/(mg/L)	元素	地壳/(mg/kg)	海水/(mg/L)
Ac	$5.5 \times 10^{-10}$		N	$1.9 \times 10^1$	$5 \times 10^{-1}$
Ag	$7.5 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-5}$	Na	$2.36 \times 10^4$	$1.08 \times 10^4$
Al	$8.23 \times 10^4$	$2 \times 10^{-3}$	Nb	$2.0 \times 10^1$	$1 \times 10^{-5}$
Ar	3.5	$4.5 \times 10^{-1}$	Nd	$4.15 \times 10^1$	$2.8 \times 10^{-6}$
As	1.8	$3.7 \times 10^{-3}$	Ne	$5 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-4}$
Au	$4 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-6}$	Ni	$8.4 \times 10^1$	$1.2 \times 10^{-4}$
B	$1.0 \times 10^1$	4.44	O	$4.61 \times 10^5$	$8.57 \times 10^5$
Ba	$4.25 \times 10^2$	$1.3 \times 10^{-2}$	Os	$1.5 \times 10^{-3}$	
Be	2.8	$5.6 \times 10^{-6}$	P	$1.05 \times 10^3$	$6 \times 10^{-2}$
Bi	$8.5 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-5}$	Pa	$1.4 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-11}$
Br	2.4	$6.73 \times 10^1$	Pb	$1.4 \times 10^1$	$3 \times 10^{-5}$
C	$2.00 \times 10^2$	$2.8 \times 10^1$	Pd	$1.5 \times 10^{-2}$	
Ca	$4.15 \times 10^4$	$4.12 \times 10^2$	Po	$2 \times 10^{-10}$	$1.5 \times 10^{-14}$
Cd	$1.5 \times 10^{-1}$	$1.1 \times 10^{-4}$	Pr	9.2	$6.4 \times 10^{-7}$
Ce	$6.65 \times 10^1$	$1.2 \times 10^{-6}$	Pt	$5 \times 10^{-3}$	
Cl	$1.45 \times 10^2$	$1.94 \times 10^4$	Ra	$9 \times 10^{-7}$	$8.9 \times 10^{-11}$
Co	$2.5 \times 10^1$	$2 \times 10^{-5}$	Rb	$9.0 \times 10^1$	$1.2 \times 10^{-1}$
Cr	$1.02 \times 10^2$	$3 \times 10^{-4}$	Re	$7 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-6}$
Cs	3	$3 \times 10^{-4}$	Rh	$1 \times 10^{-3}$	
Cu	$6.0 \times 10^1$	$2.5 \times 10^{-4}$	Rn	$4 \times 10^{-13}$	$6 \times 10^{-16}$
Dy	5.2	$9.1 \times 10^{-7}$	Ru	$1 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-7}$
Er	3.5	$8.7 \times 10^{-7}$	S	$3.50 \times 10^2$	$9.05 \times 10^2$
Eu	2.0	$1.3 \times 10^{-7}$	Sb	$2 \times 10^{-1}$	$2.4 \times 10^{-4}$
F	$5.85 \times 10^2$	1.3	Sc	$2.2 \times 10^1$	$6 \times 10^{-7}$
Fe	$5.63 \times 10^4$	$2 \times 10^{-3}$	Se	$5 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-4}$
Ga	$1.9 \times 10^1$	$3 \times 10^{-5}$	Si	$2.82 \times 10^5$	2.2
Gd	6.2	$7 \times 10^{-7}$	Sm	7.05	$4.5 \times 10^{-7}$
Ge	1.5	$5 \times 10^{-5}$	Sn	2.3	$4 \times 10^{-6}$
H	$1.4 \times 10^3$	$1.08 \times 10^5$	Sr	$3.70 \times 10^2$	7.9
He	$8 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-6}$	Ta	2.0	$2 \times 10^{-6}$
Hf	3.0	$7 \times 10^{-6}$	Tb	1.2	$1.4 \times 10^{-7}$
Hg	$8.5 \times 10^{-2}$	$3 \times 10^{-5}$	Te	$1 \times 10^{-3}$	
Ho	1.3	$2.2 \times 10^{-7}$	Th	9.6	$1 \times 10^{-6}$
I	$4.5 \times 10^{-1}$	$6 \times 10^{-2}$	Ti	$5.65 \times 10^3$	$1 \times 10^{-3}$
In	$2.5 \times 10^{-1}$	$2 \times 10^{-2}$	Tl	$8.5 \times 10^{-1}$	$1.9 \times 10^{-5}$
Ir	$1 \times 10^{-3}$		Tm	$5.2 \times 10^{-1}$	$1.7 \times 10^{-7}$
K	$2.09 \times 10^4$	$3.99 \times 10^2$	U	2.7	$3.2 \times 10^{-3}$
Kr	$1 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-4}$	V	$1.20 \times 10^2$	$2.5 \times 10^{-3}$
La	$3.9 \times 10^1$	$3.4 \times 10^{-6}$	W	1.25	$1 \times 10^{-4}$
Li	$2.0 \times 10^1$	$1.8 \times 10^{-1}$	Xe	$3 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$
Lu	$8 \times 10^{-1}$	$1.5 \times 10^{-7}$	Y	$3.3 \times 10^1$	$1.3 \times 10^{-5}$
Mg	$2.33 \times 10^4$	$1.29 \times 10^3$	Yb	3.2	$8.2 \times 10^{-7}$
Mn	$9.50 \times 10^2$	$2 \times 10^{-4}$	Zn	$7.0 \times 10^1$	$4.9 \times 10^{-3}$
Mo	1.2	$1 \times 10^{-2}$	Zr	$1.65 \times 10^2$	$3 \times 10^{-5}$

摘自 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82ed. (2001~2002), 14-17

# 元素名称和相对原子质量

原子序数	元素符号	名称	英文名称	相对原子质量	原子序数	元素符号	名称	英文名称	相对原子质量
1	H	氢	Hydrogen	1.007 94	41	Nb	铌	Niobium	92.906 38
2	He	氦	Helium	4.002 602	42	Mo	钼	Molybdenum	95.94
3	Li	锂	Lithium	6.941	43	Tc	锝	Technetium	(97.907)
4	Be	铍	Beryllium	9.012 182	44	Ru	钌	Ruthenium	101.07
5	B	硼	Boron	10.811	45	Rh	铑	Rhodium	102.905 50
6	C	碳	Carbon	12.010 7	46	Pd	钯	Palladium	106.42
7	N	氮	Nitrogen	14.006 7	47	Ag	银	Silver	107.868 2
8	O	氧	Oxygen	15.999 4	48	Cd	镉	Cadmium	112.411
9	F	氟	Fluorine	18.998 4032	49	In	铟	Indium	114.818
10	Ne	氖	Neon	20.179 7	50	Sn	锡	Tin	118.710
11	Na	钠	Sodium	22.989 770	51	Sb	锑	Antimony	121.760
12	Mg	镁	Magnesium	24.305 0	52	Te	碲	Tellurium	127.60
13	Al	铝	Aluminium	26.981 538	53	I	碘	Iodine	126.904 47
14	Si	硅	Silicon	28.085 5	54	Xe	氙	Xenon	131.293
15	P	磷	Phosphorus	30.973 761	55	Cs	铯	Caesium	132.905 45
16	S	硫	Sulfur	32.065	56	Ba	钡	Barium	137.327
17	Cl	氯	Chlorine	35.453	57	La	镧	Lanthanum	138.905 5
18	Ar	氩	Argon	39.948	58	Ce	铈	Cerium	140.116
19	K	钾	Potassium	39.098 3	59	Pr	镨	Praseodymium	140.907 65
20	Ca	钙	Calcium	40.078	60	Nd	钕	Neodymium	144.24
21	Sc	钪	Scandium	44.955 910	61	Pm	钷	Promethium	(144.91)
22	Ti	钛	Titanium	47.867	62	Sm	钐	Samarium	150.36
23	V	钒	Vanadium	50.941 5	63	Eu	铕	Europium	151.964
24	Cr	铬	Chromium	51.996 1	64	Gd	钆	Gadolinium	157.25
25	Mn	锰	Manganese	54.938 049	65	Tb	铽	Terbium	158.925 34
26	Fe	铁	Iron	55.845	66	Dy	镝	Dysprosium	162.500
27	Co	钴	Cobalt	58.933 200	67	Ho	钬	Holmium	164.930 32
28	Ni	镍	Nickel	58.693 4	68	Er	铒	Erbium	167.259
29	Cu	铜	Copper	63.546	69	Tm	铥	Thulium	168.934 21
30	Zn	锌	Zinc	65.409	70	Yb	镱	Ytterbium	173.04
31	Ga	镓	Gallium	69.723	71	Lu	镥	Lutetium	174.967
32	Ge	锗	Germanium	72.64	72	Hf	铪	Hafnium	178.49
33	As	砷	Arsenic	74.921 60	73	Ta	钽	Tantalum	180.947 9
34	Se	硒	Selenium	78.96	74	W	钨	Tungsten	183.84
35	Br	溴	Bromine	79.904	75	Re	铼	Rhenium	186.207
36	Kr	氪	Krypton	83.798	76	Os	锇	Osmium	190.23
37	Rb	铷	Rubidium	85.467 8	77	Ir	铱	Iridium	192.217
38	Sr	锶	Strontium	87.62	78	Pt	铂	Platinum	195.078
39	Y	钇	Yttrium	88.905 85	79	Au	金	Gold	196.966 55
40	Zr	锆	Zirconium	91.224	80	Hg	汞	Mercury	200.59

续表

原子序数	元素符号	名称	英文名称	相对原子质量	原子序数	元素符号	名称	英文名称	相对原子质量
81	Tl	铊	Thallium	204.383 3	98	Cf	锔*	Californium	(251.08)
82	Pb	铅	Lead	207.2	99	Es	镅*	Einsteinium	(252.08)
83	Bi	铋	Bismuth	208.980 38	100	Fm	镭*	Fermium	(257.10)
84	Po	钋*	Polonium	(208.98)	101	Md	钷*	Mendelevium	(258.10)
85	At	砹*	Astatine	(209.99)	102	No	镎*	Nobelium	(259.10)
86	Rn	氡*	Radon	(222.02)	103	Lr	铹*	Lawrencium	(260.11)
87	Fr	钫*	Francium	(223.02)	104	Rf	铷*	Rutherfordium	(261.11)
88	Ra	镭*	Radium	(226.03)	105	Db	铪*	Dubnium	(262.11)
89	Ac	锕*	Actinium	(227.03)	106	Sg	𬬻*	Seaborgium	(263.12)
90	Th	钍*	Thorium	232.038 1	107	Bh	𬭻*	Bohrium	(264.12)
91	Pa	镤*	Protactinium	231.035 88	108	Hs	𬬿*	Hassium	(265.13)
92	U	铀*	Uranium	238.028 91	109	Mt	𬭮*	Meitnerium	(266.13)
93	Np	镎*	Neptunium	(237.05)	110	Ds	𬬻*	Darmstadtium	(271)
94	Pu	钚*	Plutonium	(244.06)	111	Uuu	*		(272)
95	Am	镅*	Americium	(243.06)	112	Uub	*		(277)
96	Cm	锔*	Curium	(247.07)	114	Uuq	*		(289)
97	Bk	锫*	Berkelium	(247.07)	116	Uuh	*		(289)

括号内为放射性元素最长寿命同位素的相对原子质量或质量数,带\*的是放射性元素



# 索引

- Arrhenius 电离学说 68  
Arrhenius 活化能 140  
Avogadro 定律 14  
Bohr 氢原子模型 234  
Boyle 定律 10  
Bragg 方程 316  
Charles-Gay Lussac 定律 11  
Clapeyron-Clausius 方程 37  
Einstein 光子学说和光电效应 234  
Ellingham 图 416,417  
Gibbs 自由能( $G$ ) 99  
Gibbs 自由能判据 100  
Gibbs-Helmholtz 方程 103  
Heisenberg 不确定性关系 239  
Hund 规则 254  
Lewis 酸碱概念 162  
Lewis 学说 275  
Millikan 油滴实验 229  
Mohs 硬度 272  
Moseley 定律 231  
Pauli 不相容原理 254  
Planck 量子论和黑体辐射 233  
Rutherford 散射实验 229  
Schrödinger 方程与波函数 241  
Tyndall 效应 74  
d 区元素的氧化态 398  
d 区元素的配合物 401  
de Broglie 关系式 238  
ds 区和 s 区元素性质的比较 403  
f 区元素 404  
    镧系收缩 260,406  
    镧系元素 406  
    锕系元素 407  
pH 和 pH 计原理 164,216  
ppb (十亿分之一,  $10^{-9}$ ) 53  
ppm (百万分之一,  $10^{-6}$ ) 53  
p 区元素的氧化还原性 376  
p 区元素的氧化物 379  
s 区元素 369  
    通性 370  
    化学活泼性 372  
    酸碱性, 溶解性 373  
    锂铍的特殊性 374  
van der Waals 半径 304  
van der Waals 方程 26  
van't Hoff 等温式 115  
van't Hoff 方程 123  
 $\sigma$  键与  $\pi$  键 280  
螯合物 341  
饱和甘汞电极 215  
饱和溶液 53  
饱和蒸气压 35  
保温杯式量热计 79  
标准电极电势 206,485  
标准氢电极 205  
标准熵 96,477  
标准生成 Gibbs 自由能 100,477  
标准生成焓 90,92,477  
表面活性剂 73  
表面张力 43  
冰点 41  
波函数与电子云的径向分布和角度分布图 242  
波美度( $Be'$ ) 52  
玻璃电极 215  
超电势 218  
超临界流体 34  
潮解 61  
沉淀的生成和溶解, 转化 185,188,190  
臭氧空洞 457  
磁天平 291  
磁量子数 248  
催化 148  
    均相催化和非均相催化 149,150  
    催化剂的载体 150  
    催化剂的选择性和活性中心 150,151  
    催化剂中毒和再生 151

- 酶催化 152  
 底物 152  
 大分子溶液 73  
 大气的污染物和环保措施 449  
 弹式量热计 80  
 氮族元素 387  
 等径圆球的堆积 317  
 缔合胶体 74  
 点阵型式(14 种) 315  
 电池电动势 203  
 电池电动势与平衡常数 209  
 电负性 262, 329, 494  
 电负性差值与离子性百分数 329, 330  
 电极电势 204, 210  
 电离度( $\alpha$ ) 162  
 电离能 260, 492  
 电离平衡常数( $K_a$ ,  $K_b$ ) 160, 483  
 电泳 74  
 电子荷质比( $e/m$ )的测定 228  
 电子亲和能 262, 493  
 电子云径向分布图 246  
 多电子原子近似能级图 250  
 多重平衡 118  
 二氧化碳的相图 42  
 反渗透 67  
 反应级数 134  
   一级反应 134  
   半衰期 135  
   二级反应 136  
   三级反应 137  
   零级反应 138  
 反应商 120  
 反应速率常数( $k$ ) 133  
 非基元反应(复杂反应) 145  
 非晶体 332  
 沸点 37  
   沸点升高 62  
 分步沉淀 191  
   金属硫化物分步沉淀 192  
   金属氢氧化物分步沉淀 193  
 分解电势 217  
 分析化学 5  
 分子光谱 298  
 分子轨道理论 286  
 分子极性 297  
 分子间作用力, 取向力, 诱导力, 色散力 301  
 分子晶体 323  
 风化 62  
 高分子材料 445  
   塑料 446  
   纤维 447  
   橡胶 447  
 高分子化学 6  
 功( $W$ ), 体积功, 其他功 83, 84  
 共轭酸碱 159  
 共价键的方向性和饱和性 279  
 共价晶体 324  
 共振体 285  
 光的波粒二象性 237  
 光化学污染 458  
 广度量 and 强度量 87  
 硅酸盐的结构 391, 392  
 过饱和溶液 57  
 过渡态理论 143  
 过冷现象 38  
 过热现象 37  
 含氧酸的命名, 酸性, 热稳定性 379, 380, 381  
 焓 84  
 核聚变 410  
 核裂变 409  
 核衰变 408  
 恒容热效应 80  
 恒压热效应 80  
 化学 1  
 化学变化的特征 3  
 化学电源 219  
 化学反应热的测量 79  
 化学反应速率 130  
   瞬时速率 130  
   平均速率 130  
   初速率 131  
 化学键键型的变异 326, 327  
 化学平衡的移动 120, 121, 122  
 化学需氧量 453  
 环境 83  
 缓冲溶液 173

- 混乱度 96  
活度,活度系数 70  
基元反应(简单反应) 145  
几率波 240  
价层电子对互斥理论 292  
价键理论 278  
键参数 297  
键焓,键能 93  
胶束(胶团) 73  
胶体溶液 72  
角量子数 247  
金属材料——铁,铝,钛 434,435,436  
金属键理论 300  
金属晶体 320  
金属原子化热 301,495  
晶胞,晶格,点阵 313  
晶格理论 313  
晶格能 270  
晶面夹角守恒定律 312  
晶体场理论 352  
晶体场理论解释配合物的颜色 354  
晶体的缺陷 331  
晶体的特征 311  
晶体构型的变异 326,327  
晶体中正负离子的半径比 322  
晶系(7种) 314  
聚沉 75  
可逆过程 87  
冷却曲线 38  
离域  $\pi$  键 291  
离子半径 273,497  
离子的变形性 328  
离子的极化力 328  
离子键 269  
离子晶体 321  
离子强度 72  
理想气体状态方程 9,12  
两性物的酸碱性 168  
量热计常数 79,80  
临界温度( $T_c$ ),压力( $p_c$ ),体积( $V_c$ ) 33  
卤素 382  
煤的气化、液化、焦化 426,427  
煤的形成、组成和结构 425  
密堆积,最密堆积 318  
摩尔(物质的量)分数 50  
摩尔气体常数( $R$ ) 9,12  
纳米材料 443  
内能( $U$ ) 83  
能级组与周期关系 255  
能量最低原理 254  
凝固点 38  
凝固点降低 63  
浓度对电极电势的影响——Nernst 方程 211  
偶极矩 297  
配合物的磁性 349  
配合物的价键理论 348  
配合物的命名 343  
配合物的外轨型与内轨型 349  
配合物的异构现象 344  
配位化合物 337  
配位化合物的应用 363  
配位化合物的组成(中心体,配位体,配位数)  
338,339  
配位平衡的移动 358  
配位平衡及其平衡常数 356,489  
硼和铝 392,393  
碰撞理论 142  
平衡常数 111  
    实验平衡常数( $K$ ) 111  
    标准平衡常数( $K^\ominus$ ) 116  
屏蔽效应与钻穿效应 251  
气体分压定律 15  
气体分子能量分布 24  
气体分子速率分布 23  
气体分子运动论 20  
气体化合体积定律 13  
气体扩散定律 18  
气体摩尔体积的测定(外推法) 28  
氢键 304  
氢卤酸的酸性 384  
氢元素及氢化物类型 374,375  
氢原子光谱 232  
热( $Q$ ) 83  
热化学定律(Hess 定律) 88  
热化学方程式 87  
人工核反应,人工放射性 409



- 溶度积( $K_{sp}$ )和溶解度 182,184,484  
溶度积规则 185  
溶胶 72  
溶解度 53  
溶液,溶质,溶剂 49  
溶液的浓度 50  
熔点 39  
弱酸弱碱的电离平衡 165  
三相点 41  
熵(S) 96  
熵判据 99  
渗透压 64  
渗析 74  
升华 43  
生化需氧量 453  
生命中的基础物质 459  
    糖类 459  
    蛋白质 460  
    脂肪,核酸 461  
生物体内的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  464  
生物体内的  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  464  
生物体内的必需元素 463,465  
石油的分馏、裂化、重整、精制 429,430,431  
石油的形成和组成 428  
实际气体 25  
水的离子积 163  
水的相图 39,42  
水的自耦电离平衡 163  
水合氢离子 158  
水体的污染和防治 452  
顺磁性和反磁性 290  
速率方程 132  
酸碱电离理论 157  
酸碱指示剂 171  
酸碱质子理论 158  
酸碱中和反应 177  
酸雨 457  
太阳能及其光热、光电、光化学转化 432,433  
碳的同素异形体 391  
羰基化合物 403  
体积分数 51  
体系 83  
同多酸和杂多酸 40  
同离子效应 169,187  
温室效应 457  
污水的处理 456  
无机非金属功能材料 437  
    硅芯片 437  
    光导纤维 438  
    超导材料 439  
    荧光材料 441  
    磁记录材料 442  
无机化学 4  
无机物的制备 412  
物理化学 5  
物质的量浓度 51  
稀散金属 394  
稀有气体 394  
相变,相图 32  
辛烷值 430  
压缩系数 26  
盐效应 188  
氧化还原方程式配平 202  
氧化数 200  
氧族元素 385  
药物设计与化学 465  
液晶 44  
依数性 58  
阴极射线 228  
有机化学 4  
元素电势图 377  
元素基态电子构型 256,490  
元素在自然界的丰度 411  
原子半径 259,491  
原子利用率 149  
杂化轨道理论 280  
蒸发 34  
蒸气压下降 58  
质量(百)分数 50  
质量摩尔浓度 51  
质量作用定律 133  
重金属污染事件 454  
主量子数 247  
状态函数 85  
自旋量子数 248



表  
期  
周  
素  
元

[illegible]

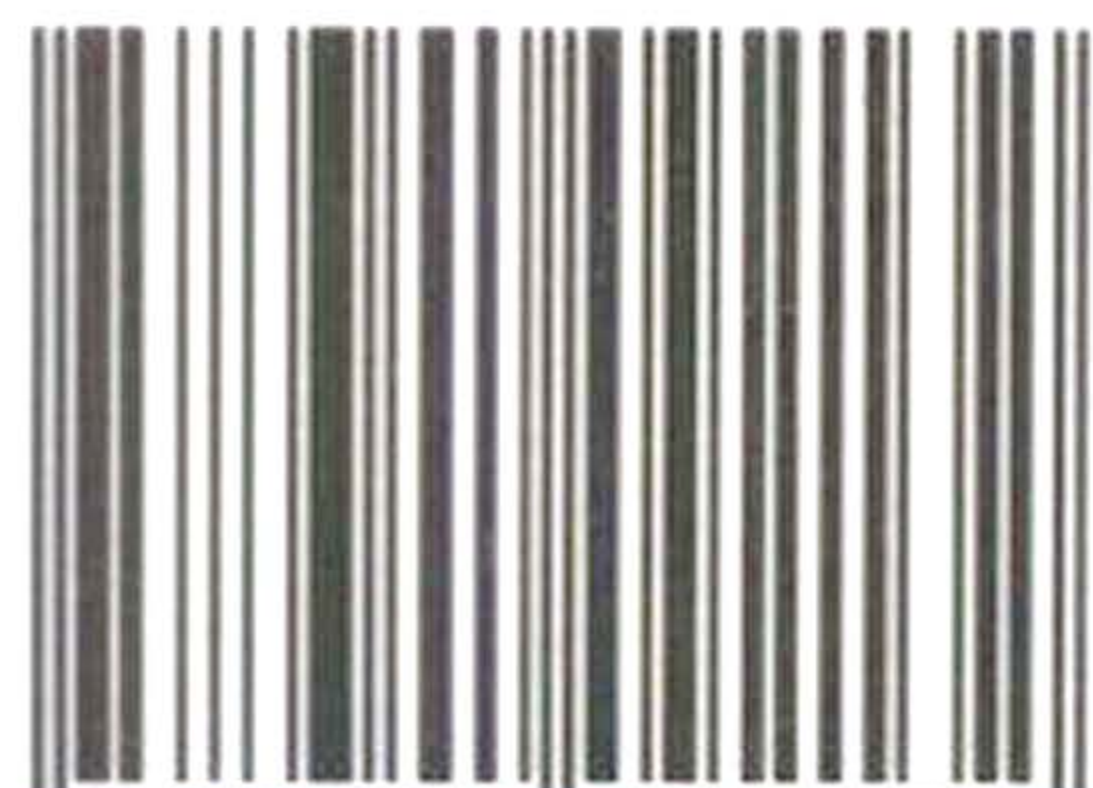


# 普通化学原理

(第3版)

- ◆ 本书是北京大学化学学院普通化学原理基础课教材，并有《普通化学原理习题解析》与之配套
- ◆ 本书第2版在1995年国家教育委员会举办的全国高等学校优秀教材评选中荣获优秀教材一等奖
- ◆ 本书第3版为普通高等教育“十五”国家级规划教材

ISBN 7-301-09213-X



责任编辑 / 赵学范  
封面设计 / 张虹

ISBN 7-301-09213-X / O · 0654  
定价：45.00元

