

## 第二版 前 言

本书的初版于 1978 年 11 月出版。几年来在一些综合大学、高等师范院校及中央电视大学教学中试用，并经理科教材编审委员会组织的教材使用交流会讨论。广大师生认为：这本“文革”后最早出版的试用教材，在高等院校化学系一年级的教学中起了一定的积极作用，同时也很关心第二版的工作。

人民教育出版社于 1980 年初就着手组织第二版的工作。经协商确定由武汉大学、吉林大学、南开大学、山东大学、兰州大学和辽宁大学承担初版的修订任务，并于 1980 年 4 月在武汉大学召开了第二版编写工作会议，着重讨论了修订工作的指导思想。同年 5 月，教育部制定了综合大学无机化学课程的教学大纲。经研究确定，第二版的指导思想为：初版的理论部分原则上不再加深，而是着重改写，俾使学生易于接受，有些内容，为了便于教学，可写得详细一些。其中化学热力学初步，则按照教学大纲的要求，单独设章；第二版修改的重点为元素部分各章，要求在介绍元素及其化合物性质等叙述性内容时，加强与理论内容的内在联系，并在有关元素各章之后设有专题总结，尝试对元素及其化合物的某些性质和反应规律从治学的角度进行分析和小结，以期在此基础上能初步培养学生综合分析和触类旁通的能力。为了使教材体系完整，第二版中补写了绪论，物质的状态，氢氧和稀有气体，水、过氧化氢和溶液以及核化学等章。将酸碱理论与电离平衡和沉淀反应两章合并为电解质溶液一章，化学反应速度和化学平衡一章改写为两章，并将络合物一章移到下册过渡元素的章节之前，还删去了周期系概观一章。第二版中各章习题，绝大部分作了更新，全书尽可能采

用国际单位制 (SI)。

1981 年 11 月在吉林大学召开了第二版初稿的审稿会,除上述六校从事修订工作的教师参加外,还邀请了北京大学严宣申副教授,厦门大学顾学民教授,东北师范大学郑汝骊教授以及黑龙江大学、广西大学等校的代表参加审稿。与会者大都来自教学第一线,结合各自的教学经验,提出了许多宝贵意见。会议决定各校对原来写的初稿再作修改,并按高等教育出版社适当压缩篇幅字数的要求,经武汉大学和吉林大学两校使用后,由武汉大学张畹蕙副教授、吉林大学曹锡章副教授、杜尧国副教授三人统一修订各校的修改稿,最后由曹锡章副教授定稿。

参加第二版编写工作的学校和教师有:武汉大学张畹蕙(第七,八,九章);吉林大学曹锡章(第十四章)、杜尧国(第十五,十六章)、刘学铭(第十三章)、屠昆岗(第十二章);南开大学姚凤仪(第一,二,五,六章)、李家植(第三,四章);山东大学蒋本杲(第二十,二十一,二十二,二十三章);兰州大学张淑民(第十八,十九章)和辽宁大学吕云阳(第十,十一,十七章)等。并请吕云阳副教授承担本书插图的绘制工作。蒋栋成为本书的责任编辑。

参加第二版修订工作的全体同志,衷心感谢全国有关兄弟院校广大师生的关怀和鼓励,感谢本书初版主持学校——武汉大学一贯的热情支持。然而,教材还必需多次锤炼,才能不断地提高质量。我们热忱地期待广大师生和读者对第二版批评和指正。

编 者

1983 年 1 月

# 编 者 的 话

## (第一版)

综合大学化学系无机化学试用教材是在一九七七年七月下旬根据党中央、国务院的有关指示和教育部有关编写教材的原则精神,由八所综合大学协商着手编写的。先由武汉大学主持召开了教材编写大纲讨论会议,制订了编写大纲,并组成了教材编写小组进行编写工作。十月下旬在武昌召开了有二十一所院校参加的初稿审查会议,又由审查会议推荐组成了定稿小组,根据审稿意见修改定稿。

编写过程中,编者结合我国社会主义革命和建设的要求,并对外国教材的情况做了一定的研究分析,努力以近代化学学科基础理论作为起点,注意贯彻精简的原则,叙述力求深入浅出。理论部分重视联系生产和科研实际,元素部分侧重基本性质、反应规律和重要应用的论述,以期学生既能正确掌握基本概念和基础理论,又能通过整个课程学习提高分析问题和解决问题的能力,并为后续课程打好基础。

本书共二十章,分上下两册出版,上册为无机化学原理部分,下册为元素部分。本书除供综合大学化学系使用外,也可供其他高等院校教学参考。各校在讲授时章节次序可酌情变动。

本书初稿由武汉大学李培森、张畹蕙、邵学俊,山东大学尹敬执,北京大学严宣申、王长富、杨骏英,南开大学廖代正、姚凤仪、郭德威,辽宁大学吕云阳和吉林大学曹锡章、刘学铭、俞国桢、王杏乔等同志执笔。由尹敬执、申泮文(山西大学)、李培森和曹锡章等同

志统一修改。最后由尹敬执、申泮文两同志定稿。

限于编者水平,本书仍有一些不足之处,如在无机化学中如何运用化学热力学理论以及加强元素与理论部分的内在联系等,都还需要在今后教学实践中逐步加以解决。

由于时间仓促,书中错误和不妥之处在所难免,请读者给予批评和指正。

《无机化学》编写组

一九七七年十二月



# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
§ 1-1 化学是研究物质变化的科学 .....	<b>1</b>
1-1 化学研究的对象与内容 .....	1
1-2 研究化学的目的 .....	3
1-3 研究化学的方法 .....	4
§ 1-2 化学发展简史 .....	<b>5</b>
2-1 古代化学 .....	5
(1) 实用和自然哲学时期(——公元前后) .....	5
(2) 炼金术、炼丹时期(公元前后——公元 1500 年) .....	6
(3) 医化学时期(公元 1500 年——1700 年) .....	7
(4) 燃素学说时期(公元 1700 年——1774 年) .....	7
2-2 近代化学的萌芽 .....	8
2-3 化学的现状 .....	8
§ 1-3 无机化学简介 .....	<b>10</b>
3-1 无机化学的研究对象和发展 .....	10
3-2 无机化学的任务 .....	11
3-3 无机化学中常用的计量单位 .....	11
<b>第二章 物质的状态</b> .....	<b>15</b>
§ 2-1 气体 .....	<b>16</b>
1-1 理想气体与实际气体 .....	16
1-2 理想气体定律 .....	16
(1) 理想气体状态方程式 .....	16
(2) 气体分压定律 .....	20
(3) 气体扩散定律 .....	22
1-3 理想气体运动方程式 .....	23

(1) 气体分子的运动情况·····	24
(2) 气体分子运动方程式·····	26
1-4 实际气体状态方程式·····	28
1-5 气体的液化(凝聚)·····	33
§ 2-2 液体 ·····	34
2-1 液体的蒸发(气化)·····	35
(1) 蒸发过程·····	35
(2) 蒸气压·····	37
(3) 蒸发热·····	39
2-2 液体的沸点·····	40
§ 2-3 固体 ·····	41
3-1 晶体与非晶体·····	41
3-2 晶体与非晶体的特性·····	42
3-3 晶体的外形(七大晶系)·····	42
3-4 晶体的内部结构·····	45
(1) 十四种晶格·····	45
(2) 晶胞·····	46
<b>第三章 原子结构</b> ·····	<b>51</b>
§ 3-1 核外电子的运动状态 ·····	51
1-1 氢原子光谱和玻尔理论·····	51
(1) 氢原子光谱·····	51
(2) 玻尔理论·····	55
1-2 微观粒子的波粒二象性 ·····	61
(1) 光的二象性·····	61
(2) 电子的波粒二象性·····	61
(3) 海森堡测不准原理·····	63
1-3 波函数和原子轨道·····	65
(1) 薛定谔方程——微粒的波动方程·····	65
(2) 波函数和原子轨道·····	68
1-4 几率密度和电子云·····	69

(1) 电子云的概念·····	69
(2) 几率密度与电子云·····	70
(3) 几率分布的几种表示法·····	73
1-5 波函数的空间图象·····	74
(1) 径向分布函数·····	75
(2) 角度分布函数·····	77
1-6 四个量子数·····	82
(1) 主量子数·····	82
(2) 角量子数·····	83
(3) 磁量子数·····	85
(4) 自旋量子数·····	86
§ 3-2 核外电子的排布和元素周期系·····	89
2-1 多电子原子的能级·····	89
(1) 鲍林的原子轨道近似能级图·····	89
(2) 屏蔽效应·····	91
(3) 钻穿效应·····	94
2-2 核外电子排布的原则·····	95
(1) 最低能量原理·····	96
(2) 保里原理·····	96
(3) 洪特规则·····	97
2-3 原子的电子层结构和元素周期系·····	100
(1) 原子的电子层结构·····	100
(2) 原子的电子层结构与元素的分区·····	107
(3) 原子的电子层结构与周期的关系·····	108
(4) 原子的电子层结构与族的关系·····	110
2-4 科顿的原子轨道能级图·····	111
§ 3-3 元素基本性质的周期性·····	115
3-1 原子半径·····	115
(1) 原子半径在族中的变化·····	116
(2) 原子半径在周期中的变化·····	118
(3) 镧系收缩·····	119

3-2	电离势	119
3-3	电子亲合势	124
3-4	元素的电负性	127
<b>第四章</b>	<b>化学键与分子结构</b>	<b>133</b>
§ 4-1	离子键理论	134
1-1	离子键的形成	134
1-2	离子键的特点	137
(1)	离子键的本质是静电作用力	137
(2)	离子键没有方向性	137
(3)	离子键没有饱和性	137
(4)	键的离子性与元素的电负性有关	138
1-3	离子的特征	139
(1)	离子的电荷	139
(2)	离子的电子层构型	140
(3)	离子半径	141
1-4	离子晶体	145
(1)	离子晶体的特性	146
(2)	离子晶体的类型	147
(3)	离子半径比与配位数、晶体构型的关系	149
1-5	晶格能	152
§ 4-2	共价键理论	155
2-1	价键理论	156
(1)	成键的原理	156
(2)	共价键的本质	157
(3)	共价键的特点	159
2-2	杂化轨道理论	164
(1)	杂化与杂化轨道的概念	165
(2)	杂化轨道的类型	166
(3)	等性杂化与不等性杂化	170
(4)	杂化轨道理论的基本要点	172

2-3 价层电子对互斥理论.....	173
(1) 价层电子对互斥理论的基本要点.....	173
(2) 判断共价分子结构的一般规则.....	177
(3) 判断共价分子结构的实例.....	178
2-4 分子轨道理论.....	180
(1) 分子轨道理论的基本要点.....	180
(2) 原子轨道线性组合的类型.....	181
(3) 原子轨道线性组合的原则.....	185
(4) 同核双原子分子的分子轨道能级图.....	187
(5) 异核双原子分子的分子轨道能级图.....	193
2-5 键参数与分子的性质.....	194
(1) 键级.....	194
(2) 键能.....	195
(3) 键长.....	197
(4) 键角.....	197
(5) 键的极性.....	198
2-6 分子晶体和原子晶体.....	200
(1) 分子晶体.....	200
(2) 原子晶体.....	201
§ 4-3 金属键理论.....	202
3-1 金属键的改性共价理论.....	202
3-2 金属键的能带理论.....	203
3-3 金属晶体.....	209
§ 4-4 分子间作用力.....	210
4-1 极性分子与非极性分子.....	210
4-2 分子间作用力(范德华力).....	213
4-3 离子的极化.....	216
(1) 离子的极化作用.....	217
(2) 离子的变形性.....	218
(3) 相互极化作用.....	219

(4) 离子极化学说在结晶化学中的应用·····	220
4-4 氢键·····	221
(1) 氢键的形成·····	221
(2) 氢键的特点·····	223
(3) 氢键对化合物性质的影响·····	225
<b>第五章 氢、氧和稀有气体</b> ·····	228
§ 5-1 氢·····	228
1-1 氢在自然界中的分布·····	228
1-2 氢的成键特征·····	229
1-3 氢的性质和用途·····	230
(1) 单质氢·····	230
(2) 原子氢·····	232
1-4 氢的制备·····	232
1-5 氢化物·····	234
(1) 离子型氢化物·····	234
(2) 分子型氢化物·····	236
(3) 金属型氢化物·····	237
1-6 氢能源·····	237
§ 5-2 氧、臭氧·····	239
2-1 氧在自然界中的分布·····	239
2-2 氧的制备和空气液化·····	240
2-3 氧的结构、性质和用途·····	241
(1) 氧的分子结构·····	241
(2) 氧的性质和用途·····	243
2-4 臭氧·····	244
(1) 臭氧的分子结构·····	244
(2) 臭氧的性质和用途·····	246
(3) 臭氧的生成和制备·····	248
2-5 氧的成键特征·····	248
2-6 氧化物·····	250

(1) 氧化物的制备方法	250
(2) 氧化物的键型	252
(3) 氧化物的熔点	253
(4) 氧化物对水的作用	253
(5) 氧化物的酸碱性	253
§ 5-3 稀有气体	254
3-1 历史的回顾	254
3-2 通性和用途	255
3-3 稀有气体在自然界的分布和从空气中分离稀有气体	257
3-4 氙的化学	259
(1) 氟化物	260
(2) 含氧化合物	261
3-5 稀有气体化合物的结构	262
(1) 杂化轨道法	263
(2) 价层电子对互斥理论	264
(3) MO 法处理氙化合物的分子结构	265
第六章 水、过氧化氢和溶液	268
§ 6-1 水	268
1-1 水在自然界中的分布	268
1-2 水的结构	269
(1) 水的结构	269
(2) 液态水的结构	270
(3) 冰的晶体结构	271
1-3 水的物理性质	272
1-4 水的状态图	274
1-5 水的化学性质	278
(1) 热分解作用	278
(2) 水合作用	278
(3) 水解作用	279
(4) 自离解作用	280

1-6 水的污染与净化·····	280
§ 6-2 过氧化氢·····	282
2-1 过氧化氢的分子结构·····	282
2-2 过氧化氢的性质和用途·····	283
2-3 过氧化氢的制备·····	285
§ 6-3 溶液·····	287
3-1 溶液浓度的表示方法·····	287
3-2 溶解度原理·····	290
(1) 温度的影响·····	291
(2) 压力的影响——亨利定律·····	291
3-3 分配定律·····	292
3-4 非电解质稀溶液的依数性·····	294
(1) 蒸气压下降——拉乌尔定律·····	294
(2) 沸点升高和凝固点下降·····	295
(3) 渗透压·····	296
(4) 依数性的应用·····	297
<b>第七章 化学热力学初步</b> ·····	<b>303</b>
§ 7-1 热力学中常用的术语·····	304
1-1 体系和环境·····	304
1-2 状态和状态函数·····	304
1-3 过程与途径·····	306
§ 7-2 热力学第一定律·····	306
2-1 能量守恒——热力学第一定律·····	306
2-2 内能·····	308
2-3 膨胀功·····	309
§ 7-3 热化学·····	311
3-1 化学反应的热效应·····	311
3-2 化学反应反应热的求得·····	314
(1) 盖斯定律·····	315



(2) 生成热(生成焓).....	316
(3) 燃烧热.....	319
(4) 从键能计算反应热.....	321
§ 7-4 化学反应的自发性.....	322
4-1 自发过程的共同特征.....	322
4-2 可逆过程.....	323
(1) 可逆过程的特征.....	323
(2) 可逆过程所吸取的热 $q_r$ 与所做的功 $w_r$ .....	326
4-3 化学反应自发性的判据.....	326
4-4 吉布斯-赫姆霍兹方程 .....	328
4-5 绝对熵和标准生成自由能.....	330
(1) 绝对熵.....	330
(2) 标准生成自由能.....	331
§ 7-5 化学热力学应用实例.....	334
5-1 判断化学反应进行的方向.....	334
5-2 指导化合物的合成.....	335
5-3 判断化合物的溶解性.....	336
5-4 判断化合物的稳定性.....	337
第八章 化学反应速度 .....	340
§ 8-1 化学反应速度的定义及其表示方法.....	340
§ 8-2 反应速度理论简介.....	343
§ 8-3 影响化学反应速度的因素.....	347
3-1 浓度对化学反应速度的影响.....	347
(1) 反应物浓度与反应速度的关系——质量作用定律.....	347
(2) 反应的分子数与反应的级数.....	352
(3) 速度常数 $k$ .....	355
3-2 温度对化学反应速度的影响.....	356
3-3 催化剂对化学反应速度的影响.....	361
(1) 均相催化.....	362

(2) 多相催化·····	369
(3) 催化剂的选择性·····	365
<b>第九章 化学平衡</b> ·····	369
§ 9-1 化学反应的可逆性和化学平衡·····	369
§ 9-2 平衡常数·····	370
2-1 质量作用定律·····	370
2-2 平衡常数与转化率·····	373
2-3 应用平衡常数关系式时的注意事项·····	376
2-4 平衡常数与反应自由能变化的关系·····	377
§ 9-3 化学平衡的移动·····	380
3-1 浓度对平衡的影响·····	380
(1) 化学反应等温式·····	380
(2) 浓度的影响·····	381
3-2 压力对平衡的影响·····	384
3-3 温度对平衡的影响·····	385✓
§ 9-4 化学反应速度和化学平衡在生产中的应用·····	387
4-1 接触法制硫酸的生产中反应速度与化学平衡的讨论·····	387
4-2 $\text{NH}_3$ 氧化法生产 $\text{HNO}_3$ 中反应速度问题的讨论·····	389
4-3 选择合理生产条件的一般原则·····	391
<b>第十章 电解质溶液</b> ·····	395
§ 10-1 强电解质溶液理论·····	396
1-1 离子氛·····	397
1-2 活度和活度系数·····	398
§ 10-2 弱酸、弱碱的电离平衡·····	402
2-1 一元弱酸、弱碱的电离平衡·····	402
(1) 电离常数和电离度·····	402
(2) 影响电离平衡的因素·····	406
2-2 水的离子积和溶液的 pH 值·····	409
(1) 水的离子积·····	409

(2) 溶液的 pH 值·····	410
(3) 酸碱指示剂·····	411
2-3 多元弱酸的电离平衡·····	413
2-4 缓冲溶液·····	419
2-5 酸碱理论的发展·····	422
(1) 酸碱质子理论·····	423
(2) 酸碱电子理论·····	425
§ 10-3 盐的水解 ·····	427
3-1 各类盐的水解·····	427
(1) 弱酸强碱盐·····	427
(2) 弱碱强酸盐·····	430
(3) 弱酸弱碱盐·····	430
(4) 多元弱酸的酸式盐的水解·····	431
3-2 影响水解的因素·····	432
(1) 盐浓度对水解的影响·····	433
(2) 温度对水解的影响·····	433
(3) 酸度对水解的影响·····	433
§ 10-4 难溶性强电解质的沉淀-溶解平衡·····	434
4-1 溶度积和溶解度·····	434
4-2 沉淀-溶解平衡的移动 ·····	441
(1) 盐效应·····	441
(2) 同离子效应·····	442
(3) 酸度的影响·····	444
(4) 分步沉淀·····	446
(5) 沉淀转化·····	448
4-3 沉淀反应的某些应用·····	449
第十一章 氧化还原反应 ·····	457
§ 11-1 基本概念 ·····	457
1-1 氧化还原反应的特征·····	457
1-2 氧化剂和还原剂·····	458

1-3 氧化还原电对·····	459
1-4 氧化还原克当量·····	460
§ 11-2 氧化还原反应方程式的配平 ·····	462
2-1 氧化数法·····	462
2-2 离子-电子法 ·····	466
§ 11-3 电极电势 ·····	469
3-1 原电池和电极电势·····	469
(1) 原电池·····	469
(2) 电极电势·····	470
(3) 标准氢电极和标准电极电势·····	471
(4) 电极的类型与原电池的表示法·····	476
3-2 电池的电动势和化学反应自由能的关系·····	479
3-3 影响电极电势的因素·····	481
§ 11-4 电极电势的应用 ·····	488
4-1 元素电势图及其应用·····	488
(1) 利用元素电势图求算某电对的未知的标准电极电势·····	489
(2) 判断歧化反应是否能够进行·····	491
4-2 求平衡常数和溶度积常数·····	492
(1) 求平衡常数·····	492
(2) 求溶度积常数·····	493
4-3 判断氧化还原反应进行的方向和进行的程度·····	494
4-4 电势-pH 图 ·····	497
§ 11-5 电解 ·····	503
5-1 原电池和电解池·····	503
5-2 电解定律·····	505
5-3 分解电压·····	506
§ 11-6 化学电源简介 ·····	509

## 附录

(一) 普通物理常数 ·····	516
------------------	-----

(二)单位和换算因数 .....	516
(三)国际原子量表(1979) .....	517
<b>元素周期表</b>	

# 第一章 绪 论

## § 1-1 化学是研究物质变化的科学

我们知道,世界是由物质所组成的,物质世界处于永恒的运动之中。自然科学是以客观存在的物质世界作为考察对象,以它的基本属性——运动作为研究的内容。

然而,世界上的物质是多种多样的,并且运动形式也是纷繁万状。那么,作为自然科学的基础学科之一的化学所研究的对象是哪个范畴的物质呢?所研究的内容又是哪种运动形式呢?

### 1-1 化学研究的对象与内容

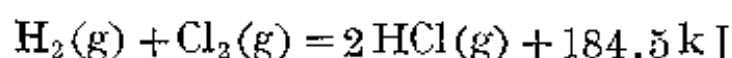
目前,人们把客观存在的物质划分为实物和场两种基本形态、化学的研究对象是实物,场不属于化学的研究范畴。就物质的构造情况来说,大至宏观的天体,小至微观的基本粒子,其间可分为若干层次。例如包括地球在内的天体作为第一个层次,那么组成天体的单质和化合物成为下一个层次,组成单质和化合物的原子、分子和离子作为再下一个层次,组成原子、分子和离子的电子、质子、中子以及其它许多种基本粒子还可构成一个层次。在物质构造的这些层次中,仅有某些基本粒子(如光子等)属于场这种物质形态,而包括其余基本粒子在内的所有层次的物质皆属实物。就化学来说,其研究对象只局限在原子、分子和离子这一层次上的实物(也常称之为物质,但应与哲学上的物质概念区别开)。

另外,物质的运动包含有多种形式,例如机械运动、物理运动、化学运动、生物运动和社会运动等等。化学的研究内容仅限于研

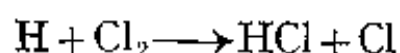
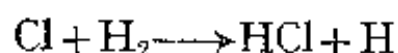
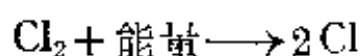
究物质的化学运动即化学变化。在化学变化过程中,分子、原子或离子因核外电子运动状态的改变而发生分解和化合,同时常伴有物理变化(如光、热、电等)。因此在研究物质的化学变化的同时,必须注意研究相关的物理变化。在化学变化以后,物质的组成发生了改变,也就是说由原物质变成了新物质,但不涉及新元素的生成,即不涉及原子核的改变。

由于物质的化学变化基于物质的化学性质,而化学性质又同物质的组成和结构密切相关,所以物质的组成、结构和性质必然成为化学研究的内容。不仅如此,物质的化学变化还必然同外界条件有关,因而研究物质的化学变化一定同时要研究变化发生的外界条件。

我们以大家在中学时就熟知的下述反应为例来进行说明:



这个反应是工业上赖以生产盐酸的方法,先使氢气在氯气中燃烧生成氯化氢气体,然后使后者溶于水即成盐酸。经过研究知道在燃烧过程中, $\text{H}_2$ 分子和 $\text{Cl}_2$ 分子发生电子的转移和分子分解成原子以及原子间的重新化合,反应结果生成了新的物质—— $\text{HCl}$ 。并且知道这一反应过程是一种连锁反应:



如此循环往复,不断反应,直至反应完毕。从反应式可知此反应虽最终是一种放热反应,但在常温下并不进行,必须先经预加热或光照才能触发反应,这就是变化进行所需的外界条件,它与 $\text{Cl}_2$ 分子分解成 $\text{Cl}$ 原子需要能量有关,因 $\text{Cl}$ 原子生成后连锁反应才能不断往复进行。在反应过程中,氢呈还原性,氯呈氧化性,它们之间的电子转移关系以及与原子结构的关系在中学已明确介绍,在此

不再赘述。

综上所述,可以认为化学是一门在原子、分子或离子层次上研究物质的组成、结构、性质、变化及其内在联系和外界变化条件的科学。简而言之,化学是研究物质变化的科学。

## 1-2 研究化学的目的

人所共知,人类社会赖以存在和发展的基础是物质资料的生产。而自然界中的物质,有些可直接为人们所利用,象石油、煤等可直接用作燃料;有些则需经过加工处理,才能变成直接有用的物质,例如铁矿石只有经过冶炼才能成为用途极广的钢铁;即使有些可直接为人所用的自然资源,经过一定的加工处理,也可以变成其它有用的物质,例如对石油进行不同方法的处理便可得到极为有用的合成纤维或塑料等等。这些从自然资源中提取有用物质的加工处理方法,就是化学的方法。因此,人们研究化学的最终目的就在于通过认识物质化学变化的规律,去指导化学工业生产,以便从自然资源中提取或合成对人类有用的物质产品,为人类造福。

可以想象,化学对人类的生存和社会的发展,该有多么重大的意义!如果不对自然水加以纯化,如果不施用化肥和农药以增产粮食,如果不冶炼矿石以获取大量的金属,如果不从自然资源中提取千万种纯物质,如果不合成出自然界中所没有的许多新物质,如果……,那么,人类社会的发展将不堪设想。相反,正是由于有了化学的发展,加上其它科学的发展,人类社会才发展到今天这个地步。

显然,在我国进行社会主义的四个现代化的建设中,化学将发挥其应有的作用。在实现农业现代化的过程中,对化肥和农药的品种质量和数量将提出更高的要求。在实现工业现代化的过程中,冶金工业需要的大量黑色金属、有色金属和稀有金属,轻纺工业需要的合成纤维、合成橡胶、塑料、染料、药物以及其它工业所需



要的各种性能的合成材料，都迫切要求化学和化学工业的发展和配合。在实现国防现代化的过程中，要求化学工作者能够提供各种特殊性能的金属、合金、合成材料、弹药等，以制造新式武器。在实现科学技术现代化的过程中，其它科学的发展，如生物学、医学等，一些近代技术的发展，如半导体、激光、原子能、航空航天等，都要求化学科学和化学工业的协同发展。

在我国，发展生产的根本目的在于满足广大人民群众日益增长的物质生活和精神生活的需要。随着国民经济的发展，尤其是农业和轻工业的发展，必然会大大提高人民的物质生活水平，并为丰富人民的精神生活提供更多更好的物质保证。因此，化学在提高人民的物质生活水平和满足人民的精神生活需要方面必将起着重大的作用。

### 1-3 研究化学的方法

我们知道，实践是认识世界的基础，是衡量真理的最高标准。毫无疑问，人们要想认识物质世界，必须实践。物质世界中千变万化的化学现象都是通过化学实验观察到的，而化学科学中的一些学说和定律，既是在实验的基础上经综合、归纳而得到，也是在实验的鉴别中修正、发展而成熟。可见实验在化学发展中具有特殊的重要作用，从这个意义上说，人们把化学科学看成是一门实验性科学。对于从事化学研究工作的人员来说，不论是搞应用化学的，还是搞理论化学的，都应该高度重视化学实验，否则将无法正确认识化学世界。显然，我们强调实验的重要性，并不否认理论的作用，相反，必须高度重视理论对于实践的指导作用，因为有了正确理论的指导，我们就可以迅速并且正确地完成所研究的课题。化学的发展过程明白地体现出了理论的指导作用，由于化学中基本定律的建立，物质结构理论的完善，从19世纪以来，化学的发展在理论的指导下突飞猛进。但是就化学发展现状来看，理论落在后面，

远远不足以用来认识实践和指导实践, 因此努力发展化学理论是摆在化学工作者面前的一项重要任务。所以, 实践、认识、再实践、再认识是我们研究化学的正确途径。

此外, 抓主要矛盾是解决一切复杂问题的一个关键; 研究化学问题也不例外。各种化学模型的建立以及各种化学反应最优条件的研究, 无一不从抓主要矛盾入手。抓住了主要矛盾, 我们就抓到了事物的本质, 问题就能迎刃而解。所以《实践论》、《矛盾论》是一切化学工作者必须熟知的, 并依此来研究化学问题。

## § 1-2 化学发展简史

恩格斯说过: “科学的发生和发展进程, 归根到底是由生产所决定的。” 化学正象其它科学一样, 是人类实际活动的产物。

### 2-1 古代化学

(1) 实用和自然哲学时期(——公元前后);

在以石器进行狩猎的原始社会中, 人类第一个化学上的发明就是火, 火大概发明在公元前五十万年。

约在公元前三千年左右, 世界上开始了奴隶社会时期, 在这段时期中, 在化学发展上是以实用化学工艺为特征的所谓“实用时期”, 这个时期一直延续到公元前后。在这段时期中, 埃及人已会从铁矿石炼铁, 制造有色玻璃, 鞣制皮革, 从植物中提取药物、染料和香料, 制造陶器等等。在印度和中国, 化学工艺的发展比埃及还要早一些。我国铜的冶炼技术发展很早, 约开始于公元前 2500—2000 年, 从安阳殷墟发掘出的殷代青铜器来看, 铸件异常精美, 技术很高, 是用孔雀石和木炭来冶炼的, 所含铜、锡、铅之比为 79~96:20~2:0~2.5。我国两汉时(公元前一世纪)发明了造纸术。

在这个时期中积累了不少零星的化学知识, 还不能构成一门科学, 不过已给某些人构成了思考宇宙结构和物质问题的基础, 并

提出过一些看法。关于宇宙的结构问题，最早的见解是我国商末（约公元前 1140 年）出现在“易经”中的“八卦”和“五行”学说，这些朴素的学说后来被人们所神化而失去了好的作用。比中国约晚 300 余年，古希腊才出现各种有关宇宙构造的思想，直到公元前五世纪，安培多克尔（Empedocles）指出宇宙是由水、火、气、土四种原质所构成的。公元前四世纪亚里斯多德（Aristotle）在“发生和消灭”一书中说：“将四种‘原性’——热、冷、干、湿成对地组合起来便可得出安培多克尔的四‘原质’，物质的多样性全靠这些‘原性’的不同比例的结合”。根据亚里斯多德的看法，如果把“原性”取出或放入，“原质”就可相互转化，因此创造各种物质的技术就在于把几种固定的性质结合起来。这种错误的哲学思想整整支配了人们长达二千年之久，使化学走上了炼金、炼丹的歧途。

## （2）炼金术、炼丹时期（公元前后—公元 1500 年）：

这段化学发展时期相应于封建社会发展时期，这个时期最早出现于中国。由于中国封建主的贪得无厌，梦想长生，促使许多道家用化学方法去炼“丹”（即今日之  $Pb_3O_4$  和  $HgS$ ），公元二世纪（东汉）魏伯阳著有“周易参同契”一书，这部书是世界上现存最古老的炼丹术文献。公元四世纪（东晋）葛洪著有“抱朴子内篇”20 卷是一部炼丹术巨著，他发现了反应的可逆性（ $HgS$ ,  $Hg$  和  $Pb_3O_4$ ,  $Pb$  间互变）以及金属间的取代（铁和铜盐）。

阿拉伯的炼丹术比中国晚 500 年左右才开始，他们具有相同的哲学思想，都是以“性质”为主，好似“性质”主宰“物质”而不是“物质”具有“性质”。欧洲也这样，梦想制备出一种性质完美的“哲人石”，然后用它与别的物质一接触，此物质即可变成黄金。当时的社会是黄金愈多愈好，因为黄金是当时支付一切的唯一手段。

在这段时期中，化学走入了歧途，但也积累了更多的化学知识，提高了实验技术，制作了许多操作器皿。

### (3) 医化学时期(公元 1500—1700 年):

在 16 世纪初期,欧洲的生产力发展较快,突破了封建制度开始了资本主义工业的发展,商业的兴盛和生活本身所提出的一系列新要求如医治疾病等,迫使化学走上正路。另一方面炼金、炼丹家作了千年以上的努力也是徒劳甚至丧失生命,因而逐渐放弃这项试验,这首先在西方宣告结束,而中国是在宋代以后才没人再搞。

以炼金术改革者而出现的有巴拉塞尔斯(Paracelsus)和阿格利柯拉(Agricola)。巴拉塞尔斯写道:“化学的目的并不是为了制造金子和银子,而是为了制造药剂”。当时用化学方法制成了许多药剂(主要是无机物),成功地医治了一系列疾病,促使许多医生加入这一队伍,推动了化学的发展。阿格利柯拉则总结了那时的采矿和冶金技术,著成一本巨著“论金属”。

我国明代医药化学家、医生李时珍著有一药理学巨著“本草纲目”(1590 年),书中列有中药材、矿物 1000 多种并附有制备方法,性质介绍。明代的宋应星也象阿格利柯拉一样,总结了我国的工业技术,著有“天工开物”(1639 年)一书。

### (4) 燃素学说时期(公元 1700—1774 年):

由于和化学联系最密切的在当时除药物外就是冶金了,所以人们的注意力指向了燃烧反应。1700 年左右史塔尔(Stahl)提出了一种燃素学说,他认为任何能燃烧的物体里都含有一种名叫燃素的物质。当物质燃烧时,该物质就失去燃素,若在矿石中加入含有燃素的物质(如煤),就可以得到金属。在某种程度上统一说明了当时所积累的几乎全部实验材料。此学说的主要功绩是彻底清除了亚里斯多德的“原性”学说,但是本身却存在着致命的困难:所有被氧化的金属总是比未氧化前要重些,这和预期的适相反,企图使燃素具有“负重量”来说明,这显然是太不可信了。最后不得不宣告燃素理论之失败而迎来了新的拉瓦锡的氧化理论(Lavoisier,

1774 年)。通过实验证实燃烧并不是放出燃素,恰恰相反,是燃烧物质和空气中的氧所起的化合反应,近代化学由此萌芽。

## 2-2 近代化学的萌芽

从 1661 年波义耳(Boyle)发表他的名著“怀疑派的化学家”起一直到 1869 年门捷列夫(Менделеев)建立元素周期系为止这一段前后约 200 年的时间,可以作为近代化学由萌芽发展到比较成熟的过程。

近代化学时期的到来首先要归功于天平的使用,它使化学的研究进入定量阶段,这样才出现了一系列的基本定律和原子分子学说,如 1748 年罗蒙诺索夫(Ломоносов)的质量不灭定律;1774 年拉瓦锡的氧化理论;18 世纪末叶普劳斯特(Proust)的定比定律;1803 年开始由道尔顿(Dalton)建立的倍比定律,当量定律,原子学说,相对原子量概念;1808 年盖·吕萨克(Gay-Lussac)的气体简比定律;1811 年亚佛加德罗(Avogadro)的定律和分子概念,使化学成为一门科学。

1869 年门捷列夫把当时已知的 60 多种元素按原子量和化学性质之间的递变规律排列起来,组成了一个元素周期系并找出了它们的规律——元素周期律,使化学科学提高到了辩证唯物主义的高度,充分体现了从量变到质变的客观规律。

## 2-3 化学的现状

由于物理学在 19 世纪末叶到 20 世纪初获得了一系列的新发现(如电子、原子核、放射性等)以及量子力学的出现,使物质结构理论大大地向前发展了一步,使化学在加深微观认识的基础上弄清了许多化合物的性能与结构的关系,给无机物和有机物的合成提供了指导作用,特别是合成出的有机物数量急剧上升。20 世纪以来,随着实验技术的精密,化学知识愈来愈丰富和精确,反应的能量问题、方向问题、机理问题都得到了深入广泛的研究,从而进

一步促进了理论的发展。

化学发展到这个阶段,研究领域相当广泛,已不是每个化学家所能全面涉猎的,有必要进一步专业化。化学最早被划分为二个分支学科(无机化学和有机化学),后又划分为四个分支学科,即以研究碳氢化合物及其衍生物为对象的有机化学,以研究所有元素及其化合物(除了碳氢化合物及其衍生物)为对象的无机化学,以研究物质化学组成的鉴定方法及其原理为内容的分析化学,以应用物理测量方法和数学处理方法研究物质及其反应,以寻求化学性质跟物理性质间本质联系的普遍规律为内容的物理化学。

由于化学研究工作的发展,化学知识的广泛应用,以及不同学科领域的互相渗透,化学科学又进一步划分出了许多分支学科,例如高分子化学、放射化学、地球化学、工业化学、农业化学、环境化学、生物化学等。

近代化学传入中国的时间是在19世纪中叶。1855年上海出版了一本由英国医生合信(Hopson)所著的“博物新编”,共三集,在第一集里介绍了化学知识。应该看到近代化学之传入我国是鸦片战争的产物。我国近代化学的启蒙者——徐寿在1867—1884年期间译出了好几部化学书籍,有“化学鉴源”(即无机及有机化学),“化学考质”(即定性分析化学)和“化学求数”(即定量分析化学)等,他还在格致书院里建立了化学实验室。

在半封建半殖民地的旧中国,化学科学当然得不到很好的发展,只是与药物工业、轻工业有关的有机化学稍有一点基础。

1949年全国解放后,党为了大力发展科学事业,相继成立了好几个有关化学方面的专业研究所,在院系调整后的所有综合大学成立了化学系,这样就为培养一支宏大的化学科学力量打下了基础。三十多年来,我们取得了很多化学科研成果。唐敖庆等老一辈化学家在分子结构的理论工作方面取得了国际水平的研究成

果。科学院和北京大学合作的具有生物活性的胰岛素的合成是具有国际水平的，它标志着我国的结构化学水平和精密有机合成水平的领先地位。原子弹、氢弹的研制成功说明我国核物理、核化学、材料科学的发展已赶上国际水平。洲际导弹、地球卫星的发射成功是离不开高能燃料、耐热材料、半导体材料的发展的。在这里我们只能略举一二。但在总体上说还应看到我国科学的发展还是落后的，必须加倍努力赶上去。

## § 1-3 无机化学简介

### 3-1 无机化学的研究对象和发展

无机化学是化学科学中发展最早的一个分支学科。它承担着研究所有元素的单质和化合物(碳氢化合物及其衍生物除外)的组成、结构、性质和反应的重大任务。

由 18 世纪后半叶到 19 世纪初期在无机化学形成一门独立的化学分支学科以前，可以讲一部化学发展史，也就是无机化学发展史，回顾一下前面所讲的内容是不难理解的。随着有机工业的发展，有机化学得到了蓬勃发展，相形之下，在 19 世纪中叶以后，无机化学处于停滞落后的状态。20 世纪四十年代以来，由于原子能工业、电子工业、宇航、激光等新兴工业和尖端科学技术的发展；对有特殊性能的无机材料的需求日益增多，无机化学又重新得到很快的发展。特别是结构理论的发展(化学键、络合物)和现代物理方法的引入，使人们对无机物的结构和变化规律有了比较系统的认识，积累了丰富的热力学和动力学数据。在这个基础上建立了大规模的无机工业体系，工业发展和科学发展相互促进，无机化学开始“复兴”。

当前，无机化学和其它化学分支一样，正从基本上是描述性的科学向推理性的科学过渡，从定性向定量过渡，从宏观向微观深

入,一个比较完整的、理论化的,定量化的和微观化的现代无机化学新体系正在迅速地建立起来。

鉴于无机化学本身的发展,它又被精细地划分为许多分支,例如普通元素化学、稀有元素化学、稀土元素化学、配位化学(即络合物化学)、金属间化合物化学、无机高分子化学、无机合成化学、同位素化学等;同时,无机化学又同其它学科相互渗透,产生了不少新的边缘学科,例如生物无机化学、固体无机化学、金属有机化学、金属酶化学等。

### 3-2 无机化学的任务

从目前情况来看,以石油化学工业为基础的有机合成材料的发展仍会保持一段时间,但有机合成材料在强度和耐热性能方面远不如无机合成材料,而后者更具有前者所不可能具有的某些特种性能,因此发展特种需要的无机材料的趋势日益明显。因此发展无机合成化学是无机化学的重要任务。

不少稀有元素在达到高纯度或形成某些化合物(例如金属与非金属间化合物以及金属间化合物)时具有独特的优良性能,从而为尖端技术提供所必须的材料。所以发展稀有元素化学是一项具有战略意义的任务。我国稀土金属储量丰富,必将大力发展稀土元素化学。

无机化学的另一重要任务是发展配位化学。人们日益发现,自然界中的化合物大都以配合物形式存在,并且在价键理论的发展、金属的分离,分析和提取、化工合成的催化、电镀、鞣革、生理作用等方面都有着广泛的应用,所以我们必须加强对配位化学的研究。

### 3-3 无机化学中常用的计量单位

我们知道,物质的性质常用一些物理量去描述。而对那些物理量就存在一个计量的问题。所谓计量,就是用一种公认的已知



量去和一个暂时的未知量进行比较。长期以来，计量物理量的单位五花八门。例如，长度单位有米、厘米、毫米、埃等，也有丈、尺、寸等，还有公里，海里等；质量单位有千克、克、毫克等，也有斤、两、钱等；压力单位有大气压，毫米汞柱，毫米水柱，公斤·米<sup>-2</sup>等。在计量工作中，不仅同一物理量的计量单位很不统一，就是这些计量单位所归属的单位制也不相同。因此，计量单位的使用比较混乱。有鉴于此，完全有必要把计量单位统一起来。为此，国际计量大会在米制的基础上制订并推荐使用一种叫做国际单位制（SI）的计量单位制。它将七个彼此独立的物理量（长度、质量、时间、电流强

表 1-1 无机化学中常用的基本单位

量	单位名称	单 位 符 号	
		国 际	中 文
长 度	米	m	米
质 量	千克(公斤)	kg	千克(公斤)
时 间	秒	s	秒
电 流	安 培	A	安
热力学温度	开尔文	K	开
物 质 的 量	摩 尔	mol	摩

表 1-2 无机化学中常用的导出单位

量	单位名称	单 位 符 号		用国际制基本单位表示的关系式
		中 文	国 际	
频 率	赫 兹	赫	Hz	s <sup>-1</sup>
压力(压强)、应力	帕 斯 卡	帕	Pa	m <sup>-1</sup> ·kg·s <sup>-2</sup>
能、功、热量	焦 耳	焦	J	m <sup>2</sup> ·kg·s <sup>-2</sup>
电量、电荷	库 仑	库	C	S·A
电位、电压、电动势	伏 特	伏	V	m <sup>2</sup> ·kg·s <sup>-2</sup> ·A <sup>-1</sup>
摄氏温度	摄 氏 度		°C	K
体 积	立 方 米	米 <sup>3</sup>	m <sup>3</sup>	
密 度	千克每立方米	千克/米 <sup>3</sup>	kg·m <sup>-3</sup>	
(物质的量)浓度	摩尔每立方米	摩/米 <sup>3</sup>	mol·m <sup>-3</sup>	

度、热力学温度、物质的量和光强度)及其单位作为基本物理量、基本单位。由此导出其它物理量和单位,称为导出物理量、导出单位。表 1-1、表 1-2 是无机化学中常用的基本单位和导出单位。

对于 SI 单位的分数或倍数,国际计量大会审定了十六个词头来表示,现列于表 1-3 中。

表 1-3 常用国际单位制词头(八个)

因 数	词 头 名 称		符 号
	原文(法)	中 文	
$10^3$	kilo	千	k
$10^2$	hecto	百	h
$10^1$	deca	十	da
$10^{-1}$	deci	分	d
$10^{-2}$	centi	厘	c
$10^{-3}$	milli	毫	m
$10^{-6}$	micro	微	$\mu$
$10^{-9}$	nano	纳	n

目前,国际单位制正在世界各国推广。我国现已成立国际单位制推行委员会,并于新近颁发了《中华人民共和国计量单位名称与符号方案(试行)》,要求全国试行。考虑到现实情况,目前仍允许部分通用单位与国际单位制并用,同时还有 12 个单位暂时允许与国际单位制并用。关于这些与国际单位制并用的通用单位,请参阅有关手册。

在国际单位制中,有一个基本物理量(即物质的量)及其单位(即摩尔)是通用单位制中所没有而为国际计量大会新增加的,有必要作进一步说明。

“物质的量”(Amount of substance)是经 1971 年第十四届国际计量大会通过而增添的基本物理量。它同长度、质量、时间等一样,是用来描述物质性质的一种物理量。

同其它物理量都有度量各自的单位一样,“物质的量”也有计

量单位。在国际单位制中，其计量单位被规定为摩尔(mole)。按照国际计量委员会提出的定义：“摩尔是一系统的物质的量，该系统中所含的基本原体(Elementary entities)的数目与 0.012 千克碳-12 的原子数目相等”，“在使用摩尔时，基本原体应予指明，它可以是原子、分子、离子、电子以及其它粒子，或这些粒子的特定组合体”。由此定义可知：“摩尔”是用来表示“物质的量”的数量单位；如果某个物系中所含基本原体的数目与 0.012 千克碳-12(或写作  $^{12}\text{C}$ ) 的原子数目相等时，则该物质的量就是 1 摩尔。已知 0.012 千克  $^{12}\text{C}$  或 12 克  $^{12}\text{C}$  中有  $6.022 \times 10^{23}$  个  $^{12}\text{C}$  原子。而  $6.022 \times 10^{23}$  这个数字正是阿佛加德罗常数( $N_0$ )。所以，对于摩尔的含义，我们也可作这样的说明：如果某物系中所含基本原体的数目为阿佛加德罗常数个时，则该物系中物质的量就是 1 摩尔；如果某物系中所含基本原体的数目为阿佛加德罗常数的若干倍时，则该物系中物质的量就是若干摩尔。换言之， $n$  摩尔任何物质都是  $nN_0$  个该物质微粒的集合体。例如，1 摩尔  $\text{H}_2$  含有  $N_0$  个  $\text{H}_2$  分子；0.5 摩尔  $\text{H}^+$  离子含有  $N_0/2$  个  $\text{H}^+$  离子；3 摩尔电子含有  $3N_0$  个电子；等等。

根据上述讨论，可以认为：“物质的量”是以阿佛加德罗常数为计数单位、用来表示物质中基本原体数目的物理量；而摩尔则是用来量度物质中基本原体数目的计量单位。

必须指出：摩尔是一个数量单位，而不是质量单位；在国际单位制中，物质的质量是以千克来度量的。

按照摩尔的上述定义，1 摩尔物质的质量我们可称之为物质的摩尔质量。用符号  $M$  表示，其单位常用  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  表示。据此，任何元素原子的摩尔质量在数值上等于其原子量，任何分子的摩尔质量在数值上等于其分子量。例如氧原子的摩尔质量为  $16\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，氧分子的摩尔质量为  $32\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

## 第二章 物质的状态

一般说来,物质可以存在四种不同的物理聚集状态,即气态、液态、固态和等离子态,而且,物质处于什么状态与外界条件密切相关。在通常的压力和温度的条件下,物质主要呈现气态、液态或固态。

气体的基本特征就是它的无限膨胀性。不管容器的形状,大小如何,即使极少量的气体也能够均匀地充满这整个容器。气体又具有无限掺混性,不论几种气体都可以依照任何比例混合成均匀的混溶体(起化学变化者除外)。温度、压力等环境条件对气体体积的影响非常灵敏。

液体的形状虽也随所盛容器的形状而变,但其体积恒定。温度、压力等环境条件对其体积的影响不大。

固体的形状和体积都是一定的,温度、压力对其体积的影响甚微。

三者界面、密度、分子间距离、分子间吸引力、分子运动情况等方面也是互有差别的。物质三态中以气体的性质最为简单,固体次之,液体最为复杂,目前人们对液体的认识最差一些。

对任何物质来说,当改变外界条件时,其存在状态可以发生变化;而物质状态的变化,通常被认为是物理变化。例如一杯水在普通的温度和压力下是液体,但在高温时就变成水蒸气,而在低温下又可以凝结成冰。可以说物质的聚集状态是温度、压力的函数。

虽然物质所处的状态系物理聚集态,但它对物质的化学行为是有影响的;尽管物质状态的变化系物理变化,但常与化学变化相

伴而发生。因此,对化学工作者来说,研究物质的状态是必要的。大量事实表明:人们对物质各种聚集态内在规律的认识,不仅说明了许多物理现象,而且解决了众多的化学问题。对此,我们将在今后的学习中逐渐有所了解,加深认识。

## § 2-1 气 体

### 1-1 理想气体与实际气体

我们假设有一种气体,它的分子只是一个几何点,只有位置而无体积,并且这种气体的分子之间没有相互吸引力,这种气体我们称之为理想气体。当然在实际中它是不存在的,我们所遇到的气体都是实际气体,因为分子本身占有一定的体积,分子与分子之间有相互吸引力。

理想气体只是一种人为的气体模型,建立这种模型是为了简化问题,找出一个标准,用来衡量实际情况,从中修正。这种研究实际气体的方法是一种科学研究方法,在别的问题研究中也同样可以采用。

根据研究结果,知道低压、高温条件下的实际气体性质非常接近于理想气体性质,因为这时的分子间距离甚大,容积远远超过分子本身所占的体积,因而分子本身所占的体积可相对忽略,而分子间吸引力,即分子间相互作用也因分子间距离大,其相互作用的能量,相对于分子自身能量也可忽略。此时,我们甚至就可直接利用适用于理想气体的一些定律来处理实际气体而不必加以修正。

### 1-2 理想气体定律

#### (1) 理想气体状态方程式

理想气体状态方程式是大家比较熟悉的,它是一个用来描述气体四个基本性质之间关系的方程式。通常的表达式为:

$$PV = nRT \quad (2-1)$$

式中  $P$  是气体压力,  $V$  是气体体积,  $n$  是气体摩尔数,  $T$  是以开尔文 (Kelvin) 温标表示的气体的绝对温度,  $R$  是气体通用常数。现将它们所采用的单位和  $R$  的值列表汇集于下面。

表 2-1  $R$  的单位及值

单位制	$P$	$V$	$n$	$T$	$R$	
通用单位制	atm	l	mol	K	0.08206	$\frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
	mmHg	ml	mol	K	$6.236 \times 10^4$	$\frac{\text{mmHg} \cdot \text{ml}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
国际单位制	Pa	m <sup>3</sup>	mol	K	8.314	$\frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
	kPa	dm <sup>3</sup>	mol	K	8.314	$\frac{\text{kPa} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

$$(1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa})$$

理想气体状态方程式是由波义耳 (Boyle) 定律、查理 (Charles) 定律和阿佛加德罗 (Avogadro) 定律合并组成的一个方程, 因此, 它是从实验中总结出的经验定律, 这一部分内容已经在中学时学过, 这里就不再重复, 仅用数例讨论该方程式的应用情况。

理想气体状态方程式也可表示为另一些形式:

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad (2-2)$$

$$P = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{M} = \frac{dRT}{M}$$

$$\frac{d}{P} = \frac{M}{RT} \quad (2-3)$$

根据式 2-1, 2-2, 2-3, 在已知三个变量的条件下, 就可以求出第四个变量。

例 1 在容积为 10.0 l 的真空钢瓶内充入氯气, 当温度为

15°C时, 测得瓶内气体的压力为 99.5 atm。试计算钢瓶内氯气的质量, 以公斤表示。

解: 
$$m = \frac{MPV}{RT}$$
$$= \frac{71.0 \times 99.5 \times 10.0}{0.0821 \times 288 \times 1000} = 2.99 \text{ kg}$$

例 2 在 100°C 和 100 千帕压力下,  $\text{UF}_6$  (最重的一种气态物质) 的密度是多少? 比氢气重多少倍?

解: 
$$d = \frac{PM}{RT}$$
$$d_{\text{UF}_6} = \frac{100 \times 352}{8.314 \times 373} = 11.4 \text{ g/dm}^3$$
$$d_{\text{H}_2} = \frac{100 \times 2.016}{8.314 \times 373} = 0.0650 \text{ g/dm}^3$$
$$\text{UF}_6 \text{ 比 H}_2 \text{ 重 } \frac{11.4}{0.0650} = 175 \text{ 倍。}$$

例 3 利用蒸气密度法(杜马法)测定某种易挥发成蒸气的液体的分子量。操作过程是先使一盛有某种液体的瓶子浸泡在温度高于其沸点的其它液体中以间接加热, 待液体完全蒸发后封住瓶口, 取出瓶子并冷却, 称量。最后设法测量瓶子的体积, 据此就可求出该液体的分子量(近似值)。已知某次实验的数据如下, 求出该液体的分子量:

室温 15.5°C	水浴温度 100°C
瓶子 + 空气重	23.449 g
瓶子 + 蒸气重	23.720 g
瓶子 + 水重	201.5 g
压力	759.0 mmHg

$$\text{解: 瓶子体积} = \frac{201.5 - 23.449}{1} = 178.1 \text{ ml}$$

$$\begin{aligned} \text{瓶内空气重} &= \frac{178.1}{1000} \times 1.293 \times \frac{273.1}{288.5} \times \frac{759.0}{760.0} \\ &= 0.2176 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{瓶子蒸气重} &= 23.720 - (23.449 - 0.2176) \\ &= 0.489 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\therefore \begin{array}{l} \text{液体的分子量即} \\ \text{蒸气的分子量} \end{array} = \frac{0.489 \times 0.0821 \times 373}{\frac{759}{760} \times \frac{178}{1000}} = 84.2$$

假如蒸气分子有缔合现象时，此法是否适用？为什么此法所得分子量值是近似的？

例 4 根据  $M = \frac{d}{P} RT$ ，理想气体在恒温下的  $d/P$  值应该是一个常数，但实际情况不是这样，下图是 273 K 时  $\text{CH}_3\text{F}$  蒸气之  $d/P \sim P$  图，从中可看出  $d/P$  值随  $P$  值之下降而下降。

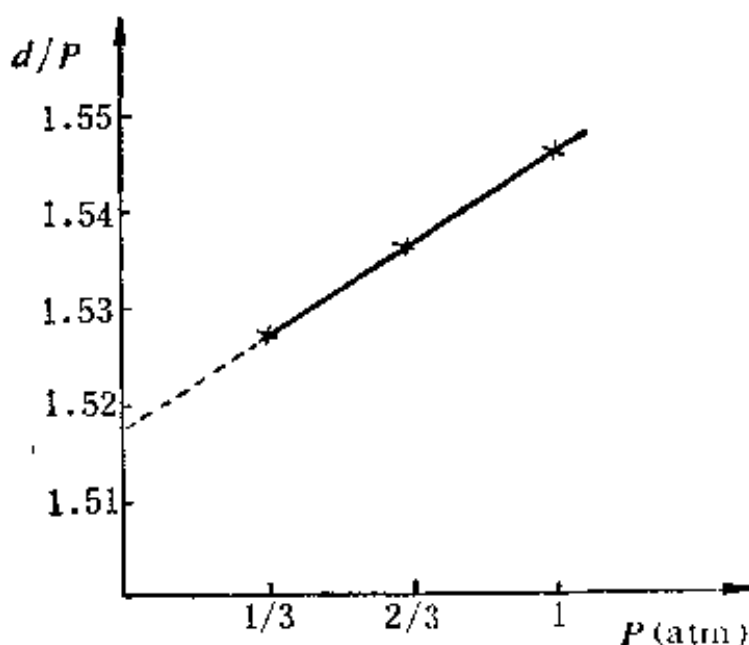


图 2-1  $\text{CH}_3\text{F}$  之  $d/P \sim P$  图



$P$	$d$ (实验值)	$d/P$
1	1.5454	1.5454
0.6667	1.0241	1.5361
0.3333	0.5091	1.5274

将直线内推到  $P=0$  时, 从图上读出此时的  $d/P$  值, 因  $P \rightarrow 0$  时,  $\text{CH}_3\text{F}$  这一实际气体已十分接近理想气体, 所以用从图上所得的  $(d/P)_{P \rightarrow 0}$  值代入理想气体状态方程式可求得精确分子量。这种方法叫极限密度法。

从图 2-1 中知  $(d/P)_{P \rightarrow 0} = 1.5177$ , 所以

$$\begin{aligned} M_{\text{CH}_3\text{F}} &= (d/P)_{P \rightarrow 0} \cdot RT \\ &= 1.5177 \times 0.08206 \times 273.16 = 34.020 \end{aligned}$$

按原子量计算:

$$\begin{aligned} M_{\text{CH}_3\text{F}} &= 12.011 + 3 \times 1.0079 + 18.9984 \\ &= 34.033 \quad (\text{结果十分接近}) \end{aligned}$$

## (2) 气体分压定律

1801 年道尔顿 (Dalton) 指出在混合气体中总压力等于个别气体的分压力之和。分压力是指混合气体中每一种气体单独占有整个混合气体的容积时所呈现的压力。这就叫做道尔顿分压定律。

$$P_{\text{总}} = \sum p_i = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i \quad (2.4)$$

若假设各组分气体均为理想气体, 则

$$P_{\text{总}} = (n_1 + n_2 + \cdots + n_i) \frac{RT}{V}$$

$$\text{又} \quad \frac{p_1}{P_{\text{总}}} = \frac{n_1}{\sum n_i}, \quad \frac{p_2}{P_{\text{总}}} = \frac{n_2}{\sum n_i}, \quad \cdots \quad \frac{p_i}{P_{\text{总}}} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

令  $\frac{n_i}{\sum n_i} = x_i$  (摩尔分数), 则

$$p_i = x_i \cdot P_{\Sigma} \quad (2-5)$$

例 1 今有一 3.0 l 的容器, 内盛 16 g  $O_2$ , 28 g  $N_2$ , 求 300 K 时混合气体的总压力和  $N_2$ ,  $O_2$  的分压力。

解:  $n_{O_2} = 0.50 \text{ mol}$ ,  $n_{N_2} = 1.0 \text{ mol}$

$$p_{O_2} = \frac{0.50 \times 0.082 \times 300}{3.0} = 4.1 \text{ atm}$$

$$p_{N_2} = \frac{1.0 \times 0.082 \times 300}{3.0} = 8.2 \text{ atm}$$

$$P_{\Sigma} = 4.1 + 8.2 = 12.3 \text{ atm}$$

先求总压力, 然后从摩尔分数求分压力也可。

例 2 将一定量的固体氯酸钾和二氧化锰混合物加热分解后, 称得其重量减少了 0.480 g; 同时测得用排水集气法收集起来的氧气的体积为 377 ml, 而此时的温度为 294 K、压力为 747 mmHg。试计算氧气的分子量。

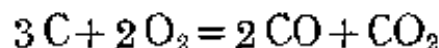
解: 查表知 294 K 时水的饱和蒸气压为 18.6 mmHg, 所以

$$p_{O_2} = 747 - 18.6 = 728 \text{ mmHg}$$

$$M_{O_2} = \frac{0.480 \times 6.24 \times 10^4 \times 294}{728 \times 377} = 32.1$$

例 3 在一固定容器中, 于 1 atm 下, 将一定量的空气通入 150 kg 含碳量为 80% 的煤中进行燃烧, 结果有 2/3 的煤变成一氧化碳, 1/3 变成二氧化碳。若空气的组成以 21% 摩尔的氧和 79% 摩尔的氮计算, 试求全部燃烧后各气体的分压。

解: 依题意, 所进行的化学反应为:



反应物、产物的摩尔数之比为:

$$C:O_2:CO:CO_2 = 3:2:2:1$$

其中, 碳、氧、一氧化碳和二氧化碳的摩尔数分别为:

$$n_C = \frac{150 \times 1000 \times 80\%}{12} = 1.0 \times 10^4 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = \frac{2}{3} \times 1.0 \times 10^4 = 6.7 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$n_{CO} = 6.7 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$n_{CO_2} = 3.3 \times 10^3 \text{ mol}$$

燃烧后空气中的残留气体氮的摩尔数为:

$$\begin{aligned} n_{N_2} &= n_{O_2} \times \frac{79}{21} = 1.0 \times 10^4 \times \frac{2}{3} \times \frac{79}{21} \\ &= 2.5 \times 10^4 \text{ mol} \end{aligned}$$

因此, 全部燃烧后各气体( $N_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ )的总摩尔数为:

$$\begin{aligned} n_{\Sigma} &= 2.5 \times 10^4 + 6.7 \times 10^3 + 3.3 \times 10^3 \\ &= 3.5 \times 10^4 \text{ mol} \end{aligned}$$

进而可得各气体的摩尔分数分别为:

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{\Sigma}} = 0.71$$

$$x_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{\Sigma}} = 0.19$$

$$x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{\Sigma}} = 0.10$$

鉴于  $P_{\Sigma} = 1 \text{ atm}$ , 根据  $p_i = x_i \cdot P_{\Sigma}$  可得各气体的分压分别为:

$$p_{N_2} = 0.71 \text{ atm}$$

$$p_{CO} = 0.19 \text{ atm}$$

$$p_{CO_2} = 0.10 \text{ atm}$$

### (3) 气体扩散定律

1831 年英国物理学家格拉罕姆 (Graham) 指出同温同压下, 某种气态物质的扩散速度与其密度的平方根成反比, 这就是格拉

罕姆气体扩散定律。若以  $u$  表示扩散速度,  $d$  表示密度,

$$\text{则} \quad u \propto \sqrt{\frac{1}{d}}$$

$$\text{或} \quad \frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}} \quad (2-6)$$

式中下标 A, B 系指气体 A, 气体 B。

因为同温同压下, 气体的密度与其分子量成正比, 所以式 (2-6) 可改写成:

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (2-7)$$

即同温同压下, 气体的扩散速度与其分子量的平方根成反比。

例 1 50 ml 氧气通过多孔性隔膜扩散需 20 s, 20 ml 另一气体扩散通过该隔膜需 9.2 s, 求该气体的分子量。

$$\text{解:} \quad \frac{50/20}{20/9.2} = \sqrt{\frac{M}{32}} \quad M = 42$$

例 2 将氨气和氯化氢气体分别从一根 120 cm 长的玻璃管两端向管内自由扩散。试问两气体在玻璃管的什么位置相遇而生成  $\text{NH}_4\text{Cl}$  白烟?

$$\text{解:} \quad \begin{array}{c} \left| \xleftarrow{x} \quad \xrightarrow{120-x} \right| \\ \text{NH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{HCl} \end{array}$$

假设经过  $t$  秒后两种气体在距  $\text{NH}_3$  气一端  $x$  处相遇

$$\text{则:} \quad \frac{(120-x)/t}{x/t} = \sqrt{\frac{17}{36.5}}$$

$$\therefore x = 71.3 \text{ cm}$$

### 1-3 理想气体运动方程式

理想气体定律是从实验中总结出的经验公式, 它反映了气体分子的一些规律, 这些规律只能适用于高温、低压下的气体, 但是

为什么理想气体有这样的规律呢？怎样从理论上说明呢？

### (1) 气体分子的运动情况

气体是由多到无法比拟的众多分子所组成（1摩尔的气体有  $6.02 \times 10^{23}$  个分子）。这些分子好象弹性的小球，以高速作永不休止的无秩序运动。在运动中，彼此间进行碰撞以及与容器壁相碰撞。在两次碰撞之间，分子的运动是直线进行的，但由于不断碰撞的结果，分子时时改变它们的运动方向，从而每个分子都进行着极其曲折的运动。在碰撞时，没有能量的消耗，但有着能量的交换，这种碰撞叫做弹性碰撞，我们认为理想气体的分子间碰撞就属于弹性碰撞的范畴。

我们应该想象得到这么众多的分子的能量并不都是一样的，因而运动速度也不都一样，所以我们只能建立和使用“平均能量”、“平均速度”的概念。

一百多年前著名的英国物理学家马克斯韦尔(Maxwell) 首先研究出一个计算分子运动速度分布公式，根据公式计算了氧分子在 273 K 时的速度分布状况(见表 2-2)

表 2-2 氧分子的速度分布(273 K)

速度范围( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	分子百分数	速度范围( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	分子百分数
<100	1.4	400—500	20.3
100—200	8.1	500—600	15.1
200—300	16.7	600—700	9.2
300—400	21.5	>700	7.7

从表中可以看到差不多半数以上的气体分子具有适中的运动速度，仅有少数分子具有极大或极小的速度。图 2-2 是以在某一速度间隔内气体分子分数 ( $n$ ) 为纵坐标，以气体分子的运动速度

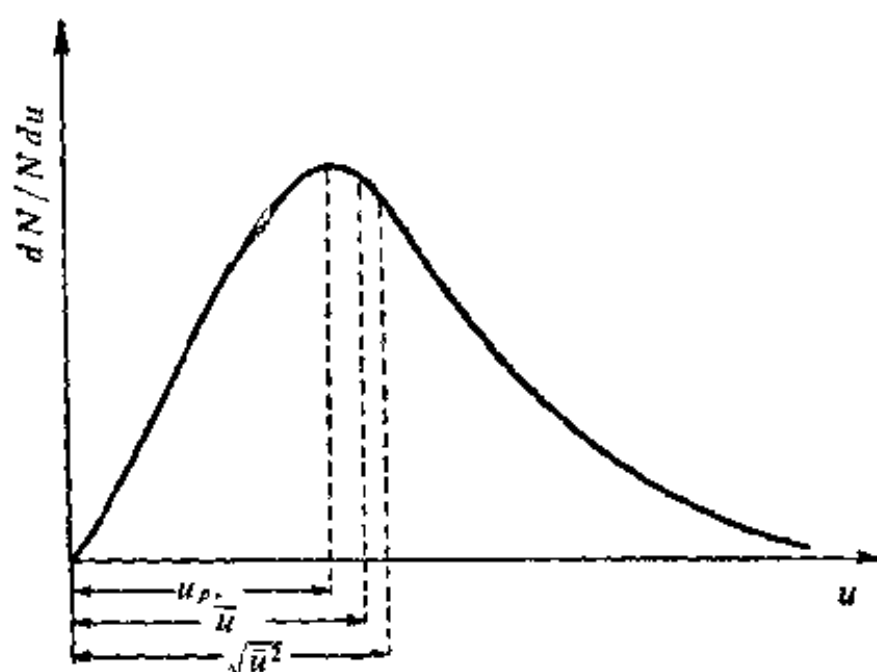


图 2-2 Maxwell 速度分布曲线

( $u$ ) 为横坐标作图所得的气体分子运动速度分布曲线。曲线上有一个最大值,这就表示所有气体分子中具有这种速度的分子最多,因此这个速度称做最几速度(指几率最大),以符号  $u_p$  来表示。

最几速度并不是平均速度,平均速度可以分为我们以往比较熟悉的算术平均速度和不太熟悉的均方根平均速度两种:

$$\text{算术平均速度} = \frac{u_1 + u_2 + \dots + u_N}{N}$$

$$\text{均方根平均速度} = \sqrt{\frac{N_1 u_1^2 + N_2 u_2^2 + \dots}{N_1 + N_2 + \dots}}$$

由于速度的平方与动能成正比,再加上速度是一种矢量,所以气体分子的平均速度应该采用均方根平均速度而不用算术平均速度来表示为宜。均方根平均速度以  $\sqrt{u^2}$  表示,算术平均速度以  $\bar{u}$  表示,它们两者与最几速度  $u_p$  的相对关系如下:

$$\sqrt{u^2} : \bar{u} : u_p = 1.000 : 0.921 : 0.816$$

这个关系已示意于图 2-2 中。

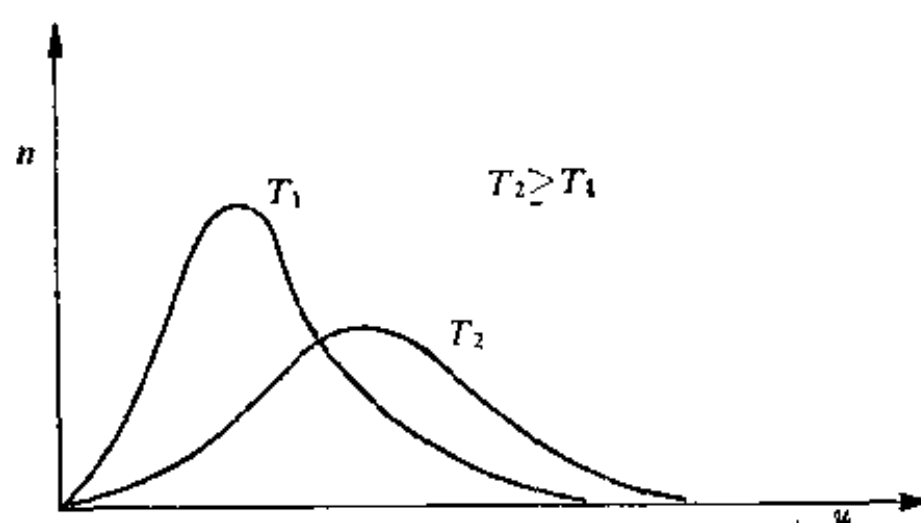


图 2-3 不同温度时的速度分布曲线

显而易见,当温度升高时,气体分子的运动速度普遍增大,具有较高速度的分子分数也必然提高。表现在速度分布曲线上(图 2-3)曲线右移,曲线上的最大值向速度增大的方向移动,即最几速度增大了;但因曲线下的总面积即分子分数的总和是不变的,所以分布曲线在宽度增大的同时,高度降低,整个曲线变得较为平坦。

由于气体分子的平均移动能与分子运动速度呈下述关系:

$$E_k = \frac{1}{2} m \overline{u^2}$$

所以气体分子的能量分布曲线类似于速度分布曲线。

## (2) 气体分子运动方程式

设有一边长为  $l$  的立方体容器(图 2-4),其体积  $V$  内有  $N$  个

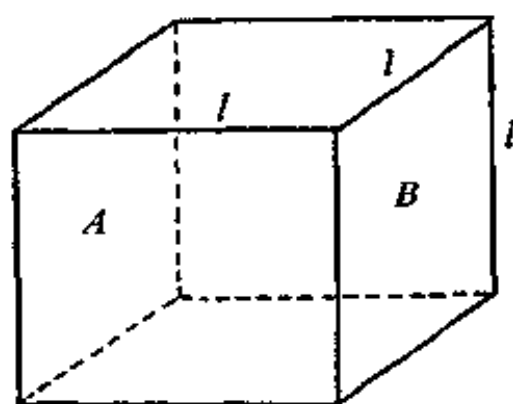


图 2-4 气体容器

质量为  $m$  的分子,而每个分子的运动速度不完全相等,现用均方根速度  $\sqrt{\overline{u^2}}$  来代表每个分子的平均速度。这些分子有完全的弹性,因此它们与器壁碰撞时,随即回跳,速度不变。现再设想其中的一个分子沿  $x$  轴左右运动,当它

碰到左壁时随即以原速度向右运动,所以每碰壁一次,分子的动量改变值为:

$$m\sqrt{\overline{u^2}} - (-m\sqrt{\overline{u^2}}) = 2m\sqrt{\overline{u^2}}$$

因分子两次撞壁之间的运动距离为  $l$ , 分子每秒碰壁次数为  $\frac{\sqrt{\overline{u^2}}}{l}$ , 所以该分子每秒动量总改变值为:

$$\frac{2m(\sqrt{\overline{u^2}})^2}{l}$$

此值即为该分子施于器壁之力, 因容器内有  $N$  个分子, 各面器壁共受力:

$$\frac{2Nm(\sqrt{\overline{u^2}})^2}{l}$$

容器总面积为  $6l^2$ , 因此压力

$$P = \frac{2Nm(\sqrt{\overline{u^2}})^2}{l \cdot 6l^2} = \frac{Nm(\sqrt{\overline{u^2}})^2}{3V}$$

$$PV = \frac{1}{3} Nm(\sqrt{\overline{u^2}})^2 \quad (2-8)$$

上式即为理想气体分子运动方程式。根据此式即可对气体定律作定量的解释。此式也可改写成另一种形式。

$$\begin{aligned} PV &= \frac{1}{3} Nm(\sqrt{\overline{u^2}})^2 \\ &= \frac{2}{3} N \cdot \frac{1}{2} m(\sqrt{\overline{u^2}})^2 \end{aligned}$$

因分子的平均动能同绝对温度成正比, 可表示为:

$$\frac{1}{2} m(\sqrt{\overline{u^2}})^2 = \frac{3}{2} kT \quad (k: 1.38 \times 10^{-16} \text{erg/K})$$

上式可写成:

$$PV = \frac{2}{3} N \cdot \frac{3}{2} kT$$

$$\therefore PV = NkT \quad (2-9)$$



式(2-9)是气体分子运动方程式的一个重要推论。用它定量的解释气体定律更为方便。举例说明如下:

### 例 1 气体状态方程式

根据理论上得到的  $PV = NkT$  很容易推导出状态方程式  $PV = nRT$ 。

因为  $1\text{ mol}$  气体含有  $6.02 \times 10^{23}$  个分子, 所以

$$\begin{aligned} PV &= \frac{N}{6.02 \times 10^{23}} \cdot 6.02 \times 10^{23} \cdot kT \\ &= n \cdot 6.02 \times 10^{23} kT \end{aligned}$$

$6.02 \times 10^{23} k$  恰好等于气体常数  $R$

$$\therefore PV = nRT$$

同理也可导出波义耳定律( $PV = \text{常数}$ )和查理定律( $V/T = \text{常数}$ )。

### 例 2 分压定律

设  $p_1, p_2; V_1, V_2; N_1, N_2$  和  $T_1, T_2$ , 依次为混合气体内组分气体 1 和 2 的分压力, 体积、分子数目和温度。 $P, V, N$  和  $T$  为混合气体的总压、体积、分子总数和温度。则根据式(2-9)可写成:

$$PV = NkT \quad (1)$$

$$p_1 V_1 = N_1 k T_1 \quad (2)$$

$$p_2 V_2 = N_2 k T_2 \quad (3)$$

因为组分气体 1 和 2 所占体积和温度同混合气体相同, 所以 (2) + (3) 则得

$$(p_1 + p_2) V = (N_1 + N_2) kT$$

$$(p_1 + p_2) V = NkT$$

$$\therefore P = p_1 + p_2$$

## 1-4 实际气体状态方程式

理想气体定律虽然是从实验中总结出来的规律, 并得到理论

上的解释,但是对于实际气体,它只有一定的适用范围,如从  $PV = nRT$  我们可以看到,在恒温下某一定量理想气体的  $PV$  乘积应是一个常数。但是实际气体却不是这样,这个结论不难从表 2-3 和图 2-5 中得出。

表 2-3 1 mol  $H_2$ ,  $CO_2$  在  $0^\circ C$  时的  $P\tilde{V}$  乘积

$P(\text{atm})$	$H_2$		$CO_2$	
	$\tilde{V}(l)$	$P\tilde{V}$	$\tilde{V}(l)$	$P\tilde{V}$
1	22.428	22.43	22.262	22.26
50	0.4634	23.17	0.04675	2.338
100	0.2386	23.86	0.04497	4.497
200	0.12712	26.42	0.04285	8.570
300	0.09004	27.01	0.04152	12.46
400	0.07163	28.65	0.04051	16.20
600	0.05318	31.91	0.03894	23.36
800	0.04392	35.14	0.03729	29.83
1000	0.03837	38.37	0.03687	36.87

( $\tilde{V}$ : 1 mol 气体的体积)

图 2-5 中虚线  $AB$  是理想气体的  $P\tilde{V}$  乘积,为一常数, (1 mol 时应为  $22.414 \text{ atm} \cdot l$ )。其它三种实际气体的  $P\tilde{V}$  乘积均不是常数,多数气体的  $P\tilde{V}$  乘积是先随压力的升高而变小,出现一个最低点,然后再变大,  $H_2$  的  $P\tilde{V}$  乘积却例外,一直随压力的升高而增大。

面对实际气体偏离理想气体状态方程的情况,人们提出了修正理想气体状态方程的问题,1873 年荷兰科学家范德华(Van der Waals)的工作最为人们所重视,范德华针对引起实际气体与理想气体发生偏差的两个主要原因(即不能忽视分子本身体积和分子

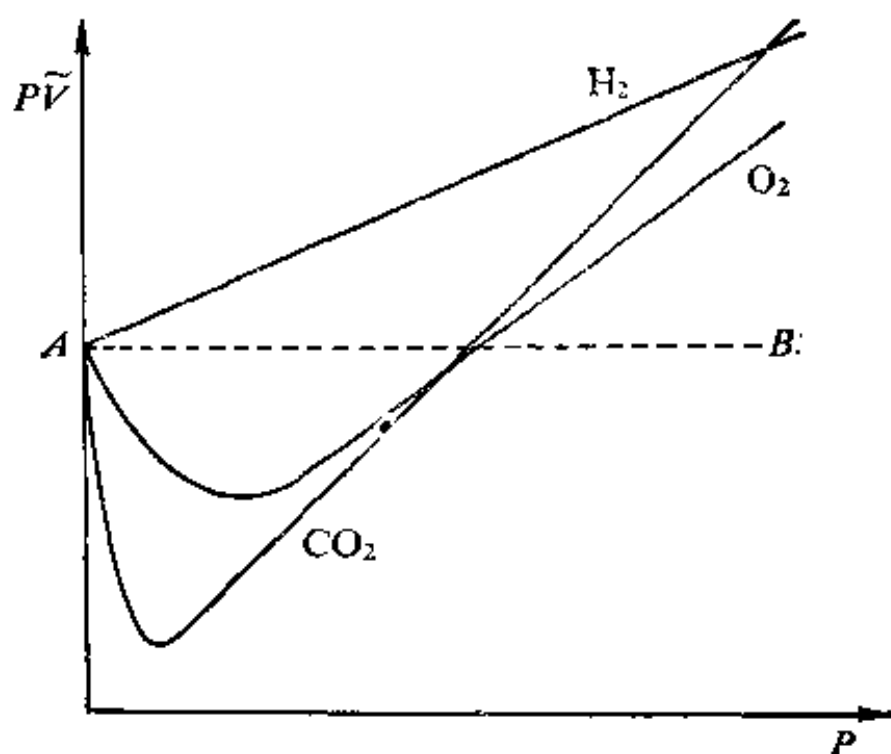


图 2-5  $P\tilde{V} \sim P$  示意图

间作用力), 对理想气体状态方程进行了如下校正:

首先鉴于气体处于高压时分子本身的体积不容忽视, 那么实际气体分子可以活动的空间就要比容器的体积为小。对于 1 摩尔气体而言, 其自由活动的空间(即体积)就应该从容器的体积  $\tilde{V}$  中减去一个反映 1 摩尔气体本身所占有体积的修正量  $b$ 。这样, 在假定分子间无引力的情况下, 理想气体状态方程就被修正为:

$$P(\tilde{V} - b) = RT$$

第二由于气体处于高压时存在着不容忽视的分子间吸引力, 所以这种情况下气体分子碰撞器壁时所表现出来的压力要比无分子间吸引力时为小。然而, 所减小的部分压力究竟是怎样造成的呢?

可以想象, 处于气体内部的分子所受各方面的力能够互相抵消; 但向器壁碰撞而靠近器壁的分子, 由于受力不均而产生了一种由其后面的分子把它往里拉的内聚力 ( $P_{\text{内}}$ )。这种内聚力的存在, 使得实际气体分子对器壁的碰撞力即压力比无分子间吸引力的理

想气体在同样条件下产生的压力要小。因此,

$$P = \frac{RT}{\tilde{V} - b} - P_{\text{内}}$$

而内聚力一方面同气体内部的分子数目或密度 ( $d_{\text{内}}$ ) 成正比, 另一方面又同靠近器壁表面的一层分子数目或密度 ( $d_{\text{表}}$ ) 成正比, 即

$$P_{\text{内}} \propto d_{\text{内}} \cdot d_{\text{表}}$$

因为气体的密度均匀, 即  $d_{\text{内}} = d_{\text{表}} = d$

所以  $P_{\text{内}} \propto d^2$

又因  $d \propto \frac{1}{\tilde{V}}$

所以对 1 摩尔气体而言,  $P_{\text{内}} \propto \left(\frac{1}{\tilde{V}}\right)^2$

或  $P_{\text{内}} = -\frac{a}{\tilde{V}^2}$

式中  $a$  为常数。将此式代入  $P = \frac{RT}{\tilde{V} - b} - P_{\text{内}}$ , 则有,

$$P = \frac{RT}{\tilde{V} - b} - \frac{a}{\tilde{V}^2}$$

或  $\left(P + \frac{a}{\tilde{V}^2}\right)(\tilde{V} - b) = RT$  (2-10)

此式被称为范德华方程式。从推导过程可知, 它适用于 1 摩尔气体体系。对  $n$  摩尔气体来说, 应将代表 1 摩尔的  $\tilde{V}$  换成  $\frac{V}{n}$ , 因此,

$$\left[ P + \frac{a}{\left(\frac{V}{n}\right)^2} \right] \left( \frac{V}{n} - b \right) = RT$$

或  $\left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$  (2-11)

该式为适用于  $n$  摩尔实际气体体系的范德华方程式。其中,  $a$  是同分子间吸引力有关的常数,  $b$  是同分子体积有关的常数, 换言之,  $a$  和  $b$  都是与气体种类有关的特性常数, 统称为范德华常数, 且均由实验测定。表 2-4 列出了一些气体的范德华常数。

显然, 经过修正的气态方程即范德华方程式比理想气体状态

表 2-4 一些气体的范德华常数

气体	$a(\text{l}^2 \cdot \text{atm/mol})$	$b(\text{l/mol})$	气体	$a(\text{l}^2 \cdot \text{atm/mol})$	$b(\text{l/mol})$
He	0.034	0.0237	NH <sub>3</sub>	4.17	0.0371
H <sub>2</sub>	0.244	0.0266	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	4.39	0.0514
NO	1.340	0.0279	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.47	0.0571
O <sub>2</sub>	1.36	0.0318	NO <sub>2</sub>	5.28	0.0442
N <sub>2</sub>	1.39	0.0391	H <sub>2</sub> O	5.45	0.0305
CO	1.49	0.0399	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.49	0.0638
CH <sub>4</sub>	2.25	0.0428	Cl <sub>2</sub>	6.49	0.0562
CO <sub>2</sub>	3.592	0.0427	SO <sub>2</sub>	6.71	0.0554
HCl	3.67	0.0408	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	18.00	0.1154

表 2-5 293K时乙炔气的压力、体积关系

$P(\text{atm})$	$\tilde{V}(\text{l})$	$P\tilde{V}$	$\left(P + \frac{a}{\tilde{V}^2}\right)(\tilde{V} - b)$ $a: 4.4, b: 0.051$
1	24.06	24.06	24.16
31.6	0.6958	21.99	25.44
84.2	0.11405	9.60	25.7
110.3	0.09880	11.02	25.7
233.6	0.08294	19.35	26.5
329.1	0.07789	25.6	26.9

方程式能够在更为广阔的温度和压力范围内得到应用。虽然它还不是精确的计算公式，但计算结果却比较接近于实际情况。例如对乙炔气体的计算结果，偏差较小。

### 1-5 气体的液化(凝聚)

我们知道，气体转变成液体的过程叫做液化或凝聚。而任何气体的液化，都必须在降低温度或同时增加压力的条件下才能实现。这是因为降温可以减小分子的动能，从而增大分子间的引力；而加压则可减小分子间距离，这也有利于增大分子间的引力。因此，当降温或同时加压到一定程度、分子间引力大到足以使该物质达到液体运动状态时，气体就液化了。

然而，对于气体液化所必要的降温和加压这两个条件是否需要同时具备呢？实验发现：采用单纯降温的方法也可以使气体液化；但采用单纯加压的方法却不能奏效，必须首先把温度降低到一定数值，然后加以足够的压力方可实现。如果温度高于那个定值，则不管加到多大压力，都不能使气体液化。这个在加压下使气体液化所需的最低温度，人们把它称之为临界温度，以符号  $t_c$  表示；在临界温度下，使气体液化所必需的最低压力，被称之为临界压力，以符号  $P_c$  表示，而在临界温度和临界压力下，1 摩尔气态物质所占有的体积，则被称之为临界体积，以符号  $V_c$  表示。 $t_c$ 、 $P_c$  和  $V_c$  统称为临界常数。一些气态物质的临界常数和熔、沸点列于表 2-6 中。

由表列数据可以看出： $\text{He}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  等熔、沸点很低的物质，其临界温度都很低，难以液化，这是由于这些非极性分子之间的范德华力都很小引起的，而那些强极性分子，如  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  等，则由于具有较大的分子间力而比较容易液化。

如果气态物质处在临界温度、临界压力和临界体积的状态下，则称之为临界状态，它是一种不够稳定的特殊状态，处于这种状态

表 2-6 一些气体的临界常数和熔、沸点

气体	$t_c(\text{K})$	$P_c(\text{atm})$	$V_c(\text{ml/mol})$	m.p.(K)	b.p.(K)
He	5.1	2.26	57.7		4
H <sub>2</sub>	33.1	12.8	65.0	14	20
N <sub>2</sub>	126	33.5	90.0	63	104
O <sub>2</sub>	154.6	50.1	74.4	54	90
CH <sub>4</sub>	190.9	45.8	98.8	90	156
CO <sub>2</sub>	304.1	73.0	96.6	104	169
NH <sub>3</sub>	408.4	111.5	72.3	195	240
Cl <sub>2</sub>	417	76.1	123.9	122	239
H <sub>2</sub> O	647.2	218.3	450	273	373

的气体 and 液体之间的性质差别将消失, 两者的界面亦将消失。

如已知气体的特性常数  $a$  和  $b$  时, 则可以根据范德华公式计算出任何气体的临界常数。但算出的结果只是近似值, 这是因为该公式还不够十分精确的缘故。

## § 2-2 液 体

一般说来, 液体没有固定的外形和显著的膨胀性, 但有着确定的体积, 一定的流动性, 一定的掺混性, 一定的表面张力和熔沸点。液态物质的性质虽介于气态物质和固态物质之间, 但在某些方面接近于气体, 而更多方面类似于固体。

人们虽对液体进行了大量的研究工作, 但至今对液体结构的了解还不象对气体和固体的结构了解得那样深入。

在这一节中, 我们将就与液体蒸气压有关的问题展开一些讨论, 至于流动性——粘度问题, 掺混性——互溶、部分互溶问题, 表面张力问题将由《物理化学》课程来讲解。

## 2-1 液体的蒸发(气化)

蒸发是常见的现象。例如一杯水, 在敞口放置相当一段时间之后, 会发现其体积将减少, 这只能是水分子由液态转为气态的结果。这种液体变成蒸气或气体的过程, 就叫做液体的蒸发或气化。

### (1) 蒸发过程

为了把问题讨论清楚, 我们假定把一杯液体置于抽成真空的钟罩内, 也就是说液体上部的空间里没有一点儿气体分子。再把液体看成由单个分子组成的, 这些分子也和气体分子一样处于无秩序的运动之中, 不过由于液体分子聚集得紧密, 因而其平均自由路程(前后两次碰撞间分子运动过的路程)较气体分子短得多。当一个液体分子运动到接近液体表面并且具有适当的运动方向和足够大的动能时, 它可以挣脱邻近分子间的吸引力, 逃逸到液面上的空间变为蒸气分子。

液体分子的能量分布与气体分子一样, 都服从马克斯韦尔-波兹曼分布定律:

$$N_i = C e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

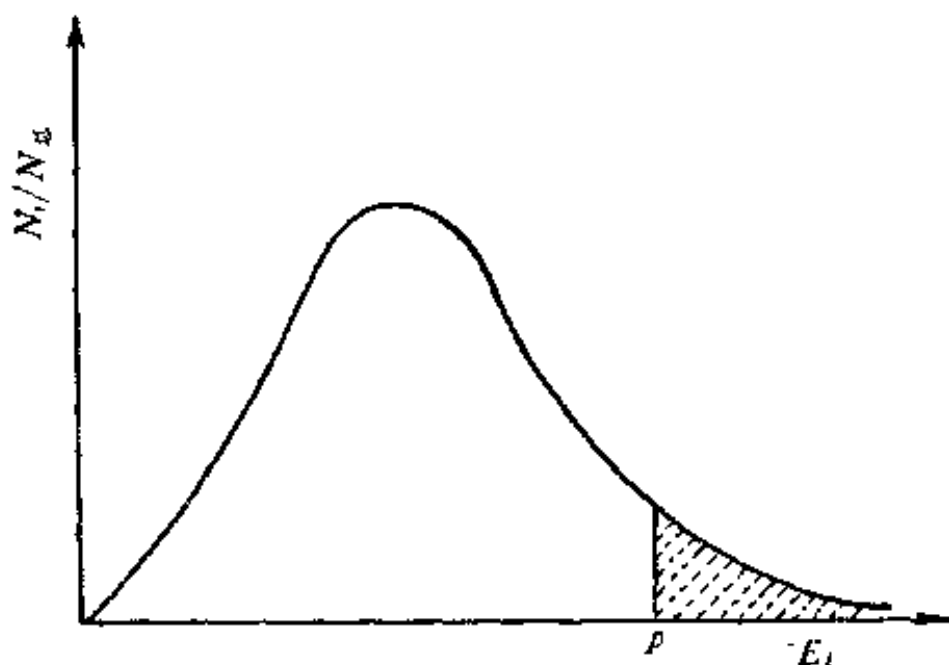


图 2-6 Maxwell 能量分布图



式中  $C$  为常数,  $k$  为波兹曼常数,  $T$  为绝对温度,  $N_i$  为  $T(K)$  时具有能量  $E_i$  的分子数。

如图 2-6 所示, 只有一小部分液体分子具有大于平均能量的足够能量。我们假定曲线上相应于  $p$  点处的能量是能逃出液面的液体分子所必须具备的最低动能, 因此具有  $p$  点右侧能量的液体分子才具备可以蒸发的条件。实际上这种分子几乎全部在液体内部, 它们的运动方向也不一定指向表面, 不过每一平方厘米液面上的蒸发速度总是与曲线下划斜线部分的面积大小成正比的。 $p$  点的位置首先决定于液体本身的性质, 也就是液体分子间的吸引力大小, 这可以说明在同一温度下有些液体会比另一些液体蒸发得快些。

当我们升高液体的温度时, 曲线向下、向右扩展, 曲线下的划斜线部分面积增大, 因此每平方厘米液面上的蒸发速度将增大。

我们回到这一节开头处继续讨论。当液体在钟罩里开始蒸发以后, 蒸气分子即占据液面的上空, 与任何气体一样, 它在此空间内作无序运动。机会凑巧时, 某些蒸气分子将撞击到液面而被捕获, 进入液体, 这个过程就是液化或凝聚。在每平方厘米液面上蒸

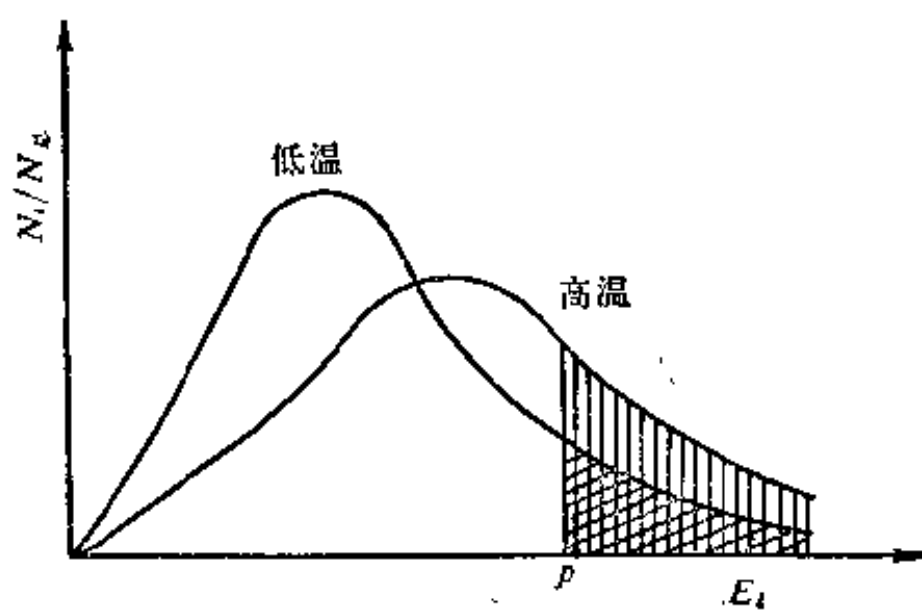


图 2-7 温度与能量分布关系图

气分子凝聚的速度决定于两个因素,即:每立方厘米空间中蒸气分子的数目和温度,温度决定着每秒钟内蒸气分子撞击液面的次数。

虽然可能有正要从液面蒸发进入空间的分子恰好碰撞到了要返回液体的蒸气分子,但这种机会相对来说是异常少的,凝聚过程与蒸发过程实际上是互不相干,独立进行的,两者之间没有直接的定量关系。

当凝聚速度与蒸发速度相等时,体系达到了一种动平衡状态,液面上的蒸气分子不再增多,到达饱和,这时饱和蒸气所产生的压力叫做饱和蒸气压力,简称蒸气压。

## (2) 蒸气压

液体的饱和蒸气压是液体的重要性质,它仅与液体的本质和温度有关、而与液体的数量以及液面上空间的体积无关的物理量。细加分析,则可认为:

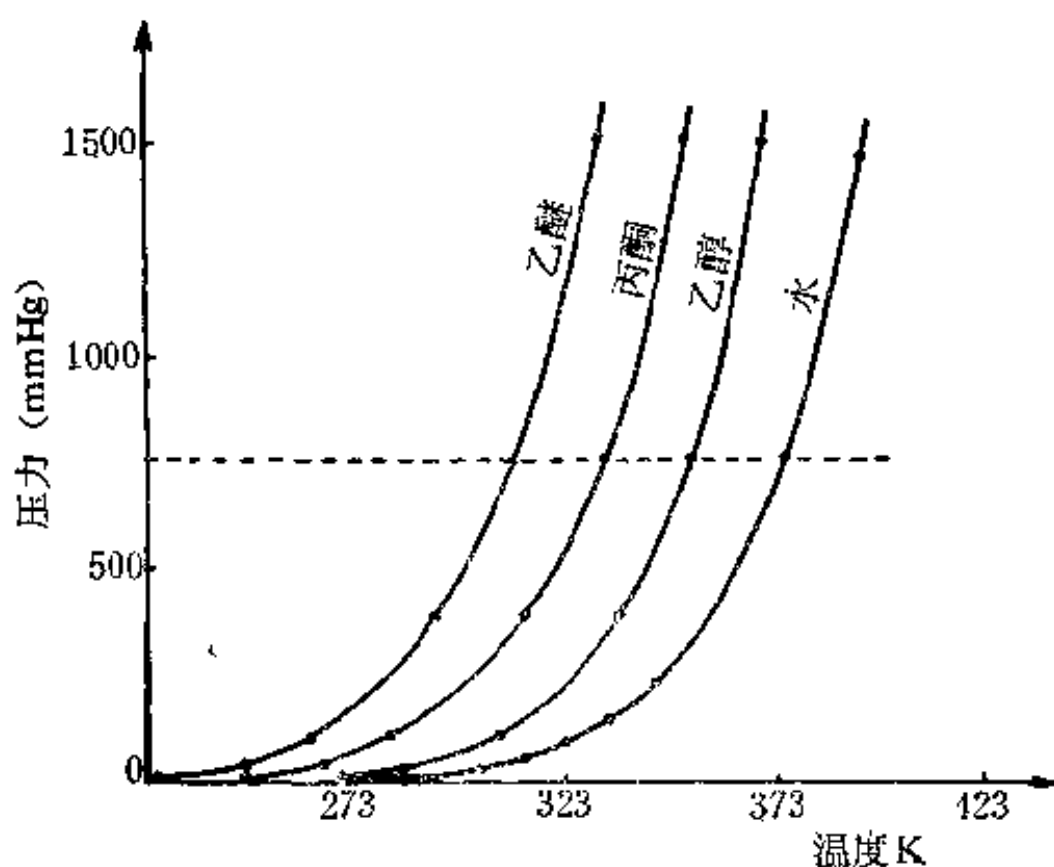


图 2-8 几种液体蒸气压曲线

(a) 在相同温度下,若液体质点之间的引力强,则液体质点难以逸出液面,蒸气压就低;反之,若液体质点间的引力弱,则蒸气压就高。

(b) 对同一液体来说,若升高温度,则液体中动能大的质点数目增多,逸出液面的质点数目也相应增多,因而蒸气压提高;反之,若降低温度,则蒸气压降低。图 2-8 示出了几种液体在不同温度下蒸气压的变化情况。由图可见,根据实测的蒸气压( $P_{\text{蒸}}$ )对温度( $t$ )作图得到的是一条曲线;而当用蒸气压的对数( $\lg P_{\text{蒸}}$ )对绝对温度的倒数( $\frac{1}{T}$ )作图时,则可得一直线(见图 2-9)。该直线符合一般线性函数式

$$y = ax + b$$

因此,可写成

$$\lg P_{\text{蒸}} = A \cdot \left( \frac{1}{T} \right) + B \quad (2-12)$$

式中:  $A$  为直线的斜率;  $B$  为截距。

上式是一个适用于所有液体的经验公式。式中,  $A$  与  $B$  皆为与液体性质有关的常数,其中,常数  $A$  与液体的蒸发热有关,即

$$A = \frac{-\Delta H_{\text{蒸发}}}{2.303 R}$$

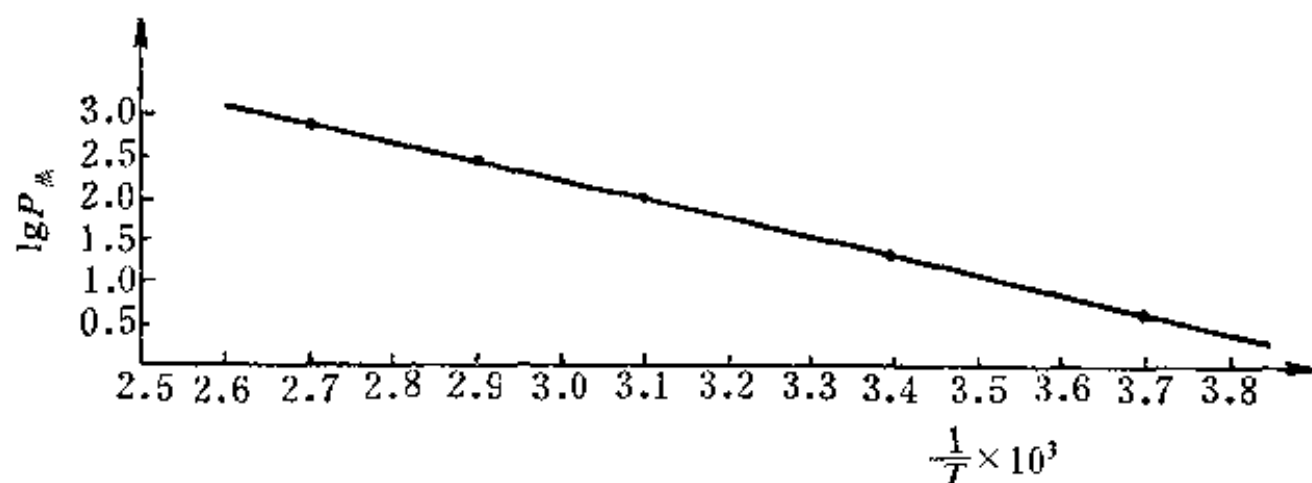


图 2-9 水的饱和蒸气压的对数值对绝对温度的倒数作图

式中  $\Delta H_{\text{蒸发}}$  系摩尔蒸发热。将此式代入上式即得:

$$\lg P_{\text{蒸}} = -\frac{\Delta H_{\text{蒸发}}}{2.303 RT} + B \quad (2-13)$$

若两个温度下, 则有:

$$\lg P_1 = -\frac{\Delta H_{\text{蒸发}}}{2.303 RT_1} + B$$

$$\lg P_2 = -\frac{\Delta H_{\text{蒸发}}}{2.303 RT_2} + B$$

两式相减, 即得:

$$\lg P_2 - \lg P_1 = -\frac{\Delta H_{\text{蒸发}}}{2.303 R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

或

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{蒸发}}}{2.303 R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \quad (2-14)$$

此式称之为克拉佩龙(Clapeyron)方程式。利用此式, 若已知某液体在某两温度下之蒸气压, 则可计算在此两温度范围内的蒸发热; 若已知某液体在某一温度下之蒸发热和蒸气压, 则可计算另一温度下的蒸气压或另一蒸气压下的沸点。

### (3) 蒸发热

在液体体系同外界环境没有热量交换的情况下, 随着液体蒸发过程的进行, 由于失掉了高能量的质点而使余下质点的平均动能逐渐降低。鉴于平均动能与绝对温度的正比关系, 所以随着液体的蒸发, 其温度随之降低, 蒸发速度也随之减慢。

欲使液体保持原温度, 即维持液体质点的平均动能, 必须从外界吸收热量。这就是说, 要使液体在恒温恒压下蒸发, 必须从周围环境吸收热量。这种使液体在恒温恒压下气化或蒸发所必须吸收的热量, 被称为液体的气化热或蒸发热。该蒸发热一方面消耗于增加液体质点动能以克服质点间引力而使质点逸出液面进入蒸气状态; 另一方面, 它又消耗于气化时体积膨胀所做的功。

显然,不同的液体因质点间引力不同而其蒸发热必不相同,即使是同一液体,当质量不等或温度相异时,其蒸发热也不同。因此常在一定温度、压力下取 1 mol 液体的蒸发热以资比较,这时的蒸发热叫做摩尔蒸发热,以  $\Delta H_{\text{蒸发}}$  表示。表 2-7 列出了一些液体的沸点及其沸点时的摩尔蒸发热。

表 2-7 一些液态物质的沸点和蒸发热

化合物	$\Delta H_{\text{蒸发}}(\text{kJ/mol, 在沸点时})$	b.p. (K, 1atm)	化合物	$\Delta H_{\text{蒸发}}(\text{kJ/mol, 在沸点时})$	b.p. (K, 1atm)
$\text{CH}_4$	9.21	112	$\text{HCl}$	16.06	189
$\text{C}_2\text{H}_6$	13.81	184	$\text{HBr}$	16.32	203
$\text{C}_3\text{H}_8$	18.08	243	$\text{HI}$	18.16	236
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	22.26	273	$\text{H}_2\text{O}$	40.63	373
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	28.58	341	$\text{H}_2\text{S}$	18.79	212
$\text{C}_8\text{H}_{18}$	33.89	398	$\text{NH}_3$	23.56	240
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	35.82	433	$\text{PH}_3$	14.60	185
$\text{HF}$	30.17	290	$\text{SiH}_4$	12.34	161

既然蒸发热主要是为了克服液体质点间的引力以便气化所吸收的热量,那么,蒸发热值就必然成为液体质点间吸引力大小的一种量度。一般说来,蒸发热越大,其液体质点间的作用力越大。

## 2-2 液体的沸点

所谓液体的沸点,系指液体之饱和蒸气压与外界压力相等时的温度。在此温度时,气化在整个液体中进行,人们称之为液体沸腾;而在低于此温度时的气化,则仅限于在液面上进行。这是在沸点以下和达到沸点时液体气化之区别所在。

很明显,液体的沸点同外界气压密切相关。外界气压升高,液体的沸点也升高;外界气压降低,液体的沸点也降低。当外界气压为 1 大气压时,液体的沸点被称为正常沸点。

从图 2-8 中可以看到乙醚、丙酮、乙醇和水的正常沸点。

利用液体沸点随外界气压而变化的特性，可以在减压或在真空中使那些在正常沸点下会分解或被空气氧化以及那些正常沸点很高的物质在较低的温度下沸腾，并进一步将其蒸气冷凝为液体，从而使该物质与不挥发性杂质分离，达到纯化之目的。

例 1 采用减压蒸馏方法来精制酚。已知其正常沸点为 455.1 K，如真空度为 660 mmHg，酚的沸点应为多少度？ $\Delta H_{\text{蒸发}}$  为 48.139 kJ/mol

解：  $P_1 = 760 \text{ mmHg}$        $P_2 = 760 - 660 = 100 \text{ mmHg}$

$T_1 = 455.1 \text{ K}$        $\Delta H = 48.139 \text{ kJ/mol}$

$R = 8.318 \text{ J/mol} = 0.008318 \text{ kJ/mol}$

将上述数据代入式(2-14)中，得

$$2.303 \lg \frac{100}{760} = -\frac{48.139}{0.008318} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{455.1} \right)$$
$$T_2 = 359 \text{ K}$$

## § 2-3 固 体

可以想象到当从液体中取走能量时，质点的运动速度必然减慢，一旦温度降低到质点所具有的平均动能不足以克服质点间的引力而致使一些运动速度小的质点聚集在一起而相对地固定在一定的位置上。这时液体开始凝结成固体，这个过程叫做液体的凝固，相反的过程叫做固体的熔化。凝固是一种放热过程，熔化当然是一种吸热过程。

### 3-1 晶体与非晶体

对于所得到的固体，人们从外表上一看即知，有的具有整齐的外形，有的则是一堆乱七八糟的沉淀物。对它们的内部结构进行实验测定后，可发现有的固体内部质点呈有规则的空间排列，有的

则毫无规律。人们把前一类固体叫做晶体,后者叫做非晶体,也叫做无定形体。

自然界中绝大多数的固态物质都是晶体,只有极少数属非晶体。非晶体往往是在温度突然下降到液体的凝固点以下,而物质的质点来不及进行有规则的排列时形成的,例如玻璃、石蜡、沥青和炉渣等。非晶体的内部结构通常类似于液体内部结构。非晶体聚集态是不稳定的,在一定条件下会逐渐结晶化,如玻璃经长时间后会变浑浊不透明,这就是晶化的结果。现在有些书中将炭黑等微晶体也列入非晶体之列,这是不妥当的。

### 3-2 晶体与非晶体的特性

晶体与非晶体的特性有相似之处,但有更多的不同特征,概括如下: (1)晶体与非晶体的可压缩性,扩散性均甚差。(2)晶体有固定的几何外形,非晶体则没有。(3)晶体有固定的熔点。非晶体没有固定的熔点,当它被加热到某一温度后开始软化,流动性增加,最后变成液体,从软化到完全熔化,中间要经历一段较长的温度范围。(4)晶体具有各向异性,即在不同方向上有不同的性质(力、光、电、热等),如石墨易沿层状结构方向断裂,石墨的层向电导率高出竖向电导率达一万倍。非晶体都是各向同性的。

### 3-3 晶体的外形(七大晶系)

图 2-10 是三种化合物的晶体外形,食盐是立方体外形,明矾

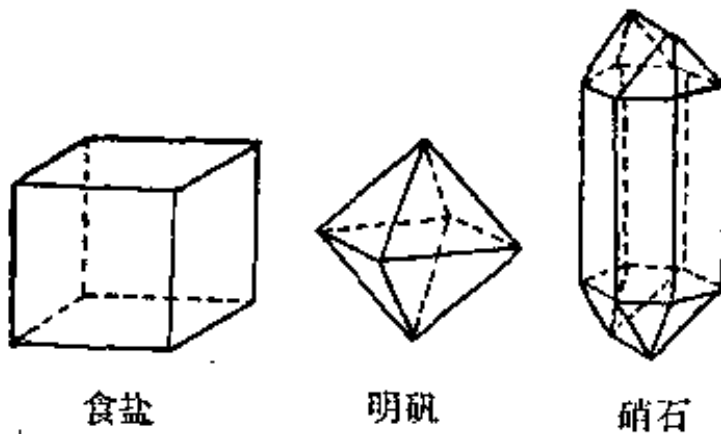


图 2-10 晶体的外形

是八面体外形，面硝石是棱柱体外形。在结晶学中根据结晶多面体的对称情况将晶体外形分为七类，称为七大晶系，然后每一种晶系再细分为若干类。图 2-11 和表 2-8 中列举了七大晶系在晶轴长短和晶轴夹角方面的差别，也就是分系的根据。

自然界中的晶体，以及由人工方法所制得的晶体，在外形上很

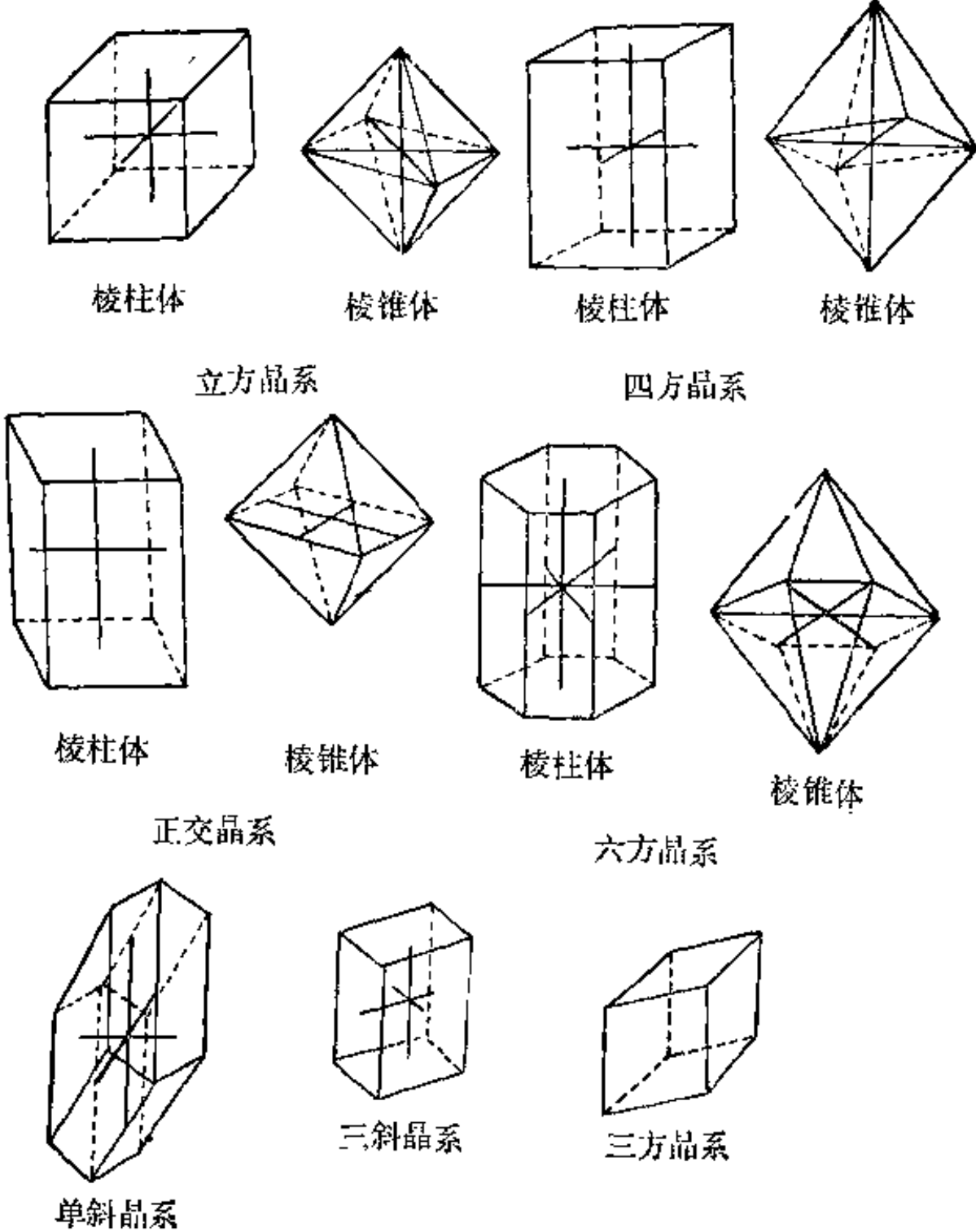


图 2-11 各种晶系



表 2-8 七大晶系

晶系	晶轴长短	轴间夹角	实 例
立方	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	NaCl, CaF <sub>2</sub> , ZnS, Cu
四方	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	SnO <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> , NiSO <sub>4</sub> , Sn
正交	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , BaCO <sub>3</sub> , HgCl <sub>2</sub> , I <sub>2</sub>
单斜	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\gamma \neq 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	KClO <sub>3</sub> , K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ], Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
三斜	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
六方	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	石英 SiO <sub>2</sub> , AgI, CuS, Mg
三方	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub> , As, Bi,

少是完全符合图 2-11 所示的那些形状的。通常当熔化物凝固或固态物质从溶液中结晶出来时,多半得不到完整的晶体,往往生长得不均衡,形状发生歪曲或缺陷。然而,不管晶体生长得外形如何

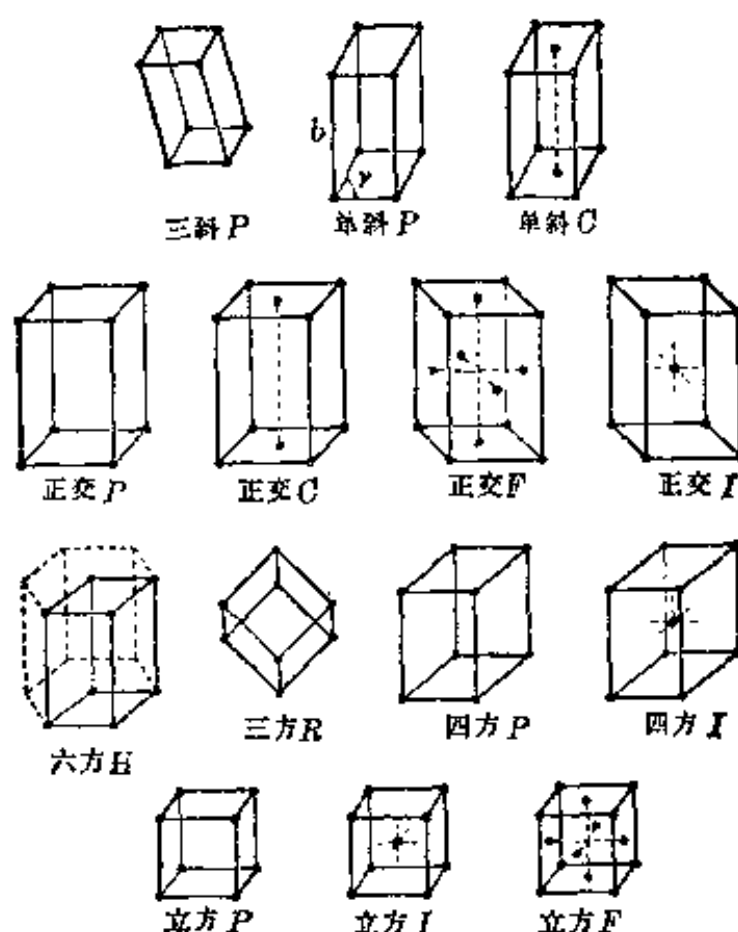


图 2-12 十四种可能的晶格

不规则，但对某一物质的晶体来讲，晶面间所成的夹角总是不变的，因为晶系的晶轴夹角是固定的。我们只要测量出晶面间夹角，就能准确地确定任一晶体所属的晶系种类。

### 3-4 晶体的内部结构

#### (1) 十四种晶格

晶体的外形只是隐藏着的晶体内部结构的反映，是构成晶体的质点(离子、原子或分子)以一定的规则排列在空间的固定点上所形成的。这些质点的空间排列就构成了各种类型的空间晶格或简称晶格。现在我们知道有十四种晶格(图 2-12)，这些晶格的划分是根据 X-射线晶体结构分析的结果。

图 2-12 中的符号  $P$  表示“不带心”的简单晶格，符号  $I$  表示

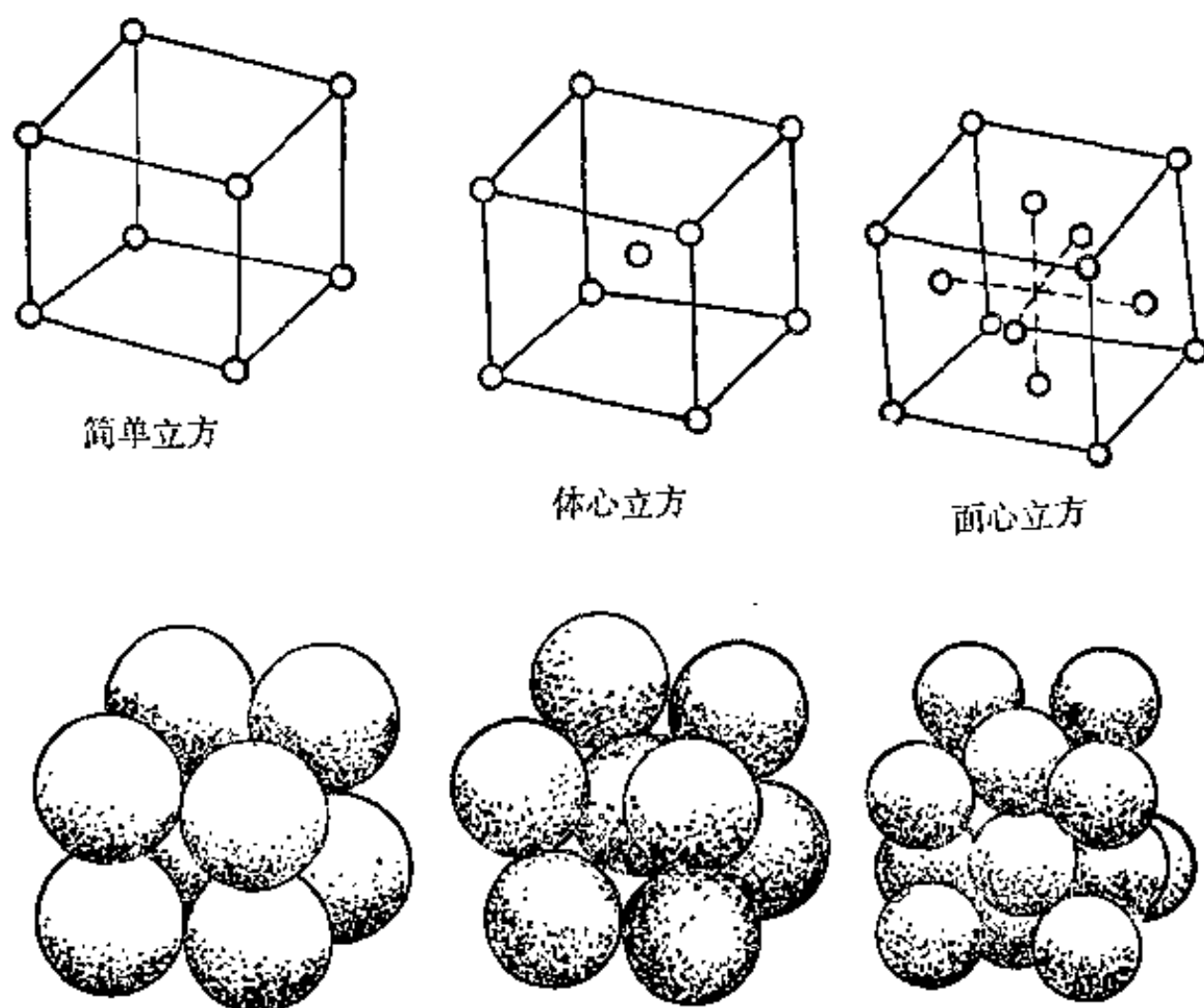


图 2-13 三种型式的立方晶格

“体心”，符号  $F$  表示“面心”，所以立方晶格有三种型式(图 2-13)。图 2-12 中的符号  $C$  表示“底心”。因三方、六方和三斜都不带心，它们都只有一种型式。符号“ $R$ ”，“ $H$ ”分别为“斜方或菱形”，“六方”之英文名称的第一个字母。

在简单立方晶格中，立方体每个顶角都有一个原子。在体心立方晶格中，除了这八个原子以外，在立方体中心还有一个原子。在面心立方晶格中，除了这八个原子外，立方体六个面的中心都有原子。

## (2) 晶胞

如上所述，晶格可能是各式各样的，但在晶格内，仍能表达出晶格结构特征的最小重复单位，称为单位晶格，或称晶胞。在一般情况下，晶胞一个平行六面体，含有一定数目的质点，这质点可以是离子、原子或分子。显然，晶胞在空间做有规律的重复排列，即得宏观晶体。所以，晶胞的大小、形状和组成完全决定整个晶体的结构和性质。

图 2-14 是  $\text{CsCl}$  和  $\text{NaCl}$  晶体的晶胞图。

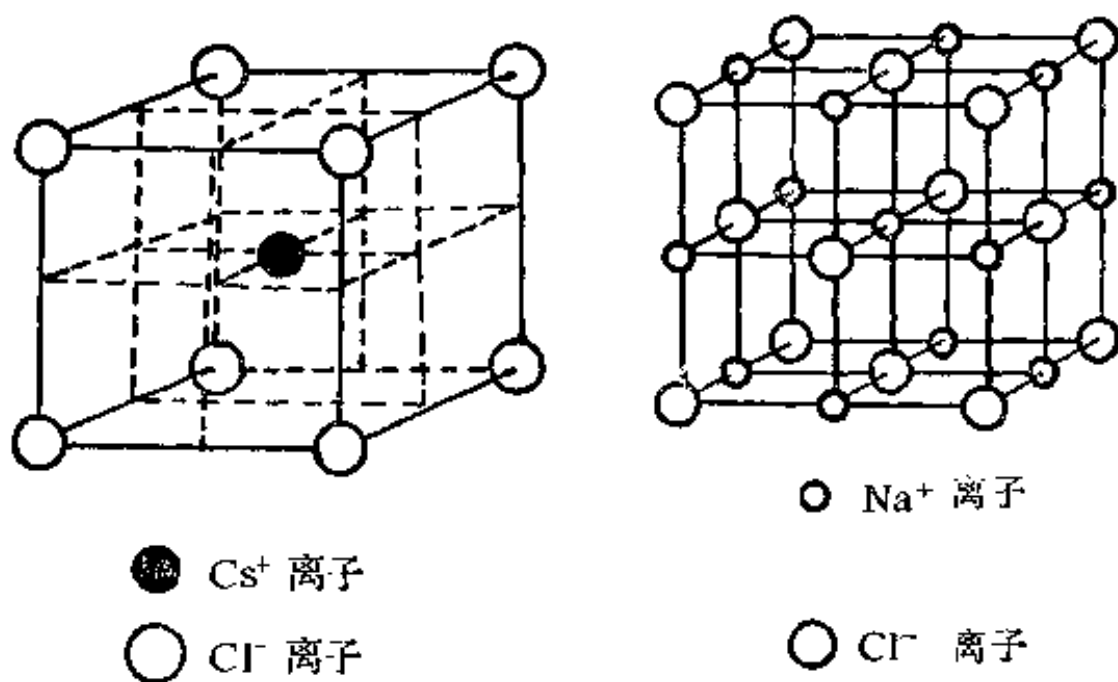


图 2-14  $\text{Cs}^+\text{Cl}^-$  和  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  晶体的晶胞

在一个 CsCl 晶胞中有一个  $\text{Cs}^+$  离子(体心处), 还有八个处于立方体角隅上的  $\text{Cl}^-$  离子, 由于每个角隅上的那一个  $\text{Cl}^-$  离子同时属于相邻的八个同样晶胞的, 因此那八个  $\text{Cl}^-$  离子对一个晶胞来讲只能作为一个( $8 \times \frac{1}{8} = 1$ )。所以一个氯化铯晶胞中  $\text{Cs}^+:\text{Cl}^- = 1:1$ , 晶体中存在着等数目的  $\text{Cs}^+$  和  $\text{Cl}^-$ , 并不是 CsCl 分子。在一个 NaCl 晶胞中, 在体心处有一个  $\text{Na}^+$  离子, 在每条棱的中央有一个  $\text{Na}^+$  离子, 共 12 个, 但每一个只能算作  $\frac{1}{4}$  个, 所以晶胞中共有  $\text{Na}^+$  离子:

$$1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 \text{ 个}$$

$\text{Cl}^-$  离子则有:

$$3 \times \frac{1}{3} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ 个}$$

因此一个氯化钠晶胞中  $\text{Na}^+:\text{Cl}^- = 4:4(1:1)$ , 晶体中也存在等数目的  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ , 并不是 NaCl 分子。

我们还可以把阳离子和阴离子分开来观察它们各自的排列方

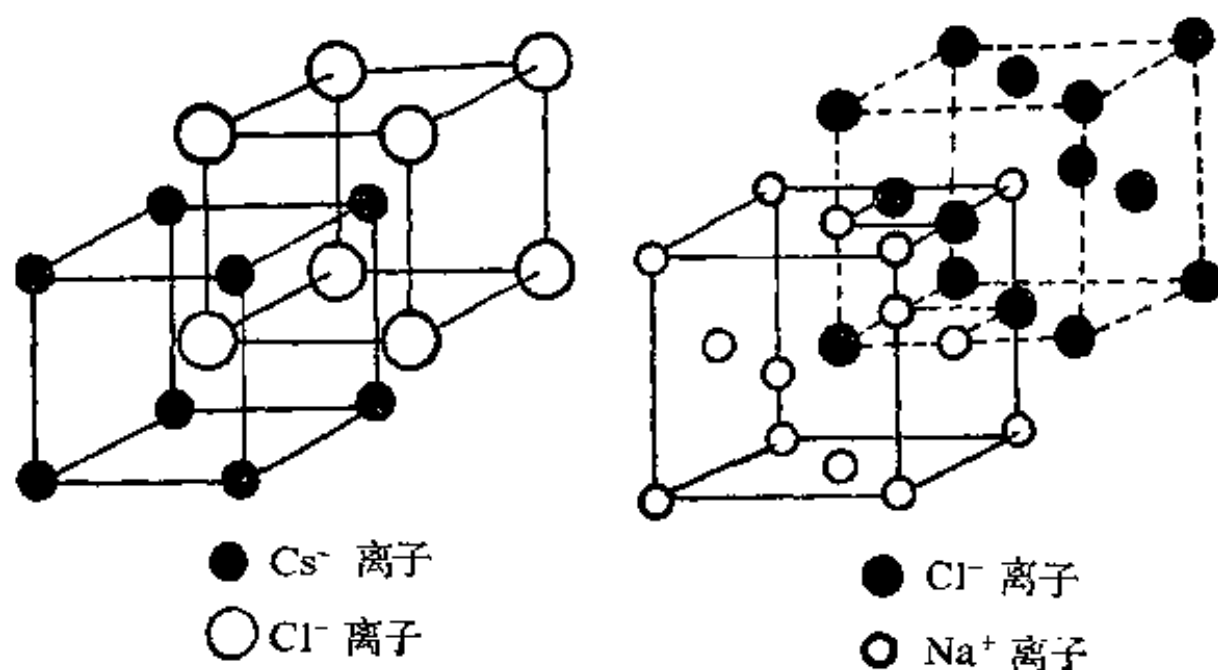


图 2-15 晶胞的构成

式以及通过怎么样方式的穿插来组成晶胞的。图 2-15 中告诉我们 CsCl 晶胞是由  $\text{Cs}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的简单立方晶格在体心处穿插而成的, NaCl 晶胞是由  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的面心立方晶格在体心处穿插而成的。

## 习 题

1. 一敞口烧瓶中盛有空气,欲使其量减少四分之一,需把温度从 288 K 提高到多少度方可?

2. 在 298 K 时,把体积为  $250\text{cm}^3$  灯管中的空气抽真空到余压为  $1.00 \times 10^{-5}\text{mmHg}$ ,问灯管中还剩有大约多少  $\text{O}_2$  分子和  $\text{N}_2$  分子?若再充入一定量的 Ne 气体,使管中压力达  $5.00 \times 10^{-5}\text{mmHg}$ ,则加入了多少个 Ne 原子?

3. 有一高压气瓶,容积为 30 l,能承受 200 atm 的力。问在 293 K 时可装入多少公斤  $\text{O}_2$  而不致发生危险?

4. 在 273 K 时,将同一初压的  $4.0\text{dm}^3\text{N}_2$  和  $1.0\text{dm}^3\text{O}_2$  压缩到一个容积为  $2\text{dm}^3$  的真空容器中,混合气压的总压力为 2.5 atm,试求:

- (1) 两种气体的初压,
- (2) 混合气体中各组分气体的分压,
- (3) 各气体的摩尔数。

5.  $0.326\text{gXH}_2$  遇水反应生成  $\text{X}(\text{OH})_2$  和  $\text{H}_2$ 。在 294 K, 1 atm 下集得  $0.384\text{dm}^3\text{H}_2$ ,问  $\text{XH}_2$  是什么氢化物?

6. 曾在  $0^\circ\text{C}$  时测得某含氮有机物的  $P, d$  数据,如下:

$P(\text{atm})$	0.2	0.4	0.6	0.8
$d(\text{g/l})$	0.5336	1.0790	1.6363	2.2054

计算此有机物的分子量,并推论其中甲基与氮的比值,从而写出分子式。

7. (1) 用理想气体状态方程式证明阿佛加德罗定律,

(2) 求证  $X_i (\text{摩尔分数}) = \frac{V_i}{V_{\text{总}}}$ ,

(3) 求证  $\sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

8. 求 293 K 时乙酸乙酯气体分子的运动平均速度 (m/s)。为什么相距乙酸乙酯瓶口(已打开盖子)10 m 处的人,不能立即闻到香味?

9. 求  $^{235}\text{UF}_6$  与  $^{238}\text{UF}_6$  气体分子的扩散速度之比值。原子能工业是怎样利用扩散来分离  $^{235}\text{U}$  的?

10.  $\text{SO}_2$  的  $T_c=157^\circ\text{C}$ ,  $P_c=78\text{ atm}$ 。液态  $\text{SO}_2$  的蒸气压在 298 K 时为 3.8 atm。试判断下列说法是否正确?

- (1) 在 298 K 和 1 atm 时,  $\text{SO}_2$  是气体,
- (2) 气态  $\text{SO}_2$  在 423 K 和 80 atm 下会凝聚成液态  $\text{SO}_2$ ,
- (3)  $\text{SO}_2$  的沸点在 298—430 K 之间,
- (4) 在 298 K 时,  $\text{SO}_2$  钢瓶内  $\text{SO}_2$  的压力为 5 atm。

11.  $\text{SO}_2$  气体的范德华常数为:

$$a = 6.71 \times 10^6 \quad \text{atm} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$b = 56.4 \quad \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$$

试计算 303 K 时 1000 ml  $\text{SO}_2$  气体(0.5 mol)所呈现的压力。与从理想气体方程式所得结果比较。

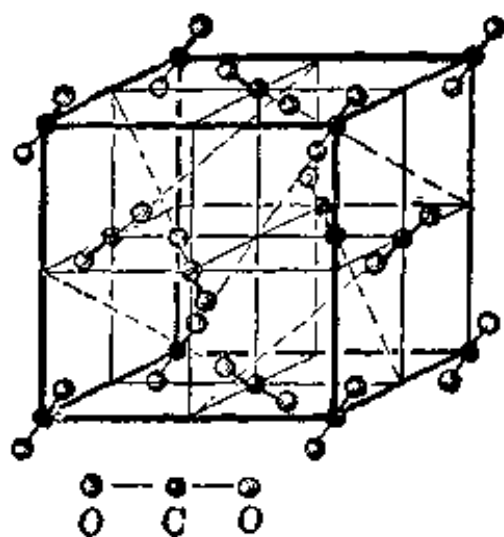
12. 已知乙醚的蒸发热为 25900 J/mol, 它在 293 K 时的蒸气压为 0.582 atm, 试求在 308 K 时它的蒸气压。

13. 已知水在 363 K 时的蒸气压为 526 mmHg, 试求其  $\Delta H_{\text{蒸发}}$  值 (以 kJ/mol 表示)。

14. 利用上题求得的  $\Delta H_{\text{蒸发}}$  值计算在压力为 500 mmHg 的高山上水的沸点。为什么高山上不易煮熟食物?

15. 占据晶格点的质点可能有哪几种? 它们作何种方式的运动?

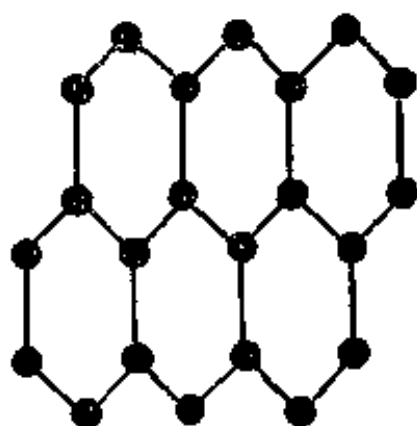
16. 下图所示的是  $\text{CO}_2$  晶体的一个晶胞, 它属哪一种? 一个晶胞中含多少个  $\text{CO}_2$  分子?



17. 金属 Bi 的层状结构在二维空间

中无限重复(如下图),问:

- (1) 图中有多少个晶胞?
- (2) 每个晶胞中有多少个 Bi 原子?



18. 计算简单立方晶胞中“空隙”所占的体积百分数(参阅图 2-13)。
19. 金的晶胞是面心立方的, 已知其原子半径为  $0.144 \text{ nm}^*$ , 求晶胞边长。
20. 具有 NaCl 型晶格的某一晶体, 其密度为  $0.1984 \text{ g/cm}^3$ , 分子量为 74.56, 试求晶胞边长(以  $\text{pm}^{**}$  表示)。

---

\*  $1\text{\AA}(\text{埃}) = 10^{-8}\text{cm} = 10^{-10}\text{m}$ ;  $1\text{nm}(\text{纳米}) = 10^{-9}\text{cm}$ ;

\*\*  $1\text{pm}(\text{皮米}) = 10^{-10}\text{cm} = 10^{-12}\text{m}$

## 第三章 原子结构

在生产实践和科学实验中,我们接触到的物质种类繁多,性质变化万千。不同物质在性质上的差异是由于物质的内部结构不同引起的,对化学变化来讲,原子核并不发生变化,它只涉及到核外电子运动状态的改变。因此要了解物质的性质及其变化规律,首先必须了解原子的内部结构,特别是核外电子的运动状态。

### § 3-1 核外电子的运动状态

我们知道,电子、质子、中子、阴极射线、阳极射线、X-射线的发现以及卢瑟福的有核原子模型的建立,正确地回答了原子的组成问题,然而对于原子中核外电子的分布规律和运动状态等问题的解决,以及近代原子结构理论的确立则是从氢原子光谱实验开始的。

#### 1-1 氢原子光谱和玻尔理论

##### (1) 氢原子光谱

太阳光或白炽灯发出的白光,是一种混合光,它通过三棱镜折射后(由于棱镜对不同波长的光折射率不同,因此有分光的作用)便可分成红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等所有不同波长的光谱,这种光谱叫连续光谱,一般白炽的固体、液体、高压下的气体都能给出连续光谱。

并非所有光源都发出所有波长的光。如将  $\text{NaCl}$  放入火焰中(例如煤气灯火焰),由于钠离子被激发也能发出不同波长的光,可是当这种光通过三棱镜分光后,我们只能看到几条亮线,这是一种



不连续光谱,即所谓线状光谱或原子光谱。

实际上,任何原子被火花、电弧或其它方法所激发时,都可发射原子光谱,而且每种原子都具有它自己的特征光谱。如图 3-1。

氢原子光谱是最简单的一种原子光谱。对它的研究也比较详尽。氢原子光谱实验如图 3-2 所示。在一个熔接着两个电极,且抽成高真空的玻璃管内,装进高纯的低压氢气,然后在两极上施加很高的电压,使低压气体放电,氢原子在电场的激发下发光,若使这种光线经狭缝,再通过棱镜分光后可得含有几条谱线的线状光谱——氢原子光谱。氢原子光谱在可见光区有四条比较明显的谱

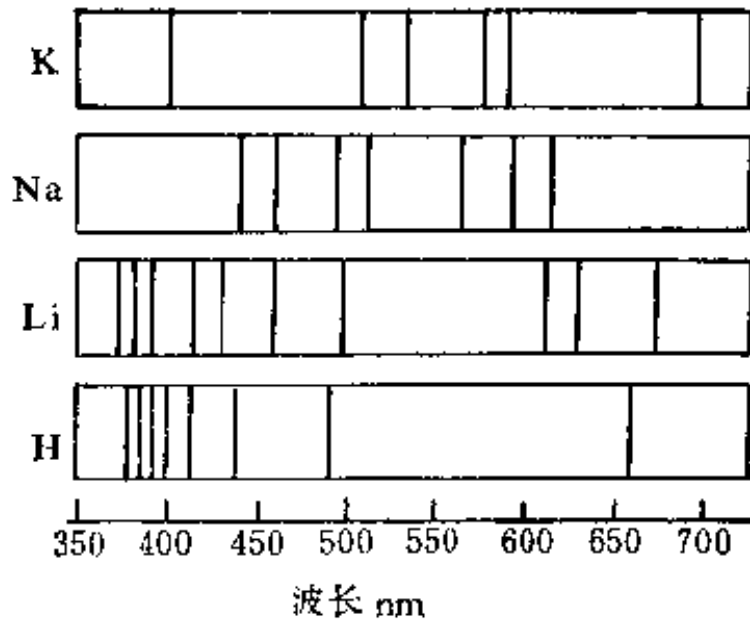


图 3-1 氢和某些碱金属的可见原子光谱

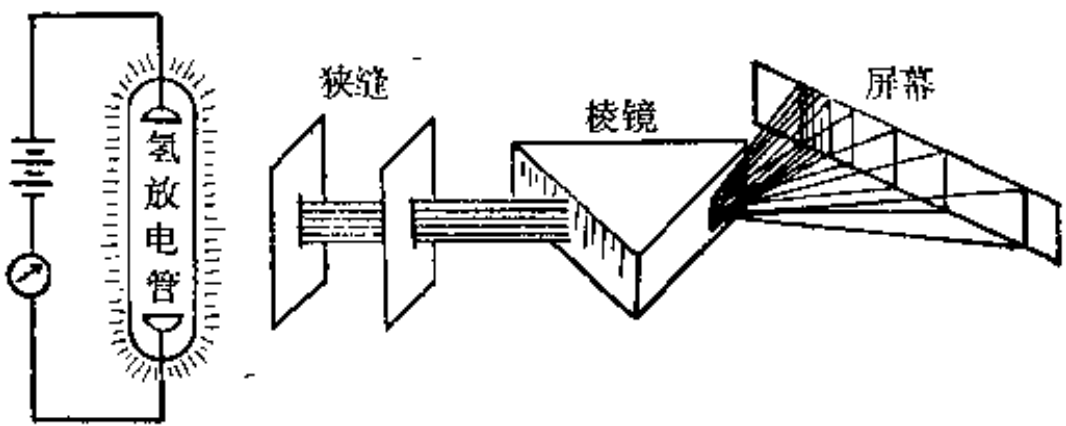


图 3-2 氢原子光谱实验示意图

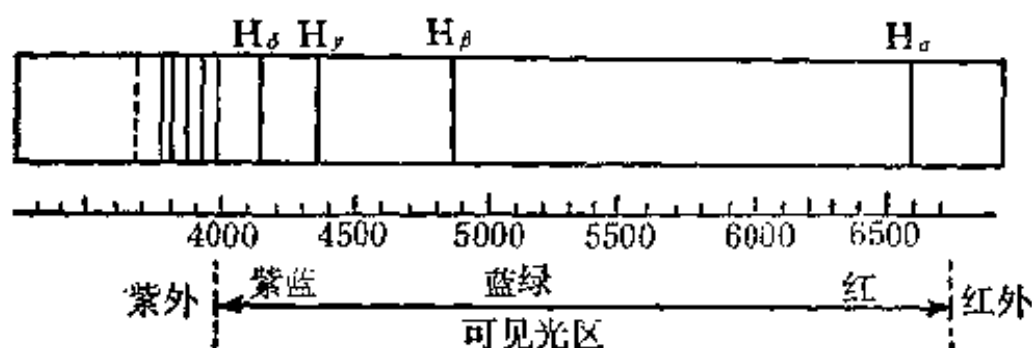


图 3-3 氢原子光谱图

线(图 3-3)通常用  $H_\alpha$ 、 $H_\beta$ 、 $H_\gamma$ 、 $H_\delta$  来标志。

原子光谱除了具有线性光谱这个特征之外，在原子光谱中各谱线的频率(或波长)有一定的规律性。1883 年瑞士物理学家巴尔麦 (Balmer) 找出氢原子光谱可见光区各谱线的波长之间有如下关系：

$$\lambda = B \left( \frac{n_0^2}{n^2 - 4} \right) \quad (3-1)$$

式中  $B$  是常数， $n$  为正整数，当  $n$  分别为 3、4、5、6 时，上式就分别给出  $H_\alpha$ 、 $H_\beta$ 、 $H_\gamma$ 、 $H_\delta$  四条谱线的波长。后来瑞典物理学家里德堡 (J. R. Rydberg) 在 1913 年仔细测定了氢原子可见光谱中谱线的频率，找出了能概括谱线之间普遍联系的公式：

$$\nu = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3-2)$$

式中  $R$  是里德堡常数，其值为  $3.289 \times 10^{15}$  周/秒。 $n_1$ 、 $n_2$  为正整数，而且  $n_2$  大于  $n_1$ 。里德堡方程也常用下式表示：

$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3-3)$$

式中  $\tilde{\nu}$  为波数（即波长的倒数， $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ ）。 $R_H$  也称为里德堡常数，其值为  $109737.309 \text{ cm}^{-1}$ 。后来在氢光谱的紫外线区、红外线区、远红外线区，也发现了一系列的谱线系，如图 3-4。

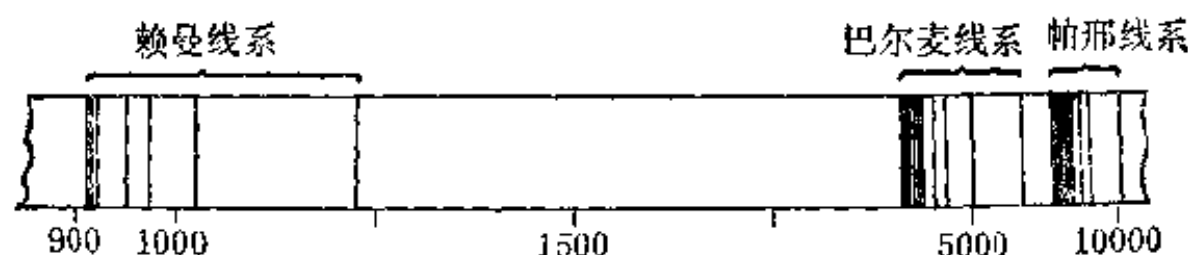


图 3-4 氢原子光谱中的赖曼、巴尔麦、帕邢线系

这些谱线系中,各谱线的波长(或频率)的关系,也可用里德堡公式来说明。巴尔麦公式和里德堡公式都是纯粹的经验公式,但其计算值与氢光谱实验结果颇为一致,而且也适用于其他元素的更为复杂的光谱线系,这说明这些经验公式在一定程度上反映了原子光谱的规律性。

十九世纪末,当人们企图从理论上解释原子光谱现象时,发现古典电磁理论和有核原子模型跟原子光谱的实验结果发生尖锐的矛盾。因为根据古典电磁理论,绕核高速运动的电子与电磁振动相似,应伴随有电磁波(或光波)的辐射,即不断以电磁波的形式发射出能量。这样将导致两种结果:

a) 由于绕核运动的电子,不断发射能量,电子的能量会逐渐减少,电子运动的轨道半径,也将逐渐缩小,即电子将沿一条螺旋形轨道靠近原子核,最后堕落在原子核上,这样将引起原子的毁灭,原子将不复存在了。即原子将不是一个稳定的体系。

b) 由于核外运动的电子是连续地放出能量,因此,发射出电磁波(光波)的频率也应该是连续的。即氢原子光谱似乎应是连续光谱。但是这两种推论都与事实不符。实际上氢原子并没有发生自发的毁灭,氢原子的光谱也不是连续光谱而是线状光谱。显然,对这些矛盾现象,古典电磁理论是不能解释的。

为了解决这个矛盾,1913年丹麦物理学家玻尔(Bohr)引用了德国物理学家普朗克(Planck)的量子论,提出了玻尔原子结构理论。初步解释了氢原子线状光谱产生的原因和光谱的规律性。

## (2) 玻尔理论

### a) 普朗克量子论

1900年,普朗克首先提出了著名的、当时被誉为物理学上一次革命的量子化理论。普朗克量子论不同于古典电磁理论,它认为:物质吸收或发射能量是不连续的,即量子化的。也就是说,只能以单个的、一定份量的能量的方式吸收或发射能量。所谓能量子就是指该辐射特征的能量的最小单位。由于能量子是以光的形式传播出来的,所以又叫光量子(或光子)、光子的能量大小与光的频率成正比

$$E = h\nu \quad (3-4)$$

式中 $E$ 为光子的能量, $\nu$ 为光的频率, $h$ 为普朗克常数,它等于 $6.626 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}$ (或 $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ )。

应该指出所谓“连续”或“不连续”的概念,实质上就是量的变化有没有一个最小单位。有些物理量的变化是没有最小单位的,例如长度、面积、时间、速度等的变化可以是任意量的,即是连续的变化。另一些物理量的变化是有最小单位的,例如电量,已知电量的最小单位是1个电子的电量(即 $4.8 \times 10^{10}$ 静电单位),所以电量的改变不能小于一个电子的电量,只能是这个数的整倍数来增减,即是不连续的意思。但是物理量的不连续性,有时只有在微观世界里才有重要的意义,所以说不连续性是微观世界的重要特征。而在宏观世界中,以一个电子的电量为单位来看量的变化是没有意义的,因为其变化甚微,根本难以觉察出来。

### b) 玻尔理论

为了阐明氢原子光谱实验的结果,1913年玻尔在普朗克量子论、爱因斯坦光子学说和卢瑟福的有核原子模型的基础上、提出了原子结构理论的三点假设:

① 电子不是在任意轨道上绕核运动,而是在一些符合一定条

件的轨道上运动, 即电子运动轨道的角动量  $p$ , 必须等于  $h/2\pi$  的整数倍:

$$p = mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (3-5)$$

式(3-5)称为玻尔的量子化条件, 其中  $m$  为电子的质量,  $v$  为电子的运动速度,  $r$  为轨道半径,  $h$  为普朗克常数,  $n$  为正整数 ( $n=1, 2, 3\cdots$ )。这种符合量子化条件的轨道称为稳定轨道, 电子在稳定轨道上运动时, 并不放出能量。

② 电子的轨道离核越远, 原子所含的能量越大, 原子在正常或稳定状态时(称为基态), 各电子尽可能处在离核最近的轨道上, 这时原子的能量最低。当原子从外界获得能量时(如灼热、放电、辐射等)电子可以跃迁到离核较远的轨道上去, 即电子已被激发到较高能量级上, 此时原子和电子处于激发态。

③ 只有电子从较高的能级(即离核较远的轨道)跃迁到较低的能级(即离核较近的轨道)时, 原子才会以光子形式放出能量。光子能量的大小决定于两个能级间能量之差:

$$\begin{aligned} h\nu &= E_2 - E_1 \\ \nu &= \frac{E_2 - E_1}{h} \end{aligned} \quad (3-6)$$

$E_2$  为高能级的能量,  $E_1$  为低能级的能量,  $h$  为普朗克常数。

在上述三个假定的基础上, 玻尔根据经典力学原理和量子化条件, 进一步计算了原子中电子的能量  $E$ 、电子的运动速度  $v$  和轨道半径  $r$ , 即由:

$$\begin{aligned} \frac{mv^2}{r} &= \frac{Ze^2}{r^2} && (\text{离心力} = \text{向心力}, Ze \text{ 为核电荷}) \\ mvr &= \frac{nh}{2\pi} && (n=1, 2, 3\cdots, \text{量子化条件}) \end{aligned}$$

可得:

$$v = \frac{nh}{2\pi mr} \quad (3-7)$$

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2} \quad (3-8)$$

再根据

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{r} \quad (\text{总能量: 动能} + \text{势能})$$

得 
$$E = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2} \quad (3-9)$$

对于氢原子来讲, 原子序数  $Z=1$ , 将已知的  $m, e, h, \pi$  分别代入(3-8)、(3-9)式可得

$$r = 52.9 \times n^2 \text{ pm} \quad E = -\frac{13.6}{n^2} \text{ 电子伏特(eV)}$$

( $10^{-10} \text{ cm} = 1 \text{ pm}$ )

$$\text{当 } n=1 \quad r_1 = 52.9 \text{ pm} \quad E_1 = -13.6 \text{ eV}$$

$$n=2 \quad r_2 = 2^2 \times 52.9 \text{ pm} \quad E_2 = -\frac{13.6}{4} \text{ eV}$$

$$n=3 \quad r_3 = 3^2 \times 52.9 \text{ pm} \quad E_3 = -\frac{13.6}{9} \text{ eV}$$

由此可见, 随着量子数  $n$  的增加, 电子离原子核就越远, 电子的能量也就越大(负值越小), 当  $n=\infty$  时, 意味着电子完全脱离原子核电场的引力, 这时电子的能量增大到零。

### c) 玻尔理论的应用

① 解释氢原子光谱 玻尔理论成功的解释了氢光谱产生的原因和规律性。根据玻尔理论, 在通常的条件下, 氢原子的电子在特定的稳定轨道上运动时不会放出能量, 因此, 在通常的条件下氢原子是不会发光的, 同时氢原子也不会发生原子自发毁灭的现象。但是, 当氢原子受到激发(如电弧、真空放电)时, 核外电子获得能量就可以从较低的轨道(能级)——基态跃迁到较高的轨道(能



级)——激发态, 处于激发态的电子极不稳定, 它会迅速跳回能量较低的轨道, 并将多余的能量以光子( $h\nu$ )的形式放出, 放出光子的频率(或波长)大小决定于电子跃迁时两个轨道能量之差, 即

$$\Delta E = h\nu = E_2 - E_1$$

$E_2$ 、 $E_1$  分别表示高能级和低能级的能量。由于轨道的能量是量子化的, 即不连续的, 所以当被激发的电子由较高能级跳回较低能级时放出光子的频率(或波长)也是不连续的。这就是氢光谱是线状光谱的原因。

玻尔理论对于代表氢光谱规律性的里德堡经验公式也给予了满意的解释。假如  $n_2$  和  $n_1$  代表氢原子的两个轨道, 它们的能量分别为  $E_2$  和  $E_1$ , 而且  $n_2 > n_1$ 、 $E_2 > E_1$ , 将已知的  $E_2$ 、 $E_1$  代入(3-6)式中, 则:

$$\nu = \frac{2\pi^2me^4}{h^3c} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

式中的

$$\frac{2\pi^2me^4}{h^3c} = 109700 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu = 109700 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3-10)$$

比较公式(3-3)和(3-10), 两者完全一致, 理论上计算的  $R_H = 109700 \text{ cm}^{-1}$  同实验值  $R_H = 109737.309 \text{ cm}^{-1}$  也非常吻合。这就从理论上解释了氢光谱的规律性。应当注意的是: 公式(3-10)中的  $n_1$ 、 $n_2$  有着明确的物理意义, 它们分别表示不同层的轨道。从(3-10)中可以算出, 当电子从  $n_2 = 3, 4, 5, \dots$  的轨道跳到  $n_1 = 2$  轨道时产生的光谱线系, 即所谓巴尔麦系; 当电子从  $n_2 = 2, 3, 4, \dots$  的轨道跳到  $n_1 = 1$  轨道时产生的光谱线系即所谓赖曼线系, 余类推, 如图 3-5 所示。

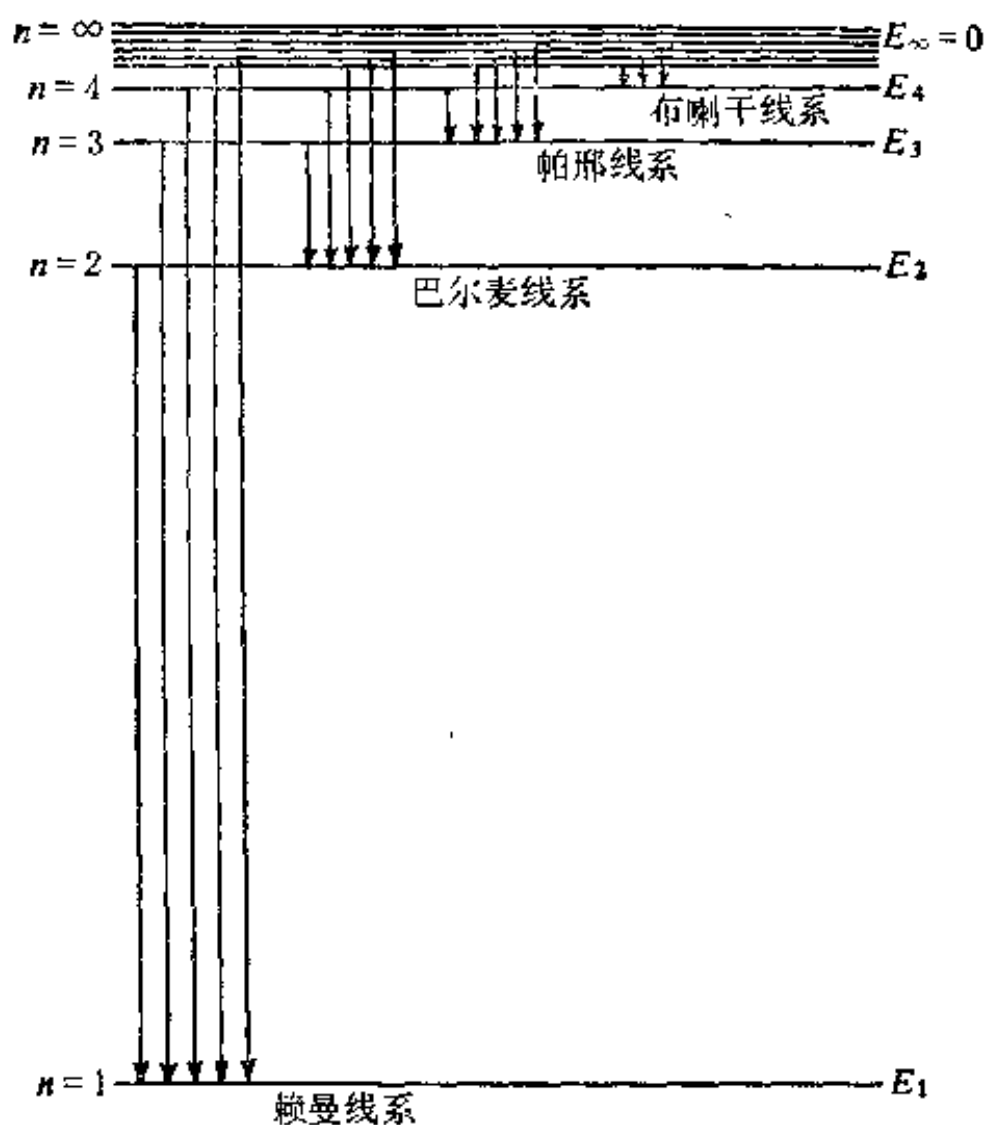


图 3-5 氢原子光谱中各线系谱线产生示意图

② 计算氢原子的电离能 欲使一基态氢原子电离必须供给原子足够能量, 才能使氢原子由基态 ( $n=1$ ) 提高到零能态 ( $n=\infty$ ), 即电子脱离原子核的引力。因为

$$\Delta E = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

所以氢原子中的电子由  $n_2=1$  跃迁到  $n_1=\infty$  时所需要的能量为:

$$\Delta E = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \left( \frac{1}{\infty^2} - \frac{1}{1^2} \right) = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2}$$

即  $\Delta E = -2.17 \times 10^{-11} \text{ erg} = -2.17 \times 10^{-21} \text{ kJ}$



对于一摩尔氢原子电离时所需要的能量为:

$$\begin{aligned}\Delta E &= -2.17 \times 10^{-21} \times 6.02 \times 10^{23} \\ &= -1305.4 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

这个数据同实验值(氢的电离能为 1312 kJ/mol)非常接近。

玻尔理论除了成功地解释了氢原子光谱现象和计算了氢原子的电离能以外, 对于其它发光现象(X-光、萤光)也能给予满意的说明, 例如 X-射线的形成, 按玻尔理论看来, 是由于原子获得高能量后最内层(即  $K$  层)的电子被激发跃迁到外层轨道, 随后  $L$  层或  $M$  层的电子立即跳入  $K$  层填补空位, 同时以光子的形式放出能量, 因其能量很大, 波长很短, 所以这种光是不可见的 X-光。由  $L$  层跳入  $K$  层时产生  $K_{\alpha}$  线, 由  $M$  层跳入  $K$  层时产生  $K_{\beta}$  线。余此类推, 就形成了一系列 X-射线光谱。由于各元素原子的核电荷不同, 所以元素都具有特征的 X-射线谱。X-射线谱常用于元素的定性和定量的分析。

#### d) 玻尔理论的局限性

玻尔理论虽然能成功地解释了原子的发光现象、氢原子光谱和类氢离子光谱的规律性。但它的原子模型却遭到了失败, 因为在精密的分光镜下观察氢光谱, 发现每一条谱线均包含有几条波长相差甚微的谱线。在电磁场影响下各谱线还可以分裂为  $n$  条谱线。玻尔理论对这种精细结构现象无法解释, 同时玻尔理论也不能解释多电子原子、分子或固体的光谱, 说明玻尔理论有很大的局限性。这是因为玻尔理论虽然引用了普朗克的量子化概念, 但它毕竟还是属于旧量子论的范畴。我们知道, 量子性是微粒世界的重要特征, 旧量子论某些方面反映了这一特征, 所以它能部分地解释某些现象, 但是旧量子论是不彻底的, 它只是在经典力学连续性概念的基础上, 加上一些人为的量子化条件。如玻尔理论在讨论氢原子中电子运动的圆周轨道和计算轨道半径时, 都是以经典

力学为基础的,因此,它不能正确反映微粒的运动的规律,它必然被新的量子力学理论所取代。量子力学是建筑在微观世界的量子性和微粒运动规律的统计性这两个基本特征的基础上的,所以它能正确地反映微粒运动的规律。

## 1-2 微观粒子的波粒二象性

### (1) 光的二象性

19 世纪初人们根据光的干涉、衍射和光电效应等大量实验认识到光既有波动的性质,又有粒子的性质,即光的波粒二象性。按动相对论的质能联系定律  $E = mc^2$ , 光子的频率  $\nu$ 、波长  $\lambda$ 、能量  $E$ 、照量  $\phi$  之间有如下的关系:

$$E = h\nu \quad (3-11)$$

$$\phi = mc = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (3-12)$$

在以上两式中,左方是表征粒子性的能量  $E$  和动量  $\phi$ , 右方是表征波动性的频率  $\nu$  和波长  $\lambda$ , 这两种性质通过普朗克常数定量地联系起来了,从而很好地揭示了光的本质。波粒二象性是光的属性,在一定的条件下,波动性比较明显,在另一条件下粒子性比较明显。例如光在空间传播过程中发生的干涉、衍射现象就突出表现出光的波动性;而光与实物相互作用进行能量交换时,如光的吸收、发射、光电效应就突出地表现出光的粒子性。

### (2) 电子的波粒二象性

我们知道,在玻尔的原子结构理论中,是把电子只看成是一个微小粒子,它的运动规律遵循经典力学原理,但是 1924 年法国年青的物理学家德布罗意(Louis de Broglie)在光的波粒二象性的启发下,大胆地提出了实物粒子(电子、原子等)也有波粒二象性的假设,即电子等微粒除了具有粒子性外也有波动的性质。他根据光的波粒二象性的关系式(3-12),曾预言高速运动的电子的波长

$\lambda$  为:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (3-13)$$

式中  $m$  是电子的质量,  $v$  是电子运动速度,  $p$  是电子的动量。  $h$  是普朗克常数。 这种波通常叫做物质波, 亦称为德布罗意波。

1927 年戴维逊 (Davisson) 和革末 (Germer) 的电子衍射实验证实了德布罗意的假设, 他们发现当电子射线穿过一薄晶片 (或晶体粉末) 时, 也能象单色光通过小圆孔那样, 发生衍射现象。电子衍射实验装置如图 3-6 所示。

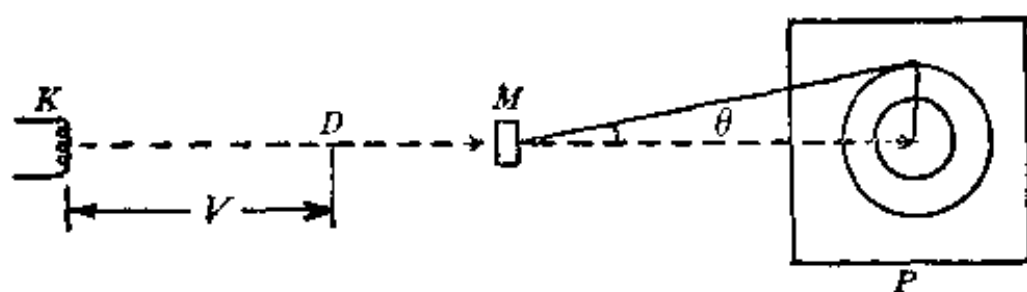


图 3-6 电子衍射示意图

在图 3-6 中, 电子从阴极灯丝  $K$  飞出, 经过电位差为  $V$  的电场加速, 然后通过小孔  $D$ , 成为很细的电子束, 当电子束穿过薄金属片或晶体粉末  $M$  (晶体中质点间有一定的距离, 它相当于小狭缝), 投射到有感光底片的屏幕  $P$  上, 得到一系列明暗相间的同心环纹 (即衍射环纹)。实验表明, 电子穿过金属晶片或晶体粉末后, 不落在感光屏的某一固定点上, 它可能到达的地方是一系列的同心圆处。电子能发生衍射现象, 说明电子运动与光相似具有波动性。电子衍射实验证明德布罗意关于物质波的关系式 (3-13) 是正确的。

若假定电子运动的速度是光速的一半, 则由 (3-13) 式可求得电子表现波动性时的波长  $\lambda$ 。因为已知电子的质量  $m$  为  $9.11 \times 10^{-28} \text{g}$ , 光速  $v$  为  $3 \times 10^{10} \text{cm/s}$ , 普朗克常数  $h$  为  $6.626 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}$ 。将  $m$ 、 $v$ 、 $h$  代入德布罗意物质波的关系式可求得波长:

$$\begin{aligned}
\lambda &= \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}}{9.11 \times 10^{-28} \text{g} \times \frac{1}{2} \times 3 \times 10^{10} \text{cm/s}} \\
&= \frac{6.626 \times 10^{-27} \text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s/s}^2}{9.11 \times 10^{-28} \text{g} \times \frac{1}{2} \times 3 \times 10^{10} \text{cm/s}} \\
&= 4.85 \times 10^{-10} \text{cm} = 0.0485 \times 10^{-8} \text{cm} \\
&= 4.85 \text{nm}
\end{aligned}$$

电子既有波动性，又有粒子性的性质，称为电子的波粒二象性。实际上，运动着的质子、中子、原子、分子等微粒也能产生衍射现象，说明这些微粒也都有波动的性质，因此波粒二象性是微观粒子运动的特征。由于微观粒子与宏观物体不同，它具有波粒二象性，因此描述电子等微粒的运动规律不能沿用经典的牛顿力学，而要用描述微粒运动规律的量子力学。

### (3) 海森堡测不准原理

在经典力学中，人们能准确地同时测定一个宏观粒子的位置和它的动量。例如我们知道炮弹的初位置和初速度及其运动规律，就能同时准确测定经过某一时刻后炮弹的位置和运动速度。但是量子力学认为，对于原子中电子的运动，由于电子质量非常小，运动速度极快，具有波粒二象性，因此人们不可能同时准确地测定电子运动的速度和空间位置，这可从海森堡测不准原理得到说明。1927年德国物理学家海森堡 (Heisenberg) 提出了量子力学中的一个重要关系式——测不准关系，其数学表达式为：

$$\begin{aligned}
\Delta x \cdot \Delta p &\geq \frac{h}{2\pi} \\
\text{或} \quad \Delta x &\geq \frac{h}{2\pi m \cdot \Delta v} \quad (3-14)
\end{aligned}$$

上式中  $h$  为普朗克常数， $\Delta x$  为粒子位置的不准量， $\Delta p$  为粒子动

量的不准量,  $\Delta v$  为粒子速度的不准量,  $m$  为粒子的质量。海森堡测不准关系式的含义是: 如果我们用经典力学所用的物理量(位置和动量)来描述微观粒子的运动时, 那只能达到一定的近似程度, 即粒子在某一方向位置的不准量和在此方向上动量的不准量的乘积必须大于或等于常数  $\frac{h}{2\pi}$ 。也就是说, 粒子位置的测定准确度愈大( $\Delta x$  愈小)则其相应的动量的准确度就愈小( $\Delta p$  愈大), 反之亦然。同时由测不准关系式(3-14)可看出, 当粒子质量  $m$  越大, 则  $\Delta x$  (或  $\Delta v$ ) 越小, 即粒子的位置(或速度)的准确度越大, 所以对宏观物体是可能同时准确地测定位置和速度的。

测不准关系很好地反映了微观粒子运动的特征——波粒二象性。但对宏观物体来说, 由于宏观物体的运动不显波粒二象性, 所以测不准关系对宏观物体实际上是不起作用的。

例如, 若质量  $m$  为 10 克的宏观物体子弹的运动, 它的位置能准确测定到  $\Delta x$  为 0.01 厘米, 其速度测不准的情况为:

$$\begin{aligned}\Delta v &\geq \frac{h}{2\pi m \cdot \Delta x} = \frac{6.62 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}}{2 \times 3.1416 \times 10 \text{ g} \times 0.01 \text{ cm}} \\ &= \frac{6.62 \times 10^{-27} \frac{\text{g} \cdot \text{cm}^2}{\text{s}^2} \cdot \text{s}}{2 \times 3.1416 \times 10 \text{ g} \times 0.01 \text{ cm}} = 1.054 \times 10^{-26} \text{ cm/s}\end{aligned}$$

由此可见, 对于宏观物体来说, 测不准的情况是微不足道的,  $\Delta v$  和  $\Delta x$  值均很小, 说明宏观物体的速度和位置是能同时准确地被确定的。

但是对于微观粒子如电子的运动来说, 由于电子的质量很小 ( $m = 9.11 \times 10^{-28} \text{ g}$ ), 如果考虑到原子直径的数量级为  $10^{-8} \text{ cm}$ , 那么电子的位置的合理准确度至少需确定到  $\Delta x$  为  $10^{-9} \text{ cm}$ , 则其速度测不准的情况为:



$$\Delta v \geq \frac{h}{2\pi m \cdot \Delta x} = \frac{6.62 \times 10^{-27} \cdot \frac{\text{g} \cdot \text{cm}^2}{\text{s}^2} \cdot \text{s}}{2 \times 3.1416 \times 9.11 \times 10^{-28} \text{g} \times 10^{-9} \text{cm}}$$

$$= 1.157 \times 10^9 \text{ cm/s}$$

速度的不准量  $\Delta v$  很大, 即测不准的程度大, 因此对于电子等微粒的运动来说, 测定位置的准确度越大(即  $\Delta x$  越小), 则确定速度的准确性就越小(即  $\Delta v$  越大), 两者对立, 反之亦然。

但是应该指出, 测不准关系并不是说微观粒子的运动是虚无缥缈的、不可认识的, 或由此得出不可知的唯心结论。许多唯心主义的或受唯心主义影响的物理学家, 包括海森堡本人后来也认为测不准关系式意味着我们认识能力的局限性和电子的自由意志等, 这当然是错误的。实际上测不准关系式只是指出了微粒运动具有波粒二象性, 因此不能把它看作是符合经典力学运动规律的粒子, 根据量子力学理论, 对微粒的运动规律只能采用统计的方法, 作出几率性的判断。测不准关系不但没有局限我们认识客观世界的能力, 反而促使我们对微观世界的客观规律有了更全面、更深刻的理解。

### 1-3 波函数和原子轨道

#### (1) 薛定谔(Schrödinger)方程——微粒的波动方程

海森堡的测不准原理, 对波尔提出的原子结构模型是一个沉重的打击。因为根据测不准原理, 不可能同时准确地测定电子的运动速度和空间位置, 这说明在玻尔理论中关于核外电子的运动具有固定轨道的观点是不符合电子等微粒运动的客观规律的。我们知道, 宏观物体的运动状态可以用轨道(或轨迹)、速度等物理量来描述。但电子等微粒与宏观物体不同, 它具有波粒二象性, 电子等微粒的运动, 没有确定的轨道。那么怎样来描述电子等微粒的运动状态呢?

为了了解电子等微粒运动的规律，人们曾做了许多不同条件的电子衍射实验，发现虽然电子射线束中的电子数目不同，但只要其它条件相同(如电场强度、电子运动速度、金属片与屏幕之间的距离等)，则各条衍射环纹的相对深浅及衍射环纹间的距离也相同，与电子射线束中电子的数目无关。也就是说，不论采用包含众多电子的射线束还是采用使一个接一个地相继来到底片上的单个电子同样都产生衍射环纹，这说明电子等微粒的运动还是遵循一定规律的，它的运动状态是可以描述的。

我们知道，在经典物理学中，宏观物体的运动状态，可根据经典力学的方法，用坐标和动量来描述，通常可用牛顿方程( $F=ma$ )来描述宏观物体的普遍运动规律。但测不准关系式告诉我们，用坐标和动量来描述微粒的运动状态是不适宜的。在量子力学中，假定微粒的运动状态可用波函数来描述。1926年，奥地利物理学家薛定谔根据德布罗意关于物质波的观点，首先提出了描述核外电子运动状态的数学表达式，建立了著名的微粒运动方程——亦称薛定谔方程。薛定谔方程是量子力学的基本方程，它是一个二阶偏微分方程，其具体形式为：

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (3-15)$$

式中  $\psi$  (读音“波赛”) 是波函数或状态函数。 $\psi(x, y, z)$  是空间坐标  $x, y, z$  的函数，它是描述原子核外电子运动状态的一种数学表达式。 $E$  是体系总能量， $V$  是势能， $m$  是实物粒子的质量， $h$  是普朗克常数， $\pi$  是常数。

在薛定谔方程中，包含着体现微粒性(如  $m$ 、 $E$ 、 $V$ ) 和波动性(如  $\psi$ ) 的两种物理量，所以它能正确反映微粒的运动状态。解薛定谔方程的目的是求状态函数  $\psi$ ，以及与这状态相对应的能量  $E$ 。薛定谔方程的求解需要较深的数学基础，这是结构化学的任务。在

这里我们只定性地讨论这个方程的解。

从薛定谔方程中求出  $\psi(x, y, z)$  的具体函数形式, 即为方程的解。它是一个包含  $n, l, m$  三个常数项的三变量  $(x, y, z)$  的函数。通常用  $\psi_{n,l,m}(x, y, z)$  表示。应当指出, 并不是每一个薛定谔方程的解都是合理的, 都能表示电子运动的一个稳定状态。 所以, 为了得到一个合理的解, 就要求  $n, l, m$  不是任意的常数而是要符合一定的取值。 在量子力学中把这类特定常数  $n, l, m$  称为量子数。 $n$  为主量子数、 $l$  为角量子数、 $m$  为磁量子数, 它们的取值分别为  $n=1, 2, 3 \cdots n; l=0, 1, 2 \cdots (n-1); m=0, \pm 1, \pm 2 \cdots \pm l$ 。通过一组特定的  $n, l, m$  就可得出一个相应的波函数  $\psi_{n,l,m}(x, y, z)$ , 每一个  $\psi_{n,l,m}(x, y, z)$  即表示原子中核外电子的一种运动状态。例如:  $n=1, l=0, m=0$  时的波函数为  $\psi_{1,0,0}(x, y, z)$ ;  $n=2, l=0, m=0$  的波函数为  $\psi_{2,0,0}(x, y, z)$ ; 以及类似的  $\psi_{2,1,0}(x, y, z)$  和  $\psi_{3,2,0}(x, y, z)$  等分别表示电子的四种不同的运动状态。通常把  $l=0$  的状态称  $s$  态;  $l=1$  的状态称  $p$  态;  $l=2$  的状态称  $d$  态;  $l=3$  的状态称  $f$  态。这样, 波函数  $\psi_{1,0,0}(x, y, z); \psi_{2,0,0}(x, y, z); \psi_{2,1,0}(x, y, z); \psi_{3,2,0}(x, y, z)$  可分别用  $\psi_{1s}; \psi_{2s}; \psi_{2p}; \psi_{3d}$  表示。余类推。

综上所述,  $\psi_{n,l,m}(x, y, z)$  就是薛定谔方程的解,  $n, l, m$  三个量子数是薛定谔方程有合理解的必要条件。因此对该方程的意义可作如下理解: 对于一个质量为  $m$ , 在势能  $V$  的势能场中运动的微粒(如电子)来说, 有一个与粒子运动的稳定状态相联系的波函数  $\psi$ , 这个波函数服从薛定谔方程, 该方程的每一个特定解  $\psi_{n,l,m}(x, y, z)$  表示原子中电子运动的某一稳定状态, 与这个解相应的常数  $E$  就是电子在这个稳定状态的能量。

在解薛定谔方程时, 由于受到特定条件的限制, 所求得解只是近似值。现将求得的氢原子和类氢原子的波函数  $\psi$  和相应的能量  $E$  列于表 3-1。



表 3-1 氢原子和类氢原子的波函数和能量

状态	波 函 数 $\psi^*$	能量 eV
1s	$A_1 e^{-Br} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	-13.6
2s	$A_2 r e^{-Br/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$-\frac{1}{4} \times 13.6$
2p <sub>z</sub>	$A_3 r e^{-Br/2} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{3/\pi} \cos\theta$	$-\frac{1}{4} \times 13.6$
2p <sub>y</sub>	$A_3 r e^{-Br/2} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{3/\pi} \sin\theta \sin\phi$	$-\frac{1}{4} \times 13.6$
2p <sub>x</sub>	$A_3 r e^{-Br/2} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{3/\pi} \sin\theta \cos\phi$	$-\frac{1}{4} \times 13.6$

\*  $A_1, A_2, A_3, B, \dots$  为常数

## (2) 波函数和原子轨道

由表 3-1 可见, 波函数  $\psi$  是量子力学中描述核外电子在空间运动状态的数学函数式, 即一定的波函数表示一种电子的运动状态, 量子力学常借用经典力学中描述物体运动的“轨道”概念, 把波函数  $\psi$  叫做原子轨道。因此, 波函数  $\psi$  和原子轨道是同义词。但是, 这里的原子轨道和宏观物体的固定轨道(轨迹)的概念不同, 应该严格区别开来。

由于波函数是原子轨道的同义词, 所以  $\psi_{1s}$  亦称为 1s 轨道。同理  $\psi_{2p}$ 、 $\psi_{3d}$ 、 $\psi_{4f}$  分别称为 2p 轨道、3d 轨道、4f 轨道等等。

综上所述, 波函数  $\psi$  的意义如下:

a) 波函数  $\psi$  是描述原子核外电子运动状态的数学函数式, 它是空间坐标  $(x, y, z)$  的函数。在量子力学中, 把原子体系的每一个这种波函数叫原子轨道, 但原子轨道的概念已完全没有经典力学中那种固定轨道(或轨迹)的含义, 它只不过是代表原子中电子运动状态的一个函数, 即代表原子核外电子的一种运动状态。

b) 每一个波函数都有相对应的能量  $E$ ，对于氢原子或类氢离子(核外只有一个电子)来说，其能量为：

$$E_n = \frac{-2\pi^2 me^4 Z^2}{n^2 h^2} = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

c) 波函数  $\psi$  没有明确的直观的物理意义，但波函数绝对值的平方  $|\psi|^2$  却有明确的物理意义。它表示核外空间某处出现的几率，即几率密度。 $|\psi|^2$  的空间图象就是电子云的空间分布图象。

为了深刻地理解波函数的物理意义，我们有必要对几率、几率密度、电子云等基本概念作进一步的讨论。

#### 1-4 几率密度和电子云

##### (1) 电子云的概念

我们知道，宏观物体如绕太阳运动的地球，行驶着的火车、发射的炮弹等都是沿着一定的轨道运动的。但是具有波粒二象性的电子在核外的运动并不象宏观物体那样，沿着固定的轨道运动。海森堡测不准原理指出：不可能同时准确地测定一个核外电子的动量和位置。也就是说我们不能同时确切地了解电子在某一瞬时在核外空间所处的位置、运动速度。但是我们能统计的方法来判  
断电子在核外空间某一区域内出现的机会的多少。在数学上即称为几率。例如在电子衍射实验中，对于一个电子在某一瞬间落在感光屏哪一点上我们无法知道，因为一个电子在感光板上所引起的作用如此之小，甚至精密的仪器也无法觉察。但是我们可以采取统计的方法，对大量电子或 1 个电子进行多次重复测定，发现电子落在衍射环纹的亮环处的机会较多即几率较大，而落在暗环处的机会较少，即几率较小，这就是统计的结果。

对于氢原子核外的一个电子的运动来说，假定我们能用高速照相机摄取一个电子在某一瞬间在核外空间的位置，然后对在不同瞬间拍摄的千百万张照片上电子的位置分别进行考察，发现电



图 3-7 氢原子的  $1s$  电子云示意图

子好象在核外是毫无规则的运动，一会儿在这里出现，一会儿在那里出现，但是若把千百万张照片重叠在一起进行统计性考察，则发现电子在核外空间的一个球形区域里经常出现(如图 3-7 所示)，表现出明显的统计规律性。

由图 3-7 可见，在离核越近，小黑点越密，离核越远，小黑点越稀疏。这些密密麻麻的小黑点象一团带负电的云，把整个原子核包围起来，如同天空的云雾一样，所以人们就用一个形象化的语言称它为电子云。小黑点较密的地方表示电子在核外空间这些地方(即，某些  $x, y, z$  处)出现机会较多，亦即电子云较密集。小黑点较稀疏的地方，即电子在核外空间某处出现机会较小，亦即电子云较稀疏。由此可见，原子核外电子的运动状态可用统计的方法，用电子云形象化地来描述。在氢原子  $1s$  电子云示意图中，密集的小黑点是对氢原子核外的 1 个电子(基态)，在核外的运动情况进行多次重复实验、观察、记录所得的统计结果。尽管这个电子在核外空间各处都有可能出现，但在离核较近的地方在单位微体积内电子出现的机会较多，即电子云较密集，而在离核较远处电子在单位微体积内出现机会较少，即电子云较稀疏。应当注意，图 3-7 中密集的小黑点只是说明氢原子核外的一个电子在核外空间的一种运动状态，并非代表许许多多电子在核外的运动情况。

## (2) 几率密度与电子云

$|\psi|^2$  表示电子在核外空间某处出现的几率，即电子的几率密度。所以几率和几率密度的关系是：电子在核外空间某区域出现的几率等于几率密度与该区域总体积的乘积。

电子云是描述电子在核外空间运动的一种图象。电子云是与

原子核外空间某处电子出现的几率相联系的，即与几率密度 $|\psi|^2$ 相联系的。在图 3-7 中，小黑点密集的地方，就是哪里的电子云密集，哪里电子出现的几率密度就大。由此可见，电子云就是核外电子的几率密度。只不过电子云是从统计的概念出发对核外电子出现的几率密度作形象化的图示，而几率密度 $|\psi|^2$ 可从理论上计算

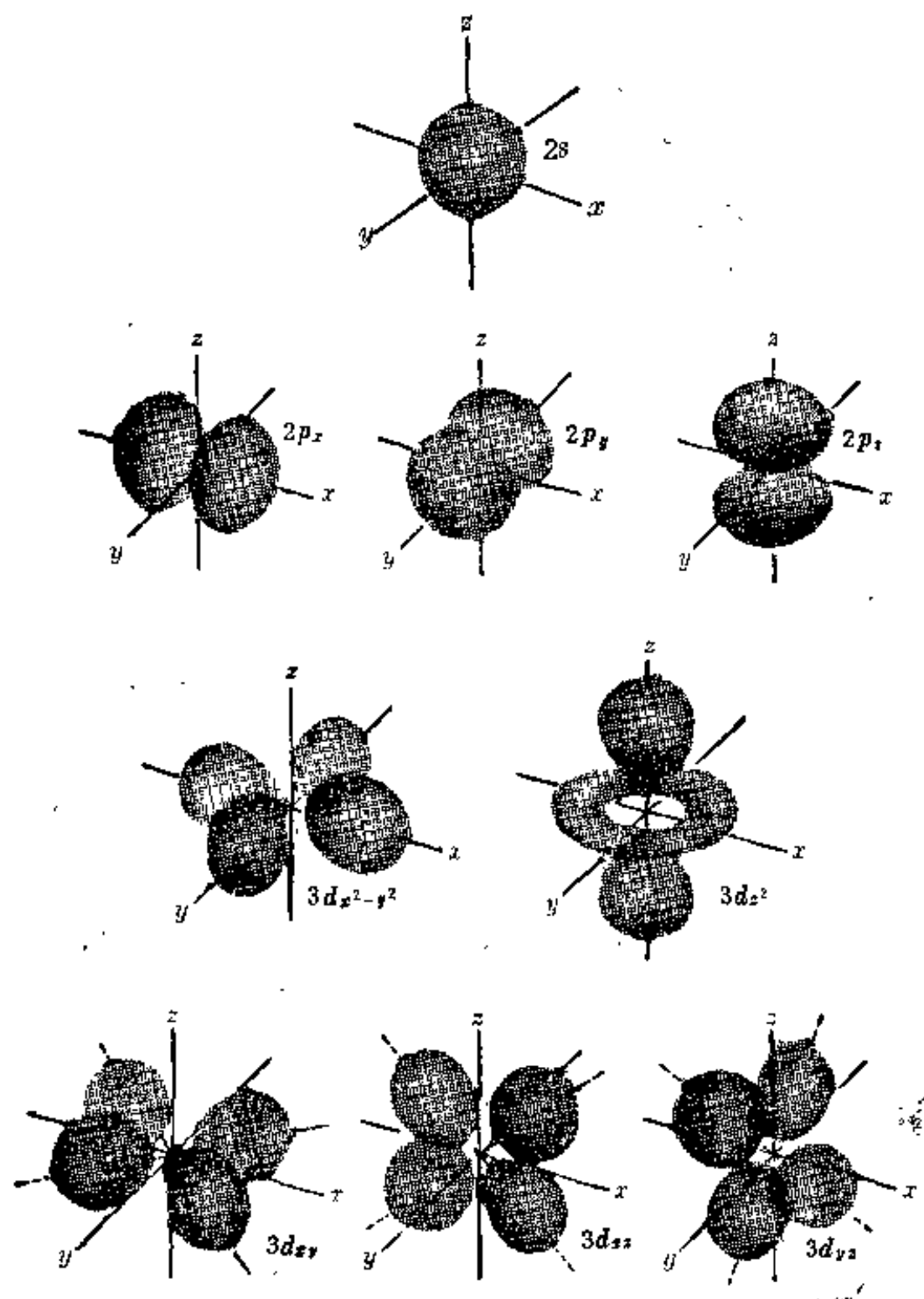


图 3-8 电子云的空间图象

而得。所以说电子云是几率密度 $|\psi|^2$ 的具体图象。

我们知道波函数与电子云都是描述核外电子运动状态的，只是表现的形式不同。电子在核外空间运动可以有各种不同的运动状态，每一运动状态有其相对应的波函数 $\psi_{n,l,m}$ （如 $\psi_s, \psi_p, \psi_d, \psi_f$ 等）以及几率密度 $|\psi|^2$ （如 $|\psi_s|^2, |\psi_p|^2, |\psi_d|^2, |\psi_f|^2$ 等）。由于几率密度 $|\psi|^2$ 的空间图象就是该状态下电子云的空间图象，所以在核外空间处于不同运动状态的电子有不同的电子云分布或形状，如图3-8所示。

现将各种电子云的形状及特点简述如下：

s 电子云：它是球形对称的。凡是 s 状态的电子，它在核外空间半径相同的各个方向上出现的几率相同，所以 s 电子云的形状都是球形对称的。

p 电子云：当  $n=1$  时只有 s 电子云。而当  $n=2$  时则有 s 电子云和 p 电子云两种形状。p 电子云的分布状况与 s 电子云不同，它是沿着某一个轴的方向上电子出现的几率密度最大，即电子云在此方向上也最大，在另外两个轴的方向上电子出现的几率密度为零，而且在核附近电子出现的几率也几乎为零，所以 p 电子云的形状呈无柄的哑铃形。此外，p 电子云在核外空间可有  $p_x, p_y, p_z$  三种不同的取向。

d 电子云：当  $n=3$  时，除了有 s 电子云和 p 电子云外，还有 d 电子云。d 电子云的形状比 s 电子云和 p 电子云复杂，形似花瓣，它在核外空间有五种不同的取向，所以 d 电子云有  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$  五种。 $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$  三种电子云彼此互相垂直，每种电子云的剖面有四个“瓣”，分别在  $xy, yz, xz$  平面上，而且由坐标原点到各瓣端的连线为各坐标的分角线。 $d_{x^2-y^2}$  的电子云的剖面也有处于  $xy$  平面的四个“瓣”，但由坐标原点到瓣端连线正好在  $x$  轴和  $y$  轴上。 $d_{z^2}$  电子云的剖面在  $z$  轴上有两个较大的“瓣”，而围绕

$z$  轴在  $xy$  平面上有一个圆形环。

$f$  电子云：当  $n=4$  时，除了有  $s, p, d$  电子云外，还有  $f$  电子云。它在空间有 7 种不同的取向。由于  $f$  电子云的形状比较复杂，在这里就不作介绍了。

### (3) 几率分布的几种表示法

下面我们以氢原子核外  $1s$  电子的几率分布为例，介绍几种几率分布的图示法。

a) 以几率密度  $|\psi|^2$  为纵坐标，半径  $r$  为横坐标作图(如图 3-9)，图中曲线表明几率密度  $|\psi|^2$  随半径  $r$  的增大而减小。

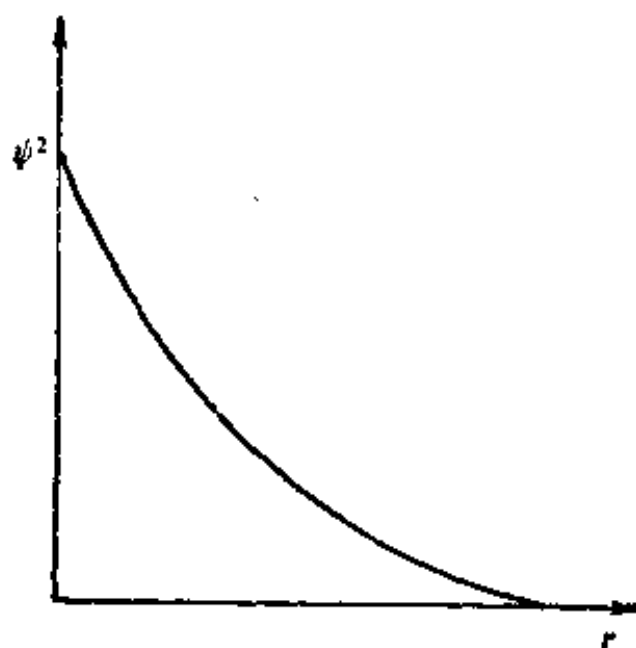


图 3-9  $|\psi|^2$  与  $r$  对画图

b) 电子云图：如图 3-10 所示的电子云图中，以小黑点的疏密来表示核外空间各点电子出现的几率密度大小， $|\psi_{1s}|^2$  大的地方，黑点的密度大，电子在那里出现的几率密度也大， $|\psi_{1s}|^2$  小的地方，黑点密度小，电子在那里出现的几率密度也小。由  $1s$  电子云图可知，电子在核外运动时，在核附近出现的几率密度较大，而离核远的地方几率密度较小。

c) 界面图：电子绕核运动，电子可能出现在离核或近或远的



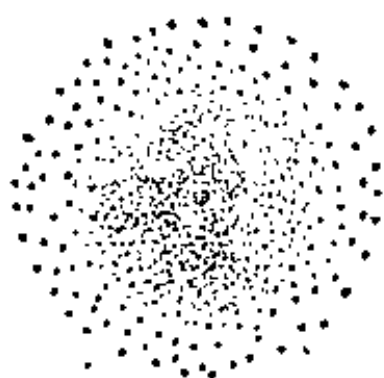


图 3-10 1s 电子云图

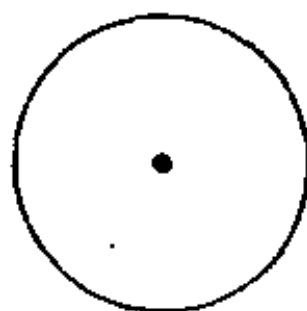


图 3-11 界面图

地方, 电子云没有明确的边界。图 3-11 为 1s 电子云的界面图, 它表示电子在界面以内的空间区域出现的几率很大 (占 95% 以上) 界面以外电子出现的几率很小, 1s 电子云的界面为一个球面。

此外还有径向几率分布图, 它将在下一节讨论。

### 1-5 波函数的空间图象

我们知道, 波函数  $\psi(x, y, z)$  是空间直角坐标  $x, y, z$  的函数。如果把直角坐标变换为球坐标  $(r, \theta, \phi)$ , 则  $\psi(r, \theta, \phi)$  是球坐标  $r, \theta, \phi$  的函数。球坐标是一种空间坐标, 正如在直角坐标系中空间任一点  $P$  可以用一组确定的  $(x, y, z)$  来描述那样, 空间任何一点也可以用一组确定的  $(r, \theta, \phi)$  来描述。例如, 氢原子核外电子的球

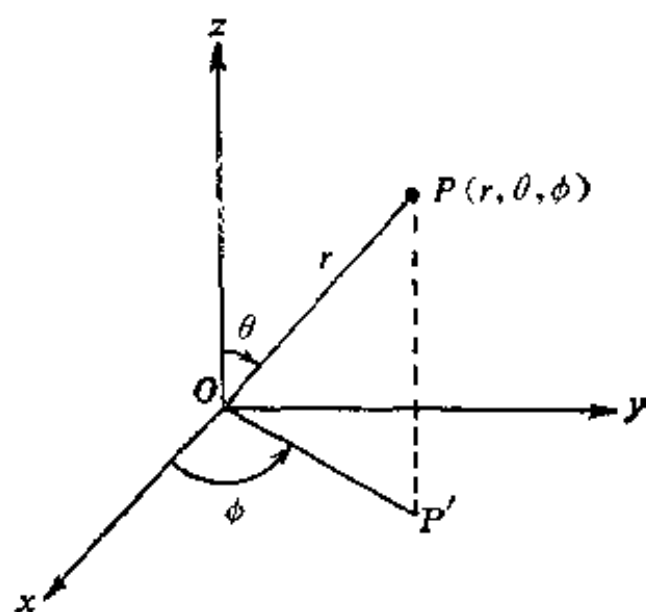


图 3-12 球坐标

坐标如图 3-12 所示, 设原子核在坐标原点  $O$  上,  $r$  为从  $P$  点到球坐标原点  $O$  的距离(即电子离核的距离),  $\theta$  为  $Oz$  轴与  $OP$  间的夹角,  $\phi$  为  $OP$  在  $xOy$  平面上的投影  $OP'$  和  $Ox$  轴的夹角。  $P(r, \theta, \phi)$  为该核外电子的坐标。由图 3-12 可知, 直角坐标系与球坐标系的变换关系如下:

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \phi \\y &= r \sin \theta \sin \phi \\z &= r \cos \theta \\r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\end{aligned}$$

经坐标变换后, 波函数  $\psi(r, \theta, \phi)$  是球坐标  $r, \theta, \phi$  的函数。 $\psi$  含有三个变数, 所以很难绘出其空间图象。为此, 我们可以分别从  $\psi$  (或  $|\psi|^2$ ) 随角度  $\theta, \phi$  的变化和随半径  $r$  的变化两个侧面来讨论, 并绘出相应的图象。即:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r), Y(\theta, \phi) \quad (3-16)$$

$R(r)$  是与  $r$  有关的径向分布部分, 称径向波函数。它由量子数  $n$  和  $l$  决定。 $Y(\theta, \phi)$  是与  $\theta, \phi$  有关的角度分布部分, 称角度波函数。它由量子数  $l$  和  $m$  决定。通过径向和角度分布可了解原子轨道(或电子云)的形状和方向。

### (1) 径向分布函数

如果我们考虑一个离核距离为  $r$ 、厚度为  $dr$  的薄层球壳, 如图 3-13 所示。由于以  $r$  为半径的球面的面积为  $4\pi r^2$ , 球壳薄层的体积为  $4\pi r^2 dr$ , 因此在这个离核距离为  $r$ 、厚度为  $dr$  的薄球壳体积中发现电子的几率为  $4\pi r^2 |\psi|^2 dr$  (因为  $|\psi|^2$  为核外空间单位体积内电子出现的几率即几率密度)。若令  $D(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2$ , 则  $D(r)$  可看作为半径  $r$  的函数,

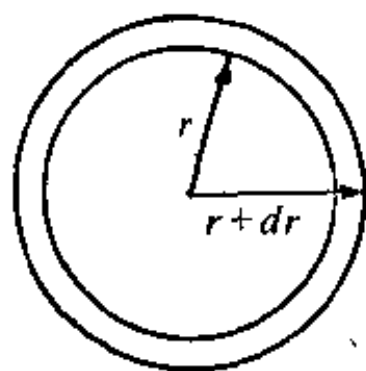


图 3-13 球壳薄层示意图



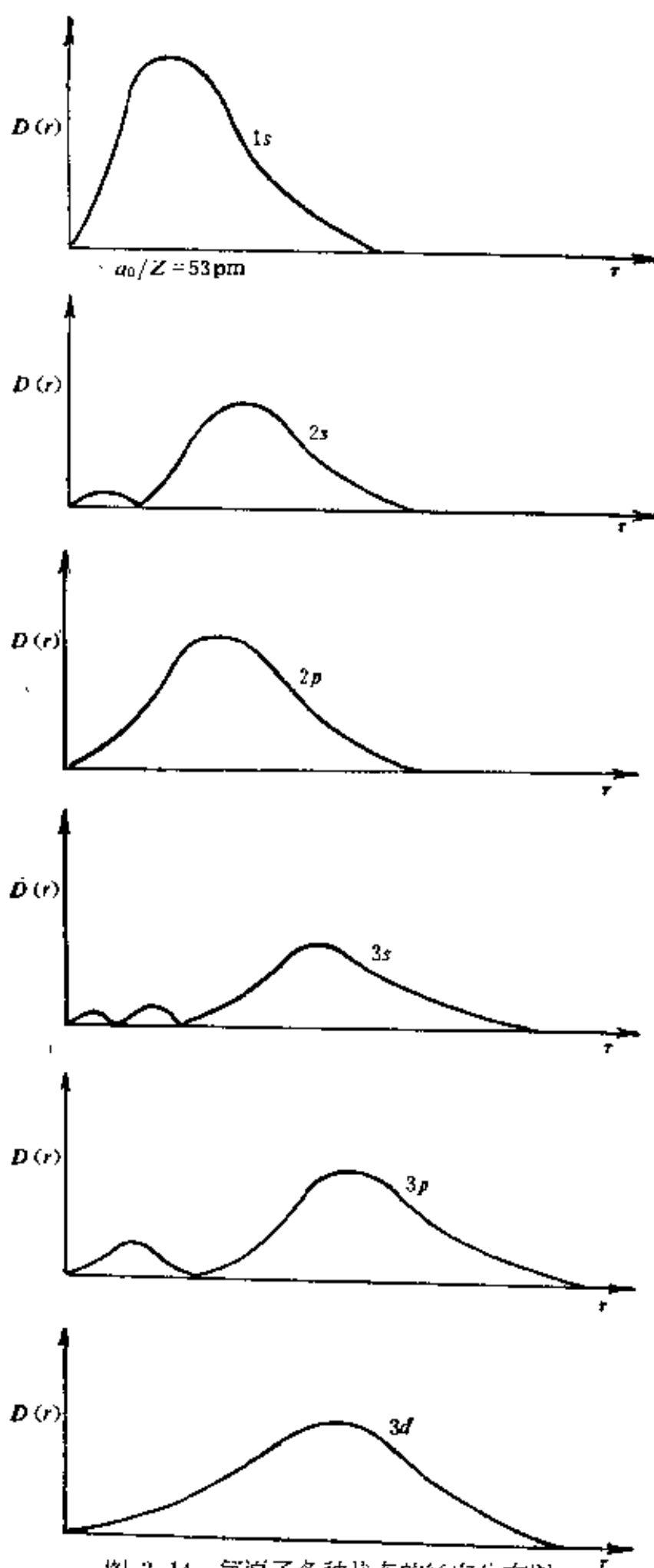


图 3-14 氢原子各种状态的径向分布图

称径向分布函数。 $D(r)$ 表示电子在离核半径为 $r$ 的球面上单位厚度球壳中出现的几率。若以 $D(r)$ 为纵坐标,以半径 $r$ 为横坐标作图,可得氢原子各种状态的径向分布图(图3-14)。

对于径向分布函数应注意以下几点:

a) 径向分布函数 $D(r)dr$ 代表在半径为 $r$ 和 $r+dr$ 的两个球壳夹层内发现电子的几率, $D(r)$ 与 $\psi^2$ 的物理意义不同, $\psi^2$ 是几率密度,即指在核外空间某点附近单位体积内发现电子的几率,而 $D(r)$ 是指在半径为 $r$ 的球面上单位厚度球壳内发现电子的几率。

b) 从图3-14可知,在1s的径向分布图中,当 $r = \frac{a_0}{Z} = 53 \text{ pm}$

(对H而言, $Z=1$ )时,曲线有一个高峰,即 $D(r)$ 有一个极大值,它说明电子在 $r=53 \text{ pm}$ 的球壳上出现的几率最大。这是因为当靠近核时,几率密度 $|\psi|^2$ ,虽有较大值,但因为 $r$ 很小,所以 $4\pi r^2 |\psi|^2$ 不能是较大的值,即 $r < 53 \text{ pm}$ 时,球壳上电子出现的几率较小。当离核较远,即 $r > 53 \text{ pm}$ 时,虽然 $r$ 增大了,但因为 $|\psi|^2$ 值小,所以 $4\pi r^2 |\psi|^2$ 也不能有较大的值。由图3-14的径向分布图来看,2s有两个峰,2p只有一个峰。但是它们都有一个半径相似几率最大的主峰;3s有三个峰,3p有2个峰,3d有一个峰。同样,它们的分布图也都有一个半径相似几率最大的主峰。这些主峰离核的距离以1s最近,2s,2p次之,3s,3p,3d最远。因此,从径向分布的角度来看,核外电子可看作是分层分布的。

c) 由径向分布图可知, $ns$ 比 $np$ 多一个离核较近的峰, $np$ 比 $nd$ 多一个离核较近的峰, $nd$ 又比 $nf$ 多一个离核较近的峰,这些近核的峰都伸入到 $(n-1)$ 各峰的内部,而且伸入的程度是各不相同的,这种现象叫“钻穿”,由钻穿而引起的效应对了解多电子原子的能级分裂是十分重要的。下节将详细介绍。

## (2) 角度分布函数

我们知道波函数  $\phi(r, \theta, \phi)$  可分离为径向部分  $R(r)$  和角度部分  $Y(\theta, \phi)$ 。如果将  $Y$  随  $\theta, \phi$  变化作图可得波函数的角度分布图。表示波函数角度关系的常用图形有两种, 一是原子轨道的角度分布  $Y(\theta, \phi)$ , 一是电子云的角度分布  $Y^2(\theta, \phi)$ 。

a) 原子轨道的角度分布图: 从坐标原点出发, 引出方向为  $(\theta, \phi)$  的直线, 取其长度为  $Y$  值, 将所有这些直线的端点联起来, 在空间形成的一个曲面图, 这样的图形称  $Y$  的球坐标图, 并称它为原子轨道的角度分布。由于  $Y(\theta, \phi)$  只与量子数  $l$  和  $m$  有关, 与主量子数  $n$  无关, 所以只要量子数  $l$  和  $m$  相同的状态, 它们的原子轨道角度分布就相同, 如  $2p_z, 3p_z, 4p_z$  的原子轨道角度分布都相同, 统称为  $p_z$  轨道的角度分布。现以  $2p_z$  轨道为例来讨论原子轨道角度分布图形的画法。

由解薛定谔方程可得  $2p_z$  的角度部分为:

$$Y_{p_z} = R \cos \theta \quad (\text{与 } \phi \text{ 无关}) \quad (3-17)$$

式中  $R$  为一常数(参看表 3-1,  $R = A_3 r e^{-\frac{Br}{2}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}}$ ),  $\theta$  是从  $0^\circ$  到  $180^\circ$ 。我们可分几步来作图, 首先求波函数为 0 的平面, 即求出  $Y_{p_z} = 0$  时的  $\theta$  值, 令:

$$R \cos \theta = 0$$

故  $\theta = 90^\circ$ , 所以  $xy$  平面为  $p_z$  轨道角度分布为 0 的平面。然后再求  $Y_{p_z}$  的极大值, 当  $\theta = 0^\circ$  和  $180^\circ$  时,  $Y_{p_z}$  有两个极大值,  $\theta = 0^\circ$  相当于  $z$  轴的正方向,  $\theta = 180^\circ$  相当于  $z$  轴的负方向。将  $\theta = 0^\circ$  和  $180^\circ$  代入(3-17)式可得:

$$\begin{aligned} \theta = 0^\circ & \quad Y_{p_z} = R \\ \theta = 180^\circ & \quad Y_{p_z} = -R \end{aligned}$$

若以  $\theta$  为  $0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 135^\circ, 150^\circ, 180^\circ$  代入(3-17)式, 则可求出相应的  $Y_{p_z}$  数值(如表 3-2,  $0^\circ - 90^\circ$  之间  $Y_{p_z}$

表 3-2 不同  $\theta$  角与相应的  $Y_{pz}$ ,  $Y_{pz}^2$  的关系

$\theta$	$Y = R \cos \theta$	$Y^2 = R' \cos^2 \theta$
$0^\circ$	$1.0R$	$1.0R'$
$15^\circ$	$0.97R$	$0.94R'$
$30^\circ$	$0.87R$	$0.75R'$
$45^\circ$	$0.71R$	$0.50R'$
$60^\circ$	$0.50R$	$0.25R'$
$90^\circ$	0	0
$120^\circ$	$-0.50R$	$0.25R'$
$135^\circ$	$-0.71R$	$0.50R'$
$150^\circ$	$-0.87R$	$0.75R'$
$165^\circ$	$-0.97R$	$0.94R'$
$180^\circ$	$-1.0$	$1.0R'$

为正值,  $90^\circ - 180^\circ$  之间  $Y_{pz}$  为负值), 然后与原点联结, 画出相应的点, 并将所得图形绕  $z$  轴旋转  $360^\circ$ , 其在空间所围成的曲面就是  $p_z$  轨道的角度分布图 (如图 3-15 所示)。  $p_z$  原子轨道角度分布, 其形状如两个相切的球体, 图中的正负号表示  $Y_{pz}$  的正负性质。

通过类似的方法可画出  $s, p, d$  原子轨道的角度分布图。如图 3-16 所示。

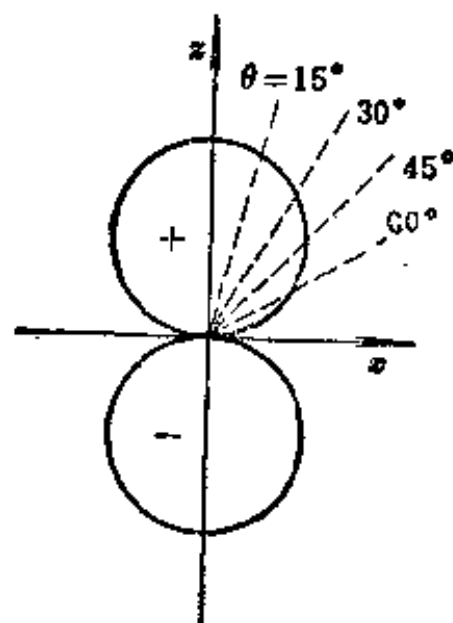


图 3-15  $p_z$  轨道的角度分布图

b) 电子云的角度分布图: 与原子轨道的角度分布函数  $Y(\theta, \phi)$  相对应, 也有电子云的角度分布函数  $Y^2(\theta, \phi)$ , 例如  $p_z$  电子云的角度分布函数:

$$Y_{pz}^2 = R' \cos^2 \theta \quad (3-18)$$

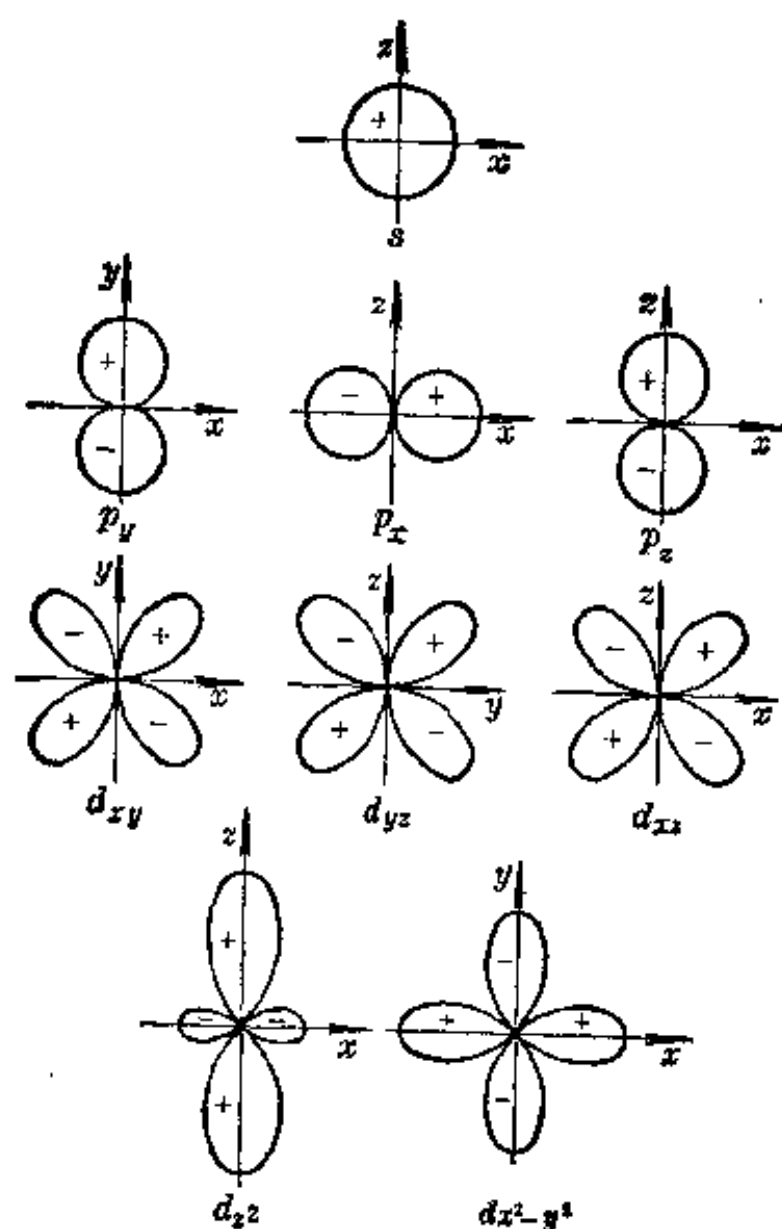


图 3-16 原子轨道的角度分布图

电子云的角度分布函数  $Y^2(\theta, \phi)$ ，表示在同一球面上各点电子几率密度  $|\psi|^2$  的相对大小。若将  $Y^2$  随  $\theta, \phi$  的变化作图，这种图形称为电子云的角度分布图。如图 3-17 所示。

电子云的角度分布与原子轨道角度分布图形是类似的，它们的区别主要有两点：

a) 电子云的角度分布比原子轨道的角度分布要瘦一些。例如  $p$  电子的原子轨道的角度分布其形状似两个相切的球面，而电子云的角度分布其形状则象两个鸡蛋。这是由于角度分布函数  $Y$

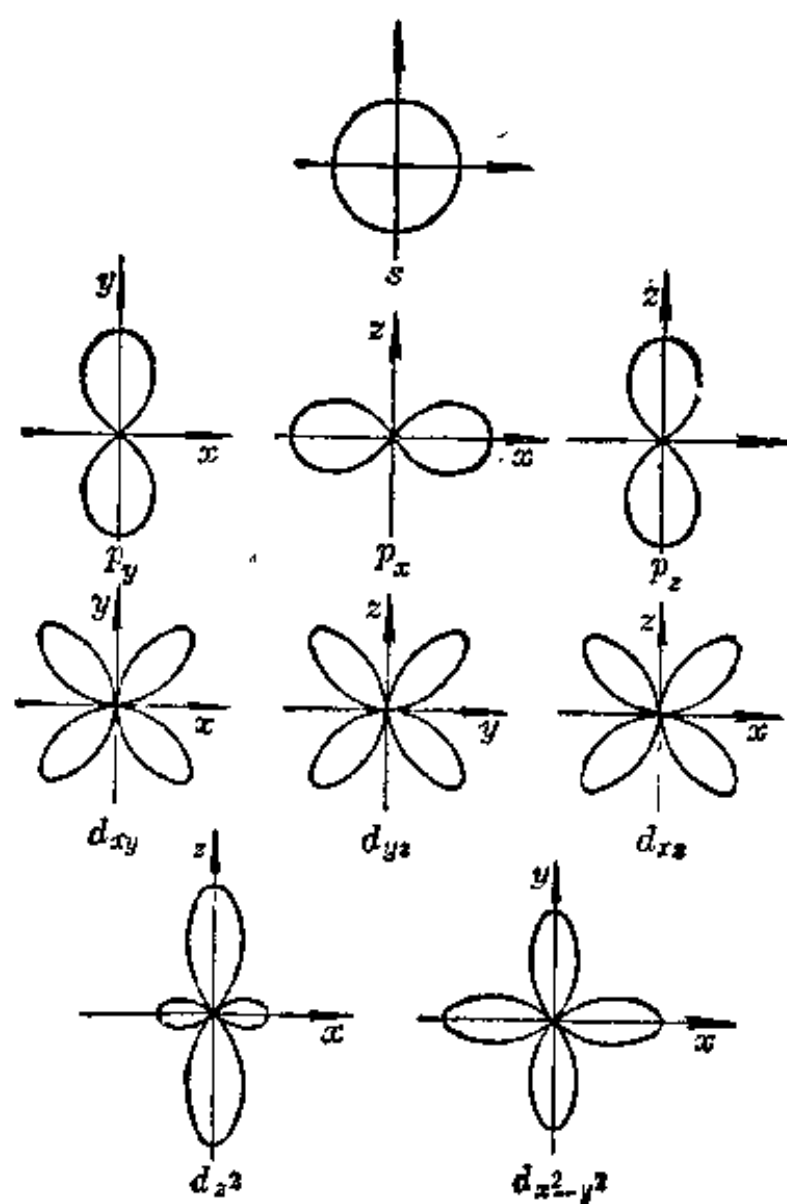


图 3-17 电子云的角度分布图

值小于 1, 而  $Y^2$  的值更小的缘故(参看表 3-2)。

b) 原子轨道角度分布有正、负号之分, 而电子云的角度分布则均为正值。这是因为  $Y$  虽有正负值, 但  $Y$  平方后, 便没有正负的区别了(参看表 3-2)。

实际上, 原子轨道角度分布的正、负号只是代表波函数  $\psi$  中  $Y$  的部分的正负, 并不表示波函数  $\psi$  的正负, 因为波函数  $\psi$  除考虑角度分布外, 还应考虑径向分布部分。

应该指出, 原子轨道的角度分布图和电子云的角度分布图, 都只是反映函数关系的角度部分, 而不是原子轨道和电子云的实际

形状。把电子云角度分布曲面当作电子云的实际形状是错误的,电子云的实际形状虽与角度分布曲面有关,但又是不同的,电子云的空间分布如图 3-8 所示(即  $\psi^2$  的空间分布)它是综合考虑由相应的径向分布  $D(r)$  和角度分布  $Y(\theta, \phi)$  而得。

还应指出,化学反应是与电子运动状态的变化有关,而波函数就是描述电子运动状态的,因此在讨论化学键的形成时,波函数的性质,尤其是原子轨道角度分布的正负号是十分重要的。而原子轨道的形状,在讨论分子的几何构型时,就非常有用。

### 1-6 四个量子数

我们知道电子在原子核外的运动状态可用原子轨道和电子云来描述。对于给定的电子来说,原子轨道或电子云呈什么形状?它在空间的伸展方向如何?该电子离原子核的平均距离有多远?能量有多大?这些问题明确了,电子在核外空间的运动状态也就确定了,显然这些问题和波函数  $\psi$  的性质是密切相关的。在 1-3 节中已强调指出:在量子力学中,三个量子数( $n, l, m$ )选用一定取值时,通过解薛定谔方程可以求得一种相应的波函数  $\psi$ ,知道了波函数  $\psi$  也就解决了核外电子运动状态的问题。由此可见,由三个确定的量子数组成一套参数即可描绘出一种波函数的特征。换句话说,三个量子数就可以描绘出核外电子运动的状态。除了量子力学直接给出的描述波函数(原子轨道)特征的  $n, l, m$  三个量子数外,还有一个描述电子自旋运动特征的量子数  $m_s$ ,叫自旋量子数。这些量子数对描述核外电子的运动状态,确定原子中电子的能量、原子轨道或电子云的形状和伸展方向,以及多电子原子核外的排布是非常重要的。下面我们分别对四个量子数进行讨论。

#### (1) 主量子数( $n$ )

主量子数  $n$  的取值为  $1, 2, 3, \dots, n$  等正整数。用它来描述原子中电子出现几率最大区域离核的远近,或者说它是决定电子层数

的。例如,  $n=1$  代表电子离核的平均距离最近的一层, 即第一电子层;  $n=2$  代表电子离核的平均距离比第一层稍远的一层, 即第二电子层。余此类推。可见  $n$  愈大电子离核的平均距离愈远。

在光谱学上也常用大写拉丁字母  $K, L, M, N, O, P,$  来代表  $n=1, 2, 3, 4, 5, 6,$  等电子层数。

主量子数  $n$  的另一个重要意义是:  $n$  是决定电子能量高低的主要因素。对单电子原子(或离子)来说,  $n$  值越大, 电子的能量越高, 例如, 氢原子各电子层中电子的能量为:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 mc^4 z^2}{n^2 h^2} = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$$

可见  $n$  越大,  $E_n$  也越高(负值越小)。但是对多电子原子来说, 由于核外电子的能量除了主要同量子数  $n$  有关以外还同原子轨道(或电子云)的形状有关。因此,  $n$  值越大电子的能量越高这句话, 只有在原子轨道(或电子云)的形状相同的条件下, 才是正确的。

## (2) 角量子数( $l$ )

电子绕核转动时不仅具有一定的能量, 而且也具有一定的角动量  $M$ , 它的大小同原子轨道(或电子云)的形状有密切的关系。如  $M=0$  时, 说明原子中电子运动的情况同角度无关, 即原子轨道(或电子云)的形状是球形对称的。量子力学可以证明, 电子绕核运动时的角动量也是量子化的, 其绝对值为:

$$|M| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)} \quad (3-19)$$

式中的  $l$  称为角量子数, 其值为  $0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ , 即  $l$  的可能取值为从  $0$  到  $(n-1)$  的正整数。换句话说,  $l$  的取值只能是小于主量子数  $n$  的正整数(包括  $0$  在内)。如  $n=1$ ,  $l$  只能为  $0$ ;  $n=2$  时,  $l$  可以为  $0$ , 也可以为  $1$ , 决不可能是  $2$ 。余此类推。按光谱学上的习惯常用下列符号来表示  $l$ :



$l$	0	1	2	3	4
光谱符号	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$

从上述原子轨道(或电子云)的形状同角动量、角量子数的关系中可以看出, 角量子数  $l$  的一个重要物理意义就是它表示原子轨道(或电子云)的形状。如  $l=0$  时, (称  $s$  轨道), 其原子轨道(或电子云)呈球形分布;  $l=1$  时(称  $p$  轨道), 其原子轨道(或电子云)呈哑铃形分布;  $l=2$  时(称  $d$  轨道), 则呈花瓣形分布(图 3-8);  $l=3$  时(称  $f$  轨道), 其形状较复杂, 在此不作介绍。

从主量子数  $n$  和角量子数  $l$  的关系中可以看出, 对于给定的主量子数  $n$  来说, 可能含有一个或几个不同状态的角量子数  $l$ 。如果用主量子数  $n$  表示电子层时, 则角量子数  $l$  就表示同一电子层中具有不同状态的分层。这就是角量子数  $l$  的第二个物理意义。

主量子数  $n$  和角量子数  $l$  的关系及其相应的电子层, 分层列表如下:

$n$	电子层	$l$	分 层
1	1	0	1s
2	2	0	2s
		1	2p
3	3	0	3s
		1	3p
		2	3d
4	3	0	4s
		1	4p
		2	4d
		3	4f

我们知道,对于单电子体系的氢原子(或类氢离子)来说,各种状态的电子能量只与  $n$  有关。例如当  $n$  不同,  $l$  相同时,其能量关系为:

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$$

当  $n$  相同,  $l$  不同时,其能量关系为:

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

例如:

$$E_{4s} = E_{4p} = E_{4d} = E_{4f}$$

但是,对于多电子原子来说,由于原子中各电子之间的相互作用,因而当  $n$  相同,  $l$  不同时,各种状态的电子能量也不同,一般主量子数  $n$  相同时,角量子数  $l$  越大能量越高。例如:

$$E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$$

因此,角量子数  $l$  的第三个重要物理意义是:它同多电子原子中电子的能量有关,即多电子原子中电子的能量决定于主量子数  $n$  和角量子数  $l$ 。这样,由不同的  $n$  和  $l$  组成的各分层(如  $2s, 3p, 4d \dots$ )其能量必然不同。从能量的角度看,这些分层也常称为能级。

### (3) 磁量子数( $m$ )

线状光谱在外加强磁场的作用下能发生分裂的实验表明:电子绕核运动的角动量  $M$  不仅其大小是量子化的而且角动量  $M$  在空间给定方向  $z$  轴上的分量  $M_z$  也是量子化的。即:

$$M_z = m \frac{h}{2\pi} \quad (3-20)$$

式中  $m$  为磁量子数。如  $l=1$  的  $p$  轨道在  $z$  轴上角动量  $M$  的分量只能有 3 种:  $m=0$ ,  $m=+1$ ,  $m=-1$ (图 3-18)。在  $z$  轴上每

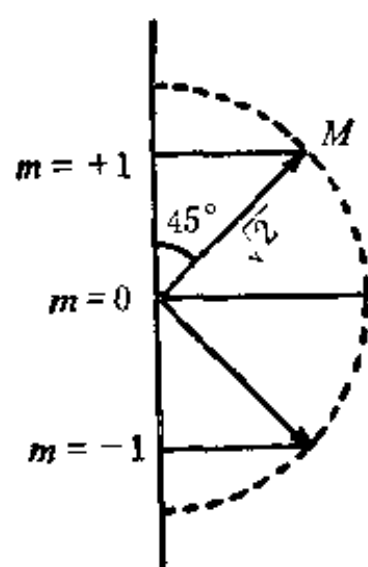


图 3-18  $p$  轨道的空间取向  
 $\sqrt{2} = \sqrt{l(l+1)}$

一个特定的分量相当于原子轨道(或电子云)在空间的一种伸展方向。由此可见磁量子数 $m$ 决定角动量在空间给定方向上的分量大小,即决定原子轨道(或电子云)在空间的伸展方向。

磁量子数 $m$ 的取值为 $0, \pm 1, \pm 2, \cdots \pm l$ 。磁量子数 $m$ 的取值数目同角量子数 $l$ 有关,例如: $l=0$ 原子轨道呈球形对称,无所谓方向问题。 $m$ 只能有一个值,即 $m=0$ ,这说明 $s$ 分层只有一个轨道即 $s$ 轨道。 $l=1$ 时, $m$ 可有三个取值即 $m=0, m=+1, m=-1$ ,这说明 $p$ 轨道有三种不同的伸展方向,即三个 $p$ 轨道。 $l=2$ 时, $m$ 有五个取值,即 $m=0, m=\pm 1, m=\pm 2$ 等五个 $d$ 轨道。 $l=3$ 时, $m$ 有七个取值,即 $m=0, m=\pm 1, m=\pm 2, m=\pm 3$ 等七个 $f$ 轨道。总之,磁量子数 $m$ 的取值数目为 $2l+1$ 个。

$l$ 相同时,虽然原子轨道可能有不同的伸展方向,但是并不影响电子的能量,即磁量子数同能量无关。如 $p$ 轨道的三种状态; $p_x, p_y$ 和 $p_z$ 的能量通常是完全相同的。但在磁场的作用下,由于伸展方向的不同,它们会显出微小的能量差别,这就是线状光谱在磁场中发生分裂的根本原因。

综上所述,用 $n, l, m$ 三个量子数可以决定一个特定原子轨道的大小、形状和伸展方向。

例如,由 $n=2, l=0, m=0$ 组成的原子轨道位于第二电子层,呈球形对称分布即 $2s$ 轨道。而 $n=3, l=1, m=0$ 的原子轨道则属于第三电子层,呈哑铃形沿 $z$ 轴方向分布,即 $3p_z$ 轨道。余此类推。

#### (4) 自旋量子数( $m_s$ )

若用分辨力较强的光谱仪观察氢原子光谱,发现每一条谱线又可分为两条或几条线(即光谱的精细结构)。例如由 $H_{1s}$ 向 $H_{2p}$ 跃迁得到的不是一条谱线,而是两条靠得很近的谱线。但氢原子的 $1s$ 和 $2p$ 各只有一个能级,因此,它们之间的跃迁应该只

能产生一条谱线。1921年,史特恩·-盖拉赫(C.Stern--W.Gerlach)的实验发现银原子谱线在磁场作用下可分裂为两条谱线。用氢原子谱线进行类似的实验,也可得到同样的结果。这些事实玻尔旧量子论是无法解释的,为了解释这些事实和现象,1925年乌伦贝克(Uhlenbeck)和哥德希密特(Goudsmit)提出电子自旋的假设。他们认为电子除绕核作高速运动外,还有自身旋转运动,即绕自身的轴旋转,就如同地球绕太阳公转外,地球本身还有自转一样。根据量子力学计算,自旋角动量沿外磁场方向的分量  $M_s$  为:

$$M_s = m_s \frac{h}{2\pi} \quad (3-21)$$

式中  $m_s$  称为自旋量子数,其可能取值只有两个即  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 。这说明电子的自旋只有两个方向,即顺时针方向或者反时针方向。一般用向上和向下的箭头“↑”和“↓”来表示。

由于引进电子自旋的假设后,氢光谱的精细结构可以获得解释,这是由于电子自旋运动产生的磁场和电子绕核作轨道运动而产生的磁场的相互作用,引起原子轨道如  $2p$  分裂为两个相隔很近的能级,因而  $1s$  和  $2p$  之间的跃迁,可得两条相隔很近的谱线。

如上所述,原子中每个电子的运动状态可以用  $n, l, m, m_s$  四个量子数来描述。即主量子数  $n$  决定原子轨道的大小(即电子层)和主要决定电子的能量;角量子数  $l$  决定原子轨道(或电子云)的形状,同时也影响电子的能量;磁量子数  $m$  决定原子轨道(或电子云)在空间的伸展方向;自旋量子数  $m_s$  决定电子自旋的方向。因此,四个量子数确定之后,电子在核外空间的运动状态也就确定了。

根据量子数相互之间的联系和制约关系可知:每一个电子层中,由于原子轨道形状的不同,可有不同的分层(能级);又由于原

子轨道在空间伸展方向不同, 每一个分层(能级)中可能有几个不同的原子轨道。每一个原子轨道中又可有二个电子处于自旋方向不同的运动状态。

电子层、分层(能级)、原子轨道、运动状态同量子数之间的关系, 汇列于表 3-3 中:

表 3-3 电子层、分层、原子轨道、运动状态同量子数之间的关系

电子层	量子数	$n$	1	2	3	$\dots n$
	符 号		$K$	$L$	$M$	
分层(能级)	量子数	$n$	1	2	3	$\dots n$
		$l$	0	0 1	0 1 2	$\dots 0, 1, 2 \dots (n-1)$
	每层最多分层数		1	2	3	$n$
	符 号		1s	2s 2p	3s 3p 3d	$ns, np, nd \dots$
原子轨道(波函数)	量子数	$n$	1	2	3	$n$
		$l$	0	0 1	0 1 2	$0, 1, 2 \dots (n-1)$
		$m$	0	0, 0 $\pm$ 1	0, 0 $\pm$ 1, 0 $\pm$ 1 $\pm$ 2	$\dots 0 \pm 1 \dots \pm l$
	每层最多轨道数		1	4	9	$n^2$
	符 号		1s	2s, 2p <sub>x</sub> , 2p <sub>y</sub> , 2p <sub>z</sub>	3s 3p <sub>x</sub> 3d <sub>xy</sub> 3d <sub>yz</sub> 3p <sub>y</sub> 3d <sub>xz</sub> 3p <sub>z</sub> 3d <sub>x^2-y^2</sub> 3d <sub>z^2</sub>	
运 动 状 态	量子数	$n$	1	2	3	$n$
		$l$	0	0 1	0 1 2	$\dots 0, 1, 2 \dots (n-1)$
		$m$	0	0, 0 $\pm$ 1	0, 0 $\pm$ 1, 0 $\pm$ 1 $\pm$ 2	$\dots 0, \pm 1, \pm l$
		$m_s$	$\pm \frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}$	$\dots \pm \frac{1}{2}$
	每层最多状态数		2	8	18	$2n^2$
	符 号*		1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup>	

\* 各符号右上角的数字代表各原子轨道中不同运动状态的数目

## § 3-2 核外电子的排布和元素周期系

### 2.1 多电子原子的能级

#### (1) 鲍林的原子轨道近似能级图

鲍林(L. Pauling)根据光谱实验的结果,提出了多电子原子中原子轨道的近似能级图(图 3-19)。图中的能级顺序是指价电子层填入电子时各能级相对的高低。

多电子原子的近似能级图有以下几个特点:

a) 近似能级图是按原子轨道的能量高低而不是按原子轨道离核的远近顺序排列起来的。在图 3-19 中,把能量相近的能级划为一组,称为能级组。通常共分七个能级组。依 1, 2, 3...能级组的顺序能量逐次增加。

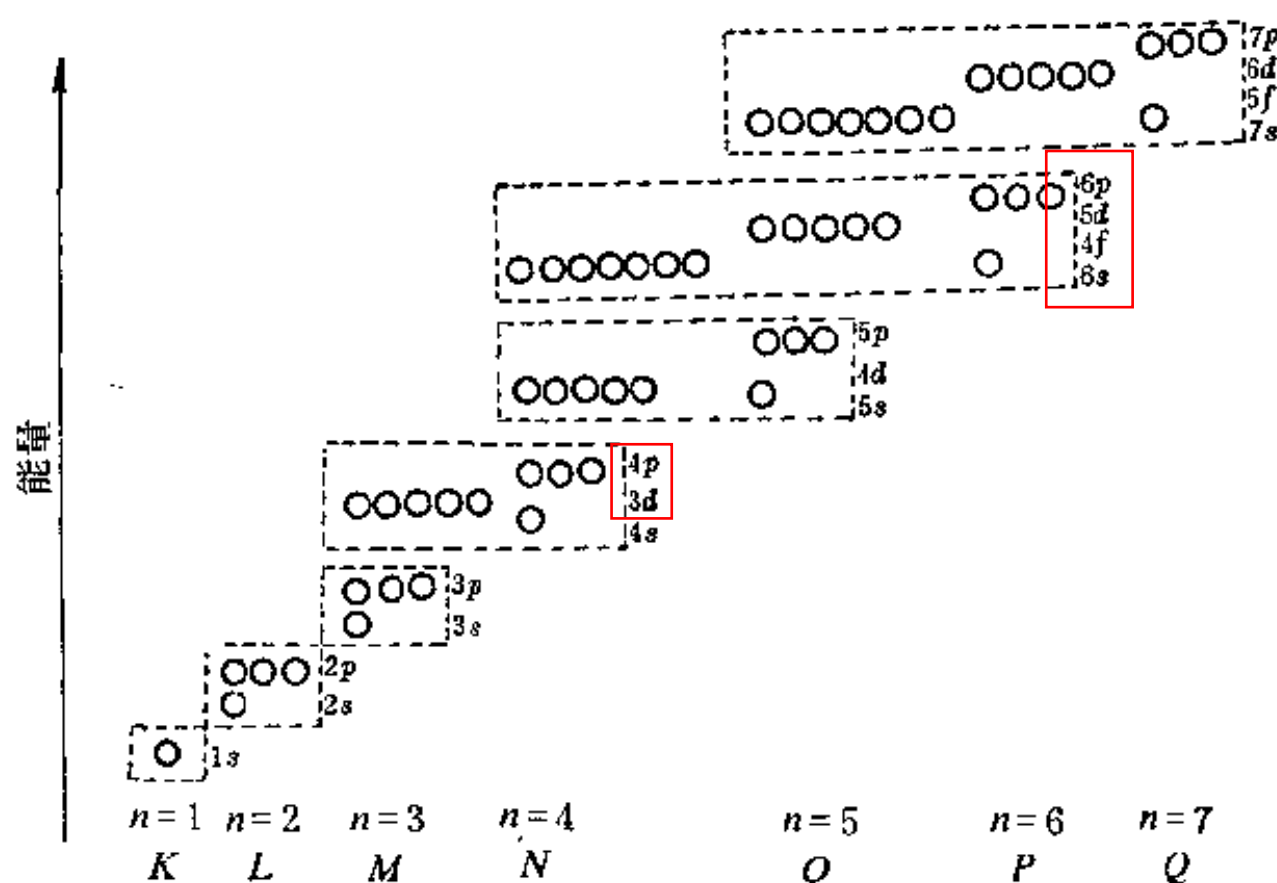


图 3-19 原子轨道的近似能级图



1s	为第一能级组
2s, 2p	为第二能级组
3s, 3p	为第三能级组
4s, 3d, 4p	为第四能级组
5s, 4d, 5p	为第五能级组
6s, 4f, 5d, 6p	为第六能级组
7s, 5f, 6d, 7p	为第七能级组

值得注意的是：对于4、5、6、7能级组来讲，在一个能级组中可能包含不同电子层的能级，如六能级组中除了有属于第六电子层的6s，6p能级以外，还有第四电子层的4f和第五电子层的5d能级。这种能级交错现象对核外电子排布有很大影响。此外，在能级图中还可以看到一般相邻的两个能级组之间的能量差较大。而在同一能级组内各能级的能量差较小。这种能级组的划分是造成元素周期表中元素划分为周期的本质原因。

b) 在近似能级图中，每个小圆圈代表一个原子轨道，s分层中有一个圆圈，表示此分层只有一个原子轨道，p分层中有三个圆圈，表示此分层有三个原子轨道。由于三个p轨道的能量是相同的，所以又叫简并轨道或等价轨道。在量子力学中把能量相同的状态叫简并状态，把能量相同的轨道数称简并度。因为三个p轨道能量相同，所以称p轨道是三重简并的。所谓等价轨道是指其能量相同、成键能力相同只是空间取向不同的轨道而言，同理，d分层有五个能量相同的d轨道，即d轨道是五重简并的；f分层有七个能量相同的f轨道，即f轨道是七重简并的。

c) 角量子数l相同的能级，其能量由主量子数n决定，n越大，能量越高。例如：

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$$

$$E_{2p} < E_{3p} < E_{4p}$$

这是因为  $n$  越大, 电子离核越远, 核对电子的吸引越小的缘故。

d) 主量子数  $n$  相同, 角量子数  $l$  不同的能级, 其能量随  $l$  的增大而升高。例如

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

$$E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$$

e) 主量子数  $n$  和角量子数  $l$  同时变动时, 从图中可知, 能级的能量变化情况是比较复杂的。例如:

$$E_{4s} < E_{3d} < E_{4p}$$

$$E_{5s} < E_{4d} < E_{5p}$$

$$E_{6s} < E_{4f} < E_{5d} < E_{6p}$$

这种“能级交错”的现象和主量子数  $n$  相同时, 能级的能量随  $l$  的增大而升高的现象, 都可以用屏蔽效应和钻穿效应来解释。

## (2) 屏蔽效应

氢原子的核电荷  $Z=1$ , 核外只有一个电子, 所以这里只存在着电子同原子核之间引力, 电子的能量只同主量子数  $n$  有关, 即:

$$E = -\frac{13.6 \times Z^2}{n^2} \text{ eV} \quad (Z=1)$$

但是在多电子的原子中, 电子不仅受到原子核的引力而且还存在着电子之间的排斥力, 这种排斥力的存在, 实际上相当于减弱了原子核对外层电子的吸引力。例如锂原子核带有三个正电荷, 核外有三个电子, 第一电子层有两个电子, 第二层有一个电子。对于第二层的电子来讲, 除了它受到原子核的引力以外, 还受到内层(第一层)两个电子的排斥力。可以认为这种排斥力的存在实际上抵销(或屏蔽)了一部分原子核的正电荷, 相当于有效电荷数的减小, 即:

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

$Z^*$  为有效核电荷数,  $Z$  为核电荷数。  $\sigma$  为屏蔽常数, 它代表由于电子间的排斥作用而使原有的核电荷数减小或被抵销的部分。



由于其它电子对某一电子的排斥作用而抵销了一部分核电荷，从而引起有效核电荷的降低，削弱了核电荷对该电子的吸引，这种作用称为屏蔽作用或屏蔽效应。因此，对于多电子原子来说，如果考虑到屏蔽效应，则每一个电子的能量应为：

$$E = \frac{-13.6 \times (Z - \sigma)^2}{n^2} \text{ eV} \quad (3-22)$$

从上式可见，如果能知道屏蔽常数  $\sigma$ ，则可求得多电子原子中各能级的近似能量。

影响屏蔽常数大小的因素很多，除了同屏蔽电子的数目和它所处原子轨道的大小和形状有关以外，还同被屏蔽电子离核的远近和运动状态有关。为了计算屏蔽常数  $\sigma$ ，可近似的用斯莱脱 (Slater) 提出的计算屏蔽常数的规则求得。斯莱脱规则如下：

将原子中的电子分成如下几组：

(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p) 余类推。

a) 位于被屏蔽电子右边的各组，对被屏蔽电子的  $\sigma = 0$  近似的可以认为：外层电子对内层电子没有屏蔽作用。

b) 1s 轨道上 2 个电子之间的  $\sigma = 0.30$ 。其它主量子数相同的各分层电子之间的  $\sigma = 0.35$ 。

c) 被屏蔽电子为  $ns$  或  $np$  时，则主量子数为  $(n-1)$  的各电子对它们的  $\sigma = 0.85$ ，而小于  $(n-1)$  的各电子对它们的  $\sigma = 1.00$ 。

d) 被屏蔽电子为  $nd$  或  $nf$  电子时，则位于它左边各组电子对它们的屏蔽常数  $\sigma = 1.00$ 。

在计算某原子中某个电子的  $\sigma$  值时，可将有关屏蔽电子对该电子的  $\sigma$  值相加而得。

例 1 计算铝原子中其它电子对一个 3p 电子的  $\sigma$  值。

铝原子的电子结构式为：1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>1</sup> (以后将介绍

符号右上角的数字代表原子轨道中的电子数目)。根据斯莱脱规则,  $3s$  轨道上的 2 个电子对被屏蔽的  $3p$  电子的  $\sigma$  之和为  $2 \times 0.35$ ;  $2s$  和  $2p$  轨道上的 8 个电子对被屏蔽的  $3p$  电子的  $\sigma$  之和为  $8 \times 0.85$ ;  $1s$  轨道上 2 个电子对被屏蔽的  $3p$  电子的  $\sigma$  之和为  $2 \times 1$ 。因此铝原子中各有关屏蔽电子对 1 个被屏蔽的  $3p$  电子的  $\sigma$  值为:

$$\sigma = 2 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2 \times 1 = 9.5$$

在了解计算屏蔽常数  $\sigma$  之后, 就能顺利的计算各能级的近似能量。

例 2 计算铈原子中一个  $3s$  电子和一个  $3d$  电子的能量。

铈原子的电子结构式为:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ 。

根据规则,  $3d$  电子受  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$ , 各电子的屏蔽,  $3s$  电子只受  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1, 3p^6$  各电子的屏蔽,  $3d$  电子对它没有屏蔽作用。同理,  $4s$  中的两个电子对  $3d, 3s$  电子都没有屏蔽作用。

即对  $3d$  电子的  $\sigma$  为:

$$\sigma = 18 \times 1.00 = 18$$

对  $3s$  电子的  $\sigma$  为:

$$\sigma = 2 \times 1 + 8 \times 0.85 + 7 \times 0.35 = 11.25$$

根据(3-22)可计算相应能级的能量为:

$$E_{3d} = \frac{-13.6 \times (21 - 18)^2}{3^2} = -13.6 \text{ eV}$$

$$E_{3s} = \frac{-13.6 \times (21 - 11.25)^2}{3^2} = -143.7 \text{ eV}$$

从例 2 的计算结果中可以清楚的看到, 屏蔽常数  $\sigma$  对各分层(能级)的能量有很大影响, 一般来讲, 在核电荷  $Z$  和主量子数  $n$  相同的条件下, 屏蔽常数  $\sigma$  越大, 有效核电荷  $(Z - \sigma)$  就越小, 原子核

对外层电子的吸引力也就越小, 因此该外层电子的能量就升高。即  $E_{3d} > E_{3s}$ 。主量子数  $n$  相同, 角量子数  $l$  (原子轨道的形状) 不同时, 通常, 随着  $l$  的增大其它电子对它的屏蔽常数  $\sigma$  也增大, 从而它的能量也就升高, 这就是  $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$  的主要因素。但是, 为什么  $n$  相同时, 其它电子对  $l$  小的电子屏蔽作用小, 对  $l$  大的电子屏蔽作用大? 从本质上来看, 这同电子云径向分布不同有密切的关系, 即受钻穿效应影响的结果。

### (3) 钻穿效应

可以粗略地利用氢原子的电子云径向分布图 3-20, 来说明多电子原子中  $n$  相同时, 其它电子对  $l$  越大的电子的屏蔽作用越大和能量越高的原因。从图 3-20 可见, 同属第四电子层的  $4s, 4p, 4d, 4f$  轨道, 其径向分布有很大的不同,  $4s$  有四个峰, 这表明  $4s$  电子除有较多的机会出现在离核较远的区域以外, 它还可能钻到 (或渗入) 内部空间而靠近原子核。象这种外层电子钻到内部空间而靠近原子核的现象, 通常称为钻穿作用 (或穿透作用)。 $4p$  有三个峰, 这表明  $4p$  电子虽然也有钻穿作用, 但小于  $4s$ 。 $4d$  有两个峰, 其钻穿作用更小。 $4f$  只有一个峰, 它几乎不存在钻穿作用。由此可见,  $4s, 4p, 4d, 4f$  各轨道上电子的钻穿作用依次减弱。钻穿作用的大小对轨道的能量有明显的影响。不难理解, 电子钻的越

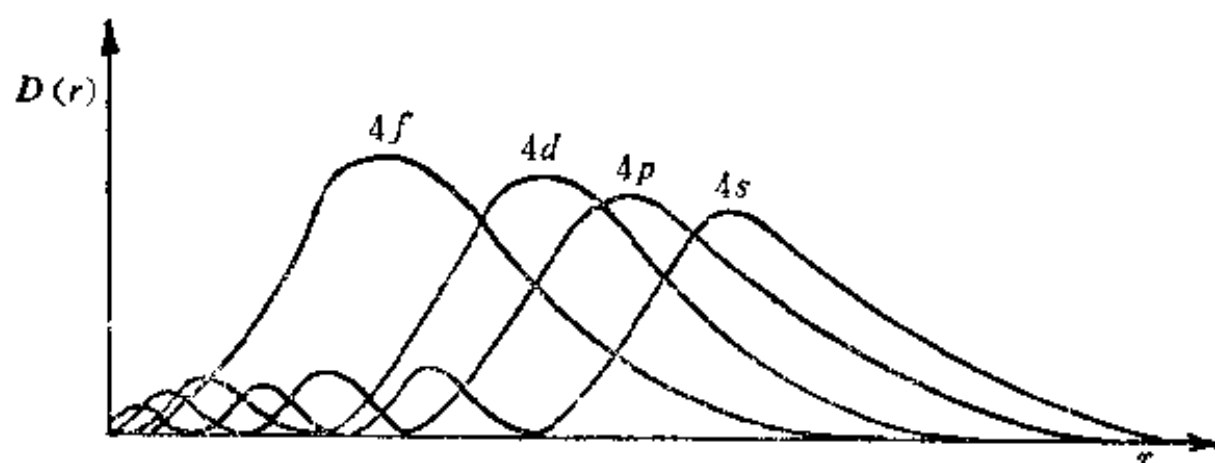


图 3-20  $4s, 4p, 4d, 4f$  的径向分布图

深,它受其它电子的屏蔽作用就越小,受核的吸引力越强,因而能量也越低。简而言之,钻穿作用越大的电子的能量越低。由于电子的钻穿作用的不同而使它的能量发生变化的现象,通常称为钻穿效应。

综上所述,轨道能量次序为  $4s < 4p < 4d < 4f$  的原因,就是电子云径向分布不同,钻穿效应依  $4s > 4p > 4d > 4f$  顺序减小的结果。这就比较圆满的解释了  $n$  相同  $l$  不同的各轨道能量次序为  $ns < np < nd < nf$  的原因。

当  $n, l$  都不同时,如  $4s$  轨道能量比  $3d$  轨道能量低,即所谓能量交错现象,也可用钻穿效应来解释。由氢原子的  $4s, 3d$  电子云的径向分布图 3-21 可知,虽然  $4s$  的最大峰比  $3d$  离核远得多,但由于它有小峰钻到离核很近处,对降低轨道能量影响很大,而离核较远的峰影响较小,因而  $4s$  的能量比  $3d$  低,这就是出现能量交错现象的原因,也是周期表中第四周期元素先填  $4s$  后填  $3d$  的原因。

## 2-2 核外电子排布的原则

通过上述各节的讨论,我们解决了原子中的电子在核外运动状态等有关问题,即原子轨道的大小和能量的高低,原子轨道的形状和在空间的伸展方向,电子的自旋等等。但是并没有回答多电

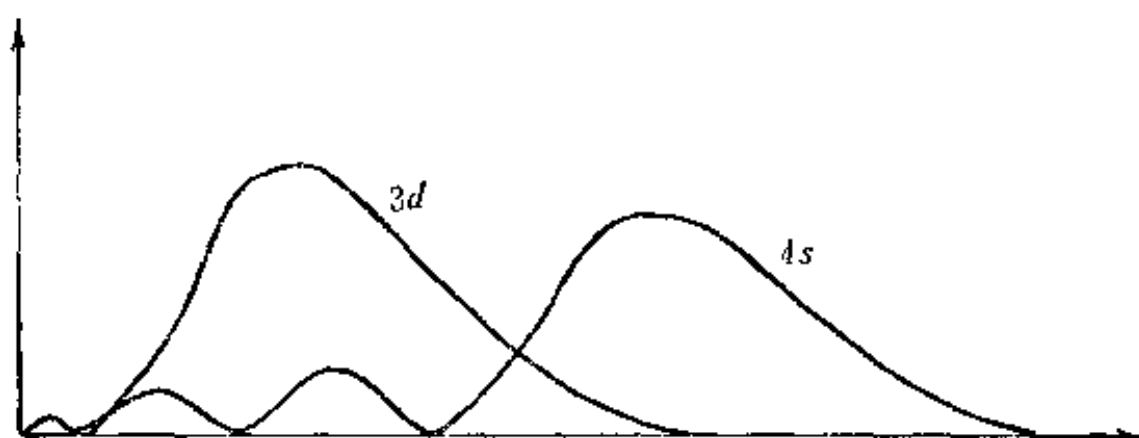


图 3-21  $4s, 3d$  电子云的径向分布图

子原子的核外电子是怎样分布的问题，即它们是分布在量子条件所允许的某一个状态，还是任意分布在各种可能的状态中？是先占据能量最低的状态，还是先占据能量最高的状态？要解决这些问题，首先必须了解根据光谱实验结果和对元素周期律的分析，而得出的核外电子排布的三个原则：最低能量原理、保里原理和洪特规则。

### (1) 最低能量原理

自然界一个普遍的规律就是“能量越低越稳定”，原子中的电子也是如此，电子在原子中所处的状态总是要尽可能使整个体系的能量为最低，这样的体系就最稳定。因此，多电子原子在基态时核外电子的排布，总是尽可能分布到能量最低的轨道，然后按原子轨道近似能级图 3-19 依次向能量较高的能级顺次分布，这就称为最低能量原理。例如氢原子的一个电子和氦原子的两个电子，通常都处于能量最低的  $1s$  能级中。但是，并不是原子中所有的电子都处于能量最低的能级，这里涉及到每一个原子轨道中最多容纳电子数目的问题。1925 年瑞士物理学家保里 (Pauli) 根据元素在周期系中的位置和光谱分析的结果，提出一个新的假定——保里原理，使这一问题获得圆满的解决。

### (2) 保里原理

保里原理也称为保里不相容原理，其内容是：在同一原子中没有四个量子数完全相同的电子，或者说，在同一原子中没有运动状态完全相同的电子。例如氦原子的  $1s$  轨道中有两个电子，其中一个电子的量子数  $n, l, m, m_s$  如果是  $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$ ，则另一个电子的量子数必然是  $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$ ，即两个电子的自旋方向必定相反，否则就违反保里原理。不难看出，根据保里原理可以获得以下几个



重要结论:

a) 每一种运动状态最多只能容纳一个电子。

b) 因为每一个原子轨道含有两种运动状态, 所以每一个原子轨道最多只能容纳两个自旋相反的电子。

c) 因为  $s, p, d, f$  各分层中的原子轨道数分别为 1, 3, 5, 7 个, 所以  $s, p, d, f$  各分层中最多能容纳 2, 6, 10, 14 个电子。

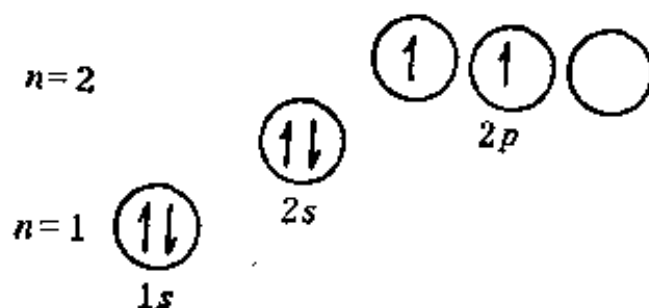
d) 由表 3-3 可知, 每个电子层中原子轨道的总数为  $n^2$ , 因此, 各电子层中电子的最大容量为  $2n^2$  个。

应当指出, 保里原理并不是从量子力学的基础上推导出来的, 它只是一个假定, 它适合于量子力学, 且为实验所证实。

### (3) 洪特规则

所谓洪特规则, 它是洪特(Hund)在 1925 年从大量光谱实验数据总结出来的规律: “电子分布到能量相同的等价轨道时, 总是尽先以自旋相同的方向, 单独占据能量相同的轨道”或者简单的说, “在等价轨道中, 自旋相同的单电子越多, 体系就越稳定”。这个规律通常称为洪特规则(或称等价轨道原理)。

例如, 碳原子核外的 6 个电子中, 除了有 2 个电子分布在  $1s$  轨道, 2 个电子分布在  $2s$  轨道外, 另外的 2 个电子不是占据 1 个  $2p$  轨道, 而是以自旋相同的方向分占能量相同, 但伸展方向不同的两个  $2p$  轨道。因此根据最低能量原理、保里原理和洪特规则, 碳原子核外的 6 个电子可分布如下:



每一个圆圈代表一个原子轨道，圆圈中的每一个箭头代表 1 个电子、圆圈中两个相反箭头表示自旋相反的两个电子。如果用原子的电子结构式表示，则碳原子的电子结构式为： $1s^2 2s^2 2p^2$ 。

洪特规则是一个经验规则。但后来量子力学计算证明，电子按洪特规则分布可使原子体系能量最低、体系最稳定。因为当一个轨道中已占有一个电子时，另一个电子要继续填入同前一个电子成对，就必须克服它们之间的相互排斥作用，其所需要的能量叫做电子成对能。因此，电子成对地分布到等价轨道，有利于体系的能量降低。

应该指出，作为洪特规则的特例，等价轨道全充满、半充满或全空的状态是比较稳定的。全充满、半充满和全空的结构分别表示如下：

全充满： $p^6, d^{10}, f^{14}$

半充满： $p^3, d^5, f^7$

全 空： $p^0, d^0, f^0$

下面我们运用核外电子排布的三原则来讨论核外电子排布的几个实例。例如氮原子的核电荷数为 7，核外有 7 个电子，根据核外电子分布的三原则，有 2 个电子首先分布到第一电子层的  $1s$  轨道，其余的 5 个电子分布到第二电子层上，其中 2 个电子分布到  $2s$  轨道，剩下的 3 个电子，以自旋相同的方向分别占据三个方向不同但能量相同的  $2p$  轨道。氮原子的电子结构式为： $1s^2 2s^2 2p^3$ ，氖原子的核电荷数为 10，核外有 10 个电子。第一电子层上有 2 个电子分布到  $1s$  轨道、第二电子层上有 8 个电子，其中有 2 个电子分布到  $2s$  轨道、6 个电子分布到  $2p$  轨道上，因此氖原子的电子结构式为： $1s^2 2s^2 2p^6$ 。这种最外电子层为 8 电子的结构，通常是一种比较稳定的结构，故又称为稀有气体结构。钠原子的核电荷数为 11，核外有 11 个电子。在第一电子层上有 2 个电子分布到

1s 轨道, 第二电子层上有 8 个电子分布到 2s 和 2p 轨道, 由于第一、第二电子层的原子轨道都已充满了, 所以剩下的 1 个电子便分布到能量更高的第三电子层上, 但在  $n=3$  的电子层中, 有 3 种不同类型的轨道, 按能量大小来说,  $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$ , 于是剩下的这个电子必然分布到能量较低的 3s 轨道上。因此钠原子的电子结构式为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 。铁原子的核电荷数为 26, 核外有 26 个电子。首先在 第一层有 2 个电子分布到 1s 轨道, 在第二层有 2 个电子分布到 2s 轨道, 6 个电子分布到 2p 轨道, 剩下的 16 个电子就要分布到能量更高的电子层上, 其中有 2 个电子先分布到 3s 轨道, 6 个电子分布到 3p 轨道, 那么余下还有 8 个电子, 是先分布到 3d 轨道呢? 还是先分布到 4s 轨道呢? 由鲍林原子轨道近似能级图可知, 3d 和 4s 出现了能量交错现象, 由于 3d 能量高于 4s, 所以这 8 个电子中有 2 个电子先分布到能量稍低的 4s 轨道, 最后余下的 6 个电子再分布到 3d 轨道。因此铁原子的电子结构式为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ 。

为了避免电子结构式过长, 通常可把内层已达到稀有气体的电子层结构写成“原子实”, 并以稀有气体符号加方括号来表示。例如: 铁原子的电子结构式可表示为  $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$ 。铬原子的核电荷数为 24, 核外有 24 个电子, 但铬原子的电子结构式不是  $[\text{Ar}]3d^4 4s^2$ , 而是  $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ 。这是因为 3d<sup>4</sup> 差一个电子就达到半充满的 3d<sup>5</sup> 结构, 这是一种比较稳定的结构, 同时又由于 4s 和 3d 的能量比较接近, 因此 4s 中的 1 个电子很容易激发到 3d 轨道上去而达到更稳定的结构:  $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ 。

根据核外电子排布的三原则, 基本上可以解决核外电子的分布问题。为了便于记忆, 根据最低能量原理和近似能级图, 可得出核外电子填入轨道的先后次序如图 3-22 所示。

应该指出, 核外电子排布的三原则, 只是一般规律。随着原子



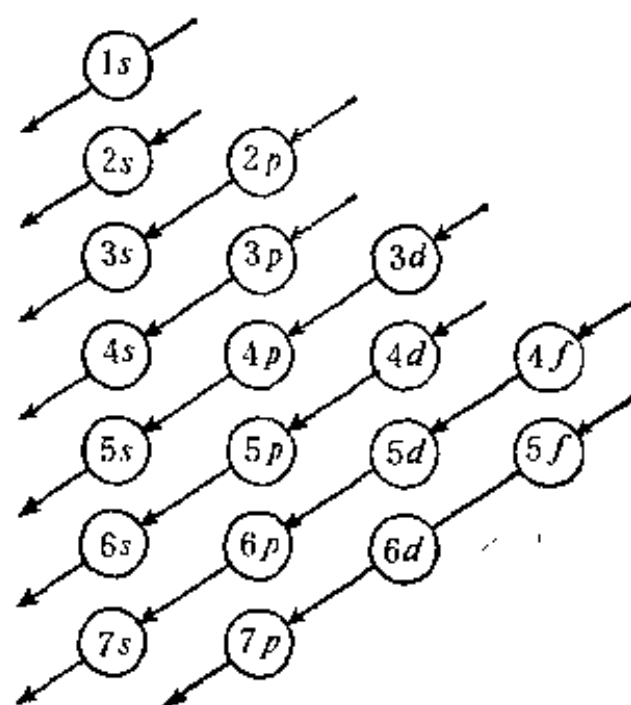


图 3-22 电子填入轨道的次序图

序数的增大、核外电子数目的增多和原子中电子之间相互作用的增强,核外电子排布愈复杂,常出现例外的情况。因此对某一具体元素原子的电子排布情况,还应尊重实验事实,结合实验的结果加以判断。

## 2-3 原子的电子层结构和元素周期系

### (1) 原子的电子层结构

根据核外电子排布的原则和光谱实验的结果,可得周期系中各元素原子的电子层结构,如表 3-4 所示。下面我们分别讨论周期系中各元素原子的电子层结构。

从表 3-4 可知,第 1 号元素氢,它有 1 个核外电子,在正常状态下,电子填充到第一电子层上,电子结构式为  $1s^1$ 。第 2 号元素氦,它有 2 个核外电子,并都填到第一电子层上,电子结构式为  $1s^2$ ,这两个电子自旋相反。根据保里原理,  $1s$  轨道最多能容纳 2 个电子,因此,第一电子层电子已填满,所以第一周期只有氢和氦两个元素。

第3号元素锂, 它的核外有3个电子, 其中2个电子填到1s上, 第3个电子填充在第二电子层中, 因此开始了第二周期, 它的电子结构式为:  $1s^2 2s^1$ 。第二电子层共有4个轨道, 最多能容纳8个电子, 所以第二周期从锂到氖共8个元素, 其电子依次充填由 $2s^1$ 开始到 $2p^6$ 结束, 完成了第二周期。

第11号元素钠, 它的核外有11个电子, 其中有2个电子填充到第一电子层上, 有8个电子填充到第二电子层上, 最后1个电子填充到第三电子层上, 因此开始了第三周期。它的电子结构式为:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 。从11号元素钠到18号元素氩, 电子填充的次序与第二周期相似, 依次由 $3s^1$ 开始到 $3p^6$ 结束。氩的电子结构式为:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ , 直到氩完成了第三周期。但应注意, 第三电子层的电子最大容量为18, 因此第三电子层尚未填满,  $3d$ 轨道空着, 未填入电子。

第19号元素钾, 它的核外有19个电子, 前18个电子是依次填充为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ , 那么钾的最后1个电子是填充在 $3d$ 轨道, 还是填充在 $4s$ 轨道呢? 根据鲍林的近似能级图可知,  $3d$ 与 $4s$ 出现能级交错现象( $E_{3d} > E_{4s}$ )。因此钾的最后一个电子是填充在 $4s$ 能级上, 而不是填充在 $3d$ 能级上, 所以钾的电子结构式为:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ 。从19号元素钾开始到36号元素氪结束共18个元素, 完成了第四周期。在这个周期中, 钾、钙的最后一个电子分别填充到 $4s$ 轨道上, 从21号元素钪开始, 它的最后一个电子填入 $3d$ 轨道, 随着原子序数的增加, 电子依次填充在 $3d$ 轨道, 直到锌 $3d$ 轨道填满, 共10个元素, 这10个元素通常形成第四周期的过渡元素(表3-4单框中的元素为过渡元素)。一般它们的电子结构式为:  $[\text{Ar}] 3d^{1-10} 4s^2$ 。但其中也有例外, 例如铬的电子结构式不是 $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$ 而是 $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ , 铜的电子结构式不是 $[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$ 而是 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ 。这是由于半充满的 $d^5$ 和全充满

的  $d^{10}$  的结构一般比较稳定(洪特规则特例)的缘故。在锌以后从镓到氩, 新增电子依次填充到  $4p$  轨道上, 即从  $4p^1$  开始直到填满  $4p^6$  结束。

第五周期与第四周期类似。从第 37 号元素铷开始到第 54 号元素氙结束, 共 18 个元素, 完成了第五周期。其中铷、锶的最后一个电子分别填充到  $5s$  轨道上。从第 39 个元素钇到第 48 号元素镉共 10 个元素, 随着原子序的增加, 电子依次填充在  $4d$  轨道上, 直到镉才把  $4d$  轨道填满, 这 10 个元素通常形成第五周期的过渡元素。一般它们的电子结构式为:  $[\text{Kr}]4d^{1-10}5s^2$ 。但在这 10 个过渡元素中, 原子的外层电子结构例外的较多。例如: 从外层电子构型看, 钇不是  $3d^3 5s^2$ , 而是  $4d^1 5s^2$ ; 锆不是  $4d^2 5s^2$ , 而是  $4d^5 5s^1$ ; 铌不是  $4d^3 5s^2$ , 而是  $4d^4 5s^1$ ; 钼不是  $4d^4 5s^2$ , 而是  $4d^5 5s^1$ ; 钨不是  $4d^5 5s^2$ , 而是  $4d^8 5s^2$ ; 铑不是  $4d^8 5s^2$ , 而是  $4d^9 5s^1$ ; 钯不是  $4d^9 5s^2$ , 而是  $4d^{10} 5s^0$ ; 银不是  $4d^9 5s^2$ , 而是  $4d^{10} 5s^1$ , 其中钯和银的电子排布是由于  $4d$  轨道的半充满和全充满是比较稳定的结构缘故。一般来说,  $5s$  和  $4d$  的能量差要比  $4s$  和  $3d$  的能量差小, 因此  $5s$  电子很容易激发到  $4d$  轨道上去。这是第五周期元素原子的电子结构例外较多的原因。由于激发以后, 自旋平行的电子数目就增加了两个, 例如钇的电子构型若为  $4d^3 5s^2$ , 其自旋平行的电子数是 3 个, 若  $5s$  轨道上的 1 个电子激发到  $4d$  轨道上以后, 电子构型为  $4d^4 5s^1$ , 则自旋平行的电子数有 5 个。按照洪特规则和量子力学证明, 自旋平行的电子数增多, 可使能量降低。对于钇原子来说, 这一降低的能量大于电子从  $5s$  跳到  $4d$  轨道所需的激发能。由于降低的能量足以补偿激发时所需的能量, 所以钇原子的电子构型为  $4d^4 5s^1$  而不是  $4d^3 5s^2$ 。但对于第四周期的钪来说, 由自旋平行电子数的增加而降低的能量, 小于电子从  $4s$  跳到  $3d$  所需的激发能, 即由于降低的能量不足以补偿激发时所需的能量, 所以钪原子的结构是  $3d^3 4s^2$  而不是

表 3-4 周期系中各元素原子的电子层结构

周 期	原子 序数	元素名称	元素符号	电 子 层																		
				K		L			M			N				O				P		Q
				1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
1	1	氢	H	1																		
	2	氦	He	2																		
2	3	锂	Li	2	1																	
	4	铍	Be	2	2																	
	5	硼	B	2	2	1																
	6	碳	C	2	2	2																
	7	氮	N	2	2	3																
	8	氧	O	2	2	4																
	9	氟	F	2	2	5																
	10	氖	Ne	2	2	6																
3	11	钠	Na	2	2	6	1															
	12	镁	Mg	2	2	6	2															
	13	铝	Al	2	2	6	2	1														
	14	硅	Si	2	2	6	2	2														
	15	磷	P	2	2	6	2	3														
	16	硫	S	2	2	6	2	4														
	17	氯	Cl	2	2	6	2	5														
	18	氩	Ar	2	2	6	2	6														
4	19	钾	K	2	2	6	2	6	1													
	20	钙	Ca	2	2	6	2	6	2													
	21	钪	Sc	2	2	6	2	6	1	2												
	22	钛	Ti	2	2	6	2	6	2	2												
	23	钒	V	2	2	6	2	6	3	2												
	24	铬	Cr	2	2	6	2	6	5	1												
	25	锰	Mn	2	2	6	2	6	5	2												
	26	铁	Fe	2	2	6	2	6	6	2												
	27	钴	Co	2	2	6	2	6	7	2												
	28	镍	Ni	2	2	6	2	6	8	2												
	29	铜	Cu	2	2	6	3	6	10	1												
	30	锌	Zn	2	2	6	2	6	10	2												

(续 表)

周 期	原子 序数	元素 名称	元素 符号	电 子 层																	
				K	L		M			N				O				P			Q
					1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	
4	31	镓	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1										
	32	锗	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2										
	33	砷	As	2	2	6	2	6	10	2	3										
	34	硒	Se	2	2	6	2	6	10	2	4										
	35	溴	Br	2	2	6	2	6	10	2	5										
	36	氪	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6										
5	37	铯	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			1							
	38	铷	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			2							
	39	钇	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2							
	40	锆	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2							
	41	铌	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1							
	42	钼	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1							
	43	锝	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	5		2							
	44	钌	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1							
	45	铑	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1							
	46	钯	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10									
	47	银	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1							
	48	镉	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2							
	49	铟	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1						
	50	锡	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2						
	51	锑	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3						
	52	碲	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4						
	53	碘	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5						
	54	氙	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						
6	55	铯	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1			
	56	钡	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2			
	57	镧	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2			
	58	铈	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1		2			
	59	镨	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2			
	60	钕	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2			

(续 表)

周 期	原子 序数	元素 名称	元素 符号	电 子 层																				
				K		L			M			N				O				P			Q	
				1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s			
6	61	铈	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2						
	62	钐	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2						
	63	铕	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2						
	64	钆	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2						
	65	铽	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2						
	66	镝	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2						
	67	钬	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2						
	68	铒	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2						
	69	铥	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2						
	70	镱	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2						
	71	镱	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2						
	72	铪	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2						
	73	钽	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2						
	74	钨	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2						
	75	铼	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2						
	76	锇	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2						
	77	铱	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2						
	78	铂	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1						
	79	金	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1						
	80	汞	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2						
	81	铊	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1					
	82	铅	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2					
	83	铋	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3					
	84	钋	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4					
	85	砹	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5					
	86	氡	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6					
7	87	钫	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			1		
	88	镭	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			2		
	89	锕	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1		2		
	90	钍	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2		2		
	91	镤	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1		2		

(续 表)

周 期	原子 序数	元素名称	元素符号	电 子 层																		
				K		L		M			N				O				P			Q
				1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
7	92	铀	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2	
	93	镎	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2	
	94	钚	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6		2	
	95	镅	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6		2	
	96	锔	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2	
	97	锿	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6		2	
	98	镱	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6		2	
	99	镱	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6		2	
	100	镱	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6		2	
	101	镱	Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6		2	
	102	镱	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6		2	
	103	镱	Lr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2	
	104		Unq	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2	2	
	105		Unp	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	3	2	
	106		Unh	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	4	2	

(表中单框中的元素是过渡元素,双框中的元素是镧系或锕系元素)

$3d^4 4s^1$ 。镉以后从铟到氙,新增电子依次填充到  $5p$  轨道上直至把  $5p$  轨道填满。即从  $5p^1$  开始到  $5p^6$  结束。

第六周期从第 55 号元素铯到第 86 号元素氙共 32 个元素。铯、钡的最后一个电子分别填充到  $6s$  轨道上,从 57 号元素镧到 80 号元素汞为过渡元素(如表 3-4 单框中的元素)它们的新增电子依次填充到  $5d$  轨道,但其中第 58 号元素铈到 71 号元素镥,它们的新增电子依次填充到外数第三层的  $4f$  轨道上(钐、铕等例外填充到  $5d$  轨道上),这些元素和镧共 15 个元素习惯上统称为镧系元素(从结构上看,元素镧应属于过渡元素)在表 3-4 中把镧系元素放在双框内。在这个周期中元素原子的电子结构也有例外情

况,如铂、金等,但总的来说,由于  $6s$  和  $5d$  的能量差较大,所以  $6s$  电子较不易激发到  $5d$  轨道上去。例如 73 号元素铪的结构是  $5d^2 6s^2$  而不是  $5d^4 6s^1$ 。74 号元素钨的结构是  $5d^4 6s^2$  而不是  $5d^5 6s^1$ 。汞以后从铊到氡,新增电子依次填充到  $6p$  轨道上,直至把  $6p$  轨道填满。即从  $6p^1$  开始到  $6p^6$  结束。

第七周期从第 87 号元素钫到第 106 号元素,是不完全周期。钫、镭的最后一个电子分别填充到  $7s$  轨道上,从第 89 号元素锕到第 103 号元素镥,它们的新增电子主要依次填充在外数第三层的  $5f$  轨道上(锕、钍等例外,填充到  $6d$  轨道),这 15 种元素统称为锕系元素。由表 3-3 可知,102 号元素锔的  $5f$  轨道已填满 14 个电子,从 103 号元素镥到 106 号元素新增电子又依次填充到  $6d$  轨道上去。

## (2) 原子的电子层结构与元素的分区

根据元素原子的核外电子排布的特点,可将周期表中的元素分为五个区。如表 3-5 所示。

a)  $s$  区元素: 最后一个电子填充在  $s$  能级上的元素称为  $s$  区元素。包括 IA 族碱金属和 IIA 族碱土金属元素。结构特点为:  $ns^1$  和  $ns^2$ 。它们容易失去 1 个或 2 个价电子形成  $M^+$  或  $M^{2+}$  离子。是活泼的金属。

b)  $p$  区元素: 最后一个电子填充在  $p$  能级上的元素称为  $p$  区元素。包括 IIIA—VIIA 各族和零族元素。除氦气外它们的结构特点为:  $ns^2 np^{1-6}$ 。其中大部分是非金属。

c)  $d$  区元素: 最后一个电子填充在  $d$  能级上的元素称为  $d$  区元素。包括 IIIB—VIIB 各副族和第 VIII 族元素,结构的特点为:  $(n-1)d^{1-9} ns^{1-2}$ 。它们都是过渡元素。每个元素都有多种氧化数。

d)  $ds$  区元素: 最后一个电子填充在  $d$  能级并且达到  $d^{10}$  状



表 3-5 周期表中元素的分区

	IA											0							
1		IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA		
2																			
3												IB	IVB	VB	VIB	VIB	VIB	IB	IIB
4	s区	d区										ds区		p区					
5																			
6																			
7																			

镧系										
锕系	f区									

态的元素,称为  $ds$  元素。包括 IB 族和 IIB 族元素。结构特点为:  $(n-1)d^{10}ns^1$  和  $(n-1)d^{10}ns^2$ 。通常也把它们算作过渡元素。

e)  $f$  区元素: 最后一个电子填充在  $f$  能级的元素称为  $f$  区元素。包括镧系元素和锕系元素, 结构特点为:  $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{0-2}ns^2$ 。这些元素由于最外电子层和次外电子层几乎相同, 只是倒数第三电子层不同, 所以每系各元素的化学性质极为相似。

### (3) 原子的电子层结构与周期的关系

从原子核外电子排布的规律可知, 原子的电子层数与该元素所在的周期数是相对应的, 而各周期数又是与各能级组相对应的。根据原子的电子层结构不同, 可把周期系中各元素划为七个周期: 第一周期是特短周期, 有 2 个元素; 第二、三周期是短周期, 各有 8 个元素; 第四、五周期是长周期, 各为 18 个元素; 第六周期是特长周期, 有 32 个元素; 第七周期是未完成的周期, 现有 20 个元素; 各

周期元素的数目恰好等于相应能级组中原子轨道所能容纳的电子总数。各周期与对应的能级组的关系如表 3-6 所示:

表 3-6 周期与能级组的关系

周 期	能级组	能级组内各原子轨道	元素数目
1	I	1s	2
2	II	2s 2p	8
3	III	3s 3p	8
4	IV	4s 3d 4p	18
5	V	5s 4d 5p	18
6	VI	6s 4f 5d 6p	32
7	VII	7s 5f 6d	20未完

元素周期系的具体表现形式是各种式样的周期表。从原子结构的观点看,长周期表(如维尔纳表)比较优越,因为长周期表能更好地反映出周期系中各元素之间的内在联系。根据原子核外电子排布的规律,还可以预测未来的第八、九周期将是 50 元素的超长周期。

由能级组和周期(或电子层)的关系可知,能级组的划分是导致周期系中各元素能划分为周期的本质原因。

我们知道,元素的性质随着核电荷数的递增而呈现周期性的变化,那么,为什么元素性质会随着核电荷数的递增而呈现周期性的变化呢?这是因为当把元素按原子序数(即核电荷数)递增的顺序依次排列成周期表时,每一周期元素原子最外层上的电子数由 1 增到 8(第一周期除外),呈现出明显的周期性变化,即各周期元素原子的电子层结构重复  $s^1$  到  $s^2p^6$  的变化。所以每一周期元素都是从碱金属开始,以稀有气体元素结束。而每一次重复,都意味着一个新周期的开始,一个旧周期的结束,由于元素的性质主要

是由原子的电子层结构和最外层电子数决定的,因此,元素性质的周期性变化是原子的电子层结构周期性变化的反映。

#### (4) 原子的电子层结构与族的关系

按长周期表族的划分是把元素分为 16 个族, 除了稀有气体(零族)和第 VIII 族元素外, 还有七个 A 族和七个 B 族元素。 A 族包括短周期中的元素, 也叫主族, B 族不包括短周期元素, 只包含长周期元素, 也叫副族。

如果考察一下元素周期系各族的族数与该族元素的电子层结构的关系, 我们将看到, 各主族元素的族数等于该族元素原子的最外电子层中的电子数。而主族元素的最高化合价(氧、氟除外), 也正好等于该族元素原子的最外电子层中的电子数。在同一族内, 虽然不同元素的原子电子层数是不相同的, 但它们最外电子层中的电子数却一样。因此它们的性质非常相似。例如, 碱金属元素的最外电子层结构为  $ns^1$ , 它们最外层都只有一个电子, 并易失去这个电子而形成正离子, 因此碱金属显很强的金属性。卤素原子的最外层结构为  $ns^2np^5$ , 它们的最外层都有 7 个电子, 它们有强烈夺取一个电子的倾向, 因而易形成负离子, 因此卤素显很强的非金属性。

副族元素则稍有不同, 一般副族元素的最外层只有 1—2 个电子, 显然, 最外层电子数并不等于副族元素的族数。对于  $d$  区元素来讲, 它的族数通常等于最高能级组中的电子总数。例如, 已知钪的电子结构式为  $[\text{Ar}]3d^14s^2$ , 可见钪是  $d$  区元素, 最高能级组中的电子数为 3, 所以钪是第三副族元素。铁的电子结构式为  $[\text{Ar}]3d^64s^2$ , 它也是  $d$  区元素。最高能级组中有 8 个电子, 所以铁是第 VIII 族元素。钴和镍的最高能级组中分别有 9 和 10 个电子, 由于它们的性质和铁相似, 所以规定它们也是第 VIII 族元素。

属于  $f$  区的元素可分成两大族——镧系和锕系。

属于  $ds$  区的元素, 它们的族数也等于最外层电子数。

综上所述, 原子的电子层结构与元素周期系有着密切的关系。若已知元素的原子序数, 便可写出该元素的电子层结构, 并能判断该元素所在的周期和族; 反之若已知某元素所在的周期和族, 也可推知它的原子序数, 从而可写出该元素的电子层结构。

例 1 已知某元素的原子序数是 25, 写出该元素原子的电子结构式, 并指出该元素的名称、符号以及所属的周期和族?

解: 根据原子序数为 25, 可知该元素的原子核外有 25 个电子。

核外电子的排布为:  $[\text{Ar}]4s^2 3d^5$ 。即最后一个电子填充到  $3d$  中, 因此它是  $d$  区过渡元素。最高能级组数为 4, 其中有 7 个电子, 可见该元素是第四周期第七副族元素锰(Mn)。

例 2 已知某元素在周期表中第五周期 VIA 族位置上。试写出该元素的电子结构式、名称和符号?

解: 根据该元素位于第五周期可以断定, 它的核外电子一定在填充第五能级组, 即  $5s 4d 5p$ 。而且它一定是主族元素, 这样它的族数应等于最外层电子数, 即  $5s^2 5p^4$ 。再根据  $4d$  的能量小于  $5p$  的事实。所以  $4d$  中一定充满了 10 个电子。可见该元素的电子结构式应为  $[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^4$ , 该元素是碲[Te]。

## 2-4 科顿的原子轨道能级图

鲍林提出的原子轨道近似能级图, 比较简单明了, 而且基本上反映了多电子原子的核外电子填充的一般次序。它可以解释为什么钾、钙元素的最外层电子先填  $4s$  而不是先填  $3d$ ; 为什么会出现镧系元素和锕系元素等等。但是它不能解释为什么过渡元素的原子形成离子时先失去  $ns$  电子而不是先失去  $(n-1)d$  电子。同时还应指出鲍林的能级图是假定所有不同元素的原子轨道的能级次

序都是一样的,而实际上并非如此,随着原子序数的不同,各元素原子轨道能级次序并不是一成不变的。科顿(F. A. Cotton)认为,由于电子按原子序数增大的顺序填入各电子层时,核电荷也依次增大,原子核对电子的吸引加强,因此原子中各原子轨道能级一

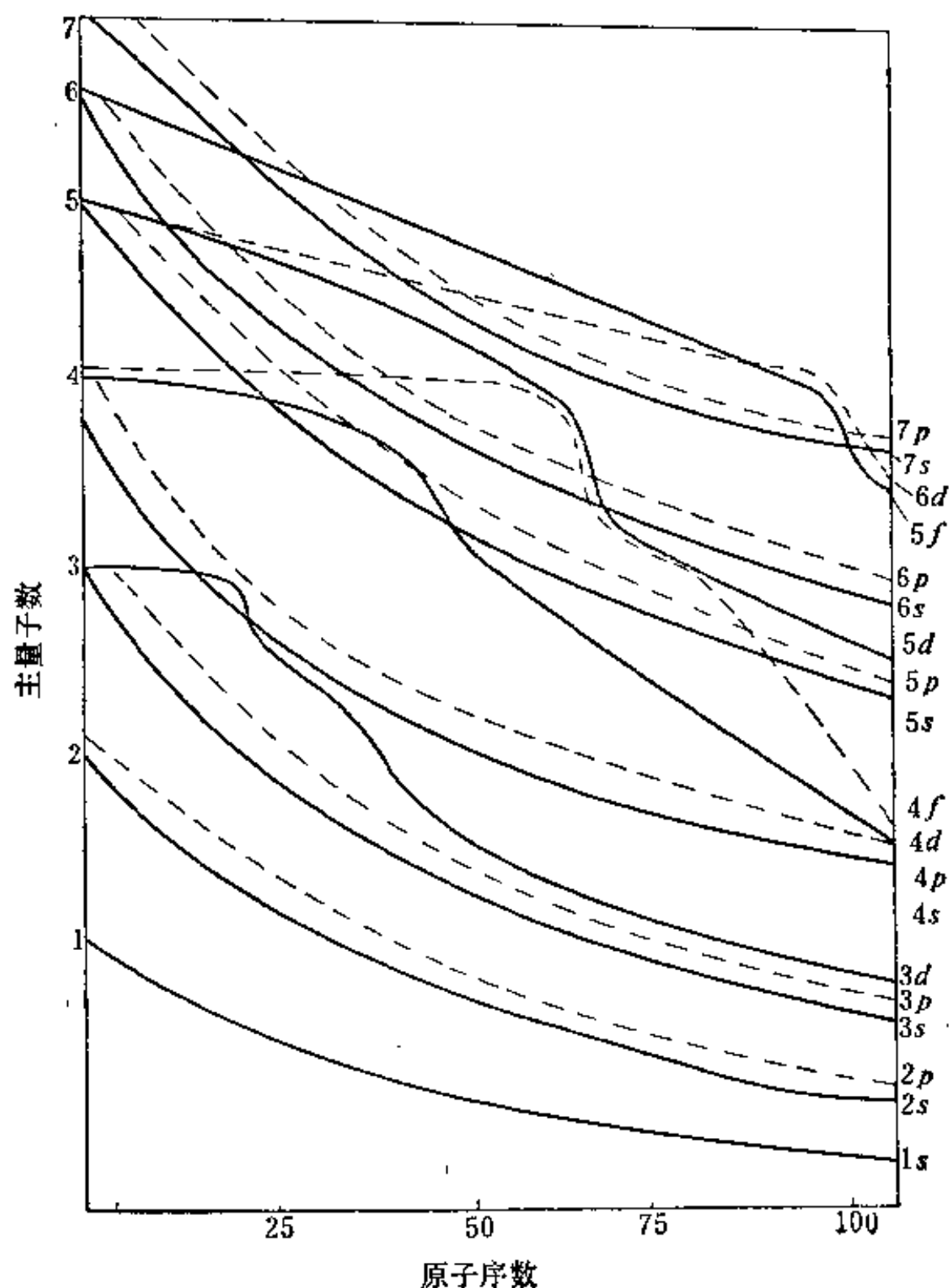


图 3-23 科顿(F. A. Cotton)原子轨道能级图

般会逐渐降低,而且不同元素的原子轨道的能级降低的程度也各不相同。电中性原子中各原子轨道能级与原子序数的关系如图 3-23 所示。

由此可见,科顿的电中性原子能级图和鲍林的近似能级图是不同的。从科顿的电中性原子能级图可得出如下几点结论:

(1) 原子序数为 1 的氢原子,它的同一主层( $n$  相同)的各亚层轨道(如  $s, p, d$  等)的能量是相同的,即这些轨道是处于简并状态的。

(2) 随着原子序数的增大,原子轨道的能量逐渐降低。而且同一电子层的各亚层(或能级)也开始分裂。这是因为随着原子序数的增大,原子核中有效核电荷依次增大。即某一轨道中的电子虽受其它电子的屏蔽作用,但不能很完全地被其它电子屏蔽而使其免受核力场的吸引。所以随核力场对各层电子的引力增强,致使各轨道离核距离减小,因而各轨道能量逐渐降低。但是由于同一电子层的各亚层轨道(如  $ns, np, nd$  等)的钻穿效应不同,所以能量降低的情况也不一样。钻穿作用较大的  $s, p$  轨道的能量几乎是平行地下降,而钻穿作用较小的  $d, f$  轨道的能量开始时下降缓慢,有的甚至几乎没有变化,但随着原子序的增加,新增电子的充填,轨道能量才急剧下降。

(3) 从图 3-23 中  $3d, 4s$  的能量曲线可知,不是所有元素的  $3d$  能量都高于  $4s$ 。实际上,当原子序数较小时(如  $Z=1-14$ ),  $E_{3d} < E_{4s}$ ; 随着原子序数的逐渐增加(如  $Z=15-20$ ),  $E_{3d} > E_{4s}$ ; 而当原子序数  $Z$  为 21(Sc)及其后所有的元素,  $E_{3d} < E_{4s}$ 。为什么  $3d$  和  $4s$  的能量随着原子序数的增加会发生如此变化呢? 这是因为多电子原子中电子的能量由  $n, l$  决定。即:

$$E = -13.6 \times \frac{(Z-\sigma)^2}{n^2} \text{ eV}$$

式中  $\sigma$  值不仅与其它电子数目和状态有关, 而且与该电子本身的状态有关。因此原子轨道能量的变化规律是比较复杂的。在考虑由于  $l$  不同引起的钻穿效应对轨道的能量的影响时, 必须同时考虑主量子数  $n$  和有效核电荷  $(Z-\sigma)$  的影响。

对于原子序数  $Z=1-14$  的元素来说, 对于钻穿效应引起的  $4s$  和  $3d$  态  $\sigma$  的差异, 不足以使分子项  $(Z-\sigma)^2$  的差异超过分母项  $n^2$  的差异, 所以原子序数  $Z$  为 14 以前的各元素原子轨道的能量主要由  $n$  决定,  $n$  越大能量越高, 所以  $E_{3d} < E_{4s_0}$ 。

对于原子序数  $Z=15-20$  的元素来说, 由于随着原子序数增大, 电子数目增多, 钻穿效应相对增强, 分子项中  $4s$  和  $3d$  态电子的  $(Z-\sigma)^2$  的差异大于分母项  $n^2$  的差异, 所以原子轨道能量  $E_{3d} > E_{4s_0}$ 。

但当原子序数  $Z=21$  及其后的元素的原子轨道能量又变为  $E_{3d} < E_{4s_0}$ 。因为这时  $4s$  轨道已有 2 个电子,  $4s$  电子云从整体看比  $3d$  离核远得多, 对  $3d$  电子屏蔽作用很少 (即  $\sigma$  值小), 随着原子序数增大, 核电荷增大, 作用于  $3d$  电子的有效核电荷增加, 相反  $3d$  电子却增加了对  $4s$  电子的屏蔽作用, 结果  $3d$  和  $4s$  态的  $(Z-\sigma)^2$  项的差异又变得小于  $n^2$  项的差异, 亦即钻穿效应相对减弱, 因而  $E_{3d} < E_{4s_0}$ 。这也就是过渡元素的原子电离时先电离最外层  $ns$  电子, 后电离  $(n-1)d$  电子的根源。

原子轨道的能量随原子序数变化的现象, 除了作定性的解释以外, 还可以应用公式 (3-22) 进行定量的计算。

例 计算基态时, 钾原子 ( $Z=19$ ) 和钛原子 ( $Z=22$ ) 的  $4s$  能级和  $3d$  能级的能量。

解: 将根据斯莱脱规则求得的  $\sigma$  值分别代入 3-22 式, 则:  
钾原子:

$$E_{3d} = -13.6 \times \frac{(19 - 18 \times 1.00)^2}{3^2} = -1.49 \text{ eV}$$

$$E_{4s} = -13.6 \times \frac{(19 - 10 \times 1.00 - 8 \times 0.85)^2}{4^2} = -4.11 \text{ eV}$$

$$\therefore E_{3d} > E_{4s}$$

钛原子:

$$E_{3d} = -13.6 \times \frac{(22 - 18 \times 1.00 - 1 \times 0.35)^2}{3^2} = -20.13 \text{ eV}$$

$$\begin{aligned} E_{4s} &= -13.6 \times \frac{(22 - 10 \times 1.00 - 10 \times 0.85 - 0.35)^2}{4^2} \\ &= -8.43 \text{ eV} \end{aligned}$$

$$\therefore E_{3d} < E_{4s}$$

通过以上的近似计算,可以清楚地看到,原子序数的变化不仅可以改变各能级能量的大小,也可能改变各能级的次序,严格地讲,每一个原子都应有自己的能级图。但是,当仔细地比较了鲍林近似能级图和图 3-23 之后,可以发现两者只是在内层的各能级有较大的区别,各原子最高能级组中各能级的次序却近似相等。如  $Z=40$  时,虽然  $3d$  的能量已远小于  $4s$ ,但最高能级组仍然是  $5s < 4d < 5p$ ,因此,在解决原子的核外电子排布问题时,近似能级图仍然是有效的。不过在解释过渡元素为什么先失  $ns$  电子而后失  $(n-1)d$  电子和解释核外电子排布中一些反常现象时,都必须考虑核电荷对能级的影响。

### § 3-3 元素基本性质的周期性

由于原子的电子层结构的周期性,因此与电子层结构有关的元素的基本性质如原子半径、电离势、电子亲合势、电负性等,也呈现明显的周期性。

#### 3-1 原子半径



对于任何元素来说, 原子总是以键合形式存在于单质或化合物中(稀有气体例外)。从量子力学观点考虑, 原子在形成化学键时总是会发生一定程度的原子轨道重叠, 因此, 严格说来, 原子半径有不确定的含义。而且要给出任何情况下均适用的原子半径是不可能的, 一般原子半径可分为三种: 共价半径、金属半径、范德华半径。同种元素的两个原子以共价单键连接时(如  $\text{H}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  等), 它们核间距离的一半叫做原子的共价半径。

如果把金属晶体看成是由球状的金属原子堆积而成的, 假定相邻的两个原子, 彼此是互相接触的, 则它们的核间距离( $d$ )的一半, 就是该原子的金属半径。例如测得金属钠晶体中钠原子之间的核间距离  $d = 372 \text{ pm}$ , 所以钠原子的金属半径  $r_{\text{Na}} = \frac{d}{2} = 186 \text{ pm}$ ,

由于原子之间形成共价键时, 总是会发生原子轨道的重叠, 所以对于同一元素的原子, 一般原子的金属半径比它的单键共价半径大 10—15%, 例如: 钠原子在形成气态双原子分子时的单键共价半径为  $154 \text{ pm}$ , 因此在使用原子半径数据作比较时, 应采用同一套数据。

当两个原子之间没有形成化学键而只靠分子间的作用力(范德华力)互相接近时, 两个原子的核间距离的一半, 就叫范德华半径。例如稀有气体在低温下形成单原子分子的分子晶体, 原子之间没有化学键形成, 而只有范德华作用力, 因此稀有气体的原子半径不是共价半径, 而是范德华半径。一般范德华半径比同种元素的单键共价半径大。本书以单键共价半径作为原子半径, 但稀有气体的原子半径为范德华半径。周期系中各元素的原子半径如表 3-7 所示。

下面我们讨论原子半径在周期和族中的变化规律;

### (1) 原子半径在族中的变化

表 3-7 原子半径(pm)

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIIB	VIIIB	IX	X	XI	XII	IIIB	IVB	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	IIIB	IVB	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
H																														
32																														
Li	Be																													
123	89																													
Na	Mg																													
154	136																													
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn																			
203	174	144	132	122	118	117	117	116	115	117	125	126	122	121	117	114	114	169												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe													
216	191	162	145	134	130	127	125	125	128	134	148	144	140	141	137	133	190													
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn													
235	198		144	134	130	128	126	127	130	134	144	148	147	146	146	145	22													

镧系元素:

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
169	165	164	164	163	162	163	162	161	160	158	158	158	170	158

在同一主族中,一般原子半径由上到下是依次增大的,因为每个族由上到下,随着核电荷数增加,元素原子的电子层数增多,即主量子数  $n$  增大,所以原子半径增大。副族元素与主族元素的情况不同,副族元素的原子半径变化不明显,特别是第五周期和第六周期的元素,它们的原子半径非常相近。这主要是由于镧系收缩所造成的结果。

## (2) 原子半径在周期中的变化

在短周期中,从左到右随着核电荷数的增加,原子核对外层电子的吸引作用也相应地增强,使原子半径逐渐缩小;同时由于新增加的电子是依次填充在相同主量子数的电子层上,而同一电子层上电子数的增加也增强了电子间的相互排斥作用,使原子半径有增大的倾向,因此这是相互矛盾的因素,在外电子层未达到 8 电子的饱和结构之前,核场力对外层电子的吸引是占主导的因素,因此在同一周期中自左向右,随着核电荷数增大,原子半径逐渐缩小。但最后的稀有气体例外,原子半径突然变大,这主要是因为稀有气体的原子半径不是共价半径,而是分子(即单原子分子)的接触半径,即范德华半径。目前的稀有气体原子半径数据基本上是理论推算而得。

在长周期中,由于包含有过渡元素或内过渡元素(镧系、锕系元素),原子半径变化的情况有所不同。对于过渡元素来说,新增电子填入次外层的  $d$  轨道上。对于决定原子大小的最外电子层来说,次外层上的电子对它的屏蔽作用比最外电子层中电子间的屏蔽作用大得多,所以在同一长周期中自左向右增加的核电荷,几乎完全被增加的  $(n-1)d$  电子屏蔽掉。即有效核电荷增加的比较缓慢,这就是同一周期过渡元素自左向右原子半径缩小程度不大的原因,由于  $d^{10}$  有较大的屏蔽作用,所以当  $d$  电子充满  $d$  轨道时,即  $(n-1)d^{10}$ ,原子半径又略为增大。在第 6、7 周期中镧系和锕系

元素取得  $f^7$  和  $f^{14}$  的结构时, 也会出现原子半径略有增大的类似情况。长周期中排到  $p$  区元素时, 由左向右仍然维持原子半径变小的趋势, 到了末尾稀有气体的原子半径才又突然增大。

周期系中各相邻元素原子半径减小的平均幅度为:

非过渡元素 ( $\sim 0.1 \text{ pm}$ ) > 过渡元素 ( $\sim 0.05 \text{ pm}$ ) > 内过渡元素 ( $< 0.01 \text{ pm}$ )。

### (3) 镧系收缩

所谓镧系收缩是指镧系元素随着原子序数的增加, 原子半径在总趋势上有所缩小的现象 (从镧到镨的半径总共只缩小了  $0.11 \text{ pm}$ )。镧系元素原子半径缩小的幅度虽然远远小于非过渡元素, 但它的影响很大, 由于镧系收缩的存在, 使镧系后面的各过渡元素的原子半径都相应缩小, 致使同一副族的第五、六周期过渡元素的原子半径非常接近。例如:

元 素	Zr	Nb	Mo
原子半径 pm	145	134	130
元 素	Hf	Ta	W
原子半径 pm	144	134	130

这就决定了 Zr 与 Hf、Nb 与 Ta、Mo 与 W 等在性质上极为相似, 以致难以分离。

### 3-2 电离势

使原子失去电子变成正离子, 要消耗一定的能量克服核对电子的引力, 这个能量叫电离势(或电离能), 常用符号  $I$  表示。电离势的能量单位常用电子伏特(eV)表示。1 个电子伏特是 1 个电子通过电位差为 1 伏的加速电场所获得的能量。电离势也可用千卡/摩表示 ( $1 \text{ eV} = 23.06 \text{ kcal/mol}$ )。国际制能量单位则用千焦/摩表示 ( $1 \text{ eV} = 96.48 \text{ kJ/mol}$ ,  $1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kJ}$ )。

从元素的发射光谱可以推算出，使一个基态的气态原子失去一个电子形成+1 气态正离子时所需要的能量，这个能量叫做元素的第一电离势。表 3-8 汇集了周期系中各元素的第一电离势数据。原子的第一电离势随着原子序数的依次增加也呈现明显的周期性变化如图 3-24 所示。

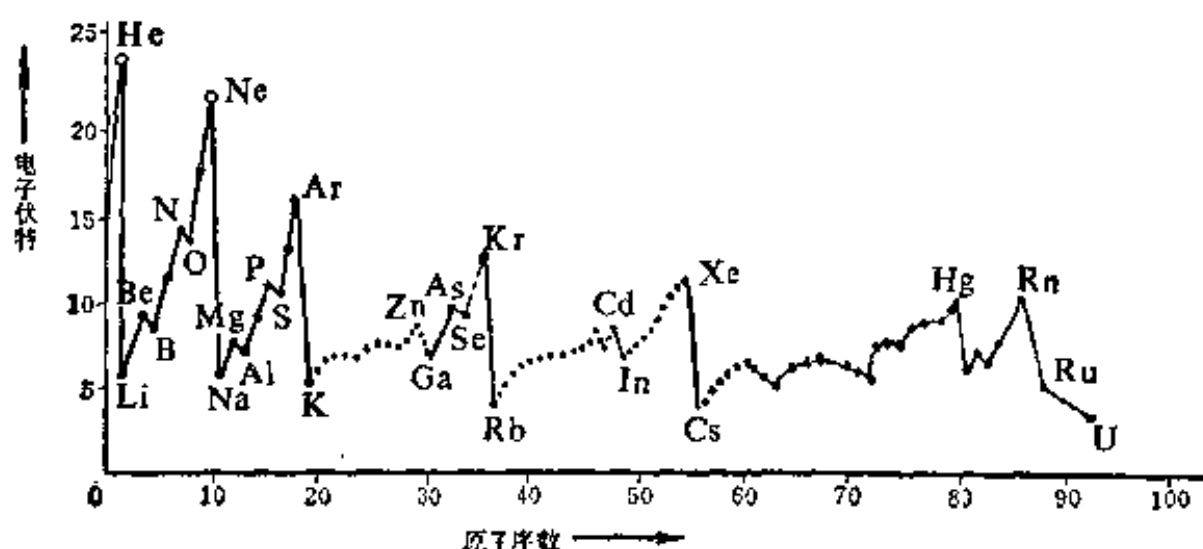


图 3-24 元素第一电离势的周期性变化

从+1 价正离子再失去一个电子形成+2 价正离子时，所需要的能量叫做元素的第二电离势。元素也可以依次地有第三、第四…电离势等。总的说来，一种元素的第二电离势要显著地大于第一电离势，这是因为形成+1 价正离子后，核正电场对电子的有效吸引加强和离子半径变小，因此要再电离第二个电子需要消耗更大的能量。同理，第三电离势大于第二电离势，第四电离势大于第三电离势，依次类推。例如碳原子的第一电离势是 1086 kJ/mol，第二电离势是 2353 kJ/mol，第三电离势是 4621 kJ/mol，第四电离势是 6223 kJ/mol 等。由于第一电离势较重要，我们仅着重讨论第一电离势。

元素的第一电离势越小表示它越容易失去电子，即该元素的金属性越强。因此，元素的第一电离势是该元素的金属活泼性的





一种衡量尺度。

电离势的大小，主要取决于原子核电荷、原子半径、以及原子的电子层结构。一般说来，如果电子层数相同(同一周期)的元素，核电荷越多，半径越小，原子核对外层电子的引力越大，因此不易失去电子，电离势也就越大；如果电子层数不同、最外层电子数相同(同一族)的元素，则原子半径越大，原子核对电子的引力越小，越易失去电子，电离势也就越小；电子层结构对电离势也有很大的影响，如各周期末尾的稀有气体的电离势最大，其部分原因是由于稀有气体元素的原子具有相对稳定的 8 电子结构的缘故。

由表 3-8 可知，在周期系的同一主族元素中，从上向下，随着原子半径的增大，元素的第一电离势依次减小。由此可判断：在各主族中由上向下元素的金属性依次增强。第 IA 族最下方的铯(Cs)有最小的第一电离势，它是周期系中最活泼的金属，而稀有气体元素氦 He 则有最大的第一电离势。副族元素的电离势变化幅度较小，而且不大规则，这是由于它们的新增电子填入  $(n-1)d$  轨道，以及  $ns$  与  $(n-1)d$  轨道能量比较接近的缘故。副族元素中除 IIIB 外，其它副族元素从上到下金属性有逐渐减小的趋向。

在同一周期中元素的第一电离势从左到右在总趋势上依次增大金属性减弱。但电离势有些曲折变化，这是因为根据洪特规则，等价轨道全满( $s^2, p^6, d^{10}$ )、半满( $p^3, d^5$ )和全空( $s^0, p^0, d^0$ )是相对比较稳定的结构。从第二周期元素来看，Li 有最小的第一电离势(失去 1 个电子后有  $2s^0$  结构)；由 Li 到 Be，随核电荷数的增加，电离势增大(而且也由于 Be 有  $2s^2$  结构)；B 的第一电离势反而比 Be 小，这是由于 B 失去一个电子后可得  $2s^2$  和  $2p^0$  的结构；C 因核电荷数增加，半径减小，电离势增大；N 原子有较大的电离势，因为它有  $p^3$  结构；O 原子的电离势又减小，因为失去 1 个电子后可有  $p^3$  结构；本周期最末尾的元素氖有最大的电离势，因为它有  $2s^2$

$2p^6$  的稳定结构。

电离势除了可以说明元素的金属活泼性之外，也可用于说明元素呈现的氧化态。例如钠的第一电离势较小，为  $496 \text{ kJ/mol}$ ，而第二电离势突然变大，为  $4562 \text{ kJ/mol}$ ，这表明钠只易于形成  $+1$  氧化态；镁的第一和第二电离势较低，分别为  $738$  和  $1451 \text{ kJ/mol}$ ，而第三电离势突然增大，为  $7733 \text{ kJ/mol}$ ，这表明镁易于形

表 3-9 短周期元素的电离势( $\text{kJ/mol}$ )

原子序	元素符号	第一电离势	第二电离势	第三电离势	第四电离势	第五电离势	第六电离势
1	H	1312					
2	He	2372	5250				
3	Li	520	7298	11815			
4	Be	900	1757	14849	21007		
5	B	801	2427	3660	25026	32827	
6	C	1086	2353	4621	6223	37830	47277
7	N	1402	2856	4578	7475	9446	53266
8	O	1314	3388	5300	7469	10990	13326
9	F	1681	3374	6050	8408	11023	15164
10	Ne	2081	3952	6122	9370	12178	15238
11	Na	496	4562	6912	9544	13353	16610
12	Mg	738	1451	7733	10540	13628	17995
13	Al	578	1817	2745	11678	14831	18378
14	Si	787	1577	3232	4356	16091	19785
15	P	1012	1903	2912	4957	6274	21269
16	S	1000	2251	3361	4564	7013	8496
17	Cl	1251	2297	3822	5158	6540	9362
18	Ar	1521	2666	3931	5771	7238	8781

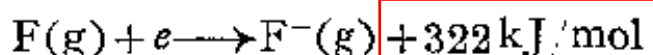
(数据录自: James E. Huheey, Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity, second edition.)



成+2氧化态；铝的第一、第二、第三电离势分别为 578、1817 和 2745 kJ/mol，相对地较小，而第四电离势突然变大，为 11578 kJ/mol，这表明铝易于形成+3氧化态，等等。短周期中各元素的较高电离势数据如表 3-9 中画有横线的数据。由此可见，电离势是元素的最基本和最重要的性质之一。

### 3-3 电子亲合势

一个基态的气态原子得到一个电子形成气态负离子所放出的能量叫元素的电子亲合势(即第一电子亲合势)。非金属元素一般有较大的电离势，难于失去电子，但是它明显的有得电子倾向。非金属元素的电子亲合势越大，表示原子转变成负离子的倾向越大。例如：



它表示 1 摩尔气态 F 原子得到 1 摩尔电子转变为 1 摩尔气态  $\text{F}^{-}$  离子时放出的能量为 322 kJ/mol。在这个反应方程式中 322 kJ/mol 前面的加号，表示这个能量是从反应中放出来的。但单独书写此能量时，应写成  $\Delta H = -322 \text{ kJ/mol}$ 。因为体系放出能量相当于体系能量的降低，所以写成负值(也可写成  $-\Delta H = 322 \text{ kJ/mol}$ )。某些元素的电子亲合势如表 3-10 所示。表 3-10 中的数据为  $-\Delta H$  值，一般元素的第一电子亲合势( $-\Delta H$ )为正值，有的元素的电子亲合势( $-\Delta H$ )为负值，表示这个元素的原子难于接受电子，欲使它接受电子需给它做功。例如氧、硫、硒元素的第二电子亲合势，氮元素的第一、二、三电子亲合势以及稀有气体元素、碱土金属元素的电子亲合势等均为负值。我们知道，由氧原子和硫原子形成  $\text{O}^{2-}$  和  $\text{S}^{2-}$  离子的过程如下：

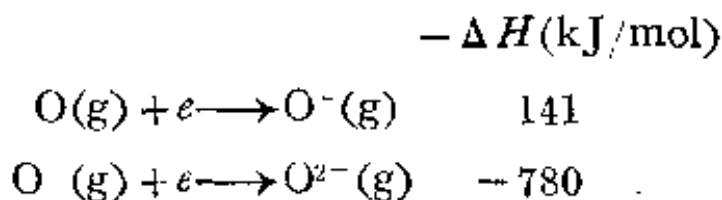
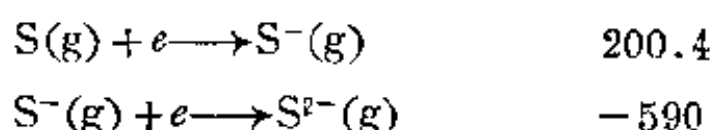


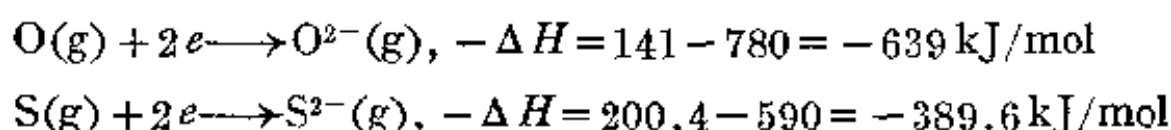
表 3-10 元素的电子亲合势(kJ/mol)

												He
H												(-21)
72.9												
Li	Be											Ne
59.8 (-240)		B	C			N		O		F		
		23	122			(-58)		141		322		(-29)
						(-800 <sup>*</sup> )		-1780				
						-1290 <sup>**</sup> )						
Na	Mg											
		Al	Si			P		S		Cl		Ar
52.9 (-230)		44	120			74		200.4		348.7		(-35)
								-590 <sup>*</sup>				
K	Ca											
		Ga				As		Se		Br		Kr
48.4 (-156)	(37.7) (90.4)	63 (56.2)	(90.3)	(123.1)	123 (-87)	36	116	193		324.5		(-39)
								-420 <sup>*</sup>				
Rb												
46.9												
Cs	Ba	Ta										
45.5 (-52)	80											
Fr												
44.0												

未加括号的数据为实验值,加括号的数据为理论值,未带\*的数据为第一电子亲合势,带\*、\*\*者分别为第二、第三电子亲合势。  
(数据求自: James E. Huheey, Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity, second edition.)



氧、硫元素的第一电子亲合势( $-\Delta H$ )为正值,表明由气态的 O、S 原子获得电子变成  $\text{O}^-$ ,  $\text{S}^-$  离子时放出能量。而氧、硫元素的第二电子亲合势( $-\Delta H$ )为负值,表明  $\text{O}^-$ ,  $\text{S}^-$  离子难于结合第二个电子,若要使它们结合电子需要吸收能量。因此由 O、S 原子生成  $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$  离子的过程中,总的能量效应是吸热的:



但是一般由单质氧和硫生成相应氧化物和硫化物时,反应常常是放热的,这是因为氧化物和硫化物往往有较大的品格能,生成它们的晶体时放出的能量,足以补偿由 O、S 原子形成  $\text{O}^{2-}$  和  $\text{S}^{2-}$  时所需吸收的能量。

元素的电子亲合势( $-\Delta H$ )越大、表示它的原子越易获得电子,非金属性也就越强。由于各元素的电子亲合势数据不全、同时测定比较困难、准确性也较差,因此规律性不太明显。但一般说来,电子亲合势随原子半径的减小而增大,因为半径减小,核电荷对电子的引力增大。因此,从电子亲合势变化总趋势来看,在周期中是按由左向右的方向增大,在族中是按由上向下的方向减小。但由表 3-10 可知 VIA 和 VIIA 族的头一个元素(氧和氟)的电子亲合势并非最大,而是分别比第二个元素(硫和氯)的电子亲合势要小。这一反常现象是由于第二周期的氧、氟原子半径很小,电子云密集程度很大,电子间排斥力很强,以致当原子结合一个电子形成负离子时,由于电子间的相互排斥作用致使放出的能量减小,而第三周期的硫、氯原子半径较大,并且有空的  $d$  轨道可以容纳电子,电子间的相互排斥作用显著减小,因而当原子结合电子形成负离子时

放出的能量最大。

### 3-4 元素的电负性

元素的电离势和元素的电子亲合势都是只从一个方面反映某原子得失电子的能力,实际上有的元素在形成化合物时,它的原子既难于失去电子,又难于获得电子,如碳、氢元素等。只从电离势或电子亲合势的大小来衡量金属、非金属的活泼性是有一定的局限性的。因此在原子相互化合时,必须把该原子失去电子的难易和结合电子的难易统一起来考虑。通常把原子在分子中吸引电子的能力或本领叫做元素的电负性。电负性的概念首先是由鲍林在1932年提出的,他并指定氟的电负性为4.0,依此对比可求出其他元素的电负性,因此电负性是一个相对的数值。

1934年密立根(Mulliken)从电离势和电子亲合势综合考虑,求出元素的电负性 $X$ 为

$$X = \frac{1}{2} (I_A + E_A) \quad (3-23)$$

式中 $I_A$ 为A原子的电离势、 $E_A$ 为A原子的电子亲合势,这样计算所得的数值为绝对电负性值。密立根的电负性值是根据实验测得 $I_A$ 和 $E_A$ 的数据,通过计算而得。但由于电子亲合势的数据不完全,因此它的应用受到一定的限制。

1957年何莱-罗周(Allred-Rochow)根据原子核对电子的静电引力也计算出一套电负性数据。设 $Z^*e$ 是作用于外层一个电子上的有效核电荷,有效核电荷数 $Z^*$ 可根据原子序数 $Z$ 和其他电子对给定电子的屏蔽常数 $\sigma$ ,从理论上推算而得( $Z^* = Z - \sigma$ ), $r$ 是原子的共价半径, $e$ 代表一个电子电荷。根据库仑引力,原子核对该电子的引力为:

$$F = \frac{Z^*e^2}{r^2} \quad (3-24)$$

表 3-11 元素

H								
2.2								
2.20								
Li	Be							
0.98	1.57							
0.97	1.47							
Na	Mg							
0.93	1.31							
1.01	1.23							
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66(II)	1.55	1.83(II) 1.96(III)	1.38(II)
0.91	1.04	1.20	1.32	1.45	1.56	1.6	1.64	1.70
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh
0.82	0.95	1.22	1.33	1.6	2.16(II) 2.24(IV) 2.35(VI)	1.9	2.2	2.28
0.89	0.99	1.1	1.22	1.23	1.30	1.36	1.42	1.45
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir
0.79	0.89	1.10—1.27	1.3	1.6	2.36	1.9	2.2	2.20
0.86	0.97	1.08—1.14	1.23	1.33	1.40	1.46	1.52	1.55

注：第一行数据是鲍林的电负性，第二行数据是何莱-罗周的电负性数据。

(数据录自: James E. Huheey, Inorganic chemistry: Principles of structure

何莱-罗周按下式计算元素的电负性:

$$X = \frac{0.359 Z^*}{r^2} + 0.744 \quad (3.25)$$

式中两个常数的引入是为了使计算出的电负性与鲍林的电负性数值相吻合。可以看出，如果以  $\frac{Z^*}{r^2}$  对  $X$  作图应得一条直线，斜率是 0.359，截距是 0.744。何莱-罗周的电负性数据与鲍林的

的电负性

							H	H
							2.2	
							2.20	3.2
			B	C	N	O	F	N
			2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	
			2.01	2.50	3.07	3.50	4.20	5.1
			Al	Si	P	S	Cl	Ar
			1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	
			1.47	1.74	2.06	2.44	2.83	3.3
Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
1.91(II)	1.9(I)	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	2.9
1.75	2.0(II)	1.66	1.82	2.02	2.20	2.48	2.74	3.1
	1.75							
Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
2.20	1.93	1.69	1.78	1.8(II)	2.05	2.1	2.66	2.6
1.35	1.42	1.46	1.49	1.96(IV)	1.82	2.01	2.21	2.4
				1.72				
Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
2.28	2.54	2.00	1.62(I)	1.87(II)	2.02	2.0	2.2	
1.44	1.42	1.44	2.04(III)	2.33(IV)	1.67	1.76	1.90	
			1.44	1.55				

and reactivity, second edition.)

电负性数据汇列于表 3-11。本书主要采用鲍林的电负性数据。

根据元素的电负性的大小，可以衡量元素的金属性和非金属性的强弱，一般来说，非金属元素的电负性大于金属元素，非金属元素的电负性在~2.0 以上，金属元素的电负性在~2.0 以下。但应注意，元素的金属性和非金属性之间并没有严格的界限。由表 3-11 可知，元素的电负性也是呈现周期性变化的。在同一周期

中, 从左到右电负性递增, 元素的非金属性逐渐增强; 在同一主族中, 从上到下电负性递减, 元素的非金属性依次减弱。但是副族元素的电负性没有明显的变化规律, 而且第三系列过渡元素比第二系列过渡元素的电负性大。在周期表中, 右上方氟的电负性最大, 非金属性最强, 左下方铯的电负性最小, 金属性最强。

此外, 还应指出, 对于同一元素的不同氧化态可有不同的电负性值, 例如  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的电负性值分别为 1.8 和 1.9,  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的电负性值分别为 1.9 和 2.0, 等等。

## 习 题

1. 氢光谱为什么是线状光谱? 谱线波长与能级间能量差有什么关系?
2. 当氢原子的一个电子从第二能级跃迁至第一能级, 发射出光子的波长是 1216 nm, 当电子从第三能级跃到第二能级, 发射出光子的波长是 6563 nm, 试计算哪一种光子的能量大?
3. 汞原子某个电子跃迁的能量改变值为 274 kJ/mol, 计算相应光子的频率和波长?
4. 计算波长为 401.4 nm (相当于钾的紫光) 的光子所具有的质量和能量?
5. 若电子在 10000 伏特加速电压下的运动速度为  $5.9 \times 10^7 \text{ m/s}$ , 计算电子波的波长等于多少?
6. 波尔理论有哪几点主要假说? 这些假设解决了哪些问题? 它存在哪些缺点?
7. 哪些实验现象说明光具有二象性?
8. 下面哪一种说法是正确的:
  - (1) 宏观物体不具有波粒二象性的运动属性;
  - (2) 宏观物体的波粒二象性不能被人们觉察出来。
9. 画出基态氢原子的电子云分布图和径向分布图, 并分别说明它们的含义?



10. 什么叫量子数? 描述原子中电子运动状态的四个量子数的物理意义各是什么? 它们的可能取值是什么?

11. 氮的价电子构型是  $2s^2, 2p^3$ , 试用四个量子数分别表明每个电子的运动状态。

12. 下列各组量子数哪些是不合理的? 为什么?

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

13. 原子轨道, 几率密度和电子云等概念有何联系和区别?

14. 原子轨道角度分布和电子云角度分布的含义有何不同? 它们的图形有何相似和区别?

15. 什么叫屏蔽效应? 什么叫钻穿效应? 如何说明下列轨道能量的大小次序?

- (1)  $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$
- (2)  $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$
- (3)  $E_{4s} < E_{3d}$

16. 下列说法是否正确? 不正确者应如何改正?

- (1)  $s$  电子绕核运动, 其轨道为一圆圈, 而  $p$  电子是走  $\infty$  形的。
- (2) 主量子数  $n$  为 1 时, 有自旋相反的两条轨道。
- (3) 主量子数  $n$  为 4 时, 其轨道总数为 16, 电子层电子最大容量为 32。
- (4) 主量子数  $n$  为 3 时有  $3s, 3p, 3d, 3f$  四条轨道。

17. 将氢原子核外电子从基态激发到  $2s$  或  $2p$ , 所需能量有无差别? 若是氮原子的情况又会如何?

18. 通过近似计算说明原子序数为 12, 16, 25 各元素中,  $4s$  和  $3d$  哪一个能级的能量高?

19. 已知某元素在氦前, 当此元素的原子失去 3 个电子后, 在它的角动



子数为 2 的轨道内,电子恰为半充满,试推断该元素为何元素?

20. 根据原子轨道近似能级图,指出下表中各电子层的电子数有无错误。并说明理由?

元素	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>
19	2	8	9			
22	2	10	8	2		
30	2	8	18	2		
33	2	8	20	3		
60	2	8	18	18	12	2

## 第四章 化学键与分子结构

我们知道,分子是参与化学反应的基本单元,物质的性质主要决定于分子的性质,而分子的性质又是由分子的内部结构所决定的,因此探索分子的内部结构就成为结构化学研究的重要课题,它对于了解物质的性质和化学反应规律具有重要的意义。

所谓分子的结构包含如下的内容: 分子中直接相邻的原子间的强相互作用力,即化学键问题; 分子(或晶体)的空间构型(即几何形状)问题; 分子与分子之间存在的一种较弱的相互作用力,即分子间力(或范德华力)问题; 分子的结构与物质的物理、化学性质的关系等。

物质的分子是由原子组成的,原子之间所以能结合成分子,说明原子之间存在着相互作用力。通常把分子中直接相邻的两个(或多个)原子之间的强相互作用,称为化学键。19 世纪初原子分子学说的建立,人们已经了解到 2 个氢原子能结合成 1 个氢分子,1 个氢原子与 1 个氯原子能结合成 1 个氯化氢分子,1 个氧原子与 2 个氢原子能结合成一个水分子,而且原子之间的化合总是按一定的比例进行的。那么这些元素的原子间为什么能化合? 为什么总是按一定的比例化合? 促使各元素的原子相互化合的作用力(即化学键)的本性是什么? 当时人们是不清楚的。直至 19 世纪末,电子的发现和近代原子结构理论的建立以后,对化学键的本质才获得较好的阐明。

20 世纪初,德国化学家科塞尔(Kossel),根据稀有气体具有稳定结构的事实提出了离子键理论,他认为不同的原子间相互化

合时, 它们都有达到稀有气体稳定结构的倾向, 首先形成正、负离子, 并通过静电吸引作用结合而形成化合物。离子键理论比较简单明了, 它能说明离子型化合物如  $\text{NaCl}$  等的形成, 但它不能说明  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  等由相同原子组成的分子的形成。1916 年美国化学家路易斯(G. N. Lewis)提出了共价键理论, 他认为分子的形成是由原子间共享电子对的结果。路易斯的共价理论成功地解释了由相同原子组成的分子如  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  等的形成。但是根据当时的电磁知识, 还很难解释为什么两个原子共享一对(或几对)电子就能结合成稳定的分子。直到 1927 年海特勒(Heitler)和伦敦(London)把量子力学的成就应用到最简单的  $\text{H}_2$  分子上时, 才使这个问题获得初步的解答。

本章将在原子结构的基础上, 重点讨论分子的形成过程以及有关化学键理论: 如离子键理论、共价键理论(包括: 电子配对法、杂化轨道理论、价层电子对互斥理论、分子轨道理论)以及金属键能带理论等。同时对分子间作用力、氢键以及分子的结构与物质的性质之间的关系等也作简略的介绍。

## § 4-1 离子键理论

活泼金属原子与活泼的非金属原子所形成的化合物如  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  等, 通常都是离子型化合物。它们的特点是: 在一般情况下, 主要以晶体的形式存在, 它们具有较高的熔点和沸点, 在熔融状态或溶于水后其水溶液均能导电。为了说明这类化合物的键合情况, 从而阐明结构和性质的关系, 人们提出了离子键理论。

### 1-1 离子键的形成

根据近代观点, 离子型化合物之所以在熔融或溶解状态下能导电, 这是因为这类化合物中存在电荷相反的正、负离子。离子键

理论认为:

(1) 当电负性小的活泼金属原子与电负性大的活泼非金属原子,如钠与氯原子相遇时,它们都有达到稳定的稀有气体结构的倾向,由于两个原子的电负性相差较大,因此原子间容易发生电子的转移。

(2) 活泼的金属钠原子易失去最外层的1个电子而成为带1个正电荷的钠离子( $\text{Na}^+$ ),活泼的非金属氯原子易获得1个电子而成为带1个负电荷的氯离子( $\text{Cl}^-$ )。

(3) 正离子  $\text{Na}^+$  和负离子  $\text{Cl}^-$  借静电吸引力而相互靠拢,当它们充分接近时,  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  离子还存在外层的电子之间和原子核之间的相互排斥作用。根据库仑定律,两个距离为  $R$  的电荷相反的正负离子的势能  $V$  为:

$$V_{\text{吸引}} = \frac{-q^+ \cdot q^-}{R} \quad (4-1)$$

式中  $q^+$ 、 $q^-$  分别为1个正电荷和负电荷所带的电量(即为  $4.8 \times 10^{-10}$  静电单位)。但由于当正负离子相当接近时,它们电子云之间将产生排斥作用,这种排斥作用在  $R$  较大时可忽略不计,(因为  $R$  较大时,主要表现为吸引作用);当  $R$  达到小于平衡距离  $R_0$  后,则排斥作用的势能迅速增大。波恩与梅尔从量子力学观点指出这种排斥作用的势能可用指数形式表示:

$$V_{\text{排斥}} = Ae^{-R/\rho} \quad (4-2)$$

式中  $A$  和  $\rho$  为常数。因此正、负离子间的总势能与距离  $R$  的关系如下:

$$V_{\text{总势能}} = V_{\text{吸引}} + V_{\text{排斥}} = \frac{-q^+q^-}{R} + Ae^{-R/\rho} \quad (4-3)$$

正负离子间的总势能与  $R$  的关系也可用势能曲线(如图 4-1)表示。

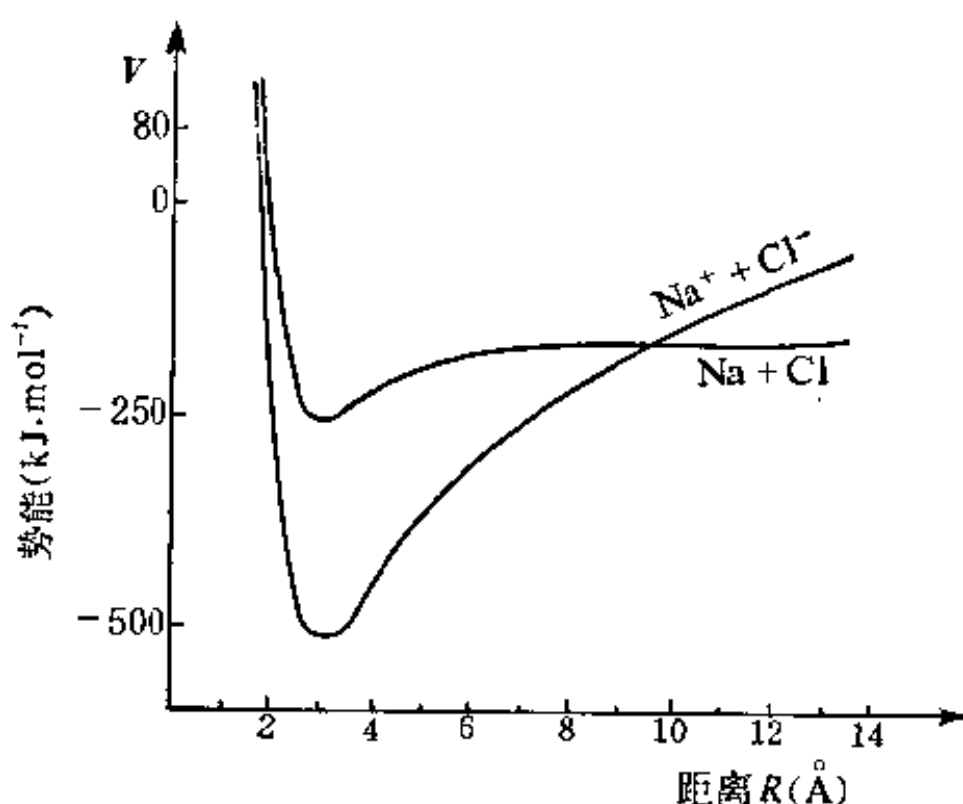
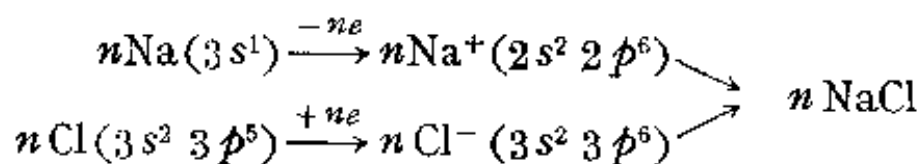


图 4-1 NaCl 的势能曲线

由图 4-1 NaCl 的势能曲线可知, 当正、负离子相互接近时, 在  $R$  较大时, 由于电子云之间的排斥作用可忽略, 这时主要表现为吸引作用, 所以体系的能量随着  $R$  的减小而降低。当正负离子接近到小于平衡距离  $R_0$ , 即  $R < R_0$  时, 电子云之间的排斥作用上升为主要作用, 这时体系的能量突然增大。只有当正、负离子接近到平衡距离  $R_0$  (即  $R = R_0$ ) 时, 吸引作用与排斥作用才达到暂时的平衡, 这时正、负离子处于平衡位置附近振动, 体系的能量降到最低点。这说明正负离子之间, 形成了稳定的化学键(即离子键)。

离子键形成的过程可简单表示如下:



这种由原子间发生电子的转移, 形成正、负离子, 并通过静电作用而形成的化学键就叫离子键。由离子键形成的化合物叫做离

子型化合物。例如碱金属和碱土金属 (Be 除外) 的卤化物是典型的离子型化合物。

## 1-2 离子键的特点

### (1) 离子键的本质是静电作用力

离子键是由原子得失电子后,形成的正、负离子之间通过静电吸引作用而形成的化学键。在离子键的模型中,可以近似地将正、负离子的电荷分布看为球形对称的。根据库仑定律,两种带相反电荷( $q^+$  和  $q^-$ )的离子间的静电引力  $f$  与离子电荷的乘积成正比,而与离子间距离  $R$  的平方成反比。

$$f = \frac{q^+ q^-}{R^2} \quad (4-4)$$

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

### (2) 离子键没有方向性

由于离子键是由正、负离子通过静电吸引作用结合而成,而离子是带电体,它的电荷分布是球形对称的,因此只要条件许可,它可以在空间各个方向上施展其电性作用,也就是说,它可以在空间任何方向与带有相反电荷的离子互相吸引。例如在氯化钠晶体中,每个  $\text{Na}^+$  离子周围等距离地排列着 6 个  $\text{Cl}^-$  离子,每个  $\text{Cl}^-$  离子也同样等距离地排列着 6 个  $\text{Na}^+$  离子。这说明离子并非只在某一方向,而是在所有方向上都可与带相反电荷的离子发生电性吸引作用。所以说离子键是没有方向性的。

### (3) 离子键没有饱和性

由于每一个离子可以同时与多个带相反电荷的离子互相吸引,那么,在氯化钠晶体中,在钠离子(或氯离子)的周围只排列着 6 个相反电荷的氯离子(或钠离子)是否意味着它们的电性作用达到饱和了呢? 实际上在氯化钠晶体中,钠离子(或氯离子)周围只



排列了 6 个最接近的带相反电荷的氯离子(或钠离子)，这是由正、负离子半径的相对大小、电荷多少等因素决定的，但这并不说明每个被 6 个  $\text{Cl}^-$  (或  $\text{Na}^+$ ) 离子包围的  $\text{Na}^+$  (或  $\text{Cl}^-$ ) 离子的电场已达饱和，因为在这 6 个  $\text{Cl}^-$  (或  $\text{Na}^+$ ) 离子之外，无论是在什么方向上或什么距离处，如果再排列有  $\text{Cl}^-$  (或  $\text{Na}^+$ ) 离子，则它们同样还会感受到该相反电荷的  $\text{Na}^+$  (或  $\text{Cl}^-$ ) 离子的电场的作用，只不过是距离较远，相互作用较弱罢了。所以 离子键是没有饱和性的。

(4) 键的离子性与元素的电负性有关

离子键形成的重要条件是相互作用的原子的 电负性差值较大。一般元素的电负性差越大，它们之间键的离子性也就越大。在周期表中，碱金属的电负性较小，卤素的电负性较大，它们之间相化合时形成的化学键是离子键。但是近代实验表明，即使电负性最小的铯与电负性最大的氟形成的最典型的离子型化合物氟化铯中，键的离子性也不是百分之百的，而只有 92% 的离子性。也就是说，它们离子间也不是纯粹的静电作用，而仍有部分原子轨道

表 4-1 单键的离子性百分数与电负性差值之间的关系

$X_A - X_B$	离子性百分数(%)	$X_A - X_B$	离子性百分数(%)
0.2	1	1.8	55
0.4	4	2.0	63
0.6	9	2.2	70
0.8	15	2.4	76
1.0	22	2.6	82
1.2	30	2.8	86
1.4	39	3.0	89
1.6	47	3.2	92

数据引自 L. Pauling, & P. Pauling, Chemistry. Freeman and Company, San Francisco, (1975).

的重叠,即正、负离子之间的键仍约有8%的共价性。通常我们可以用离子性百分数来表示键的离子性和共价性的相对大小。对于AB型化合物单键离子性百分数和两原子电负性差值( $X_A - X_B$ )之间的关系如表4-1所示。

从表4-1可知,当两个原子电负性差值为1.7时,单键约具有50%的离子性,这是一个重要的参考数据。若两个原子电负性差值大于1.7时,可判断它们之间形成离子键,该物质是离子型化合物,如果两个原子电负性差值小于1.7,则可判断它们之间主要形成共价键,该物质为共价化合物。例如钠的电负性为0.93,氯的电负性为3.16,两原子的电负性差值为2.23,当它们互相结合成NaCl时,其键的离子性百分数约为71%。因此可判断氯化钠中钠离子与氯离子之间主要是形成离子键,氯化钠为离子型化合物。

### 1-3 离子的特征

离子型化合物的性质与离子键的强度有关,而离子键的强度又与正、负离子的性质有关,因此离子的性质在很大程度上决定着离子型化合物的性质。一般离子具有三个重要的特征:离子的电荷、离子的电子层构型和离子半径。

#### (1) 离子的电荷

从离子键的形成过程可知,正离子的电荷数就是相应原子失去的电子数;负离子的电荷数就是相应原子获得的电子数。那么究竟原子能失掉或获得几个电子呢?

实验数据和理论计算表明:稀有气体的原子结构是比较稳定的。例如Na原子的电子层构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ,它失去一个电子变为 $Na^+$ 离子,这时只需花费496 kJ/mol的能量。而 $Na^+$ 离子的电子层构型( $1s^2 2s^2 2p^6$ )是稳定的稀有气体氖的结构,若要再失去1个电子变成 $1s^2 2s^2 2p^5$ ,则需要消耗能量高达4562 kJ/mol。因此Na原子通常易失去1个电子形成带1个正电荷的 $Na^+$ 离



子。一般在周期系中 IA, IIA 族的典型金属元素和 VIIA 族典型的非金属元素都有达到稳定的稀有气体原子结构的倾向, 例如: 第 IA 族的碱金属元素, 它们最外电子层的构型是  $ns^1$ , 在化合时易失去 1 个电子达到稳定的 8 电子构型(或氦原子的 2 电子构型), 从而形成带 1 个正电荷的  $M^+$  离子。第 IIA 族的碱土金属元素, 它们最外电子层的构型是  $ns^2$ 。在化合时易失去 2 个电子达到稳定的 8 电子构型(或氦原子的 2 电子构型), 从而形成带 2 个正电荷的  $M^{2+}$  离子。第 VIIA 族的卤族元素, 它们最外层的电子构型是  $ns^2 \cdot np^5$ 。只要接受 1 个电子就达到稳定的 8 电子构型, 因此, 卤素在化合时易形成带 1 个负电荷的  $X^-$  离子。

## (2) 离子的电子层构型

原子究竟能形成何种电子层构型的离子, 除决定于原子本身的性质和电子层构型本身的稳定性外, 还与其相作用的其它原子或分子有关。一般简单的负离子(如  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $O^{2-}$  等)其最外层都具有稳定的 8 电子结构, 然而对于正离子来说, 情况比较复杂, 除了 8 电子结构外, 还有其它多种构型。离子的电子层构型大致有如下几种:

① 2 电子构型: 最外层为 2 个电子的离子。如  $Li^+$ ,  $Be^{2+}$  等。

② 8 电子构型: 最外层为 8 个电子的离子。如  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $O^{2-}$  等。

③ 18 电子构型: 最外层为 18 个电子的离子。如  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$  等。

④  $(18+2)$  电子构型: 次外层为 18 电子、最外层为 2 个电子的离子。如  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  等。

⑤ 8—18 电子构型: 最外层的电子为 8—18 之间的不饱和结构的离子。如  $Fe^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  等。

离子的电子层构型对化合物的性质也有一定的影响, 例如碱

金属和铜分族同属第一族元素, 它们最外层有 1 个电子, 都能形成 +1 价离子如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ , 但由于它们的电子层构型不同。 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  为 8 电子层构型的离子, 而  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Ag}^+$  为 18 电子层构型的离子, 因此它们的化合物(如氯化物)的性质就有明显的差别。如:  $\text{NaCl}$  易溶于水, 而  $\text{CuCl}$ 、 $\text{AgCl}$  则难溶于水等。

### (3) 离子半径

离子半径是离子的重要特征之一。从电子云分布情况看, 每种原子或离子中的电子, 一方面相当集中地分布在靠近原子核的区域内, 同时又几乎分散在整个原子核外的空间, 因此严格地讲, 原子半径和离子半径这个概念没有确定的含义。由于原子核外电子不是沿固定的轨道运动, 因此原子或离子的半径是无法严格确定的。但是当正离子  $\text{A}^+$  和负离子  $\text{B}^-$  通过离子键而形成  $\text{AB}$  型离子晶体时, 正、负离子间存在静电吸引力和核外的电子与电子之间以及原子核与原子核之间的排斥力。当这种吸引作用和排斥作用达平衡时, 使正、负离子间保持着一定的平衡距离, 这个距离叫核间距, 结晶学上常以符号  $d$  表示。核间距可用 X-射线衍射法测得, 从这个数值可计算离子(或原子)半径的大小, 更确切地说是离子(或原子)的作用范围的大小。

如果近似地将构成  $\text{AB}$  型离子晶体的质点  $\text{A}^+$  和  $\text{B}^-$  看作是两个互相接触的球体, 则核间距  $d$  就等于两个球体的半径之和。如图 4-2 所示。

$$d = r_1 + r_2$$

若已测知核间距  $d$ , 又知其中一种离子的半径  $r_1$ , 则可求得  $r_2$ 。

$$r_2 = d - r_1$$

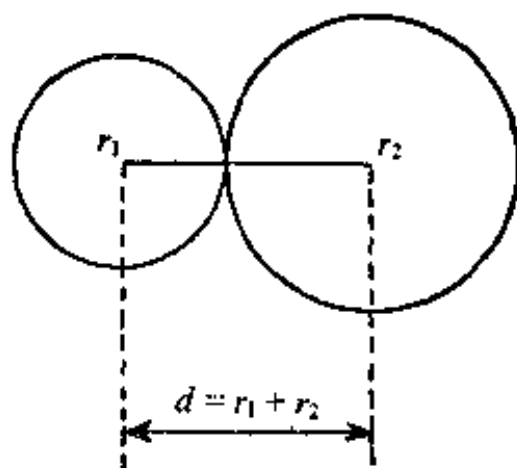


图 4-2 正负离子半径与核间距的关系

但是,实际上,如何划分核间距  $d$  为两个离子的半径,这是一个很复杂的问题,因为在晶体中正负离子并不是相互接触的,而是保持着一定的距离的。因此这样测得的半径应看作是有效的离子半径,即  $A^+$  与  $B^-$  在相互作用时所表现的半径。通常简称为离子半径。

1926 年哥德希密特 (Goldschmidt) 按瓦萨斯耶那 (Wasastjerna) 用光学法测得的  $F^-$  离子的半径 (133 pm) 和  $O^{2-}$  离子的半径 (132 pm) 为基础,并从测得的各种离子晶体的核间距数据,用上述方法推算出 80 多种离子的半径。例如用 X-射线衍射法测得  $MgO$  晶体的核间距  $d$  为 210 pm,  $NaF$  晶体的核间距  $d = 231$  pm,从而可求得  $Mg^{2+}$  和  $Na^+$  离子的半径。

$$r_{Mg^{2+}} = d_{MgO} - r_{O^{2-}} = 210 \text{ pm} - 132 \text{ pm} = 78 \text{ pm}$$

$$r_{Na^+} = d_{NaF} - r_{F^-} = 231 \text{ pm} - 133 \text{ pm} = 98 \text{ pm}$$

推算离子半径的方法很多,目前最常用的方法是 1927 年鲍林从核电荷数和屏蔽常数推算出的一套离子半径。鲍林考虑到离子的大小取决于最外层电子的分布,对于相同电子层构型的离子半径大小与作用于这些最外层电子上的有效核电荷成反比。即:

$$r = -\frac{c_n}{Z - \sigma} \quad (4-5)$$

式中  $Z$  为核电荷、 $\sigma$  为屏蔽常数,  $Z - \sigma$  为有效核电荷数,  $c_n$  为一取决于最外电子层的主量子数  $n$  的常数。

鲍林同时考虑到配位数 (离子周围直接联结的异电荷的离子数)、几何构型等其它因素的影响,他认为配位数为 6 的  $O^{2-}$  离子的半径为 140 pm 更合理些。哥德希密特和鲍林的离子半径数据如表 4-2 所示。本书主要采用鲍林的离子半径数据。

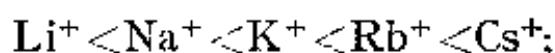
应该指出,一般离子半径数据是以配位数为 6 的  $NaCl$  型为标准,但随着晶体构型的不同、配位数不同,正负离子中心距离也将不同,因此对于其它构型的离子半径应作一定的校正。当配位数

为 12、8、4 时, 这些数据应分别乘以 112、103 和 94。

最近, 桑诺(R.D.Shanon)等归纳整理实验测定的上千个氧化物、氟化物中正、负离子核间距的数据, 并假定正、负离子半径之和等于离子间的距离, 同时考虑配位数、几何构型、电子自旋等对离子半径的影响, 他们以鲍林提出的配位数为 6 的  $O^{2-}$  离子的半径为 140 pm 和  $F^{-}$  离子的半径为 133 pm 为出发点, 用哥德希密特方法划分离子间距离为离子半径, 经过多次修正, 又提出了一套较完整的离子半径数据。(参看 R.D.Shanon, *Acta Cryst.* 1976., A 32, 751.)

离子半径大致有如下的变化规律:

(a) 在周期表各主族元素中, 由于自上而下电子层数依次增多, 所以具有相同电荷数的同族离子的半径依次增大。例如



(b) 在同一周期中主族元素随着族数递增, 正离子的电荷数增大, 离子半径依次减小。如:  $Na^{+} > Mg^{2+} > Al^{3+}$ 。

(c) 若同一元素能形成几种不同电荷的正离子时, 则高价离子的半径小于低价离子的半径。例如:



(d) 负离子的半径较大, 约为 130—250 pm, 正离子的半径较小, 约为 10—170 pm。

(e) 周期表中处于相邻族的左上方和右下方斜对角线上的正离子半径近似相等。例如:



由于离子半径是决定离子间引力大小的重要因素, 因此离子

半径的大小对离子化合物性质有显著影响。离子半径越小离子间的引力越大, 要拆开它们所需的能量就越大, 因此离子化合物的熔沸点也就越高。

表 4-2 哥德希密德(Goldschmidt)和鲍林(Pauling)的离子半径(pm)

离子	G	P	离子	G	P
H <sup>-</sup>	—	208	V <sup>2+</sup>	88	66
Li <sup>+</sup>	70	60	V <sup>5+</sup>	—	59
Be <sup>2+</sup>	34	31	Cr <sup>3+</sup>	65	64
B <sup>3+</sup>	—	20	Cr <sup>6+</sup>	36	52
C <sup>4-</sup>	—	260	Mn <sup>2+</sup>	91	80
C <sup>4+</sup>	20	15	Mn <sup>4+</sup>	52	—
N <sup>3-</sup>	—	171	Mn <sup>7+</sup>	—	46
N <sup>3+</sup>	16	—	Fe <sup>2+</sup>	83	75
N <sup>5+</sup>	15	11	Fe <sup>3+</sup>	67	60
O <sup>2-</sup>	132	140	Co <sup>2+</sup>	82	72
F <sup>-</sup>	133	136	Co <sup>3+</sup>	65	—
Na <sup>+</sup>	98	95	Ni <sup>2+</sup>	78	70
Mg <sup>2+</sup>	78	65	Cu <sup>1+</sup>	—	96
Al <sup>3+</sup>	53	50	Cu <sup>2+</sup>	72	—
Si <sup>4-</sup>	198	271	Zn <sup>2+</sup>	83	74
Si <sup>4+</sup>	40	41	Ga <sup>3+</sup>	62	62
P <sup>3-</sup>	186	212	Ge <sup>2+</sup>	65	—
P <sup>3+</sup>	44	—	Ge <sup>4+</sup>	55	53
P <sup>5+</sup>	35	34	As <sup>3-</sup>	191	222
S <sup>2-</sup>	182	184	As <sup>3+</sup>	69	47
S <sup>4+</sup>	37	—	Se <sup>2-</sup>	193	198
S <sup>6+</sup>	30	29	Se <sup>6-</sup>	35	42
Cl <sup>-1</sup>	181	181	Br <sup>-1</sup>	196	195
Cl <sup>3+</sup>	31	—	Br <sup>5+</sup>	47	—
Cl <sup>7+</sup>	—	26	Br <sup>7+</sup>	—	39
K <sup>+</sup>	133	133	Rb <sup>1+</sup>	149	148
Ca <sup>2+</sup>	105	99	Sr <sup>2+</sup>	118	113
Sc <sup>3+</sup>	83	81	Y <sup>3+</sup>	95	93
Ti <sup>3+</sup>	75	69	Zr <sup>4+</sup>	80	80
Ti <sup>4+</sup>	64	68	Nb <sup>5+</sup>	—	70

(续 表)

离子	G	P	离子	G	P
Mo <sup>6+</sup>	65	62	Hf <sup>4+</sup>	86	—
Tc <sup>7+</sup>	56	—	Ta <sup>5+</sup>	73	—
Ru <sup>4+</sup>	65	—	W <sup>6+</sup>	65	—
Rh <sup>4+</sup>	65	—	Re <sup>7+</sup>	56	—
Pd <sup>2+</sup>	80	—	Os <sup>4+</sup>	88	—
Pd <sup>4+</sup>	65	—	Os <sup>5+</sup>	69	—
Ag <sup>+</sup>	113	126	Ir <sup>4+</sup>	66	—
Ag <sup>2+</sup>	89	—	Pt <sup>2+</sup>	106	—
Cd <sup>2+</sup>	99	97	Pt <sup>4+</sup>	92	—
In <sup>3+</sup>	92	81	Au <sup>1+</sup>	—	137
Sn <sup>2+</sup>	102	—	Au <sup>3+</sup>	85	—
Sn <sup>4+</sup>	74	71	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	127	—
Sb <sup>3+</sup>	208	245	Hg <sup>2+</sup>	112	110
Sb <sup>5+</sup>	90	—	Tl <sup>1+</sup>	149	144
Sb <sup>5+</sup>	—	62	Tl <sup>3+</sup>	105	95
Te <sup>2+</sup>	212	221	Pb <sup>2+</sup>	132	121
Te <sup>4+</sup>	89	—	Pb <sup>4+</sup>	84	84
Te <sup>3+</sup>	—	56	Bi <sup>3+</sup>	120	—
I <sup>-</sup>	220	216	Bi <sup>5+</sup>	—	74
I <sup>3+</sup>	94	—	Po <sup>6+</sup>	67	—
I <sup>7+</sup>	—	50	At <sup>7+</sup>	62	—
Cs <sup>+1</sup>	170	169	Fr <sup>1+</sup>	180	—
Ba <sup>2+</sup>	138	135	Ra <sup>2+</sup>	143	—
La <sup>3+</sup>	115	—			

数据引自 ① 物质结构简明教程, 高等教育出版社, 1965 年版。

② Weast: «Handbook of Chemistry and Physics», 1970—1971, 第 51 版。

#### 1-4 离子晶体

由离子键形成的化合物叫做离子型化合物。离子型化合物虽然在气态可以形成离子型分子。例如 LiF 蒸气 中存在由一个  $\text{Li}^+$  离子和一个  $\text{F}^-$  离子组成的独立 LiF 分子。但离子型化合物主要还是以晶体状态出现, 例如氯化铯、氯化钠晶体, 它们都是由正离



子与负离子通过离子键结合而成的晶体,统称为离子晶体。

(1) 离子晶体的特性

应用 X-射线研究晶体的结构表明: 在离子晶体中,组成晶体的正负离子在空间呈有规则的排列,而且隔一定距离重复出现,有明显的周期性。这种排列情况在结晶学上称为结晶格子,简称为晶格。图 4-3(a)是氯化铯晶格的示意图,由图可见每个铯离子被八个氯离子所包围,同样每个氯离子也被八个铯离子所包围。晶格中最小的重复单位(平行六面体)叫晶胞。图 4-3 (b) 是氯化铯晶胞的示意图。(参看第二章 § 2-3)

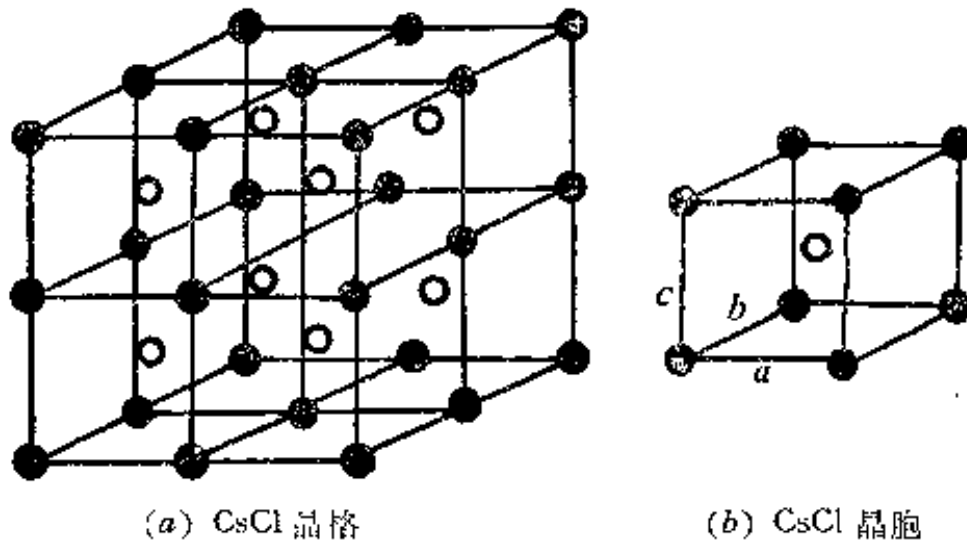


图 4-3 氯化铯晶格和晶胞示意图(●代表  $\text{Cl}^-$ , ○代表  $\text{Cs}^+$ )

在离子晶体中,质点间的作用力是静电作用力,即正负离子是通过离子键结合在一起的,由于正负离子间的静电作用力较强,所以离子晶体一般具有较高的熔点、沸点和硬度,如表 4-3 所示。

表 4-3 一些离子化合物的熔点和沸点

物 质	NaCl	KCl	CaO	MgO
熔点(K)	1074	1041	2845	3073
沸点(K)	1686	1690	3123	3873

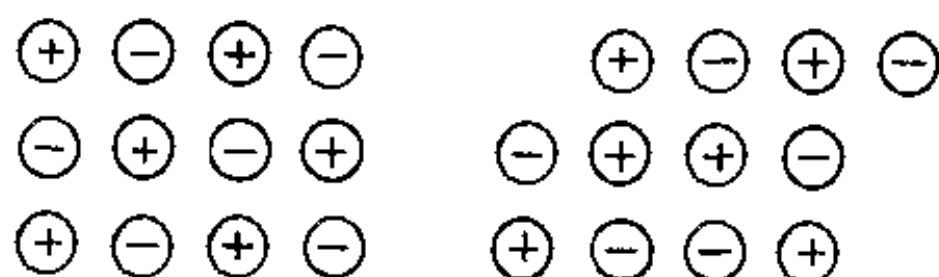


图 4-4 离子晶格的错动

由表 4-3 的数值可知，离子的电荷愈高、半径愈小(核间距愈小)静电作用力越强，熔点也就愈高。

离子晶体的硬度虽大，但比较脆、延性展性较差。这是由于在离子晶体中，正、负离子、交替地规则排列，当晶体受到冲击力时，各层离子位置发生错动，使吸引力大大减弱而易破碎。如图 4-4 所示。

离子晶体不论在熔融状态或在水溶液中都具有优良的导电性，但在固体状态，由于离子被限制在晶格的一定位置上振动，因此几乎不导电。

在离子晶体中，每个离子都被若干个异电荷离子所包围着，因此离子晶体中不存在单个分子。例如，在氯化钠晶体中，每一个  $\text{Na}^+$ (或  $\text{Cl}^-$ ) 离子周围都被六个相反电荷的  $\text{Cl}^-$ (或  $\text{Na}^+$ ) 离子包围着，同理在氯化铯晶体中，每一个  $\text{Cs}^+$ (或  $\text{Cl}^-$ ) 离子周围都被八个相反电荷的  $\text{Cl}^-$ (或  $\text{Cs}^+$ ) 离子包围着。并不能划分出一个  $\text{NaCl}$  分子，或一个  $\text{CsCl}$  分子，因此通常书写的  $\text{NaCl}$ ，或  $\text{CsCl}$  式子，并不代表一个分子。它只表示在氯化钠或氯化铯晶体中， $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  离子或  $\text{Cs}^+$  与  $\text{Cl}^-$  离子的个数比例为 1:1。所以严格说来  $\text{NaCl}$  或  $\text{CsCl}$  式子不能叫分子式，而只能叫化学式(或最简式)。如果一定要保留“分子”概念，那么可以认为整个晶体就是一个巨型分子。

## (2) 离子晶体的类型

离子晶体中，正、负离子在空间的排布情况不同，离子晶体的



空间结构也不同。晶体的结构可用 X-射线衍射法分析测定。由于晶胞是晶体结构的基本重复单位,因此了解晶胞的状态、大小和组成(离子种类及位置分布),也就可了解相应晶体的空间结构。对于最简单的 AB 型离子化合物来说,它有如下几种典型的晶体结构类型:

a) CsCl 型晶体如图 4-5(a)所示, 它的晶胞的形状是正立方体(属简单立方晶格), 晶胞的大小完全由一个边长来确定, 组成晶体的质点(离子)被分布在正立方体的八个顶点和中心上。在这种结构中, 每个正离子被 8 个负离子所包围, 同时每个负离子也被 8 个正离子所包围, 即配位数为 8。异号离子间的距离( $d$ )可根据几何位置计算, 即  $d = 0.5 a \sqrt{3} = 0.866 a$  ( $a$  是立方体的边长), 对于 CsCl 晶体来说,  $a = 411 \text{ pm}$ ,  $d = 356 \text{ pm}$ 。此外, CsBr ( $a = 429 \text{ pm}$ ),

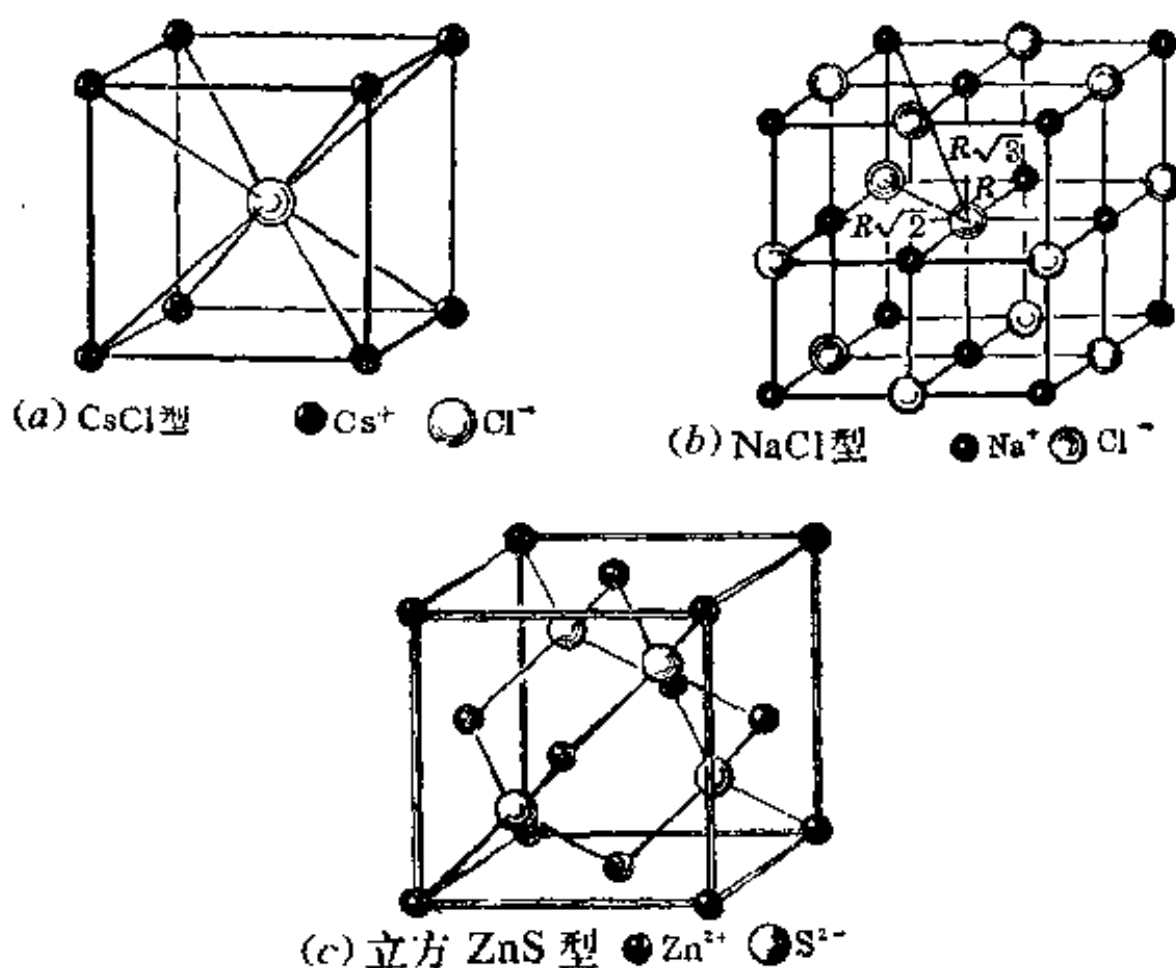


图 4-5 AB 型离子化合物的三种晶体结构类型

CsI( $a = 456 \text{ pm}$ )等晶体都属于 CsCl 型。

b) NaCl 型晶体, 如图 4-5(b)所示, 它是 AB 型离子化合物中最常见的晶体构型。它的晶胞形状也是立方体(属立方面心晶格), 但质点的分布与 CsCl 型不同, 每个离子被 6 个相反电荷的离子以最短的距离( $d = 0.5 a$ )包围着, 即配位数为 6。对于 NaCl 晶体来说,  $a = 562 \text{ pm}$ ,  $d = 281 \text{ pm}$ 。此外, LiF( $a = 402 \text{ pm}$ )、CsF( $a = 601 \text{ pm}$ )、NaI( $a = 646 \text{ pm}$ )等晶体都属于 NaCl 型。

c) 立方 ZnS 型(闪锌矿型)。如图 4-5(c)所示。它的晶胞形状也是立方体(属立方面心晶格), 但质点的分布更复杂些。由图 4-5(c)可看出, 在立方体内有 4 个  $\text{S}^{2-}$  离子, 而每个  $\text{S}^{2-}$  离子周围与 4 个相反电荷的  $\text{Zn}^{2+}$  联成四面体, 同样每个  $\text{Zn}^{2+}$  离子也与周围的 4 个  $\text{S}^{2-}$  离子联成四面体。即配位数为 4。异号离子间的距离  $d = 0.433 a$ 。对于 ZnS 晶体来说,  $a = 539 \text{ pm}$ ,  $d = 233 \text{ pm}$ 。此外 ZnO、HgS 等晶体也都属于 ZnS 型。

离子晶体的类型很多, 例如 AB 型离子晶体除了上述三种构型外还有六方 ZnS 型,  $\text{AB}_2$  型离子晶体有  $\text{CaF}_2$  型、金红石( $\text{TiO}_2$ ) 型等, 在这里就不一一列举了。

### (3) 离子半径比与配位数、晶体构型的关系

为什么不同的正、负离子结合成离子晶体时, 会形成配位数不同的空间构型呢? 这是因为在某种结构下该离子化合物的晶体最稳定, 体系的能量最低, 一般决定离子晶体构型的主要因素有正、负离子的半径比的大小和离子的电子层构型等。对于 AB 型离子晶体来说, 正、负离子的半径比与配位数、晶体构型有如下关系。

下面我们以配位数为 6 的晶体结构中半径比与正、负离子的接触情况为例, 说明正负离子的半径比与配位数、晶体构型的关系。由图 4-6(a)可知, 若令  $r^- = 1$ , 则  $ac = 4r^- = 4$ ;

$$ab = bc = 2r^- + 2r^+ = 2 + 2r^+.$$

表 4-4 AB 型化合物的离子半径比、配位数、晶体构型的关系

半径比 $r^+/r^-$	配位数	晶体构型	实 例
0.225—0.414	4	ZnS型	ZnS, ZnO, BeO, BeS, CuCl, CuBr等。
0.414—0.732	6	NaCl型	NaCl, KCl, NaBr, LiF, CaO, MgO, CaS, BaS等。
0.732—1	8	CsCl型	CsCl, CsBr, CsI, TlCl NH <sub>4</sub> Cl, TiCN等。

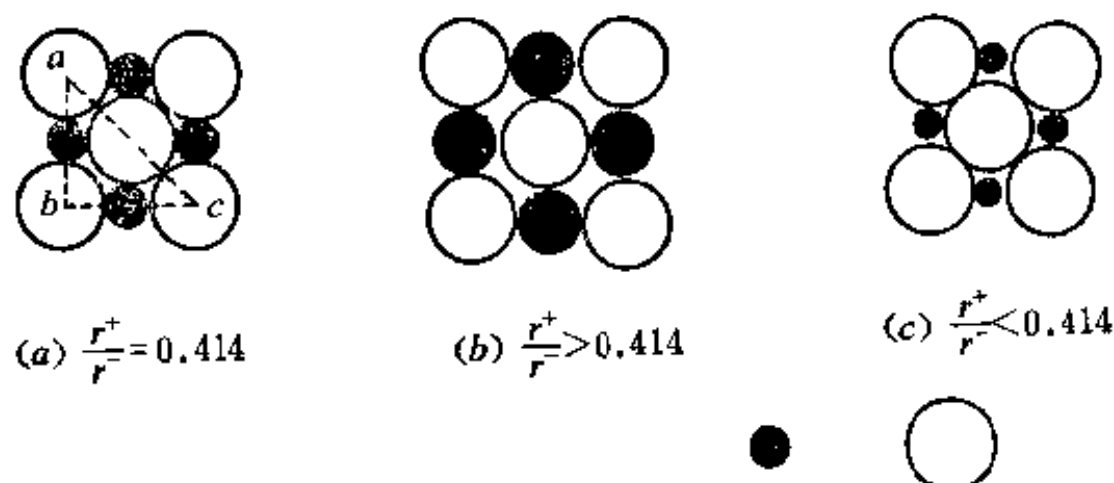


图 4-6 正负离子半径比与配位数的关系

(●正离子, ○负离子)

又因为  $\triangle abc$  为直角三角形, 所以

$$\overline{ac}^2 = \overline{ab}^2 + \overline{bc}^2$$

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

$$r^+ = 0.414$$

即当  $\frac{r^+}{r^-} = 0.414$  时, 正、负离子间是直接接触的, 负离子也是

相互接触的。

当  $\frac{r^+}{r^-} > 0.414$  时(如图 4-6(b)), 负离子之间接触不良, 而正负离子之间相互接触吸引作用较强。这种结构较为稳定, 这是配位数为 6 的情况。但当  $\frac{r^+}{r^-} > 0.732$  时, 正离子相对地增大, 它有可能接触更多的负离子, 因此有可能使配位数成为 8。

当  $\frac{r^+}{r^-} < 0.414$  时(如图 4-6 (c)), 负离子之间互相接触。而正、负离子之间接触不良, 由于离子间排斥作用较大, 这种结构不易稳定存在, 故使晶体中离子的配位数降低, 即配位数变为 4。

正、负离子的半径比与配位数、晶体构型的关系还应注意几点:

a) 对于离子化合物中离子的任一配位数来说, 都有一相应的正、负离子半径比值。

例如, NaCl 的  $\frac{r^+}{r^-} = \frac{95 \text{ pm}}{181 \text{ pm}} = 0.52$ , 配位数为 6;

CsCl 的  $\frac{r^+}{r^-} = \frac{163 \text{ pm}}{181 \text{ pm}} = 0.90$ , 配位数为 8;

ZnS 的  $\frac{r^+}{r^-} = \frac{74 \text{ pm}}{184 \text{ pm}} = 0.40$ , 配位数为 4。

而且对任一配位数来说, 都有一个最小和最大的半径比值(极限值)。低于极限比值时, 负离子将互相接触, 而使它不能稳定存在。高于极限比值时, 正离子将互相接触。也不能稳定存在。

在有些情况下, 配位数与正、负离子的半径比值, 也可能不一致。例如在氯化铷中,  $\text{Rb}^+$  离子与  $\text{Cl}^-$  离子的半径比  $\frac{r^+}{r^-} = \frac{1.48}{1.81} \approx 0.82$  理论上配位数应为 8, 实际上它为氯化钠型, 配位数为 6。

b) 当一个化合物中的正、负离子半径比处于接近极限值时, 则该化合物可能同时具有两种晶体构型。例如在二氧化锗中正

负离子的半径比  $\frac{r^+}{r^-} = \frac{0.53}{1.40} = 0.38$ , 此值与 ZnS 型(配位数为 4)

变为 NaCl 型(配位数为 6)的转变值 0.414 很接近, 因此实际上二  
氧化锗可能存在上述两种构型的晶体。

c) 离子晶体的构型除了与正、负离子的半径比有关外, 还与  
离子的电子层构型、离子的数目等因素有关。此外, 也与外界条件  
有关。例如: CsCl 晶体在常温下是 CsCl 型, 但在高温下离子有可能  
离开其原来晶格的平衡位置而进行重新排列, 因此, 它可以转变为  
NaCl 型。

d) 离子型化合物的正、负离子半径比规则, 只能应用于离子  
型晶体, 而不能用它判断共价型化合物的结构。

### 1-5 晶格能

离子键是表示离子晶体中正负离子间的作用力, 这种结合力  
的大小, 即离子键的强度通常用品格能  $U$  的大小来度量。所谓晶  
格能, 对于 AB 型化合物来讲, 是指一摩尔气态 A 离子和 1 摩尔  
气态 B 离子结合形成 1 摩尔固态 AB 时所释放的能量。以符号  $U$   
表示。如 NaCl 的晶格能  $U = 770.8 \text{ kJ/mol}$ 。MgO 的晶格能  $U =$   
 $3916.2 \text{ kJ/mol}$ 。

晶格能可用玻恩-哈伯 (Born-Haber) 循环法通过热化学计算  
求得。现以 NaCl 为例来说明这一问题。

在标准状况下 (1 大气压, 298 K), 由 1 摩尔固态金属钠和  $\frac{1}{2}$   
摩尔氯气分子直接化合, 生成 1 摩尔的固态 NaCl 释放出的能量,  
叫氯化钠的生成热  $Q$ 。通常体系吸收的能量为正值, 放出的能量  
为负值, 所以 NaCl 的生成热  $Q = -410.9 \text{ kJ/mol}$ 。但是形成固体  
氯化钠时, 实际上涉及到许多过程, 其中包括气态  $\text{Na}^+$  离子和气  
态  $\text{Cl}^-$  离子结合成 NaCl (固体) 的过程。这些过程是:

① 1 摩尔固态金属钠升华成气态钠原子, 其升华能  $S$  为  $108.8 \text{ kJ/mol}$ ;

②  $\frac{1}{2}$  摩尔氯分子离解为 1 摩尔气态氯原子, 其离解能  $\frac{1}{2}D$  为  $119.7 \text{ kJ/mol}$ ;

③ 1 摩尔气态钠原子电离成 1 摩尔气态钠离子, 其电离势  $I$  为  $493.3 \text{ kJ/mol}$ ;

④ 1 摩尔气态氯原子结合电子, 形成 1 摩尔气态氯离子, 其电子亲合能  $E$  为  $-361.9 \text{ kJ/mol}$ ;

⑤ 1 摩尔气态钠离子和 1 摩尔气态氯离子结合形成 1 摩尔固态氯化钠释放出的能量, 即氯化钠晶体的晶格能  $U$ 。

这些过程如图 4-7 所示。根据能量守恒定律, 由固态金属钠和氯气直接生成固态  $\text{NaCl}$  的生成热  $Q$  应等于各分步的能量变化的总和。即:

$$Q = S + \frac{1}{2}D + I + E + U \quad (4-5)$$

式中  $Q$  可通过热化学实验加以测定, 而  $S$ 、 $D$ 、 $I$  和  $E$  一般有标准热

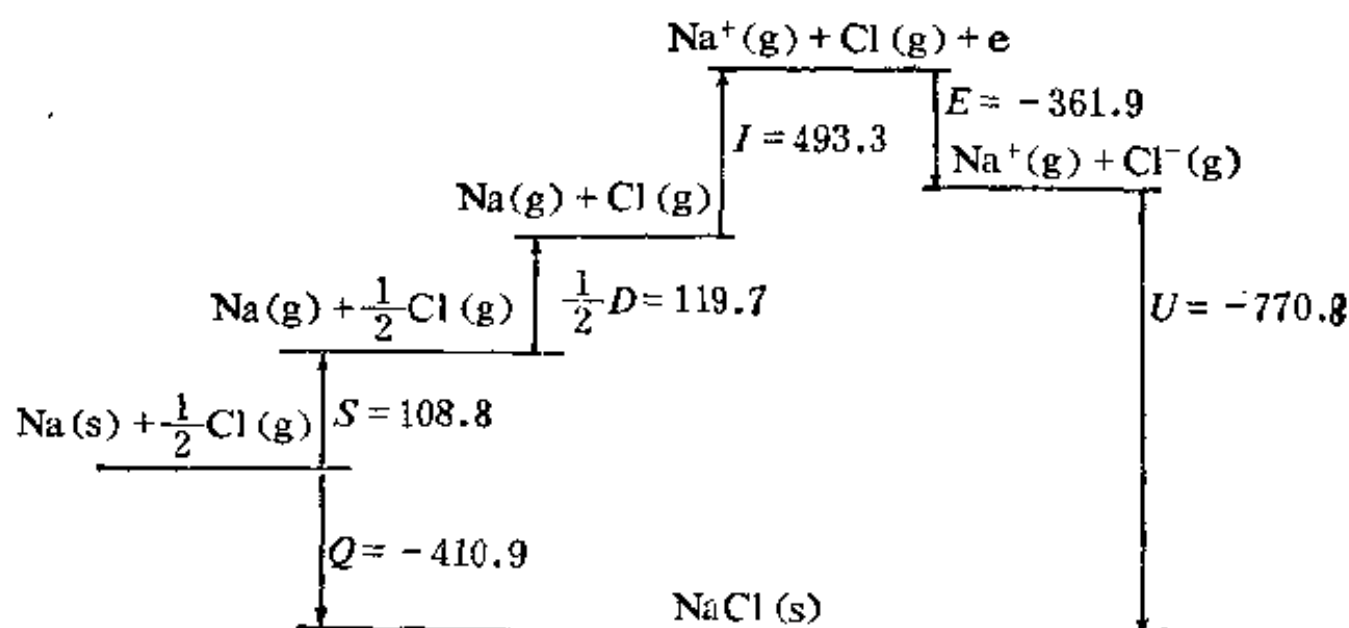


图 4-7 形成离子型晶体时的能量变化(单位为  $\text{kJ/mol}$ )

化学数据可查, 因此可以由热化学实验间接测定离子型晶体的晶格能  $U$ 。即:

$$U = Q - S - \frac{1}{2} D - I - E \quad (4-6)$$

以 NaCl 为例:

$Q$	-410.9
$-S$	-108.8
$-\frac{1}{2}D$	-119.7
$-I$	-493.3
$-E$	+361.9
$U$	= -770.8 kJ/mol

这种按分过程能量变化来分析总过程能量变化的方法是由玻恩-哈伯首先提出来的, 由于分过程的能变和总过程能变构成了一个循环, 所以这种方法叫做“玻恩-哈伯循环法”。离子型晶体的晶格能既可以用玻恩-哈伯法通过热化学实验数据计算求得, 也可根据晶体的构型和离子电荷进行理论推算而且两者的结果相当接近, 这说明离子键理论基本上是正确的。

根据晶格能的大小可以解释和预言离子型化合物的某些物理

表 4-5 晶格能与离子型化合物的物理性质

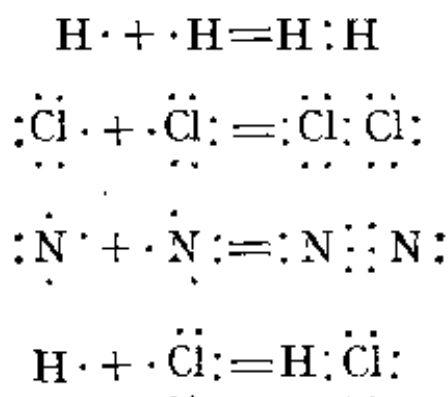
NaCl 型晶体	NaI	NaBr	NaCl	NaF	CaO	SrO	CaO	MgO	BeO
离子电荷	1	1	1	1	2	2	2	2	2
核间距(pm)	318	291	279	231	277	257	240	210	165
晶格能(kJ/mol)	686.2	732.2	769.9	891.2	3041.8	3204.9	3476.9	3916.2	--
熔点(K)	933	1013	1074	1261	2196	2703	2843	3073	2833
硬度单位	--	--	--	--	3.3	3.5	4.5	6.5	9.0

化学性质:

对于相同类型的离子晶体来说, 离子电荷越高, 正、负离子的核间距越短, 晶格能就越大。这也表明离子键越牢固, 因此反映在晶体的物理性质上有较高的熔点、沸点和硬度。晶格能与物理性质的对应关系, 如表 4-5 所示。

## § 4-2 共价键理论

离子键理论能很好地说明离子化合物的形成和特性。但它不能说明由相同原子组成的单质分子(如:  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$  等)的形成, 也不能说明由化学性质相近的元素所组成的化合物分子(如  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  等)的形成。1916 年美国化学家路易斯(G.N.Lewis)为了说明分子的形成, 提出了共价键理论, 他认为分子中每个原子应具有稳定的稀有气体原子的电子层结构。但这种稳定结构不是靠电子的转移, 而是通过原子间共用一对或若干对电子来实现。这种分子中原子间通过共用电子对结合而成的化学键称为共价键。例如:



路易斯共价键理论虽能成功地解释了由相同原子组成的分子(如  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  等)以及性质相近的不同原子组成的分子(如  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  等)的形成, 并初步揭示了共价键与离子键的区别。但是路易斯理论也有局限性, 它不能解释为什么有些分子的中心原子最外层电子数虽然少于 8(如  $\text{BF}_3$  等)或多于 8(如  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SF}_6$  等), 但这些分子仍能稳定存在, 也不能解释共价键的特性(如方向性、饱和



性)以及存在单电子键(如  $\text{H}_2^+$ )和氧分子具有磁性等问题。同时,它也不能阐明为什么“共用电子”就能使两个原子结合成分子的本质原因。

为了解决这些矛盾,直至 1927 年海特勒(Heitler)和伦敦(London)把量子力学的成就应用于最简单的  $\text{H}_2$  分子结构上,才使共价键的本质,获得初步的解答。后来,鲍林等人发展了这一成果,建立了现代价键理论(即电子配对理论)、杂化轨道理论、价层电子对互斥理论。1932 年美国化学家密立根和德国化学家洪特提出了分子轨道理论。下面我们将简要地介绍这些理论。

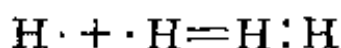
## 2-1 价键理论

价键理论,又称电子配对法,简称 VB 法。它是海特勒和伦敦处理  $\text{H}_2$  问题所得结果的推广,它假定分子是由原子组成的,原子在未化合前含有未成对的电子,这些未成对的电子,如果自旋是相反的话。可以俩俩偶合构成“电子对”,每一对电子的偶合就形成一个共价键。这种方法与路易斯的电子配对法不同,它是以量子力学为基础的。价键理论的基本论点如下:

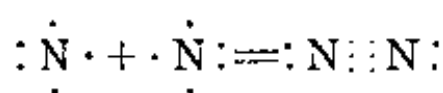
### (1) 成键的原理

a) 如果 A、B 两个原子各有一个自旋相反的未成对的电子,那么这两个成单电子可以互相配对形成稳定的共价单键,这对电子为 A、B 两原子所共有。如果 A、B 各有两个或三个未成对的电子。则自旋相反单电子可俩俩配对形成共价双键或叁键。

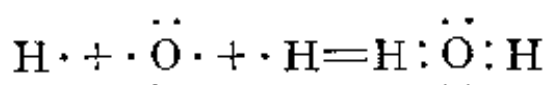
例如,氢原子有一个  $1s$  电子,两个氢原子上的自旋相反的单电子可以配对形成共价键,并结合为氢分子:



氮原子有 3 个成单的  $2p$  电子,因此两个氮原子上的自旋相反的成单电子可以俩俩配对,形成共价叁键并结合为氮分子:



如果A原子有两个成单电子, B原子有一个成单电子, 那么一个A原子就能与两个B原子结合形成  $\text{AB}_2$  型分子。例如氧原子有两个成单  $2p$  电子、氢原子有一个成单的  $1s$  电子, 因此一个氧原子能与两个氢原子结合成  $\text{H}_2\text{O}$  分子:



如果两原子中没有成单的电子或两原子中虽有成单电子但自旋方向相同, 则它们都不能形成共价键, 例如氦原子有 2 个  $1s$  电子, 所以它不能形成  $\text{He}_2$  分子。

b) 原子轨道最大重叠原理。也就是说成键电子的原子轨道要发生最大程度的重叠, 因为两原子轨道重叠部分越大、两核间几率密度愈大, 所形成的共价键也愈牢固, 分子也就愈稳定。

由此可见, 共价键形成的主要条件: 一是两原子中要有成单电子, 而且自旋方向必须相反。二是两原子轨道要发生最大程度的重叠。

## (2) 共价键的本质

为什么两个原子中必须具有自旋相反的成单电子和两个原子轨道要发生最大程度的重叠才能形成稳定的化学键呢? 根据量子力学处理两个氢原子所组成的体系的结果表明:

如果两个氢原子的成单电子自旋方向相同, 当这两个原子互相靠近时, 则在两个氢原子间发生排斥, 称排斥态(图 4-8a)。此时两核间的几率密度几乎等于零, 体系的能量高于两个孤立的氢原子能量之和, 而且原子越靠近, 体系的能量越高, 这说明在这种状态下两个氢原子并未发生键合。

如果两个氢原子的成单电子自旋方向相反, 当这两个原子互

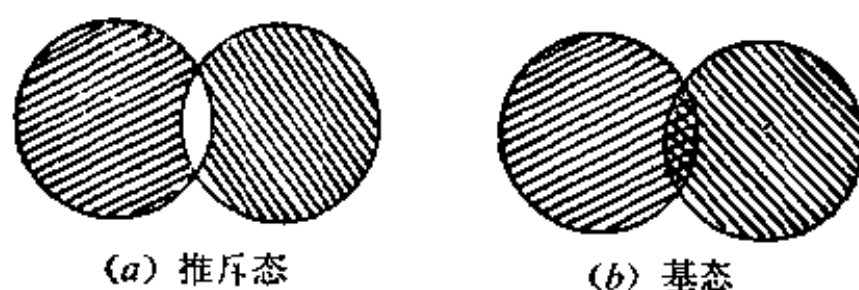


图 4-8  $\text{H}_2$  分子的两状态

相靠近时，两个原子轨道发生重叠，在两个核间的几率密度很大，而且当核间距约为  $87\text{ pm}$  (实验值约为  $74\text{ pm}$ ) 时，两个原子轨道发生最大程度的重叠，此时体系的能量最低，并低于两个孤立的氢原子能量之和，这说明两个氢原子相互结合形成了稳定的共价键，这种状态，称为  $\text{H}_2$  分子的基态(如图 4-8b)。这两种状态可以从海特勒和伦敦用量子力学处理氢分子时，理论计算求得的  $\text{H}_2$  能量曲线(如图 4-9)得到证明。

从图 4-9 可知，当两个氢原子自远处接近时，它们的相互作用逐渐增大，但是原子间的相互作用和它们所含电子的自旋状态有关。如果电子的自旋方向相同，那么两个氢原子间的作用永远是排斥的，体系的能量  $E_A$  随  $R$  减小而升高，所以不能形成稳定的

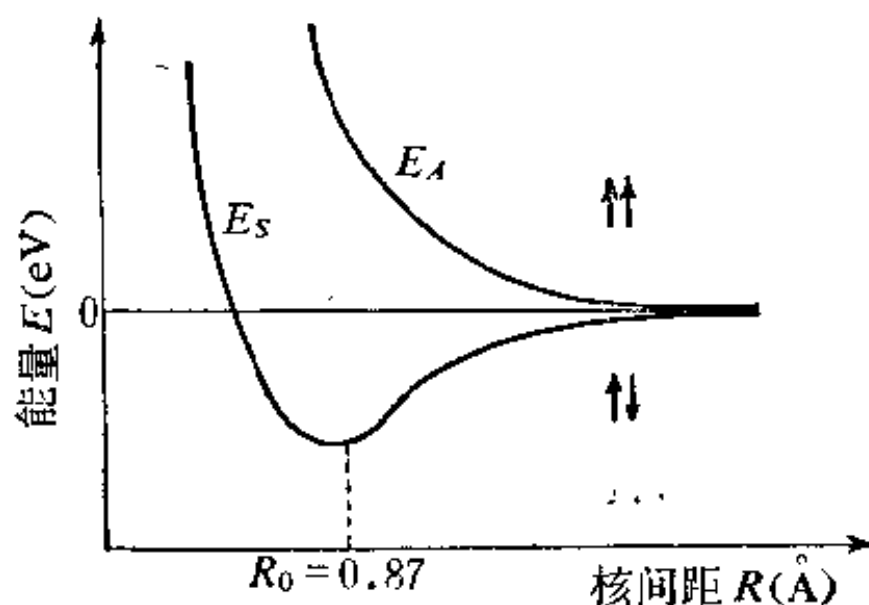


图 4-9 氢分子的能量与核间距的关系曲线

$E_A$ : 排斥态的能量曲线

$E_S$ : 基态的能量曲线

$\text{H}_2$  分子( $\text{H}_2$  的排斥态)。如果电子的自旋方向相反, 则达到平衡距离  $R_0$  以前原子间的相互作用是吸引的, 体系的能量  $E_s$  随  $R$  的减小而不断降低, 在达到平衡距离  $R_0$  时, 体系能量达最低点, 其后, 体系的能量将随  $R$  的减小而迅速升高。因此两个氢原子可以在平衡距离  $R_0$  处形成稳定的  $\text{H}_2$  分子( $\text{H}_2$  的基态)。

由此可见, 量子力学较好地阐明了共价键的本性, 在稳定态  $\text{H}_2$  分子中, 氢原子所以能形成共价键, 是因为自旋相反的两个电子的电子云密集在两个原子核之间, 从而使体系的能量降低。排斥态之所以不能成键, 是因为自旋相同的两个电子的电子云在核间稀疏(即几率密度几乎为零), 使体系的能量升高。这表明共价键的本质也是电性的, 但这是经典的静电理论无法解释的。因为静电理论不能说明为什么互相排斥的电子, 在形成共价键时反而会密集在两个原子核之间。然而根据量子力学原理, 氢分子的基态所以能成键, 这是因为两个氢原子轨道( $1s$ )互相叠加时, 由于两个  $\psi_1$  都是正值, 叠加后使两个核间的几率密度有所增加, 在两核间出现了一个几率密度最大的区域。这一方面降低了两核间的正电排斥, 另一方面增添了两个原子核对核间负电荷区域的吸引, 这都有利于体系势能的降低, 有利于共价键的形成。对不同的双原子分子来说, 两个原子轨道重叠的部分越大, 键越牢固, 分子也越稳定。而  $\text{H}_2$  分子的排斥态则相当于两个轨道重叠部分互相抵消, 在两核间出现了一个空白区, 从而增大了两个核的排斥能, 故体系的能量升高而不能成键。

### (3) 共价键的特点

在形成共价键时, 互相结合的原子既未失去电子, 也没有得到电子而是共用电子, 在分子中并不存在离子而只有原子, 因此共价键又叫原子键。共价键与离子键有着显著的差别, 共价键具有如下的特点:

a) 共价键结合力的本质是电性的，但不能认为纯粹是静电的。因为共价键的结合力是两个原子核对共用电子对形成的负电区域的吸引力，而不是正负离子间的库仑引力。共价键的结合力的大小决定于原子轨道重叠的多少，而重叠的多少又与共用电子数目和重叠方式有关。一般地说，共用电子数越多结合力也愈大。例如，共价叁键( $C\equiv C$ )、双键( $C=C$ )、单键( $C-C$ )的结合力依次减小。共价键的强度一般用键能表示。键能单位为  $\text{kJ/mol}$  或  $\text{kcal/mol}$ 。

b) 形成共价键时，组成原子的电子云发生了很大的变化。由于两个原子轨道发生最大重叠、使两核间几率密度最大，但这并不意味着共用电子对仅存在于两核之间，事实上共用电子是绕两个原子核运动的，只不过这对电子在两核之间出现的几率较大罢了。

c) 共价键的饱和性 共价键的形成条件之一是原子中必须有成单电子，而且成单电子的自旋方向必须相反。由于一个原子的一个成单电子只能与另一个成单电子配对，形成一个共价单键，因此一个原子有几个成单的电子（包括激发后形成的单电子）便可与几个自旋相反的成单电子配对成键。例如氢原子  $1s$  轨道的 1 个电子与另一个氢原子  $1s$  轨道上的 1 个电子配对，形成  $H_2$  分子后，每个氢原子就不再具有成单电子了，若再有第三个氢原子与  $H_2$  分子靠近，也就不可能再成键，故不能结合为  $H_3$  分子。又如氮原子最外层有三个成单的  $2p$  电子它只能同三个氢原子的  $1s$  电子配对可形成三个共价单键、结合为  $NH_3$  分子，所以说共价键有饱和性。所谓饱和性是指每个原子成键的总数或以单键联接的原子数目是一定的。这是因为共价键是由原子间轨道重叠和共用电子形成的，而每个原子能提供的轨道和成单电子数目是一定的缘故。

d) 共价键的方向性 根据原子轨道最大重叠原理，在形成共



价键时,原子间总是尽可能沿着原子轨道最大重叠的方向成键。轨道重叠越多,电子在两核间的几率密度越大,形成的共价键也就愈稳定。由于原子轨道在空间有一定取向,除了 $s$ 轨道呈球形对称之外, $p, d, f$ 轨道在空间都有一定的伸展方向。在形成共价键时,除了 $s$ 轨道和 $s$ 轨道之间可以在任何方向上都能达到最大程度的重叠外, $p, d, f$ 原子轨道的重叠,只有沿着一定的方向才能发生最大程度的重叠,因此共价键是有方向性的。例如,在形成氯化氢分子时,氢原子的 $1s$ 电子与氯原子的一个未成对的 $2p_x$ 电子形成一个共价键,但 $s$ 电子只有沿着 $p_x$ 轨道的对称轴(如 $x$ 轴)方向才能发生最大程度的重叠(如图4-10a),即才能形成稳定的共价键,而图4-10b和图4-10c表示原子轨道不重叠或很少重叠。

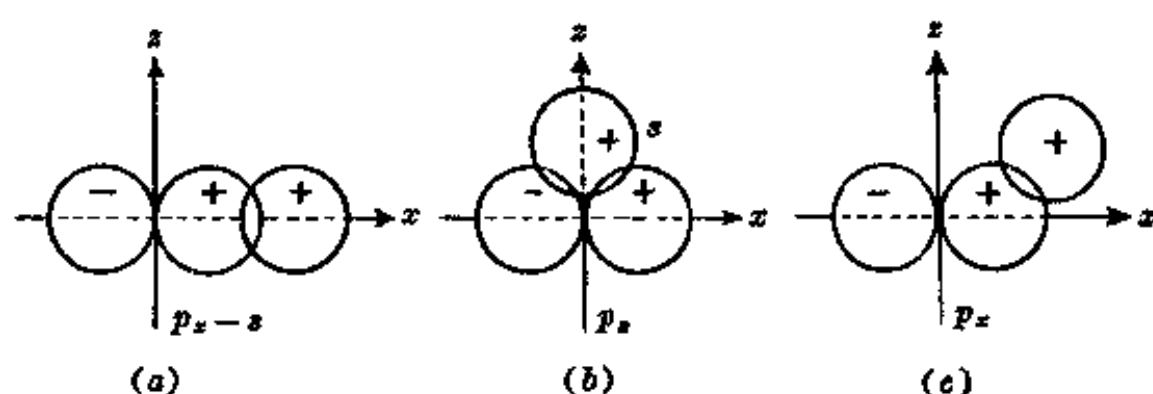


图 4-10 氯化氢分子的成键示意图

又例如在形成 $H_2S$ 分子时,因为硫原子的最外层电子结构为 $3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^2$ ,两个 $3s$ 电子和 $3p_z$ 电子都已成对,另外两个成单电子分布在 $3p_x$ 和 $3p_y$ 。所以当两个氢原子与一个硫原子结合成 $H_2S$ 分子时,两个氢原子的 $1s$ 轨道,只有分别沿 $x$ 轴和 $y$ 轴方向接近硫原子的 $3p_x$ 和 $3p_y$ 轨道,才能使原子轨道之间发生最大程度的重叠(图4-11),即才能形成稳定的共价键,所以说共价键是有方向性的。由于 $p_x, p_y$ 轨道互相垂直,对称轴间的夹角为 $90^\circ$ ,因此在 $H_2S$ 分子中两个 $S-H$ 键间的夹角也应近似等于

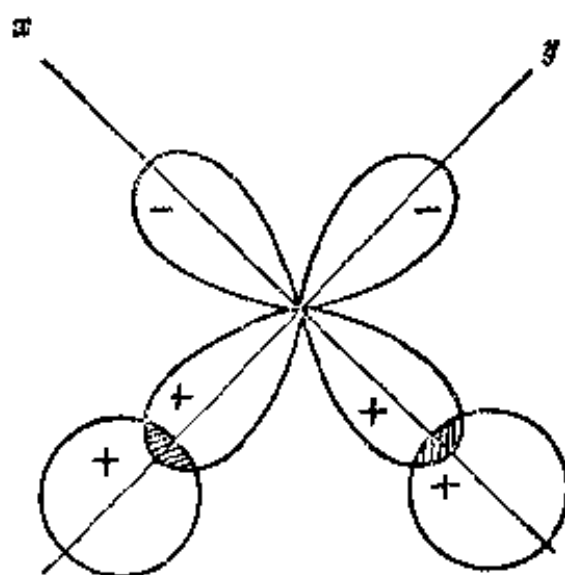


图 4-11  $\text{H}_2\text{S}$  分子的形成示意图

$90^\circ$ 。但实际测定两个  $\text{S}-\text{H}$  键间夹角为  $92^\circ$ 。

由此可见，所谓共价键的方向性，是指一个原子与周围原子形成共价键有一定的角度。共价键具有方向性的原因是因为原子轨道( $p, d, f$ )有一定的方向性，它和相邻原子的轨道重叠成键要满足最大重叠条件。共价键的方向性决定着分子的空间构型，因而影响分子的性质(如极性等)。

#### e) 共价键的键型

由于原子轨道重叠的情况不同，可以形成不同类型的共价键。例如两个原子都含有成单的  $s$  和  $p_x, p_y, p_z$  电子，当它们沿  $x$  轴接近时，能形成共价键的原子轨道有： $s-s$ 、 $p_x-s$ 、 $p_x-p_x$ 、 $p_y-p_y$ 、 $p_z-p_z$ 。这些原子轨道之间可以有两种成键方式：一种是沿键轴的方向，以“头碰头”的方式发生轨道重叠，如  $s-s$  ( $\text{H}_2$  分子中的键)、 $p_x-s$  (如  $\text{HCl}$  分子中的键)、 $p_x-p_x$  (如  $\text{Cl}_2$  分子中的键)等，轨道重叠部分是沿着键轴呈圆柱型而分布的，这种键称为  $\sigma$  键(图 4-12 a)。

另一种是原子轨道以“肩并肩”(或平行)的方式发生轨道重叠，如  $p_z-p_z$ 、 $p_y-p_y$ 。轨道重叠部分对通过一个键轴的平面(这

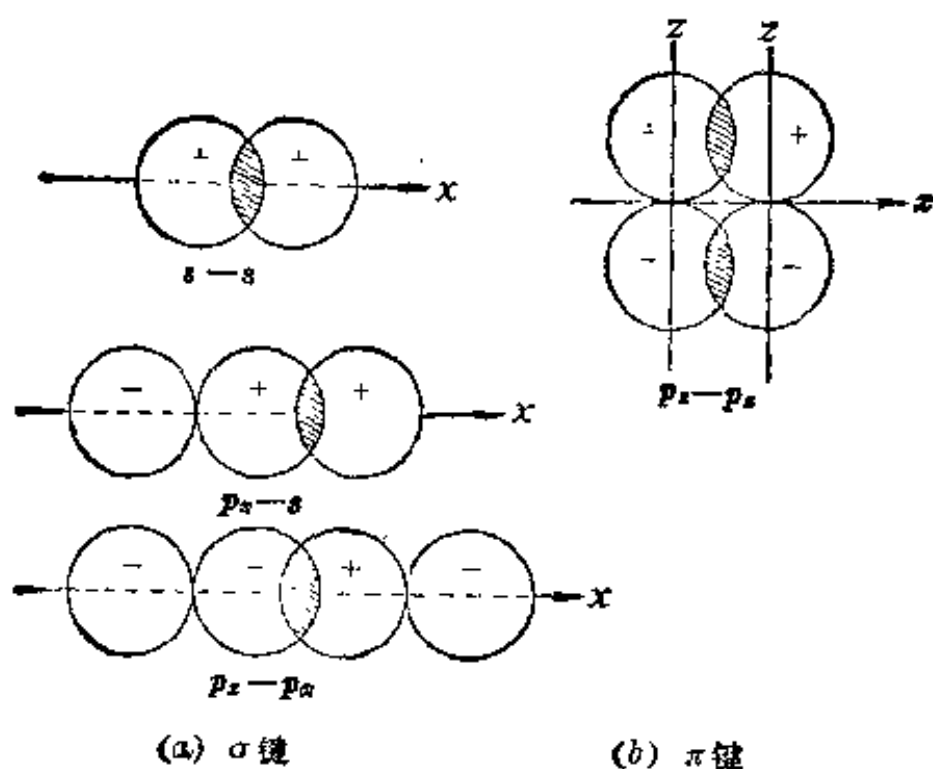


图 4-12  $\sigma$  键和  $\pi$  键示意图

个平面上几率密度几乎为零) 具有镜面反对称性, 这种键称为  $\pi$  键(图 4-12b)。

例如, 在氮分子的结构中, 就含有一个  $\sigma$  键和二个  $\pi$  键。氮原子的电子层结构为  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 。当两个氮原子相化合时, 如果两个 N 原子的  $p_x$  轨道沿  $x$  轴方向“头碰头”重叠(即形成一个  $\sigma$  键), 而两个 N 原子  $p_y-p_y$  和  $p_z-p_z$  轨道就不能再沿  $x$  轴方向“头碰头”重叠了, 而只能以相互平行或“肩并肩”方式重叠, 即形成两个  $\pi$  键(图 4-13)。

综上所述,  $\sigma$  键的特点是: 两个原子的成键轨道沿键轴的方向以“头碰头”的方式重叠; 原子轨道重叠部分沿着键轴呈圆柱对称; 由于成键轨道在轴向上重叠, 故形成键时原子轨道发生最大程

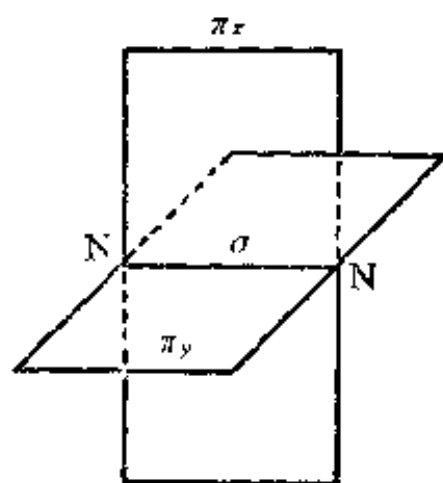


图 4-13 氮分子结构示意图



度的重叠,所以  $\sigma$  键的键能大、稳定性高。 $\pi$  键的特点是: 两个原子轨道以平行或“肩并肩”方式重叠; 原子轨道重叠部分对通过一个键轴的平面具有镜面反对称性; 从原子轨道重叠程度看,  $\pi$  键轨道重叠程度要比  $\sigma$  键轨道重叠程度小,  $\pi$  键的键能要小于  $\sigma$  键的键能,所以  $\pi$  键的稳定性低于  $\sigma$  键,  $\pi$  键的电子活动性较高,它是化学反应的积极参加者。

前面所讨论的共价键的共用电子对都是由成键的两个原子分别提供一个电子组成的。此外,还有一类共价键,其共用电子对不是由成键的两个原子分别提供,而是由其中一个原子单方面提供的。这种由一个原子提供电子对为两个原子共用而形成的共价键称为共价配键,或称配位键。

例如在 CO 分子中,碳原子的两个成单的  $2p$  电子可与 O 原子的两个成单的  $2p$  电子形成 1 个  $\sigma$  键和一个  $\pi$  键,除此之外, O 原子的一对已成对的  $2p$  电子还可与 C 原子的一个  $2p$  空轨道形成一个配位键。配位键通常以一个指向接受电子对的原子的箭头“ $\rightarrow$ ”来表示。如 CO 分子的结构式可写为:  $C \equiv O$ 。

由此可见,配位键的形成条件是: 其中一个原子的价电子层有孤电子对(即未共用的电子对); 另一个原子的价电子层有可接受孤电子对的空轨道。一般含有配位键的离子或化合物是相当普遍的,例如:  $NH_4^+$ ,  $Cu(NH_3)_4^{2+}$ ,  $Ag(NH_3)_2^+$ ,  $Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $Fe(CO)_5$  等离子或化合物中均存在配位键。

## 2.2 杂化轨道理论

价键理论比较简明地阐明了共价键的形成过程和本质,并成功地解释了共价键的方向性、饱和性等特点。但在解释分子的空间结构方面却遇到了一些困难。例如近代实验测定结果表明: 甲烷( $CH_4$ )分子的结构是一个正四面体的空间结构(图 4-14)。碳原子位于四面体的中心,四个氢原子占据四面体的四个顶点, $CH_4$  分

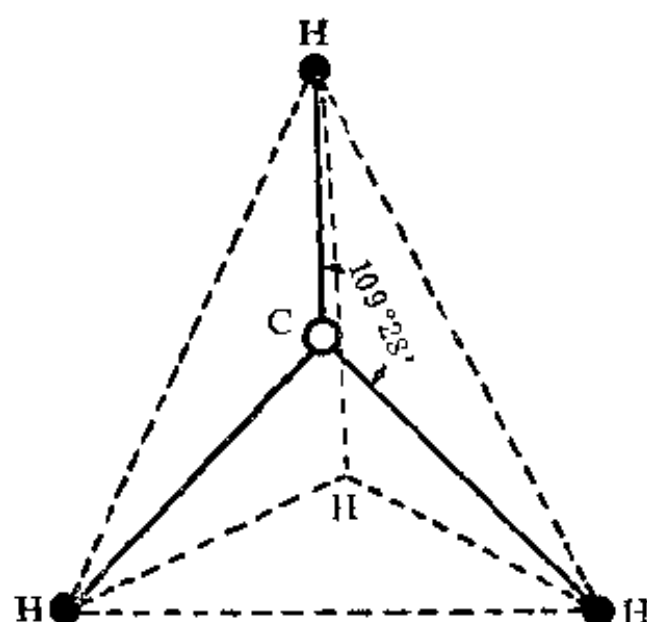


图 4-14  $\text{CH}_4$  分子的空间结构

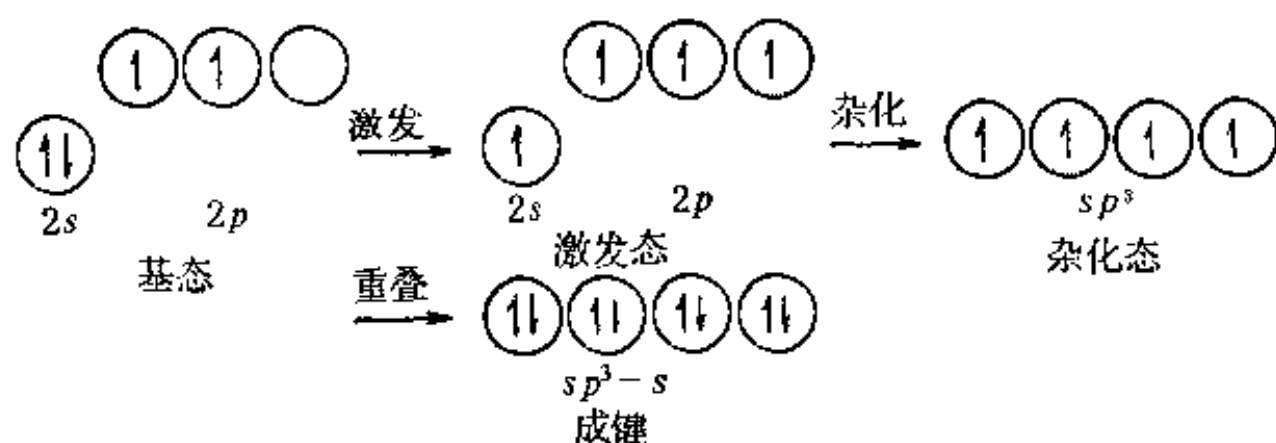
子中形成四个稳定的 C—H 键。键角  $\angle\text{HCH}$  为  $109^\circ 45'$ 。而且四个 C—H 键的强度相同, 键能为  $413.4 \text{ kJ/mol}$ 。

但是根据价键法, 由于碳原子的电子层结构为  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ , 只有两个未成对的电子, 所以它只能与两个氢原子形成两个共价单键。如果考虑将碳原子的 1 个  $2s$  电子激发到  $2p$  轨道上去, 则有四个成单电子 (1 个  $s$  电子和 3 个  $p$  电子), 它可与四个氢原子的  $1s$  电子配对形成四个 C—H 键。由于碳原子的  $2s$  电子与  $2p$  电子的能量是不同的, 那么这四个 C—H 键应当不是等同的, 这与实验事实不符, 这是价键法不能解释的。为了解释多原子分子的空间结构, 鲍林于 1931 年在价键法的基础上, 提出了杂化轨道理论。下面我们就杂化的概念、杂化轨道的类型、等性与不等性杂化以及杂化轨道理论的基本要点作一简单介绍。

### (1) 杂化与杂化轨道的概念

所谓杂化是指在形成分子时, 由于原子的相互影响, 若干不同类型能量相近的原子轨道混合起来, 重新组合成一组新轨道。这种轨道重新组合的过程叫做杂化。所形成的新轨道就称为杂化轨

道。杂化轨道与其它原子的原子轨道重叠形成化学键。例如  $\text{CH}_4$  分子形成的过程示意如下：



在形成  $\text{CH}_4$  分子时，由于碳原子的一个  $2s$  电子可被激发到  $2p$  空轨道，一个  $2s$  轨道和三个  $2p$  轨道杂化形成四个能量相等的  $sp^3$  杂化轨道。四个  $sp^3$  杂化轨道分别与四个 H 原子的  $1s$  轨道重叠成键，形成  $\text{CH}_4$  分子。所以四个 C—H 键是等同的。

杂化轨道理论认为：在形成分子时，通常存在激发、杂化、轨道重叠等过程。但应注意，原子轨道的杂化，只有在形成分子的过程才会发生，而孤立的原子是不可能发生杂化的。同时只有能量相近的原子轨道(如  $2s$ ， $2p$  等)才能发生杂化，而  $1s$  轨道与  $2p$  轨道由于能量相差较大，它是不能发生杂化的。

## (2) 杂化轨道的类型

根据原子轨道的种类和数目的不同，可以组成不同类型的杂化轨道：

a)  $sp$  杂化  $sp$  杂化轨道是由一个  $ns$  轨道和一个  $np$  轨道组合而成的。它的特点是每个  $sp$  杂化轨道含有  $\frac{1}{2}s$  和  $\frac{1}{2}p$  的成分。 $sp$  杂化轨道间的夹角为  $180^\circ$ ，呈直线型。例如，气态的二氯化铍  $\text{BeCl}_2$  分子的结构。Be 原子的电子结构是  $1s^2 2s^2$ 。从表面上看基态的 Be 原子似乎不能形成共价键，但是在激发状态下，Be 的一

个  $2s$  电子可以进入  $2p$  轨道, 使 Be 原子的电子结构成为  $1s^2 2s^1 2p^1$ 。由于有两个成单电子, 故可以与其它原子形成两个共价键。杂化轨道理论认为 Be 原子的一个  $2s$  轨道和一个  $2p$  轨道发生杂化, 可形成两个  $sp$  杂化轨道, 杂化轨道间的夹角为  $180^\circ$ 。另外 2 个未杂化的空的  $2p$  轨道与  $sp$  杂化轨道互相垂直。Be 原子的两个  $sp$  杂化轨道分别与氯原子中的  $3p$  轨道重叠, 形成两个  $sp-p$  的  $\sigma$  键。由于杂化轨道间的夹角为  $180^\circ$ , 所以形成的  $\text{BeCl}_2$  分子的空间结构是直线型的(图 4-15)。

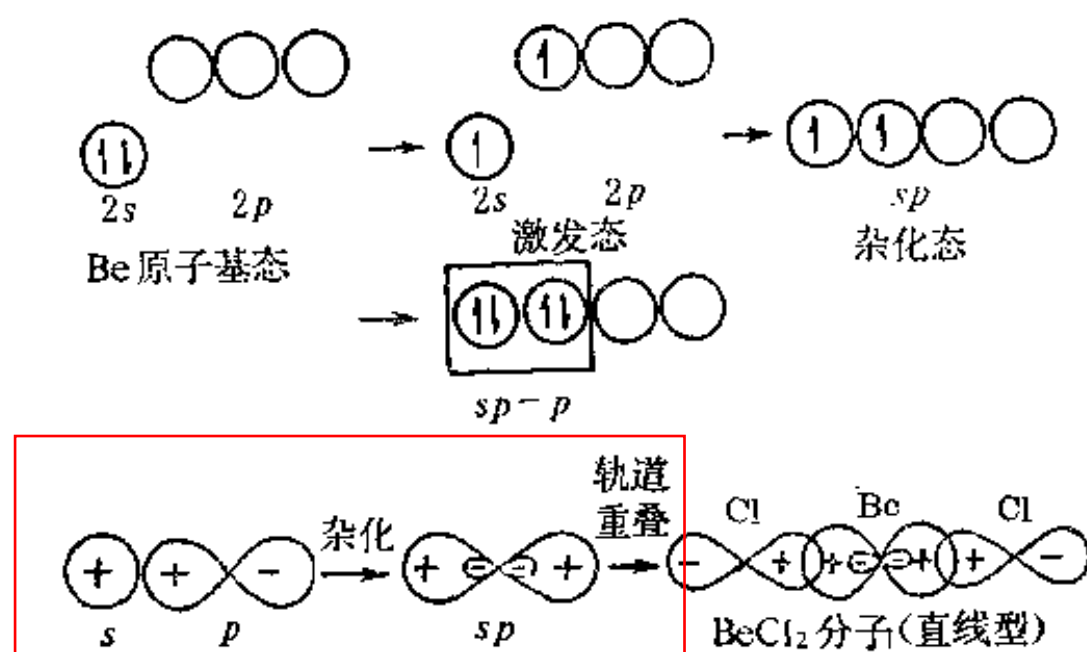
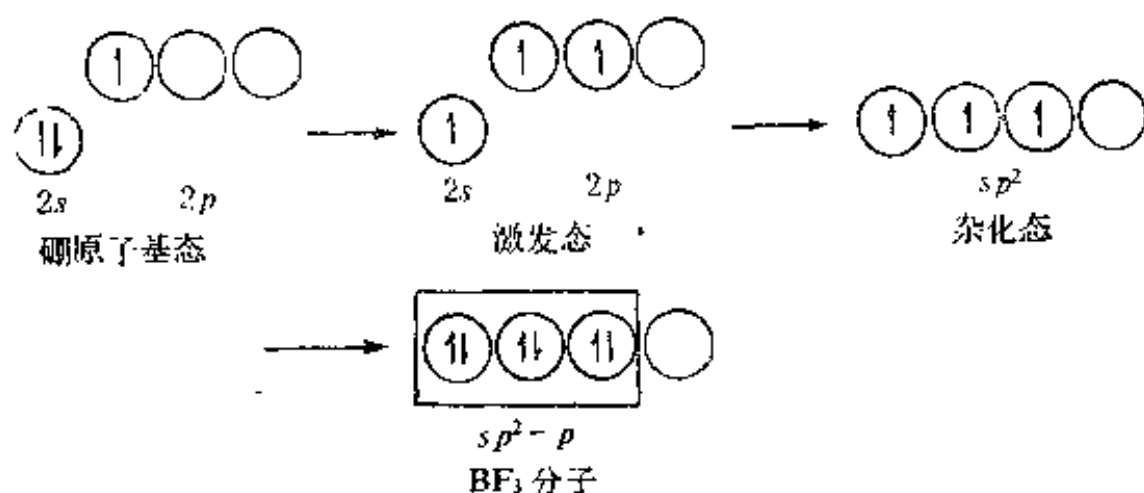


图 4-15  $\text{BeCl}_2$  分子形成示意图

b)  $sp^2$  杂化  $sp^2$  杂化轨道是由一个  $ns$  轨道和两个  $np$  轨道组合而成的。它的特点是每个  $sp^2$  杂化轨道都含有  $\frac{1}{3}s$  和  $\frac{2}{3}p$  的成分, 杂化轨道间的夹角为  $120^\circ$ , 呈平面三角形。例如三氯化硼  $\text{BF}_3$  分子的结构, 硼原子的电子层结构为  $1s^2 2s^2 2p^1$ 。当硼与氟反应时, 硼原子的一个  $2s$  电子激发到一个空的  $2p$  轨道中, 使硼原子的电子层结构为  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1$ 。硼原子的  $2s$  轨道和两个  $2p$  轨道杂化组合成三个  $sp^2$  杂化轨道, 硼原子的三个  $sp^2$  杂化轨道分



别与三个F原子的各一个2p轨道重叠形成三个 $sp^2-p$ 的 $\sigma$ 键。

由于三个 $sp^2$ 杂化轨道在同一平面上,而且夹角为 $120^\circ$ (如图4-16),所以 $BF_3$ 分子具有平面三角形的结构(如图4-17)。

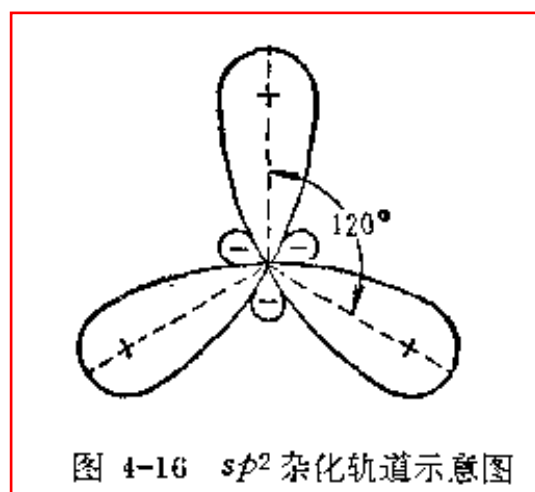


图 4-16  $sp^2$  杂化轨道示意图

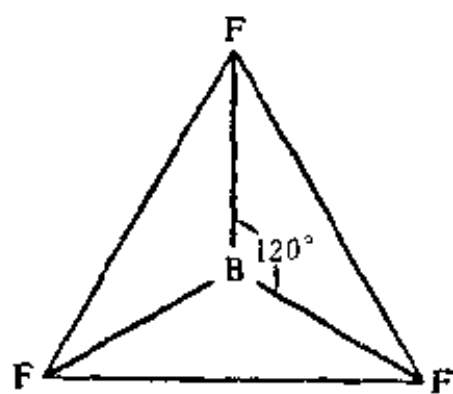


图 4-17  $BF_3$  分子的结构示意图

实验结果表明,在 $BF_3$ 分子中,三个B—F键是等同的,所有的四个原子都处在同一个平面上,硼原子位于平面三角形的中央,三个F原子占据三角形的三个顶点,键角 $\angle FBF$ 等于 $120^\circ$ 。

c)  $sp^3$  杂化  $sp^3$  杂化轨道是由一个 $ns$ 轨道和三个 $np$ 轨道组合而成。它的特点是每个 $sp^3$ 杂化轨道都含有 $\frac{1}{4}s$ 和 $\frac{3}{4}p$ 的成分, $sp^3$ 杂化轨道间的夹角为 $109.5^\circ$ 。空间构型为四面体形。例如 $CH_4$ 分子的结构。碳原子的电子结构为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ 。杂化轨道理论认为:在形成 $CH_4$ 分子时,碳原子的 $2s$ 轨道中的一



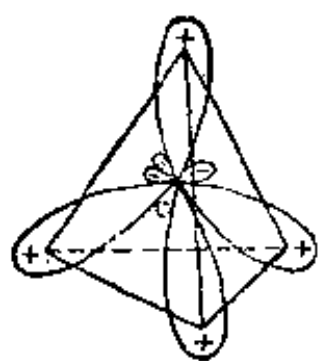


图 4-18  $sp^3$  杂化轨道示意图

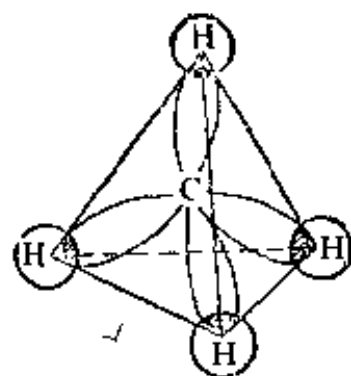


图 4-19  $\text{CH}_4$  分子的空间结构

个电子激发到空的  $2p_z$  轨道, 使碳原子的电子层结构成为  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 。电子激发时所需的能量可以由成键时释放出来的能量予以补偿。碳原子的一个  $2s$  轨道和三个  $2p$  轨道杂化, 组成四个新的能量相等、成分相同的杂化轨道。四个  $sp^3$  杂化轨道分别指向正四面体的四个顶角, 杂化轨道间的夹角为  $109.5^\circ$  (图 4-18)。

碳原子的四个  $sp^3$  杂化轨道与四个氢原子的  $1s$  轨道发生轨道重叠, 形成四个  $sp^3-s$  的  $\sigma$  键, 由于杂化后电子云分布更为集中, 可使成键的原子轨道间的重叠部分增大, 成键能力增强, 因此碳原子与 4 个氢原子能结合成稳定的  $\text{CH}_4$  分子。由于  $sp^3$  杂化轨道间的夹角为  $109^\circ 28'$ , 所以  $\text{CH}_4$  分子具有正四面体的空间结构 (图 4-19)。同时由于每个  $sp^3$  杂化轨道的能量相等、成分相同, 所以在  $\text{CH}_4$  分子中四个 C—H 键是完全等同的。两个 C—H 键间的夹角  $\angle \text{HCH}$  等于  $109^\circ 28'$ , 这与实验测定的结果完全相符。

d)  $sp^3d^2$  杂化  $sp^3d^2$  杂化轨道是由一个  $ns$ 、三个  $np$  和二个  $nd$  轨道组合而成。它的特点是六个  $sp^3d^2$  轨道指向正八面体的六个顶点 (图 4-20)  $sp^3d^2$  轨道间的夹角为  $90^\circ$  或  $180^\circ$ 。例如  $\text{SF}_6$  分子中, 硫原子的电子层结构为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ 。由于硫原子有空的  $3d$  轨道, 在激发条件下, 一个  $3s$  电子和一个已成对的  $3p$  电子分别可被激发到  $3d$  轨道。由一个  $3s$  轨道、三个  $3p$  轨道和

二个  $3d$  轨道进行杂化形成六个  $sp^3d^2$  杂化轨道。硫原子的六个  $sp^3d^2$  杂化轨道分别与六个 F 原子中各一个  $2p$  轨道重叠形成六个  $sp^3d^2-p$  的  $\sigma$  键, 结合成  $SF_6$  分子、其空间结构为八面体 (图 4-21)。

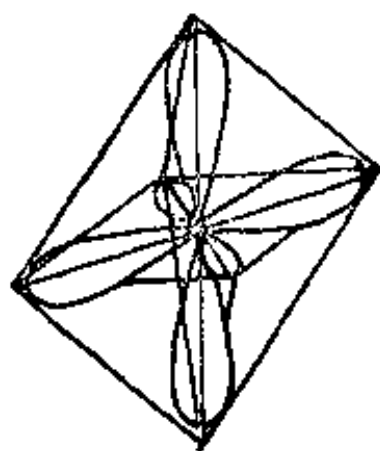
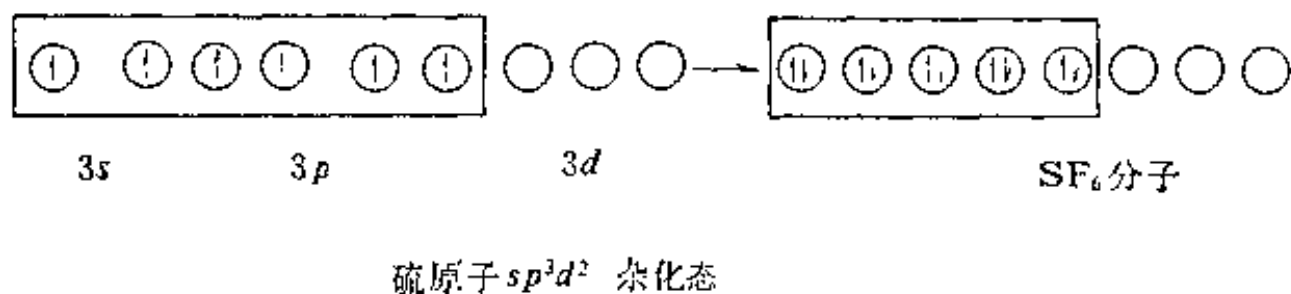


图 4-20  $sp^3d^2$  杂化轨道示意图

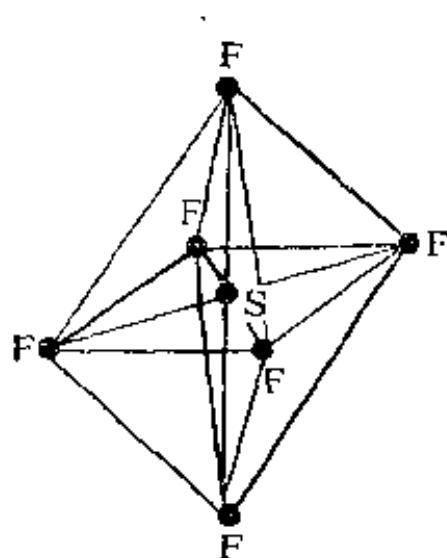


图 4-21  $SF_6$  分子的空间结构

下面我们就杂化轨道类型、空间构型以及成键能力之间的关系作一简要的归纳(表 4-6)。

### (3) 等性杂化与不等性杂化

同种类型的杂化轨道(如  $sp^3$  等)又可分为等性杂化和不等性杂化两种。例如在  $CH_4$  分子中, C 原子采取  $sp^3$  杂化, 每个  $sp^3$  杂化轨道是等同的, 它们都含有  $\frac{1}{4}s$  和  $\frac{3}{4}p$  的成分。这种杂化叫做等性杂化。又如在  $H_2O$  分子中, O 原子的电子结构式为  $1s^2 2s^2 2p^4$ 。在氧原子中,  $2s$  电子和两个  $2p$  电子已成对(称孤电子对)不

表 4-6 杂化轨道类型、空间构型以及成键能力之间的关系

杂化类型	$sp$	$sp^2$	$sp^3$	$dsp^2$	$sp^3d$	$sp^3d^2$
用于杂化的原子轨道数	2	3	4	4	5	6
杂化轨道的数目	2	3	4	4	5	6
杂化轨道间的夹角	$180^\circ$	$120^\circ$	$109.5^\circ$	$90^\circ, 180^\circ$	$120^\circ, 90^\circ, 180^\circ$	$90^\circ, 180^\circ$
空间构型	直线	平面三角形	四面体	平面正方形	三角双锥形	八面体
成键能力	依 次 增 强 $\rightarrow$					
实 例	$B_2Cl_4$ $CO_2$ $HgCl_2$ $Ag(NH_3)_2^+$	$BF_3$ $BCl_3$ $COCl_2$ $NO_2^-$ $CO_3^{2-}$	$CH_4$ $CCl_4$ $CHCl_3$ $SO_4^{2-}$ $ClO_4^-$ $PO_4^{3-}$	$Ni(H_2O)_4^{2+}$ $Ni(NH_3)_4^{2+}$ $Cu(NH_3)_4^{2+}$ $CuCl_4^{2-}$	$PCl_5$ $TeCl_4$	$SF_6$ $SiF_6^{2-}$

参加成键, 另外两个未耦合的  $2p$  电子与两个 H 原子的  $1s$  电子配对可形成两个共价单键, 其键角似乎应为  $90^\circ$ , 但实际测定  $H_2O$  分子的键角为  $104.5^\circ$ , 这是电子配对理论不能满意解释的。杂化轨道理论认为: 在形成水分子时, 氧原子的一个  $2s$  轨道和三个  $2p$  轨道也采取  $sp^3$  杂化。在四个  $sp^3$  杂化轨道中, 有四个杂化轨道被两对孤电子对所占据, 剩下的两个杂化轨道为两个成单电子占据, 故只能与两个 H 原子的  $1s$  电子形成两个共价单键。那么根据  $sp^3$  杂化轨道的空间取向, 似乎  $H_2O$  分子中 OH 键间的夹角应为  $109.5^\circ$ , 这与实际事实仍不相符合。这是因为占据两个  $sp^3$  杂化轨道的两对孤电子对, 由于它们不参加成键作用, 电子云较密集于氧原子的周围, 因此孤电子对对成键电子对所占据的杂化轨道有



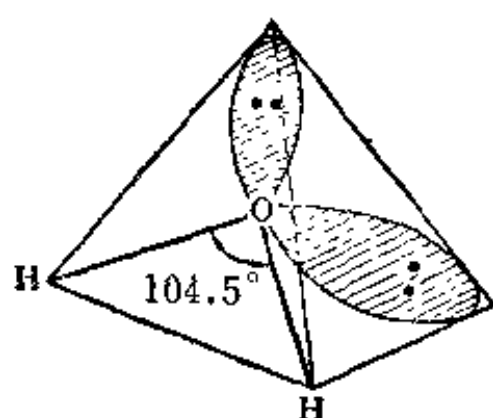


图 4-22 水分子的杂化结构

排斥作用,以致使两个  $\text{OH}^-$  键间的夹角不是  $109.5^\circ$ , 而是  $104.5^\circ$  (图 4-22)。这种由于孤电子对的存在而造成不完全等同的杂化, 叫不等性杂化。例如  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PCl}_3$  等分子中的 O, N, P 原子都是采取不等性杂化。

#### (4) 杂化轨道理论的基本要点:

a) 在形成分子时, 由于原子间的相互作用, 若干不同类型的、能量相近的原子轨道混合起来, 重新组成一组新的轨道, 这种重新组合的过程叫杂化。所形成的新轨道称为杂化轨道。

b) 杂化轨道的数目与组成杂化轨道的各原子轨道的数目相等。如在  $\text{CH}_4$  分子形成时, 碳原子的一个  $2s$  原子轨道和三个  $2p$  原子轨道进行杂化, 形成四个  $sp^3$  杂化轨道。

c) 杂化轨道又可分为等性和不等性杂化轨道两种。凡是由不同类型的原子轨道混合起来, 重新组合成一组完全等同(能量相等、成分相同)的杂化轨道。这种杂化叫等性杂化。例如  $\text{CH}_4$  分子中碳原子就是采取等性的  $sp^3$  杂化的。在等性杂化中, 组成杂化轨道的原子轨道对每个杂化轨道的贡献都是相等的。如每个  $sp^3$  杂化轨道中都含有  $\frac{1}{4}s$  和  $\frac{3}{4}p$  的成分。凡是由于杂化轨道中有不参加成键的孤电子对的存在, 而造成不完全等同的杂化轨道, 这种杂化叫不等性杂化。例如  $\text{H}_2\text{O}$  分子中氧原子就是采取不等性的  $sp^3$  杂化的。在氧原子的不等性  $sp^3$  杂化中, 由于两个杂化轨道被两对孤电子对所占有, 因此每个  $sp^3$  杂化轨道中所含  $s$  成分并不相同。

d) 杂化轨道成键时, 要满足原子轨道最大重叠原理。即原子

轨道重叠愈多,形成的化学键愈稳定。一般杂化轨道成键能力比各原子轨道的成键能力强(因为杂化轨道电子云分布更集中),因而形成的分子也更稳定。对于各不同类型的杂化轨道来说,其成键能力的大小次序如下:

$$sp < sp^2 < sp^3 < dsp^2 < sp^3d < sp^3d^2$$

e) 杂化轨道成键时,要满足化学键间最小排斥原理。键与键间排斥力的大小决定于键的方向,即决定于杂化轨道间的夹角。由于键角越大化学键之间的排斥能越小,例如对  $sp$  杂化来说,当键角为  $180^\circ$  时,其排斥能最小,所以  $sp$  杂化轨道成键时分子呈直线型,对  $sp^2$  杂化来说,当键角为  $120^\circ$  时,其排斥能最小,所以  $sp^2$  杂化轨道成键时,分子呈平面三角形。由于杂化轨道类型不同,杂化轨道间夹角也不相同,其成键时键角也就不相同。故杂化轨道的类型与分子的空间构型有关,如表 4-6 所示。

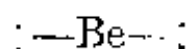
### 2-3 价层电子对互斥理论

价键理论和杂化轨道理论都可以解释共价键的方向性,特别是杂化轨道理论在解释和预见分子的空间构型是比较成功的。但是一个分子究竟采取哪种类型的杂化轨道,有些情况下是难以确定的。最近二十年来,又发展起来一种新理论叫价层电子对互斥理论,这个理论最初是由西奇威克 (Sidgwick) 等在 1940 年提出的,六十年代初吉来斯必 (R.J. Gillespie) 等发展了这一理论。价层电子对互斥理论,简称 VSEPR 法,它比较简单、不需要原子轨道的概念,而且在解释、判断和预见分子的结构准确性方面比杂化轨道理论毫不逊色。现将价层电子对互斥理论的基本要点和判断共价分子结构的一般规则作一简单介绍。

(1) 价层电子对互斥理论的基本要点:

a) 在  $AX_m$  型分子中,中心原子 A 的周围配置的原子或原子团的几何构型,主要决定于中心原子价电子层中电子对(包括成键

电子对和未成键的孤电子对)的互相排斥作用,分子的几何构型总是采取电子对相互排斥最小的那种结构。例如  $\text{BeH}_2$  分子中 Be 的价电子层只有两对成键的电子,这两对成键电子将倾向于远离,使彼此间排斥力为最小,因此这两对电子只有处于 Be 原子核的两侧,才能使它们之间的斥力最小。这两对电子可有如下的排布。

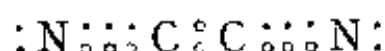


因此 Be 原子与两个 H 原子结合而成的  $\text{BeH}_2$  分子的结构应是直线型的。

b) 对于  $\text{AX}_m$  型共价分子来说,其分子的几何构型主要决定于中心原子 A 的价层电子对的数目和类型(是成键电子对还是孤电子对),根据电子对之间相互排斥最小的原则,分子的几何构型同电子对的数目和类型的关系如图 4-23 所示。

c) 如果在  $\text{AX}_m$  分子中, A 与 X 之间是通过两对电子或三对电子(即通过双键或叁键)结合而成的,则价层电子对互斥理论仍适用,这时可把双键或叁键作为一个电子对来看待。

例如氰  $(\text{CN})_2$  分子,其成键情况为:



如果把  $\text{N}\equiv\text{C}$  之间的叁键作一个电子对看待时,则 C 的周围相当于 2 对电子对。根据价层电子对互斥理论这两组电子对将分布在 C 原子的相对的两侧,因此  $(\text{CN})_2$  分子结构应是直线型的。

d) 价层电子对相互排斥作用的大小,决定于电子对之间的夹角和电子对的成键情况。一般规律为:

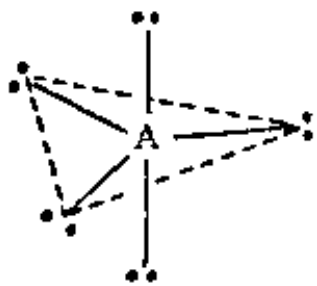

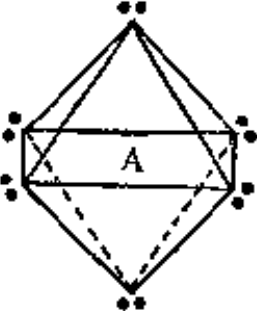
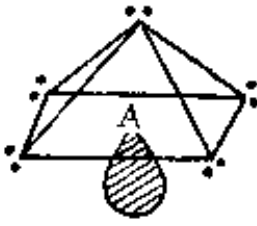
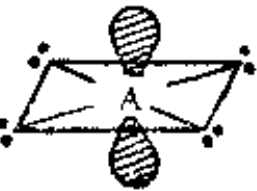
(i) 电子对之间的夹角越小排斥力越大;

(ii) 由于成键电子对受两个原子核的吸引,所以电子云比较紧缩,而孤电子对只受到中心原子的吸引,电子云较“肥大”,对邻近电子对的斥力较大,所以电子对之间斥力大小的顺序如下:

图 4-23 中心原子 A 价层电子对的排列方式

A 的价电子对数	成键电子对数	孤电子对数	几何构型	中心原子 A 价层电子对的排列方式	分子的几何构型实例
2	2	0	直线型		$\text{BeH}_2$ $\text{HgCl}_2$ (直线型) $\text{CO}_2$
3	3	0	平面三角型		$\text{BF}_3$ $\text{BCl}_3$ (平面三角型)
	2	1	三角形		$\text{SnBr}_2$ $\text{PbCl}_2$ (V 型)
4	4	0	四面体		$\text{CH}_4$ $\text{CCl}_4$ (四面体)
	3	1	四面体		$\text{NH}_3$ (三角锥)
	2	2	四面体		$\text{H}_2\text{O}$ (V 型)

(续 图)

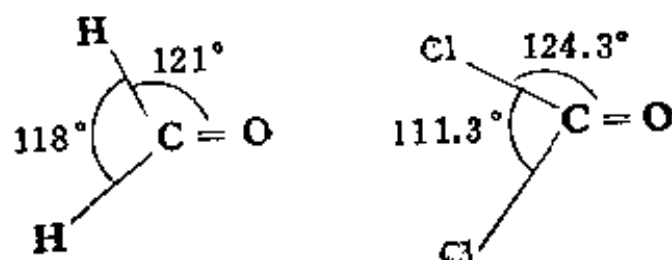
A 的价电子对数	成键电子对数	孤电子对数	几何构型	中心原子 A 价层电子对的排列方式	分子的几何构型实例
6	5	0	三角双锥		$\text{PCl}_5$ (三角双锥)
	3	2	三角双锥		$\text{ClF}_3$ (T 形)
6	6	0	八面体		$\text{SF}_6$ (八面体)
	5	1	八面体		$\text{IF}_5$ (四角锥)
	4	2	八面体		$\text{ICl}_4^-$ $\text{XeF}_4$ (平面正方形)

孤电子对·孤电子对 > 孤电子对·成键电子 >  
成键电子·成键电子

(iii) 由于重键(叁键、双键)比单键包含的电子数较多, 所以其斥力大小的次序为:

叁键 > 双键 > 单键

因此, 对于含有双键(或叁键)的分子来说, 虽然其  $\pi$  键电子不能改变分子的基本形状, 但对键角有一定影响, 一般单键的键角较小, 而含双键的键角较大。例如在  $\text{HCHO}$  和  $\text{COCl}_2$  中的  $\angle\text{HCO}$  和  $\angle\text{ClCO}$  都大于  $120^\circ$



## (2) 判断共价分子结构的一般规则

a) 确定在中心原子(A)的价电子层中的总电子数, 即中心原子(A)的价电子数和配位体(X)供给的电子数的总和。然后被2除。即为分子的中心原子(A)价电子层的电子对数。

在这里应注意几种情况, 在正规的共价键中, 氢与卤素每个原子各提供一个共用电子(如  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CCl}_4$  等); 在形成共价键时, 作为配位体的氧族原子可认为不提供共用电子(如  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{AsO}_4^{3-}$  中氧原子不提供共用电子)。但当氧族原子作为分子的中心原子时, 则可以认为它们提供所有的6个价电子, (如  $\text{SO}_2$  中的S原子); 而卤族原子作为分子的中心原子时, 将提供出7个价电子(如  $\text{ClF}_3$  中的Cl原子); 如果所讨论的物种是一个离子的话, 则应加上或减去与电荷相应的电子数, 例如  $\text{PO}_4^{3-}$  离子中的P的价层电子数应加上3个电子, 而  $\text{NH}_4^+$  离子中的N的价层电子数则应减去1个电子。

最后用 2 除总电子数,即可得到中心原子价电子层的电子对数。

b) 根据中心原子 A 周围的电子对数,从图 4-23 中找出相对应的理想几何结构图形。如果出现有奇电子(有一个成单电子)可把这个单电子当作电子对来看待。

c) 画出结构图,把配位原子排布在中心原子(A)周围,每一对电子联结 1 个配位原子。剩下的未结合的电子对便是孤电子对。

d) 根据孤电子对,成键电子对之间相互排斥力的大小,确定排斥力最小的稳定结构,并估计这种结构对理想几何构型的偏离程度。

### (3) 判断共价分子结构的实例

例 1 在  $\text{CCl}_4$  分子中,碳原子有 4 个价电子、4 个氯原子提供 4 个电子,因此中心原子碳原子价层电子总数为 8,即有 4 对电子。由图 4-23 可知,碳原子价层电子对的排布为正四面体,故  $\text{CCl}_4$  分子的空间结构为正四面体。

例 2 在  $\text{NO}_2$  分子中,氮原子有 5 个价电子,根据上述规则,氧原子不提供电子,因此中心氮原子价层电子总数为 5。相当于 3 对电子对。其中有两对成键电子对,一个成单电子(这个单电子应作孤电子对看待)。由图 4-23 可知,氮原子价层电子对的排布应为平面三角形。所以  $\text{NO}_2$  分子的结构为 V 形,  $\angle \text{ONO}$  为  $120^\circ$ 。

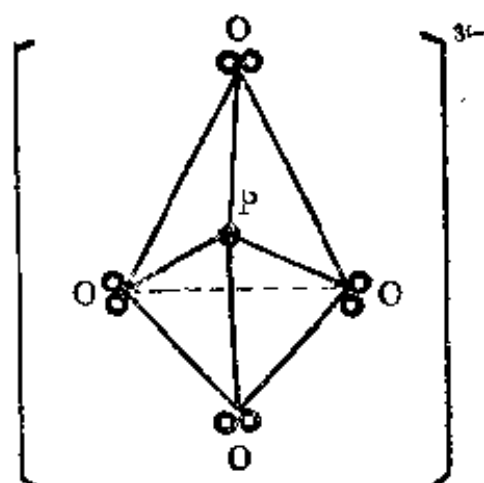


图 4-24  $\text{PO}_4^{3-}$  离子的结构

例 3 在  $\text{PO}_4^{3-}$  离子中,磷原子有 5 个价电子,每个氧原子不提供电子,因为  $\text{PO}_4^{3-}$  离子带 3 个负电荷,故需要从外部获得 3 个电子。所以磷原子价层的电子总数为 8,即有 4 对电子,由图 4-23 可知,磷原子价层电子对的排布应为四面体。因此  $\text{PO}_4^{3-}$  离子的

空间结构为四面体型(如图 4-24)。

例 4 在  $\text{ClF}_3$  分子中, 氯原子有 7 个价电子, 3 个氟原子提供 3 个电子, 使氯原子价层电子的总数为 10, 即有 5 对电子。这 5 对电子将分别占据一个三角双锥的 5 个顶角, 其中有 2 个顶角为孤电子对所占据, 3 个顶角为成键电子对占据, 因此配上 3 个氟原子时, 共有 3 种可能的结构(如图 4-25)。

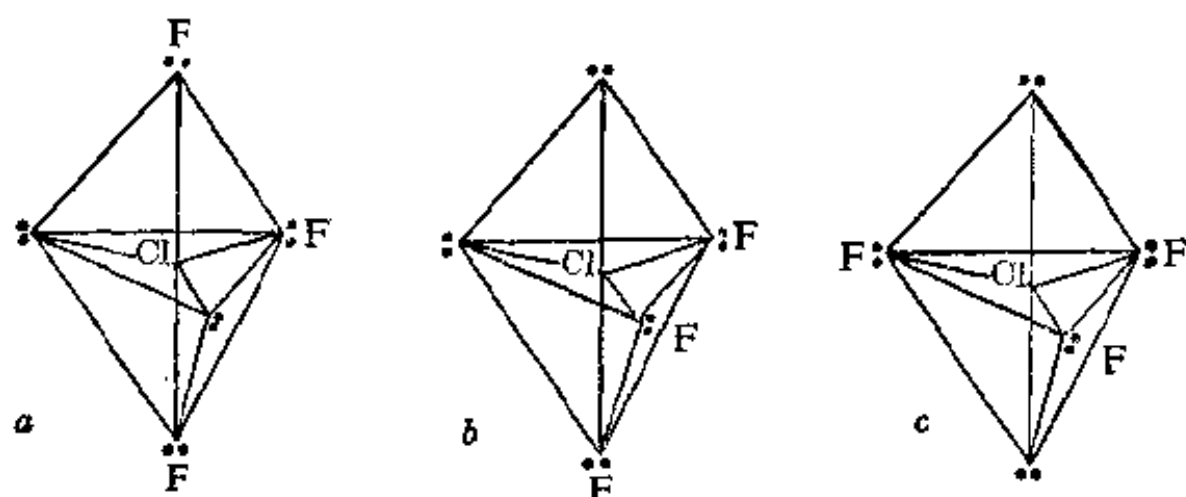


图 4-25  $\text{ClF}_3$  的三种可能结构

为了确定这三种结构中哪一种是最可能的结构, 可以找出上述  $a, b, c$  三角锥结构中最小角度( $90^\circ$ )的三种电子对之间排斥作用的数目。例如:

$\text{ClF}_3$ 的结构	$a$	$b$	$c$
$90^\circ$ 孤电子对-孤电子对排斥作用数	0	1	0
$90^\circ$ 孤电子对-成键电子对排斥作用数	4	3	6
$90^\circ$ 成键电子对-成键电子对排斥作用数	2	2	0

由于结构  $a$  和  $c$  都没有  $90^\circ$  角的孤电子对-孤电子对的排斥作用, 而且在这种结构中, 结构  $a$  又只有较少数目的孤电子对-成键电子对的排斥作用, 因此在上述三种可能结构中, 结构  $a$  的排斥作用最小, 它是一种比较稳定的结构。



由此可见, 价层电子对互斥理论和杂化轨道理论在判断分子的几何结构方面可以得到大致相同的结果, 而且价层电子对互斥理论应用起来比较简单。但是它不能很好说明键的形成原理和键的相对稳定性, 在这些方面还要依靠价键理论和分子轨道理论。

## 2-4 分子轨道理论

前面介绍了价键理论、杂化轨道理论和价层电子对互斥理论, 这些理论比较直观, 并能较好地说明共价键的形成和分子的空间构型, 但它们也有局限性。例如由于价键理论认为形成共价键的电子只局限于两个相邻原子间的小区域内运动, 缺乏对分子作为一个整体的全面考虑, 因此它对有些多原子分子, 特别是有机化合物分子的结构不能说明, 同时它对氢分子离子  $\text{H}_2^+$  中的单电子键、氧分子中的三电子键以及分子的磁性等也无法解释。而分子轨道理论(简称 MO 法), 着重于分子的整体性, 它把分子作为一个整体来处理, 比较全面地反映了分子内部电子的各种运动状态, 它不仅能解释分子中存在的电子对键、单电子键、三电子键的形成, 而且对多原子分子的结构也能给以比较好的说明。因此分子轨道理论在近些年来发展很快。在共价键理论中占有非常重要的地位。

### (1) 分子轨道理论的基本要点

a) 在分子中电子不从属于某些特定的原子, 而是在遍及整个分子范围内运动, 每个电子的运动状态可以用波函数  $\psi$  来描述, 这个  $\psi$  称为分子轨道。 $|\psi|^2$  为分子中的电子在空间各处出现的几率密度或电子云。

b) 分子轨道是由原子轨道线性组合而成的, 而且组成的分子轨道的数目同互相化合原子的原子轨道的数目相同。例如, 如果两个原子组成一个双原子分子时, 两个原子的 2 个  $s$  轨道可组合成 2 个分子轨道; 两个原子的 6 个  $p$  轨道可组合成 6 个分子轨道等。

c) 每一个分子轨道  $\psi_i$  都有一相应的能量  $E_i$  和图象, 分子的

能量 $E$ 等于分子中电子的能量的总和, 而电子的能量即为被它们占据的分子轨道的能量。根据分子轨道的对称性不同, 可分为 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键等, 按着分子轨道的能量大小, 可以排列出分子轨道的近似能级图。

d) 分子轨道中电子的排布也遵从原子轨道电子排布的同样原则。即:

保里原理: 每个分子轨道上最多只能容纳两个电子, 而且自旋方向必须相反。

能量最低原理: 在不违背保里原理的原则下, 分子中的电子将尽先占有能量最低的轨道。只有在能量较低的每个分子轨道已充满 2 个电子后, 电子才开始占有能量较高的分子轨道。

洪特规则: 如果分子中有两个或多个等价或简并的分子轨道(即能量相同的轨道)。则电子尽先以自旋相同的方向单独分占这些等价轨道, 直到这些等价轨道半充满后, 电子才开始配对。

## (2) 原子轨道线性组合的类型

当两个原子轨道( $\psi_a$  和  $\psi_b$ ) 组合成两个分子轨道( $\psi_1$  和  $\psi_2$ ) 时, 由于波函数  $\psi_a$  和  $\psi_b$  符号有正、负之分, 因此波函数  $\psi_a$  和  $\psi_b$  有两种可能的组合方式: 即两个波函数的符号相同或两个波函数的符号相反。

同号的波函数(均为正, 或均为负)可以认为它们代表的波处在同一相位内, 它们互相组合时, 两个波峰叠加起来将得到振幅更大的波。异号的波函数可以认为它们代表的波处在不同的相位内, 它们互相组合由于干涉作用, 有一部分互相抵消了。这两种组合可以下式表示:

$$\psi_1 = c_1(\psi_a + \psi_b) \quad (4-7)$$

$$\psi_2 = c_2(\psi_a - \psi_b) \quad (4-8)$$

式中  $c_1$ 、 $c_2$  为常数。通常由两个符号相同的波函数的叠加(即原子

轨道相加重叠)所形成的分子轨道(如  $\psi_1$ ) 由于在两核间几率密度增大, 其能量较原子轨道的能量低, 称为成键分子轨道; 而由两个符号相反的波函数的叠加 (或原子轨道相减重叠) 所形成的分子轨道(如  $\psi_2$ ), 由于在两核间几率密度减小, 其能量较原子轨道的能量高, 称为反键分子轨道。由不同类型的原子轨道线性组合可得不同种类的分子轨道, 原子轨道的线性组合主要有以下几种类型:

#### a) s-s 重叠

两个氢原子的  $1s$  轨道相组合, 可形成两个分子轨道, 当两个  $1s$  轨道相加重叠所得到的分子轨道的能量比氢原子的  $1s$  轨道能量低, 称为成键分子轨道, 通常以符号  $\sigma_1$  表示。若两个  $1s$  轨道相减重叠, 所得到的分子轨道的能量比氢原子的  $1s$  轨道的能量高, 称反键分子轨道, 以符号  $\sigma_1^*$  表示。如图 4-26 所示。

#### b) s-p 重叠

当一个原子的  $s$  轨道和一个原子的  $p$  轨道沿两核的连线发生重叠时, 如果两个相重叠的波瓣具有相同的符号, 则增大了两核间的几率密度, 因而产生了一个成键的分子轨道  $\sigma_{sp}$ ; 若两个相重叠的波瓣具有相反的符号时, 则减小了核间的几率密度, 因而产生了一个反键的分子轨道  $\sigma_{sp}^*$  (图 4-27), 这种  $s$ - $p$  重叠出现在卤化

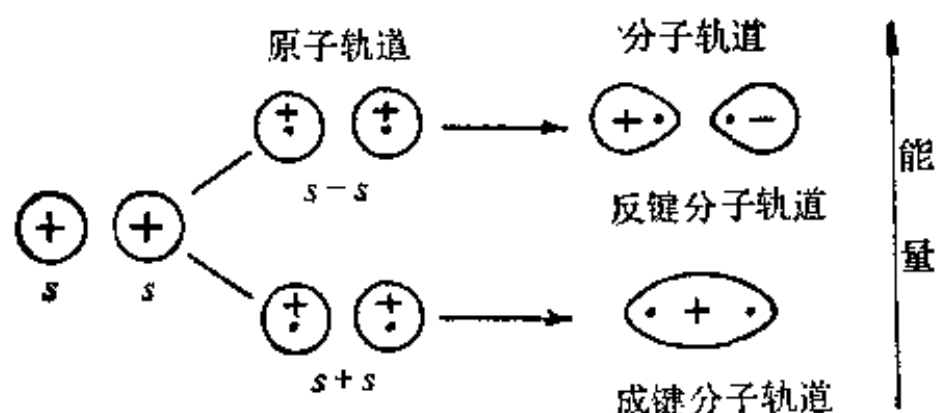


图 4-26 s-s 轨道重叠形成的  $\sigma_s$  分子轨道

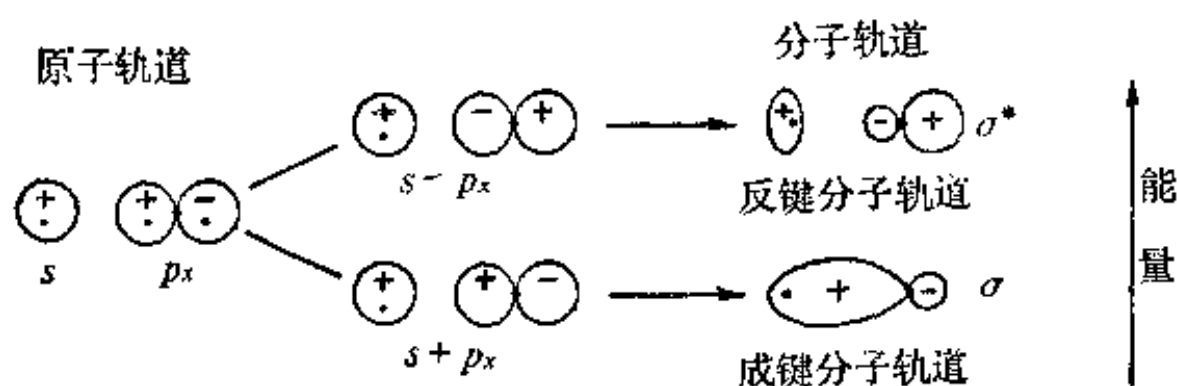


图 4-27  $s-p$  轨道重叠形成  $\sigma_{sp}$  分子轨道

氢 HX 分子中。

c)  $p-p$  重叠

两个原子的  $p$  轨道可以有两种组合方式：即“头碰头”和“肩并肩”两种重叠方式。

当两个原子的  $p_x$  轨道沿  $x$  轴(即键轴)以“头碰头”的形式发生重叠时，产生了一个成键的分子轨道  $\sigma_p$  和一个反键的分子轨道  $\sigma_p^*$ (图 4-28)，这种  $p-p$  重叠出现在单质卤素分子  $X_2$  中。

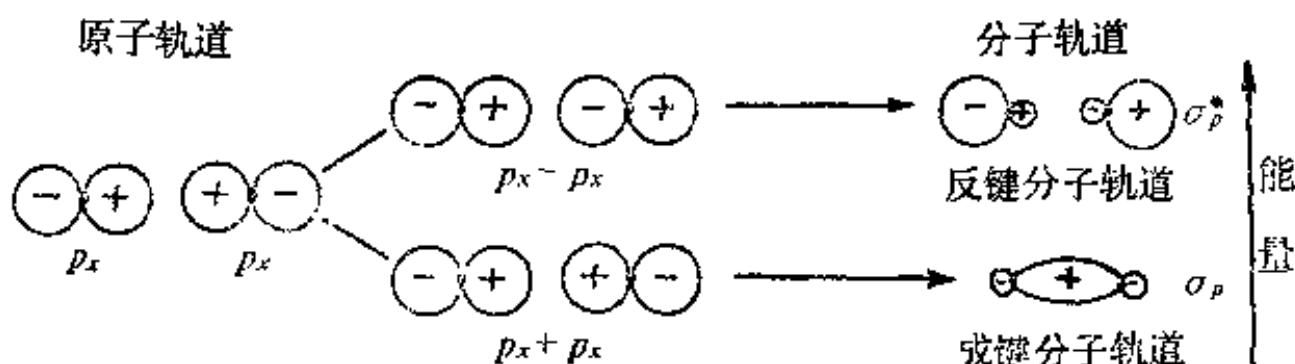


图 4-28  $p-p$  轨道重叠形成的  $\sigma_p$  分子轨道

当两个原子的  $p$  轨道(如  $p_y-p_y$  或  $p_z-p_z$ )，垂直于键轴，以肩并肩的形式发生重叠，这样产生的分子轨道叫做  $\pi$  分子轨道——成键的分子轨道  $\pi_p$  和反键的分子轨道  $\pi_p^*$ (图 4 29)。这种  $p-p\pi$  组合出现在  $N_2$  分子中。(有 2 个  $\pi$  键和 1 个  $\sigma$  键)。

d)  $p-d$  重叠

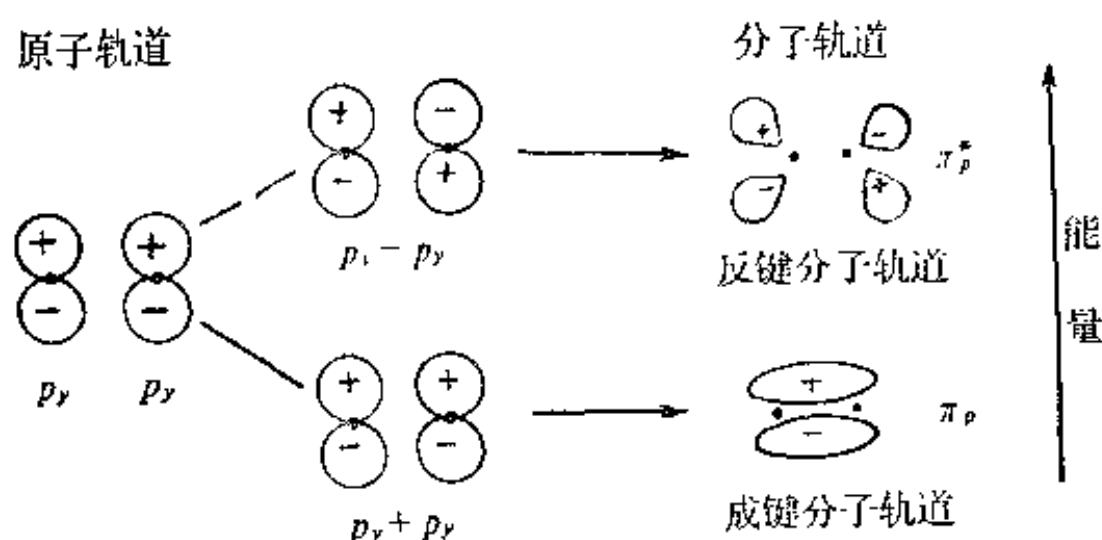


图 4-29  $p$ - $p$  轨道重叠形成  $\pi_p$  分子轨道

一个原子的  $p$  轨道可以同另一个原子的  $d$  轨道发生重叠，但由于这两类原子轨道并不是沿着键轴而重叠的，所以  $p$ - $d$  轨道重叠也可形成  $\pi$  分子轨道——成键的分子轨道  $\pi_{p-d}$  和反键的分子轨道  $\pi_{p-d}^*$  (图 4-30)。这种  $p$ - $d$  重叠出现在一些过渡金属化合物中，也出现在磷、硫等的氧化物和含氧酸中。

#### e) $d$ - $d$ 重叠

两个原子的 2 个  $d$  轨道(如  $d_{xy}$ - $d_{xy}$ )也可按图 4-31 方式重叠

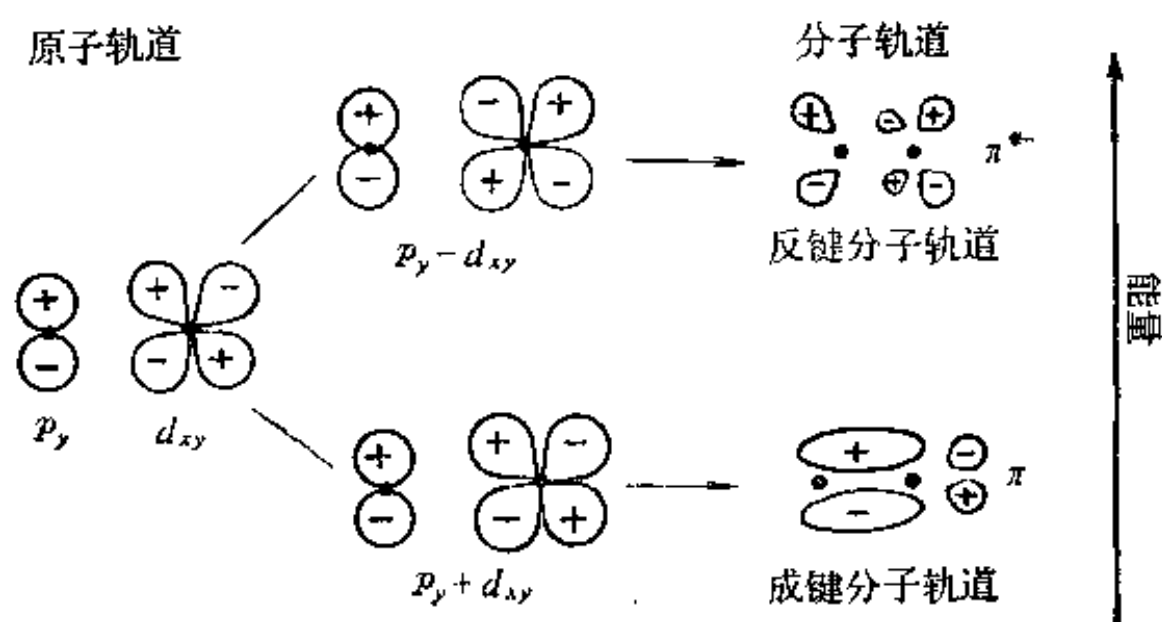


图 4-30  $p$ - $d$  轨道重叠形成的  $\pi_{p-d}$  分子轨道

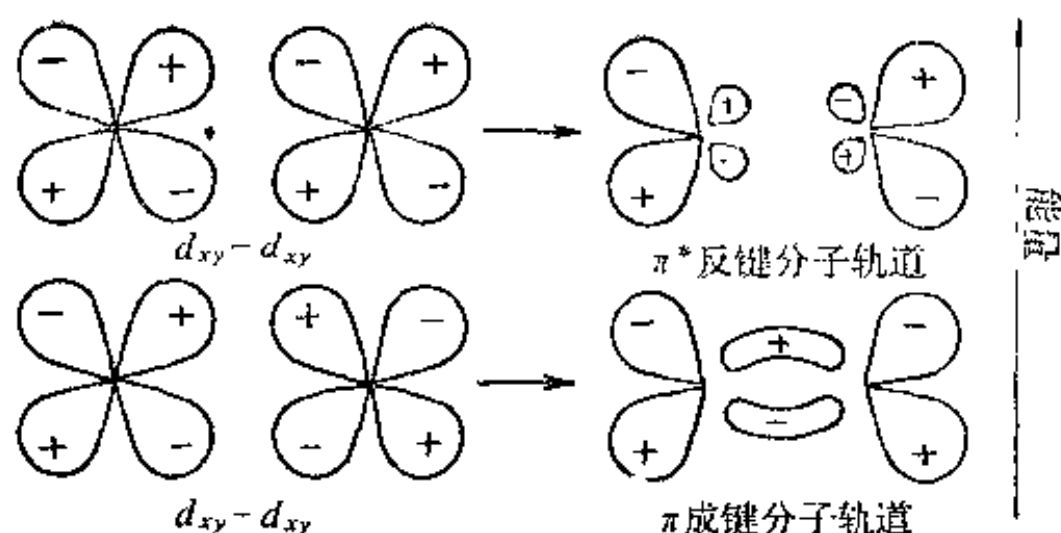


图 4-31  $d-d$  重叠组成  $\pi_{d-d}$  分子轨道

产生成键的分子轨道  $\pi_{d-d}$  和反键的分子轨道  $\pi_{d-d}^*$ 。

由此可见, 若以  $x$  轴为键轴,  $s-s$ ,  $s-p_x$ ,  $p_x-p_x$  等原子轨道互相重叠可以形成  $\sigma$  分子轨道。 $\sigma$  分子轨道的主要特征是它对于键轴呈圆柱型对称。即沿键轴旋转时, 轨道形状、符号不变。当  $p_y-p_y$ ,  $p_z-p_z$ , 以及  $d_{xy}-p_y$ ,  $d_{xy}-d_{xy}$  等原子轨道重叠时则形成  $\pi$  分子轨道。 $\pi$  分子轨道的主要特征是它对通过一个键轴的平面具有反对称性, 若把  $\pi$  分子轨道沿键轴旋转  $180^\circ$ , 它的符号将会发生改变。在通过键轴的平面上几率密度几乎为 0, 这个平面称为节面,  $\pi$  分子轨道有一个通过键轴的节面。

### (3) 原子轨道线性组合的原则

分子轨道是由原子轨道线性组合而得, 但并不是任意两个原子轨道都能组合成分子轨道。在确定哪些原子轨道可以组合成分子轨道时, 应遵循下列三条原则。

a) 能量近似原则: 如果有两个原子轨道能量相差很大, 则不能组合成有效的分子轨道, 只有能量相近的原子轨道才能组合成有效的分子轨道, 而且原子轨道的能量愈相近愈好, 这就叫能量近似原则。这个原则对于确定两种不同类型的原子轨道之间能否组

成分子轨道是很重要的。

例如 H, Cl, O, Na 各原子的有关原子轨道的能量分别为:

$$1s(\text{H}) = -1318 \text{ kJ/mol}$$

$$3p(\text{Cl}) = -1259 \text{ kJ/mol}$$

$$2p(\text{O}) = -1322 \text{ kJ/mol}$$

$$3s(\text{Na}) = -502 \text{ kJ/mol}$$

由于H的  $1s$  同Cl的  $3p$ , O的  $2p$  轨道能量相近所以可组成分子轨道, 而Na的  $3s$  轨道同Cl的  $3p$ , O的  $2p$  轨道的能量相差甚大, 所以不能组成分子轨道, 只会发生电子的转移, 而形成离子键。

b) 最大重叠原则: 原子轨道发生重叠时, 在可能的范围内重叠程度愈大, 成键轨道能量相对于组成的原子轨道的能量降低得愈显著, 成键效应愈强, 即形成的化学键愈牢固, 这就叫最大重叠原则。例如当两个原子轨道各沿  $x$  轴方向相互接近时, 由于  $p_y$  和  $p_z$  轨道之间没有重叠区域, 所以不能组成分子轨道;  $s$  与  $s$  之间以及  $p_x$  与  $p_x$  之间有最大重叠区域, 可以组成分子轨道; 而  $s$  轨道和  $p_x$  轨道之间, 只要能量相近的话, 也可相互组成分子轨道。

c) 对称性原则: 只有对称性相同的原子轨道才能组成分子轨道, 这就叫做对称性原则。所谓对称性相同, 实际上是指重叠部分的原子轨道的正、负号相同。由于原子轨道均有一定的对称性(如  $s$  轨道是球形对称的;  $p$  轨道是对于中心呈反对称的), 为了有效组成分子轨道, 原子轨道的类型、重叠方向必须对称性合适, 使成键轨道都是由原子轨道的同号区域互相重叠形成的。

在有些情况下, 从表面上看重叠区域虽然不小, 但成键效能并不好, 例如当两个原子各沿  $x$  轴方向接近时,  $s$  轨道或  $p_x$  轨道分别与  $p_x$ (或  $p_y$ ) 轨道重叠时, 就是如此。如图 4-32 所示。

这是由于两个原子轨道对键轴 ( $a-b$  连线) 的对称性不同所

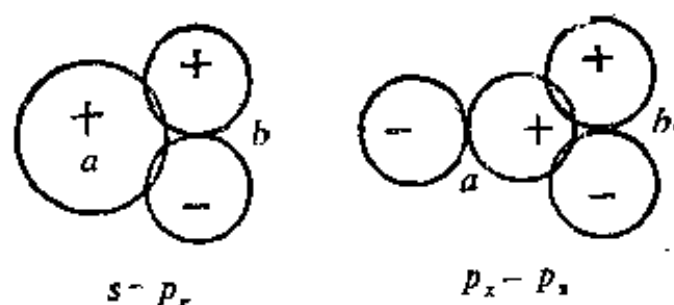


图 4-32 原子轨道的非键组合

致,  $s$  轨道和  $p_z$  轨道对键轴为轴旋转  $180^\circ$  时, 形状和符号都不变化。故  $s$  轨道和  $p_z$  轨道对键轴是呈对称的。而  $p_x$  和  $p_y$  轨道以键轴为轴旋转  $180^\circ$  时, 形状不变但符号相反, 故  $p_x$  和  $p_y$  轨道对键轴是呈反对称的。由于对称性不同, 所以在  $s-p_z$  以及  $p_x-p_x$  原子轨道组合中,  $s$ 、 $p_z$  轨道的正区域与  $p_z$  轨道的正区域重叠所产生的稳定化作用, 被等量的  $s$ 、 $p_z$  轨道的正区域与  $p_z$  轨道的负区域重叠所产生的不稳定化作用抵消了。因而实际上体系的总能量没有发生任何变化, 这种组合叫原子轨道的非键组合, 所产生的分子轨道叫非键分子轨道。

由此可见, 在由原子轨道组成分子轨道的三原则中, 对称性原则是首要的, 它决定原子轨道能否组成分子轨道的问题, 而能量近似原则和最大重叠原则只是决定组合的效率问题。

#### (4) 同核双原子分子的分子轨道能级图

每个分子轨道都有相应的能量, 分子轨道的能级顺序目前主要是从光谱实验数据来确定的。如果把分子中各分子轨道按能级高低排列起来, 可得分子轨道能级图, 如图 4-33 所示。对于第二周期元素形成的同核双原子分子的能级顺序有如下两个情况。当组成原子的  $2s$  和  $2p$  轨道能量差较大时, 不会发生  $2s$  和  $2p$  轨道之间的相互作用, 形成分子轨道时分子轨道的能级顺序如图 4-33a 所示 ( $\pi_{2p} > \sigma_{2p}$ ), 但当  $2s$  与  $2p$  能量差较小时, 两个相同原子互相靠近时, 不但会发生  $s-s$  和  $p-p$  重叠, 而且也会发生  $s-p$  重



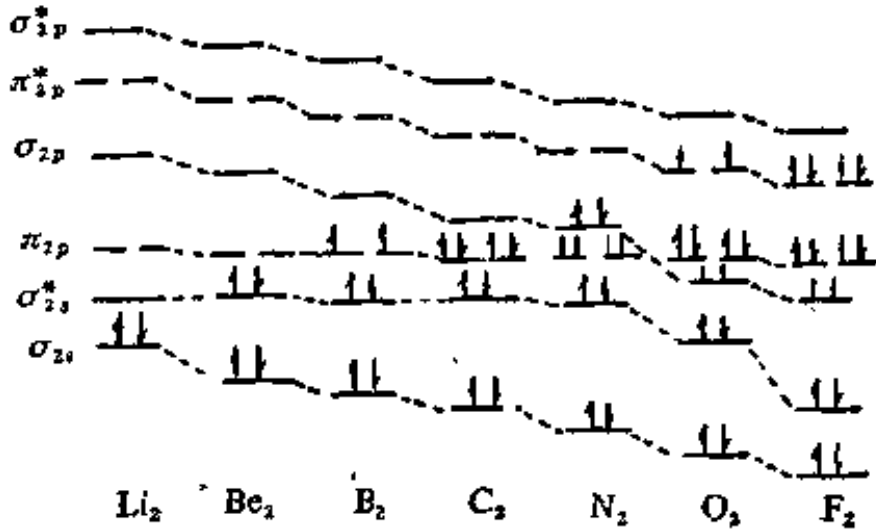


表 4-7 一些元素的原子轨道能级数据(eV)

元素 符号	原子轨道能级	$E_{1s}$	$E_{2s}$	$E_{2p}$
B		-197.20	-14.01	-6.71
C		-293.76	-19.46	-10.74
N		-408.00	-26.57	-12.92
O		-542.64	-32.37	-15.91
F		-696.32	-40.12	-18.63

填满电子时，则能量基本上互相抵消。

c) 分子轨道的能量受组成分子轨道的原子轨道的影响，而原子轨道的能量与原子的核电荷有关，由此可推知，由不同原子的原子轨道所形成的同类型的分子轨道的能量是不相同的，如图 4-34 所示。



键长, pm	267	—	159	124	110	121	142
键能, kJ/mol	110	—	272	602	941	493	198

图 4-34 第二周期元素的同核双原子分子的能量变化

从图 4-34 可以看出, 随原子序数的增加, 同核双原子分子同一类型的分子轨道能量有所降低。但  $O_2$  和  $N_2$  分子的  $\sigma_{2p}$  与  $\pi_{2p}$  能量出现颠倒情况, 其原因前已说明在此不再重复。

d) 分子轨道能级图中每一个圆圈代表一个分子轨道。 $\pi_{2p_y}$ 、 $\pi_{2p_z}$  两个成键分子轨道的形状相同、能量相等, 这种分子轨道称简并轨道, 所以  $\pi_{2p}$  轨道是二重简并的。同样,  $\pi_{2p_y}^*$ 、 $\pi_{2p_z}^*$  两个反键分子轨道也是形状相同、能量相等的, 所以  $\pi_{2p}^*$  轨道也是二重简并的。

下面举几个同核双原子分子的实例说明分子轨道法的应用:

(i) 氢原子的结构。氢分子是由两个氢原子组成的。每个氢原子在  $1s$  分子轨道中有一个电子, 当两个氢原子的  $1s$  原子轨道互相重叠可组成反键和成键的分子轨道。两个电子将先填入能量最低的  $\sigma_{1s}$  成键分子轨道, 如图 4-35 所示。 $H_2$  的分子轨道式为:  $(\sigma_{1s})^2$ 。

(ii) 氮分子的结构。氮分子由两个 N 原子组成, N 原子的电子结构式为:  $1s^2 2s^2 2p^3$ 。每个 N 原子核外有 7 个电子,  $N_2$  分子中共有 14 个电子, 电子填入分子轨道时, 也遵从最低能量原理、保里原理和洪特规则。 $N_2$  分子的分子轨道能级图如图 4-36 所示 (内层的  $\sigma_{1s}$ 、 $\sigma_{1s}^*$  未画出)。

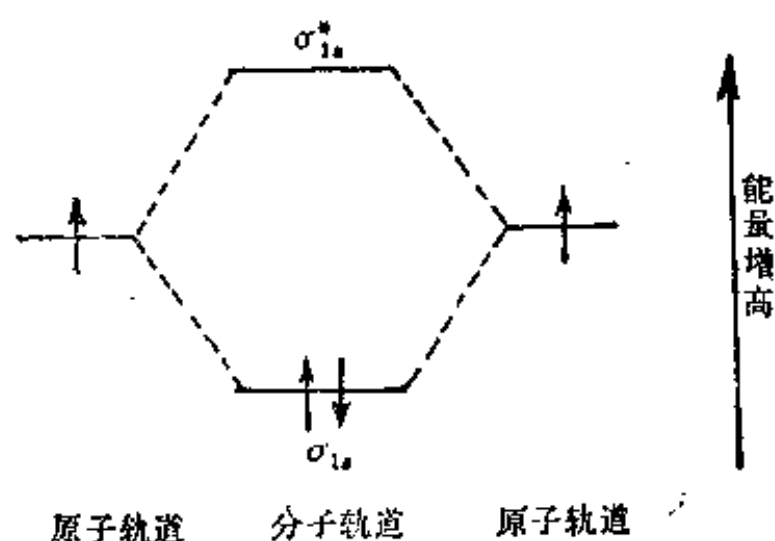


图 4-35 氢分子的分子轨道能级图

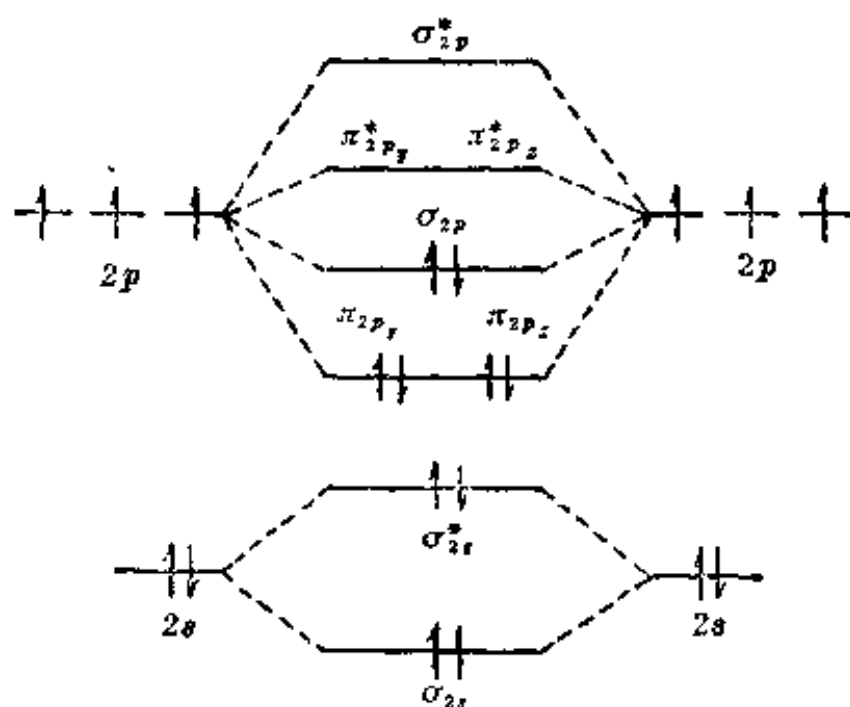


图 4-36  $N_2$  分子的分子轨道能级图

氮分子的分子轨道式为:  $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\sigma_{2p_x})^2$ 。  $\sigma_{1s}$  与  $\sigma_{1s}^*$  中各两个电子, 由于它们是内层电子, 所以在写分子轨道式时也可以不写出, 或以  $KK$  代替。成键轨道  $\sigma_{2s}$  与反键轨道  $\sigma_{2s}^*$ , 各填满 2 个电子, 由于能量降低和升高互相抵消, 对成键没有贡献。实际对成键有贡献的只是  $(\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\sigma_{2p_x})^2$  三对电子, 即形成两个  $\pi$  键和一个  $\sigma$  键。应当指出: 这是一种简化的看法, 实际情况是比较复杂的, 我们将在 14 章中详细介绍。由于氮分子中存在叁键  $N \equiv N$ , 所以  $N_2$  分子具有特殊的稳定性。

(iii) 氧分子的结构。氧分子由两个氧原子组成, 氧原子的电子结构式为:  $1s^2 2s^2 2p^4$ 。每个氧原子核外有 8 个电子, 在氧分子中共有 16 个电子, 氧分子的分子轨道能级图如图 4-37 所示。 $O_2$  分子的分子轨道式为:  $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\pi_{2p_y}^*)^1 (\pi_{2p_z}^*)^1$ 。

在  $O_2$  的分子轨道中, 成键的  $(\sigma_{2s})^2$  和反键的  $(\sigma_{2s}^*)^2$  对成键的贡献互相抵消, 实际对成键有贡献的是:  $(\sigma_{2p_x})^2$  构成  $O_2$  分子中的

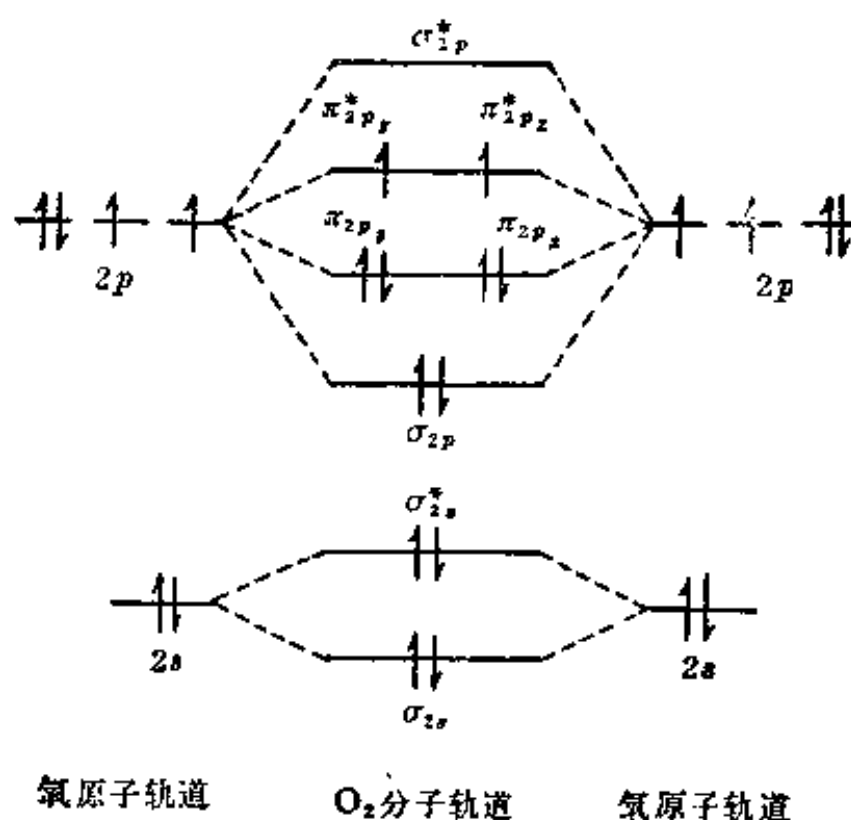
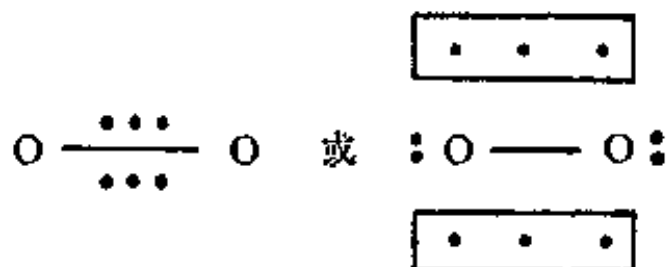


图 4-37  $O_2$  分子的分轨道能级图

一个  $\sigma$  键;  $(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^1$  构成一个三电子  $\pi$  键;  $(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_z})^1$  构成另一个三电子  $\pi$  键。所以氧分子的结构式为:



$O_2$  分子的分轨道能级图所示的结果表明  $O_2$  分子中存在两个成单电子, 所以  $O_2$  具有顺磁性, 这已为实验所证明。 $O_2$  分子具有顺磁性这是电子配对理论无法解释的, 但是用分子轨道理论处理  $O_2$  分子结构时, 则是很自然地得出的结论。

氧分子中存在一个  $\sigma$  键和二三个三电子  $\pi$  键, 可以预期  $O_2$  分子是比较稳定的, 但由于反键的  $\pi$  轨道中存在两个电子, 三电子  $\pi$  键的键能只有单键的一半, 因此可以预期  $O_2$  分子中的键没有  $N_2$

分子中的键那样牢固。实验事实也证明：断裂  $O_2$  分子所需的能量（即氧分子的离解能， $497.9 \text{ kJ/mol}$ ）要小于断裂  $N_2$  分子所需的能量（氮分子的离解能， $949.8 \text{ kJ/mol}$ ）。

### (5) 异核双原子分子的分子轨道能级图

当两个不同原子结合成分子时，用分子轨道法处理在原则上与同核双原子分子一样，应遵循能量相近、最大重叠和对称性相同三原则，只有在这些条件下两个原子才能发生有效的组合。下面我们以  $CO$  为例来说明异核双原子分子的分子轨道的形成。

碳原子核外有 6 个电子，碳原子的电子结构式为： $1s^2 2s^2 2p^2$ 。氧原子核外有 8 个电子，氧原子的电子结构式为： $1s^2 2s^2 2p^4$ 。

由于碳和氧原子的相应的原子轨道（如  $2s$  或  $2p$ ）能量相近，可以互相重叠形成  $CO$  分子的分子轨道。 $CO$  分子轨道的能级与  $N_2$  的分子轨道能级顺序类似（ $\pi_{2p} < \sigma_{2p}$ ），但不同的是 C 和 O 的原

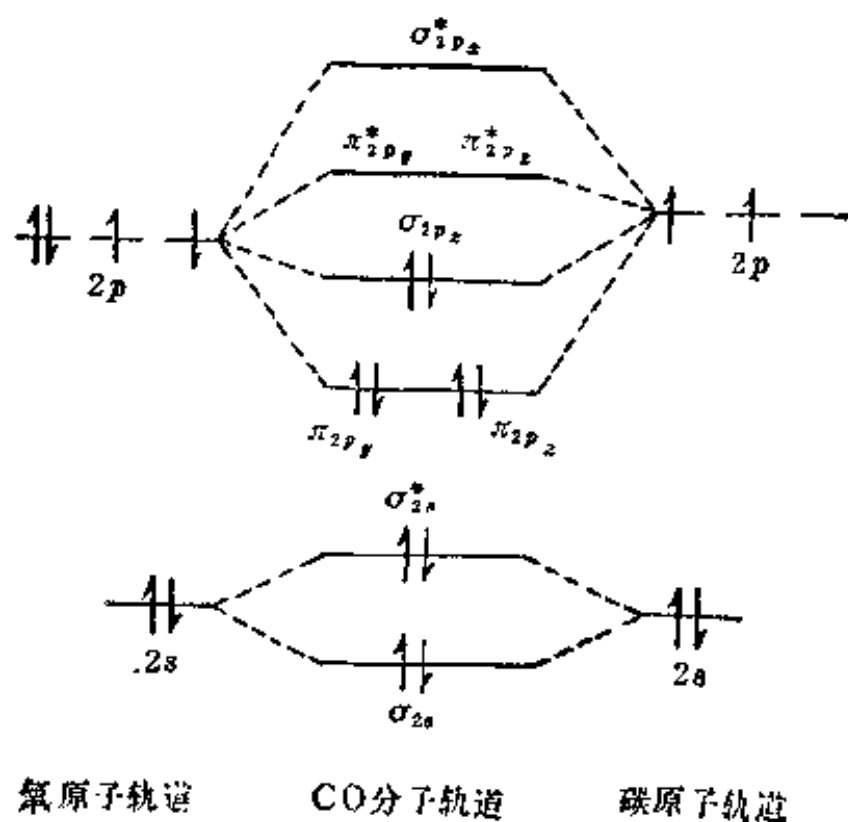


图 4-38  $CO$  分子的分子轨道能级图

子轨道能级高低不同, 电负性较高的氧原子的原子轨道能级低于碳原子的相应的轨道能级。CO 分子的分子轨道能级如图 4-38 所示。

CO 分子的分子轨道式为:  $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\sigma_{2pz})^2$ 。在  $(\sigma_{1s})^2$ 、 $(\sigma_{1s}^*)^2$  以及  $(\sigma_{2s})^2$ 、 $(\sigma_{2s}^*)^2$  分子轨道中成键的与反键的轨道互相抵销, 对成键有贡献的是  $(\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\sigma_{2pz})^2$ 。所以 CO 分子中有两个  $\pi$  键和一个  $\sigma$  键。

由图 4-38 和图 4-36 可知, 尽管碳原子和氧原子是异核原子, 但所形成的 CO 分子的分子轨道结构和  $N_2$  分子的分子轨道结构相似(能量有差别), 它们的分子中都有 14 个电子, 并都占据同样的分子轨道, 这样的分子叫做等电子体。等电子体分子间的性质非常相似。

## 2-5 键参数与分子的性质

一般可以通过分子的价键结构和表征价键性质的某些物理量如键级、键能、键角、键长、键的极性 etc 数据。定性或半定量地解释分子的某些性质。这些表征化学键性质的物理量统称为键参数。键参数可以由实验直接或间接测定, 也可以由分子的运动状态通过理论计算求得。本节主要介绍一些键参数和它们的含义, 并用实例说明如何用键参数来说明分子的某些性质如稳定性, 极性等。

### (1) 键级

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

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

键级的大小说明两个相邻原子间成键的强度。一般来说, 在同一周期和同一区内(如 s 区或 p 区)的元素组成的双原子分子,

键级越大, 键愈牢固, 分子也愈稳定。

例如  $\text{H}_2$  分子的分子轨道式为  $(\sigma_{1s})^2$ , 所以

$$\text{键级} = \frac{2-0}{2} = 1, \text{说明 } \text{H}_2 \text{ 分子能稳定存在。}$$

$\text{He}_2$  分子的分子轨道式为:  $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$  所以键级  $= \frac{2-2}{2} = 0$ ,

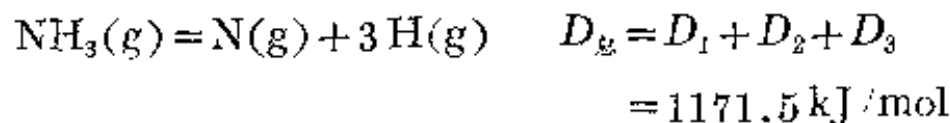
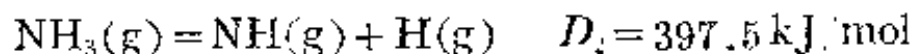
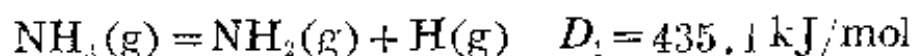
这说明  $\text{He}_2$  分子不能存在。

$\text{N}_2$  分子的分子轨道式为:  $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p})^2$ , 所以键级  $= \frac{10-4}{2} = 3$  (若不考虑内层电子, 只考虑价电子, 则键级  $= \frac{8-2}{2} = 3$ ), 这说明  $\text{N}_2$  分子是比较稳定的。

## (2) 键能

在 1 大气压和 298 K 下, 将 1 摩尔理想气态分子 AB 拆开, 成为理想气态的 A 原子和 B 原子, 所需要的能量叫做 AB 的离解能 (单位 kJ/mol), 常用符号  $D(\text{A—B})$  来表示, 例如  $\text{H}_2$  的离解能  $D(\text{H—H}) = 436.0 \text{ kJ/mol}$ 。对双原子分子来讲, 离解能就是键能  $E$ , 即  $E(\text{H—H}) = D(\text{H—H}) = 436.0 \text{ kJ/mol}$ 。

对多原子分子来说, 键能和离解能在概念上是有区别的。例如,  $\text{NH}_3$  分子有三个等价的 N—H 键, 但每个键的离解能是不一样的:



在  $\text{NH}_3$  分子中 N—H 键的键能就是三个等价键的平均离解能:



$$E(\text{N}-\text{H}) = \frac{D_1 + D_2 + D_3}{3} = \frac{1171.5}{3} \\ = 390.5 \text{ kJ/mol}$$

在表 4-8 中列出了一些键的键能数值,一般说来,键能越大,化学键越牢固,含有该键的分子就越稳定。通常键能数据是通过热化学法(或光谱法)测定的。

表 4-8 某些键的键能数据(kJ/mol)

H—H	432.0	B—B	293	N—I	283
F—F	154.8	F—H	565	P—F	490
Cl—Cl	239.7	Cl—H	428.02	As—F	406
Br—Br	190.16	Br—H	362.3	Sb—F	402
I—I	148.95	I—H	294.6	O—Cl	218
O—O	~142	O—H	458.8	S—Cl	255
O=O	493.59	S—H	363.5	N—Cl	313
S—S	268	Se—H	276	P—Cl	326
Se—Se	172	Te—H	238	As—Cl	321.7
Te—Te	126	N—H	386	C—Cl	327.2
N—N	167	P—H	~322	Si—Cl	381.
N=N	418	As—H	~247	Ge—Cl	348.9
N≡N	941.69	C—H	411	N—O	201
P—P	201	Si—H	318	N=O	607
As—As	146	Ge—H	—	C—O	357.7
Sb—Sb	121.7	Sn—H	—	C=O	798.9
Bi—Bi	—	B—H	—	Si—O	452
C—C	345.6	C—I	485	C=N	615
C=C	602	Si—F	318	C≡N	887
C≡C	835.1	B—F	613.1	C=S	573
Si—Si	222	O—F	189.5		

### (3) 键长

分子中两个原子核间的平衡距离叫做键长(或核间距)。理论上用量子力学近似方法可以算出键长,实际上对于复杂分子往往是通过光谱或衍射等实验方法来测定键长。表 4-9 列出了一些化学键的键长数据。一般说来,两个原子之间形成的键越短,表示键越强、越牢固。

表 4-9 单键、双键、叁键的键能与键长

	键 数	键能(kJ/mol)	键长(pm)
C—C	1	345.6	154
C=C	2	602	134
C≡C	3	835.1	120
N—N	1	167	145
N=N	2	418	125
N≡N	3	941.69	110

### (4) 键角

在分子中键和键之间的夹角叫做键角。键角是反映分子空间结构的重要因素之一,例如水分子中 2 个 O—H 键之间的夹角是  $104.5^\circ$ ,这就决定了水分子是 V 形结构。从原则上说来,键角也可以用量子力学近似方法算出。但对于复杂分子目前也仍然通过光谱、衍射等结构实验测定来求出键角。表 4-10 列出了一些分子的键长和键角的数据。

一般说来,如果已经知道了一个分子中的键长和键角数据,那么这个分子的几何构型就确定了。例如已知  $\text{CO}_2$  分子的键长是 116.2 pm, O—C—O 键角等于  $180^\circ$ ,我们就可以知道  $\text{CO}_2$  分子是一个直线形的非极性分子,它的一些物理性质就可以预测。又例如  $\text{NH}_3$  分子已知 H—N—H 键角是  $107^\circ 18'$ , N—H 键长是 101.9 pm,

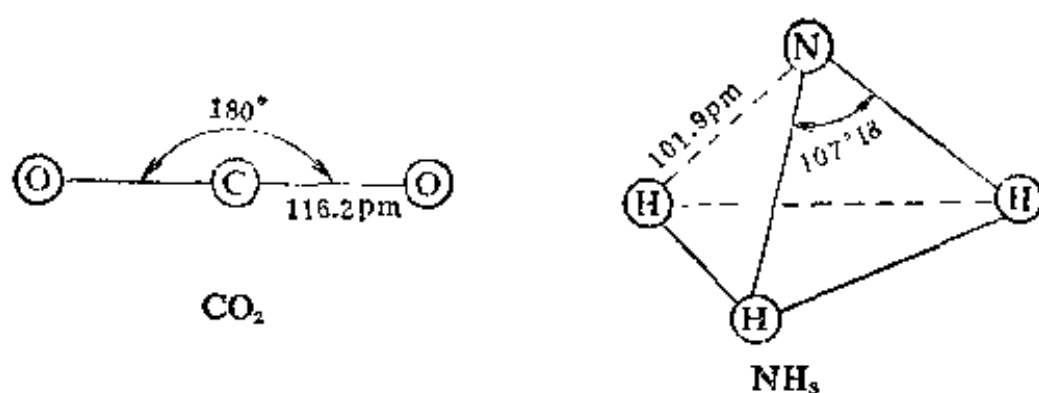


表 4-10 某些分子的键长和键角数据(实验值)

分 子 式	键 长 (pm)	键 角
$\text{CO}_2$	116.2	$180^\circ$
$\text{H}_2\text{O}$	98	$104^\circ 45'$
$\text{NH}_3$	101.9	$107^\circ 18'$
$\text{CH}_4$	109.3	$109^\circ 28'$

就可以断定  $\text{NH}_3$  分子是一个三角锥形的极性分子。因此, 键长和键角是确定分子的空间构型的重要因素。

#### (5) 键的极性

在共价键中, 根据键的极性又分为非极性共价键和极性共价键。在单质中, 同种原子形成的共价键, 原子双方吸引电子的本领(即电负性)相同, 所以共用电子对均匀地出现在两个原子之间, 也就是说, 电子对恰好在键的中央出现的几率最大。由于两个原子核正电荷重心和分子中负电荷重心恰好重合。这种键叫做非极性共价键。例如  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  分子中和巨分子单质如金刚石、晶态硅、晶态硼等的共价键, 便是非极性共价键。

在化合物分子中, 不同原子间形成的共价键, 由于不同原子吸引电子的本领(电负性)不一样, 使共用电子对偏向电负性大的原子一方, 这时对成键的两个原子来说, 电荷分布是不对称的。电负性较大的原子一端带部分负电荷, 电负性较小的原子一端带部分

正电荷,由于分子中正电荷重心和负电荷重心不重合,这样形成的键有极性,即在键的两端出现了电的正极和负极,这种键叫做极性共价键。例如在 HCl 分子中 Cl 原子把电子对拉向自己一边的本领比 H 原子强,成键的电子云偏向 Cl 原子一边,使 Cl 原子带了部分负电荷, H 原子带了部分正电荷,所以 H—Cl 键是一个极性共价键。

通常从成键原子的电负性值就可以大致判断共价键的极性大小。如果成键的两个原子的电负性相等,则形成的键应该是非极性共价键,如 H—H、Cl—Cl 等。如果成键的两个原子的电负性相差不很大时,就形成极性键,正极靠近电负性小的原子,而负极靠近电负性大的原子。例如 H 原子和 Cl 原子的电负性分别是 2.2 和 3.16,差值是 0.96,所以共用电子对偏向 Cl 原子一边,因而形成 H—Cl 极性键。

在极性共价键中,成键原子的电负性差越大,键的极性也越大。例如在卤化氢分子中键的极性对比如表 4-11 所示。

当两个原子的电负性相差很大时,可以认为生成的电子对完全转移到电负性大的原子上,这就形成了离子键。例如 Na 原子和 Cl 原子的电负性分别是 0.93 和 3.16,差值是 2.23,这比上列卤化氢的电负性差值都来得大,结果形成了  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  离子键。因此从键的极性来看,可以认为离子键是最强的极性键,极性共价键是由离子键到非极性共价键之间的一种过渡状态。此外还可以指

表 4-11 卤化氢分子的极性

卤化氢中的键	H—I	H—Br	H—Cl	H—F
电负性差值	0.46	0.76	0.96	1.78
极性大小	极 性 增 大			

出,在许多化合物中有时既存在离子键,也存在着极性共价键,例如  $\text{NaOH}$ , 在  $\text{Na}^+$  和  $\text{OH}^-$  之间的键是离子键,而  $\text{O}$  和  $\text{H}$  之间的键是极性共价键。

## 2.6 分子晶体和原子晶体

在共价化合物和单质中,就晶体的类型来说,它们可分为分子晶体和原子晶体。

### (1) 分子晶体

一些共价型非金属单质和化合物分子例如卤素、氢、卤化氢、二氧化碳、水、氨、甲烷等,它们都是由一定数目的原子通过共价键结合而成的(极性的或非极性的)共价分子。这类非金属单质和化合物是由小分子组成的,即它们的分子是由有限数目的原子所组成,它们的分子量是可以测定的,并且有恒定的数值,在一般情况下,

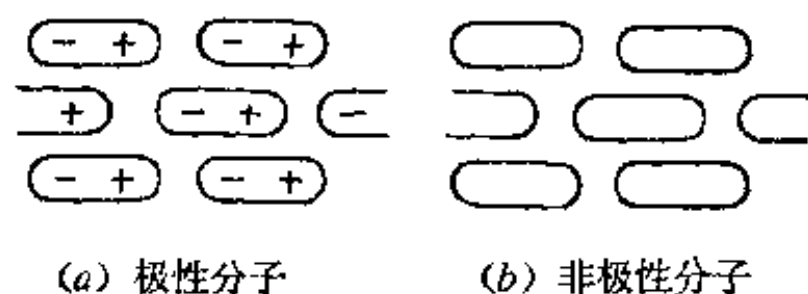


图 4-39 分子晶体示意图

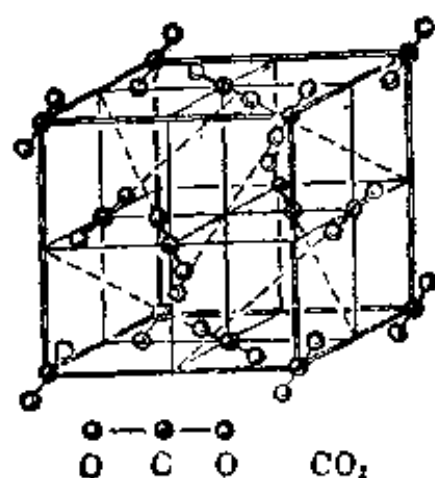


图 4-40  $\text{CO}_2$  分子晶体

它们常以气体、易挥发的液体或易熔化易升华的固体存在,它们的晶体属分子晶型(如图 4-39 和图 4-40 所示)。

分子晶体的主要特点是:在晶体中,组成晶格的质点是分子(包括极性的或非极性的),例如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{I}_2$  等;

分子晶体中,质点间的作用力是

分子与分子之间的作用力（即分子间力）。但每个分子内部的原子之间是借共价键结合的。例如  $\text{CO}_2$  分子之间的作用力是分子间力，而每个  $\text{CO}_2$  分子内部 C 与 O 原子之间是通过共价键结合的；由于分子间作用力比共价键、离子键弱得多，所以分子型晶体一般具有较低的熔点、沸点和较小的硬度；这类固体一般不导电，熔化时也不导电（如  $\text{CO}_2$  等），只有那些极性很强的分子型晶体（如  $\text{HCl}$  等）溶解在极性溶剂（如水）中，由于发生电离而导电。

## （2）原子晶体

另有一类共价型非金属单质和化合物例如碳（金刚石）、硅、硼以及碳化硅（ $\text{SiC}$ ）、二氧化硅（ $\text{SiO}_2$ ）、氮化硼（ $\text{BN}$ ）等，它们在常况下是由“无限”数目的原子所组成的晶体，这类晶体通常称为原子晶体（如图 4-41 和图 4-42 所示）。

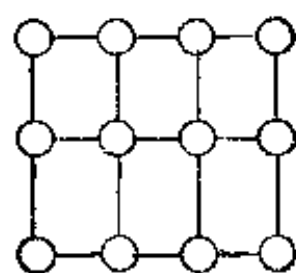


图 4-41 原子晶体示意图

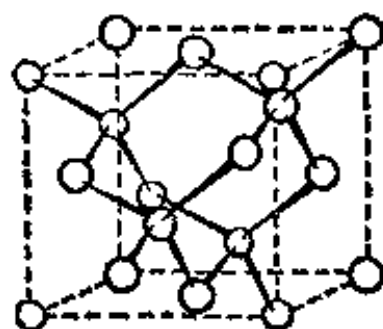


图 4-42 金刚石原子晶体

原子晶体的主要特点是：在这类晶体中，占据在品格结点上的质点是原子；原子间是通过共价键相互结合在一起的。由于在各个方向上这种共价键是相同，因此在这类晶体中，不存在独立的小分子，而只能把整个晶体看成是一个大分子。晶体有多大，分子也就有多大，没有确定的分子量。在这类晶体中由于原子之间的共价键比较牢固，即键的强度较高，要拆开这种原子晶体中的共价键需要消耗较大的能量，所以原子晶体一般具有较高的熔点、沸点和硬度。例如金刚石的熔点为  $3849\text{ K}$  这类晶体在通常的情况

下不导电，也是热的不良导体，熔化时也不导电。但硅、碳化硅等具有半导体的性质，可以有条件地导电。

## § 4-3 金属键理论

非金属元素的原子都有足够多的价电子，彼此互相结合时可以共用电子。例如两个 Cl 原子共用 1 对电子形成  $\text{Cl}_2$  分子；两个 N 原子共用 3 对电子形成  $\text{N}_2$  分子，然后靠分子间作用力在一定温度下凝聚成液体或固体。在金刚石晶体中每个碳原子同 4 个相邻原子共用 4 对电子等等。但大多数金属元素的价电子都少于 4 个（多数只有 1 或 2 个价电子），而在金属晶格中每个原子要被 8 或 12 个相邻原子所包围。以钠为例，它在晶格中的配位数是 8（体心立方），它只有 1 个价电子，很难想象它怎样同相邻 8 个原子结合起来。为了说明金属键的本质，目前已发展起来两种主要的理论。

### 3-1 金属键的改性共价理论

金属键理论认为，在固态或液态金属中，价电子可以自由地从一个原子跑向另一个原子，这样一来就好象价电子为许多原子或离子（指每个原子释放出自己的电子便成为离子）所共有。这些共用电子起到把许多原子（或离子）粘合在一起的作用，形成了所谓的金属键。这种键可以认为是改性的共价键，这种键是由多个原子共用一些能够流动的自由电子所组成的。对于金属键有两种形象化的说法：一种说法是在金属原子（或离子）之间有电子气在自由流动；另一种说法是“金属离子浸沉在电子的海洋中”。



图 4-43 金属晶体示意图

（○原子；⊕离子；·电子）

在金属晶体中（如图 4-43 所示），由于自由电子的存在和晶体的紧密堆积结构，使金属获得了共同的性质，例如具有较大的比重、

有金属光泽、良好的导电性、导热性、机械加工性等。

金属中自由电子可以吸收可见光，然后又把各种波长的光大部分再发射出来，因而金属一般显银白色光泽和对辐射能有良好的反射性能。金属的导电性也同自由流动的电子有关，在外加电场的影响下，自由电子就沿着外加电场定向流动而形成电流。不过在晶格内的原子和离子不是静止的，而是在晶格结点上作一定幅度的振动，这种振动对电子的流动起着阻碍的作用，加上阳离子对电子的吸引，构成了金属特有的电阻。加热时原子和离子的振动加强，电子的运动便受到更多的阻力，因而一般随着温度升高，金属的电阻加大。金属的导热性也决定于自由电子的运动，电子在金属中运动，会不断地和原子或离子碰撞而交换能量。因此，当金属的某一部分受热而加强了原子或离子的振动时，就能通过自由电子的运动而把热能传递到邻近的原子和离子，使热运动扩展开来，很快使金属整体的温度均一化。金属紧密堆结构允许在外力下使一层原子在相邻的一层原子上滑动而不破坏金属键，这是金属有良好的机械加工性能的原因。

### 3-2 金属键的能带理论

金属键的量子力学模型叫做能带理论。能带理论的基本论点如下：

(1) 为使金属原子的少数价电子(1, 2 或 3 个)能够适应高配位数结构的需要, 成键时价电子必须是“离域”的(即不再从属于任何一个特定的原子), 所有的价电子应该属于整个金属晶格的原子所共有。

(2) 金属晶格中原子很密集, 能组成许多分子轨道, 而且相邻的分子轨道间的能量差很小。以金属锂为例,  $\text{Li}$  原子起作用的价电子是  $2s^1$ 。锂原子在气态下形成双原子分子  $\text{Li}_2$ 。用分子轨道法处理时, 该分子中可以有二个分子轨道, 一个是低能量的成键分



子轨道  $\sigma_{2s}$ , 另一个是高能量的反键分子轨道  $\sigma_{2s}^*$ ,  $\text{Li}_2$  的两个价电子都进入  $\sigma_{2s}$ , 如图 4-44 所示。如果设想有一个假想分子  $\text{Li}_n$ , 那么将会有  $n$  个分子轨道, 而且相邻两个分子轨道间的能量差将变得很小(因为当原子互相靠近时, 由于原子间相互作用, 能级发生分裂)。在这些分子轨道里, 有一半  $\left(\frac{n}{2}\right)$  分子轨道将为成对电子所充满, 有一半  $\left(\frac{n}{2}\right)$  分子轨道是空的。此外各相邻分子轨道能级之间的差值将很小, 一个电子从低能级向邻近高能级跃迁时并不需要很多的能量。图 4-45 中绘出了由许多等距离能级所组成的能带, 这就是金属的能带模型。

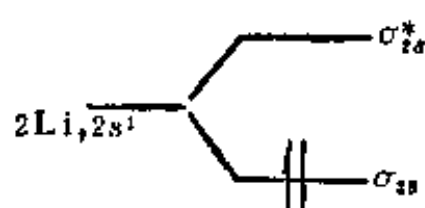


图 4-44  $\text{Li}_2$  分子轨道图

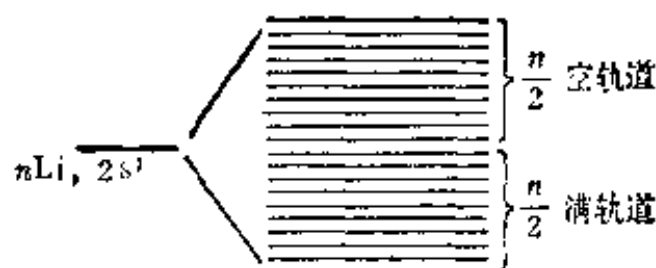


图 4-45  $\text{Li}$  金属晶格的分子轨道图

(3) 从上述分子轨道所形成的能带, 也可以看成是紧密堆积的金属原子的电子能级发生的重叠, 这种能带是属于整个金属晶体的。例如金属锂中锂原子的  $1s$  能级互相重叠形成了金属晶格中的  $1s$  能带; 原子的  $2s$  能级互相重叠组成了金属晶格的  $2s$  能带, 等等。每个能带可以包括许多相近的能级, 因而每个能带会包括相当大的能量范围, 有时可以高达  $418.4 \text{ kJ/mol}$  的程度。

(4) 依原子轨道能级的不同, 金属晶体中可以有不同的能带(例如金属锂中的  $1s$  能带和  $2s$  能带)。由充满电子的原子轨道能级所形成的低能量能带, 叫做满带; 由未充满电子的能级所形成的高能量能带, 叫做导带。从满带顶到导带底之间的能量差通常很大, 以致低能带中的电子向高能带跃迁几乎是不可能的, 所以把满

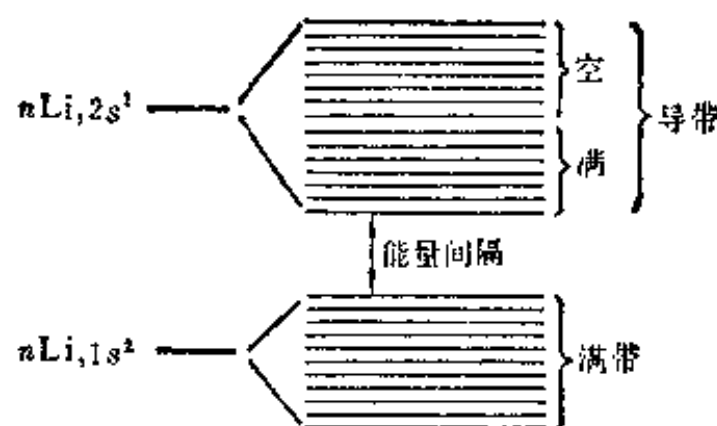


图 4-46 金属导体的能带模型

带顶和导带底之间的能量间隔叫做“禁带”。例如金属锂中,  $1s$  能带是个满带, 而  $2s$  能带是个导带, 二者之间的能量差比较悬殊, 它们之间的间隔是个禁带, 是电子不能逾越的(电子不易从  $1s$  能带跃迁到  $2s$  能带), 但  $2s$  能带中由于电子未充满, 故电子可以在接受外来能量的情况下, 在带内相邻能级中自由运动, 如图 4-46。

(5) 金属中相邻近的能带有时可以互相重叠。例如铍的电子层结构为  $1s^2 2s^2$ 。它的  $2s$  能带应该是满带, 似乎铍应该是一个非导体。但是由于铍的  $2s$  能带和空的  $2p$  能带能量比较接近, 同时

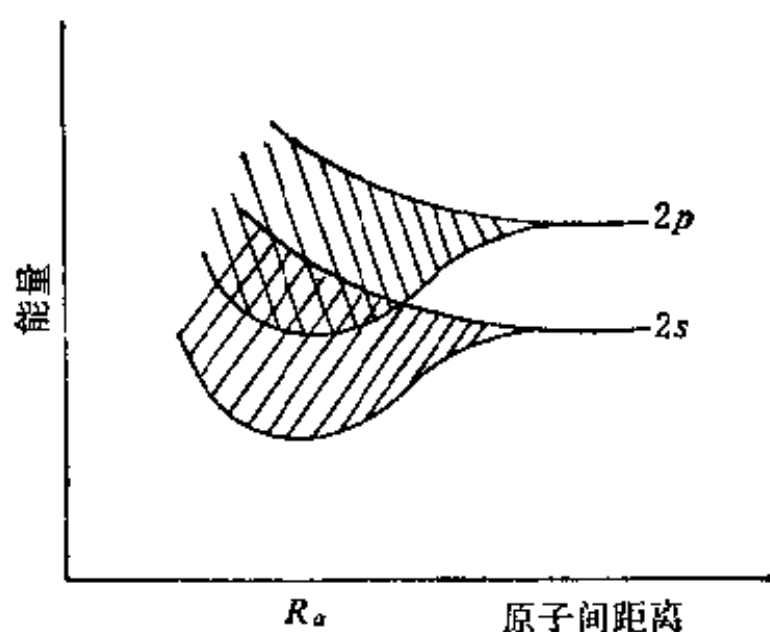


图 4-47  $2s$  和  $2p$  能级分裂

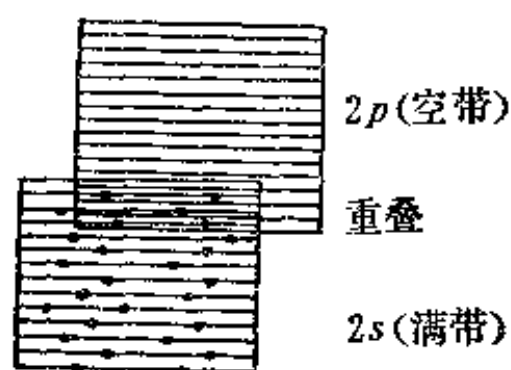


图 4-48 金属铍的能带结构

当铍原子间互相靠近时，由于原子间的相互作用，使  $2s$  和  $2p$  轨道能级发生分裂，而且原子越靠近、能级分裂程度增大(如图 4-47)，以致使  $2s$  和  $2p$  能带有部分互相重叠，它们之间没有禁带，同时由于  $2p$  能带是空的，所以  $2s$  能带中的电子很容易跃迁到空的  $2p$  能带中去(图 4-48)，故铍依然是一种具有良好导电性的金属，并显有一切金属的通性。

从能带理论的观点，一般固体都具有能带结构。根据能带结

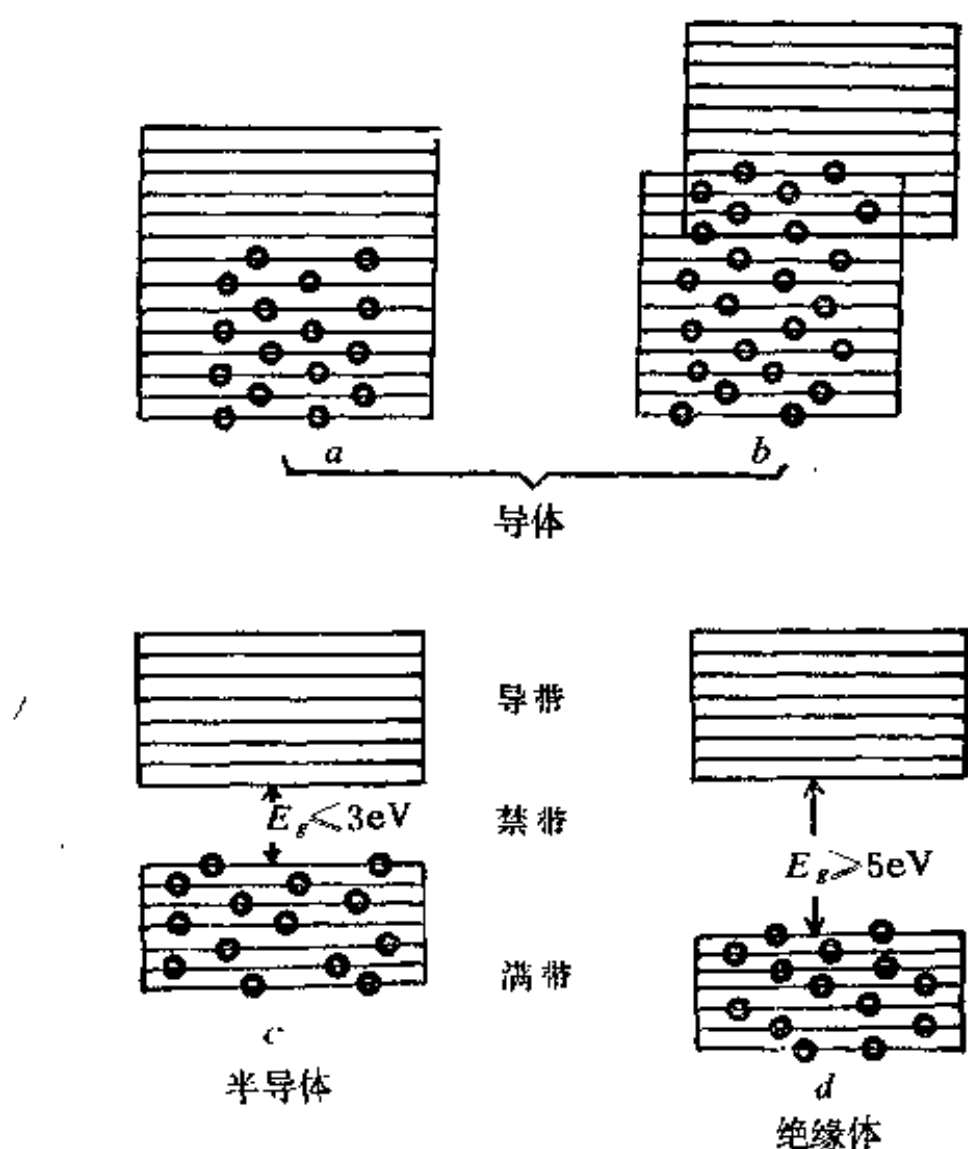


图 4-49 固体的能带结构

构中禁带宽度和能带中电子充填的状况,可以决定金属是导体、半导体或绝缘体(如图 4-49 所示)。

一般金属导体(如 Li, Na)的价电子能带是半满的(如图 4-49 *a*)或价电子能带虽是全满,但有空的能带(如 Be, Mg),而且两个能带能量间隔很小,彼此能发生部分重叠(如图 4-49 *b*)。当外电场存在时, *a* 的情况由于能带中未充满电子,很容易导电,而 *b* 的情况,由于满带中的价电子可以部分进入空的能带,因而也能导电。

绝缘体(如金刚石)不导电,因为它的价电子都在满带、导带是空的,而且满带顶与导带底之间的能量间隔(即禁带宽度)大,  $E_g \geq 5\text{eV}$ (如图 4-49 *d* 所示)。所以在外电场作用下,满带中的电子不能越过禁带跃迁到导带,故不能导电。

半导体(如 Si, Ge 等)的能带结构如图 4-49 *c* 所示。满带被电子充满,导带是空的,但这种能带结构中,禁带宽度很窄 ( $E_g \leq 3\text{eV}$ )。在一般情况下,完整的(无杂质、无缺陷的)Si、Ge 晶体,一般是不导电的(尤其是在低温下),因为满带上的电子不能进入导带。但当光照或在外电场作用下,由于  $E_g$  很小,使满带上的电子,很容易跃迁到导带上去,使原来空的导带也充填部分电子,同时在满带上也留下空位(通常称为空穴),因此使导带与原来的满带均未充满电子,故能导电。

能带理论能很好地说明金属的一些物理性质。向金属施以外加电场时,导带中的电子便会在能带内向较高能级跃迁,并沿着外加电场方向通过晶格产生运动,这就说明了金属的导电性。能带中的电子可以吸收光能,并也能将吸收的能量又发射出来,这就说明了金属的光泽和金属是辐射能的优良反射体。电子也可以传输热能,表现金属有导热性。给金属晶体施加机械应力时,由于在金属中电子是“离域”(即不属于任何一个原子而属于金属整体)的,一个地方的金属键被破坏,在另一个地方又可以生成新的金属键,

表 4-12 元素成键时不成对价电子数和物理性质的对应关系

金 属	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
价电子云结构	6s <sup>1</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>	6s <sup>2</sup> 5d <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup> 5d <sup>3</sup>	6s <sup>2</sup> 5d <sup>4</sup>	6s <sup>2</sup> 5d <sup>5</sup>	6s <sup>2</sup> 5d <sup>6</sup>	6s <sup>2</sup> 5d <sup>7</sup>	6s <sup>2</sup> 5d <sup>9</sup>	6s <sup>1</sup> 5d <sup>10</sup>	6s <sup>2</sup>
不成对价电子数	1	0	1	2	3	4	5	4	3	1	1	0
熔点(K)	301.5	998	1194	2500	3269	3693	3453	3318	2683	2045	1336	234.1
沸点(K)	958	1918	3730	4875	5698	5933	5900	5300	4403	4100	2980	629.95
比重	1.88	3.51	6.15	13.31	16.6	19.35	20.53	22.48	22.4	21.45	19.3	13.6
硬 度	0.2	—	—	—	—	7	—	7	6.5	4.3	2.5	0

因此机械加工根本不会破坏金属结构,而仅能改变金属的外形。这也就是为什么金属有延性、展性、可塑性等共同的机械加工性能的原因。

金属原子对于形成能带所贡献的不成对价电子越多,金属键应越强,反映在物理性质上应该是熔点和沸点越高、比重和硬度越大。例如第6周期金属的成单价电子数和一些物理性质有大致对应关系(如表4-12)。

### 3-3 金属晶体

金属原子只有少数的价电子能用于成键,这样少的价电子不足以使金属晶体中原子间形成正规的共价键或离子键,因此金属在形成晶体时倾向于组成极为紧密的结构,使每个原子拥有尽可能多的相邻原子(通常是8或12个原子),这样,电子的能级可以尽可能多的重叠,从而形成“少电子多中心”键,金属的这种结构形式,已为金属的X-射线衍射研究所证实。在金属中最常见的三种晶格是:(1)配位数为8的体心立方晶格;(2)配位数为12的六方紧堆晶格;(3)配位数为12的立方紧堆晶格。这些晶格如图4-50所示。

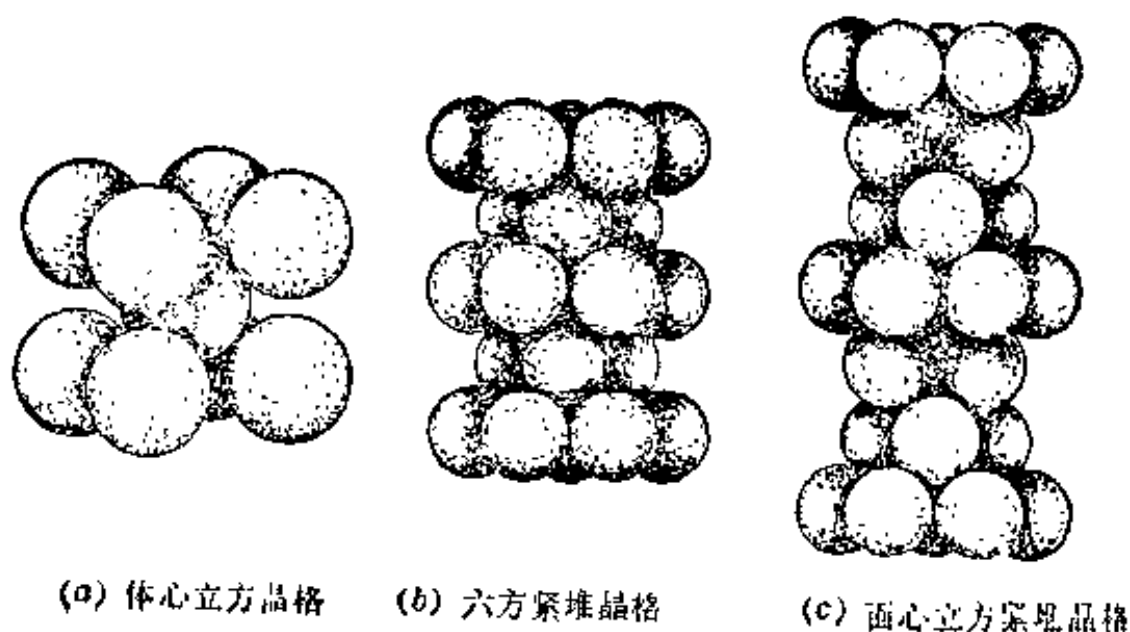


图 4-50 金属晶格示意图

所谓紧堆晶格是指金属晶体以圆球状的金属原子一个挨一个地紧密堆积在一起而组成的。这些圆球形原子在空间的排列形式是使在一定体积的晶体内含有最多数目的原子，这种结构形式就是紧堆结构，图 4-50 中的(b)和(c)都是紧堆结构，是晶体的最紧密的结构形式，圆球在全部体积中占 74%，其余为晶体空隙。在体心立方晶格〔图 4-50(a)〕中，圆球在全部体积中仅占 68%，所以可认为它不是紧堆结构。一些金属所属的晶格类型如下：

体心立方晶格：K, Rb, Cs, Li, Na, Cr, Mo, W, Fe 等；

面心立方紧堆晶格：Sr, Ca, Pb, Ag, Au, Al, Cu, Ni 等；

六方紧堆晶格：La, Y, Mg, Zr, Hf, Cd, Ti, Co 等。

## § 4-4 分子间作用力

### 4-1 极性分子与非极性分子

在任何一个分子中都可以找到一个正电荷重心和一个负电荷重心，根据正电荷重心和负电荷重心重合与否的情况，可以把分子分为极性分子和非极性分子。正电荷重心和负电荷重心不互相重合的分子叫做极性分子，两个电重心互相重合的分子叫做非极性分子。

在简单双原子分子中，如果是两个相同的原子，由于电负性相同，两个原子之间的化学键是非极性键，即分子中的正电荷重心和负电荷重心互相重合，这种分子都是非极性分子。单质分子如  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  等属于这一类型。如果是两个不相同的原子，由于电负性不等，在两个原子间的化学键将是极性键，即分子中的正电荷重心和负电荷重心不会重合，这种分子都是极性分子，如  $HCl$ ,  $HF$ ,  $CO$  等。

对于复杂的多原子分子来说，如果组成原子相同（如： $S_8$ ,  $P_4$ ,  $O_3$  等分子）那么原子间的化学键一定是非极性键。这样的多原子

分子无疑是非极性分子。但是，如果组成原子不相同（如： $\text{SO}_2$ ， $\text{CO}_2$ ， $\text{CCl}_2$ ， $\text{CHCl}_3$  等），那么这样分子的极性，不仅决定于元素的电负性（或键的极性）而且还决定于分子的空间构型。例如，在  $\text{SO}_2$  和  $\text{CO}_2$  分子中，虽然都有极性键（ $\text{SO}_2$  中有  $\text{S}=\text{O}$  键； $\text{CO}_2$  中有  $\text{C}=\text{O}$  键），但是，因为  $\text{CO}_2$  分子具有直线型结构，键的极性互相抵消，它的正负电荷重心互相重合，所以  $\text{CO}_2$  是一个非极性分子。相反， $\text{SO}_2$  分子具有三角形结构，键的极性不能抵消，它的正负电荷重心没有重合，因而  $\text{SO}_2$  是一个极性分子。

在极性分子中，正电荷重心同负电荷重心的距离称为偶极长，通常以  $d$  表示。极性分子的极性强弱显然同偶极长和正（或负）电荷重心的电量有关，一般用偶极矩  $\mu$  来衡量。分子的偶极矩定义为分子的偶极长  $d$  和偶极上一端电荷  $q$  的乘积。即：

$$\mu = q \cdot d$$

因为一个电子所带的电荷为  $4.8 \times 10^{-10}$  静电单位，而偶极长  $d$  相当于原子间距离，其数量级为  $10^{-8}$  厘米。因此偶极矩  $\mu$  的数量级为  $10^{-18}$  厘米静电单位。通常就把  $10^{-18}$  厘米静电单位作为偶极矩  $\mu$  的单位，称为“德拜”，以 D 表示。例如  $\text{HCl}$  的偶极矩是 1.03 D， $\text{H}_2\text{O}$  的偶极矩是 1.85 D。它们都是强极性分子。偶极矩  $\mu = 0$  的分子，其  $d$  必等于 0，所以它是非极性分子。 $\text{CO}_2$ ， $\text{H}_2$  等分子的偶极矩  $\mu$  都是 0。一些物质的偶极矩列于表 4-13。

偶极矩  $\mu$  常被用来判断一个分子的空间结构，例如： $\text{NH}_3$  和  $\text{BCl}_3$  都是四原子分子。这类分子的空间结构一般有两种：平面三角形和三角锥形。实验测得这两个分子的偶极矩  $\mu$  分别为  $\mu_{\text{NH}_3} = 1.66 \text{ D}$  和  $\mu_{\text{BCl}_3} = 0$ 。即  $\text{NH}_3$  分子是极性分子而  $\text{BCl}_3$  是非极性分子，由此可断定  $\text{BCl}_3$  分子一定是平面三角形的构型而  $\text{NH}_3$  分子为三角锥形的构型。

偶极矩  $\mu$  虽可用实验方法测定，但偶极长  $d$  和偶极上电荷  $q$



表 4-13 一些物质的偶极矩(单位: 德拜 D)

H <sub>2</sub>	0	H <sub>2</sub> O	1.85
N <sub>2</sub>	0	HCl	1.03
BCl <sub>3</sub>	0	HBr	0.79
CO <sub>2</sub>	0	HI	0.38
Cs <sub>2</sub>	0	NH <sub>3</sub>	1.66
H <sub>2</sub> S	1.1	CO	0.12
SO <sub>2</sub>	1.6	HCN	2.1

却无法测定。有些书中有时也能列出一些偶极长  $d$  和偶极上电荷  $q$  的数据, 如 HCl 分子的偶极长  $d = 21 \text{ pm}$ , 偶极上的电荷  $q = 0.81 \times 10^{-10}$  静电单位。应当指出: 这些数据并非实验值而是在一定假设条件下的计算值。即: 若假定偶极上电荷  $q$  为一个电子电荷( $q = 4.8 \times 10^{-10}$  静电单位)时, 于是根据 HCl 的偶极矩  $\mu = 1.03 \text{ D}$ , 可得:

$$1.03 \times 10^{-18} = d \times 4.8 \times 10^{-2}$$

$$\therefore d = 0.21 \text{ \AA} = 21 \text{ pm}$$

另外若假定偶极长  $d$  为核间距离( $1.27 \text{ \AA}$ )时, 同样根据  $\mu = 1.03 \text{ D}$  可求得:

$$1.03 \times 10^{-18} = 1.27 \times 10^{-8} \times q$$

$$\therefore q = 0.81 \times 10^{-10} \text{ 静电单位。}$$

偶极矩是一个矢量, 既有数量又有方向性, 在化学上规定其方向是从正到负(物理学上恰好相反)。

由于极性分子的正、负电荷重心不重合, 因此分子中始终存在着一个正极和一个负极, 极性分子的这种固有的偶极叫做永久偶极。但是一个分子有没有极性或者极性的多少, 并不是固定不变的。非极性分子和极性分子中的正、负电荷重心在外电场的影响下会发生变化, 变化情况如图 4-51 所示。

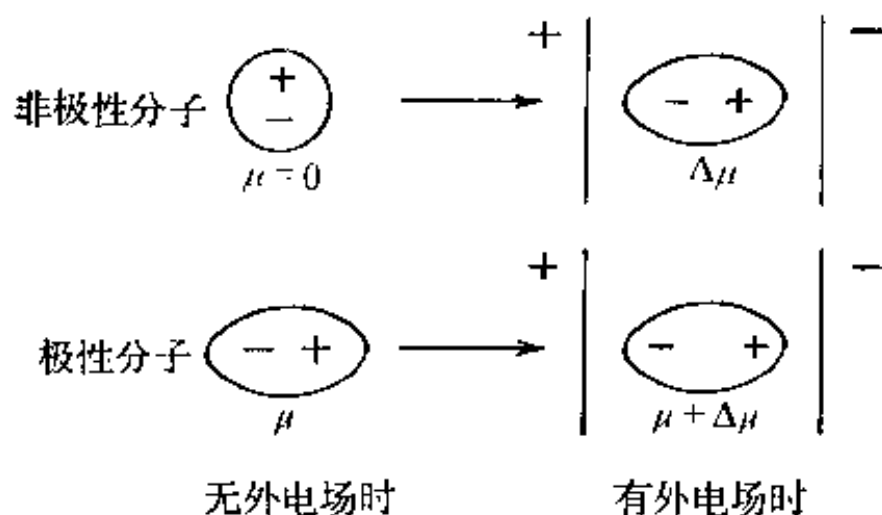


图 4-51 外电场对分子极性的影响示意图

从图 4-51 可见, 非极性分子在外电场的影响下可以变成具有一定偶极的极性分子, 而极性分子在外电场的影响下其偶极增大, 这种在外电场影响下所产生的偶极叫**诱导偶极**。其偶极矩叫**诱导偶极矩**, 通常用  $\Delta\mu$  表示。诱导偶极的大小同外界电场的强度成正比。当取消外电场时, 诱导偶极随即消失。分子越容易变形, 它在外电场影响下产生的诱导偶极也越大。

非极性分子中的正、负电荷重心在外电场的作用下, 固然可以发生变化而产生诱导偶极, 即使没有外电场存在, 正、负电荷重心也可能发生变化。这是因为分子内部的原子核和电子都在不停地运动着, 不断地改变它们的相对位置。在某一瞬间, 分子的正电荷重心和负电荷重心会发生不重合现象, 这时所产生的偶极叫做**瞬间偶极**, 其偶极矩叫**瞬间偶极矩**。瞬间偶极的大小同分子的变形性有关, 分子越大, 越容易变形, 瞬间偶极也越大。

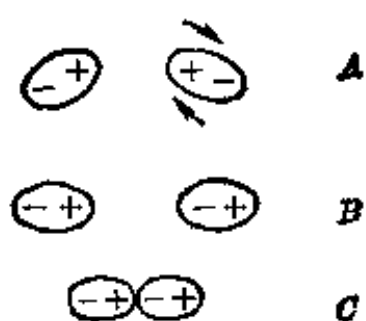
#### 4-2 分子间作用力(范德华力)

离子键、金属键和共价键, 这三大类型化学键都是原子间比较强的相互作用, 键能约为  $100\text{--}800\text{ kJ/mol}$ 。除了这种原子间较强的作用之外, 在分子之间还存在着一种较弱的相互作用, 其结合能

大约只有几个到几十个  $\text{kJ/mol}$ ，比化学键能约小一二个数量级。气体分子能凝聚成液体和固体，主要就靠这种分子间作用，因为范德华第一个提出这种相互作用，通常把分子间作用力叫做范德华力。分子间的范德华力是决定物质熔点、沸点、溶解度等物理化学性质的一个重要因素，对于范德华力本质的认识也是随着量子力学的出现而逐步深入的。

范德华力一般包括三个部分：

a) 取向力 取向力发生在极性分子和极性分子之间。由于极性分子具有偶极，而偶极是电性的，因此两个极性分子相互接近



时，同极相斥，异极相吸，使分子发生相对的转动。这就叫做取向。在已取向的偶极分子之间，由于静电引力将互相吸引，当接近到一定距离后，排斥和吸引会达到相对平衡，从而使体系能量达到最小值。这种靠永久偶极的相互作用力叫做取向力(图 4-52)。

图 4-52 两个极性分子相互作用的示意图

由于取向力的本质是静电引力，因此根据静电理论可以具体求出取向力的大小。取向力与下列因素有关：取向力与分子的偶极矩平方成正比，即分子的极性越大，取向力越大，取向力与绝对温度成反比，温度越高，取向力就越弱。此外，取向力与分子间距离的 7 次方成反比，即随分子间距离变大，取向力递减得非常之快。

b) 诱导力 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都存在诱导力。

非极性分子由于受到极性分子偶极电场的影响，可以使正、负电荷重心发生位移，从而产生诱导偶极。诱导偶极同极性分子的永久偶极间的作用力叫做诱导力。如图 4-53 所示。



图 4-53 极性分子和非极性分子相互作用示意图

同样,在极性分子和极性分子之间,除了取向力外,由于极性分子的相互影响,每个分子也会发生变形,产生诱导偶极,其结果是使极性分子的偶极矩增大,从而使分子之间出现了除取向力外的额外吸引力——诱导力。诱导力也会出现在离子和分子,以及离子和离子之间。

诱导力的本质是静电引力,因此根据静电理论可以定量求出诱导力的大小。诱导力和下列因素有关:

诱导力与极性分子偶极矩的平方成正比;诱导力与被诱导分子的变形性成正比,通常分子中各组成原子的半径越大,它在外来静电力作用下越容易变形;诱导力也与分子间距离的 7 次方成反比,因而随距离增大,诱导力减弱得很快;最后,诱导力与温度无关。

c) 色散力 非极性分子间也存在相互作用力。例如室温下苯是液体,碘、萘是固体。在低温下  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , 甚至稀有气体也能液化。此外,对于极性分子来说,由前两种力算出的分子间作用能也比实验值小得多,说明还存在第三种力,这种力必须根据近代量子力学原理才能正确理解它的来源和本质。由于从量子力学导出的这种力的理论公式与光色散公式相似,因此把这种力叫做色散力。任何一个分子,由于电子的运动和原子核的振动可以发生瞬间的相对位移,从而产生“瞬间偶极”。这种瞬间偶极也会诱导邻近的分子产生瞬间偶极,于是两个分子可以靠瞬间偶极相互吸引在一起。这种由于存在“瞬间偶极”而产生的相互作用力称为色散力。量子力学计算表明,色散力和下列因素有关:色散力和相互

作用分子的变形性有关,变形性越大,色散力越大;色散力和分子间距离的7次方成反比;此外,色散力和相互作用分子的电离势有关。

总之,分子间的范德华引力有下面的一些特点:

- (i) 它是永远存在于分子或原子间的一种作用力。
- (ii) 它是吸引力,其作用能大小只有每摩尔几个到几十个千焦。约比化学键能小一二个数量级。例如从晶态的氩表面分离氩原子所需要的能是  $7.87 \text{ kJ/mol}$ ,与此相反,从  $\text{Cl}_2$  分子中解离出 Cl 原子则需要  $239.3 \text{ kJ/mol}$ 。
- (iii) 与共价键不同,范德华引力一般没有方向性和饱和性。
- (iv) 范德华引力的作用范围约只有几个 pm
- (v) 范德华力有三种。静电力和诱导力只存在于极性分子间,色散力则存在于任何分子(极性和非极性)之间,而且对大多数分子来说(除  $\text{H}_2\text{O}$  分子外)色散力却是主要的。表 4-14 列出一些分子的三种分子间作用能的分配。

表 4-14 分子间作用能的分配( $\text{kJ/mol}$ )

分 子	取向力	诱导力	色散力	总 和
Ar	0.000	0.000	8.49	8.49
CO	0.0029	0.0034	8.74	8.75
HI	0.025	0.1130	25.86	25.93
HBr	0.686	0.502	21.92	23.09
HCl	3.305	1.004	16.82	21.13
$\text{NH}_3$	13.31	1.548	14.94	29.58
$\text{H}_2\text{O}$	36.38	1.929	8.993	47.28

### 4.3 离子的极化

分子间范德华力的概念可以推广于离子体系,因为离子之间

除了起主要作用的静电引力之外,也还可能会有其他的作用力,例如诱导力和色散力。此外,有些复杂离子具有不对称结构,例如 $\text{OH}^-$ 和 $\text{CN}^-$ 等离子,在这些离子内部必然存在着偶极,因此在这些复杂离子和其他离子之间也还会有取向力。

离子间除了静电引力外,诱导力起着很重要的作用,因为阳离子具有多余的正电荷,一般半径较小,而且在外壳上缺少电子,它对相邻的阴离子会起诱导作用,这种作用通常称做离子的极化作用;阴离子半径一般较大,在外壳上有较多的电子容易变形,在被诱导过程中能产生临时的诱导偶极。这种性质通常称为离子的变形性。阴离子中产生的诱导偶极又会反过来诱导阳离子,阳离子如果是易变形的话(18 电子层、 $18+2$  电子层或不饱和电子层半径大的离子),阳离子中也会产生偶极,这样使阳离子和阴离子之间发生了额外的吸引力。当两个离子更靠近时,甚至有可能使两个离子的电子云互相重叠起来,趋向于生成极性较小的键。换句话说,有可能使两个离子结合成共价极性分子(图 4-54)。从这个观点也可以看出,离子键和共价键之间并没有严格的界限,在两者之间有一系列过渡。因此极性键可以看成是离子键向共价键过渡的一种形式(如图 4-55 所示)。

对于阳离子来说,极化作用应占主要地位,而对阴离子来说,变形性应占主要地位,下面分别作一些讨论。

### (1) 离子的极化作用

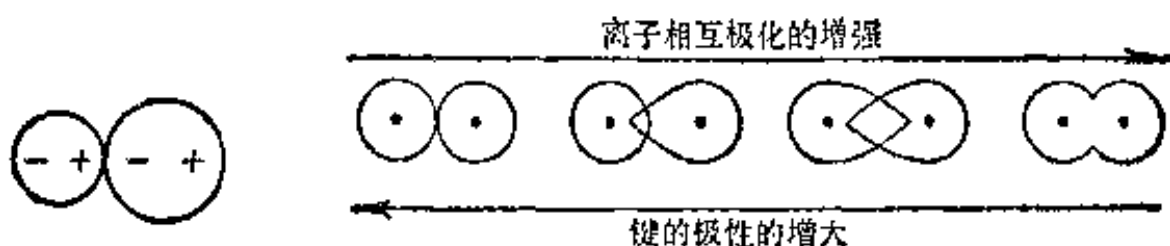
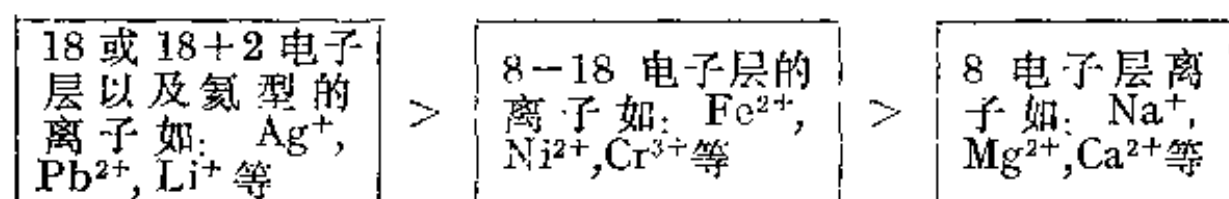


图 4-54 离子的相互极化

图 4-55 由离子键向共价键的过渡

a) 电荷高的阳离子有强的极化作用

b) 对于不同电子层结构的阳离子来说, 它们的极化作用大小如下:



这是因为 18 电子层的离子, 其最外电子层中的  $d$  电子对原子核有较小的屏蔽作用的缘故。

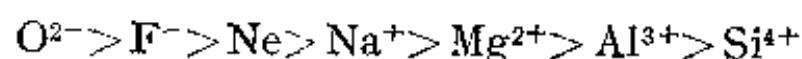
c) 电子层相似电荷相等时, 半径小的离子有较强的极化作用。例如极化作用大小次序:  $\text{Mg}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ ;  $\text{Al}^{3+} > \text{La}^{3+}$ ;  $\text{F}^- > \text{Cl}^-$  等等。

d) 复杂阴离子的极化作用通常是较小的, 但电荷高的复杂阴离子也是有一定极化作用的, 如  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$ 。

## (2) 离子的变形性

a) 18 电子层和不规则电子层的离子, 其变形性比相近半径的惰气型离子大得多 (指阳离子)。例如变形性大小次序:  $\text{Ag}^+ > \text{K}^+$ ;  $\text{Hg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$  等等。

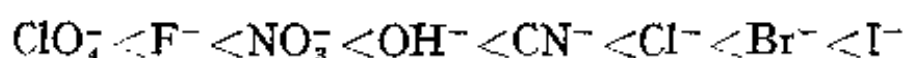
b) 对于结构相同的离子来说, 正电荷越高的阳离子变形性越小, 例如下列离子的变形顺序是:



c) 对于电子层结构相同的离子来说, 电子层数越多 (或半径越大), 变形性越大, 例如



d) 复杂阴离子的变形性通常不大, 而且复杂阴离子中心原子氧化数越高, 变形性越小。例如常见的一些复杂阴离子和简单阴离子的变形性对比如下:



从上面几点可以归纳如下：最容易变形的离子是体积大的阴离子和 18 电子层或不规则电子层的少电荷阳离子（如  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  等）。最不容易变形的离子是半径小电荷高的惰气型阳离子，如  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  等。

### (3) 相互极化作用(或附加极化作用)

由于阴离子的极化作用一般不显著，阳离子的变形性又较小，所以通常考虑离子间相互作用时，一般总是考虑阳离子对阴离子的极化作用。但是当阳离子也容易变形时，往往会引起两种离子之间相互的附加极化效应，这就加大了离子间引力，因而会影响到由离子间引力所决定的许多化合物的性质。

a) 18 电子层的阳离子容易变形，容易引起相互的附加极化作用。

b) 在周期系的同族中，自上而下，18 电子层离子的附加极化作用递增，这就加强了这类离子同阴离子的总极化作用。例如在锌，镉，汞的碘化物中总极化作用按  $\text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Hg}^{2+}$  的顺序加强，这就解释了这些化合物的性质为什么有如下变化的原因。

性 质	$\text{ZnI}_2$	$\text{CdI}_2$	$\text{HgI}_2$
颜 色	无 色	黄 绿	红色( $\alpha$ 型)
在水中的溶解度, (克/1000克水)	432(298K)	86.2(298K)	难 溶

c) 在一种含有 18 电子层阳离子的化合物中，阴离子的变形性越大，相互极化作用越强。例如  $\text{CuCl}_2$  浅绿色， $\text{CuBr}_2$  深棕色（颜色加深表示极化加强）， $\text{CuI}_2$  不存在（强烈极化发生氧化还原反应）。又例如  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  和  $\text{AgI}$  化合物，颜色逐次加深，在水中的溶解度逐次变小，等等。



#### (4) 离子极化学说在结晶化学中的应用

离子极化观点，把一切化学结合首先看成是离子的结合，然后从离子的电荷、半径和构型的特点出发，来判断阳离子和阴离子之间的相互作用，借以说明部分化合物的性质。下面我们只举离子极化观点在解释离子型化合物的晶体构型方面的应用，来说明离子极化观点在无机化学中的实际意义。

在本章表 4-4 中介绍了离子半径比和晶体构型的关系。但表中所列数据关系是有条件的，即只有在阴阳离子没有强烈的相互极化作用时，表 4-4 数据关系才是正确的。如果阴阳离子间有强烈的相互极化，晶体构型便会偏离表 4-4 中的一般规律。例如 AgCl, AgBr 和 AgI，按离子半径的理论计算，它们的晶体都应该是 NaCl 晶格(配位数 6)，但是 AgI 却由于离子间很强的相互极化，离子互相强烈靠近，向较小的配位数方向变化，以至存在为 ZnS 晶格(配位数 4)。表 4-15 从数据上说明了这个问题。

离子极化学说在无机化学中有多方面的应用，它是离子键理论的重要补充。但是由于在无机化合物中，离子型的化合物毕竟只是一部分，所以在应用这个观点时，应注意这个观点的局限性。

表 4-15 卤化银的晶格类型

	AgCl	AgBr	AgI
理论核间距(pm)	126 + 181 = 307	126 + 195 = 321	126 + 216 = 342
实测核间距(pm)	277	288	281
变形靠近值(pm)	30	33	61
理论 $R^+/R^-$	69.5	68	58
理论晶体构型	NaCl	NaCl	NaCl
实际晶体构型	NaCl	NaCl	ZnS
配位数	6	6	4

#### 4-4 氢键

我们知道,水的一些物理性质有些反常现象,例如水的比热特别大;水的密度在 277.3 K 最大;水的沸点比氧族同类氢化物的沸点高等。为什么水有这些奇异的性质呢?显然这与水分子的缔合现象有关,人们为了说明分子缔合的原因,提出了氢键学说。下面就氢键的形成、氢键的特点及氢键对物质性质的影响简述如下:

##### (1) 氢键的形成

水的物理性质反常现象,说明水分子之间有一种作用力,能使简单的水分子聚合为缔合分子,而分子缔合的主要原因是由于水分子间形成了氢键。我们知道,水分子是强极性分子,氧的电负性(3.44)比氢的电负性(2.2)大得多,因此在水分子中 O—H 键的共用电子对强烈偏向于氧原子一边,因而氢原子带了部分的正电荷、氧原子带了部分的负电荷。同时由于氢原子核外只有一个电子,其电子云偏移氧原子的结果,使它几乎成为赤裸的质子。这个半径很小,又带正电性的氢原子与另一个水分子中含有孤电子对并带部分负电荷的氧原子充分靠近产生吸引力,这种吸引力就叫氢键(如图 4-56 所示)。

氢键通常可用  $X-H\cdots Y$  表示。X 和 Y 代表 F, O, N 等电负性大,而且原子半径较小的原子。X 和 Y 可以是两种相同的元素(如  $O-H\cdots O$ ,  $F-H\cdots F$  等),也可以是两种不同元素(如  $N-H\cdots$

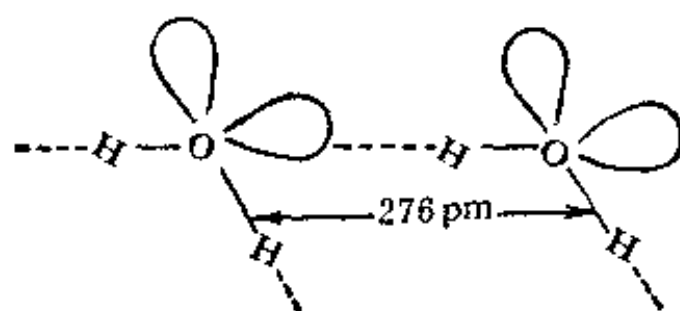


图 4-56 水分子间的氢键

O 等)。

氢键的强度可以用键能来表示,表 4-16 列出一些常见氢键的键能和键长。

氢键的键能是指  $X-H\cdots Y-R$  分解成  $X-H$  和  $Y-R$  所需的能量。而氢键的键长是指在  $X-H\cdots Y$  中,由 X 原子中心到 Y 原子中心的距离。

表 4-16 氢键的键能和键长

氢 键	键能(kJ/mol)	键长(pm)	化合物
$F-H\cdots F$	28.0	255	$(HF)_n$
$O-H\cdots O$	18.8	276	冰
$N-H\cdots F$	20.9	266	$NH_4F$
$N-H\cdots O$	—	286	$CH_2CONH_2$
$N-H\cdots N$	5.4	358	$NH_3$

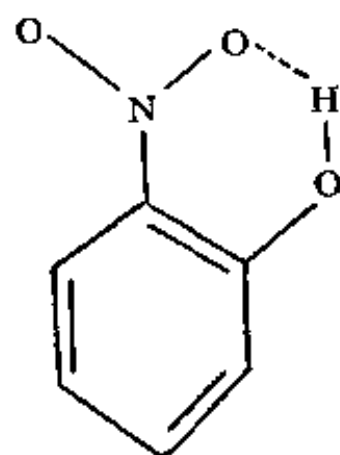


图 4-57 邻-硝基苯酚  
分子内氢键

除了分子间的氢键外,某些物质的分子也可以形成分子内氢键,例如邻硝基苯酚分子中便可形成一个分子内氢键(如图 4-57 所示)。

一般分子形成氢键必须具备两个基本条件:

a) 分子中必须有一个与电负性很强的元素形成强极性键的氢原子。因为氢原子的特点是原子半径小,结构简单,核外只有一个电子,无内层电子,这个原子与电负性大的元素形成共价键后,电子对强烈偏向电负性大的元素一边,使氢几乎成为赤裸的质子,它呈现相当强的正电性,因此它易与另一分子中电负性大的元素接近,并产生静电吸引作用,从而形成氢键。

有一个电子,无内层电子,这个原子与电负性大的元素形成共价键后,电子对强烈偏向电负性大的元素一边,使氢几乎成为赤裸的质子,它呈现相当强的正电性,因此它易与另一分子中电负性大的元素接近,并产生静电吸引作用,从而形成氢键。

b) 分子中必须有带孤电子对, 电负性大、而且原子半径小的元素(如 F, O, N 等)。因为氢键有方向性, 一般在可能的范围内, 氢键的方向要与 Y 中孤电子对的对称轴相一致, 这样可使 Y 原子中负电荷分布得最多的部分最接近于氢原子。只有那些电负性大、原子半径小的元素才能形成氢键。

## (2) 氢键的特点

### a) 氢键具有方向性

氢键的方向性是指 Y 原子与 X—H 形成氢键时, 在尽可能的范围内要使氢键的方向与 X—H 键轴在同一个方向, 即使 X—H...Y 在同一直线上。因为这样成键, 可使 X 与 Y 的距离最远, 两原子电子云之间的斥力最小, 因而形成的氢键愈强、体系愈稳定。

### b) 氢键具有饱和性

氢键的饱和性是指每一个 X—H 只能与一个 Y 原子形成氢键。由于氢原子的半径比 X 和 Y 的原子半径小很多, 当 X—H 与一个 Y 原子形成氢键 X—H...Y 后, 如果再有一个极性分子的 Y 原子靠近它们, 则这个原子的电子云受 X—H...Y 上的 X、Y 原子电子云的排斥力, 比受带正电性的 H 的吸引力大, 因此, X—H...Y 上的这个氢原子不可能与第二个 Y 原子再形成第二个氢键。

### c) 氢键强弱与元素电负性有关

氢键的强弱与 X、Y 的电负性大小有关, 它们的电负性越大, 则氢键越强。此外氢键的强弱也与 X、Y 的原子半径大小有关。例如: F 原子的电负性最大, 半径又小, 形成的氢键最强。Cl 原子的电负性虽大, 但原子半径较大因而形成的氢键很弱。C 原子的电负性较小, 一般不易形成氢键。根据元素电负性大小, 形成氢键的强弱次序如下:



### d) 氢键的本性

关于氢键本质的讨论，直至目前尚没有统一的认识。一般认为氢键主要是静电作用力。但又不能认为氢键完全是由静电作用力产生的，因为氢键有方向性和饱和性，这是静电作用的观点不能解释的。那么，氢键是否属于共价键呢？氢键也不同于共价键，因为从量子力学观点看，氢原子只有一个成单电子，它与一个电负性大的原子形成一个共价键后，就不能再与其它原子形成新的共价键。另外，从键能看，氢键的键能比共价键的键能小得多。例如：在水分子中， $\text{O}-\text{H}$  键的键能为  $462.8 \text{ kJ/mol}$ ，而在  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  中氢键的键能为  $18.8 \text{ kJ/mol}$ 。由于氢键的键能与分子间作用力较为接近，因此有人认为氢键属于分子间力范畴。因为氢键有方向性，这又是有别与分子间力的，故可把氢键看作为是有方向性

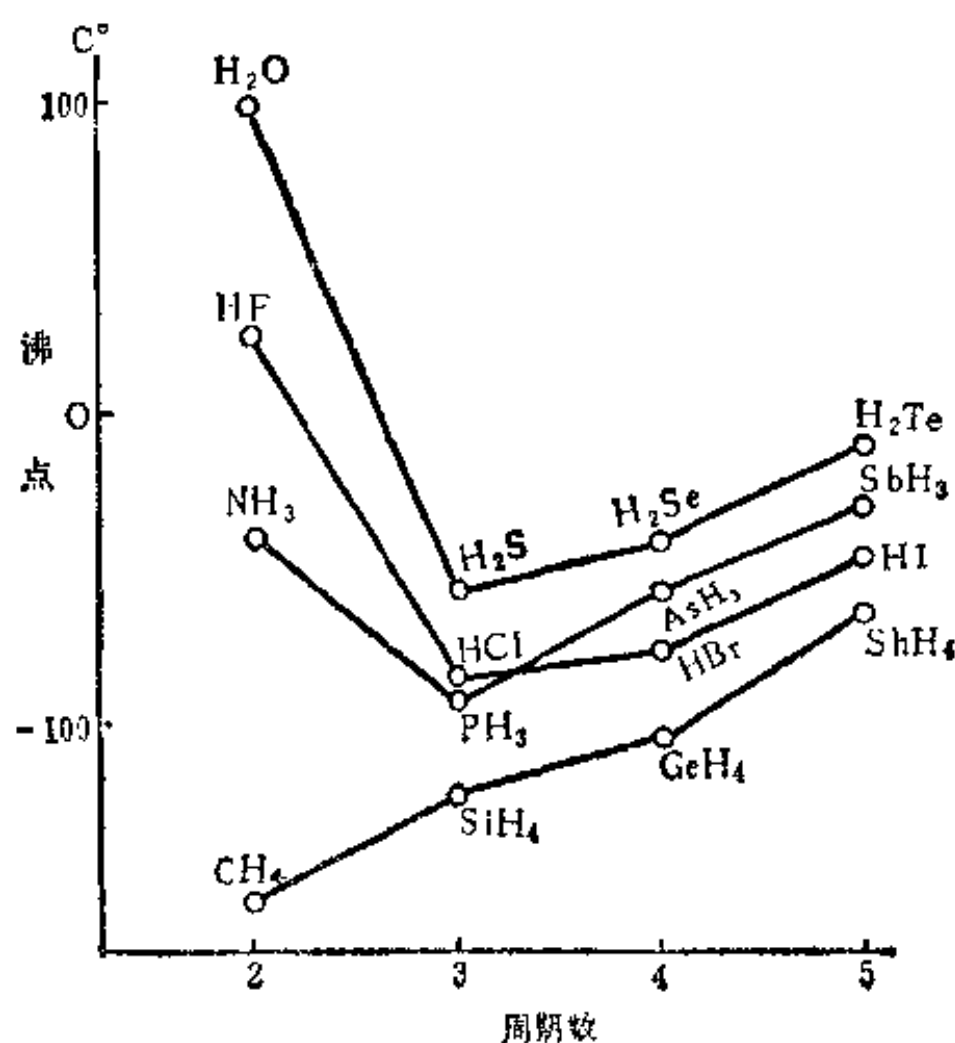


图 4-58 氢化物的沸点

的分子间力。

### (3) 氢键对化合物性质的影响

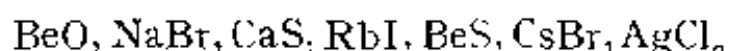
分子间形成氢键时,使分子间产生了较强的结合力,因而使化合物的沸点和熔点显著升高(如图 4-58),这是由于要使液体气化或使固体熔化,必须给予额外的能量去破坏分子间的氢键。

从图 4-58 可看出,在分子间没有氢键形成的情况下(如第四主族元素的氢化物),化合物的沸点随分子量的增加而升高,这是由于随分子量的增大,分子间力(主要是色散力)依次增大。但在分子间有较强的氢键时(如  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ),化合物的沸点和熔点与同族同类化合物相比则显著升高。

## 习 题

1. 试用离子键理论说明由金属钾和单质氯反应,形成氯化钾的过程? 如何理解离子键没有方向性和饱和性?

2. 试根据晶体的构型与半径比的关系,判断下列 AB 型离子化合物的晶体构型:



3. 试从电负性数据,计算下列化合物中单键的离子性百分数各为多少? 并判断哪些是离子型化合物? 哪些是共价型化合物?



4. 如何理解共价键具有方向性和饱和性?

5. 根据价键法写出下列分子的结构式:

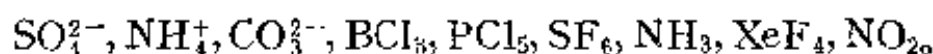


6.  $\text{BF}_3$  是平面三角形的几何构型,但  $\text{NF}_3$  却是三角锥形的几何构型,试用杂化轨道理论加以说明。

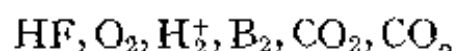
7. 试用杂化轨道理论说明  $\text{PCl}_3$  (键角  $101^\circ$ )、 $\text{COCl}_2$  (键角  $120^\circ$ )、 $\text{NH}_3$  (键角  $107^\circ$ )、 $\text{SiCl}_4$  (键角  $109.5^\circ$ ) 分子的中心原子的杂化类型及成键情况?

8. 试用价层电子对互斥理论,判断下列分子或离子的空间构型。并说

明原因。



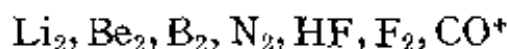
9. 画出下列物质的分子结构图。并指出分子中存在何种类型的化学键?



10. 什么叫化学键? 试比较离子键、共价键、金属键有哪些不同特点?

11. 试用价键法和分子轨道法说明  $\text{O}_2$  和  $\text{F}_2$  分子的结构。这两种方法有何区别?

12. 今有下列双原子分子或离子



① 写出它们的分子轨道式。

② 计算它们的键级、判断其中哪个最稳定? 哪个最不稳定?

③ 判断哪些分子或离子是顺磁性, 哪些是反磁性?

13. 写出  $\text{O}_2, \text{O}_2^+, \text{O}_2^-$  分子或离子的分子轨道式。并比较它们的稳定性?

14. 已知  $\text{NO}_2, \text{CO}_2, \text{SO}_2$  分子其键角分别为  $132^\circ, 180^\circ, 120^\circ$ , 判断它们的中心原子轨道的杂化类型?

15. 试用能带理论说明  $\text{Cu}$  和  $\text{Mg}$  为什么是导体?

16. 金属导体、半导体、绝缘体的能带结构有何区别?

17. 简单说明  $\sigma$  键和  $\pi$  键的主要特征是什么?

18. 试比较如下两列化合物中正离子的极化能力的大小:

①  $\text{ZnCl}_2, \text{FeCl}_2, \text{CaCl}_2, \text{KCl}_。$

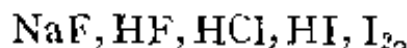
②  $\text{SiCl}_4, \text{AlCl}_3, \text{PCl}_5, \text{MgCl}_2, \text{NaCl}_。$

19. 试用离子极化的观点, 解释下列现象:

①  $\text{AgF}$  易溶于水,  $\text{AgCl}, \text{AgBr}, \text{AgI}$  难溶于水。而且溶解度由  $\text{AgF}$  到  $\text{AgI}$  依次减小。

②  $\text{AgCl}, \text{AgBr}, \text{AgI}$  的颜色依次加深。

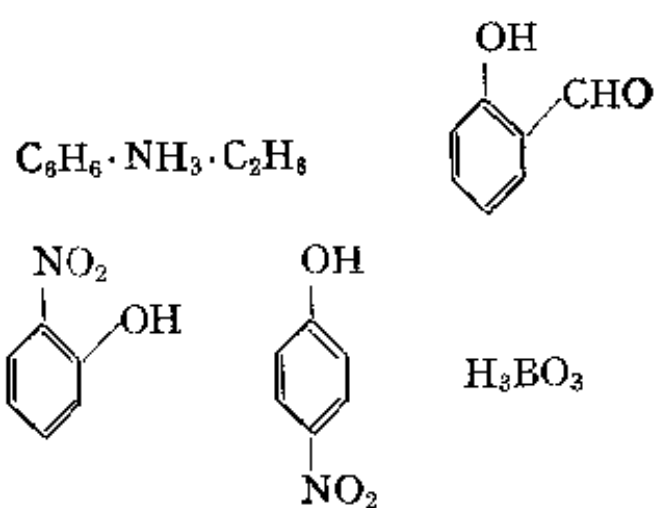
20. 试比较下列物质中键的极性的。



21. 何谓氢键? 氢键对化合物性质有何影响?

22. 下列化合物中哪些存在氢键? 并指出它们是分子间氢键还是分子

内氢键?



23. 判断下列各组分子之间存在着什么形式的分子间作用力?

① 苯和  $\text{CCl}_4$ ; ② 氨和水; ③  $\text{CO}_2$  气体; ④  $\text{HBr}$  气体; ⑤ 甲醇和水。

24. 试判断  $\text{Si}$  和  $\text{I}_2$  晶体哪个熔点较高, 为什么?



## 第五章 氢、氧和稀有气体

### § 5-1 氢

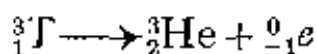
#### 1-1 氢在自然界中的分布

氢是太阳大气的主要组成部分,以原子百分数计,它占 81.75%,它是太阳发生热核反应的主要原料,是人们赖以生存的最大能量来源。

氢在地球的地壳外层的三界(大气、水和岩石)里以原子百分数计,占 17%,以质量百分数计只约占 1%。虽然存在量少,但分布很广。氢主要以化合状态存在于各种化合物,如水、有机物和生物体中。仅在天然气和煤矿气中有少量单质氢存在。

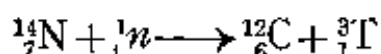
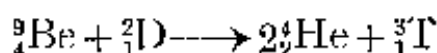
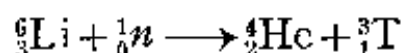
元素氢有三种同位素:  ${}^1_1\text{H}^*$  氕(音撇,符号 H),  ${}^2_1\text{H}$  氘(音刀,符号 D)和  ${}^3_1\text{H}$  氚(音川,符号 T)。它们的原子的原子核内虽都只含有 1 个质子,但同时分别含有 0、1 和 2 个中子,三者因此在质量上差别较大,超过了其它任何元素的同位素之间的质量差别,导致它们的单质(如  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ )在物理性质(如相变热、蒸气压等)方面差别比较显著,在化学性质方面则因核外均含 1 个电子而基本相同,不过在化学反应速度和化学平衡上可能仍有些差别。

由于自然界中普通氢内含有 99.9844% 氕和 0.0156% 氘(以原子数计),所以普通氢基本上显示同位素氕的性质。氚是一种不稳定的放射性同位素(半衰期为 12.26 年):



\* 元素符号的左上角是质量数,左下角是核电荷数。

在  $10^{16}$  个氢原子中只含有 1 个氚原子。通常只在核反应中才能得到它, 例如:



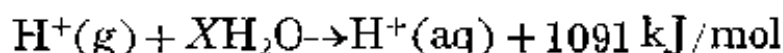
## 1-2 氢的成键特征

氢原子的价电子层构型为  $1s^1$ , 电负性为 2.2。因此, 当它同其它元素的原子化合时, 将表现出如下的成键情况:

(1) 失去价电子: 当氢原子同电负性特别大的非金属元素原子化合时, 它将失去一个唯一的价电子, 变成  $\text{H}^+$  离子即质子或氢核:



由于  $\text{H}^+$  离子半径 ( $\sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ pm}$ ) 比 H 原子半径 (53 pm) 小得多, 使得  $\text{H}^+$  离子具有相当强的电场, 因而, 除了气态的质子流以外,  $\text{H}^+$  离子的强极化作用将使它易同其它原子或分子结合在一起。例如, 在水溶液中,  $\text{H}^+$  离子将同水分子结合成水合  $\text{H}^+$  离子:



(2) 获得一个电子: 当氢原子同电负性很小的活泼金属元素原子化合时, 它将获得一个电子呈 He 的  $1s^2$  构型, 变成  $\text{H}^-$  离子。这个离子因有较大的半径 (208 pm), 仅存在于离子型氢化物的晶体中, 不能形成水合离子。

(3) 形成一个电子对键: 当氢原子同电负性不太大的非金属元素原子化合时, 将共用电子对

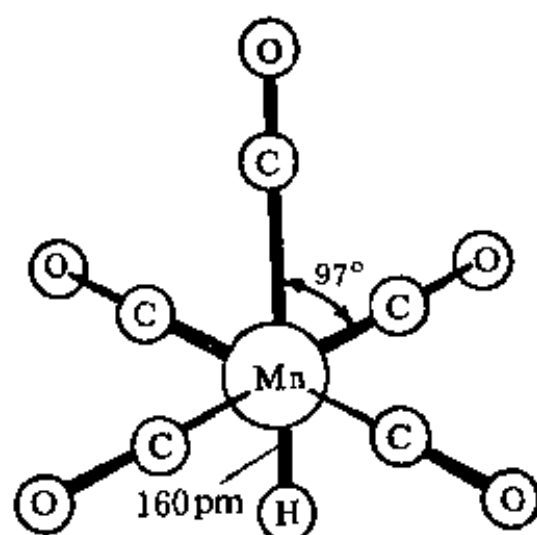


图 5-1  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  分子的立体结构。Mn—H 间距离大约等于正常共价半径之和。

而形成共价单键。这种化学键除  $H-H$  键系非极性外, 其余皆为极性共价键。虽然与大多数金属不能形成简单的共价型氢化物, 但是在许多络合物中含有  $M-H$  键是肯定的, 例如  $HMn(CO)_4$ ;

(4) 独特的键型:

(a) 氢原子可以间充到许多过渡金属晶格的空隙中, 形成一类非整比化合物, 一般称之为金属型或过渡型氢化物, 例如  $LaH_{2.87}$  等。

(b) 氢桥键。例如在缺电子化合物  $B_2H_6$  和某些过渡金属络合物如  $H[Cr(CO)_5]_2$  中均存在氢桥键。

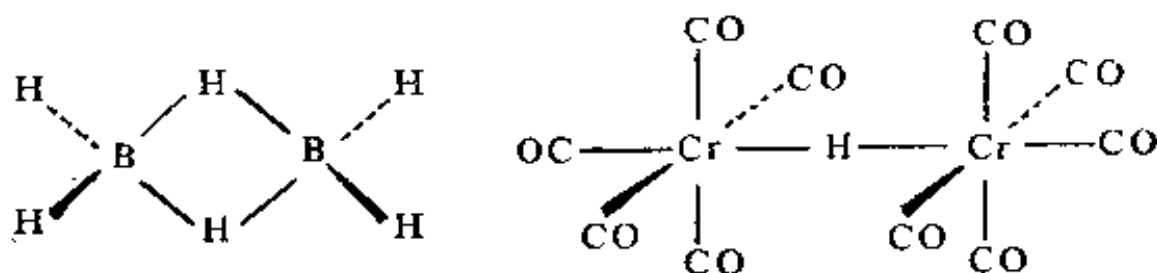


图 5-2  $B_2H_6$  和  $H[Cr(CO)_5]_2$  的立体结构

(虚线表示在后部, 粗线表示在前部)。

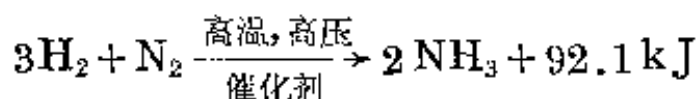
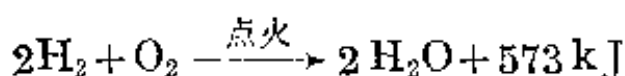
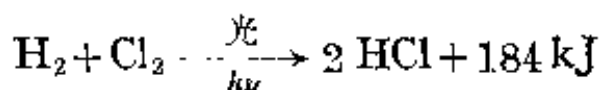
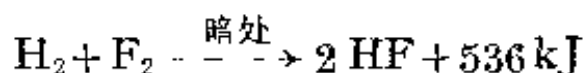
(c) 氢键。在含有强极性键的共价氢化物中, 具有强正电场的氢原子可以吸引邻近的高电负性原子上的孤电子对而形成分子间或分子内氢键。关于氢键的问题, 已在第四章中讨论过, 这里不再赘述。

### 1.3 氢的性质和用途

#### (1) 单质氢

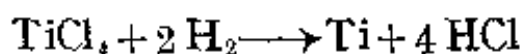
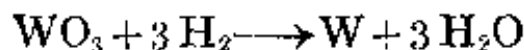
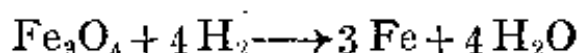
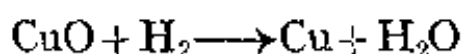
单质氢是双原子分子。不论用价键法, 还是用分子轨道法来处理  $H_2$  分子的结构, 均取得满意的结果, 这已在上一章中述及。其键能为  $432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 即氢分子很难分解, 这决定了氢分子在常温下的化学稳定性, 也就是说要使氢分子与别的物质起反应, 必须使之处于高温的条件下或以别的形式能量来激发, 只有少数例

外,如与气态氟的反应。



上述这些反应是工业合成盐酸、氢氧焰切割和焊接、合成氨的基础。

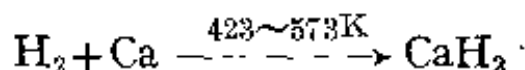
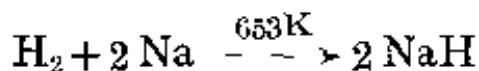
此外,在高温下,氢也可还原许多金属氧化物或金属卤化物。例如:



这类氢的还原反应多用来制备纯金属。

在合适的温度、压力、催化剂的条件下,  $\text{H}_2$  可与  $\text{CO}$  反应而合成得一系列有机化合物, 如甲醇、烃类等, 也可以使不饱和碳氢化合物加氢而得饱和碳氢化合物。这构成了有机合成工业的一部分。

氢气同活泼金属的作用也需在高温下进行, 例如:



这是制备离子型氢化物的基本方法。

从电子得失观点来观察  $\text{H}_2$  的化学性质和化学反应, 无疑  $\text{H}_2$

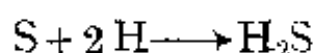
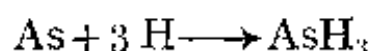
的化学性质以还原性为其特征，氢的许多用途也都基于  $\text{H}_2$  的还原性。

单质氢的物理性质，大家是比较熟悉的。在常温下，它是无色，无臭的气体。沸点为 20.28 K。在所有气体中，其密度最小 (0.08987 g/l)，可用来充填气球。氢气的临界温度低，仅次于氮，很难液化。液态氢可把除氮外的其它气体都转变成固体。氢气在水中的溶解度很小，273 K 时 1 体积水仅能溶解 0.02 体积的氢。氢能被某些金属(如铂、钯等)吸附而活化。氢有最快的扩散速度。

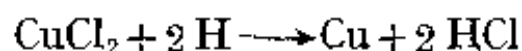
## (2) 原子氢

将氢分子加热，特别是通过电弧或者进行低压放电，皆可得到原子氢。所得之原子氢仅能存在半秒钟；随后，便重新结合成分子氢，并放出大量的热。若将原子氢气流通向金属表面，则原子氢结合成分子氢的反应热足以产生高达 4273 K 的温度，这就是常说的原子氢焰。这样高的温度，可以用来焊接高熔点金属。

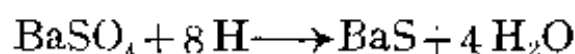
相对于分子氢来说，原子氢是一种强还原剂。它能同锗、锡、砷、锑、硫等直接作用生成相应的氢化物。例如：



它还能把某些金属氧化物或氯化物迅速还原成金属，例如：



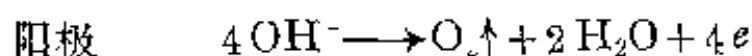
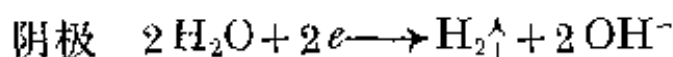
它甚至能还原某些含氧酸盐，例如：



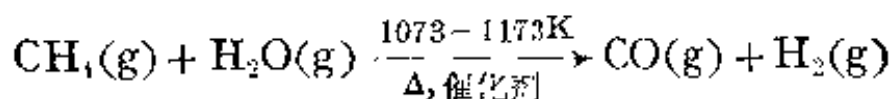
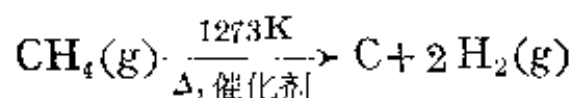
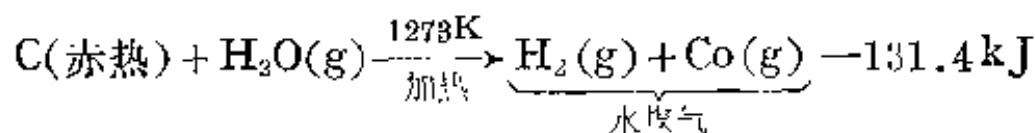
## 1-4 氢的制备

在实验室里，常利用稀酸与锌或铁这类中等活泼的金属作用或水的电解来制备氢气的。虽然还有一些其它的化合物如活泼金属(Na)、氢化物( $\text{CaH}_2$ )可与水作用来产生  $\text{H}_2$ ，但并没有制备的实际意义。用金属锌与酸作用所制得的氢气没有电解法来得纯，因

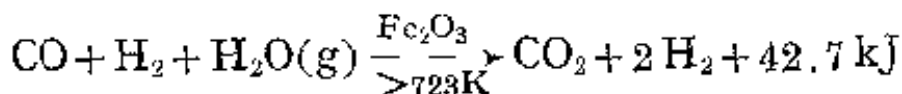
为锌中所含的非金属锌化物如  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ ,  $\text{ZnS}$  等同样与酸反应而生成  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  等气体混杂在氢气中, 要经过纯化后才能得到纯净的氢气。在水的电解法中, 电解液用的是 25%  $\text{NaOH}$  或  $\text{KOH}$  溶液; 在电解浓食盐水溶液制苛性钠( $\text{NaOH}$ )的工业生产中,  $\text{H}_2$  是一种副产品。电极反应如下:



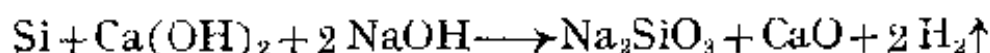
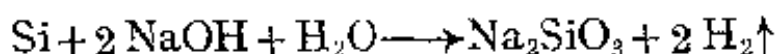
在工业上, 主要利用碳还原水蒸气以及烃类的热裂解或水蒸气转化法来获得氢气, 反应如下:



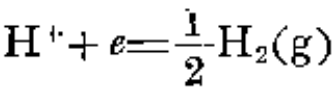
水煤气可用作工业燃料, 在用作燃料时就不必分离  $\text{H}_2$  与  $\text{CO}$ , 但为了制备  $\text{H}_2$ , 就必须分出  $\text{CO}$ 。可以将水煤气连同水蒸气一起通过红热的氧化铁催化剂,  $\text{CO}$  转变成  $\text{CO}_2$ , 然后在 20 atm 下用水洗涤  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的混合气体, 使  $\text{CO}_2$  溶于水而分离出  $\text{H}_2$ 。



在野外工作时, 可利用硅等两性金属与碱液的反应来制备氢气, 如欲制取  $1\text{m}^3\text{H}_2$  只需消耗 0.63 kg Si, 比酸法消耗金属量少, 且所需碱液的浓度不高, 较酸携带方便, 所以此法特别适用于野外需要。也有用含硅百分比高的硅铁粉末与干燥  $\text{Ca(OH)}_2$  和  $\text{NaOH}$  的混合物经点火闷烧而剧烈放出  $\text{H}_2$ 。反应式如下:



综上所述，除烃类热解法外，其它以酸、碱、水为原料的方法里，无一不是使其中的+1 氧化态的氢获得电子而变成氢气：



关键问题是选择合适的还原剂和适宜的反应条件。所涉及到的还原剂有 Zn, Si, C, CH<sub>4</sub> 电流等。

### 1-5 氢化物

氢同其它元素形成的二元化合物，叫做氢化物。除稀有气体外，其它所有元素几乎都能同氢结合成氢化物。根据元素电负性的不同，可以生成不同类型的氢化物，计有：离子型或类盐型氢化物；分子型或共价型氢化物；金属型或过渡型氢化物。

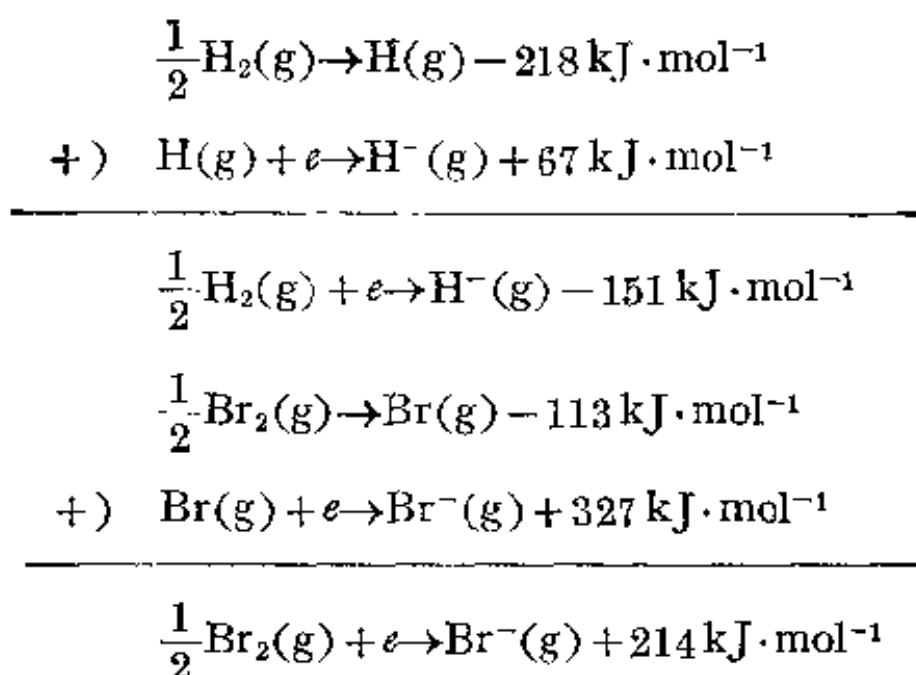
将各类氢化物在周期系中的分布情况列于表 5-1 中。

表 5-1 氢化物的类型

Li	Be											B	C	N	O	F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
离子型																
氢化物		金属型氢化物										分子型				
												氢化物				

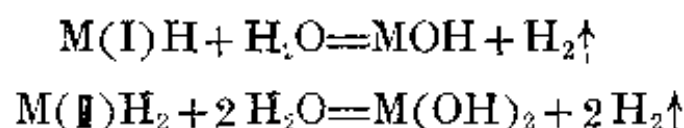
#### (1) 离子型氢化物

当氢同电负性值很小的碱金属和碱土金属(钙、锶、钡)直接化合时，它倾向于获得一个电子，变成 H<sup>-</sup> 离子。氢的这种性质颇类似于卤素。但是，H<sub>2</sub> 变成 H<sup>-</sup> 离子的倾向远比卤素分子 X<sub>2</sub> 变成卤素离子 X<sup>-</sup> 为小。这可以从下列反应的反应热看出：



鉴于由  $\text{H}_2$  变成  $\text{H}^{-}$  离子的过程是强烈吸热的, 所以氢只能同碱金属和碱土金属并在较高温度下作用才能生成含有  $\text{H}^{-}$  离子的氢化物。

对这类氢化物的晶体结构研究表明:  $\text{M}(\text{I})\text{H}$  型具有  $\text{NaCl}$  晶格,  $\text{M}(\text{II})\text{H}_2$  型具有三方晶系的结构; 占据晶格结点上的质点中有  $\text{H}^{-}$  离子。故名离子型或类盐型氢化物。既然如此, 这类氢化物必然具有离子型化合物的共性。它们都是白色盐状晶体常因含少量金属而显灰色。除  $\text{LiH}$  和  $\text{BaH}_2$  具有较高的熔点 ( $953 \text{ K}$  和  $1473 \text{ K}$ ) 外, 其它都在熔化前就分解为单质。它们能溶于熔融的碱金属卤化物中并在进行电解时, 可在阳极放出氢气 ( $\text{H}^{-} = \frac{1}{2}\text{H}_2 + e$ ) 例如  $\text{CaH}_2$  在  $\text{LiCl} + \text{KCl}$  体系中于  $360^\circ\text{C}$  时的电解。离子型氢化物强烈地被水所分解:

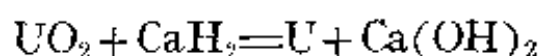
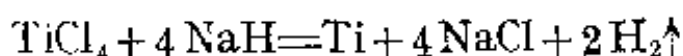


反应的实质是  $\text{H}^{-} + \text{H}^{+} = \text{H}_2\uparrow$ 。

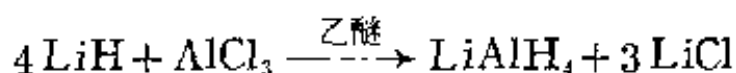
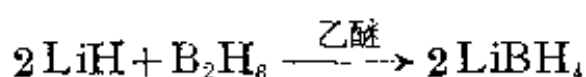
离子型氢化物是良好的强还原剂, 在高温下可还原金属氯化



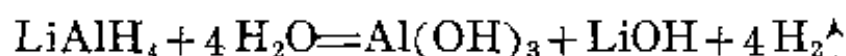
物、氧化物和含氧酸盐,例如:



离子型氢化物的又一特性是它们在非水极性溶剂中能同一些缺电子化合物\*结合成复合氢化物,例如:



类似的复合氢化物还有很多,它们被广泛用于无机和有机合成中作还原剂和负氢离子的来源。或在野外用作生氢剂,十分方便但价格昂贵。



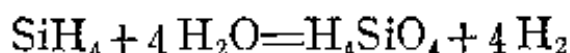
## (2) 分子型氢化物

当氢同 *p* 区元素单质(稀有气体以及铟、铊除外)结合时,由于元素间电负性的差值不大因而通过共用电子对形成共价键。这类氢化物的晶体属分子型晶体,故名分子型或共价型氢化物。显然,这类氢化物具有分子型化合物熔沸点低的共同特性,在通常条件下多为气体。

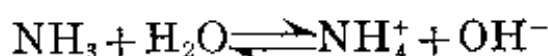
与离子型氢化物都有强还原性和强碱性不同,由于分子型氢化物中元素氢的氧化态虽也有显-1的,但多显+1,且共价键的极性差别较大,所以它们的化学行为比较复杂。例如,它们在水中,有的不发生任何作用(碳、锗、锡、磷、砷、锑等的氢化物),有的则同水作用;在同水相作用的氢化物中,其作用的情况也不一样,象硅、硼的氢化物同水作用时放出氢气:

---

\* B, Al 的价电子层中只有三个电子,形成共价化合物时,比稀有气体型结构少一对电子,尚余一个空轨道(*p*),所以叫做缺电子化合物。它们有很强的接受电子的能力。



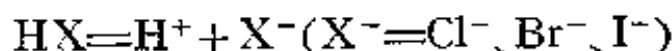
而  $\text{NH}_3$  在水中溶解并发生加合作用而使溶液显弱碱性:



$\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{HF}$  等在水中除发生溶解作用外, 还将发生弱的酸式电离而使溶液显弱酸性:



至于  $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{HI}$  等在水中则发生强的酸式电离从而使溶液显强酸性:



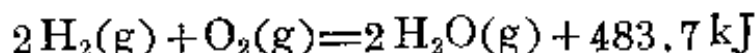
### (3) 金属型氢化物

$s$  区的铍和镁,  $p$  区的镧和铯, 以及  $d$  区和  $f$  区的金属, 皆可吸收氢形成过渡型氢化物。在这类氢化物中, 从组成上看, 有的是整比化合物, 如  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{FeH}_2$ ,  $\text{CoH}_2$ ,  $\text{NiH}_2$ ,  $\text{CrH}_3$ ,  $\text{UH}_3$ ,  $\text{CuH}$ ,  $\text{Pa}_2\text{H}$  等, 有的则是非整比化合物, 如  $\text{VH}_{0.56}$ ,  $\text{TaH}_{0.76}$ ,  $\text{ZrH}_{1.92}$ ,  $\text{LaH}_{2.76}$ ,  $\text{CeH}_{2.69}$  等。

从物理性质上看, 它们基本上都保留着金属的外观特征, 如有光泽; 它们的密度都比相应的金属要小, 如  $\text{CeH}_{2.69}$  的密度比金属铈小 17.5%。从化学性质上看, 铍, 镁, 镧系金属。铜系金属等的氢化物多类似于离子型氢化物, 而镧, 铯, 铜族金属, 锌族金属的氢化物等则多类似于共价型氢化物。

### 1-6 氢能源

我们知道, 氢气是可以燃烧的, 并且在燃烧时产生大量的热:



如果按每公斤燃料所放出的热量进行计算, 氢气为 120918 kJ, 戊硼烷( $\text{B}_5\text{H}_9$ )为 64183 kJ, 五碳烷( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ )为 45367 kJ。相对来说,

氢气是更为优良的高能燃料。

我们还知道,氢气本身无毒,而且其燃烧产物比较纯净,不会给大气带来污染;虽然戊硼烷的燃烧产物( $B_2O_3$  和  $H_2O$ )无毒,但它本身有难闻的臭味;至于五碳烷,其本身虽无味,但含它的汽油或煤油却有味,特别是其不完全燃烧产物 CO 会给大气带来严重污染。相比之下,氢气是更为优越的动力燃料。

在能源需求量越来越大,作为当代主要能源的煤和石油的燃烧产物给空气带来严重污染,能源危机逐渐威胁着人类的今天,节约能源、开发能源,就成为迫在眉睫、十分重要的课题。

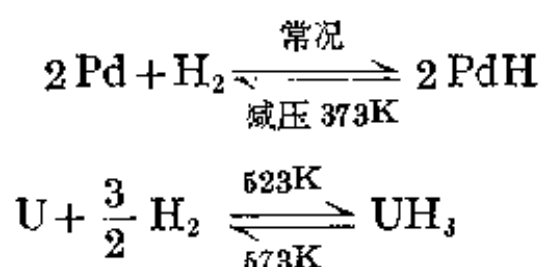
鉴于自然界中仅存在少量的氢气,它就不能象煤、石油、太阳能那样作为一级能源,而只能通过其它能量把它制备出来作为二级能源加以利用。尽管如此,正如上面所指出的,氢作为动力燃料具有许多显著的优越性,因此,利用氢气作为未来的理想能源,乃是世界各国极为关注的问题。

有关氢能源的研究,目前面临三大课题: 氢气的发生; 氢的储存; 氢的利用。

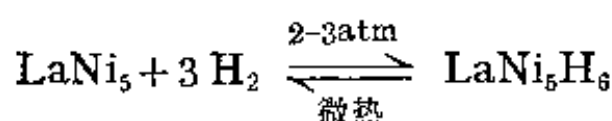
关于氢气的发生,从能量观点来看,利用太阳能来光解水是最适宜的,因为太阳能取之不尽,而水又是用之不竭的。光解水的工作现在正在研究之中,都以过渡金属络合物为催化剂,现在远未达到生产性规模。

关于氢气的储存问题,因其密度小,装运不便,并且不够安全,也有一定的难度。目前都用液态氢的高压容器储存法,但现在众多的人正在研究利用金属型氢化物的储存法。

将过渡金属同氢在一定条件下作用,即可得到过渡型氢化物;而在另一条件下,这类氢化物即分解成相应的金属和氢气。实质上,这是一个金属吸氢和放氢的可逆过程,因此叫做可逆储氢。例如:



钯和铀是贵金属，从实用的观点来看是不经济的。近来人们比较注意多组份金属合金的氢化物。我国稀土元素资源丰富，也正在研究金属互化物五镍化镧  $\text{LaNi}_5$  的储氢问题：



由于  $\text{LaNi}_5$  的合成简便，价格较便宜，在空气中稳定，储氢量大，在吸氢和放氢反复进行后性能不变，是有希望的储氢材料。

## § 5-2 氧、臭氧

### 2-1 氧在自然界中的分布

氧是地壳中分布最广和含量最多的元素。它遍及岩石层、水层和大气层，在地壳中的总含量约占 48.6% (以质量百分计)。

在岩石层中，氧的主要存在形式是二氧化硅、硅酸盐以及其它氧化物和含氧酸盐，其含量约占岩石层的 47% (以质量百分计)。

在海水中，氧占 89% (以质量百分计)。

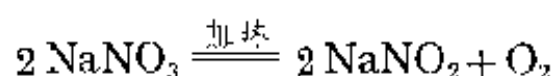
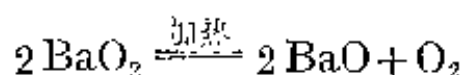
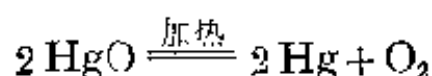
在大气层中，氧以单质状态存在。以质量百分计，约占 23%；以体积百分计约占 20.9%。单质氧有两种同素异形体即氧  $\text{O}_2$  和臭氧  $\text{O}_3$ ，在高空约 25 公里高度处有一臭氧层，它是由氧吸收了太阳的紫外光生成的，这一臭氧层阻止了太阳的强辐射而使生命体免遭侵害。可以想象一下，如果大气中的还原性气体污染物如  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}$  等越来越多而同大气高层中  $\text{O}_3$  发生反应，导致  $\text{O}_3$  浓度的降低，那将对地球上的生命体产生严重的影响，可见必须防止大气污染。

自然界中的氧含有三种同位素,即  $O^{16}$ ,  $O^{17}$  和  $O^{18}$ 。在普通氧中,  $O^{16}$  的含量占 99.76%;  $O^{17}$  占 0.04%;  $O^{18}$  占 0.2%。通过分馏水能够以重氧水( $H_2O^{18}$ )的形式富集  $O^{18}$ 。 $O^{18}$  是一个稳定同位素,常作为示踪原子用于化学反应机理的研究中。

## 2.2 氧的制备和空气液化

氧气可以从空气或某些含氧化合物来制备。空气和水资源丰富,容易获得而且成本低廉,同时它们的利用过程又很简单,因此几乎所有的工业用氧都是从这两种来源得到的。大约有 97% 的氧是从空气生产的,而 3% 的氧是由电解水生产的。

由于在氧化物或含氧酸盐中氧的氧化态为  $-2$ ,所以在实验室中制备氧的基本途径之一是用化学法把  $O^{2-}$  氧化成  $O_2$ ,如加热分解金属氧化物或含氧酸盐,其反应为:



其中最常用的方法是以二氧化锰为催化剂加热使  $KClO_3$  分解,分解温度约 473 K 左右。

工业上主要是通过物理法液化空气,然后分馏制氧。用这个方法所生产的液态氧压入高压钢瓶中运输和使用。现在不论在工业上还是在实验室中均使用此法所生产的氧。此法可以得到纯度高达 99.5% 的液态氧。

欲使空气液化,必须先将空气降低到临界温度以下,并加大压力才可以实现,空气的临界温度约为 133 K。这样低的温度一般常用冷冻剂是不易达到的,工业上常采用绝热膨胀法来获得低温。当空气受强大的压力时会放出热量。反之,当被压缩的空气膨胀(即压力减小)时,温度就会剧烈的降低。每减小 1 atm,温度可降

低  $0.25\text{ K}$ 。如将  $200\text{ atm}$ （容易达到）的气体减小到  $1\text{ atm}$  时，温度可降低  $50\text{ K}$  之多，经多次压缩、膨胀，就能使空气达到液化的温度。图 5-3 为空气液化装置示意图。

将除去灰尘、水蒸气 and 二氧化碳的空气压缩到  $200$  大气压，经内管  $A$  到达管端，通过减压活塞  $C$  并在  $B$  内膨胀到  $1\text{ atm}$ ，温度较原来可降低  $50\text{ K}$ ，冷却的空气经外管  $D$  逸出，同时冷却了高压空气，这种冷却了的高压空气再膨胀到  $1\text{ atm}$ ，就可使空气再进一步降温，如此压缩和膨胀重复多次，空气即可液化。

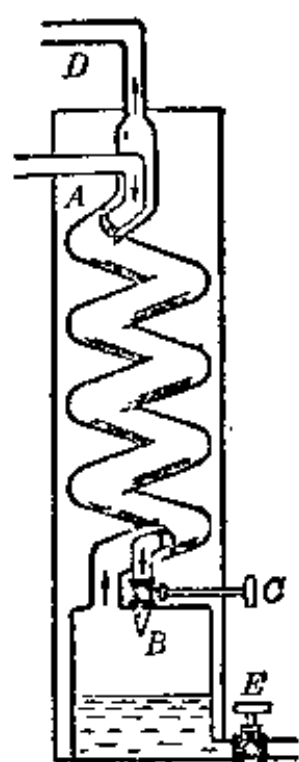


图 5-3 空气液化装置示意图

## 2-3 氧的结构、性质和用途

### (1) 氧的分子结构

基态氧原子的价电子层结构为  $2s^2 2p^4$ ，在  $2p$  能级中有两个电子是成对的，其它两个电子是成单的，即  $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ ，这个结构可图示如下：

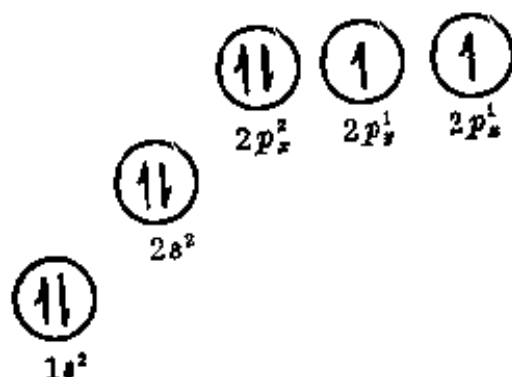
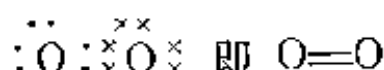


图 5-4 氧原子的电子排布

氧分子的分子结构可以利用价键法（VB 法）和分子轨道法（MO 法）来处理，两种处理方法所得的结果并不都一致。VB 法处理结果，在某些方面与  $\text{O}_2$  的性质不相符，而 MO 法处理结果显然较 VB 法来得好。

VB 法: 根据“电子配对成键并符合稀有气体结构”的原则, 两个氧原子间以双键结合成氧分子。



在上述结构中的氧分子已没有成单电子, 所以与氧分子有明显的顺磁性并不相符, 我们知道顺磁性是分子中具有成单电子的结果。

MO 法: 图 5-5 是  $\text{O}_2$  分子的分子轨道能级图。在  $\text{O}_2$  的分子

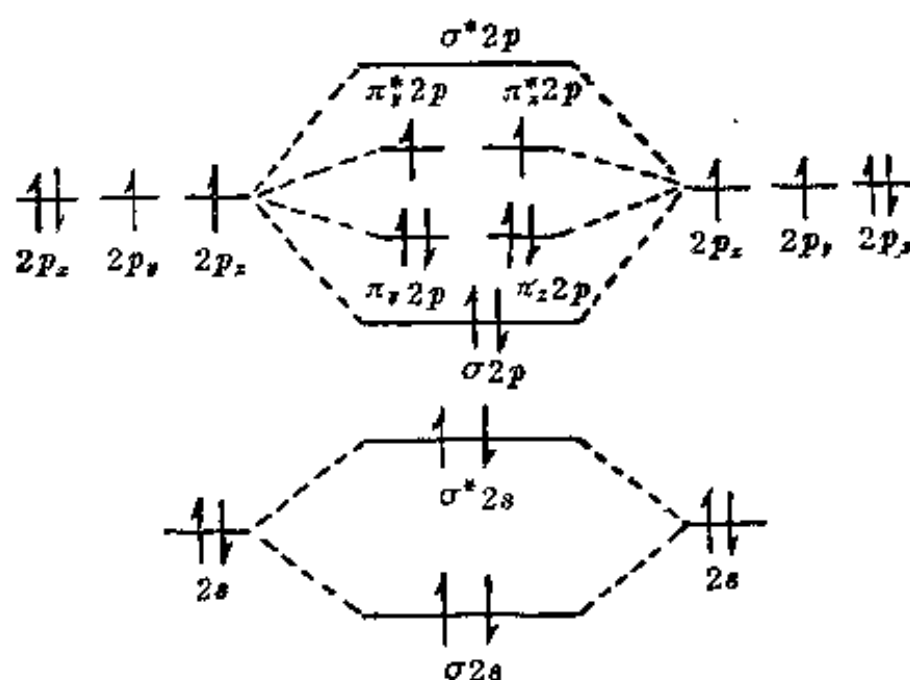


图 5-5  $\text{O}_2$  分子的分子轨道能级图(略去  $\sigma 1s, \sigma^* 1s$ )

轨道中, 成键的  $(\sigma 2s)^2$  和反键的  $(\sigma^* 2s)^2$  对键的贡献抵销, 实际对成键有贡献的是  $(\sigma 2p)^2$  和  $(\pi_y 2p)^2, (\pi_z 2p)^2, (\pi^*_y 2p)^1$  以及  $(\pi^*_z 2p)^1$ ,  $(\sigma 2p)^2$  构成  $\text{O}_2$  分子中的  $\sigma$  键, 而  $(\pi_y 2p)^2, (\pi^*_y 2p)^1$  和  $(\pi_z 2p)^2, (\pi^*_z 2p)^1$  分别构成两个 3 电子  $\pi$  键。因此在  $\text{O}_2$  分子中共有一个  $\sigma$  键和二 3 电子  $\pi$  键。其分子轨道表示式为:

$$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_x)^2$$

$$(\pi_y 2p)^2(\pi_z 2p)^2(\pi^*_y 2p)^1(\pi^*_z 2p)^1。$$

其分子结构的电子式可按下图方式书写:



每个 3 电子  $\pi$  键中有两个电子在成键轨道, 一个电子在反键轨道, 从键能看相当于半个正常  $\pi$  键, 两个 3 电子  $\pi$  键合在一起, 键能相当于一个正常  $\pi$  键, 因此  $O_2$  分子的总键能仍相当于  $O=O$  双键的键能( $494 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 它比  $N \equiv N$  的键能( $942 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )要小得多, 因为  $N_2$  分子的  $\pi$  反键轨道中没有电子存在, 是名符其实的三重键。

## (2) 氧的性质和用途

常况下, 氧是一种无色、无臭的气体, 在 90 K 时凝聚成淡蓝色的液体, 进一步冷却到 54 K 时凝成淡蓝色的固体, 液态和固态有明显的顺磁性。在室温和压力下, 分光光谱实验证明氧中含有抗磁性的物质  $O_4$ , 在固体氧中存在更多的  $O_4$ , 这也同  $O_2$  分子中存在单电子有关。两个氧分子间的键能弱于一个电子对的键能, 却比范德华力强,  $O_4$  的结构可能是:



但不能肯定。氧是非极性分子, 不易溶于极性溶剂——水中, 在 293 K 时 1 升水中只能溶解 30 ml 氧气。光学证据指出存在着氧的水合物  $O_2 \cdot H_2O$  和  $O_2 \cdot 2 H_2O$ , 第二个水合物不稳定。它们的结

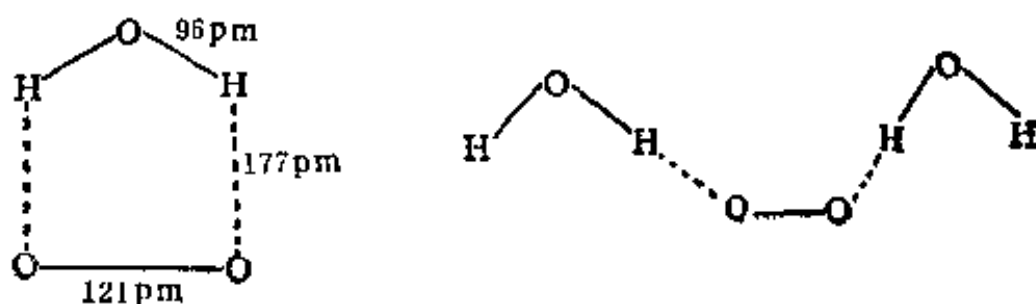


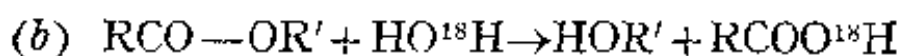
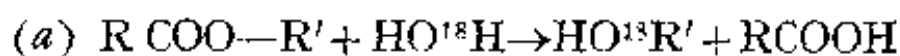
图 5-6  $O_2$  的水合物



构可能如图 5 6 所示。

氧在水中的溶解度虽小但它却是水生动植物在水中赖以生存的基础。我国有些江河湖泊的水系日益污染严重，水中的溶氧量明显减少，水质下降，鱼类产量明显下降甚至绝迹，防治水系污染已是我国的一个迫在眉睫的任务。

氧的化学性质可归结为一点，就是它的氧化性。由于  $O_2$  分子的键能高，所以在高温下，它的氧化性才显示出来，不仅能氧化许多金属和非金属单质(直接化合成氧化物)，并且还可氧化一些具还原性的化合物，例如  $H_2S$ 、 $CH_4$ 、 $CO$  等能在氧中燃烧。氧作为氧化剂在广泛应用，如炼钢工业中的吹氧、切割焊接中的氢氧焰、氧炔焰、航天器中的高能燃料氧化剂，医疗中的急救等。液态氧虽是一种致冷剂，但不必让它从液态空气中分离出来后再使用，直接把液态空气作致冷剂使用即可。 $O^{18}$  常作为示踪原子使用于反应机理的研究中，如用  $H_2O^{18}$  于酯的水解反应机理的研究，酯的水解有两种可能的途径，即：



酯

醇

酸

实验证明酯的水解反应是按(b)式进行的，因为重氧  $O^{18}$  都从水里转移到酸者去了。

## 2-4 臭氧

### (1) 臭氧的分子结构

实验证明臭氧分子( $O_3$ )中三个氧原子呈等腰三角形配置，键

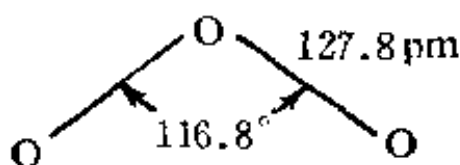
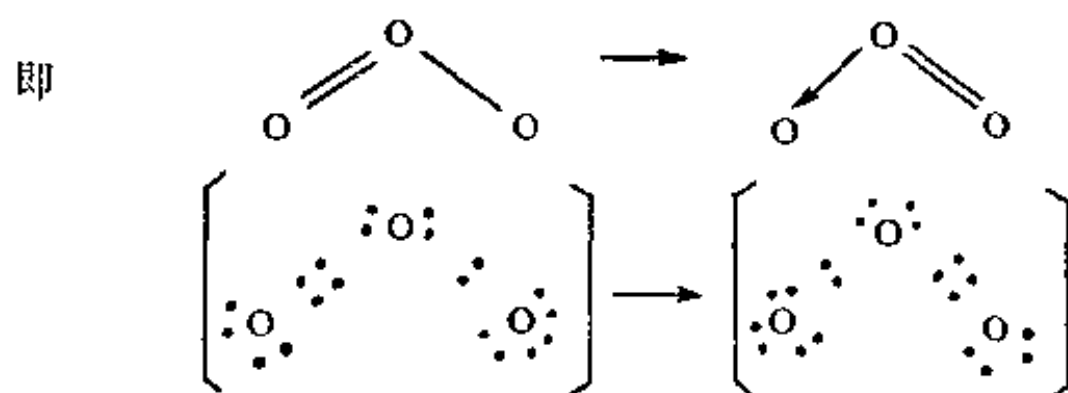


图 5-7 臭氧分子的结构

角为  $116.8^\circ$ , 键长为  $127.8\text{pm}$ , 如图 5-7 所示:

根据 VB 法  $\text{O}_3$  分子的结构是角顶氧原子与下端两个氧原子之间分别存在着双键和单键。为了解释实际上键的等同性, 又假定了两种结构间的共振:



“共振”一词应理解为真正的分子结构介乎此两者之间, 而不是两种结构之间的不断变动。

根据 MO 法  $\text{O}_3$  分子的结构是除两个氧原子间均存在着  $\sigma$  键外, 在三个氧原子之间还存在着一种 4 个电子的不定域\*(或称离域)大  $\pi$  键, 以  $\Pi_3^4$  来表示。在讨论  $\text{O}_2$  分子时所提到过的 3 电子  $\pi$  键, 是一种两个氧原子之间的 3 个电子的  $\pi$  键, 称之为小  $\pi$  键, 以区别于两个以上原子之间所存在的多电子的不定域  $\pi$  键。

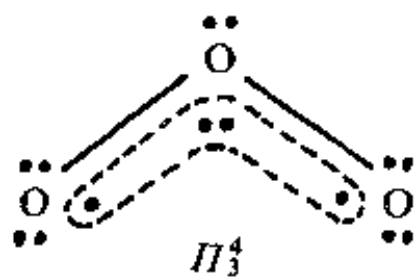


图 5-8 臭氧分子的电子排布

MO 法处理  $\text{O}_3$  分子结构时的具体考虑是这样的: 顶端氧原子采取  $sp^2$  杂化轨道, 因此它与下端两个氧原子一起还存在着

\* “不定域”系指电子不固定在两个原子之间成键。大  $\pi$  键以  $\pi_m^n$  来表示,  $m$  为电子数,  $n$  为原子数。

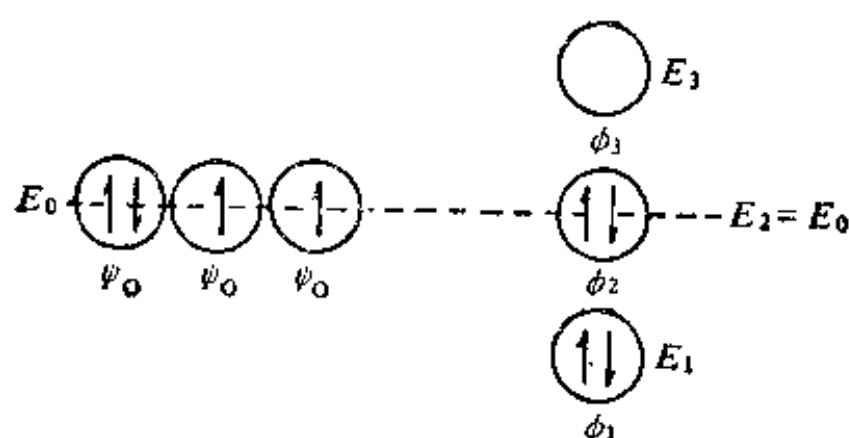


图 5-9 臭氧分子的  $\pi^*$  分子轨道示意图

个是成键轨道( $\phi_1$ ), 另一个是非键轨道( $\phi_2$ ), 第三个是反键轨道( $\phi_3$ ), 轨道的能量依次升高。

根据分子轨道法处理  $O_3$  分子的结果, 可见  $\pi^*$  键的键级为 1, 而在每两个氧原子之间的键级为  $1\frac{1}{2}$ , 不足一个双键。所以臭氧分子的键长(127.8 pm)要比氧分子(120.8 pm)长一些, 臭氧分子的键能也应低于氧分子而显然不够稳定。由于分子轨道中已不出现成单电子, 所以臭氧应该是逆磁性的, 有的资料中提到臭氧有微弱的顺磁性, 这是由于臭氧部分转变成氧分子的缘故而不是臭氧本身所具有的。由于臭氧分子的顶端氧原子采取  $sp^2$  杂化轨道成键, 所以臭氧分子是三角形配置, 键角应接近  $120^\circ$ , 而实测值为  $116.8^\circ$ , 基本上相符。

## (2) 臭氧的性质和用途

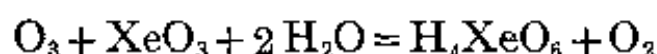
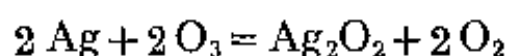
臭氧因其具有一种特殊的腥臭味而得名。液态臭氧具有很深的蓝紫色, 间隔 1 mm 的液态臭氧层时就观察不到电灯泡的灼热灯丝。在 80 K 时, 液态臭氧凝成黑色晶体。臭氧比氧易液化(161 K), 但难固化。由于  $O_3$  分子的色散力大于  $O_2$  分子, 因而臭氧之沸点高于氧是可以理解的。臭氧在水中之溶解度比氧约高出 10 倍。

臭氧的特征化学性质是不稳定性和氧化性。臭氧相对于氧的不稳定性已如上从分子结构上作过分析。臭氧在常温下就可分解, 是一种放热过程:

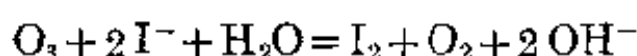


若无催化剂存在或紫外线照射时, 它分解得很慢, 当加热或有  $\text{MnO}_2$  存在时可显著加速, 但若有水蒸汽存在时则减慢。

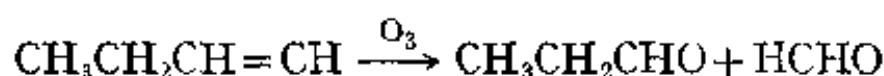
就氧化能力而言, 它介于氧原子和氧分子之间, 它能氧化一些只具弱还原性的单质或化合物, 并且有时可把某些元素氧化到不稳定的高价状态。例如:



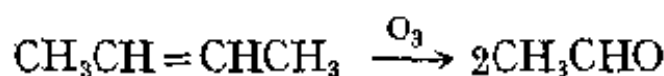
臭氧能迅速且定量地氧化  $\text{I}^-$  离子成  $\text{I}_2$ , 此反应被用来测定  $\text{O}_3$  的含量:



臭氧能氧化有机物, 特别令人感兴趣的是对烯烃的氧化, 此反应可用来确定不饱和双键的位置, 如:

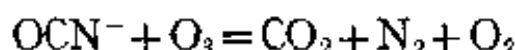
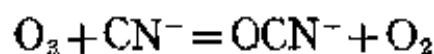


丁烯-1



丁烯-2

臭氧能氧化  $\text{CN}^-$  而解毒, 故常被用来治理电镀工业中的含氰废水:



臭氧能杀死细菌(基于氧化性), 可用作消毒杀菌剂, 针叶树林的空气中不含细菌就是与  $\text{O}_3$  的存在有关。

### (3) 臭氧的生成和制备

臭氧分解成氧既是放热反应，那末由氧变成臭氧必然是吸热反应。因此，从能量的观点来看，只要给氧以足够的能量(光、电、热)即可转变成臭氧。在雷雨天，由于大气中放电而生成臭氧。在马达旁边也经常可以闻到臭氧的特殊腥味。在有些物质受空气氧化的过程中也同时伴生臭氧，如潮湿的磷，松节油，树脂等物被氧化时。针叶树林中存在臭氧就是树脂被氧化的结果。

在实验室里制备臭氧主要靠紫外光( $<185\text{nm}$ )照射氧或使氧通过静电放电装置而获得臭氧与氧的混合物，含臭氧可达10%。臭氧发生器的示意图见图5-10。它是两根玻璃套管所组成的，中间玻璃管内壁镶有锡箔，外管外壁绕有铜线，当锡箔与铜线间接上高电压时，两管的管壁之间发生无声放电(没有火花的放电)， $\text{O}_2$ 就部分转变成了 $\text{O}_3$ 。

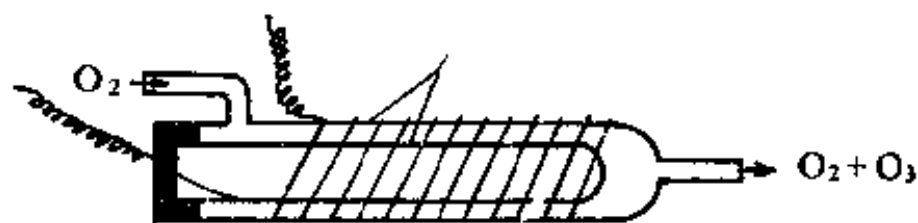


图 5-10 臭氧发生器示意图

### 2-5 氧的成键特征

前已述及，原子氧和分子氧中都有成单电子，臭氧分子中有离域大 $\pi$ 键。所以，当元素氧同其它元素结合时，氧原子、氧分子和臭氧分子都可以作为形成化合物的基础。

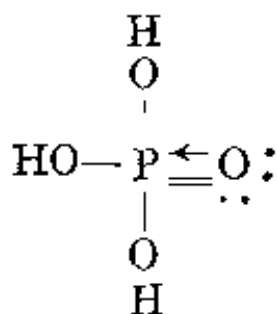
#### (1) 以氧原子作为结构基础的成键情况

(a) 氧原子可以从电负性很小的原子处夺取电子，形成 $\text{O}^{2-}$ 离子，构成离子型氧化物，如碱金属和大部分碱土金属的氧化物。

(b) 氧原子可以同电负性与其相近的原子共用电子，形成共价键，构成分子型化合物。

这里,就氧的氧化态而言,可有两种情况:①当同电负性比它大的氟化合时,氧可呈+2氧化态,如在  $\text{OF}_2$  中,②当同电负性值比它小的其它元素化合时,氧常呈-2氧化态。

就氧形成的共价键而言,可有六种情况:①氧原子提供两个成单电子形成两个共价单键  $\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--}$ , 此时氧原子常采取  $sp^3$  杂化态,如在  $\text{Cl}_2\text{O}$  和  $\text{OF}_2$  中;②氧原子提供两个成单电子形成一个共价双键  $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{=}$ , 此时氧原子常采取  $sp^2$  杂化态,如在  $\text{H}_2\text{CO}$  (甲醛) 和  $\text{COCl}_2$  (光气) 中;③氧原子提供两个成单电子形成两个共价单键。同时提供一对孤电子对形成一个配位键  $\text{--}\overset{\uparrow}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\text{--}$ , 即形成三个共价单键,此时氧原子常采取  $sp^3$  杂化态,如在  $\text{H}_3\text{O}^+$  中;④氧原子提供两个成单电子形成一个共价双键,同时提供一对孤电子对形成一个配位键  $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{=}$ , 即形成一个共价叁键,此时氧原子常采取  $sp$  杂化态,如在  $\text{CO}$  和  $\text{NO}$  中;⑤氧原子可以提供一个空的  $2p$  轨道,接受外来配位电子对而成键,如在有机胺的氧化物  $\text{R}_3\text{N}\rightarrow\ddot{\text{O}}\text{:}$  中;⑥氧原子既可以提供一个空的  $2p$  轨道,接受外来配位电子对而成键,也可以同时提供二对孤电子对反馈给原配位原子的空轨道而形成所谓的反馈键,如在  $\text{H}_3\text{PO}_4$  中:



其中的反馈键叫做  $d-p\pi$  配键,而  $\text{P}\equiv\text{O}$  键仍具有双键的性质。

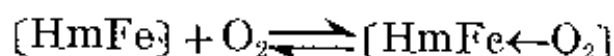
## (2) 以氧分子作为结构基础的成键情况

(a) 氧分子可以结合一个电子, 形成  $O_2^-$  离子, 构成超氧化物 (如  $KO_2$  等)。

(b) 氧分子可以结合两个电子, 形成  $O_2^{2-}$  离子或共价的过氧链  $-O-O-$ , 构成离子型过氧化物 (如  $Na_2O_2$ 、 $BaO_2$  等) 或共价型过氧化物 (如  $H_2O_2$ 、 $H_2S_2O_3$ 、 $K_2S_2O_8$  等)。

(c) 氧分子可以失去一个电子, 生成二氧基阳离子  $O_2^+$  的化合物, 如  $C_2^+[PtF_6]^-$  等。

(d) 氧分子因每个氧原子上有一对孤电子对而可以成为电子对给予体向具有空轨道的金属离子配位。例如, 血液中的血红蛋白是由中心离子  $Fe^{2+}$  同卟啉衍生物形成的络合物, 而  $Fe^{2+}$  离子上仍有一个空的配位位置, 能够可逆地同氧分子配位结合:



式中 Hm 代表卟啉衍生物。这样, 动物体内的血红蛋白便起到了载输氧气的作用, 从而成为载氧体。

### (3) 以臭氧分子为结构基础的成键情况

臭氧分子可以结合一个电子, 形成  $O_3^-$  离子或共价的臭氧链  $-O-O-O-$ , 构成离子型臭氧化物 (如  $KO_3$  和  $NH_4O_3$  等) 或共价型臭氧化物 (如  $O_3F_2$ )。

现将上述所分析的各种成键情况归纳于表 5-2 中。

## 2-6 氧化物

所有的元素除了大部分稀有气体之外都能生成二元氧化物 (目前已知氙可以制得氧化物)。过氧化物、臭氧化物将在以后的章节中介绍。

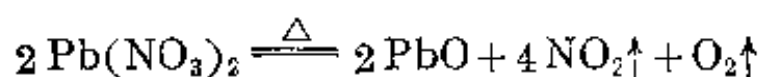
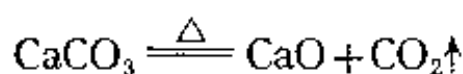
### (1) 氧化物的制备方法

(a) 单质在空气中或纯氧中直接化合 (甚至燃烧), 可以得到常见氧化态的氧化物, 在有限氧气条件下, 则得低价氧化物, 例如  $P_4O_{10}$  和  $P_4O_6$  的生成。

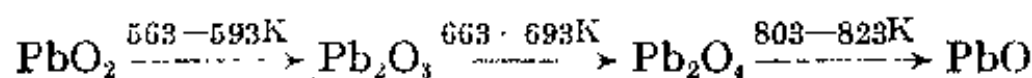
表 5-2 氧在化合物中的成键特征

电子提供物	成 键 情 况	实 例
O 原子	$O^{2-}$ 离子型 $\begin{array}{c} \uparrow \\ -\ddot{O}- \text{或 } \ddot{O}- \end{array} sp^3 \text{ 杂化}$ $\ddot{O}=, sp^2 \text{ 杂化}$ $:O::, sp \text{ 杂化}$ $\rightarrow \ddot{O}:$ $\longleftrightarrow O:, d-p \pi \text{ 配键}$	$Na_2O, CaO$ $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad \quad H, H_3O^+ \end{array}$ $\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ R \end{array} C=O$ $:C \equiv O:, NO$ $R_3N \rightarrow O$ $H_3PO_4$
O <sub>2</sub> 分子	$O_2^-$ 离子 $O_2^{2-}$ 离子 $-O-O-$ 过氧链 $O_2^+$ 离子 $O_2^- \rightarrow$	$KO_2$ 超氧化钾 $K_2O_2$ 过氧化钾 $\begin{array}{c} O-O \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad \quad H \end{array}$ $O_2^+(PtF_6)^-$ $H_mFe \leftarrow O_2$
O <sub>3</sub> 分子	$O_3^-$ 离子 $-O_3-$ 臭氧链	$KO_3$ 臭氧化钾 $O_3F_2$

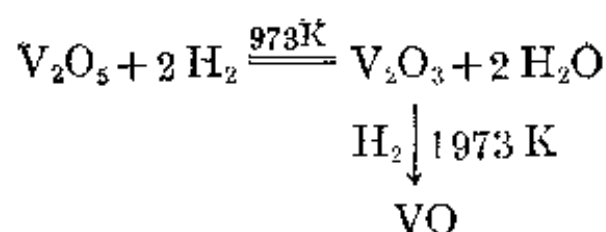
(b) 氢氧化物或含氧酸盐的热分解, 例如



(c) 高价氧化物的热分解或通氢还原, 可以得到低价氧化物, 例如:







(d) 单质被硝酸氧化可得到某些元素的氧化物，这种方法不象上述三种方法具有普遍性。例如



## (2) 氧化物的键型

氧化物的键型基本上可分为离子型和共价型两类，现分别列于表 5-3 和表 5-4 中。

表 5-3 离子型氧化物

氧化物通式	氧化物举例
$\text{M}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Rb}_2\text{O}, \text{Cs}_2\text{O}$
$\text{MO}$	$\text{BeO}, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}, \text{BaO}, \text{ZnO}, \text{CaO}, \text{MnO}, \text{CoO}, \text{NiO}$
$\text{M}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Sc}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{Ln}_2\text{O}_3$ (镧系氧化物)
$\text{MO}_2$	$\text{CeO}_2, \text{TbO}_2, \text{UO}_2, \text{SnO}_2, \text{PbO}_2, \text{TiO}_2, \text{VO}_2, \text{WO}_2, \text{MnO}_2, \text{RuO}_2$
$\text{M}_3\text{O}_4$	$\text{Pb}_3\text{O}_4, \text{Mn}_3\text{O}_4, \text{Fe}_3\text{O}_4$

表 5-4 共价型氧化物

结构类型		氧化物举例
非金属元素	简单分子氧化物	H, F, Cl, Br, I, S, Se, Te, N, P, C, 的氧化物
	巨型分子氧化物	B, Si 的氧化物
金属元素	18电子外壳的氧化物	$\text{Ag}_2\text{O}, \text{Cu}_2\text{O}$
	18+2电子外壳的氧化物	$\text{PbO}, \text{SnO}$
	8电子外壳而高电荷的氧化物	$\text{Mn}_2\text{O}_7$

### (3) 氧化物的熔点

在元素的特征氧化物中,它们之间熔点的差别是很大的。

一般说来,多数离子型氧化物的熔点是很高的,其中  $\text{BeO}$  (2803 K)、 $\text{MgO}$  (3073 K)、 $\text{CaO}$  (2853 K)、 $\text{ZrO}_2$  (2988 K)、 $\text{HfO}_2$  (3083 K) 等是最难熔的;其次,那些巨型分子共价型氧化物的熔点也是比较高的,如  $\text{SiO}_2$  在 1986 K 时熔化。

然而,多数共价型氧化物和少数离子型氧化物的熔点是比较低的。其中主要的有:  $\text{CO}_2$  (194.5 K 升华),  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  (181.5 K 熔化),  $\text{SO}_3$  (289.8 K 熔化 317.8 K 气化),  $\text{N}_2\text{O}_5$  (303 K 熔化 320 K 分解),  $\text{RuO}_4$  (298.5 K 熔化 373 K 分解) 和  $\text{OsO}_4$  (322.5 K 熔化, 403 K 气化) 等。

氧化物在熔点上的巨大差异,显然是由它们晶体结构上的显著差别造成的。

### (4) 氧化物对水的作用

氧化物对水的作用也存在着显著的差异。大体说来,可以分成四类:

(a) 溶于水但无显著化学作用的氧化物,如  $\text{RuO}_4$ 、 $\text{OsO}_4$  等;

(b) 同水作用生成可溶性氢氧化化合物的氧化物,如  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SO}_3$  等;

(c) 同水作用生成不溶性氢氧化化合物的氧化物,如  $\text{BeO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  等;

(d) 既难溶于水又不同水作用的氧化物,如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$  等。

### (5) 氧化物的酸碱性

按酸碱性划分,氧化物可以分成五类:

(a) 酸性氧化物。它们与碱作用生成盐和水,例如:  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  等。

(b) 碱性氧化物。它们与酸作用生成盐和水,例如  $\text{K}_2\text{O}$ 、

CaO、MgO 等。

(c) 两性氧化物。它们既与酸作用, 又与碱作用, 分别生成相应的盐和水, 例如  $\text{BeO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等。

(d) 中性氧化物。它们既不与酸, 也不与碱作用, 例如  $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  等。

(e) 复杂氧化物。例如  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  等, 它们分别由其低价氧化物和高价氧化物混合组成, 而同一元素的低价氧化物较高价氧化物的碱性为强, 因此, 高、低价氧化物对酸或碱的作用也不相同。象  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  实质上是由  $\text{PbO}$  和  $\text{PbO}_2$  组成的, 前者显碱性, 后者基本上显中性, 若加  $\text{HNO}_3$  于  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  上, 则  $\text{PbO}$  溶解成  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 而  $\text{PbO}_2$  不溶。

## § 5-3 稀有气体

### 3-1 历史的回顾

周期表中零族这六个元素是在 1894—1900 年间被陆续发现的。主要功绩应归于英国物理学家莱姆赛(Ramsay), 由于他的敏锐的观察力、智慧和高超的实验技术, 使他和他的合作者在一起能很快地连续发现了从 He 到 Xe 这五个元素。他们发现从空气得来的每升氮气重 1.257 g, 而从氮的化合物分解时得来的每升氮气重 1.251 g。这第三位小数上的差别, 引起了他们的密切注意和细致研究。他们设法从空气中除去氮气和氧气后, 还得到了很少的剩余气体, 约占总体积的 1%。这种剩余气体不同任何物质起化学作用, 但在放电管中发生特殊的辉光, 有特征的波长。于是, 莱姆赛宣布他在空气中发现了一种新元素, 命名为“氩”(拉丁文名的原意是“不活泼”)。这个发现, 惊动了当时的科学家, 因为那时人们普遍认为空气已研究得够清楚了, 所以莱姆赛的工作具有划时代的历史意义。1895 年, 他们又从中发现了氦, 本来人们认为它

是只存在于太阳中的元素。在 1898 年, 莱姆赛等人最后鉴定了他们从空气中连续分离出来的氦, 氩和氡。后来在 1900 年, 在某些放射性矿物中又发现了氡。至此, 周期表零族已建立完成, 由于它们的惰性, 被命名为“惰性气体元素”, 并成为本世纪初化学键理论的键合根据——“稳定八隅体”。

人类的认识是永无休止的, 经过实践的检验, 理论的相对真理性会得到发展和完善。由于英国青年化学家巴特列脱(N. Bartlett)的工作, 使人们的认识又提高了一步, 认识到“惰气”也不是绝对惰性的, 他的工作为开拓“惰气”元素的化学打下了基础。巴特列脱曾使  $O_2$  分子同六氟化铂反应而生成一种新的化合物  $O_2^+ [PtF_6]^-$ , 当时他联想到“惰气”氙 Xe 的第一电离势( $1171.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )同氧分子  $O_2$  的第一电离势( $1175.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )相近, 可能  $PtF_6$  也能氧化 Xe; 此外, 他又估算了  $XePtF_6$  的晶格能, 发现只比  $O_2PtF_6$  的晶格能小  $41.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 这说明  $XePtF_6$  一旦制得, 尚能稳定存在。他按此理论分析进行了实验, 把等体积的  $PtF_6$  蒸汽和 Xe 混合起来, 使之在室温下反应, 结果获得一种红色晶体, 化学式为  $Xe^+ [PtF_6]^-$ 。这是“惰气”的第一个真正的化合物(水合物除外), 这个发现又一次震动了科学家, 动摇了长期禁锢人们思想的“绝对惰性”的形而上学观念。“惰性气体”也随之改名为“稀有气体”, 后来由于稀有气体元素在化合状态时可达 +8 氧化态, 所以有人建议把稀有气体元素列为周期表中的第八主族元素(VIII A), 把原铁系元素作为第八副族元素(VIII B), 但目前仍按零族元素对待。从此, 稀有气体元素化学揭开了新篇章。

### 3.2 通性和用途

稀有气体是单原子分子, 现将它们的价电子层结构和基本性质汇列于表 5-5 中。

稀有气体的外电子层都有相对饱和的结构, 除氦有 2 电子外,

表 5-5 稀有气体的基本性质

性 质	氦	氖	氩	氙	氙	氡
化学符号	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
原子序	2	10	18	36	54	86
原子量	4.003	20.18	39.95	83.80	131.3	222.0
价电子层结构	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>
原子半径(pm)	93	112	154	169	190	220
第一电离势 (kJ·mol <sup>-1</sup> )	2372	2081	1521	1351	1170	1037
蒸发热(kJ·mol <sup>-1</sup> )	0.09	1.8	6.3	9.7	13.7	18.0
熔点(K)	0.95	24.48	83.95	116.55	161.15	202.15
沸点(K)	4.25	27.25	87.45	120.25	166.05	208.15
临界温度(K)	5.25	44.45	153.15	210.65	289.75	377.65
临界压力(atm)	2.26	26.9	48.3	54.3	57.6	62.4
在水中的溶解度 (mol <sup>-1</sup> , 293K)	13.8	14.7	37.9	73	110.9	—

其余皆有 8 电子。这种电子结构是相当稳定的。稀有气体原子的电子亲合势都接近于零；而与其它元素比较，它们都有很高的电离势。因此，相对说来，稀有气体原子在一般条件下不易得到或失去电子而形成以电子转移或电子共用为形式的化学键。通常，由于稀有气体以单原子状态存在，原子之间仅存在着微弱的范德华力（主要是色散力）。这就使得它们的蒸发热和在水中的溶解度都很小，并且随着原子序数的增加而逐渐增大；同时，它们的熔点、沸点和临界温度也都相当的低，并且随着原子序数的增加而逐渐升高。

值得指出的是，氦是所有气体中最难液化的，而且在大约 2.2 K 时液氦会由一种状态相变到另一种状态。温度在 2.2 K 以上的液氦具有一般液体的通性，但温度在 2.2 K 以下的液氦则是一种超导体，具有许多反常的性质，例如超导性、低粘滞性等。氦不能

在常压下固化,这也是一种特性。

稀有气体在光学上获得广泛应用,近来应用范围已扩展到冶炼和医学等领域中。下面分别谈一下各种稀有气体的用途。

氦:在产氦多的地方,常用它来代替氢气充填气球,这是由于它的不燃性,比氢安全得多且密度尚小的必然结果。氦的沸点是现在已知物质中最低的,常被应用于超低温技术中。在血液里氦的溶解度比氮小得多,所以可以利用“氦空气”(He 占 79%, O<sub>2</sub> 占 21%)代替空气供潜水员呼吸,以便防止潜水员出水时因压力猛然下降使原先溶在血液中的氮气迅猛逸出阻塞血管而造成的“气塞病”。此外,氦的光谱线可被用做划分分光器刻度的标准。还可制作氦氖气体激光器。

氖:因为在电场作用下氖可产生很美丽的红光,所以它被广泛地应用来制造氖灯(俗称霓虹灯)或仪器中的小氖泡(作指示灯)。

氩:由于氩在空气中含量最高,再加上它的热传导系数小和惰性,被广泛用于充填电灯泡(在高压灯泡中充填的氩气中只须含有 15% 的氮气,可以防止产生电弧)。在极易被空气氧化的金属冶炼或焊接时,在拉制半导体硅、锗单晶时均需提供氩保护气氛。

氪和氙:氪和氙的热传导系数比氩还小,故也可用来填充灯泡。氙在电场的激发下能放出强烈的白光,高压长弧氙灯便是利用氙的这一特性制成的。这种氙灯特别亮,有“人造小太阳”之称,可用于电影摄影、舞台照明、广场照明、运动场照明等。氙灯能放出紫外线,在医疗上有所应用。氪和氙的同位素在医学上被用来测量脑血流量和研究肺功能、计算胰岛素分泌量等。

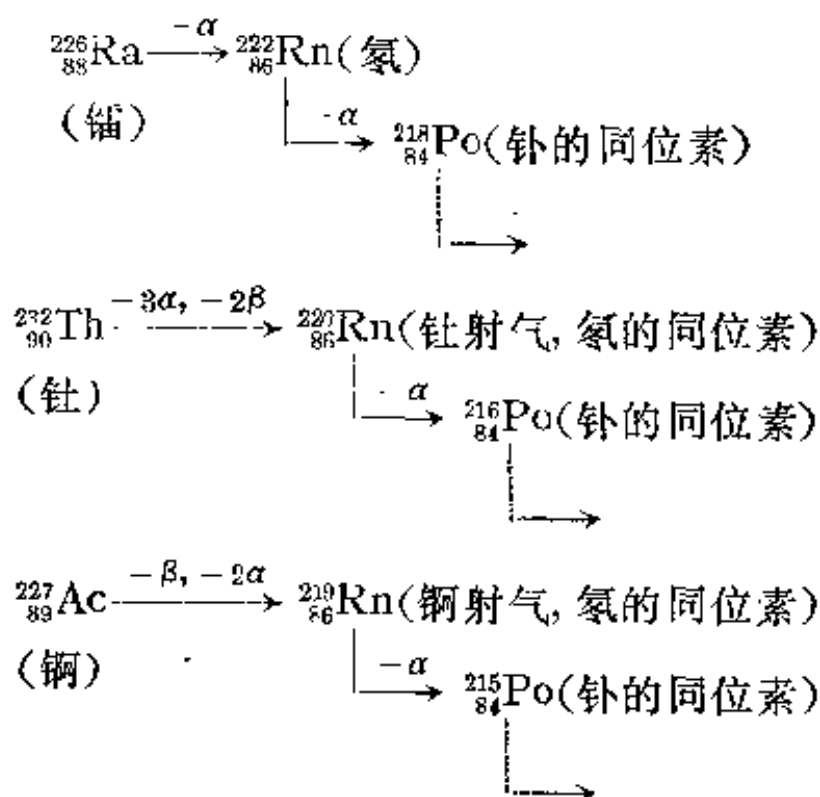
### 3-3 稀有气体在自然界的分布和从空气中分离稀有气体

在接近地球表面的空气中,每 1000 升空气中约含 9.3 升氩,18 毫升氖,5 毫升氮,1 毫升氪和 0.8 毫升氙,所以液化空气是提

取稀有气体的主要原料。

天然气中有时含有低于 1% 体积的氦，可以用液态空气把其它组分气体液化而把不液化的氦分离出来。

氡既是镭等的放射性产物，本身又是具放射性的物质，所以吸入人身内是很危险的：



现在介绍一下从液态空气中提取和分离各稀有气体的方法。将液态空气分馏除去极大部分氮气以后，稀有气体就富集在液氧之中(还含有少量氮气)。继续分馏，可以把稀有气体和氙气分离出来。使这种气体通过氢氧化钠塔柱除去碳酸气  $\text{CO}_2$ ，再通过赤热的铜丝除去微量的氧气  $\text{O}_2$ ，最后通过灼热的镁屑除去氮气  $\text{N}_2$  (形成氮化镁  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ )，剩下的就是以氙为主的稀有气体了。

进一步分离各稀有气体主要依靠它们原子间作用力的差别在吸附、沸点上的体现。在低温下，较容易液化的稀有气体(即原子序数愈大的)越容易被活性炭所吸附。例如在 373 K 时，氙、氪和氙被吸附而氦和氖不被吸附，这时可把稀有气体分成了两组，然后

在 83 K 下, 氙被吸附而氦不被吸附, 两者又借此分离。在不同的低温下, 使活性炭对各种稀有气体进行吸附和解吸, 便可将稀有气体一一分离开来。

### 3-4 氙的化学

自从  $\text{XePtF}_6$  (六氟络铂(V)酸氙) 在 1962 年被合成出来以后, 进一步研究氙与氟反应的工作纷纷兴起。在不多的几年内就合成出了氙的几种氟化物( $\text{XeF}_2$ 、 $\text{XeF}_4$ 、 $\text{XeF}_6$ ), 许多络合氟化物, 氟氧化物和含氧化合物( $\text{XeO}_3$ 、 $\text{XeO}_4$ ), 含氧酸盐( $\text{Na}_2\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )等。迄今为止, 在稀有气体中主要研究了以氙为主的含氟、含氧的化合物(最近有报导说发现了含  $\text{Xe}-\text{N}$  键的化合物), 氦和氩的个别化合物也已制得。其它稀有气体的真正化合物还未制得。

表 5-6 氙的主要化合物及其性质

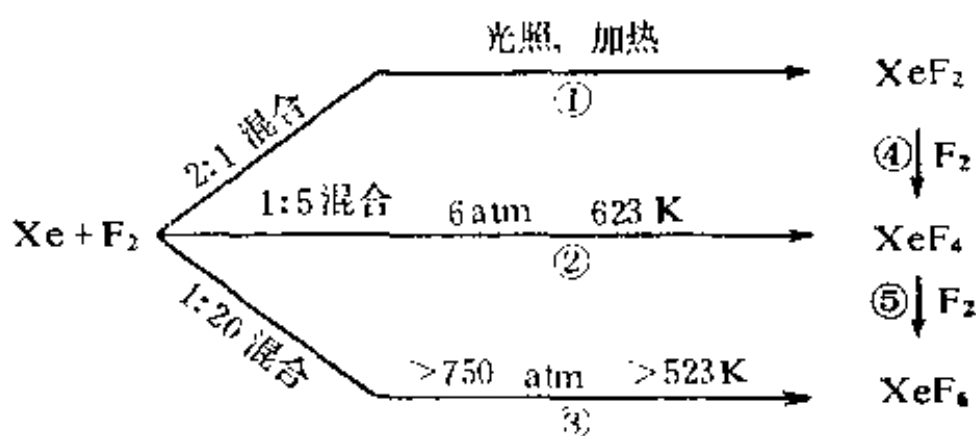
氧化态	化合物	形式	熔点 K	分子构型	附 注
II	$\text{XeF}_2$	无色晶体	402	直线形	水解为 $\text{Xe}$ 和 $\text{O}_2$ , 易溶于液体 $\text{HF}$ 中
	$\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$	黄色固体	336		
IV	$\text{XeF}_4$	无色晶体	390	平面四方形	稳定
	$\text{XeOF}_2$	无色晶体	304		勉强稳定
VI	$\text{XeF}_6$	无色晶体	322.6	变形八面体	稳定
	$\text{CsXeF}_7$	无色固体	—		$>323\text{K}$ 分解
	$\text{Cs}_2\text{XeF}_8$	黄色固体	—		稳定至 673K
	$\text{XeOF}_4$	无色液体	227	四方锥	稳定
	$\text{XeO}_3$	无色晶体	—	三角锥	易爆炸; 吸潮; 在溶液中稳定,
	$n\text{K}^+ (\text{XeO}_3\text{F}^-)_n$	无色晶体	—	正方锥(下搭桥)	很稳定
VIII	$\text{XeO}_4$	无色气体	—	四面体	易爆炸
	$\text{XeO}_4^{2-}$	无色盐	—	八面体	也以 $\text{HXeO}_4^{3-}$ , $\text{H}_2\text{XeO}_4^{2-}$ , $\text{H}_3\text{XeO}_4^-$ 等阴离子形式存在



现将若干种氙的主要化合物及其性质示于表 5-6 中。

### (1) 氟化物

目前已知的三种氟化物的合成条件及转变关系如下所示：



在 523 K 时, ①—⑤反应式的平衡常数分别为：

$$K_{\text{①}} = 8.79 \times 10^4$$

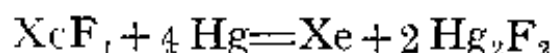
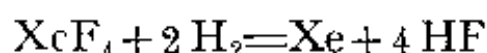
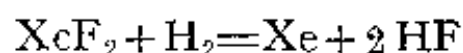
$$K_{\text{②}} = 1.07 \times 10^8$$

$$K_{\text{③}} = 1.01 \times 10^8$$

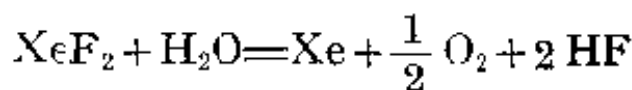
$$K_{\text{④}} = 1.43 \times 10^3$$

$$K_{\text{⑤}} = 0.944$$

这几个氟化物都是强氧化剂, 它能将许多物质氧化, 例如：



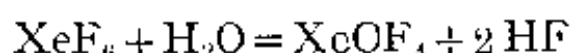
它们还可以将  $\text{Cl}^-$  氧化成  $\text{Cl}_2$ , 将  $\text{Ce(III)}$  氧化成  $\text{Ce(IV)}$ , 将  $\text{Co(II)}$  氧化成  $\text{Co(III)}$ 。这些氟化物都能同水反应,  $\text{XeF}_2$  溶于水, 在稀酸中缓慢地水解, 而在碱性溶液中迅速分解生成氙。



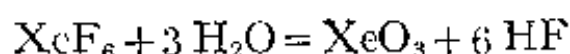
$\text{XeF}_4$  遇水也能发生歧化反应



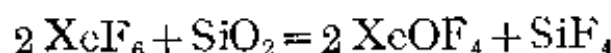
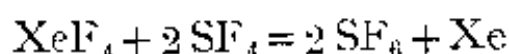
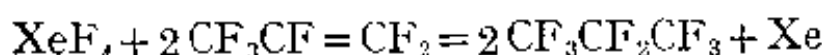
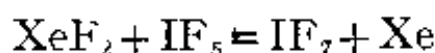
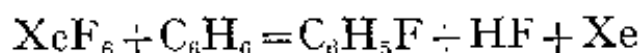
$\text{XeF}_6$  遇水猛烈反应, 低温水解比较平稳。 $\text{XeF}_6$  不完全水解时, 其产物为:  $\text{XeOF}_4$ ,



完全水解时可得到  $\text{XeO}_3$ ,

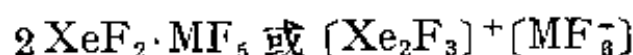
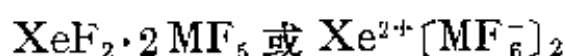
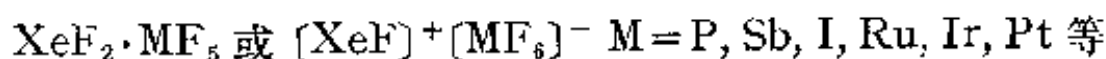


这几个氟化物还是优良且温和的氟化剂, 例如:



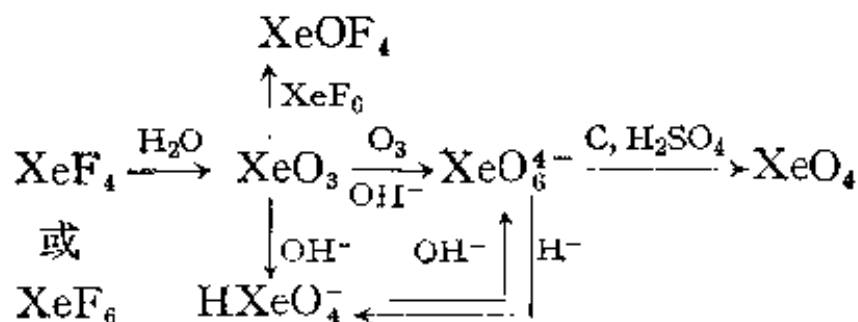
这最后一个反应说明盛氟化氙的容器不能是玻璃或石英制品, 要用镍制容器。

此外, 这些氟化氙还能同其它氟化物发生加合反应, 形成三个系列的络合物:

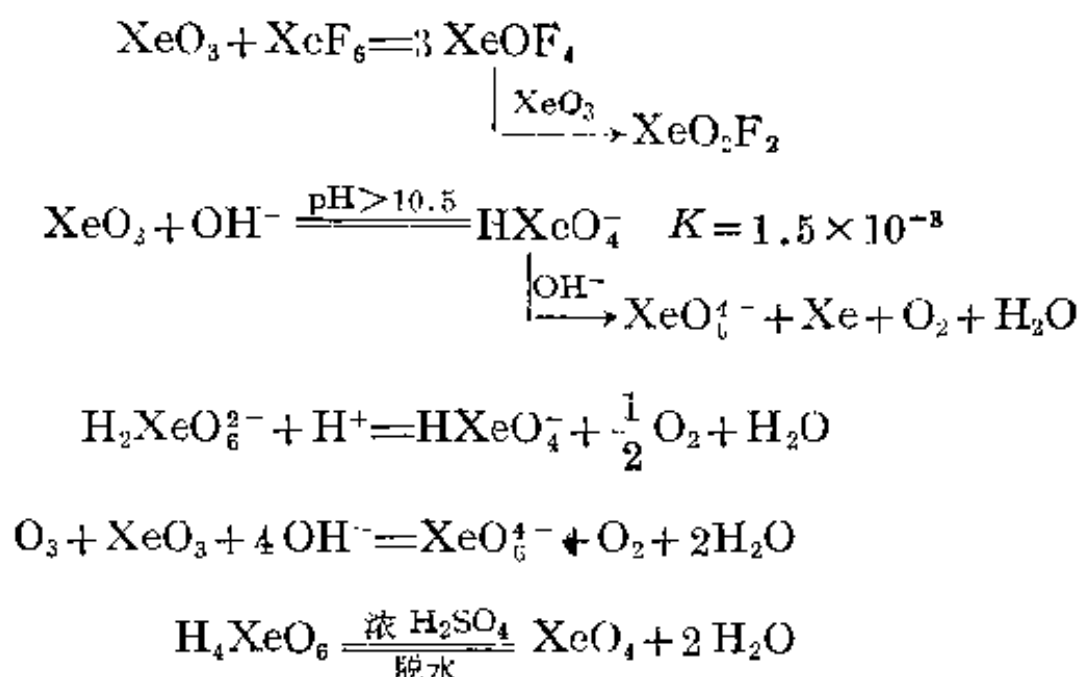


## (2) 含氧化合物

目前已知的含氧化合物有  $\text{XeO}_3$ 、 $\text{XeO}_4$  以及氙酸盐和高氙酸盐等。它们的制备方法和转变关系如下所示:



反应式如下:



三氧化氙是一种白色、易潮解、易爆炸的固体。 $\text{XeO}_3$ 的水溶液浓度最高可达  $4 M$ 。这个溶液不导体,表明  $\text{XeO}_3$  在水中以分子状态存在。 $\text{XeO}_3$  具有很强的氧化性,能将盐酸氧化成氯气,  $\text{Fe}^{2+}$  氧化  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Br}^-$  氧化成  $\text{BrO}_3^-$  和  $\text{Mn}^{2+}$  氧化成  $\text{MnO}_4^-$ , 它还可以把有机物(醇羧酸)氧化成  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  氧化成氮气。

在  $\text{XeO}_3$  水溶液中加入  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液,可以得到  $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$  沉淀。在  $\text{XeO}_3$  水溶液中通入  $\text{O}_3$ , 并用碱中和,可制得 IA 及 IIA 族金属的高氙酸盐,例如  $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ 。在室温下干燥  $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  时,可获得  $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , 它在水中的溶解度约为  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。高氙酸盐是一种既强力又快速的氧化剂。

### 3-5 稀有气体化合物的结构

自合成稀有气体化合物以后,这些化合物的结构问题就引起了学者的注意,但目前还存在着不同的理论解释和一些矛盾,因而稀有气体化合物的结构还未完全解决。下面我们应用不同的理论对某些稀有气体化合物的成键情况和空间构型作一简单介绍:

### (1) 杂化轨道法

稀有气体各原子的价电子层都充满 8 个电子, 即  $ns^2np^6$ , 因此它们不易得失电子, 也不易形成共价键, 但是当它们同电负性很大的原子作用时, 有可能使  $np$  轨道中的电子激发到较高的  $nd$  轨道上去, 从而出现单电子, 这些单电子便同其它原子形成共价键。例如, 在  $\text{XeF}_2$ 、 $\text{XeF}_4$  和  $\text{XeF}_6$  中的 Xe 分别地由  $np$  向  $nd$  激发 1 个, 2 个和 3 个电子随后以  $sp^3d$ 、 $sp^3d^2$  和  $sp^3d^3$  杂化轨道组成化学键(图 5-11)。

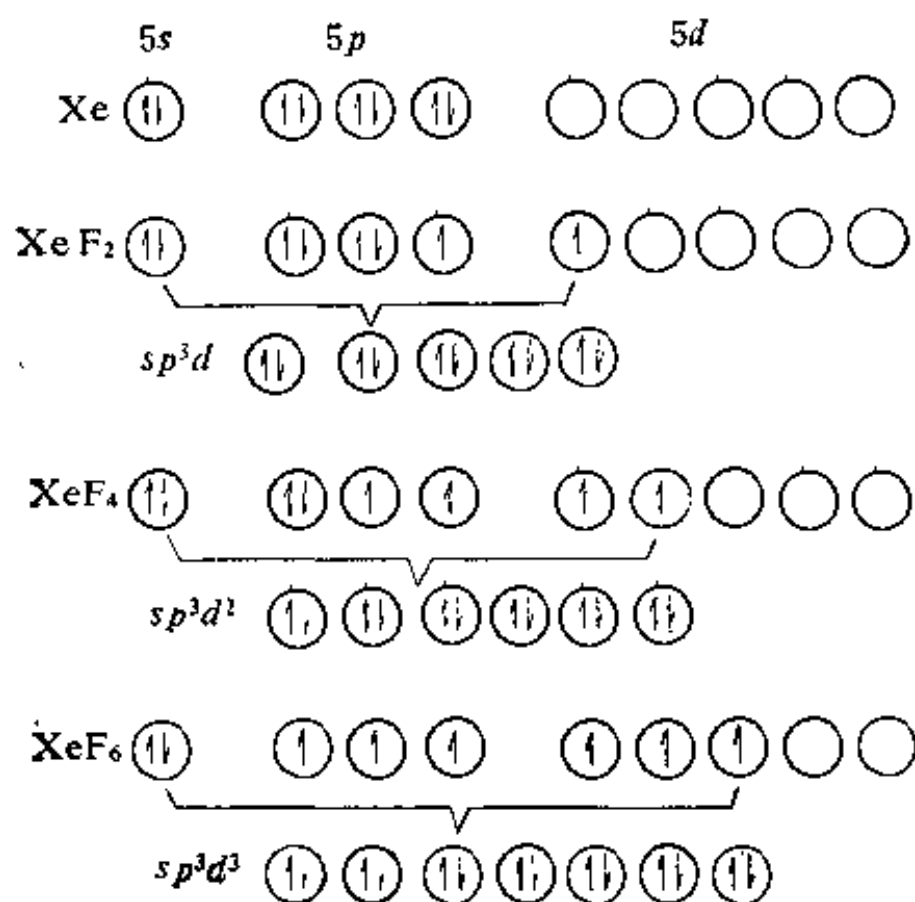


图 5-11 氙和氟化氙的电子分布, 用虚线箭头代表氟提供的电子

$\text{XeF}_2$  中的  $sp^3d$  杂化轨道为三角双锥形(图 5-12a), 以三对孤电子对指向等边三角形的角上,  $\text{F—Xe—F}$  在垂直于该平面的直线上。

$\text{XeF}_4$  中的  $sp^3d^2$  杂化轨道为正八面体(图 5-12b), 四个 F 同

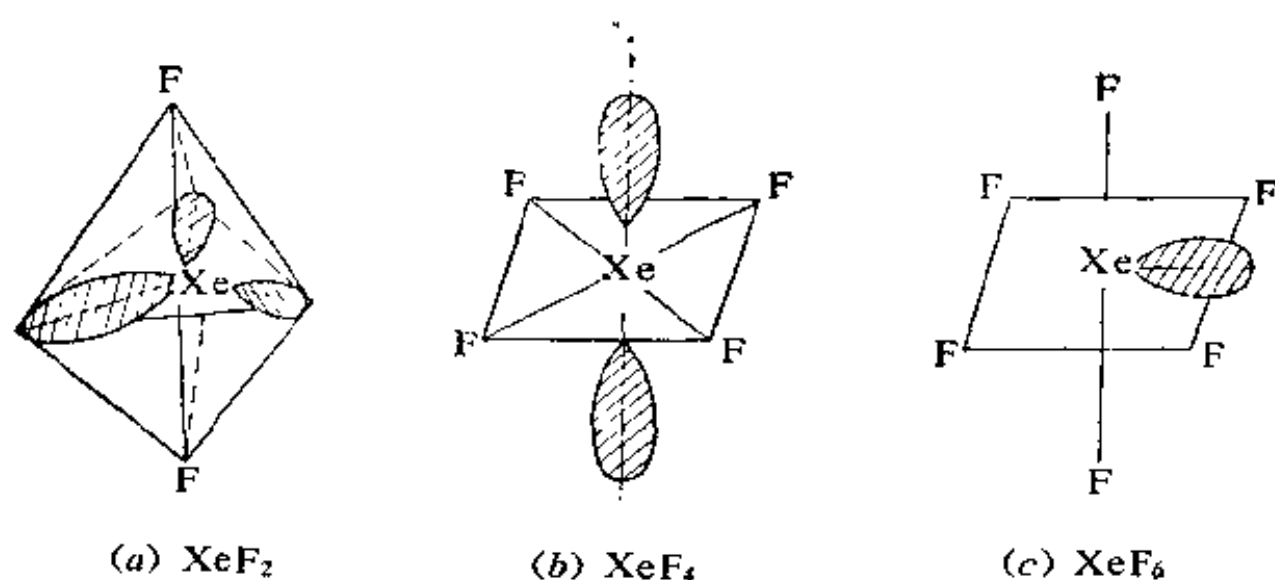


图 5-12 三种氟化氙的空间结构, 斜线为孤电子对

$\text{Xe}$  在一个平面上, 两个孤电子对垂直于这个平面。

$\text{XeF}_6$  中的  $sp^3d^3$  杂化轨道为变形八面体(图 5-12 c), 六个  $\text{F}$  位于八面体的角顶, 而另一个孤电子对伸向八面一个棱边的中点。

## (2) 价层电子对互斥理论

根据 VSEPR 理论可知, 在  $\text{XeF}_2$  分子中, 共有五个电子对, 其中有两对成键电子和三个孤电子对。两个化学键的方位可有下图所示的三种情况:

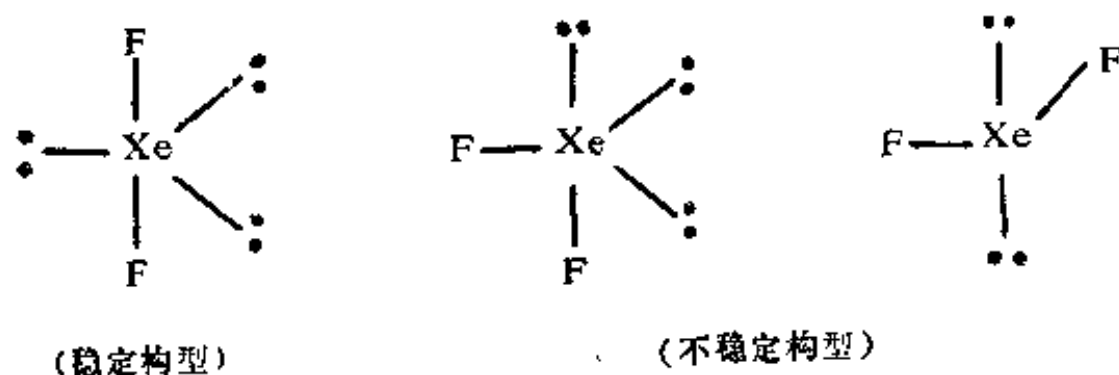


图 5-13  $\text{XeF}_2$  的三种可能构型

为了使孤电子对相互间尽量远离, 显然, 只有第一种构型是稳定的。

又例如  $\text{XeF}_4$  分子中有 6 个价电子对, 其中有四对成键电子

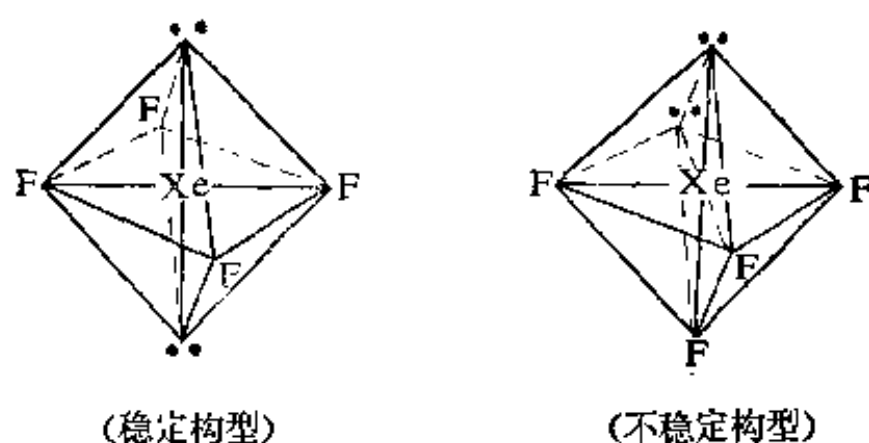


图 5-14  $\text{XeF}_4$  的两种可能构型

和两个孤电子对。因两个孤电子对所占八面体上的位置不同而  $\text{XeF}_4$  分子有两种可能的构型，见图 5-14。显然第一种构型是稳定构型。

### (3) MO 法处理氙化合物的分子结构

如上所述，利用 VSEPR 理论也可以满意地解释了氟化氙的空间结构。所得结果同杂化轨道理论的结果大致相同，他们都是一种近似模型，从不同的角度看问题。价电子对互斥理论应用起来很简单，但只能得到定性的结果。由于它没有考虑到原子间成键的许多细节，还有一些与事实不符的例子，并且它也不能预示键的相对稳定性等化学键有关问题。我们在这一节里简单地介绍一些

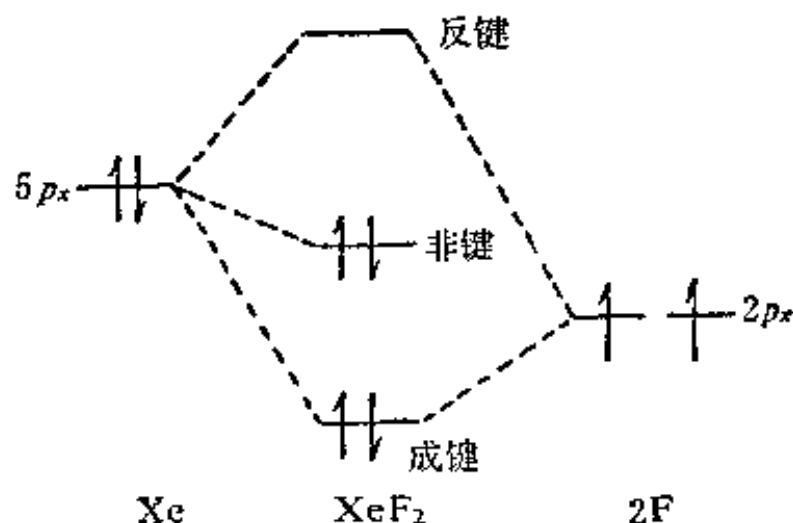


图 5-15  $\text{XeF}_2$  分子的分子轨道能级图(以  $x$  轴为分子简轴)

氟化合物分子的分子轨道情况。

以  $\text{XeF}_2$  为例。Xe 的  $5p_x$  轨道上的 2 个电子以及 2 个 F 原子的  $2p_x$  轨道上的各 1 个电子组成 3 中心 4 电子的  $\sigma$  键, 此离域  $\sigma$  键有效地将氙和氟结合在一起。图 5-15 是  $\text{XeF}_2$  分子的分子轨道能级图。

## 习 题

1. 以分子式表示自然氢中所含各种类型的单质氢。在自然氢中氘的平均丰度为 0.0145%,  $^1\text{H}$  和  $^2\text{H}$  的质量分别为 1.007825 和 2.014102 amu。计算氢的原子量。

2. 为什么合成金属氢化物时总是要用干法? 38 kg 氢化铝锂同水作用可以产生多少体积的氢气(298 K, 1 atm)?

3. 怎样纯制由锌同酸反应所制得的氢气? 写出反应方程式。

4. 设法分离  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$  和 He。

5. 已知大气氧的同位素丰度为  $^{17}\text{O}$ , 0.0374%;  $^{18}\text{O}$ , 0.2069%。核素质量为  $^{16}\text{O}$ , 15.994915;  $^{17}\text{O}$ , 16.999134;  $^{18}\text{O}$ , 17.999160 amu。试计算氧的原子量。

6. 先从化学手册找出有关  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  在 273 K, 1 atm 下在水中的溶解度数据, 然后通过计算值比较空气溶于水后, 水中所含  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  的体积比值与大气中所含  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  的体积比值。

提示: 气体在水中的溶解度与其分压成正比。

7. 试用分子轨道理论描述下列各物种的键、键级和磁性(顺磁性、逆磁性)、相对稳定性。

(1)  $\text{O}_2^+$ (二氧基阳离子)      (2)  $\text{O}_2$

(3)  $\text{O}_2^-$ (超氧离子)      (4)  $\text{O}_2^{2-}$ (过氧离子)

8. 比较  $\text{O}_2$  与  $\text{O}_3$  的活性, 从分子结构上予以阐明。

9. 用排水集气法收集由  $\text{KClO}_3$  ( $\text{MnO}_2$ ) 热分解所释出的氧气。若在 293 K, 748 mmHg 时要收集干燥氧气 5 l, 需用多少克氯酸钾? 怎样干燥氧气?

10. 重水和重氧水有何差别? 写出它们的分子式。它们有何用途? 如

何制备?

11. 注明下列各氧化物的类型, 元素价态和对水的作用情况:

(1)  $\text{N}_2\text{O}_3$               (2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$               (3)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

(4)  $\text{P}_4\text{O}_6$               (5)  $\text{Pb}_2\text{O}_3$               (6)  $\text{As}_2\text{O}_3$

(7)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$

12. 假如从臭氧发生器导出的混合气体为 50 ml, 当加热使其中所含的臭氧完全分解, 则此时气体的体积为 52 ml。若将分解前的混合气体通入 KI 溶液中, 能析出多少毫克碘? 分解前的混合气体中  $\text{O}_3$  的体积百分比是多少?

13. 已知  $\text{XeF}_4(\text{g})$  的标准生成热为  $-51.5 \text{ kcal/mol}$  ( $1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kJ}$ ), 计算  $\text{XeF}_4$  的平均键离解能。为什么要指出“平均”两字?

14. N. Bartlett 用 Xe 气和  $\text{PtF}_6$  作用, 制得了 Xe 的第一个化合物。在某次实验中,  $\text{PtF}_6$  的起始压力为 93.0 mmHg, 加入 Xe 直至压力为 201 mmHg。反应后 Xe 的残余压力为 17.0 mmHg。计算产物的化学式。

15. 当  $\text{XeO}_3$  水溶液与  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液作用而生成一白色固体, 含 71.75% BaO、20.60% Xe 和 7.05% O。此化合物的化学式是什么?

16. 从价电子对互斥理论推断下列分子的几何构型:

(1)  $\text{SF}_4$               (2)  $\text{ClF}_3$

17. 完成并配平下列反应方程式:

(1)  $\text{WO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow$

(2)  $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

(3)  $\text{Zn} + \text{NaOH} \rightarrow$

(4)  $\text{O}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

(5)  $\text{XeF}_4 + \text{ClO}_3^- \rightarrow$

(6)  $\text{XeF}_4 + \text{Xe} \rightarrow$

(7)  $\text{Na}_4\text{XeO}_6 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

(8)  $\text{XeF}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

(9)  $\text{XeO}_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow$

(10)  $\text{XeF}_6 + \text{SiO}_2 \rightarrow$

18. 比较 VB 法和 MO 法对  $\text{XeF}_2$  分子的分子结构处理。



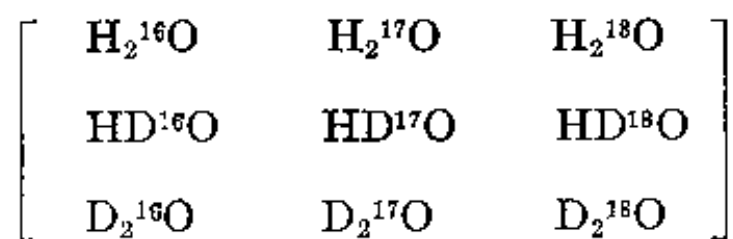
## 第六章 水、过氧化氢和溶液

### § 6-1 水

#### 1-1 水在自然界中的分布

水是地球上分布得最广的物质，它几乎占去了地球表面的四分之三，充满了所有的天然贮水池——低地及山谷而形成了海洋、河川和湖泊。不仅地面上有水，地壳中也有水，它浸润着土壤和岩层，成为地下水的泉源。许多岩石和矿石中还含有水。天空中的云即是水的微小液滴，大气中约含有  $1.3 \text{ 万 km}^3$  的水蒸气。大量的水，还以冰块和积雪的形式终年存在于高山巅峰及两极地区。

由于自然界中的氢存在着两种同位素—— $^1\text{H}$  和  $^2\text{H}$ ，而自然界中的氧又存在着三种同位素—— $^{16}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$  和  $^{18}\text{O}$ 。因此自然水中应该存在着 9 种不同的水，它们之间有着一定的比例，分子式如下：



在这 9 种不同形式的水中，以  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  最多，所以普通水的性质即为  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  的性质，平时就用  $\text{H}_2\text{O}$  这一分子式来表示水分子；除  $\text{H}_2\text{O}$  外，以  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  和  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  最为有用，前者叫重水，平时就用  $\text{D}_2\text{O}$  这一分子式来表示，后者叫重氧水。重水是核能工业中最常用的中子

减速剂, 重氧水是研究化学反应特别是水解反应的机理的示踪物。重水不能维持动植物的生命。

在电解水时,  $\text{H}_2\text{O}$  优先分解而  $\text{D}_2\text{O}$  聚集在残留液中, 经长时间电解后蒸馏其残留液可得纯度为 99% 的重水  $\text{D}_2\text{O}$ 。

## 1-2 水的结构

### (1) 水的结构

根据从 1781 年普列斯特利(Priestley)和卡文迪许(Cavendish)的工作开始一直到 1895 年摩莱(Morley)等人的精确测定为止, 最终极准确地确定了水的化学式为  $\text{H}_2\text{O}$ , 中间经历了一百来年。

我们知道, 水分子中的氧同氢原子成键时, 首先氧原子的  $2s^2$ 、 $2p_x^2$ 、 $2p_y^1$ 、 $2p_z^1$  四个轨道采取不等性杂化形成四个  $sp^3$  杂化轨道, 这些  $sp^3$  杂化轨道的能量和成分不尽相同(图 6-1), 其中两个  $sp^3$

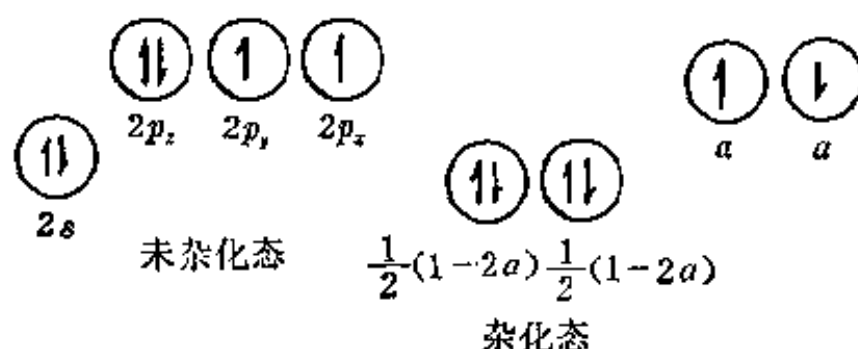


图 6-1 氧原子的未杂化和  $sp^3$  不等性杂化态中各轨道中的  $s$  成分(总和为 1)

轨道具有  $a$  的  $s$  成分而另外两个则具有  $\frac{1}{2}-a$  的  $s$  成分,  $a$  为  $0-\frac{1}{4}$  之间的某一数值。其次含有单电子的  $sp^3$  杂化轨道, 同氢原子的  $1s$  轨道重叠成键。这时生成两个  $\sigma$  键, 同时还有两对孤电子对。由于氧原子采用  $sp^3$  杂

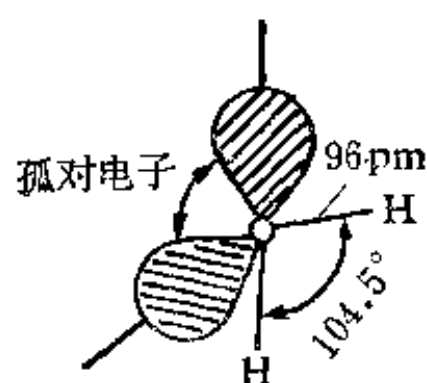


图 6-2 水分子的结构

化成键，键角理应为  $109.5^\circ$ ，但是因为孤电子对对成键电子对有斥力，所以键角被压缩为  $104.5^\circ$ 。水分子结构如图 6-2。

根据价电子对互斥理论，我们也可以得到同样的构型。

## (2) 液态水的结构

按原子量计算，水的分子量应为 18.02，但实测水在沸点时蒸汽的分子量是 18.64，表明此时的水蒸汽是由 96.5% 单分子水—— $\text{H}_2\text{O}$  和 3.5% 双分子水—— $(\text{H}_2\text{O})_2$  所组成的。液态水的分子量更大，可见液态水中含有更为复杂的水分子—— $(\text{H}_2\text{O})_x$ ， $x$  可以是 2, 3, 4……。这种由简单分子结合成较复杂的分子集团而不引起物质化学性质改变的过程，称做分子的缔合作用。这种水的缔合是由水分子间的氢键所引起的，图 6-3 是  $(\text{H}_2\text{O})_x$  的缔合示意图。从图中可见，每个氧原子的周围有两个近的和两个远的氢原子，与近的那个氢原子相距 96 pm 即为 O—H 键长与远的那个氢原子相距 180 pm。有人建议液态水是由  $(\text{H}_2\text{O})_x$  构成的不完全网状结构，其中充填有  $\text{H}_2\text{O}$  分子，这种液态水的模型虽从 X-射线的研究得到支持，但未获公认。

水分子的缔合是一种放热过程：

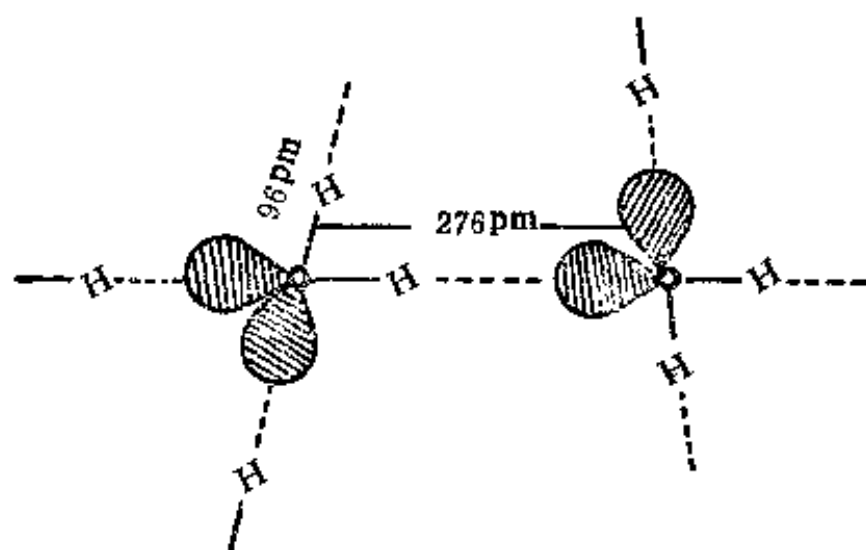
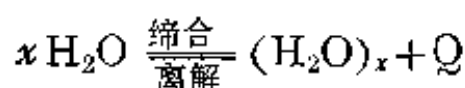


图 6-3  $\text{H}_2\text{O}$  分子因氢键而缔合的示意图

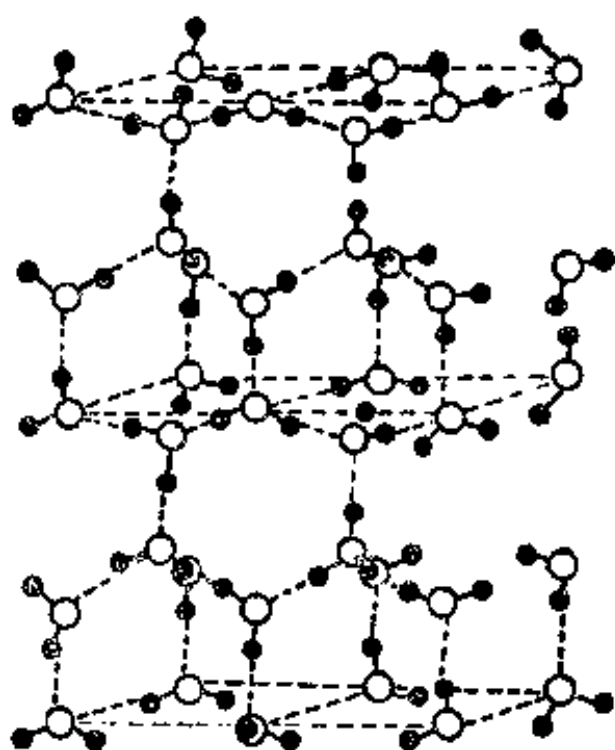


图 6-4 冰的结构示意图

所以温度升高, 水的缔合程度下降( $\alpha$  值变小), 高温时水主要以单分子状态存在; 温度降低, 水的缔合程度增大( $\alpha$  值变大), 273 K 时水结合成冰, 全部水分子缔合在一起成为一个巨大的缔合分子。

### (3) 冰的晶体结构

从图 6-4 和图 6-5 中可以看到冰中每一个水分子都为相邻的四个水分子包围着, 每个水分子位于四面体的顶点, 冰是由无限个这样的四面体通过氢键把水分子互相连结成一个庞大的分子晶体。水分子之间的结合力约为  $51.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 其中氢键的贡献为  $37.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 余下的  $12.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  为分子间力的贡献, 后者包括取向、诱

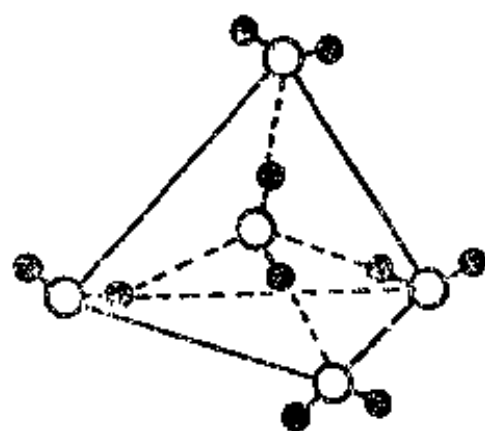


图 6-5 冰中水分子的四面体形排列情况(从图6-4 中摘出)

○: O 原子      ●: H 原子

导、色散三个部分。

应当指出, 由于结晶条件不同, 实际上有在多种冰的晶体结构, 图 6-4 所示冰的晶体结构, 只是最常见的一种。

### 1-3 水的物理性质

纯水是一种无色、无臭的透明液体。深层的天然水呈蓝绿色, 如海水, 湖水。泉水稍有甘味。

水具有许多超乎常情的特殊物理性质, 如:

(1) 很大的极性, 偶极矩为  $1.87 \text{ D}$ 。

(2) 比热是所有液态和固态物质中最大的。其值为  $1 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  (即  $4.1868 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )。

(3) 同第六族其它元素的氢化物 ( $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{Se}$ 、 $\text{H}_2\text{Te}$ ) 比较,  $\text{H}_2\text{O}$  的熔沸点、熔化热和蒸发热都异常地高。见图 6-6 及图 6-7。图中虚线表示按直线外推时,  $\text{H}_2\text{O}$  的熔沸点估计值。

(4) 绝大多数物质有热胀冷缩的现象, 温度越低体积越小, 密度越大。但水却在  $277 \text{ K}$  时密度最大, 其值为  $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$  (即  $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )。图 6-8 是冰, 水的体积与温度的关系, 从图中可以看到  $277$

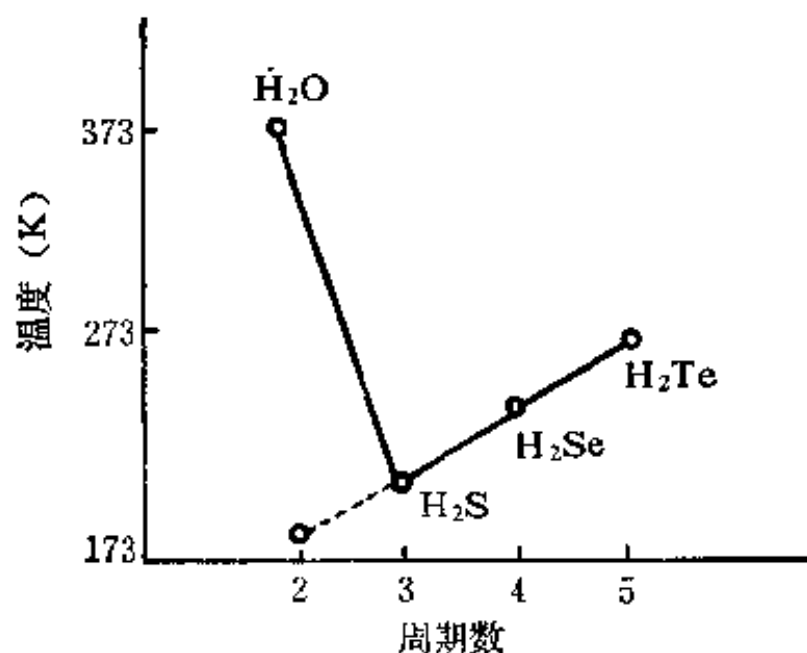


图 6-6 第六族氢化物的沸点比较图

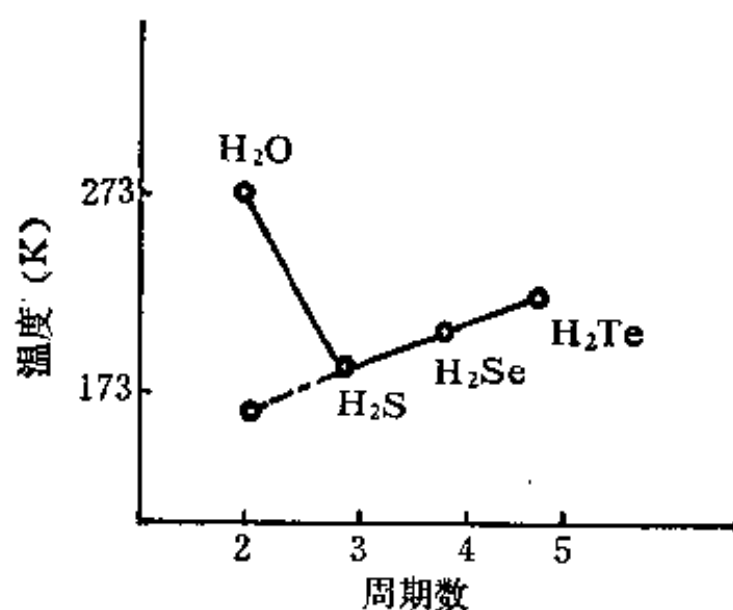


图 6-7 第六族氢化物的熔点比较图

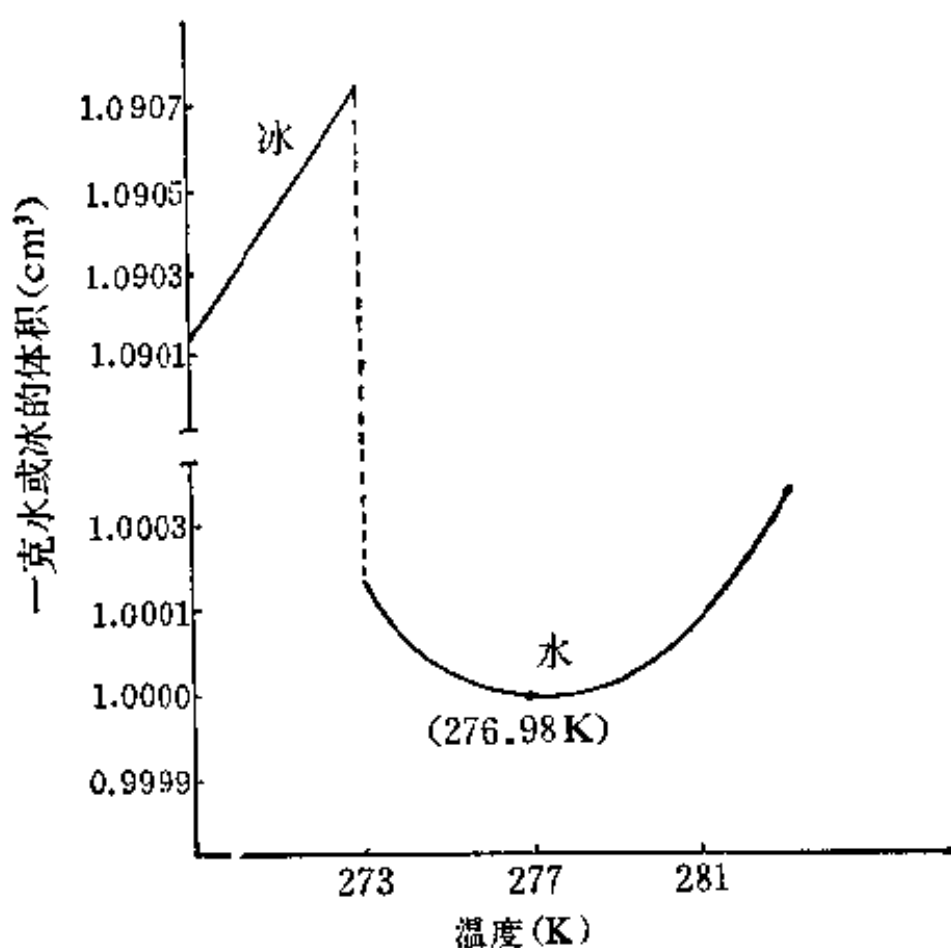


图 6-8 冰、水的体积与温度关系图

K 时(严格讲是 276.98 K), 水有最小的体积, 最大的密度。277 K 以下时水的密度反而降低, 到 273 K 结冰时, 密度更突然变小,

(273 K 时水的密度为  $0.9999 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 而冰的密度为  $0.9168 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )。

水所以具有这些异常的物理性质,无一不与水的缔合有关。如双聚水分子的偶极长为  $0.39 \text{ \AA}$  (即  $39 \text{ pm}$ ) 大于单聚水分子的偶极长  $33 \text{ pm}$ , 因此水具有高的偶极矩值而体现出强极性, 所以水是一种良好的极性溶剂。由于要额外消耗一部分能量才能使缔合分子离解, 所以水的比热, 熔化热、蒸发热、熔沸点就异常的高。水有较大比热这一特性, 对自然界的气温起着巨大的调节作用, 另外在工业生产上用作传热介质。再如密度反常问题可以这样理解, 接近沸点的水, 主要以简单分子存在, 冷却时分子热运动减缓, 分子间距离缩小, 另一方面缔合度增大,  $(\text{H}_2\text{O})_2$  增多, 分子间排列紧密, 这两个因素使水的密度增大, 温度降到  $277 \text{ K}$  时, 密度最大。温度继续降低时, 出现较多的  $(\text{H}_2\text{O})_3$  以及具有类似于冰结构的更大缔合分子, 它们结构疏松, 所以  $277 \text{ K}$  以下, 水的密度反而降低。到冰点时, 全部水分子缔合成一个巨大的缔合分子, 结构十分疏松而密度突然大幅度下降。严冬季节, 冰封水面时, 由于冰比水轻, 它浮在上面, 使下面水层不易冷却, 有利于水生动植物的越冬生存。

#### 1-4 水的状态图

在第二章中, 我们曾经介绍过液体的饱和蒸气压、沸点和蒸气压曲线等概念。现将水的蒸气压和温度的关系见表 6-1 和图 6-9。

$OA$  线代表水和水蒸气两相平衡关系。 $OA$  线上各点的纵横坐标值表示两相共存的温度和对应的压力条件。 $A$  点为临界点 ( $T_c = 647 \text{ K}$ ,  $P_c = 218 \text{ atm}$ )。从曲线可知处于  $760 \text{ mmHg}$ ,  $323 \text{ K}$  时的水蒸气是不能稳定存在的, 因为这个坐标点不在曲线上而在曲线上方的区域内, 只有将它加热到  $373 \text{ K}$  或水蒸气因凝聚而压力下降到相应的值时才能达到两相成动态平衡存在。据此可知,

表 6-1 水的蒸气压和温度的关系

温度(K)	273	283	293	303	313	323
蒸气压 (mmHg)	4.579	9.209	17.535	31.824	55.324	92.51
温度(K)	333	343	353	363	373	
蒸气压 (mmHg)	149.38	233.7	355.1	525.76	760.00	

120	140	180
1484.14	2710.92	7620.23

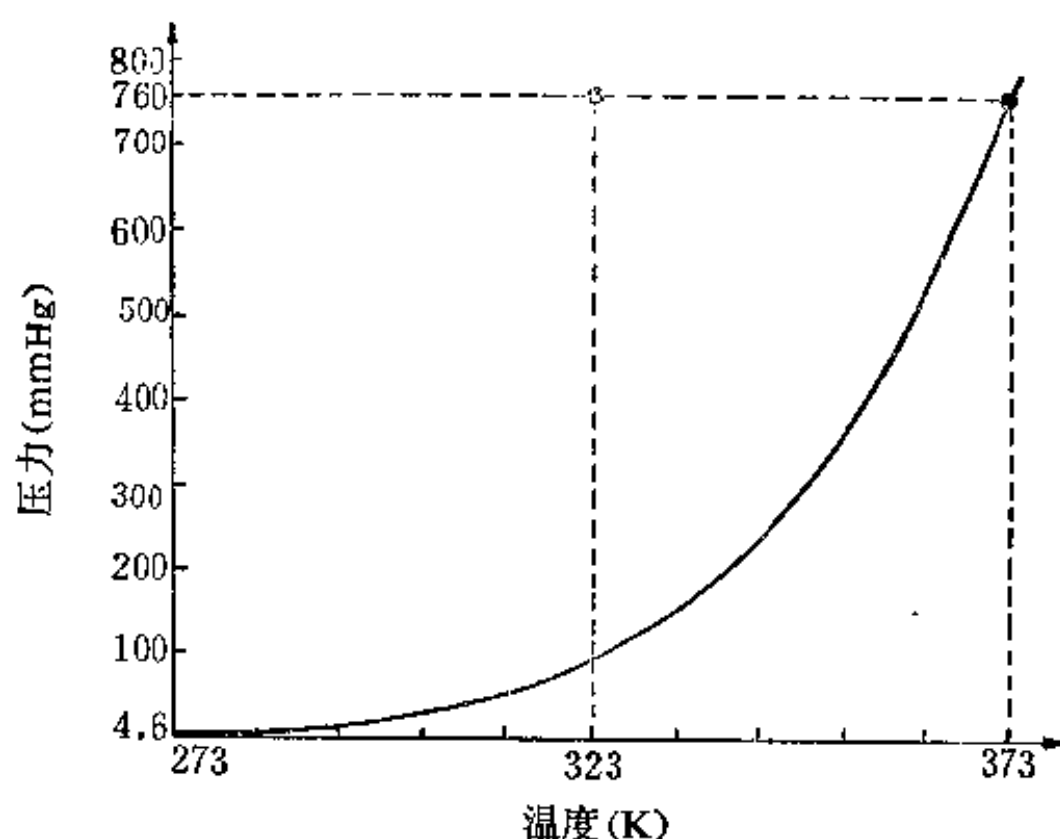


图 6-9 水的蒸气压曲线图

曲线上方区域是液相(水)的稳定存在区域, 曲线下方区域是气相(水蒸气)的稳定存在区域。

冰和水一样也会蒸发, 冰的蒸气压和温度的关系见表 6-2 和图 6-10。



表 6-2 冰的蒸气压和温度的关系

温度(K)	273	263	253	243	233	223	213	203	193
蒸气压 (mm)	4.579	1.950	0.776	0.2859	0.0963	0.02935	0.00808	0.00194	0.00040

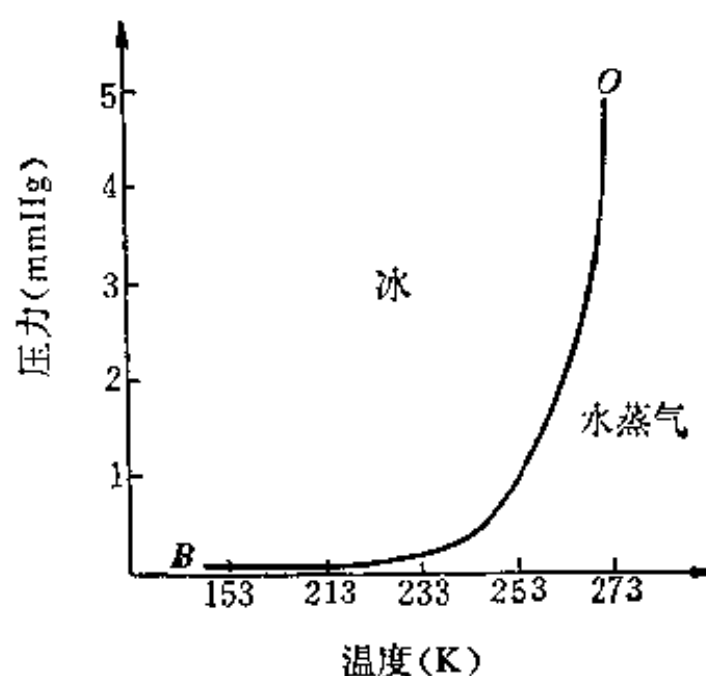


图 6-10 冰的蒸气压曲线图

$OB$  线代表冰和水蒸气两相平衡关系。 $O$  点是冰和水蒸气的平衡点 (压力为 4.579 mmHg, 温度为 273.0098 K)。我们通常熟知的水的凝固点为 273 K 不是 273.0098 K, 因它是在常压下两相平衡, 但差别很小。

从实验结果知道水的凝固点和外界大气压力的关系极小, 见表 6-3。

表 6-3 水的凝固点和外压的关系

外压(kg/cm <sup>2</sup> )	1	336	616	890	1155
凝固点(K)	273.0	270.5	268	265.5	263.0

根据表 6-3 之值, 可以画得一熔化曲线, 或称凝固曲线。

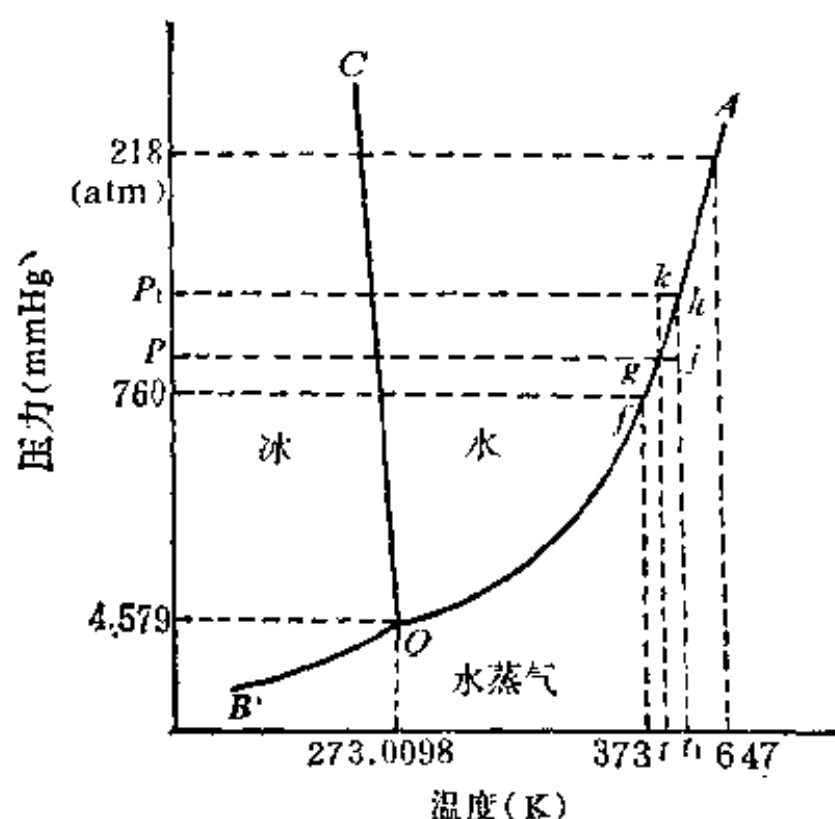


图 6-11 水的状态图

我们将水的蒸气压曲线、冰的蒸气压曲线(或称升华曲线)和水的凝固曲线画在一张图上就得到水的状态图。

在水的状态图中,我们可以看到存在:

三个单相区——冰 (COB)、水 (COA) 和水蒸气 (BOA);

三根两相平衡曲线——冰与水 (OC)、冰与水蒸气 (OB)和水与水蒸气(OA);

一个三相点(O)——冰、水与水蒸气三相平衡共存,坐标为4.579 mm Hg, 273.0098 K

还可以看到在 760 mmHg 下, 水的沸点为 373 K, 水的凝固点为 273 K, 以及水的临界温度和临界压力值。

根据这个状态图,我们就可以判断在某个压力和温度条件下,哪一种相能稳定存在,如图中  $k$  点时,水将稳定存在,  $j$  点时,水蒸气将稳定存在。假如我们改变处于两相平衡的  $g$  点坐标,使之温

度保持不变, 仍为  $t$ , 而将压力加大到  $P_1$ , 此时所有的蒸气均将凝聚为水, 体系只有一个水相了。若保持压力不变, 仍为  $P$ , 而升高温度到  $t_1$ , 此时所有的水都将气化为水蒸气, 体系只有一个气相了。

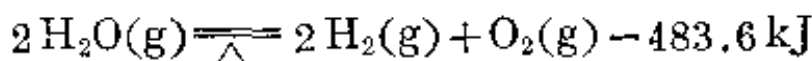
显然, 在单相区内, 温度和压力这两变量可在一定范围内自由改变而不影响到相变; 在两相平衡曲线上, 只能自由改变一个变量而另一变量随之而固定, 不能任意变动, 否则将会发生相变而不能保持两相平衡(见上段所述); 在三相点处, 温度和压力均不能任意变动, 是一个固定的条件, 没有什么自由选择的余地。

### 1-5 水的化学性质

一般说来, 水的化学性质是比较稳定的。但对某些物质, 或在特殊条件下, 水也表现出一定的化学活性。

#### (1) 热分解作用

水对热表现出相当高的稳定性, 加热至两千多度也只有很少量(0.588%)分解为氢和氧。



根据  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$  的键能数值, 我们可以算得此反应的反应热(477.6 kJ), 两值十分接近。

#### (2) 水合作用

由于水是一种良好的极性溶剂, 所以它能溶解许多盐类和一些共价化合物。以  $\text{HCl}$ 、 $\text{FeSO}_4$  和  $\text{ZnCl}_2$  为例, 当它们溶于水后分别产生  $\text{H}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ , 这些离子和强极性的水分子发生水合作用, 生成具有由一定数目水分子配位的水合离子, 如  $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  和  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  等, 其中的  $\text{H}_2\text{O}$  分子是通过“ $\leftarrow \text{O}$ ”配位键与其它质点结合的, 配位水分子的数目不是无限多, 它是由配位键所决定的。当这些水合离子从水溶液中结晶析出时往往随带配位水一起而成为水合晶体的组成部分, 如  $\text{H}_3\text{O}^+ \text{Cl}^-$ (即  $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{H}_3\text{O}_2^+ \text{Cl}^-$ (即  $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SO}_4 \cdot$

$\text{H}_2\text{O}$ (即  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )等等。

目前已知  $\text{H}_3\text{O}^+$  的结构是较扁平的棱锥体, 其中  $\text{HOH}$  角约为  $115^\circ$ 。 $\text{H}_5\text{O}_2^+$  是在  $\text{H}_3\text{O}^+$  的基础上再水合一个水分子, 已知它有顺式、反式和旁式三种构型, 中心氢原子为一氢桥, 是否在中心, 尚不能肯定, 两个氧原子间的距离为  $242\text{--}257\text{ pm}$ 。

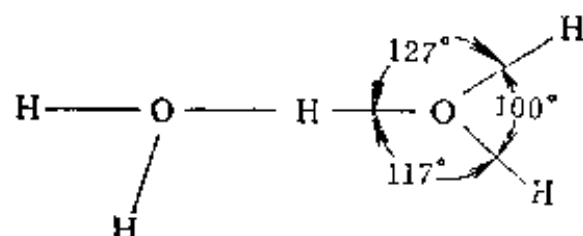


图 6-12 反式  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  离子的构象(两个水分子, 一在  $\text{O}-\text{H}-\text{O}$  轴前方, 另一在后方)

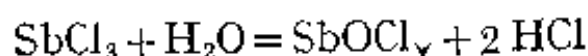
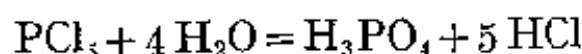
为了简化起见, 书写水合离子时不必把水分子写上, 除非有特殊需要。在书写水溶液中的反应方程式时, 写出  $\text{H}^+$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  即暗示它们是水合的。

水合是一种放热过程, 水合热可以从与离子结构有关的经验公式或从热化学数据出发求得。雅齐米尔斯基 (Яцимирский) 在这方面取得了很多数据, 它著有络合物热化学一书, 其中载有水合热的大量数据。

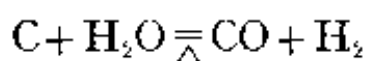
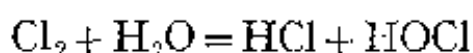
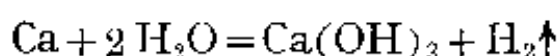
### (3) 水解作用

我们可以广义地看一下水解作用, 不要局限在一些盐类或二元化合物的非氧化还原性的分解水这一点上, 而着眼在水被分解(包括氧化还原反应)这一点上, 那末活泼金属单质或非金属单质对水的作用以及一些氧化物对水的作用都可统一在水解作用的概念之下:

狭义的, 如

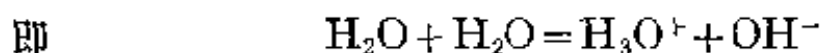
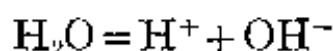


广义的, 如



#### (4) 自离解作用

众所周知, 水本身可微弱电离:



一个水分子把来自另一个水分子的质子水合了。

298 K 时, 水中的  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{OH}^-$  的浓度乘积等于  $1 \times 10^{-14}$ , 此值称之为水在 298 K 时的离子积, 它明显地随温度而变化。

自离解作用在纯硫酸、冰醋酸、液氨中也存在。

### 1-6 水的污染与净化

自然水中不仅含有天然杂质, 人们也把许多工农业生产的废料以及其它废物排放到天然水中, 造成了水的严重污染。就水的污染而言, 大体有如下几种情况:

(1) 有毒物。包括: 含汞、镉、铬的化合物以及氰化物等工业废料; 杀虫剂、除草剂等农药。它们对人体以及水生动植物体都带来严重的危害。

(2) 非毒的营养物质包括: 洗涤剂中的磷酸盐; 化肥中的磷酸盐与硝酸盐; 某些有机物等等。这些富有营养化的物质会使水生藻类、根茎植物和细菌不正常地大量增殖, 从而充塞水体并耗用水中大量的氧, 以致使鱼类等水生动物无法生存。

(3) 热污染。某些工业排放物会提高水温。这样, 一方面会降低氧气的溶解度, 另一方面又会促进藻类和微生物的增殖, 而这

两方面都会影响到鱼类等水生动物的生存,从而破坏了生态平衡

鉴于用途不同,对水的纯度也会有不同之要求,那么净化的方法自然也不尽相同。下面介绍几种常用的净化方法。

### a) 食用水的净化

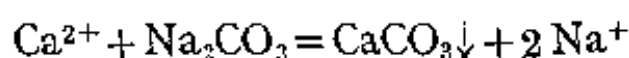
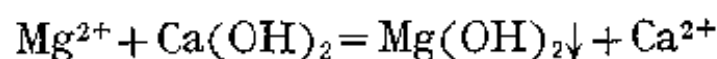
通常,食用水多取自江河湖泊之水。自来水厂通过自然沉降先除去泥沙,然后借助于  $\text{Al}(\text{OH})_3$  或  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶状沉淀除去悬浮物。再通氯气于去除沉淀后所得的水中以除去臭气,杀死细菌,这样处理过的水就可供人们食用。

### b) 硬水软化

自然水中往往含较多过量的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  等离子,不利于工业应用(生成锅垢)和家庭使用(浪费肥皂),必须除去它们。软化方法有化学沉降法和离子交换法两种。

#### ① 化学沉降法

利用石灰乳和纯碱除去  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等离子:



滤去沉淀后,水即可使用。

也可用  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  或  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  作沉淀剂,使之生成  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ,不必过滤,因沉淀疏松且稳定,不会生成锅垢,所以带有磷酸盐沉淀的水即可送入锅炉使用。

#### ② 离子交换法

早期,人们使用自然界中存在的泡沸石(一种铝硅酸钠),利用其中的  $\text{Na}^+$  离子来交换水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离子而使硬水软化。今日许多新型的合成树脂被用作离子交换剂,交换出的软水可以满足工业要求。

### c) 实验室中所需高纯水的制备

#### ① 蒸馏水

先将水加热蒸发，然后冷凝蒸出的水蒸气即成蒸馏水。常能满足于一般实验要求，可用来配制化学试剂或作反应介质。

## ② 电导水

若在普通蒸馏水中加入少量高锰酸钾  $\text{KMnO}_4$  和氢氧化钡  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ，并且再行蒸馏，则可除去水中微量的有机杂质和挥发性的酸性氧化物（如  $\text{CO}_2$ ）。这种水的纯度比普通蒸馏水还要高，已不能用一般化学方法来检验，而常用电导仪测量其比电导（即每立方厘米水的导电能力）来衡量，所以经这种处理方法所得到的水叫做电导水，其比电导为  $10^{-6}\Omega$ 。它通常被保存于石英器皿中，因为玻璃中所含的钠盐及其它杂质会慢慢溶于水中而降低电导水的纯度。

## ③ 离子交换水

若既交换了水中的阳离子，又交换了水中的阴离子，则水的纯度一定更高。具有这种交换性能的离子交换树脂，通常是由人工合成的有机高分子化合物。这种化合物的分子包括两个部分，一部分是交联成网状的立体高分子骨架，另一部分是联在骨架上的可电离的活性基团，如作为阳离子交换剂使用的  $\text{RSO}_3\text{H}^+$  和作为阴离子交换剂使用的  $\text{RNH}_3^+\text{OH}^-$ 。经过阳、阴两种离子交换剂的连接使用，比较彻底地除去了水中的金属离子，但不能除去水中所含的微量有机物质，或甚至水中溶有交换树脂中某些可溶部分，所以离子交换水的纯度要差一些，不过制取离子交换水的速度很快，这一点是其它方法所不及的。

# § 6-2 过氧化氢

## 2-1 过氧化氢的分子结构

结构的研究表明分子中有一个过氧链  $-\text{O}-\text{O}-$ ，每个氧原子上连着一个氢原子，这个分子不是直线形的，过氧链在一本展开

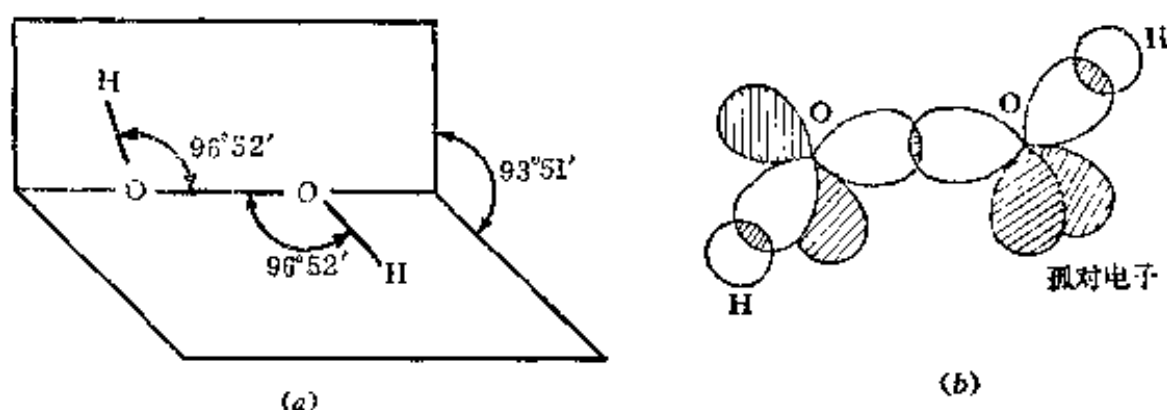


图 6-13  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分子结构

书本的夹缝上，而两个氢原子在两页纸平面上，两种角度（O—O—H 键角和两面角）均接近  $100^\circ$ 。O—O 键长为 149 pm，O—H 键长为 97 pm。（图 6-13）

$\text{H}_2\text{O}_2$  分子中的成键作用和  $\text{H}_2\text{O}$  分一样，其中的氧原子也是采取不等性的  $sp^3$  杂化，两个  $sp^3$  杂化轨道中的两个单电子，一个同氢原子的  $1s$  轨道重叠形成 H—O  $\sigma$  键，另一个则同第二个氧原子的  $sp^3$  杂化轨道头对头重叠形成 O—O  $\sigma$  键，其它两个  $sp^3$  杂化轨道中的电子是两对孤电子对，每个氧原子上的两个孤电子对间的排斥作用，使得 O—H 键向 O—O 键靠拢，所以键角  $\angle\text{HOO}$  相当小于四面体的值 ( $109.5^\circ$ )，同时也使 O—O 键长比计算的单键值大。

## 2-2 过氧化氢的性质和用途

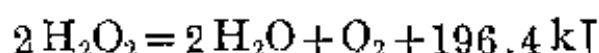
纯过氧化氢是一种淡蓝色的粘稠液体。它的分子结构决定着它的极性甚至比水还强（偶极矩为 2.26 D），所以它原则上也应是一个很好的极性溶剂，但由于它的不稳定性，没有实用价值。 $\text{H}_2\text{O}_2$  分子之间也发生强烈的缔合作用，比水缔合程度还大，所以它的沸点 (423 K) 远比水高。但其熔点 (272 K) 与水接近，其密度随温度的变化正常。由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  皆为强极性物质，可以任何比例互溶，常用的  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液有 3% 和 35%  $\text{H}_2\text{O}_2$  两种，前者在医药上称为双氧水，有消毒杀菌的作用，这基于过氧化氢的氧化



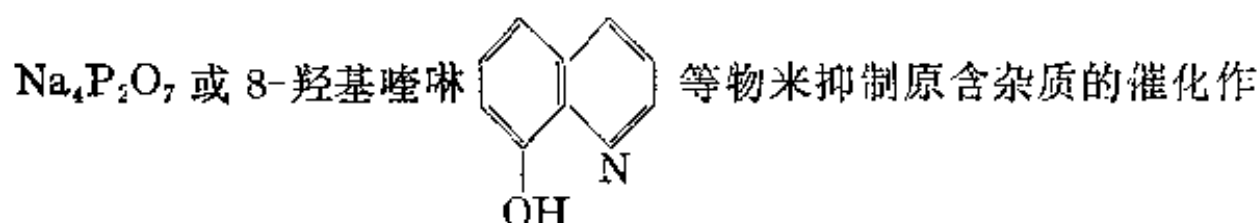
性。

过氧化氢的特征化学性质是氧化性和不稳定性；在一定条件下它也可以表现出还原性； $\text{H}_2\text{O}_2$  还是一种弱酸，稍比水强。

$\text{H}_2\text{O}_2$  在较低温度和高纯度时还是比较稳定的，若受热到 426 K (153°C) 以上便猛烈依下式分解：



$\text{H}_2\text{O}_2$  在碱性介质中的分解速度远比在酸性介质中快。杂质的存在，如重金属离子  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  等都大大加速  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解。波长为 320—380 nm 的光也促使  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解。为了阻止  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解，必须针对热、光、介质、重金属离子四因素提出措施。现在，一般在实验室里常把过氧化氢装在棕色瓶内避光并放在阴凉处，有时加入一些稳定剂，如微量的锡酸钠  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ 、焦磷酸钠



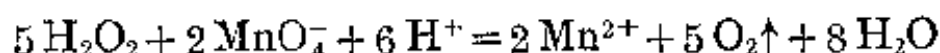
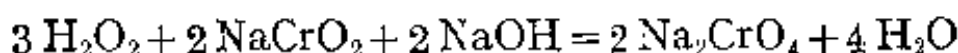
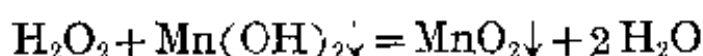
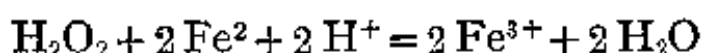
$\text{H}_2\text{O}_2$  在酸性溶液中是一种强氧化剂，而在碱性溶液中是一种中等还原剂，不过作为介质的酸碱性条件，并不是绝对的。 $\text{H}_2\text{O}_2$  最常用作氧化剂，因为它不给反应溶液带来可能作为不利杂质的产物。下述反应是定性检出和定量测定  $\text{H}_2\text{O}_2$  或过氧化物的常用反应：



在酸性溶液中， $\text{H}_2\text{O}_2$  虽是一个强氧化剂，但遇强氧化剂（如  $\text{KMnO}_4$ ）时，也是一个还原剂。

表现  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化还原性的反应还有：





利用  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化性，可漂白毛、丝织物和油画，双氧水也可作为消毒杀菌剂。

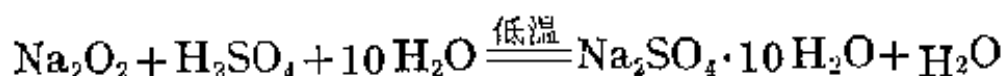
纯  $\text{H}_2\text{O}_2$  还可用作火箭燃料的氧化剂。在工业上利用  $\text{H}_2\text{O}_2$  的还原性除氯，也不会给反应体系带来杂质：



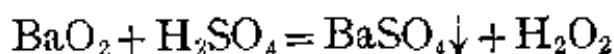
要注意 30% 以上的  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液会灼伤皮肤。

### 2-3 过氧化氢的制备

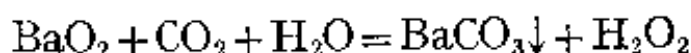
在实验室中，可以将过氧化钠加到冷的稀硫酸或稀盐酸中来制备过氧化氢：



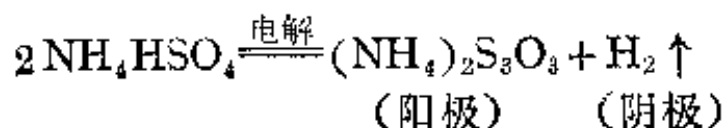
在工业上，最早(十九世纪中叶)生产过氧化氢的方法是基于硫酸钡的难溶性与过氧化氢的弱酸性通过硫酸作用于过氧化钡而实现的：



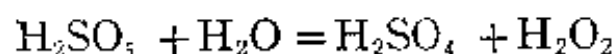
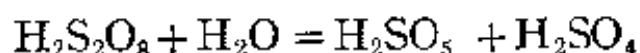
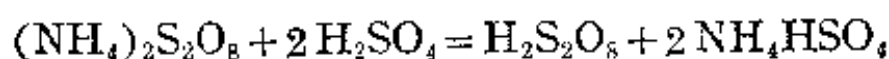
另外，通二氧化碳于  $\text{BaO}_2$  溶液中也可得到过氧化氢：



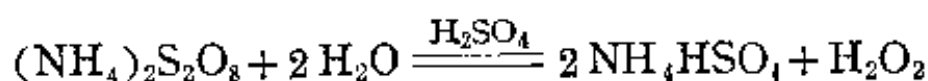
后来，在 1908 年又发展起来了电解-水解法制取过氧化氢。该法的步骤是：首先以铂片作电极，通直流电于硫酸氢铵饱和溶液中得到过二硫酸铵：



然后加入适量硫酸以水解过二硫酸铵即得过氧化氢:

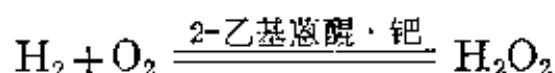


相加得:

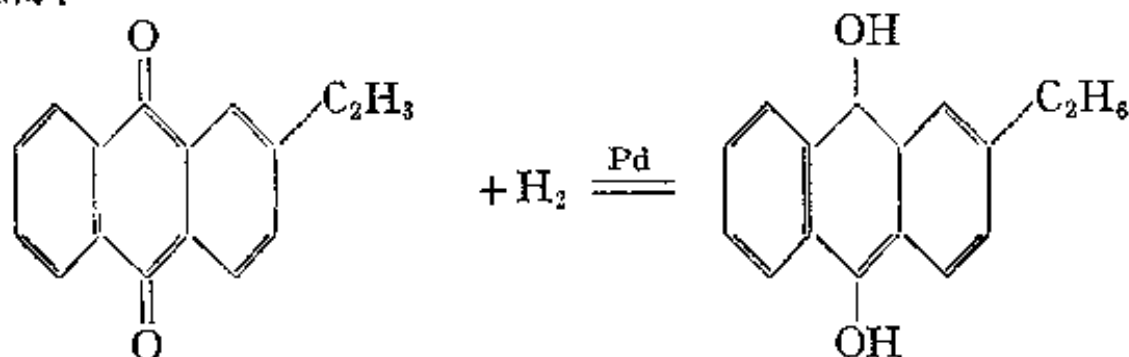


生成的硫酸氢铵可循环使用。

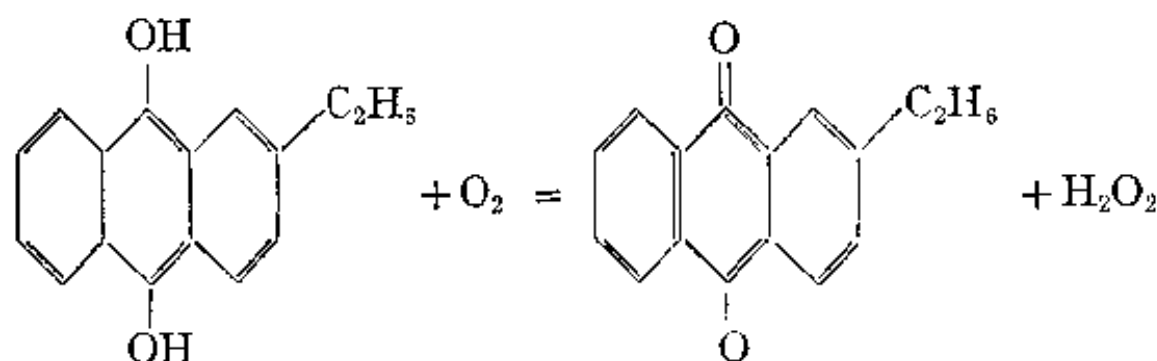
新近发展起来的生过氧化氢的方法是乙基蒽醌法。此法系以 2-乙基蒽醌和钯(或镍)为催化剂, 由氢和氧直接化合成过氧化氢:



在此过程中, 2-乙基蒽醌在钯的催化下被氢气还原为 2-乙基蒽醇:



而 2-乙基蒽醇同氧反应即得过氧化氢:



同时, 2-乙基蒽醌复出, 可循环反应。

上述各法所得过氧化氢仅为其稀溶液。若减压蒸馏, 可得浓

度为 20~30% 的过氧化氢溶液;在减压下进一步分级蒸馏,浓度可达 98%;再冷冻进行分级结晶,可得纯过氧化氢晶体。

## § 6-3 溶 液

物质以分子、原子或离子状态分散于另一种物质中所构成的均匀而又稳定的体系叫溶液。我们最熟悉的是液态溶液,例如糖水、盐水等。除液态溶液外,还有气态溶液和固态溶液,气态混合物都是气态溶液,例如空气。氢气溶解于金属钯当中、汞溶解于金属锌当中以及锌溶于铜中都形成固态溶液。

液态溶液有三种类型:气-液、固-液和液-液。在气-液或固-液组成的溶液中,常将液体看成溶剂,把另一组分气体或固体看成溶质。在液-液体系中则将含量较多的组分称为溶剂,含量较少的称为溶质。

和化合物不同,溶液中溶质和溶剂没有一定的组成,它们的相对含量,可在一定范围内变化。但在溶解过程中,却又表现出化学反应的某些特征,例如氢氧化钠溶于水放出大量的热,硝酸铵溶于水则吸热;酒精溶于水,液体的总体积缩小。因此溶液既不是溶质和溶剂的机械混合物,也不是两者的化合物,而溶解过程既有物理过程,也有化学过程。

水溶液是我们最常见的一种以水为溶剂的溶液,有必要对它的情况加以较详细的阐述。

### 3-1 溶液浓度的表示方法

在中学里,曾经介绍过质量百分浓度、摩尔浓度和当量浓度,由于单位制的变动,表示方法将有所变动,另外,我们在这一节中将再介绍几种常用的浓度表示方法。

(1) 以溶质和溶剂的质量比值来表示的浓度

a) 质量百分浓度

每 100 份质量的溶液里所含溶质的质量份数称为该溶液的百分浓度, 用 % 表示。

$$\text{溶液的百分浓度}(\%) = \frac{\text{溶质的质量}}{\text{溶液的质量}} \times 100\% \quad (6-1)$$

b) ppm, ppb 和 ppt 浓度

目前, 常常遇到一些极稀的溶液, 如果用百分浓度表示它们的浓度时十分不便, 如对污水和食物中所含的微量有害物质的分析工作就是这样情况。此时, 通常用百万分浓度(ppm——part per-million,  $10^{-6}$ ), 十亿分浓度(ppb,  $10^{-9}$ )和 ppt( $10^{-12}$ )的浓度表示方法。

1 ppm 即为每 kg(千克)溶液中含溶质 1 mg(毫克), 1 ppb 即为每 kg(千克)溶液中含溶质  $1 \mu\text{g}$ (微克)。

(2) 以摩尔的数来表示溶质含量的浓度

a) 摩尔分数

$$\text{溶质的摩尔分数}(X) = \frac{\text{溶质的摩尔数}}{\text{溶质和溶剂的总摩尔数}} \quad (6-2)$$

摩尔分数通常用小数表示。溶质的摩尔分数和溶剂的摩尔分数之和等于 1。有时, 也可以采用摩尔百分数来代替摩尔分数。

b) 质量摩尔浓度

质量摩尔浓度( $m$ )定义为每 kg (千克)溶剂中所含溶质的摩尔数:

$$m = \frac{\text{溶质的摩尔数}}{\text{溶剂的千克数}} \quad (6-3)$$

c) (物质的量)浓度

(物质的量)浓度是由原体积摩尔浓度演变而来的, 现以每立方米溶剂中所含溶质的摩尔数为其单位。也可以用立方分米代替立方米, 毫摩尔数代替摩尔数。

$$1 \text{ mol/m}^3 = 0.001 \text{ mol/dm}^3 = 1 \text{ mmol/dm}^3$$

因  $1\text{ m}^3 \triangleq 1000\text{ l}$ (升),  $1\text{ dm}^3 \triangleq 1\text{ l}$ ,

所以在使用 SI 的过渡阶段, 本书准备同时采用(物质的量)浓度和摩尔体积浓度( $M$ )。后者即为以每升溶液中含有溶质的摩尔数来表示的浓度( $\text{mol/l}$ )。

### (3) 当量浓度( $N$ )

近两百年来, 当量、克当量、当量定律和当量浓度等概念和定律一直是化学中一个非常重要的基本内容, 但从 1971 年 SI 中提出了物质的量的单位——摩尔, 以后, 由于“摩尔”可用于计算任何可数的基本单元, “摩尔”完全可以代替“克分子量”、“克当量”等概念, 因为我们可以把  $\frac{1}{2}$  个分子或其它分数的分子作为基本单元, 例如:

$$\begin{aligned} 1 \text{ 摩尔 } \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 的质量} &= 49 \text{ g} \\ &= 1 \text{ 克当量 H}_2\text{SO}_4 \text{ 的质量} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ 摩尔 } \frac{1}{3} \text{ H}_3\text{PO}_4 \text{ 的质量} &= \frac{98}{3} \text{ g} \\ &= 1 \text{ 克当量 H}_3\text{PO}_4 \text{ 的质量} \end{aligned}$$

因此当量浓度也应被替代, 但由于历史的原因, 在分析化学中已使用得十分得心应手, 而 SI 又尚处在过渡阶段, 所以在目前尚可同时使用, 不过被替代的总趋势是肯定的。

当量浓度是以每升溶液中含有溶质的克当量数来表示的:

$$N = \frac{n_E}{V} \quad (6-4)$$

式中  $n_E$  为克当量数, 它与溶质的质量  $m$  和溶质的克当量( $E$ )之间的关系如下:

$$n_E = \frac{m}{E} \quad (6-5)$$

根据当量定律, 在化学反应中物质是按等克当量数反应的

即  $n_{E_1} = n_{E_2}$ , 所以反应若在溶液中进行时, 下列关系必定成立:

$$n_1 V_1 = n_2 V_2 \quad (6-6)$$

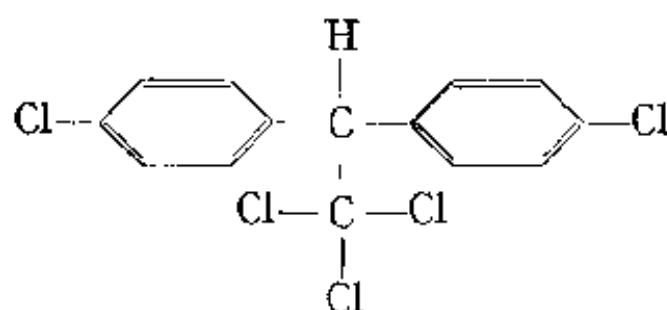
### 3-2 溶解度原理

限于理论发展水平, 至今我们尚无法预言气体, 液体, 固体在液体中的溶解度, 我们只能按“相似者相溶”这个一般溶解原理来估价不同溶质在水中的相对溶解程度。“相似者”是指溶质与溶剂在结构上相似并因而分子间作用力的类型和大小也差不多相同, “相溶”是指彼此互溶。

例如甲醇、乙醇各含有一个 OH 基, 与水相似, 并且这两种化合物在液态时也都是有氢键缔合的, 因此它们易溶于水, 彼此互溶是不足为奇的。我们可以估计水溶液中醇与水之间的分子间力与纯醇之间或纯水之间的分子间力大致相等。丁醇在水里的溶解度就有限(293 K, 摩尔分数约为 0.02), 辛醇更难溶于水了(293 K, 摩尔分数约为 0.0008), 随着有机碳链的增长而醇与水的结构愈来愈不相似, 高碳醇与水之间没有足够大的吸引力, 无法打开水之间的氢键, 不易挤进水分子中, 因而难溶于水。戊烷与水更不相似了, 所以它的溶解度更小(摩尔分数为 0.00003)。

在固体溶质方面也是这样, 非极性或弱极性的固体易溶于低极性的溶剂而难溶于氢键型溶剂(如水)。例如农药 DDT 易溶于非极性或弱极性的有机溶剂中, 因而常富集在鱼类、鸟类的脂肪组织内, 并常常导致动物死亡。DDT 几乎不溶于水, 在  $1\text{dm}^3$  水中只溶有约  $10^{-6}\text{g}$ 。一些离子性盐类在水中的溶解度显然较大。

在气体溶质方面也离不开上述同一原理, 但稍可具体化为: 具有最高沸点的气体在同一溶剂中的溶解度最大; 具有与气体溶质最为近似分子间力的溶剂是最佳溶剂。例如卤化氢气体较稀有气



DDT 分子

体极易溶于水,并且随原子序数的递增而溶解度增大。

### (1) 温度的影响

固体溶于水差不多总是一个吸热过程,因而固体在水中的溶解度常随温度的升高而增加。但当水合作用比较明显时,可能使溶解变成为一个放热过程。

气体溶于水通常是一个放热过程,因为溶解时气体相近于凝聚。因而气体的溶解度常随温度的升高而下降。例如在水接近沸腾时,原来在室温下溶于水中的空气差不多被赶尽。

### (2) 压力的影响——亨利(Henry)定律

固体和液体的溶解度受压力变化的影响不大,因为它们本身的体积是很难压缩的,气体则不然,压力的影响很大(表 6-4)。

表 6-4 气体溶解度同压力的关系

$P(\text{atm})$	$\text{CO}_2$ 溶解度( $M$ ), 373K	$P(\text{atm})$	$\text{N}_2$ 溶解度( $M$ ), 298K
79.1	0.386	25	0.0155
105.1	0.477	50	0.0301
118.4	0.544	100	0.061
158.0	0.707	200	0.100
197.5	0.887		

从表 6-4 中我们可以看到压力加倍时,气体的溶解度也增加一倍。 $\text{N}_2$  的例子比  $\text{CO}_2$  的例子更为清晰,因为  $\text{CO}_2$  溶于水后与水发生反



应。亨利总结了这方面的事实，指出：“在中等压力时，气体的溶解度与溶液上面气相中该气体的分压成正比”，这就是亨利定律，它可用下述公式来表达。

$$c_i = K p_i \quad (6-7)$$

式中  $p_i$ ——液面上第  $i$  种气体的分压，

$K$ ——常数

$c_i$ ——第  $i$  种气体在溶液内的浓度。浓度用 g/l 或 mol/l 表示均可。上述公式不难从平衡观点得到定性说明和定量证明（读者可自己说明或证明）。

### 3-3 分配定律

分配定律是表示某溶质在两个互不相溶的溶剂中溶解量间的规律。例如将互不相溶的水和  $\text{CCl}_4$  两种溶剂一同放在一个容器中，分为两层，由于比重的关系，水在上层， $\text{CCl}_4$  在下层。加入碘后，上层为碘的水溶液，下层则为碘的  $\text{CCl}_4$  溶液。实验证明，碘易溶于  $\text{CCl}_4$ 。经振荡达平衡后，可测得碘在  $\text{CCl}_4$  中的浓度比水中大 85 倍。

“一定温度下，一种溶质分配在互不相溶的两种溶剂中的浓度比值为—常数”，这就是分配定律，它可用下式来表达：

$$K = \frac{c_A}{c_B} \quad (6-8)$$

式中  $K$ ——分配系数，

$c_A$ ——溶质在溶剂  $A$  中的浓度，

$c_B$ ——溶质在溶剂  $B$  中的浓度。

因为溶质是同一个物质，所以浓度可用 g/l 或 g/l 来表示。

假如有一溶于水的物质与杂质混在一起，我们可以利用一种有机溶剂从水溶液中抽出该物质，使之转入有机溶剂，从而使该物质与杂质分离，也可以反过来操作，即抽去杂质，这种操作叫做有机溶剂抽提或萃取。为了保证分离效果，常常萃取多次。

例 1 设有体积为  $V\text{ml}$  的溶液( $A$  相)中含有  $g_0$  克某溶质, 用一互不相溶的另一溶剂( $B$  相, 又名萃取剂)进行多次萃取, 每次用量为  $l\text{ml}$ 。令  $g_1$  为经过一次萃取后溶液( $A$  相)内剩余溶质的量。证明经  $n$  次萃取后, 原溶液中剩余溶质的量  $g_n$  为:

$$g_n = g_0 \left( \frac{KV}{KV + l} \right)^n$$

证: 一次萃取后

$$K = \frac{c_A}{c_B} = \frac{\frac{g_1}{V}}{\frac{g_0 - g_1}{l}} = \frac{g_1 l}{(g_0 - g_1) V}$$

即 
$$g_1 = g_0 \frac{KV}{KV + l}$$

继续用  $l\text{ml}$  新鲜溶剂( $B$  相)再萃取一次, 则令  $g_2$  为原溶液中残余的溶质量。二次萃取后

$$g_2 = g_0 \left( \frac{KV}{KV + l} \right)^2$$

依次类推,  $n$  次萃取后

$$g_n = g_0 \left( \frac{KV}{KV + l} \right)^n \quad (6.9)$$

分析上式后我们不难知道, 若采取每次萃取时萃取剂用量少一些而萃取次数多一些, 那将大大提高萃取效率。

例 2 在  $100\text{ml}$  水溶液中溶有碘  $0.02\text{g}$ , 用  $20\text{ml CCl}_4$  进行萃取。比较一次用  $20\text{ml CCl}_4$  和分两次, 每次用  $10\text{ml CCl}_4$  的萃取效率。已知  $K = \frac{1}{85}$ 。

解: 
$$g_1 = 0.02 \times \frac{\frac{1}{85} \times 100}{\frac{1}{85} \times 100 + 20} = 0.00111\text{g}$$

或分两次萃取

$$g_2 = 0.02 \left( \frac{\frac{1}{85} \times 100}{\frac{1}{85} \times 100 + 10} \right)^2 = 0.00022 \text{ g}$$

可见多次,少量式萃取的效率较高。

### 3 4 非电解质稀溶液的依数性

我们发现,溶液的某些性质主要取决于其中所含溶质粒子的浓度而非溶质本身的性质。这些性质叫做依数性,包括溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点(冰点)下降和渗透压。当溶质是电解质,或虽非电解质但溶液很浓时,溶液的上述依数性规律就得不到遵守,所以在这里只能讨论非电解质稀溶液的依数性规律。

#### (1) 蒸气压下降——拉乌尔(Raoult)定律

由液面蒸发的分子数和由气相回入液体的分子数相等时,两相处于平衡状态,这时蒸气的压力就是该液体的蒸气压。当不挥发的非电解质溶质溶入后,溶剂的部分表面被溶质所占据,因此在单位时间内逸出液面的溶剂分子就相应减少,结果达平衡时,溶液的蒸气压必然低于纯溶剂的蒸气压。

根据实验结果,法国物理学家拉乌尔指出:“在一定温度下,稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘溶剂的摩尔分数”,这就是拉乌尔定律。它可用下式来表达:

$$P = P_B^0 \cdot X_B \quad (6-10)$$

式中  $P$ ——溶液的蒸气压。

$P_B^0$ ——纯溶剂的蒸气压,

$X_B$ ——溶剂的摩尔分数。

因  $X_A + X_B = 1$

所以  $P = P_B^0(1 - X_A)$

$$P_B^0 - P = P_B^0 X_A$$

$$\text{即} \quad \Delta P = P_B^0 X_A \quad (6-11)$$

拉乌尔定律也可以这样描述：“在一定温度下，稀溶液的蒸气压下降  $\Delta P$  和溶质的摩尔分数成正比”。

拉乌尔定律只适用于非电解质的稀溶液，在稀溶液中：

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \simeq \frac{n_A}{n_B} \quad (\text{因为 } n_B \gg n_A)$$

若以水为溶剂，则

$$X_A = \frac{n_A}{n_B} = \frac{m}{55.51} \quad (m: \text{质量摩尔浓度})$$

$$\Delta P = P_B^0 \frac{m}{55.51} = K m \quad (6-12)$$

在上面讨论拉乌尔定律时曾令溶质是非挥发性的，一旦溶质，溶剂都有挥发性，也并不一定妨碍拉乌尔定律的应用，只要两者没有作用，能组成理想溶液即可。这时可先分别考虑，然后加合：

$$p_A = P_A^0 X_A,$$

$$p_B = P_B^0 X_B.$$

则溶液的蒸气压为：

$$p = P_A + P_B.$$

## (2) 沸点升高和凝固点下降

我们以水为溶剂来讨论这两个问题。在水的状态图，我们看到过水的蒸气压曲线和冰的蒸气压曲线，现在我们把这两根曲线和溶液的蒸气压曲线（比水的蒸气压曲线相应下降一段间隔）画在一张图上。从图中可以看出，373 K 时溶液的蒸气压低于 760 mm Hg，并不沸腾，只有提高温度到  $t_1$  时，溶液才会沸腾，沸点升高

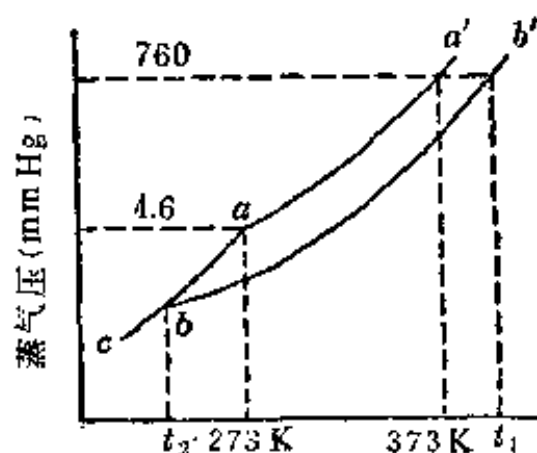


图 6-14 溶液的沸点升高和冰点下降

了 $(t_1 - 373)K$ 。同理, 溶液的冰点下降了 $(273 - t_2)K$ 。由此可见, 溶液的沸点永远高于纯溶剂的沸点; 溶液的凝固点永远低于纯溶剂的凝固点。

根据拉乌尔定律, 非挥发非电解质稀溶液的沸点升高 $\Delta T_b$ 或凝固点下降 $\Delta T_f$ 和溶液的质量摩尔浓度 $m$ 成正比。数学表达式为:

$$\Delta T_b = K_b m \quad (6-13)$$

$$\Delta T_f = K_f m \quad (6-14)$$

式中 b 表示“沸”, f 表示“凝”。

表 6-5 常用溶剂的  $K_f$  和  $K_b$  值

溶 剂	m.p. (K)	$K_f$	b.p. (K)	$K_b$
水	273	1.86	373	0.512
苯	278.50	5.10	353.15	2.53
环己烷	279.5	20.2	354	2.79
乙 酸	290	3.90	391	2.93
氯 仿			333.19	3.63
萘	353.0	6.9	491	5.80
樟 脑	451	40.0	481	5.95
对二氯代苯	326	7.1		

### (3) 渗透压

我们若将红血球置于纯水中, 可以发现它会逐渐胀成圆球, 最后崩裂, 这是水透过细胞壁进入细胞, 而细胞内的若干种溶质如血红素、蛋白质等不能透出, 以致细胞内的液体逐渐增多, 胀破了细胞的缘故。如果我们把刚晒而失去水份的植物浇上水, 不久即可复原, 这也是水跑到细胞内的结果。

我们可以做一个实验。在一个萝卜上插上一根玻璃管, 在管中放入一点水到看出水平而为止, 然后将这萝卜浸在水中。不久

后,玻璃管中的水面开始上升,一直到某高度后才停止。水的上升也是水透过萝卜皮渗入萝卜中的结果。这种现象叫做渗透现象,那些只允许水分子自由通过而不能通过溶质的膜状物质称为半透膜。细胞膜,萝卜皮,肠衣,牛皮纸等都是半透膜。

渗透现象为什么到一定程度后似乎停止了昵?实际上并未停止,不过是半透膜两侧的水分子的渗透速度由开始不等而逐渐相等,建立起了动态平衡,因此不再见到液面上升。在上例中,随着玻璃管中液面的上升,增加了水的静压力,也即提高了萝卜内的水透过萝卜皮向外渗透的速度,待静压力增加到一定程度后,水内外渗透速度相等而液面就不再上升。这种静压力,我们称之为渗透压。1886年荷兰物理学家范特荷甫(van't Hoff)指出:“稀溶液的渗透压与浓度和温度的关系同理想气体方程式一致”,即

$$\pi V = nRT \quad (6-15)$$

或 
$$\pi = cRT \quad (6-16)$$

式中  $\pi$  是渗透压,  $V$  是溶液体积,  $n$  是溶质 mol 数,  $c$  是体积摩尔浓度,  $R$  是气体通用常数,  $T$  是绝对温度。

#### (4) 依数性的应用

##### (a) 测定分子量

上述四种依数性按理都可用于物质分子量的测定,但由于测定蒸汽压和渗透压的技术比较困难,所以常采用沸点升高和凝固点下降这两种依数性来测定溶质的分子量。只是对于分子量特别大的物质,如血色素等生物大分子才采用渗透压法。

例 1 葡萄糖 1.09 g 溶于 20 g 水中所得溶液在 1 atm 下沸点升高了 0.156 K, 求糖的分子量。

解:  $\Delta T_b = K_b \cdot m$

$$0.156 = 0.512 \times \frac{1.09 \times 1000}{20 M}$$

故  $M=179$ (理论值为 180)

例 2 萘 0.322 克溶于 80 g 苯所得溶液的凝固点为 278.43 K, 求萘的分子量。

解:  $\Delta T_f = K_f \cdot m$

已知苯的凝固点为 278.5 K,  $K_f$  值为 5.10, 故

$$(5.50 - 5.34) = 5.10 \times \frac{0.322 \times 1000}{80 M}$$

所以

$$M = 128 \quad (\text{理论值为 } 128)$$

例 3 1 升溶液中含 5.0 克马的血红蛋白, 在 298 K 时测得溶液的渗透压为  $1.80 \times 10^{-3} \text{ atm}$ , 求马的血红蛋白的分子量。

解:  $\pi = cRT$

$$\begin{aligned} c &= \frac{\pi}{RT} = \frac{1.80 \times 10^{-3}}{0.082 \times 298} \\ &= 0.74 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

因此马的血红蛋白的摩尔质量为

$$\frac{5.0}{0.74 \times 10^{-4}} = 6.8 \times 10^4 \text{ g}$$

所以马的血红蛋白的分子量为  $6.8 \times 10^4$ 。

(b) 制作防冻剂和致冷剂

溶液的凝固点下降原理在实际工作中很有用处。在严寒的冬天, 为防止汽车水箱冻裂, 常在水箱的水中加入甘油或乙二醇以降低水的凝固点, 这样可防止水箱中的水因结冰而体积膨大, 胀裂水箱。

例 1 为防止汽车水箱在寒冬季节冻裂, 需使水的冰点下降到 253 K, 则在每 1000 g 水中应加入甘油多少克?(甘油的分子式为  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ )

解:  $\Delta T_f = K_f \cdot m$ ,  $M_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3} = 92$

$$20.0 = 1.86 \times \frac{W \times 1000}{1000 \times 92}$$

故需甘油重

$$W = 989 \text{ g}$$

在实验室中, 我们常用食盐和冰的混合物作致冷剂, 在一定配比时, 可达最低温度为  $250.6 \text{ K}$  ( $30 \text{ g NaCl} + 100 \text{ g 水}$ )。氯化钙和水的混合物可达最低温度  $218 \text{ K}$  ( $42.5 \text{ g CaCl}_2 + 100 \text{ g 水}$ )。其原理也与溶液的凝固点下降有关: 当食盐和冰放在一起时, 冰因吸收环境中的热量而稍有熔化, 表面上必有液态水存在, 食盐遇水而溶于其中, 使表面水变成了溶液, 降低了凝固点, 导致冰的迅速熔化, 在熔化过程中因大量吸热而使环境致冷。从理论上讲, 冰盐等混合物所能达到的最低温度是一定的, 下面我们来分析这一问题。

图 6-15 是水和溶液的不同冷却曲线, 当曲线①从温度  $a$  点处冷却下来到  $b$  点 ( $273 \text{ K}$ ) 时水开始结冰, 在结冰过程中温度始终不变, 曲线出现一个平台 ( $bc$  线), 全部结冰后冰的温度再开始下降。溶液的冷却曲线有所不同, 当从温度  $a'$  点处下降到  $b'$  点 ( $< 273 \text{ K}$ ) 时, 水开始结冰, 随着冰的析出, 溶液浓度不断增大, 因此溶液的冰点不断下降, 先不出现平台。直到  $c'$  点温度处溶质和冰一齐

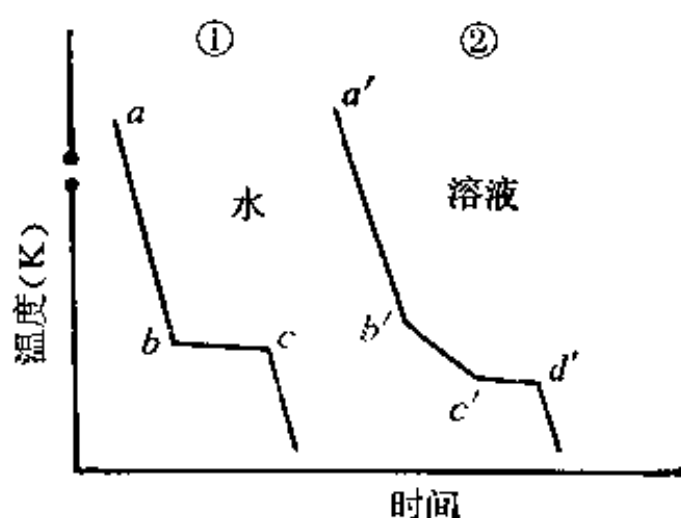


图 6-15 水和溶液的冷却曲线



按一个比例析出时因浓度不再改变而出现平台直到溶液全部冻结为止。然后冻结物再开始降温,这种冻结物的组成是固定的,称做低共熔混合物,最低温度称为低共熔点,或称冰晶共析点。

### (c) 配制等渗输液

渗透现象在许多生物过程中有着不可缺少的作用,特别是人体静脉输液过程所用的营养液(如葡萄糖液等)都是经过细心调节以使它与血液具有同样的渗透压(约  $7.7 \text{ atm}$ ,  $780 \text{ kPa}$ ),否则血球均将遭到破坏。

## 习 题

1. 查阅数据并列表比较  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的物理性质和化学性质。
2. 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液,  $d=1.111$ 。求标准状况下,  $1 \text{ ml}$  此溶液能分解出多少升氧气?
3. 油画放置久后为什么会发暗、发黑? 为什么可用  $\text{H}_2\text{O}_2$  来处理? 写出反应方程式。
4. 写出下列反应方程式:
  - (a)  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$
  - (b)  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2$
  - (c)  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Br}^-$
  - (d)  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$
  - (e)  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
5. 回答下列问题:
  - (a) 提高水的沸点有哪些方法降低呢?
  - (b) 为什么海水鱼不能生活在淡水中?
  - (c) 气体压力  $P$  和溶液渗透压力  $\pi$  有否差别?
  - (d) 为什么临床常用 0.9% 生理食盐水和 5% 葡萄糖溶液作输液?
  - (e) 溶液有哪些非依数性?
  - (f) 为什么浮在海面上的冰山,其中含盐极少?
  - (g) 亨利(Henry)定律和拉乌尔(Raoult)定律的适用范围是什么?
6. 从平衡观点和应用理想气体方程式证明亨利定律。

7. 在 293 K 及 760 mmHg 下, 1000 g 水中可溶解  $\text{H}_2$  0.00160 g, 若压力增大到 2 atm, 则可溶解多少克  $\text{H}_2$ 。若水的体积为 1 l, 那末加压后溶解了多少升  $\text{H}_2$ ?

8. 纯氧在 293 K 和 1 atm 时溶解度是  $1.38 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , 问 100 l 雨水中最多溶解多少克氧气?

9. 10.00 ml NaCl 饱和溶液重 12.003 g, 将其蒸干后得 NaCl 3.173 g, 试计算:

- (a) NaCl 的溶解度,
- (b) 溶液的重量百分浓度,
- (c) 溶液的摩尔浓度,
- (d) 溶液的质量摩尔浓度,
- (e) 盐的摩尔分数,
- (f) 水的摩尔分数。

10. 在 288 K 时, 将  $\text{NH}_3$  气通入一盛水的玻球内, 至  $\text{NH}_3$  不再溶解为止。已知空玻球重 3.926 g, 盛有饱和溶液时共重 6.944 g, 将此盛液的玻球放在 50.0 ml, 1.0 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 将球击破, 剩余的酸需用 10.4 ml 1.0 N NaOH 中和, 试计算 288 K 时  $\text{NH}_3$  在水中的溶解度。

11. 在 26.6 g 氯仿( $\text{CHCl}_3$ )中溶解 0.402 g 萘  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , 其沸点比氯仿的沸点高 0.455 K, 求氯仿的沸点升高常数。

12. 当 1.00 g 硫溶于 20.0 g 萘, 其凝固点比萘的凝固点低 1.28 K, 求硫的分子量。

13. 相同重量的葡萄糖和甘油分别溶于 100 g 水中, 所得溶液的凝固点、沸点、渗透压是否相同? 为什么?

14. 与人体血液具有相等渗透压的葡萄糖溶液, 其凝固点降低值为 0.543 K, 求此葡萄糖溶液的重量百分浓度和血液的渗透压。

15. 323 K 时 200 g 乙醇中含有 23 g 溶质的溶液, 其蒸气压等于 207.2 mmHg。已知 323 K, 乙醇的蒸气压为 219.8 mmHg。求溶质的分子量。

16. 有某化合物的苯溶液, 溶质和溶剂的重量比例是 15:100, 在 293 K 1 atm 下, 以 4 l 空气缓慢地通过该溶液时测知其损失 1.185 g 的苯(假设失

去苯以后，溶液浓度不变)。试求(1)该溶质的分子量(2)该溶液的沸点和凝固点(已知 293K 时苯的蒸气压为 75 mmHg, 1 atm 下，苯的沸点为 353.10 K, 苯的凝固点为 278.4 K)。

17. 在一钟罩内罩有一杯纯水和一杯浓糖液，水能否全部转移到糖液中去?

18. 总结四种依数性之间的关系。为什么我们说渗透压也与蒸气压有关?

## 第七章 化学热力学初步

热力学研究的是能量转换过程中所遵循的规律。从十九世纪中叶开始,随着蒸气机的发明和应用,人们研究了热和机械功之间的转换关系,从而形成热力学这门科学。随着对电能、化学能等其他形式能量的应用,热力学的范围,逐渐推广到研究各种能量之间相互转换的普遍规律中去。应用热力学原理,研究化学反应过程中能量的变化规律,形成化学热力学。

预言物质能否发生化学反应,对化学工作者是十分有意义的,化学热力学可能解决这一问题。例如空气中有取之不尽的氮和氧,是否可利用氮与氧作用生成氧化氮,从而生产工业上需要的硝酸呢?通过热力学计算,知氮和氧在常温常压下是不可能发生反应的,不必为寻找催化剂而枉费心机,但在高温,两者才能反应,这便引导人们研究创造一个高温条件,以空气为原料制得硝酸,我们知道这一研究已经成功了。热力学也可告诉我们,化学反应一旦发生,将有怎样的能量变化,对于能量变化表现为吸热的化学反应,在其反应过程中就得不断供给热量。热力学还能告诉我们化学反应能否进行到底,进行的程度如何,例如通过热力学研究,知由氮和氢合成氨不论设计多大的合成塔,以使两种气体充分接触,其合成反应也不可能进行到底,只可能创造一些条件,使转化率提高。

热力学是讨论大量质点的平均行为,即物质的宏观性质,而不涉及个别或少数分子、原子的微观性质,因而应用热力学方法研究化学进程时,并不依赖物质结构的知识。采用热力学方法,往往只需知道过程的起始状态,最终状态和外界条件,无需知道过程的机

理。在热力学研究中也不涉及时间的概念。因此热力学只能告诉我们在一定条件下反应能否进行,而不能告诉我们反应如何进行,以及反应进行的速度有多大。

## § 7-1 热力学中常用的术语

### 1-1 体系和环境

被研究的物质系统称为体系,体系以外的其他部分称为环境。例如研究物质在溶液中的反应,溶液就是我们研究的体系,而盛溶液的烧杯,溶液上方的空气等都是环境。按照体系和环境之间物质和能量的交换情况不同,可以将体系分为以下三类:

敞开体系: 这种体系和环境之间,既有物质交换,又有能量交换。

封闭体系: 这种体系和环境之间,没有物质交换,只有能量交换。

孤立体系: 这种体系和环境之间,既没有物质交换,也没有能量交换。

例如在一个敞口的广口瓶中盛水,盛水的广口瓶即为一敞开体系,因为瓶内外既有热量的交换,又有瓶中水气的蒸发和瓶外空气的溶解。如在此广口瓶上盖上瓶塞,这样瓶内外只有热量的交换而无物质的交换,成为一个封闭体系。如将上述广口瓶换为带盖的杜瓦瓶,由于瓶内外既无物质又无热量的交换,构成一个孤立体系。

### 1-2 状态和状态函数

一个体系的状态可由它的一系列物理量来确定,例如气体的状态可由压力、体积、温度及各组分的摩尔数等参数来决定。如果其中的一个或多个参数发生改变时,体系即由一种状态转变为另一种状态。

确定体系热力学状态的物理量例如体积、压力、密度等，称为状态函数。状态函数的特征是：体系状态一定，状态函数有一定的值，体系发生变化时，状态函数的变化只取决于体系的初始状态和终结状态，而与变化的途径无关，体系一旦恢复到原来状态，状态函数恢复原值。这三个相互联系着的特征可用四句话来概括：“状态函数有特征，状态一定值一定，殊途同归变化等，周而复始变化零”。如果一个物理量具有这三个特征中的任何一个，而且在任何过程中无一例外，那么它必然是一个状态函数。例如当水（或任何其他体系）的状态一定时，水的温度是一定的（状态一定值一定），所以温度是一状态函数。当然，如果将水由 298 K 直接加热到 308 K，或先将水由 298 K 冷却到 273 K，然后再加热到 308 K，不管通过这两种途径中的任何一个，变化前后温度差都是一样的（ $\Delta t = 308\text{ K} - 298\text{ K} = 10\text{ K}$ ）（殊途同归变化等），而且如果水由 298 K 的状态经过任何一个循环过程又回到 298 K 的状态的话，温度差值自然都是零了（周而复始变化零）。

又例如高山上的石头，落在平地上，可自由下落，也可通过滑轮而下落，尽管下落的方式不同，石头下落前后势能的变化却是相同的，所以势能是一状态函数。然而由于下落的方式不同，石头落地所放出的热量就不相同，自由下落时放出的热量要多得多。如果采用通过滑轮而下落，在滑轮绳索的另一端系一重物，石头下落可举起重物而作功，自由下落是不能作功的。这样，石头虽然是从同等高度的高山落在同等高度的平地上，由于下落的方式不同，体系做功和发热可以不同，因此热和功都不是状态函数。

体系各个状态函数之间是相互制约的，若确定了其中的几个，其余的就随之而定，例如对于气体，如知道了压力、温度、体积、摩尔数这四个状态函数中的任意三个，就能用状态方程式确定第四个状态函数。

### 1-3 过程与途径

体系的状态发生变化时, 状态变化的经过称为过程。如果体系的状态是在温度恒定的条件下发生变化, 则此变化称为“恒温过程”; 同理在压力或体积恒定的条件下, 体系的状态发生了变化, 则称“恒压过程”或“恒容过程”。如果状态发生变化时, 体系和环境没有热交换, 则称“绝热过程”。

体系由一始态变到另一终态, 可以经由不同的方式。这种由同一始态变到同一终态的不同方式就称为不同的途径。因此可以说体系状态变化的具体方式称为途径。例如一体系由始态(298 K, 1 大气压)变到终态(373 K, 5 大气压), 可采取两种途径: I. 先经恒压过程, 再经恒温过程; II. 先经恒温过程再经恒压过程(图 7-1)。尽管两种途径是不同的, 体系状态函数变化的数值却是相同的。

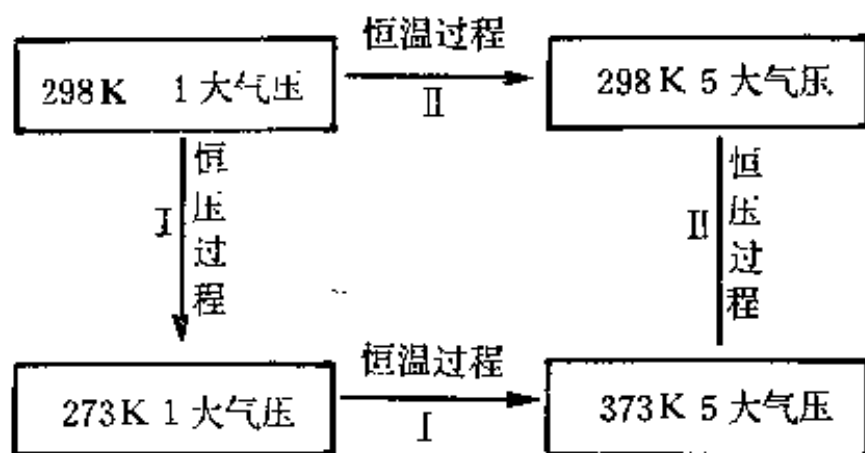


图 7-1 不同途径的示意图

## § 7-2 热力学第一定律

### 2 1 能量守恒——热力学第一定律

能量不能自生自灭这一原理早已为人们所熟知。在上一世纪, 科学家已用实验证明, 各种能量之间的相互转化, 总是按照严格的当量关系进行的, 在转化过程中, 能量不能无中生有也不会消灭。

能量守恒原理无论对宏观世界或微观世界都是适用的。

热力学第一定律就是能量守恒定律，它可表述如下：自然界一切物质都具有能量，能量有各种不同形式，可以从一种形式转化为另一种形式，可以从一种物质传递到另一物质，在转化和传递过程中总能量不变。

能量的形式繁多，如机械能、动能、势能、电能等。宏观静止物质也具有一定的能量，称为内能，用符号  $U$  来表示。物质内能包括组成物质的分子和原子的移动能、转动能、振动能以及组成原子的电子和核的能量等等。过程中传递的能量表现为热和功，只是由于有温度差别而传递的能量就是热( $q$ )，除热以外其他形式传递的能量都称为功( $w$ )。在热力学中体系吸收的热量定为正值，放出的热量为负值；体系对环境作的功定为正值，环境对体系作的功为负值。

根据内能、热和功的概念，如果体系处于一特定状态(始态)，其内能为  $U_1$ ，向此体系输入一定量的热  $q$ ，体系对环境作一定量的功  $w$  以后，体系过渡到一个新的状态(终态)，其内能为  $U_2$ ，根据能量守恒定律，应有下列关系：

$$U_2 = U_1 + (q - w)$$

$$\text{即} \quad \Delta U = U_2 - U_1 = q - w \quad (7-1)$$

式中  $\Delta U$  是体系由始态转变为终态的内能变化。这便是热力学第一定律的数学表示式。如体系在某一过程中吸收了  $50 \text{ kJ}$  的热，做了  $30 \text{ kJ}$  的功，即  $q = +50 \text{ kJ}$ ， $w = +30 \text{ kJ}$ ，则体系的内能变化为：

$$\Delta U_{\text{体系}} = q - w = (+50) - (+30) = +20 \text{ kJ}$$

表示在变化过程中体系净增了  $20 \text{ kJ}$  的能量。考虑在这一过程中环境发生了什么变化：体系吸收了  $50 \text{ kJ}$  的热，意味着环境失去了(放出了)  $50 \text{ kJ}$  的热，因此环境的热量变化为  $-50 \text{ kJ}$ 。当体系



作功时，这功是加给环境的，即对环境来说作了负功即  $w = -30$  kJ，因而环境的内能变化为：

$$\Delta U_{\text{环境}} = (-50) - (-30) = -20 \text{ kJ}$$

由此可知体系的内能变化等于环境的内能变化，但符号相反，即：

$$\Delta U_{\text{环境}} = -\Delta U_{\text{体系}}$$

或 
$$\Delta U_{\text{环境}} + \Delta U_{\text{体系}} = 0$$

因此，第一定律也可表达为：在宇宙(体系加环境)中的总能量是恒定不变的。

## 2.2 内能

前节中提出内能为体系内部能量的总和。内能的绝对值现在还无法测量，但当体系从一种状态变化到另一种状态时，其内能的变化值却是可以测量的。内能的变化值与状态变化所采取的途径无关，可简单证明如下：处于状态  $A$  的一个体系(图 7-2)经某一途径 I 或另一途径 II 到达另一状态  $B$ ，如果此两途径中体系给予环境的能量不等，例如沿途径 I 所给与环境的能量多于沿途径 II 所给与环境的能量，那么我们可以沿途径 I 使体系由  $A$  变到  $B$ ，再让体系沿途径 II 由  $B$  回复到  $A$ 。每经过这样一次循环，就有多余的能量产生，如此不断往复循环，就可构成第一类永动机(不供给

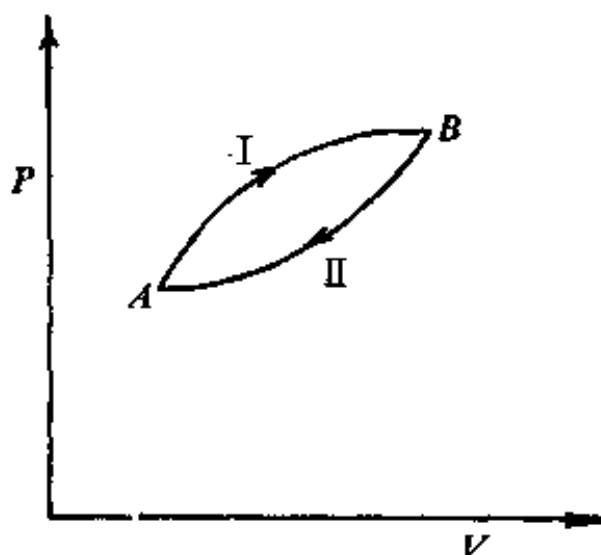


图 7-2 内能的变化与途径无关

能量而可连续不断产生能量的机器)。这显然是违反热力学第一定律的。

因而沿途径 I 的能量变化必然要等于沿途径 II 的能量变化。即体系内能的变化只取决于体系的始态和终态, 与变化的途径无关。所以内能  $U$  是一个状态函数。即体系在一定的状态时, 其内能的值一定。

### 2-3 膨胀功

在物理学中, 一个物体因受力作用而发生位移, 就称对此体系做功。功的大小等于力( $F$ )与位移距离( $L$ )的乘积:

$$w = FL$$

电荷在电动势作用下可做电功; 气体的体积因力的作用而膨胀或压缩, 这是体积功, 热力学中称为膨胀功。

膨胀功对于化学过程来说, 具有特殊意义, 因为大多数化学反应是在敞口容器中进行的, 反应时, 体系由于体积变化而对抗外界压力做功。设想有一圆筒(图 7-3), 其截面积为  $A(\text{cm}^2)$ , 内盛气体, 筒上有一无重量无摩擦力的活塞, 活塞上方的外压力为  $P(\text{dyne/cm}^2)$ , 则活塞所受的外力为  $P \times A(\text{dyne})$ 。若气体膨胀, 将活塞向外推出  $\Delta L$  距离时, 则气体作的膨胀功为:

$$w = F_{\text{外}} \Delta L = PA \Delta L = P \Delta V$$

式中  $\Delta V$  为膨胀时气体体积的变化,  $\Delta V$  可以是正值(膨胀), 也可以是负值(压缩)。气体体积膨胀时  $P \Delta V$  为正值, 表示体系对环境做功, 气体体积收缩时,  $P \Delta V$  为负值, 表示环境对体系做功。

可用理想气体等温膨胀为

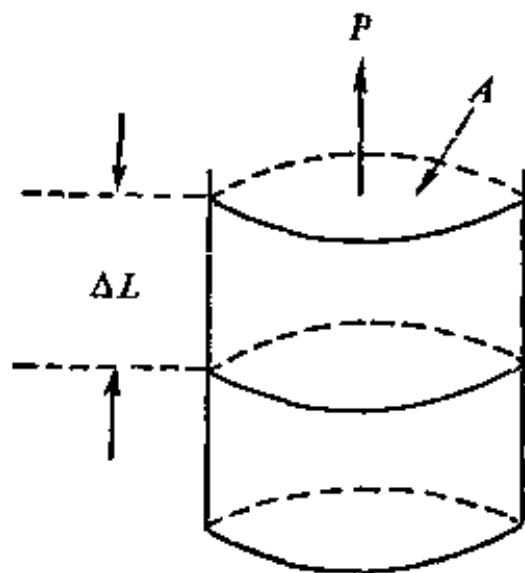


图 7-3 膨胀功的说明

例, 来进一步讨论功是不是状态函数。设在圆筒内盛有压力为 1 atm 的 10.0 l 气体, 将圆筒放在恒温槽中, 使气体在恒温条件下膨胀, 膨胀后气体的压力为 0.5 atm, 体积为 20.0 l。这样一个膨胀过程, 若采取不同途径, 其膨胀功可分别计算如下:

1. 一步膨胀: 将活塞上方的压力由 1 atm 一步减小为 0.5 atm 时, 筒内气体对抗外压所做的膨胀功为:

$$\begin{aligned} w_1 &= P \Delta V = P(V_2 - V_1) = 0.5(20.0 - 10.0) \\ &= 5.0 \text{ l} \cdot \text{atm} (\text{J 升大气压} = 101.328 \text{ 焦耳}) \end{aligned}$$

2. 两步膨胀: 第一步将活塞上方压力由 1 atm 减小至 0.75 atm, 气体膨胀为 13.3 l, 第二步再将压力由 0.75 atm 减小为 0.5 atm, 气体膨胀为 20.0 l。两步膨胀所作的总功为:

$$w_2 = 0.75(13.3 - 10.0) + 0.5(20.0 - 13.3) = 5.83 \text{ l} \cdot \text{atm}$$

3. 无限多步膨胀: 若在膨胀过程中始终保持外压比筒内压力只差一个无限小值  $dP$ , 例如设想在活塞上放有一堆极细的砂子, 其总压为一大气压, 每一步只取走一粒极小的砂子, 相应于外压减小无限小值  $dP$ , 即每一步均为  $P_{\text{外}} = P_{\text{系}} - dP$ 。以这种方式膨胀时, 体系所作之功为:

$$w_r = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = \int_{V_1}^{V_2} (P_{\text{系}} - dP) dV$$

忽略二阶无限小量  $dPdV$  项, 得到

$$w_r = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{系}} dV$$

对于理想气体 
$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } w_r &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= 2.303 PV \lg \frac{V_2}{V_1} = 2.303 \times 1 \times 10.0 \times \lg \frac{20.0}{10.0} \\ &= 6.93 \text{ l} \cdot \text{atm} \end{aligned}$$

由上可见气体同样由始态 (1 atm, 10.0 l) 膨胀到终态 (0.5 atm, 20.0 l), 由于膨胀方式(途径)不同, 膨胀功就不同, 因此功不是状态函数。又由上列计算可见, 膨胀的步骤划分得愈细, 体系做的膨胀功愈大。

## § 7-3 热 化 学

我们知道有的化学反应放热, 有的吸热, 这种热量变化, 反映了与反应物和生成物中化学键相联系的势能之间的变化。例如当两个氢原子结合成氢分子时放出能量, 这是因为在氢分子中核与电子的总势能低于两个氢原子中核与电子的总势能。这两种势能差就是形成氢分子时放出的能量, 它相当于氢分子的键能。因此向氢分子提供同样大小的能量, 就可将氢分子拆开成为两个氢原子。所以测量化学反应所放出或吸收的能量, 就能为我们提供有关分子稳定性, 化学键强度等方面的基本情况。

当生成物的温度与反应物的温度相同, 且反应过程中体系只对抗外压做膨胀功时, 化学反应中所吸收或放出的热量称为化学反应的热效应, 通称“反应热”。研究化学反应中热效应的科学称为热化学。

### 3-1 化学反应的热效应

已知热力学第一定律可表示为

$$\Delta U = q - w$$

当体系只做膨胀功不做其他功时, 热力学第一定律可写成:

$$\Delta U = q - P \Delta V \quad (7-2)$$

如果化学反应在一个固定体积的密闭容器中进行, 因为在此反应过程中, 体系的体积恒定 ( $\Delta V = 0$ ), 不能做膨胀功, (7-2) 式成为:

$$\Delta U = q_v$$

即在恒容条件下, 反应热等于体系内能的变化。 $q_v$  称为恒容反应热。如果反应吸热,  $q_v$  和  $\Delta U$  都是正值; 若反应放热,  $q_v$  和  $\Delta U$  都是负值。

然而, 化学反应一般是在敞口容器内即在恒压(1 atm)的条件下进行的, 在恒压条件下:

$$q_p = \Delta U + P \Delta V \quad (7-3)$$

式中  $q_p$  称为恒压反应热。(7-3) 式表示恒压反应热来自两个方面, 一是体系的内能变化, 一是反应体系的膨胀功。(7-3) 式可改写为:

$$q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

因为  $U$ 、 $P$  和  $V$  都是体系的状态函数, 所以  $U + PV$  也是状态函数。这一新的状态函数被称之为热焐, 简称为焐, 用符号  $H$  表示, 即

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV$$

在恒压下

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V \quad (7-4)$$

比较(7-3)、(7-4)式得

$$q_p = \Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

所以当反应在恒压下进行, 在反应过程中只作膨胀功时, 反应热即反应体系的热焐变化, 它等于体系内能的变化加上体系的膨胀功。若  $\Delta H$  是负值, 表示恒压条件下反应体系向环境放热, 是放热反应;  $\Delta H$  是正值, 体系从环境吸热, 是吸热反应。

在许多情况下,  $\Delta H$  和  $\Delta U$  差值很小, 特别是当化学反应的反应物和生成物都是液体或固体时, 反应过程中发生的体积变化很小,  $P \Delta V$  可忽略不计,  $\Delta H$  在数值上基本上等于  $\Delta U$ , 这时, 恒压反应热基本上等于恒容反应热。如果反应有气体参加或有气体产生, 即令反应过程中有较大的体积变化,  $P \Delta V$  不可忽略, 但  $\Delta U$

和  $P\Delta V$  相比,  $\Delta U$  仍然很大, 致使  $\Delta U$  和  $\Delta H$  仍然比较接近。

例 在 1 atm 下, 2 mol  $\text{H}_2$  和 1 mol  $\text{O}_2$  反应在 373 K 和 1 atm 下生成 2 mol 水蒸气, 放出 483.7 kJ 的热量, 求生成 1 mol 水蒸气时的  $\Delta H$  和  $\Delta U$ 。

解: 由于反应  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  是在恒压下进行的:

$$\therefore q_p = \Delta H = \frac{-483.7}{2} = -241.9 \text{ kJ/mol}$$

又设反应物与生成物都具有理想气体的性质。

如果  $V_1, n_1$  分别为反应物的体积与反应物的摩尔数,

$V_2, n_2$  分别为生成物的体积与生成物的摩尔数。

则  $PV_1 = n_1RT$ ;  $PV_2 = n_2RT$

在反应中完成的膨胀功  $P\Delta V$  可由下式求出:

$$\begin{aligned} P\Delta V &= P(V_2 - V_1) = PV_2 - PV_1 = n_2RT - n_1RT \\ &= (n_2 - n_1)RT = (\Delta n)RT \end{aligned}$$

现  $\Delta n = 2 - 3 = -1 \text{ mol}$   $R = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

$$P\Delta V = (-1)(8.314)(373) = -3101 \text{ J} = -3.1 \text{ kJ}$$

对每摩尔的  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  来说,

$$P\Delta V = \frac{-3.1}{2} = -1.55 \text{ kJ/mol}$$

又依  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

已知  $\Delta H = -241.9 \text{ kJ/mol}$   $P\Delta V = -1.55 \text{ kJ/mol}$

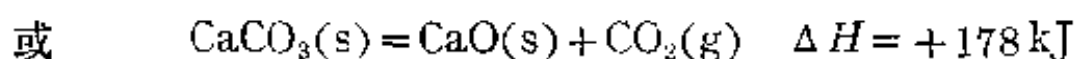
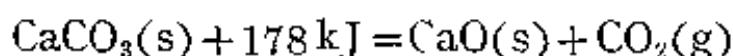
$$\begin{aligned} \therefore \Delta U &= \Delta H - P\Delta V = (-241.9) - (-1.55) \\ &= -240.35 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

上例是一气体反应, 反应过程有体积变化, 而计算表示,  $P\Delta V$  与  $\Delta U$  相比, 前者是较小的, 致使  $\Delta H$  与  $\Delta U$  接近, 因此在研究化学反应的热效应时, 恒压反应热  $\Delta H$ , 具有更普遍的意义。

又由上例可见,对于有气体参加的反应,  $P\Delta V$  可简单地用下式来计算:

$$P\Delta V = (\Delta n)RT$$

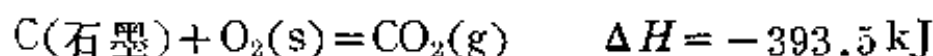
表示化学反应与热效应关系的方程式叫热化学方程式。例如 1 mol 固体碳酸钙分解为固体氧化钙和气态二氧化碳时,需要吸取 178 kJ 的热量,相应的热化学方程式为:



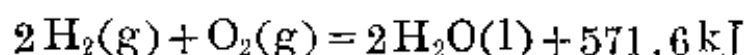
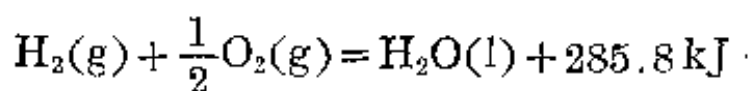
书写热化学方程式时应注意下列几点:

① 写热化学方程式要注明反应时的温度和压力条件,如果反应在 298 K 和 1 大气压下进行,习惯上不予注明。

② 反应物质和生成物质的聚集状态不同或固体的结晶形态不同,对反应热也有影响,因此热化学方程式应注明物质的聚集状态或晶形。常用 g 表示气态, l 表示液态, s 表示固态,例如



③ 方程式中化学式前的系数只表示摩尔数,不表示分子数,因此必要时可写成分数。但系数不同时同一反应的反应热数值也不同,例如:



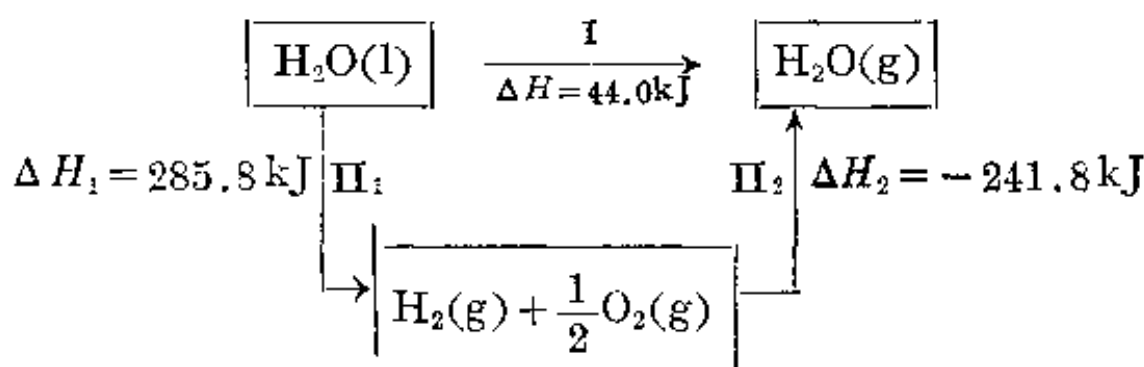
### 3-2 化学反应反应热的求得

化学反应的反应热可通过实验方法求得,但有些反应由于反应速度太慢,所需时间太长,测量热量时容易因热量辐射散失而带来较大的误差;有些反应的热效应没有较妥善的实验方法来进行测量,例如碳和氧化合成一氧化碳的反应热就不能直接用实验方法测量,因为反应产物中不可避免地混有二氧化碳。对于这些反

应, 可通过热化学的计算来求得它们的热效应, 下面介绍几种热化学的计算方法。

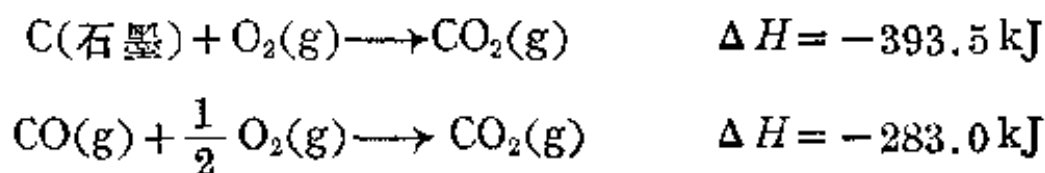
### (1) 盖斯定律

由于热焓( $H$ )是状态函数。反应的焓变( $\Delta H$ )与反应途径无关, 例如在 373 K 和 1 atm 下的液态水转化为 373 K 和 1 atm 下的气态水, 这一过程可通过两种途径来完成: 一种是一步直接将液态水转化为气态水(途径 I), 另一种是先将水分解为气态氢和氧, 再由单质氢和氧化合成水蒸气(途径 II)。两种途径图示如下:



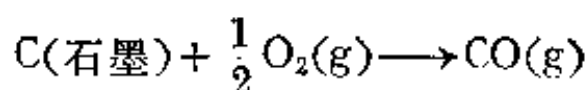
途径 II 的热焓总变化为  $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 285.8 + (-241.8) = 44.0 \text{ kJ} = \Delta H$ , 可见, 途径 II 反应分两步进行, 与途径 I 反应一步进行, 其焓变都是相等的。从上例可推广得如下的结论: “不论过程是一步完成或分为数步完成, 其热效应是相同的。”或“当任何一个过程是若干分过程的总和时, 总过程的焓变化一定等于各分步过程焓变化的代数和。”这就是盖斯定律。

有了盖斯定律, 便可根据已知的化学反应热来求得某一反应的热效应。上述碳的氧化合生成一氧化碳的反应热可根据下面两个反应的反应热来求得:



两式相减得





$$\Delta H = (-393.5) - (-283.0) = -110.5 \text{ kJ}$$

由此可知, 为了求反应热, 可借助于某些已知其反应热的辅助反应, 至于反应究竟是否按照所设计的中间步骤进行则无关紧要, 因为它不影响  $\Delta H$  的计算值。但由于每个实验数据都有一定的误差, 所以在具体运算中应避免引入不必要的辅助反应。

## (2) 生成热(生成焓)

恒温恒压下化学反应的反应热  $\Delta H$ , 可通过实验测量, 也可如上所述应用盖斯定律从化学反应的已知热效应计算出来。除此之外, 还可用生成热来计算。

由于反应的焓变  $\Delta H$  是终态焓与始态焓之差, 如果能知道各种物质焓的数值, 就可计算由它们组成的一切化学反应的焓变。可是, 由于内能的绝对值无法求得, 热焓  $H$  的绝对值也无法得到。为此人们采用了相对的办法, 规定在一大气压下, 起反应的温度时, 稳定单质的焓作为零, 所谓稳定单质是指在该条件下单质最稳定的状态, 例如在常温常压下碳最稳定的单质为石墨, 溴最稳定的单质是液态溴。由最稳定单质生成 1 mol 化合物或转变为其他形式单质时的焓变称为该化合物或其他形式单质的生成焓, 也叫生成热, 以  $\Delta H_f$  表示。

例如已知



这两个反应就是从稳定单质形成化合物和形成其他形式的单质, 其热效应  $\Delta H = -296.06 \text{ kJ}$ , 和  $\Delta H = +1.883 \text{ kJ}$  即分别为  $\text{SO}_2(\text{g})$  和金刚石的生成热。

然而反应的条件不同, 同一个反应其  $\Delta H_f$  的数值也不相同,

为了便于比较应用,在热化学中选定了一套标准条件,即以选定的温度和压力 1 atm 作为物系的标准状态。热化学手册的数据常用

表 7-1 一些物质的生成焓(单位:  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )(298K, 1atm)

物 质	$\Delta H_f^\circ$	物 质	$\Delta H_f^\circ$
$\text{Br}_2(\text{g})$	+30.71	$\text{NO}_2(\text{g})$	+33.84
$\text{C}(\text{s})$ 金刚石	+1.883	$\text{NaCl}(\text{s})$	-410.86
$\text{C}(\text{g})$	+716.67	$\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s})$	-504.59
$\text{CO}(\text{g})$	-110.54	$\text{NaOH}(\text{s})$	-426.73
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.50	$\text{O}(\text{g})$	+249.2
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74.89	$\text{PbSO}_4(\text{s})$	-918.39
$\text{CaO}(\text{s})$	-635.55	$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$	-365.14
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$	-986.59	$\text{HCN}(\text{g})$	+130.54
$\text{CuO}(\text{s})$	-155.23	$\text{MgO}(\text{s})$	-601.82
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.85	$\text{BaO}(\text{s})$	-558.15
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.84	$\text{BaCO}_3(\text{s})$	-1218.79
$\text{HF}(\text{g})$	-268.61	$\text{AgCl}(\text{s})$	-127.03
$\text{HCl}(\text{g})$	-92.29	$\text{ZnO}(\text{s})$	-347.98
$\text{HBr}(\text{g})$	-36.23	$\text{SiO}_2(\text{s})$	-859.39
$\text{HI}(\text{g})$	+25.94	$\text{HNO}_3(\text{l})$	-173.21
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-20.15	$\text{H}(\text{g})$	+217.94
$\text{F}(\text{g})$	+154.93	$\text{Cl}(\text{g})$	+121.37
$\text{KCl}(\text{c})$	-435.89	$\text{SiH}_4(\text{g})$	-61.92
$\text{MgCl}_2(\text{s})$	-641.83	$\text{Na}^+(\text{aq})$	-239.74
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46.19	$\text{Cl}^-(\text{aq})$	-167.36
$\text{NO}(\text{g})$	+90.37	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	+105.90
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-87.67	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2277.98
$\text{MgCO}_3(\text{s})$	-1112.94	$\text{CuSO}_4(\text{s})$	-769.85

的选定温度为 298.15 K (注意这个标准温度和气体标准状态的温度 273 K 是不相同的)。在标准状态下, 物质的生成热叫标准生成热, 以  $\Delta H_f^\circ$  表示。表 7-1 列举了一些物质的标准生成热。

有了生成焓的数据, 就可以计算化学反应的反应热 ( $\Delta H$  反应) 了。依据热焓是状态函数: 如果一个化学反应从参加反应的单质直接转变为生成物(图 7-4 中 I) 或从参加反应的单质先生成反应物, 再变化为生成物(图 7-4 中 II + III), 其反应热应相等。

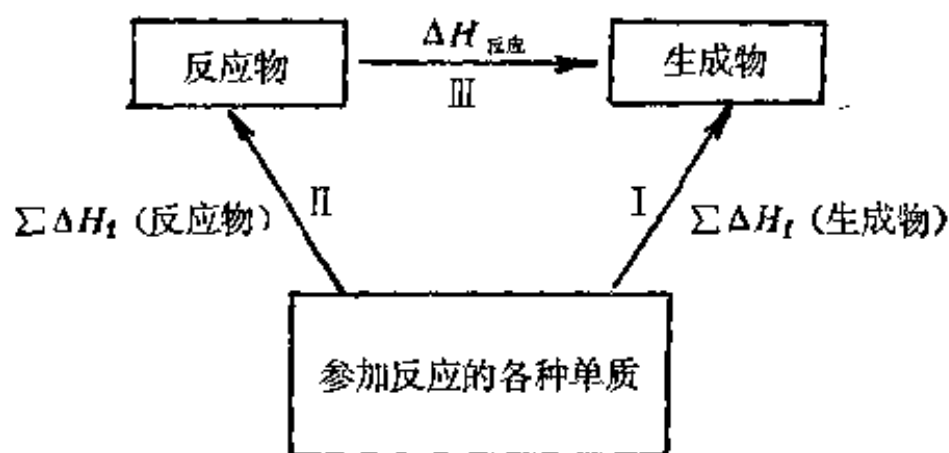


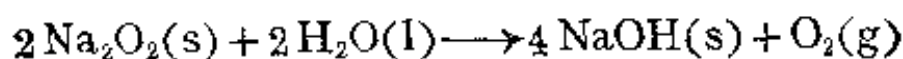
图 7-4

即 
$$\Sigma \Delta H_{f(\text{反应物})} + \Delta H_{\text{反应}} = \Sigma \Delta H_{f(\text{生成物})}$$

或 
$$\Delta H_{\text{反应}} = \Sigma \Delta H_{f(\text{生成物})} - \Sigma \Delta H_{f(\text{反应物})}$$

因此可根据反应物和生成物的生成焓数据计算化学反应的反应热。

例 求下列反应的反应热  $\Delta H^\circ$



解: 依  $\Delta H^\circ = \Sigma \Delta H_{f(\text{生成物})}^\circ - \Sigma \Delta H_{f(\text{反应物})}^\circ$

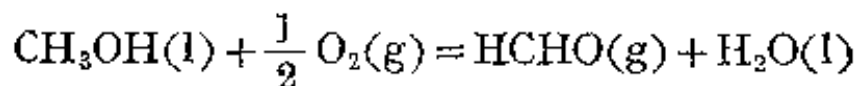
应有 
$$\Delta H^\circ = [4 \times \Delta H_{f, \text{NaOH}(\text{s})}^\circ + \Delta H_{f, \text{O}_2(\text{g})}^\circ] - [2 \times \Delta H_{f, \text{Na}_2\text{O}_2(\text{s})}^\circ + 2 \times \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ]$$

从表 7-1 查得

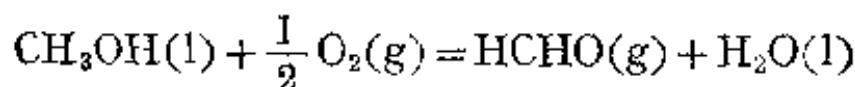
$$\Delta H_{f, \text{NaOH}(\text{s})}^\circ = -426.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



求下列反应的反应热。



解: (1)-(2)得



$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H_{\text{c}, \text{CH}_3\text{OH}}^\circ - \Delta H_{\text{c}, \text{HCHO}}^\circ \\ &= (-726.64) - (-563.58) \\ &= -163.06 \text{ kJ}\end{aligned}$$

由上例可见, 当用燃烧热的数据求反应热时, 计算公式为:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{\text{c}(\text{反应物})}^\circ - \Delta H_{\text{c}(\text{生成物})}^\circ$$

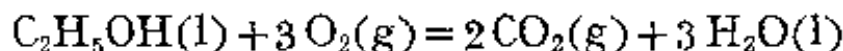
或

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_{\text{c}(\text{反应物})}^\circ - \sum \Delta H_{\text{c}(\text{生成物})}^\circ$$

对于生成热难以测得的物质, 还可以从燃烧热的数据计算其生成热。

例 2 已知乙醇的标准燃烧热为  $-1366.95 \text{ kJ}$ , 求乙醇的标准生成热。

解: 乙醇燃烧的反应为:



其燃烧热  $\Delta H_{\text{c}}^\circ = -1366.95 \text{ kJ}$ , 此即上反应的反应热  $\Delta H^\circ$ 。

依

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_{\text{f}(\text{生成物})}^\circ - \sum \Delta H_{\text{f}(\text{反应物})}^\circ$$

故

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= 2 \Delta H_{\text{f}, \text{CO}_2(g)}^\circ + 3 \Delta H_{\text{f}, \text{H}_2\text{O}(l)}^\circ \\ &\quad - \Delta H_{\text{f}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)}^\circ\end{aligned}$$

$$\text{所以 } \Delta H_{\text{f}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)}^\circ = 2 \Delta H_{\text{f}, \text{CO}_2(g)}^\circ + 3 \Delta H_{\text{f}, \text{H}_2\text{O}(l)}^\circ - \Delta H^\circ \quad (1)$$

查表 7-1 得:

$$\Delta H_{\text{f}, \text{CO}_2(g)}^\circ = -393.50 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{f}, \text{H}_2\text{O}(l)}^\circ = -285.85$$

而

$$\Delta H^\circ = -1366.95 \text{ kJ}$$

代入(1)式得乙醇的标准生成热:

$$\begin{aligned}\Delta H_{f, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)}^\circ &= 2 \times (-393.50) \\ &\quad + 3(-285.85) - (-1366.95) \\ &= -277.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

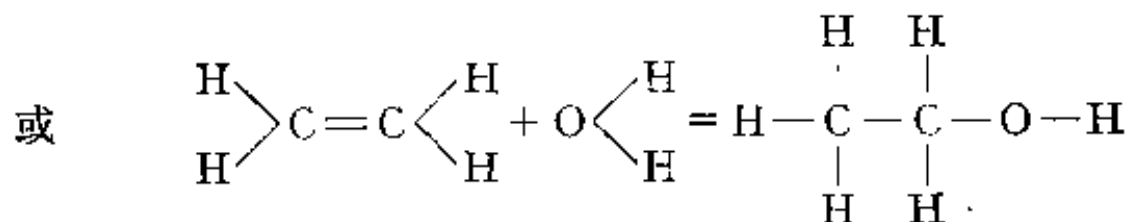
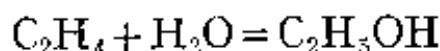
#### (4) 从键能计算反应热

断开气态物质 1 mol 键使之成为气态原子所需要的能量叫键能。在恒温恒压下, 关系式  $\Delta U = \Delta H - P \Delta V$  中, 由于一般反应的  $P \Delta V$  比起  $\Delta H$  是较小的, 可用  $\Delta H$  代替  $\Delta U$ 。因而断开气态物质中 1 mol 键所产生的热效应  $\Delta H$  可近似的等于键能。

化学反应的实质是反应物分子中化学键的断开, 生成物中化学键的形成, 断开化学键要吸热, 形成化学键要放热, 通过分析反应过程中化学键的断开和形成, 应用键能的数据, 可以计算化学反应的反应热, 举例计算如下:

例 计算乙烯与水作用制备乙醇的反应热。

解: 有关反应式为



反应过程断开的键有:

4 个 C—H 键; 一个 C=C 键; 两个 O—H 键。

形成的键有:

5 个 C—H 键; 一个 C—C 键; 一个 C—O 键; 一个 O—H 键。

有关化学键的键能数据为:

$$E_{\text{C}=\text{C}} = 615.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad E_{\text{O}-\text{H}} = 462.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{\text{C}-\text{H}} = 413.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad E_{\text{C}-\text{C}} = 347.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{\text{C}-\text{O}} = 351.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应热为:

$$\begin{aligned}\Delta H &= 4 \times E_{\text{C-H}} + E_{\text{C=C}} + 2 \times E_{\text{O-H}} - 5 \\ &\quad \times E_{\text{C-H}} - E_{\text{C-C}} - E_{\text{C-O}} - E_{\text{O-H}} \\ &= 4 \times 413.38 + 615.05 + 2 \times 462.75 - 5 \\ &\quad \times 413.38 - 347.69 - 351.46 - 462.75 \\ &= -39.76 \text{ kJ}\end{aligned}$$

由于在结构化学中,键能的数据不很完全,而且在不同化合物中,同一化学键的键能未必相同,例如在  $\text{C}_2\text{H}_4$  和  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  两化合物中,由于  $\text{C}-\text{C}$  键和  $\text{C}=\text{C}$  键对  $\text{C}-\text{H}$  键的作用不同,在这两种分子中的  $\text{C}-\text{H}$  键,其键能应有差别,数据表中键能的数值是各类不同化合物中同一化学键键能的平均值,因而由键能求得反应热不能代替精确的热化学测量,但是对一些实验测量有困难的反应,由键能来估算反应热还是具有一定实用价值的。

## § 7-4 化学反应的自发性

### 4-1 自发过程的共同特征

热力学第一定律是能量守恒定律,它只能用于计算如果某一过程确已发生,将伴随有怎样的能量转换,而不能用来判断某一能量转换过程是否可能发生即转化过程的进行方向和转化的限度。

实践经验告诉我们,宇宙间许多变化是能够自发进行的,例如山上的水会自动流下山来;热会自动地由高温流向低温;气体会自动地由高压之处流到低压之处;锌放在硫酸铜中会自动地变为锌离子和析出铜。这些自发过程的共同特点有:①过程只能单向自发地进行而不可能自发逆转进行,若要使其逆转,必须借助外力,即环境向体系做功。例如要使水流上山去,要靠抽水机作机械功;要使铜与硫酸锌作用生成锌和硫酸铜需要由外电源提供电能。这样,体系虽然恢复了原来状态,环境却付出可以作功的能量。或是

说, 经过往返变化(循环)之后, 体系和环境不能都恢复到原来状态。②这些自发过程都可以用来作功。例如水从山上流下来可以推动水轮机做机械功; 利用硫酸铜与锌的作用可组成原电池作电功。而且自发过程一旦发生后体系作功的本领就会降低。③自发过程有一定的进行限度, 例如热的流动过程只能进行到两个物体的温度相等为止。化学反应进行到某一程度宏观上反应也停止了。这也就是说自发过程总是单向地趋向于平衡状态。

## 4-2 可逆过程

### (1) 可逆过程的特征

上节提到过程发生后, 如体系恢复原状, 而环境留下痕迹, 这在热力学中称为不可逆过程。与此相反, 如果某一过程发生之后, 有可能恢复原状而在环境中并不留下痕迹, 就称为热力学可逆过程。可逆过程虽是理想过程但又是自然界实际过程可能达到的极限。因此, 可逆过程具有重要的理论和实际意义, 是热力学中一个极为重要的概念。

在 2-3 节中, 讨论过理想气体恒温膨胀的例子。由同样始态(1 atm, 10.0 l)出发, 膨胀到同样的终态(0.5 atm, 20.0 l)。但采取不同的膨胀途径, 膨胀功就不同。膨胀过程经过的步骤分得愈细, 体系所作的功就愈大。现在进一步设想将膨胀后得到的 0.5 atm, 20.0 l 的气体, 在恒温条件下进行压缩使气体恢复到 1 atm, 10.0 l 的原始状态, 若采取三种不同的途径, 其压缩功可分别计算如下:

(a) 一步压缩: 将活塞上的压力一步由 0.5 atm 增加到 1 atm, 其压缩功为:

$$w_1 = P \Delta V = P(V_2 - V_1) = 1 \times (10.0 - 20.0) = -10.0 \text{ l} \cdot \text{atm}$$

(b) 两步压缩: 第一步将活塞上的压力由 0.50 atm 增加到 0.75 atm, 气体压缩到 13.3 l; 第二步将压力由 0.75 atm 增加到



1.00 atm, 两步压缩所作之功为:

$$w_2 = 0.75(10.0 - 13.3) + 1.00(13.3 - 20.0) = -9.17 \text{ l}\cdot\text{atm}$$

(c) 无限多步压缩: 可设想为在 0.5 atm 的活塞上一粒粒地增加极细的沙子, 每增加一粒细沙, 外压增加一无限小值, 即总是保持着  $P_{\text{外}} = P_{\text{系}} + dP$  这种状况。当采取这种压缩方式时, 压缩功为:

$$\begin{aligned} w_r &= 2.303 PV \lg \frac{V_2}{V_1} = 2.303 \times 1 \times 10 \times \lg \frac{10.0}{20.0} \\ &= -6.93 \text{ l}\cdot\text{atm} \end{aligned}$$

为了讨论方便, 将 2-3 节中求得的数据与上述数据汇集在表中 7-3 中:

表 7-3

步    骤    数	膨胀功(l·atm)	压缩功(l·atm)
一    步	5.00	-10.00
二    步	5.83	-9.17
无限多步	6.93	-6.93

由上表可见在同样的始态与终态之间循环变化时采取三种不同的途径, 其膨胀功和压缩功的数值不同, 表中膨胀功取正值, 表示体系对环境做功, 压缩功取负值, 表示环境对体系做功。当往返过程以有限的步骤进行时, 例如一步或二步, 膨胀功和压缩功不相等, 且压缩功的绝对值总是比膨胀功为大。换言之, 按照这类方式进行的循环过程, 环境对体系作的功总是比体系对环境作的功多, 即通过循环环境未能恢复原来能量状态, 故属于不可逆过程。然而, 膨胀和压缩通过无限多步骤进行, 过程中膨胀功和压缩功绝对值是相等的, 即在这个环境中, 当气体膨胀时, 体系向环境作了 6.93 l·atm 的功, 而在气体压缩时, 环境向体系也作了 6.93 l·atm 的功, 两者互相补偿, 结果体系和环境都恢复了原来能量状态, 这便

是热力学的可逆过程。还值得提出的是，在可逆膨胀过程中，气体所作的功大于任何不可逆过程所作之功，此可逆过程的功称为“最大功”。

由以上的例子推广，可以导出热力学可逆过程具有以下特征：

① 可逆过程是经过无限多的微步骤，经过无限长的时间完成的。在每一微步骤中，体系与环境基本处于平衡态，相差仅一无限小值，因而可认为可逆过程是在无限接近于平衡的状态下完成的。

② 在恒温可逆过程中，体系对环境所作之功为最大，或环境对体系所作之功为最小。在这一过程中  $\Delta U$  为定值，依  $\Delta U = q - w$ ，所以在恒温可逆过程中，既然体系做最大的功，必然吸最多的热。我们常用  $w_r$  和  $q_r$  表示可逆过程中所作的功和所吸的热。

应该指出热力学中所指的可逆性与我们过去谈到的化学反应的可逆性是完全不同的两个概念。热力学的可逆过程指过程经过无限多的微步骤，经历无限长的时间完成，只需将条件作无限小的变化，体系即可改变方向沿相同的途径使体系恢复到原来状态，此时在体系和环境都不留下任何痕迹。化学反应的可逆性指正逆两个相反的反应可同时进行，或指反应在一定条件下能正向进行，而在另一些条件下也能反向进行，但正向或逆向反应一般都不是在无限接近平衡的条件下进行的。在可逆化学反应中，不论净反应向那一方进行，这些实际进行的反应一般都是热力学不可逆过程。又热力学中的可逆过程比化学中的可逆反应要求严格得多。可逆反应只要求反应可正向也可逆向进行，而不管通过正逆反应的进行，体系回到原态之后，在环境中留不留下变化；可逆过程则需要考虑如果这个可逆反应在环境中没有留下任何变化，则此反应进行的是可逆过程，如果留下了任何变化，则进行的是不可逆过程。一个可逆反应进行的方式不同，可以是可逆过程，也可以是不可逆过程，例如上面提到的理想气体膨胀和压缩即为一例，膨胀和压缩

以有限步骤进行的是不可逆过程,以无限多步进行的是可逆过程。对不可逆过程不要理解为反应不能逆向进行,只是当逆向进行,体系回到原态以后,环境中一定会留下某些变化。当可逆的化学反应正逆两反应的速度相差一无限小值,这时体系以一系列连续的平衡状态进行,这就是热力学可逆过程,因此可逆过程也叫平衡过程。

## (2) 可逆过程所吸取的热 $q_r$ 与所做的功 $w_r$

从上面讨论知道当温度不变时,体系在可逆过程中所做的功最大,所吸的热最多。可以证明\*在同一温度下理想气体由状态 A 变到状态 B,经历任一可逆途径所作的功与所吸的热都相同。因此,恒温可逆过程所吸的热  $q_r$  和所作的功  $w_r$  可看作是过程中做功的最大的潜力。还可根据任一过程中的热、功转换与这一最大潜力比较而对过程的可逆程度作出判断。例如若某一恒温过程的反应热等于  $q_r$ ,则过程是热力学可逆的,反之,若反应热  $q$  小于  $q_r$ ,则过程为不可逆。至于反应热  $q$  大于  $q_r$  则是不可能的。即对恒温过程有:

$$\begin{array}{ll}
 < & \text{不可逆(反应有可能自发进行)} \\
 q = q_r & \text{可 逆(反应处于平衡条件)} \\
 > & \text{不可能(反应不可能进行)} \\
 < & \text{不可逆} \\
 \text{或 } w = w_r & \text{可 逆} \\
 > & \text{不可能}
 \end{array} \tag{7-5}$$

值得指出的是恒温恒压过程是恒温过程的一个特例,因此上述结论对恒温恒压过程均同样适用。

## 4-3 化学反应自发性的判据

在恒温恒压下,可逆过程所吸的热,用于体系的内能变化

\* 这一证明,有待“物理化学”课程中去学习。

$\Delta U$ ; 体系所作膨胀功  $P \Delta V$ , 以及除膨胀功之外, 体系对环境所作其他有用功  $w_{ur}$  即:

$$q_r = \Delta U + P \Delta V + w_{ur}$$

因而 
$$-w_{ur} = \Delta U + P \Delta V - q_r = \Delta H - q_r$$

若定义一状态函数  $G$ , 称之为自由能, 令在恒温恒压条件下

$$\Delta G = -w_{ur}$$

则 
$$\Delta G = \Delta H - q_r \quad (7-6)$$

根据(7-5)式, 应有下列判别式:

$$\begin{array}{ll} < & \text{不可逆} \\ w_u = w_{ur} & \text{可逆} \\ > & \text{不可能} \end{array}$$

其中  $w_u$  为过程实际所作的除体积膨胀功以外的有用功。从  $\Delta G$  的定义上式又可写为:

$$\begin{array}{ll} > & \text{不可逆} \\ -\Delta G = w_u & \text{可逆} \\ < & \text{不可能} \end{array}$$

对于在恒温恒压下进行的反应, 设体系除膨胀功外不作有用功则  $w_u = 0$ , 故上式可进一步简化为:

$$\begin{array}{ll} > & \text{不可逆} \\ -\Delta G = 0 & \text{可逆} \\ < & \text{不可能} \end{array} \quad (7-7)$$

由(7-7)式可知, 在给定的条件下, 只有当反应过程中自由能变化为负值即  $-\Delta G > 0$  时反应才是不可逆的, 即反应可自发进行。或者说在恒温恒压下, 不作有用功时, 化学反应向自由能减小的方向进行。若  $\Delta G = 0$ , 则反应达到平衡。而  $\Delta G$  为正值时反应不能自发进行, 但逆反应的  $\Delta G < 0$ , 可以自发进行, 而且可由  $\Delta G$  负值的大小比较反应进行的程度。由此可见,  $\Delta G$  的数值可作为反应自

发性的判据。

由上可得一般的结论：在恒温恒压条件下，凡是体系自由能减少的过程都能自发进行。这就是热力学第二定律的一种表达形式。

在 4-1 节中曾指出当恒温恒压自发过程进行后，体系作功的本领有所降低，与本节导出的结论一致。到此我们可以明确指出，在恒温恒压条件下所谓作功的本领，应理解为反应可逆地进行时，体系作膨胀功外的其他功的本领，此即自由能变化。

#### 4-4 吉布斯-赫姆霍兹方程

##### (1) 混乱度与熵

前面我们依据过程的不可逆性来讨论反应的自发性，还可以从另一角度来讨论这一问题。经验表明，宏观物质世界中事物的变化方向普遍受两大类因素所制约：一是体系趋向于最低势能状态，二是体系倾向于增加混乱度。例如一盒排得十分整齐的积木，一放手就会自发的落在地上，并变为凌乱状态。在这一过程中，一方面体系的势能降低了；另一方面混乱度增大了。

在由原子构成的分子体系中，原子和离子之间的势能是分子内能的重要组成部分，在恒温条件下体系放热就意味着势能降低，因而放热反应往往是自发进行的，例如铁生锈，甲烷燃烧等自发过程的  $\Delta H$  分别是  $-791 \text{ kJ}$  和  $-891 \text{ kJ}$ 。但有些吸热过程在一定条件下也可自发进行。例如温度高于  $273 \text{ K}$  时冰的熔化，碳酸钙在高温时分解等等。这就是说，判断反应是否自发进行，仅依据反应的热效应这一条是不够的。但上述几个可自发进行的吸热过程，都具有一个特点，即变化之后体系的混乱度增大，例如冰中水分子有规则地排列，分子只能在晶格结点附近振动。这时分子间势能较低，混乱度也较小，当冰熔化为水后，水分子不再有序的排列，即混乱度增大了，因此在较高温度下，由于冰熔化而引起的内能增

高,可以被混乱度增大所补偿,使冰能自发转化为液态。一切物质的固态混乱度都是较低的,液态的混乱度比固态大,气态则具有更大的混乱度。

变化过程的热效应可通过  $\Delta H$  来定量地表示,混乱度则可用状态函数熵( $S$ )来表示。物质的混乱度越大,它的熵值越大。在变化过程中,熵的变化定义为

$$\Delta S = \frac{q_r}{T} \quad (7-8)$$

即当体系由始态变化到终态时,体系的熵变等于在可逆过程中体系所吸收的热量与吸热温度之比。

## (2) 熵与自由能的关系

在 4-3 节中采用自由能的变化  $\Delta G$  作为反应自发性的判据,且

$$\Delta G = \Delta H - q_r$$

根据(7-8)式,

$$\Delta S = -\frac{q_r}{T} \quad \text{有 } q_r = T \Delta S$$

所以  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (7-9)$

这便是过程中熵变与自由能变化之间的关系,这个关系式叫吉布斯-赫姆霍兹方程式。

(7-9)式可改写为  $\Delta G = (H_2 - H_1) - (TS_2 - TS_1)$

则  $\Delta G = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1)$

而  $\Delta G = G_2 - G_1$

所以  $G = H - TS$

从(7-9)式可见反应热和反应的熵变均能影响自由能变化的数值,即两者都能影响化学反应进行的方向和限度。可能出现以下几种情况:

(a) 体系的  $\Delta H$  为负值,  $\Delta S$  为正值,即两个因素都有利于反

应的自发进行,这时  $\Delta G$  必然也正好是负值,故反应在任何温度下都会自发地进行。

(b)  $\Delta H$  为正值,  $\Delta S$  为负值,因而  $\Delta G$  为正值,即反应在任何温度下都不会自发进行。

(c)  $\Delta H$  和  $\Delta S$  都为正值,  $\Delta G$  只有在  $T\Delta S$  项大于  $\Delta H$  项时才有负值,即只有在较高温度下反应才能自发进行。

(d)  $\Delta H$  和  $\Delta S$  都为负值,只有在  $T\Delta S$  的绝对值小于  $\Delta H$  的绝对值时  $\Delta G$  才有负值,即反应在低温条件下才能自发进行。上例 4 种情况,汇列在表 7-4 中,可用以估计温度对反应自发性的影响。

表 7-4 恒压下温度对反应自发性的影响

种类	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	讨 论	例
1	-	+	-	在任何温度反应 都能自发进行	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
2	+	-	+	在任何温度反应 都不能自发进行	$\text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$
*3	+	+	在低温 + 在高温 -	反应只在高温下 能自发进行	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
4	-	-	在低温 - 在高温 +	反应只在低温下 能自发进行	$\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

\* 温度变化  $\Delta H$  和  $\Delta S$  也发生变化,但  $\Delta H$  随温度变化较少。又相对  $\Delta H$  而言  $\Delta S$  数值较小( $\Delta H$  值通常是几十到几百千焦,  $\Delta S$  值仅有几十到几百焦/度),故往往只有  $T$  较高时,  $\Delta G$  才有负值。

#### 4.5 绝对熵和标准生成自由能

##### (1) 绝对熵:

与内能和焓不同,绝对熵是可以计算求得的,热力学第三定律

指出：在绝对零度下，任何纯物质完整晶体的熵值等于零。因此若知道某一物质从 0K 到指定温度下的热化学数据如热容量、相变热等就可把此温度下的熵值求出来，称为这一物质的绝对熵。物质在标准状态下的绝对熵叫标准熵( $S^\circ$ )。表 7-5 是一些物质的标准熵值。

表 7-5 一些物质的标准熵( $\text{J/mol}\cdot\text{K}$ )(298 K, 1atm)

物质	$S^\circ$	物质	$S^\circ$	物质	$S^\circ$
$\text{H}_2(\text{g})$	130.6	$\text{Hg}(\text{l})$	77.4	$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	305.43
$\text{F}_2(\text{g})$	203.3	$\text{Li}(\text{s})$	57.3	$\text{CuSO}_4$	113.38
$\text{Cl}_2(\text{g})$	223.0	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	188.7	$\text{NO}(\text{g})$	210.6
$\text{Br}_2(\text{l})$	152.3	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	69.96	$\text{NO}_2(\text{g})$	240.5
$\text{I}_2(\text{s})$	116.7	$\text{HF}(\text{g})$	173.5	$\text{NaCl}(\text{s})$	72.38
$\text{O}_2(\text{g})$	205.03	$\text{HCl}(\text{g})$	186.7	$\text{CaO}(\text{s})$	39.8
$\text{S}(\text{斜方})$	31.9	$\text{HBr}(\text{g})$	198.5	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$	76.1
$\text{N}_2(\text{g})$	191.5	$\text{HI}(\text{g})$	206.3	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	92.9
$\text{C}(\text{石墨})$	5.69	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	205.6	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	51.00
$\text{Li}(\text{s})$	28.0	$\text{NH}_3(\text{g})$	192.5	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	90.0
$\text{Na}(\text{s})$	51.0	$\text{CH}_4(\text{g})$	186.2	$\text{HgO}(\text{s})$	72.0
$\text{Ca}(\text{s})$	41.6	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	229.5	$\text{ZnO}(\text{s})$	43.9
$\text{Al}(\text{s})$	28.3	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	219.5	$\text{SiH}_4(\text{g})$	203.76
$\text{Ag}(\text{s})$	42.72	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	200.8	$\text{Na}^+(\text{aq})$	60.25
$\text{AgCl}(\text{s})$	96.11	$\text{SO}_2(\text{g})$	243.5	$\text{Cl}^-(\text{aq})$	55.10
$\text{Fe}(\text{s})$	27.2	$\text{CO}(\text{g})$	197.9	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	73.93
$\text{Zr}(\text{s})$	41.6	$\text{CO}_2(\text{g})$	213.6		

## (2) 标准生成自由能

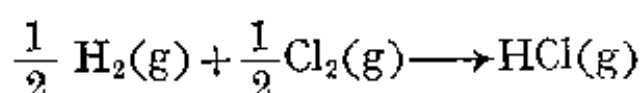
正如在热化学计算中，根据各种物质的标准生成焓来计算反应的热效应一样，也可根据各种物质的标准生成自由能来计算化



学反应的自由能变化  $\Delta G^\circ$ 。但是我们目前还无法知道物质的标准自由能的绝对值。为了便于计算反应的  $\Delta G^\circ$ ，我们可以按照确定物质标准生成焓一样，规定在标准状态下，稳定单质的生成自由能为零，根据这个规定，由单质生成 1 mol 某化合物时的标准自由能变化  $\Delta G^\circ$  就是该化合物的标准生成自由能，用  $\Delta G_f^\circ$  表示。具体求算反应自由能变化的方法举例说明如下：

例 求  $\text{HCl(g)}$  的标准生成自由能

解：求  $\text{HCl(g)}$  的标准生成自由能就是求下列反应的  $\Delta G_f^\circ$



从表 7-1 查得

$$\Delta H_{f, \text{HCl(g)}}^\circ = -92.29 \text{ kJ}$$

计算熵变可利用关系式：

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{(\text{生成物})} - \sum S^\circ_{(\text{反应物})}$$

查表 7-5 得

$$S_{\text{HCl(g)}}^\circ = 186.7 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$S_{\text{H}_2(\text{g})}^\circ = 130.6 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$S_{\text{Cl}_2(\text{g})}^\circ = 223.0 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\therefore \Delta S^\circ = S_{\text{HCl(g)}}^\circ - \frac{1}{2} [S_{\text{H}_2(\text{g})}^\circ + S_{\text{Cl}_2(\text{g})}^\circ]$$

$$= 186.7 - \frac{1}{2} [130.6 + 223] = 9.9 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$= 0.01 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

根据 
$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T \Delta S^\circ$$

可求出在 298 K 时

$$\Delta G_{f, \text{HCl}} = (-92.29) - 298 \times 0.01 = -95.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

一些物质的标准生成自由能列于表 7-6 中

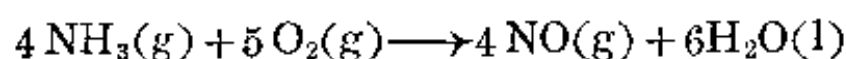
表 7-6 一些物质的标准生成自由能( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

物质	$\Delta G_f^\circ$	物质	$\Delta G_f^\circ$	物质	$\Delta G_f^\circ$
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-228.61	$\text{CH}_4(\text{g})$	-50.79	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$	-896.76
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-237.19	$\text{SO}_2(\text{g})$	-300.37	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1128.76
$\text{HF}(\text{g})$	-270.7	$\text{CO}(\text{g})$	-137.28	$\text{BaO}(\text{s})$	-528.4
$\text{HCl}(\text{g})$	-95.27	$\text{CO}_2(\text{g})$	-394.38	$\text{BaCO}_3(\text{s})$	-1138.9
$\text{HBr}(\text{g})$	-53.22	$\text{NO}(\text{g})$	+86.69	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1576.41
$\text{HI}(\text{g})$	+1.30	$\text{NO}_2(\text{g})$	+51.84	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	-741.0
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-33.0	$\text{NaCl}(\text{s})$	-384.05	$\text{AgCl}(\text{s})$	-109.70
$\text{NH}_3(\text{g})$	-16.7	$\text{CaO}(\text{s})$	-604.2	$\text{ZnO}(\text{s})$	-318.19
$\text{HNO}_3(\text{l})$	-79.91	$\text{AgNO}_3(\text{s})$	-32.17	$\text{I}_2(\text{g})$	19.4
$\text{CuO}(\text{s})$	-127.2	$\text{MgCO}_3(\text{s})$	-1029.3	$\text{MgO}(\text{s})$	-569.57
$\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq})$	-276.14	$\text{NaOH}(\text{aq})$	-419.17	$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$	-833.75
$\text{HgO}(\text{红})$	-58.53	$\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$	-376.56	$\text{MgSO}_4(\text{s})$	-1173.61
$\text{HgO}(\text{黄})$	-58.41	$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$	-1266.83	$\text{BaSO}_4$	-1353.11
$\text{B}_2\text{O}_3$	-1184.07	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-3643.97	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$	-117.99
$\text{Br}_2(\text{aq})$	+3.14	$\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq})$	-875.29	$\text{FeCl}_3(\text{aq})$	-403.76
$\text{KCl}(\text{s})$	-413.46	$\text{KOH}(\text{aq})$	-439.57	$\text{SO}_3(\text{g})$	-370.37
$\text{ZnO}(\text{s})$	-318.19	$\text{ZnS}(\text{s})$	-198.32	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2560.19

下面举例应用标准生成自由能的数据计算化学反应自由能变化:

例 计算在氧气中燃烧氨气生成一氧化氮这一反应的标准自由能变化。

解: 有关反应方程式为:



查表 7-6

$$\Delta G_{f, \text{NH}_3(\text{g})}^\circ = -16.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f, \text{O}_2(\text{g})}^\circ = 0$$

$$\Delta G_{f, \text{NO}(\text{g})}^\circ = 86.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta G_{f, \text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ = -237.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据  $\Delta G^\circ = \sum \Delta G_{f(\text{生成物})}^\circ - \sum \Delta G_{f(\text{反应物})}^\circ$

将上列数值代入后求得:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 4 \times 86.7 + 6 \times (-237.2) - 4 \times (-16.7) \\ &= -1010 \text{ kJ} \end{aligned}$$

即此反应涉及的标准自由能变化为  $-1010 \text{ kJ}$ ,  $\Delta G$  为负值表示反应可自发进行。

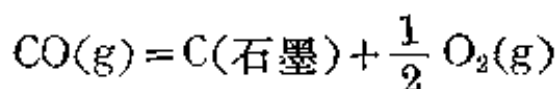
## § 7-5 化学热力学应用实例

热力学原理在化学领域有着广泛的应用。本书后面的章节将要应用, 在此先举几个应用实例。

### 5-1 判断化学反应进行的方向

前面已经介绍, 用化学反应的自由能变化  $\Delta G$ , 能判断反应进行的方向。通过计算如  $\Delta G < 0$ , 反应可正向进行,  $\Delta G > 0$ , 反应不能正向进行, 而能逆向进行。

应用热力学计算, 预言某些化学反应能否自发进行, 例如是否可通过加热分解的方法消除汽车尾气中的污染物——一氧化碳? 解决这个问题, 应计算下列反应可否正向进行:



查表  $\Delta H_{f, \text{CO}(\text{g})}^\circ = -110.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

因此上反应的反应热为:

$$\Delta H^\circ = +110.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

而  $\Delta S^\circ = S_{\text{C}(\text{s})}^\circ + \frac{1}{2} S_{\text{O}_2(\text{g})}^\circ - S_{\text{CO}(\text{g})}^\circ$

查表

$$S_{\text{C(s)}}^{\circ} = 5.69 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad S_{\text{O}_2(\text{g})}^{\circ} = 205.03 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$S_{\text{CO(g)}}^{\circ} \approx 197.9 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

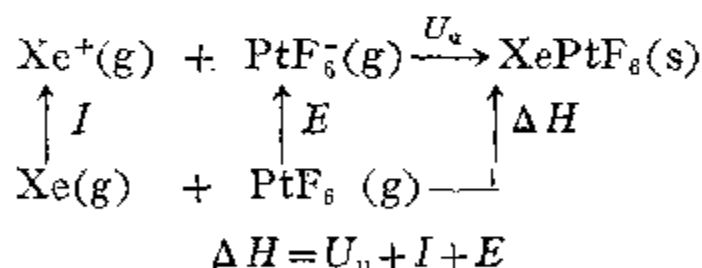
$$\Delta S^{\circ} \approx 5.69 + \frac{1}{2}(205.03) - 197.9$$

$$\approx -89.7 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = -0.0897 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$$

上式  $\Delta H^{\circ}$  为(+),  $\Delta S^{\circ}$  为(-), 由表 7-4 可知上列反应在任何温度都不能自发进行, 所以希望用热分解的方法来消除 CO 的污染是不可能的。

## 5-2 指导化合物的合成

1962 年加拿大化学家巴特列合成了第一个惰性气体化合物  $\text{XePtF}_6$ , 当他发现极强的氧化剂  $\text{PtF}_6$  在室温下与  $\text{O}_2$  混合, 能将电子从  $\text{O}_2$  分子中夺走形成化合物  $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$  后, 比较了  $\text{O}_2$  与 Xe 两者的第一电离势和两种微粒的直径, 发现两者都相近, 他便设想 Xe 也将能与  $\text{PtF}_6$  作用生成化合物。通过计算,  $\text{XePtF}_6$  的晶格能  $U_a = -458.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 再借波恩-哈伯循环计算合成  $\text{XePtF}_6$  的热效应:



$$\text{令} \quad U_a = -458.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad I_{\text{Xe}} = 1170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{\text{PtF}_6} = -771 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta H = (-458.7) + 1170 + (-771) = -59.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

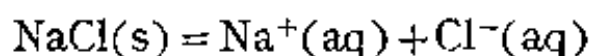
计算说明由 Xe 与  $\text{PtF}_6$  合成  $\text{XePtF}_6$  是一放热反应, 在室温和 1 atm 放热反应大多是可自发进行的。在以上理论和计算的指导下, 巴特列终于在室温下, 在一玻璃系统中用 Xe 与  $\text{PtF}_6$  作用

得到黄色粉末  $\text{XePtF}_6$ 。

### 5-3 判断化合物的溶解性

根据溶解过程的  $\Delta G^\circ$ , 可近似地判断盐类的溶解性。无机盐在水中溶解时, 溶解过程的  $\Delta G^\circ$  偏负, 该溶解过程即能自发进行; 若偏正, 该盐则难于溶解, 而逆反应沉淀过程则可进行。

例 1  $\text{NaCl}$  溶于水, 离解为水合钠离子  $\text{Na}^+(\text{aq})$  和水合氯离子  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ :



如果此反应能自发进行, 则  $\text{NaCl}$  是易溶的。

进行热力学计算:

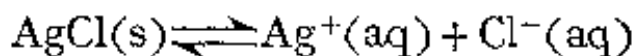
$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H_{\text{f}, \text{Na}^+(\text{aq})}^\circ + \Delta H_{\text{f}, \text{Cl}^-(\text{aq})}^\circ - \Delta H_{\text{f}, \text{NaCl}(\text{s})}^\circ \\ &= (-239.74) + (-167.36) - (-410.86) \\ &= 3.76 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}T \Delta S^\circ &= T [S_{\text{Na}^+(\text{aq})}^\circ + S_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^\circ - S_{\text{NaCl}(\text{s})}^\circ] \\ &= 298 [60.25 + 55.10 - 72.38] \\ &= 12805 \text{ J} = 12.8 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 3.76 - 12.8 = -9.04 \text{ kJ}$$

$\Delta G^\circ$  为负值,  $\text{NaCl}$  溶解反应可进行。

例 2  $\text{AgCl}$  溶于水, 溶解过程反应为



$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H_{\text{f}, \text{Ag}^+(\text{aq})}^\circ + \Delta H_{\text{f}, \text{Cl}^-(\text{aq})}^\circ - \Delta H_{\text{f}, \text{AgCl}(\text{s})}^\circ \\ &= 105.9 + (-167.36) - (-127.03) \\ &= 65.57 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}T \Delta S^\circ &= T [S_{\text{Ag}^+(\text{aq})}^\circ + S_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^\circ - S_{\text{AgCl}(\text{s})}^\circ] \\ &= 298 (73.93 + 55.10 - 96.11) \\ &= 9810.16 \text{ J} = 9.81 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 65.57 - 9.81 = 55.76 \text{ kJ}$$

$\Delta G^\circ$  为正值, AgCl 溶解反应不能进行。

#### 5-4 判断化合物的稳定性

对于简单的化合物, 可直接用它们的  $\Delta G_f^\circ$  值来判断稳定性。 $\Delta G_f^\circ$  是由稳定单质生成化合物时的自由能变化,  $\Delta G_f^\circ$  负值愈大, 由稳定单质生成化合物的倾向愈大, 而由化合物分解为稳定单质的倾向愈小。所以简单化合物的  $\Delta G_f^\circ$  负值愈大, 化合物愈稳定。

例 比较 HCl(g) 和 HI(g) 的稳定性。

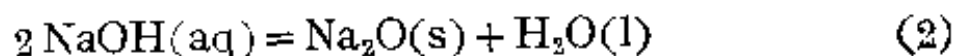
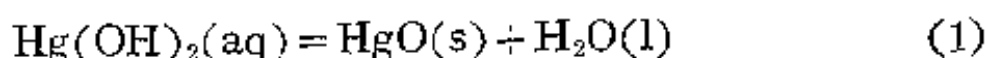
解: 查表 7-6 得

化合物:	HI(g)	HCl(g)
$\Delta G_f^\circ$ :	1.3 kJ·mol <sup>-1</sup>	-95.27 kJ·mol <sup>-1</sup>
—————→		
稳定性增加		

对于较复杂化合物, 不稳定分解为其他化合物而不是分解为单质时, 则计算化合物分解反应的  $\Delta G$  判断其稳定性。

例 比较 NaOH(aq) 和 Hg(OH)<sub>2</sub>(aq) 的稳定性。

解: Hg(OH)<sub>2</sub> 和 NaOH 分解的反应式为:



计算(1)、(2)式的  $\Delta G^\circ$

查表 7-6 得

$$\Delta G_f^\circ, \text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq}) = -276.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^\circ, \text{NaOH}(\text{aq}) = -419.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^\circ, \text{HgO}(\text{红}) = -58.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^\circ, \text{Na}_2\text{O}(\text{s}) = -376.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^\circ, \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -237.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} (1) \text{式的 } \Delta G^\circ &= (-58.53) + (-237.19) - (-276.14) \\ &= -19.58 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(2)式的 } \Delta G^\circ &= (-376.56) + (-237.19) - 2(-419.17) \\ &= 224.59 \text{ kJ} \end{aligned}$$

因此(1)式可自发进行, (2)式不能自发进行。所以NaOH(aq)比Hg(OH)<sub>2</sub>稳定。

## 习 题

1. 计算体系的内能变化, 已知

(1) 体系吸收了 1000 J 热量, 对环境作 540 J 的功。

(2) 体系吸收了 250 J 热量, 环境对体系作 635 J 的功。

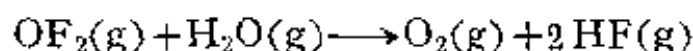
2. 反应  $\text{HgO(s)} \longrightarrow \text{Hg(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)}$   $\Delta H = 90.7 \text{ kJ}$

计算:

(1) 生成 1 g Hg(l) 的  $\Delta H$ 。

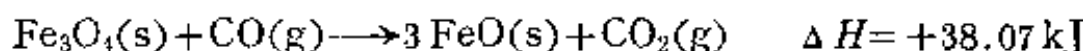
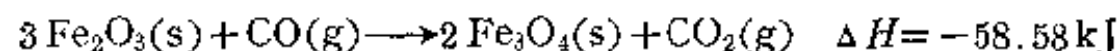
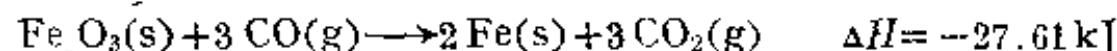
(2) 当吸收 1 kJ 热量时, 可生成多少克 Hg(l)?

3. 在 298 K 和恒压 1 atm 下  $\frac{1}{2}$  mol OF<sub>2</sub> 同水气反应, 反应式如下



放出 161.5 kJ 热量, 试计算每摩尔 OF<sub>2</sub> 同水气作用的  $\Delta H$  和  $\Delta U$ 。

4. 已知下列热化学方程式:



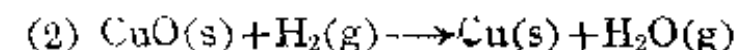
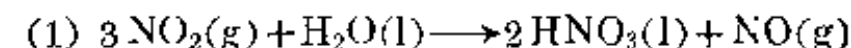
(1) 不用查表计算反应的  $\Delta H$



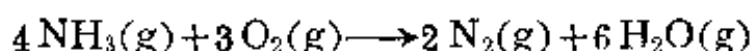
(2) 用(1)的结果和表 7-1 的数据计算 FeO(s) 的标准摩尔生成热。

5. 利用表 7-1 的数据确定在恒压 1 atm 下燃烧 45.0 g C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(g) 产生 CO<sub>2</sub>(g) 和 H<sub>2</sub>O(g) 能放出多少焦的热量。

6. 求 298 K 时下列反应的反应热:



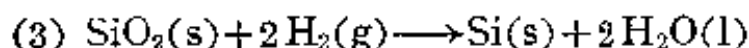
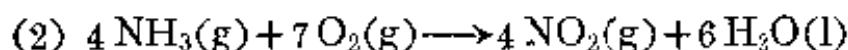
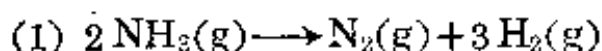
7. 利用表 7-2 键能的数据计算下列反应的反应热



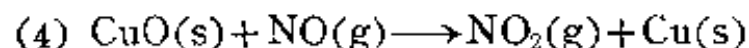
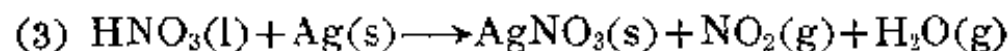
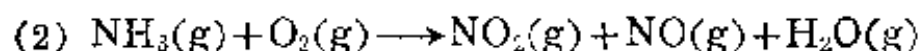
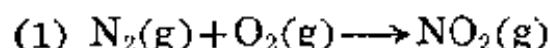
再利用表 7-1 的标准生成焓计算此反应的反应热。两者结果是否一致?

8. 计算反应  $\text{MgCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的以下各项: (1)  $\Delta H^\circ$ ; (2)  $\Delta G^\circ$ ; (3)  $\Delta S^\circ$ ; (4)  $\Delta G(1\text{ atm}, 500\text{ K})$ , 忽略  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  随温度变化而变化。) )

9. 计算 298 K, 下列反应的  $\Delta G^\circ$ , 并指出那些反应是自发进行的。



10. 下面的反应, 那几个可以成为制备  $\text{NO}_2$  的实用方法? (注意方程式未配平)



11. 根据下列数据计算  $\text{CS}_2(\text{l})$  的标准生成自由能  $\Delta G_f^\circ$ 。

$$\Delta H_f^\circ, \text{CS}_2(\text{l}) = 87.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad S^\circ_{\text{C(石墨)}} = 5.69 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$S^\circ_{\text{S(斜方)}} = 31.9 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad S^\circ_{\text{CS}_2(\text{l})} = 151.0 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

12. 欲使  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  在 1 atm 下分解为  $\text{CaO}(\text{s})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$ , 最低温度为多少? (假定  $\Delta H$  及  $\Delta S$  不随温度变化而变化。)



## 第八章 化学反应速度

化学热力学研究化学反应中能量的转化, 预示某一化学反应能否进行, 进行程度如何, 但它不能告诉我们化学反应进行的速度。有些化学反应, 其进行的趋势很大, 但速度太慢, 致使其反应长久不能被觉察, 例如在常温氢和氧化合成水, 其反应的自由能变化  $\Delta G^\circ$  为  $-237.19 \text{ kJ/mol}$ , 反应的自发趋势是很大的, 但因反应速度太慢, 将氢、氧放在同一容器中, 长久也看不出有生成水的迹象。因此, 关系到化学反应能否实现, 既有反应自发的趋势问题, 还有反应进行的速度问题。本章对化学反应速度作一初步介绍。

### § 8-1 化学反应速度的定义及其表示方法

化学反应速度指在一定条件下, 化学反应中的反应物转变为生成物的速度。化学反应速度用单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示。浓度一般用摩尔/升, 时间用秒、分或小时。

例如  $\text{N}_2\text{O}_5$  在气相或在四氯化碳溶剂中按下式分解:

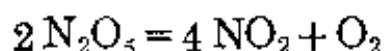


表 8-1 列出在不同时间内  $\text{N}_2\text{O}_5$  浓度的测定数值。表 8-1 中

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

$$\Delta[\text{N}_2\text{O}_5] = [\text{N}_2\text{O}_5]_2 - [\text{N}_2\text{O}_5]_1$$

$[\text{N}_2\text{O}_5]_1$  和  $[\text{N}_2\text{O}_5]_2$  分别表示时间在  $t_1$  和  $t_2$  时  $\text{N}_2\text{O}_5$  的浓度,  $\Delta t$  为时间间隔,  $\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]$  为在  $\Delta t$  内  $\text{N}_2\text{O}_5$  浓度的改变量。

$$\text{反应速度 } v = -\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_2 - [\text{N}_2\text{O}_5]_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t}$$

因为在这里是用反应物浓度的减少来表示速度,所以式前加负号。利用上式计算在不同时间间隔内的平均反应速度,并将计算值列于表 8-1 中的最后一列。

表 8-1 在  $\text{CCl}_4$  溶液中  $\text{N}_2\text{O}_5$  的分解速度(298K)

经过的时间 (s)	时间的变化 $\Delta t$ (s)	$\text{N}_2\text{O}_5$ 浓度 (mol/l)	$\text{N}_2\text{O}_5$ 浓度的降低 $-\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]$ mol/l	反应速度 (mol/l·s)
0	0	2.10	—	—
100	100	1.95	0.15	$1.5 \times 10^{-3}$
300	200	1.70	0.25	$1.3 \times 10^{-3}$
700	400	1.31	0.39	$0.99 \times 10^{-3}$
1000	300	1.08	0.23	$0.77 \times 10^{-3}$
1700	700	0.76	0.32	$0.46 \times 10^{-3}$
2100	400	0.56	0.20	$0.35 \times 10^{-3}$
2800	700	0.37	0.19	$0.27 \times 10^{-3}$

上面是用在一定时间间隔当中反应物  $\text{N}_2\text{O}_5$  浓度的变化来表示反应速度。同时也可用在这一时间间隔当中生成物  $\text{NO}_2$  或  $\text{O}_2$  的浓度变化来表示,例如在反应进行了 100 秒钟之后

$$v = \frac{-\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$$

$$v' = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$$

$$v'' = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = 0.75 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$$

这三种表示方法所表示的反应速度的数值不相等,是因为从反应方程式中的计量关系来看,有两个  $\text{N}_2\text{O}_5$  分子的消失,就有四个  $\text{NO}_2$  分子和一个  $\text{O}_2$  分子生成。这三种速度表示方法有下列关系:

$$-\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

推广到一般化学反应:



若用不同物质浓度的变化来表示反应速度,应有下列关系:

$$-\frac{1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{n} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{m} \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t}$$

因此原则上说,用反应中任何一种物质都可表示反应速度,但人们常采用其中浓度变化较易测量的那一种。

应当指出的是:表 8-1 列出的反应速度是在不同时间间隔内的平均速度,时间间隔愈短,其浓度变化愈能反映真实的反应速度。真实的反应速度即瞬时反应速度必须用作图的方法求得。以纵坐标表示反应物浓度,横坐标表示时间,用表 8-1 中的第 1 列和第 3 列数据作图,得图 8-1。要想求得在某给定时间  $t$  例如 500 s 时的反应速度,可在横坐标上标有 500 s 的地方画一条平行于纵坐

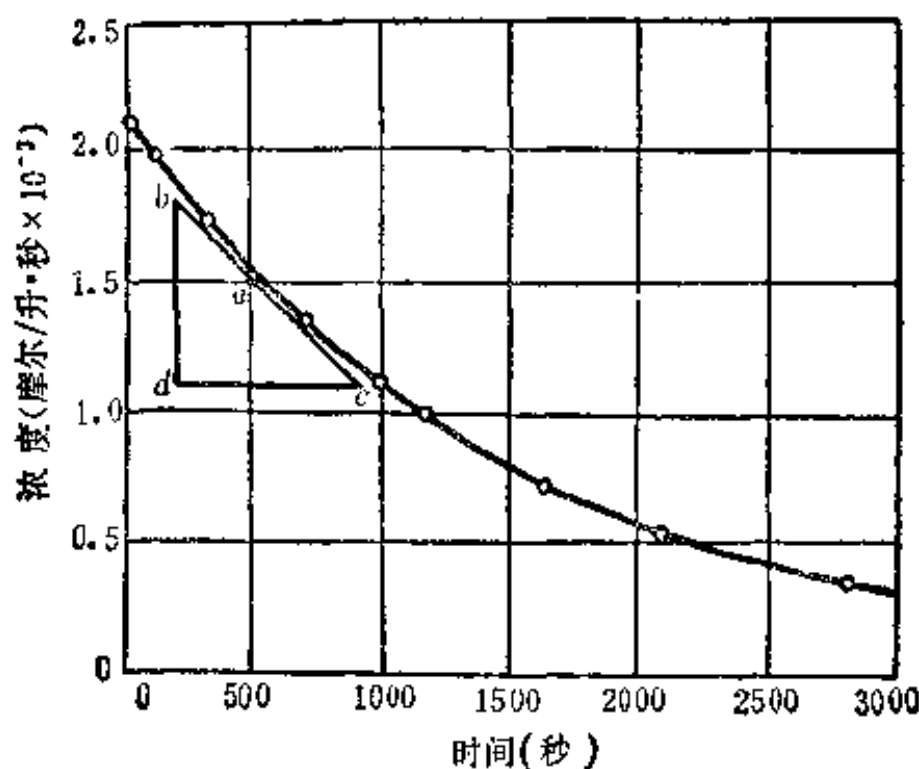


图 8-1 反应物浓度和时间的关系

标的直线并交曲线于  $a$  点, 通过  $a$  点画一条切线, 在切线上取任意二点  $b$  和  $c$ , 通过  $b$  和  $c$  画两条直线分别平行于纵坐标和横坐标并交于  $d$  点, 构成一个直角三角形  $bcd$ 。  $bd$  线代表  $N_2O_5$  浓度的变化,  $dc$  线代表时间的变化, 那么

$$v = -\frac{bd}{dc}$$

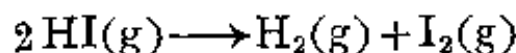
这里  $v$  是在第 500 s 时的真正速度或瞬时速度, 由图可见它是在  $a$  点上切线的斜率。为了区别瞬时速度和平均速度, 常把瞬时速度表示为

$$v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt}$$

因此, 真正速度或瞬时速度是指在某给定瞬间的反应速度。

## § 8-2 反应速度理论简介

为什么反应速度有快有慢呢? 早在 1918 年, 路易斯(Lewis)运用气体分子运动论的成果, 提出了反应速度的碰撞理论, 该理论认为反应物分子间的相互碰撞是反应进行的先决条件, 反应分子碰撞的频率越高, 反应速度越快。但并不是反应分子每一次碰撞都能发生反应。例如碘化氢气体的分解



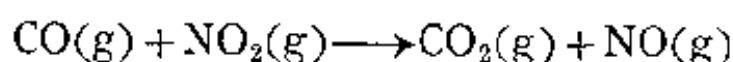
通过理论计算, 浓度为  $10^{-3} \text{ mol/l}$  的  $HI$  气体, 在 973 K 时, 分子碰撞次数应约为  $3.5 \times 10^{28}$  次/ $l \cdot s$ 。如果每次碰撞都发生反应, 反应速度约为  $5.8 \times 10^4 \text{ mol/l} \cdot s$ 。但实验证明在此条件下, 实际反应速度约为  $1.2 \times 10^{-8} \text{ mol/l} \cdot s$ 。这个数据告诉我们, 在反应时, 反应物分子不断发生的千万次碰撞中, 大多数碰撞并不能引起反应, 只有极少数碰撞是有效的。碰撞理论认为这些能发生反应的分子与一般正常分子有所不同, 它们具有较高的能量。只有具有较高能量

的分子才能克服相碰撞分子之间电子云的相互排斥力，从而导致分子重排，即发生化学反应，这些具有较高能量的分子叫做活化分子，活化分子的平均能量与反应物分子平均能量之差叫反应的活化能\*。

设  $Z$  为单位时间和单位体积内发生碰撞的总数， $f$  为有效碰撞数在总碰撞数中所占的百分数，反应速度可写为：

$$v = Zf$$

这个结论对分子结构比较简单的反应，例如碘化氢的分解，计算值与实验值是比较一致的，但对一些其他的反应，尤其是分子结构比较复杂的反应，计算值与实验值偏差很大。这个事实说明，决定化学反应速度的除了分子的有效碰撞外，还应有其他因素，例如反应分子碰撞时的取向问题。当两个反应物分子碰撞时，它们的相对取向必须适当，才有可能导致反应。例如在下列反应中



CO 和 NO<sub>2</sub> 分子碰撞时，假如碳原子与氮原子相碰(图 8-2)，就不可能发生氧原子的转移。此外，分子反应部位附近大原子集团的屏蔽作用以及碰撞时能量传递需要的时间等等也要影响反应速

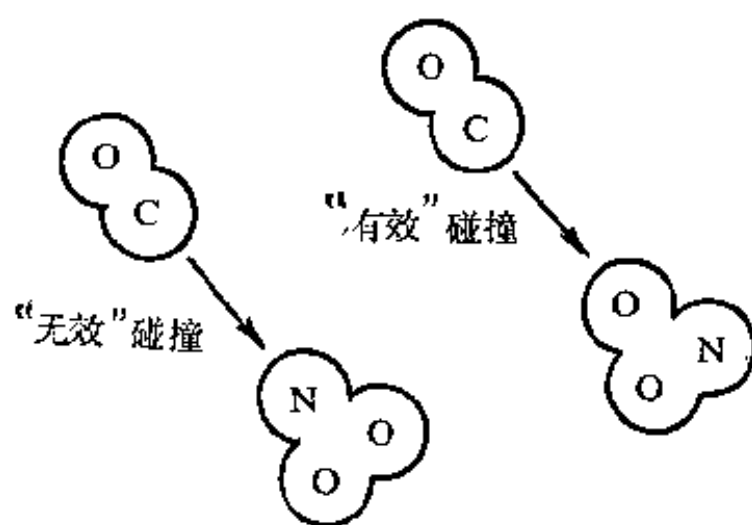


图 8-2 分子碰撞的不同取向

\* 活化能有不同的定义。

度。因此人们提出,在反应速度的上述表达式中,还应加上一个校正因子  $P$ , 称为几率因子, 即反应速度应为:

$$v = P f Z$$

碰撞理论比较直观明了, 用于简单的反应比较成功, 但对分子结构较为复杂的反应, 如分子量较大的有机物发生反应, 这个理论常不能解释。这是由于这个理论简单地把分子看成没有内部结构和没有内部运动的刚性球体。随着人们对原子分子内部结构认识的深化, 三十年代艾林(Eyring)在量子力学和统计力学的基础上提出化学反应速度的过渡状态理论。根据这个理论, 当两个具有足够平均能量的反应物分子相互接近时, 分子中的化学键要经过重排, 能量要重新分配。在反应过程中, 要经过一个中间的过渡状态, 即反应物分子先形成活化络合物。因此, 过渡状态理论也称为活化络合物理论。例如在上述  $\text{CO}$  与  $\text{NO}_2$  的反应中, 当具有较高平均能量的  $\text{CO}$  与  $\text{NO}_2$  分子彼此以适当的取向相互靠近到一定程度后, 价电子云便可互相穿透而形成一种活化络合物。在活化络合物中, 原有的  $\text{N} \cdots \cdots \text{O}$  键部分地破裂, 新的  $\text{C} \cdots \cdots \text{O}$  键部分地形成(图 8-3)。

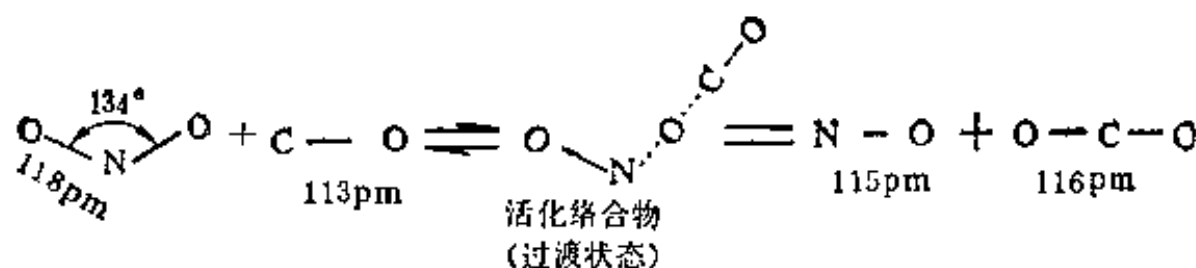


图 8-3  $\text{NO}_2$  与  $\text{CO}$  的反应过程

在这种情况下, 反应分子的动能暂时地转变为势能生成的活化络合物既可以分解成为反应物  $\text{NO}_2$  和  $\text{CO}$ , 又可形成生成物  $\text{NO}$  和  $\text{CO}_2$ 。根据过渡状态理论, 反应速度与下列三个因素有关: (1) 活化络合物的浓度。(2) 活化络合物分解的几率。(3) 活化络合物分解的速度。

过渡状态理论将反应物质的微观结构与反应速度联系了起来, 比碰撞理论前进了一步。然而由于许多反应的活化络合物结构无法从实验上加以确定, 加上计算方法过于复杂, 致使这一理论的应用受到限制。但是, 这一理论从分子内部结构及内部运动的角度来讨论反应速度, 仍不失为一正确的方向。

从活化络合物理论看  $\text{NO}_2 + \text{CO} = \text{NO} + \text{CO}_2$  的反应, 在其全部反应过程中, 势能的变化绘示在图 8-4 中,  $A$  点表示  $\text{NO}_2 + \text{CO}$  体系的平均势能, 在这个条件下,  $\text{NO}_2$  和  $\text{CO}$  分子相互碰撞并不发生反应, 只有势能高达  $B$  点时, 分子碰撞才可能形成活化络合物。  $C$  是反应产物  $\text{NO} + \text{CO}_2$  的平均势能。由图可见,  $\Delta E_1$  是上述正反应的活化能,  $\Delta E_2$  是逆反应的活化能。  $\Delta E_1$  和  $\Delta E_2$  之差就是化学反应的热效应  $\Delta H$ 。正反应是放热的,  $\Delta H = -255.5 \text{ kJ}$ , 逆反应是吸热的,  $\Delta H = +255.5 \text{ kJ}$  由图还可看出, 在一个可逆反应中, 正反应放热, 逆反应必定吸热, 但不管反应是放热还是吸热, 活化络合物必须具有  $B$  点所示的势能, 即反应分子的能量必须爬过

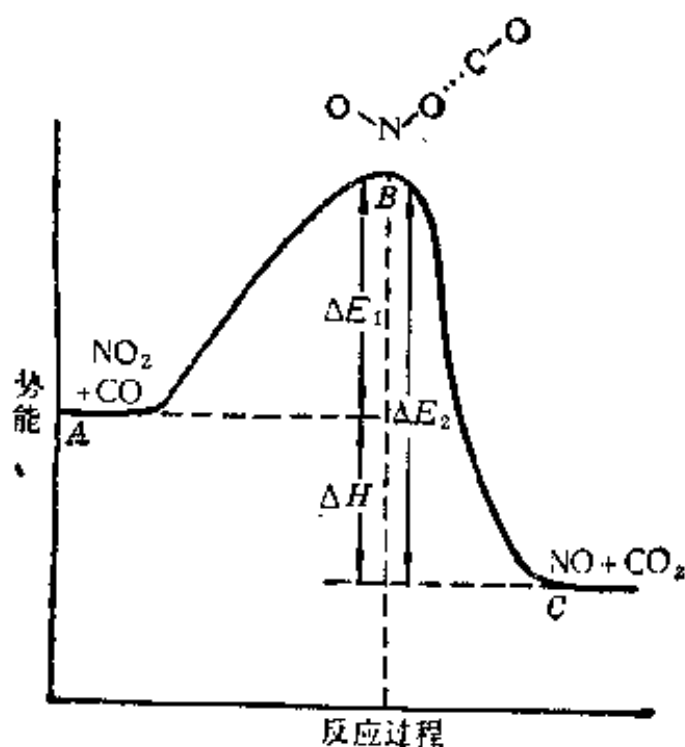


图 8-4 反应过程中的势能图

一个能垒，反应才能进行。从图中还可以看到可逆反应中吸热反应的活化能必定大于放热反应的活化能。

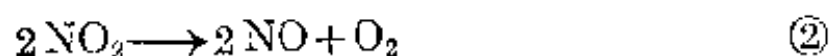
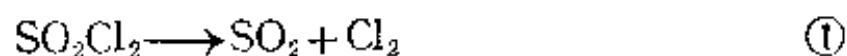
## § 8-3 影响化学反应速度的因素

### 3-1 浓度对化学反应速度的影响

#### (1) 反应物浓度与反应速度的关系——质量作用定律

大量实验表明，在一定温度下，增加反应物的浓度可以增大反应速度。这个现象可得到理论解释。已知在恒定温度下，对某一化学反应来说，反应物中的活化分子百分数是一定的，增加反应物的浓度，单位体积内活化分子数增多，从而增加单位时间内反应物分子有效碰撞的频率，导致反应速度加快。

讨论反应物浓度与反应速度的定量关系，先从简单的化学反应谈起，所谓简单反应是指反应物分子在有效碰撞中一步直接转化为产物的基元反应，例如



这些反应都是基元反应。

在反应①中， $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  分解为  $\text{SO}_2$  和  $\text{Cl}_2$ ，增大  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  的浓度，活化分子数增加，反应速度加快，反应速度与反应物浓度成正比，写成数学表示式：

$$v \propto [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$$

或

$$v = k_1 [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$$

式中  $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$  代表  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  的浓度， $k_1$  为速度常数， $k_1$  是在给定温度下，单位浓度时的反应速度，也叫比速常数。上式代表反应物浓度和速度的关系，叫反应速度定律表示式。

对于反应  $2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$  来说，要发生反应，必须有 2 个



NO<sub>2</sub> 分子之间的碰撞。设在体积为 1l 的反应容器中有  $n$  个 NO<sub>2</sub> 分子, 这些分子两两碰撞的机会为  $\frac{n(n-1)}{2}$ , 由于  $n$  的数值很大,  $n-1 \approx n$ , 于是  $\frac{n(n-1)}{2} \approx \frac{n^2}{2}$ , 碰撞机会与反应速度直接有关, 即

$$v \propto \frac{n^2}{2}$$

由于每升中分子数  $n$  代表浓度, 则

$$v \propto [\text{NO}_2]^2$$

或

$$v = k_2 [\text{NO}_2]^2$$

这个式子是 NO<sub>2</sub> 分解反应的反应速度定律表示式。这个定律可叙述为: NO<sub>2</sub> 分解的反应速度与 NO<sub>2</sub> 的浓度以反应分子数(在此即反应方程式中的系数)为乘幂的数值成正比。

反应③  $\text{NO}_2 + \text{CO} = \text{NO} + \text{CO}_2$ , 发生反应的决定性因素是 1 个 NO<sub>2</sub> 分子与 1 个 CO 分子的定向有效碰撞, 设体积为 1l 的容器中有不同数目的 NO<sub>2</sub> 和 CO 分子, 图 8-5 表示它们相互发生碰撞的机会, 由图中的分析, 可以断定如果 NO 的分子数是  $n$ , CO 的分子数是  $m$ , 它们的碰撞机会为  $n \times m$ , 而定向的有效碰撞次数是与  $n \times m$  成正比的, 所以

$$v \propto n \times m$$

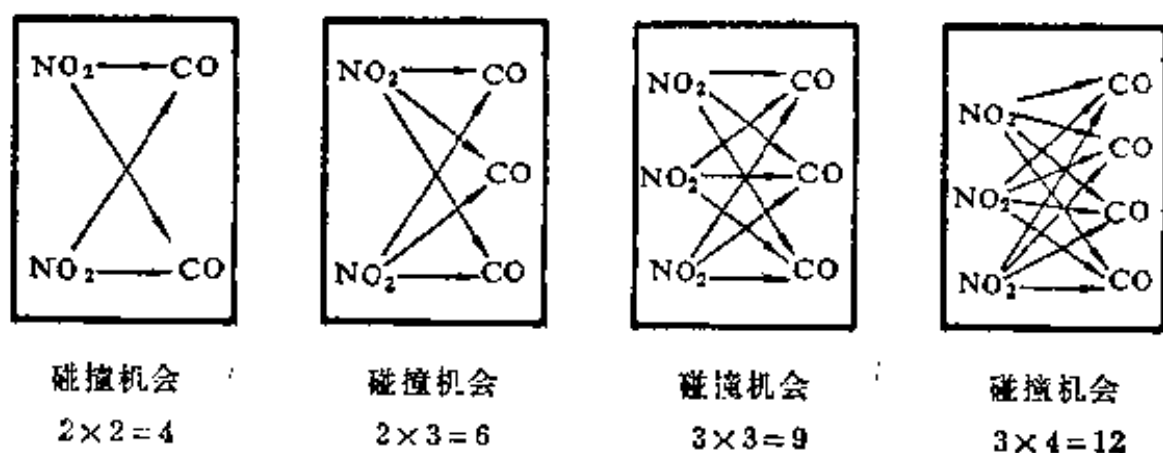


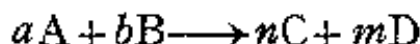
图 8-5 反应物分子碰撞的机会

而  $n$  和  $m$  都与浓度成正比, 于是

$$v = k_3 [\text{NO}_2] [\text{CO}]$$

这是反应(3)的反应速度定律表示式。

根据以上三个典型反应, 可以给一般基元反应的反应速度定律作如下的归纳, 即对下列一般反应来说:

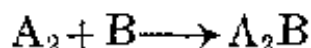


A 和 B 发生反应的反应速度定律表示式是:

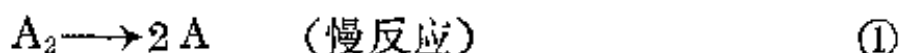
$$v = k [\text{A}]^a [\text{B}]^b \quad (8-1)$$

这个定律可用文字叙述如下: 基元反应的化学反应速度与反应物浓度以反应分子数为乘幂的乘积成正比。这个定量关系又叫做质量作用定律。

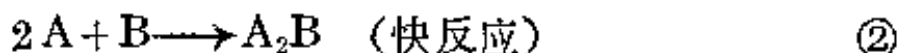
质量作用定律中提到以反应分子数为乘幂, 这分子数对基元反应(如上述各个反应)来说, 是与反应方程式中的计量系数一致的, 而实际上许多化学反应不是简单的基元反应, 而是由多个基元步骤完成的复杂反应, 例如下述反应:



这个反应分两步进行, 先有第一步(基元反应):



而后再发生第二步反应(另一基元反应):



这两步反应的反应速度肯定不一样, 如果第一步是个慢反应, 第二步是个快反应(例如说可以瞬息完成), 那么对总反应来说, 决定整个过程反应速度的是慢反应①而不是快反应②。因此这个反应的反应速度定律表示式只能是:

$$v = k [\text{A}_2]$$

而不能是

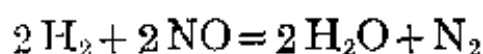
$$v = k [\text{A}_2] [\text{B}]$$

这个速度定律表示式也可写作

$$v = k[A_2][B]^0$$

即反应速度与B物质的浓度无关。

对于这种复杂反应。其反应速度定律表示式只能通过实验才能确定。例如有下列反应：



其反应速度实验测定的数据列于表 8-2 中。实验 1—3 告诉我们：如果反应物 NO 的浓度保持恒定，氢的浓度增加到原来浓度的两

表 8-2  $H_2$  和 NO 的反应速度(1073 K)

实验标号	起始浓度(mol/l)		形成 $N_2(g)$ 的起始速度 (mol/l·s)
	[NO]	[ $H_2$ ]	
1	$6.00 \times 10^{-3}$	$1.00 \times 10^{-3}$	$3.19 \times 10^{-3}$
2	$6.00 \times 10^{-3}$	$2.00 \times 10^{-3}$	$6.36 \times 10^{-3}$
3	$6.00 \times 10^{-3}$	$3.00 \times 10^{-3}$	$9.56 \times 10^{-3}$
4	$1.00 \times 10^{-3}$	$6.00 \times 10^{-3}$	$0.48 \times 10^{-3}$
5	$2.00 \times 10^{-3}$	$6.00 \times 10^{-3}$	$1.92 \times 10^{-3}$
6	$3.00 \times 10^{-3}$	$6.00 \times 10^{-3}$	$4.30 \times 10^{-3}$

倍时，反应速度增加到原来速度的两倍；氢的浓度增加到原来的 3 倍，反应速度也增加到原来的 3 倍，这便表明反应速度和氢的浓度成正比，即

$$v \propto [H_2]$$

实验 4—6 是保持 [ $H_2$ ] 恒定不变，当 NO 的浓度增加到原来的两倍时，反应速度增到原来的四倍，当 NO 的浓度增加到原来的三倍时，反应速度增加到原来的 9 倍，这便表明反应速度和 NO 浓度的变化关系为：

$$v \propto [NO]^2$$

一并考虑  $H_2$  和 NO 的浓度对反应速度的影响得：

$$v \propto [\text{H}_2] [\text{NO}]^2$$

或

$$v = k [\text{H}_2] [\text{NO}]^2$$

而不是想象中的  $v = k [\text{H}_2]^2 [\text{NO}]^2$ 。因此，对于任何一个复杂反应，速度定律表示式只能通过实验来确定，不是按方程式的计量关系来书写。

表 8-2 中的数据还可以用来计算反应速度常数。

$$v = k [\text{H}_2] [\text{NO}]^2$$

将实验 1 的数据代入上式得：

$$3.19 \times 10^{-3} = k(1.00 \times 10^{-3})(6.00 \times 10^{-3})^2$$

$$k = 8.8 \times 10^4$$

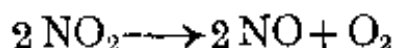
所以

$$v = 8.8 \times 10^4 [\text{H}_2] [\text{NO}]^2$$

在恒温下，反应速度常数  $k$  不因反应物浓度的改变而变化。因此应用式  $v = 8.8 \times 10^4 [\text{H}_2] [\text{NO}]^2$  可求出在 1073 K 时反应在任何浓度条件下的反应速度。

反应物浓度与反应速度之间的关系，如上所述可用反应速度定律公式来表示，应用这个表示式时应注意下面几个问题：

a) 如果反应物是气体，在反应速度定律表示式中可用气体的分压代替浓度，例如：



用浓度来表示反应速度时，表示式为

$$v = -\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_c [\text{NO}_2]^2$$

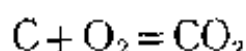
用分压来表示则为：

$$v = -\frac{d p_{\text{NO}_2}}{dt} = k_p p_{\text{NO}_2}^2$$

上两式中  $k_c$  和  $k_p$  都是速度常数，显然两者的数值是不相等的。

b) 如果反应物中有固体或纯液体，这种固体或纯液体又不与

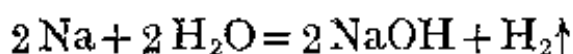
其他反应物互溶，由于固体和纯液体的浓度(相当于密度)是不变的，可视为常数，因此反应速度定律表示式中不必列入固体或纯液体的浓度。例如碳的燃烧



在碳的表面积一定的时候，反应速度仅与  $\text{O}_2$  的浓度或  $\text{O}_2$  的分压有关：

$$v = k_c [\text{O}_2] \quad \text{或} \quad v = k_p \cdot p_{\text{O}_2}$$

又例如钠与水的反应：



水是大量的，在反应过程中水的浓度变化极小，可视为常数，因此反应速度与水的浓度无关。此外在这一反应过程中，固态钠熔化为液态，浮在水面上，在反应中钠的浓度也是常数，所以对于这个反应，其反应速度定律表示式为

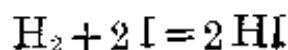
$$v = k$$

即反应速度等于比速常数，与反应物浓度无关。

## (2) 反应的分子数与反应的级数

上一节提到反应分子数的概念，反应分子数是在基元反应或复杂反应的基元步骤中发生反应所需要的微粒(原子、分子、离子或自由基等)的数目。显然它与反应方程式中反应物的计量系数不是一回事，反应方程中的系数表示初始反应物和最终产物之间的计量关系。若初始反应物转化为最终产物是一步完成的，此即简单基元反应，此时方程式中的系数恰好等于反应分子数。若反应不是一步完成，方程式中的系数就不能代表反应分子数。

化学反应可有单分子反应，如  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  的分解反应。有需要两个微粒碰撞而发生反应的双分子反应，如  $\text{NO}_2$  的分解反应。也有三个微粒碰撞才发生反应的三分子反应，如



三分子反应为数不多, 四分子或更多分子碰撞而发生反应尚未发现, 可以想象, 这是因为要多个分子在同一时间到达同一地点, 并各自具有适当的取向从而发生反应是困难的。

由上述可见, 反应分子数说明反应过程的实质, 研究化学反应速度, 应该可以根据参加反应的分子数将反应来分类, 但对于复杂反应, 虽可通过实验确定其速度定律表示式, 却难于知道反应的分子数, 因为我们常常不容易确切的知道反应的历程(或机理)。根据测定反应速度与浓度的关系将反应按反应的级数来分类, 即令不知道反应历程, 也是可行的。所谓反应的级数是反应速度定律表示式中各反应物浓度的指数之和, 表 8-3 列出上面几个反应的级数:

表 8-3 反应的级数

反 应	速度定律表示式	反应级数
① $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$	$v_1 = k_1[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$	1
② $2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	$v_2 = k_2[\text{NO}_2]^2$	2
③ $\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$	$v_3 = k_3[\text{NO}_2][\text{CO}]$	2
④ $2\text{H}_2 + 2\text{NO} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	$v_4 = k_4[\text{H}_2][\text{NO}]^2$	3

上表中①②③是简单基元反应, 其反应级数等于反应方程式中反应物系数之和, 而且反应级数也等于反应的分子数。反应④是一个复杂反应, 其速度定律表示式告诉我们, 这个反应对  $\text{H}_2$  是一级, 对  $\text{NO}$  是二级, 整个反应是三级, 而不是四级, 虽然其反应方程式中反应系数之和为 4。

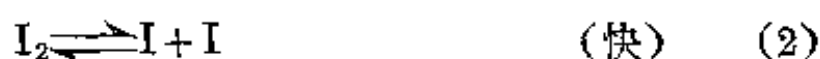
但是应该注意的是由实验求得反应级数, 如果与反应方程式中反应物系数之和相等, 该反应也不一定是一个基元反应, 例如下列反应:



由实验知当反应容器的体积缩小为原来的一半即各气体的浓度增加 1 倍时, 反应速度增加 4 倍, 因此反应速度定律表示式应为:

$$v = k [\text{H}_2] [\text{I}_2] \quad (1)$$

反应级数为  $1 + 1 = 2$ , 而反应方程式中反应物分子数之和也为 2。长期以来, 人们认为这个反应是典型的双分子反应, 其反应机理就是上列反应式。近年来, 无论从实验或从理论上都证明, 它并不是那种一步完成的简单反应, 反应历程可能是以下两步:



反应(3)是慢反应, 是全过程的定速步骤, 这一步的反应速度即总反应的速度, 按反应速度定律这一步应有:

$$v = k_1 [\text{H}_2] [\text{I}]^2 \quad (4)$$

但基元反应(3)是在基元反应(2)已达平衡的基础上进行的, 根据反应(2)有

$$K = \frac{[\text{I}]^2}{[\text{I}_2]} \quad [\text{I}]^2 = K [\text{I}_2] \quad (5)$$

此处  $K$  是反应(2)的平衡常数。将(5)代入(4)

$$\text{得} \quad v = k_1 [\text{H}_2] \cdot K [\text{I}_2] = k [\text{H}_2] [\text{I}_2] \quad (6)$$

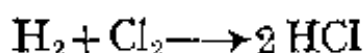
由这一机理得到的速度定律表示式(6)与实验得到的表示式(1)完全符合。虽然如此, 但  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2 \text{HI}$  的反应并非基元反应, 不是双分子反应。

我们已知反应分子数只有 1, 2, 3 等整数, 而反应的级数却可为零, 也可为分数。如反应



其速度定律表示式为:  $v = k$

这便是一个零级反应。零级反应表示反应速度与反应物浓度无关。又如反应

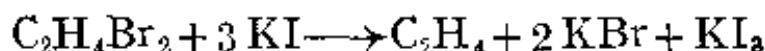


其速度定律表示式为

$$v = k [\text{H}_2] [\text{Cl}]^{1/2}$$

这是一个  $1\frac{1}{2}$  级或 1.5 级的反应。

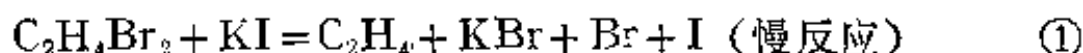
对于化学反应速度的研究，在于它可以对反应机理的探讨提供重要的线索，例如下面的反应



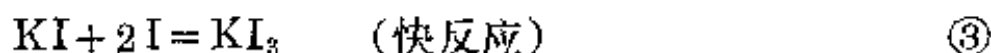
经过实验测定，其反应速度定律表示式是：

$$v = k [\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2] [\text{KI}]$$

这表明这个反应是分步进行的，它的决定性步骤应是下列基元反应：



其他的反应步骤可以是：



显然①反应是个慢反应（涉及到有机物分子的反应一般是慢的），而②③是快反应，所以总反应速度决定于反应①。

### （3）速度常数 $k$

前面已经提到速度常数是在给定温度下，反应物单位浓度时的反应速度，因而在相同温度条件下，可用速度常数的大小来比较不同反应的反应速度。

由于化学反应速度与反应物浓度（或浓度的方次）成正比，而速度常数是其比例常数，所以速度常数在速度定律表示式中不随反应物浓度的变化而改变。但速度常数却是温度的函数，同一反应，温度不同，速度常数将有不同的数值。

用反应体系中不同物质浓度的变化来表示反应速度时，如果



反应方程式中反应物前面系数不同, 则速度定律表示式中的速度常数数值不同。例如在  $aA + bB = nC + mD$  的反应中用 A 或 B 物质的浓度变化率表示反应速度时, 分别有下列两式:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A [A]^a [B]^b$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_B [A]^a [B]^b$$

由此可得

$$\frac{-d[A]/dt}{-d[B]/dt} = \frac{k_A}{k_B}$$

由于

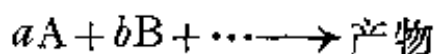
$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}$$

故

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{a}{b}$$

即两个不同的速度常数之比等于反应方程式中各物质的系数之比。

由于任何反应其反应速度的量纲为浓度·时间<sup>-1</sup>, 则速度常数的量纲与反应的级数有关, 例如反应



如通过实验测得其速度定律表示式为:

$$v = k[A]^a[B]^b \cdots$$

则

$$k = \frac{v(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})}{[A]^a [B]^b \cdots (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})^n}$$

(反应的级数 =  $a + b + \cdots = n$ )

如是一级反应,  $k$  的量纲为  $\text{s}^{-1}$ ; 二级反应  $k$  的量纲为  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 而  $n$  级反应,  $k$  的量纲为  $\text{mol}^{1-n} \cdot \text{l}^{n-1} \cdot \text{s}^{-1}$  即  $(\text{浓度})^{1-n} (\text{时间})^{-1}$ 。

### 3-2 温度对化学反应速度的影响

温度对化学反应速度的影响特别显著。以氢和氧化合成水的

反应为例,在常温下氢和氧作用极慢,以致几年都观察不出有反应的发生,如果温度升高到 873 K 时,它们立即起反应,并发生猛烈的爆炸。一般来说,大多数化学反应都随温度的升高而反应速度增大。归纳许多经验结果,得到如反应物浓度恒定,温度每升高 10 K,反应速度大约增加 2—3 倍。

可以想象,温度升高,分子运动速度增大,分子间碰撞频率增加,反应速度加快。但是根据计算,温度升高 10 K,分子的碰撞频率仅增加 2% 左右,而反应速度却增加 2—3 倍。这是因为温度升高,不仅分子间碰撞频率加大,更重要的是由于温度升高,活化分子百分数增大,使反应速度大大的加快。

应当指出的是,无论对于吸热反应还是放热反应,温度升高反应速度都是加快的,这是由于化学反应的反应热是由反应物的起始能量状态和生成物的终结能量状态之差值来决定的,起始能量状态高于终结能量状态,反应放热,反之则吸热(参看图 8-4)。但是不管是吸热反应还是放热反应,在反应过程中反应物必须爬过一个能垒反应才能进行,增加温度,有利于反应物的能量提高,有利于反应的进行。

1889 年阿仑尼乌斯(Arrhenius)总结了大量实验事实,指出反应速度常数和温度的定量关系为:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (8-2)$$

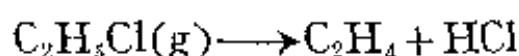
或 
$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (8-3)$$

或 
$$\lg k = -\frac{E_a}{2.303 RT} + \lg A \quad (8-4)$$

式中  $k$  为反应速度常数,  $E_a$  为反应的活化能,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度,  $A$  为一常数,称为“指前因子”或“频率因子”,  $e$  为自然对

数的底 ( $e=2.718$ )。由于温度对一般反应的浓度影响不大, 在此速度常数可代替反应速度。由 8-2 式可见, 反应速度常数  $k$  与绝对温度  $T$  成指数关系, 温度的微小变化, 将导致  $k$  值的较大变化。8-2 式也称为反应速度的指数定律。对给定的化学反应, 活化能  $E_a$  可视为一定值 (在一般温度范围内  $E_a$  和  $A$  不随温度变化而变化)。

例 1 对于下列反应



其速度指数定律方程式中  $A=1.6 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ,  $E_a=246.9 \text{ kJ/mol}$ , 求 700 K 时的速度常数  $k$ 。

解: 根据速度指数定律方程式

$$\lg k = -\frac{E_a}{2.303 RT} + \lg A$$

将已知条件代入:

$$\lg k = \frac{-246900}{2.303 \times 8.31 \times 700} + \lg 1.6 \times 10^{14} = -4.23$$

$$k = 5.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

用同样的方法可算出温度为 710 K 和 800 K 时的速度常数:  $k_{710}=1.07 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{800}=1.17 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。说明当温度升高 10 度时, 反应速度约增加为原来的 2 倍; 温度升高 100 度时, 反应速度约增加为原来的 200 倍。

阿仑尼乌斯公式不仅说明了反应速度与温度的关系, 它还说明活化能对反应速度的影响以及活化能和温度两者与反应速度的关系, 这些关系用下列作图法加以说明。

式 (8-4) 是阿仑尼乌斯公式的对数形式, 从此式可见, 如以  $\lg k$  对  $\frac{1}{T}$  作图, 应得一直线, 直线的斜率为  $-\frac{E_a}{2.303 R}$ , 截距为  $\lg A$ 。图 8-7 中两条斜率不同的直线, 分别代表活化能不同的两

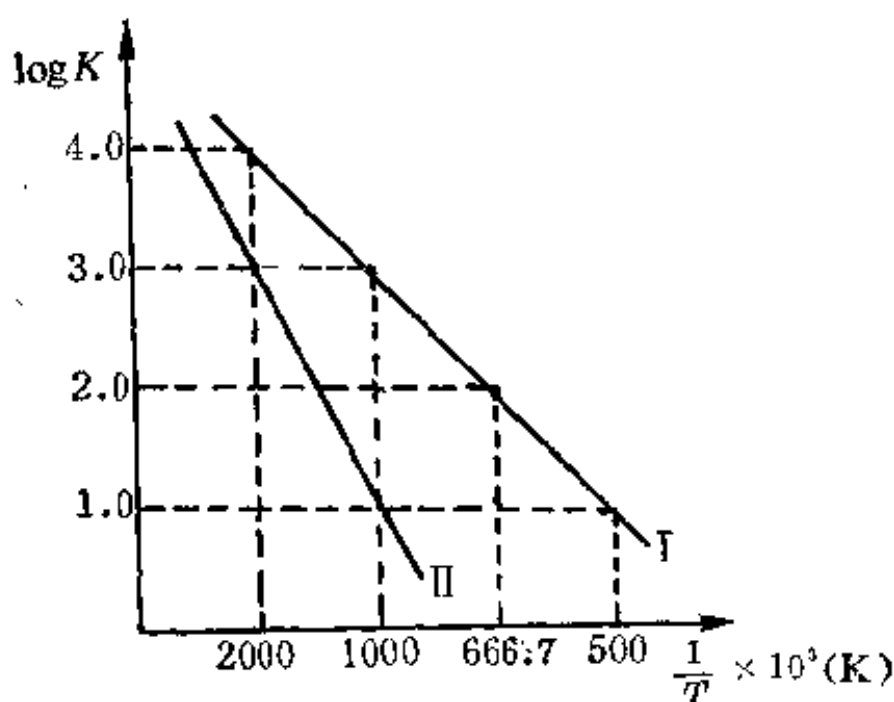


图 8-6 温度与反应速度的关系

个化学反应。斜率较小的直线 I 代表活化能较小的反应，斜率较大的直线 II 代表活化能较大的反应，从图可得：(a) 对于活化能不同的两个化学反应，活化能较大的反应，其反应速度随温度增加较快，即具有较大的温度系数。所以升温对活化能较大的反应更有利。例如当温度从 1000 K 增加到 2000 K 时，对活化能较小的反应 I， $k$  值从 1000 增大到 10000，增加 9 倍，而对活化能较大的反应 II， $k$  从 10 增大到 1000，增加 99 倍。

(b) 对一给定反应，例如反应 I，如果要把反应速度增加 9 倍，例如在低温区， $k$  值从 10 增加到 100，只需升温  $666.7 \text{ K} - 500 \text{ K} = 166.7 \text{ K}$ ，而在高温区， $k$  值从 1000 增加到 10000 则需升温  $2000 \text{ K} - 1000 \text{ K} = 1000 \text{ K}$ 。这便说明一个反应在低温时速度随温度变化比在高温敏感得多。

利用上面的作图方法，可求得反应的活化能，因为直线的斜率为  $-\frac{E_a}{2.303 R}$

所以  $E_a = -(\text{斜率}) \times 2.303 R$

除此之外, 活化能也可根据实验数据, 运用阿仑尼乌斯公式计算得到: 设某一反应在温度  $T_1$  时速度常数为  $k_1$ , 在温度  $T_2$  时速度常数为  $k_2$  则

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A$$

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A$$

两式相减得:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (8-5)$$

应用 8-5 式, 即可由两个温度条件下的速度常数求出活化能, 也可求出指前因子  $A$ 。

例 2 反应  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$

在 298 K 速度常数  $k$  为  $3.4 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ , 在 328 K 速度常数  $k$  为  $1.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ , 求反应的活化能和常数  $A$

解: (1) 根据 8-5 式

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$E_a = 2.303 R \left( \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \lg \frac{k_2}{k_1}$$

令  $T_1 = 298 \text{ K}$ ,  $T_2 = 328 \text{ K}$ ,  $k_1 = 3.4 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ ,  $k_2 = 1.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$

$$E_a = 2.303 \times 8.31 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$\times \frac{328(\text{K}) \times 298(\text{K})}{328(\text{K}) - 298(\text{K})} \times \lg \frac{150 \times 10^{-5}(\text{s}^{-1})}{3.4 \times 10^{-5}(\text{s}^{-1})}$$

$$= 1.03 \times 10^5 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

(2) 根据 8-4 式

$$\lg k = -\frac{E_a}{2.303 RT} + \lg A$$

$$\lg A = \lg k + \frac{E_a}{2.303 RT}$$

令  $T = 298 \text{ K}$ ,  $k = 3.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $E_a = 1.03 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\lg A = \lg 3.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$+ \frac{1.03 \times 10^5 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})}{2.303 \times 8.31 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \times 298 (\text{K})}$$

$$= 13.6 \text{ s}^{-1}$$

$$A = 3.98 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

### 3-3 催化剂对化学反应速度的影响

催化剂是一种能改变化学反应速度，而其本身在反应前后质量和化学组成都没有变化的物质。例如由氯酸钾加热分解制备氧气，加入少量二氧化锰，反应即可大大的加速，二氧化锰即催化剂。凡能加快反应速度的物质叫正催化剂，即一般所说的催化剂。凡能减慢化学反应速度的物质叫负催化剂。

催化剂之所以能增加反应速度，被认为是催化剂能改变反应

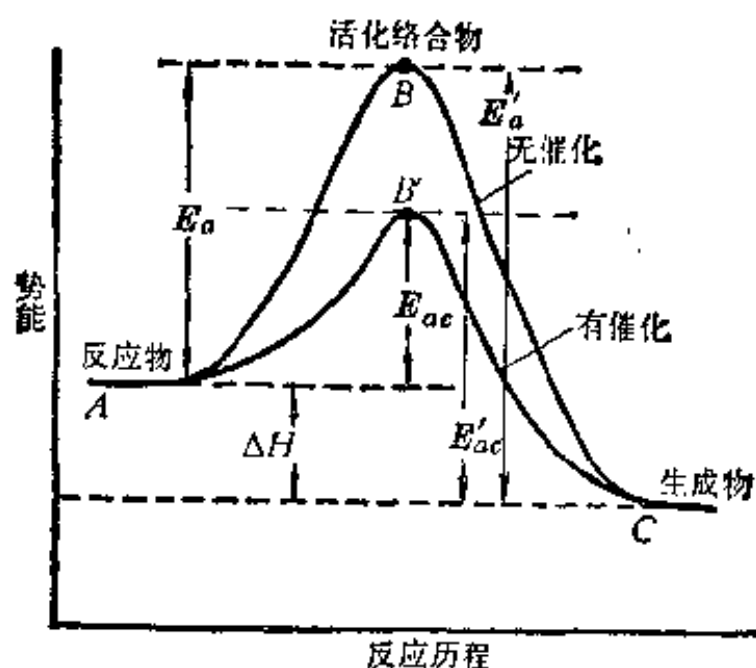


图 8-7 催化反应和无催化反应的能图

的历程,如图 8-7 所示,新反应历程(催化反应)和原有的反应历程(无催化反应)相比,所需要的活化能降低了。图中  $E_a$  是原反应的活化能,  $E_{ac}$  是加催化剂后反应的活化能,  $E_a > E_{ac}$ 。加催化剂活化能降低,活化分子百分数增加,反应速度增加。例如合成氨的反应,没有催化剂时,反应的活化能为 326.4 kJ,加 Fe 作催化剂时,反应活化能降低为 176 kJ。计算表明,在 773 K,加入催化剂后反应速度增加到  $1.5 \times 10^{10}$  倍。由图还可以看到,加催化剂后正反应活化能降低的数值 ( $E_a - E_{ac} = \Delta E$ ) 与逆反应活化能降低的数值 ( $E'_a - E'_{ac} = \Delta E$ ) 是相等的,这便表明催化剂对正、逆反应速度的影响是等同的,如果一种催化剂能使正反应速度增加几倍,它也使其逆反应速度增加几倍。

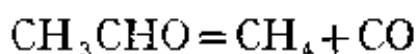
由图 8-7 可见,催化剂的存在并不改变反应物与生成物的相对能量,也就是说一个反应有催化剂没有催化剂,反应过程中体系的始态和末态是相同的,所不同的是反应过程中采取了不同的途径。在热力学学习中,已经知道反应的自由能是状态函数,不因过程途径不同而有所变化。因此催化剂的加入并不能改变反应的  $\Delta G$ 。这就是说,催化剂只能加速热力学认为可能进行的反应,对于通过热力学计算不能进行的反应 ( $\Delta G$  为正值的反应),使用任何催化剂都是徒劳的。

催化反应的种类繁多,就催化剂和反应物所处的状态来分,可以分为均相催化反应和多相催化反应,均相催化反应是催化剂与反应物同处一相,多相催化反应一般是催化剂自成一相。

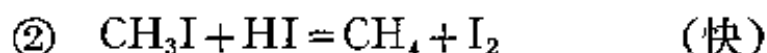
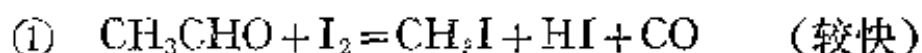
### (1) 均相催化

在均相催化反应中,设原反应为  $A \rightarrow B$ ,加催化剂  $\epsilon$  反应历程变为  $A + \epsilon \rightleftharpoons A\epsilon \rightarrow B + \epsilon$ 。即反应物先与催化剂生成一不稳定的中间产物,然后分解为生成物,而催化剂得以再生。由于生成中间产物和中间产物分解所需的活化能都小于原有反应的活化能,

所以先形成中间产物,再分解为生成物就成了反应的一条捷径,例如



其反应的活化能为 190.37 kJ, 加入  $\text{I}_2$  作催化剂, 反应机理为



第①步反应比第②步慢, ①反应的活化能为 135.98 kJ。根据阿仑尼乌斯公式在加催化剂前后,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  分解的反应速度常数分别为:

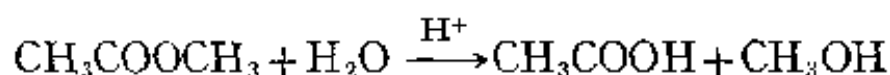
$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} (\text{加催化剂前}), \quad k' = A'e^{-\frac{E'}{RT}} (\text{加催化剂后})$$

对于同一反应加催化剂前后,  $A$  与  $A'$  相近, 两式相除得:

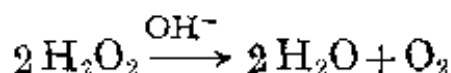
$$k'/k = A'e^{-\frac{E'}{RT}} / Ae^{-\frac{E}{RT}} = e^{\frac{(-135.98) + 190.37}{8.314 \times 518}} \approx 10000$$

即在催化剂作用下, 反应速度常数增大了 10000 倍。

在均相催化反应中, 最普遍而重要的一种是酸碱催化反应, 有的反应用  $\text{H}^+$  离子作催化剂, 有的用  $\text{OH}^-$  离子作催化剂, 例如酯类的水解以  $\text{H}^+$  离子作催化剂:



又如  $\text{OH}^-$  离子可催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解:

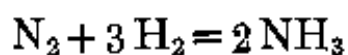


在均相催化反应中亦有不需另加催化剂而能自动发生催化作用的。例如含有硫酸的双氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ )溶液中注入  $\text{KMnO}_4$ , 最初几乎觉察不到反应的发生, 但经过一段时间, 反应逐渐进行得很快  $\text{KMnO}_4$  迅速退色, 这是由于反应生成的  $\text{Mn}^{2+}$  离子, 具有催化作用。这类反应称为自动催化反应。

## (2) 多相催化



多相催化在化工生产和科学实验中大量应用，最常见的催化剂是固体，反应物为气体或液体。重要的化工生产如合成氨、硫酸工业、氨氧化生产硝酸、原油裂解及基本有机合成工业等几乎都是气相反应应用固体物质作催化剂。例如合成氨的反应：



用铁作催化剂，反应历程有所改变，用图 8-8 来说明：首先气相中的氮分子被吸附在铁催化剂的表面上，使氮分子的化学键减弱，继

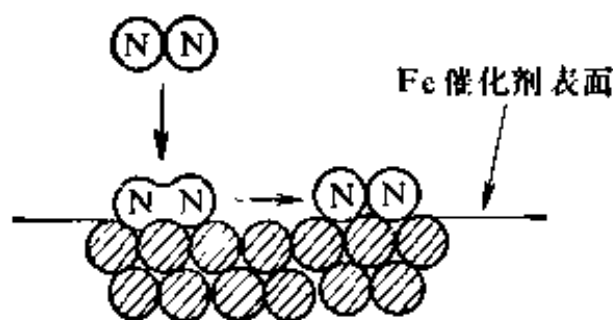
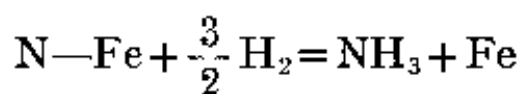
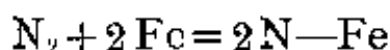


图 8-8 通过吸附作用催化合成  $\text{NH}_3$

而化学键断裂离解为氮原子。气相中的氢分子同表面上的氮原子作用，逐步生成  $=\text{NH}$ 、 $-\text{NH}_2$  和  $\text{NH}_3$ ，这个过程可粗略的表示如下：



上述反应过程所需要的活化能降低了，反应速度大大加快。由于吸附，在催化剂表面上，反应物浓度增大了，这也会增加反应速度。

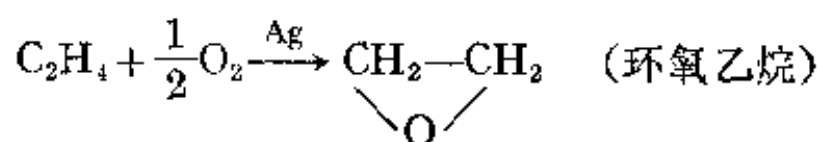
由于多相催化与表面吸附有关，所以表面积越大，催化效率越高，但是整个固体表面上只有一小部具有催化活性，这一部分称为活化中心。许多催化剂常因加入少量某种物质而使催化效率大大提高，但当单独使用这些物质时，它们并没有催化性能或催化活性

很小, 这种物质称为助催化剂。例如合成氨所用的 Fe 催化剂中, 加入少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{K}_2\text{O}$ , 就有助于催化作用,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{K}_2\text{O}$  就是助催化剂。有时在反应体系中含有少量某些杂质, 就会严重降低甚至完全破坏催化剂的活性, 这种物质称为催化毒物, 这种现象称为催化剂中毒, 这可能是毒物与催化剂形成化合物的缘故。例如在  $\text{SO}_2$  与  $\text{O}_2$  作用生成  $\text{SO}_3$  的反应中, Pt 是高效催化剂, 但少量的砷会使 Pt 催化性能消失。在合成氨反应中,  $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、水汽、 $\text{PH}_3$  以及 S 和它的化合物等杂质都可使 Fe 催化剂中毒。因此应用多相催化于工业生产中, 对于保持原料的纯净是十分重要的。

在工业上, 催化剂常常附着在一些不活泼的多孔性物质上, 这种物质称为催化剂的载体, 载体的作用是: 使催化剂分散在载体上, 得到较大的表面积。选用导热性较好的载体有助于反应过程中, 催化剂散热, 避免催化剂表面熔结或结晶增大。由于催化剂分散在载体上只需薄薄的一层, 可节省催化剂的用量。此外催化剂附在载体上可增强催化剂的强度。常用的载体有硅藻土, 高岭土, 硅胶、分子筛等。

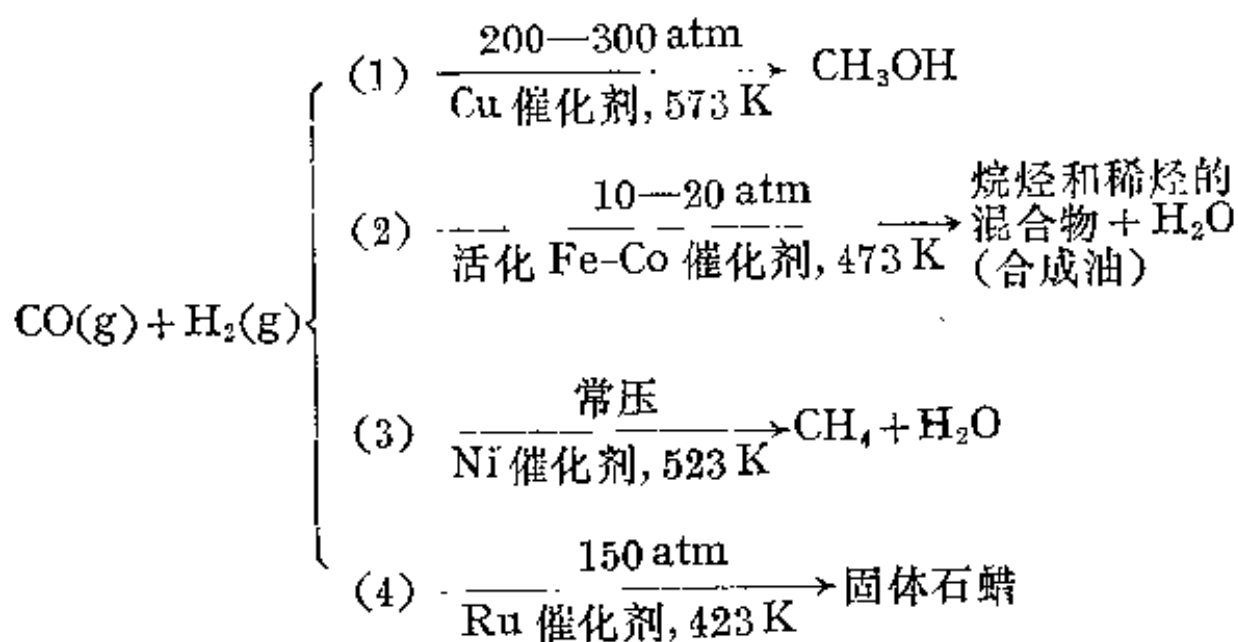
### (3) 催化剂的选择性

催化剂具有特殊的选择性, 这表现在不同的反应要用不同的催化剂, 即令这些不同的反应属于同一类型也是如此。例如  $\text{SO}_2$  的氧化作用 Pt 或  $\text{V}_2\text{O}_5$  作催化剂, 而乙稀的氧化则要用 Ag 作催化剂:



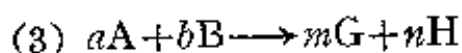
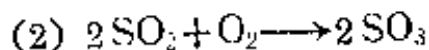
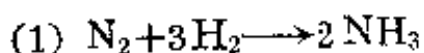
催化剂的选择性还表现在同样的反应物, 可能有许多平行反应时, 如果选用不同的催化剂, 可增大工业上所需要的某个反应速度同时对其他不需要的反应加以抑制, 例如工业上用水煤气为原料, 使

用不同的催化剂可以得到不同的产物:



## 习 题

1. 分别用反应物和生成物浓度的变化表示下列反应的反应速度。并求出各个反应用不同物质浓度变化所表示的反应速度之间的关系。



2. 反应  $\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ , 开始阶段反应级数近似为  $3/2$  级, 在 910 K 速度常数为  $1.13 \text{ l}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-0.5} \cdot \text{s}^{-1}$ 。试计算  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$  的压力为 100 mm Hg 时的起始分解速度  $\left( -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} \right)$ 。

3. 在 295 K 反应  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{NOCl}$ , 其反应物浓度与反应速度关系的数据如下:

$[\text{NO}] \text{ mol/l}$	$[\text{Cl}_2] \text{ mol/l}$	$-\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$
0.100	0.100	$8.0 \times 10^{-3}$
0.50	0.100	$2.0 \times 10^{-1}$
0.100	0.50	$4.0 \times 10^{-2}$

问: (1) 对反应物反应级数各为多少?

(2) 写出速度定律表示式。

(3) 反应的速度常数为多少?

4. 下列反应



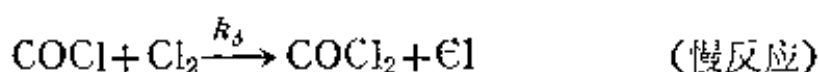
其速度方程式对 NO 是二次, 对  $\text{H}_2$  是一次方程。(1) 写出  $\text{N}_2$  生成的速度方程式; (2) 如果浓度以 mol/l 来表示, 反应速度常数  $k$  的单位是什么? (3) 如果以大气压表示气体的分压,  $k$  将有什么样的单位? (4) 写出 NO 消失的速度方程式, 在这个方程式中的  $k$  在数值上是否和(1)的方程式中  $k$  值相同?

5. 设想有一基元反应为  $a\text{A} + b\text{B} + c\text{C} \longrightarrow \text{产物}$ 。如果实验表明 A、B 和 C 的浓度分别增加 1 倍后, 整个反应速度增为原反应速度的 64 倍; 而若 [A] 与 [B] 保持不变, 仅 [C] 增加 1 倍, 则反应速度增加为 4 倍; 而 [A]、[B] 各单独增加 4 倍时, 其对速度的影响相同, 求  $a$ 、 $b$ 、 $c$  的数值。并分析能否认认为这个反应确系基元反应?

6. 一氧化碳与氯气在高温作用得到光气 ( $\text{COCl}_2$ ), 实验测得反应的速度定律表示式为:

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$$

有人建议其反应机理为:



(1) 试说明这一机理与速度定律表示式是一致的。

(2) 指出速度定律表示式中的  $k$  与反应机理中速度常数 ( $k_1$ 、 $k_{-1}$ 、 $k_2$ 、 $k_{-2}$ ) 间的关系。

7. 在高温  $\text{NO}_2$  分解为 NO 和  $\text{O}_2$ , 其速度定律表示式为

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}_2]^2$$

在 592 K 速度常数是  $4.98 \times 10^{-1} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 在 656 K 是  $4.74 \text{ mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ , 计算反应的活化能。

8. 已知  $\text{HCl}(\text{g})$  在一大气压和 298 K 的生成热为  $-88.3 \text{ kJ/mol}$ , 反应的活化能为  $113 \text{ kJ/mol}$ , 试计算逆反应的活化能。

9. 如果一反应的活化能为  $117.15 \text{ kJ/mol}$ , 问在什么温度反应是 400 K 时反应速度的 2 倍。

10. 反应  $\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 2 \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ , 其温度与速度常数关系的数据列于下表中, 求反应的活化能

$T(\text{K})$	$k(\text{s}^{-1})$	$T(\text{K})$	$k(\text{s}^{-1})$
338	$4.87 \times 10^{-3}$	308	$1.35 \times 10^{-4}$
328	$1.50 \times 10^{-3}$	298	$3.46 \times 10^{-5}$
318	$4.98 \times 10^{-4}$	278	$7.87 \times 10^{-7}$

11. 下面说法你认为正确与否? 说明理由。

- (1) 反应的级数与反应的分子数是同义词。
- (2) 在反应历程中, 定速步骤是反应最慢的一步。
- (3) 反应速度常数的大小即反应速度的大小。
- (4) 从反应速度常数的单位可以知道该反应是几级反应。

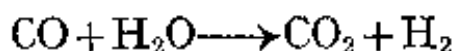
12. 反应  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  在 288.2 K 速度常数  $k$  为  $3.1 \times 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ; 在 313.2 K 速度常数  $k$  为  $8.15 \times 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  求反应的活化能。并求温度为 303.2 K 时的反应速度常数。

## 第九章 化学平衡

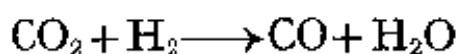
在研究物质的化学变化时,人们不仅注意反应的速度,而且十分关心一个化学反应进行的程度,即在指定条件下(如温度、压力、浓度等)有多少反应物可以最大限度地转化成产物。这就是化学平衡的问题。

### § 9-1 化学反应的可逆性和化学平衡

在一定条件下,一个反应既可按反应方程式从左向右进行,也可从右向左进行,这便叫做反应的可逆性。例如在高温,一氧化碳与水蒸气作用可生成二氧化碳和氢气:



与此同时,氢气也可与二氧化碳作用生成一氧化碳和水蒸气:



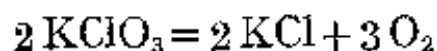
以上两个反应式实际上可写成



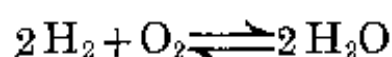
又例如  $\text{Ag}^+$  离子与  $\text{Cl}^-$  离子可以生成  $\text{AgCl}$  沉淀,而固体  $\text{AgCl}$  在水溶液中也可电离出少量的  $\text{Ag}^+$  离子和  $\text{Cl}^-$  离子:



一般常把按反应方程式从左向右进行的反应叫做正反应,从右向左进行的反应叫做逆反应。几乎所有的反应都是可逆的,能进行到底的不可逆反应却很少,氯酸钾加热可全部分解为氯化钾和氧是其一例:



虽然几乎所有的化学反应都是可逆的，但各种化学反应的可逆程度却有很大的差别，在一氧化碳与水蒸气作用的反应，其可逆程度比较显著，而氯化银沉淀反应的可逆程度就较小。在不同条件下，即使同一个反应，表现的可逆性也是不同的，例如：



在 873—1273 K，氢氧化合成水的正反应占绝对优势，而在 4273—5273 K 时，水分解为氢和氧的逆反应占绝对优势。

可逆反应的进行，必然导致化学平衡。所谓化学平衡是在可逆反应中，正逆反应速度相等，反应物和生成物的浓度不再随时间而改变的状态。

一定条件下，平衡状态是在该条件下化学反应进行的最大限度。在平衡状态，反应似乎已经停止，实际上正逆反应仍在进行，不过两者速度相等而已，所以化学平衡是一种动态平衡。

## § 9-2 平衡常数

### 2-1 质量作用定律

对可逆反应作进一步研究，将得知可逆反应有另一特征。在四个密闭容器中，分别加入不同数量的  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，有如表 9-1 中起始浓度一栏所示。把四个容器都加热到 1473 K，

表 9-1 可逆反应  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \xrightleftharpoons{1473\text{K}} \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的平衡

编号	起始浓度(M)				平衡浓度(M)				$\frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$ (平衡时)
	$[\text{CO}_2]$	$[\text{H}_2]$	$[\text{CO}]$	$[\text{H}_2\text{O}]$	$[\text{CO}_2]$	$[\text{H}_2]$	$[\text{CO}]$	$[\text{H}_2\text{O}]$	
1	0.01	0.01	0	0	0.004	0.004	0.006	0.006	2.3
2	0.01	0.02	0	0	0.0022	0.00122	0.0078	0.0078	2.3
3	0.01	0.01	0.001	0	0.0048	0.0041	0.0069	0.0059	2.4
4	0	0	0.02	0.02	0.0082	0.0082	0.0118	0.0118	2.1

并保持这个温度,直到各个容器中各物质的浓度固定不变,此时各体系都达到化学平衡。将平衡时的浓度数据列在表 9-1 第三栏中。从表 9-1 的实验数据,可得如下的结论:

在恒温下,可逆反应无论是从正反应开始,或是从逆反应开始,最后达到平衡时,尽管各个体系中物质的平衡浓度并不相同,但产物平衡浓度的乘积  $[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]$ ,除以反应物平衡浓度的乘积  $[\text{CO}_2][\text{H}_2]$ ,却有一恒定的比值,即:

$$\frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} \doteq 2.3 = K$$

这个比值叫该反应的平衡常数。

上述反应的反应方程式中各物质的计量系数都为 1,对于计量系数不为 1 或不全为 1 的化学反应,平衡常数表示式是怎样的?表 9-2 是反应  $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$  的实验数据:

表 9-2 HI 分解和合成的实验数据(698.1 K)

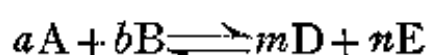
实验 编号	起始浓度( $M \times 10^2$ )			平衡浓度( $M \times 10^3$ )			$\frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$ (平衡时)
	$\text{I}_2$	$\text{H}_2$	HI	$\text{I}_2$	$\text{H}_2$	HI	
1	0	0	4.4888	0.4789	0.4789	3.5310	$1.840 \times 10^{-2}$
2	0	0	10.6918	1.1409	1.1409	8.4100	$1.840 \times 10^{-2}$
3	7.5098	11.3367	0	0.7378	4.5647	13.5440	$1.836 \times 10^{-2}$
4	11.9642	10.6663	0	3.1292	1.8313	17.6710	$1.835 \times 10^{-2}$

上表第四栏中,各体系的平衡浓度之间的关系是:

$$\frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = 1.84 \times 10^{-2} = K$$

在这个关系式中,各物质平衡浓度的乘幂,其数值就是反应方程式中各物质的计量系数。如此总结许多实验结果得出:对任何一个可逆反应





在一定温度下达平衡时，反应物与产物平衡浓度  $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[D]$ 、 $[E]$  之间都有如下的关系：

$$\frac{[D]^m [E]^n}{[A]^a [B]^b} = K$$

这个平衡常数表示式叫做质量作用定律，它可用文字叙述如下：在一定温度下，可逆反应达平衡时，产物的浓度以反应方程式中计量系数为乘幂的乘积与反应物的浓度以反应方程式中计量系数为乘幂的乘积之比是一个常数。

如果化学反应是气体反应，平衡常数既可如上所述用物质平衡浓度之间的关系来表示，也可用平衡时各气体的分压来代替浓度，例如反应



若  $c_A$ 、 $c_B$ 、 $c_D$ 、 $c_E$  为 A、B、D、E 等物质在平衡时的浓度，则以浓度表示的平衡常数  $K_c$  表达式为：

$$K_c = \frac{(c_D)^m \cdot (c_E)^n}{(c_A)^a \cdot (c_B)^b}$$

以  $p_A$ 、 $p_B$ 、 $p_C$ 、 $p_D$  分别代表 A、B、C、D 四种物质在平衡时混合气体中的分压， $K_p$  是以分压表示的平衡常数，则

$$K_p = \frac{(p_D)^m \cdot (p_E)^n}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b}$$

对于理想气体

$$p_A = \frac{n_A}{V} RT = c_A RT$$

$$p_B = \frac{n_B}{V} RT = c_B RT$$

$$p_D = \frac{n_D}{V} RT = c_D RT$$

$$p_E = \frac{n_E}{V} RT = c_E RT$$

代入  $K_p$  的关系式:

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{(p_D)^m \cdot (p_E)^n}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b} = \frac{(c_D RT)^m \cdot (c_E RT)^n}{(c_A RT)^a \cdot (c_B RT)^b} \\ &= \frac{(c_D)^m \cdot (c_E)^n}{(c_A)^a \cdot (c_B)^b} (RT)^{(m+n)-(a+b)} \end{aligned}$$

令  $(m+n)-(a+b) = \Delta n$  (反应方程式中生成物摩尔总数与反应物摩尔总数之差)

则 
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

例 313 K 时,  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  反应的  $K_p$  为 0.90, 求  $K_c$ 。

解: 依  $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$                       令  $\Delta n = 2 - 1 = 1$

$$K_p = K_c \cdot RT \quad K_c = K_p / RT$$

$$\therefore K_c = 0.90 / (0.082 \times 313) = 0.035。$$

由于平衡常数表示式是以产物浓度的乘积为分子, 它能很好的表示化学反应进行的程度,  $K$  值越大, 在平衡混合物中产物越多, 反应进行的程度越大。

由表 9-1、表 9-2 和表 9-3 可总结出平衡常数具有下列性质: 它与化学反应的浓度无关, 但随温度变化而变化。

任何一个定律都是有条件的, 质量作用定律也不例外, 它只适用于压力不太大的气体或较稀溶液中的化学反应, 在这些条件下, 反应质点间的相互作用可忽略不计。对浓溶液和高压气体反应, 则需另加一定校正因素才能应用。

## 2-2 平衡常数与转化率

反应物的转化率是指反应达到化学平衡时, 反应物转化为产物的百分率, 即

$$\text{转化率} = \frac{\text{反应物起始浓度} - \text{反应物平衡浓度}}{\text{反应物的起始浓度}} \times 100\%$$

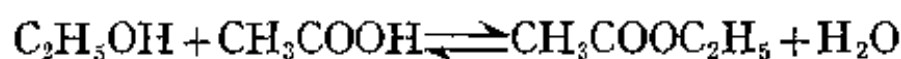
表 9-3 一些反应的平衡常数

化 学 反 应	反应温度(K)	平 衡 常 数
$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	473	$K_p = \frac{(p_{NH_3})^2}{(p_{H_2})^3 \cdot (p_{N_2})} = 0.92$
	773	$K_p = 0.005$
$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$	300	$K_c = \frac{(SO_3)^2}{(SO_2)^2(O_2)} = 3.16 \times 10^{25}$
$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$	300	$K_c = \frac{(NO)^2}{(N_2)(O_2)} = 3.84 \times 10^{-31}$
	1500	$K_c = 6.15 \times 10^{-6}$
	3000	$K_c = 8.65 \times 10^{-3}$
$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$	873	$K_p = p_{CO_2} = 2.42 \times 10^{-3}$
	1073	$K_p = 0.220$
	1273	$K_p = 3.871$

显然转化率代表在平衡时化学反应进行的程度，平衡常数也代表反应进行的程度，下面举例说明两者的相互换算和两者的区别。

例 1 在 373 K 3 mol 酒精和 3 mol 醋酸起反应，达到平衡时，由实验测得它们的转化率均为 66.7%。求平衡常数。

解：酒精和醋酸的化学反应式为：



设总体积为  $V$

酒精和醋酸起始浓度均为 3 mol，由于它们的转化率均为 66.7%，故它们的平衡浓度为：

$$[C_2H_5OH] = \frac{3 - 3 \times 66.7\%}{V} = 1/V \text{ mol}$$

$$[CH_3COOH] = \frac{3 - 3 \times 66.7\%}{V} = 1/V \text{ mol}$$

生成物在平衡时的浓度为:

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = \frac{3 \times 66.7\%}{V} = 2/V \text{ mol}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{3 \times 66.7\%}{V} = 2/V \text{ mol}$$

反应物与生成物的起始浓度和平衡浓度的关系为

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$			
起始浓度 (mol/V):	3	3	0	0
平衡浓度 (mol/V):	1	1	2	2

$$\therefore K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\frac{2}{V} \cdot \frac{2}{V}}{\frac{1}{V} \cdot \frac{1}{V}} = 4$$

例 2 反应  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  在 1473 K 平衡常数为 2.3, 若  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的起始浓度都为 0.01M, (表 9-1 中第 1 号实验) 求  $\text{CO}_2$  的转化率。

解: 设有  $x \text{ MCO}_2$  发生了反应。

	$\text{CO}_2$	+	$\text{H}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}$	+	$\text{H}_2\text{O}$
起始浓度 (M)	0.01		0.01		0		0
平衡浓度 (M)	$0.01 - x$		$0.01 - x$		$x$		$x$

$$K = \frac{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]}$$

将已知数值代入上式:

$$\frac{x^2}{(0.01 - x)(0.01 - x)} = 2.3$$

解方程

$$x = 0.006 \text{ M}$$

$$\text{CO}_2 \text{ 的平衡浓度 } [\text{CO}_2] = 0.01 - 0.006 = 0.004 \text{ M}$$

$$\therefore \text{CO}_2 \text{ 的转化率} = \frac{0.01 - 0.004}{0.01} \times 100\% = 60\%$$

表 9-1 中第 2 号实验其  $\text{CO}_2$  的转化率为

$$\frac{0.01 - 0.0022}{0.01} \times 100\% = 78\%$$

在表 9-1 中第 1 号实验和第 2 号实验, 它们的平衡常数都为 2.3, 但两者转化率却不相同, 可见虽然转化率和平衡常数都能表示化学反应进行的程度, 但转化率随着反应物的起始浓度不同而不同, 而平衡数则不变。

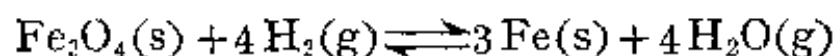
### 2 3 应用平衡常数关系式时的注意事项

(1) 在平衡常数关系式中, 各物质的浓度或分压是指平衡时的浓度或分压, 而且书写平衡常数关系式时, 生成物的浓度或分压要写在分子上。

(2) 如果反应体系中有固体或纯液体参加, 它们的浓度不写在平衡常数关系式中, 例如



$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$



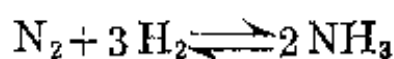
$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{H}_2]^4}$$

(3) 在稀溶液中进行反应, 如反应有水参加, 由于在稀的水溶液中, 水浓度近似于一个常数 ( $1000 \div 18.016 = 55.5 \text{ mol/l}$ ) 可将它合并到平衡常数  $K$  中去, 所以在平衡常数关系式中, 水的浓度不写进去, 例如:



$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}$$

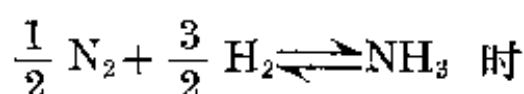
(4) 平衡常数的数值与化学方程式书写的方式有关, 例如合成氮的反应, 如写成



则

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

当反应式写成



则

$$K'_c = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{1/2}[\text{H}_2]^{3/2}}$$

这里  $K_c = (K'_c)^2$  因此在进行有关计算时, 要注意使用与反应方程式对应的平衡常数的数值。

(5) 当几个反应相加得到总反应时。总反应的平衡常数等于各相加反应的平衡常数之乘积, 例如:



从反应式看  $(1) + (2) = (3)$

$$\text{而} \quad K_1 \times K_2 = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]} \times \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]} = K_3$$

## 2-4 平衡常数与反应自由能变化的关系

我们已经知道, 可用恒温恒压反应的自由能变化来判断化学反应是否可自发进行和估计反应进行的程度, 另一方面根据平衡常数也可得知反应进行的程度。平衡常数与反应自由能变化之间应有一定的联系。

$$\text{根据定义} \quad G = H - TS = U + PV - TS$$

则 
$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

如果反应体系只作膨胀功即

$$dU = dq - PdV$$

则 
$$dG = dq + VdP - TdS - SdT$$

对于等温可逆过程

$$dq = TdS \quad SdT = 0$$

则 
$$dG = VdP$$

对 1 mol 理想气体

$$V = RT/P$$

上式可写为

$$dG = \frac{RT}{P} \cdot dP$$

对上式积分，注意到相应压力  $P_0 = 1$  大气压时的  $G$  为标准自由能  $G^\circ$ ，得：

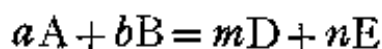
$$\int_{G^\circ}^G dG = \int_{P_0}^P \frac{RT}{P} dP$$

$$G - G^\circ = RT \ln \frac{P}{P_0} = RT \ln P$$

式中  $G$  为任何压力 ( $P$ ) 时的摩尔自由能。如有  $n$  摩尔物质则

$$nG = nG^\circ + nRT \ln P \quad (9-1)$$

对理想气体反应



设  $p_A$ 、 $p_B$ 、 $p_D$  和  $p_E$  分别为反应物和生成物的分压。上述反应的自由能变化为

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sum G_{(\text{生成物})} - \sum G_{(\text{反应物})} \\ &= mG_{(D)} + nG_{(E)} - aG_{(A)} - bG_{(B)} \end{aligned}$$

依(9-1)式 
$$mG_{(D)} = mG_{(D)}^\circ + mRT \ln p_D$$

$$nG_{(E)} = nG_{(E)}^{\circ} + nRT \ln p_E$$

$$aG_{(A)} = aG_{(A)}^{\circ} + aRT \ln p_A$$

$$bG_{(B)} = bG_{(B)}^{\circ} + bRT \ln p_B$$

代入上式得

$$\Delta G = [mG_{(D)}^{\circ} + nG_{(E)}^{\circ} - aG_{(A)}^{\circ} - bG_{(B)}^{\circ}] + mRT \ln p_D + nRT \ln p_E \\ - aRT \ln p_A - bRT \ln p_B$$

式中方括号内一项等于  $\Delta G^{\circ}$ , 因此上式可写成

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(p_D)^m (p_E)^n}{(p_A)^a (p_B)^b} \quad (9-2)$$

如果上反应达到平衡,  $\Delta G = 0$ , 而平衡时各物质的分压为  $p'_A$ 、 $p'_B$ 、 $p'_D$ 、 $p'_E$  则

$$0 = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(p'_D)^m (p'_E)^n}{(p'_A)^a (p'_B)^b}$$

或 
$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \frac{(p'_D)^m (p'_E)^n}{(p'_A)^a (p'_B)^b}$$

平衡时 
$$\frac{(p'_D)^m (p'_E)^n}{(p'_A)^a (p'_B)^b} = K_p$$

所以 
$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p \quad (9-3)$$

如以 A, B, D, E 等物质的浓度  $c_A$ ,  $c_B$ ,  $c_D$ ,  $c_E$  和平衡浓度  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[D]$ ,  $[E]$  代替分压, 可得

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{c_D^m \times c_E^n}{c_A^a \times c_B^b} \quad (9-4)$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_c \quad (9-5)$$

(9-3) (9-5) 式是定温下反应的标准自由能变化与平衡常数的关系。标准自由能变化可由反应物与生成物的  $\Delta G_f^{\circ}$  值来计算, 也可从  $\Delta H_f^{\circ}$  及  $S^{\circ}$  算得。化学工作者常借 (9-3) (9-5) 式由反应的标准自由能变化计算平衡常数。



## § 9-3 化学平衡的移动

在一定条件下,可逆反应的正反应速度和逆反应速度相等时,建立化学平衡。当外界条件改变,如果它们对正逆反应速度有不同的影响,则平衡状态就遭到破坏,从平衡变为不平衡,当外界条件重新固定后,可逆反应又可处于一个适应新条件下的平衡状态。在新的平衡状态中,反应物与生成物的浓度与原平衡时已经不相同了。这种当外界条件改变可逆反应从一种平衡状态转变到另一种平衡状态的过程叫做化学平衡的移动。下面分别讨论导致平衡移动的一些因素。

### 3-1 浓度对平衡的影响

#### (1) 化学反应等温式

我们可以用化学反应过程中自由能的变化,来讨论已达平衡的体系,当物质的浓度发生变化,反应将如何进行,为此我们首先导出一个关系式:

将上节(9-5)式代入(9-4)式得:

$$\Delta G = -RT \ln K_c + RT \ln \frac{c_D^m \times c_E^n}{c_A^a \times c_B^b}$$

上式中 $\frac{c_D^m \times c_E^n}{c_A^a \times c_B^b}$ 指在非平衡状态下生成物与反应物的浓度商,如令其为 $Q_c$ ,则上式可写为:

$$\Delta G = -RT \ln K_c + RT \ln Q_c \quad (9-6)$$

同样有  $\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p \quad (9-7)$

$Q_p$  叫分压商,(9-6)(9-7)式称为化学反应等温式。

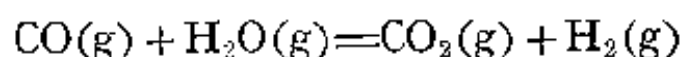
利用化学反应等温式,将 $K_c$ (或 $K_p$ )与未达平衡时物质的浓度商 $Q_c$ (或 $Q_p$ )进行比较,可以判断该未达平衡的反应将如何进行:

当  $Q_c < K_c$  时,  $\Delta G < 0$ , 正向反应将自发进行。

当  $Q_c = K_c$  时,  $\Delta G = 0$ , 反应处于平衡状态。

当  $Q_c > K_c$  时,  $\Delta G > 0$ , 逆向反应将自发进行。

例 在合成氨的换气工段, 主要化学反应有:



已知 973 K 时,  $K_p = 0.71$ , 如反应体系中各组分的分压都是 1.5 大气压, 正向反应能否进行?

解: 依题  $p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2} = 1.5 \text{ atm}$

$$Q_p = \frac{p_{\text{CO}_2} \times p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \times p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1.5 \times 1.5}{1.5 \times 1.5} = 1$$

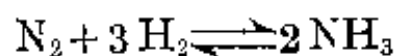
$$\text{而 } K_p = 0.71, \quad Q_p > K_p$$

$\therefore$  正向反应不能进行

应该注意的是 (9-6) (9-7) 式中的  $\Delta G$  与  $\Delta G^\circ$  是不相同的,  $\Delta G^\circ$  是在指定温度下, 反应物与生成物处于标准状态, 即固体和液体系纯净的固体和纯净的液体物质、气体分压为 1 大气压, 溶液的浓度 (严格的说应为\*活度) 为 1 时, 反应的自由能变化。 $\Delta G$  是气体的分压或溶液的浓度为任意数值时, 反应的自由能变化。

## (2) 浓度的影响

现在应用化学反应等温式来讨论在已达平衡的体系中, 物质浓度发生变化对化学平衡的影响, 以合成氨为例:



根据化学反应等温式:

$$\Delta G = -RT \ln K_c + RT \ln Q_c$$

式中

$$Q_c = \frac{(c_{\text{NH}_3})^2}{(c_{\text{N}_2})(c_{\text{H}_2})^3}$$

\* 活度可理解为有效浓度, 如溶液的活度为  $a$ , 浓度为  $c$ , 则  $a = fc$ , 式中  $f$  为活度系数。详见第十章。

在一定温度下, 如果上反应达平衡

则  $Q_c = K_c \quad \Delta G = 0$

当加大反应物  $N_2$  或  $H_2$  的浓度或减少产物  $NH_3$  的浓度, 这时

$$Q_c < K_c \quad \Delta G < 0$$

体系不再处于平衡状态而净反应向着正反应方向进行。随着正反应的进行,  $N_2$  和  $H_2$  的浓度 ( $c_{N_2}$  和  $c_{H_2}$ ) 逐渐减小,  $NH_3$  的浓度 ( $c_{NH_3}$ ) 不断增大, 因而  $Q_c$  逐渐增大, 当  $Q_c$  增大到重新等于  $K_c$  时,  $\Delta G$  又等于零, 这时体系在新的浓度基础上建立新的化学平衡, 也就是化学平衡向着正反应的方向移动了。同理, 减少反应物的浓度或增加生成物的浓度, 化学平衡向逆反应的方向移动。

由此可见, 浓度对化学平衡的影响是: 在恒温下增加反应物的浓度或减小生成物的浓度, 平衡向正反应方向移动; 相反, 减小反应物的浓度或增大生成物的浓度, 平衡向逆反应方向移动。

例 1 反应  $CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$

已知在某温度时,  $K_c = 1.0$ , 若起始浓度为

$$c_{CO} = 2 \text{ mol/l}, c_{H_2O} = 3 \text{ mol/l}$$

试求反应达到平衡时, 各物质的浓度及 CO 转化为  $CO_2$  的转化率。

解: 设平衡时  $[CO_2] = x \text{ mol/l}$  则

	CO	+	H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	H <sub>2</sub>	+	CO <sub>2</sub>
起始浓度:	2		3		0		0
平衡浓度:	2-x		3-x		x		x

将平衡浓度代入下式:

$$K_c = \frac{[H_2][CO_2]}{[CO][H_2O]}$$

得

$$1.0 = \frac{x^2}{(2-x)(3-x)}$$

$$x = 1.2 \text{ mol/l}$$

在平衡时,

$$[\text{CO}] = 2 - 1.2 = 0.8 \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 3 - 1.2 = 1.8 \text{ mol/l}$$

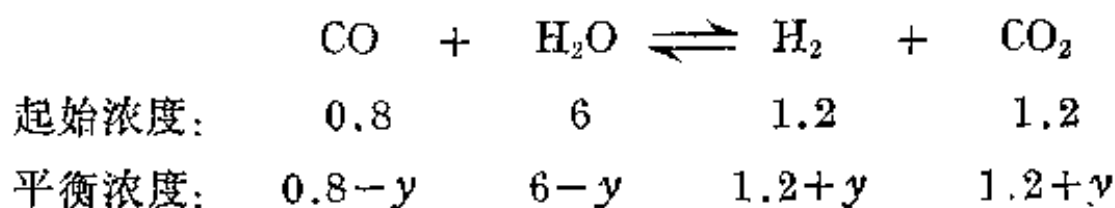
$$[\text{H}_2] = [\text{CO}_2] = 1.2 \text{ mol/l}$$

所以 CO 转化为  $\text{CO}_2$  的转化率为:

$$\frac{2 - 0.8}{2} \times 100\% = \frac{1.2}{2} \times 100\% = 60\%$$

例 2 在例 1 平衡状态的基础上, 增加水气的浓度, 使之成为 6 mol/l, 求 CO 转化为  $\text{CO}_2$  的转化率。

解: 设在再平衡时生成  $y$  mol/l 的  $\text{CO}_2$  则:



依 
$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{CO}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$1.0 = \frac{(1.2 + y)^2}{(0.8 - y)(6 - y)} \quad y = 0.37 \text{ mol/l}$$

再平衡时,  $[\text{CO}] = 0.8 - 0.37 = 0.43 \text{ mol/l}$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 6 - 0.37 = 5.63 \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}_2] = 1.2 + 0.37 = 1.57 \text{ mol/l}$$

$$[\text{CO}_2] = 1.2 + 0.37 = 1.57 \text{ mol/l}$$

所以在原平衡状态的基础上, 增加水气的浓度, CO 的转化率成为:

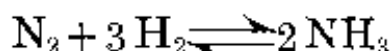
$$\frac{2 - 0.43}{2} \times 100\% = 78.5\%$$

比较例 1、例 2 可见, 在原平衡的体系中增加水气的浓度, 再达平衡时, CO 的转化率由 60% 增加到 78.5%, 此即增加反应物的浓度, 平衡向生成产物的方向移动。

### 3 2 压力对平衡的影响

压力的变化对没有气体参加的液态反应和固态反应的平衡影响不大,因压力对固体和液体体积的影响极小,但对有气体参加的反应,改变压力对平衡是有影响的。

仍以合成氨反应为例:



从反应方程式看,反应物的总分子数为 4,生成物的总分子数为 2,反应前后分子数是有改变的。

在一定温度下,当上述反应达平衡时,如各组分的平衡分压为  $p_{\text{N}_2}$ ;  $p_{\text{H}_2}$ ;  $p_{\text{NH}_3}$  则

$$\frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{(p_{\text{N}_2})(p_{\text{H}_2})^3} = K_p$$

如将平衡体系的总压力增加到原来的两倍,这时各组分的分压为

$$p'_{\text{H}_2} = 2p_{\text{H}_2}; \quad p'_{\text{N}_2} = 2p_{\text{N}_2}; \quad p'_{\text{NH}_3} = 2p_{\text{NH}_3} \quad \text{于是}$$

$$\begin{aligned} \frac{(p'_{\text{NH}_3})^2}{(p'_{\text{N}_2})(p'_{\text{H}_2})^3} &= \frac{(2p_{\text{NH}_3})^2}{(2p_{\text{N}_2})(2p_{\text{H}_2})^3} \\ &= \frac{1}{4} \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{(p_{\text{N}_2})(p_{\text{H}_2})^3} = \frac{1}{4} K_p \end{aligned}$$

$$\text{即 } Q_p < K_p$$

$$\text{依 } \Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p \quad \Delta G < 0$$

反应将正向进行,随着反应的进行,  $p_{\text{N}_2}$  和  $p_{\text{H}_2}$  不断下降,  $p_{\text{NH}_3}$  不断增高,最后  $Q_p$  重新等于  $K_p$ ,  $\Delta G$  重新等于零,体系在新的压力条件下达到新的化学平衡,即平衡向正反应的方向移动了,而正反应的方向是分子总数减小的方向。

但半水煤气中 CO 和  $\text{H}_2\text{O}$  的转化反应



与合成氨的反应不同,因为反应前后分子的总数没有改变。在一定温度下,当反应达平衡时,如果各组分的平衡分压为:  $p_{\text{CO}}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ,

$p_{\text{CO}_2}$ ,  $p_{\text{H}_2}$  则

$$\frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} = K_p$$

当体系的总压力增加到原来的两倍时, 各组分的分压各为:

$$p'_{\text{CO}} = 2 p_{\text{CO}}, \quad p'_{\text{H}_2\text{O}} = 2 p_{\text{H}_2\text{O}}, \quad p'_{\text{CO}_2} = 2 p_{\text{CO}_2}, \quad p'_{\text{H}_2} = 2 p_{\text{H}_2}$$

则

$$\frac{p'_{\text{CO}_2} \cdot p'_{\text{H}_2}}{p'_{\text{CO}} \cdot p'_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2 p_{\text{CO}_2} \cdot 2 p_{\text{H}_2}}{2 p_{\text{CO}} \cdot 2 p_{\text{H}_2\text{O}}} = K_p$$

即  $Q_p = K_p$

这就是说, 对这类反应, 增加体系的压力, 并不能破坏原有平衡, 即压力不能影响平衡。

从上面的讨论, 可得下列结论: (1) 压力变化只是对那些反应前后气体分子数目有变化的反应才有影响。在恒温下, 增大压力, 平衡向分子数目减少的方向移动; 减小压力, 平衡向分子数目增加的方向移动。

### 3-3 温度对平衡的影响

温度变化如何影响化学平衡? 先用热力学来加以讨论: 对一给定的平衡体系来说:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

又 
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

二式合并得:

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

设某反应在温度  $T_1$  和  $T_2$  时, 平衡常数分别为  $K_1$  和  $K_2$ , 设  $\Delta H^\circ$  和  $\Delta S^\circ$  与温度变化无关, 则

$$(1) \quad \ln K_1 = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$(2) \quad \ln K_2 = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

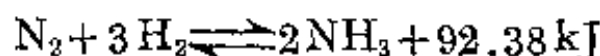
(2)-(1)得:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (9-8)$$

(9-8)式表明温度对平衡常数的影响: 如果是放热反应,  $\Delta H < 0$ , 在温度升高时,  $T_2 > T_1$ , 则  $K_2 < K_1$  即平衡常数随温度升高而减小, 或温度越高, 反应进行得越不完全, 也就是平衡向逆反应方向移动了, 而逆反应是吸热反应。如果是吸热反应,  $\Delta H > 0$ , 在升高温度时,  $T_2 > T_1$ , 则  $K_2 > K_1$  即平衡常数随温度升高而增大, 或温度越高反应进行得越完全, 即平衡向正反应方向移动了, 而正反应是吸热的。因此, 从上列两个方面来分析, 都可得到升高温度, 平衡向吸热反应的方向移动, 同样分析可得降低温度, 平衡向放热反应的方向移动。

温度对平衡的影响也可由温度变化, 正逆两反应的速度如何变化, 从而移动化学平衡来进行讨论:

化学反应中能量的变化通常是以热的形式表现出来, 有的反应吸热, 有的反应放热。对于一个可逆反应, 如果正反应放热, 逆反应则吸热。可逆反应中吸热反应的活化能大于放热反应的活化能。而且活化能较大的反应, 在升高温度时, 反应速度增大得较多 (参看图 8-3)。结合上列几个论点可得: 升高温度, 可逆反应中正逆反应速度都会增大, 但吸热反应速度增加的幅度比放热反应为大, 因此温度变化可破坏化学平衡。例如在合成氨的反应中,



正反应放热, 逆反应吸热。如当此反应已达平衡时再升高温度, 由于逆反应吸热, 其反应速度比正反应速度增加得多一些, 即此时  $v_{\text{逆}} > v_{\text{正}}$ , 平衡遭到破坏。随着净反应逆向进行, 生成物  $\text{NH}_3$  的浓度逐渐减小,  $v_{\text{逆}}$  逐渐减小; 反应物  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  的浓度逐渐增大,  $v_{\text{正}}$  逐渐增大, 最后  $v_{\text{正}}$  必可再次等于  $v_{\text{逆}}$ , 体系建立了新的平衡, 也就是

平衡向逆反应的方向移动了，而逆反应是吸热反应。因此对于已达平衡的体系，升高温度，平衡向吸热反应的方向移动。同理，降低温度，平衡向放热反应的方向移动。

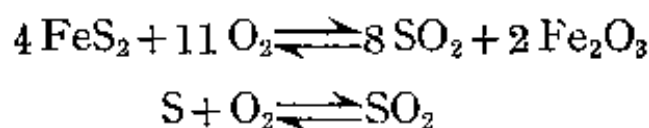
最后，我们来考虑催化剂与化学平衡的关系，已经知道催化剂对一个可逆反应的正逆反应的影响是等同的，因而催化剂不能改变原有平衡状态，只能缩短平衡到达的时间。吕·查德里(Le Chatelier)概括成一条普遍的规律：如果对平衡体系施加外力，平衡将沿着减少此外力的方向移动。

## § 9-4 化学反应速度和化学平衡在生产中的应用

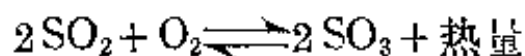
第八章和本章曾分别讨论了化学反应速度和化学平衡以及外界条件对它们的影响。在实际生产中，化学反应速度和化学平衡以及外界条件对它们的影响总是错综复杂的。要解决生产问题，必须综合分析和抓住关键。现举例如下：

### 4-1 接触法制硫酸的生产中反应速度与化学平衡的讨论

接触法制  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的主要步骤是：先焙烧硫铁矿或硫磺制得  $\text{SO}_2$



然后借助催化剂，使  $\text{SO}_2$  与  $\text{O}_2$  化合生成  $\text{SO}_3$ 。生成的  $\text{SO}_3$  再用硫酸来吸收。由于在焙烧硫铁矿时，还生成许多对催化剂有害的杂质气体及粉尘，如  $\text{As}_2\text{O}_3$ ， $\text{HF}$  等。因而还有一个  $\text{SO}_2$  的净化过程。这里主要讨论一下  $\text{SO}_2$  转化为  $\text{SO}_3$  的过程。



这个反应是一个可逆的放热反应，而且反应后气体总摩尔数减少。根据化学平衡移动的原理可以判断：降低温度和增加压力对提高  $\text{SO}_3$  产率是有利的。



从表 9-4 看出，温度变化对这个反应影响很大，因此，温度的控制是关键问题。至于压力，因在常压下操作已能达到较高的转化率(表 9-5)，所以工业生产中勿需采取加压措施。

表 9-4  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$  在不同温度的平衡常数

温度(K)	673	698	723	748	773	798	823	848	873
$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}$	440	241	138	81.8	50.2	31.8	20.7	13.9	9.41

表 9-5 压力对  $\text{SO}_2$  转化率的影响

温 度 (K)	压 力 (atm)					
	1	5	10	25	50	100
673	99.2	99.6	99.7	99.9	99.9	99.9
723	97.5	98.9	99.2	99.5	99.6	99.7
773	93.5	96.9	97.8	98.6	99.0	99.3
823	85.6	92.9	94.9	96.7	97.7	98.3

在  $\text{SO}_2$  转化反应中，为了加快  $\text{SO}_2$  的转化反应速度，必须使用催化剂。已经知道有许多物质能加速  $\text{SO}_2$  的氧化反应。铂和某些金属氧化物对  $\text{SO}_2$  转化反应的接触活性见图 9-1

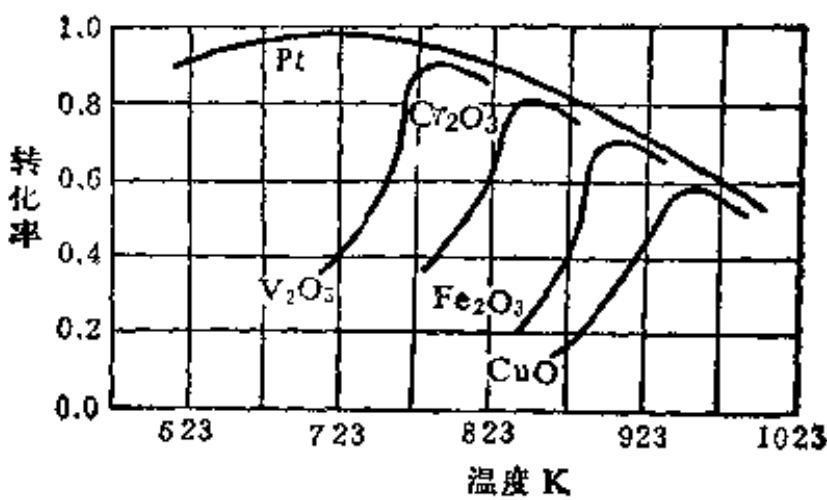


图 9-1  $\text{SO}_2$  的转化率

利用催化剂虽能显著增加反应速度,但从图 9-1 可见,在  $\text{SO}_2$  转化成  $\text{SO}_3$  的反应中,温度升高,转化率下降,应用铂催化剂可以在较低温度下得到很高的转化率,但铂价格昂贵,而且容易中毒。从图中所列四种金属氧化物来看,  $\text{V}_2\text{O}_5$  (五氧化二钒)不管是从反应速度或是从化学平衡来说,都是一种较好的催化剂。现在生产中大多采用它。

生产中为了使  $\text{SO}_2$  达到较高转化率,一般采取以下几个措施:

(1) 加大反应物中  $\text{O}_2$  的配比。从反应可看出:  $\text{SO}_2$  与  $\text{O}_2$  分子数之比为 2 比 1。但在实际配比时采用 7% 的  $\text{SO}_2$  和 11% 的  $\text{O}_2$  原料气(其余约 80% 是  $\text{N}_2$ )。这样  $\text{SO}_2$  与  $\text{O}_2$  分子数比就为 1 比 2。因此氧是大大过量的。这样对  $\text{SO}_2$  的转化是有利的。

(2) 二次转化, 二次吸收。即  $\text{SO}_2$  通过转化炉后(转化率可达 90%), 进入吸收塔将其中  $\text{SO}_3$  吸收掉, 余下气体(含未转化的  $\text{SO}_2$ ) 再次进入转化炉内。这时由于已从平衡体系中将反应产物  $\text{SO}_3$  取走了, 因此, 有利于反应继续向生成  $\text{SO}_3$  的方向进行, 使余下的  $\text{SO}_2$  进一步转化为  $\text{SO}_3$ 。再经吸收塔吸收。这样  $\text{SO}_2$  的总转化率大大提高, 可达到 99.7%。

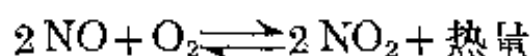
(3) 将此放热反应产生的热量不断取走, 使反应一直被控制在适当的温度下进行。为此, 生产上采用多段催化氧化过程。通过这样多层催化, 换热, 可使  $\text{SO}_2$  转化反应一直控制在最适宜的温度 420—450°C 左右进行, 保证取得足够高的转化率, 而且也能充分利用热量。

#### 4-2 $\text{NH}_3$ 氧化法生产 $\text{HNO}_3$ 中反应速度问题的讨论

自从合成氨工业发展以来, 多用氨作为原料, 制造  $\text{HNO}_3$ , 称为氨氧化法。它是将氨与过量空气混合, 在高温下通过 Pt-Rh (铂-铑) 合金丝网进行催化氧化。生产过程大致可分三个基本步骤:

(1) 将氨和空气通过触媒而氧化成为一氧化氮。目前常采用的催化剂是铂-铑合金丝网, 它不但机械性能好, 而且活性也好, 可以使 98% 以上的氨氧化为  $\text{NO}$ 。

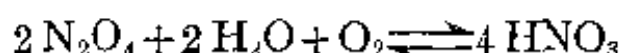
(2) 使一氧化氮与空气中的氧进一步作用, 生成红棕色的二氧化氮:



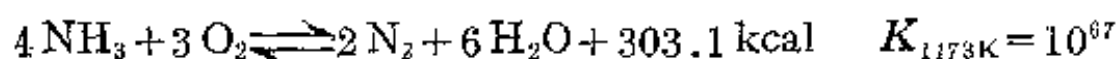
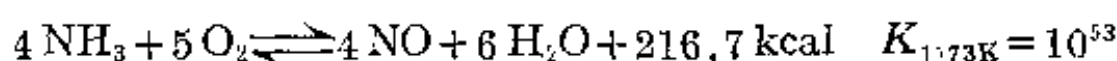
(3) 将所得  $\text{NO}_2$  用水吸收, 便制成稀硝酸:



所剩余的  $\text{NO}$  可以再氧化为  $\text{NO}_2$ , 循环吸收。要制得高浓度  $\text{HNO}_3$ , 可用液体四氧化二氮与  $\text{H}_2\text{O}$  相互作用, 同时通入高压、氧, 在一定温度压力条件下, 直接合成浓硝酸。



在  $\text{NH}_3$  氧化为  $\text{NO}$  的过程中, 主要发生下列两个反应:



两个反应的平衡常数都很大, 都有可能发生。

为了制备  $\text{HNO}_3$ , 只希望第一个反应充分进行, 而抑制第二个反应的进行。实验证明用铂-铑 ( $\text{Pt-Rh}$ ) 催化剂可使第一个反应大大加速, 使  $\text{NH}_3$  氧化时主要是生成  $\text{NO}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 这里是利用催化剂的选择性, 使第一个化学反应能顺利进行而抑制第二个化学反应。

其次, 从反应速度来看, 只有在高温下氨的氧化反应速度才比较快。但它是个放热反应, 温度过高, 对平衡不利(即不利于反应向右进行), 所以温度只控制在 1173 K 左右。在实际生产过程中, 为了使反应温度不超过 1173 K, 通常只需控制氨的浓度(约为 11—12%) 使反应不要进行得过快以致放出过多的热量使体系温度增加, 让反应以适中的速度进行, 放出的热量能及时扩散, 这样

会有利于平衡。

#### 4-3 选择合理生产条件的一般原则

化学反应速度和化学平衡是化工生产和科学实验中两个非常重要并且彼此密切相关的问题。在实际工作中,应当反复实践,综合分析,采取最有利的工艺条件,以达到多、快、好、省地进行生产的目的。下列几项原则,可作为选择合理生产条件时的参考。

(1) 对任何一个反应,增大反应物浓度,能同时提高反应速度和转化率。生产中常使一种价廉易得的原料适当过量,以提高另一原料的转化率。例如在CO转化为 $\text{CO}_2$ 的工段中,为了尽可能地利用CO,常通入过量的水蒸气。化工厂生产乙酸乙酯时,通常所用的酒精和醋酸的摩尔浓度比为1:4,增大廉价的醋酸量可使酒精的转化率提高到93.3%。但是,当使一种原料过量时应该配比适当,否则也会引起设备利用率降低,而将另一原料“冲淡”,对气相反应,要注意原料气的性质,有的原料(气体)的配比要防止进入爆炸范围等以免发生不良后果。

(2) 对反应后分子数减少的气体反应,增加总压力可使平衡向增加生成物方向移动,例如在合成氨工业中,增大压力不但能增加反应速度,而且能提高氨的转化率。在1000 atm下,不用催化剂就可以得到很高的转化率。不过氨在这样的高压下,能穿透特种钢的容器壁。考虑到设备的耐压能力,合成氨工业的气压一般采用600—700 atm,在我国更多的是采用300 atm。所以在增加反应速度、提高转化率的同时,必须考虑设备能力和安全防护等。

(3) 对放热反应,升高温度会提高反应速度,但使转化率降低。使用催化剂可以提高反应速度而不致影响平衡。使用时必须注意催化剂的活化温度,防止催化剂“中毒”,提高使用寿命。

对吸热反应,升高温度既能加快反应速度又能提高转化率。但为了避免反应物或产物的过热分解,也应注意燃料的合理消耗。

(4) 相同的反应物, 若同时可能发生几种反应, 而实际其中只有一个反应是我们需要的, 则首先必须选择合适的有选择性的催化剂, 保证主要反应进行和遏制副反应的发生, 然后再考虑其他条件。

## 习 题

1. 下列论点是否正确, 说明理由。

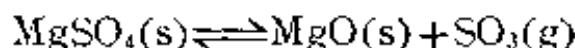
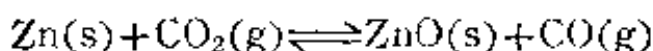
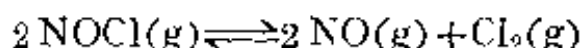
(1) 反应达平衡后各反应物和生成物的浓度等于定值。

(2) 在化学反应体系中加入催化剂将增加平衡时产物的浓度。

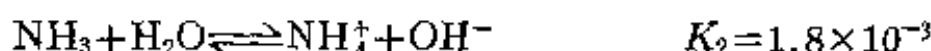
(3) 平衡常数能代表反应的转化率。

(4)  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  在 673 K 和 873 K 时  $K_c$  分别是 0.08 和 0.41, 所以这个反应是放热的。

2. 写出下列可逆反应的平衡常数  $K_c$  和  $K_p$  的表达式:



3. 已知下列反应的平衡常数:



计算下列反应的平衡常数:



4. 在 699 K 反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$  的平衡常数为 55.3, 如果将 2.00 mol  $\text{H}_2$  和 2.00 mol  $\text{I}_2$  作用于 4.00 升的容器中, 问达到平衡时有多少 HI 生成?

5. 反应  $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}$  在 1259 K 达平衡, 平衡时

$$[\text{H}_2] = [\text{CO}_2] = 0.44, \quad [\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}] = 0.56$$

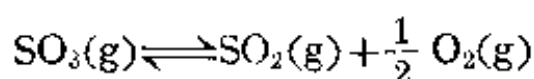
求此温度下的平衡常数及开始时  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  的浓度。

6. 可逆反应  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  在密闭容器中建立平衡, 在 749 K 平衡常数  $K_c = 2.6$ , 求(1)当  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  分子数比为 1 时  $\text{CO}$  的转化率。

(2) 当  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  分子数比为 3 时,  $\text{CO}$  转化率为多少。(3)从计算说明浓度对平衡移动的影响。

7.  $\text{HI}$  分解反应为  $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$  开始有 1 摩尔  $\text{HI}$ , 当达平衡时有 24.4%  $\text{HI}$  发生了分解, 今欲将分解百分数降低到 10%, 试计算应往此平衡系统中加若干摩尔  $\text{I}_2$ 。

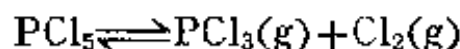
8. 在 900 K 和 1 atm,  $\text{SO}_3$  部分离解为  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$ :



平衡混合物的密度为 0.925 g/l, 求  $\text{SO}_3$  的离解度。

9. 在 308 K 和总压为 1 atm,  $\text{N}_2\text{O}_4$  有 27.2% 分解为  $\text{NO}_2$  (1) 计算  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  反应的  $\Delta G^\circ$ 。(2) 计算 308 K 时总压为 2 atm 下  $\text{N}_2\text{O}_4$  的离解百分率。(3) 从计算说明压力对平衡的影响。

10.  $\text{PCl}_5(\text{g})$  在 523 K 达分解平衡:



平衡浓度:  $[\text{PCl}_5] = 1 \text{ mol/l}$

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0.204 \text{ mol/l},$$

温度不变若压力减小一半, 在新的平衡体系中各物质浓度为多少?

11. 对于下列化学平衡:



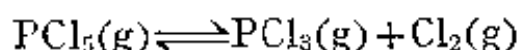
在 425°C 时,  $K_c$  是  $1.82 \times 10^{-2}$ 。如果将  $\text{HI}(\text{g})$  放入反应瓶内, 问(1) 在  $[\text{HI}]$  为 0.0100 mol/l 升时的  $[\text{H}_2]$  和  $[\text{I}_2]$  各是多少? (2)  $\text{HI}(\text{g})$  的初始浓度是多少? (3) 在平衡时  $\text{HI}$  的转化率是多少?

12. 反应  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  在 375 K 时, 平衡常数  $K_p$  是 2.4, 以 6.7 g  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  和 1.0 atm  $\text{Cl}_2$  作用于 1.0 l 的烧瓶中, 计算平衡时  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SO}_2$  和  $\text{Cl}_2$  的压力。

13. 某温度反应  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  的平衡常数  $K_p$  为 2.25 大气压。一定量的  $\text{PCl}_5$  被放入一真空瓶内。当达平衡后  $\text{PCl}_5$  的分压是

0.25 atm。问：(1)平衡时  $\text{PCl}_3$  和  $\text{Cl}_2$  的分压各是多少？(2)在未发生离解前  $\text{PCl}_5$  的压力是多少？(3) $\text{PCl}_5$  的离解百分率是多少？

14. 在 523 K 将 0.110 mol 的  $\text{PCl}_5(\text{g})$  引入 1 l 容器中,建立下列平衡:



平衡时  $\text{PCl}_3(\text{g})$  的浓度是 0.050 mol/l。问：(1)平衡时  $\text{PCl}_5$  和  $\text{Cl}_2$  的浓度各为多少？(2)在 523 K 时的  $K_c$  和  $K_p$  各为多少？

15. 反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

在某温度,其平衡常数为 1,在此温度下,于 6 l 的容器中加入 0.3 atm  $\text{CO}$ , 2.0 atm  $\text{CO}_2$ , 2.0 atm  $\text{H}_2\text{O}$  和 2.0 atm  $\text{H}_2$ , 净反应将向那个方向进行?

16. 从下列数据:



(1) 计算反应  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NiSO}_4(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的  $K_p$

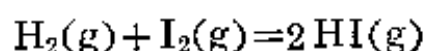
(2)  $\text{H}_2\text{O}$  在固体  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  上的平衡蒸气压为多少?

17. 反应  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  在 973 K 时平衡常数是 0.64。确定在这个温度时上述反应的标准自由能变化  $\Delta G^\circ$ 。当体系中各种气体的分压具有下列七组数值时,确定在每一组分压下的自由能变化  $\Delta G$ 。

	I	II	III	IV	V	VI	VII
$p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2\text{O}}$	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75
$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2}$	1.75	1.50	1.25	1.00	0.75	0.50	0.25

将  $\Delta G$  对反应混合物的组成作图。标出在那个区域里正向反应可能发生,那个区域里逆向反应可能发生。

18. 计算 298 K 下列反应的  $K_p$ :



## 第十章 电解质溶液

在第六章中我们介绍了非电解质稀溶液的四种依数性，它们与溶于一定量溶剂中的溶质摩尔数成正比，而与溶质的本性无关，也就是说它们仅仅依赖于溶质粒子数的多少。当我们碰到非电解质浓溶液或电解质溶液时，由于溶质粒子间的相互影响以及溶质与溶剂间的相互影响大为增强，情况变得复杂而简单的依数性关系出现异常，我们从下表数据的比较中可以看到这种情况。

表 10-1 293 K 时甘露醇(非电解质)水溶液的  $\Delta P$  值(mmHg)

$m$	$\Delta P$ 计算值	$\Delta P$ 实验值	$i = \frac{\text{实验值}}{\text{计算值}}$
0.0984	0.0311	0.0307	0.987
0.1977	0.0622	0.0614	0.987
0.3945	0.1239	0.1227	0.990
0.5958	0.1862	0.1863	1.001
0.7927	0.2469	0.2478	1.004
0.9968	0.3076	0.3093	1.007

表 10-2 某几种盐的 0.2 N 水溶液的  $\Delta T_f$  值(K)

盐	$\Delta T_f$ 计算值	$\Delta T_f$ 实验值	$i = \frac{\text{实验值}}{\text{计算值}}$
KCl	0.372	0.673	1.81
KNO <sub>3</sub>	0.372	0.664	1.78
MgCl <sub>2</sub>	0.186	0.519	2.79
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.186	0.461	2.48



表 10-3 某几种盐的不同浓度水溶液的  $i$  值

电 解 质	$i$	$N$	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
HCl			1.99	1.98	1.97	1.94	1.92
KCl			1.98	1.96	1.94	1.89	1.86
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			2.90	2.80	2.74	2.54	2.44

1887 年瑞典化学家阿仑尼乌斯据此认为电解质在水溶液中是电离的, 所以  $i$  值总是大于 1, 但由于电离程度的不同而  $i$  值总是小于百分之百电离时质点数所应增加的倍数 (2、3、4...)。我们拿表 10-2 中的 KCl 来说, 假若它不电离, 那末它的  $\Delta T_f$  值无疑应是 0.372 K, 如果它 100% 电离, 它的  $\Delta T_f$  值应是 0.744 K, 因为它电离的结果, 溶液中质点的数目将增加一倍。然而实测结果总是介乎上述两个数值之间, 阿仑尼乌斯认为这是电解质在水中不完全电离的结果, 上述事实就是阿仑尼乌斯电离理论的实验根据。随着物质结构理论的发展, 人们已经清楚的了解到, 象 KCl、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl 这样的离子型盐来说, 它们在晶体中, 根本就不存在着分子, 很难想象它们溶于水后, 反而又结合成 KCl、NaCl 分子, 换句话说, 它们应是完全电离的, 但是实验中为什么还可以测出它们的电离度呢?

### § 10-1 强电解质溶液理论

人们常常根据电离度(电离的百分率, 以  $\alpha$  表示)的大小把电解质相对地分为强电解质(电离度大的)、中强电解质(电离度居中的)和弱电解质(电离度小的), 这是一种很粗略的分类, 因为在它们之间没有严格而明确的界限。按照这一观点, 作为电解质的酸、碱、盐可如下进行分类:

强 酸:  $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HClO}_3$ 、 $\text{HI}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HIO}_3$  等,

中强酸:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{HNO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_3$  等,

弱 酸:  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  等,

强 碱:  $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  等,

弱 碱:  $\text{NH}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_2$  等,

盐 类: 其中大多数是强电解质。

从结构的观点来看, 强电解质不仅包括典型的离子键型化合物(如大多数盐类和苛性碱)而且还包括那些在水分子作用下能够完全离子化的极性键型化合物(如大部分一元酸)。既然这样, 认为强电解质在水中能 100% 电离是有道理的。至于弱电解质, 它是那些在水分子作用下只能部分离子化的极性键型化合物(如大部分多元酸)。

### 1-1 离子氛

1923 年德拜(Debye) 和休克尔(Hückel) 把强电解质在溶液中完全电离, 然后离子间相互作用的见解具体化, 提出了“离子氛”的概念以及有关的理论计算, 初步解决了强电解质问题。

德拜和休克尔认为强电解质虽然在水溶液中完全电离, 但因离子间互相作用, 离子的行动并不完全自由。由于同电荷的离子相斥, 异电荷的离子相吸的结果, 离子在溶液中的分布是不均匀的。正离子的附近, 负离子要多一些, 负离子的附近, 正离子的要多一些。图 10-1 示出此种情景的示意图, 图中那个中心离子周围的那些离子组成了一个“离子氛”, 包围着中心离子。

假如我们让电解质溶液通电, 这时 $\oplus$ 离子向负极移动, 但它的“离子氛”却向正极移动。由于相吸的结果,  $\oplus$ 离子的速度显然就要比毫无牵挂的离子慢些, 因此溶液的导电性就比理论上的要低一些。溶液导电性的高低决定于溶液中离子的多少(即浓度)和离

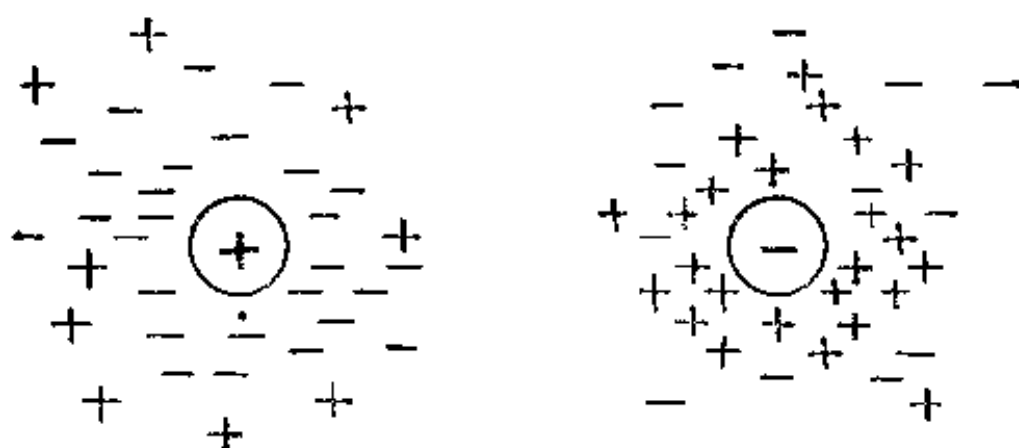


图 10-1 “离子氛”示意图

子的迁移速度，我们可以把离子迁移速度的变慢看作离子数的减少，而这种离子数的减少即表现为电离度的降低。因此，电解质溶液的四数依数性异常是不难理解的。

为了进一步衡量溶液中正负离子作用情况，人们引入了“离子强度”（ $\mu$ ）的概念来衡量溶液中的电场强度高低和正负离子作用强弱，其计算公式如下：

$$\mu = \frac{1}{2} \sum (c_i Z_i^2) \quad (10-1)$$

式中  $c_i$ —— $i$  离子的浓度 ( $M$ )，

$Z_i$ —— $i$  离子的电荷数。

例 1 求  $0.01 M BaCl_2$  溶液的离子强度。

解： 
$$\mu = \frac{1}{2} (0.01 \times 2^2 + 0.02 \times 1^2) = 0.03$$

例 2 求  $0.1 M HCl$  和  $0.1 M CaCl_2$  混合溶液的离子强度。

解： 
$$\mu = \frac{1}{2} (0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2 + 0.3 \times 1^2) = 0.4$$

## 1-2 活度和活度系数

在德拜的“离子氛”概念发表以前，路易斯为了解决电解质溶液的  $i$  值的规律性问题，在 1907 年提出了一个“有效浓度”的概

念, 它和溶液的“实际浓度”差一个修正因子:

$$a = f \cdot c \quad (10-2)$$

式中  $a$ ——电解质溶液的有效浓度, 又称为溶液的活度,

$f$ ——活度系数

$c$ ——溶液的实际浓度。

后来德拜和休克尔从电学和分子运动论出发, 证得活度系数  $f$  与离子强度  $\mu$  的近似关系式

$$-\lg f = 0.509 Z_+ \cdot Z_- \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (10-3)$$

式中  $Z$  是正离子或负离子的电荷数的绝对值。

根据式 10-3, 我们就可由离子强度计算出某电解质溶液中离子的活度系数 (亦可查表 10-4), 然后再代入式 10-2 就可以求得该溶液中离子的活度。当  $\sqrt{\mu} \ll 1$  时, 可简化式 10-3, 略去分母。

例 1 求 0.01 M NaCl 溶液中  $\text{Na}^+$  离子和  $\text{Cl}^-$  离子的活度。

解: 
$$\mu = \frac{1}{2} (0.01 \times 1^2 + 0.01 \times 1^2) = 0.01$$

代入式 10-3,

$$-\lg f = 0.509 \times 1^2 \sqrt{0.01} = 0.0509$$

$$f = 0.89$$

因此

$$a_{\text{Na}^+} = a_{\text{Cl}^-} = 0.01 \times 0.89 = 0.0089 \text{ mol/l}$$

例 2 需要把多少克  $\text{CaBr}_2$  溶解在 200 ml 水中, 使溶液中的  $\text{Br}^-$  离子的活度和将 2.06 g NaBr 溶于同量水中所得到的  $\text{Br}^-$  离子活度一样?

解:

$$M_{\text{NaBr}} = 103$$

$$c_{\text{NaBr}} = \frac{2.06 \times 1000}{200 \times 103} = 0.1 \text{ M}$$

0.1 M NaBr 溶液的离子强度为

$$\mu = \frac{1}{2} (0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2) = 0.1$$

则  $f = 0.78$  (查表 10-4)

$$a_{\text{Br}^-} = c_{\text{NaBr}} \cdot f = 0.1 \times 0.78 = 0.078 \text{ mol/l}$$

根据题意  $\text{CaBr}_2$  溶液中的  $\text{Br}^-$  离子活度等于 NaBr 溶液中的  $\text{Br}^-$  离子活度, 所以:

$$0.078 = c'_{\text{CaBr}_2} \cdot 2 \cdot f'_{\text{Br}^-}$$

这是一个有两个未知数的方程式, 可采用逐步逼近法求解。

一次近似: 令  $f'_{\text{Br}^-} = f_{\text{Br}^-} = 0.78$

于是

$$c'_{\text{CaBr}_2} = \frac{0.078}{f'_{\text{Br}^-} \times 2} = \frac{0.078}{0.78 \times 2} = 0.05 \text{ M}$$

0.05 M  $\text{CaBr}_2$  溶液的离子强度为

$$\mu' = \frac{1}{2} (0.05 \times 2^2 + 2 \times 0.05 \times 1^2) = 0.15$$

查表算得  $f''_{\text{Br}^-} = 0.74$

二次近似:

$$c''_{\text{CaBr}_2} = \frac{0.078}{0.74 \times 2} = 0.053 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \mu'' &= \frac{1}{2} (0.053 \times 2^2 + 2 \times 0.053 \times 1^2) \\ &= 0.16 \end{aligned}$$

查表算得  $f'''_{\text{Br}^-} = 0.732$

由于  $f''_{\text{Br}^-}$  和  $f'''_{\text{Br}^-}$  已十分接近, 不必再进行三次近似了。符合题意所需的  $\text{CaBr}_2$  溶液浓度为 0.053 M, 那么需要  $\text{CaBr}_2$  的质量为

$$\begin{aligned}
 & \frac{0.053 \times 200}{1000} \times M_{\text{CaBr}_2} \\
 &= \frac{0.053 \times 200}{1000} \times 199.9 \\
 &= 2.12 \text{ g}
 \end{aligned}$$

表 10-4 离子的  $f$  值和离子强度的关系

$\mu$	$f$			
	$Z=1$	$Z=2$	$Z=3$	$Z=4$
$1 \times 10^{-4}$	0.99	0.95	0.90	0.83
$2 \times 10^{-4}$	0.98	0.94	0.87	0.77
$5 \times 10^{-4}$	0.97	0.90	0.80	0.67
$1 \times 10^{-3}$	0.96	0.86	0.73	0.56
$2 \times 10^{-3}$	0.95	0.81	0.64	0.45
$5 \times 10^{-3}$	0.92	0.72	0.51	0.30
$1 \times 10^{-2}$	0.89	0.62	0.33	0.19
$2 \times 10^{-2}$	0.87	0.57	0.28	0.12
$5 \times 10^{-2}$	0.81	0.44	0.15	0.04
0.1	0.78	0.33	0.08	0.01
0.2	0.70	0.24	0.04	0.003
0.3	0.66	—	—	—
0.5	0.62	—	—	—

从表 10-4 中可以看到溶液越浓,  $f$  值越小, 当离子强度  $< 1 \times 10^{-4}$  时,  $f$  值接近于 1, 即活度差不多等于实际浓度; 高价离子的  $f$  值小于低价离子, 特别在较大离子强度的情况下两者差得很大。

在下述两种情况下, 我们可以采用实际浓度来求解某些问题, 不必考虑用活度来修正:

(1) 弱电解质稀溶液,

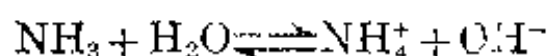
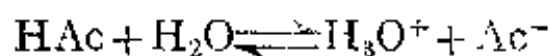
(2) 难溶性强电解质溶液,  
这是因为在这两种情况下,溶液中的离子浓度均很低,离子强度很小,  $f$  值十分接近于 1 的缘故。

## § 10-2 弱酸、弱碱的电离平衡

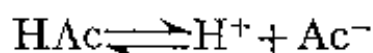
### 2-1 一元弱酸、弱碱的电离平衡

#### (1) 电离常数和电离度

作为弱电解质的弱酸和弱碱在水溶液中只有一部分分子电离,始终存在着未电离分子同离子之间的平衡,如醋酸(HAc)溶液和氨水中分别存在着下列平衡:



前一式可简写成:



根据质量作用定律,它的平衡常数表达式为:

$$\begin{aligned} K_{\text{HAc}} &= \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Ac}^-}}{a_{\text{HAc}}} \\ &= \frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{Ac}^-}}{f_{\text{HAc}}} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \\ &\simeq \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \end{aligned} \quad (10-4)$$

式中  $K_{\text{HAc}}$  为 HAc 的电离常数,

$a$ ——平衡时各物种的活度,

$f$ ——各物种的活度系数,此处均 $\rightarrow 1$ ,

$[\ ]$ ——平衡时各物种的浓度

令  $c_{\text{HAc}}$  为醋酸溶液的总浓度,  $\alpha$  为电离度,则:

$$[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-]$$

$$[\text{HAc}] = c_{\text{HAc}} - [\text{H}^+]$$

代入式 10-4 即得

$$K_{\text{HAc}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{HAc}} - [\text{H}^+]} \simeq \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{HAc}}} \quad (c_{\text{HAc}} \gg [\text{H}^+] \text{ 时})$$

若  $K_{\text{HAc}}$  已知时, 可自上式求得溶液的  $[\text{H}^+]$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HAc}} \cdot c_{\text{HAc}}} \quad (10-5)$$

若不能满足近似解条件时, 则需解一元二次方程, 可得下式:

$$[\text{H}^+] = -\frac{K_{\text{HAc}}}{2} + \sqrt{\frac{K_{\text{HAc}}^2}{4} + K_{\text{HAc}} \cdot c_{\text{HAc}}} \quad (10-6)$$

由于  $\alpha$  是一种离解百分率, 所以

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c_{\text{HAc}}} = \frac{\sqrt{K_{\text{HAc}} \cdot c_{\text{HAc}}}}{c_{\text{HAc}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{HAc}}}{c_{\text{HAc}}}} \quad (10-7)$$

实践证明当  $\alpha < 5\%$  即  $\frac{c}{K} \geq 400$  的情况下可使用近似公式 10-5, 计算误差不大于 2%。所以当  $c = 0.1 M$  时, 只有  $K < 2.5 \times 10^{-4}$  的弱酸才能使用式 10-5。

依此类推, 氨水有类似的计算公式:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{NH}_3} \cdot c_{\text{NH}_3}} \quad (10-8)$$

$$\text{或} \quad [\text{OH}^-] = -\frac{K_{\text{NH}_3}}{2} + \sqrt{\frac{K_{\text{NH}_3}^2}{4} + K_{\text{NH}_3} \cdot c_{\text{NH}_3}} \quad (10-9)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{NH}_3}}{c_{\text{NH}_3}}} \quad (10-10)$$

下面, 我们来讨论一下电离常数。电离常数是一种平衡常数, 它能表示电离出离子的趋势大小,  $K$  值愈大, 表示电离程度愈大。我们把  $K_a$  值介乎  $10^{-2}$ — $10^{-7}$  之间的酸叫做弱酸, 把  $K_a$  值  $< 10^{-7}$  的酸叫做极弱酸。弱碱和极弱碱亦可按  $K_b$  值进行分类。电离常数既然是一种平衡常数, 那必然与温度有关(表 10-5), 但由于弱电解质电离的热效应不大, 所以温度变化对  $K_a$  或  $K_b$  值的影响不



大,一般未影响到数量级。在室温范围内作近似计算时,可以忽略温度对  $K_a$  值的影响。表 10-6 及 10-7 列出 HAc 和  $\text{NH}_3$  在不同浓度时的  $K_a$ 、 $K_b$  值,可以看出它与浓度基本无关,但  $\alpha$  值却随浓度的减少而明显增大。这是因为溶液越稀,离子间的平均距离越远,因而彼此结合成分子的机会就更小,平衡右移所以溶液浓度越

表 10-5 HAc 和  $\text{NH}_3$  在不同温度下的电离常数

温度(K)	$K_a$	$K_b$
273	$1.657 \times 10^{-5}$	$1.374 \times 10^{-5}$
283	$1.729 \times 10^{-5}$	$1.570 \times 10^{-5}$
293	$1.753 \times 10^{-5}$	$1.710 \times 10^{-5}$
303	$1.750 \times 10^{-5}$	$1.820 \times 10^{-5}$
313	$1.703 \times 10^{-5}$	$1.862 \times 10^{-5}$
323	$1.633 \times 10^{-5}$	$1.892 \times 10^{-5}$

表 10-6 不同浓度的 HAc 溶液中 HAc 的电离度和电离常数(293K)

$c(M)$	$\alpha$	$K_a$	
		未经 $f$ 修正	经 $f$ 修正
0.00002801	0.6393	$1.77 \times 10^{-5}$	$1.75 \times 10^{-5}$
0.0001114	0.3277	$1.78 \times 10^{-5}$	$1.75 \times 10^{-5}$
0.0002184	0.2477	$1.78 \times 10^{-5}$	$1.75 \times 10^{-5}$
0.001028	0.1238	$1.80 \times 10^{-5}$	$1.75 \times 10^{-5}$
0.002414	0.08290	$1.81 \times 10^{-5}$	$1.75 \times 10^{-5}$
0.005912	0.05401	$1.82 \times 10^{-5}$	$1.75 \times 10^{-5}$
0.009842	0.04222	$1.83 \times 10^{-5}$	$1.75 \times 10^{-5}$
0.02000	0.02988	$1.84 \times 10^{-5}$	$1.74 \times 10^{-5}$
0.05000	0.01905	$1.85 \times 10^{-5}$	$1.72 \times 10^{-5}$
0.10000	0.01350	$1.85 \times 10^{-5}$	$1.70 \times 10^{-5}$

表 10-7 不同浓度的  $\text{NH}_3$  水中  $\text{NH}_3$  的电离度和电离常数(298 K)

$c$	$\alpha$	$K_b$	
		未经 $f$ 修正	经 $f$ 修正
0.00047	0.197	$1.82 \times 10^{-5}$	$1.78 \times 10^{-5}$
0.0010	0.186	$1.85 \times 10^{-5}$	$1.79 \times 10^{-5}$
0.0047	0.0632	$1.88 \times 10^{-5}$	$1.79 \times 10^{-5}$
0.047	0.0203	$1.94 \times 10^{-5}$	$1.79 \times 10^{-5}$
0.10	0.014	$1.96 \times 10^{-5}$	$1.79 \times 10^{-5}$
0.20	0.0099	$1.96 \times 10^{-5}$	$1.77 \times 10^{-5}$
0.47	0.0066	$2.04 \times 10^{-5}$	$1.76 \times 10^{-5}$

小, 电离度越大。

现将 298 K 时某些一元弱酸、弱碱的电离常数列于表 10 8 中, 以便查找。

表 10-8 一元弱酸、弱碱的电离常数(298 K)

一元弱酸	$K_a$	一元弱碱	$K_b$
HClN	$4.93 \times 10^{-10}$	$\text{NH}_3$	$1.710 \times 10^{-5}$ (293 K)
HClO	$2.95 \times 10^{-8}$ (291 K)	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$4.4 \times 10^{-4}$
HBrO	$2.06 \times 10^{-9}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$7.4 \times 10^{-4}$
HIO	$2.3 \times 10^{-11}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$7.4 \times 10^{-5}$
HF	$3.53 \times 10^{-4}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$5.4 \times 10^{-4}$
$\text{HNO}_2$	$4.6 \times 10^{-4}$ (285.5 K)	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1.8 \times 10^{-9}$
HCOOH	$1.765 \times 10^{-4}$ (293 K)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4.2 \times 10^{-10}$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1.753 \times 10^{-5}$ (293 K)	$\text{N}_2\text{H}_4$	$3.0 \times 10^{-6}$

例 1 计算 293 K 时, 下列各浓度的 HAc 溶液的  $[\text{H}^+]$  和电离度: (a) 0.10 M, (b) 0.010 M, (c)  $1.0 \times 10^{-5}$  M。

解：在(a)和(b)两种情况下可采用近似公式，在(c)的情况下，浓度和  $K_a$  的数量级相同，必须采用精确公式。

(a) 已知  $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ ，所以

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{1.75 \times 10^{-5}}{0.1}} = 1.3\%$$

$$(b) \quad [\text{H}^+] = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.01} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1.75 \times 10^{-5}}{0.01}} = 4.2\%$$

$$(c) \quad [\text{H}^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a \cdot c}$$

$$= -\frac{1.75 \times 10^{-5}}{2}$$

$$+ \sqrt{\frac{(1.75 \times 10^{-5})^2}{4} + 1.75 \times 10^{-5} \times 10^{-5}}$$

$$= 7.1 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c} \times 100 = 71\%$$

如果接近似公式处理，就会得到荒谬的结果

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$$

$$= \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 10^{-5}}$$

$$= 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/l} > c$$

问题出在近似公式中采用了

$$[\text{HAc}] = c_{\text{HAc}}$$

这在(c)小题中是不适宜的，只能采用

$$[\text{HAc}] = c_{\text{HAc}} - [\text{H}^+]$$

(2) 影响电离平衡的因素

(a) 温度的影响

温度变化能使化学平衡发生移动, 这种移动是通过电离常数的改变来实现的, 但在常温范围内变动不大。

### (b) 盐效应

在弱电解质溶液中加入其它强电解质时, 该弱电解质的电离度将会增大, 这种影响称为盐效应。如在  $0.1\text{ M HAc}$  溶液中含有  $0.1\text{ M NaCl}$  时  $\text{HAc}$  的电离度将变成  $1.7\%$  而不是原来的  $1.3\%$ , 但一般不会改变数量级。盐效应的原因应归结为强电解质的加入溶液降低了离子的活度, 使离子不易结合成分子。要重新达到平衡, 只有增加  $\text{HAc}$  的电离度, 所以加  $\text{NaCl}$  后  $\text{HAc}$  的电离度要比未加  $\text{NaCl}$  时大。 $\text{NH}_3$  水的情况类似。

例 2 计算  $298\text{ K}$  时  $0.10\text{ M NH}_3$  溶液和含有  $0.20\text{ M KCl}$  的  $0.10\text{ M NH}_3$  溶液中的  $[\text{OH}^-]$ 。

解:  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

已知  $K_b = 1.71 \times 10^{-5}$ , 则

不含  $\text{KCl}$  时

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_b \cdot c} \\ &= \sqrt{1.71 \times 10^{-5} \times 0.1} \\ &= 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \\ \alpha &= 1.3\% \end{aligned}$$

含  $\text{KCl}$  时

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} (0.2 \times 1^2 + 0.2 \times 1^2) = 0.2 \\ -\lg f &= 0.509 \times 1^2 \sqrt{0.2} \\ f &= 0.50 \end{aligned}$$

所以

$$\frac{[\text{OH}^-]^2 \cdot f^2}{0.1} = 1.71 \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{OH}^-] &= \sqrt{\frac{1.71 \times 10^{-5} \times 0.1}{f^2}} = \frac{1.31 \times 10^{-3}}{0.70} \\
 &= 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \\
 \alpha &= 1.9\%
 \end{aligned}$$

从例 2 计算结果表明  $\alpha$  值增加不多, 所以在计算弱电解质这类问题时可以忽略盐效应。

### (c) 同离子效应

若在 HAc 溶液中加入一些 NaAc, 由于 NaAc 是强电解质, 它们在溶液中完全电离, 这样一来, 溶液中  $\text{Ac}^-$  离子浓度大大增加, 使电离平衡向左移动, 从而降低了 HAc 的电离度。氨水在加入  $\text{NH}_4\text{Ac}$  时情况也类似。

在弱电解质溶液中, 由于加入与其具有共同离子的强电解质而使电离平衡左移, 从而降低了弱电解质的电离度。这种影响叫做同离子效应。

要注意, 在同离子效应发生的同时, 必伴随着盐效应的发生, 但是在一元弱电解质情况下, 盐效应作用不大, 可略去而只考虑同离子效应, 这并不引起多大误差。

例 3 如果在  $0.10 \text{ M}$  HAc 溶液中加入结晶 NaAc, 使 NaAc 浓度达  $0.10 \text{ M}$ , 则该 HAc 溶液的  $[\text{H}^+]$ ,  $\alpha$  各为多少? 与例 1(a) 题结果比较。

解:  $c_{\text{HAc}} \approx [\text{HAc}], c_{\text{NaAc}} \approx [\text{Ac}^-]$

$$1.71 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+] \times 0.10}{0.10}$$

$$[\text{H}^+] = 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

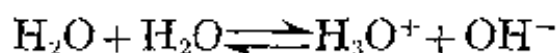
$$\alpha = \frac{1.7 \times 10^{-5}}{0.10} = 1.7 \times 10^{-2} \%$$

计算结果表明, 比例 1(a) 题结果降低了约 78 倍。

## 2-2 水的离子积和溶液的 pH 值

### (1) 水的离子积

实验证明水是一个很弱的电解质,因为它只有很微弱的导电性。这是由于只有很少一部分水发生了电离:



上式可以简写成



精确实验测得 298 K 纯水中的离子浓度是:

$$[\text{H}^+] = 1.004 \times 10^{-7}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.004 \times 10^{-7} M$$

因此, 298 K 时 1 l 纯水含有  $(55.55 - 1.004 \times 10^{-7})$  摩尔的水。同 55.55 相比,  $1.004 \times 10^{-7}$  这数实在是太小了, 可以把它略去不计。  $[\text{H}_2\text{O}] = 55.55 M$  为一常数。

根据质量作用定律, 可以把水的电离平衡表示为:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_c$$

由于纯水的浓度是一个常数, 将它与  $K_c$  合并而得到一个新的常数  $K_w$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_c[\text{H}_2\text{O}] = K_c \times 55.55 = K_w \quad (10-11)$$

因为水是我们常用的最重要的溶剂, 所以  $K_w$  是一个很重要的常数, 称为水的离子积常数, 简称为水的离子积。

温度对  $K_w$  值有影响。随着温度的升高,  $K_w$  值增大, 表 10-9 列出从 273 K 至 333 K 时的  $K_w$  值, 但为了简便起见, 在室温下, 我们常采用  $K_w = 1 \times 10^{-14}$ 。

由水的电离平衡而得到的水的离子积公式表明了一个重要规律: 水溶液中  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子浓度的乘积在一定温度下总是一个常数。这一规律同时指明了这两种离子的依存关系以及它们之

表 10-9  $K_w$  值与温度的关系

温度 K	$K_w$
273	$0.13 \times 10^{-14}$
283	$0.36 \times 10^{-14}$
291	$0.74 \times 10^{-14}$
295	$1.00 \times 10^{-14}$
298	$1.27 \times 10^{-14}$
313	$3.80 \times 10^{-14}$
333	$12.6 \times 10^{-14}$

间的数量关系。既然  $H^+$  表征酸的特性,  $OH^-$  表征碱的特性, 那么这个公式也就表明了酸、碱的对立统一规律, 在水溶液中, 中性是指  $[H^+] = [OH^-]$ ; 酸性指  $[H^+] > [OH^-]$ ; 碱性指  $[H^+] < [OH^-]$ 。在室温下可以定义为:

酸性  $[H^+] > 1 \times 10^{-7} M$

中性  $[H^+] = 1 \times 10^{-7} M$

碱性  $[H^+] < 1 \times 10^{-7} M$

因此, 水溶液的酸性、中性和碱性可以用  $[H^+]$  统一表示, 中性就是酸性和碱性的界限。

## (2) 溶液的 pH 值

pH 值是用来表示溶液中  $a_{H^+}$  或  $[H^+]$  的一种简便方法, pH 值为溶液中  $a_{H^+}$  以 10 为底的负对数, 即

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg a_{H^+} \\ &\simeq -\lg [H^+] \quad (f \rightarrow 1 \text{ 时}) \end{aligned} \quad (10-12)$$

例 1 求  $0.0055 M HCl$  溶液的 pH 值。

解: (a) 不考虑活度系数

$$\text{pH} = -\lg [H^+] = -\lg 0.0055 = -\lg 5.5 \times 10^{-3} = 2.26$$

(b) 考虑活度系数

$$\mu = 0.0055, \quad f = 0.92$$

因此  $a_{H^+} = 0.0055 \times 0.92 = 5.06 \times 10^{-3}$

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg 5.06 \times 10^{-3} = 2.29$$

上述两结果之差为

$$2.29 - 2.26 = 0.03,$$

所以当溶液中  $[H^+]$  的变动范围在  $pH = 3-11$  之间, 又没有大量盐存在的情况下, 可使用近似公式而不必考虑  $f$  的影响。

$pH$  值与  $[H^+]$  的关系是:  $pH$  值越小,  $[H^+]$  越大, 酸度越高; 相反,  $pH$  值越大,  $[H^+]$  越小, 酸度越低。 $pH$  值每减小 1 个单位相当于  $[H^+]$  增大至原来的 10 倍, 每增大 1 个单位相当于  $[H^+]$  减小至原来的  $\frac{1}{10}$ 。中性溶液的  $pH$  值是 7。

同样,  $[OH^-]$  也可以用  $pOH$  值来表示:  $pOH = -\lg [OH^-]$ 。若定义  $pK_w = -\lg K_w$ , 并已知  $[H^+][OH^-] = K_w$ 。两边取负对数则

$$(-\lg [H^+]) + (-\lg [OH^-]) = -\lg K_w$$

$$pH + pOH = pK_w$$

室温下,  $K_w = 10^{-14}$

$$pK_w = -\lg 10^{-14} = -(-14) = 14$$

$$pH + pOH = 14,$$

$$pH = 14 - pOH$$

或  $pOH = 14 - pH$  (10-13)

因此 酸性溶液  $pH < 7$

中性溶液  $pH = 7$

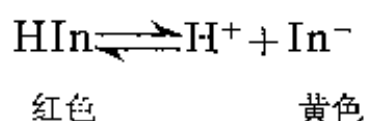
碱性溶液  $pH > 7$

(3) 酸碱指示剂

借助于颜色的改变来指示溶液  $pH$  值的物质叫做酸碱指示



剂。它们通常是一种复杂的有机分子,并且都是弱酸或弱碱,它们的分子和离子在不同的 pH 值下使溶液呈现出不同的颜色。例如甲基橙等某些指示剂是弱酸,以 HIn 来表示它则存在着下列平衡:



指示剂的阴离子显黄色,未电离的分子显红色。加酸增大  $\text{H}^+$  浓度,平衡向左移动,溶液呈现红色;加碱减小  $\text{H}^+$  浓度,平衡向右移动,溶液转变成黄色。现在让我们来分析指示剂的电离平衡:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = K_i$$

$K_i$  是指示剂的电离常数。指示剂呈现的颜色决定于  $\text{In}^-$  和 HIn 的浓度比,即

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_i}{[\text{H}^+]} \quad \text{或} \quad \frac{[\text{黄色物}]}{[\text{红色物}]} = \frac{K_i}{[\text{H}^+]}$$

当  $[\text{H}^+] = K_i$  时,黄色物  $[\text{In}^-]$  和红色物  $[\text{HIn}]$  各占 50%,溶液呈现橙色(红色与黄色混合为橙色)。当  $[\text{H}^+]$  增大到 pH 值为 3.2 时,红色的 HIn 约占 90%,黄色的  $\text{In}^-$  约占 10%,  $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] \approx 1:9$ ,此时溶液主要显红色,若进一步增大  $[\text{H}^+]$ ,尽管  $\text{In}^-$  和 HIn 的浓度比在不断减小,红色物在继续增加,但肉眼已看不出颜色的变化。反之,往溶液中加入碱降低  $[\text{H}^+]$ ,平衡向右移动,指示剂的红色分子更多地转变为黄色离子,当 pH 增大到 4.4 时,约有 90% 是黄色离子,只有 10% 左右是红色分子,此时再加碱虽能进一步降低  $[\text{H}^+]$ ,但肉眼同样不易感觉出颜色的改变。肉眼能观察到的颜色变化的 pH 值范围叫做该酸碱指示剂的变色范围。变色范围中 pH 值较小一侧的颜色称为指示剂的酸色, pH 值较大一侧的颜色称为指示剂的碱色。指示剂变色范围的大小,与肉眼

对颜色的敏感程度有关。一般对应用来说，指示剂的变色范围越窄越好。

用酸碱指示剂测定溶液的 pH 值，在工业、农业和分析化学中都有广泛的应用。

表 10-10 几种常用酸碱指示剂

指示剂名称	变色范围 pH	颜 色	
		酸 色	碱 色
甲 基 橙	3.2—4.4	红	黄
甲 基 红	4.0—5.8	红	黄
溴百里酚蓝	6.0—7.6	黄	蓝
酚 酞	8.2—10.0	无色	红

### 2.3 多元弱酸的电离平衡

在水溶液中一个分子能电离出一个以上  $H^+$  的弱酸叫做多元弱酸。如  $H_2CO_3$ 、 $H_2S$  等是二元酸， $H_3PO_4$ 、 $H_3AsO_4$  等是三元酸。表 10-5 列出一些多元弱酸的各级电离常数。

多元酸在水中是分步电离的，今以氢硫酸( $H_2S$  的水溶液)的电离为例进行扼要的讨论。

第一步电离生成  $H^+$  离子和  $HS^-$  离子：



第一级电离常数用  $K_1$  表示，即

$$\frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = K_1 = 5.7 \times 10^{-8}$$

$HS^-$  离子又可电离出  $H^+$  和  $S^{2-}$  离子，称为第二级电离：



第二级电离常数用  $K_2$  表示，即

$$\frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = K_2 = 1.2 \times 10^{-15}$$

表 10-11 一些多元酸的电离常数(298 K)

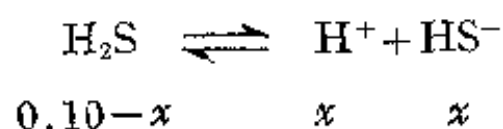
多元弱酸	$K_1$	$K_2$	$K_3$
$\text{H}_2\text{CO}_3$	$4.30 \times 10^{-7}$	$5.61 \times 10^{-11}$	
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5.9 \times 10^{-2}$	$6.4 \times 10^{-5}$	
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$7.52 \times 10^{-3}$	$6.23 \times 10^{-8}$	$3.6 \times 10^{-13}$
$\text{H}_2\text{S}^*$	$5.7 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-15}$	
$\text{H}_2\text{SO}_3(291\text{K})$	$1.54 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-7}$	
$\text{H}_3\text{AsO}_4(291\text{K})$	$5.62 \times 10^{-3}$	$1.70 \times 10^{-7}$	$3.95 \times 10^{-12}$

\*  $\text{H}_2\text{S}$  的  $K_1, K_2$  值有分歧。

可以看出, 多级电离的电离常数是逐级显著地减小的, 这是多级电离的一个规律。因为从带负电荷的离子中电离出带正电荷的  $\text{H}^+$  离子要比从中性分子中电离出  $\text{H}^+$  更为困难。同时, 第一级电离出的  $\text{H}^+$  离子对第二级电离产生了很大的抑制作用(同离子效应)。

由于  $\text{H}_2\text{S}$  的  $K_2$  比  $K_1$  小了  $10^7$  倍, 所以第一级电离出的  $\text{HS}^-$  离子在第二级电离中只能电离出极其微量的  $\text{H}^+$  和  $\text{S}^{2-}$  离子。因此, 无论在计算氢硫酸的第一级或第二级电离平衡时, 都可以认为  $\text{H}^+$  离子和  $\text{HS}^-$  离子的浓度近似相等, 即  $[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-]$ 。当在室温和一大气压下, 硫化氢的饱和水溶液中  $\text{H}_2\text{S}$  的浓度约为  $0.10 \text{ M}$ 。根据上述情况可以计算出饱和  $\text{H}_2\text{S}$  水溶液中  $\text{H}^+$ 、 $\text{HS}^-$ 、和  $\text{S}^{2-}$  离子的浓度。

设  $[\text{H}^+]$  为  $x$ ,  $[\text{HS}^-]$  近似等于  $x$ , 而  $[\text{H}_2\text{S}]$  应是  $0.10 - x$ 。



因  $x$  很小, 所以  $0.10 - x \approx 0.10$ , 这样电离平衡常数关系式可写为:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{x^2}{0.10} = 5.7 \times 10^{-8}$$

$$x^2 = 5.7 \times 10^{-9}$$

$$x = \sqrt{5.7 \times 10^{-9}} = 7.5 \times 10^{-5} M$$

故溶液中  $[H^+] = [HS^-] = 7.5 \times 10^{-5} M$

在一种溶液中各离子间平衡是同时建立的，涉及多种平衡的离子，其浓度必须同时满足该溶液中的所有平衡，这是求解多种平衡共存问题时的一条重要原则。

$$\frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = \frac{(7.5 \times 10^{-5})}{(7.5 \times 10^{-5})} [S^{2-}] = K_2 = 1.2 \times 10^{-15}$$

$$[S^{2-}] = 1.2 \times 10^{-15}$$

对二元弱酸  $H_2A$  而言，由于  $[H^+] \approx [HA^-]$ ，所以  $A^{2-}$  离子的浓度近似于第二级电离常数。其次，溶液中的氢离子浓度可按第一级电离计算。因为第二级电离出来的  $H^+$  与第一级电离的  $H^+$  相比是微不足道的。所以，比较多元酸的强弱时，只须比较第一级电离常数的大小就可以了。

如果将第一级和第二级电离常数表达式相乘，可得

$$\frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \times \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = K_1 \cdot K_2$$

$$\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = K_1 \cdot K_2 = 6.8 \times 10^{-23}$$

在  $H_2S$  的饱和水溶液中  $[H_2S] = 0.10 M$ ，代入上式则

$$\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{0.1} = 6.8 \times 10^{-23}$$

$$[H^+]^2[S^{2-}] = 6.8 \times 10^{-24} \text{ (只适用于饱和 } H_2S \text{ 溶液)}$$

上式表示在  $H_2S$  饱和溶液中  $S^{2-}$  离子浓度与  $H^+$  离子浓度的平方成反比。利用此式可以计算在  $H_2S$  饱和水溶液中加入强酸时，溶液中硫离子浓度的变化。

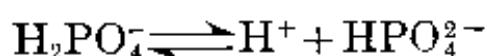
例 1 在  $0.10 M HCl$  中通入  $H_2S$  至饱和，求溶液中的硫离子浓度。

解:  $K_1 \cdot K_2 = 6.8 \times 10^{-23}$

$$[S^{2-}] = \frac{6.8 \times 10^{-23} \times 0.10}{(0.10)^2} = 6.8 \times 10^{-23} M$$

计算结果表明,  $[S^{2-}]$  比无  $0.10 M HCl$  存在时降低了约  $1.8 \times 10^6$  倍。

现在我们来讨论三元酸的逐级电离情况。典型的三元酸是磷酸。它在水中分三步电离:



它们的电离常数分别是  $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ 。表达式是:

$$\frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = K_1 = 7.5 \times 10^{-3}$$

$$\frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = K_2 = 6.2 \times 10^{-8}$$

$$\frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = K_3 = 3.6 \times 10^{-13}$$

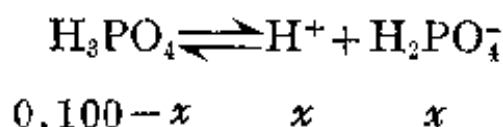
例 2 有一  $H_3PO_4$  溶液, 浓度是  $0.100 M$ 。试计算溶液中  $H_3PO_4$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $H^+$  和  $OH^-$  的平衡浓度。

解: 由于磷酸是三元酸, 在溶液中有三级电离平衡, 计算  $H_3PO_4$  分子和溶液中各种离子的平衡浓度。需要求解三个电离常数表达式。求解时可采用计算氢硫酸饱和溶液相似的方法。将多元酸的平衡计算分解为一系列类似一元酸的计算。同时采用合理的近似处理。将复杂的平衡求解问题变成了一系列简单计算。

首先我们来考察各级电离常数的大小。从数量级看第二级电离常数是  $10^{-8}$ , 第三级是  $10^{-13}$ , 电离常数已经非常小, 同时, 第一级电离出的  $H^+$  由于同离子效应对后两级电离有明显的抑制作用, 因此后面两级电离采用近似计算是完全合理的。第一级电离常数

是  $7.5 \times 10^{-3}$ 。数值不是很小。不能采用简单的近似计算。但可用逐步逼近法进行计算。

令  $x$  表示 1l 溶液中磷酸电离的摩尔数。电离后应产生  $x$  摩尔  $H^+$  和  $x$  摩尔  $H_2PO_4^-$ 。



根据上面分析，第二级电离引起  $H_2PO_4^-$  的减小量和第二、第三级电离引起  $H^+$  的增大量都非常小，可以忽略不计，因此平衡时，

$$[H_3PO_4] = (0.100 - x) \text{ mol/l}$$

$$[H^+] = x \text{ mol/l}$$

$$[H_2PO_4^-] = x \text{ mol/l}$$

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.5 \times 10^{-3}$$

代入得

$$\frac{(x)(x)}{(0.100 - x)} = \frac{x^2}{(0.100 - x)} = 7.5 \times 10^{-3}$$

如用公式法求解一元二次方程则

$$x = 2.4 \times 10^{-2} M$$

但是我们也可以不用公式法而用逐步逼近法求解：

一次近似：先把分母中的  $x$  忽略不计。

$$\frac{x^2}{0.100} = 7.5 \times 10^{-3}$$

$$x^2 = 7.5 \times 10^{-4}$$

$$x = 2.7 \times 10^{-2} M$$

二次近似：将  $x$  值代入分母中则得

$$(0.100 - x) = (0.100 - 0.027) = 0.073 M$$

故有

$$\frac{x^2}{0.073} = 7.5 \times 10^{-3}$$

$$x^2 = (7.5 \times 10^{-3})(7.3 \times 10^{-2})$$

$$= 5.5 \times 10^{-4}$$

$$x = 2.3 \times 10^{-2} M$$

一次和二次近似所得  $x$  值相差 15%，说明距真实值相差还远。需要三次近似。

$$\begin{aligned} \text{三次近似: } (0.100 - x) &= (0.100 - 0.023) \\ &= 0.077 M \end{aligned}$$

$$\frac{x^2}{0.077} = 7.5 \times 10^{-3}$$

$$x^2 = (7.5 \times 10^{-3})(7.7 \times 10^{-2})$$

$$= 5.8 \times 10^{-4}$$

$$x = 2.4 \times 10^{-2} M$$

二次和三次近似所得  $x$  值相差约 4%，表明已接近  $x$  的真实值。事实上，此数值正好等于用公式法求得的数值，故

$$[H^+] = x = 0.024 M$$

$$[H_2PO_4^-] = x = 0.024 M$$

$$[H_3PO_4] = 0.100 - x = 0.100 - 0.024 = 0.076 M$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.4 \times 10^{-2}} = 4.2 \times 10^{-13} M$$

用第二级电离常数计算  $HPO_4^{2-}$  的浓度：

根据平衡原理

$$\begin{aligned} K_2 &= \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{(0.024)[HPO_4^{2-}]}{(0.024)} \\ &= 6.3 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

$$[HPO_4^{2-}] = 6.3 \times 10^{-8} M = K_2$$

从计算结果看出  $HPO_4^{2-}$  浓度很小(等于  $6.3 \times 10^{-8} M$ )，说明

最初的分析是正确的, 在计算  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  浓度时将第二步电离引起的减小部分略去是完全可以的。

用第三级电离常数计算  $\text{PO}_4^{3-}$  的浓度:

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{(0.024)[\text{PO}_4^{3-}]}{(6.3 \times 10^{-8})} = 3.6 \times 10^{-13}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{(3.6 \times 10^{-13})(6.3 \times 10^{-8})}{(2.4 \times 10^{-2})} = 9.5 \times 10^{-19} M$$

可以看出: 由第二、第三两级电离所产生的  $\text{H}^+$  量极其微小, 完全可以忽略不计。第三级电离引起  $\text{HPO}_4^{2-}$  浓度的减小量更可忽略不计(小至  $9.5 \times 10^{-19} M$ )。

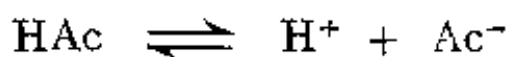
从上面的讨论和计算表明: 多元酸的相对强弱可用它的第一级电离常数作为标志, 这样一元酸和多元酸的相对强弱, 也可以进行对比了。

## 2.4 缓冲溶液

在节 2-1 中我们介绍过同离子效应, 缓冲溶液的原理就是同离子效应。缓冲溶液是一种能抵抗少量强酸或强碱的加入, 而仍能保持溶液 pH 值基本不变的溶液。它一般由弱酸和弱酸盐或弱碱和弱碱盐所组成, 盐的存在就是提供同离子, 例如  $\text{HAc} + \text{NaAc}$ ,  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaHPO}_4$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$  等都可以配制成控制不同 pH 值的缓冲溶液。

下面分析一下原理, 以  $\text{HAc} + \text{NaAc}$  为例:

溶液中的平衡是



平衡浓度

$$\begin{array}{ccc} c_{\text{HAc}} - x & x & c_{\text{NaAc}} + x \\ \simeq c_{\text{HAc}} & & \simeq c_{\text{NaAc}} \end{array}$$

则

$$K_a = \frac{x \cdot c_{\text{NaAc}}}{c_{\text{HAc}}}$$



$$\alpha = K_a \cdot \frac{c_{\text{HAc}}}{c_{\text{NaAc}}}$$

取负对数, 即得

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{\text{弱酸}}}{c_{\text{弱酸盐}}} \quad (10-14)$$

上式说明缓冲溶液的 pH 值首先决定于  $K_a$  或  $K_b$  值, 其次是弱酸和弱酸盐或弱碱和弱碱盐的浓度比值。

当  $c_{\text{弱酸}} = c_{\text{弱酸盐}}$  时,  $\text{pH} = \text{p}K_a$ , 因此, 选择缓冲溶液时, 要首先找出与溶液所要控制的 pH 值相当的 pK 值的弱酸或弱碱来。当

$\frac{c_{\text{弱酸}}}{c_{\text{弱酸盐}}}$  比值从 0.1→10 时, 缓冲溶液的 pH 值处于  $\text{p}K_a \pm 1$  之间, 因 HAc 的  $\text{p}K_a$  为 4.76, 所以 HAc+NaAc 溶液可组成  $\text{pH} = 4 \sim 6$  的缓冲溶液; 因  $\text{NH}_3$  的  $\text{p}K_b$  为 4.75, 所以  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$  溶液可组成  $\text{pH} = 9 \sim 10$  的缓冲溶液。

例 1 用 HAc+NaAc 配制  $\text{pH} = 4.00$  的缓冲溶液, 求所需  $c_{\text{HAc}}/c_{\text{NaAc}}$  的比值。

解: 
$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{\text{HAc}}}{c_{\text{NaAc}}}$$

$$4.00 = 4.76 - \lg \frac{c_{\text{HAc}}}{c_{\text{NaAc}}}$$

所以 
$$\frac{c_{\text{HAc}}}{c_{\text{NaAc}}} = 5.75$$

此浓度比即为摩尔数之比或毫摩尔数之比。此比值有一系列的可供选择的具体  $c_{\text{HAc}}$  和  $c_{\text{NaAc}}$  值, 如 5.75/1, 0.575/0.1, 等均符合比值为 5.75, 由它们配制出来的缓冲溶液的 pH 值均等于 4.0。不过它们在抵抗酸、碱能力上是不一样的, 这种能力, 我们称之为缓冲容量。

缓冲溶液还能抵抗稀释, 因稀释时上述比值是不变的。但也不能稀释得太厉害, 否则弱酸的电离度会有变化而影响到浓度比

值, 导致 pH 值变化。

请大家注意, 这一节里我们未用到活度系数, 所以某些具体结果是近似的。

缓冲溶液在各方面都有重要的用途。拿人体血液来说, 酸碱度能保持恒定( $\text{pH} = 7.40 \pm 0.05$ )的原因, 除排泄外, 血液本身就是一种多品种的缓冲溶液, 含有  $\text{H}_2\text{CO}_3\text{—NaHCO}_3$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{HPO}_4$  等“缓冲对”化合物。否则 pH 值的改变一旦超过 0.4 单位, 就有生命危险。

例 2 设缓冲溶液的组成是  $1.0\text{ M NH}_3$  和  $1.0\text{ M NH}_4\text{Cl}$ , 试计算:

(1) 缓冲溶液的 pH 值。

(2) 将  $1.0\text{ ml } 1.0\text{ M NaOH}$  加入  $50\text{ ml}$  该缓冲溶液中引起的 pH 值变化。

(3) 将同量的  $\text{NaOH}$  加入  $50\text{ ml}$  纯水中引起的 pH 变化。

解: (1) 设  $\text{NH}_3$  的  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{盐}}} = 1.8 \times 10^{-5} \cdot \frac{1.0}{1.0} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = -\lg(1.8 \times 10^{-5})$$

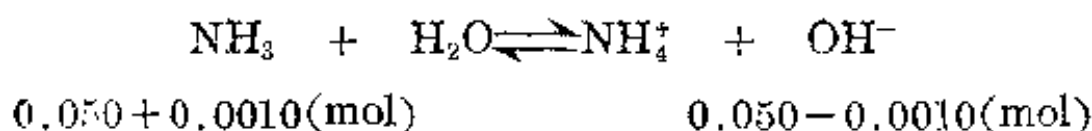
$$= 5 - \lg 1.8 = 5 - 0.25$$

$$= 4.8$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4.75$$

$$= 9.2$$

(2) 通过简单的计算可知, 在  $50\text{ ml}$  溶液中含  $\text{NH}_3$  和  $\text{NH}_4^+$  各是  $0.050\text{ mol}$ 。加入  $1\text{ ml } 1.0\text{ M NaOH}$  相当于加入  $0.0010\text{ mol OH}^-$  离子。它将消耗  $0.0010\text{ mol NH}_4^+$  离子, 并生成  $0.0010\text{ mol NH}_3$  分子。即



加入 1 ml NaOH 使总体积变成 51 ml 或 0.051 l, 此时  $\text{NH}_3$  和  $\text{NH}_4^+$  的浓度是:

$$[\text{NH}_3] = \frac{0.051}{0.051} = 1.0 M$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{0.049}{0.051} = 0.96 M$$

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= Kb \cdot \frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{盐}}} = 1.8 \times 10^{-5} \cdot \frac{1.0}{0.96} \\ &= 1.9 \times 10^{-5} M \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\lg [\text{OH}^-] \\ &= -\lg(1.9 \times 10^{-5}) = 5 - \lg 1.9 \\ &= 5 - 0.28 = 4.72 \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 14 - 4.72 = 9.28$$

(3) 1 ml 1.0 M NaOH 加入 50 ml 纯水后,  $\text{OH}^-$  离子的浓度是

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \frac{0.0010}{0.051} \text{ mol/l} \\ &= 2.0 \times 10^{-2} M \end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= 1.7 \\ \text{pH} &= 12.3 \end{aligned}$$

可见在缓冲溶液中加入 NaOH, pH 只改变 0.03 单位, 即从 9.2 增大到 9.23, 而加入水中, 则 pH 改变 5.3 单位, 即从 7.0 到 12.3, 对比之下可以清楚地看到缓冲溶液的作用。

## 2-5 酸碱理论的发展

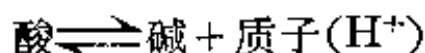
经典的酸碱理论, 大家是很熟悉的, 下面介绍一下其它几种酸碱理论。经典的酸碱理论限制在以水为溶剂的体系, 几种新的酸

碱理论大大扩大了酸碱的物种范围, 并且不仅适用于以水为溶剂的体系, 而且推广到非水体系和无溶剂体系。

### (1) 酸碱质子理论

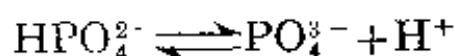
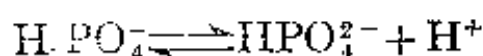
布朗斯特(Brønsted)和劳莱(Lowrey)1923年提出来的质子理论认为: 凡是能给出质子( $H^+$ )的分子或离子都是酸, 凡是能接受质子( $H^+$ )的分子或离子都是碱。例如  $HCl$ 、 $NH_4^+$ 、 $H_2PO_4^-$  等都是酸, 因为它们都能给出质子( $H^+$ );  $NH_3$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $NaOH$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $Ac^-$  等都是碱, 因为它们都能与质子( $H^+$ )结合。

按照酸碱质子理论, 酸和碱不是彼此孤立的, 而是统一在对质子的关系上, 这种关系是:



为了表示它们之间的联系, 常把酸碱之间的关系叫做共轭酸碱对。

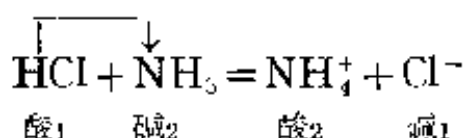
例:



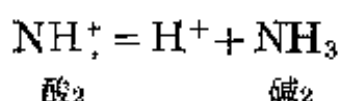
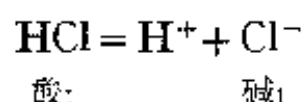
从上面几个共轭酸碱对可看出,  $HCl$  是分子酸,  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ 、 $NH_4^+$  是阳离子酸,  $H_2PO_4^-$ 、 $HPO_4^{2-}$  是阴离子酸, 而  $Cl^-$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$  都是阴离子碱,  $[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$  是阳离子碱,  $NH_3$  是分子碱。有的离子在一个共轭酸碱对中是碱, 但在另一个共轭酸碱对中却是酸, 例如  $HPO_4^{2-}$ 。也可以看出质子论中没有盐的概念。

质子论的酸碱定义告诉我们, 酸碱的共轭关系可以归纳为: 酸中有碱, 碱可变酸, 知酸便知碱, 知碱便知酸。这种酸碱关系正好体现了酸碱这对矛盾的相互依存和相互转化的辩证关系。

根据酸碱质子理论，酸碱中和反应的实质是两个共轭酸碱对之间的质子传递反应。例如

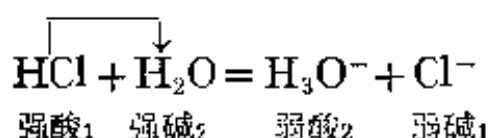


是由

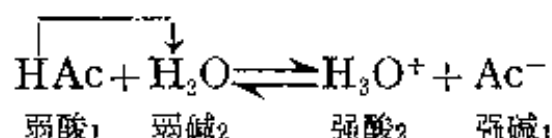


组合成的，发生了质子自 HCl 向 NH<sub>3</sub> 的传递而酸碱中和。

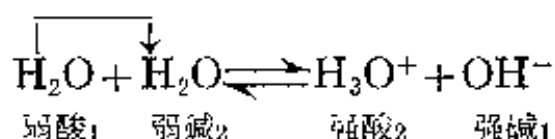
经典酸碱理论中的电离作用、中和作用、水解作用等都可统一在质子论中的质子传递式酸碱作用。如：



中 HCl 为强酸，给出质子能力很强，其共轭碱 Cl<sup>-</sup> 极弱，几乎不能结合质子，因此反应几乎完全进行到底，这就相当于电离理论中强酸全部电离。又如：



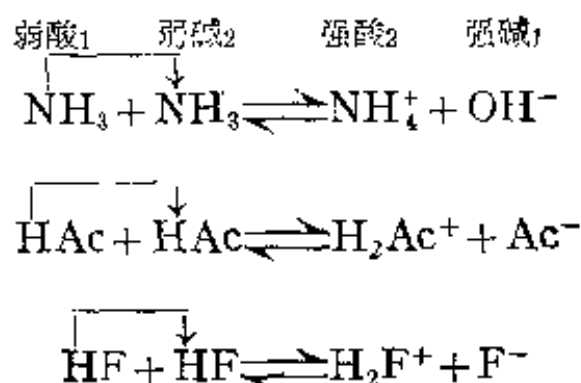
弱酸给出质子的能力较弱，其共轭碱则较强，因此反应进行得很不完全，平衡移向左边，这相当于电离理论中弱酸部分电离。再如水是两性的，它既能给出质子，又能结合质子：



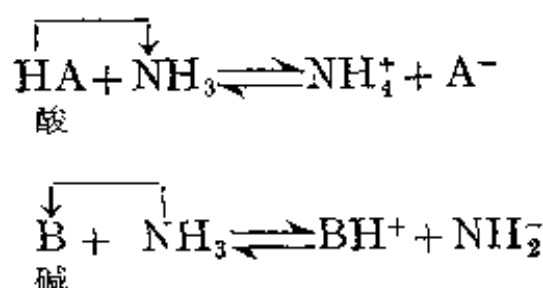
这相当于水的自偶电离，也是平衡移向左边。

质子论不仅适用于水溶液，更适用于所有含质子的不是以水为溶剂的非水溶液，例如以液态 NH<sub>3</sub>、HAc 和 HF 作溶剂时，它们

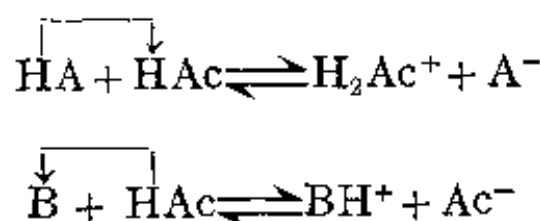
也与  $\text{H}_2\text{O}$  一样发生自偶电离:



如以液氨为溶剂, 则酸在溶液中生成的是  $\text{NH}_4^+$ , 碱在溶液中生成的是  $\text{NH}_2^-$ :



以冰醋酸为溶剂时分别生成  $\text{H}_2\text{Ac}^+$  和  $\text{Ac}^-$ :

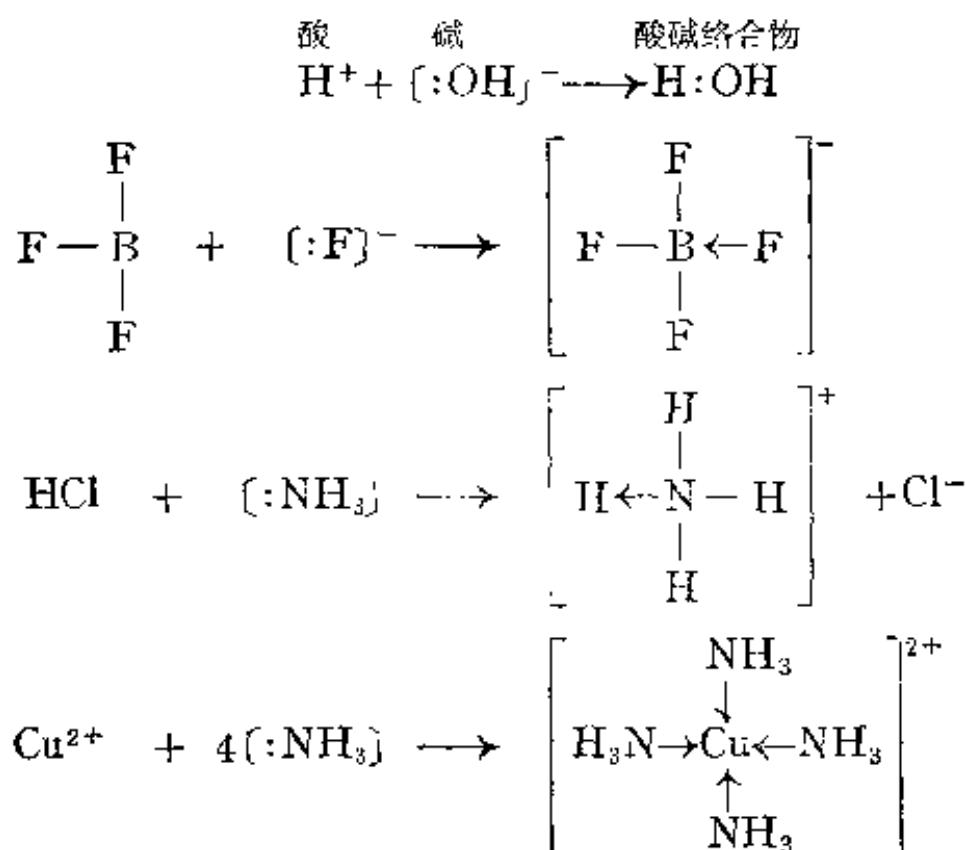


通过上面的分析看出, 酸碱的质子论扩大了酸碱的含义及酸碱反应的范围, 摆脱了酸碱必须发生在水中的局限性, 解决了非水溶液或气体间的酸碱反应, 并可把水溶液中进行的各类离子反应系统地归纳为质子传递式酸碱反应。这样, 加深了人们的认识。关于酸碱的定量标度问题, 质子论也使用平衡常数来衡量在某溶剂中酸或碱的强度, 这方面内容本书不作介绍。但是质子论只限于质子的授受, 所以它不能解释不含氢的一类化合物的酸碱性问题。

## (2) 酸碱电子理论

在质子论提出的同年, 路易斯从电子结构观点提出了酸碱的

电子理论。电子理论认为：凡是可以接受电子对的物质称为酸，凡是可以给出电子对的物质称为碱。因此酸是电子对接受体，碱是电子对给予体，酸碱反应的实质是形成配位键并生成酸碱络合物。例如，在下列反应中：



由于在化合物中配位键普遍存在，因此路易斯酸碱的范围十分广泛，简直无所不包。凡金属离子都是酸，与金属离子结合的不不管是阴离子或中性分子都是碱。一切盐类，金属氧化物及其它大多数无机化合物都是酸碱络合物。有机化合物也可如此看待， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  可视作  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  (酸) 和  $\text{OH}^-$  (碱) 以配位键结合成的酸碱络合物  $\text{C}_2\text{H}_5 \leftarrow \text{OH}$ 。电子论对酸碱的定义立论于物质的普遍组分——电子，以电子对的授受来说明酸碱的属性和酸碱反应，摆脱了体系必须具有氢离子或氢原子的限制，也不受溶剂的束缚，电子论较电离论，质子论更为广泛，全面。但缺点也由此而生，过于笼统，酸碱的特征也不易掌握了。我们应当让经典的酸碱电离理论，酸碱的质子理论和酸碱的电子理论在它们各自的适用范围中广泛

应用,而不注意哪一理论能包含哪些理论的问题。在水溶液中,经典的酸碱理论还是大有用武之地的,而让质子论在非水溶液中和电子论在络合物的生成,化合物的稳定性等方面大显身手。

### § 10-3 盐的水解

盐溶解在水中得到的溶液可能是中性、酸性或碱性,这取决于盐的性质。例如由强酸和强碱作用生成的盐如  $\text{NaCl}$ , 它的水溶液显中性。由弱酸和强碱作用生成的盐,如  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaAc}$  等, 它们的水溶液显碱性, 能使红色石蕊变蓝。由强酸和弱碱作用生成的盐, 如  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{FeCl}_3$  等, 它们的水溶液显酸性, 能使蓝色石蕊变红。最后, 那些由弱酸和弱碱作用生成的盐, 如  $\text{NH}_4\text{Ac}$ 、 $\text{NH}_4\text{CN}$  等, 它们的水溶液可能显中性, 酸性或碱性, 这取决于弱酸和弱碱的相对强弱。盐在溶液中, 同水作用而使  $\text{H}_2\text{O}$  的电离平衡向着生成  $\text{OH}^-$  或  $\text{H}^+$  方向移动而改变溶液酸度的反应叫做盐的水解反应。

#### 3-1 各类盐的水解

由强酸和强碱生成的盐, 在水中不发生水解, 因为它们的离子与  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子不结合成分子, 因而不影响水的电离平衡。这类盐包括由大部分碱金属和部分碱土金属与盐酸、硝酸、硫酸, 高氯酸等生成的盐, 它们的水溶液呈中性。它们无水解可言, 故本节主要讨论其它三类盐的水解。

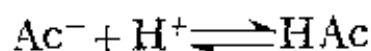
##### (1) 弱酸强碱盐

实验表明, 弱酸强碱盐如  $\text{NaAc}$  溶液呈碱性。这表示溶液中  $\text{OH}^-$  离子浓度增大和  $\text{H}^+$  离子浓度减小了。为什么会有这种变化呢? 以  $\text{NaAc}$  为例说明如下:

醋酸钠  $\text{NaAc}$  是强碱弱酸盐, 它是强电解质, 溶于水全部解离为  $\text{Na}^+$  离子和  $\text{Ac}^-$  离子。  $\text{Na}^+$  离子既不能同  $\text{OH}^-$  离子结合, 更不能同  $\text{H}^+$  离子结合, 所以它不会影响水的电离平衡。但是  $\text{Ac}^-$



离子却能同水中的  $H^+$  结合生成难以电离的  $HAc$  分子, 即:



$H^+$  离子的减少, 使水的电离平衡向水的电离方向移动。



结果溶液中的  $OH^-$  离子浓度增大, 使溶液呈碱性, 最后建立了如下的平衡:



根据质量作用定律

$$K_h = \frac{a_{OH^-} \cdot a_{HAc}}{a_{Ac^-}} = \frac{f_{OH^-} \cdot f_{HAc}}{f_{Ac^-}} \cdot \frac{[OH^-][HAc]}{[Ac^-]}$$

$K_h$  为水解常数

当  $NaAc$  浓度不大时

$$K_h \simeq \frac{[OH^-][HAc]}{[Ac^-]}$$

令  $NaAc$  的最初浓度为  $c_{NaAc}$ , 显然,

$$[Na^+] = c_{NaAc},$$

$$[Ac^-] + [HAc] = c_{NaAc}$$

考虑溶液是电中性的, 所以

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Ac^-]$$

$$\frac{K_w}{[OH^-]} + c_{NaAc} = [OH^-] + [Ac^-]$$

整理得

$$K_h = \frac{[OH^-] \left\{ [OH^-] - \frac{K_w}{[OH^-]} \right\}}{c_{NaAc} - \left\{ [OH^-] - \frac{K_w}{[OH^-]} \right\}}$$

$$[OH^-]^3 + K_h [OH^-]^2 - (K_h \cdot c_{NaAc} + K_w) [OH^-] - K_w \cdot K_h = 0$$

因  $K_w \cdot K_h$  项比任一项均小很多, 在近似计算中可略去, 于是得:

$$[OH^-]^2 + K_h [OH^-] - (K_h \cdot c_{NaAc} + K_w) = 0$$

因  $K_h \cdot c_{\text{NaAc}} \gg K_w$ , 可进一步简化上式得:

$$[\text{OH}^-]^2 + K_h[\text{OH}^-] - K_h \cdot c_{\text{NaAc}} = 0$$

解得: 
$$[\text{OH}^-] = -\frac{K_h}{2} + \sqrt{\frac{K_h^2}{4} + K_h \cdot c_{\text{NaAc}}}$$

推广到任何弱酸强碱的盐:

$$[\text{OH}^-] = -\frac{K_h}{2} + \sqrt{\frac{K_h^2}{4} + K_h \cdot c} \quad (10-15)$$

若  $K_h$  甚小, 则  $K_h \cdot c \gg \frac{K_h^2}{4}$ , 如  $c > 10^{-3} M$ ,

那末 
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_h \cdot c} \quad (10-16)$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

$$h = \frac{[\text{OH}^-]}{c} = \frac{\sqrt{K_h \cdot c}}{c}$$

(水, 度)

因 
$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad (\text{可自水解常数表达式和弱酸电离常数表达式解得})$$

所以 
$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot c}} \quad (10-17)$$

我们可以从这些公式中看出, 酸愈弱时, 水解度愈大, 水解常数愈大, 溶液的碱性愈强。

例 1 确定  $0.010 M \text{NaCN}$  溶液的 pH 值和盐的水解度 (298 K)。

解:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.93 \times 10^{-10}} = 2.03 \times 10^{-5}$$

因  $c_{\text{NaCN}} > 10^{-3} M$ , 并且

$$K_b \cdot c_{\text{NaCN}} = 2.03 \times 10^{-7} \gg \frac{K_h^2}{4} = 1.03 \times 10^{-10}$$

所以简化条件成立, 则

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c} = \sqrt{2.03 \times 10^{-7} \times 0.010}$$

$$= 4.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - (-\lg[\text{OH}^-])$$

$$= 14 - 3.3 = 10.7$$

$$h = \frac{[\text{OH}^-]}{c} = \frac{4.5 \times 10^{-4}}{0.01} = 4.5\%$$

## (2) 弱碱强酸盐

$\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$  是个弱碱强酸盐,  $\text{Cl}^-$  不与  $\text{H}^+$  结合, 而  $\text{NH}_4^+$  却部分地可与水中的  $\text{OH}^-$  结合生成  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 即



$\text{OH}^-$  浓度减小, 使水的电离平衡向水的电离方向移动。结果溶液中的  $\text{H}^+$  离子浓度增大, 使溶液呈酸性。 $\text{NH}_4^+$  水解的总反应是



同上一小节一样, 可求得:

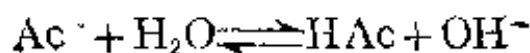
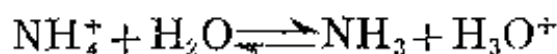
$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \quad (10-18)$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_h \cdot c} \quad (10-19)$$

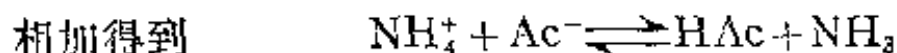
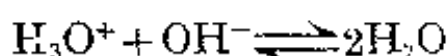
$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot c}} \quad (10-20)$$

## (3) 弱酸弱碱盐

以  $\text{NH}_4\text{Ac}$  为例, 它的两种离子同时发生水解:



由于  $K_a$  和  $K_b$  几乎相等, 所以两种离子的水解程度也几乎相等。水解产生的  $H_3O^+$  和  $OH^-$  因超过水的离子积。立刻化合成水, 结果溶液在水解过程中始终保持中性。故水解可看成由下面三个反应组成:



同理得:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \quad (10-21)$$

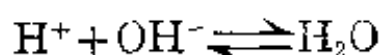
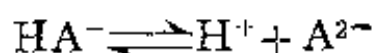
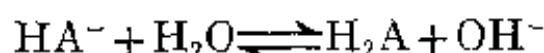
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}} \quad (10-22)$$

由 10-22 式可以看到, 这一类盐的溶液的 pH 值将与盐的浓度无关。

$$h \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}} \quad (10-23)$$

#### (4) 多元弱酸的酸式盐的水解

酸式盐常见的有  $NaHCO_3$ 、 $NaHS$ 、 $Na_2HPO_4$ 、 $NaH_2PO_4$  等, 它们的溶液中有三种平衡:



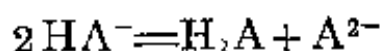
它们的平衡常数为

$$K_{b, HA^-} = \frac{a_{OH^-} \cdot a_{H_2A}}{a_{HA^-}}$$

$$K_{a, H_2A} = \frac{a_{A^{2-}} \cdot a_{H^+}}{a_{HA^-}}$$

$$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$$

上述三个方程式相加, 即得.



即为  $HA^-$  的水解方程式, 其中  $[H_2A] \simeq [A^{2-}]$ 。

$$\begin{aligned} K_{1,H_2A} \cdot K_{2,H_2A} &= \frac{a_{H^+} \cdot a_{HA^-}}{a_{H_2A}} \cdot \frac{a_{H^+} a_{A^{2-}}}{a_{HA^-}} \\ &= \frac{a_{H^+}^2 \cdot a_{A^{2-}}}{a_{H_2A}} \\ &\simeq \frac{[H^+]^2 [A^{2-}]}{[H_2A]} \\ &\simeq [H^+]^2 \end{aligned}$$

由此得酸式盐水解时

$$[H^+] \simeq \sqrt{K_1 \cdot K_2} \quad (10-24)$$

例 2 计算  $0.040 M Na_2HPO_4$  溶液的 pH 值( $25^\circ C$ )。

解:

$$\begin{aligned} [H^+] &= \sqrt{K_{H_2PO_4^-} \cdot K_{HPO_4^{2-}}} \\ &= \sqrt{6.23 \times 10^{-8} \times 3.6 \times 10^{-13}} \\ &= 1.5 \times 10^{-10} M \\ pH &= -\lg[H^+] \\ &= -\lg 1.5 \times 10^{-10} \\ &= 9.8 \end{aligned}$$

### 3-2 影响水解的因素

影响水解的因素可以分为两类, 一是内因, 二是外因。在这里所谓内因就是指发生水解的离子本身的特性。这种特性就是指它有与水中的  $H^+$  或  $OH^-$  离子结合的能力大小。结合能力越大, 离子水解的倾向也越大。这种倾向的大小可用水解常数  $K_h$  或电离常数  $K_a$ 、 $K_b$  来量度。影响水解的外因是指盐的浓度、温度和溶液

的酸度。

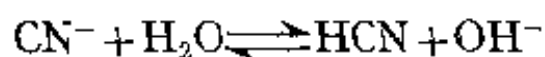
下面我们从公式(10-16)和(10-17)来讨论影响水解的外因:

(1) 盐浓度对水解的影响 在(10-17)式中, 温度一定时水的离子积  $K_w$  和弱酸的电离常数  $K_a$  均是常数, 故盐的水解度  $h$  与盐的浓度  $c$  的平方根成反比。换句话说, 盐的浓度越小它的水解度越大。

另外, 从(10-16)式可以看出, 盐的浓度  $c$  减小时, 以  $[\text{OH}^-]$  浓度表示盐的水解量是减小的。初看起来, 好象是矛盾的。其实并不矛盾。因为盐的水解量和盐的水解度是两个不同的概念。前者代表盐水解的绝对量, 后者代表盐水解的相对量。二者的关系是  $x = hc$ 。当  $c$  减小的影响超过了  $h$  增大的影响时, 结果水解量 ( $x$ ) 仍然是减小的, 强碱弱酸盐和强酸弱碱盐的水解正是这样的情况。

(2) 温度对水解的影响 因为盐的水解是酸碱中和的逆反应, 前面已经谈到酸碱中和是放热反应, 所以盐的水解是吸热反应。升高温度, 平衡会向吸热方向即向水解度增大的方向移动。许多金属的盐类, 如铁盐、钛盐、铝盐等, 它们水解时常常产生沉淀。在分析化学和无机制备中常采用升高温度使水解完全以达到分离和合成的目的。

(3) 酸度对水解的影响 盐类水解既然会使溶液的酸度改变。那么根据平衡移动原理, 便可通过控制酸度来控制水解平衡。例如 KCN 是剧毒物质, 它在水中有明显的水解现象:



生成挥发性的剧毒氢氰酸。所以在配制 KCN 溶液时。为了阻止氢氰酸的生成, 常常先在水中加入适量的碱抑制水解。实验室中许多常用试剂如氯化亚锡、铁、铝、铜、铅等的盐类, 它们都易水解产生沉淀, 所以在配制这些试剂的溶液时, 常用酸溶液而不用

蒸馏水配制,也是应用了加酸抑制水解的原理。

## § 10-4 难溶性强电解质的沉淀-溶解平衡

在科学实验和化工生产中经常要利用沉淀反应来制取难溶化合物,进行离子分离,除去溶液中的杂质以及作重量分析等等。怎样判断沉淀反应是否发生、沉淀能否溶解,如何使沉淀更加完全,如果溶液中有几种离子又如何创造条件使指定的那种离子沉淀等等,都是实际工作中常常遇到的问题。本节对这些问题要做较详细的讨论。

### 4-1 溶度积和溶解度

严格说来,物质的溶解度只有大小之分,没有在水中绝对不溶解的物质。习惯上把溶解度小于  $0.01\text{ g}/100\text{ g}$  水的物质叫做“不溶物”,确切地说应叫做“难溶物”。

$\text{BaSO}_4$  和很多难溶电解质一样,是强电解质。在一定温度下,把难溶的固体  $\text{BaSO}_4$  放到水中去,由于水分子是一个极性分子,有些水分子的正极朝着固体表面上的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子取向,而有些水分子的负极朝着固体表面上的  $\text{Ba}^{2+}$  离子取向。由于水分子同  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的相互作用,减弱了  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子之间的吸引力,因而使得一部分  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子脱离固体  $\text{BaSO}_4$  的表面,成为水合离子进入溶液。这种由于水分子和固体表面的粒子(离子或极性分子)相互作用,使溶质粒子脱离固体表面成为水合离子或分子而进入溶液的过程称为溶解。另一方面,在溶液中出现了水合  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子以后,它们不断地作无规则运动,其中一些水合  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子在运动中相互碰撞重新结合成  $\text{BaSO}_4$  晶体或碰到固体表面,受固体表面的吸引,重新回到固体表面上来。这种处于溶液中的溶质粒子转为固体状态,并从溶液中析出的过程称为沉淀(见图 10-2)。

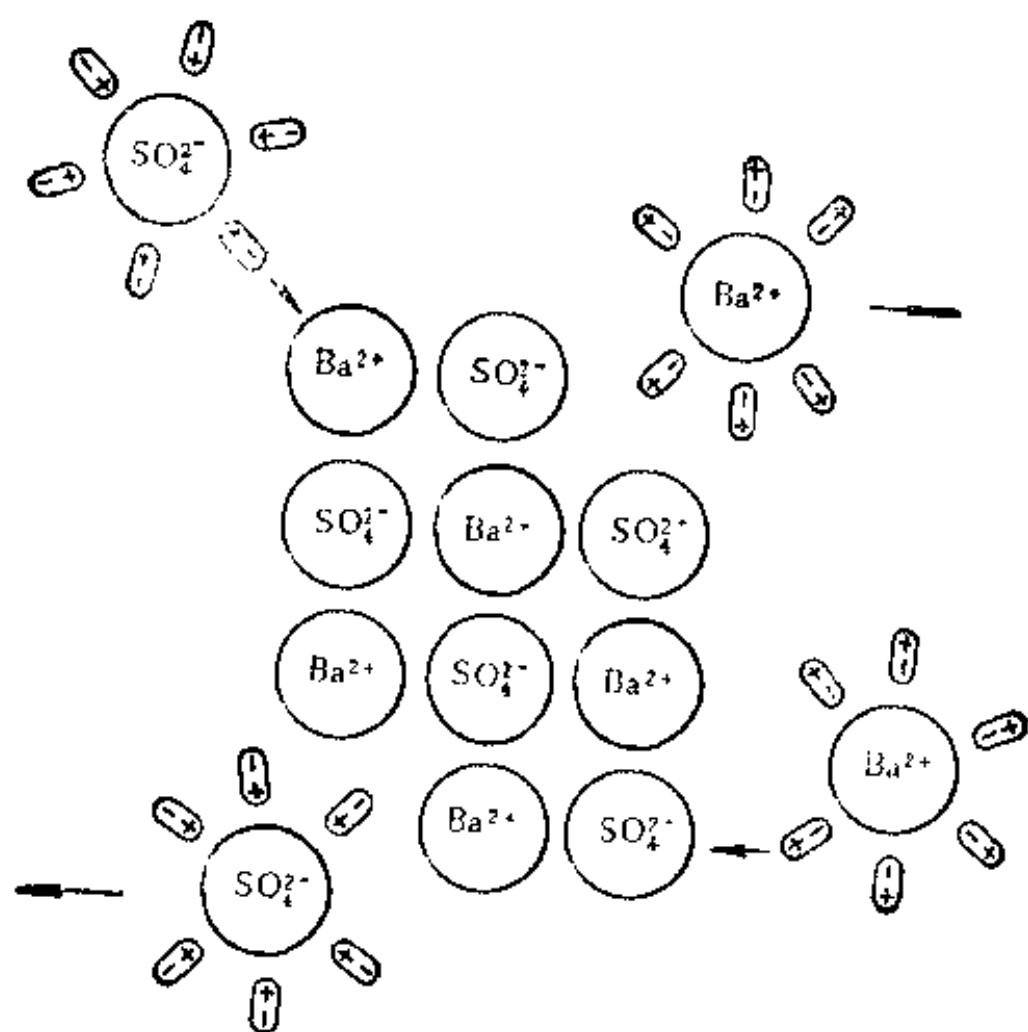


图 10-2  $\text{BaSO}_4$  的溶解和沉淀过程

溶解和沉淀这两个过程是矛盾的两个方面。如果  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子脱离开固体  $\text{BaSO}_4$  表面的趋势占着支配地位。即溶解的速度较大,那么矛盾的主要方面就是溶解过程,这时固体  $\text{BaSO}_4$  溶解,即溶液是未饱和的。相反地,如果溶液中的水合  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子返回固体  $\text{BaSO}_4$  表面的趋势占着支配地位,即沉淀的速度较大,那么矛盾的主要方面就是沉淀过程,这时固体  $\text{BaSO}_4$  沉淀即溶液是过饱和的。如果这两种趋势势均力敌,即溶解的速度和沉淀的速度相等,这时溶解和沉淀这两个相反的过程便达到平衡,即溶液是饱和溶液。平衡建立后,虽然这两个相反的过程还在不断进行,但溶液中离子的浓度(严格讲,应是活度)不再改变。在  $\text{BaSO}_4$  的饱和溶液中存在下列平衡:





按照质量作用定律

$$\frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]} = K$$

在温度一定时,  $K$  为一常数, 固体  $\text{BaSO}_4$  的“浓度”也为一常数, 可并入常数项, 所以

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{sp} \quad (10-25)$$

$K_{sp}$  (有的书上用符号  $L$  代表) 叫做溶度积。溶度积是一种难溶的强电解质固体和它的饱和溶液处在平衡时的平衡常数。

和其他平衡常数(如  $K_c$ 、 $K_b$ 、 $K_h$ )一样。  $K_{sp}$  也随温度而改变, 例如  $\text{BaSO}_4$  的溶度积, 298 K 时  $K_{sp} = 1.08 \times 10^{-10}$ ; 323 K 时  $K_{sp} = 1.98 \times 10^{-10}$ 。可知  $\text{BaSO}_4$  的  $K_{sp}$  随温度的升高而稍增大, 但影响不大。

实验指出, 在一定温度下,  $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{AgCl}$  等难溶强电解质在  $\text{KNO}_3$  溶液中的溶解度比在纯水中为大, 并且  $\text{KNO}_3$  的浓度越大, 难溶强电解质的溶解度和  $K_{sp}$  也变得越大。这是什么原因呢? 仍以  $\text{BaSO}_4$  为例加以说明。

如果在饱和  $\text{BaSO}_4$  溶液中加入  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  就完全电离为  $\text{K}^+$  和  $\text{NO}_3^-$  离子, 结果使溶液中的离子总数目骤增, 由于  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  离子被众多的异号离子 ( $\text{K}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ ) 所包围, 活动性有所降低。运动变得困难。因而  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  有效浓度降低。促使下列平衡:



向右移动, 从而增加了  $\text{BaSO}_4$  的溶解度, 直至达到平衡为止, 这时  $K_{sp}$  值变大了。这种因加入强电解质而使沉淀溶解度增大的效应也叫做盐效应。如果加入的可溶性强电解质的浓度很小, 例如溶液的离子强度值  $< 10^{-3}$ , 则可以不考虑盐效应对难溶性强电解质

$K_{sp}$  值的影响。

对难溶强电解质溶度积的理解和掌握, 对实际工作具有很大的指导意义, 因此有必要以  $BaSO_4$  的溶度积关系式  $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = K_{sp}$  为例作如下的总结, 而且这些结论具有普遍性。

(1) 当  $BaSO_4$  的溶液与固体  $BaSO_4$  接触而达到平衡时, 在  $BaSO_4$  饱和溶液中  $[Ba^{2+}]$  与  $[SO_4^{2-}]$  的乘积。在温度一定时, 是一个常数。不因固体  $BaSO_4$  的量而改变。在纯  $BaSO_4$  的饱和溶液中,  $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}]$ 。

(2) 在溶液中一旦  $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] > K_{sp}$  [例如向  $BaSO_4$  饱和溶液中加入  $BaCl_2$  或  $Na_2SO_4$ ]。这时将析出  $BaSO_4$ , 直到溶液中  $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = K_{sp}$ , 沉淀量才不再增加, 即在新的条件下又达到了新的沉淀-溶解平衡。但这时溶液中  $[Ba^{2+}] \neq [SO_4^{2-}]$  了。 $[Ba^{2+}]$  越大,  $[SO_4^{2-}]$  越小, 反之亦然。

(3) 若溶液中  $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] < K_{sp}$ , 这时如果该溶液与足够量的固体  $BaSO_4$  相接触。则有  $BaSO_4$  溶解进入溶液。同样, 这种溶解作用也是直到溶液中  $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = K_{sp}$  时为止。

(4) 要注意如果一个溶液中  $[Ba^{2+}]$  与  $[SO_4^{2-}]$  的乘积小于  $K_{sp}$ , 而且溶液并未和  $BaSO_4$  固体接触, 那么这个溶液中  $[Ba^{2+}]$  与  $[SO_4^{2-}]$  之间没有什么相互依赖关系, 可以以任何浓度存在, 只要它们的乘积不超过  $K_{sp}$ 。所以这时  $[Ba^{2+}]$  和  $[SO_4^{2-}]$  的乘积不称为溶度积而称离子积。因为它们的乘积不是一个常数。总之,  $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = K_{sp}$  是沉淀-溶解在该温度时达到平衡状态, 即溶液处于饱和状态时,  $[Ba^{2+}]$  与  $[SO_4^{2-}]$  的相互关系。

现在用一般公式来表示溶度积。



上式表示在一定温度下, 难溶电解质  $M_mN_n$  在饱和溶液中的沉淀-溶解平衡。根据质量作用定律, 溶度积在给定温度下可以表示为:

$$K_{sp} = [M^{n+}]^m [N^{m-}]^n \quad (10-26)$$

这里  $m$  和  $n$  分别代表离子  $M^{n+}$  和  $N^{m-}$  的系数 (也就是在 1 摩尔  $M_m N_n$  中  $M^{n+}$  和  $N^{m-}$  的摩尔数)。

例如:  $Mg(OH)_2(固) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$

$$K_{sp} = [Mg^{2+}] [OH^-]^2, \text{ 这里 } m=1, n=2$$



$$K_{sp} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2, \text{ 这里 } m=3, n=2。$$

下面介绍一下溶解度( $S$ , 以  $M$  为单位)和溶度积的定量关系:

(1)  $AB$  型化合物



平衡时:  $[A^+] = [B^-] = s$

$$K_{sp} = [A^+] [B^-] = s^2 \quad (10-27)$$

(2)  $AB_2$  或  $A_2B$  型化合物



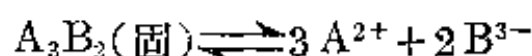
$$K_{sp} = [A^{2+}] [B^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \quad (10-28)$$

(3)  $AB_3$  型化合物



$$K_{sp} = [A^{3+}] [B^-]^3 = 27s^4 \quad (10-29)$$

(4)  $A_3B_2$  型化合物



$$K_{sp} = [A^{2+}]^3 [B^{3-}]^2 = (3s)^3 (2s)^2 = 108s^5 \quad (10-30)$$

例 1 已知  $BaSO_4$  的溶解度为  $0.000242 \text{ g}/100 \text{ g}(298 \text{ K})$ , 求  $BaSO_4$  的溶度积常数。

解: 先把  $BaSO_4$  的溶解度换算成摩尔浓度。因  $BaSO_4$  的饱和溶液是极稀的, 其密度可认为是  $1 \text{ g}/\text{ml}$ 。已知  $BaSO_4$  的分子量为  $233.4$ , 所以  $BaSO_4$  的溶解度可换算为:

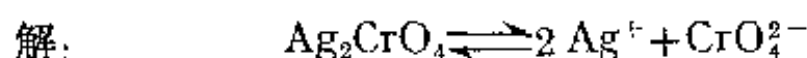
$$0.000242 \times \frac{1000}{100} \times \frac{1}{2 \times 0.4} = 1.04 \times 10^{-5} M$$

因为溶解的  $\text{BaSO}_4$  完全电离,  $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1.04 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 。因  $\mu < 10^{-3}$ , 不必考虑用  $f$  值修正浓度了。

$$\begin{aligned} \text{BaSO}_4(\text{固}) &\rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \\ K_{sp} &= [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (1.04 \times 10^{-5})^2 \\ &= 1.08 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

所以, 298 K 时  $\text{BaSO}_4$  的  $K_{sp} = 1.08 \times 10^{-10}$

例 2 铬酸银  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  在 298 K 时的溶解度为  $1.34 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ , 试计算它的  $K_{sp}$ 。



考虑到银离子浓度是铬酸银的溶解度的两倍, 而铬酸根离子浓度则等于铬酸银的溶解度。因此

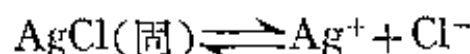
$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= 2 \times 1.3 \times 10^{-4} M \\ [\text{CrO}_4^{2-}] &= 1.3 \times 10^{-4} M \end{aligned}$$

将上面的数据, 代入下式:

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \\ &= (2.6 \times 10^{-4})^2 (1.3 \times 10^{-4}) \\ &= 8.8 \times 10^{-12} \end{aligned}$$

例 3 氯化银的溶解度在 298 K 时为  $1.6 \times 10^{-10}$ , 试计算  $\text{AgCl}$  的溶解度(以  $M$  表示)。

解: 氯化银按照下列方程式溶于水而形成饱和溶液



设  $x$  为  $\text{AgCl}$  的溶解度, 则  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = x$ , 代入下式:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] &= K_{sp} = 1.6 \times 10^{-10} \\ x^2 &= 1.6 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

所以氯化银的溶解度  $x = \sqrt{1.6 \times 10^{-10}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  (即  $M$ )

溶度积常数数值可用来估计和比较难溶电解质的溶解度大小。相同类型的难溶电解质(例如同是 AB 型或 AB<sub>2</sub> 型)相比,溶度积越小的,溶解度(以摩尔浓度表示)也越小。但是不同类型的难溶电解质则不能这样比较。例如属于同一类型(AB 型)的 CaSO<sub>4</sub> 的溶度积 ( $K_{sp}=2.45 \times 10^{-5}$ ) 比 BaSO<sub>4</sub> 的溶度积 ( $K_{sp}=1.08 \times 10^{-10}$ ) 大, 则 CaSO<sub>4</sub> 溶解度 ( $4.95 \times 10^{-3}$  mol/l) 也比 BaSO<sub>4</sub> 的溶解度 ( $1.04 \times 10^{-5}$  mol/l) 大。虽然不属同一类型的 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 溶度积 ( $K_{sp}=9.0 \times 10^{-12}$ ) 比 BaSO<sub>4</sub> 的溶度积 ( $K_{sp}=1.08 \times 10^{-10}$ ) 小, 但是 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 的溶解度 ( $1.3 \times 10^{-4}$  mol/l) 却比 BaSO<sub>4</sub> 的溶解度 ( $1.04 \times 10^{-5}$  mol/l) 大。这是因为其中有离子浓度的方次关系问

表 10-12 某些难溶性强电解质的  $K_{sp}$  值(298K)

化合物	$K_{sp}$	化合物	$K_{sp}$
AgCl	$1.56 \times 10^{-10}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$1.1 \times 10^{-39}$ (291K)
AgBr	$7.7 \times 10^{-13}$	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$2 \times 10^{-23}$
AgI	$1.5 \times 10^{-16}$	Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	$1.3 \times 10^{-21}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$9.0 \times 10^{-12}$	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	$1.2 \times 10^{-28}$
Ag <sub>2</sub> S	$1.6 \times 10^{-49}$ (291K)	HgS	$4 \times 10^{-53}$ (291K)
BaCO <sub>3</sub>	$8.1 \times 10^{-9}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$1.2 \times 10^{-11}$ (291K)
BaSO <sub>4</sub>	$1.08 \times 10^{-10}$	MnS	$1.4 \times 10^{-15}$ (291K)
BaCrO <sub>4</sub>	$1.6 \times 10^{-10}$ (291K)	PbCO <sub>3</sub>	$3.3 \times 10^{-14}$ (291K)
CaCO <sub>3</sub>	$8.7 \times 10^{-9}$	PbCrO <sub>4</sub>	$1.77 \times 10^{-14}$ (291K)
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2.57 \times 10^{-9}$	PbSO <sub>4</sub>	$1.06 \times 10^{-8}$ (291K)
CaF <sub>2</sub>	$3.4 \times 10^{-11}$ (291K)	PbS	$3.4 \times 10^{-28}$ (291K)
CuS	$8.5 \times 10^{-45}$ (291K)	PbI <sub>2</sub>	$1.39 \times 10^{-8}$
CuBr	$4.15 \times 10^{-8}$ (291K)	ZnS	$1.2 \times 10^{-23}$ (291K)
CuI	$5.06 \times 10^{-12}$ (291K)	Zn(OH) <sub>2</sub>	$1.8 \times 10^{-14}$ (291K)
Fe(OH) <sub>2</sub>	$1.64 \times 10^{-14}$ (291K)		

题。现将一些难溶强电解质的  $K_{sp}$  值(298 K)列于表 10-12 中。

#### 4-2 沉淀·溶解平衡的移动

##### (1) 盐效应

在上一节中已从定性的角度介绍过盐效应,这一节中我们进行一些定量的计算,加深感性和理性认识。

例 1 在一升  $\text{AgBrO}_3$  的饱和溶液中,加入  $0.1 \text{ mol}$   $\text{KNO}_3$ 。计算在加入  $\text{KNO}_3$  前后  $\text{AgBrO}_3$  的溶解度。已知  $K_{sp} = 5.77 \times 10^{-5}$ 。

解: 由于  $\text{Ag}_2\text{BrO}_3$  的溶度积较大,所以在计算时应当考虑活度问题。在加入  $\text{KNO}_3$  前溶液中  $[\text{Ag}^+] = [\text{BrO}_3^-] = 7.6 \times 10^{-3}$ 。

$$\text{则} \quad \mu = 7.6 \times 10^{-3}, f = 0.90$$

$$\text{故} \quad s' = \frac{1}{f} \sqrt{K_{sp}} = \frac{1}{0.90} \times 7.6 \times 10^{-3} = 8.4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

在加入  $\text{KNO}_3$  后

$$\mu = 0.1 + 7.6 \times 10^{-3} \approx 0.11, f = 0.78$$

$$\text{故} \quad s = \frac{1}{0.78} \times 7.6 \times 10^{-3} = 9.7 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

可见在加入  $\text{KNO}_3$  后  $\text{AgBrO}_3$  的溶解度增大了 15%。

例 2 取  $20 \text{ ml}$   $0.02 \text{ M}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液,加入同体积等浓度的  $\text{CaCl}_2$  溶液,有无沉淀生成? 已知  $K_{sp} = 2.45 \times 10^{-5}$  (298 K)。

解: 溶液等体积混合后

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = c_{\text{SO}_4^{2-}} = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$c_{\text{Na}^+} = c_{\text{Cl}^-} = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$$

不考虑  $\mu$  和  $f$  时:

$$c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} = 1 \times 10^{-4} > K_{sp}$$

所以应产生  $\text{CaSO}_4$  沉淀。

考虑  $\mu$  和  $f$  时:

$$\mu = \frac{1}{2} (10^{-2} \times 2^2 + 10^{-2} \times 2^2 + 2 \times 10^{-2} \times 1^2 + 2 \times 10^{-2} \times 1^2) \\ = 0.06$$

查表 10-4 算得:

$$\text{二价离子的 } f = 0.42$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = (0.42 \times 1 \times 10^{-2}) (0.42 \times 1 \times 10^{-2}) \\ = 1.8 \times 10^{-5} < K_{sp}$$

所以此题条件下不应生成  $\text{CaSO}_4$  沉淀。

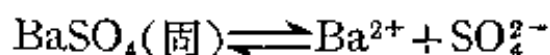
例 3 若用  $0.02 M \text{BaCl}_2$  溶液代替例 2 中的  $\text{CaCl}_2$  溶液, 有否  $\text{BaSO}_4$  沉淀析出?  $K_{sp} = 1.08 \times 10^{-10}$ 。

解: 计算过程完全同上例, 但由于  $K_{sp} \sim 10^{-10}$ , 所以即使考虑了盐效应, 也还是有  $\text{BaSO}_4$  沉淀的析出。

例 2 及例 3 的计算结果表明, 当溶液中离子强度不大或  $K_{sp}$  很小时, 可直接用离子积的大小来判断沉淀之能否生成, 否则要考虑盐效应。

## (2) 同离子效应

前已述及, 在  $\text{BaSO}_4$  的饱和溶液中, 存在着如下的平衡:



当在上述饱和溶液中加入  $\text{BaCl}_2$  时, 由于  $\text{BaCl}_2$  完全电离。溶液中的  $[\text{Ba}^{2+}]$  突然增大, 于是  $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] > K_{sp}$ , 原来的平衡遭到破坏, 平衡向左移动, 结果析出更多的  $\text{BaSO}_4$  沉淀。当溶液中再次达到平衡时, 即  $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{sp}$ , 则沉淀停止析出。这时,  $[\text{Ba}^{2+}]$  大于  $\text{BaSO}_4$  溶解在纯水中的钡离子浓度, 而  $[\text{SO}_4^{2-}]$  则小于  $\text{BaSO}_4$  溶解在纯水中的硫酸根离子浓度。硫酸钡的溶解度可用达到平衡时的  $[\text{SO}_4^{2-}]$  来量度, 因此,  $\text{BaSO}_4$  在  $\text{BaCl}_2$  溶液中的溶解度比在纯水中要小。这种因加入有共同离子的强电解质而使  $\text{BaSO}_4$  溶解度降低的效应, 叫做同离子效应。

由此可见,同离子效应抑制了  $\text{BaSO}_4(\text{固})$  的溶解,因此它使  $\text{BaSO}_4$  溶解度降低。另外,凡是溶液中有同离子效应也就必然有盐效应。这两种效应对于难溶强电解质所产生的效果恰好相反。前者使难溶电解质的溶解度(不是溶度积)降低,后者使溶解度增大,但同离子效应对难溶电解质的溶解度影响远大于盐效应的影响,总的效果是难溶强电解质的溶解度降低。因此为了运算方便,在有同离子效应存在的计算中可以忽略盐效应。对近似计算来讲,它所引起的误差不大,是允许的。

例 4 计算  $\text{BaSO}_4$  在  $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的溶解度,并和它在纯水中的溶解度做比较。

解: 设  $x$  为  $\text{BaSO}_4$  在  $0.10\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的溶解度,那么

$$[\text{Ba}^{2+}] = x, [\text{SO}_4^{2-}] = x + 0.10$$

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}} = 1.08 \times 10^{-10}$$

所以  $x(x + 0.10) = 1.08 \times 10^{-10},$

因为  $K_{\text{sp}}$  数值很小,所以  $x$  比  $0.1\text{ M}$  小得很多,即

$$x + 0.10 \approx 0.10$$

故  $x(0.10) = 1.08 \times 10^{-10}$

$$x = 1.1 \times 10^{-9}$$

所以,  $\text{BaSO}_4$  在  $0.10\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的溶解度为  $1.1 \times 10^{-9}\text{ M}$ , 而在纯水中的溶解度为  $1.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ , 由此可见过量沉淀剂所起的作用。必须指出,在这个体系中也存在着盐效应,但一般忽略不计。

例 5 在  $20\text{ ml}, 0.0020\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  溶液中加入  $20\text{ ml } 0.020\text{ M BaCl}_2$  溶液,判断  $\text{SO}_4^{2-}$  能否沉淀完全?

解: 设未出现沉淀时,  $c_{\text{Ba}^{2+}} = 0.010\text{ M}, c_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.0010\text{ M}$

$$c_{\text{Ba}^{2+}} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} = 1.10^{-5} > K_{\text{sp}}$$



故混合后必生成  $\text{BaSO}_4$  沉淀

设沉淀达平衡时  $[\text{SO}_4^{2-}] = x$ , 则

$$\begin{aligned} [\text{Ba}^{2+}] &= 0.010 - (0.0010 - x) \\ &\simeq 0.0099 \end{aligned}$$

$$0.0099 \cdot x = K_{\text{sp}} = 1.08 \times 10^{-10}$$

$$x = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{0.0099} = 1.1 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$$

留在溶液中的  $[\text{SO}_4^{2-}]$  只有  $1.1 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ , 在分析化学中一般认为, 只要溶液中残留离子的浓度  $< 10^{-5}$  或  $10^{-6} \text{ mol/l}$ , 就是沉淀完全, 所以本题中  $\text{SO}_4^{2-}$  已沉淀完全。

### (3) 酸度的影响

有许多难溶强电解质沉淀的溶解度受到溶液酸度的影响, 以氢氧化物沉淀和硫化物沉淀最为典型。并且对化学中的分离, 提取十分有用。

例 6 计算  $0.010 \text{ mol/l Fe}^{3+}$  开始沉淀和沉淀完全时溶液的 pH 值。  $K_{\text{sp}} = 1.1 \times 10^{-36}$  (291 K)

解: 开始沉淀时所需  $[\text{OH}^-]$  为

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{1.1 \times 10^{-36}}{0.01}} = 4.8 \times 10^{-12}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\lg 4.8 \times 10^{-12}) = 2.7$$

沉淀完全时所需  $[\text{OH}^-]$  为:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{1.1 \times 10^{-36}}{10^{-5}}} = 4.8 \times 10^{-11}$$

$$\text{pH} = 14 - (-\lg 4.8 \times 10^{-11}) = 3.7$$

故一直控制溶液的 pH 值稍大于 3.7 就能使  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀完全。

例 7 在  $0.10 \text{ M ZnCl}_2$  溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体达到饱和。如果加入盐酸, 氢离子浓度控制在什么范围就能使  $\text{ZnS}$  沉淀?

解：这个体系包括两个平衡：



第一个可逆反应的平衡常数为：

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{sp} = 1.2 \times 10^{-23}$$

第二个可逆反应的平衡常数为：

$$[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}] = K_{\text{H}_2\text{S}} \times 0.1 = 6.8 \times 10^{-24}$$

使 ZnS 开始沉淀的最低  $\text{S}^{2-}$  离子浓度可以通过  $[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{sp}$  来计算，将  $[\text{Zn}^{2+}] = 0.10 \text{ M}$  代入上式，

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{1.2 \times 10^{-23}}{0.10} = 1.2 \times 10^{-22} \text{ M}$$

将  $[\text{S}^{2-}]$  代入  $[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 6.8 \times 10^{-24}$ ，可以计算氢离子浓度。

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{1.2 \times 10^{-22}} \approx 0.057$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.057} = 0.24 \text{ M} \quad (\text{ZnS 沉淀的最高 } [\text{H}^+])$$

所以，如果将  $[\text{H}^+]$  控制在小于  $0.24 \text{ M}$  范围内，则有 ZnS 沉淀析出。

例 8 在  $0.30 \text{ M}$  HCl 溶液中含有一定数量的  $\text{Cd}^{2+}$  离子，当通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体达到饱和时， $\text{Cd}^{2+}$  离子是否能沉淀完全？（CdS 的  $K_{sp} = 3.6 \times 10^{-29}$ ）

解：留在溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  离子浓度可以由溶液中  $\text{S}^{2-}$  离子的最后浓度来决定，而  $\text{S}^{2-}$  离子的最后浓度又由  $0.30 \text{ M}$  HCl 溶液中的  $\text{H}^+$  离子浓度来决定。

$$[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}] = (0.30)^2 \times [\text{S}^{2-}] = 6.8 \times 10^{-24}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{(0.30)^2} = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{0.090} = 7.6 \times 10^{-23} \text{ M}$$

将  $[\text{S}^{2-}] = 7.6 \times 10^{-23} \text{ M}$ ，代入下式

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{\text{sp}} = 3.6 \times 10^{-29}$$

$$[\text{Cd}^{2+}](7.6 \times 10^{-23}) = 3.6 \times 10^{-29}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{3.6 \times 10^{-29}}{7.6 \times 10^{-23}} = 4.7 \times 10^{-7} M$$

即在此溶液中  $[\text{Cd}^{2+}]$  最高不超过  $4.7 \times 10^{-7} M$ 。说明  $\text{CdS}$  的沉淀是非常完全的。

#### (4) 分步沉淀

$\text{AgNO}_3$  溶液和含  $\text{I}^-$  离子或  $\text{Cl}^-$  离子的溶液都能产生沉淀。如果一种溶液中同时含有  $\text{I}^-$  和  $\text{Cl}^-$  离子。当慢慢加入  $\text{AgNO}_3$  溶液, 刚开始只生成浅黄色的  $\text{AgI}$  沉淀, 加入到一定量的  $\text{AgNO}_3$  溶液后, 才能出现白色的  $\text{AgCl}$  沉淀。这种先后沉淀的现象, 称为分步沉淀。

为什么先沉淀出  $\text{AgI}$ ? 这必须根据溶度积原理进行一定的计算才能说明。

假定溶液中  $\text{I}^-$  和  $\text{Cl}^-$  离子的浓度都是  $0.010 M$ , 则开始生成  $\text{AgI}$  和  $\text{AgCl}$  沉淀所需要的  $\text{Ag}^+$  离子浓度分别是:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{AgI}} > \frac{K_{\text{sp, AgI}}}{[\text{I}^-]} = \frac{1.5 \times 10^{-16}}{0.010} = 1.5 \times 10^{-14} M$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} > \frac{K_{\text{sp, AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{0.010} = 1.6 \times 10^{-8} M$$

沉淀  $\text{I}^-$  离子所需  $\text{Ag}^+$  离子的浓度显然比沉淀  $\text{Cl}^-$  离子所需的  $\text{Ag}^+$  离子浓度小得多, 所以  $\text{AgI}$  先沉淀。哪一种银盐的离子积先达到溶度积, 哪一种就先沉淀, 即首先生成沉淀的是两种化合物中溶解度较小的哪一种。

那么另一种在什么时候开始沉淀? 这也可以通过计算解决。

用  $\text{AgNO}_3$  沉淀  $\text{I}^-$  离子时, 由于  $\text{AgI}$  沉淀不断析出, 使得溶液中  $\text{I}^-$  离子浓度不断降低。为了继续析出沉淀, 必须不断增加

$\text{Ag}^+$  离子的浓度, 最后达到  $\text{AgCl}$  开始沉淀时所需的  $\text{Ag}^+$  离子浓度, 于是  $\text{AgI}$  和  $\text{AgCl}$  同时沉淀。此时的溶液对于  $\text{AgI}$  和  $\text{AgCl}$  都是饱和溶液。 $\text{I}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Ag}^+$  离子浓度应当同时满足  $\text{AgI}$  和  $\text{AgCl}$  的溶度积:

$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 1.5 \times 10^{-16}, [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.6 \times 10^{-10}$$

因为两种沉淀在一个溶液中, 两式中的  $[\text{Ag}^+]$  应相等, 所以

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{I}^-]} = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{1.5 \times 10^{-16}} = 1.1 \times 10^6$$

因为  $[\text{Cl}^-] = 0.010 M$ , 由此可以求出  $\text{AgCl}$  开始沉淀时  $[\text{I}^-]$  的大小:

$$[\text{I}^-] = \frac{[\text{Cl}^-]}{1.1 \times 10^6} = \frac{0.010}{1.1 \times 10^6} = 9.1 \times 10^{-9}$$

这就是说,  $\text{AgCl}$  开始沉淀时,  $\text{I}^-$  离子早已沉淀完全了。

沉淀顺序并不是固定的, 它与溶液中要沉淀的离子的浓度有关。上例中, 如果  $[\text{Cl}^-] > 1.1 \times 10^6 [\text{I}^-]$  时(实际上达不到), 加入  $\text{AgNO}_3$  溶液首先达到  $\text{AgCl}$  的溶度积。先析出  $\text{AgCl}$  而不是  $\text{AgI}$ , 只有  $\text{Cl}^-$  浓度降到  $[\text{Cl}^-] = 1.1 \times 10^6 [\text{I}^-]$  时,  $\text{AgCl}$  和  $\text{AgI}$  才同时沉淀。

分步沉淀常应用于离子分离。现以  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的分离为例说明如何控制条件。

例 9 如果溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的浓度都为  $0.1 M$ , 使  $\text{Fe}^{3+}$  定量沉淀而不使  $\text{Mg}^{2+}$  沉淀的条件是什么?

解: 因为  $K_{sp, \text{Fe}(\text{OH})_3} = 1.1 \times 10^{-36}$

$$K_{sp, \text{Mg}(\text{OH})_2} = 1.2 \times 10^{-11}$$

所以, 可利用生成难溶氢氧化物将它们很好地分开。

如果不考虑因加入试剂而造成体积的改变。根据溶度积原理使  $\text{Fe}^{3+}$  定量沉淀而不使  $\text{Mg}^{2+}$  沉淀的条件是:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}, \text{Fe}(\text{OH})_3}}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{1.1 \times 10^{-36}}{10^{-6}}}$$

$$= 1.0 \times 10^{-10} M$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}, \text{Mg}(\text{OH})_2}}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.2 \times 10^{-11}}{0.1}}$$

$$= 1.1 \times 10^{-6} M$$

所以, 将  $\text{OH}^-$  离子浓度控制在  $1.0 \times 10^{-10} M - 1.1 \times 10^{-6} M$  即  $\text{pH} \simeq 4-8$  之间就可使  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  分离,  $\text{Fe}^{3+}$  沉淀完全,  $\text{Mg}^{2+}$  不沉淀。

### (5) 沉淀转化

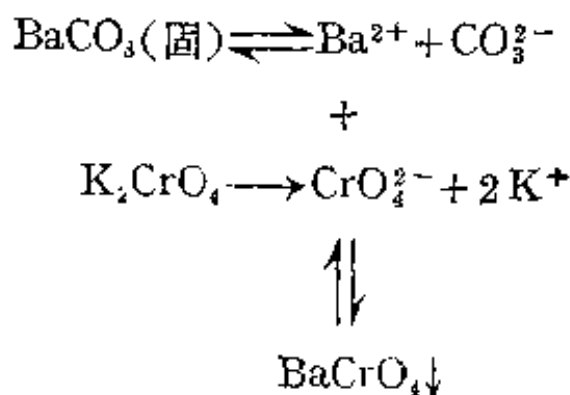
往盛有白色  $\text{BaCO}_3$  粉末的试管中加入淡黄色的  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液搅拌之, 沉降后观察到溶液变成无色, 沉淀变为淡黄色。生成的黄色沉淀为  $\text{BaCrO}_4$ 。这种由一种沉淀转化为另一种沉淀的过程称为沉淀的转化。

已知

$$K_{\text{sp}, \text{BaCrO}_4} = 1.6 \times 10^{-10}$$

$$K_{\text{sp}, \text{BaCO}_3} = 8.1 \times 10^{-9}$$

在  $\text{BaCO}_3$  的饱和溶液中, 加入  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , 由于  $K_{\text{sp}, \text{BaCrO}_4}$  小于  $K_{\text{sp}, \text{BaCO}_3}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$  就生成  $\text{BaCrO}_4$  沉淀, 从而使溶液中  $[\text{Ba}^{2+}]$  降底, 这时对  $\text{BaCO}_3$  沉淀来说溶液是未饱和的,  $\text{BaCO}_3$  就逐渐溶解。只要加入的  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  有足够的量,  $\text{BaCrO}_4$  就不断析出, 直到  $\text{BaCO}_3$  完全转化为  $\text{BaCrO}_4$  为止。此过程可表示如下。



由一个难溶的物质转化为更难溶的物质的转化过程是很容易的。但反过来, 由一种溶解度更小的物质转化为溶解度较大的物质的转化过程就比较困难。

若上两沉淀同时存在, 则

$$\frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{8.1 \times 10^{-9}} = 0.02$$

即  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0.02[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = 50$

由于这两种沉淀的溶度积差得不大, 只要保持溶液中  $c_{\text{CO}_3^{2-}} > 50$  倍  $c_{\text{CrO}_4^{2-}}$  就可以使  $\text{BaCrO}_4$  沉淀反过来转化为  $\text{BaCO}_3$  沉淀。

#### 4-3 沉淀反应的某些应用

提纯无机盐溶液是化工, 冶金和分析化学中的一个突出问题, 它要求在除去杂质离子的过程中不再引入另一些杂质离子。因此巧妙地应用溶度积原理来进行沉淀分离是提纯无机盐的一种重要方法。现着重介绍如下:

(1) 利用控制溶液的 pH 值, 有选择地沉淀析出难溶氢氧化物。

对于任何一种难溶氢氧化物的溶度积表达式可以下式表示

$$K_{sp} = [\text{M}^{n+}][\text{OH}^-]^n$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

解得  $K_{sp} = [\text{M}^{n+}] \left[ \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right]^n$

取对数  $\lg K_{sp} = \lg [\text{M}^{n+}] + n \lg K_w - n \lg [\text{H}^+]$

移项, 并将  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$  代入, 得

$$\text{pH} = \frac{\lg K_{sp} - \lg [\text{M}^{n+}] - n \lg K_w}{n} \quad (10-31)$$

从式中可见，难溶氢氧化物开始沉淀的 pH 值与金属离子在溶液中的起始浓度有关。

根据表 10-13 所列数据，以金属离子浓度为纵坐标。以 pH 值为横坐标，可绘制出上述金属的难溶氢氧化物在不同浓度和 pH 下的沉淀-溶解图(图 10-3)。

表 10-18 一些难溶金属氢氧化物在不同浓度时的沉淀 pH 值

离子	沉淀 pH 值 离子浓度 M	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup> (沉淀完全)	K <sub>sp</sub>
Fe <sup>3+</sup>		2.3	2.7	3.0	3.3	3.7	1.1×10 <sup>-36</sup>
Al <sup>3+</sup>		3.4	3.8	4.1	4.4	4.8	2×10 <sup>-33</sup>
Cr <sup>3+</sup>		4.3	4.6	4.9	5.3	5.6	7×10 <sup>-31</sup>
Cu <sup>2+</sup>		4.9	5.4	5.9	6.4	6.9	5.6×10 <sup>-20</sup>
Ni <sup>2+</sup>		6.8	7.3	7.8	8.3	8.8	4.8×10 <sup>-16</sup>
Fe <sup>2+</sup>		7.6	8.1	8.6	9.1	9.6	1.6×10 <sup>-14</sup>
Mn <sup>2+</sup>		7.8	8.3	8.8	9.3	9.8	4×10 <sup>-14</sup>
Mg <sup>2+</sup>		9.0	9.5	10	10.5	11.0	1.2×10 <sup>-11</sup>

现简要说明图 10-3 的应用。

a) 在图中的每一条线上的任意一点，表示一种难溶金属的氢氧化物在该点所对应的浓度和 pH 值下，沉淀和溶解处于暂时的平衡状态。例如，在 Fe<sup>3+</sup> 线上的任意一点 a([Fe<sup>3+</sup>]=1×10<sup>-4</sup>M, pH=3.3)，表示当 [Fe<sup>3+</sup>]=1×10<sup>-4</sup>M。pH=3.3 时，沉淀-溶解处于平衡状态，即刚达到开始沉淀的条件。

b) 每一条线的右上方区域为沉淀区，表示溶液中 M<sup>n+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 离子不能稳定存在，它们将继续沉淀。直到浓度和 pH 值降到直线上为止。

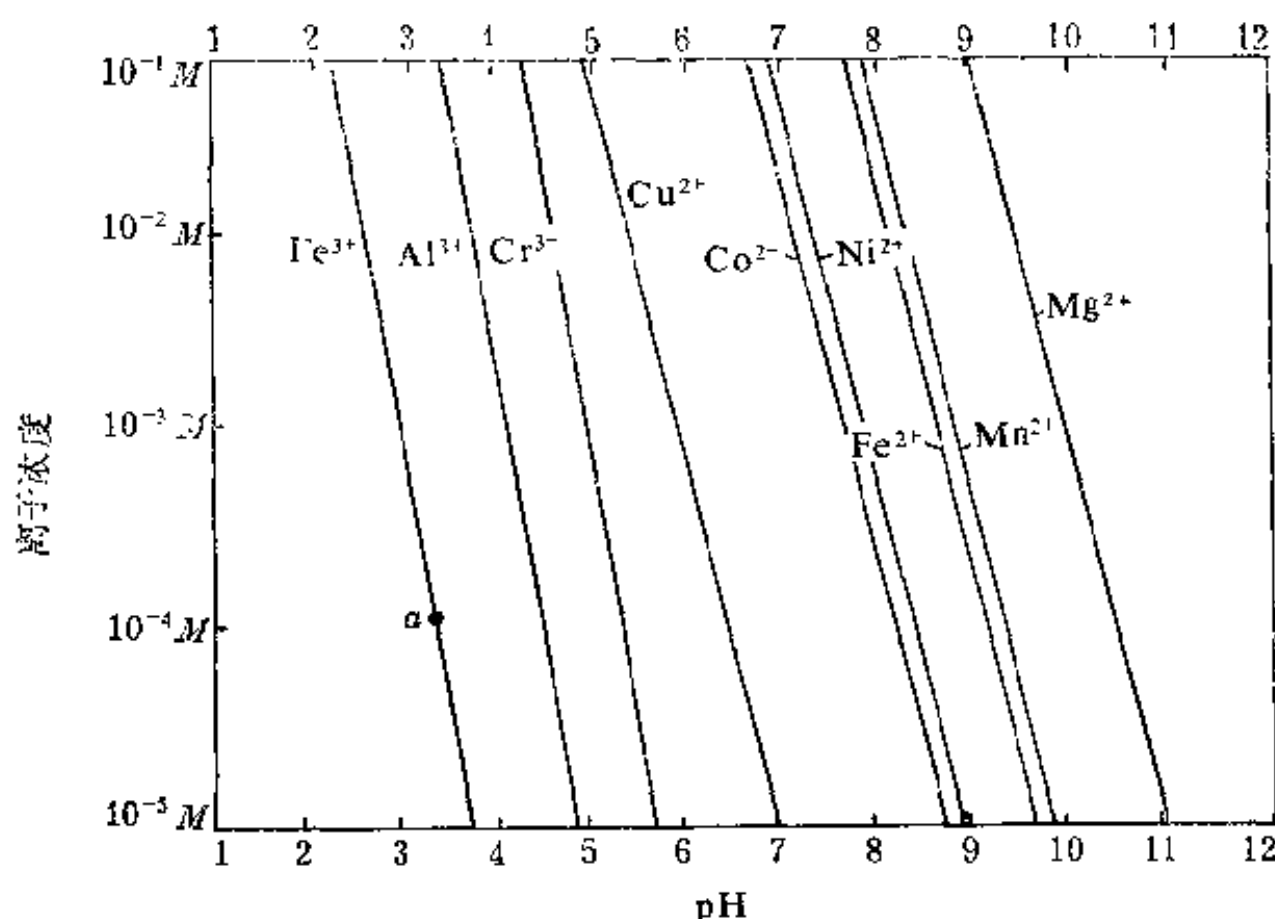


图 10-3 一些难溶金属氢氧化物在不同浓度和 pH 值下的沉淀-溶解图

c) 每一条线的左下方区域为溶解区, 表示氢氧化物固体不能稳定存在, 它将继续溶解, 直到浓度和 pH 升到直线上为止。

d) 从图 10-3 可以估计, 是否可以通过控制 pH 值除去金属离子杂质。例如  $0.1\text{ M Cu}^{2+}$  溶液中含有  $0.01\text{ M Fe}^{3+}$  离子。若将溶液 pH 值调至 3.7, 此时  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-5}\text{ M}$  (沉淀完全), 从图中看出, 此时  $0.1\text{ M Cu}^{2+}$  离子尚未开始沉淀。又如  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$ , 由于两条直线十分接近, 不能利用控制 pH 进行分离。

必须指出, 表 10-13 所列数值是理论计算值, 而实际生产中使用的溶液往往是相当浓的, 情况要复杂得多。因此开始沉淀和完全沉淀的 pH 值和理论值是有出入的。控制条件必须通过实践来解决。但是这种理论计算值还是有一定参考价值的。人们往往参考这个表来控制 pH 值使杂质以氢氧化物的形式沉淀, 再过滤除



去之。

例 1 现以在含有  $\text{Ni}^{2+}$  离子的硫酸溶液中用碳酸钙调 pH 除铁为例,说明调 pH 除杂质的一般方法。

如果在  $\text{Ni}^{2+}$  离子的硫酸溶液中含有杂质  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$ 。从图 10-3 可以看出,  $\text{Fe}^{3+}$  线在  $\text{Ni}^{2+}$  线的左下方,即  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的溶解区域内,在  $\text{pH} = 3.7$  ( $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-5} M$ ) 至  $6.8$  ( $[\text{Ni}^{2+}] = 0.1 M$ ) 范围内。所以当  $\text{Fe}^{3+}$  离子沉淀完全时,  $\text{Ni}^{2+}$  离子仍留在溶液中。但  $\text{Fe}^{2+}$  线在  $\text{Ni}^{2+}$  线的右上方,属于  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的沉淀区域内,  $\text{Ni}^{2+}$  离子将比  $\text{Fe}^{2+}$  先形成  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  而析出。所以要把  $\text{Fe}^{2+}$  首先氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ 。然后控制  $\text{pH} = 4$  左右可以从含镍溶液中除铁。

生产上常用碳酸钙悬浮液调 pH 值为 3.5—4 之间以除  $\text{Fe}^{3+}$ , 用  $\text{CaCO}_3$  是不是会引进大量的钙离子杂质? 硫酸钙是难溶盐, 它的溶度积为  $2.45 \times 10^{-5}$ , 用碳酸钙悬浮液调 pH 值的过程中, 有下列反应发生:



由于硫酸钙从溶液中沉淀出来, 只有少量钙离子  $\text{Ca}^{2+}$  仍留在溶液中。将溶液蒸发浓缩至一定浓度, 当  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  结晶析出时,  $\text{Ca}^{2+}$  离子留在母液中, 对产品的质量没有什么影响。

用碳酸钙调 pH 有两个好处: 一是碳酸钙价廉易得; 二是硫酸钙沉淀颗粒大。与  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  一起沉淀出来, 使  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  容易过滤。

通过以上实例, 我们对调 pH 值除杂问题可以得出如下的一般参考原则:

(a) 根据杂质的金属氢氧化物完全沉淀的 pH 值和产品的金属氢氧化物开始沉淀的 pH 值来判断把 pH 值调到什么范围为宜。

(b) 调 pH 值所用的试剂一般是纯净的氨水、氧化物或碳酸盐, 但以不引入大量杂质而影响产品质量为前提, 并且要注意选用

价廉易得的试剂。

(c) 调 pH 值所用的试剂不能与产品发生化学反应。利用以上参考原则, 可以处理某些个别的除杂问题。

(2) 除了根据氢氧化物的  $K_{sp}$  不同, 调节 pH 值来控制  $OH^-$  离子浓度, 生成难溶金属氢氧化物沉淀除杂外, 也常常根据某些难溶金属硫化物的  $K_{sp}$ 。利用调节 pH 值来控制溶液中的  $S^{2-}$  浓度, 生成难溶硫化物沉淀进行除杂。

例 2 利用硫化物沉淀从锰矿物(软锰矿  $MnO_2$ )制品中除杂。从  $MnO_2$  制得的  $MnCl_2$  和  $MnSO_4$  溶液中常含有  $Cu^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  等杂质离子, 怎样利用硫化物法除去这些杂质呢? 在这里应用的是难溶硫化物之间的转化关系。已知一些硫化物的  $K_{sp}$  为:

MnS	PbS	CdS	CuS
-----	-----	-----	-----

$K_{sp}$	$1.4 \times 10^{-15}$	$3.4 \times 10^{-28}$	$3.6 \times 10^{-29}$	$8.5 \times 10^{-46}$	(291 K)
----------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	---------

从上述数据可知 MnS 沉淀在  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  存在下可转化成 PbS、CdS、CuS 沉淀, 所以可采用添加 MnS 的办法来除去溶液中的  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  杂质, MnS 的溶解并不给溶液添加新的杂质。过滤去 CdS、CuS、PbS 和过量的 MnS 沉淀后, 蒸发、结晶即得纯净的  $MnCl_2$  或  $MnSO_4$  结晶。

综上所述, 沉淀和溶解是对立的矛盾, “矛盾的双方, 依据一定的条件, 各向其相反的方面转化”。所以沉淀-溶解平衡是暂时的、有条件的, 只要条件改变, 沉淀和溶解这对矛盾就能互相转化。如果离子积大于  $K_{sp}$ , 就会发生沉淀反应, 如果离子积小于  $K_{sp}$ , 沉淀就会溶解。对离子浓度相同的同类型的难溶物来说  $K_{sp}$  小的先沉淀,  $K_{sp}$  大的后沉淀。 $K_{sp}$  大的难溶物一般说来容易转化为  $K_{sp}$  小的难溶物。利用  $K_{sp}$  可以帮助我们实现沉淀的生成和溶解, 判断沉淀的完全程度以及通过选择性沉淀来进行分离。

在这一章里, 我们介绍了活度、活度系数和离子强度的概念和

应用,但并不是在任何场合下都必须使用活度系数来修正浓度项,要看是作粗略计算,还是作较精确的计算来决定。如果在解比较单纯的弱电解质和难溶性强电解质一类问题时,则可以不使用活度而用浓度。

本章内容也还述及到了三方面的平衡关系:(a) 电离平衡,(b) 水解平衡,(c) 沉淀-溶解平衡,这三种平衡在某种情况下是同时存在并互相制约在一起的,但我们可以简化处理,抓住主要的平衡关系来解题。在以后的章节中,我们还会碰到溶液中存在的其它平衡,如氧化-还原平衡和络合平衡等。

## 习 题

1. 把下列氢离子浓度换算成 pH 值:

(a)  $3.2 \times 10^{-5}$  (b)  $2.0 \times 10^{-6}$

(c)  $6.7 \times 10^{-9}$  (d)  $4.0 \times 10^{-12}$

2. 把下列 pH 值换算成氢离子浓度:

(a) 0.24 (b) 4.6

(c) 7.5 (d) 10.2

3. 求 298 K 时纯水的 pH 值。

4. 计算 0.10 M 氯代乙酸  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  水溶液的 pH 值。已知其  $K_a = 1.4 \times 10^{-3}$ 。

5. 已知 298 K 时某一元弱酸的 0.010 M 水溶液的 pH 值为 4.0, 求:

(a)  $K_a$  (b)  $\alpha$ ,

(c) 稀释一倍后的  $K_a$ ,  $\alpha$  及 pH 值,

(d) 与 0.010 M NaOH 溶液等体积混合后所得混合溶液的 pH 值。

6. 已知  $\text{H}_2\text{CO}_3$  饱和溶液的浓度为 0.034 M (室温下), 求此溶液的 pH 值, 及  $\text{CO}_3^{2-}$  的浓度。假定  $\text{CO}_2$  在 0.010 M HCl 溶液中的溶解度近似于纯水中的溶解度, 计算此时  $\text{H}_2\text{CO}_3$  溶液的  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度降低了多少倍?

7. 计算 0.01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中离子的组成。已知  $K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$  (298

K)。

8. 将 40 ml 0.20 M HCl 溶液同 50 ml 0.30 M 氨水混合, 计算溶液的 pH 值。

9. 计算下列各缓冲溶液的有效 pH 范围

(a)  $\text{HCO}_3^-$ — $\text{CO}_3^{2-}$  (b)  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ — $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

(c)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ — $\text{HPO}_4^{2-}$  (d)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ — $\text{PO}_4^{3-}$

(e)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ — $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

10. 在 10 ml 0.3 M  $\text{NaHCO}_3$  溶液中, 需要加入多少毫升 0.2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  才能使溶液的  $\text{pH}=10.0$ ?

11. 计算 291 K 时 0.10 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液和 0.010 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液的 pH 值和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的水解度。比较其结果。已知 291 K 时  $K_{\text{NH}_3}=1.75 \times 10^{-5}$ 。

12. 计算 298 K 时 0.060 M  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液的 pH 值和水解度。

13. 计算 0.050 M  $\text{NaHCO}_3$  溶液的 pH 值(298 K)。

14. 已知  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的  $K_{\text{sp}}=1.8 \times 10^{-18}$ 。计算其溶解度(mol/l)。

15. 计算  $\text{Ag}^+$  离子的浓度:

(a)  $\text{AgCl}$  饱和溶液的, (b) 每升中含 0.1 mol  $\text{KNO}_3$  的  $\text{AgCl}$  饱和溶液的, (c) 每升中含  $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{KCl}$  的  $\text{AgCl}$  饱和溶液的。比较三者的计算结果。

16. 通过计算说明在 0.3 M HCl 的条件下通  $\text{H}_2\text{S}$  入盐溶液中, 可将  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  离子进行分组。

17. 在含有  $\text{Cl}^-$  离子和  $\text{CrO}_4^{2-}$  (浓度均为 0.0010 mol/l) 的溶液中, 逐滴加入  $\text{AgNO}_3$  溶液。哪种离子先沉淀? 是否能顺利地分步沉淀? (298 K)

18. 在含 1 mol/l  $\text{Ba}^{2+}$  和 0.01 mol/l  $\text{Ca}^{2+}$  的溶液中加入  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液, 谁先沉淀? 当第二种阳离子开始沉淀时, 第一种阳离子已沉淀了百分之几? 已知  $K_{\text{sp}, \text{BaC}_2\text{O}_4}=2.18 \times 10^{-7}$ ,  $K_{\text{sp}, \text{CaC}_2\text{O}_4}=1.78 \times 10^{-9}$ 。

19. 今有一混合溶液, 其中 HF 的浓度为 0.0010 M,  $\text{HNO}_2$  的浓度为 0.0020 M, 计算

(a) 溶液中各物种的浓度,

(b)  $\alpha_{\text{HF}}$  和  $\alpha_{\text{HNO}_2}$

已知  $K_{\text{HF}}=7.4\times 10^{-4}$ ,  $K_{\text{HNO}_2}=4.5\times 10^{-4}$ 。

20. 计算  $\text{BaCO}_3$  饱和溶液中  $\text{Ba}^{2+}$  离子的浓度, 比较考虑  $\text{BaCO}_3$  同时水解和不考虑  $\text{BaCO}_3$  同时水解的结果, 解题时忽略活度系数。

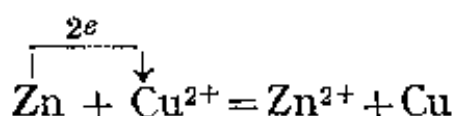
21. 已知  $0.1\text{ mol Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  刚好溶解在起始浓度为  $c$  的盐酸  $1\text{ l}$  中, 计算  $c$  值。  $K_{\text{sp}}=3.0\times 10^{-33}$ 。解题时要考虑多元弱酸的电离平衡。

# 第十一章 氧化还原反应

## § 11-1 基 本 概 念

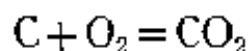
### 1-1 氧化还原反应的特征

化学反应可以分为两大类：一类是参加反应的各种物质在反应前后没有电子的得失，例如酸碱反应，沉淀反应等，另一类是参加反应的各种物质在反应前后有电子的得失，失去电子的过程称为氧化；得到电子的过程称为还原。例如在下列反应中：



Zn 失去电子被氧化， $\text{Cu}^{2+}$  得到电子被还原。在这一类反应中，氧化过程与还原过程同时发生，叫做氧化还原反应。

然而在一些常见的氧化还原反应中，例如：



电子只是在元素的原子之间进行重排，并没有发生电子的得失，因而也就难于判断氧化和还原作用。这样我们必须改用另一种概念来加以判断，这一概念就是氧化数。

氧化数是假设把化合物中成键的电子都归电负性更大的原子，从而求得原子所带的电荷数，此电荷数即为该原子在该化合物中的氧化数。例如在 NaCl 中，氯元素的电负性比钠元素大，因而 Na 的氧化数为 +1，Cl 的氧化数为 -1；又例如在  $\text{NH}_3$  分子中，三对成键的电子却归电负性大些的氮原子所有，则 N 的氧化数为 -3，H 的氧化数为 +1。确定元素原子氧化数的规则有：

(1) 单质的氧化数为零。

(2) 所有元素的原子, 其氧化数的代数和在多原子的分子中等于零; 在多原子的离子中等于离子所带的电荷数。

(3) 氢在化合物中的氧化数一般为+1。但在活泼金属的氢化物(如 NaH、CaH<sub>2</sub> 等)中, 氢的氧化数为-1。

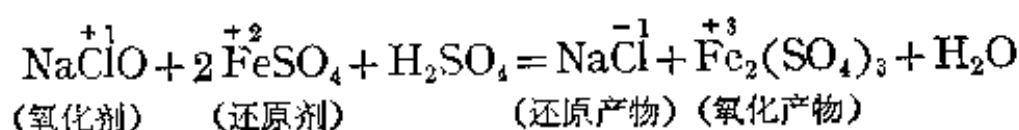
(4) 氧在化合物中的氧化数一般为-2。但在过氧化物(如 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、BaO<sub>2</sub> 等)中, 氧的氧化数为-1; 在超氧化合物(如 KO<sub>2</sub>)中, 氧化数为 $-\frac{1}{2}$ (注意氧化数可以是分数); 在 OF<sub>2</sub> 中, 氧化数为+2。

根据氧化数的概念, 氧化数升高的过程称为氧化, 氧化数降低的过程称为还原。在化学反应过程中, 元素的原子或离子在反应前后氧化数发生了变化的一类反应称为氧化还原反应。例如在  $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$  的反应中, 氯原子的氧化数从+5降低到-1, 这个过程称为还原, 或称氧化数为+5的氯被还原了; 氧原子的氧化数由-2升高到0, 这个过程称为氧化, 或称氧化数为-2的氧被氧化了。这个反应是一个氧化还原反应。

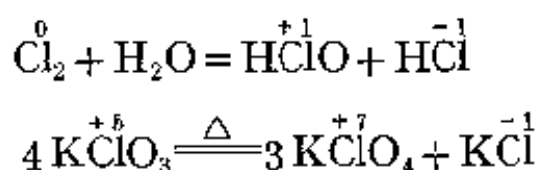
假如氧化数的升高和降低都发生在同一个化合物中, 这种氧化-还原反应就叫做自氧化-还原反应。

## 1-2 氧化剂和还原剂

在氧化还原反应中, 若一种反应物的组成原子或离子的氧化数升高(氧化), 则必有另一种反应物的组成原子或离子的氧化数降低(还原), 氧化数升高的物质叫做还原剂, 还原剂是使另一种物质还原, 本身被氧化, 它的反应产物叫做氧化产物。氧化数降低的物质叫做氧化剂, 氧化剂是使另一种物质氧化, 本身被还原, 它的反应产物叫做还原产物。在下列反应中:

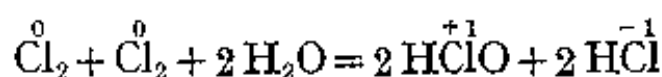


上列反应方程式中，分子式上面的数字，代表各相应原子的氧化数。在这个反应中，次氯酸钠是氧化剂，氯原子的氧化数从+1降低到-1，它本身被还原，使硫酸亚铁氧化。硫酸亚铁是还原剂，铁离子的氧化数从+2升高到+3，它本身被氧化，使次氯酸钠还原。又在这个反应中，硫酸虽然也参加了反应，但没有改变氧化数，通常称硫酸溶液为介质。另外也可能有这种情况，某一种单质或化合物，它既是氧化剂又是还原剂，例如下列两个反应：

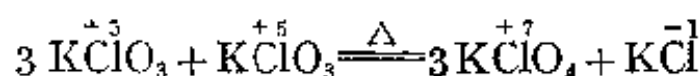


这类氧化-还原反应叫做歧化反应，是自氧化还原反应的一种特殊类型。

在第一个反应中，一半氯是氧化剂，一半氯是还原剂。



在第二个反应中， $\frac{3}{4}$ 的  $\text{KClO}_3$  是还原剂， $\frac{1}{4}$ 的  $\text{KClO}_3$  是氧化剂。



### 1-3 氧化还原电对

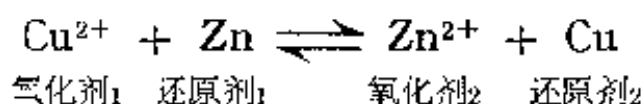
在氧化还原反应中，氧化剂在反应过程中氧化数降低，其产物具有较低的氧化数，具有弱还原性，是一个弱还原剂；还原剂在反应过程中氧化数升高，其产物具有较高的氧化数，具有弱氧化性，是一个弱氧化剂。例如在  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$  的反应过程中，氧化剂  $\text{Cu}^{2+}$  氧化数降低，其产物  $\text{Cu}$  是一个弱还原剂；还原剂  $\text{Zn}$  氧化数升高，其产物  $\text{Zn}^{2+}$  是一个弱氧化剂。这样就构成了如下两个共轭的氧化还原体系或称氧化还原电对：





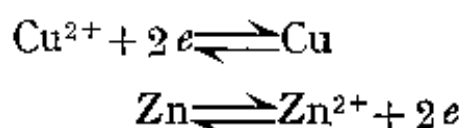
在氧化还原电对中,氧化数高的物质叫氧化型物质,氧化数低的物质叫还原型物质。

氧化还原反应是两个(或两个以上)氧化还原电对共同作用的结果,例如:

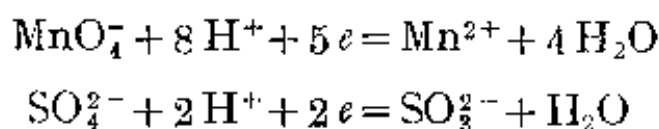


氧化还原电对在反应过程中,如果氧化剂降低氧化数的趋势越强,它的氧化能力越强,则其共轭还原剂升高氧化数的趋势就越弱,还原能力越弱。同理,还原剂的还原能力越强,则其共轭氧化剂的氧化能力越弱。例如在  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  电对中,  $\text{MnO}_4^-$  氧化能力强,是一个强氧化剂,其共轭还原剂  $\text{Mn}^{2+}$  的还原能力弱,是一个弱还原剂。在  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  电对中,  $\text{Sn}^{2+}$  是一个强还原剂,  $\text{Sn}^{4+}$  则是一个弱氧化剂。在氧化还原反应过程中,反应一般按较强的氧化剂和较强的还原剂相互作用的方向进行。

氧化剂和它的共轭还原剂或还原剂和它的共轭氧化剂之间的关系,可用氧化还原半反应式来表示。例如  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  和  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  两电对的半反应式分别为:

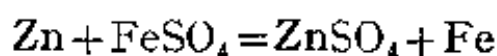


又例如  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$  两电对在酸性介质中的半反应式分别为:



#### 1-4 氧化还原克当量

在氧化-还原反应中,氧化剂或还原剂获得或给出 1 mol 电子所需的质量(g)叫做氧化还原克当量。例如:



在这个反应中, Zn 是还原剂, 它的氧化数从 0 升高到 +2, 意味着 1 mol Zn 原子在这个反应中能给出 2 mol 电子, 则与给出 1 mol 电子所相当的锌的质量(g), 称为锌的克当量; FeSO<sub>4</sub> 通常作为还原剂, 但这个反应中, FeSO<sub>4</sub> 是氧化剂, 铁离子的氧化数从 +2 降到 0, 意味着 1 mol FeSO<sub>4</sub> 在这个反应中能获得 2 mol 电子, 与获得 1 mol 电子所相当的 FeSO<sub>4</sub> 的质量(g), 称为硫酸亚铁的克当量。

$$\begin{aligned}\text{Zn 的克当量} &= \frac{1 \text{ mol 锌的质量(g)}}{2} \\ &= \frac{65.38 \text{ g}}{2} = 32.69 \text{ g}\end{aligned}$$

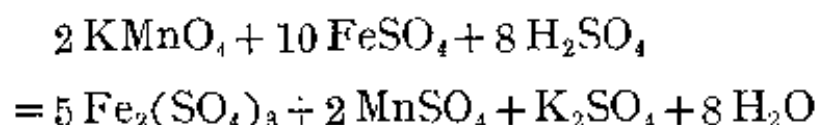
$$\begin{aligned}\text{FeSO}_4 \text{ 的克当量} &= \frac{1 \text{ mol FeSO}_4 \text{ 的质量(g)}}{2} \\ &= \frac{151.9 \text{ g}}{2} = 75.95 \text{ g}\end{aligned}$$

由此可见, 1 mol 氧化剂或还原剂的质量(克)被氧化数升高或降低值去除, 所得的商数即为氧化剂或还原剂的克当量。

$$\text{氧化剂的克当量} = \frac{1 \text{ mol 氧化剂的质量(克)}}{\text{氧化剂在反应中氧化数的降低值}}$$

$$\text{还原剂的克当量} = \frac{1 \text{ mol 还原剂的质量(g)}}{\text{还原剂在反应中氧化数的升高值}}$$

应该注意, 确定一种物质的氧化还原克当量, 只有当物质参加氧化还原反应时才有意义, 因为在不同的反应中, 同一化合物的氧化还原克当量是可以不同的。例如, 在上述反应中 FeSO<sub>4</sub> 的克当量为 75.95 克, 但在酸性溶液中, FeSO<sub>4</sub> 与 KMnO<sub>4</sub> 反应:



FeSO<sub>4</sub> 是还原剂, 它的氧化数从 +2 升到 +3, 意味着 1 mol FeSO<sub>4</sub>

给出 1 mol 电子, 所以

$$\begin{aligned}\text{FeSO}_4 \text{ 的克当量} &= \frac{1 \text{ mol FeSO}_4 \text{ 的质量(g)}}{1} \\ &= \frac{151.9 \text{ g}}{1} = 151.9 \text{ g}\end{aligned}$$

反应中  $\text{KMnO}_4$  被还原为  $\text{Mn}^{2+}$ , 氧化数从 +7 降到 +2, 1 mol  $\text{KMnO}_4$  得到 5 mol 电子, 所以,

$$\begin{aligned}\text{KMnO}_4 \text{ 的克当量} &= \frac{1 \text{ mol KMnO}_4 \text{ 的质量(g)}}{5} \\ &= \frac{158.04 \text{ g}}{5} = 31.61 \text{ g}\end{aligned}$$

在中性或碱性溶液中  $\text{KMnO}_4$  被还原为  $\text{MnO}_2$ , 氧化数从 +7 降到 +4, 意味着 1 mol  $\text{KMnO}_4$  仅得到 3 mol 电子, 所以,

$$\begin{aligned}\text{KMnO}_4 \text{ 的克当量} &= \frac{1 \text{ mol KMnO}_4 \text{ 的质量(g)}}{3} \\ &= \frac{158.04 \text{ g}}{3} = 52.68 \text{ g}\end{aligned}$$

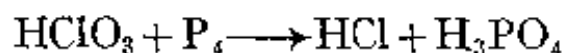
上述例子说明某一化合物的氧化还原克当量要根据具体反应来计算。

## § 11-2 氧化还原反应方程式的配平

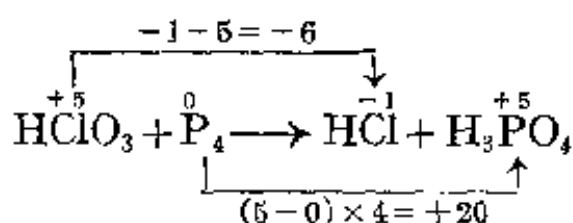
### 2-1 氧化数法

用此法配平氧化还原反应方程式的具体步骤是:

(1) 写出基本反应式, 如氯酸与磷作用生成氯化氢和磷酸:



(2) 找出氧化剂中原子氧化数降低的数值和还原剂中原子氧化数升高的数值。

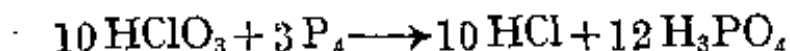


由上式可见,氯原子的氧化数由+5变为-1,它降低的值为6,因此它是氧化剂。磷原子的氧化数由0变为+5,它升高的值为5,因此它是还原剂。

(3) 按照最小公倍数的原则对各氧化数的变化值乘以相应的系数10和3,使氧化数降低值和升高值相等,都是60:

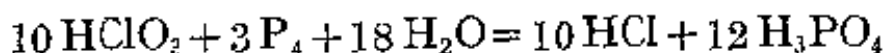


(4) 将找出的系数分别乘在氧化剂和还原剂的分子式前面,并使方程式两边的氯原子和磷原子的数目相等。



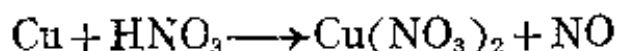
(5) 检查反应方程式两边的氢原子数目,找出参加反应的水分子数。

上列方程式右边的氢原子比左边多,证明有水分子参加了反应,补进足够的水分子来使两边的氢原子数相等:



(6) 如果反应方程式两边的氧原子数相等,即证明反应方程式已配平。上列方程式两边的氧原子都是48个,所以方程式已配平。

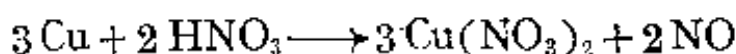
例 1 配平下列反应式



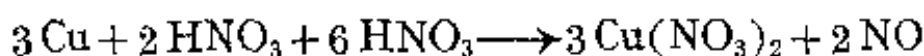
在这个反应中,一部分 $\text{HNO}_3$ 作为氧化剂,另一部分 $\text{HNO}_3$ 作为介质。先把作为氧化剂的 $\text{HNO}_3$ 根据氧化数改变值配平,然后再

根据氮原子数添加  $\text{HNO}_3$  作为介质。

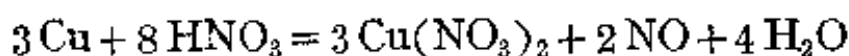
$\text{HNO}_3$  作为氧化剂配平得到:



检查两边的氮原子数应添加 6 个  $\text{HNO}_3$  分子。



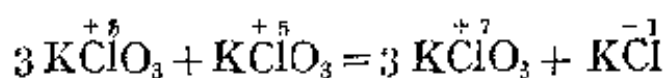
反应式左边多 8 个氢原子, 右边应添加 4 个水分子, 并将  $\text{HNO}_3$  合并:



例 2 配平下列反应式



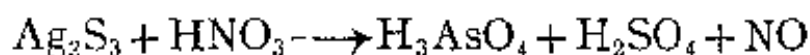
这是一个歧化反应, 为了配平方便, 可以把一部分  $\text{KClO}_3$  作为氧化剂, 另一部分  $\text{KClO}_3$  作为还原剂, 然后按氧化数法进行配平得到下列配平了的反应方程式:



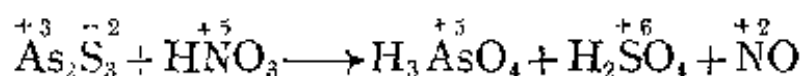
合并得:



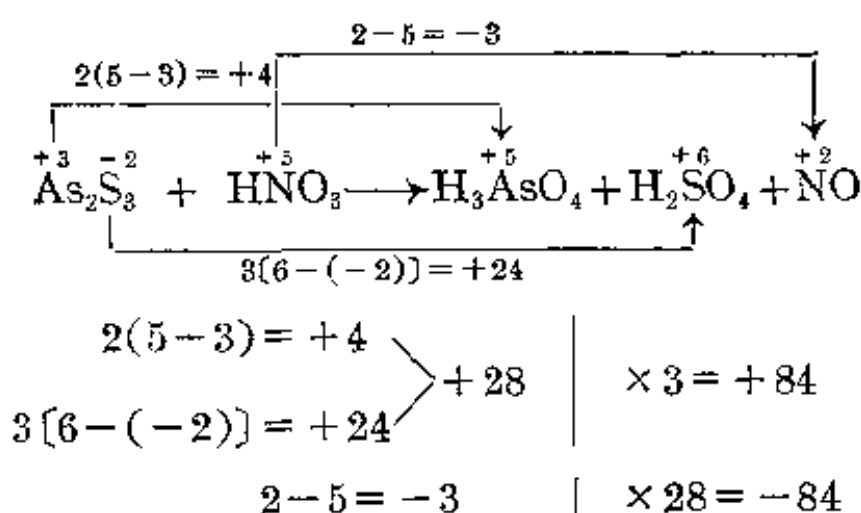
例 3 配平下列反应式



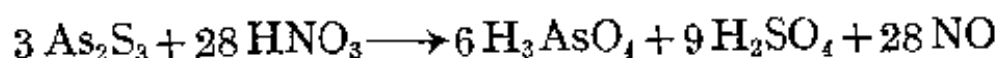
先注出有关原子的氧化数:



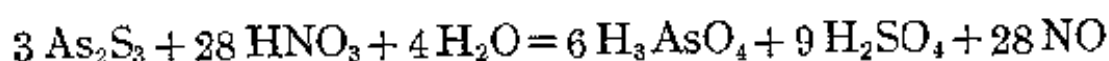
这个例子是一个较复杂的情况, 反应中有两种原子被氧化: 砷原子的氧化数由 +3 变到 +5, 硫原子的氧化数由 -2 变到 +6; 氮原子的氧化数由 +5 变到 +2。计算氧化数的改变并找出基本系数:



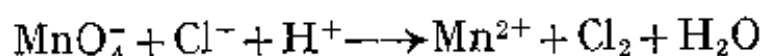
所以  $\text{As}_2\text{S}_3$  的系数是 3, 而  $\text{HNO}_3$  的系数是 28, 这样也就可以确定  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NO}$  的系数了。



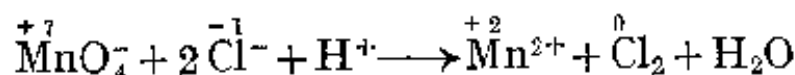
检查两边的氢原子数, 方程式的左边还应该添加 4 个水分子:



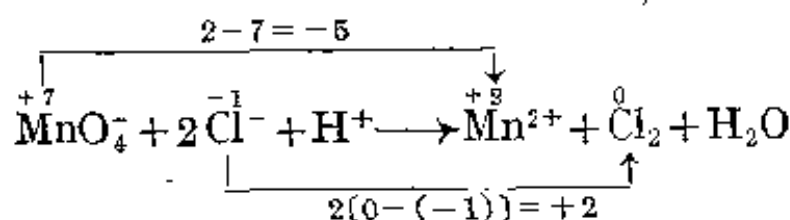
例 4 配平下列离子反应式:



先使两边的氯原子相等并注明氧化数

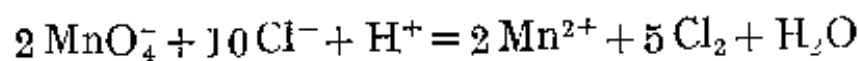


锰的氧化数由 +7 变到 +2, 氯的氧化数由 -1 变到 0。



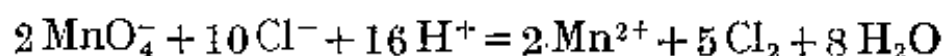
$$2-7=-5 \quad | \quad \times 2 = -10$$

$$0-(-2)=+2 \quad | \quad \times 5 = +10$$



要完成离子反应式的配平, 必须使方程式两边的离子电荷相等。右边的电荷是 +4, 左边的电荷是 -12,  $\text{H}^+$  离子如乘以系数

16, 则两边电荷相等, 即都是 +4。16  $\text{H}^+$  离子可以生成 8 个  $\text{H}_2\text{O}$  分子。写出配平的方程式:



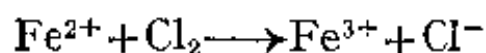
检查两边氧原子的数目都是 8 个, 证明反应式已配平。

## 2-2 离子-电子法

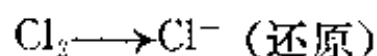
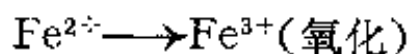
在有些化合物中, 元素原子的氧化数比较难于确定, 它们参加的氧化还原反应, 用氧化数法配平反应式存在一定的困难, 例如  $\text{MnO}_4^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ 。对于这一类的反应, 用离子-电子法来配平比较方便。另外, 在离子之间进行的氧化还原反应, 反应式除用氧化数法来配平外, 也常用离子-电子法。

离子-电子法配平氧化还原方程式, 是将反应式改写为半反应式, 先将半反应式配平, 然后将这些半反应式加合起来, 消去其中的电子而完成。具体配平步骤如下:

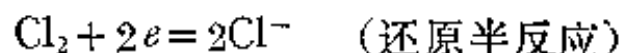
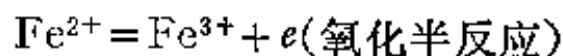
(1) 先将反应物的氧化还原产物, 以离子形式写出, 例如:



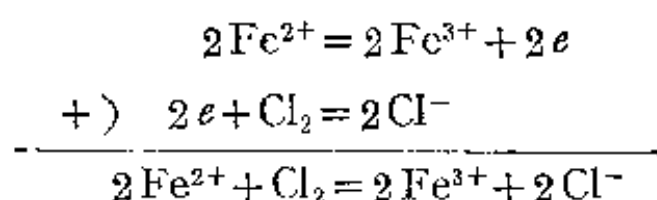
(2) 任何一个氧化-还原反应都是由两个半反应组成的, 因此可以将这个方程式分成两个未配平的半反应式, 一个代表氧化, 另一个代表还原。



(3) 调整计量系数并加一定数目的电子使半反应两端的原子数和电荷数相等:



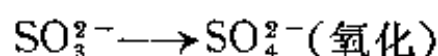
(4) 根据氧化剂获得的电子数和还原剂失去的电子数必须相等的原则, 将两个半反应式加合为一个配平的离子反应式:



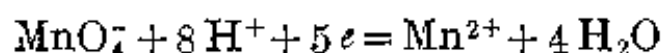
但是,如果在半反应中反应物和产物中的氧原子数不同,可以依照反应是在酸性或碱性介质中进行,而在半反应式中加  $\text{H}^+$  离子或  $\text{OH}^-$  离子,并利用水的电离平衡使两侧的氧原子数和电荷数均相等。下面举例来说明配平方法。

例 5 配平  $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$  (酸性介质)

解: 第一步:



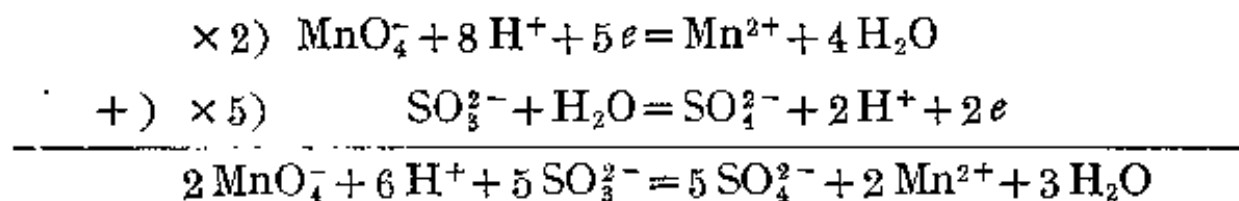
第二步: 由于反应是在酸性介质中进行的, 在第一个半反应式中, 产物的氧原子数比反应物少时, 应在左侧加  $\text{H}^+$  离子使所有的氧原子都化合而成  $\text{H}_2\text{O}$ , 并使氧原子数和电荷数均相等, 即,



在另一个半反应式的左边加水分子使两边的氧原子和电荷均相等, 即

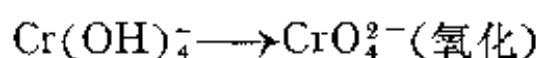


第三步: 根据获得和失去电子数必须相等的原则, 将两边电子消去, 加合而成一个配平了的离子反应式:



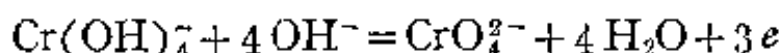
例 6 配平  $\text{ClO}^- + \text{Cr}(\text{OH})_4^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$  (碱性介质)

解: 第一步:





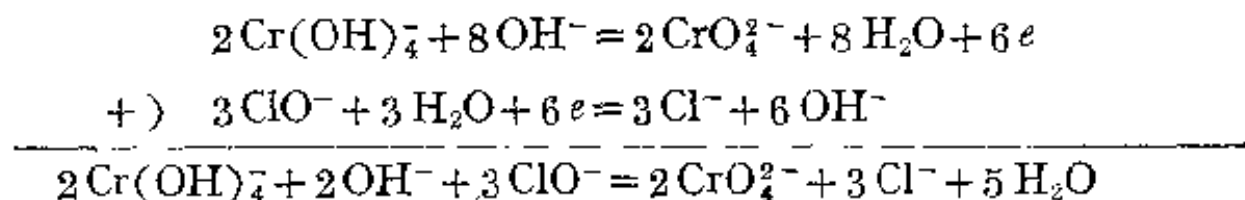
第二步：由于反应是在碱性介质中进行的，虽然在半反应  $\text{Cr}(\text{OH})_4^- \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-}$  中，产物的氧原子数和反应物的氧原子数相等，但由于氢原子数不等，所以应在左边加足够的  $\text{OH}^-$  离子，使右侧生成水分子，并且使两边的电荷数相等：



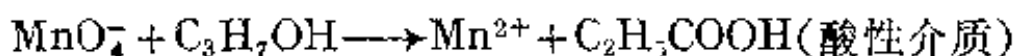
另一个半反应的左边加足够的水分子，使两边的氧原子和电荷数均相等：



第三步：根据得失电子数必须相等的原则，将两边的电子消去加合成一个配平了的离子反应式：



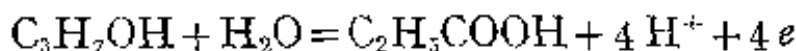
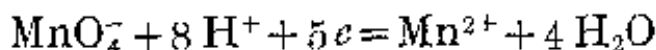
#### 例 7 配平



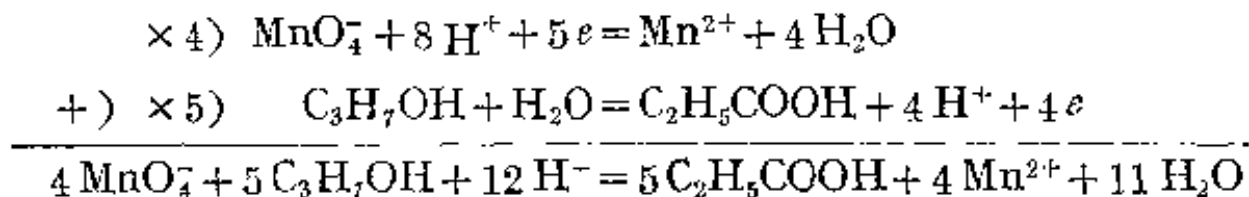
解：第一步：



第二步：由于反应在酸性介质中进行，加  $\text{H}^+$  和  $\text{H}_2\text{O}$  配平半反应式两端原子数，并使两端电荷数相等：



第三步：根据得失电子数必须相等，将两边电子消去，加合成一个已配平的反应式：



综上所述,氧化数法既可配平分子反应式,也可配平离子反应式,是一种常用的配平反应式的方法。离子-电子法除对于用氧化数法难以配平的反应式比较方便之外,还可通过学习离子-电子法,掌握书写半反应式的方法,而半反应式是电极反应的基本反应式。

## § 11-3 电 极 电 势

### 3 1 原电池和电极电势

#### (1) 原电池

在烧杯甲和乙中分别放入  $\text{ZnSO}_4$  和  $\text{CuSO}_4$  溶液,如图 11-1 所示。在盛  $\text{ZnSO}_4$  的烧杯中放入锌片,在盛  $\text{CuSO}_4$  溶液的烧杯中放入 Cu 片,把两个烧杯中的溶液用一个倒置的 U 形管连接起来,管中装满用饱和 KCl 溶液和琼胶作成的冻胶,这种装满冻胶的 U 形管叫做盐桥。这时串联在 Cu 极和 Zn 极之间的检流计的指针立即向一方偏转。这说明导线中有电流通过,同时 Zn 片开始溶解而 Cu 片上有 Cu 沉积上去。

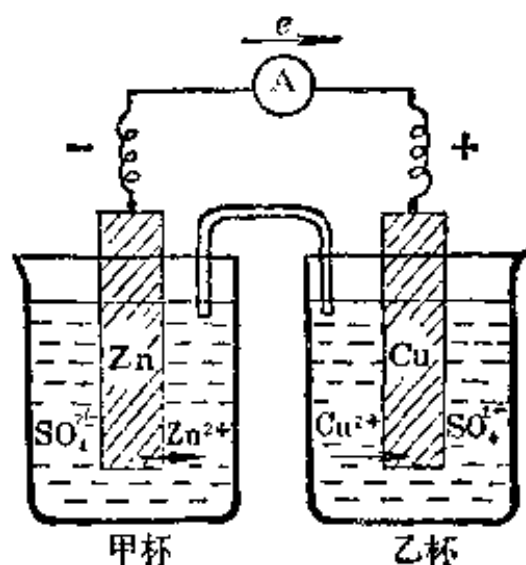
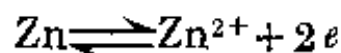
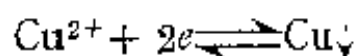


图 11-1 铜锌原电池

上列装置产生电流的原因,是 Zn 失掉两个电子而形成  $\text{Zn}^{2+}$  离子:



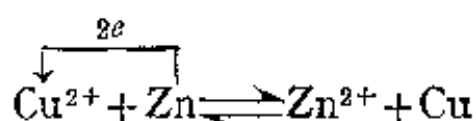
$\text{Zn}^{2+}$  离子进入溶液。Zn 极上的过多的电子经过导线流向 Cu 极,故 Zn 片为负极。在铜极的表面上,溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  离子获得电子后变成金属铜析出:



故铜片为正极。

通过盐桥, 阴离子  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  向锌盐溶液移动; 阳离子  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{K}^+$  向铜盐溶液移动, 使锌盐溶液和铜盐溶液一直保持着电中性, 因此, 锌的溶解和铜的析出得以继续进行, 电流得以继续流通。

在上述装置中化学能转变成了电能, 这种使化学能变为电能的装置叫做原电池。上述由锌极和铜极组成的原电池叫做铜锌原电池。在铜锌原电池中所进行的反应就是  $\text{Zn}$  置换  $\text{Cu}^{2+}$  的化学反应:



不过平时  $\text{Zn}$  置换  $\text{Cu}^{2+}$  的反应是化学能转变为热能, 而在铜锌电池中, 电子作有规则的运动, 电子由锌极通过导线流向铜极, 电流由铜极流向锌极(电流的方向与电子流动方向相反), 此时,  $\text{Zn}$  置换  $\text{Cu}^{2+}$  的反应是化学能转变为电能。

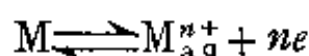
在上述反应中,  $\text{Zn}$  失去电子而使它的氧化数升高的过程, 即氧化, 其中  $\text{Zn}$  是还原剂,  $\text{Cu}^{2+}$  获得电子而使它的氧化数降低的过程, 即还原, 其中  $\text{Cu}^{2+}$  是氧化剂。 $\text{Zn}$  失去电子;  $\text{Cu}^{2+}$  获得电子, 它们是相互依存的,  $\text{Zn}$  失去的电子数和  $\text{Cu}^{2+}$  获得的电子数必然相等, 这些都在铜锌电池中得到充分证明, 由此可知氧化剂和还原剂之间发生电子转移是氧化-还原反应的本质。

## (2) 电极电势

在上述铜锌原电池中, 为什么电子从  $\text{Zn}$  原子转移给  $\text{Cu}^{2+}$  离子而不是从  $\text{Cu}$  原子转移给  $\text{Zn}^{2+}$  离子? 这与金属在溶液中的情况有关。

当把金属  $\text{M}$  棒放入它的盐溶液中时, 一方面金属  $\text{M}$  表面构成晶格的金属离子和极性大的水分子互相吸引, 有一种使金属棒上留下过剩电子而自身以水合离子  $\text{M}_a^{n+}$  的形式进入溶液的倾向, 金属越活泼, 溶液越稀, 这种倾向越大, 另一方面, 盐溶液中的  $\text{M}_a^{n+}$

离子又有一种从金属 M 表面获得电子而沉积在金属表面上的倾向, 金属越不活泼, 溶液越浓, 这种倾向越大。这两种对立着的倾向在某种条件下达到暂时的平衡:



在某一给定浓度的溶液中, 若失去电子的倾向大于获得电子的倾向, 到达平衡时的最后结果将是金属离子  $M^{n+}$  进入溶液, 使金属棒上带负电, 靠近金属棒附近的溶液带正电, 如图 11-2 所示。这时在金属和盐溶液之间产生电位差, 这种产生在金属和它的盐溶液之间的电势叫做金属的电极电势, 金属的电极电势除与金属本身的活泼性和金属离子在溶液中的浓度有关外, 还决定于温度。

在铜锌原电池中, Zn 片与 Cu 片分别插在它们各自的盐溶液中, 构成  $Zn^{2+}/Zn$  电极与  $Cu^{2+}/Cu$  电极。实验告诉我们, 如将两电极连以导线, 电子流将由锌电极流向铜电极, 这说明 Zn

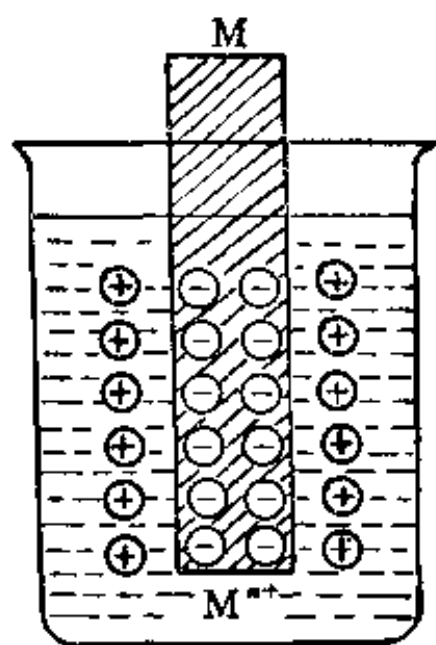


图 11-2 金属的电极电势

片上留下的电子要比 Cu 片上多, 也就是  $Zn^{2+}/Zn$  电极的上述平衡比  $Cu^{2+}/Cu$  电极的平衡更偏于右方, 或  $Zn^{2+}/Zn$  电对与  $Cu^{2+}/Cu$  电对两者具有不同的电极电势,  $Zn^{2+}/Zn$  电对的电极电势比  $Cu^{2+}/Cu$  电对要负一些。由于两极电势不同, 连以导线, 电子流(或电流)得以通过。

### (3) 标准氢电极和标准电极电势

电极电势的绝对值无法测量, 只能选定某种电极作为标准, 其他电极与之比较, 求得电极电势的相对值, 通常选定的是标准氢电极。

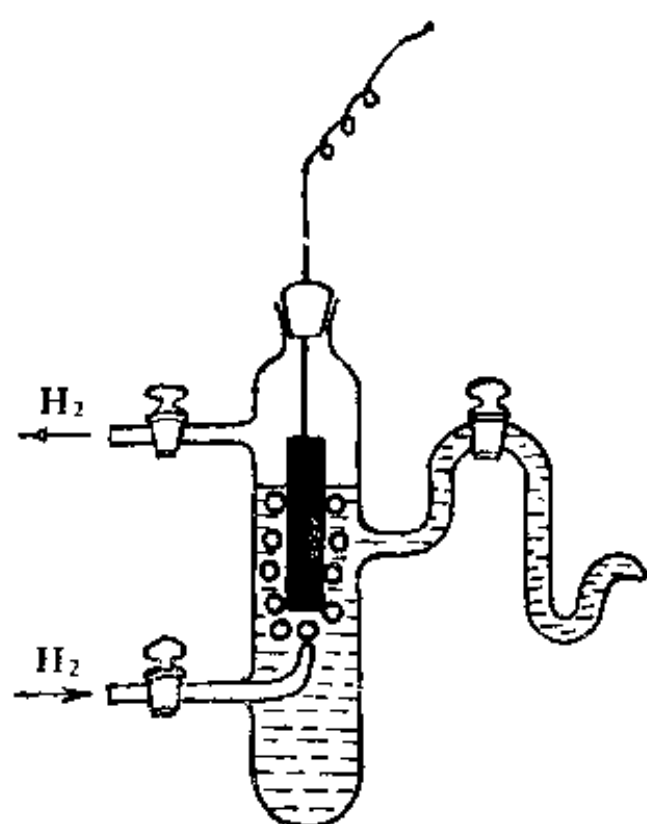
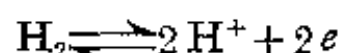


图 11-3 标准氢电极

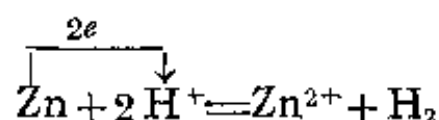
标准氢电极是这样构成的：将镀有铂黑的铂片置于氢离子浓度（严格的说应为活度  $a$ ）为  $1m$  的硫酸溶液中，如图 11-3。然后在 298 K 时不断地通入压力为 1 atm 的纯氢气，使铂黑吸附氢气达到饱和，形成一个氢电极，在这个电极的周围发生了如下的平衡：



这时产生在标准氢电极和硫酸溶液之间的电势，叫做氢

的标准电极电势，将它作为电极电势的相对标准，令其为零。

用标准氢电极与其他各种标准状态下的电极组成原电池，测得这些电池的电动势，从而计算各种电极的标准电极电势，通常测定时的温度为 298 K。所谓标准状态是指组成电极的离子其浓度为  $1m$ （对于氧化还原电极来讲，为氧化型离子和还原型离子浓度比为 1），氢体的分压为 1 atm，液体或固体都是纯净物质。标准电极电势用符号  $E^\circ$  表示。例如测定  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  电对的标准电极电势是将纯净的 Zn 片放在  $1m \text{ ZnSO}_4$  溶液中，把它和标准氢电极用盐桥连接起来，组成一个原电池，如图 11-4 所示，用直流电压表测知电流从氢电极流向锌电极，故氢电极为正极，锌电极为负极。电池反应是：



原电池的电动势( $\varepsilon$ )是在没有电流通过的情况下，两个电极的电极

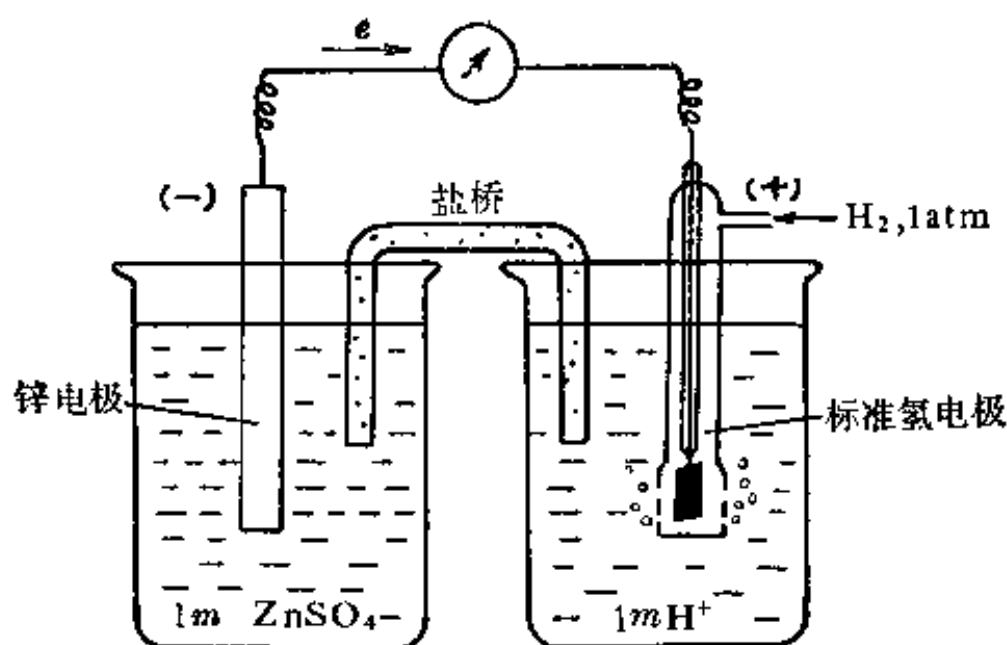


图 11-4 测定  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  电对标准电极电势的装置

电势之差:

$$\varepsilon = E_{\text{正极}} - E_{\text{负极}}$$

在 298 K, 用电位计测得标准氢电极和标准锌电极所组成的原电池其电动势( $\varepsilon^\circ$ )为 0.7628 V, 根据上式计算  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  电对的标准电极电势。

$$\varepsilon^\circ = E_{\text{正极}}^\circ - E_{\text{负极}}^\circ = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ$$

$$0.7628 \text{ V} = 0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ$$

$$\therefore E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0.7628 \text{ V}$$

用同样的方法可测得  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  电对的电极电势。在标准  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  电极与标准氢电极组成的原电池中, 铜电极为正极, 氢电极为负极。在 298 K, 测得铜氢电池的电动势为 0.34 V, 依:

$$\varepsilon^\circ = E_{\text{正极}}^\circ - E_{\text{负极}}^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ$$

$$0.34 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - 0$$

$$\therefore E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = +0.34 \text{ V}$$

从上面测定的数据来看,  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  电对的标准电极电势带有负号,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  电对的标准电极电势带有正号。带负号表明锌失

去电子的倾向大于  $H_2$ , 或  $Zn^{2+}$  获得电子变成金属  $Zn$  的倾向小于  $H^+$ 。带正号表明铜失去电子的倾向小于  $H_2$ , 或说  $Cu^{2+}$  获得电子变成金属铜的倾向大于  $H^+$ , 也可以说  $Zn$  比  $Cu$  活泼, 因为  $Zn$  比  $Cu$  更容易失去电子转变为  $Zn^{2+}$  离子。

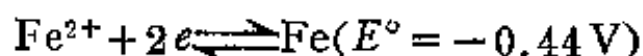
如果把锌和铜组成一个电池, 电子必定从锌极向铜极流动, 电池的电动势  $\varepsilon^\circ$  为:

$$\varepsilon^\circ = E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ - E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ = 0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ V}$$

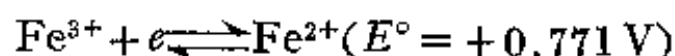
上述原电池装置不仅可以用来测定金属的标准电极电势, 它同样可以用来测定非金属离子和气体的标准电极电势, 对某些剧烈与水反应而不能直接测定的电极, 例如  $Na^+/Na$ ,  $F_2/2F^-$  等电极则可以通过热力学数据用间接方法来计算标准电极电势。表 11-1 及 11-2 列出了一些物质在水溶液中的标准电极电势。

为了能正确使用标准电极电势表, 现将几项有关的问题概述如下:

a) 在  $M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$  电极反应中,  $M^{n+}$  为物质的氧化型,  $M$  为物质的还原型, 即氧化型  $+ ne \rightleftharpoons$  还原型。例如表 11-1 中  $Na^+$ 、 $Cl_2$ 、 $MnO_4^-$  是氧化型, 而  $Na$ 、 $Cl^-$ 、 $Mn^{2+}$  是对应的还原型。它们之间是互相依存的。同一种物质在某一电对中是氧化型, 在另一电对中也可以是还原型, 例如,  $Fe^{2+}$  离子在



中是氧化型, 在



中是还原型。所以在讨论与  $Fe^{2+}$  离子有关的氧化-还原反应时, 若  $Fe^{2+}$  离子是作为还原剂而被氧化为  $Fe^{3+}$  离子, 则必须用与还原型的  $Fe^{2+}$  离子相对应的电对的  $E^\circ$  值 ( $+0.771 \text{ V}$ ), 反之, 若  $Fe^{2+}$  离子是作为氧化剂而被还原为  $Fe$ , 则必须用与氧化型的  $Fe^{2+}$  离子相对应的电对的  $E^\circ$  值 ( $-0.44 \text{ V}$ )。

表 11-1 标准电极电势  $E^\circ$  (V) (298 K, 在酸性溶液中)

电 极 反 应					$E^\circ$ (V)
<div> <div>得电子或氧化能力依次增强</div> <div>↓</div> </div>	氧化型	电子数	还原型	<div> <div>最强的还原剂</div> <div>↑</div> <div>失电子或还原能力依次增加</div> </div>	
	最弱的氧化剂	$K^+$	$+ e \rightleftharpoons K$		最强的还原剂
		$Ba^{2+}$	$+ 2e \rightleftharpoons Ba$		$-2.925$
		$Ca^{2+}$	$+ 2e \rightleftharpoons Ca$		$-2.91$
		$Na^+$	$+ e \rightleftharpoons Na$		$-2.87$
		$Mg^{2+}$	$+ 2e \rightleftharpoons Mg$		$-2.713$
		$Al^{3+}$	$+ 3e \rightleftharpoons Al$		$-2.37$
		$Mn^{2+}$	$+ 2e \rightleftharpoons Mn$		$-1.66$
		$Zn^{2+}$	$+ 2e \rightleftharpoons Zn$		$-1.17$
		$Fe^{2+}$	$+ 2e \rightleftharpoons Fe$		$-0.7628$
		$Ni^{2+}$	$+ 2e \rightleftharpoons Ni$		$-0.44$
		$Sn^{2+}$	$+ 2e \rightleftharpoons Sn$		$-0.25$
		$Pb^{2+}$	$+ 2e \rightleftharpoons Pb$		$-0.14$
		$2H^+$	$+ 2e \rightleftharpoons H_2$		$-0.126$
		$Cu^{2+}$	$+ e \rightleftharpoons Cu^+$		$0.0000$
		$Cu^{2+}$	$+ 2e \rightleftharpoons Cu$		$+0.17$
		$I_2$	$+ 2e \rightleftharpoons 2I^-$		$+0.34$
		$H_3AsO_4 + 2H^+$	$+ 3e \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$		$+0.535$
		$O_2 + 2H^+$	$+ 2e \rightleftharpoons H_2O_2$		$+0.56$
		$Fe^{3+}$	$+ e \rightleftharpoons Fe^{2+}$		$+0.69$
		$Ag^+$	$+ e \rightleftharpoons Ag$		$+0.771$
		$Br_2$	$+ 2e \rightleftharpoons 2Br^-$		$+0.7994$
		$2IO_3^- + 12H^+$	$+ 10e \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$		$+1.08$
		$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	$+ 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$		$+1.19$
		$Cl_2$	$+ 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$		$+1.33$
		$MnO_4^- + 8H^+$	$+ 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$		$+1.358$
		$H_2O_2 + 2H^+$	$+ 2e \rightleftharpoons 2H_2O$		$+1.51$
	最强的氧化剂	$F_2$	$+ 2e \rightleftharpoons 2F^-$	最弱的还原剂	$+1.77$
					$+2.87$

b) 从表 11-1, 11-2 看出, 氧化型物质获得电子的本领或氧化能力自上而下依次增强; 还原型物质失去电子的本领或还原能力自下而上依次增强。其强弱程度可从  $E^\circ$  值大小来判别。比较还原能力必须用还原型物质所对应的  $E^\circ$  值, 比较氧化能力必须



表 11-2 标准电极电势  $E^\circ$  (V) (298 K, 在碱溶液中)

电 极 反 应				$E^\circ$ (V)
氧化型	电子数	还原型		
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$+ 2e \rightleftharpoons$	$\text{Zn} + 4\text{OH}^-$		-1.216
$2\text{H}_2\text{O}$	$+ 2e \rightleftharpoons$	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$		-0.8277
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$+ e \rightleftharpoons$	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$		-0.56
$\text{S}$	$+ 2e \rightleftharpoons$	$\text{S}^{2-}$		-0.48
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$+ 2e \rightleftharpoons$	$\text{Cu} + 2\text{OH}^-$		-0.224
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$+ 3e \rightleftharpoons$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$		-0.12
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$+ 2e \rightleftharpoons$	$\text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$		+0.01
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$+ 2e \rightleftharpoons$	$2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$		+0.342
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	$+ 2e \rightleftharpoons$	$\text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$		+0.17
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$+ 4e \rightleftharpoons$	$4\text{OH}^-$		+0.401
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$+ 6e \rightleftharpoons$	$\text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$		+0.62
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$	$+ 2e \rightleftharpoons$	$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$		+0.90

得到电子或氧化能力依次增强

失去电子或还原能力依次增加

用氧化型物质所对应的  $E^\circ$  值。

c) 标准电极电势和得失电子数多少无关, 即与半反应中的系数无关, 例如  $\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ ,  $E^\circ = 1.358 \text{ V}$ 。也可以书写为  $\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e \rightleftharpoons \text{Cl}^-$ , 其  $E^\circ$  值(1.358 V)不变。

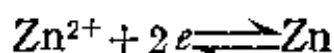
d) 表 11-1 和 11-2 均为 298 K 时的标准电极电势, 由于电极电势随温度变化不大, 故在室温下可以借用表列数据。

#### (4) 电极的类型与原电池的表示法

有四种类型的电极:

##### a) 金属-金属离子电极

它是金属置于含有同一金属离子的盐溶液中所构成的电极, 例如  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  电对所组成的电极即是。其电极反应为:

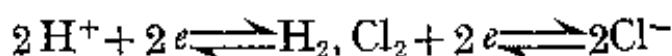


电极符号为:  $\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+}$

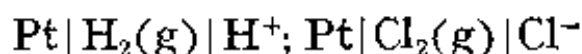
“|”表示有固、液两相之间的界面, s 表示固体。

#### b) 气体-离子电极

氢电极、氯电极是气体-离子电极, 这类电极的构成, 需要一个固体导电体, 该导电固体对所接触的气体和溶液都不起作用, 但它能催化气体电极反应的进行, 常用的固体导电体是铂和石墨。氢电极和氯电极的电极反应分别为:

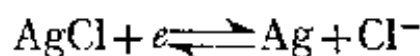


电极符号分别为:



#### c) 金属-金属难溶盐或氧化物-阴离子电极

这类电极是这样组成的: 将金属表面涂以该金属的难溶盐(或氧化物), 然后将它浸在与该盐具有相同阴离子的溶液中。例如表面涂有 AgCl 的银丝插在 HCl 溶液中即是一例, 称为氯化银电极。它的电极反应是:

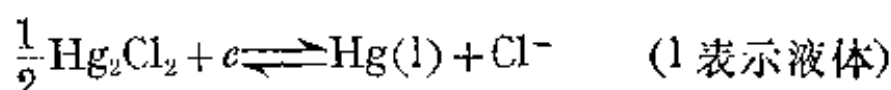


电极符号为:  $\text{Ag-AgCl(s)} | \text{Cl}^-$

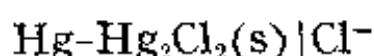
应该指出的是氯化银电极与银电极( $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ )是不相同的, 虽然从电极反应看, 两者都是  $\text{Ag}^+$  离子和 Ag 之间的氧化还原。我们知道, 在一定温度条件下, 某电极的电极电势是与溶液中相应离子的浓度有关系的。 $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  电对的电极电势, 随 Ag 丝相接触的溶液  $\text{Ag}^+$  离子浓度不同而变化。 $\text{AgCl}/\text{Ag}$  电对的电极电势, 也与溶液中  $\text{Ag}^+$  离子的浓度有关, 但它却受控于溶液中  $\text{Cl}^-$  离子的浓度, 这是因为在有 AgCl 固相存在的溶液中,  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp}$ , 因而  $\text{Ag}^+$  离子浓度受  $\text{Cl}^-$  离子浓度的控制。

实验室常用的甘汞电极, 也是这一类电极, 它的组成是在金属

Hg 的表面覆盖一层氯化亚汞( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), 然后注入氯化钾溶液, 甘汞电极的电极反应为:



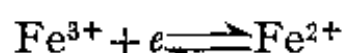
电极符号为:



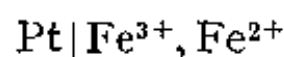
#### d) “氧化还原”电极

这类电极的组成, 是将惰性导电材料(铂或石墨)放在一种溶液中, 这种溶液含有同一元素不同氧化数的两种离子, 如 Pt 插在

含有  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  离子的溶液中(图 11-5), 即为一例。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  电极的电极反应为:



电极符号为:



这里  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  处于同一液相中, 故用逗号分开。

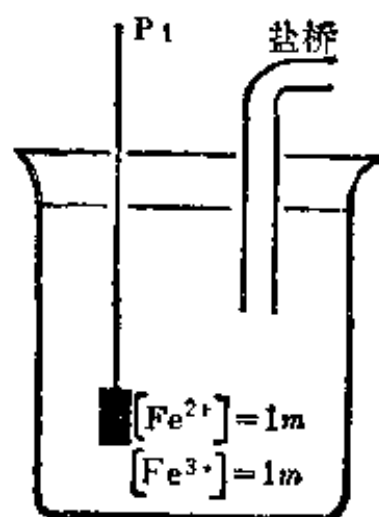
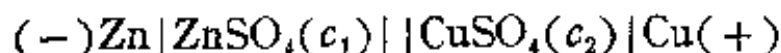


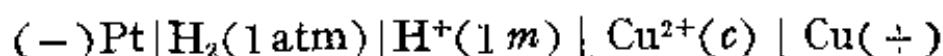
图 11-5  $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$  电极

两种不同的电极组合起来, 即构成原电池, 其中每一个电极叫半电池。电极的结构, 可如上所述以简单的符号表示出来, 是以原电池的结构便可简易的用电池符号表示出来, 例如铜、锌原电池可写为:

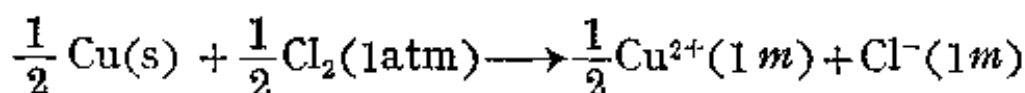


“||”表示盐桥,  $c_1, c_2$  分别为各该溶液的浓度, 习惯上常将电池反应中起氧化作用的负极写在左边。

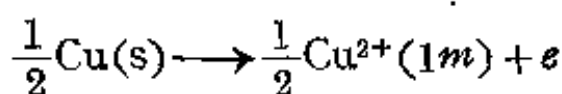
又如铜电极与标准氢电极组成的电池可表示为:



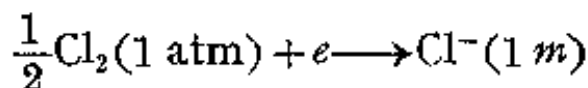
例 1 极据下列氧化-还原反应, 写出与这个反应相应的电池符号:



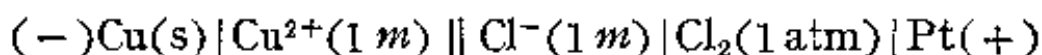
解：氧化作用(负极)：



还原作用(正极)：



将起氧化作用的负极放在左边；还原作用的正极放在右边得：



### 3-2 电池的电动势和化学反应自由能的关系

从热力学中已知，体系的自由能减少，等于体系在等温等压下所做的最大有用功(非膨胀功)，即  $\Delta G = -WR$ 。在原电池中如果非膨胀功只有电功一种，那么自由能和电池电动势之间就有下列关系：

$$\Delta G = -WR = -nF\varepsilon$$

式中  $n$  代表得失电子的摩尔数， $F$  为  $1\text{mol}$  电子所带的电量，其数值为  $96500\text{C/mol}$ ， $\varepsilon$  代表电池的电动势。这个关系式说明电池的电能来源于化学反应。在反应中，当  $n$  摩尔电子自发地从低电势区流至高电势区，即从负极流向正极，反应自由能减少( $-\Delta G$ )转变为电能并做了电功。若电池中的所有物质都处在标准状态时，电池的电动势就是标准电动势  $\varepsilon^\circ$ 。在这种情况下， $\Delta G$  就是标准自由能变化  $\Delta G^\circ$ ，则上式可以写为：

$$\Delta G^\circ = -nF\varepsilon^\circ \quad (11-1)$$

$F$  的单位为  $\text{C/mol}^*$ ， $\varepsilon^\circ$  的单位为伏特。以库仑乘伏特为焦耳。则

---

\*  $F$  的精确值为： $1F = 96484.56\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$

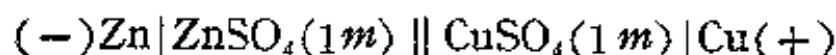
$$\begin{aligned}
 \Delta G^\circ &= -nF\varepsilon^\circ = -n(\text{mol}) \times \varepsilon^\circ (\text{V}) \\
 &\quad \times 96500 (\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}) \\
 &= -n\varepsilon^\circ 96500 (\text{J}) \\
 &= -n\varepsilon^\circ 96.5 (\text{kJ})
 \end{aligned}$$

若用千卡表示  $\Delta G^\circ$ 。即

$$\begin{aligned}
 \Delta G^\circ &= -n\varepsilon^\circ \frac{96500 (\text{J})}{1000 \times 4.184 (\text{J} \cdot \text{cal}^{-1})} \\
 &= -n\varepsilon^\circ \times 23.06 (\text{kcal})
 \end{aligned}$$

这个关系式把热力学和电化学联系起来。所以测得原电池的电动势  $\varepsilon^\circ$ ，就可以求出该电池的最大电功，以及反应的自由能变化  $\Delta G^\circ$ 。反之，已知某个氧化-还原反应的自由能变化  $\Delta G^\circ$  的数据，就可求得该反应所构成原电池的电动势  $\varepsilon^\circ$ ，而由  $\Delta G^\circ$  (或  $\varepsilon^\circ$ ) 可判断氧化还原反应进行的方向和限度。

例 2 试根据下列电池写出反应式并计算在 298 K 时电池的  $\varepsilon^\circ$  值和  $\Delta G^\circ$  值。



解：从上述电池看出锌是负极，铜是正极，电池的氧化-还原反应式为



查表知道

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0.7628 \text{ V}; \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = +0.34 \text{ V}$$

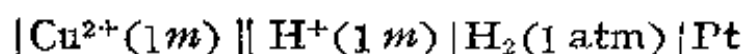
$$\varepsilon^\circ = E_{\text{正}}^\circ - E_{\text{负}}^\circ = +0.34 - (-0.76) = +1.10$$

将 +1.10 代入(11-1)式

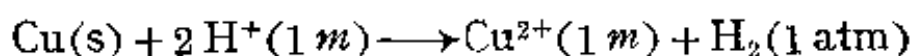
$$\Delta G^\circ = -n\varepsilon^\circ \times 96.5 (\text{kJ})$$

$$\Delta G^\circ = -2 \times 1.10 \times 96.5 = -212 \text{ kJ}$$

例 3 求下列电池在 298 K 时的电动势  $\varepsilon^\circ$  和  $\Delta G^\circ$ ，并写出反应式，回答此反应是否能够进行？



解：反应式

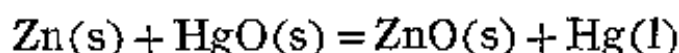


$$\varepsilon^{\circ} = E_{\text{H}}^{\circ} - E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.00 - (+0.34) = -0.34\text{ V}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= -n\varepsilon^{\circ}F = -2 \times (-0.34) \times 96.5 \\ &= 65.6\text{ kJ}\end{aligned}$$

$\Delta G^{\circ}$  是正值此反应不可能进行, 反之, 逆反应能自发进行。

例 4 已知锌汞电池的反应为:



根据标准自由能数据, 计算 298 K 时该电池的电动势。

解: 查热力学数据表得:

$$\Delta G_{f, \text{HgO}}^{\circ} = -58.53\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta G_{f, \text{ZnO}}^{\circ} = -318.2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= \Delta G_{f, \text{ZnO}}^{\circ} - \Delta G_{f, \text{HgO}}^{\circ} \\ &= -318.2 - (-58.53) = -259.7(\text{kJ})\end{aligned}$$

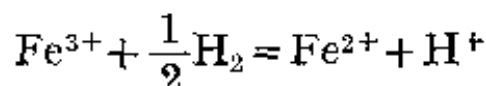
$$\Delta G^{\circ} = -nF\varepsilon^{\circ} = -n\varepsilon^{\circ} \times \underline{96.5\text{ kJ}}$$

$$\varepsilon^{\circ} = \frac{-259700\text{ J}}{-2\text{ mol} \times 96.5\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.35\text{ V}$$

### 3.3 影响电极电势的因素

前面已经指出, 电极电势的大小, 不但取决于电极的本质而且也溶液中离子的浓度, 气体的压力和温度有关。下面来推导它们的关系式。

将标准氢电极与  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电极组成原电池, 其电池反应为:



根据化学反应等温式:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}^{+}]}{[\text{Fe}^{3+}]P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

将 11-1 式代入得:

$$-nF\varepsilon = -nF\varepsilon^{\circ} + RT \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}^{+}]}{[\text{Fe}^{3+}]p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

或 
$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}^{+}]}{[\text{Fe}^{3+}]p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

而 
$$\varepsilon = E_{\text{正}} - E_{\text{负}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ}$$
  

$$\varepsilon^{\circ} = E_{\text{正}}^{\circ} - E_{\text{负}}^{\circ} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ}$$

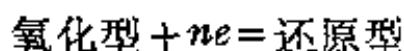
代入上式得:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} = (E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}^{+}]}{[\text{Fe}^{3+}]p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

已知标准氢电极的  $E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} = 0$ ,  $[\text{H}^{+}] = 1 M$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$

$$\begin{aligned} \therefore E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \\ &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \end{aligned}$$

上式表示电对  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  的电极电势与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  离子的浓度和温度的关系。如果推广到一般电对,其电极反应为:



则有通式:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]} \quad (11-2)$$

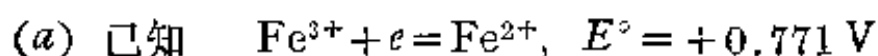
这个关系式叫奈斯特(Nerst)方程。若定温为 298 K 将自然对数变换为以 10 为底的对数,并代入  $R$  和  $F$  等常数的数值,则奈斯特方程可写为:

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} + \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{n \times 96500} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]} \\ E &= E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]} \end{aligned} \quad (11-3)$$

式中  $E$  是指定浓度下的电极电势;  $E^\circ$  是标准电极电势;  $n$  是电极反应中得到或失去的电子数; [氧化型] 或 [还原型] 表示氧化型物质或还原型物质的体积摩尔浓度(严格地说应该为活度)。

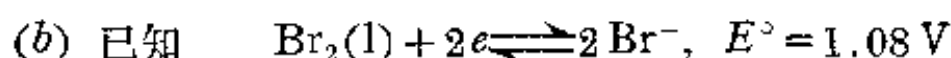
应用这个方程时应注意: 方程式中的 [氧化型] 和 [还原型] 并非专指氧化数有变化的物质, 而是包括了参加电极反应的其他物质。在电对中, 如果氧化型或还原型物质的系数不是 1, 则 [氧化型] 或 [还原型] 要乘以与系数相同的方次。如果电对中的某一物质是固体或液体, 则它们的浓度均为常数, 常认为是 1。如果电对中的某一物质是气体, 它的浓度用气体分压来表示。

现在举例来说明上式的表示法:

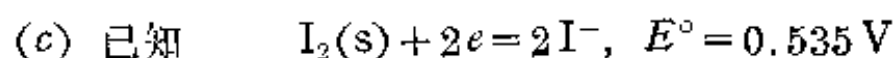


$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

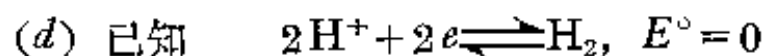
$$= 0.771 + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



$$E = 1.08 + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{1}{[\text{Br}^-]^2}$$



$$E = 0.535 + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{1}{[\text{I}^-]^2}$$



$$E = \frac{0.0591}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$$

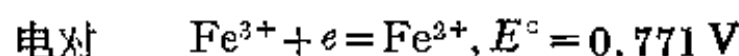


$$E = 1.23 + \frac{0.0591}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2} \times [\text{H}^+]^4}{1}$$

$$= 1.23 + \frac{0.0591}{4} \lg p_{\text{O}_2} \times [\text{H}^+]^4$$



为了阐明浓度对电极电势的影响，以电对  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  为例进行计算：



$$E = E^\circ + 0.0591 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

如果改变  $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$  的比值，那么  $E$  也随之而变化。将计算结果列于表 11-3。

表 11-3 在不同浓度时,  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$  的数值(298 K)

$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{10}{1}$	$\frac{100}{1}$	$\frac{1000}{1}$
$E(\text{V})$	0.594	0.653	0.712	0.771	0.830	0.889	0.948

由此可见，随着  $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$  比值的增加， $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$  也在增加。  
 $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$  每增加 10 倍， $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$  就增加 0.0591 V。

例 5 已知  $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}, E^\circ = 0.771 \text{ V}$ 。试求  $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 10000$  时的  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$  值。

$$\begin{aligned} \text{解: } E &= E^\circ + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]} \\ &= 0.771 + \frac{0.0591}{1} \lg 10^4 = 0.771 + 0.0591 \lg 10^4 \\ &= 0.771 + 0.0591 \times 4 = 1.01 \text{ V} \end{aligned}$$

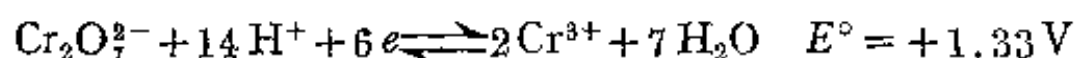
计算结果说明，随着  $\text{Fe}^{2+}$  浓度的降低至原来的  $\frac{1}{10^4}$ ，电极电势升高了 0.236 V，作为氧化剂的  $\text{Fe}^{3+}$  夺取电子的能力增强了。这和化学平衡移动的概念相一致，也就是说  $\text{Fe}^{2+}$  浓度降低，促使平衡

向右移动。

上面所讨论的是指氧化型物质和还原型物质本身浓度的改变对电极电势的影响。此外，浓度对电极电势的影响还可以表现在以下两个方面：

首先酸度对电极电势的影响 如果电极反应中包含着  $H^+$  和  $OH^-$  离子，那么酸度将会对电极电势产生影响。

重铬酸钾是一种常见的氧化剂，它在不同酸度的溶液中氧化性如何呢？从下列电极反应：



来看，反应包含着  $H^+$  离子。因此，介质的酸度就会对电极电势有影响。如果将  $[Cr_2O_7^{2-}]$  和  $[Cr^{3+}]$  都固定为  $1M$ ，只改变氢离子  $H^+$  浓度，看看对电极电势有什么影响。

$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{6} \lg [H^+]^{14}$$

当  $[H^+] = 1M$  时，

$$E^\circ_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = +1.33V$$

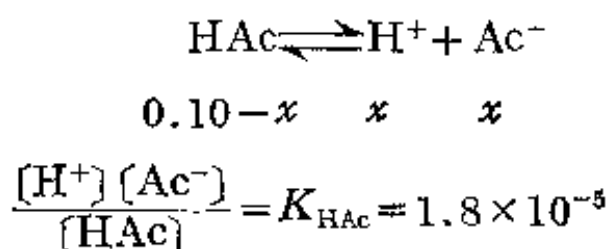
当  $[H^+] = 10^{-3}M$  时，

$$\begin{aligned} E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} &= 1.33 + \frac{0.0591}{6} \lg (10^{-3})^{14} \\ &= 1.33 - \frac{42 \times 0.0591}{6} \\ &= 0.92V \end{aligned}$$

从以上计算，可以看出  $K_2Cr_2O_7$  在强酸性溶液中的氧化性比在弱酸性中为强。在实验室或工业生产中，总是在较强的酸性溶液中使用  $K_2Cr_2O_7$  作为氧化剂。

例 6 已知  $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ ,  $E^\circ = 0$ , 求算  $[\text{HAc}] = 0.10\text{ M}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1\text{ atm}$  时, 氢电极的电极电势  $E$ 。

解: 先计算  $0.10\text{ M}$   $\text{HAc}$  溶液中的  $[\text{H}^+]$ ,



因为  $\text{HAc}$  的电离常数较小,  $0.10 - x \approx 0.10$

$$\frac{x^2}{0.10 - x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\frac{x^2}{0.10} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = 0.10 \times 1.8 \times 10^{-5} = 1.8 \times 10^{-6}$$

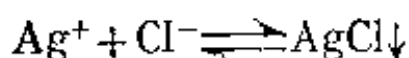
$$x = 1.3 \times 10^{-3}\text{ M}$$

即氢离子浓度为  $1.3 \times 10^{-3}\text{ M}$ , 将  $[\text{H}^+] = 1.3 \times 10^{-3}\text{ M}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1$ , 代入公式:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} \\ &= E^\circ + \frac{0.0591}{2} \lg [\text{H}^+]^2 \\ &= E^\circ + 0.0591 \lg [\text{H}^+] \\ &= 0 + 0.0591 \lg 1.3 \times 10^{-3} \\ &= -0.17\text{ V} \end{aligned}$$

计算结果表明, 由于  $\text{H}^+$  离子浓度降低至  $1.3 \times 10^{-3}\text{ M}$ , 氢电极的电极电势降低了  $0.17\text{ V}$ 。

第二是沉淀生成对电极电势的影响 从电对  $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$ ,  $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.799\text{ V}$  来看,  $\text{Ag}^+$  是一个中等偏弱的氧化剂。若在溶液中加入  $\text{NaCl}$ , 便产生  $\text{AgCl}$  沉淀:



当达到平衡时, 如果  $\text{Cl}^-$  离子浓度为  $1\text{ M}$ ,  $\text{Ag}^+$  离子浓度则为:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_{\text{sp}}}{1} = K_{\text{sp}} = 1.6 \times 10^{-10}\text{ M}$$

这时

$$E = E^\circ + 0.0591 \lg 1.6 \times 10^{-10}$$

$$= 0.799 - 0.578 = +0.221\text{ V}$$

上面计算所得的电极电势属于下列电对



的标准电极电势, 这是因为将  $\text{Ag}$  插在  $\text{Ag}^+$  的溶液中所组成的电极  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ , 当加入  $\text{NaCl}$  而产生  $\text{AgCl}$  沉淀后形成了一种新的  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  电极, 相应之下, 电极电势下降了  $0.578$  伏。

用同样的方法可以算出  $E^\circ_{\text{AgBr}/\text{Ag}}$  和  $E^\circ_{\text{AgI}/\text{Ag}}$  的数值来, 现将这些电对对比如下:

电 对			$E^\circ (\text{V})$	
$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{减} \\ \vdots \\ \text{小} \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{减} \\ \vdots \\ \text{小} \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{减} \\ \vdots \\ \text{小} \end{array}$	$\text{AgI(s)} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	$-0.152$
			$\text{AgBr(s)} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	$+0.071$
			$\text{AgCl(s)} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	$+0.221$
			$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	$+0.799$
$E^\circ$		$K_{\text{sp}}[\text{Ag}^+]$		

从上面的对比中, 我们可以看出: 卤化银的溶度积越小  $E^\circ_{\text{AgX}/\text{Ag}}$  也越小, 换句话说, 溶度积越小,  $\text{Ag}^+$  离子的平衡浓度越小, 它的氧化能力越弱。

综合起来, 我们可以把浓度对电极电势的影响归纳如下几点:

① 对与酸度无关的电对, 例如  $\text{M}^{n+} + e \rightleftharpoons \text{M}^{(n-1)+}$  来说,

$\frac{[\text{M}^{n+}]}{[\text{M}^{(n-1)+}]}$  的比值越大,  $E$  的数值越大。

② 对含有  $H^+$  或  $OH^-$  离子的电对, 不但氧化型和还原型物质的浓度对电极电势有影响, 而且  $[H^+]$  也有影响, 往往  $[H^+]$  的影响更大。

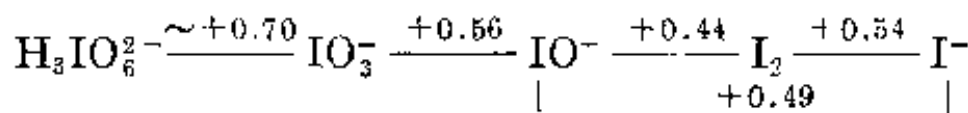
③ 如电对中氧化型物质生成沉淀, 则沉淀物的  $K_{sp}$  越小, 它们的标准电极电势就越小; 相反, 如果电对中还原型物质生成沉淀, 则沉淀物的  $K_{sp}$  越小, 它们的标准电极电势就越大。结果, 前一种情况对氧化型物质起稳定作用, 而后一种情况对还原型物质起稳定作用。

④ 若溶液中有络合物生成时,  $E^\circ$  值也会发生变化, 这将在以后阐述。

## § 11-4 电极电势的应用

### 4-1 元素电势图及其应用

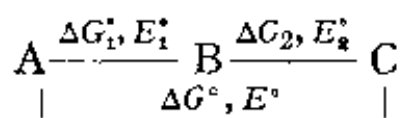
当一种元素有两种以上氧化态时, 把其中任意两种氧化态组成的电对和该电对所对应的标准电极电势用图示的方式表示出来称做元素电势图。比较简单的元素电势图是把同一种元素的各种氧化态按照高低顺序排列出横列, 关于氧化态的高低顺序有两种书写方式: 一种是从左至右, 氧化态由高到低排列(氧化型在左边, 还原型在右边)。另一种是从左到右, 氧化态由低到高排列。两者的排列顺序恰好相反, 所以使用时应加以注意。在两种氧化态之间若构成一个电对, 就用一条直线把它们联接起来, 并在上方标出这个电对所对应的标准电极电势, 根据溶液的 pH 值不同, 又可以分为两大类:  $E_A^\circ$  (A 表示酸性溶液 Acid solution) 表示溶液的 pH = 0;  $E_B^\circ$  (B 表示碱性溶液 Basic solution) 表示溶液的 pH = 14。书写某一元素的元素电势图时, 既可以将全部氧化态列出, 也可以根据需要列出其中的一部分。例如碘的元素电势图。


$$E_A^c$$
  

$$\text{HIO} \xrightarrow{+1.45} \text{I}_2 \xrightarrow{+0.54} \text{I}^-$$

|-----| +0.99 |

(1) 利用元素电势图求算某电对的未知的标准电极电势。若已知两个或两个以上的相邻电对的标准电极电势, 即可求算出另一个电对的未知标准电极电势。例如某元素电势图为


$$\Delta G_1^\circ = -n_1 F E_1^\circ$$

$$\Delta G_2^\circ = -n_2 F E_2^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ$$
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -(n_1 + n_2)FE^\circ$$
$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_1^{\circ} + \Delta G_2^{\circ}$$

$$\text{于是} \quad -(n_1 + n_2)FE^\circ = -n_1FE_1^\circ + (-n_2FE_2^\circ)$$

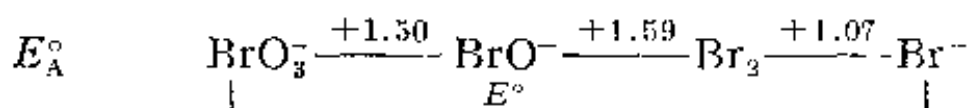
整理得

$$E^\circ = \frac{n_1E_1^\circ + n_2E_2^\circ}{n_1 + n_2}$$

若有  $i$  个相邻电对, 则

$$E^\circ = \frac{n_1E_1^\circ + n_2E_2^\circ + \cdots + n_iE_i^\circ}{n_1 + n_2 + \cdots + n_i}$$

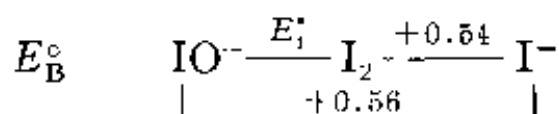
例 1 试从下列元素电势图中的已知标准电极电势, 求  $E^\circ_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-}$  值。



解: 根据各电对的氧化数变化可以知道  $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$  分别为 4、1、1 则

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-} &= \frac{n_1E_1^\circ + n_2E_2^\circ + n_3E_3^\circ}{n_1 + n_2 + n_3} \\ &= \frac{4 \times 1.50 + 1 \times 1.59 + 1 \times 1.07}{4 + 1 + 1} \\ &= \frac{8.66}{6} = +1.44 \text{ V} \end{aligned}$$

例 2 试从下列元素电势图中的已知标准电极电势, 求  $E^\circ_{\text{IO}^-/\text{I}_2}$  值。

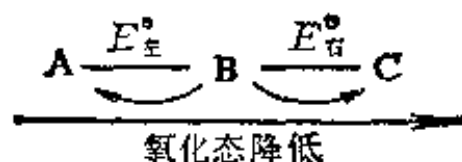


解:

$$\begin{aligned} nE^\circ &= n_1E_1^\circ + n_2E_2^\circ \\ E^\circ_{\text{IO}^-/\text{I}_2} &= \frac{nE^\circ - n_2E_2^\circ}{n_1} \\ &= \frac{2 \times 0.56 - 1 \times 0.54}{1} \\ &= +0.58 \text{ V} \end{aligned}$$

## (2) 判断歧化反应是否能够进行

由某元素不同氧化态的三种物质所组成两个电对，按其氧化态由高到低排列如下：



假设 B 能发生歧化反应，那么这两个电对所组成的电池电动势：

$$\varepsilon^{\circ} = E_{\text{正}}^{\circ} - E_{\text{负}}^{\circ} = E_{\text{右}}^{\circ} - E_{\text{左}}^{\circ} > 0, \text{ 即 } E_{\text{右}}^{\circ} > E_{\text{左}}^{\circ}$$

假设 B 不能发生歧化反应，则

$$\varepsilon^{\circ} = E_{\text{正}}^{\circ} - E_{\text{负}}^{\circ} = E_{\text{右}}^{\circ} - E_{\text{左}}^{\circ} < 0, \text{ 即 } E_{\text{右}}^{\circ} < E_{\text{左}}^{\circ}$$

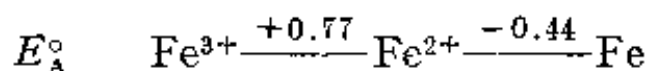
根据以上原则，来看一看  $\text{Cu}^{+}$  是否能够发生歧化反应？

有关的电势图为： $E_{\text{A}}^{\circ} \quad \text{Cu}^{2+} \xrightarrow{+0.153} \text{Cu}^{+} \xrightarrow{+0.521} \text{Cu}$

因为  $E_{\text{右}}^{\circ} > E_{\text{左}}^{\circ}$ ，所以在酸性溶液中， $\text{Cu}^{+}$  离子不稳定，它将发生下列歧化反应：

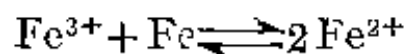


又如铁的元素电势图



因为  $E_{\text{右}}^{\circ} < E_{\text{左}}^{\circ}$ ， $\text{Fe}^{2+}$  不能发生歧化反应。

但是由于  $E_{\text{左}}^{\circ} > E_{\text{右}}^{\circ}$ ， $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电对中的  $\text{Fe}^{3+}$  离子可氧化 Fe 生成  $\text{Fe}^{2+}$  离子：



此即歧化反应的逆反应。

可将上面所讨论的内容推广为一般规律：在元素电势图  $\text{A} \xrightarrow{E_{\text{左}}^{\circ}} \text{B} \xrightarrow{E_{\text{右}}^{\circ}} \text{C}$  中，若  $E_{\text{右}}^{\circ} > E_{\text{左}}^{\circ}$ ，物质 B 将自发地发生歧化反应，产物为 A 和 C。若  $E_{\text{右}}^{\circ} < E_{\text{左}}^{\circ}$ ，当溶液中有 A 和 C 存在时，将自发地



发生歧化的逆反应,产物为 B。

#### 4-2 求平衡常数和溶度积常数

##### (1) 求平衡常数

氧化还原反应同其他反应如沉淀反应和酸碱反应等一样,在一定条件下也能达到化学平衡。那么,氧化还原反应的平衡常数怎样求得呢?

在化学平衡一章中,已介绍过标准自由能变化和平衡常数之间的关系为:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

$$\Delta G^{\circ} = -2.303 RT \lg K$$

而所有的氧化还原反应从原则上讲又都可以用它构成原电池,原电池的电动势与反应自由能变化之间的关系如 11-1 式所示:

$$\Delta G^{\circ} = -nF \varepsilon^{\circ}$$

上两式合并即得:

$$-nF \varepsilon^{\circ} = -2.303 RT \lg K$$

在 298 K

$$\varepsilon^{\circ} = \frac{2.303 RT}{nF} \lg K = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{n \times 96500} \lg K$$

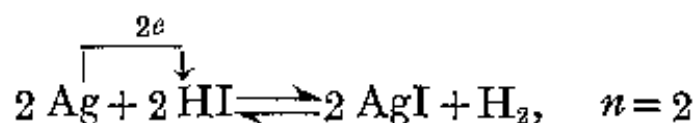
$$\varepsilon^{\circ} = \frac{0.0591}{n} \lg K$$

$$\lg K = \frac{n \varepsilon^{\circ}}{0.0591} = \frac{n(E_{\text{正}}^{\circ} - E_{\text{负}}^{\circ})}{0.0591} \quad (11-4)$$

我们如果知道了电池的电动势  $\varepsilon^{\circ}$  和电子的转移数  $n$ ,便可计算氧化还原反应的平衡常数了。但是在应用 11-4 式时,应注意准确的取用  $n$  的数值,因为同为一个电池反应,可因反应方程式中的计量系数不同而有不同的电子转移数  $n$ 。例如:

例 3 求反应  $2\text{Ag} + 2\text{HI} \rightleftharpoons 2\text{AgI}\downarrow + \text{H}_2\uparrow$  的平衡常数。

解：分析反应中得失的电子数  $n$ ：



若组成原电池，在电池反应中，由于  $\text{AgI}/\text{Ag}$  电极起氧化作用。（或被氧化），是负极。

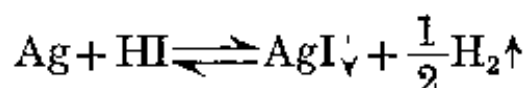
$$\text{依} \quad \lg K = \frac{n(E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - E_{\text{AgI}/\text{Ag}}^\circ)}{0.0591} = \frac{n(E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - E_{\text{AgI}/\text{Ag}}^\circ)}{0.0591}$$

$$\text{查表知} \quad E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0 \text{ V}, \quad E_{\text{AgI}/\text{Ag}}^\circ = -0.15 \text{ V}$$

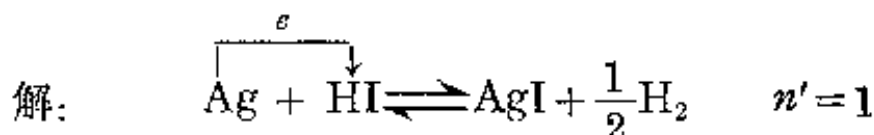
$$\text{代入上式} \quad \lg K = \frac{2[0 - (-0.15)]}{0.0591} = 5.08$$

$$K = 1.2 \times 10^5$$

例 4 如将上题的反应式写成



求平衡常数。



已知半反应式书写时计量系数可不同，但电极电势不变，所以在此  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ$ ,  $E_{\text{AgI}/\text{Ag}}^\circ$  的数值与上题相同。

$$\begin{aligned} \text{依} \quad \lg K' &= \frac{n'(E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - E_{\text{AgI}/\text{Ag}}^\circ)}{0.0591} \\ &= \frac{1 \times [0 - (-0.15)]}{0.0591} = 2.54 \end{aligned}$$

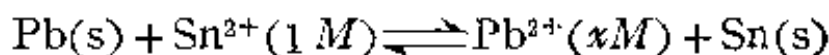
$$K' = 3.47 \times 10^2$$

比较上两例题的计算结果得

$$K = (K')^2$$

(2) 求溶度积常数

为了测定  $\text{PbSO}_4$  的溶度积常数  $K_{sp}$ , 可设计一种由  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  和  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  两个电对所组成的原电池。在  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  半电池中,  $\text{Sn}^{2+}$  离子浓度为  $1\text{ M}$ ; 在  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  半电池中,  $\text{Pb}^{2+}$  离子的浓度由于加入过量的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子使  $\text{PbSO}_4$  沉淀析出而降低到很小的数值, 最后将  $\text{SO}_4^{2-}$  离子浓度调整为  $1\text{ M}$ 。这个原电池的电动势经测量为  $+0.22\text{ V}$ , 并测知  $\text{Sn}$  是正极,  $\text{Pb}$  是负极, 表明下列氧化还原反应:



可以自发地进行。

根据奈斯特方程式:

$$E_{\text{正}} = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \lg [\text{Sn}^{2+}]$$

$$E_{\text{负}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \lg [\text{Pb}^{2+}]$$

将上两式代入  $\varepsilon = E_{\text{正}} - E_{\text{负}}$

$$\varepsilon = E_{\text{正}} - E_{\text{负}} = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} - E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

而  $\varepsilon = 0.22\text{ V}$ ,  $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} = -0.14\text{ V}$ ,  $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} = -0.13\text{ V}$ , 则

$$0.22 = -0.14 - (-0.13) - \frac{0.0591}{2} \lg \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{1}$$

$$\lg [\text{Pb}^{2+}] = -\frac{0.22 + 0.01}{0.030} = -7.7$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 2 \times 10^{-8}\text{ M}$$

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = (2 \times 10^{-8})(1) = 2 \times 10^{-8}$$

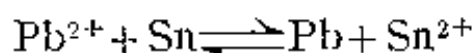
经测定  $\text{PbSO}_4$  的溶度积常数为  $2 \times 10^{-8}$ 。

#### 4-3 判断氧化还原反应进行的方向和进行的程度

在 3-2 一节中我们已经知道, 当反应的自由能变化  $\Delta G$  为负值时, 反应可自发的进行, 当  $\Delta G^{\circ} < 0$  时, 因  $\Delta G^{\circ} = -nF\varepsilon^{\circ}$  必

$\varepsilon^\circ > 0$ , 所以由氧化还原反应组成的原电池, 如果其  $\varepsilon^\circ > 0$ , 则该氧化还原反应可自发进行; 如果其  $\varepsilon^\circ < 0$ , 则反应不能自发进行。

但以上所举的例子, 都是用标准电极电势来判断氧化还原反应进行的方向。但事实上参与反应的氧化型和还原型物质, 其浓度和分压并不都是  $1\text{ }m$  或  $1\text{ atm}$ 。不过在大多数情况下, 用标准电极电势来判断, 结论还是正确的, 这是因为我们经常遇到的大多数氧化还原反应, 如果组成原电池, 其电动势都是比较大的, 一般大于  $0.2\text{ V}$ 。在这种情况下, 浓度的变化虽然会影响电极电势, 但不会因为浓度的变化而使  $\varepsilon^\circ$  值正负变号。但也有个别的氧化还原反应组成原电池后, 它的电动势相当小, 这时判断反应方向, 必须考虑浓度对电极电势的影响否则要出差错。例如判断下列反应的反应方向:



在标准状态下 (即  $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Sn}^{2+}] = 1\text{ }M$ )

$$\begin{aligned}\varepsilon^\circ &= E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\circ \\ &= -0.126 - (-0.136) = 0.010\text{ V}\end{aligned}$$

上述反应可以自发地向右进行。但若  $[\text{Sn}^{2+}] = 1\text{ }M$ ,  $[\text{Pb}^{2+}] = 0.1\text{ }M$ 。由于  $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ$  和  $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\circ$  只差  $0.01\text{ V}$ , 我们就不能不考虑浓度对电极电势的影响, 而必须另行计算:

$$\begin{aligned}E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} &= E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{0.1}{1} \\ &= -0.126 - 0.0295 = -0.156\end{aligned}$$

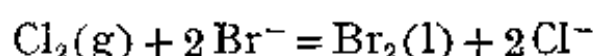
则

$$\begin{aligned}\varepsilon &= E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\circ \\ &= -0.156 - (-0.136) = -0.020\text{ V}\end{aligned}$$

计算证明恰好和上面情况相反, 当  $[\text{Pb}^{2+}] = 0.1\text{ }M$  时上述反应不能自发地向右进行。反之, 其逆反应可以自发进行。

既然利用电极电势可计算出反应的平衡常数那末用它来判断

氧化还原反应进行的程度是毫无疑问的。例如,已知下列氧化-还原反应:



是可以自发地向右进行的。但它进行到什么程度才能达到平衡呢?

$$\text{已知 } E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^\circ = 1.08 \text{ V}, E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ = 1.36 \text{ V}$$

$$\varepsilon^\circ = 1.36 - 1.08 = 0.28 \text{ V}$$

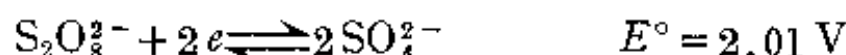
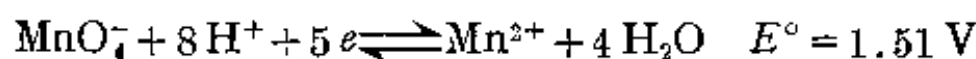
$$\lg K = \frac{n\varepsilon^\circ}{0.059} = \frac{2 \times 0.28}{0.059} = 9.5$$

$$K = \frac{[\text{Br}_2][\text{Cl}^-]^2}{p_{\text{Cl}_2}[\text{Br}^-]^2} = \frac{[\text{Cl}^-]^2}{[\text{Br}^-]^2} = 3.2 \times 10^9$$

$K$  值很大,表明上述反应进行得很完全,在平衡时,  $[\text{Br}^-]$  只有  $[\text{Cl}^-]$  的  $5.66 \times 10^4$  分之一。上面的计算结果说明  $\varepsilon^\circ$  值在 0.2 到 0.3 V 时,平衡常数已经很大了。

在用电极电势来判断氧化还原反应进行的方向和进行的程度时,应该注意下列两点:

(1) 从电极电势只能判断氧化还原反应能否进行,进行的程度如何,但不能说明反应的速度因热力学和动力学是两回事。例如:



从  $E^\circ$  判断,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  可以氧化  $\text{Mn}^{2+}$ ,但实际上这个反应速度很小,以致单独用  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  不能使  $\text{Mn}^{2+}$  氧化,必须在热溶液中加入银盐作催化剂,反应才能加速进行。

(2) 某些含氧化合物例如  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_3\text{AsO}_4$  等参加氧化还原反应时,用电极电势判断反应进行的方向和程度,还要考虑溶液的酸度,例如下列反应:



当  $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = [\text{I}^-] = [\text{H}^+] = 1\text{ M}$  时,  $E_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3}^\circ = +0.56\text{ V}$ ,  $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ = +0.535\text{ V}$ 。电池电动势  $\varepsilon^\circ = 0.56 - 0.54 = 0.02\text{ V}$ 。  $\varepsilon^\circ > 0$ , 反应从左向右进行。

如果在上例中,  $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = [\text{H}_3\text{AsO}_3] = [\text{I}^-] = 1\text{ M}$ , 而  $[\text{H}^+]$  变为  $10^{-8}\text{ M}$  时,  $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ$  仍为  $+0.535\text{ V}$ , 而  $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$  电对的电极电势变了, 按这个电对的电极反应来看:

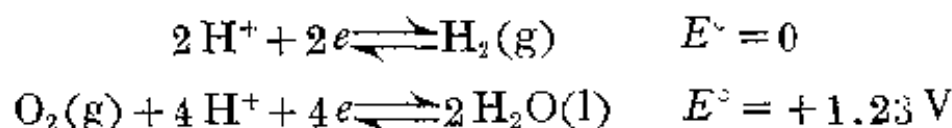
$$\begin{aligned}\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e &= \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \\ E &= E^\circ + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} \\ &= 0.56 + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{1 \times (10^{-8})^2}{1} \\ &= +0.088\text{ V}\end{aligned}$$

这时, 电池电动势  $\varepsilon = 0.088 - 0.535 = -0.447\text{ V}$ ,  $\varepsilon < 0$ , 反应不能正向进行, 而能逆向进行。这是酸度影响到反应方向的一个典型实例。下面我们将电极电势与溶液 pH 值的关系绘制成图, 并简介这种图的应用。

#### 4-4 电势-pH 图

在等温等浓度的条件下, 以电对的电极电势为纵坐标, 溶液的 pH 值为横坐标, 绘出  $E$  随 pH 变化的关系图, 这种图叫做电势-pH 图。

水本身也具有氧化还原性质, 并且其氧化还原性与酸度有关。现在介绍水的电势-pH 图。水的氧化-还原性与下面两个电对的电极反应有关:



这两个电对的电极电势都受酸度的影响。列出计算式:

$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{[\text{H}^-]^2}{p_{\text{H}_2}}$$

$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{1}$$

如果  $p_{\text{H}_2}$  和  $p_{\text{O}_2}$  均为 1 atm, 上式可改写为

$$\begin{aligned} E_{\text{H}^+/\text{H}_2} &= E^\circ + \frac{0.0591}{2} \lg [\text{H}^+]^2 \\ &= E^\circ + 0.0591 \lg [\text{H}^+] \\ &= E^\circ - 0.0591 \text{ pH} = -0.0591 \text{ pH} \end{aligned}$$

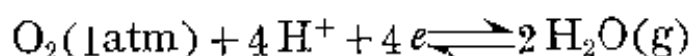
$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} &= E^\circ + \frac{0.0591}{4} \lg [\text{H}^+]^4 \\ &= E^\circ + 0.0591 \lg [\text{H}^+] = E^\circ - 0.0591 \text{ pH} \\ &= +1.23 - 0.0591 \text{ pH} \end{aligned}$$

用上边两个公式, 计算 pH 从 0 到 14 的相应电极电势:

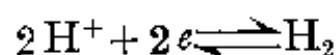
$[\text{H}^+]$	pH	$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}(\text{V})$	$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}(\text{V})$
1	0	0	1.23
$10^{-2}$	2	-0.118	1.11
$10^{-4}$	4	-0.236	0.994
$10^{-6}$	6	-0.355	0.875
$10^{-8}$	8	-0.473	0.757
$10^{-10}$	10	-0.591	0.639
$10^{-12}$	12	-0.709	0.521
$10^{-14}$	14	-0.827	0.403

根据上列数据绘出电势 pH 图, 如图 11-6 所示。

图中①线表示电对:



的电极电势随着 pH 值的不同而改变的趋势; ②线表示电对:



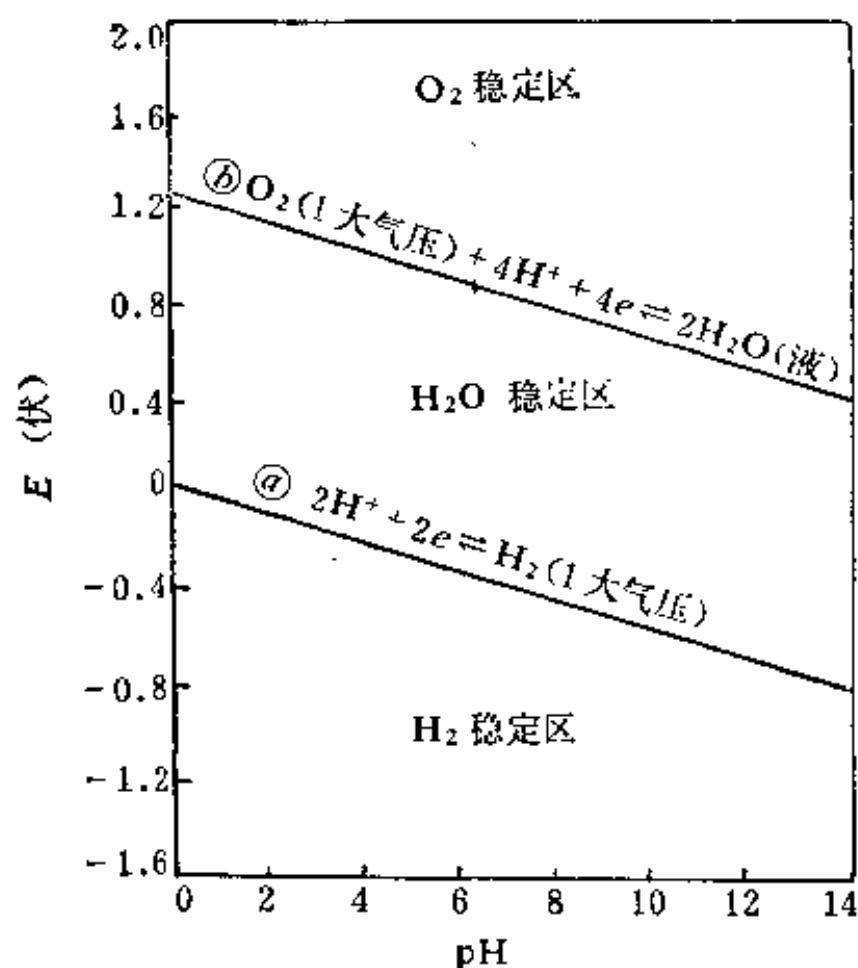
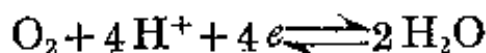


图 11-6 水的电势-pH 图

(1 atm) 的电极电势随着 pH 值的不同而改变的 trends。

⑥线上的任何一点都表示在该 pH 值时, 在电对



中,  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2(1\text{ atm})$  处于平衡状态。设在⑥线上任一点的电极电势为  $E$ , ⑥线上方的区域中, 任一坐标点的电极电势为  $E'$ ,  $p_{\text{O}_2}$  与  $p'_{\text{O}_2}$  是电对  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  具有电极电势  $E$  和  $E'$  时所相应的氧气分压。在相同 pH 条件下, 根据

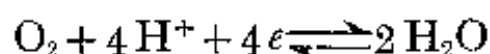
$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{1},$$

$$E' = E^\circ + \frac{0.0591}{4} \lg \frac{p'_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{1}$$

若  $E' > E$ , 则  $p'_{\text{O}_2} > p_{\text{O}_2}$ , 而  $p_{\text{O}_2} = 1\text{ atm}$ , 所以  $p'_{\text{O}_2} > 1\text{ atm} \gg$  空气中

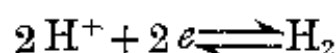


氧的分压。从  $O_2/H_2O$  电对的电极反应式来看：



今外界空气中氧的分压小于上式处于平衡状态时氧的压力  $p'_{O_2}$ ，上式平衡将向左移， $H_2O$  将转变为  $O_2$ ，所以在⑥线上方的区域中， $H_2O$  不稳定， $O_2$  稳定，是为  $O_2$  的稳定区。

⑥线上的任何一点都表示在该 pH 值时，在电对



中， $H^+$  和  $H_2$  (1 atm) 处于平衡状态。如同上面一样分析，不难得出在⑥线下方的区域为  $H_2$  的稳定区。

在⑥⑥两线之间的区域， $H_2$  和  $O_2$  都不稳定，是  $H_2O$  的稳定区。下面介绍电势 pH 图的一些应用：

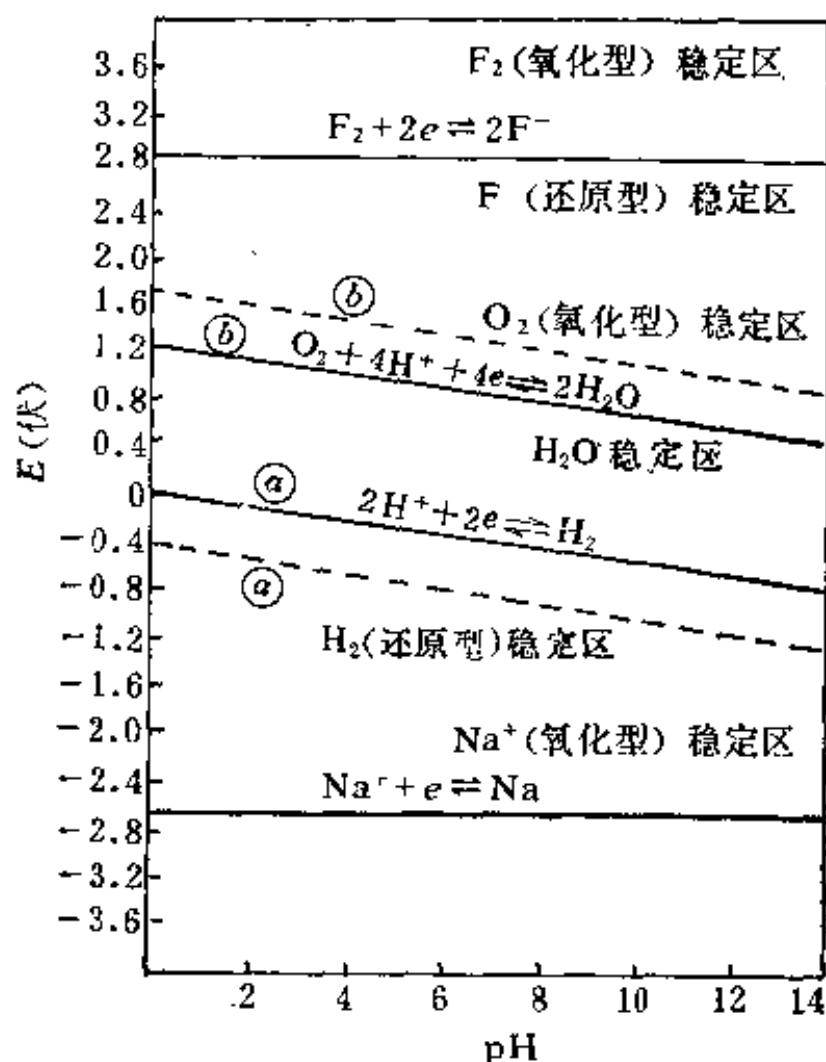


图 11-7  $F_2-H_2O$ 、 $Na-H_2O$  体系的电势-pH 图

例如, 电对:

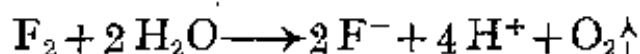


$$E^\circ = +2.87(\text{V})$$



$$E^\circ = -2.71(\text{V})$$

这两个电对的电极电势都不随 pH 不同而改变, 因此, 它们是两条平行于横坐标的直线。F<sub>2</sub>/F<sup>-</sup> 线在⑥线的上面, Na<sup>+</sup>/Na 线在④线的下面, 如图 11-7 所示, F<sub>2</sub>/F<sup>-</sup> 线的下方区域是 F<sup>-</sup> (还原型) 的稳定区, F<sub>2</sub> (氧化型) 是不稳定的。因此 F<sub>2</sub> (氧化型) 必与处于⑥线上方不稳定的 H<sub>2</sub>O (还原型) 反应生成稳定的 O<sub>2</sub>。反应如下:

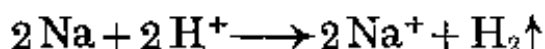


其 ε 值将随着 pH 不同而改变。例如

$$\text{pH} = 0 \quad \varepsilon = 2.87 - 1.23 = 1.64 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 14 \quad \varepsilon = 2.87 - 0.404 = 2.47 \text{ V}$$

同理, 位于 Na<sup>+</sup>/Na 线上方区域不稳定的 Na (还原型) 必与在④线下方区域不稳定的 H<sup>+</sup> (氧化型) 反应生成稳定的 H<sub>2</sub>。



其 ε 值同样随着 pH 不同而改变。例如

$$\text{pH} = 0 \quad \varepsilon = 0.00 - (-2.71) = +2.71 \text{ V}$$

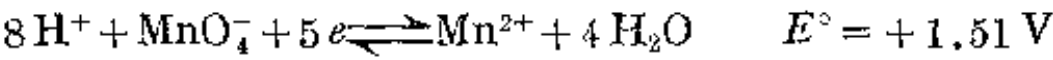
$$\text{pH} = 14 \quad \varepsilon = -0.826 - (-2.71) = +1.88 \text{ V}$$

这就告诉我们: 为什么制备 F<sub>2</sub> 必须用熔盐电解法。用钠做还原剂的反应, 不能在水溶液中进行, 必须以液氨或无水醚作溶剂。

由于我们所遇到的氧化-还原反应多数是在水溶液中进行的, 而且 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 也是常用的还原剂和氧化剂。上述两条④、⑥线经常出现在电势-pH 图上, 因此它们具有重要的意义。但应该注意, 实验证明, 电对 O<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 4e ⇌ 2H<sub>2</sub>O 和 2H<sup>+</sup> + 2e ⇌ H<sub>2</sub>

的实际作用线与上述理论求得的作用线有所不同，它们都各自比理论值偏离约 0.5 V，(如图 11-6 中的④⑤两条虚线)即实际上水的稳定区要比理论求得的稳定区大。

现在来讨论高锰酸根  $\text{MnO}_4^-$  在  $\text{pH} = 0$  时的氧化能力，在酸性溶液中，作为氧化剂的  $\text{MnO}_4^-$  被还原为  $\text{Mn}^{2+}$ ，这一电对的电极反应为：



在  $\text{pH} = 0$  时，这个电对的电极电势为 +1.51 V，从图 11-7 中看，这个坐标点落在理论作用线⑥的上方，因而从理论上判断，高锰酸根在水溶液中是不稳定的，它将把水氧化而放出氧，本身被还原为  $\text{Mn}^{2+}$ 。这样  $\text{KMnO}_4$  似乎在水溶液中不能作为一种优良的氧化剂加以利用。但由图 11-7 可以看出， $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1.51\text{ V}$ ，却落在  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$  的实际作用线(⑤虚线)的下方，即落

在水的稳定区，因此  $\text{KMnO}_4$  可以稳定地存在于水溶液中，分析化学中，常常采用  $\text{KMnO}_4$  水溶液作为优良的氧化试剂。

如果将电对  $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$  和  $\text{I}_2/\text{I}^-$  的电极电势与 pH 的关系绘在同一电势-pH 图上(图 11-8)，则可清楚的看到，随着溶液的 pH 变小，电对  $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$  的电极电势急剧的增大。而且可以看出，只有在酸度很大时， $\text{H}_3\text{AsO}_4$  才能氧化  $\text{I}^-$  离子，酸度略低，则  $\text{I}_2$  可氧化  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ 。

有了电势-pH 图，人们就可

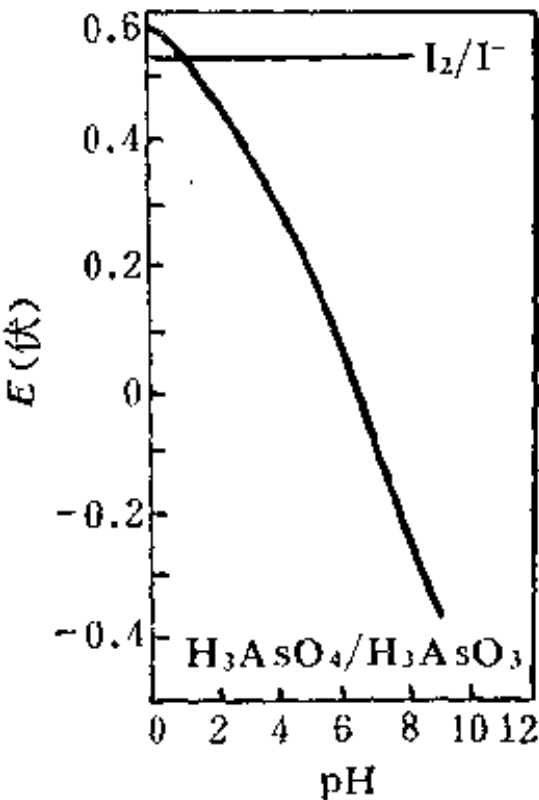


图 11-8  $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$  和  $\text{I}_2/\text{I}^-$  体系的电势-pH 图

以通过控制溶液的 pH 值, 来利用氧化还原反应为生产服务。在水法冶金和某些化工生产中常常用到它。

## § 11-5 电 解

### 5-1 原电池和电解池

我们已经知道, 原电池中的氧化还原反应是通过电子自发地从负极流向正极来实现。这一过程是把化学能转变为电能。并且知道, 在可逆情况下, 原电池所得到的最大功恰好等于体系自由能的减少 ( $nF\varepsilon = -\Delta G$ )。

图 11-9 的装置是由镍电极和氯电极组成的一个原电池, 在标准状况下, 它的电动势为:

$$\varepsilon^{\circ} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} = 1.36 - (-0.25) = 1.61 \text{ V}$$

$$\Delta G^{\circ} = -nF\varepsilon^{\circ} \approx -2 \times 96500 \times 1.61 = -311 \text{ kJ}$$

$\varepsilon^{\circ} > 0$ ,  $\Delta G^{\circ} < 0$ , 都说明电池中电子将自发地从镍电极流向氯电极。或说  $\text{Ni} + \text{Cl}_2 = \text{Ni}^{2+} + 2\text{Cl}^-$  反应可以自发地进行。反之, 上述逆反应不可能自发进行, 因为逆反应的

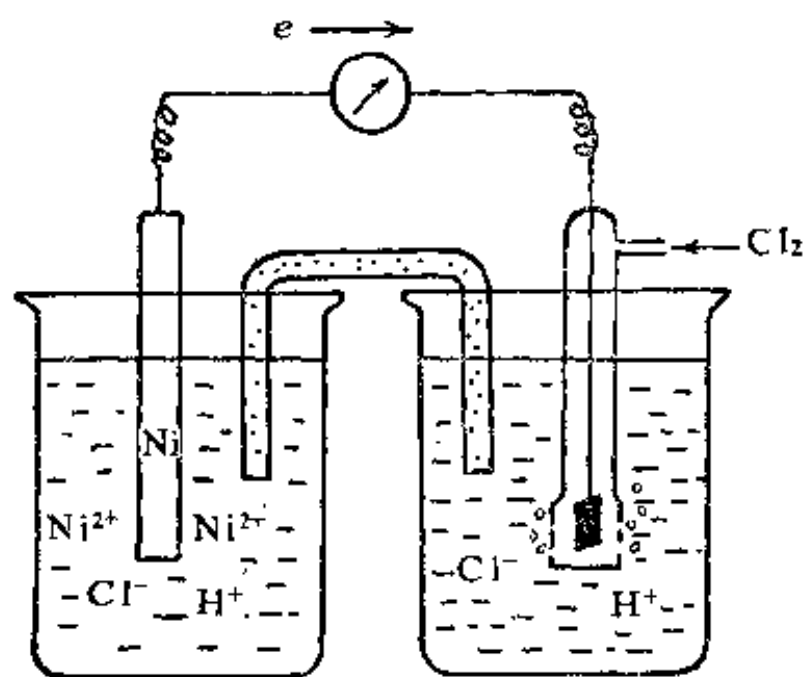


图 11-9 镍氯原电池

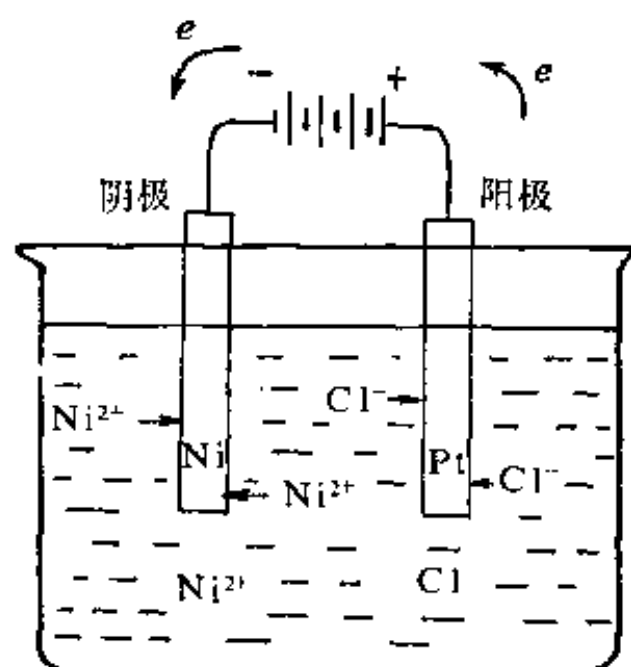
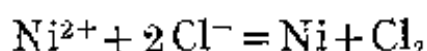


图 11-10  $\text{NiCl}_2$  电解池

$$\varepsilon^\circ = -1.61 \text{ V}, \Delta G^\circ = +311 \text{ kJ}$$

如果我想迫使上述反应朝着逆向进行。



我们必须把装置改为如图 11-10 所示。利用外加直流电源向两极供给至少等于 311 kJ 电能。或说向两极提供至少等于 1.61 V 的外加电压的反电动势以抵销电池进行自发反应的电动势，这样才有可能使反应朝着逆向进行。在外加电压下：

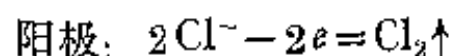
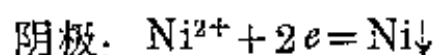


图 11-10 装置叫做电解池。这种依靠加外电压到两个电极上，迫使一个自发的氧化还原反应朝着相反方向进行的反应，叫做电解反应。我们通过对电池电动势的计算，从理论上求得使电解开始所必需的最小的外加电压，叫做理论分解电压。由此可见，电解反应和电池反应恰好是相反的过程。电解反应和电池反应虽然同属电化学反应，但各自的电极反应则不相同，现比较如下：

原 电 池	电 解 池
电子流出的电极叫做负极	获得电子的电极叫做阴极
负极被氧化	阴极被还原
获得电子的电极叫做正极	电子流出的电极叫做阳极
正极被还原	阳极被氧化
原电池反应可以自发进行	电解反应必须加外电压
正离子向正极移动	正离子向阴极移动
负离子向负极移动	负离子向阳极移动

## 5-2 电解定律

1934 年法拉第通过实验指出：“由电解所产生的物质的量，必定与通过的电量成正比，而与其它因素无关。”现在我们清楚地知道，在氧化-还原反应中获得或失去 1 mol 电子所相当的量为 1 克当量。1 mol 电子所带电荷的电量为：

$$1.602 \times 10^{-19} \text{C (库伦)} \times 6.023 \times 10^{23} / \text{mol} \\ = 96500 \text{ C/mol} = 1 \text{ F (法拉第)}$$

因此，任何物质在电解过程中获得或失去 1 mol 的电子所得到的产物均为 1 克当量。例如：

半反应	1 克当量(g)	所需电量(C)
$\text{Na}^+ + e \longrightarrow \text{Na}$	$\frac{23.0}{1} = 23.0$	96500
$\text{Mg}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Mg}$	$\frac{24.3}{2} = 12.2$	96500
$\text{Al}^{3+} + 3e \longrightarrow \text{Al}$	$\frac{27.0}{3} = 9.0$	96500

在电解生产中，法拉第常数(96500 C/mol)是一个很重要的数据，因为它给我们提供了一个有效利用电能的极限数值。当然，在实际电解生产中，1 F 电量不可能电解得到 1 克当量物质，因为同时有副反应存在。通常我们把实际产量与理论产量之比称为电流

效率, 即

$$\text{电流效率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$$

例 1 在一铜电解试验中, 所给电流强度为 10 A(安培), 经过 4 h(小时)后, 电解得到铜 50 g。问电流效率为多少?

解: 库仑数 = 安培数 × 秒数

$$10 \text{ A} \times (3600 \times 4) \text{ s} = 144000 \text{ C}$$

铜的半反应为  $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu} \downarrow$ 。

$$1 \text{ 克当量 Cu} = \frac{63.55}{2} = 31.775 \text{ g}。$$

144000 C 电量应电解得到

$$31.775 \text{ g} \times \frac{144000}{96500} = 47.1 \text{ g Cu}$$

$$\begin{aligned} \text{电流效率} &= \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\% = \frac{50 \text{ g}}{47.1 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 106\% \end{aligned}$$

### 5-3 分解电压

前面我们已经讲到电解反应是电池反应的逆过程。从原电池的电动势可以求得理论分解电压。由此可知, 理论分解电压主要是由该电极反应的电极电势来决定。

分解电压也可以通过实验来求得, 下面我们举电解 HCl 溶液为例来加以说明。

在一个烧杯中装有 HCl 溶液, 插入两个 Pt 电极, 如图 11-11 所示。图中 V 是伏特计, G 是电流计。将电解池和电源与可变电阻相联接使电压可以调节。逐渐增加电压。同时记录相应的电流, 然后绘制电流-电压曲线。如图 11-12 所示。在开始时, 外加电压很小, 几乎没有电流通过电解池。此后电压增加, 电流略有增加,

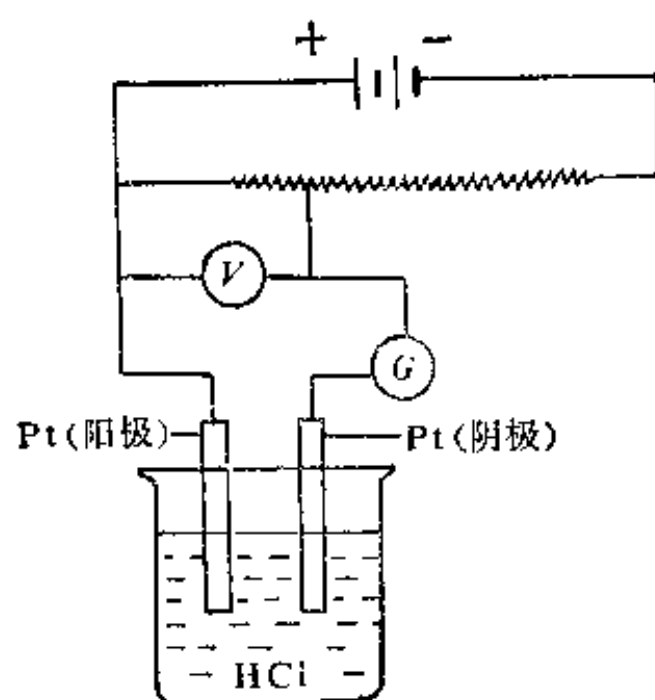


图 11-11 分解电压的测定

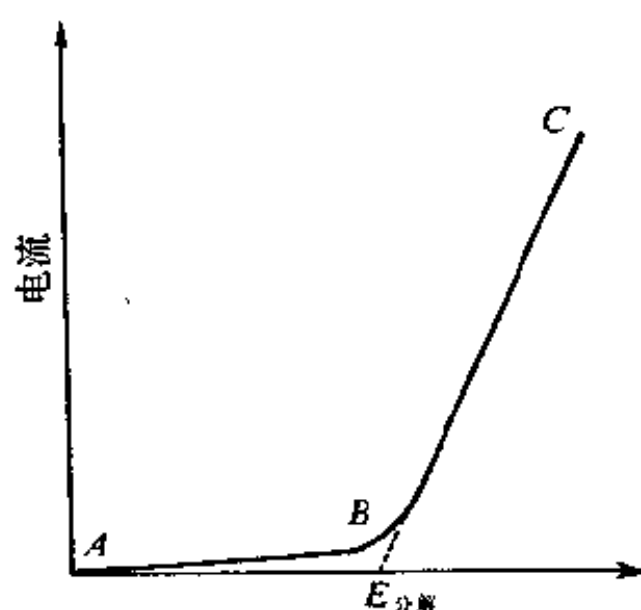


图 11-12 电流-电压曲线

但当电压增加到某一数值以后，曲线的斜率急增，继续增加电压，电流就随电压直线上升。

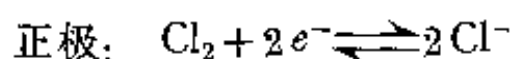
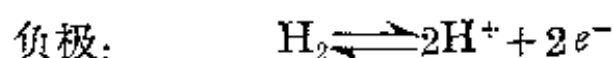
将直线  $BC$  部分延到电流强度为零处所得的电压，称为该电解质溶液的分解电压  $E_{\text{分解}}$ ，它也表示某电解质溶液能顺利发生电解反应的最小外加电压，但这个分解电压和从原电池计算得到的



理论分解电压数值上有所差别,它大于理论分解电压,两者之差叫做超过压。这种现象叫做“极化作用”,产生原因较复杂,这里不作介绍。要注意的是这里的“极化作用”与以前讨论的分子极化、离子极化在概念上是两回事。

在实际应用中,  $E_{\text{分解}}$  比理论分解电压更有实用价值。尽管如此,在实际电解生产中,外加电压往往要比分解电压更大才能使电解反应顺利进行,这是因为当有电流通过时,电解池内的溶液和外接导线、接触点等等都会产生电阻而使电解所需的实际电压增大。现以隔膜法电解食盐水为例来讨论电解过程。在电解饱和食盐水时是以涂钉的钛电极作为阳极,为了避免  $\text{H}_2$  和  $\text{Cl}_2$  接触。用涂有石棉浆的铁丝网作为阴极。在两个电极上加一定的外加电压。阳极上得到  $\text{Cl}_2$ , 阴极上得到  $\text{H}_2$  和  $\text{NaOH}$  溶液。那么外加电压需要多少呢?

先根据下列电极反应计算在 298 K 时原电池的电动势以求得理论分解电压:



工业上通常采用电解液组成为:  $\text{NaOH}$  40 g/l;  $\text{NaCl}$  190 g/l。根据这个组成,  $\text{pH} \approx 14$ ,  $[\text{Cl}^-] = 3.2 \text{ M}$ , 若  $p_{\text{H}_2} = p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm}$ , 并已知  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0$ ,  $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ = 1.36 \text{ V}$ , 则

$$\begin{aligned} E_{\text{H}^+/\text{H}_2} &= E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} \\ &= 0 + \frac{0.0591}{2} \lg [\text{H}^+]^2 \\ &= 0 + \frac{0.0591}{2} \lg (10^{-14})^2 \\ &= 0 + (-0.0591 \times 14) = -0.83 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} &= E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ - \frac{0.0591}{2} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2} \\
 &= 1.36 + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{1}{(3.2)^2} \\
 &= 1.36 - 0.03 = 1.33 \text{ V}
 \end{aligned}$$

所以电池的电动势

$$\begin{aligned}
 \varepsilon &= E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 1.33 - (-0.83) \\
 &= 2.16 \text{ V}
 \end{aligned}$$

于是从理论计算, 外加电压至少等于 2.16 V 此电解反应才能顺利进行。但事实上, 电解饱和食盐溶液所需的外加电压为 3.5 V, 比理论分解电压高 1.34 V。

## § 11-6 化学电源简介

从氧化-还原反应所释放的化学能转变为电能, 有两种途径, 一种是通过氧化-还原反应所产生的热能(例如煤、天然气的燃烧)来加热蒸气。然后利用蒸气推动涡轮机来发电; 另一种是利用电池装置使化学能直接转变为电能。

目前我们的电能大都是用前一种间接方法得到的, 这种间接过程无论在理论上还是在实用上都比应用电池直接将化学能转变为电能的效率低, 最好的电厂也只能将燃烧热的 30% 到 40% 转换成电能, 其余部分热能都消耗在周围的空气和水中。

用电池装置把化学能直接转变为电能。从理论上讲是完全可能的。日常用的干电池、蓄电池就属于这一类装置。它的原理在原电池中已详细论述。然而前面所述装有盐桥的原电池, 虽对测定氧化-还原反应中的重要数据(例如电极电势等)是一个好方法。但作为电能利用则由于这种电池的内阻较高而不适合于实际应用。

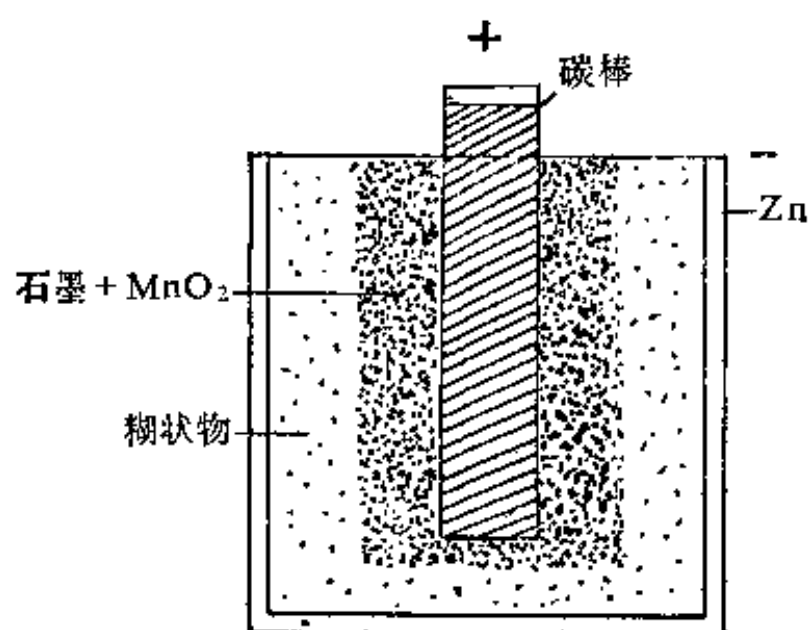
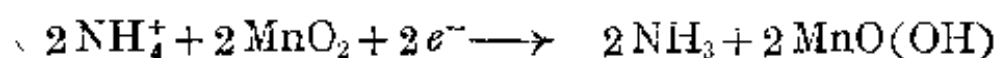
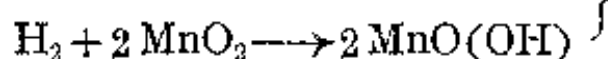
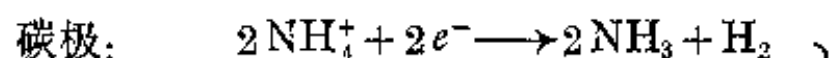


图 11-13 Zn-MnO<sub>2</sub> 干电池

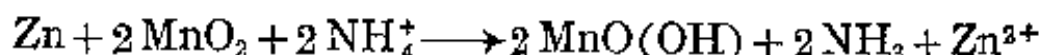
因为 
$$I = \frac{E}{R} \quad R = IE$$

当电阻  $R$  很高时,若欲让电池产生较大的电流强度  $I$ ,电压  $E$  必然变小;反之,欲让电池保持较大电压  $E$ ,电流强度  $I$  又必然变小。所以商用电池均不用盐桥。例如 Zn-MnO<sub>2</sub> 干电池就是最常见的化学电源,它的结构如图 11-13 所示。

干电池的外壳(锌)是负极,中间的碳棒是正极,在碳棒的周围是细密的石墨同去极化剂 MnO<sub>2</sub> 的混合物,在混合物周围再装入以 NH<sub>4</sub>Cl 溶液浸湿的 ZnCl<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>Cl 和淀粉或其他填充物(制成糊状物)。为了避免水的蒸发,干电池用腊封好。干电池在使用时的电极反应为:



总反应:

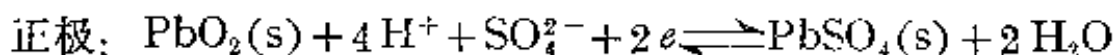
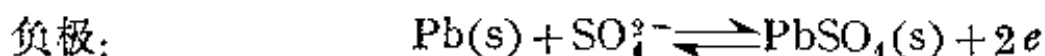


从反应式看出: 加  $\text{MnO}_2$  是因为碳极上  $\text{NH}_4^+$  离子获得电子产生  $\text{H}_2$ , 妨碍碳棒与  $\text{NH}_4^+$  的接触。使电池的内阻增大, 即产生“极化作用”。添加  $\text{MnO}_2$  就能与  $\text{H}_2$  反应生成  $\text{MnO}(\text{OH})$ 。这样就能消除电极上氢气的集积现象。使电流畅通, 所以  $\text{MnO}_2$  起到消除“极化”的作用叫做去极剂。

蓄电池和干电池不同, 它可以通过数百次的充电和放电反复使用。所谓充电, 是使直流电通过蓄电池, 使蓄电池内进行化学反应, 把电能转化为化学能并积蓄起来。充完电的蓄电池, 在使用时, 蓄电池内进行与充电时方向相反的电极反应, 使化学能转变为电能, 提供使用, 这一过程称为放电。

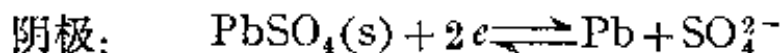
常用的蓄电池是铅蓄电池, 铅蓄电池的极板是铅锑合金制成的栅状极片, 正极的极片上填塞着  $\text{PbO}_2$ , 负极的极片上填塞着灰铅。这两组极片交替地排列在蓄电池中, 并浸泡在 30% 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (比重 1.2) 的溶液中。

蓄电池放电时(即使用时), 正极上的  $\text{PbO}_2$  被还原为  $\text{Pb}^{2+}$ , 负极上的  $\text{Pb}$  被氧化成  $\text{Pb}^{2+}$ 。 $\text{Pb}^{2+}$  离子与溶液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子作用生成  $\text{PbSO}_4$  沉积在正、负极片上, 反应为:



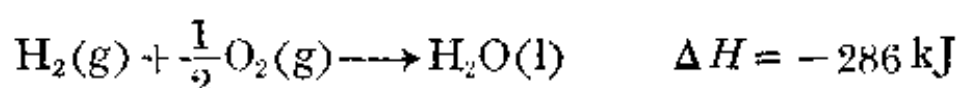
随着蓄电池放电,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的浓度逐渐降低, 这是因为每 1 mol  $\text{Pb}$  参加反应, 要消耗 2 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 生成 2 mol  $\text{H}_2\text{O}$ 。当溶液的比重降低到 1.05 小时, 蓄电池应该进行充电。

蓄电池充电时, 外加电流使极片上的反应逆向进行:



蓄电池经过充电,恢复原状,可再次使用。

目前许多科学家都在探索一种把价格低廉的燃料。在燃烧过程中把化学能直接转换为电能的装置。这种装置叫做燃料电池。燃料燃烧和其他电池中的氧化-还原反应一样都是一种自发的化学反应。目前象氢氧燃料电池已应用于宇宙飞船和潜艇中。它的基本反应是:



在 298 K, 1 atm 下,  $\Delta G = -237 \text{ kJ}$ , 从原则上说燃烧 1 mol  $\text{H}_2$  可以转换成 237 kJ 的电功。如果通过加热蒸气间接得到电能, 则所产生的电能最多不超过  $237 \text{ kJ} \times 40\% = 95 \text{ kJ}$ , 若将它设计成一个电池, 一般可以得到 200 kJ 电功。电能的利用率较一般发电方式增加了一倍。氢氧燃料电池中是用多孔隔膜把电池分成三个部分, 电池的中间部分装有 75% KOH 溶液。左侧通入燃料  $\text{H}_2$ , 右侧通入氧化剂  $\text{O}_2$ 。气体通过隔膜, 缓慢扩散到 KOH 溶液中并发生下列反应:

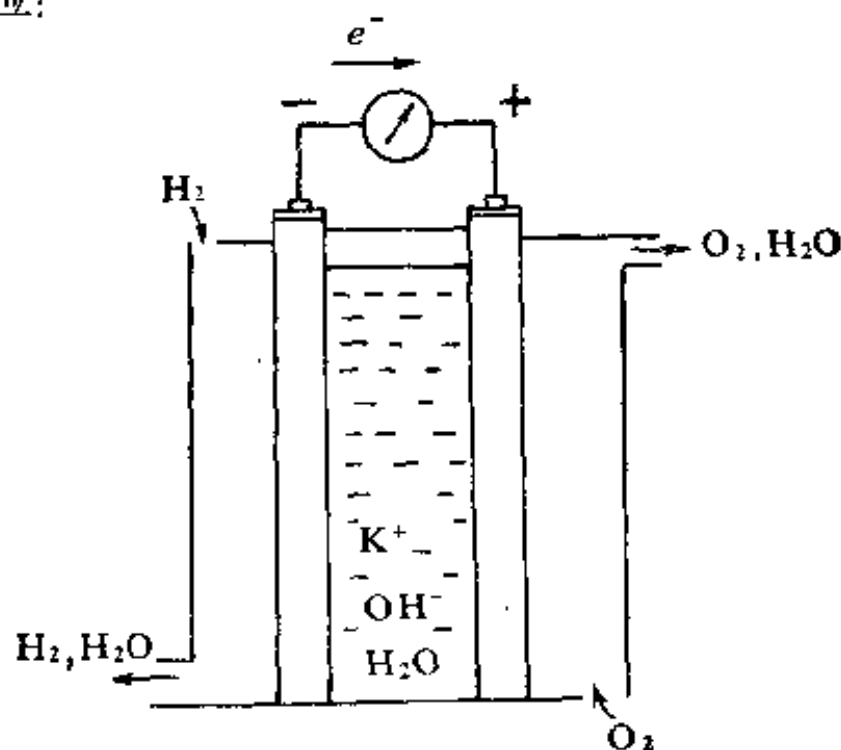
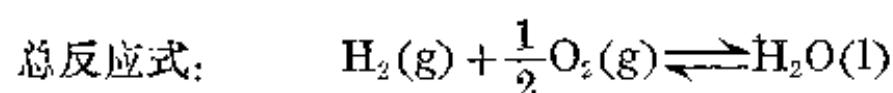
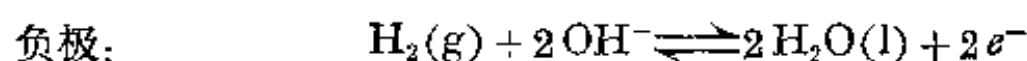
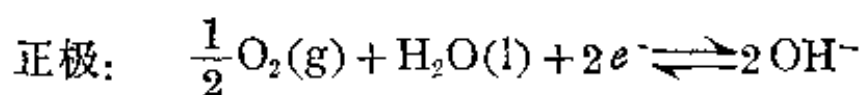


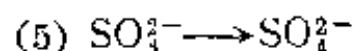
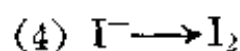
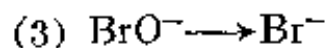
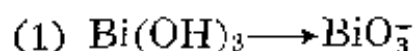
图 11-14 氢氧燃料电池



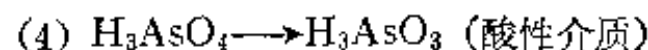
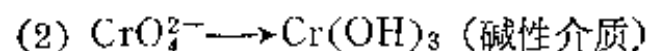
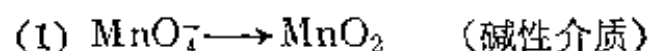
燃料电池的突出优点是把化学能直接转变为电能而不经热能这一中间形式, 因此, 化学能的利用率很高而且减少了环境污染。

## 习 题

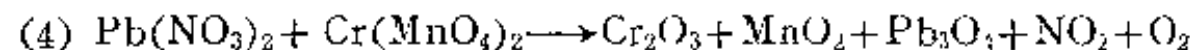
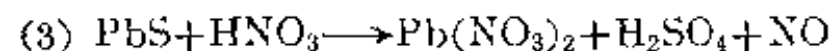
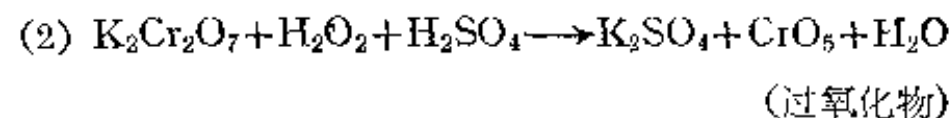
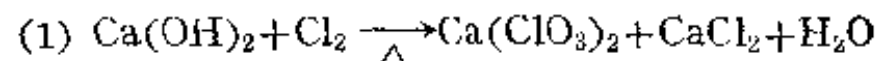
1. 试指出下列变化中哪一个变化需要氧化剂? 哪一个变化需要还原剂?



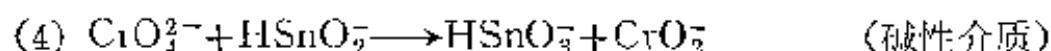
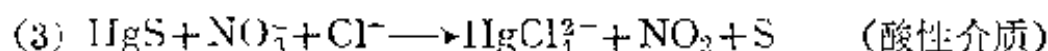
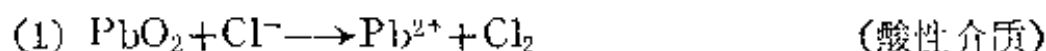
2. 用离子电子法配平下列电极反应:



3. 用氧化数法配平下列反应式:



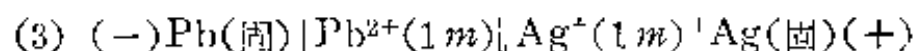
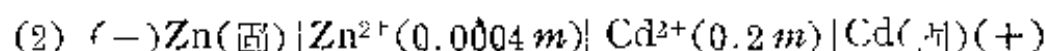
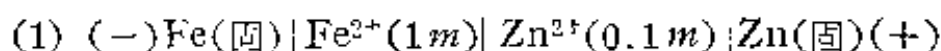
4. 用离子电子法配平下列反应式:



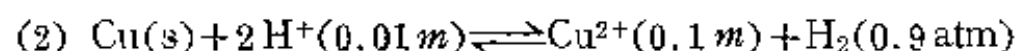
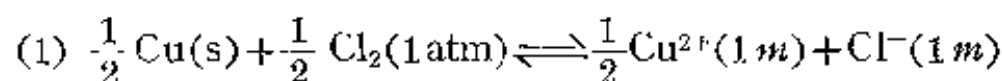
5. 现有下列物质:  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{Cl}_2\text{F}_2$  在一定条件下它们都能作为氧化剂, 试根据电极电势表, 把这些物质按氧化本领的大小排列成顺序, 并写出它们在酸性介质中的还原产物。

6. 现有下列物质:  $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ , 它们都能用做还原剂。试根据标准电极电势表, 把这些物质按还原本领的大小排列成顺序, 并写出它们在酸性介质中的氧化产物。

7. 写出下列各电池的化学反应式, 并求算在 298 K 时的  $\varepsilon$  和  $\Delta G$  值, 说明各反应是否能从左向右进行。



8. 就下面的电池反应, 用电池符号表示之, 并求出 298 K 时的  $\varepsilon$  和  $\Delta G$  值。说明反应是否能从左至右自发进行。



9. 298 K 时求反应  $\text{Sn}(\text{s}) + \text{Pb}^{2+}(1\text{ }m) \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{Sn}^{2+}(1\text{ }m)$  的平衡常数, 并写出电池表示式。

10. 已知电对  $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$ ,  $E^\circ = +0.799\text{ V}$ ,  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的溶度积为  $3.5 \times 10^{-11}$ 。求算电对  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  的标准电极电势。

11.  $\text{MnO}_4^{2-}$  离子的歧化反应能否进行? 已知电对的标准电极电位为:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}}^\circ = 0.56\text{ V} \quad E_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2}^\circ = 2.26(\text{V})$$

写出反应式及电池符号。

12. 今有一种含有  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  三种离子的混合溶液, 欲使  $\text{I}^-$  氧化为





# 附录

## (一) 普通物理常数

阿佛加德罗常数	$N_A = 6.022169 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
电子电荷	$e = 1.6021917 \times 10^{-19} \text{ C}$
电子静止质量	$m_e = 9.109558 \times 10^{-28} \text{ g}$
质子静止质量	$m_p = 1.672614 \times 10^{-24} \text{ g}$
法拉第常数	$F = 9.648670 \times 10^4 \text{ C}$
普朗克常数	$h = 6.626196 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
玻耳兹曼常数	$k = 1.380622 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
气体常数	$R = 8.205 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
光速(真空)	$c = 2.9979250 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
原子的质量单位	$u$ 或 $amu = 1.660531 \times 10^{-24} \text{ g}$ ( $= {}^{12}\text{C}$ 原子质量的 $\frac{1}{12}$ )

## (二) 单位和换算因数

国际单位 (SI)			
物理性质	单位名称	符 号	
		中 文	国 际
长 度	米	米	m
质 量	千克	千克	kg
时 间	秒	秒	s
电 流	安培	安	A
温 度	开尔文	开	K
光 强 度	坎德拉	坎	cd
物质的数量	摩尔	摩	mol

换 算 因 素	
1 厘米(cm)	$= 10^8 \text{Å} = 10^7 \text{nm}$
1 波数( $\text{cm}^{-1}$ )	$= 2.8591 \times 10^{-3} \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
1 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$= 349.76 \text{cm}^{-1}$
1 电子伏特(eV)	$= 23.061 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
1 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$= 0.0433 \text{eV}$
1 kcal	$= 4.184 \text{kJ}$
1 尔格(erg)	$= 2.390 \times 10^{-10} \text{kcal} = 10^{-7} \text{J}$
1 大气压(atm)	$= 1.01325 \text{帕} = 1.0332 \times 10^4 \text{kg} \cdot \text{m}^{-2} = 760 \text{托(Torr)}$

### (三) 国际原子量表(1979)

[以相对原子质量  $A_r(^{12}\text{C})=12$  为标准]

许多元素的原子量并非固定不变,而是决定于所用材料的来源和处理经历。表中的附注详细注解了各元素可能有的变化情况。本表提供的  $A_r(\text{E})$  值应用于在地球上存在的天然元素和某些人工合成元素。应对附注给予应有的注意。各原子量数值的最后一位数字准至±1,带星号\*的准至±3。括弧中的数值用于某些放射性元素,它们的准确原子量因与来源有关而无法提供,表中数值是该元素已知半衰期最长的同位素的原子质量。

序数	名称	符号	原子量	附注	序数	名称	符号	原子量	附注
1	氢	H	1.0079	w	13	铝	Al	26.98154	
2	氦	He	4.00260	x	14	硅	Si	28.0855*	
3	锂	Li	6.941*	w, x, y	15	磷	P	30.97376	
4	铍	Be	9.01218		16	硫	S	32.06	w
5	硼	B	10.81	w, y	17	氯	Cl	35.453	
6	碳	C	12.011	w	18	氩	Ar	39.948*	w, x
7	氮	N	14.0067		19	钾	K	39.0983*	
8	氧	O	15.9994*	w	20	钙	Ca	40.08	x
9	氟	F	18.998403		21	钪	Sc	44.9559	
10	氖	Ne	20.179*	y	22	钛	Ti	47.88*	
11	钠	Na	22.98977		23	钒	V	50.9415	
12	镁	Mg	24.305	x	24	铬	Cr	51.996	

(续 表)

序数	名称	符号	原子量	附注	序数	名称	符号	原子量	附注
25	锰	Mn	54.9380		60	钕	Nd	144.24*	x
26	铁	Fe	55.847*		61	钷	Pm	(145)	
27	钴	Co	58.9332		62	钐	Sm	150.36*	x
28	镍	Ni	58.69		63	铕	Eu	151.96	x
29	铜	Cu	63.546*	w	64	钆	Gd	157.25*	x
30	锌	Zn	65.38		65	铽	Tb	158.9254	
31	镓	Ga	69.72		66	镝	Dy	162.50*	
32	锗	Ge	72.59*		67	钬	Ho	164.9304	
33	砷	As	74.9216		68	铒	Er	167.26*	
34	硒	Se	78.96*		69	铥	Tm	168.9342	
35	溴	Br	79.904		70	镱	Yb	173.04*	
36	氪	Kr	83.80	x, y	71	镱	Lu	174.967*	
37	铷	Rb	85.4678*	x	72	铪	Hf	178.49*	
38	锶	Sr	87.62	x	73	钽	Ta	180.9479	
39	钇	Y	88.9059		74	钨	W	183.85*	
40	锆	Zr	91.22	x	75	铼	Re	186.207	
41	铌	Nb	92.9064		76	锇	Os	190.2	x
42	钼	Mo	95.94		77	铱	Ir	192.22*	
43	锝	Tc	(98)		78	铂	Pt	195.08*	
44	钌	Ru	101.07*	x	79	金	Au	196.9665	
45	铑	Rh	102.9055		80	汞	Hg	200.59*	
46	钯	Pd	106.42	x	81	铊	Tl	204.383	
47	银	Ag	107.868	x	82	铅	Pb	207.2	w, x
48	镉	Cd	112.41	x	83	铋	Bi	208.9804	
49	铟	In	114.82	x	84	钋	Po	(209)	
50	锡	Sn	118.69*		85	砷	At	(210)	
51	锑	Sb	121.75*		86	氡	Rn	(222)	
52	碲	Te	127.60*	x	87	钫	Fr	(223)	
53	碘	I	126.9045		88	镭	Ra	226.0254	x, z
54	氙	Xe	131.29*	x, y	89	锕	Ac	227.0278	z
55	铯	Cs	132.9054		90	钍	Th	232.0381	x, z
56	钡	Ba	137.33	x	91	镤	Pa	231.0359	z
57	镧	La	138.9055*	x	92	铀	U	238.0289	x, y
58	铈	Ce	140.12	x	93	镎	Np	237.0482	z
59	镨	Pr	140.9077		94	钚	Pu	(244)	

(续 表)

序数	名称	符号	原子量	附注	序数	名称	符号	原子量	附注
95	镅	Am	(243)		102	锘	No	(259)	
96	锔	Cm	(247)		103	铹	Lr	(260)	
97	锿	Bk	(247)		104				
98	镉	Cf	(251)		105				
99	镱	Es	(252)		106				
100	镱	Fm	(257)		107				
101	镱	Md	(258)						

## 附注

- w 此元素在正常地球材料中的同位素组成已知有某些变化而不能提供精确的原子量。
- x 已知此元素在某些地区的样品具有反常的同位素组成，以至于在这些样品中该元素的原子量同表列数值之间的差值可能超过给定的公认值。
- y 由于对同位素组成进行了无意的或不公开的改变，在某些商品材料中该元素的原子量同表列数值可能有相当大的差异。
- z 该元素的  $A_r$  值是半衰期最长的放射性同位素的原子质量。

# 目 录

第十二章 卤素 .....	1
§ 12-1 卤素的通性 .....	1
1-1 原子和分子结构 .....	1
1-2 卤素的成键特征 .....	4
1-3 卤素的电势图 .....	5
§ 12-2 单质 .....	6
2-1 在自然界中的分布 .....	6
2-2 卤素的物理化学性质 .....	7
2-3 卤素的制备和用途 .....	12
2-4 卤素的氧化态-自由能图 .....	16
2-5 卤化物和卤素互化物 .....	18
§ 12-3 氢化物 .....	21
3-1 卤化氢的物理化学性质 .....	21
3-2 氢卤酸的制法 .....	25
§ 12-4 卤素含氧化合物 .....	27
4-1 卤素氧化物 .....	27
4-2 卤素含氧酸 .....	29
§ 12-5 拟卤素 .....	38
5-1 氰和氰化物 .....	38
5-2 硫氰和硫氰化合物 .....	39
§ 12-6 含氧酸的氧化还原性 .....	40
6-1 含氧酸氧化还原性的周期性 .....	41
6-2 影响含氧酸氧化能力强弱的因素 .....	42
第十三章 硫族元素 .....	48

§ 13-1 氧族元素的通性 .....	48
§ 13-2 硫和它的化合物 .....	51
2-1 单质硫 .....	51
2-2 硫在形成化合物时的价键特征 .....	53
2-3 硫的氧化态-自由能图 .....	55
2-4 单质硫的制备、性质和用途 .....	56
2-5 硫化氢和硫化物 .....	56
(1) 硫化氢 .....	56
(2) 硫化物和多硫化物 .....	59
2-6 硫族元素的氧化物 .....	62
(1) 一氧化物 .....	62
(2) 二氧化物 .....	62
(3) 三氧化物 .....	64
2-7 硫族元素的含氧酸 .....	66
(1) 硫的含氧酸 .....	66
(2) 硒和碲的含氧酸 .....	75
(3) 硒和碲的氧化态-自由能图 .....	77
(4) 硫含氧酸的卤素衍生物 .....	77
2-8 硫的卤化物 .....	79
§ 13-3 无机酸强度的变化规律 .....	80
3-1 影响无机酸强度的直接因素 .....	80
3-2 氢化物酸性强弱的规律 .....	81
3-3 含氧酸的酸性强弱的规律 .....	84
(1) 含氧酸强度的定性描述 .....	84
(2) 含氧酸强度的定量表示 .....	86
<b>第十四章 氮族元素 .....</b>	<b>89</b>
§ 14-1 氮族元素的通性 .....	89
§ 14-2 氮和它的化合物 .....	92
2-1 氮的成键特征和价键结构 .....	92

2-2 氮元素的氧化态-自由能图 .....	94
2-3 氮在自然界中的分布和单质氮 .....	95
2-4 氮的氢化物 .....	98
(1) 氨 .....	98
(2) 联氨、羟氨 .....	106
2-5 氮的含氧化合物 .....	111
(1) 氮的氧化物 .....	111
(2) 亚硝酸及其盐 .....	111
(3) 硝酸 .....	115
(4) 王水 .....	118
(5) 硝酸盐 .....	120
2-6 氮的卤化物 .....	121
§ 14-3 磷和它的化合物 .....	121
3-1 磷原子的成键特征和价键结构 .....	121
3-2 磷元素的氧化态-自由能图 .....	124
3-3 磷在自然界的分布和单质磷 .....	125
3-4 磷化氢 .....	128
3-5 磷的含氧化合物 .....	130
(1) 氧化物 .....	130
(2) 磷的含氧酸 .....	132
3-6 磷的硫化物 .....	141
3-7 磷的卤化物 .....	141
(1) 三卤化磷 .....	142
(2) 五卤化磷 .....	143
(3) 卤氧化磷 .....	144
§ 14-4 砷、锑、铋 .....	145
4-1 砷、锑、铋的成键特征 .....	145
4-2 砷、锑、铋的氧化态-自由能图 .....	147
4-3 砷、锑、铋的单质 .....	147

4-4 砷、锑、铋的氢化物 .....	149
4-5 砷、锑、铋的氧化物 .....	151
4-6 砷、锑、铋的三卤化物 .....	155
4-7 砷、锑、铋的硫化物 .....	156
§ 14-5 盐类的热分解 .....	159
5-1 无机含氧酸盐热分解的类型和规律 .....	159
5-2 无机含氧酸盐热分解的本质和对某些规律的解释 .....	168
<b>第十五章 碳族元素</b> .....	<b>179</b>
§ 15-1 通性 .....	179
§ 15-2 单质 .....	182
2-1 性质和用途 .....	183
(1) 碳的同素异形体 .....	183
(2) 硅、锗、锡、铅 .....	187
2-2 制备、冶炼和提纯 .....	190
(1) 人造金刚石的制备和提纯 .....	190
(2) 高纯硅和高纯锗的制备 .....	191
(3) 锡和铅的冶炼 .....	191
2-3 金刚石合成的理论分析 .....	192
§ 15-3 氧化物 .....	194
3-1 二氧化碳和一氧化碳 .....	194
3-2 二氧化硅 .....	197
3-3 锡和铅的氧化物 .....	198
§ 15-4 含氧酸及其盐 .....	199
4-1 碳酸和碳酸盐 .....	199
4-2 硅酸和硅酸盐 .....	201
4-3 分子筛——合成铝硅酸盐 .....	204
4-4 锡、铅的氢氧化物及含氧酸盐 .....	206
§ 15-5 卤化物和硫化物 .....	209



5-1 硅、锡、铅的卤化物 .....	209
5-2 锡、铅的硫化物 .....	210
§ 15-6 无机化合物的水解性 .....	211
6-1 影响水解的因素 .....	211
6-2 水解产物的类型 .....	215
<b>第十六章 硼族元素</b> .....	221
§ 16-1 通性 .....	221
§ 16-2 单质 .....	224
2-1 性质和用途 .....	224
(1) 硼的同素异形体 .....	224
(2) 金属铝 .....	227
(3) 镓、铟、铊 .....	228
2-2 提取和冶炼 .....	229
(1) 硼的提取和单质硼的制备 .....	229
(2) 铝的提取和冶炼 .....	229
(3) 镓的提取和冶炼 .....	230
2-3 惰性电子对效应 .....	231
§ 16-3 硼的氢化物(硼烷) .....	233
§ 16-4 卤化物 .....	237
4-1 硼、铝的三卤化物 .....	237
4-2 硼族元素卤化物的比较 .....	239
§ 16-5 硼、铝的含氧化合物 .....	240
5-1 $B_2O_3$ 和 $Al_2O_3$ .....	240
5-2 硼酸和硼酸盐 .....	242
5-3 硼族元素含氧化合物的比较 .....	245
5-4 周期表中的斜线关系 .....	246
<b>第十七章 碱金属和碱土金属</b> .....	250
§ 17-1 碱金属和碱土金属的通性 .....	250

§ 17-2 碱金属和碱土金属的单质 .....	252
2-1 物理性质和化学性质 .....	252
2-2 一般制备方法 .....	255
§ 17-3 化合物 .....	257
3-1 $M^+$ 和 $M^{2+}$ 离子的特征 .....	257
3-2 氧化物 .....	258
3-3 氢氧化物 .....	262
3-4 盐类 .....	265
§ 17-4 离子晶体盐类的溶解性 .....	270
<b>第十八章 铜、锌副族 .....</b>	<b>278</b>
§ 18-1 铜族元素 .....	278
1-1 通性 .....	278
1-2 单质的物理性质和化学性质 .....	282
1-3 铜族元素的存在和冶炼 .....	283
(1) 铜的存在和冶炼 .....	283
(2) 银、金的存在和冶炼 .....	286
1-4 铜族元素的重要化合物 .....	287
(1) 氧化数为+1 的化合物 .....	287
(2) 氧化数为+2 的化合物 .....	293
(3) 氧化数为+3 的化合物 .....	298
1-5 IB 族元素和 IA 族元素性质的对比 .....	299
§ 18-2 锌族元素 .....	300
2-1 通性 .....	300
2-2 单质的物理性质和化学性质 .....	303
2-3 锌、汞的存在和冶炼 .....	306
2-4 锌族元素的重要化合物 .....	307
(1) 氧化数为+2 的化合物 .....	307
(2) 氧化数为+1 的化合物 .....	311

2-5	II B 族元素和 II A 族元素性质的对比 .....	313
<b>第十九章</b>	<b>配位化合物 .....</b>	<b>317</b>
§ 19-1	配位化合物的基本概念 .....	318
1-1	配位化合物的定义 .....	318
1-2	配位化合物的组成 .....	319
1-3	配位化合物的命名 .....	325
1-4	配位化合物的类型 .....	326
1-5	空间结构与异构现象 .....	328
§ 19-2	配位化合物的化学键理论 .....	334
2-1	价键理论 .....	335
2-2	晶体场理论 .....	342
§ 19-3	配位化合物的稳定性 .....	356
3-1	配位化合物的稳定常数 .....	356
3-2	影响配位化合物稳定性的因素 .....	361
3-3	络合平衡的移动 .....	370
§ 19-4	配位化合物的重要性 .....	376
4-1	在无机化学方面的应用 .....	376
4-2	在分析化学方面的应用 .....	377
4-3	配合催化 .....	379
4-4	生物化学中的配位化合物 .....	381
<b>第二十章</b>	<b>过渡金属 (I) .....</b>	<b>386</b>
§ 20-1	引言 .....	386
§ 20-2	钛副族 .....	387
2-1	钛副族概述 .....	387
2-2	钛的重要化合物 .....	390
2-3	锆和铪的化合物 .....	395
§ 20-3	钒副族 .....	397
3-1	钒副族概述 .....	397

3-2 钒的重要化合物 .....	400
3-3 铌和钽的化合物 .....	403
§ 20-4 铬副族 .....	405
4-1 铬副族概述 .....	405
4-2 铬的重要化合物 .....	411
(1) 氧化数为+6 的铬的化合物 .....	412
(2) 氧化数为+3 的铬的化合物 .....	417
4-3 钼和钨的重要化合物 .....	423
§ 20-5 锰副族 .....	429
5-1 锰副族概述 .....	429
5-2 氧化数为+7 的锰的化合物 .....	435
5-3 氧化数为+4 的锰的化合物 .....	438
5-4 氧化数为+2 的锰的化合物 .....	439
§ 20-6 生产实例分析—重铬酸钠的生产 .....	442
<b>第二十一章 过渡金属(II)</b> .....	452
§ 21-1 铁系元素 .....	452
1-1 铁系元素概述 .....	452
1-2 铁 .....	456
(1) 氧化数为+2 的铁的化合物 .....	456
(2) 氧化数为+3 的铁的化合物 .....	460
(3) 氧化数为+6 的铁的化合物 .....	466
1-3 钴和镍 .....	467
(1) 氧化数为+2、+3 的钴和镍的化合物 .....	467
(2) 铁、钴、镍的低氧化态配位化合物 .....	474
§ 21-2 铂系元素 .....	477
2-1 铂系元素概述 .....	477
2-2 铂和钯的重要化合物 .....	482
§ 21-3 过渡金属的通性 .....	486

3-1 过渡金属单质的某些物理性质 .....	486
3-2 过渡金属的电离势 .....	489
3-3 过渡金属的氧化态及其稳定性 .....	491
3-4 过渡金属及其化合物的磁性 .....	500
3-5 过渡金属离子和化合物的颜色 .....	502
3-6 配位场效应对过渡金属离子半径以及热力学性质的影响 .....	509
3-7 含有金属-金属键的过渡金属化合物 .....	513
<b>第二十二章 镧系元素和锕系元素 .....</b>	<b>520</b>
§ 22-1 引言 .....	520
§ 22-2 镧系元素的电子层结构和通性 .....	521
2-1 镧系元素在周期表中的位置及其电子层结构 .....	521
2-2 镧系收缩 .....	523
2-3 镧系元素的氧化态 .....	527
2-4 镧系元素离子和化合物的颜色 .....	529
2-5 镧系元素离子和化合物的磁性 .....	531
§ 22-3 镧系元素的重要化合物和镧系金属 .....	532
3-1 氧化数为+3的化合物 .....	532
3-2 氧化数为+4和+2的化合物 .....	539
3-3 配位化合物 .....	541
3-4 镧系金属 .....	543
§ 22-4 锕系元素的电子层结构和通性 .....	546
4-1 锕系元素在周期表中的位置及其电子层结构 .....	546
4-2 锕系元素的离子半径 .....	548
4-3 锕系元素的氧化态 .....	549
4-4 锕系元素离子的颜色 .....	552
4-5 锕系元素离子的磁性 .....	552
§ 22-5 钍和铀的化合物 .....	553
5-1 钍的化合物 .....	553
5-2 铀的化合物 .....	554

<b>第二十三章 原子核化学</b>	559
§ 23-1 历史的回顾	559
§ 23-2 核结构	562
2-1 核模型	562
2-2 核力	563
2-3 核的稳定性	565
2-4 质能联系, 核的结合能	566
§ 23-3 核反应	569
3-1 核衰变	569
3-2 诱导核反应	574
§ 23-4 核能的释放	579
4-1 核裂变能	579
4-2 核聚变能	582
§ 23-5 核化学成就的重要意义	583
5-1 揭示了合成新元素的可能性, 发展了周期系	583
5-2 为获得新能源指明了方向	588
<b>附录</b>	590

## 第十二章 卤素

### § 12-1 卤素的通性

周期系第 VIIA 族元素包括氟、氯、溴、碘和砹五个元素, 统称为卤素。卤素是成盐的意思。这族元素表现了典型的非金属性质, 与碱金属元素化合成盐。由于它们的外层电子结构类似, 所以元素的性质十分相似, 并有规律性的变化。卤素中砹是人工合成元素, 在自然界中, 砹仅以微量而短暂地存在于镭、锕或钍的蜕变产物中。对它的性质研究得不多, 但已确定它与碘十分相似。

#### 1-1 原子和分子结构

卤素原子的一些基本性质列于表 12-1 中。

卤素原子最外层电子结构是  $ns^2 np^5$ , 与稀有气体原子外层的八电子稳定结构相比较仅缺少一个电子, 因此卤素原子都有获得一个电子成为卤离子  $X^-$  的强烈倾向。卤素中氯的电子亲和能最大, 按 Cl、Br、I 顺序依次减小。卤素的原子半径随原子序数增加而依次增大, 但与同周期元素相比较, 则原子半径较小, 因此卤素都有比较大的电负性。卤素的第一电离能都比较大, 说明它们失电子的倾向比较小。随原子序数增加卤素电离能依次降低。氯、溴和碘的第一电离能比氢的电离能 ( $1311 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 低。但是为什么有  $H^+$  离子存在却没有简单的  $X^+$  离子生成呢? 这是因为  $H^+$  离子体积很小, 在水溶液中生成水合离子时可以释放出较多的水合热, 因而氢所需电离能可以从这些能量中得到补偿。而  $X^+$  离子体积较大, 在生成水合离子时释放的水合热比较小。因此, 相比之下卤素原子失去电子成为 +1 价的离子只有电负性较小原子半

径较大的碘才有可能。 $I^+$ 离子在络合物中是比较稳定的:

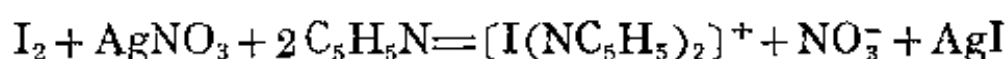


表 12-1 卤素的性质

性 质	氟	氯	溴	碘
元素符号	F	Cl	Br	I
原子序数	9	17	35	53
原子量	18.998	35.453	79.904	126.905
价电子层结构	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
主要氧化数	-1, 0	-1, 0, +1, +3, +4, +5, +7	-1, 0, +1, +3, +5, +7	-1, 0, +1, +3, +5, +7
共价半径 (pm)	71	99	114	133
$x^-$ 离子半径 (pm)	136	181	195	216
电子亲和能 ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	-322	-348.7	-324.5	-295
第一电离能 ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	1681	1251	1140	1008
$x^-$ 水合热 ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	-515	-381	-347	-305
分子离解能 ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	155	240	190	149
电负性 (Pauling)	3.98	3.16	2.96	2.66

氯、溴和碘的原子最外层电子结构中都存在着空  $nd$  轨道。当这些元素与电负性更大的元素相化合时, 它们的  $nd$  轨道可以参加成键, 原来成对的  $p$  电子拆开进入  $nd$  轨道中, 因此这些元素可以表现更高的氧化态。

氟原子的外层电子结构是  $2s^2 2p^5$ , 价层没有空  $d$  轨道, 但具有



最小的原子半径,因此在卤素性质中氟表现出反常的变化规律。氟的电子亲和能出乎意外地反较氯为低,这是因为氟原子半径很小,核周围的电子云密度较大,当它接受一个外来电子时引起电子之间较大的斥力,部分的抵消了氟原子获得一个电子成为氟离子  $F^-$  时所放出的能量。从表 12-1 可以看到氟的电负性最大,因此氟有最强的氧化性,易获得一个电子成为稳定结构,氟呈现  $-1$  价态。

卤素分子是双原子分子。根据分子轨道理论,在卤素分子中成键轨道( $\sigma_{np^2}, \pi_{np^4}$ )上有六个电子,反键轨道( $\pi^*_{np^4}$ )上有四个电子。例如氟分子的成键情况如图 12-1 所示。卤素分子中原子之间结合力相当于一个单键,随着卤素原子序数增加和原子半径的

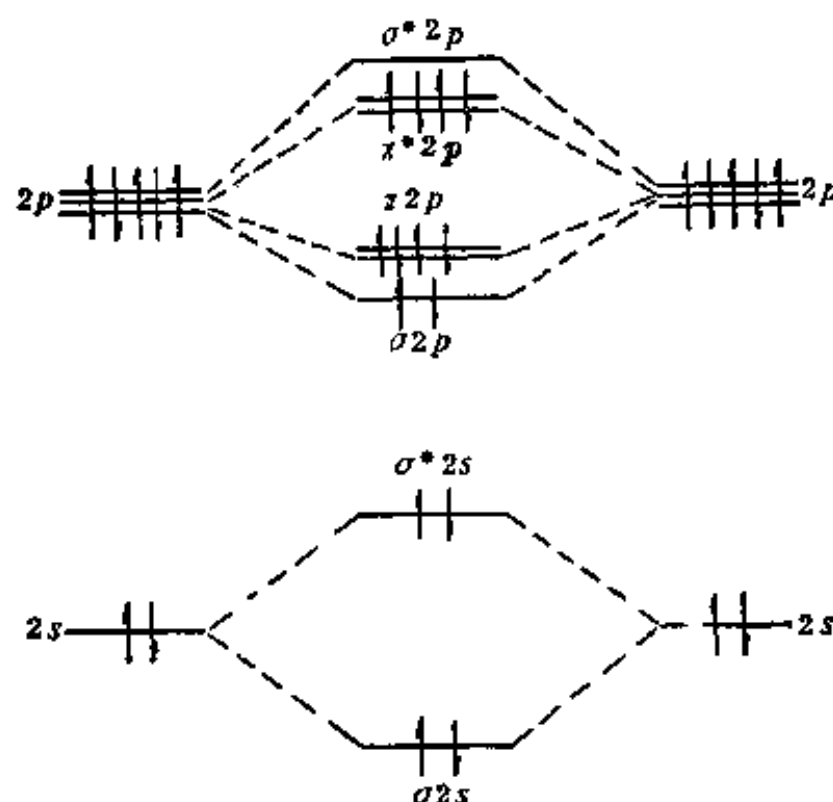


图 12-1 氟分子轨道能级图

增大,原子轨道有效重叠程度减少,因此卤素分子的离解能依次降低。在卤素分子中氟具有较低的离解能 ( $155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),这是因为:①氟的原子半径很小,孤电子对之间有较强的排斥作用;②氟原子价层没有空的  $d$  轨道,它不能形成  $d_{\pi}-p_{\pi}$  键,所以  $F-F$  键

较弱。在第二周期其它元素中,也有类似的情况,例如在  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$  和  $\text{HO}-\text{OH}$  分子中的  $\text{N}-\text{N}$  键和  $\text{O}-\text{O}$  键的键能比相应的  $\text{P}-\text{P}$  键和  $\text{S}-\text{S}$  键弱。

### 1-2 卤素的成键特征

根据卤素原子结构的特点和电负性大小,卤素在生成化合物时的价键特征有如下几点:

(1) 卤素原子的价电子层中有一个成单  $p$  电子,在形成单质分子时可组成一个非极性共价键。卤素单质是非极性双原子分子。

(2) 卤素原子结合一个电子可以生成氧化数为 $-1$ 的化合物,在这种情况下成键有三种形式:卤素与活泼金属化合生成离子型盐,其中卤素以  $\text{X}^-$  离子存在,键是离子键;卤素与电负性较小的非金属元素化合时,卤素的氧化数为 $-1$ ,键是极性共价键;在络合物中,氧化态为 $-1$ 的卤素离子可以作为电子对给予体而与中心离子配位,组成络合物的内界成为配位阴离子,如  $[\text{AgCl}_2]^-$ 、 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  等,其中卤素与金属离子之间的键是配位键。

(3) 除氟外,氯、溴和碘可显正氧化态( $+1, +3, +5, +7$ ),在卤素显正氧化态的化合物中,键是极性共价键,这一类化合物主要是卤素含氧化合物和卤素互化物。在生成这类化合物时卤素的原子轨道通常要发生杂化,在含氧化合物中卤素原子一般发生  $sp^3$  杂化态,卤素原子中的成单电子与氧原子之间形成单键,卤素原子中的成对电子也可以与氧原子之间生成双键。在卤素互化物中,往往是原子半径大的卤素原子显正氧化态,原子半径小的卤素原子显负氧化态,显正氧化态的卤素原子可以拆开已有成对价电子进入  $nd$  轨道,采用有  $d$  轨道参加的杂化态,与负氧化态的卤素原子(奇数)形成极性键。在卤素互化合物中,原子半径大的卤素原子作为中心原子在成键时提供杂化轨道,围绕中心原子周围的则

是原子半径小的卤素,而且一定是奇数。

### 1-3 卤素的电势图

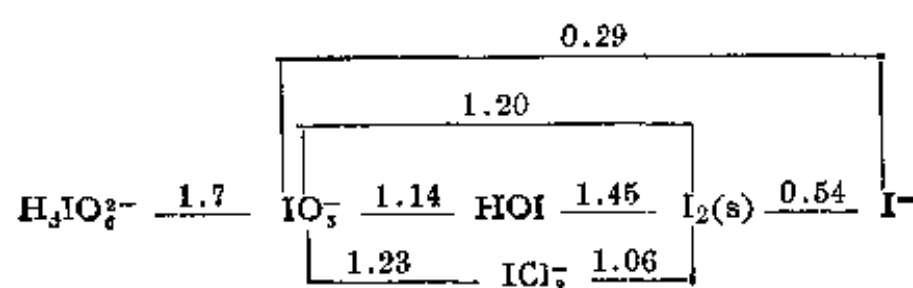
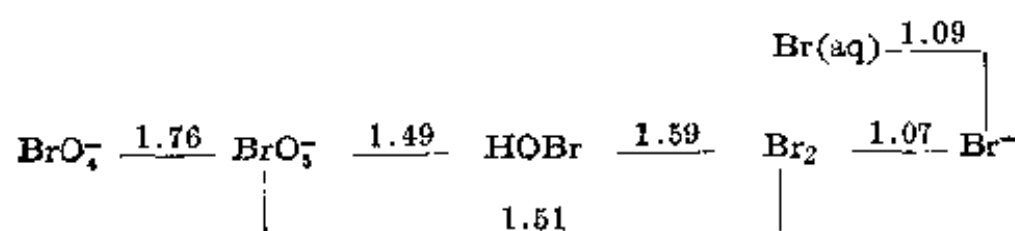
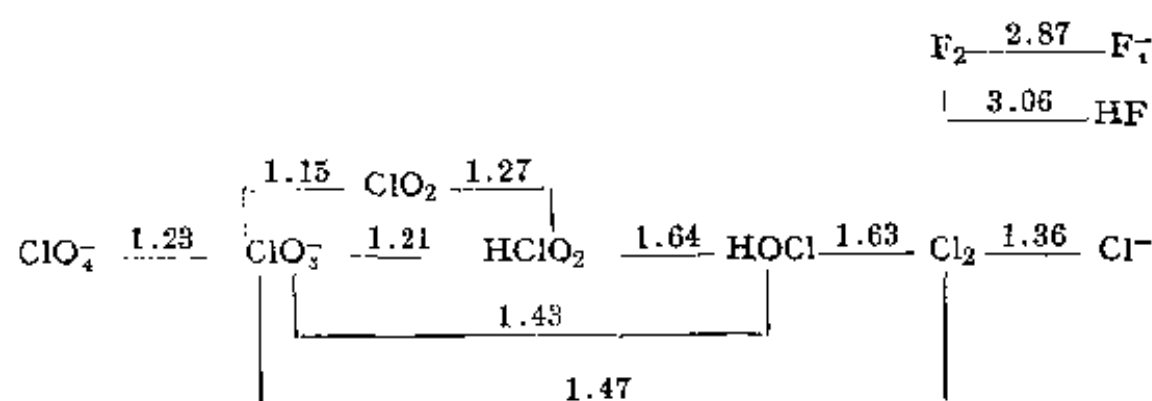
卤素在溶液中氧化能力的大小可以用标准电极电势数值表示。图 12-2 列出卤素在酸性溶液和碱性溶液中的标准电极电势图。

由图 12-2 可以看出,卤素各氧化态之间组成的电对都具有正的电势值,尤其在酸性溶液中大多数电对的电势具有较大的正值,因此它们都具有比较强的氧化能力。

#### 酸性溶液 $F_A^\circ(V)$

氧化态

+7                      +5                      +3                      +1                      0                      -1



## 碱性溶液 $E_B^0(V)$

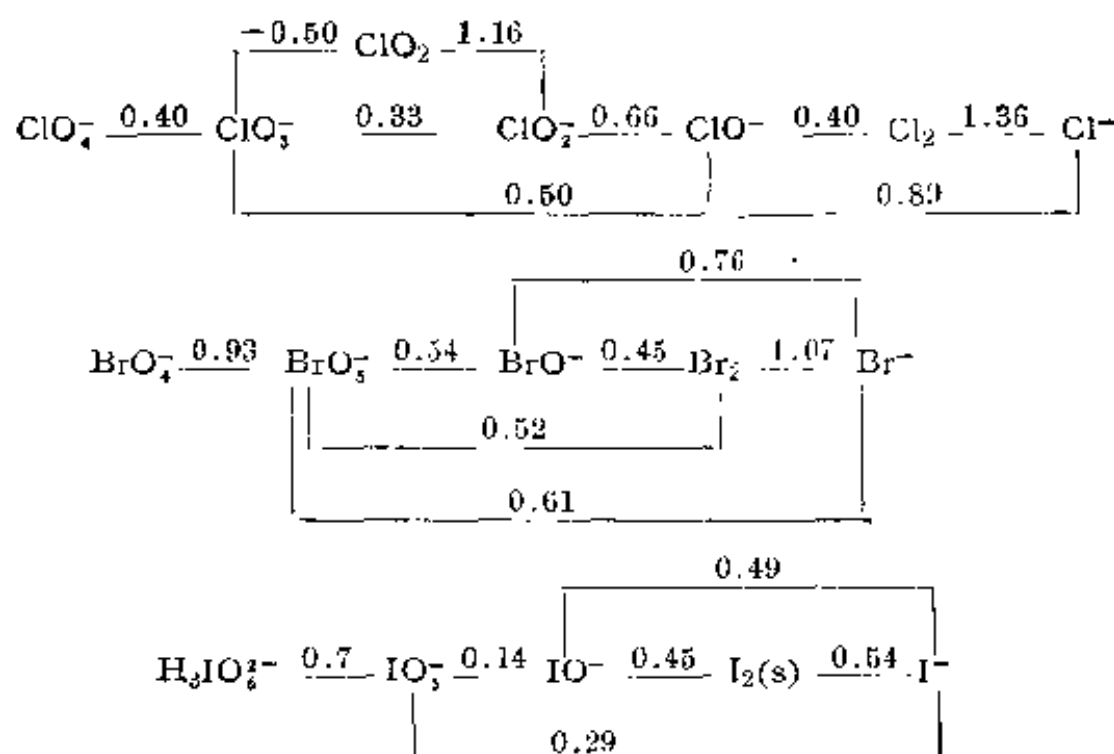


图 12-2 卤族元素电势图

## § 12-2 单 质

### 2-1 在自然界中的分布

卤素具有较高的化学活泼性，因此在自然界中卤素不可能以单质形式存在。大多数卤素以氢卤酸的盐类存在于自然界。碘是一个例外，碘还可以碘酸盐形式存在于自然界中。

在地壳中卤素含量大约是氟 0.015%，氯 0.031%，溴  $1.6 \times 10^{-4}\%$ ，碘  $3 \times 10^{-5}\%$ 。氯是卤素中含量最丰富的元素。在陆地上氟多半以难溶的化合物形式存在，如萤石  $\text{CaF}_2$ ，冰晶石  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  和氟磷灰石  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ，其次在动物的骨骼、牙齿、毛发、鳞、羽毛等组织内部也含有氟的成分。氯、溴和碘一般以溶解状态同时存在于海洋中。海水中大约含氯 1.9%，溴 0.0065% 和碘  $5 \times 10^{-8}\%$ 。氯与溴重量之比约为 300:1。氯也存在于某些盐湖、盐井和盐床（为钾石盐  $\text{KCl}$  和光卤石  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）中。溴与氯一样，

多半与金属元素锂、钠及镁化合成化合物形式存在,但数量比氟要少得多。溴也存在于一些盐湖和矿井中。碘在海水中含量很少,有几种水藻能够从海水中提取碘而蓄积在自己组织内部。碘也存在于某些盐井的卤水中,碘以矿石形式存在数量很少,在南美洲的智利硝石  $\text{NaNO}_3$  中含有少量的碘酸钠  $\text{NaIO}_3$ ,可作为提取碘的原料。

## 2-2 卤素的物理化学性质

### (1) 卤素的物理性质

随着卤素原子半径的增大和核外电子数目的增多,卤素分子之间的色散力也逐渐增大。因此,卤素分子的一些物理性质也将作有规律的变化。表 12-2 中列出了卤素分子一些重要的物理性质。

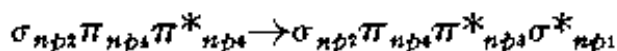
表 12-2 卤素单质的物理性质

性 质	氟	氯	溴	碘
聚集状态	气	气	液	固
颜 色	浅黄	黄绿	棕红	紫黑
密 度( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	1.108(1)	1.57(1)	3.12(1)	4.93(s)
熔 点(K)	53.38	172.02	265.92	386.5
沸 点(K)	84.86	238.95	331.76	457.35
汽 化 热( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	6.32	20.41	30.71	46.61
在水中溶解度 (g/100g水, 293K)	分解水	0.732	3.58	0.029

在常温下氟和氯是气体,溴是液体,碘是固体。氯容易液化,在 293 K 超过 6.6 atm 时,气态氯即可转变为液态氯。固态碘具有高的蒸气压,在加热时固态碘可直接转化为气态碘而升华。人

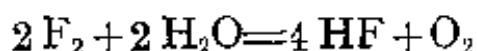
们常利用这种性质对碘进行纯制。

气态卤素的颜色氟是浅黄，氯是黄绿，溴是棕红，碘是紫色。固态碘具有紫黑色带有金属光泽。卤素单质颜色的变化规律可以从卤素分子中价电子能量的高低来解释。我们知道可见光包含波长从  $4000 \text{ \AA}$  到  $7000 \text{ \AA}$  的全部光。当可见光照射到物体上，其中一部分光被物体所吸收，物体所显示的颜色就是未被吸收的那部分光复合的颜色。对气态卤素吸收光谱的研究表明，卤素单质的颜色变化规律与从反键轨道  $\pi^*_{np}$  激发一个电子到反键轨道  $\sigma^*_{np}$  上所需要的能量变化是一致的(见图 12-1)：



随着卤素原子序数增加，卤素分子中这种激发需要的能量依次降低，对氟来说主要吸收可见光中能量较高、波长较短的那部分光，而显示出波长较长的那部分光的复合颜色——黄色；而碘则主要吸收可见光中能量较低、波长较长的那部分光，而显示出波长较短的那部分的复合颜色——紫色。同样可以说明氯和溴的颜色。这些颜色都是指气态分子的颜色，当物质的聚集状态由气态向液态和向固态转变时，由于分子间距离的不断接近，显示的颜色会不断加深，所以气态氟显淡黄色，而固态的碘却显紫黑颜色。

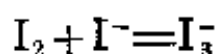
卤素较难溶于水，其中氟不溶于水，但使水剧烈地分解放出氧，同时可生成少量的臭氧：



常温下一体积水溶解约二个半体积的氯，这种溶液叫氯水。溴可溶于水，碘仅微溶于水，但是溴和碘易溶于许多有机溶剂中。溴在乙醇、乙醚、氯仿、四氯化碳和二硫化碳中生成的溶液随着浓度不同而显现的颜色从黄到棕红。碘在酒精和乙醚中生成的溶液颜色为棕色，这是由于生成了溶剂合物的结果。碘在介电常数较小的溶剂如二硫化碳、四氯化碳等溶剂中生成紫色溶液，这是因为碘在

这些溶液中以分子  $I_2$  状态存在。可以利用卤素在有机溶剂中的易溶性,把它从溶液中分离出来。

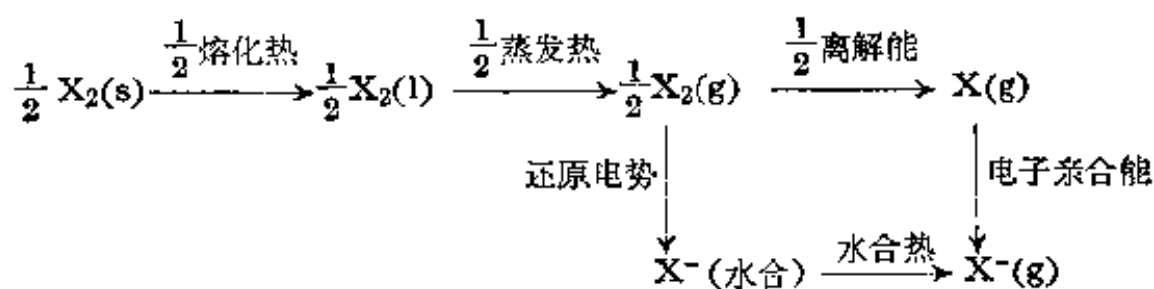
碘在水中溶解度很小,但在碘化钾或其它碘化物溶液中溶解度增大。盐的浓度愈大,溶解的碘愈多,生成溶液的颜色愈深。这是由于当  $I^-$  离子靠近  $I_2$  分子时使后者极化产生诱导偶极,进一步形成了络离子  $I_3^-$ :



在这个平衡中,溶液里总有单质  $I_2$  存在。因此多碘化钾溶液的性质实际上与碘溶液相同。此外,已知的多卤离子还有  $Br_3^-$ ,  $Cl_3^-$ , 但远不及  $I_3^-$  稳定。

## (2) 卤素的化学性质

卤素具有强的化学活泼性。在化学反应中卤素原子显著地表现出结合电子的能力,这种能力是它们最典型的化学性质。卤素是很强的氧化剂,随着原子半径的增大,卤素的氧化能力依次减弱。尽管氯的电子亲合能最高,氟仍然是最强的氧化剂。一个氧化剂的氧化能力强弱(可用标准电极电势  $E^\circ$  值表示)通常是由下列过程的焓变  $\Delta H$  值来决定的:



卤素单质获得电子生成水合  $X^-$  离子的焓值  $\Delta H$  如表 12-3 所示;由表 12-3 可见氟具有最大负值的  $\Delta H$ ,这是因为氟具有低的离解能和高水合热的结果。

卤素的化学性质可以概括为以下几个方面。

表 12-3  $\frac{1}{2}X_2(s) \longrightarrow X^-(\text{水合})$  的焓值  $\Delta H(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

卤素	$\frac{1}{2}$ 熔解热	$\frac{1}{2}$ 离解热	$\frac{1}{2}$ 离解能	电子亲和能	水合热	总 $\Delta H$
F <sub>2</sub>	—	—	155/2	-322	-515	-757.5
Cl <sub>2</sub>	—	—	243/2	-348.7	-381	-608.2
Br <sub>2</sub>	—	31/2	193/2	-324.5	-347	-559.5
I <sub>2</sub>	15/2	41/2	151/2	-295	-305	-390

a) 与金属作用 在低温或高温的条件下, 氟可以和所有金属直接作用生成高价氟化物。氟与铜、镍和镁作用时, 由于在金属表面生成薄层氟化物而阻止了进一步被氧化, 因此氟可以贮存在铜、镍、镁或它们的合金制成的容器中。

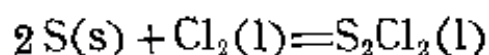
氯也可以和各种金属作用, 反应也比较剧烈。氯在干燥的情况下不与铁作用, 因此可将氯贮存于铁罐中。

溴和碘在常温下可以和活泼金属直接作用, 与其它金属的反应需要在加热的情况下进行。

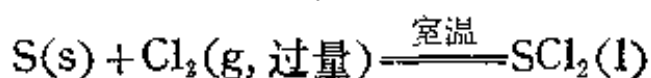
b) 与非金属作用 氟几乎与所有的非金属元素(氧、氮除外)都能直接化合, 甚至在低温下氟仍可以与硫、磷、硅和碳等猛烈反应产生火焰, 氟与非金属元素的作用通常是剧烈的, 这是因为生成的氟化物具有挥发性, 它们的生成并不妨碍非金属表面与氟的进一步作用。

氯可以与大多数非金属单质直接化合, 作用程度不如氟猛烈。溴和碘的活泼性又较氯差。

氯气与硫化合生成一氯化硫。它是一种液态的橡胶硫化剂:

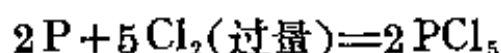
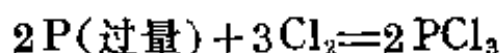


当氯气过量时, 硫被氧化成二氯化硫:

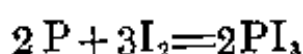
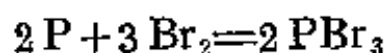




在氯与磷的反应中,若磷过量时氯将磷氧化成三氯化磷,而氯过量时则生成五氯化磷。



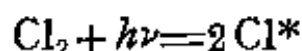
溴和碘同样与磷作用,由于氧化能力较弱,只生成三溴化磷和三碘化磷。



c) 与氢作用 氟在低温和黑暗中即可以和氢直接化合放出大量热并引起爆炸。氯与氢的反应在常温及散射光线照射时进行得非常慢,但在加热或强烈光线(为日光或镁焰)照射时会发生爆炸反应。



这类由光引起的化学反应叫光化学反应。整个反应实质是:首先一个氯分子在光的能量( $h\nu$ )作用下离解成两个活化氯原子  $\text{Cl}^*$ 。



活化氯原子与氢分子作用生成氯化氢分子和活化氢原子  $\text{H}^*$ ,



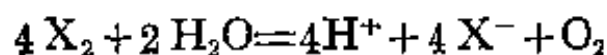
活化氢原子又与氯分子作用生成氯化氢分子和活化氯原子。



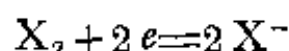
如此循环往复,如同形成一个连续反应的链,这种类型反应叫链锁反应。

溴和氢在加热时才能相互作用,碘和氢则在更高的温度下才能作用而且作用不完全,因为在高温下生成的碘化氢开始分解。

d) 与水的作用 卤素与水发生氧化反应而放出氧气,反应式为:

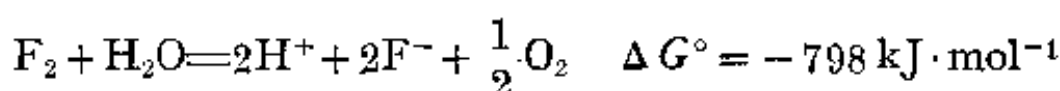


这一反应可以改写成两个电极反应:



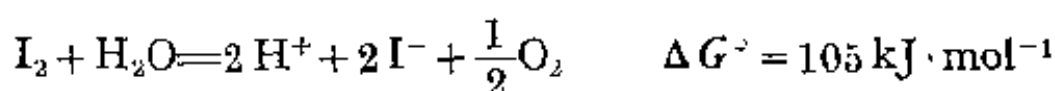
由于卤素的氧化能力随着原子序数的增加依次减弱, 卤素对水的氧化反应电动势数值也依次降低, 氟是 2.05 V, 氯是 0.54 V, 溴是 0.25 V, 碘是 -0.28 V。

氟与水的反应自由能变化  $\Delta G$  具有大的负值:



这是很强的自发反应和放热反应。反应程度剧烈。

碘的氧化能力较弱, 碘对水的氧化反应自由能变化  $\Delta G$  为正值:



这表明可以发生相反方向的反应。将氧气通入碘化氢溶液中, 有碘析出, 因此碘的水溶液是稳定的。

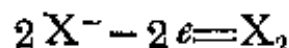
氯和溴对水的氧化反应从热力学角度是可以进行的, 但由于这种反应活化能较高实际上不能进行, 事实上进行的是另一类反应, 即氯和溴的歧化反应,



这类反应进行的程度与溶液的 pH 值有很大关系, 在碱性介质中主要生成卤化物和次卤酸盐。

### 2-3 卤素的制备和用途

在自然界中通常卤素以 -1 价离子存在, 因此对卤素单质制备应采用氧化法:



由于卤素标准电极电势  $E^\circ$  值(图 12-2)从氟到碘依次降低, 卤素单质的氧化能力为:



而卤离子的还原能力按相反顺序变化:



由于卤离子还原能力差别较大,因此单质制备方法各异,现分述如下:

### (1) 氟

氟的制备只能采用中温 (373 K) 的电解氧化法。由于无水氢氟酸是电的不良导体,所以使用的电解质是三份氟氢化钾  $\text{KHF}_2$  和两份无水氢氟酸  $\text{HF}$  (含水量低于 0.02%) 的混合物 (熔点 345 K)。用钢制容器作电解槽,用压实的无定形碳或渗铜的碳片作阳极,电极反应为:



在电解槽中有一隔膜将阳极生成的氟和阴极生成的氢分开,防止两种气体相混合而发生爆炸。在电解过程中只要不断添加无水氢氟酸,电解反应就能继续进行。电解生产的氟冷却到 203 K 并通过氟化钠洗涤器吸收掉  $\text{HF}$ ,经净化的氟以 181—182 kg 的压力压入镍制的特种钢瓶中。盛氟的钢瓶必须放在隔离的、通风良好的混凝土仓库中。

元素氟的直接利用是和原子能工业的发展有着最密切的关系。自从发现  $\text{U}^{235}$  的原子核能够裂变之后,科学家立即研究  $\text{U}^{235}$  和  $\text{U}^{238}$  两种同位素的分离方法。在铀的化合物中只有六氟化铀是具有挥发性的,因此可以用氟  $\text{F}_2$  将  $\text{UF}_4$  氧化成  $\text{UF}_6$ ,然后用气体扩散法将两种铀的同位素分离。 $\text{SF}_6$  是最稳定的气体,在高温下也不分解,因此可作为理想的气体绝缘材料。大量的氟用于制取氟的有机化合物,如氟里昂-12( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )用作致冷剂, $\text{CCl}_3\text{F}$  用作杀虫剂, $\text{CBr}_2\text{F}_2$  用作高效灭火剂。液态氟也是火箭、导弹和发

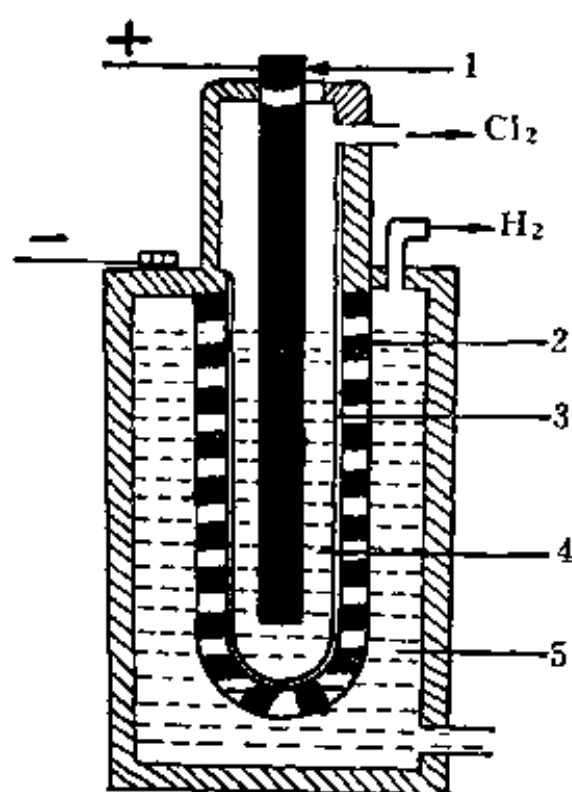


图 12—3 电解制氯的示意图

1—石墨作阳极， 2—铁网作阴极，  
3—石棉隔膜， 4—NaCl 溶液，  
5—NaOH 溶液。

射人造卫星方面所用的高能燃料。

## (2) 氯

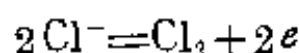
氯的制备可以采用水溶液电解、熔盐电解和氧化法。

工业制氯是采用电解饱和食盐水溶液的方法。石墨作阳极，铁网作阴极，用石棉隔膜把阳极区和阴极区分开。当电流通过食盐水溶液时，由于水中氢离子  $H^+$  比钠离子更容易还原，因此在阴极上发生的反应是：



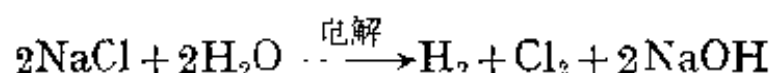
放出氢气，同时在阴极附近产生  $OH^-$  离子，并且向阳极移动。

在阳极上，水中  $OH^-$  离子和  $Cl^-$  离子一般说来都容易氧化，由于食盐溶液中氯离子浓度很大，因此在阳极发生的反应主要是：



产生氯气。

电解食盐水溶液的总反应为：

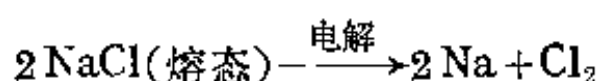


在阴极附近由未放电的钠离子  $Na^+$  和氢氧离子  $OH^-$  而形成 NaOH 溶液。

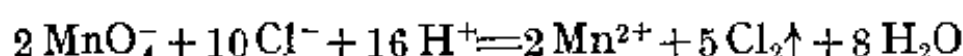
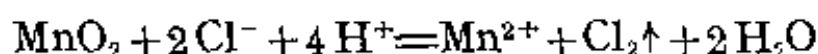
氯在常温下，在六个大气压力下即液化，装入密闭钢瓶中贮存使用。

氯也可在电解熔融氯化钠制取金属钠的反应中作为副产物得

到。



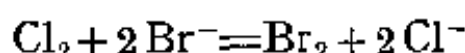
在实验室中可以用二氧化锰和高锰酸钾等强氧化剂与浓盐酸反应制取氯。



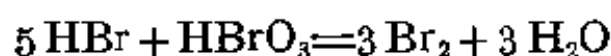
氯可用于纸浆和棉布的漂白，也可用于饮水消毒。大量的氯用于制取盐酸、农药、染料以及对碳氢化合物的氯化，用来制取氯仿以及聚氯乙烯等其它聚合物。

### (3) 溴

工业上从海水中制取溴（七吨海水约含一磅溴）的方法是在 383 K 时，将氯气通入 pH 为 3.5 的海水中，使氯氧化溴离子而得到单质溴。



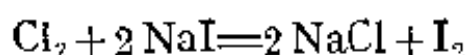
置换出来的溴用空气吹出并吸收在碳酸钠溶液中，溴发生歧化反应生成溴化钠和溴酸钠，当用硫酸化溶液时单质溴又从溶液中析出。



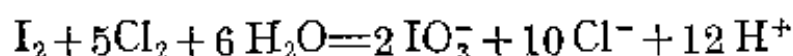
大量溴用于制造染料，生产照相软片的光敏性物质溴化银，医药中用镇静剂和安眠药的溴化钠和溴化钾以及无机溴酸盐。溴另一个主要用途是制取二溴乙烷( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ )，它可作为抗震汽油的添加剂提高发动机的工作效率。

### (4) 碘

碘离子具有较强的还原性，因此很多氧化剂如  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{MnO}_2$  等在酸性溶液中都能将碘离子氧化为单质碘。



析出的碘可用有机溶剂如  $\text{CS}_2$  或  $\text{CCl}_4$  来萃取分离。在上述反应中由于氯是强的氧化剂, 因此必须避免使用过量的氯, 以免碘被进一步氧化。



大量的碘是从碘酸钠制取的。经浓缩的碘酸盐用亚硫酸氢钠还原而析出碘。



碘和碘化钾的酒精溶液(碘酒)用作消毒剂, 碘仿  $\text{CHI}_3$  用作防腐剂。碘是维持甲状腺正常功能所必须的元素, 因此碘化物可以防止和治疗甲状腺肿大。碘化银用于制造照像软片和人工降雨时造云的“品种”。

#### 2-4 卤素的氧化态-自由能图

图 12-4 和图 12-5 分别表示卤素在酸性溶液和碱性溶液中氧化态-自由能图。

从热力学的观点来讲, 某一电池中反应在等压等温和没有其他功的条件下, 自发变化是朝着自由能减小的方向进行, 直到  $\Delta G = 0$  时体系达到平衡状态。对某元素的各种质点来说, 从图中处于较高位置的状态向较低位置状态的变化能够自发地进行(因为自由能降低), 最稳定的质点处于图中曲线上的最低点。因此, 卤离子是卤素的稳定状态, 其它各态都可以自发地反应形成卤离子。如果某一个质点(如图 12-5 中的  $\text{Cl}_2$ )位于连接它的两个相邻质点(如  $\text{Cl}^-$  和  $\text{ClO}^-$  离子)的连线上方, 它必然是热力学的不稳定状态, 能发生歧化反应而转变成两个相邻的质点(如  $\text{Cl}^-$  和  $\text{ClO}^-$ ), 由于歧化反应的发生, 使这个质点( $\text{Cl}_2$ )的自由能由所在点垂直下

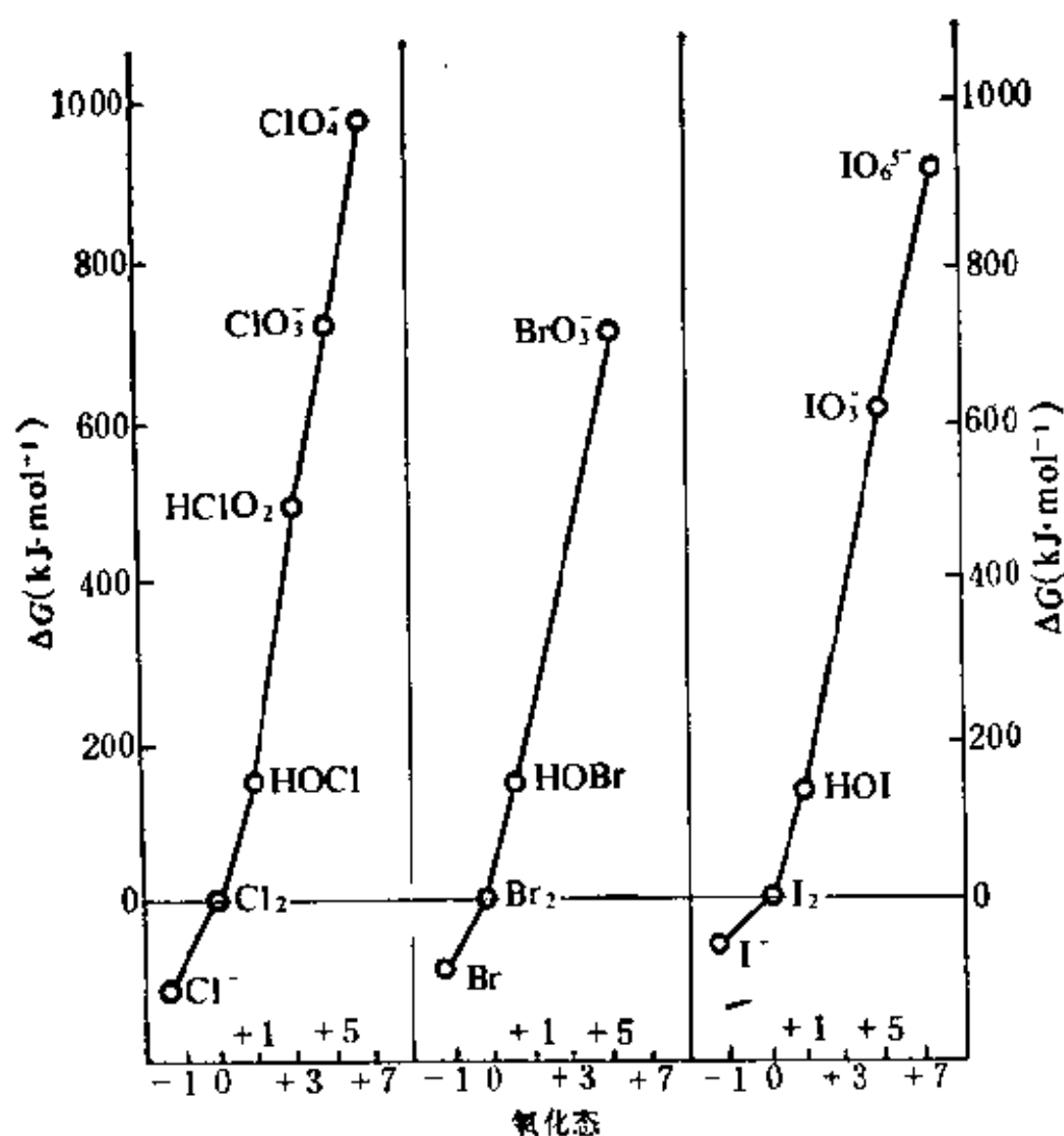


图 12-4 卤素在酸性溶液中(pH=0)氧化态-自由能图

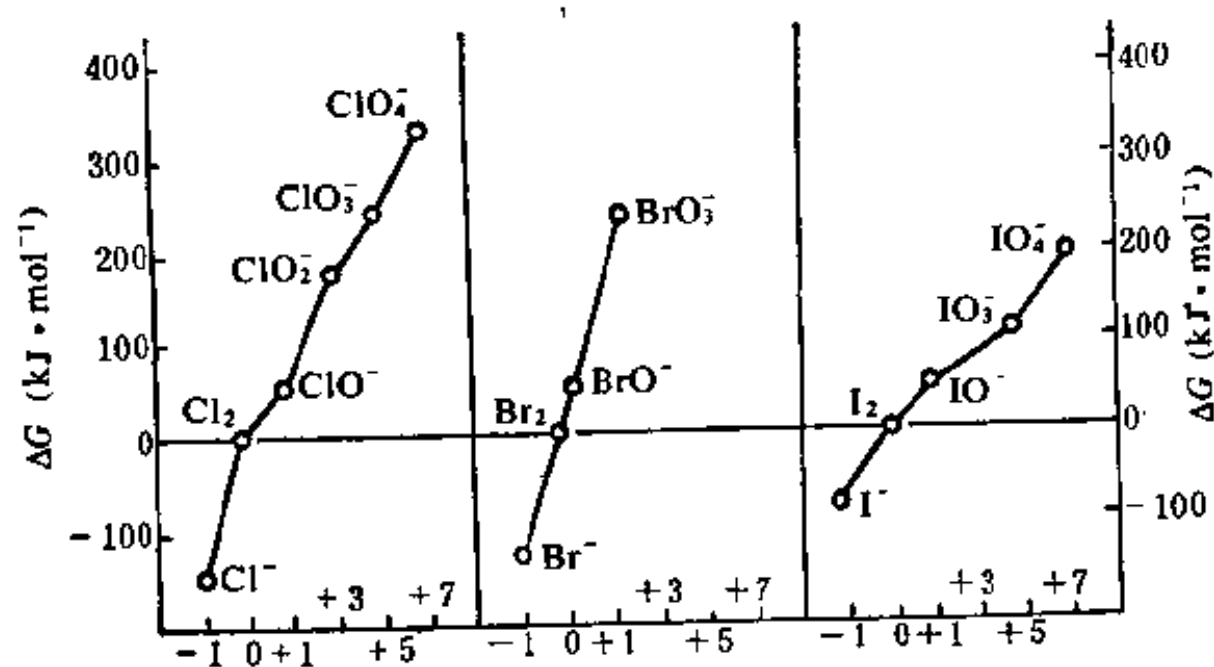


图 12-5 卤素在碱性溶液中(pH=14)氧化态-自由能图

降到两个相邻质点的连线上,这时两条连线斜率相等,即电动势等于零,反应达到平衡状态。如果某一个质点(如图 12-4 中的  $I_2$ )位于连接它的两个相邻质点( $I^-$  和  $HIO$ )的连线的下方,它比相邻两个质点( $HIO$  和  $I^-$ )共存体系更稳定,因此,反应自发朝着歧化反应相反方向进行。

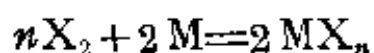
由图 12-4 看出:卤素在酸性溶液中最高氧化态和最低氧化态之间各点的变化接近于一条直线,这说明除了-1 价态外都可以作为氧化剂,而且除+1 和+7 价态外都可以发生歧化反应( $I_2$  不易歧化)。图 12-5 表示卤素在碱性溶液中曲线变化有一个较低的坡度, $Cl_2$  和  $Br_2$  是不稳定的,在碱性溶液中可以歧化, $IO_3^-$  离子是稳定的,和酸性溶液中一样,+3 价态也是不稳定的。

## 2-5 卤化物和卤素互化物

### (1) 卤化物

所有的元素除了氮、氟和氩之外都能生成卤化物。由于单质氟有很强的氧化性,元素形成氟化物时往往可以表现最高氧化态,如  $SF_6$ ,  $BrF_7$ ,  $OsF_8$  等。另一方面,依氟、氯、溴、碘的顺序单质的氧化性减弱,但卤离子  $X^-$  的还原性却依此顺序增强。所以元素在形成碘化物时,往往可以表现为较低的氧化态,例如  $CuI$ 。有的元素甚至不生成碘化物。

大多数金属卤化物可以由元素直接化合生成:



金属卤化物的性质因金属电负性的高低,离子的大小和电荷多寡以及卤离子变形性的大小等因素的不同,而有很大的差异。若金属有低的电负性和比较大的离子半径,例如碱金属和碱土金属(铍除外),它们的卤化物是离子型化合物。若金属有高的电离能,金属离子愈小和氧化数愈高,则它的卤化物的共价性就愈显著。例如,比较  $KCl$ 、 $CaCl_2$ 、 $ScCl_3$  和  $TiCl_4$  的性质就可以看出,由一种高



熔点的离子结构的氯化钾，到常温下为液体的共价结构的四氯化钛的逐步过渡。不同价态的某一金属，它的高价的卤化物与其低价的卤化物相比较，在离子性方面前者要小得多。例如四氯化锡常温下为液体，而二氯化锡则为晶体，并且在熔融时具有导电性。金属元素的氟化物主要为离子化合物，其它卤化物则不一定，因此氟化物的熔点比其它卤化物都高。例如  $\text{CaF}_2$  在 1573 K 以上才熔化，而  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CaBr}_2$  和  $\text{CaI}_2$  的熔点皆在 873 K 以下。

在溶解度上，氟化物常表现与其他卤化物不一致。氯化银、溴化银和碘化银皆不溶于水，而氟化银则溶解度很大，并且在湿空气中潮解。另一方面，碱土金属氟化物（特别是氟化钙）不溶于水，而其他卤化物则溶于水，易潮解。其原因是由于氟离子很小，锂和碱土以及镧系元素等多价金属氟化物的晶格能远较其他卤化物为高，故难溶解。另一方面，极化作用强的重金属离子如，银(I)，汞(I)，铅(II)的卤化物中，氟离子几乎不变形，而表现为离子型化合物，在水中溶解度大。而氯离子、溴离子、碘离子在极化作用强的金属离子作用下可发生不同程度的变形，溴离子大于氯离子，碘离子最大，因而化合物产生相应的共价性质，故一般说来重金属卤化物的溶解度是： $\text{MF}_n \gg \text{MCl}_n > \text{MBr}_n > \text{MI}_n$ 。

## (2) 卤素互化物

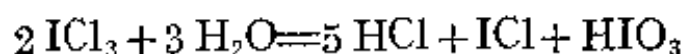
由两种卤素化合的物质叫卤素互化物，它的分子是由一个较重卤素原子和奇数个较轻卤素原子所构成。较常见的卤素互化物列在表 12-4 中。

因为一个较重卤原子的周围是较轻的卤原子，所以每个分子中包含的轻卤原子数是随半径比  $r_{\text{较大}}/r_{\text{较小}}$  的增大而增大的。从表中可以看出：中心卤素原子的氧化数决定于两种互相化合的卤原子的电负性差，电负性差越大，中心卤原子的氧化数可以很高。例如碘能够形成  $\text{IF}_7$ ；溴最高只能形成  $\text{BrF}_5$ ；而氯最高只能

表 12-4 卤素互化物(室温)及其键能( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

电负性 之差	XY 键能	XY <sub>3</sub> 键能	XY <sub>5</sub> 键能	XY <sub>7</sub> 键能
1.38	IF(g) 66.4	IF <sub>3</sub> (s) 65	IF <sub>5</sub> (l) 64	IF <sub>7</sub> (l) 55.2
1.28	BrF(g) 59.6	BrF <sub>3</sub> (l) 48.1	BrF <sub>5</sub> (l) 44.7	
0.95	ClF(g) 59.5	ClF <sub>3</sub> (g) 41.2	ClF <sub>5</sub> (g) 34	
0.43	ICl(s) 49.7	(ICl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (s)		
0.33	BrCl(g) 51.6			
0.10	IBr(s) 41.9			

形成  $\text{ClF}_3$ 。这类化合物的绝大多数是不稳定的, 具有极强的化学活性。与大多数金属和非金属作用生成相应的卤化物。它们都容易发生水解作用:



在卤素互化物中又以卤氯化物的氧化性最强。近年来已制得  $\text{ClF}_5$ , 它的氧化性仅次于  $\text{ClF}_3$ , 并已正式用作火箭推进剂的高能氧化剂。

碱金属的多卤化物如,  $\text{KI}_3$ 、 $\text{KICl}_2$ 、 $\text{KICl}_4$ 、 $\text{CsIBr}_2$  等在结构和性质方面与卤素互化物近似。

图 12-6 中  $\text{ICl}_2^-$  离子是直线结构, 是  $sp^3d$  杂化的, 在杂化轨道中有三对孤电子对;  $\text{ICl}_4^-$  离子是平面正方形结构, 是  $sp^3d^2$  杂化的, 杂化轨道中有两对孤电子对;  $\text{IF}_5$  分子是正方形底锥体结构, 它也是  $sp^3d^2$  杂化的, 杂化轨道中有一对孤电子对;  $\text{IF}_7$  分子是五角双锥体结构, 是  $sp^3d^3$  杂化的, 如果把孤电子对的轨道包含在内, 则  $\text{ICl}_2^-$  的结构是三角双锥体, 而  $\text{ICl}_4^-$  离子和  $\text{IF}_5$  分子的结构都是八面体结构。

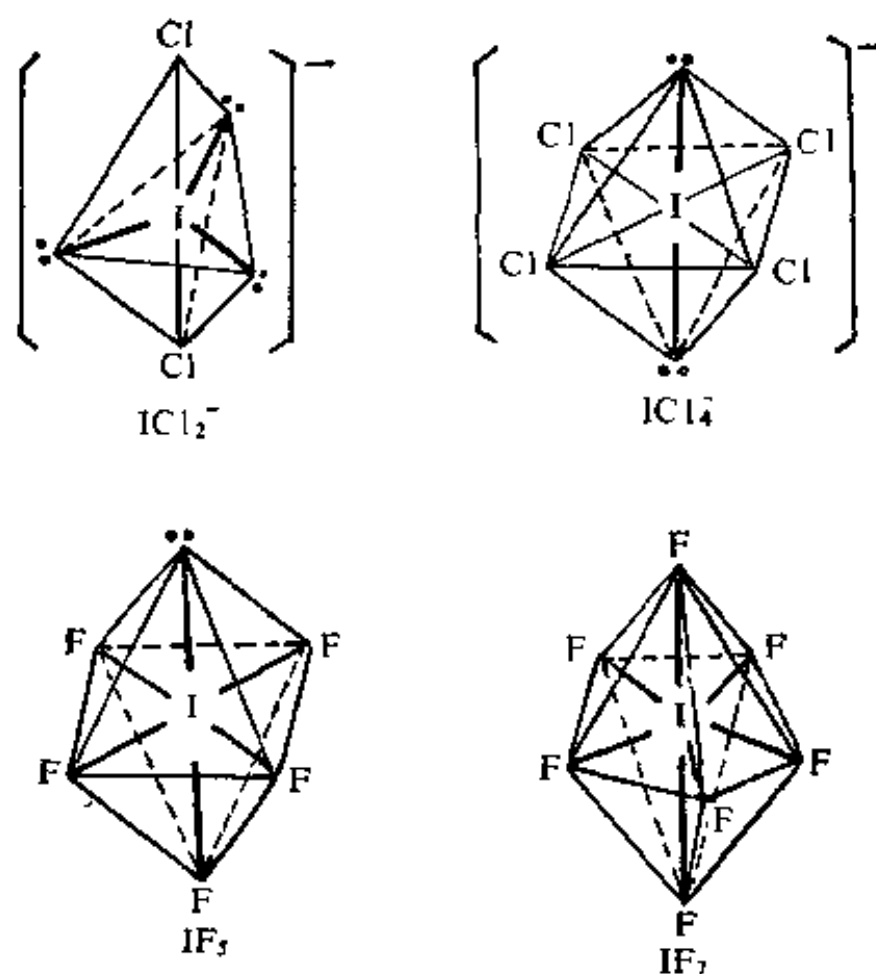


图 12-6 碘的互卤化物某些离子和分子的结构

## § 12-3 氢 化 物

### 8-1 卤化氢的物理化学性质

卤化氢都是具有强烈刺激臭味的无色气体，这些分子的极性随着卤素电负性的不同而变化， $\text{HF}$  分子极性最大， $\text{HI}$  分子极性最小。卤化氢的一些物理性质汇列在表 12-5 中。

卤化氢是极性分子，在水中有很大的溶解度，273 K 时 1 体积的水可溶解 500 体积的氯化氢，氟化氢则无限制地溶于水中。卤化氢的水溶液是氢卤酸。除氢氟酸外，其余的氢卤酸都是强酸，在水溶液中全部离解为氢离子和卤离子。卤化氢极易液化，液态卤化氢不导电。

在常压下蒸馏氢卤酸(不论是稀酸或浓酸)，溶液的沸点和组

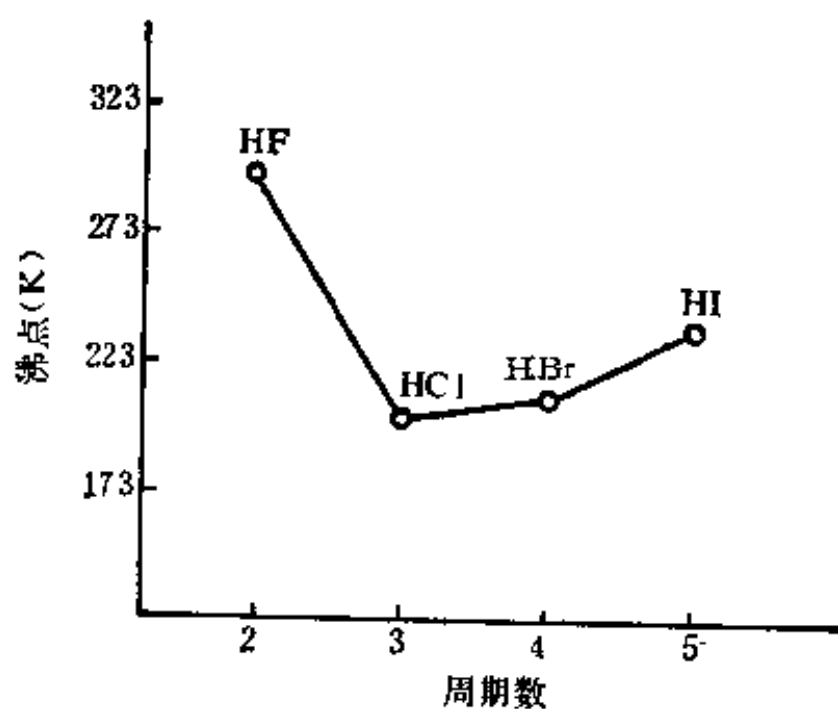
成会不断改变，但最后都会达到溶液组成和沸点恒定不变状态，此时的溶液叫做恒沸溶液。各氢卤酸恒沸溶液的沸点和组成见表 12-5。

表 12-5 卤化氢的物理性质

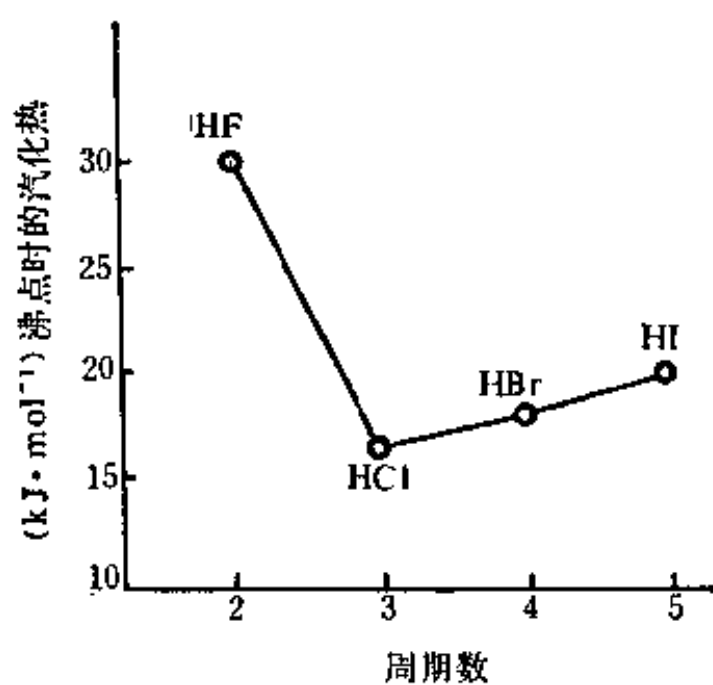
性 质	HF	HCl	HBr	HI
熔 点(K)	189.61	158.94	186.28	222.33
沸 点(K)	292.67	188.11	206.43	237.80
生 成 热(kJ·mol <sup>-1</sup> )	-271	-92	-36	+26
在 1273K 时分解百分数		0.014	0.5	33
气态分子核间距(pm)	92	127.6	141.0	1.62
气态分子偶极距(D)	1.91	1.07	0.828	0.448
键能 H-X(kJ·mol <sup>-1</sup> )	569.0	431	369	297.1
沸点时密度(g·cm <sup>-3</sup> )	0.991	1.187	2.160	2.799
溶解度(293K, 1 atm, %)	35.3	42	49	57
表观电离度(0.1M, 291K, %)	10	92.6	93.5	95
恒沸溶液(1 atm)	沸点(K)	393	383	399
	密度(g·cm <sup>-3</sup> )	1.138	1.096	1.482
	百分浓度	35.35	20.24	47

卤化氢对热的稳定性按着由 HF 到 HI 的顺序急剧下降，HF 在很高温下并不显著地离解，而 HI 在 573 K 时就大量分解为碘和氢。

卤化氢的物理性质按 HI、HBr、HCl 的顺序有规律性的变化，但 HF 却有一个突变，它的生成热特别高，离解度特别低，熔点和沸点反常。这是由于 F 原子半径很小，电负性很大，HF 分子之间存在着其他卤化氢所没有的缔合作用。卤化氢的沸点和汽化热随周期数的变化见图 12-7。



(a)

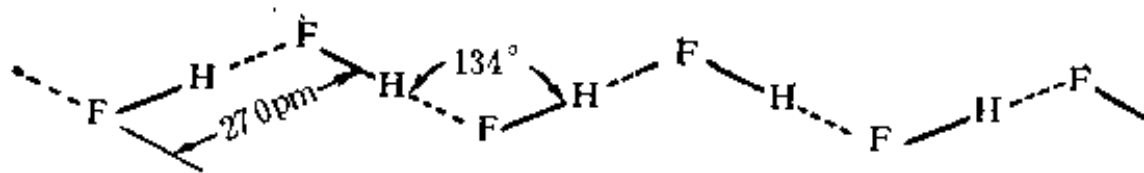


(b)

图 12-7 (a) 卤化氢沸点与周期数的关系

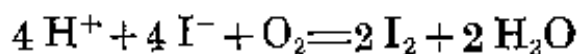
(b) 卤化氢在沸点时的汽化热与周期数的关系

HF 分子是靠氢键合在一起的，蒸气密度的测定表明 HF 气体在常温时是  $(\text{HF})_2$  和  $(\text{HF})_3$  的混合物，在 359 K 蒸气密度相当于化学式 HF。在固态时 HF 由无限的曲折长链所组成。



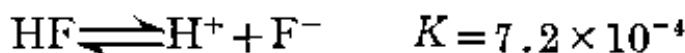
氢卤酸在水溶液中可以电离出氢离子和卤离子, 因此, 酸性和卤离子的还原性是其 主要特征。

氢卤酸的还原能力按  $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$  顺序增强。氢碘酸在常温时可以被空气中氧气所氧化:



氢溴酸和氧的反应进行得很慢。盐酸不能被氧气所氧化, 但在强氧化剂如  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{MnO}_2$  等作用下可表现出还原性。氢氟酸没有还原性。

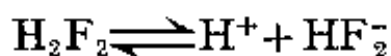
氢卤酸是强酸, 而且按照  $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$  和  $\text{HI}$  顺序酸的强度增大。与其他氢卤酸不同, 氢氟酸是相当弱的酸, 在稀溶液中发生部分电离:



电离产生的  $\text{F}^-$  离子可以和没有离解的  $\text{HF}$  发生缔合:



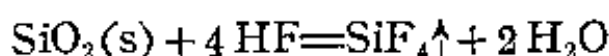
这种缔合作用在浓溶液中更易发生。从平衡常数可以看出, 在浓的氢氟酸溶液中所含  $\text{HF}_2^-$  离子比  $\text{F}^-$  离子为多。在  $1\text{M}$  氢氟酸溶液中  $\text{HF}_2^-$  离子占 10%, 而  $\text{F}^-$  离子只占 1%, 因此在不太稀的溶液中, 氢氟酸是以二分子缔合  $(\text{HF})_2$  形式存在的。在溶液中存在如下的电离平衡:



$\text{H}_2\text{F}_2$  酸是一元酸, 而不是二元酸。许多金属氟化物可以生成稳定的氢氟酸盐如  $\text{KHF}_2$ 。有趣的是在很浓的氢氟酸溶液中, 其电离度反而增大, 这是因为在浓的氢氟酸中  $\text{H}_2\text{F}_2$  浓度增大,  $\text{H}_2\text{F}_2$  的

酸性比 HF 酸强。

氢氟酸具有与二氧化硅或硅酸盐(玻璃的主要成分)反应生成气态  $\text{SiF}_4$  的特殊性质, 反应式为:



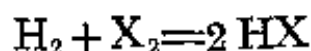
其它氢卤酸没有这个性质。

### 3-2 氢卤酸的制法

氢卤酸的制取主要采用单质还原和卤化物置换两种方法。由于卤离子之间还原能力有明显差别, 在制取方法上有所不同:

#### (1) 直接合成

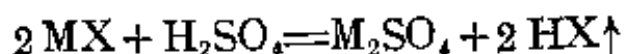
由单质直接合成



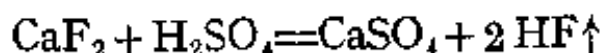
卤素单质活泼性从  $\text{F}_2$  到  $\text{I}_2$  明显降低, 氟和氢虽可以直接合成, 但反应太猛烈且  $\text{F}_2$  成本高, 这个方法没有实用价值。溴和碘与氢反应很不完全而且反应速度缓慢, 也无工业生产价值。实际上只有氢气和氯气直接合成氯化氢是工业上生产盐酸(氯化氢的水溶液)的重要方法之一, 它是使氢气在氯气流中平静燃烧直接化合成氯化氢, 再用水吸收制成的。

#### (2) 浓硫酸与金属卤化物作用

实验室中制取卤化氢的方法是:

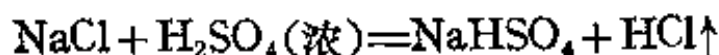


采用这种方法从萤石  $\text{CaF}_2$  制取氟化氢, 反应在铅或铂蒸馏釜中进行,

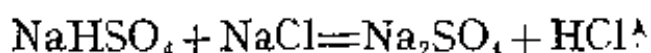


氯化氢用水吸收为氢氟酸, 应把它保存在铅、石蜡或聚乙烯瓶中。

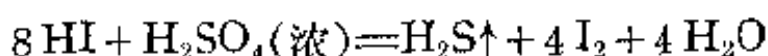
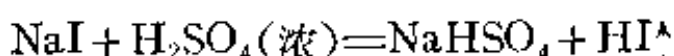
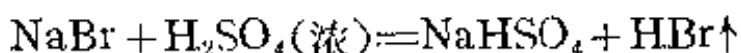
食盐和浓硫酸作用在较低温度下生成氯化氢和硫酸氢钠,



如反应温度高于  $500^{\circ}\text{C}$ ，硫酸氢钠可与氯化钠进一步作用生成氯化氢和硫酸钠，



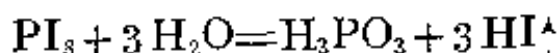
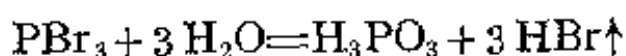
用这种方法不能制取溴化氢和碘化氢，因为热浓的硫酸具有氧化性，它能把生成的溴化氢、碘化氢进一步氧化，使得卤化氢不纯。



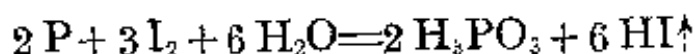
如采用无氧化性和无挥发性的磷酸代替浓硫酸，这个方法也可以制取溴化氢和碘化氢。

### (3) 非金属卤化物的水解

这类反应比较剧烈，适宜于溴化氢和碘化氢的制取。

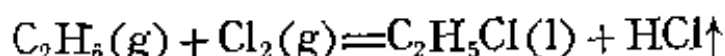


实际上并不一定先要制成卤化磷，把溴逐滴加在磷和少许水的混合物上或把水逐滴加在磷和碘的混合物上，即可连续地产生溴化氢或碘化氢。



### (4) 碳氢化合物的卤化

氟、氯和溴与饱和烃或芳烃反应的产物之一是卤化氢，常把它看成是反应的副产物。例如氯气与乙烷作用：



近年来在农药的生产中用这种方法生产了大量的盐酸。



## § 12-4 卤素含氧化合物

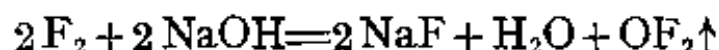
### 4-1 卤素氧化物

大多数卤素氧化物是不稳定的，当受到撞击或甚至在受光照射时即发生爆炸分解。在已知的卤素氧化物中，碘的氧化物是最稳定的，氯和溴的氧化物在室温下全部分解。高价态的卤素氧化物比低价态的卤素氧化物稳定。由于氟的电负性大于氧，氟和氧的二元化合物是氧的氟化物而不是氟的氧化物。已知的卤素氧化物列在表 12-6 中，它们是间接制成的。

表 12-6 卤素氧化物

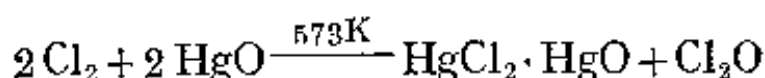
氟	氯	溴	碘
OF <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> O	Br <sub>2</sub> O	I <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
O <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BrO <sub>2</sub>	I <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
O <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub>	Br <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		
	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		

在这些化合物中重要的有 ClO<sub>2</sub>、I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 OF<sub>2</sub>。二氟化氧 OF<sub>2</sub> 是无色气体，它是强氧化剂，与金属、硫、磷和卤素剧烈作用生成氟化物和氧化物。单质氟通入稀氢氧化钠 (2%) 溶液中可以生成 OF<sub>2</sub>。



OF<sub>2</sub> 溶于水得到中性溶液，溶解在 NaOH 溶液中得到 F<sup>-</sup> 离子和氧气。它不是酸酐。

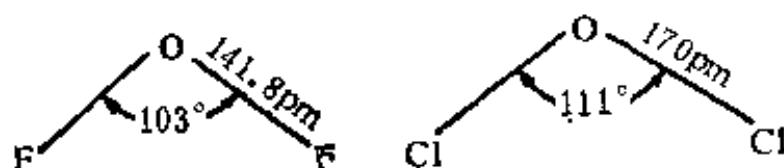
一氧化二氯 Cl<sub>2</sub>O 是黄红色气体。在新沉淀的干燥氧化汞上通氯气可以制得 Cl<sub>2</sub>O。



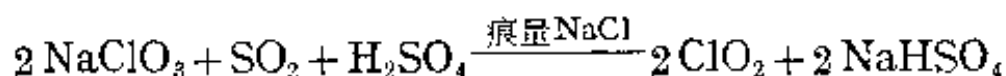
在还原剂存在或加热时可以发生爆炸。 $\text{Cl}_2\text{O}$  溶于水生成次氯酸，因此  $\text{Cl}_2\text{O}$  是次氯酸的酸酐。



在  $\text{OF}_2$  和  $\text{Cl}_2\text{O}$  的分子结构中，氧原子采取  $sp^3$  杂化态，两个角顶位置被孤电子对占有，它们的分子结构如下：



二氧化氯  $\text{ClO}_2$  是黄色气体，冷凝时为红色液体，沸点 284 K， $\text{ClO}_2$  气体当浓集到分压 50 毫米以上时容易发生爆炸。大量制取的方法是：



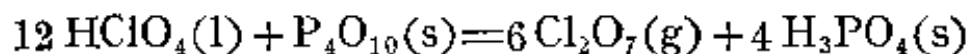
$\text{ClO}_2$  气体与碱作用生成亚氯酸盐和氯酸盐，因此它是混合酸的酸酐。



$\text{ClO}_2$  气体分子中含有奇数电子，因此具有顺磁性，含有奇数电子的分子通常具有高的化学活泼性， $\text{ClO}_2$  是强氧化剂和氯化剂，当与还原性物质接触时可发生爆炸。它可用于对水的净化和纸张、纤维、纺织品的漂白。

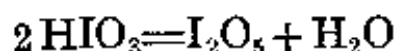
$\text{ClO}_2$  分子具有 V 型结构， $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$  夹角为  $116.5^\circ$ ， $\text{Cl}-\text{O}$  键长为 149 pm，比单键短些。

七氧化二氯  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  是无色液体，加热和撞击立即爆炸。它是高氯酸的酸酐，用  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  使高氯酸脱水可以制取  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ 。

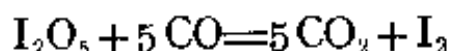


五氧化二碘  $\text{I}_2\text{O}_5$  是白色固体，是所有卤素氧化物中最稳定

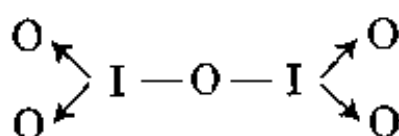
的。它可以用碘酸加热至 443 K 脱水生成:



$\text{I}_2\text{O}_5$  在 573 K 时分解为单质。它是碘酸的酸酐, 也作为氧化剂。它可氧化  $\text{NO}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}$  等。在合成氨工厂中用  $\text{I}_2\text{O}_5$  来定量测定合成气中的  $\text{CO}$  含量:



$\text{I}_2\text{O}_5$  的分子结构是:



$\text{I}_2\text{O}_4$  和  $\text{I}_4\text{O}_9$  是离子化合物, 它们是碘酸盐, 可以写成  $\text{IO}^+\text{IO}_3^-$  和  $\text{I}^{3+}(\text{IO}_3^-)_3$ 。

#### 4-2 卤素含氧酸

氯、溴和碘生成四种类型的含氧酸, 分子式为:  $\text{HOX}$ 、 $\text{HXO}_2$ 、 $\text{HXO}_3$  和  $\text{HXO}_4$ , 其中卤素氧化态分别为 +1, +3, +5, +7。它们的含氧酸根离子(或含氧酸)结构为:

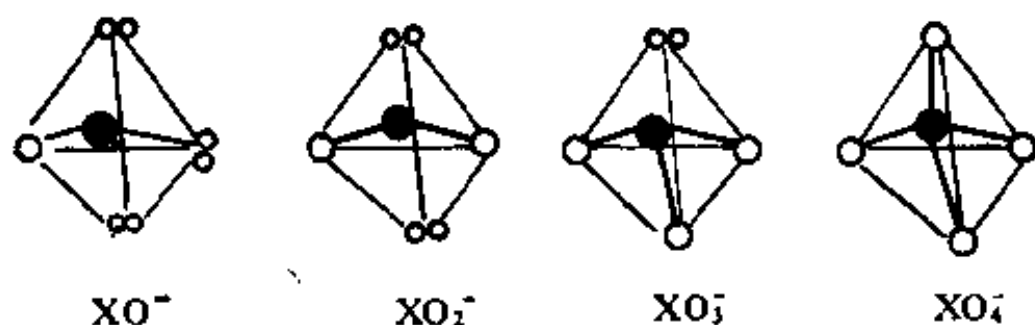


图 12-8 卤素含氧酸或酸根离子结构

在这些离子的结构中, 卤素原子全都采取了  $sp^3$  杂化态( $\text{HOCl}$  除外)。由于  $s$  和  $p$  轨道能量有明显差别,  $sp^3$  杂化轨道形成的  $\sigma$  键较弱, 但这些离子由于氧原子中充满电子的  $2p$  轨道和卤素原子中空的  $d$  轨道之间还存在着  $d\pi-p\pi$  键而稍稳定。氟原子没有  $d$

轨道因此不可能生成  $d\pi-p\pi$  键。近年来曾有报导, 将氟通过冰的表面在低温下收集产物得到无色化合物  $\text{HOF}$ , 它的熔点是 156 K, 在室温下易分解, 与水作用放出氧气。对它的性质和结构尚需作进一步的研究。表 12-7 列出卤素不同价态的含氧酸。

表 12-7 卤素含氧酸

氯	溴	碘
$\text{HOCl}^*$	$\text{HOBr}^*$	$\text{HOI}^*$
$\text{HClO}_2^*$	$\text{HBrO}_2^*$	
$\text{HClO}_3^*$	$\text{HBrO}_3^*$	$\text{HIO}_3$
$\text{HClO}_4$	$\text{HBrO}_4^*$	$\text{HIO}_4, \text{H}_5\text{IO}_6$

\* 表示仅存在于溶液中

很多卤素含氧酸仅存在于溶液中或以盐的形式存在。在卤素含氧酸中只有氯的含氧酸有较多实际用途, 而亚卤酸和它们的盐没有什么重要性,  $\text{HBrO}_2$  和  $\text{HOI}$  的存在是短暂的, 往往只是化学反应的中间生成物。

### (1) 次卤酸 $\text{HOX}$

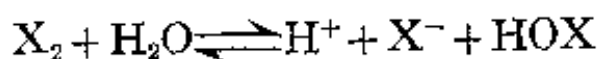
次卤酸  $\text{HOCl}$ ,  $\text{HOBr}$  和  $\text{HOI}$  都是很弱的酸, 酸的强度随卤素原子序数的增大而减小:

	$\text{HOCl}$	$\text{HOBr}$	$\text{HOI}$
$K_a$	$3.4 \times 10^{-8}$	$2 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-11}$

因此, 碱金属的次卤酸盐都容易水解, 溶液显碱性。



卤素单质与水作用生成次卤酸和氢卤酸。



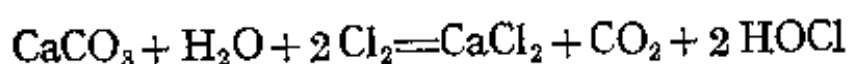
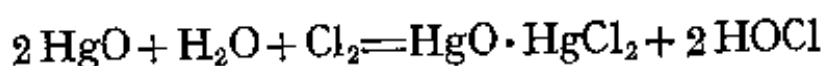
这是一种水解反应, 也是一种自身氧化还原反应, 可以看作卤素的

一部分使另一部分氧化而自身被还原。这个反应的平衡常数  $K_b$  对  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  和  $\text{I}_2$  来说分别为  $4.2 \times 10^{-4}$ ,  $7.2 \times 10^{-9}$  和  $2 \times 10^{-13}$ , 可见卤素单质的水解程度是按  $\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$  次序递减的。从平衡常数  $K_b$  值可以计算出  $25^\circ\text{C}$  时卤素饱和溶液中次卤酸的浓度。

表 12-8  $25^\circ\text{C}$  时卤素饱和溶液中平衡浓度  
(单位摩/升)

	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$
总浓度	0.091	0.21	0.0013
$[\text{X}_2]$	0.061	0.21	0.0013
$[\text{H}^+] = [\text{X}^-] = [\text{HOX}]$	0.030	$1.15 \times 10^{-3}$	$6.4 \times 10^{-6}$

可以看出在氯的饱和溶液中有 33% 的  $\text{Cl}_2$  发生了水解反应。但是用此法所得的次卤酸浓度很低, 卤素在水解时除生成次卤酸外还有盐酸, 假如设法除去生成的盐酸, 则反应可向右进行使较多的卤素可以溶解, 其方法之一就是加入用新沉淀产生的  $\text{HgO}$  或碳酸盐:



将反应混合物蒸馏, 在接收器中得到次氯酸溶液。使水解作用完全的另一方法是加入碱, 如  $\text{KOH}$ , 其反应为:



在反应混合物中加入硫酸再进行蒸馏亦可得到次卤酸。

次卤酸都不稳定, 仅存在于水溶液中, 其稳定程度按  $\text{HOCl}$ ,  $\text{HOBr}$  和  $\text{HOI}$  次序迅速递减。次卤酸的分解反应有两种基本方式:

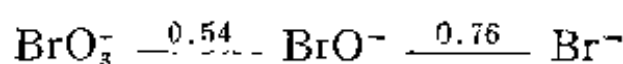




在阳光直接作用下，次卤酸分解几乎完全按照(1)式进行，当有容易与氧化合的物质或有催化剂如氧化钴或镍存在时，这种分解作用加速进行。因此次卤酸都是强氧化剂。

加热则促进(2)式进行，这是次卤酸的歧化反应，由卤素的元素电势图可知，在酸性介质中仅次氯酸会发生歧化反应，在碱性介质中所有次卤酸的歧化反应都可以发生。

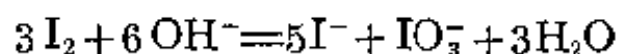
$E_B^{\circ}(\text{V})$



实验证明， $\text{XO}^-$  离子的歧化速度与温度有关，对氯来说在室温或低于室温时， $\text{ClO}^-$  歧化反应极慢，在 348 K 左右热溶液中， $\text{ClO}^-$  歧化反应速度相当快，产物是  $\text{Cl}^-$  和  $\text{ClO}_3^-$ 。因此，氯气与碱溶液作用在室温和低于室温时产物是次氯酸盐，在 348 K 左右或高于 348 K 产物是氯酸盐。

$\text{BrO}^-$  在室温时歧化速度已相当快，只有在 273 K 左右低温时才可能得到次溴酸盐，在 323—353 K 时产物全部是溴酸盐。

$\text{IO}^-$  在所有的温度下歧化速度都很快，溶液中不存在次碘酸盐。因此，碘和碱溶液的反应能定量地得到碘酸盐。



工业上生产次氯酸钠是采用电解冷的稀食盐溶液，在阴极放出氢气从而在溶液中增加了  $\text{OH}^-$  离子浓度，在阳极生成的氯气在它逸出之前可与  $\text{OH}^-$  离子作用生成次氯酸盐。



阴极反应:  $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$

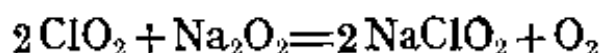
## (2) 亚卤酸 $\text{HXO}_2$

已知的亚卤酸仅有亚氯酸  $\text{HClO}_2$ , 它存在于水溶液中, 酸性比次氯酸强。

$\text{ClO}_2$  和碱反应得到亚氯酸盐, 同时有氯酸盐生成。



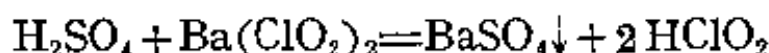
若用过氧化钠或过氧化氢的碱溶液与  $\text{ClO}_2$  作用, 可得到不混有氯酸盐的纯制品。



亚氯酸盐在溶液中较为稳定, 有强氧化性质, 用作漂白剂。在固态时加热或打击亚氯酸盐, 则其迅速分解发生爆炸。在溶液中加热可转化为氯酸盐和氯化物。



纯的亚氯酸溶液可用硫酸和亚氯酸钡溶液作用制取:

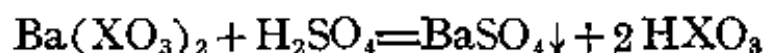


过滤分离出硫酸钡, 可得到稀的亚氯酸溶液。亚氯酸的热稳定性小, 易分解成  $\text{ClO}_2$ 、 $\text{HClO}_3$  和  $\text{HCl}$ :



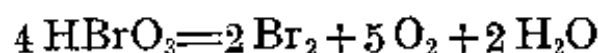
## (3) 卤酸 $\text{HXO}_3$

将氯酸钡或溴酸钡与硫酸作用可生成氯酸或溴酸溶液。

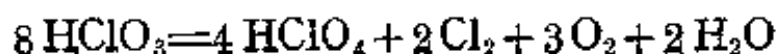


碘酸则可方便地用碘与发烟硝酸作用制取。

氯酸和溴酸存在于水溶液中, 稀溶液加热至沸点时分解, 但冷的溶液在减压下可以浓缩至粘稠液体。溴酸的分解反应为:



氯酸则发生歧化反应, 实际上发生剧烈的爆炸。



氯酸可以稳定存在的最大浓度是 40%，溴酸是 50%，碘酸则以白色固体存在。固体碘酸在加热时可脱水生成  $I_2O_5$ 。因此，卤酸的稳定性随  $HClO_3$ 、 $HBrO_3$  和  $HIO_3$  次序增大。

卤酸都是强酸（仅碘酸是中强酸），其浓溶液都是强氧化剂。

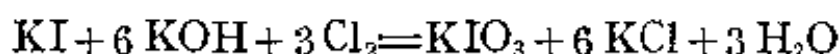
卤酸盐的制备可以采用两种方法：①卤素单质在碱溶液中歧化。②卤素单质或卤离子用化学方法氧化或电解氧化。

氯酸盐可以用氯与热的碱溶液作用制取，也可以用电解热氯化物溶液得到。

碘酸盐可以用单质碘与热的碱溶液作用制取：



也可以用碘化物在碱溶液中用氯气氧化得到。



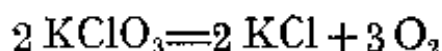
卤酸盐在酸性溶液中都是强氧化剂，在反应中通常还原为相应的卤离子。从  $XO_3^-$  的标准电极电势值来看，它们的氧化能力为溴酸盐 > 氯酸盐 > 碘酸盐。而反应速度则为碘酸盐 > 溴酸盐 > 氯酸盐。

卤酸盐在水中溶解度随卤素原子序数增加而减小。氯酸盐比溴酸盐和碘酸盐易溶于水。

卤酸盐的热分解反应比较复杂，氯酸钾在加热到 629 K 时熔化，668 K 时开始按下式分解：

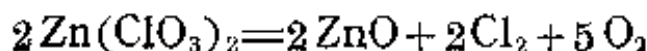


同时有少量氧和氯化物生成：



众所周知，当有催化剂，如  $MnO_2$  存在时，反应主要按第二种方式进行，而且反应温度可较低。

氯酸锌的热分解产物则为氧化锌，氧气和氯气。





氯酸盐在加热或与易氧化物质如有机物质或硫酸接触时能发生爆炸。氯酸钾通常用于制造火柴和烟火,氯酸钠用作除草剂,溴酸盐和碘酸盐用作分析试剂。

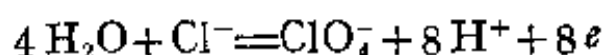
#### (4) 高氯酸 $\text{HXO}_4$

用浓硫酸与高氯酸钾作用制取高氯酸。



用减压蒸馏方法可以把  $\text{HClO}_4$  从反应混合物中分离出来,温度要低于 365 K,否则会爆炸。

工业上采用电解氧化盐酸的方法来制取高氯酸。电解时用铂作阳极,用银或铜作阴极。在阳极区可得到浓度达 20% 的高氯酸。



经减压蒸馏可得到浓度为 60% 的市售  $\text{HClO}_4$ 。

无水高氯酸是无色液体,不稳定,在贮藏时有时会发生爆炸,但  $\text{HClO}_4$  水溶液是稳定的。浓度低于 60% 的  $\text{HClO}_4$  加热时不分解。含 72.4% 的  $\text{HClO}_4$  溶液是恒沸混合物,沸点 476 K 在沸点时分解。

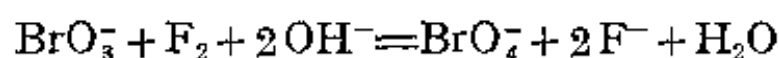
冷和稀的  $\text{HClO}_4$  水溶液氧化能力低于  $\text{HClO}_3$ , 没有明显的氧化能力,但浓热的高氯酸是强的氧化剂,与有机物质可发生猛烈作用。

高氯酸是无机酸中最强的酸,在水中完全电离为  $\text{H}^+$  离子和  $\text{ClO}_4^-$  离子。 $\text{ClO}_4^-$  离子为四面体结构,氯原子以配位键与四个氧原子相结合,不仅所有价电子都与氧共享,而且结构对称,因此, $\text{ClO}_4^-$  离子比  $\text{ClO}_3^-$  离子稳定得多。 $\text{SO}_2$ 、S、HI、Zn 和 Al 都不能使之还原,而氯酸却可以被这些还原剂所还原。但低价的钛、钒和铂等化合物可以使之还原。在浓溶液中,高氯酸以分子形式存在,只有一个氧原子与质子结合形成不稳定的高氯酸分子,因此表现强

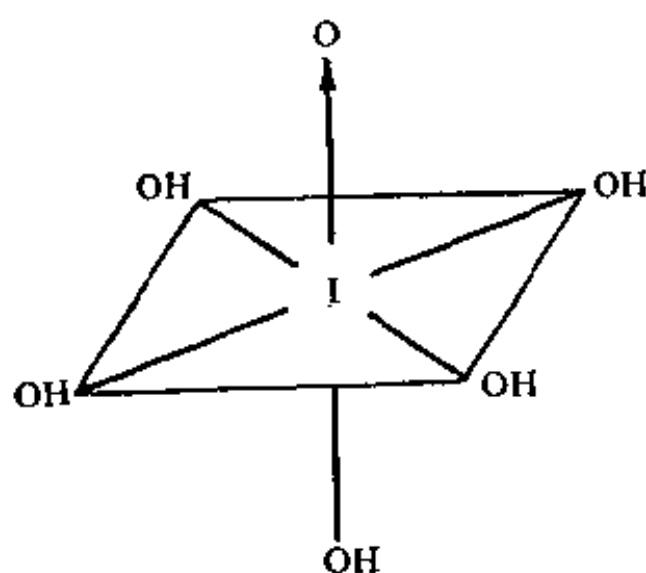
氧化性。

高氯酸既是最强的酸又是强的氧化剂,是常用的分析试剂。除钾、铷、铯和铵盐外,大多数的高氯酸盐是稳定的。高氯酸盐易溶于水,但钾盐溶解度很小,因此在定性分析中用来检定钾离子。高氯酸镁吸湿性很强,可用作干燥剂。

对高溴酸的制备在近期才获得成功。用溴酸盐与强氧化剂  $F_2$  或  $XeF_2$  作用,或将溴酸盐电解氧化可得到高溴酸盐。



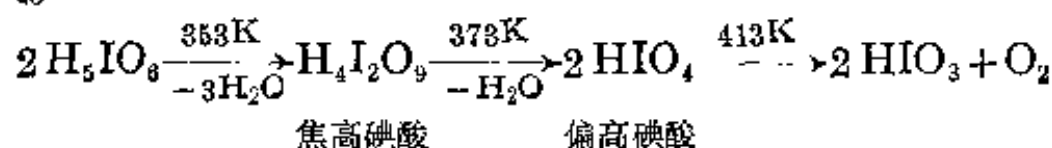
浓度为 55% (6 M) 的高溴酸溶液能长期稳定,甚至在 373 K 也不分解。但高于此浓度时高溴酸不稳定。目前已制得了纯高溴酸。



高碘酸的普通形式是  $H_5IO_6$  或  $HIO_4$ , 它可以看成是  $I_2O_7$  的水合物即,  $I_2O_7 \cdot 5H_2O$ 。与高氯酸相应的高碘酸  $HIO_4$  称为偏高碘酸, 在强酸溶液中以  $H_5IO_6$  形式存在的称为正高碘酸。

正高碘酸  $H_5IO_6$  是无色单斜晶体, 熔点 413 K, 分子

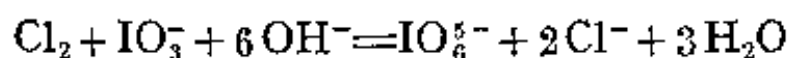
是八面体结构: 其中 I 原子采用了  $d^2sp^3$  杂化态,  $d(I-O)$  为 193 pm。由于碘原子半径较大, 周围可容纳六个氧原子。高碘酸的酸性比高氯酸弱很多 ( $K_1 = 2 \times 10^{-2}$ ,  $K_2 = 4 \times 10^{-9}$ ,  $K_3 = 1 \times 10^{-15}$ )。由于电离度较低和分子中有较多的氢氧根, 高碘酸在真空下加热可逐步失水转化为偏高碘酸, 偏高碘酸加热可进一步分解为碘酸和氧气。



高碘酸的氧化能力比高氯酸强，与一些试剂作用反应平稳而又迅速，因此在分析化学中得到应用。例如高碘酸可以将  $\text{Mn}^{2+}$  离子氧化成  $\text{MnO}_4^-$  离子。

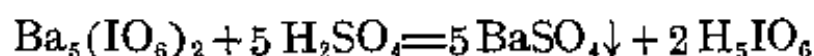


高碘酸盐一般难溶于水。通常将氯通入碘酸盐的碱性溶液中得到高碘酸盐：



将碘酸盐溶液电解氧化也可以得到高碘酸盐。

用硫酸与高碘酸钡作用可以制取高碘酸。



$\text{IO}_4^-$  离子结构为四面体，其中  $d(\text{I}-\text{O})$  为 179 pm。

卤素含氧酸和含氧酸盐的许多重要性质，如酸性、氧化性、热稳定性、阴离子碱的强度等都随分子中氧原子数的改变而呈规律的变化。

以氯的含氧酸和含氧酸盐为代表将这些变化规律总结在表 12-9 中。

表 12-9 氯的含氧酸和它们的钠盐的性质变化规律

氧化态	酸	热稳定性和酸强度	氧化性	盐	热稳定性	氧化性和阴离子碱强度
+1	$\text{HOCl}$	↓ 向	↑ 向	$\text{NaClO}$	↓ 向	↑ 向
+3	$\text{HClO}_2$	下	上	$\text{NaClO}_2$	下	上
+5	$\text{HClO}_3$	增	增	$\text{NaClO}_3$	增	增
+7	$\text{HClO}_4$	↓ 大	大	$\text{NaClO}_4$	↓ 大	大

→ 向右热稳定性增高

← 向左氧化性增强

## § 12-5 拟 卤 素

某些负一价的阴离子在形成离子化合物和共价化合物时, 其性质与卤化物很相似。在自由状态时, 其单质性质与卤素单质很相似, 所以, 我们称之为拟卤素。

拟卤素主要包括氰(CN)<sub>2</sub>, 硫氰(SCN)<sub>2</sub>, 硒氰(SeCN)<sub>2</sub> 和氧氰(OCN)<sub>2</sub>。它们的阴离子有氰离子 CN<sup>-</sup>, 氰酸根离子 OCN<sup>-</sup>, 硫代氰酸根离子 SCN<sup>-</sup> 和硒代氰酸根离子 SeCN<sup>-</sup>。

拟卤素与卤素的相似性质主要表现在以下几个方面:

① 游离状态皆有挥发性。

② 与氢形成酸, 除氢氰酸很弱外, 其余都是强酸。

③ 与金属化合成盐。与卤素相似, 它们的银、汞(I)、铅(II)盐均不溶于水。

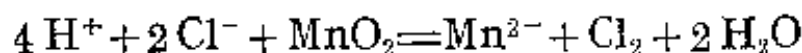
④ 与碱、水作用也和卤素相似。



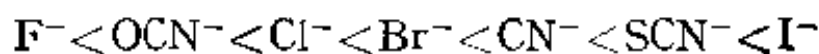
⑤ 形成与卤素类似的络合物, 例如:



⑥ 拟卤离子与卤离子一样也具有还原性。



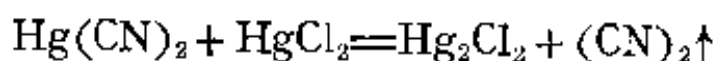
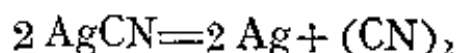
拟卤离子和卤离子按还原性大小的次序可以共同组成一个序列:



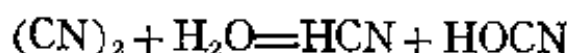
此外, 还有一些类似的地方, 就不一一列举了。

### 5 1 氰和氰化物

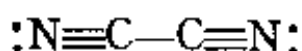
氰(CN)<sub>2</sub>可以由加热 AgCN 或 Hg(CN)<sub>2</sub> 与 HgCl<sub>2</sub> 共热而制取。



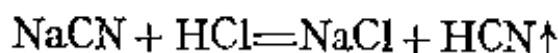
氰是无色气体,有苦杏仁臭味,极毒。在 0°C 时 1 体积水可溶解 4 体积氰。氰与水的作用和氯相似。



氰分子的结构式为:



氰化物和酸作用生成氰化氢 HCN:



氰化氢是无色气体,液态氰化氢沸点是 298.8 K,凝固点是 260 K,可以与水任何比例混合,其水溶液称为氢氰酸。氢氰酸是弱酸( $K_a = 2.1 \times 10^{-9}$ ),但纯液态 HCN 是强酸。

重金属氰化物不溶于水,而碱金属氰化物溶解度很大,在水溶液中强烈水解而显碱性,并有氢氰酸气味。氰离子 CN<sup>-</sup> 最重要的化学性质是它极易与过渡金属及 Zn、Hg、Ag、Cd 形成稳定离子。如 Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>、Hg(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>。不溶于水的重金属氰化物在 NaCN 或 KCN 溶液中由于生成氰络合离子而变为可溶的了。

所有氰化物都有剧毒,毫克量的 KCN 或 NaCN 就可致死,使用氰化物时要严格注意安全操作。

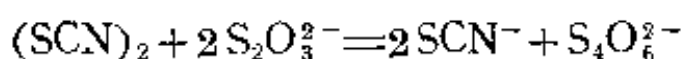
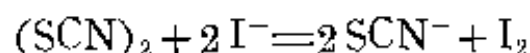
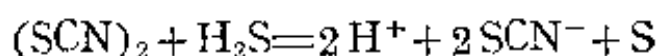
## 5-2 硫氰和硫氰化合物

硫氰(SCN)<sub>2</sub>的制取可将 AgSCN 悬浮在乙醚中与碘或溴作用得到。



常温下它是黄色液体,凝固点是 270 K,不稳定可逐渐聚合为不溶性的砖红色固体(SCN)<sub>x</sub>。硫氰易被水分解,在溶液中硫氰的氧化

性与溴相似。



硫氰酸盐很易制取, 硫与碱金属氰化物共熔即得:



工业上生产的硫氰酸盐主要是硫氰酸铵, 由氨水与二硫化碳反应生成:



大多数硫氰酸盐溶于水, 而重金属的盐如  $\text{Ag}$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$  盐不溶于水。硫氰酸根离子  $\text{SCN}^-$  也是良好的配位体, 与铁(III)离子可生成深红色硫氰根的络离子。



因此, 硫氰酸盐可用作检验铁(III)和定量测定银的试剂。

## § 12-6 含氧酸的氧化还原性

含氧酸(包括酸酐及其盐)的氧化还原性是一种重要的化学性质。各种含氧酸的氧化还原性的相对强弱规律及其原因比较复杂, 有的涉及反应机理。因此, 在此我们仅从无机含氧酸的结构和热力学观点加以讨论。通常采用标准电极电势  $E^\circ$  作为氧化还原能力强弱的量度标志。 $E^\circ$  值愈正, 表示电对氧化态氧化性愈强。

含氧酸的氧化还原性是比较复杂的, 表现在同一种元素具有不同价态的含氧酸, 同一价态的含氧酸可以还原成不同的产物, 即使同一种含氧酸, 在不同的条件下其氧化还原性强弱也不尽相同。因此, 为了便于比较, 我们以各元素最高价态的含氧酸在酸性介质( $\text{pH}=0$ ) 中还原为单质时的标准电极电势  $E^\circ$  值的大小, 来讨论它们的氧化性强弱规律。

## 6-1 含氧酸氧化还原性的周期性

如果以各元素最高价态的含氧酸(包括酸酐)在  $\text{pH}=0$  条件下,还原为单质时的标准电极电势  $E^\circ$  值为纵坐标,以原子序数  $Z$  为横坐标作图,可得  $E^\circ$  值随原子序数  $Z$  递增而呈周期性变化的关系图。

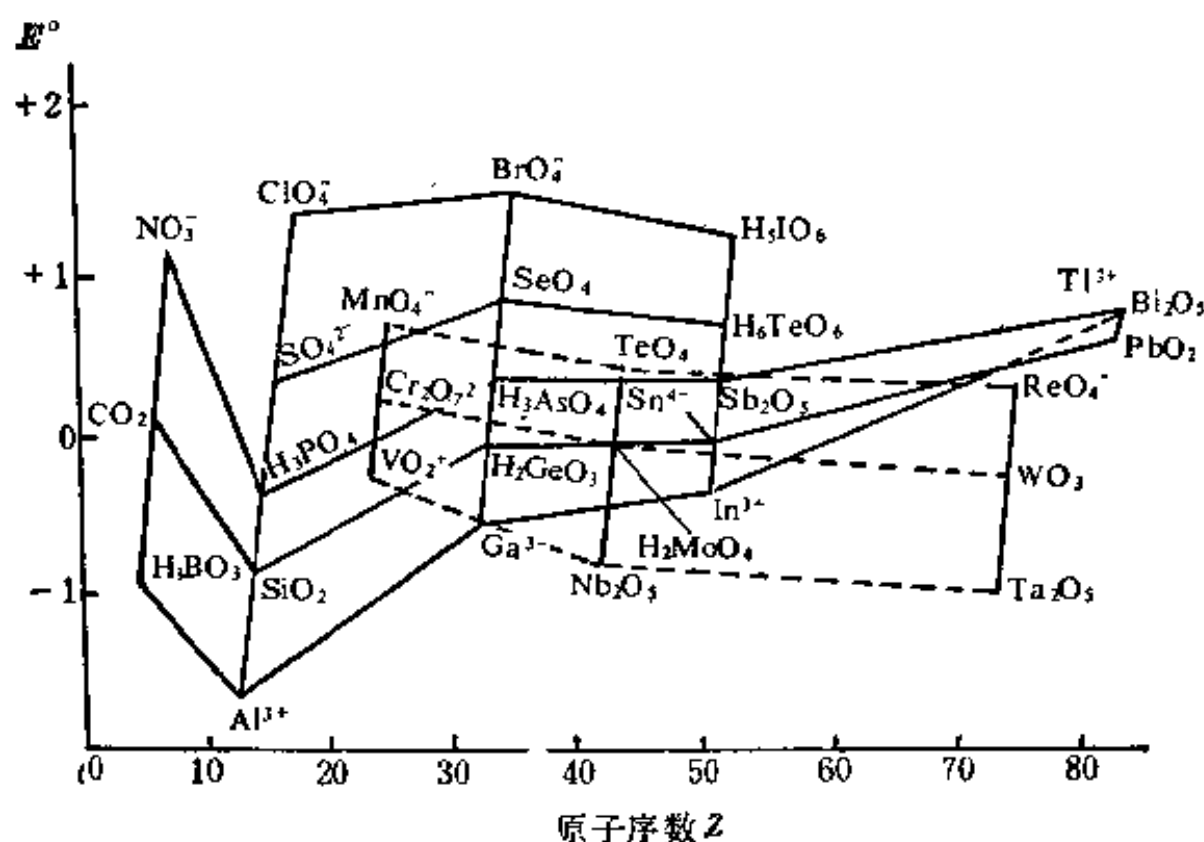


图 12-9 各元素含氧酸(包括酸酐)氧化还原性的周期性

从图 12-9 可以看出如下的规律:

① 同一周期主族元素和同一周期过渡元素最高价含氧酸的氧化性随原子序数递增而增强。例如:



主族元素最高价含氧酸的  $E^\circ$  值随原子序数  $Z$  的递增剧烈升高。

② 同族主族元素最高价含氧酸氧化性随原子序数增加呈现锯齿形变化(图中实线所示)。第三周期元素含氧酸的  $E^\circ$  值有下降趋势,而第四周期元素含氧酸的  $E^\circ$  值有升高趋势。不过随含

氧酸中心原子氧化数增大  $E^\circ$  值升高幅度逐渐减小, 如从  $\text{H}_3\text{PO}_4$  到  $\text{H}_3\text{AsO}_4$   $E^\circ$  值升高 0.78 伏, 而从  $\text{HClO}_4$  到  $\text{HBrO}_4$  其  $E^\circ$  值只升高 0.17 伏。从第四周期元素的含氧酸到第五周期元素的含氧酸,  $E^\circ$  值的变化比较复杂, 第三、四两主族的  $E^\circ$  值随原子序数  $Z$  的增加而升高; 而第五、六和七主族其  $E^\circ$  值随原子序数  $Z$  的增加而下降, 且其下降的数值随含氧酸中心原子氧化数的升高而加大, 如从  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  到  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , 从  $\text{SeO}_4^{2-}$  到  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ , 从  $\text{BrO}_4^-$  到  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , 它们  $E^\circ$  值的降低值分别为  $-0.013$  伏、 $-0.185$  伏、 $-0.28$  伏。从第五周期元素的含氧酸到第六周期元素的含氧酸, 其  $E^\circ$  值又都升高。

③ 同族副族元素含氧酸的  $E^\circ$  值随原子序数  $Z$  的增加而略有下降(图中虚线所示)。

④ 相应价态同一周期的主族元素的含氧酸和副族元素的含氧酸相比较, 其  $E^\circ$  值前者大于后者。例如  $\text{BrO}_4^-$  大于  $\text{MnO}_4^-$ ;  $\text{SeO}_4^{2-}$  大于  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。

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

对于上述规律, 目前还没有一个统一的解释。下边只简单介绍影响含氧酸氧化能力的几个主要因素, 以供参考。

## 6-2 影响含氧酸氧化能力强弱的因素

一种含氧酸被还原的难易程度主要取决于三方面因素:

(1) 中心原子(即成酸元素的原子, 用  $R$  表示)结合电子的能力

含氧酸的还原是中心原子获得电子的过程。因此, 中心原子结合电子的能力愈强, 酸愈容易被还原, 即酸的氧化性愈强( $E^\circ$  值愈正)。原子结合电子的能力可用电负性大小来表示。显然, 含氧酸中心原子电负性愈大, 愈容易获得电子而被还原, 因而氧化性



愈强。

图 12-10 表明了主族元素电负性随原子序数的递变情况。可以看出,电负性随原子序数的变化规律,与其最高价含氧酸氧化性变化规律基本上相符合(见图 12-9)。

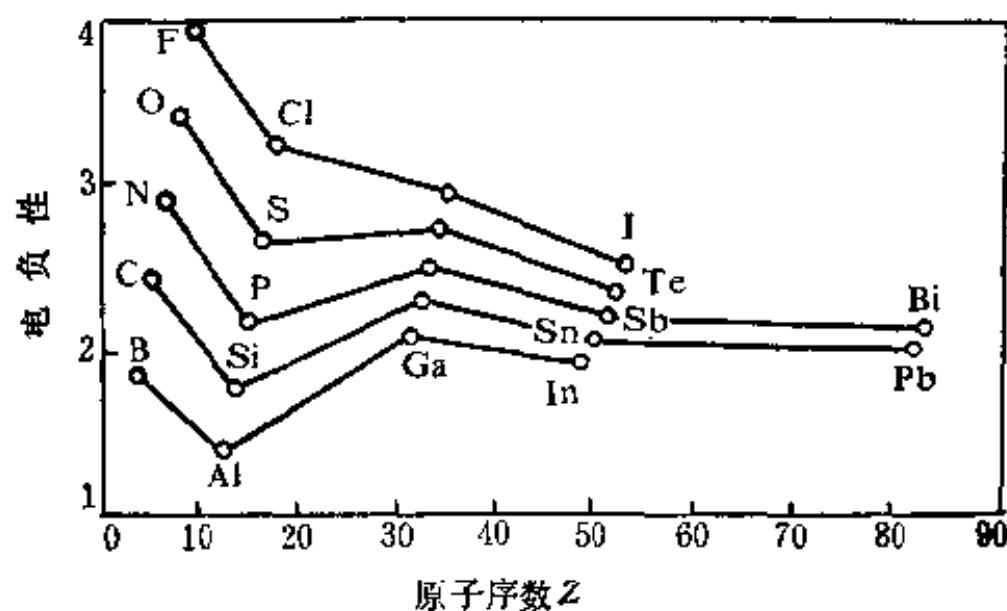


图 12-10 主族元素电负性和原子序数的关系

副族元素的情况有些特殊,表现在它们虽然有比较大的电负性,但它们的含氧酸或酸酐的  $E^\circ$  值一般偏低。例如第六周期的 Ta、W、Re 的电负性依次为 1.33、1.40 和 1.46,但  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$  和  $\text{ReO}_4^-$  的  $E^\circ$  值却很低,依次只是  $-0.81$ 、 $-0.09$  和  $+0.36$  伏。这样高的电负性,如系主族元素,  $E^\circ$  值应在  $+0.8-1.3$  之间。同族的副族元素随周期变化电负性一般增大,但它们含氧酸的  $E^\circ$  值却随周期数的增加而略有下降(图 12-9)。这些都说明在判断过渡元素含氧酸的氧化还原性时还须考虑其它因素。

## (2) 中心原子和氧原子之间键(R—O 键)的强度

含氧酸还原为低价态或单质的过程包括 R—O 键的断裂。因此, R—O 键愈强和必须断裂的 R—O 键愈多,则酸愈稳定,氧化性愈弱。

影响 R—O 键强度的因素有中心原子的电子层结构、成键情况、 $H^+$  离子反极化作用和温度等。

含氧酸根离子实际上就是一个以氧负离子作为配位基的络离子。近代化学键理论认为，中心原子和氧原子之间存在着配位键和  $d-p\pi$  键，相当于一个双键。根据组成分子轨道的能量近似原则，用中心原子  $d$  轨道和配位基  $p$  轨道生成的  $d-p\pi$  键的倾向顺序是  $3d < 4d < 5d$ 。因此，同一族过渡元素随周期增加其含氧酸的 R—O 键增强，使酸稳定性增大，氧化性减弱。例如在第七副族中，Re 的电负性虽比 Tc、Mn 大，但由于 Re—O 键中的  $d-p\pi$  键比 Tc—O、Mn—O 键中的强，所以  $ReO_4^-$  的稳定性反比  $TeO_4^{2-}$  和  $MnO_4^-$  大。因此，同一族过渡元素含氧酸的氧化性随周期增加而略有变弱。

在弱酸分子中存在着  $H^+$  离子对含氧酸中心原子的反极化作用，使 R—O 键易断裂。所以对于同一元素来说，一般是弱酸（低价态）的氧化性强于稀的强酸（高价态）。例如  $HNO_2$  强于稀  $HNO_3$ ； $H_2SO_3$  强于稀  $H_2SO_4$ 。但在浓酸溶液中，由于强酸溶液中也存在着自由的酸分子，因此也表现出强氧化性，尤其是浓热的强酸氧化性更强。例如  $H_2SO_4$  和  $HClO_4$ 。

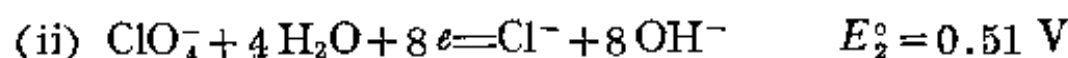
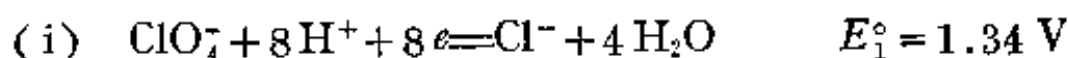
同一元素不同价态的含氧酸，通常是高价态酸的氧化能力弱（指还原为同一低价态而言）。例如  $HClO_4 < HClO_3$ ； $H_2SO_4$ （稀） $< H_2SO_3$ ； $HNO_3$ （稀） $< HNO_2$ 。其原因可能也是因为在还原过程中价态愈高的含氧酸需要断裂的 R—O 键愈多的缘故。酸根离子愈稳定，氧化性愈弱。

### （3）在含氧酸还原过程中伴随发生的其它过程的能量效应

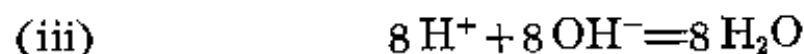
在实际的反应中常伴随有一些非氧化还原过程的发生，如水的生成、溶剂化和去溶剂化作用、离解、沉淀的生成、缔合等。这些过程的能量效应有时在总的能量效应中占有很大比重。如果这些

过程放出的净能量愈多,或更确切的说是降低自由能愈多,则总反应进行趋势愈大,即含氧酸的氧化性愈强。

水总是含氧酸还原过程的产物之一。生成水的过程中能量效应对含氧酸的标准电极电势  $E^\circ$  值有影响。我们知道一种含氧酸作同样价态的变化时,在酸性溶液中的氧化性比在碱性溶液中强。例如:



为了说明这两个反应差别的实质,将两式相减得到:



我们用  $\Delta G_1^\circ$ 、 $\Delta G_2^\circ$  和  $\Delta G_3^\circ$  分别代表式(i)、(ii)和(iii)标准自由能变化。根据热力学原理有如下的关系:

$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ$$

根据关系式:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

于是可以计算:

$$\begin{aligned} \Delta G_3^\circ &= -nF(E_1^\circ - E_2^\circ) \\ &= -8 \times 96500(1.34 - 0.51) \\ &= -6.40 \times 10^3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

这一数值表明式(i)和式(ii)两个半反应的标准电极电势之差所对应的标准自由能变化。式(iii)表示了由  $\text{H}^+$  离子和  $\text{OH}^-$  离子生成 8 摩尔水的反应。式(iii)反应的标准自由能变化为:

$$\begin{aligned} \Delta G_3^\circ &= 8\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - 8\Delta G_{\text{H}^+}^\circ - 8\Delta G_{\text{OH}^-}^\circ \\ &= 8(-149.33) - 8(0) - 8(-157.30) \\ &= -6.40 \times 10^3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

这一结果与上面计算是相符的。这说明  $\text{ClO}_4^-$  离子在酸性溶液中比在碱性溶液中所以有较高的  $E^\circ$  值,表现出强的氧化性,是因为

前者伴随发生了由  $\text{H}^+$  离子和  $\text{OH}^-$  离子结合生成 8 摩尔水的反应。

在某一氧化还原反应中究竟伴随发生哪些过程以及由此所产生的能量效应,要根据具体条件来确定。

## 习 题

1. 卤素中哪种元素最活泼? 为什么由氟至氯活泼性的变化有一个突变?

2. 举例说明卤素单质氧化性和卤离子  $\text{X}^-$  还原性递变规律, 并说明原因。

3. 写出氯气与钛、铝、氢、磷、水和碳酸钾作用的反应式, 并注明必要的反应条件。

4. 试解释下列现象:

(1)  $\text{I}_2$  溶解在  $\text{CCl}_4$  中得到紫色溶液, 而  $\text{I}_2$  在苯溶液中却是红棕色。

(2)  $\text{I}_2$  难溶于水却易溶于  $\text{KI}$  溶液中。

5. 溴能从含碘离子的溶液中取代出碘, 碘又能从溴酸钾溶液中取代出溴, 这两者有无矛盾? 为什么?

6. 写出下列制备过程的反应式, 并注明条件:

(1) 从盐酸制氯气;

(2) 从盐酸制次氯酸;

(3) 从氯酸钾制高氯酸;

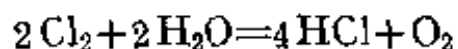
(4) 由海水制溴酸。

7. 三瓶白色固体失去标签, 它们分别是  $\text{KClO}$ ,  $\text{KClO}_3$  和  $\text{KClO}_4$ , 用什么方法加以鉴别?

8. 今从一种纯净可溶的碘化物 332 毫克溶于稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中, 加入准确称量 0.002 摩尔  $\text{KIO}_3$  于溶液内, 煮沸除去反应生成的碘, 然后加入足量的  $\text{KI}$  于溶液内, 使之与过量的  $\text{KIO}_3$  作用, 然后用硫代硫酸钠滴定形成的  $\text{I}_3^-$  离子, 计算用去硫代硫酸钠 0.0096 摩尔, 问原来的化合物是什么?

9. 利用热力学数据 (查阅有关书籍), 计算按照下列反应方程式制取

HCl 的反应能够开始进行的近似温度。



10. 以反应式表示下列反应过程并注明反应条件:

- (1) 用过量  $\text{HClO}_3$  处理  $\text{I}_2$ ;
- (2) 氯气长时间通入  $\text{KI}$  溶液中;
- (3) 氯水滴入  $\text{KBr}$ 、 $\text{KI}$  混合液中。

11. 试述氯的各种价态含氧酸的存在形式。并说明酸性, 热稳定性和氧化性的递变规律, 并说明原因。

# 第十三章 硫族元素

## § 13-1 氧族元素的通性

第 VIA 族包括氧、硫、硒、碲和钋 5 个元素。统称氧族元素。硫、硒和碲又常称为硫族元素。其中钋(Po)是一个稀有放射性元素,本章不准备对它进行讨论。本族元素的一些基本性质列于表

表 13-1 氧族元素的性质

性 质	氧	硫	硒	碲
元素符号	O	S	Se	Te
原子序数	8	16	34	52
原子量	16.00	32.06	78.96	127.6
价电子层结构	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$
主要氧化数	-2, 0	-2, 0, +2, +4, +6	-2, 0, +2, +4, +6	-2, 0, +2, +4, +6
原子共价半径(pm)	73	102	117	135
离子半径 $M^{2-}$ (pm)	140	184	198	221
$M^{+6}$	9	29	42	56
第一电离能 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	1314	1000	941	869
第一电子亲和能 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	141	200	195	190
第二电子亲和能 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-780	-590	-420	
单键的离解能 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	142	268	172	126
电负性(pauling)	3.44	2.58	2.55	2.1

13-1 中。

氧族元素的  $ns^2np^4$  价电子层中有 6 个价电子。所以它们都能结合两个电子形成氧化数为  $-2$  的阴离子，而表现出非金属元素特征。但与卤素原子相比，它们结合两个电子当然不象卤素原子结合一个电子那么容易（因结合第二电子需要吸收能量），因而本族元素的非金属活泼性弱于卤素。另一方面，由氧向硫过渡，在原子性质上表现出电离势和电负性有一个突然降低。所以硫、硒、碲等原子同电负性较大的元素结合时，常失去电子而显正氧化态。氧以下的元素，在价电子层中都存在空的  $d$  轨道，当同电负性大的元素结合时，它们也参加成键，所以硫、硒、碲可显  $+2, +4, +6$  氧化态。

本族元素的原子半径、离子半径、电离势和电负性的变化趋势和卤素相似。随着电离能的降低，本族元素从非金属过渡到金属：氧和硫是典型的非金属；硒和碲是半金属；而钋为金属。

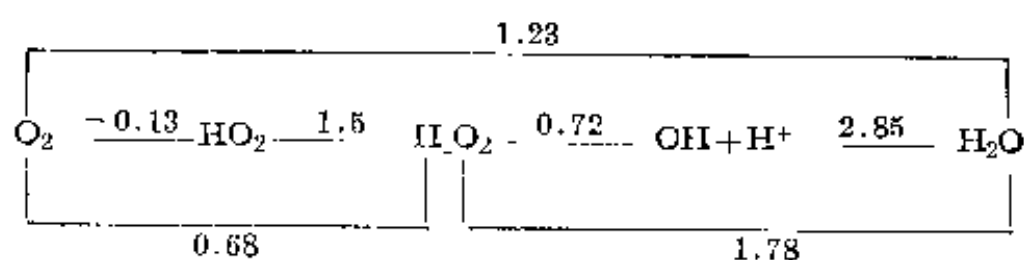
本族元素的第一电子亲和能都是正值，而第二电子亲和能却是很大的负值，这说明引进第二个电子时强烈吸热。然而离子型的氧化物是很普遍的，碱金属、碱土金属的硫化物也都是离子型的。这是因为晶体的巨大晶格能补偿了第二电子亲和能所需能量的缘故。

从表 13-1 可见，本族元素单键的键能，随原子半径的增大而依次降低。氧具有较低键能的原因是因为：①氧的原子半径很小，孤电子对之间有较强的排斥作用。②氧原子没有空的  $d$  轨道，它不能形成  $d\pi-p\pi$  键，所以  $O-O$  单键较弱。

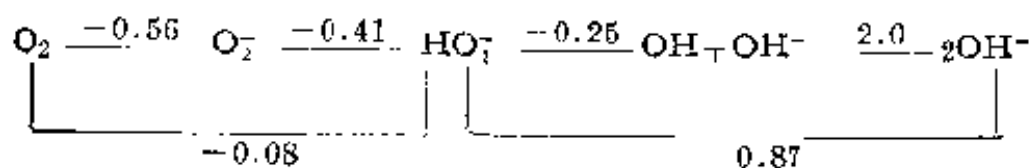
氧族元素在酸性溶液和碱性溶液中的标准电极电势如图 13-1 所示。

$O_2-H_2O_2-H_2O$  系统(V)

酸性溶液

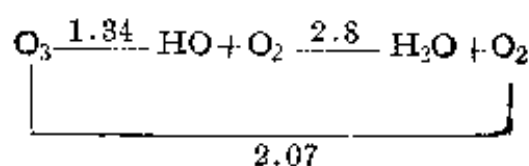


碱性溶液

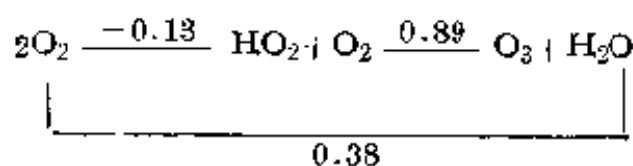


### $\text{O}_3-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系统(V)

酸性溶液



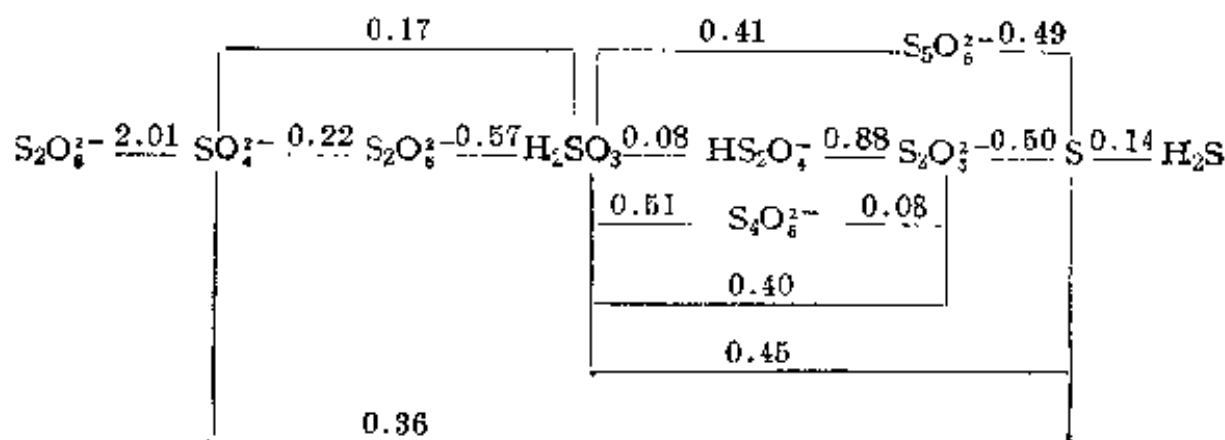
碱性溶液



### S 系统(V)

氧化数    +6    +5    +4    +3    +2    0    -2

酸性溶液





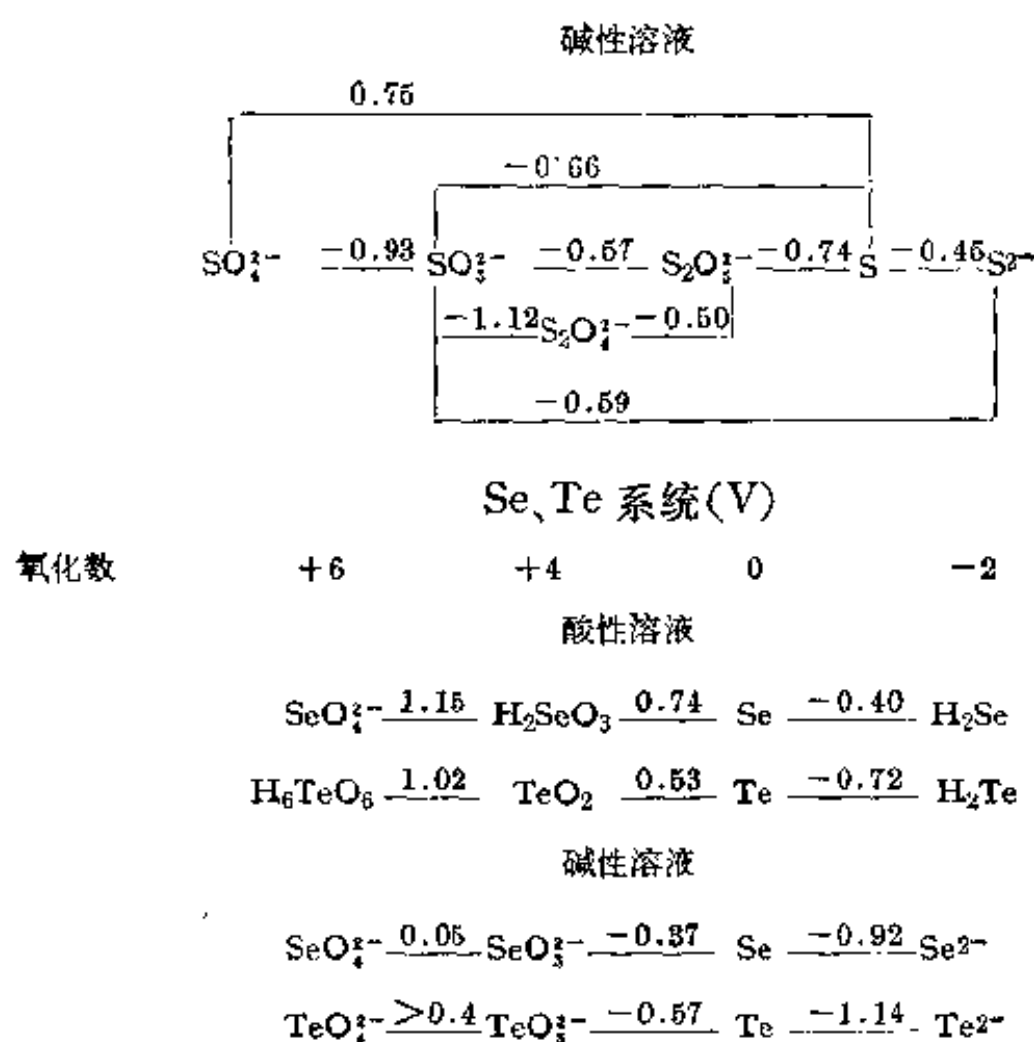


图 13-1 氧族元素的电势图

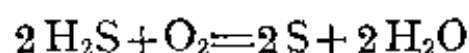
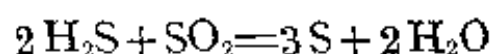
氧族元素中的氧及其化合物已在第五章介绍过，本章只着重讨论硫族元素。

## § 13-2 硫和它的化合物

### 2-1 单质硫

硫在地壳中的原子百分含量为 0.03%，是一个分布较广的元素。它在自然界中以两种形态出现——单质硫和化合态硫。天然的硫化合物包括金属元素的硫化物和硫酸盐两大类。最重要的硫化物矿是黄铁矿  $\text{FeS}_2$ ，它是制造硫酸的一种重要的化工原料矿。其次是有色金属元素(Cu、Pb、Zn 等)的硫化物矿。在天然的硫酸盐中以石膏  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和芒硝  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  为最丰富。

在火山地区常蕴藏有天然单质硫的矿床，这可能是由地下的硫化物矿床与高温水蒸气作用生成硫化氢，它受氧化或与二氧化硫作用而形成了单质硫的沉积矿床：



在工业上也利用这两个反应从工业废气中回收单质硫。

单质硫有几种同素异形体，最常见的是比重 2.06，熔点为 385.8 K 的菱形硫和比重为 1.99，熔点为 392 K 的单斜硫（图 13-2）。将单质硫加热到 368.6 K，菱形硫不经熔化就转变成单斜硫，当把它冷却时，就发生相反的变化过程。因此，把 368.6 K 这个温度叫做下列平衡的转变点：

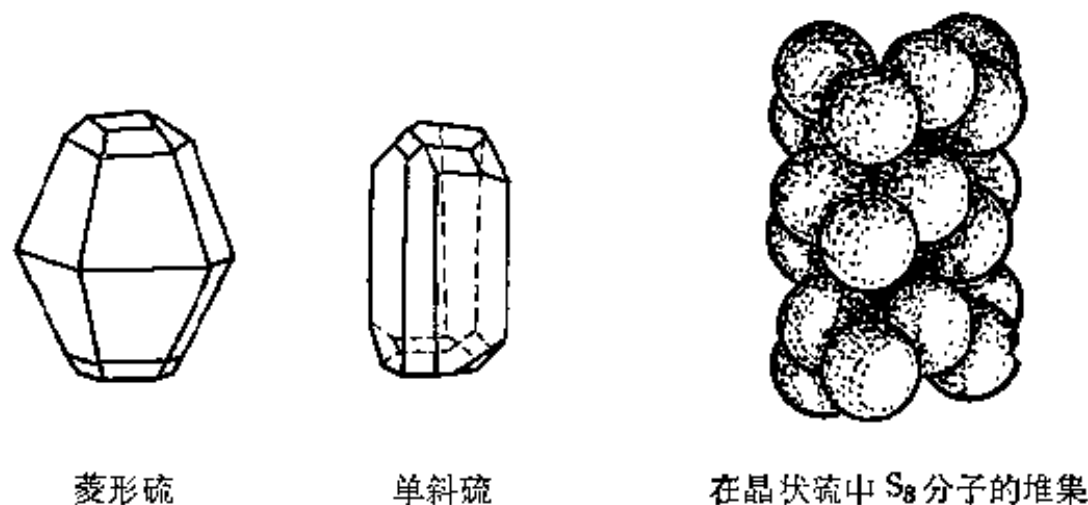
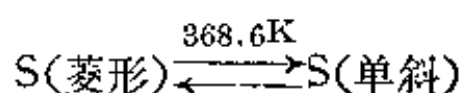
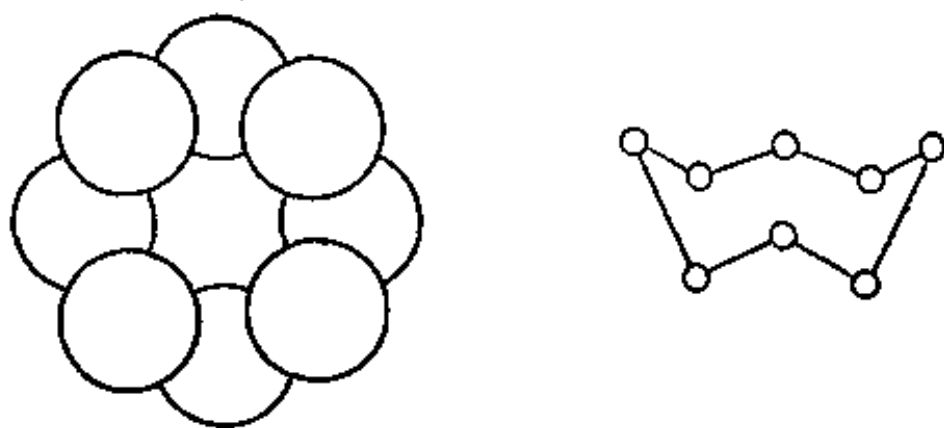


图 13-2 硫的晶体

根据分子量测定，单质硫的分子相当于分子式  $\text{S}_8$ 。这个分子具有环状结构，每个硫原子采取  $sp^3$  杂化态并形成两个共价单键。把单质硫加热到高于 433 K 时， $\text{S}_8$  环开始破裂变成开链状的线型分子，并且聚合成更长的链。进一步加热到 563 K 以上时，长硫链就会断裂成较小分子如  $\text{S}_6$ 、 $\text{S}_3$ 、 $\text{S}_2$  等，到 717.6 K 时，达到硫的沸



$$\angle \text{SSS} \quad 107.6^\circ$$

$$\angle \text{SSS}-\text{SSS} \quad 99.3^\circ$$

图 13-3  $\text{S}_8$  分子

点, 蒸气中含有  $\text{S}_2$  的气态分子。

把加热到 503 K 的熔融态硫迅速地倾入冷水中, 纠缠在一起的长链硫被固定下来, 成为可以拉伸的弹性硫。经放置后, 弹性硫会逐渐转变成晶状硫。弹性硫与晶状硫不同, 晶状硫能溶解在有机溶剂如二硫化碳中, 而弹性硫只能部分溶解。

## 2-2 硫在形成化合物时的价键特征

硫原子的电子壳层结构是  $3s^2 3p^6$ , 还有可以利用的空  $3d$  轨道, 因此硫原子在形成化合物时的价键特征如下:

① 可以从电负性较小的原子接受两个电子, 形成含  $\text{S}^{2-}$  离子的离子型硫化物。

② 可以形成两个共价单键, 组成共价硫化物。

③ 可以形成一个共价双键, 例如在二硫化碳  $\text{S}=\text{C}=\text{S}$  中的双键硫。不过由于硫原子的半径比氧原子的大而电负性比氧原子的小, 所以它形成共价双键的倾向显然要比氧原子弱得多。事实上只有少数情况可以认为硫原子是以简单共价双键结合的。

④ 硫原子有可以利用的  $3d$  轨道, 它可以经跃迁把成对电子拆开而成单地进入  $3d$  轨道, 然后参加成键, 这样可以形成氧化数

表 13-2 硫原子的成键特征和价键结构

结构基础	杂化态	结构图式	$\sigma$ 键数	$\pi$ 键数	孤电 子对	分子形状	化合物举例
S原子	$sp^2$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \vdots \\ \text{S} - \end{array}$	1	1	2	直线形	$\begin{array}{c} \text{S} - \text{C} = \text{S}, \\ \text{H}_2\text{N} \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{C} = \text{S} \end{array}$
		$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \vdots \\ \text{S} < \\ & \diagup \end{array}$	2	2	1	V形	$\text{SO}_2^*$
		$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \vdots \\ -\text{S} < \\ & \diagup \end{array}$	3	3	0	平面 三角形	$\text{SO}_3(\text{气态})$
	$sp^3$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \vdots \\ \text{S} - \\   \end{array}$	2	0	2	V形	$\text{H}_2\text{S}, \text{SCl}_2$
		$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \vdots \\ =\text{S} - \\   \end{array}$	3	1	1	三角锥形	$\text{SOCl}_2$
		$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \vdots \\ =\text{S} \cdot\cdot \\   \end{array}$	4	2	0	四面体形	$\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{SO}_2\text{Cl}_2$
	$sp^3d$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \vdots \\ \text{S} < \\   \end{array}$	4	0	1	变形 四面体	$\text{SF}_4, \text{SCl}_4$
	$sp^3d^2$	$\begin{array}{c} & \cdot\cdot \\ & \vdots \\ > \text{S} < \\   \end{array}$	6	0	0	正八面体	$\text{SF}_6, \text{S}_2\text{F}_{10}$
S原子	离子键	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \vdots \\ \text{S} : 2- \\ \cdot\cdot \end{array}$					$\text{Na}_2\text{S}, \text{CaS}$
多 硫 链  —S <sub>n</sub> —	链长	化合物举例					备 注
	$n=2$ (离子键)	$\text{FeS}_2, \text{Na}_2\text{S}_2$					类似于 过氧化物
	$n=2$ (共价键)	$\text{Cl}-\text{S}-\text{S}-\text{Cl}$					
	$n=x$	$\text{H}-\text{S}-\text{S}-\text{H}$					
		$\text{H}_2\text{S}_x$ 多硫化氢和多硫化物					
	$n=2-6$	$\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ 连多硫酸和盐					

\* 硫氧双键的性质见第五章氧的成键特征。

高于 2 的正氧化态。在其中,硫的最高氧化数可以达到 +6。此外硫也可以有条件地生成较多的复键。

⑤ 从单质硫的结构特征来看,它能形成  $-S_n-$  长硫链。长硫链也可以成为形成化合物的结构基础,例如多硫化氢  $H_2S_n$ 、多硫化物  $MS_n$  和连多硫酸  $H_2S_nO_6$ 。这个特点是本族其它元素所没有的。

硫离子  $S^{2-}$  的半径比氧离子  $O^{2-}$  大,从而有较大的变形性,能在氧化剂作用下丢失电子,即  $S^{2-}$  有较强的还原性。这样,就使得具有多种氧化态的元素在硫化物中往往显较低氧化态,而在氧化物中相应元素却可以表现出最高氧化态。例如锇的氧化物可以有最高氧化态的  $OsO_4$ , 但它的硫化物却只能是  $OsS_2$ 。

根据上而的分析,硫在所形成的化合物中的成键特征和价键结构是多种多样的。现把硫的成键特征和价键结构归纳在表 13-2 中。

### 2-3 硫的氧化态-自由能图

硫可以表现出多种氧化态,不同氧化态的稳定性和反应的自由能  $\Delta G$  有密切的关系,不同氧化态的自由能  $\Delta G$  绘于图 13-4 中。

从图 13-4 中可见,氧化数为 0 的硫从热力学上看是比较稳定的。 $H_2SO_3$ 、 $S_2O_3^{2-}$  等化合物都位于  $H_2SO_4$  和 S 的连线上方,因此

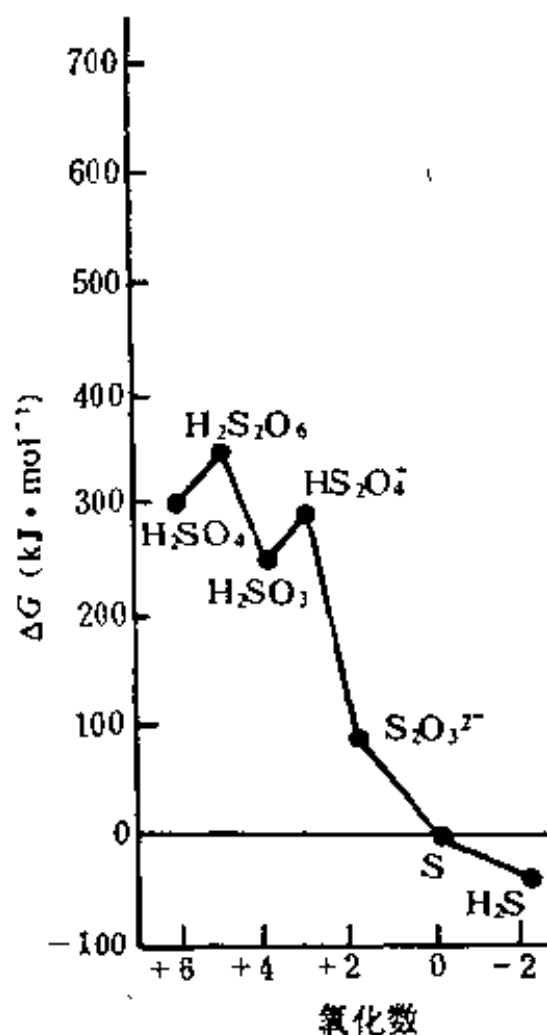
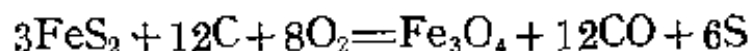


图 13-4 在  $pH=0$  时,以单质为基准,硫的各种不同氧化态的自由能

它们在热力学上是不稳定的，容易发生歧化反应。这些反应的细节将在以下各节中叙述。

## 2-4 单质硫的制备、性质和用途

单质硫是从它的天然矿床或硫化物中制得的。把含有天然硫的矿石隔绝空气加热，可把硫熔化而和砂石等杂质分开。要分离出更纯净的硫，也可以进行蒸馏，硫蒸气冷却后形成微细结晶的粉状硫，叫做硫华。从黄铁矿提取硫磺时，是将矿石和焦炭的混合物放在炼硫炉中，在有限空气中燃烧，也可以分离出硫来。



生产中常把融化的硫铸成块状作为成品。

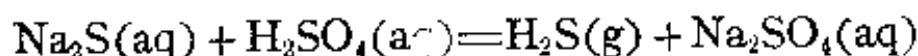
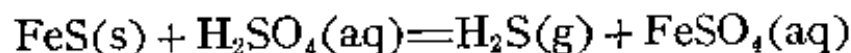
纯粹的单质硫是黄色晶状固体，密度约是水的二倍，熔点 392 K，沸点 717.6 K。它的导热性和导电性都很差，性松脆，不溶于水，它能溶于二硫化碳  $\text{CS}_2$  中。从  $\text{CS}_2$  中再结晶，可以得到纯度很高的晶状(菱形)硫。

世界上每年消耗大量的单质硫，其中大部分用于制造硫酸。在橡胶制品工业、造纸工业、火柴、焰火、硫酸盐、亚硫酸盐、硫化物等产品的生产中也要用掉可观数量的硫磺。还有一部分硫用于漂染工业、农药和医药工业中。

## 2-5 硫化氢和硫化物

### (1) 硫化氢

硫蒸气能和氢气直接化合生成硫化氢。但在实验室中  $\text{H}_2\text{S}$  是由金属硫化物同酸作用来制备的：



前一反应，是以较小的量用启普发生器作为反应器来制备的，而后一反应适用于制备较大量的  $\text{H}_2\text{S}$ ，使用体积较大的反应容器。

硫化氢是一种无色有毒的气体。使用这种气体时必须有效

通风中进行。空气中如含 0.1% 的  $\text{H}_2\text{S}$  就会迅速引起头疼晕眩等症状。吸入大量  $\text{H}_2\text{S}$  会造成昏迷或死亡。经常与  $\text{H}_2\text{S}$  接触能引起感觉变坏、消瘦、头痛等慢性中毒。空气中  $\text{H}_2\text{S}$  的允许含量不得超过 0.01 毫克/升。

硫化氢气有恶臭，在 213 K 时凝聚成液体，在 187 K 时凝固。它在水中的溶解度不大，在通常情况下每一体积水中溶解 4.7 体积的  $\text{H}_2\text{S}$  气体，浓度约为 0.1 M。这个溶液叫做硫化氢水或氢硫酸。 $\text{H}_2\text{S}$  在水溶液中有如下的电离作用。

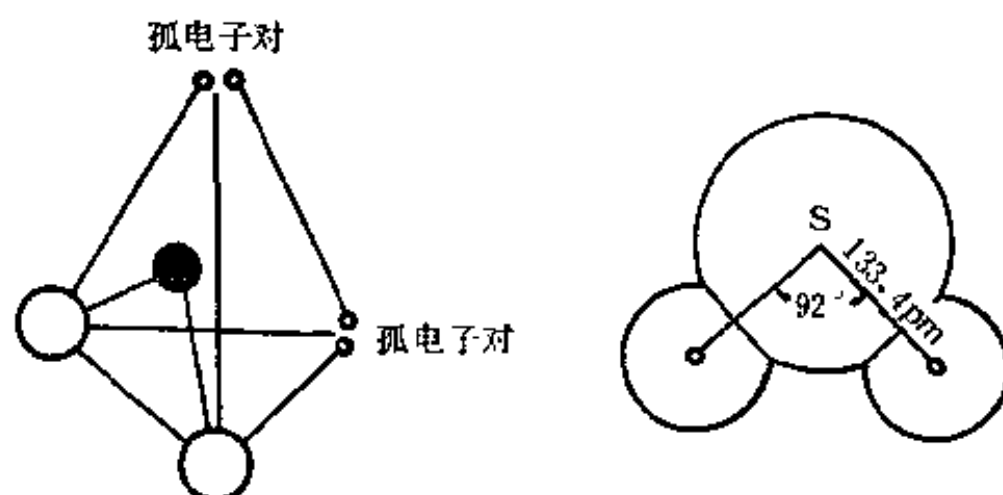
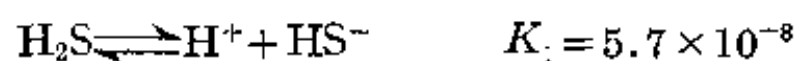
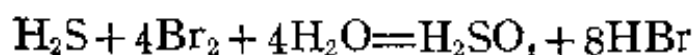
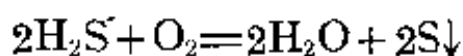
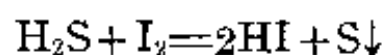


图 13-5 硫化氢分子的结构

在硫化氢和硫化物中的硫处于最低氧化态 -2，所以硫化氢和硫化物都有还原性，能被氧化成单质硫或到更高的氧化态，有关的氧化还原电势如下：



碘能将  $\text{H}_2\text{S}$  氧化成单质硫。更强的氧化剂，如单质溴可以把  $\text{H}_2\text{S}$  氧化成硫酸：



许多金属离子在溶液中和硫化氢或硫离子作用，生成溶解度很小的硫化物。一些难溶硫化物的溶度积常数列在表 13-3 中。

表 13-3 重金属硫化物的溶度积

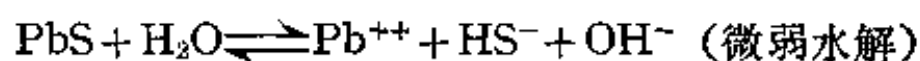
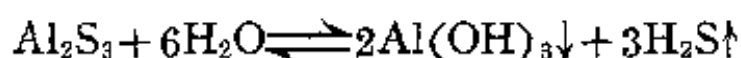
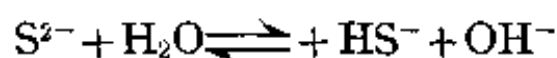
化 合 物	$K_{sp}$	色	化 合 物	$K_{sp}$	色
$\text{Ag}_2\text{S}$	$1.6 \times 10^{-49}$	黑	$\text{Hg}_2\text{S}$	$1.0 \times 10^{-45}$	黑
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$6.8 \times 10^{-37}$	黑	$\text{HgS}$	$4 \times 10^{-53}$	红
$\text{CdS}$	$3.6 \times 10^{-29}$	黄	$\text{MnS}$	$1.4 \times 10^{-15}$	肉色
$\text{CoS}$	$7 \times 10^{-23}$	黑	$\text{NiS}$	$3 \times 10^{-21}$	黑
$\text{Cu}_2\text{S}$	$2.6 \times 10^{-49}$	黑	$\text{PbS}$	$1.1 \times 10^{-29}$	黑
$\text{CuS}$	$6 \times 10^{-36}$	黑	$\text{SnS}$	$1.0 \times 10^{-28}$	灰色
$\text{FeS}$	$3.7 \times 10^{-19}$	黑	$\text{ZnS}$	$1.2 \times 10^{-23}$	白

在本书上册第十章中已经介绍过，溶液中氢离子浓度和硫离子浓度之间的关系是  $[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 6.8 \times 10^{-24}$  ( $[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ M}$  时)。在酸性溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$ ，可供低浓度的  $\text{S}^{2-}$ ，它只能从溶液中沉淀出那些溶度积小的金属硫化物；而在碱性溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$ （生成碱金属硫化物），则能供给较高浓度的  $\text{S}^{2-}$  离子，所以可将多种金属离子沉淀成硫化物。如适当的控制酸度，利用  $\text{H}_2\text{S}$  能将溶液中的不同金属离子按组分离。金属硫化物的形成和溶解，不仅在无机化学和分析化学中是重要的，在地球化学中也是重要的，因为许多重要的有色金属如铜、锌、铋、锑等和一些稀有金属如银、镉、镓、铟、硒、碲等，都是以硫化物矿出现。这些硫化物矿在地壳中的形成和迁移运动规律，对于研究矿床成因和寻找这些矿物资源有重要



的意义。

由于硫离子是弱酸的根，所以所有的硫化物无论是易溶的还是难溶的，都有程度不同的水解作用。例如  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液显较强的碱性， $\text{Al}_2\text{S}_3$  完全水解，难溶硫化物  $\text{CuS}$  和  $\text{PbS}$  则微弱地水解。



## (2) 硫化物和多硫化物

在金属硫化物中，碱金属硫化物和硫化铵是能溶于水的。但 8 电子外壳电荷较高的阳离子(碱土金属元素、钪族元素和镧系元素)的硫化物较为难溶，并有缓慢的水解作用。电荷进一步增高时，由于离子的水解作用加强以及硫离子自身的还原性，因而不易生成稳定的硫化物。如果阳离子的电子构型是 18 电子外壳，18+2 电子外壳，或不规则外壳的，则由于这些离子和硫离子间有强烈的相互极化作用，因而生成难溶的有色硫化物。这些硫化物在周期系中占有一个集中的区域，如表 13-4 所列。

$\text{Na}_2\text{S}$  是工业上有较多用途的一种水溶性硫化物，它是一种白色晶状固体，熔点 1453 K，在空气中易潮解。常见的商品是它的

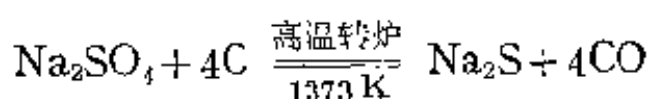
表 13-4 在水溶液中形成的难溶硫化物

VI B	VII B		VIII	IB	IIB	IIA	IVA	VA
		FeS		CuS	ZnS	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	GeS <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
	MnS	Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	CoS NiS	Cu <sub>2</sub> S			GeS	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
MoS <sub>3</sub>	Te <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	RuS <sub>2</sub>	RhS <sub>2</sub> PdS	Ag <sub>2</sub> S	CdS	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	SnS <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
					HgS		SnS	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
WS <sub>3</sub>	Re <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	OsS <sub>2</sub>	IrS <sub>2</sub> PtS	Au <sub>2</sub> S	Hg <sub>2</sub> S	Tl <sub>2</sub> S	PbS	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>

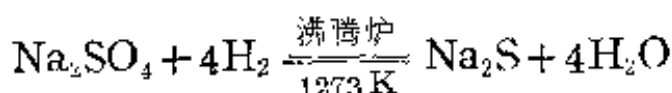
(注) 虚线的右上方是常见的难溶硫化物，

水合晶体  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  在工业上它广泛地用于涂料、食品、漂染、制革，荧光材料等工业中。它是通过天然产品芒硝的还原来进行大规模的工业生产的，工艺原理如下列方程式所示。

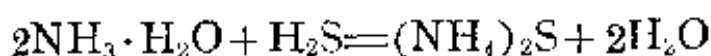
(A) 用煤粉高温还原：



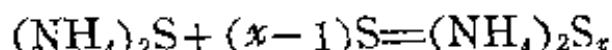
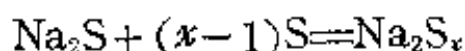
(B) 用氢气还原：



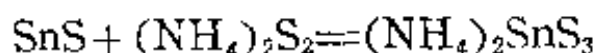
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$  是一种常用的水溶性硫化物试剂，它是将  $\text{H}_2\text{S}$  通入氨水中而制备的。硫化铵仅存在于水溶液中。



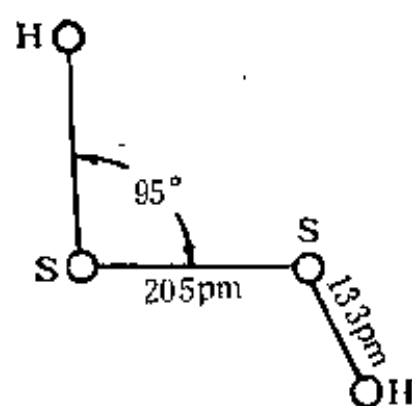
硫化钠或硫化铵溶液能够溶解单质硫。就好象碘化钾溶液可以溶解单质碘一样，在溶液中生成了多硫化物：



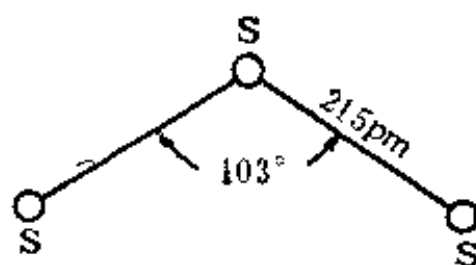
碱金属和碱土金属多硫化物可以制成晶状盐，只有  $\text{M}_2\text{S}_4$  和  $\text{M}_2\text{S}_5$  (M 为碱金属元素或铵) 可以形成稳定的水溶液。多硫化物溶液一般显黄色，其颜色可随着溶解的硫的增多而加深，最深为红色。多硫化物是一种硫化试剂，在反应中它向其它反应物提供活性硫，例如：



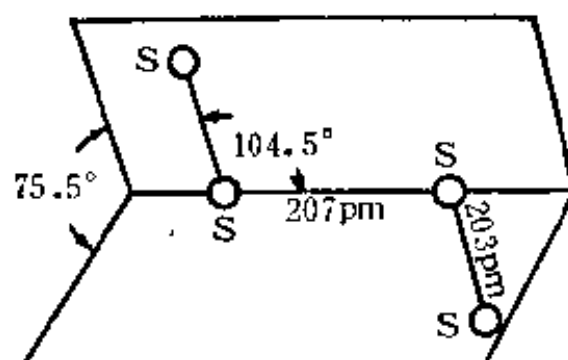
上述反应中  $\text{Sn}(\text{II})$  的硫化物能同多硫化铵〔如： $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$  代表〕反应，生成  $\text{Sn}(\text{IV})$  的硫代酸盐而溶解。这里  $\text{Sn}(\text{II})$  转化成  $\text{Sn}(\text{IV})$  的氧化作用，就是通过多硫化铵中的活性硫的作用而实现的〔多硫化铵中的活性硫  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{S} + [\text{S}]$  是氧化剂〕。当多硫化物  $\text{M}_2\text{S}_x$  中的  $x=2$  时， $\text{Na}_2\text{S}_2$  或  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$  可叫做过硫化



过氧化氢  $\text{H}_2\text{S}_2$  分子

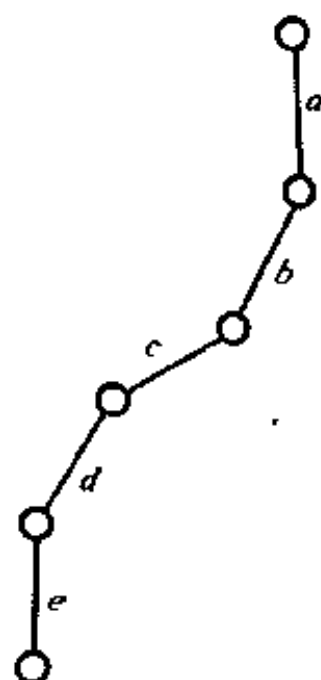


多硫离子  $\text{S}_2^{2-}$  ( $\text{BaS}_2$ )



多硫离子  $\text{S}_4^{2-}$  ( $\text{BaS}_4$ )

图 13-6 过氧化氢分子和多硫离子的结构



$a = 199 \text{ pm}$	$\angle ab = 110.0^\circ$
$b = 210 \text{ pm}$	$\angle bc = 106.4^\circ$
$c = 203 \text{ pm}$	$\angle cd = 109.70^\circ$
$d = 212 \text{ pm}$	$\angle de = 109.2^\circ$
$e = 203 \text{ pm}$	$\angle ab - bc = 101.2^\circ$
	$\angle bc - cd = 98.1^\circ$
	$\angle cd - de = 118.6^\circ$

图 13-7 多硫离子  $\text{S}_8^{2-}$  的结构

物，实际上它们是过氧化物的同类化合物。向过硫化钠溶液中加入酸，可以得到不稳定的化合物过硫化氢  $\text{H}_2\text{S}_2$ ，过硫化物  $\text{Na}_2\text{S}_2$  是过硫化氢  $\text{H}_2\text{S}_2$  的盐。

## 2-6 硫族元素的氧化物

### (1) 一氧化物

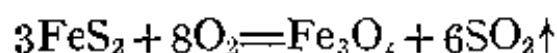
一氧化二硫  $\text{S}_2\text{O}$  是将 S 与  $\text{SO}_2$  的混合物在 420—470 K 的温度下进行放电，或将某种重金属氧化物在低压下与硫蒸气加热制得。其结构用  $\text{SSO}$  表示之， $\text{S—S}$  188 pm,  $\text{S—O}$  146 pm,  $\angle\text{SSO}$  为  $118^\circ$ 。 $\text{S}_2\text{O}$  具有游离基的性质，在低压下可保存数日，与 Hg、Fe、Cu 接触时则立即反应。 $\text{KOH}$  的乙醇溶液与  $\text{S}_2\text{O}$  反应则生成  $\text{K}_2\text{S}$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_3$ 。

$\text{SO}$  和  $\text{SeO}$  还没被发现，然而将  $\text{TeSO}_3$  加热即可制得黑色的氧化物  $\text{TeO}$ 。

### (2) 二氧化物

硫族的四个元素都能形成二氧化物。

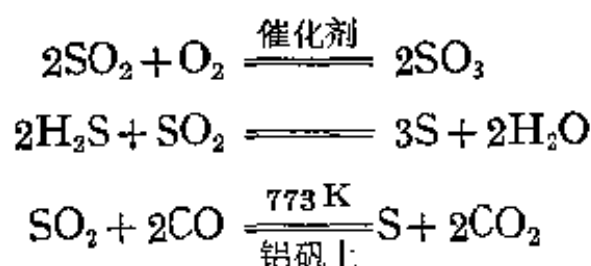
硫在空气中燃烧生成  $\text{SO}_2$ ，在工业上常燃烧金属硫化物来制备二氧化硫：



二氧化硫分子是弯曲形的， $\angle\text{OSO}$  为  $119.5^\circ$ ，表明在分子中的 S 原子是  $sp^2$  杂化态的，在不成键的杂化轨道中有一对孤电子对。两个  $\text{S—O}$  键具有双键的特征。

$\text{SO}_2$  是一种无色有刺激臭味的气体，它也是一种大气污染物。二氧化硫的职业性慢性中毒会引起丧失食欲，大便不通和气管炎症。在工业上空气中  $\text{SO}_2$  允许含量不得超过 0.02 毫克/升。由于  $\text{SO}_2$  是极性分子，所以  $\text{SO}_2$  在常压下，在  $-10^\circ\text{C}$  就能液化，而且也易溶于水，在常况下每 1 升水能溶解 40 升的  $\text{SO}_2$ ，相当于一种 10% 的溶液。

SO<sub>2</sub> 中 S 的氧化数为 +4，所以 SO<sub>2</sub> 既有氧化性又有还原性，但还原性是主要的。只有遇到强还原剂时，SO<sub>2</sub> 才表现出氧化性。典型的氧化还原反应如下：



SO<sub>2</sub> 常用作消毒杀菌剂和漂白剂。

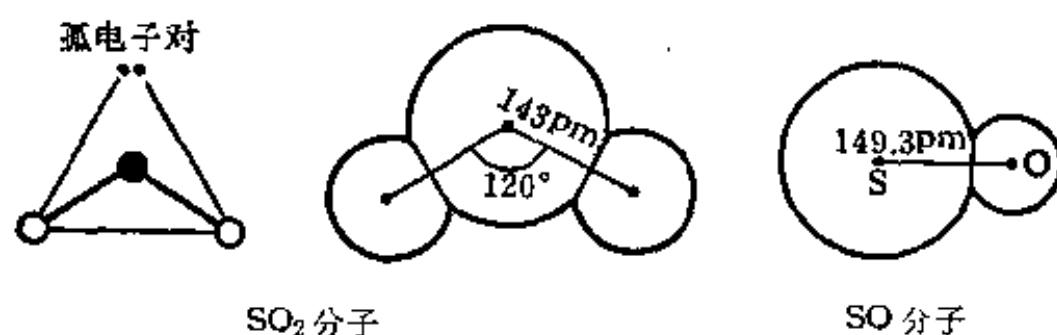
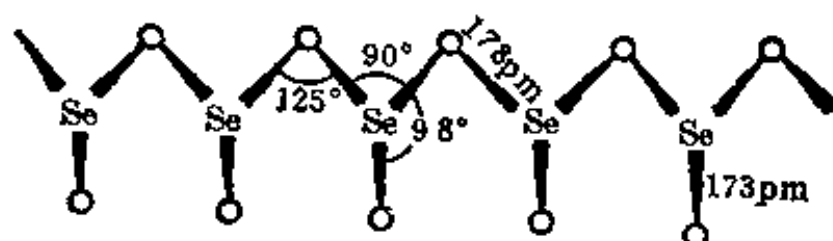


图 13-8 SO<sub>2</sub> 和 SO 的分子

将 Se 在空气中燃烧便得 SeO<sub>2</sub>，它是无色的晶体，在 588 K 时升华，加压下融化变为橙色的液体，冷却时颜色消失。根据 X 光衍射分析，结晶是由无限长的链状分子组成。



在有机化学中，SeO<sub>2</sub> 被用来将含 —CH<sub>2</sub>—CO— 原子团的醛或酮氧化成为 —CO—CO—，此时 SeO<sub>2</sub> 被还原为 Se。

TeO<sub>2</sub> 也是将相应的元素燃烧时制得的，是无色的晶体。它存在着两种晶型：一种金红石型结构，另一种是钙钛矿结构。

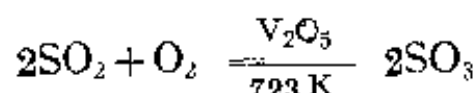
SO<sub>2</sub>、SeO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub> 与水的反应是很有趣的。气体的 SO<sub>2</sub> 溶解于

水时不能析出  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , 液态的  $\text{SO}_2$  在水中只能溶解一部分, 却能以任何比例与苯混合。SeO<sub>2</sub> 溶解于水时变成酸性溶液, 并能提取出无色的六方晶系的  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  晶体。TeO<sub>2</sub> 在水中几乎不溶解, 但它既溶于碱, 又溶于  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl 和  $\text{HNO}_3$  等酸中。从硝酸中可以析出组成为  $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$  的斜方晶系的晶体。

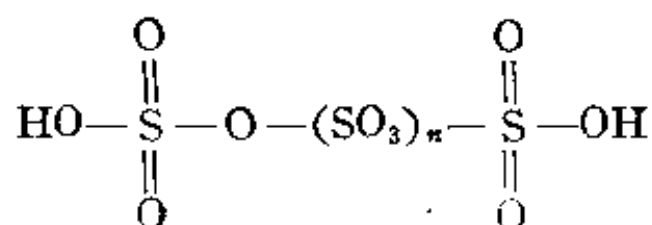
依  $\text{SO}_2$ 、SeO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub> 的顺序, 还原性减弱, 氧化性增强。

### (3) 三氧化物

三氧化硫  $\text{SO}_3$  是通过二氧化硫的催化氧化来制备的, 在工业上通常采用五氧化二钒  $\text{V}_2\text{O}_5$  来作催化剂:



纯三氧化硫是一种无色的易挥发的固体, 在 263 K 的密度为  $2.29\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 而在 293 K 的液体密度为  $1.920\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 熔点 289.8 K, 沸点 317.8 K。SO<sub>3</sub> 在蒸气状态下的分子是平面三角形的, 键角  $120^\circ$ , S—O 键长 143 pm, 显然具有双键的特征(S—O 单键约为 155 pm), 在其中硫原子采取  $sp^2$  杂化。固态 SO<sub>3</sub> 主要以两种形态存在, 一种是纤维状的  $(\text{SO}_3)_n$ , 它是由许多  $\text{SO}_2$ —基团通过氧原子互相连结起来的长链, 不过这种结构要在有痕迹量水的存在下才能形成, 可能有多硫酸的结构:



在这种结构式中 S 原子采取了  $sp^3$  杂化态, 另外还结合了两个双键氧原子(包括有  $d$  轨道参加的  $\pi$  键)。

另一种固态 SO<sub>3</sub> 是所谓的冰状结构的三聚体  $(\text{SO}_3)_3$ 。结构研究表明, 3 个硫原子通过氧原子以单键连结成环状, 另外从每个硫原子伸出两个双键氧, 在这种结构中 S 原子也是  $sp^3$  杂化态的。

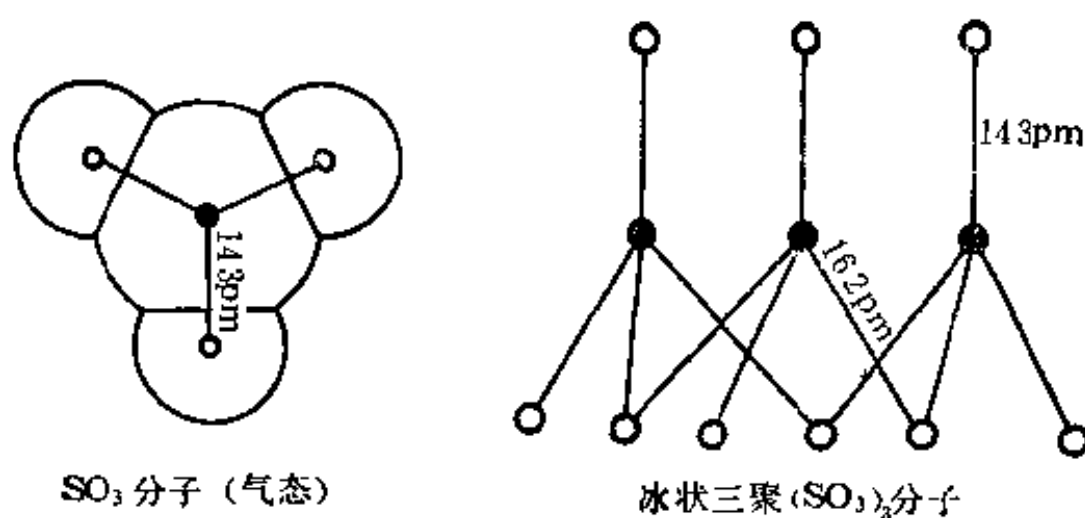


图 13-9 三氧化硫的分子结构和固体结构

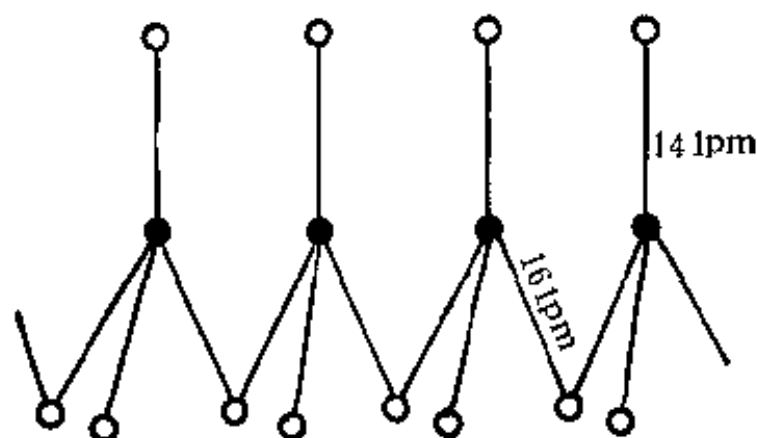
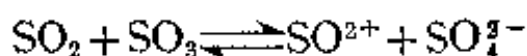


图 13-10 纤维状(SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 分子

三氧化硫溶于液态的 SO<sub>2</sub> 中，在 SO<sub>3</sub> 与 SO<sub>2</sub> 间发生氧的交换。这可认为在溶液中存在下列平衡关系：



或



将 SO<sub>3</sub> 溶于水便生成硫酸。SeO<sub>3</sub> 是无色的潮解性的固体，它是硒酸酐。将 SeO<sub>2</sub> 置于氧气中放电并通入 Se 蒸气，便制得 SeO<sub>3</sub>。TeO<sub>3</sub> 是橙色固体，是由碲酸 H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> 加热制得的。

硫族中只有硫能形成聚过氧化物。将干燥的 SO<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub> 通过臭氧发生器时，便制得实验式为 SO<sub>3~4</sub> 的固态的白色聚合体。这种物质是强氧化剂。能将苯胺氧化到硝基苯，水解后生成 H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> 和

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的混合物。

## 2-7 硫族元素的含氧酸

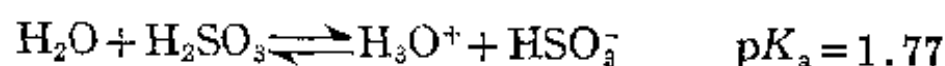
### (1) 硫的含氧酸

硫所形成各种含氧酸汇列在下表中。

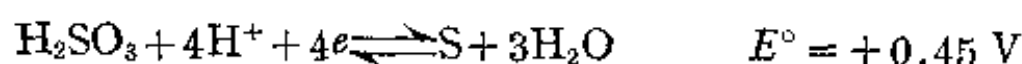
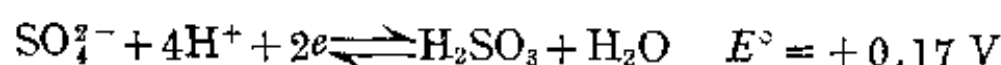
表 13-5 硫的各种含氧酸

名 称	化 学 式	存 在 形 式
次 硫 酸	H <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	盐 Na <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>
亚 硫 酸	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	水溶液和盐 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , NaHSO <sub>3</sub>
一缩二亚硫酸	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	盐 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
连二亚硫酸	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	盐 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
硫 酸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	纯酸, 盐和水溶液
焦 硫 酸	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	纯酸(熔点35°C)
硫代硫酸	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	盐 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
连多硫酸	H <sub>2</sub> S <sub>x</sub> O <sub>6</sub>	x=2-5, 盐和水溶液

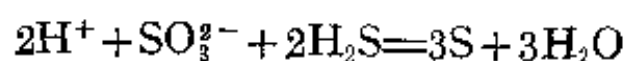
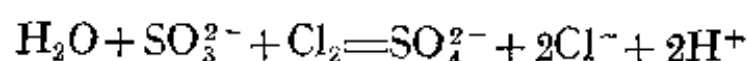
(a) 亚硫酸 亚硫酸不能从水溶液中分离出来, 它的水溶液依下式电离:



其氧化还原电位为:



因此, 亚硫酸是相当强的还原剂, 但由于在亚硫酸中硫处于中间价态(氧化数为+4), 所以它也能被其它更强的还原剂(如 H<sub>2</sub>S 等)还原成单质硫。典型反应如下:





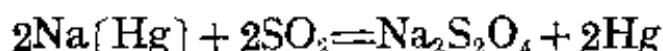
因为亚硫酸是二元酸，所以存在着酸式盐  $\text{MHSO}_3$  和正盐  $\text{M}_2\text{SO}_3$  (M 代表一价金属元素)。将  $\text{MHSO}_3$  加热时产生一缩二亚硫酸盐  $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ：



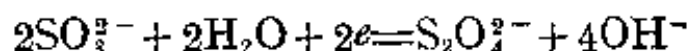
亚硫酸盐受热容易发生歧化反应而分解：



用锌粉还原酸式亚硫酸钠，或用钠汞齐与干燥的二氧化硫作用，可以得到连二亚硫酸钠：



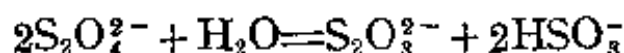
上面的反应要在没有氧的条件下进行，连二亚硫酸钠  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  是一种白色粉末状固体，存在的形式为二水合物  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，但在热水中分解。它是一个强还原剂：



$$E^\circ = -1.12 \text{ V}$$

它能把有机硝基化合物还原成胺。在工业上这个化合物叫做保险粉。X 光衍射分析表明，在保险粉中的  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  离子是由两个  $\text{SO}_3^-$  原子团通过 S—S 键(键长为 239 pm)结合而成的。

从图 13-4 可见连二亚硫酸位于亚硫酸和硫代硫酸连线的上方，因此其溶液是极不稳定的，容易发生歧化反应：

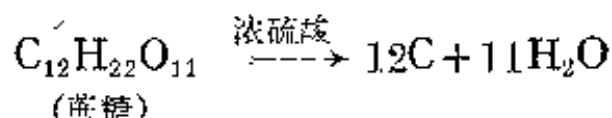


(b) 硫酸 纯硫酸是一种无色油状液体，凝固点 283.36 K 沸点 611 K (98.3% 硫酸)，密度  $1.854 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，相当于摩尔浓度 18 M 或当量浓度 36 N。浓硫酸溶于水会产生大量热，若不小心将水倾入浓硫酸中，将会因产生剧热而导致爆炸。因此在稀释硫酸时，只能把浓硫酸在搅拌下缓慢地倾入水中，绝不能把水倾入浓硫酸中！

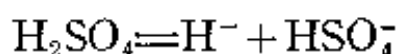
由于硫酸的强氧化性和脱水性，它对于动植物组织有很强的腐蚀性，如果在工作中不小心将浓硫酸滴落在皮肤上，应该立即用大量水冲洗(勿用力摩擦!)，然后用稀氨水湿润伤处，最后再用水冲洗，这样才不至于造成严重的灼伤。

浓硫酸是工业上和实验室中最常用的干燥剂，用以干燥氯气、氢气和二氧化碳等气体。

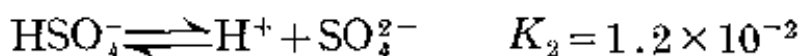
浓硫酸不但能吸水，而且还能从一些有机化合物(即碳水化合物如，蔗糖、布、纸等)中，夺取与水分子组成相当的氢和氧，使这些有机物碳化。例如：



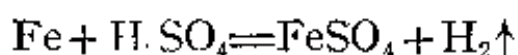
硫酸是强二元酸，在稀硫酸溶液中，第一步电离是完全的：



第二步电离程度则较低：



稀硫酸与电位序在氢以前的金属如，Mg、Zn、Fe 等作用而放出氢气：

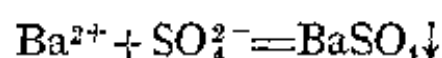


当硫酸浓度增高时，就显示出氧化性，热的浓硫酸具有强氧化性，可以氧化许多金属和非金属，例如：

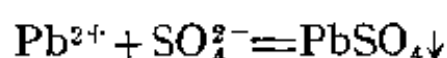


冷的浓硫酸不与铁、铝等金属作用，这是因为在冷的浓硫酸中铁、铝表面生成一层致密的保护膜保护了金属，使之不与硫酸继续反应，这种现象称为钝化。所以可用铁、铝制的器皿盛放浓硫酸。

硫酸能生成两类盐：正盐和酸式盐。硫酸盐一般较易溶于水，在普通硫酸盐中  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$  和  $\text{PbSO}_4$  的溶解度较小：

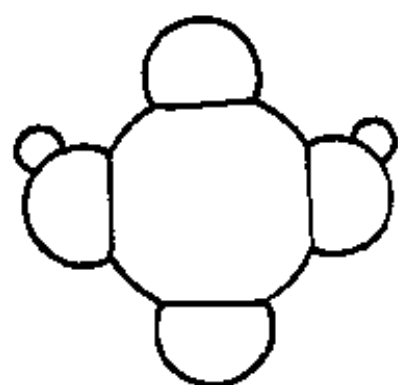


$$K_{\text{sp}} = 1.1 \times 10^{-10}$$

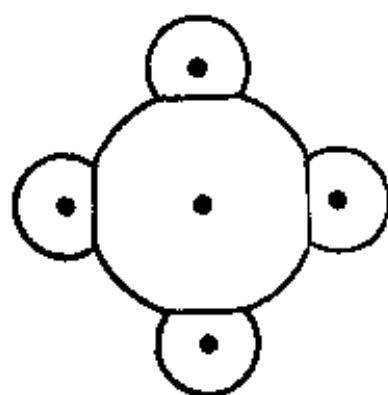
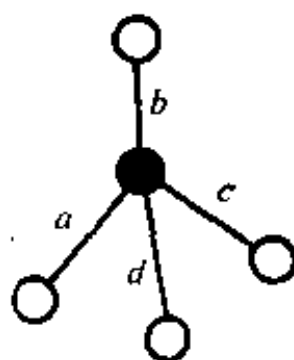


$$K_{\text{sp}} = 1.6 \times 10^{-8}$$

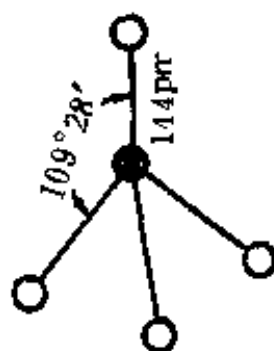
X光结构分析表明,  $\text{SO}_4^{2-}$  离子是正四面体结构的, 这个离子中的键长( $\text{S}-\text{O} = 144 \text{ pm}$ )表明  $\text{S}-\text{O}$  键有很大程度的双键的性质。



(a) 硫酸分子的结构



(b) 硫酸根离子的结构



$$a = 155 \text{ pm}$$

$$\angle ab = 116^\circ$$

$$b = 142 \text{ pm}$$

$$\angle ac = 104^\circ$$

$$c = 152 \text{ pm}$$

$$\angle ad = 112^\circ$$

$$d = 143 \text{ pm}$$

$$\angle bc = 98^\circ$$

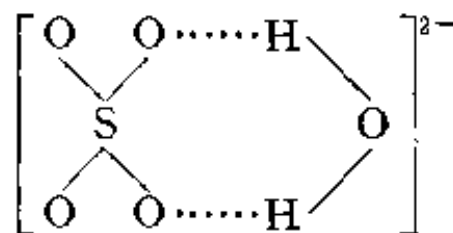
$$\angle bd = 117^\circ$$

$$\angle cd = 109^\circ$$

图 13-11 硫酸和硫酸根离子的结构

在固体盐中, 这个离子往往携带“阴离子结晶水”, 例如  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , 它们的组成可以分别写成为  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})]$  和  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})]$ , 这个水合

阴离子的结构一般认为是水分子通过氢键而和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子中的氧原子相联结:



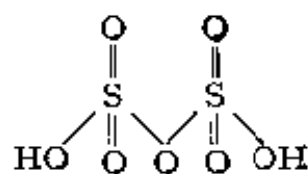
还有一类硫酸的复盐也叫做矾。常见的复盐有两类, 一种的组成为  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{SO}_4 \cdot \text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 另一种的组成是  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{SO}_4 \cdot \text{M}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (即  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )。

在酸式硫酸盐中, 仅最活泼的一价金属元素(Na, K)能形成稳定的固态酸式硫酸盐, 并且都溶于水。

硫酸是一种重要的基本化工原料, 往往用硫酸的年产量来衡量一个国家的化工生产能力。硫酸大部分消耗在肥料工业(磷肥、氮肥)中, 其它在石油、冶金等许多工业部门, 都要消费大量硫酸。

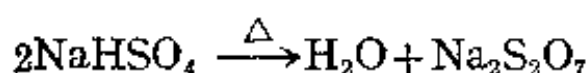
许多硫酸盐有很重要的用途, 例如  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  是净水剂, 造纸充填剂和媒染剂。  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  是消毒剂 and 农药,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  是农药和治疗贫血的药剂, 是制造蓝黑墨水的原料。芒硝  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  是重要化工原料等。

(c) 焦硫酸 将  $\text{SO}_3$  溶于浓硫酸时得到组成为  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$  的发烟硫酸, 当  $x=1$ , 就形成焦硫酸  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 。它是一种无色的晶状固体, 熔点 308 K, 结构式为:



焦硫酸具有比浓硫酸更强的氧化性, 它是良好的磺化剂, 应用于制造某些染料、炸药和其它有机磺酸化合物。它同水作用生成硫酸。

将硫酸氢钠加强热能制得焦硫酸钠:

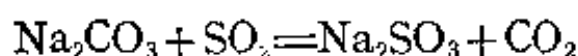


焦硫酸钠被水解后生成  $\text{HSO}_4^-$  离子。

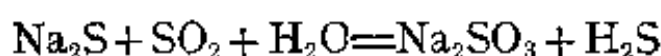
(d) 硫代硫酸及其盐 硫代硫酸非常不稳定。若要直接制取它, 要在 195 K 使  $\text{H}_2\text{S}$  同  $\text{SO}_3$  在二氯二氟甲烷溶液中进行反应, 或者使  $\text{H}_2\text{S}$  在同样温度下与氯磺酸  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  反应才能制得。

制备硫代硫酸钠的方法是: 将  $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  以 2:1 的摩尔分子比配成溶液, 然后通入  $\text{SO}_2$ , 反应大致可分三步进行:

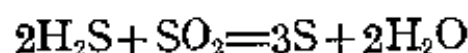
1)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{SO}_2$  中和生成  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ :



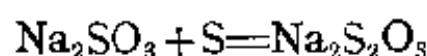
2)  $\text{Na}_2\text{S}$  与  $\text{SO}_2$  作用生成  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  和  $\text{H}_2\text{S}$ :



$\text{H}_2\text{S}$  是一个强还原剂, 遇到  $\text{SO}_2$  时析出硫:



3)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  与 S 作用生成  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :

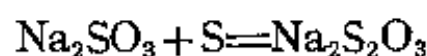


将上面三个反应合并, 得到以下的总反应:

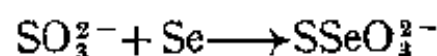


溶液蒸浓后, 冷却至 293—303 K 时即析出  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  晶体。利用上述方法制得的硫代硫酸钠常含一些硫酸钠和亚硫酸钠等杂质。

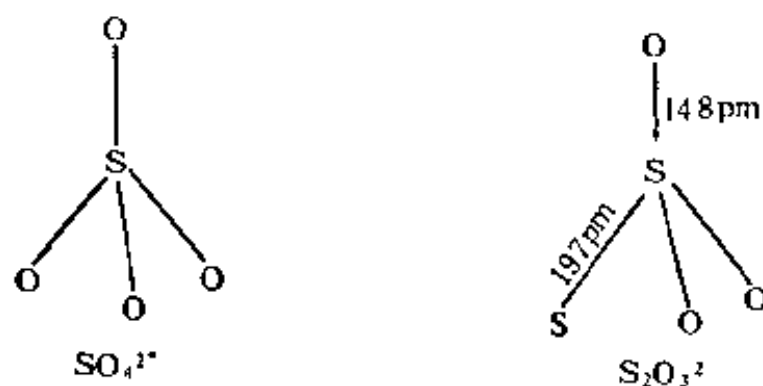
制备硫代硫酸钠的另一种方法是, 在沸腾的温度下使亚硫酸钠溶液同硫粉反应:



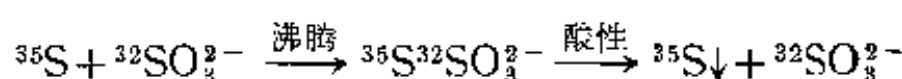
与此类似的, 硒也能同亚硫酸盐反应生成相应的硒代硫酸盐:



硫代硫酸盐是相当稳定的,大都易溶于水,只是重金属的硫代硫酸盐难溶并且不太稳定。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  离子从结构上看与硫酸类似。



将放射性的同位素  $^{35}\text{S}$  与非放射性的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  一起加热煮沸制成  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 酸化时, 得到含放射性硫的沉淀, 溶液中的  $\text{SO}_3^{2-}$  没有放射性:

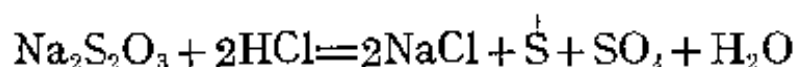


这表明在两种硫之间并没有发生交换作用, 因此, 分子内两个原子是不等价的。用  $\text{H}_2^{35}\text{S}$  进行如下反应:



当将生成的盐酸化时, 也得到同样的结果。即,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的中心硫原子都是  $\text{SO}_2$  提供的, 而配位的 S 原子是由  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  双方提供的。

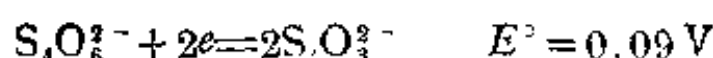
向硫代硫酸盐溶液中加酸时, pH 值大于 4.6 时不发生分解, pH 值刚达到 4.6 时生成  $\text{HS}_2\text{O}_3^-$ , 由于它很不稳, 立即分解, 在强酸性溶液中, 其分解反应为:



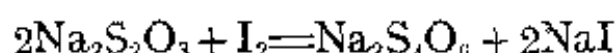
因此, 硫代硫酸钠只能以中性盐存在。在硫代硫酸钠的生产中, 溶液必须控制在碱性范围, 否则硫代硫酸钠将分解而析出硫, 使产品变黄。

硫代硫酸钠的一个重要性质是还原性, 它是一个中等强度的

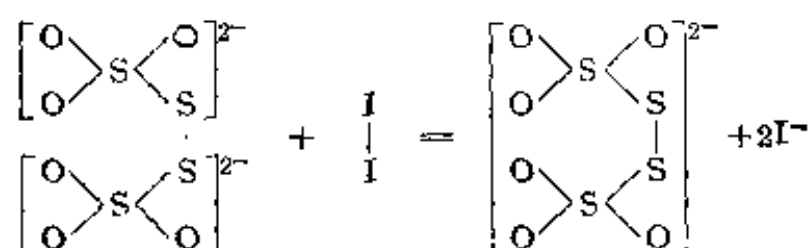
还原剂:



碘可将硫代硫酸钠氧化成连四硫酸钠:



从结构上看, 这个反应是如下进行的:

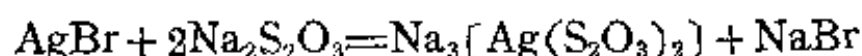


上述反应很重要, 在分析化学中用来定量测定碘。较强的氧化剂如氯、溴等可将硫代硫酸钠氧化为硫酸钠:



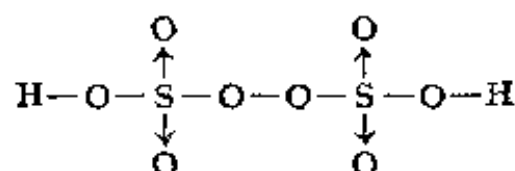
因此在纺织和造纸工业上用硫代硫酸钠作脱氯剂。

硫代硫酸钠的另一个重要性质是络合性, 它可与一些金属离子形成稳定的络离子, 最重要的是硫代硫酸银络离子。例如不溶于水的  $\text{AgBr}$ , 可以溶解在  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液中, 就是基于此种性质。



硫代硫酸钠用作定影液, 就是利用这个反应以溶去胶片上未起作用的溴化银。

(e) 过硫酸及其盐 过硫酸可以看成是过氧化氢中氢原子被  $\text{HSO}_3^-$  取代的产物。 $\text{HO}-\text{OH}$  中一个  $\text{H}$  被  $\text{HSO}_3^-$  取代后得  $\text{HO}-\text{OSO}_3\text{H}$ , 即过一硫酸; 另一个  $\text{H}$  也被  $\text{HSO}_3^-$  取代后, 得  $\text{HSO}_3\text{O}-\text{OSO}_3\text{H}$ , 即过二硫酸。它的结构式如下:



在这个化合物中应该认为过氧键中氧原子的氧化数是  $-1$  而不同

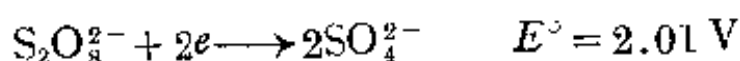
于其它氧原子(-2), 其中硫原子的氧化数仍然是+6。而通常按  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  形式上 S 的氧化数为+7。

电解硫酸和硫酸铵的混合溶液, 可制得过二硫酸盐:

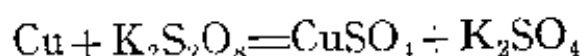


过二硫酸是无色晶体, 在 338 K 时熔化并分解, 具有极强的氧化性, 它不仅能使纸炭化, 还能烧焦石蜡。

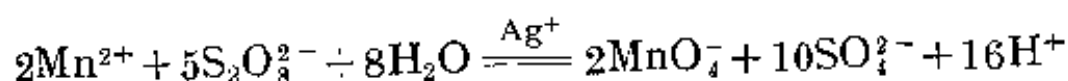
所有的过硫酸酸都是强氧化剂, 其标准电极电势为:



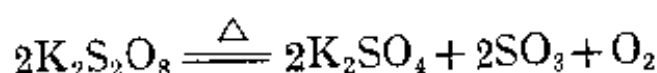
如过二硫酸钾和铜的反应:



过硫酸盐在  $\text{Ag}^+$  离子的作用下能将  $\text{Mn}^{2+}$  氧化成  $\text{MnO}_4^-$  离子:



过二硫酸及其盐都是不稳定的, 在加热时容易分解, 例如  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  受热会放出  $\text{SO}_3$  和  $\text{O}_2$



(f) 连硫酸及其盐 连硫酸的通式是  $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ ,  $x=2-5$ 。在这些化合物中硫以长链硫的结构存在。

连二硫酸是用粉末状的  $\text{MnO}_2$  氧化亚硫酸制得的。向得到的溶液中加入氢氧化钡时, 除连二硫酸以外, 一切含硫的阴离子都沉淀了, 然后用硫酸沉淀过剩的 Ba, 最后  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  残留在溶液中。据电导率测定得知, 这种酸是二元酸。连二硫酸盐易溶于水, 不被亚硫酸盐和硫化物所分解。这一点与更高级的多硫酸盐不同。

连三硫酸钾是将  $\text{SO}_2$  通入  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  溶液中制得的。放置一段时间便析出连三硫酸钾结晶, 副产物  $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$  和  $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_{10}$  便残留在



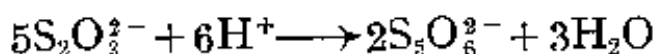
溶液中。把  $K_2S_3O_6$  的水溶液酸化,便发生如下的反应:



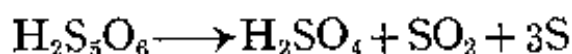
连四硫酸钠是用碘氧化  $Na_2S_2O_3$  时生成的。这种盐和其它连四硫酸盐都能结晶析出。一般说来,连四硫酸盐对热不稳定。向连四硫酸铅  $PbS_4O_6$  溶液中加入稀硫酸时生成连四硫酸溶液。浓缩此溶液时便开始分解:



在 263 K, 在  $As_4O_6$  的存在下,用很稀的 HCl 处理  $Na_2S_2O_3$  的浓溶液时,便生成连五硫酸钠  $Na_2S_5O_6$ :



溶液静置后析出  $Na_2S_5O_6$  晶体。连五硫酸本身的浓度达到很高时还是很稳定的,如果进一步浓缩,则依下式分解:



据 X 光结构分析,连二硫酸离子是一个具有公共顶点的两个三角锥;连三硫酸离子的第三个硫原子介于另外两硫原子之间,  $\angle SSS$  为  $103^\circ$ ;在连四硫酸和连五硫酸离子中,进一步增加的硫原子左右交替地结合,构成折线的链。

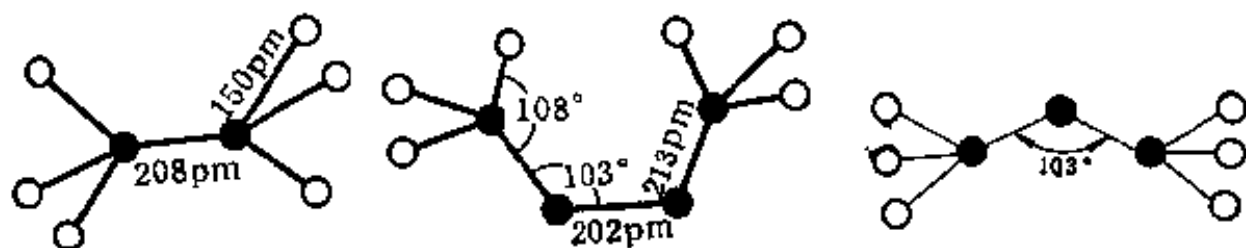


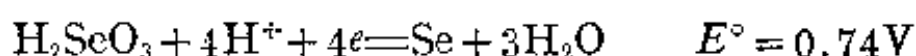
图 13-12 连二硫酸,连三硫酸和连四硫酸根的结构(●为硫,○为氧)

## (2) 硒和碲的含氧酸

硒与硫不同,它只有两种含氧酸:

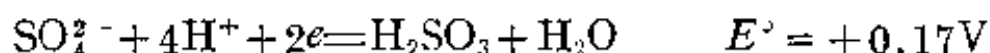
亚硒酸  $H_2SeO_3$  无色的固体和硒酸  $H_2SeO_4$  无色的固体,熔点 332 K。

当把  $\text{SeO}_2$  的溶液蒸发时, 亚硒酸  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  成六方棱柱体析出。根据亚硒酸水溶液的拉曼光谱确定, 它在水溶液中几乎不分解。亚硒酸盐有正盐和酸式盐。它能同钼酸、钨酸和铀酸等形成杂多酸。在亚硒酸中, 硒的氧化数虽然也是 +4, 但是和亚硫酸不同, 亚硒酸及其盐均为中等强度的氧化剂, 其还原产物为单质硒。



它们能氧化  $\text{SO}_2$ 、 $\text{HI}$  和  $\text{H}_2\text{S}$  等物质。

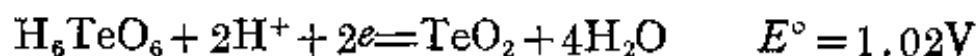
将亚硒酸与 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  在回流装置中加热, 可制得硒酸。把它在真空中干燥便得到 97.4% 的酸, 冷却时析出纯粹酸的晶体。硒酸在以下几方面与硫酸很相似: ①强烈的离子化; ②生成与硫酸同形的酸类; ③生成含亚硝基的酸  $(\text{NO})\text{HSeO}_4$ 。硒酸与硫酸不同的地方在于: 当把它加热到 470 K 时失去氧气; 它能把氯化物氧化成氯。



二氧化碲不溶于水。纯粹的亚碲酸不能制出来, 但却可以将  $\text{TeO}_2$  溶解于碱金属的氢氧化物中制得亚碲酸盐。

碲酸  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  是无色的晶体。将  $\text{Te}$  溶于王水中, 然后加入氯酸盐在真空中蒸发, 再用  $\text{HNO}_3$  使碲酸沉淀下来, 用水重结晶一次便得到了碲酸晶体。

碲酸是弱的二元酸 ( $K \approx 10^{-7}$ ), 能生成  $\text{NaTeO}(\text{OH})_5$  和  $\text{Na}_2\text{TeO}_2(\text{OH})_4$  等盐。从前一直认为碲酸是  $\text{H}_2\text{TeO}_4$  的二水合物, 但是近来发现在晶体中存在着组成相当于  $\text{Te}(\text{OH})_6$  的稍微变形的八面体结构, 以及它能形成组成为  $\text{Te}(\text{OMe})_6$  烷氧基化合物, 这都说明这种酸具有六元酸的性质。但是它是一种很弱的酸 ( $K_1 \approx 10^{-7}$ )。碲酸的氧化性也比硫酸强:



### (3) 硒和碲的氧化态-自由能图

在  $\text{pH}=0$  的水溶液中, 硒和碲不同氧化态的自由能的变化情况绘列于图 13-13 中:

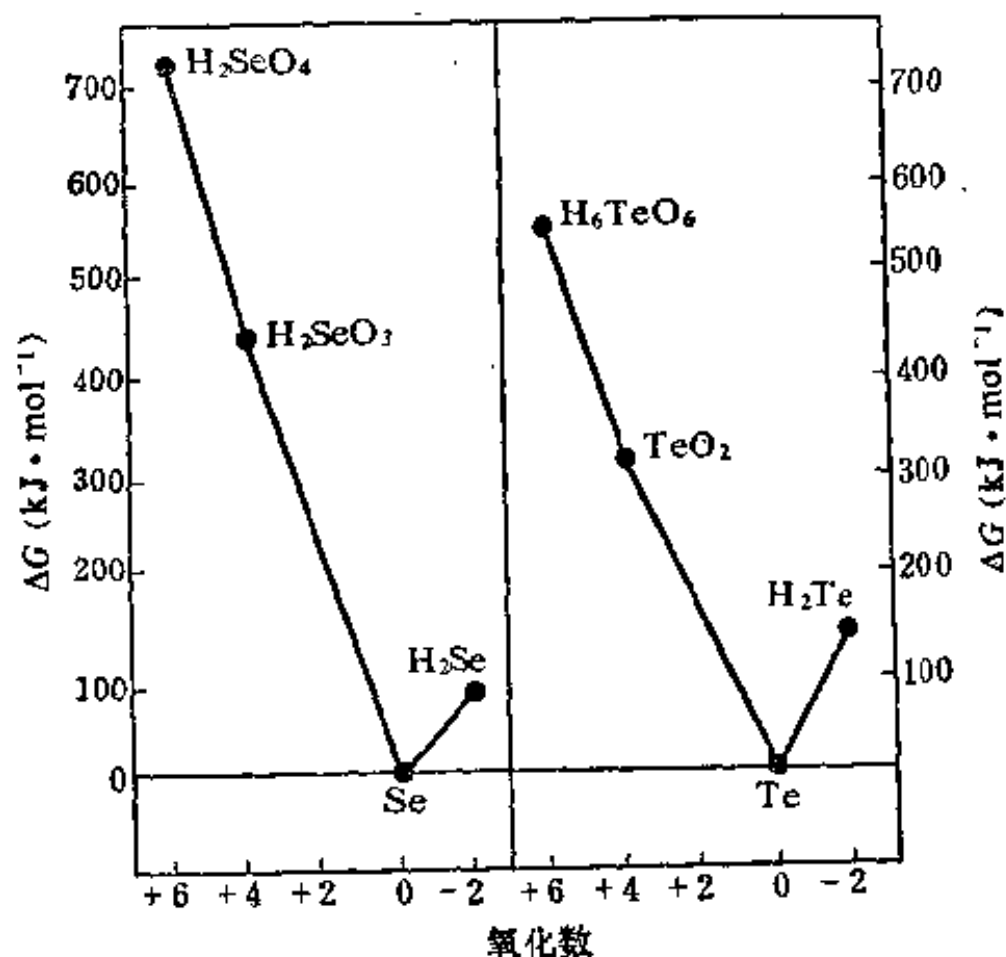
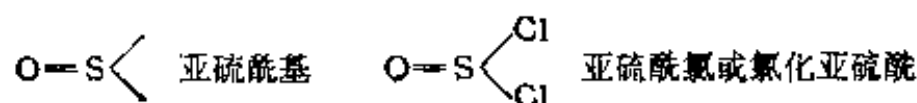


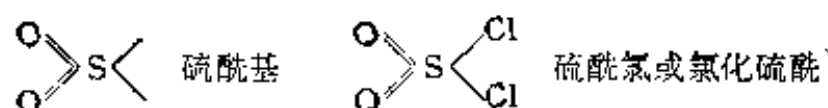
图 13-13 在  $\text{pH}=0$  时, 以单质为基准, 硒和碲各种不同氧化态的自由能

由图 13-13 我们可以看出: ①  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  很不稳定, 具有较强的氧化性。事实上  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  是 S 族中氧化性最强的含氧酸。② Se 和 Te 的 +4 价化合物都不发生歧化反应。③ 和  $\text{H}_2\text{S}$  相比, 硒和碲的氢化物不稳定。事实上它们甚至能把水还原而放出  $\text{H}_2$ 。

### (4) 硫含氧酸的卤素衍生物

含氧酸中的氢氧根被卤素取代后的衍生物叫做酰卤或卤化酰。例如:





部分氢氧根被卤素取代的产物叫做卤磺酸，例如氯磺酸  $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ 。硫含氧酸的酰卤列在表 13-6 中。

表 13-6 硫含氧酸的酰卤

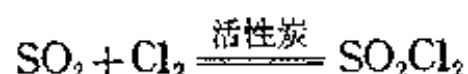
亚 硫 酸 卤	硫 酰 卤	卤 磺 酸
$\text{SOF}_2$ 氟化亚硫酸 (沸点 243 K)	$\text{SO}_2\text{F}_2$ 氟化硫酰 (沸点 221 K)	$\text{HSO}_3\text{F}$ 氟磺酸 (沸点 436 K)
$\text{SOCl}_2$ 氯化亚硫酸 (沸点 351 K)	$\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 氯化硫酰 (沸点 342 K)	$\text{HSO}_3\text{Cl}$ 氯磺酸 (沸点 424 K)
$\text{SOBr}_2$ 溴化亚硫酸 (沸点 332 K, 40 mmHg)		

在这些化合物中以氯衍生物较为重要，主要用在有机合成中。氯化亚硫酸是用  $\text{SO}_2$  和  $\text{PCl}_5$  的反应来制备的：



将产物分馏就可以得到白色透明液体  $\text{SOCl}_2$ 。这个化合物的构型是三角锥形的。

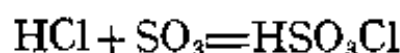
将  $\text{SO}_2$  和  $\text{Cl}_2$  通过催化剂(樟脑或活性炭)，它们就化合成氯化硫酰，它是一种无色发烟液体：



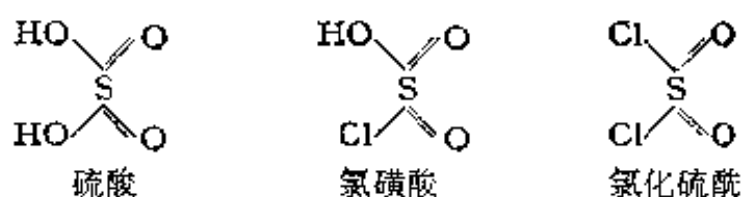
这个分子是四面体型的。在  $\text{SOCl}_2$  和  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  分子中硫原子结构都是  $sp^3$  杂化的，不同的是在  $\text{SOCl}_2$  中硫原子还保留了一对孤对电子。这两个化合物都猛烈地水解：



用干燥的  $\text{HCl}$  气与发烟硫酸作用，生成了氯磺酸，它也是一种无色的液体：



氯磺酸、氯化硫酰和硫酸在结构上的关系如下：



氯磺酸遇水发生爆炸性水解：



它主要用于有机化合物的磺化反应中。

## 2-8 硫的卤化物

硫和卤素可以直接化合生成许多种硫卤化物(或卤化硫)。从这些化合物中可以充分地看出硫的成键特征。在这些化合物中的硫原子显正氧化态，最低是 +1 ( $\text{S}_2\text{F}_2$ 、 $\text{S}_2\text{Cl}_2$ )，最高是 +6 ( $\text{SF}_6$ ) 显 +4 和 +6 氧化态时硫原子需要用  $3d$  轨道参加杂化而成键，所以这些化合物有较复杂的包括  $d$  轨道的杂化结构。它们的重要化合物和性质列在表 13-7 中。

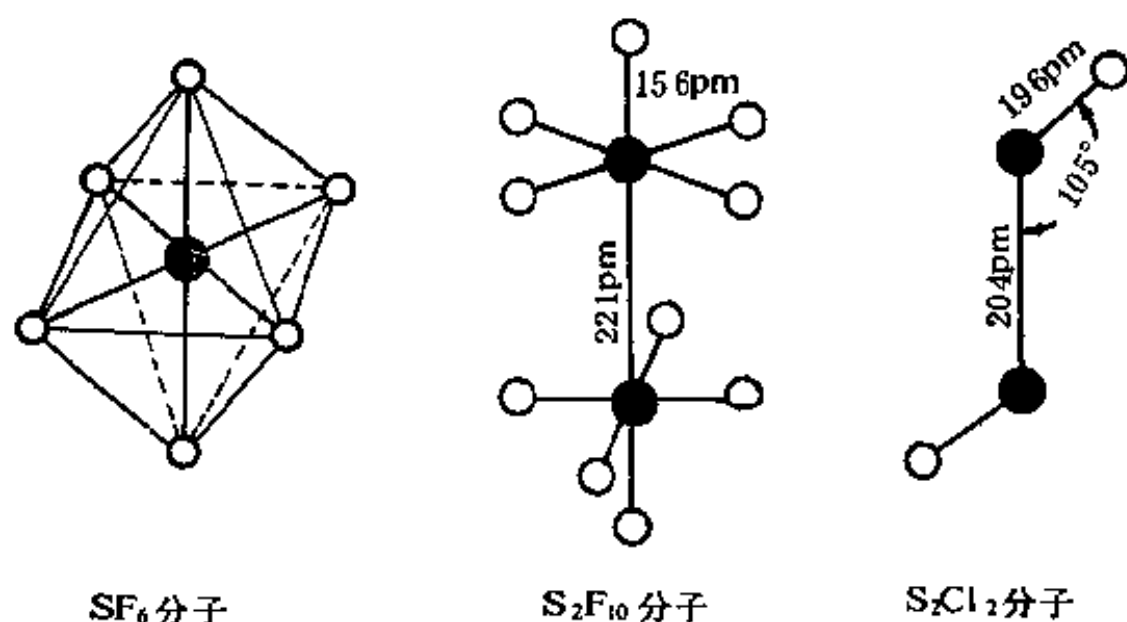


图 13-14 一些卤化硫分子的立体结构

表 13-7 硫的卤化物和性质

性 质	SF <sub>6</sub>	S <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	SF <sub>4</sub>	SF <sub>2</sub>	S <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	SCl <sub>4</sub>	SCl <sub>2</sub>	S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	S <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>
存在状态	液	液	气	气	气	不稳定	液	液	液
颜 色	无色	无色	无色	无色	无色	淡黄	红	无色	红
沸点(K)	337	302	233	—	243	258	332	411	427 (0.2毫米)
熔点(K)	222.5	181	149	—	145	242	195	193	227

由上表可见, 硫的各种卤化物都是低沸点、低熔点的共价型化合物。在其中 SF<sub>6</sub> 用于变压器油中作为高绝缘性介质, 它可以增强变压器油的电绝缘性, 在高压装置中也作为优良的绝缘性气体。S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 用于橡胶工业作为老化剂。S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 是一种无色有恶臭的液体, 遇水很容易水解。它的结构是 Cl—S—S—Cl, 其中每个硫原子是共价 2 价的, 但氧化数是 +1。

### § 13-3 无机酸强度的变化规律

#### 3-1 影响无机酸强度的直接因素

在基础化学中所接触的无机酸大致有两种: 一种是中心原子与质子直接相连的氢化物(X—H); 另一种是中心原子与氧直接相连的含氧酸。这两种酸的强度大小意味着它们释放质子(H<sup>+</sup>)的难易程度。

影响酸性大小的因素很多, 但是, 归根到底, 反映在与质子直接相连的原子对它的束缚力的强弱上。这种束缚力的强弱又与该原子的电子密度的大小有着直接的关系。

电子密度是最近国外一些无机化学教科书中经常引用的一个概念, 目前只给出一个定性的含意, 它的大小与原子所带负电荷数以及原子体积(原子半径)有关。某原子的电子密度的大小, 就其

本身意义来讲,可与某金属阳离子的电场强度相类比,不过它表明某原子吸引带正电荷的原子或原子团的能力。因此,可以这么说,与质子直接相连的原子的电子密度,是决定无机酸强度的直接因素。譬如,将水合质子、水以及氢氧根加以比较,其酸性强度的次序为:  $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^-$ 。

如果从静电引力的角度加以考虑的话,那么这三种物质释放质子的能力,依次减弱是不难理解的。因为不论物质的原来的极性如何,当它将要释放质子的一瞬间(如果它能释放出质子的话),它已经完全被离子化了,此时质子所要摆脱的束缚力,就是与其直接相连的原子的库仑引力。因此,这个原子的电子密度的大小,就必然决定了质子被释放的难易程度。在水合质子中,因为有三个质子同时吸引一个氧原子上的电子,使其电子密度激烈地降低,使它对质子的吸引力减弱,容易释放出质子,因而显较强的酸性。然而,在氢氧根离子中,只有一个质子吸引氧原子上的电子,它使氧原子的电子密度降低的程度,只是前者的三分之一。这就是说,在  $\text{OH}^-$  中氧原子的电子密度比它在  $\text{H}_3\text{O}^+$  中的高得多,因此它对质子的引力也比它在  $\text{H}_3\text{O}^+$  中的强得多,以致不但不能释放质子,反而吸收质子呈现碱性。

可见与质子直接相连的原子的电子密度,是决定无机酸强度的直接因素。这个原子的电子密度越低,它对质子的引力越弱,因而酸性也就越高,反之亦然。以下从这个观点出发,来进一步探讨无机酸强度大小的规律问题。

### 3-2 氢化物酸性强弱的规律

现将 V—VII 族的氢化物的  $\text{p}K_a$  值(计算值)列于下表:

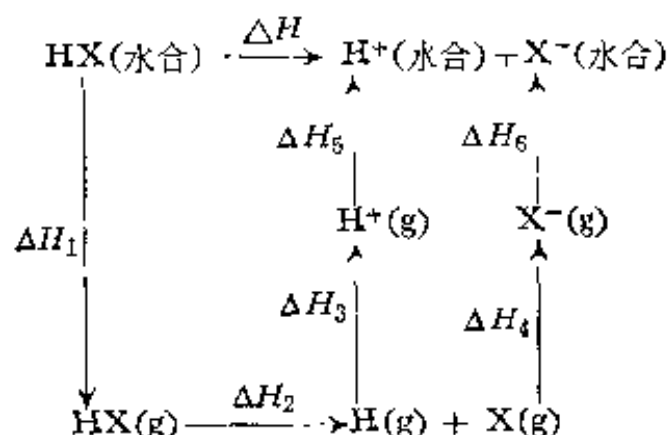
由表中的  $\text{p}K_a$  值可见,无论同一周期还是同一族中,氢化物的酸性都是随着原子序数的增加而增强的。

对于氢化物的酸性强度的变化规律,可以从热力学和物质结

表 13-8 第 V、VI、VII 族氢化物的  $pK_a$  值 (计算值)

第 V 族	第 VI 族	第 VII 族
$\text{NH}_3$ 35	$\text{H}_2\text{O}$ 16	$\text{HF}$ 3.2
$\text{PH}_3$ 27	$\text{H}_2\text{S}$ 7	$\text{HCl}$ -7
	$\text{H}_2\text{Se}$ 4	$\text{HBr}$ -9
	$\text{H}_2\text{Te}$ 3	$\text{HI}$ -10

构两个角度来加以解释。从热力学观点来看, 氢卤酸的酸性强度变化规律可以用  $\text{HX}(\text{水合}) \rightarrow \text{H}^+(\text{水合}) + \text{X}^-(\text{水合})$  的倾向大小来加以说明, 而这种倾向又是依据  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  来判别, 其中总焓变  $\Delta H$  的计算可从热力学循环来完成:



各分步焓变中,  $\Delta H_1$  是  $\text{HX}(\text{水合})$  脱水成  $\text{HX}(\text{g})$  吸收之热;  $\Delta H_2$  是  $\text{HX}$  的离解能(D);  $\Delta H_3$  是  $\text{H}$  的电离能(I);  $\Delta H_4$  是  $\text{X}$  的电子亲合能(A);  $\Delta H_5$  和  $\Delta H_6$  分别是  $\text{H}^+$  和  $\text{X}^-$  的水合热。氢卤酸电离反应的总焓变  $\Delta H$ , 应等于上面能量循环中所有能量项之和;

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

表 13-9 列出氢卤酸的焓变、熵变以及由此求出的  $\Delta G$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ):



表 13-9 卤化氢的  $\Delta H$ 、 $\Delta S$  和  $\Delta G$ 

氢卤酸	$\Delta H_1$	$\Delta H_2$	$\Delta H_3$	$\Delta H_4$	$\Delta H_5$	$\Delta H_6$	$\Delta H$	$T\Delta S$	$\Delta G$
HF	48	566	1311	-333	-1091	-515	-14	-29	15
HCl	18	431	1311	-348	-1091	-381	-60	-13	-47
HBr	21	366	1311	-324	-1091	-347	-64	-4	-60
HI	23	299	1311	-295	-1091	-305	-58	4	-62

从上表所列数据可以看出，氢卤酸的电离反应的热效应  $\Delta H$  都是负值，即全是放热过程，但是氢氟酸的  $\Delta H$  值比其它氢卤酸要小得多。

从总的能量  $\Delta H$  扣除  $T\Delta S$  之后，得到相应的  $\Delta G$  值，并通过关系式  $\Delta G = -RT \ln K$  求得氢卤酸的电离常数为：HF  $K \approx 10^{-3}$ ，HCl  $K = 10^8$ ，HBr  $K = 10^{10}$  和 HI  $K \approx 10^{11}$ 。由此可以说明 HF 酸是一个弱酸，而其它氢卤酸是强酸，而且按照 HCl, HBr, HI 的顺序酸的强度增大。

如何从物质结构的观点来解释氢化物的酸性递变规律呢？

有人认为，在同一周期中氢化物的酸性随原子序数增强的原因，是由于中心元素的电负性依次增大引起的；可是这种说法，在解释同一族中氢化物的酸性变化规律时就行不通了。

为什么在同一周期中可以用电负性来说明氢化物的酸性递变的规律，而在同一族中却得到相反的结论呢？产生这种矛盾的原因就在于没有抓住决定酸性强度的主要因素。这就是没有从与质子直接相连的原子的电子密度的角度来解释氢化物的酸性变化规律的问题。其实，在同一周期的氢化物中（如在  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和 HF 的系列中）由于直接同质子相连的原子的氧化数逐渐降低（因而所带的负电荷也依次减少），从而使这些原子的电子密度越来越

小,所以相应的氢化物的酸性依次增强。在同一族的氢化物中,由于同氢结合的原子所带的电荷相同,但它们的原子的体积随着原子序数的增加而增大,使这些原子的电子密度逐渐变小,因而其相应的氢化物的酸性依次增强,如  $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ , 同理,  $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$ 。这样就使同一周期和同一族中的氢化物的酸性变化的规律,得到了统一的解释。

### 3-3 含氧酸的酸性强弱的规律

#### (1) 含氧酸强度的定性描述

含氧酸的强度是由中心原子的电负性, 原子半径以及氧化数等因素决定的。这些因素对于酸性强度的影响, 是通过它们对  $\text{X}-\text{O}-\text{H}$  键中的氧原子的电子密度的影响来实现的。

当中心原子的电负性较大, 半径较小, 氧化数较高时, 则它同与之相连的氧原子争夺电子的能力较强, 能够有效地降低氧原子上的电子密度, 使  $\text{O}-\text{H}$  键变弱, 容易释放出质子, 而表现出较强的酸性。

现以第四周期的高价含氧酸( $\text{H}_n\text{XO}_4$ )为例说明之。在  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HClO}_4$  系列中,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  是弱酸,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  是中等强度的酸, 而  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HClO}_4$  则是强酸。这种情况可以作如下解释:

由于氧的电负性比  $\text{X}$  大, 因此  $\text{XO}_4^{n-}$  中的负电荷偏向于氧原子一侧。为考虑问题简便起见, 可近似地认为  $\text{XO}_4^{n-}$  离子所带的  $n$  个负电荷分布在四个氧原子上, 每个氧原子的平均负电荷数为  $n/4$ , 在  $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{ClO}_4^-$  各离子中, 每个氧原子的电荷数分别为:  $-1$ 、 $-\frac{3}{4}$ 、 $-\frac{1}{2}$  和  $-\frac{1}{4}$ 。由于氧原子上的电子密度依次降低的结果, 将导致  $\text{H}_n\text{XO}_4$  中的  $\text{O}-\text{H}$  键逐渐变弱, 因而其酸性依次增强。

应该说明的是, 这种计算方法是极其粗糙的。事实上在  $\text{XO}_4^{n-}$

离子中，其负电荷是不可能完全集中在氧原子上的。因此上述的数据并不可靠。但是，基于以下两点理由，在  $X-O-H$  键中的氧原子的电子密度逐渐减小，从而引起酸性依次增强的趋势是确定无疑的。这是因为：①从  $SiO_4^{4-} \rightarrow ClO_4^-$  的负电荷逐渐地减少，以及②  $Si \rightarrow Cl$  电负性递增所引起的  $X-O$  键中电子向氧原子偏移程度的逐渐减弱。这两个原因导致，在  $XO_4^{n-}$  中随氧原子上的电子密度逐渐地降低，酸性依次增强的结论。这个结论对于同一周期同种类型的含氧酸都是适用的，即在同一周期中随着中心原子的原子序数的增加，其酸性依次增强。

那么，在同一族中同种类型的含氧酸，其酸性变化的规律如何呢？

现以  $HOCl$ 、 $HOBr$  和  $HOI$  为例说明之。在  $XO^-$  中由于  $X$  原子的电负性  $Cl \rightarrow I$  依次减弱，所以  $XO^-$  中的氧原子的电子密度逐渐增高，致使  $O-H$  键逐渐增强，因此其酸性强弱的次序为  $HOCl > HOBr > HOI$ 。

这个结论对其它各族的同种类型的含氧酸也是适用的，即在同一族中同种类型的含氧酸的强度，随着原子序数的增加而减弱。

最后，讨论一下同一元素不同氧化数的含氧酸的酸性强弱的问题。

现以  $HOCl$ 、 $HClO_2$  和  $HClO_4$  为例说明之。在这酸中随着中心原子的氧化数的增加，与它相结合的氧原子的个数也增加，受这些电负性较大的氧原子的影响，氯原子的电子密度更进一步降低。以致使氯所带有的正电荷也进一步升高。这样一来，氯原子反过来对所有氧原子的外层电子的吸引力也随之增加，于是每个氧原子的电子密度也相应地降低了。这就是说，在氯的一系列的含氧酸中，中心原子氯的氧化数越高，与它相结合的氧原子的电子密度越低， $O-H$  键越弱，因而酸性也就越强。

这个结论适用于比较一切中心原子相同但其氧化数不同的含氧酸的酸性强弱, 如  $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_3$ ;  $\text{HNO}_3 > \text{HNO}_2$  等等。

## (2) 含氧酸的强度的定量表示

前一节从  $\text{O}-\text{H}$  键中氧原子的电子密度出发, 粗略地讨论了含氧酸的酸性变化的规律。应该说明的是虽然含氧酸的强度直接由  $\text{O}-\text{H}$  键中的氧原子的电子密度决定的, 但氧原子的电子密度又依赖于中心原子所处的状态。所以归根结底, 含氧酸的强度是由其中唯一可变的因素中心原子决定的。鲍林 (Pauling) 针对中心原子对含氧酸强度的影响情况, 提出了两条半定量的规律:

其一是, 含氧酸的各级电离常数  $K_1, K_2, K_3, \dots$  之比为:  $K_1:K_2:K_3:\dots = 1:10^{-5}:10^{-10}:\dots$ 。

其二是, 在  $\text{XO}_m(\text{OH})_n$  类型的含氧酸中, 一级电离常数的数值对应于某一化学式有一定的范围:

$m$	化学式	$K_1$	$\text{p}K_1$
0	$\text{X}(\text{OH})_n$	$\leq 10^{-7}$	$> 7$
1	$\text{XO}(\text{OH})_n$	约 $10^{-2}$	约 2
2	$\text{XO}_2(\text{OH})_n$	约 $10^3$	约 -3
3	$\text{XO}_3(\text{OH})_n$	约 $10^8$	约 -8

例如, 硫酸可写成  $\text{SO}_2(\text{OH})_2$  的形式, 根据第二条规则, 可以推测其  $\text{p}K_1$  值约为 -3, 由于酸性过强不易测量, 我们暂且从这个推测值出发, 运用第一条规则, 推算出其  $\text{p}K_2$  约为 2, 而实测值为 1.99, 可见两者是相当接近的。当运用第二条规则估算  $\text{H}_3\text{PO}_2$  等酸类的  $\text{p}K$  值时, 应将与中心原子直接相连的 H 原子同  $\text{O}-\text{H}$  键中的 H 原子区别开来, 即分别将  $\text{H}_3\text{PO}_3$  和  $\text{H}_3\text{PO}_2$  写成  $\text{PHO}(\text{OH})_2$  和  $\text{PH}_2\text{O}(\text{OH})$  的形式。

第一条规则是很容易理解的。因为随着电离的逐步进行, 整个酸的负电荷越来越大, 从而使  $\text{O}-\text{H}$  键中的氧原子上的电子密

度越来越大,因此酸性逐渐减弱。

第二条规则表明,从  $\text{XO}_m(\text{OH})_n$  离解出  $\text{H}^+$  时,使  $\text{H}^+$  摆脱的引力不是  $\text{XO}_{m+1}(\text{OH})_{n-1}$  离子所带的负电荷(-1),而是在  $\text{O}-\text{H}$  键中直接吸引  $\text{H}^+$  的氧原子所带的负电荷。如果考虑一下  $\text{XOH}$ ,  $\text{XO}_2\text{H}$ ,  $\text{XO}_3\text{H}$  和  $\text{XO}_4\text{H}$  的话,那么,  $\text{XO}^-$ ,  $\text{XO}_2^-$ ,  $\text{XO}_3^-$ ,  $\text{XO}_4^-$  的负电荷(-1)分散到氧原子的名下可近似地认为:  $\text{X}(\text{O}^{1-})$ ,  $\text{X}(\text{O}^{0.5-})_2$ ,  $\text{X}(\text{O}^{0.33-})_3$  和  $\text{X}(\text{O}^{0.25-})_4$ 。由于氧原子上的电子密度依次降低,所以酸性也就依次增高。

关于定量计算含氧酸  $K_a$  值或  $\text{p}K_a$  值的公式,今日已愈来愈多,可参考文献。

值得说明的是,由于无机酸强度是个异常复杂的问题,它不仅和物质的组成与结构有关,而且还与溶解过程中的溶剂的作用有关。从与质子直接相连的氧原子上的电子密度出发,来定性说明酸性强弱的问题,这只是一种用简化的方法解决复杂问题的尝试。

## 习 题

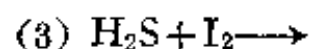
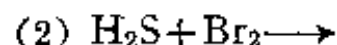
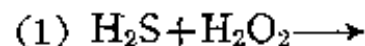
1. 根据同族元素化学性质随原子序数增加而递变的规律,试比较卤族元素和硫族元素有何异同?

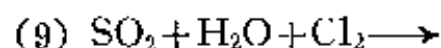
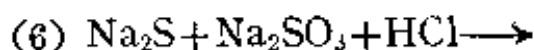
提示:从非金属性,氧化数以及氧化性等方面进行比较。

2. 比较硫族元素和卤族元素氢化物在酸性、还原性、热稳定性方面的递变规律。

3. 比较硫和氯的含氧酸,在酸性、氧化性、热稳定性等方面的递变规律。

4. 完成和配平下列反应式:





5. 试指出下列物质中硫原子的氧化数:  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{NH}_4)_4\text{S}_2\text{O}_8$ 。

6. 写出制备  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$  的化学反应式。

7. 以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和硫磺为原料, 怎样制取  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 写出有关反应方程式。

8. 有四种试剂:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$  其标签已脱落, 设计一简便方法鉴别它们。

9. 一种盐 A 溶于水后, 加入稀  $\text{HCl}$ , 有刺激性气体 B 产生。同时有黄色沉淀 C 析出, 气体 B 能使  $\text{KMnO}_4$  溶液退色, 若通  $\text{Cl}_2$  于 A 溶液中,  $\text{Cl}_2$  即消失并得到溶液 D, D 与钡盐作用, 即产生不溶于酸的白色沉淀 E。试确定 A、B、C、D、E 各为何物? 写出各步反应方程式。

10. 某年产 10 万吨硫酸的工厂排出尾气中含  $\text{SO}_2$  0.5% (体积), 每天排除尾气 85 万米<sup>3</sup>(以标准态计), 如全部回收, 问每天能制得  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  多少吨?

11. 每升含 12.41 克  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的溶液 35.00 毫升, 恰好使 50.00 毫升的  $\text{I}_3^-$  溶液退色, 求碘溶液的浓度。

12. 从热力学观点和结构化学观点统一解释  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{Te}$  系列中氢化物热稳定性的递变规律。

13. 下述反应在 25°C 时的  $\Delta H^\circ$  为 68 千卡:



并已知其平衡常数为  $10^{-54}$ , 试计算反应的  $\Delta G$  和  $\Delta S^\circ$ 。

## 第十四章 氮族元素

### § 14-1 氮族元素的通性

周期系第 VA 族元素包括氮、磷、砷、锑和铋 5 个元素, 统称为氮族元素。本族元素的基本性质列在表 14-1 中。

从表 14-1 中可见本族元素在结构上的共同特点是基态原子的最外电子壳层中有 5 个价电子, 即  $ns^2np^3$ 。同电负性很大的氟或氧形成化合物时, 使用了全部 5 个价电子, 所以本族元素的最高氧化态都可以达到 +5。但是由上而下过渡到元素 Bi 时, 由于 Bi 原子出现了充满的  $4f$  和  $5d$  能级, 而  $f$ 、 $d$  电子对原子核的屏蔽作用较小,  $6s$  电子又具有较大的穿透作用。所以  $6s$  能级显著降低, 从而使  $6s$  电子成为“惰性电子对”而不易参加成键。结果 Bi 常因失去 3 个  $p$  电子而显 +3 氧化态, 由于 Bi 原子半径在本族中最大, 因此, 它形成 +3 氧化态的倾向也最大, 表现为较活泼的金属。相反 N 和 P 是典型的非金属, 处于中间的 As 为半金属。

本族元素在基态时, 它们的原子都有半充满的  $p$  轨道, 因而跟同周期中前后元素相比各有相对较高的电离势, 结合它们的电负性, 本族元素都有较强的共价性。但随着原子半径的增大, 形成离子键的倾向有所增强, 虽然 N 和 P 有一些具有离子键特征的氧化数为 -3 的化合物, 但在水溶液中却不会存在  $N^{3-}$  或  $P^{3-}$  这样的水合离子(发生水解反应)。

本族元素除了 N 原子以外, 其它原子的最外电子层都有空的  $d$  轨道(如 P 为  $3s^2 3p^3 3d^0$ , As 为  $4s^2 4p^3 4d^0 \dots$ ), 成键时,  $d$  轨道也可能参与成键, 所以除 N 原子具有不超过 4 的配位数以外, 其

表 14-1 氮族元素的性质

元 素 性 质	氮	磷	砷	锑	铋
元素符号	N	P	As	Sb	Bi
原子序数	7	15	33	51	83
原子量	14.01	30.97	74.92	121.8	208.98
价电子层结构	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
主要氧化数	-3, -2, -1 +1, +2, +3 +4, +5,	-3, +1, +3 +5	-3, +3, +5	+3, +5	+3, +5
共价半径(pm)	75	110	122	143	152
离子半径(pm)					
$M^{3-}$	171	212	222	245	—
$M^{3+}$	—	—	69	92	108
$M^{5+}(MO_4^-)$	11	34	47	62	74
第一电离能 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	1402.3	1011.8	944	831.6	703.3
第二电离能 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	2856.1	1903.2	1797.8	1595	1610
第三电离能 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	4578.1	2912	2735.5	2440	2466
第四电离能 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	7475.1	4957	4837	4260	4370
第五电离能 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	9444.9	6273.9	6043	5400	5400
电负性 (pauling)	3.04	2.19	2.18	2.05	2.02

它原子的最高配位数为 6。如  $\text{PCl}_6^-$  中杂化轨道为  $sp^3d^2$ 。

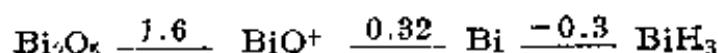
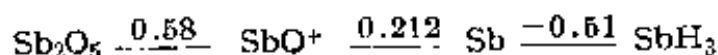
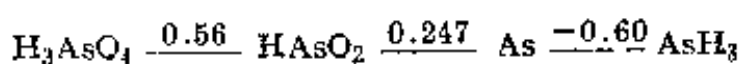
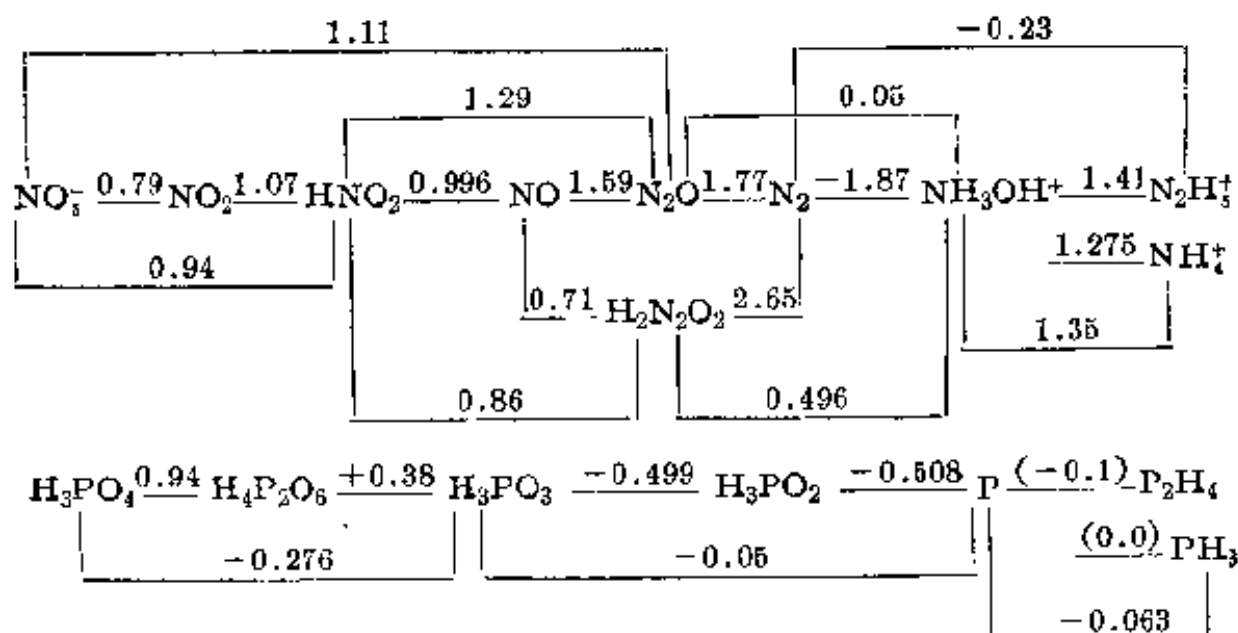
氮族元素的电势图汇列于图 14-1。

从所列数据中可以作出如下判断：

(a) 氧化数为 +5 的氮族化合物，在酸性溶液中都是氧化剂，特别是  $\text{HNO}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  都是强氧化剂，但是在碱性溶液中它们的



# 酸性溶液 $E_A^\circ(V)$



# 碱性溶液 $E_B^\circ(V)$

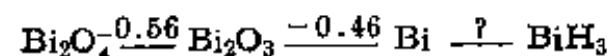
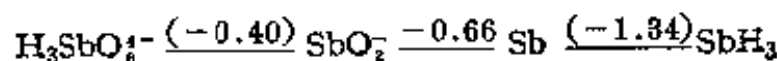
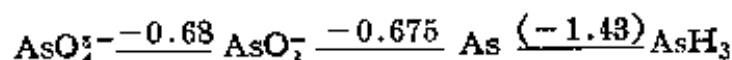
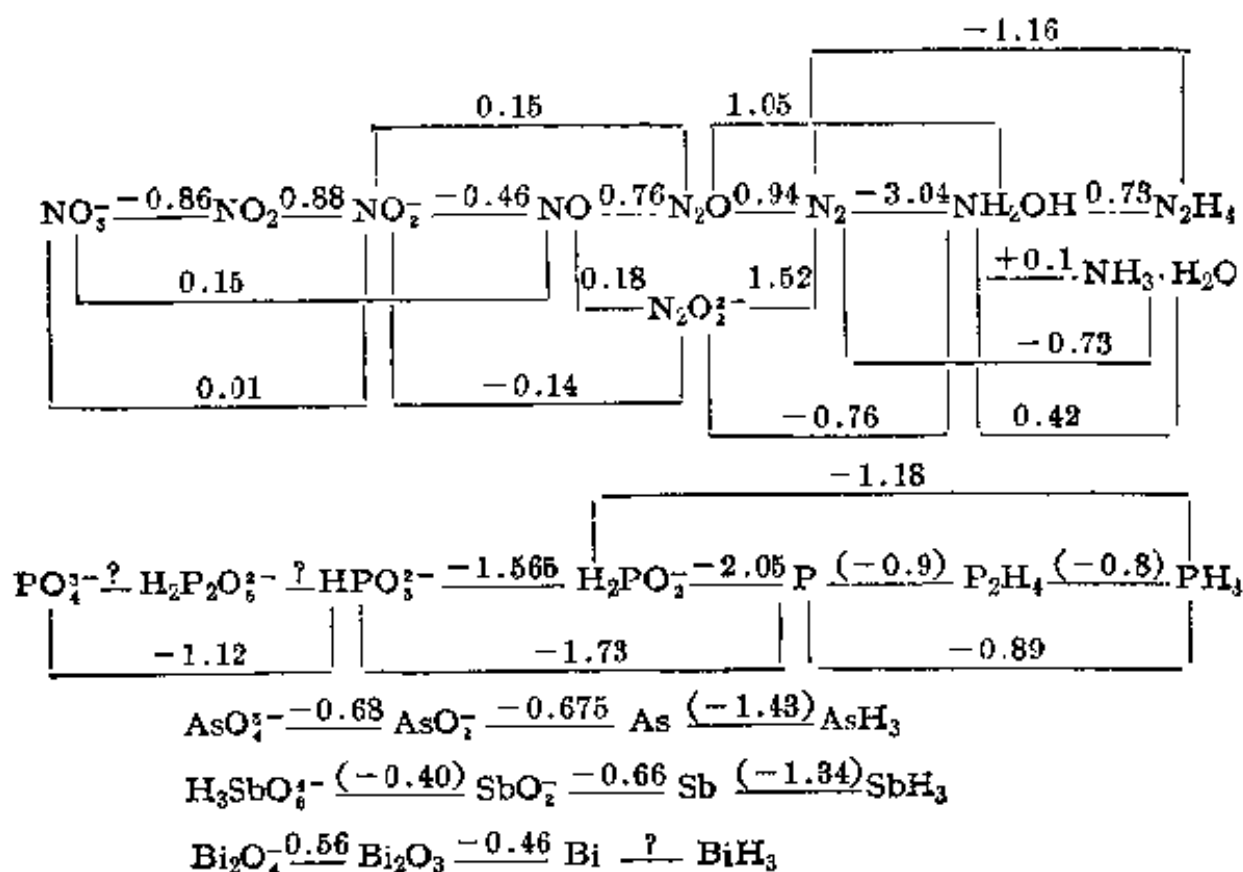


图 14-1 氮族元素的电势图

氧化性很弱。

(b) 氧化数为+3的氮族化合物, 除 $\text{NO}_2^-$ 具有明显的氧化性和亚磷酸及其盐是强还原剂以外,  $\text{As(III)}$ 、 $\text{Sb(III)}$ 、 $\text{Bi(III)}$ 都是很弱的还原剂。

(c) 除单质磷在酸性或碱性溶液中都能发生歧化反应之外, 其它单质都不易歧化。

(d) 氧化数为-3的氮族化合物, 除 $\text{NH}_3$ 和 $\text{NH}_4^+$ 是弱还原剂以外, 其它都是很强的还原剂。

## § 14-2 氮和它的化合物

### 2-1 氮的成键特征和价键结构

由于单质氮 $\text{N}_2$ 在常态下异常稳定, 人们常误认为氮是一种化学性质不活泼的元素。实际上相反, 元素氮有很高的化学活性。它的电负性(3.04)仅次于F和O, 使它能和其它元素形成较强的键。单质 $\text{N}_2$ 分子的稳定性恰好说明氮原子的活泼性。两个N原子通过它们各自的3个成单价电子互相结合形成很强的价键(叁键),  $\text{N}_2$ 的离解能为 $941.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。另一方面,  $\text{N}_2$ 分子的高度稳定性也是相对的, 因为在目前人们还没有找到在常温下能使 $\text{N}_2$ 分子活化的最优条件, 因此用大气氮合成氮化合物时还需在高能量的条件下进行, 例如合成氨需要在高温和高压条件下, 并要在催化剂的帮助下进行。但在自然界中, 例如植物根瘤上生活的一些氮细菌, 能够在常温常压的低能量条件下把空气中的 $\text{N}_2$ 转化成氮化合物, 作为肥料供作物生长使用。现在化学家们正在进行这样的模拟工作并已经取得了一定的进展。

N原子价电子层结构为 $2s^2 2p^3$ , 即有3个成单电子和一个孤电子对, 以此为基础, 在形成化合物时, 其成键特征如下:

#### (1) 形成离子键

N原子有较高的电负性,它同电负性较低的金属(如: Li、Ca、Mg 等)形成一些二元氮化物时, 能够获得部分负电荷而形成  $N^{3-}$  离子。这个离子的负电荷较高、半径较大(171 pm), 遇到水分子会引起强烈的水解。因此  $N^{3-}$  的离子型化合物只能存于干态。遇水迅即反应生产  $NH_3$  和金属氢氧化物, 不会有  $N^{3-}$  的水合离子。

## (2) 形成共价键

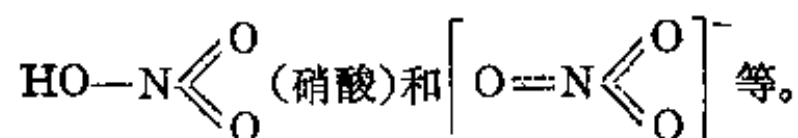
N原子有较高的电负性, 同电负性较高的非金属形成化合物时, 它总是以不同的共价键同其他原子相结合, 这些共价键一般有以下几种:

(a) 形成三个共价单键, N原子采取  $sp^3$  杂化态, 保留一对孤电子对。例如  $NH_3$ 、 $NCl_3$ 、 $N_2H_4$  等。

(b) 形成一个共价双键和一个共价单键, N原子采取  $sp^2$  杂化态。有的保留一对孤电子对, 结构式为  $-N=O$ , 例如  $Cl-N=O$ 。

(c) 形成一个共价叁键, N原子采取  $sp$  杂化, 保留一对孤电子对, 例如  $N_2$ 、 $CN^-$ , 其中N原子结构图式是:  $N\equiv$ 。

(d) N原子还可以有氧化数为+5的化合态。虽然N原子的第二电子层中没有空轨道可以利用, 但一对  $2s$  电子仍然可以参与价键的形成(参加定域的  $\pi$  键形成), 从而决定了N的+5氧化态, 例如象  $-N\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$  和  $=N\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$  这样的较复杂共价结构。具体实例如



## (3) 形成配位键

N原子在形成单质或化合物时, 常留有孤电子对, 因此, 这样的单质或化合物可作为电子对给予体。以分子中的孤电子对向金属离子配位, 例如  $Cu(NH_3)_4^{2+}$ ,  $Pt(NH_3)_2(N_2H_4)_2^{2+}$ 。此外还有已经成功地制备出的许多过渡金属的氮分子配合物。例如

$[(\text{NH}_3)_5\text{RuN}_2\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$  和  $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$  络离子。对这类配合物的进一步研究,有可能解决  $\text{N}_2$  分子在低能量条件下的活化问题。

氮的成键特征和价键结构总结在表 14-2 中。

表 14-2 N 原子的成键特征和价键结构

结构基础	杂化态	$\sigma$ 键	$\pi$ 键	孤电子对	分子形态	化 合 物 举 例
共价键	$\begin{array}{c}   \\ -\text{N}- \end{array}$ $sp^3$	4	0	0	正四面体	$\text{NH}_4^+$
	$\begin{array}{c}   \\ -\text{N}- \end{array}$	3	0	1	三角锥	$\text{NH}_3, \text{NF}_3$
	$\begin{array}{c}   \\ -\text{N}= \end{array}$ $sp^2$	3	1	0	三角形	$\text{Cl}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \left[ \text{O}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \right]^-$
	$\begin{array}{c}   \\ \text{N} \equiv \end{array}$	2	1	1	角形	$\text{Cl}-\text{N}=\text{O}$
	$\text{N} \equiv$ $sp$	2	2	0	直线形	$[\text{O} \equiv \text{N} \rightarrow \text{O}]^+$
		1	2	1	直线形	$:\text{N} \equiv \text{N}: [:\text{C} \equiv \text{N}:]^-$
离子键 $\text{N}^{3-}$	离子型氮化物 $\text{Li}_3\text{N}, \text{Na}_3\text{N}, \text{Ca}_3\text{N}_2, \text{Mg}_3\text{N}_2$ 等					
配位键 $\begin{array}{c}   \\ -\text{N}: \rightarrow \\   \\ \equiv \text{N}: \rightarrow \end{array}$	配位化合物: 氨合物、胺合物、过渡金属氮分子配位化合物					

### 2-2 氮元素的氧化态-自由能图

为了更深刻的理解化学反应实质,不仅要掌握物质的结构特点,还要了解它们的热力学特性,为此我们将在  $\text{pH}=0$  的溶液中氮元素不同氧化态的自由能  $\Delta G$  绘于图 14-2 中。

从图 14-2 可见,除  $\text{NH}_4^+$  外氧化数为 0 的  $\text{N}_2$  分子在最低点,它表示相对于其它氧化数的化合物来讲,  $\text{N}_2$  是热力学稳定状态。而 0 到 +5 之间的各种氧化数的  $\Delta G$  都位于  $\text{HNO}_3$  和  $\text{N}_2$  两点的连线(图中的虚线)的上方。因此,这些化合物在热力学上是不稳

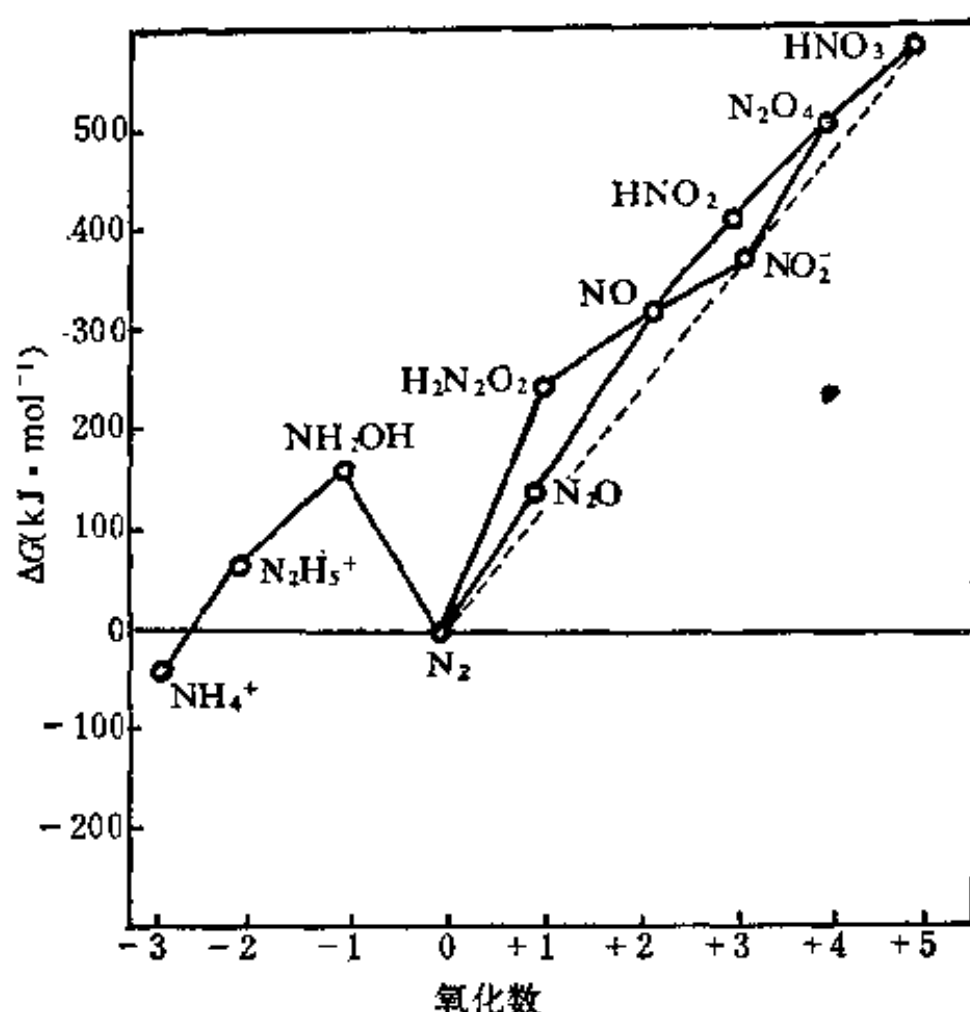


图 14-2 pH=0 时氮元素的氧化态-自由能图

定的,容易发生歧化反应。在图中唯一的一个比  $N_2$  分子自由能低的是  $NH_4^+$  离子:



关于这些化合物详细情况将在以下各节中叙述。

### 2-3 氮在自然界中的分布和单质氮

氮在地壳中的重量百分含量是 0.0046%。绝大部分的氮是以单质分子  $N_2$  的形式存在于大气中,总量约达到  $4 \times 10^{15}$  吨。动植物体中的蛋白质都含氮。土壤中有硝酸盐,例如  $KNO_3$ 。自然界最大硝酸盐矿是南美洲智利的硝石  $NaNO_3$  矿,也是世界上唯一的这种矿藏,它可能是原始动植物蛋白质分解的产物。

单质氮  $N_2$  在常况下是一种无色无臭的气体,在标准情况下的气体密度是  $1.25 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 。它的熔点为 63 K,沸点 75 K。氮分子的

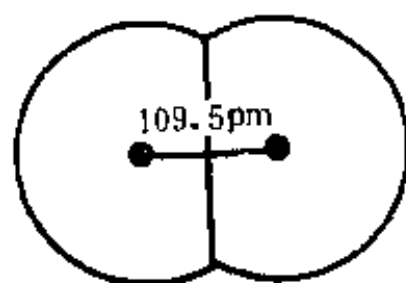


图 14-3  $N_2$  分子的模型

模型如图 14-3 所示。过去认为它的双原子分子中的叁键是由纯的  $p$  电子结合成的。后来的研究表明，由于 N 原子的  $2s$  和  $2p$  能级只差  $12.6 \text{ eV}$  ( $1215.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )， $N_2$  分子中的键长又很短 ( $109.5 \text{ pm}$ )，所以对称性允许的两个 N 原子的  $2s$ 、 $2p_x$  原子轨道可以杂化形成一个新的  $\sigma$  键。而  $p_y$  和  $p_z$  电子则形成两个方向互相垂直的  $\pi$  键，组成了沿着键轴呈圆柱状对称的电子云分布。 $N_2$  分子的结构绘示在图 14—4 中。

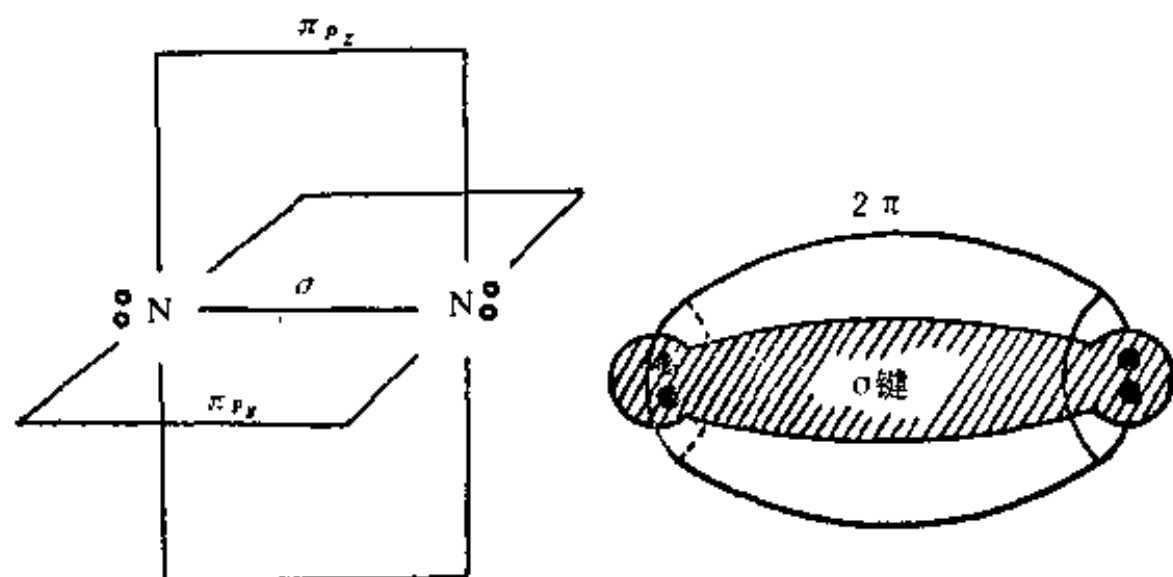
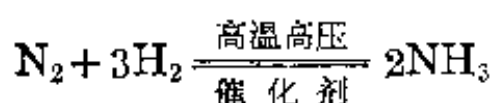


图 14-4  $N_2$  分子的电子云分布

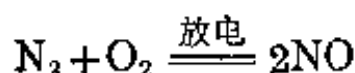
氮分子的轨道式为： $[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p})^2]$ ，由于氮原子的  $2s$  和  $2p$  轨道能量比较接近，在形成分子时， $2s$  和  $2p$  轨道相互作用的结果，影响了轨道的能量，因此强成键的  $(\sigma_{2s})^2$ 、 $(\pi_{2p_y})^2$  和  $(\pi_{2p_z})^2$  构成了  $N_2$  分子中的三重键，弱成键  $(\sigma_{2p})^2$  和弱反键  $(\sigma_{2s}^*)^2$  近似抵消，它们相当于孤电子对， $(\sigma_{2p})^2$  是  $N_2$  分子中填有电子的最高能级，它的电子云大部分集中在分子的两端。由于  $N_2$  分子具有 3 个强的成键轨道所以它有很大稳定性，将它分解为原子需要吸收  $941.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的能量。

$\text{N}_2$  分子是已知的双原子分子中最稳定的。

在高温高压并有催化剂存在的条件下，氮气可以和氢气反应生成氨，这个反应曾被详细研究过并已应用于生产：

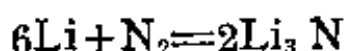


氮气在放电条件下也可以直接和氧化合成一氧化氮：



在水力发电很发达的国家，这个反应已应用于生产硝酸。

N 原子可以获得 3 个电子而达到惰性气体的结构，但获得 3 个电子需要吸收  $2148 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的能量，因此，生成离子型氮化物的元素只能是那些电离势小而且其氮化物具有高晶格能的金属，一般来讲主要是 I A、II A 金属，如  $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Be}_3\text{N}_2$ 、 $\text{Mg}_3\text{N}_2$ …。但是它们同 N 作用时的反应条件不同，锂在常温下就和氮气直接反应：



而 II A 族金属 Mg、Ca、Sr、Ba 要在赤热的温度下才和氮气作用：



硼和铝要在白热的温度下才能同氮气反应：



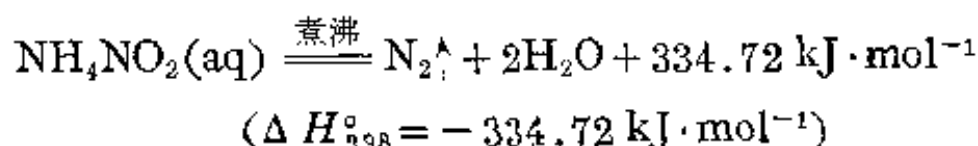
硅和其他族元素的单质一般要在高于 1473 K 的温度下才能和氮气反应。第 IA 族的金属除锂外都不直接和氮气作用，但可用间接的方法得到这些金属元素的氮化物。

单质氮一般是由液态空气的分馏而制得的，常以 150 atm 把氮气装在气体钢瓶中运输和使用，一般钢瓶中的氮其纯度约 99.7%，此外约含 0.1% 的氧气。特别纯的氮，其中含有少于 0.0005% 的氧和氢，少于 0.005% Ar 和少于 0.0001% 的水。氮气中少量的氧，可由让气体通过加热到 673 K 的装有铜丝的管子或

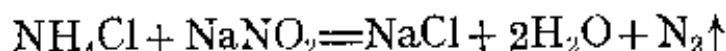
者通过含有  $\text{CrCl}_2$  溶液的洗瓶而除去, 痕量的水分可以用  $\text{MgClO}_4$  或  $\text{P}_2\text{O}_5$  吸收, 也可以用液体氮加以冷凝而除去。

在化肥工业中是用半水煤气的转换而取得  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  混合气的。

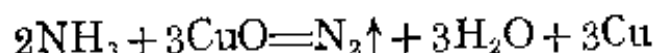
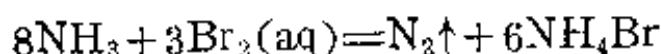
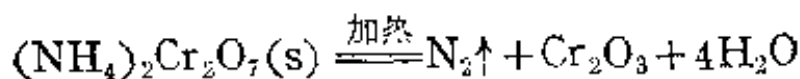
实验室中制备少量氮气的基本原理是用适当的氧化剂将氮或铵盐氧化。最常用的是加热亚硝酸铵的溶液:



在实际工作中是使用亚硝酸钠和氯化铵的饱和溶液相互作用来制备, 即:



这样制得的氮气可能含有少量氮的氧化物, 它们可以用适当的吸收剂除去。此外可以用来制取  $\text{N}_2$  的反应还有:

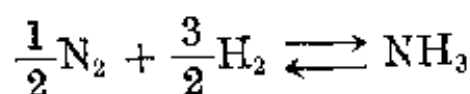


## 2-4 氮的氢化物

氮的氢化物一般有氨( $\text{NH}_3$ )、联氨( $\text{N}_2\text{H}_4$ )、叠氮酸( $\text{HN}_3$ )以及羟氨( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), 其中最重要的是  $\text{NH}_3$ 。

### (1) 氨

(a) 氨的制备 工业上氨的制备是利用氢和氮直接反应:



这是一放热反应, 其  $\Delta H = -46.191 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta G_{298}^\circ = -16.636 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由此可算得该反应的平衡常数  $K_p$ :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$



$$-16.636 = -0.00831 \times 298 \times 2.303 \log K_p$$

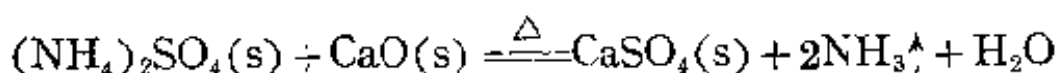
$$K_p = 8.23 \times 10^2$$

这个反应同温度和压力的关系如表 14-3 所示。由表可见 低温 高压虽然可以达到较高的转化率,但是温度低于 673 时,反应速度很慢,而温度过高  $\text{NH}_3$  会发生分解,实际上的反应条件是在 300~700 atm, 773 K 时使用铁触媒加速反应。

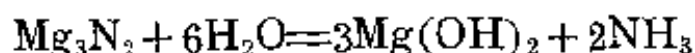
表 14-3 反应  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  在不同温度和压力下  
氨的平衡浓度(体积百分数)

压 力 (atm)	温 度 K					
	473	573	673	773	873	973
1	15.3	2.18	0.44	0.129	0.05	0.012
100	80.6	52.1	25.1	10.4	4.47	1.15
200	85.8	63.8	36.3	17.6	8.25	2.24
1000		92.5	80.0	67.5	31.5	—

在实验室中通常利用铵盐和强碱的反应来制备少量氨气:



由于有些铵盐(如  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  等)受热分解可能产生氮气或氮的氧化物,所以通常是用非氧化性的铵盐(如  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ),实验室中有时也可用氮化物同水作用制备氨气:



(b) 氨分子的结构 在氨分子中,氮原子是采取不等性  $sp^3$  杂化的,有一对孤电子对和 3 个  $\sigma$  电子与 H 原子的 1s 电子结合成 3 个共价单键。由于孤电子对对成键电子对的排斥作用,使 N—H 键之间的键角  $\angle \text{HNH}$  不是  $109^\circ 28'$ ,而是  $107^\circ$ ,分子的形状是三角锥状的(图 14-5)。这个结构使得  $\text{NH}_3$  分子有相当大的极性(偶

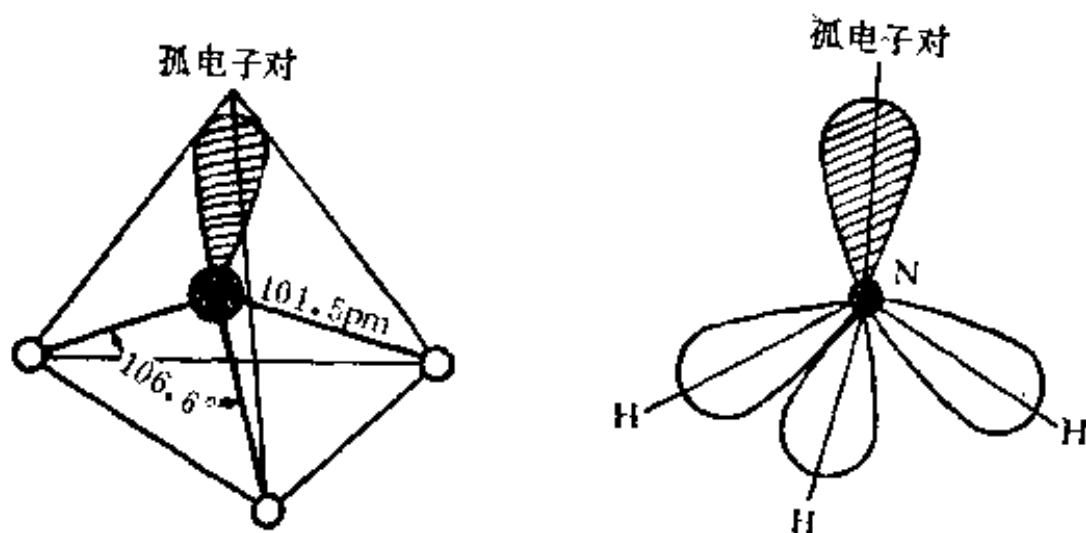


图 14-5  $\text{NH}_3$  分子的结构及电子云分布

极矩为 1.66 D)。

$\text{NH}_3$  分子在结构上的这些特点 (强极性且易形成氢键, N 原子具有最低的氧化数(-3), 有一对  $\sigma$  孤电子对等) 决定了  $\text{NH}_3$  分子的许多物理性质和化学性质。

(c) 物理性质  $\text{NH}_3$  的一些物理性质列在表 14-4 中。

在本族诸元素的  $\text{MH}_3$  型氢化物中,  $\text{NH}_3$  具有相对最高的凝固点、熔解热、蒸发热、溶解度和介电常数。这种反常性质是因为  $\text{NH}_3$  分子有较大的极性, 同时, 在液态和固态的  $\text{NH}_3$  分子之间还存在着氢键的缘故。

氨极易溶于水, 在水中的溶解度比所有其它气体都大。273 K 时 1 体积水能溶解 1200 体积的氨, 在 293 K 时可溶解 700 体积。通常把溶有氨的水溶液叫做氨水, 氨水的比重小于 1, 氨含量越多, 比重越小, 一般市售浓氨水的比重是 0.91, 含  $\text{NH}_3$  约 28%。

液态氨是一个很好的溶剂, 由于分子的极性和氢键, 液氨在许多物理性质方面同水非常相似(见表 14-4)。根据介电常数可知液氨也是一种良好的电离介质, 但稍逊于水。它作为有机物的溶剂来说则比水优越。

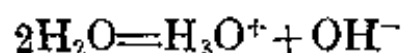
表 14-4 氨和水的物理性质

	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
熔点 K	195.26	273
沸点 K	239.58	373
溶解热 kJ·mol <sup>-1</sup>	5.657	6.024
蒸发热 kJ·mol <sup>-1</sup>	23.351	40.668
临界温度 K	405.9	647.0
临界压力 atm	112.3	217.7
介电常数	26.7(-213K)	87.7(273K)
密度 g·cm <sup>-3</sup>	0.7253	1.00
生成热(298K) kJ·mol <sup>-1</sup>	-46.19	-241.96
偶极矩 D	1.49	1.84
自由能(298 K) kJ·mol <sup>-1</sup>	-16.598	-228.613
(S°) <sub>eu</sub>	43.01	45.11

象水一样, 纯液氨也是电的极不良导体, 但却有微弱的电离作用:



$$K_{223} = [\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] = 1.9 \times 10^{-33}$$



$$K_{298} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

NH<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O 相比, 它们的差异性在于: ①NH<sub>3</sub> 是比 H<sub>2</sub>O 更强的亲质子试剂, 或更好的电子对给予体; ②NH<sub>3</sub> 放出质子 H<sup>+</sup> 的倾向弱于水分子。一些较活泼的金属(如碱金属、Ca、Sr、Ba 等)可以从水中置换氢和生成氢氧化物, 在液氨中就不那么容易置换氢, 但是它却可以溶解这些金属生成一种蓝色溶液。这种金属液氨溶液能够象盐的水溶液那样导电。一般来讲是比较稳定的, 而且通常

作为一种强还原剂。将这个溶液蒸干，就得到原来的碱金属。另一方面，将金属的液氨溶液放置时，缓慢地分解放出氢气。如钠的液氨溶液：



不过如果加入金属铁作为催化剂，这个反应会迅速地进行。

金属液氨溶液的特性可以认为是产生了“氨合电子”的缘故。如金属钠溶解在液氨中时似乎失去了它的价电子而变成正离子：



然后氨分子同离子和电子发生可逆的溶剂加合作用：

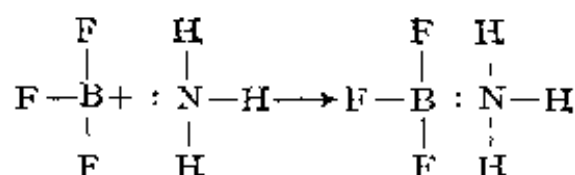


“氨合电子”是金属液氨溶液显蓝色的原因，也是金属液氨溶液显强还原性和导电的根据。

(d) 化学性质 氨在一般情况下很稳定。它能参加的化学反应可归纳成三类：①加合反应：氨以分子中的孤电子对和其他反应物加成，又叫做氨合反应（类似于水合反应）；②取代反应：常叫做氨解反应，类似于水解反应；③氧化反应： $\text{NH}_3$  中氮原子处于最低氧化态（-3），因而能参加一定的氧化反应生成较高氧化态氮的化合物。现将这三类反应分别讨论如下。

① 加合反应 氨分子中的孤电子对倾向于和别的分子或离子形成配位键，结果形成了各种形式的氨合物。氨能和许多金属离子形成氨配合物，例如： $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  等。这样会使一些不溶于水的化合物如  $\text{AgCl}$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  等能溶解在氨水溶液中。

氨分子是路易士碱，它容易和分子中有空轨道的化合物（路易士酸）直接加合，形成加成化合物。三氟化硼和氨分子的反应可作这类反应的例子：



氨极易溶于水，它在水中主要是形成水合分子。这已被实验所证实：在低温可从氨的溶液中分离出两种水合物。 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (m.p. 194.15 K) 和  $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (m.p. 194.32 K) 在这些化合物中既不存在  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{OH}^-$  离子也不存在  $\text{NH}_4\text{OH}$  分子。它们是  $\text{NH}_3$  分子通过氢键(键长为 276 pm)同  $\text{H}_2\text{O}$  分子相连结的。另一方面，在水中只有一小部分水合氨分子(如  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 发生电离作用。在 298 K 时，0.1 M 氨水溶液中只有 1.34% 发生电离作用：



上述反应的平衡常数表示式是：

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

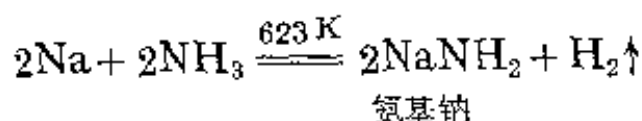
所以氨水表现为弱碱。

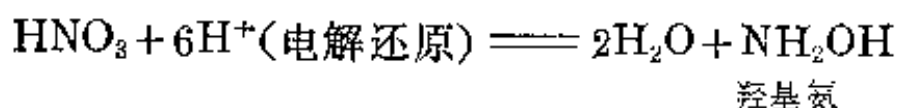
氨和氯化氢在气态或水溶液中直接化合生成氯化铵：



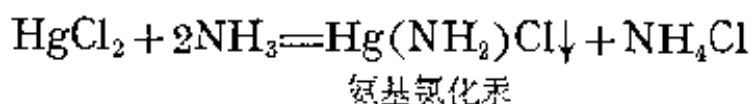
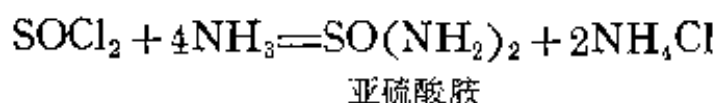
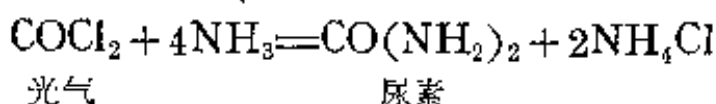
氨和其它酸作用也同样得到相应的铵盐。

② 取代反应 取代反应可以从两方面来考虑。一种情况是把  $\text{NH}_3$  可以看作是一个三元酸，其中的氢可以依次地被取代，生成氨基  $\text{NH}_2-$ ，亚氨基  $\text{NH}<$  和氮化物  $\text{N}<$  的衍生物。取代氢的原子可以是金属元素，也可以是非金属元素，甚至也可以是原子团。例如：





取代反应的另一种情况是以氨基  $\text{NH}_2$ —或亚氨基  $\text{NH}$  取代其他化合物中的原子或基团, 反应的例子如下:



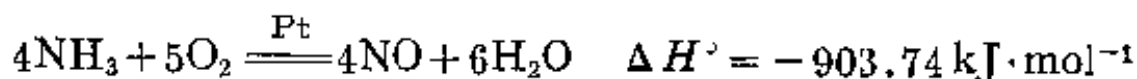
这种反应实际上是  $\text{NH}_3$  参与的复分解反应, 类似于水解反应。所以这种反应常简称氨解反应。

③ 氧化反应  $\text{NH}_3$  分子和  $\text{NH}_4^+$  离子中 N 的氧化数为 -3, 因此它们在一定条件下只能有失去电子的倾向而显还原性。

氨在空气中不能燃烧, 却能在纯氧中以黄色火焰燃烧:

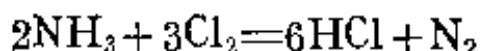


在催化剂(铂网)的作用下氨可被氧化成一氧化氮:



这个反应是工业合成硝酸的基础。

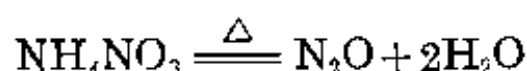
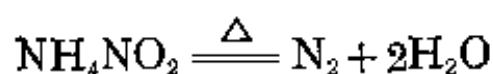
氯或溴也能在气态或溶液中把氨氧化成单质:



在常温下氨对于其他氧化剂来说是安定的。但在高温却可以被一些氧化剂氧化, 如氨气通过受热的  $\text{CuO}$  可被氧化成单质氮气:



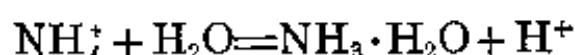
和  $\text{NH}_3$  分子相比  $\text{NH}_4^+$  离子的还原性更为明显, 许多有氧化性含氧酸的铵盐, 受热往往发生激烈的反应。其中的  $\text{N}^{3-}$  被氧化成  $\text{N}_2$  或其它氮的氧化物。如:



热的硝酸和盐酸的混合物可以将溶液中的铵离子完全氧化成氮或氮的氧化物。当为了消除溶液中的铵离子时，这个反应是非常有用的。

(e) 铵盐 氨和酸作用可得到相应的铵盐。铵盐一般是无色的晶状化合物，易溶于水，而且是强电解质。铵离子  $\text{NH}_4^+$  和钠离子  $\text{Na}^+$  是等电子体，因此  $\text{NH}_4^+$  离子具有 +1 金属离子的性质。不过由于  $\text{Na}^+$  离子的核电荷(+11)是集中在原子核上，而在  $\text{NH}_4^+$  离子中，只有 +7 电荷集中在氮核上，另外由 4 个氢原子来的 +4 电荷则分布在氮原子周围，所以  $\text{NH}_4^+$  离子(148 pm)比  $\text{Na}^+$  离子(95pm)有较大的半径而近似于钾离子  $\text{K}^+$ (133 pm)和铷离子  $\text{Rb}^+$ (148 pm)。结果使许多的同类铵盐与钾或铷盐类质同晶，并且有近似的溶解度。钾和铷的沉淀试剂也是铵的沉淀试剂。

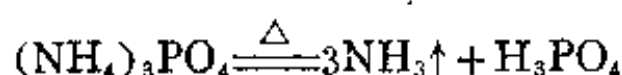
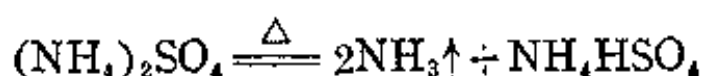
由于氨是一个弱碱，所以铵盐都有一定程度的水解，由强酸组成的铵盐其水溶液显酸性。



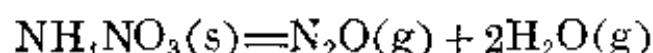
铵盐另一个重要性质就是它的热稳定性差。固态铵盐加热时极易分解，一般分解为氨和相应的酸。



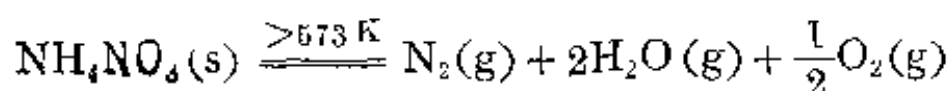
如果酸是不挥发性的，则只有氨挥发逸出，而酸或酸式盐则残留在容器中。



如果相应的酸有氧化性, 则分解出来的  $\text{NH}_3$  会立即被氧化, 例如,  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  等, 由于这些化合物分解时产生大量的热, 分解产物是气体, 如:



$$\Delta H = -118.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



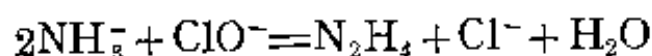
$$\Delta H = -36.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以它们受热往往会发生爆炸。

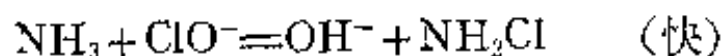
(f) 氨的用途 氨在工业中有广泛的应用, 生产量很大, 其中包括其他含氮化合物的生产, 特别是硝酸和铵盐(化肥), 常生产的铵盐有硝酸铵  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、硫酸铵  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、氯化铵  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、碳酸铵  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、碳酸氢铵  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  等。氨在有机合成工业中也是有用的, 例如尿素、染料、医药品和塑料的生产。由于氨水的微碱性, 因而可用作洗涤剂。氨有很高的气化热, 还容易加压液化, 所以常作为冷冻机和制冰机中的循环致冷剂。

## (2) 联氨、羟氨

联氨又叫做“肼”, 是氮的另一种重要化合物。它是用  $\text{NaClO}$  溶液氧化过量的  $\text{NH}_3$  而制取的, 总的反应是



这个反应是相当复杂的, 主要可分为两步: 首先  $\text{NH}_3$  同  $\text{NaClO}$  反应生成氯胺  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ; 接着  $\text{NH}_2\text{Cl}$  同  $\text{NH}_3$  反应生成联氨  $\text{N}_2\text{H}_4$ 。其反应如下:



除上述反应以外, 生成的  $\text{N}_2\text{H}_4$  还可能同  $\text{NH}_2\text{Cl}$  产生副反应:





痕量过渡金属离子的存在会加速  $\text{N}_2\text{H}_4$  的分解。因此, 实验中常常加入明胶(或兽胶)吸附或螯合金属离子(如  $\text{Cu}^{2+}$  或  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  离子)以防止副反应的发生。

联氨的分子结构如图 14-6

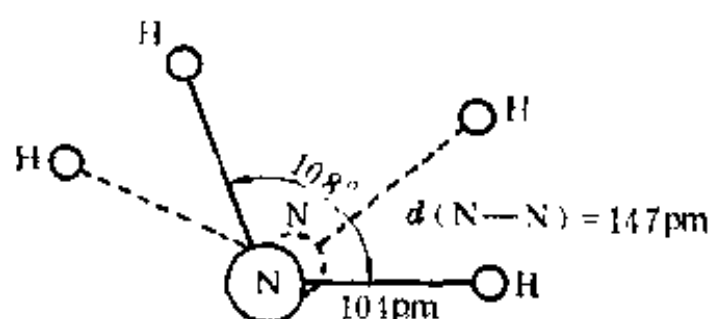
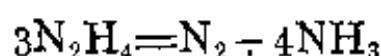


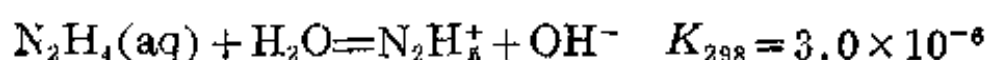
图 14-6 联氨的分子结构

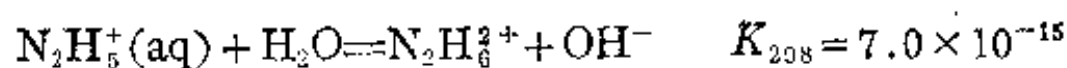
根据联氨分子具有很大的极性( $\mu = 1.85 \text{ D}$ )这一事实, 说明它是顺式结构, 在  $\text{N}_2\text{H}_4$  中每个 N 原子上有一对  $\sigma$  孤电子对, N 的氧化数为  $-2$ 。

联氨是一种无色的高度吸湿性的液体, 沸点  $386.5 \text{ K}$ 、凝固点  $275 \text{ K}$ , 在  $288 \text{ K}$  时的密度为  $1.0144 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。这种化合物具有特别高的介电常数(53)。所以它是一种良好的电离溶剂, 许多盐能溶解在液态联氨中, 所得溶液能很好地导电。在室温下纯的联氨和它的水溶液, 在动力学上是稳定的, 但是从图 14-2 中可见它在热力学上是不稳定的, 在有催化剂如 Pb 或 Ni 存在时, 会按下式分解:



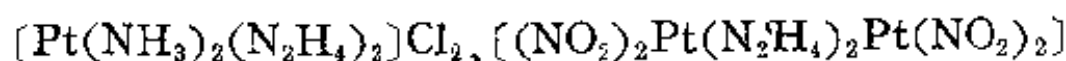
和  $\text{NH}_3$  分子一样  $\text{N}_2\text{H}_4$  中的 N 原子上也有孤电子对, 从而可以同  $\text{H}^+$  结合而显碱性, 但是  $\text{N}_2\text{H}_4$  中 N 的氧化数为  $-2$ , 所以其碱性不如  $\text{NH}_3$  强,  $\text{N}_2\text{H}_4$  是一个二元弱碱:



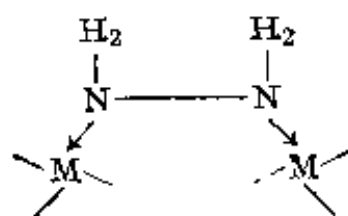


联氨常以它的硫酸盐  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  或盐酸盐  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$  的形式出现。

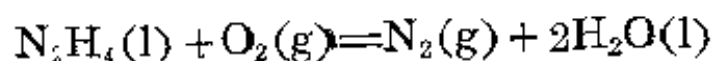
另一方面  $\text{N}_2\text{H}_4$  和  $\text{NH}_3$  一样也能生成一些配合物如



这些配合物的结构特点是：每个氮原子只同一个金属离子配位或通过  $\text{N}_2\text{H}_4$  为桥将两个金属离子连接在一起：

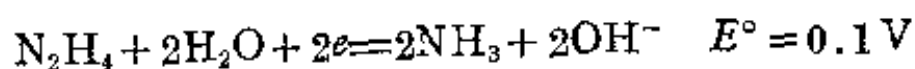
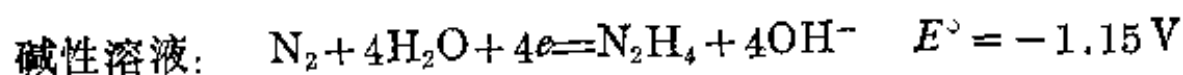
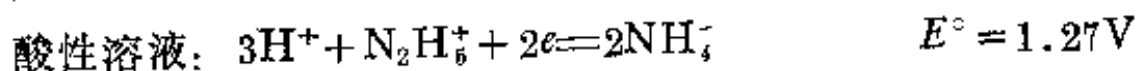


联氨是一个还原剂，在空气中可燃烧并放出大量的热：

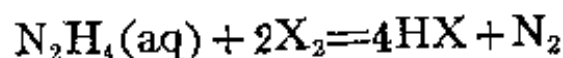


$$\Delta H^\circ = -621.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

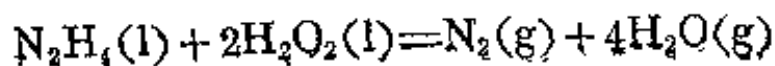
联氨的水溶液和  $\text{H}_2\text{O}_2$  很相似，既有还原性又有氧化性，有关半反应的  $E^\circ$  为：



可见它在酸性溶液中主要表现为氧化性，而在碱性溶液中却是一个强还原剂，但是它的大多数氧化反应速度都很慢，因此，通常总是把联氨看成是一个强还原剂。它可将  $\text{AgNO}_3$  还原成单质银。它也可以被卤素(X)氧化：



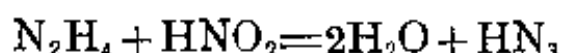
无水联氨同过氧化氢反应，生成  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，并放出大量热：



$$\Delta H^\circ = -642.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以联氨和它的衍生物,例如偏二甲肼 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 用作燃料,作为火箭推进剂。

联氨被亚硝酸氧化时,生成氢叠氮酸  $\text{H}-\overset{1}{\text{N}}=\overset{2}{\text{N}}\equiv\overset{3}{\text{N}}:$



在这个化合物中三个N原子以直线相联,  $\text{H}-\text{N}$  键和  $\text{N}-\text{N}-\text{N}$  键间的夹角是  $110^\circ$ , 显然靠近H原子的第1个N原子是  $sp^2$  杂化的, 第2和第3个N原子都是  $sp$  杂化的, 在三个N原子间必然存在着不定域的大  $\pi$  键。 $\text{HN}_3$  中N原子的平均氧化数为  $-\frac{1}{3}$ 。氢叠氮酸的酸性类似于醋酸,  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ 。在它的盐中含有  $\text{N}\equiv\text{N}\equiv\text{N}^-$  离子, 它是一个类卤离子, 即反应性能类似于卤离子, 例如它的银盐  $\text{AgN}_3$  是难溶于水的。

纯的氢叠氮酸  $\text{HN}_3$  (图 14-7) 是一种无色液体, 凝固点 193K, 沸点 310 K, 一些叠氮化物如  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  受热或受撞击就爆炸, 可以用作引爆剂。

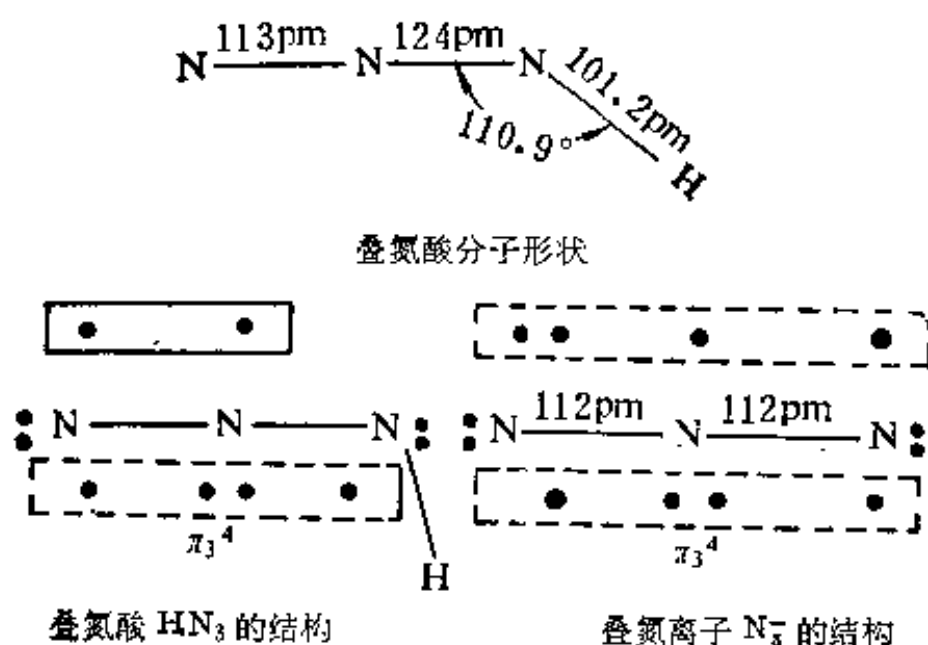


图 14-7 叠氮酸和叠氮离子的结构

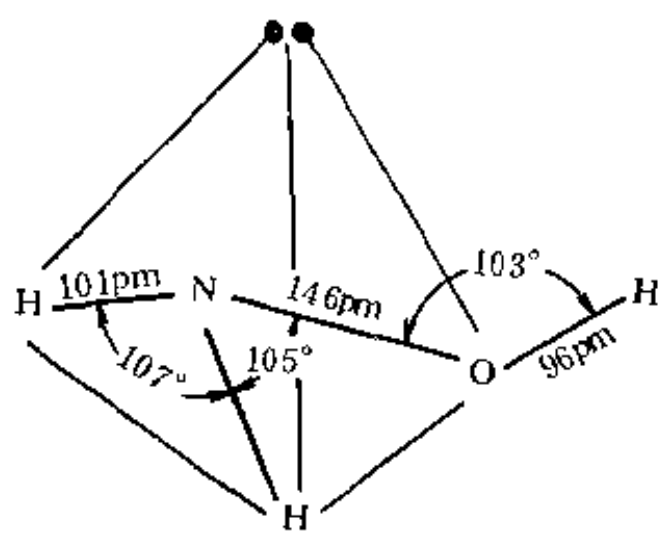


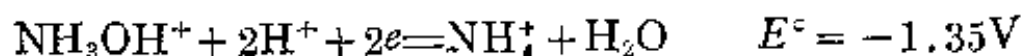
图 14-8 羟氨分子结构

联氨可看成是  $\text{NH}_3$  分子中的一个 H 被  $\text{NH}_2$  取代的衍生物，因此，羟基胺  $\text{NH}_2\text{OH}$  就可以看成是  $\text{NH}_3$  中的 H 被 OH 基取代的衍生物，它的分子结构如图 14-8。分子中 N 原子的氧化数为  $-1$ ，除用  $sp^3$  杂化轨道成键以外还有一对孤电子对。和肼一样羟氨是一个比肼还弱的碱：

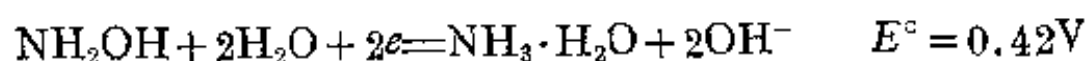
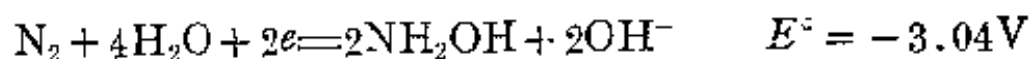


由于孤电子对的存在，它可以作为配位体，如： $\text{Zn}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2$ 。从热力学上看（图 14-2）纯羟氨是一种不稳定的白色固体，在约 288 K 时即发生热分解产生  $\text{NH}_3$ 、水和氮与一氧化氮的混合物，但羟氨的水溶液或它的盐（如  $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ 、 $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{NO}_3$  和  $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ ）却是比较稳定的。羟氨在酸性和碱性溶液中的标准电极电势如下：

酸性溶液：



碱性溶液：



由上列数据可见，羟氨在酸性溶液或碱性溶液中既可显氧化性又可显还原性，但是作为氧化剂来讲，其反应速度很慢，通常总是作为还原剂，尤其在碱性溶液中  $\text{NH}_2\text{OH}$  是较强的还原剂。例如它

能把金属盐(如银盐)还原成金属:



用联氨或羟氨作还原剂的优点,一方面是由于它们有强的还原性,另一方面是它们的氧化产物可以脱离反应系统,不会给反应溶液里带来杂质。

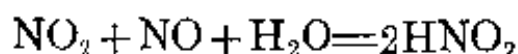
## 2-5 氮的含氧化合物

### (1) 氮的氧化物

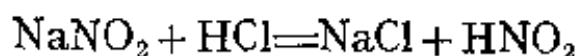
氮原子和氧原子可以有多种形式结合,在这些结合形式中, N 的氧化数可以从 +1 变到 +5。即常见的有五种氮的氧化物:一氧化二氮  $\text{N}_2\text{O}$ 、一氧化氮  $\text{NO}$ 、三氧化二氮  $\text{N}_2\text{O}_3$ 、二氧化氮  $\text{NO}_2$  和五氧化二氮(硝酸酐)  $\text{N}_2\text{O}_5$ 。其中除了  $\text{N}_2\text{O}_5$  外,其他氮的氧化物在室温下都是气体。现将这些氧化物的性质对比在表 14-5 中。

### (2) 亚硝酸及其盐

当将  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$  的混合物溶解在冰冻的水中时,生成了亚硝酸的水溶液:



由于亚硝酸是一个弱酸,因此将一强酸加入亚硝酸盐溶液中时,就可以得到亚硝酸的溶液:

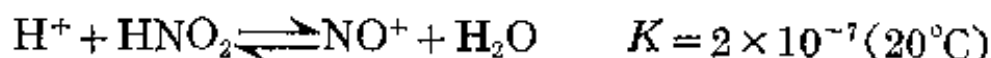


亚硝酸的水溶液是一种弱酸,但比醋酸略强:



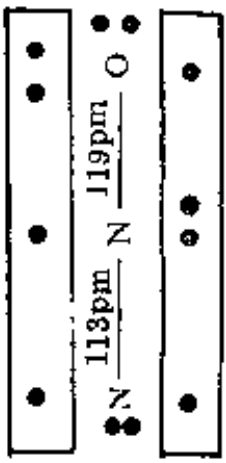
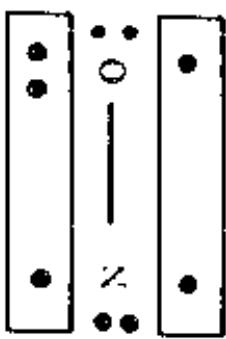
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = 5 \times 10^{-4} (18^\circ\text{C})$$

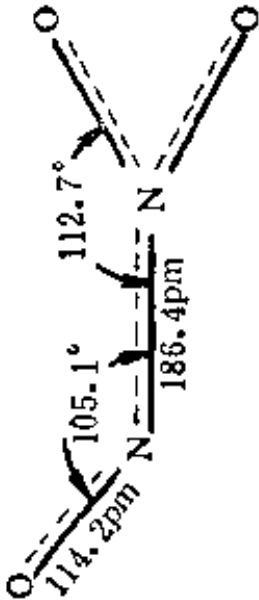

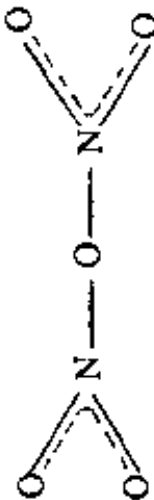
在酸性溶液中,  $\text{HNO}_2$  可能存在如下反应:



$\text{NO}^+$  离子的存在对  $\text{HNO}_2$  的性质有很大影响。有关  $\text{HNO}_2$  的标

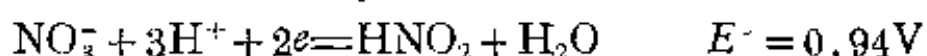
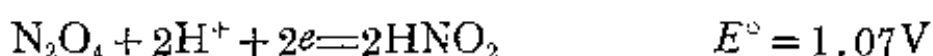
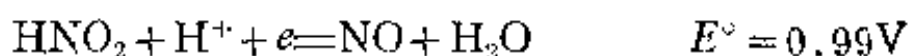
表 14-5 氮的氧化物

化学式	制备反应	性 质	结 构 式
$N_2O$	$NH_4NO_3 \xrightarrow{463 \sim 573\text{ K}} N_2O + 2H_2O$ $\Delta H = -125.52\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	<p>分子量 44, 熔点 170.6 K, 沸点 184.5 K, 无色气体, 有甜味, 能溶于水, 但不与水作用, 能助燃, 是一种氧化剂。不助呼吸。</p> <p>曾作为牙科麻醉剂。</p>	$\pi_3^4$  $\pi_3^4$
$NO$	$3Cu + 8HNO_3(\text{稀}) = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$	<p>分子量 30, 熔点 109.4 K, 沸点 121.2 K, 无色气体, 不助燃, 结构上不饱和, 故有加合反应, 例如: <math>2NO + Cl_2 = 2NOCl</math>, <math>2NO + O_2 = 2NO_2</math> 可以作为配合剂, 参加配合物组成。</p>	

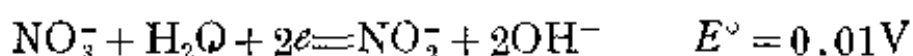
$\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$ $\Delta H = -41.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	<p>分子量 76, 熔点 170.8K, 沸点 276.5K (分解), 不稳定, 常压下即分解为NO和NO<sub>2</sub>。 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = NO + NO<sub>2</sub>            蓝色 无色 红棕色</p>	
$\text{NO}_2$	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	<p>分子量 92, 红棕色气体, 熔点 181K, 沸点 294.3K (分解), 易压缩成无色液体, 低温下聚合成 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: <math>2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4</math>, 溶于水时生成硝酸:  <math>2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2</math></p>	
$\text{N}_2\text{O}_5$	$2\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$ $\Delta H = -267.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	<p>分子量 108, 白色固体, 熔点 303K (分解), 沸点 320K (分解), 易潮解, 挥发时分解成 NO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>, 极不稳定, 能爆炸性分解, 强氧化剂, 溶于水生成硝酸。  <math>\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3</math></p>	

准电极电势如下:

酸性溶液:



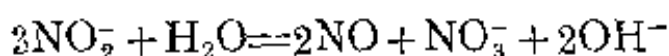
碱性溶液:



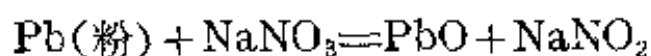
从图 14-2 可见,亚硝酸的自由能值位于  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NO}$  自由能联接线的上方,所以从热力学上看它是不稳定的,事实上亚硝酸仅存在于水溶液中,而且容易歧化分解:



但是在碱性溶液中却不会发生如下反应:



这是因为该反应的  $\Delta E = -0.47\text{V} < 0$  的缘故。可见它的盐是相当稳定的。第 IA 和 IIA 族元素的亚硝酸盐都有颇高的热稳定性。用金属在高温下还原硝酸盐来制备亚硝酸盐:



产物  $\text{PbO}$  不溶于水,将反应混合物溶于热水中,过滤后重结晶,得到白色晶状的亚硝酸钠,它大量用于染料工业和有机合成工业中。

大多数亚硝酸盐是稳定的,除浅黄色的不溶盐  $\text{AgNO}_2$  外,一般易溶于水。亚硝酸盐一般有毒,并且是致癌物质。

亚硝酸有两种结构:顺式和反式(如图 14-9),一般来讲,反式亚硝酸比顺式亚硝酸稳定。

根据电子对互斥理论很容易推测出  $\text{NO}_2^+$ 、 $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}_2^-$  的分子结构,如图 14-10 所示:

根据在亚硝酸和亚硝酸盐中 N 原子具有中间氧化态 +3, 以及



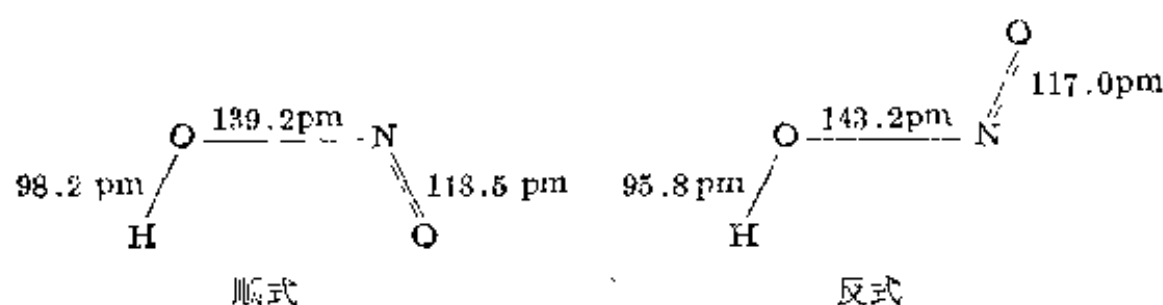


图 14-9 亚硝酸的结构

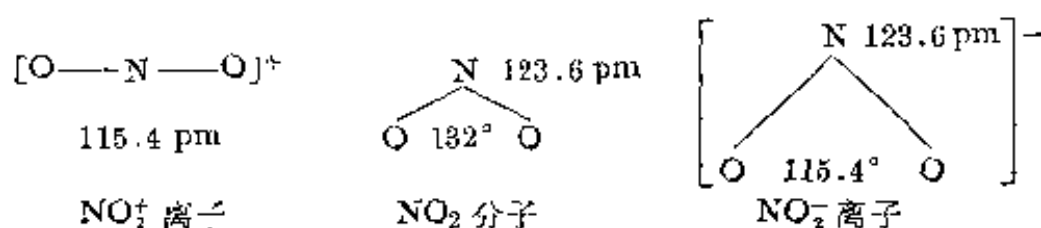
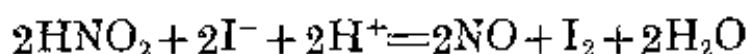
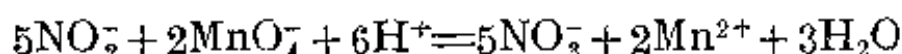


图 14-10  $\text{NO}_2^+$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}_2^-$  等离子或分子的结构

有关  $\text{HNO}_2$  和  $\text{NO}_2^-$  的电极电势数据可推测它们既具有还原性又有氧化性。例如：



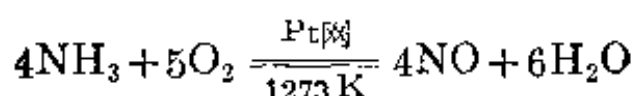
这两个反应都可以定量地进行，所以这两个反应都可以用于测定亚硝酸盐。亚硝酸作为还原剂时，其被氧化的产物总是  $\text{NO}_3^-$ ，但是它作氧化剂时，它被还原的产物，却依所用还原剂的不同，可能是  $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_2\text{OH}$ 、 $\text{N}_2$  或  $\text{NH}_3$ ，但是以  $\text{NO}$  为最常见。应当指出， $\text{HNO}_2$  虽然兼有氧化性和还原性，但却以氧化性为主。而且它的氧化能力在稀溶液时，比  $\text{NO}_3^-$  离子还强。如稀溶液中  $\text{NO}_2^-$  可将  $\text{I}_3^-$  离子氧化，稀溶液中的  $\text{NO}_3^-$  却不能氧化  $\text{I}^-$  离子，这是  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  离子重要区别之一。

$\text{NO}_2^-$  离子也是一个很好的配位离子，它能同许多过渡金属离子生成配位离子如： $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$ ， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$

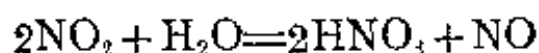
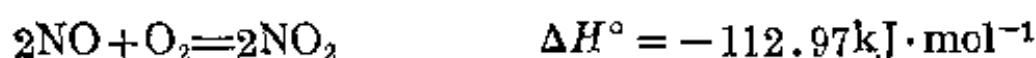
### (3) 硝酸

硝酸是重要的工业三酸之一，它是制造炸药、染料、硝酸盐和许多其他化学药品的重要原料。硝酸的制造方法如下：

(a) 氨的催化氧化 在 1273 K 和有铂网催化剂 (90% Pt, 10% Rh 合金网) 时氨可以被大气中的氧氧化成 NO, 接着 NO 和氧气进一步反应生成 NO<sub>2</sub>, 它被水吸收就成为硝酸:

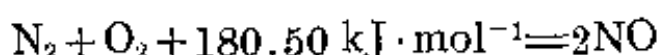


$$\Delta H^\circ = -903.74\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



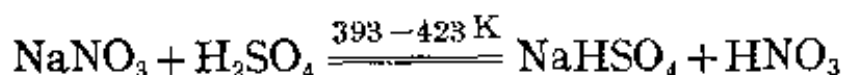
这是目前主要的工业制造硝酸的方法。

(b) 电弧法 令空气通过温度为 4273 K 的电弧, 然后将混合气体迅速冷却到 1473 K 以下, 可以得到 NO 气体:

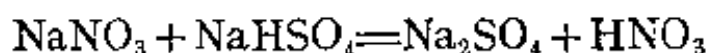


进一步冷却并使它同氧气作用变成 NO<sub>2</sub>, 然后用水吸收制成硝酸。此法受电力资源的限制。但在大雷雨时, 空气中的氮气和氧气自然合成氮的氧化物, 被雨水吸收成硝酸而淋入土壤中, 给土壤自然增加氮素。这种过程对于氮素在自然界的循环是有重要意义的。

(c) 硝酸盐与浓硫酸作用 过去工业上曾用这个方法制硝酸, 现在只适用于在实验室中制备少量硝酸:



因为 HNO<sub>3</sub> 是一个挥发性酸, 所以能从反应混合物中蒸馏出来。不过这个反应只能利用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中一个氢离子, 因为第二步反应



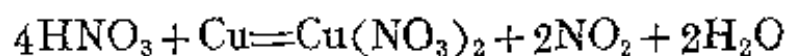
需要在 773 K 左右反应, 这时硝酸会分解反而使产率降低。

硝酸能和水以任何比例混合。一般市售硝酸比重 1.42, 含 HNO<sub>3</sub> 68~70%, 浓度相当于 15 N。纯硝酸是一种无色的透明油状液体。溶解了过多 NO<sub>2</sub> 的浓硝酸显棕黄色, 叫做发烟硝酸。硝酸在沸点 359 K 时发生分解作用:



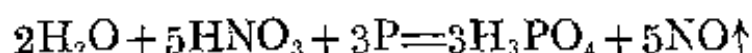
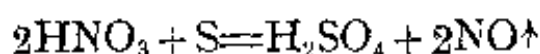
平时硝酸受光照时也慢慢地发生分解作用，所以纯硝酸在放置中会慢慢变黄。硝酸的这种不稳定性，从图 14-2 中可见，这是同硝酸具有较高的自由能有关。

硝酸的另一个重要化学性质是它的强氧化性。除了少数金属（如 Au 和 Pt 等）外，许多金属都能溶于硝酸生成硝酸盐。例如：



铁和铝与浓硝酸接触时会钝化，即表面上生成一层致密的氧化物，阻止了金属的进一步氧化。现在一般用铝制容器（槽车）来装盛浓硝酸。有机物或碳能被浓硝酸氧化成  $\text{CO}_2$ ，表现为硝酸对有机物（衣服、皮肤）的腐蚀性和破坏性。

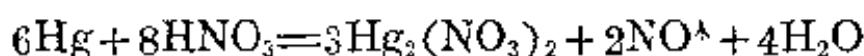
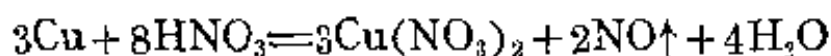
非金属中除  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{O}_2$  以外也都能同浓硝酸反应：



有些有机物遇到浓硝酸甚至可以引起燃烧。

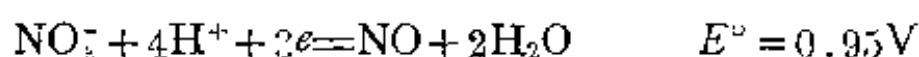
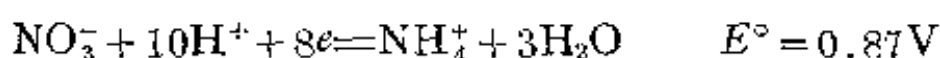
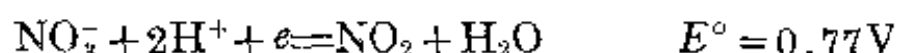
浓硝酸作为氧化剂时，其还原产物多数为  $\text{NO}_2$ ，但同非金属元素作用时往往是  $\text{NO}$ 。

稀硝酸除了强酸性以外，也有强氧化能力。如：



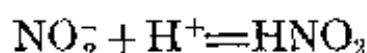
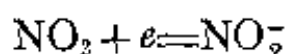
作为氧化剂，稀硝酸不同于浓硝酸之处在于稀硝酸的反应速度慢，氧化能力较弱，被氧化的物质不能达到最高氧化态，如  $\text{Hg}_2^{2+}$ 。此外，由于稀硝酸的浓度不同，它的还原产物可能是  $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$  甚至是  $\text{NH}_4^+$ 。稀硝酸的氧化作用可以认为首先被还原成  $\text{NO}_2$ ，但是因为反应速度慢， $\text{NO}_2$  的产量不多，所以它来不及逸出反应体系就被进一步还原成  $\text{NO}$  或  $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_4^+$  等。

硝酸的强氧化性可以从它的标准电极电势以及反应机理得到解释。有关硝酸的标准电极电势如下:



从上面的数据可见,  $\text{NO}_3^-$  不论还原成  $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、还是  $\text{NH}_4^+$ , 它们都具有较大的  $E^\circ$ 。显然硝酸的氧化性是可以理解的。

从反应机理上看, 硝酸的氧化性与硝酸中经常会存在由光化分解而来的  $\text{NO}_2$  催化作用有关。  $\text{NO}_2$  起着传递电子的作用:



硝酸通过  $\text{NO}_2$  而和还原剂交换电子, 反应便被加速。发烟硝酸有很强的氧化性, 就是因为在酸中溶解有很多的  $\text{NO}_2$  的缘故。

铜和硝酸反应, 最初速度很慢随后逐渐加快, 若向溶液中加入  $\text{NaNO}_2$  晶体可加速铜和硝酸的反应, 这些事实就是  $\text{NO}_2$  有催化作用的有力证据。

硝酸的分子是平面型的(图 14-11), 其中的 N 原子采取  $sp^2$  杂化, 它的  $\pi$  轨道上的一对电子和两个氧原子的成单  $\pi$  电子形成一个三中心四电子的不定域  $\pi$  键  $\pi_3^4$ 。这种结构使硝酸中 N 原子的表观氧化数为 +5。

当硝酸被中和产生  $\text{NO}_3^-$  离子时, 这个离子的三个 O 原子和中心 N 原子之间形成一个  $\pi_4^6$  键, 因而硝酸盐在正常状况下是足够稳定的。

#### (4) 王水

约 3 体积浓盐酸和 1 体积浓硝酸的混合物叫做王水, 王水是一种比硝酸更强的氧化剂, 能够溶解金和铂:

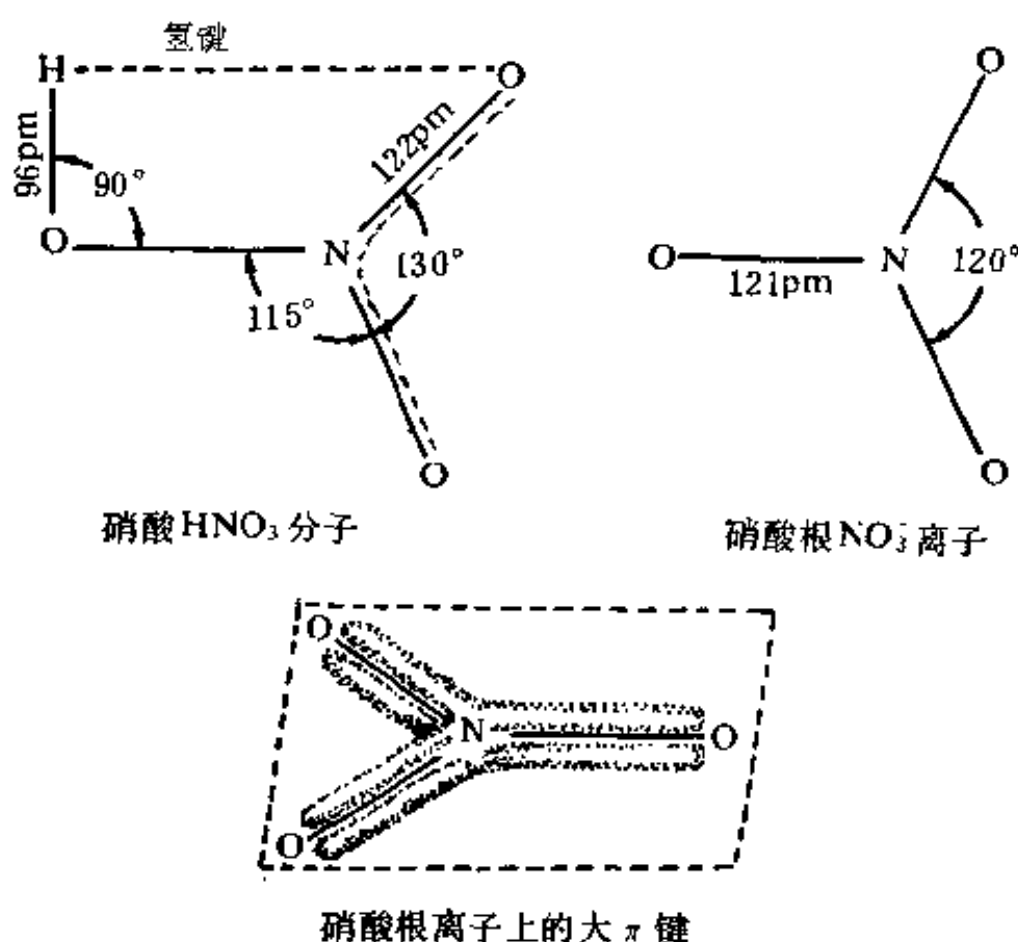
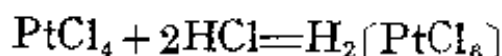
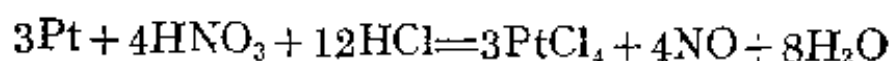
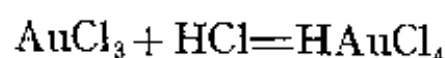
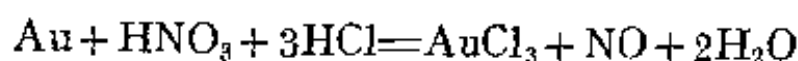


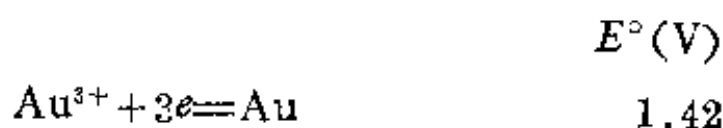
图 14-11 硝酸和硝酸根离子的结构

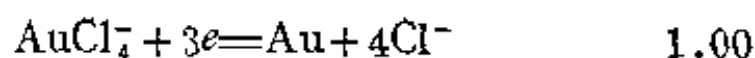


王水能够溶解金和铂的原因，过去曾认为是在王水中产生了原子氯和强氧化性的氯化亚硝基的缘故：



现在看来，主要是由于大量  $\text{Cl}^-$  离子的存在，能够形成配位离子： $\text{AuCl}_4^-$  和  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ，从而改变了电极电势的结果，它们的电极电势为：

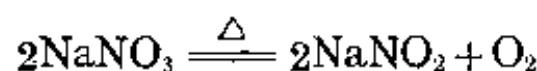




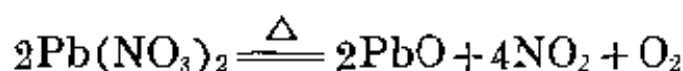
可以看出,在没有  $\text{Cl}^-$  离子存在下,  $\text{HNO}_3$  和  $\text{Cl}_2$  都不易氧化 Au, 但是当 Au 在  $\text{Cl}^-$  离子存在下时, 它的电极电势降低很多, 换句话说, 由于形成  $\text{AuCl}_4^-$  而增强了 Au 的还原能力。这时  $\text{Cl}_2$  或甚至浓硝酸也能氧化 Au 成  $\text{AuCl}_4^-$ 。所以王水能溶解 Au 的主要原因不是增强了王水的氧化能力, 而是增强了金属的还原能力。

### (5) 硝酸盐

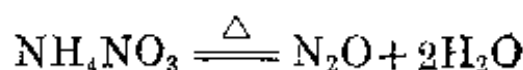
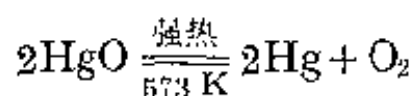
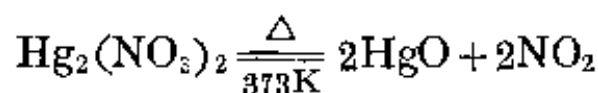
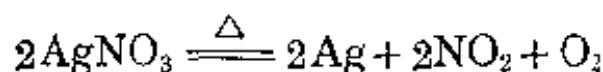
硝酸盐的重要性质之一就是它的水溶性, 几乎所有的硝酸盐都易溶于水而且容易结晶。另一个重要性质是热稳定性, 硝酸盐的热稳定性主要表现在  $\text{NO}_3^-$  离子的不稳定性和氧化性上, 硝酸盐热分解情况复杂, 主要可分以下几种: 碱金属和碱土金属的无水硝酸盐热分解产生亚硝酸盐和氧气:



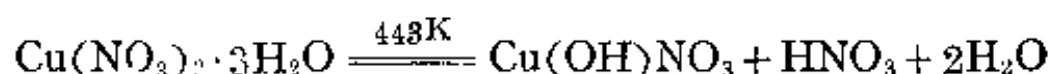
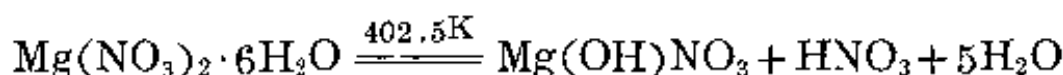
那些电位序在镁与铜之间的金属元素的无水硝酸盐热分解时得到相应金属的氧化物:



硝酸盐的阳离子如果有氧化能力或还原能力时, 它们的无水硝酸盐受热分解时, 可能发生阴阳离子之间的氧化与还原:



许多硝酸盐常常带有结晶水, 由于硝酸盐是一种挥发性酸, 所以受热时, 可能要发生水解反应:



含氧酸盐热分解的规律和原因, 将在本章最后一节详细论述。

## 2.6 氮的卤化物

氮的卤化物只有三氟化氮  $\text{NF}_3$  和三氯化氮  $\text{NCl}_3$ , 它们的性质列在表 14-6 中。三溴化氮和三碘化氮仅制得过它们的氨合物  $\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  和  $\text{NI}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ , 而没有得到过自由的单分子化合物。

表 14-6 氮的卤化物

化学式	制备反应	性质	结构
$\text{NF}_3$	在铜器中电解 $\text{NH}_4\text{HF}_2$ 熔体	无色气体, 沸点 154 K, 对热稳定, 有较高的化学稳定性, 在水和碱溶液中不水解	$\begin{array}{c} \text{..} \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \end{array}$
$\text{NCl}_3$	$\text{NH}_3 + \text{Cl}_2 = \text{NCl}_3 + 3\text{HCl}$	黄色液体, 沸点 344 K, 超过沸点或受震动即爆炸性分解, 在碱溶液中水解	$\begin{array}{c} \text{..} \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$
$\text{NBr}_3 \cdot (\text{NH}_3)_6$	$7\text{NH}_3 + 3\text{Br}_2 = \text{NBr}_3 \cdot (\text{NH}_3)_6 + 3\text{HBr}$	爆炸性固体, 紫色	
$\text{NI}_3 \cdot (\text{NH}_3)_6$	$7\text{NH}_3 + 3\text{I}_2 = \text{NI}_3 \cdot (\text{NH}_3)_6 + 3\text{HI}$	爆炸性固体, 黑色	

## § 14-3 磷和它的化合物

### 3-1 磷原子的成键特征和价键结构

磷原子的价电子壳层结构是  $3s^2 3p^3 3d^0$ , 即第三电子层除有

5 个价电子外还有一个空的  $3d$  轨道, 因此磷原子在形成化合物或单质时其特征如下:

### (1) 形成离子键

为了达到稳定的结构, 磷原子可以从电负性低的原子获得 3 个电子, 形成含  $P^{3-}$  离子型化合物如:  $Na_3P$ 。不过由于  $P^{3-}$  离子的半径较大而且容易变形, 向共价键过渡的倾向很强, 所以这种离子型化合物为数不多, 这一类磷化物很容易水解, 在水溶液中不能得到  $P^{3-}$  离子。

### (2) 形成共价键

磷原子可以同电负性较大的原子形成 3 个共价单键。根据与磷原子相结合元素的电负性高低, 在化合物中磷的氧化数可以从 +3 变到 -3。这时磷原子采取  $sp^3$  杂化, 同时磷原子还有一对孤电子对。磷原子的半径比氮大, 形成  $\pi$  键的能力较 N 弱, 所以它和氮不同, 磷不易形成  $P=O$ ,  $P\equiv$  等类型的共价键。

当磷同电负性高的元素(F、O、Cl)相化合时, 磷原子还可以拆开成对的  $3s$  电子, 把多出的 1 个单电子激发进入  $3d$  能级而参加成键。在这种情况下磷原子的氧化数是 +5, 形成的化合物是极性共价分子或基团, 可以有两种价键结构形式: 一种情况是形成五个共价单键, 例如五卤化磷, 其中磷原子采取  $sp^3d$  杂化; 另一种情况

是形成 3 个单键和 1 个双键, 结构形式是  $\begin{array}{c} | \\ -P= \\ | \end{array}$ , 例如正磷酸

$H_3PO_4$  中的磷酸根, 其中磷原子采取  $sp^3$  杂化, 同时提供空的  $d$  轨道形成  $\pi$  键。

### (3) 形成配位键

磷原子在形成配位键时有两种形式, 一种是  $P(III)$  原子上有一对孤电子对, 可以成为电子对给予体向金属离子配位, 特别是



磷(PH<sub>3</sub>)和它的取代衍生物(PR<sub>3</sub>),是非常强的配位体,能形成很多的磷类配位的配合物。另一种情况是P(V)原子有可利用的空*d*轨道,它可以作为配合物的中心原子,成为电子对的接受体从而组成了配位键。这时P(V)的配位数为6(*sp*<sup>3</sup>*d*<sup>2</sup>杂化)。

根据以上所述,把磷原子在化合物中的成键特征和价键结构列于表14-7。

表 14-7 P 原子的成键特征和价键结构

价键	氧化态	杂化态	$\sigma$ 键	$\pi$ 键	孤 电子对	结构图式	分子形状	化合物举例
共 价 键	+3 (或-3)	<i>sp</i> <sup>3</sup>	4	0	0		正四面体	PH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
		<i>sp</i> <sup>3</sup>	3	0	1		三角锥	PCl <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub>
	+5	<i>sp</i> <sup>3</sup> <i>d</i>	5	0	0		三角双锥	PCl <sub>5</sub>
		<i>sp</i> <sup>3</sup>	4	1	0		四面体	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , POCl <sub>3</sub>
离子键	P <sup>3-</sup>	离子型磷化物 Na <sub>3</sub> P, Mg <sub>3</sub> P <sub>2</sub> , Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> 。						
配 位 键		CuCl·2PH <sub>3</sub> , Ni(PCl <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , PtCl <sub>2</sub> ·2PR <sub>3</sub> 。						
	P←	PCl <sub>6</sub> <sup>-</sup>						

组成磷化合物结构基础的还有两个因素: 即单质磷的一种变体是白磷, 分子式是P<sub>4</sub>, 其结构是一个正四面体。结构研究发现, 磷的氧化物P<sub>4</sub>O<sub>3</sub>和P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, 硫化物P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>、P<sub>4</sub>S<sub>7</sub>和P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>的结构都

是以  $P_4$  分子为结构基础而衍生出来的。另外, 磷的电负性为 2.1, 磷是一个亲氧元素, 在 P(V) 含氧化合物中, P—O 键有颇高的稳定性, P—O 键能为  $359.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 使磷氧四面体  $[\text{PO}_4]^{3-}$  成为一个很稳定的结构单元。多种结合形式的 P(V) 含氧化合物都是以磷氧四面体为结构基础的。

### 3-2 磷元素的氧化态-自由能图

今将在  $\text{pH}=0$  时溶液中, 磷元素不同氧化态的自由能  $\Delta G$  绘于图 14-12 中。

从图 14-12 可见, 氮元素和磷元素的氧化态-自由能图非常不同。磷非常不稳定极易歧化分解。

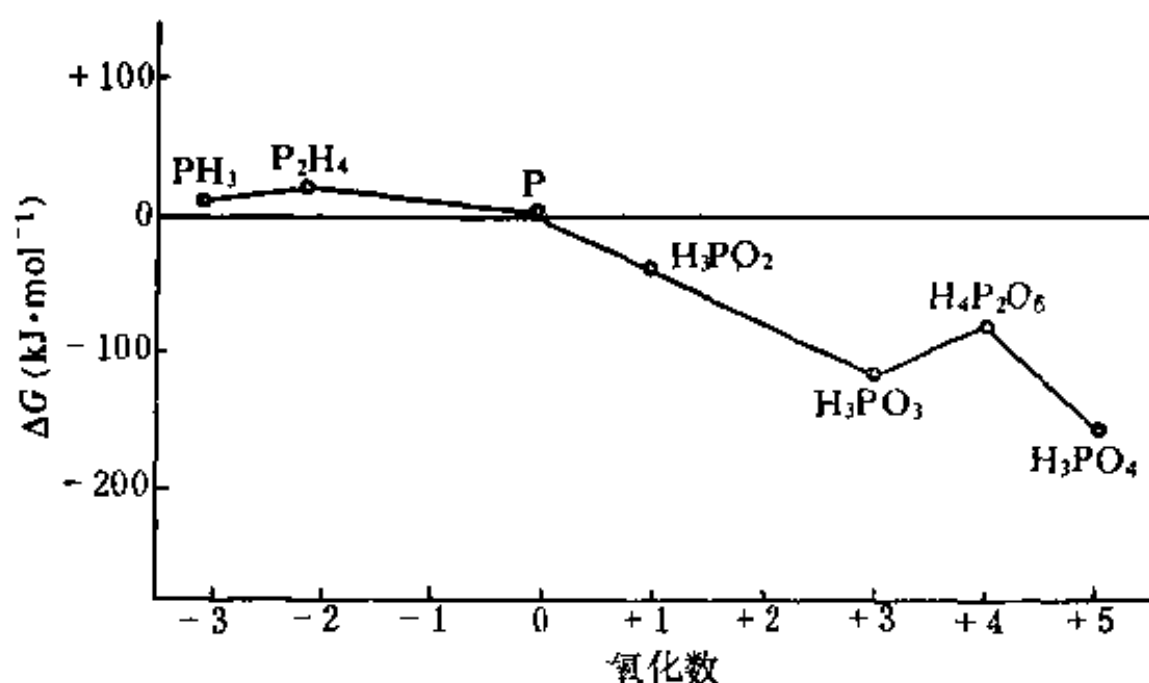
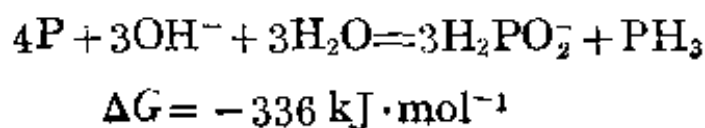


图 14-12  $\text{pH}=0$  时磷元素不同氧化态的自由能  $\Delta G$



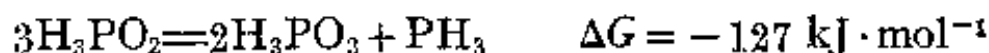
然而在室温下, 这个反应的速度非常缓慢, 以致实际上可以忽视。因此可以把磷置于水下以防止磷与空气接触, 达到保存磷的目的。

但是在碱性介质中 ( $\text{pH}=14$ ) 会释放出更大的自由能:

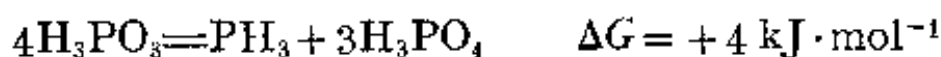


加热时,歧化反应更易发生。

事实上产生的  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$  也是不稳定的:



$\text{H}_3\text{PO}_3$  歧化分解的自由能虽然为正值:

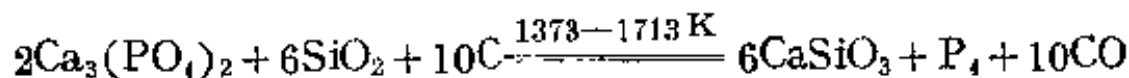


但在热溶液中,由于  $\text{PH}_3$  的挥发而使  $\text{H}_3\text{PO}_3$  的歧化反应趋于完全。可见单质磷的加热水解歧化反应的产物也可能为  $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{PH}_3$ , 事实上即使较弱的氧化剂也能将磷氧化成稳定的  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 。

### 3-3 磷在自然界的分布和单质磷

磷在自然界以磷酸盐的形式出现,在地壳中的重量百分含量为0.118%。矿物有磷酸钙矿  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、磷灰石  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 。这两种矿物是制造磷肥和一切磷化合物的原料,所以它们是重要的矿物资源。磷存在于细胞、蛋白质、骨骼和牙齿中,所以对生命体也是重要的元素。在自然界所有的含磷化合物中,磷原子总是毫无例外地通过氧原子同别的原子或基团相联结的。

单质磷是将磷酸钙、石英砂和炭粉的混合物放在电弧炉中熔烧还原而制得,反应如下:



将生成的磷蒸气  $\text{P}_4$  (高于 1073 K 时,部分的分解成  $\text{P}_2$ ) 通入水面下冷却,就得到凝固的白磷。

单质磷有几种同素异形体。磷蒸气迅速冷却时(要隔绝空气),得到的总是白磷。由于它在空气中会迅速氧化而自燃,经常把它保存在水中。白磷经放置或在 673 K 密闭加热数小时就转化成红磷。也可以将磷熔于 30 倍重量的熔融 Pb 中,然后慢慢冷却,最后溶去 Pb 即得红磷。红磷是一种稳定变体,在转变过程中有热量放出:



白磷和红磷的性质对比如下。

表 14-8 白磷和红磷的物理性质

性 变 体	质	熔 点 K	沸 点 K	比 重	在 CS <sub>2</sub> 中的 溶 解	燃 点 K
白	磷	317	554	1.8	易溶	313
红	磷	—	464 升华	2.3	不溶	513

磷和氮不一样，它在低于 673 K 的蒸气中或在二硫化碳溶液中以四面体状的 P<sub>4</sub> 分子存在。分子中 P—P—P 键角自然是 60°，比纯 p 轨道 σ 键的键角 90° 小了许多。理论研究指出，在这个分子中的 P—P 键 98% 是 p 轨道形成的键（s 和 d 仅占很少成分）。因此可知 P—P 键是受了应力而弯曲的键，P—P 键能很低，仅为 201 kJ·mol<sup>-1</sup>，比 N<sub>2</sub>（N≡N 键为 941.7 kJ·mol<sup>-1</sup>；N—N 键为 247 kJ·mol<sup>-1</sup>）小的很多。很容易受外力而张开。这就说明了为什么白磷在常况下有很高反应活性的原因。

晶状固体白磷是由单个的 P<sub>4</sub> 分子通过分子间引力堆积而成的。属立方晶系。它的熔、沸点都较低，在 317 K 熔化成无色液体。

红磷的结构现在还没有弄清楚，有人认为红磷是由 P<sub>4</sub> 分子撕裂开一个键，把许多成对的等边三角形连接起来而形成的长链状的巨大分子所组成（见图 14-13）。

将白磷在高压下或在常压用 Hg 作催化剂和以少量黑磷作为“晶种”，在 493~643 K 加热 8 天可得到另一种黑色的同素异形体，叫做黑磷。黑磷具有石墨状的片层结构并有导电性，黑磷中的磷原子是以共价键互相连接成网状结构（图 14-13）。

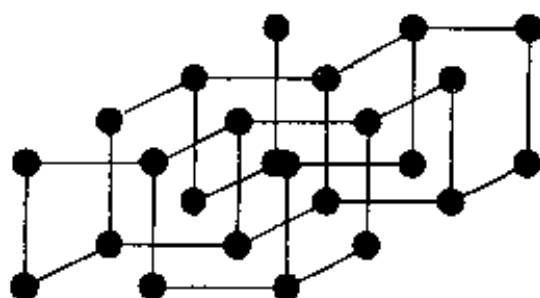
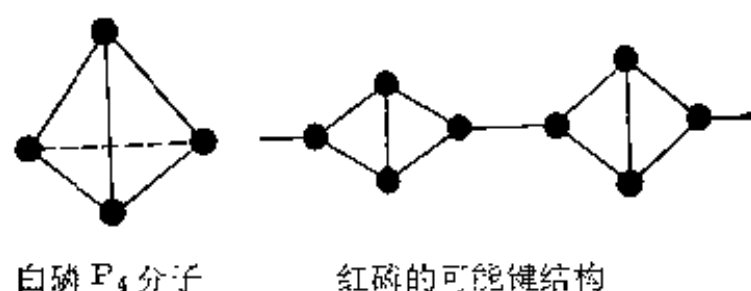
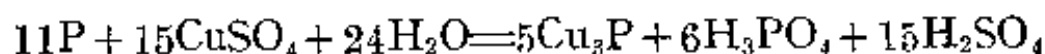
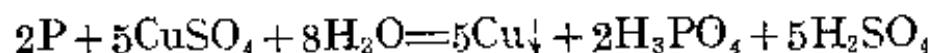


图 14-13 单质磷的结构

白磷最重要的化学性质是它的活泼性，它和空气或潮气接触时发生缓慢氧化作用，部分的反应能量以光能的形式放出，这便是白磷在暗处发光的原因，叫做磷光现象。白磷在空气中缓缓氧化到表面上积聚的热量使温度达到  $313\text{ K}$  时，便达到了白磷的燃点，引起自发燃烧。红磷和黑磷要比白磷稳定得多。

白磷以黄色火焰燃烧成氧化物，能猛烈地同单质卤素反应，例如它在氯气中也能自燃。强氧化剂如硝酸能将白磷氧化成磷酸。白磷溶解在热的浓碱溶液中生成磷化氢和次磷酸盐。

白磷可以将易被还原的金属如金、银、铜和铅从它们的盐中取代出来，有时也可以和取代出来的金属立即反应生成磷化物。例如白磷可以将铜从铜盐中取代出来并与之化合成磷化铜。（硫酸铜是白磷中毒的内服解毒剂。）



总之，白磷是很不稳定的，在有氧化剂或还原剂的存在下它可

被氧化(如生成  $\text{PCl}_5$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ )或被还原(如生成  $\text{PH}_3$ )。在没有氧化剂或还原剂时, 则要发生歧化分解。这种现象可以用它们的标准电极电位的大小来解释(参看图 14-1)。

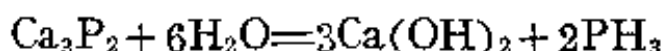
白磷是剧毒物质, 如将 0.1 克白磷服入胃中即足以使人死亡。在工业空气中白磷的允许限量为每立方米 0.1 毫克。

白磷过去曾用于制造火柴, 由于有毒性, 现在的安全火柴中已不再使用白磷。利用白磷的易燃性和燃烧产物五氧化二磷能形成烟雾的特性, 可制燃烧弹和烟雾弹。在工业上白磷主要是用来制造磷酸。

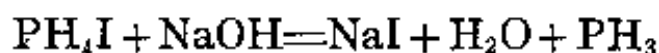
### 3 4 磷化氢

磷和氢可组成一系列氢化物:  $\text{PH}_3$ 、 $\text{P}_2\text{H}_4$  和  $(\text{P}_2\text{H})_x$  等, 其中最重要的是  $\text{PH}_3$  称为磷。有多种反应可以制备磷化氢, 其中有些反应类似于产生氨的反应:

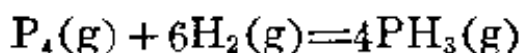
(1) 磷化钙的水解(类似于  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  的水解)



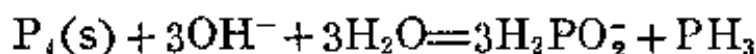
(2) 碘化磷同碱的反应(类似于氯化铵和碱的反应)



(3) 单质磷和氢气的气相反应(类似于  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  反应)

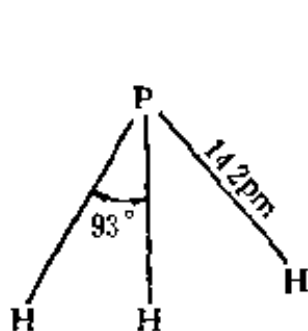
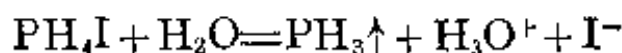
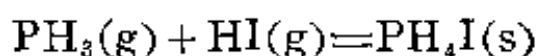


(4) 白磷同沸热的碱溶液作用

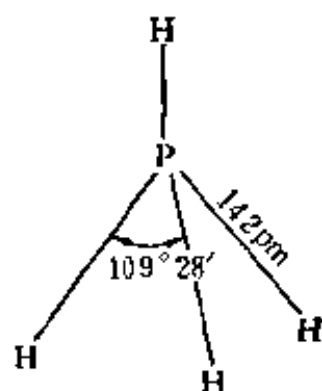


磷化氢和磷离子的结构如图 14-14,  $\text{PH}_3$  和它的取代衍生物  $\text{PR}_3$  (R 代表有机基团) 具有三角锥形的结构,  $\text{PH}_3$  中的键角  $\angle\text{HPH}$  为  $93^\circ$ ,  $\text{P}-\text{H}$  键长为 142 pm。可见  $\text{PH}_3$  是一个极性分子 ( $\mu = 0.55 \text{ D}$ ), 但是和  $\text{NH}_3$  分子相比却弱得多。磷化氢常温是一种无色而剧毒的气体, 在 183.28 K 凝为液体, 在 139.25 K 结为固体, 临界温度为 324 K, 临界压力为 64 atm。

磷化氢在水中的溶解度比  $\text{NH}_3$  小得多, 在 290 K 时, 每 100 体积水能溶解 26 体积的  $\text{PH}_3$ 。酸或碱溶液对于  $\text{PH}_3$  的溶解度影响很小。已知  $\text{PH}_3$  能生成一种水合物  $\text{PH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 相当于  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的类似物。但是  $\text{PH}_3$  在水中所显的碱性要比  $\text{NH}_3$  弱得多, 实验测得其碱常数约为  $10^{-25}$ 。虽然  $\text{PH}_3$  同卤化氢可以化合生成相应的化合物如  $\text{PH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{PH}_4\text{Br}$  和  $\text{PH}_4\text{I}$ , 但是由于它们极易水解, 所以在水溶液中并不能产生磷离子  $\text{PH}_4^+$ 。相反磷化氢却从溶液中逸出, 例如:



$\text{PH}_3$  分子的结构



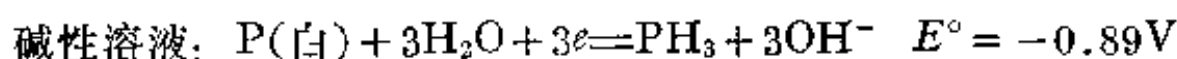
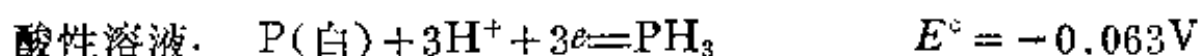
磷离子  $\text{PH}_4^+$  ( $\text{PH}_4\text{Br}$ ) 的结构

图 14-14  $\text{PH}_3$  和  $\text{PH}_4^+$  的结构

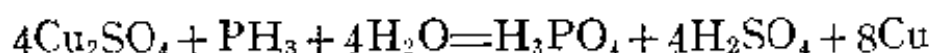
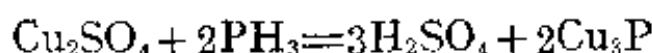
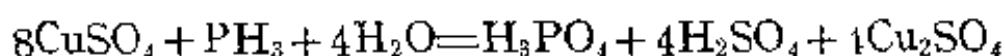
磷化氢和它的取代衍生物  $\text{PR}_3$  中的 P 原子都有一对孤电子对, 和  $\text{NH}_3$  一样它能和许多过渡金属离子生成多种配位化合物。不过  $\text{PH}_3$  或  $\text{PR}_3$  的配位能力比  $\text{NH}_3$  或胺强得很多, 因为它们向金属配位时, 除了  $:\text{PH}_3$  或  $:\text{PR}_3$  是电子对给予体之外, 配合物中心离子还可以向磷原子空的  $d$  轨道反馈电子, 从而加强了配合离子的稳定性。已经制得的一些配位化合物有:  $\text{CuCl} \cdot 2\text{PH}_3$ 、 $\text{CuCl} \cdot \text{PH}_3$ 、 $\text{AgI} \cdot \text{PH}_3$ 、 $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 。当  $\text{H}^+$  离子同  $\text{PH}_3$  结合时, 由于  $\text{H}^+$  离子没有电子反馈给 P 原子的空  $d$  轨道, 且 P 的半径又比 N 的半径大, 所以  $\text{PH}_3$  同  $\text{H}^+$  的结合较  $\text{NH}_3$  弱, 这可

能就是  $\text{PH}_3$  的碱性比  $\text{NH}_3$  弱的缘故。

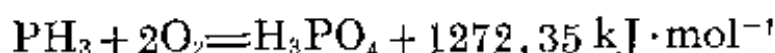
$\text{PH}_3$  中 P 的氧化态为  $-3$ ，它是一个强还原剂，溶液中的标准电极电势为：



它能从某些金属盐(如  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Au}^{3+}$  的盐)溶液中将金属置换出来。当  $\text{PH}_3$  通入  $\text{CuSO}_4$  溶液时，即有  $\text{Cu}_3\text{P}$  和  $\text{Cu}$  沉淀析出：



在一定温度(423 K)下， $\text{PH}_3$  能同氧燃烧生成  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ：



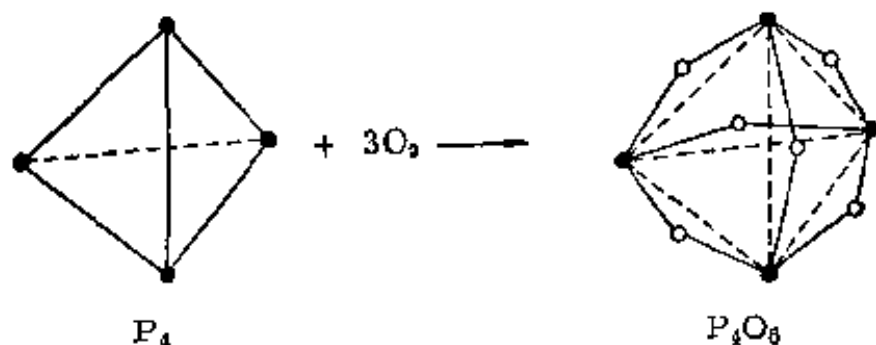
平常制得的磷化氢在空气中能自燃，是因为在这个气体中常常含有更活泼易自燃的联磷  $\text{P}_2\text{H}_4$ ，联磷是联氨的类似物。

### 3-5 磷的含氧化合物

磷的含氧化合物主要包括氧化物、含氧酸及其盐。下面扼要加以讨论。

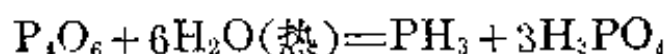
#### (1) 氧化物

(a) 三氧化二磷 磷在常温下慢慢氧化，或在不充分的空气中燃烧，生成 P(III) 的氧化物，即  $\text{P}_4\text{O}_6$ ，常叫做三氧化二磷。这个氧化物的生成可以看成是由于  $\text{P}_4$  分子中受到弯曲应力的 P—P



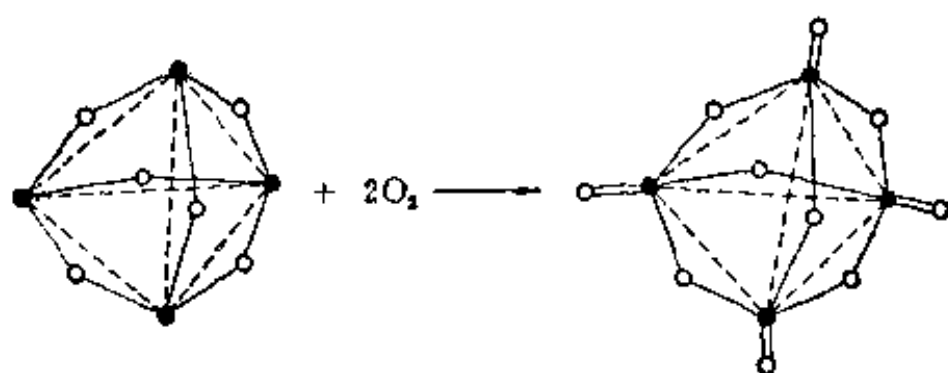


键因氧分子的进攻而断开，在每两个P原子间嵌入一个氧原子而形成的稠环分子。形成 $P_4O_6$ 分子后4个P原子的相对位置(正四面体的角顶)并不发生变化。由于这个分子具有似球状的结构而容易滑动，所以三氧化二磷是有滑腻感的白色吸潮性腊状固体，有很强的毒性，当溶于冷水时缓慢地生成亚磷酸，因而它又叫做亚磷酸酐。熔点 296.8 K，沸点(在 $N_2$ 气氛中)446.8 K。 $P_4O_6$ 易溶于有机溶剂中，它和冷水、热水的作用如下：



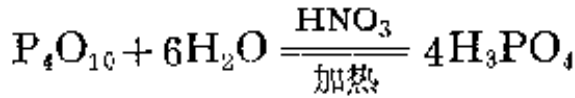
第二个反应表明 $P_4O_6$ 在热水中不稳定，歧化成P(V)磷酸和-3氧化态的 $PH_3$ 。

(b) 五氧化二磷 在 $P_4O_6$ 分子中每个磷原子上还有一对孤电子对，会受到氧分子的进攻，因此， $P_4O_6$ 还可以继续被氧化成 $P_4O_{10}$ 。白磷在充分的氧气中燃烧可生成 $P_4O_{10}$ ，这个化合物简称为五氧化二磷。



$P_4O_{10}$ 是白色粉末状固体，熔点 693 K，但 573 K 时升华，有很强的吸水性，在空气中很快就潮解，它是最强的一种干燥剂。另外， $P_4O_{10}$ 还可以从许多化合物中夺取化合态的水。它同水作用时反应很激烈，放出大量的热(每摩尔 $P_4O_{10}$ 与水作用放出 284.51 kJ 热量)，生成P(V)的各种含氧酸，因此 $P_4O_{10}$ 又叫做磷酸酐。 $P_4O_{10}$ 吸水并不能立即转变成磷酸，事实上这种反应很慢，一般只是生成

( $\text{HPO}_3$ )<sub>4</sub> 的混合物, 只有在  $\text{HNO}_3$  的存在下煮沸  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  的水溶液才能转变成  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :



### (2) 磷的含氧酸

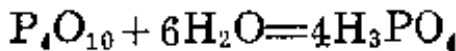
磷能生成多种氧化数的含氧酸, 按氧化数分类汇列于表14-9。其中的磷原子总是采取  $sp^3$  杂化。

表 14-9 磷的含氧酸

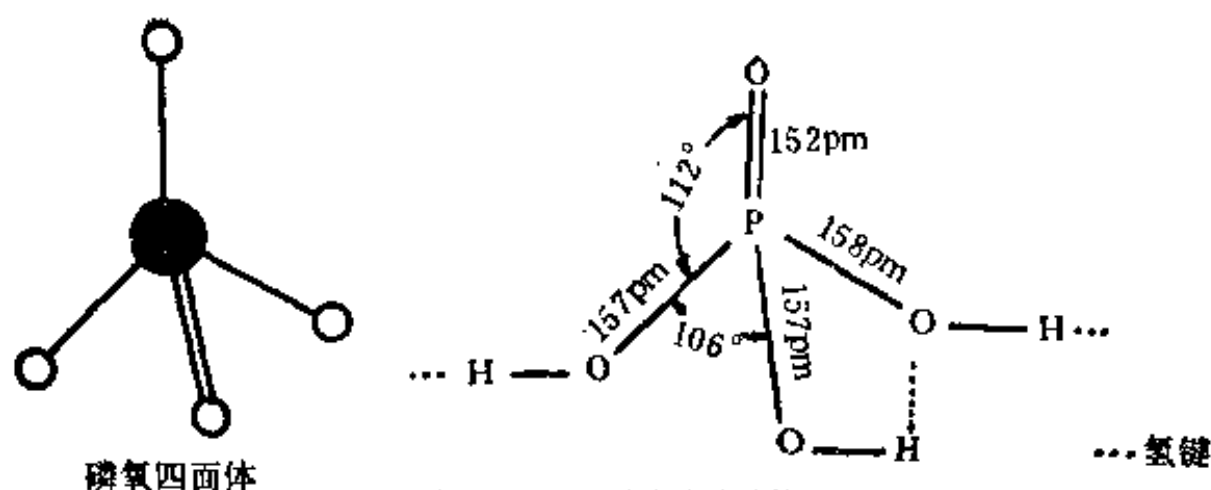
氧化数	分子式	名称
+1	$\text{H}_3\text{PO}_2$	次磷酸
+3	$\text{HPO}_2$ $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ $\text{H}_3\text{PO}_3$	偏 焦 正 } 亚磷酸
+4	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	连二磷酸
+5	$\text{HPO}_3$ $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{H}_3\text{PO}_4$	偏 焦 正 } 磷酸

在这些含氧酸中, 以 P(V) 的含氧酸和含氧酸盐最重要。分别讨论如下:

(a) 正磷酸 由五氧化二磷的结构可见,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  是由 4 个磷氧四面体通过共用角顶氧原子而联接起来的稠环结构。如果令  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  在水中完全水解, 将可以得到四个分子的正磷酸  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :



正磷酸的分子结构如图 14-15:



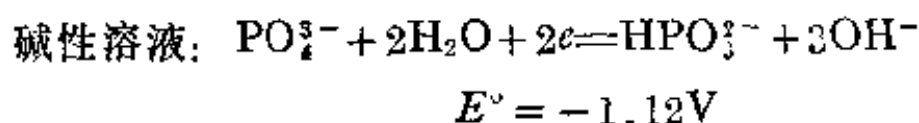
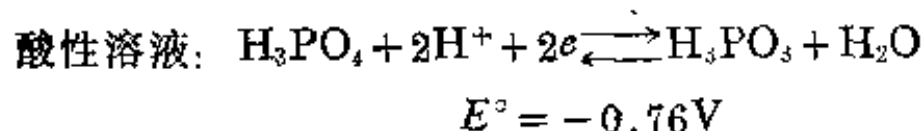
$\text{H}_3\text{PO}_4$  是由一个单一的磷氧四面体构成的。磷氧四面体是一切  $\text{P(V)}$  含氧酸和盐的基本结构单元。抓住了这个结构单元，磷的 +5 含氧酸(和盐)都容易掌握。 $\text{H}_3\text{PO}_4$  中的 P 采取  $sp^3$  杂化，三个杂化轨道与氧原子之间形成三个  $\sigma$  键，另一个  $\text{P}=\text{O}$  键是由一个  $\sigma$  键和两个  $d\pi-p\pi$  键组成的多重键，按键能的大小这个多重键近似于双键。所谓  $d\pi-p\pi$  键，即氧原子的  $p$  电子对反馈给磷原子的  $d$  轨道所形成的  $\pi$  键(它的生成可参看第五章氧的成键特征)。

正磷酸的熔点是 315.3 K，它的半水合物  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  的熔点是 302.35 K。由于加热磷酸会逐渐脱水，因此它没有沸点，它能与水以任何比例混溶。市售磷酸是含 82%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的粘稠状的浓溶液，磷酸溶液粘度较大的原因可能与浓溶液中存在着氢键有关。磷酸有三个 OH 基，它是一个三元酸，其逐级电离常数是：

$$K_1 = 7.5 \times 10^{-3} \quad K_2 = 6.2 \times 10^{-8} \quad K_3 = 3.6 \times 10^{-13}$$

可见它是一个中强酸。

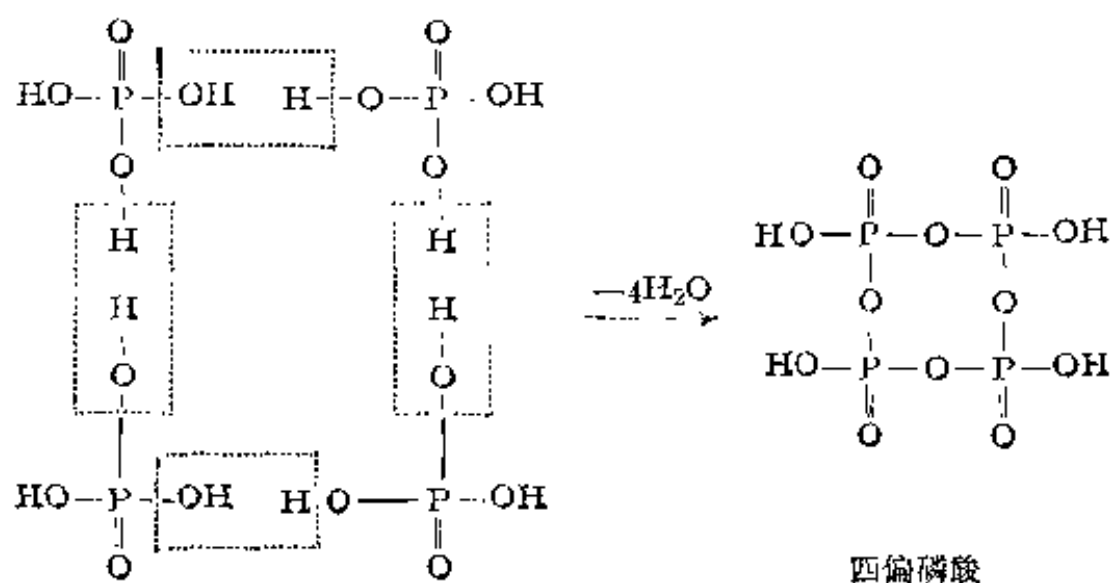
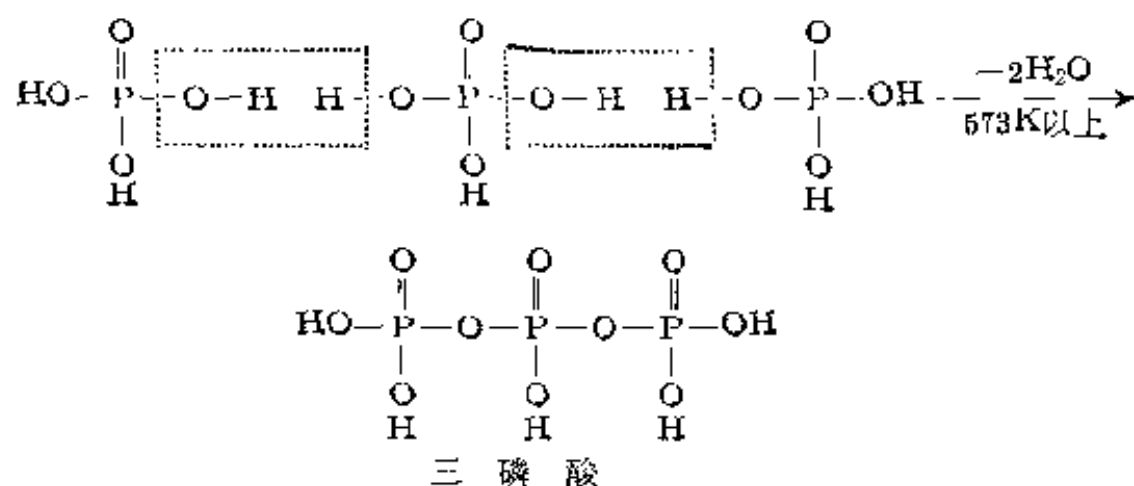
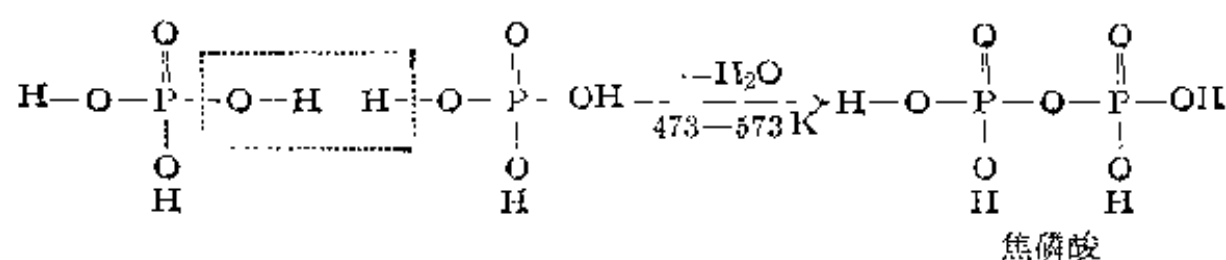
磷酸的标准电极电势是：



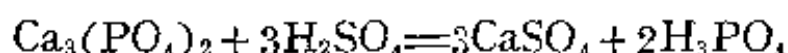
显然，不论在酸性溶液还是在碱性溶液中， $\text{H}_3\text{PO}_4$  几乎没有氧化性。

磷酸根离子具有强的配合能力，能与许多金属离子形成可溶性配位化合物，如 $\text{Fe}^{3+}$ 生成可溶性无色配位化合物 $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]$ 、 $\text{H}[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]$ ，利用这个性质，分析化学上常用 $\text{PO}_4^{3-}$ 掩蔽 $\text{Fe}^{3+}$ 离子。

磷酸经强热时就发生脱水作用，生成焦磷酸、三磷酸或偏磷酸，如：

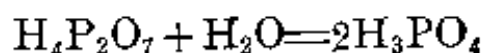


制备磷酸最好的实验方法是用比重为 1.2 的硝酸来氧化白磷。工业上生产的磷酸是用硫酸和磷酸钙相作用而制得:



大量的不纯磷酸用于制造肥料、在钢铁工业上常用于处理钢铁,使它们的表面生成难溶磷酸盐薄膜以保护金属免受腐蚀。工业上也常用磷酸和硝酸的混合酸作为化学抛光剂,经过这种酸处理的金属可使表面光洁。

(b) 焦磷酸  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  焦磷酸可用如下方法制取,用  $\text{H}_2\text{S}$  处理焦磷酸铜在水中的悬浮液,滤去硫化铜,然后将滤液蒸发结晶。晶状的焦磷酸在 334 K 时熔化。在酸性溶液中它会水解生成磷酸:



焦磷酸的逐级离解常数是:

$$K_1 = 3.0 \times 10^{-2} \quad K_2 = 4.4 \times 10^{-3}$$

$$K_3 = 2.5 \times 10^{-7} \quad K_4 = 5.6 \times 10^{-10}$$

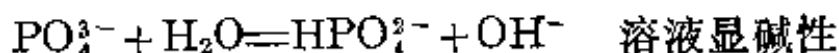
常见的焦磷酸盐多数是  $\text{M}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  和  $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 少数是  $\text{M}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ , 但很少是  $\text{MH}_3\text{P}_2\text{O}_7$  型的盐(M为+1价金属离子)。

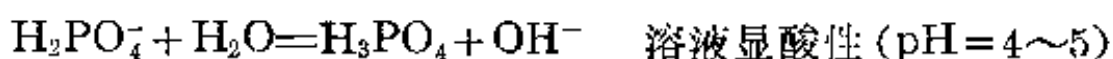
(c) 磷酸盐 由于 P(V) 的各种酸的复杂性,磷酸盐的化学也具有丰富的内容。磷酸盐可以分为简单磷酸盐和复杂磷酸盐,在复杂磷酸盐中包括多磷酸盐和偏磷酸盐玻璃体。

所谓简单磷酸盐是指正磷酸的各种盐:  $\text{M}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{M}_2\text{HPO}_4$  和  $\text{MH}_2\text{PO}_4$  (M 为一价金属离子)。简单磷酸盐比较重要的性质是:溶解性、水解性和稳定性。

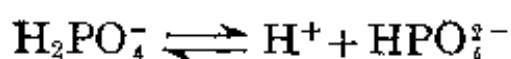
磷酸的钠、钾、铵盐以及所有的磷酸二氢盐都易溶于水,而磷酸一氢盐和磷酸正盐,除钠、钾和铵盐以外,一般都难溶于水。

由于磷酸是中强酸,所以它的碱金属盐都易于水解。如  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  和  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  在水中发生如下的水解反应:





值得注意的是:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  水解后溶液呈微酸性, 这是因为  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  离子除了按上述水解反应水解以外, 它还可能发生电离作用:

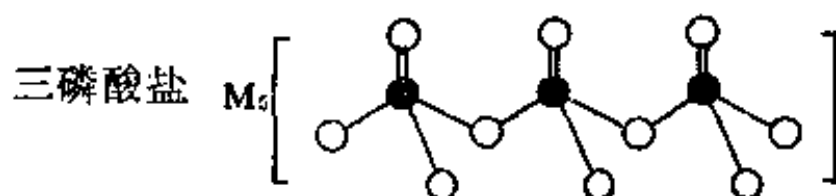
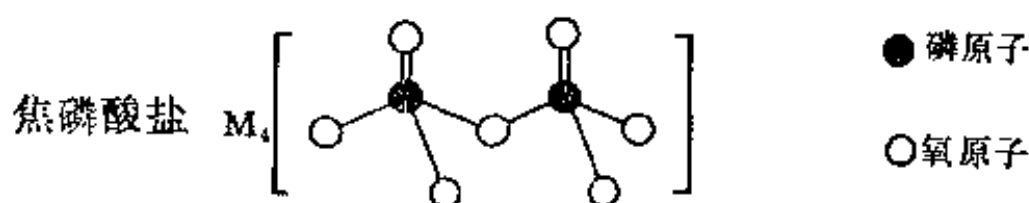


而且电离程度 ( $K_{\text{电离}} = 6.2 \times 10^{-8}$ ) 比水解程度 ( $K_{\text{水解}} \approx 10^{-11}$ ) 大, 因此显酸性反应。

磷酸正盐比较稳定, 一般来讲不易分解。但是磷酸一氢盐或磷酸二氢盐受热却容易脱水分解成焦磷酸盐或偏磷酸盐。正磷酸盐多用作化肥。

复杂磷酸盐可以包括三类: 直链的多磷酸盐、支链状的超磷酸盐和环状的聚偏磷酸盐玻璃体。构成复杂磷酸盐的基本结构单元仍然是磷氧四面体。

直链多磷酸盐的酸根阴离子是两个或两个以上磷氧四面体通过共用角顶氧原子成直链状而相联结起来的, 例如:

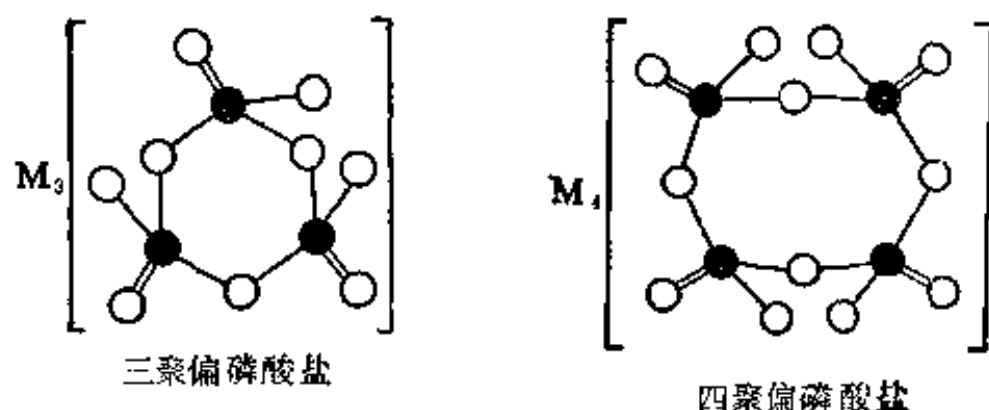


这类磷酸盐的通式是  $\text{M}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ , 式中  $\text{M}$  是 +1 价金属离子,  $n$  是多磷酸盐中的磷原子数。当  $n$  值很大时, 多磷酸盐的极限化学式是  $\text{M}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$

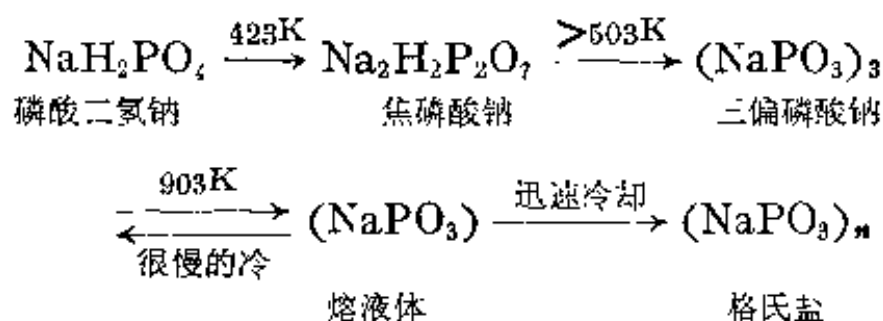
具有支链的多磷酸盐叫做超磷酸盐, 因为这类超磷酸盐在水

中会迅速水解变成简单磷酸盐和直链磷酸盐，所以不必对它们作任何讨论了。它们的通式也是  $M_{n+2}P_nO_{3n+10}$ 。

环状的聚偏磷酸盐的酸根阴离子是由 3 个或多于 3 个的磷氧四面体通过共用氧原子而连结成的环状结构。这类化合物的通式是  $(MPO_3)_n$ ，即当  $n$  值很大时，直链多磷酸盐和聚偏磷酸盐具有近似的组成。常见的有三聚偏磷酸盐(六员环)和四聚偏磷酸盐(八员环)。

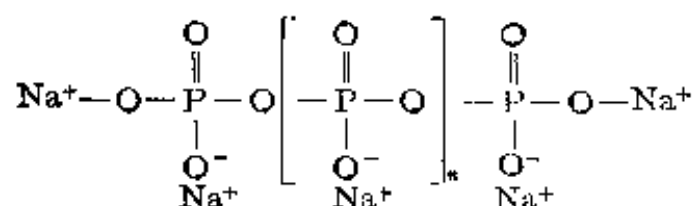


含有更多磷原子的多聚偏磷酸盐叫做磷酸盐玻璃体，它们是简单磷酸盐高温缩合的产物。所谓玻璃体是指它们不具备晶状结构，这和具有层状结构的简单磷酸盐是完全不同的。简单磷酸盐高温缩合产物因反应条件不同而异，如：



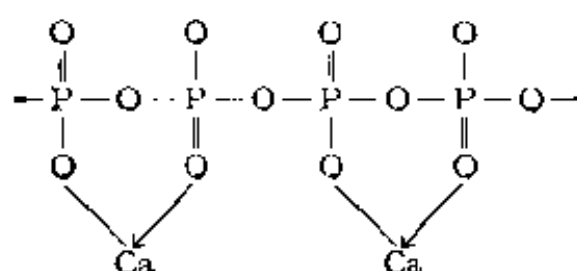
直链多磷酸盐玻璃体中最为人熟知的是格氏盐（当时叫做六偏磷酸钠）。这是一种最常见的磷酸玻璃体，它没有固定的熔点，在水中有很大的溶解度，但不恒定。水溶液有很大的粘度，pH 在 5.5~6.4 之间。这些性质说明它不是一个简单化合物。近来的研

究发现, 这个“六偏磷酸钠”并不是什么偏磷酸盐, 不存在  $(\text{PO}_3)_6^{6-}$  这样一个独立单位, 而是一个直链化合物:



这个化合物的链长可达 20~100 个  $\text{PO}_3^-$  单位。

这类多磷酸的突出用途是锅炉用水的处理。一方面多磷酸根阴离子是硬水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等离子的络合剂, 能把这些离子转化成可溶性稳定配合物(实际上是胶体的多阴离子):



另一方面在水中加入 1~2 ppm 聚偏磷酸盐玻璃体还可以阻止锅炉水垢磷酸钙和碳酸镁结晶生长, 从而防止了水垢的沉积。对这个作用的一种理论说明是: 生长着的  $\text{CaCO}_3$  晶体在其晶面上被吸附的多磷酸根离子遮盖起来而使晶体的生长过程变得缓慢了。当长时间放置时仍能生成  $\text{CaCO}_3$  的大晶体, 但这些晶体由于吸附了多磷酸根离子而严重地变形, 因而不能聚结成为水垢。严重结垢的锅炉用含有多聚磷酸的水循环煮沸, 水垢也可以疏松脱落。但仍以用多聚偏磷酸盐预先处理硬水防止水垢形成是更为有效的。锅炉水中含有聚偏磷酸盐玻璃体(40~60 ppm) 也能阻止锅炉和铁水管内壁的腐蚀, 因为磷酸盐在铁表面上形成了一层保护层。

多聚偏磷酸盐玻璃体的多价阴离子对于微细分散的固体物质还有很强的分散能力, 这个性质使它能应用于降低液浆的粘度, 例如用于钻井泥浆作为分散剂, 也用于油漆作为颜料的分散剂。

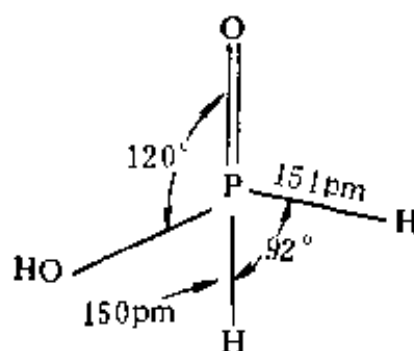


(d) 次磷酸 单质磷和热浓碱液作用除了产生磷化氢外还生成了次磷酸盐  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 。如果在反应中所用的碱是氢氧化钡, 反应产物就是次磷酸钡  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 。用等当量的硫酸处理这个盐, 除去  $\text{BaSO}_4$  沉淀, 在低于 403 K 的温度下蒸发浓缩, 然后以低于 273 K 的低温进行冷冻, 可以得到  $\text{H}_3\text{PO}_2$  晶体。单质磷和磷酸在 473 K 时进行反应, 也可以得到次磷酸。

次磷酸是一种无色晶状固体, 熔点 299.5 K, 易潮解。它是中强酸, 又是一个一元酸, 依下式电离:

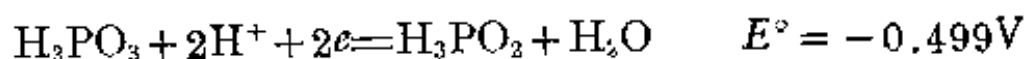


在 298 K 时的  $K_a$  为  $1.0 \times 10^{-2}$ 。它之所以是一元酸, 是因为结构中有两个氢原子是不能取代的共价原子, 它的结构式如下:



次磷酸和它的盐都是强还原剂, 特别是在碱性溶液中, 有关的标准电势如下:

酸性溶液中:

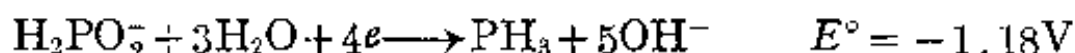


碱性溶液中:



卤素单质, 重金属盐如硝酸银、氯化汞、氯化铜、氯化镍等都能在溶液中被次磷酸或次磷酸盐还原。所以次磷酸盐用于化学镀 (用次磷酸盐将金属(如镍)从溶液中还原出来沉积到镀件的表面上)。另一方面, 金属镍(粉)能将次磷酸还原成  $\text{PH}_3$ , 所以次磷酸又是一

种弱氧化剂。没有氧化还原剂存在时,在碱性溶液中,次磷酸非常不稳定,容易歧化成  $\text{HPO}_3^{2-}$  和  $\text{PH}_3$ 。有关电极电势为:

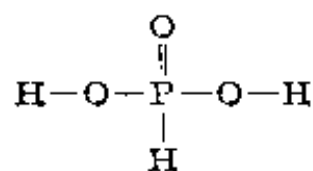


次磷酸盐一般易溶于水,其中碱土金属的次磷酸盐水溶性较小。次磷酸盐也是有毒性的,但毒性低于磷化氢和白磷。

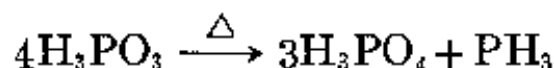
(e) 亚磷酸 三氧化二磷  $\text{P}_4\text{O}_6$  缓慢地同水作用生成亚磷酸:



纯的亚磷酸是一种无色固体,熔点 346 K,在水中有很高的溶解度,293 K 时每 100 克水约能溶解 82 克亚磷酸。亚磷酸是一个二元酸,结构如下:



它的电离常数  $K_1 = 1.6 \times 10^{-2}$ ,  $K_2 = 7 \times 10^{-7}$ 。已制得了如下类型的盐,  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ 。纯亚磷酸或它的浓溶液被强热时,发生如下的歧化反应:



亚磷酸和亚磷酸盐在水溶液中都是强还原剂,有关的标准电极电势如下:

酸性溶液:



碱性溶液:



亚磷酸容易将 Ag 离子还原成金属银,能将热浓硫酸还原成二氧化硫。

### 8-6 磷的硫化物

当磷和硫在一起加热超过 373 K 时, 根据反应物相对含量的不同, 可得到四种产物, 即  $P_4S_3$ 、 $P_4S_5$ 、 $P_4S_7$  和  $P_4S_{10}$ , 它们也都是以  $P_4$  四面体为结构基础的, 在这些分子中四个 P 原子仍然保持在  $P_4$  四面体中原来的相对位置(图 14-16)。磷的硫化物的性质见表 14-10。硫化磷是制造安全火柴的原料。

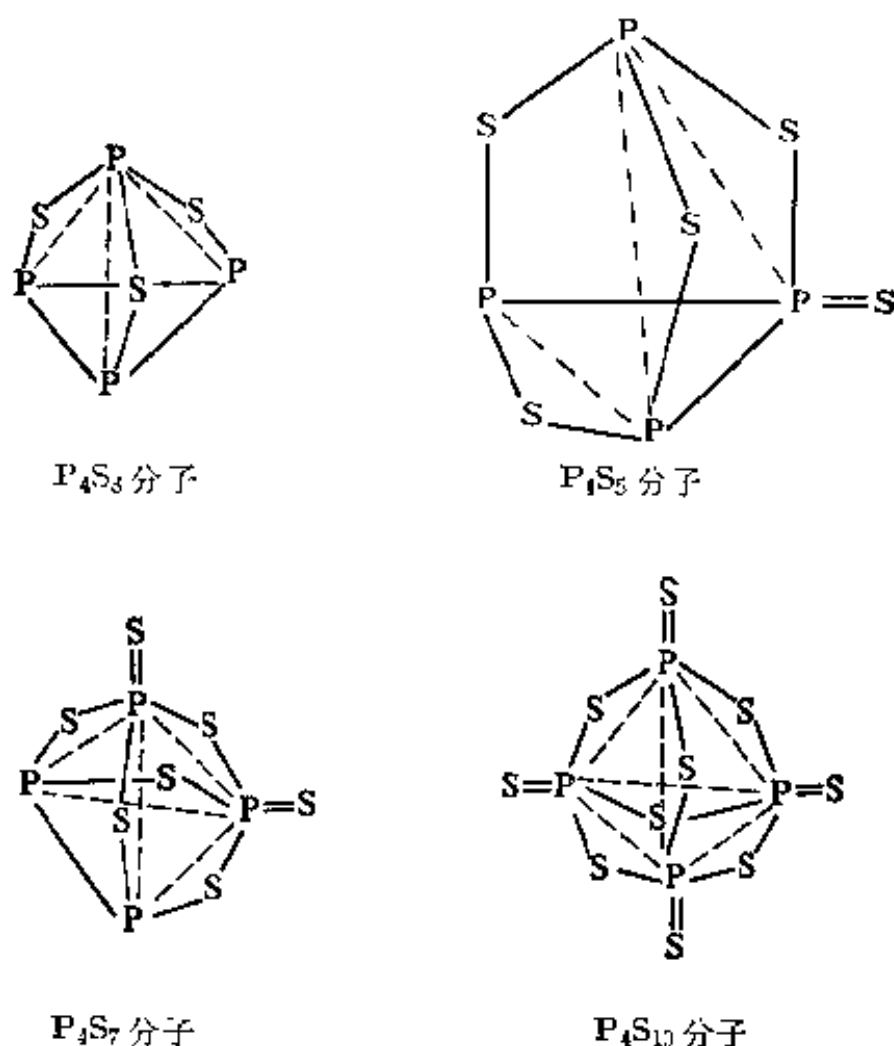


图 14-16 磷的硫化物

硫化磷在室温的干燥空气下比较稳定, 冷水和冷的 HCl 对  $P_4S_3$  作用极慢, 但热水可使它分解为  $H_2S$ 、 $PH_3$  和  $H_3PO_3$ 、冷的  $HNO_3$  可将它氧化成  $H_3PO_4$ 、 $H_2SO_4$  和  $S$ 。

### 3-7 磷的卤化物

所有的单质卤素都能和白磷反应, 和红磷的反应则缓慢些, 它

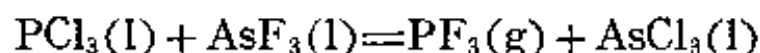
表 14-10 磷的硫化物性质

性 质 \ 硫 化 磷	$P_4S_3$	$P_4S_5$	$P_4S_7$	$P_4S_{10}$
熔 点 K	444—445.5	443—493	578—583	553—563
沸 点 K	680—681	—	796	786—788
密度(固17°C)	2.03	2.17	2.19	2.09
颜 色				
固 态	黄	黄	几乎白色	黄
液 态	棕黄	—	浅黄	红棕
溶解度(g/100 g 溶剂)				
在 水 中	—	—	—	—
在 $CS_2$ 中	100	$\approx 10$	0.029	0.222
在 苯 中	25	—	—	—

们都生成  $PX_3$ 、 $P_2X_4$  和  $PX_5$  等型的卤化物和混合卤化物。究竟生成哪一种产物，可以通过控制反应物的配比和反应条件加以改变。不过在任何情况下产物都必须进行分离和提纯才能得到纯的化合物。

### (1) 三卤化磷

用气态的氯和溴与白磷作用可以得到  $PCl_3$  和  $PBr_3$ ，根据理论比值混合白磷和碘在  $CS_2$  中反应可以得到  $PI_3$ 。三氟化磷可用三氟化砷与三氯化磷的反应来制备：



磷也生成一些混合卤化物。除了三碘化磷(红色低熔固体)之外，所有的其他三卤化磷都是无色气体或无色挥发性液体，在三卤化磷分子中磷原子是  $sp^3$  杂化的，分子形状为三角锥(图 14-17)。在磷原子上还有一对孤电子对，因此三卤化磷可以向金属离子配

位而形成配合物( $\text{PtCl}_2 \cdot \text{PCl}_3$ ,  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{PCl}_3$ )。一些三卤化磷的性质列在表 14-11 中。

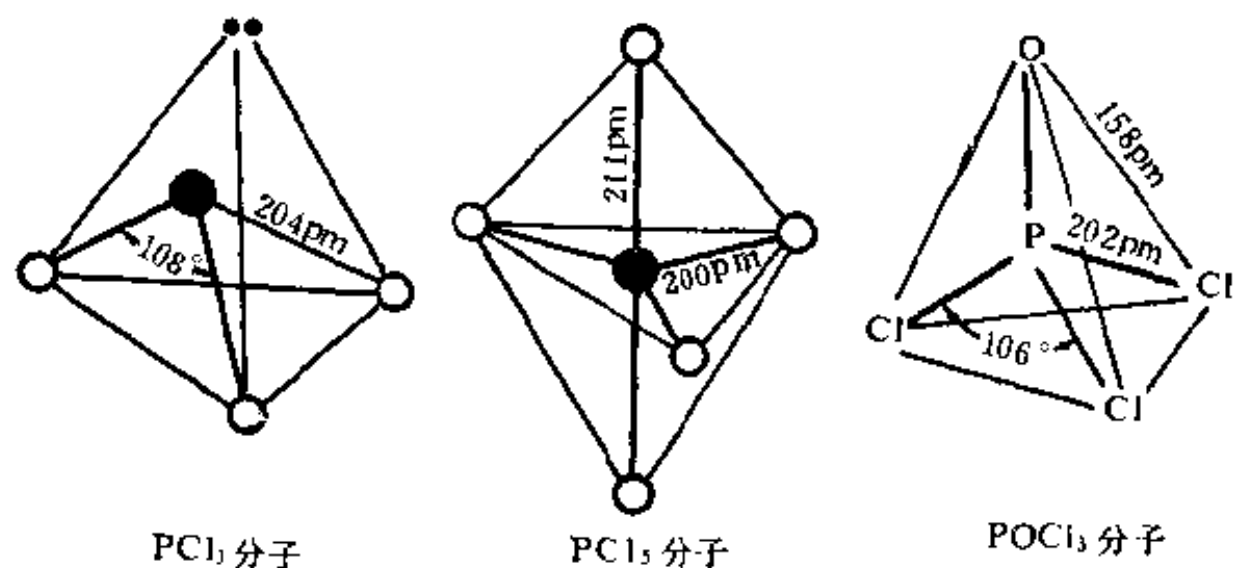


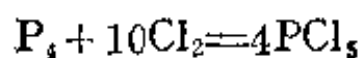
图 14-17 卤化磷和卤氧化磷分子的结构

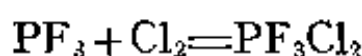
表 14-11

三卤化物	沸点K	熔点K	蒸发热 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	临界温度 K	生成热 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	键 角 $\text{X}-\text{P}-\text{X}$	键 长 $\text{P}-\text{X}(\text{pm})$
$\text{PF}_3$	171.5	121.5	14.60	271	—	140	152
$\text{PF}_2\text{Cl}$	226.7	108.2	17.57	362.2	—	—	—
$\text{PFCl}_2$	286.85	129	24.89	462.8	—	102	{ 202 155
$\text{PCl}_2$	347.2	161.2	30.46	—	321.75	101	200
$\text{PF}_2\text{Br}$	256.9	135.2	23.93	—	—	—	—
$\text{PBr}_3$	448.3	233	—	—	188.28	100	223
$\text{PI}_3$	—	334	—	—	45.61	98	—
$\text{PFBr}_2$	351.4	158	31.88	—	—	—	—

## (2) 五卤化磷

单质和卤素直接反应或三卤化物和卤素反应可以得到五卤化磷:





第二个方法特别适用于制备混合卤化物。

五卤化物在蒸气状态下的分子形状是一个三角双锥，磷原子位于锥体的中央，成键轨道中包括一个  $3d$  轨道，即磷原子是  $sp^3d$  杂化(图 14-17)。一些五卤化磷的性质列在表 14-12 中。

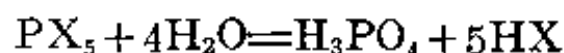
表 14-12 一些五卤化磷的性质

五卤化磷	沸点K	熔点K	生成热 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (298K)	P—X 键长(pm)	颜 色
$\text{PF}_5$	198	190	—	157	无色
$\text{PF}_5\text{Cl}_2$	283	265	—	P—F 159 P—Cl 250	无色
$\text{PCl}_5$	433 升华	—	445.6	—	—
$\text{PBr}_5$	分解	373	251.0	P—Cl 211 P—Cl 200(转)	无色
$\text{PI}_5$	未知	—	—	—	一个变体 红-黄

这些五卤化物在液态下是电的不良导体。五卤化物的热稳定性，随着卤素离子的还原能力的增强而减弱，即热稳定性  $\text{PF}_5 > \text{PCl}_5 > \text{PBr}_5$ 。  $\text{PCl}_5$  在 473 K 时会有二分之一离解成  $\text{PCl}_3$  和  $\text{Cl}_2$ ，在固态下  $\text{PCl}_5$  和  $\text{PBr}_5$  不再保持双锥结构，在  $\text{PCl}_5$  晶格中含有正四面体的  $[\text{PCl}_4]^+$  和正八面体的  $[\text{PCl}_6]^-$  离子，而在  $\text{PBr}_5$  晶格中含有  $\text{PBr}_4^+$  和  $\text{Br}^-$  离子。

### (3) 卤氧化磷

五卤化磷和过量的水接触时会迅速发生水解作用，产生磷酸和氢卤酸：



如果使五卤化磷和有限量的水作用，水解产物是氢卤酸和卤氧化磷(或卤化磷酰)  $\text{POX}_3$ ：



用氟化剂如  $\text{CaF}_2$  或  $\text{SbF}_3$  处理  $\text{POX}_3$ , 可以得到混合卤氧化物—氟氯氧化磷。卤氧化磷都具有近似的正四面体结构(磷原子  $sp^3$  杂化结构, 有一个  $\pi$  键)。

卤氧化磷是许多金属卤化物的非水溶剂, 它们也能和许多金属卤化物形成配合物, 如  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ 、 $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ , 这种配合物应用于分离 Zr 和 Hf。卤氧化磷可以继续水解产生磷酸和氢卤酸。卤氧化磷中, 重要的是  $\text{POCl}_3$ , 它在工业上用于合成磷酸酯, 例如一些杀虫农药。一些卤氧化磷的性质列在表 14-13 中:

表 14-13 一些卤氧化物的性质

卤氧化磷	沸点 K	熔点 K	生成热 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\angle \text{X}-\text{P}-\text{X}$	P-X 键长(pm)
$\text{POF}_3$	233.2	205	—	107	P-F 152 P-O 156
$\text{POCl}_3$	378.3	275	615.05(l)	106	P-Cl 202 P-O 158
$\text{POBr}_3$	462.5	329	443.50(s)	—	—
$\text{PSCl}_3$	398	238	—	107	P-Cl 201 P-S 195

## § 14-4 砷、锑、铋

砷、锑、铋的最外电子层结构为  $ns^2np^3$ , 和氮、磷一样都有 5 个价电子, 不同的是它们次外层结构却为  $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$ , 即 18 电子层结构。我们知道 18 电子层或 18+2 电子结构的离子有较强的极化作用和大的变形性, 所以, 它们在性质上同氮、磷相比, 常有很大的差异。例如, 这些元素都是亲硫元素, 在自然界常以硫化物形式存在, 而且往往共生在一起。为此我们把它一并讨论。

### 4-1 砷、锑、铋的成键特征

虽然它们的价电子层结构为  $ns^2np^3$ , 但却和氮、磷不同, 它们

很难获得电子形成  $M^{3-}$  离子。它们的主要氧化态为 +3 和 +5。氧化态为 +3 的化合物，有三种类型：①  $M^{3+}$  离子， $As(OH)_3$  在水溶液中虽然有如下平衡：



但是即使在强酸性溶液中， $As^{3+}$  离子也是极少的，和砷不同，锑特别是铋却有明显的  $Bi^{3+}$  离子存在，不论是  $Sb^{3+}$  和  $Bi^{3+}$  在水溶液中主要水解成  $SbO^+$  和  $BiO^+$  离子。②共价化合物，氧化态为 +3 的砷、锑、铋化合物多数都是共价化合物，一般  $M$  采取  $sp^3$  杂化，形成三个  $\sigma$  键，此外还有一对孤电子对。③络离子，由于  $M^{3+}$  是 18+2 电子层结构的离子，而且还有孤电子对，所以  $M^{3+}$  也容易形成络离子，如  $BiX_4^-$ ， $SbCl_5^{2-}$ 。

氧化态为 +5 的砷、锑、铋化合物都是共价化合物，一般来讲，除  $s$ 、 $p$  轨道参加成键以外，空的  $d$  轨道也参加成键：其中  $M$  一般采

表 14-14 砷、锑、铋的成键特征

氧化数	成键特征	杂化态	$\sigma$ 键	$\pi$ 键	孤电子对	形 状	举 例
+3	离子键 $M^{3+}$						$BiF_3, BiCl_3, Bi(NO_3)_3$
	共价键 3 个单键	$sp^3$	3	0	1	三角锥	$AsI_3, SbCl_3, BiBr_3$
	配位键 { 4 个单键 5 个单键	$sp^3$	4	0	0	四面体	$BiX_4^-$
		$sp^3d^2$	5	0	1	四方锥	$K_2SbF_5$
+5	共价键 { 3 个单键 1 个双键	$sp^3$	4	1	0	四面体	$H_3AsO_4$
	5 个单键	$sp^3d$	5	0	0	三角双锥	$AsF_5, SbCl_5$
	6 个单键	$sp^3d^2$	6	0	0	八面体	$[AsF_6]^-$ $[SbCl_6]^-$ $[BiCl_6]^-$



取  $sp^3d$  杂化态或形成  $d\pi-p\pi$  键。值得注意的是：由于铋有明显惰性电子对效应，所以氧化态为 +5 的铋非常不稳定，容易获得电子而还原成  $\text{Bi}^{3+}$  或  $\text{BiO}^+$  离子。

综上所述，可以把它们在化合物中的成键特征列于表 14-14 中。

#### 4-2 砷、锑、铋的氧化态-自由能图

在  $\text{pH}=0$  的溶液中，砷、锑、铋不同氧化态的自由能列入图 14-18 中。

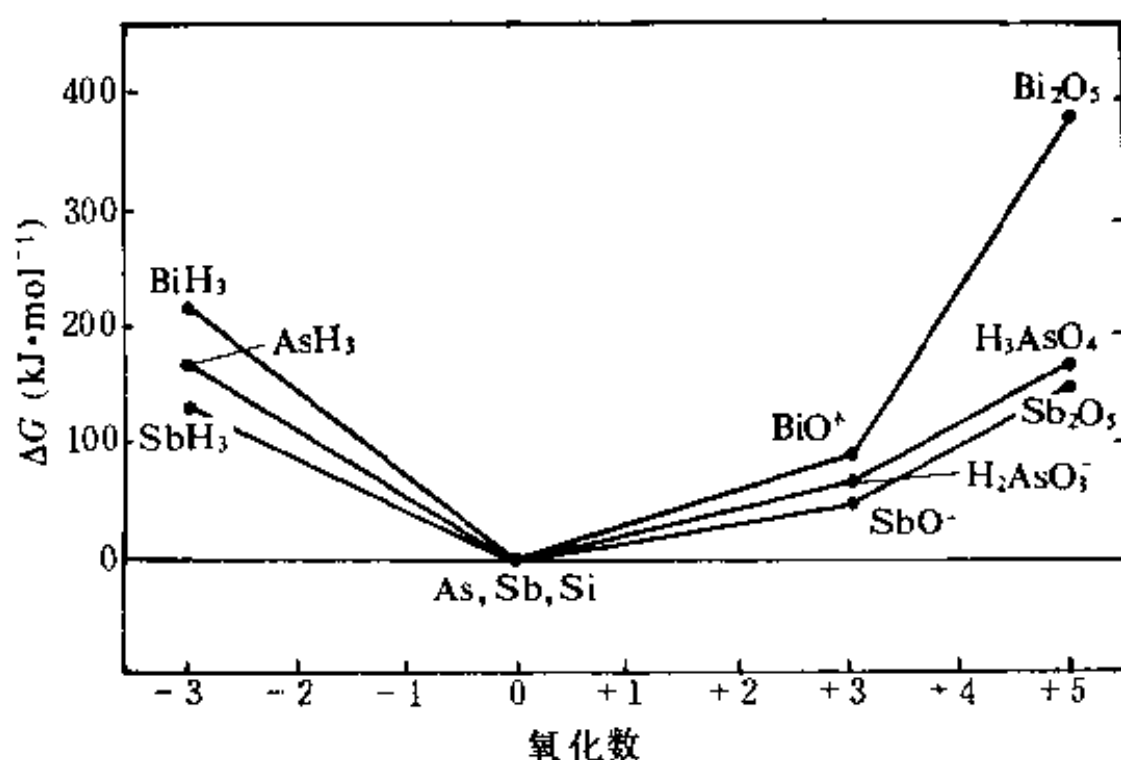


图 14-18  $\text{pH}=0$  时，砷、锑、铋不同氧化态的自由能

从图中可见，这三个元素 +3 氧化态的  $\text{HAsO}_2$ 、 $\text{SbO}^+$  和  $\text{BiO}^+$  是比较稳定的，一般不易歧化成氧化数为 +5 和 0 的化合物，另外  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  变到  $\text{BiO}^+$  的自由能减少很多，所以  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  在酸性溶液中是一个强氧化剂。

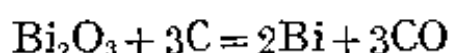
#### 4-3 砷、锑、铋的单质

##### (1) 存在和冶炼

砷、锑、铋在地壳中含量不大（其重量百分含量为 As:  $5 \times$

$10^{-4}\%$ , Sb:  $1 \times 10^{-4}\%$ , Bi:  $2 \times 10^{-5}\%$ ), 在自然界中, 它们有时以游离状态存在, 但主要是以硫化物矿存在。例如: 雌黄( $\text{As}_2\text{S}_3$ )、雄黄( $\text{As}_4\text{S}_4$ )、砷硫铁矿( $\text{FeAsS}$ )、辉锑矿( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )、辉铋矿( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ )等。少量的砷还广泛存在于金属硫化物矿中, 因此从这些硫化物矿中制取某些金属或硫酸时, 其中常含有杂质砷。我国锑的蕴藏量占世界第一位。

单质砷、锑、铋一般是用碳还原它们氧化物来制备的, 例如:



或将硫化物矿先煅烧成氧化物, 然后用碳还原。用铁粉作还原剂可以直接把硫化物还原成单质:



## (2) 物理性质

和过渡金属相比, 砷、锑、铋的熔点较低并且容易挥发, 熔点依次降低(表 14-15)。一般金属熔化(从固态变成液态)时导电性降低, 铋却相反。此外, 金属铋性脆, 易于粉碎。

砷蒸气的分子是  $\text{As}_4$  和  $\text{P}_4$  相似, 它也是正四面体, As—As 的键长为 243.5 pm。加热到 1073 K 开始离解, 2023 K 时全部离解成  $\text{As}_2$ 。

和磷相似, 砷、锑也有多种变体, 如黄砷、黄锑( $\alpha$ -型)能溶于  $\text{CS}_2$ , 说明它是以  $\text{As}_4$  形式存在, 而黑砷( $\beta$ -型)类似于黑磷结构。

锑、铋不同于一般金属, 它们固体的导电、导热等性质反而比相应元素液体的导电、导热等性质差。例如, 固体铋的导电性仅为该金属液体时的 48%。它们的主要物理性质列入表 14-15 中。

## (3) 化学性质

在常温下砷、锑、铋在水和空气中都比较稳定, 不和稀酸作用, 但能和强氧化性酸, 如热浓硫酸、硝酸和王水等反应, 在高温和许多非金属作用, 主要反应产物如图 14-19 所示。

表 14-15 砷、锑、铋的某些物理性质

	砷	锑	铋
气体分子组成	$\text{As}_4 = 2\text{As}_2$ (1073K)	$\text{Sb}_4 = 2\text{Sb}_2$ (1073K)	$\text{Bi}_2 = 2\text{Bi}$
摩尔原子体积 (ml)	13.13(s)	18.30(s)	21.32
熔点 K	1090(一定压力下)	908	544
沸点 K	889(升华)	1908	1853
密度	5.78(s)	6.68(s)	9.80

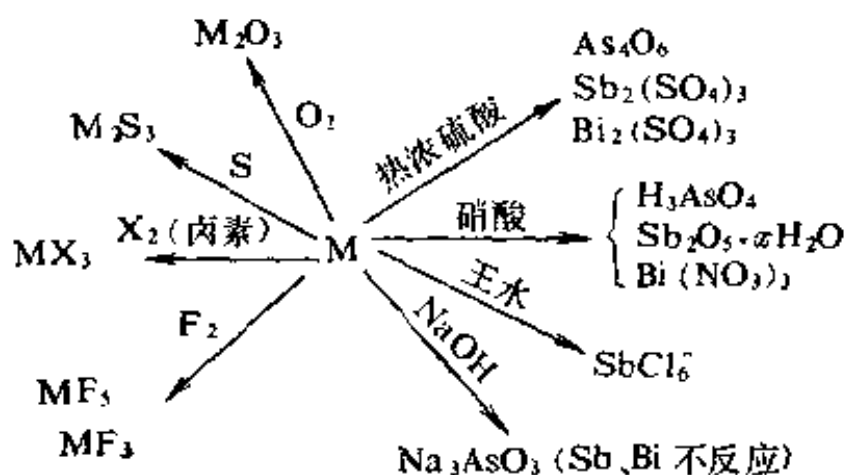


图 14-19 砷、锑、铋单质的反应

这三种单质能和绝大多数金属生成合金和化合物。如与碱金属形成  $\text{A}_3\text{M}$  型的化合物(式中  $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ )。近年来发展较快的 III-V 族半导体材料,就是砷、锑、铋(包括磷)和 IIIA 族金属元素之间的化合物,如砷化镓  $\text{GaAs}$ 、锑化镓  $\text{GaSb}$ 、砷化铟  $\text{InAs}$ 、锑化铝  $\text{AlSb}$ 。

#### 4-4 砷、锑、铋的氢化物

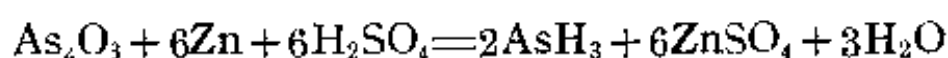
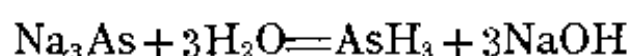
砷、锑、铋都生成氢化物  $\text{MH}_3$ , 其中较重要的是砷化氢  $\text{AsH}_3$  或胂, 这些氢化物和氨、磷化氢性质的对比见表 14-16。

砷、锑、铋氢化物的熔沸点都很低, 可见它们都是共价分子。砷

表 14-16 氮族氢化物的性质

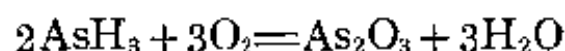
性 质 \ 化 合 物	NH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	AsH <sub>3</sub>	SbH <sub>3</sub>	BiH <sub>3</sub>
熔 点(K)	195.3	140.5	156.1	185	—
沸 点(K)	239.6	185.6	210.5	254.6	298.8
熔化热(kJ·mol <sup>-1</sup> )	23.64	16.02	18.16	21.25	—
气化热(kJ·mol <sup>-1</sup> )	23.35	14.60	16.74	20.92	25.10
生成热(kJ·mol <sup>-1</sup> )	46.86	7.95	-168.55	342.25	—
密度(沸点时,液体)	0.681	0.765	1.621	2.204	—
键 长(pm)	102	142	152	171	—
键角(°)	106.6	93.08	91.8	91.30	—
气体分子偶极矩(D)	1.44	0.55	0.15	—	—
E°(MH <sub>3</sub> /M)伏	+0.27	-0.005	-0.60	-0.51	0.8 计算

化氢是一种无色、具有大蒜味的剧毒气体。金属砷化物水解,或用强还原剂还原砷的氧化物可制得肿。

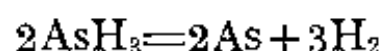


如用硼氢化钾还原亚砷酸钠可得较纯的肿。

从表中可见,砷、锑、铋氢化物的生成热是负值,所以是不稳定的化合物。室温下,在空气中自燃:



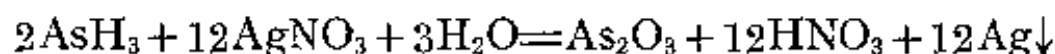
在缺氧条件下,肿受热分解为单质:



这就是医学上鉴定砷的马氏试砷法的根据。检验方法是用锌、盐酸和试样混在一起,将生成的气体导入热玻璃管。如试样中有砷的化合物存在,则因生成的肿在加热部位分解,砷积集而成亮黑色

的“砷镜”(能检出 0.007 毫克 As)。

从表 14-16 中的  $E^\circ$  可见, 它们的氢化物都是很强的还原剂, 例如, 砷能把高锰酸钾、重铬酸钾, 甚至能把硫酸和亚硫酸还原, 能分解重金属盐使重金属沉积出来。砷还原硝酸银是一个有实际意义的反应——古氏试砷法(0.005 毫克  $\text{As}_2\text{O}_3$  也能被检出)。



试验方法和马氏试砷法相似。

同样地, 当  $\text{SbH}_3$  分解时也能形成类似的“锑镜”, 但“砷镜”能为次氯酸钠所溶解, 而“锑镜”则不溶:

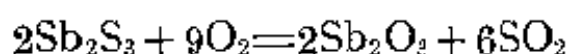
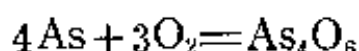


#### 4-5 砷、锑、铋的氧化物

砷、锑、铋的氧化物主要有两种形式:  $\text{M}_4\text{O}_6$  或  $\text{M}_2\text{O}_3$ ;  $\text{M}_4\text{O}_{10}$  或  $\text{M}_2\text{O}_5$ 。比较重要的氧化物是三氧化二砷  $\text{As}_2\text{O}_3$ (砒霜), 它是一种极毒物质, 致死量为 0.1 克。

##### (1) 氧化数为 +3 的氧化物及其水合物

单质或硫化物在空气中燃烧生成三氧化物:



三氧化二砷除有少量矿物外, 主要来源是燃烧含砷硫化物过程中的烟道灰。用升华法把砒霜从烟道灰中提出, 蒸气冷凝成透明的玻璃状固体, 放置, 逐渐变成不透明的瓷状物, 最后变为八面体晶体。

和磷的氧化物一样, 除铋以外, 砷、锑的三氧化物主要是以  $\text{As}_4$ 、 $\text{Sb}_4$  为基础的  $\text{As}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Sb}_4\text{O}_6$  形式存在的分子结晶, 其结构和  $\text{P}_4\text{O}_6$  相似, 只有在很高温度(约 2073 K)  $\text{As}_4\text{O}_6$  才转化为  $\text{As}_2\text{O}_3$ 。大于 843 K  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  会转化为含有一个长链的大分子(图 14-20)。由于铋表现为明显的金属性, 所以它的三氧化物是离子晶体  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 。

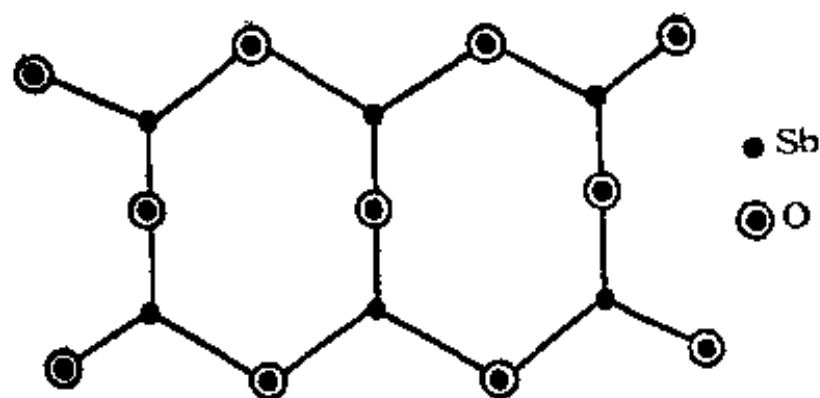
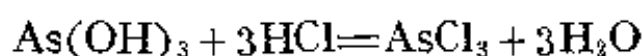
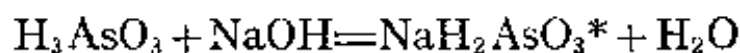


图 14-20 链式  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的结构

砷、锑、铋的三氧化物的重要性质之一是它们的酸碱性,  $\text{As}_4\text{O}_6$  是以酸性为主的两性氧化物 ( $K_{\text{酸}} = 5.7 \times 10^{-10}$ ,  $K_{\text{碱}} = 10^{-14}$ ),  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  是以碱性为主的两性氧化物 ( $K_{\text{酸}} = 10^{-14}$ ),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  基本上是碱性氧化物 ( $K_{\text{酸}} = 10^{-17}$ )。这种性质明显的反映在它们的溶解度方面,  $\text{As}_4\text{O}_6$  微溶于水, 它的水溶液是亚砷酸, 虽然它还没有被分离出来, 但是许多亚砷酸盐已经制得,  $\text{As}_4\text{O}_6$  也能溶于酸和碱生成两类化合物:



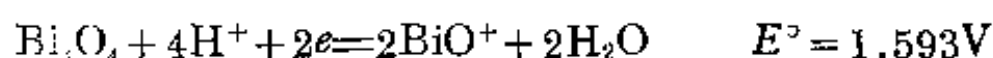
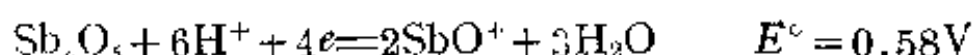
由于它具有较明显的酸性, 所以它在碱中的溶解度比在水中大得多。  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  也是两性氧化物, 难溶于水, 但却易溶于酸和碱,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  是碱性氧化物, 只溶于酸, 所以在溶液中只存在  $\text{Bi}^{3+}$  或水解产物  $\text{BiO}^+$  离子。

砷、锑、铋三氧化物的另一个重要性质是它们的氧化还原性。从热力学上看氧化数为 +3 的砷、锑、铋是比较稳定的, 它不易歧化成单质和 +5 的含氧酸盐或氧化物(图 14-18)。它们在酸、碱溶液中的标准电极电势为:

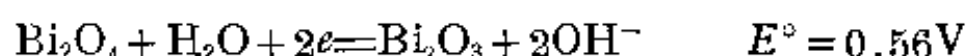
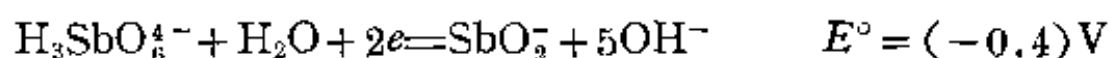
---

\* 过去有些书上把亚砷酸钠写成  $\text{NaAsO}_2$ , 光谱证明溶液中只存在着  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$  而没有  $\text{AsO}_2^-$ 。

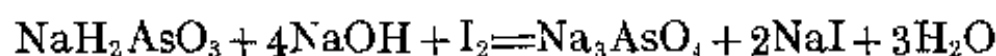
### 酸性溶液



### 碱性溶液



从以上数据可见,三氧化二砷是一个较强的还原剂,特别是在碱性介质中它可以被碘定量地氧化成砷酸:



这是分析化学中的一个重要反应。

和  $\text{As}_4\text{O}_6$  不同,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  却很难被氧化成  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  (或  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ )。三氧化物的还原性是按砷、锑、铋的顺序减小。这是因为砷、锑、铋中“惰性电子对” $ns^2$  的稳定性按同一顺序增加的缘故。

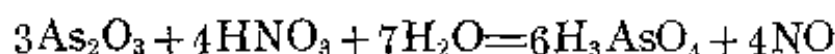
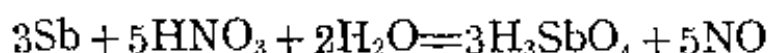
这些氧化物的性质列于表 14-17 中:

表 14-17 三氧化二砷、锑、铋的某些性质

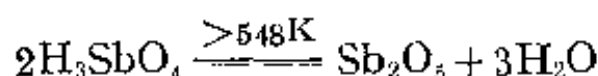
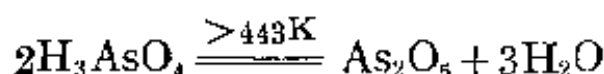
氧化物	酸碱性	溶解度 (g/100g水)	熔点 K	沸点 K	生成热 kJ·mol <sup>-1</sup>	溶液中存在的形式	
						酸 中	碱 中
$\text{As}_4\text{O}_6$	酸性为主 的两性物	2.04 (298K)	588 (单斜) 548 (立方)	738	914.62	浓酸中有 $\text{As}^{3+}$ 离子, 稀酸中极 易水解	亚 砷 酸 盐
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	碱性为主 的两性物	0.002 (288K)	929	1698	696.64	生成碱式盐 如 $(\text{SbO})_2\text{SO}_4$	亚 锑 酸 盐
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	弱碱性	极难溶	1093		576.97	生成碱式盐或 正碱, 如 $(\text{BiO})_2\text{SO}_4$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	氢氧化铋

### (2) 氧化数为+5的氧化物及其水合物

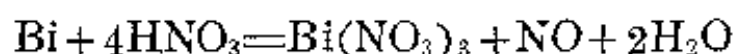
浓硝酸氧化单质砷、锑或它们的三氧化物可以生成氧化数为 +5 的  $\text{H}_3\text{MO}_4$  或  $\text{M}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



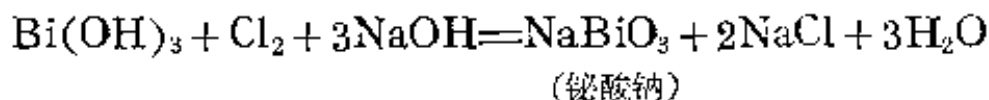
将含氧酸加热脱水可制得相应的氧化物:



$\text{HNO}_3$  只能把 Bi 氧化成  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ :



至今还没有制得纯净的  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ , 但是已经制得许多氧化数为 +5 的含氧酸盐, 如, 在碱性介质中用强氧化剂(如  $\text{Cl}_2$ ) 可将 Bi(III) 化合物氧化成铋酸盐:



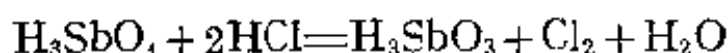
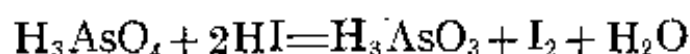
砷、锑、铋的五氧化物和其它高价氧化物一样都是酸性氧化物, 同水反应生成难溶于水的含氧酸或氧化物的水合物 ( $\text{Bi}_2\text{O}_5$  没有自由  $\text{HBiO}_3$ ), 含氧酸的酸性依砷、锑、铋的顺序减弱, 而且都比相应的三氧化物强。

砷(V)、锑(V)、铋(V)含氧酸在组成上有很大的不同, 砷和磷一样, 砷(V)含氧酸的分子式为  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , 它也是一个三元酸 ( $K_1 = 6.3 \times 10^{-3}$ ,  $K_2 = 1.0 \times 10^{-7}$ ,  $K_3 = 3.2 \times 10^{-12}$ )。锑(V)的含氧酸和  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  不同, 实验表明它是一元酸 ( $K = 4 \times 10^{-5}$ ), 其分子式相当于  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ , 相应的盐已经制得如  $\text{KSb}(\text{OH})_6$  等碱金属盐, 和同周期的  $\text{H}_5\text{IO}_6$ 、 $\text{H}_6\text{TeO}_6$  一样,  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  中 Sb 的周围排布着 6 个 OH 基形成八面体结构, 目前还没有分离出铋(V)的含氧酸, 但是它的盐却已制得, 如  $\text{NaBiO}_3$ , 从组成上看, 相应的含

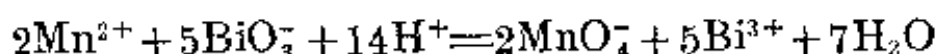


氧酸为  $\text{HBiO}_3$ , 即  $\text{Bi(V)}$  的周围只排布 3 个  $\text{O}^{2-}$  离子。

砷(V)、锑(V)、铋(V)含氧酸及其盐的最突出的性质是它们的氧化性, 从  $E^\circ$  上看它们都是氧化剂。而且由于“惰性电子对”的稳定性按砷、锑、铋的顺序逐渐增加, 所以它们的氧化性也按同一顺序递增。例如: 砷酸和锑酸的氧化性只有在酸性介质中才表现出来, 在这种情况下砷酸可把  $\text{HI}$  氧化成  $\text{I}_2$ , 锑酸甚至可以把  $\text{HCl}$  氧化成  $\text{Cl}_2$ :



而铋(V)的化合物却能把  $\text{Mn}^{2+}$  氧化成  $\text{MnO}_4^-$ :



在分析化学上, 这是一个定性检定溶液中是否有  $\text{Mn}^{2+}$  离子的重要反应, 即在硝酸溶液中加入固体  $\text{NaBiO}_3$ , 加热时如有  $\text{MnO}_4^-$  离子的特有紫色出现则可判定溶液中有  $\text{Mn}^{2+}$  离子存在。

砷酸同  $\text{I}^-$  离子的反应, 不仅在分析化学上具有实际意义, 而且还具有普遍性, 即介质酸碱性的改变, 常引起反应方向的变化, 如在酸性介质中, 砷酸能把  $\text{I}^-$  离子氧化成碘。相反在碱性介质中  $\text{I}_2$  却能把亚砷酸根离子氧化成砷酸。这一现象可以用  $\text{pH}$  对电极电势的影响来解释(参看第十一章 4-3 节)。

#### 4-6 砷、锑、铋的三卤化物

三卤化物的性质对比如下。

$\text{MX}_3$  都能发生水解反应, 但水解产物不同。  $\text{AsCl}_3$  的水解和  $\text{PCl}_3$  [生成  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ] 相似, 不过水解能力稍弱一些, 因此, 在浓  $\text{HCl}$  中有  $\text{As}^{3+}$  离子存在。(但是, 即使是最浓的  $\text{HCl}$  中, 也没有  $\text{P}^{3+}$  离子。)

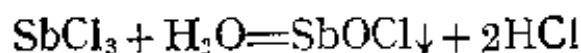
由于  $\text{Sb(III)}$ 、 $\text{Bi(III)}$  碱性较  $\text{As(III)}$  强(即  $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$  水解能力较  $\text{As}^{3+}$  弱)及碱式氯化物  $\text{SbOCl}$ 、 $\text{BiOCl}$  的溶解度很小, 所以

表 14-18  $\text{MX}_3$  的某些性质

		$\text{AsX}_3$	$\text{SbX}_3$	$\text{BiX}_3$
$\text{X}=\text{F}$	颜色、形态*	无色液体	无色固体	灰白色固体
	熔点(K)	267	565	998~1003
$\text{X}=\text{Cl}$	颜色、形态	无色液体	无色固体	白色固体
	熔点(K)	256.8	346	506.5
$\text{X}=\text{Br}$	颜色、形态	无色固体	无色固体	黄色固体
	熔点(K)	304	370	492
$\text{X}=\text{I}$	颜色、形态	红色固体	红色固体	固体
	熔点(K)	413	444	681

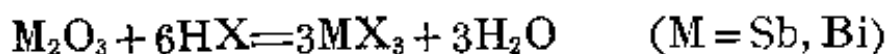
\* 指常温下的形态。

$\text{SbCl}_3$ 、 $\text{BiCl}_3$  水解并不完全:



总之  $\text{MX}_3$  的水解能力依 P、As、Sb、Bi 顺序减弱, 这和  $\text{M(III)}$  的半径依次增大碱性依次增强是一致的。

$\text{MX}_3$  可用卤素直接和 VA 族单质作用制得。对于 Sb、Bi, 主要是用  $\text{M}_2\text{O}_3$  和  $\text{HCl}$  作用制备。



生成  $\text{MX}_3$  的反应都是放热的, 所以一般  $\text{MX}_3$  都比较稳定。

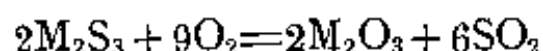
#### 4-7 砷、锑、铋的硫化物

砷、锑、铋都能生成有颜色的难溶硫化物, 它们的性质对比在表 14-19 中。

表 14-19 砷、锑、铋的硫化物某些性质

硫化物类型	As	Sb	Bi
$M_4S_3$	$As_4S_3$	—	—
熔点(K)	—		
沸点(K)	—		
$M_4S_4$	$As_4S_4$ (红色)	—	—
熔点(K)	594		
沸点(K)	888		
$M_2S_3$	$As_2S_3$ (黄色)	$Sb_2S_3$ (黑色)	$Bi_2S_3$ (黑色)
熔点(K)	583	—	
沸点(K)	980	—	
$M_2S_5$	$As_2S_5$ (淡黄)	$Sb_2S_5$ (橙黄)	
熔点(K)	—		
沸点(K)	—		

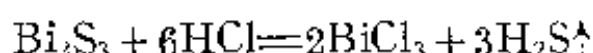
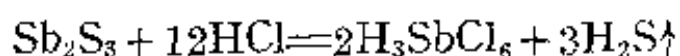
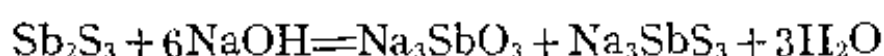
As、Sb、Bi 的硫化物很稳定，在自然界内，这三种元素都能以硫化物的形式存在，如  $As_4S_4$ (雄黄)、 $As_2S_3$ (雌黄)、 $Sb_2S_3$ (辉锑矿)、 $Bi_2S_3$ (辉铋矿)。在加热的条件下，这些硫化物与氧作用生成相应的氧化物和二氧化硫：



As、Sb、Bi 的硫化物在结构上类似于它们的氧化物，但是由于  $S^{2-}$  离子半径较大，而且 As(III)、Sb(III)、Bi(III)，又是 18+2 型的离子，M(III) 与  $S^{2-}$  离子之间有较强的“极化效应”，所以它们的硫化物更接近共价化合物，从而在水中的溶解度很小，如它们的溶度积  $K_{sp}$  分别为： $As_4S_4 = 2.1 \times 10^{-22}$ ， $Sb_3S_2 = 2 \times 10^{-23}$ ， $Bi_3S_2 =$

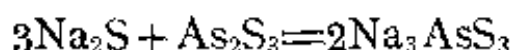
$1 \times 10^{-37}$ 。

As、Sb、Bi 硫化物的酸碱性不同，它们在酸、碱中的溶解情况也有很大差别。和氧化物相似， $\text{As}_2\text{S}_3$  基本上是酸性硫化物。 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  是两性硫化物，而  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  则是碱性硫化物。因此  $\text{As}_2\text{S}_3$  甚至不溶于浓盐酸， $\text{Sb}_2\text{S}_3$  既溶于浓盐酸（约 9 M）又溶于碱， $\text{Bi}_2\text{S}_3$  只能溶于浓盐酸（约 4 M）而不溶于碱。



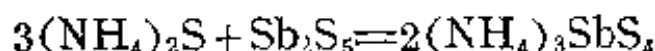
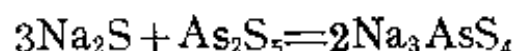
前面两个反应中生成的  $\text{Na}_3\text{AsS}_3$  叫硫代亚砷酸钠， $\text{Na}_3\text{SbS}_3$  叫硫代亚锑酸钠，可看成是亚砷（锑）酸盐中的氧被硫取代的产物。

同酸性氧化物与碱性氧化物互相作用生成含氧酸盐一样，硫代酸盐可以由酸性的金属硫化物与碱性的金属硫化物互相作用而生成：

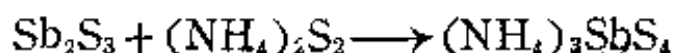
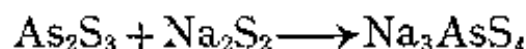


$\text{As}_2\text{S}_3$  的酸性比  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  强，所以  $\text{As}_2\text{S}_3$  较易溶于碱金属硫化物中，而  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  没有酸性，不溶于碱金属硫化物溶液中。

$\text{As}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_5$  的酸性分别比相应的  $\text{M}_2\text{S}_3$  强，因此比  $\text{M}_2\text{S}_3$  更易溶于碱金属硫化物溶液中：



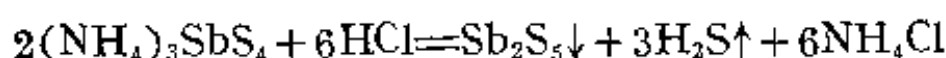
和  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  相似，As、Sb 的三硫化物也具有还原性，它们能和具有氧化性的多硫化物反应生成硫代砷（锑）酸盐：



当然,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  中  $\text{Bi(III)}$  的还原性极弱, 不和多硫化物作用。

总之,  $\text{As}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Bi}$  硫化物的酸碱性, 氧化还原性及其变化规律, 和它们的氧化物相似。

所有的硫代酸盐都只能在中性或碱性介质中存在, 遇酸生成不稳定的硫代酸, 后者分解为相应的硫化物和硫化氢:



应该指出, 用这种方法制得的五硫化物  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  和  $\text{As}_2\text{S}_5$ , 比直接把  $\text{H}_2\text{S}$  通入  $\text{Sb(V)}$ ,  $\text{As(V)}$  盐溶液所得的产品要纯一些。用后一种方法制得的产物中常含有少量低氧化数的硫化物, 这是因为  $\text{As(V)}$ 、 $\text{Sb(V)}$  具有氧化性的缘故。

## § 14-5 盐类的热分解

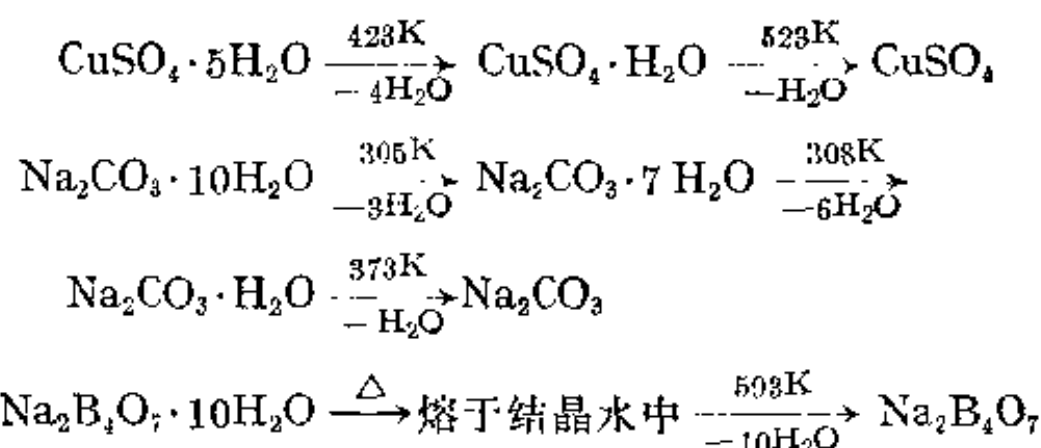
许多盐受热会发生分解反应, 分解产物的类型、分解反应的难易由于盐的种类不同而有很大差别, 为了深入地了解盐类热分解的本质, 掌握热分解的规律并运用这些规律解释反应结果和完成一些无机合成反应, 有必要对热分解的问题作一系统的讨论。

无机盐按组成划分可分为含氧酸盐(如: 硝酸盐、硫酸盐、高锰酸盐等)和非含氧酸盐(如碱金属卤化物、硫化物等)两大类。它们热分解的情况虽有不同, 但本质上是类似的, 因此, 这里只讨论含氧酸盐的热分解问题。

### 5-1 无机含氧酸盐热分解的类型和规律

#### (1) 含水盐的脱水反应

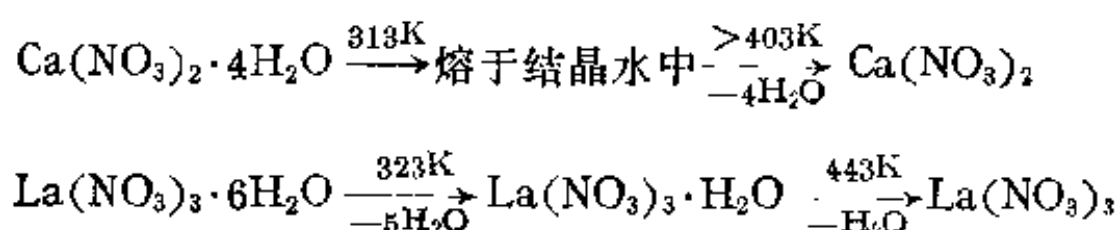
许多含有结晶水的含氧酸盐受热以后比较容易失水或首先熔化在各自的结晶水中, 进一步加热会逐步脱水, 最后变成无水盐, 这是由含水盐制备无水盐的一般通用的方法。例如:



哪些含氧酸盐的结晶水合物受热能发生脱水反应，以及脱水反应进行的难易等问题，根据实验结果可归纳成以下几点经验规律：

(a) 难挥发性含氧酸盐的水合物受热后一般总是脱水成无水盐，或者先熔化在自身的结晶水中随后再变成无水盐，如  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  加热后都可以直接得到相应的无水盐。

(b) 碱金属和其它金属性较强的金属(如 Ca、Sr、Ba、稀土元素等)，它们含氧酸盐的水合物(其中包括易挥发性含氧酸的盐在内)受热后也总是脱水变成无水盐。例如：

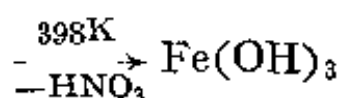
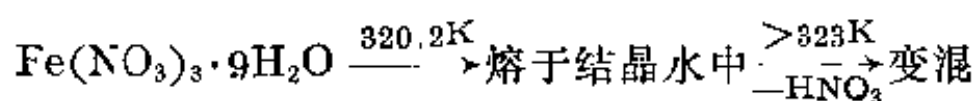
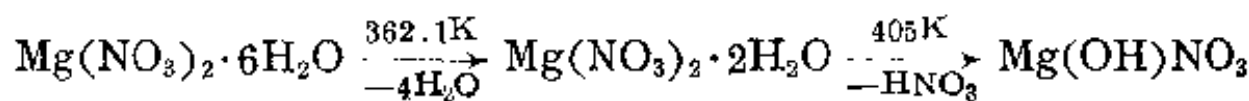


(c) 阴离子相同金属离子不同的碱金属和碱土金属的含氧酸盐，其脱水温度在同族内通常随金属离子半径的增大递减，如： $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  等盐转变为无水盐的温度分别为 405 K、373 K 和室温，再如： $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  等盐转变为无水盐的温度分别为 523 K、511 K 和 436 K。此外，金属离子相同阴离子不同的碱金属和碱土金属的含氧酸盐其脱水温度，通常随阴离子的电荷增高递

增, 如:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  等含水盐转变为无水盐的温度依次为: 373 K、453 K 和大于 473 K。

## (2) 含水盐的水解反应

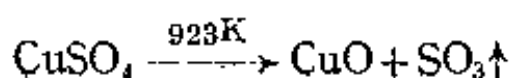
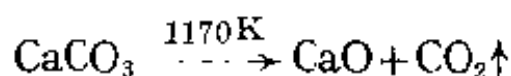
有些含氧酸盐的水合物受热后并不能获得无水盐, 它们常发生水解反应生成碱式盐甚至变成氢氧化物, 如:

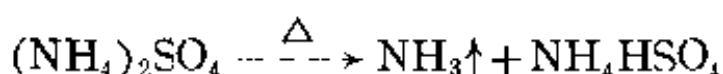


由易挥发性含氧酸组成的含氧酸盐(如: 硝酸盐、碳酸盐等)其水合物受热后, 往往会发生水解反应, 因此得不到相应的无水盐。例如: 将镁和铜的硫酸盐水合物用加热脱水的方法都可以得到无水盐, 但是它们的硝酸盐水合物受热后因失去易挥发的  $\text{HNO}_3$  而发生水解反应, 从而只能得到碱式盐。同样  $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  加热后也发生水解反应生成碱式盐  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ 。但是并不是所有硝酸盐、碳酸盐水合物受热后都发生水解反应。通常只有半径较小, 电荷较高的金属离子(如:  $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等)的硝酸盐、碳酸盐受热时发生水解反应, 而且金属离子的电场越强其水解反应也越容易进行。

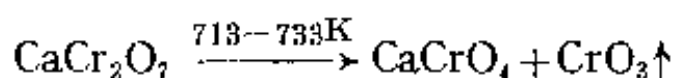
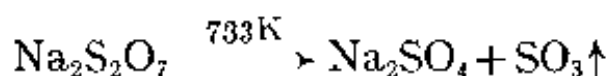
## (3) 分解成碱性氧化物和酸性氧化物或碱和酸的反应

我们知道含氧酸盐可以被看作是碱性氧化物和酸性氧化物或碱和酸相互作用的产物, 这种反应通常都是放热的, 因此, 将无水的含氧酸盐加热可以得到相应的氧化物或碱和酸, 例如:





这种热分解的特点是：反应过程中没有电子的转移，只是分解成原始组成氧化物或酸和碱。在无水含氧酸盐热分解反应中，这是最常见的一种类型，根据这种反应的特点，下边的反应也可属于这一类：



发生这种类型反应的规律是：

(a) 碱金属、碱土金属和具有单一氧化态金属的硫酸盐、碳酸盐和磷酸盐等，通常都是按这种类型发生热分解反应。

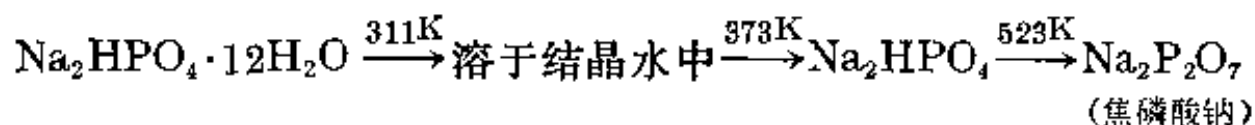
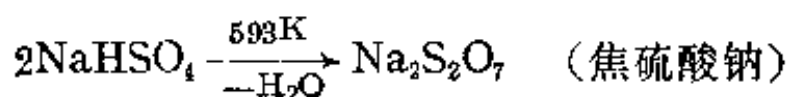
(b) 由于  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的沸点极高，难以气化，所以硼酸盐和硅酸盐受热后几乎都不发生这种类型的热分解反应。

(c) 阴离子相同的含氧酸盐，其分解温度，在同一族由随金属离子半径的增高递增；同时也按着过渡金属 < 碱土金属 < 碱金属的顺序，它们含氧酸盐的分解温度递增(表 14-20)。

阳离子相同的含氧酸盐，其分解温度通常总是硫酸盐高于碳酸盐(表 14-20)。

#### (4) 缩聚反应

许多无水的酸式含氧酸盐受热后，阴离子可能缩合失水进一步又聚合成多酸离子。例如：



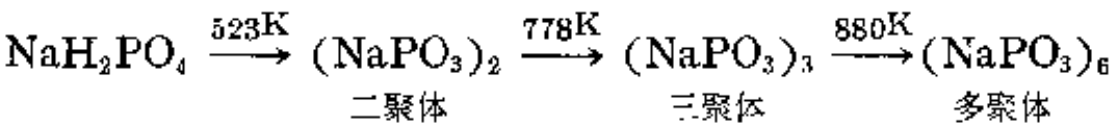
磷酸二氢钠  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  受热失水后虽然不生成焦磷酸钠，但是由于受热条件不同也极易发生聚合作用生成不同的聚合物，如：



表 14-20 若干含氧酸盐的热分解温度和  $\Delta H$

		$M_2CO_3$		$M_2SO_4$	
	M	$-\Delta H^*$ kJ·mol <sup>-1</sup>	分解温度 K	$-\Delta H^*$ kJ·mol <sup>-1</sup>	分解温度 K
碱金属	Li <sup>+</sup>	226.4	1543	442.7	极高
	Na <sup>+</sup>	321.3	极高	572.8	极高
	K <sup>+</sup>	391.2	极高	676.1	极高
	Rb <sup>+</sup>	404.2	极高	698.7	极高
	Cs	407.5	极高	750.2	极高
碱土金属	Be <sup>2+</sup>	—	373	202.1	823
	Mg <sup>2+</sup>	117.6	813	230.7	1397
	Ca <sup>2+</sup>	177.8	1170	401.7	>1723
	Sr <sup>2+</sup>	234.3	1462	458.6	1853
	Ba <sup>2+</sup>	266.9	1633	510.9	>1853
过渡金属	Cu <sup>2+</sup>	46.0	473	218.4	932
	Ag <sup>+</sup>	82.0	491	239.0	934
	Zn <sup>2+</sup>	71.1	569	238.7	1013
	Mn <sup>2+</sup>	116.3	600	234.2	973

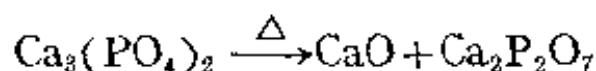
\*  $\Delta H$  为含氧酸盐分解为氧化物时反应的焓变。如  $Li_2CO_3$  分解反应的  $\Delta H = (\Delta H_{Li_2O} + \Delta H_{CO_2}) - (\Delta H_{Li_2CO_3})$ 。



$Mg(NH_4)PO_4$  受热分解成  $Mg_2P_2O_7$  的反应, 也可看成是首先失去易挥发的  $NH_3$  生成  $MgHPO_4$ , 随后  $MgHPO_4$  失水聚合成  $Mg_2P_2O_7$  的过程。

从上面几个例子中我们可以清楚地看到: 多元含氧酸的酸式

盐受热分解时，通常总是生成多酸盐。如果酸式盐中只含有一个OH基，则该酸式盐的热解产物为焦某酸盐。但是有些多元酸（多是弱酸）的正盐受热时也可能发生聚合，如：



应当指出有些含氧酸很不稳定，它们的酸式盐受热时由于分解而不能形成多酸盐，如：



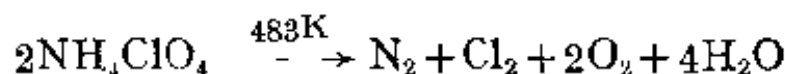
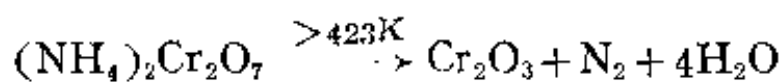
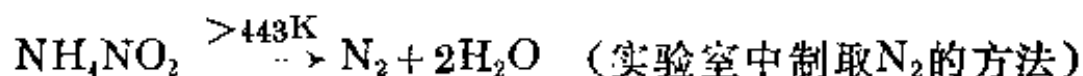
影响缩聚反应的因素主要决定含氧酸中阴离子的种类，许多实验事实表明，缩聚反应的难易按硅酸 > 磷酸 > 硫酸 > 高氯酸的顺序变化，例如，硅酸盐的水溶液在室温条件下，其中就有部分酸根离子发生缩聚生成  $\text{Si}_2\text{O}_6^{2-}$ 、 $[\text{SiO}_3^{2-}]_n$  等离子，而磷酸和硫酸的酸式盐则要在加热其固体的条件下才能形成多酸盐  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{NaPO}_3)_n$  和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 。至于高氯酸盐就根本不能生成多酸盐。

#### (5) 自身氧化还原反应

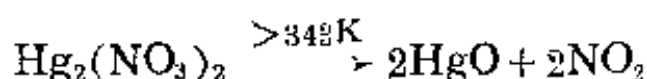
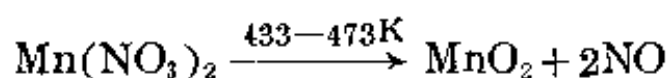
上述四种含氧酸盐热分解的类型，其共同特点是在分解过程中并没有电子的转移，即这些热解反应都不是氧化还原反应。但是有些含氧酸盐，其中的金属离子或含氧酸根离子不稳定，加热时，能够由于电子的转移而引起含氧酸盐的分解。例如：氯酸钾受热分解成高氯酸钾和氯化钾，硝酸铵受热分解为  $\text{N}_2\text{O}$  和水，硝酸银受热分解为银和二氧化氮等，这种类型的热分解反应特点是热分解过程中不仅有电子的转移，而且这种转移都是在含氧酸盐内部进行的，换言之，这类氧化还原反应都是自身氧化还原反应，这种自身氧化还原反应类型在含氧酸盐的热分解反应中是比较普遍的而且也是很复杂的。根据电子转移情况的不同，这类反应又可分为以下几种情况：

(a) 阴离子氧化阳离子的反应 如果含氧酸盐中的阴离子具

有较强的氧化性而阳离子又有较强的还原性，那么受热后可能在阴阳离子之间发生氧化还原反应，如：



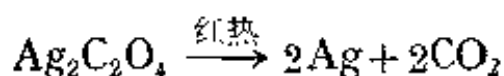
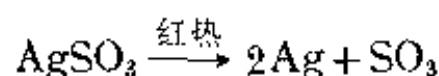
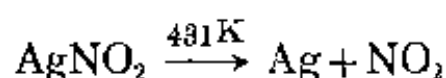
在以上几个反应中，我们可以看到  $\text{NH}_4^+$  离子在加热时被相应的  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{ClO}_4^-$  离子氧化成稳定的氮气。再如：



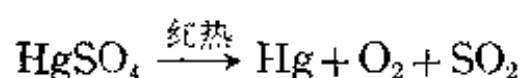
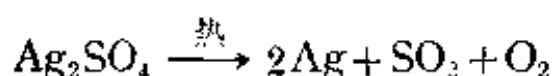
在这里  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Hg}_2^{2+}$  分别被  $\text{NO}_3^-$  氧化成  $\text{Mn(IV)}$  和  $\text{Hg(II)}$ 。

能发生这类热分解反应的含氧酸盐主要是具有氧化性含氧酸的铵盐和低价金属的含氧酸盐。

(b) 阳离子氧化阴离子的反应 如果含氧酸盐中的阳离子具有强氧化性而阴离子又有一定的还原性，则受热后也可能在阴阳离子间发生氧化还原反应，如：



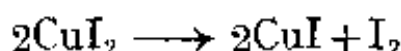
在上面的反应中  $\text{Ag}^+$  离子分别将  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  氧化。此外，在



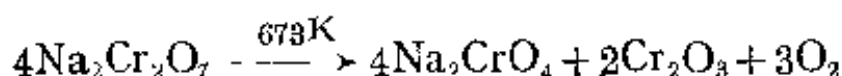
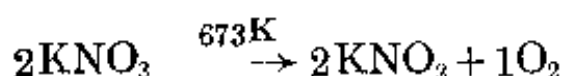
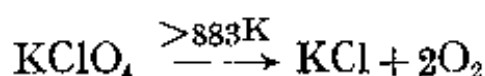
反应中也可看到类似的情况，从结果上看，在加热过程中， $\text{Ag}^+$  和  $\text{Hg}^{2+}$  氧化了  $\text{SO}_4^{2-}$  中的  $\text{O}^{2-}$ ，但也可以看成是  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HgSO}_4$

受热后首先分解成  $\text{AgO}$  和  $\text{SO}_3$ , 随后这些产物在高温又进一步分解成  $\text{Ag}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$ 。

阳离子氧化阴离子的热分解反应, 在含氧酸盐的热分解中, 一般较为少见, 主要是银和汞的含氧酸盐。但是在简单盐的热分解中还是比较普遍的。如:



(c) 阴离子自身的氧化还原反应 某些含氧盐 (如  $\text{KClO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{KMnO}_4$  等) 其中阳离子稳定, 但阴离子 ( $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{MnO}_4^-$ ) 却不稳定, 而且相应的酸性氧化物 ( $\text{Cl}_2\text{O}_7$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) 也不稳定时, 它们受热以后, 只在阴离子内部不同元素之间发生电子的转移而使化合物分解。这种分解方式可称为阴离子的自身氧化还原反应。其特点是分解时, 通常有氧气放出。例如:



碱金属的第六、七族的最高价含氧酸盐特别是多数卤素含氧酸盐, 加热时, 通常是按这种方式分解, 由于  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SO}_3$  等分子比较稳定, 所以碳酸盐、硅酸盐、磷酸盐、硫酸盐等热分解时一般不能放出氧气。

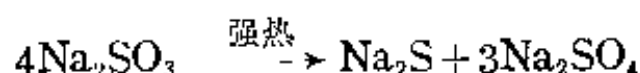
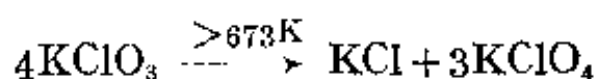
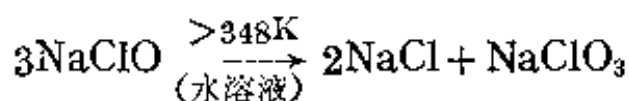
含氧酸盐中的阳离子 (如  $\text{VO}^{2+}$ 、 $\text{VO}_2^+$  等) 内部不同元素之间, 加热时发生还原反应的现象比较少见, 这里不拟详加论述。

### (6) 歧化反应

上述各种自身氧化还原反应其共同特点不仅是含氧酸盐内部有电子的转移, 而且这种电子的转移都是在不同元素之间进行的。

然而也还有些含氧酸盐, 如  $\text{NaClO}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  等, 它们受热分解时, 也能发生自身的氧化还原反应, 不同的是这种氧化还原反应却发生在同一元素之间, 反应的结果是该元素发生歧化, 即该元素的氧化数一部分变高另一部分变低。我们把这种特殊的自身氧化还原反应称为歧化反应, 这种歧化反应又可分为两种: 阴离子的歧化反应和阳离子歧化反应。这类热分解反应类型也是比较常见的。

(a) 阴离子歧化反应 属于这类的反应有



在所列举的反应中, 方程式左边的各种含氧酸盐受热后其中的 Cl、S 等元素的氧化数都发生了歧化。能够发生这类热分解反应的含氧酸盐, 通常要具备以下三个条件: ①成酸元素的氧化态必须是中间氧化态, 如氯的氧化数为 +1 (处于 -1 和 +7 之间) 的  $\text{NaClO}$ , 硫的氧化数为 +4 (处于 -2 和 +6 之间) 的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  等。②这种含氧酸盐中的酸根离子是不稳定的, 如  $\text{ClO}^-$  离子的稳定性小于  $\text{Cl}^-$  和  $\text{ClO}_3^-$  离子,  $\text{SO}_3^{2-}$  离子的稳定性小于  $\text{SO}_4^{2-}$  离子。③含氧酸盐中的阳离子要稳定, 如碱金属离子和少数活泼的碱土金属离子等。

根据上述条件可以判断, 在  $\text{KNO}_2$  和  $\text{AgNO}_2$  中, N 的氧化虽处于中间氧化态, 但是由于  $\text{NO}_3^-$  不如  $\text{NO}_2^-$  稳定, 所以它们受热时都不会发生歧化反应。

(b) 阳离子歧化反应 如果含氧酸中的阳离子不稳定时, 也可能发生歧化反应, 如  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  受热分解为  $\text{HgO}$ 、 $\text{Hg}$  和  $\text{CO}_2$ ;

$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  受热分解为  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MnSO}_4$  和  $\text{O}_2$  等, 阳离子的歧化反应多数情况下是在水溶液中发生, 如  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  溶于水则立即歧化成  $\text{CuSO}_4$  和  $\text{Cu}$ 。而固态含氧酸盐受热歧化的例子不多, 故不再详加论述。

从以上的讨论中我们可以看到含氧酸盐受热分解时可能有多种分解方式, 如含水盐有脱水和水解两种分解方式, 无水盐也有二类, 一类是不发生氧化还原的简单分解反应和缩聚反应, 另一类是发生氧化还原反应的自身氧化反应和歧化反应, 总之共有六种分解方式。非含氧酸盐受热分解也可能有类似的分解方式(没有缩聚反应)。因此, 熟练的掌握含氧酸盐热分解的规律和本质以后, 也有助于解决非含氧酸盐热分解问题。

## 5-2 无机含氧酸盐热分解的本质和对某些规律的解释

首先讨论水合物热分解的问题, 我们知道, 含氧酸盐和非含氧酸盐的晶体都可能含有若干结晶水, 但是这些结晶水在晶体中存在的情况却有很大不同: ①在存在形式上通常可分为配位水、晶格水和不常见的阴离子水。同金属离子紧密结合在一起的水分子称为配位水; 同阴离子结合在一起的水分子称为阴离子水; 既不同金属离子直接相联结也不同阴离子直接相联结的水分子, 它们在晶格中却占有一定的位置, 这样的水分子称为晶格水。例如在铝矾  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  中含有 12 个结晶水, 其中 6 个水分子靠配位键同  $\text{Al}^{3+}$  离子结合(配位水), 其余 6 个结晶水则排列在距  $\text{K}^+$  离子较远的位置上(晶格水)。在  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  晶体中有 4 个水分子直接配位到  $\text{Cu}^{2+}$  离子周围(图 14-21), 第 5 个水分子则与相邻的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子中的氧原子以氢键相结合(阴离子水)(图 14-22)。②晶格水、配位水和阴离子水在晶体中稳定情况不同。

晶格水虽然占有固定的晶格位置, 但是因为它既不和阳离子也不和阴离子直接连接, 所以它同晶体的结合最弱, 受热后这种水

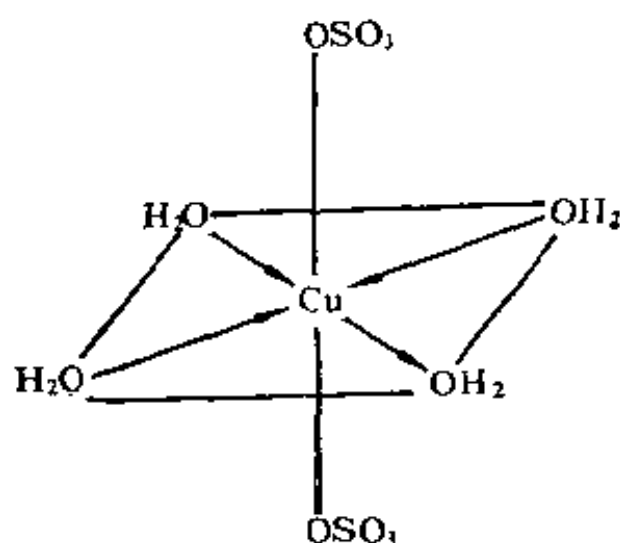


图 14-21  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  晶体中  $\text{Cu}^{2+}$  的四个配位水

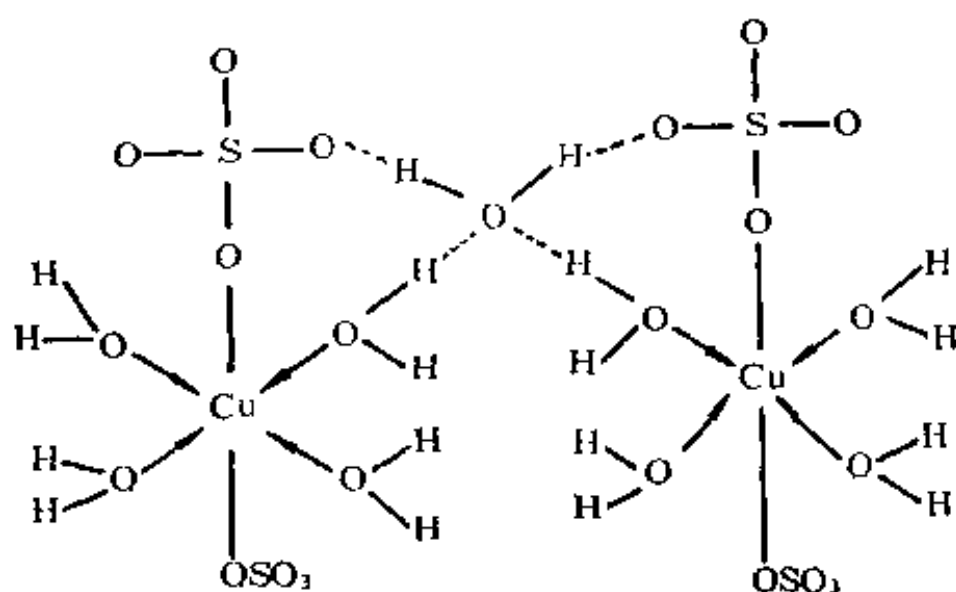


图 14-22  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  晶体中第五个水分子靠氢键(用...表示)同  $\text{SO}_4^{2-}$  结合

也最容易失去。 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  受热后容易失水变为无水盐就是这个道理。应当指出：晶格水也会受到晶体中阳离子、阴离子电场的影响。显然电荷高、半径小的阳离子或阴离子必然增强晶格水同晶体的结合。这就解释了碱金属和 Ca、Sr、Ba 同种含氧酸盐的脱水温度在同一族内随金属离子半径的增加而递减的原因。

配位水通常靠配位键同金属离子结合在一起的，它比晶格水

同晶体的结合力强得多,金属离子的正电场越强,结合力也越强。过渡金属离子以及半径小正电荷为+2、+3的正常金属离子往往具有较强的正电场,因此这些金属离子的含氧酸盐经常含有一定数目的配位水,而且它们的难挥发性含氧酸盐水合物(如硫酸盐和磷酸盐等)的脱水温度也比相应的碱金属盐高得多。配位水同金属离子结合的强弱常常反映到金属离子水合热的大小上,如表14-21所示。由表14-21可见表中各种盐开始失水温度随 $M^{2+}$ 离子水合热增大而增高。

表 14-21 若干硫酸盐失水温度同水合热的关系

硫酸盐	开始失水温度 K	$M^{2+}$ 水合热 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	>282	2736.3
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	>299	2845.1
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	>309	2916.2
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	333—345	2995.7
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	>373	2999.9

阴离子水通常是靠氢键同阴离子结合在一起,所以它难以失去。如许多7水合物和5水合物受热后比较容易变为一水合物,但是失去最后一个水分子一般需要加热到473—573 K左右,可见阴离子水同晶体的结合比较牢固。

③ 在晶体中的水分子不仅其存在形式,同离子结合的强弱等方面有所不同,水分子中的O—H键也会因为氧的配位而减弱,其减弱的程度随金属离子正电场的增强而增强,即水分子同金属离子结合越强,配位水分子中的O—H键就越弱。在这种情况下,如果阴离子是一种易挥发性酸根离子,加热时,水分子中的O—H键可断裂,于是 $\text{H}^+$ 离子同酸根结合成挥发酸逸出反应体系,结果分



解产物不是无水盐而是碱式盐。金属离子的正电场越强，相应含氧酸越容易挥发，其含水盐受热时，也更容易发生水解反应。相反，如果阴离子是一种难挥发性酸根离子时，加热时，因为破坏了水分子同金属离子的配位键使盐脱水而不发生水解。

现在讨论无水含氧酸盐热分解问题。我们知道，所有含氧酸盐基本上都是离子结晶，即占有晶格点的是金属离子  $M^{n+}$  和含氧酸根离子(如  $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$  等)。在通常的条件下，这些离子在晶体中总是以晶格点为中心作振摆运动。如果给含氧酸盐加热，则加剧了这种运动，使正负离子更加靠近，从而加强了正负离子间的相互极化作用。这种相互极化作用继续增强的结果是金属离子  $M^{n+}$  夺取了含氧酸根中的部分  $O^{2-}$  离子，这就引起含氧酸根离子的完全破裂。由此可见，无水含氧

酸盐热分解的本质就是正离子争夺含氧酸根中的  $O^{2-}$  离子。热分解过程中含氧酸根离子的变化情况可由图 14-23 中看出。以  $CO_3^{2-}$  离子为例，当没有外界电场影响时， $CO_3^{2-}$  离子中三个氧原子同样地被  $C^{4+}$  所极化(A)，由于外界正电场的增强，对最近的一个  $O^{2-}$  离子所产生的诱导偶极抵消了原有的偶极(B)，电场进一步的增强，诱导偶极超过原有的偶极(C)，因此， $O^{2-}$  离子同  $C^{4+}$  间的键大大地被削弱。外界电场

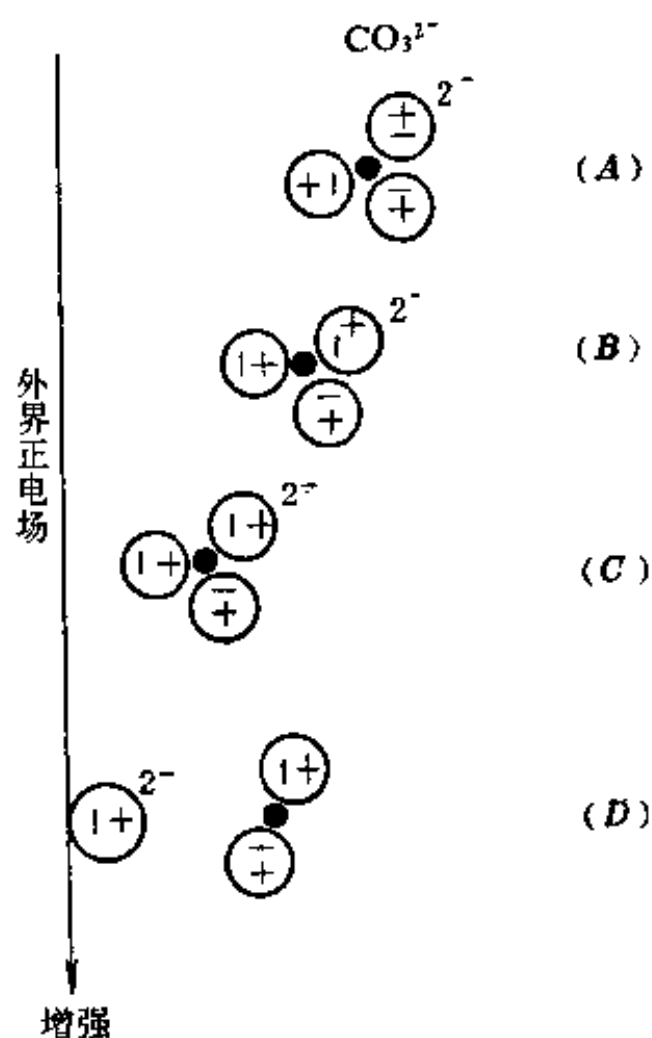
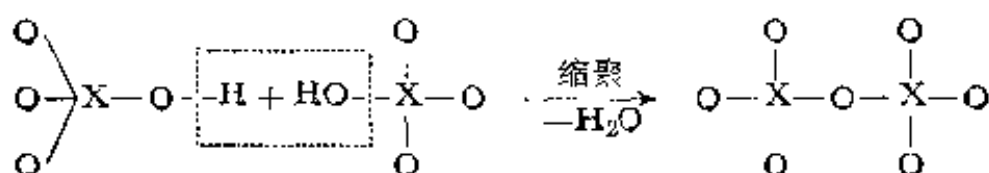


图 14-23  $CO_3^{2-}$  离子在电场中的变化

的继续增强就引起  $\text{CO}_3^{2-}$  离子的完全破裂(D)。

从上面的讨论中可以清楚地看到, 酸根离子相同时, 金属离子的正电场越强, 该含氧酸盐也越容易分解。如: 过渡金属的碳酸盐比相应的碱土金属碳酸盐更容易分解, 就是因为过渡金属是不规则电子层结构, 因而有较强的正电场的缘故。同理, 金属离子相同时, 酸根离子中成酸元素(如碳酸根中的碳、硫酸根中的硫)的电场越强, 该含氧酸盐也越不易分解, 这就解释了为什么硫酸盐往往比相应的碳酸盐更稳定的原因。

有些含氧酸的酸式盐受热后可能发生缩聚反应, 结果形成一种新的多酸盐, 示意过程如下:



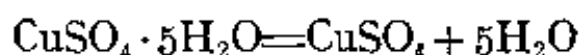
在这类缩聚反应中, 一个酸根离子失去一个  $\text{H}^+$ , 另一个酸根离子失去一个  $\text{OH}^-$ , 两个剩除部分通过氧桥  $\text{X} \text{---} \text{O} \text{---} \text{X}$  连结起来形成一种多酸离子。从这里我们可以看到, 影响缩聚反应的因素有: ①酸根分解产物(如  $\text{SiO}_3^{2-}$  分解为  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  分解为  $\text{CO}_2$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  分解为  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 的挥发性。即易挥发的氧化物不易进一步聚合, 而难挥发的氧化物则容易聚合成多酸。②多酸中氧桥  $\text{X} \text{---} \text{O} \text{---} \text{X}$  的  $\text{X} \text{---} \text{O}$  键的强度。 $\text{X} \text{---} \text{O}$  键的强度越大稳定性越高, 那么形成的多酸就越稳定, 即容易形成多酸。如  $\text{Si}^{4+} \text{---} \text{O} \text{---} \text{Si}^{4+}$  中  $\text{Si} \text{---} \text{O}$  键长为 167 pm, 比  $\text{SiO}_3^{2-}$  中的  $\text{Si} \text{---} \text{O}$  键长 (159 pm) 仅长 8 pm, 而  $\text{Cl}^{7+} \text{---} \text{O} \text{---} \text{Cl}^{7+}$  中的  $\text{Cl}^{7+} \text{---} \text{O}$  键长 (172 pm) 却比  $\text{ClO}_4^-$  中的  $\text{Cl} \text{---} \text{O}$  键长 (142 pm) 长 30 pm。因此  $\text{SiO}_3^{2-}$  易聚合成多酸, 而  $\text{HClO}_4$  就不能形成多酸。这就解释了为什么按硅酸 > 磷酸 > 硫酸 > 高氯酸的顺序不易形成多酸的原因。

含氧酸盐热分解的情况也可以用热力学原理来说明。我们知

道,一个化学反应是否能自发进行以及进行的难易,同反应自由能有密切的关系,根据热力学原理,化学反应自由能  $\Delta G$  和焓变、熵变有如下的关系:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta G$  是化学反应的自由能变化;  $\Delta H$  和  $\Delta S$  是反应前后的焓变和熵变;  $T$  是反应进行的温度。如果反应在温度  $T$  时能自发进行则  $\Delta G < 0$ , 否则  $\Delta G > 0$ 。例如: 要判断  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  在常温下是否能发生如下反应:



我们可根据上式求  $\Delta G$  值。它们的  $\Delta H^\circ$  和  $\Delta S^\circ$  如下:

热力学函数	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$
$\Delta H_f^\circ \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-2278.2	-769.9	-285.8
$\Delta S^\circ \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.305	0.113	0.0711

$$\Delta H^\circ = [-769.9 + 5(-285.8)] - [-2278.1] = 79.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} T\Delta S^\circ &= 298 \times [(0.113 + 5 \times 0.0711) - (0.305)] \\ &= 48.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta G^\circ = 20.6 > 0 \quad \text{即常温下不分解。}$$

如使  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  分解, 即使  $\Delta G^\circ < 0$ , 则必须升高温度, 分解温度可粗略利用

$$T \geq \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

估算出来。将  $\Delta H^\circ$  和  $\Delta S^\circ$  代入后则得

$$T = 485.3\text{K} \quad \text{或} \quad t = 210^\circ\text{C} \quad (\text{实际分解温度为 } 250^\circ\text{C})$$

从以上的讨论中可以看出, 含氧酸盐的稳定性同反应的焓变、熵变有关。焓变( $\Delta H^\circ$ )越大含氧酸盐稳定(表 14-20), 相反, 熵变

越小含氧酸盐越稳定。许多硅酸盐分解的  $\text{SiO}_2$  极难挥发, 熵变很小, 所以它们是很稳定的。熵变的大小虽然也影响盐的热稳定性, 但是同焓变相比较, 起主要作用的还是焓变的大小。

为什么含氧酸盐热分解的焓变  $\Delta H^\circ_{\text{分解}}$  越大, 含氧酸盐越稳定呢? 它同分子结构有何关系?

施特恩(Stern)曾研究过多种含氧酸盐的热稳定性, 他发现碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐及磷酸盐的分解焓与阳离子的  $r^{1/2}/Z^*$  ( $Z^*$  为有效核电荷) 大致成线性关系。如图 14-24。

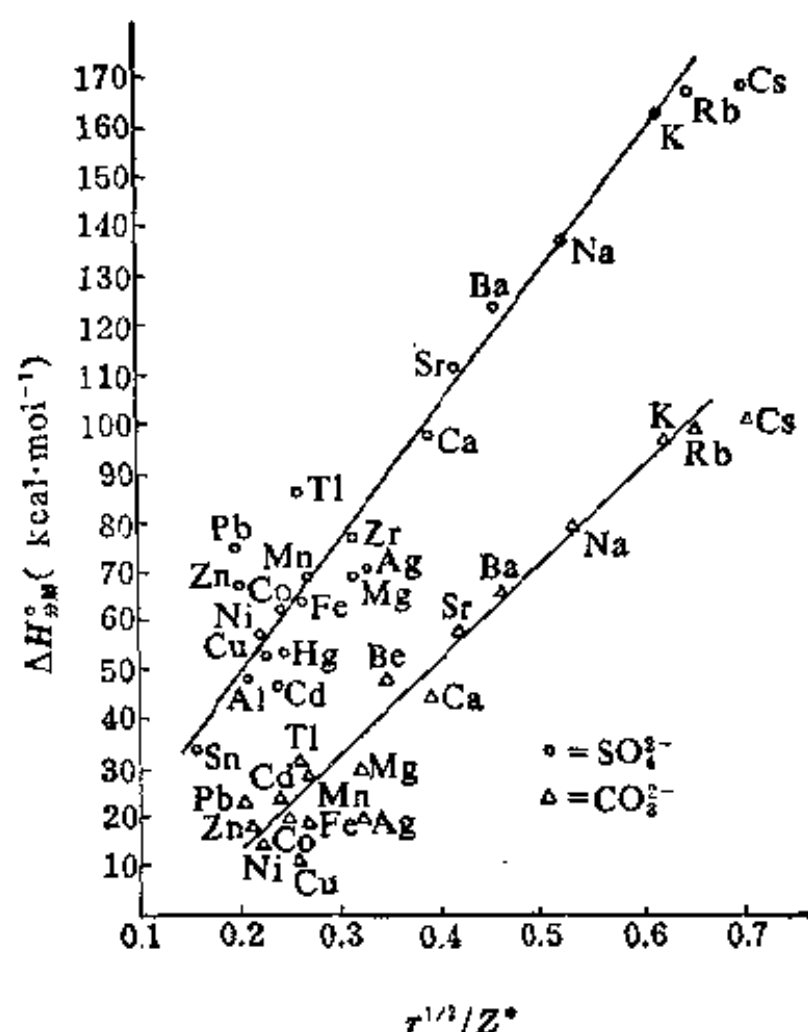


图 14-24 硫酸盐和碳酸盐的  $\Delta H^\circ_{\text{分解}}$  与金属离子的半径和电荷的关系

从图 14-24 中可以清楚地看到, 含氧酸盐热分解焓变越大越稳定的原因, 从结构的观点来看, 是由于金属离子正电场很弱 ( $r$  大,  $Z^*$  小) 的缘故。因为金属离子的正电场越弱它对阴离子的极化

作用越小, 所以盐就越稳定。

有些含氧酸盐受热后会发生自身氧化还原反应或歧化反应。如果是在溶液中反应, 通常可用  $E^\circ$  或自由能-氧化态关系图来说明, 对于固相反应只能从离子的稳定性大小来解释。这一部分内容将在有关章节叙述。不再重复。

应当指出: 由于含氧酸盐的热分解是一个复杂问题, 所以, 我们讨论的情况只是简单概括, 对于分解产物也只能作粗略估计。

## 习 题

1. 用 MO 理论讨论  $N_2$  和 NO 分子中的成键情况, 并指出两者的键级是多少?

2. 解释下列问题:

(1) 虽然氮的电负性比磷高, 但是磷的化学性质却比氮活泼?

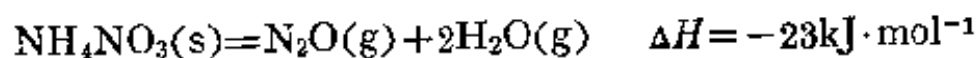
(2) 为什么氮是双原子分子  $N_2$ , 而白磷却是 4 原子分子  $P_4$ ?

(3) 为什么 Bi(V) 的氧化能力比同族其它元素都强?

3. 试从分子结构上比较  $NH_3$ 、 $HN_3$ 、 $N_2H_4$  和  $NH_2OH$  等的酸碱性。

4. 在下列各化合物中氮的氧化数是多少?  $N_2$ 、 $NH_4^+$ 、 $NaNO_2$ 、 $N_2H_4$ 、 $NH_2OH$ 、 $NO_2$ 、 $N_2O_4$ 、 $NH_4NO_2$ 、 $N_2O$ 、 $Li_3N$ 、 $HN_3$ ?

5. 硝酸铵可以有下两种热分解方式:



根据热力学的观点, 硝酸铵固体按哪一种方式热分解的可能性较大。

6. 如何除去:

(1) 氮中所含的微量氧;

(2) 用熔融  $NH_4NO_3$  热分解制得的  $N_2O$  中混有的少量 NO;

(3) NO 中所含的微量  $NO_2$ ;

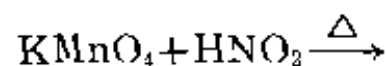
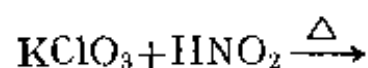
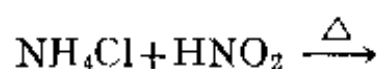
(4) 溶液中微量的  $NH_4^+$  离子。

7. 写出下列物质加热时的反应方程式:

(1)  $\text{NaNO}_3$ ; (2)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; (3)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{NaNO}_2$  的混合物; (4)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; (5)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; (6)  $\text{NaN}_3$ 。

8. 如何根据电子对互斥理论推测  $\text{NO}_2^+$ 、 $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}_2^-$  等离子或分子的空间结构?

9. 完成下列反应:



10. 从硝酸钠出发, 写出制备亚硝酸的反应方程式。

11. 解释下列实验现象:

(1) 为什么  $\text{NaNO}_2$  会加速铜和硝酸的反应速度?

(2) 为什么磷和热  $\text{KOH}$  溶液反应生成的  $\text{PH}_3$  气体遇空气冒白烟?

(3) 向  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  或  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶液中加入  $\text{AgNO}_3$  溶液均析出黄色  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  沉淀?

12. 试计算

(1)  $0.100 \text{ M H}_3\text{PO}_4$  及  $0.100 \text{ M Na}_3\text{PO}_4$  溶液的 pH 值;

(2) 试按 pH 值由小到大的次序排列  $0.1 \text{ M Na}_3\text{PO}_4$ 、 $0.1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ 、 $0.1 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4$  和  $0.1 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4$  溶液, 并说明理由。

13. 如何鉴别各组物质:

(1)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ;

(2)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ;

(3)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ;

(4)  $\text{H}_3\text{PO}_3$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;

(5)  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  和  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ;

(6)  $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$  和  $\text{Bi}^{3+}$ 。

14. 市售浓硝酸比重为 1.4, 百分含量为 68%; 氨水的比重为 0.9, 百分

含量为 28%；磷酸的比重为 1.6，百分含量为 85%。试计算硝酸、氨水、磷酸的摩尔浓度和克当量浓度。

15. 写出下列含氧酸盐的热分解产物：

- (1)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- (2)  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- (3)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- (4)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
- (5)  $\text{NaHSO}_3$
- (6)  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- (7)  $\text{AgNO}_2$
- (8)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$
- (9)  $\text{KClO}_3$

16. 比较 As、Sb、Bi 的硫化物和氧化物的性质。

17. 写出在碱性介质中  $\text{Cl}_2$  氧化  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  的反应方程式，并用  $E^\circ$  解释反应发生的原因。

18. 如何解释  $\text{As}_2\text{O}_3$  在酸中的溶解度随酸的浓度增大而减小后又增大的原因。

19. 化合物 *A* 是白色固体，不溶于水，加热时剧烈分解，产生一固体 *B* 和气体 *C*。固体 *B* 不溶于水或  $\text{HCl}$ ，但溶于热的稀  $\text{HNO}_3$ ，得一溶液 *D* 及气体 *E*。*E* 无色，但在空气中变红。溶液 *D* 以  $\text{HCl}$  处理时，得一白色沉淀 *F*。

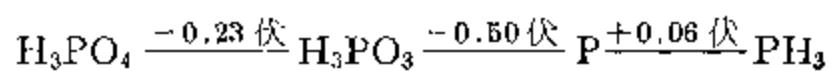
气体 *C* 与普通试剂不起反应，但与热的金属镁作用生成白色固体 *G*。*G* 与水作用得另一种白色固体 *H* 及一气体 *J*。气体 *J* 使湿润的红色石蕊试纸变蓝，固体 *H* 可溶于稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  得溶液 *I*。

化合物 *A* 以  $\text{H}_2\text{S}$  溶液处理时，得黑色沉淀 *K*、无色溶液 *L* 和气体 *C*。过滤后，固体 *K* 溶于浓  $\text{HNO}_3$  得气体 *E*、黄色固体 *N* 和溶液 *M*。*M* 以  $\text{HCl}$  处理得沉淀 *F*。滤液 *L* 以  $\text{NaOH}$  溶液处理又得气体 *J*。

请指出 *A*、*B*、*C*、*D*、*E*、*F*、*G*、*H*、*I*、*J*、*K*、*L*、*M*、*N* 所表示的物质名称。

20. 举例说明什么叫惰性电子对效应？产生这种效应的原因是什么？

21. 已知碱性介质中磷的不同氧化态间的标准电极电势为:



试绘制碱性介质中磷的氧化态-自由能关系图。



## 第十五章 碳族元素

周期系 IVA 族包括碳 C、硅 Si、锗 Ge、锡 Sn 和铅 Pb 五种元素,统称碳族元素,其中碳和硅是非金属元素,其余三种是金属元素。元素碳的化合物比其它任一元素的化合物都多,它构成了一大类有机化合物,其数量已超过百万种,碳又是生命有机体组成物的主要元素之一。但是,在这一章中我们只介绍为数有限的一些碳的无机化合物。在上述五种元素中,硅和锗具有较大的相似性。

### § 15-1 通 性

本族元素基态原子的价电子层结构为  $ns^2np^2$ 。以碳为例,价电子层结构为  $2s^2 2p^2$ , 它的最高共价数显然等于 4, 在化合物中它是按  $sp^3$  杂化轨道互相结合或与它种原子结合,如  $CH_4$ 、 $C_2H_6$  和  $CCl_4$  等。此外,碳原子的成键轨道还可以是  $sp^2$  杂化轨道或  $sp$  杂化轨道,所以碳的共价化合物是多种多样的(见表 15-2)。再加上 C—C 键(键能为  $345.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), C—H 键( $411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )和 C—O 键( $357.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )的很高稳定性,这就奠定了碳的有机化合物数量超过百万种以上的基础。碳的氧化数可以从 +4 变到 -4, 但是原子间的键数在有机化合物中总是 4, 在无机化合物中则多数是 4。

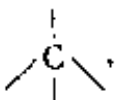
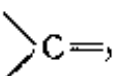
表 15-1 列出碳族元素的基本性质。

Si—Si 单键的键能为  $222 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 较 C—C 单键低得多,这就决定硅链不能太长,因此硅的化合物必然比碳的化合物要少得多。但 Si—O 键( $452 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )却比 C—O 键还强。硅的主要氧

表 15-1 碳族元素的基本性质

性 质 元 素	碳	硅	锗	锡	铅
元素符号	C	Si	Ge	Sn	Pb
原子序数	6	14	32	50	82
原子量	12.01	28.09	72.59	118.7	207.2
价电子层构型	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
主要氧化数	+4(+2)	+4(+2)	+4, +2	+4, +2	(+4)+2
共价半径(pm)	77	118	122	141	154
离子半径( $M^4$ , pm)	16	42	63	71	84
离子半径( $M^{2+}$ , pm)			73	93	120
电离能 $I_1$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	1086	787	762	709	716
电离能 $I_2$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	2353	1577	1537	1412	1450
电离能 $I_3$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	4621	3232	3302	2943	3081
电离能 $I_4$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	6223	4356	4410	3930	4083
电子亲和能 $E_1$ (实验值)	122.5	119.7	115.8	120.6	101.3
电负性(Pauling)	2.25	1.90	2.01(IV)	1.96(IV) 1.80(II)	2.33(IV) 1.87(II)

表 15-2 碳原子在化合物中的成键情况

成 键 形 式	价键结构	化 合 物 举 例
$sp^3$ 杂化, 4 个单键	 , 正四面体	金刚石, $CH_4$ , $CCl_4$ , $C_2H_6$ , $C_4H_{10}$
$sp^2$ 杂化, 2 个单键, 1 个双键	 $C=$ , 平面三角形	石墨, $COCl_2$ , $C_2H_4$ , $C_6H_6$
$sp$ 杂化, 1 个单键, 1 个叁键	$-C\equiv$ , 直线形	$C_2H_2$ , $HCN$
$sp$ 杂化, 1 个叁键, 1 个孤电子对	$:C\equiv$ , 直线形	CO

化态是+4。

在锗、锡、铅中，随着原子序数的增大，稳定氧化态逐渐由+4变为+2。这种递变规律在其它几个主族中也同样存在，这是由于 $ns^2$ 电子对逐渐稳定的结果。从下列电势图中可反映出这个规律。

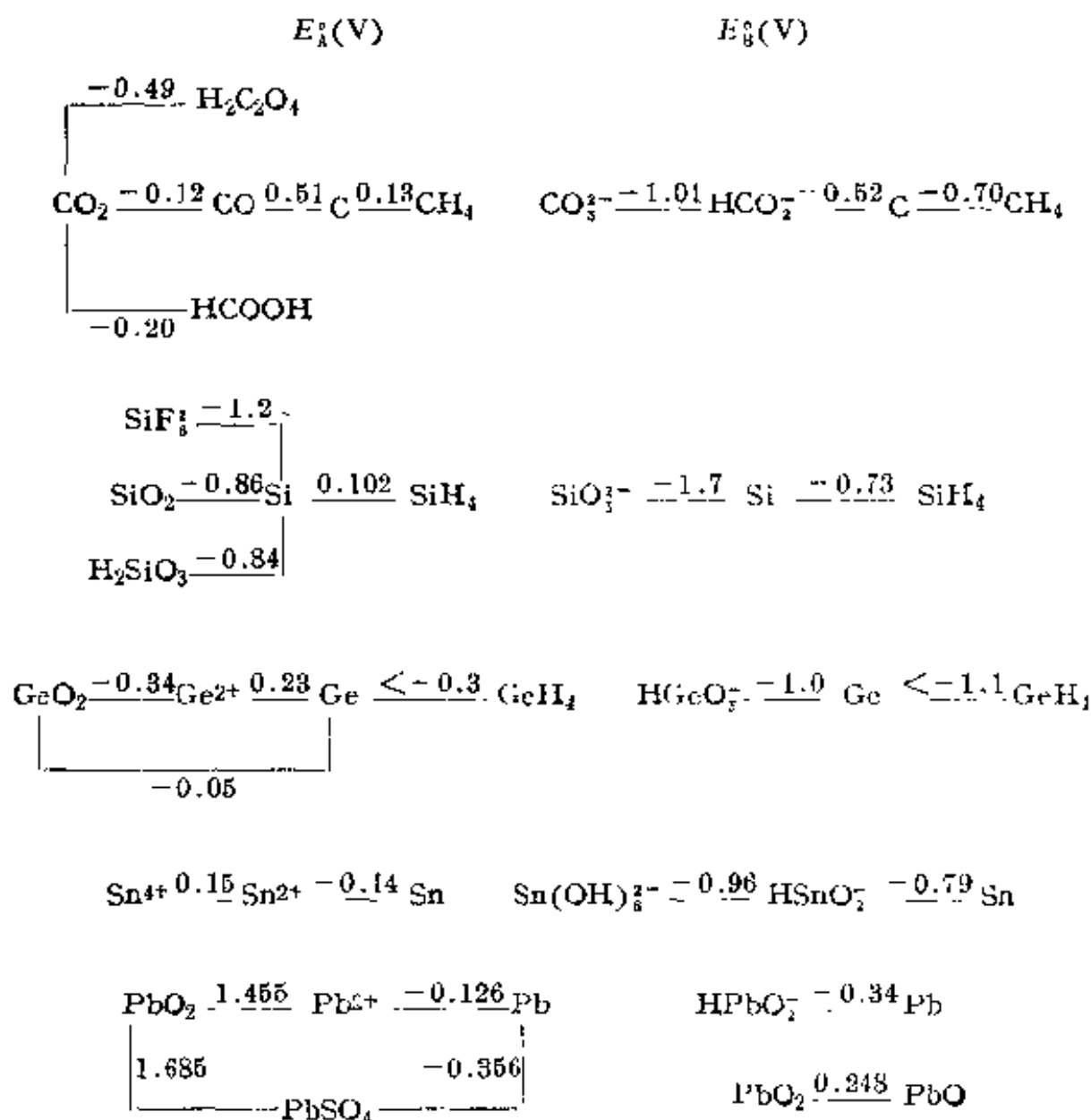


图 15-1 碳族元素电势图

$\text{Ge}^{2+}$  是不稳定的，易歧化：



而  $\text{Sn}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  是稳定的，特别是  $\text{Pb}^{2+}$ 。从氧化态-自由能图 ( $\text{pH}=0$  时) 中可更清晰地看到这一点。

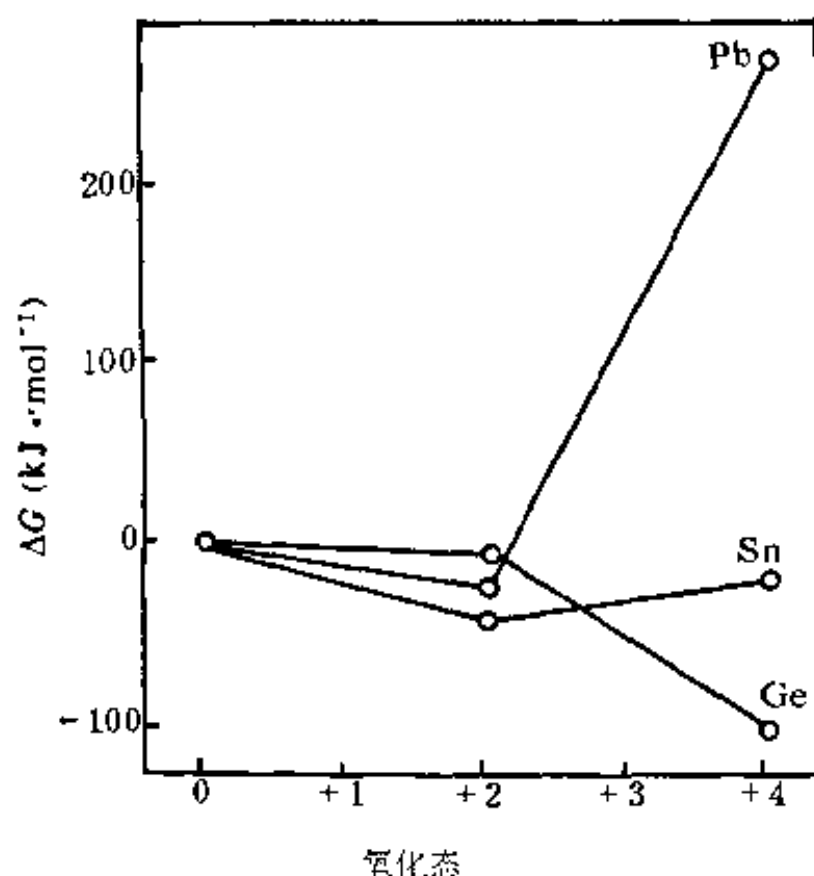


图 15-2 IVA 族金属的氧化态-自由能图

## § 15-2 单 质

碳在地壳中的含量是 0.027%，在自然界中分布很广，单质状态的碳有金刚石和石墨，在南非和扎伊尔有大量的金刚石矿藏，近年来在我国的山东和辽宁也发现其矿藏并进行了开采。以化合物形式存在的碳有煤、石油、天然气、动植物、石灰石、白云石、二氧化碳等。

如果说碳元素靠 C—C 链化合物形成了由动物和植物所构成的有机界，那末硅元素主要靠 Si—O—Si 链化合物以及与其它元素在一起形成整个矿物界。事实上地壳几乎全由矿物构成，其中 Si 原子靠与氧原子的键合而联成各种链状、层状和立体状结构，构成各种岩石和它们的风化产物——土壤和泥砂。硅元素几乎占地壳的 1/4 重，仅次于氧的含量。下表是自然界中常见的某些硅酸

表 15-3 硅的某些重要矿物

矿 物	化 学 式
石 英	$\text{SiO}_2$
石 棉	$\text{CaMg}_3(\text{SiO}_3)_4$
沸 石	$\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
云 母	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
滑 石	$\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
高 岭 土	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
石 榴 石	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
长 石	$\text{KAl}(\text{Si}_3\text{O}_8)$

盐矿物。

锗、锡、铅在自然界中均以化合状态存在。如硫银锗矿( $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ )，锗石矿( $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{GeS}_2$ )，锡石矿( $\text{SnO}_2$ )，方铅矿( $\text{PbS}$ )等。我国是锡石蕴藏量最丰富的国家之一。云南箇旧锡矿举世闻名，我国是世界上最主要的锡出口国。

## 2-1 性质和用途

### (1) 碳的同素异形体

金刚石晶体透明，折光。在所有物质中，它的硬度最大，可达  $10000 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ ，测定物质硬度的刻划法规定以金刚石的硬度为 10 来度量其它物质的硬度。如 Cr 的硬度为 9，Fe 为 4.5，Pb 为 1.5，Na 为 0.4 等。在所有单质中，它的熔点最高(3823 K)。在室温下，它对所有的化学试剂都显惰性，但在空气中加热到 1100 K 左右能燃烧成  $\text{CO}_2$ 。金刚石晶体属立方晶系，是典型的原子晶体，每个碳原子都以  $sp^3$  杂化轨道与另四个碳原子形成共价单键，配布成一个正四面体。由于 C—C 键键能大，所有价电子又都参与了共价键的形成，使晶体中没有自由电子，所以金刚石不仅硬度大、

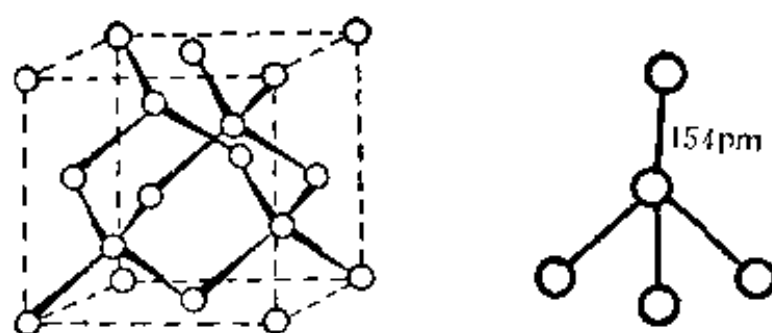


图 15-3 金刚石的晶体结构

熔点高,并且不导电。金刚石俗称钻石,除作装饰品外,主要用于制造钻探用钻头和磨削工具,是重要的现代工业原料。金刚石价格昂贵,以克拉(1 克拉等于 0.2 克)为其计价单位。

石墨是碳的另一种单质,它与金刚石性质大不相同。石墨很软,呈灰黑色,比重较金刚石小,熔点较之只低 50 K 左右,有导电性,在常温下虽对化学试剂也显惰性,但较金刚石略为活泼,如以熔化的金属钾处理石墨时形成  $\text{KC}_8$  (铜色)和  $\text{KC}_{18}$  (钢蓝色)的定组成化合物。又如石墨遇浓硝酸时可被氧化生成石墨酸(绿色)。在催化剂( $\text{PbO}$ , 或  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )的存在下,石墨在 700 K 时就可被空气迅速氧化成  $\text{CO}_2$ ,这可作为人造金刚石中石墨杂质的清除方法;在催化剂( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )的存在下,石墨也可被热浓  $\text{HClO}_4$  氧化掉而使人造金刚石得到提纯。石墨的上述性质决定于石墨的晶体结构。在石墨晶体中,碳原子以  $sp^2$  杂化轨道和邻近的三个碳原子形成共价单键并排列成六角平面的网状结构,这些网状结构又联成互相平行的片层结构。每个碳原子还剩下一个  $p$  电子(或称  $p$  轨道),同平面内的这种碳原子的  $p$  电子形成一个包含  $m$  个碳原子和  $m$  个  $p$  电子的正常大  $\Pi_m^m$  键,这些  $p\pi$  电子可以在整个碳原子平面上活动,所以石墨具有层向的良好导电导热性质。正由于这种自由电子的存在,石墨的化学性质较金刚石稍显活泼。石墨的层与层之间是以分子间力结合起来的,因此它容易沿着与层平行的方向裂

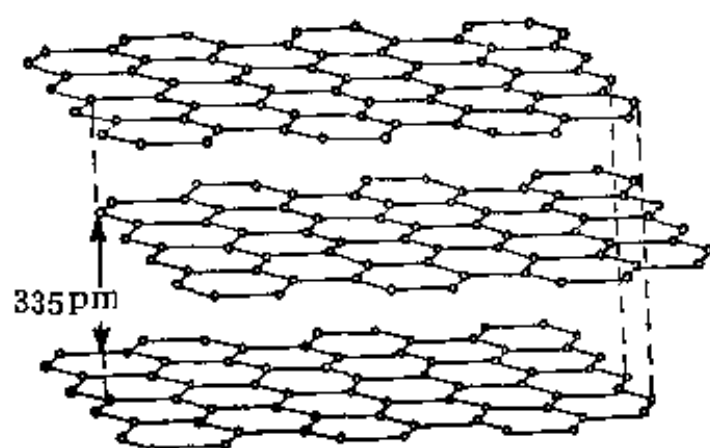
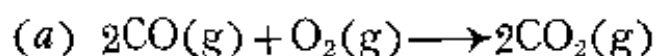


图 15-4 石墨的晶体结构

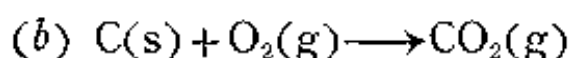
开, 滑动, 所以石墨质软具润滑性。由于石墨具有上述特性, 所以被大量用来制作电极、坩埚、电刷、润滑剂、铅笔等。

金刚石和石墨是碳的两种同素异形体, 平常所说的无定形碳如木炭, 焦炭, 炭黑等实际上都具有石墨结构, 并不是真正的无定形。用特殊方法制备的多孔性炭黑有较大吸附能力, 这种炭通常称之为活性炭, 可用于脱色和选择性分离中, 也可用作催化剂的载体等。焦炭的最重要用途是在冶金工业中用来还原金属氧化物矿物, 但并不是任何金属氧化物均能被炭所还原, 从氧化物的生成自由能-温度关系图中可以得到阐明。已知下列各物质的标准熵值为:

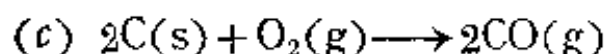
	C	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
$S^{\circ}(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	6	204	197	213



$$\begin{aligned} \Delta S^{\circ} &= (2 \times 213) - (2 \times 197 + 204) \\ &= -172 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



$$\Delta S^{\circ} = 213 - (204 + 6) = 3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\begin{aligned} \Delta S^{\circ} &= (2 \times 197) - (204 + 2 \times 6) \\ &= 178 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由于反应(a)的  $\Delta S$  值(近似等于  $\Delta S^{\circ}$ )是负的, 所以其  $\Delta G$  值必然随温度的升高而增大, 反应(b)的  $\Delta S$  值近乎 0, 因此其  $\Delta G$  值将不随温度而变化, 第三个反应(c)的  $\Delta S$  值是正的, 故其  $\Delta G$  值将随温度的升高而减小, 这就出现了图 15-5 中三根不同斜率的直线, 把这三条直线移入图 15-6 中, 在图 15-6 中, 我们一眼就可以看到有关金属氧化反应的自由能-温度曲线都是直线, 只在相变点(熔化和沸腾)时直线发生转折。还可以看到直线的斜率都是正的, 即其  $\Delta G$  值随温度的升高而增大, 这是因为正常金属氧化物都有着高度有序的晶体结构而具有比氧低得多的熵值, 以致金属氧化反应的  $\Delta S$  值为负值, 高温时一旦金属发生熔化或气化时, 氧化反应的  $\Delta S$  值将更负。在图 15-6 中的 Y 点时, 反应(d)和反应(c)有着相等的  $\Delta G$  值, 即下述反应(e)的  $\Delta G = 0$ :

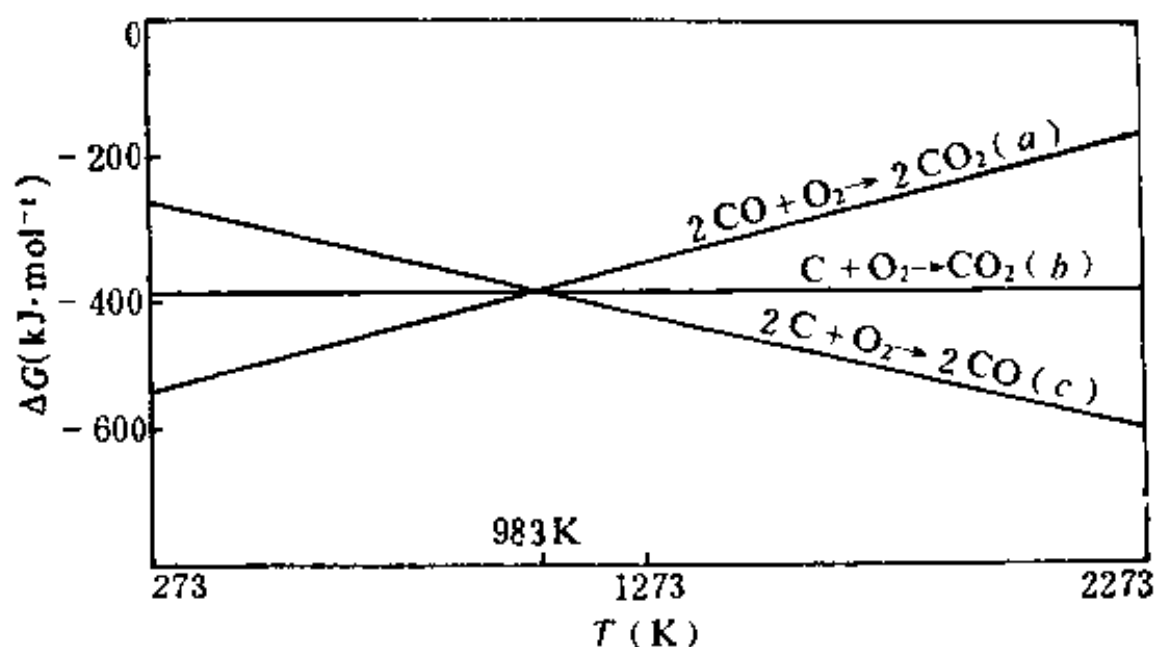


图 15-5 三个反应的自由能-温度图



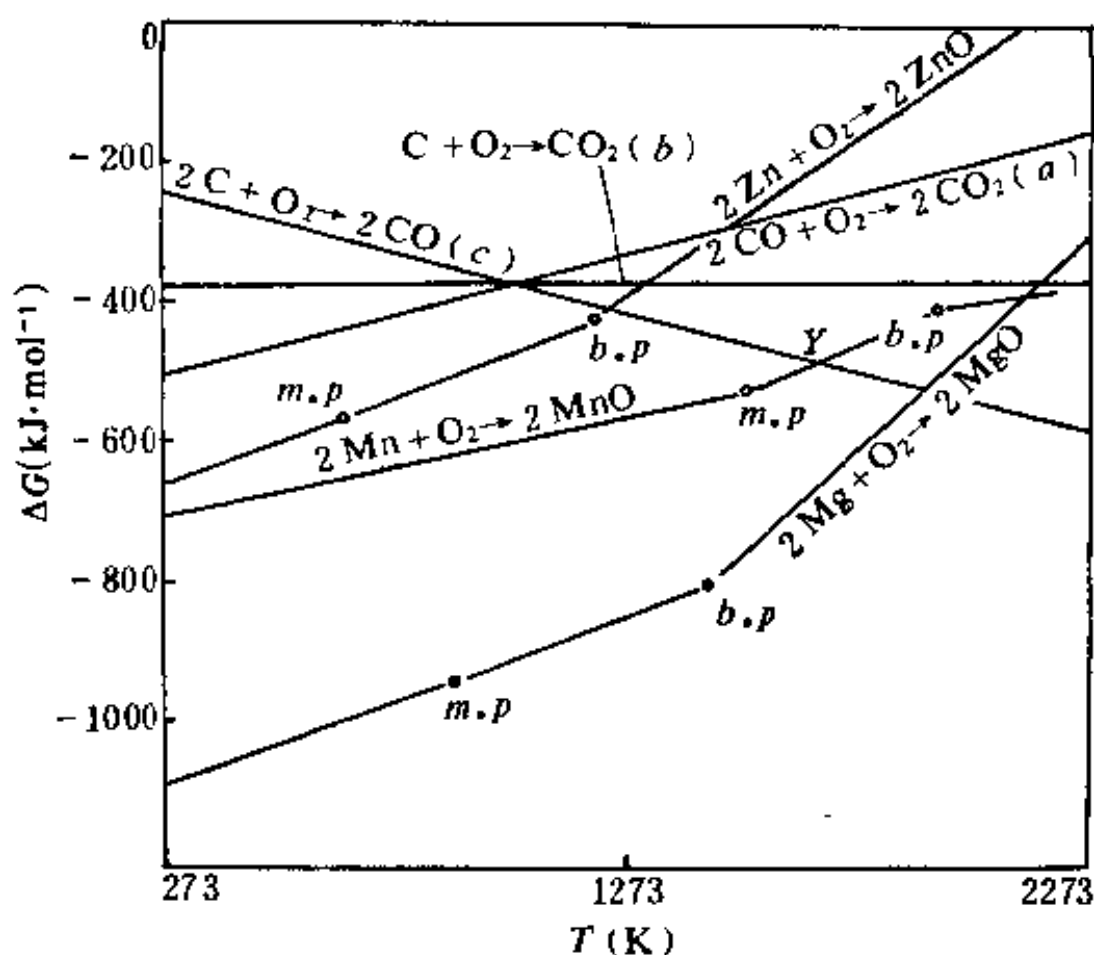
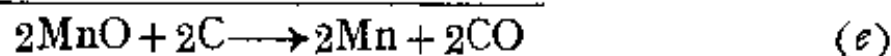
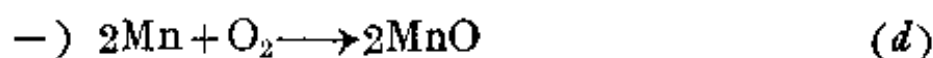
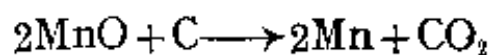


图 15-6 阐明金属氧化物被炭还原的自由能-温度图

因此图 15-5(a)、(b)、(c)三个反应的标准熵变值为:



在Y点温度以上  $\Delta G(d) > \Delta G(c)$ , 即  $\Delta G(e) < 0$ , 反应(e)将自发进行。要使下述反应自发进行, 那将要高得多的温度:

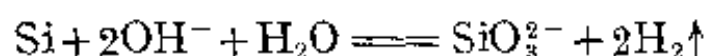
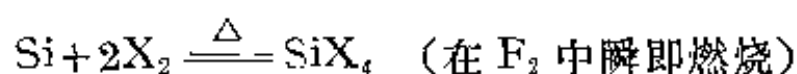
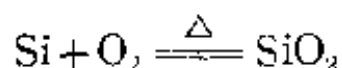


因为线(d)要达到与线(b)交叉需要很高的温度。由于在用碳还原金属氧化物的反应体系中存在 CO, 这就使得许多过渡金属氧化物能在中等温度下被碳所还原。

## (2) 硅、锗、锡、铅

单质硅的晶体结构类似于金刚石, 熔点 1683 K, 呈灰黑色, 有

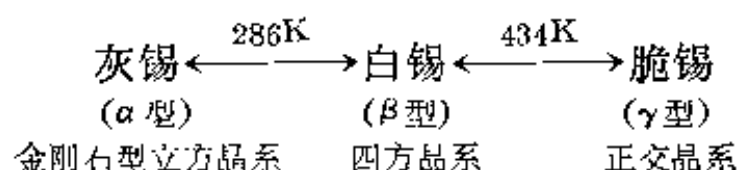
金属外貌,性硬脆,能刻划玻璃。在低温下,单质硅并不活泼,与水、空气和酸均无作用,但与强氧化剂和强碱溶液作用。



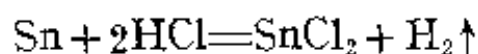
高纯硅(杂质少于百万分之一)具有良好的半导体性能被用作半导体材料。

锗是一种灰白色的脆性金属,它的晶体结构也是金刚石型。熔点为 1210 K。在化学性质上,它略比硅活泼些。在 400 K 左右,就能被氯化成  $\text{GeCl}_4$ ,若锗呈细粉状,则瞬即燃烧。它能溶于浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和浓  $\text{HNO}_3$  中,但不溶于  $\text{NaOH}$  溶液中,除非有  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在时。高纯锗也是一种良好的半导体材料。

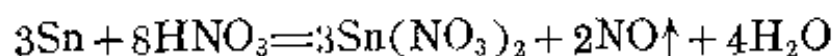
锡有三种同素异形体,即灰锡、白锡和脆锡:



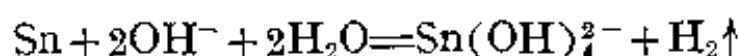
白锡是银白带蓝色的金属,有延展性。升温到 505 K 时,锡开始熔化。低于 286 K 时,白锡非常慢的转变成灰锡。灰锡呈粉末状,因此锡制品若在寒冬中长期处于低温 ( $< 286 \text{ K}$ ) 会自行毁坏。毁坏是先从某一点开始,然后迅速蔓延,称之为锡疫,金属锡在冷的稀盐酸中溶解缓慢,但迅速溶于热浓盐酸中:



冷的极稀硝酸与锡反应生成硝酸亚锡(II),而浓硝酸迅速把锡转变成不溶于水的水合偏锡酸  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ,即为水合二氧化锡。



锡也能与苛性碱溶液作用而放出氢:

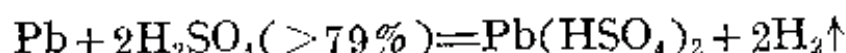


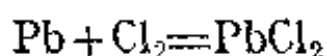
干燥的氯与锡反应生成  $\text{SnCl}_4$ , 氧与锡反应生成  $\text{SnO}_2$ 。由于锡的低熔点和一定的抗腐蚀性, 所以被用来制作各种有特殊用途的合金以及罐头盒的马口铁(镀锡薄铁)。

铅是软的、强度不高的金属, 密度很大( $11.35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), 仅次于汞( $13.546 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )和金( $19.32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )。熔点为  $601 \text{ K}$ 。新切开的铅表面有金属光泽, 但很快变成暗灰色, 这是它受空气中氧、水和二氧化碳的作用, 表面迅速生成一层致密的碱式碳酸盐保护层的缘故。铅缓慢地与盐酸作用, 易溶于硝酸和浓度大于 79% 的硫酸中。在空气存在下, 铅与水反应生成氢氧化铅。铅在加热下能与氯、氧、硫反应生成相应的二元化合物。由于铅的稳定性及质软, 常用它来方便地制作铅皮、铅管以保护电缆线。

表 15-4 具代表性的某些锡合金

合 金	Sn%	Cu%	Pb%	Sb%	Bi%	其 它 %
铜锡合金(莱因合金)	97	4				
铅字合金(武德合金)	12.5		2.5		50	Cd 12.5
易熔合金	15		32		53	
乌金(巴氏合金, 轴承合金)	90	4		6		
青铜(奖章用合金)	8	90				Zn 2
磷青铜	10	79.7		9.5		P 0.8
镜青铜	33	67				



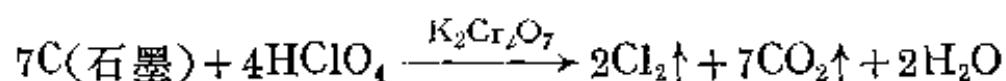


在某些合金中铅是必不可少的组分,如在铅字合金中,铅既起着调节合金硬度的作用而又不影响所需合金的低熔点。铅是铅蓄电池的电极材料。铅板和铅砖用于X-射线和放射性实验中对射线的防护。

## 2-2 制备、冶炼和提纯

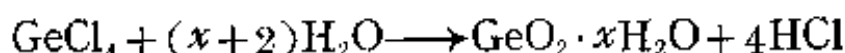
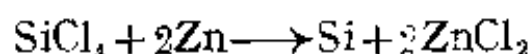
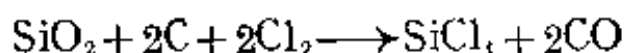
### (1) 人造金刚石的制备和提纯

由于金刚石的特殊性能和用途,人们很早就尝试合成人造金刚石以满足天然金刚石储量和产量的不足,但是直到1954年,霍尔等人才获得成功。他们以熔融的FeS作溶剂,在严格控制的高温、高压条件下使石墨第一次转化成人造金刚石,但所获晶粒很小。从此以后,人造金刚石的研制和生产蓬勃兴起,成为今日的一个新兴工业。我国从1960年前后也开始了这方面的研制工作,但直到七十年代才得到广泛开展,生产人造金刚石的工厂逐渐增多。下面简单介绍一下静压法生产人造金刚石的工艺过程:将石墨片、触媒片等物以间隔的方式填入一中空的叶腊石块中,组装成一合成件,然后把它放在六面顶压机上施加高温高压,一定时间后取出合成件,捣碎并从中取出完整的合成试棒。在合成试棒的石墨片上可以看到浅黄色或浅绿色的人造金刚石晶粒,其颜色随触媒的材料而变,合成时所采用的温度、压力、时间等条件也与触媒种类有关(一般为1600—1800 K, 6万大气压, 1—5分钟)。把合成试棒捣碎后,相继用电解法清除触媒,用高氯酸清除石墨,用熔融的氢氧化钠清除合成件所带来的硅酸盐,最后就得到了纯净的人造金刚石。由于用高氯酸清除石墨的过程中对环境带来严重的污染,人们正着手石墨清除工艺的改革。用高氯酸清除石墨的反应为:



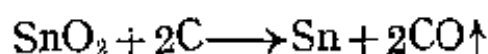
## (2) 高纯硅和高纯锗的制备

不论是硅和锗，首先都是把原料转化成四卤化物  $\text{SiCl}_4$  (b. p. 330 K) 和  $\text{GeCl}_4$  (b. p. 356 K)，然后通过精馏来提纯。用纯锌或镁还原  $\text{SiCl}_4$  得纯度较高的硅。用纯氢还原  $\text{GeCl}_4$  的水解产物  $\text{GeO}_2$  成纯度较高的锗。最后用物理方法——区域熔融法来进一步提纯得到高纯度的硅和锗。原理相当简单，但实际操作却十分严格。



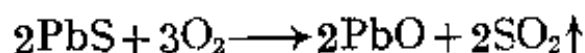
## (3) 锡和铅的冶炼

锡的冶炼是先将粉碎洗净的硫化矿石焙烧。使砷和硫变成氧化物挥发除去，然后加盐酸溶解其它金属氧化物。将净化后的矿石用碳还原：

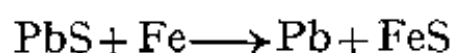
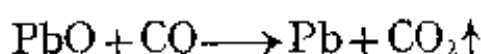
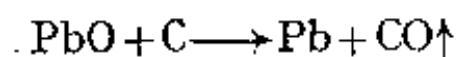


最后以氟硅酸( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ )和硫酸作为电解液，用电解精炼的方法制取纯锡。

铅的冶炼是先将矿石经过浮选富集，然后在空气中焙烧使硫化物变成氧化物：



然后在反射炉中用焦炭和铁屑使焙烧产物还原成铅：



以粗铅为阳极，纯铅为阴极， $\text{PbSiF}_6$  和  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  为电解液进行电解精炼制取纯铅。

### 2-3 金刚石合成的理论分析

我们先回顾一下天然金刚石的成矿原因。它对人们的实践是有启发的。在远古时期,当熔岩冷却固化时所产生的高压和当时的高温,就促使残留在其中的石墨构型的碳转变成了金刚石。

由热力学数据表中可以查得: C(石墨)的  $\Delta G^\circ = 0$ , C(金刚石)的  $\Delta G^\circ = 2.866 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此在 298 K、1 大气压时,一摩尔 C(石墨)转变成一摩尔 C(金刚石)反应的  $\Delta G^\circ = 2.866 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^\circ > 0$ , 故在此条件下不能由石墨转变成金刚石。但我们知道石墨与金刚石的密度分别为  $2.260 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  和  $3.515 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 也就是说由石墨变成金刚石的反应将是一种体积缩小的反应, 那末增加压力将有利于转变反应, 在一定的压力条件下有可能使反应的  $\Delta G < 0$ 。计算一下 298 K 时使石墨转变成金刚石所需的最低压力。设  $p_2$  为所求的压力, 由下述公式进行计算:

$$\Delta G^\circ_{p_2} - \Delta G^\circ_{p_1} = \Delta V^\circ \quad (p_2 - p_1)$$

由石墨转变成金刚石, 至少要求  $\Delta G^\circ_{p_2} = 0$ , 即

$$p_2 = -\frac{\Delta G^\circ_{p_1}}{\Delta V^\circ} + p_1$$

以  $\Delta G^\circ_{p_1} = 2.866 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 28.29 \times 10^3 \text{ 大气压} \cdot \text{毫升/摩尔}$  代入上式得

$$\begin{aligned} p_2 &= -\frac{28.29 \times 10^3}{12 \left( \frac{1}{3.515} - \frac{1}{2.260} \right)} + 1 \\ &= 15000 \text{ 大气压} \end{aligned}$$

因此在 298 K, 15000 大气压条件下, 石墨有可能转变成金刚石, 但温度太低, 反应速度实际上等于零, 所以必须提高温度, 随之也必须提高压力。前文中, 我们已经介绍过转变的条件是 60000 大气压, 1700 K 左右, 在实践中解决这个转变条件和相应的设备, 以及探索有效的催化剂还是经历了一段较长的过程。1954 年霍尔首先

合成金刚石成功时所用的 FeS, 实际上就是一种催化剂, 当时他只把它理解成一种溶剂。而今所使用的催化剂种类就很多了, 但一般离不开 Cr、Ni、Fe、Mn 等金属的各种合金。

现在介绍一下石墨到金刚石的转化机理, 从中可以看到催化剂的作用, 转化方式可能有两种: 一种是“溶剂”说, 认为石墨先溶解在溶剂-金属催化剂中成为单个碳原子, 然后在冷却时直接生成金刚石。另一种是“固相转化”说, 认为石墨碳原子间的链不发生断裂而在催化剂作用下按一定方向位移直接转化成金刚石结构。在高压下, 各石墨层沿 C 轴(垂直于石墨层的方向)方向相互接近, 即层间距离被压缩, 再加上在高温下碳原子振动加剧, 使原来错开半个格子的层间相对应碳原子, 因反向振动而进一步靠近, 相互吸引。原来的平面六边形格子有规律地扭曲起来, 并且  $p\pi$  电子分别向这些原子对的联线上集中, 最后建立起共价键, 这就成了金刚石结构(图 15-7)。但是在没有催化剂存在时, 这种有规律的位移, 应该认为是机率较小, 转化率是不显著的。若有一种合金型催化剂, 其晶体结构与金刚石相同且熔点较低, 那末在高温高压

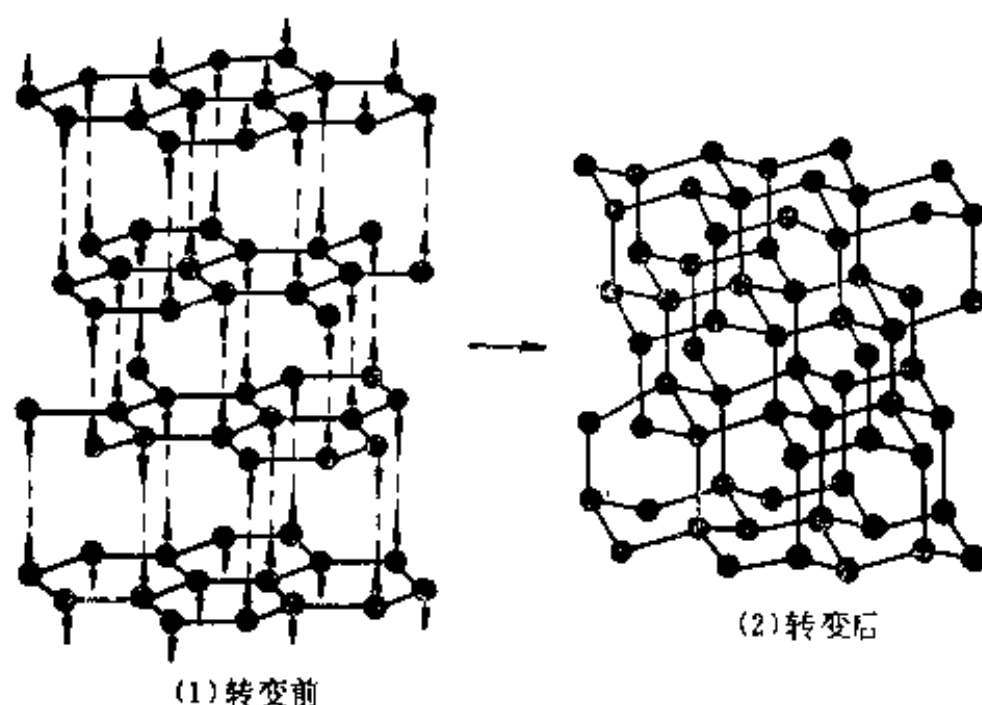


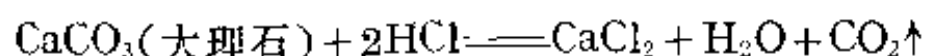
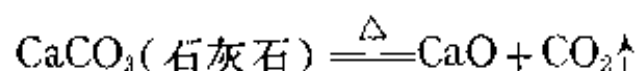
图 15-7 石墨转变成金刚石前后的晶体结构

下,此催化剂熔化而与石墨大面积地接触,一旦冷却,此催化剂在冷凝结晶时就带动石墨构型快速地定向转变成金刚石结构。

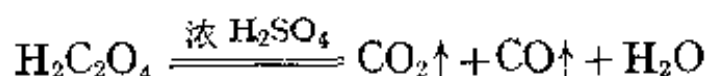
## § 15-3 氧 化 物

### 3-1 二氧化碳和一氧化碳

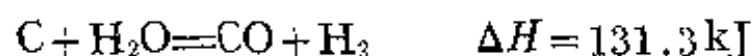
任何形态的单质碳或含碳的可燃物质在空气中燃烧都可以生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$ , 条件是空气是否充足。在工业上可利用煅烧石灰石产生石灰以及通过酿造工业而得到大量的  $\text{CO}_2$  副产物。在实验室中则常用碳酸盐和盐酸的作用来制备  $\text{CO}_2$ :



在实验室中制备  $\text{CO}$  气体可采用甲酸滴加到热浓硫酸中或将草酸晶体与浓硫酸共热的方法:



使后一反应中所产生的混合气体通过固体  $\text{NaOH}$  吸收掉  $\text{CO}_2$  而得纯  $\text{CO}$ 。发生炉煤气和水煤气是含大量  $\text{CO}$  的两种工业性价廉的气体燃料,前者中主要含有  $\text{CO}$  和  $\text{N}_2$  ( $\text{CO}$  占  $1/2$  体积),后者中主要含有  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  ( $\text{CO}$  体积占  $40\%$ ),前者是由有限量的空气通过赤热的碳层时反应所得,后者是由空气和水蒸气交替地通入赤热的碳层时反应所得,它们的反应式如下:



从反应热可以阐明生产水煤气时必须使水蒸气与空气交替地通入



赤热碳层, 否则反应就会停止。

现将  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  的某些重要物性和结构参数列于下表中。

表 15-5  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  的物性和结构参数

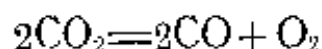
物性、结构参数	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$
熔点(K)	329.6 (5 atm)	68(1 atm)
沸点(K)	194.5	81.6
临界温度(K)	304	132.8
临界压力(atm)	75.3	34.5
水中溶解度(273 K)	0.885 g/100 cm <sup>3</sup>	3.5 cm <sup>3</sup> /100 cm <sup>3</sup>
气体密度(273 K)g·l <sup>-1</sup>	1.977	1.2500
生成自由能 $\Delta G_f^\circ(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-394.6	-137.2
键长(pm)	116	113
键能(kJ·mol <sup>-1</sup> )	531.4	1070.3
电离能(kJ·mol <sup>-1</sup> )	1330.5	1351.7
偶极矩(D)	0	0.12

$\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  均是无色、无嗅气体, 前者比空气重 1.5 倍。 $\text{CO}_2$  在空气中的平均含量(体积百分)为 0.03%, 近年来大气中  $\text{CO}_2$  含量有所增加, 被认为这是对世界气温普遍升高有影响的一个因素。从表中所列性质看来,  $\text{CO}$  近似于一般永久性气体而  $\text{CO}_2$  比较特殊。 $\text{CO}_2$  临界温度高, 加压时易液化, 液态  $\text{CO}_2$  自由蒸发时一部分冷凝成雪花状固体叫做干冰。干冰不经熔化而直接升华气化, 它在 194.5 K 时的蒸气压为 1 atm, 因此常用来作致冷剂。干冰同乙醚、氯仿或丙酮等有机溶剂所组成的冻膏冷浴可保持最低温度到 196 K。

二氧化碳分子是直线型的, 它的结构曾被认为是:



虽然这种结构能解释  $\text{CO}_2$  分子不显极性, 因此分子间作用力小熔沸点低以及键能大, 原子间作用力强分子具有很高的热稳定性。如 2273 K 时  $\text{CO}_2$  也只有 1.8% 分解:



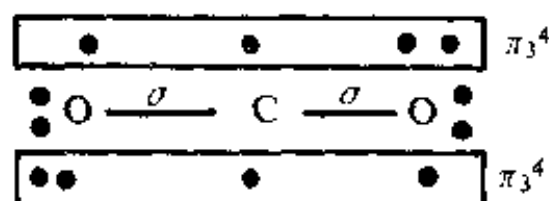
但是按键长比较,  $\text{CO}_2$  中碳氧键应有一定程度的叁键特征, 因为已知:

$\text{C}-\text{O}$  单键键长(在  $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{OH}$  中)为 148 pm

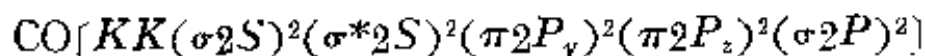
$\text{C}=\text{O}$  双键键长(在  $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$  中)为 124 pm

$\text{C}\equiv\text{O}$  叁键键长(在  $\text{CO}$  中)为 112.8 pm

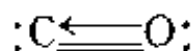
而  $\text{CO}_2$  中碳氧键键长为 116 pm, 介于  $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{C}\equiv\text{O}$  键长之间, 所以可能在直线形的  $\text{CO}_2$  分子中存在着离域的  $\pi$  键体系:



$\text{CO}$  和  $\text{N}_2$  是等电子体, 根据分子轨道理论,  $\text{CO}$  分子中电子配置结构可标记为:

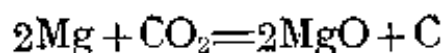


不过氧比碳对分子轨道所贡献的电子多两个, 因此可记作:



这种结构式与  $\text{CO}$  键能大、键长短、偶极矩小的情况相一致, 因为碳氧间保持叁键形式, 并且电子自氧向碳有所回授。

一般讲,  $\text{CO}_2$  并不助燃, 是目前大量使用的灭火剂。空气中含有  $\text{CO}_2$  量达到 2.5%, 火焰就会熄灭。 $\text{CO}_2$  虽然无毒, 但空气中含量过高会刺激呼吸中心引起呼吸加快产生窒息的危险(即缺氧)。已着火的镁条在  $\text{CO}_2$  气中能继续燃烧说明助燃之相对性:

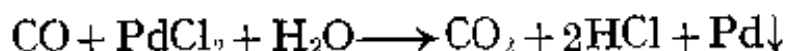


工业上，如纯碱  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、小苏打  $\text{NaHCO}_3$ 、碳酸氢铵  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 、铅白颜料  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ 、啤酒、饮料、干冰等生产中都要使用大量的  $\text{CO}_2$ 。

一氧化碳的特征化学性质是还原性和加合性。 $\text{CO}$  是金属冶炼的重要还原剂：



在常温下  $\text{CO}$  可使氯化钯溶液变黑，这反应十分灵敏，可作为检验  $\text{CO}$  之用：



$\text{CO}$  能与许多过渡金属加合生成金属羰基化合物，例如  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ， $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ， $\text{Ni}(\text{CO})_4$  等，羰基化合物一般是剧毒的。 $\text{Ni}(\text{CO})_4$  的生成、分离、继而分解，成为提纯镍的一个有效方法。一氧化碳对动物和人类的高度毒性亦产生于它的加合作用，它能与血液中的血红蛋白（一种  $\text{Fe}$  配合物）结合生成羰基化合物。使血液失去输送氧的作用，尤其因  $\text{CO}$  无色、无嗅，使人们在不知不觉中中毒死亡。空气中只要有  $1/800$  体积的  $\text{CO}$  就能使人在半小时内死亡。汽车发动机排出的废气（含有较大量的  $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$  等）造成城市空气污染是应值得重视的。

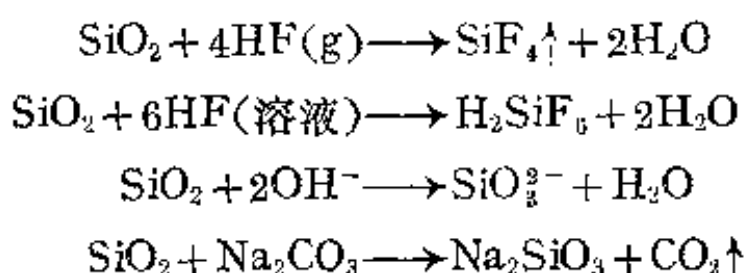
### 3 2 二氧化硅

在自然界中常见的石英就是二氧化硅晶体，它是一种坚硬，脆性，难熔的无色固体。它有多种变体，天然石英名为  $\beta$ -石英，随温度的升高而逐渐转变成  $\alpha$ -石英等变体。二氧化硅晶体是原子结晶，所以它具有与  $\text{CO}_2$  大为不同的物理性质。

石英在  $1900\text{ K}$  左右熔化成粘稠液体，内部结构变成无规则状态，冷却时因为粘度大不易再结晶，变成过冷液体，称为石英玻璃，其中  $\text{SiO}_4$  四面体是杂乱排列的，故其结构呈无定形。石英玻璃具

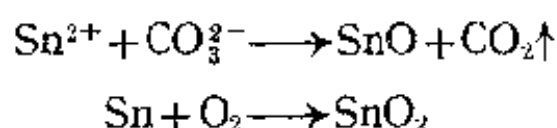
有许多特殊性质,如能允许可见光和紫外线通过,可用它来制造紫外灯、汞灯和光学仪器;又因它的膨胀系数很小,能经受温度的剧变,再加上不溶于水、抗酸(HF 除外),所以常可用于制造高级化学器皿。

$\text{SiO}_2$  遇 HF 溶液或气体、热的强碱溶液和熔融的碳酸钠时,将溶解而转变成可溶性硅酸盐或  $\text{SiF}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ :

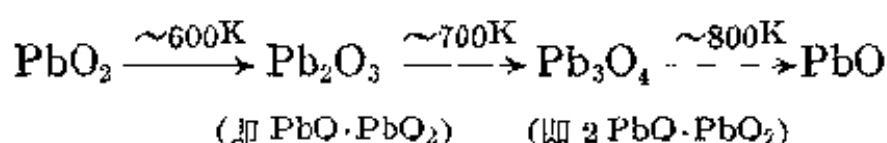


### 3-3 锡和铅的氧化物

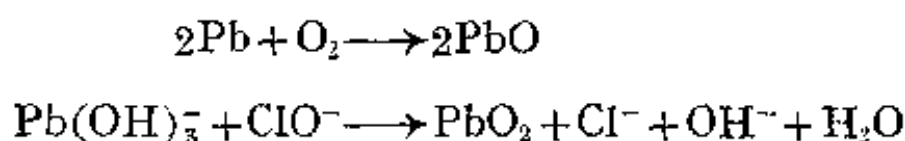
锡的氧化物有  $\text{SnO}$ (随制备方法不同而呈黑色和绿色)和  $\text{SnO}_2$ (冷时白色,加热变黄色)。用二价锡盐的热溶液与碳酸钠作用可得  $\text{SnO}$ ,锡在空气中燃烧可得  $\text{SnO}_2$ :



铅的氧化物有  $\text{PbO}$ (黄色,亦名密陀僧), $\text{Pb}_3\text{O}_4$ (红色,亦称红铅,铅丹), $\text{Pb}_2\text{O}_3$ (橙色)和  $\text{PbO}_2$ (棕色)。它们的转变温度如下:

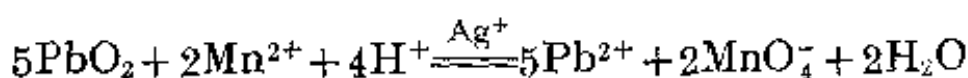
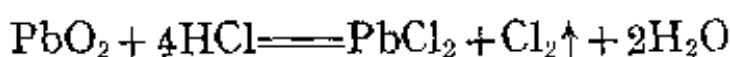


铅在空气中加热即得  $\text{PbO}$ ,在碱性溶液中用强氧化剂(如  $\text{NaClO}$ )氧化  $\text{Pb}(\text{II})$  的化合物则得  $\text{PbO}_2$ :



锡、铅的这些氧化物都不溶于水,也不与水作用。 $\text{PbO}$  易溶于硝酸,但难溶于碱,而  $\text{PbO}_2$  则稍溶于碱而难溶于硝酸,这说明

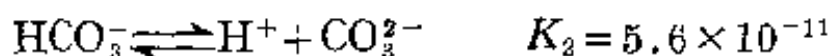
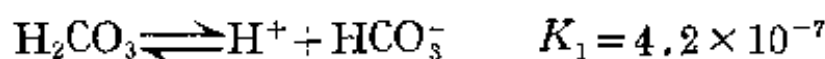
PbO 偏碱性，而 PbO<sub>2</sub> 偏酸性。SnO<sub>2</sub> 与 NaOH 共熔生成锡酸钠 Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>，可见 SnO<sub>2</sub> 之酸性较为显著。在氧化还原性方面，SnO 的还原性强于 PbO，而 PbO<sub>2</sub> 的氧化性强于 SnO<sub>2</sub>，PbO<sub>2</sub> 是一种常用的氧化剂，如：



## § 15-4 含氧酸及其盐

### 4-1 碳酸和碳酸盐

二氧化碳能溶于水，常况下它的饱和水溶液中所溶的 CO<sub>2</sub> 体积与水的体积比近乎 1，CO<sub>2</sub> 浓度约为 0.4 M，此溶液显弱酸性，pH 约等于 4，所以认为 CO<sub>2</sub> 溶于水所生成的碳酸 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 是一种弱酸。已知其电离常数为：

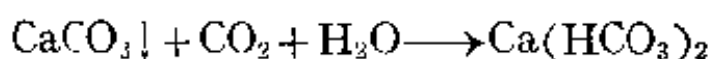
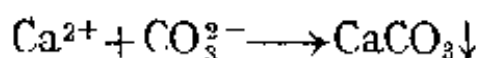


上述电离常数是假定溶于水中的 CO<sub>2</sub> 全部转化成 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 而计算出来的，实际上在 CO<sub>2</sub> 溶液中，大部分 CO<sub>2</sub> 是以结合较弱的水合分子形式存在的，只有一小部分生成 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。测知

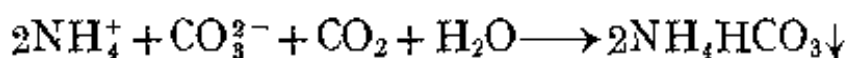
$$\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 600$$

根据 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 实际浓度来计算  $K$  时，得  $K_1 = 2 \times 10^{-4}$ 。

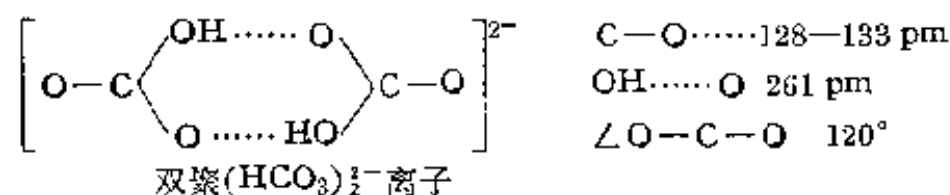
碳酸既是一种二元弱酸，必能生成两类盐——碳酸盐和碳酸氢盐。铵和碱金属(Li 除外)的碳酸盐易溶于水，其它金属的碳酸盐难溶于水。对于难溶的碳酸盐来说，相应的碳酸氢盐有较大的溶解度。这是合乎离子间引力大小和溶解度大小相互关系的常规，例如：



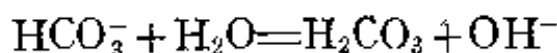
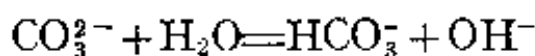
但易溶的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  的相应碳酸氢盐却有相对较低的溶解度。例如向浓碳酸铵溶液中通入  $\text{CO}_2$  至饱和，可沉淀出  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ，这是工业上生产碳铵肥料的基础。



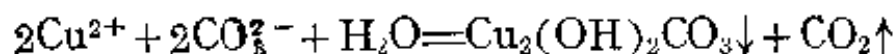
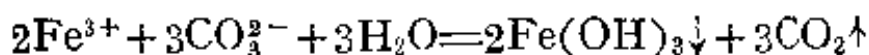
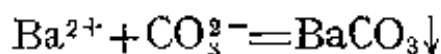
溶解度的反常是由于  $\text{HCO}_3^-$  离子通过氢键形成双聚或多聚链状离子的结果。



碱金属的碳酸盐和碳酸氢盐在水溶液中均因水解而分别显强碱性和弱碱性：



当其它金属离子遇到碱金属的碳酸盐溶液时便会产生不同的沉淀：碳酸盐、碱式碳酸盐或氢氧化物：

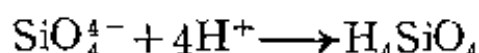


究竟以何种形式沉淀，一般说来，其氢氧化物碱性较强的金属离子可沉淀为碳酸盐；氢氧化物碱性较弱的金属离子可沉淀为碱式碳酸盐；而强水解性的金属离子（特别是两性者）可沉淀为氢氧化物。据此，碳酸钠或碳酸铵常用作金属离子的沉淀剂。

碳酸盐的另一个重要性质是热不稳定性，一般说来，碳酸盐的热稳定性高于碳酸氢盐。

## 4-2 硅酸和硅酸盐

因  $\text{SiO}_2$  不溶于水, 硅酸不能用  $\text{SiO}_2$  与水直接作用制得, 而只能用可溶性硅酸盐与酸作用生成, 如



其电离常数为  $K_1 = 3.0 \times 10^{-10}$ ,  $K_2 = 2 \times 10^{-12}$ 。硅酸是多种多样的, 其组成随形成的条件而变, 常以通式  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  表示。现已确证, 具有一定稳定性并能独立存在的有偏硅酸  $\text{H}_2\text{SiO}_3 (x=1, y=1)$ 、二偏硅酸  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (x=2, y=1)$ 、正硅酸  $\text{H}_4\text{SiO}_4 (x=1, y=2)$  和焦硅酸  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7 (x=2, y=3)$ 。在水溶液中生成时, 开始主要是  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , 当放置或改变条件(加酸或加其它电解质)时, 就逐渐缩合形成多硅酸的胶体溶液(即硅酸溶胶)或生成含水量较大, 软而透明, 有弹性的硅酸凝胶。据此可制得一种吸附剂—硅胶。其制备过程大致是: 将适量的  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液与酸混合, 调节用量使生成的凝胶中含 8—10% 的  $\text{SiO}_2$ , 将凝胶静置 24 小时, 使其老化, 然后用热水洗去反应生成的盐, 将洗净的凝胶在 333—343 K 烘干, 并徐徐升温到 573 K 活化, 即得到多孔性硅胶。通常使用的还有一种变色硅胶, 它是将硅酸凝胶用  $\text{CoCl}_2$  溶液浸泡、干燥活化后制得。因为无水  $\text{CoCl}_2$  为蓝色, 水合  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为红色, 所以根据变色硅胶由蓝变红可以判断硅胶的吸水程度。硅胶是一种具有物理吸附作用的吸附剂, 可以再生反复使用。在实际工作中, 常用它作干燥剂和催化剂的载体。

硅酸盐可分为可溶性和不溶性两大类。天然存在的硅酸盐都是不溶性的, 结构较为复杂。只有钠、钾的某些硅酸盐是可溶性的。将不同比例的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{SiO}_2$  放在反射炉中煅烧( $\sim 1600\text{K}$ ) 可得组成不同的硅酸钠, 最简单的一种是偏硅酸钠, 产物是一种玻璃态物质, 因常含有铁而呈蓝绿色。溶于水成粘稠溶液, 即成商品水玻璃, 在建筑工业上用作粘合剂, 木材、织物经它浸泡后可以防

腐、防火。因水玻璃呈碱性(多硅酸盐的水解)也可用作洗涤剂的添加物。

硅酸盐和二氧化硅一样,都是以硅氧四面体作为基本结构单元的,硅氧四面体通过以下的几种方式组成各种天然硅酸盐:

(1) 单个的硅氧四面体,形成正硅酸盐,其中硅氧比为 1:4,例如  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ (橄榄石)。

(2) 通过共用角顶氧原子而由 2、3、4、6 个硅氧四面体直链地或成环地联结起来,例如 钪硅石  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  和 绿柱石  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ 。



图 15-8 链状结构的多硅酸根

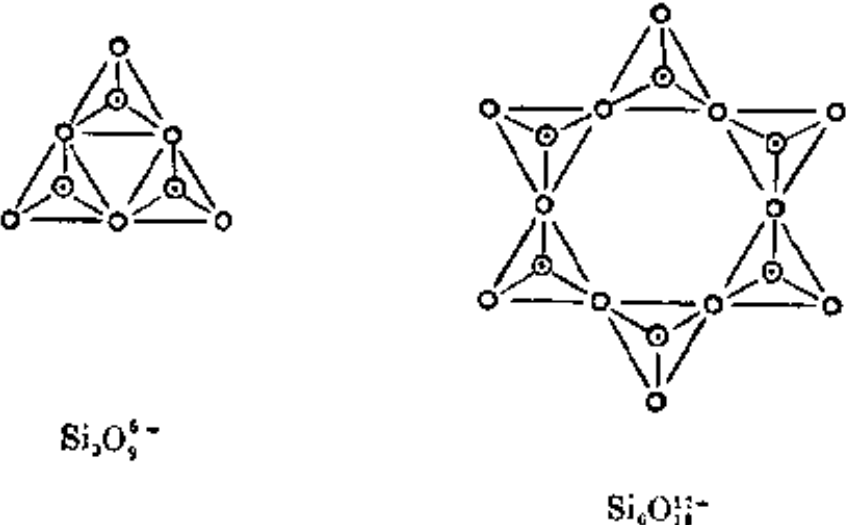


图 15-9 环状结构的多硅酸根

(3) 许多  $\text{SiO}_4$  四面体连接成无限长的单链或双链,在链之间分布着带正电荷的金属离子,靠静电引力使链结合在一起,这类硅酸盐具有纤维状结构,例如透辉石  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  和钠闪石  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{Si}_4\text{O}_{11})(\text{OH})$ 。



在(2)、(3)类硅酸盐中硅氧比为 1:2.5—3.5。

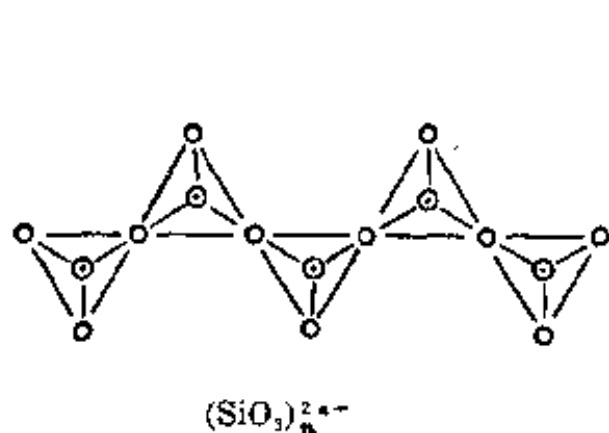


图 15-10 无限长单链状结构的  
多硅酸根

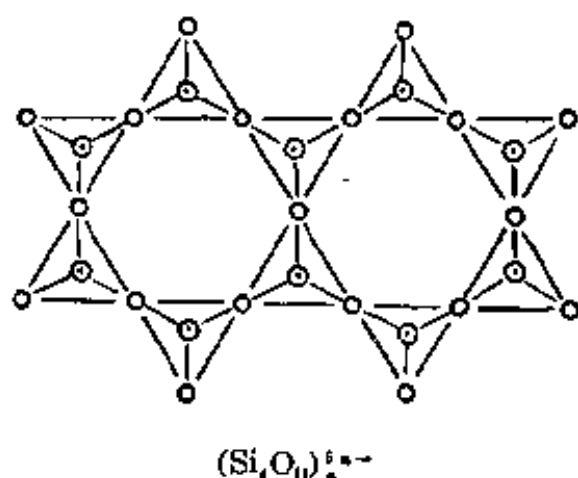


图 15-11 无限长双链兼环状结构  
的多硅酸根

(4) 每一个硅氧四面体通过共用三个角顶氧原子分别同其它硅氧四面体连接成片层状结构，例如云母  $\text{KMg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$ 。这类硅酸盐中硅氧比为 1:2.5。片层与片层之间靠金属离子结合。

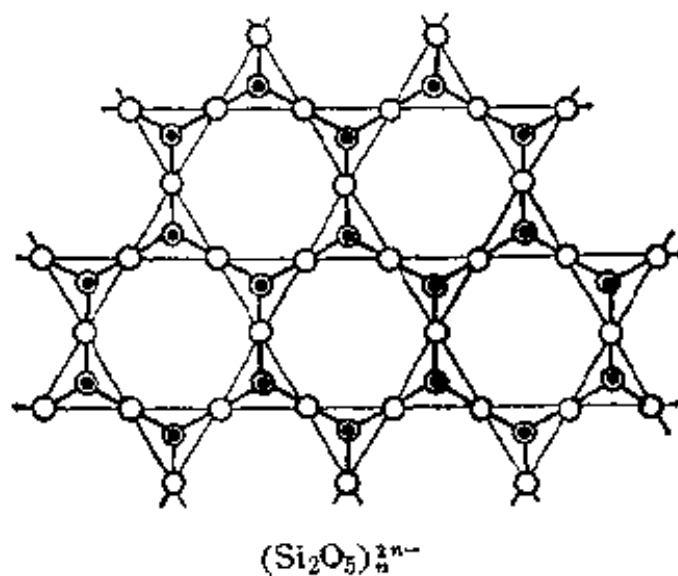


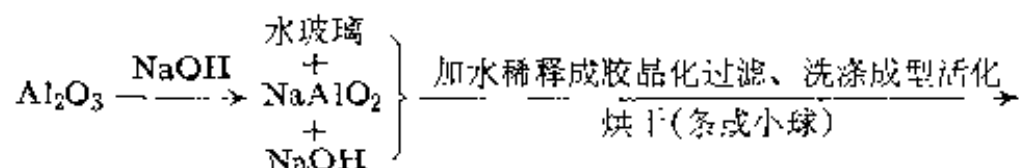
图 15-12 片层结构的多硅酸根

(5) 硅氧四面体间通过四个角顶氧原子均共用而组成各种各样空间网格结构。这类硅酸盐中硅氧比为 1:2，符合于最简式  $\text{SiO}_2$ 。如果在格架中有  $\text{Al}^{3+}$  离子代替了  $\text{Si}^{4+}$  离子，格架就带负电荷，因此在格架的空隙中必须存在补偿电荷的阳离子存在。这

种岩石矿物就是铝硅酸盐。有时结构中的  $O^{2-}$  离子也有被  $OH^-$  离子所替代的。例如钠长石  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ , 粘土  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , 钠沸石  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$ 。

### 4-3 分子筛—合成铝硅酸盐

分子筛是一种人工合成的沸石型不溶性铝硅酸盐。它的合成步骤简介于下:



它的晶体结构属立方晶系, 由  $SiO_4$  和  $AlO_4$  四面体结构单元所组成(图 15-13)。

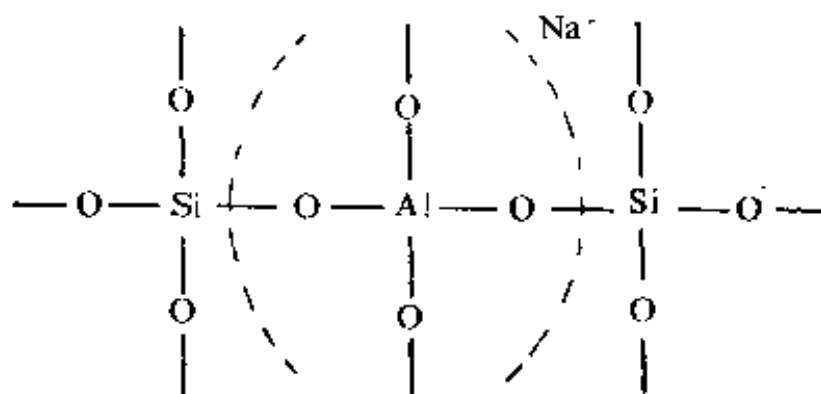
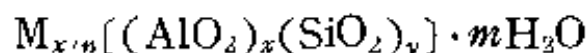


图 15-13 分子筛的结构单元示意图

它的组成通式为



式中  $m$  代表结晶水的个数,  $M$  代表金属阳离子,  $n$  代表金属阳离子的电荷数,  $x/n$  表示金属阳离子的个数。  $n=1$  时金属阳离子的数目和铝原子的数目相等,  $n=2$  时金属阳离子的数目是铝原子数目的一半。金属阳离子在结构中起着平衡  $AlO_4$  四面体的负电荷的作用。

所有硅氧四面体和铝氧四面体都是通过共用顶点的氧原子而连接成多员环, 常见的为四员环和六员环;

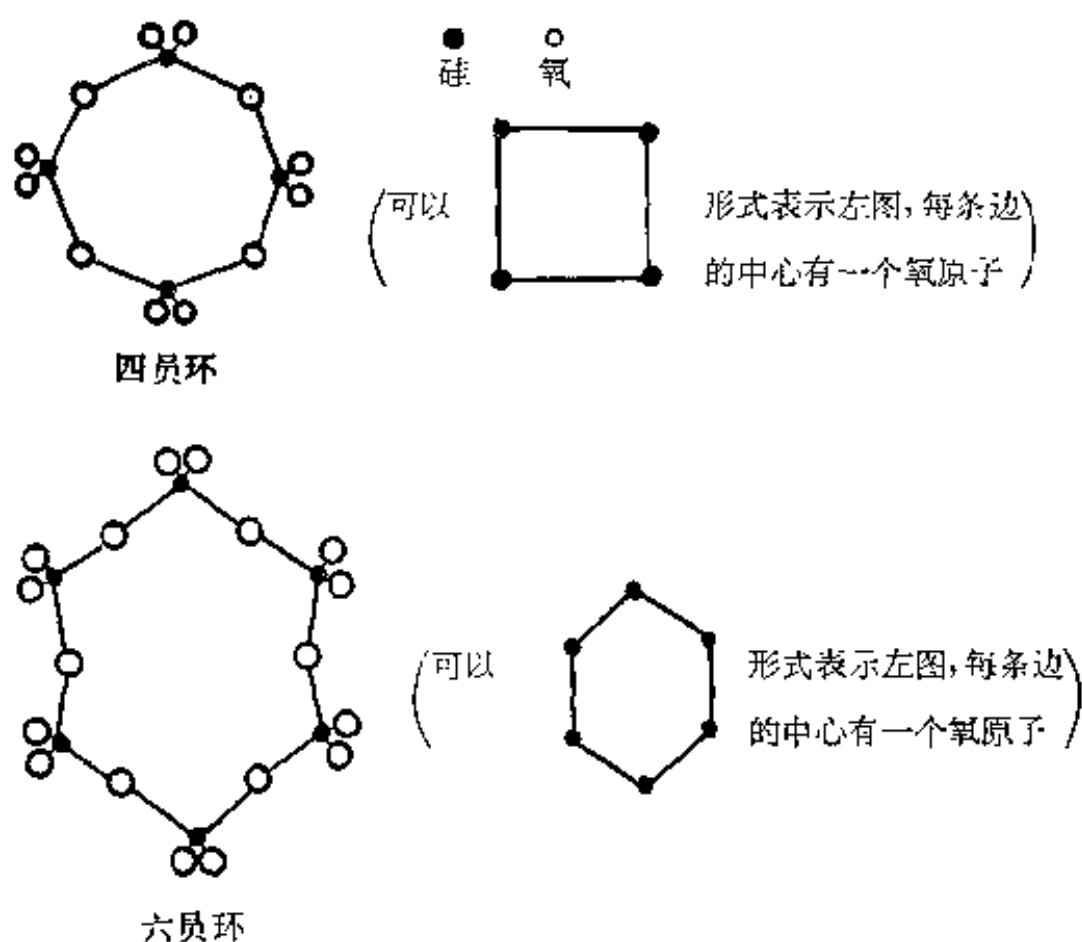


图 15-14 硅氧四面体所组成的四员环和六员环

多员环的孔径被人们称之为分子筛的窗口，被吸附的分子就是通过这些窗口而进入分子筛内部。但两个铝氧四面体因其负电互相排斥而不能自相连接。由于硅氧四面体和铝氧四面体的链长并不相同，所以环的构型并不恰好是正多边形。

多员环能互相连接而成立体的骨架，骨架是中空的，人们称之为空穴，可形象地称其为笼。例如由 8 个六员环和 6 个四员环构成的笼叫做  $\beta$  笼，它共有 24 个顶角，每个顶角上都有 1 个硅(或铝)原子，每条边上都有 1 个氧原子。空腔的有效体积一般为  $160 \text{ \AA}^3$ ，其平均直径为  $660 \text{ pm}$ 。图 15-15

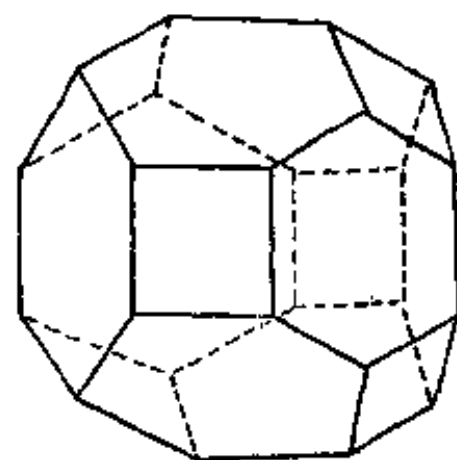


图 15-15  $\beta$  笼的构型

中的  $\beta$  笼的构型可以理解成一个正八面体经削去八个角后所形成的一种空间构型。 $\beta$  笼的进一步相互连接就可形成 A 型、X 型、Y 型分子筛，例如八个  $\beta$  笼通过四员环相互连接成晶体结构似 NaCl 型的 A 型分子筛(图 15-16)。而这八个  $\beta$  笼又围成一个新的笼- $\alpha$  笼。 $\alpha$  笼比  $\beta$  笼大，平均直径为 1140 pm。从图 15-16 中可以看出， $\alpha$  笼是 12 个四员环、8 个六员环和 6 个八员环所组成的，

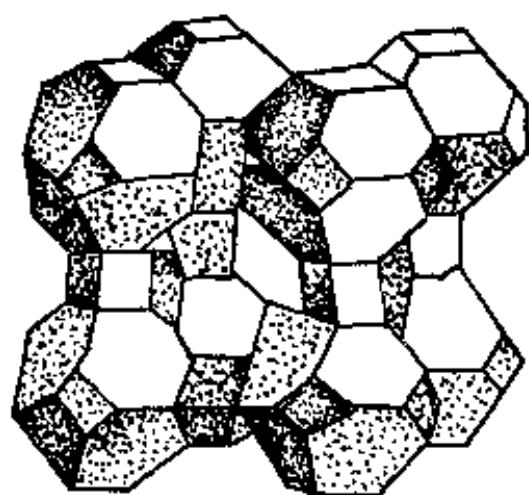


图 15-16 A 型分子筛的晶体结构

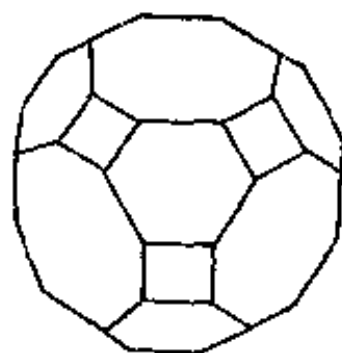


图 15-17  $\alpha$  笼的构型

共有 26 个面，48 个顶角。外界分子可通过八员环(直径 420 pm)进入  $\alpha$  笼。由于六员环的孔径为 220 pm，四员环的孔径当然更小，所以一般分子是通不过的。小于窗口孔径的分子进入分子筛内部后被吸附，而大于孔径的分子就进不去，从小晶粒间的空隙中通过。这样，分子筛就起到了筛选分子的作用。

现将常见的分子筛类型及其主要性质列于表 15-6 中。目前 A 型分子筛常用于气体干燥、净化、富氧及轻油脱蜡；X 型及 Y 型分子筛用于石油的催化裂化及催化其它有机反应；丝光沸石型分子筛用于酸性介质中或用于酸性物质的处理。

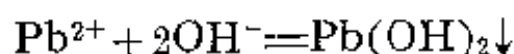
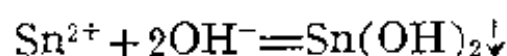
#### 4-4 锡、铅的氢氧化物及含氧酸盐

在含  $\text{Sn}^{2+}$  离子的溶液中加入强碱溶液，就立即析出白色胶状

表 15-6 常见的分子筛及其性质

类 型	组	成	晶系	孔体积	孔 径	Si/Al 比	耐酸性 热稳定性
A 型	3A	$\text{Na}_{2.6}\text{K}_{9.4}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	立方		300pm		
	4A	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$	立方	$0.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	420pm	1	一般
	5A	$\text{Na}_{2.6}\text{Ca}_{4.7}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$	立方		500pm		
X 型	13X	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	立方	$0.36 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	900~1000pm	1.03~	中强
	10X	$\text{Ca}^{2+}$ 取代 13X 中部分 $\text{Na}^+$	立方		800~900pm	1.5	
Y 型		$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	立方	$0.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	800pm	1.51~2.5	强
丝光沸石型		$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	正交	$0.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	660pm	4.5~5.5	最强

的  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  沉淀, 它能溶解于过量的碱溶液中生成亚锡酸盐;  $\text{Pb}^{2+}$  离子发生同样的变化:



四价锡的氢氧化物是未知的。从四价锡盐水解可得白色无定形的含水  $\text{SnO}_2$  胶状沉淀, 该新鲜沉淀被称为  $\alpha$ -锡酸。把它在溶液中静置或加热时就逐渐晶化, 变成  $\beta$ -锡酸, 其结构为  $\text{SnO}_2$  的结构。从浓  $\text{HNO}_3$  与金属锡反应就可直接制得  $\beta$ -锡酸, 现将  $\alpha$ -锡酸与  $\beta$ -锡酸的主要性质列于表 15-7。

将  $\text{PbO}_2$  同过量的碱一起熔融可制得  $\text{M}_2\text{PbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 这化合物实质上就是  $\text{M}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ , 其酸  $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  是未知的。从

表 15-7 两种锡酸的性质差别

$\alpha$ -锡酸	$\beta$ -锡酸
1. 结构中含大量水, 以 $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 表示。	1. 结构松散, 缺乏水, 微晶体结构符合 $\text{SnO}_2$ 结构。
2. 易溶于浓盐酸, 生成 $\text{SnCl}_4$ 。	2. 在浓盐酸作用下, 沉淀不发生显著的变化。用水稀释溶液时, 沉淀胶溶成透明的溶胶。
3. 易溶于碱溶液中, 如生成 $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结晶。	3. 不溶于浓 $\text{KOH}$ 溶液中, 加水稀释, 成沉淀胶溶。与 $\text{KOH}$ 共熔时生成 $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ 结晶, 加热时逐渐失水而生成 $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{SnO}_3$ 。

$\text{Pb}(\text{II})$  的苛性钠溶液电解也可制得  $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{OH})_6$ , 它在 383 K 以下失水变成  $\text{Na}_2\text{PbO}_3$ 。

现将锗、锡、铅三元素的含氧化合物的酸碱性、氧化还原性的规律总结在表 15-8 中。

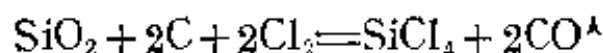
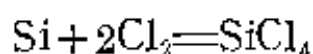
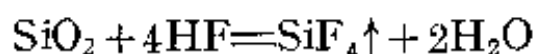
表 15-8 锗分族元素重要性质变化规律

酸 性		碱 性		氧 化 性		还 原 性	
				酸性介质	碱性介质	酸性介质	碱性介质
<p style="text-align: center;">碱性增大 →</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>增 ↑ <math>x\text{GeO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}</math></p> <p>↓ <math>x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}</math></p> <p>大   <math>\text{PbO}_2</math></p> </div> <div style="text-align: center;"> <p><math>\text{Ge}(\text{OH})_2</math></p> <p><math>\text{Sn}(\text{OH})_2</math></p> <p><math>\text{Pb}(\text{OH})_2</math></p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>增 ↓</p> <p>大</p> </div> </div> <p style="text-align: center;">← 酸性增大</p>				<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p><math>\text{GeO}_2</math></p> <p><math>\text{Sn}^{4+}</math></p> <p><math>\text{PbO}_2</math></p> <p>增</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p><math>\text{HGeO}_3^-</math></p> <p><math>\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}</math></p> <p><math>\text{PbO}_2</math></p> <p>强</p> </div> </div>		<p style="text-align: center;">增 强</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p><math>\text{Ge}^{2+}</math></p> <p><math>\text{Sn}^{2+}</math></p> <p><math>\text{Pb}^{2+}</math></p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>↑ <math>\text{HGeO}_2^-</math></p> <p><math>\text{Sn}(\text{OH})_3^-</math></p> <p><math>\text{Pb}(\text{OH})_3^-</math></p> </div> </div>	

## § 15-5 卤化物和硫化物

### 5-1 硅、锡、铅的卤化物

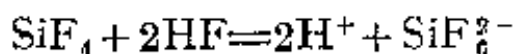
硅的主要卤化物有四氟化硅  $\text{SiF}_4$  和四氯化硅  $\text{SiCl}_4$ ，前者可由氢氟酸与  $\text{SiO}_2$  作用制得，后者可由硅直接加热氯化或将  $\text{SiO}_2$  与焦炭、氯一起加热制得，反应式为：



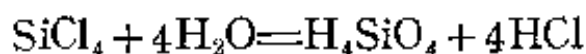
$\text{SiF}_4$  是一种无色带刺激性臭味的气体，易溶于水并水解生成氟硅酸和正硅酸：



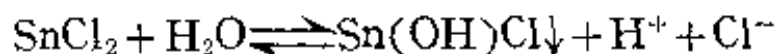
四氟化硅与氢氟酸能直接生成比  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性还强的氟硅酸：



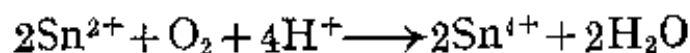
$\text{SiCl}_4$  在室温下为一无色液体，易挥发(b. p. 331 K)，有强烈的刺激性。在潮湿空气中因水解而产生白色酸雾：

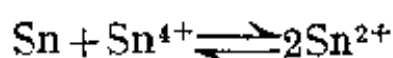


锗分族元素可以形成二卤化物和四卤化物两大类，而碳和硅只能形成四卤化物。在卤化物中最常见的是氯化物。由于  $\text{Pb(IV)}$  的氧化性，所以不存在四碘化铅和四溴化铅这两种卤化铅。二氯化锡可由锡或氧化亚锡与盐酸反应制得。 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  呈无色透明玻璃体。它在水中易水解而生成碱式盐沉淀：



所以配制  $\text{SnCl}_2$  溶液时必须先加入适量盐酸抑制水解。氯化亚锡是实验室中常用的还原剂，它可被空气中的氧氧化，在溶液中须加入金属锡防止氧化。其原理可从电极电势分析得知：



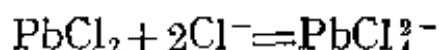


四氯化锡是由金属锡与过量氯气反应生成的,它是无色液体,不导电,是典型的共价化合物,沸点为 387 K,可溶于有机溶剂如  $\text{CCl}_4$  中。遇水亦强烈水解,故在潮湿空气中发烟。在盐酸中则生成六氯合锡酸:

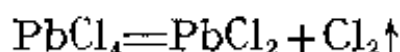


蒸发  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{SnCl}_4$  的混合溶液可得到  $(\text{NH}_4)_2(\text{SnCl}_6)$  结晶。

二氯化铅  $\text{PbCl}_2$  可用多种方法制得,如铅与氯气反应,氧化物与盐酸反应等。 $\text{PbCl}_2$  在冷水中溶解度较小,但易溶于热水中。在  $\text{HCl}$  溶液中因  $\text{PbCl}_2$  与  $\text{Cl}^-$  离子形成配合离子而增大  $\text{PbCl}_2$  的溶解度:

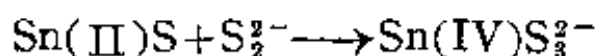
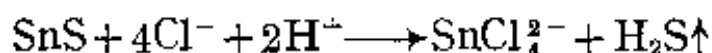


四氯化铅只在低温时稳定,常温即分解为二氯化铅和氯:



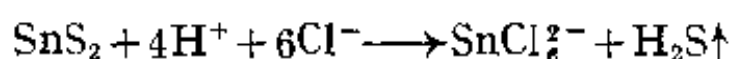
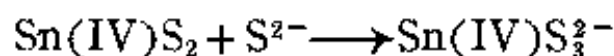
## 5-2 锡、铅的硫化物

将  $\text{H}_2\text{S}$  通入  $\text{Sn(II)}$ 、 $\text{Sn(IV)}$  盐溶液中,立即分别析出暗棕色  $\text{SnS}$  沉淀和黄色  $\text{SnS}_2$  沉淀。 $\text{SnS}$  不溶于  $\text{Na}_2\text{S}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液中,但可溶于中等浓度的盐酸和碱金属的多硫化物溶液中:



(硫代锡酸根离子)

$\text{SnS}_2$  沉淀不溶于强酸性溶液,但溶于碱金属硫化物溶液及浓酸溶液中:



铅只有  $\text{PbS}$ ,没有  $\text{Pb(IV)}$  的硫化物。在  $\text{Pb}^{2+}$  盐溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$ ,即析出黑色的  $\text{PbS}$  沉淀,它不溶于稀酸和  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中,但



可溶于浓盐酸或硝酸中:

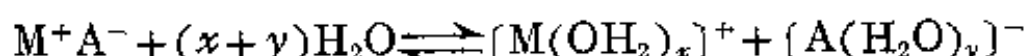


## § 15-6 无机化合物的水解性

无机物的水解性是一类常见且十分重要的化学性质。在实践中,我们有时需要利用它的水解性质(如制备氢氧化铁溶胶等),有时却又必须避免它的水解性质(如配制  $\text{SnCl}_2$  溶液等)。

无机化合物中除强碱强酸盐外一般都存在着水解的可能性。在第十章中,我们已经讨论过强碱弱酸盐、弱碱强酸盐、弱碱弱酸盐的水解度、水解常数的计算以及多元弱酸盐、多价金属阳离子的分步水解问题。

众所周知,一些典型盐类溶于水可发生如下的电离过程:

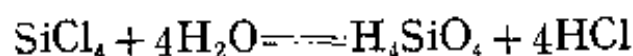


上式中的  $[\text{M}(\text{OH}_2)_x]^+$  和  $[\text{A}(\text{H}_2\text{O})_y]^-$  表示相应的水合离子,这个过程显然是可逆的,如果  $\text{M}^+$  离子夺取水分子中的  $\text{OH}^-$  离子而释出  $\text{H}^+$  离子,或者  $\text{A}^-$  离子夺取水分子中的  $\text{H}^+$  离子而释出  $\text{OH}^-$  离子。那将破坏了水的电离平衡,从而产生一种弱酸或弱碱,这种过程即盐的水解过程。

### 6-1 影响水解的因素

#### (1) 电荷和半径

从水解的本质可见:  $\text{MA}$  溶于水后是否能发生水解作用,主要决定于  $\text{M}^+$  或  $\text{A}^-$  离子对配位水分子影响(极化作用)的大小,显然金属离子或阴离子具有高电荷和较小的离子半径时,它们对水分子有较强的极化作用,因此容易发生水解,反之低电荷和较大离子半径的离子在水中不易水解,如  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$  遇水都极易水解:

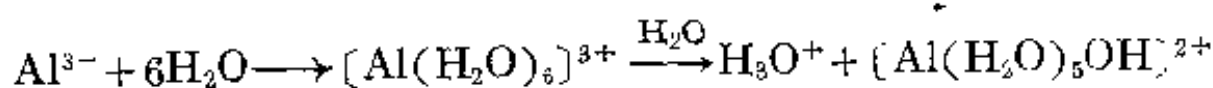


相反,  $\text{NaCl}$ 、 $\text{BaCl}_2$  在水中基本不发生水解。

## (2) 电子层结构

我们知道  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  等盐一般不发生水解, 但是电荷相同的  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  等离子在水中却会水解, 这种差异主要是因为电子层结构不同而引起的。 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  等离子是  $18e$  离子, 它们有较高的有效核电荷和较小的离子半径, 因而极化作用较强, 容易使配位水发生分解。而  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  等离子是  $8e$  离子, 它们具有较低的有效核电荷和较大的离子半径, 极化作用较弱, 不易使配位水发生分解作用, 即不易水解。

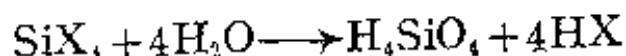
总之, 离子的极化作用越强该离子在水中就越容易水解。有人找到了水解常数的负对数  $\text{p}K_b$  同表示离子极化能力的  $\frac{Z^2}{r}$  之间关系, 见表 15-9。从表中可见,  $\text{Na}^+$  的  $\frac{Z^2}{r} = 2.2 \times 10^{28} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\text{p}K_b = 14.48$ , 它基本上不水解,  $\text{Al}^{3+}$  的  $\frac{Z^2}{r} = 43.6 \times 10^{28} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\text{p}K_b = 5.14$  它显著地水解, 其水解反应式如下:



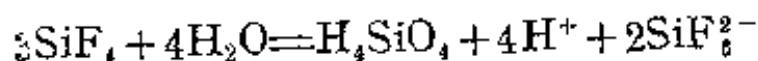
生成的配离子  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$  还可以逐级水解。此外还可以看到非稀有气体构型 ( $18e$ 、 $8 \sim 18e$ 、 $18 + 2e$ ) 的金属离子, 它们的盐都容易发生水解。

## (3) 空轨道

我们知道碳的卤化物如  $\text{CF}_4$ 、 $\text{CCl}_4$  遇水并不发生水解, 但是比碳的原子半径大的硅, 其卤化物却容易水解, 如:



对于四氟化硅来讲, 水解后所产生的  $\text{HF}$  与部分四氟化硅生成氟硅酸:



这种区别是因为碳原子只能利用  $2s$  和  $2p$  轨道成键, 这就使其最

表 15-9 水解常数与离子的电荷半径比的关系

$\frac{Z^2}{r}$	$pK_h$		
	稀有气体型金属离子及La系离子	轻非稀有气体型金属离子	重的非稀有气体型金属离子
2.2*	0.87**		$Ag^+ = 6.9$
3.5	1.35		
7.6	2.94		
8.4	3.28		$Sn^{2+} = 4.30$
8.7	3.39		$Pb^{2+} = 7.78$
8.8	3.45		
10.1	3.92		$Hg^{2+} = 3.70$
10.3	4.00		
10.8	4.21	$Cd^{2+} = 11.70$	
12.5	4.89	$Mn^{2+} = 10.70$	
13.3	5.19	$Fe^{2+} = 10.1$	
13.7	5.33	$Zn^{2+} = 9.60$	
13.9	5.40	$Co^{2+} = 9.6$	
14.1	5.48	$Cu^{2+} = 7.53$	
14.3	5.56		
14.7	5.71	$Ni^{2+} = 9.40$	
21.8	8.49		$Pu^{3+} = 6.95$
	⋮		$Bi^{3+} = 1.58$
22.6	8.82		$Tl^{3+} = 1.15$
26.3	10.23		
27.2	10.59		
29.2	11.39		$In^{3+} = 3.70$
31.6	12.33	$Sc^{3+} = 4.6$	
33.1	12.90		
35.5	13.85	$Fe^{3+} = 2.19$	
36.1	14.06	$V^{3+} = 2.92$	
		$Cr^{3+} = 4.01$	
		$Ga^{3+} = 3.40$	
37.3	14.52		$Th^{3+} = 3.89$
38.7	15.09		$U^{3+} = 1.50$
41.1	16.00		
43.6	16.93		$Pu^{4+} = 1.6$
51.3	20.00		$Zr^{4+} = 0.22$
57.0	22.22		$Hf^{4+} = 0.12$
57.8	22.54		
		水解能力因电子层结构的变化而增加	

\* 单位为 SI 的  $C^2 \cdot m^{-1} \times 10^{28}$ ,

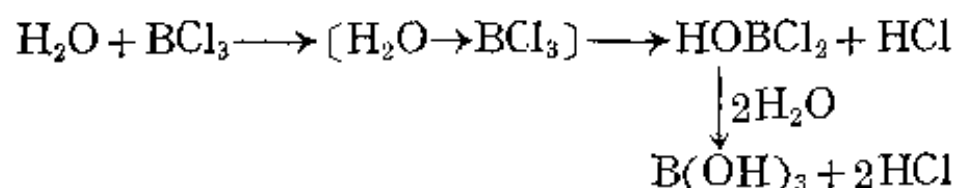
\*\* 单位为  $e^2 \text{\AA}^{-1}$

水解能力随  $\frac{Z^2}{r}$  的增大而增加

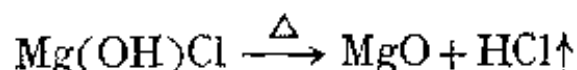
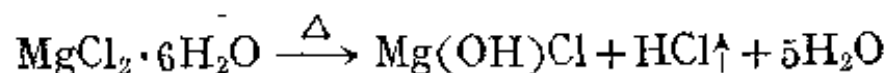
大共价数限制在 4, 并阻碍了水分子中氧原子将电子对给予碳原子, 所以碳的卤化物不水解。然而硅不仅有可利用的  $3s$  和  $3p$  轨道形成共价键, 而且还有空的  $3d$  轨道, 这样, 当遇到水分子时, 具有空的  $3d$  轨道的  $\text{Si}^{4+}$  接受了水分子中氧原子的孤电子对, 而形成配位键, 同时使原有的键削弱、断裂。这就是卤化硅水解的实质, 由于相同的理由, 硅也容易形成包含  $sp^3d^2$  杂化轨道的  $\text{SiF}_6^{2-}$  配离子。

$\text{NF}_3$  不易水解,  $\text{PF}_3$  却易水解也可用同样的理由解释。

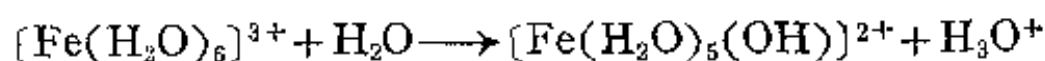
在第 16 章中我们将看到, 硼原子虽然也利用  $2s$  和  $2p$  轨道成键, 但是因为成键后在  $2p$  轨道中仍有空轨道存在, 所以硼原子还有接受电子对形成配位键的可能, 这就是硼的卤化物为什么会强烈水解的原因。如  $\text{BCl}_3$  的水解反应可认为是从氧原子的孤电子对给予硼原子开始的:



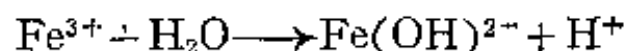
除结构因素影响水解反应以外, 增高温度往往使水解加强, 例如,  $\text{MgCl}_2$  在水中很少水解, 但加热其水合物, 则发生水解, 其反应为:



再如,  $\text{FeCl}_3$  在水中会有部分水解, 可以写成为



或简写为



但加热后, 会进一步水解, 最后得到红棕色凝胶状的  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$  沉淀。

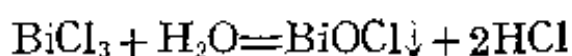
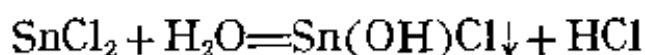
由于水解反应是一可逆平衡，所以溶液的酸度也会影响水解反应的进行。

## 6-2 水解产物的类型

一种化合物的水解情况主要决定于正负两种离子水解情况。负离子的水解一般比较简单，下面主要讨论正离子水解的情况。水解产物的类型大致可分以下几种。

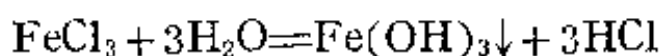
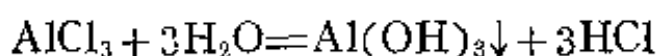
### (1) 碱式盐

多数无机盐水解后生成碱式盐这是一种最常见的水解类型。如：



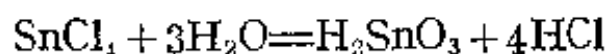
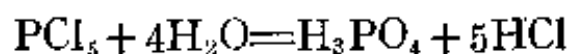
### (2) 氢氧化物

有些金属盐类水解后最终产物是氢氧化物，这些水解反应常需加热以促进水解的完成，如：



### (3) 含氧酸

许多非金属卤化物和高价金属盐类水解后生成相应的含氧酸，如：



水解后所产生的含氧酸，有些可以认为是相应氧化物的水合物，如  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  可以认为是  $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。  $\text{TiCl}_4$  的水解产物  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  也可以认为是  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

无机物水解产物类型上的差别，主要是化合物中正离子和负

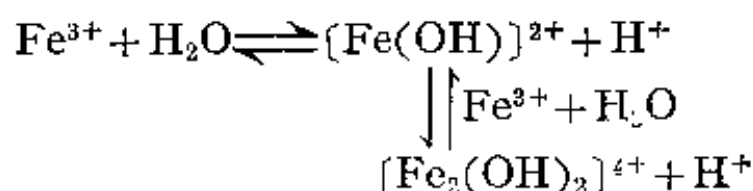
离子对配位水分子的极化作用引起的。现将离子极化作用和水解产物的关系对比如下：

	I	II	
$M^{2+}$	(1) $[H_2O \cdot M \cdot OH_2]^{2+}$	(1) $[OH_2 \cdot A \cdot H_2O]^{2-}$	$A^{2-}$
极	(2) $[H_2O \cdot M \cdot OH]^+$		化
化	(3) $[HO \cdot M \cdot OH]$	(2) $[OH_2 \cdot A \cdot H]^-$	作
作用	(4) $[HO \cdot M \cdot O]^-$		用
增			增
强	(5) $[O \cdot M \cdot O]^{2-}$	(3) $[H \cdot A \cdot H]$	强

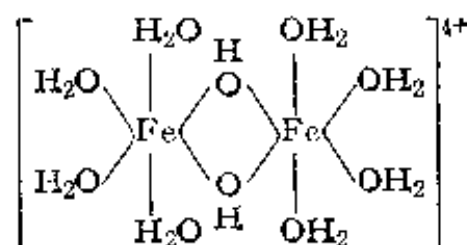
水解反应有时伴有其它反应而使产物复杂化，这些反应有聚合、配合、脱水和氧化还原等。

#### (4) 聚合和配合

有些盐发生水解时首先生成碱式盐，接着这些碱式盐聚合成多核阳离子，如：

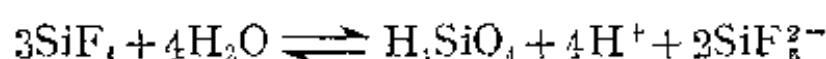
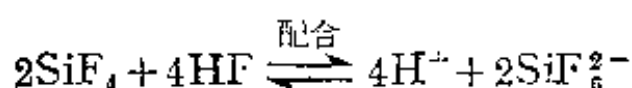
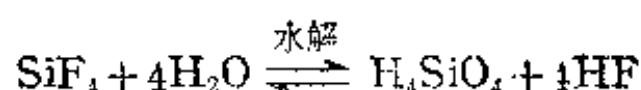


$[Fe_2(OH)_2]^{4+}$  多聚配阳离子有如下的结构：

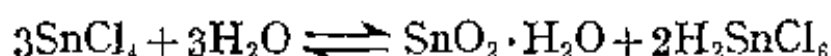


当  $Fe^{3+}$  离子的水解作用再进一步进行时，将通过羟桥出现更高的聚合度，以致逐渐形成胶体溶液，并最终析出水合氧化铁沉淀（即所谓氢氧化铁沉淀）。这类沉淀从溶液中析出时均呈絮状，十分疏松，就是因为沉淀中包含着大量的水分，其来源首先就是水合离子内部所含有的那些水分。

有时水解产物还可以同未水解的无机物发生配合作用，如：



又如:



综上所述,就无机物的水解反应,可归纳出几条规律来:

(a) 随正、负离子极化作用的增强,水解反应加剧,这包括水解度的增大和水解反应步骤的深化。离子电荷、电子壳结构(或统一为有效核电荷)、离子半径是影响离子极化作用强弱的主要内在因素,电荷高、半径小的离子,其极化作用强。由 18 电子(如  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  等), 18+2 电子(如  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  等)以及 2 电子( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ )的构型过渡到 9—17 电子(如  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  等)构型, 8 电子构型时,离子极化作用依次减弱。共价型化合物水解的必要条件是电正性原子要有空轨道。

(b) 温度对水解反应的影响较大,是主要的外因,温度升高时水解加剧。

(c) 水解产物一般不外乎碱式盐、氢氧化物、含水氧化物和酸四种,这个产物顺序与正离子的极化作用增强顺序是一致的。低价金属离子水解的产物一般为碱式盐,高价金属离子水解的产物一般为氢氧化物或含水氧化物。在估计共价型化合物的水解产物时,首先要判断清楚元素的正负氧化态,判断依据就是它们的电负性。在 P、S、Br、Cl、N、F 这系列中,元素在相互化合时,处于右位的为负性。负氧化态的非金属元素的水解产物一般为氢化物,正氧化态的非金属元素的水解产物一般为含氧酸。

(d) 水解反应常伴有其它反应,氧化还原反应和聚合反应是

最常见的。氧化还原反应常发生在非金属元素间化合物水解的情况下,聚合反应则常发生在多价金属元素离子水解的情况下。

## 习 题

1. 解释下列事实:

- (1) 金刚石比石墨密度大、硬度高、绝缘性好,但化学活性稍差;
- (2)  $\text{Ge(IV)}$ 、 $\text{Sn(IV)}$ 、 $\text{Pb(IV)}$ 的稳定性依次降低;
- (3) 常温下,  $\text{CO}_2$  是气体,  $\text{SiO}_2$  是固体;
- (4) 用气体  $\text{HF}$  腐蚀玻璃时可得不透明的毛玻璃,而用液体  $\text{HF}$  得透明玻璃;

- (5)  $\text{CCl}_4$  不水解而  $\text{SiCl}_4$  易水解;
- (6)  $\text{SnCl}_2$  溶液要用金属锡保护;
- (7)  $\text{SnF}_6$  不水解而  $\text{TeF}_6$  能水解;
- (8) 水解度  $\text{PF}_3 > \text{PCl}_3 > \text{PBr}_3 > \text{PI}_3$ 。

2. 比较  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的化学性质并加以简要说明。

3. 在  $\text{CO}_2$  水溶液中有哪些分子和离子? 在常况下能否得到 1 N 的碳酸溶液,为什么?

4. 通过计算回答下述问题:

- (1) 水煤气反应能否在 298 K, 1 atm 下自发进行?
- (2) 用  $\Delta S^\circ$  值判断, 提高温度对水煤气反应是否有利?
- (3) 在 1 atm 下, 水煤气反应体系达平衡时温度要多高?

5. 计算反应  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的以下各项的值:

- |                |   |
|----------------|---|
| (1) $\Delta H$ | (2) $\Delta G(1 \text{ atm}, 298 \text{ K})$  |
| (3) $\Delta S$ | (4) $\Delta G(1 \text{ atm}, 1170 \text{ K})$ |

6. 计算碳酸的  $K_2$ , 已知 0.1 M 苏打溶液的 pH 值等于 11.5。(要考虑活度系数)

7. 计算 0.01 M  $\text{NaHCO}_3$  溶液的 pH 值。

8. 在硅酸钠溶液中加入氯化铵溶液时生成沉淀, 写出反应式并说明之。

9. 从水玻璃出发怎样制造变色硅胶?



10. 将下列天然硅酸盐分类, 并指出其特性。

(1) 透辉石  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$

(2) 透闪石  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$

(3) 叶腊石  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

(4) 正长石  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$

(5) 八面沸石  $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

11.  $\alpha$ -锡酸在放置时能自动变成  $\beta$ -锡酸, 那么要使  $\beta$ -锡酸, 反过去变成  $\alpha$ -锡酸, 应采取什么方法?

12. 由锡石( $\text{SnO}_2$ )生产金属锡有三种方法, 但所要求的反应条件各不相同。这三种方法是: (1)加热分解, (2)用碳还原, (3)用氢还原。试根据热力学计算判断何种方法不适用。

13. 从电极电势数据说明铅蓄电池的基本原理。

14. 在 298 K 时, 将含有  $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2$  和  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  的某溶液与过量的粉末状 Sn-Pb 合金一起振荡, 后测得溶液中平衡浓度之比  $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pb}^{2+}]$  为 0.46。已知  $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.126 \text{ V}$ , 计算  $E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$  值。

15. 设计一实验证实  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  中铅的不同氧化态。

16. 有一含 69.70% 硫的样品, 重 0.1221 克, 与水作用生成  $\text{SiO}_2$  白色沉淀。干燥后重 0.07914 克。试问这是什么化合物。

17. 有一硅的氢化物样品重 0.0751 克, 它在  $21^\circ\text{C}$ , 509 mmHg 压力下的体积为 43.3 ml。计算此氢化物的分子量, 并写出其分子式。

18. 完成下列反应式:

(1)  $\text{Sn} + \text{HCl} \longrightarrow$

(2)  $\text{Sn} + \text{Cl}_2 \longrightarrow$

(3)  $\text{SnCl}_2 + \text{FeCl}_3 \longrightarrow$

(4)  $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$

(5)  $\text{SnS} + \text{Na}_2\text{S}_2 \longrightarrow$

(6)  $\text{SnS}_2^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow$

(7)  $\text{Sn} + \text{SnCl}_4 \longrightarrow$

(8)  $\text{PbS} + \text{HNO}_3 \longrightarrow$

(9)  $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{HI}(\text{过}) \longrightarrow$

(10)  $\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^- (\text{过}) \longrightarrow ? \xrightarrow{\text{OCl}^-} ?$

19. 电解还原 2.194802 克  $\text{SnCl}_4$  产生 1.000000 克锡, 计算锡的原子量。

20. 怎样将不合格的高纯锗产品重新提纯?

21. 今有一瓶白色固体,可能含有  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbSO}_4$  等化合物,从下列实验现象判断哪几种物质确实存在,并用反应式表示实验现象:

(1) 白色固体用水处理得一悬浊液A和不溶固体B;

(2) 悬浊液A加入少量  $\text{HCl}$  则澄清,滴加碘-淀粉溶液可退色;

(3) 固体B易溶于  $\text{HCl}$ ,通  $\text{H}_2\text{S}$  得黑色沉淀,此沉淀与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应后又生成白色沉淀。

## 第十六章 硼族元素

周期系ⅢA族包括硼B、铝Al、镓Ga、铟In和铊Tl五种元素,统称硼族元素。本族除硼是非金属元素外,其它都是金属元素而且金属性随着原子序数的增加而增强,硼和铝都有富集的矿藏,铝在地壳中的含量仅次于氧和硅,占第三位,镓、铟、铊没有单独的矿藏,都分散作为与其它矿共生的组分存在。所以也把镓、铟、铊与锗一起归属于分散元素这一类中。早期,人们只知道硼有硼酸、硼酸盐这类为数不多的一些化合物。虽然亦提出过“作为元素周期表中碳的近邻硼的化合物难道就这么少吗?”这一疑问,直到1912年Stock开始研究硼氢化物以及随后在六十年代里合成出一系列的硼烷为止,人们才打开了眼界,看到硼化学的广阔领域。并研制出了一系列在现代工业和国防中有重要应用价值的硼化合物。

### § 16-1 通 性

表16-1列出了硼族元素的基本性质。

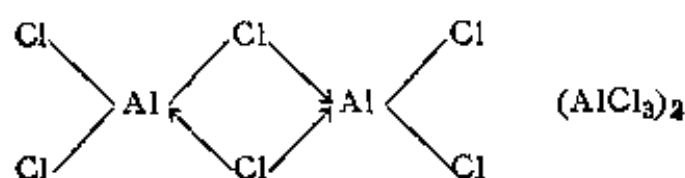
本族元素基态原子的价电子层结构为 $ns^2np^1$ ,它们的一般氧化态为+3,同其它主族元素一样随着原子序数的递增, $ns^2$ 电子对趋于稳定。生成低氧化态(+1)的倾向随之增强,因此镓、铟、铊在一定条件下能显示出+1氧化态,特别是Tl的+1氧化态是常见的,并在Tl(I)的化合物中具有较强的离子键特征。

硼的原子半径(82 pm)较小,电负性又较大(2.01),所以在硼的+3氧化态化合物中,化学键的共价性较大,铝以下各元素虽然

表 16-1 硼族元素的基本性质

性 质 元 素	硼	铝	镓	铟	铊
元素符号	B	Al	Ga	In	Tl
原子序数	5	13	31	49	81
原子量	10.81	26.98	69.72	114.8	204.3
价电子层结构	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 4p^1$	$5s^2 5p^1$	$6s^2 6p^1$
主要氧化数	+3	+3	(+1)+3	+1, +3	+1, (+3)
共价半径(pm)	82	118	126	144	148
离子半径( $M^+$ , pm)			113	132	140
离子半径( $M^{3+}$ , pm)	20	50	62	81	95
电离能 $I_1$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	800.6	577.6	578.8	558.3	589.3
电离能 $I_2$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	2427	1817	1979	1821	1971
电离能 $I_3$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	3660	2745	2963	2705	2873
电子亲和能 $E_1$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	29	48	48	69	117
电负性(Pauling)	2.04	1.61	1.81 <III>	1.78	1.62(I) 2.04(II)

都是金属,但+3这一较高氧化态以及18电子壳层的结构,也容易使原子间成键时表现为极性共价键。此外,本族元素原子成键时,价电子层未被充满( $ns^2, np_x^2, np_y^2, np_z^0$ ),比稀有气体构型缺少一对电子。所以本族元素的+3氧化态化合物叫做缺电子化合物,它们还有很强的继续接受电子的能力,这种能力表现在分子的自身聚合以及同电子对给予体形成稳定的配位化合物等方面,例如:





$ns^2$  电子对逐渐稳定的趋势在上述电势图中也反映出来, 例如  $Tl^+$  反而比  $Tl^{3+}$  来得稳定。

## § 16-2 单 质

硼在自然界主要以各种硼酸盐形式的矿存在, 如最常见的硼砂  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ , 方硼石  $2Mg_3B_3O_{15} \cdot MgCl_2$ , 白硼钙石  $Ca_2B_6O_{11} \cdot 3H_2O$  等, 我国辽宁等地有硼镁酸盐矿床。铝在自然界主要以铝矾土矿形式存在, 它是一种含有杂质的水合氧化铝矿, 我国山东等地有铝的矿藏。镓、铟、铊均无它们自己的单独矿物, 以杂质形式共生于其它矿中, 如镓存在于铝矾土和煤中, 铟和铊存在于闪锌矿中。

### 2-1 性质和用途

#### (1) 硼的同素异形体

无定形硼为棕色粉末, 结晶硼呈黑灰色。单质硼的硬度近乎

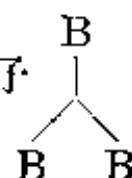


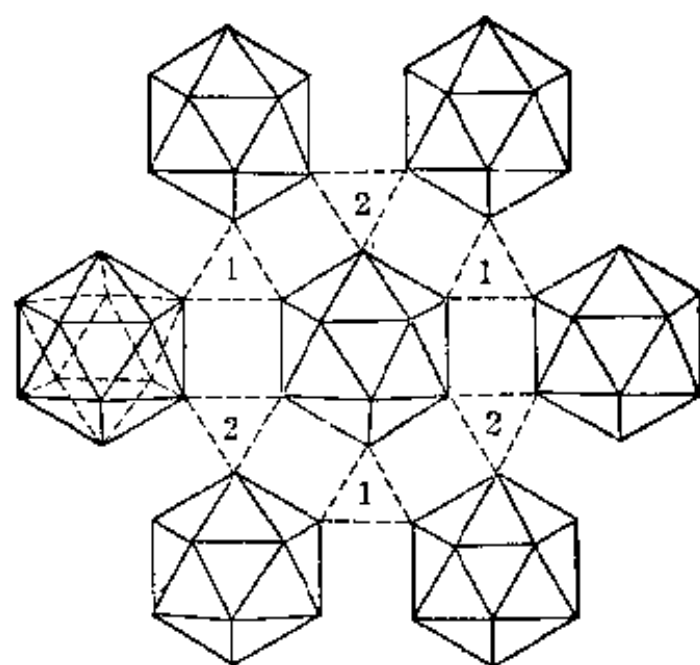
图 16-2 硼二十面体结构单元

金刚石, 有高的电阻, 但与常情相反, 它的导电率却随温度升高而增大。单质硼有多种复杂的晶体结构, 其中最普通的一种是  $\alpha$ -菱形硼, 其基本结构单元为正二十面体的对称几何构型,

每个面近似为一个等边三角形, 20 个面相交成 12 个角顶, 每个角顶为一个硼原子所占据, 然后由  $B_{12}$  的这种二十面体配布起来组成六方晶系的  $\alpha$ -菱形硼。图 16-3 是晶格的俯视图和三中心键情况, 从图中可清晰地看到  $\alpha$ -菱形硼的复杂结构。

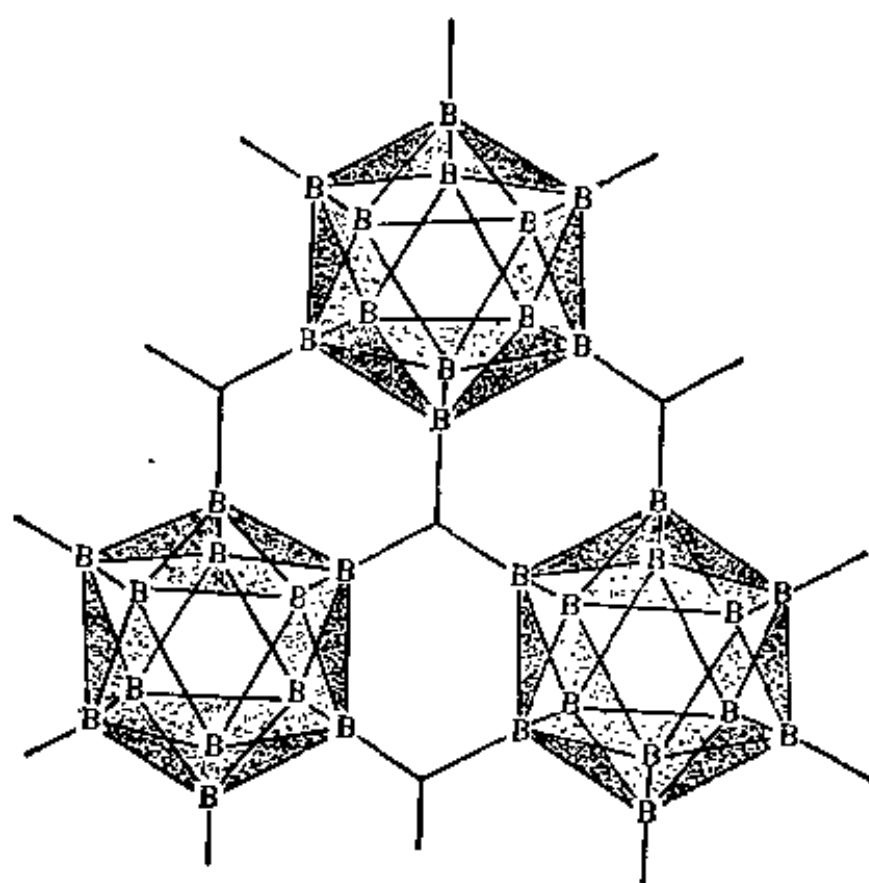
每个二十面体处于腰部的 6 个硼原子以三中心二电子





(a) 俯视图

(图中标号为 1 的三中心键低于标号 2 的三中心键)



(b) 三中心键情况

图 16-3  $\alpha$ -菱形硼的六方晶格的俯视图和三中心键情况

键(即三个硼原子共享一对电子)与同一平面内的相邻的 6 个二十面体连结起来(图 16-3(a) 中的虚线三角形即表示三中心键, 键距 203 pm), 这种由二十面体组成的片层一层又一层地结合起来, 这种层间结合靠的是二十面体的上下各 3 个硼原子以 6 个正常 B—B 共价键(即二中心二电子键, 键长 171 pm)同上下两层的 6 个邻近二十面体相连接(3 个在上一层, 3 个在下一层)。

在一个三中心键中, 由三个  $sp^3$  杂化原子轨道重叠形成一个成键分子轨道和二个反键分子轨道, 在这个成键分子轨道里有着 一对电子。波函数分别为:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{B_1} + \psi_{B_2} + \psi_{B_3})$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{B_1} - \psi_{B_2})$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_{B_1} + \psi_{B_2} - 2\psi_{B_3})$$

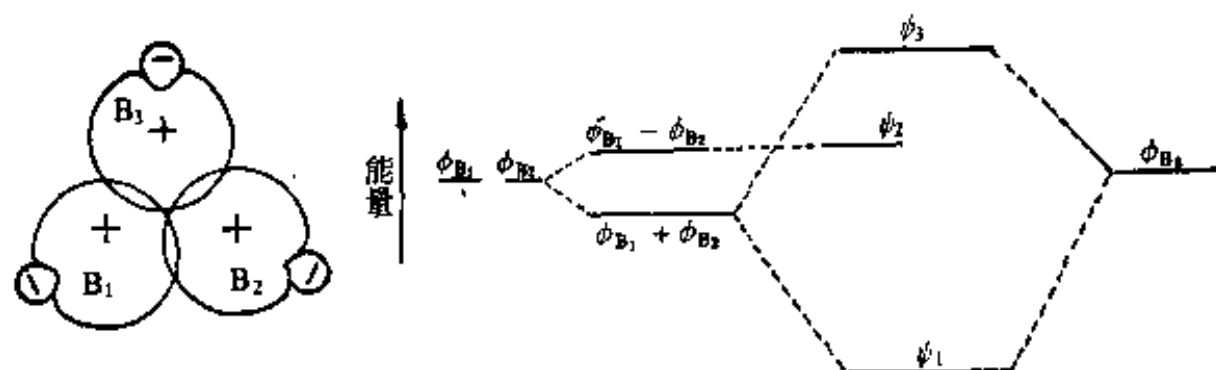
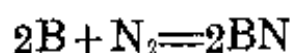
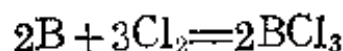
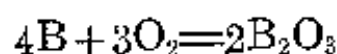


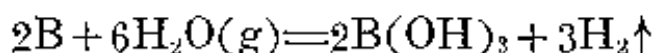
图 16-4 三中心键成键轨道  $\psi_1$  的形式和三个分子轨道( $\psi_1, \psi_2, \psi_3$ )的相对能量

结晶状单质硼较惰性, 无定形硼则比较活泼, 在高温下硼能同  $N_2, O_2, S, X_2$  等单质反应, 也能在高温下同金属反应生成金属硼化物:

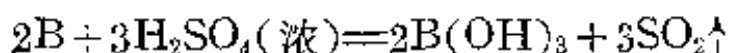




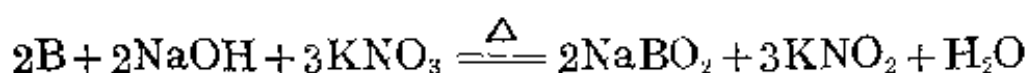
在赤热下,水蒸气同无定形硼作用生成硼酸和氢气:



无氧化剂存在时,无定形硼不溶于酸中,但热浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、热浓  $\text{HNO}_3$  能逐渐把硼氧化成硼酸:



有氧化剂存在时,硼和强碱共熔而得到偏硼酸盐:



单质硼本身并无特殊用途,它常作为原料来制备一些有特殊用途的硼化合物,如金属硼化物和碳化硼  $\text{B}_4\text{C}$  等。

## (2) 金属铝

铝是一种银白色有光泽的金属,密度  $2.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,熔点为 930 K,沸点为 2740 K。它具有良好的延展性和导电性,能代替铜用来制造电线、高压电缆、发电机等电器设备。铝虽然是活泼金属,但由于表面上覆盖了一层致密的氧化物膜,使铝不能进一步同氧和水作用因而具有很高的稳定性,它广泛地被用来制造日用器皿。铝的另一重要用途是制造合金,用于飞机制造或其它运输机件上。

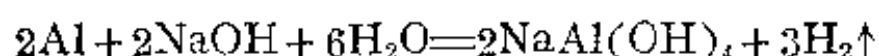
铝同氧在高温下的反应如下:



利用这个反应的高反应热,铝常被用来从其它氧化物中置换出金属(铝热还原法)。在反应过程中释放出来的热量可以将反应混合物加热至很高温度(3273 K),以致使产物金属熔化而同氧化铝熔渣分层。铝热还原法常被用来焊接损坏的铁路钢轨(不需要先将钢轨拆除),这种方法也常被用来还原某些难以还原的金属氧化物如  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等。铝也容易在高温下同其它非金属反应。如:



铝能从稀酸中置换氢。不过铝的纯度越高，它在酸中的反应越慢。在冷的浓硝酸和浓硫酸中，铝的表面被钝化而不发生作用。铝能溶在强碱溶液中：



在溶液中生成的铝酸钠可能是  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  或  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})_6$ ，或是更复杂的多聚形式。其脱水产物或高温熔融产物的组成可以符合最简式  $\text{NaAlO}_2$ 。

### (3) 镓、铟、铊

镓是具有银白色光泽的软金属。熔点为 302.78 K，放在人的手掌上就能使之熔化，而其沸点为 2343 K，其熔沸点相差之大是所有金属中独一无二的。凝固时体积膨胀这一点也是异常的，在硬度方面，镓和铅相近，铟、铊的物理性质与镓近似。

表 16-3 镓族元素单质的物理性质

性 质	Ga	In	Tl
熔点(K)	302.78	430	577
沸点(K)	2676	2353	1730
密度(g·cm <sup>-3</sup> )	5.91	7.31	11.9
晶体结构	斜方	四方	α六方, β立方
导电性(Hg=1)	2	11	5

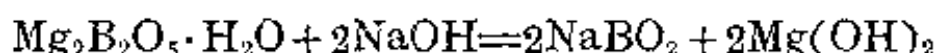
在通常的温度下，镓和铟在干燥的空气中不起变化，但铊却被蒙上一层灰色的氧化物膜。在灼热时，这三种单质都剧烈地同氧及硫化合生成相应的+3氧化态的氧化物或硫化物。它们同氯及溴的作用，甚至在常温下就能发生，和碘的反应需要加热。三种金属都能溶于稀盐酸，但冷时反应缓慢，热浓时反应加速；三者均易溶于热稀硝酸中，唯有镓能与苛性碱溶液反应放出氢气。

由于镓具有熔沸点相差甚远这一特点，镓被用来制造测量高温的温度计。镓、铟、铊的高纯金属及其合金都是半导体材料。铟及其镉铟合金在原子能工业上作测定及吸收中子之用，铊可用于制作荧光粉活化剂。

## 2-2 提取和冶炼

### (1) 硼的提取和单质硼的制备

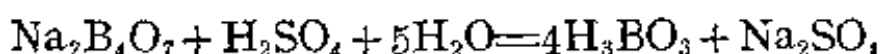
在工业上，一般用浓碱溶液来分解硼镁矿：



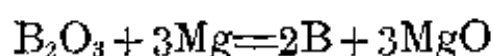
将偏硼酸钠从强碱性溶液中结晶出来，使之溶于水成较浓的溶液，通入  $\text{CO}_2$  调节碱度，浓缩后即结晶分离出硼砂(四硼酸钠)：



将硼砂溶于水，用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节酸度，可析出溶解度小的硼酸结晶：



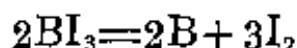
加热使硼酸脱水成  $\text{B}_2\text{O}_3$ ，再用镁或铝使之还原成粗硼，其中含有金属氧化物、金属硼化物和未反应掉的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 。



在工业上也有用硫酸分解硼镁矿一步制得硼酸的工艺，但需耐酸设备等条件，不如碱法分解好。



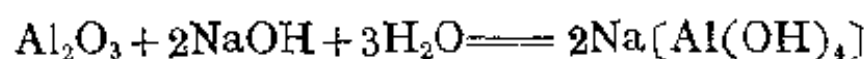
把粗硼分别用盐酸、氢氧化钠和氟化氢处理，可得纯度为95—98%的棕色无定形硼。要制备纯度99.95%的单质硼，可使用碘化物热解法来提纯，先合成出  $\text{BI}_3$ ，然后使之在灼热的钽丝(1000—1300 K)上热解，这时就得到高纯度的  $\alpha$ -菱形硼。



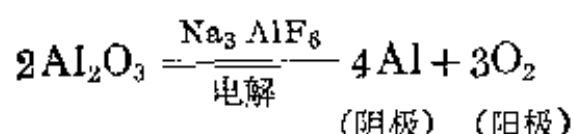
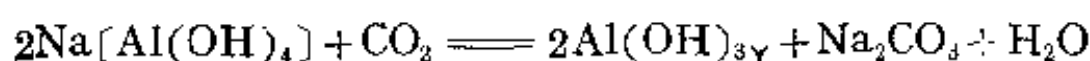
### (2) 铝的提取和冶炼

从铝矾土矿出发提取和冶炼铝。首先是从铝矿中提取出水合

氧化铝，然后经碱溶而转化成铝酸盐，最后利用  $\text{CO}_2$  中和铝酸盐溶液而得到符合电解需要的纯净氧化铝。将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶解在熔化的冰晶石( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )中进行电解，在阴极上得到金属铝。电解约在 1300 K 时进行，所以电解出来的铝是液态的，可以定时地放出，铸成铝锭。这一过程的反应式如下：



(铝矾土)



电解槽(图 16-5)具有铁的外壳。里边是用耐火砖砌成的隔热层和碳衬里(兼作阴极)。阳极用大块的碳做成，电解时在阳极产生的氧使碳电极燃烧而耗损，故需要把它逐渐下降。阳极产物除  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  外，同时还生成少量的氟和  $\text{CF}_4$ 。电解熔体的表面被电解质的硬壳所覆盖着，起到了保温的作用，但在周期地加入

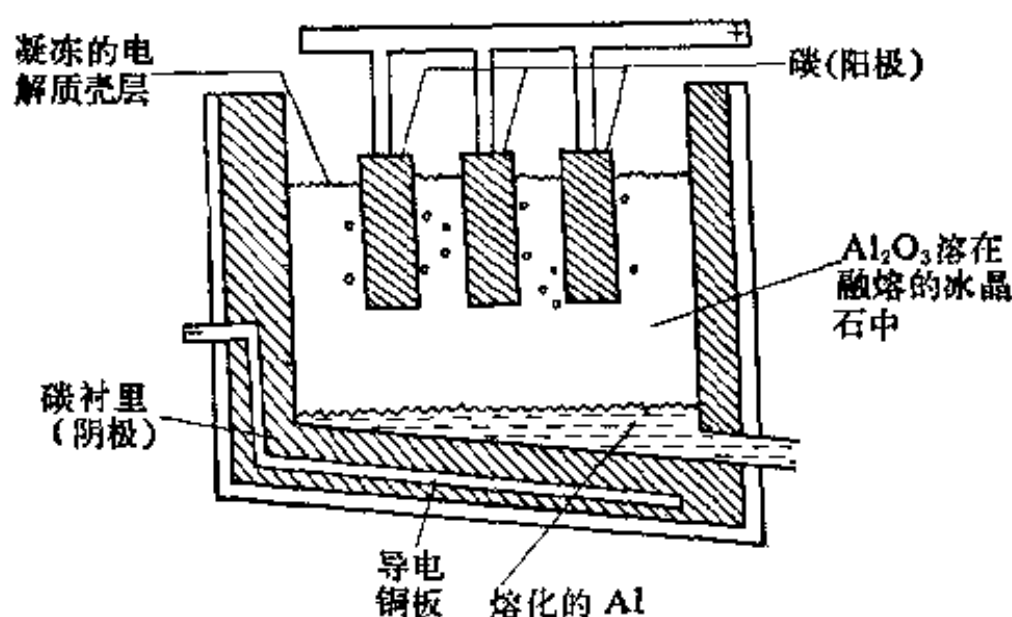


图 16-5 生产金属铝电解槽结构的示意图

$\text{Al}_2\text{O}_3$  和少量冰晶石时必须敲开壳层, 电解时所用电压为 5 伏, 电流强度为 60000 安培, 每电解出一吨金属铝要消耗约二万度的电能, 电解铝纯度一般为 98—99%。除了主要杂质 Si 和 Fe 以外, 还含有微量的镓。

### (3) 镓的提取和冶炼

镓分散地存在于铝矾土矿和煤中, 因而它被富集在从铝矾土矿制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的工艺过程中经一次碳酸化后分离出的铝酸盐母液中, 以及煤燃烧后所集得的烟道灰中。

将铝酸盐母液进行第二次完全碳酸化而不进行原工艺过程中的循环使用, 那么可得到富集了  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀, 将沉淀分出后, 使之溶于碱液中, 进行电解。因铝不干扰镓的电解, 即可得金属镓。



因电解时溶液温度高于镓的熔点故镓呈液态。

将煤燃烧后集得的烟道灰氯化, 可得  $\text{GeCl}_4$  和  $\text{GaCl}_3$ , 蒸馏出  $\text{GeCl}_4$  后, 在盐酸介质中用磷酸三丁酯(TBP)萃取  $\text{HGaCl}_4$ 。经杂质分离(特别是 Fe、Mo、V)后, 在碱性介质中电解得金属镓。

### 2-3 惰性电子对效应

具有价电子层构型为  $s^2p^{0-6}$  的元素, 其  $s$  电子对不易参与成键而常形成  $+(n-2)$  氧化态的化合物, 而其  $+n$  氧化态的化合物要么不易形成, 否则就是不稳定( $n$ : 族数)。这种化学现象是西奇维克(Sidgwick)最早认识到的, 并名之为惰性电子对效应。

在同一族中, 诸元素  $s$  电子对的惰性随原子序数的增加而增强, 这在第六周期里表现得特别明显。价电子层结构为  $6s^2$  的 II B 族单质 Hg 很难被氧化; III A 族的  $\text{Tl(I)}$  化合物比  $\text{Tl(III)}$  化合物来得稳定; IV A 族的  $\text{PbCl}_4$  在  $-80^\circ\text{C}$  (193 K) 时才能稳定存在,  $\text{PbO}_2$  具有很高的氧化性; V A 族的  $\text{Bi(V)}$  化合物是著名的强氧

表 16-4  $ns^2$  电离能( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )之和

	$I_1+I_2$		$I_2+I_3$		$I_3+I_4$		$I_4+I_5$
		B	6090	C	16820	N	16920
		Al	4550	Si	7580	P	11230
Zn	2640	Ga	4940	Ge	7710	As	10880
Cd	2500	In	4520	Sn	6870	Sb	9660
Hg	2820	Tl	4840	Pb	7160	Bi	9770

表 16-5 M—X 平均热化学键能( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

	MF	MF <sub>3</sub>	MCl	MCl <sub>3</sub>	MBr	MBr <sub>3</sub>	MI	MI <sub>3</sub>
Ga		~469		354		302		237
In	523	~444	435	328	406	279		225
Tl	439		364		326		280	

	MF <sub>2</sub>	MF <sub>4</sub>	MCl <sub>2</sub>	MCl <sub>4</sub>	MBr <sub>2</sub>	MBr <sub>4</sub>	MI <sub>2</sub>	MI <sub>4</sub>
Ge	481	452	385	354	326	275	264	218
Sn	481	414	386	323	329	273	262	205
Pb	394	330	304	240	260	200	205	140

	MF <sub>3</sub>	MF <sub>5</sub>	MCl <sub>3</sub>	MCl <sub>5</sub>	MBr <sub>3</sub>	MBr <sub>5</sub>	MI <sub>3</sub>	MI <sub>5</sub>
As	484	~406	322		458		200	
Sb	~440	~402	315	249	260	184	195	
Bi	~393	~297	275		232		168	

化剂。在  $\text{Hg(0)}$ 、 $\text{Tl(I)}$ 、 $\text{Pb(II)}$  和  $\text{Bi(III)}$  的化合物中都保留惰性  $s$  电子对。

惰性电子对效应的产生原因正在探讨之中，从不同角度出发表有多种解释方法，而每一种解释都不那么透彻。曾有人应用  $ns^2$  电子的电离能之和的大小变化规律来解释第六周期诸元素的低氧化态  $(n-2)$  化合物较第五周期稳定得多的原因。但是无法圆满地解释同一族中稳定性的有序变化。Drago 认为若把惰性电子对效应归结为  $ns^2$  电离能之和的增加，还不如把它归结为高价化合物的平均热化学键能的降低。

Drago 还从结构上叙述了导致重元素成键能力减弱的两个因素：(1)大原子的轨道重叠不好，(2)内层电子的斥力，特别在过渡元素后的 Ga 以及 Tl 与 Pb 中最为显著。

目前对惰性电子对效应的阐明情况即如上所述，欠妥之处还有待于进一步的研究。

### § 16-3 硼的氢化物(硼烷)

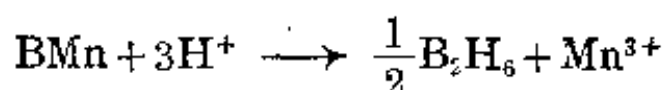
硼可以形成一系列的共价氢化物，这类氢化物的物理性质类似于烷烃，故称之为硼烷，目前已知道有 20 多种硼烷，最简单的一种是  $\text{B}_2\text{H}_6$  (乙硼烷)而不是  $\text{BH}_3$ 。这 20 多种硼烷按组成分类，主要分属于：

$\text{B}_n\text{H}_{n+4}$  类：  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{B}_5\text{H}_9$ ,  $\text{B}_6\text{H}_{10}$ ,  $\text{B}_8\text{H}_{12}$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ,  $\text{B}_{16}\text{H}_{20}$ ,  
 $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$  等

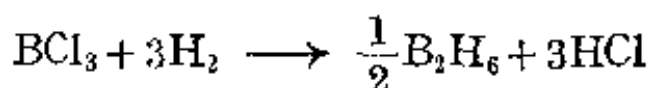
$\text{B}_n\text{H}_{n+6}$  类：  $\text{B}_3\text{H}_9$ ,  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{B}_5\text{H}_{11}$ ,  $\text{B}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{B}_8\text{H}_{14}$ ,  $\text{B}_9\text{H}_{15}$  和  
 $\text{B}_{10}\text{H}_{16}$  等

硼烷不能通过硼和氢直接化合制得，而要通过间接的途径。例如制备乙硼烷( $\text{B}_2\text{H}_6$ )有下述几种方法：

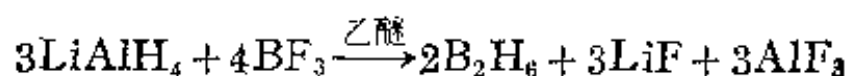
(1) 质子置换法



## (2) 氢化法



## (3) 氢负离子置换法



从第三种方法中产生的  $\text{B}_2\text{H}_6$  的纯度可达 90—95%。由于  $\text{B}_2\text{H}_6$  是一种在空气中易燃, 易水解的剧毒气体, 所以制备时必需保持反应处于无氧, 无水气状态, 原料亦需预先干燥, 并且做好安全防护工作。

乙硼烷在硼烷中具有特殊的地位, 它是制备其它一系列硼烷的原料, 并应用于合成化学中, 它对结构化学的发展还起了很大的作用。

硼不存在  $\text{BH}_3$  的氢化物这一点是出乎人们意料之外的, 因为

表 16-6 几种纯硼烷的性质

化 学 式	$\text{B}_2\text{H}_6$	$\text{B}_4\text{H}_{10}$	$\text{B}_5\text{H}_9$	$\text{B}_5\text{H}_{11}$	$\text{B}_6\text{H}_{10}$	$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$
名 称	乙硼烷	丁硼烷	戊硼烷-9	戊硼烷-11	己硼烷	癸硼烷
室温下状态	气	气	液	液	液	固
b. p.(K)	180.5	291	321	336	383	486
m. p.(K)	107.5	153	226.4	150	210.7	372.6
溶解情况	易溶于乙醚	易溶于苯	易溶于苯	—	易溶于苯	易溶于苯
水解情况	室温下很快	室温下缓慢	363K 三天未完全	—	363 K, 16 小时未完成	室温缓慢 加热较快
稳 定 性	373K 以下稳定	不稳定	很稳定	室温分解	室温缓慢 分 解	极稳定



B原子一般显示的氧化数为+3, 根据正规的共价键理论, 下列结构式的  $B_2H_6$  似乎倒是不应该存在的, 因这个结构将需要 14 个价电子, 而  $B_2H_6$  只能提供 12 个价电子,  $B_2H_6$  成为“缺电子”化合物。近期研究结果指出  $B_2H_6$  的六个氢原子中有二个氢原子与其余四个氢原子不同, 每个硼原子与四个氢原子中 2 个氢原子以正常共价结合, 并且 2 个  $BH_2$  处于同一平面上, 通过 B—B 键连接起来, 另两个氢原子中的每一个氢原子分别同时与 2 个硼原子靠 2 个电子成键, 这种键也就是在 2-1(1)节中所述及过的三中心二电子键, 只不过三个原子不全是硼而已,  $B_2H_6$  中的这两个氢原子被称为氢桥。在  $B_2H_6$  中, 由于有这种键, 使每个硼原子取得了  $sp^3$

杂化结构,  $B \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} B$  平面和端侧的  $B \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$  平面在空间是互相垂直的, 其立体结构见图 16-6。

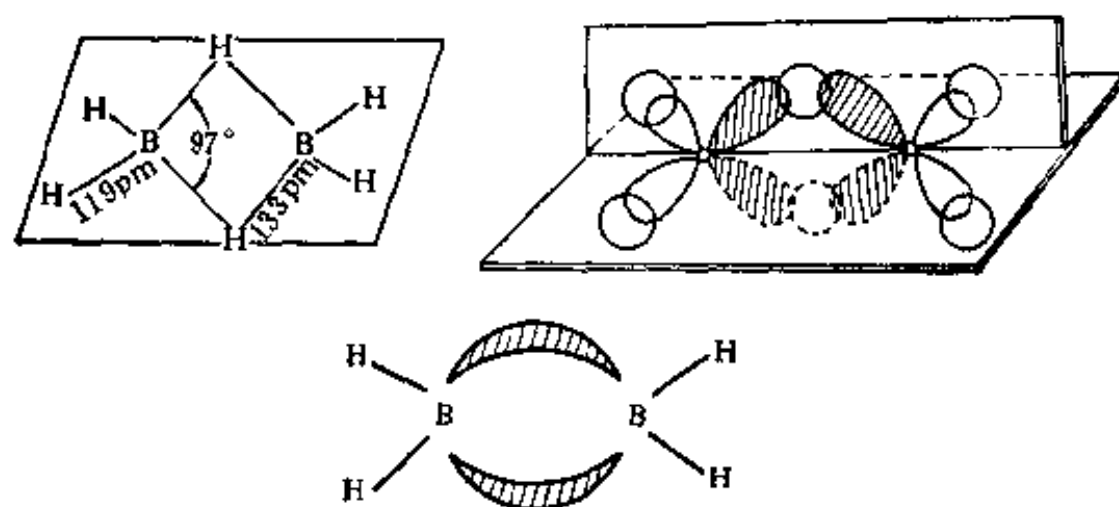
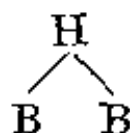


图 16-6  $B_2H_6$  分子的结构图

由于硼原子的缺电子特点, 在各种硼烷中呈现出五种成键情况:

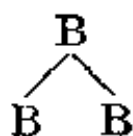
(1) 端侧的 2 中心-2 电子硼氢键  $B-H$

(2) 3 中心-2 电子氢桥键

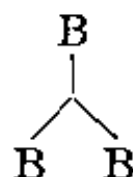


(3) 2 中心-2 电子硼-硼键  $B-B$

(4) 开放的 3 中心-2 电子硼桥键



(5) 闭合的 3 中心-2 电子硼键



根据这五种成键情况, 可以画出全部硼烷的结构:

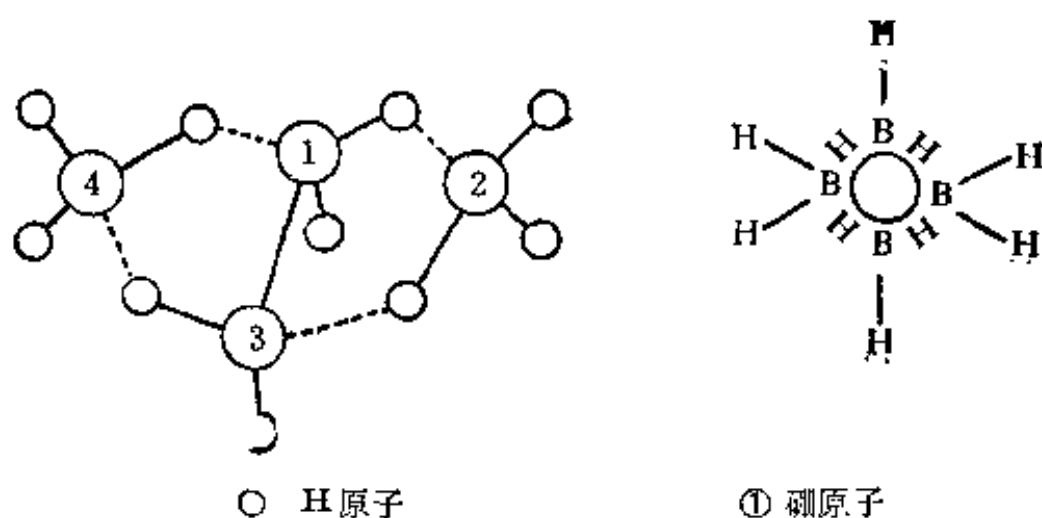


图 16-7  $B_4H_{10}$  的结构 (4 个  $\begin{array}{c} H \\ \diagup \quad \diagdown \\ B \quad B \end{array}$  氢桥键, 1 个  $B-B$  键, 6 个  $B-H$  键)

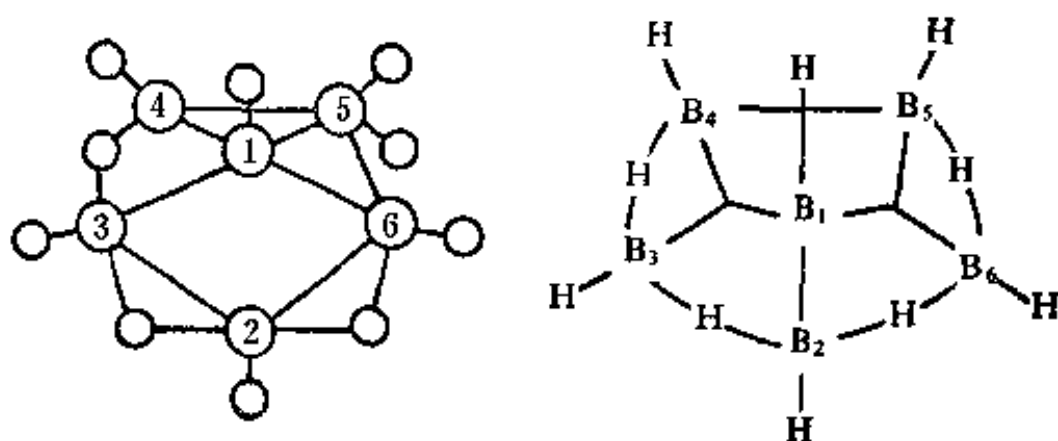


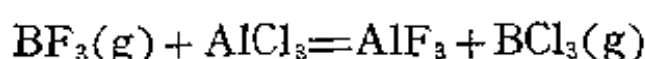
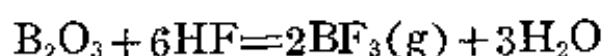
图 16-8  $B_6H_{10}$  的结构 (4 个  $\begin{array}{c} H \\ \diagup \quad \diagdown \\ B \quad B \end{array}$  键, 2 个  $\begin{array}{c} B \\ | \\ B \quad B \end{array}$  键, 2 个  $B-B$  键, 6 个  $B-H$  键)

硼烷的化学有着很丰富的内容,几十年来对它们研究得如此深入,其原因同过去曾一度想利用硼烷的高燃烧热值有关,人们企图把它们用作火箭或导弹的高能燃料。由于所有硼烷都有很高的毒性,且贮存条件苛刻,不得不最终放弃了这一企图,但在它们的发展过程中却大大丰富了硼的化学知识,并对结构化学的发展也起到了很重要的推动作用。

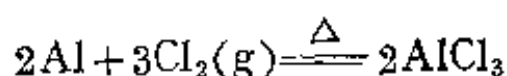
## § 16-4 卤 化 物

### 4-1 硼、铝的三卤化物

三卤化硼和三卤化铝是硼和铝的特征卤化物。三卤化硼一般都用置换法来制备。 $\text{BF}_3$  很容易由  $\text{B}_2\text{O}_3$  和浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaF}_2$  的反应制得。然后使  $\text{BF}_3$  与  $\text{AlCl}_3$  或  $\text{AlBr}_3$  反应,可得到  $\text{BCl}_3$  或  $\text{BBr}_3$ 。



无水三氯化铝可由下述反应制得:



三卤化硼的挥发性随分子量的增大而降低(见表 16-7)。

三卤化硼都是共价化合物,熔、沸点均很低,并有规律地随着 F、Cl、Br、I 的顺序而逐渐增高。从熔、沸点来看它们都是共价化合物。其蒸气分子均为单分子。

三氟化硼是无色的有窒息气味的气体,不能燃烧。将少量  $\text{BF}_3$  通入水时,便得到氟硼酸溶液:



三氟化硼是缺电子化合物,是已知的强路易斯酸之一,它可以同路

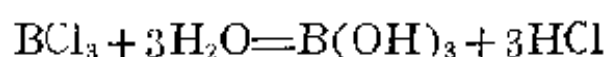
表 16-7 三卤化硼和三卤化铝的熔、沸点

	B		Al	
	m.p. (K)	b.p. (K)	m.p. (K)	b.p. (K)
F	146	172		1564*
Cl	166	285		453*
Br	227	364	370	528
I	316	483	453	654

\* 升华温度

易与碱如水、醚、醇、胺等结合而成加合物。由于  $\text{BF}_3$  是个强电子接受体, 所以它在许多有机化学反应中用做催化剂。

$\text{BCl}_3$  略加压力即可液化, 它是无色具有高折射率的液体。它在潮湿空气中发烟并在水中发生强烈水解:



同  $\text{BF}_3$  相比  $\text{BCl}_3$  是一个不太强的路易斯酸。三氯化硼是合成硼有机化合物的原料。在三卤化铝中除  $\text{AlF}_3$  为离子性化合物外, 其余均为共价化合物。在气相或非极性溶剂中  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{AlBr}_3$ 、 $\text{AlI}_3$  均是二聚的。在  $\text{AlF}_3$  晶体中 Al 是六配位的, 在高温下升华所得的  $\text{AlF}_3$  是单分子的。

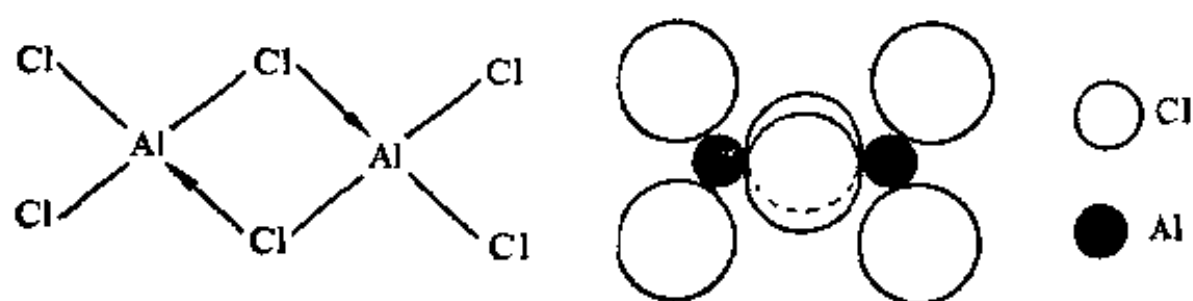


图 16-9  $\text{AlCl}_3$  的二聚分子及四面体配置

在二聚分子中卤素原子对铝呈四面体配置, 是一种桥式结构, 即在每个  $\text{AlCl}_3$  分子中, 铝原子有空轨道, 氯原子有孤电子对, 因而在

两个  $\text{AlCl}_3$  分子间发生  $\text{Cl} \rightarrow \text{Al}$  的电子对授予而配位, 形成氯桥的配位化合物。这种二聚分子遇到电子对给予体分子时会离解成单分子, 然后这个  $\text{AlCl}_3$  单分子再同这个电子对给予体形成配位化合物。同  $\text{BF}_3$  一样,  $\text{AlCl}_3$  会与有机胺、醚、醇等结合, 所以无水  $\text{AlCl}_3$  是某些有机化学反应中常用的催化剂。它在常温下是一种白色固体, 遇水发生强烈的水解反应并放热。甚至在潮湿空气中也强烈地冒烟, 它易溶于乙醚等有机溶剂中, 这也恰好证明它是一种共价型化合物。

#### 4-2 硼族元素卤化物的比较

三价化合物的稳定性, 随  $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Tl}$  的次序减弱, 前面二个元素——硼和铝, 只有三价卤化物是稳定的。镓与铟除稳定的三价化合物外, 还有一价化合物, 后者在固态时也颇稳定, 铊的一价化合物则反比三价化合物稳定。另外三价铊没有溴化物和碘化物, 这也证明了  $\text{Tl(III)}$  的强氧化性和不稳定性。

除  $\text{BF}_3$  外, 其它的三氟化物均为离子性晶体, 熔点很高, 均溶于水并强烈水解。

磁性实验结果指出 “ $\text{GaCl}_2$ ” 为反磁性物质, 所以它不是  $\text{Ga(II)}$  的氯化物。而是类似于  $\text{Na}^+[\text{AlCl}_4]^-$  的  $\text{Ga}^+[\text{GaCl}_4]^-$ , 为离子晶体, 其中含有两种氧化态的镓 [ $\text{Ga(I)}$ ,  $\text{Ga(III)}$ ], 而  $\text{Ga(III)}$  处于  $\text{GaCl}_4^-$  的配离子状态中。

$\text{Tl(I)}$  的卤化物不论是制法还是性质均类似于  $\text{Ag(I)}$  的卤化物, 唯一的差别是  $\text{TlCl}$  不溶于氨水。

表 16-8  $\text{Tl(I)}$ 、 $\text{Ag(I)}$  卤化物的溶解度 ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 298K)

	F	Cl	Br	I
$\text{Tl(I)}$	3.49	$1.25 \times 10^{-2}$	$1.48 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-4}$
$\text{Ag(I)}$	14.20	$1.25 \times 10^{-5}$	$8.77 \times 10^{-7}$	$1.22 \times 10^{-8}$

Tl(I)盐与相应的碱金属(K、Rb 等)盐是同晶型的,故  $\text{Tl}^+$  可以和碱金属离子互相替代。

## § 16-5 硼、铝的含氧化合物

### 5-1 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$

硼形成含氧化合物是它的最显著的特征之一,硼被称为亲氧元素,硼氧化合物有很高的稳定性。制备  $\text{B}_2\text{O}_3$  的一般方法是加热硼酸  $\text{H}_3\text{BO}_3$  使之脱水,在红热下脱水可得到玻璃态  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,若在减压下历时二周逐渐把硼酸加热到 670 K 则得熔点为 720 K 的结晶状  $\text{B}_2\text{O}_3$ 。经 X-射线结构测定证实结晶状  $\text{B}_2\text{O}_3$  是由畸变四面体  $\text{BO}_4$  所组成的六方品格,而无定形  $\text{B}_2\text{O}_3$  是由三角形  $\text{BO}_3$  单元所构成,在 1273 K 以上,蒸气  $\text{B}_2\text{O}_3$  分子是单分子的:

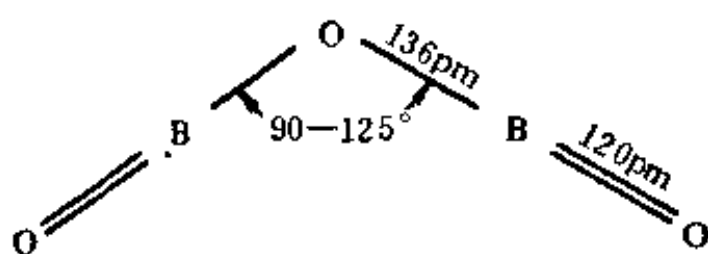


图 16-10  $\text{B}_2\text{O}_3$  蒸气分子的结构

$\text{B}_2\text{O}_3$  蒸气分子中键角  $\text{B}-\text{O}-\text{B}$  并不固定。 $\text{B}_2\text{O}_3$  易溶于水,重新生成硼酸  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,但在热的水蒸气中或遇潮气则生成挥发性的偏硼酸  $\text{HBO}_2$ ,同时放热:



$$\Delta H^\circ = -199.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



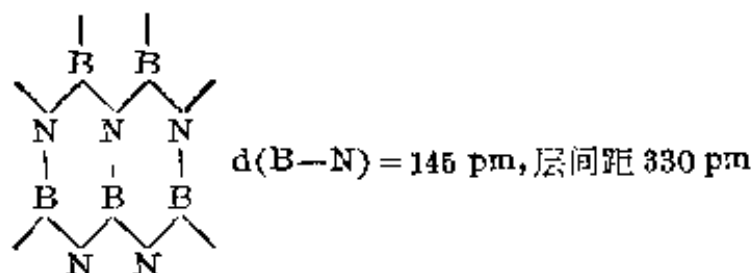
$$\Delta H^\circ = -76.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

白色粉末状  $\text{B}_2\text{O}_3$  可用作吸水剂,熔融的  $\text{B}_2\text{O}_3$  可溶解许多金属氧化物而得到有特征颜色的偏硼酸盐玻璃,这个反应用于定性分析

中,称之为硼珠试验。

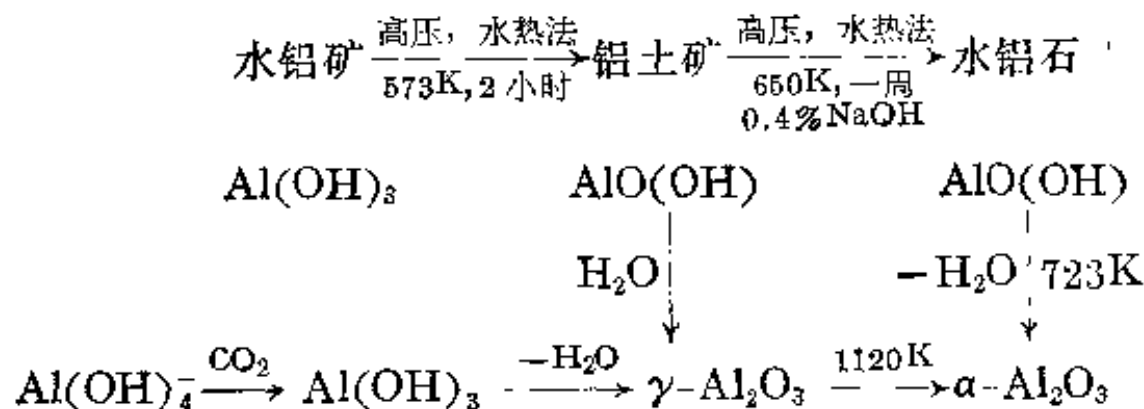


在 873 K 时,  $\text{B}_2\text{O}_3$  与  $\text{NH}_3$  反应可制得氮化硼  $(\text{BN})_x$ 。其结构与石墨相同



在同样温度下,它与  $\text{CaH}_2$  反应生成  $\text{CaB}_6$ (六硼化钙)。金属硼化物是一类在电子工业中有重要用途的化合物。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  可从含水氧化铝脱水制得,含水氧化铝在自然界中主要以相应于三水合物  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的水铝矿和一水合物  $\text{AlO}(\text{OH})$  的铝土矿而存在。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  有两种主要变体,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (俗称刚玉)和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (活性氧化铝)。它们之间的转变关系如下:



$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  是致密的,硬度仅次于金刚石和金刚砂( $\text{SiC}$ ),对高温是稳定的,对化学是惰性的,只有与  $\text{KHSO}_4$  共熔后才能转入溶液。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  正相反,它不十分致密,硬度不高,具有大的表面积,较易溶于酸或碱溶液中。基于这些性质上的差别,刚玉可用作磨料或制造耐火器皿(如刚玉坩埚可烧到 2100 K)或制造人造红宝石(含  $\text{Cr}^{3+}$ )作钟表轴承, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  可用作吸附剂或催化剂载体。

## 5-2 硼酸和硼酸盐

在 2-2 节中已提及硼酸和硼砂的制法，不再重述。根据硼的价电子层结构，每个硼原子以  $sp^2$  杂化轨道与氧原子结合成平面三角形结构。每个氧原子在晶体内又通过氢键联成层状结构，层

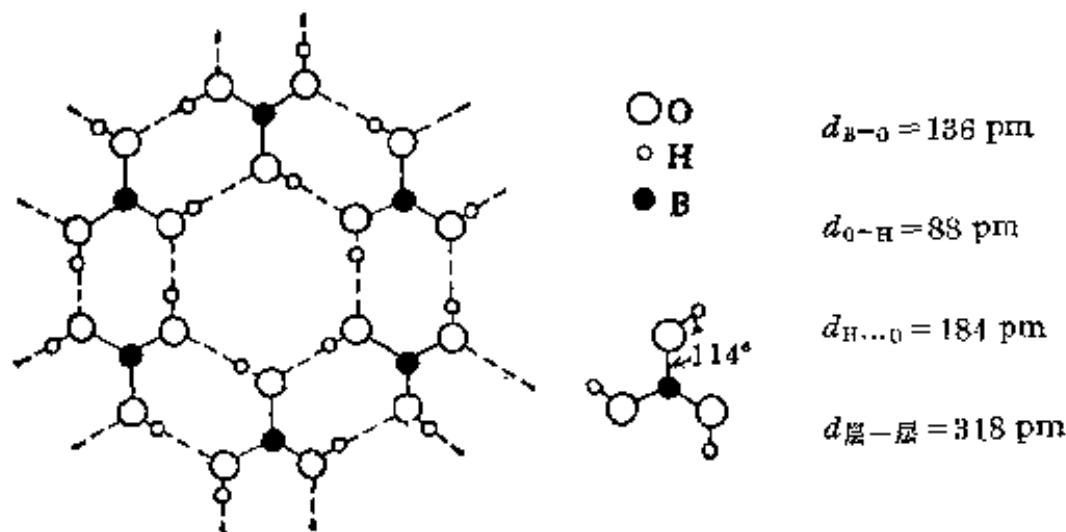
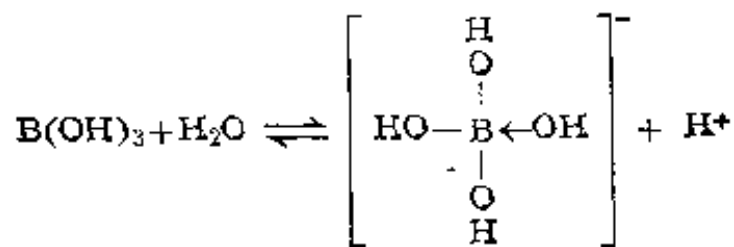


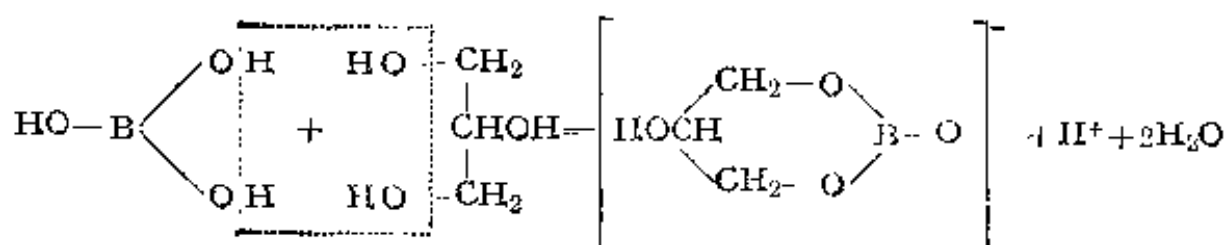
图 16-11 硼酸晶体的片层结构

与层之间以微弱的分子间力联系在一起。因此硼酸晶体是片状的，有解理性，可作为润滑剂。另外，这种缔合结构使硼酸在冷水中溶解度很低而在热水中因部分氢键断裂而溶解度增大。硼酸是一个一元弱酸， $K_a = 5.8 \times 10^{-10}$ 。它在溶液中所显的弱酸性，是由于  $OH^-$  离子中氧的孤电子对填入 B 原子中的  $p$  空轨道中，即加合一个氢氧离子，而不是本身给出质子的缘故：

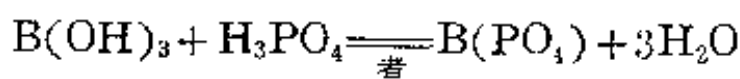


这种电离方式正好表现了硼化合物的缺电子特点。所以硼酸是一个典型的路易士酸。硼酸的酸性可因加入甘露醇或甘油而大为增强：





它也有极微弱的碱性,表现在下述反应中:



在硼酸加热脱水制  $\text{B}_2\text{O}_3$  过程中,当加热到 373 K 以上时,先脱水生成偏硼酸( $\text{HBO}_2$ )。继续加热时就变成  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{HBO}_2$  有三种变体,第一种是片层状结构,第二种是锯齿状链式结构,第三种是三度网格结构,其中都存在着氢键。第一种  $\text{HBO}_2$  的结构如下图所示:

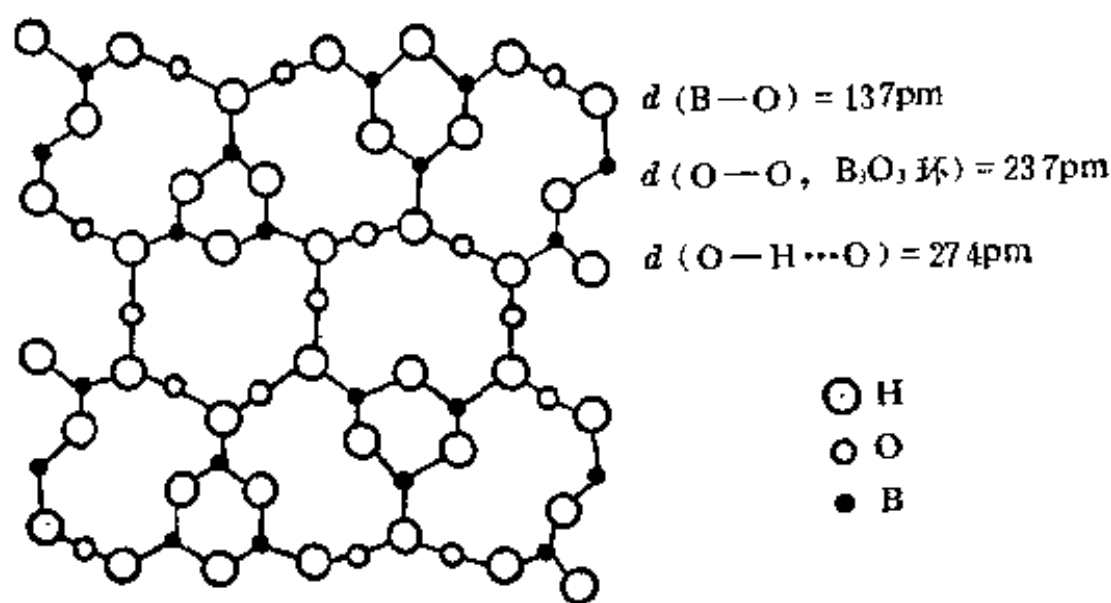
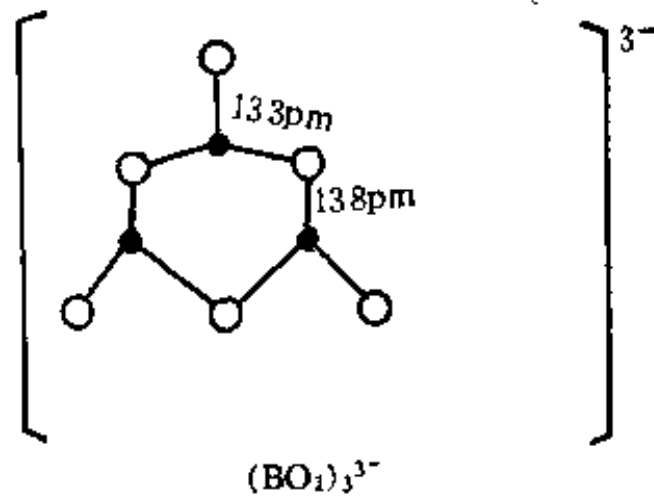


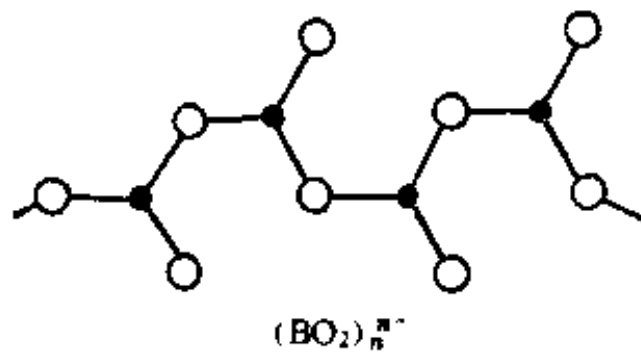
图 16-12 片层状的  $\text{HBO}_2$  的结构

硼酸除正硼酸和偏硼酸外,未见多硼酸能稳定存在于溶液中,但多种多硼酸盐却天然存在或其阴离子稳定存在于溶液中,在硼酸盐中含有单个  $\text{BO}_3$  原子团的为数不多,如  $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{LnBO}_3$  等。双核的有  $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ThB}_2\text{O}_5$  等。多数硼酸盐是由二个以上的  $\text{BO}_3$  原子团组成环状或链状结构,如三核的  $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$  的结构是环状

的,  $\text{NaBO}_2$ ,  $\text{KBO}_2$ ,  $\text{HBO}_2$  都是三聚的。



多核的链状  $\text{BO}_3$  单元结构应是无限  $(\text{BO}_2)_n^{n-}$  链式, 如  $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ :



此外,  $\text{BO}_3$  原子团和  $\text{BO}_4$  原子团可以结合成硼氧骨架, 如硼砂  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  中, 其主要结构单元为  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ , 这是由两个  $\text{BO}_3$  原子团和两个  $\text{BO}_4$  原子团通过共用角顶氧原子而联结成的(见图 16-13), 所以硼砂的化学式应为:



硼砂从水溶液中结晶时能形成大块结晶, 它在空气中易失去水而风化。加热到 650 K 左右, 失去全部结晶水成无水盐, 在 1150 K 熔化成玻璃态。熔化的硼砂亦有硼珠反应, 可用于定性分析及焊接金属时除锈。它是陶瓷、搪瓷、玻璃工业的重要原料。硼砂溶液显强碱性。可用作洗涤剂的填料。在实验室中可用它来配制缓冲溶液或作基准物。

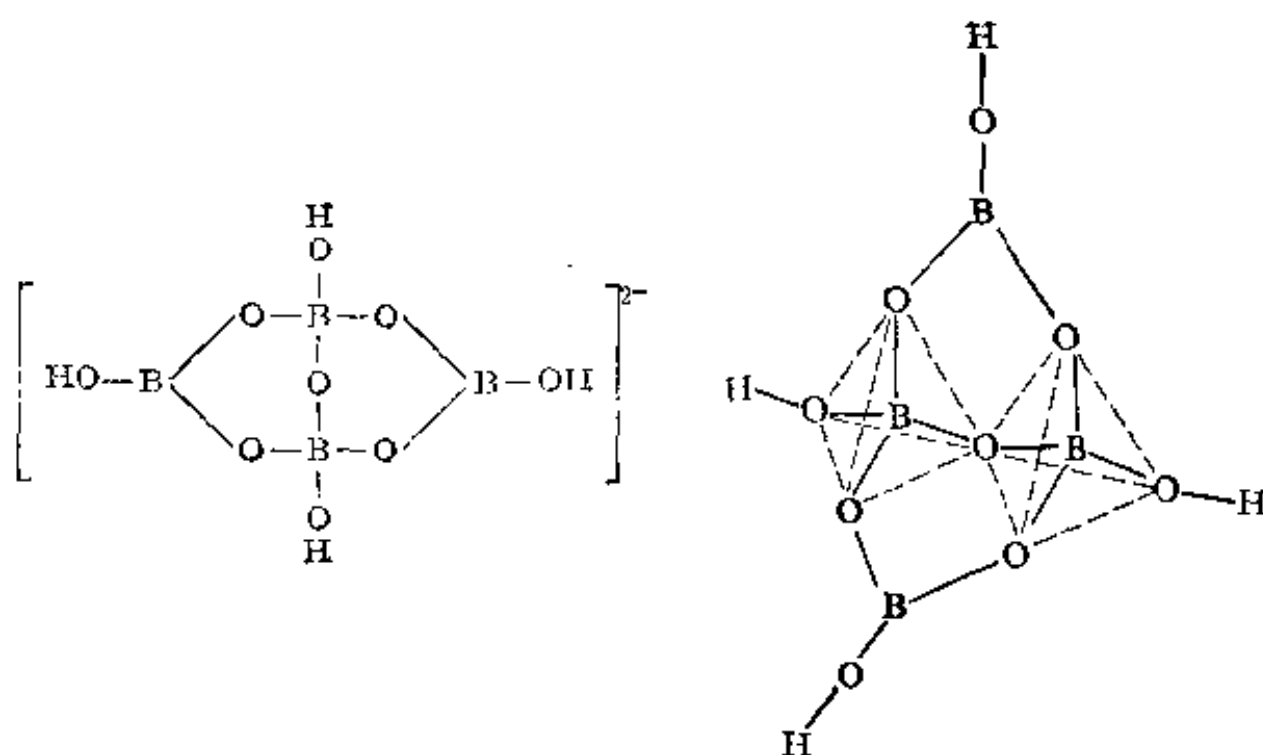


图 16-13 四硼酸根(2-)离子的立体结构

### 5-3 硼族元素含氧化合物的比较

Ga、In、Tl 的氧化物均可由单质与氧经加热作用而制得, 下面是氧化物的标准生成热:

	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\Delta H_f^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-1273	-1675	-1089	-926	-359

从生成热焓数据也可以看出 Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是最容易被还原的。

镓-氧体系十分相似于铝-氧体系, 存在着 Ga(OH)<sub>3</sub>、GaO(OH) 以及 α-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 γ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。白色的氢氧化镓同氢氧化铝一样是两性氢氧化物, 不过氢氧化镓的酸性 ( $K_1 = 1.4 \times 10^{-7}$ ) 比氢氧化铝 ( $K = 2 \times 10^{-11}$ ) 要强一些, 氢氧化镓脱水成氧化物的温度比氢氧化铝低得多。黄色的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 只有一种水合物 In(OH)<sub>3</sub>, 其两性反应更弱。相应于棕黑色 Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的水合物 Tl(OH)<sub>3</sub> 并不存在。在 Tl<sup>3+</sup> 盐溶液中加入碱溶液时沉淀出棕色的水合氧化物 (组成近乎 Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·1.5 H<sub>2</sub>O), 但是 [Tl(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>、[Tl(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 络

离子在溶液中却存在。

在  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  溶液中加入等当量的  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  后滤去  $\text{BaSO}_4$ , 即得碱性强度与  $\text{NaOH}$  相近的  $\text{TlOH}$  溶液, 蒸发后可得黄色  $\text{TlOH}$  晶体, 加热到 373 K 脱水生成黑色  $\text{Ti}_2\text{O}$  (熔点 870 K)。 $\text{TlOH}$  或其溶液均易从空气中吸收水蒸气和  $\text{CO}_2$  并腐蚀玻璃。

#### 5.4 周期表中的斜线关系

在周期表中, 有数对处于相邻两个族的对角斜线上的元素, 它们的性质十分相似。如  $\text{Li}$  与  $\text{Mg}$ ;  $\text{Be}$  与  $\text{Al}$ ;  $\text{B}$  与  $\text{Si}$  等, 这种相似性, 我们称之为斜线关系或对角线关系。

$\text{B}$  和  $\text{Si}$  两元素有如下的类似性:

(1) 两者在单质状态下都显有某些金属性; (2) 在自然界都不以单质存在, 是以氧的化合物存在; (3)  $\text{B}-\text{O}$  键和  $\text{Si}-\text{O}$  键都有很高的稳定性; (4) 氢化物均多种多样, 都具有挥发性, 且可自燃, 并能水解; (5) 卤化物彻底水解, 它们都是路易士酸; (6) 都生成多酸和多酸盐, 有类似的结构特征。正硼酸和正硅酸都是弱酸; (7) 氧化物能溶解金属氧化物, 生成有特殊颜色的盐。

$\text{Be}$  和  $\text{Al}$  两元素有如下的类似性:

(1) 标准电极电势相近:  $\text{Be}^{2+}/\text{Be} = -1.7$  伏;  $\text{Al}^{3+}/\text{Al} = -1.67$  伏; (2) 均为两性金属, 既溶于酸又溶于强碱; (3)  $\text{BeO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  都具有高熔点, 高硬度; (4) 氢氧化物均呈两性; (5)  $\text{BeCl}_2$  和  $\text{AlCl}_3$  都是缺电子的共价型化合物, 在蒸气中以缔合分子的状态存在; (6) 金属铍和铝都能被浓硝酸钝化; (7) 盐都水解且高价阴离子的盐难溶。

这种类似性, 究其原因在于它们具有相似的离子场力, 如  $\text{Be}^{2+}$  的半径虽小于  $\text{Al}^{3+}$ , 但电荷却是  $\text{Al}^{3+}$  高于  $\text{Be}^{2+}$ 。

## 习 题

1. 解释下列事实:

- (1)  $\text{BF}_3$  的电子接受性不如  $\text{BBr}_3$ ;
- (2)  $\text{GaF}_6^{3-}$  和  $\text{GaCl}_4^-$  中  $\text{Ga}^{3+}$  的配位数不同;
- (3)  $\text{TlI}$  和  $\text{KI}$  同晶形, 但  $\text{TlI}$  不溶于水;
- (4)  $\text{InCl}_2$  是反磁性物质;
- (5) 泡沫灭火器不能用于电源起火;
- (6)  $\text{TlI}_3$  不存在。

2. 填写主要反应产物:

	Ga	In	Tl	Al
浓 盐 酸				
稀 硝 酸				
$\text{NaOH}$ 溶液				
$\text{Cl}_2$				
$\text{I}_2$				

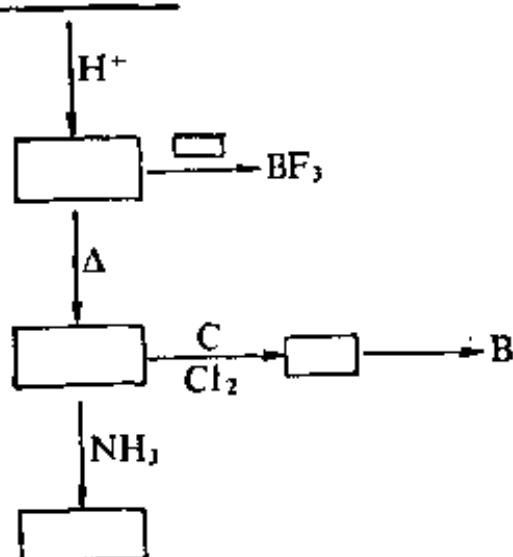
3. 说明三卤化硼和三卤化铝的沸点高低顺序, 并指出蒸气分子的结构。

4. 画出  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  (无机苯) 的结构和  $\text{BN}$  的金刚石型结构。

5.  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  的结构中有多少种形式的化学键? 各有多少个?

6. 为什么说硼酸是一种路易斯酸? 硼砂的结构式应怎样写法?

7. 填空:





11. A. R. Pitochelli 制得一硼氢化合物, 其中含 B 89.12%, 含 H 10.44%。经沸点升高法测得分子量为 212.7。又知  $1.98 \times 10^{-4}$  摩尔该化合物分解时能生成  $2.21 \times 10^{-3}$  摩尔氢气。该化合物熔点为 450—451.5 K。该硼氢化合物的分子式是什么?

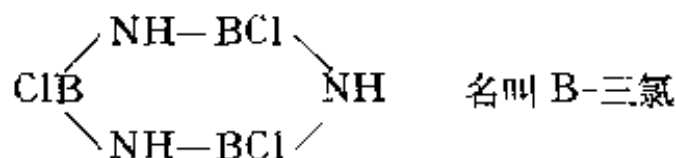
12.  $\text{BF}_3$  和  $\text{NH}_3$  混合后生成一白色固体, 其组成为 19.93%  $\text{NH}_3$  和 12.72% B。若 1000 克水中溶有此白色固体 8.15 克后, 所得溶液的冰点下降  $0.00179^\circ\text{C}$ 。此白色固体的化学式和结构式怎样?

13. 金属镓和碘在 773 K 反应 24 小时后得一含 Ga 15.56% 和 I 84.45% 的柠檬黄色固体, 它在空气中于 573—623 K 加热 2 小时, 得一白色固体, 含 Ga 32.34%, I 59.20%。在室温下, 使氟与此白色固体作用 30 分钟, 生成一含 Ga 66.42%, F 18.90% 的新化合物。写出上述三个反应式。

14. 180.5 K, 1 atm 时乙硼烷的蒸发热为 14276 kJ/mol, 蒸发作用的熵变是多少?

15. 从  $\text{BF}_3$  的生成热焓和  $\text{B}(\text{s})$ ,  $\text{F}_2(\text{g})$ ,  $\text{BF}_3(\text{g})$  的绝对熵求  $\text{BF}_3$  的生成自由能(298 K)。

16. 化合物:



硼氮六环, 气体的生成热  $\Delta H_f^\circ = -1012 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知 B, Cl, N 和 H 的各气体单原子的生成热  $\Delta H_f^\circ$  分别为 590, 122, 472, 218 kJ·mol<sup>-1</sup>。若键能  $E_{\text{B-Cl}} = 456 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $E_{\text{(N-H)}} = 390 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算  $E_{\text{(B-N)}}$  之值。

## 第十七章 碱金属和碱土金属

包括锂、钠、钾、铷、铯和钫六种元素在内的碱金属元素，构成了周期系的 IA 族。这些元素之所以称做碱金属元素，是由于它们的氢氧化物都是易溶于水的强碱。

周期系 II A 族包括铍、镁、钙、锶、钡和镭六种元素。铍是稀有元素，镭为放射性元素。由于钙、锶、钡的氧化物在性质上介于“碱性的”（碱金属氧化物）和“土性的”（难熔氧化物如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）之间，故称碱土金属。现在习惯上把铍和镁也包括在内，统称为碱土金属。

### § 17-1 碱金属和碱土金属的通性

碱金属和碱土金属的基本性质列入表 17-1 中。由表可见：碱金属和碱土金属原子的最外电子层结构分别为  $ns^1$  和  $ns^2$ ，这两族元素构成了 s 组元素。由于每一周期是从碱金属开始建立起一个新的电子层，因此都有较大的原子半径，此外内层具有稀有气体的稳定电子层结构，对核电荷的屏蔽作用较高，所以碱金属元素的第一电离势在同一周期中为最低，使碱金属原子很容易失去一个电子，呈 +1 氧化态，因此碱金属是活泼性很高的金属。从碱金属元素具有很大的第二电离势来看，它们不会表现出其它的氧化态。碱土金属原子比相邻的碱金属多了一个核电荷，因而原子核对最外层的两个 s 电子的作用增强了，使碱土金属的原子半径较同周期的碱金属为小，所以碱土金属原子要失去一个电子比相应的碱金属难。这可从电离势数据得到证明。但从整个周期系来看，碱土



表 17-1 碱金属和碱土金属元素的基本性质

性 质 元 素	锂	钠	钾	铷	铯	铍	镁	钙	锶	钡
元素符号	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
原子序数	3	11	19	37	55	4	12	20	38	56
原子量	6.941	22.99	39.098	85.47	132.9	9.012	24.305	40.08	87.62	137.3
价电子层结构	2s <sup>1</sup>	3s <sup>1</sup>	4s <sup>1</sup>	5s <sup>1</sup>	6s <sup>1</sup>	2s <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup>	4s <sup>2</sup>	5s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>
原子半径(pm)	123	154	203	216	235	89	136	174	191	198
离子半径(pm)	60	95	133	148	169	31	65	99	113	135
电离势(kJ·mol <sup>-1</sup> ) 第一电离势	520	496	419	403	376	900	738	590	550	503
第二电离势	7298	4562	3051	2633	2230	1757	1451	1145	1064	965
第三电离势	11815	6912	4411	3900	—	14849	7733	4912	4210	—
电负性	0.98	0.93	0.82	0.82	0.79	1.57	1.31	1.00	0.95	0.89
标准电极电势 E°(V)										
$\text{M}^+(\text{aq}) + e \rightleftharpoons \text{M}(\text{s}) \text{ 或 } \text{M}^{2+}(\text{aq}) + 2e \rightleftharpoons \text{M}(\text{s})$	-3.045	-2.714	-2.925	-2.925	-2.923	-1.85	-2.36	-2.87	-2.89	-2.91

金属仍是活泼性相当强的金属元素,只是稍次于碱金属而已。

碱土金属元素的第二电离势约为第一电离势的两倍。在反应中似乎不可能失去第二个电子。但当它们和其他元素作用时,从第一个电子化合所释放的能量,就足以使第二个电子随后也参与反应而形成氧化数为+2的化合物。第三电离势是如此之大,以致在通常的化学反应中,要给出第三个电子参加反应,已属不可能了。

碱金属和碱土金属元素在化合时,虽然多以离子结合为特征,但在某些情况下仍显一定程度的共价性。其中锂和铍,由于具有

较小的原子半径, 电离势相对地高于同族其他元素, 形成共价键的倾向比较显著。所以在ⅠA 和ⅡA 族元素中, 锂和铍常常表现出与同族元素不同的化学性质。

碱金属和碱土金属的原子半径, 从上至下顺序增大。电离势和电负性依同样顺序而减小, 因此, 金属活泼性也从上至下依次增强。

## § 17-2 碱金属和碱土金属的单质

### 2-1 物理性质和化学性质

#### (1) 物理性质

同其他金属一样, 碱金属和碱土金属的单质具有金属光泽, 有良好的导电性和延展性。除了铍和镁外, 其他金属都较软, 可以用刀子切割。在碱金属和碱土金属的密度、熔点、沸点和硬度方面, 不同金属往往有很大差别。其中锂、钠和钾最轻, 能浮于水面而不

表 17-2 碱金属和碱土金属的一些物理性质

金 属	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
密度( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	0.534	0.971	0.86	1.532	1.873	
熔点(K)	453.69	370.96	336.8	312.04	301.55	
沸点(K)	1620	1156	1047	961	951.5	
硬度(金刚石=10)	0.6	0.4	0.5	0.3	0.2	
金 属	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
密度( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	1.85	1.74	1.55	2.54	3.5	5
熔点(K)	1551	922	1112	1042	998	973
沸点(K)	3243	1363	1757	1657	1913	1413
硬度(金刚石=10)		2.0	1.5	1.8		

下沉。碱金属原子由于只有一个价电子,而且原子半径较大,因而碱金属键很弱,所以碱金属的熔点、沸点都较低。碱土金属原子有两个价电子,与同周期碱金属相比,它们的原子半径较小,所形成的金属键显然比碱金属强得多,因而它们的密度、熔点、沸点和硬度都比碱金属高。现将这些金属的一些物理性质列于表 17-2 中。

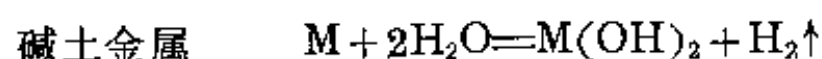
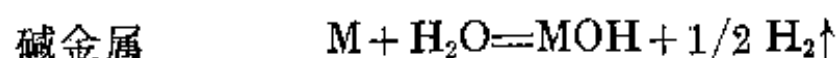
由于在金属铯内,自由电子的活动性特别高,当其表面受到光线照射时,电子便能获得能量而从表面逸出,这种现象叫做光电效应。利用这种性质,铯被用来制造光电管中的阴极。

碱金属能形成在常温下为液态的合金,最重要的有钾钠合金(77.2% K 和 22.8% Na, 熔点 260.7 K)和钠汞齐(熔点 236.2 K),前者由于具有高的比热而被用作核反应堆的冷却剂。后者由于具有缓慢的还原性而常在有机合成上用作还原剂。

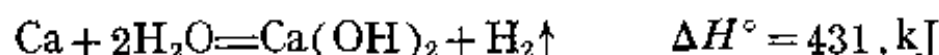
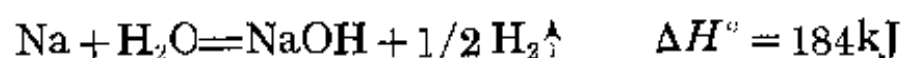
## (2) 化学性质

碱金属和碱土金属是很活泼或活泼的金属,它们能直接或间接地与电负性较高的非金属元素,如卤素、硫、氧、磷、氮和氢等形成相应的化合物,除了锂、铍和镁的某些化合物(例如它们的卤化物),具有明显的共价键性质外,一般是以离子键相结合。

在这两族金属中,除了铍和镁由于表面形成致密的氧化物保护膜因而对水稳定外,碱金属和钙、锶、钡都容易同水反应:



因为碱金属和碱土金属同水反应都会放出大量的热,例如:



所以,钠同水猛烈地发生作用,钾、铷、铯遇水就发生燃烧,量较大时甚至爆炸。锂和钙、锶、钡同水的反应比较缓慢。这主要是因为

当熔点低于 373 K 时, 钠、钾、铷、铯在反应中熔化为液态, 使反应速度加快。其次, 锂和钙、锶、钡的氢氧化物的溶解度较小, 覆盖在金属表面的氢氧化物缓和了金属同水的反应。

从碱金属和碱土金属的电负性和标准电极电势看, 它们不论在干态或在水溶液中都具有很强的还原性。其中锂虽然在碱金属中是相对较稳定的, 但由于  $\text{Li}^+$  离子半径较小, 在水溶液中同水分子结合形成水合离子时, 所释放的能量 ( $\text{Li}^+(\text{aq})\Delta H_f^\circ = 278 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 比  $\text{Na}^+$  离子等其他碱金属离子高 ( $\text{Na}^+(\text{aq})\Delta H_f^\circ = 240 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )。因此, 锂表现出很高的标准电极电势值。

虽然这两族金属标准电极电势很负, 但从图 17-1 看出, 它们都处于水的稳定区以下, 在水溶液中迅速同水反应释放出  $\text{H}_2$ 。所

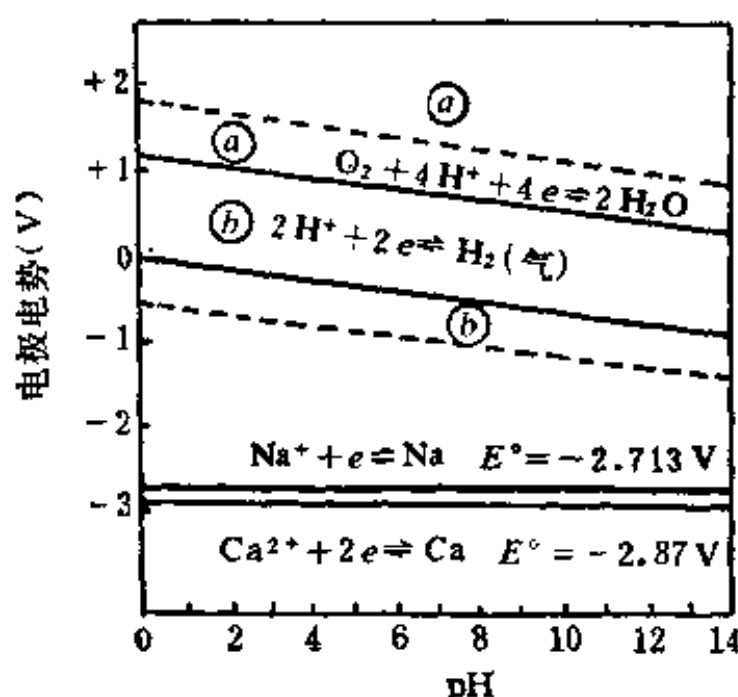


图 17-1 钠和钙的电位-pH 图

以在实际上, 不能用来还原水溶液中的其他物质。但是它们的强还原性在干态和有机反应中得到较广泛的应用。例如, 在高温下, 钠、镁和钙能夺取氧化物中的氧或氯化物中的氯。



目前就是利用钠、镁和钙等作为还原剂，在真空或稀有气体保护下来生产某些稀有金属。

钙、锶、钡及碱金属的挥发性化合物在高温火焰中，电子易被激发。当电子从较高的能级回到较低的能级时，便分别发射出一定波长的光来，使火焰呈现特征的颜色。钙使火焰呈橙红色，锶呈洋红色，钡呈绿色，锂呈红色，钠呈黄色，钾、铷和铯呈紫色。在分析化学中，常利用这种性质来检定这些元素。若将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  与  $\text{KClO}_3$ 、S 等以适当比例混合，可制成红色或绿色的信号弹。如把上述元素的硝酸盐或氯酸盐配以镁粉、松香、火药之类，又可做成各色焰火。

## 2-2 一般制备方法

碱金属和碱土金属的高度化学活性，决定了它不可能以单质的形式而只能以化合状态存在于自然界中。钠和钾有较高的丰度，分别为 2.6% 和 2.4%。其主要矿物有钠长石  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  和钾长石  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 、光卤石  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  及明矾石  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 。海水中氯化钠的含量为 2.7%，总贮量为 3640 万吨。锂、铷和铯在自然界中储量较少而且分散。故列为稀有金属。

碱土金属除镭外，在自然界中分布也很广泛，镁除光卤石外，还有白云石  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  和菱镁矿  $\text{MgCO}_3$  等。铍的最重要矿物是绿柱石  $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ，钙、锶、钡在自然界中存在的主要形式为难溶的碳酸盐和硫酸盐，如方解石  $\text{CaCO}_3$ 、碳酸锶矿  $\text{SrCO}_3$ 、石膏  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、天青石  $\text{SrSO}_4$  和重晶石  $\text{BaSO}_4$  等。

从表 17-1 看出，这两族金属的还原性很强。要使  $\text{M}^+$  和  $\text{M}^{2+}$

还原为  $M$ ，通常采用两种方法：熔融盐电解法（即加外电压来迫使  $M^+$  或  $M^{2+}$  接受电子转变为金属）和热还原法。现举例说明。

### (1) 电解熔融氯化钠

从理论上讲，电解任何熔融的碱金属和碱土金属盐类都可以

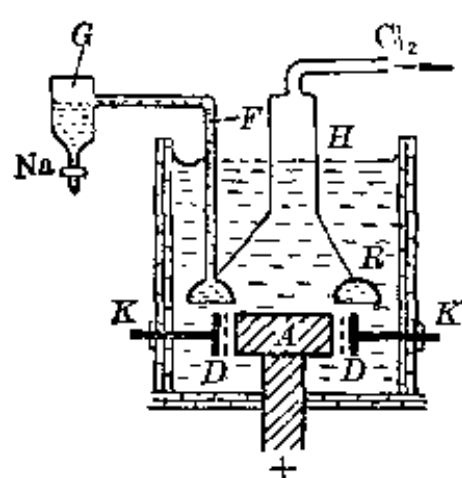


图 17-2 制钠的电解槽

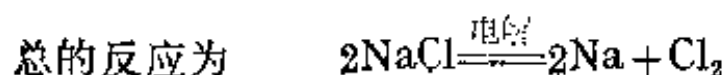
制得单质。但为了防止金属在高温下挥发和节约能源，一般采用熔点较低的氯化物为原料，并加入一些助熔剂使电解质的熔点进一步降低。

图 17-2 示出了制取金属钠的电解槽。其结构是：外有钢壳，内衬耐火材料，以石墨  $A$  为阳极，以铁环  $K$  为阴极，两极之间装有网状隔膜  $D$ ，在阳极

上盖一种罩  $H$ ，并带有倒装的环形槽  $R$ ，上面连一铁管  $F$ ，通过管  $F$  液态钠可流至收集器  $G$  中。

电解用的原料是氯化钠和氯化钙（或氯化锶、氯化钾、氟化钠等）的混合盐。若直接电解氯化钠，则不仅需要很高温度，而且电解析出的金属一方面易挥发（氯化钠的熔点为  $1074\text{ K}$ ，钠的沸点为  $1156\text{ K}$ ），另一方面又易分散在熔融盐中，难于分离。但当加入氯化钙后，电解质的熔点明显降低（混合盐的熔点约  $873\text{ K}$ ），防止了钠的挥发，并可减小金属的分散性，因为熔融混合物的密度比金属钠大，钠可以浮在上面。

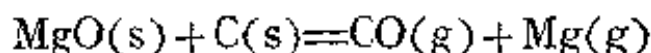
当混合盐在电解槽中熔化后，即进行电解，发生如下电极反应：



这样电解所得的钠约含有 1% 的钙。同理, 电解熔融的氢氧化钠也可得到金属钠(纯度可达 99.9%), 只是阳极反应有所不同。

## (2) 氧化镁的热还原法

镁除了常用熔融的无水氯化镁进行电解制备外, 工业上也还采用一种氧化镁与碳或碳化钙的热还原法。例如



这个反应在标准状况下的热力学数据为:

$$\Delta H_{298}^{\circ} \approx +641.5 \text{ kJ} \quad \Delta G_{298}^{\circ} = +547.7 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} \approx 0.3138 \text{ kJ/K}$$

从上述数据来看, 在标准状况下此反应不会自发进行, 因为  $\Delta G^{\circ} > 0$ 。但在高温条件下,  $\Delta G$  可能变成负值而使反应转为自发进行。假设  $T = 2100 \text{ K}$ ,  $\Delta H^{\circ}$  和  $\Delta S^{\circ}$  随温度变化很小而忽略, 则

$$\Delta G \approx \Delta H - T\Delta S = 641.5 - 2100 \times 0.3138 = -17.48 \text{ kJ}$$

这表明在 2100 K 时反应可以自发进行。在生产中这类反应是在 2273 K 以上的电弧炉内进行的。

## § 17-3 化 合 物

### 3-1 $\text{M}^{+}$ 和 $\text{M}^{2+}$ 离子的特征

碱金属和碱土金属大多数是离子型化合物。它们的离子很容易和水分子结合形成稳定的水合离子  $\text{M}_{(\text{aq})}^{+}$  和  $\text{M}_{(\text{aq})}^{2+}$ 。从质子论的观点看,  $\text{M}_{(\text{aq})}^{+}$  和  $\text{M}_{(\text{aq})}^{2+}$  都是很弱的酸, 而相应的氢氧化物  $\text{MOH}$  和  $\text{M}(\text{OH})_2$ , 则是强碱(除  $\text{Be}(\text{OH})_2$  外)。它们的盐和碱大多是强电解质, 除了  $\text{Be}^{2+}$  以外, 其他阳离子水解度很小或基本上不水解。

碱金属离子比同周期的碱土金属离子有较大的离子半径和较小的电荷, 同时它们的最外电子层结构都是  $ns^2np^6$ , 即 8 电子构

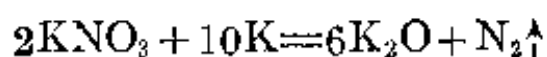
型。所以碱金属的氢氧化物和盐大多数易溶于水，比碱土金属氢氧化物和盐的溶解度为大。此外，它们的离子都是无色的。

### 3-2 氧化物

碱金属同氧所形成的二元化合物，有普通氧化物  $M_2O$ 、过氧化物  $M_2O_2$ 、超氧化物  $MO_2$  和臭氧化物  $MO_3$ ，现分别简介于后。

#### (1) 普通氧化物

当碱金属在空气中燃烧时，只有锂的主要产物是  $Li_2O$ ，而钠、钾、铷、铯的主要产物分别是  $Na_2O_2$ 、 $KO_2$ 、 $RbO_2$  和  $Cs_2O_2$ 。尽管在缺氧的条件下也可以制得除锂之外的其他碱金属的普通氧化物，但这种条件不易控制，因此一般是用碱金属还原其过氧化物、硝酸盐或亚硝酸盐来制备：



碱土金属同氧化合，一般形成氧化物。但生产上是通过碳酸盐、氢氧化物、硝酸盐或硫酸盐的热分解来制得。

由表 17-3 可见，碱金属氧化物的颜色从  $Li_2O$  到  $Cs_2O$  依次加深。碱土金属的氧化物都呈白色。

热稳定性总的趋势是从  $Li$  到  $Cs$ ，从  $Be$  到  $Ba$  逐渐降低。熔点的变化趋势与热稳定性相同。

$Li_2O$  的熔点高达 1973 K 以上。 $Na_2O$  在 1548 K 时升华，而其余碱金属氧化物在未达到熔点前即开始分解，故难以测得其熔点。

由于碱土金属离子带有两个正电荷，而离子半径又较小，所以氧化物的熔点都很高。因此，氧化铍和氧化镁用于制造耐火材料。经过煅烧的  $BeO$  和  $MgO$  难溶于水，而  $CaO$ 、 $SrO$  和  $BaO$  则同水猛烈反应而生成相应的氢氧化物并放出大量的热：

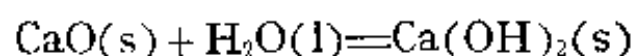


表 17-3 氧化物的某些物理性质

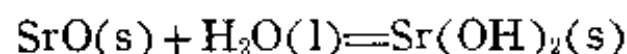
物理性质	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O
颜 色	白	白	淡黄	亮黄	橙红
熔点(K)	>1973	1548(升华)	623(分解)	673(分解)	673(分解)
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	-595.8	-415.9	-493.7	330.1	317.6

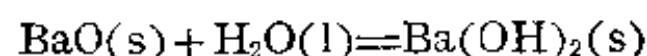
物理性质	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
颜 色	白	白	白	白	白
熔点(K)	2803	3125	2887	2693	2191
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	-610.9	601.7	635.6	590.4	558.1



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -65.2 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -83.1 \text{ kJ}$$



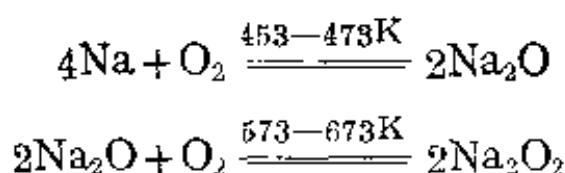
$$\Delta H_{298}^{\circ} = -102.4 \text{ kJ}$$

由上列  $\Delta H^{\circ}$  值可知,氧化物和水的反应热依  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$  的顺序而增大。

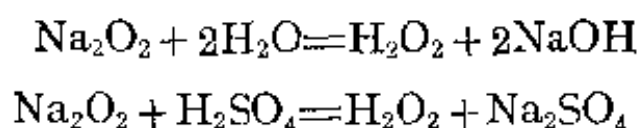
## (2) 过氧化物

碱金属和碱土金属,除了铍未发现过氧化物外,其余元素都能生成含有  $\text{O}_2^{2-}$  离子的过氧化物。其中过氧化钠实用意义最大。

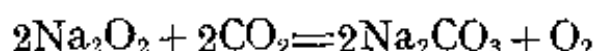
工业上制备过氧化钠的方法是将钠加热至熔化,通入一定量的除去  $\text{CO}_2$  的干燥空气,维持温度在 453—473 K 之间,钠即被氧化为  $\text{Na}_2\text{O}$ ,进而增加空气流量并迅速提高温度至 573—673 K,即可制得  $\text{Na}_2\text{O}_2$ 。



过氧化钠呈黄色粉末, 易吸潮, 热至 773 K 仍很稳定。它与水或稀酸作用, 生成过氧化氢:

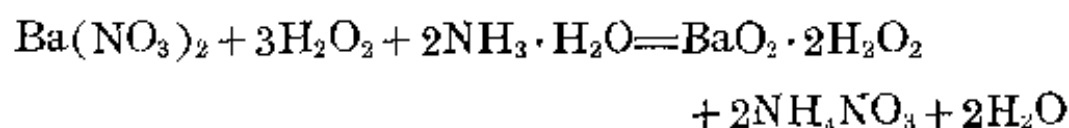


所生成的过氧化氢立即分解出氧, 故广泛地用做氧气发生剂和漂白剂。过氧化钠是一种强氧化剂, 它能强烈地氧化一些金属, 例如熔融的过氧化钠能把 Fe 氧化成  $\text{FeO}_4^{2-}$ ; 与不溶于酸的一些矿石共熔可使矿石氧化分解; 甚至在常温下能把所有的有机物转化成碳酸盐。在潮湿空气中, 过氧化钠能吸收  $\text{CO}_2$  并放出  $\text{O}_2$ :



因此, 它可用作高空飞行或潜水时的供氧剂。但当遇到象  $\text{KMnO}_4$  这样的强氧化剂时, 过氧化钠就呈显还原性了(在酸性溶液中)。

其他元素的过氧化物都是用间接方法制得。例如, 制备  $\text{BaO}_2$  是在室温下以氨水为介质, 使  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  作用。

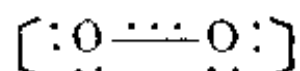


然后加热到 383—388 K, 即脱去  $\text{H}_2\text{O}_2$  而得过氧化钡。

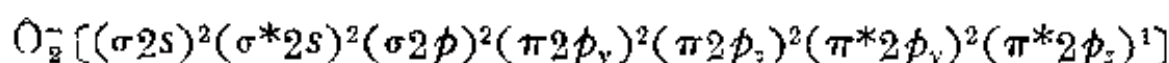
### (3) 超氧化物

纯净的超氧化锂至今尚未制得。在 300 atm 和 773 K 时,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  与  $\text{O}_2$  反应可得  $\text{NaO}_2$ 。在接近 1 atm 的条件下, 或在液氨中, 使  $\text{O}_2$  作用于碱金属 K、Rb 或 Cs, 可得到红色的  $\text{MO}_2$  晶体。

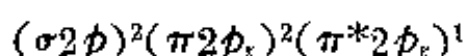
实验表明, 超氧化物中存在  $\text{O}_2^-$  离子, 其结构为



按分子轨道法, 其分子轨道可表示为:

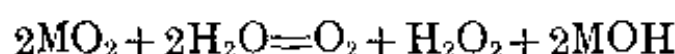


考虑到成键与反键轨道大致抵消，因而真正对分子成键起作用的是

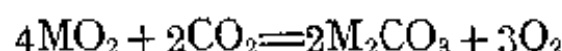


即形成一个  $\sigma$  键和一个三电子  $\pi$  键。

因此  $\text{O}_2^-$  离子的稳定性比  $\text{O}_2$  差， $\text{O}_2^-$  离子中原子间距为 128 pm。超氧化物是很强的氧化剂，与水剧烈地反应，产生氧和过氧化氢：



也能与  $\text{CO}_2$  反应并放出氧气：

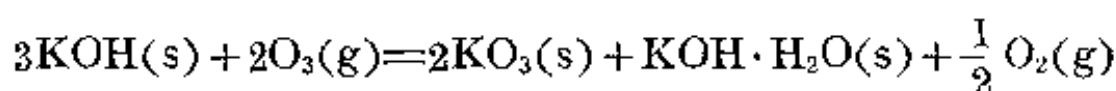


因此，它们能用来除去  $\text{CO}_2$  和再生  $\text{O}_2$ ，较易制备的  $\text{KO}_2$  常用于急救器中。

碱土金属的超氧化物是在高压下，将氧气通过加热的过氧化物  $\text{MO}_2$ ，得到不纯的超氧化物  $\text{MO}_2$ ，其稳定性依  $\text{Ca} \rightarrow \text{Ba}$  顺序降低。

#### (4) 臭氧化物

臭氧  $\text{O}_3$  同  $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$  或  $\text{Cs}$  的氢氧化物作用，可以得到它们的臭氧化物。例如：

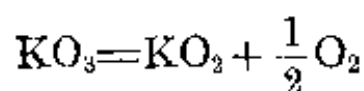


用液氮重结晶，可得到桔红色晶体  $\text{KO}_3$ 。它缓慢地分解成  $\text{KO}_2$  和  $\text{O}_2$ 。

在碱性溶液中，作为  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解的一个中间产物，发现有  $\text{O}_3^-$  离子存在。实验测得  $\text{O}_3^-$  的键长为 135 pm，键角  $108^\circ$ 。有趣的是臭氧化物和水激烈反应，但不形成过氧化物。



碱金属臭氧化物放置时会缓慢地分解为氧和超氧化物



### 3-3 氢氧化物

碱金属和碱土金属的氢氧化物的一些性质列于表 17-4。

表 17-4 碱金属和碱土金属的氢氧化物某些性质

性 质	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
熔点(K)	723	591	633	574	545
溶解热(kJ·mol <sup>-1</sup> )	23.4	44.4	57.7	62.3	74.5
在水中溶解度 (mol·l <sup>-1</sup> )288K	5.3	26.4	19.1	17.9	25.8

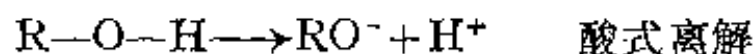
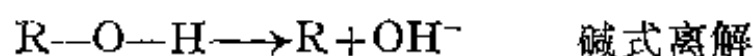
---

性 质	Be(OH) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	Sr(OH) <sub>2</sub>	Ba(OH) <sub>2</sub>
熔点(K)	脱水分解	脱水分解	脱水分解	脱水分解	脱水分解
在水中溶解度 (mol·l <sup>-1</sup> )293K	8×10 <sup>-5</sup>	5×10 <sup>-4</sup>	1.8×10 <sup>-2</sup>	6.7×10 <sup>-2</sup>	2×10 <sup>-1</sup>

碱金属和碱土金属的氢氧化物都是白色固体。置于空气中就吸水而潮解, 所以固体 NaOH 和 Ca(OH)<sub>2</sub> 是常用的干燥剂。碱金属氢氧化物易溶于水和醇类, 而碱土金属的氢氧化物溶解度较低, 其溶解度变化按 Li→Cs; Be→Ba 的顺序依次递增, Be(OH)<sub>2</sub> 和 Mg(OH)<sub>2</sub> 是难溶氢氧化物。

在这两族元素的氢氧化物中, Be(OH)<sub>2</sub> 呈两性, 它在强碱溶液中得到 [Be(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 离子。其余都是强碱性或中强碱性。对于氢氧化物碱性的强弱及是否具有两性, 可作如下考虑。

如以 ROH 代表氢氧化物, 则它可以有两种离解的方式:

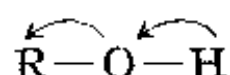


究竟以何种方式为主, 或两者兼有, 这和 R 的电荷数 Z(离子的电

荷数)与R的半径  $r$  (离子半径)之比值有关。将阳离子的电荷数  $z$  除以它的离子半径  $r$  所得的数值即

$$\phi = \frac{Z}{r}$$

定义为离子势,显然  $\phi$  值越大(即  $Z$  大  $r$  小),静电引力越强,则R吸引氧原子的电子云越强:



结果O—H的键被削弱得越多,由共价键转变为离子键的倾向也越大,ROH便以酸式离解为主。相反, $\phi$ 值越小(即  $Z$  小,  $r$  大),则R—O键较弱,ROH便以碱式离解为主。

有人提出了一个判断金属氢氧化物酸碱性的经验公式,如果离子半径用  $\text{\AA}$  表示时则

$\sqrt{\phi} < 2.2$  时: 金属氢氧化物是碱性;

$2.2 < \sqrt{\phi} < 3.2$  时, 金属氢氧化物是两性;

$\sqrt{\phi} > 3.2$  时, 金属氢氧化物是酸性。

总之金属离子的电子层构型相同时,  $\sqrt{\phi}$  值越小,碱性越强。

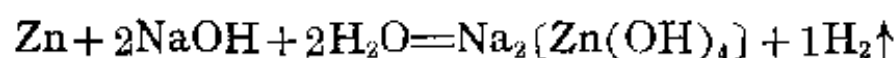
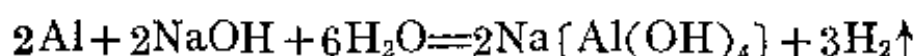
对同族元素的金属氢氧化物,由于R的离子电荷数和外层电子构型均相同,其 $\phi$ 值主要取决于离子半径的大小。所以碱金属和碱土金属的氢氧化物均随离子半径的增大而碱性增强。若把这两族同周期的相邻两个元素的氢氧化物加以比较,碱性的递变规律可概括如下:

	$\sqrt{\phi}$		$\sqrt{\phi}$		
碱性增强 ↓	LiOH	0.12	Be(OH) <sub>2</sub>	2.64	碱性增强 ↓
	NaOH	0.10	Mg(OH) <sub>2</sub>	1.76	
	KOH	0.087	Ca(OH) <sub>2</sub>	1.42	
	RbOH	0.082	Sr(OH) <sub>2</sub>	1.33	
	↓ CsOH	0.077	Ba(OH) <sub>2</sub>	1.22	
	← 碱性增强 →				

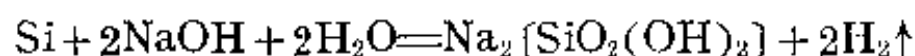
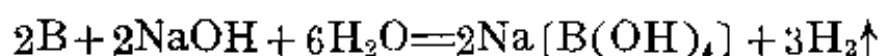
应当说明，以  $\phi$  值判别 ROH 的离解方式和碱性强弱有简明易行的优点，但氢氧化物在水溶液中的碱性强弱除了同 R 的电子层结构、电荷和半径有关以外还受溶剂效应和氢键等的影响，因此它只是一种粗略的经验方法。

作为强碱的碱金属和碱土金属氢氧化物，必然呈现一系列的碱性反应，现以 NaOH 为例扼要予以说明。

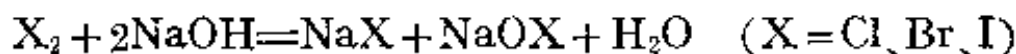
同两性金属反应：



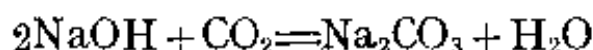
同非金属硼、硅等反应：



同非金属卤素等发生歧化反应：

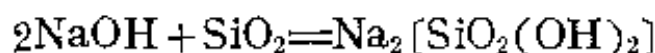


氢氧化钠能与酸进行中和反应，生成盐和水，例如用 NaOH 溶液吸收  $\text{H}_2\text{S}$  气体，即可制得  $\text{Na}_2\text{S}$ 。氢氧化钠也能与酸性氧化物反应，生成盐和水，例如 NaOH 吸收  $\text{CO}_2$  气体生成碳酸盐：



因此，存放 NaOH 时必须注意密封，以免吸收空气中的  $\text{CO}_2$  及水分，致使 NaOH 中含有碳酸盐。因此，欲配制不含碳酸盐的 NaOH 溶液，可先制备很浓的 NaOH 溶液，在这种溶液中，碳酸盐经静置后，即沉淀析出，而上面的清液就是纯 NaOH 溶液。利用 NaOH 吸收  $\text{CO}_2$  的反应可用来测定气体中的  $\text{CO}_2$  含量。

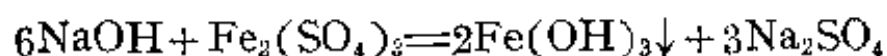
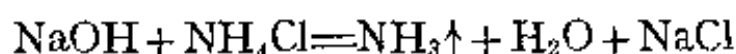
NaOH 与二氧化硅发生缓慢的反应，生成可溶于水的硅酸盐：



因此，盛放 NaOH 溶液的瓶子要用橡皮塞子而不要用玻璃塞子，否则，长期存放后，NaOH 便和玻璃中的主要成分  $\text{SiO}_2$  作用生

成粘性的  $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]$  而把玻璃瓶塞和瓶口粘结在一起。习惯上常把硅酸钠  $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]$  写成脱水的偏硅酸盐形式  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 。

氢氧化钠还能与盐反应,生成新的弱碱和盐。例如:



利用前一个反应,可在实验室里制得氨气;利用后一个反应,可除去溶液中的杂质  $\text{Fe}^{3+}$  离子,以纯制某些物质。

氢氧化钠的熔点较低(591.5 K),并具有溶解金属氧化物与非金属氧化物的能力,因此,在工业生产和分析化学工作中,常用于矿物原料和硅酸盐类试样的分解。

必须指出,NaOH 的强碱性所引起的腐蚀性,能侵蚀衣服、玻璃、陶瓷,以至极为稳定的金属铂,并能严重烧伤皮肤,尤其是眼睛的角膜。因此,制备或使用 NaOH 时应特别注意材料的选择和防护。在熔融或蒸浓其溶液时,要用银、镍或铁制的容器。在这三种金属中,尤其是银对 NaOH 具有较强的抗腐蚀性能。

KOH 的性质与 NaOH 很相似,但价格比 NaOH 昂贵,除非有特殊需要,一般则多用 NaOH。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  的价格低廉,来源充足,并有较强碱性,生产上常用来调节溶液的 pH 值或沉淀分离某些难溶氢氧化物。由于  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶解度小,故在工业上往往是使用它的悬浮液,即石灰乳。

### 3-4 盐类

常见的碱金属盐类有卤化物  $\text{MX}$ 、硝酸盐  $\text{MNO}_3$ 、硫酸盐  $\text{M}_2\text{SO}_4$ 、碳酸盐  $\text{M}_2\text{CO}_3$  和磷酸盐  $\text{M}_3\text{PO}_4$ 。我们在这里将着重讨论它们的共同性及锂盐的特殊性。

#### (1) 晶型

绝大多数的碱金属盐是离子型晶体，只是由于  $\text{Li}^+$  离子半径最小，才使得它的某些盐(如卤化物)具有不同程度的共价性。

## (2) 颜色

所有碱金属离子  $\text{M}^+$ ，不论在晶体中，还是在水溶液中，都是无色的。所以，在它们的盐类中，除了与有色阴离子形成的盐带有阴离子的颜色以外，其余均为无色。

## (3) 在水溶液中的行为

碱金属盐类一般都易溶于水，并与水形成水合离子，这是碱金属盐类的最大特征之一。仅有少数碱金属盐是难溶的，这些不溶盐一般都由大的阴离子组成，而  $\text{Li}^+$  则由于其半径小而例外。例如：

锂的难溶盐有：氟化锂  $\text{LiF}$ 、碳酸锂  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和磷酸锂  $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，以及高碘酸铁钾锂  $\text{LiKFeIO}_6$ 。

钠的难溶盐有：六氢氧锑(V)酸钠  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  和醋酸铀酰锌钠  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

钾、铷和铯的难溶盐有：钴亚硝酸盐  $\text{M}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 、四苯硼化物  $\text{MB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、高氯酸盐  $\text{MClO}_4$  和氯铂酸盐  $\text{M}_2\text{PtCl}_6$ 。其中铷、铯的盐比相应的钾盐还要难溶。

另外所有的碱金属盐在水溶液中都完全电离，因而都是强电解质。

同时碱金属的弱酸盐在水中都能水解，水解后的溶液呈碱性。因此，碳酸钠、磷酸钠、硅酸钠等弱酸盐皆可在不同反应中作碱使用。

碱金属盐类有形成结晶水合物的倾向，相当数量的碱金属盐能以水合物的形式自水溶液中析出， $\text{M}^+$  半径越小，越易形成水合物，故锂和钠盐的水合物较多，铷盐和铯盐仅有少数是水合物。在常见的碱金属盐中，卤化物大多数是无水的，硝酸盐中只有锂形成



水合物  $\text{LiNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 硫酸盐中也只有  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  是介稳的), 碳酸盐中除  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  无水合物外, 其余的皆有不同形式的水合物, 其水分子数分别为:

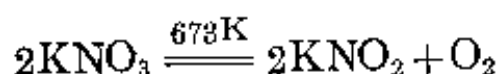
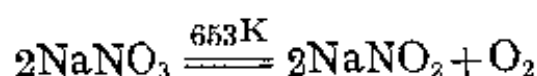
盐	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{Kb}_2\text{CO}_3$	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$
水合分子数	1, 7, 10	1, 5	1, 5	3, 5

#### (4) 在熔融态时的行为

碱金属盐一般具有较高的熔点, 这是由于占据各晶格上的质点之间有较强的化学键(多为离子键)。

由于碱金属盐多属离子型晶体, 熔融时也以离子状态存在, 因此具有很强的导电能力。

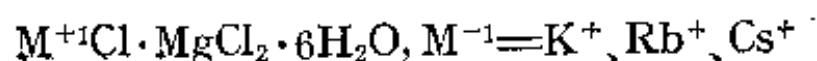
一般说来, 碱金属盐具有较高的热稳定性, 这是它的又一重要特征。结晶卤化物在高温时挥发而不分解; 硫酸盐在高温下既不挥发又难分解; 碳酸盐除  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  在 1000 K 以上部分地分解为  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  以外, 其余的皆难分解, 唯硝酸盐的热稳定性较低, 加热到一定温度就发生分解, 例如:



#### (5) 形成复盐的能力

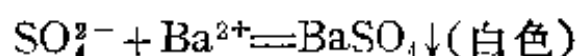
碱金属盐, 尤其是硫酸盐和卤化物, 具有形成复盐的能力。这些复盐有如下几种类型:

光卤石类: 其通式为

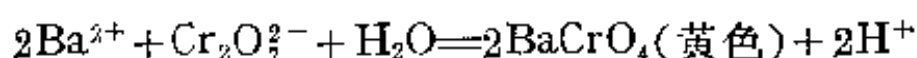
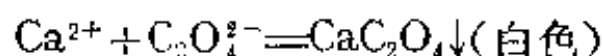


矾类：通式为  $M^{+1}SC_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $M^{+1} = K^+, Rb^+, Cs^+$ 。  
其中  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$  叫做软钾镁矾。

在碱土金属的盐类中,有不少是难溶的,这是它们区别于碱金属的特点之一。碱土金属的硝酸盐、氯酸盐、高氯酸盐和醋酸盐等是易溶的。卤化物中除氟化物外,也是易溶的。但碱土金属的碳酸盐、磷酸盐和草酸盐等都是难溶的。对硫酸盐和铬酸盐来说,溶解度的差别较大,  $BaSO_4$  和  $BaCrO_4$  是其中溶解度最小的难溶盐,而  $MgSO_4$  和  $MgCrO_4$  等则易溶。在无机化学和分析化学中,常利用它们的溶解度不同来进行沉淀分离和离子检出。例如, 检定溶液中是否有  $SO_4^{2-}$ , 可加几滴  $BaCl_2$  溶液

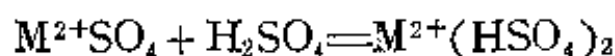


在检定  $Ca^{2+}$  和  $Ba^{2+}$  离子时,可分别加入  $C_2O_4^{2-}$  和  $Cr_2O_7^{2-}$  离子,得到  $CaC_2O_4$  (白色)和  $BaCrO_4$  (黄色)的沉淀:



应该指出,碱土金属的难溶盐能否自溶液中沉淀出来,与溶液的酸碱性有密切的关系,例如  $CaCrO_4$  在醋酸溶液中不沉淀。

钙、锶、钡的硫酸盐在浓硫酸中由于发生下列反应

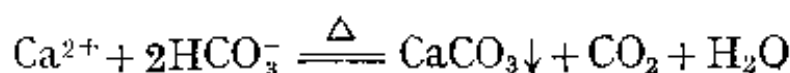


而显著溶解。因此,在浓硫酸溶液中不能使它们沉淀完全。

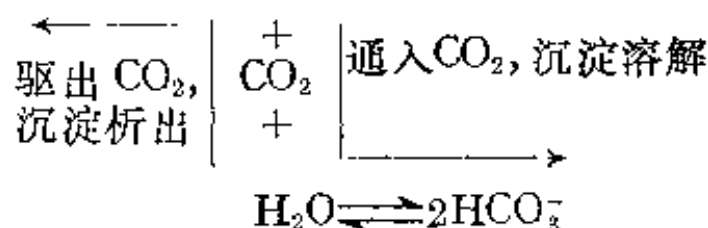
同样,若向难溶的碱土金属碳酸盐的悬浮液中,通入过量的  $CO_2$ ,  $MCO_3$  将溶解而形成可溶性的碳酸氢盐。



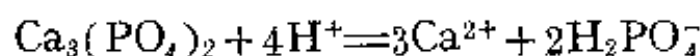
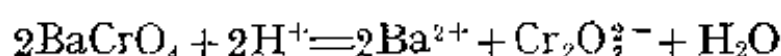
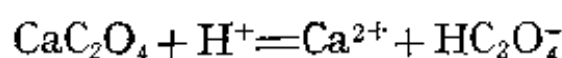
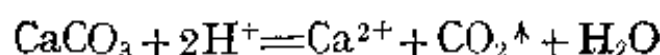
当把上述溶液加热时,由于  $CO_2$  被驱出,又复析出  $CaCO_3$  沉淀。



其平衡移动可用下式表示:



碱土金属的碳酸盐、草酸盐、铬酸盐、磷酸盐，均能溶于稀的强酸(如盐酸)溶液中。如



因此，要使这些难溶盐沉淀完全，一般应控制溶液为中性或微碱性。

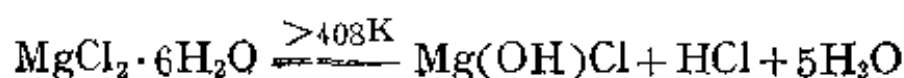
碱土金属的碳酸盐在常温下是稳定的。除  $\text{BeCO}_3$  外，只有在强热的情况下，才能分解为相应的  $\text{MO}$  和  $\text{CO}_2$ 。碳酸盐的热稳定性依  $\text{Be} \rightarrow \text{Ba}$  的顺序递增，这是同碱土金属离子  $\text{M}^{2+}$  的半径从  $\text{Be} \rightarrow \text{Ba}$  逐渐增大有关。(参看第十四章 § 14-5)

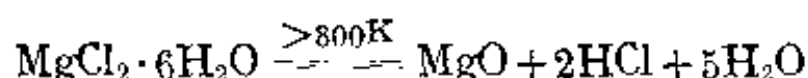
碳酸钙和碳酸镁的热分解是十分有用的。



$\text{CO}_2$  是氨碱法制备纯碱和碱法分解硼镁矿生产硼砂等的基本原料。 $\text{CaO}$  则是重要的建筑材料之一。 $\text{MgO}$  因其高熔点(3075 K)而大量用于制造耐火材料。

碱土金属的卤化物除了氟化物外一般易溶于水，水合  $\text{BeCl}_2$  和  $\text{MgCl}_2$  在加热条件下按下式水解：



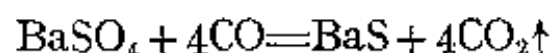
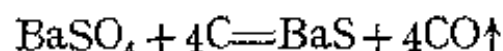


所以要使  $\text{MgCl}_2$  脱水而不水解, 需要在  $<773\text{ K}$  的条件下, 在氯化氢气流中加热脱水。

氯化钙可用作致冷剂, 以 1.44:1 的比例使  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与冰水混合, 可获得  $218\text{ K}$  的低温。无水氯化钙是工业生产和实验室中最常用的干燥剂之一。

氯化钡  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  是最重要的可溶性钡盐。从它出发可制备各种钡的化合物, 可溶性钡盐对人、畜皆有毒, 对人的致死剂量为 0.8 克, 使用时切忌入口。

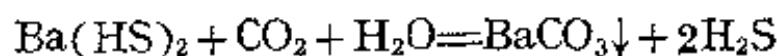
生产钡盐的主要原料是重晶石 ( $\text{BaSO}_4$ ), 由于重晶石难溶于水, 故先将粉状重晶石与煤粉混合, 在转炉中于  $1173\text{--}1473\text{ K}$  下进行还原焙烧, 使难溶盐转变为易溶于水的化合物。



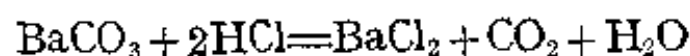
用水浸取焙烧产物, 由于  $\text{BaS}$  水解而转化为可溶性化合物进入溶液:



然后通入石灰窑气( $\text{CO}_2$ ), 使溶液酸化, 即得碳酸钡。



利用碳酸钡可以制取各种钡盐, 例如



## § 17-4 离子晶体盐类溶解性

关于物质溶解性的问题, 是一个复杂而又耐人寻味的问题, 长期以来, 吸引了不少科学工作者为之研究、探讨。如所周知, 离子晶体易溶解在强极性溶剂, 而几乎不溶于非极性溶剂, 象这种著名

的“相似者互溶”的经验规律,就是人们在总结、研究了许许多多的物质的溶解性之后而提出来的,但是,盐类溶解性问题将涉及到许多微观和宏观特性,为简单起见,这里只讨论典型的离子型盐类的溶解度问题,即由具有 8 电子构型的金属离子所生成盐的溶解度。

关于离子型盐类的溶解度,虽然还没有一个完整的规律性,但仍然发现一些经验规律,它们是: 离子的电荷小,半径大的盐往往是易溶的(碱金属的氟化物比碱土金属的氟化物溶解度大); 阴离子的半径比较大时, 盐的溶解度常随金属的原子序数的增大而减少,相反,阴离子的半径比较小时, 盐的溶解度常随金属的原子序数的增大而增大(表 17-5, 表 17-6)。

表 17-5 碱金属氟化物、碘化物的溶解度  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$

	Li	Na	K	Rb	Cs
$\text{F}^-$	0.1	1.1	15.9	12.5	24.2
$\text{I}^-$	12.2	11.8	8.6	7.2	2.8

表 17-6 碱土金属某些难溶化合物的溶度积

	$\text{OH}^-$	$\text{F}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{CrO}_4^{2-}$
Bc	$1.6 \times 10^{-26}$	—	—	—
Mg	$8.9 \times 10^{-12}$	$8 \times 10^{-8}$	—	—
Ca	$1.3 \times 10^{-6}$	$1.7 \times 10^{-10}$	$2.4 \times 10^{-5}$	$7.1 \times 10^{-4}$
Sr	$3.2 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-10}$	$8 \times 10^{-7}$	$3.6 \times 10^{-5}$
Ba	$5 \times 10^{-3}$	$2.4 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-10}$	$8.5 \times 10^{-11}$

由于  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$  半径较小,其盐的溶解度按  $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ ;  $\text{Be} \rightarrow \text{Ba}$  的顺序基本增大,而  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  半径较大,按  $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ ;

Be→Ba 的顺序基本减小。此外,一般来讲,盐中正负离子半径相差较大时,其溶解度较大,相反,盐中正负离子半径相近时,其溶解度较小。

对于这些不完整的规律,我们可以从热力学角度来解释。

盐在水中的溶解是晶体在溶剂中成为分散的离子的过程,为了要与溶剂的分子均匀地混合在一起,就必须克服晶格能,这是一个吸热过程,但是,它所需要的能量,是由溶剂化时放出的能量供给。如果晶格能大于溶剂化能,则溶解过程是吸热的,反之,如果晶格能小于溶剂化能,则溶解过程是放热的。显然,盐溶解时是放热的,则应易于溶解,相反,盐溶解时是吸热的,则将不利于溶解。因此在许多情况下可以利用溶解热是正(吸热)还是负(放热)来判断盐的溶解难易。但是仅用溶解热的正负来判断盐的溶解性,有时会得出错误的结论,如:大多数碱金属盐的溶解热虽然都是正值( $\text{NaNO}_3$  为:  $19.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )但却易溶于水;  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的溶解热虽然是负值( $-51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )但却难溶于水。这是因为盐的溶解性不仅同盐的溶解热有关,而且还同伴随溶解发生的熵变有关。即在破坏规则排列的离子晶格时,伴随着大的且有利于晶体溶解的熵变。另一方面,由于溶剂化作用,溶剂分子有规则地在离子周围取向,这就使伴随溶解而产生的熵变减小。总之,在考察盐的溶解性时,必须考虑溶解热和熵变两个因素。根据热力学原理,溶解过程的自由能变化为:  $\Delta G_{\text{溶解}} = \Delta H_{\text{溶解}} - T\Delta S_{\text{溶解}}$

例如: KI 溶于水,在溶解过程中

$$\Delta H_{\text{溶解}}^{\circ} = 20.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{溶解}}^{\circ} = 108.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{则在 } 298 \text{ K 时 } \quad \Delta G_{\text{溶解}}^{\circ} &= \Delta H_{\text{溶解}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{溶解}}^{\circ} \\ &= 20.63 - 298 \times 0.1088 \\ &= -11.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

从上例看出,虽然 KI 在溶解过程中  $\Delta H_{\text{溶解}}$  为正值,但由于熵变增大,在 298 K 时,  $\Delta G_{\text{溶解}}^{\circ}$  为负值,故 KI 仍有较大的溶解度 (293 K, 144g KI/100 gH<sub>2</sub>O)。如果溶解过程的热焓变化  $\Delta H_{\text{溶解}}$  具有足够大的正值,熵项不能超过它,则此类盐一般均难溶于水,例如 BaSO<sub>4</sub>、CaF<sub>2</sub> 等。

然而一般来说,溶解过程熵变的数值比较小。因此溶解过程所涉及的热焓变化,常常成为盐类溶解度大小的主要依赖因素,这便引起人们对于溶解过程热焓的变化发生兴趣。既然  $\Delta H_{\text{溶解}} = -U + \Delta H_{\text{水合}}$ , 则大的水合热  $\Delta H_{\text{水合}}$  能使溶解过程的热焓变化  $\Delta H_{\text{溶解}}$  成为负值。但单独的水合热对我们用处不大,因为可溶性的盐有的水合热差别很大,例如 CaI<sub>2</sub> 的  $\Delta H_{\text{水合}} = -2180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而 KI 的  $\Delta H_{\text{水合}} = -611 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 不溶性盐水合热差别也有很大的,例如 CaF<sub>2</sub> 的  $\Delta H_{\text{水合}} = -6782 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , LiF 的  $\Delta H_{\text{水合}} = -1004 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。显然单独用水合热不能决定盐类的溶解度,这是因为决定  $\Delta H_{\text{溶解}}$  数值的,除了水合热外还有晶格能这个因素。

离子的半径小、电荷大对晶格能和水合热都有利,区别在于二者随正、负离子大小变化而变化的规律不同。下列两个方程式分别表明晶格能和水合热与离子半径  $r_+$  和  $r_-$  的关系:

$$U = f_1 \left( -\frac{1}{r_{M^+} + r_{X^-}} \right) \quad (1)$$

$$\Delta H_{\text{水合}} = f_2 \left( \frac{1}{r_{M^+}} \right) + f_3 \left( \frac{1}{r_{X^-}} \right) \quad (2)$$

式中  $f_1, f_2, f_3$  为常数。上两式表明:晶格能和正负离子半径之和成反比;水合热是两个各与离子半径成反比的数目之和。离子半径愈小,晶格能和水合热都愈大,但当正、负离子的半径相近 ( $r_{M^+} \approx r_{X^-}$ ) 时,对(1)式比对(2)式有利。反之,当正、负离子半径相差较大 ( $r_{M^+} \ll r_{X^-}$  或  $r_{M^+} \gg r_{X^-}$ ) 时,对(2)式比对(1)式有利。即正、负

离子大小相近有利于晶格能增大，特大的正离子或特大的负离子都可有效地减小晶格能。反之，特大的正离子或特大的负离子有利于水合热的增大。碱金属卤化物在水中的溶解度，恰好证实这一原理：LiF 是卤化锂和碱金属氟化物中溶解度最小的；而正、负离子半径相差大的 CsF 和 LiI 是碱金属卤化物盐类中溶解度最大的。

曾经有人研究了溶解过程的热焓变化  $\Delta H_{\text{溶解}}^{\circ}$  与正、负离子水合焓变化  $\Delta H_{\text{水合}}^{\circ}$  的差值之间的关系。指出当正、负离子的半径相差很大时，两者  $\Delta H_{\text{水合}}^{\circ}$  的差值很大（图 17-3），在这种情况下， $\Delta H_{\text{溶解}}^{\circ}$  趋向于具有最大的负值，这便有利于溶解。当正、负离子的大小相近，它们的  $\Delta H_{\text{水合}}^{\circ}$  比较接近时， $\Delta H_{\text{溶解}}^{\circ}$  趋向于正值，有利于结晶。如果分别加入熵效应，得到相应的自由能变化，以正、负离

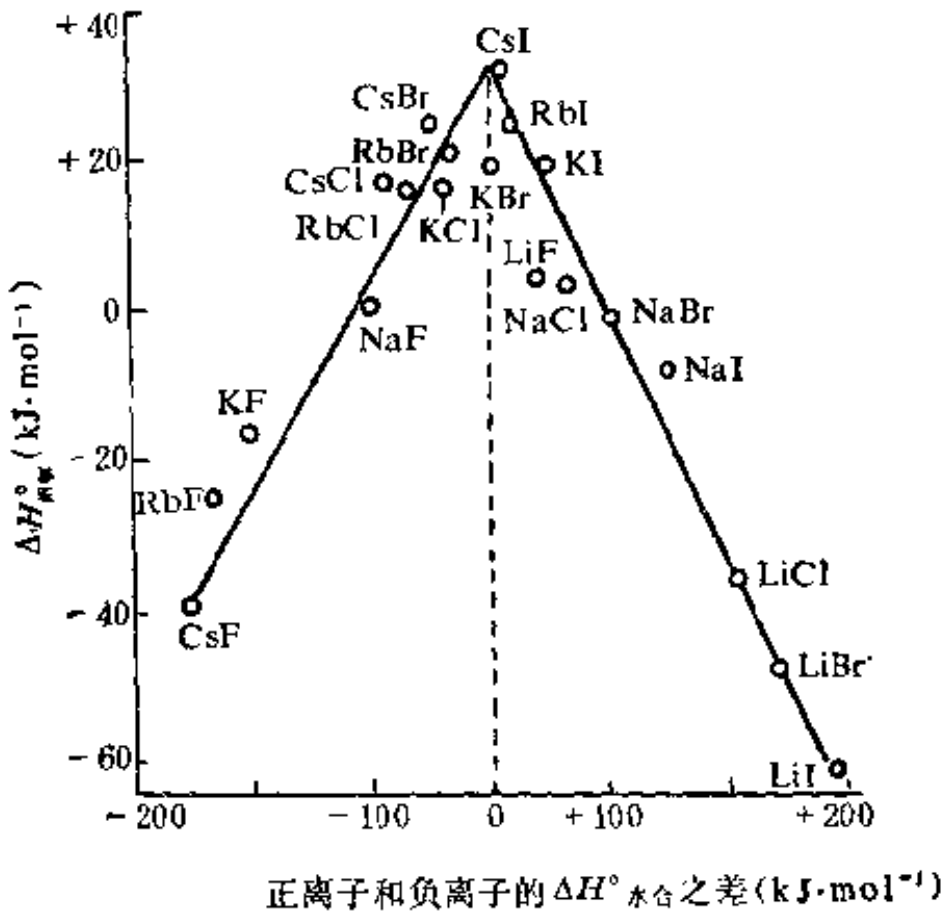


图 17-3 正、负离子的  $\Delta H_{\text{水合}}^{\circ}$  之差与  $\Delta H_{\text{溶解}}^{\circ}$  的关系



子的  $\Delta G_{\text{水合}}^{\circ}$  之差为横坐标, 以  $\Delta G_{\text{溶解}}^{\circ}$  为纵坐标, 得到与图 17-3 极其相似的图 17-4。从图 17-4 可见, 正、负离子大小相近的 LiF, 其  $\Delta G_{\text{水合}}^{\circ}[\text{Li}^{+}(\text{g})]$  与  $\Delta G_{\text{水合}}^{\circ}[\text{F}^{-}(\text{g})]$  的差值最小,  $\Delta G_{\text{溶解}}^{\circ}$  为正值, 其溶解度最小。而正、负离子大小相差较大的 CsF 和 LiI, 它们正、负离子的  $\Delta G_{\text{水合}}^{\circ}$  差值较大,  $\Delta G_{\text{溶解}}^{\circ}$  具有较大的负值, 其溶解度较大。表 17-7 列出碱金属的氟化物和碘化物的  $\Delta G_{\text{溶解}}^{\circ}$  和溶解度数据。

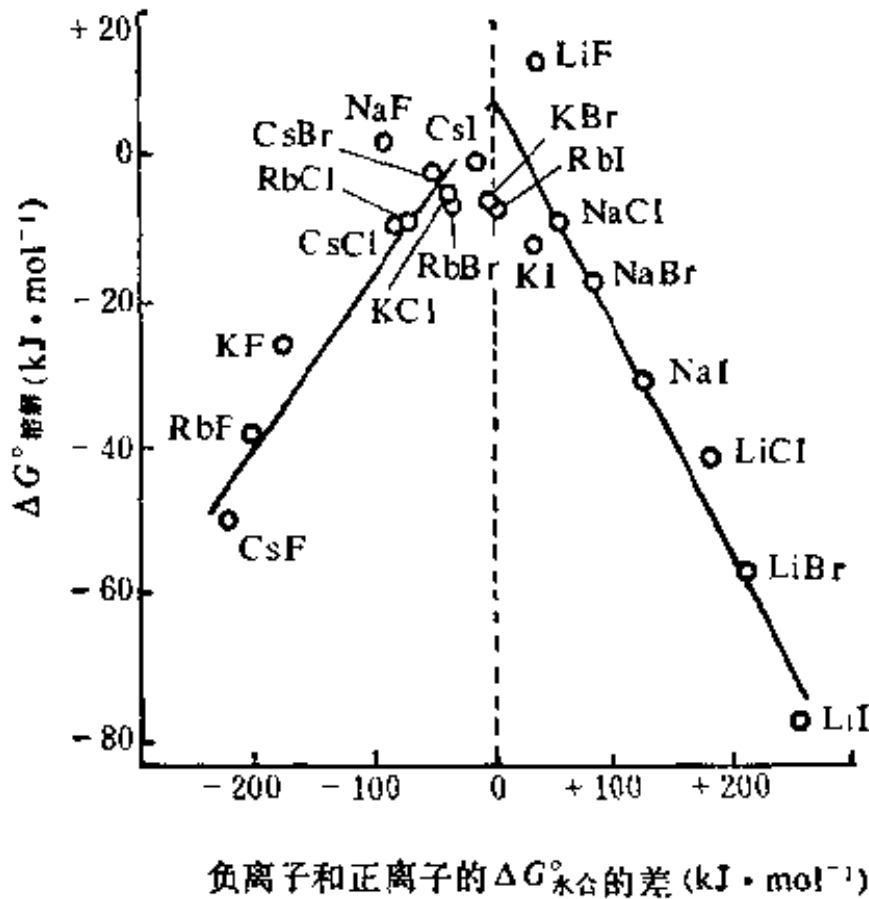


图 17-4 正、负离子的  $\Delta G_{\text{水合}}^{\circ}$  之差与  $\Delta G_{\text{溶解}}^{\circ}$  的关系

表 17-7 碱金属的氟化物、碘化物的  $\Delta G_{\text{溶解}}^{\circ}$  和溶解度的关系

Mx	LiF	NaF	KF	RbF	CsF	LiI	NaI	KI	RbI	CsI
$\Delta G_{\text{溶解}}^{\circ}$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	13.8	2.5	-25.5	-38.5	-58.6	-77.8	-30.5	-11.7	-8.4	-0.4
溶解度(g/100g $\text{H}_2\text{O}$ 291K)	0.27	4.22	92.3	130.6	367	167	184.2	148	62.05	46.1

从表 17-7 所列数据看出,用热力学来分析盐类的溶解度,基本上是正确的。但由于人们对电解质溶液理论和溶解度理论的认识还有待深入。所以对某些特殊情况还不能做出很好的解释。

## 习 题

1. 试根据碱金属和碱土金属元素的电子层构型说明它们化学活泼性的递变规律。

2. 试比较锂和钾;锂和镁的化学性质有哪些相似点和区别。

3. 金属钠是强还原剂,试写出它与下列物质的反应方程式:  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NaOH}_2$ 、 $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiCl}_4$ 。

4. 写出过氧化钠和下列物质的反应式:  $\text{NaCrO}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ (稀)。

5. 写出氢氧化钠和氢氧化钙的主要化学性质和用途。

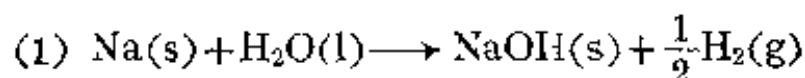
6. 写出以食盐为原料制备金属钠、氢氧化钠、过氧化钠、碳酸钠的过程,并写出它们的化学反应方程式。

7. 以重晶石为原料制备  $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{BaO}_2$ 。

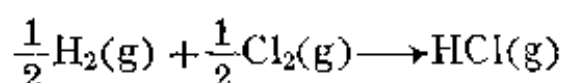
8. 写出往  $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$  的水溶液里,分别加入碳酸铵,接着加入醋酸,再加入铬酸钾时的反应式。

9. 从实验得知 298.2 K 时,  $\text{KCl(s)}$  溶于大量水吸热为  $17.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,并已知  $\Delta S_{\text{溶解}}^\circ$  为  $7.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算  $\Delta G_{\text{溶解}}^\circ$  并估计  $\text{KCl}$  是否易溶于水。

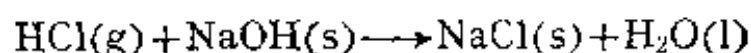
10. 设用两种途径得到  $\text{NaCl(s)}$ 。用盖斯定律分别求算  $\Delta H_f^\circ \text{NaCl(s)}$ ,并作比较。



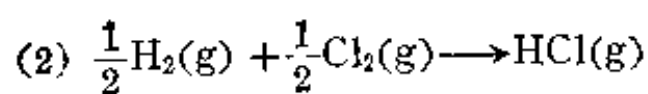
$$\Delta H_{298}^\circ = -140.89 \text{ kJ}$$



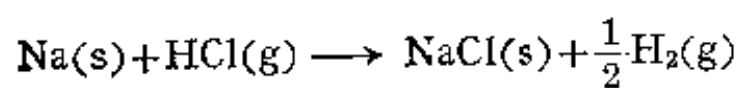
$$\Delta H_{298}^\circ = -92.31 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -177.80 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -92.31 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -318.69 \text{ kJ}$$

## 第十八章 铜、锌 副 族

铜、银、金位于周期表 IB 族, 通常称为铜族元素; 锌、镉、汞位于周期表 IIB 族, 通常称为锌族元素。这两族元素属于  $ds$  区, 结构特征铜族为  $(n-1)d^{10}ns^1$ , 锌族为  $(n-1)d^{10}ns^2$ , 故并为一章讲授。

从最外层电子说, 铜族和属于 IA 族的碱金属元素都只有一个电子, 失去  $s$  电子后都能呈现 +1 氧化态; 锌族和属于 IIA 族的碱土金属元素都有两个  $s$  电子, 失去  $s$  电子后都能呈现 +2 氧化态。因此在氧化态和某些化合物的性质方面, IB 与 IA, IIB 与 IIA 族元素有一些相似之处, 但毕竟因为 IB 与 IIB 族元素的次外层比 IA 与 IIA 族元素多出了十个  $d$  电子, 于是又有一些显著的差异。例如 NaCl 和 AgCl, 前者易溶于水而后者难溶, MgO 和 ZnO 虽然都难溶于水但前者显碱性而后者显两性。因此在学习副族元素时, 要注意和对应的主族元素的性质相互比较, 从而加深理解。

### § 18-1 铜 族 元 素

#### 1-1 通性

现将铜族元素的基本性质列于表 18-1:

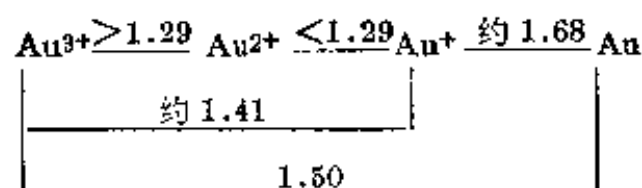
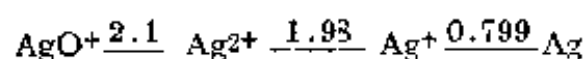
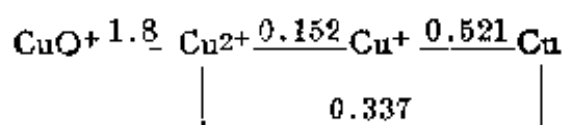
铜族元素中每一个元素都有 +1、+2、+3 三种氧化态, 这些氧化态的稳定性各不相同, 铜最常见的氧化态是 +2, 银是 +1, 金是 +3。

铜、银、金的标准电极电势图如下所示:

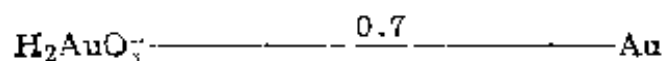
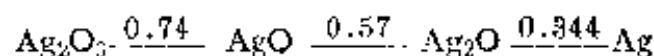
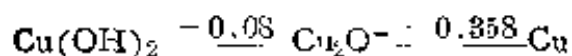
表 18-1 铜族元素的一些性质

性 质 元 素	铜	银	金
元素符号	Cu	Ag	Au
原子序	29	47	79
原子量	63.53	107.9	197.0
价电子层结构	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$
常见氧化数	+1, +2	+1	+1, +3
原子半径(pm)	117	134	134
M <sup>+</sup> 离子半径(pm)	96	126	137
M <sup>2+</sup> 离子半径(pm)	72	89	85 (M <sup>3+</sup> )
第一电离势(kJ·mol <sup>-1</sup> )	746	731	890
第二电离势(kJ·mol <sup>-1</sup> )	1958	2071	1980
M <sup>+</sup> (气)水合热(kJ·mol <sup>-1</sup> )	-582	-485	-644
M <sup>2+</sup> (气)水合热 (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-2121	—	—
升华热(kJ·mol <sup>-1</sup> )	331	284	335
电负性	1.90	1.93	2.54

### 酸性溶液(V)



## 碱性溶液(V)



从电势图可以看出，在酸性溶液中， $\text{Cu}^+$  和  $\text{Au}^+$  离子均容易歧化而不够稳定。这对铜、金二元素的化学行为有重大影响。

酸性溶液中铜的氧化态-自由能图如图 13-1 所示。

图中最稳定的物种位置最低，即  $\text{Cu}^0$  最稳定。要达到图中位置较高的物种必须供给能量。

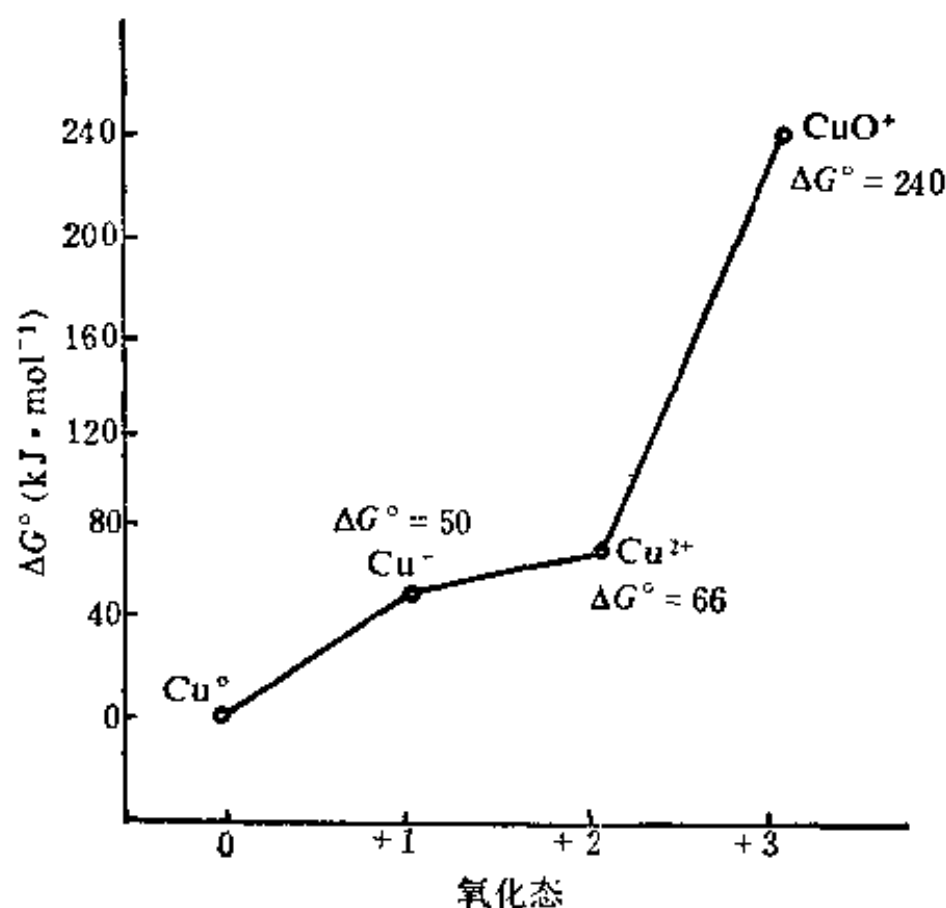


图 18-1 铜的氧化态-自由能图

从表 18-1 和电势图，并结合与碱金属元素的对比，对铜族元素的性质(主要是原子的性质)总结以下几点：

1. 与同周期的碱金属相比，铜族元素的原子半径较小，第一

电离势较大,这是由于铜族元素的核电荷增大,同时次外层为18个电子,它对核电荷的屏蔽效应小于次外层为8个电子的碱金属,使铜族元素的有效核电荷较大,对最外层s电子的吸引力比碱金属较强所造成的。这也说明了铜族不如碱金属活泼的原因。

2. 铜族元素有+1、+2、+3等三种氧化态,而碱金属只有+1一种。由于铜族元素的 $ns$ 电子和次外层的 $(n-1)d$ 电子能量相差不大,与其它元素化合时,不仅 $ns$ 电子能参加成键, $(n-1)d$ 电子也依反应条件的不同,可以部分参加成键,因此表现出几种氧化态。例如 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{KCuO}_2$ (铜酸钾); $\text{AgF}_2$ 、 $\text{Ag}^I\text{Ag}^{III}\text{O}_2$ (通常写为 $\text{AgO}$ )等。

3. 铜族元素的标准电极电势 $E^\circ_{M^+/M}$ 比碱金属为正,如 $E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = +0.521\text{ V}$ ,而 $E^\circ_{\text{K}^+/\text{K}} = -2.93\text{ V}$ ,所以铜族元素在水溶液中的化学活泼性远小于碱金属,且其活泼性从Cu到Au降低。这种从单质变成水溶液中 $M^+$ 离子的活泼性,不能只根据电离势的大小来衡量,(如 $I_{1(\text{Cu})} = 746\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , $I_{1(\text{Ag})} = 731\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。从电离势看银应该略比铜活泼。)而应该对由固体金属形成一价水合阳离子的全部过程的能量变化通盘考虑,该能量包括:(a)固体金属升华为气体原子时吸收的升华热(数据皆见表18-1);(b)气态原子电离为 $M^+(\text{气})$ 吸收的电离能 $I_1$ ;(c) $M^+(\text{气})$ 与水结合形成水合离子 $M^+(\text{水})$ 放出水合热。现在把铜族形成 $M^+(\text{水})$ 整个过程所需的能量计算如下:

表 18-2 铜族原子转为 $M^+(\text{水})$ 时的能量变化

	铜	银	金
升华热( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	331	284	385
第一电离势( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	746	731	890
$M^+(\text{气})$ 水合热( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	-582	-485	-644
总热效应( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	495	630	631

从以上计算看出:由金属形成 1 价水合阳离子所需要的能量,按 Cu、Ag、Au 的次序越来越大,故单质形成水合  $M^+$  离子的活性依次降低。

必须指出:某一价态的稳定性与其存在状态有密切关系。例如高温、干态时,  $Cu^+$  能稳定存在,这是和 Cu 的第二电离势比第一过渡系的任一元素都要大有关。但在水溶液中(尤其在酸性溶液中)  $Cu^+$  很不稳定,立即歧化成  $Cu^{2+}$  和  $Cu^0$ , 简单地说,这和  $Cu^{2+}$  (气)的水合热( $-2121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )大于 Cu 的第二电离势( $1958 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )有关。当然,过渡金属离子的价态稳定性与配位体的性质也有密切关系。(将在第十九章详细介绍)

## 1-2 单质的物理性质和化学性质

铜和金是仅有的所有金属中呈现特殊颜色的二种金属。铜族元素的密度、熔点、沸点、硬度均比相应的碱金属高,后三者可能与  $d$  电子也参加成键有关。铜族元素的导电性和传热性在所有金属中都是最好的,银占首位,铜次之。由于铜族金属均是面心立方晶体,有较多的滑移面。因而有很好的延展性。

铜族元素不仅彼此间容易生成合金,和其它元素也能形成合金。其中铜合金种类很多,如黄铜(含锌 5~45%,余为铜)、青铜

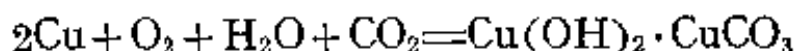
表 18-3 铜族元素的重要物理性质

性 质	铜	银	金
颜 色	紫红色	白色	黄色
固体密度( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	8.92	10.5	19.3
导电性(Hg = 1)	57	59	40
硬度(金刚石 = 10)	3	2.7	2.5
熔点(K)	1356	1199	1337
沸点(K)	2840	2485	3080

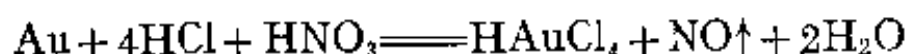
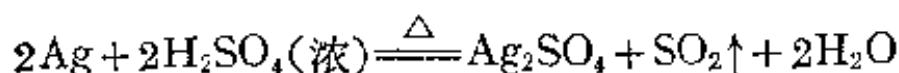
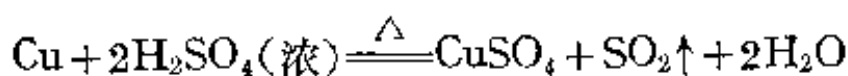
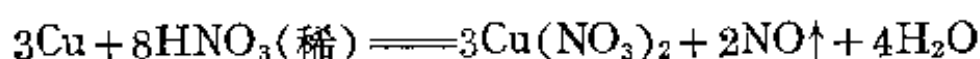
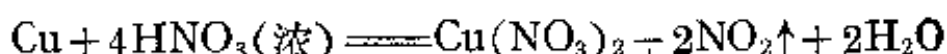


(含锡 5~10%)、白铜(含镍 13~25%, 锌 13~25%)等, 由于其抗腐蚀性和便于机械加工, 在工业上应用很广。表 18-3 中列出了铜族元素的重要物理性质。

已如前述, 铜族的化学活泼性远较碱金属为低, 且按 Cu、Ag、Au 的顺序递减。笼统地说, 铜族的化学性质与周期表中居其左侧的镍、钨、铂很相似, 例如化学性都不够活泼, 且随原子序的增加而活泼性降低、易呈高氧化态等。铜在干燥空气中比较稳定, 在水中亦无反应, 与含有 CO<sub>2</sub> 的潮湿空气接触, 在表面逐渐生成一层绿色的铜锈:



铜、银、金都不能与稀盐酸或稀硫酸作用放出氢气, 但铜和银溶于硝酸或热的浓硫酸, 而金只能溶于王水:



与卤素作用时, 其活泼性按 Cu、Ag、Au 的顺序降低, 铜在常温下能与卤素作用, 银作用慢, 金则需要加热才能与干燥的卤素作用。铜和银在加热时能与硫直接化合生成 CuS 和 Ag<sub>2</sub>S, 而金则不能直接生成硫化物。

### 1-3 铜族元素的存在和冶炼

#### (1) 铜的存在和冶炼

铜在自然界中分布极广。在地壳中的含量居第二十二位。铜以三种形式存在于自然界: 一种是游离铜(极少); 第二种是硫化物, 如 Cu<sub>2</sub>S(辉铜矿)、CuS(铜蓝)、Cu<sub>2</sub>S·Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(黄铜矿、或写成

$\text{CuFeS}_2$ )等;第三种是含氧化合物,如 $\text{Cu}_2\text{O}$ (赤铜矿) $\text{CuO}$ (黑铜矿)、 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ (孔雀石)、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (胆矾)、 $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (硅孔雀石)等。

铜矿一般含 $\text{Cu}$  2~10%(富矿可达20%,贫矿<0.6%),其主要杂质为 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ ……等,统称脉石。硫化矿中一般还含有 $\text{ZnS}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Tl}$ ……等。

一般的冶炼方法随矿石的性质而有不同。如氧化物矿可直接用碳热还原,硫化物矿则常用所谓的冰铜熔炼法。氧化物矿还可采用湿法冶金,如用稀硫酸或其它络合剂浸出,然后进行电解。

下面简单介绍黄铜矿( $\text{CuFeS}_2$ )的冰铜熔炼法(火法)。

由于铜矿品位低,首先要进行富集,获得精矿,以提高品位。矿石经各级破碎后,用球磨磨细至露出矿体表面,得到的矿浆再经泡沫浮选法,利用不同金属矿表面吸附性能的差别和比重的不同,将矿物与大量脉石分离,以制得精矿。浮选法是以磨细的矿浆悬浮于水中,鼓入空气泡上浮,同时加入能捕集矿物的捕集剂,例如丁基黄药 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSNa}$ (黄原酸盐),它以其极性基 $-\text{CSS}^-$ 的一端吸附在亲硫的金属矿粒表面上,以非极性基 $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-$ 的另一端指向水,使矿粒获得了憎水性;另一些非极性基插入空气泡,空气泡周围附着这些矿粒一同浮至水面,被浮选机的刮板刮走,成为精矿。亲氧性的脉石则因比较亲水面不被浮选,沉底(尾矿)与矿粒分离。图18-2为浮选示意图。

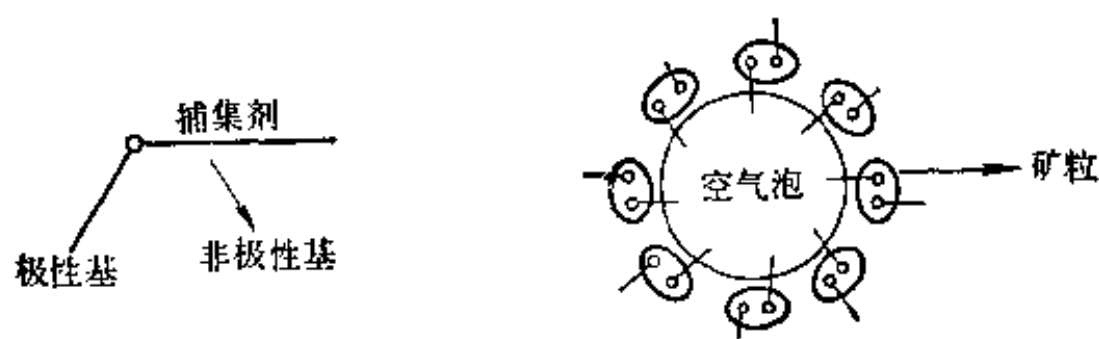
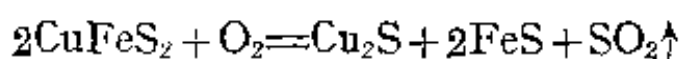
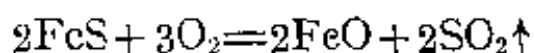


图 18-2 浮选示意图

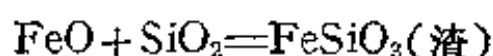
浮选所得的精矿经沉降、过滤、烘干后,进入沸腾炉,在 923~1073 K 通空气进行氧化焙烧,使部分脱硫(成  $\text{SO}_2$ )同时还可除去带有挥发性的杂质如  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,并进一步富集铜,得到焙砂。主要反应如下:



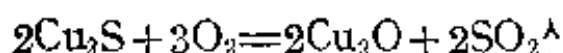
其中部分的 FeS 进一步被氧化成 FeO:



焙砂中的主要成分为  $\text{Cu}_2\text{S}$  和 FeS,其重量比大约相等,还有 FeO 及原有的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、CaO……等造渣氧化物。焙砂送入反射炉进行高温(1773~1823 K)熔炼。目的为制成冰铜( $\text{Cu}_2\text{S}$ ·FeS),使 FeO 及原有的造渣氧化物(碱性氧化物如 FeO、CaO 等,酸性氧化物如  $\text{SiO}_2$ )成为硅酸盐炉渣,浮在冰铜上面而除去,进一步使铜富集(冰铜中含 Cu 18—20%)其主要反应如下:



由反射炉底放出的熔融态冰铜,立即送入转炉,于高温下吹入空气将 FeS 氧化为 FeO,与加入的  $\text{SiO}_2$  形成炉渣而被除去,并使  $\text{Cu}_2\text{S}$  转化成粗铜。其主要反应为:

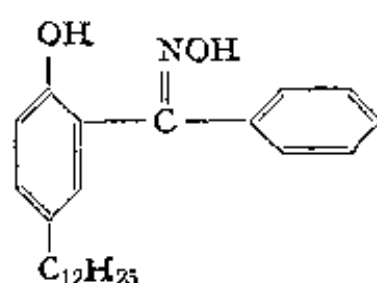


所得的粗铜,又送入阳极炉熔化,控制氧化或还原气氛,少量造渣以除去一些贱金属,如 Zn、Co、Ni、Sn、Pb 等,最后得到含 Cu 99.4~99.5% 的精铜,浇铸成准备电解精炼的一定形状的阳极铜板。

铜的精炼常用电解法。将阳极铜板在以硫酸铜的酸性溶液作电解液的电解池中进行精炼,于纯铜阴极上得到高纯铜(99.95%)。在阳极泥中回收 Au、Ag、Pt、Pd 及 Se、Te 等,电解废液中回收

Ni。沸腾炉和转炉的废气(SO<sub>2</sub>为主)用于制硫酸,烟尘也可综合利用回收 Cd、In、Tl 等。

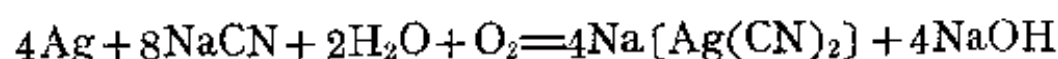
近年来铜的湿法冶金有很大发展。据称 2-羟基-5-十二烷基二苯甲酮肟在工业上已作为铜的萃取剂,可从低品位的铜矿浸出液中回收铜。由于其苯环上的羟基的酸性较强,可在 pH 值较低的情况下使用,再则其萃取能力强,生产过程中又无三废,有逐渐取代火法工艺的趋势。



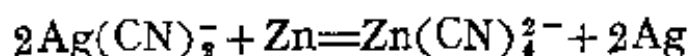
在电解精炼方面,为了节约能源,Cu<sup>+</sup>的络合物的电解也在大力研究中,因为从理论上讲,它比 Cu<sup>2+</sup>的电解要节省一倍的电能。

## (2) 银、金的存在和冶炼

银以游离态(或与金、汞、铋、铜或铂生成的合金)或以硫化物矿如 Ag<sub>2</sub>S(银的最重要来源)的形式存在于自然界。但常与铅、锌、铜等的硫化物共生,因而多是作为副产品回收银。此外,也以卤化物(如 AgCl)形式存在。无论何种形式,均可用氰化法浸取:

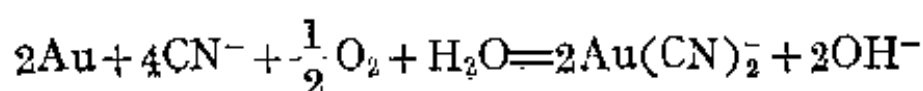


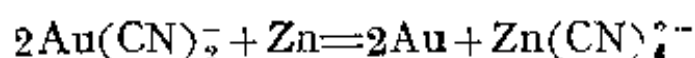
接着在溶液中用锌(或铝)还原:



熔化的金属银铸成粗银块,再用电解法制成纯银。

金主要以游离态存在。其冶炼方法为淘取或氰化物法。后者与上述提银的方法相同:





金的精炼用  $\text{AuCl}_3$  的盐酸溶液进行电解，纯度可达 99.95~99.98%。

#### 1-4 铜族元素的重要化合物

铜的特征氧化数为 +2，银为 +1，金为 +3， $d$  轨道未充满的  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  呈蓝色；而  $d$  轨道已满的水合  $\text{Ag}^+$  离子是无色的； $\text{Au}(\text{III})$  形成配合物的倾向很大，在水溶液中通常形成络阴离子如  $[\text{AuCl}_4]^-$ ，这类配合阴离子的颜色随配位体的不同而有变化。下面分别按 +1、+2、+3 三种氧化态讨论铜族的常见化合物。

##### (1) 氧化数为 +1 的化合物

+1 氧化态是本族元素的共同特征。但由酸性溶液中的电势图可知，只有  $\text{Ag}^+$  离子能稳定存在， $\text{Cu}^+$  与  $\text{Au}^+$  离子均易于歧化而不能在酸性溶液中稳定存在。以  $\text{Cu}^+$  离子来说，因  $\text{Cu}^{2+}$  的水合能及配合物的  $K_{\text{稳}}$  较大，有如下的歧化反应：



$$293\text{K 时}, \quad K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = 1.2 \times 10^6$$

由于平衡常数较大，要使上述平衡左移，或者说要使  $\text{Cu}^+$  稳定，一定要加入  $\text{Cu}^+$  的沉淀剂或络合剂（如  $\text{I}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{CN}^-$  等）方可。但须指出， $\text{Cu}^+$  在高温及干态时比  $\text{Cu}^{2+}$  离子稳定。因此，考虑  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  离子在不同条件下的相对稳定性，是理解铜的化学行为的关键。

(a) 氧化物和氢氧化物  $\text{Cu}$  和  $\text{Ag}$  都能生成  $\text{M}_2\text{O}$  型的氧化物和  $\text{MOH}$  型的不稳定的氢氧化物。

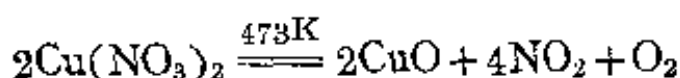
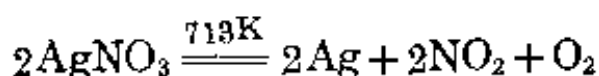
$\text{Cu}_2\text{O}$ （红色）、 $\text{Ag}_2\text{O}$ （棕黑色）都是共价型化合物，基本上不溶于水。 $\text{Cu}_2\text{O}$  呈弱碱性，而潮湿的  $\text{Ag}_2\text{O}$  为中强碱。 $\text{Ag}_2\text{O}$  在 573 K 即分解为银和氧；而  $\text{Cu}_2\text{O}$  对热是稳定的，1508 K 熔化而不分解。

$\text{Cu}_2\text{O}$  是一种有毒的物质, 广泛应用于船底漆。

在  $\text{Cu(I)}$  和  $\text{Ag(I)}$  盐的溶液中加入  $\text{NaOH}$  时, 先生成相应的氢氧化物, 随后立即脱水变成相应的氧化物  $\text{M}_2\text{O}$ 。这说明  $\text{CuOH}$  和  $\text{AgOH}$  都很不稳定。 $\text{Cu}_2\text{O}$  由于制备条件的不同, 晶粒的大小各异。呈现黄、橙、红等不同的颜色。以  $\text{OH}^-$  离子与  $\text{CuCl}$  作用生成的黄色沉淀渐变为橙色并迅速转变为红色的  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 后者在酸性溶液中立即歧化为  $\text{Cu}$  和  $\text{Cu}^{2+}$ 。在  $\text{Ag}^+$  离子的溶液中加入  $\text{OH}^-$  时, 所生  $\text{AgOH}$  的白色沉淀, 立即脱水变为棕黑色  $\text{Ag}_2\text{O}$ 。但如用分别溶于 90% 酒精溶液的  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{KOH}$ , 在低于 228 K 温度下小心进行反应, 则能得到白色  $\text{AgOH}$  沉淀。 $\text{Ag}_2\text{O}$  在强碱溶液中比在水中容易溶解, 并形成  $\text{Ag(OH)}_2^-$  配合离子(不稳定)。

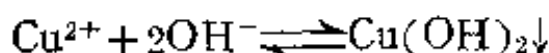
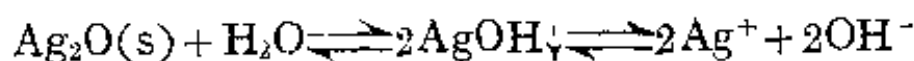
(b) 硝酸银  $\text{Cu(I)}$  不生成硝酸盐, 但稳定和易溶于水的无色晶体  $\text{AgNO}_3$  却是一个最重要的试剂。

$\text{AgNO}_3$  的制法是将银溶于硝酸, 蒸发并结晶而得。原料银中含有杂质铜, 因而产品中将含有硝酸铜, 根据硝酸盐热分解的温度差别:



可将产品加热到 473—673 K, 此时  $\text{Cu(NO}_3)_2$  分解为黑色不溶于水的  $\text{CuO}$ 。将混合物中的  $\text{AgNO}_3$  溶解后过滤除去  $\text{CuO}$  并重结晶便可得到纯的  $\text{AgNO}_3$ 。

另一种提纯方法是向含  $\text{Cu}^{2+}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液中加入新沉淀出来的  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 于是有下列两个平衡:



由于  $\text{Cu(OH)}_2$  的溶度积比  $\text{AgOH}$  溶度积较小,  $\text{Cu}^{2+}$  大部分沉淀

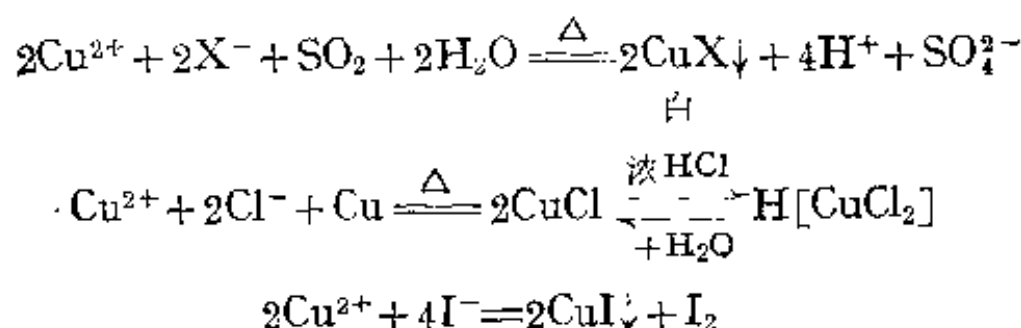
下来,随着  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的沉淀,  $\text{Ag}_2\text{O}$  逐渐溶解,平衡向右移动,过滤除去  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  并重结晶,便可得到纯的  $\text{AgNO}_3$ 。

$\text{AgNO}_3$  晶体受日光直接照射时,也能逐渐分解(反应式与热分解相同),因而  $\text{AgNO}_3$  晶体或溶液都应装在棕色玻璃瓶内。

固体  $\text{AgNO}_3$  或其溶液都是氧化剂( $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0.799 \text{ V}$ ),即使在室温,许多有机物都能将它还原成黑色银粉。例如皮肤或布与它接触后都会变黑。 $\text{AgNO}_3$  对有机组织有破坏作用,因此在医药上用作消毒剂和腐蚀剂。大量的  $\text{AgNO}_3$  用于制造照相底片上的卤化银。此外,  $\text{AgNO}_3$  也是一种重要的分析试剂。 $\text{AgNO}_3$  的氨溶液还可检验许多有机还原剂,如醛类、糖类及某些酸类。

(c) 卤化物 (i)  $\text{CuX}$ : 除  $\text{CuF}$ (易歧化,未曾制得纯态)是红色外,其余三者是白色,它们都不溶或几乎不溶于水,溶解度  $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$  顺序降低。

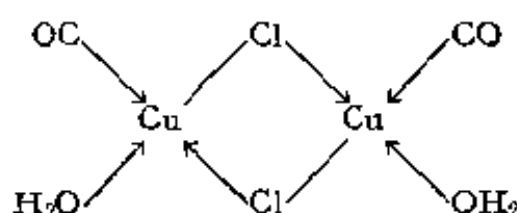
$\text{CuCl}$ 、 $\text{CuBr}$ 、 $\text{CuI}$  都可用适当的还原剂(如  $\text{SO}_2$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}\cdots\cdots$  等),在相应的卤素离子存在下还原  $\text{Cu}^{2+}$  离子而制得。例如:



上面三个反应能向右进行都是利用  $\text{CuX}$  的难溶性防止了  $\text{Cu}^+$  的歧化。第二个反应是用  $\text{Cu}$  粉作还原剂,但因难溶的  $\text{CuCl}$  附着在  $\text{Cu}$  的表面,反应很快就停止了。为使反应得以继续进行,加入浓盐酸使  $\text{CuCl}$  溶解生成络离子  $[\text{CuCl}_2]^-$ , 可使反应进行得相当完全。然后加水使溶液中  $\text{Cl}^-$  浓度变小,  $[\text{CuCl}_2]^-$  被破坏,重新生成大量的  $\text{CuCl}$ 。第三个反应中,  $\text{I}^-$  既是还原剂又是  $\text{Cu}^+$  的沉淀剂,使本来难以进行的氧化还原反应,可以进行得很完全,因而可用此

反应以碘量法测定  $\text{Cu}^{2+}$  的含量。

$\text{CuCl}$  的盐酸溶液能吸收  $\text{CO}$ ，形成氯化羰基铜(I)  $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。若有过量  $\text{CuCl}$  存在，该溶液对  $\text{CO}$  的吸收几乎是定量的，所以这个反应可用以测定气体混合物中  $\text{CO}$  的含量。



(ii)  $\text{AgX}$ : 可将  $\text{Ag}_2\text{O}$  溶于氢氟酸中，然后蒸发至有黄色晶体而制得  $\text{AgF}$ 。其余卤化银可在  $\text{AgNO}_3$  溶液中加入可溶卤化物(如  $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaBr}$  或  $\text{KI}$  等)制得。

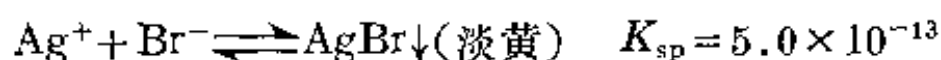
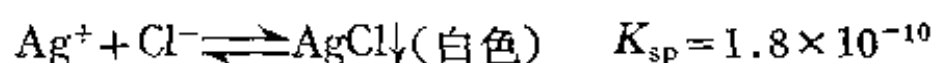


表 18-4 列出了卤化银的若干性质。

表 18-4 卤化银的性质

化 合 物	$\text{AgF}$	$\text{AgCl}$	$\text{AgBr}$	$\text{AgI}$
颜 色	白	白	淡黄	黄
溶解度( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )	1,300,000	30	5.5	0.036
晶格类型	$\text{NaCl}$	$\text{NaCl}$	$\text{NaCl}$	$\text{ZnS}$
离子半径之和 pm	262	307	321	342
共价半径之和 pm	205	233	248	267
实验数据 pm	246	277	288	305

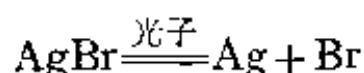
卤化银中只有  $\text{AgF}$  易溶于水，在湿空气中潮解，其余均微溶于水，而且依  $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{AgI}$  的顺序而降低。它们的颜色也依此顺序加深。这些性质反映了  $\text{AgF}$  到  $\text{AgI}$  键型的变化，即从主要为



离子型化合物递变到主要为共价型化合物。从  $\text{Ag}-\text{X}$  的键长来看,  $\text{AgF}$  的实验值与离子半径之和接近, 而  $\text{AgI}$  则与共价半径之和接近, 这是卤素离子  $\text{X}^-$  的变形性从  $\text{F}^-$  到  $\text{I}^-$  依次增大的缘故。

卤化银按  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$  的顺序颜色加深, 可用化合物中的电荷迁移跃迁来说明: 在化合物中, 电子由大都集中在其某一组分原子的分子轨道迁移到大都集中在另一组分原子的分子轨道中去, 称为电荷迁移跃迁。发生电荷迁移跃迁时吸收频率为  $\nu$  的可见光, 而使化合物具有颜色, 相同阳离子和结构相似变形性不同的阴离子所组成的化合物, 阴离子的变形性越大, 它与阳离子组成的化合物越是容易发生电荷迁移跃迁, 吸收光谱的谱带越是向长波方向移动, 化合物的颜色越深。在卤化银中, 阴离子的变形性是  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ , 所以  $\text{AgI}$  的颜色最深。

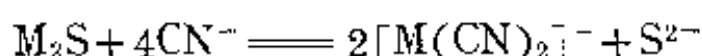
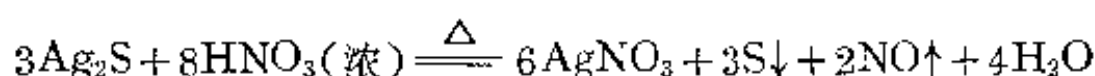
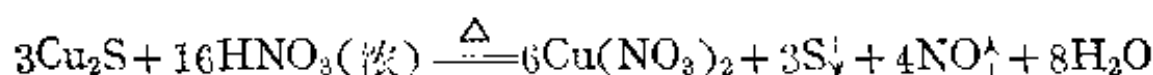
卤化银都有感光分解的性质, 故用于照相术。照相底片上涂有一层含  $\text{AgBr}$  胶体粒子的明胶凝胶, 在光的作用下, 胶粒中的  $\text{AgBr}$  分解成“银核”(银原子)



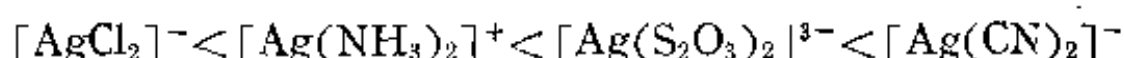
将感光后的底片用氢醌之类的有机还原剂处理, 含有银核的  $\text{AgBr}$  粒子被还原成金属银而显黑色, 曝光强的部分黑度深, 弱的部分黑度浅, 未曝光部分的  $\text{AgBr}$  不被还原而保持无色。这一处理过程叫显影。然后又把底片浸入  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液中, 使因未曝光而未被还原的  $\text{AgBr}$  形成络离子  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  溶解, 剩下的金属银不再变化, 这一过程叫定影。通过这一过程, 得到一张印有负像的底片。把底片附在洗相纸上重复一次曝光、显影、定影的手续, 就得到印有正像的照片。

(d) 硫化物 在  $\text{Cu}(\text{I})$  和  $\text{Ag}(\text{I})$  盐的溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  时, 均能生成黑色的  $\text{Cu}_2\text{S}$  和  $\text{Ag}_2\text{S}$  沉淀。这两个化合物的溶解度在  $\text{Cu}$

(I)和 Ag(I)盐中是最小的,但皆能溶于热浓硝酸或氰化钠(钾)溶液中:



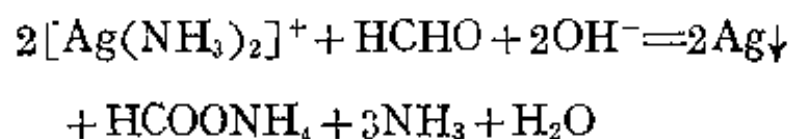
(e) 配合物  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Ag}^+$  均为  $d^{10}$  型离子,具有空的外层的  $s, p$  轨道,能和  $\text{X}^-$  (除  $\text{F}^-$  外)、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{CN}^-$  等易变形的配位体形成线形 2 配位的稳定程度不同的配离子。以  $\text{Ag}^+$  来讲,  $K_{\text{稳}}$  有如下的顺序:



由此顺序并结合  $K_{\text{sp}}: \text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$  来考虑,就能说明  $\text{AgCl}$  能溶于氨水、硫代硫酸钠或氰化钠溶液中;  $\text{AgBr}$  仅微溶于氨水,但易溶于硫代硫酸钠或氰化钠溶液中;  $\text{AgI}$  不溶于氨水,仅微溶于硫代硫酸钠溶液中,但易溶于氰化钠溶液中的现象。

$\text{CuX}_2$  与  $\text{AgX}_2$  配合离子的稳定性比较低,同过渡金属离子八面体配合物的光化学顺序相反,这类  $d^{10}$  型离子的卤素配合物的稳定性却有如下的顺序:  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ 。显然,这是符合硬软酸碱的软亲软原则的。

上述银配合离子的生成都具有实际意义,它广泛地应用于电镀工业、照相技术等方面。例如利用  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  能均匀地释放出  $\text{Ag}^+$  而被甲醛或葡萄糖等还原,生成银镜。



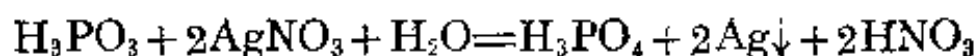
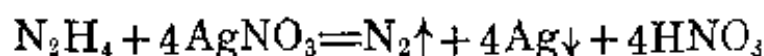
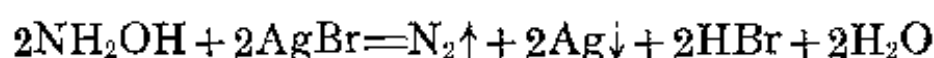
暖水瓶的镀银就是利用这个原理。

无色的  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  在空气中易于氧化成深蓝色的  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  配合离子。 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  溶液可用于吸收合成氨

原料气中的 CO, 加热后 CO 又可放出。

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  和  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  配合离子特别稳定, 这已成为氧化法提取金、银的基础。

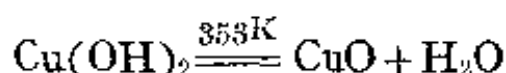
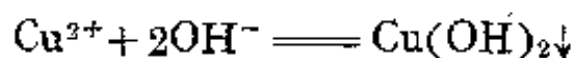
(f)  $\text{Ag}^+$  离子的氧化性 在酸性溶液中,  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  电对的  $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.799 \text{ V}$ , 说明  $\text{Ag}^+$  是一个中强的氧化剂, 它可被许多中强或强还原剂还原成单质银。例如羟氨、联氨、亚磷酸等都可以将可溶性  $\text{Ag}^+$  盐还原成金属银:



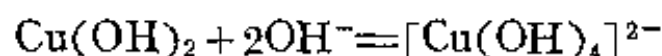
(2) 氧化数为 +2 的化合物

氧化数为 +2 的化合物是铜的特征。

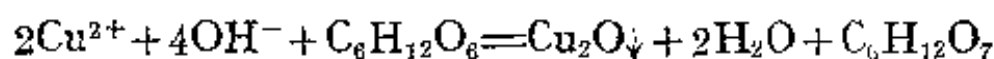
(a) 氢氧化铜和氧化铜 在  $\text{Cu}^{2+}$  离子溶液中加入强碱, 即有淡蓝色  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  絮状沉淀析出, 加热、脱水变为黑色  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO}$  也难溶于水。



$\text{Cu}(\text{OH})_2$  微显两性, 既能溶于酸, 也能溶于浓  $\text{NaOH}$  溶液中形成蓝紫色  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  配合离子:

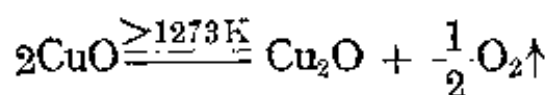


$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  能电离出少量的  $\text{Cu}^{2+}$ , 它可被含醛基—CHO 的葡萄糖还原成红色的  $\text{Cu}_2\text{O}$ :



利用此反应可检验糖尿病。

$\text{Cu}(\text{OH})_2$  虽然极易受热分解, 但  $\text{CuO}$  对热却很稳定, 只有在超过  $1273 \text{ K}$  时, 才会分解放出氧, 并生成  $\text{Cu}_2\text{O}$ :

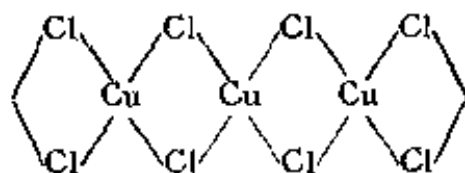


这也看出, 高温时 Cu(I) 比 Cu(II) 稳定(显然和高温时的熵增大有关), 故 CuO 在高温时可作有机物的氧化剂, 使气态有机物氧化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

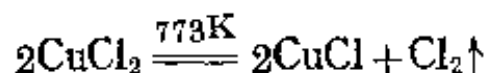
(b) 氯化铜(II) 将  $\text{CuCO}_3$  或  $\text{CuO}$  与盐酸作用可制得  $\text{CuCl}_2$ :



无水  $\text{CuCl}_2$  呈棕黄色, 它是在  $\text{HCl}$  气流中, 将  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  加热到 413—423 K 下制得的。X-射线测定表明  $\text{CuCl}_2$  是共价化合物, 结构为链状:

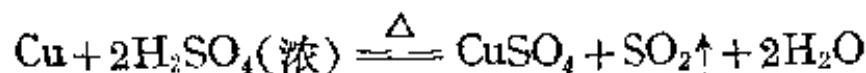


无水  $\text{CuCl}_2$  加热至 773 K 时, 按下式分解:

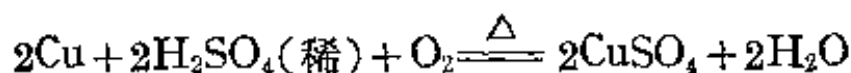


$\text{CuCl}_2$  不但易溶于水, 而且易溶于乙醇和丙酮。很浓的  $\text{CuCl}_2$  溶液呈黄绿色, 浓溶液中呈绿色, 稀溶液呈蓝色。黄色是由于  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  配合离子的存在, 而蓝色是由于  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  配合离子的存在, 两者并存时呈绿色。

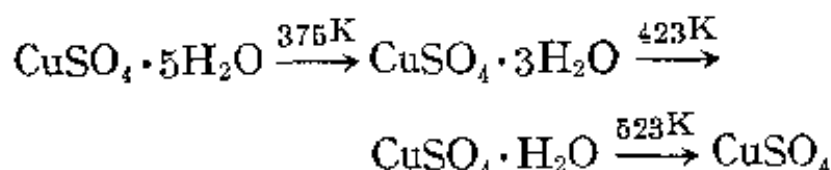
(c) 硫酸铜  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  俗名胆矾, 是最常见的铜盐。可用热浓硫酸溶解铜, 或在空气充足的情况下用热的稀硫酸溶解铜制得:



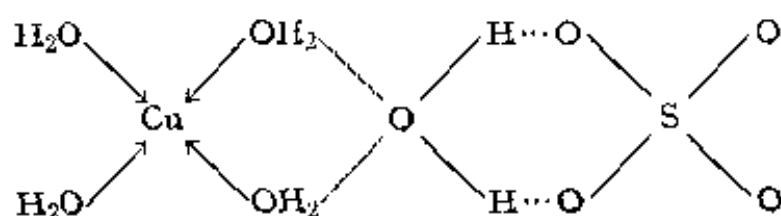
或



$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  是蓝色斜方晶体, 在不同温度下可以逐步失水:

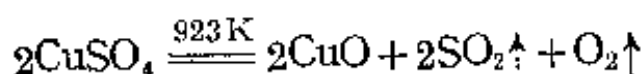


可见各个水分子的结合力不完全一样。实验证明, 四个水分子与  $\text{Cu}^{2+}$  以配位键结合, 第五个水分子以氢键与二个配位水分子和  $\text{SO}_4^{2-}$  结合。  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  可写成  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 简单的平面结构式如下:



加热失水时, 先失去  $\text{Cu}^{2+}$  左边的两个非氢键水, 再失去  $\text{Cu}^{2+}$  右边的两个水分子, 最后失去以氢键与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合的水分子。

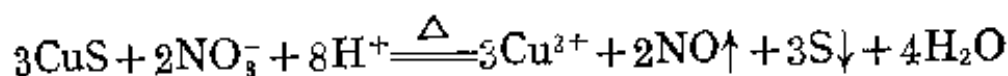
无水  $\text{CuSO}_4$  为白色粒末, 不溶于乙醇和乙醚, 但吸水性很强, 吸水后即显蓝色。因而可用来检验乙醇、乙醚等有机溶剂中的微量水, 并可除去水分。无水  $\text{CuSO}_4$  加热到 923 K 时, 即分解成  $\text{CuO}$ :

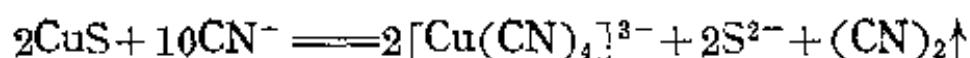


硫酸铜的水溶液由于水解而显酸性, 这是  $\text{Cu}(\text{II})$  的易溶强酸盐的共同性质。为了防止水解, 配制铜盐溶液时, 常加少量的相应的酸。

硫酸铜是制备其它铜化合物的重要原料。加在贮水池中可防止藻类生长。同石灰乳混合而得“波尔多”溶液, 可用以消灭害虫。

(d) 硫化铜 在微酸性的  $\text{Cu}^{2+}$  离子溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$ , 生成黑色  $\text{CuS}$  沉淀。它不溶于稀酸, 只能溶于热的稀硝酸中或溶于浓氰化钠溶液中:





注意后一反应中  $\text{CN}^-$  离子既是配合剂, 又是还原剂, 使  $\text{Cu}(\text{II})$  还原到  $\text{Cu}(\text{I})$ ,  $\text{CN}^-$  与  $(\text{CN})_2$  均有剧毒。

(e) 配合物  $\text{Cu}^{2+}$  离子为  $d^9$  型, 通常绝大多数配离子为四短两长键的细长八面体, 有时干脆称为平面正方形结构 (用价键语言说为  $dsp^2$  杂化——其不妥当处将在络合物一章指出)。例如  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  (蓝色)、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (深蓝色)、 $[\text{Cu}(\text{En})_2]^{2+}$  (深蓝紫色)、 $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$  (淡黄色) 中的  $\text{CuCl}_4^{2-}$  配离子等, 均为平面正方形。

从配合物的稳定性来说, 因  $\text{Cu}^{2+}$  是交界酸, 它与  $\text{OH}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  硬碱离子等形成的配离子均不够稳定。

还须指出,  $\text{Cu}^{2+}$  有一定的氧化性, 与还原性阴离子如  $\text{I}^-$ 、 $\text{CN}^-$  等又能生成较稳定的  $\text{CuI}$  及  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  [有时写成  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  或  $\text{Cu}(\text{CN})_5^{3-}$ ], 因而并不生成  $\text{Cu}(\text{II})$  的氰配离子, 也无  $\text{CuI}_2$ 。

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  配离子的溶液具有溶解纤维素的性能。在所得的纤维素溶液中加入水或酸时, 纤维又复析出。工业上利用这种性质来制造人造丝。

(f)  $\text{Cu}^{2+}$  的氧化性、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cu}^+$  的互相转化 (i)  $\text{Cu}^{2+}$  是弱氧化剂, 只有形成难溶的亚铜化合物或亚铜的配合物时才能被还原。前面已介绍过  $\text{Cu}^{2+}$  可将葡萄糖氧化,  $\text{Cu}^{2+}$  被还原为难溶性的  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。又如在  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中加入  $\text{KI}$ , 可使  $\text{Cu}^{2+}$  还原成  $\text{CuI}$  的白色沉淀:



这个反应所涉及的两对半电池反应其标准电势分别为:



从标准电极电势的数据来看,  $\text{Cu}^{2+}$  离子并不能氧化  $\text{I}^-$  离子, 上述

反应似乎不能进行。事实上这个反应却进行得很完全。这是由于 CuI 的溶解度小 ( $K_{sp} = 5.06 \times 10^{-12}$ ), 当溶液中产生了少量  $\text{Cu}^+$  离子后就和  $\text{I}^-$  离子反应生成 CuI 沉淀, 致使溶液中的  $[\text{Cu}^+]$  降低, 影响  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  电对的电极电势。设溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{I}^-$  离子的浓度都是 1 M, 根据溶度积可知:

$$[\text{Cu}^+] = K_{sp}/[\text{I}^-] = (5.06 \times 10^{-12})/1 = 5.06 \times 10^{-12} M$$

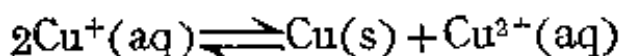
代入能斯特方程式:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]} \\ E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ + 0.059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \\ &= 0.17 + 0.059 \lg \frac{1}{5.06 \times 10^{-12}} \\ &= 0.84 \text{ V} \end{aligned}$$

计算结果表明:  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0.84 \text{ V}$ , 大于  $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ = 0.535 \text{ V}$ , 所以反应可以进行。

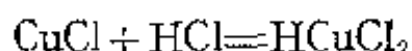
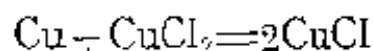
(ii) 从离子结构来说,  $\text{Cu}^+$  的结构是  $3d^{10}$ , 应该比  $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$  稳定。此外, 铜的第二电离势 ( $1958 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 较高, 故在固态 Cu (I) 的化合物是稳定的。事实也正是如此, 将固态 CuO 和 CuS 加热, 得到  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 并且有  $\text{Cu}_2\text{O}$  形的稳定矿物。

在水溶液中, 由于  $\text{Cu}^{2+}$  有较高的水合能 ( $-2100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 因而在水溶液中 Cu (II) 化合物是稳定的。前已指出,  $\text{Cu}^+$  在水溶液中会自发地歧化:



在  $20^\circ\text{C}$  时, 这个反应的平衡常数  $K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = 1.2 \times 10^6$ 。这就说明在平衡时溶液中绝大部分  $\text{Cu}^+$  转化成  $\text{Cu}^{2+}$  和 Cu。如果要使  $\text{Cu}^{2+}$  转化成  $\text{Cu}^+$ , 一方面应有还原剂存在, 另一方面生成物应是难

溶化合物或络合物，才有利上列平衡向左移动。前面的反应就是实例。再举一个例子：例如铜与氯化铜在热浓盐酸中形成铜(I)的化合物：



所以在水溶液中， $\text{Cu}^+$  的化合物除不溶解的或以配合离子形式存在外，其他都是不稳定的。综上所述，铜的两种氧化数的化合物，各以一定的条件而存在，当条件变化时，可互相转化。

### (3) 氧化数为+3 的化合物

金在化合物中表现为+3 和+1 两种氧化态，但以+3 氧化数为最稳定。由  $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^\circ$  和  $E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^\circ$  的数据来看， $\text{Au}^+$  离子容易歧化为  $\text{Au}^{3+}$  和  $\text{Au}$ ：

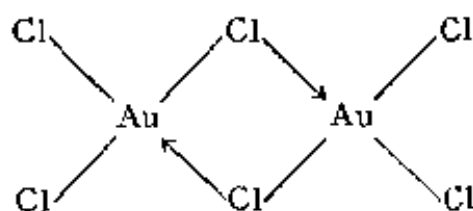


298 K 时上反应的平衡常数为：

$$K = \frac{[\text{Au}^{3+}]}{[\text{Au}^+]^3} = 10^{13}$$

因而  $\text{Au}^+$  离子在水溶液中不能存在，即使是溶解度很小的  $\text{AuCl}$  也要歧化。但  $\text{Au}^+$  的络合物如  $\text{M}^I[\text{Au}(\text{CN})_2]$  因其最稳定，故仍能在水溶液中存在。

金在 473 K 时同氯作用可以得到褐红色晶体  $\text{AuCl}_3$ 。无论在固态和气态它都是二聚体  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$  它基本上是平面正方形结构：



它易溶于水，并水解形成一羟三氯合金(III)酸：



$\text{Au(III)}$  的化合物易被许多有机物如草酸、甲醛、葡萄糖等还原成  $\text{Au}$  的胶体溶液。



$\text{AuCl}_3$  加热到 523 K 开始分解成  $\text{AuCl}$  和  $\text{Cl}_2$ 。在 538 K 时它开始升华而不熔化,说明其共价性显著。

当把  $\text{Au}$  溶于王水或  $\text{AuCl}_3$  溶于盐酸中,将含  $\text{AuCl}_4^-$  配合离子的溶液蒸发时,就能得到亮黄色氯金(III)酸的水合晶体  $[\text{H}_3\text{O}]^+ [\text{AuCl}_4]^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (即  $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )。其它水溶性盐如黄色的氯金酸钠  $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  易于制得,与氯金酸一样,它的很多盐不仅能溶于水,并且还能溶于乙醚或乙酸乙酯等有机溶剂中,因而可用这些溶剂来萃取金。氯金酸铯的溶解度非常小,有时利用它来鉴定金元素。

$\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$  为无色片形晶体,溶解度很大。 $\text{Au}(\text{I})$  或  $\text{Au}(\text{III})$  虽然没有简单的硝酸盐,但将  $\text{Au}_2\text{O}_3$  (棕黑色)溶于浓硝酸中并将溶液冷却至 273 K 或更低时,则能析出水合的四硝酸基合金(III)酸  $\text{H}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的黄色晶体。此晶体在 345 K 时分解放出硝酸,在 478 K 时放出氧。

所有金的化合物都易于受热分解。

### 1-5 IB 族元素和 IA 族元素性质的对比

本节主要对比单质和化合物的性质

IA 族单质金属的熔点、沸点、硬度均较低;而 IB 族金属则具有较高的熔点和沸点,并且有良好的延展性、导热性和导电性。

IA 族是极活泼的轻金属,在空气中极易被氧化,能与水剧烈反应,同族内的活泼性随原子序增大而增加;而 IB 族都是不活泼的重金属,在空气中比较稳定,与水几乎不起反应,同族内的活泼性随原子序增大而减小。这些都与它们的标准电极电势有关,IA 族金属的  $E^\circ$  值很负,是很强的还原剂,能从水中置换出氢气;而 IB 族金属的  $E^\circ$  值很正,不能从水中和稀酸中置换出氢气。

IA 族所形成的化合物大多是无色的离子型化合物,而 IB 族的化合物有相当程度的共价性,大多数显颜色。IA 族的氢氧化物

都是极强的碱,且非常稳定;而 IB 族的氢氧化物碱性较弱,并且不稳定,易脱水形成氧化物。IA 族的离子一般很难成为配合物的形成体,而 IB 族的离子则有很强的配合能力。

上述的单质和化合物性质上的差别,都和 IB 族元素的次外层  $d$  电子也能参加成键,它们的离子具有  $d^{10}$ 、 $d^9$ 、 $d^8$  等结构特点有关。

## § 18-2 锌族元素

### 2-1 通性

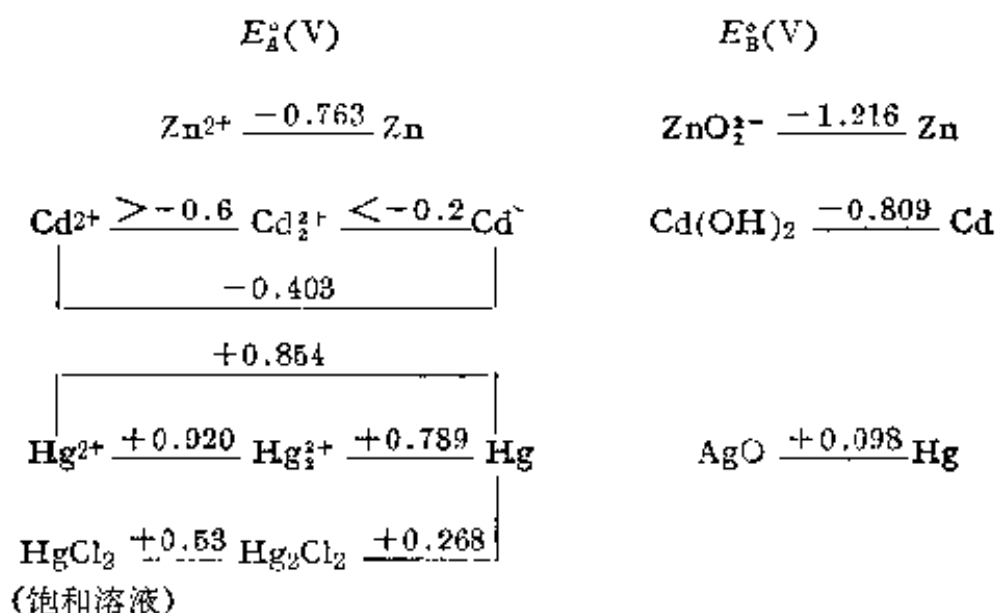
锌族元素包括锌、镉、汞三个元素,其结构特征为  $(n-1)d^{10}ns^2$ ,  $n$  分别为 4、5、6,是长周期表的第 IIB 族元素。它们的特征氧化数都是 +2,汞还有氧化态为 +1( $Hg_2^{2+}$ )的化合物。现将它们的主要性质列于表 18-5。

铜族元素为  $d$  电子刚填满  $d$  轨道  $(n+1)d^{10}ns^1$ ,  $s$  电子与  $d$  电子的电离势之差较小,故在配位体适宜的条件下尚能失去 1—2 个  $d$  电子形成 +2、+3 等氧化态。而且仍能保持着过渡元素的同族中从上到下高价稳定性增加的总趋势。至于锌族元素,因  $d$  轨道已满,从满层中失去电子更加困难,  $s$  电子与  $d$  电子的电离势之差远比铜族为大,故通常只失去  $s$  电子而呈 +2 氧化态。关于 +1 氧化态的亚汞离子  $Hg_2^{2+}$  的稳定存在,可能是与在 Hg 原子中  $4f$  电子对  $6s$  的屏蔽较小,使 Hg 的第一电离势特别高 ( $I_1 = 1007 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),与  $R_n$  的电离势 ( $I_2 = 1037 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 相近,这同引起所谓的“惰性电子对效应”有关。于是  $6s$  电子较难失去,而宁愿共用,形成  $(-Hg:Hg-)^{2+}$  离子。或者说, Hg 原子的外三层的电子层结构为 32、18、2,是一种封闭的饱和结构,在  $Hg_2^{2+}$  中每个 Hg 原子仍愿保持这种封闭结构。这也是单质汞以液态出现和  $Hg(0)$  表现一定惰性的结构原因。(参看第十六章 2-3)

表 18-5 锌族元素的一些基本性质

性 质	锌	镉	汞
元素符号	Zn	Cd	Hg
原子序	30	48	80
原子量	65.38	112.4	200.6
价层电子结构	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
原子半径(pm)	125	148	144
M <sup>2+</sup> 离子半径(pm)	74	97	110
第一电离势(kJ·mol <sup>-1</sup> )	906	868	1007
第二电离势(kJ·mol <sup>-1</sup> )	1733	1631	1810
第三电离势(kJ·mol <sup>-1</sup> )	3833	3616	3800
M <sup>2+</sup> (气)水合热 (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-2060.6	-1824.2	-1849.7
升华热(kJ·mol <sup>-1</sup> )	131	112	61.9
气化热(kJ·mol <sup>-1</sup> )	116	100	58.6
电负性	1.65	1.69	2.00

锌、镉、汞的标准电极电势图如下所示:



从电势图知, 无论  $E_A^\circ$  或  $E_B^\circ$ , 锌、镉、汞的电势均为负值, 二者皆

能从稀酸溶液中(锌还能从稀碱溶液中)置换出氢气, 汞的电势均为正值, 活泼性远比锌、镉差。

图 18-3 示出汞在酸性溶液中的氧化态-自由能图。从图可以看出,  $\text{Hg}_2^{2+}$  离子的位置在  $\text{Hg}$  与  $\text{Hg}^{2+}$  离子的联线的下方(右侧)故应有:



的反应。还应该注意, 由于  $\text{Hg}_2^{2+}$  是两个  $\text{Hg}$  原子结合而成, 故  $\text{Hg}_2^{2+}$  的位置实际为由  $\text{Hg}$  生成  $\frac{1}{2}$  摩尔  $\text{Hg}_2^{2+}$  时的位置。

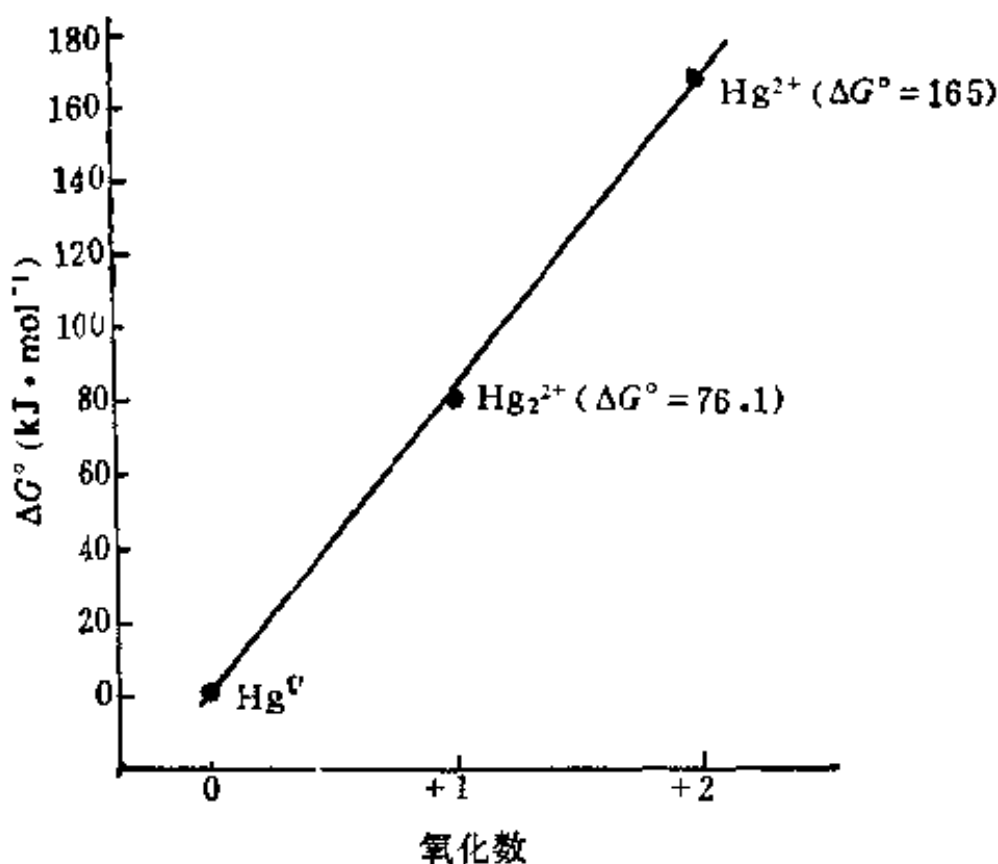


图 18-3 汞的氧化态-自由能图

从表 18-4 和电势图, 并结合与碱土金属(IIA)元素对比, 对锌族元素的性质可以了解以下几点:

(1) 锌族元素也由于次外层有 18 个电子, 对原子核的屏蔽较小, 有效核电荷较大, 对外层  $s$  电子的引力较大, 其原子半径、 $\text{M}^{2+}$

离子的半径都比同周期的碱土金属为小(如 Zn 的原子半径为 125 pm, Ca 为 174 pm), 而其第一、第二电离势之和以及电负性都比碱土金属为大。例如 Zn 的  $I_1 + I_2 = 2639 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , Ca 的  $I_1 + I_2 = 1735 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; Zn 的电负性 (1.65) 比碱土金属中电负性最大的铍 (1.57) 还大。因此锌族元素不如碱土金属活泼。

(2) 从  $E_A^\circ$  来看, 锌族的活泼性不仅小于碱土金属, 且从  $\text{Zn} \rightarrow \text{Hg}$  活泼性降低, 这恰与碱土金属相反, 而和铜族的变化趋势相同。这种趋势也可由表 18-6 中锌族原子转为  $\text{M}^{2+}(\text{水})$  时的能量变化获得解释。

表 18-6 锌族原子转为  $\text{M}^{2+}(\text{水})$  时的能量变化

	锌	镉	汞
升华热( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	131	112	61.9
$I_1 + I_2(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	2639	2499	2817
$\text{M}^{2+}(\text{g})$ 水合热 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-2060.6	-1824.2	-1849.7
总的热效应( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	709.4	786.8	1031.2

(3) 与 Cu 转化为  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  时所需的总热效应 ( $914 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 相比, 同周期的 Zn 转化为  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$  所需的总热效应 ( $709.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 小得多, 所以锌比铜活泼。同理, 单质的活泼性镉大于银; 汞大于金。

## 2-2 单质的物理性质和化学性质

锌族金属的主要物理性质列于表 18-7 中。

本族为低熔点金属。其熔点、沸点不仅低于碱土金属, 而且还低于铜族, 并依 Zn、Cd、Hg 的顺序下降, 汞是金属中熔点最低的。

汞是室温下唯一的液体金属, 有流动性, 且在 273—573 K 之间体积膨胀系数很均匀, 又不润湿玻璃, 故用来作温度计。汞的蒸

表 18-7 锌族金属的重要物理性质

	锌	镉	汞
晶 格	六方紧密	六方紧密	立方六面体
硬度(金刚石=10)	2.5	2	液
熔点(K)	693	594	234
沸点(K)	1180	1038	630

气压在室温下很低 (273 K 时为 0.000185 毫米), 293 K 时为 0.001201 毫米, 303 K 时为 0.002777 毫米, 宜于制造气压计。汞的蒸气在电弧中能导电, 并辐射高强度的可见和紫外光线, 故可作太阳灯。利用汞的高比重、导电性和流动性, 在实验工作中用汞作液封和大电流断路继电器。

汞蒸气(是单原子分子)吸入人体会产生慢性中毒, 如牙齿动摇、毛发脱落、神经错乱等。空气中汞蒸气的最大允许浓度为 0.01 ppm(亦即 0.1 毫克/米<sup>3</sup>)。所以汞的蒸馏必须在通风橱中进行, 在使用汞时不许撒落在实验桌上或地面上。万一撒落, 务必尽量收集起来, 然后在估计还有金属的地方撒上硫磺粉, 以便使汞转化成 HgS。汞的比重很大(13.6), 取持盛汞的瓷瓶时, 切勿大意, 以防脱手。盛汞瓶应放在大的搪瓷托盘中, 以备万一。临时放在广口瓶中的少量汞, 若不密封则应在汞面上覆盖一层 10% NaCl 溶液, 以免汞挥发出来。烷基汞的衍生物[如 Hg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]的存在则特别危险, 因为它倾向于在大脑中积存, 带来不可治愈的伤害。

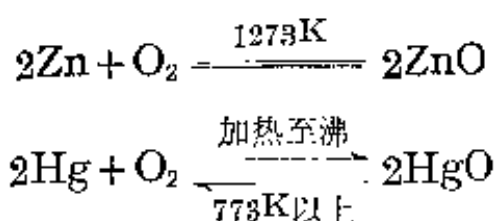
汞的另一特性是能溶解一些金属而形成汞齐。汞齐一方面在化学本性上与其它合金相似, 而另一方面又有自身的特点, 即溶解于汞中的金属含量不高时, 所得的汞齐常呈液态和糊状。钠溶解于汞形成钠汞齐。它在水接触时, 其中的汞仍保持其惰性, 而钠

则与水反应放出氢气。不过同纯的金属钠相比，反应进行的比较平稳。根据此性质，钠汞齐在有机合成中常用作还原剂。此外，利用汞能溶解金和银的性质，在冶金中用汞齐法提取这些贵金属。

无论在物理性质或化学性质方面，锌、镉比较相近，而汞较特殊(如汞为液态、不活泼、有  $\text{Hg}_2^{2+}$  离子等等，这是周期表中金属性与非金属性的纵横变化中，固态的金属巨分子向气态共价的非金属小分子过渡中，由活泼的金属向活泼的非金属过渡中产生的必然结果)。这是理解本族性质的指导思想。下面着重介绍锌、汞二元素的化学性质。

锌在加热条件下可以和绝大多数的非金属发生化学反应。

在 1273 K 时，锌在空气中燃烧成氧化锌。汞须加热至沸才缓慢与氧作用生成氧化汞，它在 773 K 以上重新分解成氧和汞。



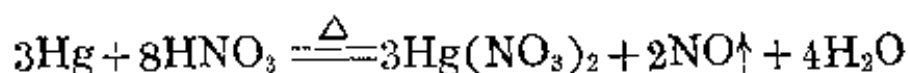
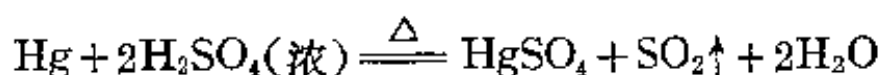
锌与含  $\text{CO}_2$  的潮湿空气接触，可生成碱式碳酸盐：



在普通条件下，锌与卤素作用缓慢，锌粉与硫磺共热可形成硫化锌。

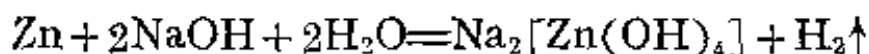
汞与硫磺粉直接研磨时，由于汞是液态，接触面积较大，且二者亲和力较强，容易形成硫化汞。

锌的电极电势比氢负，可与盐酸、硫酸等酸反应生成氢；而汞的电势比氢正，只能在热的浓硫酸或硝酸中溶解：

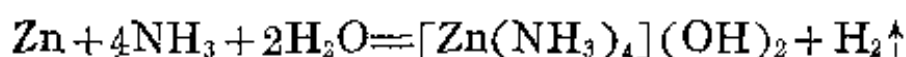


应该指出，锌和铝一样，是两性金属，锌不但能溶于酸，而且还

能溶于强碱中形成锌酸盐:

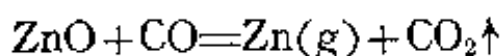
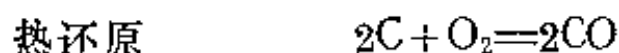
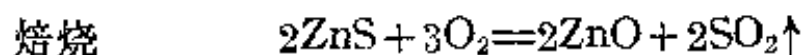


但锌和铝又有区别, 锌与氨水能形成配合离子而溶于氨水, 铝则无此反应, 不溶于氨水。



### 2-3 锌、汞的存在和冶炼

锌主要以硫化物或含氧化合物存在于自然界。例如  $\text{ZnS}$  (闪锌矿)、 $\text{ZnCO}_3$  (菱锌矿)、 $\text{ZnO}$  (红锌矿) 等, 并常与铅矿(如  $\text{PbS}$ , 方铅矿) 共生而称为铅锌矿。闪锌矿含锌量低, 经浮选法得含  $\text{ZnS}$  40—60% 的精矿, 精矿焙烧为  $\text{ZnO}$ , 再与焦炭混合在鼓风炉中加热到 1473 K 以上, 使  $\text{ZnO}$  还原并蒸馏出来:

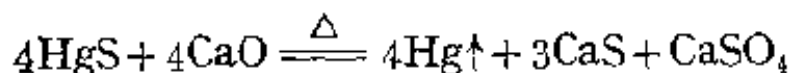
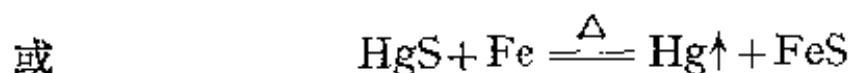


这样所得的粗锌约含  $\text{Zn}$  98%, 通过分馏可分离杂质  $\text{PbCd}$ , 得到 99.99% 的锌。

电解法炼锌时, 可将焙烧的粗产品  $\text{ZnO}$  溶于稀硫酸, 并加锌粉以置换出较不活泼的  $\text{Cd}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$  等杂质。以  $\text{ZnSO}_4$  溶液电解,  $\text{Al}$  为阴极,  $\text{Pb}$  作阳极(析出  $\text{O}_2$ ), 可得 99.95% 的锌。

汞常以  $\text{HgS}$  (辰砂) 形式存在, 有时也以游离态存在。

辰砂直接在 873—973 K 的空气流中焙烧, 与铁或氧化钙共同焙烧都可得到汞:



纯制时可将粗汞通过稀  $\text{HNO}_3$  洗涤, 同时鼓入空气泡, 比汞



活泼的金属均被溶解及氧化，生成硝酸盐。不溶的汞可进一步减压蒸馏，即得 99.9% 的汞。

#### 2-4 锌族元素的重要化合物

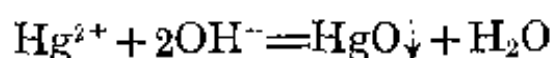
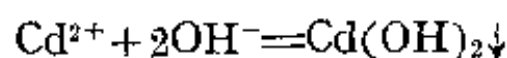
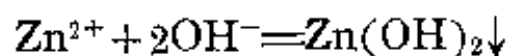
本族的  $M^{2+}$  为 18 电子型离子，均无色，因而一般化合物也无色。但由于依  $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$  的顺序，离子的极化力和变形性逐渐加强，以致  $Cd^{2+}$  特别是  $Hg^{2+}$  与易变形的阴离子如  $S^{2-}$ 、 $I^{-}$  等形成的化合物往往有显著的共价性，呈现很深的颜色和较低的溶解度。这种显色也是由于  $S^{2-}$  离子和  $I^{-}$  离子的变形性大，在  $Cd^{2+}$  和  $Hg^{2+}$  的硫化物和碘化物中，容易发生电荷迁移的缘故。现将它们的硫化物、碘化物和氧化物的性质对比如下：

硫化物	ZnS	CdS	HgS
	白色	黄色	黑色或红色
	难溶	难溶	极难溶
碘化物	$ZnI_2$	$CdI_2$	$HgI_2$
	无色	黄色	红色或黄色
	易溶	可溶	微溶
氧化物	ZnO	CdO	HgO
	白色	棕灰	红色或黄色
	难溶	难溶	极难溶

下面分别介绍本族元素的重要化合物。

##### (1) 氧化数为 +2 的化合物

(a) 氢氧化物和氧化物 在  $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$  的可溶盐(如硝酸盐)的溶液中，加适量碱，可以沉淀出前两者的白色氢氧化物和黄色氧化汞：

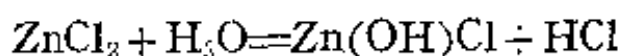


$\text{Zn}(\text{OH})_2$  为两性, 既可溶于酸, 又可溶于碱,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  基本为碱性, 二者均易受热脱水变为  $\text{ZnO}$  和  $\text{CdO}$ 。  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  在室温不存在, 只生成  $\text{HgO}$ 。铜族、锌族的所有氢氧化物均易脱水成为氧化物, 这是它们的共性。而银、金、汞的氧化物也不够稳定, 均易受热分解成单质。锌族的氧化物均是共价化合物, 因其核间距与共价半径之和接近。  $\text{ZnO}$  用于制造药膏敷料、收敛剂,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  用作造纸填料。  $\text{HgO}$  的红色变体可由  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  沉淀  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  或缓慢加热  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  而制得:

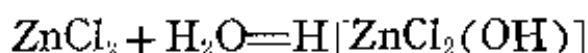


黄色  $\text{HgO}$  在低于 573 K 加热时可以转变成红色  $\text{HgO}$ 。二者晶体结构相同, 颜色不同仅是晶粒大小不同所致。黄色者晶粒较细小, 红色者晶粒较大。

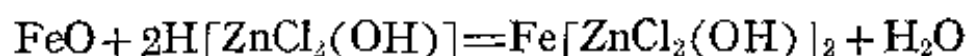
(b) 卤化物 (i) 氯化锌:  $\text{ZnCl}_2$  是固体盐中溶解度最大的 (283 K, 333g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$ )。溶于水时多少有些水解:



它在浓溶液中形成如下的配合酸:



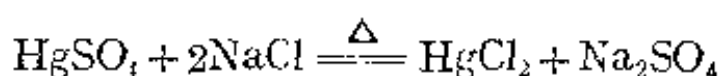
这个酸具有显著的酸性, 能溶解金属氧化物, 如氧化亚铁:



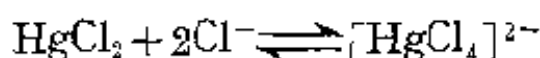
在焊接金属时, 用  $\text{ZnCl}_2$  浓溶液溶解清除金属表面上的氧化物而不损害金属表面, 且在热焊时, 水分蒸发, 熔化物复盖金属, 使之不再氧化, 能保证焊接金属的直接接触。氧化锌的吸水性很强, 故在有机合成上用作脱水剂。浸过  $\text{ZnCl}_2$  溶液后的木材不易被腐蚀。

(ii) 氯化汞和碘化汞: 将氧化汞溶于盐酸可以制取  $\text{HgCl}_2$

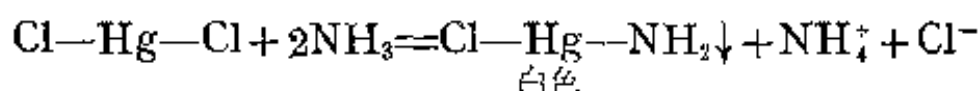
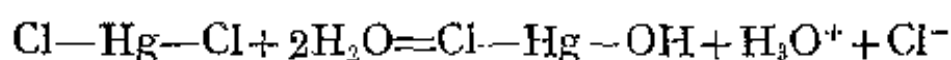
(白色)。通常是将  $\text{HgSO}_4$  和  $\text{NaCl}$  的混合物加热而得:



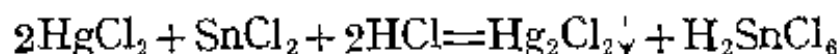
$\text{HgCl}_2$  熔点低(549 K), 加热能升华, 上述反应正是利用  $\text{HgCl}_2$  从混合物中升华而制得, 所以通常称为升汞。 $\text{HgCl}_2$  有剧毒, 稍溶于水, 但电离度很小。 $\text{HgCl}_2$  在过量  $\text{Cl}^-$  离子存在下由于形成  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  配合离子而溶解:



$\text{HgCl}_2$  在水中稍有水解, 在氨水中氨解, 二者的反应很相似



$\text{SnCl}_2$  在酸性溶液中可把  $\text{HgCl}_2$  还原成氯化亚汞(白色沉淀)。



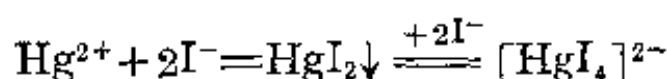
如果  $\text{SnCl}_2$  过量, 生成的  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  可进一步被还原为黑色的金属汞, 使沉淀变黑:



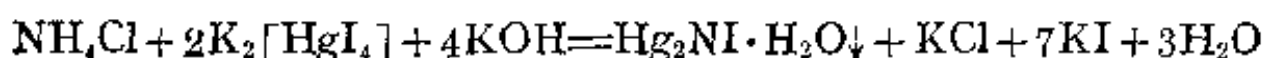
在分析化学中常用上述反应检验  $\text{Hg}^{2+}$  离子。

$\text{HgCl}_2$  的稀溶液有杀菌作用, 在外科上用作消毒剂。

在  $\text{Hg}^{2+}$  的溶液中加入  $\text{I}^-$  离子时, 初生红色  $\text{HgI}_2$  的沉淀,  $\text{I}^-$  离子过量时  $\text{HgI}_2$  因生成  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  配合离子(无色)而溶解:

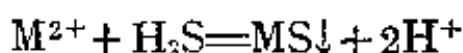


$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  和  $\text{KOH}$  的混合溶液, 称为奈斯勒试剂, 如果在溶液中有微量的  $\text{NH}_4^+$  离子存在时, 加几滴奈斯勒试剂, 就会产生特殊的红色沉淀:

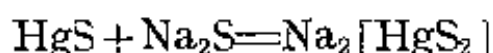
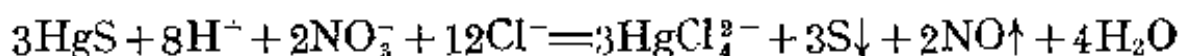


这个反应比较灵敏,常用来鉴定  $\text{NH}_4^+$  离子。

(c) 硫化物: 往  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  的溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  时, 都会生成相应的硫化物沉淀:



这些硫化物的溶度积从  $\text{Zn}^{2+}$  到  $\text{Hg}^{2+}$  依次减小, 并按此顺序颜色(见前, 从溶液中沉淀的  $\text{HgS}$  为黑色)加深。  $K_{\text{sp}}$  愈小, 溶解它们愈困难, 需要的酸也越强, 因而  $\text{ZnS}$  溶于稀盐酸, 不溶于醋酸;  $\text{CdS}$  溶于浓盐酸、浓硫酸及热稀硝酸(溶解反应与  $\text{CuS}$  相似);  $\text{HgS}$  是金属硫化物中溶解度最小的一个, 甚至不溶于浓硝酸, 只能溶于王水或  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液:



黑色  $\text{HgS}$  加热至 659 K 可转变为稳定的红色变体。

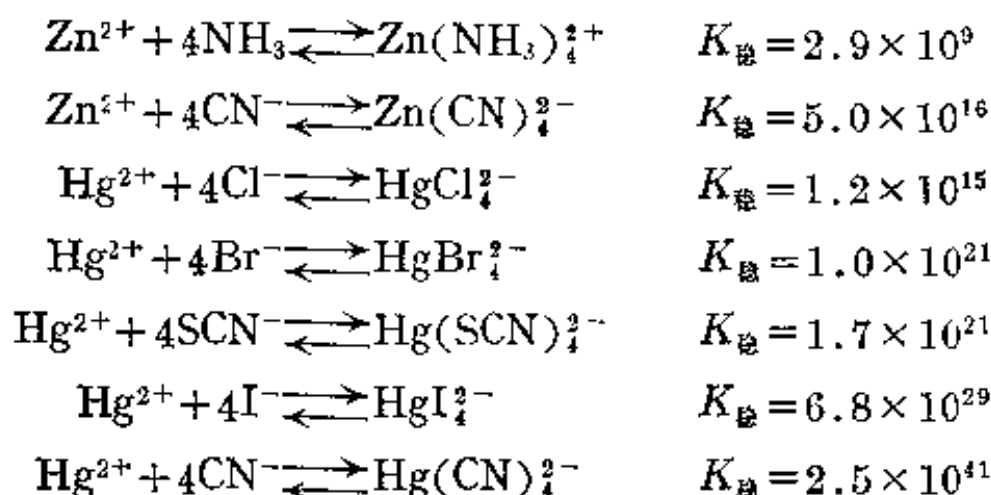
$\text{ZnS}$  可用作白色颜料, 它同  $\text{BaSO}_4$  共沉淀所形成的混合晶体  $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$  叫做锌钡白(立德粉), 是一种优良的白色颜料。

在  $\text{H}_2\text{S}$  气氛中灼烧无定形的  $\text{ZnS}$  能把它转变为晶体  $\text{ZnS}$ 。晶体  $\text{ZnS}$  如含有微量的铜和银的化合物作为活化剂, 在紫外光或可见光照射后, 于黑暗处能发出不同颜色的荧光, 银为蓝色, 铜为黄绿色, 锰为橙色等等, 因此  $\text{ZnS}$  常用于涂布荧光屏幕, 这种材料叫做荧光粉。

$\text{CdS}$  也是有用的颜料, 称为镉黄。在制备荧光粉时, 也用到  $\text{CdS}$ 。

(d) 配合物: 本族的  $\text{M}^{2+}$  为 18 电子型离子, 极化力和变形性都很大, 能和  $\text{X}^-$  (除  $\text{F}^-$  外的卤素离子)、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{CN}^-$  等形成四配位的配合离子  $\text{MX}_4$  (略去电荷), 其中以  $\text{CN}^-$  的配合物最稳定。当配位体一定时,  $\text{Hg}^{2+}$  的配合物又比  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  稳定得多。 $\text{Hg}^{2+}$  离子的八面体配合物极少。它同 C、N、P、S 等配位原子结合

的配合离子一般比较稳定, 而  $d^{10}$  型离子特别是  $\text{Hg}^{2+}$  的卤素配合物的稳定性与过渡金属离子相反, 常是  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ , 这些情况可由下述的配合离子的  $K_{\text{稳}}$  看出



配合离子的组成同配位体的浓度有密切的关系。例如在  $1\text{ M}$   $\text{Cl}^-$  离子的溶液中主要是  $\text{HgCl}_4^{2-}$  离子, 而在  $0.1\text{ M}$   $\text{Cl}^-$  离子的溶液中,  $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{HgCl}_3^-$  和  $\text{HgCl}_4^{2-}$  的浓度大致相等。

对  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{Cd}^{2+}$  说, 与卤素离子形成的配合离子都很不稳定。

## (2) 氧化数为 +1 的化合物

本族的 +1 氧化数化合物, 只有亚汞离子  $\text{Hg}_2^{2+}$  在水溶液中能稳定存在。  $\text{Hg}_2^{2+}$  与  $\text{Hg}^{2+}$  存在如下平衡:



由图 18-2 可知: 要制备亚汞化合物, 必须用  $\text{Hg}^{2+}$  的化合物与金属汞反应方可。例如在制备硝酸亚汞  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  时, 需将硝酸汞  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液与过量的金属汞一起摇荡, 在溶液中建立了如下的平衡:



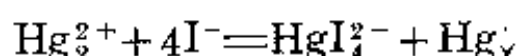
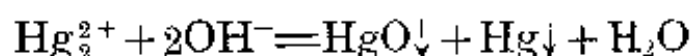
此反应的平衡常数:

$$K = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = 166$$

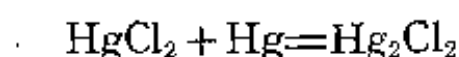
表明在平衡时  $\text{Hg}^{2+}$  绝大多数转变成了  $\text{Hg}_2^{2+}$  离子。从溶液中结

晶，即可制得  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 。也常用过量汞与冷的稀  $\text{HNO}_3$  作用而得。它是无色易溶于水的亚汞盐，是提供  $\text{Hg}_2^{2+}$  的常用试剂，在空气中易被氧化成  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 。

根据上列平衡来看，由于  $K$  值不是很大，平衡易于向两个方向移动，故在  $\text{Hg}_2^{2+}$  离子的溶液中加入  $\text{Hg}^{2+}$  离子的沉淀剂如  $\text{OH}^-$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  等或络合剂如  $\text{I}^-$ 、 $\text{CN}^-$  等时，上述平衡即向  $\text{Hg}_2^{2+}$  歧化的方向进行而生成  $\text{Hg}^{2+}$  的相应化合物。这意味着  $\text{Hg}^{2+}$  与  $\text{Hg}_2^{2+}$  在一定条件下的相互转化。例如：



亚汞盐中氯化亚汞  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  也较常见。它可用汞和氯化汞一起研磨而制得：

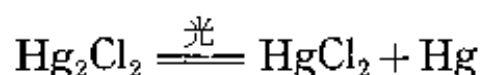


除了可以用  $\text{Hg}$  作还原剂将  $\text{HgCl}_2$  还原成  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  外，通常还可用  $\text{SO}_2$  代替  $\text{Hg}$  作还原剂将  $\text{HgCl}_2$  还原成  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ：



但从  $E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3}^\circ = 0.17 \text{ V}$ ， $E_{\text{HgCl}_2/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^\circ = 0.53 \text{ V}$ ， $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\circ = 0.268 \text{ V}$ ，可以看出， $\text{SO}_2$  有将  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  继续还原成  $\text{Hg}$  的可能。为了保证仅还原到  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  为止，必须有过量的  $\text{HgCl}_2$  存在，使与万一生成的  $\text{Hg}$  继续作用生成  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 。

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  俗名甘汞，是微溶于水的白色粉末，无毒，无味。见光易分解：



在白色的  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  上加入氨水，则立时变黑：



$\text{HgNH}_2\text{Cl}$  原为白色沉淀,其中有很细的金属汞分散着,故显黑色。此反应可用来检验  $\text{Hg}_2^{2+}$  离子,该反应是利用  $\text{NH}_3$  作为  $\text{Hg}^{2+}$  的沉淀剂,使生成比  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  更难溶的  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ ,促使  $\text{Hg}_2^{2+}$  歧化。如果被检验的  $\text{Hg}_2^{2+}$  不是氯化物,则应先加入一些  $\text{Cl}^-$  离子,再加氨水。

综上所述,可知  $\text{Hg}^{2+}$  与  $\text{Hg}_2^{2+}$  在一定条件下能相互转化,而  $\text{Hg}_2^{2+}$  的化合物一般不如  $\text{Hg}^{2+}$  的化合物稳定。

### 2-5 IIB 族元素和 IIA 族元素性质的对比

IIB 族金属的熔点、沸点都比 IIA 族低,汞在室温下是液体。IIA 族和 IIB 族金属的导电性、导热性、延展性都较差(只有镉有延展性)。

IIA 族元素比较活泼,尤其是钙、锶、钡在空气中易被氧化,IIB 族的活泼性比 IIA 族差,它们在于干燥空气中常温下不起变化。IIA 族元素不但能从稀酸中置换出氢气,而且也能从水中置换出氢气(铍和镁与冷水作用慢);IIB 族元素都不能从水中置换出氢气,在稀的盐酸或硫酸中,锌容易溶解,镉较难,汞则完全不溶。这从它们的  $E^\circ$  值可以得到说明。

两族的  $\text{M}^{2+}$  离子都是无色的。由于 IIB 族元素的离子具有 18 电子层,极化力较强,因而它们的化合物所表现的共价性,不管在程度上或范围上都比 IIA 族元素的化合物所表现的共价性为大。此外, IIB 族金属离子形成配合物的倾向比 IIA 族金属离子强的多。

IIB 族元素的氢氧化物是弱碱性的,且易脱水分解;而钙、锶和钡的氢氧化物则是强碱性的,不易脱水分解。 $\text{Be}(\text{OH})_2$  和  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  都是两性氢氧化物。

两族元素的硝酸盐都易溶于水。IIB 族元素的硫酸盐是易溶的,而钙、锶、钡的硫酸盐则是微溶的。两族元素的碳酸盐又都难

溶于水。

ⅡB 族元素的盐在溶液中都有一定程度的水解,而钙、锶和钡的盐则不水解。

ⅡB 族元素的金属活泼性自上而下减弱,但它们的氢氧化物碱性则相反地自上而下增强;但ⅡA 族元素的金属活泼性以及它们的氢氧化物的碱性,则自上而下一致增强。

从以上比较看出,在单质状况下,特别是物理性质方面,Be、Mg 与锌分族和钙分族都有一定的相似性(如从上往下,熔点递降、比重递增;导电、导热、延展性均较差等),但在化合物状态中,Be、Mg 则与钙分族更为相似。

## 习 题

1. 用反应方程式说明下列现象:

- (1) 铜器在潮湿空气中会慢慢生成一层铜绿;
- (2) 金溶于王水。

2. 解释下列现象:

- (1)  $\text{CuCl}_2$  浓溶液逐渐加水稀释时,溶液颜色由黄棕色经绿色而变成蓝色;
- (2) 当  $\text{SO}_2$  通入  $\text{CuSO}_4$  与  $\text{NaCl}$  的浓溶液中时析出白色沉淀;
- (3) 往  $\text{AgNO}_3$  溶液中滴加  $\text{KCN}$  溶液时,先生成白色沉淀而后溶解,再加入  $\text{NaCl}$  溶液时并无沉淀生成,但加入少许  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液时就析出黑色沉淀。

3. 解释下列实验事实:

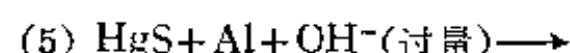
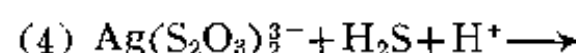
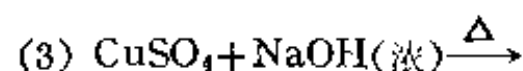
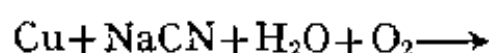
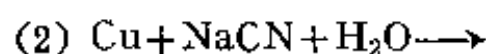
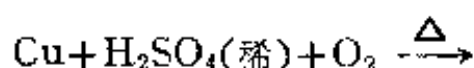
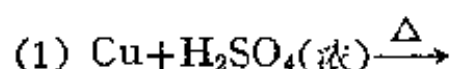
- (1) 焊接铁皮时,常先用浓  $\text{ZnCl}_2$  溶液处理铁皮表面;
- (2)  $\text{HgS}$  不溶于  $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  中而能溶于王水或  $\text{Na}_2\text{S}$  中;
- (3)  $\text{HgC}_2\text{O}_4$  难溶于水,但可溶于含有  $\text{Cl}^-$  离子的溶液中;
- (4) 热分解  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  时得不到无水  $\text{CuCl}_2$ 。

4. 试选用配合剂分别将下列各种沉淀溶解掉,并写出相应的方程式:



- |                      |                                     |
|----------------------|-------------------------------------|
| (1) CuCl             | (2) Cu(OH) <sub>2</sub>             |
| (3) AgBr             | (4) Zn(OH) <sub>2</sub>             |
| (5) CuS              | (6) HgS                             |
| (7) HgI <sub>2</sub> | (8) HgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |

5. 完成下列反应方程式.

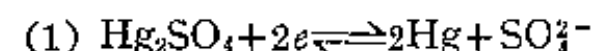


6. 试设计一个不用 H<sub>2</sub>S 而能使下述离子分离的方案

Ag<sup>+</sup>、Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>和 Al<sup>3+</sup> 离子。

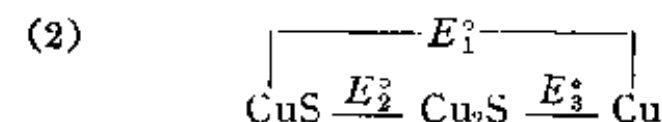
7. 将 1.0080 克铜-铝合金样品溶解后, 加入过量碘离子, 然后用 0.1052 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液滴定生成的碘, 共消耗 29.84 毫升 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液, 试求合金中铜的百分含量。

8. 计算下列各个半电池反应的电极电势:



(已知  $E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\circ = 0.792 \text{ V}$ ,

$K_{\text{sp}}(\text{Hg}_2\text{SO}_4) = 6.76 \times 10^{-7}$ )

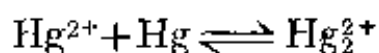


(已知  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = 0.15 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ = 0.52 \text{ V}$ ,

$K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 7.94 \times 10^{-36}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{Cu}_2\text{S}) = 1.0 \times 10^{-49}$ )

9. 从 AgX、HgX<sub>2</sub> 及 ZnS、CdS、HgS 的颜色及溶解度变化中, 能得出什么结论?

10. 下面两个平衡:



(1) 在形式上是相反的,为什么会出现这种情况?

(2) 在什么情况下平衡会向左移动? 试各举两个实例。

11. 写出银有关的反应图。

12. 举例说明铊、镉的化学性质相近,与汞的差别大。

13. 写出  $\text{Hg}^{2+}$  与  $\text{Hg}_2^{2+}$  离子的区别与检查和检验  $\text{NH}_4^+$  的反应方程式。

14.  $\text{Cu(II)}$  与  $\text{Hg(II)}$  配合物的几何构型、稳定性有何区别?

15. 比较 IB 与 IA, IIB 与 IIA 的主要化学性质。

## 第十九章 配位化合物

配位化合物在我们周围的存在极为广泛。绝大多数无机化合物都是以配位化合物形态存在的。在水溶液中可以认为根本不存在什么简单金属离子。特别是由于很多配位化合物的组成中包含着有机化合物(通常作配位体),这就使配位化合物更具有广泛而多样的特点。一个元素或同它相结合的配位体,常常由于形成配位化合物,从而改变了它们的性质。例如,  $\text{PbCl}_4$  在常温下极不稳定,但是当它和  $\text{KCl}$  络合成  $\text{K}_2\text{PbCl}_6$  时,加热到  $190^\circ\text{C}$  才开始分解;  $\text{Cu}^+$  离子在水溶液中很不稳定,但形成络离子  $\text{CuCl}_2^-$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  后就非常稳定;在通常条件下,  $\text{C}_2\text{H}_4$  不易同  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,但当  $\text{C}_2\text{H}_4$  同  $\text{PdCl}_2$  生成配合物  $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$  后,其中的  $\text{C}_2\text{H}_4$  被活化,从而促进  $\text{C}_2\text{H}_4$  同  $\text{H}_2\text{O}$  的反应;  $\text{N}_2$  分子非常稳定,在温和条件下不可能被  $\text{H}_2$  还原成氨,但当  $\text{N}_2$  形成特殊的配合物后,就可能在常温常压下被还原成氨。由于配合物的形成对元素和配位体产生如此巨大的影响,以及配合物本身所具有的一些特性,所以对配位化合物的研究不仅是现代无机化学的重要课题,而且也对分析化学、生物化学、催化动力学、电化学、量子化学等方面有重要的实际意义和理论意义。可以说,配位化学在整个化学领域内已经成为一个不可缺少的组成部分。按照课程的要求,本章只概括地介绍一些配位化学中最基本的知识和基础理论。

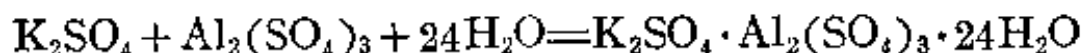
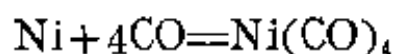
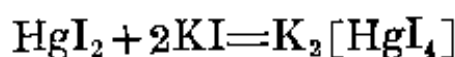
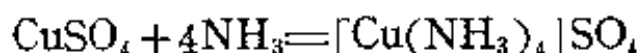
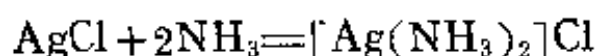
## § 19-1 配位化合物的基本概念

### 1-1 配位化合物的定义\*

要给配位化合物下一个严密的定义是很困难的，我们只能从它们和简单化合物的对比中找到一个粗略的定义。

简单化合物  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  等等，前三个是由每个原子各提供一个电子，以共用电子对结合而成；后四个则是由离子键结合而成。这些简单化合物都是符合经典的化合价理论的。

再看由简单化合物的分子加合而成的“分子化合物”，例如：



上述的分子加合过程中，既没有象形成离子键时的电子得失和氧化数的变化，也没有相互提供单个电子而形成共用电子对的共价键。所以，这些“分子化合物”的形成是不能用经典的化合价理论来说明的。配位化合物就包括在这类“分子化合物”之中，它的特征是不符合经典的化合价理论。

根据现代结构理论可知：象  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$  这类“分子化合物”是靠配位键结合起来的。

可以说配位化合物是：由一个中心元素（原子或离子）和几个

---

\* 1979 年中国化学会无机化学专业委员会名词小组决定：将旧称的络合物定名为“配位化合物”（为了照顾习惯，这两个名词暂时仍可并用），配位形成的复杂离子叫配合离子或配离子。

配位体(阴离子或分子)以配位键相结合形成一个复杂离子(或分子),通常称这种复杂离子为配合单元。凡是由配合单元组成的化合物叫配位化合物(或络合物)。

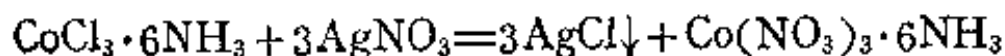
根据上述定义  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ 、 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  等复杂离子,因其中都含有配位键,所以它们都是配合离子(或络离子)。由它们组成的相应化合物如  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ 、 $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  和  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  等都是配合物。

多数配离子既能存在于晶体中,也能存在于水溶液中。例如,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  和  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  在晶体和水溶液中,都存在  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  和  $\text{HgI}_4^{2-}$  配离子。但是也有些配离子,只能在固态、或气态或特殊溶剂中存在,溶于水便立即离解成组分物质。例如复盐  $\text{LiCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2$  在晶体中虽然存在  $\text{CuCl}_3^-$  配离子,但溶于水便立即解离为  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{K}^+$  等离子(实际是  $\text{CuCl}_3^-$  转化为  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ )。根据定义,它们自然属于配合物范围。但并不是所有复盐都是配合物,例如,光卤石  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和钾镁矾  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 不论在晶体或水溶液中并不存在  $\text{MgCl}_3^-$  和  $\text{Mg}(\text{SO}_4)_2^{2-}$  形式的配离子,因此这样的复盐就不属于配合物的范畴。

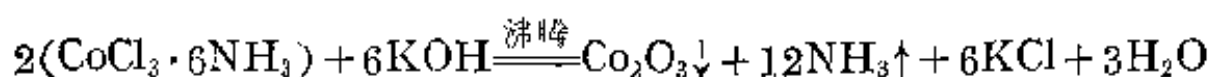
根据定义,  $\text{NH}_4^+$  离子,  $\text{SO}_4^{2-}$  离子固然也可以看作是配离子,但是习惯上并不把  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  之类的化合物看成是配合物。因此上述定义是极其粗略的。

### 1-2 配位化合物的组成

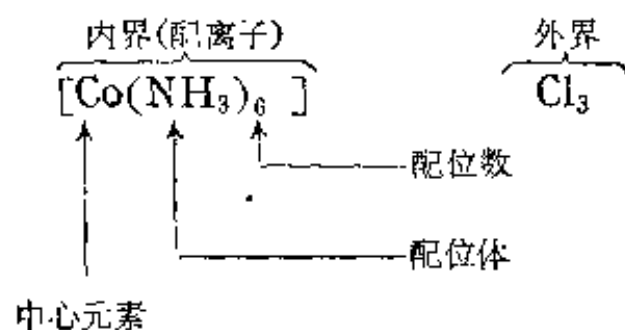
在  $\text{CoCl}_2$  的氨溶液中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  可以得到一种组成为  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  的橙黄色晶体。将此晶体溶于水后,加入  $\text{AgNO}_3$  溶液则立即析出  $\text{AgCl}$  沉淀,沉淀量相当于该化合物中的氯的总量:



显然该化合物中的氯离子都是自由的,能独立地显示其化学性质。虽然在此化合物中氨的含量很高,但是它的水溶液还是呈中性反应或微弱的酸性反应,在室温下加入强碱也不产生氨气,只有热至沸腾时,才有氨气放出并析出三氧化二钴沉淀,即:



此化合物的水溶液用碳酸盐或磷酸盐试验,也检查不出钴离子存在,这些试验证明,化合物中的  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{NH}_3$  已经络合,形成络离子  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,从而在一定程度上丧失了  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{NH}_3$  各自独立存在时的化学性质。 $\text{Co}^{3+}$  被称为中心离子;在中心离子周围以配位键结合着六个配位  $\text{NH}_3$  分子,叫做配位体;中心离子与配位体构成了配合物的内配位层(或称内界),通常把它们放在方括号内;内界中配位体(单价的)的总数叫配位数;而  $\text{Cl}^-$  被称为外配位层(或称外界)。内外界之间是离子键,在水中全部离解。这些关系如下图所示:



同理,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  中,4个  $\text{K}^+$  为外界,  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{CN}^-$  共同构成内界。在配合分子  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  中  $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{Cl}^-$  全都处于内界,是很难离解的中性分子,它没有外界。

### (1) 中心离子(或原子)

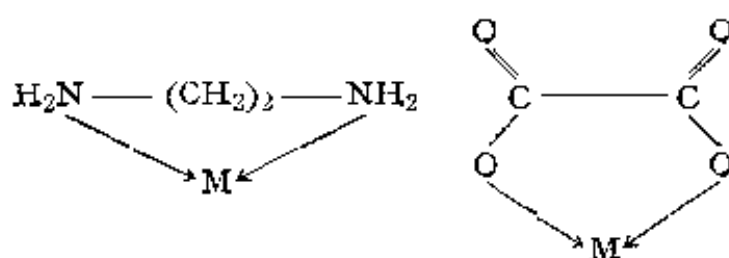
中心元素一般都是带正电的阳离子,但也有电中性的原子甚至极少数为负氧化态。如  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$  中的 Ni、Fe、Cr 都是电中性的原子,而  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  中的 Co 按氧化态应为

-1。中心元素绝大多数是金属离子,特别是过渡金属离子。此外,少数高氧化态的非金属元素也能作为中心元素存在,如  $\text{SiF}_6^{2-}$  中的  $\text{Si(IV)}$ 、 $\text{PF}_6^-$  中的  $\text{P(V)}$  等。

## (2) 配位体

能提供配位体的物质可称为配合剂。配位体可以是阴离子,如  $\text{X}^-$  (卤素离子)、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{RCOO}^-$  (羧酸根离子)、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  等;也可以是中性分子,如  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}$ 、醇、胺、醚等。配位体中直接同中心元素配合的原子,叫做配位原子。配位原子经常是含有孤对电子的原子,如  $\text{NH}_3$  中的  $\text{N}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  中的  $\text{O}$ ,因此配位原子常是  $\text{VA}$ 、 $\text{VIA}$ 、 $\text{VIIA}$  主族的元素(即多电子原子)。

只含一个配位原子的配位体,叫做单价配位体(或称一齿体),如  $\text{X}^-$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等。含有多个配位原子的配位体,叫做多价配位体(或称多齿体),如乙二胺  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  (简写作  $\text{En}$ ) 及草酸根等,其配位情况可示意如下(箭头为配位键的指向):




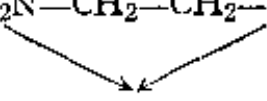
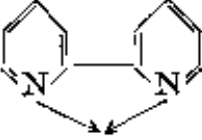
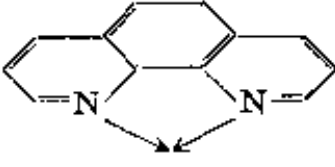
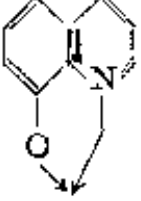
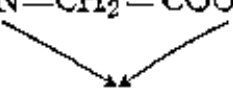
这类多价配位体能和中心元素  $\text{M}$  形成环状结构,有点象螃蟹的双螯钳住东西起螯合作用一样,故也叫螯合剂。

与螯合剂不同,有些配位体虽然也具有两个或多个给出电子对的配位原子,但在一定条件下,仅有一个位置与金属联结,这类配位体叫做两可配位体。例如硝基( $-\text{NO}_2$ , 以  $\text{N}$  配位)与亚硝酸根( $-\text{O}-\text{N}=\text{O}^-$ , 以  $\text{O}$  配位),又如硫氰根( $\text{SCN}^-$ , 以  $\text{S}$  配位)与异硫氰根( $\text{NCS}^-$ , 以  $\text{N}$  配位)也是两可配位体。

配合物内界中的配位体种类可以相同,也可以不同。

配位体中多数是给中心元素提供孤电子对,但有些没有孤电

表 19-1

配位体 名称	简 号	化 学 式	价 数 (齿数)
氟离子	$X^-$	$F^-$	1
氯离子	$X^-$	$Cl^-$	1
溴离子	$X^-$	$Br^-$	1
碘离子	$X^-$	$I^-$	1
氰根		$CN^-$	1
硫氰根		$-SCN^-$	1
异硫氰根		$-NCS^-$	1
氢氧根		$OH^-$	1
硝基		$-NO_2^-$	1
亚硝酸根		$-ONO^-$	1
乙酸根	$Ac^-$	$CH_3COO^-$	1
亚硫酸根		$SO_3^{2-}$	1
硫代硫酸根		$S_2O_3^{2-}$	2
水		$H_2O$	1
氨		$NH_3$	1
羰基		$CO$	1
吡啶	Py		1
乙二醇	En	$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ 	2
联吡啶	DiPy		2
1,10-二氮菲	Phen		2
8-羟基喹啉			2
氨基乙酸根		$H_2N-CH_2-COO^-$ 	2



(续上表)

配位体 名称	简 写	化 学 式	价 数 (齿数)
草酸根		$\begin{array}{c} \text{---OOC---COO---} \\ \swarrow \quad \searrow \end{array}$	2
乙酰丙酮基	AcAc	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---C---CH=C---CH}_3 \\ \quad \parallel \quad \quad   \\ \quad \text{O} \quad \quad \text{O}^- \end{array}$	2
二乙撑三胺		$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	3
氮三乙酸根	NTA	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COO}^- \\ \swarrow \quad \searrow \\ \leftarrow \text{N} \text{---} \text{CH}_2\text{COO}^- \rightarrow \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COO}^- \end{array}$	4
乙二胺三乙 酸 根		$\begin{array}{c} \text{---OOCCH}_2\text{---} \uparrow \text{N---CH}_2\text{---CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \uparrow \text{CH}_2\text{COO}^- \\ \uparrow \text{CH}_2\text{COO}^- \end{array} \end{array}$	6
乙二胺四乙 酸 根	EDTA	$\begin{array}{c} \begin{array}{l} \swarrow \text{---OOCCH}_2 \\ \swarrow \text{---OOCCH}_2 \end{array} \uparrow \text{N---CH}_2\text{---CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \uparrow \text{CH}_2\text{COO}^- \\ \uparrow \text{CH}_2\text{COO}^- \end{array} \end{array}$	6

子对的配位体, 却能提供出其  $\pi$  键上的电子, 例如乙烯( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、环戊二烯离子( $\text{C}_5\text{H}_5^-$ )、苯( $\text{C}_6\text{H}_6$ )等。这些不饱和烃与过渡金属形成的配合物性质比较特殊。现将常见的配位体列于上表。

### (3) 配位数

直接同中心元素配合的配位原子的数目, 叫做该中心元素的配位数。如为单价配位体, 则配位数即是内界中配位体的总数。例如,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  中  $\text{Ag}^+$  的配位数为 2,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  中  $\text{Cu}^{2+}$  的配位数为 4,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  中  $\text{Fe}^{2+}$  的配位数为 6。如为多价配位体, 则配位数仍是直接同中心离子(或原子)配合的配位原子的数目但显然不等于配位体的总数。例如, 乙二胺(En)是一种二价配位体, 故在  $[\text{Pt}(\text{En})_2]\text{Cl}_2$  中  $\text{Pt}^{2+}$  的配位数为  $2 \times 2 = 4$ , 而配位体只有两个, 余则类推。

一般中心离子的配位数为 2、4、6、8 等，其中最常见的是 4 或 6，5 和 7 则并不常见。

和元素的化合价一样，配位数是可以变化的。配位数的大小决定于中心离子和配位体的性质——它们的电荷、体积、电子层结构以及它们之间相互影响的情况和配合物形成时的条件，特别是浓度和温度。一般地讲，中心离子的电荷越高，则吸引配位体的数目越多。例如， $\text{PtCl}_6^{2-}$  和  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ； $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  和  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  等。不同电荷的中心离子与电荷为 -1 的配位离子所形成配合物的常见配位数如下(不常见的加括号)

中心离子电荷	+1	+2	+3	+4
常见的配位数	2	4(6)	6(4)	6(8)

配位体的负电荷增加时，一方面固然增加了中心阳离子对配位体的引力，但另一方面又增加了配位体之间的斥力，总的结果是使配位数减小。例如  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  和  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ； $\text{SiF}_6^{2-}$  和  $\text{SiO}_4^{4-}$  相比时。

中心离子的半径越大，在引力允许的条件下，其周围可容纳的配位体越多，即配位数越大。例如， $\text{Al}^{3+}$  离子的半径大于  $\text{B}^{3+}$  离子的半径，它们的氟配合物分别是  $\text{AlF}_6^{3-}$  和  $\text{BF}_4^-$ 。还必须指出，中心离子若过大，反而会减弱它和配位体的结合，因而有时反而降低了配位数。例如， $\text{CdCl}_6^{4-}$  和  $\text{HgCl}_4^{2-}$ 。因此，离开具体地分析，就不能得出正确的结论。

配位体的半径越大，则中心离子周围容纳的配位体就越少，配位数也越小。例如离子半径  $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$ ，它们和  $\text{Al}^{3+}$  的络离子分别是  $\text{AlF}_6^{3-}$ 、 $\text{AlCl}_4^-$  和  $\text{AlBr}_4^-$ 。

一般来讲，增大配位体(或配合剂)的浓度，有利于形成高配位

数的配合物,例如,  $\text{SCN}^-$  与  $\text{Fe}^{3+}$  形成的配合单元的配位数可从一递变到六。

温度升高时,常使配位数减小。这是因为热振动加剧时,中心离子与配位体的振幅加大,使中心离子与某些配位体更加靠近(相对来说,和另一些配位体相距远了),从而使中心离子的近邻减少,亦即配位数减小。

综上所述,影响配位数的因素是极其复杂的。但一般地讲,在一定范围的外界条件下,某一中心离子有一个特征的配位数。大多数常见价态的金属离子特征配位数是 6 和 4。

关于中心离子的电子层结构对配位数的影响,将在 § 19-8 配位化合物的化学键理论一节中讨论。

#### (4) 配合单元的电荷

配合单元的电荷数等于中心离子和配位体总电荷的代数和。例如在  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 、 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  和  $\text{Cu}(\text{En})_2^{2+}$  中,由于配位体都是中性分子,所以配离子的电荷(和中心离子的电荷相等)依次为 +3、+2、+2 和 +2; 在  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^0$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^-$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^{2-}$  和  $[\text{CoCl}_6]^{3-}$  中由于配位体中有带负电荷  $\text{Cl}^-$  离子(中心离子为  $\text{Co}^{3+}$ ),所以配合单元的电荷依次由 +2 递减到 -3。如果形成的是带有正电荷或负电荷的配离子,那么,为了保持配合物的电中性,必然有电荷相等符号相反的外界离子同配离子结合。因此,由外界离子的电荷也可以标出配离子的电荷,例如,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  和  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  中的配离子电荷分别是 -3 和 -4。

#### 1-3 配位化合物的命名

由于配合物比较复杂,命名也较困难,至今仍有一些配合物还沿用习惯名称,例如把  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  叫黄血盐或亚铁氰化钾,  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  叫氯铂酸钾等。由于大量复杂配合物的不断涌现,有必

要进行系统命名，下面仅对较简单的配合物命名原则予以简介。

对整个配合物的命名，与一般无机化合物的命名原则相同。若配合物的外界是一简单离子的酸根(如  $\text{Cl}^-$ )，便叫某化某；若外界酸根是一个复杂阴离子(如  $\text{SO}_4^{2-}$ )，便叫某酸某(反之若外界为简单阳离子，内界为配阴离子的配合物也类似这样叫法)，配离子的内界要按下列顺序依次命名：

阴离子配位体 $\longrightarrow$ 中性分子配位体 $\longrightarrow$ “配”(习惯上用“合”字) $\longrightarrow$ 中心离子(氧化数)。如果有多种配位体时，阴离子配位体的命名次序为：简单离子 $\longrightarrow$ 复杂离子 $\longrightarrow$ 有机酸根离子；而中性分子配位体的命名次序为： $\text{H}_2\text{O}$  $\longrightarrow$  $\text{NH}_3$  $\longrightarrow$ 有机分子。配位体的个数则用数字一、二、三等写在配位体前面。

下面列举一些命名实例：

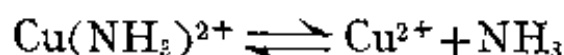
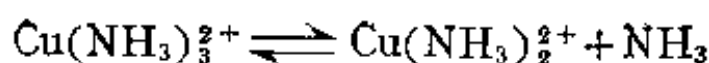
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	六氯合铂(IV)酸钾
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	六氰合铁(II)酸钾
$\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	四硝基二氨合钴(III)酸钾
$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$	四硫氰二氨合铬(III)酸铵
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	二氨合银离子
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	硫酸四氨合铜(II)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	三溴化六氨合钴(III)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	一氯化二氯一水三氨合钴(III)
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{CO}_3$	碳酸一氯一硝基四氨合铂(IV)

#### 1-4 配位化合物的类型

配位化合物的范围极广，主要可以分为以下几类：

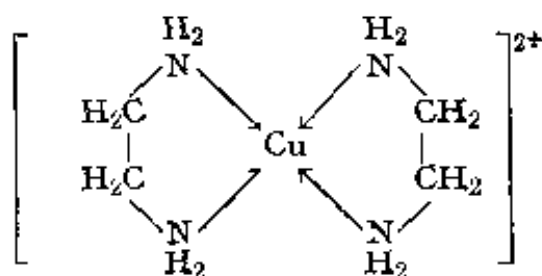
(1) 简单配位化合物 简单配位化合物是指由单价配位体与中心离子配位而成的配合物。这类配合物中一般没有环状结构，在溶液中它们常逐级离解成一系列配位数不同的配离子。例如：





这种现象叫逐级离解现象。这种配合物也被称为维尔纳型配合物。

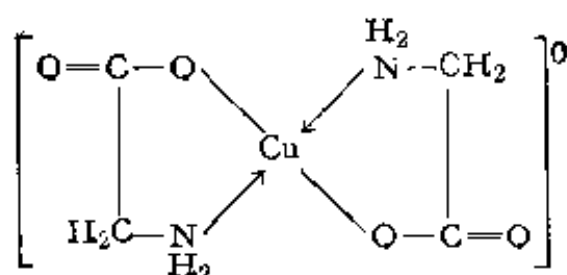
(2) 螯合物 具有环状结构的配合物，叫螯合物或内配合物。它是由具有两个或两个以上能提供孤电子对的配位原子（称为多价配位体）与中心离子配位而成的。两个配位原子之间相隔二到三个其它原子，以便与中心离子形成稳定的五原子环或六原子环。例如乙二胺  $\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$  就能和  $\text{Cu}^{2+}$  形成如下的螯合物：



中性分子与阴离子具有不同的配位功能。例如乙二胺分子中的氨基( $-\text{NH}_2$ )氮原子只能提供孤电子对以满足中心离子的配位

数，而羧酸的酸根离子  $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\ddot{\text{O}}: \end{array} \right]^-$  (或其它酸性基如肟基  $=\text{N}-\text{OH}$  脱去  $\text{H}^+$  后的  $=\text{N}-\ddot{\text{O}}:^-$  离子) 则既有羧氧  $-\ddot{\text{O}}:^-$  可提供孤电子对来满足中心离子的配位数，又有负电荷可以中和中心离子的正电荷(也就是满足电价)，可以生成中性分子“内配盐”。如氨基乙酸的酸根离子  $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  和  $\text{Cu}^{2+}$  就能生成如下的内配盐。

下式中  $\text{Cu}^{2+}$  周围和 O 之间的两个没有箭头的短线代表既满足配位数又满足电价形成的键。内配盐是电中性的，也可叫中性



螯合物。

螯合物尤其内配盐有许多特殊的性质。首先由于形成环状结构,远较简单配合物稳定,而且形成的环越多越稳定。其次,多具有特殊的颜色,难溶于水,易溶于有机溶剂。利用这些特点,螯合剂广泛用于金属离子的沉淀、溶剂萃取、比色定量等分析分离工作。

除上述外,尚有许多其它类型的配合物。

## 1-5 空间结构与异构现象



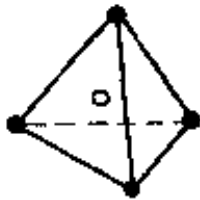


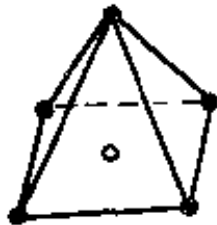
### (1) 配合单元的空间结构

当配位体在中心原子周围配位时,为了减小配位体(尤其是阴离子配位体)之间的静电排斥作用(或成键电子对之间的斥力),以达到能量上的稳定状态,配位体要互相尽量远离,因而在中心原子周围采取对称分布的状态,配合单元的空间结构测定证实了这种设想。例如,配位数为2时,采用直线形;为3时,采取平面三角形;为4时,采取四面体或平面正方形;为6时,经常采取正八面体等等空间结构。下表中列出了不同配位数的配合单元的空间结构。

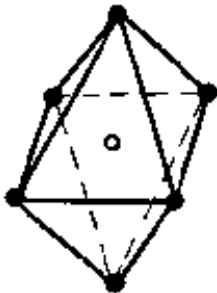
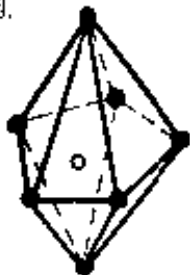
从下表看出,不仅配位数不同时,配合单元的空间结构不同;即使配位数相同,由于中心离子和配位体的种类以及相互作用的情况不同,而空间结构也可能不同。例如  $\text{ZnCl}_4^{2-}$  为四面体,而  $\text{PtCl}_4^{2-}$  则为平面正方形。

配位数大于6的配合物常在第二、第三过渡系(包括镧、锕系)

表 19-2 不同配位数的配合单元的空间结构

配位数	配合单元的空间结构	实 例
2	直线形 	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+, \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+, \text{Ag}(\text{CN})_2^-$
3	平面三角形 	$\text{HgI}_3^-$ (极少)
4	四面体 	$\text{ZnCl}_4^{2-}, \text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}, \text{CoCl}_4^{2-}$
4	平面正方形 	$\text{PtCl}_4^{2-}, \text{PdCl}_4^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2], \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$
5	三角双锥 	$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{CuCl}_5^{2-}$ $\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$ (较少)
5	正方锥形 	$[\text{VO}(\text{AcAc})_2]$ , (很少) $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Br}_3]$ ( $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$ )

续上表

配位数	配合单元的空间结构	实 例
6	正八面体 	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , $\text{PtCl}_6^{2-}$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ , $\text{AlF}_6^{3-}$ $\text{SiF}_6^{2-} \cdots$ (最多)
7	五角双锥 	$\text{ZrF}_7^{3-}$ , $\text{UF}_7^{3-}$ $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$ (较少)

注：图中“○”代表中心离子，“●”代表配位体

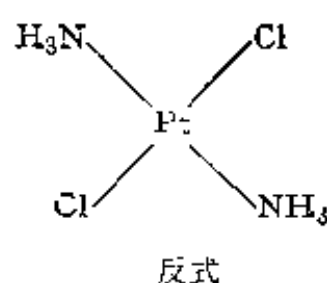
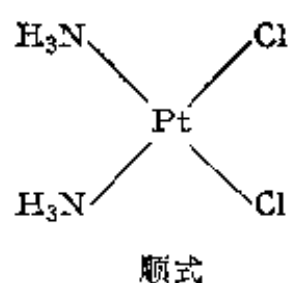
的金属离子的配合物中出现，其空间结构比较复杂，又不常见，故配位数为 7 以上的配合物未列入表内。

## (2) 配合物异构现象

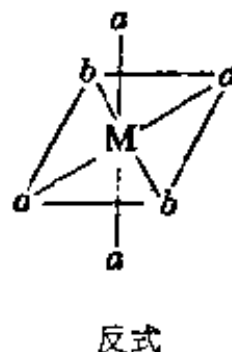
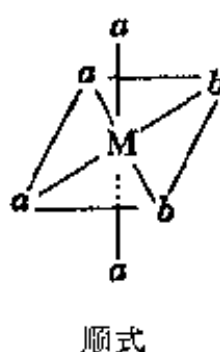
化学式相同而结构不同的化合物其性质必然不同，此种现象叫做同分异构现象。这些化合物称为同分异构体。配合物的多种异构现象，大部分是由于立体结构不同或内界组成和配位体的连接方式不同而引起的。配位体在中心原子周围因排列方式不同而产生的异构现象，叫立体异构现象，它包括下述的顺-反异构与旋光异构。

(a) 顺-反异构 由于内界中二种或多种配位体的几何排列不同而引起的异构现象，叫顺-反异构，例如同一化学式的  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  却有下列两种异构体：





八面体  $\text{Ma}_4\text{b}_2$  也有如下的顺-反异构体:



顺式指同种配位体处于相邻位置，反式指同种配位体处于对角位置。 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 的顺-反异构体都是平面正方形，两者的性质不同，顺式者为棕黄色，偶极矩  $\mu > 0$ ，溶解度( $25^\circ\text{C}$ )为  $0.2523 \text{ g}/100 \text{ g}$  水；反式者为淡黄色， $\mu = 0$ ，溶解度( $25^\circ\text{C}$ )更小，为  $0.0366 \text{ g}/100 \text{ g}$  水，两者的化学反应性能也不相同。例如顺式者经过  $\text{Ag}_2\text{O}$  处理使其转变为顺式  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$  后，由于两个氢氧根处于相邻位置，故可被草酸根离子取代而成  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ 。但反式者虽经  $\text{Ag}_2\text{O}$  处理使其转变为反式  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$ ，由于两个氢氧根处于对角位置，故与  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  不起反应。过去正是利用化学反应性能的这种差别，反证了两者是平面正方形，而不是四面体结构。因为如果是四面体，就没有相邻与对角位置的差别，也就不能产生顺-反异构体，因而不能产生与  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  反应上的差别。

(b) 旋光异构 由于配位体在中心离子周围的不同排列而产生的立体异构现象中，除了顺-反异构外，还包括旋光异构。旋光异构体对普通的化学试剂和一般的物理检查都不能表现差异，但

却有旋转偏振光的本领，这叫做旋光活性(或光学活性)。我们知道，光是由许多不同波长和振幅的电磁波组成(电场和磁场相互垂直)，即使单色光也仍然在许多不同平面上振动。在单一平面上振动的光，称为平面偏振光(简称偏振光)。旋光异构体的特点是当偏振光通过它们(或它们的溶液)时，偏振光的偏振面(和振动方向垂直的面)就会旋转一定的角度 $\theta$ ，如图 19-1 所示。

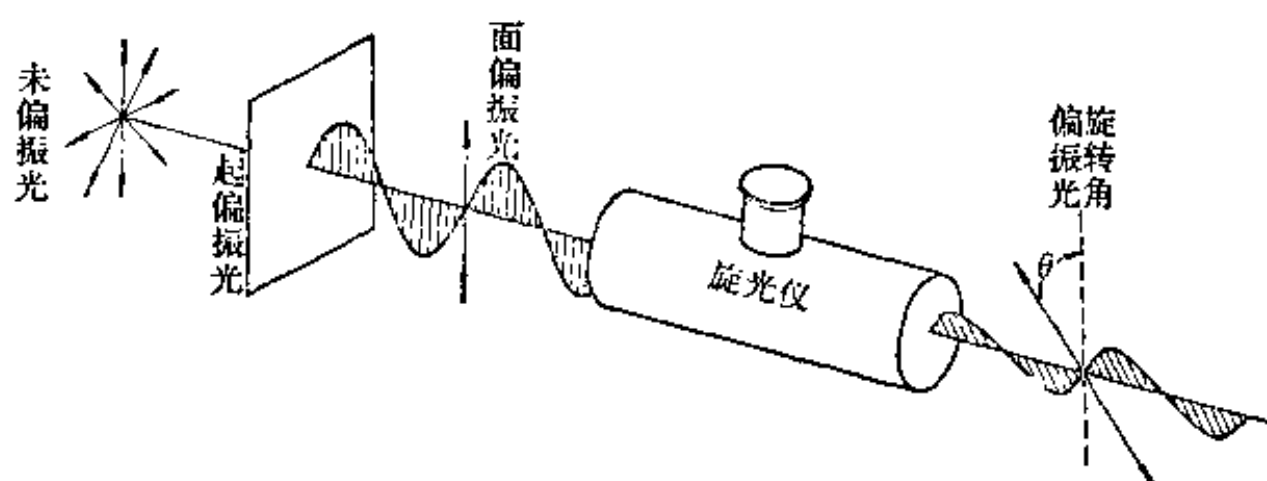
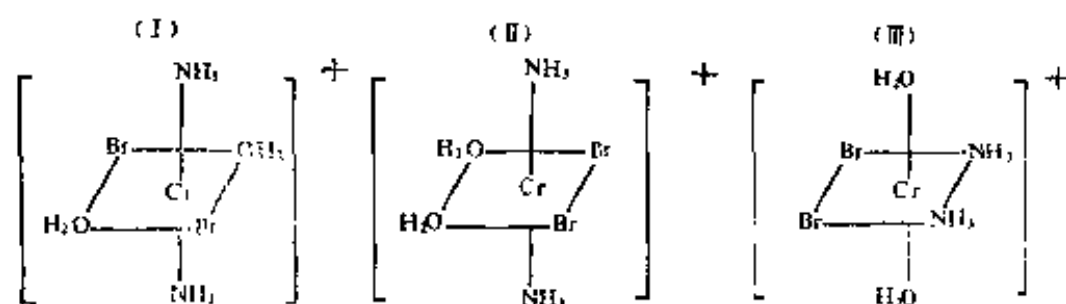


图 19-1 旋光异构体对偏振光旋转的示意图

下面再看旋光异构体在立体结构上的特点。

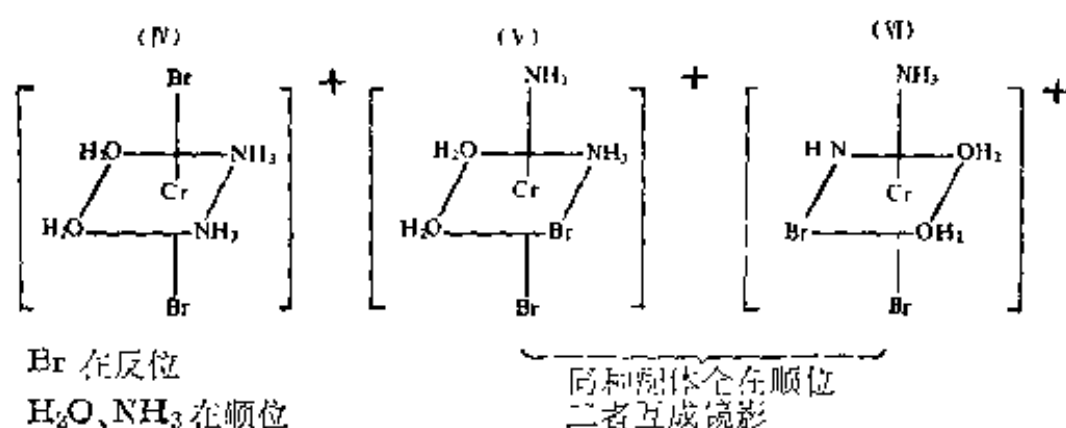
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]^+$  可有如下的多种异构体：



同种配体全在反位

$\text{NH}_3$  在反位  
 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Br}$  在顺位

$\text{H}_2\text{O}$  在反位  
 $\text{NH}_3$ 、 $\text{Br}$  在顺位



所谓(V)与(VI)互成镜影,是指两者互为镜中的影象,如同左右手一样,倘若都是手心向前(或向后),两者是不能重合的。当一种结构与另一种结构不能重合而互为镜影时,两者对偏振光的旋转方向是相反的,此二物彼此互为旋光异构体(或称对映体,这种特征,也叫手性)。当一束偏振光通过某一旋光异构体溶液时,偏振面如果顺时针方向旋转,则溶液中的异构体称为右旋体,在名称前冠以字头 *d*-;反之,如反时针方向旋转,该异构体称为左旋体,在名称前面冠以字头 *l*-。

对于具有反位配位体的(II)→(IV),虽然也可以绘出每一个镜影图,但因只要将其中的任一个沿 *Z* 轴旋转180°,就可以和另一个互相重合,因而实际上彼此是等同的。只有配位体全在顺位(V)和(VI),无论怎样旋转也不能重合而互为镜影,故能形成旋光异构体。因此,  $[\text{Cr}(\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]^+$  总共似应有 6 个异构体,但若考虑(V)与(VI)的化学性质一般相同(这类旋光异构体的生物化学活性则不一定相同),而又通常只以外消旋混合物(即等量的左、右旋混合物,分离比较困难)出现,故具有通式为  $\text{MX}_2\text{Y}_2\text{Z}_2$  的配合单元,其顺-反异构体的总数为 5 种,对映体只算成一种。下表中列出了内界组成与异构体数量的关系。

显然,内界中配位体的种类越多,形成的立体异构体的数目也

表 19-3 配合物内界组成同异构体数量的关系

配合单元类型	立体异构体数目	实 例
$MX_4$	1	$Pt[(NH_3)_4]Cl_2, K_2[PtCl_4]$
$MX_3Y$	1	$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl, K[Pt(NH_3)]Cl_3$
$MX_2Y_2$	2	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
$MX_2YZ$	2	$[Pt(NH_3)_2NO_2Cl]$
$MXYZK$	3	$[Pt(NH_3)PyBrCl]$
$MX_6$	1	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4, K_2[PtCl_6]$
$MX_5Y$	1	$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3, K[Pt(NH_3)Cl_5]$
$MX_4Y_2$	2	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2, [Pt(NH_3)_2Cl_4]$
$MX_3Y_3$	2	$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$
$MX_4YZ$	2	$[Pt(NH_3)_4NO_2Cl]Cl_2$
$MX_3Y_2Z$	3	$[Pt(NH_3)_2(OH)Cl_3]$
$MX_2Y_2Z_2$	5	$[Pt(NH_2)_2(OH)_2Cl_2]$

注: 表中 X、Y、Z、K 分别代表中心离子 M 的单价配位体, 为简洁起见, 省去了配离子的电荷。

越多。在历史上曾利用是否生成异构体和异构体多少, 以判断配合单元为某种几何结构。例如  $[Pt(NH_3)PyBrCl]$  若为四面体, 则不应有异构体; 若为平面正方形, 则应有三种异构体。实验证明确实是这样, 从而反证得它是平面正方形结构, 虽然现在已能用 X-射线或其它方法更精确地测定配位化合物的空间结构, 但作为一种辅助方法, 此法仍具有一定的意义。

配位化合物尚有许多其它异构现象, 不再一一列举。

## § 19-2 配位化合物的化学键理论

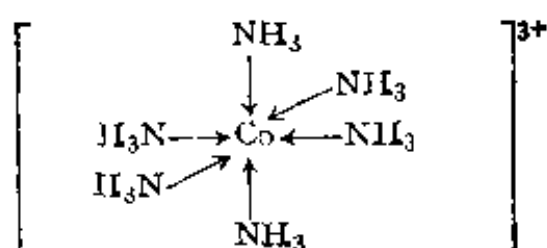
配位化合物中, 中心元素 M 与配位体 L 用什么样的化学键结

合, 配合物为何有一定的空间结构、配位数和稳定性, 以及它们的颜色和磁性等等, 都是本节要说明的问题。

## 2-1 价键理论

价键理论是从电子配对法的共价键引伸并由鲍林将杂化轨道理论应用于配位化合物而形成的。其主要内容如下:

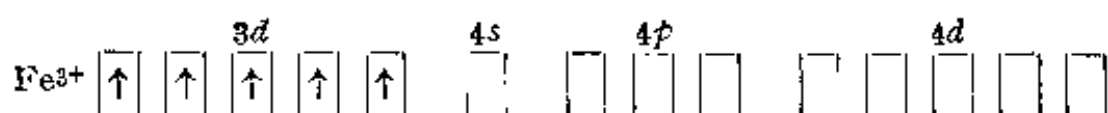
中心元素M必须具有空轨道, 以接受配位体的孤电子对, 形成 $\sigma$ 配位共价键( $M \leftarrow L$ ), 简称 $\sigma$ 配键。例如在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中是 $\text{Co}^{3+}(d^5)$ 的空轨道接受 $:\text{NH}_3$ 分子中的孤电子对形成 $\text{Co} \leftarrow \text{NH}_3$ 配位键, 得到如下的稳定的配位离子:



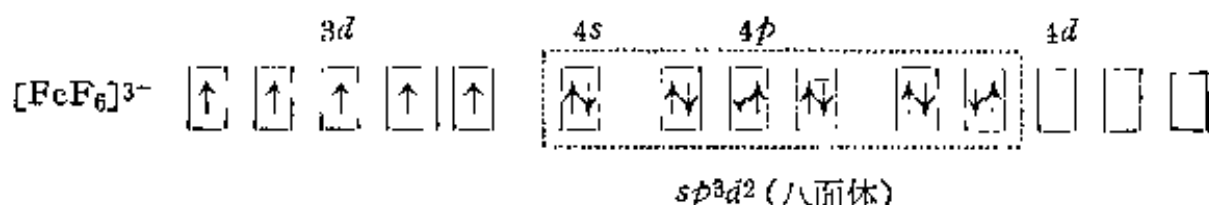
为了增加成键能力, 中心原子M用能量相近的轨道(如第一过渡系金属 $3d$ 、 $4s$ 、 $4p$ 、 $4d$ )杂化, 以杂化的空轨道来接受配位体L的孤电子对形成配合物。配离子的空间结构、配位数稳定性等, 主要决定于杂化轨道的数目和类型。

中心离子利用哪些空轨道进行杂化, 这既和中心离子的电子层结构有关, 又和配位体中配位原子的电负性有关。以过渡金属离子来说, 原属内层的 $(n-1)d$ 轨道尚未填满, 而外层的 $ns$ 、 $np$ 、 $nd$ 是空轨道。它们有两种利用空轨道杂化的方式:

一种是配位原子的电负性很大, 如卤素、氧等, 不易授出孤电子对, 中心离子的结构不发生变化, 仅用其外层的空轨道 $ns$ 、 $np$ 、 $nd$ 与配位体结合。这类配合物叫做外轨型配合物。例如 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , 可以认为是 $\text{Fe}^{3+}(d^5)$ 与6个 $\text{F}^-$ 离子配合而成。 $\text{Fe}^{3+}$ 的电子层结构是:

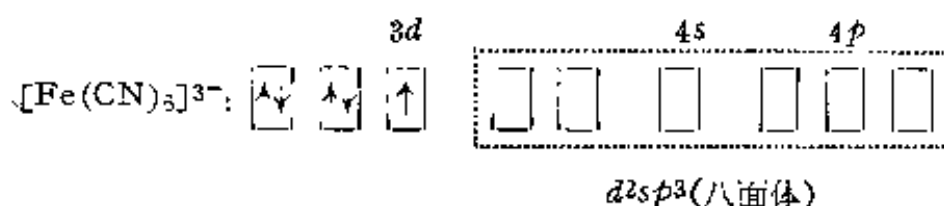


而  $\text{F}^-$  离子的电子结构为  $2s^2 2p^6$ , 可表示为  $[\text{F}]^-$ 。  $\text{Fe}^{3+}$  可吸引 6 个  $\text{F}^-$  离子, 使其以各自的孤电子对填入  $\text{Fe}^{3+}$  的 6 个空轨道, 形成 6 个配位键, 如下图所示:



虚线框中的 6 个  $sp^3d^2$  杂化的空轨道可以接受配位体提供的 6 对电子, 形成八面体配合物。这类外轨型配合物的键能小, 不稳定, 在水中易离解。

另一种是配位原子的电负性较小, 如碳(如  $\text{CN}^-$ , 以 C 配位)、氮(如  $\text{NO}_2^-$ , 以 N 配位)等, 较易授出孤电子对, 对中心离子的影响较大使其结构发生变化,  $(n-1)d$  轨道上的成单电子被强行配对, 腾出内层的能量较低的空  $d$  轨道来接受配位体的孤电子对, 形成所谓的内轨型配合物。例如  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  配离子就是将  $\text{Fe}^{3+}$  的 5 个成单的  $3d$  电子挤进 3 个轨道, 腾出两个内层的空  $d$  轨道, 连同外层的  $4s$ 、 $4p$  轨道形成  $d^2sp^3$  杂化轨道而与 6 个  $\text{CN}^-$  成键, 形成八面体配合物。即:



这类内轨型配合物的键能大、稳定, 在水中不易离解。

基于同样的理由,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  中  $\text{Ni}^{2+}$  离子的 8 个  $3d$  电子, 强行配对进入 4 个轨道, 腾出一个空  $d$  轨道, 形成由稳定的  $dsp^2$  杂化轨道成键的内轨型配合物 (平面正方形)。作为对比, 在

$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  中, 因  $\text{Zn}^{2+}$  离子为  $3d^{10}$  的满层结构, 只能用外层空轨道所形成的  $sp^3$  杂化轨来成键(四面体), 因而它不如  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  稳定。

必须指出, 形成内轨型配合物时, 要违反洪特规则使原来的成

表 19-4 杂化轨道类型与配合单元空间结构的关系

配位数	杂化轨道	空间结构	实 例
2	$sp$	直线形	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$
3	$sp^2$	平面三角形	$\text{HgI}_3^-$
4	$sp^3$	四面体	$\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}$
	$dsp^2$ 或 $sp^2d$	正方形	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$
5	$dsp^3$	三角双锥	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
	$dx^2-y^2$ 或 $d^4s$	正方锥形	$[\text{VO}(\text{AcAc})_2]$
6	$d^2sp^3$ 或 $sp^3d^2$	正八面体	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$

单电子强行在  $d$  轨道中配对, 为了克服电子间的斥力, 在同一轨道中电子配对时所需要的能量, 叫做成对能(用  $P$  表示)。所以形成内轨型配合物的条件是  $M$  与  $L$  之间成键放出的总能量在克服成对能后仍比形成外轨型配合物的总键能大时, 方能形成内轨型。

杂化轨道类型与配合单元空间结构的关系见上表 19-4。

有什么方法可以判定配合物是内轨型还是外轨型呢?

形成内轨型配合物时, 由于中心离子的成单电子数减少, 比自由离子的磁矩相应降低。故可由磁矩的降低来判断内轨型配合物的生成。

根据磁学理论, 过渡金属配合物中如果有成单电子, 由于电子自旋产生的自旋磁矩不能抵消(成对电子的自旋方向相反, 磁矩可以互相抵消), 就能表现顺磁性。顺磁性物质本身就有磁性, 它的磁化方向与外加磁场方向一致。如果没有成单电子, 则表现反磁性。反磁性物质本身没有磁性, 在外加磁场下会诱导出磁性, 但它的磁化方向与外磁场方向相反。配合物磁性的大小以磁矩  $\mu$  表示,  $\mu$  与成单电子数之间有如下的近似关系:

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

其中  $\mu$  为配合物的磁矩,  $n$  为成单电子数,  $\mu_0$  称为波尔磁子, 它是磁矩的单位(简写为 B. M,  $1 \text{ B. M} = e h / 4 \pi M_e C$ )。例如  $\text{FeF}_6^{3-}$  与  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的磁矩经实验测定分别为  $\mu = 5.88$  和  $\mu = 2.3$  波尔磁子。价键理论认为前者为外轨型, 应有 5 个成单电子, 依上式计算的  $\mu = \sqrt{5(5+2)} = 5.92$  波尔磁子; 而后者为内轨型, 应有 1 个成单电子, 依上式计算的  $\mu = \sqrt{1(1+2)} = 1.73$  波尔磁子, 可见磁矩判断的理论值与实验值基本符合。

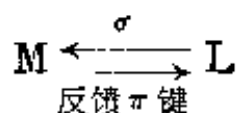
鲍林于 1948 年对化合物的稳定性方面提出了“电中性原理”。该原理指出: “在形成一个稳定的分子或配离子时, 其电子结构是竭力设法使每个原子的净电荷基本上等于零(即在  $-1$  到  $+1$  的范



围内)”。例如六氨合钴(III)离子  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , 如果  $\text{Co}-\text{N}$  键是极端的离子型键, 则全部电荷  $3+$  都将放在  $\text{Co}^{3+}$  上; 如果是极端的共价键, 这样就使  $\text{Co}^{3+}$  共得到 6 个电子而变成具有  $-3$  的电荷。故若用极端的共价键形成配离子时, 将会造成大量负电荷在中心原子上的积累, 这在电负性的概念上是不可能的, 因而这样的极端共价键也不稳定。事实上, 以配位键形成配离子时, 键总是有部分离子性, 或者说配位键是极性共价键。也就是说, 电子对不是均等地在  $\text{Co}$  和  $\text{N}$  之间共用, 而是更强烈地被  $\text{N}$  所吸引。这样就阻止了负电荷在  $\text{Co}$  原子上的大量积累, 并保持着  $\text{N}$  比  $\text{Co}$  有较大的电负性, 同时体现了电中性原理对稳定性的要求。实验证明, 在  $+2$  和  $+3$  氧化态的过渡金属离子的配合物中, 金属元素是接近电中性的。

对于形成零价或甚至  $-1$  价的低价金属配合物的情况, 同样符合电中性原理的要求。例如金属羰基合物  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$  等是零价金属与  $\text{CO}$  生成的配合物。这些羰基合物的形成显然是不能用静电引力来说明, 而必须认为主要是共价键。但如果单用配位体提供孤电子对, 金属提供空轨道来说明零价金属与  $\text{CO}$  的成键也是有困难的。因为它在接受电子对时会造成金属原子上大量负电荷的积累而不稳定。现在的问题是有没有其它方法可以消除金属原子上负电荷的积累。为了合理地说明金属羰基合物的生成, 提出了“反馈  $\pi$  键”的概念。

当配位体给出电子对与中心元素形成  $\sigma$  键时, 如果中心元素的某些  $d$  轨道(如  $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$ )有孤电子对, 而配位体有空的  $\pi$  分子轨道(如  $\text{CO}$  中有空的  $\pi^*$  轨道)或空的  $p$  或  $d$  轨道, 而两者的对称性又合适时, 则中心元素的孤对  $d$  电子也可以反过来给予配位体形成所谓的“反馈  $\pi$  键”, 它可用下式简示:



例如 CO 的  $\pi^*$  2  $p$  为空的反键轨道, 与中心原子 M 的填充电子的  $d_{xz}$  轨道有相同的对称性, 可按如下方式重叠形成反馈  $\pi$  键:

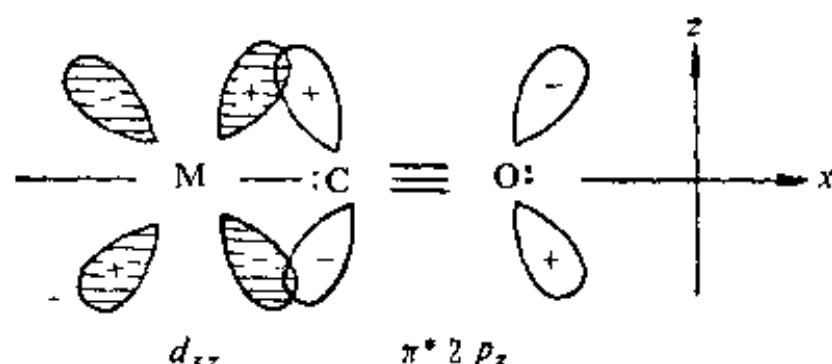
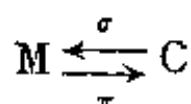


图 19-2 金属羰基合物中反馈  $\pi$  键的形成

$d-p\pi$  键或  $d-d\pi$  键可用类似的方式形成。反馈  $\pi$  键既可消除金属原子上负电荷的积累, 又可双重成键, 从而增加了稳定性, 使低价态的金属羰基合物得以形成。Ni(CO)<sub>4</sub> 中, 零价的 Ni 原子提供  $sp^3$  杂化轨道, 在接受 4 个 CO 分子中 C 上的 4 对电子形成  $\sigma$  键的同时又形成了反馈  $\pi$  键。在这样的金属羰基合物中



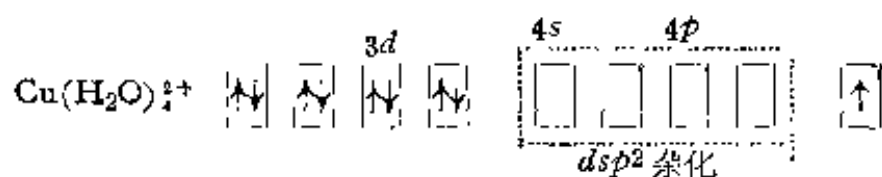
键具有部分双键的性质, 它比共价单键的键能大, 键长短(羰基合物中 M—C 键的键长均小于 M 和 C 的共价单键半径之和), 配合物的稳定性比仅用  $\sigma$  配键者要大。

能形成反馈  $\pi$  键的  $\pi$  接受配位体, 除 CO 外, 尚有  $\text{CN}^-$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{R}_3\text{P}$ (膦)、 $\text{R}_3\text{As}$ (胂)、 $\text{C}_2\text{H}_4$  等等。它们不是有空的  $\pi^*$  轨道就是有空  $p$  或  $d$  轨道, 可以接受金属反馈的  $d\pi$  电子。一般地说, 金属离子的电荷越低,  $d$  电子数越多(易将  $d$  电子反馈给配位体), 配位原子的电负性越小(易给出电子对形成  $\sigma$  配键, 同时也有空的  $\pi$  轨道如, P、As 中的  $d\pi$  轨道可接受反馈的电

子对), 都有利于反馈  $\pi$  键的形成。基于上述理由, 这些  $\pi$  接受配位体在形成配合物时, 有稳定过渡金属的不常见的低价态(如零价甚至负价)的作用。这已由零或低价金属羰基合物的合成得到证明。当然, 由于给出  $\sigma$  电子对和接受反馈的能力不尽相同, 这些配位体的配位能力也不相同。例如,  $\text{CN}^-$  已有一个负电荷, 所以它是一个比  $\text{CO}$  弱得多的接受体(但  $\text{CN}^-$  形成  $\sigma$  键的能力却比  $\text{CO}$  强)。因此  $\text{CN}^-$  以同稍为高价(+2、+3)的金属离子配合为特征, 但也存在有  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$  配离子。

与上面的  $\pi$  接受配位体能稳定金属的低价态相反, 以  $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{F}^-$  等配位时, 能稳定金属的高价态。因为只有电负性很大, 吸引电子能力很强的元素如氟、氧等, 才能与金属结合使其保持高氧化态(高的形式电荷), 而不会让电子从这些非金属原子上完全转移以致使金属被还原或非金属被氧化, 从而使配合物瓦解。

由上述内容可知, 价键理论的优点是简单明了, 能说明配合单元的空间结构(与杂化轨道间的夹角相适应)、配位数(等于杂化轨道数)、稳定性(内轨型较稳定)及某些络离子的磁性。但它的缺点是价键理论还是定性的, 不能定量或半定量地说明配合物的性质; 其次是只能说明基态的性质, 对激发态无能为力。例如对配合物的颜色(吸收光谱)则无法解释; 再则对于磁矩的说明也有一定的局限性, 例如  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  经 X-射线测定为平面正方形, 如按价键理论解释似应为  $dsp^2$  杂化的内轨型配离子:



按此则应有 1 个  $3d$  电子激发到能量较高的  $4p$ (或  $5s$ ) 轨道, 因而此电子较易失去而生成  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{3+}$ , 但事实是  $\text{Cu}(\text{II})$  比  $\text{Cu}(\text{III})$  稳定得多。由于这些局限性, 价键理论已逐渐为晶体场理论所取

代。

## 2-2 晶体场理论

与价键理论从共价键考虑配位键的情况不同,晶体场理论认为中心阳离子对阴离子或偶极分子(如  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  等)负端的静电吸引,类似于维系离子晶体的作用力(晶体场理论因此而得名),但同时考虑到配位体对中心离子  $d$  轨道的影响,它在解释配离子的光学、磁学等性质方面很成功。

晶体场理论的主要内容如下:

(1) 中心离子与配位体的静电引力是配合物稳定的主要原因,但中心离子的  $d$  轨道在配位体静电场的影响下会发生分裂,即原来能量相同的 5 个  $d$  轨道会分裂成两组以上的能量不同的轨道。分裂的情况主要决定于配位体的空间分布。

首先来看在八面体形的配位体负电场中,  $d$  轨道是如何分裂的,以  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  举例来说,  $\text{Ti}^{3+}(d^1)$  在没有电场(自由离子状态)时,5 个  $d$  轨道是简并的(能量相等),如图 19-4 a 所示,如果将  $\text{Ti}^{3+}$  离子放在球形对称的负电场包围的球心上,则因负电场对 5 个简并的  $d$  轨道中的电子产生均匀的排斥力,使  $d$  轨道的能量有所升高,但不会发生分裂(图 19-4 b)。如果 6 个配位体因受  $\text{Ti}^{3+}$  的吸引分别沿  $\pm x$ 、 $\pm y$ 、 $\pm z$  轴的方向接近  $\text{Ti}^{3+}$  离子而形成八面体(不是球形对称)配离子时(图 19-3 及图 19-4),从图 19-3 看出,  $d_{x^2-y^2}$  和  $d_{z^2}$  轨道和配位体 L 处于迎头相碰的状态。如果  $\text{Ti}^{3+}$  的 1 个  $d$  电子处于这些轨道(以  $d_\gamma$  表示),将受到带负电的配位体的较大的静电排斥,因而能量较球形场时升高;而  $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$  三个轨道(以  $d_\epsilon$  表示)因正好处在配位体的空隙中间,受斥力较小,从而能量较球形场时降低,即 5 个简并的  $d$  轨道在八面体场中分裂为二组:一组是能量较高的  $d_{x^2-y^2}$  和  $d_{z^2}$ ,称为  $d_\gamma$  轨道(或称  $e_g$  轨道);另一组是能量较低的  $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$  轨道,称为  $d_\epsilon$  轨道(或称  $t_{2g}$

轨道)(图 19-4c)。 $d_{\gamma}$  和  $d_{\epsilon}$  是晶体场理论中代表这些轨道的符号。 $d_{\gamma}$  与  $d_{\epsilon}$  轨道之间的能量差, 叫分裂能, 以  $\Delta_o$  (下标  $o$  表示八面体) 或以  $10 D_q$  表示。假定它的大小与晶体场的强度成正比, 场强越强, 则  $\Delta_o$  或  $10 D_q$  的值越大, 亦即同一金属离子的配合物  $ML_6$ , 如  $L$  提供的负电场越强, 则  $10 D_q$  对应的能量值也越大。 $\Delta_o$  值一般可由晶体或溶液的光谱数据直接求得。

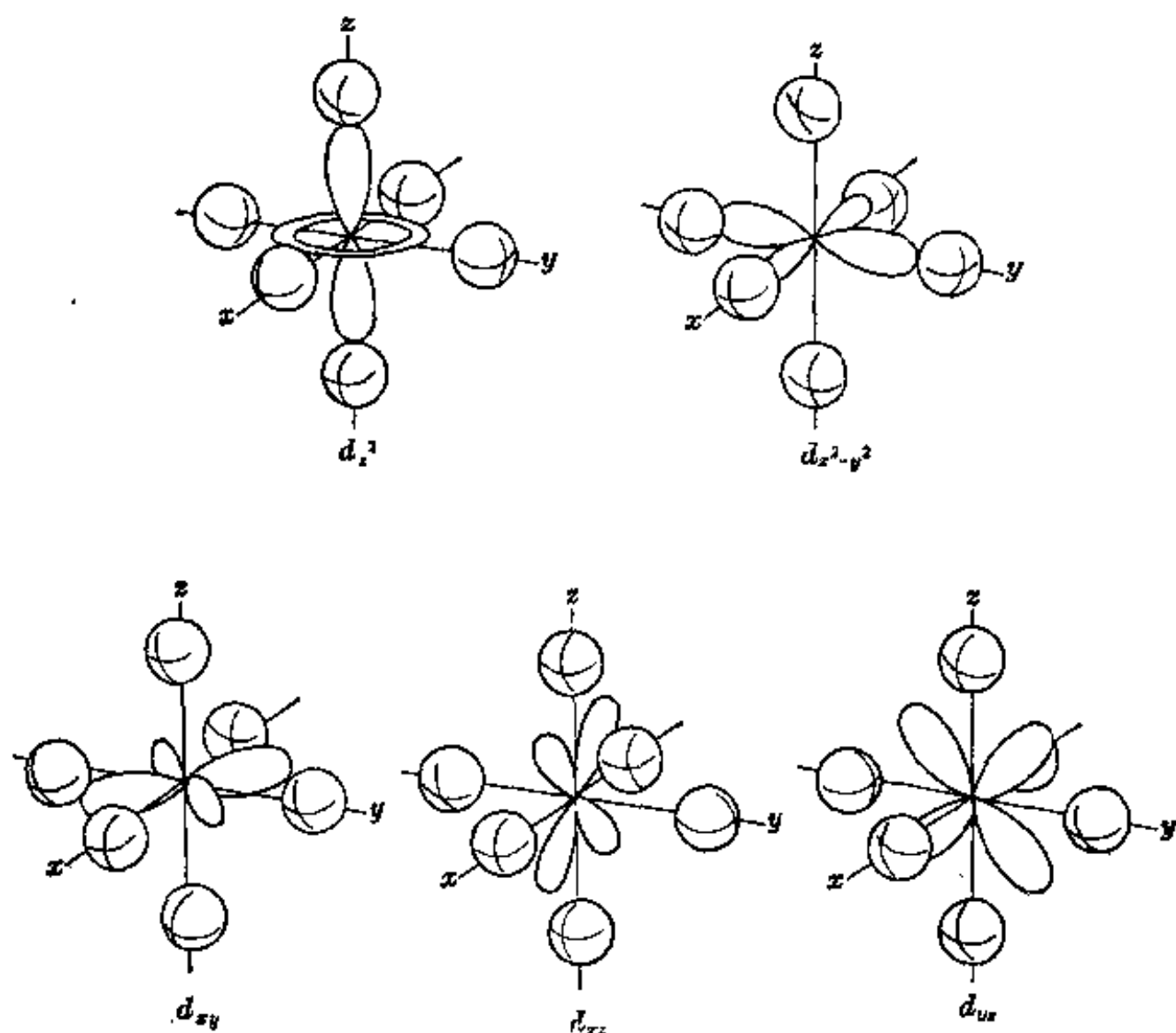


图 19-3 正八面体场中对各个  $3d$  轨道的作用情况

根据量子力学中的重心不变原理, 即分裂后的  $d_{\gamma}$  和  $d_{\epsilon}$  的总能量的代数和为零。换言之, 以球心场中 5 个简并的  $d$  轨道的总能量作为  $0 D_q$  (重心), 则 2 个  $d_{\gamma}$  轨道升高的总能量 (正值) 和 3

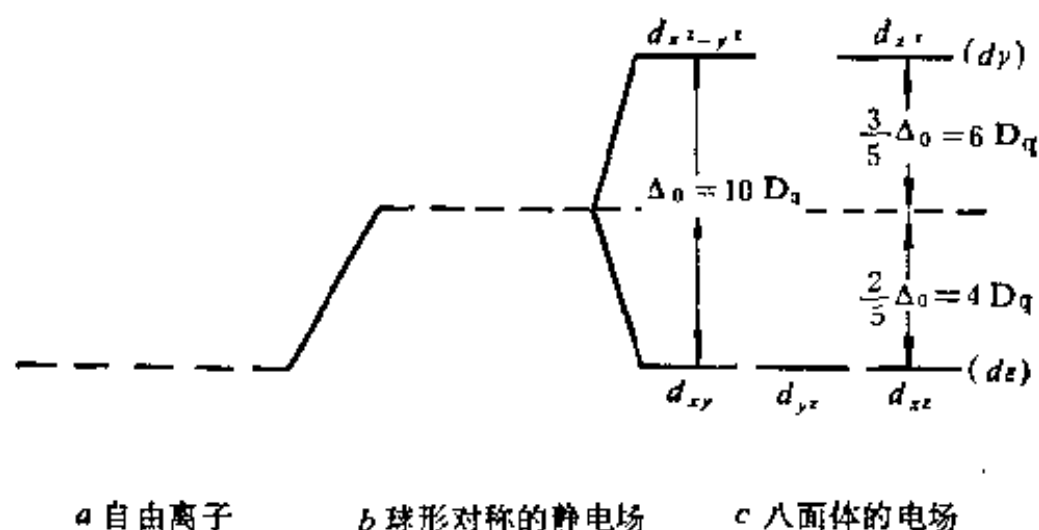


图 19-4 正八面体场中  $d$  轨道的分裂 ( $\Delta_o$  下标  $o$  为八面体)

个  $d_e$  轨道降低的总能量(负值)的代数和为零, 即

$$E(d_\gamma) - E(d_e) = \Delta_o (= 10D_q) \quad (1)$$

$$2E(d_\gamma) + 3E(d_e) = 0 \quad (2)$$

联立解(1)和(2)得:

$$E(d_\gamma) = 3/5\Delta_o = 6D_q$$

$$E(d_e) = 2/5\Delta_o = -4D_q$$

由此看出, 在八面体场中,  $d_\gamma$  轨道的能量比重心升高了  $3/5\Delta_o (= 6D_q)$ ,  $d_e$  轨道的能量比重心降低了  $2/5\Delta_o (= -4D_q)$ 。其次, 再看四面体场中  $d$  轨道如何分裂。设在立方体的中心放置金属离子, 立方体的八个角顶每隔一个放一个配位体并向中心离子趋近, 形成四面体场(图 19-5a)。此时,  $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{xz}$  三个轨道分别指向立方体四个平行的棱边的中点(图 19-5b), 距  $L$  较近, 受到的负电排斥作用较强, 使能级升高; 而  $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2}$  分别指向立方体的面心(图 19-5c), 距  $L$  较远, 受到的负电排斥作用较弱, 使能级下降。总之, 产生与八面体场恰恰相反的分裂, 即  $d_e$  轨道能量升高, 而  $d_\gamma$  能量降低, 如图 19-6 所示。

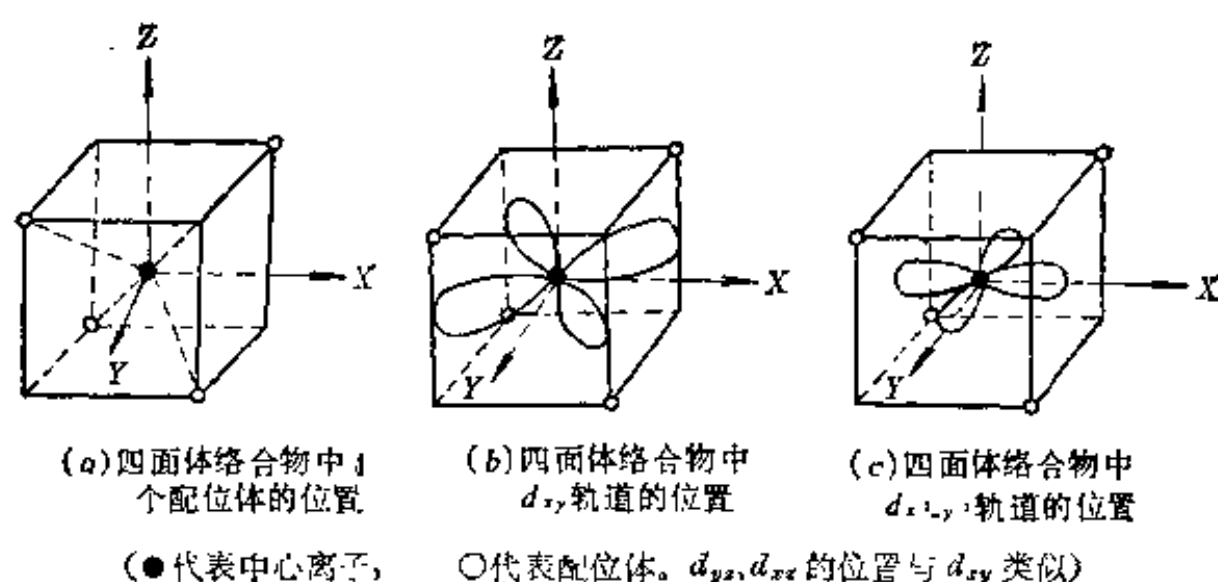


图 19-5 四面体配位中  $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$  的位置

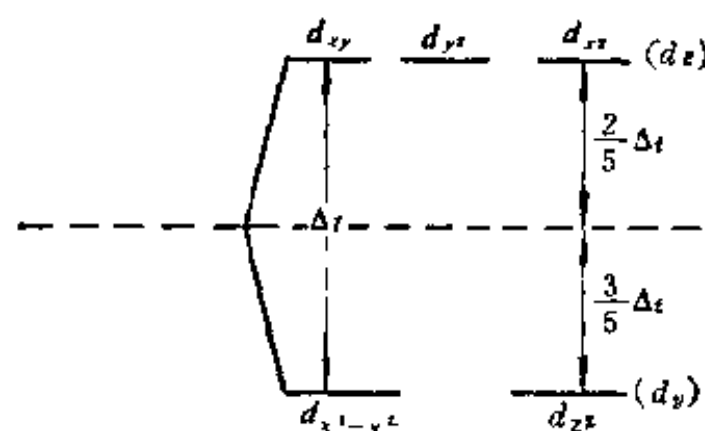


图 19-6 正四面体场中  $d$  轨道的分裂 ( $\Delta_t$  下标  $t$  表示四面体)

但四面体场不象八面体场中  $d$  轨道与 L 迎头相碰那样强, 其分裂能  $\Delta_t$  小于  $\Delta_o$ 。计算表明, 当金属离子  $M^{n+}$  与配位体 L 二者之间的距离也和八面体场相同的情况下对比时,  $\Delta_t$  仅为  $\Delta_o$  的  $4/9$ 。同理, 根据重心不变原理即可求出四面体场中  $d_e$  与  $d_r$  轨道的相对能量。

$$\begin{aligned}\Delta_t &= E(d_e) - E(d_r) \\ &= 4/9 \Delta_o = 4/9 \times 10 D_q = 4.45 D_q\end{aligned}\quad (3)$$

$$3E(d_e) + 2E(d_r) = 0 \quad (4)$$

联立解(3)和(4)得:

$$E(d_e) = 1.78 D_q, \quad E(d_r) = -2.67 D_q$$

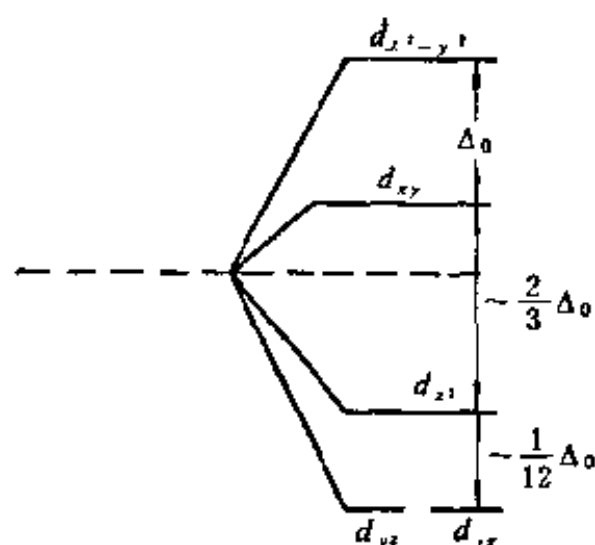


图 19-7 正方形场中  $d$  轨道的分裂

最后，再看平面正方形场中  $d$  轨道的分裂情况。设有 4 个 L 沿  $\pm x$  和  $\pm y$  轴方向，向中心的  $M^{n+}$  离子趋近时，因  $d_{x^2-y^2}$  轨道中的电子受 L 的负电排斥作用最强，能级升高最多，其次是  $d_{xy}$  轨道；而  $d_{z^2}$  和简并的  $d_{yz}, d_{xz}$  的能量降低。总之，5 个  $d$  轨道分裂成四组，如图 19-7 所示。

原则上也可以算出正方形场中的四组轨道的相对能量为：

$$E(d_{x^2-y^2}) = 12.28 D_q$$

$$E(d_{xy}) = 2.28 D_q$$

$$E(d_{z^2}) = -4.28 D_q$$

$$E(d_{yz}, d_{xz}) = -5.14 D_q$$

$\Delta_s$  (下标  $s$  表示平面正方形)  $= 17.42 D_q$ 。现将上述计算结果绘入图 19-8 以资比较。

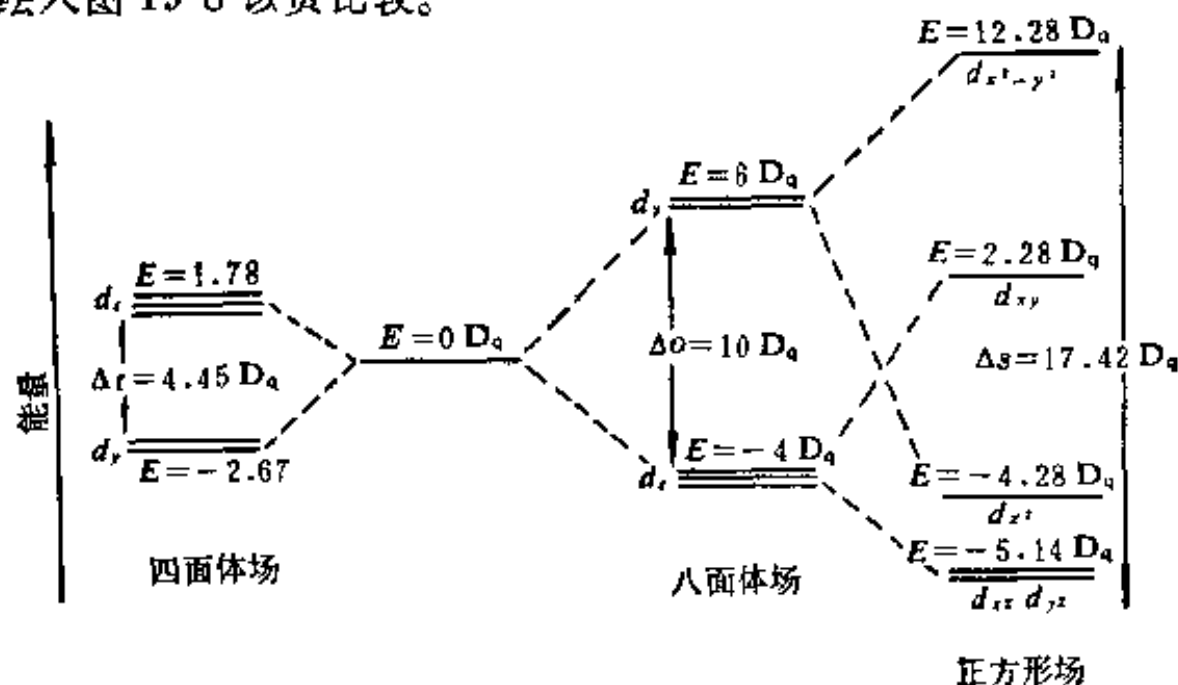


图 19-8  $\Delta$  值在不同场中的相对大小



必须指出,这些能级图严格地讲只能用于1个 $d$ 电子的情况,多于1个电子的体系,因电子-电子相互作用而变得复杂,有时能级甚至颠倒。此外,更重要的是分裂能 $\Delta$ 仅占组成配合物的总结合能的一小部分(5~10%)。例如 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的 $\Delta_o$ 约为 $251.04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,而 $\text{Ti}^{3+}$ 的水合能约为 $4184 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。但是却不能因此而小看 $\Delta$ 的意义,它正是晶体场理论的核心。

(2) 分裂能 $\Delta$ 的大小主要依赖于配合物的几何构型、中心离子的电荷和 $d$ 轨道的主量子数 $n$ ,此外还同配位体的种类有很大关系。

一般来讲,配合物的几何构型同分裂能 $\Delta$ 的关系如下:

平面正方形 > 八面体 > 四面体

这已由前述的  $17.42 D_q > 10 D_q > 4.45 D_q$  可以看出。又如:

平面正方形       $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  的  $\Delta = 35500 \text{ cm}^{-1}$

八面体             $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  的  $\Delta = 33800 \text{ cm}^{-1}$

八面体             $\text{MnCl}_6^{4-}$  的  $\Delta = 7600 \text{ cm}^{-1}$

四面体             $\text{CoCl}_4^{2-}$  的  $\Delta = 3100 \text{ cm}^{-1}$

中心离子的正电荷越高,对配位体的引力越大, $\text{M}-\text{L}$ 的核间距越小, $\text{M}$ 外层的 $d$ 电子与配位体之间的斥力也越大,从而 $\Delta$ 也越大。例如第四周期过渡元素的 $\text{M}^{2+}$ 离子六水合物的 $\Delta_o$ 约在 $7500 \sim 14000 \text{ cm}^{-1}$ 之间,而 $\text{M}^{3+}$ 离子的 $\Delta_o$ 约在 $14000 \sim 21000 \text{ cm}^{-1}$ 之间。

同族过渡金属相同电荷的 $\text{M}^{n+}$ 离子,在配位体相同时,绝大多数配合物的 $\Delta$ 值增大的顺序为  $3d < 4d < 5d$ 。例如:

$\text{CrCl}_6^{3-} (\Delta_o = 13600 \text{ cm}^{-1}) < \text{MoCl}_6^{3-} (\Delta_o = 19200 \text{ cm}^{-1})$

$\text{RhCl}_6^{3-} (\Delta_o = 20300 \text{ cm}^{-1}) < \text{IrCl}_6^{3-} (\Delta_o = 24900 \text{ cm}^{-1})$

当 $\text{M}^{n+}$ 相同时,在八面体配合物 $\text{ML}_6$ 中 $\Delta_o$ 的大小,随配位体的不同,有如下的“光化学顺序”,这也是配位场从弱到强, $\Delta_o$ 由小到大

的顺序:

$I^- < Br^- (0.76) < Cl^- (0.80) < -SCN^- < F^- (0.9) \sim \text{尿素} < OH^- \sim -O-N=O^-$  (亚硝酸根)  $< C_2O_4^{2-} (0.98) < H_2O (1.00) < -NCS^- < EDTA^{4-} < \text{吡啶} (1.25) \sim NH_3 < En < SO_3^{2-} < \text{联吡啶} \sim \text{邻二氮菲} < -NO_2^-$  (硝基)  $< CN^- (1.5 \text{ 到 } 3.0)$

上述序列中括号内的数字是以  $H_2O$  的  $\Delta_o = 1.00$  时的相对值。

从此顺序可以粗略地看出,按配位原子来说  $\Delta_o$  的大小为:

卤素  $<$  氧  $<$  氮  $<$  碳

### (3) 晶体场的稳定化能(CFSE)

以八面体场来说,  $d$  轨道分裂为低能的  $d_e$  和高能的  $d_r$  轨道, 1 个  $d$  电子若进入  $d_r$  轨道, 能量将比未分裂前升高  $3/5\Delta_o (= 6D_q)$ , 使配合物变得较不稳定; 若进入  $d_e$  轨道, 能量将比未分裂前降低  $2/5\Delta_o (= -4D_q)$ , 使配合物变得较为稳定。 $d$  电子从未分裂前的  $d$  轨道进入分裂后的  $d$  轨道所产生的总能量下降值, 叫做晶体场的稳定化能(CFSE)。它给配合物带来了额外的稳定性, 所谓“额外”是指除中心离子与配位体由静电吸引形成配合物的结合能之外,  $d$  轨道的分裂使  $d$  电子宁愿进入能量低的  $d_e$  轨道而带来的额外的稳定性。根据  $d_r$  和  $d_e$  的相对能量和进入其中的电子数, 就可以计算八面体配合物的晶体场稳定化能。设进入  $d_e$  轨道的电子数为  $n_e$ , 进入  $d_r$  轨道的电子数为  $n_r$ , 则八面体配合物的稳定化能可由下式计算:

$$\begin{aligned} \text{CFSE(八面体)} &= -\frac{2}{5}\Delta_o \times n_e + \frac{3}{5}\Delta_o \times n_r \\ &= -(0.4n_e - 0.6n_r)\Delta_o \end{aligned}$$

可以看出, 八面体配合物的稳定化能, 既和  $\Delta_o$  的大小有关, 又和

$n_e$  和  $n_r$  的数目有关。当  $\Delta_o$  一定时, 则  $n_e$  相对于  $n_r$  的数目越大, 即进入  $d_e$  低能轨道的电子数越多, 则稳定化能越大, 而配合物也越稳定。必须指出, 由于分裂能  $\Delta$  远远小于从气态金属离子(即自由离子)与配位体形成配合物时的能量(结合能), 故稳定化能也比结合能约小一个数量级。虽然如此, 稳定化能对配合物的稳定性及许多其它性质还是有关系的。

同理, 四面体配合物的稳定化能可由下式计算:

$$\begin{aligned}\text{CFSE(四面体)} &= -\frac{3}{5}\Delta_t \times n_r + \frac{3}{5}\Delta_t \times n_e \\ &= -(0.6n_r - 0.4n_e)\Delta_t\end{aligned}$$

表 19-5 中列出了  $d^n$  ( $n=0 \rightarrow 10$ ) 离子在几种常见配位场的弱场与

表 19-5 过渡金属络离子的稳定化能(CFSE)(单位  $D_q$ )

$d^n$	离子举例	弱 场			强 场		
		正方形	正八面体	正四面体	正方体	正八面体	正四面体
$d^0$	$\text{Cr}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$	0	0	0	0	0	0
$d^1$	$\text{Ti}^{3+}$	-5.14	-4	-2.67	-5.14	-4	-2.67
$d^2$	$\text{Ti}^{2+}, \text{V}^{3+}$	-10.28	-8	-5.34	-10.28	-8	-5.34
$d^3$	$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$	-14.56	-12	-3.56	-14.56	-12	-8.01
$d^4$	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	-12.28	-6	-1.78	-19.70	-16	-10.68
$d^5$	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	0	0	0	-24.84	-20	-8.90
$d^6$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	-5.14	-4	-2.67	-29.12	-24	-6.12
$d^7$	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+}$	-10.28	-8	-5.34	-26.84	-18	-5.34
$d^8$	$\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$	-14.56	-12	-3.56	-24.56	-12	-3.56
$d^9$	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^{2+}$	-12.28	-60	-1.78	-12.28	-6	-1.78
$d^{10}$	$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+$ $\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	0	0	0	0	0	0

注——本表中计算的稳定化能均未扣除成对能( $P$ ), 而且是以八面体的  $\Delta_o$  为基准比较所得的相对值。

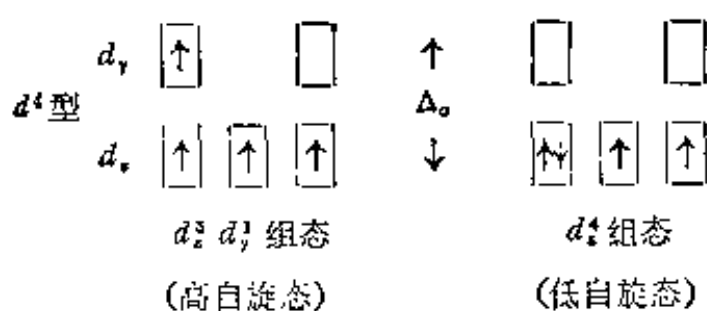
强场中的稳定化能。

从上表知,在弱场的情况下  $d^0$ 、 $d^{10}$ 、 $d^5$  型离子的稳定化能均为零。除上述情况外,无论在弱场或强场中,稳定化能的顺序是:正方形 > 八面体 > 四面体。在弱场中,正方形与八面体的稳定化能的差值,以  $d^4$ 、 $d^3$  型离子为最大;在强场中,以  $d^8$  型离子的差值为最大。在弱场中, $d^1$  与  $d^6$ ,  $d^2$  与  $d^7$ ,  $d^3$  与  $d^8$ ,  $d^4$  与  $d^9$  等相差 5 个  $d$  电子的各对的稳定化能分别相等。这是因为在弱场中,无论何种几何形态的场,多出的 5 个电子根据重心不变原理对稳定化能没有贡献。

综上所述,晶体场理论的核心内容是配位体的静电场与中心离子作用引起的  $d$  轨道的分裂和  $d$  电子进入低能轨道时引起的稳定化能。

晶体场理论在配位化合物的化学中有广泛的应用,现从以下几个方面略加说明。

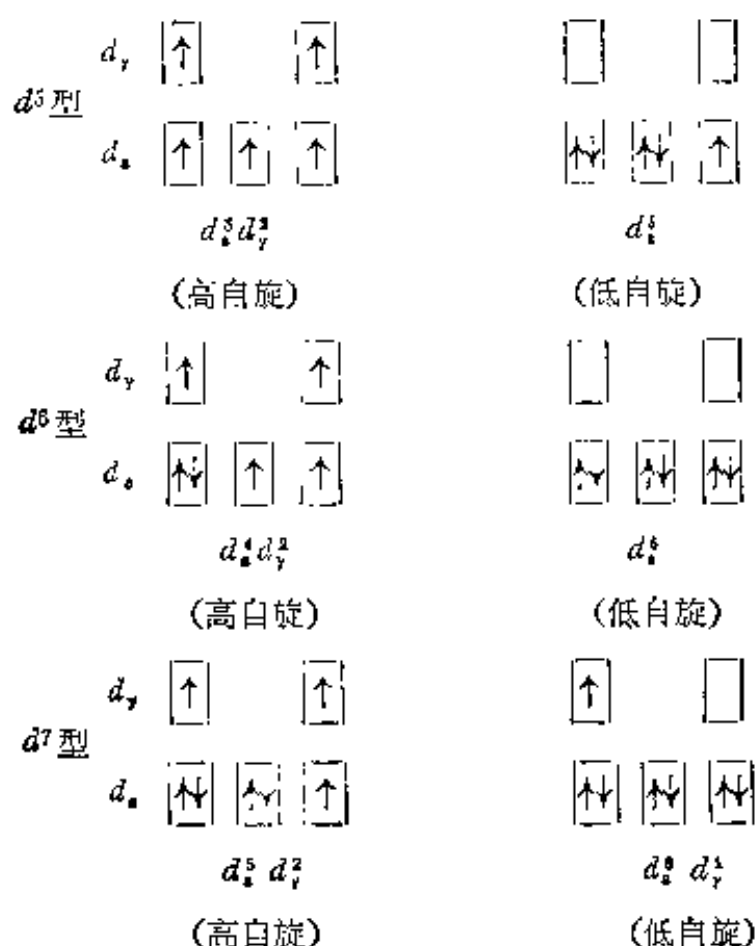
(a) 决定配合物的高自旋或低自旋态 在八面体场中,  $d^1$ 、 $d^2$ 、 $d^3$  型离子,按洪特规则,其  $d$  电子只能分占三个简并的  $d_e$  低能轨道,即只能有一种  $d$  电子的排布方式。至于  $d^4$ 、 $d^5$ 、 $d^6$ 、 $d^7$  型离子,则分别有如下的两种可能排布:



$d_z^2 d_{xy}$  组态的高自旋态是指尽量分占轨道而具有最多自旋平行的成单电子的状态,  $d_z^2$  组态的低自旋态是指电子尽量先进入低能轨道( $d_e$ )且自旋成对使成单电子最少的状态。显然,1 个电子由  $d_e$  进入  $d_y$  所需的能量为  $\Delta_o$ , 在同一轨道上与另一电子成对克服排

斥所需的能量为成对能  $P$ , 于是,  $d^4$  型离子在八面体场中究竟采取高自旋或低自旋态, 就由  $P$  和  $\Delta_o$  的相对大小来决定, 当  $P > \Delta_o$  时, 因电子成对需要能量高, 故采取消耗  $\Delta_o$  较小的高自旋态。反之, 当  $P < \Delta_o$  时, 则因跃迁进入  $d_y$  轨道需能较高, 而采取低自旋态。

对于  $d^5$  型离子, 高自旋态为  $d_x^3 d_y^2$ , 需要的能量为  $2\Delta_o$ , 低自旋态为  $d_x^5$ , 需要的能量为  $2P$ 。所以, 究竟采取何种自旋态, 还是要看  $P$  和  $\Delta_o$  的相对大小。对于  $d^6$ 、 $d^7$  型离子也可作类似的分析。



对于  $d^8$ 、 $d^9$  型离子, 在八面体场中则只能有一种组态。

总之, 八面体配合物中只有  $d^4$ 、 $d^5$ 、 $d^6$ 、 $d^7$  四种离子, 才有高、低自旋两种可能的排布。高自旋态 (因  $P > \Delta_o$ ) 即是  $\Delta_o$  较小的弱场排列, 不够稳定, 成单电子多而磁矩高。低自旋态 (因  $P < \Delta_o$ ) 即是  $\Delta_o$  较大的强场排列较稳定, 成单电子少而磁矩低。对比稳定性时, 高自旋与外轨型, 低自旋与内轨型似有对应关系, 但二者是有区别

的。高、低自旋是从稳定化能出发的，内、外轨是从内外层轨道的能量不同出发的。

实践证明，对于第一过渡系金属离子的四面体配合物，因 $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$ ，即 $\Delta_t$ 较小，常常不易超过 $P$ ，而尚未发现低自旋配合物。

表 19-6 中列出了水溶液中 $d^4 \rightarrow d^7$ 型离子的八面体配合物的 $\Delta_o$ 和 $P$ 。

表 19-6  $d^4 \rightarrow d^7$ 型离子的  $M(H_2O)_6^{2+ \rightarrow 3+}$  的  $\Delta_o$  和  $P$  (单位  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>①</sup>

$d^n$	离子	$\Delta_o$	$P$	离子	$\Delta_o$	$P$
$d^4$	$\text{Cr}^{2+}$	13900	23500	$\text{Mn}^{3+}$	21000	28000
$d^5$	$\text{Mn}^{2+}$	7800	25500	$\text{Fe}^{3+}$	13700	30000
$d^6$	$\text{Fe}^{2+}$	10400	17600	$\text{Co}^{3+}$	15000 <sup>②</sup>	21000
$d^7$	$\text{Co}^{2+}$	9300	22500		23000 <sup>③</sup>	

① 波数  $\text{cm}^{-1}$  是一种能量单位，它同其它能量单位的关系是：

$$1 \text{ cm}^{-1} = 1.23977 \times 10^{-4} \text{ eV} = 1.986 \times 10^{-23} \text{ J};$$

②  $\text{CoF}_6^{3-}$  的值；

③  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  的值。

现在看看  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  与  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  各应采取何种自旋态。由表 19-6 知， $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  的  $\Delta_o = 13700 \text{ cm}^{-1}$ ， $P = 30000 \text{ cm}^{-1}$ ，因  $P > \Delta_o$ ，故为高自旋态。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  由光化学顺序知， $\Delta_o(\text{CN}^-)$  约为  $\Delta_o(\text{H}_2\text{O})$  的 1.5~3.0 倍，如取 2.5 倍，则

$$\Delta_o(\text{CN}^-) = 2.5 \times 13700 \approx 34250 \text{ cm}^{-1} (> P)$$

故应为低自旋配合物。

第五周期和第六周期的 4d 和 5d 过渡金属比同族的第四周期 3d 金属离子易生成低自旋配合物，这是由于 4d、5d 轨道的空间范围比 3d 大，能容纳一对电子而斥力较小，即  $P$  较小 ( $P < \Delta_o$ )。

(b) 决定配离子的空间结构 由前知，八面体配离子的稳定

化能既和分裂能的大小有关,又和  $d$  电子数及其在  $d_e$  与  $d_r$  轨道中的分布有关。对于  $d^0$ (全空)、 $d^{10}$ (全满)及弱场中的  $d^5$ (半满)型过渡金属的配离子,其稳定能均为  $0D_q$ 。例如当为八面体弱场中的  $d_e^3 d_r^2$  组态时,它的

$$\begin{aligned}\text{CFSE} &= -(0.4 n_e - 0.6 n_r) \Delta_o \\ &= -(0.4 \times 3 - 0.6 \times 2) \Delta_o = 0D_q\end{aligned}$$

$d^0$ 、 $d^{10}$  可类推。强场中的  $d^5$  型,其稳定化能不为零。从表 19-5 知,除了上述的  $d^0$ 、 $d^{10}$  及  $d^5$ (弱场)这几种情况外,其余  $d$  电子数的过渡金属配离子的稳定化能,无论何种空间结构均不为零,而且稳定化能愈大(即 CFSE 的负值愈大),则配离子愈稳定,按此比较,除  $d^0$ 、 $d^{10}$ 、 $d^5$ (弱场)没有稳定化能的额外增益外,相同金属离子和相同配位体的配离子的稳定性似应有如下顺序:

平面正方形 > 正八面体 > 正四面体

但实际情况却是正八面体配离子更常见些(即更稳定)。这主要是由于正八面体配离子可以形成 6 个配位键,而平面正方形配离子只形成 4 个配位键,总键能前者大于后者之故,何况稳定化能的这些差别与总键能相比时是很小的一部分,因而正八面体配离子更常见。只有两者的稳定化能的差值最大时,才有可能形成正方形配离子。由表 19-5 知,只有弱场中的  $d^4$ 、 $d^9$  型离子以及强场下的  $d^8$  型离子,才是差值最大的情况,例如弱场中  $\text{Cu}^{2+}(d^9)$  离子形成接近正方形的  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  和  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , 强场中的  $\text{Ni}^{2+}(d^8)$  离子形成正方形的  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 。

比较正八面体和正四面体的稳定化能可以看出,只有  $d^0$ 、 $d^{10}$  及  $d^6$ (弱场)时二者才相等,因此这三种组态的配离子在适合条件下才能形成四面体。例如  $d^0$  型的  $\text{TiCl}_4$ ,  $d^{10}$  型的  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$  和弱场  $d^6$  型的  $\text{FeCl}_4^-$  等。

(c) 解释配合物的颜色 含  $d^1$  到  $d^9$  的过渡金属离子的配合

物一般是有颜色的。例如:

$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^4$
$\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
紫红	绿	紫	天蓝
$d^5$	$d^6$	$d^7$	
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	
肉红	淡绿	粉红	
$d^8$	$d^9$		
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$		
绿	蓝		

晶体场理论认为这些配离子, 由于  $d$  轨道没有充满, 电子能吸收光能在  $d_e$  和  $d_r$  轨道之间发生电子跃迁〔例如  $d^3$  型,  $d_e^3 d_r^0$  (基态)  $\xrightarrow{h\nu}$   $d_e^2 d_r^1$  (激发态)〕。这种跃迁称为  $d-d$  跃迁。即:

$$E(d_r) - E(d_e) = \Delta = h\nu = h \times \frac{c}{\lambda}$$

式中光能为  $h\nu$ ,  $h$  为普朗克常数 ( $h = 6.6256 \times 10^{-27}$  尔格·秒),  $c$  为光速 ( $c = 2.9979 \times 10^{10}$  cm·s<sup>-1</sup>),  $\lambda$  为波长 (以 cm 表示)。因  $h$  与  $c$  均为常数, 即光能与波数  $\frac{1}{\lambda}$  (单位为 cm<sup>-1</sup>) 成正比, 故光能的单位也可用波数来表示。

这些配离子吸收光的能量, 一般在 10000—30000 cm<sup>-1</sup> 范围内, 它包括全部可见光 (14286—25000 cm<sup>-1</sup>), 因而能显颜色。例如  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , 它的最大吸收峰约相当于 20400 cm<sup>-1</sup> 处 (蓝色区), 最少吸收的光区在紫和红区, 故显紫红色, 如图 19-9。晶体场理论认为这是由于  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  中的  $d$  电子在吸收光能后, 由  $d_e$  轨道跃迁到  $d_r$  轨道, 这种跃迁所吸收的能量恰好等于  $d_e$  与  $d_r$  轨道之间的分裂能  $\Delta$ , 即:



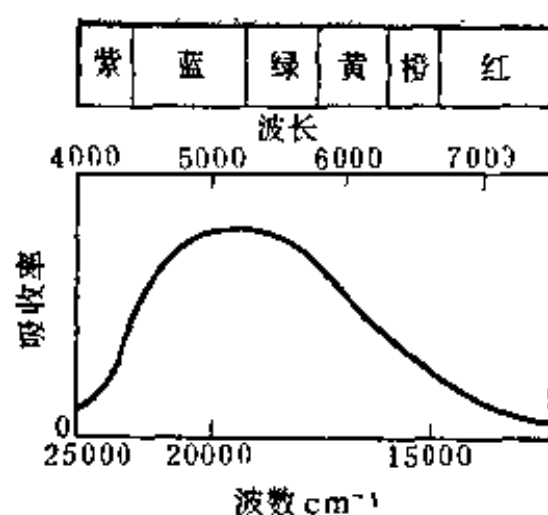


图 19-9  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  的吸收光谱

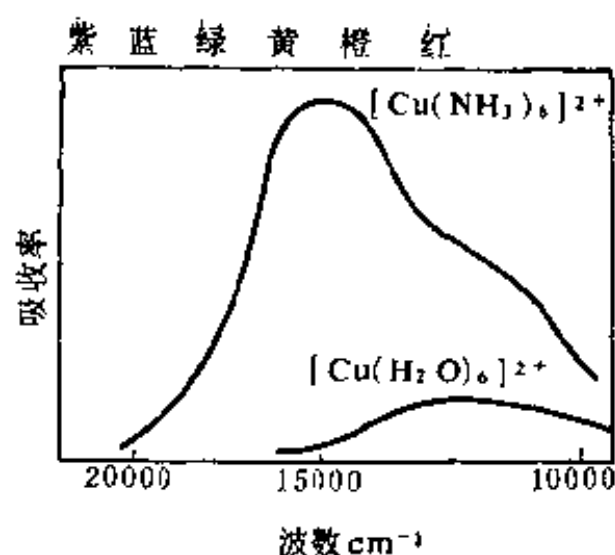


图 19-10  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  和  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  水溶液的吸收光谱

$$\Delta = 10D_q = 20400 \text{ cm}^{-1}$$

又如图 19-10 所示,  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  显蓝色, 吸收峰约在  $12600 \text{ cm}^{-1}$  处(吸收橙红色光为主), 而  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  显很深的蓝紫色, 吸收峰约在  $15100 \text{ cm}^{-1}$  处(吸收橙黄色光为主)。由光化学顺序知,  $\text{NH}_3$  是比  $\text{H}_2\text{O}$  更强的配位体,  $\Delta_{(\text{NH}_3)} > \Delta_{(\text{H}_2\text{O})}$ , 故  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  的吸收区向波长较短的黄绿色区移动, 从而显更深的蓝紫色。至于无水  $\text{CuSO}_4$ , 则因  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的  $\Delta$  很小, 吸收区移到了红外区, 故不显色。

晶体场理论在其它方面也有应用, 本课程中不再介绍。

晶体场理论的优点是能对配合物的光学、磁学性质作出合理的解释。例如对于平面正方形的  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  就没有价键理论中的  $dsp^2$  杂化要将 1 个  $3d$  电子激发至  $4p$ (或  $5s$ ) 轨道, 而需要很高的激发能这一矛盾, 因而比价键理论有所前进。但其主要缺点是只考虑了中心离子与配位体之间的静电作用, 没有考虑二者之间一定程度的共价结合。例如对  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  等以共价为主的配合物就无法说明; 对于光化顺序中  $\text{X}^-$ 、 $\text{OH}^-$  离

子为何场强比中性分子  $\text{H}_2\text{O}$  还要低也难给予解释。这些都要靠配位场理论予以阐明,配位场理论在此不作介绍了。

## § 19-3 配位化合物的稳定性

对于配位化合物的稳定性,本节中主要是指它的热力学稳定性,尤其是指它在水溶液中是否离解的稳定性。因此,配合物在水溶液中愈难离解则愈稳定。

### 3-1 配位化合物的稳定常数

#### (1) 稳定常数和不稳定常数

我们知道,当向硝酸银溶液中加入氨水时,首先生成白色氢氧化银沉淀,加入更多的氨水可使沉淀溶解而形成配离子  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 。此时若向溶液中加入氯化钠,则不会有氯化银沉淀生成,这似乎说明溶液中的  $\text{Ag}^+$  离子全部被配合成  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 。可是若加碘化钾溶液却有碘化银沉淀析出,通入硫化氢也有硫化银沉淀生成。这些都证明溶液中还有  $\text{Ag}^+$  离子存在。换句话说,  $\text{Ag}^+$  并没有完全被配合。溶液中不仅有  $\text{Ag}^+$  离子和  $\text{NH}_3$  分子的配合反应,同时还存在着  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  的离解反应,配合与离解反应最后达到平衡,这种平衡可称为配合平衡:



依据化学平衡的一般原理,其平衡常数表达式为:

$$K_{\text{稳}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1.6 \times 10^7$$

或  $\lg K_{\text{稳}} = 7.2$

此平衡常数叫做  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  的生成常数。该常数越大,说明生成配离子的倾向越大,而离解的倾向就越小,即配离子越稳定。所以也把它叫做  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  的稳定常数。一般用  $K_{\text{稳}}$  或  $\lg K_{\text{稳}}$  表示。因测定方法和条件的不同,其数值常有差异。现将一些常见配合物

表 19-7 一些常见配合物的稳定常数

配离子	$K_{\text{稳}}$	$\lg K_{\text{稳}}$	配离子	$K_{\text{稳}}$	$\lg K_{\text{稳}}$
1:1			$\text{Ni}(\text{En})_2^{2+}$	$2.1 \times 10^{18}$	18.33
$\text{AgY}^{3-8}$	$2.0 \times 10^7$	7.3	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	$1.6 \times 10^{20}$	20.2
$\text{MgY}^{2-}$	$5.0 \times 10^8$	8.7	1:4		
$\text{CaY}^{2-}$	$5.0 \times 10^{10}$	10.7	$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	$1.0 \times 10^3$	3.0
$\text{FeY}^{2-}$	$2.0 \times 10^{14}$	14.3	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$4.8 \times 10^{12}$	12.68
$\text{CdY}^{2-}$	$4.0 \times 10^{16}$	16.6	$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	$2.0 \times 10^{30}$	30.30
$\text{NiY}^{2-}$	$4.0 \times 10^{18}$	18.6	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2.9 \times 10^9$	9.46
$\text{CuY}^{2-}$	$6.0 \times 10^{18}$	18.8	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	$5.0 \times 10^{16}$	16.70
$\text{HgY}^{2-}$	$6.3 \times 10^{21}$	21.8	$\text{CdCl}_4^{2-}$	$6.3 \times 10^2$	2.80
$\text{FeY}^-$	$1.2 \times 10^{25}$	25.1	$\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}$	$3.8 \times 10^2$	2.58
$\text{CoY}^-$	$1.0 \times 10^{36}$	36.0	$\text{CdI}_4^{2-}$	$2.6 \times 10^5$	5.41
1:2			$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$1.3 \times 10^7$	7.12
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1.6 \times 10^7$	7.2	$\text{HgCl}_4^{2-}$	$1.2 \times 10^{15}$	15.1
$\text{Ag}(\text{En})_2^+$	$5.0 \times 10^7$	7.70	$\text{HgI}_4^{2-}$	$6.8 \times 10^{29}$	29.83
$\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$	$3.7 \times 10^7$	7.57	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$2.5 \times 10^{41}$	41.4
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$2.9 \times 10^{13}$	13.46	1:6		
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$1.0 \times 10^{21}$	21.0	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$1.3 \times 10^5$	5.11
$\text{Cu}(\text{En})_2^{2+}$	$4.0 \times 10^{19}$	19.6	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$1.4 \times 10^{35}$	35.16
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	$7.2 \times 10^{10}$	10.86	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$5.5 \times 10^8$	8.74
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	$1.0 \times 10^{24}$	24.0	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$1.4 \times 10^5$	5.14
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	$2.0 \times 10^{38}$	38.3	$\text{AlH}_6^{3-}$	$6.9 \times 10^{19}$	19.84
1:3			$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$1.0 \times 10^{35}$	35.0
$\text{Fe}(\text{SCN})_3$	$2.0 \times 10^3$	3.3	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$1.0 \times 10^{42}$	42.0
$\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	$2.0 \times 10^{16}$	16.3			

\*  $\text{Y}^{4-}$  = EDTA 的酸根离子。

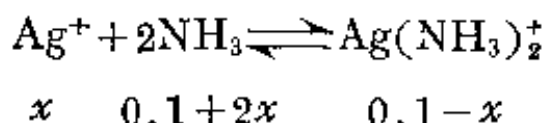
的稳定常数分类列入表 19-7 中。稳定常数的大小,直接反映了配离子稳定性的大小。例如  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  和  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  的  $K_{\text{稳}}$  分别为

$1.6 \times 10^7$  和  $1.0 \times 10^{21}$ , 可见后者比前者稳定得多。事实正是这样, 如前所述, 加碘化钾于  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  溶液中, 可因生成碘化银的沉淀而破坏  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  离子, 但在同样条件下却不能破坏  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  离子, 这一点可通过计算得到证明。

**例题** 比较在  $0.1 \text{ M Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  溶液中, 含有  $0.1 \text{ M}$  的氨水和在  $0.1 \text{ M Ag}(\text{CN})_2^-$  溶液中, 含有  $0.1 \text{ M}$  的  $\text{CN}^-$  离子时, 溶液中的  $\text{Ag}^+$  离子浓度。( $K_{\text{稳}} \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = 1.6 \times 10^7$ ;  $K_{\text{稳}} \text{Ag}(\text{CN})_2^- = 1.0 \times 10^{21}$ )。

**解:** 第一步先求  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  和氨水的混合溶液中的  $\text{Ag}^+$  离子浓度  $[\text{Ag}^+]$ 。

设  $[\text{Ag}^+] = x$ , 根据配合平衡, 有如下关系:



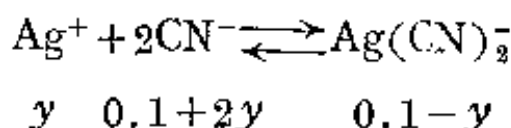
$\text{NH}_3$  过量时离解受到抑制, 此时  $0.1 - x \simeq 0.1$ ,  $0.1 + 2x \simeq 0.1$ 。

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = \frac{0.1}{x(0.1)^2} = \frac{1}{0.1x} = 1.6 \times 10^7$$

$$\therefore x = 6.3 \times 10^{-7} \text{ M}, \text{ 即 } [\text{Ag}^+] = 6.3 \times 10^{-7} \text{ M}$$

第二步计算  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  和  $\text{CN}^-$  混合溶液中的  $[\text{Ag}^+]$ 。

设  $[\text{Ag}^+] = y$ , 与上面的计算相似



$$\frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = \frac{0.1}{y(0.1)^2} = \frac{1}{0.1y} = 1.0 \times 10^{21}$$

$$\therefore y = 10^{-20} \text{ M}, \text{ 即 } [\text{Ag}^+] = 10^{-20} \text{ M}$$

计算结果表明, 在水溶液中  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  比  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  离子更难离解, 即  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  更稳定。

如果在上述混合溶液中含有  $0.1 \text{ M}$  的  $\text{I}^-$  离子, 由于  $\text{AgI}$  的

溶度积  $K_{sp} = 10^{-16}$ , 所以在  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  的溶液中会发生  $\text{AgI}$  的沉淀 ( $0.1 \times 6.3 \times 10^{-7} > 10^{-16}$ ), 而在  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  的溶液中却不会发生  $\text{AgI}$  的沉淀 ( $0.1 \times 10^{-20} < 10^{-16}$ )。

应当着重指出, 在用  $K_{\text{稳}}$  比较配离子的稳定性时, 配离子类型必须相同方能比较, 否则会出错误。例如  $\text{CuY}^{2-}$  和  $\text{Cu}(\text{En})_2^{2+}$  的  $K_{\text{稳}}$  分别为  $6.0 \times 10^{18}$  和  $4.0 \times 10^{19}$ , 表面看来, 似乎后者比前者稳定, 事实恰好相反, 这是因为前者是 1:1 型, 后者是 1:2 型。对于不同类型的配离子, 只能通过计算来比较它们的稳定性。

除了可用  $K_{\text{稳}}$  表示配离子的稳定性以外, 早期的教科书或文献中, 也常用不稳定常数。如配离子  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  在水中的离解平衡为:



其平衡常数表达式为:

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

这个平衡常数叫  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  离子的离解常数或不稳定常数, 因为它越大则表示配离子越容易离解, 即越不稳定。

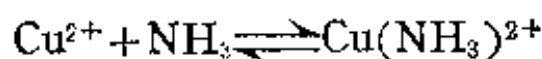
很明显,  $K_{\text{稳}}$  与  $K_{\text{不稳}}$  之间存在如下关系:

$$K_{\text{稳}} = \frac{1}{K_{\text{不稳}}}$$

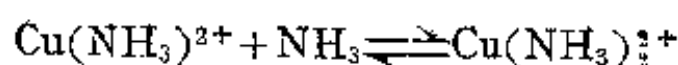
使用时必须注意, 不要混淆  $K_{\text{稳}}$  与  $K_{\text{不稳}}$ 。

## (2) 逐级稳定常数

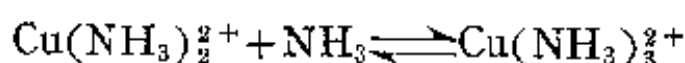
配离子的生成是分步进行的, 相应地在溶液中有一系列的配合平衡和一系列的稳定常数。例如:



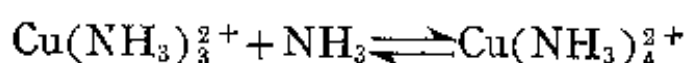
$$k_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]} = 1.41 \times 10^4$$



$$k_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]} = 3.17 \times 10^3$$



$$k_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]} = 7.76 \times 10^2$$



$$k_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]} = 1.39 \times 10^2$$

$k_1, k_2, k_3, k_4$  是配离子的逐级稳定常数。容易证明，逐级稳定常数的乘积就是该配离子的总稳定常数：

$$k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 = K_{\text{总}}$$

$$\begin{aligned} \text{即} \quad & (1.4 \times 10^4)(3.17 \times 10^3)(7.76 \times 10^2)(1.39 \times 10^2) \\ & = K_{\text{总}} = 4.8 \times 10^{12} \end{aligned}$$

因而  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  的总稳定常数为  $4.8 \times 10^{12}$ 。

一些配离子的逐级稳定常数的对数值列于表 19-8 中。

表 19-8 某些配离子的逐级稳定常数(对数值)

配 离 子	$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg k_3$	$\lg k_4$	$\lg k_5$	$\lg k_6$
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	2.37	2.44	2.5	2.15		
$\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	8.8	8.7	1.0	0.78		
$\text{Zn}(\text{En})_2^{2+}$	6.92	5.15	1.80			
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	3.27	3.90				
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	4.15	3.50	2.89	2.13		
$\text{Cu}(\text{En})_2^{2+}$	10.55	9.05				
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	2.8	2.2	1.73	1.19	0.75	0.03
$\text{AlF}_6^{3-}$	6.13	5.02	3.85	2.74	1.63	0.47

由上表知,配离子的逐级稳定常数之间一般差别不大,除少数例外,常是比较均匀地逐级减小,如 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 的 $\lg k_1 > \lg k_2 \cdots > \lg k_6$ ,这是因为后面配合的配位体受到前面已经配合的配位体的排斥之故。特别是配位体带有电荷时斥力更大,逐级的差别也较大。

### 3-2 影响配位化合物稳定性的因素

配合反应的实际应用主要在于配合物的稳定性。为了弄清影响配合物稳定性的有关规律,就要研究各种影响因素。

影响配合物稳定性的因素很多,分内因和外因两个方面,内因是指中心离子(或原子)与配位体的性质,外因是溶液的酸度、浓度、温度、压力等。下面我们着重研究内因的影响。

一般地讲,过渡金属比非过渡金属容易生成稳定的配合物。下面我们将结合硬软酸碱理论,并主要从中心离子和配位体的性质方面来讨论影响配合物稳定性的因素。

#### (1) 中心离子(或原子)的影响

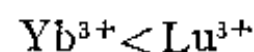
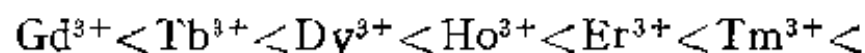
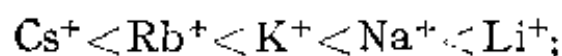
中心离子按电子层结构分为如下的三类:

(a) 类( $2e$ 或 $8e$ 外层)阳离子 这类阳离子的价层结构,除 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{B}^{3+}$ 三者为 $1s^2$ 外,其余全是 $ns^2np^6$ ( $n$ 为 $2 \rightarrow 6$ )的惰气型(也可以说是 $d^0$ 型)组态,在同周期中,它们一般正电荷较小,离子半径较大,极化力较小,本身也难变形,属于硬酸,与硬碱如 $\text{F}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$ 等离子易配位(即硬亲硬),结合力主要为静电引力。其离子势 $\phi = z/r$ 越大,生成配合物越稳定, $K_{\text{稳}}$ 也越大,如表19-9所示。从下表看出: $\text{M}(\text{OH})^{(n-1)+}$ 配离子的稳定常数随离子势的增大而增大。

从周期表中所处的位置来说,这类离子为IA<sup>+</sup>、IIA<sup>2+</sup>、IIIB<sup>3+</sup>、IVB<sup>4+</sup>(也包括B<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Si<sup>4+</sup>等)8e型离子。例如下列离子同氨基酸(以羧氧配位)形成的配合物,其稳定性的顺序如下:

表 19-9 离子势同  $K_{\text{稳}}$  之间的关系

$M^{n+}$	离子半径 (pm)	离子势	$K_{\text{稳}}^{(n-1)+}$
$\text{Li}^+$	60	0.017	2
$\text{Ca}^{2+}$	99	0.020	$3 \times 10$
$\text{Y}^{3+}$	98	3.032	$1 \times 10^7$
$\text{Th}^{2+}$	102	0.039	$1 \times 10^{10}$



这些系列的顺序均是电荷相同但半径减小, 离子势增大, 而配合物的稳定性增大的顺序。另外, 我们知道,  $\text{IA}^+$  与  $\text{IIA}^{2+}$  离子很难生成配合物, 也是由于其离子势太小之故。

(b) 类( $18e$  或  $18+2e$ )阳离子  $18e$  型和  $18+2e$  型阳离子的价电子层结构依次为  $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$  (或简称  $d^{10}$  型),  $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$  ( $n=4, 5, 6$ ),  $18e$  型者如  $\text{IB}^+$  ( $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Au}^+$ )、 $\text{IIB}^{2+}$  ( $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ ) 离子, 除  $\text{Zn}^{2+}$  外, 全是软酸。因其对核电荷的屏蔽作用比  $8e$  型者小,  $d$  电子数已满, 极化力和变形性均大于  $8e$  型的(a)类阳离子。 $18+2e$  型者如  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$  均接近软酸, 但比  $18e$  型者稍硬, 故划入交界酸。

总之,  $18e$  型和  $18+2e$  型阳离子是软酸和接近软酸的交界酸。它们和软碱易生成稳定的共价配合物(软亲软), 故其配合物的稳定性大于(a)类。举例来说, 当电荷相同, 半径接近, 配位体相

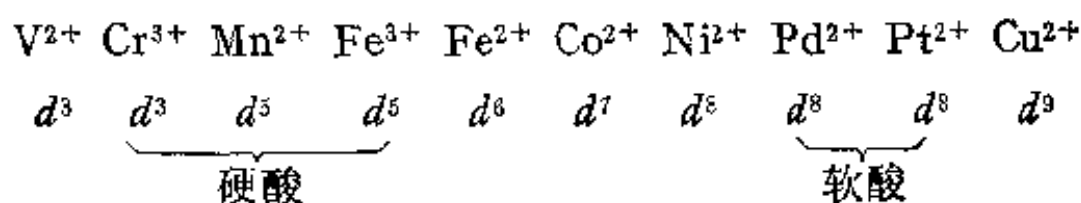


同的情况下,配合物的稳定性有如下顺序:



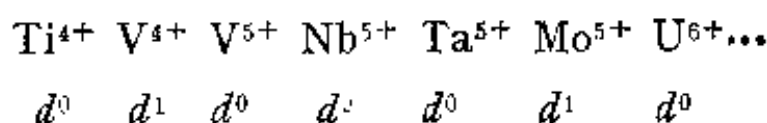
又如  $\text{HgX}_2^-$  的稳定性按  $\text{F}^- \rightarrow \text{I}^-$  的顺序增大, 正是因为  $\text{Hg}^{2+}$  (软酸) 与  $\text{I}^-$  (软碱) 结合时符合软亲软的原则之故。18 $e$  型离子最易和  $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{CN}^-$  配合, 也是这个缘故。而软亲软的情况意味着  $\text{M}-\text{L}$  之间键的共价性愈显著, 则配合物愈稳定。另外还须指出, (a) 类和 (b) 类阳离子都只能用外层轨道杂化, 生成外轨型配合物。这也是影响它们的配合物稳定性的一个因素。

(c) 类(9→17 $e$ )阳离子 从电子层结构说, 它们介于 8 $e$  (硬酸) 和 18 $e$  (软酸) 之间, 应该属于交界酸。它们是  $d^1 \rightarrow d^9$  型的过渡金属离子。如其电荷越高,  $d$  电子数越少, 则变形性愈小(亦即轨道重叠形成共价键的可能性小), 愈接近同周期中左侧 8 $e$  型的硬酸; 而电荷越低,  $d$  电子数越多, 则变形性愈大, 愈接近同周期中右侧的 18 $e$  型的软酸。因此, 常见的 +2、+3 氧化态的过渡金属离子大多数属于交界酸, 随  $d$  电子数的多少不同, 有少数属于硬酸或软酸。例如:



(未注明者均为交界酸。)

电荷高,  $d$  电子数少的离子, 例如:



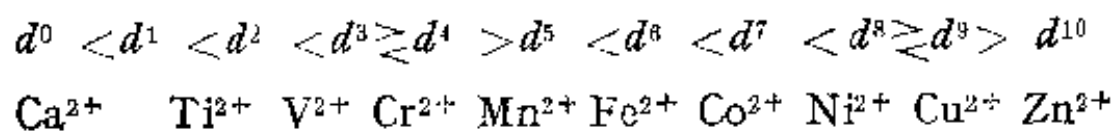
中心原子(或离子)与配位体之间的作用以静电引力占优势, 与(a)类(8 $e$ )的硬酸性质接近, 同  $\text{F}^-$ 、 $\text{OH}^-$  等硬碱的配合能力强, 但同

$S^{2-}$ 、 $CN^-$  等软碱的配合能力差。反之, 电荷较低,  $d$  电子数较多的离子如  $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Pd^{2+}$ 、 $Pt^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  等, 则以离子的变形和极化占优势, 与(b)类( $18e$ )的软酸性质接近, 与  $S^{2-}$ 、 $CN^-$  等软碱的配合能力强, 与  $F^-$ 、 $OH^-$  等硬碱的配合能力差。

另外,  $d^5$ (如  $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ )型离子, 因是半充满稳定态, 变形性较小, 性质与(a)类接近, 故其配合能力一般小于其同周期后面的相同价态而  $d$  电子数较多的过渡金属离子。例如  $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  在氨水中均与  $OH^-$ (硬碱)生成氢氧化物沉淀, 但其后面的  $Ni^{2+}$ 、 $Co^{3+}$  则与  $NH_3$  配合生成  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ 、 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 。

总之, 对于(c)类的  $d^1 \rightarrow d^9$  型过渡金属离子的配合物为何比(a)类离子的配合物稳定, 其原因如用离子极化概念和价键理论的观点来说, 可以认为是(c)类离子的有效核电荷比  $8e$  型的(a)类为高, 极化力强, 且  $d$  亚层未满, 可以生成内轨型配合物。如用晶体场理论的观点来说,  $8e(d^0)$ 、 $18e(d^{10})$ 、 $18+2e$  型的阳离子的电子云是球形对称的, 电子云密度在各个方向都相等, 配位体的静电场对这些离子不能引起  $d$  轨道的分裂。 $d^1 \rightarrow d^9$ (除  $d^5$  外)型离子的电子云为非球形对称, 电子云密度在各方向也不均匀, 配位场影响大。例如在八面体场中,  $d$  轨道分裂产生了  $\Delta_o$ ,  $d$  电子分布在低能的  $d_g$  轨道上就产生了额外的稳定能(CFSE), 稳定能越大, 则配合物越稳定。

大量事实证明, 从  $Ca^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$  的  $M^{2+}$  离子的八面体配合物, 其稳定性大小的一般顺序如下:



(与  $d^1$  对应的  $Sc^{2+}$  因不存在故未列入)

由以上顺序知,  $d^0$ 、 $d^5$ 、 $d^{10}$  型离子的配合物不稳定, 而  $d^3$ 、 $d^6$  或  $d^4$ 、 $d^9$  型离子的配合比较稳定。从表 19-5 看出弱场中, 正八面体

配合物的晶体场稳定化能与  $d$  电子数对应的顺序如下:

$$d^0 < d^1 < d^2 < d^3 < d^4 > d^5 < d^6 < d^7 < d^8 > d^9 > d^{10}$$

$$\text{CFSE: } 0 \quad -4 \quad -8 \quad -12 \quad -6 \quad 0 \quad -4 \quad -8 \quad -12 \quad -6 \quad 0 (D_q)$$

它和上一顺序基本符合。这就对  $d^0$ 、 $d^5$ 、 $d^{10}$  时配合物最不稳定 (CFSE = 0) 和  $d^3$ 、 $d^8$  时最稳定 (CFSE = 12  $D_q$ ) 得到了合理的说明, 而且这一顺序也是对晶体场理论的有力支持。至于  $d^4$  ( $\text{Cr}^{2+}$ )、 $d^9$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 型离子的配合物有时比  $d^3$ 、 $d^8$  型更稳定的原因是  $d^4$ 、 $d^9$  在八面体场中, 生成了四短两长键的变形八面体, 其能量比正八面体更低之故。

## (2) 配位体的影响

笼统地说, 配位体越容易给出电子, 它与中心离子(或原子)形成的  $\sigma$  配位键就越强, 配合物也越稳定。配位键的强度从配位体角度说受下列因素的影响。

(a) 配位原子的电负性 配位原子的电负性越大, 即吸引电子的能力越强, 则给出电子对和中心元素配合的能力就越弱。

对  $2e$  或  $8e$  外层的(a)类阳离子来说, 配位原子的电负性越大, 则配合物越稳定(即硬亲硬)。其稳定性有下列顺序:



这可由  $\text{AlF}_6^{3-}$  比  $\text{AlCl}_6^{3-}$  稳定,  $\text{BF}_4^-$  比  $\text{BCl}_4^-$  稳定看出。

对  $18e$  及  $18+2e$  型的(b)类阳离子说, 恰和(a)类相反, 配位原子的电负性越小, 配合物越稳定(即软亲软)。其稳定性有下列顺序:



总之



例如  $\text{HgCl}_4^{2-}$ 、 $\text{HgBr}_4^{2-}$ 、 $\text{HgI}_4^{2-}$  的  $K_{\text{稳}}$  依次增大和  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  不如  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  稳定。进一步说, 对  $d$  电子较多电荷较低的过渡金属离子的配合物, 往往因为配位原子如 P、As 有空  $d$  轨道,  $\text{CN}^-$ 、CO (以 C 配位) 等有空的  $\pi^*$  轨道, 能接受中心离子(或原子)中  $t_{2g}$  轨道中的电子对形成反馈  $\pi$  键, 从而增加了配合物的稳定性。

(b) 配位体的碱性 从路易士酸碱理论来讲, 金属离子  $\text{M}^{n+}$  与  $\text{H}^+$  类似, 二者都是酸, 都有与提供孤电子对的配位体 L(碱) 结合的趋势, 而且 L 的碱性越强, 亦即 L 与  $\text{H}^+$  结合的趋势越强时, 按理 L 也应该和  $\text{M}^{n+}$  有较强的配合能力。



其平衡常数式为:

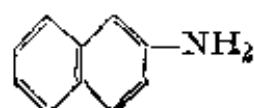
$$K_{\text{稳}}^{\text{H}} = \frac{[\text{HL}]}{[\text{H}^+][\text{L}]}$$

可以看出,  $K_{\text{稳}}^{\text{H}}$  越大, 即 L 加合  $\text{H}^+$  的趋势越大, 则 L 的碱性越强。 $K_{\text{稳}}^{\text{H}}$  也可看作 HL 的酸式电离常数的倒数, 表 19-10 中列出了  $\lg K_{\text{稳}}^{\text{H}}$  和  $\lg K_{\text{稳}}^{\text{Ag}}$  ( $\text{Ag}^+$  与 L 配合的  $\lg K_{\text{稳}}$ ) 的对比关系。

表 19-10 配位体的碱性与配合物的稳定性的比较

配 位 体	$\lg K_{\text{稳}}^{\text{H}}$	$\lg K_{\text{稳}}^{\text{Ag}}$
$\beta$ -萘胺*	4.28	1.62
吡啶(Py)	5.31	2.11
$\text{NH}_3$	9.26	7.24
乙二胺(En)	10.11	7.70

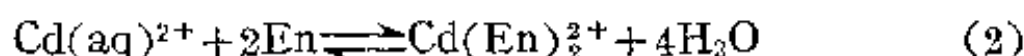
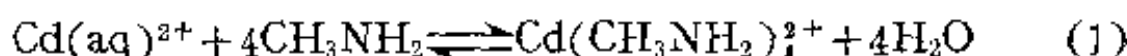
\*  $\beta$ -萘胺的结构为



由上表知, 当配位原子相同(如上表中的 N)时, 配位体的碱性越强, 即对  $H^+$  和  $M^{n+}$  离子的结合力越强, 配合物的  $K_{\text{稳}}$  也越大。

(a)和(b)是从不同角度说明了配位体提供电子对的难易对配合物稳定性的影响。

(c) 螯合效应 对于同一种配位原子, 多价配位体与金属离子形成螯合物时, 由于形成螯环, 比单价配位体形成的配合物稳定性高。这种由于螯环的形成而使螯合物具有特殊稳定性的作用, 叫螯合效应。螯合效应的原因主要是单价配位体取代水合配离子中的水分子时, 溶液中的总质点数不变; 但多价螯合剂取代水分子时, 每个螯合剂分子可取代出两个或多个水分子, 取代后总质点数增加, 使体系的混乱度增加, 熵值增大之故。例如

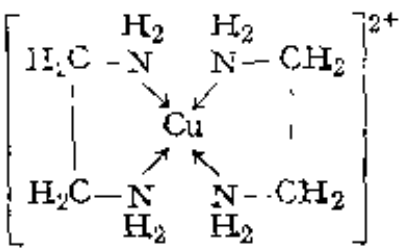
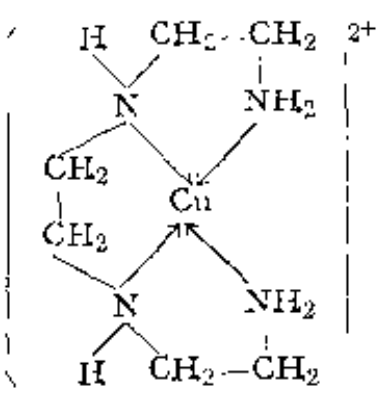


式(1)中, 反应前后的质点总数均为 5; 式(2)中, 质点数由反应前的 3 个增加为反应后的 5 个。从  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -2.30 RT \lg K_{\text{稳}}$  的关系式可知, 如果配位体改变时对  $\Delta H^\circ$  的影响不大, 则螯合后  $\Delta S^\circ$  越大,  $\Delta G^\circ$  即越小, 从而  $K_{\text{稳}}$  就越大, 螯合物就越稳定。在上例中, 因都是形成 Cd—N 键,  $CH_3NH_2$  与 En 在组成与结构上都相似, 故  $\Delta H^\circ$  几乎没有变化, 因  $\Delta S^\circ$  增大, 使  $Cd(CH_3NH_2)_4^{2+}$  和  $Cd(En)_2^{2+}$  的  $\lg K_{\text{稳}}$  分别为 6.52 和 10.6。

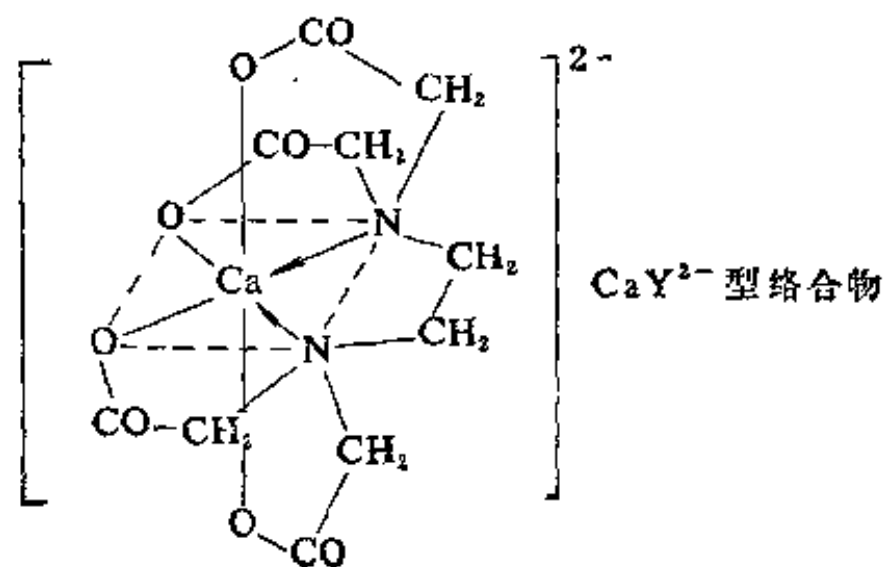
在螯合物中形成环的数目越多, 稳定性越高。这是因为环的数目愈多, 则动用的配位原子愈多, 配合后与中心离子脱开的几率愈小, 因而更稳定。这种影响可由表 19-11 看出。

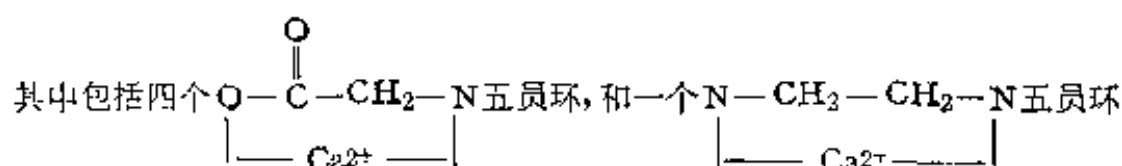
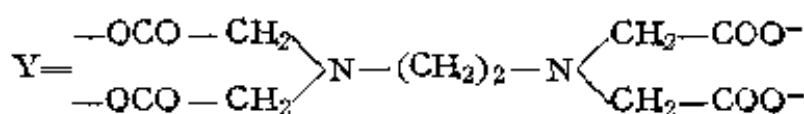
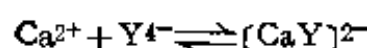
由下表知,  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  没有形成螯环, 最不稳定;  $Cu(En)_2^{2+}$  有两个五员环, 比较稳定; 而  $Cu(\text{Trien})^{2+}$  有三个五员环, 最稳定。乙二胺四乙酸阴离子(EDTA)含有 6 个配位原子, 它与金属离子能形成 5 个五员环, 成为一类最稳定的配合物。因此, EDTA 是一

表 19-11 环的数目对螯合物稳定性的影响

配 位 体	$\text{Cu}^{2+}$ 的配合物	$\lg K_{\text{稳}}$
氨 $\text{NH}_3$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	12.67
乙二胺 (En) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$		19.6
三乙撑 四胺 (Trien) $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2-\text{NH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{NH} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$		20.4

种很好的螯合剂, 例如它和不易生成配合物的  $8e$  外层的  $\text{Ca}^{2+}$  离子能形成稳定的螯合物, 其结构为:





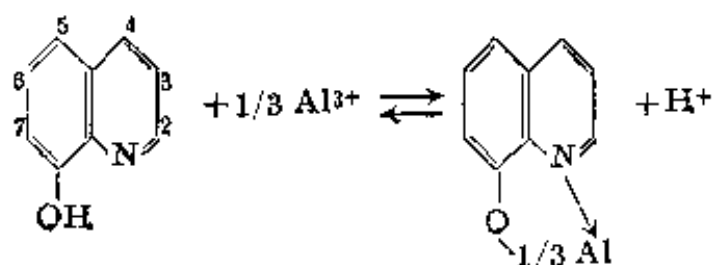
除了上述的环的数目外, 螯环的大小也是影响稳定性的一个重要因素。大多数情况下, 五、六员环最稳定。可由表 19-12 看出。

表 19-12  $\text{Ca}^{2+}$  与四元羧酸  $(\text{--OOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$  配合物的  $\lg K_{\text{稳}}$  与环的大小的关系

$n$	环的大小	$\lg K_{\text{稳}}$
2	5	10.7
3	6	7.1
4	7	6.1
5	8	4.6

由表 19-12 知, 五员环具有最大的稳定性。因为此时环的空间张力最小。

(d) 空间位阻和邻位效应 在螯合剂的配位原子的附近, 如果存在着体积较大的基团时, 会阻碍和金属离子的配位, 从而降低了配合物的稳定性的现象, 叫空间位阻。简称位阻。位阻出现在配位原子的邻位上时特别显著, 称为邻位效应。例如 8-羟基喹啉能和  $\text{Al}^{3+}$  离子按下式生成内络盐的沉淀:



如果在它的 2 位(即 N 的邻位)引入  $-\text{CH}_3$  等基团时,就不能和  $\text{Al}^{3+}$  发生沉淀。这正是一  $-\text{CH}_3$  的空间位阻的后果。如果在其它位置上引入  $-\text{CH}_3$  则照常生成沉淀。这是因为与配位原子 N 相距较远,不产生位阻现象。比  $\text{Al}^{3+}$  大些的其它正三价离子如  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$  等与 2-甲基-8-羟基喹啉作用时,由于空间位阻比  $\text{Al}^{3+}$  小,故仍可生成沉淀。

### 3-3 配合平衡的移动

我们知道,金属离子  $\text{M}^{n+}$  和配位体  $\text{L}^-$  生成的配离子  $\text{ML}_x^{(n-x)+}$ ,在水溶液中存在如下平衡:



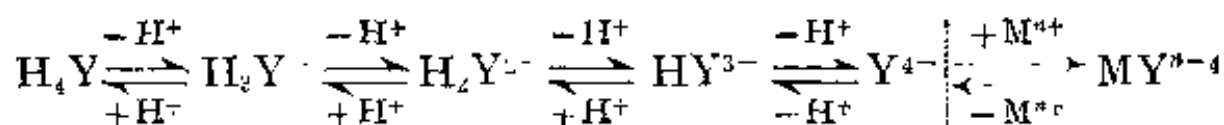
根据平衡移动原理,改变  $\text{M}^{n+}$  或  $\text{L}^-$  的浓度,会使上述平衡发生移动。例如,向上述溶液中加入某种试剂使  $\text{M}^{n+}$  离子生成难溶化合物,或者改变  $\text{M}^{n+}$  离子的氧化态,都会使平衡向左移动。再如,改变溶液的酸度使  $\text{L}^-$  离子生成难于电离的弱酸,同样也可以使平衡向左移动。此外,如加入某种能与  $\text{M}^{n+}$  生成更稳定配离子的试剂,也可以改变上述平衡,使  $\text{ML}_x^{(n-x)+}$  遭到破坏。

由此可见,配合平衡只是一种相对的平衡状态,它同溶液的 pH 值、沉淀反应、氧化还原反应等有密切的关系,下面将分别加以讨论。

#### (1) 酸度影响

(a) 酸效应 根据路易士酸碱的概念,配位体 L 都是碱,但碱的强度各自不同,如 L 为强碱(如  $\text{H}_4\text{Y}$  中的  $\text{Y}^{4-}$ ),则与  $\text{H}^+$  的结合力很强。因此,当  $[\text{H}^+]$  增加或 pH 值降低时, L 会结合  $\text{H}^+$  变成弱酸分子从而降低  $[\text{L}]$ ,使配合物的稳定性减小,离解程度增大。这一现象称为配合剂的酸效应。例如 EDTA( $\text{H}_4\text{Y}$ )与金属离子  $\text{M}^{n+}$  配合时,溶液中存在下列平衡:

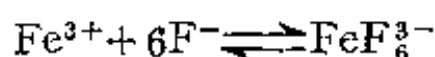




虚线左侧可看作 EDTA 单独存在时分级离解过程与  $\text{H}^+$  的关系。显然, 当  $[\text{H}^+]$  增大或 pH 降低时, 平衡左移, 配合物  $\text{MY}^{n-4}$  离解, 稳定性减小。反之, 当  $[\text{H}^+]$  降低 pH 增大时, 平衡右移, 有效配位体  $\text{Y}^{4-}$  的浓度增大, 配合物  $\text{MY}^{n-4}$  的稳定性增大。可见我们前面讲到的总稳定常数  $K_{\text{稳}}$  是没有考虑介质环境 (如酸度、杂质离子等) 的影响的, 故  $K_{\text{稳}}$  又叫绝对稳定常数。当 pH 改变时, 由于酸度影响不同, 配合物会建立一个新的平衡。所以在任一特定 pH 下, 每一配合物有一新的稳定常数  $K'_{\text{稳}}$ , 被称为表观稳定常数或条件稳定常数。

可以看出, 只有在 pH 大到某一特定值, 而  $\text{H}_4\text{Y}$  几乎全以  $\text{Y}^{4-}$  形式存在, 酸度几乎没有影响时,  $K'_{\text{稳}} = K_{\text{稳}}$ 。对于 EDTA 而言, 只有当  $\text{pH} > 12$  时才符合这一条件。当  $\text{pH} < 12$  时,  $\text{Y}^{4-}$  因部分转变成  $\text{HY}^{3-}$ 、 $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ 、 $\text{H}_3\text{Y}^-$ 、 $\text{H}_4\text{Y}$ , 使平衡左移, 配合物  $\text{MY}^{n-4}$  的稳定性减小, 即  $K'_{\text{稳}} < K_{\text{稳}}$ 。显然,  $[\text{H}^+]$  越大, pH 越小,  $[\text{Y}^{4-}]$  (亦即  $[\text{L}]$ ) 因转变为酸式酸根或弱酸分子而降低得愈多,  $K'_{\text{稳}}$  比  $K_{\text{稳}}$  也降低得愈多, 也就是酸效应愈大。酸效应是通过配位体浓度的降低而使配合平衡移动的。下面再看酸度是怎样影响金属离子  $\text{M}^{n+}$  的浓度, 从而影响配合平衡的。

(b) 水解效应 金属离子尤其在高价态时, 都有显著的水解作用。例如在形成  $\text{FeF}_6^{3-}$  配离子的平衡中



如果酸度太低, pH 较大时, 由于  $\text{Fe}^{3+}$  有如下的水解反应:

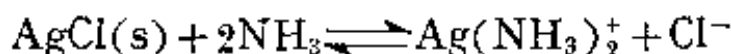


随着水解的进行,使溶液中的 $[\text{Fe}^{3+}]$ 降低,配合平衡左移, $\text{FeF}_6^{3-}$ 遭到破坏。但从配位体 $\text{F}^-$ 考虑时,pH较大却对抑制酸效应有利,反而促进配合物 $\text{FeF}_6^{3-}$ 的生成。

可见酸度对配合平衡的影响是多方面的,但通常以酸效应为主。至于在某一酸度下,以哪一个变化为主,要由配位体的碱性、金属氢氧化物的溶度积和配离子的稳定性等因素来决定。

## (2) 对沉淀反应的影响

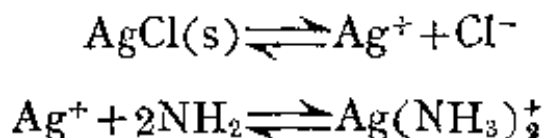
配合平衡与沉淀反应的关系,可看成是沉淀剂与配合剂共同争夺金属离子的过程。配合物的 $K_{\text{稳}}$ 越大,或沉淀的 $K_{\text{sp}}$ 越大,则沉淀愈易被配合溶解。例如



的平衡常数为:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{Ag(NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{[\text{Ag(NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-][\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \\ &= K_{\text{稳}} \times K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.6 \times 10^7 \times 1.7 \times 10^{-10} \\ &= 2.7 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

现在具体分析 $\text{AgCl}$ 在氨水中的溶解情况。先求算在6M氨水中 $\text{AgCl}$ 的溶解度。设此时的溶解度为 $x$ M,配合溶解达平衡时包括如下的两个平衡:



(此二式相加即得配溶平衡式)

故有  $x = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag(NH}_3)_2^+]$

因 $\text{Ag(NH}_3)_2^+$ 很稳定, $\text{Ag}^+$ 绝大部分已被配合,即 $[\text{Ag}^+] \ll [\text{Ag(NH}_3)_2^+]$ 。

近似地为  $x = [\text{Cl}^-] \cong [\text{Ag(NH}_3)_2^+]$

而  $[\text{NH}_3] = 6 - 2x$

代入平衡常数式得:

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{x^2}{(6-2x)^2}$$

即 
$$\sqrt{K} = \sqrt{2.7 \times 10^{-3}} = \frac{x}{[6-2x]}$$

$$x = 0.28 M$$

计算结果表明,  $\text{AgCl}$  在  $6 M$  氨水中有相当大的溶解度(在水中的溶解度为  $S = \sqrt{K_{\text{sp}}} = \sqrt{1.7 \times 10^{-10}} \simeq 1.3 \times 10^{-5} M$ )。

与上同理,可求得  $\text{AgI}$  在  $6 M$  氨水中的溶解度。



$$K = K_{\text{f}} \times K_{\text{sp}(\text{AgI})} = 1.6 \times 10^7 \times 1.5 \times 10^{-16} \\ = 2.4 \times 10^{-9}$$

$$x = [\text{I}^-] \simeq [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+], [\text{NH}_3] = 6 - 2x$$

则 
$$2.4 \times 10^{-9} = \frac{x^2}{[6-2x]^2}$$

即 
$$\sqrt{2.4 \times 10^{-9}} = \frac{x}{6-2x}$$

$$x = 2.9 \times 10^{-4} M$$

可见  $\text{AgI}$  在  $6 M$  氨水中的溶解度远远小于  $\text{AgCl}$ 。这是由于  $K_{\text{sp}(\text{AgI})} \ll K_{\text{sp}(\text{AgCl})}$  之故。

若用  $\text{KCN}$  代替氨水作为  $\text{Ag}^+$  的配合剂, 则因生成更稳定的  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{AgI}$  也能很好地溶解, 配溶反应如下:



平衡常数式为

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{I}^-]}{[\text{CN}^-]^2} = K_{\text{f}} \times K_{\text{sp}(\text{AgI})} \\ = 1.0 \times 10^{21} \times 1.5 \times 10^{-16} = 1.5 \times 10^5$$

再看 在  $0.01 M \text{KCN}$  溶液中  $\text{AgI}$  的溶解情况。

$$K = 1.5 \times 10^5 = \frac{x^2}{[0.01 - 2x]^2}$$

即

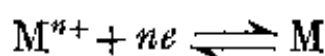
$$\sqrt{1.5 \times 10^5} = \frac{x}{[0.01 - 2x]}$$

$$x = 0.005 M$$

可见即使在很稀的 KCN 溶液中, AgI 也能较好地溶解。显然, 这是由于  $K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) \gg K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)$  之故。

### (3) 对氧化还原反应的影响

配合物的形成使金属离子  $M^{n+}$  (水合配离子) 的电极电势发生变化。电极电势的变化是通过配合使  $[M^{n+}]$  的变化来达到的。金属的基本电偶形式如下:



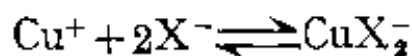
根据能斯特公式:

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \lg [M^{n+}]$$

上式中若  $[M^{n+}] = 1M$  时, 则  $E = E^\circ$ ; 如加入配合剂 L, 则  $M^{n+}$  被配合:



配合后  $[M^{n+}] \ll 1M$ , 使  $\frac{0.059}{n} \lg [M^{n+}]$  一项变为负值, 也就是使  $E$  值变小。 $K_{\text{稳}}$  越大, 则  $[M^{n+}]$  降低得越多,  $E$  值也越小, 也就是  $M^{n+}$  的氧化性变得越弱。配合物的形成就对  $M^{n+}$  (氧化型) 起了稳定作用。例如  $\text{Cu}^+$  能形成一系列的 1:2 的配合物:



其中  $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-$  等。

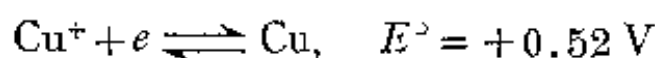
$$K_{\text{稳}} = \frac{[\text{CuX}_2^-]}{[\text{Cu}^+][\text{X}^-]^2}$$

当  $[\text{CuX}_2^-]$  及  $[\text{X}^-]$  均为 1 M (标准情况) 时, 则

$$K_{\text{稳}} = \frac{1}{[\text{Cu}^{+}]}, \quad \text{即} [\text{Cu}^{+}] = \frac{1}{K_{\text{稳}}}$$

下面列出一些  $\text{CuX}_2$  的  $\lg K_{\text{稳}}$

	$\text{CuCl}_2$	$\text{CuBr}_2$	$\text{CuI}_2$	$\text{Cu}(\text{CN})_2$
$\lg K_{\text{稳}}$	5.5	5.89	8.85	24.0



代入  $\text{CuCl}_2$  在标准情况下的  $[\text{Cu}^{+}] (= \frac{1}{K_{\text{稳}}})$  得:

$$\begin{aligned} E &= 0.52 + 0.059 \lg [\text{Cu}^{+}] \\ &= 0.52 - 0.059 \lg \frac{1}{[\text{Cu}^{+}]} \\ &= 0.52 - 0.059 \lg K_{\text{稳}} \\ &= 0.52 - 0.059 \times 5.5 \\ &= 0.52 - 0.32 \\ &= 0.20 \text{ V} (< 0.52 \text{ V}) \end{aligned}$$

可以看出, 生成配离子  $\text{CuCl}_2$  后, 由  $E^{\circ} = 0.52$  降到  $E = 0.20 \text{ V}$ 。

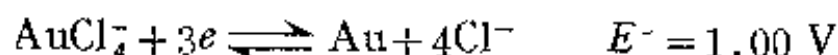
将  $\text{CuBr}_2$ 、 $\text{CuI}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_2$  在标准情况下的  $[\text{Cu}^{+}]$  分别代入能斯特方程, 可计算出下列各电偶的  $E^{\circ}$  值并作比较。

	$K_{\text{稳}} [\text{Cu}^{+}] E^{\circ}$
$\text{Cu}^{+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}, \quad +0.52 \text{ V}$	
$\text{CuCl}_2 + e \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{Cl}^{-}, +0.20 \text{ V}$	增   减   减
$\text{CuBr}_2 + e \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{Br}^{-}, +0.17 \text{ V}$	
$\text{CuI}_2 + e \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{I}^{-}, +0.00 \text{ V}$	大   小   小
$\text{Cu}(\text{CN})_2 + e \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{CN}^{-}, -0.68 \text{ V}$	↓   ↓   ↓

从比较可知, 随着  $K_{\text{稳}}$  的增大,  $[\text{Cu}^{+}]$  减小,  $E^{\circ}$  减小,  $\text{Cu}^{+}$  的氧化性越弱。换句话说, 金属 Cu 在有大量  $\text{Cl}^{-}$ 、 $\text{Br}^{-}$ 、 $\text{I}^{-}$  或  $\text{CN}^{-}$  离子存在的情况下, 因生成  $\text{CuX}_2$  而容易溶解。

因形成配合物而促进金属溶解的例子很多, 例如 Au 很难溶

于单一酸,而易溶于王水。这可从下列的电极电势看出:



此外,  $\text{Cu}^{2+}$  易氧化  $\text{I}^-$ , 故  $\text{CuI}_2$  不能稳定存在(易分解成  $\text{CuI}$  及  $\text{I}_2$ ), 而  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$  却稳定;  $\text{Co}^{3+}$  的氧化性很强, 但配合物  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  相当稳定, 也都是由于配合后高价态的中心离子的浓度大大降低, 氧化性减弱,  $E^\circ$  减小的缘故。

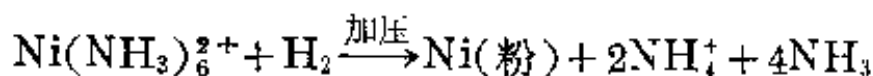
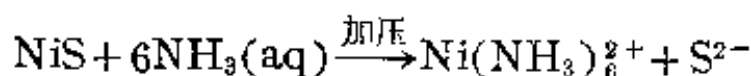
## § 19-4 配位化合物的重要性

配位化合物的应用极为普遍, 它已渗透到自然科学的各个领域, 无论在实践和理论的意义上都极为重要。本节只选某几个方面扼要介绍。

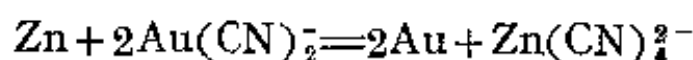
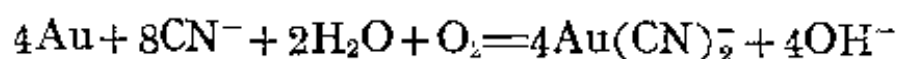
### 4-1 在无机化学方面的应用

#### (1) 湿法冶金

可以用配合剂的溶液直接从矿石中把金属浸取出来, 再用适当的还原剂还原成金属。例如早在 40 年代, 有些国家已研究出  $\text{NiS}$  等矿石在加压下的氨溶液中浸取, 随后在加压下用氢还原得镍粉。



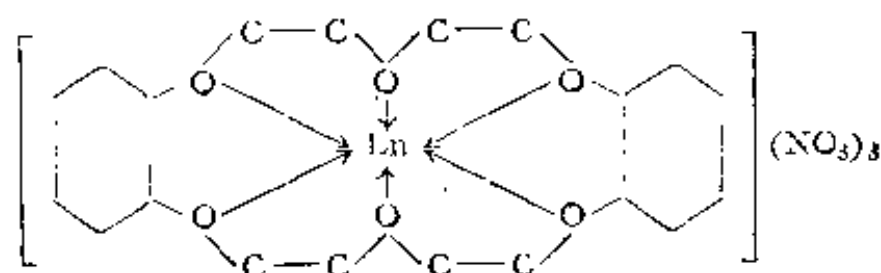
其它如  $\text{Au}$  的提取至今多是利用  $\text{CN}^-$  配合成  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , 再以  $\text{Zn}$  还原成单质金。



#### (2) 分离、提纯

由于制备高纯物质的需要, 对于那些性质相近的稀有金属, 常

是利用生成配合物来扩大一些性质上的差别,从而达到分离、提纯的目的。例如  $\text{Zr}^{4+}$  与  $\text{Hf}^{4+}$  的离子半径几乎相等,性质非常相似。但在  $0.125\text{ N HF}$  中  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  与  $\text{K}_2\text{HfF}_6$  的溶解度分别为  $1.86$  和  $3.74$  克( $20^\circ\text{C}$ ,  $100$  克水中),后者约为前者的二倍,曾利用这种差别用分级结晶法制取无铪的锆。又如三价稀土元素离子,半径相差很小(平均约  $1\text{ pm}$ ),分离极为困难。近年来利用它们和含氧螯合剂螯合能力的不同,因此可用萃取分离法对稀土元素进行分离。较轻较大的稀土金属离子如  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$  等可以同二苯基 18-冠-6( $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$  简称冠醚)生成易溶于有机溶剂的  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$  型螯合物:



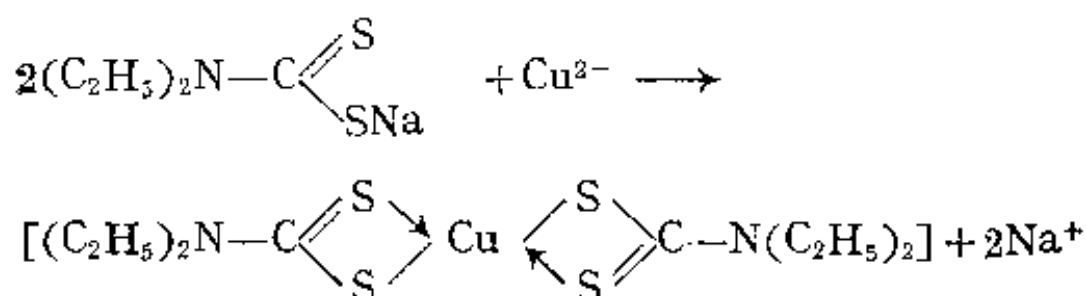
[ ] 中  $\text{Ln}^{3+}$  周围有 6 个五员环,与氧原子形成八面体配位。这种较大的八面体空穴(冠醚的空穴半径为  $320\text{—}260\text{ pm}$ ) 只能和半径较大的轻稀土离子如:  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$  等生成稳定的配合物,但和半径较小的中、重稀土离子不能形成稳定的配合物。这样轻稀土可被萃取到有机相中(若用冠醚作成吸附柱时,则轻稀土留在吸附柱上),重稀土仍留在水中,从而达到分离的目的。

#### 4-2 在分析化学方面的应用

在分析化学中无论定性的检出或定量的测定,经常用到配合物的一些特殊性质。

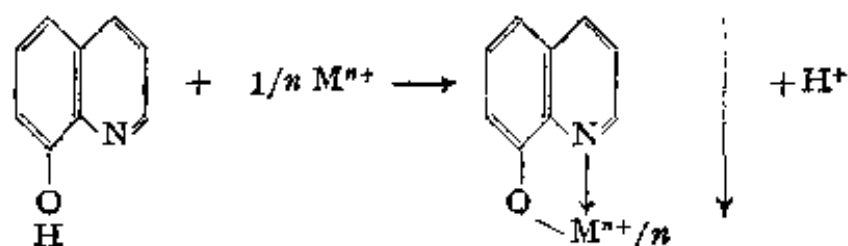
(1) 检验离子的特效试剂 通常利用螯合剂与某些金属离子生成有色难溶的内络盐,作为检验这些离子的特征反应。例如二甲基二肟是  $\text{Ni}^{2+}$  的特效试剂,在严格的 pH 值和氨的浓度条件

下, 它与  $\text{Ni}^{2+}$  反应生成鲜红色沉淀。又如  $\text{Cu}^{2+}$  的特效试剂(铜试剂), 学名  $\text{N}, \text{N}'$ -二乙氨基二硫代甲酸钠, 它与  $\text{Cu}^{2+}$  在有氨的溶液中生成棕色螯合物沉淀, 反应如下:



(2) 隐蔽剂 多种金属离子共同存在时, 要测定其中某一金属离子, 其它金属离子往往会与试剂发生同类反应而干扰测定。例如,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  离子都会氧化  $\text{I}^-$  离子成为  $\text{I}_2$ 。因此在用  $\text{I}^-$  离子来测定  $\text{Cu}^{2+}$  时, 共同存在的  $\text{Fe}^{3+}$  会产生干扰, 如果加入  $\text{F}^-$  或  $\text{PO}_4^{3-}$  离子, 使与  $\text{Fe}^{3+}$  配合生成稳定的  $\text{FeF}_6^{3-}$  或  $\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+$  就能防止  $\text{Fe}^{3+}$  的干扰。这种防止干扰的作用称为隐蔽作用。配合剂  $\text{NaF}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  称为隐蔽剂。

(3) 有机沉淀剂 近年来发现某些有机螯合剂能和金属离子在水中形成溶解度极小的内络盐沉淀, 它具有相当大的分子量和固定的组成。少量的金属离子便可产生相当大量的沉淀, 这种沉淀还有易于过滤和洗涤的优点, 因此利用有机沉淀剂可以大大提高重量分析的精确度。例如, 8-羟基喹啉能从热的  $\text{HAc}-\text{Ac}^-$  缓冲溶液中定量沉淀  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  等离子。这样就可同  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  等离子分离开来。反应通式如下:

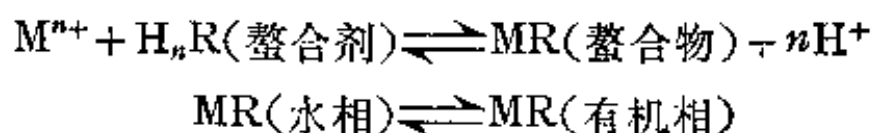


式中  $n$  为金属离子的电荷数,  $\text{M}^{n+}/n$  为一当量的金属离子, 它恰能置换出一当量的  $\text{H}^+$ , 亦即生成的沉淀也是一当量(中性的内络



盐)。沉淀的通式只是一种简示式。显然, 如  $n=1$ , 则生成  $ML$  (1:1); 如  $n=2$ , 则生成  $ML_2$  (1:2), 余类推。

(4) 萃取分离 当金属离子与有机螯合剂形成内络盐时, 一方面由于它不带电, 另一方面又由于有机配位体在金属离子的外围且极性很小, 具有疏水性。因而内络盐难溶于水, 易溶于有机溶剂(如  $CHCl_3$ 、汽油等)。利用这一性质就可将某些金属离子从水溶液(水相)中萃取到有机溶剂(有机相)中, 从而达到分离金属的目的。这一方法叫做萃取。萃取不仅是生产中分离稀有金属的一个重要手段, 它在分析化学中也得到广泛应用。在水相与有机相之间存在着如下的平衡关系:



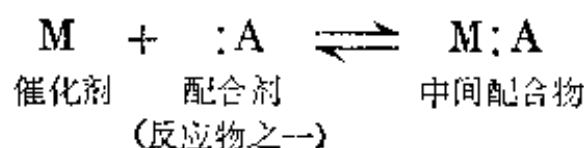
一定温度下, 两相间的平衡常数  $K_D$  为:

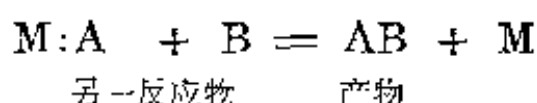
$$K_D = \frac{[MR]_{(有)}}{[MR]_{(水)}}$$

$K_D$  通常称为分配系数, 它实际是螯合物在有机相和水相的溶解度的比值。一般地说,  $MR$  的  $K_{稳}$  越大,  $K_D$  也越大, 萃取效率越高。控制 pH 值, 选择溶剂, 利用不同金属离子的螯合物的  $K_D$  的差别, 就可以有效地将金属离子分离。例如在含有  $Fe^{3+}$ 、 $La^{3+}$ 、 $Ca^{2+}$  的水溶液中, 用 0.10 M 乙酰丙酮(AcAc)/苯萃取时, 因螯合物  $M(AcAc)_3$  的  $K_{稳}$  按上述离子的顺序降低且差别较大, 故  $Fe^{3+}$  优先进入有机相中, 经几次操作, 即可完全分离。

### 4.3 配合催化

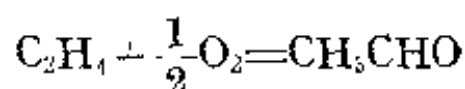
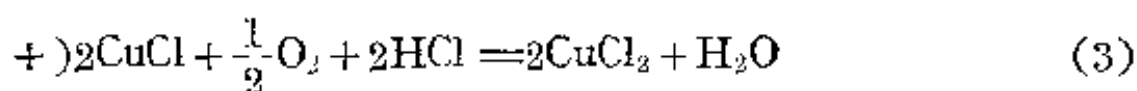
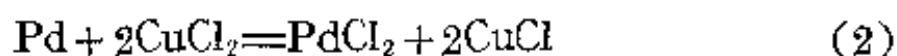
长期以来, 过渡金属被用作有机合成的催化剂。这种催化剂的作用可大致示意如下:





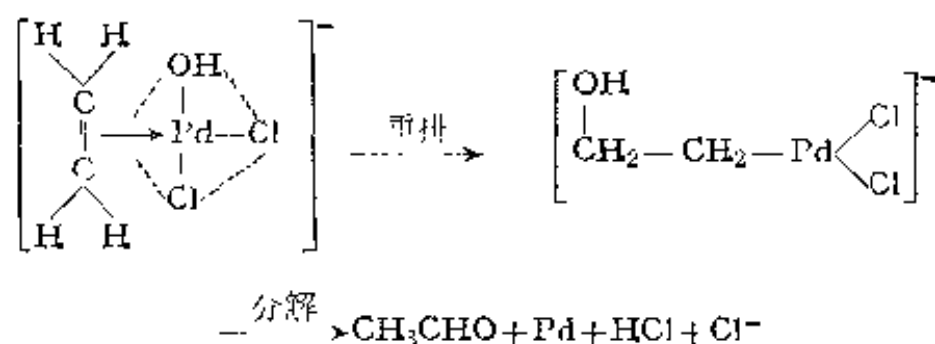
反应物之一的A先和作为催化剂的过渡金属(离子或原子)配合成中间配合物M:A; M:A的形成使A分子内部的一些键有所削弱,但M:A之间的键又不是太强(因为太强时,就难和另一反应物B进行反应,生成产物AB了),即M:A的活化能较低,当它和另一反应物分子B碰撞时,生成产物AB,重新放出过渡金属M。从开始到反应終了, M没有化学变化, M仅起了催化剂以加速反应的作用。

这种配合催化作用具有引人注目的优点。例如活性高, 选择性能好(即只催化所希望的反应, 而副反应产物少), 反应条件温和(不需太高的温度和压力), 中间体容易分离或测定, 从而便于作深入的研究, 促进有预见性的催化理论的发展。近年来在石油化学方面, 应用配合催化的例子层出不穷。例如C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>用PdCl<sub>2</sub>催化, 在常温常压下, 能比较容易地氧化成CH<sub>3</sub>CHO。其化学计量的循环反应式如下:



其中CuCl<sub>2</sub>可认为是PdCl<sub>2</sub>的助催化剂。比较公认的反应机理是: 在水溶液中首先是C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>和Pd<sup>2+</sup>配合成[(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Pd(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>2</sub>], 然后它水解成[(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Pd(OH)Cl<sub>2</sub>]离子。由于C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>分子与Pd<sup>2+</sup>离子配合后, 其中的双键 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \end{array}$ 在Pd<sup>2+</sup>的影响下而被削弱。一般地说, 配合后的双键键长比配合前伸长2 pm左右,

双键的键能约减少  $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因而乙烯配合后即被活化，为打开双键进行加成反应创造了条件。这样， $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pd}(\text{OH})\text{Cl}_2]^-$  离子就变得不稳定，在水溶液中很快发生重排、分解生成  $\text{CH}_3\text{CHO}$ 。



分解的同时  $\text{Pd}^{2+}$  被还原成金属 Pd，Pd 又和  $\text{CuCl}_2$  以及空气中的  $\text{O}_2$  按前面化学计量式中的(2)、(3)反应，重新生成  $\text{PdCl}_2$ ，继续循环使用。

上式中从  $\text{C}_2\text{H}_4$  双键处指向  $\text{Pd}^{2+}$  的箭头，意味着  $\text{C}_2\text{H}_4$  提供双键中的  $\pi$  电子与  $\text{Pd}^{2+}$  的空  $d$  轨道形成  $\sigma$  配键，它不象前面讲到的配位体用末端配位原子的孤电子对形成的  $\sigma$  配键（这叫端基配合），而是以成键的  $\pi$  电子从侧面向中心离子配位，故称为侧基配合。在上式中乙烯双键的中心占据  $\text{Pd}^{2+}(d^8)$  的平面正方形配位的一个角顶，如虚线所示。许多不饱和烃如  $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_5\text{H}_5^-$ （环戊二烯离子）、 $\text{C}_6\text{H}_6$  等常是采用提供  $\pi$  电子的侧基配位方式。

#### 4-4 生物化学中的配位化合物

金属配合物在生物化学中的应用非常广泛而且极端重要。许多酶（生物化学反应的高效专一的催化剂和调节剂）的作用是和其结构中含有配位的金属离子有关。生物体中能量的转换、传递或电荷转移，化学键的形成或断裂以及伴随这些过程出现的能量变化和分配等，常是由于金属离子与有机体生成的复杂配合物起着重要的作用。例如，以  $\text{Mg}^{2+}$  为中心的复杂配合物叶绿素能进行光合作用，将太阳能转换成化学能。能输送  $\text{O}_2$  的血红蛋白是  $\text{Fe}^{2+}$  的复杂配合物，煤气中毒可能是 CO 与血红蛋白中的  $\text{Fe}^{2+}$  生成更稳

定的配合物,从而失去了输送  $O_2$  的功能。维生素  $B_{12}$  的化学式为  $C_{63}H_{84}N_{14}O_{14}Co$ ,它是含  $Co^{3+}-CN$  基团的配合物。至少有九十种酶及胰岛素中存在  $Zn^{2+}$ 。能固定空气中  $N_2$  的植物固氮酶是铁、钼的蛋白质配合物。近年来随着仿生化学的发展,在固氮酶及光合作用的化学摹拟方面,国内外均进行了大量研究并取得了一定的成绩。例如,从1965年第一个分子  $N_2$  的配合物  $[Ru(NH_3)_5N_2]X_2$  ( $X=X^-, BF_4^-, PF_6^-, \dots$ ) 制出后,目前全世界已合成了数以百计的这类配合物;此外也提出了许多固氮酶的理论模型。虽然由于化学摹拟的分子  $N_2$  配合物对  $N_2$  的活化还不够,距离实现常温常压合成氨的工业生产为期尚远,但已初现曙光。在太阳能利用方面也研制出了一些能光解水放出氢的配合物,如近几年来发现  $[Ru(BPy)_3]^{2+}$  或类似的配合物在配合其它物质的催化剂体系中,于阳光照射下可以分解水放出氢。也曾提出过仿叶绿素的生物膜光解水的理论模型。此外,为了摹拟血红素中的  $Fe^{2+}$  能可逆地生成双氧配合物,近年来,对于过渡金属双氧配合物和分子氧的活化的研究,进展很快。在医药方面的应用,1969年首次报道顺式  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  具有抗动物肿瘤活性的能力;已知 EDTA 的钙盐是排除人体内 U、Th、Pu 等放射性元素的高效解毒剂。

除上述几个方面的应用外,在其它尖端技术如激光材料、超导体、抗癌药的研究;工业生产如染色、鞣革、硬水软化、矿石浮选等方面都离不开配位化学。

## 习 题

1. 某物质的实验式为  $PtCl_4 \cdot 2NH_3$ , 其水溶液不导电,加入  $AgNO_3$  亦不产生沉淀,以强碱处理并没有  $NH_3$  放出,写出它的配位化学式。

2. 下列化合物中哪些是配合物? 哪些是螯合物? 哪些是复盐? 哪些是简单盐?

- |  |  |
|--|--|
| (1) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                                  | (2) $\text{K}_2\text{PtCl}_6$                                  |
| (3) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$                                      | (4) $\text{Ni}(\text{En})_2\text{Cl}_2$                        |
| (5) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | (6) $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$            |
| (7) $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2$  | (8) $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |

3. 命名下列各配合物和配离子:

- (1)  $(\text{NH}_4)_3[\text{SbCl}_6]$
- (2)  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$
- (3)  $[\text{Co}(\text{En})_3]\text{Cl}_3$
- (4)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
- (5)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- (6)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{En})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})]$
- (7)  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$
- (8)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]^+$

4. 指出下列配合物的空间构型并画出它们可能存在的立体构体:

- (1)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]$
- (2)  $[\text{Pt}(\text{Py})(\text{NH}_3)\text{ClBr}]$
- (3)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$
- (4)  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_3]$
- (5)  $[\text{Cr}(\text{En})_2(\text{SCN})_2]\text{SCN}$
- (6)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{OH})_3]$

5. 根据价键理论指出下列各配离子的中心、原子(或离子)所采用的杂化轨道和空间结构:

- |   |                                   |
|---|-----------------------------------|
| (1) $\text{Au}(\text{CN})_2^-$                              | (2) $\text{HgI}_4^{2-}$           |
| (3) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ | (4) $\text{PbCl}_6^{2-}$          |
| (5) $\text{AlCl}_4^-$                                       | (6) $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ |
| (7) $\text{Fe}(\text{CO})_5$                                | (8) $\text{ZrF}_7^{3-}$           |

6. 根据实验测得的有效磁矩, 判断下列各种配离子中哪几种是高自旋的? 哪几种是低自旋的? 哪几种是内轨型? 哪几种是外轨型?

- (1)  $\text{Fe}(\text{En})_2^{2+}$                       5.5 B. M.

(2)  $\text{Mn}(\text{SCN})_6^{4-}$  6.1 B. M.

(3)  $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$  1.8 B. M.

(4)  $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{4-}$  1.8 B. M.

(5)  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$  4.3 B. M.

(6)  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$  0 B. M.

7. 根据晶体场理论的  $d$  轨道的能级图, 填充处在下述各种配位情况下的  $d$  电子:

(1)  $d^4$ , 八面体场, 低自旋

(2)  $d^5$ , 四面体场, 高自旋

(3)  $d^7$ , 八面体场, 高自旋

(4)  $d^9$ , 平面正方形场

8. 从晶体场稳定能(CFSE)的大小预测下列电子组态的离子中, 哪种离子容易形成四面体配离子?

$d^1, d^3, d^5, d^7, d^8$

9. 计算  $\text{Mn}^{2+}$  离子在正八面体弱场和强场中的晶体场稳定能 ( $D_0$  单位)。


10. 实验测得  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  配离子对光的最大吸收峰在  $23000 \text{ cm}^{-1}$  处, 试计算其  $\Delta_0$  (以  $\text{kJ mol}^{-1}$  表示), 并指出它的颜色。

11. 绘出  $\text{CoF}_6^{3-}$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  的分子轨道能级图(不含  $\pi$  键), 并按相应的组态分别填入电子。

12. 预测下列各组所形成的两组配离子之间的稳定性的大小, 并简单说明原因:

(1)  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{F}^-$  或  $\text{Cl}^-$  配合

(2)  $\text{Pd}^{2+}$  与  $\text{RSH}$  或  $\text{ROH}$  配合

(3)  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{NH}_3$  或  配合

(4)  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  或  $\text{CH}_3\text{COOH}$  配合

13. 试求  $0.1 \text{ M} \text{Hg}(\text{CN})_2$  溶液中  $\text{Hg}^{2+}$  离子浓度与溶液中  $(\text{H}^+)$  的关系式, 并讨论之(已知  $K_{\text{不稳}(\text{Hg}(\text{CN})_2)} = 10^{-21}$ ,  $K_{(\text{HCN})} = 10^{-9.1}$ )。

14. 加入过量  $\text{AgNO}_3$  从溶液中沉淀出  $\text{Cl}^-$  和  $\text{I}^-$  各  $0.0500 \text{ mol}$ , 试计算在  $1 \text{ L}$  溶液中要溶解这全部  $\text{AgCl}$  和最少量的  $\text{AgI}$ , 所需氨的浓度应为多少? 换言之, 用此法能否分离  $\text{Cl}^-$  和  $\text{I}^-$  离子?

15. 等体积混合  $0.300 \text{ M NH}_3$ ,  $0.300 \text{ M NaCN}$  和  $0.0300 \text{ M AgNO}_3$  溶液, 试求:

(1)  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{NH}_3$  的平衡常数;

(2) 平衡时  $\text{NH}_3$  和  $\text{CN}^-$  离子的浓度比。

16. 计算下列体系的标准电极电势 (已知  $E^\circ \text{Au}^{3+}/\text{Au} = +1.45 \text{ V}$ ,  $E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = +0.77 \text{ V}$ ,  $E^\circ \text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} = 1.80 \text{ V}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  中),  $K_{\text{B}}[\text{AuCl}_4^-] = 2.0 \times 10^{23}$ )

(1)  $\text{AuCl}_4^- + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Cl}^-$

(2)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

(3)  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$

注——其余有关的  $K_{\text{B}}$  可自行查表。

17. 一个铜电极浸在一个含有  $1.00 \text{ M}$  氨和  $1.00 \text{ M Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  配离子的溶液里, 若用标准氢电极作正极, 经实验测得它和铜电极之间的电势差 ( $\text{emf}$ ) 为  $0.0300 \text{ V}$ 。试计算  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  配离子的稳定常数 (已知  $E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0.34 \text{ V}$ )。

18. 试设计一个可用以测定  $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$  配离子的总稳定常数的原电池, 写出实验原理及计算过程。

## 第二十章 过渡金属(I)

### § 20-1 引言

过渡元素可定义为:具有部分充填  $d$  或  $f$  壳层电子的元素,它包括周期系第四、五、六周期从ⅢB 族到Ⅷ族的元素,共有 8 个直列,如表 20-1 方框内的元素以及周期表底端的镧系和锕系元素。这些元素都是金属,也称为过渡金属。人们也常将铜副族元素作为过渡金属,这是因为当它们呈显某些氧化态时, $d$  轨道的电子并未全部充满,如  $\text{Cu}^{3+}$  具有  $3d^9$  组态,  $\text{Ag}^{2+}$  具有  $4d^9$  组态,  $\text{Au}^{3+}$  具有  $5d^8$  组态;且它们的化学行为与其它过渡金属十分相似。

表 20-1 过渡金属

IA	IIA	ⅢB	IVB	VB	VB	VIB	VII	Ⅷ	IB	ⅡB
Li	Be									
Na	Mg									
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu Zn
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag Cd
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au Hg
Fr	Ra	Ac								

根据电子结构的特点又可将过渡元素分为外过渡族元素(或  $d$  区元素)及内过渡元素(或  $f$  区元素)两大组。外过渡族元素包括镧系中的镧、锕系中的锕和除镧系锕系以外的其它过渡元素。在这些元素的中性原子中, $d$  轨道中没有全部填满电子, $f$  轨道中为全空(四、五周期)或全满(第六周期)。内过渡族元素指镧系和锕



系元素，它们的中性原子或呈某些氧化态时，电子陆续填充  $f$  轨道。

ⅢB 族的钪 Sc、钇 Y、镧 La 和其它镧系元素在性质上非常相似，常将它们总称为稀土元素。

本章重点介绍  $d$  区过渡金属中的钛 Ti、钒 V、铬 Cr、钼 Mo、钨 W、锰 Mn。

## § 20-2 钛 副 族

### 2-1 钛副族概述

周期系第ⅣB 族钛副族包括钛、锆、铪三个元素。它们在地壳中的丰度(重量%)如下：

钛 Ti	锆 Zr	铪 Hf
0.63%	0.02%	$4.5 \times 10^{-4}\%$

由于钛在自然界存在的分散性和金属钛提炼的困难，它一直被人们认为是一种稀有金属。可是钛在地壳中的丰度是 0.63%，居元素分布序列中的第十位，仅次于氧、硅、铝、铁、钙、钠、钾、镁、氢，比常见的锌、铅、锡、铜要多得多，不但在地壳中蕴藏量丰富，而且分布面也很广。钛的主要矿物有钛铁矿  $\text{FeTiO}_3$  和金红石  $\text{TiO}_2$ ，其次是钒钛铁矿。锆和铪是稀有金属，锆分散地存在于自然界中，主要矿物有锆英石  $\text{ZrSiO}_4$ 。铪常与锆共生，锆英石中平均约含 2% 铪，最高含铪 7%。

钛族元素的基本性质汇列于表 20-2 中。

钛族元素原子的价电子层结构为  $(n-1)d^2ns^2$ ，由于  $d$  轨道在全空( $d^0$ )的情况下，原子的结构比较稳定，所以除了最外层的两个  $s$  电子参加成键以外，次外层的两个  $d$  电子也容易参加成键，因此钛、锆、铪的最稳定氧化态是 +4，其次是 +3，至于 +2 氧化态则比较少见。在个别配位化合物中，钛还可以呈显低氧化态 0 和 -1。

表 20-2 钛族元素的基本性质

性 质 元 素	钛	锆	铪
元素符号	Ti	Zr	Hf
原子序数	22	40	72
原子量	47.90	91.22	178.49
价电子层结构	$3d^2 4s^2$	$4d^2 5s^2$	$5d^2 6s^2$
主要氧化数	+3, +4	+4	+4
共价半径(pm)	136	145	144
$M^{4+}$ 离子半径(pm)	68	80	79
第一电离势( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	658	660	654
电负性	1.54	1.33	1.30
$E^\circ(\text{V})$ $\text{MO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons$ $\text{M} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.86	-1.43	-1.57

锆、铪生成低氧化态的趋势比钛小。由于钛族元素的原子失去 4 个电子需要较高的能量，所以它们的  $M(\text{IV})$  化合物主要以共价键结合（但氧化物如  $\text{TiO}_2$  被认为是离子型的）。在水溶液中常以  $\text{MO}^{2+}$  形式存在，且容易水解。

由于镧系收缩，铪的离子半径与锆接近，因此它们的化学性质极相似，造成锆和铪分离上的困难。

钛族元素的电势图如图 20-1。

钛族元素单质的某些物理性质列入表 20-3 中。

金属钛是一种新兴的结构材料，锆和铪主要应用于原子反应堆中。钛的比重是 4.54，比钢轻（钢的比重是 7.9）。可是，钛的机械强度同钢相似。铪的比重虽小（2.7），但机械强度较差。钛恰好

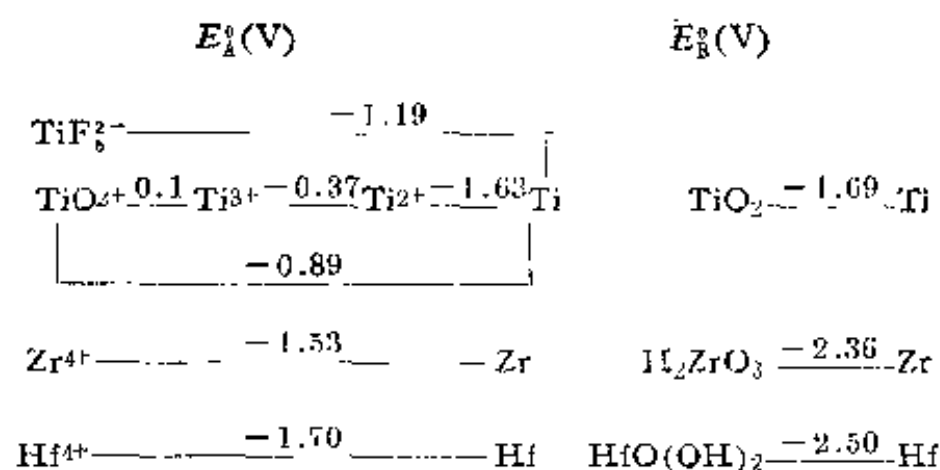


图 20-1 钛族元素的电势图

表 20-3 钛、锆、铪单质的某些物理性质

物理性质	钛	锆	铪
密度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	4.54	6.506	13.31
熔点 (K)	$1933 \pm 10$	$2125 \pm 2$	$2500 \pm 20$
沸点 (K)	3560	4650	4873

兼有钢和铝的优点。钛是热和电的良好导体。高纯度的钛具有良好的可塑性,越纯可塑性越大。液体钛几乎能溶解所有的金属,因此可以和多种金属形成合金。将钛加入钢中制得的钛钢坚韧而有弹性。

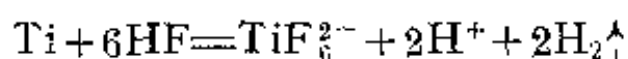
在酸性溶液中,  $E_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}}^0 = -1.63 \text{ V}$ ,  $E_{\text{TiO}_2/\text{Ti}}^0 = -0.86 \text{ V}$ 。从标准电极电势来看,钛是还原性强的金属,但因在钛的表面容易形成致密的、钝性的氧化物保护膜,使得钛具有优良的抗腐蚀性,特别是对海水的抗腐蚀性很强。

由于金属钛具有这样一些良好的性能,自本世纪四十年代以来,它的生产量激增,在国防和高能技术中,钛占有重要的地位,目前在航海和航空制造业上得到广泛应用。

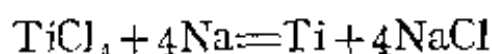
虽然在通常温度下钛不活泼,但在高温时,钛能直接同许多非

金属如氢、卤素、氧、氮、碳、硼、硅、硫等生成很稳定,很硬并且难熔的填隙式化合物,如 TiN、TiC、TiB 和 TiB<sub>2</sub>。钛还能同一些金属如 Al、Sb、Be、Cr、Fe 等生成填隙式化合物或金属间化合物。

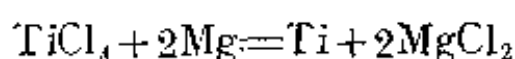
在室温下,钛不与无机酸反应,但能溶于热盐酸和热硝酸中。钛不与热碱溶液反应。钛的最好的溶剂是氢氟酸或含有氟离子的酸(将氟化物加入酸中),这是因为氟与钛的配合作用促进了钛的溶解。



用金属钠或镁还原四氯化钛可以制取金属钛。



$$\Delta G^\circ = -946.42 + 0.273T (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (1)$$



$$\Delta G^\circ = -540.57 + 0.188T (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (2)$$

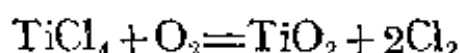
制取金属钛比较方便的方法是于 $\sim 1070\text{ K}$ ,在氩气氛中用熔融的镁还原四氯化钛蒸气。根据(2)式算出,在 $1070\text{ K}$ ,反应的自由能 $\Delta G^\circ = -339.41\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这说明,在 $1070\text{ K}$ ,反应仍旧可以自发向右进行。反应后,用盐酸浸取产物,除去残余的镁和氯化镁。也可以在高真空的条件下或者在 $\sim 1270\text{ K}$ 蒸去残余的镁和氯化镁。这样得到的是多孔性的海绵状钛。再通过电弧熔融或感应熔融,制得钛锭。

## 2.2 钛的重要化合物

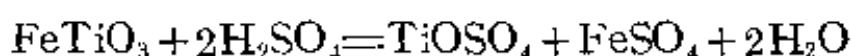
### (1) 二氧化钛

在自然界中 TiO<sub>2</sub> 有三种晶型,其中最重要的是金红石型,金红石型是一种典型的晶体构型,属四方晶系,见图 20-2,其中 Ti 的配位数为 6,6 个 O 配位在 Ti 的周围形成八面体结构, O 的配位数为 3。自然界中的金红石是红色或桃红色晶体,有时因含有微量的 Fe、Nb、Ta、Sn、Cr、V 等杂质,而呈黑色。

钛白是经过化学处理制造出来的纯净的二氧化钛，它是重要的化工原料。制取钛白的方法主要有两种：一种是用干燥的氧气在 923—1023 K 对四氯化钛进行气相氧化：

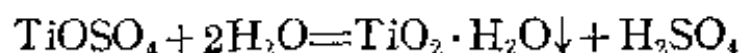


另一种是硫酸法，在此法中，首先使磨细的钛铁矿同浓硫酸（浓度在 80% 以上，温度在 343—353 K）在不断地通入空气并搅拌的条件下进行反应，制得可溶性硫酸盐：



由于这一反应是放热的，反应剧烈时，温度可上升到 473 K 左右。用水浸取固相物，得钛盐水溶液，通称钛液。

制取钛白时，关键的一环是使钛液水解，制得水合二氧化钛沉淀：



根据中和-水解平衡移动原理可知，钛液的浓度、酸度及温度均能影响水解反应的进行，浓度越小，酸度越小，温度越高，水解反应越容易发生。因此，钛液的水解有稀释水解、加碱中和水解和加热水解三种方法。目前大量应用的是加热水解法。虽然钛液浓度较大，酸度较高，但只要加热提高钛液的温度，也能促使水解的发生，使水合二氧化钛沉淀析出。为了提高钛液的温度，以便加快水解反应速度，提高水解率，常常要在加压的条件下进行加热水解。这样也可使生成的沉淀颗粒比较紧密，产品钛白有较好物理性能。将水解所得的水合二氧化钛（一般称为偏钛酸，即  $\beta$  型钛酸）过滤洗涤，然后在高温下（1173—1223 K）煅烧，即得产品钛白。二氧化钛

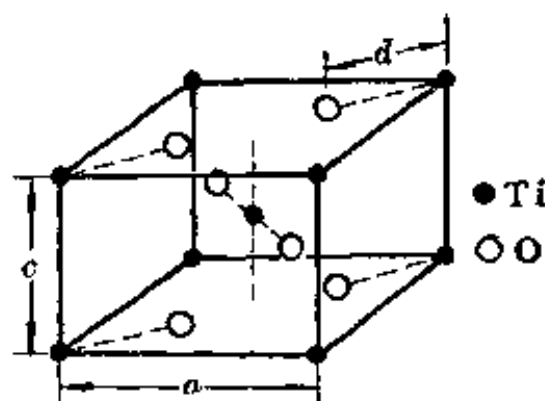
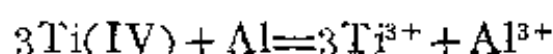


图 20-2 金红石晶型

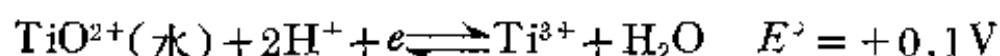
受热时为浅黄色,冷下来呈白色。

在制取钛白的过程中,需要测定钛液中  $\text{Ti(IV)}$  的含量。测定时首先往钛液中加铝片,将  $\text{Ti(IV)}$  还原为  $\text{Ti}^{3+}$ :

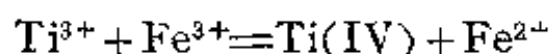


然后,通过测定  $\text{Ti}^{3+}$ ,得知钛液中  $\text{Ti(IV)}$  的含量。

$\text{Ti}^{3+}$  离子有还原性,其还原能力比  $\text{Sn}^{2+}$  离子还要强。根据



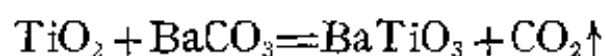
$\text{Ti}^{3+}$  离子可以还原  $\text{Fe}^{3+}$  离子:



根据这个反应,以  $\text{KSCN}$  为指示剂,用标准的  $\text{Fe}^{3+}$  溶液,以滴定法测定溶液中  $\text{Ti}^{3+}$  的含量。滴定时,  $\text{Fe}^{3+}$  稍一过量,即与  $\text{SCN}^-$  生成血红色的  $[\text{FeSCN}]^{2+}$ ,表示反应已达终点。

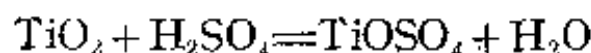
钛白的用途很广泛。由于它化学性质稳定,物理性能优异,兼有铅白的遮盖性能和锌白的持久性能,常用来作高级白色颜料,在造纸工业中作填充剂,合成纤维中作消光剂。

将二氧化钛与碳酸钡一起熔融(加入氯化钡或碳酸钠作助熔剂)得偏钛酸钡:



偏钛酸钡具有显著的“压电性能”,用于超声波发生装置中。

二氧化钛不溶于水或稀酸,但能溶于热浓硫酸或熔化的硫酸氢钾中,如:



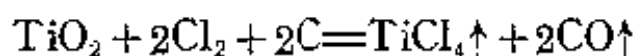
二氧化钛溶于浓硫酸所得溶液虽然是酸性的,但加热煮沸也能发生水解,得到不溶于酸、碱的水合二氧化钛(即  $\beta$  型钛酸)。若加碱于新制备的钛盐的酸性溶液,得到新鲜水合二氧化钛(即  $\alpha$  型钛酸),其反应活性比  $\beta$  钛酸大,能溶于稀酸,也能溶于浓碱。溶

于浓氢氧化钠后，从溶液中可以结晶析出化学式为  $\text{Na}_2\text{TiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  的水合钛酸盐。

## (2) 四氯化钛

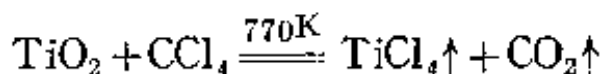
四氯化钛是钛的一种重要卤化物，以它为原料，可以制备一系列钛化合物和金属钛。

将二氧化钛(金红石矿)与炭粉压制成团并经过焦化，加热到 1070—1170 K，可按下式进行氯化制得气态四氯化钛，冷凝得四氯化钛液体：



这一反应对提炼钛来说是很重要的，因为用镁或钠可简便地把四氯化钛还原为金属钛。

二氧化钛用  $\text{COCl}_2$ 、 $\text{SOCl}_2$ 、 $\text{CHCl}_3$  或  $\text{CCl}_4$  等氯化试剂的反应也可用于制取四氯化钛，如：



四氯化钛是分子结晶，在常温下是一种无色的液体，熔点为 250 K，沸点为 409 K，具有刺激性的嗅味。 $\text{TiCl}_4$  在水中或潮湿空气中都极易水解，将它暴露在空气中会发烟：



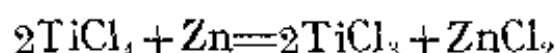
式中  $\text{TiO}_2$  代表  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，如果水量不足或溶液中  $\text{HCl}$  浓度不大， $\text{TiCl}_4$  就部分水解，生成  $[\text{TiO}_2\text{Cl}_4]^{4-}$  或  $[\text{TiOCl}_5]^{3-}$ 。如果溶液中  $\text{HCl}$  已饱和，水解将被抑止， $\text{TiCl}_4$  将与  $\text{Cl}^-$  离子反应生成配离子  $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ 。

在灼热的管式电炉中，可用过量氢气还原四氯化钛，得到紫色粉末状三氯化钛：



用锌处理四氯化钛的盐酸溶液，也可得三氯化钛，从溶液中可

以析出六水合三氯化钛  $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的紫色晶体:



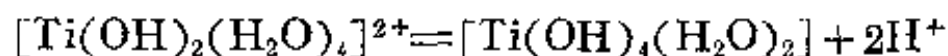
如果在  $\text{TiCl}_3$  浓溶液中加入无水乙醚, 并通入氯化氢至饱和, 则在乙醚层中得到绿色的六水合三氯化钛。紫色和绿色是两种异构体, 紫色异构体的配位式是  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ , 绿色异构体的结构式是  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

### (3) 钛(IV)的配位化合物

$\text{Ti}^{4+}$  离子具有较高的正电荷和较小的半径(68 pm), 电荷半径的比值较大, 因此  $\text{Ti}^{4+}$  离子有很强的极化力, 以至在  $\text{Ti(IV)}$  的水溶液中不存在简单的水合配离子  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ , 只存在碱式的氧基盐。在配位能力很弱的酸中, 如高氯酸溶液中, 与  $\text{Ti(IV)}$  配位的可以有水分子, 但在溶液中存在的也并非  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ , 而是  $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  离子。因为:



配离子  $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  大致是八面体形, 可将它简写为  $\text{TiO}^{2+}$  (水),  $\text{TiO}^{2+}$  就是通常所说的钛酰离子。在溶液中简单的  $\text{TiO}^{2+}$  离子并不存在, 存在的是水合氢氧配离子。加碱于  $\text{Ti(IV)}$  的酸性溶液, 生成水合二氧化钛沉淀, 这一过程相当于从  $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  再除去两个质子, 反应式如下:



显而易见,  $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  相当于  $\text{TiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

在晶体中并不存在简单的  $\text{TiO}^{2+}$  离子。二氧化钛与热浓硫酸反应, 慢慢生成硫酸钛氧基  $\text{TiOSO}_4$ , 或称硫酸钛酰, 从溶液中可以析出  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  结晶。在  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  晶体中存在由钛原子和氧原子相间结合而成的锯齿形的  $(\text{TiO})_n^{2n+}$  长链, 如图 20-3 所示。

$\text{Ti(IV)}$  还能同很多种配位体形成配位化合物, 如  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ ,



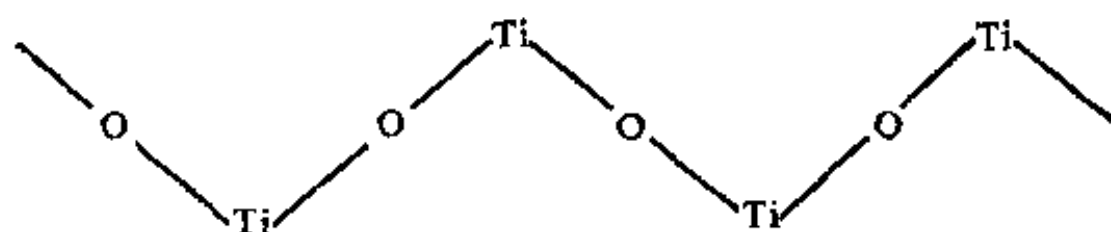
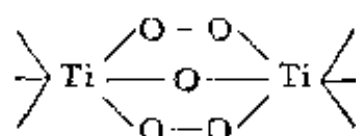


图 20-3  $(\text{TiO})_n^{2+}$  长链示意图

$[\text{TiCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$  等。

在  $\text{Ti(IV)}$  的溶液中加入过氧化氢, 呈现特征的颜色。在强酸性溶液中显红色, 在稀酸或中性溶液中显橙黄色, 利用这一灵敏的显色反应可以进行钛或过氧化氢的比色分析。pH 小于 1 时, 有色配离子是单核离子  $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ , pH 在 1—3 之间时, 单核配离子缩聚为含  $\text{Ti}_2\text{O}_3^{2+}$  单元的双核配离子, 其结构可能是



其中钛的配位数是 6, 配位的还有水分子或溶液中其它配位体。 $\text{Ti(IV)}$  的化合物一般都是无色的, 它与过氧化氢生成的配位化合物所以显色是由于  $\text{O}_2^{2-}$  离子的变形性较强的缘故。

### 2-3 锆和铪的化合物

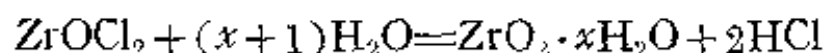
由于镧系收缩的影响, 使锆和铪两者的原子半径和离子半径非常接近, 因而它们的化学性质也非常相似。锆、铪在化合物中主要呈 +4 氧化态。由于属  $d^0$  结构, 所以它们的盐几乎都是无色的。它们形成  $\text{MX}_4$  型的卤化物和  $\text{MO}_2$  型的氧化物。氢氧化物 (水合二氧化物) 的碱性要比酸性大, 酸碱性之间的差别, 比钛更显著。

它们的化合物中, 氧化物、卤化物及其配位化合物比较重要。

二氧化锆是硬的白色粉末, 不溶于水, 常温时的稳定晶型是单

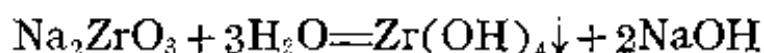
斜晶系,在 1273 K 以上转变为正方系晶型。未经高温处理的二氧化锆能溶于无机酸,但在高温制得的二氧化锆却有很高的化学惰性,除氢氟酸以外不与其它酸作用,同时它的熔点(2973 K)很高,因此它是制造坩埚和优良高温陶瓷的原料。

锆盐和钛盐水溶液相似,容易按下式水解:



得到的二氧化锆水合物  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 是一种含水量不定的白色凝胶,也称为  $\alpha$ -型锆酸。它可以溶解在稀酸中,容易生成溶胶,即被吸附的酸或碱所胶溶。在加热条件下产生的沉淀叫做  $\beta$ -型锆酸,它含有少量的水,并难溶于酸中,这些情况,和钛酸的两种构型相似。

二氧化锆的水合物  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  有微弱的两性,它的酸性比  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  更弱。它和强碱熔融时,生成晶状的偏锆酸盐  $\text{M}_2^{(1)}\text{ZrO}_3$  和锆酸盐  $\text{M}_4^{(1)}\text{ZrO}_4$ 。碱金属的锆酸盐在水中的溶解度很小,和其它弱酸盐一样,它们在水溶液中也容易水解:



在浓的强碱中加锆盐,并不生成组成固定的锆酸盐,所得到的是吸附了碱金属氢氧化物的二氧化锆水合物的沉淀。

锆的重要卤化物有四氯化锆、氯化锆酰和四氯化锆及其配合物。

四氯化锆为白色晶体粉末,在 604 K 升华,比重 2.8,在潮湿空气中产生盐酸烟雾,遇水剧烈水解:



水解所得到的产物是水合氯化锆酰,难溶于冷浓盐酸中,但能溶于水,从溶液中结晶析出的是四方形棱晶或针状晶体的  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,这可用于锆的鉴定和提纯。

四氯化锆和碱金属氯化物配合,生成  $\text{M}_2^{(1)}\text{ZrCl}_6$  型配合物。

四氟化锆是一种具有高折射率的无色单斜晶体,比重 4.6,几乎不溶于水,它和碱金属氟化物作用生成  $M_2^{(1)}ZrF_6$  型配合物。其中最重要的为  $K_2[ZrF_6]$ ,它在热水中的溶解度比在冷水中大得多,化学性质稳定。在冶炼中利用  $K_2[ZrF_6]$  的可溶性,将锆英石  $ZrSiO_4$  与氟硅酸钾烧结,以氯化钾为填充剂,在 923—973 K 发生下列反应:



用 1% 的盐酸在 358 K 左右进行沥取,沥取液冷却后便结晶析出氟锆酸钾。

六氟合锆酸铵  $(NH_4)_2[ZrF_6]$  在稍加热下分解,释出  $NH_3$  和  $HF$ ,留下四氟化锆:



四氟化锆在 873 K 开始升华,利用这一特性可把锆与铁及其它杂质分离。

由于 Zr 和 Hf 的化学性质极为相似,造成锆和铪分离上的困难。可利用锆和铪的含氟配合物的溶解度差别来分离锆、铪。例如在 293 K, 1000 克 0.125 N 的  $HF$  中可溶解 1.86 克  $K_2ZrF_6$ , 3.74 克  $K_2HfF_6$ 。但这种分离方法需要很长时间,手续较烦琐。所以目前主要应用溶剂萃取和离子交换等方法分离锆和铪。

## § 20-3 钒 副 族

### 3-1 钒副族概述

周期系第 VB 族钒副族包括钒、铌、钽三个元素。它们在地壳中的丰度(重量%)如下:

钒 V	铌 Nb	钽 Ta
0.015%	$2.4 \times 10^{-3}\%$	$2.0 \times 10^{-4}\%$

钒族元素在自然界中分散而不集中,提取和分离比较困难,因而被

列为稀有金属。富集的钒矿不多。钒主要以+3及+5两种氧化态存在于矿石中,钒钛铁矿中的钒呈三价,五价钒一般形成独立的矿物,比较重要的钒矿有钒酸钾铀矿  $K(UO_2)VO_4 \cdot 3/2 H_2O$  和钒铅矿  $Pb_5(VO_4)_3Cl$ 。铌和钽由于五价离子半径极为相近,在自然界中总是共生的。主要的矿物是共生的铌铁矿或钽铁矿  $Fe[(Nb, Ta)O_3]_2$ , 铌、钽的其它产源是与稀土元素,或与铀矿,钨锰铁矿共生。

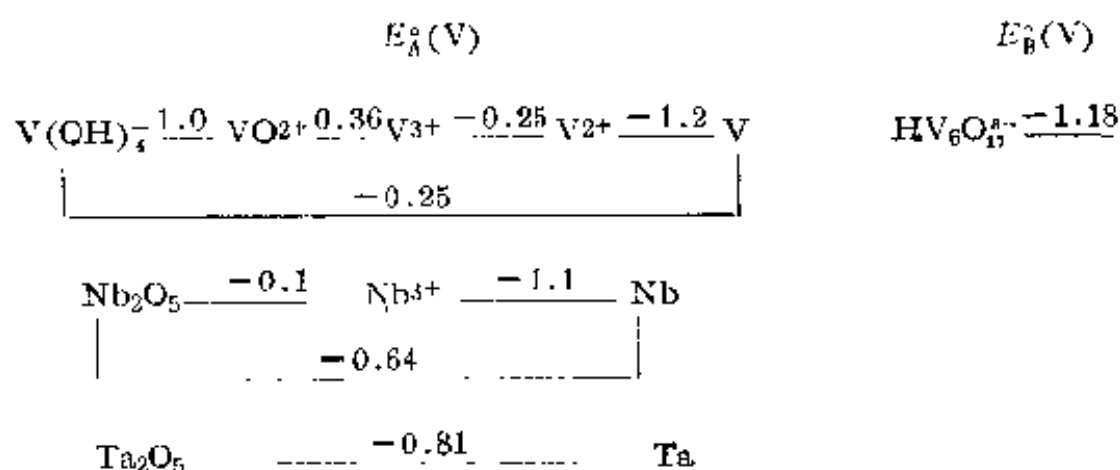
钒族元素的基本性质汇列于表 20-4 中。

钒族元素的价电子层结构为  $(n-1)d^3ns^2$ , 5 个价电子都可以

表 20-4 钒族元素的基本性质

性 质	元 素	钒	铌	钽
元素符号		V	Nb	Ta
原子序数		23	41	73
原 子 量		50.94	92.91	180.95
价电子层结构		$3d^34s^2$	$4d^35s^2$	$5d^36s^2$
主要氧化数		+2, +3, +4, +5	+3, +5	+5
共价半径(pm)		122	134	134
$M^{5+}$ 离子半径(pm)		59	70	69
第一电离势(kJ·mol <sup>-1</sup> )		650	664	761
电 负 性		1.63	1.60	1.50
$E^\circ(V)$				
$MO_2^+ + 4H^+ + 5e \rightleftharpoons M^{5+} + 2H_2O$		-0.25		
$M_2O_5 + 10H^+ + 10e \rightleftharpoons 2M^{5+} + 5H_2O$			-0.65	-0.81

参加成键, 因此最高氧化态为 +5, 相当于  $d^0$  的结构。+5 是钒族元素最稳定的一种氧化态。钒族元素的其它氧化态还有 +4, +3, +2, 在某些配位化合物中, 还可以呈显低氧化态 +1, 0 和 -1。按 V、Nb、Ta 的顺序, 高氧化态的稳定性依次增强, 低氧化态的稳定性依次减弱。铌、钽和锆、铪一样, 由于半径相近, 性质非常相似。



钪族元素单质的某些物理性质列入表 20-5 中。

物理性质	钕	铈	钐
密度 ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	6.11	8.57	16.654
熔点 (K)	$2163\pm 10$	$2741\pm 10$	3269
沸点 (K)	3653	5015	$5698\pm 100$

从电极电势看,钒族金属是强还原剂,但由于容易呈钝态,因而在室温下化学活性较低。块状钒在常温能抗空气、海水、苛性碱、硫酸、盐酸的腐蚀,但溶于氢氟酸,浓硫酸,硝酸和王水中。在

高温时,钒能和大多数非金属化合,例如,在 933 K 以上,钒被氧化,生成物由低价氧化物到高价的五氧化二钒。钒与非金属生成的许多化合物是非化学计量的,或填隙式的,与氮和碳等生成的化合物能使钒的熔点升高,铌和钽的化学稳定性特别高,尤其是钽,它们不与空气和水起作用,并且能抵抗除氢氟酸以外的所有无机酸,包括王水的腐蚀。氢氟酸对钽的侵蚀也较缓慢。在高温,铌和钽也能与大多数非金属元素起反应。钒、铌、钽都容易溶解在硝酸和氢氟酸的混合物中,并可以和熔融的苛性碱发生反应。

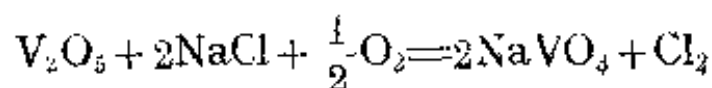
钒主要用来制造钒钢。钢中加了钒,可使钢质紧密,韧性、弹性和强度提高,并有很高的耐磨损性和抗撞击性。一般钒钢含钒量为 0.1—0.2%,它是汽车和飞机制造业中特别重要的材料。铌主要用于合金钢的制造。钽的最重要用途是用于化学工业中的耐酸设备。

### 3-2 钒的重要化合物

$V^{5+}$  离子比  $Ti^{4+}$  离子具有更高的正电荷和更小的半径(59 pm),因而具有更大的电荷半径比。在水溶液中不存在简单的  $V^{5+}$  离子,氧化数为+5的钒是以钒氧基( $VO_2^+$ ,  $VO_3^+$ )或含氧酸根( $VO_4^{3-}$ ,  $VO_5^-$ )等形式存在。由于在钒和氧之间存在着较强的极化效应,当这些含氧化合物吸收部分可见光后,集中在氧原子一端的电子可向钒(V)跃迁,所以氧化数为+5的钒的化合物一般都有颜色。

#### (1) 五氧化二钒

在工业上用氯化焙烧法处理钒铅矿,提取五氧化二钒。此法是将食盐和钒铅矿在空气中焙烧,这时矿石中所含的  $V_2O_5$  成分发生下述反应:

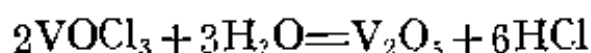


用水浸出偏钒酸钠,将溶液酸化,有红棕色水合五氧化二钒沉淀析出。煅烧,可得工业级五氧化二钒。

如要制取较高级的五氧化二钒,可用碳酸钠溶液将上述红棕色水合五氧化二钒溶解,然后往溶液中加入铵盐(如氯化铵),溶解度很小的偏钒酸铵自溶液中沉淀析出。将偏钒酸铵加热至 700 K,制得纯度较高的五氧化二钒。

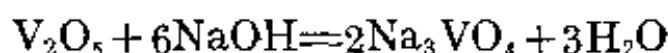


五氧化二钒也可以通过三氯化钒的水解来制备:



五氧化二钒显橙黄色或砖红色,无嗅,无味,有毒。它大约在 923 K 熔融,冷却时结成橙色正交晶系的针状晶体。它的结晶热很大,当迅速结晶时会因灼热而发光。五氧化二钒微溶于水,每 100 g 水能溶解 0.07 g  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,溶液呈淡黄色。

五氧化二钒比二氧化钛具有较强的酸性和较弱的碱性以及较强的氧化性,它主要显酸性,易溶于碱,溶于强碱性溶液生成正钒酸盐。



生成的正钒酸根离子是水合离子,可表示为  $[\text{VO}_2(\text{OH})_4]^{3-}$ ,相当于  $(\text{VO}_2^{3-}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

由于五氧化二钒也具有微弱的碱性,所以它还能溶解在强酸中,在强酸性溶液中( $\text{pH} < 1$ )能生成淡黄色的钒二氧基  $\text{VO}_2^+$  离子,  $\text{VO}_2^+$  离子也是水合离子。

五氧化二钒是一个较强的氧化剂,溶于盐酸能发生下列氧化还原反应:



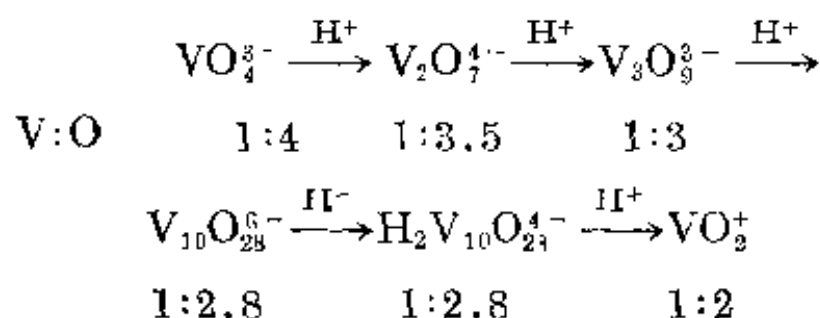
五氧化二钒是接触法制取硫酸的催化剂,在它的催化作用下,

二氧化硫被氧化为三氧化硫。

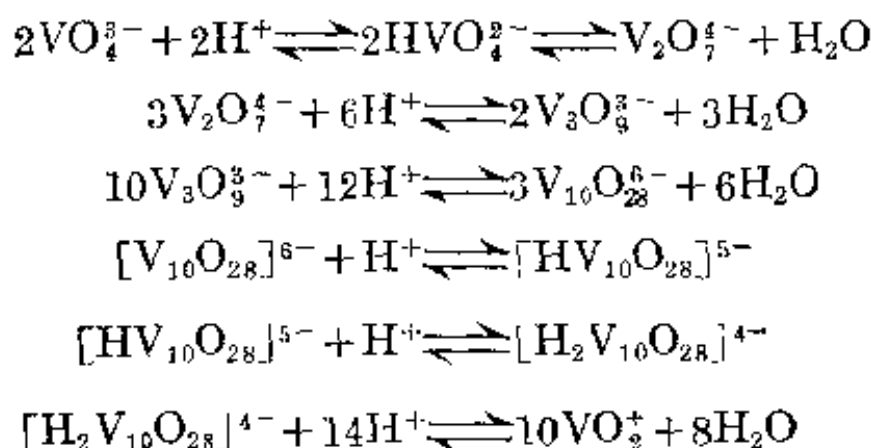
## (2) 钒酸盐和多钒酸盐

钒酸盐有偏钒酸盐  $M^I\text{VO}_3$  和正钒酸盐  $M^I_3\text{VO}_4$ 。多钒酸盐有  $M^I_4\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $M^I_3\text{V}_3\text{O}_9$  等。

正钒酸根离子  $\text{VO}_4^{3-}$  的基本构型同  $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  等含氧酸根离子一样，都是四面体构型。但是 V—O 之间的结合并不十分牢固，其中的  $\text{O}^{2-}$  离子可以同  $\text{H}^+$  离子结合成水。简单的正钒酸根离子  $\text{VO}_4^{3-}$  只存在于强碱性溶液中，向正钒酸盐  $M^I_3\text{VO}_4$  的溶液中加入酸，使 pH 值逐渐下降，会生成不同聚合度的多钒酸盐：



从这里我们看到，随着  $\text{H}^+$  离子浓度的增加，多钒酸根中的氧逐渐被  $\text{H}^+$  离子夺走而使酸根中钒与氧的比值依次下降。到  $\text{pH} < 1$  时，溶液中主要是  $\text{VO}_2^+$  离子。上述聚合平衡如下：



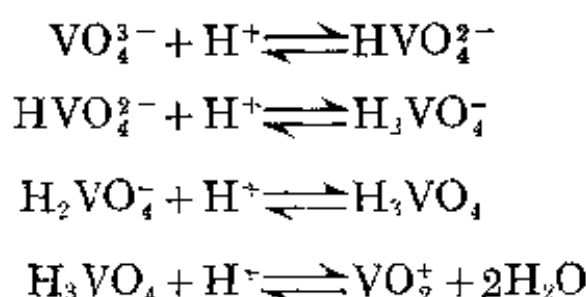
随着 pH 值的下降，聚合度增大，溶液颜色逐渐加深，从无色到黄色再到深红色。如果加入足够量的酸，溶液中存在稳定的黄色的  $\text{VO}_2^+$  离子。

应当指出：钒酸根离子在溶液中聚合的情况除了同 pH 有密

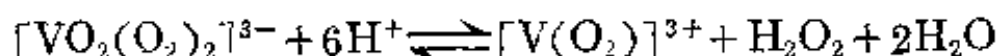


切的关系以外,还同钒酸根浓度的大小有密切关系。例如,向浓的钒酸盐溶液中加酸到 pH 大约为 2 时,会沉淀出红棕色的五氧化二钒水合物。进一步加酸,这一沉淀又会重新溶解,生成含  $\text{VO}_2^+$  离子的黄色溶液。

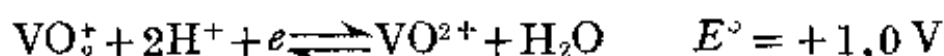
上述一系列平衡只有当溶液中钒的总浓度大于  $10^{-4} M$  才能存在。低于这一浓度,溶液中存在的是单体的钒酸根和酸式钒酸根离子。并存在下列平衡:



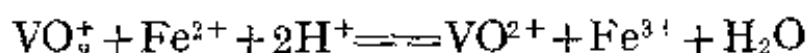
$\text{VO}_4^{3-}$  根离子中的  $\text{O}^{2-}$  离子也可以被其它阴离子取代,例如,在钒酸盐的溶液中加入过氧化氢,如溶液是弱碱性、中性或弱酸性时,得到黄色的二过氧钒酸根阴离子  $[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^{3-}$ ;如溶液是强酸性时,得到红棕色的过氧钒阳离子  $[\text{V}(\text{O}_2)]^{3+}$ 。两者之间存在下述平衡:



在酸性溶液中,钒酸盐是一个强氧化剂,它的标准电极电势为:



$\text{VO}_2^+$  可以被  $\text{Fe}^{2+}$ 、草酸、酒石酸和乙醇等还原剂还原为  $\text{VO}^{2+}$ 。



上述反应可用于氧化还原容量法测定钒。

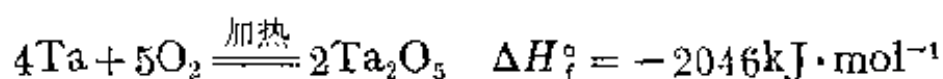
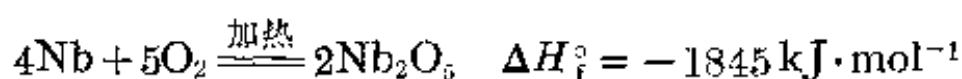
### 3-3 铌和钽的化合物

和锆、铪一样,铌、钽由于原子半径相近,性质非常相似。

铌和钽最稳定的氧化态为 +5。它们的低氧化态不稳定,最常

见的铌、钽化合物主要是它们的氧化物，含氧酸盐、卤化物和它们的配合物。

铌、钽在空气中加热氧化成五氧化二铌  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和五氧化二钽  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 。

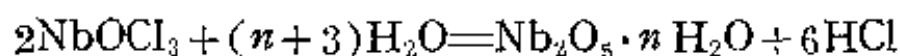


从  $\Delta H_f^\circ$  看出这两个化合物很稳定，尤其是  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ，它甚至在熔化时也不分解，而且不被氢还原。

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  也可以由“铌酸”和“钽酸”脱水制备。将  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  或  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  和碳酸钠共熔，得到偏铌酸钠  $\text{NaNbO}_3$  或钽酸钠  $\text{Na}_3\text{TaO}_4$ 。用硫酸将铌酸盐或钽酸盐溶液酸化，沉淀出白色胶状的  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。它们都具有不定组成的含水量，通常叫做“铌酸”和“钽酸”。实际上，是否有固定的自由酸存在，这一问题还没有解决。在形成多酸方面铌和钽酸盐相似，存在着  $\text{M}_8^{10}\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  型式的多酸盐，钽也有同样组成的多酸盐。

常见的卤化物有氯化物和氟化物。将金属铌和钽在氯气中加热或它们的氧化物同过量四氯化碳在隔绝空气条件下作用，即得  $\text{NbCl}_5$  和  $\text{TaCl}_5$ 。

五氯化铌在氧气中加热分解为三氯氧化铌  $\text{NbOCl}_3$ ，它是白色丝光针状晶体，约在 673 K 时升华。它能被水分解：



三氯氧化铌生成两个类型的配合物  $\text{M}[\text{NbOCl}_4]$  和  $\text{M}_2[\text{NbOCl}_5]$ 。五氯化钽在氧气中加热不生成  $\text{TaOCl}_3$ 。 $\text{TaCl}_5$  也没有形成配合物的倾向。五氯化钽被水解时，直接生成钽酸凝胶  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  同液态氟化氢作用生成  $\text{NbF}_5$  和  $\text{TaF}_5$ ，它们容易同  $\text{HF}$  作用形成配合物。根据  $\text{HF}$  的量和浓度不同可生成

$M_2NbF_7$ ,  $M_2TaF_7$  或  $M_2NbOF_5$ 。

由于氟氧铌酸钾  $K_2NbOF_5$  和氟钽酸钾  $K_2TaF_7$  的溶解度与溶液中氢氟酸的浓度有关(图 20-5), 当 HF 的浓度增加时,  $K_2TaF_7$  的溶解度也增大。但对铌的化合物来说, 就比较复杂了。在 HF 的浓度到达 7% 以前,  $K_2NbOF_5$  的溶解度是一直增加的。当 HF 浓度达到 7% 时,  $K_2NbOF_5$  即转变为  $K_2NbF_7$ , 再继续增加溶液中 HF 的浓度时,  $K_2NbF_7$  的溶解度却降低了, 过去曾利用  $K_2NbF_7$  和  $K_2TaF_7$  在 HF 溶液中溶解度的不同分离铌和钽。

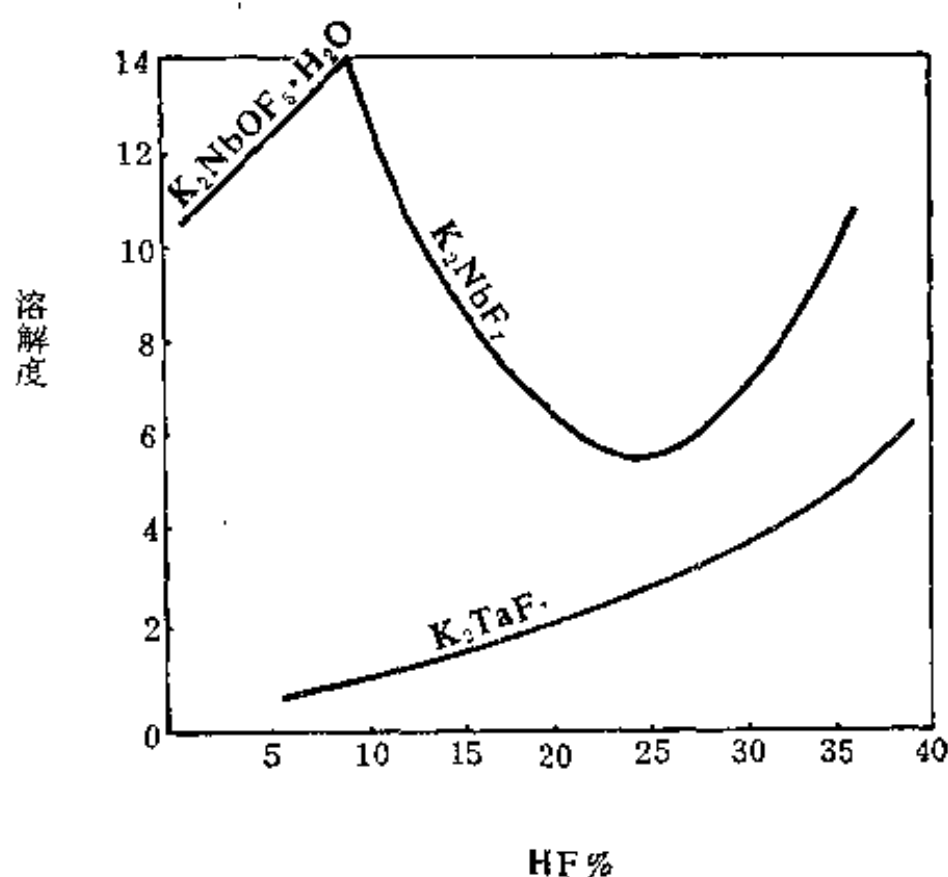


图 20-5 铌、钽的氟化物在 HF 中的溶解度(293K)

## § 20.4 铬 副 族

### 4-1 铬副族概述

周期系第 VIB 族(铬副族)包括铬、钼、钨三个元素。它们在地壳中的丰度(重量%)如下:

铬 Cr

钼 Mo

钨 W

$1.0 \times 10^{-2} \%$

$1.5 \times 10^{-4} \%$

$1.55 \times 10^{-4} \%$

在地壳中丰度较低的钼和钨，在我国的蕴藏量极为丰富。最重要的铬矿是铬铁矿  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ ，我国的钼矿主要有辉钼矿  $\text{MoS}_2$ ，钨矿主要有黑钨矿（钨锰铁矿） $[(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}})\text{WO}_4]$  和白钨矿  $\text{CaWO}_4$ 。

铬族元素的基本性质汇列于表 20-6 中。

表 20-6 铬族元素的基本性质

性 质 元 素	铬	钼	钨
元素符号	Cr	Mo	W
原子序数	24	42	74
原子量	51.996	95.94	183.9
价电子层结构	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$5d^4 6s^2$
主要氧化数	+2, +3, +6	+3, +5, +6	+5, +6
共价半径(pm)	118	130	130
离子半径(pm)			
$\text{M}^{3+}$	64		
$\text{M}^{4+}$		75	
$\text{M}^{6+}$	52	62	62
第一电离势( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	652.8	685.0	770
电负性	1.66	2.16	2.36

铬、钼、钨的价电子层结构分别是  $3d^5 4s^1$ ,  $4d^5 5s^1$ ,  $5d^4 6s^2$ 。这三个元素原子中的 6 个价电子都可以参加成键, 因此, 它们的最高氧化态都是 +6。和所有  $d$  区元素一样, 它们的  $d$  电子也可以部分参加成键, 从而表现出具有多种氧化态的特性。这三个元素的氧化态除 +6 外, 还有 +5, +4, +3, +2。对铬来说, 常见氧化态是 +6, +3, +2; 对钼和钨来说, 常见氧化态则是 +6, +5, +4。在某些配位化合物中, 铬、钼、钨还可能呈现低氧化态 +1, 0, -1, -2 甚至 -3。

下面是铬、钼、钨的元素电势图和自由能-氧化态图。

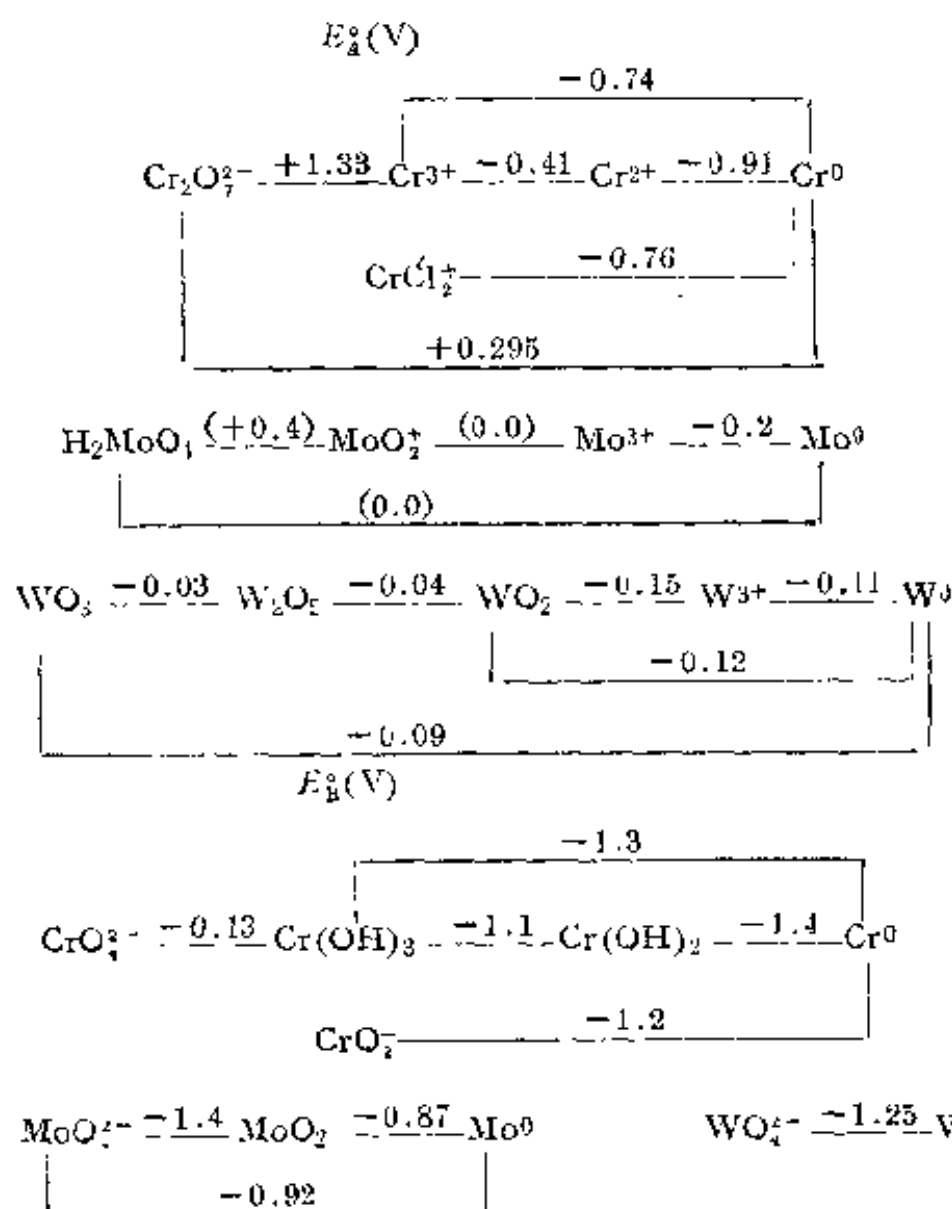


图 20-6 铬、钼、钨的元素电势图

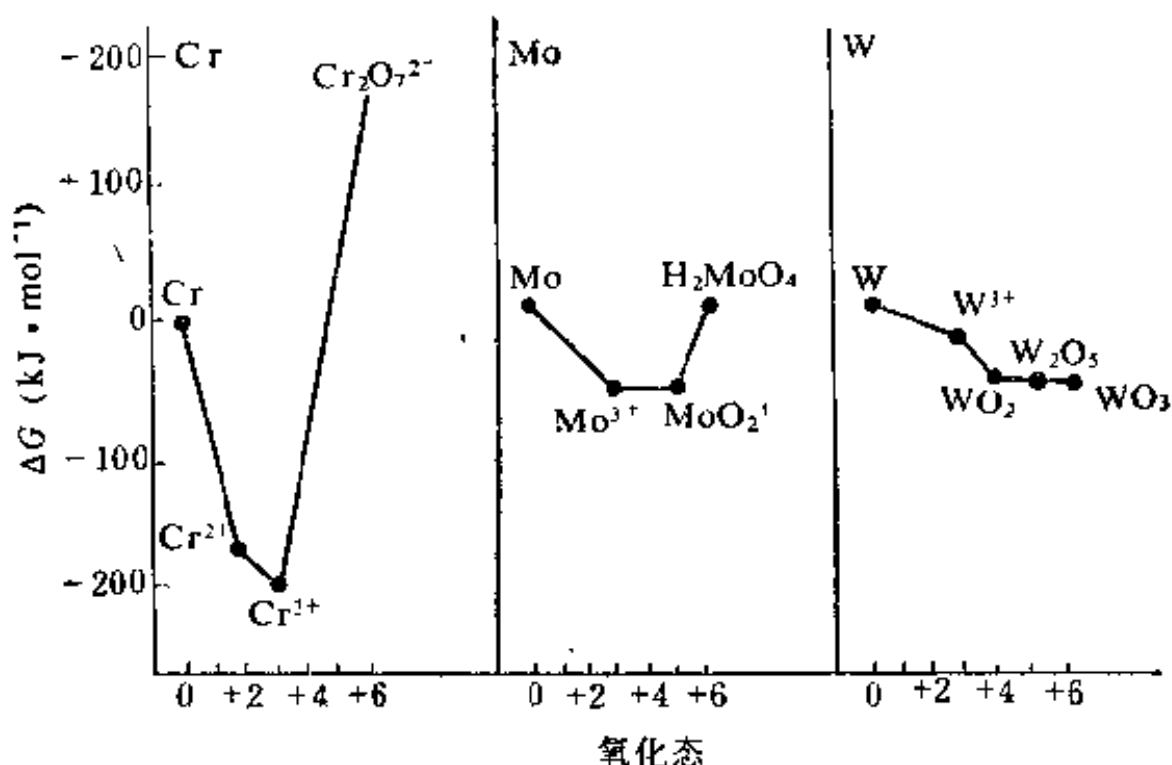


图 20-7 在酸性溶液中，铬、钼、钨的自由能-氧化态图

对照这三个元素的自由能-氧化态图（图 20-7），可以明显看出：铬族元素的最高氧化态(+6)按铬、钼、钨的顺序稳定性增强。在酸性溶液中，铬(VI)具有强氧化性；钼(VI)的氧化性很弱；钨(VI)的氧化性更弱。钼(VI)和钨(VI)只有与强还原剂反应才能被还原。在酸性溶液中，铬以+3 氧化态最稳定，而钨则以+6 氧化态最稳定。

将铬、钼、钨的  $E_A^\circ$  与  $E_B^\circ$  对比，可以看出：铬(VI)、钼(VI)、钨(VI)在碱性介质中比在酸性介质中稳定。

从存在于自然界中的矿物也可以看出，铬、钼、钨的最高氧化态依次趋向于稳定。铬铁矿  $[\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2]$  中铬的氧化数为 +3，辉钼矿  $(\text{MoS}_2)$  中钼的氧化数为 +4，黑钨矿  $[(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}})\text{WO}_4]$  和白钨矿  $(\text{CaWO}_4)$  中钨的氧化数为 +6。

由于镧系收缩，在铬族元素中，钼和钨彼此更为相似。

铬族元素单质的某些物理性质列入表 20-7 中。

表 20-7 铬、钼、钨单质的某些物理性质

物理性质	铬	钼	钨
密度( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	7.20	10.22	19.3
熔点(K)	$2130\pm 20$	2890	$3683\pm 20$
沸点(K)	2945	4885	5933

铬是银白色有光泽的金属,粉末状的钼和钨是深灰色的,致密块状的钼和钨是银白色并带有金属光泽。含有杂质的铬硬而脆,高纯度的铬软一些,有延展性。铬族元素的原子可以提供6个价电子形成较强的金属键,因此它们的熔点、沸点是同周期中最高的族。钨的熔点是金属中最高的。钼和钨的硬度也很大。由于具有这些优良的特性,钼丝、钨丝在氢气氛或真空中用作加热元件,在灯泡中用作灯丝。钼、钨和其它金属制成的合金在军工生产和高速工具钢中应用很广。

在酸性溶液中,  $E_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}}^{\circ} = -0.91\text{ V}$ ,  $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\circ} = -0.74\text{ V}$ 。从标准电极电势来看,铬的还原性相当强。实际上,当铬没有被钝化的时候,确实相当活泼,很容易将铜、锡、镍等从它们的盐溶液中置换出来,也很容易溶于盐酸、硫酸和高氯酸。由于铬的钝化,王水和硝酸(不论浓或稀)都不能溶解铬。

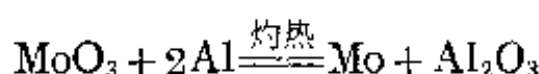
在铬的表面上容易形成一层钝态的薄膜,所以铬有很强的抗腐蚀性。由于光泽度好,抗腐蚀性强,常将铬镀在其它金属表面上。铬同铁、镍能组成各种性能的、抗腐蚀的不锈钢,在化工设备的制造中占重要地位。

在酸性溶液中,  $E_{\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}}^{\circ} = -0.2\text{ V}$ ,  $E_{\text{W}^{3+}/\text{W}}^{\circ} = -0.11\text{ V}$ 。与铬相比,钼和钨的化学性质较稳定,在钼和钨的表面上也容易形成一层钝态的薄膜。

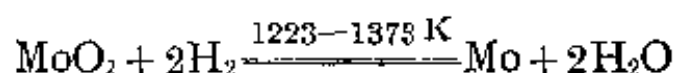
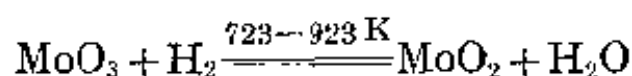
在常温下, 钼和钨对于空气和水都是稳定的。钼与稀酸、浓盐酸都不起作用, 但与浓硝酸、热浓硫酸以及王水作用。除王水外, 在盐酸、硫酸和硝酸中, 不管浓的或稀的, 冷的或热的, 钨都不溶解。要使钼和钨溶解, 可以使它们形成配位化合物。例如, 在浓磷酸中, 由于生成 12-钨磷酸  $H_3[P(W_3O_{10})_4]$  而能促使钨溶解。此外, 钨(VI)能与氟离子生成稳定的配位化合物而进入溶液, 所以钨还能溶解于  $HNO_3-HF$  中。

在高温下, 钼和钨与碳形成碳化物  $Mo_2C$ ,  $WC$  或  $W_2C$ , 与氮形成氮化物  $Mo_2N$  或  $MoN$ ,  $WN_2$ 。

我国钼和钨的蕴藏量极为丰富。以辉钼矿为原料, 制得三氧化钼后, 用碳或铝还原三氧化钼可制得金属钼, 这种钼用于制造钼合金。

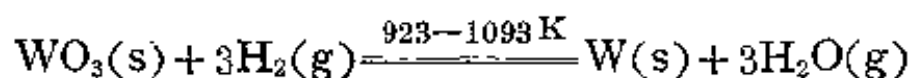


高纯度的钼是用氢气作还原剂来制备的, 这种还原分为两个阶段:



还原出来的钼是粉状的, 可利用粉末冶金法, 将粉末加压成型, 然后在氢气流中加热或利用电热烧结。

以黑钨矿为原料, 制得三氧化钨后, 再用氢气还原三氧化钨, 即得粉末状钨:



有关的热力学数据列表如下。根据下面的数据, 可以算出在 298 K 和 1 atm 下, 上述反应的自由能变化:



	WO <sub>3</sub> (s)	H <sub>2</sub> (g)	W(s)	H <sub>2</sub> O(g)
$\Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-840.31	0	0	-241.84
$\Delta G_{f, 298}^{\circ}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-763.45	0	0	-228.61
$S_{298}^{\circ}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	83.26	130.58	33.47	188.74

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^{\circ} &= (\sum \Delta G_{f, 298}^{\circ})_{\text{产物}} - (\sum \Delta G_{f, 298}^{\circ})_{\text{反应物}} \\ &= 3 \times (-228.61) - (-763.45) \\ &= +77.62(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

$\Delta G_{298}^{\circ}$  的正值表明, 在室温和 1 atm 下, H<sub>2</sub> 不能还原 WO<sub>3</sub>。可利用上表数据, 近似估算在热力学上 H<sub>2</sub> 能还原 WO<sub>3</sub> 的最低温度是多少。假定  $\Delta H^{\circ}$  和  $\Delta S^{\circ}$  都不随温度而变, 那末

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \simeq \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} \\ &= \{(\sum \Delta H_{f, 298}^{\circ})_{\text{产物}} - (\sum \Delta H_{f, 298}^{\circ})_{\text{反应物}}\} \\ &\quad - T\{(\sum S_{298}^{\circ})_{\text{产物}} - (\sum S_{298}^{\circ})_{\text{反应物}}\} \\ &= \{3 \times (-241.84) - (-840.31)\} \times 10^3 \\ &\quad - T\{(3 \times 188.74 + 33.47) - (83.26 + 3 \times 130.85)\} \\ &= 114.79 \times 10^3 - 124.69 T(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

当  $\Delta G^{\circ} = 0$  时。

$$T = \frac{114.79}{124.69} \times 10^3 = 920(\text{K})$$

近似估算结果表明, 在 920 K, 反应的平衡常数  $K$  为 1。温度再高,  $K$  就更大, 在热力学上 H<sub>2</sub> 就能顺利还原 WO<sub>3</sub>。实际生产上, 用 H<sub>2</sub> 还原 WO<sub>3</sub> 的反应是在 923—1093 K 下进行。结果得到黑色的金属钨粉。要制备各种形状的块状钨, 可以将钨粉加压成型, 然后通电流利用电热烧结。

## 4-2 铬的重要化合物

在自由能-氧化态图中, 最稳定的质点是处于图中曲线上的最

低点。从铬的自由能-氧化态图可以明显看出：在酸性溶液中， $\text{Cr}^{3+}$  离子最稳定， $\text{Cr}^{2+}$  离子是强还原剂，而  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子则是很强的氧化剂。

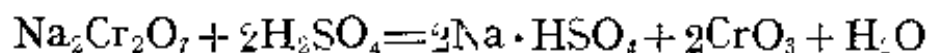
将铬的  $E_A^\circ$  与  $E_B^\circ$  对比，则可看到：虽然  $\text{Cr}^{3+}$  离子在酸性溶液中是稳定的，不易被氧化，但  $\text{Cr(III)}$  在碱性溶液中却有较强的还原性，较易被氧化。

### (1) 氧化数为 +6 的铬的化合物

$\text{Cr}^{6+}$  离子比同周期的  $\text{Ti}^{4+}$  离子、 $\text{V}^{5+}$  离子具有更高的正电荷和更小的半径 (52 pm)，因此，不论在晶体中还是在溶液中都不存在简单的  $\text{Cr}^{6+}$  离子。 $\text{Cr(VI)}$  总是以氧化物 ( $\text{CrO}_3$ )、含氧酸根 ( $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )、铬氧基 ( $\text{CrO}_2^{2+}$ ) 等形式存在。铬(VI) 的价电子层结构为  $3d^0$ ，但铬(VI) 的化合物都显颜色。显色的原因是由于  $\text{Cr(VI)}$  有较强的正电场，在  $\text{CrO}_3$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  或  $\text{CrO}_2^{2+}$  中的  $\text{Cr}-\text{O}$  之间有较强的极化效应，当这些含氧化合物吸收部分可见光后，集中在氧原子一端的电子向  $\text{Cr(VI)}$  跃迁，而且这种跃迁比向  $\text{Ti(IV)}$ 、 $\text{V(V)}$  的跃迁更容易。

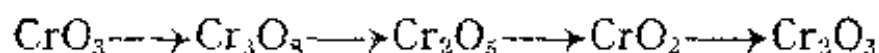
$\text{Cr(VI)}$  的化合物有较大的毒性。

(a) 三氧化铬 在工业上和实验室中，常见的  $\text{Cr(VI)}$  化合物是它的含氧酸盐，重铬酸钾  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (俗称红矾钾)，重铬酸钠  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (俗称红矾钠)。分别向这两个化合物的浓溶液中加入浓硫酸，都会析出暗红色三氧化铬  $\text{CrO}_3$  的针状结晶。在工业上制取三氧化铬是利用红矾钠与浓硫酸的作用：

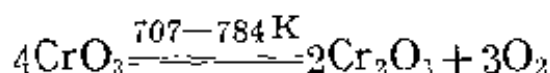


在三氧化铬的晶体中，含有基本结构单元  $\text{CrO}_4$  四面体， $\text{CrO}_4$  四面体通过共用一个角顶氧原子彼此相连而构成长链。这种结构使得三氧化铬的熔点较低，为 470 K。

三氧化铬的热稳定性较差，超过熔点后逐步分解：

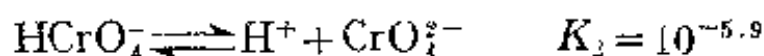
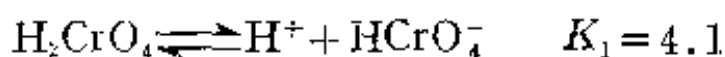


最后产物是  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。

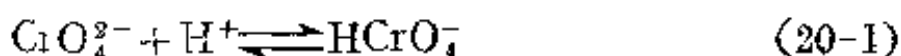


三氧化铬易溶于水, 在 288 K, 每 100 克水能溶 166 克三氧化铬。三氧化铬溶于水生成铬酸 ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), 因此, 称  $\text{CrO}_3$  为铬酸酐, 大量地用于电镀工业中。将三氧化铬溶于碱得铬酸盐。三氧化铬是一种强氧化剂, 遇到有机物(如酒精)时, 猛烈反应以至着火。

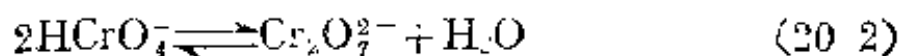
(b) 铬酸以及铬酸盐和重铬酸盐 三氧化铬溶于水生成铬酸, 溶液呈黄色。铬酸是强酸, 强度接近硫酸。不过, 这个化合物只存在于水溶液中。铬酸在水溶液中分两步电离, 第二步电离是较弱的:



$\text{CrO}_4^{2-}$  离子中的铬-氧键较强, 所以它不象  $\text{VO}_4^{3-}$  离子那样容易形成各种多酸, 但是在酸性溶液中也能形成比较简单的多酸根离子, 最重要的是重铬酸根离子  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , 在溶液中,  $\text{CrO}_4^{2-}$  同  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  存在下列平衡:

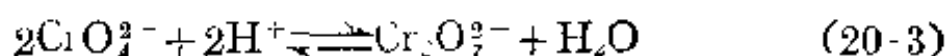


$$\frac{[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]} K' = 10^{5.9}$$



$$\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]^2} K'' = 10^{2.2}$$

2 × 式(20-1) + 式(20-2)得:



$$K = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]^2} \times \frac{[\text{HCrO}_4^-]^2}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}$$

$$= K'' \times (K')^2 = 10^{2.2} \times (10^{5.9})^2 = 10^{14}$$

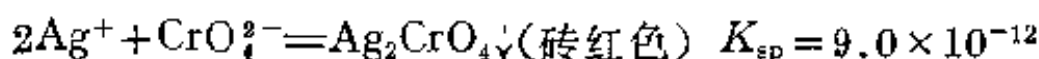
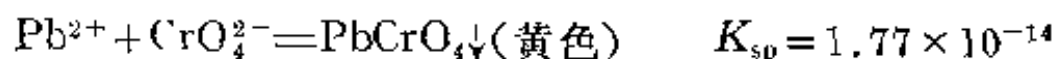
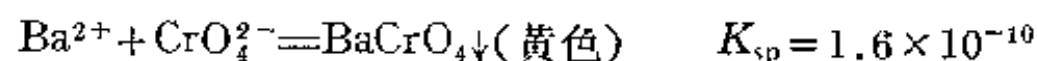
在酸性溶液中,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  占优势; 在中性溶液中,  $\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2} = 1$ ; 在碱性溶液中,  $\text{CrO}_4^{2-}$  占优势。 $\text{CrO}_4^{2-}$  离子显黄色,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子显橙红色。从式 20-3 的平衡来看, 向溶液中加入酸, 平衡向右移动,  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子浓度降低,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子浓度增大, 溶液颜色从黄变为橙红; 向溶液中加入碱, 平衡向左移动,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子浓度降低,  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子浓度增大, 溶液颜色从橙红变为黄色。由此可见,  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子的互相转化, 取决于溶液的 pH 值。

$\text{CrO}_4^{2-}$  离子呈四面体构型。 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子由两个  $\text{CrO}_4$  四面体组成, 这两个  $\text{CrO}_4$  四面体通过共用一个角顶氧原子彼此相连。

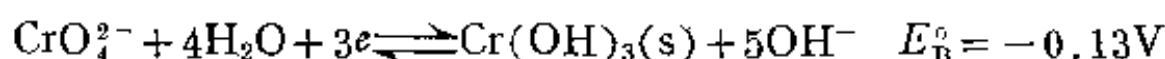
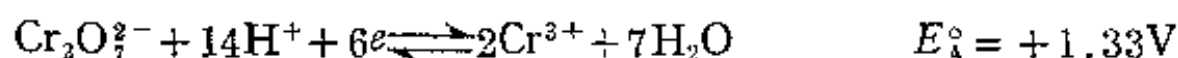


图 20-8  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  中  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子的结构

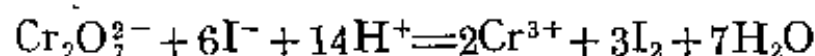
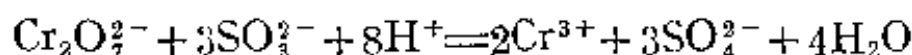
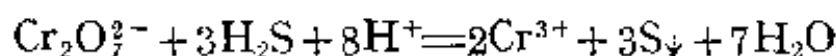
根据式(20-3)可知重铬酸盐在水溶液中水解显酸性。除了加酸或加碱可以使式(20-3)的平衡移动外, 向溶液中加入  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$  离子, 也能使平衡向生成  $\text{CrO}_4^{2-}$  的方向移动, 因为这些阳离子的铬酸盐有较小的溶度积。所以不论是向铬酸盐溶液中加入这些离子, 还是向重铬酸盐溶液中加入这些离子, 生成的都是这些离子的铬酸盐沉淀而不是重铬酸盐沉淀:



在酸性溶液中,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子是强氧化剂。但在碱性溶液中,  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子的氧化性要弱得多:



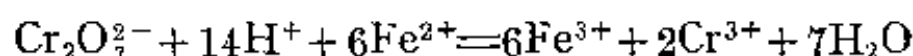
例如, 在冷溶液中,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  可以氧化  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_3$  和  $\text{HI}$ :



加热时, 重铬酸钾与浓盐酸反应, 使  $\text{Cl}^-$  离子氧化逸出  $\text{Cl}_2$ :



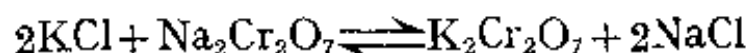
在分析化学中, 常用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  来测定铁的含量:



在这些反应中,  $\text{Cr}(\text{VI})$  的还原产物都是  $\text{Cr}(\text{III})$  盐。这一结果在铬的自由能-氧化态图中是显而易见的。从该图可明显看出: 在酸性溶液中,  $\text{Cr}^{3+}$  离子是铬的最稳定状态, 在  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}-\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}-\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}-\text{Cr}$  三个电对中,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}-\text{Cr}^{3+}$  电对连线的斜率最大, 由  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  生成  $\text{Cr}^{3+}$  时, 自由能降低最多, 所以  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的还原产物都是  $\text{Cr}^{3+}$ 。

重铬酸钾的饱和溶液与浓硫酸混合后, 即得实验室里常用的铬酸洗液, 铬酸洗液的氧化性很强, 在实验室中用于洗涤玻璃器皿上附着的油污。

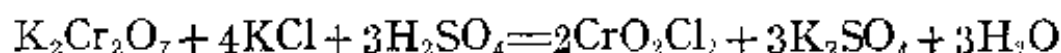
常见的铬酸盐是铬酸钾  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  和铬酸钠  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , 它们都是黄色的晶状固体。最重要的  $\text{Cr}(\text{VI})$  化合物是重铬酸钾  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和重铬酸钠  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 它们都是橙红色晶体。工业上, 重铬酸钠是从铬铁矿制得的(制法见后)。重铬酸钾则是由氯化钾和重铬酸钠的复分解来制取:



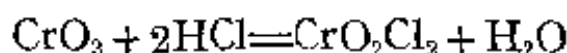
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的溶解度比  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  大得多(293 K 时,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的溶解度为 180 g/100 g 水, 而  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的溶解度仅为 12 g/100 g 水)。在室温下  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的溶解度虽很小, 但当温度升高时, 却增大很多(273 K 时, 4.6 g/100 g 水; 373 K 时, 94.1 g/100 g 水)。温度对  $\text{NaCl}$  的溶解度影响很小, 因此, 如果在高温时将  $\text{KCl}$  与  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的饱和溶液混合, 在低温时  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  就会先结晶析出, 析出的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  是不含结晶水的, 可以通过重结晶法提纯, 纯的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  用作基准的氧化试剂。

(c) 氯化铬酰(或称二氯二氧化铬) 氯化铬酰  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  是深红色液体, 外观似溴, 沸点为 390 K, 能与  $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CS}_2$  以及  $\text{CHCl}_3$  互溶。 $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  是四面体形的共价分子。

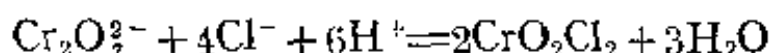
将重铬酸钾和氯化钾的细粉混合后置于蒸馏瓶中, 慢慢滴入浓硫酸, 并在沙浴上小心加热, 生成的  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  就可以被蒸馏出来:



氯化氢与三氧化铬反应, 也可以生成  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ :



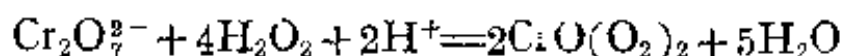
在钢铁分析中, 当铬干扰其他元素的分析测定时, 需在溶解试样时加入  $\text{NaCl}$ , 并加入高氯酸( $\text{HClO}_4$ )蒸发至冒烟, 铬生成易挥发的  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  而被除去:



氯化铬酰不见光时较稳定, 遇水即水解:



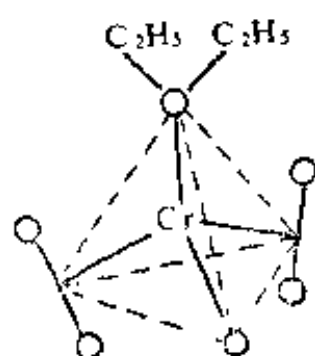
(d) 过氧基配位化合物 与钛、钒相似, 高氧化态的铬也形成过氧基配位化合物。在重铬酸盐的酸性溶液中加入少许乙醚和过氧化氢溶液, 并摇荡, 乙醚层呈现蓝色:



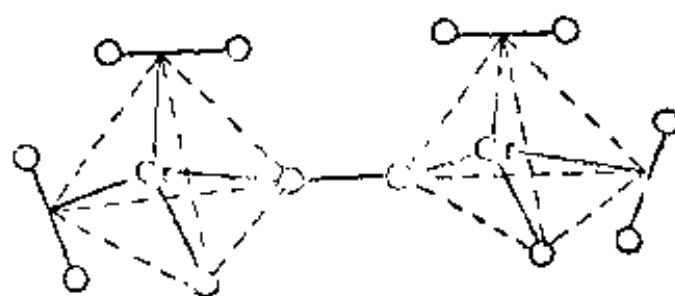
在分析化学中常用这个反应来检验铬。蓝色化合物的化学式是:

$[\text{CrO}(\text{O}_2)_2((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})]$ 。X光分析数据指出,在铬(VI)的周围有四个配位体呈四面体排布,过氧基配位体的O—O轴面对着中心原子铬。过氧基离子 $\text{O}_2^{2-}$ 是一种 $\pi$ 配位体。 $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})]$ 的结构如图20-9(a)所示。

将30%的过氧化氢在273 K时小心地加到重铬酸钾溶液中,结果生成蓝色的 $\text{K}_2[\text{Cr}_2\text{O}_{12}]$ 。配离子 $[\text{Cr}_2\text{O}_{12}]^{2-}$ 结构可能如图20-9(b)所示,在配离子 $[\text{Cr}_2\text{O}_{12}]^{2-}$ 中似乎有10个过氧基离子和两个氧离子分别与两个Cr(VI)配位,其中一个过氧基离子作为桥基,铬的氧化数是+6。



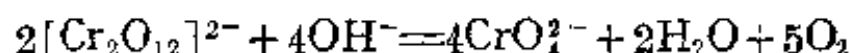
(a)  $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})]$ 的结构



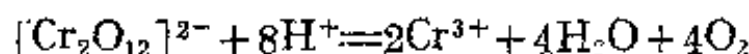
(b)  $[\text{Cr}_2\text{O}_{12}]^{2-}$ 的可能的结构

图 20-9

过氧基配位化合物在室温下不稳定,例如 $[\text{Cr}_2\text{O}_{12}]^{2-}$ 在碱性溶液中分解为铬酸盐和氧:



在酸性溶液中分解为三价铬盐和氧:



## (2) 氧化数为+3 的铬的化合物

$\text{Cr}^{3+}$  离子的价壳层电子结构为  $3d^3 4s^0 4p^0$ , 而最外电子层有11个电子( $3s^2 3p^6 3d^3$ ), 属于不规则(9—17)电子层结构, 这种结构对原子核的屏蔽作用比8电子层结构小, 从而使 $\text{Cr}^{3+}$ 离子有较高的有效正电荷。此外, $\text{Cr}^{3+}$ 的离子半径也较小(64 pm)。所以,

$\text{Cr}^{3+}$  离子的基本特征是：有较强的正电场和空的  $d$  轨道，并具有  $d^3$  的电子构型。这些特征决定了  $\text{Cr}^{3+}$  离子具有以下基本特性。

$\text{Cr}^{3+}$  离子的配合能力较强，容易同  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  等配位体生成配位数为 6 的配位化合物。

在配位化合物中，如在  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  中， $\text{Cr}^{3+}$  离子的  $d$  轨道分裂成能量较低的  $d_e$  和能量较高的  $d_r$  两组轨道。由于  $\text{Cr}^{3+}$  的 3 个  $d$  电子处于能量较低的  $d_e$  轨道中，结果  $\text{Cr}^{3+}$  离子表现出极大的稳定性，既不易被氧化成 +6 价，也不易被还原成 +2 价，所以  $\text{Cr}^{3+}$  在铬的自由能-氧化态图中位于曲线上的最低点。

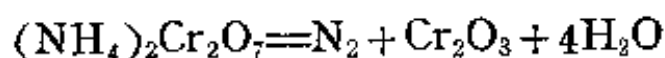
$\text{Cr}^{3+}$  离子中的 3 个成单的  $d$  电子，吸收部分可见光可以发生  $d-d$  跃迁，所以它的化合物都显颜色。

水合三氧化二铬表现出明显的两性。铬(III)盐在水中能水解。

(a) 三氧化二铬 用硫还原重铬酸钠，可得绿色的三氧化二铬：



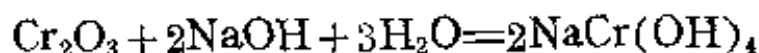
将重铬酸铵加热分解，也可得到同样的产物：



$\text{Cr}_2\text{O}_3$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  同晶，具有两性。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  能溶于酸中，溶于硫酸得紫色的硫酸铬(III)：



$\text{Cr}_2\text{O}_3$  也能溶于浓的强碱中，溶于氢氧化钠生成深绿色的亚铬酸钠：



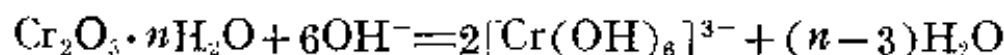
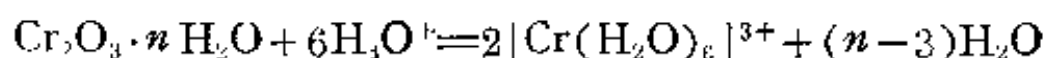
灼烧过的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  不溶于酸中，但可用熔融法使它变为可溶性的盐，如：





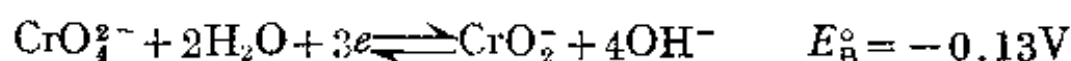
$\text{Cr}_2\text{O}_3$  微溶于水, 熔点很高, 为 2263 K。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  是冶炼铬的原料, 由于它呈绿色, 也可用作绿色颜料。

向铬(III)盐溶液中加入碱, 析出灰蓝色水合三氧化二铬的胶状沉淀。水合三氧化二铬( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )也具有两性, 既溶于酸也溶于浓碱:

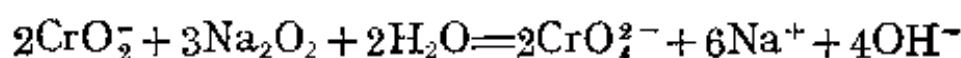


通常时, 将 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 简写为 $\text{Cr}^{3+}$ , 将 $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ 简写为 $\text{CrO}_2^-$ 。无论是 $\text{Cr}^{3+}$ 还是 $\text{CrO}_2^-$ , 在水中都有水解作用。

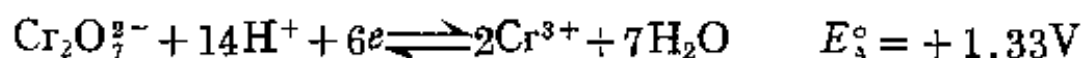
虽然 $\text{Cr}^{3+}$ 在酸性溶液中是稳定的, 但在碱性溶液中 $\text{CrO}_2^-$ 却有较强的还原性:



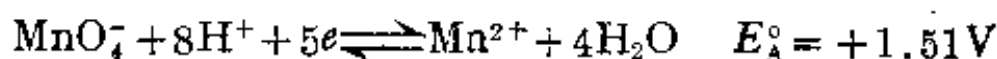
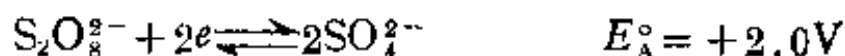
在碱性溶液中, 亚铬酸盐可以被过氧化氢或过氧化钠氧化成铬酸盐:



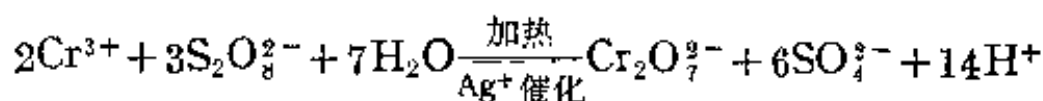
在酸性溶液中, $\text{Cr}^{3+}$ 的还原性就弱得多了:



只有象过硫酸铵、高锰酸钾这样的很强的氧化剂, 才能将 $\text{Cr}^{3+}$ 氧化:

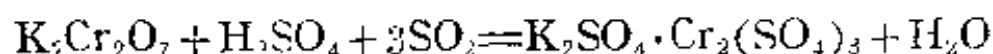


它们的反应如下:



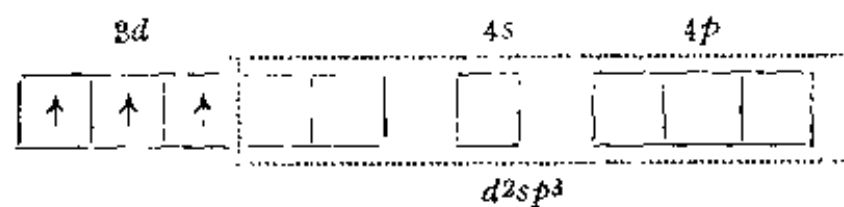
(b) 硫酸铬(III) 将三氧化二铬溶于冷的浓硫酸中, 得到紫

色的硫酸铬  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ 。此外, 还有绿色的  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、桃红色的无水  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 。硫酸铬与碱金属硫酸盐形成铬矾  $\text{MCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Na}^+、\text{K}^+、\text{Rb}^+、\text{Cs}^+、\text{NH}_4^+、\text{Tl}^+$ )。用二氧化硫还原重铬酸钾的酸性溶液, 可以制得铬钾矾:



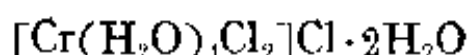
铬矾广泛地应用于鞣革工业和纺织工业。

(c) 铬(III)的配位化合物  $\text{Cr}(\text{III})$  形成配位化合物的能力很强, 除少数例外,  $\text{Cr}(\text{III})$  的配位数都是 6, 其单核配位化合物的空间构型为八面体,  $\text{Cr}^{3+}$  离子提供 6 个空轨道, 形成六个  $d^2sp^3$  杂化轨道:

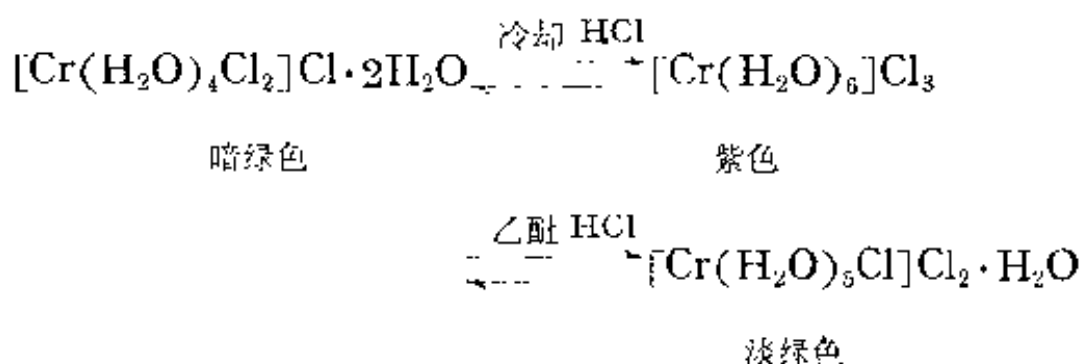


凡能够提供电子对, 起路易斯碱作用的离子或分子, 都能作为配位体与  $\text{Cr}(\text{III})$  配位, 形成配阴离子或配阳离子或中性配合分子。但是, 铬(III)的配位化合物所以为数众多, 不仅是因为有大量的离子或分子可以作它的配位体, 而且还由于存在许多同分异构现象, 此外, 铬(III)还能形成许多桥联多核配位化合物。

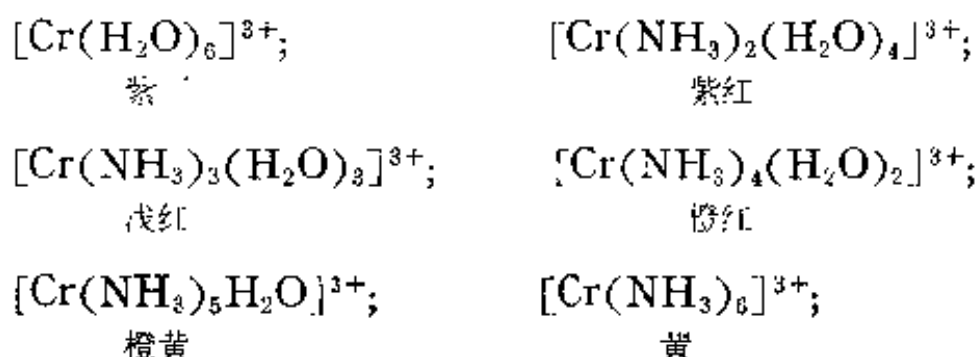
实验式为  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的配位化合物有三种水合异构体: 紫色的  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ , 淡绿色的  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和暗绿色的反式  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。蒸发  $\text{CrCl}_3$  溶液, 析出暗绿色晶体, 其实验式为  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。用水将晶体溶解, 加入硝酸银, 在  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  配合分子中只有一个氯离子与  $\text{Ag}^+$  形成  $\text{AgCl}$  沉淀出来, 在干燥器中用浓硫酸将晶体脱水, 则有两个水分子可以去掉。这些结果证明, 在  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  中, 有四个水分子和两个氯离子是和中心离子直接配位, 形成配合物的内界。因此, 暗绿色晶体的配位式应为:



如将暗绿色溶液冷却到 273 K 以下, 并通入 HCl 气体, 则析出紫色晶体, 用上面的方法可以证明它的配位式为  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ 。用乙醚处理紫色晶体的溶液, 并通以 HCl 气体后, 就析出另外一种淡绿色晶体, 其配位式为  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。三者之间的转化关系表示如下:



$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  中的水分子除被  $\text{Cl}^-$  置换外, 还可以被其它配位体置换, 例如被氨置换形成氨或水-氨配位化合物:



在这里, 我们看到, 随着内界的水分子逐渐被氨分子所取代, 配离子的颜色逐渐向长波方向移动。这种现象可以用晶体场理论加以解释。根据晶体场理论, 在  $\text{Cr}(\text{III})$  的八面体配离子中,  $3d$  轨道由于受配位体的影响而分裂成能量较低的  $d_e$  轨道和能量较高的  $d_r$  轨道,  $\text{Cr}^{3+}$  离子的 3 个  $d$  电子总是处于能量较低的  $d_e$  轨道中。如果配离子的  $3d$  轨道的分裂能  $\Delta_0$  越大, 那么处于  $d_e$  轨道中的电子越不容易被激发, 激发时需要吸收波长较短即能量较高的紫色光部分, 这时配离子显黄或红色。相反, 如果分裂能  $\Delta$  越小, 那么处于

$d_e$  轨道中的电子就越容易被激发, 激发时只需吸收波长长即能量较低的红光或黄光部分, 这时配离子显紫色或紫红色。已知分裂能  $\Delta$  与配位体的场强有关,  $\text{NH}_3$  分子的场强约为  $\text{H}_2\text{O}$  分子的 1.25 倍, 因此在  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  中的  $d$  轨道分裂能  $\Delta_0$  大于  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  中的分裂能  $\Delta_0$ , 从而前者显黄色而后者显紫色。

最重要的异构现象是立体异构, 即几何异构和光学异构。如  $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  的阴离子有顺式和反式两种几何异构体(图 20-10)。顺式异构体表现出紫-绿二色性, 而反式异构体显紫红色。

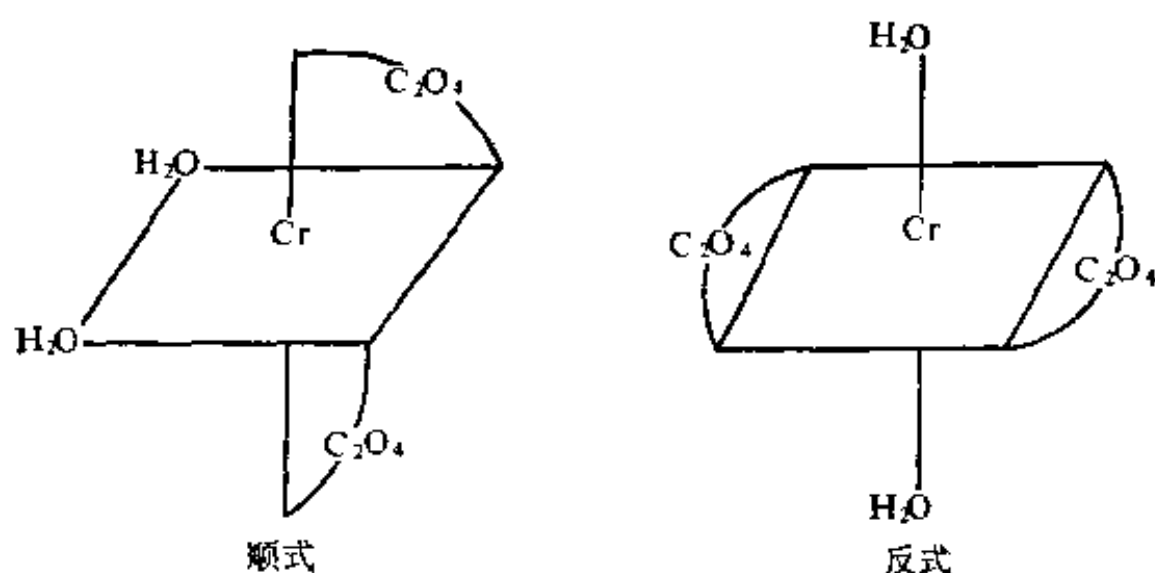
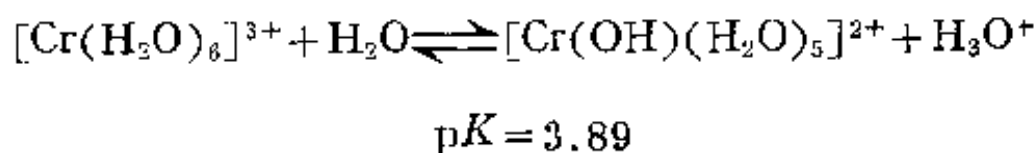
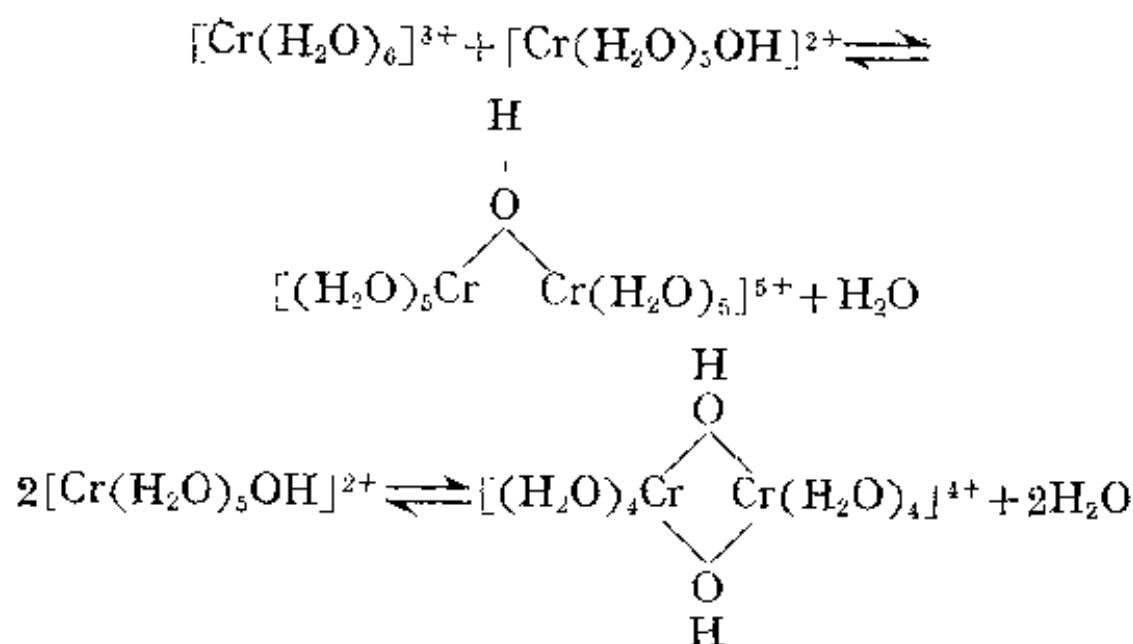


图 20-10  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  离子的顺式和反式异构体

铬(III)还能形成许多桥联多核配位化合物, 以  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$  等为桥, 把两个或两个以上的  $\text{Cr}^{3+}$  离子连接起来。例如, 铬(III)盐在水溶液中的水解:



降低酸度, 可进一步缩合成多核配位化合物:



继续加碱，开始析出灰蓝色胶状沉淀  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (实际上是不定量水组成的水合三氧化二铬  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ )。  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  能溶于过量的碱中，生成  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  离子。

在水溶液中  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  有许多类似的地方，主要是因为电荷相同， $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的离子半径也很相近 ( $\text{Cr}^{3+}$  63 pm,  $\text{Fe}^{3+}$  64 pm)。例如它们都能和  $\text{H}_2\text{O}$  组成一定配位数的水合离子，都容易形成矾，遇适量的碱都生成  $\text{M}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (实际上是  $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) 胶体沉淀等。不过，它们之间也有不少差异，它们的胶体氢氧化物颜色各不相同： $\text{Cr}(\text{OH})_3$  灰蓝色， $\text{Fe}(\text{OH})_3$  红棕色， $\text{Al}(\text{OH})_3$  白色。它们的氢氧化物虽都具有两性，但以  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的两性最显著，其次是  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ，而  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  仅微具两性(以碱性为主)。此外， $\text{Cr}^{3+}$  能同氨形成配位化合物，而  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  在水溶液中不形成氨配位化合物。在碱性介质中  $\text{Cr}(\text{III})$  可以被氧化成  $\text{Cr}(\text{VI})$  化合物，而在同样条件下， $\text{Fe}^{3+}$  的还原性则弱得多， $\text{Al}^{3+}$  根本不能形成更高氧化态。可以利用这些差异来鉴别和分离  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 。

#### 4-8 钼和钨的重要化合物

我国的钼矿和钨矿在储量和产量方面都在世界上占重要地

位。由于镧系收缩，钼和钨彼此更相似。钼和钨的常见氧化态是+6、+5、+4。最重要的是氧化数为+6的化合物。

### (1) 三氧化钼和三氧化钨

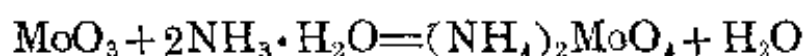
室温下三氧化钼  $\text{MoO}_3$  是白色固体，加热时转变为黄色。1070 K 熔融为深黄色液体，即使在低于熔点的情况下，也有显著的升华现象。

三氧化钼具有一种少见的层状结构，这种层状结构是由畸变了  $\text{MoO}_6$  八面体所形成的平行链所组成。每层中的八面体沿一个方向靠共用边相连，在其它的方向上靠共用角顶氧原子相连，在二维空间无限扩展形成层状结构。

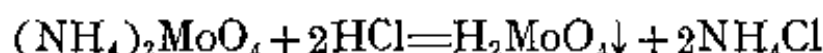
在 820~920 K 焙烧辉钼矿，有三氧化钼生成：



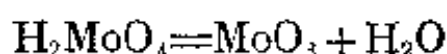
焙烧过的矿中，除含有三氧化钼外，还含有其它杂质。将烧结块用氨水浸取，三氧化钼转化为可溶性的钼酸铵进入浸取液：



用盐酸酸化钼酸铵溶液，就会析出钼酸沉淀：



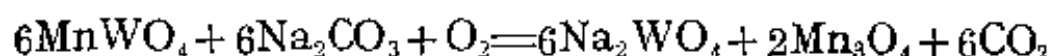
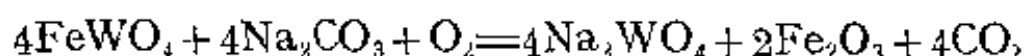
将钼酸加热至 673—723 K，即分解产生三氧化钼：



三氧化钨  $\text{WO}_3$  是深黄色固体，加热时转变为橙黄色。熔点为 1450 K。

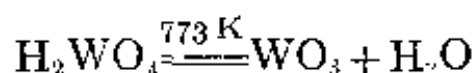
常温下，三氧化钨是由  $\text{WO}_6$  八面体通过共用角顶氧原子在三维空间无限扩展而形成。

用碱熔法处理黑钨矿，在空气的参与下发生下述反应：

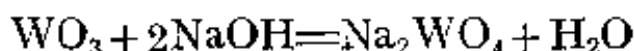
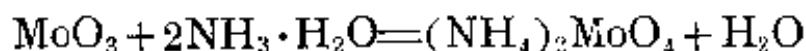


用水浸取钨酸钠，过滤后，用盐酸酸化钨酸钠溶液，得到黄色的钨

酸沉淀,将钨酸加热脱水则得黄色的三氧化钨:



三氧化钼和三氧化钨都是酸性氧化物,难溶于水,作为酸酐,却不能通过它们与水的反应来制备钨酸和钼酸,这一点和三氧化铬不同。三氧化钼和三氧化钨溶于氨水和强碱溶液,生成相应的盐:



## (2) 钼酸和钨酸及其简单盐

三氧化钼和三氧化钨溶于碱溶液形成简单的钼酸盐和钨酸盐。在一定的 pH 范围内,简单钼酸盐和钨酸盐能结晶析出。例如,在三氧化钼的浓氨水溶液中能析出 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 。简单钼酸盐和钨酸盐的化学式是 $\text{M}_2^{1-}\text{MoO}_4$ 和 $\text{M}_2^{1-}\text{WO}_4$ ,不论是在固体盐中,还是在它们的水溶液中, $\text{MoO}_4^{2-}$ 离子和 $\text{WO}_4^{2-}$ 离子的构型都是四面体。只有碱金属、铵、铍、镁、铈的简单钼酸盐和钨酸盐能溶于水,其它金属的盐都难溶于水。在可溶性盐中,最重要的是钠盐 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 和铵盐 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 。在难溶盐中, $\text{PbMoO}_4$ 可用于 Mo 的重量分析测定。

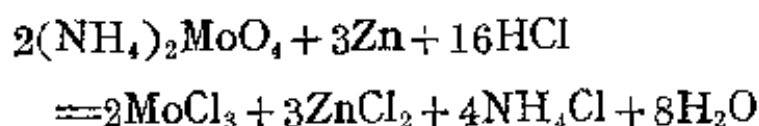
将钼酸盐或钨酸盐溶液酸化,降低其 pH 值至弱酸性, $\text{MoO}_4^{2-}$ 离子或 $\text{WO}_4^{2-}$ 离子将逐渐缩聚成多酸根离子,如 $\text{Mo}_7\text{O}_{21}^{6-}$ , $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{4-}$ , $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{4-}$ , $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ 等。多酸根离子的形成和溶液的 pH 值有密切关系,一般 pH 值越小,聚合度越大。同 $\text{CrO}_4^{2-}$ 离子相比, $\text{MoO}_4^{2-}$ 离子和 $\text{WO}_4^{2-}$ 离子的一个重要特征就是更容易形成多酸根离子。

在浓硝酸溶液中,简单钼酸盐可转化为黄色的水合钼酸

$\text{H}_2\text{MoO}_4$ 。往简单钼酸盐的热溶液中加入强酸，析出黄色的钼酸  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ；在冷溶液中加入过量酸，则析出白色的胶体钼酸  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。白色的钼酸经长时间煮沸后，就转变为黄色。与铬酸不同，钼酸和钨酸的重要特点之一就是它们在水中的溶解度较小。例如在 291 K 时，每升水中大约只能溶解 1 克钼酸。

钼酸和钨酸实际上都是水合氧化物。如  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  和  $\text{H}_2\text{WO}_4$  实际上是  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ； $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  实际上是  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。在晶体中它们都含有共用角顶氧原子的  $\text{MO}_6$  八面体。 $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  含有由  $\text{MoO}_6$  八面体共用角顶氧原子所形成的片层，最好将  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  写成  $[\text{MoO}_{4/2}\text{O}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，有一个  $\text{H}_2\text{O}$  分子与 Mo 结合，而另一个  $\text{H}_2\text{O}$  分子以氢键结合在晶格中。

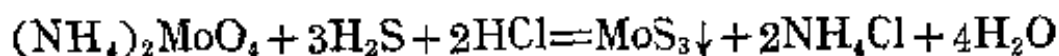
与铬酸盐不同，钼酸盐和钨酸盐的另一个特性是氧化性很弱，这可从元素电势图以及自由能-氧化态图明显看出。在酸性溶液中，只能用强还原剂才能将  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  还原到  $\text{Mo}^{3+}$ 。例如向  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  溶液中加入浓盐酸，再用金属锌还原。溶液最初显蓝色，然后还原为绿色的  $\text{MoCl}_5$ ，最后生成棕色  $\text{MoCl}_3$ ：



钨酸盐的氧化性就更弱了。

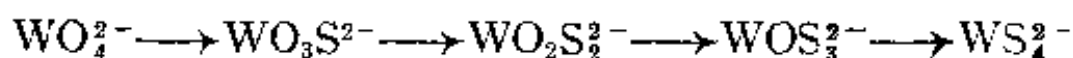
当简单钼酸盐或钨酸盐被缓和地还原时，生成深蓝色的钼蓝或钨蓝。它们是 5 价和 6 价钼或钨的氧化物-氢氧化物混合物。例如，用  $\text{Sn}(\text{II})$  将  $\text{Mo}(\text{VI})$  部分还原，可以得到钼蓝，钼蓝的组成介于  $\text{MoO}(\text{OH})_3$  和  $\text{MoO}_3$  之间。

钼酸铵在酸性溶液中与  $\text{H}_2\text{S}$  作用，能沉淀出棕色的三硫化钼：





将  $\text{H}_2\text{S}$  通入钨酸盐溶液中，氧可被硫置换，生成一系列的硫代钨酸盐：

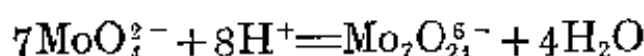


将硫代钨酸盐溶液酸化，生成亮棕色的  $\text{WS}_3$  沉淀。

### (3) 钼、钨的同多酸和杂多酸及其盐

钼、钨化学的一个重要特点是能够形成众多的多钼(VI)酸、多钨(VI)酸以及其它的盐。既能形成同多酸和同多酸盐，又能形成杂多酸和杂多酸盐。

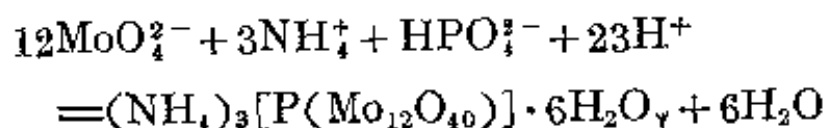
同多酸根阴离子的形成和溶液的 pH 值有密切关系，一般，pH 值越小，缩合度越大。将三氧化钼的氨水溶液酸化，降低其 pH 值，当 pH 值降到大约为 6 时，生成  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  离子：



可以得到仲钼酸铵  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，它是实验室里常用的试剂，也是一种微量元素肥料。将溶液稍微再酸化，则形成八钼酸根离子  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ 。

酸化钨酸盐溶液，降低其 pH 值，也可以形成多钨酸根阴离子，其中最重要的是  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$  离子和  $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$  离子。不论是在溶液中还是在晶体中，这些离子在某种程度上都是水合的，例如，已经证明，在化学式为  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  的结晶中，存在  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$  离子。

钼或钨还可形成杂多酸及杂多酸盐。将含有钼酸盐（或钨酸盐）的溶液和杂多酸盐中杂原子的含氧酸盐溶液加在一起，酸化并加热，可制得钼（或钨）的杂多酸盐。例如，将用硝酸酸化的  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  溶液加热至约 323 K，加入  $\text{NaHPO}_4$  溶液，可生成 12-磷钼酸铵的黄色晶状沉淀：



这个反应用于定性鉴定  $\text{MoO}_4^{2-}$ 。

钼和钨的多酸根阴离子, 其基本结构单元是八面体形的  $\text{MoO}_6$  和  $\text{WO}_6$ , 如图 20-11(a) 中的简图所示。图 20-11(b) 表示 7 钼酸根离子  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  的结构, 每个八面体与相邻的八面体各通过两个氧原子以边相连接。图 20-11(c) 是通式为  $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$  的 12-钼或 12-钨杂多酸根阴离子的结构。根据 X 射线分析结果得知, 以杂原子 X 为中心的四面体  $\text{XO}_4$  是整个杂多酸配合阴离子的中心, 它被  $\text{MoO}_6$  (或  $\text{WO}_6$ ) 八面体所围绕。每三个八面体共用三个边构成一组, 每一组  $\text{MoO}_6$  (或  $\text{WO}_6$ ) 八面体含有  $3 \times (\frac{1}{3} + 4 \times \frac{1}{2} + 1) = 10$  个氧原子, 故成为  $\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ 。每一组的共用角

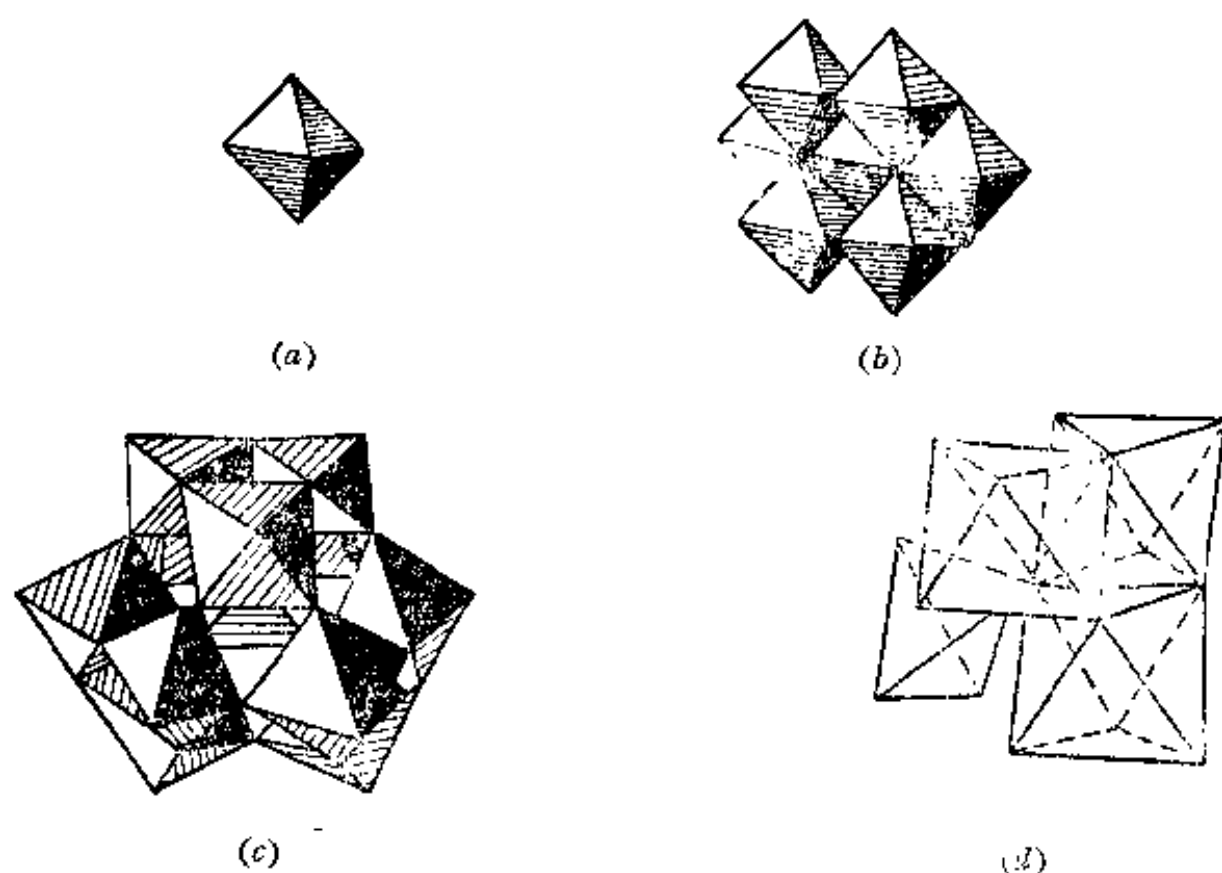


图 20-11

(a)  $\text{MoO}_6$  或  $\text{WO}_6$  八面体, (b) 仲钼酸根离子  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  的结构, (c) 通式为  $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$  的 12-Mo 或 12-W 杂多酸根阴离子的结构, (d) 在  $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$  杂多酸根阴离子中  $\text{M}_3\text{O}_{10}$  组的共用角与  $\text{XO}_4$  四面体共用一个角顶氧原子

和四面体的一个角连接起来 [见图 20-11(d)], 因此共有 12 个八面体。每一组中的每个八面体与其它组中相邻的八面体还共用一个角顶氧原子 [见图(20-11(c))]. 12-钼或 12-钨杂多酸根阴离子的通式可写为  $[X^{n+}(M_3O_{10})_4]^{(8-n)-}$ , 12-钼磷酸可写为  $H_3[P(Mo_3O_{10})_4] \cdot 3OH_2O$ , 12-钼硅酸可写为  $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4] \cdot 3OH_2O$ 。在 12-钼或 12-钨杂多酸根阴离子中有较大的空隙可以夹杂水分子和阳离子, 因此, 它们常形成水合物, 它们的难溶盐是很好的阳离子交换剂。

## § 20-5 锰 副 族

### 5-1 锰副族概述

周期系第 VII B 族锰副族包括锰、锝、铼三个元素。在重金属中, 锰在地壳中的丰度仅次于铁, 为 0.085%。锰的主要矿石是软锰矿  $MnO_2$ , 其它矿石还有黑锰矿  $Mn_3O_4$ , 水锰矿  $Mn_2O_3 \cdot H_2O$  以及褐锰矿  $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$ , 最近在深海中发现了大量的锰矿。在自然界中虽然已发现了锝, 但主要还是由人工核反应来制得。铼是一种非常稀少通常与钼伴生的元素。

锰族元素的基本性质汇列于表 20-8 中。

锰族元素的价电子层结构为  $(n-1)d^5ns^2$ , 其中 Tc 为  $4d^55s^1$ 。这些元素的价电子层中的 7 个电子都可以参加成键, 所以最高氧化态为 +7。同其他副族元素性质递变的规律一样, 从 Mn 到 Re 高氧化态趋向于稳定,  $Re_2O_7$  和  $Tc_2O_7$  性质相似, 比  $Mn_2O_7$  稳定得多。它们溶于水形成  $HMnO_4$ ,  $HTcO_4$  和  $HReO_4$ , 其氧化性和酸性按下列顺序递变:

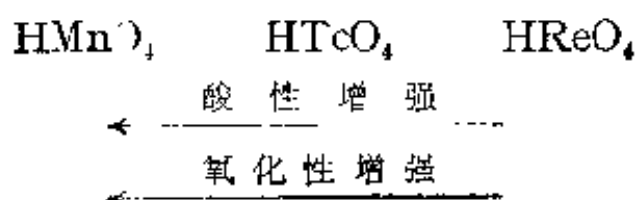


表 20-8 锰族元素的基本性质

性 元 素 质	锰	铼	铯
元素符号	Mn	Tc	Rn
原子序数	25	43	75
原子量	54.94	[97]	186.2
价电子层结构	$3d^5 4s^2$	$4d^5 5s^1$	$5d^5 6s^2$
主要氧化数	+2, +3, +4, +6, +7	+4, +6, +7	+3, +4, +6, +7
共价半径(pm)	117	127	128
离子半径(pm) M <sup>2+</sup> M <sup>7+</sup>	80 46	—	56
第一电离势(kJ·mol <sup>-1</sup> )	717.4	702	760
电 负 性	1.55	1.9	1.9

低氧化态的稳定性恰好相反, 锰以  $Mn^{2+}$  为最稳定, 而铼(II)和铯(II)只在少数配位化合物中稳定, 并不存在简单的离子。下面着重分析锰的各氧化态的性质。

锰的最高氧化态为+7, 相当于  $d^0$  的结构, 其它氧化态还有

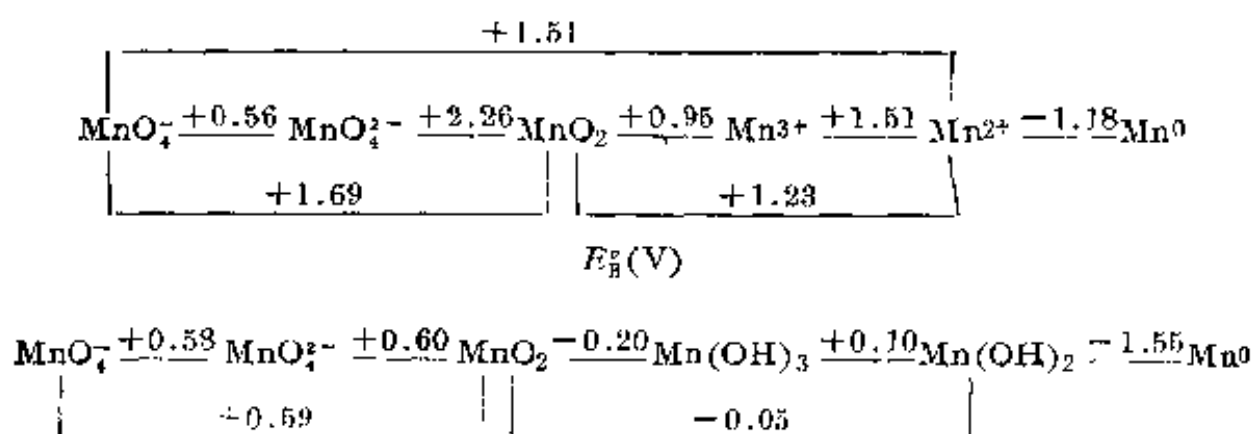
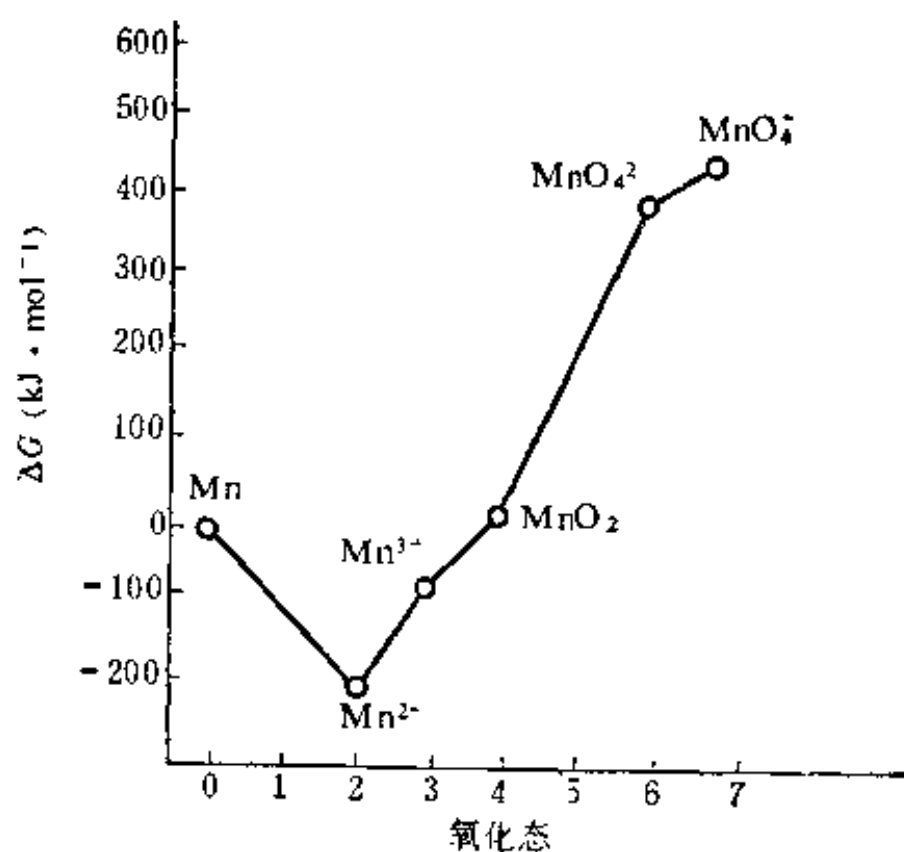
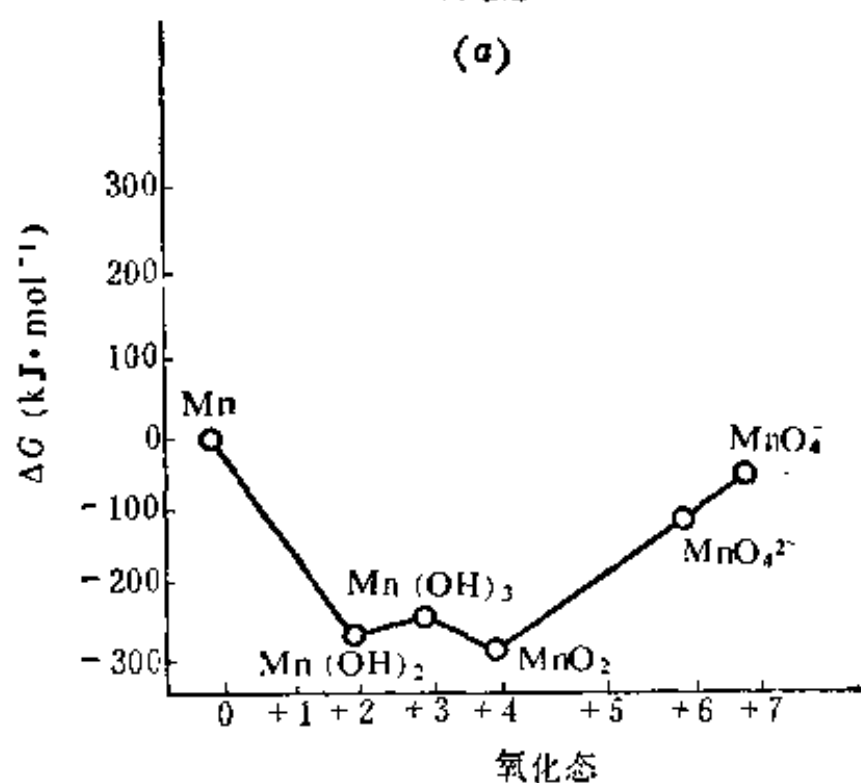


图 20-12 锰的电势图



(a)



(b)

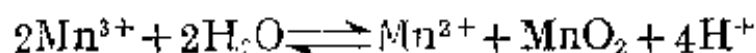
图 20-13

(a) 在酸性溶液中锰的自由能-氧化态图

(b) 在碱性溶液中锰的自由能-氧化态图

+6, +5, +4, +3, +2。在某些配位化合物中, 还可以呈显低氧化态 +1, 0, -1, -2 和 -3。锰的常见氧化态是 +7, +6, +4, +3, +2。比较重要的是 +7 价, +4 价和 +2 价的化合物。上面是锰的电势图和自由能-氧化态图:

在图 20-13(a) 中,  $\text{Mn}^{2+}$  离子处于图中曲线的最低点, 这说明在酸性溶液中,  $\text{Mn}^{2+}$  离子是锰的最稳定氧化态, 其它各氧化态在反应中都可以自发地形成  $\text{Mn}^{2+}$  离子。 $\text{Mn}^{3+}$  离子位于  $\text{Mn}^{2+}$  离子和  $\text{MnO}_2$  的连线的上方, 因此,  $\text{Mn}^{3+}$  离子可以发生歧化反应形成  $\text{Mn}^{2+}$  离子和  $\text{MnO}_2$ :



这个歧化反应在常温进行的程度如何? 可由计算反应的平衡常数来判断: 如果将上述反应组成原电池, 则原电池的正极是  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  电对所组成的电极, 负极是  $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{3+}$  组成的电极。此原电池的标准电动势  $\varepsilon^\circ$  为:

$$\begin{aligned}\varepsilon^\circ &= E_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}}^\circ - E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{3+}}^\circ = (+1.51) - (+0.95) \\ &= +0.56 \text{ V}\end{aligned}$$

依 
$$\log K = \frac{n\varepsilon^\circ}{0.059} = -\frac{1 \times 0.56}{0.059} = 9.5$$

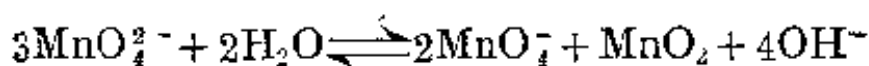
$$\therefore K = 10^{9.5} = 3.2 \times 10^9$$

这样大的平衡常数, 说明  $\text{Mn}^{3+}(\text{水})$  在酸性溶液中, 几乎完全歧化成  $\text{Mn}^{2+}(\text{水})$  和  $\text{MnO}_2(\text{固})$ 。

$\text{MnO}_4^{2-}$  离子也位于  $\text{MnO}_2$  和  $\text{MnO}_4^-$  离子的连线的上方, 因此, 在酸性溶液中,  $\text{MnO}_4^{2-}$  离子也可以发生歧化反应, 转变为  $\text{MnO}_4^-$  离子和  $\text{MnO}_2$ 。 $\text{Mn}^{2+}$  离子、 $\text{MnO}_2$  和  $\text{MnO}_4^-$  离子不发生歧化反应, 相反, 由于  $\text{MnO}_2$  位于  $\text{Mn}^{2+}$  离子和  $\text{MnO}_4^-$  离子的连线的下方,  $\text{MnO}_4^-$  离子可能和  $\text{Mn}^{2+}$  离子发生氧化还原反应析出  $\text{MnO}_2$ 。

碱性溶液中的锰的电势图和自由能-氧化态图与酸性溶液中

的不同,因此,反应也不同。从图 20-13(b)可以明显看出,在碱性条件下,  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  可以歧化为  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  和  $\text{MnO}_2$ 。  $\text{MnO}_2$  最稳定。在碱性溶液中,  $\text{MnO}_4^{2-}$  离子歧化的倾向比在酸性溶液中小,通过 +7, +6 和 +4 氧化态的线几乎是直线,这意味着,歧化反应的平衡常数近似地等于 1。



$$K = \frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{OH}^-]^4}{[\text{MnO}_4^{2-}]^3} \simeq 1$$

因此,锰的 +7, +6, +4 三种氧化态,在碱性溶液中能以相当的浓度共存。

如果在浓 KOH 溶液中,上列歧化平衡向左移动,  $\text{MnO}_4^{2-}$  的歧化反应不但不能进行,相反地  $\text{MnO}_4^-$  却可将  $\text{Mn}^{2+}$  氧化,制得  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ 。但只要加入甚至是很弱的酸,就会使  $\text{MnO}_4^{2-}$  歧化为  $\text{MnO}_4^-$  和  $\text{MnO}_2$ :



锰族元素单质的某些物理性质汇列于表 20-9 中。

表 20-9 锰、锝、铼单质的某些物理性质

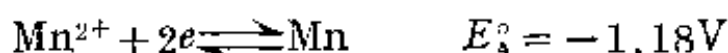
物理性质	锰	锝	铼
密度( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$\alpha$ 7.44 $\beta$ 7.29 $\gamma$ 7.21	11.50	21.02
熔点(K)	1517 $\pm$ 3	2445	3453
沸点(K)	2235	5150	5900

金属锰外形似铁,粉末状的锰是灰色,致密的块状锰是银白

色。铼的外表与铂相同,纯铼相当软,有良好的延展性。在形成金属键时锰族元素也可以提供较多的单电子(仅次于铬族)构成较强的金属键,因此也是难熔金属。

锰在空气中或加热时燃烧生成  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (类似  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 是  $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$  的混合氧化物)。铼燃烧生成  $\text{Re}_2\text{O}_7$ 。

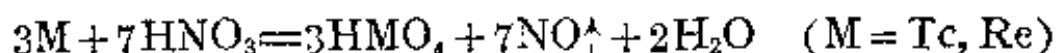
从下面的标准电极电势,可以看出锰是活泼金属:



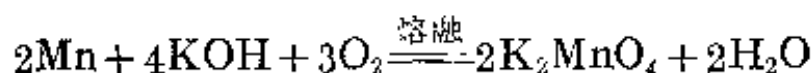
金属锰容易溶解在稀的,非氧化性酸中生成  $\text{Mn(II)}$  盐:



锝和铼不溶于盐酸而溶于浓硝酸,生成高锝酸和高铼酸:



因此,锝和铼是比较稳定的金属。锰和热水反应形成  $\text{Mn(OH)}_2$ , 并放出氢气。在室温下,锰对于非金属并不很活泼,在高温时,它能够同卤素、氧、硫、硼、碳、硅、磷等直接化合。加热时,锰在空气中燃烧生成  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ; 在 1473 K 以上,锰与氮化合形成氮化物  $\text{Mn}_3\text{N}_2$ ; 与铁相似,熔融的锰溶解碳后形成碳化物  $\text{Mn}_3\text{C}$ ; 锰与硫共热则形成  $\text{MnS}$ ; 锰不与氢作用。在有氧化剂存在时,锰同熔融的碱作用生成锰酸盐:



这个反应表明,高氧化态锰的含氧酸具有酸性。

锰主要用于钢铁工业中生产锰合金钢,锰的合金有广泛的用途。锰矿和铁矿的混合物在高炉里用焦炭还原,可制造锰铁(60—90% Mn)和镜铁(15—22% Mn),在钢铁工业中它是去氧剂和去硫剂。锰可以代替镍制造不锈钢。在镁和铝的合金中加入锰,其抗腐蚀性和机械性能均有所改进。锰铜镍合金的膨胀系数很大,电阻温度系数很小。铜锰合金的机械强度很大。



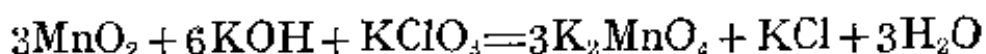
## 5-2 氧化数为+7的锰的化合物

锰(VII)的价电子层结构为  $3d^0$ , 没有成单  $d$  电子,  $\text{MnO}_4^-$  似乎应当无色, 事实上高锰酸盐无论在溶液中还是在晶体中都呈深紫色。和  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  等离子显色一样, 是因为在  $\text{MnO}_4^-$  离子中,  $\text{Mn}-\text{O}$  之间有较强的极化效应, 当  $\text{MnO}_4^-$  吸收部分可见光后使  $\text{O}^{2-}$  离子一端的电子向  $\text{Mn(VII)}$  跃迁, 这种跃迁比  $\text{VO}_4^{3-}$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$  中的电子跃迁更加容易, 一般只需吸收能量低的红光、黄光即可, 所以  $\text{MnO}_4^-$  呈紫色。在结构上,  $\text{MnO}_4^-$  离子呈四面体形。

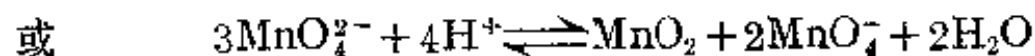
在锰(VII)的化合物中, 最重要的是高锰酸钾  $\text{KMnO}_4$ , 其次是高锰酸钠  $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 后者的溶解度很大, 不容易提纯。需要纯净的高锰酸盐时, 一般都使用  $\text{KMnO}_4$ 。  $\text{KMnO}_4$  是良好的氧化剂, 用来漂白毛、棉和丝, 或使油类脱色。它是一种大规模生产的无机盐。

以软锰矿为原料制取  $\text{KMnO}_4$ , 分两步进行, 第一步是将+4价锰氧化为+6价锰, 第二步是使+6价锰歧化制得含+7价锰的  $\text{KMnO}_4$ 。具体过程如下:

将软锰矿和苛性钾混合, 在 473—543 K 下加热熔融并通入空气, 可制得绿色的锰酸钾  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ 。如果加入氧化剂  $\text{KClO}_3$  或  $\text{KNO}_3$  共熔, 以代替空气中的氧, 转化反应可以进行得更快:

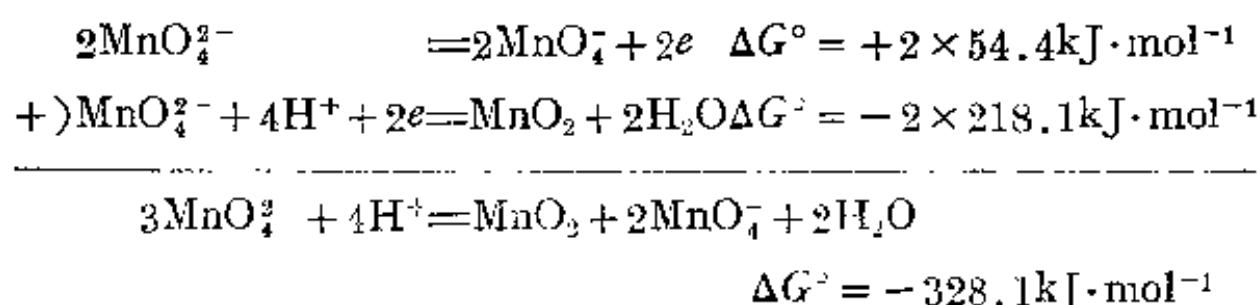


下一步是如何使锰酸钾转变为高锰酸钾。  $\text{MnO}_4^{2-}$  有进行歧化反应的倾向:



在碱性溶液中, 平衡移向左方, 溶液呈绿色,  $\text{MnO}_4^{2-}$  歧化的倾向很小。在强碱性介质中, 锰酸钾是稳定的, 不会转变为高锰酸

钾。如果向溶液中加入酸,使溶液的碱性降低,平衡就向右移动,绿色的  $\text{MnO}_4^{2-}$  歧化而成紫色的  $\text{MnO}_4^-$  和  $\text{MnO}_2$ 。这样便可制得高锰酸钾。在酸性溶液的自由能-氧化态图中,  $\text{MnO}_4^{2-}$  离子位于  $\text{MnO}_2$  和  $\text{MnO}_4^-$  离子的连线的上方,歧化的倾向很大。通过计算,便可说明这一点。 $\text{MnO}_4^{2-}$  的歧化反应是下面两个半反应的总和:



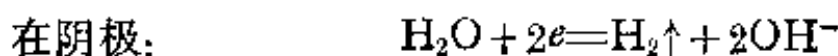
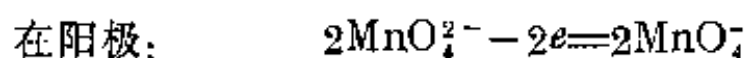
因为  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

$$\begin{aligned} \text{因此} \quad \log K &= \frac{328.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K} \times 298 \text{ K} \times 2.303} \\ &= 57.5 \\ K &= 10^{57.5} = 3.16 \times 10^{57} \end{aligned}$$

如此大的平衡常数说明,只要加入甚至是很弱的酸,使溶液变为酸性,就会促进歧化的进行,锰酸钾几乎完全歧化为高锰酸钾和二氧化锰。生产上是向  $\text{MnO}_4^{2-}$  的碱性溶液中通入  $\text{CO}_2$  或加入醋酸之类的弱酸来促进  $\text{MnO}_4^{2-}$  的歧化,从而制得高锰酸钾:



用这样的方法制备高锰酸钾,产率最高只有 66.7%, 因为有 1/3 的锰被还原为  $\text{MnO}_2$ 。制备高锰酸钾的最好的方法是电解锰酸钾,以镍板为阳极,铁板为阴极,将含有约  $80 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  的  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  进行电解,可以得到  $\text{KMnO}_4$ :

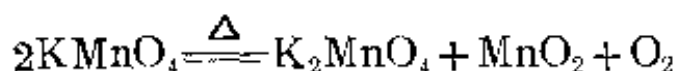


总的电解反应为:

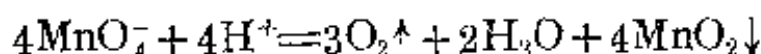


这种电解氧化法不但产率高，而且副产品 KOH 可用于锰矿的氧化焙烧，比较经济。

高锰酸钾是一个较稳定的化合物。但加热到 473 K 以上时，会分解并放出氧气：



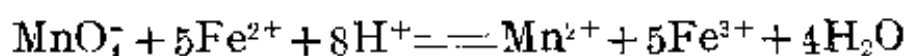
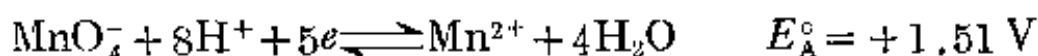
高锰酸钾的溶液并不十分稳定，在酸性溶液中它明显地分解：



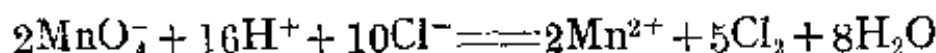
在中性或微碱性溶液中，特别是在黑暗处，分解很慢。实践证明，日光对高锰酸钾的分解有催化作用，因此，配制好的高锰酸钾溶液需要保存在棕色瓶中。

高锰酸钾的氧化能力和还原产物，随溶液的酸度而有所不同。这可以从有关的电极电势看出来。

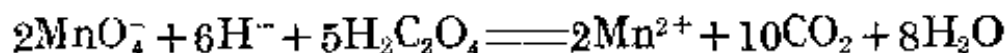
在酸性溶液中， $\text{MnO}_4^-$  是很强的氧化剂，本身被还原为  $\text{Mn}^{2+}$ ：



(此反应可用于铁的定量测定)

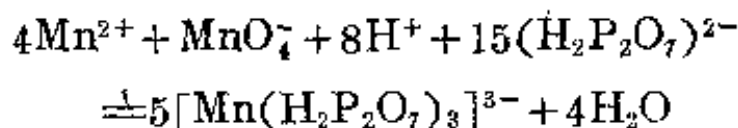


(此反应可用于实验室制  $\text{Cl}_2$ )

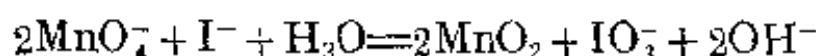
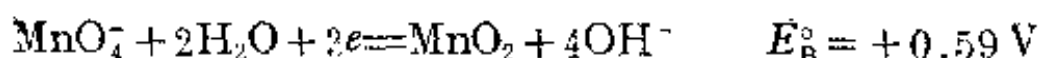


(此反应可用于标定  $\text{KMnO}_4$  溶液的浓度)

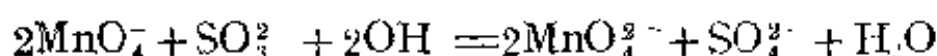
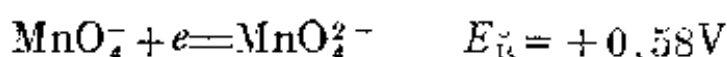
在  $\text{Mn}^{2+}$  离子的酸性溶液中加入焦磷酸盐，可以用高锰酸盐定量测定  $\text{Mn}^{2+}$ ：



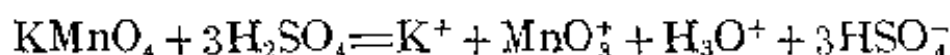
在碱性、中性或微酸性溶液中，高锰酸根仍旧是氧化剂，本身被还原为  $\text{MnO}_2$ ：



在强碱性溶液中，当高锰酸根过量时，还原产物是锰酸根  $\text{MnO}_4^{2-}$ ：



向浓硫酸中加入少量高锰酸钾，生成一种亮绿色溶液，其中含有平面三角形的  $\text{MnO}_3^+$  离子：



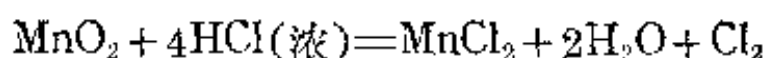
如果向浓硫酸中加入较大量的高锰酸钾，就产生一种危险的爆炸性的棕色油状物  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ 。用四氯化碳可以萃取  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ，在四氯化碳中， $\text{Mn}_2\text{O}_7$  相当稳定和安全。 $\text{Mn}_2\text{O}_7$  溶于大量冷水形成紫色的高锰酸  $\text{HMnO}_4$ ，它只存在于溶液中，可浓缩至浓度为 20% 不致分解， $\text{HMnO}_4$  不但是一个强酸，而且还是一个强氧化剂。

### 5-3 氧化数为 +4 的锰的化合物

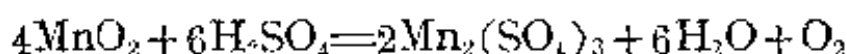
锰(IV)的氧化物  $\text{MnO}_2$  在常况下很稳定，但锰(IV)的盐不稳定。

二氧化锰是一种重要的氧化物，显弱酸性，呈黑色粉末状，以软锰矿形式存在于自然界。二氧化锰有很重要的用途，是一种广泛采用的氧化剂。将它加入到熔态的玻璃中可以除去带色杂质（硫化物和亚铁盐）。制造干电池时，将它加入干电池中可以消除极化作用，氧化在电极上产生的氢。二氧化锰还是一种催化剂，如可以加快氯酸钾或过氧化氢的分解速度和油漆在空气中的氧化速度。此外，二氧化锰也是制造锰(II)盐的原料。

二氧化锰在中性介质中很稳定；在碱性介质中倾向于转化成锰(VI)酸盐；在酸性介质中是一个强氧化剂，倾向于转化成  $\text{Mn}^{2+}$ ，例如：

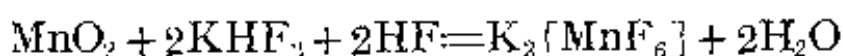


在 383 K, 将二氧化锰溶解于浓硫酸中, 可得硫酸锰(III)并放出氧气:



四价锰盐不稳定, 在酸性溶液中很容易还原为低价化合物。用强氧化剂也可以将它们氧化为高价化合物, 在碱性溶液中, 空气里的氧就能将它们氧化为锰酸盐。

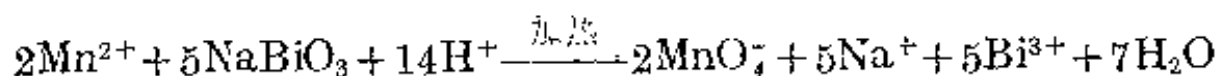
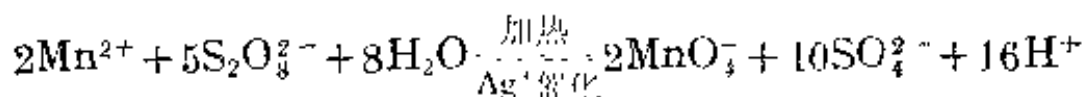
四价锰可以形成比较稳定的配位化合物。二氧化锰用 HF 和  $\text{KHF}_2$  处理, 可以得到金黄色的  $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$  晶体:



除  $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$  外, 还可形成  $\text{Li}_2[\text{MnF}_6]$ ,  $\text{Na}_2[\text{MnF}_6]$ ,  $\text{Rb}_2[\text{MnF}_6]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{MnF}_6]$ ,  $\text{Ca}[\text{MnF}_6]$ ,  $\text{Sr}[\text{MnF}_6]$ ,  $\text{Ba}[\text{MnF}_6]$  以及相应的  $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$ ,  $\text{Rb}_2[\text{MnCl}_6]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{MnCl}_6]$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{MnCl}_6]$ 。目前已经制得少数过氧配位化合物, 它们是  $\text{K}_2\text{H}_2[\text{Mn}(\text{O})(\text{O}_2)_3]$ ,  $\text{K}_3\text{H}[\text{Mn}(\text{O})(\text{O}_2)_3]$  和  $\text{K}_2\text{H}_2[\text{Mn}(\text{O}_2)_4]$ 。

#### 5-4 氧化数为 +2 的锰的化合物

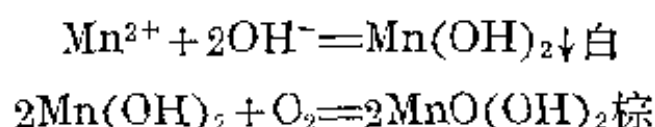
从自由能-氧化态图可明显看出, 在酸性溶液中,  $\text{Mn}^{2+}$  离子是锰的最稳定状态, 因为  $\text{Mn}^{2+}$  离子的价电子层构型为  $3d^5$ , 恰好半充满。只有在高酸度的热溶液中, 如过二硫酸铵或铋酸钠等强氧化剂 ( $E^\circ > +1.51 \text{ V}$ ) 才能将  $\text{Mn}^{2+}$  离子氧化成  $\text{MnO}_4^-$  离子。



由于  $\text{MnO}_4^-$  离子是紫色的, 这两个反应用于定性检出  $\text{Mn}^{2+}$  离子。

从碱性溶液中的自由能-氧化态图可看出, 在碱性溶液中,  $\text{Mn}(\text{II})$  的稳定性比在酸性溶液中差。它很容易被氧化为稳定的

Mn(IV)。例如，向锰(II)盐溶液中加入强碱，可析出白色的氢氧化锰(II)  $\text{Mn(OH)}_2$ ，它与空气一接触，立即被氧气氧化成棕色的  $\text{MnO(OH)}_2$ ：



在碱性溶液中， $E_{\text{MnO}_2/\text{Mn(OH)}_2}^\circ = -0.05 \text{ V}$ ，而  $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\circ = +0.401 \text{ V}$ ，后者大于前者，所以氧气能迅速将  $\text{Mn(OH)}_2$  氧化。

$\text{Mn}^{2+}$  离子的价电子层构型为  $3d^5$ ，它的大多数配位化合物是高自旋的，并且呈八面体型，5 个  $d$  电子的分布呈球形对称。

在大多数八面体晶体场中，因为  $\text{Mn}^{2+}$  离子是  $d$  电子构型为高自旋的  $d_e^3 d_r^2$ ，电子从能量较低的  $d_e$  能级跃迁到能量较高的  $d_r$  能级时，其自旋方向要发生改变(见图 20-14)，这种跃迁是自旋-禁阻的，发生这种跃迁的几率很小，即对光吸收的几率很小，或者说对光的吸收很弱。因此，Mn(II)的高自旋八面体型配位化合物的颜色极淡，几乎无色，大多为很淡的粉红色。

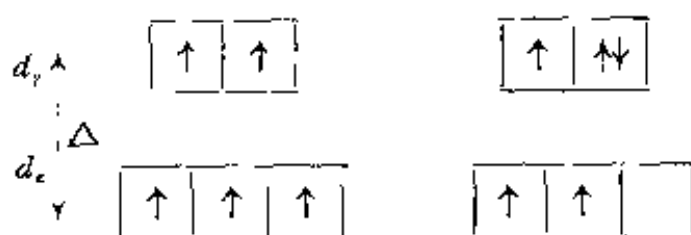


图 20-14 高自旋的  $d^5$  电子构型中的一个电子从  $d_e$  能级激发到  $d_r$  能级

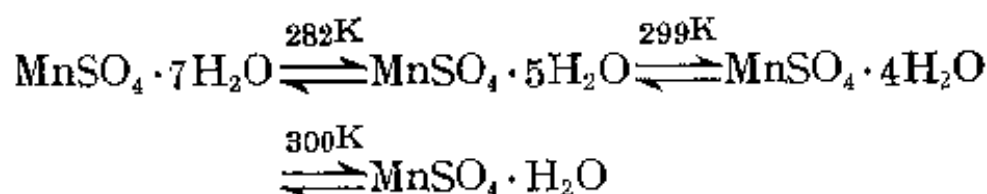
Mn(II)也有少数四面体型的配位化合物。在四面体晶体场中，虽然电子的  $d-d$  跃迁也是自旋-禁阻的，但由于分裂能不同，使跃迁比较容易。因此，高自旋的四面体型配位化合物的颜色较深，呈黄绿色。

除硫化锰(II)、磷酸锰(II)和碳酸锰(II)微溶于水外，多数二价锰盐如卤化锰、硝酸锰以及硫酸锰等皆易溶于水。强酸根的二价锰盐在溶液中只有微弱的水解作用。

在碳的参与下,二氧化锰与浓硫酸作用得硫酸锰:

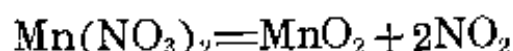


无水硫酸锰是白色。自溶液中可析出淡粉红色的晶体,实验条件不同可有七水、五水、四水或一水合物。它们的转变温度如下:



硫酸锰在二价锰盐中是最稳定的,红热时也不分解。而硫酸铁(II),硫酸镍(II)等硫酸盐却易分解。利用这个特性可以纯化硫酸锰。先灼烧硫酸锰,再用水溶解,过滤除去其中的铁和镍,即可制得纯硫酸锰。它在农业上用作促进种子发芽的药剂。

将碳酸锰  $\text{MnCO}_3$  溶于硝酸中,在室温下蒸发,六水合硝酸锰自溶液中析出。加热到 298 K 以上,部分脱水变为  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。它的热稳定性不如硫酸锰,在高温下按下式分解:



因此,硝酸锰可用于制备化学纯的二氧化锰。

加硫化铵于锰(II)盐溶液中,得深肉色的硫化锰  $\text{MnS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  沉淀。无水  $\text{MnS}$  是绿色,溶度积为  $1.4 \times 10^{-15}$ ,难溶于水,但溶于弱酸性溶液中,甚至象醋酸这样的弱酸也可以使它溶解,因此它不能在酸性介质中沉淀。

很多含有结晶水的锰(II)盐,例如  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 以及  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  等都含有  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  离子,它是高自旋的,当  $\text{Mn}^{2+}$  离子同强场配位体结合时,也可以形成低自旋配位化合物,如  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$  离子。

锰(II)的低自旋的配离子比高自旋的配离子更容易被氧化成锰(III)的配离子,这可能是因为  $\text{Mn}(\text{III})$  配离子的稳定化能(CFSE)比锰(II)配离子的稳定化能更大的缘故。

## § 20 6 生产实例分析——重铬酸钠的生产

重铬酸钠( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )俗称红矾钠,它是一种重要的无机盐产品。在常温下它是含有两个分子结晶水的橙红色单斜晶体,比重为 2.52,温度高于 357.6 K 时,变为无水结晶。无水重铬酸钠的熔点是 593 K,易溶于水,具有强氧化性,强腐蚀性并有毒。

红矾钠用于制造铬酐,红矾钾及其它含铬化合物。可作氧化剂。在印染、鞣革、颜料、电镀、选矿、医药、纺织等工业方面有广泛的用途。

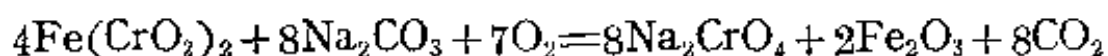
红矾钠的生产方法有两种:一是硫酸法,另一种是碳化的法。我国目前主要是采用硫酸法。

生产红矾钠的主要原料是铬铁矿,可简明地用  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  或  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$  来表示。铬铁矿除含有 35—55%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  外,还含有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  等杂质。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的含量一般要在 35% 以上才符合生产要求。

除铬铁矿外,生产红矾钠的原料还需要纯碱  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、白云石  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 、石灰石  $\text{CaCO}_3$ 、硫酸和矿渣。

用硫酸法生产红矾钠大体分六步,现分别讨论如下:

(1) 铬铁矿氧化煅烧 如前所述,在酸性介质中将  $\text{Cr}^{3+}$  离子氧化成  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子是比较困难的,但在碱性介质中用较弱的氧化剂就能将  $\text{Cr}(\text{III})$  氧化成  $\text{Cr}(\text{VI})$ 。因此,铬铁矿氧化煅烧的主要目的是将难溶于水的铬铁矿在碱性介质中熔融煅烧,利用空气中的氧进行高温氧化,使铬铁矿中的铬被氧化成可溶性的  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,基本反应如下:



生产时,首先以一定重量比的矿粉、纯碱、白云石、石灰石和矿渣混合起来配成生料(或叫炉料)。然后将生料放入回转窑。上述

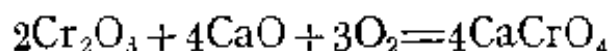


反应在常温下反应速度极慢，可以认为基本上不进行。怎样加快反应速度并使平衡最大限度地向生成  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  的方向移动呢？首先是将铬铁矿的粒度粉碎到足够细小（300 目），再就是通入足够的空气，同时升高温度。因为这个反应是吸热的，所以升高温度可以加快反应速度并有利于平衡向生成铬酸钠的方向移动。930 K 左右，由于铬酸钠与纯碱生成低共熔物，炉料中出现液相，反应转为固-液反应，这时，细小的铬铁矿颗粒分散到液相中，大大增加了铬铁矿与碳酸钠的接触面积，同时空气中的氧也比较容易地扩散到矿粒表面与铬铁矿接触，从而使反应速度加快。因为反应是在衬有耐火材料的回转窑中进行的，所以进料的窑尾温度一般控制在 670—720 K，而出料的头部则控制在大约 1370—1470 K。此时的转化率达 85% 以上。

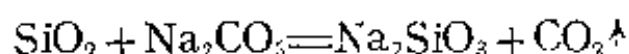
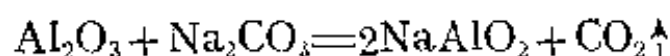
随着反应的进行， $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  逐渐增多，液相也逐渐增多，这对生产十分不利，因为氧气通过液膜的速度随液膜增厚而减慢，结果会使反应速度减慢。此外，由于液相的增多，炉料易粘附在炉壁上，妨碍炉料的运动；铬铁矿的细小颗粒容易在液态碳酸钠中结块，与氧气的接触减少。这些也都会降低反应速度。为了解决这些矛盾，在配料时，除了铬铁矿、碳酸钠以外，还加入一些基本上不与铬铁矿反应的白云石、石灰石以及少量矿渣。因为加入这些物质以后，可使一部分液态物粘附在它们的表面上，使炉料保持容易流动的状态，同时使铬铁矿颗粒表面的液膜厚度减小，使氧气容易透过液膜同矿石反应。白云石和石灰石这两种碳酸盐在 1073—1173 K 时分解为氧化钙或氧化镁，并产生大量二氧化碳气体，产生的二氧化碳从下往上穿过炉料，起到搅拌炉料的作用，使炉料疏松，增加同氧的接触面积。生成的氧化钙能与杂质氧化铝、氧化硅、氧化铁反应，生成不溶或难溶的钙化合物，降低了纯碱由于副反应的消耗。生成的氧化镁，其熔点很高，可防止炉料结块，此外，

炉渣(含有 3—6%的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和大量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )还能提高炉料的导热性。

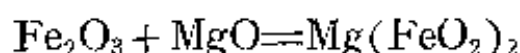
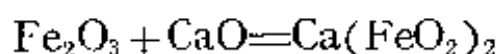
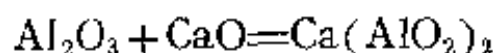
由于炉料中组分较多,在铬铁矿煅烧的过程中,除主反应外,还有一些副反应发生。在碱量不足或钙量过多时,易生成难溶的铬酸钙:



当炉料中钙量不足或碱量过多时,易生成可溶的铝酸钠、硅酸钠与铁(Ⅲ)酸钠:



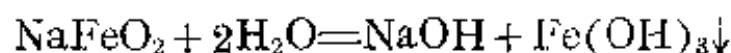
以上均为对生产不利的反应,这些反应或造成铬的损失,或影响浸取液的质量,或使碳酸钠消耗量增加。在这些副反应中,由于生成铬酸钙的速度较慢,故对生产影响不大。要减少这些反应的发生,关键在于提供合理的配方并强化煅烧。适量氧化钙和氧化镁与杂质反应生成不溶或难溶的钙化合物:



这样,既可以减少纯碱的消耗,又可以大大提高浸取液的质量。

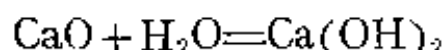
(2) 浸取 煅烧后的熟料成分比较复杂,大体可以分为两大类:

一类是可溶于水的铬酸钠  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , 偏铝酸钠  $\text{NaAlO}_2$ , 硅酸钠  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 铁(Ⅲ)酸钠  $\text{NaFeO}_2$  以及未反应的碳酸钠等。其中铁(Ⅲ)酸钠遇水强烈水解,沉淀出氢氧化铁。



偏铝酸钠、硅酸钠虽然都有水解倾向,但由于溶液显强碱性而抑制了它们的水解。

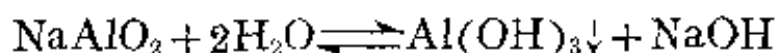
另一类是难溶化合物,包括未转化的铬铁矿,难溶钙化合物以及未反应的氧化镁和氧化钙,其中氧化镁和氧化钙在水浸时转变为微溶的氢氧化物:



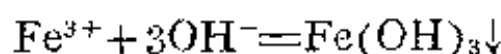
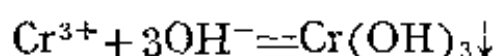
这些难溶化合物,以及由铁(Ⅲ)酸钠水解而生成的氢氧化铁形成了大量的矿渣。

浸取的目的是将熟料中的铬酸钠用水浸取出来以获得铬酸钠浸取液。在浸取过程中,熟料中的偏铝酸钠,硅酸钠以及未反应的碳酸钠同时进入浸取液。

(3) 中和除杂 怎样从浸取液中除去这些杂质呢?大家知道,偏铝酸钠是一个弱酸强碱盐,在溶液中能发生水解,析出难溶于水的胶状氢氧化铝沉淀:

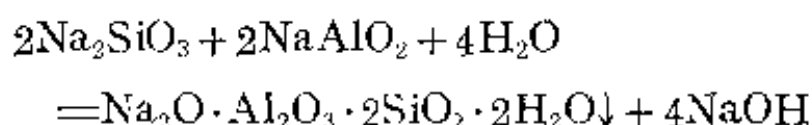


但是,在碱性溶液中,上述水解作用受到抑制。要促进偏铝酸钠的水解,必须加入一定量的酸使溶液的 pH 值降低(通常是用重铬酸钠酸性母液)。工业上是先用水将浸取液稀释,并加热至接近沸腾,在不断搅拌下,将预热至 353—363 K 的重铬酸钠酸性母液缓缓加入,调 pH 至 7—8。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉淀完全的 pH 值分别为 4.7, 3.7 和 5.6。在 pH 值为 7—8 时,不但可以保证偏铝酸钠的水解达到完全程度,而且还可以使浸取液中的杂质  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  也以氢氧化物的形式沉淀出来:



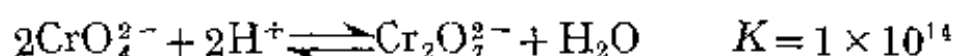
加热到接近沸腾,一方面可以促进水解,另一方面可以起到破坏胶

体的作用。在较长时间加热的情况下,硅也可以除去,反应如下:



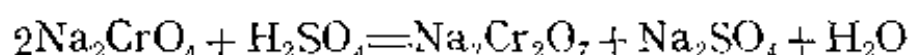
所有这些固态杂质经过滤除去。洗涤过的杂质统称为铅渣。

(4) 中性蒸发和硫酸酸化 将上面所得的中性滤液蒸发浓缩,然后进行酸化。酸化的目的是使铬酸钠转变为重铬酸钠。如前所述, $\text{CrO}_4^{2-}$ 离子同 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子在溶液中存在如下平衡:



酸化是转化的必要条件,增加溶液的酸度,平衡向生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的方向移动。如果酸度不足, $\text{CrO}_4^{2-}$ 离子转化不完全,由于 $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 的溶解度小于 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 可能先结晶析出,影响产品质量。如果酸度过高,在溶液中可能形成多铬酸根离子如 $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ 和 $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ 等。所以加酸量必须适当。

除了加酸量必须适当以外,加什么酸也是一个需要注意的问题。为了保持溶液的强酸性,显然应当加强酸。如果用硝酸酸化,则形成的硝酸钠很难与重铬酸钠结晶分离,给分离工作带来困难。如果用盐酸酸化,因为盐酸是一种还原性的强酸,而 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子在酸性溶液中又是一种强氧化剂, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子可能被还原成 $\text{Cr}^{3+}$ 离子。由于硫酸既没有还原性,而且形成的硫酸钠的溶解度又比重铬酸钠小得多,便于同重铬酸钠分离,所以一般使用硫酸酸化。反应如下:



在铬酸钠转化为重铬酸钠的同时,生成的硫酸钠有一部分自溶液中结晶析出。

(5) 酸性蒸发进一步分离硫酸钠 酸化时有一部分硫酸钠自溶液中结晶析出,还有一部分硫酸钠留在溶液中。也就是说,在酸性溶液中含有两种主要的盐:重铬酸钠与硫酸钠。酸性蒸发的目

的就是进一步除净硫酸钠，并为下一步提供纯净的重铬酸钠过饱和溶液。

硫酸钠的溶解度比重铬酸钠小得多，在高度浓缩的重铬酸钠溶液中，硫酸钠的溶解度更小，例如，398K 时，在含 77%  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的溶液中，只发现含 0.28—0.33%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。下面是 371 K 时  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  在  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液中的溶解度数据：

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 含量 (换算为 $\text{CrO}_3$ ) $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	300	370	550	680	980	1100
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶解度 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	143	86	34	23	12	8

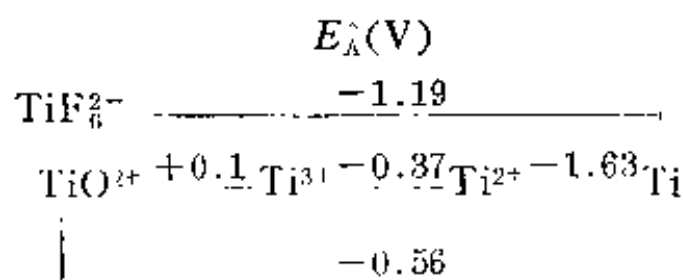
这些数据说明，在蒸发过程中，随着  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  浓度的增大，几乎所有的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  都将结晶析出。

生产上是将澄清后的酸化液分别进行两次蒸发以除净硫酸钠。

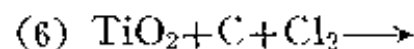
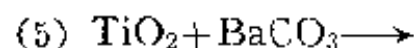
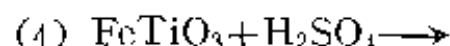
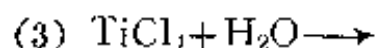
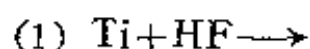
(6) 重铬酸钠的结晶 由于重铬酸钠的溶解度随温度的下降而减小，将蒸发除去硫酸钠后的酸液降温至 313 K 以下， $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  便结晶出来，离心使母液与结晶分离，即得橙红色晶体红矾钠。

## 习 题

1. 钛的主要矿物是什么？简述从钛铁矿制取钛白的反应原理。
2. 从下列电势图讨论钛的各种氧化态的稳定性，并说明金属钛与 HF 的作用。



3. 完成并配平下列反应方程式



4. 在敞口容器中,被盐酸酸化了的三氯化钛紫色溶液会逐渐地褪色,为什么?怎样才能避免这一现象的发生?

5. 根据下列实验写出有关的反应方程式: 将一瓶  $\text{TiCl}_4$  打开瓶塞时立即冒白烟。向瓶中加入浓  $\text{HCl}$  溶液和金属锌时生成紫色溶液,缓慢地加入  $\text{NaOH}$  溶液直至溶液呈碱性,于是出现紫色沉淀。沉淀过滤后,先用  $\text{HNO}_3$  处理,然后用稀碱溶液处理,生成白色沉淀。

6. 利用标准电极电势数据判断  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  和金属  $\text{Al}$  能否把  $\text{TiO}^{2+}$  离子还原成  $\text{Ti}^{3+}$  离子?

7.  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的结构有何特征?

8. 利用 298 K 时的下列数据,近似估算在 1 atm 下,二氧化钛能用碳来还原( $\text{TiO}_2 + 2\text{C} = \text{Ti} + 2\text{CO}$ )的温度。



$$S^\circ(\text{C}) = 5.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

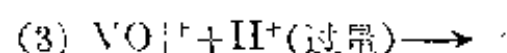
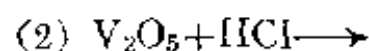
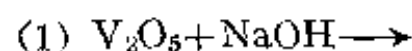
$$S^\circ(\text{O}_2) = 205 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

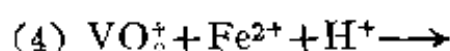
$$S^\circ(\text{CO}) = 198 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{Ti}) = 30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{TiO}_2) = 50.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

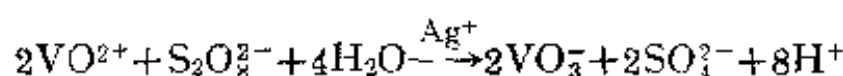
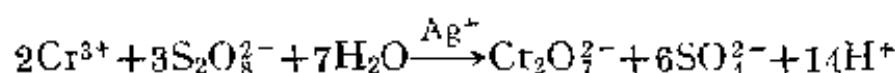
9. 完成并配平下列反应方程式



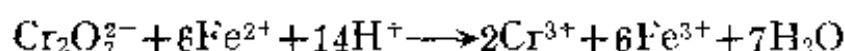


10. 钒酸根离子在水溶液中的组成取决于哪些因素? 这些因素怎样影响平衡  $\text{VO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  ( $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ ,  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$  等)。

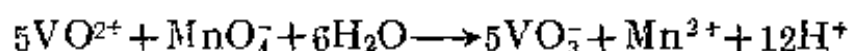
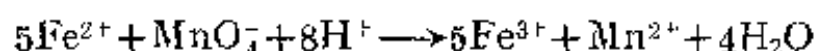
11. 称取 2.00 g 的铬-钒钢样品, 经酸溶后用过二硫酸铵  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ( $\text{AgNO}_3$  作催化剂) 氧化  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{VO}^{2+}$  成  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{VO}_3^-$  离子。



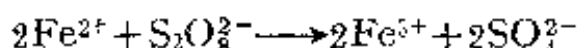
氧化完毕后, 在溶液中加入 25 ml 0.101 N  $\text{FeSO}_4$  溶液与之反应:



然后用 0.112 N  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定, 共耗去 12.0 ml。此  $\text{KMnO}_4$  是用于氧化  $\text{VO}^{2+}$  离子和过量的  $\text{FeSO}_4$ ,



氧化后, 加入不计量的  $\text{FeSO}_4$  用以还原  $\text{VO}_3^-$  离子成  $\text{VO}^{2+}$  离子, 然后用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (不加  $\text{AgNO}_3$ ) 氧化掉过量的  $\text{FeSO}_4$ , 此时, 溶液中的  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{VO}^{2+}$  离子因无催化剂存在而均不被氧化。



最后用上述浓度的  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定溶液中的  $\text{VO}^{2+}$  离子, 共耗去 0.90 ml, 计算钢样中铬和钒的百分含量。

提示: 上述操作过程是先定出钒的量, 然后从铬钒含量中算出铬的量。

12. 根据下述各实验现象, 写出相应的化学反应方程式:

(1) 往  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液中滴加  $\text{NaOH}$  溶液, 先析出蓝绿色絮状沉淀, 后又溶解, 此时加入溴水, 溶液就由绿色转变为黄色。用  $\text{H}_2\text{O}_2$  代替溴水, 也得到同样结果。

(2) 当黄色  $\text{BaCrO}_4$  沉淀溶解在浓  $\text{HCl}$  溶液中时得到一种绿色溶液。

(3) 在酸性介质中, 用铈还原  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  时, 溶液颜色由橙色经绿色而变

成蓝色。放置时又变回绿色。

(4) 把  $\text{H}_2\text{S}$  通入已用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液中时, 溶液颜色由橙变绿, 同时析出乳白色沉淀。

13. 若  $\text{Cr}^{3+}$  离子和  $\text{Al}^{3+}$  离子共存时, 怎样分离它们?  $\text{Zn}^{2+}$  离子也共存时, 怎样分离?

14. 在含有  $\text{Cl}^-$  离子和  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子的混合溶液中逐滴加入  $\text{AgNO}_3$  溶液, 若  $[\text{Cl}^-]$  及  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  均为  $10^{-3} \text{ M}$ , 那么谁先沉淀? 两者能否基本分离开?

15. 称  $0.4050 \text{ g}$ ,  $\text{FeCl}_2$  溶于水, 以  $\text{HCl}$  溶液酸化后, 用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液滴定, 耗去  $25.50 \text{ ml}$ , 试计算  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液的当量浓度。

16. 在酸性介质中氧化  $22.0 \text{ g KI}$ , 需用  $0.500 \text{ N K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液多少  $\text{ml}$ ?

17. 根据  $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$   $K=10^{11}$  试求在  $1 \text{ M}$  铬酸钾溶液中,  $\text{pH}$  值是多少时

(1) 铬酸根离子和重铬酸根离子浓度相等。

(2) 铬酸根离子的浓度占 99%。

(3) 重铬酸根离子的浓度占 99%。

18. 把重铬酸钾溶液和硝酸银溶液混合在一起时, 析出什么沉淀?

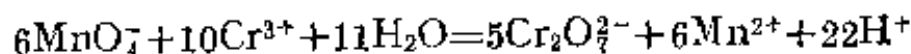
19. 为了从溶解有  $20 \text{ g}$  六水合氯化铬(III)的水溶液中快速地沉淀出氯, 需要  $75 \text{ ml } 2 \text{ N}$  的硝酸银溶液, 请根据这些数据写出六水合氯化铬(III)的配位式(结构式)。

20. 为什么碱金属的重铬酸盐在水溶液中的  $\text{pH} < 7$ ?

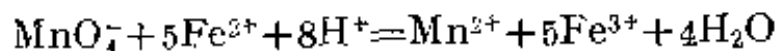
21. 溶液的  $\text{pH}$  值怎样影响铬酸根离子、钼酸根离子和钨酸根离子的组成? 在什么介质中能够存在  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  离子?

22. 根据记忆, 写出从钨锰铁矿制备金属钨粉的整个反应过程。

23. 利用标准电极电势, 判断下列反应的方向:



24. 试求下列反应的平衡常数, 并估计反应是否可逆

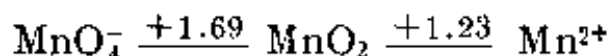


25. 用二氧化锰作原料, 怎样制备: (1)硫酸锰; (2)锰酸钾; (3)高锰酸



钾。

26. 根据下列电势图



写出当溶液的  $\text{pH}=0$  时, 在下列条件下, 高锰酸钾和碘化钾反应的方程式:

(1) 碘化钾过量,

(2) 高锰酸钾过量。

27. 什么是同多酸和杂多酸? 写出仲钨酸铵, 12-钨磷酸钠的分子式。绘图表示仲钨酸根, 12-钨磷酸根的结构。

28. 称取 10.00 g 含铬和锰的钢样, 经适当处理后, 铬和锰被氧化为  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{MnO}_4^-$  的溶液, 共 250.0 ml。精确量取上述溶液 10.00 ml, 加入  $\text{BaCl}_2$  溶液并调节酸度使铬全部沉淀下来, 得到 0.0549 g  $\text{BaCrO}_4$ 。另取一份上述溶液 10.00 ml, 在酸性介质中用  $\text{Fe}^{2+}$  溶液 (0.075 N) 滴定, 用去 15.95 ml。计算钢样中铬和锰的百分含量。

29. 某溶液 1 升, 其中含有  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  50.00 g。有一  $\text{KMnO}_4$  溶液 40.00 ml 可氧化若干体积的该溶液, 而同样这些体积的溶液刚好中和 30.00 ml 的 0.5 N  $\text{NaOH}$  溶液。试求:

(1) 该溶液用作还原剂溶液和酸溶液时的当量浓度。

(2)  $\text{KMnO}_4$  溶液的当量浓度。

30. 根据物质的标准生成热, 求算下列反应的热效应:



已知:

$$\Delta H_{(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^\circ = -1807.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^\circ = -1129.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = -97.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## 第二十一章 过渡金属(Ⅱ)

第Ⅷ族元素包括九个元素,即铁、钴、镍;钌、铑、钯;铼、锇、铂。位于第4周期,第1过渡系列的三个Ⅷ族元素铁、钴、镍,性质很相似,称为铁系元素。位于第5、第6周期,第2、第3过渡系列的六个Ⅷ族元素,统称为铂系元素。由于镧系收缩的缘故,钌、铑、钯与铼、锇、铂较相似而与铁、钴、镍差别较显著。铂系元素被列为稀有元素,和金、银一起,称为贵金属。

### § 21-1 铁系元素

#### 1-1 铁系元素概述

在铁系元素中,以铁分布最广,约占地壳重量的5.1%,居元素分布序列中的第四位,仅次于氧、硅、铝。钴和镍在地壳中的丰度分别是:  $1 \times 10^{-3}\%$  和  $1.6 \times 10^{-2}\%$ 。铁的主要矿石有:赤铁矿  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 褐铁矿  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 菱铁矿  $\text{FeCO}_3$ , 黄铁矿  $\text{FeS}_2$ 。钴和镍在自然界常共生,重要的钴矿和镍矿是辉钴矿  $\text{CoAsS}$  和镍黄铁矿  $\text{NiS} \cdot \text{FeS}$ 。

铁系元素的基本性质汇列于表 21-1 中。

铁、钴、镍三个元素原子的价电子层结构分别是  $3d^64s^2$ 、 $3d^74s^2$  和  $3d^84s^2$ , 它们的原子半径十分相近,在最外层的  $4s$  轨道上都有两个电子,只是次外层的  $3d$  电子数不同,分别为 6、7、8,所以它们的性质很相似。第一过渡系列元素原子的电子填充过渡到第Ⅷ族时,  $3d$  电子已超过 5 个,在一般情况下,它们的价电子全部参加成键的可能性逐渐减少,因而铁系元素已不再呈现与族数相当的最

表 21-1 铁系元素的基本性质

性 质	铁	钴	镍
元素符号	Fe	Co	Ni
原子序数	26	27	28
原子量	55.85	58.93	58.70
价电子层结构	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$
主要氧化数	+2, +3, +6	+2, +3, +4	+2, +4
金属原子半径(pm)	117	116	115
离子半径(pm) M <sup>2+</sup> M <sup>3+</sup>	75 60	72 —	70 —
电 负 性	1.83(Ⅱ)* 1.96(Ⅲ)	1.88(Ⅱ)	1.91(Ⅱ)

\* (Ⅱ)表示 2 价离子的电负性。

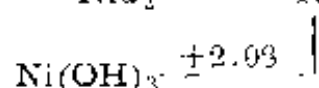
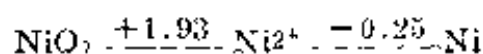
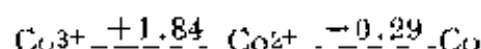
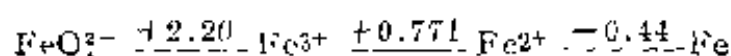
高氧化态。铁的最高氧化态为+6，其它氧化态有+5、+4、+3、+2，在某些配位化合物中，也呈现更低的氧化态。在一般条件下，铁的常见氧化态是+2、+3，与很强的氧化剂作用，铁可以生成不稳定的+6氧化态的化合物（高铁酸盐）。钴和镍的最高氧化态为+4，其它氧化态有+3、+2，在某些配位化合物中也呈现更低的氧化态。在一般条件下，钴和镍的常见氧化态都是+2。钴的+3氧化态在一般化合物中是不稳定的，而镍的+3氧化态则更少见。

下面是铁系元素的电离势数据和元素电势图。

表 21-2 铁、钴、镍的电离势(kJ mol<sup>-1</sup>)

	第一电离势	第二电离势	第三电离势
Fe	759.4	1561	2957.4
Co	758	1646	3232
Ni	736.7	1753.0	3393

$E_A^{\circ}(\text{V})$



$E_B^{\circ}(\text{V})$

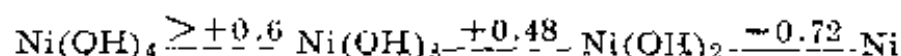
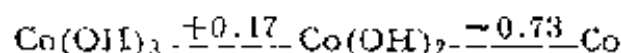
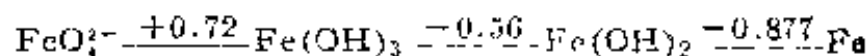


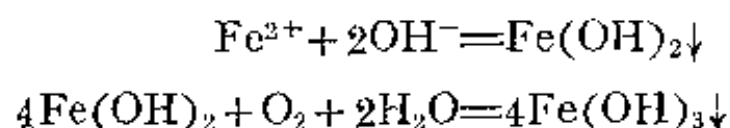
图 21-1 铁系元素的电势图

从电势图可以明显看出：在酸性溶液中， $\text{Fe}^{2+}$  离子、 $\text{Co}^{2+}$  离子、 $\text{Ni}^{2+}$  离子分别是铁、钴、镍离子的最稳定状态。高氧化态的铁(VI)、钴(III)、镍(III)在酸性溶液中都是很强的氧化剂。空气中的氧气能将酸性溶液中的  $\text{Fe}^{2+}$  离子氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ，但不能将  $\text{Co}^{2+}$  离子和  $\text{Ni}^{2+}$  离子氧化为  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{3+}$  离子。

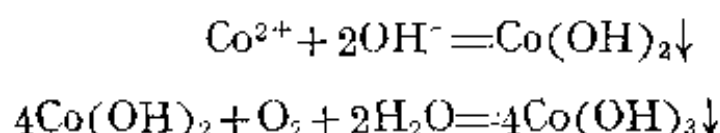
因为在酸性溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  离子较稳定，所以 Fe 与盐酸作用生成  $\text{FeCl}_2$ 。但在干态，Fe 直接氯化却得  $\text{FeCl}_3$ ，因为 Fe 的第三电离势较小。Co 和 Ni 同氯气反应不能生成三氯化物。

从铁系元素的  $E_B^{\circ}$  可以看出：在碱性介质中，铁的最稳定氧化

态是+3,而钴和镍的最稳定氧化态仍是+2;在碱性介质中将低氧化态的铁、钴、镍氧化为高氧化态比在酸性介质中容易。低氧化态氢氧化物的还原性按  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的顺序依次减弱。例如,向含有  $\text{Fe}^{2+}$  离子的溶液中加入强碱,立即生成白色  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀,空气中的氧气立即又把白色  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  氧化成红棕色  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



在同样条件下生成的粉红色  $\text{Co}(\text{OH})_2$  则比较稳定,但也能缓慢地被氧气氧化成棕褐色  $\text{Co}(\text{OH})_3$ :



而在同样条件下生成的绿色  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  根本不能被空气中的氧所氧化。

铁系元素单质的某些物理性质汇列于表 21-3 中。

表 21-3 铁、钴、镍的某些物理性质

物理性质	铁	钴	镍
密度 ( $\text{g cm}^{-3}$ )	7.874	8.90	8.902
熔点 (K)	1808	1768	1726
沸点 (K)	3023	3143	3005

单质铁、钴、镍都是具有金属光泽的银白色金属,钴略带灰色。它们都表现有铁磁性,所以它们的合金是很好的磁性材料。铁系元素的熔点随原子序数的增加而降低,这可能是因为  $3d$  轨道中成单电子数按  $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$  的顺序逐渐减少,金属键逐渐减弱的缘故。

从图 21-1 中的标准电极电势可以看出,铁、钴、镍都是中等活

活泼的金属。在没有水气存在时，一般温度下，它们同氧、硫、氯、磷等非金属几乎不起作用，但在高温下却发生猛烈反应。铁与氮虽然不直接化合，但却与氮作用而形成  $\text{Fe}_2\text{N}$ 。碳溶解在熔融的铁中形成  $\text{Fe}_3\text{C}$ 。

铁易溶于稀的无机酸中。当没有空气存在时，铁溶于非氧化性酸形成  $\text{Fe}(\text{II})$ 。当有空气存在时，或与热稀硝酸反应，则有一部分铁变为  $\text{Fe}(\text{III})$ 。浓硝酸或含有重铬酸盐的酸使铁钝化。铁能被热浓碱液所侵蚀，850K 左右铁与水蒸气作用生成四氧化三铁。

镍与铁相似，易溶于稀的无机酸而钴在稀的无机酸中却溶解得很慢。钴和镍都与铁相似，遇到浓硝酸呈“钝态”。但它们在碱性溶液中的稳定性比铁高。

铁是最重要的基本结构材料，铁合金用途广泛，纯铁在工业上用途甚少。化学纯的铁是用氢气还原纯氧化铁来制取，也可由羰基合铁热分解来得到纯铁。

钴和镍主要用于制造合金。如钴、铬、钨的合金具有很高的硬度，可作切削刀具或钻头。某些特种钢中含有镍，如不锈钢含 9% 的镍和 18% 的铬。镍粉可做氢化时的催化剂，镍制坩埚在实验室里是常用的。

## 1-2 铁

在一般条件下，铁的常见氧化态是 +2 和 +3，在很强的氧化条件下，铁可以呈现不稳定的 +6 氧化态。

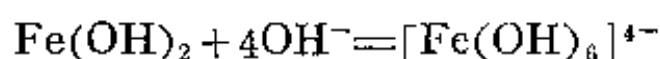
### (1) 氧化数为 +2 的铁的化合物

(a) 氧化亚铁和氢氧化亚铁 在隔绝空气的条件下，将草酸亚铁加热，可以制得黑色的氧化亚铁：

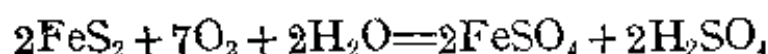


氧化亚铁呈碱性，溶于酸形成二价铁盐。

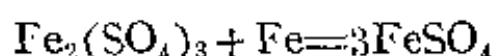
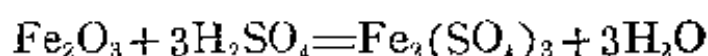
将碱加在不含空气的亚铁盐溶液中，起初得到白色胶状的氢氧化亚铁沉淀。当与空气接触时，由于氧气对它的氧化作用，颜色很快加深，最后变为棕红色的氢氧化铁(III)。虽然氢氧化亚铁主要呈碱性，酸性很弱，但能溶于浓碱溶液形成 $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{4-}$ 离子：



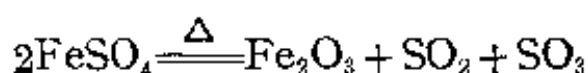
(b) 硫酸亚铁 在隔绝空气的条件下，把纯铁溶于稀硫酸中，即生成硫酸亚铁。在工业上硫酸亚铁可用氧化黄铁矿的方法来制取：



通过下列反应也可制取：



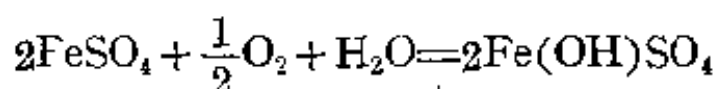
在普通条件下，自溶液中析出的是浅绿色的七水合硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，俗称绿矾。它在农业上用作农药，主治小麦黑穗病，在工业上应用于染色，制造蓝黑墨水和木材防腐等。绿矾在空气中逐渐风化而失去一部分结晶水。加热失水可得到白色一水合硫酸亚铁和白色无水硫酸亚铁，强烈则分解：



硫酸亚铁易溶于水，在水中有微弱的水解，使溶液显酸性：



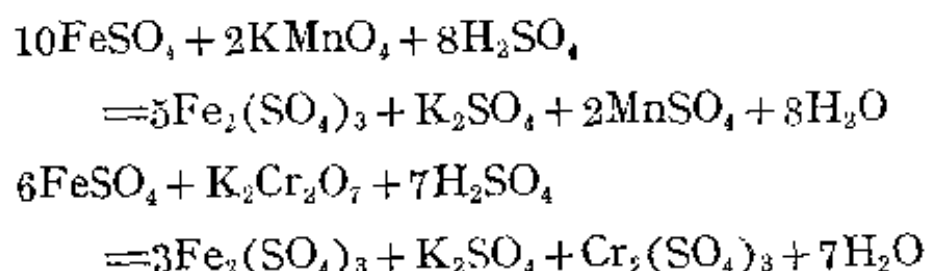
硫酸亚铁在空气中能被氧化，生成黄色或铁锈色的碱式铁(III)盐：



所以，在绿矾晶体表面常有铁锈色斑点，其溶液久置后常有棕色沉淀。保存 $\text{FeSO}_4$ 溶液时，应加入足够浓度的硫酸，必要时加入几颗铁钉来防止氧化。

硫酸亚铁与碱金属硫酸盐形成复盐 $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。对

于空气的氧化，亚铁的复盐要稳定得多。最重要的复盐是硫酸亚铁铵  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，俗称摩尔氏盐，常被用作还原试剂，在定量分析中用来标定重铬酸钾或高锰酸钾溶液：



这两个反应也可以用来分析测定铁。

(c) 铁(II)的配位化合物 大多数铁(II)的配位化合物呈八面体形，有高自旋的也有低自旋的。例如淡绿色的  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  离子为高自旋配位化合物，其  $d$  电子构型为  $(d_e)^4(d_\gamma)^2$ 。 $\text{Fe}^{2+}$  离子与场强比较大的配位体如氰根  $\text{CN}^-$  配合，则形成构型为  $(d_e)^6$  的低自旋配位化合物  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (图 21-2)。

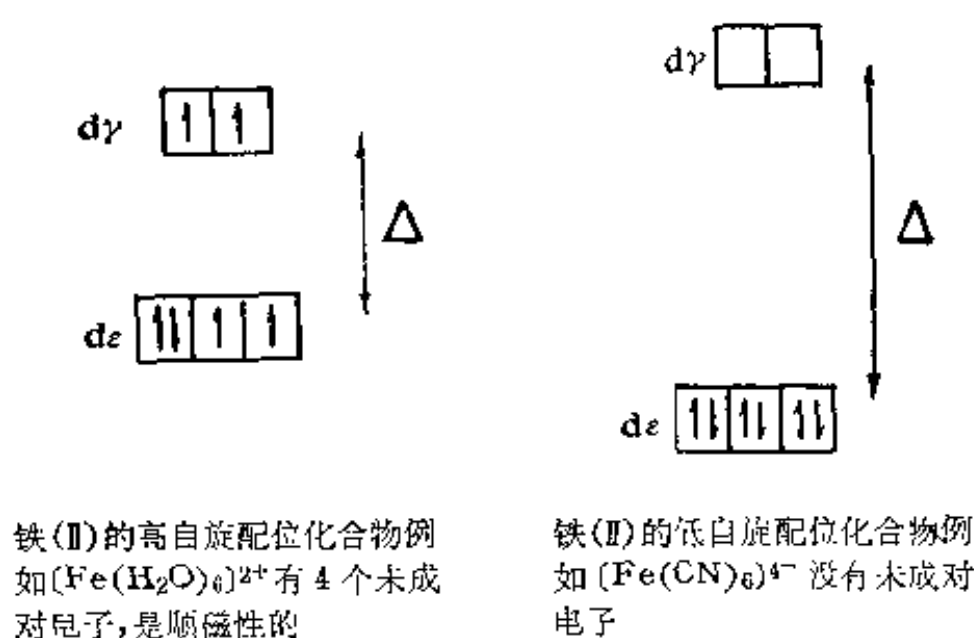
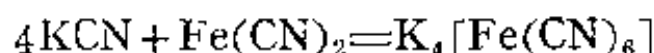
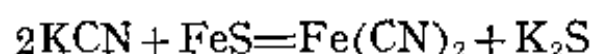


图 21-2 铁(II)的高自旋和低自旋配位化合物

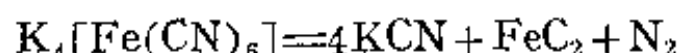
含有  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  配离子的重要配位化合物是六氰合铁(II)酸钾  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，又名亚铁氰化钾。将干血、铁屑和碳酸钾共热，所得固体含有氰化钾和硫化铁(II)，用热水处理后，即得到六



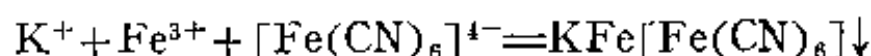
氰合铁(II)酸钾:



它的三水合物  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  是黄色晶体, 俗称黄血盐。黄血盐在  $373^\circ\text{K}$  时失去所有结晶水, 形成白色粉末, 进一步加热即分解:



在  $273\text{ K}$ ,  $100\text{ g}$  水可溶  $14.5\text{ g}$  无水  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 它在水溶液中很稳定, 只含有  $\text{K}^+$  和  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  离子, 几乎检验不出  $\text{Fe}^{2+}$  离子的存在。黄血盐的溶液遇到  $\text{Fe}^{3+}$  离子立即产生名为普鲁士蓝的深蓝色沉淀, 其化学式为  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



利用这一反应, 可用黄血盐检验  $\text{Fe}^{3+}$  离子。普鲁士蓝的结构如图 21-3 所示。

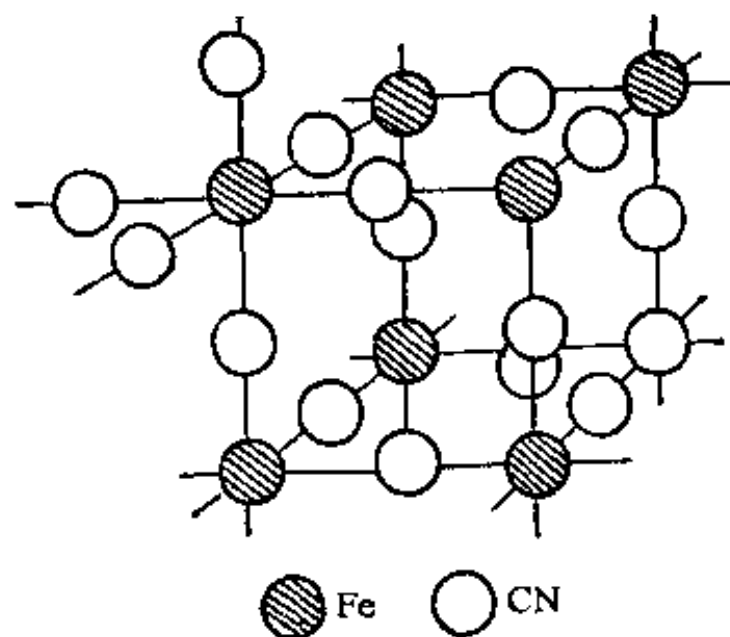
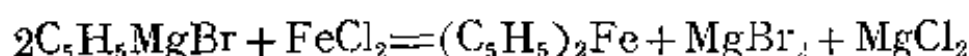


图 21-3 普鲁士蓝  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  的结构 ( $\text{K}^+$  离子未表示出)

图中表示出了铁原子和氰根的排布, 铁原子位于立方体的每个角顶, 氰根位于立方体的每一个边上。一半铁原子是铁(II), 另一半铁

原子是铁(III)。每隔一个立方体在立方体中心含有一个  $K^+$  离子。

$\pi$  键配位体环戊二烯离子  $C_5H_5^-$  与铁(II)形成的二茂铁  $(C_5H_5)_2Fe$  是一种夹心式结构的配位化合物。溴化环戊二烯镁与二氯化铁在有机溶剂中反应可得二茂铁,它是一种橙黄色结晶:



二茂铁通常被认为是由一个  $Fe^{2+}$  离子和两个  $C_5H_5^-$  离子形成的铁(II)的配位化合物。X射线的研究结果指出,两个  $C_5H_5^-$  环的平面是平行的,  $Fe^{2+}$  离子夹在它们的中间[见图 21-4(b)]。图 21-4(c)表示出了  $C_5H_5^-$  离子中的  $\sigma$  键骨架。在  $C_5H_5^-$  离子中的每个碳原子上都有一个未参与  $\sigma$  键的电子,这些电子占据在与环的平面垂直的  $p$  轨道上。5 个  $p$  轨道重叠形成不定域的  $\pi$  轨道。二茂铁  $(C_5H_5)_2Fe$  是反磁性的,没有未成对的电子,其中的  $Fe^{2+}$  离子具有空的  $d$  轨道。可以认为,  $Fe^{2+}$  和  $C_5H_5^-$  环之间的键是由  $C_5H_5^-$  环的  $\pi$  轨道与  $Fe^{2+}$  的空  $d$  轨道重叠形成。

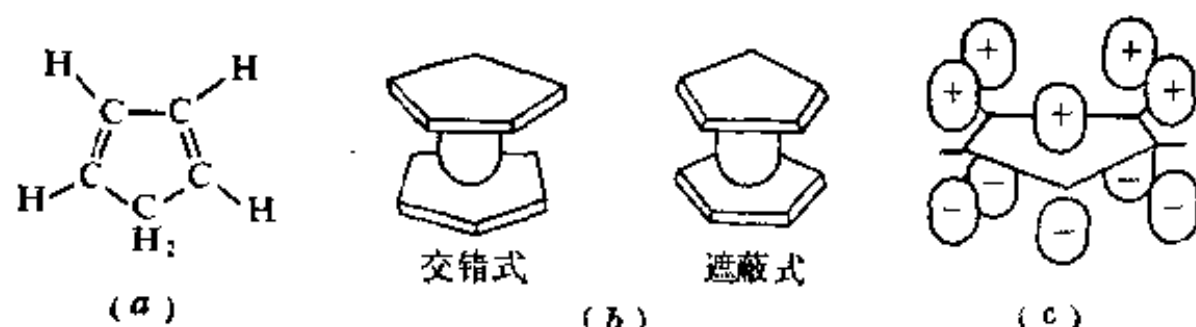


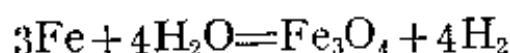
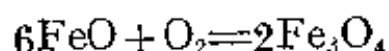
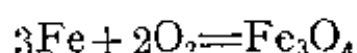
图 21-4 (a)环戊二烯  $C_5H_6$  的结构  
(b)二茂铁  $(C_5H_5)_2Fe$  的结构  
(c)  $C_5H_5^-$  阴离子中的  $\sigma$  键骨架

## (2) 氧化数为 +3 的铁的化合物

(a) 三氧化二铁和氢氧化铁 三氧化二铁具有  $\alpha$  和  $\gamma$  两种不同的构型。 $\alpha$  型是顺磁性的,而  $\gamma$  型是铁磁性的。在自然界存在的赤铁矿是  $\alpha$  型。将硝酸铁或草酸铁加热,可制得  $\alpha$  型  $Fe_2O_3$ 。将

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  氧化所得产物是  $\gamma$  型  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。 $\gamma$  型  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在 673 K 以上转变为  $\alpha$  型。三氧化二铁可以用作红色颜料，磨光粉以及某些反应的催化剂。

铁除了生成氧化亚铁和三氧化二铁之外，还生成一种  $\text{FeO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的混合氧化物  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (磁性氧化铁)，它具有磁性，是电的良导体，是磁铁矿的主要成分。将铁或氧化亚铁在空气或氧气中加热，或将水蒸汽通过烧热的铁，都得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ：



通常称为氢氧化铁的红棕色沉淀实际上是水合三氧化二铁  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。习惯上把它写作  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。新沉淀出来的水合三氧化二铁具有两性，主要呈碱性，易溶于酸中。溶于浓的强碱溶液形成  $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$  离子。

(b) 三氯化铁 三氯化铁是比较重要的铁(III)盐。无水三氯化铁是用氯气和铁粉(或铁刨花)在高温下直接合成的。它明显地具有共价性，能借升华法提纯。它的熔点(555 K)、沸点(588 K)都比较低，它容易溶解在有机溶剂(如丙酮)中，这些事实说明它具有共价性。673 K 时，它的蒸气中有双聚分子  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  存在，其结构如图 21-5 所示，氯原子在  $\text{Fe}(\text{III})$  的周围呈四面体排布：在 1023 K 以上，双聚分子解离为单分子。三氯化铁易潮解，易溶于水，并形成含有 2—6 个分子水的水合物。其水合晶体一般为  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，

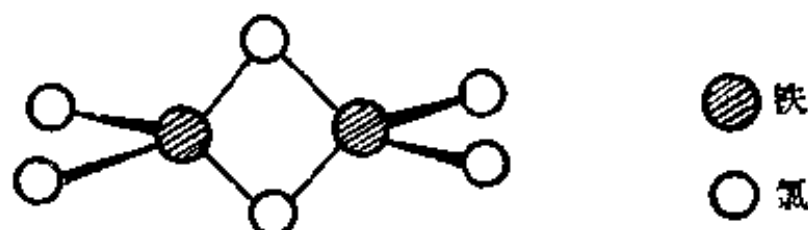
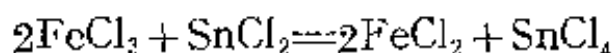
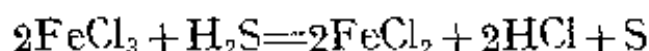
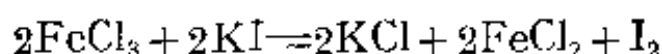


图 21-5 双聚分子  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  的结构

加热  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  晶体, 则水解失去  $\text{HCl}$  而生成碱式盐。

三氯化铁以及其它三价铁盐在酸性溶液中是较强的氧化剂, 可以将碘离子氧化成单质碘, 将  $\text{H}_2\text{S}$  氧化成单质硫, 还可以被  $\text{SnCl}_2$  还原:



用  $\text{SnCl}_2$  来还原三价铁盐是分析化学中常用的反应。

三氯化铁在某些有机反应中用作催化剂。因为它可以使蛋白沉淀, 故可作外伤止血剂。它还用于照相、制板、印染。

(c) 铁(III)的配位化合物 大多数铁(III)的配位化合物也呈八面体形并且是高自旋的, 有5个未成对  $d$  电子, 构型为  $(d_e)^5(d_r)^2$ , 如  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。  $\text{Fe}^{3+}$  离子与场强比较大的配位体如氰根  $\text{CN}^-$  能形成构型为  $(d_e)^5$  的低自旋配位化合物  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 。

铁(II)的配位化合物能被氧化成铁(III)的配位化合物。它们的标准电极电势的大小与配位体有很大关系。改变配位体可以改变电对的标准电极电势。通过下列各步自由能的计算, 可以看到这一点:

$$\begin{aligned} & [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + e \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \quad \Delta G^\circ = -nFE_1^\circ \\ & [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \\ & \quad \Delta G^\circ = -2.303RT \log K'_{\text{稳}} \\ +) & \quad [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6\text{CN}^- \\ & \quad \Delta G^\circ = +2.303RT \log K''_{\text{稳}} \\ \hline & [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \quad \Delta G^\circ = -nFE_2^\circ \\ & nFE_2^\circ = nFE_1^\circ + 2.303RT \log K'_{\text{稳}} - 2.303RT \log K''_{\text{稳}} \\ & E_2^\circ = E_1^\circ + \frac{2.303RT}{nF} (\log K'_{\text{稳}} - \log K''_{\text{稳}}) \end{aligned}$$

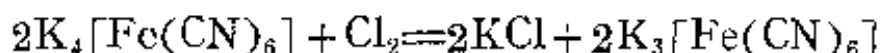
已知:  $E_1^\circ = +0.771 \text{ V}$   $\log K_{\text{稳}} = 24.0$   $\log K_{\text{稳}}'' = 31.0$

所以:  $E_2^\circ = +0.771 \text{ V}$

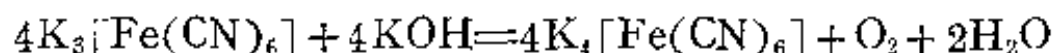
$$\begin{aligned} & + \frac{2.303 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{1 \times 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} (24.0 - 31.0) \\ & = +0.771 \text{ V} - 0.414 \text{ V} \\ & = +0.357 \text{ V} \end{aligned}$$

计算结果表明: 当配位体由水分子变为氰根时,  $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$  配位化合物电对的标准电极电势由  $+0.771 \text{ V}$  降为  $+0.357 \text{ V}$ 。这说明  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  比  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  的还原性强。或者说, 配位体由水分子变为氰根增强了铁(III)的稳定性。

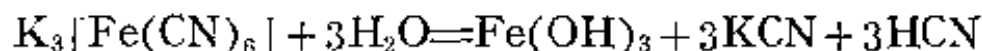
用氯气来氧化六氰合铁(II)酸钾溶液, 可得六氰合铁(III)酸钾  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ :



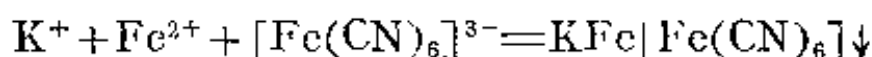
它是深红色晶体, 又名赤血盐。它的溶解度比六氰合铁(II)酸钾大,  $273 \text{ K}$  时, 每  $100 \text{ g}$  水可溶解  $31 \text{ g}$  盐。赤血盐在碱性溶液中有氧化作用:



在中性溶液中, 有微弱的水解作用:

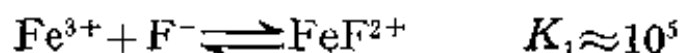


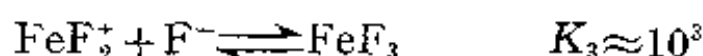
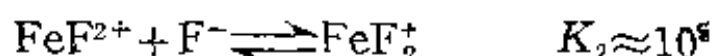
因此使用赤血盐的溶液时, 最好临用时配制。赤血盐的溶液遇到  $\text{Fe}^{2+}$  离子立即产生名为滕氏蓝的深蓝色沉淀:



利用这一反应, 可用赤血盐检验  $\text{Fe}^{2+}$  离子。经结构研究证明, 滕氏蓝的组成与结构和普鲁士蓝一样(结构如图 21-3 所示)。

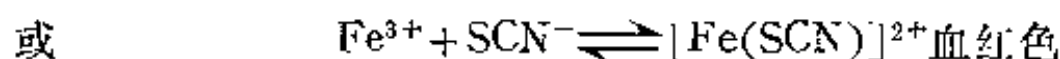
$\text{Fe}^{3+}$  离子能与卤素离子形成配位化合物, 它和  $\text{F}^-$  离子有较强的亲合力:





各个对应的氯的配合物的平衡常数只有 $\sim 10, -3, -0.1$ ，在很浓的盐酸中，能形成四面体形的  $\text{FeCl}_4^-$  离子。

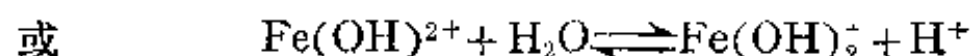
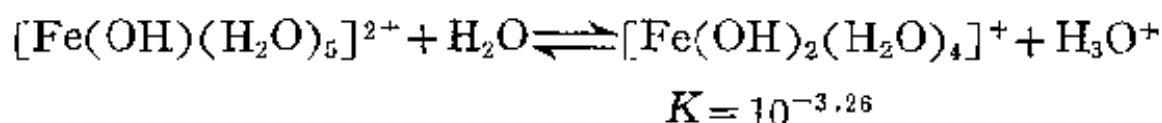
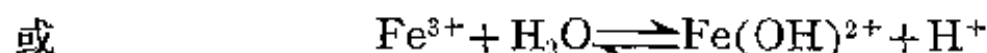
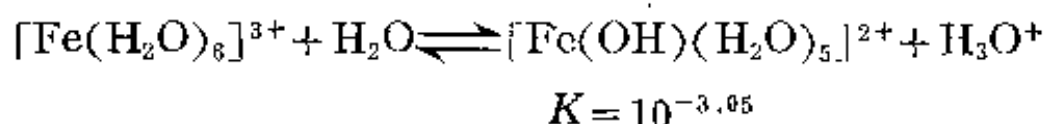
向  $\text{Fe}^{3+}$  离子的溶液中加入硫氰化钾  $\text{KSCN}$  或硫氰化铵  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ，溶液立即呈血红色，主要反应为：



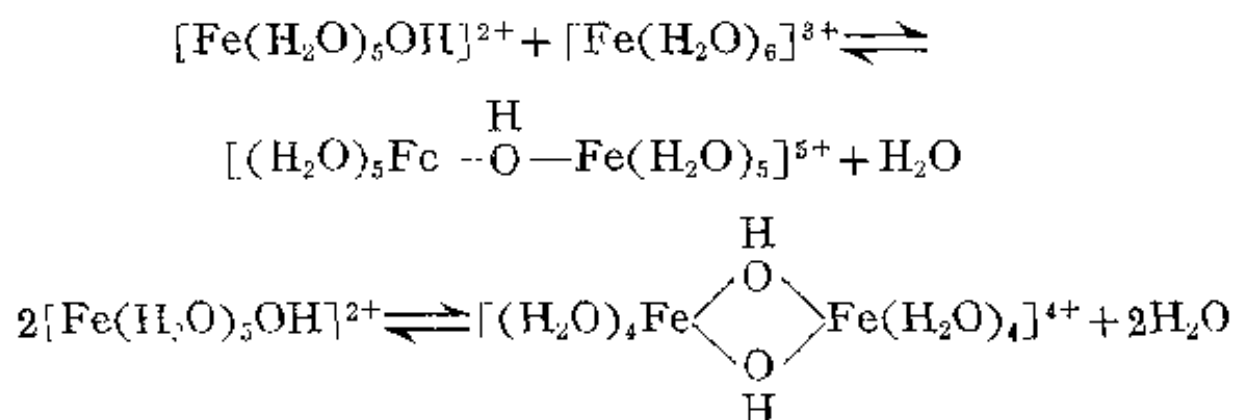
所生成的配离子的通式为  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(3-n)}$ ， $n=1-6$ ，这是鉴定  $\text{Fe}^{3+}$  离子的灵敏反应之一，这一反应也常用于  $\text{Fe}^{3+}$  的比色测定。

(d)  $\text{Fe}^{3+}$  离子的水解  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  中的  $\text{Fe}^{3+}$  离子与  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  中的  $\text{Mn}^{2+}$  离子一样， $d$  电子构型也是高自旋的  $(d_x)^3(d_y)^2$ ，电子的  $d-d$  跃迁也是自旋-禁阻的， $d-d$  吸收的几率很小，即吸收很弱。 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  离子呈淡红色， $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  离子则呈很淡的紫色。但是，平时我们所看到的三价铁盐溶液的颜色却是黄色或黄棕色，红棕色。这是由  $\text{Fe}^{3+}$  离子的水解作用引起的，如，第一步水解产物  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  离子呈黄色。

$\text{Fe}^{3+}$  离子的半径为 60 pm，有较大的电荷半径比，因此， $\text{Fe}^{3+}$  离子有较高的正电场，在水溶液中明显地水解，水解过程很复杂。首先，发生逐级水解，即：



其次,随着水解的进行,同时发生各种类型的缩合反应,如:



水合铁离子双聚体的结构如图 21-6。

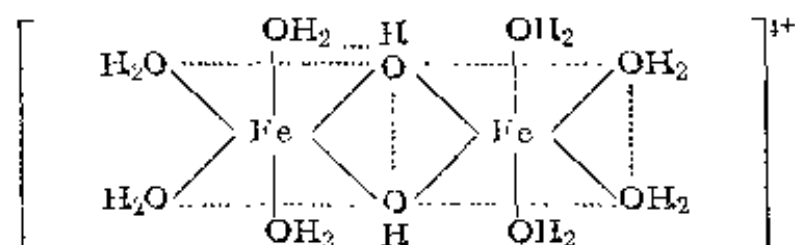


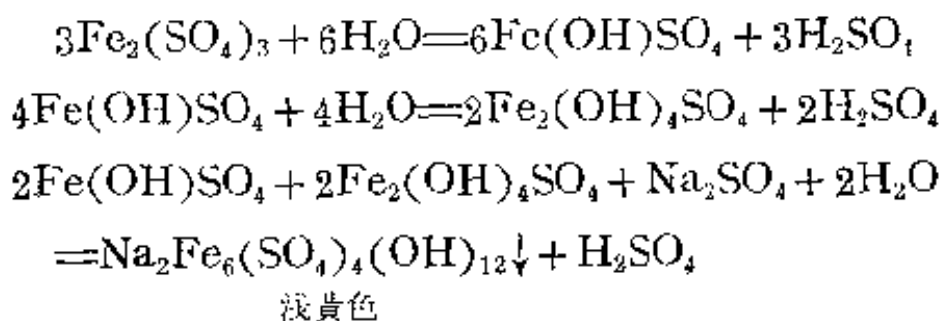
图 21-6 水合铁离子双聚体的结构

从水解平衡反应式可以看出,当溶液中酸过量时,  $\text{Fe}^{3+}$  主要以  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  存在。pH 值约为零时,溶液中含~99% 的  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。随着 pH 值的增大,水解倾向增大,溶液颜色由黄棕色逐渐变为红棕色。当 pH=2—3 时,聚合倾向增大,形成聚合度大于 2 的多聚体,最终导致红棕色胶状水合三氧化二铁沉淀(通常称之为氢氧化铁)。将溶液加热,颜色同样由浅变深,这说明加热也能促进  $\text{Fe}^{3+}$  离子的水解。

使  $\text{Fe}^{3+}$  离子水解析出沉淀氢氧化铁是长期以来作为一种典型的除铁方法,在冶金和化工生产中广泛得到应用。但是这种方法的主要缺点是  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  具有胶体性质。不仅沉淀速度慢,过滤困难,而且使一些物质被吸附而损失。通常应用凝聚剂使氢氧化铁凝聚沉降或长时间加热煮沸破坏胶体。但当  $\text{Fe}^{3+}$  离子浓度较大时,从溶液中分离氢氧化铁仍然是很困难的。

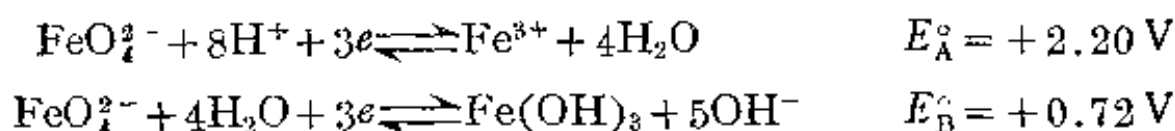
通过实践发现,如果使铁(III)的硫酸盐在较小的 pH 条件下

发生水解，由于酸度较大，不会产生氢氧化铁的沉淀，这时在溶液中只存在一些聚合的  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$  离子，这些离子能和  $\text{SO}_4^{2-}$  结合，生成一种浅黄色的复盐晶体，其化学式为  $\text{M}_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$  ( $\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ )，俗称黄铁矾，如黄钠铁矾  $\text{Na}_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ 。黄铁矾在水中的溶解度小，而且颗粒大，沉淀速度快，很容易过滤，因此在水法冶金中，已广泛采用生成黄铁矾的办法除去杂质铁。为了使杂质铁充分生成  $\text{Na}_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$  沉淀析出，在实际工作中，一般要控制以下三个条件：加入氧化剂如  $\text{NaClO}_3$ ，使所有的铁都转化为  $\text{Fe}^{3+}$  离子；控制 pH 值在 1.6—1.8 左右；使温度保持在 358—368 K。在这种条件下， $\text{Fe}^{3+}$  在溶液中水解生成黄钠铁矾的反应为：

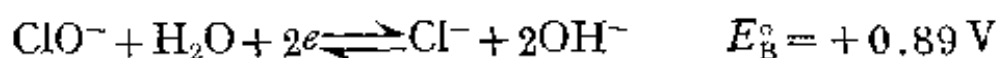


### (3) 氧化数为 +6 的铁的化合物

铁(Ⅲ)处于中间氧化态，既可以呈现氧化性，又可以呈现还原性。铁(Ⅲ)作为还原剂时的标准电极电势为：

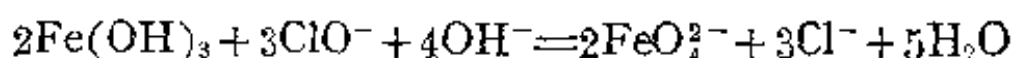


从上述电极电势可以看出，在酸性介质中高铁酸根离子  $\text{FeO}_4^{2-}$  是一个强氧化剂，一般的氧化剂很难把  $\text{Fe}^{3+}$  离子氧化成  $\text{FeO}_4^{2-}$ 。相反，在强碱性介质中，Fe(Ⅲ)却能被一些氧化剂如  $\text{NaClO}$  所氧化：

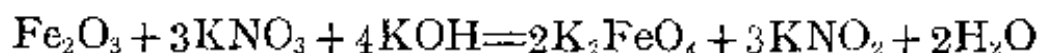


在强碱性溶液中，用  $\text{NaClO}$  来氧化  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，得紫红色高铁酸盐溶液：

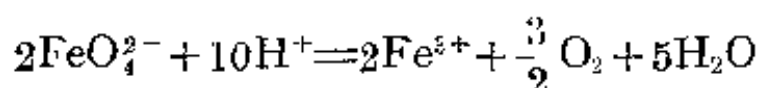




将  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KNO}_3$  和  $\text{KOH}$  混合并加热共融, 生成紫红色高铁酸钾:



在高铁酸盐溶液中加入  $\text{BaCl}_2$  会析出不溶的  $\text{BaFeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 它和  $\text{BaSO}_4$  是类似的化合物。将溶液酸化时,  $\text{FeO}_4^{2-}$  迅速分解而转化成  $\text{Fe}^{3+}$ :



### 1-3 钴和镍

钴和镍的常见氧化态为 +2、+3。钴的 +3 氧化态在一般简单化合物中是不稳定的, 但在某些配位化合物中却相当稳定。镍主要呈现 +2 氧化态, 它的 +3 氧化态化合物较少见。

#### (1) 氧化数为 +2、+3 的钴和镍的化合物

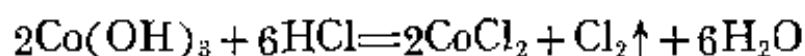
(a) 氧化物和氢氧化物 在隔绝空气的条件下, 加热使钴(II)或镍(II)的碳酸盐、草酸盐或硝酸盐分解, 能制得灰绿色的氧化钴(II)  $\text{CoO}$  或暗绿色的氧化镍(II)  $\text{NiO}$ 。 $\text{CoO}$  和  $\text{NiO}$  都能溶于酸性溶液中, 但难溶于水, 一般不溶于碱性溶液。

在空气中加热钴(II)的碳酸盐、草酸盐或硝酸盐, 则分解生成黑色的四氧化三钴  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 因为在 670—770 K, 空气中的氧能使钴(II)转变为钴(III)。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  是  $\text{CoO}$  和  $\text{Co}_2\text{O}_3$  的混合氧化物。纯的无水氧化钴(III)还没有得到过, 只知有其一水合物  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  大约于 570 K 分解为  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 同时失去水并放出氧气。纯氧化镍(III)也没有得到过。低于 298 K, 用次溴酸钾的碱性溶液与硝酸镍(II)溶液反应, 镍(II)被氧化, 生成黑色沉淀  $\beta\text{-NiO}(\text{OH})$ , 它易溶于酸中。用  $\text{NaOCl}$  碱性溶液与镍(II)盐溶液反应, 镍(II)进一步被氧化, 得黑色  $\text{NiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 它不稳定, 对有机化合物是一个有用的氧化剂。

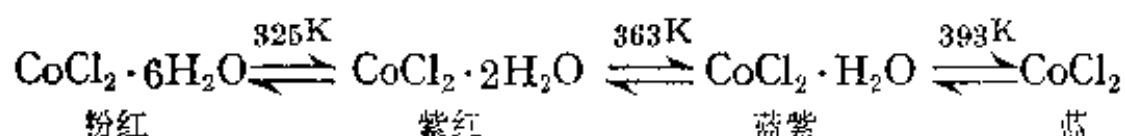
向钴(II)或镍(II)盐的水溶液中加入碱,可以得到相应的氢氧化物  $\text{Co}(\text{OH})_2$  或  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的沉淀。如前所述,粉红色  $\text{Co}(\text{OH})_2$  在空气中慢慢地被氧化为棕褐色的  $\text{Co}(\text{OH})_3$ ,而绿色的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  不被空气中的氧所氧化。与  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  不同,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的两性较显著,它既溶于酸形成钴(II)盐,也溶于过量的浓碱溶液形成  $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$  离子。至于  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  则是碱性的。

在溶液的 pH 值大于 3.5 的条件下,向钴(II)盐溶液中加入强氧化剂,如  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{NaOCl}$  等可制得氢氧化钴(III)。如上所述,低于 298 K,向镍(II)盐的碱性溶液中加入氧化剂  $\text{Br}_2$ ,可制得氢氧化镍(III)。

氢氧化钴(III)和氢氧化镍(III)都是强氧化剂,同盐酸反应,都能将  $\text{Cl}^-$  离子氧化为  $\text{Cl}_2$ ,例如:



(b) 氯化钴 由于氯化钴分子中结晶水数目的不同水合氯化钴而显出不同的颜色:



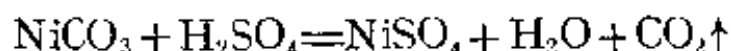
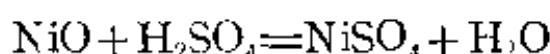
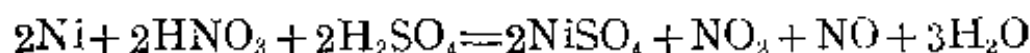
蓝色的  $\text{CoCl}_2$  在潮湿的空气中变为粉红色,因此,氯化钴可在变色硅胶干燥剂中用作指示剂。

从  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  受热失水的反应可以看出,  $\text{Co}^{2+}$  离子的水解性能较弱,和  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  不同,在加热的过程中,它只是逐渐脱水,而不发生水解现象。

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  结晶属于单斜晶系,每个钴原子周围有 4 个水分子,这 4 个水分子分别占据在一个畸变了的正方形的角顶 ( $\text{Co}-\text{H}_2\text{O}=212\text{ pm}$ ),与两个氯原子形成畸变了的八面体 ( $\text{Co}-\text{Cl}=243\text{ pm}$ )。其它两个水分子没有直接与钴成键。反式  $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  是组成粉红色  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的单元。

氯化钴主要用于电解金属钴和制备钴的化合物。

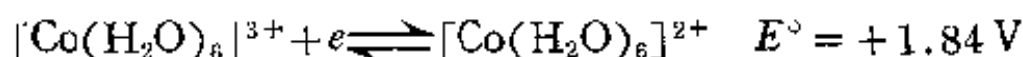
(c) 硫酸镍 硫酸镍可利用金属镍同硫酸和硝酸的反应来制取,也可以将氧化镍或碳酸镍溶于稀硫酸中来制取:



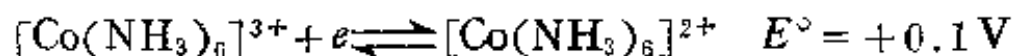
硫酸镍一般结晶成  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 有时也有  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  存在, 它们都是绿色晶体。硫酸镍能与碱金属硫酸盐形成复盐  $\text{M}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。硫酸镍大量用于电镀和触媒。

(d) 重要配位化合物 铁、钴、镍是很好的配位化合物形成体, 其中以钴最典型。

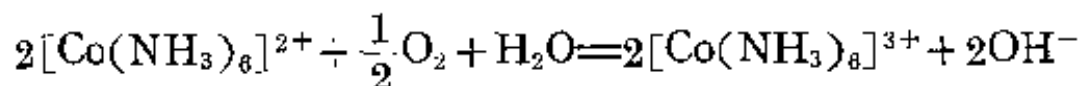
一般钴盐都是以  $\text{Co}^{2+}$  离子存在于水溶液中, 因为  $\text{Co}^{3+}$  离子是钴的最稳定氧化态。 $\text{Co}^{3+}$  离子很不稳定, 氧化性很强:



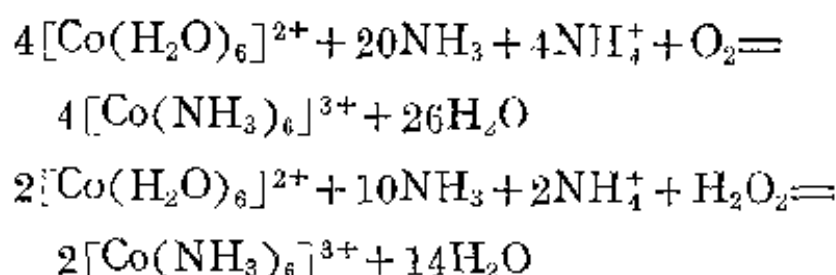
前面曾经指出, 配位化合物电对的标准电极电势的大小与配位体有很大关系, 改变配位体可以改变电偶的标准电极电势。当配位体由水分子变为氨分子时,  $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$  配位化合物电对的标准电极电势由 1.84 V 明显下降为 +0.1 V:



这说明,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  的还原性比  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  强,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  不稳定易被氧化, 而  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  则相当稳定, 不易被还原。事实上, 空气中的氧就能把  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  氧化成  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ :



用活性炭作催化剂, 在含有  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NH}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的溶液中通入空气或加入过氧化氢, 自溶液中可分离出橙黄色的氯化六氨合钴(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ :

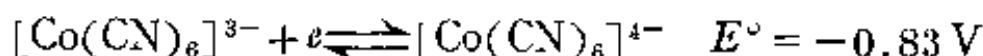


以上从氧化-还原稳定性的角度说明了  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  离子要比  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  离子稳定得多。下面再比较一下  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  离子与  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  离子的配合-离解稳定性:

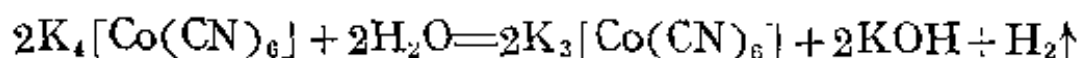
$$\begin{aligned}
K_{\text{稳}} &= \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}{[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_3]^6} = 1.28 \times 10^5 \\
K'_{\text{稳}} &= \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}{[\text{Co}^{3+}][\text{NH}_3]^6} = 1.6 \times 10^{35}
\end{aligned}$$

$K'_{\text{稳}} \gg K_{\text{稳}}$ , 从配合-离解的角度来看,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  离子也比  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  离子稳定得多。

当配位体变为氰根时,  $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$  配位化合物电对的标准电极电势进一步下降为  $-0.83 \text{ V}$ :



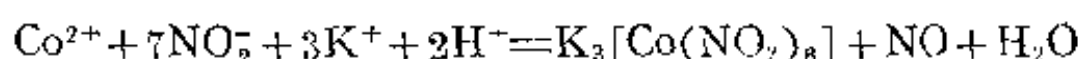
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$  变得更不稳定, 是一个相当强的还原剂, 而  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  则比  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  还要稳定得多。将含有  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$  的溶液稍稍加热,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$  就能使  $\text{H}^+$  还原产生氢气:



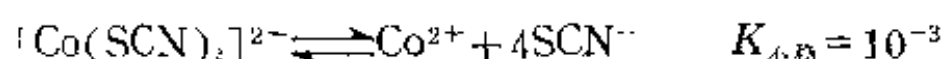
$\text{Co}^{3+}$  离子与  $\text{Fe}^{2+}$  离子是等电子体 (外层构型均为  $3d^6$ ) 但与  $\text{Fe}(\text{II})$  相反, 几乎所有的  $\text{Co}(\text{III})$  的配位化合物包括  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  在内, 都是低自旋的 ( $d_{\text{e}}^6$  构型), 只有  $\text{F}^-$  离子作配位体时, 配位化合物才是高自旋 ( $d_{\text{e}}^4 d_{\text{g}}^2$  构型)。

向  $\text{Co}^{2+}$  离子的溶液中加入过量的亚硝酸钾, 并以少量醋酸酸化, 加热后有黄色的六亚硝酸合钴(III)酸钾  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  析

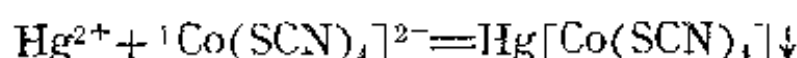
出:



向  $\text{Co}^{2+}$  离子的溶液中加入硫氰化钾或硫氰化铵, 生成蓝色配离子  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ , 它在水溶液中不稳定, 易离解:



$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  溶于丙酮或戊醇, 在有机溶剂中它比较稳定, 可用在比色分析上。向  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  的溶液中加入  $\text{Hg}^{2+}$  离子, 则有  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  沉淀析出:



$\text{Co}^{2+}$  与配位体硝酸根  $\text{NO}_3^-$  能形成一种有趣的配离子, 其化学式为  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ 。在非水溶剂中,  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{NO}_3$  与  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  反应可以得到深红色的  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$ 。在配离子  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  中,  $\text{Co}^{2+}$  的配位数为 8, 硝酸根  $\text{NO}_3^-$  起双齿配位体的作用, 虽然 8 个  $\text{Co}-\text{O}$  键并不一样长。配离子  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  呈十二面体形(见图 21-7), 在中心离子  $\text{Co}^{2+}$  的周围, N 原子呈四面体排布。

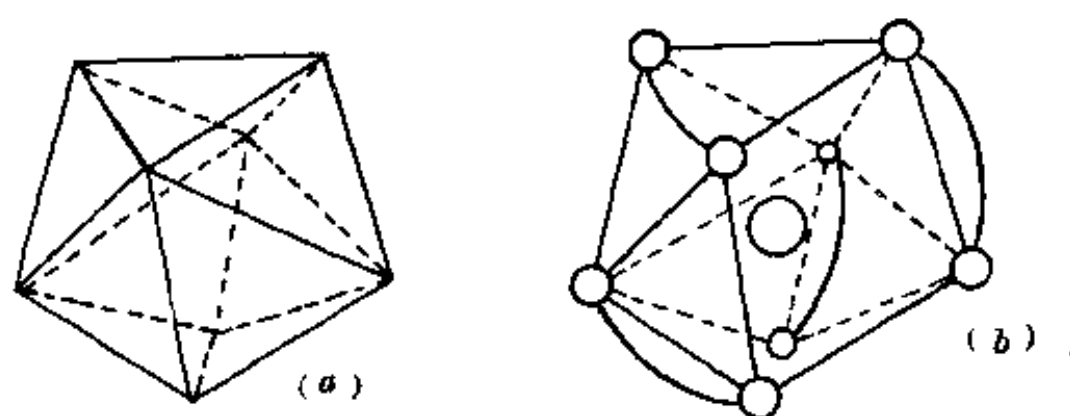
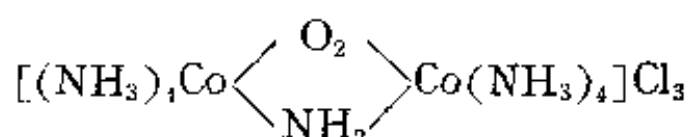
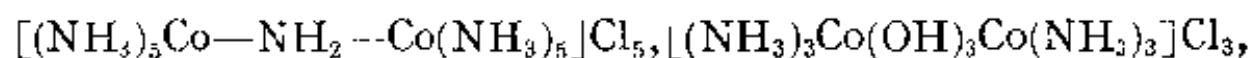


图 21-7

(a) 十二面体; (b)  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  中四个双齿配位体 ( $\text{NO}_3^-$ ) 大体上的位置

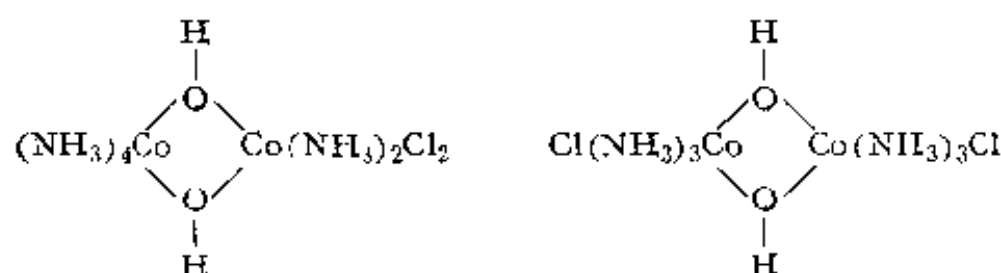
钴(III)除了能形成单核钴氨配位化合物以外, 还能形成许多多核钴氨配位化合物。在多核钴氨配位化合物中, 羟基  $\text{OH}^-$ , 氨

基  $\text{NH}_2^-$ ，亚氨基  $\text{NH}_2^-$ ，过氧离子  $\text{O}_2^{2-}$ ，超氧离子  $\text{O}_2^-$  等起着桥联的作用，把  $\text{Co}^{3+}$  离子连接起来。如：

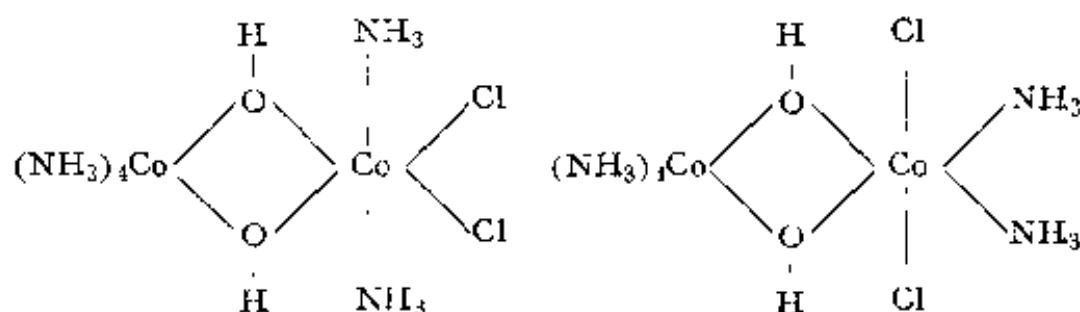


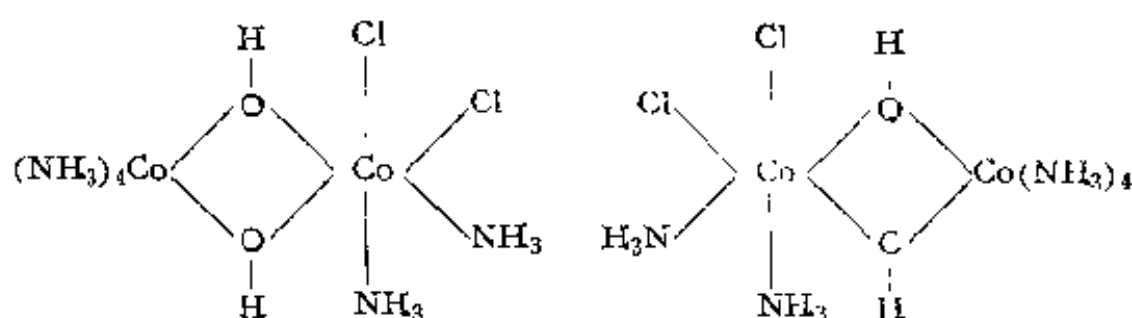
钴的配位化合物为数众多，原因之一也是由于存在许多同分异构现象。例如，化学式为  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$  的配位化合物有两种键合异构体：一种是红色的  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ ， $\text{NO}_2^-$  以 O 与 Co 成键；另一种是黄棕色的  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ ， $\text{NO}_2^-$  以 N 与 Co 成键。

至于化学式为  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_2\text{Cl}_2]^{2+}$  的配离子，则存在配位异构现象：



其中的  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^{2+}$  还有下面四种立体异构体：





上面的两种是几何异构体, 下面的两种是互成镜象的光学异构体。

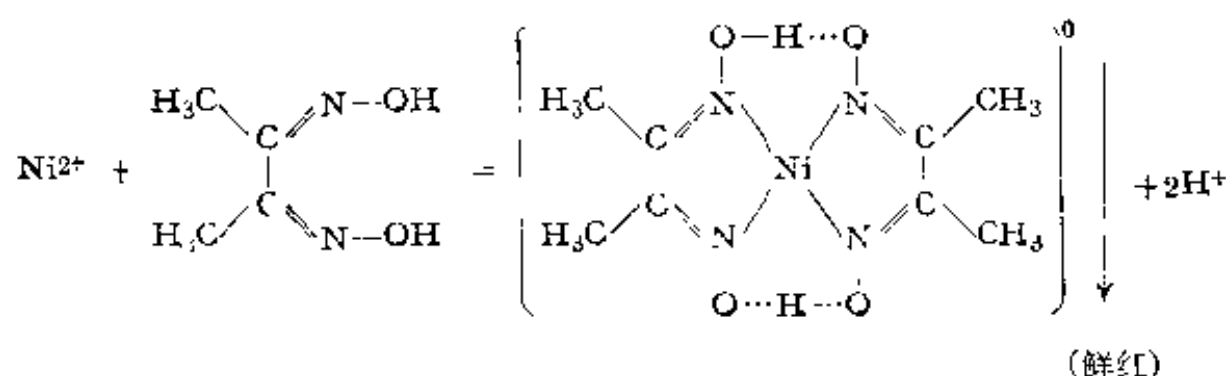
镍也能形成许多配位化合物。例如, 将过量的氨水加入  $\text{Ni}^{2+}$  的溶液中, 可形成  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  配离子。将  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  溶于  $\text{HBr}$  并加入过量的氨水, 有紫色的溴化六氨合镍(II)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$  析出。

镍也能形成氰配位化合物。将过量的氰化钾加入  $\text{Ni}^{2+}$  的溶液中, 可形成  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  配离子。四氰合镍(II)酸钠  $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  为黄色; 四氰合镍(II)酸钾  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  为橙色。

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  和  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  都很稳定, 不易被氧化。

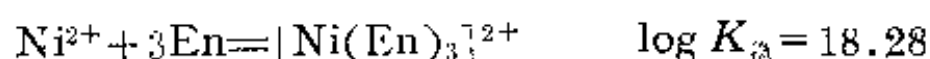
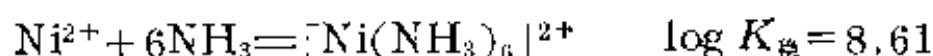
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  的空间构型是平面正方形,  $\text{Ni}^{2+}$  离子居中, 它采用  $dsp^2$  杂化轨道容纳配位体的电子。

$\text{Ni}^{2+}$  离子常与多价配位体形成螯合物。例如,  $\text{Ni}^{2+}$  离子与丁二酮肟在稀氨水溶液中能生成螯合物二丁二酮肟合镍(II), 它是一种鲜红色沉淀。这个反应是检验  $\text{Ni}^{2+}$  的特征反应:



在二丁二酮肟合镍(II)中, 与  $\text{Ni}^{2+}$  离子配位的四个 N 原子形成平面正方形。

在水溶液中,  $\text{Ni}^{2+}$  离子与乙二胺能形成三个螯环的  $[\text{Ni}(\text{En})_3]^{2+}$ 。通过以下对比, 可以看出,  $[\text{Ni}(\text{En})_3]^{2+}$  的螯合效应很显著:



有三个螯环的  $[\text{Ni}(\text{En})_3]^{2+}$ , 其稳定常数差不多是无环的  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  的  $10^{10}$  倍。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{稳}}$$

$K_{\text{稳}}$  越大,  $\Delta G^\circ$  越负, 所生成的螯合物越稳定。

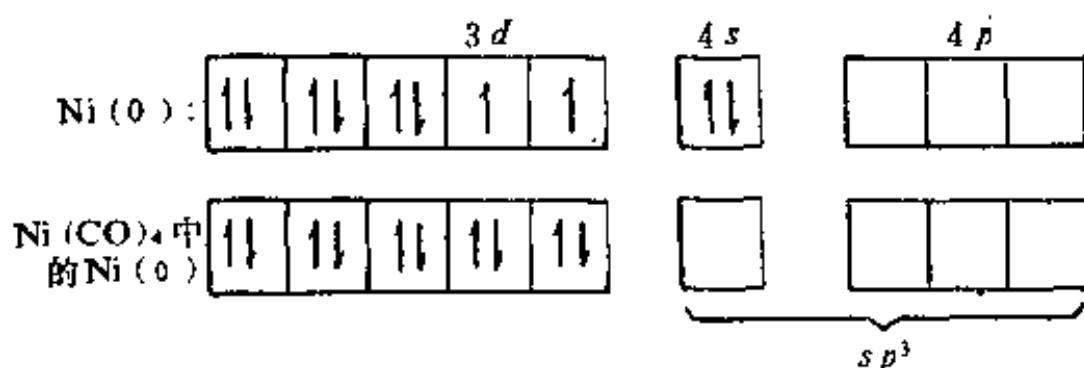
## (2) 铁、钴、镍的低氧化态配位化合物

铁、钴、镍的常见氧化态是 +2, +3。但在某些配位化合物中呈现低氧化态 +1, 0, -1 或 -2。羰基配位化合物是这类配位化合物的典型代表, 例如  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  等。在羰基配位化合物中, 金属呈低氧化态。一氧化碳是很弱的路易斯碱, 其碳原子中的非键电子对不容易给出, 即一氧化碳与金属形成  $\sigma$  配键的能力较弱, 但是它和金属形成反馈键的能力较强。形成反馈键时, 金属将电子对给予配位体, 只有当金属具有足够的负电荷时, 它才能起电子对给予体的作用。低氧化态的金属, 具有较多价电子, 有利于形成反馈键。在四羰基合镍  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  中, 金属与羰基之间  $\sigma$  配键和反馈键的形成如图 21-8 所示。

在羰基化合物中, 由于  $\sigma$  配键和反馈键两种成键作用同时进行, 使金属与一氧化碳作用形成的羰基化合物具有很高的稳定性。

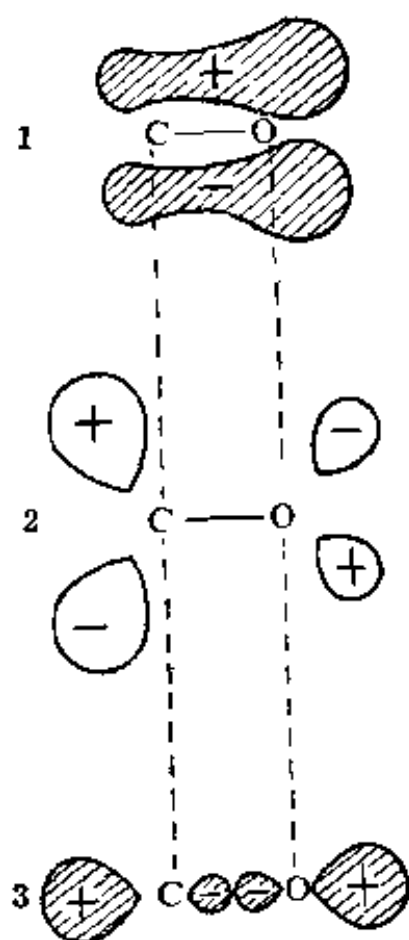
羰基配位化合物不仅在氧化态方面表现特殊, 其制备、性质也比较特殊。多数羰基配位化合物可以通过金属和一氧化碳的直接化合来制备, 但要求金属必须是新还原出来的具有活性的粉状物。





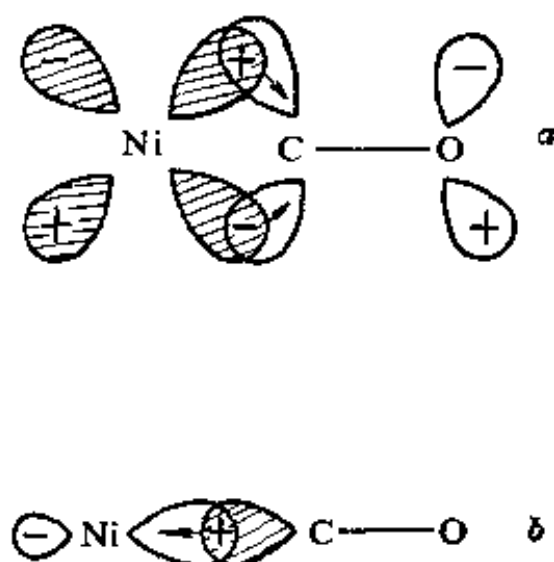
CO 的分子轨道表示式:

$$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi 2p_z)^2 (\sigma 2p)^2 \\
 (\pi^* 2p_y)^0 (\pi^* 2p_z)^0 (\sigma^* 2p)^0$$



(a)

CO 的分子轨道图示



(b)

$\text{Ni}(\text{CO})_4$  中的键

图 21-8

1—成键  $\pi$  轨道; 2—反键  $\pi$  轨道;  
3—未共用电子对占据的  $\sigma$  轨道

(b)  $\sigma$  键(金属  $\leftarrow$  碳)  
(a) 反馈键(金属  $\rightarrow$  碳  $\pi$  键)

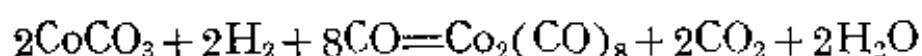
镍在 325 K 和 1 atm 下同一氧化碳作用生成无色液体四羰基合镍:



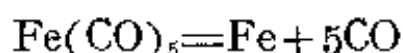
铁在 373—473 K 和 200 atm 下同一氧化碳作用生成淡黄色液体五羰基合铁:



除直接化合外,还可通过其它方法制备羰基配位化合物。例如,橙黄色晶体八羰基合二钴可在 393—473 K 和 250—300 atm 下,用碳酸钴在氢气气氛中同一氧化碳作用制得:



羰基配位化合物的熔点、沸点一般都比常见的相应金属化合物低,容易挥发,受热易分解为金属和一氧化碳。利用这些特性来分离或提纯金属是先将金属制成羰基化合物,然后使之挥发与金属中的杂质分离,最后使羰基化合物分解,便得到很纯的金属。例如使五羰基合铁的蒸气在 473—523 K 分解,可以得到含碳很低的纯铁粉:



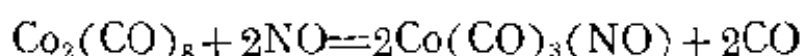
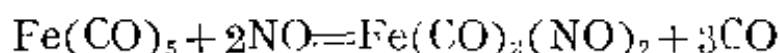
这种铁粉用于制造磁铁心和催化剂。

值得特别注意的是,羰基配位化合物有毒。例如,吸入四羰基合镍,红血球便和一氧化碳化合,从而使血液把胶态镍带到全身器官,这种中毒是很难治疗的。所以制备羰基配位化合物必须在与外界隔绝的容器中进行。

除了铁、钴、镍以外,还有一些过渡金属也能生成羰基配位化合物,它们位于周期表的 VI B 族、VII B 族、VIII 族。如:

V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

某些金属羰基配位化合物与一氧化氮作用可以生成金属羰基亚硝基配位化合物,例如:



NO 的电子构型是  $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p)^2(\pi^* 2p_y)^1$ 。与 CO 相同,只是多了一个反键电子。由于多了这个电子,金属羰基亚硝基配位化合物中的亚硝基是三电子配位体。可以认为,首先是 NO 的反键轨道中的这个电子由亚硝基转移向金属,使金属在形式上带负电荷,而亚硝基在形式上变为  $\text{NO}^+$  离子。 $\text{NO}^+$  离子与 CO 是等电子的,因而是等效的配位体。因此,在  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$  中,Co 的氧化态为 -1; 在  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  中,Fe 的氧化态为 -2。

## § 21-2 铂系元素

### 2-1 铂系元素概述

铂系包括钌、铑、钯、铱、铂六个元素。根据金属单质的比重,铂系元素又可分为两组:钌、铑、钯的比重约为 12,称为轻铂金属;铱、铂的比重约为 22,称为重铂金属。铂系元素都是稀有金属,它们在地壳中的丰度估计为:

钌 Ru	铑 Rh	钯 Pd	铱 Os	铱 Ir	铂 Pt
$10^{-8}\%$	$10^{-8}\%$	$10^{-7}-10^{-6}\%$	$10^{-7}\%$	$10^{-7}\%$	$10^{-6}\%$

铂系元素几乎完全以单质状态存在,高度分散于各种矿石中,并共生在一起。例如在原铂矿中常有铱存在,通常以铂为主要成分,但也有铂和钯含量近乎相等的原铂矿。

铂系元素的基本性质汇列于表 21-4 中。

从铂系元素原子的价电子层结构来看,  $ns$  轨道除铱和铂有两个电子以外,其余都只有 1 个电子或没有电子。无论是轻铂系,还

表 21-4 铂系元素的基本性质

性 质 元 素 质	钌	铑	钯	铱	铂	
元素符号	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
原子序数	44	45	46	76	77	78
价电子层结构	4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>	5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>
主要氧化数	+2, +4, +6, +7, +8	+3, +4,	+2, +4	+2, +3, +4, +6, +8	+3, +4, +6	+2, +4
原子量	101.0	102.9	106.4	190.2	192.2	195.0
共价半径 pm	125	125	128	126	129	130
M <sup>2+</sup> 离子半径 pm	81	80	85	88	92	124
第一电离势(kJ·mol <sup>-1</sup> )	711	720	805	840	880	870
电 负 性	2.2	2.28	2.20	2.2	2.2	2.28
$\begin{matrix} E^\circ(\text{V}) \\ \text{M}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{M} \end{matrix}$	0.45	0.6	0.85	0.85	1.0	1.2

是重铂系,形成高氧化态的倾向都是从左到右逐渐降低。这一点和铁、钴、镍三元素是一致的。和其它各副族的情况一样,铂系元素的第6周期各元素形成高氧化态的倾向比第5周期相应各元素为大。

铂系元素的主要氧化态及其稳定性的递变规律如下。

铂系金属单质的某些物理性质列入表 21-5 中。

铂系金属除铱呈蓝灰色外,其余都是银白色。它们都是难溶金属。

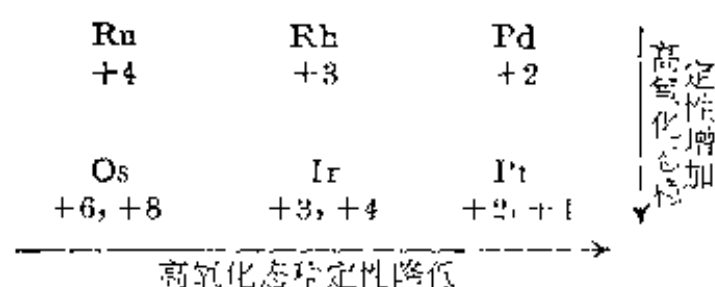


表 21-5 铂系金属单质的某些物理性质

物理性质	钌	铑	钯	铱	铂	铂
密度 (g·cm <sup>-3</sup> )	12.41	12.41	12.02	22.57	22.42	21.45
熔点 (K)	2583	2239±3	1825	3318±30	2683	2045
沸点 (K)	4173	4006±100	3413	5300±100	4403	4100±100

在每一个三元素组中，金属的熔沸点都是从左到右逐渐降低。这六个元素中，最难熔的是铱，最易熔的是钯。熔沸点的这种变化趋势与铁系金属相似，这也可能是因为  $nd$  轨道中成单电子数从左到右逐次减少，金属键逐渐减弱的缘故。在硬度方面，钌和铱的特点是硬度高并且脆，因此不能承受机械处理。铑和铱虽可以承受机械处理，但很困难。可是最后一对金属钯和铂，尤其是铂，极易承受机械处理。纯净的铂具有高度的可塑性，将铂冷轧，可以制得厚度为 0.0025 mm 的箔。

铂系金属对酸的化学稳定性比所有其它各族金属都高。前两对金属钌和铱，铑和铱对酸的化学稳定性特别高，它们不仅不溶于普通强酸，甚至也不溶于王水中。钯和铂都能溶于王水，钯还能溶于硝酸（在稀硝酸中溶解较慢，浓硝酸中溶解较快）和热硫酸中。如：



所有铂系金属在有氧化剂存在时与碱一起熔融，都会变成可溶性的化合物。

铂系金属在常温下对于空气及氧都是稳定的。只有粉状铱在室温下的空气中会慢慢地被氧化,生成挥发性四氧化铱  $\text{OsO}_4$ ,可以嗅到极微量的  $\text{OsO}_4$  的特殊气味。如果整块的铱在空气中灼热到温度超过  $773\text{ K}$  时,金属铱则燃烧成  $\text{OsO}_4$ 。 $\text{OsO}_4$  的蒸气没有颜色,对呼吸道有剧毒,尤其有害于眼睛,会造成暂时失明。

钌在空气中加热时形成  $\text{RuO}_2$ 。铑和钯只有在炽热高温时,才逐渐氧化成  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  和  $\text{PdO}$ ,温度再上升,氧化物又将分解。铱在高温时氧化生成的是氧化物的混合物。铂对氧的作用比铂系其它金属来得稳定,在氧气中加热,金属表面生成  $\text{PtO}$ ,高温时又分解。

铂系金属不和氮作用,至于其它的非金属如硫、磷、氟、氯等必须在高温下,才能和它们起作用,生成相应的化合物。

所有的铂系金属都有一个特性,即催化活性很高。而金属细粉(如铂黑)的催化活性尤其大。大多数铂系金属能吸收气体,特别是氢气。铱吸收氢气的能力最差,块状的铱几乎不吸收氢。钯吸收氢气的能力最强,在常温下,1 体积的钯能溶解 700 体积以上的氢。在真空中把金属加热到  $373\text{ K}$ ,溶解的氢就完全放出。氢在铂中的溶解度很小,但是铂溶解氧的本领要比钯强得多。1 体积的钯只能吸收 0.07 体积的氧,而 1 体积的铂却能溶解 70 体积左右的氧。铂系金属吸收气体的性能是与它们的高度催化性能有密切关系的。

铂系金属和铁系金属一样,都容易形成配位化合物。

铂在自然界往往以金属单质的形式存在于矿物中。从天然铂矿中提取铂,所采取的方法就是利用铂容易形成配位化合物这一性质。先用王水溶解铂矿,铂转化成氯铂酸,再向氯铂酸溶液中加入铵盐,则形成氯铂酸铵沉淀,而同其它铂系元素的配位化合物分离。将干燥后的氯铂酸铵在  $1073\text{ K}$  加热分解,便得到海绵状金属

铂。将海绵状金属铂熔炼,即可得坚实的铂块。

铂是铂系金属中最软的,其硬度随着铂中铱含量的增加而增加。铂具有很好的延展性和可锻性,它的延展性接近于银和金,但随着铂中杂质含量的增加而延性减小。

铂有很高的化学稳定性。致密的铂在空气中加热不会失去原有光泽,铂的这种性质是本族元素中最好的。铂箔、铂黑和铂海绵在干燥的氧气中加热时,表面生成  $\text{PtO}$ , 高温时又分解。

铂在 523 K 以上开始和干燥的氯作用生成  $\text{PtCl}_2$ 。将  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  在氯气流中加热达 573 K 左右即得红棕色的四氯化铂  $\text{PtCl}_4$ 。 $\text{PtCl}_4$  只能在 643 K 以下存在,加热时即行分解,在 643—708 K 范围内分解为暗绿色的三氯化铂  $\text{PtCl}_3$ , 在 708—854 K 范围内分解为  $\text{PtCl}_2$ , 在 855 K  $\text{PtCl}_2$  完全分解成  $\text{Pt}$ 。

铂不溶于一般强酸及氢氟酸中,但能溶于王水而形成淡黄橙色的氯铂酸溶液。除王水外,铂也溶于盐酸-过氧化氢、盐酸-高氯酸的混合溶液中。热的浓硫酸能很缓慢地溶解铂生成  $\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot (\text{HSO}_4)_2$ 。

熔融的苛性碱或过氧化钠对铂的腐蚀很严重。硫或金属硫化物在加热时能与铂作用。但更容易和铂作用的是硒和碲,特别是磷或还原气氛中的磷化物和磷酸盐都很容易与铂化合。

由于铂的化学稳定性很高,又能耐高温,故常用它制成化学上的各种反应器皿或仪器零件,如铂坩埚、铂蒸发皿、铂电极、铂网等。根据铂的化学性质,在使用铂的反应器皿时,应该遵守一定的操作规则。

铂丝的电阻随温度升高而作有规律的变化,因而可以通过测量电阻来间接以测定温度,所以可用铂制作测定高温的电阻温度计。此外,在电工技术中,铂和铂铑合金是常用的热电偶,这样的热电偶常用来测定 1473—2023 K 范围内的温度。还可以用铂制

耐 1873 K 高温的电炉炉丝。

铂具有很高的催化性能，在多种化学工业中用作催化剂。如在氨氧化法制硝酸时，就是用铂作催化剂首先将氨氧化为一氧化氮。

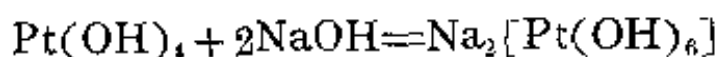
## 2-2 铂和钯的重要化合物

### (1) 氯铂酸及其盐

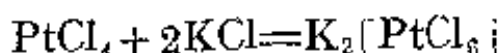
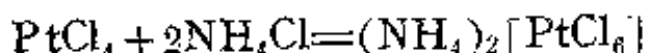
最重要的铂(IV)的配位化合物是氯铂酸及其盐。用王水溶解铂，即生成氯铂酸  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 。四氯化铂溶于盐酸也生成氯铂酸，将溶液蒸发浓缩，可得橙红色晶体  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ：



在铂(IV)化合物中加碱，可以得到两性的氢氧化铂  $\text{Pt}(\text{OH})_4$ ，它溶于盐酸得氯铂酸，溶于碱得铂酸盐：

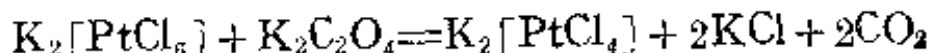


将氯化铵或氯化钾加至四氯化铂中，可制得相应的氯铂酸铵  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  或氯铂酸钾  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ：



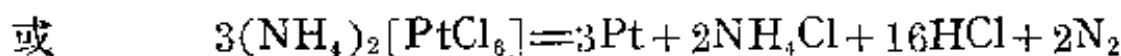
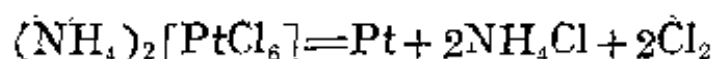
氯铂酸和碱金属氯化物作用，也可生成相应的氯铂酸盐。氯铂酸钠  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  是橙红色晶体，易溶于水和酒精。但  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ 、 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 、 $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$ 、 $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$  等却都是难溶于水的黄色晶体。在分析上，利用难溶氯铂酸盐的生成，可以检验  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$  等离子。氯铂酸溶液用作镀铂时的电镀液。

用草酸钾、二氧化硫等还原剂和氯铂酸盐反应，可生成氯亚铂酸盐  $\text{M}_2[\text{PtCl}_4]$ ，例如：

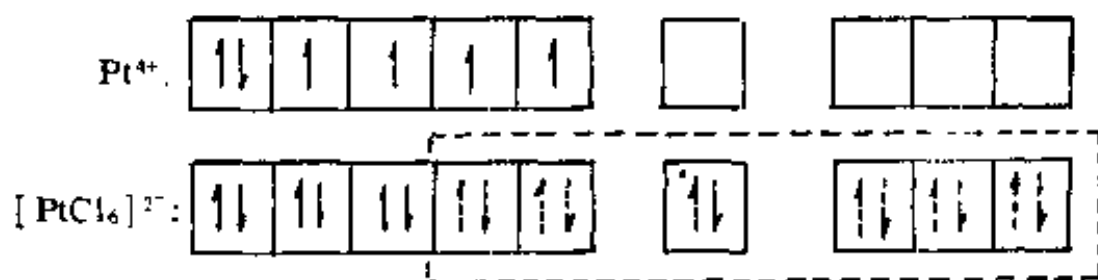


氯铂酸铵经灼烧即分解，得海绵状铂：

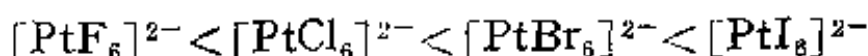




氯铂酸以及氯铂酸盐的内界— $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 配离子的空间构型是八面体,其电子排布如下:

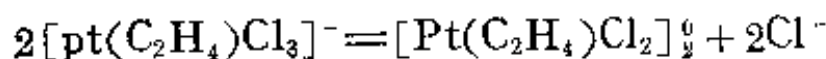
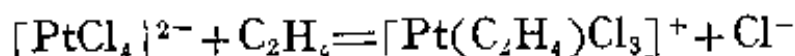


$[\text{PtCl}_6]^{2-}$  在水溶液里是非常稳定的配离子。当黄色的  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  与  $\text{KBr}$  或  $\text{KI}$  加热反应时,转化为深红色的  $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$  或黑色的  $\text{K}_2[\text{PtI}_6]$ 。 $[\text{PtX}_6]^{2-}$  的稳定性按如下顺序增加:

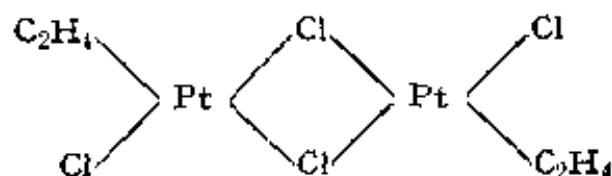


## (2) 铂(II)-乙烯配位化合物

$\text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$  是人们制得的第一个不饱和烃与金属的配合物。这个化合物可由氯亚铂酸盐  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  和乙烯在水溶液中反应制得,它可以被乙醚萃取。反应过程如下:



中性化合物  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]_2^0$  是一个具有桥式结构的二聚物,两个乙烯分子的排布是反式的:



X射线分析指出,配离子  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$  的构型是平面四边形(图 21-9)。 $\text{Pt}^{2+}$  离子在四边形的中央,四个配位体占据在四个角顶上。 $\text{Pt}^{2+}$  离子和三个  $\text{Cl}^-$  离子在一个平面上,乙烯的  $\text{C}=\text{C}$  双键

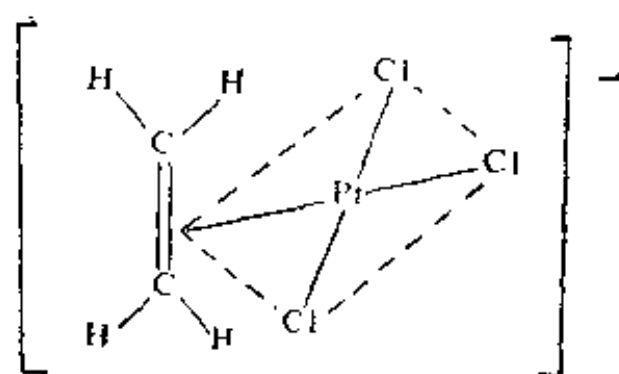
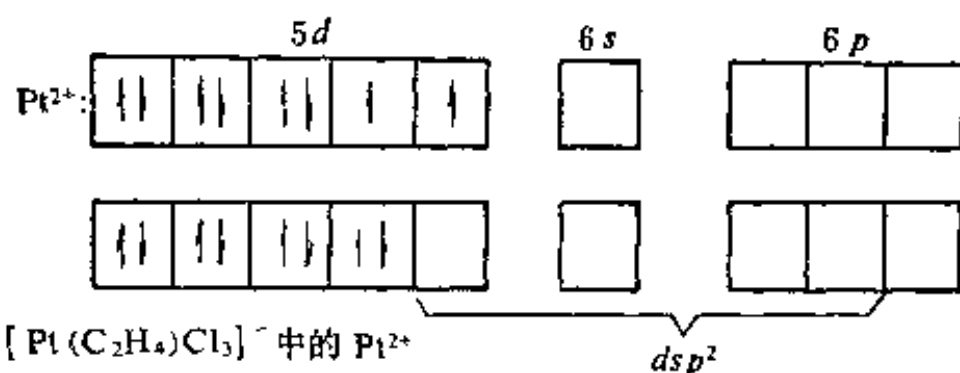


图 21-9 配离子 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$ 的构型

垂直于这个平面,两个碳原子与  $\text{Pt}^{2+}$  的距离相等。

$\text{C}_2\text{H}_4$  有一个占有电子的成键  $\pi$  轨道和一个没有电子的反键  $\pi^*$  轨道(图 21-10)。中心离子  $\text{Pt}^{2+}$  采用  $dsp^2$  杂化轨道容纳配位体的电子。 $\text{C}_2\text{H}_4$  的成键  $\pi$  轨道与  $\text{Pt}^{2+}$  的  $dsp^2$  杂化轨道重叠,形成  $\sigma$  键[图 21-11(a)]。与此同时, $\text{C}_2\text{H}_4$  的反键  $\pi^*$  轨道与  $\text{Pt}^{2+}$  的占有电子的  $d$  轨道重叠,电子从  $\text{Pt}^{2+}$  的  $d$  轨道进入  $\text{C}_2\text{H}_4$  的反键  $\pi^*$  轨道形成反馈  $\pi$  键[图 21-11(b)]。 $\sigma$  键的形成取走了乙烯双键的成键电子,使  $\text{C}=\text{C}$  键增长从而变弱。反馈键的形成使电子云进入高能的反键  $\pi^*$  轨道,降低了乙烯双键的稳定性。这两个过程都使乙烯的双键削弱,对乙烯双键的作用相当于活化。现将  $\text{Pt}^{2+}$  与  $\text{C}_2\text{H}_4$  之间  $\sigma$  键和反馈  $\pi$  键的形成图示如下:



### (3) 二氯化钯

在红热的条件下,金属钯直接氯化得二氯化钯  $\text{PdCl}_2$ 。823 K 以上得不稳定的  $\alpha$ - $\text{PdCl}_2$ , 823 K 以下转变为  $\beta$ - $\text{PdCl}_2$ 。 $\alpha$ - $\text{PdCl}_2$  的

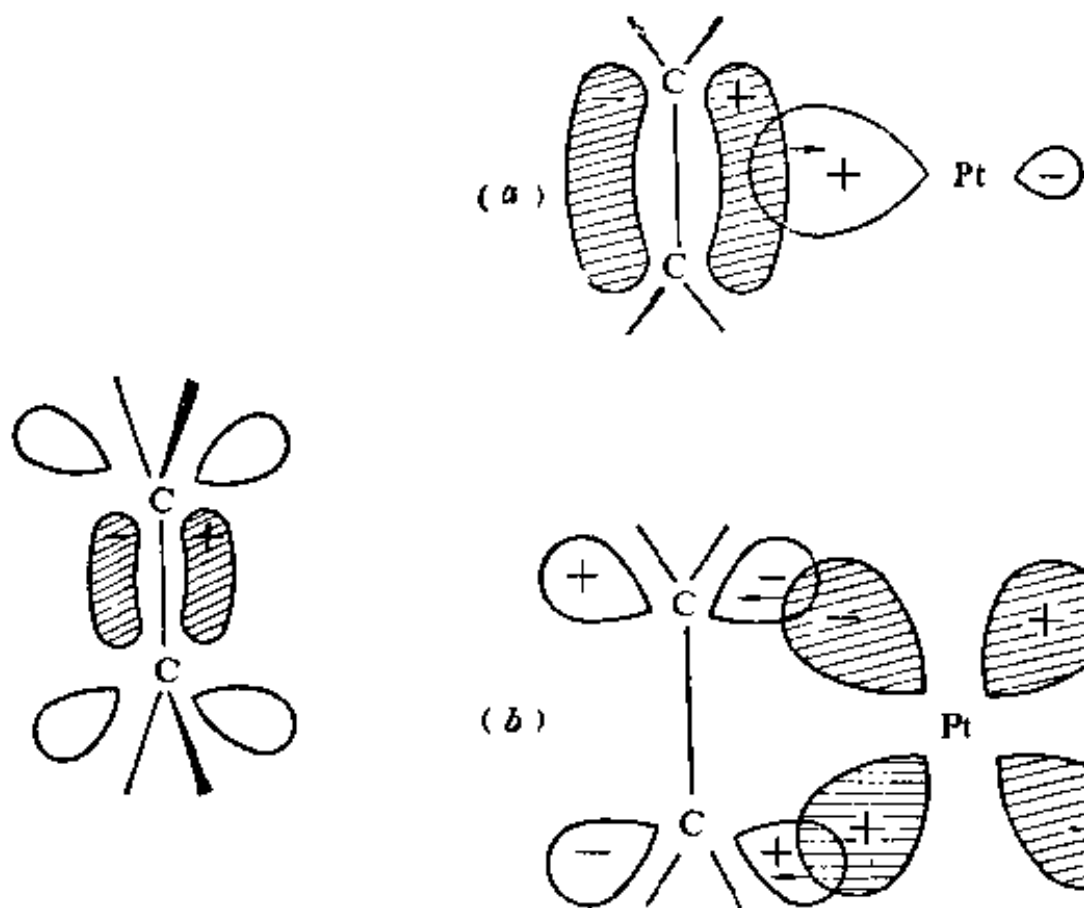


图 21-10  $C_2H_4$  的分子轨道图示

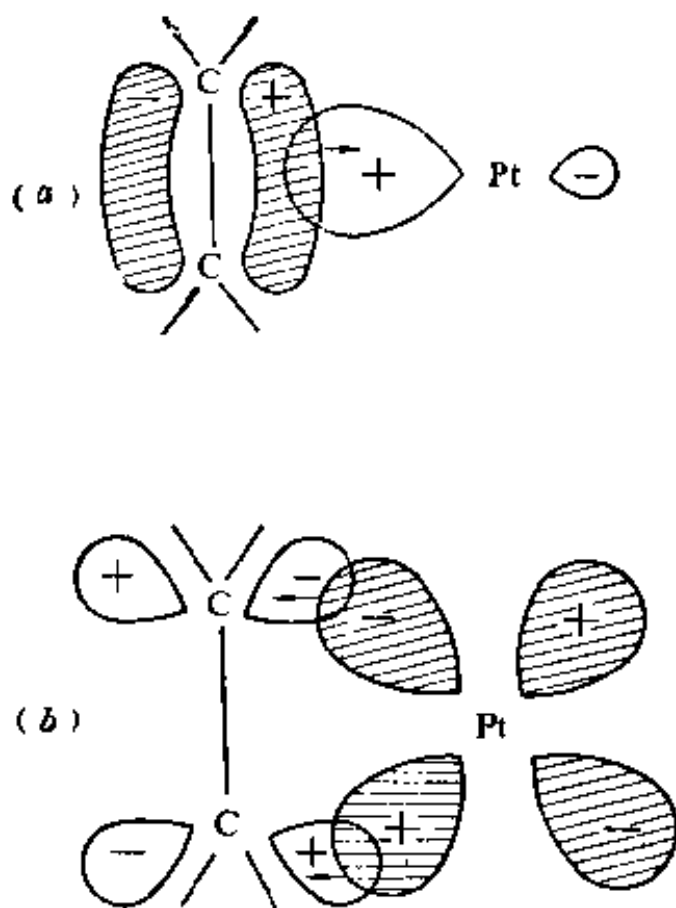


图 21-11  $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$  中的键

(a)  $\sigma$  键; (b) 反馈  $\pi$  键

结构呈扁平的链状(图 21-12),  $\beta$ - $PdCl_2$  的分子结构以  $Pd_6Cl_{12}$  为单元(图 21-13)。在  $\alpha$ - $PdCl_2$  和  $\beta$ - $PdCl_2$  这两种结构中, 钯(II)都具有正方形配位的特征。

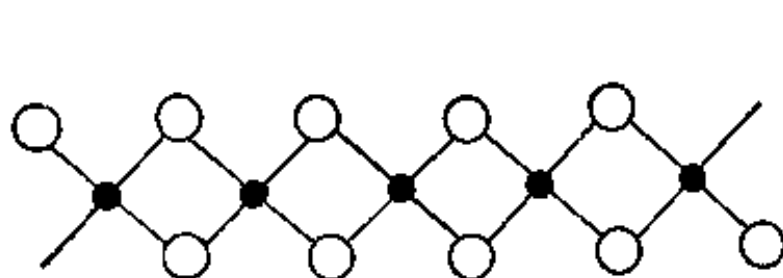


图 21-12  $\alpha$ - $PdCl_2$  的扁平链状结构

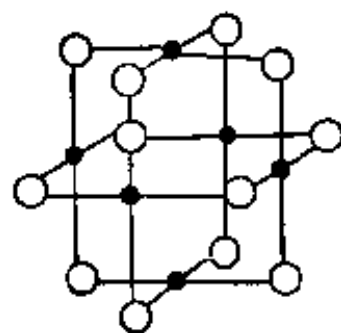
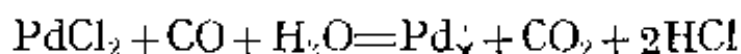


图 21-13  $\beta$ - $PdCl_2$  的  $Pd_6Cl_{12}$  结构单元

乙烯于常温常压下用二氯化钯作催化剂被氧化成乙醛, 这是一个重要的配位催化反应, 是生产乙醛的好方法。

二氯化钯水溶液遇一氧化碳即被还原成金属钯:



析出的金属钯尽管量很少, 但是很容易从它显示的黑色分辨出来, 因此, 可利用这一反应鉴定 CO 的存在。

## § 21-3 过渡金属的通性

### 3.1 过渡金属单质的某些物理性质

几乎所有的过渡元素都具有金属所特有的晶格: 六方紧堆晶格或面心立方紧堆晶格或体心立方晶格(见表 21-6), 且表现出典型的金属性。如, 有金属光泽, 抗拉强度高, 延展性高, 机械加工性能好, 导热电性高。

过渡金属与同周期 A 族元素碱金属、碱土金属相比, 在物理性质上存在很大差别。如碱金属的密度、硬度均很小, 熔沸点较低。而过渡金属一般密度大、硬度均较大, 熔沸点高(表 21-6)。存在这些差别的主要原因是过渡金属具有较小的原子半径, 较大的原子量, 它们的  $s$  电子和  $d$  电子都可能参加形成金属键, 因而金属键较强。

过渡金属的原子半径一般较小, 这是影响单质的物理性质的主要因素之一。图 21-14 绘出了过渡金属的原子半径(比共价半径大 10—15%)及它们随周期和原子序数的变迁。

由于过渡金属的  $d$  轨道充填未饱和, 对核电荷的屏蔽能力较差, 因而在各周期自左向右有效核电荷依次增大, 半径依次减小。当  $d$  电子充填到  $(n-1)d^{10}$  时, 由于  $d^{10}$  这种结构有较大的屏蔽作用, 所以到铜族元素前后出现原子半径增大的现象。

由于原子半径依次减小, 原子量依次增大, 同周期过渡金属的

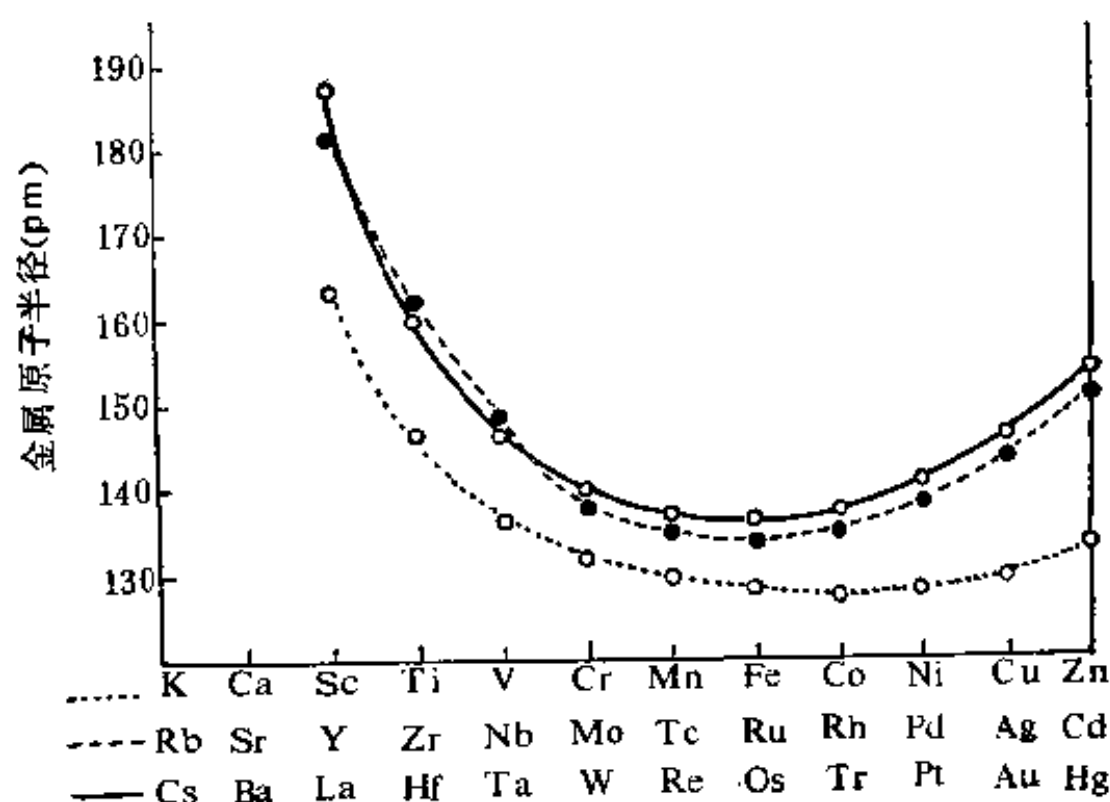


图 21-14 过渡金属的原子半径

密度自左向右一般来说是增大的,但到铜族前后,出现密度减小的现象。在每一族内,从上到下,原子半径增大,但由于镧系收缩的原因,第3过渡系和第2过渡系同族元素的原子半径很接近。致使第3过渡系金属具有特别大的密度,其中以重铂金属的密度最大。

除  $s$  电子外,过渡金属次外层的  $d$  电子也可以作为价电子参加金属键的形成。在各过渡系列,自左向右,未成对的价电子数增多,至VIB族,可能提供6个单电子成键,品格结点上粒子间的距离短,相互之间的作用力大,结果在金属晶体中形成较强的金属键,因此,在各过渡系列,铬族金属的熔点最高,硬度也很大。除了Mn和Tc的熔点具有反常值以外,随后,自左向右,金属的熔点又有规则的下降(见表21-6),这可能是因为  $nd$  轨道中成单电子数逐次减少,金属键逐渐减弱的缘故。总的说来,过渡金属都是难熔金属,其中以铌、钨的熔点最高。

表 21-6 过渡金属的某些物理性质

金 属	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
熔点(K)	1812	1933±10	2163±10	2130±20	1517±3	1808	1768	1736	1356
沸点(K)	3105	3560	3653	2945	2235	3023	3143	3005	2840
密度(g·cm <sup>-3</sup> )	2.959	4.54	6.11	7.20	7.44	7.874	8.90	8.902	8.96
原子半径(pm)	144	132	122	118	117	117	116	115	117
晶格类型	六方紧密堆	六方紧密堆	体心立方	体心立方	复 杂	体心立方	面心立方	面心立方	面心立方
金 属	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
熔点(K)	1796±8	2125±2	2741±10	2890	2445	2583	2239±3	1525	1231.98
沸点(K)	3610	4050	5015	4885	5150	4173	4000±100	3413	2425
密度(g·cm <sup>-3</sup> )	4.469	6.506	8.57	10.22	11.50	12.41	12.41	12.02	10.50
原子半径(pm)	162	145	134	130	127	125	125	128	134
晶格类型	面心立方	六方紧密堆	体心立方	体心立方	六方紧密堆	六方紧密堆	面心立方	面心立方	面心立方
金 属	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
熔点(K)	1193±5	2500±20	3269	3683±20	3453	3318±30	2683	2045	1337.13
沸点(K)	3727	4875	5698±100	5933	5900	5300±100	4403	4100±100	3080
密度(g·cm <sup>-3</sup> )	6.145	13.31	16.654	19.3	21.02	22.57	22.42	21.45	19.32
原子半径(pm)	169	144	134	130	128	126	127	130	134
晶格类型	六方紧密堆	六方紧密堆	体心立方	体心立方	六方紧密堆	六方紧密堆	面心立方	面心立方	面心立方

### 3-2 过渡金属的电离势

电离势是原子的基本性质之一，它可用于衡量元素的化学活泼性和用来说明元素氧化态特征。

现将第 1 过渡系金属的前三个电离势列于表 21-7，表中包括钾和钙，以便对比。

表 21-7 第 1 过渡系金属元素的电离势( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

元素	第一电离势	第二电离势	第三电离势
K	418.9	3051.4	4411
Ca	589.8	1145.4	4912.0
Sc	631	1235	2389
Ti	658	1310	2652.5
V	650	1414	2828.0
Cr	652.8	1496	2987
Mn	717.4	1509.1	3251
Fe	759.4	1561	2957.4
Co	758	1646	3232
Ni	736.7	1753.0	3393
Cu	745.5	1957.9	3554

从表 21-7 中的数据可以看到：K 的第一电离势较低，而第二电离势突跃地变高，这表明 K 只有利于形成 +1 氧化态；Ca 的第一和第二电离势较低，而第三电离势突跃地升高，这表明 Ca 只有利于形成 +2 氧化态；与 K 和 Ca 形成明显的对比，过渡金属的电离势随离子电荷的增加并没有发生突变而只是逐渐增大，这表明过渡金属能表现多种氧化态。诚然在过渡金属原子中， $(n-1)d$  电子与  $ns$  电子的能量很接近，都能起价电子的作用，因而过渡金属能表现多种氧化态；而在 K 和 Ca 中， $(n-1)p$  电子的能量与  $ns$  电

子的能量相差很大,所以K和Ca没有变价。

$\text{Fe}^{2+}$  离子的价电子构型为  $3d^6$ , 再失去一个电子就变成半充满的稳定结构  $3d^5$ , 所以  $\text{Fe}^{2+}$  具有比较小的电离势, 亦即与周期表中位于Fe左右的元素相比, Fe的第三电离势较小(见表21-7), 因此将铁直接氯化可得三氯化铁。铁以后的钴、镍、铜由于第三电离势较大, 不能形成三氯化物。

从表21-7中的数据, 我们还可以注意到, 铜的第二电离势比第1过渡系列的任何一个元素都要大, 所以  $\text{Cu}^+$  离子( $d^{10}$  全充满)比其它过渡金属的一价离子都稳定些。 $\text{Cu}^{2+}$  及  $\text{Ni}^{2+}$  难于氧化, 因为它们的第三电离势比较高。但是, 并不能用电离势这样一个参数来说明在水溶液(或其他介质)中离子的氧化还原性。从表21-7中的数据可提示,  $\text{Co}^{3+}$  离子比  $\text{Co}^{2+}$  离子不稳定, 这与  $\text{Co}^{3+}$  离子在溶液中的行为是一致的, 例如在水溶液中,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  离子易被还原为  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  离子, 可是,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  离子却相当稳定, 它难于被还原。事实上, 某些配位体可使八面体配位化合物中的  $\text{Co}^{3+}$  离子稳定, 其稳定化能大到足以补偿使  $\text{Co}^{2+}$  离子被氧化为  $\text{Co}^{3+}$  离子所需要的能量。

图21-15绘出了第一、第二、第三过渡系金属的第一电离势的变化。从图21-15可以看出, 第三过渡系金属的第一电离势比其他两个过渡系金属的第一电离势要高。由于镧系收缩, 使第三过渡系和第二过渡系同族元素的原子半径很接近。由于在  $4f$  轨道充满电子之后, 核电荷增大较多, 而  $4f$  电子的屏蔽作用又较弱, 所以作用于外层电子的有效核电荷较大,  $6s$  电子的钻穿效应增强, 钻得较深, 其能量较低, 表现出所谓“惰性电子对效应”, 结果使  $6s$  电子较难电离。因而第三过渡系金属普遍比第一, 第二过渡系金属不活泼(碱金属、碱土金属刚好相反)。

从图21-15还可看到, 第一过渡系金属和第二过渡系金属的



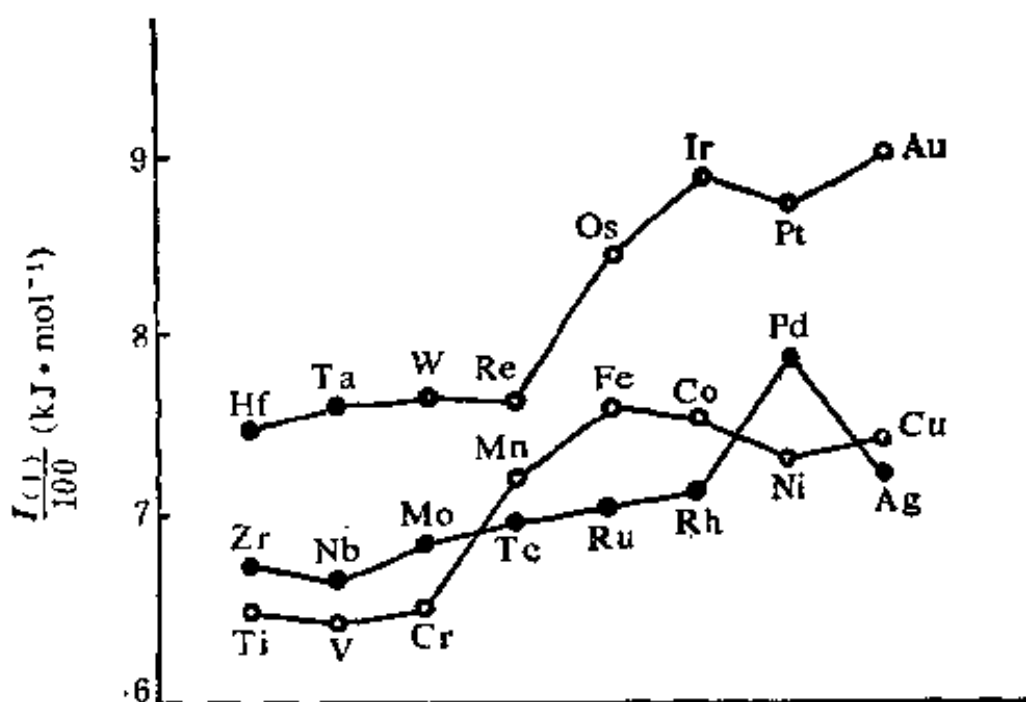


图 21-15 第一、第二、第三过渡系金属的第一电离势

电离势变化不规则。这种不规则现象出现的原因很多，其中较为重要的是这些元素原子的基态电子构型不同，例如，V 原子的价电子构型是  $3d^3 4s^2$ ，Nb 原子是  $3d^4 4s^1$ ，而它们的正一价离子的构型却都是  $d^4 s^0$ 。应当注意，第一过渡系 Cr 之后的元素第一电离势有显著增加，这是由于 Cr 原子的价电子结构为  $3d^5 4s^1$ ，所以其第一电离势较低。

### 3-3 过渡金属的氧化态及其稳定性

#### (1) 过渡金属的氧化态表现以及影响其稳定性的因素

过渡金属的突出特点之一是：几乎都能够呈现若干不同的氧化态，可变氧化态的范围很宽。现将这些元素原子的价电子层结构和各种氧化态列于表 21-8 中。

由于过渡金属的价电子层结构为  $(n-1)d^{1-9} ns^{1-2}$ ，次外层的  $d$  轨道和最外层的  $s$  轨道能量相近，除  $s$  电子可以成键以外， $d$  电子也可以部分或全部参加成键，所以过渡金属有可变的氧化态，一般由 +2 变到与族数相同的最高氧化态。总的看来，全部过渡金属

表 21-8 过渡元素原子的价电子层结构和各种氧化态

第一过渡 系列元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
价电子层结构	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$
氧 化 态				-3	-3				
				-2	-2	-2			
		-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
		0	0	0	0	0	0	0	
			+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
		+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
		+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4	
			+5	+5	+5	+5			
				+6	+6	+6			

第二过渡 系列元素	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
价电子层结构	$4d^1 5s^2$	$4d^2 5s^2$	$4d^4 5s^1$	$4d^5 5s^1$	$4d^6 5s^1$	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10} 5s^0$	$4d^{10} 5s^1$
氧 化 态				-2					
			-1	-1	-1		-1		
			0	0	0	0	0	0	
			+1	+1			+1	+1	+1
		+2	+2	+2		+2	+2	+2	+2
	+3	+3	+3	+3		+3	+3	+3	+3
		+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4	
			+5	+5	+5	+5			
				+6	+6	+6	+6		
					+7	+7			

第三过渡 系列元素	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
价电子层结构	$5d^1 6s^2$	$5d^2 6s^2$	$5d^3 6s^2$	$5d^4 6s^2$	$5d^5 6s^2$	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	$5d^9 6s^1$	$5d^{10} 6s^1$
氧 化 态			-2	-1	-1	-1	-1		
			-1	-1	-1		-1		
			0	0	0	0	0		
			+1	+1	+1	+1	+1		+1
		+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	
	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
		+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4	
			+5	+5	+5	+5	+5	+5	
				+6	+6	+6	+6	+6	
					+7	+7			
						+8			

的氧化态表现有一定的规律性,即依周期从左向右,随着原子序数的增加,或随着 $(n-1)d$ ,  $ns$  轨道中价电子数的增加,氧化态先是逐渐升高,但第4周期元素在锰以后,第5周期在钌以后,第6周期在铑以后,氧化态又逐渐降低,最后与IB铜族元素的低氧化态相同。第5、6周期过渡元素在氧化态的表现上,与第4周期的相应元素稍有不同,第4周期过渡元素一般容易出现低氧化态,而第5、6周期相应的元素则趋向于出现高氧化态,直至与族数相同的最高氧化态。虽然在强还原剂的作用下,第5、6周期元素可以表现低氧化态,但低氧化态的化合物不常见。在各族中自上向下,元素氧化数的可变性趋向于减小,高氧化态趋向于稳定。

当过渡金属同羰基、亚硝基、联吡啶等配位体配合时,可呈现低氧化态+1, 0, -1, -2, -3。

既然能呈显若干种氧化态是过渡金属最重要的化学特性,那么就有必要对影响氧化态稳定性的因素有所了解。这是一个很复

杂的问题, 在这里, 只举例作某些简单的说明。

例如, 第一过渡系金属的铁能生成  $\text{FeCl}_3$ , 而钴只能生成  $\text{CoF}_3$ , 不能生成  $\text{CoCl}_3$ , 作为离子型晶体, 三卤化物的生成焓  $\Delta H_f(\text{MX}_3)$  可以用下式表示:

$$\Delta H_f(\text{MX}_3) = \Delta H_s(\text{M}) + \frac{3}{2} \Delta H_d(\text{X}_2) + [I(1) + I(2) + I(3)]\text{M} - 3A(\text{X}) - U(\text{MX}_3)$$

式中  $I$  代表电离势,  $A$  代表电子亲和势,  $U$  代表晶格能  $[I(1) + I(2) + I(3)]\text{M}$  和  $U(\text{MX}_3)$  两项比其他各项大得多, 是决定  $\text{MX}_3$  生成焓的主要因素。能生成  $\text{FeCl}_3$  但不能生成  $\text{CoCl}_3$  的主要原因是铁的第三电离势( $I_3$ )比较小而钴的第三电离势( $I_3$ )较大(见表 21-7), 对铁来说上式  $[I(1) + I(2) + I(3)]\text{M}$  项的正值比对钴来说要小些, 结果使得  $\text{FeCl}_3$  的生成是放热的, 若要生成  $\text{CoCl}_3$  则需要吸收较多的热量。至于为什么能生成  $\text{CoF}_3$ , 其主要原因是  $\text{F}^-$  的离子半径(136 pm)比  $\text{Cl}^-$  的离子半径(181 pm)小得多,  $r_{\text{Co}^{3+}} + r_{\text{F}^-} < r_{\text{Co}^{3+}} + r_{\text{Cl}^-}$ , 结果  $\text{CoF}_3$  的晶格能  $U$  比较大, 致使钴在氟化物中能呈 +3 氧化态, 能生成  $\text{CoF}_3$ 。

定量的分析影响共价化合物中元素氧化态的因素是非常困难的。虽然共价化合物中的氧化数只表示形式上的电荷, 但是形成金属离子所需要的总电离势, 对说明金属在共价化合物中所呈现的氧化态仍是一个有用的能量标志。将 Ni 和 Pt 的前四个电离势进行比较, 可以看到: 形成  $\text{Ni}^{2+}$  比形成  $\text{Pt}^{2+}$  所需要的能量要少, 而形成  $\text{Ni}^{4+}$  比形成  $\text{Pt}^{4+}$  所需要的能量要多。

	$\{I(1) + I(2)\}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\{I(3) + I(4)\}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	总计 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ni	2490	8800	11290
Pt	2660	6700	9360

因此, Ni(II)的化合物比 Pt(II)的化合物稳定, 而 Pt(IV)的化合物比 Ni(IV)的化合物稳定, 例如  $K_2PtCl_6$  是大家熟知的化合物而  $K_2NiCl_6$  尚未制得过。第二、三过渡系列元素的高氧化态普遍比第一过渡系列相应元素的高氧化态稳定。

不同的配位体可以对同一元素不同的氧化态起稳定作用。表 21-9 列举了钌的一些化合物, 从中可以看到这一点。

表 21-9 钌的氧化态

氧化数	化合物或离子
0	$Ru(CO)_5$
+2	$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$
+3	$[RuCl(NH_3)_5]^{2+}$
+4	$RuCl_6^{2-}$
+5	$RuF_5$
+6	$RuF_6$
+7	$RuO_4^-$
+8	$RuO_4$

从表 21-9 还可以看到: 电负性强的氧和氟能稳定钌的高氧化态,  $O^{2-}$  离子可以稳定钌的最高氧化态;  $Cl^-$  离子和  $NH_3$  分子可以稳定其中间氧化态;  $CO$  分子则可以稳定钌的最低氧化态。氮和氯的电负性虽然相近, 但带负电荷的  $Cl^-$  离子比中性的  $NH_3$  分子能稳定钌的较高氧化态, 因此,  $Cl^-$  离子取代了  $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$  中的一个  $NH_3$  分子变为  $[RuCl(NH_3)_5]^{2+}$  以后, 使 Ru 的氧化数升高了。

配位化合物中金属元素原子中的  $d$  电子数对氧化态的稳定性也有显著影响, 当  $d$  电子数为 6(低自旋), 8(低自旋)或 10 时, 能使较多的氧化态稳定, 从而形成为数较多的配位化合物, 如表 21-10 所示。

表 21-10  $d$  电子数与氧化态表现

$d$ 电子数	氧化态表现与络合物举例					
$d^6$	V <sup>-I</sup>	Cr <sup>0</sup>	Mn <sup>I</sup>	Fe <sup>II</sup>	Co <sup>III</sup>	Ni <sup>IV</sup>
(低自旋)	$V(CO)_6^{-1}$	$Cr(CO)_6$	$Mn(CO)_5^{+1}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	$Co(NH_3)_6^{3+}$	$NiF_6^{2-}$
$d^8$	Cr <sup>-II</sup>	Mn <sup>-I</sup>	Fe <sup>0</sup>	Co <sup>I</sup>	Ni <sup>II</sup>	
(低自旋)	$Cr(CO)_5^{2-}$	$Mn(CO)_5^{-1}$	$Fe(CO)_5$	$Co(PhNC)_5^{+}$	$Ni(CN)_5^{2-}$	
$d^{10}$	Fe <sup>-II</sup>	Co <sup>-I</sup>	Ni <sup>0</sup>	Cu <sup>I</sup>		
	$Fe(CO)_4^{2-}$	$Co(CO)_4^{-1}$	$Ni(CO)_4$	$Cu(CN)_3^{-}$		

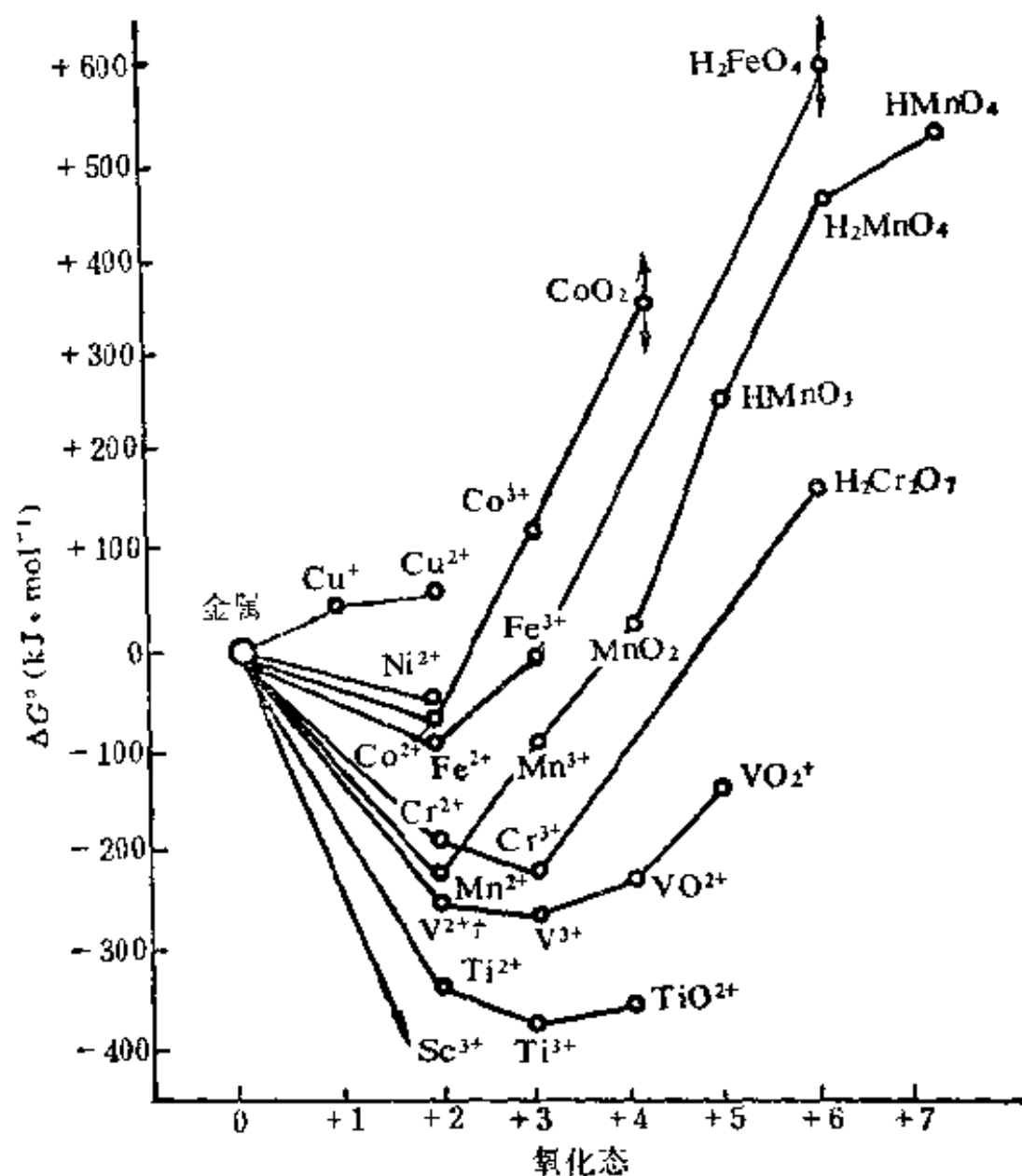


图 21-16 酸性溶液中第一过渡系元素的氧化态-自由能图

## (2) 过渡金属各氧化态在水溶液中的相对稳定性及其变化规律

标准电极电势  $E^\circ$  是水溶液中氧化还原稳定性的量度标志。

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

氧化态-自由能图用图解的方式直观而简明地表示出元素各种氧化态在水溶液中的相对稳定性、它们的氧化还原能力的相对强弱以及随周期和族的递变趋势。图 21-16, 图 21-17, 图 21-18 示出过渡金属在酸性溶液中的氧化态-自由能图。

对比图 21-16, 图 21-17, 图 21-18 可以看出: 第一过渡系元素比第二、三过渡系相应元素显示较强的金属活泼性, 容易出现低氧化态,  $E_{M^{2+}/M}^\circ$  均为负值, 一般都能从非氧化酸中置换出氢。图 21-16

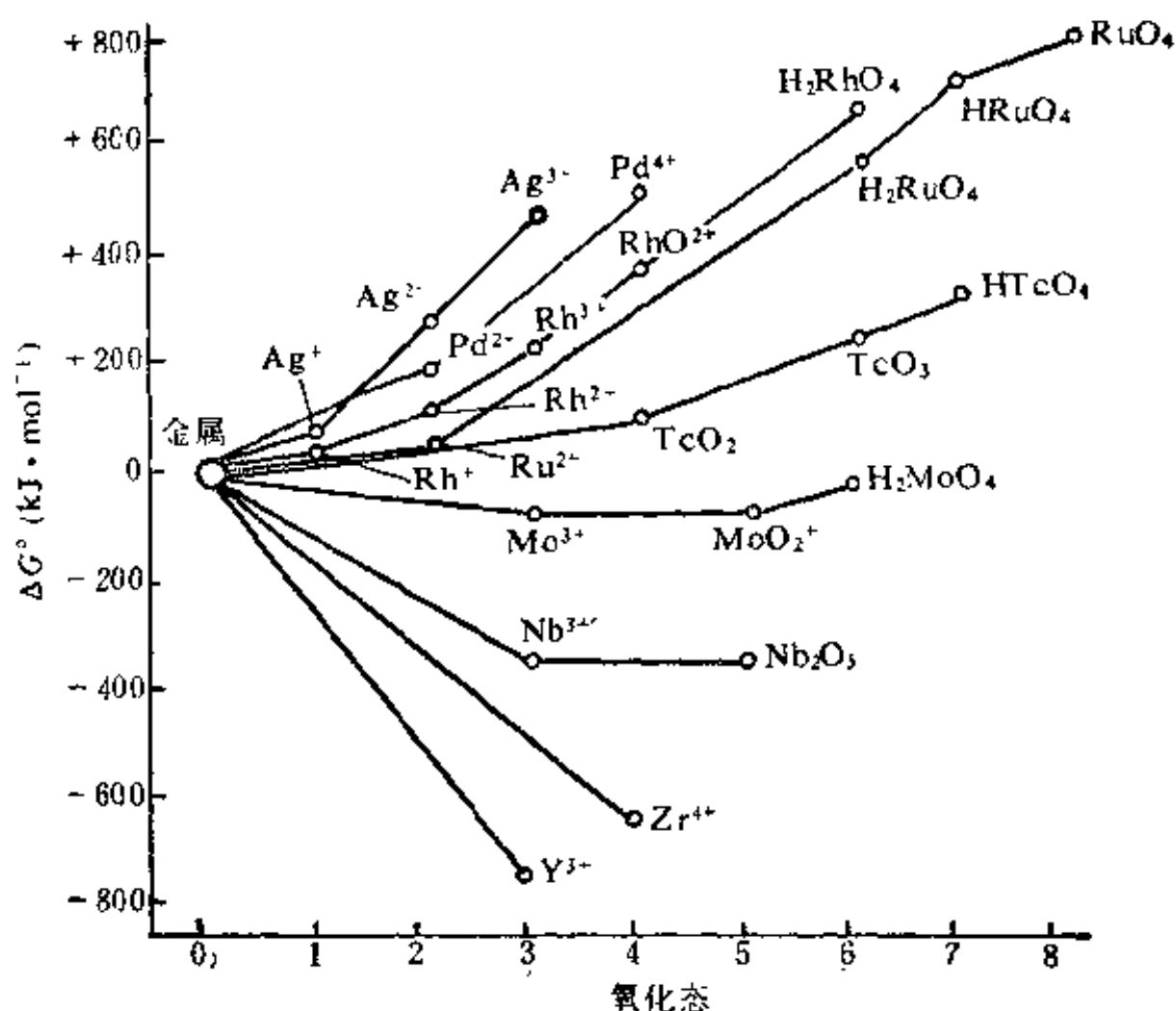


图 21-17 酸性溶液中第二过渡系元素的氧化态-自由能图

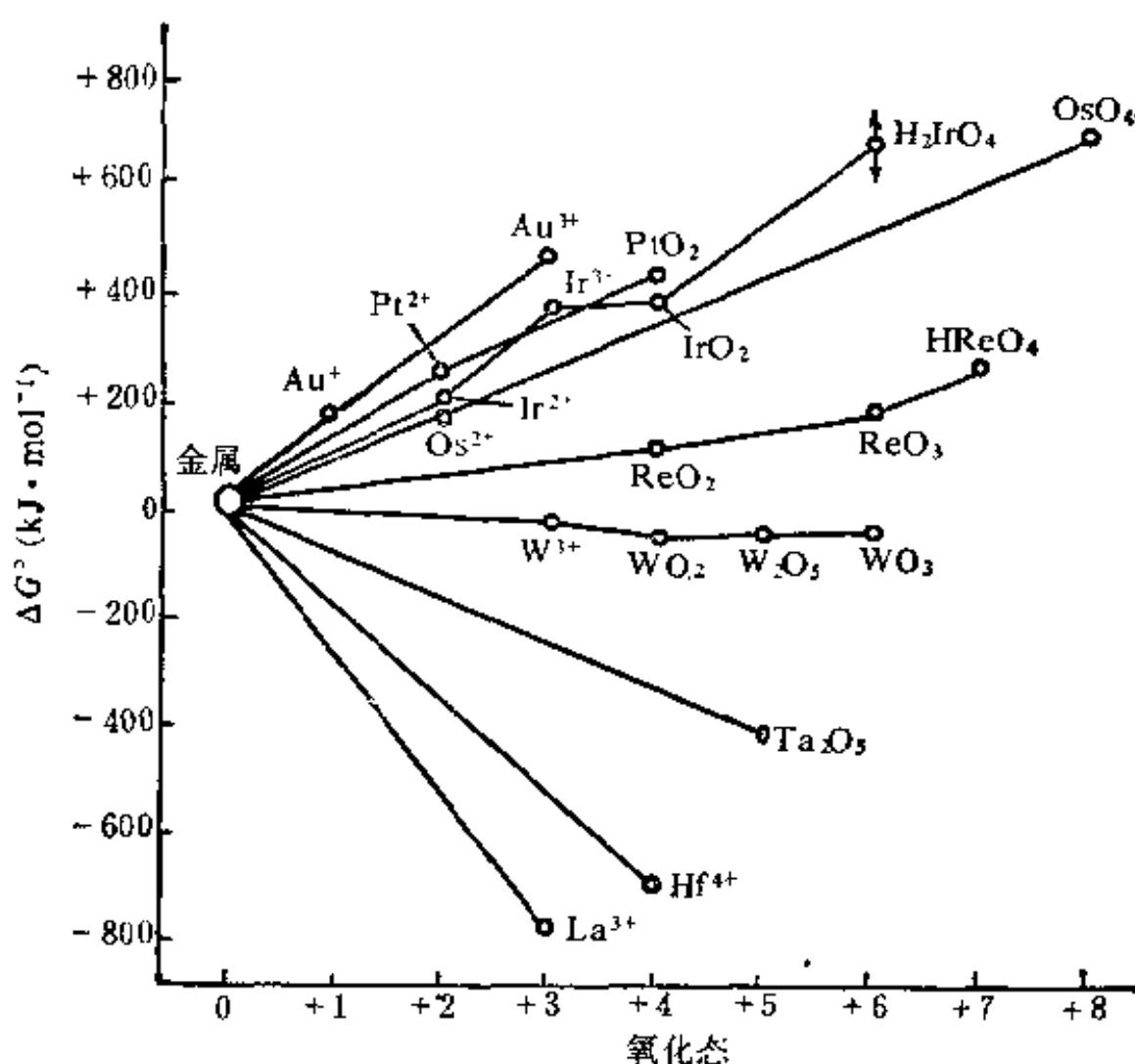


图 21-18 酸性溶液中第三过渡系元素的氧化态-自由能图

表明：随着原子序数的递增，第一过渡系各元素的金属活泼性逐渐减弱，逐渐难于被氧化成  $M^{2+}$  态（注意锰比铬活泼，因为锰失去两个  $4s$  电子以后形成稳定的  $3d^5$  价电子层结构）；第一过渡系各元素的最稳定氧化态是  $+2$  或  $+3$ ，自由能为零的单质或位于较高价态的质点，在反应中都有形成  $+2$ 、 $+3$  价态的倾向。所以，高氧化态的钴( $Co^{3+}$ )、铁( $FeO_4^{2-}$ )和锰( $MnO_4^-$ )在水溶液中都是强氧化剂，而氧化态较低的钛( $Ti^{2+}$ )、钒( $V^{2+}$ )和铬( $Cr^{2+}$ )都是较强的还原剂，能从酸性溶液中置换出氢气，但由于反应相当慢，所以  $Ti^{2+}$ 、 $V^{2+}$ 、 $Cr^{2+}$  等离子在水溶液中仍可用作试剂。从图 21-16 还可看出，铜有  $+1$  氧化态，而且  $Cu^+$  离子可发生歧化反应，生成  $Cu$  和



$\text{Cu}^{2+}$  离子。

第二、三过渡系元素的氧化态-自由能图彼此特点相似而与第一过渡系元素相应的图(图 21-16)有明显差别。图 21-17 和图 21-18 之所以相似, 归因于镧系收缩对第三过渡系元素性质的影响。第二、三过渡系元素的金属活泼性较差, 不容易被氧化,  $E_{\text{M}^{2+}/\text{M}}^\circ$  一般为正值。随着原子序数的递增, 这两个过渡系元素的金属活泼性进一步递减。虽然第二、三过渡系元素的金属活泼性较差, 但在强氧化剂的作用下, 在苛刻的条件下(例如较高的反应温度), 可能呈现稳定的高氧化态直到与族数相同。

利用图 21-16, 图 21-17, 图 21-18 还可以对过渡金属含氧酸的氧化还原规律性进行探讨。下面就最高价含氧酸在酸性溶液中还原为单质的过程作一些比较。从上述三个图可以看出以下一些规律:

(a) 同一过渡系列元素的最高氧化态含氧酸的  $E^\circ$  随原子序数的递增而增大, 即氧化性随原子序数的递增而增强。这一点与同周期主族元素的情况相似。过渡金属的特殊之处表现在它们的最高氧化态含氧酸的  $E^\circ$  一般偏低, 特别是原子序数较大的元素。例如第三过渡系列的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$  和  $\text{ReO}_4^-$  的  $E^\circ$  很低, 依次仅为  $-0.81\text{ V}$ ,  $-0.09\text{ V}$  和  $+0.37\text{ V}$ , 因而表现稳定。与同周期相应主族元素相比, 过渡金属最高氧化态含氧酸的  $E^\circ$  较低, 所以较稳定, 例如  $\text{MnO}_4^-$  比  $\text{BrO}_4^-$  稳定( $\text{BrO}_4^-$  实际上已不存在),  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  比  $\text{SeO}_4^{2-}$  稳定。

(b) 同族过渡元素最高氧化态含氧酸的  $E^\circ$  随周期数的增加而略有下降, 例如  $\text{MnO}_4^-$ 、 $\text{TcO}_4^-$  和  $\text{ReO}_4^-$  的  $E^\circ$  依次为  $+0.741\text{ V}$ 、 $+0.47\text{ V}$  和  $+0.37\text{ V}$ , 它们的氧化性随周期数的增加逐渐减弱, 趋向于稳定。

### 3-4 过渡金属及其化合物的磁性

原子、离子、分子都是由原子核和电子组成的。磁与电有紧密联系，物质的磁性就起源于物质内部电子和核子的运动。过渡金属及其化合物一般都具有顺磁性，因为过渡金属一般都有未充满的  $d$  电子层，在它们的原子或离子中，一般都有成单的  $d$  电子，过渡金属及其化合物的磁性主要是由成单  $d$  电子的自旋运动决定的，成单  $d$  电子的自旋运动使其具有顺磁性。不具有成单电子的物质是反磁性的。

成单电子的存在使原子或离子的表现象一个小磁石，产生磁矩。由这样的原子或离子组成的物质就好象大量的小磁石聚集在一起，这种物质能将外加磁场的磁力线吸入并使磁力线穿过。这一现象就是通常所说的顺磁性，这样的物质叫顺磁质。当磁场加到所有电子都已成对的物质上时，原来不具磁矩的物质，在外加磁场的感应下，出现与外加磁场方向相反的微小磁矩。这一效应就是通常所说的反磁性，反磁性比顺磁性弱得多，这样的物质叫反磁质，反磁质对磁力线起排斥作用。反磁质和顺磁质在磁场中的作用如图 21-19 所示。磁场在反磁质中的强度稍小于在真空中的强度，顺磁质则使磁力线聚集。

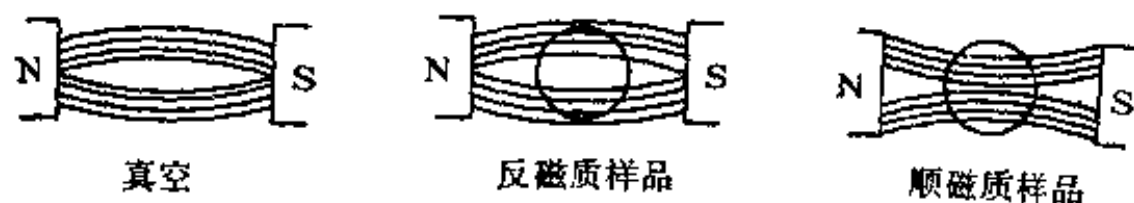


图 21-19 反磁质和顺磁质对外加磁场磁力线的影响

上述效应可用于测量物质的磁矩。古埃磁天平就是常用的测量磁矩的仪器。根据由实验求得的磁矩，可计算出未成对电子数，知道未成对电子数以后，就可以估计原子用于成键的电子的数目。例如，由于分析的错误，曾长期将  $\text{OsF}_6$  误认为是  $\text{OsF}_8$ 。如果是

OsF<sub>8</sub>, 那么它应该是反磁性的(Os 的价电子结构是 5d<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup>), 但磁矩的测定证明, 该物质是顺磁性的并有两个未成对电子。所以, 该物质应是 OsF<sub>6</sub> 而不是 OsF<sub>8</sub>。在研究配体场效应时, 常根据磁矩的测量结果来判断某一配位化合物是高自旋还是低自旋的。

物质的磁性, 主要是由成单电子的自旋运动和电子绕核运动的轨道运动所产生。量子力学的论证表明第一过渡系金属的顺磁磁矩  $\mu_{S+L}$  由下式决定:

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$$

这里  $S$  是自旋量子数之和,  $L$  是轨道角动量量子数之和。

在第一过渡系金属的配位化合物中, 中心体的  $d$  轨道受配体场的影响较大, 轨道运动对磁矩的贡献被周围配位原子的电场所抑制, 发生冻结, 几乎完全消失。而自旋运动不受电场影响(受磁场影响), 可以认为, 磁矩主要是由电子的自旋运动贡献的, 取  $L=0$ , 只考虑自旋的磁矩公式如下:

$$\mu_S = \sqrt{4S(S+1)}$$

$S = n \times m_s$ ,  $n$  是成单电子数,  $m_s$  是自旋量子数, 因为自旋量子数  $m_s$  的值为  $\pm \frac{1}{2}$ , 所以  $S = \frac{n}{2}$ , 代入上式得

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)}$$

磁矩的单位为玻尔磁子 B. M.,  $1 \text{ B. M.} = \frac{eh}{4\pi m_e C}$ , 式中  $h$  为普朗克常数,  $e$  为电子电量,  $m_e$  为电子质量,  $C$  为光速。

当  $n=1$  时,  $\mu_S=1.73 \text{ B.M.}$ ;  $n=2$  时,  $\mu_S=2.83 \text{ B.M.}$ ;  $n=3$  时,  $\mu_S=3.87 \text{ B.M.}$ ;  $n=4$  时,  $\mu_S=4.90 \text{ B.M.}$ 。

表 21-11 列出了一些含有第一过渡系金属的化合物的磁矩, 包括计算值和实验值, 二者基本相符。这说明上述只考虑自旋的磁矩公式对第一过渡系金属是恰当的。对第二、三过渡系金属, 这

表 21-11 某些过渡金属化合物的磁矩(300 K)

化 合 物	<i>d</i> 电子构型	磁矩(B. M.) 实验值	成 单 电子数	磁矩(B. M.) 计 算 值
$K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$d^5$ (高自旋)	5.92	5	5.92
$[(C_2H_5)_4N]_2[MnCl_4]$	$d^5$ (高自旋)	5.94	5	5.92
$KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$d^5$ (高自旋)	5.89	5	5.92
$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$d^3$	3.84	3	3.87
$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$d^8$	3.23	2	2.83
$[Mn(AcAc)_3]$	$d^4$ (高自旋)	4.86	4	4.90
$K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$d^9$	1.91	1	1.73
$CsTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$d^1$	1.84	1	1.73
$(NH_4)V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$d^2$	2.80	2	2.83
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$d^2$ (高自旋)	5.47	4	4.90
$(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$d^7$ (高自旋)	5.10	3	3.87
$Cs_2[CoCl_4]$	$d^7$ (高自旋)	4.70	3	3.87
$K_3[Fe(CN)_6]$	$d^5$ (低自旋)	2.25	1	1.73
$K_4[Fe(CN)_6]$	$d^6$ (低自旋)	0.35	0	0
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	$d^6$ (低自旋)	0.46	0	0

一公式存在较大的偏差。

在过渡金属中,还有一些铁磁质,如铁、钴、镍。它们都能被磁化。

### 3-5 过渡金属离子和化合物的颜色

凡是能吸收可见光的物质,都能呈现出颜色,当可见光照射在物质上时,如果物质能吸收全部波长的光,则呈现黑色,如果全不吸收而全部散射,则呈现白色,全部透过则无色;如果对所有波长的光吸收程度相差不多则呈现灰色;如果吸收某些波长的光而散射另一些波长的光或使另一些波长的光透过,则呈现与散射或透

过部分相应的颜色。物质所以能吸收可见光，就是因为构成物质的原子、离子或分子中的电子吸收了频率为  $\nu$  的可见光以后，可以从能量较低的能级  $E_1$  跃迁到能量较高的能级  $E_2$ ，所吸收光的频率要符合普朗克关系式  $E_2 - E_1 = h\nu$ 。通过一系列较小的能量跃迁，电子还可以返回到原来的能级。因此，物质对频率为  $\nu$  的可见光有一净吸收。由于原子、离子或分子中存在各种不能能级振动的跃迁，在光谱上得到的是谱带而不是一条谱线。

过渡金属的一个重要特征是它们的离子和化合物一般都呈现出颜色。对过渡金属而言，主要有以下两种类型的电子跃迁能够引起可见光的吸收；从而使物质显色。

(1)  $d-d$  跃迁与过渡金属离子和化合物的颜色：

大家知道，含有  $d^1$  到  $d^9$  电子的过渡金属离子的配位化合物一般是有颜色的。

在配位体场的影响下，过渡金属离子的  $d$  轨道会发生分裂，原来能量相同的 5 个  $d$  轨道会分裂成能量不同的两组或两组以上的轨道，其能量差一般相当于可见光的波数。含有  $d^1$  到  $d^9$  电子的金属离子，因为  $d$  轨道没有充满， $d$  电子在吸收可见光光子的能量后，可以在能量不同的  $d$  轨道之间跃迁，从而使物质显色，这种跃迁称为  $d-d$  跃迁。大多数过渡金属配位化合物的颜色是由这种  $d-d$  跃迁引起的。表 21-12 列出了第一过渡系金属水合离子的颜色。

从表 21-12 可见，具有  $d^1$  到  $d^9$  结构的水合离子都是有颜色的，具有  $d^0$ 、 $d^{10}$  结构的水合离子则无色。不仅  $\text{Sc}^{3+}$ ，凡是具有  $d^0$  结构的离子，如  $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Hf}^{4+}$ 、碱金属、碱土金属离子都是无色的。同样，不仅  $\text{Zn}^{2+}$ ，凡是具有  $d^{10}$  结构的离子，如  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Au}^+$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Pb}^{4+}$  也都是无色的。这是由于  $d$  轨道已充满后其他能态的能量较高，可见光的能量不能满足将  $d$  电子

表 21-12 第一过渡系金属水合离子的颜色

$d$ 电子构型	离 子	颜 色
$3d^0$	$\text{Sc}^{3+}$	无
$3d^1$	$\text{Ti}^{3+}$	紫红
$3d^2$	$\text{V}^{3+}$	绿
$3d^3$	$\text{Cr}^{3+}$	紫
	$\text{V}^{2+}$	紫
$3d^4$	$\text{Mn}^{3+}$	紫
	$\text{Cr}^{2+}$	蓝
$3d^5$	$\text{Fe}^{3+}$	淡紫
	$\text{Mn}^{2+}$	淡粉红
$3d^6$	$\text{Fe}^{2+}$	绿
$3d^7$	$\text{Co}^{2+}$	粉红
$3d^8$	$\text{Ni}^{2+}$	绿
$3d^9$	$\text{Cu}^{2+}$	蓝
$3d^{10}$	$\text{Zn}^{2+}$	无

激发到更高的能态。

对 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的可见吸收光谱(图 21-20)大家是比较熟悉的。通过这个简单的吸收谱带可以对  $d-d$  跃迁的特点作进一步说明。对这个吸收谱带有两点值得注意:一是它的吸收频率,一是它的吸收强度。

在配位化合物一章中,已经对这个谱带的吸收频率进行了说明, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子在可见光区有一最大吸收峰,这个吸收峰的波数相当于  $20400\text{ cm}^{-1}$ ,吸收最少的光区是紫区和红区,因此 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 是紫红色。晶体场理论认为这是由于 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 中的  $d$  电子在吸收光子能量后,由  $d_e$  轨道跃迁到  $d_r$  轨道的结果,

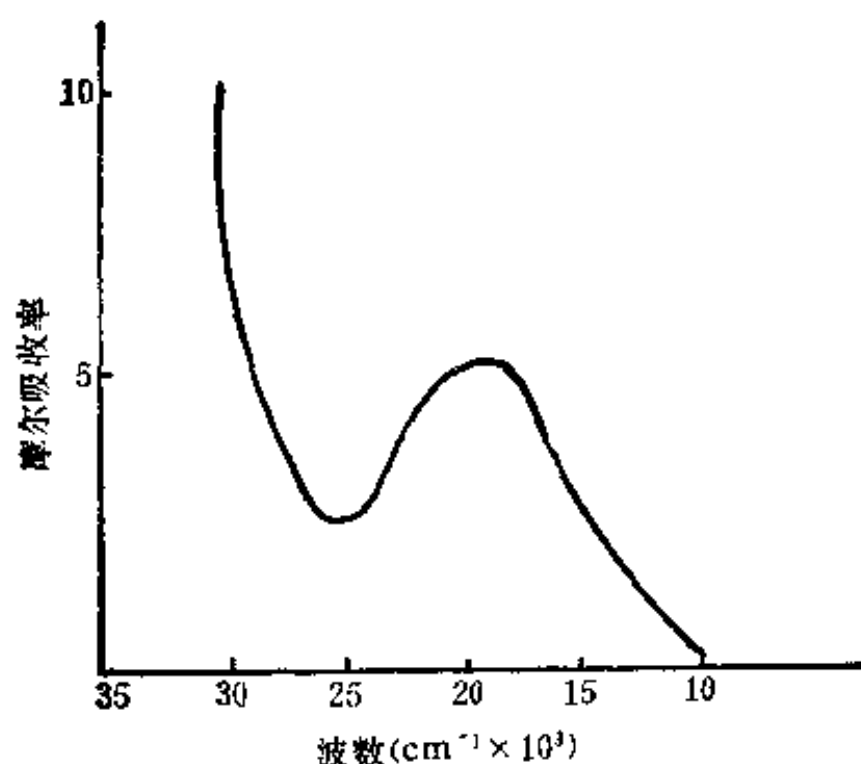


图 21-20  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  的可见吸收光谱

这种跃迁所需的能量恰好等于  $d_e$  轨道和  $d_r$  轨道之间的  $\Delta_o$  值。

现在考查一下这个谱带的吸收强度。从图 21-21 可以看到，谱带的吸收强度是很弱的。在最大吸收峰处，其摩尔吸收率仅为 5，而理论上“允许”的电子跃迁，其摩尔吸收率通常为  $10^4 - 10^5$ 。这样低的吸收率使我们联想到， $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  中的  $d$  电子跃迁在理论上应该不是“允许”的而是“禁阻”的。量子理论的选择定则指出，在光的激发下，主量子数  $n$  和角量子数  $l$  的值不发生改变的电子跃迁是禁阻的。 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  中的电子正好是从  $n$  都等于 3,  $l$  都等于 2 的一个  $3d$  轨道跃迁到另一个  $3d$  轨道， $n$  和  $l$  的值都没有改变。因此理论上，不应有  $d-d$  跃迁产生，即跃迁强度应近为零。

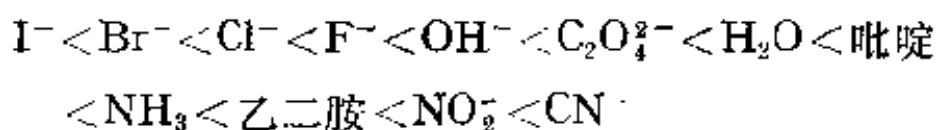
事实上， $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  的吸收谱带，其强度虽然很弱，但并不为零。因为有关的轨道实际上并不象静电的晶体场理论所认为的那样，只表现纯  $3d$  轨道的特性。在  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  中，由于配位体

的某些振动,使得在  $d$  轨道中掺和了少许  $p$  轨道的特性,因此,电子的跃迁不是纯的  $d-d$  跃迁,在跃迁强度上具有少许  $p \rightarrow d$  或  $d \rightarrow p$  型跃迁的特点。由于  $p \rightarrow d$  或  $d \rightarrow p$  型跃迁是允许的,所以理论上是禁阻的跃迁可以低强度出现。但通常就把这种跃迁称为  $d-d$  跃迁,这种跃迁使过渡金属离子在配位化合物中呈现出颜色。这种跃迁一般是很弱的,发生这种跃迁的几率很小。

对于具有 1 个以上  $d$  电子的离子,  $d-d$  光谱有一个以上的吸收谱带,情况很复杂。但强度都很弱,比允许跃迁的强度弱得多。

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  离子呈很淡的粉红色,比任何其它二价过渡金属离子水合物的颜色都浅。这说明其吸收谱带的强度相当弱。第二十章曾提到,  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  中的  $d-d$  跃迁是自旋禁阻的。凡未成对电子的总自旋数( $S$ )发生改变的电子跃迁都是自旋禁阻的。发生这种跃迁的几率更小,即对光吸收的几率更小,最多可以出现极弱的吸收。自旋禁阻跃迁比其它  $d-d$  跃迁更弱得多。 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  离子呈淡紫色,因为它的  $d-d$  跃迁也是属于自旋禁阻。

现在,回忆一下光谱化学序列:

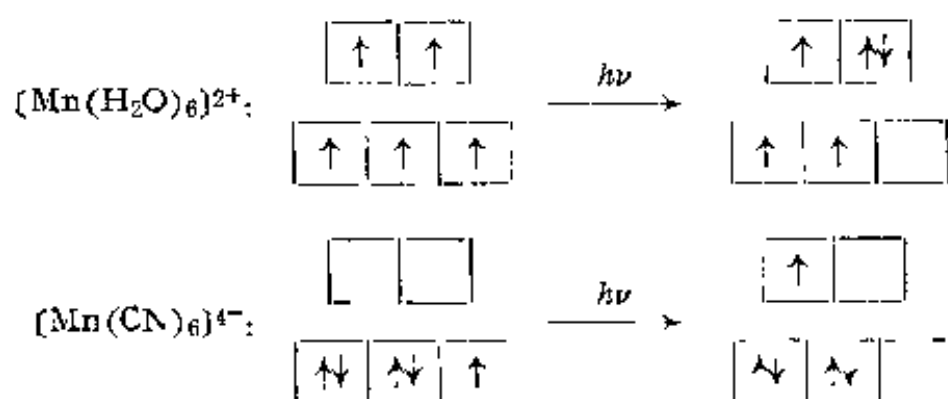


除少数例外,对于所有的过渡金属离子,  $\Delta$  沿上述序列由左向右增大,对于给定金属离子的配位化合物来说,其吸收谱带的频率也沿上述序列由左向右增大。因此,改变配位体,可以使配位化合物的颜色发生改变。例如,无水  $\text{CuSO}_4$  是无色的,  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  呈绿色,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  呈蓝色,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  则呈深紫蓝色。这是因为  $\text{SO}_4^{2-}$  的配位场强最弱,以致  $\text{CuSO}_4$  的  $d-d$  吸收谱带在红外区,因而无色,当配位体由  $\text{SO}_4^{2-}$  依次变为  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  时,配位场场强依次增大,  $d-d$  吸收谱带依次向短波方向移动,结果颜色由无色



依次变为绿、蓝、深紫蓝。

在强的配位场中，金属离子的  $d$  电子尽可能占据能量较低的轨道，形成低自旋配位化合物；而在弱的配位场中，金属离子的  $d$  电子尽可能平行自旋占有较多的轨道形成高自旋配位化合物。 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  呈淡粉红色而  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$  呈深紫色。这是因为  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  离子的电子配布为  $d_x^3 d_y^2$ ， $d-d$  跃迁是自旋禁阻的，而  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$  离子的电子配布为  $d_x^5$ ，当电子跃迁到  $e_g$  轨道时，不需要改变其自旋方向，结果未成对电子的总自旋数不发生改变， $d-d$  跃迁是自旋允许的。第一过渡系金属离子的自旋禁阻谱带的强度比对应的自旋允许谱带的强度通常差不多小几百倍，所以  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  的颜色比  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$  淡得多。



配离子空间结构的变化可以引起吸收谱带强度的改变，从而使配离子改变颜色。例如  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  呈淡粉红色，而  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  呈浓蓝色。二者在颜色上的差异就是由于四面体构型的  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  离子，其  $d-d$  跃迁强度比八面体构型的  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  离子大得多。为什么四面体构型配离子的  $d-d$  跃迁强度比八面体构型配离子要大得多，在此暂不解释。

## (2) 电荷跃迁与过渡金属离子和化合物的颜色

过渡金属离子和化合物的颜色并不是全部由  $d-d$  跃迁所引起。在过渡金属化合物中电荷由一个原子迁移到另外一个原子的“电荷跃迁”常使离子或化合物呈现很浓的颜色。电荷跃迁是一类

允许的电子跃迁,对光有很强的吸收,谱带的摩尔吸收率很大,数量级通常在  $10^4$  左右。

如果是由金属阳离子和配位体阴离子结合而成的配位化合物,发生电荷跃迁时,电子由配位体贡献大的分子轨道迁移到金属离子贡献大的分子轨道,或者说电子由大都集中在配位体上的分子轨道迁移到大都集中在金属上的分子轨道中去。在另一些配位化合物中,则可能发生与此相反的过程。由于配位化合物的基态与激发态的电荷分布差别很大,所以这种电子跃迁被称为电荷跃迁。

用离子极化的观点可以说明电荷迁移跃迁。例如,具有  $d^0$  结构的  $Ti^{4+}$ 、 $V^{5+}$ 、 $Cr^{6+}$ 、 $Mn^{7+}$  是没有颜色的,但它们的氧化物和含氧酸根的颜色却随着离子电荷数的增加而向波长短的方向移动。

$TiO_2$  白       $V_2O_5$  橙       $CrO_3$  暗红       $Mn_2O_7$  绿紫

$TiO_4^{3+}$  无       $VO_3^-$  黄       $CrO_4^{2-}$  黄       $MnO_4^-$  紫

$Ti^{4+}$ 、 $V^{5+}$ 、 $Cr^{6+}$ 、 $Mn^{7+}$  这几种离子都是 8 电子构型,随着电荷的增加,半径的减小,它们对  $O^{2-}$  离子的极化作用增强,使激发态和基态之间的能量差越来越小,因而能吸收可见光使电子从氧向金属迁移,它们的吸收谱带向长波方向移动,如  $VO_3^-$ 、 $CrO_4^{2-}$ 、 $MnO_4^-$  等离子的最大吸收峰的波数分别为:  $36900\text{ cm}^{-1}$ 、 $26800\text{ cm}^{-1}$ 、 $18300\text{ cm}^{-1}$ ,即向长波方向移动。

相同的阳离子与结构相似,变形性不同的简单阴离子所组成的化合物,其颜色的变化规律常随阴离子的变形性的增大而加深,例如:

$AgCl$  白       $AgBr$  淡黄       $AgI$  黄

一般说来,阴离子比阳离子容易被极化,而大的阴离子又比小的阴离子容易被极化,所以在卤素离子中碘离子最易被极化,在  $AgI$  中最易发生电荷跃迁,因而  $AgI$  的颜色最深,  $AgBr$  次之,而  $AgCl$

则呈白色。

因此,中心离子的极化力越强,或配位体的变形性越强,则电荷迁移跃迁所需的能量越小,吸收的光波长越长,配位化合物的吸收谱带向波长较长的方向移动。例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ 的一系列配离子,其中 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$ 开始在远紫外区发生强烈的吸收,但是 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ 所形成的配离子则依次在较长的波长区有强谱带。

在以上所举的例子中,电荷跃迁是从配位体到金属,即 $\text{L} \rightarrow \text{M}$ 。当金属的氧化态较低而配位体的电负性很大时,可以观察到相反的过程,即电荷跃迁是从金属到配位体,即 $\text{M} \rightarrow \text{L}$ 。在 $\text{Cu}^+$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 的二氮杂菲或联吡啶配位化合物中,电子就是从金属迁移到配位体的 $\pi$ 轨道。

很多用以鉴定过渡金属离子的比色分析试剂,事实上都是生成具有强电荷迁移谱带的配位化合物的配位体。例如, $\text{Fe}^{3+}$ 离子的硫氰酸盐试验,生成血红色的 $\text{Fe}^{3+}-\text{NCS}^-$ 。用过氧化氢检验钛(IV)时,在强酸性溶液中生成红色的 $\text{Ti}^{4+}-\text{O}_2\text{OH}^{3-}$ 。

升高温度,可以使离子的振幅加大,相反电荷的离子靠得更近,产生较强的极化作用,使激发态与基态的能量差减小,从而有利于电子的跃迁。所以无机化合物的颜色往往随温度的升高而变深。例如, $\text{AgI}$ 在低温是白色,室温呈浅黄色,高温呈洋红色。

### 3-6 配体场效应对过渡金属离子半径以及热力学性质的影响

#### (1) 离子半径

在没有配位场效应的情况下,同一周期中相同氧化态的过渡金属离子的半径自左向右要逐渐减小,因为随着核电荷数的逐渐增加,有效核电荷也相应增加,也就是说,增加一个 $d$ 电子,并没有完全屏蔽掉由于核电荷的增大对其它 $d$ 电子的作用,所以 $d$ 轨道

顺着过渡金属的系列要产生收缩现象。如以离子半径对离子的  $d$  电子数作图,可以绘出一条规则下降的平滑曲线,如图 21-21 中的虚线所示。

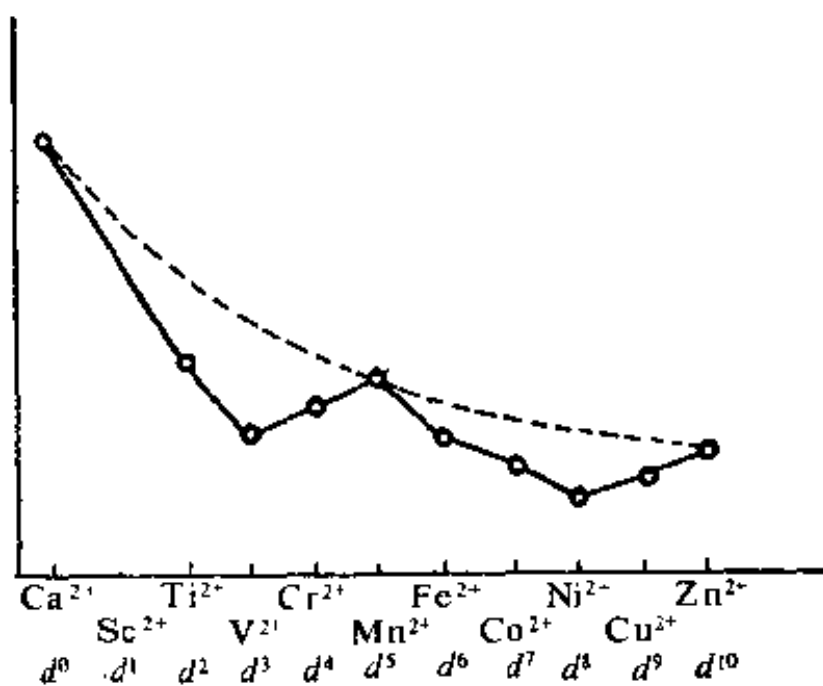


图 21-21 第一过渡系金属二价离子的相对半径(包括  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$ )。  
虚线是理论曲线

但在配位化合物中,由于配体场效应的影响,离子半径随离子的  $d$  电子数的变化是不规则的,实际得到的是一条很不规则的曲线,即图 21-21 中的实线。这条实线是高自旋八面体配位化合物中第一过渡系金属二价离子的相对半径(以  $d^0$  的离子半径为 1 作标准)对它们的  $d$  电子数的关系图。平滑的虚线通过  $d^0(\text{Ca}^{2+})$ ,  $d^5(\text{Mn}^{2+})$  和  $d^{10}(\text{Zn}^{2+})$ 。

在配位场的影响下,八面体配位化合物中的  $d$  轨道分裂为低能的  $d_e$  ( $d_{xy}$ 、 $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$ )和高能的  $d_r$  ( $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2}$ )两组轨道。现在试把电子当作“云”来看,如果电子云能够均匀地分布于  $d_e$  和  $d_r$  五个轨道,那么每加上一个电子,3/5 的“云”应进入  $d_e$  轨道,2/5 应进入  $d_r$  轨道。这样我们得出表 21-13 的第二和第三行的“均匀分

表 21-13 在八面体配位场中  $d$  电子的“均匀分布”和“实际分布”

电 子 数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
“均匀分布” $\left\{\begin{array}{l}d\gamma \\ d\varepsilon\end{array}\right.$	0	2/5	4/5	6/5	8/5	2	12/5	14/5	16/5	18/5	4
	0	3/5	6/5	9/5	12/5	3	18/5	21/5	24/5	27/5	6
“实际分布” $\left\{\begin{array}{l}d\gamma \\ d\varepsilon\end{array}\right.$	0	0	0	0	1	2	2	2	2	3	4
	0	1	2	3	3	3	4	5	6	6	6
$d\gamma$ “实”- $d\gamma$ “均”	0	-2/5	-4/5	-6/5	-3/5	0	-2/5	-4/5	-6/5	-3/5	0

布”的电子数值。但实际电子数是本表第四和第五行的数据(高自旋型)。

根据分子轨道理论,在不考虑  $\pi$  键的情况下,  $d_{\gamma}$  是反键电子。这意味着  $d_{\varepsilon}$  电子的存在不影响金属-配位体的键长。而反键轨道  $d_{\gamma}$  中的电子处于高能级,会排斥配位体,使键长增加。因此可以说,金属-配位体的键长,金属的离子半径与  $d_{\varepsilon}$  电子无大关系,它们的增值只随  $d_{\gamma}$  电子的增加而上升。

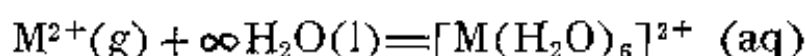
表 21-13 第六行列出了  $d^0$  到  $d^{10}$  的“实际分布”  $d_{\gamma}$  电子数和“均匀分布”的  $d_{\gamma}$  电子数之差。首先我们看到对  $d^0(\text{Ca}^{2+})$ 、 $d^5(\text{Mn}^{2+})$  和  $d^{10}(\text{Zn}^{2+})$ , 它们的差都是零。这是因为在  $d^0$  里根本没有电子,在  $d^5$  里五个  $d$  轨道各有一个电子,在  $d^{10}$  里五个  $d$  轨道各有两个电子,符合  $d_{\gamma}$  有 2/5 和  $d_{\varepsilon}$  有 3/5 电子的均匀分布原则。所以平滑虚线通过  $d^0$ 、 $d^5$  和  $d^{10}$ 。对于其它  $d^n$ , “实际”  $d_{\gamma}$  电子数减去“均匀”  $d_{\gamma}$  电子数都是负值,这表示金属-配位体键增长,金属离子半径的缩短。拿  $d^2$  离子  $\text{Ti}^{2+}$  作例,  $d_{\gamma}$  应有 4/5 的电子,才能达到“均匀分布”。实际上它连一个电子也没有,因此实际半径小于“均匀分布”的半径,处于虚线之下。对  $d^3$  离子  $\text{V}^{2+}$ , “实际”的  $d_{\gamma}$  电子数比“均匀”的  $d_{\gamma}$  电子数小 6/5 的数值,所以实际半径比

虚线上应有的值小得更多。下面两个离子  $\text{Cr}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  的电子结构是  $d_x^3 d_y^1$  和  $d_x^3 d_y^2$ ,  $d_y$  轨道分别有一个和两个电子, “实际” $d_y$  和 “均匀” $d_y$  电子数差别减小, 因而半径上升, 直到虚线。下一半二价金属离子( $d^6$  到  $d^{10}$ ) 在  $d_x^3 d_y^2$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ) 的结构上, 重复半径下降和上升的次序, 如图 21-21 所示。

上面的理论, 不仅可以解释配位场效应对第一过渡系金属离子半径的影响, 说明其不规则变化的原因。对于第二和第三过渡系金属的离子半径的变化同样可以说明。

## (2) 水合热

第一过渡系金属二价离子的水合热  $\Delta H$  是二价离子从气体状态溶于水中所产生的热量, 即下述过程所产生的热量:



若把  $-\Delta H$  (实验值) 对  $d^n$  作图, 得出图 21-22 中的实线。

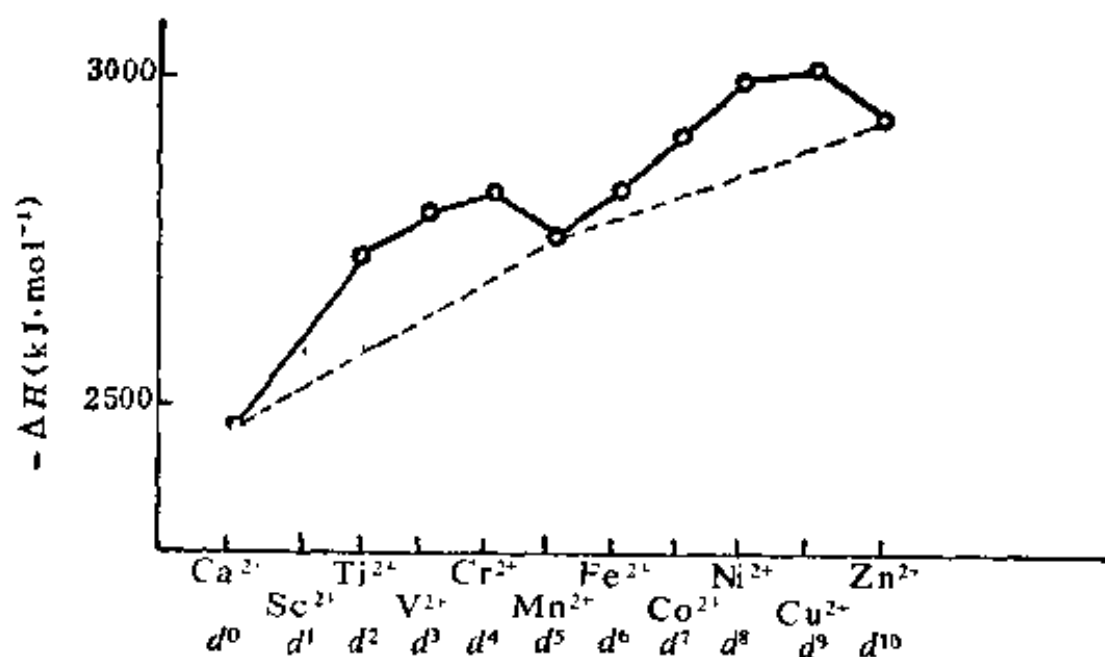


图 21-22 第一过渡系金属二价离子的水合热(包括  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$ )

这个实线有两个巅峰, 一点也不平滑。用配位场稳定化能可以对这个不正常曲线进行定量解释。

第一过渡系金属二价离子和水分子形成的  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  都是

高自旋的八面体型。表 21-14 是高自旋八面体型配离子的配位场稳定化能。

表 21-14 高自旋八面体型配离子的配位场稳定化能

$d$ 电子数	配位场稳定化能
0	0
1, 6	$-2/5\Delta$
2, 7	$-4/5\Delta$
3, 8	$-6/5\Delta$
4, 9	$-3/5\Delta$
5, 10	0

表 21-14 指出,  $d^0$ 、 $d^5$ 、 $d^{10}$  即  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  三种离子没有配位场稳定化能, 实验测出的水合热就是它们的正常水合热。把这三点连接起来, 就得出图 21-22 中的虚线。其它  $d^n$  ( $n=2, 3, 4, 6, 7, 8, 9$ ) 离子的水合热应出现于这条虚线上。但是实验曲线(实线)却在这条线的上面。根据光谱实验测得的  $\Delta$  值算出表 21-14 中的配位场稳定化能的数值, 将算出的配位场稳定化能的数值换算为以  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  为单位, 然后从图 21-22 中相应的  $d^n$  上的水合热  $\Delta H$  中一一减去, 再作  $-\Delta H$  对  $d^n$  的图, 便得出虚线上的点, 使虚线变为平滑而接近一条直线。这就证明实验曲线的不正常现象来自配位场稳定化能, 同时说明配位场理论有定量的准确性。

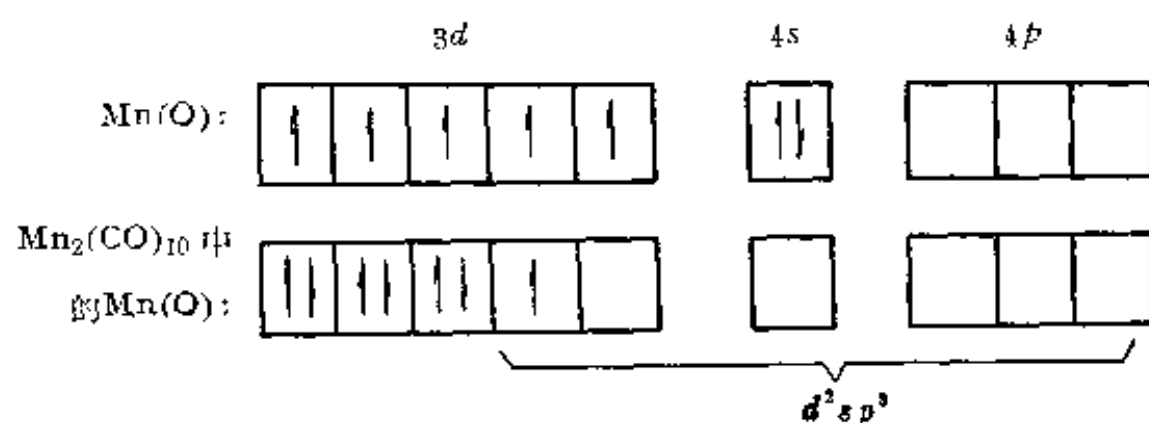
第二过渡系列和第三过渡系列的金属离子的水合热, 也出现这种“两巅峰”实验曲线。条件是围绕着阳离子的配位体形成八面体水合物。

### 3-7 含有金属-金属键的过渡金属化合物

在大量过渡金属化合物的分子或离子中, 含有金属-金属键,

过渡金属本身之间有形成同核或异核金属-金属键的显著倾向。某些双核羰基配位化合物就是含金属-金属键的最简单例子，现以  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  为例，初步介绍金属-金属键的形成。

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  是八面体型，每个锰原子除了和五个羰基连接以外，彼此还形成  $\text{Mn}-\text{Mn}$  键，如图 21-23 所示。OC—Mn—Mn—CO 键呈直线型，两个含羰基的平面以正方形交错排列。 $d^2sp^3$  杂化可设想如下：



每个锰原子有五个空的  $d^2sp^3$  杂化轨道，可容纳来自五个羰基的孤对电子，含有成单电子的第六个轨道则与另一个锰原子的同样的轨道重叠形成  $\text{Mn}-\text{Mn}$  键。 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  中有八个羰基，两个酮式羰基分别桥接两个钴原子。每个钴原子还和三个端基羰基相连。

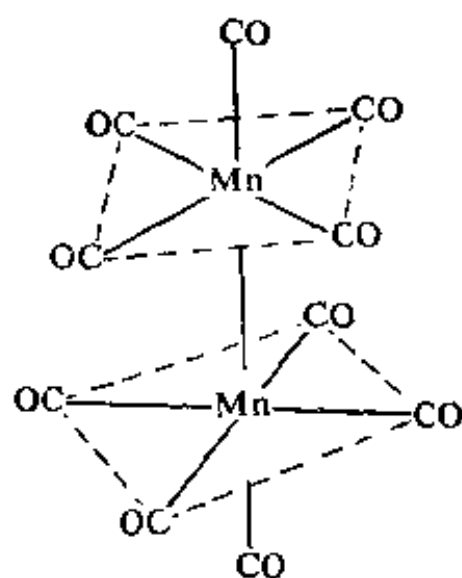


图 21-23  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  的结构



因为两个钴原子之间还形成 Co—Co 键, 所以钴的配位数是 6。由于  $d^2sp^3$  杂化轨道的不寻常的重叠方式, Co—Co 键呈弯曲形 (图 21-24)。

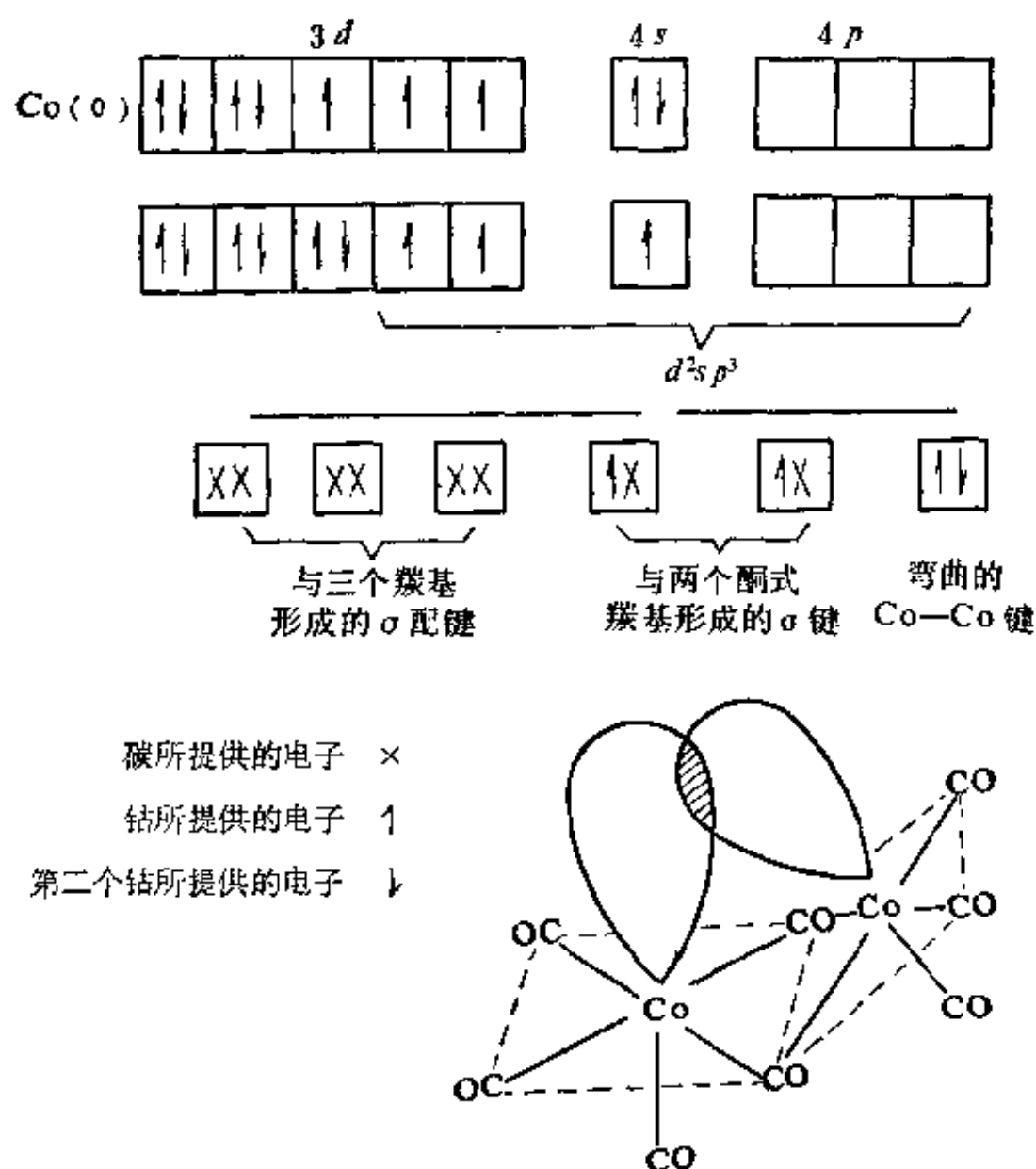


图 21-24  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  的结构

上述  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  和  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  中的金属-金属键都是单键, 在有一些化合物中, 金属-金属键有可能是重键。

有利于形成金属-金属键的最重要的条件是金属必须呈现低氧化态。在绝大多数含有金属-金属键的化合物中, 金属的氧化态

是零或接近零。金属呈现低氧化态时，其价层轨道得以扩张，这样，有利于金属之间价层轨道的充分重叠，而同时金属芯体之间的排斥作用又不致过大。

含有两个以上彼此以共价键合的金属原子的化合物称为金属簇化合物。在多核金属簇化合物中，分子轨道上的电子云不是定域化的，而是属于整个簇的。随着金属原子集团的增大，非定域化程度也增加。

除羰基配位化合物以及与之有关的化合物以外，低氧化态过渡金属卤化物和氧化物往往也是金属簇化合物，如  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ 。在  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$  这一离子中，Mo(II)原子以其四个电子与邻近的四个

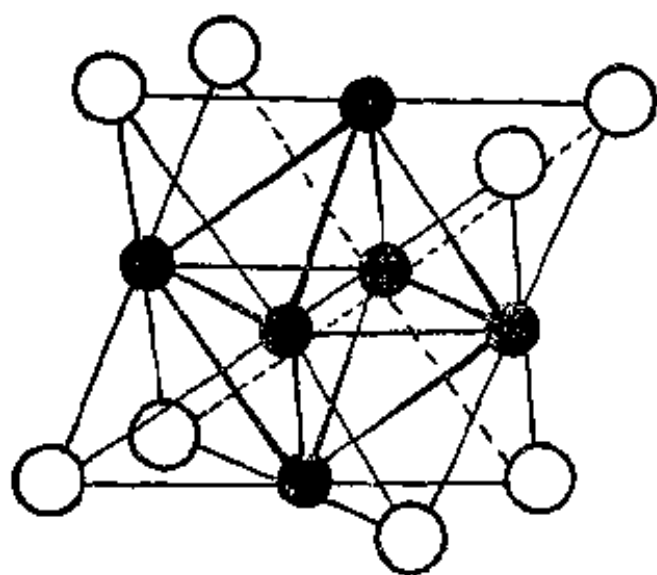


图 21-25  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$  离子的结构  
(正八面体的  $\text{M}_6$  金属簇)

个钼原子形成四个共价键，同时接受来自四个氯离子的配位键。上、下各有一个钼原子与四个氯离子形成的平面正方形，另外四个钼原子形成的平面正方形在中间，两个平面正方形交错排列。在  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$  中，六个钼原子呈八面体排布。 $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$  离子的结构如图 21-25 所示。

近十多年来发现了各种各样的金属簇化合物。最使人感兴趣的是金属簇具有多种催化性能。对金属簇的合成及其性质的研究，不仅推动了均相催化，对多相催化的研究也很有启示。

## 习 题

1. 解释下列问题：

(1) 在  $\text{Fe}^{3+}$  离子的溶液中加入  $\text{KCNS}$  溶液时出现了血红色,但加入少许铁粉后,血红色立即消失,这是什么道理?

(2) 为什么  $\text{Fe}^{3+}$  盐是稳定的,而  $\text{Ni}^{3+}$  盐尚未制得?

(3) 为什么不能在水溶液中由  $\text{Fe}^{3+}$  盐和  $\text{KI}$  制得  $\text{FeI}_3$ ?

(4) 当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液作用于  $\text{FeCl}_3$  溶液时:为什么得到的是  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  而不是  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ ?

(5) 变色硅胶含有什么成分?为什么干燥时呈蓝色,吸水后变粉红色?

2. 写出与下述实验现象有关的反应式:

向含有  $\text{Fe}^{2+}$  离子的溶液中加入  $\text{NaOH}$  溶液后生成白绿色沉淀,渐变棕色。过滤后,用盐酸溶解棕色沉淀,溶液呈黄色。加入几滴  $\text{KCNS}$  溶液,立即变血红色,通入  $\text{SO}_2$  时红色消失。滴加  $\text{KMnO}_4$  溶液,其紫色会褪去。最后加入黄血盐溶液时,生成蓝色沉淀。

3. 指出下列实验的实验现象,并写出反应式:

(1) 用浓盐酸处理  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  沉淀时有何现象产生?

(2) 在  $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{CoSO}_4$ 、 $\text{NiSO}_4$  溶液中加入氨水时,有何现象产生?

4. 比较  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$  的性质。

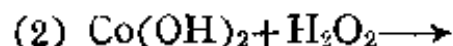
5. 金属  $\text{M}$  溶于稀盐酸时生成  $\text{MCl}_2$ , 其磁矩为 5.0 B. M.。在无氧操作条件下,  $\text{MCl}_2$  溶液遇  $\text{NaOH}$  溶液,生成一白色沉淀  $\text{A}$ 。 $\text{A}$  接触空气就逐渐变绿,最后变成棕色沉淀  $\text{B}$ 。灼烧时,  $\text{B}$  生成了棕红色粉末  $\text{C}$ ,  $\text{C}$  经不彻底还原而生成了铁磁性的黑色物  $\text{D}$ 。

$\text{B}$  溶于稀盐酸生成溶液  $\text{E}$ , 它使  $\text{KI}$  溶液氧化成  $\text{I}_2$ , 但在加入  $\text{KI}$  前先加入  $\text{NaF}$ , 则  $\text{KI}$  将不被  $\text{E}$  所氧化。

若向  $\text{B}$  的浓  $\text{NaOH}$  悬浮液中通入  $\text{Cl}_2$  气时可得到一紫红色溶液  $\text{F}$ , 加入  $\text{BaCl}_2$  时就会沉淀出红棕色固体  $\text{G}$ 。 $\text{G}$  是一种强氧化剂。

试确认各字母符号所代表的化合物,并写出反应方程式。

6. 完成下列反应方程式:



- (3)  $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Br}_2 + \text{OH}^- \longrightarrow$
- (4)  $\text{FeCl}_3 + \text{NaF} \longrightarrow$
- (5)  $\text{FeCl}_3 + \text{Ca} \longrightarrow$
- (6)  $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow$
- (7)  $\text{FeCl}_3 + \text{KI} \longrightarrow$
- (8)  $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{HCl} \longrightarrow$
- (9)  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \longrightarrow$
- (10)  $\text{K}_4\text{Co}(\text{CN})_6 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$

7. 已知  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = +0.771\text{V}$ ,  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ = -0.44\text{V}$ , 试计算  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^\circ$  值。

8. 举出鉴别  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  离子常用的方法。
9. 如何分离  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  离子?
10. 欲制备纯  $\text{ZnSO}_4$ , 已知粗  $\text{ZnSO}_4$  的溶液中含  $\text{Fe}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) 0.56 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $\text{Cu}^{2+} 0.63 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ , 在不引进杂质(包括  $\text{Na}^+$ )的情况下, 如何设计此工艺? 写出反应方程式。
11. 有一配位化合物, 是由  $\text{Co}^{3+}$  离子,  $\text{NH}_3$  分子和  $\text{Cl}^-$  离子所组成。从 11.67 g 该配位化合物中沉淀出  $\text{Cl}^-$  离子, 需要 8.5 g  $\text{AgNO}_3$ , 又分解同样量的该配位化合物可得到 4.48 l 氨气(标准状态下)。已知该配位化合物的分子量为 233.3, 求它的化学式, 并指出其内界、外界的组成。
12. 将 0.225 g 的含有  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的铁样品溶于盐酸溶液后, 用稍过量的  $\text{SnCl}_2$  进行还原, 过量的  $\text{SnCl}_2$  可用  $\text{HgCl}_2$  除去。将溶液稀释后, 用  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定, 共耗去 37.5 ml,  $\text{KMnO}_4$  溶液的浓度为每 l 溶液中含  $\text{KMnO}_4 3.132 \text{ g}$ 。试计算样品中 Fe 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的百分含量。

13. 指出下列各配位化合物的磁性情况:

- |  |   |
|--|---|
| (1) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | (2) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$    |
| (3) $\text{Ni}(\text{CO})_4$             | (4) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ |
| (5) $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ | (6) $\text{Fe}(\text{CO})_5$                |

14. 铂系元素的主要矿物是什么? 怎样从中提取金属铂?

15. 联系铂的化学性质指出在铂制器皿中是否能进行有下述各试剂参

与的化学反应:

- (1) HF                      (2) 王水                      (3)  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$   
(4)  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$       (5)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$                       (6)  $\text{NaHSO}_4$   
(7)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$

16. 指出下列两种配位化合物的几何异构体数目并画出它们的结构式来:

- (1)  $[\text{Pt}(\text{En})(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}$   
(2)  $[\text{Pt}(\text{En})(\text{NH}_3)\text{ClBr}(\text{NO}_2)]\text{Cl}$

17. 填空:

- (1)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ( 色)                      (2)  $\text{CrO}_4^{2-}$ ( 色)  
(3)  $\text{CrO}_5$ ( 色)                      (4)  $\text{MnO}_4^-$ ( 色)  
(5)  $\text{MnO}_4^{2-}$ ( 色)                      (6)  $\text{Cu}^{2+}$ ( 色)  
(7)  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ( 色)                      (8)  $\text{CuCl}_4^{2-}$ ( 色)  
(9)  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ ( 色)                      (10)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ( 色)  
(11)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ( 色)                      (12)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ( 色)  
(13)  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ( 色)                      (14)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ( 色)

18. 利用 298 K 时的下列数据,近似估算在 1 大气压下,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  能用碳来还原的温度。



$$S^\circ(\text{C}) = 5.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{O}_2) = 205 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{CO}) = 198 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{Fe}) = 27 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 180 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

## 第二十二章 镧系元素和锕系元素

### § 22-1 引言

在周期表中有两个系列的内过渡元素，即第 6 周期的镧系和第 7 周期的锕系。镧系包括从镧(原子序数为 57)到镱(原子序数为 71)的 15 个元素；锕系包括从锕(原子序数为 89)到铹(原子序数为 103)的 15 个元素。镧系和锕系之所以被称为内过渡系列，是因为它们有电子填充在内层的 $(n-2)f$ 能级。镧系填充  $4f$  能级，但也有例外，电子也填入  $5d$  能级。在锕系中， $5f$  能级的填充更不规则，特别是锕系的前几个元素，这是由于  $5f$  和  $6d$  能级的能量比  $4f$  和  $5d$  间更为接近的原因。

镧系元素的化学性质十分相似而又不完全相同。包括镧系元素以及与镧系元素在化学性质上相近的钪(Sc)和钇(Y)，共 17 个元素总称为稀土元素。稀土元素的常见氧化态是 +3，它们属于周期表中第 III B 族。在这 17 个稀土元素中，钪与其余 16 个元素在自然界共生的关系不大密切，性质差别也比较大，所以有人不把它列入稀土元素之列。稀土在地壳中的蕴藏量不算少，17 种稀土元素的总量在地壳中占 0.0153%，其中丰度最大的是铈，在地壳中占 0.0046%，其次是钇、铈、镧等。铈在地壳中的含量比锡还高，钇比铅高，就是比较少见的铪，其总含量也比人们熟悉的银或汞多。所以，稀土元素并不稀少。

在 17 个稀土元素中，原先认为在自然界存在的只有 16 个，钷被认为是从铀反应堆的裂变产物中得到的人造元素，但在 1972 年，有人提出在天然铀矿中发现了钷( $^{147}\text{pm}$ ，半衰期 2.7 年)，这

样, 17 种稀土元素在自然界都存在。到目前为止, 世界上已发现的稀土矿物约有 250 多种, 其中含量较高的有 65 种左右, 实际上有开采价值的只有 10 种左右。我国稀土矿藏遍及十多个省(区)是世界上储量最多的国家。在我国, 具有重要工业意义的稀土矿物有独居石, 磷钇矿、氟碳铈矿, 褐钇铋矿等。稀土元素有许多独特而优异的性能, 它们的应用领域正在不断扩大。

原子核科学的发展, 导致超铀元素(或铀后元素)的合成。当超铀元素一个一个地被合成之后, 人们根据超铀元素的性质, 提出了锕系理论。认为钍并不是第 IVB 族的元素, 铀也不是第 VIB 族的元素。锕、钍、镤、铀同超铀元素在一起组成了锕系元素——第二内过渡系。锕系元素都具有放射性。钍和铀是锕系元素中发现最早和地壳中储量较多的放射性元素。钍在地壳中占 0.001—0.002%, 独居石是钍的主要来源, 铀在地壳中的含量约 4 ppm, 其中有 0.002 ppm 含于海水中。锕、镤、镎、钷也存在于自然界中, 但含量极微。

## § 22-2 镧系元素的电子层结构和通性

### 2-1 镧系元素在周期表中的位置及其电子层结构

15 个镧系元素的化学性质十分相似, 组成第一内过渡系, 位于周期表第 III B 族, 第 6 周期的同一格内。但它们却不是同位素, 同位素的原子序数是相同的, 只是质量数不同。而 15 个镧系元素, 不仅质量数不同, 原子序数也不同。

镧系元素相继填充 4 *f* 能级, 但由于 5 *d* 和 4 *f* 能级的能量比较接近, 个别元素有时电子也填入 5 *d* 能级。表 22-1 列出了镧系元素的基态价电子层结构以及最外三个电子层的结构。这是目前根据原子光谱和电子束共振实验所获得的结果。

从表 22-1 可知, 除镧原子外, 在其余镧系元素原子的基态电

子层结构中都有  $f$  电子。镧虽然没有  $f$  电子, 但它与其余镧系元素在化学性质上十分相似, 例如, 镧系元素常见的氧化态都是 +3, 当它们与别的元素化合时, 镧失去最外层的 2 个  $s$  电子, 次外层的 1 个  $d$  电子, 其余镧系元素也是失去最外层的 2 个  $s$  电子, 次外层的 1 个  $d$  电子(无  $5d$  电子时, 则失去 1 个  $4f$  电子)。

由表 22-1 还可看到, 镧系元素最外两个电子层结构很接近并且将  $4f$  轨道很好地屏蔽了起来, 尽管  $4f$  电子结构不同, 但镧系元素的化学性质受  $4f$  电子数的影响很小, 因而性质十分相似。

表 22-1 镧系元素原子的电子层结构

原子序数	元素名称	元素符号	价电子层结构	最外三个电子层的结构
57	镧	La	$(Xe) 5d^1 6s^2$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$
58	铈	Ce	$(Xe) 4f^1 5d^1 6s^2$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$
59	镨	Pr	$(Xe) 4f^3 6s^2$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^3 5s^2 5p^6 6s^2$
60	钕	Nb	$(Xe) 4f^4 6s^2$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^4 5s^2 5p^6 6s^2$
61	钐	Pm	$(Xe) 4f^5 6s^2$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^5 5s^2 5p^6 6s^2$
62	铕	Sm	$(Xe) 4f^6 6s^2$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^6 5s^2 5p^6 6s^2$
63	镱	Eu	$(Xe) 4f^7 6s^2$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^7 5s^2 5p^6 6s^2$
64	钆	Gd	$(Xe) 4f^7 5d^1 6s^2$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$
65	铽	Tb	$(Xe) 4f^9 6s^2$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^9 5s^2 5p^6 6s^2$
66	镝	Dy	$(Xe) 4f^{10} 6s^2$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$
67	钬	Ho	$(Xe) 4f^{11} 6s^2$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{11} 5s^2 5p^6 6s^2$
68	铒	Er	$(Xe) 4f^{12} 6s^2$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{12} 5s^2 5p^6 6s^2$
69	铥	Tm	$(Xe) 4f^{13} 6s^2$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{13} 5s^2 5p^6 6s^2$
70	镱	Yb	$(Xe) 4f^{14} 6s^2$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 6s^2$
71	镥	Lu	$(Xe) 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$



## 2-2 镧系收缩

表 22-2 列出了镧系元素的原子半径和离子半径，图 22-1 清楚地反映出它们随原子序数的变化规律。

表 22-2 镧系元素的原子半径和离子半径

原子 序数	元素 符号	共价半径 pm	金属原子半径 (pm)	离子半径 (pm)		
				+2	+3	+4
57	La	169	187.7		106.1	
58	Ce	165	182.4		103.4	92
59	Pr	164	182.8		101.3	90
60	Nd	164	182.1		99.5	
61	Pm	163	181.0		97.9	
62	Sm	162	180.2	111	96.4	
63	Eu	155	204.2	109	95.0	
64	Gd	162	180.2		93.8	
65	Tb	161	178.2		92.3	84
66	Dy	160	177.3		90.8	
67	Ho	158	176.6		89.4	
68	Er	158	175.7		88.1	
69	Tm	158	174.6	94	86.9	
70	Yb	170	194.0	93	85.8	
71	Lu	158	173.4		84.8	

从表 22-2 和图 22-1 可以看出，镧系元素的原子半径和离子半径在总的趋势上都随着原子序数的增加而缩小，这叫做镧系收缩现象。

镧系收缩的结果，使金属原子半径从 La (187.7 pm) 到 Lu (173.4 pm) 共缩小 14.3 pm，平均每两个相邻元素之间缩小

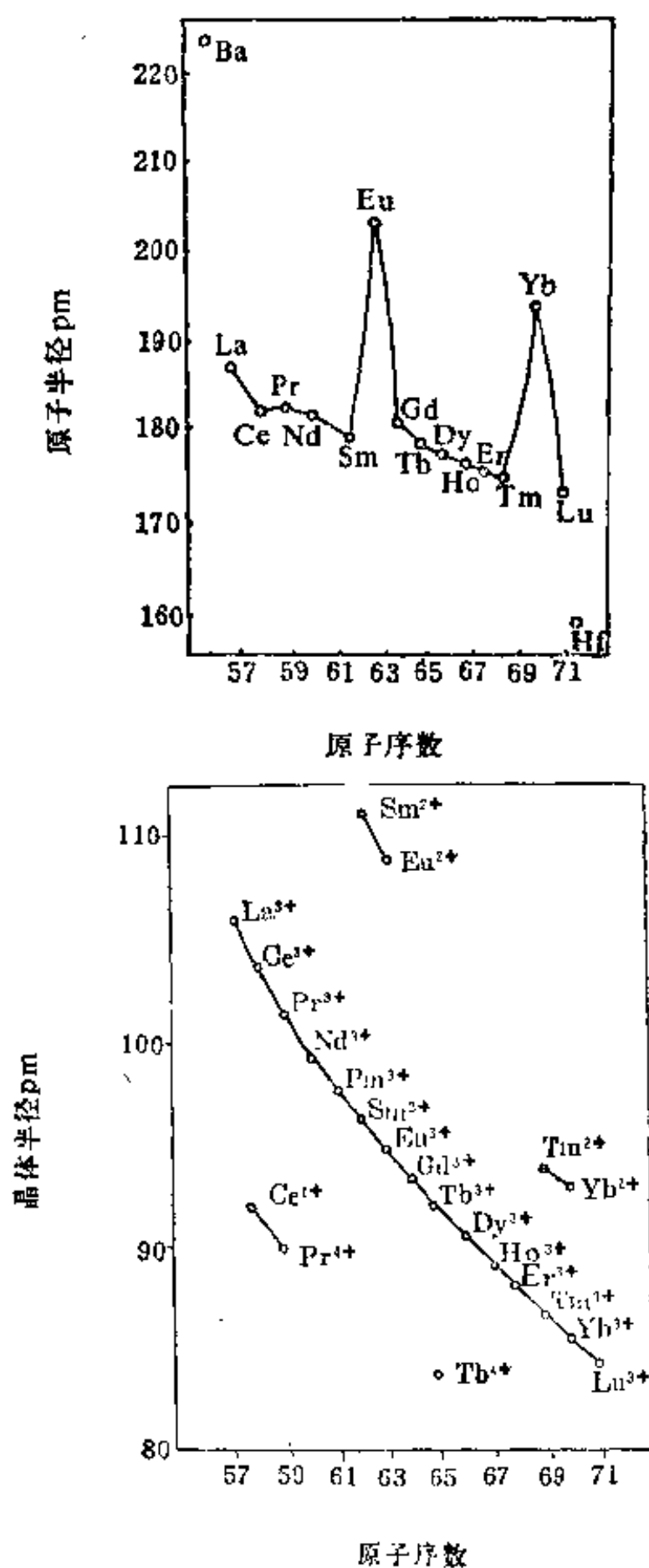


图 22-1 镧系元素原子半径和离子半径的变化

$\frac{14.3}{14} = 1 \text{ pm}$ 。+3 价离子半径从  $\text{La}^{3+}$  (106.1 pm) 到  $\text{Lu}^{3+}$  (84.8 pm) 共缩小 21.3 pm, 平均每两个相邻元素之间缩小  $\frac{21.3}{14} = 1.5 \text{ pm}$ 。虽然两个相邻的镧系元素之间半径缩小的平均幅度远远小于非过渡元素的和其他过渡元素的, 但整个镧系收缩却是可观的, 所产生的影响很大。镧系收缩导致两个重要的结果: 其一是使钇  $\text{Y}^{3+}$  (88 pm) 在离子半径的序列中落在铒  $\text{Er}^{3+}$  (88.1 pm) 的附近, 因而在自然界中钇常同镧系元素共生, 成为稀土元素的一个成员。其二是使镧系后面各族过渡元素的原子半径和离子半径, 分别与相应同族上面一个元素的原子半径和离子半径极为接近, 例如: IVB 族中的  $\text{Zr}^{4+}$  (80 pm) 和  $\text{Hf}^{4+}$  (79 pm); VB 族中的  $\text{Nd}^{5+}$  (70 pm) 和  $\text{Ta}^{5+}$  (69 pm); VIB 族中的  $\text{Mo}^{6+}$  (62 pm) 和  $\text{W}^{6+}$  (62 pm), 离子半径相近, 化学性质相似, 结果造成锆与铪、铌与钽、钼与钨这三对元素在分离上的困难。此外, 第 VIII 族中两排铂系元素在性质上的极为相似, 也是镧系收缩所带来的影响。

镧系元素相继填充处于内层的  $4f$  能级, 为什么还会发生镧系收缩的现象呢? 总的说来, 是由于  $4f$  电子对原子核的屏蔽作用比较弱。 $4f$  电子虽然处于内层, 但由于  $f$  轨道的形状太分散, 在空间伸展得又比较远, 以致  $4f$  电子对原子核的屏蔽不完全, 不能象轨道形状比较集中的内层电子那样有效地屏蔽核电荷, 结果随着原子序数的递增, 外层电子所经受的有效核电荷缓慢地增加, 外电子壳层依次有所缩小。此外, 由于  $f$  轨道的形状太分散,  $4f$  电子互相之间的屏蔽也非常不完全, 在填充  $f$  电子的同时, 每个  $4f$  电子所经受的有效核电荷也在逐渐增加, 结果  $4f$  壳层也逐渐缩小, 整个电子壳层依次收缩的积累造成总的镧系收缩。

在镧系收缩中, 原子半径的收缩比离子半径的收缩小得多, 凡

是金属的原子半径都比离子半径大，这是因为金属原子要比离子多一层电子层。镧系金属原子的最外层是 6s，4f 居于第二内层，属于金属原子第二内层的 4f 电子对原子核的屏蔽作用比离子中的 4f 电子要大些，因而镧系金属原子收缩的效果不如离子明显。

由图 22-1 清楚可见，在原子半径的总的收缩趋势中，铈和镱反常，它们的原子半径比相邻元素的原子半径大很多，而铈的原子半径又比较小。这是因为在铈和铈的电子层结构中，分别有半充满的 4f<sup>7</sup> 和全充满的 4f<sup>14</sup> 的缘故。这种结构比起 4f 电子层未充满的其他状态来对原子核有较大的屏蔽作用。

从 La<sup>3+</sup> 到 Lu<sup>3+</sup>，因电子结构单调变化使 +3 价离子的半径作有规律的收缩，结果导致镧系元素化学性质上的微细差异作有规律的递变。例如，镧系元素 +3 价离子的碱度随着原子序数的递增而依次减弱，并且同原子的电负性的变化平行。

离子的碱度是同离子半径和离子电荷联系在一起的一种离子性质。某种金属离子吸引电子或阴离子的强弱称为相对碱度。引力越强，碱度越弱。金属离子对电子或阴离子吸引的强弱同离子电荷的多少成正比，同离子半径成反比。因此，离子的相对碱度可用离子势  $\phi = Z/r$  来量度。

它们各自的  $\phi$  值如下：

	La <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Pm <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>
离子的 $\phi$ 值 ( $\times 10^2$ )	2.83	2.84	2.96	3.02	3.06	3.11	3.16	3.20
原子的电负性	1.10	1.12	1.13	1.14	—	1.17	—	1.20
	Tb <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Lu <sup>3+</sup>	
离子的 $\phi$ 值 ( $\times 10^2$ )	3.25	3.30	3.36	3.41	3.45	3.50	3.54	
原子的电负性	—	1.22	1.23	1.24	1.25	—	1.27	

因为三价离子的电荷都是 +3，所以它们的  $\phi$  值只同离子半径的大小直接有关，离子半径越小， $\phi$  值越大。换句话说， $\phi$  值的大小直

接反映了离子半径的大小。

镧系元素+3价离子的 $\phi$ 值越大,对电子或阴离子的吸引越强,离子的相对碱度就越弱。由此可见,+3价离子的相对碱度是随着原子序数的增加而减弱的,并且同原子的电负性的变化是平行的。

镧系元素+3价离子碱度的相对强弱在判断离子水解的程度,配位化合物的稳定性和金属离子形成氢氧化物沉淀的pH大小等方面都能起一定的指导作用。

### 2-3 镧系元素的氧化态

为了说明镧系元素的氧化态表现,表22-3列出了镧系元素前三级电离势之和以及在酸性介质和碱性介质中的标准电极电势。

从表22-3所列数据可以看到,镧系元素前三级电离势之和是比较低的,比某些d区过渡元素要低[如: $\text{Cr(g)} \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{g}) + 3e$ 需 $5136 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , $\text{Co(g)} \longrightarrow \text{Co}^{3+}(\text{g}) + 3e$ 需 $5636 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]。此外,不管是在酸性介质还是在碱性介质中, $E_{\text{Ln(III)/Ln}}^{\circ}$ 的值都比较小,镧系金属在水溶液中容易形成+3价离子,是较强的还原剂,其还原能力仅次于碱金属和碱土金属。所以,+3是镧系元素的常见氧化态,特征氧化态。

某些镧系元素还能形成+2价或+4价的离子,但+2价的离子容易被氧化,+4价离子容易被还原。比较稳定的+2价和+4价离子具有全空 $f^0$ ,或半充满 $f^7$ ,或全充满 $f^{14}$ 的f电子构型( $\text{Ce}^{4+} 4f^0$ ,  $\text{Eu}^{2+} 4f^7$ ,  $\text{Tb}^{4+} 4f^7$ ,  $\text{Yb}^{2+} 4f^{14}$ )。从表22-3中有关的标准电极电势数据可以看出: $\text{Eu}^{2+}(4f^7)$ 和 $\text{Yb}^{2+}(4f^{14})$ 比 $\text{Sm}^{2+}(4f^6)$ 稳定,即 $\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Yb}^{2+}$ 的还原性比 $\text{Sm}^{2+}$ 弱; $\text{Ce}^{4+}(4f^0)$ 比 $\text{Pr}^{4+}(4f^1)$ 稳定,即 $\text{Ce}^{4+}$ 的氧化性不如 $\text{Pr}^{4+}$ 。

$\text{Ce}^{2+}(4f^2)$ 、 $\text{Nb}^{2+}(4f^4)$ 、 $\text{Sm}^{2+}(4f^6)$ 、 $\text{Tm}^{2+}(4f^{13})$ 、 $\text{Pr}^{4+}(4f^1)$ 、

表 22-3 镧系元素的电离势和标准电极电势

元素符号	电离势 $\text{Ln(g)} \rightarrow \text{Ln}^{3+}(\text{g}) + 3e$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	标准电极电势 $E^\circ$ (V)			
		$\text{Ln(s)} \rightleftharpoons \text{Ln}^{3+} + 3e$	$\text{Ln(s)} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ln(OH)}_3 + 3e$	$\text{Ln}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ln}^{3+} + e$	$\text{Ln}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ln}^{4+} + e$
La	3455	-2.52	-2.90		
Ce	3524	-2.48	-2.87		+1.70 (1M HClO <sub>4</sub> )
Pr	3627	-2.46	-2.85		+2.86
Nd	3691	-2.43	-2.84		
Pm	3738	-2.42	-2.84		
Sm	3871	-2.41	-2.83	-1.55	
Eu	4062	-2.41	-2.83	-0.43	
Gd	3752	-2.40	-2.82		
Tb	3786	-2.39	-2.79		
Dy	3898	-2.35	-2.78		
Ho	3920	-2.32	-2.77		
Er	3930	-2.30	-2.75		
Tm	4044	-2.28	-2.74		
Yb	4193	-2.27	-2.73	-1.15	
Lu	3886	-2.26	-2.72		

Ln 代表镧系元素

$\text{Nd}^{4+}(4f^2)$ 、 $\text{Dy}^{4+}(4f^8)$  等 +2 或 +4 氧化态的存在，除结构因素外，还有另外一些因素，如热力学和动力学因素在起作用。

现将镧系元素的氧化态和电子构型列于表 22-4。

表 22-4 中所有  $\text{Ln}^{3+}$  离子和  $\text{Sm}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Yb}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  离子都能存在于溶液中，其余的 +2 价和 +4 价化合物只存在于固体中。当溶解时，立即发生氧化或还原作用，如  $\text{CeCl}_2$ 、 $\text{NdI}_2$ 、 $\text{TmI}_2$ 、 $\text{PrO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{PrF}_6$ 、 $\text{Cs}_3\text{NdF}_7$ 、 $\text{TbO}_2$ 、 $\text{TbF}_4$ 、 $\text{Cs}_3\text{DyF}_7$  等。

表 22-4 镧系元素的氧化态和电子构型

元素符号	氧化态和电子构型(例子)			
	0	+2	+3	+4
La	$5d^1 6s^2$		$4f^0(\text{La}^{3+})$	
Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^2(\text{CeCl}_2)$	$4f^1(\text{Ce}^{3+})$	$4f^0(\text{Ce}^{4+})$
Pr	$4f^3 6s^2$		$4f^2(\text{Pr}^{3+})$	$4f^1(\text{PrO}_2, \text{PrF}_4, \text{K}_2\text{PrF}_6)$
Nd	$4f^4 6s^2$	$4f^4(\text{NdI}_2)$	$4f^3(\text{Nd}^{3+})$	$4f^2(\text{Cs}_3\text{NdF}_7)$
Pm	$4f^5 6s^2$		$4f^4(\text{Pm}^{3+})$	
Sm	$4f^6 6s^2$	$4f^6(\text{Sm}^{2+})$	$4f^5(\text{Sm}^{3+})$	
Eu	$4f^7 6s^2$	$4f^7(\text{Eu}^{2+})$	$4f^6(\text{Eu}^{3+})$	
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$		$4f^7(\text{Gd}^{3+})$	
Tb	$4f^9 6s^2$		$4f^8(\text{Tb}^{3+})$	$4f^7(\text{TbO}_2, \text{TbF}_4, \text{Cs}_3\text{TbF}_7)$
Dy	$4f^{10} 6s^2$		$4f^9(\text{Dy}^{3+})$	$4f^8(\text{Cs}_3\text{DyF}_7)$
Ho	$4f^{11} 6s^2$		$4f^{10}(\text{Ho}^{3+})$	
Er	$4f^{12} 6s^2$		$4f^{11}(\text{Er}^{3+})$	
Tm	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{13}(\text{TmI}_2)$	$4f^{12}(\text{Tm}^{3+})$	
Yb	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14}(\text{Yb}^{2+})$	$4f^{13}(\text{Yb}^{3+})$	
Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$		$4f^{14}(\text{Lu}^{3+})$	

## 2-4 镧系元素离子和化合物的颜色

$4f$  亚层未充满的镧系元素离子, 其颜色主要是由  $4f$  亚层中的电子跃迁所引起, 即  $f-f$  跃迁所引起。除  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Lu}^{3+}$  的  $4f$  亚层为全空或全满外, 其余 +3 价镧系元素离子的  $4f$  电子可以在 7 个  $4f$  轨道之间任意配布, 从而产生多种多样的电子能级, 不但比主族元素的电子能级多, 而且比  $d$  区过渡元素的电子能级也多。因此, +3 价镧系元素离子可以吸收从紫外, 可见到红外光区的各种波长的电磁辐射。

表 22-5 列出了 +3 价镧系元素离子在晶体或水溶液中的颜

表 22-5 +3 价镧系元素离子在晶体或水溶液中的颜色

离子	成单 $f$ 电子数	主要吸收谱线 (nm)	颜色	主要吸收谱线 (nm)	成单 $f$ 电子数	离子
$\text{La}^{3+}$	$0(4f^0)$	—	无	—	$0(4f^{14})$	$\text{Lu}^{3+}$
$\text{Ce}^{3+}$	$1(4f^1)$	210, 222, 238, 252	无	975	$1(4f^{13})$	$\text{Yb}^{3+}$
$\text{Pr}^{3+}$	$2(4f^2)$	441, 469, 482, 588	绿	360, 683, 780	$2(4f^{12})$	$\text{Tm}^{3+}$
$\text{Nb}^{3+}$	$3(4f^3)$	354, 522, 574, 740, 742, 798, 803, 868	淡红	364, 379, 487, 523, 652	$3(4f^{11})$	$\text{Er}^{3+}$
$\text{Pm}^{3+}$	$4(4f^4)$	548, 568, 702, 736	粉红, 淡黄	287, 361, 416, 451 537, 641	$4(4f^{10})$	$\text{Ho}^{3+}$
$\text{Sm}^{3+}$	$5(4f^5)$	362, 374, 402	黄	350, 365, 910	$5(4f^9)$	$\text{Dy}^{3+}$
$\text{Eu}^{3+}$	$6(4f^6)$	376, 394	无*	284, 350, 368, 487	$6(4f^8)$	$\text{Tb}^{3+}$
$\text{Gd}^{3+}$	$7(4f^7)$	273, 275, 276	无	273, 275, 276	$7(4f^7)$	$\text{Gd}^{3+}$

\* 或略带淡粉红色

色以及主要吸收谱线。

从表 22-5 可以看到下列特点: 具有  $f^0$ 、 $f^{14}$  结构的  $\text{La}^{3+}$  离子、 $\text{Lu}^{3+}$  离子在 200~1000 nm 区域(可见光区域在内) 无吸收, 故无色; 具有  $f^7$ ,  $f^1$ ,  $f^6$ ,  $f^8$  的离子, 其吸收峰全部或大部分在紫外区, 所以无色或略带淡粉红色; 具有  $f^{13}$  的离子, 其吸收峰在红外区, 所以无色; 具有  $f^x$  和  $f^{14-x}$  ( $x=0, 1, 2, \dots, 7$ ) 的离子显示的颜色是相



同的或者是相近的。

但是,  $f$  电子构型相同的 +3 价离子与非 +3 价离子虽属等电子离子(其核外电子数相等的两种离子), 颜色却不相似( $\text{Ce}^{4+} 4f^0$  橙红,  $\text{Sm}^{2+} 4f^6$  浅红,  $\text{Eu}^{2+} 4f^7$  草黄,  $\text{Yb}^{2+} 4f^{14}$  绿)。

如果金属处于高氧化态而配位体又具有还原性的话, 就能产生配位体到金属的电荷迁移跃迁。如  $\text{Ce}^{4+}(4f^0)$  离子的橙红色就是由电荷迁移跃迁所引起, 而不是由  $f-f$  跃迁所引起。

## 2-5 镧系元素离子和化合物的磁性

顺磁性物质和铁磁性物质都含有未成对电子, 所以都有磁矩, 而反磁性物质没有未成对电子, 它们的磁矩等于零。 $4f^0$  构型的离子  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$  以及  $4f^{14}$  构型的离子  $\text{Yb}^{2+}$  和  $\text{Lu}^{3+}$ , 没有未成对电子, 因此都是反磁性的, 而  $f^{1-13}$  构型的原子或离子都是顺磁性的。

镧系元素的磁性与  $d$  区过渡元素的磁性有着根本的不同。 $d$

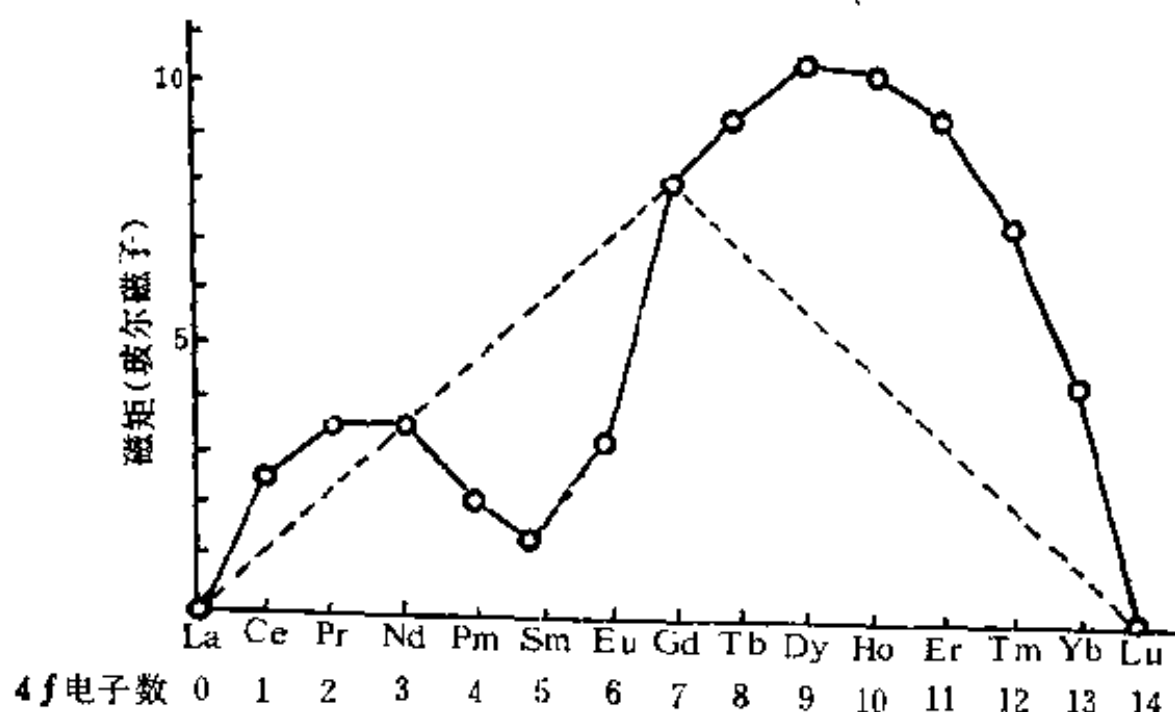


图 22-2 +3 价镧系元素离子和化合物在 300K 时的顺磁磁矩。虚线表示只考虑自旋运动的计算值, 实线是同时考虑自旋运动和轨道运动的计算值

区过渡元素的磁矩主要是由未成对电子的自旋运动产生的, 因为  $d$  轨道受晶体场的影响较大, 轨道运动对磁矩的贡献被周围配位原子的电场所抑制, 几乎完全消失。而镧系元素, 内层  $4f$  电子受晶体场的影响较小, 轨道运动对磁矩的贡献并没有被周围配位原子的电场所抑制, 因此, 在计算磁矩时, 既要考虑自旋运动的贡献, 又要考虑轨道运动的贡献。图 22-2 表示 +3 价镧系元素离子和化合物的磁矩, 虚线是只考虑自旋运动的计算值, 实线是既考虑自旋运动, 又考虑轨道运动的计算值。实线与 300 K 时的实验值符合得很好。

## § 22 3 镧系元素的重要化合物和镧系金属

### 3-1 氧化数为 +3 的化合物

#### (1) 氧化物

镧系金属和氧化合时, 放出大量的热。 $\text{Ln}_2\text{O}_3$  难溶, 熔点相当高。现将  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  的晶型、颜色、熔点、标准生成热列于表 22-6。

将氢氧化物、草酸盐、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐在空气中灼烧, 或将镧系金属直接氧化(如在 423--453 K 灼烧), 都可以制得氧化物  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 。但 Ce、Pr、Tb 除外, Ce 生成白色的  $\text{CeO}_2$ , Pr 生成棕黑色的  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , Tb 生成暗棕色的  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , 将这些较高价态的氧化物还原, 则得 Ce、Pr、Tb 的 +3 价氧化物。镧系元素用各种方法进行分离后, 总是先使之转化为难溶的草酸盐, 然后灼烧制成氧化物保存。

$\text{Ln}_2\text{O}_3$  难溶于水和碱性介质中, 但是易溶于强酸中, 即使经过灼烧的  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  也易溶, 除非强酸的阴离子能起沉淀作用。

$\text{Ln}_2\text{O}_3$  在水中发生水合作用而形成水合氧化物。从空气中吸收二氧化碳而形成碱式碳酸盐。除非温度超过 1073 K, 否则在空气中灼烧也得不到不含碳酸盐的氧化物。

表 22-6  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  的某些性质

$\text{Ln}_2\text{O}_3$	晶型	颜色	熔点 (K)	$\Delta H_f^{\circ}{}_{298\text{K}}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{La}_2\text{O}_3$	A	白	2573	1793.7
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	A	白	—	1802.9
$\text{Pr}_2\text{O}_3$	A	黄绿	2569	-1823.4
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	A	淡蓝	2583	-1809.0
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	B	淡黄	2593	-1815.4
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	B C	淡玫瑰	2603	-1641.4
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	B C	白	2668	-1815.6
$\text{Tb}_2\text{O}_3$	B C	白	2663	-1864.4
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	B C	白	2664	-1869.4
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	B C	棕	2669	-1830.7
$\text{Er}_2\text{O}_3$	B C	淡玫瑰	2673	-1897.8
$\text{Tm}_2\text{O}_3$	B C	淡绿	—	-1838.7
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	B C	白	2684	-1814.5
$\text{Lu}_2\text{O}_3$	B C	白	—	-1878.2

A = 六方    B = 单斜    C = 立方

## (2) 氢氧化物

在镧系元素的盐溶液中加入氨水即可得到氢氧化物沉淀。究竟控制什么样的 pH 值方能使  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  沉淀出来呢？前面已经指出过， $\text{Ln}^{3+}$  离子的碱度是随着离子半径的缩小而减弱的。+3 价离子的碱度越弱，对阴离子  $\text{OH}^-$  的引力就越强，因此需要越少的  $\text{OH}^-$  离子，即需要越小的 pH 值， $\text{Ln}(\text{OH})_3$  就开始从溶液中沉淀出来，表 22-7 列出  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  开始沉淀的 pH 值和碱度的大小。

从表 22-7 中的数据，可以得出如下的结论： $\text{Ln}(\text{OH})_3$  开始

表 22-7  $\text{Ln}^{3+}$  离子开始沉淀的 pH 值和碱度的关系,  
 $\text{Ln}(\text{OH})_3$  的溶度积

$\text{Ln}^{3+}$ 离子	相对碱度	开始沉淀的 pH 值*	$\text{Ln}(\text{OH})_3$ 的 $K_{\text{sp}}$ (298K)
$\text{La}^{3+}$		7.82	$1.0 \times 10^{-19}$
$\text{Ce}^{3+}$		7.60	$1.5 \times 10^{-20}$
$\text{Pr}^{3+}$		7.35	$2.7 \times 10^{-22}$
$\text{Nd}^{3+}$		7.31	$1.9 \times 10^{-21}$
$\text{Sm}^{3+}$	相	6.92	$6.8 \times 10^{-22}$
$\text{Eu}^{3+}$	对	6.91	$3.4 \times 10^{-22}$
$\text{Gd}^{3+}$	碱	6.84	$2.1 \times 10^{-22}$
$\text{Tb}^{3+}$	度	—	$2.0 \times 10^{-22}$
$\text{Dy}^{3+}$	减	—	$1.4 \times 10^{-22}$
$\text{Ho}^{3+}$	小	—	$5 \times 10^{-23}$
$\text{Er}^{3+}$		6.76	$1.3 \times 10^{-23}$
$\text{Tm}^{3+}$		6.40	$3.3 \times 10^{-24}$
$\text{Yb}^{3+}$	↓	6.30	$2.9 \times 10^{-24}$
$\text{Lu}^{3+}$		6.30	$2.5 \times 10^{-24}$

\* 在 298 K, 硝酸体系中, 用电位滴定法测定, 以 0.1 M NaOH 滴定 40 毫升 0.1 M  $\text{Ln}^{3+}$  离子溶液。

沉淀的 pH 值随着碱度的减弱而下降。这个结论和理论的解释是相符的。

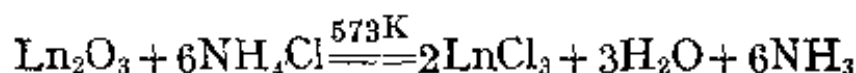
$\text{Ln}(\text{OH})_3$  是难溶的, 在表 22-7 中还列出了它们的溶度积常数。它们的溶度积从总的趋势来看是随着碱度的减弱而减小的。因为溶度积很小, 即使在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  存在的情况下, 加入氨水也能产生  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  沉淀。

在镧系元素的盐溶液中加入氢氧化钠溶液得  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  沉淀, 除  $\text{Yb}(\text{OH})_3$  和  $\text{Lu}(\text{OH})_3$  外, 其余  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  不溶于过量的氢

氧化钠溶液中, 将  $\text{Yb}(\text{OH})_3$  和  $\text{Lu}(\text{OH})_3$  在高压釜中与浓氢氧化钠溶液一起加热, 结果生成  $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{OH})_6$  和  $\text{Na}_3\text{Lu}(\text{OH})_6$ 。 $\text{Ln}(\text{OH})_3$  的溶解度随温度的升高而降低。

### (3) 氯化物

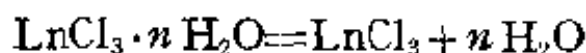
制备无水氯化物  $\text{LnCl}_3$  的最好方法是将  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体混在一起加热到 573 K 时, 便可发生如下反应:



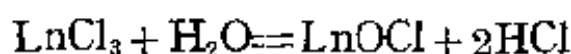
无水  $\text{LnCl}_3$  熔点高, 在熔融状态易导电, 这说明它们具有离子型化合物的特征。水合氯化物  $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  含 6 或 7 个分子结晶水, 如  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。无水和水合氯化物都容易吸水而潮解, 都易溶于水, 它们的溶解度随着温度的升高而猛增, 如  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  在 298 K 时为 284.4 g/100 g 水, 而在 353 K 时为 683 g/100 g 水。

在氢氧化物, 氧化物或碳酸盐中加入盐酸即可得氯化物。由于氯化物的溶解度很大, 仅仅用蒸发浓缩的方法很难将水合氯化物结晶出来。在通入氯化氢气体并使其饱和时, 冷却浓溶液, 可析出水合氯化物晶体。

$\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Gd}$  的水合氯化物在 328—363 K 时开始脱水:



脱水的同时, 发生水解反应:



在 603—613 K 范围内, 脱水完毕。在 718—953 K 范围内, 除  $\text{CeCl}_3$  外, 完全水解成  $\text{LnOCl}$ 。 $\text{CeCl}_3$  在 823 K 时水解的最后产物不是  $\text{CeOCl}$  而是  $\text{CeO}_2$ 。 $\text{Ln}^{3+}$  离子的碱度越小, 越容易发生水解而形成  $\text{LnOCl}$ 。碱度大的  $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 脱水后形成的无水盐几乎是纯

的,当  $\text{Ln}^{3+}$  离子的碱度降低时,脱水后形成的无水盐  $\text{LnCl}_3$  所含的  $\text{LnOCl}$  量也在逐步增加。

在稀土工业中,矿石几经处理可得水合混合氯化稀土,脱去结晶水,则得无水混合氯化稀土,它是电解制取混合稀土金属的原料。由于在脱水过程中,同时发生水解作用,得不到纯无水氯化物,所以在生产上脱水时,必须设法抑制水解反应的发生,一般采取以下两方面的措施:

首先是降低脱水温度。因为水解与温度有关,温度越高,水解反应越易进行。在一定的真空度中,于减压的条件下进行脱水,不仅能降低脱水温度,而且能及时将水蒸汽抽出。这样,一方面能抑制水解作用,另一方面又能加快脱水过程的进行。

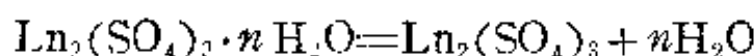
其次是使用某些物质作为脱水剂,抑制水解反应的进行。常用的脱水剂有两种,一种是氯化氢气流,即在脱水过程中通入氯化氢,可得较好结果。另一种是氯化铵固体,在水合混合氯化稀土中掺入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体,然后加热进行脱水,也可得较好效果,因为  $\text{NH}_4\text{Cl}$  在加热时,很容易分解为  $\text{HCl}$  气体和  $\text{NH}_3$  气,其中的  $\text{HCl}$  即起上述  $\text{HCl}$  气流一样的作用。由于在水合混合氯化稀土中已含有一定量的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体,所以脱水时不需要再另外加脱水剂,水合混合氯化稀土中为什么含有  $\text{NH}_4\text{Cl}$  呢?这是因为在生产过程中,曾用氨水调节混合氯化稀土料液的酸度来除去  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$  等杂质,在调节酸度时,氨与氯化稀土料液中的盐酸生成了  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。

#### (4) 硫酸盐

最常见的是水合硫酸盐。除硫酸铈还有 9 水合物外,其余的都是 8 水合物  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。无水硫酸盐和水合硫酸盐都溶于水,它们的溶解度随着温度的升高而下降。

水合硫酸盐在继续加热时,一般说来发生下列三步反应:

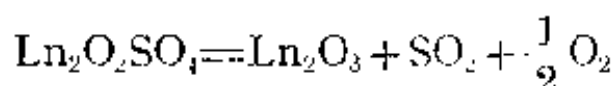
(a) 水合硫酸盐脱水;



(b) 无水硫酸盐分解为碱式盐:

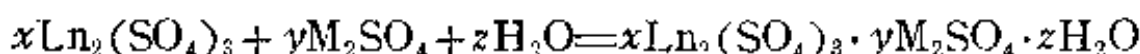


(c) 碱式盐分解为氧化物:



$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  的脱水温度在 428—533 K 之间。无水硫酸盐分解为碱式盐  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  在 1128—1219 K 范围内比较明显, 碱式盐分解为氧化物的最低温度在 1363—1523 K 之间 (Pr 和 Tb 除外)。

稀土硫酸盐和碱金属硫酸盐反应生成稀土硫酸复盐化合物, 反应式如下:

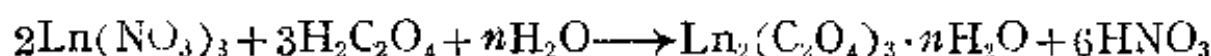
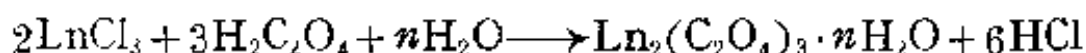


式中 M 为:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ; Ln 代表稀土。在不同条件下,  $x$ 、 $y$ 、 $z$  的数值是不同的, 一般当碱金属硫酸盐溶液的浓度较低时,  $x$ 、 $y$ 、 $z$  通常为 1, 1, 2 或者 1, 1, 4; 也有其它的比例。

稀土硫酸复盐的溶解度随原子序数的增大而增大, 即从镧到镥依次增大, 而且按  $\text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$  的顺序而降低。此外, 稀土硫酸复盐的溶解度也随温度的上升而下降。

### (5) 草酸盐

镧系元素和草酸能生成既难溶于水, 又难溶于酸的  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  型的草酸盐, 一般  $n=10$ , 但也有  $n=6, 7, 9$  和 11 的盐。其反应式可写为:



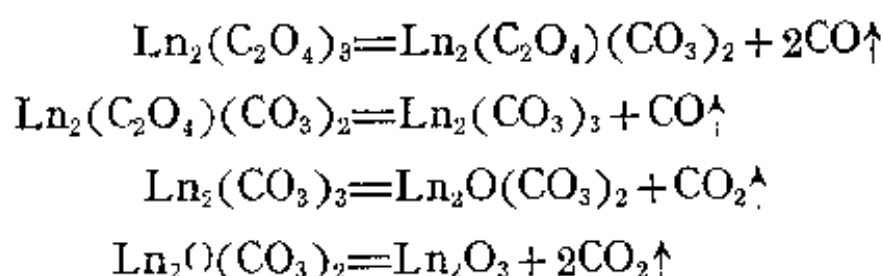
由于草酸盐在酸性溶液中也难溶, 所以, 可以使镧系元素离子以草酸盐的形式析出而同其它许多金属离子分离开来。因而镧系元素

草酸盐具有特殊的重要性。

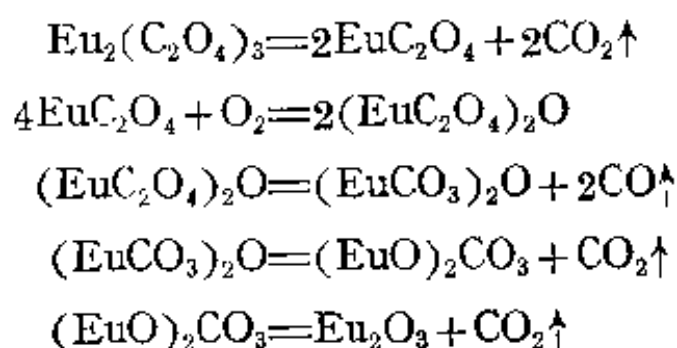
在硝酸盐或氯化物的溶液中,加入 6 *N* 硝酸和草酸溶液,可得到草酸盐沉淀。从溶液析出的草酸盐,经过灼烧,最后得到的是相应的氧化物。

水合草酸盐开始脱水的温度为 313—333 K,继续加热,经过中间水合物的形成以及无水物的分解,最后在 633—1073 K 范围内得到氧化物。除  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PrO}_x (1.5 < x < 2)$ , 以及  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  外,其余均为  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 。

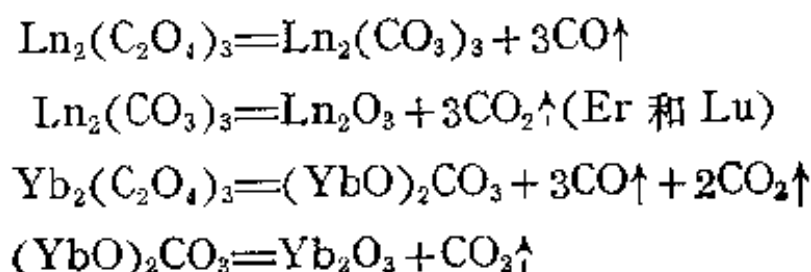
对轻镧系元素(Eu 例外)来说,在无水物转变为氧化物的过程中,还产生某些中间物,反应如下:



$\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  在空气中的分解步骤,同其它轻镧系元素的草酸盐相比要复杂些,如



对于重镧系元素来说,分解步骤比较简单,如 Er、Yb 和 Lu 的草酸盐先分解为碳酸盐或碱式碳酸盐,然后再分解为氧化物,反应如下:





总之, 镧系元素草酸盐分解的最后产物都是氧化物。

### 3-2 氧化数为+4和+2的化合物

#### (1) +4价铈

在+4价的镧系元素中, 只有+4价铈既能存在于水溶液中, 又能存在于固体中。

纯 $\text{CeO}_2$ 为白色。将 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 或 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 在空气或氧气中灼烧即得 $\text{CeO}_2$ 。 $\text{CeO}_2$ 是惰性的, 不溶于酸或碱, 只有在还原剂(如 $\text{H}_2\text{O}_2$ , 等)存在的条件下, 才溶于酸生成 $\text{Ce}^{3+}$ 的溶液。

在+4价铈盐溶液中加入碱, 析出黄色胶状的水合二氧化铈 $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 它能溶于酸。水合二氧化铈溶于硝酸或高氯酸中, 不发生还原作用。溶于盐酸中得到的是 $\text{CeCl}_3$ 并放出 $\text{Cl}_2$ 气。溶于硫酸得到+4价铈和+3价铈硫酸盐的混合物并放出氧气。

常见的+4价铈盐有硫酸铈 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和硝酸铈 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。这些盐能溶于水, 还能形成复盐, 如 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ 和 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 复盐比相应的简单盐稳定。经研究, 证明硝酸复盐是一个配位化合物, 它的分子式应当是 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ , 在 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ 中,  $\text{NO}_3^-$ 离子起双基配位体的作用, 配位氧原子在铈原子周围呈正二十面体的排布。硝酸复盐 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ 是一种分析基准物。

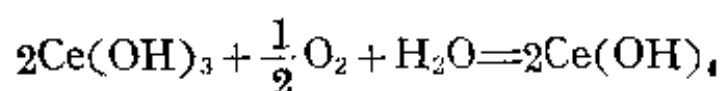
几乎所有的快速分离铈的方法其原理都在于首先将+3价铈氧化成+4价, 然后再利用+4价铈在化学性质上与其它+3价镧系元素的显著差别, 用其它化学方法将铈分离出来。

$\text{Ce}^{4+}$ 的离子势很大, 碱度很小, 极易水解,  $\text{CeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在pH为0.7~1.0时就能沉淀析出, 而其它 $\text{Ln}^{3+}$ 则要在pH为6~8时才能沉淀析出。此外,  $\text{Ce}^{4+}$ 生成配位化合物的倾向很大, 这些特性都与其它 $\text{Ln}^{3+}$ 有很大差别, 因此, 利用这些特性, 采用氧化分离的

方法可以将铈快速而有效地分离出来。

将铈氧化的方法很多,可用空气氧化、氯气氧化、臭氧氧化,也可用各种氧化剂(如过氧化氢、过硫酸铵、铋酸钠、高锰酸钾、过氧化铅、溴酸钾等)氧化,还可采用电解方法来氧化。

在工业生产中,广泛采用简单方便,成本较低的空气氧化法进行铈的氧化分离。这种方法是利用空气中的氧作氧化剂,在一定条件下,将+3价混合稀土氢氧化物中的  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  氧化成  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 。然后利用  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  碱性弱,难溶于稀硝酸的性质,通过控制稀硝酸的 pH 值(控制 pH 值在 2.5),使  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  溶解,进入溶液,而  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  仍留在沉淀物中 [ $\text{Ce}(\text{OH})_4$  的溶度积为  $0.74 \times 10^{-43}$ ],结果+4价铈与+3价稀土得以分离。空气氧化按下面的反应式进行:



$\text{Ce}^{4+}$  离子极易水解,黄橙色水合离子  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  只存在于象高氯酸  $\text{HClO}_4$  这样的非配合性的强酸性溶液中。 $\text{Ce}^{4+}$  离子配合的倾向很大,虽然在  $\text{HClO}_4$  介质中, $\text{Ce}^{4+}$  不形成配离子,但在  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{HCl}$  介质中,则不同程度的形成配离子。这是电对  $\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$  的标准电极电势由于介质的不同而各异的原因,下面是在不同介质中电对  $\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$  的标准电极电势:

电极反应	$E^\circ (\text{V})$
$\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+1.70 V(1 M $\text{HClO}_4$ )
	+1.61 V(1 M $\text{HNO}_3$ )
	+1.44 V(1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
	+1.28 V(2 M $\text{HCl}$ )

从上列  $E^\circ$  可以看到,  $\text{Ce}^{4+}$  在酸性溶液中具有强氧化性。+4价铈盐如硫酸铈(IV)在容量分析工作中可用作氧化剂,它的优点

是在氧化还原过程中,  $\text{Ce}^{4+}$  直接转变为  $\text{Ce}^{3+}$  而没有中间产物, 反应快速, 直接, 容易达到定量反应。

## (2) +2 价镧

在一定条件下,  $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  可以被还原为 +2 价离子。镧系金属的 +2 价离子  $\text{Sm}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Yb}^{2+}$  同碱土金属的 +2 价离子  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  特别是  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  在某些性质上较为相似, 例如  $\text{EuSO}_4$  和  $\text{BaSO}_4$  的溶解度都很小, 而且是类质同晶。

如果找到一个合适的还原剂, 它只能把  $\text{Eu}^{3+}$  还原为  $\text{Eu}^{2+}$  而不能还原  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$ , 那么, 不但可使镧同其它稀土元素分离, 而且还可使镧同钐、铽分离。锌便是符合这个要求的还原剂。下面列出有关的电极反应的标准电极电势数据。可以看出, Zn 能将  $\text{Eu}^{3+}$  还原为  $\text{Eu}^{2+}$ , 却不能将  $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  还原为  $\text{Sm}^{2+}$ 、 $\text{Yb}^{2+}$ 。

电极反应	$E^\circ(\text{V})$
$\text{Zn}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76
$\text{Eu}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$	-0.43
$\text{Sm}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Sm}^{2+}$	-1.55
$\text{Yb}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Yb}^{2+}$	-1.15

## 3-3 配位化合物

镧系元素和  $d$  区过渡元素的差异, 在它们的配位化学方面表现得尤为明显。

基态  $\text{Ln}^{3+}$  离子具有惰性气体原子的外层电子构型( $5s^2 5p^6$ ), 内层  $4f$  轨道与外部原子的扰动隔绝, 受外部原子的影响很小。因此,  $4f$  轨道同配位体轨道之间的相互作用很弱, 没有较大范围的相互作用,  $4f$  轨道难以参与成键。 $\text{Ln}^{3+}$  离子参与成键的是那些能量较高的外层轨道, 因此,  $\text{Ln}^{3+}$  离子与配位体之间的相互作用以静电作用为主, 所形成的配位键主要是离子性的, 键的方向性很不明显, 稳定化能也很小, 因此镧系配位化合物的稳定性较低。这

就是镧系配位化合物不管在类型上，还是数目上都比  $d$  区过渡元素配位化合物少得多的重要原因。

$\text{Ln}^{3+}$  离子的电荷虽高，但半径较大 ( $106-85 \text{ pm}$ )，比一些过渡元素的离子半径大很多 (如  $\text{Cr}^{3+} = 64 \text{ pm}$ ,  $\text{Fe}^{3+} = 60 \text{ pm}$ ) 导致  $\text{Ln}^{3+}$  离子同碱土金属离子一样，它们的配位数一般比较大，常显示出特殊的配位几何形状。

现将镧系元素 +3 价离子和  $d$  区过渡元素 +3 价离子形成配位化合物的成键情况和配位性质对比于表 22-8。

表 22-8  $4f$  和  $3d$  金属离子的对比

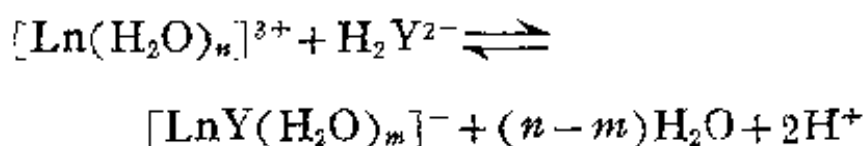
	镧系元素离子	第一过渡系金属离子
金属轨道	$4f$	$3d$
离子半径	$106-85 \text{ pm}$	$75-60 \text{ pm}$
配位数	6, 7, 8, 9, 10, 12	4, 6
典型的配位多面体	三角棱柱体 四方反锥体 十二面体	平面正方形 正四面体 正八面体
键型	金属配位体轨道间的相互作用很弱	金属配位体轨道间的相互作用强
键的方向	键的方向性不明显	键的方向性很强
键的强度	单价配位体所形成的键，其强度按照配位体电负性的次序： $\text{F}^-$ , $\text{OH}^-$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ 减弱	键的强度由轨道间相互作用的大小决定，一般是按照配位体场强的次序： $\text{CN}^-$ , $\text{NH}_3$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{OH}^-$ 减弱
溶液中的配合物	离子型，配位体交换快	常常是共价型，配位体交换慢

在形成配位化合物时， $\text{Ln}^{3+}$  离子优先同配位原子氟和氧成键。水是特别强的配位体，在水溶液中，任何配位体都要与大量水争夺  $\text{Ln}^{3+}$  离子上的配位位置，其它配位体要取代水分子占据一个配位位置通常是很困难的。有水存在时，以氮、硫或卤素 ( $\text{F}^-$  除外)

作为配位原子的配位化合物是不稳定的，因为这些原子竞争不过水分子，它们的镧系配位化合物必须在非水介质中合成。只有强配位体，特别是有螯合作用的强配位体，才能与  $\text{Ln}^{3+}$  离子生成热力学上稳定的，可以分离出来的配位化合物，其中最重要的是以氧作为配位原子的螯合物，在这些螯合物中，氮也可作为配位原子，水分子或溶剂分子也常参与配位。

$\text{Ln}^{3+}$  离子同各种氨基多羧酸生成组成为 1:1 的螯合物。同乙二胺四乙酸(EDTA)生成螯合物的反应广泛应用于镧系元素的分离和分析。由于乙二胺四乙酸在水中的溶解度小，实际上常用的是它的二钠盐，化学式以  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  表示， $\text{Y}^{4-}$  代表 EDTA

酸根  $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \end{array} \right]^{4-}$ 。  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  同  $\text{Ln}^{3+}$  离子的螯合反应如下：



生成的螯合物易溶于水，螯合离子的稳定性随溶液酸度的增大而减低，随  $\text{Ln}^{3+}$  离子碱度的减小(原子序数的增加)而增大。

### 3-4 镧系金属

镧系元素是典型的金属元素。表 22-9 列出了镧系金属的某些物理性质。

镧系金属的密度、熔点除 Eu 和 Yb 外，基本上随着原子序数的增加而增加，Eu 和 Yb 的密度、熔点比它们各自左右相邻的两个金属都小，这种异常现象正反映出 Eu 和 Yb 的金属原子半径特别大。

金属 Eu 和 Yb 有封闭性较好的  $4f^7$  和  $4f^{14}$  轨道，所以 Eu 和 Yb 的原子半径突出地增大，以致落在碱土金属原子半径的系

表 22-9 镧系金属的某些物理性质

金 属	金属原子半径 (pm)	晶格类型	密 度 (g·cm <sup>-3</sup> )	熔点(K)	沸点(K)
La	187.7	六方紧堆 面心立方	6.166	1193±5	3727
Ce	182.4	六方紧堆 面心立方	6.773	1071±3	3530
Pr	182.8	六方紧堆 面心立方	6.475	1204±4	3485
Nd	182.1	六方紧堆	7.003	1283	3400
Pm	181.0	六方紧堆	7.2	~1353	2733(?)
Sm	180.2	六方紧堆	7.536	1345±5	2051
Eu	204.2	体心立方	5.245	1095±5	1870
Gd	180.2	六方紧堆	7.886	1584±1	3506
Tb	178.2	六方紧堆	8.253	1633±4	3314
Dy	177.3	六方紧堆	8.559	1682	2608
Ho	176.6	六方紧堆	8.78	1743	2993
Er	175.7	六方紧堆	9.045	1795	2783
Tm	174.6	六方紧堆	9.318	1818±15	2000
Yb	194.0	面心立方	6.972	1097±5	1466
Lu	173.4	六方紧堆	9.84	1929±5	3588

列中,如 Ba(217 pm)—Sr(213 pm)—Eu(204.2 pm)—Ca(196 pm)—Yb(194 pm)。基于这一原因, Eu 和 Yb 的性质同 Ca、Sr、Ba 相近,如,都能溶于液氮形成深蓝色溶液。

镧系金属一般较软,随原子序数的增加而渐渐变硬,新切开的金属表面具有银白色的光泽。镧系金属具有延展性,但抗拉强度低。除 Yb 外,所有镧系金属的顺磁性都相当强, Gd 在 298 K 以下是磁性的。

从  $E_{L_{n+1}/L_n}^0$  来看,镧系金属的还原性同金属镁相近。在 17 个

稀土元素中,金属活泼性次序,按钪、钇、镧递增,由镧→镨递减,以镧最活泼。稀土金属在空气中慢慢被氧化,与冷水缓慢作用,与热水作用较快,可置换氢。为了避免与潮湿空气接触时被氧化,稀土金属需要保存在煤油中。稀土金属易溶于稀酸,与酸反应激烈,但与碱不作用。

轻稀土金属的燃点很低,铈为 438 K,镨为 563 K, Nd 为 345 K, 在燃烧时放出大量的热。当以铈为主的混合轻稀土金属在不平的表面上摩擦时,其细末就会自燃,因此可用来制造民用的打火石和军用的引火合金。例如含 Ce 50%, La 和 Nd 44%, Fe、Al、Ca、C、Si 等 6% 的稀土引火合金可用于制造子弹和炮弹的引信与点火装置。稀土金属,特别是铈之所以能作为引火合金材料是由于它的燃点和活泼性正适合于这一用途。比它不活泼的金属在空气中的燃点高,不易发火,比它更活泼的碱金属和碱土金属燃点又太低,如金属钠在常温就能自燃,不能用作打火石。

由于还原性强,稀土金属的制备一般用熔盐电解法。譬如,以脱水后的无水混合氯化稀土  $\text{LnCl}_3$  和精制的氯化钾为原料,按一定比例配合,经熔化后,通以直流电,在阴极可得到混合稀土金属。加入一定量的氯化钾,是为了降低混合稀土的熔点,使电解在较低的温度下进行(电解温度为  $1173 \pm 20 \text{ K}$ )。

近年来,稀土金属获得了广泛的应用。“混合稀土金属”(45—50% Ce, 22—25% La, 18% Nd, 5% Pr, 1% Sm, 少量其它稀土金属)是一种稀土金属合金,在冶金中用作强还原剂。

我国机械工业部门已经在铸造工艺上应用稀土。一些机械零件采用加稀土球墨铸铁,可以达到或超过钢的性能。例如,用加稀土的镁球墨铸铁代替锻钢作柴油机曲轴,其耐磨性能比锻钢还好。

实践证明,钢水中加入稀土,有利于脱氧、脱硫、除去气体,减

少有害元素的影响，提高钢的质量。在一些钢件中加进适量的稀土，能显著提高钢的韧性、耐磨性、抗腐蚀性，并能改善钢的焊接性能和低温性能。加稀土改善钢性能的办法，不但可以用在许多普通钢中，而且也可以用在一些高级合金钢和有色金属合金中。

稀土金属及其合金具有吸收大量气体的非凡能力。因此，在电子工业中可用作产生高真空的吸气材料。对于氢的吸收能力尤其大，例如，1 公斤镧镍合金( $\text{LaNi}_5$ )在室温和 2.5 大气压下，可吸收氢 15 克（相当于标准状态下的 170 升氢气）。由于稀土合金吸收和放出氢的反应是可逆的，而且速度很快，因此可作氢气储存器。若将储存中的氢作为燃料源，可制造出一种无污染的内燃发动机。

稀土钴永磁体是现代已发现的最好的永磁材料。目前最常用的是  $\text{SmCo}_5$ 。

## § 22-4 镧系元素的电子层结构和通性

### 4-1 镧系元素在周期表中的位置及其电子层结构

组成第二内过渡系的 15 个镧系元素，在周期表中位于镧系元素的下面，即位于第ⅢB 族，第 7 周期的同一格内。

超铀元素被发现以前，镅 Ac、钍 Th、镤 Pa、铀 U 分别被认为是ⅢB、ⅣB、ⅤB、ⅥB 族的最后一个成员。化学上的根据是：铀与钼、钨相似，最稳定的氧化态为 +6；钍与锆、铪相似，氧化态几乎总是 +4；镅(Ⅲ)盐则与镧(Ⅲ)盐类质同晶。

超铀元素相继被合成以后，人们对从镅 Ac(89 号)到镥 Lu(103 号)这 15 个元素的性质进行了全面的，规律性的考查。越来越明显地看到，这 15 个元素确实是密切相关的一个系——镧系，而且镧系同镧系在很多方面相似，例如：

(1) 虽然镧系元素的前一半容易显示高氧化态，但 +3 价离



子的稳定性随着原子序数的增加而增加，而+3是镧系元素的特征氧化态。

(2) 镧系元素的三氯化物，二氧化物以及许多盐与相应的镧系元素化合物类质同晶。

(3) 与镧系收缩相似，随着原子序数的递增，镧系元素的离子半径递减。

(4) 与镧系元素的吸收光谱相似，表现出  $f-f$  吸收的特征。

镧系与镧系之间的周期性是同类型电子构型再现的结果。这两个内过渡系列的电子都是填充内层的  $(n-2)f$  能级，但有时也

表 22-10

原子序数	元素名称	元素符号	价电子层结构	离子半径	
				M <sup>3+</sup> (pm)	M <sup>4+</sup> (pm)
89	镧	La	(Rn) 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	111	—
90	铈	Th	(Rn) 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	108	99
91	镨	Pr	(Rn) 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	105	96
92	铀	U	(Rn) 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	103	93
93	镤	Np	(Rn) 5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	101	92
94	钚	Pu	(Rn) 5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	100	90
95	镅	Am	(Rn) 5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	99	89
96	锔	Cm	(Rn) 5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	98.5	88
97	锫	Bk	(Rn) 5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>	98	
98	锎	Cf	(Rn) 5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>	97.7	
99	锿	Es	(Rn) 5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>		
100	镱	Fm	(Rn) 5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup>		
101	镱	Md	(Rn) 5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup>		
102	铪	No	(Rn) 5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>		
103	铹	Lr	(Rn) 5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>		

填入 $(n-1)d$ 能级。

表 22-10 列出了镧系元素的基态价电子层结构, 这是根据目前的实验数据所得到的最可能的结果。同镧系元素的价电子层结构相比, 大同小异。

镧系元素的  $5f$  轨道相对于  $6s$  和  $6p$  轨道比镧系元素的  $4f$  轨道相对于  $5s$  和  $5p$  轨道在空间伸长得较多, 因而在配位化合物中镧系元素显示出某种比镧系元素较大的共价性, 例如, 计算确认, 二茂铀和二茂钍的  $5f$  轨道参与了共价键的生成。镧系元素形成配位化合物的倾向比镧系元素大。

#### 4-2 镧系元素的离子半径

由于  $5f$  电子对原子核的屏蔽作用比较弱, 随着原子序数的递增, 有效核电荷增加, 镧系元素的离子半径也有与镧系收缩类似的“镧系收缩”现象(见表 22-10, 图 22-3)。由图 22-3 可见, 镧系元素  $+3$  价和  $+4$  价离子的半径比相应的镧系元素离子的半径略大。

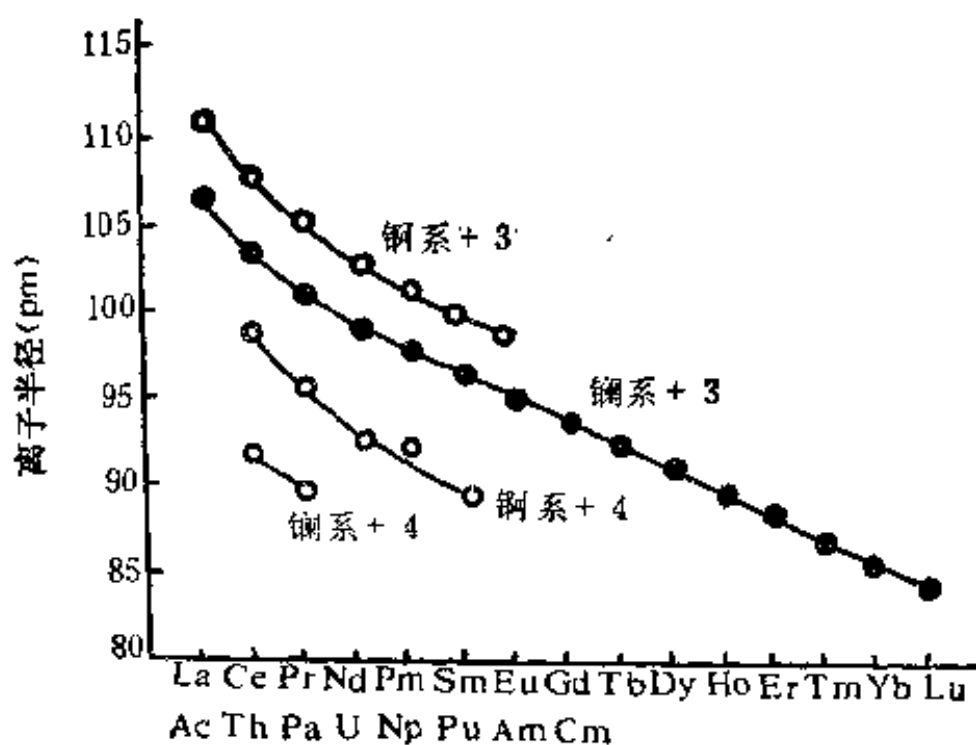


图 22-3 镧系元素和镧系元素的离子半径

### 4-3 镧系元素的氧化态

氧化态的多样性是镧系元素与铜系元素的主要区别。除铜和钪外，镧系前半部分元素的显著特点是在水溶液中具有几种不同的氧化态。这是由镧系元素电子壳层的结构决定的，镧系前半部几个元素不仅可以把  $6d$  和  $7s$  轨道上的电子作为价电子给出，而且也可以把  $5f$  轨道上的电子作为价电子给出。随着原子序数的增加， $5f$  能级稳定化了，这样就使得从镱（原子序数为 95）开始， $+3$  氧化态成为最稳定。重镧系元素与对应的铜系各成员有很大的一致性，它们的  $+3$  氧化态是最特征的。

现将镧系元素在溶液或固体化合物中的各种氧化态汇列于表 22-11。

表 22-11 镧系元素的氧化态

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
						(2)			2	2	2	2	2	
<u>3</u>	(3)	3	3	3	3	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>
	4	4	4	4	4	4	4	4	4					
		<u>5</u>	5	5	5	5								
			<u>6</u>	6	6	6								
				(7)	(7)									

( ) 只存在于固体中。印有黑短线者表示最稳定的氧化态。

Ac、Th、Pa、U 的最稳定氧化态分别是  $+3$ 、 $+4$ 、 $+5$ 、 $+6$ ，表现这些氧化态时，所有的价电子都用于成键。虽然有  $+7$  价的 Np，但由于其强氧化性而不能稳定存在，Np 的最稳定氧化态是  $+5$ 。Pu 可以显示从  $+3$  到  $+7$  的各种氧化态，但以  $+4$  价最稳定。Am 的氧化态范围从  $+2$  到  $+6$ ，但 Am 以及它后面的镧系元素的最稳定

氧化态是+3。

从表 22-11 可见, U、Np、Pu、Am 在水溶液中具有多种不同的氧化态, 这在生产上有着重要的实际意义。分离锕系元素的问题基本上和分离稀土元素的问题类似, 一般用的方法、手段同分离稀土元素一样, 如萃取、离子交换。但是必须解决放射性污染和防护问题。价态的多样化以及这些元素的电极电势的差别使问题变得较容易解决。氧化还原反应在 U、Np、Pu、Am 的化学和工艺学中的意义是很大的。

现将 U、Np、Pu、Am 的元素电势图以及氧化态-自由能图列在下面。必须指出：+5 和 +6 氧化态的 U、Np、Pu、Am 分别以  $\text{MO}_2^+$  和  $\text{MO}_2^{2+}$  离子的形式存在于溶液中，其余氧化态的离子是单原子离子。

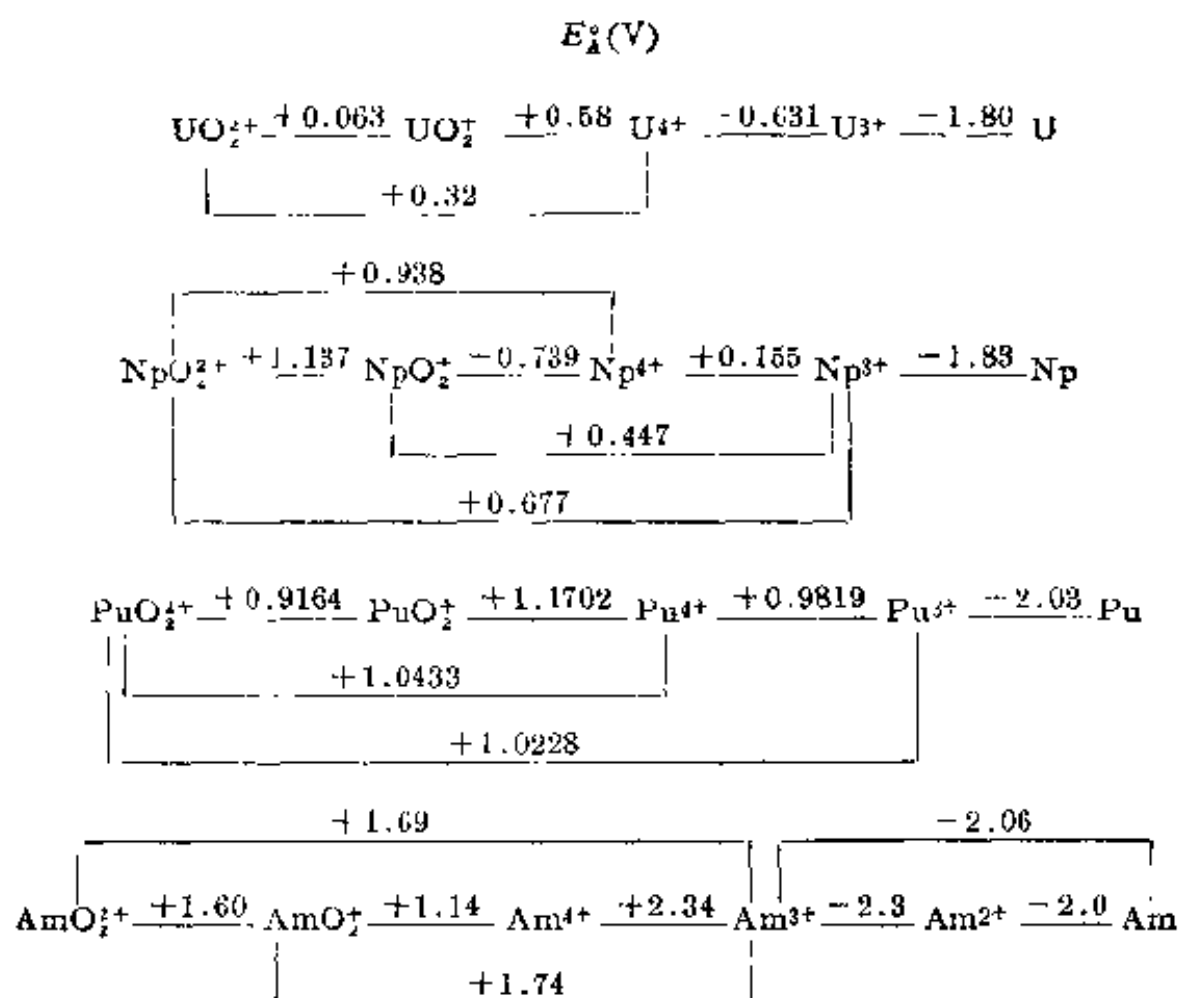


图 22-4 铀、镭、钍、镭的元素电势图

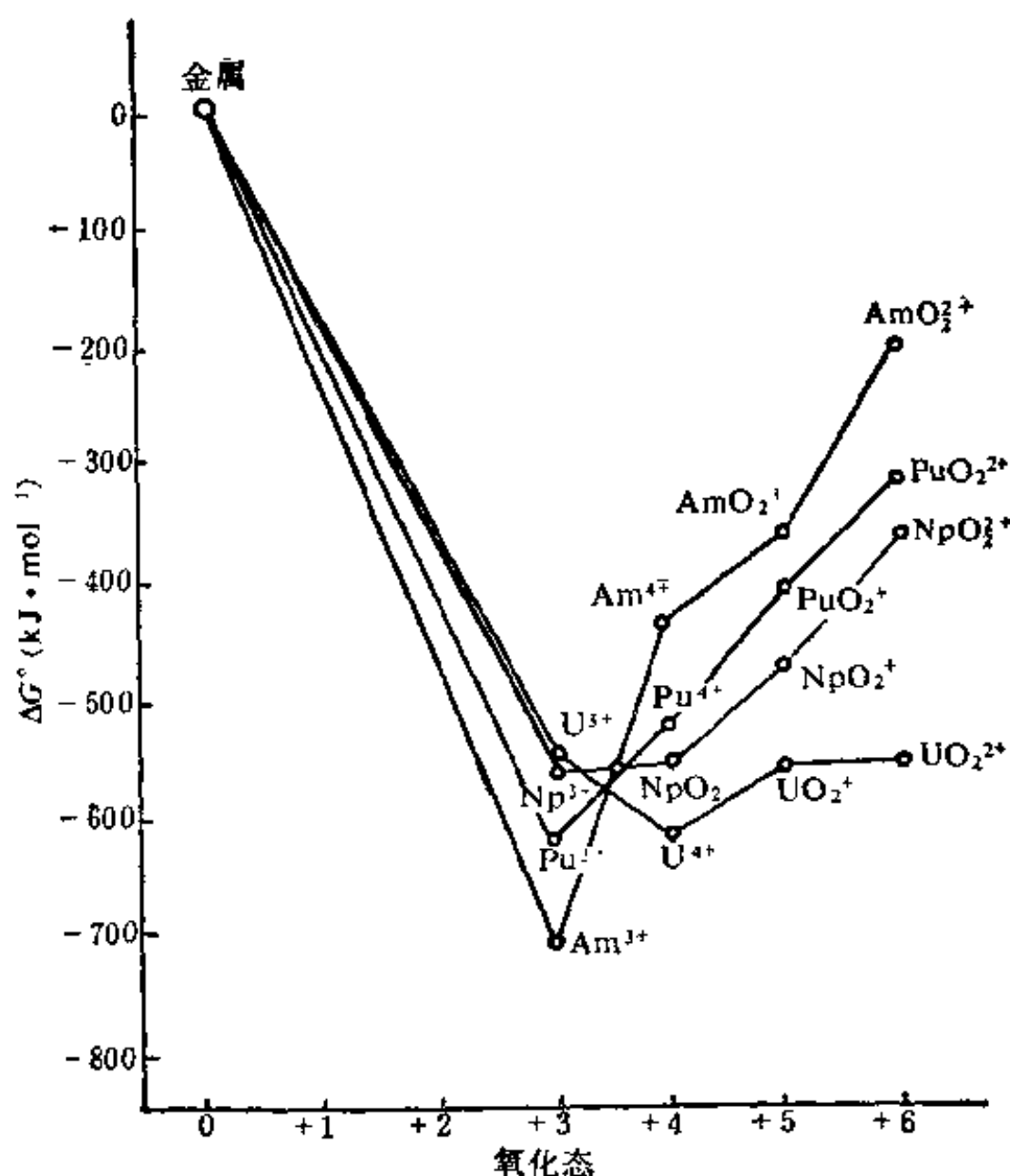


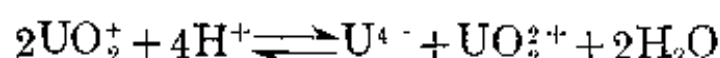
图 22-6 铀、镎、钚、镅在酸性溶液中的自由能-氧化态图

铀、镎、钚、镅的氧化还原性质是相当复杂的。从元素电势图可以看出, 铀的离子中没有一种是强氧化剂。  $E_{\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}}^{\circ} = +0.32$  V 而  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = +0.771$  V, 所以  $\text{Fe}^{3+}$  可以把  $\text{U}^{4+}$  氧化为  $\text{UO}_2^{2+}$ :



这一反应进行得很完全, 因此, 被广泛地用于铀矿石的处理过程。

从元素电势图和氧化态-自由能图还可以看出,  $\text{UO}_2^{2+}$  离子能够发生歧化反应:



由于这一歧化反应进行得很完全,  $\text{UO}_2^+$  离子在溶液中是不稳定的。对铀来说, 在溶液中铀酰离子  $\text{UO}_2^{2+}$  和  $\text{U}^{4+}$  离子是稳定的离子, 但  $\text{U}^{4+}$  离子的还原性相当强。只有这两种铀的氧化态在工艺中有实际意义。

由于铀的各离子对的  $E^\circ$  值很接近, 所以铀的离子在水溶液中可以以四种价态(从+3 到+6)同时存在, 铀表现出独特的氧化还原性, 这在周期系各元素中是唯一的。

#### 4-4 铜系元素离子的颜色

铜系元素某些离子的颜色汇列于表 22-12 中。它表现出  $f-f$  吸收光谱的特征。

表 22-12 铜系离子在水溶液中的颜色

	$\text{M}^{3+}$	$\text{M}^{4+}$	$\text{MO}_2^+$	$\text{MO}_2^{2+}$
Ac	无色	—	—	—
Th	—	无色	—	—
Pa	—	无色	无色	—
U	浅红	绿	—	黄
Np	紫	黄绿	绿	粉红
Pu	蓝	黄褐	红紫	黄橙
Am	粉红	粉红	黄	浅棕
Cm	无色	—	—	—

#### 4-5 铜系元素离子的磁性

由于铜系元素的  $5f$  轨道比镧系元素的  $4f$  轨道伸长得较多, 致使轨道运动对磁矩的贡献多少受到配位体电场的抑制, 与镧系离子相比, 铜系离子的磁性表现得比较复杂并难以解释。

如果所选的离子适当, 某些镧系离子的磁矩与  $f$  电子数相同的 +3 价镧系离子的磁矩之间呈现周期性的变化, 有显著的平行关系, 如图 22-6 所示。

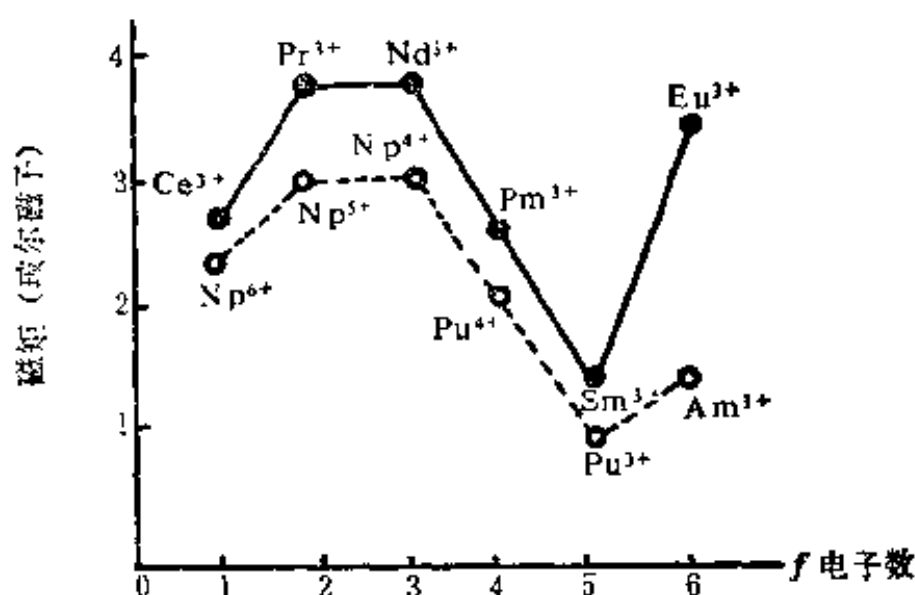


图 22-6 +3 价镧系离子和  $f$  电子数相同的某些镧系离子的顺磁磁矩

## § 22-5 钍和铀的化合物

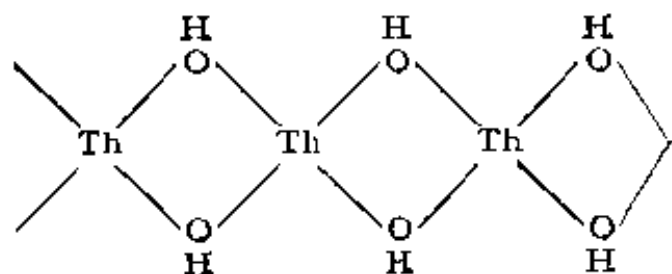
### 5-1 钍的化合物

钍的最稳定氧化态是 +4。Th<sup>4+</sup> 离子既能存在于固体中, 又能存在于溶液中。在稀溶液中存在水合离子 [Th(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup>。Th<sup>4+</sup> 离子比其它 +4 价离子较难水解, 但在 pH 大于 3 时, 发生剧烈水解, 形成的产物是配离子, 配离子的组成取决于 pH 值、浓度和阴离子的性质。在高氯酸溶液中, 主要离子为 [Th(OH)]<sup>3+</sup>、[Th(OH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>、[Th<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>6+</sup>、[Th<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>8+</sup>, 最后的水解产物为六聚物 [Th<sub>6</sub>(OH)<sub>15</sub>]<sup>9+</sup>, 当然, 所有这些离子都是水合离子。

Th<sup>4+</sup> 离子的电荷多, 半径较大, 有利于形成配位数高的配位化合物, 如 (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[ThF<sub>8</sub>], K<sub>4</sub>[Th(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]·4 H<sub>2</sub>O 和 Ca[Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]。在 Ca[Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] 中, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子是双基配位体,

$\text{Th}^{4+}$  的配位数是 12。

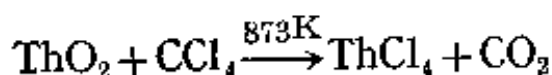
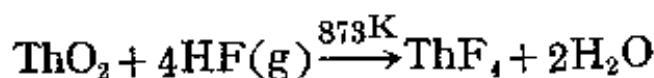
往  $\text{Th}^{4+}$  离子的溶液中加入  $\text{NaOH}$ ，生成  $\text{Th}(\text{OH})_4$  的白色沉淀。 $\text{Th}(\text{OH})_4$  的结晶是以  $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$  为单元重复形成的链：



灼烧氢氧化钍或钍的含氧酸盐，或在空气中灼烧金属钍都能得到二氧化钍  $\text{ThO}_2$ 。二氧化钍为白色粉末，熔点高(3493 K)，除了能溶于  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HF}$  所组成的混合酸中以外，呈化学惰性。含有 1%  $\text{CeO}_2$  的二氧化钍受热时强烈发光，可用于制作白炽煤气灯罩。

硝酸钍  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  是最重要的钍盐，它易溶于水、醇、酮和酯中，常用于制取钍的其它化合物。

钍的无水卤化物可由干法制得，如：



它们都是高熔点的白色结晶。除  $\text{ThF}_4$  以外，都可在真空中于 773—873 K 升华。 $\text{ThX}_4$  在潮湿空气中水解生成  $\text{ThOX}_2$ 。

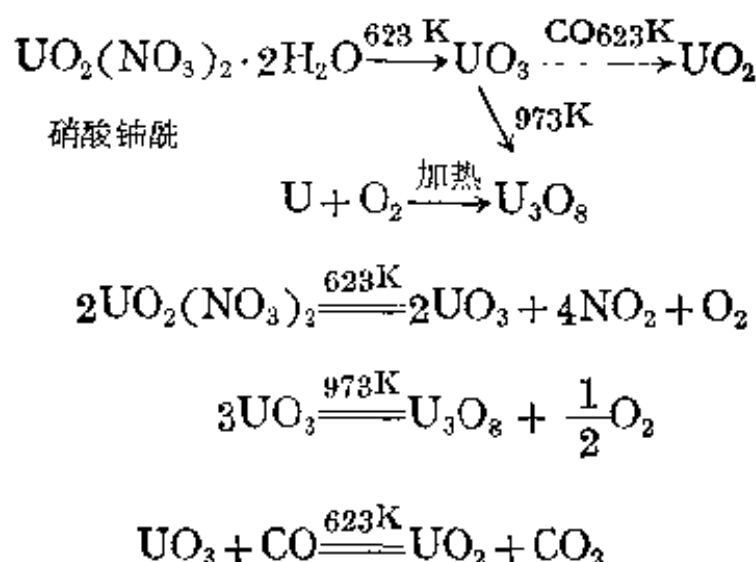
## 5-2 铀的化合物

铀是一种活泼金属，能溶于酸，并能与氧、卤素、氢等许多元素反应生成相应的化合物。

### (1) 氧化物

铀的氧化物很复杂。常常是非化学计量的。主要氧化物有棕黑色的  $\text{UO}_2$  (存在于沥青铀矿中)，墨绿色的  $\text{U}_3\text{O}_8$ ，橙黄色的  $\text{UO}_3$ 。某些有关的反应如下：





## (2) 硝酸铀酰

上述铀的氧化物  $\text{UO}_2$ 、 $\text{U}_3\text{O}_8$  和  $\text{UO}_3$  都能溶于酸生成铀酰离子  $\text{UO}_2^{2+}$ ，溶于硝酸则生成硝酸铀酰，如：



$\text{UO}_2^{2+}$  离子呈黄绿色并带荧光，能水解，在 298 K 时，水解产物主要是  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ 、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$  和  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_6^+$ 。二水合硝酸铀酰  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  具有一种独特的 8-配位结构，这种结构如图 22-7 所示，直线型的  $\text{UO}_2$  基垂直于六个氧原子组成的六角形（有四个氧原子来自两个双基配位体  $\text{NO}_3^-$  离子，两个氧原子来自两个  $\text{H}_2\text{O}$  分子）。

往硝酸铀酰溶液中加入碱，或将  $\text{UO}_3$  溶于碱即析出黄色的重铀

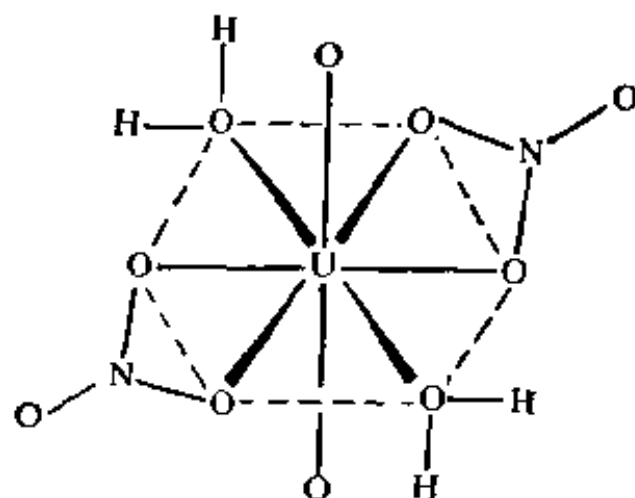


图 22-7 二水合硝酸铀酰  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的结构

酸钠  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 加热脱水, 得无水盐, 叫做“铀黄”。

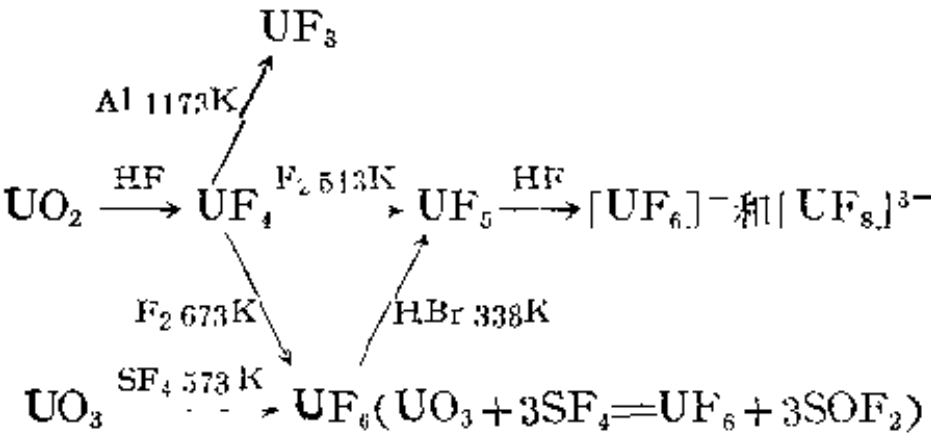
(3) 卤化物

铀的主要卤化物以及它们的颜色列于表 22-13。

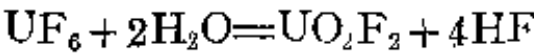
表 22-13 铀的卤化物

氧化态	氟化物	氯化物	溴化物	碘化物
+3	$\text{UF}_3$ 绿	$\text{UCl}_3$ 红	$\text{UBr}_3$ 红	$\text{UI}_3$ 黑
+4	$\text{UF}_4$ 绿	$\text{UCl}_4$ 绿	$\text{UBr}_4$ 棕	$\text{UI}_4$ 黑
+5	$\text{UF}_5$ 白蓝	$\text{U}_2\text{Cl}_{10}$ 红棕		
+6	$\text{UF}_6$ 白 $\text{U}_2\text{F}_{11}$ 黑 $\text{U}_4\text{F}_{14}$ 黑 $\text{U}_5\text{F}_{22}$ 黑	$\text{UCl}_6$ 黑		

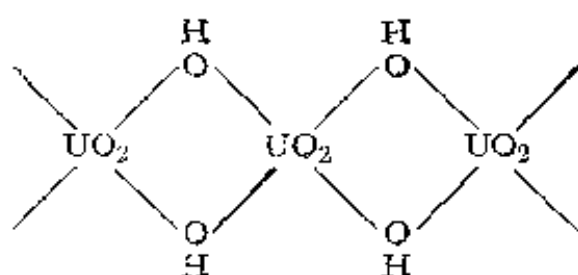
某些有关氟化物的反应如下:



$\text{UF}_6$  和  $\text{UCl}_6$  是八面体型, 而所有其它卤化物都是聚合物并且有高配位数。卤化物都能水解, 六卤化物水解生成  $\text{UO}_2^{2+}$  离子, 如:



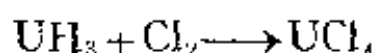
$\text{UO}_2^{2+}$  离子在强酸中是稳定的, 但当 pH 值较高时, 发生水解并通过氢氧桥而聚合:



$\text{UF}_6$  是一种强氧化剂,  $\text{UF}_5$  可歧化为  $\text{UF}_4$  和  $\text{UF}_6$ ,  $\text{UF}_4$  是最稳定的。 $\text{UF}_6$  还具有挥发性, 利用  $^{238}\text{UF}_6$  和  $^{235}\text{UF}_6$  蒸气扩散速度的差别, 可使铀 238 和铀 235 分离, 达到富集核燃料  $^{235}\text{U}$  的目的。

#### (4) 氢化物

在 523 K, 铀与氢反应生成  $\text{UH}_3$ 。 $\text{UH}_3$  很活泼, 用于制取铀的其它化合物:

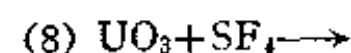
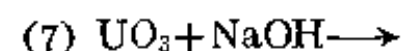
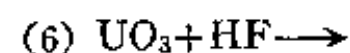
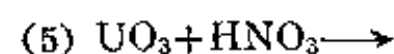
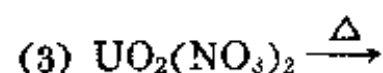
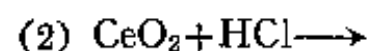
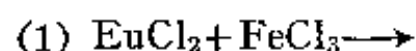


### 习 题

1. 按照正确顺序写出镧系元素和钪系元素的名称和符号, 并附列它们的原子序数。
2. 镧系元素的特征氧化态为 +3, 为什么铈、镨、钕、镝常呈现 +4 氧化态, 而钐、铕、铽、镱却能呈现 +2 氧化态?
3. 解释镧系元素在化学性质上的相似性。
4. 什么叫做“镧系收缩”? 讨论出现这种现象的原因和它对第 6 周期中镧系后面各个元素的性质所发生的影响。
5. 为什么镧系元素彼此之间在化学性质上的差别比钪系元素彼此之间要小得多?
6. 为什么镧系元素形成的配位化合物多半是离子型的? 试讨论镧系配位化合物稳定性的规律及其原因。
7. 什么叫金属离子的碱度? 试计算  $\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  的  $\phi$  值, 并比较它们的水解倾向。

8. 水合稀土氯化物为什么要在一定的真空度下进行脱水? 这一点和其它哪些常见的含水氯化物的脱水情况相似?

9. 完成并配平下列反应方程式



10. 用硝酸浸取氢氧化铈(IV)和氢氧化稀土(III)的混合物时, 若将溶液的酸度控制在  $\text{pH}=2.5$ , 氢氧化稀土进入溶液, 而氢氧化铈仍留在沉淀中, 通过计算说明。

11. 简述从独居石中提取混合稀土氯化物的原理。

## 第二十三章 原子核化学

### § 23-1 历史的回顾

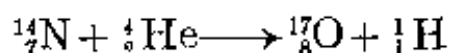
原子核化学与原子核物理学这两门学科紧密地交织在一起,成为原子能科学技术的基础。原子核化学是一门研究各种化学元素的核转变规律的学科,它的研究范围涉及原子核的反应、性质、结构、分离和鉴定等等。

转变化学元素的企图在古代就产生了。到中世纪的炼丹术时期,“点石成金”成了当时化学最重要的实践任务之一。炼丹术士们花费了很多精力去寻找由较贱的金属制取金子的“点金石”,结果白费心思。他们失败的原因在于不懂得原子的结构,而只是采取一般化学方法来企图实现这个目的,那当然办不到。

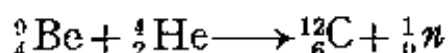
1896年,贝克勒尔(Becquerel)发现铀的化合物能使附近包在黑纸里面的照相底片感光,从而发现铀的放射性。天然放射性物质的发现,成功地证实了元素的转变。人们第一次知道在自然界中有一些元素的原子核会自动放出 $\alpha$ 和 $\beta$ 粒子同时转变成另一种元素。

这些科学的事实吸引着科学家们重新去追求人类多少世纪以来的美丽幻想——点石成金。他们试验过各种办法,想改变原子核里微粒的组成,把一种稳定的元素转变成另一种元素。他们曾经在水银的蒸汽里进行高压放电,或用阴极射线去打击氮气,想使核发生人为的转变。但是一切努力还是枉然,那些稳定元素的原子核是那么坚固,以致使用当时实验室所能做到的各种物理、化学的方法都不能改变它们。

科学家终于想到用天然放射性物质放出的具有极高速度的  $\alpha$  粒子作为“炮弹”去轰击原子核。1919 年，卢瑟福(Rutherford)用钋的同位素 RaC' 所放出的，速度达 19200 km/s 的  $\alpha$  粒子作为“炮弹”去轰击氮的原子核，成功地把氮转变成氧，第一次人为地实现了人类多年的幻想——转变元素。这个核反应如下：

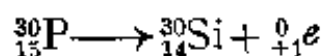
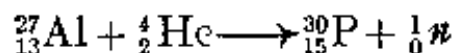


以后，许多人试着用  $\alpha$  粒子去轰击各种原子核，就在这些研究中，发现了原子核中放出的另一种新粒子——中子。1932 年，查德威克(Chadwick)在用  $\alpha$  粒子轰击铍、硼的实验中，首先发现了中子：



中子的发现对核物理的发展起了巨大的作用。发现中子以后，有人立刻提出原子核是由质子和中子组成的理论。这个理论不久就获得了普遍的承认。质子和中子统称核子。中子不带电，易于进入原子核内部，因此在原子核物理和原子核化学的研究中，常利用中子来引起核反应。

1934 年，约里奥·居里夫妇发现了一个意义非常重大的现象，即人工放射性。当他们在研究铝受  $\alpha$  粒子轰击所引起的核反应时发现，在这个核反应中，除了中子以外，还发射出正电子。并且发现，在照射开始了几分钟以后，正电子才发射出来，而当照射完毕以后，正电子还继续发射若干时间。定量的测量证明，正电子辐射遵循放射性的衰变规律。发射出正电子的原子是上述核反应中人工获得的放射性磷的原子，即天然磷的同位素。核反应如下：



发现了人工放射性并且实现了在中子作用下的核反应之后，现代核化学获得迅速发展，新的核反应和放射性同位素频繁发现。

43 号元素锝 Tc 是第一个在自然界不存在的“人造”元素，是

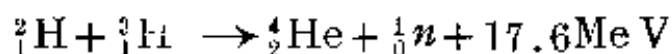
佩里埃(Perrier)和西格雷(Segre)在1937年用氘核长期照射钼时发现的。在30-40年代,利用人工核反应又相继合成了在自然界中从未找到过的87号元素钫Fr, 85号元素砹At以及61号元素钷Pm。至此,周期表上从1号到92号的所有元素全部被发现。

1940年,麦克米伦(Macmillan)和艾贝尔森(Abelson)从中子照射铀核的产物中分离出了第一个超铀元素——93号元素镎Np,并且研究了它的性质。从1940到1982年先后合成了由93号到109号的17种超铀元素。102号以后的超铀元素的合成越来越困难,因为产额下降到每小时一个原子或者甚至每天小于一个原子并且寿命短至千分之一秒。超铀元素的合成揭示了周期系理论发展的远景。

利用核转变合成了周期表中很多新元素和各种各样的放射性同位素。它们在各种科学部门,在医学、工业和农业上都得到了广泛的应用。

自1939年初发现了中子使铀裂变的事实以后,原子核物理和原子核化学的发展开始了一个新阶段。铀-235在受到热中子轰击时就能分裂,铀原子核吸收了一个中子后分裂成两个质量相近的碎片,同时放出两三个中子,这些中子又能引起其它铀核的裂变,因而反应具有链式的特点,在这个链式反应的同时还放出巨大的能量,例如,1g铀中所有的铀原子全部分裂时将放出 $8.4 \times 10^{10}$  J的能量。因此,铀裂变的发现使人类掌握了功率巨大的能源——原子能。

还在裂变现象发现以前,物理学家就已知道:某些很轻的原子核能相互聚合为较重的原子核并放出巨大的能量。例如



由于核都带正电,相互间受到静电力的排斥,因此在一般条件下,

发生聚变的几率很小，聚变过程只有在极高的温度下才能够自动持续进行，并放出巨大能量。在极高温下氢原子核聚变的过程叫做热核反应。可控制的热核反应是目前自然科学研究的重点问题之一，一旦研究成功，人类将从水中的重氢(氘)获得无限丰富的新能源。

为了大规模地实现核反应，必须有比天然放射性元素的 $\alpha$ 粒子能量更高的粒子。加速器可利用来产生高速带电粒子，作为轰击原子核的“炮弹”。原子核在这些“炮弹”的轰击下会发生变化。科学家就从这些核反应来研究原子核。利用加速器能实现和研究各种各样的核反应，因此各种类型加速器的建立促进了原子核化学的发展，使人们有可能确立这门学科的基本规律。

## § 23-2 核 结 构

已知原子核是带正电的质子和中子的紧密结合体。原子核占有原子质量的绝大部分，但其直径不及原子直径的万分之一，只有 $10^{-13}$ 到 $10^{-12}$  cm，因此原子核的密度异常高约为 $10^{13}\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。某元素“X”的原子核，常用符号 ${}_Z^AX$ 来表示。 $Z$ 代表该原子核的质子数(即电荷数)，也就是该元素的原子序数； $A$ 代表核子的总数，称为质量数，例如 ${}_2^4\text{He}$ ， ${}_8^{16}\text{O}$ 等。

### 2-1 核模型

为了解释某些实验事实，建立了一些原子核的简化模型，每种核模型都是根据部分已知事实拟定的。目前最重要的有液滴模型、壳层模型等。液滴模型是根据各种原子核的密度差不多相等，在各种原子核内部各核子所具有的平均结合能和所占体积都很接近的事实，把各种原子核看成是由不可压缩，且有很大表面张力的特种“液体”凝成的大小不同的“液滴”。质子之间的斥力有使液滴破裂的趋势，而表面张力的效应和核力的凝聚作用却与此相反。由



于核力的力程很短,只有  $2 \times 10^{-13}$  cm 到  $3 \times 10^{-13}$  cm, 比原子核的半径小得多(至少比较重的原子核是如此), 所以每一个核子在原子核中平均只与几个相邻的核子起作用, 因而核子能够在原子核内运动, 就象液体中的粒子那样。用液滴模型可以解释原子核的裂变等现象。

还有另一种核模型, 即所谓的壳层模型, 它的根据是核性质的周期性。根据壳层模型, 中子和质子可各自独立地填充核壳层, 好象原子中的电子填充电子壳层一样, 中子和质子充满壳层的核具有最稳定的结构。相当于满壳层的质子数与中子数称为“幻数”。在周期表里铀以前的元素的核中, 质子或中子的幻数分别都是 2, 8, 20, 28, 50 和 82。在这个区间中子数为 126 也是一个重要的幻数。也就是说, 包含 2, 8, 20, 28, 50 和 82 个质子或中子以及 126 个中子的核具有特殊的稳定性。质子数为 82, 中子数为 126 的铅-208, 由于它是一个具有双幻数的, 具有球形对称饱和结构的核, 因而特别稳定。我们已知原子序数为偶数的元素比奇数元素稳定且丰度高; 偶数元素的同位素种类多, 从不少于三种; 奇数元素的同位素往往只有一种并且从不多于两种, 这些事实与核的壳层模型相符。这说明核子在核中也有成对的趋势, 核子也是自旋的, 也是按能级高低排布的。

上述两种核模型并不相互排斥, 它们各自描述不同能量状态下的核的性质。壳层模型基本上可以描述处于非激发或者弱激发状态下的核的性质(如发射  $\gamma$  射线)。而液滴模型可解释处于激发状态下的核的性质(如裂变)。

## 2-2 核力

质子都带正电, 彼此间静电排斥力很大, 那么为什么会紧密地结合在小小的原子核里面呢?

核子间除了有质子与质子间的静电排斥力外, 还存在一种很

强的具引力性质的力,即核力。对稳定的原子核而言,核力克服了静电斥力而使核子(中子、质子)得以紧紧地结合在一个小体积(核)里。

核力很大,比分子中维系原子的力要大得多。与静电力不同,核力作用所能达到的空间距离很短,即力程很短,当两个核子间的距离小于  $3 \times 10^{-13} \text{ cm}$  时,它们之间有很强的作用力,比静电力强得多,但是当距离大过  $3 \times 10^{-13} \text{ cm}$  后,作用力就很快地减到接近零,而静电力则随着两个带电质点间距离的增大减弱得比较慢。中子与中子间,中子与质子间,以及质子与质子间的核力大致是相等的。此外,因为原子核的半径比核力的力程大得多,所以每一个核子在原子核中平均只与几个相邻的核子起作用,又因为各种原子核的密度大致都相等,所以对于每一个核子起作用的核子的平均数目也大致是一定的,因此,核力和化学力一样还具有饱和性。

为什么核子间有核力呢?这和介子有着密切联系,核力是由于核子间交换  $\pi$  介子而产生的,核内核子之间的联系是以  $\pi$  介子交换的方式来实现的, $\pi$  介子是核力的媒介,一个核子发射它,另一个就吸收它。 $\pi^+$  介子带一个单位正电荷, $\pi^-$  介子带一个单位负电荷, $\pi^+$  和  $\pi^-$  介子的质量是电子质量的 272 倍, $\pi_0$  介子不带电, $\pi_0$  介子的质量是电子质量的 264 倍。 $\pi^-$  和  $\pi^+$  介子的交换导致中子和质子之间产生结合能,同时也导致使中子转变为质子或使质子转变为中子的电荷迁移。在质子与质子间,中子与中子间交换的是  $\pi_0$  介子。原子核中带电粒子的数目从统计角度来说为一常数,但核中的质子和中子却在不断的变化着。在稳定的原子核中,两种变化处于平衡状态。

$$\begin{pmatrix} n \\ p \end{pmatrix} \pi^- \rightarrow \begin{pmatrix} p \\ n \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} p \\ n \end{pmatrix} \pi^+ \rightarrow \begin{pmatrix} n \\ p \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} p \\ p \end{pmatrix} \pi_0 \rightarrow \begin{pmatrix} p \\ p \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} n \\ n \end{pmatrix} \pi_0 \rightarrow \begin{pmatrix} n \\ n \end{pmatrix}$$

### 2-3 核的稳定性

原子核是由中子和质子组成的，原子核中的中子数和质子数是否可以任意呢？实践指出稳定的核内，中子数和质子数之间有着一定的比例。对于原子序数比较小的元素（原子序数到 20），当中子数  $N$  与质子数  $P$  相等时，即  $N/P=1$  时，核最稳定。对于原子序数比较大的元素，质子之间的斥力增加，引进中子比引进质子有利，因为引进中子能增大引力而不增大斥力。所以当原子序数增加时，稳定的核内中子数就逐渐比质子数多， $N/P$  值逐渐增大，最重的稳定核内， $N/P$  值约等于 1.6。大于 1.6 时，原子核就要发生自发裂变。

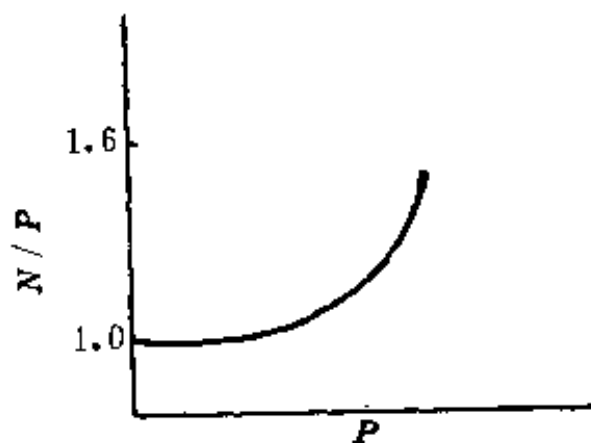


图 23-1 稳定核中  $N/P$  的比值

原子序数比 84 小的每一种元素（镅、钷除外）都有一个或几个稳定的同位素。凡是原子序数在 84 以上的原子核，以及质子或中子过多的原子核都不稳定。

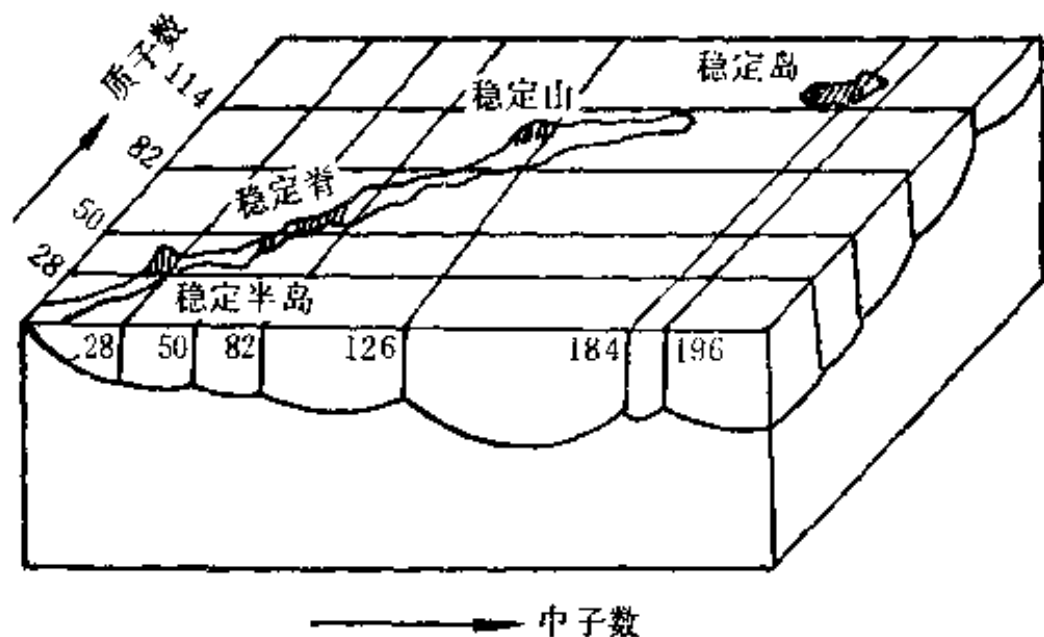


图 23-2 “稳定岛”示意图

据此,人们提出了“稳定岛”的假设,内容为:由稳定同位素所组成的稳定同位素区犹如被“海洋”所包围的“孤岛”或“山脉”,“海洋”是由不稳定同位素所组成的(见图 23-2)。图中横坐标表示中子数,纵坐标表示质子数,在原子序数 1—93 号元素当中,凡中子数和质子数为幻数者都比较稳定,尤以双幻数者最为稳定。在图中以“山脉”或“山峰”来示意。在原子序数为 105、106 号元素附近开始进入“海洋”,这时核中虽增加中子数也不趋稳定,当超过这个不稳定“海洋”进入“稳定岛”时,才能出现稳定的新元素。这个岛的山峰位置处就是质子数为 114,中子数为 184 的元素,岛的范围可能是  $Z=110-126$ 。

#### 2-4 质能联系,核的结合能

质量和能量都是物质必具的属性。任何物质都同时具有质量和能量,而且它所具有的质量和能量之间存在着一定的关系。这就是物理学家爱因斯坦(Einstein)从相对论所得出的质量-能量相互联系的规律。一个质量为  $m$ g 的物质,一定具有  $mc^2$  erg 的能量( $c$  是光在真空中的速度,等于  $3 \times 10^{10}$  cm·s<sup>-1</sup>)。用公式表示如下:

$$E = mc^2$$

质量为 1 kg 的任何物质,都具有  $9 \times 10^{13}$  kJ 的能量。质量为 1 amu 的物质,则具有 931.2 MeV 的能量。

一个静止不动的东西的质量就是它的静质量。静质量为  $m_0$ g 的物质就具有  $m_0c^2$  erg 的能量。我们平常不觉得它有能量,只是因为这能量蕴藏在它的内部,主要是深深地蕴藏在原子核的内部,没有表现出来罢了。如果物质以速度  $v$ (cm·s<sup>-1</sup>)运动,那么,严格地说来,它的质量就增加了。运动着的物质的动质量  $m$  和它的静质量  $m_0$  之间有一定的关系,即

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

因为  $1 - \frac{v^2}{c^2} < 1$ , 所以  $m > m_0$ ,  $m - m_0$  就等于物质的增益质量。但

$v$  很小时,  $m - m_0 \simeq \frac{1}{2} m_0 \frac{v^2}{c^2}$ , 故

$$E - E_0 = (m - m_0)c^2 = \frac{1}{2} m_0 v^2$$

质量增加了  $\frac{1}{2} m_0 \frac{v^2}{c^2}$ , 能量就增加了  $\frac{1}{2} m_0 v^2$  (即为动量的表示式)。所以增益质量是与动能联系着的。

任何两个有相互吸引力的东西靠近的时候, 就要放出能量。若干个核子结合成原子核时, 也要放出能量, 这能量就叫核的结合能。由于核力很强, 所以核的结合能很大。核子结合成原子核时, 总的能量减少了, 根据质量和能量相互联系的规律, 原子核的质量也比组成它的核子的质量总和小。

利用质量和能量相互联系的规律, 可以计算核的结合能的大小。例如氦核的静质量是 4.001505 amu。氦核是由两个质子和两个中子结合成的。质子的静质量是 1.007276 amu, 中子的静质量是 1.008665 amu。两个质子和两个中子的静质量总和应是 4.031882 amu。氦核的静质量比两个质子和两个中子的静质量的总和少  $4.031882 - 4.001505 = 0.030377$  amu, 氦核的结合能也就等于这一部分减少的静质量(质量亏损)乘上  $c^2$ 。这样就计算得氦核的结合能为 28.287 MeV。任何原子核的结合能都可以用这个方法来计算。如果能量以 erg 作单位, 质量以 g 作单位, 则

$$\text{结合能} = (\text{组成原子核的所有中子和质子的静质量的总和} \\ - \text{原子核本身的静质量}) \times (3 \times 10^{10})^2$$

如果能量以 MeV 作单位, 质量以 amu 作单位, 则

$$\text{结合能} = (\text{组成原子核的所有中子和质子的静质量的总和} \\ - \text{原子核本身的静质量}) \times 931.2$$

从上面的例子可以看出, 氦核的静质量减少了 (实际上, 总的质量并未减少, 只是静质量减少了)。这一部分减少的静质量有时转化为光子的质量, 光子离开核而放出, 有时转化为核反应产物的增益质量, 核反应产物以与增益质量相应的动能而运动。

原子核的结合能除以组成该原子核的核子的总数  $A$  (即原子质量数), 就得到每个核子在原子核中的平均结合能, 核子平均结合能的大小可以表示该原子核结合的紧密程度, 平均结合能越大, 结合愈紧密。

$$\text{每个核子的平均结合能} = \frac{\text{总结合能}}{\text{核子数}}$$

图 23-3 表示各种原子核的每一个核子的平均结合能和原子质量数  $A$  的关系。

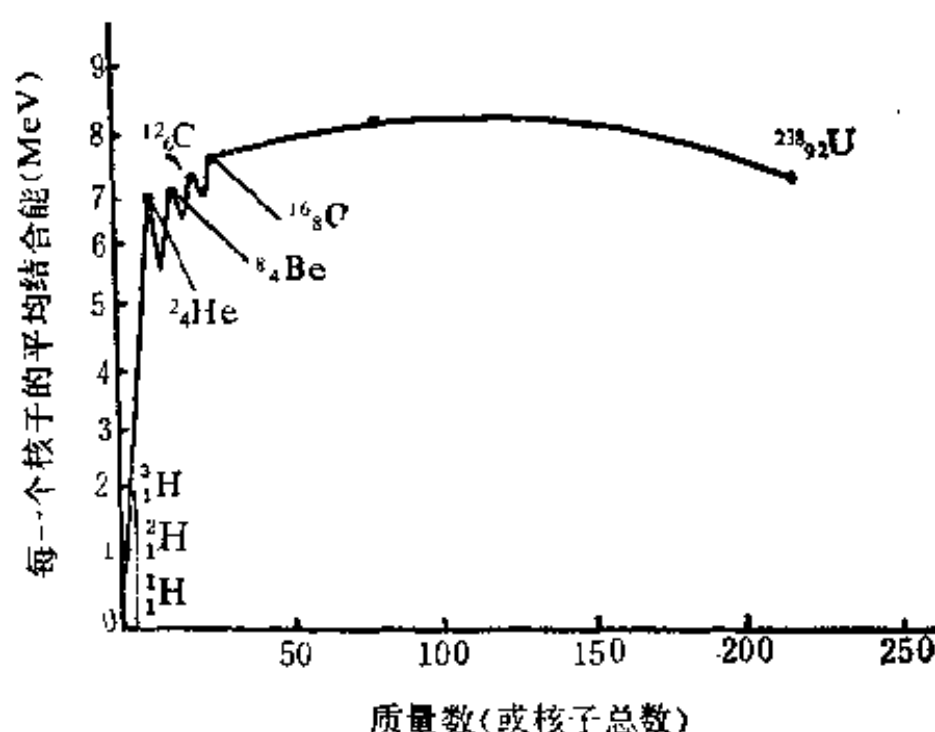


图 23-3 质量数(或核子总数)平均结合能曲线

从图 23-3 可以看到, 质量数小的核, 每一个核子的平均结合能比较小, 并且变化甚大, 有四个峰值出现在 ${}^4_2\text{He}$ 、 ${}^8_4\text{Be}$ 、 ${}^{12}_6\text{C}$ 、 ${}^{16}_8\text{O}$ 处。当质量数大于 20 后, 每一个核子的平均结合能变化比较小, 从 8 MeV 缓慢地增大至 8.6 MeV 左右, 然后又逐渐减低。当质量数为 238 时, 每一个核子的平均结合能约为 7.5 MeV。所谓原子能的释放就是使平均结合能低的核转变成平均结合能高的核, 在转变的过程中, 增加的结合能被释放了出来。从图 23-2 可以看出, 有两种方法能够达到这个目的。第一种方法是利用重核分裂成为两个质量中等的核, 例如铀或钚反应堆能量的获得就属于此类。另一种方法是将两个或数个轻的核聚合成一个较重的核, 例如 ${}^2_1\text{H}$ 和 ${}^3_1\text{H}$ 相作用可产生 ${}^4_2\text{He}$ 和中子并释放出能量。太阳上能量的来源可以认为是由于氢核经过几道核反应后变成氦而放出的能量。

## § 23-3 核 反 应

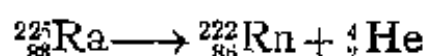
实现原子核的转变有两种方式: 一种是非经外因而自发发生的核转变称为核衰变。另一种是因受外因而引起的核转变, 如利用中子或其它核的轰击等, 称之为诱导核反应。

### 3-1 核衰变

核的衰变方式是多种多样的, 有 $\alpha$ 衰变,  $\beta^-$ 衰变,  $\beta^+$ 衰变或电子俘获,  $\gamma$ 衰变等。下面分别加以说明。

#### (1) $\alpha$ 衰变

这是不稳定的重原子核(和少数较轻的核)自发放射出一种 $\alpha$ 粒子而转变为另一种核的过程。 $\alpha$ 粒子实际上就是氦原子核( ${}^4_2\text{He}$ )。凡是 $\alpha$ 衰变的放射性同位素在衰变之后, 它的原子质量数 $A$ 降低 4 个单位, 原子序数 $Z$ 降低 2 个单位, 例如:



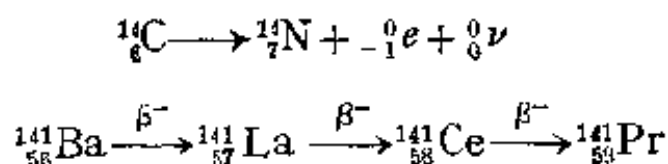
$\alpha$ 衰变时往往有 $\gamma$ 辐射伴随发生。

## (2) $\beta^-$ 衰变

这是放射性原子核放射出电子和中微子而转变为另一种核的过程,  $\beta^-$  衰变基本上是中子过多的核所特有的, 对于所有的元素来说, 发生  $\beta^-$  衰变的一般是这些元素的最重的同位素。在  $\beta^-$  衰变过程中, 核内一个中子转变为质子, 此时核电荷增加一个单位, 而质量数仍旧不变。中子转变为质子的同时放出一个电子和一个中微子:

$${}_0^1n \longrightarrow {}_1^1p + {}_{-1}^0e + {}_0^0\nu$$

${}_0^0\nu$  代表中微子。中微子是一种静质量极小的(比电子还轻得多)中性的粒子。它不存在于核内, 而是在  $\beta^-$  衰变时同电子一起从核内产生的。下面是  $\beta^-$  衰变的例子:



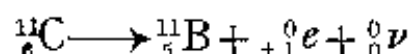
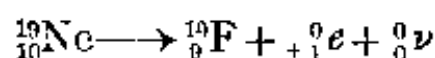
## (3) $\beta^+$ 衰变

这是放射性原子核放射出正电子和中微子而转变为另一种核的过程。 $\beta^+$  衰变是质子过多, 中子不足的核所特有的, 发生  $\beta^+$  衰变的一般是元素的最轻的同位素。有些用人工方法制得的放射性同位素, 在一定条件下, 就有可能发生  $\beta^+$  衰变。正电子质量和电子一样, 但所带电荷的符号相反。在  $\beta^+$  衰变过程中, 核内一个质子转化为中子, 此时核电荷减少一个单位, 而质量数跟  $\beta^-$  衰变时的情况一样, 没有变化。质子转变为中子的同时释放出一个正电子和一个中微子:

$${}_1^1p \longrightarrow {}_0^1n + {}_{+1}^0e + {}_0^0\nu$$

此处  ${}_{+1}^0e$  代表正电子。纯  $\beta^+$  衰变要比  $\beta^-$  衰变少得多。 $\beta^+$  衰变基本上也只是周期表的前一半元素的同位素才具有。在最重的元素中, 几乎找不到这种情况。下而是  $\beta^+$  衰变的例子:





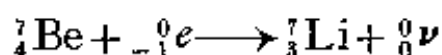
中子的质量是 1.008665 amu, 质子是 1.007276 amu, 电子是 0.00054859 amu。中子的质量比质子和电子的质量之和还大(中微子的质量可以略去不计)。很明显, 中子转化为质子和电子时, 多出的一部分静质量就转化为电子等的增益质量。因此自由中子是不稳定的。但是反过来, 要质子转化为中子和正电子, 只有当它能够从核的其余部分取得一部分质量来补足时才可能, 因此自由质子是稳定的。

#### (4) 电子俘获

这是原子核从核外电子壳层(通常是内层)中俘获一个电子的过程。结果使核内一个质子变成中子(核的电荷数将因之减少 1), 同时放出一个中微子:



最内层( $K$  壳层)的电子最容易被俘获, 称为“ $K$  俘获”。 $K$  俘获也是中子不足的同位素所特有的, 大多是周期表前半元素的轻同位素。下面是  $K$  俘获的例子:



#### (5) $\gamma$ 辐射和伦琴射线的发射

$\gamma$  辐射是一切已知辐射中波长最短的电磁辐射。因为  $\gamma$  量子没有静质量, 所以它的发射并不引起元素的转变。上述各种衰变形式经常要伴有  $\gamma$  辐射的发射。但是, 放射性核也常常不发射  $\gamma$  量子, 而把它的能量交给离核最近的那一壳层的电子, 这时电子从原子中跑出来, 但这并不引起核转变, 这个现象称为内变换。在内变换情况下, 将产生特征伦琴射线的次级辐射, 这是由于离核较远的壳层上的电子跃迁到在内变换电子飞出之后所造成的空位置上

而产生的。在 $K$ 俘获的情况下也观察到了同样的现象。

原子核的衰变有它自己的规律,现分述如下:

(1) 衰变定律和半衰期 任何放射性元素的原子不会一下子全部衰变掉。假如现在有  $N_0$  个某一种放射性原子, 那么,  $t$  秒以后, 由于衰变的结果, 就剩下  $N$  个了。科学家们发现,  $N$  和  $N_0$  之间有如下的关系, 即所谓衰变定律:

$$N = N_0 e^{-\frac{0.693}{T} \times t}$$

$T$  对于一定的放射性元素是一个常数(不同元素的  $T$  不同),  $T$  叫做半衰期, 是该元素的一种特性, 它的物理意义, 就是该种元素衰变掉一半所需的时间。例如一克镭过了 1622 年就剩了半克镭, 再过 1622 年就只剩 1/4 克镭了。镭的半衰期就是 1622 年。有的天然放射性物质的半衰期长达几百亿年, 而有的短到几万分之一秒。

(2) 位移规律 一个原子核经  $\alpha$  衰变以后, 核电荷减少 2, 即原子序数减少 2, 在周期表内左移两格, 质量数减少 4。一个原子核经  $\beta^-$  衰变以后, 核电荷增加 1, 即原子序数增加 1, 在周期表内右移一格, 而质量基本上没有什么变化。一个原子核经  $\beta^+$  衰变或电子俘获以后, 核电荷减少 1, 即原子序数减少 1, 在周期表内左移一格, 而质量基本上没有什么变化。这样的规律就叫位移规律。

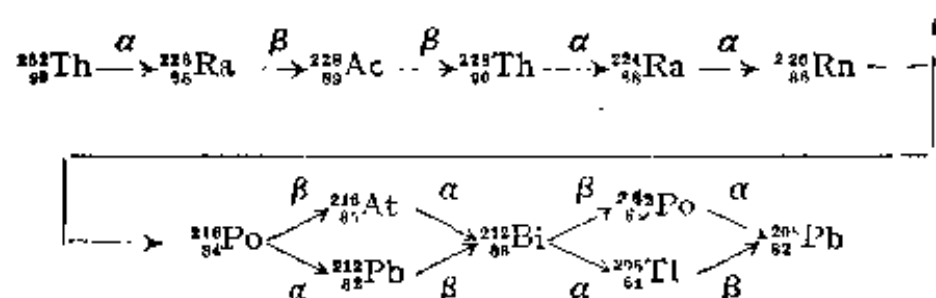
当原子核放出  $\gamma$  射线时, 因为光子的电荷是零, 所以原子核仍是原来的同种原子核, 只是能量小一些而已。也就是说原子核有多余的能量可以光子形式放出而转变为稳定状态。

(3) 放射性衰变系列 科学家们研究的结果证明: 所有地球上现存的天然放射性重元素都是由三种最原始的原子经过衰变而形成的。这样, 每一种最原始的原子和它所产生的各代子体直到最后稳定的一代为止组成一个放射系, 这三个天然放射系就是铀-

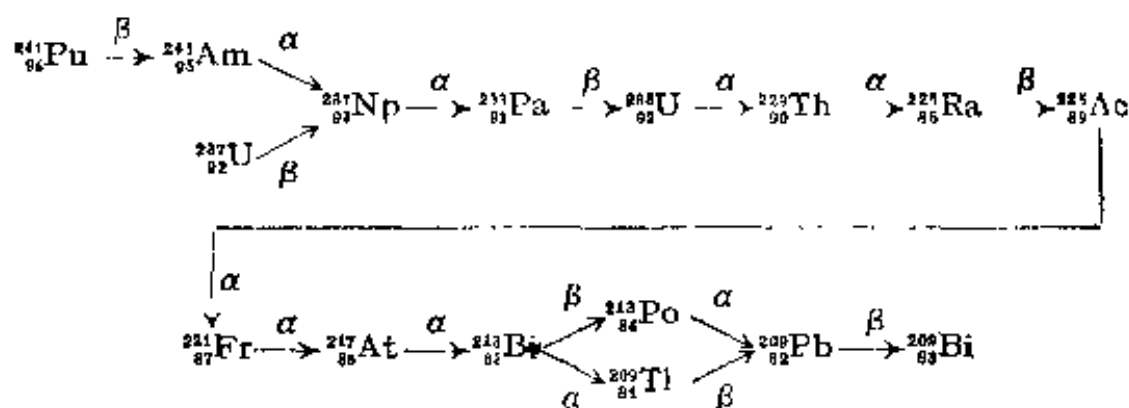
镭(U-Ra)系, 钍(Th)系和锕(Ac)系。人工放射性的合成发展以后, 1940 年制得第一个超铀元素镅, 在  $Z > 81$  这个原子序数范围内, 又发现了镎(Np)系, 并且把原来的天然放射系向  $Z > 92$  的区域伸展。近年来已在铀矿中检出了镎放射系的母体和最终产物。这四个放射系有一个共同的特点: 它们在衰变历程中, 除了  $\beta^-$  衰变之外, 还有  $\alpha$  衰变。每一个放射性原子核或放射出  $\alpha$  粒子, 或放射出  $\beta^-$  粒子, 但整块放射性物质两者都放射。伴随着  $\alpha$  粒子或  $\beta^-$  粒子的放出, 时常还有  $\gamma$  射线放射出来。

在这四个放射系里, 钍系的母体和各子体的原子质量数恰好被 4 除尽, 镎系的被 4 除后剩有余数 1, 铀系的被 4 除后剩有余数 2, 锕系的被 4 除后剩有余数 3。

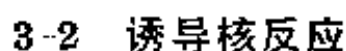
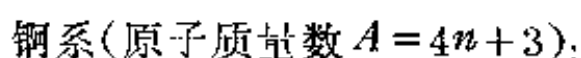
钍系(原子质量数  $A = 4n$ ):



镎系(原子质量数  $A = 4n + 1$ ):



铀-镭系(原子质量数  $A = 4n + 2$ ):



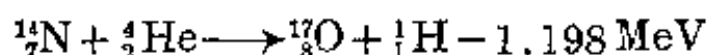
产生诱导核反应的方法是多种多样的。最简单的方法是利用天然放射性的  $\alpha$  射线来对其它元素的核进行轰击。由于天然放射性的  $\alpha$  射线的能量比较小, 只能使原子序数低的元素产生核反应。若利用天然放射性和粉状金属铍所制成的中子源(如镭铍中子源)来对各种元素进行照射, 亦可得到一系列的由于中子的轰击作用而产生的核反应。但是由于中子源强度的限制, 用这样的方法所产生的核反应一般是比较弱的。1930 年以后, 人们开始设计各种各样的加速器, 用来产生加速的离子, 以代替天然放射性的  $\alpha$  射线来进行各种核反应的研究工作。1940 年以后, 开始有了反应堆, 因而得到比普通镭、铍强好多倍的中子源。这样强的中子源可以用

来进行那些和中子相作用的核反应研究工作，也可以用来产生放射性同位素。到了今天，加速器和反应堆差不多已经成为原子核科学所不可缺少的设备。

按照不同的轰击方法，诱导核反应可分为下述几种类型。

### (1) 经带电粒子轰击而引起的核反应

早在 1919 年，卢瑟福用钋的同位素  $\text{RaC}'$  的  $\alpha$  射线做实验时发现，如果在放射源的周围放进氮时，粒子的射程要增长好多。后来知道这是因为氮核被  $\alpha$  射线轰击时，核内起了变化而放出质子，长的射程是质子所产生的。可用下面的核反应方程式表示：

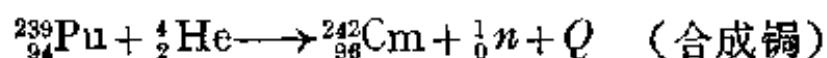
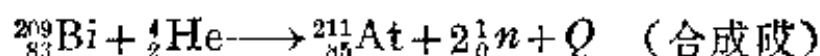
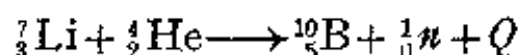


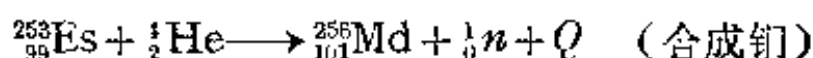
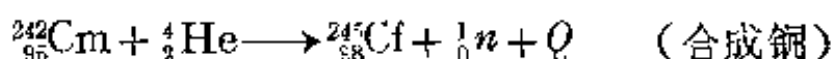
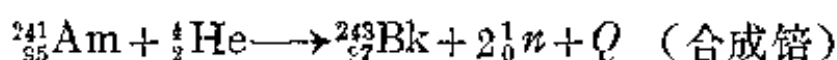
这里， $-1.198 \text{ MeV}$  是反应能量，又称  $Q$  值，负号表明这个反应吸收能量。上面的核反应方程式也可以简写作： ${}^1_7\text{N}(\alpha, p){}^{12}_8\text{O}$ ，称为  $\alpha$ - $p$  反应。其它天然放射性物质的  $\alpha$  射线也可以产生同样的核反应。利用天然放射性物质的  $\alpha$  射线轰击而产生的核反应还有好多种。

天然放射性物质的  $\alpha$  射线能量并不高，一般只有  $4-8 \text{ MeV}$ ，用它来轰击原子序数较大的核，并不能产生核反应，因为核带正电荷，而  $\alpha$  粒子也带正电荷，它们彼此间互相排斥的静电作用力会随着靶核  $Z$  值的增大而增大。只有在  $\alpha$  粒子的能量足够大时，才能使  $\alpha$  粒子靠近靶核而引起核反应。直到加速器的技术发展以后，人们才有可能把质子、氘核、氦核或其它带电粒子加速到比天然放射性  $\alpha$  粒子大好多倍的能量，因而可以得到各种各样的核反应。

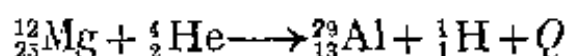
加速的氦核作为轰击粒子的核反应，主要有下列几种：

$\alpha$ - $n$  反应，例：

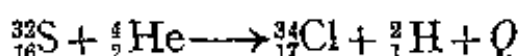




$\alpha$ - $p$  反应, 例:

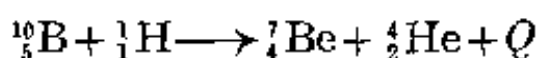


$\alpha$ - $D$  反应, 例:

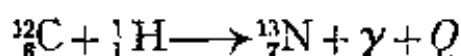


用加速的质子作为轰击粒子的核反应, 主要有下列几种:

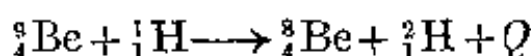
$p$ - $\alpha$  反应, 例:



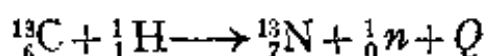
$p$ - $\gamma$  反应, 例:



$p$ - $D$  反应, 例:

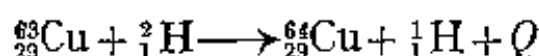


$p$ - $n$  反应, 例:

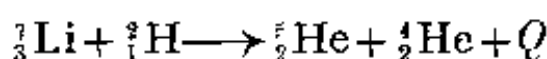


用加速的氘核作为轰击粒子的核反应, 主要有下列几种:

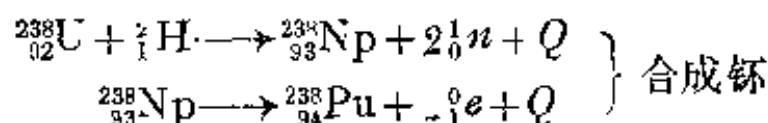
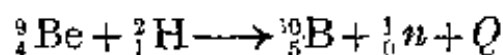
$D$ - $p$  反应, 例:



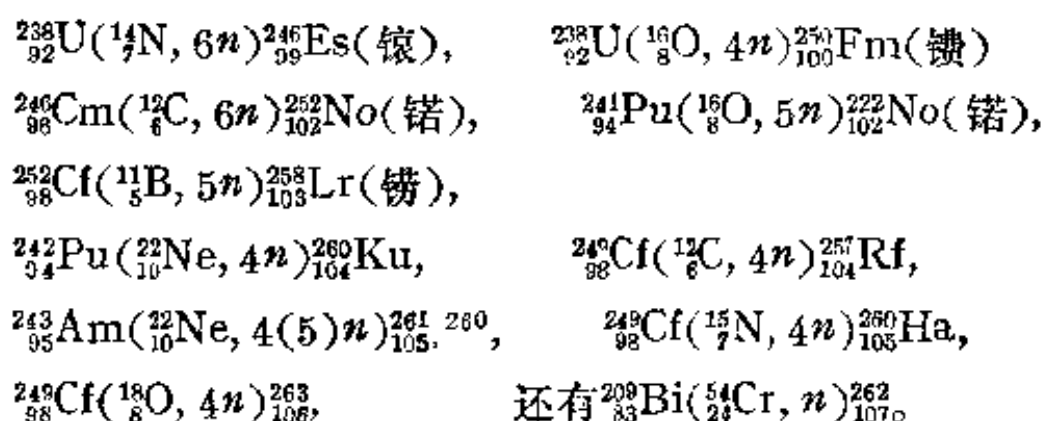
$D$   $\alpha$  反应, 例:



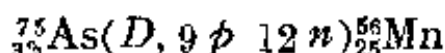
$D$ - $n$  反应, 例:



用加速的多电荷“重”离子(如硼到氟的重离子)作为轰击粒子的核反应, 可以合成原子序数比起始元素高 5 到 10 的超铀元素, 如:



当加速粒子的能量甚大时,被轰击的靶核有散裂作用发生,即靶核同时放出数目甚多的轻粒子,例如:

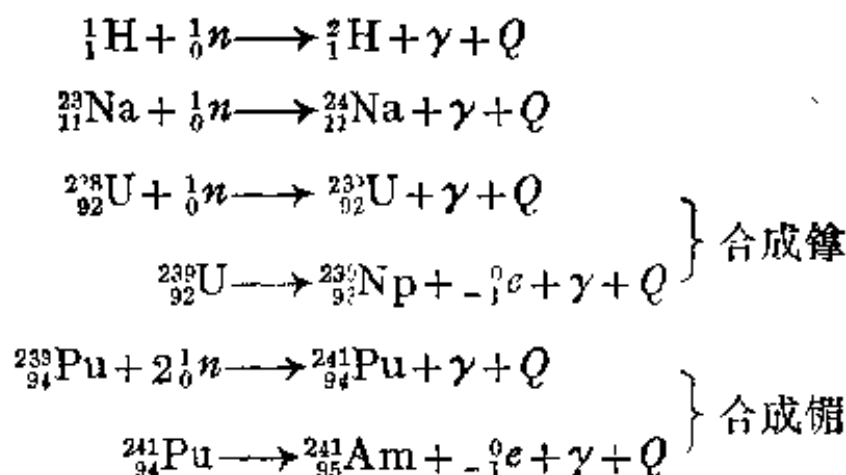


在一次核反应中放出 9 个质子和 12 个中子。

## (2) 经俘中子而引起的核反应

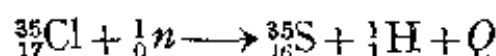
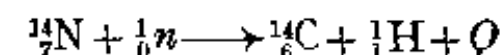
通常把能量在 100 keV 以上的称为快中子,在 100 keV 以下而在 100 eV 以上称为中能中子;在 100 eV 以下而在 1/40 eV 以上的中子称为慢中子,在 1/40 eV 以下的称为热中子。一般在中子的能量不大(慢中子和热中子)时,俘获中子的核反应产生的几率较大。靶核俘获中子后,一般放射出  $\gamma$  射线,这样的核反应就是最常见的  $n-\gamma$  反应。

$n-\gamma$  反应,例:

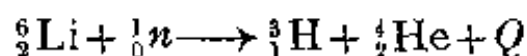
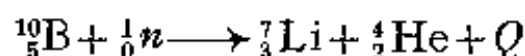


此外,俘获中子的核反应也有少数是别的类型,如:

$n-p$  反应,例:



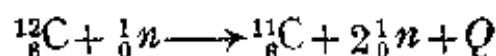
$n-\alpha$  反应, 例:



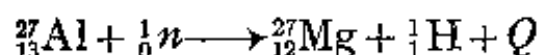
### (3) 经快中子轰击引起的核反应

利用快速中子作为轰击粒子, 也可以产生核反应, 主要的快中子核反应有下列几种:

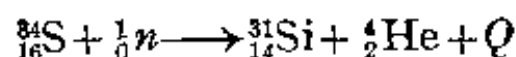
$n-2n$  反应, 例:



$n-p$  反应, 例:



$n-\alpha$  反应, 例:



产生这种反应所用的快速中子源, 是由  $D-n$  或  $\alpha-n$  反应的方法来供给的, 慢中子或热中子的中子源可以用慢化快速中子的办法来得到。更方便的方法是利用反应堆里所产生的中子(快中子及慢、热中子)。

### (4) 经高能光子照射而引起的核反应

高能量的  $\gamma$  射线(或X射线), 由于它和核子之间有电磁相互作用, 因而也能引起核反应, 但效果不如质子、中子等那样高。最普通的反应是  $(\gamma, n)$ , 例如  ${}^9_4\text{Be}(\gamma, n){}^8_4\text{Be}$ 。其它的反应  $(\gamma, p)$ ,  $(\gamma, \alpha)$ ,  $(\gamma, n, p)$ ,  $(\gamma, 2n)$  和  $(\gamma, \alpha n)$  等也都曾发现过。

上述所有的核反应式在被完整地写出时, 都应该含有  $Q$  项。 $Q$  的值可以是正的, 也可以是负的。 $Q$  为正值时, 表示这个核反应将释放能量, 反之, 则吸收能量。释放出的能量表现为反应产物的动能或产物原子核的激发能。



## § 23-4 核能的释放

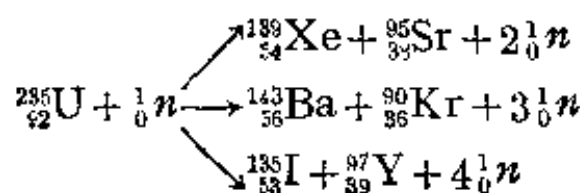
核结构发生变化时放出的能量叫原子核能，简称原子能或核能。在实用上指重核裂变和轻核聚变时所放出的巨大能量。物质所具有的原子核能要比化学能大几百万倍以至上千万倍。每一个铀-235 的核在裂变时能放出约 200 MeV 的能量，1 公斤铀-235 全部裂变时产生的原子能相当于 2500 吨左右优质煤燃烧时放出的能量。在利用裂变所放出的能量方面已取得很大进展，现已建成各种类型的原子核反应堆和原子能发电站。轻核聚变时放出的能量要比同质量重核裂变时大几倍。聚变能量是太阳等恒星能量的重要部分。但聚变反应目前无法控制，所以人工控制聚变反应以利用其能量的研究正在积极进行。

### 4-1 核裂变能

从理论上讲，使平均结合能小的核转变成平均结合能大的核就可能获得原子核能。从图 23-3 可以看到，中等质量的核比重核具有较高的平均结合能，因此，当较重的核，例如  $^{235}_{92}\text{U}$  分裂成较轻的核时，会释放出能量。当铀-235 吸收了一个慢中子时，它的核将发生裂变，分裂成两个质量中等的核和几个快速中子，同时释放出能量。这些快速中子经过慢化后，又被其它铀-235 吸收，而引起同样的变化，形成链式反应，使能量不断释放而最终放出巨大的能量。

1946 年，我国科学家钱三强，何泽慧发现，铀吸收中子后有时还会分裂成三块或四块碎片，但这种机会比两分裂小得多。

一般地说，铀核的裂变产物(碎片)可能有三、四十种之多，铀核裂变时产生的碎片(质量中等的核)有许多种可能的情况，下面



的裂变反应式是其中的三种。

为使链式反应正常进行，必须保证由原子核裂变所产生的中子能补偿为引起裂变和被其它核所俘获(不产生裂变)或者逸出反应堆而损耗的中子，这条件只有在反应堆(或铀块)具有一个最低限度的体积时才能实现，这个最低限度的体积叫做临界体积。

天然铀中含有三种同位素  $^{238}_{92}\text{U}$ (99.28%)， $^{235}_{92}\text{U}$ (0.714%) 和  $^{234}_{92}\text{U}$ (0.006%)。其中能起链式反应的，主要是铀-235。当铀-235俘获一个具有任何能量的中子时，都将发生裂变而放出 2—3 个中子。铀-238 则只是在俘获能量大于 1.1 MeV 的中子时，才会发生裂变。如果中子的能量小于 1.1 MeV，则虽被俘获，但不产生裂变。可是在裂变产生的中子中，能量大于 1.1 MeV 的并不是很多。这样，如果用铀-238 和铀-235 混在一起，链式反应是很难进行的，因为大部分中子将被铀-238“吃掉”，而使中子的数目越来越少。链式反应得以进行的条件却要求中子的数目起码是维持不变或有微小的增加。要做到这一点有两种办法。一种办法是从天然铀中将铀-235 分离出来。从天然铀中分离出铀-235 的最有效的方法是热扩散法，利用  $^{238}_{92}\text{UF}_6$  和  $^{235}_{92}\text{UF}_6$  蒸汽扩散速度的差别，使这两种蒸汽通过多孔的障碍物，结果铀-238 和铀-235 得以分离，达到富集铀-235 的目的。第一颗原子弹就是由  $^{235}_{92}\text{U}$  构成的。另一种办法是使中子减速。实验事实指出，铀-238 吸收中子的能力随着中子的能量而改变。当中子的能量为几十电子伏特时，铀-238 对它的吸收能力非常强烈，这时，铀-235 无法和它竞争。但当中子的能量低到只有 1/40 eV 时(即热中子)，铀-238 吸收中子的能力只有铀-235 的 1/190。换句话说，如果能够把裂变所产生的中子的能量迅速降低到 1/40 eV 左右，同时增加铀-235 对于铀-238 的相对含量，就很有可能使铀-235 裂变所产生的中子仍然被铀-235 所吸收，使链式反应能够继续进行。这说明了减速剂在原子核反应堆中的

重要性。

为什么铀-235 吸收任意能量的中子都能引起裂变, 而铀-238 只有吸收能量大于  $1.1\text{ MeV}$  的中子才引起裂变?

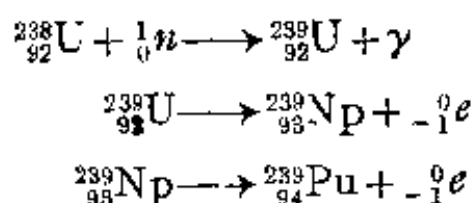
用液滴模型可以解释上述问题。液滴模型将原子核看作球状液滴, 其中质子和中子在不断地运动着, 这种运动使原子核在某一瞬间会变成不规则的形状, 但核力的凝聚作用立刻使原子核恢复球体的形状。在不太重的核中, 静电斥力不大, 核力的凝聚作用总是能使核恢复球状。但在一些较重的核中, 由于静电斥力影响较大, 如果发生较大的不规则变动, 使原子核形状的改变超过一定的临界程度, 则静电斥力的作用便突破核力的凝聚作用, 原子核就不能再恢复成球状, 这时原子核就发生裂变。既然在这些核里(如铀的核)静电斥力的影响已经很大, 这些原子核就有自发裂变的可能, 但是发生自发裂变的机会很小。

如果设法增加核子的动能(也就是加剧它们的不规则运动), 那么就会增加使原子核的不规则变化超过临界形状机会, 也就是增加核裂变的机会。中子的作用正是这样。当原子核吸收了一个中子组成一个新的结合体时, 因为中子和核有很大的结合能(例如对子铀, 约等于几兆电子伏特), 这结合能和中子原来所有的动能使核剧烈扰动, 以致核的形状的改变有可能超过一定的临界形状, 这就增加了裂变的机会。如果这个能量超过了一定值, 那么原子核就非常容易发生裂变。

中子打进铀-235 以后形成铀-236, 可以放出  $6.4\text{ MeV}$  的结合能, 而中子打进铀-238 以后形成铀-239, 只能放出  $4.8\text{ MeV}$  的结合能。在铀-235 的情况下, 所放出的结合能已能引起铀-236 剧烈扰动而使形状的改变超过一定的临界形状, 因此铀-235 不管吸收多大动能的中子都会引起核裂变, 而慢中子在核附近逗留时间长, 引起核裂变的机会也就更大。在铀-238 的情况下, 当中子能量较

小时, 铀-238 吸收了中子后所形成的铀-239 也发生扰动, 因为不够剧烈, 裂变的机会很小, 不过, 随着中子动能的增加, 裂变机会增大。当然很难确切地说清中子的动能究竟有多大才开始使铀-238 发生裂变。一般取中子能量为 1.1 MeV 作为能引起铀-238 裂变的最低能量。

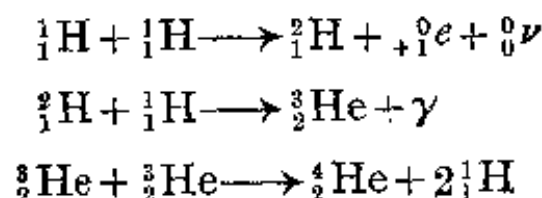
慢中子除能引发  $^{235}_{92}\text{U}$  的核裂变以外, 还能引发  $^{233}_{92}\text{U}$  和  $^{239}_{94}\text{Pu}$  的核裂变。 $^{235}_{92}\text{U}$  和  $^{239}_{94}\text{Pu}$  是当前最常用的核燃料。 $^{239}_{94}\text{Pu}$  可通过若干核反应从  $^{238}_{92}\text{U}$  制得:



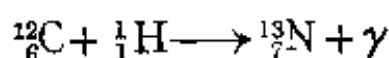
## 4-2 核聚变能

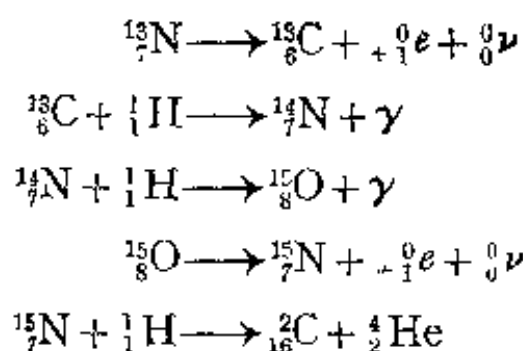
轻原子核相遇时聚合为较重的原子核并放出巨大能量的过程称为核聚变。从图 23-3 可以看到, 氦核的结合能比它附近的一些轻核的结合能要大。因此, 轻核反应最后如果能形成氦核, 一般地说总会放出能量。如果 4 个氢核能起作用形成氦核, 那末就会释放出约 26 MeV 的能量。在自然界中, 只有在太阳等恒星内部, 因温度极高, 轻核才有足够动能克服斥力, 而能自动发生持续的聚变。太阳等恒星内部所进行着的正是氢核生成氦核的聚变过程。过程很复杂, 需经过许多中间阶段。一个可能的过程是质子-质子循环, 另一个可能的过程是碳-氮循环。

质子-质子循环:

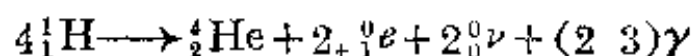


碳-氮循环:



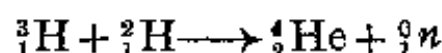


两个循环总的结果都是由 4 个质子形成一个氦核:



循环的总结果所放出来的能量约为 26 MeV。

人工的聚变目前只能在氢弹爆炸或由加速器产生的高能粒子碰撞中实现。氢弹的爆炸是利用  ${}^{235}_{92}\text{U}$  或  ${}^{239}_{94}\text{Pu}$  在裂变时发生的爆炸所造成的极高温度,从而使内部的轻原子核发生剧烈而不可控制的聚变反应。最初的氢弹中所进行的聚变反应是:



同样质量的核燃料,聚变反应会比裂变反应放出更多的能量,此外,氢弹不受临界体积的限制,所以,氢弹的爆炸力可能比原子弹大千百倍。

可控制的热核反应目前尚未实现,科学家们正在积极进行探索研究。

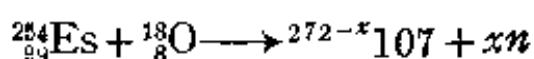
## § 23-5 核化学成就的重要意义

原子核化学与原子核物理的迅速发展,为人工合成新元素和开辟新能源展示出广阔的前景。

### 5-1 揭示了合成新元素的可能性,发展了周期系

超铀元素的成功合成,扩大了周期表的范围。科学家们为进一步合成原子序数更高的元素,正在紧张地工作着。可以推测,合成新元素的最大希望是利用重离子核反应。有许多方法值得考虑。

前面曾经提到，用加速的多电荷“重”离子作轰击粒子的核反应可以合成出原子序数从 99 到 109 的超铀元素。将这种核反应引伸到原子序数更高的起始物质，可能会合成原子序数直到 110 的新元素，例如：

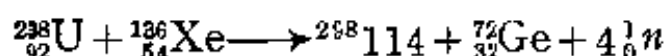
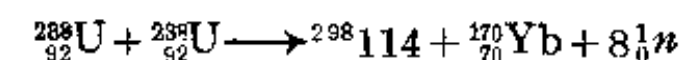


在用  ${}_{94}^{242}\text{Pu}({}_{10}^{22}\text{Ne}, 4n){}_{104}^{260}\text{Ku}$  反应合成 104 号元素时，平均每照射 5 小时合成一个原子。合成 105 号元素的速度甚至还要低，每天一个原子。合成 107 到 110 号元素时，或许将需要连续照射几个星期或几个月，甚至可能几年才生成一个原子。根据现有知识，提高产额的途径是提高入射粒子强度和延长照射时间。此外，新元素的原子序数越大，核的寿命越短。如 105 号元素的半衰期只有几秒钟。所以，进一步合成原子序数更高的元素需要克服很多困难。

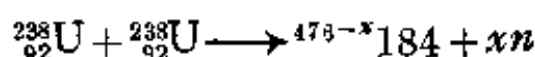
关于很重的，尚未发现的超重元素核稳定性理论大约 20 年以前就发展起来了。壳层模型是核稳定性理论的基础。这个理论认为，在铀后元素的核中，质子的幻数是 114 和 164，中子的幻数是 184, 196, 228, 272 和 318。于是下一个双幻数核是  ${}^{298}114$ ，经计算，这种核的自发裂变半衰期为  $10^{16}$  年， $\alpha$  衰变半衰期为 10 年，这是一种特别稳定的核。再往后，又一个双幻数核是  ${}^{482}164$ 。在  ${}^{298}114$  和  ${}^{482}164$  的周围，各有一批稳定核。

由于过剩大量的中子，双幻数核  ${}^{298}114$  和  ${}^{482}164$  的合成会比较困难。就合成  ${}^{298}114$  来说，即使使最富有中子的核聚变，例如  ${}_{94}^{244}\text{Pu}({}_{20}^{48}\text{Ca}, 4n){}_{114}^{292}$ ，能得到的质量数也只有  $A=288$ ，即  $N=174$ 。

合成  ${}^{298}114$  及其附近的核，有人建议用铀轰击铀，或用其它重粒子（例如  ${}_{54}^{136}\text{Xe}$ ）轰击铀：



考虑到用重离子轰击的各种合成方法在理论上最终得出的结论是,靶子和入射粒子均用最重的核可能获得高质量数。如:



怎样制备  ${}_{114}^{482}$  ( $N=318$ ) 及其附近的核还不清楚,因为难以得到这么高的中子数。在最重的离子和最重的入射粒子的反应中,例如  ${}_{96}^{248}\text{Cm} + {}_{92}^{238}\text{U}$  或  ${}_{100}^{257}\text{Fm} + {}_{100}^{257}\text{Fm}$ , 为了获得  ${}_{114}^{482}$  及其附近的核,必须“蒸发出”即放出许多质子。

合成新的超铀元素和超重元素是核化学家向往已久的奋斗目标。这些新元素的合成不仅将填满 32 个元素的第 7 周期,而且还将建造起 50 个元素的超长周期——第 8 周期和第 9 周期。

现在根据已有知识来推论,如果按照每一周期末尾应有一个类似稀有气体的元素来推算,稀有气体的原子序和每周期的元素数有如下的规律:

稀有气体的原子序 =  $2(1^2 + 2^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 + 4^2 + 4^2 + 5^2 + 5^2 + \dots)$

累计的原子序: 2 10 18 36 54 86 118 168 218

对应的稀有气体: He Ne Ar Kr Xe Rn

对应的周期号数: 1 2 3 4 5 6 7 8 9

各周期的元素数: 2 8 8 18 18 32 32 50 50

已知电子亚层: s p d f g

对应的轨道数: 1 3 5 7 9

轨道充满的电子总数: 2 6 10 14 18 (=50)

由上知,第七、八、九周期末尾的未知的稀有气体的同类元素的原子序应分别是 118、168、218。这些单质究竟应该是气体、液体还是金属固体,难以定论。

若按填充 $(n-1)d$  电子(从  $n=4$  开始)的,叫过渡元素; 填充 $(n-2)f$  电子(从  $n=6$  开始)的,叫内过渡元素; 则填充 $(n-3)g$  电子(从  $n=8$  开始)的,似乎应该叫“更内过渡元素”(待定),当然,在目前已知的 107 种元素中还没有填充 $(n-3)g$  电子的。既然第六、第七周期分别是包含  $4f$ 、 $5f$  轨道和 32 种元素的长周期,则第八、第九周期似应为分别包含  $5g$ 、 $6g$  轨道和 50 种元素的超长周期。而第八、第九周期分别对应的组态似应为  $8s\ 5g\ 6f\ 7d\ 8p$  和  $9s\ 6g\ 7f\ 8d\ 9p$ 。从而 118 元素的电子层结构应为:

2, 8, 18, 32, 32, 18, 8

168 元素的电子层结构应为:

2, 8, 18, 32, 50, 32, 18, 8

218 元素的电子层结构应为:

2, 8, 18, 32, 50, 50, 32, 18, 8

这种大为扩充了的周期表的形式列于图 23-4 中。

锕后元素 104(Rf)和 105(Ha)已经证实是 Hf 和 Ta 的同族元素并在  $6d$  轨道中填充电子。这就反证了镧系是填充  $5f$  电子的元素。118 号应与氡同族, 第七周期至此结束。第八周期开始的 119、120、121 三元素应当分别属于 I A、II A、III B 族。前两个应该具有  $8s^1$  和  $8s^2$  的组态。如果后继的元素与其前面的较轻的同族元素有平行关系, 可以预料 121 号(类铯)应有  $7d^1 8s^2$  的组态。从 122 号开始应当填充  $5g$  或  $6f$  电子, 而第八周期的填充顺序似应为  $8s\ 5g\ 6f\ 7d\ 8p$  等等, 但我们不知道这一顺序能否遵守。计算表明, 这些能级非常接近, 而其“混合的”组态(类似于镧系中发现的  $5d^1 4f^n$ )可以存在。由于这个原因, 似乎不宜于推论  $5g^{18}$  和  $6f^{14}$  亚层的分立存在。西博格(G. T. Seaborg)曾建议将  $5g$  和  $6f$  两个亚层组合成一个较大的 32 种元素的系列, 称为“超镧系”。在“超镧系”之后从 154—162 号为假想的填充  $7d$  电子的



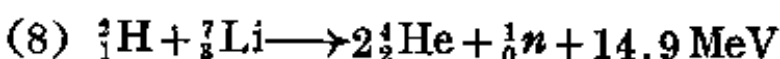
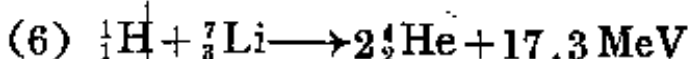
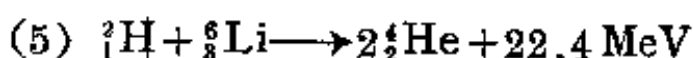
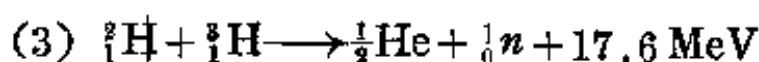
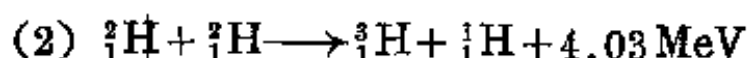
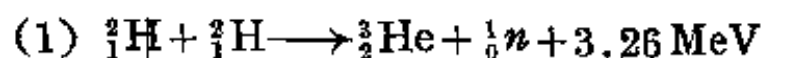


元素, 163—168 号为填充 8 *p* 电子的元素。同理, 第九周期将是包含 6*g*—7*f* 轨道的“新超铀系”(图中未列出)。

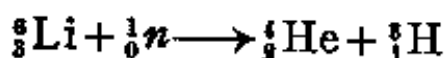
## 5-2 为获得新能源指明了方向

寻求新能源是人类的基本任务。为掌握核转变的能量, 人们花费了很大的精力。在慢中子作用下铀核裂变的可控制链式反应的实现是伟大的成就, 人们已经能把这种反应所放出的巨大的原子能以工业规模应用于动力目的。目前自然科学研究的重点问题之一是可控的热核反应的实现, 热核反应的能量一旦被掌握, 人类将从水中的重氢获得无限丰富的新能源。

根据现有知识, 人类最有希望加以利用的聚变反应有下列几种:



将上述反应和铀核的裂变反应加以比较, 就会发现, 同样质量的核燃料, 聚变反应会比裂变反应放出更多的能量。在上述反应中, 1, 2 和 3 是人们最感兴趣的。这是因为 1, 2 反应中所用的  ${}^2_1\text{H}$  在自然界中含量是非常丰富的, 而反应 3 发生的几率最大, 也就是说它比较容易实现。反应 3 中的  ${}^3_1\text{H}$  可用中子轰击锂得到:



由于在自然界中不存在  ${}^3_1\text{H}$ , 制备  ${}^3_1\text{H}$  的过程很不合算,  ${}^3_1\text{H}$  的价格还很贵, 所以目前正集中力量试图建立用纯氘( ${}^2_1\text{H}$ )工作的热

核反应堆。在地球上,水大量普遍地存在,水中含有氢,每 6000 份氢中约有 1 份氘,1 升普通水的能量与 400 升石油的能量相等。假如海水中所有的氘都能利用发生聚变反应,那末它所产生的能量就可以供人类使用一二百亿年!因此,受控热核反应的实现,热核反应堆的建立将使人类不必再为能源的问题担忧,它将把人类社会的生产力推向更高峰。

# 附录

表一 热力学常数(298.15 K)

物 质	状 态	$\frac{\Delta H_f^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_f^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S^\circ}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Ag	s	0	0	42.55
Ag	g	284.5	245.7	172.89
Ag <sup>+</sup>	g	1019.2	—	—
Ag <sup>+</sup>	aq	105.58	77.12	72.68
AgF	s	-204.6	—	—
AgCl	s	-127.07	-109.80	96.23
AgBr	s	-100.37	-96.90	107.11
AgI	s	-61.84	-66.19	115.5
Al	s	0	0	28.33
Al	g	326.4	285.8	164.13
Al <sup>3+</sup>	g	5484.0	—	—
Al <sup>3+</sup>	aq	-531	-485	-322
As	γ-s	0	0	35.1
As	g	302.5	261.1	174.19
As <sub>4</sub>	g	143.9	92.5	313.8
As <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	g	-1209	-1098	381
AsH <sub>3</sub>	g	66.4	63.9	222.67
AsF <sub>3</sub>	l	-956.3	-909.1	181.21
AsCl <sub>3</sub>	g	-261.5	-248.9	327.1
AsBr <sub>3</sub>	g	-130	-159	363.8
B	s	0	0	5.86
B	g	562.7	518.8	153.34
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	-1272.8	-1193.7	64.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g	-836.0	-825.3	283.7
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	g	35.6	86.6	232.0
BF <sub>3</sub>	g	-1137.0	-1120.3	254.0
B <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	-1440.1	-1410.4	317.1
BCl <sub>3</sub>	g	-403.8	-388.7	290.0

(续上表)

物 质	状 态	$\Delta H_f^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_f^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{B}_2\text{Cl}_4$	g	-490.4	-460.7	357.3
$\text{BBr}_3$	g	-205.6	-232.5	324.1
$\text{BI}_3$	g	71.1	20.75	349.1
Ba	s	0	0	62.8
Ba	g	180	146	170.13
$\text{Ba}^{2+}$	g	1660.5	—	—
$\text{Ba}^{2+}$	aq	-537.64	-560.74	9.6
$\text{BaO}$	s	-553.5	-525.1	70.42
$\text{BaO}_2$	s	-634.3	—	—
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	s	-944.7	—	—
$\text{BaF}_2$	s	-1207.1	—	—
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	s	-992.1	-796.7	213.8
$\text{BaCO}_3$	s	-1216.3	1137.6	112.1
Be	s	0	0	9.50
$\text{Be}^{2+}$	g	2993.2	—	—
$\text{Be}^{2+}$	aq	-382.8	379.7	127.7
$\text{BeO}$	s	-609.6	-580.3	14.1
$\text{Be}(\text{OH})_2$	s	-903.8	-817.6	50
$\text{Br}_2$	l	0	0	162.33
$\text{Br}_2$	g	30.907	3.142	245.354
$\text{Br}_2$	aq	2.59	3.93	130.5
Br	g	111.88	82.43	174.91
$\text{Br}^-$	g	-233.9	—	—
$\text{Br}^-$	aq	121.50	104.04	82.84
HBr	g	-36.40	-53.42	198.69
$\text{BrO}_3^-$	aq	-83.7	1.7	163.2
$\text{BrF}$	g	-58.6	-73.8	228.9
$\text{BrF}_3$	g	-255.6	-229.4	292.3
$\text{BrF}_5$	g	-428.9	-351.4	323.6
$\text{BrCl}$	g	14.64	-0.96	240.0
C	graphite	0	0	5.740
C	diamond	1.897	2.900	2.377
C	g	716.68	671.29	157.99
$\text{C}_2$	g	833	—	—

(续上表)

物 质	状 态	$\Delta H_f^\circ$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\circ$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
CO	g	-110.52	-137.15	197.56
CO <sub>2</sub>	g	-393.51	-394.36	213.64
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	aq	-677.1	-527.9	-56.9
CH	g	596	—	—
CH <sub>2</sub>	g	392	—	—
CH <sub>3</sub>	g	138.9	—	—
CH <sub>4</sub>	g	-74.81	-50.75	186.15
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	g	-84.68	-32.89	229.49
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	g	-166.0	-15.23	306.4
CN <sup>-</sup>	aq	150.6	172.4	94.1
HCN	aq	107.1	119.7	124.7
CF <sub>4</sub>	g	-925	-779	261.5
CCl <sub>4</sub>	l	-135.44	-65.27	216.40
CCl <sub>3</sub>	g	-102.9	-60.6	309.74
CBr <sub>4</sub>	g	79	67	357.94
CS <sub>2</sub>	l	89.70	65.27	151.34
CS <sub>2</sub>	g	117.36	67.15	237.73
CSe <sub>2</sub>	l	221.3	196.6	165.3
CSe <sub>2</sub>	g	257.7	206.3	255.6
Ca	s	0	0	41.4
Ca	g	178.2	144.3	154.77
Ca <sup>+</sup>	g	774.2	—	—
Ca <sup>2+</sup>	g	1925.9	—	—
Ca <sup>2+</sup>	aq	-542.83	-553.54	-53.1
CaO	s	-635.1	-604.0	39.75
CaO <sub>2</sub>	s	-652.7	—	—
Ca(OH) <sub>2</sub>	s	-986.1	-898.6	83.4
CaS	s	-482.4	-477.4	56.5
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s	-938.4	-743.2	193.3
CaCO <sub>3</sub>	calcite	-1206.9	-1128.8	92.9
CaCO <sub>3</sub>	aragonite	-1207.0	-1127.7	88.7
Cd	s	0	0	51.76
Cd	g	112.0	77.4	167.64
Cd <sup>2+</sup>	g	2623.5	—	—

(续上表)

物 质	状 态	$\Delta H_f^\circ$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\circ$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
Cd <sup>2+</sup>	aq	-75.90	-77.74	-61.1
CdO	s	-258.2	-228.4	54.8
CdF <sub>2</sub>	s	-700.4	-647.7	77.4
CdI <sub>2</sub>	s	-203.3	-201.4	161.1
CdCO <sub>3</sub>	s	-750.6	-669.4	92.5
Ce	s	0	0	72.0
Ce	g	420.1	—	—
Ce <sup>4+</sup>	g	7514.5	—	—
Ce <sup>3+</sup>	aq	-700.4	-676	-205
Ce <sup>4+</sup>	aq	-576	-506	-419
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	-1799	—	—
CeCl <sub>3</sub>	s	-1038.0	—	—
Cl <sub>2</sub>	g	0	0	222.96
Cl <sub>2</sub>	aq	-23.4	6.90	121
Cl	g	121.68	105.70	165.09
Cl <sup>-</sup>	g	-246.0	—	—
Cl <sup>-</sup> , HCl	aq	-167.02	-131.29	56.73
HCl	g	-92.31	-95.30	186.80
Cl <sub>2</sub> O	g	80.3	97.9	266.10
HClO	g	-92	-75	236
HClO	aq	-120.9	-79.9	142.3
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	aq	129.33	-8.62	182.0
ClF	g	-54.48	-55.94	217.78
ClF <sub>3</sub>	g	-163.2	-123.0	281.50
ClF <sub>3</sub>	g	-238	—	—
Co	s	0	0	30.04
Co	g	424.7	380.3	179.41
Co <sup>2+</sup>	g	2841.6	—	—
Co <sup>2+</sup>	aq	-58.2	-54.5	-113
Co <sup>3+</sup>	aq	—	132	—
CoCl <sub>2</sub>	s	-312.5	—	—
Cr	s	0	0	23.77
Cr	g	397	352	174.39
Cr <sup>2+</sup>	g	2653	—	—

(续上表)

物 质	状 态	$\Delta H_f^\circ$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\circ$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
Cr <sup>2+</sup>	aq	-144	—	—
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	aq	881.2	-727.8	50.2
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	aq	-1490.3	-1301.2	261.9
HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	aq	-878.2	-764.8	184.1
CrCl <sub>2</sub>	s	-395.4	-356.1	115.3
CrCl <sub>3</sub>	s	-556.5	-486.2	123.0
Cs	s	0	0	85.23
Cs	g	76.07	—	—
Cs <sup>+</sup>	g	457.86	—	—
Cs <sup>+</sup>	aq	-258.04	-291.70	132.8
Cs <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	s	-402.5	—	—
CsO <sub>2</sub>	s	-259.8	—	—
CsF	s	-554.8	—	—
CsHF <sub>2</sub>	s	-930.5	—	—
CsN <sub>3</sub>	s	-10.0	—	—
Cu	s	0	0	33.15
Cu	g	338.3	298.6	166.27
Cu <sup>+</sup>	aq	71.7	60.0	40.6
Cu <sup>2+</sup>	g	3054.0	—	—
Cu <sup>2+</sup>	aq	64.77	65.52	-99.6
CuO	s	-157.3	-129.7	42.6
CuCl <sub>2</sub>	s	-220.1	-175.7	108.1
Dy	s	0	0	74.8
Dy	g	290.4	—	—
Dy <sup>3+</sup>	aq	-696.5	-664	-231
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	-1863	—	—
DyCl <sub>2</sub>	s	-693	—	—
DyCl <sub>3</sub>	s	-990.1	—	—
Er	s	0	0	73.2
Er	g	316.4	—	—
Er <sup>3+</sup>	aq	-705	-669	-244
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	-1898	—	—
ErCl <sub>3</sub>	s	-995	—	—
Eu	s	0	0	77.8



(续上表)

物 质	状 态	$\Delta H_f^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_f^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Eu	g	177.4	—	—
Eu <sup>2+</sup>	aq	-527.8	-541	-10
Eu <sup>3+</sup>	aq	-605.6	-574	-222
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	1663	—	—
EuCl <sub>2</sub>	s	-824.4	—	—
EuCl <sub>3</sub>	s	-936.5	—	—
F <sub>2</sub>	g	0	0	202.67
F	g	78.99	61.92	158.64
F <sup>-</sup>	g	270.7	—	—
F <sup>-</sup>	aq	332.63	-278.82	-13.8
HF	g	-271.1	-273.2	173.67
HF	aq	-320.1	-296.9	88.7
F <sub>2</sub> O	g	21.8	-4.6	247.32
Fe	s	0	0	27.28
Fe	g	416.3	370.7	180.38
Fe <sup>2+</sup>	g	2752.2	—	—
Gd	s	0	0	68.1
Gd	g	397.5	—	—
Gd <sup>3+</sup>	aq	-687.0	664	-206
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	-1827	—	—
GdCl <sub>3</sub>	s	-1007.6	—	—
Ge	s	0	0	31.09
Ge	g	376.6	336.0	167.79
GeO <sub>2</sub>	s	-551.0	-497.1	55.3
GeH <sub>4</sub>	g	90.8	113.4	217.02
Ge <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	g	162.3	—	—
Ge <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	g	226.8	—	—
GeF <sub>4</sub>	g	-1190	—	—
GeCl <sub>4</sub>	g	-495.8	-457.3	347.61
GeBr <sub>4</sub>	g	-306.0	-318.0	396.1
GeI <sub>4</sub>	g	-56.9	-106.3	428.8
Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	s	-63.2	—	—
H <sub>2</sub>	g	0	0	130.57
H	g	217.97	203.26	114.60

(续上表)

物 质	状 态	$\frac{\Delta H_f^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_f^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S^\circ}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
H <sup>+</sup>	g	1536.2	—	—
H <sup>+</sup>	aq	0	0	0
H <sup>-</sup>	g	139.70	—	—
OH	g	39.0	34.2	183.64
OH <sup>-</sup>	g	-140.88	—	—
OH <sup>-</sup>	aq	-229.99	-157.29	-10.8
H <sub>2</sub> O	l	-285.83	-237.18	69.91
H <sub>2</sub> O	g	-241.82	-228.59	188.718
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	l	-187.78	-120.42	109.6
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	g	-136.31	-105.60	232.6
Hg	l	0	0	76.02
Hg	g	61.32	-31.85	174.85
Hg <sup>2+</sup>	g	2890.4	—	—
Hg <sup>2+</sup>	aq	171.1	164.4	-32.2
HgO	red	-90.83	-58.56	70.29
HgF <sub>2</sub>	s	-418	—	—
HgCl <sub>2</sub>	s	224.3	-178.7	146.0
HgBr <sub>2</sub>	s	-170.7	-153.1	172
HgI <sub>2</sub>	red	-105.4	-101.7	180
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	s	265.22	-210.78	192.5
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	s	-206.90	-181.08	218
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	s	-121.34	-111.00	233.5
Ho	s	0	0	75.3
Ho	g	300.6	—	—
Ho <sup>3+</sup>	aq	-707	-675	-227
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	-1881	—	—
HoCl <sub>3</sub>	s	-995	—	—
I <sub>2</sub>	s	0	0	116.14
I <sub>2</sub>	g	62.438	19.359	260.58
I <sub>2</sub>	a	22.6	16.42	137.2
I	g	106.84	70.28	180.68
I <sup>-</sup>	g	-196.6	—	—
I <sup>-</sup>	aq	-56.90	-51.93	106.70
HI	g	26.5	1.7	206.48

(续上表)

物 质	状 态	$\frac{\Delta H_f^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_f^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S^\circ}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
$\text{IO}_3^-$	aq	-221.3	-128.0	118.4
$\text{IF}$	g	-94.8	-117.7	236.2
$\text{ICl}$	g	17.8	5.4	247.4
$\text{IBr}$	g	40.8	3.7	258.66
$\text{IF}_3$	l	-882.6	-778.2	214.6
$\text{IF}_5$	g	-840.3	-771.7	334.6
$\text{IF}_7$	g	-961.1	-835.9	347.6
K	s	0	0	64.68
K	g	89.24	—	—
$\text{K}^+$	g	514.17	—	—
$\text{K}^+$	aq	-252.17	-282.48	101.04
$\text{K}_2\text{O}_2$	s	-495.8	—	—
$\text{KO}_2$	s	-280.3	—	—
KF	s	-568.6	-538.9	66.55
$\text{KHF}_2$	s	-928.4	-560.4	104.6
$\text{KN}_3$	s	1.3	—	—
$\text{KBF}_4$	s	-1887.0	-1785	134
La	s	0	0	57.0
La	g	431.0	—	—
$\text{La}^{3+}$	g	3905.2	—	—
$\text{La}^{3+}$	aq	-709.4	-686	-218
$\text{La}_2\text{O}_3$	s	-1799	—	—
$\text{LaCl}_3$	s	-1073.2	—	—
Li	s	0	0	29.12
Li	g	159.4	—	—
$\text{Li}^+$	g	685.63	—	—
$\text{Li}^+$	aq	-278.46	-292.61	11.30
$\text{Li}_2\text{O}$	s	-598.7	-562.1	37.89
LiF	s	-616.9	-588.7	35.66
$\text{LiHF}_2$	s	-945.3	—	—
$\text{LiN}_3$	s	10.8	—	—
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	s	-1216.0	-1132.2	90.17
Lu	s	0	0	51.0
Lu	g	427.6	—	—

(续上表)

物 质	状 态	$\Delta H_f^\circ$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\circ$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
Lu <sup>3+</sup>	g	4356.2	—	—
Lu <sup>3+</sup>	aq	-702.6	-667	-264
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	1878	—	—
LuCl <sub>3</sub>	s	986	—	—
Mg	s	0	0	32.68
Mg	g	147.7	113.1	148.54
Mg <sup>2+</sup>	g	2348.48	—	—
Mg <sup>2+</sup>	aq	-466.85	-454.80	-138.1
MgO	s	-601.7	-609.4	26.94
Mg(OH) <sub>2</sub>	s	-924.5	833.6	63.18
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s	-790.65	-589.5	164.0
MgCO <sub>3</sub>	s	-1095.8	-1012.1	65.69
Mn	s	0	0	32.01
Mn	g	280.7	238.5	173.59
Mn <sup>2+</sup>	g	2519.2	—	—
Mn <sup>2+</sup>	aq	-220.75	-228.0	73.6
MnO	s	-385.2	-362.9	59.71
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	aq	-541.4	-447.2	191.2
MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	aq	-652	-501	59
MnF <sub>2</sub>	s	-795	—	—
MnCl <sub>2</sub>	s	-481.3	-440.5	118.2
MnBr <sub>2</sub>	s	-384.9	—	—
MnI <sub>2</sub>	s	-247	—	—
N <sub>2</sub>	g	0	0	191.50
N	g	472.70	455.58	153.19
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	g	181	—	—
NO	g	90.25	86.57	210.65
NO <sup>+</sup>	g	989	—	—
NO <sub>2</sub>	g	33.18	51.30	239.95
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	aq	-104.6	-37.2	140.2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	aq	-207.36	-111.34	146.4
N <sub>2</sub> O	g	82.0	104.2	219.74
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g	83.72	139.41	312.17
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	l	-19.50	94.45	209.2

(续上表)

物 质	状 态	$\Delta H_f^\circ$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\circ$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	g	9.16	97.82	304.2
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	cubic	43.1	113.8	178.2
NH <sub>2</sub>	g	172	—	—
NH <sub>3</sub>	g	-46.11	16.48	192.34
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	l	50.6	149.2	121.2
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	g	95.4	159.3	238.4
NH <sub>4</sub> <sup>-</sup>	g	619	—	—
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	aq	132.51	-79.37	113.4
NH <sub>2</sub> OH	s	114.2	—	—
NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	l	-361.2	-254.1	165.6
HNO <sub>2</sub>	g	-79.5	-46.0	254.0
HNO <sub>2</sub>	aq	119.2	-55.6	152.7
NF <sub>2</sub>	g	43.1	57.7	249.83
NF <sub>3</sub>	g	-124.7	-83.3	260.6
N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	g	-7.1	81.2	301.1
NCl <sub>3</sub>	l	230	—	—
NOF	g	66.5	-51.0	248.0
NOCl	g	51.7	66.1	261.6
NH <sub>4</sub> F	s	-463.9	-348.8	72.0
NH <sub>4</sub> Cl	s	-314.4	-203.0	94.6
NH <sub>4</sub> Br	s	270.8	-175.3	113
NH <sub>4</sub> I	s	-201.4	-112.5	117
Na	s	0	0	51.30
Na	g	107.1	78.33	147.84
Na <sup>+</sup>	g	609.36	—	—
Na <sup>+</sup>	aq	-240.300	-261.88	58.41
Na <sub>2</sub> O	s	-418.0	-379.1	75.04
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	s	-513.2	-449.7	94.8
NaO <sub>2</sub>	s	260.7	-218.7	115.9
NaF	s	-575.4	545.1	51.21
NaHF <sub>2</sub>	s	-915.1	—	—
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	s	-1130.8	-1048.1	138.8
Nd	s	0	0	71.5
Nd	g	326.9	—	—

(续上表)

物 质	状 态	$\Delta H_f^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_f^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Nd <sup>3+</sup>	aq	- 696.6	672	- 207
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	- 1812	—	—
NdCl <sub>2</sub>	s	707	—	—
NdCl <sub>3</sub>	s	1041.8	—	—
Ni	s	0	0	29.87
Ni	g	429.7	384.5	182.08
Ni <sup>2+</sup>	g	2930.1	—	—
Ni <sup>2+</sup>	aq	54.0	- 45.6	- 128.9
NiCl <sub>2</sub>	s	- 305.33	- 259.06	97.65
O <sub>2</sub>	g	0	0	205.03
O	g	249.17	231.75	160.946
O <sup>-</sup>	g	101.63	—	—
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	g	1177.7	—	—
O <sub>3</sub>	g	142.7	163.2	238.8
P	white	0	0	41.09
P	red	17.6	- 12.1	22.80
P	g	314.6	278.3	163.084
P <sub>2</sub>	g	144.3	103.8	218.02
P <sub>4</sub>	g	58.91	24.48	279.87
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	aq	- 1277.4	- 1018.8	- 222
P <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	s	- 1640.1	—	—
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	hexagonal	- 2984.0	- 2697.8	228.9
PH <sub>3</sub>	g	5.4	13.4	210.12
P <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	g	20.9	—	—
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	s	964.4	—	—
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	aq	- 964.8	—	—
PF <sub>3</sub>	g	- 918.8	- 897.5	273.13
PCl <sub>3</sub>	l	319.7	- 272.4	217.1
PCl <sub>3</sub>	g	- 287.0	- 267.8	311.67
PBr <sub>3</sub>	g	- 139.3	- 162.8	347.98
PI <sub>3</sub>	s	45.6	—	—
PF <sub>5</sub>	g	- 1595.8	—	—
PCl <sub>5</sub>	s	- 443.5	—	—
PCl <sub>5</sub>	g	- 374.9	- 305.0	364.47

(续上表)

物 质	状 态	$\Delta H_f^\circ$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\circ$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
POF <sub>3</sub>	g	-1254.4	-1205.8	285.0
POCl <sub>3</sub>	g	-558.5	-513.0	325.3
PH <sub>4</sub> Cl	s	-145.2	—	—
PH <sub>4</sub> Br	s	-127.6	-47.7	110.0
PH <sub>4</sub> I	s	-69.8	0.2	123.0
Pb	s	0	0	64.81
Pb	g	195.0	161.9	175.26
Pb <sup>2+</sup>	g	2373.4	—	—
Pb <sup>2+</sup>	aq	1.7	-24.4	10.5
PbO	red	-219.0	-188.9	66.5
PbF <sub>2</sub>	s	-664.0	617.1	110.5
PbCl <sub>2</sub>	s	-359.4	-314.1	138.0
PbI <sub>2</sub>	s	-175.5	-173.6	174.8
Pr	s	0	0	73.2
Pr	g	356.9	—	—
Pr <sup>3+</sup>	aq	-706.2	-680	-209
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	-1828	—	—
PrCl <sub>3</sub>	s	-1059.0	—	—
Ra	s	0	0	71
Ra <sup>2+</sup>	g	1631	—	—
Ra <sup>2+</sup>	aq	-527.6	-561.5	54
RaO	s	-523	—	—
Ra(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s	-992	-796	222
Rb	s	0	0	76.78
Rb	g	80.88	—	—
Rb <sup>+</sup>	g	490.03	—	—
Rb <sup>+</sup>	aq	-231.12	-233.6	120.46
Rb <sub>2</sub> O	s	-330.1	—	—
Rb <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	s	-425.5	—	—
RbO <sub>2</sub>	s	-264.0	—	—
RbH	s	-47.7	—	—
RbOH	s	418.4	—	—
RbF	s	-557.5	—	—
RbHF <sub>2</sub>	s	-919.8	—	—

(续上表)

物 质	状 态	$\frac{\Delta H_f^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_f^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S^\circ}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
RbN <sub>3</sub>	s	-0.4	—	—
RbNH <sub>2</sub>	s	-109.6	—	—
S	rhombic	0	0	31.80
S	g	278.81	238.28	167.71
S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	aq	33.1	85.8	-14.6
S <sub>2</sub>	g	128.37	79.33	228.07
S <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	aq	23.0	69.0	103.3
S <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	aq	21.3	65.7	140.6
S <sub>2</sub>	g	102.30	49.66	430.87
SO	g	6.3	-19.8	221.84
SO <sub>2</sub>	g	297.04	-300.19	248.11
SO <sub>3</sub>	β-s	454.51	-368.99	52.3
SO <sub>3</sub>	g	-395.72	-371.08	256.65
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	aq	-909.27	-774.63	20.1
S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	aq	-1338.9	-1110.4	248.1
HS	g	142.7	113.3	195.6
HS	aq	-17.6	12.05	62.8
H <sub>2</sub> S	g	-20.63	-33.56	205.7
H <sub>2</sub> S	aq	-39.7	-27.87	121
H <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	l	-12.5	—	—
H <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	g	33.4	—	—
H <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	l	-8.3	—	—
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	l	-813.99	-690.06	156.90
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	g	-741	—	—
SF <sub>2</sub>	g	-297	-303	257.6
SCl <sub>2</sub>	g	-19.7	—	—
SF <sub>4</sub>	g	-763	-722	299.6
SF <sub>5</sub>	g	-976.5	-912.1	322.6
SF <sub>6</sub>	g	-1220.5	-1116.5	291.6
SF <sub>5</sub> Cl	g	-1048.1	-949.3	319.1
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	g	-769.7	—	—
SO <sub>2</sub> ClF	g	-564.0	—	—
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	g	-382.1	—	—
(ClI <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	g	-372.8	—	—



(续上表)

物 质	状 态	$\frac{\Delta H_f^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_f^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S^\circ}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Sb	s	0	0	45.69
Sb	g	262.3	222.2	180.16
Sb <sub>4</sub>	g	205.0	141.4	351
SbH <sub>3</sub>	g	145.1	147.7	232.67
SbCl <sub>3</sub>	g	-313.8	-301.2	337.69
SbBr <sub>3</sub>	g	-191.6	-223.8	372.75
Sc	s	0	0	34.64
Sc	g	377.8	336.1	174.68
Sc <sup>3+</sup>	g	4694.5	—	—
Sc <sup>3+</sup>	aq	-614.2	-586.6	-255
ScCl <sub>3</sub>	s	-925.1	—	—
Se	black	0	0	42.44
Se	g	227.1	187.1	176.6
H <sub>2</sub> Se	g	29.7	15.9	218.9
SeCl <sub>2</sub>	g	-31.8	—	—
Se <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	g	17	—	—
SeBr <sub>2</sub>	g	-21	—	—
Se <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	g	29	—	—
Si	s	0	0	18.83
Si	g	455.6	411.3	167.86
Si <sub>2</sub>	g	594	536	229.79
SiO	g	-99.6	-126.4	211.50
SiO <sub>2</sub>	quartz	-910.94	-856.67	41.84
SiO <sub>2</sub>	g	-322	—	—
SiH <sub>4</sub>	g	34.3	56.9	204.5
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	g	60.3	127.2	272.5
Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	g	120.9	—	—
SiF <sub>4</sub>	g	-1614.9	-1572.7	282.38
SiCl <sub>4</sub>	l	-687.0	-619.9	239.7
SiCl <sub>4</sub>	g	-657.0	-617.0	330.6
SiBr <sub>4</sub>	g	-415.5	-431.8	377.8
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	s	-743.5	-642.7	101.3
SiC	cubic	-65.3	-62.8	16.61
Sm	s	0	0	69.6

(续上表)

物 质	状 态	$\frac{\Delta H_f^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_f^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S^\circ}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Sm	g	206.7	—	—
Sm <sup>3+</sup>	aq	-691.1	-665	-212
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	-1828	—	—
SmCl <sub>2</sub>	s	-802.5	—	—
SmCl <sub>3</sub>	s	-1026.0	—	—
Sn	white	0	0	51.54
Sn	gray	-2.09	0.19	44.14
Sn	g	302.1	267.4	168.38
SnH <sub>4</sub>	g	162.8	188.3	227.57
SnCl <sub>4</sub>	g	471.5	-432.2	365.7
SnBr <sub>4</sub>	g	-314.6	-331.4	411.8
Sn(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	g	-18.8	—	—
Sr	s	0	0	52.3
Sr	g	164.4	131.0	164.5
Sr <sup>2+</sup>	g	1790.6	—	—
Sr <sup>2+</sup>	aq	-545.80	-559.44	-32.6
SrO	s	-592.0	-561.9	54.4
SrO <sub>2</sub>	s	-633.5	—	—
Sr(OH) <sub>2</sub>	s	-959.0	—	—
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s	-978.2	-780.1	194.6
SrCO <sub>3</sub>	s	-1220.1	-1140.1	97.1
Tb	s	0	0	73.2
Tb	g	388.7	—	—
Tb <sup>3+</sup>	aq	-698	-667	-226
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	-1865	—	—
TbCl <sub>3</sub>	s	-1007	—	—
Te	s	0	0	49.71
Te	g	196.7	157.1	182.63
H <sub>2</sub> Te	g	99.6	—	—
TeF <sub>6</sub>	g	-1369	—	—
Ti	s	0	0	30.63
Ti	g	469.9	425.1	180.19
TiCl <sub>2</sub>	s	-513.8	-464.4	87.4
TiCl <sub>3</sub>	s	-720.9	653.5	139.7

(续上表)

物 质	状 态	$\frac{\Delta H_f^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_f^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S^\circ}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Tl	s	0	0	64.18
Tl	g	182.2	147.4	189.85
Tl <sup>+</sup>	g	777.73	—	—
Tl <sup>2+</sup>	g	2764.9	—	—
Tl <sup>3+</sup>	g	5639.2	—	—
Tl <sup>+</sup>	aq	6.36	-32.38	125.5
Tl <sup>2+</sup>	aq	196.6	214.6	-192
TlCl	s	-204.14	-184.93	111.25
TlCl <sub>3</sub>	s	-315.1	—	—
TlCl <sub>4</sub>	aq	-519.2	-421.7	243
Tm	s	0	0	74.0
Tm	g	232.2	—	—
Tm <sup>3+</sup>	aq	705.2	-669	243
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	-1889	—	—
TmCl <sub>2</sub>	s	-709	—	—
TmCl <sub>3</sub>	s	-991.0	—	—
V	s	0	0	28.91
V	g	514.2	453.2	182.19
VC <sub>2</sub>	s	-452	-406	97.1
VCl	s	-580.7	-511.3	131.0
Xe	g	0	0	169.57
Xe	g	1176.5	—	—
XeF <sub>2</sub>	g	-107.0	—	—
XeF <sub>4</sub>	g	-206.2	—	—
XeF <sub>6</sub>	g	-279.0	—	—
Y	s	0	0	41.4
Y	g	421.3	—	—
Y <sup>3+</sup>	g	4214	—	—
Y <sup>3+</sup>	aq	-715	-665	231
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	-1864	—	—
YCl <sub>3</sub>	s	-996	—	—
Yb	s	0	0	59.9
Yb	g	155.6	—	—
Yb <sup>3+</sup>	aq	-674.5	-644	-238

(续上表)

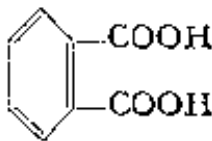
物 质	状 态	$\frac{\Delta H_f^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_f^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S^\circ}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	-1815	—	—
YbCl <sub>2</sub>	s	-799	—	—
YbCl <sub>3</sub>	s	-960.0	—	—
Zn	s	0	0	41.63
Zn	g	130.73	95.18	160.87
Zn <sup>2+</sup>	g	2782.7	—	—
Zn <sup>2+</sup>	aq	153.89	-147.03	-112.1
ZnO	s	-348.28	-318.32	43.64
ZnF <sub>2</sub>	s	-764.4	-713.5	73.68
ZnCO <sub>3</sub>	s	-812.78	-731.57	82.4

表二 弱酸、弱碱在水中的离解常数(298 K)


弱 酸	分 子 式	$K_a$	$\text{p}K_a$
砷 酸	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	$6.3 \times 10^{-3} (K_{a1})$	2.20
		$1.0 \times 10^{-7} (K_{a2})$	7.00
		$3.2 \times 10^{-12} (K_{a3})$	11.50
亚 砷 酸	HAsO <sub>2</sub>	$6.0 \times 10^{-10}$	9.22
硼 酸	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	$5.8 \times 10^{-10} (K_{a1})$	9.24
碳 酸	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O)*	$4.2 \times 10^{-7} (K_{a1})$	6.38
		$5.6 \times 10^{-11} (K_{a2})$	10.25
氢 氰 酸	HCN	$6.2 \times 10^{-10}$	9.21
铬 酸	HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$3.2 \times 10^{-7} (K_{a2})$	6.50
氢 氟 酸	HF	$6.6 \times 10^{-4}$	3.18
亚 硝 酸	HNO <sub>2</sub>	$5.1 \times 10^{-4}$	3.29
磷 酸	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$7.6 \times 10^{-3} (K_{a1})$	2.12
		$6.3 \times 10^{-8} (K_{a2})$	7.20
		$4.4 \times 10^{-13} (K_{a3})$	12.36
焦 磷 酸	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$3.0 \times 10^{-2} (K_{a1})$	1.52
		$4.4 \times 10^{-3} (K_{a2})$	2.36
		$2.5 \times 10^{-7} (K_{a3})$	6.60
		$5.6 \times 10^{-10} (K_{a4})$	9.25

\* 如不计水合 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的  $\text{p}K_{a1}=3.76$

(续上表)

弱 酸	分 子 式	$K_a$	$pK_a$
亚 磷 酸	$H_3PO_3$	$5.0 \times 10^{-2} (K_{a1})$	1.30
		$2.5 \times 10^{-7} (K_{a2})$	6.60
氢 硫 酸	$H_2S$	$1.3 \times 10^{-7} (K_{a1})$	6.88
		$7.1 \times 10^{-15} (K_{a2})$	14.15
硫 酸	$HSO_4^-$	$1.0 \times 10^{-2} (K_{a2})$	1.99
亚 硫 酸	$H_2SO_3(SO_2 + H_2O)$	$1.3 \times 10^{-2} (K_{a1})$	1.90
		$6.3 \times 10^{-8} (K_{a2})$	7.20
偏 硅 酸	$H_2SiO_3$	$1.7 \times 10^{-10} (K_{a1})$	9.77
		$1.6 \times 10^{-12} (K_{a2})$	11.8
甲 酸	$HCOOH$	$1.8 \times 10^{-4}$	3.74
乙 酸	$CH_3COOH$	$1.8 \times 10^{-5}$	4.74
一 氯 乙 酸	$CH_2ClCOOH$	$1.4 \times 10^{-3}$	2.86
二 氯 乙 酸	$CHCl_2COOH$	$5.0 \times 10^{-2}$	1.30
三 氯 乙 酸	$CCl_3COOH$	0.23	0.64
氨基乙酸盐	$^+NH_3CH_2COOH$	$4.5 \times 10^{-3} (K_{a1})$	2.35
	$^+NH_3CH_2COO^-$	$2.5 \times 10^{-10} (K_{a2})$	9.60
抗 坏 血 酸	$O=C-C(OH)=C(OH)-CH_2-$   $-CH_2OH-CH_2OH$	$5.0 \times 10^{-5} (K_{a1})$	4.30
		$1.5 \times 10^{-10} (K_{a2})$	9.82
乳 酸	$CH_3CHOHCOOH$	$1.4 \times 10^{-4}$	3.86
苯 甲 酸	$C_6H_5COOH$	$6.2 \times 10^{-5}$	4.21
草 酸	$H_2C_2O_4$	$5.9 \times 10^{-2} (K_{a1})$	1.22
		$6.4 \times 10^{-5} (K_{a2})$	4.19
<i>d</i> -酒 石 酸	$CH(OH)COOH$   $CH(OH)COOH$	$9.1 \times 10^{-4} (K_{a1})$	3.04
		$4.3 \times 10^{-5} (K_{a2})$	4.37
邻-苯二甲酸		$1.1 \times 10^{-3} (K_{a1})$	2.95
		$3.9 \times 10^{-6} (K_{a2})$	5.41
柠 檬 酸	$CH_2COOH$   $C(OH)COOH$   $CH_2COOH$	$7.4 \times 10^{-4} (K_{a1})$	3.13
		$1.7 \times 10^{-6} (K_{a2})$	4.76
		$4.0 \times 10^{-7} (K_{a3})$	6.40
苯 酚	$C_6H_5OH$	$1.1 \times 10^{-10}$	9.95
乙二胺四乙酸	$H_6-EDTA^{2+}$	0.1 $(K_{a1})$	0.9
	$H_5-EDTA^+$	$3 \times 10^{-2} (K_{a2})$	1.6

(续上表)

弱 酸	分 子 式	$K_a$	$pK_a$
	$H_4\text{-EDTA}$	$1 \times 10^{-2} \quad (K_{a1})$	2.0
	$H_3\text{-EDTA}^-$	$2.1 \times 10^{-3} \quad (K_{a2})$	2.67
	$H_2\text{-EDTA}^{2-}$	$6.9 \times 10^{-7} \quad (K_{a3})$	6.16
	$H\text{ EDTA}^{3-}$	$5.5 \times 10^{-11} \quad (K_{a4})$	10.26
氨 水	$NH_3$	$1.8 \times 10^{-5}$	4.74
联 氨	$H_2NNH_3$	$3.0 \times 10^{-6} \quad (K_{b1})$	5.52
		$7.6 \times 10^{-15} \quad (K_{b2})$	14.12
羟 氨	$NH_2OH$	$9.1 \times 10^{-9}$	8.04
甲 胺	$CH_3NH_2$	$4.2 \times 10^{-4}$	3.38
乙 胺	$C_2H_5NH_2$	$5.6 \times 10^{-4}$	3.25
二 甲 胺	$(CH_3)_2NH$	$1.2 \times 10^{-4}$	3.93
二 乙 胺	$(C_2H_5)_2NH$	$1.3 \times 10^{-8}$	2.89
乙 醇 胺	$HOCH_2CH_2NH_2$	$3.2 \times 10^{-5}$	4.50
三 乙 醇 胺	$(HOCH_2CH_2)_3N$	$5.8 \times 10^{-7}$	6.24
六次甲基四胺	$(CH_2)_6N_4$	$1.4 \times 10^{-9}$	8.85
乙 二 胺	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	$8.5 \times 10^{-5} \quad (K_{b1})$	4.07
		$7.1 \times 10^{-8} \quad (K_{b2})$	7.15
吡 啶		$1.7 \times 10^{-9}$	8.77

表三 微溶化合物的溶度积(291—298 K)

微溶化合物	$K_{sp}$	$pK_{sp}$	微溶化合物	$K_{sp}$	$pK_{sp}$
$Al(OH)_3$ 无定形	$1.3 \times 10^{-33}$	32.9	$Ag_2C_2O_4$	$3.5 \times 10^{-11}$	10.46
$Ag_2AsO_4$	$1 \times 10^{-22}$	22.0	$Ag_3PO_4$	$1.4 \times 10^{-16}$	15.84
$AgBr$	$5.0 \times 10^{-13}$	12.30	$Ag_2SO_4$	$1.4 \times 10^{-5}$	4.84
$Ag_2CO_3$	$8.1 \times 10^{-12}$	11.09	$Ag_2S$	$2 \times 10^{-49}$	48.7
$AgCl$	$1.8 \times 10^{-10}$	9.75	$AgSCN$	$1.0 \times 10^{-12}$	12.00
$Ag_2CrO_4$	$2.0 \times 10^{-12}$	11.71	$As_2S_3$	$2.1 \times 10^{-22}$	21.68
$AgCN$	$1.2 \times 10^{-16}$	15.92	$BaCO_3$	$5.1 \times 10^{-9}$	8.29
$AgOH$	$2.0 \times 10^{-8}$	7.71	$BaCrO_4$	$1.2 \times 10^{-10}$	9.93
$AgI$	$9.3 \times 10^{-17}$	16.03	$BaF_2$	$1 \times 10^{-6}$	6.0

(续上表)

微溶化合物	$K_{sp}$	$pK_{sp}$	微溶化合物	$K_{sp}$	$pK_{sp}$
$BaC_2O_4 \cdot H_2O$	$2.3 \times 10^{-8}$	7.64	$CuSCN$	$4.8 \times 10^{-15}$	14.32
$BaSO_4$	$1.1 \times 10^{-10}$	9.96	$CuCO_3$	$1.4 \times 10^{-10}$	9.86
$Bi(OH)_3$	$4 \times 10^{-31}$	30.4	$Cu(OH)_2$	$2.2 \times 10^{-20}$	19.66
$BiOOH^*$	$4 \times 10^{-10}$	9.4	$CuS$	$6 \times 10^{-36}$	36.2
$BiI_3$	$3.1 \times 10^{-19}$	18.09	$FeCO_3$	$3.2 \times 10^{-11}$	10.50
$BiOCl$	$1.8 \times 10^{-31}$	30.75	$Fe(OH)_2$	$8 \times 10^{-16}$	15.1
$BiPO_4$	$1.3 \times 10^{-23}$	23.89	$FeS$	$6 \times 10^{-18}$	17.2
$Bi_2S_3$	$1 \times 10^{-87}$	97.0	$Fe(OH)_3$	$4 \times 10^{-38}$	37.4
$CaCO_3$	$2.9 \times 10^{-9}$	8.54	$FePO_4$	$1.3 \times 10^{-22}$	21.89
$CaF_2$	$2.7 \times 10^{-11}$	10.57	$Hg_2Br_2^{**}$	$5.8 \times 10^{-25}$	22.24
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	$2.0 \times 10^{-9}$	8.70	$Hg_2CO_3$	$8.9 \times 10^{-17}$	16.05
$Ca_3(PO_4)_2$	$2.0 \times 10^{-29}$	28.70	$Hg_2Cl_2$	$1.3 \times 10^{-18}$	17.88
$CaSO_4$	$9.1 \times 10^{-6}$	5.04	$Hg_2(OH)_2$	$2 \times 10^{-24}$	23.7
$CaWO_4$	$8.7 \times 10^{-9}$	8.06	$Hg_2I_2$	$4.5 \times 10^{-26}$	28.35
$CdCO_3$	$5.2 \times 10^{-12}$	11.28	$Hg_2SO_4$	$7.4 \times 10^{-7}$	6.13
$Cd_2(Fe(CN)_5)$	$3.2 \times 10^{-17}$	16.49	$Hg_2S$	$1 \times 10^{-47}$	47.0
$Cd(OH)_2$ 新析出	$2.5 \times 10^{-14}$	13.60	$Hg(OH)_2$	$3.0 \times 10^{-45}$	25.52
$CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$	$9.1 \times 10^{-5}$	7.04	$HgS$ 红色	$4 \times 10^{-53}$	52.4
$CdS$	$8 \times 10^{-27}$	26.1	黑色	$2 \times 10^{-52}$	51.7
$CoCO_3$	$1.4 \times 10^{-13}$	12.84	$MgNH_4PO_4$	$2 \times 10^{-13}$	12.7
$Co_2(Fe(CN)_6)$	$1.8 \times 10^{-15}$	14.74	$MgCO_3$	$3.5 \times 10^{-8}$	7.46
$Co(OH)_2$ 新析出	$2 \times 10^{-15}$	14.7	$MgF_2$	$6.4 \times 10^{-9}$	8.19
$Co(OH)_3$	$2 \times 10^{-44}$	43.7	$Mg(OH)_2$	$1.8 \times 10^{-11}$	10.74
$Co(Hg(SCN)_4)$	$1.5 \times 10^{-6}$	5.82	$MnCO_3$	$1.8 \times 10^{-11}$	10.74
$\alpha-CoS$	$4 \times 10^{-21}$	20.4	$Mn(OH)_2$	$1.9 \times 10^{-23}$	12.72
$\beta-CoS$	$2 \times 10^{-25}$	24.7	$MnS$ 无定形	$2 \times 10^{-10}$	9.7
$Co_3(PO_4)_2$	$2 \times 10^{-35}$	34.7	$MnS$ 晶形	$2 \times 10^{-13}$	12.7
$Cr(OH)_3$	$6 \times 10^{-31}$	30.2	$NiCO_3$	$6.6 \times 10^{-9}$	8.18
$CuBr$	$5.2 \times 10^{-9}$	8.28	$Ni(OH)_2$ 新析出	$2 \times 10^{-15}$	14.7
$CuCl$	$1.2 \times 10^{-6}$	5.92	$Ni_3(PO_4)_2$	$5 \times 10^{-31}$	30.3
$CuCN$	$3.2 \times 10^{-20}$	19.49	$\alpha-NiS$	$3 \times 10^{-10}$	18.5
$CuI$	$1.1 \times 10^{-12}$	11.96	$\beta-NiS$	$1 \times 10^{-24}$	24.0
$CuOH$	$1 \times 10^{-14}$	14.0	$\gamma-NiS$	$2 \times 10^{-26}$	25.7
$Cu_2S$	$2 \times 10^{-49}$	47.7	$PbCO_3$	$7.4 \times 10^{-14}$	13.13

(续上表)

微溶化合物	$K_{sp}$	$pK_{sp}$	微溶化合物	$K_{sp}$	$pK_{sp}$
$PbCl_2$	$1.6 \times 10^{-5}$	4.79	$SnS_2$	$2 \times 10^{-27}$	26.7
$PbClF$	$2.4 \times 10^{-9}$	8.62	$SrCO_3$	$1.1 \times 10^{-10}$	9.96
$PbCrO_4$	$2.8 \times 10^{-13}$	12.55	$SrCrO_4$	$2.2 \times 10^{-5}$	4.65
$PbF_2$	$2.7 \times 10^{-8}$	7.57	$SrF_2$	$2.4 \times 10^{-3}$	8.61
$Pb(OH)_2$	$1.2 \times 10^{-15}$	14.93	$SrC_2O_4 \cdot H_2O$	$1.6 \times 10^{-7}$	6.80
$PbI_2$	$7.1 \times 10^{-9}$	8.15	$Sr_3(PO_4)_2$	$4.1 \times 10^{-28}$	27.39
$PbMoO_4$	$1 \times 10^{-13}$	13.0	$SrSO_4$	$3.2 \times 10^{-7}$	6.49
$Pb_3(PO_4)_2$	$8.0 \times 10^{-43}$	42.10	$Ti(OH)_3$	$1 \times 10^{-40}$	40.0
$PbSO_4$	$1.6 \times 10^{-5}$	7.79	$TiO(OH)_2^{***}$	$1 \times 10^{-20}$	29.0
$PbS$	$1 \times 10^{-28}$	27.9	$ZnCO_3$	$1.4 \times 10^{-11}$	10.84
$Pb(OH)_4$	$3 \times 10^{-66}$	65.5	$Zn_2[Fe(CN)_6]$	$4.1 \times 10^{-16}$	15.39
$Sb(OH)_3$	$4 \times 10^{-42}$	41.4	$Zn(OH)_2$	$1.2 \times 10^{-17}$	16.92
$Sb_2S_3$	$2 \times 10^{-93}$	92.8	$Zn_3(PO_4)_2$	$9.1 \times 10^{-33}$	32.04
$Sn(OH)_2$	$1.4 \times 10^{-28}$	27.85	$\alpha-ZnS$	$2 \times 10^{-24}$	23.7
$SnS$	$1 \times 10^{-25}$	25.0	$\beta-ZnS$	$2 \times 10^{-22}$	21.7
$Sn(OH)_4$	$1 \times 10^{-56}$	56.0			

\*  $BiOOH$   $K_{sp} = [BiO^+][OH^-]$ \*\*  $(Hg_2^{2+})_m X_n$   $K_{sp} = [Hg_2^{2+}]^m [X^{2-}]^n$ \*\*\*  $TiO(OH)_2$   $K_{sp} = [TiO_2^+][OH^-]^2$ 

表四 标准电极电势(298 K)

酸性溶液	
半反应	(V)
$\frac{1}{2}N_2 + H^+ + e^- = HN_3(g)$	-3.40
$\frac{1}{2}N_2 + H^+ + e^- = HN_3(aq)$	-3.09
$Li^+ + e^- = Li$	-3.045
$K^+ + e^- = K$	-2.925
$Rb^+ + e^- = Rb$	-2.925
$Cs^+ + e^- = Cs$	-2.923
$Ra^{+2} + 2e^- = Ra$	-2.916
$Ba^{+2} + 2e^- = Ba$	-2.906



(续上表)

酸 性 溶 液	
半 反 应	(V)
$\text{Sr}^{+2} + 2e^-$	-2.888
$\text{Ca}^{+2} + 2e^- = \text{Ca}$	-2.866
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	2.714
$\text{Ac}^{+3} + 3e^- = \text{Ac}$	-2.6
$\text{La}^{+3} + 3e^- = \text{La}$	-2.522
$\text{Ce}^{+3} + 3e^- = \text{Ce}$	-2.483
$\text{Pr}^{+3} + 3e^- = \text{Pr}$	-2.462
$\text{Nd}^{+3} + 3e^- = \text{Nd}$	-2.431
$\text{Pm}^{+3} + 3e^- = \text{Pm}$	-2.423
$\text{Sm}^{+3} + 3e^- = \text{Sm}$	-2.414
$\text{Eu}^{+3} + 3e^- = \text{Eu}$	-2.407
$\text{Gd}^{+3} + 3e^- = \text{Gd}$	-2.397
$\text{Tb}^{+3} + 3e^- = \text{Tb}$	-2.391
$\text{Y}^{+3} + 3e^- = \text{Y}$	-2.372
$\text{Mg}^{+2} + 2e^- = \text{Mg}$	-2.363
$\text{Dy}^{+3} + 3e^- = \text{Dy}$	-2.353
$\text{Am}^{+3} + 3e^- = \text{Am}$	-2.320
$\text{Ho}^{+3} + 3e^- = \text{Ho}$	-2.319
$\text{Er}^{+3} + 3e^- = \text{Er}$	-2.296
$\text{Tm}^{+3} + 3e^- = \text{Tm}$	-2.278
$\text{Yb}^{+3} + 3e^- = \text{Yb}$	-2.267
$\text{Lu}^{+3} + 3e^- = \text{Lu}$	-2.255
$\frac{1}{2}\text{H}_2 + e^- = \text{H}^-$	-2.25
$\text{H}^+ + e^- = \text{H}(\text{g})$	-2.1065
$\text{Sc}^{+3} + 3e^- = \text{Sc}$	-2.077
$\text{AlF}_6 + 3e^- = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2.069
$\text{Pu}^{+3} + 3e^- = \text{Pu}$	-2.031

(续上表)

酸 性 溶 液	
半 反 应	(V)
$\text{Th}^{+4} + 4e^- = \text{Th}$	-1.899
$\text{Np}^{+3} + 3e^- = \text{Np}$	-1.856
$\text{Be}^{+2} + 2e^- = \text{Be}$	-1.847
$\text{U}^{+3} + 3e^- = \text{U}$	-1.789
$\text{Hf}^{+4} + 4e^- = \text{Hf}$	-1.70
$\text{Al}^{+3} + 3e^- = \text{Al}$	-1.662
$\text{Ti}^{+2} + 2e^- = \text{Ti}$	-1.628
$\text{Zr}^{+4} + 4e^- = \text{Zr}$	-1.529
$\text{SiF}_6^{-2} + 4e^- = \text{Si} + 6\text{F}^-$	-1.24
$\text{Yb}^{+3} + e^- = \text{Yb}^{+2}$	-1.21
$\text{TiF}_6^{-2} + 4e^- = \text{Ti} + 6\text{F}^-$	-1.191
$\text{V}^{+2} + 2e^- = \text{V}$	-1.186
$\text{Mn}^{+2} + 2e^- = \text{Mn}$	-1.180
$\text{Sm}^{+3} + e^- = \text{Sm}^{+2}$	-1.15
$\text{Nb}^{+3} + 3e^- = \text{Nb}$	-1.099
$\text{PaO}_4^{3-} + 4\text{H}^+ + 5e^- = \text{Pa} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.0
$\text{Po} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Po}$	> -1.00
$\text{TiO}^{+2} + 2\text{H}^+ + 4e^- = \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	-0.882
$\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+ + 4e^- = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.8698
$\text{H}_3\text{BO}_3(\text{c}) + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.869
$\text{SiO}_2(\text{quartz}) + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.857
$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e^- = 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.812
$\text{Zn}^{+2} + 2e^- = \text{Zn}$	-0.7628
$\text{Zn}^{+2} + \text{Hg} + 2e^- = \text{Zn}(\text{Hg})$	-0.7627
$\text{TlI} + e^- = \text{Tl} + \text{I}^-$	-0.752
$\text{Cr}^{+3} + 3e^- = \text{Cr}$	-0.744
$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Te}(\text{aq})$	-0.739
$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Te}(\text{g})$	-0.718

(续上表)

酸性溶液	
半反 应	(V)
$\text{TlBr} + e^- = \text{Tl} + \text{Br}^-$	-0.658
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e^- = 2\text{Nb} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.644
$\text{U}^{+4} + e^- = \text{U}^{+3}$	-0.607
$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{AsH}_3(\text{g})$	-0.607
$\text{TlCl} + e^- = \text{Tl} + \text{Cl}^-$	-0.5568
$\text{Ga}^{+3} + 3e^- = \text{Ga}$	0.529
$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{SbH}_3(\text{g})$	0.510
$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{P}(\text{white}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.508
$\text{H}_3\text{PO}_3(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_3\text{PO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	-0.499
$\text{Fe}^{+2} + 2e^- = \text{Fe}$	-0.4402
$\text{Eu}^{+3} + e^- = \text{Eu}^{+2}$	-0.429
$\text{Cr}^{+3} + e^- = \text{Cr}^{+2}$	-0.408
$\text{Cd}^{+2} + 2e^- = \text{Cd}$	-0.4029
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Se}(\text{aq})$	-0.399
$\text{Ti}^{+3} + e^- = \text{Ti}^{+2}$	-0.369
$\text{PbI}_2 + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0.365
$\text{PbSO}_4 + 2e^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.3588
$\text{Cd}^{+2} + \text{Hg} + 2e^- = \text{Cd}(\text{Hg})$	-0.3516
$\text{PbSO}_4 + \text{Hg} + 2e^- = \text{Pb}(\text{Hg})$	-0.3505
$\text{In}^{+3} + 3e^- = \text{In}$	-0.343
$\text{Tl}^+ + e^- = \text{Tl}$	-0.3363
$\text{HCNO} - \text{H}^+ + e^- = 1/2 \text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0.330
$\text{PtS} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pt} + \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	-0.327
$\text{PtS} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pt} + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-0.297
$\text{PbBr}_2 + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{Br}^-$	-0.284
$\text{Co}^{+2} + 2e^- = \text{Co}$	-0.277
$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_3\text{PO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	-0.276

(续上表)

酸性溶液	
半反 应	(V)
$\text{PbCl}_2 + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0.268
$\text{V}^{+3} + e^- = \text{V}^{+2}$	-0.256
$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 4\text{H}^+ + 5e^- = \text{V} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.254
$\text{SnF}_6^{2-} + 4e^- = \text{Sn} + 6\text{F}^-$	-0.25
$\text{Ni}^{+2} + 2e^- = \text{Ni}$	-0.250
$\text{N}_2 + 5\text{I}^+ + 4e^- = \text{N}_2\text{H}_5^+$	-0.23
$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	-0.22
$\text{Mo}^{+3} + 3e^- = \text{Mo}$	-0.20
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HCOOH}(\text{aq})$	-0.199
$\text{CuI} + e^- = \text{Cu} + \text{I}^-$	-0.1852
$\text{AgI} + e^- = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.1518
$\text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.15
$\text{Sn}^{+2} + 2e^- = \text{Sn}(\text{white})$	-0.136
$\text{O}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{HO}_2$	-0.13
$\text{Pb}^{+2} + 2e^- = \text{Pb}$	-0.126
$\text{WO}_3(\text{c}) + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.090
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2e^- = \text{HS}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.082
$\text{P}(\text{white}) + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{PH}_3(\text{g})$	-0.063
$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0.0405
$\text{HgI}_4^{2-} + 2e^- = \text{Hg} + 4\text{I}^-$	-0.038
$2\text{D}^+ + 2e^- = \text{D}_2$	-0.0034
$2\text{H}^+ + 2e^- (\text{SHE}) = \text{H}_2$	$\pm 0.0000$
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2(\text{sat'd, t. p. 1 atm})$	+0.0004
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-} + e^- = \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.017
$\text{CuBr} + e^- = \text{Cu} + \text{Br}^-$	+0.033
$\text{UO}_2^{+2} + e^- = \text{UO}_2^+$	+0.05
$\text{HCOOH}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HCHO}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	+0.056
$\text{AgBr} + e^- = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0.0713

(续上表)

酸性溶液	
半反应	(V)
$\text{TiO}^{+2} + 2\text{H}^+ + e^- = \text{Ti}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$	+0.099
$\text{Si} + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{SiH}_4(\text{g})$	+0.102
$\text{C}(\text{graphite}) + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{CH}_4(\text{g})$	+0.1316
$\text{CuCl} + e^- = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	+0.137
$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$	+0.1397
$\text{S}(\text{rhombic}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	+0.142
$\text{Np}^{+4} + e^- = \text{Np}^{+3}$	+0.147
$\text{Sn}^{+4} + 2e^- = \text{Sn}^{+2}$	+0.15
$\text{Sb}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.152
$\text{Cu}^{+2} + e^- = \text{Cu}^+$	+0.153
$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3e^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	+0.160
$\text{SO}_4^{+2} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0.172
$\text{At}_2 + 2e^- = 2\text{At}^-$	+0.2
$\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.2222
$\text{HgBr}_2 + 2e^- = \text{Hg} + 2\text{Br}^-$	+0.223
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = (\text{CH}_3)_2\text{SO} + \text{H}_2\text{O}$	+0.23
$\text{HAsO}_2(\text{aq}) + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.2476
$\text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Re} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.2513
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.2678
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	+0.320
$\text{UO}_2^{+2} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{U}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.330
$\text{Cu}^{+2} + 2e^- = \text{Cu}$	+0.337
$\text{AgIO}_3 + e^- = \text{Ag} + \text{IO}_3^-$	+0.354
$\text{SO}_4^{+2} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.3572
$\text{VO}^{+2} + 2\text{H}^+ + e^- = \text{V}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$	+0.359
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{+3} + e^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{+4}$	+0.36
$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e^- = \text{Re} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.362

(续上表)

酸性溶液	
半反	(V)
$1/2 \text{C}_2\text{N}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{HCN}(\text{aq})$	+0.373
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{NH}_3\text{OH}^+$	+0.387
$\text{Tc}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Tc}$	+0.4
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.400
$\text{RhCl}_6^{3-} + 3e^- \rightarrow \text{Rh} + 6\text{Cl}^-$	+0.431
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.450
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	+0.464
$\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{c}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4(\text{c}) + \text{H}_2\text{O}$	+0.479
$\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{MoO}_4^{2-}$	+0.486
$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.510
$4\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	+0.51
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	+0.52
$\text{Cu}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.521
$\text{TeO}_2(\text{c}) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.529
$\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0.5355
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightarrow 3\text{I}^-$	+0.536
$\text{Cu}^{+} + \text{Cl}^- + e^- \rightarrow \text{CuCl}$	+0.538
$\text{AgBrO}_3 + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{BrO}_3^-$	+0.546
$\text{TeOOH}^+ + 3\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.559
$\text{H}_2\text{AsO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.560
$\text{AgNO}_2 + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{NO}_2^-$	+0.564
$\text{MnO}_4^- + e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0.564
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_3$	+0.57
$\text{PtBr}_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Pt} + 4\text{Br}^-$	+0.581
$\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{c}) + 6\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.581
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+0.588
$\text{TcO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Tc}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.6
$\text{PdBr}_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Pd} + 4\text{Br}^-$	+0.60

(续上表)

酸性溶液	
半反 应	(V)
$\text{RuCl}_5^{2-} + 3e^- = \text{Ru} + 5\text{Cl}^-$	+0.601
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e^- = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0.6151
$\text{UO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e^- = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.62
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2e^- = \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	+0.62
$\text{Cu}^{+2} + \text{Br}^- + e^- = \text{CuBr}$	+0.640
$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + e^- = \text{Ag} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	+0.643
$\text{Po}^{+2} + 2e^- = \text{Po}$	+0.65
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2e^- = \text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	+0.654
$\text{Au}(\text{CNS})_4 + 3e^- = \text{Au} + 4\text{CNS}^-$	+0.655
$\text{PtCl}_5^{2-} + 2e^- = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+0.68
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0.6824
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	+0.6994
$2\text{HAtO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{At}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.7
$\text{TcO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{TcO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.7
$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	+0.712
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e^- = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	+0.73
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	+0.731
$\text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Se}(\text{gray}) + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.740
$\text{NpO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Np}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.76
$(\text{CNS})_2 + 2e^- = 2\text{CNS}^-$	+0.77
$\text{IrCl}_6^{3-} + 3e^- = \text{Ir} + 6\text{Cl}^-$	+0.77
$\text{Fe}^{+3} + e^- = \text{Fe}^{+2}$	+0.771
$\text{Hg}_2^{+2} + 2e^- = 2\text{Hg}$	+0.788
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0.7991
$\text{PoO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Po}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$	+0.80
$\text{Rh}^{+3} + 3e^- = \text{Rh}$	+0.80
$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.803

(续上表)

酸 性 溶 液	
半 反 应	(V)
$\text{OsO}_4(\text{c, yellow}) + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.85
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.86
$\text{Cu}^{+2} + \text{I}^- + e^- = \text{CuI}$	+0.86
$\text{Rh}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Rh} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.87
$\text{AuBr}_4^- + 3e^- = \text{Au} + 4\text{Br}^-$	+0.87(60°C)
$2\text{Hg}^+ + 2e^- = \text{Hg}_2^{+2}$	+0.920
$\text{PuO}_2^{+2} + e^- = \text{PuO}_2^+$	+0.93
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0.94
$\text{AuBr}_2^- + e^- = \text{Au} + 2\text{Br}^-$	+0.956
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{Pu}^{+4} + e^- = \text{Pu}^{+3}$	+0.97
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.98
$\text{Pd}^{+2} + 2e^- = \text{Pd}$	+0.987
$\text{IrBr}_6^{3-} + e^- = \text{IrBr}_6^{4-}$	+0.99
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1.00
$\text{AuCl}_4^- + 3e^- = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	+1.00
$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{VO}^{+2} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.00
$\text{IrCl}_6^{2-} + e^- = \text{IrCl}_6^{3-}$	+1.017
$\text{H}_6\text{TeO}_6(\text{c}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.02
$\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.03
$\text{PuO}_2^{+2} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pu}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.04
$\text{ICl}_2^- + e^- = 2\text{Cl}^- + 1/2 \text{I}_2$	+1.056
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2e^- = 2\text{Br}^-$	+1.0632
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{HNO}_2$	+1.07
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2e^- = 2\text{Br}^-$	+1.087
$\text{PtO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pt}(\text{OH})_2$	ca. +1.1
$\text{PuO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Pu}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.15
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+1.15



(续上表)

酸性溶液	
半反应	(V)
$\text{NpO}_2^{+2} + e^- = \text{NpO}_2^+$	+1.15
$\text{CCl}_4 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 4\text{Cl}^- + \text{C} + 4\text{H}^+$	+1.18
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	+1.185
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- = 1/2 \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.196
$\text{Pt}^{+2} + 2e^- = \text{Pt}$	ca. +1.2
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.21
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.229
$\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{S} + 2\text{Cl}^-$	+1.23
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1.230
$\text{Tl}^{+3} + 2e^- = \text{Tl}^+$	+1.25
$\text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Am}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.261
$\text{N}_2\text{H}_5^+ + 3\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{NH}_4^+$	+1.275
$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{HClO}_2$	+1.275
$\text{PdCl}_6^{2-} + 2e^- = \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+1.288
$2\text{HNO}_2(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.29
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	+1.35
$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	+1.3595
$\text{HAtO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{HAtO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.4
$2\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^+ + 2e^- = \text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.42
$\text{Au}(\text{OH})_3(\text{c}) + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.45
$\text{HIO} + \text{H}^+ + e^- = 1/2 \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.45
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.455
$\text{HO}_2(\text{aq}) + \text{H}^+ + e^- = \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+1.495
$\text{Au}^{+3} + 3e^- = \text{Au}$	+1.498
$\text{Mn}^{+3} + e^- = \text{Mn}^{+2}$	+1.51
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51

(续上表)

酸性溶液	
半反 应	(V)
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- = 1/2 \text{Br}_2(l) + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.52
$\text{PoO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{PoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.52?
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{BiO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.593
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + e^- = 1/2 \text{Br}_2(l) + \text{H}_2\text{O}$	+1.595
$\text{Bk}^{+4} + e^- = \text{Bk}^{+3}$	ca. +1.6
$\text{Ce}^{+4} + e^- = \text{Ce}^{+3}$	+1.61
$\text{HClO} + \text{H}^+ + e^- = 1/2 \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.63
$\text{AmO}_2^{+2} + e^- = \text{AmO}_2^+$	+1.639
$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2e^- = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.644
$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	+1.645
$\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.678
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.682
$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	+1.691
$\text{AmO}_2^{+2} + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{Am}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.694
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.695
$\text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Am}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.721
$\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1.763 <sup>a</sup>
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1.776
$\text{XeO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Xe} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.8
$\text{Co}^{+3} + e^- = \text{Co}^{+2}$	+1.808
$\text{HN}_3 + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{NH}_4^+ + \text{N}_2$	+1.96
$\text{Ag}^{+2} + e^- = \text{Ag}^+$	+1.980
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.01
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2.07
$\text{F}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	+2.15
$\text{Am}^{+4} + e^- = \text{Am}^{+3}$	+2.18
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- = \text{Fe}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O}$	+2.20

<sup>a</sup> G. K. Johnson et al., *Inorg. Chem.*, **9**, 119(1970)

(续上表)

酸性溶液	
半反应	(V)
$\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	+2.3 <sup>b</sup>
$\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}$	-2.422
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+2.65
$\text{OH} + \text{H}^+ + e^- = \text{H}_2\text{O}$	+2.85
$\text{Pr}^{+4} + e^- = \text{Pr}^{+3}$	+2.86
$\text{F}_2(\text{g}) + 2e^- = 2\text{F}^-$	+2.87
$\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	+3.0
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{HF}(\text{aq})$	+3.05
碱性溶液	
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	-3.02
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Ba} + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	-2.99
$\text{H}_2\text{O} + e^- = \text{H}(\text{g}) + \text{OH}^-$	-2.9345
$\text{La}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{La} + 3\text{OH}^-$	-2.90
$\text{Sr}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Sr} + 2\text{OH}^-$	-2.88
$\text{Ce}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Ce} + 3\text{OH}^-$	-2.87
$\text{Pr}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Pr} + 3\text{OH}^-$	-2.85
$\text{Nd}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Nd} + 3\text{OH}^-$	-2.84
$\text{Pm}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Pm} + 3\text{OH}^-$	-2.84
$\text{Sm}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Sm} + 3\text{OH}^-$	-2.83
$\text{Eu}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Eu} + 3\text{OH}^-$	-2.83
$\text{Gd}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Gd} + 3\text{OH}^-$	-2.82
$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Ba} + 2\text{OH}^-$	-2.81
$\text{Y}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Y} + 3\text{OH}^-$	-2.81
$\text{Tb}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Tb} + 3\text{OH}^-$	-2.79
$\text{Dy}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Dy} + 3\text{OH}^-$	-2.78
$\text{Ho}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Ho} + 3\text{OH}^-$	-2.77
$\text{Er}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Er} + 3\text{OH}^-$	-2.75

<sup>b</sup> J. H. Holloway. "Noble-Gas Chemistry", Methuen, London, 1968, p. 143.

(续上表)

碱性溶液	
半反应	(V)
$\text{Tm}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Tm} + 3\text{OH}^-$	-2.74
$\text{Yb}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Yb} + 3\text{OH}^-$	-2.73
$\text{Lu}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Lu} + 3\text{OH}^-$	-2.72
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2.690
$\text{Be}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 2\text{Be} + 6\text{OH}^-$	-2.63
$\text{BeO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Be} + 2\text{OH}^-$	-2.613
$\text{Sc}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Sc} + 3\text{OH}^-$	-2.61
$\text{HfO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Hf} + 4\text{OH}^-$	-2.60
$\text{Th}(\text{OH})_4 + 4e^- = \text{Th} + 4\text{OH}^-$	-2.48
$\text{Pu}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Pu} + 3\text{OH}^-$	-2.42
$\text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{U} + 4\text{OH}^-$	-2.39
$\text{H}_2\text{ZrO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Zr} + 4\text{OH}^-$	-2.36
$\text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.33
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2.30
$\text{U}(\text{OH})_4 + e^- = \text{U}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$	-2.20
$\text{U}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{U} + 3\text{OH}^-$	-2.17
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + e^- = \text{P} + 2\text{OH}^-$	-2.05
$\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{B} + 4\text{OH}^-$	-1.79
$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	-1.697
$\text{Na}_2\text{UO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{U}(\text{OH})_4 + 2\text{Na}^+ + 4\text{OH}^-$	-1.618
$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1.565
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1.55
$\text{MnCO}_3(\text{c}) + 2e^- = \text{Mn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1.50
$\text{MnCO}_3(\text{ppt}) + 2e^- = \text{Mn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1.48
$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{c}) + 3e^- = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1.48
$\text{ZnS}(\text{wurtzite}) + 2e^- = \text{Zn} + \text{S}^{2-}$	-1.405
$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{hydr}) + 3e^- = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1.34

(续上表)

碱性溶液	
半反应	(V)
$\text{CrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1.27
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1.26
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1.245
$\text{H}_2\text{GaO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Ga} + 4\text{OH}^-$	-1.219
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.215
$\text{CdS} + 2e^- = \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	-1.175
$\text{HV}_6\text{O}_{17}^{3-} + 16\text{H}_2\text{O} + 30e^- = 6\text{V} + 33\text{OH}^-$	-1.154
$\text{Te} + 2e^- = \text{Te}^{2-}$	-1.143
$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1.12
$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1.12
$\text{ZnCO}_3 + 2e^- = \text{Zn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1.06
$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{W} + 8\text{OH}^-$	-1.05
$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Mo} + 8\text{OH}^-$	-1.05
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{NH}_3(\text{aq})$	-1.04
$\text{NiS}(\gamma) + 2e^- = \text{Ni} + \text{S}^{2-}$	-1.04
$\text{Hg}_2\text{O}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Hg} + 5\text{OH}^-$	-1.03
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2e^- = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1.028
$\text{In}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{In} + 3\text{OH}^-$	-1.00
$\text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{CN}^- + 2\text{OH}^-$	-0.970
$\text{Pu}(\text{OH})_4 + e^- = \text{Pu}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$	-0.963
$\text{FeS}(\alpha) + 2e^- = \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	-0.95
$\text{PbS} + 2e^- = \text{Pb} + \text{S}^{2-}$	-0.93
$\text{Sn}(\text{OH})_5^- + 2e^- = \text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^-$	-0.93
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0.93
$\text{Se} + 2e^- = \text{Se}^{2-}$	-0.92
$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0.909
$\text{Tl}_2\text{S} + 2e^- = 2\text{Tl} + \text{S}^{2-}$	-0.90
$\text{Cu}_2\text{S} + 2e^- = 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0.89

(续上表)

碱性溶液	
半反 应	(V)
$\text{P(white)} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0.89
$\text{Fe(OH)}_2 + 2e^- = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0.877
$\text{SnS} + 2e^- = \text{Sn} + \text{S}^{2-}$	-0.87
$\text{NiS}(\alpha) + 2e^- = \text{Ni} + \text{S}^{2-}$	-0.830
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.82806
$\text{Cd(OH)}_2 + 2e^- = \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.809
$\text{FeCO}_3 + 2e^- = \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$	-0.756
$\text{CdCO}_3 + 2e^- = \text{Cd} + \text{CO}_3^{2-}$	-0.74
$\text{Co(OH)}_2 + 2e^- = \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0.73
$\text{Ni(OH)}_2 + 2e^- = \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0.72
$\text{Fe}_2\text{S}_3 + 2e^- = 2\text{FeS}(\alpha) + \text{S}^{2-}$	-0.715
$\text{HgS(black)} + 2e^- = \text{Hg} + \text{S}^{2-}$	-0.69
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0.68
$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0.675
$\text{Ag}_2\text{S}(\alpha) + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0.66
$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0.66
$\text{CoCO}_3 + 2e^- = \text{Co} + \text{CO}_3^{2-}$	-0.64
$\text{Cd(NH}_3)_4^{2+} + 2e^- = \text{Cd} + 4\text{NH}_3(\text{aq})$	-0.613
$\text{ReO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{ReO}_2 + 4\text{OH}^-$	-0.594
$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 7e^- = \text{Re} + 8\text{OH}^-$	-0.584
$\text{PbO(r)} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0.580
$\text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Re} + 4\text{OH}^-$	-0.577
$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0.571
$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0.57
$\text{Fe(OH)}_3 + 3e^- = \text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^-$	-0.56
$\text{O}_2 + e^- = \text{O}_2^-$	-0.563
$\text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Pb} + 3\text{OH}^-$	-0.540

(续上表)

碱性溶液	
半反 应	(V)
$\text{PbCO}_3 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CO}_3^{2-}$	-0.509
$\text{PoO}_5^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Po} + 6\text{OH}^-$	-0.49
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni} + 6\text{NH}_3(\text{aq})$	-0.476
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Bi} + 6\text{OH}^-$	-0.46
$\text{NiCO}_3 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{CO}_3^{2-}$	-0.45
$\text{S} + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0.447
$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + e^- \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0.429
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0.37
$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0.366
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.358
$\text{Tl}(\text{OH})(\text{c}) + e^- \rightleftharpoons \text{Tl} + \text{OH}^-$	-0.343
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0.31
$\text{Cu}(\text{CNS}) + e^- \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{CNS}$	-0.27
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons \text{OH}(\text{g}) + 2\text{OH}^-$	-0.262
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons \text{OH}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-$	-0.245
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{hydr}) + 5\text{OH}^-$	-0.13
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0.12
$2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0.080
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.076
$\text{Ti}(\text{OH})_3 + 2e^- \rightleftharpoons \text{TiOH} + 2\text{OH}^-$	-0.05
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0.05
$\text{AgCN} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0.017
$2\text{AtO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{At}_2 + 4\text{OH}^-$	0.0
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0.01
$\text{HOsO}_5^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e^- \rightleftharpoons \text{Os} + 9\text{OH}^-$	+0.015
$\text{Rh}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Rh} + 6\text{OH}^-$	+0.04
$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	+0.05
$\text{Pd}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pd} + 2\text{OH}^-$	+0.07

(续上表)

碱 性 溶 液	
半 反 应	(V)
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+0.08
$HgO(r) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Hg + 2OH^-$	+0.098
$Ir_2O_3 + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons 2Ir + 6OH^-$	+0.098
$Co(NH_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+}$	+0.108
$Pt(OH)_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pt(OH)_2 + 4OH^-$	-0.1 to 0.4
$N_2H_4 + 4H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2NH_4OH + 2OH^-$	+0.11
$Mn(OH)_3 + e^- \rightleftharpoons Mn(OH)_2 + OH^-$	+0.15
$Pt(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pt + 2OH^-$	+0.15
$Co(OH)_3 + e^- \rightleftharpoons Co(OH)_2 + OH^-$	+0.17
$PuO_2(OH)_2 + e^- \rightleftharpoons PuO_2OH + OH^-$	+0.234
$PbO_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons PbO(r) + 2OH^-$	+0.247
$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons I^- + 6OH^-$	+0.26
$Ag(SO_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag + 2SO_3^{2-}$	+0.295
$ClO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons ClO_2 + 2OH^-$	+0.33
$Ag_2O + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + 2OH^-$	+0.345
$ClO_4^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons ClO_3^- + 2OH^-$	+0.36
$Ag(NH_3)_2^+ + e^- \rightleftharpoons Ag + 2NH_3$	+0.373
$TeO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons TeO_3^{2-} + 2OH^-$	ca. +0.4
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	+0.401
$O_2 + H_2O + e^- \rightleftharpoons OH + HO_2$	+0.413
$Ag_2CO + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + CO_3^{2-}$	+0.47
$IO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons I^- + 2OH^-$	+0.485
$NiO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + 2OH^-$	+0.490
$AtO_3^- + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons AtO^- + 4OH^-$	+0.5
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(\text{软锰矿}) + 4OH^-$	+0.588
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+0.60
$RuO_4^- + e^- \rightleftharpoons RuO_4^{2-}$	+0.6



(续上表)

碱性溶液	
半反应	(V)
$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	+0.607
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0.61
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	+0.66
$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 2e^- = \text{IO}_3^- + 3\text{OH}^-$	+0.7
$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	+0.72
$2\text{NH}_2\text{OH} + 2e^- = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{OH}^-$	+0.73
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{AgO} + 2\text{OH}^-$	+0.739
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0.761
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = 3\text{OH}^-$	+0.878
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0.89
$\text{HXeO}_4^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Xe} + 7\text{OH}^-$	+0.9
$\text{HXcO}_6^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{HXcO}_4^- + 4\text{OH}^-$	+0.9
$\text{Cu}^{+2} + 2\text{CN}^- + e^- = \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	+1.103
$\text{ClO}_2(\text{g}) + e^- = \text{ClO}_2^-$	+1.16
$\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2 + 2e^- = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1.24
$\text{OH}(\text{g}) + e^- = \text{OH}^-$	+2.02

表五 配合物的稳定常数(291—298 K)

金属离子	$n$	$\log \beta_n$
氨配合物		
$\text{Ag}^+$	1, 2	3.24; 7.05
$\text{Cd}^{2+}$	1, …… 6	2.65; 4.75; 6.19; 7.12; 6.80; 5.14
$\text{Co}^{2+}$	1, …… 6	2.11; 3.74; 4.79; 5.55; 5.73; 5.11
$\text{Co}^{3+}$	1, …… 6	6.7; 14.0; 20.1; 25.7; 30.8; 35.2
$\text{Cu}^+$	1, 2	5.93; 10.86
$\text{Cu}^{2+}$	1, …… 5	4.31; 7.98; 11.02; 13.32; 12.86
$\text{Ni}^{2+}$	1, …… 6	2.80; 5.04; 6.77; 7.96; 8.71; 8.74
$\text{Zn}^{2+}$	1, …… 4	2.37; 4.81; 7.31; 9.46

(续上表)

金属离子	$n$	$\log \beta_n$
溴配合物		
Bi <sup>2+</sup>	1, …… , 6	4.30; 5.55; 5.89; 7.82; —; 9.70
Cd <sup>2+</sup>	1, …… , 4	1.75; 2.34; 3.32; 3.70
Cu <sup>+</sup>	2	5.89
Hg <sup>2+</sup>	1, …… , 4	9.05; 17.32; 19.74; 21.00
Ag <sup>+</sup>	1, …… , 4	4.38; 7.33; 8.00; 8.73
氟配合物		
Hg <sup>2+</sup>	1, …… , 4	6.74; 13.22; 14.07; 15.07
Sn <sup>2+</sup>	1, …… , 4	1.61; 2.24; 2.03; 1.48
Sb <sup>3+</sup>	1, …… , 6	2.26; 3.49; 4.18; 4.72; 4.72; 4.11
Ag <sup>+</sup>	1, …… , 4	3.04; 5.04; 5.04; 5.30
氰配合物		
Ag <sup>+</sup>	1, …… , 4	—; 21.1; 21.7; 20.6
Cd <sup>2+</sup>	1, …… , 4	5.48; 10.60; 15.23; 18.78
Cu <sup>+</sup>	1, …… , 4	—; 24.0; 28.59; 30.3
Fe <sup>2+</sup>	6	35
Fe <sup>3+</sup>	6	42
Hg <sup>2+</sup>	4	41.4
Ni <sup>2+</sup>	4	31.3
Zn <sup>2+</sup>	4	16.7
氟配合物		
Al <sup>3+</sup>	1, …… , 6	6.13; 11.15; 15.00; 17.75; 19.37; 19.84
Fe <sup>3+</sup>	1, …… , 3	5.28; 9.30; 12.06
Tb <sup>4+</sup>	1, …… , 3	7.65; 13.46; 17.97
TiO <sup>2+</sup>	1, …… , 4	5.4; 9.8; 13.7; 18.0
ZrO <sup>2+</sup>	1, …… , 3	8.80; 16.12; 21.94
碘配合物		
Bi <sup>3+</sup>	1, …… , 6	3.63; —; —; 14.95; 16.80; 18.80
Cd <sup>2+</sup>	1, …… , 4	2.10; 3.43; 4.49; 5.41
Pb <sup>2+</sup>	1, …… , 4	2.00; 3.15; 3.92; 4.47
Hg <sup>2+</sup>	1, …… , 4	12.87; 23.82; 27.60; 29.88
Ag <sup>+</sup>	1, …… , 3	6.58; 11.74; 13.68
硫氰酸配合物		
Ag <sup>+</sup>	1, …… , 4	—; 7.57; 9.08; 10.08

(续上表)

金属离子	$n$	$\log \beta_n$
$\text{Cu}^+$	1, ..., 4	—; 11.00; 10.90; 10.48
$\text{Au}^+$	1, ..., 4	—; 23; —; 12
$\text{Fe}^{2+}$	1, 2	2.95; 3.36
$\text{Hg}^{2+}$	1, ..., 4	—; 17.47; —; 21.23
硫代硫酸配合物		
$\text{Cu}^+$	1, ..., 3	10.33; 12.27; 13.71
$\text{Hg}^{2+}$	1, ..., 4	—; 29.86; 32.26; 33.61
$\text{Ag}^+$	1, ..., 3	8.82; 13.46; 14.15
乙酰丙酮配合物		
$\text{Al}^{3+}$	1, ..., 3	8.60; 15.5; 21.30
$\text{Cu}^{2+}$	1, 2	8.27; 16.34
$\text{Fe}^{2+}$	1, 2	5.07; 8.67
$\text{Fe}^{3+}$	1, ..., 3	11.4; 22.1; 26.7
$\text{Ni}^{2+}$	1, ..., 3	6.06; 10.77; 13.09
$\text{Zn}^{2+}$	1, 2	4.98; 8.81
柠檬酸配合物		
$\text{Ag}^+ \text{HL}^{3-}$	1	7.1
$\text{Al}^{3+} \text{L}^{4-}$	1	20.0
$\text{Cu}^{2+} \text{L}^{4-}$	1	11.2
$\text{Fe}^{2+} \text{L}^{4-}$	1	15.5
$\text{Fe}^{3+} \text{L}^{4-}$	1	25.0
$\text{Ni}^{2+} \text{L}^{4-}$	1	14.3
$\text{Zn}^{2+} \text{L}^{4-}$	1	11.4
乙二胺配合物		
$\text{Ag}^+$	1, 2	4.70; 7.70
$\text{Cd}^{2+}$	1, ..., 3	5.47; 10.09; 12.09
$\text{Co}^{2+}$	1, ..., 3	5.91; 10.54; 13.94
$\text{Co}^{3+}$	1, ..., 3	18.7; 34.9; 43.69
$\text{Cu}^+$	2	10.80
$\text{Cu}^{2+}$	1, ..., 3	10.67; 20.00; 21.0
$\text{Fe}^{2+}$	1, ..., 3	4.34; 7.65; 9.70
$\text{Hg}^{2+}$	1, 2	14.3; 23.3
$\text{Mn}^{2+}$	1, ..., 3	2.73; 4.79; 5.67
$\text{Ni}^{2+}$	1, ..., 3	7.52; 13.80; 18.06

# 期限表

(续上表)

金属离子	$n$	$\log \beta_n$
Zn <sup>2+</sup>	1, ..., 3	5.77; 10.83; 14.11
草酸配合物		
Al <sup>3+</sup>	1, ..., 3	7.26; 13.0; 16.3
Co <sup>2+</sup>	1, ..., 3	4.79; 6.7; 9.7
Co <sup>3+</sup>	3	~20
Fe <sup>2+</sup>	1, ..., 3	2.9; 4.52; 5.22
Fe <sup>3+</sup>	1, ..., 3	9.4; 16.2; 20.2
Mn <sup>3+</sup>	1, ..., 3	9.98; 16.57; 19.42
Ni <sup>2+</sup>	1, ..., 3	5.3; 7.64; ~8.5
TiO <sup>2+</sup>	1, 2	6.60; 9.90
Zn <sup>2+</sup>	1, ..., 3	4.89; 7.60; 8.15
磺基水杨酸配合物		
Al <sup>3+</sup>	1, ..., 3	13.20; 22.83; 28.89
Cd <sup>2+</sup>	1, 2	16.68; 29.08
Co <sup>2+</sup>	1, 2	6.13; 9.82
Cr <sup>3+</sup>	1	9.56
Cu <sup>2+</sup>	1, 2	9.52; 16.45
Fe <sup>2+</sup>	1, 2	5.90; 9.90
Fe <sup>3+</sup>	1, ..., 3	14.64; 25.18; 32.12
Mn <sup>2+</sup>	1, 2	5.24; 8.24
Ni <sup>2+</sup>	1, 2	6.42; 10.24
Zn <sup>2+</sup>	1, 2	6.05; 10.65
硫脲配合物		
Ag <sup>+</sup>	1, 2	7.4; 13.1
Bi <sup>3+</sup>	6	11.9
Cu <sup>+</sup>	1, ..., 4	—; —; ~13; 15.4
Hg <sup>2+</sup>	1, ..., 4	—; 22.1; 24.7; 26.8
酒石酸配合物		
Bi <sup>3+</sup>	3	8.30
Ca <sup>2+</sup>	2	9.01
Cu <sup>2+</sup>	1, ..., 4	3.2; 5.11; 4.78; 6.51
Fe <sup>3+</sup>	3	7.49
Pb <sup>2+</sup>	3	4.7

说明:  $\beta_n$  为配合物的累积稳定常数, 即  $\beta_n = k_1 \times k_2 \times k_3 \times k_4 \times \dots \times k_n$

$\log \beta_n = \log k_1 + \log k_2 + \log k_3 + \log k_4 + \dots + \log k_n$

例如, Ag<sup>+</sup> 与 NH<sub>3</sub> 的配合物,  $\log \beta_1 = 3.24$  即  $\log k_1 = 3.24$

$\log \beta_2 = 7.05$  即  $\log k_1 = 3.24$   $\log k_2 = 3.81$

[ G e n e r a l    I n f o r m a t i o n ]

书名 = 无机化学      下册      ( 第二版 )

作者 = 武汉大学      吉林大学等校

页数 = 6 3 0

S S 号 = 1 0 2 5 8 6 4 2

出版日期 = 1 9 7 8 年 0 3 月 第 1 版

## 目录

### 第十二章 卤素

- § 1 2 - 1 卤素的通性
  - 1 - 1 原子和分子结构
  - 1 - 2 卤素的成键特征
  - 1 - 3 卤素的电势图
- § 1 2 - 2 单质
  - 2 - 1 在自然界中的分布
  - 2 - 2 卤素的物理化学性质
  - 2 - 3 卤素的制备和用途
  - 2 - 4 卤素的氧化态 - 自由能图
  - 2 - 5 卤化物和卤素互化物
- § 1 2 - 3 氢化物
  - 3 - 1 卤化氢的物理化学性质
  - 3 - 2 氢卤酸的制法
- § 1 2 - 4 卤素含氧化合物
  - 4 - 1 卤素氧化物
  - 4 - 2 卤素含氧酸
- § 1 2 - 5 拟卤素
  - 5 - 1 氰和氰化物
  - 5 - 2 硫氰和硫氰化合物
- § 1 2 - 6 含氧酸的氧化还原性
  - 6 - 1 含氧酸氧化还原性的周期性
  - 6 - 2 影响含氧酸氧化能力强弱的因素

### 第十三章 硫族元素

- § 1 3 - 1 氧族元素的通性
- § 1 3 - 2 硫和它的化合物
  - 2 - 1 单质硫
  - 2 - 2 硫在形成化合物时的价键特征
  - 2 - 3 硫的氧化态 - 自由能图
  - 2 - 4 单质硫的制备、性质和用途
  - 2 - 5 硫化氢和硫化物
    - ( 1 ) 硫化氢
    - ( 2 ) 硫化物和多硫化物
  - 2 - 6 硫族元素的氧化物
    - ( 1 ) 一氧化物
    - ( 2 ) 二氧化物
    - ( 3 ) 三氧化物
  - 2 - 7 硫族元素的含氧酸
    - ( 1 ) 硫的含氧酸
    - ( 2 ) 硒和碲的含氧酸
    - ( 3 ) 硒和碲的氧化态 - 自由能图
    - ( 4 ) 硫含氧酸的卤素衍生物
  - 2 - 8 硫的卤化物
- § 1 3 - 3 无机酸强度的变化规律
  - 3 - 1 影响无机酸强度的直接因素

- 3 - 2 氢化物酸性强弱的规律
- 3 - 3 含氧酸的酸性强弱的规律
  - ( 1 ) 含氧酸强度的定性描述
  - ( 2 ) 含氧酸强度的定量表示

## 第十四章 氮族元素

- § 1 4 - 1 氮族元素的通性
- § 1 4 - 2 氮和它的化合物
  - 2 - 1 氮的成键特征和价键结构
  - 2 - 2 氮元素的氧化态 - 自由能图
  - 2 - 3 氮在自然界中的分布和单质氮
  - 2 - 4 氮的氢化物
    - ( 1 ) 氨
    - ( 2 ) 联氨、羟氨
  - 2 - 5 氮的含氧化合物
    - ( 1 ) 氮的氧化物
    - ( 2 ) 亚硝酸及其盐
    - ( 3 ) 硝酸
    - ( 4 ) 王水
    - ( 5 ) 硝酸盐
  - 2 - 6 氮的卤化物
- § 1 4 - 3 磷和它的化合物
  - 3 - 1 磷原子的成键特征和价键结构
  - 3 - 2 磷元素的氧化态 - 自由能图
  - 3 - 3 磷在自然界中的分布和单质磷
  - 3 - 4 磷化氢
  - 3 - 5 磷的含氧化合物
    - ( 1 ) 氧化物
    - ( 2 ) 磷的含氧酸
  - 3 - 6 磷的硫化物
  - 3 - 7 磷的卤化物
    - ( 1 ) 三卤化磷
    - ( 2 ) 五卤化磷
    - ( 3 ) 卤氧化磷
- § 1 4 - 4 砷、锑、铋
  - 4 - 1 砷、锑、铋的成键特征
  - 4 - 2 砷、锑、铋的氧化态 - 自由能图
  - 4 - 3 砷、锑、铋的单质
  - 4 - 4 砷、锑、铋的氢化物
  - 4 - 5 砷、锑、铋的氧化物
  - 4 - 6 砷、锑、铋的三卤化物
  - 4 - 7 砷、锑、铋的硫化物
- § 1 4 - 5 盐类的热分解
  - 5 - 1 无机含氧酸盐热分解的类型和规律
  - 5 - 2 无机含氧酸盐热分解的本质和对某些规律的解释

## 第十五章 碳族元素

- § 1 5 - 1 通性

- § 1 5 - 2 单质
  - 2 - 1 性质和用途
    - ( 1 ) 碳的同素异形体
    - ( 2 ) 硅、锗、锡、铅
  - 2 - 2 制备、冶炼和提纯
    - ( 1 ) 人造金刚石的制备和提纯
    - ( 2 ) 高纯硅和高纯锗的制备
    - ( 3 ) 锡和铅的冶炼
  - 2 - 3 金刚石合成的理论分析
- § 1 5 - 3 氧化物
  - 3 - 1 二氧化碳和一氧化碳
  - 3 - 2 二氧化硅
  - 3 - 3 锡和铅的氧化物
- § 1 5 - 4 含氧酸及其盐
  - 4 - 1 碳酸和碳酸盐
  - 4 - 2 硅酸和硅酸盐
  - 4 - 3 分子筛——合成铝硅酸盐
  - 4 - 4 锡、铅的氢氧化物及含氧酸盐
- § 1 5 - 5 卤化物和硫化物
  - 5 - 1 硅、锡、铅的卤化物
  - 5 - 2 锡、铅的硫化物
- § 1 5 - 6 无机化合物的水解性
  - 6 - 1 影响水解的因素
  - 6 - 2 水解产物的类型

## 第十六章 硼族元素

- § 1 6 - 1 通性
- § 1 6 - 2 单质
  - 2 - 1 性质和用途
    - ( 1 ) 硼的同素异形体
    - ( 2 ) 金属铝
    - ( 3 ) 镓、铟、铊
  - 2 - 2 提取和冶炼
    - ( 1 ) 硼的提取和单质硼的制备
    - ( 2 ) 铝的提取和冶炼
    - ( 3 ) 镓的提取和冶炼
  - 2 - 3 惰性电子对效应
- § 1 6 - 3 硼的氢化物 ( 硼烷 )
- § 1 6 - 4 卤化物
  - 4 - 1 硼、铝的三卤化物
  - 4 - 2 硼族元素卤化物的比较
- § 1 6 - 5 硼、铝的含氧化合物
  - 5 - 1  $B_2O_3$  和  $Al_2O_3$
  - 5 - 2 硼酸和硼酸盐
  - 5 - 3 硼族元素含氧化合物的比较
  - 5 - 4 周期表中的斜线关系

## 第十七章 碱金属和碱土金属



	§ 1 7 - 1	碱金属和碱土金属的通性
	§ 1 7 - 2	碱金属和碱土金属的单质
	2 - 1	物理性质和化学性质
	2 - 2	一般制备方法
	§ 1 7 - 3	化合物
	3 - 1	M <sup>+</sup> 和 M <sup>2+</sup> 离子的特征
	3 - 2	氧化物
	3 - 3	氢氧化物
	3 - 4	盐类
	§ 1 7 - 4	离子晶体盐类的溶解性
第十八章	铜、锌副族	
	§ 1 8 - 1	铜族元素
	1 - 1	通性
	1 - 2	单质的物理性质和化学性质
	1 - 3	铜族元素的存在和冶炼
		( 1 ) 铜的存在和冶炼
		( 2 ) 银、金的存在和冶炼
	1 - 4	铜族元素的重要化合物
		( 1 ) 氧化数为 + 1 的化合物
		( 2 ) 氧化数为 + 2 的化合物
		( 3 ) 氧化数为 + 3 的化合物
	1 - 5	I B 族元素和 I A 族元素性质的对比
	§ 1 8 - 2	锌族元素
	2 - 1	通性
	2 - 2	单质的物理性质和化学性质
	2 - 3	锌、汞的存在和冶炼
	2 - 4	锌族元素的重要化合物
		( 1 ) 氧化数为 + 2 的化合物
		( 2 ) 氧化数为 + 1 的化合物
	2 - 5	II B 族元素和 II A 族元素性质的对比
第十九章	配位化合物	
	§ 1 9 - 1	配位化合物的基本概念
	1 - 1	配位化合物的定义
	1 - 2	配位化合物的组成
	1 - 3	配位化合物的命名
	1 - 4	配位化合物的类型
	1 - 5	空间结构与异构现象
	§ 1 9 - 2	配位化合物的化学键理论
	2 - 1	价键理论
	2 - 2	晶体场理论
	§ 1 9 - 3	配位化合物的稳定性
	3 - 1	配位化合物的稳定常数
	3 - 2	影响配位化合物稳定性的因素
	3 - 3	络合平衡的移动
	§ 1 9 - 4	配位化合物的重要性
	4 - 1	在无机化学方面的应用

	4 - 2	在分析化学方面的应用
	4 - 3	配合催化
	4 - 4	生物化学中的配位化合物
第二十章	过渡金属 ( )	
§ 2 0 - 1	引言	
§ 2 0 - 2	钛副族	
	2 - 1	钛副族概述
	2 - 2	钛的重要化合物
	2 - 3	锆和铪的化合物
§ 2 0 - 3	钒副族	
	3 - 1	钒副族概述
	3 - 2	钒的重要化合物
	3 - 3	铌和钽的化合物
§ 2 0 - 4	铬副族	
	4 - 1	铬副族概述
	4 - 2	铬的重要化合物
		( 1 ) 氧化数为 + 6 的铬的化合物
		( 2 ) 氧化数为 + 3 的铬的化合物
	4 - 3	钼和钨的重要化合物
§ 2 0 - 5	锰副族	
	5 - 1	锰副族概述
	5 - 2	氧化数为 + 7 的锰的化合物
	5 - 3	氧化数为 + 4 的锰的化合物
	5 - 4	氧化数为 + 2 的锰的化合物
§ 2 0 - 6	生产实例分析—重铬酸钠的生产	
第二十一章	过渡金属 ( )	
§ 2 1 - 1	铁系元素	
	1 - 1	铁系元素概述
	1 - 2	铁
		( 1 ) 氧化数为 + 2 的铁的化合物
		( 2 ) 氧化数为 + 3 的铁的化合物
		( 3 ) 氧化数为 + 6 的铁的化合物
	1 - 3	钴和镍
		( 1 ) 氧化数为 + 2、+ 3 的钴和镍的化合物
		( 2 ) 铁、钴、镍的低氧化态配位化合物
§ 2 1 - 2	铂系元素	
	2 - 1	铂系元素概述
	2 - 2	铂和钯的重要化合物
§ 2 1 - 3	过渡金属的通性	
	3 - 1	过渡金属单质的某些物理性质
	3 - 2	过渡金属的电离势
	3 - 3	过渡金属的氧化态及其稳定性
	3 - 4	过渡金属及其化合物的磁性
	3 - 5	过渡金属离子和化合物的颜色
	3 - 6	配位场效应对过渡金属离子半径以及热力学性质的

影响

	3 - 7	含有金属 - 金属键的过渡金属化合物
第二十二章	镧系元素和锕系元素	
§ 2 2 - 1	引言	
§ 2 2 - 2	镧系元素的电子层结构和通性	
2 - 1	镧系元素在周期表中的位置及其电子层结构	
2 - 2	镧系收缩	
2 - 3	镧系元素的氧化态	
2 - 4	镧系元素离子和化合物的颜色	
2 - 5	镧系元素离子和化合物的磁性	
§ 2 2 - 3	镧系元素的重要化合物和镧系金属	
3 - 1	氧化数为 + 3 的化合物	
3 - 2	氧化数为 + 4 和 + 2 的化合物	
3 - 3	配位化合物	
3 - 4	镧系金属	
§ 2 2 - 4	锕系元素的电子层结构和通性	
4 - 1	锕系元素在周期表中的位置及其电子层结构	
4 - 2	锕系元素的离子半径	
4 - 3	锕系元素的氧化态	
4 - 4	锕系元素离子的颜色	
4 - 5	锕系元素离子的磁性	
§ 2 2 - 5	钍和铀的化合物	
5 - 1	钍的化合物	
5 - 2	铀的化合物	
第二十三章	原子核化学	
§ 2 3 - 1	历史的回顾	
§ 2 3 - 2	核结构	
2 - 1	核模型	
2 - 2	核力	
2 - 3	核的稳定性	
2 - 4	质能联系，核的结合能	
§ 2 3 - 3	核反应	
3 - 1	核衰变	
3 - 2	诱导核反应	
§ 2 3 - 4	核能的释放	
4 - 1	核裂变能	
4 - 2	核聚变能	
§ 2 3 - 5	核化学成就的重要意义	
5 - 1	揭示了合成新元素的可能性，发展了周期系	
5 - 2	为获得新能源指明了方向	

附录