

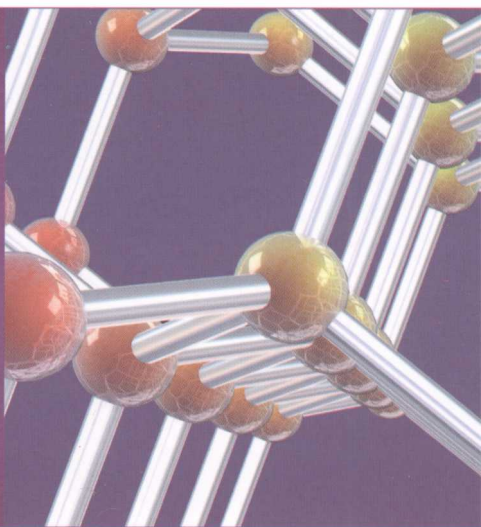


高等学校重点规划教材
生物与化学系列

中级无机化学

ZHONGJI WUJI HUAXUE

主编◎马荣华



HEUP 哈尔滨工程大学出版社
Harbin Engineering University Press

061/230



高等学校重点规划教材
生物与化学系列

内容简介

1946893

中级无机化学

主编◎马荣华

江苏师范大学图书馆

徐州师范大学图书馆



23956678

HEUP 哈尔滨工程大学出版社
Harbin Engineering University Press

内 容 简 介

本书共7章,分别为:元素与元素周期性;酸碱和溶剂化学;主族元素的配合物及无机笼状化合物;配位化合物;过渡元素;有机金属化合物、簇合物;杂多化合物。

本书可作为高等院校化学专业的本科生教材,也可供学习高等无机化学课程的研究生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

中级无机化学/马荣华主编. —哈尔滨:
哈尔滨工程大学出版社,2011. 11
ISBN 978 - 7 - 5661 - 0247 - 8

I. ①中… II. ①马… III. ①无机化学 - 高等学校 -
教材 IV. ①O61

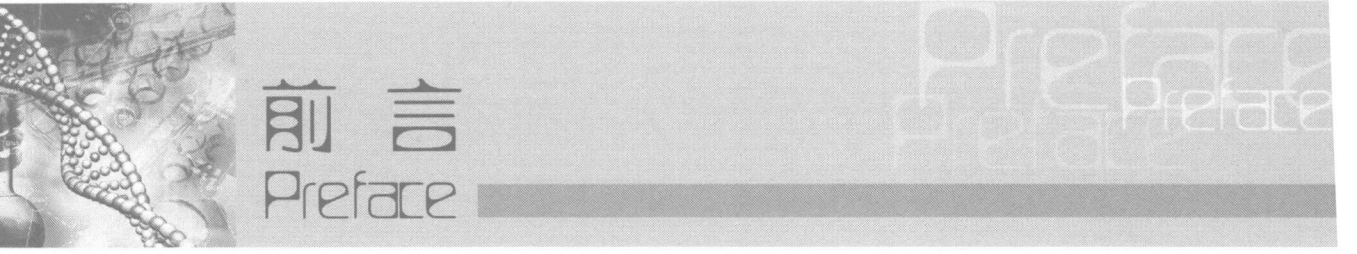
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 241743 号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451 - 82519328
传 真 0451 - 82519699
经 销 新华书店
印 刷 黑龙江省教育厅印刷厂
开 本 787mm × 1 092mm 1/16
印 张 14.75
字 数 368 千字
版 次 2012 年 1 月第 1 版
印 次 2012 年 1 月第 1 次印刷
定 价 30.00 元

<http://press.hrbeu.edu.cn>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn





前言

Preface

“中级无机化学”是化学专业的一门必修课和化学教育等专业的一门化学专业选修课。“中级无机化学”课程面对的是学完了无机化学、有机化学、物理化学等一些基础课的高年级学生,在学习本课程时基本掌握了近代无机化学的基本知识、基本理论,能运用热力学、动力学及结构、谱学知识掌握重要无机物的结构及反应性能,但他们缺乏一定的科研创新能力。将教学与研究相结合有助于学生能力的培养,具有重要意义。

“中级无机化学”的教学目标是使学生尽量运用结构化学、物理化学以及其他前导课程的理论知识来解决无机化学的具体问题,使事实与理论融为一体,使无机化学的知识得以系统化、理论化。在内容编排上,本书保持了周期系的系统性,突出结构化学、配位化学及热力学等基础理论在无机化学中的应用,系统介绍现代无机化学所涉及的新理论、新领域、新知识和无机新型化合物,从元素周期律及其新发展开始,讨论无机化学的前沿理论及发展前景,开阔学生的视野,增加学生学习的兴趣。

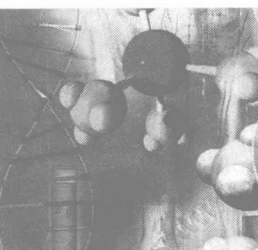
本书包括7章,第1章为元素与元素周期性;第2章为酸碱和溶剂化学;第3章为主族元素的配合物及无机笼状化合物;第4章为配位化合物;第5章为过渡元素;第6章为有机金属化合物、簇合物;第7章为杂多化合物。

本书由马荣华担任主编,张挥球、姜海燕担任副主编。具体分工如下:马荣华编写第3章、第4章、第7章;张挥球编写第2章、第5章;姜海燕编写第1章、第6章。本教材可供学时数较少的课程教学使用。由于教材内容中不少为高等无机化学的论题,故也可供研究生学习高等无机化学课程时作参考。

在本书编写中,我们参考和引用了不少新出版的国内外优秀教材和著作的有关内容,在此向作者一并表示衷心感谢。由于时间仓促,限于编者水平,可能会有许多不足之处,请读者多多加以指正。

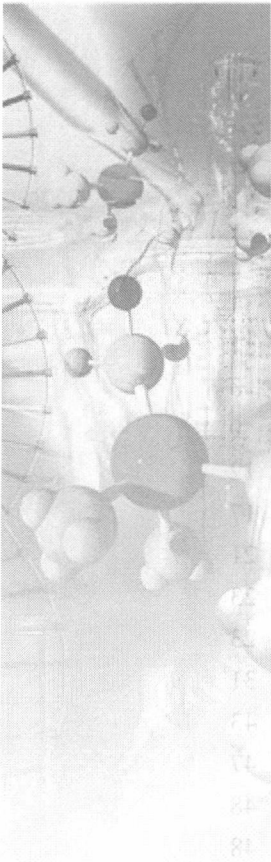
编者

2011年7月



目录 Contents

第1章 元素与元素周期性	1
1.1 元素周期表	1
1.2 元素性质的周期性	3
1.3 分子的几何构型	9
1.4 单质及主族元素化合物性质及其周期性递变规律	12
1.5 周期反常现象	17
习题	21
第2章 酸碱和溶剂化学	23
2.1 酸碱理论	23
2.2 酸碱强度	31
2.3 溶剂化学	43
习题	47
第3章 主族元素的配合物及无机笼状化合物	48
3.1 主族元素的配合物	48
3.2 超分子化学	54
3.3 硼烷化学	60
3.4 无机碳化学	74
习题	81
第4章 配位化合物	82
4.1 配位化合物的异构现象	82
4.2 配位物的化学键理论	88
4.3 过渡金属配合物的电子光谱	104
4.4 过渡元素配合物的反应动力学和反应机理	118
4.5 电子转移反应	124
习题	126
第5章 过渡元素	129
5.1 过渡元素概论	129
5.2 第一过渡系元素的化学	132
5.3 重过渡元素的化学	146
习题	160
第6章 有机金属化合物、簇合物	161
6.1 概述	161
6.2 金属羰基配合物	162



Contents

6.3 类羰基配体的有机过渡金属配合物	172
6.4 不饱和链烃配合物	178
6.5 金属环多烯化合物	180
6.6 过渡金属原子簇化学	185
习题	193
第7章 杂多化合物	195
7.1 多酸简介	195
7.2 杂多配合物的结构	199
7.3 稀土元素杂多配合物	205
7.4 杂多化合物的催化作用	215
7.5 杂多配合物的应用前景	223
习题	228
附表 化学元素周期表	229
参考文献	230



第1章 元素与元素周期性

本章要求

1. 了解电负性的几种标度,理解环境对电负性的影响和基团电负性的概念。
2. 理解键参数和价层电子对互斥理论。
3. 掌握单质及其化合物一些性质的周期性变化规律。
4. 特别注意掌握周期反常现象的几种表现形式及合理解释。

化学元素周期律是化学的基本规律,它指出化学元素的性质是其原子序数的周期函数,随着原子序数(原子核电荷数)的增加,核外电子的排布方式发生周期性的变化。这是与原子的电子层构型有关的性质(如电离能)表现周期性变化的主要原因。我们经常遇到的并不是孤立的原子,而是由原子靠化学键结合成的单质和化合物,它们的许多性质也表现出周期性的变化。根据单质和化合物的性质可以推算出其中所含原子的某些性质(如原子半径、元素的电负性等)。在无机化学课程中已经介绍过元素的周期性,本章将要更详细地讨论周期性规律在原子和单质的某些性质中的表现。

1.1 元素周期表

化学元素周期表是化学元素周期律的具体表现,是化学元素性质的总结。它把一百多种元素依照原子序数按周期和族类排列起来,使得数以百万计的化学物质及其错综复杂的化学现象的研究找到了头绪。它不仅反映了化学元素的自然分类,同时为人类认识自然界提供了一个重要工具。

1.1.1 元素周期表概述

1869年俄国化学家门捷列夫发现,化学元素按照相对原子质量的大小依次排列,元素的物理性质和化学性质出现周期性的变化,他把这个规律叫做“化学元素周期律”。

自从1869年门捷列夫发现元素周期律并公布门捷列夫元素周期表,许多研究者为了表达元素周期律这样重要的化学规律,曾发表了几十种周期表。可以说周期表的类型是繁多的,而且形式也是各异的。但能被化学家们普遍接受的还是建立在原子电子结构变化规律基础上的长式周期表。

1970年国际纯粹和应用化学联合会 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 推荐的长表族序数的标法,是从 I A ~ VII A, 然后是 I B ~ VII B, 欧洲的国家采用这种形式。美国采用另一种形式,即从 Sc ~ Zn 标为 B 族,铁族过渡元素为 VIII 族,主族元素均标为 A 族。我国使用的元素周期表是采用美国的标法。

1983年11月美国化学会(ACS)无机化学命名委员会通过族序数的新标法。这种新标法改变过去用罗马数字作为族序的编号,而采用阿拉伯数字作为族序的编号,即从 1 ~ 18 作



为族序的编号,并将 d 区元素 3 ~ 12 族标以“d”字样。

1984 年后国际纯粹和应用化学联合会无机化学命名委员会赞成以 18 - 族命名的周期表并发行到世界各地征求意见,1986 年已正式列入无机化学命名指导书中。这种形式的周期表具有几个明显的优点:结构简单,仅由行和列构成,便于查阅;分区清晰,左边为 s 区,中间为 d 区,右边为 p 区,底下两行为 f 区;与原子结构对应,同一行元素原子电子层数相同,同一列元素原子价电子结构相似。本书采用的是维尔纳长式周期表,因其比较易于说明原子结构和元素性质的关系。

1.1.2 长式周期表

长式周期表是瑞典化学家维尔纳在 1905 年提出的。他改变了门捷列夫创立的化学元素周期表的格式,创立了今天通用的长式周期表的格式(即在本书中所使用的长式周期表)。维尔纳长式周期表中,每一元素(镧系和锕系除外)只占周期表的一格,从而克服了短式周期表中一格内放置两个元素的缺点。把内过渡元素系的镧系和锕系从整表中拉出来放在主表的下方(图 1-1),这种把化学元素按群体分类的方法分得比较清楚,各元素族内部及族与族之间的联系也表现得很紧凑,在目前使用起来仍然是最方便的。它是一种最有实用意义的周期表。

	IA																	0	
1	H	II A												III A	IV A	VA	VIA	VII A	He
2	Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	III B	IV B	VB	VI B	VII B	VIII			IB	II B	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac*	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112							

La*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac*	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

图 1-1 长式周期表

元素的原子结构和性质决定了元素在周期表中的位置;反之,周期表中的每个位置也反映了该元素的原子结构和性质。因此,根据某个元素在周期表里的位置,就可以确定它的原子结构并推测出它应该具有的性质。例如,在化学史上人们根据早期的元素周期表,预言了镓、铟、铊、镉、铷、铯、钡、镭和稀有气体等多种元素的存在,并预测了这些元素及其化合物的性质;又如已知碳在周期表中第 IV A 族,有 4 个价电子,得失电子能力相当,原子体积又小,能形成牢固的共价键,因此能形成长碳链和环状的化合物。根据硅在周期表中与碳的关



系,可以推测相类似的有机硅化合物的性质。

元素周期表有着广泛的应用。在地球化学方面,利用它不仅有助于理解自然界中矿产分布的规律(性质类似的元素往往共生在一起),更重要的是有助于寻找矿源。探索新材料的工作也离不开元素周期表,例如电子工业上使用的半导体材料,可以在周期表中金属与非金属元素分界线附近的那些元素(Si, As, Se, Ga, Ge 等)及其化合物中寻找。化学工业上所使用的催化剂大多数为周期表中部的一些元素(如 V, Fe, Rh, Pd, Pt)及其化合物。

利用元素周期律和周期表还能够指导基础理论的研究。现代物质结构理论的建立和发展,现代化学的各个分支,如有机化学、催化化学、放射化学等的发展,无一不与元素周期律有关。随着实践的发展,元素周期律的内容不断得到充实和丰富,尤其是原子结构理论的建立进一步揭示了元素周期律的实质。

1.2 元素性质的周期性

从元素周期表与原子结构的关系可以看到,随着原子序数的增加,外层电子结构重复出现。这些重复出现的电子构型表明,元素可以在此基础上进行周期性排列。因此,凡是与原子的电子构型有关的元素的各种性质都随着原子序数的增加而呈现周期性变化,即元素性质的周期性决定于原子电子层结构的周期变化,也就是说,原子结构的周期性是元素性质周期性的内在原因。

元素在显示周期性变化的各种性质中,原子半径、电离势、电子亲和势、电负性和氧化数等远较其他性质重要,下面分别讨论这些性质。

1.2.1 原子半径

所谓原子半径是一种相当模糊的概念,由于电子的波粒二象性,原子的电子云分布在离核某一距离处,不是突然中断,而是逐渐减小,因此,原子不像刚性球那样有确定的大小或半径。而且原子总是和其他邻近的原子一起出现在化学体系中,不可能单独分离出来测定半径,所以原子半径的数值是个近似值,具有相对的意义,它与原子的聚集状态、键的类型以及测定方法等有关。通常原子半径分为金属半径、共价半径、范德华半径。

金属半径表征处于晶体结构中的金属元素原子的半径。它是金属晶体中实际测得的两个邻近原子间核间距的一半,金属半径与堆积类型和配位数有关。例如,在金属铜中测得相邻两个 Cu 原子的核间距为 256 pm,则铜的金属原子半径为 128 pm。

共价半径则表征非金属或准金属元素原子以共价键结合时的原子半径。同种元素的原子以共价键结合成分子或晶体时,键联原子间距离的一半即为共价半径。根据两原子间键级的不同,又分为共价单键、双键、叁键半径。例如,气态 Cl_2 分子中两核间距离为 198 pm,所以 Cl 的共价半径为 99 pm。因为多重键分子中原子核间距比单键分子中原子核间距要短,因而前者的原子半径也较后者小。例如,金刚石中 C—C 核间距为 154 pm,故 C 的共价半径为 77 pm。乙炔分子中 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键长为 122 pm,所以 C 的共价叁键半径为 61 pm。

范德华半径专指稀有气体原子的半径,在稀有气体元素形成的晶体中,为两个相邻原子核间距的一半。由于在稀有气体样品中的原子并不形成化学键,只是以弱的范德华力结合,故范德华半径通常比共价半径大得多。表 1-1 列出了大多数元素的原子半径,其中金属元素给出的是金属半径,稀有气体给出的是范德华半径,其余元素给出的是单键共价半径。原



子半径周期性变化趋势示于图 1-2 中。

表 1-1 元素的原子半径

单位: pm

Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
157	112											88	77	74	66	64	—
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
191	160											143	118	110	104	99	174
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
235	197	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137	153	122	121	104	114	189
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
250	215	182	160	147	140	135	134	134	137	144	152	167	158	141	137	133	218
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
272	224	172	159	147	141	137	135	136	139	144	155	171	175	182	—	—	—

* 原子半径为基于配位数 12 的数据。

引自 A. F. Wells, Structural inorganic chemistry, 5th ed. Clarendon Press, Oxford, 1984.

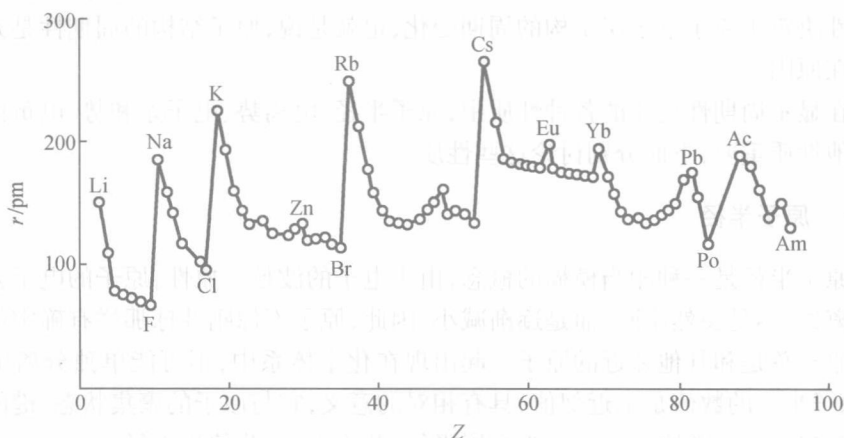


图 1-2 原子半径的周期性变化趋势

由表 1-1 中数据可以得出如下结论:

(1) 在同一族中, 从上到下原子半径依次增大。这是因为从上到下, 随着元素原子主量子数依次增大, 电子层数依次增加, 最外层电子离核距离依次增大, 故原子半径依次增大。

(2) 短周期内原子半径的变化(一、二、三周期)

在短周期中, 原子半径在同一周期中从左到右依次减小。这是因为在同一周期中, 随着原子序数的增加, 从左到右价电子依次填充在同一电子层上, 因而有效核电荷从左到右也依次增加, 从而核吸引外层电子的能力依次增加, 造成原子半径逐渐缩小。但最后到稀有气体时, 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, 而是范德华半径。上述这种原子半径的规律性变化趋势可引起元素和化合物性质的相关周期性变化。

(3) 长周期内原子半径的变化(四、五周期)

在长周期中, 从左向右, 主族元素原子半径变化的趋势与短周期基本一致, 原子半径逐



渐缩小;d区过渡元素,自左向右,由于新增加的电子添入了次外层的 $(n-1)d$ 轨道上,对于决定原子半径大小的最外电子层上的电子来说,次外层的d电子部分地抵消了核电荷对外层ns电子的引力,使有效核电荷增大得比较缓慢。因此,d区过渡元素从左向右,原子半径只是略有减小,缩小程度不大;到了Cu(Ag,Au)元素,由于次外层的 $(n-1)d$ 轨道已经全充满, d^{10} 电子对核电荷的抵消作用较大,超过了核电荷数增加的影响,因而造成原子半径反而有所增大;同短周期一样,末尾稀有气体的原子半径又突然增大。

(4)从图1-2还可以发现第六周期Ba以后的元素原子半径变化规律与前面元素表现的一般趋势不同。如第三过渡系列元素原子的金属半径非常接近第二过渡系列元素,也即比从电子层数增加的角度所预言的数值小。例如,Mo的原子半径是140 pm,而比它多一层电子(32个电子)的W的半径却只有141 pm,比前面描述的同一周期中从上到下原子半径增加的幅度要小得多。这一现象称作“镧系收缩”。这是由于在第三过渡系列d区元素前排列着14种镧系元素。镧系元素原子的最后一个电子是填入4f轨道的(按构造原理),4f轨道很发散,虽处在外数第3层,但屏蔽能力差,所以造成有效核电荷从左到右逐渐增大,核吸引外层电子的能力增加,原子半径逐渐变小,在镧系元素原子电子结构基础上构建的5d区过渡元素原子半径因此比预计的要小很多。由于镧系收缩的影响,镧系元素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。这就决定了Zr与Hf,Nb与Ta,Mo与W等在性质上极为相似,难以分离。类似的“收缩”现象,对d区过渡元素也存在。像镧系元素一样,d区元素原子半径收缩也是由于d电子的屏蔽效应较差造成的。例如,Al的原子半径(143 pm)与Ga(153 pm)相近;Si的原子半径(118 pm)与Ge(122 pm)相近;S的原子半径(104 pm)与Se(104 pm)相同。元素原子半径在决定单质和化合物的性质上起着重要的作用,半径数值上的小变化可以造成相当明显的影响结果。

1.2.2 电离能

从孤立的气态原子移走一个电子成为气态一价正离子所需要的能量,称为该原子的第一电离能(I_1),即



从理论上讲,它等于气态正离子和气态原子的能量差。以C为例:



$$I_1 = E(C^+) - E(C)$$

其中, $E(C^+)$ 和 $E(C)$ 分别表示碳正离子和碳原子的能量,分别等于它们各个电子的能量的总和,即

$$E(C) = 2E(1s) + 2E(2s) + 2E(2p)$$

$$E(C^+) = 2E'(1s) + 2E'(2s) + E'(2p)$$

式中, E' 和 E 分别表示离子和原子中一个电子的能量,且有

$$E = -1\,312.12 \times (Z^*/n')^2 \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

式中 Z^* ——有效核电荷;

n' ——有效主量子数。

从气态一价正离子再移去一个电子成为气态二价正离子所需要的能量,称为该原子的第二电离能(I_2)。第三、第四电离能依此类推。表1-2给出了主族元素的第一、第二、第三



电离能数据(单位:eV)。图 1-3 给出了原子的 I_1 随原子序数 Z 的变化关系。

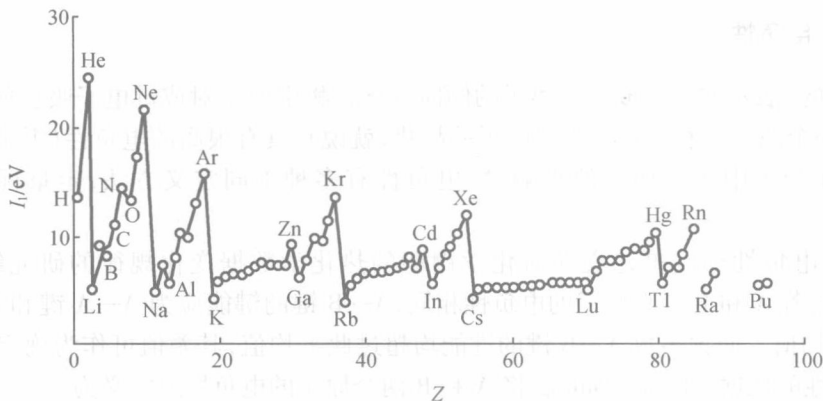
表 1-2 主族元素的第一、第二、第三电离能

单位:eV*

H							He
13.60							24.59
							54.51
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
5.32	9.32	8.30	11.26	14.53	13.62	17.42	21.56
75.63	18.21	25.15	24.38	29.60	35.11	34.97	40.96
122.4	153.85	37.93	47.88	47.44	54.93	62.70	63.45
		259.30					
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
5.14	7.64	5.98	8.15	10.48	10.36	12.97	15.76
47.28	15.03	18.83	16.34	19.72	23.33	23.80	27.62
71.63	80.14	28.44	33.49	30.18	34.83	39.65	40.71
		119.96					
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4.34	6.11	6.00	7.90	9.81	9.75	11.81	14.00
31.62	11.87	20.51	15.93	18.63	21.18	21.80	24.35
45.71	50.89	30.71	34.22	28.34	30.82	36.27	36.95
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	T	Xe
4.18	5.69	5.79	7.34	8.64	9.01	10.45	12.13
27.28	11.03	18.87	14.63	18.59	18.60	19.13	21.20
40.42	43.63	28.02	30.50	25.32	27.96	33.16	32.10
Cs	Ba	Tl	Rb	Bi	Po	At	Rn
3.89	5.21	6.11	7.42	7.29	8.42	9.64	10.74
25.08	10.00	20.43	15.03	16.69	18.66	16.58	
35.24	37.51	29.83	31.94	25.56	27.98	30.06	
	Ra						
	5.28						
	10.15						
	34.20						

引自:Moore C E. Atomic energy levels. NBS Circulat 467(1948—1958)。

* 个别元素给出了第四电离能。

图 1-3 原子的 I_1 随原子序数 Z 的变化关系

由图中 $I_1 - Z$ 曲线可见:

(1) 稀有气体电离能处在极大位, 而碱金属处于极小位。这是由于稀有气体的原子形成完满电子层, 从完满电子层移去一个电子是很困难的。碱金属的价电子层只有一个电子, 失去这个电子可达到完满电子层, 故很容易失去这个电子。

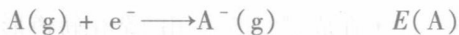
(2) 除过渡元素外, 同一周期元素的 I_1 基本上随着原子序数的增加而增加, 而同一族元素随着原子序数的增加而减少。因此周期表左下角的碱金属 I_1 最小, 最容易失去电子成为正离子, 金属性最强; 而周期表右上角的稀有气体的 I_1 最大, 最不易失去电子, 最不活泼。

(3) 过渡元素的 I_1 不规则地随原子序数 Z 的增加而稍稍增大。对于同一周期的过渡元素, 当核增加一个正电荷, 核外增加的是 $(n-1)d$ 或 $(n-2)f$ 电子, 对最外层电子的屏蔽常数大, 使核对最外层电子的束缚力小, 故 I_1 随原子序数 Z 的增加仅稍有增大。

(4) 同一周期中, I_1 随 Z 的变化有曲折和反常现象。如由 $\text{Li} \rightarrow \text{Ne}$ 并非单调上升, Be , N , Ne 都较相邻两元素高。这是由于能量相同的轨道电子填充出现全满、半满或全空等情况。例如, Li 的 I_1 最低, Be 为 $2s^2$ ($2s$ 全满) 失去电子困难, 故 I_1 较高; 而 B 失去一个电子可得 $2s^2 2p^0$ 结构, 所以 B 的 I_1 反而低。同理, N 是 $2p^3$ 结构, I_1 较高, 而 O 失去一个电子可得半充满的 p^3 组态, 所以其 I_1 比 N 低; Ne 为 $2s^2 2p^6$ 的稳定结构, 在这周期中 I_1 最高。

1.2.3 电子亲和能

气态原子获得一个电子成为一价负离子时所放出的能量, 称为第一电子亲和能 $E(\text{A})$, 即



电子亲和能一般都随原子半径的减少而增大。因为半径减小, 核电荷对电子的吸引力增加。故电子亲和能在各族中一般按由上到下的方向减小, 但每族开头一个元素常因原子半径小、电子云密度大、电子间排斥力大, 使得它和一个电子结合形成负离子时放出的能量减小。到第三周期时, 由于原子体积较大, 且同一层中有空的 d 轨道可以容纳电子, 电子间的排斥作用明显减少, 因而和电子结合形成负离子时放出的能量较大。由于这些原因, 有的负离子比原子稳定, 如 F^- ; 有的不如原子稳定, 如 O^- , 所以电子亲和能有正有负。当加入第



二或第三个电子时,都是强烈的吸热过程,所以元素的第二或第三电子亲和能均为正值。

1.2.4 电负性

电负性(χ)表示原子形成正负离子的倾向或化合物中原子对成键电子吸引能力的相对大小,如果一个原子具有很强的吸引电子的趋势,就说它具有很高的电负性(并非单独原子的性质,受在分子中所处环境的影响)。电负性有多种不同定义方法,定量标度也各不相同。

Pauling 电负性标度是建立在对化学键能的热化学数据变化规律的研究结果上的。Pauling 认为,若 A 和 B 两个原子的电负性相同, A—B 键的键能应为 A—A 键和 B—B 键键能的几何平均值。而大多数 A—B 键的键能均超过此平均值,其差值可作为确定 A 原子和 B 原子电负性的依据。因此,Pauling 将 A 和 B 两个原子的电负性差定义为

$$\chi_A - \chi_B = 0.102\Delta^{\frac{1}{2}}$$

式中, $\Delta = E_{AB} - (E_{AA} \cdot E_{BB})^{1/2}$ 。其中, E_{AB} 代表 A—B 键的键能, E_{AA} 和 E_{BB} 为同核双原子分子的共价单键键能。Pauling 指出 F 的电负性为 3.98, 其他元素 Pauling 电负性 χ_p 便可计算出来。

A. L. Allred 和 E. G. Rochow 定义电负性为核对外层电子的静电吸引力,可按下式计算

$$\chi = (3590Z^*/r^2) + 0.744$$

式中 Z^* ——有效核电荷;

r ——原子半径, pm。

R. S. Muliken 认为原子的电负性可用原子的第一电离能和电子亲和能之和来衡量。因此, Muliken 关于电负性 χ_M 的定义为

$$\chi_M = (E_A + I)/2$$

为了与 Pauling 电负性比较, Muliken 总结出如下关系式

$$\chi_p = 1.35\chi_M^{1/2} - 1.37$$

考察元素的电负性数据可知:

(1) 金属元素的电负性较小, 非金属元素的电负性较大, $\chi = 2$ 可作为近似标志金属和非金属的分界点。

(2) 一般说来, 同一周期的元素的电负性从左到右随着族数的增加, 电负性也增加; 而同一族的元素随着周期数的增加电负性减小。因此电负性大的元素在周期表的右上角, F 是电负性最大的元素; 而周期表左下角的元素电负性小。

(3) 电负性相差大的元素化合生成离子键的倾向较强; 电负性相同或相近的非金属相互间以共价键结合; 电负性相同或相近的金属元素间以金属键结合, 形成金属和合金。

既然电负性是表示原子在分子中吸引电子的能力, 并非单独原子的性质, 因此原子在分子中的价态、原子所带的电荷、原子在成键时所采用的杂化轨道形式以及周围其他原子都会对电负性产生不同程度的影响。即元素的电负性将取决于原子在分子中所处的环境。

①原子的杂化状态

原子的杂化状态对电负性的影响是因为 s 电子的钻穿效应比较强, s 轨道的能量比较低, 有较大的吸引电子的能力。所以杂化轨道中含 s 成分越多, 原子的电负性也就越大。例如, C 和 N 原子在杂化轨道 sp^3 , sp^2 和 sp 中 s 成分分别为 25%, 33%, 50%, 相应的电负性分别为 2.48, 2.75, 3.29 和 3.08, 3.94, 4.67。



一般取 C 的电负性为 2.55, N 为 3.04, 分别相当于 sp^3 杂化轨道的电负性。当以 sp 杂化时, C 的电负性值接近于 O(3.44), N 的电负性甚至比 F(3.98) 还要大。

②键联原子的诱导作用

一个原子的电负性可因受周围原子诱导作用的影响而发生变化。例如, 在 CH_3I 中的 C 的电负性就小于 CF_3I 中 C 的电负性。其原因在于, F(3.98) 的电负性远大于 H(2.2), 在 F 的诱导作用下, CF_3I 中 C 的电负性增加, 甚至超过了 I, 结果使得在两种化合物中 C—I 键的极性有着完全相反的方向, 在 CH_3I 中 C 带 δ^+ 正电, CF_3I 中 C 带 δ^- 负电。

考虑到上述 CH_3 和 CH_3 基团的中心原子受到其他原子影响而改变了电负性值, 从而提出了基团电负性的概念, 一些常见基团的电负性值列于表 1-3 中。

表 1-3 一些常见基团的电负性值 (Pauling 标度)

基团	CH_3	CH_3CH_2	CF_3	CCl_3	CBr_3	Cl_3	NH_2	NF_2
电负性	2.30	2.32	3.32	3.19	3.10	2.96	2.78	3.78
基团	$N(CH_3)_2$	OH	CN	COOH	NO_2	$COOCH_3$	C_6H_5	
电负性	2.61	3.42	3.76	3.36	4.32	3.50	2.58	

1.3 分子的几何构型

1.3.1 价层电子对互斥理论 (VSEPR, Valence Shell Electron Pair Repulsion)

价层电子对互斥理论是一种预测分子几何构型的立体化学键理论, 它来源于价键理论和实验观察, 但不属于任何一种化学键理论。该理论能很好地解释化合物的几何构型, 1940 年由 Sidgwick 和 Powell 提出, Gillespie 对此作出了重要的发展。

VSEPR 的基本要点如下:

(1) AB_n 型分子或基团中, 如果中心原子 A 的价电子层不含 d 电子 (或仅含 d^5 或 d^{10} 时), 则其几何构型完全由价层电子对数所决定。

(2) 价电子对 (VP) 包括成键电子对 (BP) 和孤电子对 (LP), 即

$$VP = BP + LP$$

其中 BP (成键电子对) = σ 键电子对数 (不计 π 键电子) = 中心原子周围的配位原子数

$$LP^* = (\text{中心原子的价电子} - \text{配位原子的单电子的总和} \pm \text{离子的电荷}) / 2$$

* 若算得的结果为小数, 则进为整数; 离子的电荷负电荷取 +, 正电荷取 -。

(3) 价电子对之间的库仑斥力和保利斥力, 使价电子对之间的距离应保持最远。因此, 中心原子价电子对数与价电子对的排布有以下关系:

2	3	4	5	6	7	8
直线	三角形	正四面体	三角双锥	正八面体	单冠八面体	四方反棱柱

(4) 根据价电子对的排布确定分子的空间构型 (分子的构型是指成键原子的空间几何



排布,亦即成键电子对的空间排布)。

(5) 如果一个分子有几种可能的结构,则须确定谁是最稳定的结构。

确定稳定结构的原则如下:

① 对仅含 BP, LP 的分子,其斥力顺序为

$$LP-LP > LP-BP > BP-BP$$

② 对含有多重键的分子,则

$$\text{叁—叁} > \text{叁—双} > \text{双—双} > \text{双—单} > \text{单—单}$$

若把①②两条合起来,则对于含 BP, LP, 双键或叁键的分子时,其斥力效应为

$$\text{叁—叁} > \text{叁—LP} > \text{LP—LP} > \text{叁—双} > \text{LP—双} >$$

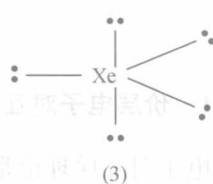
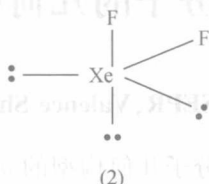
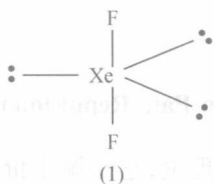
$$\text{叁—BP} > \text{双—双} > \text{LP—BP} > \text{双—BP} > \text{BP—BP}$$

即叁键的斥力效应大于孤电子对;双键的斥力介于孤对和成键电子对之间。

③ 在 AB_n 型分子中,成键电子对间的斥力随配位原子 B 的电负性的增大而减小;随中心原子 A 的电负性的增大而增大。

④ 中心原子周围在最小角度的位置上斥力大的电子对数目越少其结构越稳定。因此,若分子中同时有几种键角,则只需考察键角最小的情况,如构型为三角双锥的分子中有 90° 和 120° 两种键角,只需考察 90° 时的斥力即可。

例 1-1 XeF_2 , $\text{BP} = 2$, $\text{LP} = (8 - 2 \times 1) / 2 = 3$, $\text{VP} = 2 + 3 = 5$, 价电子对在空间按三角双锥排布,分子有三种可能的排布方式:



电子对间的最小角度为 90° , 比较三种排布的斥力:

	(1)	(2)	(3)
LP-LP	0	2	2
LP-BP	6	3	4
BP-BP	0	1	0

结构(1)的 LP-LP 排斥作用个数少,所以(1)是最为稳定的结构。 XeF_2 为直线形构型。

1.3.2 影响分子键角度大小的因素

1. 中心原子的杂化类型

轨道最大重叠原理要求,有利的成键方向是杂化轨道的空间取向。

等性杂化轨道的类型与键角的关系如下:



杂化类型	sp	sp ²	sp ³	dsp ²	sp ³ d(或 dsp ³)	sp ³ d ² (或 d ² sp ³)
构型	线形	三角形	正四面体	正方形	三角双锥	正八面体
键角	180°	120°	109°28′	90°	90°和 120°	90°

根据杂化轨道中所含原子轨道的成分可以计算两个杂化轨道间的夹角:

$$\cos\theta = \frac{s}{1-s} = \frac{p-1}{p}$$

式中 s, p 分别代表杂化轨道中所含 s, p 原子轨道的成分。本公式适用于计算 s 或 p 成分相同的两个杂化轨道之间的夹角。

如果两个杂化轨道所含 s, p 成分不相同,如在不等性杂化中,孤电子轨道与成键电子轨道之间的夹角可根据公式计算:

$$\cos\theta_{ij} = -\sqrt{\frac{s_i s_j}{(s_i - 1)(s_j - 1)}} = -\sqrt{\frac{(p_i - 1)(p_j - 1)}{p_i p_j}}$$

式中的 s_i, s_j 和 p_i, p_j 分别是不同轨道中 s 和 p 的成分。

如在水分子中两条成键轨道中 s 成分占 20%, p 占 80%, 其间夹角可求:

$$\cos\theta = 0.20/(0.20 - 1) = (0.80 - 1)/0.80 = -0.25$$

$$\theta = 104.5^\circ$$

两条孤电子对轨道中, s 成分占 30%, p 占 70%, 其间夹角可求:

$$\cos\theta = 0.30/(0.30 - 1) = (0.70 - 1)/0.70$$

孤电子轨道与成键电子轨道之间的夹角为

$$\begin{aligned}\cos\theta_{ij} &= -\sqrt{\frac{0.2 \times 0.3}{(0.2 - 1)(0.3 - 1)}} \sqrt{\frac{(0.8 - 1)(0.7 - 1)}{0.8 \times 0.7}} \\ &= 0.327\end{aligned}$$

$$\theta_{ij} = 109.1^\circ$$

如果用 b 表示成键的杂化轨道, L 表示由孤对电子所占的杂化轨道, 则夹角大小顺序为

$$\angle L, L > \angle L, b > \angle b, b$$

2. 中心原子孤对电子对的数目

对中心原子上的孤对电子对键角的影响的解释:

(1) 孤对电子含 s 电子成分多, 其电子云比成键电子对更肥胖;

(2) 孤对电子只受中心原子一个核的吸引, 它集中在中心原子核的周围。

孤对电子对对邻近电子对将产生较大的斥力, 迫使键角变小。

如 $\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ 键角由 $109.5^\circ, 107.3^\circ, 104.5^\circ$ 逐渐减小就是这个原因, 尽管这三个分子的中心原子都采取 sp^3 杂化, 但是在 CH_4 中 C 上没有孤对电子, 键角为 109.5° , 在 NH_3 中 N 上有一对孤对电子, 键角压缩到 107.3° , 在 H_2O 中 O 上有两对孤对电子, 斥力更大, 键角压缩到 104.5° 。

3. 多重键

多重键所包含的电子较多, 斥力较单键大, 结果是使分子内包含多重键的夹角增大, 单键间的夹角变小, 如 $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$, sp^2 杂化, 正常为 120° , 由于双键 $\text{C}=\text{O}$ 斥力大, 使 $\angle \text{NCO}$ 扩大至 126° , $\angle \text{NCN} = 108^\circ$ 。