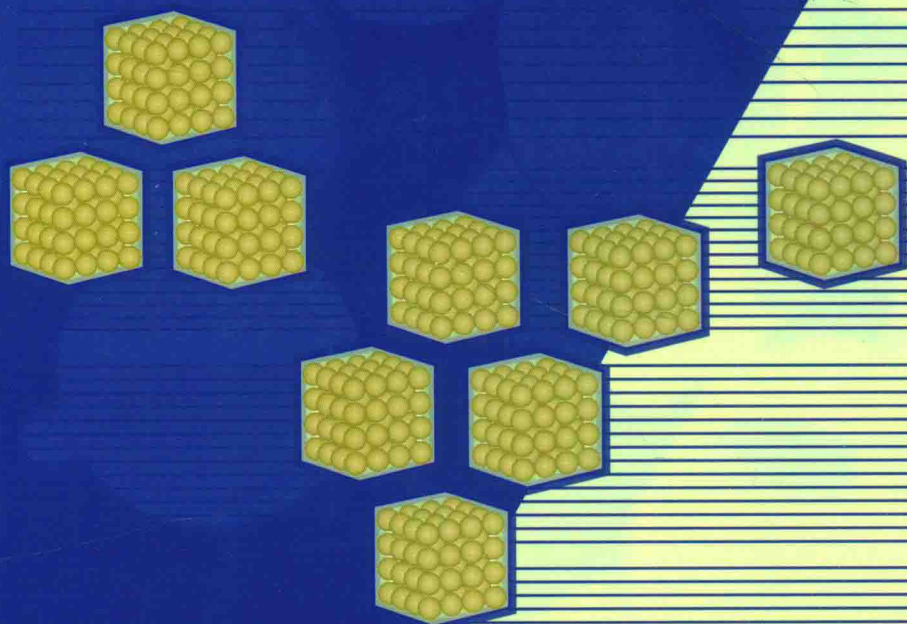


全国高等师范院校化学类规划教材

无机化学 (下册)

胡宗球 杜小旺 温丽丽 等 编著
王崇太 田正芳



科学出版社

全国高等师范院校化学类规划教材

无机化学

(下册)

胡宗球 杜小旺 温丽丽 等 编著
王崇太 田正芳

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书分上、下两册。上册 12 章,包括物质的三态与水溶液、化学动力学基础、化学热力学与相关化学平衡、物质结构四个板块。下册 14 章,包括物质的结构与性质的规律及相互关系、非金属元素、金属元素、相关领域简介四个板块。本书注重可读性、应用性和研究性。编写中叙述深入浅出,注意知识的关联与融合,适合于学生自主学习;加强理论与应用的相互衔接,力争取材的系统性与完整性;突破常规、激发兴趣。另外,知识的展开具有阶梯性,可供教学选择。

本书可作为高等院校化学类相关专业的无机化学或普通化学教材或教学参考书,也可供相关科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学. 下册/胡宗球等编著. —北京:科学出版社,2014. 1

全国高等师范院校化学类规划教材

ISBN 978-7-03-039314-2

I. ①无… II. ①胡… III. ①无机化学-师范大学-教材 IV. ①O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 299785 号

责任编辑:陈雅娴 / 责任校对:郑金红

责任印制:阎 磊 / 封面设计:迷底书装

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

安泰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 1 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2014 年 1 月第一次印刷 印张:20 1/4

字数:518 000

定价:42.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

经多年的研究型教学探索与实践,2007 年就曾有将注入了我们教学体会的讲义编写成教材服务于学生的想法,如今终于付诸实施。研究型教材和研究型教学是研究型人才培养不可或缺的重要环节。基于百花齐放,接受检验,以利改进的想法,现推出这套教材。

本书分上、下两册,共 26 章。上册为普化原理部分,包括物质的三态与水溶液、化学动力学基础、化学热力学与相关化学平衡、物质结构四个板块。下册为元素化学部分,包括物质的结构与性质的规律及相互关系、非金属元素、金属元素、相关领域简介四个板块。元素化学部分的整个知识内容都贯穿于物质分子的结构、存在与制备、酸碱性、氧化还原性、稳定性、水解性等。本书第 13~16 章即是这一部分内容的反映,但不是这些知识的罗列与堆砌,而是从基本原理出发,着重阐释事物的本质属性、规律及其相互联系,以便能更好地指导学生元素部分及后续课程。但切记不要因此而忽视、轻视元素及其化合物的个性、特殊性,而应尊重化学事实。规律性是有限的,而元素及其化合物所表现出的个性、特殊性则是无穷无尽的。正是这些个性与特殊性才造就了化学的多彩、灿烂与辉煌,才值得我们去研究。

本书编写的指导思想除把握科学性外,还有以下三点。一是可读性。可读性以适应于学生自主学习、有利于激发学生的兴趣为原则。注意大学新生的自学能力及本教材与中学教材、后续课程的衔接,知识的呈现更加自然、顺畅,必要时作出注释或说明。二是应用性。处理好传统内容与现代内容的关系,吐故纳新;原理部分与元素部分相互渗透,理论与应用相互衔接。三是研究性。研究性是个话题更是个课题,有通则又无定则。不墨守成规,勇于提出新问题、新观点,从而激发学生的创新潜能。力求做到“将头脑(思想)复杂化,将问题简单化”。

在内容的选材上尽量兼顾系统性与读者定位。用小字号排印的部分可作为扩展阅读内容,无论“教”与“学”都可以根据实际情况选取。章后的小结概括了基本内容、要求与重点,思考与研讨及习题难易有梯度,可选做或讨论。教材的容量毕竟是有限的,许多地方不可能展开叙述,稍后还将出版与之相应的学习指导书。我们期望读者在学完一章或一个板块后也进行总结归纳,由表及里,建立各知识点的内在联系;理清思路,弄清问题的来龙去脉,使之条理化。

本书由华中师范大学胡宗球老师主编,参加编写的学校有华中师范大学、海南师范大学、重庆师范大学、黄冈师范学院。编写分工为朱立红、胡宗球(第 2 章),王成刚(第 3、11 章),华英杰(第 12、20 章),杜小旺(第 17、18、25 章),朱立红(第 19 章),温丽丽(第 21 章),王崇太(第 23、24 章),田正芳(第 26 章),胡宗球(其余各章及附录)。全书最后由胡宗球修改、定稿。

由于水平所限,加之时间仓促,谬误或不成熟之处在所难免。“取其精华,去其糟粕”,本书(特别是元素部分)是一种尝试,期望读者批评指正。

路漫漫其修远兮,吾将上下而求索。

胡宗球

2013 年 1 月于桂子山

目 录

前言	
第 13 章 原子的价电子结构与共价分子结构	1
13.1 原子轨道形成分子轨道的原则及规律	1
13.1.1 成键类型与分子骨架	2
13.1.2 成键遵循的一般规律	2
13.2 共价单键、双键与叁键	3
13.2.1 共价单键	4
13.2.2 双键与叁键	5
13.2.3 分子片、组装与同类分子的结构	5
13.2.4 等电子体原理及其本质	7
13.2.5* 金属—金属多重键	8
13.3 离域大 π 键	11
13.3.1 大 π 键形成的条件、类型和键级	11
13.3.2 只含一种大 π 键的体系	12
13.3.3 有两个相同大 π 键的体系	13
13.3.4 有两种不同 π 键的体系	13
13.3.5* 由 p 轨道和 d 轨道形成的大 π 键	14
13.3.6 具有环形大 π 键的体系	15
13.3.7 影响 π 键形成的因素	15
13.4 多中心少电子键	16
13.5 配位键	18
13.5.1 非金属原子间形成的 σ 配键	18
13.5.2 金属离(原)子与配体形成的配位键	19
13.5.3 π 配键	19
13.6 π 反馈 π 键	20
13.6.1 $d \leftarrow p$ 反馈 π 键	20
13.6.2* $\pi^* \leftarrow d$ 反馈 π 键	21
13.7* 特殊类型化学键	21
13.8 键参数	23
13.8.1 键长	23
13.8.2 键角	24
小结	25
思考与研讨	25
习题	26

第 14 章 无机物的存在、合成与制备	27
14.1 元素的存在与分类	27
14.1.1 元素在周期表中的位置与金属元素的分类	27
14.1.2 元素的存在与丰度	28
14.2* 物理方法制备	30
14.2.1 从空气中分离气体	30
14.2.2 纳米材料的物理制备	31
14.3 化学方法合成与制备	32
14.3.1 化合反应法	32
14.3.2 组分交换法	34
14.3.3 置换合成法	36
14.3.4 取代合成法	38
14.3.5 缩合反应法	38
14.3.6 分解反应法	39
14.3.7 配位合成法	40
14.3.8 歧化合成法	40
14.3.9 电化学合成法	41
14.4 无机物合成与制备的综合运用	44
14.4.1 用不同的方法制备同一物质	44
14.4.2 工业制备与实验室制备的联系与差异	45
14.4.3 无机物合成与制备实例	46
14.4.4 偶合反应的利用	49
14.5* 金属还原过程热力学	50
小结	52
思考与研讨	53
习题	53
第 15 章 无机物的酸碱性与氧化还原性	54
15.1 分子型氢化物的酸碱性	54
15.1.1 酸碱性变化规律	54
15.1.2 影响酸碱性变化的因素	54
15.2 氧化物及其水合物的酸碱性	55
15.2.1 元素常见氧化物及水合物酸碱性概况	55
15.2.2 酸碱性成因与判别	56
15.2.3 酸碱性的变化规律	57
15.3 酸碱电子理论与软硬酸碱理论	59
15.3.1 Lewis 酸碱的分类	59
15.3.2 Lewis 酸碱性的比较	60
15.3.3 Lewis 酸碱与 Bronsted 酸碱的比较	61
15.3.4* 软硬酸碱理论	61
15.4 元素电势图与氧化态-Gibbs 自由能图	63

15.4.1 元素电势图及其应用	63
15.4.2 氧化态-Gibbs 自由能图及其应用	64
15.5 物质氧化还原能力的某些规律性与特殊性	67
15.5.1 单质的氧化还原性	67
15.5.2 分子型氢化物的还原性	68
15.5.3 含氧酸(盐)的氧化还原性	68
15.5.4 过氧化物与多硫化物的氧化还原性	70
15.5.5 惰性电子对效应与第六周期 p 区金属最高氧化态物质的氧化性	70
15.6 物质的结构对氧化还原能力的影响	72
15.6.1 元素结合电子的能力	72
15.6.2 氧化型物质的稳定性	72
15.6.3 还原型物质的稳定性	73
小结	74
思考与研讨	74
习题	74
第 16 章 无机物的稳定性、溶解性与水解性	76
16.1 无机物的稳定性	76
16.1.1 热分解反应的分类	76
16.1.2 热稳定性规律	78
16.1.3 热稳定性原因及影响因素	79
16.1.4 酸碱性和氧化还原能力对物质稳定性的影响	82
16.2* 无机盐的溶解性	84
16.2.1 无机盐溶解性的热力学解释	84
16.2.2 巴索洛规则	85
16.3 无机物的水解性	86
16.3.1 水解类型	87
16.3.2* 共价化合物水解的机理	88
16.3.3 水解的条件及影响因素	89
16.3.4 水解的利用与预防	90
小结	90
思考与研讨	90
习题	90
第 17 章 氢与稀有气体	92
17.1 氢	92
17.1.1 氢在自然界中的存在和分布	92
17.1.2 氢的成键特征	93
17.1.3 氢的制备与性质	94
17.1.4 氢化物	96
17.1.5 氢能源	97
17.2 稀有气体	98

17.2.1 稀有气体发展简史	98
17.2.2 稀有气体的性质和应用	98
17.2.3 稀有气体的化合物	99
小结	101
思考与研讨	101
习题	102
第 18 章 卤族元素与氧族元素	103
18.1 卤族元素	103
18.1.1 卤族元素的通性	103
18.1.2 卤素单质	104
18.1.3 卤化氢和氢卤酸	107
18.1.4* 卤化物、卤素互化物及多卤化物	109
18.1.5* 拟卤素与拟卤化物	111
18.1.6 卤素的含氧化合物	113
18.2 氧族元素	118
18.2.1 氧族元素的通性	118
18.2.2 氧的单质	120
18.2.3 氧化物、过氧化物	122
18.2.4 单质硫	125
18.2.5 硫化氢、硫化物和多硫化物	126
18.2.6 硫的含氧化合物	128
18.2.7* 硫的其他化合物	135
18.2.8* 硒和碲	136
小结	138
思考与研讨	138
习题	139
第 19 章 氮族元素和碳族元素	142
19.1 氮族元素	142
19.1.1 氮族元素的基本性质	142
19.1.2 氮及其化合物	144
19.1.3 磷及其化合物	152
19.1.4 砷、锑、铋	158
19.2 碳族元素	163
19.2.1 碳及其化合物	163
19.2.2 硅及其化合物	167
19.2.3 锗分族	170
小结	174
思考与研讨	174
习题	175

第 20 章 硼族元素	178
20.1 硼族元素通性	178
20.2 硼族元素单质	179
20.2.1 单质的提炼	179
20.2.2 单质的性质	181
20.3 硼族元素化合物	183
20.3.1 氢化物	183
20.3.2 卤化物	184
20.3.3 氧化物、氢氧化物、含氧酸及其盐	186
20.3.4* 其他化合物	189
20.3.5 应用	190
小结	191
思考与研讨	191
习题	192
第 21 章 s 区元素与 ds 区元素	194
21.1 s 区元素	194
21.1.1 s 区元素的通性	194
21.1.2 s 区元素的单质	195
21.1.3 s 区元素的化合物	197
21.1.4 锂、铍的特性及对角线规律	199
21.1.5 s 区元素的配位性	200
21.2 ds 区元素	201
21.2.1 ds 区元素的通性	202
21.2.2 ds 区元素单质	204
21.2.3 ds 区金属的冶炼	206
21.2.4 ds 区元素的化合物	208
21.2.5 不同价态化合物间的转化	215
21.2.6 ds 区元素性质的对比	217
小结	218
思考与研讨	218
习题	219
第 22 章 d 区元素	221
22.1 d 区元素的基本性质	221
22.1.1 d 区元素的结构特点与基本性质	221
22.1.2 氧化态	223
22.1.3 氧化还原稳定性	224
22.1.4 水合离子和含氧酸根的颜色	225
22.1.5 磁性	226
22.2* 钪	226
22.3 钛、锆、铪及其重要的化合物	227

22.3.1 单质的制备、性质与用途	227
22.3.2 钛的重要化合物	228
22.3.3* 锆和铪的重要化合物	230
22.4 钒、铌、钽及其重要的化合物	231
22.4.1 单质的性质与用途	232
22.4.2 五氧化二钒	232
22.4.3 钒酸盐和多钒酸盐	233
22.4.4* 铌和钽的重要化合物	234
22.5 铬、钼、钨及其重要的化合物	235
22.5.1 单质的冶炼、性质与用途	235
22.5.2 铬(Ⅲ)化合物	236
22.5.3 铬(Ⅵ)化合物	238
22.5.4 钼和钨的重要化合物	239
22.6 锰、锝、铼及其重要的化合物	241
22.6.1 单质的性质与用途	241
22.6.2 锰(Ⅱ)化合物及低价配位化合物	242
22.6.3 二氧化锰	243
22.6.4 锰(Ⅵ)和锰(Ⅶ)的化合物	243
22.6.5* 锝和铼的重要化合物	245
22.7 铁系元素	246
22.7.1 铁系金属的性质和用途	246
22.7.2 氧化物和氢氧化物	247
22.7.3 铁系元素的重要盐类	248
22.7.4 铁系元素的配合物	250
22.8 铂系元素	254
22.8.1 铂系元素的通性	254
22.8.2 铂系元素化合物	254
小结	257
思考与研讨	257
习题	258
第 23 章 f 区元素	262
23.1 镧系元素	262
23.1.1 存在、提炼和应用	262
23.1.2 镧系元素通性	264
23.1.3 镧系元素化合物的颜色和磁性	266
23.1.4 镧系金属的重要化合物	267
23.2 锕系元素	271
23.2.1 锕系元素通性	271
23.2.2 锕系金属的重要化合物	272
小结	276

思考与研讨	277
习题	277
第 24 章 功能材料及应用简介	278
24.1 功能材料的定义	278
24.2 功能材料的分类	278
24.2.1 按材料的化学键分类	278
24.2.2 按材料的物理性能分类	279
24.2.3 按材料的功能分类	279
24.2.4 按材料的性能分类	280
24.3 超导材料	280
24.3.1 超导材料的分类	281
24.3.2 超导材料的特性	281
24.3.3 超导材料的应用	282
24.4 生物医学材料	282
24.4.1 生物医学材料的分类	282
24.4.2 生物医学材料的特点	283
24.4.3 生物医学材料研究的发展趋势	284
24.5 纳米材料	285
24.5.1 纳米的定义	285
24.5.2 纳米材料的分类	286
24.5.3 纳米微粒的基本理论	286
24.5.4 纳米技术的应用前景	287
思考与研讨	288
第 25 章 绿色化学简介	289
25.1 绿色化学研究的兴起和意义	289
25.1.1 环境保护与可持续发展	289
25.1.2 绿色化学的产生	290
25.2 绿色化学原理及发展	290
25.2.1 原子经济反应	290
25.2.2 绿色化学的 12 项原则	290
25.2.3 绿色化学研究的主要内容和方法	291
25.3 绿色化学的应用前景	292
25.3.1 绿色原料的应用	292
25.3.2 资源综合的应用	292
25.3.3 原子经济反应的应用	293
25.3.4 绿色催化剂的应用	293
25.3.5 绿色工艺的应用	293
思考与研讨	294
第 26 章 生物无机化学简介	295
26.1 概述	295

26.1.1 生物无机化学的历史	295
26.1.2 生命中的元素	295
26.1.3 生物大分子的结构	296
26.2 生命体中重要的元素和化合物	297
26.2.1 成酶金属及其功能	297
26.2.2 非成酶金属及其功能	304
26.2.3 非金属元素及其化合物	305
26.3 金属药物	306
26.3.1 治疗药物	306
26.3.2 诊断药物	307
26.4 生物矿化	307
思考与研讨	308
主要参考书目	309
部分习题答案	310

第 13 章 原子的价电子结构与共价分子结构

我们常说物质的结构决定物质的性质、物质的性质决定其应用。从 19 世纪到 20 世纪,化学家合成了从简单到复杂的天然物质和自然界没有的新物质,研究其性质、结构及结构与性能的关系,再到物质的应用。现代分子设计则反其道而行之:根据分子结构与性能的关系,按照预设的性能要求设计新型物质,确定新型物质的合成路线,再运用各种手段与技巧将目标物合成出来。可见,对分子结构的认识在化学的学习和研究中至关重要。然而,物质分子千千万万,结构形形色色,对这些物质分子结构的认识是初学者的一大难点。

在第 10 章我们学习了一些简单无机物分子的结构,但在讨论分子结构时常有如下疑问:

(1) 为什么同一原子在不同的分子中其成键情况不同(如 SO_2 和 SO_3)? 同类型的分子其中心原子的成键(杂化)情况为什么有的相同(如 AB_4 型的 CH_4 和 SiH_4 、 AB_6 型的 SF_6 和 SiF_6^{2-}),有的又不相同(如 AB_2 型的 CO_2 和 SO_2 、 AB_5 型的 PF_5 和 ClF_5)? 又如, CO_2 、 O_3 等有 3 种可能的空间构型:直线形、“V”形、三角形。为何 CO_2 是直线形而 O_3 是“V”形,而不是其他构型呢? 其原因何在?

(2) 虽然杂化轨道理论、VSEPR 理论为我们判断分子的空间构型提供了依据,但是这种判断方法通常是以已知分子结构为前提的。VSEPR 理论把双键、叁键当作单键处理是在已知分子结构的情况下,若分子结构未知,则难以判断其构型,或难以判断其成键特征。例如 ClO_2 和 Cl_2O ,由 VSEPR 理论可知 Cl_2O 电子对成四面体,而分子成角形结构。对于 ClO_2 ,中心 Cl 原子有 7 个价电子,与 O 成键时 O 提供 1 个还是 2 个电子? 既不好确定空间构型,也难于判断成键特征。在判断 XeO_4 、 SO_4^{2-} 等的空间构型时,O 提供的电子数为何当零计? 什么情况下不计为零? 又如 SO_2 和 SO_3 等分子,S 有 6 个价电子,O 提供几个价电子(0、1 或 2)? S 采用什么杂化态与 O 成键? O_3 呢?

(3) 对千千万万的分子结构是否需要一个个地去认识? 由原子形成分子,原子轨道形成分子轨道,其分子的空间构型、成键情况有无规律可循? 其本质又是什么? 遵循什么原则?

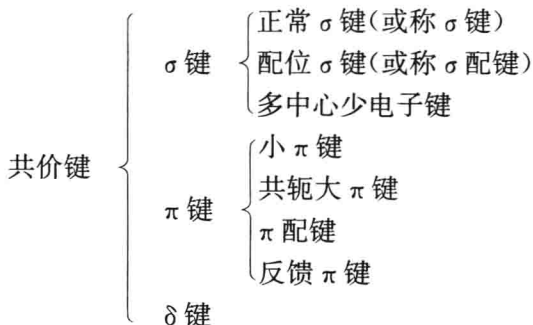
对于不太大的分子而言,在只知分子组成的前提下,仅从理论上是否可推测其空间构型和成键情况? 或是对某些未知(尚未得到的物质)分子体系是否能稳定存在给出预测? 从理论上讲,如果物质分子或离子的结构能稳定存在,就有可能合成出这些物质。我们就从原子的价电子结构入手,去认识、解决这些问题。本章只讨论共价化合物或离子化合物中的共价部分,即共价键。

13.1 原子轨道形成分子轨道的原则及规律

为了讨论问题的方便,我们把处在中间、与多个原子相键连的原子称为中心原子,与中心原子相键连的原子称为配位原子(不一定有配位键),配位原子的数目称为配位数(coordination number, CN)。中心原子可以只有 1 个,也可以有多个(如 H_3PO_4 有 P 和羟基 O 等 4 个中心原子)。分子中某一原子可以是中心原子,同时也可能是另一中心原子的配位原子(如 H_3PO_4 中的羟基 O 既是 P 的配位原子,又是 P 和 H 的中心原子)。把只与一个原子成键的原子称为端点原子,如 H_3PO_4 中的 H 原子和非羟基 O 原子。

13.1.1 成键类型与分子骨架

就目前已知,按原子轨道的对称性及形成分子轨道的形式可将分子轨道分成三类: σ 分子轨道、 π 分子轨道和 δ 分子轨道。由它们形成的键分别称为 σ 键、 π 键和 δ 键。其关系为



在这些键中,决定分子骨架(空间构型)的是 σ 键, π 键和 δ 键不影响分子的框架结构。这是 VSEPR 理论把双键和叁键当单键处理的原因。与中心原子配位的原子数目等于中心原子形成的 σ 键数。由于用于形成 σ 分子轨道、 π 分子轨道和 δ 分子轨道的原子轨道的对称性不同, σ 键、 π 键和 δ 键的对称性也就互不相同,因此这些分子轨道可分别加以处理。

13.1.2 成键遵循的一般规律

由原子轨道形成分子轨道应遵循三个原则:对称性匹配、能量相近和轨道最大重叠。分子中的电子在分子轨道中填充时也遵循能量最低原理、Pauli 不相容原理和 Hund 规则。

由于原子的半径不同、原子轨道伸展的远近不同,受电子屏蔽效应与钻穿效应的影响,不同轨道上的电子受到核的吸引力不同。内层轨道(电子)受到核的吸引力大、半径小、能量低,在成键过程中重叠程度很小,可认为基本上不参与成键。参与成键的是能量相对较高的价轨道,原子的价轨道能量相近,可相互杂化成键。因此,原子的价电子结构决定了由它们形成的不同分子的空间构型,也决定了这些分子的成键特征。在下面的讨论中,都将依据原子的价电子结构来讨论其在不同物质分子中的成键情况。

由原子轨道形成分子轨道的规律可归纳如下:

(1) 两原子成键时原子间最多只能形成 1 个 σ 键,但同时还可能形成数量不等的 π 键或 δ 键。例如, H_2 、 HX 、 X_2 均为单键(σ), O_2 为双键($\sigma + \pi$), N_2 为叁键($\sigma + 2\pi$), O_3 的 O 与 O 间为 1.5 个键($\sigma + 1.5\pi$), CO_2 的 C 与 O 间为双键($\sigma + 2\pi$),双核配合物 $Ar'CrCrAr'$ (见 13.2.5)中的 Cr 与 Cr 间为五重键($\sigma + 2\pi + 2\delta$)。

(2) 原子形成分子时要求原子中的价电子尽可能配对成最多的键,达到成键最大化,以获得最低的能量。这就要求原子中的价电子或者参与一定形式的成键,或者以孤对电子的形式存在,如果是单个电子的形式存在则不稳定,易与其他活性分子或离子发生反应或自身聚合。但在某些奇电子分子中必然有未成对电子存在,这些物质分子均有较高的活性,在温度稍低时便会发生聚合,以使电子配对。例如, NO 二聚成 N_2O_2 , NO_2 二聚成 N_2O_4 , NO 和 NO_2 聚合形成 N_2O_3 。 O_2 分子虽为偶电子分子,但分子中的 π^* 轨道中仍有未成对电子, O_2 的活泼性与此未成对电子也有关。

(3) 一般而言,原子的最大成键数(σ 键 + π 键 + δ 键)等于该原子价轨道的数目。因此,可根据原子的价轨道数,确定各种原子的最大成键数。例如,H 只能成一个共价键,第二周期

元素原子最多只能成 4 个共价键,第三、四周期元素原子最多可成 9 个共价键。至于是否真能达到最大成键数,还要看中心原子的价电子数、中心原子和配位原子的半径、电负性大小和整个分子体系的电荷情况。除第一、二周期外,其他周期元素原子往往达不到最大成键数。

例如,第二周期元素原子从 Be 到 O 都能成 4 个共价键。第三周期及以后的元素原子能形成 4 个以上共价键,如 PF_5 、 PF_6^- 、 SF_6 、 SiF_6^{2-} 等。F 与 Cl、Br 形成的化合物只有 ClF_5 、 BrF_5 ,与第五周期的 I 则形成 IF_7 ,这是因为 I 的半径大。同理,Cl、Br 与 I 原子的互化物只有 ICl_3 和 IBr_3 ,但还未见 ICl_7 或 IBr_7 ,这是因为配位原子 Cl、Br 的半径大,不能有更多的排布。

第三周期的 Na^+ 有 9 个空的价轨道,在穴醚配合物 $[\text{Na}(\text{crypt-222})]^+ \text{Na}^-$ (见 13.5.2) 中, Na^+ 就是 8 配位结构。

在第四周期元素中,现已合成出 Cr 的酸根离子 CrO_8^{3-} ($2\text{CrO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{CrO}_8^{3-} + 8\text{H}_2\text{O}$),Cr 与 O 成 8 个单键;在化合物乙酸亚铬 $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中,Cr 与 Cr 成 4 重键,同时与 5 个 O 成 5 个单键,共成 9 个键。在 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ 中,Co 与 4 个 NO_3^- 成 8 个键。同理,第六周期元素原子有 16 个价轨道,最大成键数为 16,也已合成出该周期中铈元素的具有 12 配位的化合物硝酸铈铵(ammonium ceric nitrate)。图 13.1 给出了 3 个具有高配位数的酸根离子的结构。

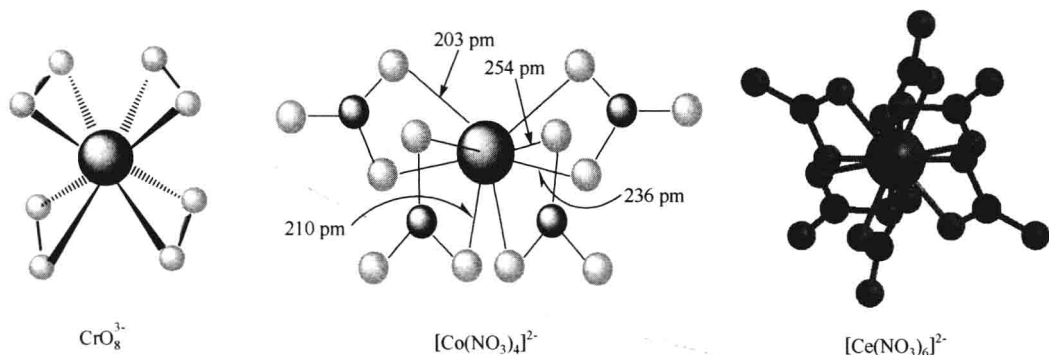


图 13.1 CrO_8^{3-} (CN=8)、 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ (CN=8) 和 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ (CN=12) 的空间结构

(4) 对中心原子的价电子结构相同(不一定是同族元素原子)、成键类型相同、配位原子或基团数及价数也相同的分子,则就中心原子而言,其电子对和分子的空间构型必定相同。这一规律是等电子体原理的本质反映。

(5) 对只有一个中心原子的分子或离子而言,中心原子一般是半径较大、电负性较小的原子,配位原子一般是半径较小、电负性较大的原子,并且对 AB_n 型的分子或离子,因 A 周围的环境相同,A 的电子对与分子必定呈某种对称性,如卤素互化物、 NX_3 、 PX_5 、 CO_2 、 O_3 、 SF_4 、 SF_6 、 SO_3 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 ClO_4^- 、 MnO_4^- 等。

(6) 成键电子或孤对电子间要尽可能相互远离,使斥力最小。

13.2 共价单键、双键与叁键

本节我们只涉及具有简单共价单键和多重键的共价分子的空间构型和成键情况。

为讨论问题的方便,在下面的图形分析中我们用实体 、网线  和空心  分别表示

双电子占据、单电子占据和空轨道,分别用瘦长和短胖代表杂化轨道和孤对电子。

13.2.1 共价单键

此处所述的共价单键是指成键的两原子各提供一个电子所成的 σ 键。以主族元素为例,分析原子的价电子结构与成共价单键的规律。

1) H与He

H的电子结构是 $1s^1$,半径小,只能接受1个电子成1个 σ 键;He的电子结构是 $1s^2$,价轨道已填满2个电子,预计不能成键。

2) s区元素

碱金属、碱土金属的价电子结构分别为 ns^1 、 ns^2 ,分别只有1个和2个价电子,相对于同周期元素原子而言,半径大,电负性小,与非金属反应时易失去这1个或2个价电子,形成离子化合物而分别显+I和+II氧化数。但铍可形成共价化合物,如 BeH_2 、 BeCl_2 等。

3) 卤素

卤素原子的价电子结构为 $ns^2 np^5$,价电子数为奇数。作端点原子时,由于4个价轨道中有3个已填满了2个电子,只有那个单电子占据的p轨道可以接受电子成键,是一价分子片,故作端点原子时只能成1个 σ 键,且显+I或-I氧化数。氯、溴、碘作中心原子时,由于有可用的与价层p轨道能量相近的价层d轨道,且半径较大,价层p轨道和价层s轨道上的电子可依次激发到价层d轨道上,进而可与多个原子成键,如图13.2所示。因卤素原子价电子数为奇数,故可成奇数个 σ 键,并呈奇数氧化数,如卤素互化物 ClF_3 、 BrF_3 、 IF_3 、 ICl_3 、 IBr_3 、 ClF_5 、 BrF_5 、 IF_5 、 IF_7 等。F原子无价层d轨道,半径又小,一般只能成1个 σ 键。

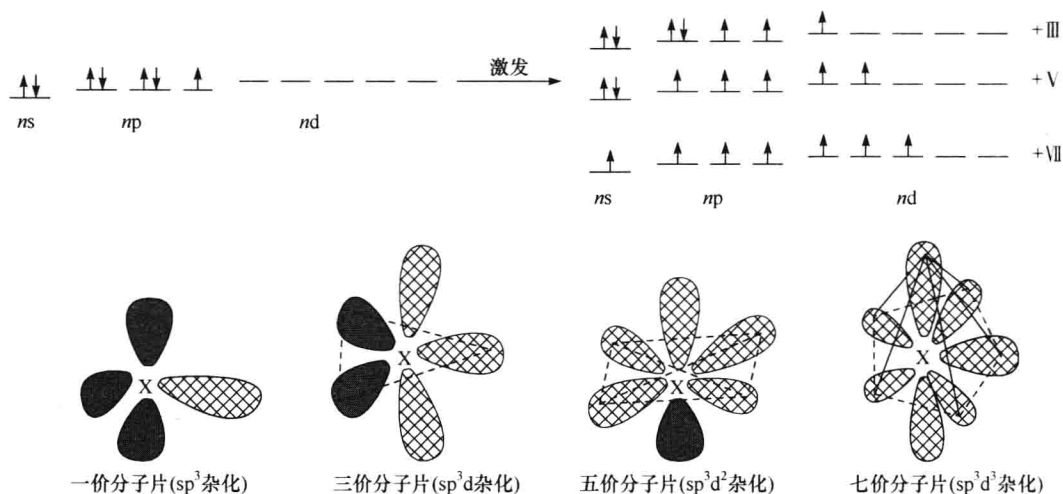
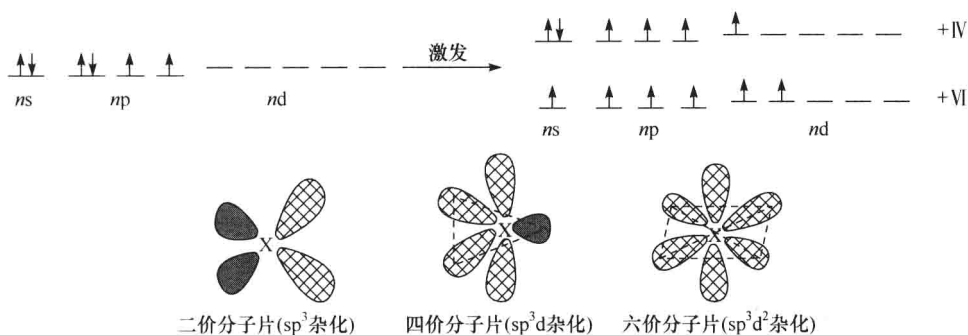


图 13.2 卤素原子的价电子结构、成 σ 键数及电子对空间分布示意图

4) 氧族元素

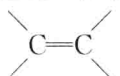
氧族元素原子的价电子结构为 $ns^2 np^4$,有6个价电子,为偶数。6个电子排布在4个价轨道上,只有2个价层p轨道是单电子占据的。氧原子无价层d轨道,只能与2个一价分子片成2个 σ 键,如 H_2O 、 OF_2 、 Cl_2O 等。硫、硒、碲作中心原子时,同样因有价层d轨道可用,当这些价电子依次激发时,如图13.3所示,可分别有4个或6个成单电子,即可有4个或6个价电子参与成键,为四价或六价分子片,故氧化数可为-II、+II、+IV和+VI,如 H_2S 、 SCl_4 、 SF_4 、 SF_6 等。

图 13.3 氧族元素原子的价电子结构、成 σ 键数及电子对空间分布示意图

同理,可分析 p 区氮族、碳族和硼族元素原子成 σ 单键数及氧化数规律,对副族元素同样可依其价电子特征进行分析。

13.2.2 双键与叁键

当与某原子成键的原子数少于该原子的可成 σ 键数时,则会出现多重键或离域 π 键。例如,当 O 原子只与 1 个原子成键时,只能成 1 个 σ 键,而 O 是二价分子片,需要成 2 个键,另一个便是 π 键(如 O_2 、 $H_2C=O$ 等);C 原子可成 4 个键,但 C_2H_4 分子中的 C 只与 2 个 H 和另 1 个 C 共 3 个原子成键,故 C 与 C 间还有 1 个 π 键,所以 C_2H_4 中有双键。同理, N_2 和 C_2H_2 中有叁键。根据 13.1 节的分析及成键规律(3), C_2H_4 和 C_2H_2 均有两种排列形式,但只有



成键形式才能满足 C 成 4 个键的要求。又如 CO_2 分子,其价键结构

在图 10.15 中已经给出。在 CO 中,C 与 O 间也能成 3 $[=(4+2)/2]$ 个键,表示为 $:C \equiv O:$ 。对于 NO,N 与 O 间可成 2.5 $[=(3+2)/2]$ 个键($\sigma + \pi + \Pi_2^3$,三电子 π 键相当于 0.5 个 π 键),

表示为 $\cdot \ddot{N} \equiv \ddot{O} \cdot$ 。CO 和 NO 的结构也可分别表示为 和

可见,当原子间只形成简单共价单键和多重键时,其成键数只与价电子数有关。对主族元素而言,当价层 d 轨道参与成键时最多可成 N 个 σ 键,价层 d 轨道不参与成键时,等电子原子和多电子原子可成 $(8-N)$ 个 σ 键,缺电子原子成 N 个 σ 键,其中 N 为族数或价电子数。

13.2.3 分子片、组装与同类分子的结构

为了与数以千万计的分子结构打交道,我们不妨在原子和分子之间引入分子片(molecular fragment)和组装(assembly)的概念。分子片这一名词是霍夫曼(Hoffmann)在他的等瓣性原理(isolobal principle)中首先提到的。分子片是指组成分子的碎片。就像裁缝将布料裁剪成片,再缝制成各式各样的衣服一样,我们也可以将分子“裁剪”成片,然后再让不同的分子片反应生成各种物质分子,此即常说的“组装”。例如,可将 CH_4 “裁剪”成 CH_3 和 $H^\oplus$,或 CH_2 和 2 个 H,或 CH 和 3 个 H,或 C 和 4 个 H。根据分子片的可成键数分为一价、二价、三价等。例如,一价分子片 CH_3 、 NH_2 、 OH 、 $Mn(CO)_5$ 、 $Co(CO)_4$,二价分子片 CH_2 、 NH 、 $Fe(CO)_4$ 、 $Ru(PR_3)_4$,

① $H-CH_3 \longrightarrow -H + -CH_3$ 或 $H:CH_3 \longrightarrow H \cdot + \cdot CH_3$,称为共价键的均裂。