

无机及分析化学

WUJI JI FENXI HUAXUE

主编 赵梅



无机化学及分析化学是药学专业的重要基础课程,能为学生后续学习有机化学、药物化学、药物分析、药剂学等重要的药学专业课程打下坚实的化学基础。本教材的内容紧紧围绕药学专业人才的培养目标,根据药学专业的职业特点及高职高专药学专业基础化学的课程教学要求,以培养学生获得从事药学类职业岗位的基本职业能力为核心,突破传统教学内容和体系,以针对性和实用性为原则。在编写时注重理论知识联系实际应用、减少复杂的理论论述及公式推导、文字叙述深入浅出、知识点明确,使学生获得从事药学相关职业岗位必需的无机及分析化学的基础知识、基本理论、基本技能,初步形成应用所学知识分析和解决实际问题的能力,培养良好的职业道德和实事求是、精益求精的职业精神。

本教材在内容选编方面有以下特点。

1. 在探讨无机化学及分析化学知识相关性的基础上,将无机化学和分析化学中的化学分析知识有机整合,主要讲授物质的结构、常见元素及化合物、化学反应速率、化学平衡、酸碱平衡、沉淀溶解平衡等无机化学知识及常用的滴定分析法等化学分析方法,使学生在无机化学及分析化学的学习中实现知识的延续及整合。
2. 主要针对对象为药学及相关专业高职高专学生,在分析并准确把握本门课程在该专业课程体系中的定位和作用的基础上,结合《中华人民共和国药典》及药物临床应用中的典型实例,按照实际工作任务、工作过程适当引进药物发展的新内容,着重培养学生分析问题、解决问题的能力。
3. 根据章节内容、无机化学及分析化学的特点,设置了“知识链接”,以扩大学生学习的视野、提高学生的学习兴趣。
4. 每章开始处给出学习目标,使学生明确本章节的学习重点。
5. 每章结尾处给出小结,使学生能及时总结所学重要知识点。
6. 每章给出相应的习题,帮助学生及时巩固所学知识。



Mu Lu

目 录

第一章 物质结构	1
第一节 原子结构	1
第二节 元素周期律与元素周期表	7
第三节 化学键	10
第四节 分子的极性	16
第五节 分子间作用力和氢键	17
小结	19
习题	20
第二章 重要元素及其化合物	22
第一节 非金属元素及其化合物	22
第二节 金属元素及其化合物	33
小结	40
习题	40
第三章 溶液	42
第一节 分散系	42
第二节 溶液浓度的表示方法	44
第三节 溶液的配制、稀释和混合	47
小结	49
习题	50
第四章 化学反应速率与化学平衡	52
第一节 化学反应速率	53
第二节 化学平衡	56
小结	61
习题	61



第五章 定量分析的误差及有效数字	63
第一节 定量分析的误差	63
第二节 有效数字及运算规则	67
小结	70
习题	70
第六章 滴定分析基础	73
第一节 滴定分析法概述	73
第二节 基准物质与滴定液	76
第三节 滴定分析计算	79
小结	81
习题	82
第七章 酸碱平衡与酸碱滴定法	84
第一节 酸碱质子理论	84
第二节 弱酸碱溶液的离解平衡	86
第三节 水的离解和溶液的酸碱性	89
第四节 缓冲溶液	93
第五节 酸碱指示剂	95
第六节 酸碱滴定的基本原理	97
第七节 酸碱滴定液的配制与标定	102
第八节 酸碱滴定法的应用	103
小结	106
习题	107
第八章 氧化还原平衡与氧化还原滴定法	109
第一节 氧化还原的基本概念	109
第二节 电极电势	112
第三节 氧化还原滴定法的指示剂	115
第四节 高锰酸钾法	116
第五节 亚硝酸钠法	118
第六节 碘量法	120
小结	123
习题	123
第九章 配位平衡与配位滴定法	126
第一节 配位化合物	127



第二节	配位平衡	130	
第三节	配位滴定法	131	
第四节	EDTA 滴定液的配制与标定	137	
第五节	EDTA 滴定法的应用与示例	138	
小结	140	
习题	140	
第十章 沉淀溶解平衡与沉淀滴定法			143
第一节	溶度积原理	143	
第二节	沉淀滴定法	146	
第三节	基准物质及标准溶液	151	
第四节	沉淀滴定法的应用与示例	151	
小结	152	
习题	152	
附录			155
部分习题答案.....			166
参考文献			170



第一章

物质结构

无 · 机 · 及 · 分 · 析 · 化 · 学

学习目标

1. 掌握原子核外电子的运动状态、排布。
2. 掌握元素性质周期变化的基本规律。
3. 掌握化学键、分子间作用力的主要类型及特点。

知识链接

人类探索物质结构的历史由来已久。18世纪,波义耳最早提出元素的科学定义;19世纪初,道尔顿提出了原子学说;1811年,阿伏伽德罗提出分子说,50年后科学界承认了他的分子假说,确立了原子分子论;1869年后,门捷列夫揭示元素周期律,从理论上指导了化学元素的发现和应用;1901年,汤姆生提出电子在原子中的运动状态,即关于原子结构的模型,后人称为汤姆生模型;1909年,卢瑟福从 α 粒子的散射实验得出原子的有核模型;1913年,玻尔创立了原子结构理论。人类对物质结构的探索从未停止。

第一节 原子结构

一、原子

(一) 原子的组成

原子是由居于原子中心的带正电的原子核和核外高速运动的带负电的电子构成。原子核由质子和中子构成。

核电荷数是指原子核所带的电荷数。原子核中每个质子带1个单位正电荷,中子不带电荷,因此,核电荷数由质子数决定。各元素按核电荷数由小到大的顺序进行编号,所得的序号称为该元素的原子序数,即原子序数在数值上等于该原子的核电荷数,如氧元素原子核



内有 8 个质子,原子的核电荷数为 8。

原子作为一个整体为电中性,原子核所带的正电量和核外电子所带的负电量相等。即 8 号氧元素,核电荷数为 8,核外有 8 个电子。

综上所述,在原子中存在以下关系:

$$\text{原子序数} = \text{核电荷数} = \text{核内质子数} = \text{核外电子数}$$

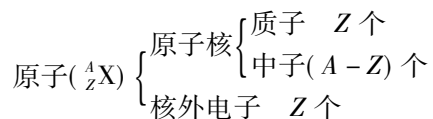
(二) 原子的质量

原子主要由质子、中子、电子组成。由于电子的质量很小,约为质子质量的 $\frac{1}{1836}$,所以在计算原子质量时,电子质量通常忽略不计,只计原子核质量(即质子和中子的质量总和)。

质子、中子的质量都很小,分别为 $1.6726 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 和 $1.6748 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 。计算时,为方便起见,通常用质子、中子的相对质量进行,即以 ^{12}C 原子质量的 $\frac{1}{12}$ (质量为 $1.6606 \times 10^{-27} \text{ kg}$) 为衡量标准,质子和中子与它的相对质量分别为 1.007 和 1.008,取近似整数值为 1。将原子核内所有的质子和中子的相对质量取近似整数值相加,所得的数值称为原子的质量数,则:

$$\text{质量数}(A) = \text{质子数}(Z) + \text{中子数}(N)$$

如以 ${}^A_Z\text{X}$ 代表一个质量数为 A、质子数为 Z 的原子,则构成原子的粒子间的关系可以表示如下:



阳离子是原子失去核外电子,阴离子是原子得到电子。同种元素的原子和离子间的区别只是核外电子数目不同。

例如, ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ 表示氯原子:质量数 37,质子数 17,中子数 20,核外电子数 17,是第 17 号元素。 ${}^{37}_{17}\text{Cl}^-$ 表示带 1 个单位负电荷的氯离子:质量数 37,质子数 17,中子数 20,核外电子数 18。

二、同位素

元素是具有相同核电荷数(即核内质子数)的同一类原子的总称。核素是指具有一定数目质子和一定数目中子的一种原子。同位素是指质子数相同而中子数不同的同种元素的一组核素,即同位素是同一元素的不同原子,其原子具有相同数目的质子,但中子数目却不同。如氢元素的同位素有: ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$ 和 ${}^3_1\text{H}$; 碳元素的同位素有 ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{13}_6\text{C}$ 和 ${}^{14}_6\text{C}$; 碘元素的同位素有 ${}^{127}_{53}\text{I}$, ${}^{131}_{53}\text{I}$; 钴元素的同位素有 ${}^{59}_{27}\text{Co}$, ${}^{60}_{27}\text{Co}$ 等。同一元素的各种同位素原子间物理性质有差异,但化学性质几乎完全相同。

同位素可分为稳定性同位素和放射性同位素两类。稳定性同位素没有放射性。放射性

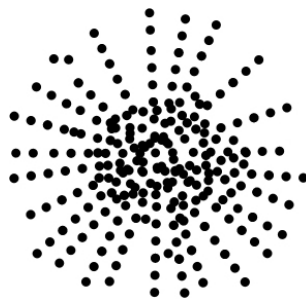


同位素能自发地放出不可见的 α 、 β 或 γ 射线。放射性同位素医药学上被广泛应用。例如： $^{131}_{53}\text{I}$ 是治疗甲状腺疾病最常用的放射性药物； $^{60}_{27}\text{Co}$ 放出的射线能深入组织，对癌细胞有破坏作用； $^{14}_6\text{C}$ 含量的测定可推算文物或化石的“年龄”。放射性同位素的原子放出的射线，可以用灵敏的探测仪器测定出它们的踪迹，所以放射性同位素的原子又称为“示踪原子”，可用于研究药物的作用机制、吸收、代谢等。

三、原子核外电子的运动状态

(一) 电子云

电子是质量很小的带负电荷的粒子，其在核外作高速运动但没有固定的运动轨迹。电子在核外空间某一区域内出现机会的多少（即电子在核外空间各处出现的概率），可通过数学统计中的概率，用单位体积内小黑点的数目来表示。小黑点密集的地方，表示电子出现的概率大，黑点稀疏的地方，表示电子出现的概率小。用小黑点的疏密表示电子概率分布的图形称为电子云。例如氢原子只有一个电子，该电子在核外的运动状态即电子云如图 1-1 所示。



由图 1-1 可见，离核越近的地方黑点越密集，电子出现的频率越高；离核越远的地方黑点越稀疏，电子出现的频率越低。

图 1-1 氢原子的电子云示意

注意：电子云图中的黑点不表示电子的数目，只表示电子可能出现的瞬间位置。

(二) 核外电子的运动状态

核外电子的运动状态从电子层、电子亚层、电子云的伸展方向和电子的自旋 4 个方面来描述。

1. 电子层 在含有多电子的原子里，电子处于不同的能级状态，离核较近的电子能量较低，离核较远的电子能量较高。根据电子的能量差异和运动区域离核的远近不同，通常将核外电子运动的不同区域分成不同的电子层，用 n 表示， n 值越大，表示电子运动的区域离核越远，电子的能量越高，表达方式如下：

电子层(n)	1	2	3	4	5	6	7
电子层符号	K	L	M	N	O	P	Q

2. 电子亚层和电子云的形状 科学研究表明，同一电子层中电子的能量稍有差别，电子云的形状也不相同。同一电子层中，当电子云形状相同时，电子具有相同的能量；当电子云形状不同时，电子具有的能量不同。这些处于同一电子层中不同能量的电子云用电子亚层来描述，分别用 s 、 p 、 d 、 f 等符号来表示。 s 亚层的电子称为 s 电子， p 亚层的电子称为 p 电子，以此类推。在同一电子层中，亚层电子的能量按 s 、 p 、 d 、 f 的顺序依次增大，即 $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ 。

每一电子层中所包含的亚层数等于其电子层数：① $n = 1$ 有 1 个亚层，称 $1s$ 亚层；② $n = 2$ 有 2 个亚层，称 $2s$ 亚层和 $2p$ 亚层；③ $n = 3$ 有 3 个亚层，称 $3s$ 亚层、 $3p$ 亚层和 $3d$ 亚层；④ $n = 4$ 有 4 个亚层，称 $4s$ 亚层、 $4p$ 亚层、 $4d$ 亚层和 $4f$ 亚层……



3. 电子云的伸展方向 不同的电子亚层的电子云形状不同。s 亚层的电子云是以原子核为中心的球形(图 1-2), p 亚层的电子云为哑铃形(图 1-3)。d 亚层、f 亚层的电子云形状比较复杂,这里不作介绍。

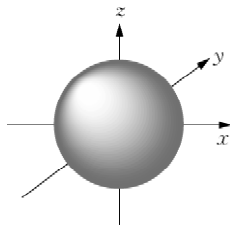


图 1-2 s 电子云

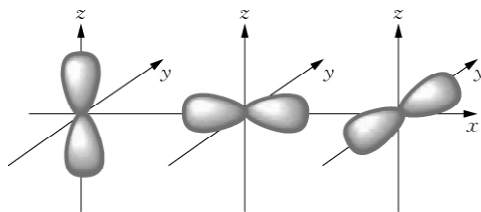


图 1-3 p 电子云的 3 种伸展方向

同一电子亚层的电子云形状虽然相同,但它们具有不同的伸展方向。把在一定电子层上、具有一定形状和伸展方向的电子云所占据的空间称为 1 个原子轨道。s 电子云是球形对称的,在空间各个方向上伸展的程度相同(图 1-2),没有方向性,s 状态的电子云只有 1 个轨道;p 电子云在空间有 3 个方向,分别沿 x, y, z 轴的方向伸展(图 1-3),p 状态的电子云有 3 个轨道;d 电子云有 5 种伸展方向,d 状态的电子云有 5 个轨道;f 电子云有 7 种伸展方向,f 状态的电子云有 7 个轨道。

每个电子层中可能有的最多原子轨道数为 n^2 (表 1-1)。

表 1-1 1~4 电子层的亚层及原子轨道数

电子层(n)	亚层	原子轨道数
$n = 1$	1s	$1 = 1^2$
$n = 2$	2s, 2p	$1 + 3 = 4 = 2^2$
$n = 3$	3s, 3p, 3d	$1 + 3 + 5 = 9 = 3^2$
$n = 4$	4s, 4p, 4d, 4f	$1 + 3 + 5 + 7 = 16 = 4^2$
n	……	n^2

4. 电子的自旋 电子在核外围绕原子核旋转的同时,本身还在做自旋运动。电子自旋有顺时针和反时针两种方向,通常用向上箭头“ \uparrow ”和向下箭头“ \downarrow ”表示。实验证明,自旋方向相同的两个电子相互排斥,不能在同一个原子轨道内运动;自旋方向相反的两个电子相互吸引,能在同一个原子轨道内运动。每个原子轨道最多可以容纳自旋方向相反的两个电子。

综上所述,原子核外每个电子的运动状态都要由它所处的电子层、电子亚层、电子云在空间的伸展方向和自旋状态 4 个方面来决定。

四、原子核外电子的排布

(一) 原子核外电子的排布规律

根据原子光谱实验和量子力学理论,原子核外电子的排布遵循以下 3 个规律。



1. 泡利不相容原理 泡利(Pauli)不相容原理是1925年奥地利物理学家泡利提出的。该原理指出在同一原子中没有运动状态完全相同的电子存在,即使两个电子处于同一轨道,这两个电子的自旋方向必相反。因此,每个原子轨道最多只能容纳2个自旋方向相反的电子。而各电子层中最多可容纳的电子数为 $2n^2$ 。1~4电子层可容纳电子的最大数目如表1-2所示。

表1-2 电子层可容纳电子的最大数目

项 目	K(1)			L(2)			M(3)			N(4)		
电子亚层	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f		
亚层中的轨道数	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7		
亚层中的电子数	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14		
每个电子层中可容纳电子的最大数目($2n^2$)	2			8			18			32		

2. 能量最低原理 核外电子排布时总是尽先占有能量最低的轨道,然后才依次进入能量较高的轨道。图1-4为多电子原子中原子轨道能量由低到高的顺序,图中1个圆圈代表1个原子轨道。其中1个原子中能量相等的轨道称为简并轨道或等价轨道,如同一亚层的3个p轨道或5个d轨道为简并轨道。

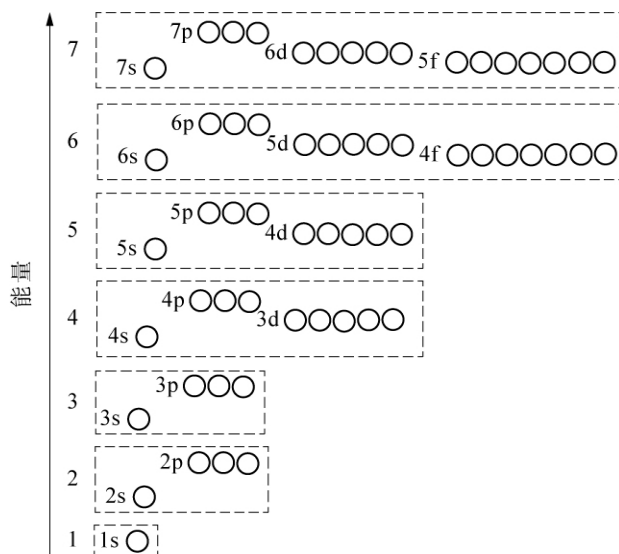


图1-4 原子轨道近似能级示意

最外层电子填充轨道顺序为: $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d \rightarrow 7p \rightarrow \dots$

3. 洪特规则 在同一亚层的各个轨道(即简并轨道)中排布电子时,电子尽可能分占不同的轨道,且自旋方向相同,这个规则称为洪特(Hund)规则。

例如,碳原子核外有6个电子,其中2个先填入 $1s$ 轨道,2个填入 $2s$ 轨道,最后2个电子根据洪特规则,应分占以自旋相同的方式进入 $2p$ 亚层的两个能量相等的轨道。



此外,洪特规则还指出,在简并轨道中,当电子全充满(p^6, d^{10}, f^{14})、半充满(p^3, d^5, f^7)或全空(p^0, d^0, f^0)时,能量较低、稳定状态。如29号铜的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$,而不是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$ 。

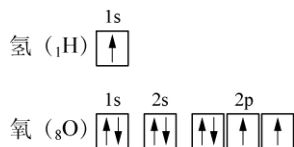
表1-3 1~36号元素原子的电子层排布

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



(二) 原子核外电子排布的表示方法

1. 轨道表示式 用方框或圆圈表示原子轨道,在轨道的上方标明电子亚层,原子轨道内用向上或向下的箭头表示该轨道中的电子数及自旋方向。电子填充的顺序按原子核外电子的排布规律进行,例如:



2. 电子排布式 电子排布式是按核外电子在各亚层中的排布情况,将各亚层中的电子数标在各相应亚层符号右上角的表示方法。同时,为方便起见,书写电子排布式时,通常把内层已达到稀有气体电子层结构的部分,用稀有气体的元素符号加方括号表示,并称为原子实。例如,氧的电子排布式可写为: $1s^2 2s^2 2p^4$ 或 $[\text{Ne}] 3s^1$ 。

注意:在化学反应中内层(原子实)电子一般是不变的,只是外围电子(价电子或价层电子)的排布发生变化,所以常用价层电子构型来表示原子核外电子排布的情况。如 O, Na 和 Ca 的价层电子构型分别为 $2s^2 2p^4$, $3s^1$ 和 $4s^2$ 。

【案例 1-1】 试写出 19 号元素钾的电子排布式和价层电子构型。

解:电子排布式, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ 或 $[\text{Ar}] 4s^1$;

价层电子构型, $4s^1$ 。

第二节 元素周期律与元素周期表

元素周期律是指元素的性质随着元素原子序数(即原子核外电子数或核电荷数)的增加而呈周期性变化的规律。根据这一规律将目前已知的 118 种元素排列成了元素周期表(见附录)。元素周期表将电子层数相同的元素按原子序数递增的顺序从左到右排成横行;将最外电子层上电子数相同、性质相似的元素,按电子层数递增的顺序由上而下排成纵行。元素周期表是元素周期律的具体表现形式,它反映了元素之间的相互联系和变化规律。

知识链接

元素周期律和元素周期表揭示了元素之间内在联系的自然规律,反映了元素性质与原子结构的关系,对学习、研究化学科学及其应用具有重要意义。

1. 反映元素性质的递变规律 元素性质随着元素周期表发生规律性递变,有利于人们认识及分析元素之间的相互联系和内在规律,根据元素在元素周期表中所处的位置,可以推测其一般性质、预测新元素的结构和性质特点等。



2. 指导具有新用途元素的发现 通常性质相似的元素在周期表中的位置靠近。如 Cl, P, S, N, As 等可用于农药的制造,可在该区域寻找生产高效低毒农药的相关元素;过渡元素中的钛、钽、钼、钨、铬等具有耐高温、耐腐蚀等特点,可在该区域寻找新的具有该特性的合金材料;在 Ge, Si, Ga, Se 等准金属区域(金属与非金属分界线)附近可寻找新的半导体材料等。

一、元素周期表的结构

1. 周期 元素周期表中具有相同电子层,从左到右按原子序数递增顺序排列成一横行的一系列元素,称为1个周期。元素周期表中共有7个横行,分别对应7个周期:特短周期(第1周期,2种元素);短周期(第2、第3周期,各8种元素);长周期(第4、第5周期,各18种元素);特长周期(第6周期,32种元素);不完全周期(第7周期,26种元素,还未填满)。

周期的序数等于该周期元素原子具有的电子层数。

第6周期中57号元素镧到71号元素镥共15种元素,第7周期中89号元素锶到103号元素铪共14种元素,因电子层结构和性质非常相似,分别统称为镧系元素及锶系元素。为了使周期表的结构紧凑,将镧系、锶系元素分别放在周期表的相应周期的同一格里,并按原子序数递增的顺序分列两个横行在表的下方,实际上每一种元素在周期表中还是各占1格。

2. 族 元素周期表的纵行,称为族。元素周期表有18个纵行,共16个族:除Ⅷ族包括8、9、10共3个纵行外,其余每个纵行为一族,同族元素电子层数不同,但决定元素性质的价电子层结构大致相同。族可分为主族、副族、第Ⅷ和0族。族序数用罗马数字 I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII表示。

(1) 主族:由短周期元素和长周期元素共同构成的族称为主族。共有7个主族,在族序数后标“A”,如 I A, II A…VII A。主族的序数等于该主族元素原子的最外层电子数。

(2) 副族:完全由长周期元素构成的族称为副族。共有7个副族,在族序数后标“B”,如 I B, II B…VII B。副族元素价层电子构型比较复杂,除最外层,还包括次外层和倒数第3层。

(3) 第Ⅷ族:第Ⅷ族由长周期元素第8、9、10共3个纵行构成。通常把第Ⅷ族和副族元素称为过渡元素。

(4) 0族:0族由稀有气体元素构成。0族元素原子的价层电子构型为稳定结构,它们的化学性质很不活泼,在通常情况下难以发生化学反应。

综上所述,元素周期表中共16个族,分别为7个主族、7个副族、1个Ⅷ族、1个0族。

3. 周期表中元素的分区 根据元素原子的价电子构型,将最元素周期表中的元素划分为s区、p区、d区、f区。



表 1-4 周期表中元素的分区

周期	I A	元素周期表中元素的分区										0	
1		II A											
2	s 区											p 区	
3		III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	I B	II B				
4		d 区											
5													
6													
7													
镧系		f 区											
锕系													

(1) s 区元素: 包括 IA 和 IIIA 族元素, 价层电子构型为 ns^{1-2} , 为活泼的金属元素 (H 除外)。

(2) p 区元素: 包括 IIIA ~ VIIA 族和 0 族元素, 价层电子构型为 ns^2np^{1-6} (He 除外), 该区有金属元素、非金属元素和稀有气体。

(3) d 区元素: 包括 IB ~ VII B 族和第 VIII 族元素, 价层电子构型为 $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$, d 区元素又称为过渡元素, 常有多种化合价。

(4) f 区元素: 包括镧系和锕系元素, 价层电子构型是 $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{0-2}ns^2$, 金属元素, 又称为内过渡元素。

二、元素周期表中元素性质的递变规律

(一) 原子半径

原子半径是指通过实验测定的单质晶体中相邻 2 个原子原子核间距的一半。同一周期中, 原子半径从左到右逐渐减小; 同一主族中, 原子半径从上到下逐渐增大 (表 1-5)。

表 1-5 元素的原子半径

H 37																	He 122
Li 152	Be 111											B 88	C 77	N 70	O 65	F 64	Ne 160
Na 186	Mg 160											Al 143	Si 117	P 110	S 104	Cl 99	Ar 191
K 227	Ca 197	Sc 161	Ti 145	V 122	Cr 125	Mn 124	Fe 124	Co 125	Ni 125	Cu 128	Zn 133	Ga 122	Ge 122	As 121	Se 117	Br 114	Kr 198
Rb 248	Sr 215	Y 181	Nb 143	Nb 134	Mo 136	Te 136	Ru 133	Rh 135	Pd 138	Ag 144	Cd 149	In 163	Sn 141	Sb 141	Te 137	I 133	Xe 217

注: 表中数值后的单位为皮米 (pm)。



(二) 元素的电负性

电负性是指原子在分子中吸引成键电子的能力。电负性的概念是由鲍林在 1932 年提出的,他指定氟的电负性为 3.98,然后通过计算得出其他元素电负性的相对值(表 1-6)。

表 1-6 元素的电负性

H																
2.18																
Li	Be											B	C	N	O	F
0.98	1.57											2.04	2.55	3.04	3.44	3.98
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
0.92	1.31											1.61	1.90	2.19	2.58	3.16
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.8	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96
Rb	Sr	Y	Nb	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0.82	0.95	1.22	1.33	1.60	2.16	1.9	2.28	2.2	2.20	1.93	1.69	1.78	1.96	2.05	2.10	2.66

由表 1-6 可见,主族元素的电负性呈周期性变化。在同一周期中,从左到右元素的电负性逐渐增大,原子在分子中吸引成键电子的能力逐渐增强;在同一主族中,从上到下元素的电负性逐渐减小,原子在分子中吸引成键电子的能力逐渐减弱。副族元素的电负性变化无明显规律。

(三) 元素的金属性与非金属性

金属性是指元素的原子失去电子的能力,非金属性是指元素的原子得到电子的能力。因为电负性反映了原子得失电子的能力,故可用于判断元素的金属性和非金属性。一般说来,非金属元素的电负性大于 2.0,金属元素的电负性小于 2.0。

主族元素同一周期从左到右,原子半径逐渐减小,电负性逐渐增大,金属性逐渐减弱,非金属性逐渐增强。

同一主族从上到下,电子层数逐渐增多,原子半径逐渐增大,电负性逐渐减小,金属性逐渐增强,非金属性逐渐减弱。

第三节 化学键

化学键是指分子(或晶体)中,相邻的原子(或离子)间存在强烈相互吸引作用。化学键可分为离子键、共价键和金属键 3 种基本类型。本书重点讨论离子键和共价键。

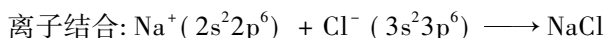
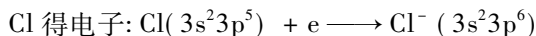
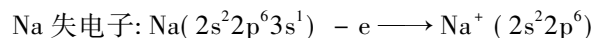
一、离子键

(一) 离子键的形成

阴、阳离子通过相互静电作用形成的化学键叫做离子键。由离子键结合而构成的化合物称为离子化合物,如 KCl, MgCl₂ 等。



以氯化钠为例,钠为活泼金属元素,最外层有 1 个电子,容易失去该电子形成结构稳定的阳离子 Na^+ ;氯为活泼非金属元素,最外层有 7 个电子,容易得到 1 个电子形成 8 电子的稳定结构,成为阴离子 Cl^- 。这两种电荷相反阴阳离子可通过静电吸引而互相结合,它们之间的这种静电吸引作用即为离子键。反应式如下:



(二) 离子键的特性

1. 无方向性 是指离子可以近似地看做一个带电的球体,其在空间各方向上都可以与带相反电荷的离子结合成键。因此,离子键无方向性。

2. 无饱和性 是指一个离子在其空间允许的范围,可尽可能多地吸引带异性电荷的离子。如 NaCl 晶体中,每个 Na^+ 周围吸引着 6 个 Cl^- ,每个 Cl^- 周围吸引着 6 个 Na^+ 。除了这些距离较近的吸引作用,离子还会受到距离较远的其他异性离子的吸引作用。因此,在离子化合物的晶体中没有单个的分子。

(三) 离子键的强度

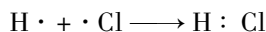
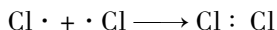
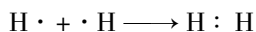
离子键的强度受到离子电荷、离子半径等离子性质的影响。离子的电荷数越多,离子键越牢固。离子半径越小,正负离子间的距离越近,离子键越牢固。

二、共价键

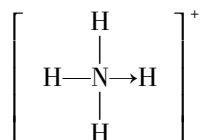
(一) 共价键的基本概念

1. 共价键的形成 共价键是指同种或电负性相差不大的原子间通过共用电子对所形成的化学键。仅由共价键形成的化合物,叫做共价化合物。

如 HCl 的形成:形成共价键时,成键原子 H , Cl 各提供 1 个电子,形成共用电子对,该电子对共同围绕 2 个成键原子核运动,为 2 个成键原子所共有,使双方都达到稳定的电子构型。反应式如下:



2. 配位键 配位键是指共价键的共用电子对全部由两个成键原子中的一个原子提供,而另一个原子只提供空轨道而形成的特殊的共价键。例如 NH_4^+ 的形成, NH_3 分子中 N 原子的 $2p$ 轨道存在一不成对未参与成键的电子(孤对电子), H^+ 有 $1s$ 空轨道。在 NH_3 与 H^+ 作用时, NH_3 中 N 原子的孤对电子进入 H^+ 的空轨道,与氢共用,形成配位键。配位共价键用“ \rightarrow ”表示,箭头指向接受孤对电子的原子,如:





3. 共价键的极性 根据共用电子对在 2 个原子核间有无偏移,将共价键分为极性共价键和非极性共价键。

电负性相同的原子形成的共价键,由于它们吸引电子的能力相同,共用电子对正好居于两个原子核间,无偏移,此时的共价键没有极性,称为非极性共价键,简称非极性键,如单质 H_2 , O_2 等。

由电负性不同的原子形成的共价键,由于它们吸引电子的能力大小不同,共用电子对将偏于电负性大的原子,导致其带有较多的负电荷,而另一原子因电子的远离带部分正电荷,此时的共价键称为极性共价键,简称极性键,如 HCl , H_2O 等。

可见,共价键的极性大小与成键原子的电负性差值有关,差值越大,极性越大。

4. 共价键参数

(1) 键能: 衡量化学键强弱的物理量,是指在 $25^\circ C$ 和 101.3 kPa 下,断开 1 mol 气态双原子分子所需要的能量,单位是 kJ/mol 。键能越大,化学键越牢固,分子越稳定。

(2) 键长: 分子中两成键原子核间的平均距离称为键长,以 pm (皮米) 为单位。一般情况下,键长越短,键越牢固(表 1-7)。

表 1-7 代表性共价键的键长和键能

共价键	键长(pm)	键能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	共价键	键长(pm)	键能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
C—C	154	347	H—H	74	436
C=C	134	611	N—N	145	159
C≡C	120	837	N≡N	110	946
C—H	109	414	O—O	148	142
C—N	147	305	N—H	101	389
C—O	143	360	O—H	96	464
C=O	121	736			

(3) 键角(α): 分子中相邻共价键间的夹角,称为键角。双原子分子的形状总是直线形的;多原子分子因原子在空间排列不同,有不同的几何构型(表 1-8)。

表 1-8 一些分子的键长、键角和分子构型

分子	键长 l (pm)	键角 α	几何构型
CO_2	116.3	180°	直线形
H_2O	96	104.5°	“V”形
BF_3	131	120°	三角形
NH_3	101.5	107°	三角锥形
CH_4	109	109.5°	四面体形

(二) 现代共价键理论

1. 氢分子的共价键理论 2 个氢原子在结合形成氢分子时,存在以下两种情况。

(1) 当自旋方向相同的 2 个氢原子的未成对电子相互接近时,2 个氢原子间发生排斥,两核间的电子云密度减小,2 个氢原子之间不能稳定结合。