

高等学校教材

王风云 夏明珠 雷武 主编

现代大学化学



化学工业出版社

XIANDAI DAXUE HUAXUE

高等学校教材

现代大学化学

王风云 夏明珠 雷 武 主编



化学工业出版社

·北京·

全书分上、下两篇，上篇为经典化学部分，包括物质结构与化学键、元素与化合物、化学反应的基本原理、溶液的性质与溶液中的反应、物质的状态与相平衡、氧化还原反应与电化学、表面现象与胶体化学和有机化学基础共8章，下篇为现代化学部分，包括材料化学基础、能源化学基础、环境化学基础、日用化学基础、生命化学基础、食品化学基础和药物化学基础共7章。每章均附有适量习题与思考题。

本书可作为非化学化工专业本科生、化学化工专业专科生的普通化学教材。选用时可根据学时数对内容进行取舍。

图书在版编目 (CIP) 数据

现代大学化学/王风云, 夏明珠, 雷武主编. —北京: 化学工业出版社, 2009. 8
高等学校教材
ISBN 978-7-122-06258-1

I. 现… II. ①王…②夏…③雷… III. 化学-高等学校-教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 114864 号

责任编辑: 刘俊之

文字编辑: 陈雨

责任校对: 郑捷

装帧设计: 关飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 18 $\frac{3}{4}$ 字数 501 千字 2009 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686)

售后服务: 010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

前 言

化学与数学、物理学一样，是一门最经典的自然科学学科。随着人类的进步和社会的发展，化学已渗透到人类生活的每一个角落，人们已离不开也避不开化学。因此，化学知识是现代人的现代生活必不可少的基础知识。

但是，由于许多高校学科建设的需要，许多专业的本、专科学生已不开或少开化学课程，其主要原因是当前大多《普通化学》和《大学化学》教材专业性、理论性强，直观上来看与日常生活和生产实践的关系不太紧密。再加上各地高考方案不同，最终使得现在的许多大学生甚至研究生的化学知识只有高中甚至初中生水平，这对于全面提高学生和国民素质是不利的。

编者近年来一直从事基础化学教学与基础化学知识的普及工作，深刻认识到提高国民化学素质教育的重要性。因此，认为编写一本实用性强、适用范围广的《现代大学化学》教材具有实际意义。

本教材分上、下两篇，上篇为经典化学部分，下篇为现代化学部分。上篇理论性和专业性较强，下篇实用性、科普性较强。本书适宜作为非化学化工专业本科生、化学化工专业专科生的普通化学教材。使用时也可根据学时数只选用上篇或下篇。

参加本书编写的有南京理工大学王风云，夏明珠，雷武；山东理工大学张曙光；南京师范大学王风贺；南通大学张跃华。其中第1章、第9章由张曙光负责编写；第2章、第12章由雷武负责编写；第3章、第15章由王风云负责编写；第4章、第10章由张跃华负责编写；第7章、第11章由王风贺负责编写；第8章、第13章由夏明珠负责编写；第5章由王风云、王风贺共同编写；第6章由雷武、张曙光共同编写；第14章由夏明珠、张跃华共同编写。最后由王风云统稿。

在编写过程中，曾参考大量前人的著作，其中一些在下篇各章的参考文献中已经列出。但许多属于经典化学内容的文献，以及来源于网上资源的资料，由于来源广泛、数量庞大，故无法一一列出，在此一并致谢！

由于本书涉及面较广，再加上编者水平有限、时间仓促，因此缺点和不足在所难免。恳请读者指正。

编者
2009年4月

目 录

上篇 经典化学部分	1
第 1 章 物质结构与化学键	1
1.1 原子的结构与核外电子的排布	1
1.1.1 原子的组成与结构	1
1.1.2 原子核外电子的运动与描述	1
1.1.3 原子核外电子的排布	1
1.1.4 元素周期表	3
1.1.5 元素性质的周期性	4
1.2 分子结构与化学键理论	5
1.2.1 离子键	5
1.2.2 共价键	6
1.2.3 金属键	9
1.2.4 配位键	10
1.2.5 分子间相互作用力	11
1.3 晶体结构	13
1.3.1 晶体的基本概念	13
1.3.2 晶体的基本类型	14
1.3.3 离子晶体	14
1.3.4 原子晶体	16
1.3.5 分子晶体	16
1.3.6 金属晶体	17
1.3.7 混合型晶体	17
习题与思考题	18
参考文献	19
第 2 章 元素与化合物	20
2.1 惰性气体	20
2.1.1 惰性气体的性质	20
2.1.2 惰性气体的应用	20
2.2 s 区元素: 碱金属与碱土金属	20
2.2.1 碱金属与碱土金属的性质	20
2.2.2 重要的碱金属与碱土金属化合物	20
2.3 p 区元素	22
2.3.1 卤素	22
2.3.2 碳、氮、氧、硫、磷	24
2.3.3 半导体元素	29
2.4 d 区与 ds 区元素	31
2.4.1 d 区与 ds 区元素的结构特征	31
2.4.2 ds 区元素: 铜族和锌族元素	32
2.4.3 重要的 d 区元素	32
2.5 配位化合物	35
2.5.1 配位化合物的基本概念	35
2.5.2 配位化合物的异构现象	36
习题与思考题	37
参考文献	37
第 3 章 化学反应的基本原理	39
3.1 化学反应体系的描述	39
3.1.1 体系与环境	39
3.1.2 状态与状态函数	39
3.1.3 过程与途径	39
3.1.4 热量和功	40
3.1.5 常用热力学函数的定义与本质	42
3.2 各种变化过程中的能量变化	42
3.2.1 热力学第一定律	42
3.2.2 定容热效应与定压热效应	42
3.2.3 热力学第一定律在简单 p 、 V 、 T 变化过程中的应用	43
3.2.4 热力学第一定律在相变化中的应用	45
3.2.5 热力学第一定律在化学变化中的应用	45
3.2.6 反应的标准摩尔焐变与温度的关系	47
3.3 自发变化的方向与判断	48
3.3.1 自发变化与热力学第二定律	48
3.3.2 熵的本质与热力学第三定律	49
3.3.3 热力学函数的计算	50
3.4 化学反应进行的限度与平衡	51
3.4.1 化学反应的平衡常数和等温方程式	51
3.4.2 平衡转化率与平衡常数的计算	53
3.4.3 平衡的干扰和移动	54
3.5 化学反应的速率	55
3.5.1 化学反应速率的表示与测量	55
3.5.2 基元反应与质量作用定律	56
3.5.3 简单级数反应的速率方程	57
3.5.4 温度对反应速率的影响	59
3.5.5 典型复杂反应的速率方程	61
习题与思考题	63
参考文献	65
第 4 章 溶液的性质与溶液中的反应	66
4.1 溶液的定义与浓度表示	66
4.1.1 溶液的定义与分类	66

4.1.2 溶液含量的表示方法	66	5.4.4 生成简单低共熔混合物的固-液体系	97
4.2 稀溶液的两个经验定律	67	5.4.5 有化合物生成的固-液体系	98
4.2.1 拉乌尔定律	67	5.4.6 有固溶体生成的固-液体系	99
4.2.2 亨利定律	68	习题与思考题	101
4.3 理想溶液	68	参考文献	102
4.3.1 理想溶液的定义	68	第6章 氧化还原反应与电化学	103
4.3.2 理想溶液中各组分的化学势	68	6.1 氧化还原反应的基本原理	103
4.3.3 理想溶液的通性	70	6.1.1 几个基本概念	103
4.4 实际溶液	70	6.1.2 氧化还原方程式的配平	104
4.4.1 溶质的溶剂化作用	70	6.2 原电池与电极电势	106
4.4.2 非电解质稀溶液的依数性	71	6.2.1 原电池及其表示方法	106
4.4.3 电解质溶液	74	6.2.2 电极电势与电池电动势	107
4.5 水溶液中的酸碱平衡	75	6.2.3 能斯特方程与电极电势的计算	110
4.5.1 酸碱理论	75	6.2.4 元素电势图及其应用	114
4.5.2 水的质子离解	77	6.3 电动势的测定、计算与应用	115
4.5.3 溶液 pH 值的测定	77	6.3.1 原电池电动势与 Gibbs 自由能的关系	115
4.5.4 同离子效应与缓冲溶液	78	6.3.2 根据原电池电动势计算电解质的活度系数	115
4.6 水溶液中的沉淀-溶解平衡	79	6.3.3 根据原电池的电动势计算氧化还原反应的热力学平衡常数	115
4.6.1 溶解度与溶度积	80	6.3.4 根据原电池的电动势计算难溶盐的溶度积和反应平衡常数	116
4.6.2 溶解度 s 与溶度积 K_{sp} 的关系与计算	80	6.4 实用电化学技术	116
4.6.3 溶解-沉淀平衡的应用	81	6.4.1 电解与电镀	116
4.7 水溶液中的配位平衡	82	6.4.2 金属的腐蚀与防护	118
4.7.1 配位-解离平衡和配离子的稳定常数	82	习题与思考题	119
4.7.2 配合稳定常数的应用	82	参考文献	121
习题与思考题	83	第7章 表面现象与胶体化学	122
参考文献	84	7.1 表面张力与表面自由能	122
第5章 物质的状态与相平衡	85	7.1.1 表面张力、表面功与表面自由能	122
5.1 物质的聚集状态	85	7.1.2 表面张力的影响因素	123
5.1.1 气态	85	7.2 弯曲液面上的附加压力与蒸气压	123
5.1.2 液态	87	7.2.1 弯曲液面下的附加压力	123
5.1.3 固态	88	7.2.2 毛细现象	124
5.1.4 等离子态	88	7.2.3 弯曲液面上的蒸气压	124
5.2 相与相律	88	7.3 气体在固体表面的吸附	125
5.2.1 物质的相	88	7.3.1 基本概念	125
5.2.2 物种、组分与自由度	89	7.3.2 吸附等温式	126
5.2.3 Gibbs 相律	89	7.4 溶液表面的吸附	128
5.2.4 相平衡	90	7.4.1 溶液的表面吸附	128
5.3 单组分体系的相图	90	7.4.2 Gibbs 吸附等温式	128
5.3.1 克劳修斯-克拉贝龙方程	90	7.5 表面活性剂及其作用	129
5.3.2 水的相图	91	7.5.1 表面活性剂的定义与分类	129
5.3.3 硫和二氧化碳的相图	92	7.5.2 关于表面活性剂的几个参数	129
5.4 二组分体系的相图	92		
5.4.1 完全互溶双液系	92		
5.4.2 部分互溶双液系	95		
5.4.3 完全不互溶双液体系	96		

7.5.3 表面活性剂的作用	131	8.2.3 炔烃	143
7.6 溶胶的制备与性质	133	8.2.4 二烯烃	144
7.6.1 溶胶的制备	133	8.3 烃类的衍生物	145
7.6.2 溶胶的性质	134	8.3.1 卤代烃	145
7.6.3 溶胶的胶团结构	135	8.3.2 醇、酚、醚	146
7.7 溶胶的稳定与聚沉	135	8.3.3 醛、酮	149
7.7.1 溶胶的稳定	135	8.3.4 羧酸	151
7.7.2 溶胶的聚沉	135	8.3.5 酯	151
习题与思考题	136	8.3.6 胺和酰胺	152
参考文献	136	8.4 芳香烃和杂环化合物	153
第8章 有机化学基础	137	8.4.1 芳香烃	153
8.1 一些基本概念	137	8.4.2 杂环化合物	154
8.1.1 有机化合物的结构与性质	137	8.5 有机化合物的光谱特性	154
8.1.2 有机化合物的分类	137	8.5.1 红外光谱	155
8.1.3 有机化合物的命名	138	8.5.2 核磁共振光谱	157
8.2 饱和与不饱和脂肪烃	141	习题与思考题	159
8.2.1 烷烃	141	参考文献	160
8.2.2 烯烃	142		
下篇 现代化学部分	162		
第9章 材料化学基础	162	习题与思考题	180
9.1 金属材料	162	参考文献	181
9.1.1 金属单质的物理性质	162	第10章 能源化学基础	182
9.1.2 金属单质的化学性质	163	10.1 能源的分类与能量的转化	182
9.1.3 常用的金属与合金	165	10.1.1 能源的分类	182
9.2 无机非金属材料	168	10.1.2 能量的形态与转换	182
9.2.1 水泥	168	10.1.3 世界能源状况与能源危机	183
9.2.2 陶瓷	169	10.1.4 常见燃料的热值	183
9.2.3 玻璃	171	10.2 煤炭	183
9.3 纳米材料	171	10.2.1 煤炭的形成	183
9.3.1 纳米材料的定义与特点	172	10.2.2 煤炭的分类	184
9.3.2 纳米材料的应用	172	10.2.3 煤炭的深加工	184
9.3.3 纳米科学展望	173	10.3 石油与天然气	185
9.4 有机高分子材料	173	10.3.1 石油与天然气的形成	185
9.4.1 有机高分子化合物的定义	173	10.3.2 石油与天然气的组成	185
9.4.2 有机高分子化合物的合成方法	173	10.3.3 石油的炼制与加工	185
9.4.3 有机高分子化合物的结构与性能	174	10.3.4 汽车燃油与润滑油	187
9.4.4 一些重要的合成高分子化合物	175	10.4 化学电源	188
9.5 功能材料	176	10.4.1 几种常用的化学电源	188
9.5.1 形状记忆合金	177	10.4.2 几种常用的可充电电池	189
9.5.2 超导材料	177	10.4.3 燃料电池	190
9.5.3 光导纤维	177	10.5 核反应与核能	191
9.5.4 压电陶瓷	178	10.5.1 原子核的组成	191
9.5.5 功能高分子材料	178	10.5.2 核的稳定性与衰变	191
9.6 复合材料	179	10.5.3 原子核的结合能	191
9.6.1 复合材料的特点	179	10.5.4 核的裂变与聚变	192
9.6.2 几类先进的复合材料	179	10.5.5 氢弹、原子弹与反应堆	193
		10.6 绿色能源	194

10.6.1 风能	194	12.6 杀菌消毒剂	226
10.6.2 太阳能	195	习题与思考题	227
10.6.3 其他可再生能源	195	参考文献	227
习题与思考题	196	第13章 生命化学基础	228
参考文献	197	13.1 氨基酸、蛋白质与酶	228
第11章 环境化学基础	198	13.1.1 氨基酸	228
11.1 环境与污染	198	13.1.2 肽键和多肽	230
11.2 大气污染与防治	198	13.1.3 蛋白质	232
11.2.1 大气的组成和结构	198	13.1.4 酶	234
11.2.2 大气中的常见污染物与污染 现象	199	13.2 糖与脂	235
11.3 水污染与污水治理	202	13.2.1 糖类	235
11.3.1 我国的水资源状况	202	13.2.2 脂	236
11.3.2 水的特性与环境效应	203	13.3 核酸	238
11.3.3 水体污染物	203	13.3.1 核酸的分类和组成	239
11.3.4 水污染的防治与水处理技术	205	13.3.2 DNA和RNA的结构	239
11.4 固体废物处置与利用	207	13.4 染色体	240
11.4.1 固体废弃物的来源与分类	207	13.4.1 染色体的组成与结构	241
11.4.2 固体废物处置与综合利用	208	13.4.2 染色体异常与疾病	241
11.4.3 土壤污染与治理	209	13.5 基因与遗传信息	242
习题与思考题	210	13.5.1 基因的概念	242
参考文献	210	13.5.2 DNA的复制	242
第12章 日用化学基础	211	13.5.3 蛋白质的合成	243
12.1 洗涤剂	211	13.5.4 基因工程技术	243
12.1.1 洗涤剂的配方设计	211	13.5.5 遗传密码	244
12.1.2 肥皂	211	13.5.6 遗传与基因突变	245
12.1.3 洗衣粉	212	习题与思考题	245
12.1.4 香波	212	参考文献	246
12.2 毛发洗护用品	214	第14章 食品化学基础	247
12.2.1 毛发的结构	214	14.1 人体的化学组成与代谢	247
12.2.2 毛发的性质	214	14.1.1 人体的化学组成	247
12.2.3 毛发的定型、染色与洗护	215	14.1.2 糖、脂、蛋白质的代谢	247
12.3 皮肤护理用品	216	14.2 营养物质分论	248
12.3.1 皮肤的结构与功能	216	14.2.1 水	248
12.3.2 皮肤的分类	217	14.2.2 蛋白质与氨基酸	248
12.3.3 皮肤的老化与保健	217	14.2.3 脂	249
12.3.4 护肤用品的组成与功能	219	14.2.4 糖	249
12.4 香料与香精	219	14.2.5 维生素	250
12.4.1 香料、香精与香味	219	14.2.6 矿物质	252
12.4.2 香味与分子结构的关系	220	14.2.7 营养素之间的协同关系	252
12.4.3 香料的分类	220	14.3 风味	253
12.4.4 香精的组成和调配	221	14.3.1 食品的滋味和呈味物质	253
12.4.5 香精的应用	221	14.3.2 甜味与甜味物质	253
12.5 食品添加剂	222	14.3.3 酸味与酸味物质	254
12.5.1 食品添加剂的定义与分类	222	14.3.4 苦味与苦味物质	255
12.5.2 常用的食品添加剂	223	14.3.5 咸味与咸味物质	255
12.5.3 食品加工中的滥用化学品	225	14.3.6 鲜味与鲜味物质	255
		14.3.7 辣味与辣味物质	256

14.3.8 其他味感与呈味物质	256	15.3.2 促凝血和抗凝血药	271
14.4 常见食品的营养成分	256	15.3.3 升高白细胞药物和造血生长 因子	272
14.4.1 粮谷类食品	257	15.4 中枢神经系统药物	272
14.4.2 豆类及其制品	257	15.4.1 解热镇痛药	273
14.4.3 肉类食品	258	15.4.2 镇静催眠药	274
14.4.4 奶制品	259	15.4.3 抗癫痫药	274
14.4.5 禽蛋	260	15.4.4 抗精神病药物	275
14.4.6 蔬菜与水果	260	15.4.5 抗抑郁药	275
14.4.7 食用油	261	15.4.6 麻醉性镇痛药	275
14.5 保健食品	262	15.4.7 麻醉药	276
14.5.1 保健食品的特征	263	15.5 抗肿瘤药	277
14.5.2 保健食品的功能	263	15.5.1 直接作用于 DNA 的药物	277
14.5.3 保健食品的功能因子	263	15.5.2 抗代谢药物	277
14.6 垃圾食品	263	15.5.3 肿瘤抗生素	277
习题与思考题	264	15.6 毒品	278
参考文献	264	15.6.1 毒品的作用机制	279
第 15 章 药物化学基础	266	15.6.2 阿片类毒品	279
15.1 抗生素	266	15.6.3 大麻类毒品	279
15.1.1 磺胺类药物	267	15.6.4 古柯类毒品	280
15.1.2 β -内酰胺类抗生素	267	15.6.5 苯丙胺类毒品	280
15.1.3 四环素类抗生素	267	15.6.6 致幻剂	280
15.1.4 氨基糖苷类抗生素	268	15.6.7 挥发性有机溶剂	281
15.1.5 大环内酯类抗生素	268	15.6.8 烟与酒	281
15.1.6 氯霉素类抗生素	268	15.6.9 吸毒的危害	282
15.1.7 喹诺酮类药物	268	15.7 毒物	282
15.2 循环系统药物	269	15.7.1 毒物的分类	283
15.2.1 强心药	269	15.7.2 毒物毒性的表示	283
15.2.2 抗心绞痛药	269	15.7.3 毒物的作用机理	284
15.2.3 抗动脉粥样硬化药	269	15.7.4 常见毒物	284
15.2.4 抗高血压药	270	习题与思考题	290
15.2.5 降血糖药	270	参考文献	291
15.3 血液与造血系统药物	271		
15.3.1 抗贫血药	271		

上篇 经典化学部分

第1章 物质结构与化学键

化学是研究原子间的化合及分解的科学。因此要认识和掌握化学运动的规律，就必须从原子的结构及运动规律着手。研究原子结构，主要是要掌握电子在原子核外的运动规律。

1.1 原子的结构与核外电子的排布

1.1.1 原子的组成与结构

原子是构成自然界各种物质的基本单位，由原子核和核外轨道电子（又称束缚电子或绕行电子）组成。原子的体积很小，直径只有 10^{-8} cm，原子的质量也很小，如氢原子的质量为 1.67356×10^{-24} g，而核质量占原子质量的 99% 以上。原子的中心为原子核，它的直径比原子的直径小很多。

原子核带正电荷，束缚电子带负电荷，两者所带电荷相等，符号相反，因此，原子本身呈电中性。束缚电子按一定的轨道绕原子核运动。当原子吸收外来能量，使轨道电子脱离原子核的吸引而自由运动时，原子便失去电子而显电性，成为离子。

1.1.2 原子核外电子的运动与描述

1913年，丹麦物理学家玻尔（N. Bohr）提出了原子壳式模型：在原子中，电子不能沿着任意的轨道绕核旋转，而只能沿着一定能量的轨道运动，即原子轨道的能量是量子化的；一般来说，电子的能量越高，所在轨道离核就越远；当电子在不同的原子轨道上发生跃迁时，会放出或吸收能量；放出的能量以光子的形式释放出来，因此产生原子光谱。玻尔运用牛顿力学定律推导出了氢原子的轨道半径和能量以及电子从高能态跃迁至低能态时辐射光的频率，成功地解释了氢原子和类氢离子（ He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{3+} ）光谱。

由于微观粒子具有波粒二象性。1926年，奥地利物理学家薛定谔（E. Schrödinger）根据德布罗意的物质波观点，引用电磁波的波动方程，提出了描述微观粒子运动规律的基本方程，称为薛定谔方程，这个波动方程一组方程的解，就是描述原子核外电子运动状态的数学函数式，称为波函数，用 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 表示。每一个波函数都表示电子的一种运动状态，通常把这种波函数叫做原子轨道（atomic orbital）。

波函数是一种数学函数式，可以用图像来形象地表示这些抽象的函数。对氢原子及类氢原子，在球坐标下对波函数 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 进行变量分离，分解为径向部分 $R(r)$ 和角度部分 $Y(\theta, \varphi)$ 的乘积，即 $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$ ，电子云的径向分布 $R^2(r)$ 和角度分布 $Y^2(\theta, \varphi)$ 综合起来， $|\psi|^2 = R^2(r) \cdot Y^2(\theta, \varphi)$ ，就可以得到电子云的空间分布图。

1.1.3 原子核外电子的排布

原子轨道能级是决定核外电子排布和构型的重要因素。

1.1.3.1 屏蔽效应

对氢原子，核外只有一个电子，只存在核与电子之间的引力，电子的能量完全由主量子数 n 决定。在多电子原子中，核外电子不仅受到原子核的吸引，而且还受到电子之间的相互排斥作用。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。若用 σ 表示被抵消掉的那部分电荷，称为屏蔽常数，则有效电荷 $z^* = z - \sigma$ 。这种由于其他电子对某一电子的排斥而抵消了一部分核电荷的作用称为屏蔽效应。

1.1.3.2 穿透效应

在多电子原子中，角量子数 l 较小的轨道上的电子，钻到核附近空间的概率较大，具有较强的穿透能力。这种电子减小了其他电子的屏蔽，又能增强核对其的吸引力，使其能量降低。这种外层电子向内层穿透的现象称为穿透效应。

1.1.3.3 能级交错及近似能级图

若只考虑主量子数的影响，应该有 $E_{3d} < E_{4s}$ ，但由于 $4s$ 的角量子数比 $3d$ 小，其结果使得 $4s$ 轨道能量降低很多，其降低值超过了主量子数增加所引起的能量升高值，同时 $3d$ 轨道所受屏蔽效应大，最终导致轨道能级交错，即 $E_{4s} < E_{3d}$ 。

一般来说，当轨道的 n 值增大对轨道能量的影响小于 l 值减小对轨道能量影响时，电子的穿透效应对轨道能量的影响起主导作用，能级交错现象即会发生。除 $E_{4s} < E_{3d}$ 外，还有 $E_{5s} < E_{4d}$ ， $E_{6s} < E_{4f} < E_{5d}$ ， $E_{7s} < E_{5f} < E_{6d}$ 。

多电子原子中的能级顺序受到多方面因素的影响，如核电荷数、主量子数、角量子数、屏蔽效应、穿透效应及电子的自旋等，因而难于精确地描绘原子中电子的能级。鲍林和科顿在大量光谱学实验数据的基础上，总结出了多电子原子的近似能级图，分别称为鲍林近似能级图和科顿原子轨道能级图。

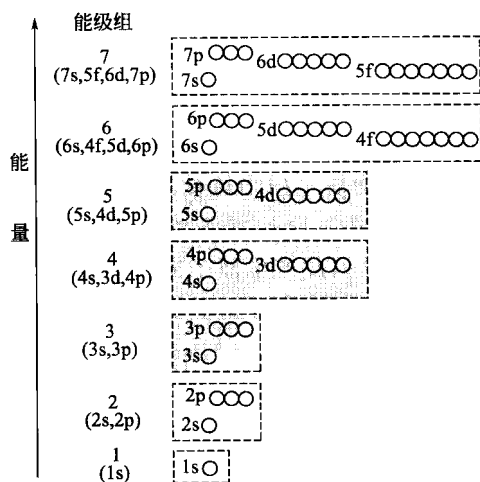


图 1.1.1 鲍林的原子轨道近似能级图

1939 年，鲍林 (L. Pauling) 从大量的光谱实验数据出发，计算得出了多电子原子中轨道能量的高低顺序，如图 1.1.1 所示。图中用小圆圈代表原子轨道，方框中的几个轨道能量相近，称为一个能级组。这样的能级组共有七个，各能级组均以 s 轨道开始，并以 p 轨道结束。它与周期表中七个周期有着对应关系。

由鲍林图不难看出，角量子数 l 相同时轨道的能级只由主量子数 n 决定， n 值越大，能级越高，例如 $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$ ， $E_{2p} < E_{3p} < E_{4p}$ ；若主量子数 n 相同，则轨道的能级由角量子数 l 决定， l 值越大能级越高，这种现象称为能级分裂，例如 $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ ；若主量子数 n 和角量子数 l 同时变动，则会出现“能级交错”现象，这可以用屏蔽效应和穿透效应来解释。

1.1.3.4 核外电子排布

根据原子光谱实验和量子力学理论，人们总结出了原子处于基态时核外电子排布的三项基本原则，分别是能量最低原理，泡利不相容原理和洪特规则。

“能量越低越稳定”是自然界中一条普遍的规律，原子中的电子也不例外，其所处状态总是尽可能地使整个体系的能量最低，这样的体系最稳定，这就是能量最低原理。因此，电子总是优先占据可供占据的能量最低轨道，然后按照鲍林原子轨道近似能级图 1.1.1 依次进

入能量较高的轨道。

1925年,瑞士物理学家泡利(W. Pauli)根据元素在周期表中的位置和光谱分析结果指出,在同一原子中不能存在运动状态完全相同的电子,或者说同一原子中不能存在四个量子数完全相同的电子,或者说同一轨道最多只能容纳两个自旋相反的电子,这就是泡利不相容原理。由于s、p、d、f各亚层的原子轨道数目分别为1、3、5、7,所以各亚层最多只能容纳2、6、10、14个电子。每个电子层中原子轨道总数为 n^2 ,因而各电子层中电子的最大容量为 $2n^2$ 个。

1925年,洪特(F. Hund)从大量光谱实验数据中总结出一条规律:“电子分布到能量相同的简并轨道时,总是优先以自旋相同的方向单独占据之”。根据洪特规则推断,当简并原子轨道处于全充满(p^6 , d^{10} , f^{14}),半充满(p^3 , d^5 , f^7)和全空(p^0 , d^0 , f^0)时更加稳定。

依据上述电子排布的基本原则,可以将周期表中各元素基态原子的核外电子按主量子数由小到大的顺序排布出来,所得电子排布方式称为元素的基态电子构型。尚有一些副族元素的电子层构型不服从核外电子排布的三项基本原则,出现“反常”现象,至今尚未得到很好的解释。

1.1.4 元素周期表

原子的外层电子构型随原子序数的增加而呈现周期性变化,而原子外层电子构型的周期性变化又引起元素性质的周期性变化,元素性质周期性变化的规律称为元素周期律,反映元素周期律的元素排布称元素周期表(periodic table)。

1.1.4.1 周期

表中横行称为周期,共分为七个周期。能级组的形成是元素划分为周期的本质原因。也就是每当一个新的能级组开始填充电子时,标志着核外电子排布中增添了一个新的电子层,周期表中开始了一个新的周期。因此元素所在的周期数必等于该元素原子的电子层数,各能级组中轨道所容纳的电子总数应与相应周期包含的元素数目相等。于是,除了尚未填满的第七周期外,各周期所包含的元素数目依次为2、8、8、18、18、32。

前三个周期为短周期,第四周期以后称为长周期。长周期包含了过渡及内过渡元素。所谓过渡元素是指具有未充满d电子的原子或阳离子的元素,具体来说是周期表中d、ds区的元素。内过渡元素是指具有未充满f电子的那些原子的元素,分成两个单行单独排列在周期表的下方。习惯上把 $z=57$ 的镧到 $z=71$ 的镥共15个元素称为镧系元素;把 $z=89$ 的铷到 $z=103$ 的铪共15个元素称为锕系元素。

1.1.4.2 主族

周期表中竖列称为族,由原子电子层结构相似的元素所组成。周期表把元素分成16个族,其中有7个A族,也称主族;7个B族,也称副族;稀有气体为零族;还有一个第Ⅷ族,由铁、钴、镍、铜、镉、铂、金三列元素构成,也属于副族。凡包含长、短周期元素的各列,称为主族;仅包含长周期元素的各列,称为副族。

各主族元素的族数等于该族元素原子最外层中的电子数(即价电子数)。在同一族内,虽然不同元素的原子电子层数不同,但外层电子数都相同,这决定了同一族元素性质的相似性。副族元素的情况稍有不同,除最外层电子外,次外层d电子及外数第三层f电子也可部分或全部参加反应,所以副族元素的族数应为该元素能失去(或参加反应)电子的总数。

1.1.4.3 特征电子组态

根据核外电子填充的特点,周期表元素形成了若干特征电子组态,从而将其划分为s、

p、d、f、ds 五个区域。最后一个电子填充在 s 轨道上的元素称为 s 区元素族，包括 I A 和 II A 族元素，其价电子组态为 $ns^{1\sim 2}$ ；最后一个电子填充在 p 轨道上的元素称为 p 区元素族，包括 III A 至 VII A 和零族，所有元素的价电子组态均为 $ns^2 np^{1\sim 6}$ （除了氦无 p 电子外）；最后一个电子填充在 d 轨道上的元素称为 d 区元素族，包括 III B 至 VII B 和第 VIII 族，其价电子组态为 $(n-1)d^{1\sim 9} ns^{1\sim 2}$ [钪例外，为 $(n-1)d^{10} ns^0$]；最后一个电子填充在 f 轨道上的元素称为 f 区元素族，包括镧系和锕系元素，其价层电子组态为 $(n-2)f^{1\sim 14} (n-1)d^0 ns^2$ [钪例外，为 $(n-2)f^0 (n-1)d^2 ns^2$]；最后一个电子填充在 d 轨道或 s 轨道上，价电子组态为 $(n-1)d^{10} ns^{1\sim 2}$ 的元素称为 ds 区元素，包括 I B 和 II B 两个副族元素。

1.1.5 元素性质的周期性

如前所述，原子的电子层结构具有周期性变化的规律，因此与之有关的基本性质，如原子半径、电离能、电子亲合能、电负性等也呈现显著的周期性变化规律。

1.1.5.1 原子半径

从量子力学理论的观点看，一个孤立的自由原子的核外电子，从原子核附近到距核无穷远处都有出现的概率。所以严格地说，原子没有固定的半径。通常所说的“原子半径”是指原子在分子或晶体中所表现的大小，原子半径随原子所处环境的不同而有不同的定义，主要有原子半径、共价半径、金属半径和范德华 (van der Waals) 半径几种。

所谓原子轨道半径是指自由原子最外层轨道径向分布函数 $4\pi r^2 \varphi^2$ 的主峰位置到原子核的距离，该定义只适用于比较自由原子的大小。所谓共价半径是指，若同种元素的两个原子以共价单键连接时，它们核间距离的一半，共价半径可用于比较非金属原子的大小。在金属晶格中相邻金属原子核间距离的一半称为原子的金属半径，原子的金属半径通常比其单键共价半径大 10%~15%。稀有气体在凝聚态时，原子之间靠微弱的分子间作用力（范德华力）结合在一起，而不形成化学键。取固相中相邻原子核间距的一半作为原子半径，称为范德华半径。一般范德华半径比同种元素的单键共价半径大得多。非金属原子的范德华半径与其负离子半径大致相等。原子半径随原子序数的变化见图 1.1.2。

1.1.5.2 电离能

基态气体原子 M 失去最外层第一个电子成为气态离子 M^+ 所需的能量，称为第一电离能 (I_1)，再相继逐个失去电子所需的能量分别称为第二、第三…电离能 (I_2 、 I_3 …)。很显然，第一电离能最小，因为从正离子电离出电子远比从中性原子电离出电子困难，且离子电荷数越高越困难，所以 $I_1 < I_2 < I_3 \dots$ 。电离能的单位可用电子伏 (eV) 或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示， $1\text{eV} = 96.48\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。电离能 I 随原子序数的变化见图 1.1.3。

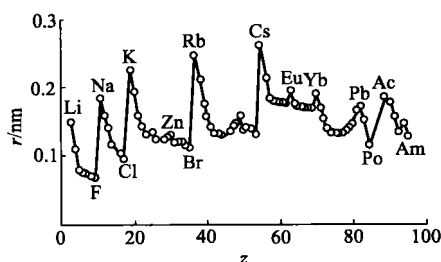


图 1.1.2 原子半径 r 随 z 的变化

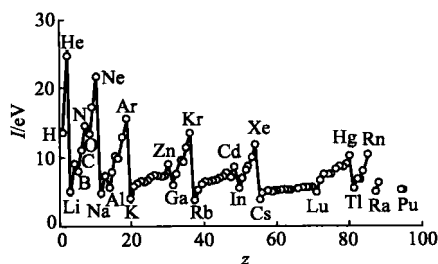


图 1.1.3 电离能 I 随 z 的变化

1.1.5.3 电子亲合能

一个基态的气态原子 X 得到一个电子形成气态负离子 X^- 所放出的能量，称为元素的电

子亲合能, 常以符号 E_{ea} 表示, 正值表示放出能量, 负值表示吸收能量。电子亲合能等于电子亲合反应焓变的负值 $-\Delta H$ 。像电离能一样, 电子亲合能也有第一、第二... 之分。非金属原子的电子亲合能越大, 则表示该原子生成负离子的倾向越大。电子亲合能的周期变化规律与电离能的规律基本相同。

1.1.5.4 电负性

如前所述, 电离能是孤立原子束缚电子能力的量度, 电子亲合能是孤立原子结合电子能力的量度。而当原子形成化学键时, 原子吸引成键电子能力的相对大小如何来度量呢? 1932 年, Pauling 提出了电负性 (electronegativity) 的概念。此后有关电负性的概念、标度和计算方法都在不断发展, 出现了多套数值不同的电负性数据, 其中影响最大的是鲍林的电负性系列。

若 A、B 两原子成键, 且假定是纯共价键, 则可用热化学数据求解出其纯共价键能 E_{AB} 。但事实上, A—B 键不可能是纯共价键, 实验测得 A—B 键的键能为 D_{AB} , 记 $\Delta = D_{AB} - E_{AB}$, 并设 x_A 、 x_B 分别为元素 A 和 B 的电负性, 令 $x_A - x_B = 0.102\Delta^{1/2}$, 且人为指定元素氟的电负性为 4.0 (现在建议值为 3.9), 便可得出周期表中其他元素的电负性值 (图 1.1.4)。在元素性质研究中, 电负性是判断元素金属性强弱以及了解其化学性质的重要参数。

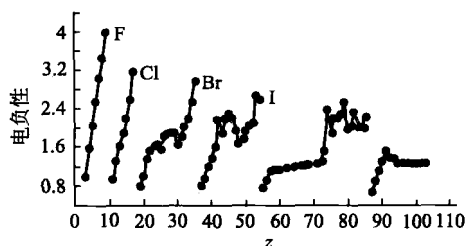


图 1.1.4 电负性的周期性变化

1.2 分子结构与化学键理论

分子是由原子组成的, 是物质能独立存在并保持其化学特性的最小微粒。组成分子的原子数可以少至只含一个原子, 也可以多达千千万万, 前者如稀有气体、金属的单原子分子, 后者如塑料、橡胶等高分子材料。迄今, 人们已经发现了 115 种元素, 正是这些元素的原子组成分子, 从而构成了丰富多彩的物质世界。那么, 原子之间如何结合成分子, 分子之间又是如何结合成宏观物体的呢?

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力称为化学键。化学键分为离子键、共价键、金属键和配位键。存在于分子之间的吸引力较弱, 称为范德华力; 氢键属于一种较强且有方向性的分子间力。

1.2.1 离子键

当活泼金属原子和活泼非金属原子在一定反应条件下互相接近时, 它们都有达到稳定的稀有气体原子结构的倾向, 由于原子间电负性相差较大, 活泼金属原子易失去最外层电子而成为带正电荷的正离子 (又称阳离子), 而活泼非金属原子易得电子, 使最外层电子充满而带负电荷成为负离子 (又称阴离子)。正、负离子由于静电引力相互吸引而形成离子晶体。当吸引、排斥作用平衡时, 正、负离子在平衡位置附近振动, 系统能量最低, 形成稳定的化学键, 这种化学键称为离子键。

离子键没有方向性和饱和性, 键的离子性与电负性有关。实验表明, 即使电负性最小的铯与电负性最大的氟形成最典型的离子型化合物氟化铯中, 键的离子性也只有 92%。这告诉我们, 离子间不是纯粹的静电作用, 仍有部分原子轨道重叠, 有一定的共价性。

离子键的本质是静电作用力, 当离子电荷越大时, 离子间的距离越小, 离子间的引力越

强，离子键越稳定。离子键的强度一般可以用晶格能 U_0 的大小来衡量。晶格能是指 1mol 离子化合物中的气态正、负离子，由相互远离到结合成离子晶体时所释放出的能量，或 1mol 离子晶体解离成自由气态离子时所吸收的能量。

离子型化合物在绝大多数情况下为晶状固体，硬度大，易击碎，熔点、沸点高，熔化热、汽化热高，熔化状态能导电，许多（不是所有）化合物溶于水。这些性质都可以由离子键理论得到解释。

1.2.2 共价键

1.2.2.1 价键理论

离子键理论能很好地说明离子化合物的形成和性质，但不能说明由相同原子组成的单质分子（如 H_2 、 N_2 等）、由不同非金属元素结合所生成的分子（如 HCl 、 CO_2 、 NH_3 等）以及大量有机化合物分子中化学键的本质。为了说明该类分子的形成机理，1916 年美国化学家路易斯（Lewis G. N.）提出了共价键理论，鲍林等人继承并发展了这一成果，建立了现代价键理论（缩写为 VB）。

价键理论又称为电子配对理论（简称 VB 法），其要点如下。①自旋相反的两个单电子相互接近时，波函数 ψ 符号相同，则原子轨道的对称性匹配，核间的电子云密集，体系的能量最低，能够形成稳定的化学键。②如果 A、B 原子各有一个未成对电子，且自旋相反，则可相互配对，共用电子形成稳定的共价单键。如果 A、B 各有 2 个或 3 个未成对电子，则自旋相反也可以两两配对，形成共价双键或共价三键（如氧分子双键、氮分子三键等）。③共价键具有饱和性。如 HCl 分子中 H 原子的 1 个 1s 未成对电子和 Cl 原子的 1 个 3p 电子配对形成共价单键以后，已无未成对电子，故 HCl 分子不能再与其他原子结合。④原子轨道重叠时，重叠越多，电子在两核之间出现的概率越大，体系的能量越低，形成的共价键也越稳定。因此，共价键应尽可能沿着原子轨道最大重叠的方向形成，称为最大重叠原理。所以，共价键具有方向性，这也决定着分子的空间构型，影响着分子的性质。

按共用电子对的提供方式不同，可将共价键分为正常共价键和配位共价键。如果共用电子对是由两个成键原子各提供 1 个电子而形成，称为正常共价键；如果共用电子对由单一原子所提供，则称为配位共价键（或称配位键），提供、接受电子对的原子分别称为电子对给予体和电子对接受体，通常用“ \rightarrow ”表示配位键。正常共价键和配位键的区别仅仅表现在成键机理上，即共用电子对的来源不同；但成键以后，二者并无任何差别。

根据原子轨道的重叠方式不同，共价键可分为 σ 键、 π 键和离域大 π 键。如果原子轨道按“头碰头”的方式发生重叠，轨道重叠的部分沿键轴方向呈圆柱形对称分布，这种共价键称为 σ 键。如 s-s 重叠（ H_2 分子），s- p_x 重叠（ HCl 分子）， p_x - p_x 重叠（ Cl_2 分子）形成 σ 键，见图 1.2.1(a)。如果原子轨道按“肩并肩”的方式发生重叠，轨道重叠部分对通过键轴的一个平面具有镜面反对称，这种共价键称为 π 键。如图 1.2.1(b) 所示，除 p-p 轨道可以重叠形成 π 键外，p-d、d-d 轨道重叠也可以形成 π 键。

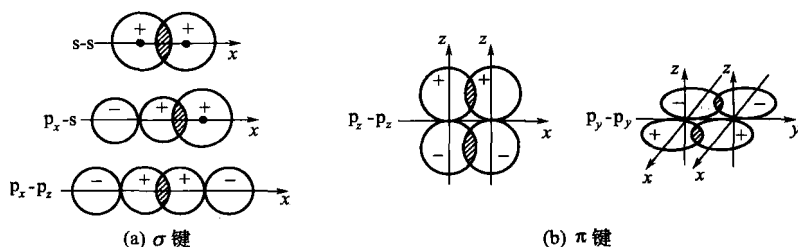


图 1.2.1 σ 键、 π 键形成示意图

σ 键在键轴方向呈圆柱形对称，电子云密布在两核之间，满足轨道最大重叠原理，两核间浓密的电子云将两个成键原子核强烈地吸引在一起，所以 σ 键的键能大，稳定性高。 π 键以键轴平面呈镜面反对称，电子云密布在键轴上下，“肩并肩”的重叠方式使得在键轴平面上的电子云密度为零，只是通过键轴平面上、下两块电子云将两核吸在一起，这两块电子云离核较远，形成 π 键时轨道不可能满足最大重叠原理。因此，一般来说 π 键稳定性小， π 电子活泼而易参与化学反应。如果两原子形成多重键，则其中

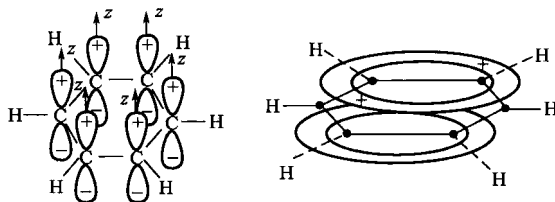


图 1.2.2 苯分子中的离域 π 键

必定先形成一个 σ 键，其余为 π 键。如 N_2 分子有三个键，一个 σ 键，两个 π 键，其中 σ 键由 $2p_x-2p_x$ 轨道形成， π 键分别由轨道 $2p_y-2p_y$ 、 $2p_z-2p_z$ 形成。

由两个以上原子轨道以“肩并肩”方式重叠形成的键，称为离域 π 键或大 π 键。一般的 π 键是由两个原子的p轨道叠加而成，电子只能在两个原子之间运动；而大 π 键是由多个原子提供多条相互平行的p轨道叠加而成，电子在这个广大区域中运动。通常大 π 键用符号 π_n^m 表示， n 表示p轨道数（即成键的原子数）， m 表示电子数。苯分子中的六原子中心、六电子的大 π 键（图1.2.2），用 π_6^6 表示。

1.2.2.2 杂化轨道理论

现代价键理论成功地解释了共价键的成键本质以及共价键的方向性、饱和性等问题，但在解释分子（如 H_2O 、 CH_4 等）空间构型等问题上，所得结论与实验事实有许多冲突之处。为了阐明共价分子的空间结构，在价键理论的基础上，鲍林于1931年提出了杂化轨道理论：在分子形成过程中，由于原子间的相互影响，同一原子中能量相近、类型不同的若干原子轨道“混合”起来，重新作出空间取向，而组成同等数目且能量完全相同的一组新轨道；所形成的新轨道称为杂化轨道，杂化轨道与其他原子的原子轨道或杂化轨道重叠形成共价键。

杂化轨道理论认为，在原子形成分子的过程中，需要经过激发、杂化、轨道重叠等过程，这就是杂化轨道理论的基本要点。

如在形成 CH_4 分子时，碳原子欲与4个氢结合，必定要从 $2s$ 轨道的一个电子激发到 $2p_z$ 轨道上，这样才有4个未成对电子分别与四个氢结合成键。在成键过程中，激发和成键同时发生，由基态变为激发态所需的能量由形成更多共价键而放出更多的能量来补偿。

处于激发态的几条不同类型的原子轨道进一步线性组合成一组新轨道的过程称为杂化。

杂化轨道的电子云分布更为集中，因而杂化轨道的成键能力比未杂化的原子轨道的成键能力要强。杂化轨道与其他原子成键时，同样要满足原子轨道的最大重叠原理，重叠越多，形成的化合物越稳定。化合物的空间构型也是由满足原子轨道最大重叠的方向所决定的。

原子轨道的杂化只有在形成分子的过程中才会发生，而孤立的原子是不可能发生杂化的。而且原子轨道之所以杂化是因为杂化可以使成键原子轨道之间重叠得更多，比未杂化时原子轨道的成键能力增强，系统能量更低、更稳定。

参与杂化的原子轨道种类和数目不同，可以形成不同类型的杂化轨道。

sp 杂化轨道是由一个 ns 和一个 np 轨道组合而成。每条 sp 杂化轨道含有 $(1/2)s$ 和 $(1/2)p$ 的成分。 sp 杂化轨道间的夹角为 180° ，呈直线型。如 $BeCl_2$ 的分子结构。

sp^2 杂化轨道是由一个 ns 和两个 np 轨道组合而成。每条 sp^2 杂化轨道含有 $(1/3)s$ 和 $(2/3)p$ 的成分。 sp^2 杂化轨道间的夹角为 120° ，呈平面三角形。如 BF_3 分子结构。乙烯(C_2H_4)分子中的C原子也是采用 sp^2 杂化轨道成键的。C原子用 sp^2 杂化轨道彼此重叠形成C-C σ 键，同时每个C原子还有一条未杂化的p轨道，含有一个电子，它们以“肩并肩”

的方式重叠形成一个 C-C 间的 π 键，垂直于乙烯分子的平面。

sp^3 杂化轨道是由一个 ns 轨道和三个 np 轨道组合而成。每条 sp^3 杂化轨道含有 $(1/4)s$ 和 $(3/4)p$ 的成分。 sp^3 杂化轨道间的夹角为 $109^\circ 28'$ ，呈四面体构型，例如 CH_4 结构。

sp^3d 杂化轨道是由一个 ns 和三个 np 及一个 nd 轨道组合而成，共有 5 条杂化轨道，其中 3 条杂化轨道互成 120° 位于同一个平面上，另外 2 条杂化轨道垂直于这个平面，夹角为 90° ，空间构型为三角双锥，如 PCl_5 的分子结构。

sp^3d^2 和 d^2sp^3 杂化轨道是由一个 ns 和三个 np 及两个 nd 或 $(n-1)d$ 轨道组合而成，共有 6 条杂化轨道。六个 sp^3d^2 (或 d^2sp^3) 轨道指向正八面体的六个顶点，杂化轨道间的夹角为 90° 或 180° ，空间构型为正八面体，如 SF_6 的分子结构。

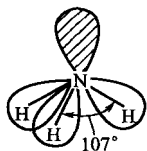


图 1.2.3 NH_3 的空间构型

同类型的杂化轨道可分为等性杂化和不等性杂化两种。凡是杂化轨道成分相同的杂化即为等性杂化。如 CH_4 、 CCl_4 分子中的 C 原子杂化。而如果杂化轨道中有一条或几条被孤对电子所占据，使得杂化轨道之间的夹角改变，造成杂化轨道不完全等同，该类杂化称为不等性杂化。例如 NH_3 分子中 (图 1.2.3)，N 原子的价电子结构为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ，按杂化轨道理论，该 N 原子采用 sp^3 杂化轨道成键。由前述可知， sp^3 杂化轨道间的夹角为 $109^\circ 28'$ ，呈四面体构型，而实验测得 NH_3 分子中 N—H 键之间的夹角为 $107^\circ 20'$ ，其原因是，在 4 个 sp^3 杂化轨道中，有一个轨道被 N 原子的一对孤对电子所占据，因孤对电子不参与成键而密布于 N 原子周围，对 3 个 N—H 键的电子云具有较强的排斥作用，而使得 sp^3 杂化轨道间的夹角由 $109^\circ 28'$ 变为 $107^\circ 20'$ ，分子空间构型由四面体型变为三角锥型。 H_2O 分子中也存在类似情形。

1.2.2.3 价层电子对互斥理论

价键理论和杂化轨道理论比较成功地解释了共价键的特性，然而在预测分子中某原子采取何种杂化类型、分子的空间构型方面仍有许多欠缺。比如， H_2O 、 CO_2 都是 AB_2 型分子， H_2O 分子的键角为 $104^\circ 45'$ ，而 CO_2 是直线型分子；又如 NH_3 和 BF_3 同为 AB_3 型分子，两者分别为三角锥形、平面三角形结构，这是为什么？以上两个问题是价键理论和杂化轨道理论所不能解释的。

为了解决这一问题，1940 年英国化学家西奇威克 (Sidgwick) 和鲍威尔 (Powell) 提出了价层电子对互斥理论 (简称 VSEPR 理论)，后经吉莱斯 (Gillespie) 和尼霍姆 (Nyholm) 于 1957 年发展为较简单且又能比较准确地判断分子几何构型的学说。

价层电子对互斥理论认为，分子的立体构型取决于中心原子的价电子对 (包括价层轨道电子对和孤对电子对) 数目。价电子对之间存在斥力，来源于两个方面：一是各电子对间的静电斥力；二是电子对中自旋方向相同的电子间产生的斥力。

价层电子对间的斥力大小与电子对的类型有关。不同价电子对间的排斥作用顺序为：孤对-孤对 > 孤对-键对 > 键对-键对。电子对间的斥力还与其夹角有关，斥力大小顺序是 $90^\circ > 120^\circ > 180^\circ$ 。需要注意的是，这里所说的成键电子对只包括形成 σ 键的电子对，不包括形成 π 键的电子对，即分子中的多重键皆按单键处理。

为了减小价电子对间的排斥力，电子对间应尽可能相互远离，按能量最低原理排布在球面上。其分布方式为：当价电子对数目为 2 时，呈直线；价电子对数目为 3 时，呈平面三角；价电子对数目为 4 时，呈正四面体；价电子对数目为 5 时，呈三角双锥；价电子对数目为 6 时，呈八面体等。

根据 VSEPR 理论，分子或复杂离子几何构型的判断可按以下三步进行。第一步，确定中心原子价层电子数。价层电子对数 $N = (\text{中心原子价电子数 } n + \text{配位原子提供电子数 } l - \text{离子代数 } m) / 2$ 。式中配位原子提供电子数 l 的计算方法是：氢和卤素原子均提供 1 个价电