

兴趣使然的高中化学讲义

(全集, V20241201, 最终版)

作者: 仁沁 RQ CEN

目 录

第一章 物质的分类、变化和计量	1
1.1 物质的分类	1
1.2 化学反应的基本类型	5
1.3 原子和分子的计量	9
第二章 原子的结构和元素周期表	13
2.1 原子的基本结构	13
2.2 原子的电子排布规律	15
2.3 元素周期表和元素性质的渐变规律	23
2.4 元素性质的渐变规律	24
2.5 化学键的类型和化合价的确定	27
第三章 氢和主族金属元素	32
3.1 第一主族元素	32
3.2 第二主族元素	37
3.3 第三主族元素	39
3.4 其他主族金属元素	41
第四章 主族非金属元素	42
4.1 第七主族元素	42
4.2 第六主族元素	46
4.3 第五主族元素	50
4.4 第四主族元素	53
第五章 过渡金属元素	57
5.1 铁 Fe 和铜 Cu	57
5.2 其他过渡金属元素	61
第六章 元素周期律	64
6.1 元素周期表	64
6.2 元素周期律	66
第七章 化学反应原理	71
7.1 化学反应的过程	71
第八章 化学反应的能量变化	76
8.1 化学反应的能量变化	76
8.2 反应热的计算	80
8.3 反应热的微观解释	84
第九章 化学反应速率	89
9.1 化学反应速率	89
9.2 反应速率的影响因素	94
第十章 化学平衡	96
10.1 可逆反应和化学平衡	96
10.2 化学平衡常数	100
10.3 化学平衡常数的重要特点	105
第十一章 平衡移动和反应方向	109
11.1 化学反应进行的方向	109
11.2 化学平衡的移动	111
11.3 勒夏特列原理	116
11.4 吉布斯自由能与熵	117

第十二章 水溶液中的平衡	120
12.1 水的电离和溶液的酸碱度	120
12.2 弱酸和弱碱的电离	123
12.3 弱酸盐和弱碱盐的水解	128
12.4 溶解平衡、配位平衡、氧化还原平衡	132
第十三章 氧化还原反应和电化学	136
13.1 氧化还原反应	136
13.2 电化学	143
第十四章 分子的结构和性质	149
14.1 化学键的类型	149
14.2 共价键的类型与参数	151
14.3 分子的空间结构	155
14.4 极性与分子的性质	160
第十五章 晶体的结构和性质	165
15.1 物质的聚集状态与晶体的结构	165
15.2 晶体的类型及性质	169
第十六章 有机化学概述	174
16.1 有机化学的学习要点	174
16.2 有机物中的化学键	176
16.3 有机物的书写方式及结构模型	180
第十七章 烷烃	183
17.1 烷烃的基本结构单元	183
17.2 烷烃的结构和命名	186
17.3 烷烃的化学性质	198
17.4 烷烃的物理性质	200
第十八章 烯烃	201
18.1 烯烃的结构	201
18.2 烯烃的命名	204
18.3 烯烃的化学性质	207
18.4 烯烃的物理性质	210
第十九章 炔烃	212
19.1 炔烃的结构	212
19.2 炔烃的命名	214
19.3 炔烃的化学性质	215
19.4 炔烃的物理性质	218
19.5 有机物的不饱和度	218
第二十章 芳香烃	220
20.1 芳香烃的结构	220
20.2 苯的同系物及命名	222
20.3 苯的化学性质	224
20.4 苯的物理性质	227
第二十一章 醇酚醚和卤代烃	228
21.1 醇酚醚和卤代烃的结构	228
21.2 醇酚醚和卤代烃的命名	231
21.3 醇和酚的化学性质	233
21.4 醇酚醚和卤代烃的物理性质	236

第二十二章 醛和酮.....	237
22.1 醛的结构和命名	237
22.2 醛的化学性质	239
22.3 醛的物理性质	241
22.4 酮	241
第二十三章 羧酸及其衍生物	243
23.1 羧酸的结构和命名	243
23.2 羧酸的化学性质	244
23.3 羧酸的物理性质	247
23.4 羧酸衍生物	247
第二十四章 有机合成和有机化学规律	249
24.1 有机合成	249
24.2 有机化学中的极性与非极性	252
24.3 有机化学中的空间位置关系	255
第二十五章 生物大分子	260
25.1 油脂	260
25.2 糖类	262
25.3 氨基酸、肽、蛋白质	265
25.4 核酸	268
第二十六章 合成高分子	270
26.1 制备合成高分子的方法	270
26.2 高分子材料	273
第二十七章 化学实验原理	277
27.1 物质的获取	277
27.2 物质的检验与含量的测定	280
27.3 实验安全	284

前 言

化学一词可解释为“研究变化的科学”。化学主要研究物质在分子和原子层面的构成、结构、性质和变化的规律。学习化学的关键是掌握规律的原理，理解现象与规律之间的关系，并能运用规律解释现象、预测现象。

化学规律可大致分为两类：一类是关于物质的结构和性质的规律，主要表现为元素周期律，反映随着原子序数逐个增加，各元素在结构和性质上体现出的规律性变化，以定性的分析为主。另一类是关于化学反应的规律，主要是化学反应的进度、化学平衡、反应速率、能量变化等，反映化学反应的宏观规律，以定量的计算为主。

建立模型是学懂化学的关键。因为化学学习研究的对象是人眼不可见的极其微小的分子、原子、离子以及它们的变化规律，用生活中常见的物体和现象模拟类比微观粒子的现象和规律是非常必要的，比如，用行星模型模拟原子核和电子、用小球模拟原子、用小球拼接成积木模拟分子、用积木发生碰撞后散架并重新组装模拟化学反应等。实际上化学家在科学研究中也经常使用这些简单的模型。

化学知识需要反复多学几遍。因为化学理论是总结归纳大量科学事实后得出的规律，如果不了解科学事实直接学习规律，就会觉得太抽象难懂；如果直接学习大量的科学事实，就会觉得太零散杂乱难以记忆。学习中总归要硬着头皮先学习规律或科学事实，在完整地学完规律和科学事实后，再回过头去用科学事实体现和印证规律，用规律把科学事实联系起来，才能深刻全面地理解化学。

化学是一门实验科学，化学的基本事实和理论全都须由实验发现或验证，可以说实验是化学的基础。由于一些化学实验很危险，一些化学实验难以实际操作，一些化学实验的仪器和试剂非常昂贵，所以高中更侧重对化学理论的学习，实验方面仅学习一些基本原理和简单操作。但不能因此就轻视化学实验的学习，应给句课本的描述，认真理解想象实验的操作和现象。

第一章 物质的分类、变化和计量

化学是研究物质在分子层面的组成、结构、性质、变化规律的学科。初中化学已经初步学习了化学的基本知识，高中将更加深入和系统地学习化学的理论。由于化学物质和化学反应的类型众多，不同类型的物质和反应的特点各不相同，因此首先需要对研究的物质和反应按照一定的规则简单分类，再针对不同的分类用不同的方法研究学习。本章从复习初中化学的主要知识开始，逐渐过度到高中化学的入门知识。

1.1 物质的分类

物质是化学研究的主要对象，物质的种类有很多，为了便于研究，通常将物质按照组成成分或具体结构进行分类，并根据分类的原理和依据，选择合适的方法分析研究。对物质分类的基本原理是可以直接观察到或用简单实验分辨的性质上的显著区别。

1.1.1 纯净物与混合物

自然界和人类生活中常见的物质大多由多种成分组成，然而成分复杂的物质研究起来往往也很复杂，为了便于研究，需要先经过纯化得到成分单一的纯净的物质，再分别研究这些成分单一的纯净物的性质。

按照是物质由一种化学成分还是多种化学成分组成，可以将常见的物质分为纯净物和混合物两类：只由一种化学成分组成的物质叫作**纯净物**，由多种化学成分组成的物质叫作**混合物**。

这里的“化学成分”指分子，**分子是保持物质化学性质的最小粒子**，纯净物和混合物也可以分别定义为：只由一种分子组成的物质叫作纯净物，由多种分子组成的物质叫作混合物。

例如，一杯纯水（不考虑杯子）是纯净物，只由一种物质——水分子（ H_2O ）组成。一杯葡萄糖溶液（不考虑杯子）是混合物，由葡萄糖分子（ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ）和水分子组成。

有些分子虽然具有相同的分子式，但由于原子间连接的方式不同，因此它们具有不同的结构，表现出不同的化学性质，因此也将它们看作不同物质。就像用不同方式搭建同一批积木，搭出的是不同的建筑。比如，葡萄糖和果糖的分子式都是 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ，但这两种糖分子中原子的连接方式不同，因此它们是不同的分子。

化学中的研究对象主要是纯净物，在研究清楚每一种单一成分的结构性质的基础上，才能进一步研究混合物的性质。将混合物中的不同成分逐个分离出来是化学研究的重要课题。

实际上,我们已经提前知道很多物质的化学成分,在此基础上“马后炮”地指出这些物质是纯净物还是化合物。在化学理论充分发展前,科学家只能通过实验的方法进行区分。常用方法是用粉碎、搅拌、静置、加热蒸发等物理手段,或高温灼烧、尝试点燃、用酸或碱等腐蚀性溶液浸泡等化学手段处理物质,如果观察到物质中有明显产生不同现象的组分,就可以断定是混合物,如果物质在各种实验中都只产生一种现象,则可以认为是纯净物——虽然由于理论和实验技术不够完善,偶尔会得出错误的结论。

例如,泥沙混合物中的泥土和沙粒看起来、摸起来截然不同,应当是混合物。一杯盐水虽然看上去、尝起来均匀单一,但是将水蒸干后会留下食盐固体,由此可知盐水是混合物。铜铁合金看上去、摸起来均匀单一,但是如果用足量稀盐酸浸泡,会发现只有部分溶解、剩下部分不溶解,由此可知铜铁合金是混合物。

1.1.2 纯净物的分类: 单质与化合物

对于只由一种分子组成的纯净物,按照该物质由一种还是多种化学元素组成,可以继续分为单质和化合物两类。只由一种化学元素组成的纯净物叫作**单质**,由多种化学元素组成的纯净物叫作**化合物**。

例如,氢气(H_2)只由氢元素构成,是单质。氧气(O_2)只由氧元素构成,也是单质。水(H_2O)由氢和氧两种元素构成,是化合物。

一些元素能形成多种单质。如氧气(O_2)和臭氧(O_3)是氧元素组成的不同单质,氧气和臭氧的混合气体是两种分子组成的混合物,不是纯净物,因而既不是单质也不是化合物。石墨、金刚石、无定形碳是碳元素形成的不同单质。金属元素和稀有气体元素通常只能形成一种单质,很多非金属元素能形成多种单质。

1.1.3 单质和化合物的进一步分类

单质和化合物还可以进一步细致分类,其中单质的分类较清晰,化合物的分类不是非常严格和清晰,经常遇到模棱两可、难以明确的情况。

对于单质,按照组成元素的类型,分为金属单质、非金属单质、稀有气体三种。由金属元素组成的单质叫作**金属单质**,由非金属元素组成的单质叫作**非金属单质**,由稀有气体元素组成的单质叫作**稀有气体**。

对于化合物,按照是否有碳原子形成的骨架分为**有机化合物**(简称**有机物**)和**无机化合物**(简称**无机物**)。其中,有机物有碳原子形成的骨架,并且几乎都跟生命现象有关,也有一些化合物难以明确界定究竟属于有机物还是无机物。

对于无机物,按照化学键的类型,还能继续分为共价化合物、离子化合物、配位化合物三种。

共价化合物是原子间只通过共价键相连形成的化合物，共价键是原子间通过共用电子对形成的化学键。共价化合物如水(H_2O)、二氧化碳(CO_2)、氨(NH_3)。

离子化合物是由带正电的阳离子与带负电的阴离子通过离子键作用形成的化合物，离子键实际上是静电引力。阴阳离子既能由单个原子得到或失去电子形成，如氢离子(H^+)、氯离子(Cl^-)；也能由几个原子通过共价键相连的基础上再得到或失去电子形成，如铵离子(NH_4^+)、硫酸根离子(SO_4^{2-})。离子化合物如氧化钙(CaO)、硫酸(H_2SO_4)、氢氧化钠(NaOH)、氯化铵(NH_4Cl)。

需注意，有的分子虽然形成水溶液后能电离出阴阳离子，但是当它们单独以分子形式存在时，原子间只通过共价键相连，因此是共价化合物。如氯化氢(HCl)虽然溶于水后能电离出 H^+ 和 Cl^- ，但单独存在的氯化氢分子中，氢原子与氯原子之间通过共价键相连，没有离子键，因此是共价化合物。

配位化合物(也叫作**配合物**或**络合物**)是通过配位键形成的化合物。有孤对电子的原子、离子或原子团(叫作**配体**)，将孤对电子直接填充到有空轨道的原子或离子(叫作**中心原子**或**中心离子**)，形成的化学键叫作**配位键**。例如，硫氰化铁($\text{Fe}(\text{SCN})_3$)是配合物，硫氰根离子(SCN^-)的孤对电子直接填充到铁离子(Fe^{3+})的空轨道中形成配位键。

共价化合物、离子化合物、配位化合物之间没有明确的界限和严格的区分方式，有的化合物中同时有共价键、离子键、配位键中的两种或三种。对于含多种化学键的分子，通常根据体现其主要化学性质的化学键的类型大致归类。例如，研究水溶液中的离子反应时，将硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、氢氧化钠(NaOH)等看作离子化合物；研究配位反应时，将硫氰化铁($\text{Fe}(\text{SCN})_3$)看作配位化合物。

有的化学键难以断定究竟属于离子键还是共价键，那么就不需要进行明确。可以认为大部分化学键都既有离子键的成分、又有共价键的成分，只是主导的成分和比例不同，需要专门研究分析。

离子化合物还可以进一步分为氧化物、酸、碱、盐等。**氧化物**是只由金属元素和氧元素组成的离子化合物(非金属元素也能形成氧化物，但大都不是离子化合物)。**酸**是能电离出氢离子的离子化合物(有的共价化合物也能电离出氢离子)。**碱**是能电离出氢氧根离子的离子化合物。**盐**是由除了氢离子和氢氧根离子之外的其他离子组成的离子化合物。酸、碱、盐还有其他的定义方式。很多有机化合物也能电离出氢离子、氢氧根离子或其他离子，因此酸、碱、盐并非无机化合物的独有分类。

总之，物质的分类不仅复杂，有时还会不够清晰，不同的分类标准互有交错，实际上并没有既完整全面又清晰严格的分类方式。

1.1.4 分散系：溶液、胶体、悬浊液、乳浊液

用化学实验研究物质的性质时，通常需要使用**均匀**的试剂，避免因为不均匀产生的差异，才能得到更加稳定可靠的实验结果。然而，通常实验中化学试剂的用量非常少，过小的质量和体积让操作极为不便，容易产生较大误差。克服这一困难的常用方法是配置溶液，将所需的试剂溶解在水或其他液体中，获得均匀稳定且质量体积适中、容易操作的溶液。

溶液是一种分散系。由一种或多种物质以粒子的形式，分散到另一种物质中形成的混合物叫作**分散系**。分散系是均匀的体系，内部的成分和环境处处相同。分散系中被分散的物质（通常是主要研究对象，含量较少）叫作**分散质**，另一种物质（通常用于溶解和稀释，含量较多）叫作**分散剂**。

按照分散系中分散质的大小和状态，可以分为溶液、胶体、悬浊液、乳浊液。不同分散系的主要区别是分散质的粒子直径。**溶液**是分散质的粒子直径小于 1nm 的分散系，是高中化学主要学习的分散系。**悬浊液**和**乳浊液**是分散质的粒子直径大于 100nm 的分散系，其中悬浊液的分散质是固体，乳浊液的分散质是液体。**胶体**是分散质的粒子直径介于 1~100nm 之间的分散系，**丁达尔现象**是鉴定胶体的特有现象，用光束照射穿过胶体，在胶体中可以看到一条笔直光亮的通路，用光束照射穿过溶液、悬浊液、乳浊液就观察不到笔直光亮形成的通路。

1.1.5 物质的转化

将物质进行分类，本身需对物质的组成、结构、性质特点有一定了解，归入相同类别的物质通常有一些共同的性质。例如，酸都能电离出 H^+ ，碱都能电离出 OH^- ，离子化合物都能在一定条件下（形成水溶液或在高温下熔融成为液体）导电。

不同的物质相遇可能发生化学反应并生成新的物质，只有一种物质也可能在高温或其他条件下自身转化为其他物质，这些物质的转化是化学研究的重要内容。

物质发生转化需要有能观察或检测到的现象，如颜色发生变化、产生火焰或光亮、从溶液中产生气体溢出、从溶液中产生固定沉淀、溶液的酸碱性发生变化、产生的气体能漂白染料使之褪色、产生的气体可以燃烧或助燃、固体的质量减少或增多，等等。

实验现象和质量、体积等数据是研究分析化学反应的重要线索，利用学习的化学知识，可以根据这些线索推理计算出实际发生的化学反应或物理变化、鉴定未知物质的成分等。

1.2 化学反应的基本类型

初中化学中，根据反应物和产物间的结合关系，将化学反应分为化合反应、分解反应、置换反应、复分解反应四类，这种分类方式有些过于简单，不能很好地体现化学反应的内在特点。按照反应过程中是否有电子转移（化合价升降），可以将化学反应分为离子反应、氧化还原反应、络合反应三种。

1.2.1 离子反应

离子化合物在溶于水或熔融状态下，阳离子和阴离子之间的静电引力被水分子破坏，阳离子和阴离子分开，变成可以自由移动的离子，这个过程叫作**电离**。例如，NaCl在水溶液中电离产生 Na^+ 和 Cl^- ： $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ ，如图 1-1 所示，白色小球表示 H_2O 分子，标记“+”号的红色较小的小球表示 Na^+ ，标记“-”号的蓝色较大的小球表示 Cl^- 。

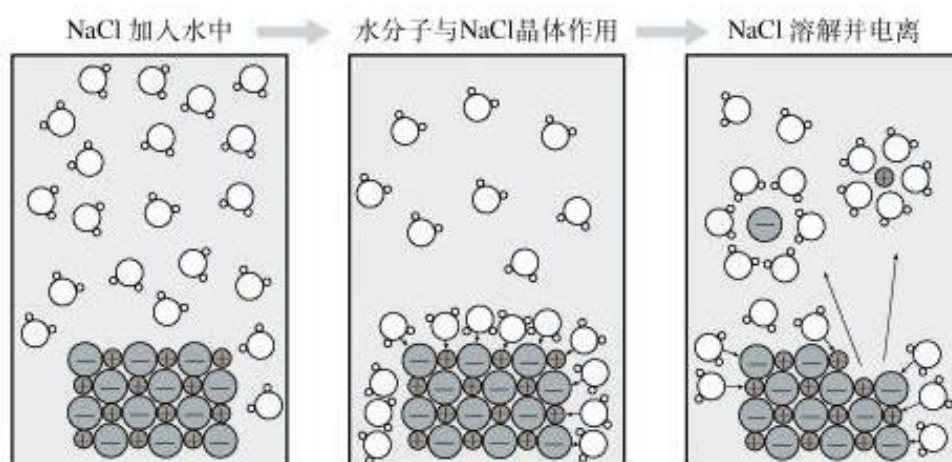


图 1-1

能在水溶液中或熔融状态下导电的化合物叫作**电解质**。离子化合物都是电解质，一些共价化合物也是电解质。自由离子在外界施加的电场作用下将按照电场方向移动并产生电流，因此电解质溶液和熔融电解质可以导电。

高中常见的离子反应大都发生在水溶液中，偶尔也会遇到熔融状态或其他溶剂中的离子反应。对于溶液中的离子反应，除了溶质产生的离子之外，还要注意分析判断溶剂的影响。

一些离子能同时存在于水溶液中互不影响——不发生反应，一些离子在水溶液中会相互结合或得失电子——发生化学反应。当离子化合物在水溶液中发生反应时，通常会发生下列情况中的一种或几种：（1）生成气体逸出；（2）生成沉淀析出；（3）生成水；（4）发生氧化还原反应；（5）生成难电离的弱电解质；（6）生成稳定的络合物。

离子反应的实质是阴阳离子按照结合能力的强弱重新配对结合，通常只将离子化合物之间反应生成气体、沉淀、水、弱电解质这四类反应归类为离子反应，

离子化合物之间发生氧化还原反应通常归类为氧化还原反应，离子化合物之间反应生成稳定络合物的反应通常归类为络合反应。

离子反应既可以按照反应物、产物的形式书写完整，也可以只写出参与反应的离子，不写不实际参与反应的离子，下面列举一些重要的离子反应：

(1) 生成气体的反应

(完整的) 化学反应方程式： $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

若反应发生在水溶液中，则 Na^+ 和 Cl^- 实际上没有参与反应，都以离子的形式存在，其中 Na^+ 与 CO_3^{2-} 分离、 H^+ 与 Cl^- 分离的步骤实际上是在溶解时就已经完成的，跟 Na_2CO_3 与 HCl 的相遇没有关系。该反应实际发生的变化是 H^+ 与 CO_3^{2-} 结合并生成 H_2O 和 CO_2 ，并没有发生 Na^+ 与 Cl^- 结合成 NaCl 的变化。

(只写参加反应的离子的) 离子反应方程式： $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

(2) 生成沉淀

化学反应方程式： $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} = \text{KNO}_3 + \text{AgCl} \downarrow$

离子反应方程式： $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$

(3) 生成水

化学反应方程式： $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

离子反应方程式： $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$

(4) 所有离子都参与反应

化学反应方程式： $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$

离子反应方程式： $\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$

当多种离子化合物共存于同一溶液中时，如果各离子之间不发生反应并产生沉淀、气体、水、弱电解质，也不发生氧化还原反应或络合反应，那么这些离子将在溶液中共存，不发生化学反应。

例如， NaCl 溶于水后，以 Na^+ 和 Cl^- 的形式分别存在，如果再向溶液中加入 K_2SO_4 并电离出 K^+ 和 SO_4^{2-} ，那么溶液中有 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 四种离子，两两之间都互不发生反应，可以在溶液中共存。如果再加入 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ，由于 BaSO_4 难溶于水，将发生反应析出沉淀。该反应可以看作最初加入的 K_2SO_4 与 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 反应生成 KOH 和 BaSO_4 沉淀，方程式为： $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = 2\text{KOH} + \text{BaSO}_4 \downarrow$ ，只写实际参与反应的离子的离子方程式为： $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$ 。未实际参与反应的离子原本以何种形式添加并不重要。离子反应的关键是具体发生反应的一组(或多组)离子，不发生反应的离子的状态未发生变化，通常不需要专门考虑。

1.2.2 氧化还原反应

化学反应前后有电子发生转移（有元素的化合价发生升降）的化学反应叫作**氧化还原反应**。初中化学已经学习了化合价的概念，化合价表示元素在化合物中得失电子的情况，电中性的原子失去 n 个电子后变为 $+n$ 价，得到 n 个电子后变为 $-n$ 价，例如，NaCl分子中，Na失去1个电子变成 Na^+ ，为 $+1$ 价；Cl得到1个电子变成 Cl^- ，为 -1 价。

当两个原子通过共用电子对形成共价键时，通常认为共用电子对中的两个电子对都只属于离得更近的一个原子——通常是吸引电子能力更强的原子。例如， H_2O 分子中，O吸引电子的能力比H强，因此认为H—O键的共用电子对更靠近O，看作H失去1个电子，为 $+1$ 价；1个O与2个H相连，O从2个H那里各得到1个电子，总共得到2个电子，为 -2 价。

电中性（不带电）的分子可以看作由若干不带电的原子组成，若有原子得到电子，则只能来自分子内的其他原子，同理，若有原子失去电子，则只能提供给分子内的其他原子，因此**电中性的分子中所有原子的化合价之和为0**。例如， CO_2 分子中，C为 $+4$ 价，O为 -2 价， $(+4)+(-2)\times 2=0$ 。

同理可推出：**带电荷的离子中所有原子的化合价之和等于离子所带的电荷量**。这里的“电荷量”包含了电性，负电荷的电荷量是负数，正电荷的电荷量是正数。例如， SO_4^{2-} 离子中，S为 $+6$ 价，O为 -2 价， $(+6)+(-2)\times 4=-2$ ，跟离子携带的电荷量和电性相等。 NH_4^+ 离子中，N为 -3 价，H为 $+1$ 价， $(-3)+(+1)\times 4=+1$ ，跟离子携带的电荷量和电性相等。

按照上述规律，根据分子或离子的电荷量，以及分子中容易判断化合价的元素，就能分析计算出分子中较难判断化合价的元素得失电子的情况。各元素在化合物中的常见化合价我们将在接下来的章节具体学习，通常H和碱金属为 $+1$ 价，碱土金属为 $+2$ 价，卤族元素（特别是F）多为 -1 价，氧族元素（特别是O）多为 -2 价，其他元素可以通过分析计算得到，记忆和经验也非常重要。

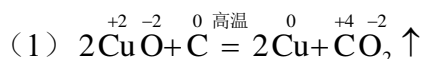
根据化合价的定义，原子失去电子后化合价**升高**，原子失去电子化合价升高的反应叫作**氧化反应**，得到的是**氧化产物**。原子得到电子后化合价**降低**，原子得到电子化合价降低的反应叫作**还原反应**，得到的是**还原产物**。反应物中，发生氧化反应的物质失去了电子，使另一个反应物得到电子被它还原，所以发生氧化反应的物质叫作**还原剂**。发生还原反应的物质得到电子，使另一个反应物失去电子被它氧化，所以发生还原反应的物质叫作**氧化剂**。

如果觉得这像绕口令似的概念容易混淆，难以分清氧化反应和还原反应、氧化产物和还原产物、失去电子和得到电子、还原剂和氧化剂，可以根据“氧化”“还原”名称的由来帮助理解和记忆：

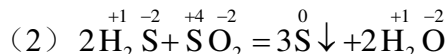
起初，人们发现铜 Cu、铁 Fe、铝 Al、锌 Zn、银 Ag 等金属单质在空气中放置久了会失去金属原有的光泽和性质，称金属被“氧化”了，实际上是生成了金属的氧化物（CuO、Fe₂O₃、Al₂O₃、ZnO、Ag₂O 等）。人们后来还发现，将被氧化的金属与炭 C、氢气 H₂、煤气 CO 等共同加热或高温处理后，金属氧化物又能被“还原”成原来有金属光泽和性质的单质状态。

经研究发现，金属被空气氧化，实质上是失去电子变成阳离子的反应，氧气夺走了金属的电子，将金属变为阳离子，因此将能夺走电子的物质都叫作氧化剂。金属氧化物被 C、H₂、CO 等还原成金属，实质上是氧化物中的金属离子得到电子变回金属单质的反应，因此将能提供电子的物质都叫作还原剂。

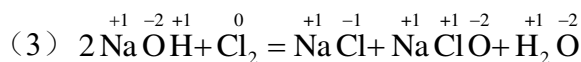
现在列举一些氧化还原反应并分析：



C 从反应物中的 0 价升高到产物中的 +4 价，每个 C 失去 4 个电子，发生氧化反应，CO₂ 是氧化产物。Cu 从反应物中的 +2 价降低到产物中的 0 价，每个 Cu 得到 2 个电子，发生还原反应，Cu 是还原产物。O 在反应前后化合价不变，都是 -2 价。CuO 把 C 氧化为 CO₂，CuO 是氧化剂。C 把 CuO 还原为 Cu，C 是还原剂。



H₂S 中的 S 从 -2 价升高到 0 价，每个 S 失去 2 个电子，发生氧化反应，反应物中 H₂S 的系数是 2，产物的 3 个 S 当中有 2 个是氧化产物。SO₂ 中的 S 从 +4 价降低到 0 价，每个 S 得到 4 个电子，发生还原反应，反应物中 SO₂ 的系数是 1，产物的 3 个 S 当中有 1 个是还原产物。SO₂ 把 H₂S 中 -2 价的 S 氧化为 0 价，SO₂ 是氧化剂。H₂S 把 SO₂ 中 +4 价的 S 还原为 0 价，H₂S 是还原剂。这类同一种元素的较高化合价原子与较低化合价原子发生反应，变成相同的中间化合价的反应叫作归中反应。



Cl₂ 中的 1 个 Cl 从 0 价升高到 +1 价，失去 1 个电子，发生氧化反应，NaClO 是氧化产物。Cl₂ 中的另 1 个 Cl 从 0 价降低到 -1 价，得到 1 个电子，发生还原反应，NaCl 是还原产物。Cl₂ 中的 1 个 Cl 被另 1 个 Cl 氧化，同时那 1 个 Cl 被这 1 个 Cl 还原，Cl₂ 既是氧化剂又是还原剂。这类同一种元素的同一化合价自身发生氧化还原反应，分别变成较高化合价原子和较低化合价原子的反应叫作歧化反应。

1.2.3 络合反应

还有一类化学反应既不是阴离子与阳离子相互结合，也没有电子发生转移，而是自身有孤对电子的原子、离子或原子团，将自身的孤对电子填充到另一个原子或离子的空轨道中。这样一来，两个原子之间的电子对全都来自一个原子，而不是两个原子各提供一个，这样的化学键叫作**配位键**，生成配位键的反应叫作**络合反应**或**配位反应**。提供孤对电子的原子、离子或原子团叫作**配体**，提供空轨道的原子或离子叫作**中心原子**或**中心离子**。形成配位键不改变任何原子的化合价。

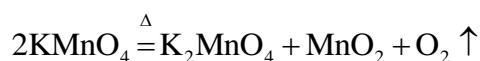
通常一个中心原子或中心离子可以同时络合多个配体，可以是同种配体，也可以是多种不同的配体。络合反应在高中阶段中并不多见，最典型的是用 SCN^- 与 Fe^{3+} 的显色反应： $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})_3$ ，该反应的产物 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 有独特的血红色，该反应可以用来鉴定 Fe^{3+} 或 SCN^- 的存在。

1.3 原子和分子的计量

计量是开展定量分析的基础。化学研究的对象是原子、分子、离子等微观粒子，大量微观粒子组成了宏观物质。化学实验中称量取用试剂时常用的单位是克、升等，但这些单位无法体现原子和分子的特点，现在学习一种新的物理量单位，这个物理量单位是联系微观粒子的特点与宏观剂量的桥梁。

1.3.1 物质的量和摩尔质量

化学反应方程式中，反应物和产物前的系数表示原子和分子的个数。例如，用高锰酸钾制备氧气的反应：



该反应方程式表示：在加热条件下，2个 KMnO_4 分子分解，生成1个 K_2MnO_4 分子、1个 MnO_2 分子、1个 O_2 分子。各物质前的系数表示相应分子的数目，计量反应物和产物时，用“个数”作为单位计量分子的多少最为方便直接。

但在实际的化学实验和化工生产中，不可能数出分子的个数，只能称量物质的质量或体积。例如，加热高锰酸钾制氧气的实验中，用158 g KMnO_4 制取得到16 g O_2 。实际称量中 KMnO_4 与 O_2 的数量关系为158和16。反应方程式中 KMnO_4 与 O_2 的数量关系为2和1。需要找到这两组数据间的关系。

为了将宏观的物质称量与微观化学反应方程式联系起来，科学家提出了一种巧妙的物理量单位：**物质的量**。这个单位让质量单位克、体积单位升等实验中使用的物理量单位能间接体现出微观粒子之间的数量关系。

在此之前，先复习回顾**相对原子质量**的概念。原子由质子、中子、电子组成，其中质子和中子的质量非常接近，电子的质量远小于质子和中子，可以忽略不计，

因此原子的质量近似等于质子与中子的质量之和。为了方便表示,把 1 个质子(或中子)的质量定为基准“1”,于是所有原子的质量都是基准“1”的整数倍,即质子数和中子数之和。例如, ${}^1_1\text{H}$ 只有 1 个质子,质量为 1; ${}^{12}_6\text{C}$ 有 6 个质子和 6 个中子,质量为 $6+6=12$; ${}^{54}_{26}\text{Fe}$ 有 26 个质子和 28 个中子,质量为 $26+28=54$ 。

为了让基准“1”的标准更贴合实际,将非常微小的质子与中子的质量差、电子的质量都考虑进去,将 ${}^{12}_6\text{C}$ 质量的 $1/12$ 规定为相对原子质量的基准“1”,其他原子的质量除以这个基准质量“1”的倍数叫作**相对原子质量**,简称**相对质量**。相应的,分子的**相对分子质量**(也简称**相对质量**)等于组成分子的所有原子的相对原子质量之和。

相对质量只是对原子和分子的质量的简便规定,为了让实际中的实验称量同样方便,还需要将相对质量与宏观质量单位“克”联系起来。实验测得 ${}^{12}_6\text{C}$ 原子的实际质量是 $1.993\times 10^{-23}\text{ g}$,那么相对质量的基准“1”的实际质量等于: $1.993\times 10^{-23}\text{ g}\div 12=1.661\times 10^{-24}\text{ g}$,由此可得 1g 物质当中的质子和中子的总数为: $1\div 1.661\times 10^{-24}=6.02\times 10^{23}$ 个,即 6.02×10^{23} 个相对质量“1”的实际质量等于 1g,数字 6.02×10^{23} 叫作**阿伏伽德罗常数**。

按照 6.02×10^{23} 个质子(或中子)的质量等于 1g 的比例, 6.02×10^{23} 个相对质量为 a 的原子(或分子)的实际质量就是 $a\text{ g}$ 。这样一来,借助阿伏伽德罗常数这么一个极大的数字,微观的相对质量与宏观的实际质量直接联系了起来,并且这个联系非常简洁:它们的数值相等。

通过阿伏伽德罗常数建立起的联系,定义新的物理量单位:**物质的量**,基本单位为**摩尔**,符号为 mol,对“1 mol”的定义为: 6.02×10^{23} 个微观粒子的物质的量为 1 mol,即 $1\text{ mol}=6.02\times 10^{23}$ 个。

为了帮助理解,物质的量的单位“mol”与生活中的计数单位“打”类似,“1 打”等于“12 个”,2 打鸡蛋等于 $2\times 12=24$ 个鸡蛋。同理,1 mol H_2O 分子等于 6.02×10^{23} 个 H_2O 分子, H_2O 分子的相对分子质量是 18,所以 1 mol H_2O 分子的质量为 18g,非常方便好用。

根据 1 mol 原子(或分子)的质量的数值(单位为 g)等于相对质量的规律,规定: 1 mol 某种原子(或分子、离子)的质量叫作它的**摩尔质量**,通常用符号 M 表示,常用单位是“克/摩尔”(g/mol 或 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)。原子、分子、离子的**摩尔质量的数值等于相对质量**。

根据摩尔质量的定义可得,对于摩尔质量为 M 的物质,如果量取的质量为 m ,那么量取的物质的量 n 为:

$$n = \frac{m}{M}$$

例如，用高锰酸钾制氧气的反应，若实验测得158 g KMnO_4 制取得到16 g O_2 ，由 KMnO_4 的摩尔质量158 g/mol 可计算出其物质的量为：158 g ÷ 158 g/mol = 1 mol，由 O_2 的摩尔质量32 g/mol 可计算出其物质的量为16 g ÷ 32 g/mol = 0.5 mol，由此可知该反应中反应物 KMnO_4 与产物 O_2 的分子个数比为1:0.5，即2:1。

1.3.2 气体的摩尔体积

借助分子的摩尔质量，物质的量与质量之间建立起了直接联系。由于质量与体积之间通过密度联系，于是物质的量与体积之间也有对应关系。实验发现，固体和液体的密度跟物质的种类有关，而气体在压强较小、温度较高的条件下，任何种类气体的压强 p 、体积 V 、物质的量 n 、热力学温度 T 都满足相同的关系：

$$pV = nRT$$

该等式叫作**理想气体状态方程**。其中，压强 p 的基本单位是帕斯卡（Pa），体积 V 的基本单位是立方米（ m^3 ），物质的量的基本单位是摩尔（mol），热力学温度 T 的基本单位是开尔文（K）。 R 叫作**理想气体常数**，取值跟气体的类型、环境的温度、压强等都无关，恒为 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

理想情况下，一切不相互发生化学反应的气体都满足理想气体状态方程。根据该方程，当压强 p 和温度 T 都恒定不变时，气体的体积与气体的物质的量成正比： $\frac{V}{n} = \frac{RT}{p}$ ，即气体分子越多则体积越大，这个比值叫作**气体摩尔体积**，用符号 V_m 表示，同样跟气体分子的种类无关。理想气体状态方程表明，在确定的压强和温度下，任何气体分子的体积都相等，跟气体分子的种类无关。

经实验测定，在0 °C、101 kPa 条件下（叫作**标准状况**），1 mol 气体的体积为22.4 L，即标准状况下的气体摩尔体积为 $V_m = 22.4 \text{ L/mol}$ ，因此标准状况下 $n \text{ mol}$ 任意气体在理想状况下的体积都是 $V = 22.4n$ 。

这个数值非常重要和有用需要牢记。标准状况下，只要知道了气体的体积，就能计算出气体分子的物质的量。这个总的气体分子的物质的量既可以是单一气体分子，也可以是多种相互不发生反应的气体分子的混合。

例如，在标准状况下，11.2 L H_2 中有0.5 mol H_2 分子；22.4 L 空气中有1 mol 空气分子，由空气的成分可得：其中有0.78 mol N_2 分子，0.21 mol 分子，0.01 mol 其他气体分子。

1.3.3 溶液的物质的量浓度

将一定量的溶质溶解在一定量的溶剂中，就能得到均匀稳定的溶液。有两种表示溶液中溶质浓度大小的方法，一种是“溶质的质量/溶液的体积”，另一种是“溶质的体积/溶液体积”，如18 g/L的葡萄糖溶液，10%的酒精溶液，这两种表示方式都无法直接体现溶质分子的物质的量的信息。

利用能直接体现分子数量的物质的量和实验操作中常用的体积，用溶液中溶质分子的物质的量除以溶液的体积得到的浓度叫作**物质的量浓度**，能直观地描述溶液中溶质分子的数量。

物质的量浓度通常用符号 c 表示，其定义为：单位体积 V 溶液中含有的溶质分子 B （或离子）的物质的量 n_B ，即溶质的物质的量 n_B 除以溶液的体积 V 的商：

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

其中， n_B 是溶质 B 的物质的量，常用单位是mol； V 是溶液的总体积，常用单位是L；溶质 B 物质的量浓度 c_B 的常用单位是mol/L或mol·L⁻¹。

进行单位换算时，通常先确定溶液的总体积，将溶质的单位统一换算成物质的量之后，再计算出相应单位的数值。例如，将浓度为18 g/L的葡萄糖溶液换算成物质的量浓度，1L溶液中含18 g葡萄糖，葡萄糖的相对质量为180，可以计算出葡萄糖的物质的量为： $18 \text{ g} \div 180 \text{ g/mol} = 0.1 \text{ mol}$ ，即1L溶液中有0.1 mol葡萄糖，其物质的量浓度为： $\frac{0.1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

质量摩尔浓度是另一个较常用的浓度单位，通常用符号 m_B 表示，其定义为：单位质量溶剂 $m_{\text{溶剂}}$ 中含有的溶质分子 B （或离子）的物质的量 n_B ，即溶质的物质的量 n_B 除以溶剂的质量 $m_{\text{溶剂}}$ ：

$$m_B = \frac{n_B}{m_{\text{溶剂}}}$$

其中， n_B 是溶质 B 的物质的量，常用单位是mol； $m_{\text{溶剂}}$ 是溶剂的质量，常用单位是kg；质量摩尔浓度的常用单位是mol/kg或mol·kg⁻¹。

小结

本章回顾初中化学的基本知识，学习物质的分类、基本化学反应类型、新的物理量单位：物质的量，需重点理解物质的量和阿伏伽德罗常数的含义，理解物质的量将宏观的质量与微观的原子数量联系起来的巧妙之处，要能熟练使用，分子的摩尔质量、物质的量浓度、气体摩尔体积等单位，将贯穿整个高中化学。溶液、胶体、悬浊液、乳浊液等不同分散系的界定方式和特征现象也需要熟悉。

第二章 原子的结构和元素周期表

化学中最有特色的莫过于丰富多彩的化学元素、化学物质、化学反应。化学元素是基于原子的组成与结构，对物质进行的基本分类，每一种化学元素都有独特的结构和性质，参与不同类型的化学反应，理解原子的结构和性质是学习化学元素和化学反应的基础。

虽然化学元素的种类非常丰富，组成的化学物质的种类多种多样，化学反应的数量和类型极其庞杂，但其中有非常简洁的规律可循——元素周期律。元素周期律的逻辑主线是**结构决定性质，性质决定反应**。只要掌握了元素周期律，就能解释绝大部分化学现象，还能预测很多未知的化学反应。

本章学习元素周期律的根本成因：原子结构以及原子结构对元素性质的决定性影响。

2.1 原子的基本结构

初中化学已经初步学习了元素和原子的基本知识，现在进行复习回顾并逐步过渡到高中化学的主要内容。

2.1.1 原子的组成成分

通过一系列实验探索发现（高中物理选修三的最后两章有非常详细的介绍），原子由原子核和绕原子核高速运动的电子组成，就像行星绕恒星旋转，只是电子的运行轨迹并非椭圆，而是按照非常复杂的规律和轨迹运动。

原子核由质子和中子组成，质子和中子都叫作核子。质子与中子的质量非常接近几乎相等，电子的质量远小于质子或中子，因此原子的质量主要集中在原子核上，电子只占原子质量的极小比例。

原子的体积很小，直径的数量级为 10^{-10} m (10^{-10} m = 1 Å, “Å”念作“埃”或“埃米”，是一种长度单位)。原子核直径的数量级为 10^{-15} m，可见原子核只占原子体积的极小比例，从体积的比例上看原子内非常“空旷”。原子的体积主要由绕核高速运动的电子“撑”起来，由于电子的运动速度非常快，并且对外产生很强的静电作用，实际探测起来感觉上就像到处都有电子。

原子核中的质子带正电荷，中子不带电，核外的电子带负电荷，一个质子带的正电的电荷量等于一个电子带的负电的电荷量。原子中的质子与电子的数量总是相等，原子核中所有质子带的正电荷的电荷量总是等于核外所有电子带的负电荷的总电荷量，因此原子整体不显电性，即显电中性。

图 2-1 是氦原子结构的一种简略模型，氦原子核由 2 个质子和 2 个中子组成，核外有 2 个电子绕核高速运动。

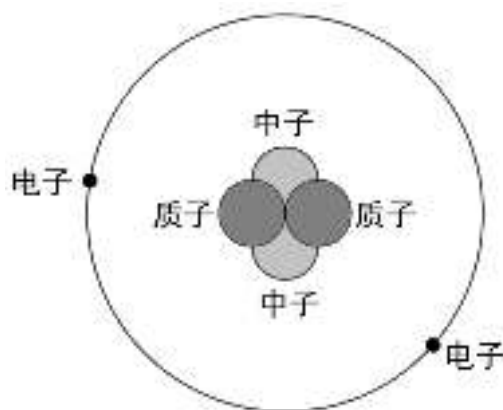


图 2-1

2.1.2 原子的核电荷数

一个质子带的正电荷的电荷量跟一个电子带的负电荷的电荷量相等，都约为 $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ，这个电荷量叫作**元电荷**，是一切物体带电量的最小单位，一切物体都由整数个原子组成，若得到或失去整数个电子则成为带电荷的离子，因此一切带电物体的电荷量都一定是元电荷的整数倍。

化学上，把质子数相同的原子归为同一种化学元素。一个原子(或一种元素)中质子的数量叫作该原子(或元素)的**核电荷数**。核电荷数(即质子数)是区分元素种类的根本特征，具有相同核电荷数(质子数)的原子属于同种元素，具有不同核电荷数(质子数)的原子属于不同元素。

对于同一种化学元素，原子中质子的数量恒定，而中子的数量有一种或多种可能。质子数相同、中子数不同的原子叫作**同位素**，属于同一种元素。同位素的意思是“在周期表中相同位置的元素”。质子数和中子数都相同的原子叫作同一种**核素**，质子数或中子数只要有一项不同就是不同的核素。

书写化学元素时，通常用相应的英文符号表示元素；字母的左下角为元素的核电荷数，即质子数，通常用符号 Z 表示；字母的左上角为元素的**质量数**，等于质子数与中子数之和，通常用符号 A 表示，记作： ${}^A_Z\text{X}$ 。

例如，氢元素有三种同位素(核素)：氕(音同“瞥”)，记作 ${}^1_1\text{H}$ ，有 1 个质子、没有中子。氘(音同“刀”)，记作 ${}^2_1\text{H}$ 或 ${}^2_1\text{D}$ ，有 1 个质子和 1 个中子。氚(音同“川”)，记作 ${}^3_1\text{H}$ 或 ${}^3_1\text{T}$ ，有 1 个质子和 2 个中子。碳元素最常见的同位素是 ${}^{12}_6\text{C}$ (也叫作碳-12)，该原子有 12 个核子，包括 6 个质子和 6 个中子。

若一种元素的原子得到或失去质子，将变成其他元素。原子核中的质子或中子发生变化不属于化学反应，不属于化学的研究领域，属于核物理的研究领域，化学主要研究原子得到或失去电子的变化。

2.1.3 原子的相对原子质量

质子的质量约为 1.673×10^{-27} kg，中子的质量约为 1.675×10^{-27} kg，电子的质量约为 9.109×10^{-31} kg。质子或中子的质量约为电子的 1836 倍，原子的质量几乎全都集中在原子核。

由于电子的质量比起质子或中子小到可忽略不计，因此原子的质量近似等于原子核的质量。又由于质子和中子的质量非常接近，且原子核总是由整数个质子和中子组成，因此原子的质量近似等于核子质量的整数倍。于是为了方便计算，通常用**相对原子质量**代替原子的真实质量进行计算。

相对原子质量的定义为：以一个碳-12 原子质量的十二分之一作为标准，任意原子的质量与该标准的比值叫作该原子的**相对原子质量**。在以碳-12 作为相对原子质量的标准时，既考虑了电子的质量，又考虑了质子和中子质量的差异。

由于电子的质量非常小，质子和中子的质量又非常接近，所以在对精度没有极高要求的多数情况下，通常把 1 个质子或 1 个中子的质量当作“1”，将原子中质子和中子的数量之和当作它的相对原子质量，只需数出原子中质子和中子的数量之和，就是原子的相对质量。例如， ${}^1_1\text{H}$ 只有 1 个质子，相对原子质量是 1； ${}^{16}_8\text{O}$ 有 8 个质子和 8 个中子，相对原子质量是 $8+8=16$ ； ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ 有 26 个质子和 30 个中子，相对原子质量是 $26+30=56$ 。

对于有多种同位素的元素，该元素的相对质量是所有同位素的相对原子质量按照丰度（各同位素在地球上占的比例）的加权平均数。（计算当中，丰度极小的同位素可以直接忽略）。例如，碳元素的相对质量是 12.01，这是因为自然界中稳定存在两种碳的同位素： ${}^{12}_6\text{C}$ 和 ${}^{13}_6\text{C}$ ，其中 ${}^{12}_6\text{C}$ 的丰度为 98.93%， ${}^{13}_6\text{C}$ 的丰度为 1.07%，因此碳元素的相对质量为： $12 \times 98.93\% + 13 \times 1.07\% = 12.01$ 。

如果没有专门说明是哪种同位素，在计算中通常默认使用按照丰度计算得出的相对质量，数值一般精确到整数位，若第一位小数是 0.5，则保留这个 0.5。例如，碳的相对质量通常取为 12，氯的相对质量通常取 35.5。

2.2 原子的电子排布规律

化学反应的主要变化是电子的得失或转移，不同的化学元素之所以具有不同的化学性质、形成不同的单质和化合物、发生不同的化学反应，根本原因是不同元素的核电荷数不同，导致不同元素的核外电子的排布方式不同，进而导致不同元素得到或失去电子的能力不同。

核外电子的排布规律是决定元素的化学性质的关键因素，也是元素周期律的核心内容，掌握核外电子的排布规律是理解元素、化合物、化学反应的性质规律的关键，也是学好高中化学的关键。

2.2.1 电子的运动状态

原子中电子的绕核运动既不是毫无规律的“乱跑”，也不是像地球绕太阳运动那样在固定的椭圆形轨道上“转圈”，而是遵循一种非常复杂的规律运行，在有确定能量的区域范围（也叫作“轨道”）内运动。

能层、能级、轨道、自旋方向是描述电子状态的四个从大到小的重要参量，这四个参量是根据电子所处状态的能量计算得到的抽象概念，它们的含义跟名称的汉语语义有一定联系。

电子云是描绘电子在空间中的各位置处出现的概率大小的模型。将电子出现概率高的地方画得重一些，出现概率低的地方画得淡一些，不出现的地方空白，画出来就像云一样。根据电子云的形状可以大致得知电子的运动范围，叫作**轨道**。如图 2-2 所示，左图是只有一个电子的氢原子的电子云，右图是氢原子的一个轨道的模型，形状像一层外厚内薄的球壳。

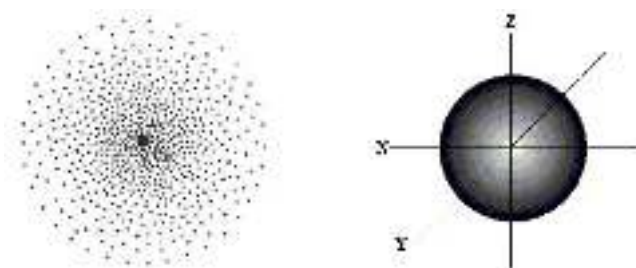


图 2-2

2.2.2 电子的能层

能层又叫作**电子层**或**电子壳**，表示电子所处的能量状态。电子所处的能层越高，具有的能量越高，运动范围越大，可以看作电子所在球壳的半径越大。由于原子半径主要由运动的电子“撑”出来，因此电子所在的能层越大，“撑”出来的原子半径就越大。原子半径随能层数增大而增大的变化趋势非常明显。

按照能量从低到高，能层依次命名为第一能层、第二能层、第三能层、第四能层、第五能层、第六能层、第七能层。第一至第七能层也依次叫作 K 层、L 层、M 层、N 层、O 层、P 层、Q 层，即从 K 开始的连续字母。如图 2-3 所示。

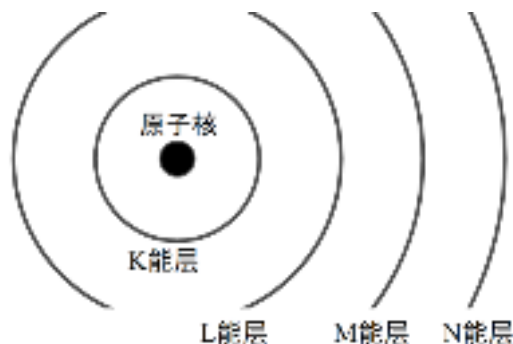


图 2-3

第 n 能层中最多能容纳的电子的数量为 $2n^2$ 。例如，第一能层（K 层）最多容纳 $2 \times 1^2 = 2$ 个电子，第二能层（L 层）最多容纳 $2 \times 2^2 = 8$ 个电子，第三能层（M 层）最多容纳 $2 \times 3^2 = 18$ 个电子，第四能层（N 层）最多容纳 $2 \times 4^2 = 32$ 个电子，以此类推。

2.2.3 电子的能级

对于同一个能层，按照能量的高低可以分为不同能级。位于同一能层的电子，可以处于不同的能级中。

各能层含有的能级数量等于所在能层的序数：第一能层（K 层）中有 1 个能级，第二能层（L 层）中有 2 个能级，第三能层（M 层）中有 3 个能级，第四能层（N 层）中有 4 个能级，以此类推。

能层中的能级依次用字母 s、p、d、f、g 表示。第一能层只有 1 个能级，记作 1s。第二能层有 2 个能级，第二能层的第一能级记作 2s，第二能层的第二能级记作 2p。第三能层有 3 个能级，第三能层的第一能级记作 3s，第三能层的第二能级记作 3p，第三能层的第三能级记作 3d。以此类推。

同一个能层中，处于不同能级的电子的能量按照 $s < p < d < f < g$ 的顺序依次升高。不同能层之间，并非高能层中所有能级的能量都高于低能层中所有能级，而是有类似折线的大小规律，如图 2-4 所示，能级的能量沿箭头方向依次升高。

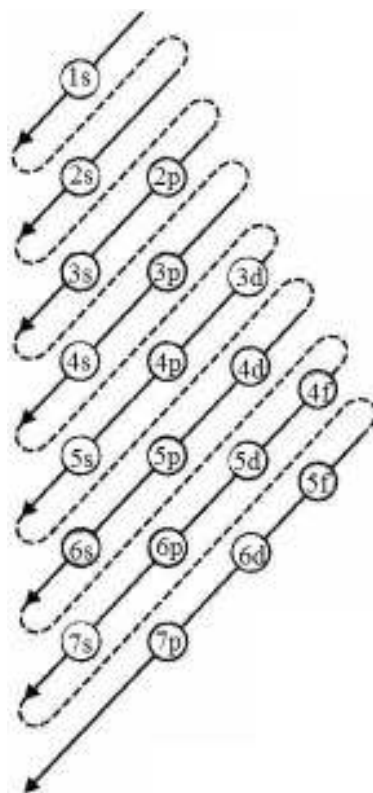


图 2-4

从图 2-4 中可以读出, 4s 能级的能量低于 3d 能级, 5s 能级的能量低于 4d 能级, 6s 能级的能量低于 4f 和 5d 能级。前几个能级的能量按照从低到高的顺序排列为: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s$

按照各能级的能量高低顺序, 电子依次优先填充进入能量最低的能级, 构造形成原子的电子排布方式。各能级能量的大小顺序以及电子从低到高的填充顺序叫作**构造原理**。实际上, 只有主族元素大致遵循构造原理, 过渡金属元素的能级和能层的能量高低情况较复杂, 还有一些其他影响因素需要专门考虑。

2.2.4 电子的轨道

同一能层的同一能级内, 电子的运动状态还可以再细分为不同的轨道。同一能级中的各条轨道的能量相同, 区别只是在空间中的方向不同。按照 s、p、d、f、g 能级的顺序, 各能级中分别有 1、3、5、7、9 个轨道。即: 所有 s 能级中都只有 1 个轨道, 所有 p 能级中都有 3 个轨道, 所有 d 能级中都有 5 个轨道, 所有 f 能级中都有 7 个轨道, 所有 g 能级中都有 9 个轨道。

图 2-5 是 s 能级和 p 能级中轨道的形状, 其形状根据电子云分布计算得到, 填充进轨道中的电子主要在图中描绘出的大致范围内运动。

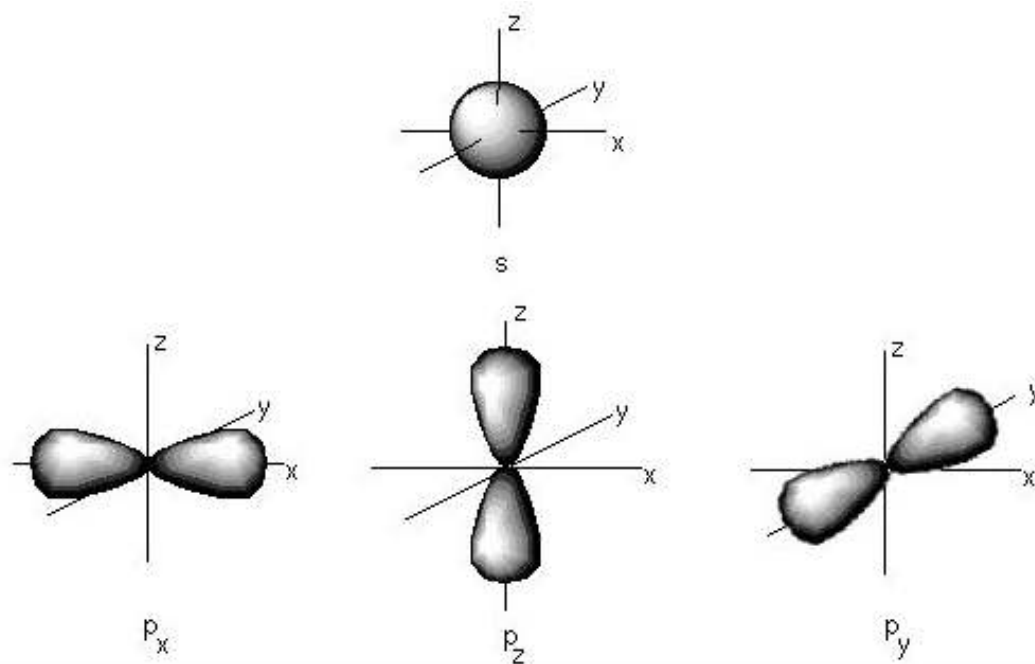


图 2-5

从图 2-5 中可看出: s 能级中只有 1 个球形的轨道; p 能级中有 3 个轨道且两两相互垂直, 通常分别将它们的方向规定为 x 轴、y 轴、z 轴, 相应的各轨道分别命名为 np_x 、 np_y 、 np_z 。

2.2.5 电子的自旋

描述原子中的电子的第四种参量叫作**自旋**。电子的自旋只有两种方向，分别叫作“正方向”和“逆方向”，分别用箭头“ \uparrow ”和“ \downarrow ”表示。

经实验确定，同一个轨道中最多只能有两个电子，并且这两个电子的自旋方向一定相反。由此可得：只有 1 个轨道的 s 能级最多容纳 2 个电子，有 3 个轨道的 p 能级最多容纳 6 个电子，有 5 个轨道的 d 能级最多容纳 10 个电子，有 7 个轨道的 f 能级最多容纳 14 个电子。

第一能层只有 1s 一个能级，最多容纳 2 个电子。第二能层有 2s 和 2p 两个能级，最多容纳 $2+6=8$ 个电子。第三能层有 3s、3p、3d 三个能级，最多容纳 $2+6+10=18$ 个电子。

用数列求和公式可以归纳出：第 n 能层最多可容纳 $2n^2$ 个电子。

2.2.6 电子运动状态的形象比喻

为了能更加直观地理解电子的运动状态和分布方式，可以分别用柜子、抽屉、隔档、方向分别比喻电子的能层、能级、轨道、自旋这四个状态参量。

不同的能层可以看作具有不同能量的柜子：第一能层是一号柜子，第二能层是二号柜子，以此类推，柜子的编号越大，体积越大，能量越高。

能层中的不同能级可以看作柜子里的不同抽屉：一号柜子只有 1s 一个抽屉；二号柜子有 2s 和 2p 两个抽屉；三号柜子有 3s、3p、3d 三个抽屉，以此类推。

每个抽屉中有数量不等的隔档，同一个抽屉中的同类隔档的能量相同，只是方向不同。所有柜子的 s 抽屉都只有 1 个隔档，所有柜子的 p 抽屉都有 3 个隔档，所有柜子的 d 抽屉都有 5 个隔档，以此类推。

每个隔档最多能装 2 个电子，并且这 2 个电子必须 1 正 1 反放置，不能方向相同。

对于同一个柜子，抽屉的能量按照 $s < p < d < f \cdots$ 的顺序增大，不同柜子的抽屉之间的能量高低顺序稍复杂，把电子放入柜子的抽屉的隔档中，优先放入能量最低的空位中，这就是构造原理。

2.2.7 电子排布式的书写

原子中电子的排布情况通常用如下方式表示：先按照低能层在左、高能层在右的顺序排列能层，再按照同一能层中低能级在左、高能级在右的顺序排列能级，最后根据实际情况（遵循构造原理）将电子依次填充到各能级中。例如，Na 有 11 个电子，按照先排能层、后排能级的顺序，写出涉及的轨道：1s、2s、2p、3s，再根据构造原理，按照能量从低到高的顺序依次填充电子：记作： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 。

需注意,书写电子排布式时,能层和能级的书写顺序按照序号从小到大排列,电子填充的顺序则按照实际情况(遵循构造原理)。例如,Sc有21个电子,电子排布式为: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ 。按照构造原理,4s能级的能量低于3d,因此电子填满3p能级后,接下来优先填满4s能级,后填充3d能级。

书写序数较大的原子的电子排布式时,可以把内层电子已达到稀有气体结构的部分,用相应稀有气体元素符号表示(叫作**原子实**),再只写出价电子的排布即可。**价电子**是参与形成化学键的电子,通常是最外层电子,有时也包括次外层乃至倒数第三层电子。例如,Na的电子排布可以看作稀有气体元素Ne的电子排布加上3s能级的1个电子,记作: $[\text{Ne}] 3s^1$; Sc的电子排布可以看作稀有气体元素Ar的电子排布加上3d能级的1个电子和4s能级的2个电子,记作: $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$ 。

2.2.8 电子排布的基本规律

电子填充进各轨道中需要满足一定的物理规律,这些规律主要有:能量最低原理、泡利不相容原理、洪特规则。

能量最低原理。多电子原子中,电子总是按照能量最低的方式填充进各轨道当中。电子优先填充进能量较低的轨道,将较低能级的轨道填满后,再填充较高能量的轨道。让能量最低是自然界的普遍规律,各种系统都有让能量最低的倾向。

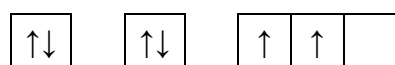
泡利不相容原理。由物理学家泡利提出,这条原理虽然内容稍繁琐,但结论简洁明了:对于同一个原子,确定的一组能层、能级、轨道、自旋四个参量,只能有1个电子,不能同时相容2个或多个电子。

泡利原理解释了各轨道、能级、能层中最多能容纳的电子数。由于电子只有“正”“逆”2种自旋方向,因此每个轨道中最多只能有2个电子。s能级只有1个轨道,最多容纳2个电子;p能级有3个轨道,最多容纳6个电子,以此类推。第一能层只有1s一个能级,最多容纳2个电子。第二能层有2s和2p两个能级,最多容纳2+6=8个电子。第三能层有3s、3p、3d三个能级,最多容纳2+6+10=18个电子,以此类推。

洪特规则。当电子填充在同一能级的不同轨道时,电子总是优先占据空轨道,并且以相同的方向自旋,而不是挤在同一个轨道里。

例如,C的电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^2$, 电子的填充方式

应为:



而不是:



也不是：



洪特规则有三个重要的特殊情况，分别叫作**全满规则**、**半满规则**、**全空规则**。这些规则的含义分别为：对于同一能层的同一能级的全部等价轨道，当它们全充满、半充满或全空时能量最低，其中全充满和全空比半充满的能量更低。全满规则、半满规则、全空规则是经验规则，主要体现在过渡金属元素。

例如，Cr 有 24 个电子，电子排布是 $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ ，而不是 $[\text{Ar}] 3d^6$ 或 $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$ ，这是因为 $3d^5$ 的半满结构能量较低更为稳定，而 $3d^6$ 和 $3d^4 4s^2$ 的排布方式的 d 轨道既非半充满也非全充满，能量较高。

根据全满规则、半满规则、全空规则和能量最低原理，稀有气体元素的电子结构极其稳定，极难得到或失去原子，因此极难发生化学反应或参与形成化合物，因此称它们的化学性质很“懒惰”，也叫作**惰性气体**。很多原子得到或失去若干电子变成离子后，价电子层变为全满、全空或半满的稳定结构，这些离子能较为稳定甚至非常稳定的存在，在未来的学习中将会经常见到。

图 2-6 是各元素的价电子排布，注意观察分析前四行和主族元素两端较高的列中的化学元素的排布规律。序数较大后三行和中间几列过渡金属元素的电子排布方式较复杂，有很多特殊情况，都有专门的理论和计算予以解释，高中阶段暂不需要掌握。

1	H	1s ¹	2	He	1s ²
3	Li	2s ¹	4	Be	2s ²
11	Na	3s ¹	12	Mg	3s ²
19	K	4s ¹	20	Ca	4s ²
37	Rb	5s ¹	38	Sr	5s ²
55	Cs	6s ¹	56	Ba	6s ²
87	Fr	7s ¹	88	Ra	7s ²
21	Sc	4s ² 3d ¹	22	Ti	4s ² 3d ²
23	V	4s ² 3d ³	24	Cr	4s ¹ 3d ⁵
25	Mn	4s ² 3d ⁵	26	Fe	4s ² 3d ⁶
27	Co	4s ² 3d ⁷	28	Ni	4s ² 3d ⁸
29	Cu	4s ¹ 3d ¹⁰	30	Zn	4s ² 3d ¹⁰
31	Ga	4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹	32	Ge	4s ² 3d ¹⁰ 4p ²
33	As	4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	34	Se	4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴
35	Br	4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	36	Kr	4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶
51	Sb	5s ² 4d ¹⁰ 5p ³	52	Te	5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴
53	I	5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	54	Xe	5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶
83	Bi	6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³	84	Po	6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁴
85	At	6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁵	86	Rn	6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁶
113	Uut	7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹	114	Fl	7s ² 5f ¹⁴ 6d ²
115	Uup	7s ² 5f ¹⁴ 6d ³	116	Lv	7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁴
117	Uus	7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁵	118	Uuo	7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁶

图 2-6

2.3 元素周期表和元素性质的渐变规律

门捷列夫根据当时实验已经探明的化学元素的性质和结构,梳理了元素的性质和结构发生渐变和突变的规律,总结出了化学领域中最为重要的元素周期律和元素周期表,不仅解释了当时已经发现的元素的主要性质,还准确地预测了当时尚未发现的元素,甚至正确地指出了当时实验结论中的错误。

元素周期律和元素周期表非常鲜明地展示了化学元素的结构和性质的变化规律,对于记忆各化学元素的核电荷数、化学性质、形成的分子、参与的反应等大量知识有巨大帮助,熟悉这些科学事实是学习和使用化学的重要基础。

2.3.1 元素周期表

元素周期表是一张表格,共有七行十八列,每一行叫作一个**周期**,每一列叫作一个**族**, (唯一的例外是第八族有三列)。从左上角开始,从左至右各元素的核电荷数依次增加一个,填满一个能层时抵达最右端,移至下一行的最左端继续。

周期表中的每个格子里标注了元素的基本信息,包括原子序数、元素符号、元素名称(带*的是人造元素,是未在自然界发现、由人工制造的元素)、价电子排布、相对原子质量等信息。

2.3.2 元素周期表的周期

周期表中的每一个周期都具有相同的电子层数,第一周期元素只有第一能层,第二周期元素有第一、第二能层,第三周期元素有第一~第三能层,以此类推。每一个周期从左至右核电荷数依次增加一个,核外电子数也依次增加一个。

第一能层最多容纳 2 个电子,第一周期共有 2 个元素。第二能层最多容纳 8 个电子,第二周期共有 8 个元素。第三能层虽然最多容纳 18 个电子,但由于 4s 轨道比 3d 的能量低,导致 3s 和 3p 轨道填满 8 个电子后,接下来电子优先填入第四能层的 4s 轨道,然后再开始填充 3d 轨道,因此最多有三个能层的元素是 8 个,第三周期共有 8 个元素。第一、二、三周期中的元素较少,统称为短周期。

第四能层最多容纳 18 个电子,但实际上第四周期的元素包括填满 4s 轨道后逐个填充 3d 轨道的 10 个元素,而开始逐个填充 4d 轨道的元素在第五周期,一增一减第四周期有 18 个元素。同理,第五周期也共有 18 个元素。

第六周期填满 6s 轨道后,先开始填充 4f 和 5d 轨道,然后再填充 6p 轨道,填充 4f 和 5d 轨道时,电子的能量不是遵循简单的 $4f < 5d$ 和洪特规则,而是有更复杂的物理规律。第六和第七周期中还分别有镧系元素和锕系元素。

第七周期中核电荷数很大的元素几乎都是人工合成的元素,这些元素的原子核由于体积过大,让质子和中子结合在一起的作用力不足以长期地维持原子核,原子核会很快分解,衰变成较小的原子核。

2.3.3 元素周期表的族

元素周期表中的族分为主族、副族、稀有气体三类，同一族中的元素有相同或相近的价电子数，以及相同或相近的价电子构型。

主族包括第一列、第二列，以及跳过中间凹下去的第三~十列后接下来的 5 列，主族元素的共同特点是价电子依次填充最外层的 s 轨道和 p 轨道。

第一列中元素的价电子都是 ns^1 ，叫作第一主族或第 I A 族（以 H 开头）。第二列中元素的价电子都是 ns^2 ，叫作第二主族或第 II A 族（以 Be 开头）。

只看第二和第三周期，接下来电子开始填充 np 轨道，接下来五列中的元素的价电子依次为 ns^2p^1 、 ns^2p^2 、 ns^2p^3 、 ns^2p^4 、 ns^2p^5 ，依次叫作第三主族或第 III A 族（以 B 开头）、第四主族或第 IV A 族（以 C 开头）、第五主族或第 V A 族（以 N 开头）、第六主族或第 VI A 族（以 O 开头）、第七主族或第 VII A 族（以 F 开头）。

副族包括夹在长周期当中的第三~十列，从左至右依次命名为第三副族或第 IIIB 族（以 Sc 开头）、第四副族或第 IVB 族（以 Ti 开头）、第五副族或第 VB 族（以 V 开头）、第六副族或第 VIB 族（以 Cr 开头）、第七副族或第 VIIB 族（以 Mn 开头）、第八族或第 VIII 族（以 Fe、Co、Ni 开头的三列）、第一副族或第 IB 族（以 Cu 开头）、第二副族或第 IIB 族（以 Zn 开头）。

需注意，副族最左端的是第三副族而非第一副族，第八族（第 VIII 族）的名称中没有“副”（B）字，并且第八族包含三列元素。第八族包含三列主要是因为这三列中元素的性质差异没有那么明显。

副族元素的价电子依次填充内层轨道，而非最外层轨道，且填充顺序较复杂，有的同一副族的价电子构型并非完全一致，副族元素全都是金属元素。

最后一列叫作 0 族，这一列中的元素全都具有全满的稳定电子构型，极难发生化学反应，通常以气态单原子分子形式存在，叫作惰性气体元素。由于早期科学技术水平限制，科学家在自然界中很少发现这些元素，也叫作稀有气体元素

2.4 元素性质的渐变规律

随着元素的核电荷数逐个增加，原子核的正电荷的电荷量递增，核外带负电的电子数也递增，电子按照构造原理依次填充进各个轨道中，结构上的逐渐变化导致元素性质进行有规律的渐变和周期性的突变。

2.4.1 原子半径

原子半径主要由在最外层轨道运动的电子“撑”起来，因此最外层轨道的半径很大程度上决定了原子半径。实践中对原子半径的规定方式为：原子在分子中形成共价键时（通常用两个相同原子形成的共价键），取两个原子之间距离的一半作为该原子的半径，叫作共价半径。

原子半径跟元素的核电荷数有关,核电荷数对原子半径的大小同时存在两种相反的作用。作用 1: 元素的核电荷数越大,原子核的正电荷量越多,对最外层电子的引力越强,最外层电子被吸引得越靠近原子核,导致原子半径越小。

作用 2: 元素的核电荷数越大,电子的能层越多,序数越大的能层半径越大,导致原子半径越大。同时,电子的数量越多,电子之间的斥力越大,特别是内层轨道的电子对外层轨道的电子的斥力越大,也导致原子半径越大。

在这两种效果相反的作用的共同影响下,原子的核电荷数增加一个后,如果电子能层数没有增加,最外层电子的运动范围没有明显变化,那么起主要作用的是原子核的正电荷量增大导致对最外层电子的吸引力越大,导致原子半径减小的作用占主导,于是原子半径减小。

同一周期内,从左向右各元素的电子的能层没有增加,最外层的电子所在的能层相同。随着原子的核电荷数增大,原子核对最外层电子的引力逐渐增大,因此通常同一周期内从左向右各原子的半径逐渐减小。

当跨过一个周期后,由于增加了一个能层,导致最外层电子的运动半径骤然增大,造成的影响远大于原子核增加一个正电荷所增大的引力,所以原子半径突然增大。

图 2-7 是部分元素的原子半径,注意观察比较上下相邻、左右相邻、结束原周期开始新周期相邻的原子半径的大小,大都符合上述规律。过渡金属中有较多反例,是因为电子填充内层轨道时有更加复杂的作用规律。原子序数较大的元素中也有较多反例,是因为电子层数越多轨道越复杂,作用规律也更复杂。稀有气体没有给出半径,因为稀有气体难以形成双原子分子,无法测量共价半径。

11 H 1 37																	He	
3 Li 3 152	4 Be 4 112											5 B 5 85	6 C 6 77	7 N 7 75	8 O 8 73	9 F 9 72	Ne	
11 Na 11 186	12 Mg 12 160											13 Al 13 143	14 Si 14 117	15 P 15 110	16 S 16 104	17 Cl 17 99	Ar	
19 K 19 227	20 Ca 20 197	21 Sc 21 162	22 Ti 22 147	23 V 23 134	24 Cr 24 128	25 Mn 25 127	26 Fe 26 136	27 Co 27 125	28 Ni 28 124	29 Cu 29 128	30 Zn 30 134	31 Ga 31 135	32 Ge 32 122	33 As 33 128	34 Se 34 116	35 Br 35 114	Kr	
37 Rb 37 248	38 Sr 38 215	39 Y 39 201	40 Zr 40 160	41 Nb 41 146	42 Mo 42 139	43 Tc 43 136	44 Ru 44 134	45 Rh 45 134	46 Pd 46 137	47 Ag 47 144	48 Cd 48 151	49 In 49 167	50 Sn 50 140	51 Sb 51 140	52 Te 52 143	53 I 53 143	Xe	
55 Cs 55 267	56 Ba 56 222	57 La 57 173	58 Ce 58 179	59 Pr 59 186	60 Nd 60 179	61 Pm 61 137	62 Sm 62 135	63 Eu 63 136	64 Gd 64 138	65 Tb 65 144	66 Dy 66 151	67 Ho 67 170	68 Er 68 175	69 Tm 69 158	70 Yb 70 167	71 Lu 71 167	At	Rn

图 2-7

若原子失去电子成为阳离子,或得到电子成为阴离子,可以按照相同的原理比较离子半径大小。例如, F^- 、 Ne 、 Na^+ 具有相同的电子结构 $1s^2 2s^2 2p^6$, 它们的最外层电子的运动半径大小相近, 由于原子核的正电荷量的大小顺序为: $\text{F}^- < \text{Ne} < \text{Na}^+$, 导致原子核对最外层电子的吸引力大小顺序为: $\text{F}^- < \text{Ne} < \text{Na}^+$, 因此最外层电子的运动范围——离子半径的大小顺序为: $\text{F}^- > \text{Ne} > \text{Na}^+$ 。

2.4.2 元素的电离能

当电中性的基态原子(电子依次填充在使原子能量最低的状态)处于气态时,原子失去电子变成气态的基态正离子时需要吸收的能量叫作**电离能**。失去第一个电子需要的能量叫作**第一电离能**,失去第二个电子需要的能量叫作**第二电离能**,以此类推。电离能越小,原子越容易失去电子,形成的离子越稳定。图 2-8 是部分元素的第一电离能。

H 1310																He 2370	
Li 520	Be 900											B 800	C 1090	N 1400	O 1310	F 1680	Ne 2080
Na 490	Mg 730											Al 580	Si 780	P 1060	S 1000	Cl 1250	Ar 1520
K 420	Ca 590	Sc 630	Ti 660	V 650	Cr 660	Mn 710	Fe 760	Co 760	Ni 730	Cu 740	Zn 910	Ga 580	Ge 780	As 960	Se 950	Br 1140	Kr 1350
Rb 400	Sr 550	Y 620	Zr 660	Nb 670	Mo 680	Tc 700	Ru 710	Rh 720	Pd 800	Ag 730	Cd 870	In 560	Sn 700	Sb 830	Te 870	I 1010	Xe 1170
Cs 380	Ba 500	La 540	Hf 700	Ta 760	W 770	Re 760	Os 840	Ir 890	Pt 870	Au 890	Hg 1000	Tl 590	Pb 710	Bi 800	Po 810	At ...	Rn 1030
Fr ...	Ra 510																

图 2-8

从图 2-8 中可看出:位于第一列的第一主族元素都是所在行中第一电离能最小的元素,这是因为它们都具有 $[X]ns^1$ 的价电子构型,失去 1 个电子后形成+1 价阳离子,具有与稀有气体相同的电子排布,这种结构非常稳定。

由于相同的原因,第二主族元素(Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra)的第二电离能也明显小于其他主族元素,它们都具有 $[X]ns^2$ 的价电子构型,失去 2 个电子后形成与稀有气体结构相同的+2 价阳离子。

对于第一主族和第二主族内部,元素的第一电离能从上到下依次减小,这是因为能层越高轨道半径越大,最外层电子受到带正电的原子核的引力束缚越小,越容易电离出去。

对于同一个元素,通常第一电离能小于第二电离能小于第三电离能,这是因为原子失去电子后已经带正电,再失去电子变得更加困难。原子失去的电子越多,越难以继续失去电子。

需注意,前三个周期中,由于第三主族元素失去 np 轨道中唯一的电子后, np 轨道成为较稳定的全空状态,因此其第一电离能比同周期左侧的第二主族元素小。同理,第六主族元素失去 np 轨道中的 1 个电子后, np 轨道成为较稳定的半满状态,因此其第一电离能比同周期左侧的第五主族元素小。

2.4.3 元素的电负性

电负性反映元素结合电子能力的大小，跟电离能反映元素失去电子的难易程度恰好相反。元素的电负性越大，结合电子的能力越强，越容易形成稳定的阴离子。当不同元素的原子通过共用电子对形成化学键时，电子对更靠近电负性较大的元素。形成化学键的两个元素的电负性相差越大，电子的偏向越明显。

元素的电负性的范围大都在 0~4 之间，金属元素的电负性小于 1.8，金属大都极难结合电子形成负离子；非金属元素的电负性大都大于 1.8，非金属大都可以结合电子形成负离子。元素失去电子的能力叫作**金属性**，因为金属大都较容易失去电子。得到电子的能力叫作**非金属性**，因为非金属元素大都较容易得到电子。图 2-9 是部分元素的电负性。

H 2.1																	He
Li 1.0	Be 1.6											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.0	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.1	Rn

图 2-9

从图 2-9 中可看出：同一周期内，卤族元素的电负性最大，因为它们结合 1 个电子后形成 -1 价阴离子，具有与稀有气体相同的全满电子排布，非常稳定。只看主族元素，同一行从左向右电负性依次增大，金属性越来越弱，非金属性越来越强。稀有气体没有标注电负性，它们已经非常稳定，极难得到或失去电子。对于卤族元素，从上向下电负性依次减小，这是因为随着电子能层的增大，轨道半径明显增大，原子核对外来电子的吸引能力显著减弱。

2.5 化学键的类型和化合价的确定

对化合物进行分类时，根据化学键的类型分为离子化合物、共价化合物、配位化合物三种，现在学习原子相互结合在一起形成分子的方式——化学键的基本知识。化学键是一种原子之间结合在一起形成分子的作用。

2.5.1 离子键

金属元素容易失去电子，变成带正电荷的阳离子，一些非金属原子或原子团也能失去电子成为阳离子。例如，Na 容易失去 3s 轨道中的 1 个电子，变成结构稳定的钠离子 Na^+ ；Mg 容易失去 3s 轨道中的 2 个电子，变成结构稳定的镁离子 Mg^{2+} ；H 较容易失去唯一的电子，变成 H^+ ；带正电的原子团如铵离子 NH_4^+ 。

电负性较大的元素容易得到电子,变成带负电荷的阴离子,一些原子团也能得到电子成为阴离子。例如,Cl的价电子排布为 $3s^2 3p^5$,容易得到1个电子,变成结构稳定的氯离子 Cl^- ;O的价电子排布为 $2s^2 2p^4$,容易得到2个电子,变成结构稳定的氧离子 O^{2-} ;带负电的原子团如碳酸根离子 CO_3^{2-} 、硫酸根离子 SO_4^{2-} 。

带正电的阳离子与带负电的阴离子之间有静电引力作用,可以吸引在一起成为分子,这种作用方式叫作**离子键**,形成的化合物就是离子化合物。通常化学性质活泼的金属与非金属可以通过离子键形成的离子化合物,如氯化钠 $NaCl$ 、氧化钙 CaO 、氢氧化镁 $Mg(OH)_2$ 、硫酸铜 $CuSO_4$ 等。

电子式能体现形成分子的原子之间的结合方式,通常用“ \cdot ”或“ \times ”表示价电子,内层电子不需要专门写出。如钠原子最外层有1个电子,记作: $Na\cdot$;钠原子失去所有外层电子变为钠离子,记作: Na^+ 。氯原子最外层有7个电子,记作: $\cdot\ddot{Cl}\cdot$;氯原子得到1个电子达到外层电子全满的氯离子,记作: $:\ddot{Cl}:^-$ 。反应 $Na+Cl=NaCl$ 的电子变化情况可以写作: $Na\cdot + :\ddot{Cl}: \rightarrow Na^+ [:\ddot{Cl}:]^-$,中括号表示括号内的电子全都属于该元素。为了区分电子的来源,可以分别用 \times 和 \cdot 分别表示来自不同原子的电子,实际上形成离子后不同来源的电子没有区别。

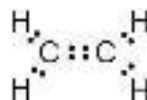
2.5.2 共价键

原子除了通过直接失去或得到电子变成离子,达到外层电子轨道全满的稳定构型之外,还有一种更“高效”地利用电子的方式——配对。2个原子各提供1个电子配对,配对后的电子对被这2个原子共用,相当于每个原子都多了1个电子,2个原子通过这种方式结合在一起,形成的化学键叫作**共价键**。

例如,两个H唯一的电子配对,这一对电子被2个H共用,相当于每个H都达到 $1s^2$ 的最外层轨道全满的稳定电子构型,形成氢气分子 H_2 。电子式中共价键用电子对表示,如氢气的电子式记作: $H:H$,甲烷 CH_4 的电子式记作:



如果2个原子之间形成2个或多个共价键,那么在这2个原子之间画出相应数目的电子或相应数量的横线,如乙烯 C_2H_4 记作:



经常使用短线表示共价键,如 H_2 、 N_2 的电子结构也记作: $H-H$ 、 $N\equiv N$ 。

很多分子当中原子之间形成共价键的情况很复杂,如氧气 O_2 的电子式不能记作: $:\ddot{O}::\ddot{O}:$,而应记作:



两个原子通过电子配对相互结合在一起的原理是：两个原子靠近后，如果各自只有 1 个电子的外层轨道恰好可以部分重叠，重叠后 2 个电子都同时在两个原子的轨道中运动，相当于两个原子各自提供的轨道中都填充了 2 个电子，成为较稳定的结构，两个原子分别“获得”了 1 个电子。

除了两个原子之间形成 1 个或多个共价键之外，同一个原子还能跟多个其他原子分别形成共价键，有时在形成共价键的基础上再得到或失去电子成为离子，直到每个原子都达到外层轨道全满的稳定状态或其他较稳定的状态。

2.5.3 配位键

配位键的成键方式跟共价键较类似，都是 2 个原子的轨道重合，共用 1 对电子形成的化学键。配位键跟共价键的区别是这 1 对电子对来自 1 个原子，即 1 个原子提供孤对电子，填充到另一个原子的空轨道中，已经有 1 对电子的轨道与空轨道重叠。书写电子式时，配位键通常用带箭头的短线表示，从提供的孤对电子指向提供空轨道的原子，如 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 中的配位键记作： $\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{SCN}^-$ 。

关于什么时候成键的两个原子是一个夺走另一个的电子后分别以阴阳离子的形式形成离子键，什么时候是通过电子配对共享电子对的形式形成共价键，主要判断方法为：通常金属原子与非金属原子形成的都是离子键，两个非金属原子之间主要用电负性大致区分。一般情况下，若成键的两个原子的电负性之差大于 1.7，则认为它们形成的是离子键。若成键的两个原子的电负性之差小于 1.7，则认为它们形成的是共价键。这只是经验规律，并不是万能的判断方法，通常认为大多数化学键既有共价键的成分，又有离子键的成分，只是各占的比例不同。

2.5.4 原子的化合价

化合价表示原子失去或得到电子的数目，既包括“真正”失去或得到电子——变成离子，也包括“相当于”失去或得到电子——形成共价键。形成配位键不影响原子的化合价。

原子和离子的化合价。没有失去或得到电子的原子的化合价都是 0，只有一种原子组成的单质分子中，原子的化合价是 0。例如，单独存在的 H 原子是 0 价，金属铁单质中的 Fe 原子是 0 价，He、Ne、Ar 等惰性气体是单原子分子（一个原子就是一个分子）是 0 价， H_2 、 N_2 、 O_2 、 O_3 等分子中的原子都是 0 价。

若原子失去 n 个电子变成带 n 个正电荷的阳离子，则该离子是 $+n$ 价。若原子得到 n 个电子变成带 n 个负电荷的阴离子，则该离子是 $-n$ 价。由多个原子通过共价键相连形成的原子团，失去或得到电子形成的阳离子或阴离子，组成该离子的所有原子的化合价之和等于离子所带的电荷量。

例如, Na^+ 由 Na 失去 1 个电子形成, 是 +1 价。 S^{2-} 由 S 得到 2 个电子形成, 是 -2 价。 NH_4^+ 带 1 个单位正电荷, 其中 N 是 -3 价, 所有 H 都是 +1 价, 化合价之和等于电荷量: $-3+1\times 4=+1$ 。 CO_3^{2-} 带 2 个单位正电荷, 其中 C 是 +4 价, 所有 O 都是 -2 价, 化合价之和等于电荷量: $+4+(-2)\times 3=-2$ 。

共价键对化合价的影响。对于不同原子共用电子对形成共价键, 虽然在计算各原子的最外层电子数时认为这 1 对电子同时属于 2 个原子, 但在计算原子的化合价时认为共价键的这 1 对电子只属于其中电负性较大(吸电子能力更强)的 1 个原子, 即电负性较大的原子得到电子, 电负性较小的原子失去电子。每 1 个共价键对应 1 个电子的得失。

例如, NH_3 中, N 与 3 个 H 分别形成 1 个共价键, N 的吸电子能力比 H 强, 因此计算化合价时, 这 3 个共价键的各对电子都只属于 N, N 相当于得到了 3 个电子, 是 -3 价; 每个 H 都相当于失去了 1 个电子, 是 +1 价。 CO_2 中, C 与 2 个 O 分别形成 2 个共价键, O 的吸电子能力比 C 强, 因此计算化合价时每个共价键的 1 对电子都只属于 O, 每个 O 都相当于得到了 $1\times 2=2$ 个电子, 是 -2 价; C 相当于失去了 $2\times 2=4$ 个电子, 是 +4 价。

化合物中, 通常默认 H 和碱金属是 +1 价、碱土金属是 +2 价、F 是 -1 价、O 是 -2 价, 因为根据这些原子的得失电子能力, 无论是直接得失原子, 还是形成共价键, 绝大多数情况下都只能形成对应的化合价, 因此常作为不受具体情况影响的“基准”, 其他元素的得失电子的情况变化较多, 化合价不够“绝对”。

有时分子或离子的情况较复杂, 化合价的确定需根据化合物或离子的成键情况和整体电荷量进行推算。例如, OF_2 中, F 的吸电子能力比 O 强, 因此 F 仍是 -1 价, 由此计算出 O 是 +2 价。H 与金属形成金属氢化物时, H 的吸电子能力比金属强, 金属仍是正的化合价, H 是 -1 价。

配位键对化合价无影响。当一个原子提供 1 对电子给另一个原子的空轨道形成配位键时, 不认为有电子得失发生, 因此配位键对原子的化合价没影响。

有的分子中同一种原子有多种不同的得失电子或成键方式, 根据实际需要, 既可以细致地辨别并计算同一元素不同成键情况的原子的化合价, 也可以把它们统筹考虑用同一个“平均化合价”。例如, 硫代硫酸根离子 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 相当于把硫酸根离子 SO_4^{2-} 中的一个 O 替换为 S, 因此 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 中的一个 S 是 +6 价, 另一个 S 是 -2 价, 3 个 O 都是 -2 价。在大多数不需要区分两个不同的 S 的情况下——如配平方程式, 可以认为两个 S 的化合价相同, 通过离子的电荷量减去 O 的化合价之和, 再除以 S 的个数可以计算出两个 S 的平均化合价为: $\frac{-2-(-2)\times 3}{2}=+2$ 。

小结

本章主要学习核外电子的排布规律以及对元素性质的影响。本章学习的是整个无机化学（元素化学）乃至整个高中化学最基础、最重要的理论，后续章节的学习中将会经常使用本章的知识、结论、原理，需要透彻地理解本章内容，通过做题练习和思考，熟练掌握本章的基本模型和规律。

第三章 氢和主族金属元素

元素周期表中,第一至第三主族的元素大都是金属元素,非金属元素只有氢和硼,第四至第七主族中原子序数较大的元素也都是金属元素。金属元素的名称中都有偏旁“钅”,唯一的例外是唯一在室温下是液体的金属元素汞。第一至第三主族的金属元素的化学性质都很活泼或较活泼,容易失去全部价电子形成稳定的阳离子,发生的化学反应也较简单。

3.1 第一主族元素

第一主族元素有氢 H、锂 Li、钠 Na、钾 K、铷 Rb、铯 Cs、钫 Fr。除了 H 之外都是金属元素,Na 和 K 是很多天然碱的主要阳离子,因此第一主族金属又叫作碱金属。高中需重点掌握 H、Na、K 的结构和性质,Li 也需要有所了解,还要能根据元素性质的变化规律推断出本族其他元素的一些性质。

3.1.1 共性和规律

第一主族元素都有 ns^1 的价电子构型。H 失去唯一的电子,只剩裸露的质子,成为 +1 价阳离子 H^+ 。其他碱金属元素失去 1 个电子后都具有与稀有气体元素相同的稳定电子构型,成为稳定的 +1 价金属阳离子。

碱金属的化学性质都很活泼,金属单质能被 O_2 、 F_2 、 Cl_2 等强氧化剂氧化。其中有的反应过于剧烈危险,因而实践中极少让其发生。碱金属元素失去电子后生成的碱都是能完全电离的强碱。

按照 $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb \rightarrow Cs \rightarrow Fr$ 的顺序,碱金属最外层电子的能层数依次增加,原子半径依次显著增大,原子核对最外层轨道上的电子的束缚能力依次明显减弱,第一电离能依次减小,电负性依次减小,金属性依次增大,失去电子形成 +1 价金属阳离子的倾向依次增强。

H 是非金属元素,H 与 Li 的原子半径、第一电离能、电负性的差异远大于其他相邻周期碱金属元素之间的差异。

3.1.2 焰色反应

金属单质以及含金属元素的化合物在火焰中灼烧时,各金属元素会呈现出各自独特的颜色,并且颜色只跟金属元素的种类有关,跟金属元素的化合价等化学状态无关,这种现象(反应)叫作**焰色反应**。

由于焰色反应的独特性,常用于鉴定金属元素的种类。只需要把金属单质或含金属的化合物放在火焰中灼烧,根据火焰的颜色就能分析得知金属元素的种类。特别是 Na、K 等几乎没有特征化学反应的金属元素,焰色反应是主要鉴定方式。

部分金属元素的焰色如表 3-1 所示。

元素	Li	Na	K	Ca	Sr	Ba	Cu
焰色	紫红	黄	浅紫	砖红	洋红	黄绿	绿

表 3-1

由于很多点火设备或燃料中含少量 Na、K 等金属，所以常见的火焰大都显黄色或淡紫色。要排除这些元素的干扰，进行焰色反应时需使用无色的火焰。

需注意，焰色反应不是化学反应，而是物理变化，是金属原子（或离子）中的电子在不同能量的轨道之间迁移（叫作跃迁）时，释放出相应元素的原子独有的光（电磁波）的现象。

3.1.3 氢 H

H 是第一号元素，性质非常特殊。H 的核电荷数为 1，相对原子质量为 1，原子核中只有 1 个质子，核外只有 1 个电子。氢有 3 种同位素，分别是氕 ${}^1_1\text{H}$ 、氘 ${}^2_1\text{H}$ 、氚 ${}^3_1\text{H}$ ，其中 ${}^1_1\text{H}$ 是最常见的同位素， ${}^2_1\text{H}$ 和 ${}^3_1\text{H}$ 的丰度极低。

H 只有 1 个电子参与形成共价键，通常显+1价。两个 H 原子之间可以形成共价键，成为单质 H_2 ，即氢气，常温常压下是气态。

H 可以失去唯一的电子成为氢离子 H^+ ，具有全空的稳定电子构型， H^+ 可以看作裸露的质子。通常将能直接电离出 H^+ 或溶于水后能电离出 H^+ 的化合物叫作酸。例如，氯化氢 HCl 是共价化合物，溶于水后能电离出 H^+ ，形成的水溶液叫作盐酸或氢氯酸。

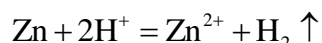
H 也可以得到 1 个电子成为阴离子 H^- ，具有与稀有气体 He 相同的稳定电子构型。 H^- 通常只出现在金属氢化物中，如氢化钠 NaH。

H 还是组成有机物的重要元素，将在有机化学部分专门学习。

H_2 单质

两个 H 原子之间通过共价键相连形成氢气分子 H_2 ，是无色无味的气体，密度很小，可以制作氢气球，但由于氢气球有爆炸和着火的风险现在已经极少使用，多使用更安全的氦气球。

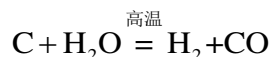
实验室制备 H_2 的主要方法是用活泼金属单质与酸反应：



工业制备 H_2 的主要方法是用直流电电解水或饱和食盐水：



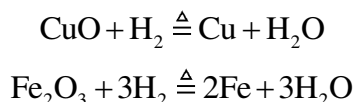
工业上用 C 和 H_2O 在高温条件下制备水煤气（CO 和 H_2 的混合气体）。由于反应物中的 H_2O 是气体，所以方程式的产物中不加生成气体的符号“ \uparrow ”：



H_2 与 N_2 、 S 、 O_2 、 F_2 、 Cl_2 等氧化性单质发生化合反应，生成共价化合物 NH_3 、 H_2S 、 H_2O 、 HF 、 HCl 等，反应的难易程度和剧烈程度跟氧化剂的氧化能力正相关， H_2 与 N_2 的反应较难进行，通常需要使用催化剂和高温高压； H_2 与 O_2 的反应很容易，点燃就能持续燃烧甚至发生爆炸； H_2 与 F_2 的反应极其剧烈和危险。

H_2 与 O_2 燃烧能释放大量的热量，燃烧产物是无毒无害的 H_2O ，因此 H_2 是一种清洁能源。然而地球中不存在天然大量富集的 H_2 ，安全高效地制备、储存、使用 H_2 的方法是重要的研究方向。

H_2 还是一种重要的还原剂，能将金属氧化物还原为金属单质，同时 H_2 被氧化为 H_2O ：



一些金属虽然还原性比氢强，但如果持续通入 H_2 并及时将生成的 H_2O 移除，那么 H_2 也能将这些还原性比自己强的金属还原，其原理是热力学规律，将在化学反应原理的章节具体学习。

+1 价氧化态

H 能与非金属元素形成共价化合物 XH_n ，如 CH_4 、 SiH_4 、 NH_3 、 PH_3 、 H_2O 、 H_2S 、 HF 、 HCl 等，注意观察比较化合物中 H 的个数 n 与非金属元素 X 的价电子数之间的关系。以 C 为骨架，C 和 H 能形成种类繁多的有机化合物。

含 H 的化合物中，能直接电离出 H^+ 或溶于水后能电离出 H^+ 化合物叫作**酸**。每个分子能电离出 1 个 H^+ 的酸叫作一元酸，每个分子能电离出 2 个 H^+ 的酸叫作二元酸，以此类推，每个分子能电离出 n 个 H^+ 的酸叫作 n 元酸。

高中常见的一元酸有盐酸 HCl 、硝酸 HNO_3 、醋酸 CH_3COOH （简写为 HAc ）、高氯酸 HClO_4 、氯酸 HClO_3 、次氯酸 HClO 、氢氟酸 HF 、氢溴酸 HBr 等；常见的二元酸有硫酸 H_2SO_4 、亚硫酸 H_2SO_3 、氢硫酸 H_2S 、碳酸 H_2CO_3 、草酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 等；常见的三元酸有磷酸 H_3PO_4 。

需注意，判断一个酸是几元酸，取决于一个分子中最多能电离出几个 H^+ ，而不是分子式中有几个 H。例如，次磷酸 H_3PO_2 中虽然有 3 个 H，但只能电离出 1 个 H^+ ，因此是一元酸。

在水溶液中完全电离的酸叫作**强酸**，不能完全电离的酸叫作**弱酸**。强酸在水溶液中全都电离成 H^+ 和阴离子，常见的强酸有 HCl 、 HNO_3 、 HClO_3 、 H_2SO_4 等。弱酸在水溶液中只部分电离，大部分仍以分子形式存在，常见的弱酸有 H_2CO_3 、 H_2SO_3 、 CH_3COOH 、 HClO 、 HF 等。通常将 H_3PO_4 视作中强酸，能完全电离出第一个 H^+ ，不能完全电离出第二和第三个 H^+ 。酸的有关知识还将在离子反应的章节详细学习。

H^+ 的主要反应是与 Mg 、 Al 、 Zn 、 Fe 等活泼金属发生置换反应，生成金属阳离子和 H_2 。

氢键。电负性很大的元素 N 、 O 、 F 等与 H 形成的化合物如 NH_3 、 H_2O 、 HF 等，分子之间或分子内可以形成氢键。

氢键的形成是由于 $\text{H}-\text{X}$ 的共用电子对被强烈地吸引到电负性很大的 X 原子一侧，导致 H 原子几乎成为裸露的质子。裸露的 H 原子核与另一个未与它形成共价键的 X 原子上的孤对电子之间产生静电引力作用，形成氢键。

氢键的形成使这些化合物有一些特殊的性质，如较高的沸点、固态（冰）的密度比液态（水）要小等，氢键的详细内容还将在物质结构的章节中详细学习。

3.1.4 钠 Na

Na 是很常见的碱金属， Na 单质是有金属光泽的银白色固体，质地较柔软，能用小刀切割。 Na 的核电荷数为11，相对原子质量为23，电子构型为 $[\text{Ne}]3\text{s}^1$ ，很容易失去1个电子成为 Na^+ ，因此 Na 的化学性质非常活泼。

Na 单质

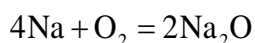
Na 单质的化学性质非常活泼，常温下很容易被氧化，点燃后会剧烈地燃烧，还能与水发生剧烈反应。为了防止金属 Na 被空气中的氧气氧化，须保存在煤油或石蜡中，与空气和水隔绝。

Na 单质的制备通常使用电解熔融 NaCl 的方法：

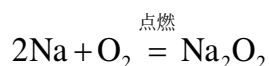


Na 单质的典型反应是被各种氧化剂氧化，以及从化合物中置换出其他较活泼（不如 Na 活泼）的金属，例如：

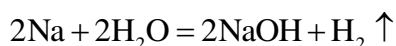
Na 单质在空气中被 O_2 缓慢氧化，生成氧化钠 Na_2O ：



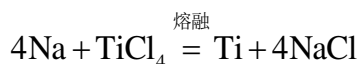
Na 单质在空气中猛烈燃烧，生成过氧化钠 Na_2O_2 ：



Na 单质与水剧烈反应，生成 NaOH 和 H_2 ：



Na 单质置换出熔融 $TiCl_4$ 中的金属 Ti：

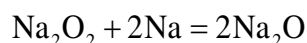


+1 价氧化态

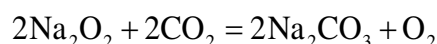
Na^+ 通常不参与离子反应，多作为平衡电荷的“配角”，因此当需要在溶液中引入某种阴离子 X^n- 时，可以用 Na_nX 而不必担心引起其他变化。鉴定 Na 元素主要通过焰色反应，有时也通过计算化合物的相对分子质量推算。

生活中很多常用的离子化合物含 Na^+ ，需记住它们的俗名和对应的化学成分：食盐的主要成分是 NaCl，纯碱的主要成分是 Na_2CO_3 ，苛性钠（又名烧碱）的主要成分是 NaOH，小苏打的主要成分是 $NaHCO_3$ 。

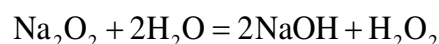
Na_2O_2 是一种很强的氧化剂，能将还原性物质氧化：



Na_2O_2 能发生歧化反应，生成 O_2 和 -2 价 O：



Na_2O_2 与 H_2O 或酸的反应是制备过氧化氢 H_2O_2 的常用方法：

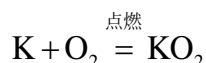


3.1.5 钾 K

K 同样是很常见的碱金属，K 单质是有金属光泽的银白色固体，质地很软。K 的核电荷数为 19，相对原子质量为 39，电子构型为 $[Ar] 4s^1$ ，很容易失去 1 个电子成为 K^+ 。

K 最外层电子的轨道半径远大于 Na，受原子核引力的束缚更小，K 单质的化学性质比 Na 单质更活泼、更容易被氧化，同样需要保存在煤油或石蜡中。K 的氧化反应比 Na 更剧烈、更危险，产物也有所不同。

K 在空气中燃烧生成超氧化钾 KO_2 ：



K^+ 跟 Na^+ 类似，通常也不参与离子反应，只作为“配角”出现，因此也常像 Na^+ 那样，作为平衡电荷的阳离子与想要的阴离子共同引入。

鉴定 K 元素的主要方法同样是通过焰色反应，或通过计算化合物的相对分子质量推算。

3.2 第二主族元素

第二主族元素有铍 Be、镁 Mg、钙 Ca、锶 Sr、钡 Ba、镭 Ra，都是金属元素。这些金属经常出现在各类碱中，并且氧化物的性质很像“土”（土壤的主要成分是 SiO_2 和 Al_2O_3 ），因此也叫作碱土金属。高中需重点掌握 Mg、Ca、Ba。

3.2.1 共性和规律

第二主族元素都具有 ns^2 的价电子构型，容易失去 2 个电子形成稳定的 +2 价金属阳离子，具有与稀有气体元素相同的稳定电子构型。碱土金属的化学性质都较活泼，金属单质能被 O_2 、S、 F_2 、 Cl_2 等氧化剂氧化。有些碱土金属的氧化物会形成致密的薄膜，将金属与空气隔开，阻碍进一步氧化。

碱土金属形成的碱也都是能完全电离的强碱，需注意，区分强碱与弱碱的唯一标准是能否完全电离，跟溶解度的大小无关，有的碱虽然溶解度很小，但溶解后全都电离，因而属于强碱。

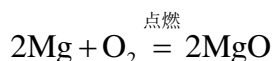
按照 $\text{Be} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba} \rightarrow \text{Ra}$ 的顺序，碱土金属的电子层数依次增加，原子半径依次显著增大，原子核对最外层 ns 轨道上的 2 个电子的束缚能力依次减弱，金属性依次增强，电离能依次减小（Ra 由于内层轨道电子的影响而例外），电负性依次减小，失去电子形成 +2 价阳离子的倾向依次增强。

3.2.2 镁 Mg

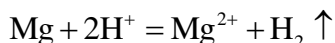
Mg 单质是有金属光泽的白色固体。Mg 的核电荷数为 12，相对原子质量为 24，电子构型为 $[\text{Ne}]3s^2$ ，容易失去 2 个电子成为 Mg^{2+} ，Mg 单质的化学性质很活泼。

Mg 单质在常温下能被空气中的 O_2 被氧化，但生成的氧化物 MgO 会形成致密的薄膜将未反应的 Mg 包裹起来，阻碍 Mg 与空气进一步接触，因此 Mg 的保存不需要彻底隔绝空气，只需要干燥密封即可。

Mg 在空气中点燃会剧烈燃烧并放出耀眼的光亮，因此 Mg 常用在照明弹中：



Mg 与酸反应置换出氢气是实验室制备氢气的常用方法：



含 Mg^{2+} 的离子化合物中，氢氧化镁 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、碳酸镁 MgCO_3 、氟化镁 MgF_2 是难溶于水的白色沉淀。Mg 不能和弱酸盐同时存在于溶液中，否则会发生强烈的双水解，生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀和弱酸。其他常见的镁盐大都易溶于水。

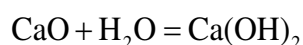
3.2.3 钙 Ca

Ca 单质是有金属光泽的白色固体。Ca 的核电荷数为 20，相对原子质量为 40，电子构型为 $[\text{Ar}] 4s^2$ ，容易失去 2 个电子成为 Ca^{2+} ，Ca 的化学性质很活泼。

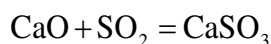
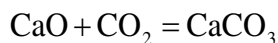
生活中很多常见的物质都含 Ca。例如，Ca 是人体中含量最多的金属元素，Ca 盐是骨骼和牙齿的主要成分。石膏的主要成分是 CaSO_4 ，生石灰的主要成分是 CaO，熟石灰的主要成分是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，石灰石的主要成分是 CaCO_3 。

高中阶段较少遇到 Ca 单质发生的反应，主要学习 Ca^{2+} 参与的离子反应，其中较重要的有：

生石灰 CaO 吸水变成熟石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 并释放大量的热：

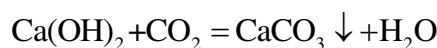


生石灰 CaO 能直接与酸性气体反应生成相应的盐：



实验中常利用上述反应，用装有 CaO 和 Na_2O （或 NaOH）的导管除去空气中的 H_2O 、 CO_2 、 SO_2 、 SO_3 等，达到干燥和除去酸性气体的目的。

熟石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶于水形成的水溶液叫作澄清石灰水，澄清石灰水吸收 CO_2 生成白色沉淀 CaCO_3 ：



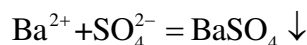
该反应现象常用于鉴定 CO_2 ，通常能让澄清的石灰水变浑浊的无色无味气体很可能是 CO_2 。

含 Ca^{2+} 的离子化合物中， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 是强碱。 CaCO_3 和草酸钙 CaC_2O_4 难溶于水。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaSO_4 微溶于水（大部分时候当作能溶于水）。其他常见的钙盐大都能溶于水。

3.2.4 钡 Ba

Ba 单质是有金属光泽的银白色固体。Ba 的核电荷数为 56，相对原子质量为 137，电子构型为 $[\text{Xe}] 6s^2$ 。Ba 容易失去 2 个电子形成 Ba^{2+} ，高中阶段主要学习 Ba^{2+} 参与的离子反应。

Ba^{2+} 最重要的反应是与 SO_4^{2-} 生成难溶于水的 BaSO_4 沉淀，该反应主要用于鉴定 SO_4^{2-} 或 Ba^{2+} ：



含 Ba^{2+} 的离子化合物中, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 是能溶于水的强碱。 BaSO_4 难溶于水和酸, BaCO_3 难溶于水可溶于酸, 其他常见的 Ba^{2+} 盐大都能溶于水。

3.3 第三主族元素

第三主族元素有硼 B、铝 Al、镓 Ga、铟 In、铊 Tl。除了 B 是非金属元素之外, 其他都是金属元素。高中需重点掌握 Al。

3.3.1 共性和规律

第三主族元素都有 ns^2np^1 的价电子构型, 失去 3 个电子后成为 +3 价阳离子, 具有与稀有气体元素相同的稳定电子构型。第三主族元素的化学性质的渐变规律不像前两个主族那么简单, 高中暂不需要掌握。

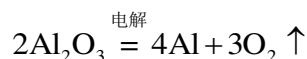
3.3.2 铝 Al

Al 单质是有金属光泽的白色固体。Al 的核电荷数为 13, 相对原子质量为 27, 电子构型为 $[\text{Ne}]3s^23p^1$, 较易失去 3 个电子成为 Al^{3+} , Al 的化学性质较活泼。

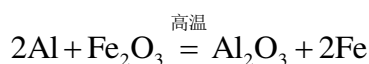
单质 Al

Al 单质放置在空气中一段时间后, 表面会形成一层致密的氧化物薄膜, 阻碍空气与 Al 的进一步接触, 因此 Al 只需要干燥密封保存就行, 跟 Mg 类似。

Al 的制备通常采用电解熔融 Al_2O_3 的方法:

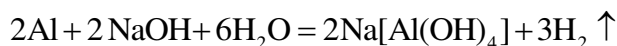
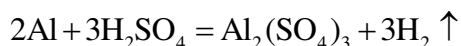


Al 与 O_2 化合的反应会释放大量的热, 有利于驱动 Al 将其他金属从其氧化物中置换出来, 因此 Al 常用于从其他金属的氧化物中置换出金属单质, 这类置换反应叫作**铝热反应**, 例如, Al 与 Fe_2O_3 发生铝热反应:



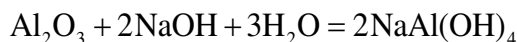
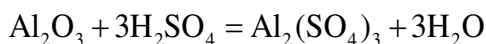
将 Al 和 Fe_2O_3 粉末按照反应比例配制的混合物叫作**铝热剂**, 点燃后会非常剧烈地燃烧并释放大量的热, 多用于需要高温高热的工程用途中。

Al 是**两性金属**, 既能与酸反应生成铝离子 Al^{3+} , 表现出碱的性质; 又能与碱反应生成**四羟基合铝酸根离子** $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, 表现出酸的性质:

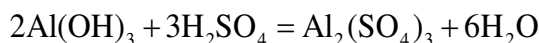


+3 价氧化态

Al_2O_3 是**两性氧化物**, 既能与酸反应, 又能与碱反应:



$\text{Al}(\text{OH})_3$ 是两性氢氧化物，既能与酸反应，又能与碱反应：



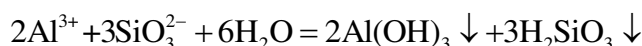
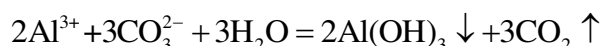
将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 高温煅烧，可以脱去 H_2O 生成 Al_2O_3 ：



需注意， Al_2O_3 和 AlF_3 是离子化合物，熔融状态可以导电，溶于水后能电离出阴阳离子。 AlCl_3 、 AlBr_3 、 AlI_3 是共价化合物，熔融状态不导电，因此不能通过电解熔融这三种物质制备 Al ，它们溶于水后能解离出阴阳离子或发生水解。

+3 价 Al 在水溶液中有 Al^{3+} 和 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 两种存在形式。向含 Al^{3+} 的酸性溶液中滴加碱，先生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 白色沉淀；继续滴加碱， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 白色沉淀逐渐溶解生成 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 。向含 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的碱性或中性溶液中滴加酸，先生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 白色沉淀；继续滴加酸， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 白色沉淀逐渐溶解生成 Al^{3+} 。这两种持续加酸或碱，出现先产生沉淀、后沉淀溶解的现象，可以用来初步判 Al^{3+} 或 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的存在。

Al^{3+} 不能和易水解的弱酸盐或难溶酸的酸根离子共存于水溶液中，一旦同时存在，将发生强烈的双水解，生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀和弱酸或难溶酸：



$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 不能和易水解的弱碱盐或难溶碱的阳离子共存于溶液中，一旦同时存在，将发生强烈的双水解，生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀和弱碱或难溶碱：



Al^{3+} 能和强酸根离子在溶液中共存，且大都能溶于水，如 AlCl_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 等。 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 能和不易水解的可溶性碱的碱金属、碱土金属的阳离子在溶液中共存，且大都能溶于水，如 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 、 $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 、 $\text{Ba}[\text{Al}(\text{OH})_4]_2$ 等。

3.3.3 对角线规则

主族元素中，位于化学周期表左上-右下对角线位置的两个元素，往往具有相似的化学性质，叫作**对角线规则**。对角线规则能用原子结构的规律解释：

一方面，从左到右元素序数+1，原子核中的质子数增加，最外层轨道不变，原子半径略微减小，原子核对最外层电子的束缚能力增大，电离能增大。另一方面，从上到下周期数+1，电子层数+1，最外层轨道半径显著增大，原子核对最

外层电子的束缚能力减小, 电离能减小。这一对相反的效果一定程度上相互抵消, 导致位于左上-右下对角线的两个元素的原子半径、电离能、电负性等性质相似。

例如, Li 和 Mg 位于对角线, LiF、Li₂CO₃、MgF₂、MgCO₃ 都难溶于水, 而与 Li 同主族的 Na₂CO₃、K₂CO₃ 能溶于水。Be 和 Al 位于对角线, Be 和 Al 都是两性金属, 既能溶于酸、又能溶于碱。

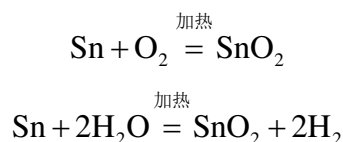
3.4 其他主族金属元素

第四~第六主族中周期数较大的位置也是金属元素, 由于内层轨道及当中电子的影响, 第三~第六主族中周期数较大的金属元素的化学性质比第一、第二主族要复杂, 一些元素有多个稳定的化合价。其中第四主族的锡 Sn 和铅 Pb 在高中阶段有一定频率出现。

3.4.1 锡 Sn

Sn 的核电荷数为 50, 相对原子质量为 118.7, 最外层电子构型为 5s²5p²。Sn 单质有典型的金属的银白色光泽, 且略带一点蓝色, 有很好的延展性易于塑形。单质 Sn 没有毒性, 广泛用于食品包装, 但很多含 Sn 的有机化合物有较强毒性。

Sn 的化学性质较简单, 主要以单质和失去全部外层电子的 Sn⁴⁺ 存在, Sn 能被 O₂、H₂O (蒸汽) 或更强的氧化剂氧化为 Sn⁴⁺:



3.4.2 铅 Pb

Pb 是蓄电池中的重要元素。Pb 的核电荷数为 82, 相对原子质量为 207, 最外层电子构型为 6s²6p²。Pb 金属显蓝灰色, 密度很大, 化学性质稳定耐腐蚀, 常用于制作天平的砝码, 也曾用于制作水管, 但 Pb 有较大毒性, 会被含电介质的自来水缓慢腐蚀溶于水中, 现在已极少用于制作水管。

Pb 有两种较稳定的离子: Pb²⁺ 和 Pb⁴⁺, 其中 Pb²⁺ 的化学性质较稳定, 能被氧化为 Pb⁴⁺; Pb⁴⁺ 有较强的氧化性, 还原产物为 Pb²⁺。Pb²⁺ 与 Pb⁴⁺ 的来回转化是蓄电池充电和放电的主要原理, 将在电化学的章节具体学习。

小结

本章主要学习氢和主族金属元素的结构、性质和规律。需重点掌握氢和部分重要的碱金属、碱土金属, 牢记相应的离子化合物的稳定性、溶解性等, 掌握铝作为两性金属的特点, 理解周期表中的对角线规则。

第四章 主族非金属元素

化学元素周期表的短周期中，第四~第七主族中周期数较小的元素都是非金属元素，这些元素大都既有一定的氧化性，又有一定的还原性，呈现出多种氧化态和较复杂的化学性质，能形成多种化合物，发生多种类型的化学反应。学习本章时，仍需要结合原子的结构和性质的规律。

4.1 第七主族元素

第七主族元素有氟 F、氯 Cl、溴 Br、碘 I、砹 At、石田 Ts。第七主族元素又叫作**卤族元素**或**卤素**。“卤”的意思是“制盐”，一些第七主族元素是生活中的盐的主要成分而得名，需重点掌握 Cl，熟悉了解 F、Br、I。

4.1.1 共性和规律

第七主族元素都有 ns^2np^5 的价电子构型。最外层有 7 个电子，容易得到 1 个电子成为 -1 价氧化态，达到稳定的电子构型，Cl、Br、I 还有 +1、+3、+5、+7 等多种正氧化态，+7 价是最高氧化态。

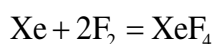
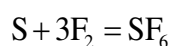
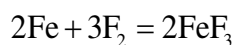
按照 $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I \rightarrow At$ 的顺序，原子半径依次显著增大，原子核对核外电子的束缚能力依次减小，电负性依次减小。卤族元素的电负性都很大，F 的电负性是 4，是所有元素中电负性最大的，F 只有 -1 价一种非 0 氧化态， F_2 的氧化性极强。Cl 的电负性也很大，只有与 F 或 O 成键时才显正化合价， Cl_2 的氧化性也很强。 Br_2 、 I_2 的氧化性依次减弱。

4.1.2 氟 F

F 的核电荷数为 9，相对原子质量为 19，电子构型为 $[He] 2s^2 2p^5$ 。F 最外层有 7 个价电子，极容易获得 1 个电子成为 F^- 。F 只能形成 1 个共价键，成键的电子对被强烈地吸引到 F 的一侧，因此 F 在化合物中只显 -1 价。

单质 F

F 单质以氟气分子 F_2 形式存在，2 个 F 原子之间形成 1 个共价键。 F_2 在常温常压下是淡黄色的气体，化学性质极活泼，氧化性极强，能将几乎所有金属、大部分非金属单质氧化到最高化合价，并且反应大都极其剧烈， F_2 甚至还能氧化稀有气体：



-1价 F

-1价 F 多以氟离子 F^- 形式存在, F 形成共价键时也都显 -1 价, -1 价 F 极难被氧化。HF 是共价化合物, 液态 HF 是酸性液体。HF 的水溶液叫作**氢氟酸**, 是一元弱酸。 LiF 、 MgF_2 、 AlF_3 都难溶于水, F^- 与常见金属形成的盐都大能溶于水。 AgF 能溶于水, 而 $AgCl$ 、 $AgBr$ 、 AgI 都难溶于水。

4.1.3 氯 Cl

Cl 的核电荷数为 17, 相对原子质量为 35.5, 电子构型为 $[Ne]3s^23p^5$ 。Cl 最外层有 7 个电子, 电负性很大, 易获得 1 个电子成为 Cl^- 。Cl 有 -1、+1、+3、+5、+7 等多种氧化态。

单质 Cl

Cl 单质以氯气分子 Cl_2 形式存在, 2 个 Cl 原子之间形成一个共价键。 Cl_2 在常温常压下是黄绿色的气体, 有腐蚀性, 化学性质很活泼, 氧化性很强, 还原产物是 Cl^- 。 Cl_2 在低温高压下变成黄绿色油状液体, 叫作**液氯**。

Cl_2 溶于水后形成的溶液叫作**氯水**。氯水是混合物, 成分较复杂, 主要含 H_2O 、 Cl_2 、 $HClO$ 等分子, 以及 Cl^- 、 H^+ 、 ClO^- 等离子。氯水显黄绿色, 主要由于含黄绿色的 Cl_2 。氯水是常用消毒剂, 起消毒作用的主要成分为 Cl_2 和 $HClO$ 。需注意区分液氯和氯水, 液氯是纯净物, 氯水是混合物。

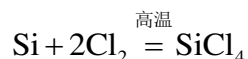
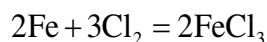
Cl_2 可以通过电解 $NaCl$ 的水溶液或电解熔融 $NaCl$ 制备:



Cl_2 也可以通过 MnO_2 氧化浓 HCl 制备:



Cl_2 能将多种金属或非金属单质氧化到最高化合价:



Cl_2 溶于冷的碱性溶液会歧化为 -1 价的 Cl^- 和 +1 价的 ClO^- :



Cl_2 溶于热的碱性溶液会歧化为 -1 价的 Cl^- 和 +5 价的 ClO_3^- :

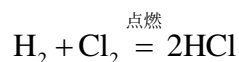


如果没有专门说明条件为加热或热碱水，通常默认 Cl_2 溶于常温的碱性溶液歧化为 Cl^- 和 ClO^- 。

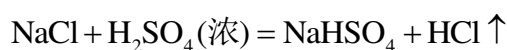
-1价 Cl

Cl 得到 1 个电子成为 Cl^- ，可以参与形成离子化合物，如 NaCl 、 MgCl_2 等。Cl 与电负性较小的原子形成共价键时通常显 -1 价，如 HCl 、 AlCl_3 、 SiCl_4 等。

HCl 可以通过 H_2 在 Cl_2 中燃烧制备：



HCl 有挥发性，因此也可以通过将非挥发性的酸与 NaCl 共同加热，挥发出 HCl 气体，（使用浓 H_2SO_4 时不需要专门加热）：



Cl^- 较难被氧化，需要使用较强的氧化剂。 Cl^- 被氧化的一个典型反应是酸性溶液中 Cl^- 与 ClO^- 发生归中反应，是 Cl_2 在碱性溶液中的歧化反应的逆反应：

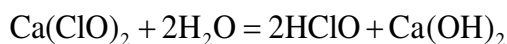


含 Cl^- 的离子化合物大都能溶于水，只有 AgCl 是难溶于水的白色沉淀。 NaCl 是食盐的主要成分。

+1价 Cl

Cl 的 +1 价化合物主要为次氯酸 HClO 和次氯酸盐。 HClO 的结构为 O 分别与 H 和 Cl 各形成 1 个共价键： $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$ ，O 是 -2 价，H 和 Cl 都是 +1 价。 HClO 是弱酸，有较强的氧化性，起氧化作用的是 ClO^- ，在酸性条件下氧化性较强。

HClO 还有漂白的作用，能将有色染料漂白，特别是能将 pH 指示剂或 pH 试纸漂白，让原本应当指示酸碱度的指示剂或试纸变成白色或无色。次氯酸钙 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 是生活中常用漂白粉的主要成分，遇水后生成次氯酸和氢氧化钙：



其他氧化态 Cl

Cl 还有 +3、+5、+7 等更高氧化态。由于 Cl 本身电负性很大，因此 Cl 的较高价氧化态大都不稳定，有较强或很强的氧化性。

Cl 的 +5 价化合物主要为氯酸 HClO_3 和氯酸盐。 HClO_3 有较强的氧化性，还原产物通常为 Cl^- 。氯酸盐中较重要的是氯酸钾 KClO_3 ，加热可制取 O_2 ：



Cl 的 +3 价化合物主要为亚氯酸盐，如亚氯酸钾 KClO_2 ，有较强的氧化性，非常不稳定。Cl 的 +7 价化合物主要为高氯酸 HClO_4 ，也有较强的氧化性。

Cl 还有 +2 和 +4 价氧化态，主要化合物为一氧化氯 ClO 和二氧化氯 ClO₂，ClO₂ 是强氧化剂，ClO 溶于碱性溶液会发生歧化反应：



4.1.4 溴 Br

Br 的核电荷数为 35，相对原子质量为 80。Br 最外层有 7 个电子，电负性较大，有 -1、+1、+3、+5、+7 等多种氧化态。

单质 Br

Br 单质以溴分子 Br₂ 形式存在，两个 Br 原子之间形成 1 个共价键。Br₂ 在常温常压下是有挥发性的红褐色液体，也叫作**液溴**，液溴容易挥发出有毒性和腐蚀性的 Br₂ 蒸汽，使用时需注意安全。Br₂ 有较强的氧化性，氧化性比 Cl₂ 弱、比 I₂ 强，还原产物为 Br⁻。

-1 价 Br

Br 得到 1 个电子成为 Br⁻，或与电负性比它小的元素形成共价键时显 -1 价。Br⁻ 能被较强的氧化剂氧化，氧化产物为 Br₂ 或更高价态。

HBr 是共价化合物，常温常压下是气体。HBr 的水溶液叫作**氢溴酸**，是一元强酸。

含 Br⁻ 的离子化合物中大都能溶于水，只有 AgBr 是难溶于水的浅黄色沉淀，常用于鉴定 Ag⁺ 或 Br⁻。

其他氧化态 Br

Br 也有 +1、+3、+5、+7 等多种氧化态，能形成相应的酸或盐，与 Cl 类似，如次溴酸 HBrO、亚溴酸 HBrO₂、溴酸 HBrO₃、高溴酸 HBrO₄ 等。高价态 Br 的氧化能力也较强。

4.1.5 碘 I

I 的核电荷数为 53，相对原子质量为 127，最外层有 7 个电子，电负性较大，但小于 Br，化学性质与 Cl 和 Br 较相似，氧化性比 Br 弱。

单质 I

I 单质以碘分子 I₂ 形式存在，两个 I 原子之间形成 1 个共价键。I₂ 在常温常压下是紫黑色的晶体，加热后升华为 I₂ 蒸汽。I₂ 有一定的氧化性，氧化性弱于 Br₂。

I₂ 很重要的特性是遇淀粉显蓝色。淀粉碘化钾试纸（或溶液）是实验中常用的检测氧化性物质的试纸。氧化剂将 KI 氧化为 I₂ 后，试纸显蓝色，可用于证明有氧化性物质的存在。

I_2 由于相对分子质量较大, 较少含量就能有较大质量, 称量 I_2 和含 I 化合物的物质的量的误差较小, 因此 I 常用于化学滴定。

-1 价 I

I^- 有一定还原性, 能被 F_2 、 O_2 、 Cl_2 等氧化为较高氧化态, 氧化产物与反应条件有关。

I_2 让淀粉变蓝的性质也常用于检验 I^- 的存在: 用氧化剂处理溶液后, 如果能让淀粉变蓝, 说明原溶液很可能含 I^- 。

碘化氢 HI 是共价化合物, 常温常压下是气体, 易分解成 H_2 和 I_2 。HI 的水溶液叫作**氢碘酸**, 是强酸。 AgI 是不溶于水的黄色沉淀, 常用于检验 Ag^+ 或 I^- 。

其他氧化态 I

I 也有 +1、+3、+5、+7 等多种氧化态, 可形成次碘酸 HIO 、亚碘酸 HIO_2 、碘酸 HIO_3 、高碘酸 HIO_4 及相应的盐, 且都有一定氧化性。

4.2 第六主族元素

第六主族元素有氧 O、硫 S、硒 Se、碲 Te、钋 Po、鉍 Lv。第六主族的第一个元素是 O, 因此也叫作**氧族元素**。需重点掌握 O 和 S。

4.2.1 共性和规律

第六主族元素都有 ns^2np^4 的价电子构型, 最外层有 6 个电子, 可以得到 2 个电子成为 -2 价氧化态, 达到稳定的电子构型。此外, 它们也有多种正的化合价, 最高价氧化态为 +6 价。

按照 $O \rightarrow S \rightarrow Se \rightarrow Te \rightarrow Po$ 的顺序, 原子半径依次显著增大, 原子核对核外电子的束缚能力依次减小, 电负性依次减小。O 的电负性为 3.5, 仅次于 F, 在化合物中通常只显负的化合价, 只在 $O-F$ 键中显正价。S 的电负性为 2.5, 可以形成多种正的化合价。Se 的电负性为 2.4, 与 S 接近, 化学性质也跟 S 相似。

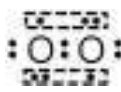
4.2.2 氧 O

O 的核电荷数为 8, 相对原子质量为 16, 电子构型为 $[He] 2s^2 2p^4$ 。O 最外层有 6 个电子, 易获得 2 个电子成为氧离子 O^{2-} 。O 可以形成 2 个共价键, 通常成键的电子对靠近 O 一侧, 因此通常显 -2 价, O 还有 -1、 $-\frac{1}{2}$ 等化合价。O 也是有机化学中非常重要的元素。

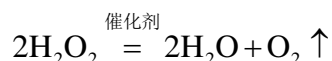
单质 O

O 有两种常见单质: 氧气 O_2 和臭氧 O_3 。

O_2 是无色无味的气体，是空气的主要成分之一，约占 21%，生物的有氧呼吸离不开 O_2 ， O_2 还是生活中常见的助燃剂。

O_2 的分子结构较复杂，不是两个 O 原子之间简单地形成 2 个双键，而是 1 个单键和 2 个“三电子键”：。

O_2 的实验室制备有三种主要方法：分解 $KMnO_4$ 、分解 $KClO_3$ 、分解 H_2O_2 ，其中前两种已经介绍，第三种反应方程式为：



O_3 是有鱼腥味的淡蓝色气体，有氧化性，主要分布在大气臭氧层中，能吸收紫外线。强烈的紫外线对生物体有破坏作用，因此臭氧层对地球上的生物有非常重要的保护作用。氟利昂（主要成分是氟氯烃，主要用作制冷剂）能催化臭氧分解，破坏臭氧层。

-2 价 O

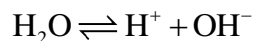
-2 价是 O 的主要氧化态，O 可以形成 2 个共价键，有时以复杂的方式成键。由于 O 的电负性很大，因此多数情况下共用电子对靠近 O 一侧，O 显 -2 价，如 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 SiO_2 、 NO 、 NO_2 、 P_2O_5 、 SO_2 、 SO_3 等。

O 可以得到 2 个电子成为 O^{2-} ，与活泼金属形成离子化合物，如 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 等。

H_2O 是最重要的 -2 价 O 的化合物，1 个 O 原子与 2 个 H 原子分别形成 1 个单键： $H-O-H$ ，这 3 个原子不在同一直线上，而是形成约 104.5° 的夹角。

H_2O 在常温常压下是液体（水）。标准大气压下， H_2O 在低于 $0^\circ C$ 下是固体，即冰，在 $100^\circ C$ 下沸腾。固态 H_2O 的密度比液态小，非常特殊。液态 H_2O 分子之间可以形成氢键，导致 H_2O 具有较高的沸点。 H_2O 是非常好的溶剂。

H_2O 可以看作 $H-OH$ ，能同时电离出 H^+ 和 OH^- ：



根据实际反应， H_2O 既能当作很弱的酸，又能当作很弱的碱。

强酸与弱酸的主要区别在于能否完全电离，主要由酸的阴离子与 H^+ 结合的能力决定。阴离子与 H^+ 结合的能力越强，越不容易“拆开”（电离），酸性越弱。例如， H^+ 与 HSO_4^- 结合的能力很弱，在水中完全电离，因此 H_2SO_4 是强酸。 H^+ 与 HSO_3^- 结合的能力较强，在水中不完全电离，因此 H_2SO_3 是弱酸。强碱与弱碱的区别同理。酸、碱、盐的详细知识将在离子反应和化学平衡的章节专门学习。

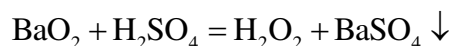
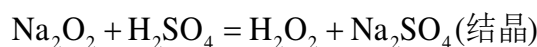
-1价 O

O 在过氧化物中显 -1 价, 2 个 O 原子之间形成一个共价键: $\cdot\text{O}-\text{O}\cdot$, 再得到 2 个电子成为过氧根离子 O_2^{2-} , 可以形成离子化合物, 如 Na 单质在空气中燃烧的产物过氧化钠 Na_2O_2 。

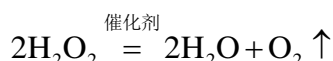
过氧化氢 H_2O_2 又名**双氧水**, 结构为 $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 。2 个 O 原子之间形成 1 个共价键, 再分别与 2 个 H 形成 1 个共价键。

H_2O_2 在常温常压下是淡蓝色的粘稠液体, 能溶于水, 弱酸性, 有强氧化性, 还原产物通常是无毒无害的 H_2O , 常用作漂白剂和消毒剂。

制备 H_2O_2 的主要方法是用金属过氧酸盐与酸反应:



H_2O_2 能在催化剂的作用下发生歧化反应, 生成 O_2 和 H_2O :



其他氧化态 O

F 在化合物中的化合价都是 -1 价, O 与 F 形成化合物时显正氧化态, O 的化合价需根据具体化合物的分子式确定。

O 还能形成超氧化钾 KO_2 (O 为 $-\frac{1}{2}$ 价)、臭氧化钾 KO_3 (O 为 $-\frac{1}{3}$ 价) 等离子化合物, 都是非常强的氧化剂。

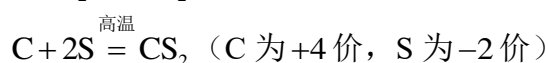
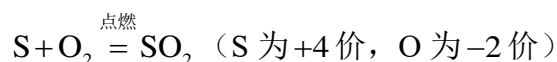
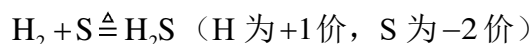
4.2.3 硫 S

S 的核电荷数为 16, 相对原子质量为 32, 电子构型为 $[\text{Ne}]3s^23p^4$ 。S 最外层有 6 个电子, 能获得 2 个电子成为 S^{2-} , S 与电负性较小的元素形成共价键时通常显 -2 价, S 也能被氧化到 +4 价或 +6 价。

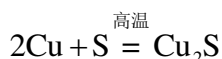
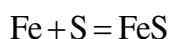
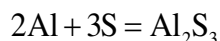
单质 S

S 单质为黄色固体, 有多种晶体和非晶体形态。

S 与非金属反应生成共价化合物, S 的化合价与其他元素的电负性有关:



S 与金属反应生成金属硫化物, S 的氧化性不是很强, 跟有多种氧化态的金属反应时, 通常将其氧化到较低的化合价:

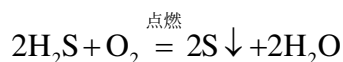
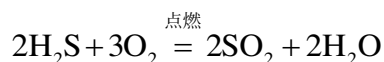


-2 价 S

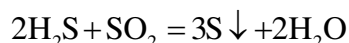
S 的 -2 价氧化态主要为硫化氢 H_2S 、金属硫化物、与电负性较小的非金属元素形成的共价化合物。

H_2S 在常温常压下是有臭鸡蛋气味的剧毒气体。 H_2S 的水溶液叫作**氢硫酸**。 H_2S 是二元弱酸，不能完全电离。

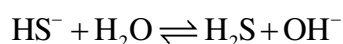
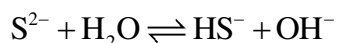
H_2S 有一定还原性，在足量 O_2 中燃烧生成 SO_2 和 H_2O ，当 O_2 不足时生成 S 单质和 H_2O ：



H_2S 能被卤素单质或其他氧化剂氧化，氧化产物各不相同。其中较重要的反应是 H_2S 与 SO_2 发生的归中反应，该反应的现象很典型，两种气体混合后产生黄色固体和水滴（或雾气），或两种溶液混合后产生黄色沉淀：



可溶性金属硫化物（如 Na_2S 、 K_2S ）溶于 H_2O 可以电离出金属阳离子和 S^{2-} 。由于 H_2S 是弱酸， S^{2-} 会发生水解，溶液显碱性：



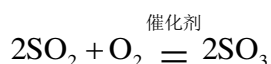
S 能与 C、Si、P 形成共价化合物二硫化碳 CS_2 、二硫化硅 SiS_2 、五硫化二磷 P_2S_5 ，这些化合物中 S 都显 -2 价，这些硫化物可以类比相应的氧化物。

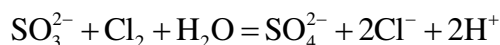
+4 价 S

S 的 +4 价氧化态主要为二氧化硫 SO_2 、亚硫酸 H_2SO_3 以及亚硫酸盐。

SO_2 是无色、有刺激性气味的气体，可由 S 在空气中燃烧制得。 SO_2 有一定漂白性，能漂白品红等有机色素，但不能漂白 pH 指示剂。 SO_2 溶于水生成 H_2SO_3 。

SO_2 和 H_2SO_3 既有氧化性，又有还原性。既能被 H_2S 还原，发生归中反应生成 S 单质；又能被 O_2 、 Cl_2 等强氧化剂氧化为 SO_3 或 H_2SO_4 ：





H_2SO_3 是二元弱酸，在水中不完全电离，遇热易分解为 SO_2 和 H_2O 。除了 Na_2SO_3 和 K_2SO_3 易溶于水之外，其他亚硫酸盐要么难溶或微溶于水，要么发生强烈的水解。

+6 价 S

+6 价是 S 的最高价氧化态，主要为三氧化硫 SO_3 、硫酸 H_2SO_4 以及硫酸盐。

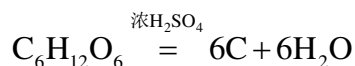
SO_3 是无色易升华的固体，易与 H_2O 反应生成 H_2SO_4 ，是酸雨的主要成分，（另一种酸雨的主要成分是硝酸 HNO_3 ）。

H_2SO_4 是二元强酸，是很常用的酸。稀 H_2SO_4 具有普通强酸的一般酸质，其氧化性主要表现为 H^+ 的氧化性。

浓 H_2SO_4 有特殊的强氧化性，主要表现为 +6 价 S 的强氧化性。热的浓 H_2SO_4 能将 Fe、Cu 等金属氧化到最高价态，也能将非金属氧化到较高氧化态，还原产物通常为 SO_2 ：



浓 H_2SO_4 还有极强的吸水性和脱水性。吸水性指浓 H_2SO_4 能吸收物质中的水分子。脱水性指浓 H_2SO_4 能吸收分子中的结晶水，甚至能直接以 2:1 的比例强行从分子中“夺走”H 和 O。例如， $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 中没有 H_2O 分子，浓 H_2SO_4 从中以 H_2O 分子的形式按 2:1 的比例“夺走”H 和 O，只剩 C 单质，该过程叫作**碳化**：



含 SO_4^{2-} 的盐中， BaSO_4 是难溶于水和酸的沉淀，产生 BaSO_4 沉淀的反应是鉴定 Ba^{2+} 或 SO_4^{2-} 的典型反应。 CaSO_4 和 Ag_2SO_4 微溶于水，其他常见的硫酸盐大都能溶于水。

4.3 第五主族元素

第五主族元素有氮 N、磷 P、砷 As、锑 Sb、铋 Bi、镆 Mc。第五主族的第一个元素是 N，所以又叫作**氮族元素**。高中需重点掌握 N 和 P。

4.3.1 共性和规律

第五主族元素都具有 ns^2np^3 的价电子构型，可得到 3 个电子成为 -3 价氧化态，达到稳定的电子构型。第五主族元素的电负性比右边的第六主族小，更容易形成正的化合价，最高价氧化态为 +5 价。

按照 $\text{N} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{As} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ 的顺序，原子半径依次显著增大，原子核对核

外电子的束缚能力依次减小，电负性依次减小。N 的电负性为 3.0，得电子能力较强。P 的电负性为 2.1，跟 H 差不多。Sb 和 Bi 电负性较小，是金属元素。

4.3.2 氮 N

N 的核电荷数为 7，相对原子质量为 14，电子构型为 $[\text{He}] 2s^2 2p^3$ 。N 最外层有 5 个电子，可以获得 3 个电子成为氮离子 N^{3-} ，含 N^{3-} 的盐的化学性质很不稳定，很容易分解。N 主要以共用电子对的方式形成共价键，有 -3、-2、-1、+1、+2、+3、+4、+5 等多种氧化态。

N 是组成生物体中的核酸和蛋白质等生物分子的基本元素之一，将 N_2 转化为含 N 化合物的过程叫作**氮的固定**，简称**固氮**，是重要的生物化学反应和化工生产工艺。

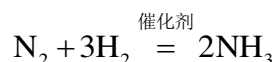
单质 N

N 单质以氮气分子 N_2 的形式存在。 N_2 分子中的 2 个 N 原子之间形成 3 个共价键，叫作**三键**。 N_2 的化学性质非常稳定，很难跟其他物质发生反应。 N_2 在常温常压下是无色无味的气体，是空气的主要成分，约占 78%。

制备 N_2 的主要方法是直接从空气中分离提纯，也能通过加热分解亚硝酸铵 NH_4NO_2 制取：



N_2 与 H_2 在催化剂作用 and 高温高压下合成 NH_3 ，是人工固氮的主要方法：



由于 N_2 的化学性质非常稳定，该反应很难进行，需要使用催化剂。该反应在工业上非常重要，是生产化肥的重要工艺。豆科植物的根瘤能进行天然固氮。

-3 价 N

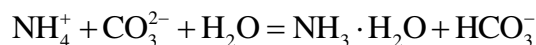
N 的 -3 价氧化态主要为氨 NH_3 和铵离子 NH_4^+ 。N 最外层的 3 个单电子与 3 个 H 分别形成 1 个共价键得到 NH_3 。N 参与形成的 3 个共价键和最外层的孤对电子恰好满足 8 个价电子的稳定构型。 NH_3 中 N 的孤对电子填充到第四个 H^+ 的空轨道中形成共价键，就得到了 NH_4^+ 。

NH_3 在常温常压下是无色、有刺激性气味的气体，叫作**氨气**。 NH_3 在低温或高压下成为液体，叫作**液氨**。由于 N 有孤对电子并且电负性较大，因此 NH_3 分子之间能形成氢键。

NH_3 溶于水生成 NH_4OH ，是不完全电离的弱碱，多写作一水合氨 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的形式，两者是同一物质。 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 受热易分解成 NH_3 和 H_2O ， NH_3 以气体的形式逸出。

NH_3 的水溶液叫作**氨水**，是碱性溶液，主要成分有： H_2O 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子，以及 NH_4^+ 、 OH^- 离子等。

含 NH_4^+ 的离子化合物大都能溶于水。若 NH_4^+ 与易水解或难溶的酸根离子同时存在，则发生双水解，例如：



+5 价 N

N 的 +5 价氧化态主要为硝酸 HNO_3 和硝酸盐。 HNO_3 是有强氧化性的一元强酸，稀 HNO_3 和浓 HNO_3 都有较强的氧化性。 HNO_3 能将大多数金属单质和部分非金属单质氧化到较高氧化态。

浓 HNO_3 的还原产物通常为 NO_2 ，稀 HNO_3 的还原产物通常为 NO ，可以解释为浓 HNO_3 中 HNO_3 的密度大于稀 HNO_3 ，有更多的 HNO_3 分子参与反应。因此达到同样的氧化效果时，浓 HNO_3 中的 N 降低的化合价比稀 HNO_3 中的少。硝酸盐大都能溶于水。

+3 价 N

N 的 +3 价氧化态主要为亚硝酸 HNO_2 ，是一元弱酸， HNO_2 分子易分解，不能以纯净物形式单独存在，只能存在于溶液中。 HNO_2 有较强的氧化性，还原产物通常为 NO 。 HNO_2 能被强氧化剂氧化为 HNO_3 。常见的亚硝酸盐有 NaNO_2 和 KNO_2 ，都易溶于水，其他亚硝酸盐较少见，易发生氧化还原反应。

其他氧化态 N

N 还有 -2 价，如肼 N_2H_4 ；-1 价，如羟胺 NH_2OH ； $-\frac{1}{3}$ 价，如叠氮根离子 N_3^- ；+1 价，如一氧化二氮 N_2O ；+2 价，如一氧化氮 NO ；+4 价，如二氧化氮 NO_2 。

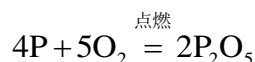
N 在一些化合物中的化合价需要根据实际情况分别确定，如 NH_4NO_3 由 NH_4^+ 和 NO_3^- 组成，N 在两种离子中分别显 -3 价和 +5 价。

4.3.3 磷 P

P 的核电荷数为 15，相对原子质量为 31，电子构型为 $[\text{Ne}]3s^23p^3$ 。P 最外层有 5 个电子，电负性跟 H 差不多，P-H 键中通常认为 H 为 +1 价、P 为负化合价。P 可以获得 3 个电子成为 P^{3-} ，如 Na_3P 。P 有多种化合价，常见的为 -3、+3、+5。

单质 P

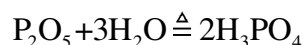
P 单质有两种常见的同素异形体：红磷和白磷，都是固体。白磷的燃点很低，只有 40℃，温度稍高就会发生自燃，非常危险。红磷的燃点较高相对安全。P 单质在空气中充分燃烧生成五氧化二磷 P_2O_5 ：



+5 价 P

P 的 +5 价氧化态主要为五氧化二磷 P_2O_5 、磷酸 H_3PO_4 以及磷酸盐。

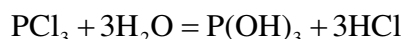
P_2O_5 有极强的吸水性和脱水性，能从分子中吸取 H_2O 或直接以 2:1 的比例脱去 H 和 O。 P_2O_5 与热水反应生成 H_3PO_4 ：



H_3PO_4 是三元强酸，常见的磷酸盐中，只有 Na 和 K 的磷酸盐能溶于水。磷酸盐可以根据 H 原子数分为 3 种：一氢盐、二氢盐、（没有氢的）正盐，如磷酸氢二钠 Na_2HPO_4 、磷酸二氢钠 NaH_2PO_4 、磷酸钠 Na_3PO_4 。

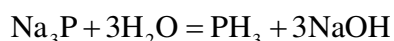
其他氧化态 P

P 的 +3 价化合物主要为三氯化磷 PCl_3 及其他三卤化磷， PCl_3 水解生成亚磷酸 H_3PO_3 和 HCl，是少有的水解生成两种酸而非一种酸和一种碱的化合物。需注意， H_3PO_3 是二元酸，最多只能电离出 2 个 H^+ 。 PCl_3 水解的反应方程式为：



P 的 +1 价化合物主要为次磷酸 H_3PO_2 ，需注意， H_3PO_2 是一元酸，最多只能电离出 1 个 H^+ ，另外 2 个 H 不能电离。 H_3PO_2 是强还原剂。

P 的 -3 价化合物主要为磷化氢 PH_3 、磷化钠 Na_3P ，以及其他金属的磷化物。 PH_3 是剧毒、易燃、无色的气体。 Na_3P 水解生成 PH_3 和 NaOH，反应方程式为：



4.4 第四主族元素

第四主族元素有碳 C、硅 Si、锗 Ge、锡 Sn、铅 Pb、鉍 Fl。第四主族的第一个元素是 C，因此也叫作**碳族元素**。高中需重点掌握 C，熟悉了解 Si。

4.4.1 共性和规律

第四主族元素都有 ns^2np^2 的价电子构型，最外层有 4 个电子，能形成 4 个共价键，与电负性较小的元素成键时显 -4 价，较难得到 4 个电子成为 -4 价阴离子。第四主族元素有多种正的化合价，最高价氧化态为 +4 价。

按照 $C \rightarrow Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn \rightarrow Pb$ 的顺序，原子半径依次显著增大，原子核对核外电子的束缚能力依次减小，电负性依次减小。Pb 的电负性比 Sn 大是一个特例。

C 的电负性为 2.5，能得到 4 个电子成为 C^{4-} （实际上很难），主要以形成共价键为主。Si 的电负性为 1.8，比 H 小，Si-H 键中 H 为 -1 价。从 Ge 开始以下的都是金属元素。

4.4.2 碳 C

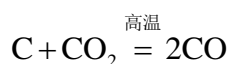
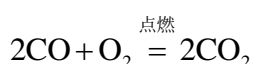
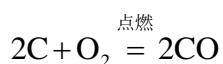
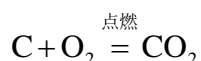
C 的核电荷数为 6，相对原子质量为 12，电子构型为 $[He] 2s^2 2p^2$ 。C 最外层有 4 个电子，能形成 4 个共价键，极难直接得到 4 个电子成为阴离子或直接失去 4 个电子成为阳离子，在共价化合物中主要显 +2 价或 +4 价。

以 C 为骨架，C、H、O 为主要组成成分，形成的化合物叫作**机化合物**，是地球上一切生命的物质基础。有机化合物的种类极其丰富，因此 C 是能形成化合物种类最多的元素。研究有机化合物时通常很少考虑化合价。有机化合物和有机化学反应将在有机化学部分专门学习。

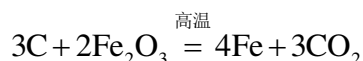
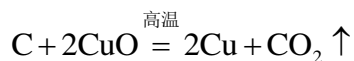
单质 C

C 单质有多种同素异形体。**同素异形体**是同一种元素由于排列或结合方式不同而形成的不同单质。**石墨**是层状结构，每一层中 C 像蜂窝那样形成一系列紧挨的六边形，多个层堆叠起来形成石墨。**金刚石**俗称**钻石**，是正八面体形的晶体，是已知地球上最硬的天然物质。 C_{60} 也叫作**足球烯**，由 60 个 C 原子形成的类似足球形状的球体。**无定形碳**可以看作非晶体的石墨碎片。

C 单质能在空气中燃烧，充分燃烧生成 CO_2 ，不充分燃烧生成 CO。CO 能继续燃烧生成 CO_2 。 CO_2 与 C 共同加热生成 CO：



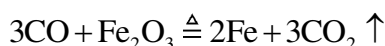
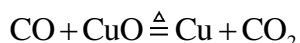
C 单质能还原金属氧化物，生成金属单质和 CO_2 ：



+2 价 C

C 的 +2 价氧化态主要为一氧化碳 CO，是无色、无味、有毒的气体。CO 远比 O_2 更容易与血红蛋白结合，因此吸入 CO 会导致缺氧中毒。CO 中的 C 与 O 以较复杂的形式形成化学键，可以看作一种特殊的三键。

CO 常用作还原剂，能在高温或加热的条件下还原金属氧化物：



+4 价 C

+4 价是 C 较常见的氧化态，主要为二氧化碳 CO_2 、碳酸 H_2CO_3 及碳酸盐。

CO_2 分子中，C 与 2 个 O 分别形成双键，键角为 180° ，分子是直线形。

CO_2 的氧化性很弱，只跟很强的还原剂或在特殊条件下才作为氧化剂发生氧化还原反应。光合作用就是植物在一系列催化剂的作用下将 CO_2 还原，将 CO_2 中的 C 转化为有机化合物的生物化学反应。

CO_2 溶于水生成碳酸 H_2CO_3 。 H_2CO_3 是二元弱酸，不完全电离，易分解为 CO_2 和 H_2O ， CO_2 以气体的形式逸出。强酸与 CO_3^{2-} 混合后直接生成 CO_2 气体，因此 CO_3^{2-} 只能在中性或碱性溶液中存在，在弱酸性溶液中以碳酸氢根 HCO_3^- 形式存在，不能在强酸性溶液中存在。

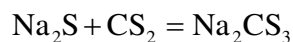
-4 价 C

甲烷 CH_4 分子中 C 显 -4 价，H 显 +1 价。 CH_4 是无色、无味、易燃的气体，是天然气的主要成分，完全燃烧的产物为 CO_2 和 H_2O 。（生活中使用的天然气的臭味来自专门添加的物质，目的是帮助人们发现天然气泄漏）。海底压强很大，存在 CH_4 被 H_2O 分子包裹而成的水合物，叫作**可燃冰**。

等电子体

CO 由 1 个 C 与 1 个 O 组成，共 10 个价电子。 N_2 由 2 个 N 组成，也共 10 个价电子。 CO 和 N_2 中都形成 3 个共价键，有相似的化学性质。如同 CO 和 N_2 这样，（除了氢之外的）原子总数和价电子总数都相同的一对分子叫作**等电子体**。等电子体之间往往有相同的电子结构和相似的化学性质。

例如， CS_2 与 CO_2 是一对等电子体，有相同的价电子结构和相似的化学性质。 CS_2 能与 Na_2S 反应生成 Na_2CS_3 ：



将其中的 S 替换为 O 就是熟悉的反应。

实际上，影响原子和分子的结构和性质的因素很多，因此判断两个分子是否是等电子体，不能简单地只根据原子和价电子的数目是否相等判断，而应当主要根据实际情况。只有已经得知两个分子有相似的结构和化学性质时，才能“马后炮”地用等电子体的理论推测或解释它们的结构和性质的相似性。

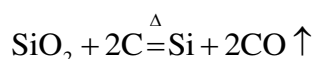
例如，虽然 CO_2 和 SiO_2 的原子数和价电子数相同，但两者的分子结构和化学性质截然不同，几乎丝毫没有相似之处。 CO_2 是分子晶体，以单独的 CO_2 分子形

式存在。 SiO_2 是原子晶体，每个 Si 与 4 个 O 相连，每个 O 与 2 个 Si 相连，形成一个巨大的网状分子， SiO_2 只是巨大的分子中 Si 与 Si 的数目的最简整数比。

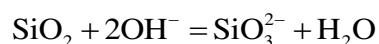
4.4.3 硅 Si

Si 的核电荷数为 14，相对原子质量为 28，电子构型为 $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$ 。Si 的电负性为 1.9，比 H 小，比金属的临界值 1.8 大。Si 的最外层有 4 个价电子，能形成 4 个共价键，通常显 +4 价。

Si 单质在常温常压下是固体，高纯度的硅晶体叫作**单晶硅**，是制造芯片的原料。Si 单质可以用 C 还原 SiO_2 的方法制备：



SiO_2 是石英（沙子）的主要成分，是酸性化合物，难溶于水，溶于碱生成硅酸盐：



硅酸 H_2SiO_3 不溶于水，是极少见的难溶于水的酸。原硅酸 H_4SiO_4 的性质与 H_2SiO_3 相似，脱去 1 个 H_2O 后生成 H_2SiO_3 。

小结

本章主要学习第四~第七主族中的非金属元素的化学性质和递变规律。本章需要记忆的内容较多，需要在记忆的基础上，注重体会元素的电子构型与化学性质之间的联系，主要包括电子构型与最高和最低氧化态、元素的电负性、氧化还原能力之间的关系，并对同族元素的性质进行纵向比较、对同周期元素的性质进行横向比较。

第五章 过渡金属元素

从元素周期表的第四列开始,夹在第二主族和第三主族之间的区域内的元素叫作副族元素。副族元素全都是金属元素,又叫作过渡金属或过渡元素。从第六周期开始,副族元素中出现单独成系的镧系元素和锕系元素,叫作内过渡元素。

过渡金属元素的共同特征为:次外层的 d 轨道中有电子,并且由于 $(n-1)d$ 轨道的能量跟 ns 轨道接近,因此经常这两种轨道都参与成键,导致很多过渡金属元素有多种氧化态。

由于 d 轨道的参与,过渡金属元素的性质较为复杂,很多原子序数较大的过渡金属元素的电子排布不简单遵循构造原理,导致同一副族中的很多元素的价电子构型各不相同。

高中阶段需重点掌握铁 Fe 和铜 Cu 的结构和性质,熟悉第四周期副族元素的结构和部分性质,了解部分其他周期副族元素的特征。

5.1 铁 Fe 和铜 Cu

铁和铜是人类最早广泛使用的金属,也是当今应用最广泛的金属,还是化学实验和化工生产的重要材料。

5.1.1 铁 Fe

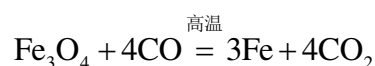
Fe 的核电荷数为 26,相对原子质量为 56,电子构型为 $[Ar]3d^64s^2$ 。 Fe 能失去最外层 $4s$ 轨道中的 2 个电子成为绿色的亚铁离子 Fe^{2+} ,还能再失去 $3d$ 轨道中的 1 个电子, $3d$ 轨道达到半满的稳定结构,成为红褐色的铁离子 Fe^{3+} 。

Fe 的常见氧化态为 +2 价和 +3 价,常见氧化物有氧化亚铁 FeO 、氧化铁 Fe_2O_3 、四氧化三铁 Fe_3O_4 (可以看作 $FeO \cdot Fe_2O_3$) 三种。铁广泛用于冶炼各种合金,其中最重要的是铁-碳合金,即钢。

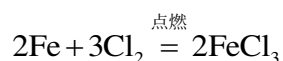
单质 Fe

Fe 单质是有金属光泽的银白色固体,有很强的磁性,是用途很广泛的金属材料。

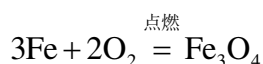
Fe 单质可以通过 CO 或 H_2 在高温下还原 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 等氧化物制备:



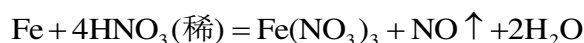
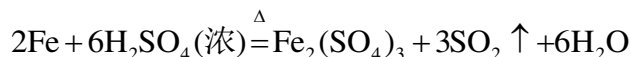
Fe 单质能被强氧化性的非金属单质(如 O_2 、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 等)直接氧化为 Fe^{3+} ,例如 Fe 在 Cl_2 中燃烧的反应:



Fe 单质在氧气（不是“空气”）中剧烈燃烧生成 Fe_3O_4 ：

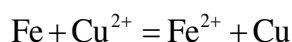
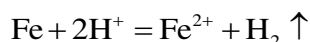


Fe 单质在潮湿的空气中缓慢氧化，该过程叫作生锈。铁锈显红褐色，主要成分是 Fe_2O_3 。Fe 单质能被氧化性酸（如浓 H_2SO_4 、浓 HNO_3 、稀 HNO_3 等）氧化为 Fe^{3+} ：

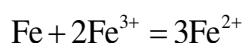


Fe 单质在冷的浓 H_2SO_4 或浓 HNO_3 中会发生钝化，阻碍反应进一步进行，只有在加热条件下才进行反应，所以常温下可以用铁容器盛放浓硫酸或浓硝酸。

Fe 单质能被非氧化性酸中的 H^+ 或有一定氧化性的金属阳离子（如 Cu^{2+} ）氧化为 Fe^{2+} ，置换出 H_2 或相应的金属单质：



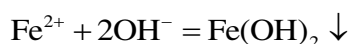
Fe 单质能被 Fe^{3+} 氧化，发生归中反应：



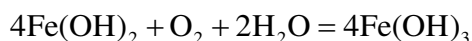
+2 价氧化态 Fe

亚铁离子 Fe^{2+} 在溶液中显浅绿色， FeO 为黑色粉末，可溶于酸生成 Fe^{2+} ， FeO 在空气中易被氧化为 Fe_3O_4 。 Fe^{2+} 可通过 Fe 单质与非氧化性酸或有一定氧化性的金属阳离子发生置换反应制备。

Fe^{2+} 较容易水解，遇碱生成白色絮状沉淀氢氧化亚铁 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ：



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 易被空气氧化为红褐色的氢氧化铁 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ：



含 Fe^{2+} 的离子化合物中， $\text{Fe}(\text{OH})_2$ （白色）、 FeC_2O_4 （淡黄色）、 FeCO_3 （白色）、 FeS （黑色）都不溶于水，其他常见亚铁盐大都能溶于水。

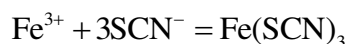
Fe^{2+} 的鉴定主要通过溶液显浅绿色判断，也能先用氧化剂将溶液剂氧化，显 Fe^{3+} 的红褐色或 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 的血红色，间接推断 Fe^{2+} 的存在。

+3 价氧化态 Fe

铁离子 Fe^{3+} 在溶液中显红褐色，含 Fe^{3+} 固体多为红褐色或黄色，可以初步鉴定 Fe^{3+} 的存在。 Fe_2O_3 为红褐色固体，是赤铁矿和铁锈的主要成分。

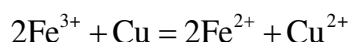
Fe^{3+} 的制备可以用 Fe 单质与较强的氧化剂（如 O_2 、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 等）制取，也可以直接用酸溶解赤铁矿制备。

Fe^{3+} 最典型的鉴定方法，是利用 Fe^{3+} 与硫氰根离子 SCN^- 结合生成显独特的血红色络合物 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ：



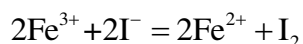
实际上， Fe^{3+} 能与 1~6 个 SCN^- 络合，分别形成 $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ 、 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$ 、 $\text{Fe}(\text{SCN})_5^{2-}$ 、 $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ 等多种比例的络合物，若未专门确定各离子的比例，通常主要写电中性的 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 。

Fe^{3+} 的主要化学性质是较强的氧化性，能将有还原性的物质氧化，还原产物多为 Fe^{2+} ，例如，将 Cu 单质氧化为 Cu^{2+} ：

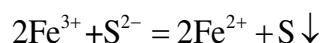


由此可知， $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$ 氧化性依次减弱。Cu 和 Fe 的混合溶液与 Fe^{3+} 反应时， Fe^{3+} 先氧化还原性更强的 Fe，若有过量的 Fe^{3+} ，再氧化 Cu。假设 Fe^{3+} 同时将 Cu 氧化为 Cu^{2+} ，新生成的 Cu^{2+} 又会与尚未反应的 Fe 反应，生成 Fe^{2+} 和 Cu，实际上等同于 Fe^{3+} 先氧化 Fe、后氧化 Cu。同理， Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的混合溶液与 Fe 反应时，先还原氧化性更强的 Fe^{3+} ，若有过量的 Fe，再还原 Cu^{2+} 。

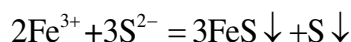
Fe^{3+} 能将 I^- 氧化为 I_2 ，还原产物为 Fe^{2+} ：



Fe^{3+} 在酸性溶液中能将 S^{2-} 氧化为 S，还原产物为 Fe^{2+} ，该反应的现象很明显，红褐色消失、产生白色沉：



若 S^{2-} 过量，还会与 Fe^{2+} 生成黑色沉淀 FeS ：



含 Fe^{3+} 的离子化合物中， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 是不溶于水的红褐色沉淀， $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 是难溶于水的黄色沉淀， $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ 遇水会迅速水解为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 CO_2 ， Fe_2S_3 在碱性溶液中是不溶于水的黑色固体，在酸性溶液中发生氧化还原反应，其他常见的 Fe^{3+} 盐大都能溶于水。

+6 价氧化态 Fe

Fe 的最高价氧化态为 +6 价，主要以高铁酸根离子 FeO_4^{2-} 形式存在，有极强的氧化性。 FeO_4^{2-} 通常只能存在于碱性溶液中，在酸性溶液中易分解：



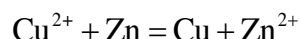
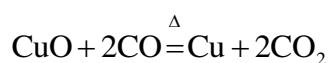
5.1.2 铜 Cu

Cu 的核电荷数为 29, 相对原子质量为 64, 电子构型为 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ 。Cu 的常见氧化态有 +1 价和 +2 价, 常见氧化物为氧化铜 CuO 和氧化亚铜 Cu_2O 。Cu 也是用途非常广泛的金属材料。

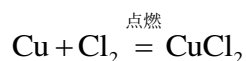
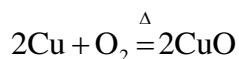
单质 Cu

Cu 单质是紫红色的金属, 是少有的有特殊颜色的金属, Cu 单质的化学性质不太活泼。

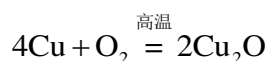
Cu 单质的制备主要通过用 CO 或 H_2 还原 CuO, 或用 Fe、Zn 等活泼金属从含 Cu^{2+} 的溶液中置换:



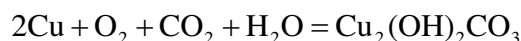
Cu 单质能被 O_2 、 Cl_2 等强氧化剂氧化到最高价态:



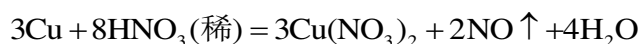
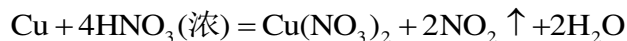
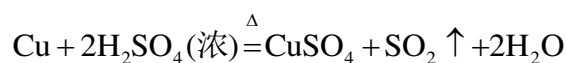
在高温下, Cu 单质被 O_2 氧化为红色固体氧化亚铜 Cu_2O :



Cu 单质在潮湿空气中缓慢氧化生成绿色固体碱式碳酸铜 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, 也叫作铜绿, 也可以写作 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$:



Cu 遇热的浓 H_2SO_4 、浓 HNO_3 、稀 HNO_3 被氧化为 Cu^{2+} , 还原产物分别为 SO_2 、 NO_2 、 NO :



+2 价氧化态 Cu

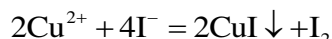
铜离子 Cu^{2+} 是 Cu 常见的离子。氧化铜 CuO 是不溶于水的黑色固体, 可溶于酸生成 Cu^{2+} 。

无水硫酸铜 CuSO_4 是白色固体。五水硫酸铜 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 是蓝色固体, 也叫作胆矾或蓝矾。 CuSO_4 是鉴定 H_2O 的重要试剂。若白色固体 (CuSO_4) 吸收气体后变成蓝色固体 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 则表明气体中有 H_2O 存在。 CuSO_4 的水溶液显蓝色, 是波尔多液的主要成分, 波尔多液可用于杀菌。

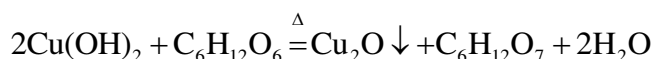
碱式碳酸铜 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 受热分解, 生成氧化铜 CuO 、二氧化碳 CO_2 和水蒸气 H_2O :



Cu^{2+} 有一定氧化性, 能将 Fe 、 Zn 等活泼金属单质、 I^- 等还原性非金属氧化。 Cu^{2+} 氧化 I^- 后的还原产物是亚铜离子 Cu^+ , 与 I^- 结合生成碘化亚铜 CuI 沉淀:



斐林试剂是一种重要的含 Cu^{2+} 试剂, 由新制的 CuSO_4 与 NaOH 的混合溶液制成。由于斐林试剂中还加入了酒石酸钾, 能与 Cu^{2+} 形成配合物, 因此不立即产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀。斐林试剂显浅蓝色, 能将还原性糖 (含醛基的糖) 氧化为酸, 特征现象为生成氧化亚铜 Cu_2O 砖红色沉淀, 该现象常用于检测还原性糖的存在:



Cu^{2+} 形成的离子化合物中, 氢氧化铜 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 是难溶于水的蓝色絮状沉淀, 硫化铜 CuS 是难溶于水的黑色沉淀, 碳酸铜 CuCO_3 遇水发生强烈水解, 其他常见的 Cu^{2+} 盐大都能溶于水。

+1价氧化态 Cu

亚铜离子 Cu^+ 有较强氧化性, 不能在水溶液中单独存在, 通常以固体的亚铜盐的形式存在。

Cu^+ 在水溶液中发生歧化反应, 生成 Cu 单质和 Cu^{2+} :



Cu_2O 是不溶于水的砖红色固体, 溶于酸会发生歧化反应。氢氧化亚铜 CuOH 很不稳定, 会迅速分解为 Cu_2O 和 H_2O 。

5.2 其他过渡金属元素

除了需重点掌握的 Fe 和 Cu 之外, 还有一些高中常见的过渡金属元素的也需要了解和熟悉。

5.2.1 第四周期过渡金属的电子构型

第四周期的过渡金属依次为钪 Sc 、钛 Ti 、钒 V 、铬 Cr 、锰 Mn 、铁 Fe 、钴 Co 、镍 Ni 、铜 Cu 、锌 Zn , 它们的电子构型都符合构造原理。

Sc 的电子构型为 $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$, $4s$ 轨道为全满的较稳定结构, 可失去全部 3 个价电子形成 +3 价阳离子。

Ti 的电子构型为 $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$, $4s$ 轨道为全满的较稳定结构, 主要氧化态为 +4、+3、+2 价。

V 的电子构型为 $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ ，4s 轨道为全满的较稳定结构，主要氧化态为+5、+4、+3、+2 价。

Cr 的电子构型为 $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ ，3d 轨道为半满的较稳定结构，主要氧化态为+6 和+3 价。

Mn 的电子构型为 $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$ ，3d 轨道为半满的较稳定结构，4s 轨道为全满的较稳定结构，主要氧化态为+7、+6、+4、+3、+2 价。

Fe 的电子构型为 $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ ，4s 轨道为全满的较稳定结构，主要氧化态为+3 和+2 价，也可以失去全部 3d 轨道电子成为+6 价。

Co 的电子构型为 $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ ，4s 轨道为全满的较稳定结构，主要氧化态为+4、+3、+2 价。

Ni 的电子构型为 $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ ，4s 轨道为全满的较稳定结构，主要氧化态为+4 和+2 价。

Cu 的电子构型为 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ ，3d 轨道为半满的较稳定结构，4s 轨道为半满的较稳定结构，主要氧化态为+2 和+1 价。

Zn 的电子构型为 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$ ，3d 和 4s 轨道都被填满，主要氧化态为+2 价。

由于很复杂的物理规律，很多周期数较大的过渡金属元素的电子排布不是简单地符合洪特规则，或与第四周期过渡金属元素符合的形式不同。例如，与 Mn 在同一副族的过渡金属元素 Tc 的电子构型为 $[\text{Kr}] 4d^6 5s^1$ ，与 Co 在同一副族的过渡金属元素 Rh 的电子构型为 $[\text{Kr}] 4d^8 5s^1$ ，都跟它们上方的元素不同

5.2.2 常见过渡金属元素的性质

铬 Cr 的最高价氧化态为+6 价，重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的水溶液显橙红色，在酸性条件下有强氧化性，还原产物通常为铬离子 Cr^{3+} 溶解在水中。

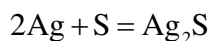
锰 Mn 的最高价氧化态为+7 价，高锰酸钾 KMnO_4 的水溶液显紫色或紫红色，在酸性条件下有强氧化性，还原产物通常为不溶于水的二氧化锰 MnO_2 ，有的反应中还原产物为易溶于水的锰酸钾 K_2MnO_4 或锰离子 Mn^{2+} 。 MnO_2 也有较强的氧化性，还原产物通常为 Mn^{2+} 。

锌 Zn 单质为白色有金属光泽的固体，化学性质很活泼，易被 H^+ 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等氧化性物质氧化为 Zn^{2+} 。

Zn 的一些化学性质与 Al 较相似，氢氧化铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和氢氧化锌 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 都是不溶于水的两性氢氧化物， $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 既能溶于酸生成 Zn^{2+} ，也能溶于碱生成四羟基合锌离子 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 。

银 Ag 的核电荷数为 47，相对原子质量为 108，电子构型为 $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$ ，4d 轨道有稳定的全满结构，易失去 5s 轨道中的 1 个电子成为 +1 价阳离子 Ag^+ 。 Ag^+ 有较强氧化性，能将还原性金属单质或非金属氧化。

Ag 单质为银白色有金属光泽的固体，化学性质较不活泼，但很容易与 S 反应，例如，Ag 单质与 S 单质混合就能立即发生化合反应：



含 Ag^+ 的离子化合物大都难溶于水，如白色的氯化银 AgCl ，浅黄色的溴化银 AgBr ，亮黄色的碘化银 AgI ，都难溶于水，这些有独特颜色的沉淀常用于鉴定溶液中 Ag^+ 或相应的卤素离子。氢氧化银 AgOH 是难溶于水的白色沉淀，常温下迅速分解为棕褐色（有时描述为黑色）的氧化银 Ag_2O 和 H_2O 。硫化银 Ag_2S 是难溶于水的黑色固体。常见的可溶性 Ag^+ 盐有硝酸银 AgNO_3 和氟化银 AgF 。

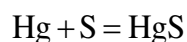
汞 Hg 又名水银，核电荷数为 80，相对原子质量为 200.6，是唯一在常温常压下是液体的金属，其他金属都是固体。

Hg 在常温常压下是液体，常用在气压计中，一方面因为 Hg 是液体能自由流动，会根据气压变化灵敏地改变液面高度，另一方面是因为 Hg 的密度很大，只需要较短的高度就能反映出气压的变化，如过用密度较小的液体制作气压计则需要做成很长的尺寸很不方便。

Hg 单质有较恒定的热膨胀系数，也广泛用于温度计中，但由于 Hg 单质有很强的毒性且易挥发，因此正逐渐减少 Hg 在温度计中的使用。

Hg 有 +1 和 +2 两种氧化态，氧化物分别为氧化亚汞 Hg_2O 和氧化汞 HgO 。

如果不小心打碎了水银温度计，可以在水银上撒些硫粉，Hg 与 S 迅速反应生成稳定的红色固体硫化汞 HgS ，也叫作朱砂或辰砂，是固体，不容易吸入人体且容易清除：



小结

本章主要学习过渡金属的结构和性质。由于内层轨道对元素的性质的影响较复杂，导致过渡金属元素的性质比主族金属更复杂，难以用构造原理简单解释。高中只需重点掌握铁和铜的结构和性质，以及铬、锰等常见氧化剂，其他过渡金属元素了解熟悉即可。

第六章 元素周期律

基于前面学习的原子结构的规律和重要元素的结构和性质,本章总结梳理各元素在周期表中位置跟元素的化学性质之间的关系。化学元素在周期表中的位置由原子序数所决定,因此实际上仍是结构决定性质,这是化学的主要逻辑。元素的性质随原子序数递增呈现出周期性变化的规律就是元素周期律。

6.1 元素周期表

原子序数等于原子中质子的数量,即核电荷数,H 是第 1 号元素,质子数为 1,此后各元素的质子数随原子序数依次递增 1 个,从左到右排列,直到增加新的电子能层,就另起一行开始新的周期,价电子数相同的元素对齐放入同一列。

6.1.1 周期

元素周期表按照元素核电荷数逐个增加,从左到右依次排列。各元素的质子数总是比左边的元素多 1 个,比右边的元素少 1 个。

元素周期表是一张有很多行的“表”,元素周期表会在特定位置换行,每当原子的电子能层数增加 1 层,就另起一行重新开始。周期表中的每一行叫作一个周期,第一行叫作第一周期,第二行叫作第二周期,以此类推。

第一周期只有 H 和 He,共 2 个元素。只有 K 层 1 个能层。K 能层只有 1s 能级,最多容纳 2 个电子,只有核电荷数分别为 1 的 H 和 2 的 He 这 2 个元素。

第二周期有 Li、Be、B、C、N、O、F、Ne,共 8 个元素。有 K 和 L 共 2 个能层,K 能层已满,价电子都在 L 能层。L 能层有 2s 和 2p 两个能级,2s 能级最多容纳 2 个电子,2p 能级最多容纳 6 个电子,因此 L 能层最多容纳 8 个电子,第二周期有核电荷数为 3~10 的 8 个元素,价电子数分别为 1~8 个。

第三周期有 Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、Ar,共 8 个元素。有 K、L、M 共 3 个能层。K 和 L 能层已满,M 能层有 3s、3p、3d 三个能级,分别最多容纳 2、6、10 个电子。3s 和 3p 能级填满电子后,电子先填充 4s 能级,属于 N 能层,需另起一行开始新的周期,因此第三周期有 8 个元素,核电荷数为 11~18。

第四周期有 18 个元素,有 7 个主族元素:K、Ca、Ga、Ge、As、Se、Br,10 个副族元素:Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn,1 个稀有气体元素:Kr。

按照构造原理,电子优先填充 4s 能级,后填充 3d 能级。第四周期的前两个元素为碱金属 K 和碱土金属 Ca,电子构型分别为 $[\text{Ar}]4s^1$ 和 $[\text{Ar}]4s^2$ 。此后电子填充到 3d 能级,依次为从 Sc 到 Zn 的 10 个副族元素。接下来电子填充到 4p 能级,为从 Ga 到 Br 以及 Kr 共 6 个元素。

第五周期与第四周期类似。电子填充的优先顺序为： $6s > 5d > 4f$ ，从下一周期开始才有电子填充进 $4f$ 能级，于是第五周期也有 18 个元素。

第六周期中，电子填满 $6s$ 能级后，优先填充 $4f$ 能级，最多容纳 14 个电子，然后填充 $5d$ 能级，最后填充 $6p$ 能级。第六周期共有 $2+14+10+6=32$ 个元素。 $4f$ 能级依次填充 1~14 个电子的 14 个元素和镧 Lu ($4f^{14}5d^16s^2$) 共 15 个元素组成镧系元素，挤在周期表的一个格子里，并在下方单独展开。

第七周期与第六周期类似，电子按照 $7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d \rightarrow 7p$ 的顺序依次填充各能级。 $5f$ 能级依次填充 1~14 个电子的 14 个元素和镱 Lu ($5f^{14}6d^17s^2$) 共 15 个元素组成镧系元素，同样挤在周期表的一个格子里，并在下方单独展开。

周期数较大的过渡金属元素，特别是镧系元素和镧系元素的电子构型较复杂，并不严格按照 $4f \rightarrow 5d \rightarrow 6s$ 或 $5f \rightarrow 6d \rightarrow 7s$ 的顺序。

6.1.2 族

元素周期表的每一列是一个族（第Ⅷ族有 3 列），同一列的元素有相同或相似的价电子构型，主族元素和稀有气体元素大都遵循这一规律，副族元素有较多例外。

第一列是第一主族（第ⅠA族），除了 H 是非金属之外，其他都是金属元素，都有 ns^1 的价电子构型，易失去 1 个电子形成稳定的 +1 价阳离子，如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等。H 很特殊，除了可以失去 1 个电子成为 H^+ 之外，还能得到 1 个电子成为较稳定的具有最外层全满电子构型的 H^- 。

第二列是第二主族（第ⅡA族），都是金属元素。第ⅡA族的元素都有 ns^2 的价电子构型，易失去 2 个电子成为稳定的 +2 价阳离子，如 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等。

第三~第十二列（共十列）是副族，都是金属元素，叫作过渡元素或过渡金属，镧系元素和镧系元素叫作内过渡元素。副族的命名规律与主族有所不同：

副族的第一列是第三副族（第ⅢB族，代表元素 Sc）。向右依次为第四副族（第ⅣB族，代表元素为 Ti）、第五副族（第ⅤB族，代表元素 V）、第六副族（第ⅥB族，代表元素 Cr）、第七副族（第ⅦB族，代表元素 Mn）。

副族的第六、第七、第八列统称第八族（第Ⅷ族，代表元素 Fe、Co、Ni），注意“第八族”的名称中没有“副”字，但仍属于副族元素。

副族的第十一列是第一副族（第ⅠB族，代表元素 Cu）。

副族的第十二列是第二副族（第ⅡB族，代表元素 Zn）。

周期表的第十三列是第三主族（第ⅢA族），都有 ns^2np^1 的价电子构型，能失去 3 个电子成为较稳定的 +3 价阳离子，如 Al^{3+} ；或在共价化合物中显 +3 价，如 BCl_3 。

第十四列是第四主族（第ⅣA族），都有 ns^2np^2 的价电子构型。最高化合价大都为+4价，如 CO_2 、 SiO_2 等。最低化合价大都为-4价，如 CH_4 。还有其他中间价态，如 CO 。

第十五列是第五主族（第ⅤA族），都有 ns^2np^3 的价电子构型。最高化合价大都为+5价，如 N_2O_5 、 HNO_3 、 H_3PO_4 、 PCl_5 等。最低化合价大都为-3价，如 NH_3 等。还有其他中间价态，如 NO_2 、 NO 、 HNO_2 、 PCl_3 等。

第十六列是第六主族（第ⅥA族），都有 ns^2np^4 的价电子构型。最高化合价大都为+6价，如 SO_3 、 H_2SO_4 等。最低化合价大都为-2价，如 H_2O 、 Na_2S 等。还有其他中间价态，如 SO_2 、 H_2O_2 等。

第十七列是第七主族（第ⅦA族），都有 ns^2np^5 的价电子构型，全都是非金属元素。 F 只有0价和-1价。其他元素最高化合价都为+7价，如 HClO_4 、 HBrO_4 、 HIO_4 等。最低化合价都为-1价，如 NaCl 、 HBr 、 KI 等。还有其他中间价态，如 ClO_2 、 HBrO_3 、 HIO 等。

第十八列即最后一列是第零族（第0族），都有 $1s^2$ 或 ns^2np^6 的稳定电子构型，极难发生反应。

6.1.3 元素周期表的分区

根据各族元素的价电子依次填充的能级，元素周期表分为以下几个区：

s区：包括第一主族和第二主族，只有 ns 能级有价电子。

p区：包括第三、四、五、六、七主族和第零族， ns 、 $(n-1)d$ 、 $(n-2)f$ 轨道（如有）全满，价电子依次填充 np 能级（ He 除外）。

d区：包括第三至第七副族和第八族，不包括镧系和锕系，价电子依次填充 $(n-1)d$ 能级。

ds区：包括第一和第二副族，大都有 $(n-1)d^{10}ns^1$ 或 $(n-1)d^{10}ns^2$ 的价电子构型。

f区：包括镧系和锕系，价电子依次填充 nf 能级。

6.2 元素周期律

各元素的核电荷数决定了它们在周期表中的位置，质子数和电子数都等于核电荷数，决定了元素的化学性质。主族元素的化学性质的变化规律较简单明了，需重点掌握第二周期的元素，熟悉第三周期的元素，能根据元素周期律推测第四周期及以后的元素。副族元素的化学性质的变化规律较复杂，需重点掌握铁和铜的性质，以及其他一些元素的性质、特征和重要反应。

6.2.1 行的规律

同一周期中的元素的结构有两个特点：(1)核电荷数从左到右依次递增 1 个；(2)最外层电子所在的能层相同。

正负电荷间的静电引力的大小可以用库伦定律估算： $F = k \frac{q_1 q_2}{r^2}$ ，其中， k 是不变的常数， q_1 、 q_2 分别是两个粒子的电荷量， r 是两个粒子间的距离， F 是两个粒子间的静电力。按照库伦定律的公式，两个粒子带的电荷量越大，静电作用越大。两个带粒子间的距离越远，静电作用越小。

对于原子，每个质子带的正电荷的电荷量都是 e ，若质子数为 Z ，则原子核带的正电荷的电荷量为 Ze ，每个电子带的负电荷的电荷量都是 e ，设最外层电子到原子核的距离为 r ，将这些数据代入库伦定律公式，可得原子核对最外层电子的静电引力的大小为： $F = k \frac{Ze^2}{r^2}$ 。

按照该公式，对于同一周期的元素，随着核电荷数依次递增，公式中的 Z 依次增大。由于同一周期元素最外层电子所在的能层相同，因此电子到原子核的距离 r 相近。综合考虑电荷量和距离这两项因素，同一周期从左到右各元素的原子核对最外层电子的引力依次增大。

原子半径

从左到右各元素的最外层电子受原子核的静电引力依次增大，使最外层电子更靠近原子核，因此原子半径依次减小。表 6-1 列出了第二周期元素的原子半径（不含稀有气体，下同）（单位： $\times 10^{-12} \text{ m}$ ）。

元素	Li	Be	B	C	N	O	F
原子半径	152	112	83	77	75	73	72

表 6-1

对于周期数较大的周期，由于 $(n-1)d$ 、 $(n-2)f$ 等内层轨道电子的作用，以及更加复杂的物理规律，使得上述规律不如较小周期明显，甚至经常出现反例。

需注意，使用库伦定律分析原子核与最外层电子的作用力大小时，假定了同一周期最外层电子到原子核距离基本一致，但在具体分析原子半径的变化规律时，却发现同一周期元素的原子半径有所不同，这是为了便于分析原子核对最外层电子的引力大小进行的近似处理。

电离能、金属性、还原性

从左到右各元素的原子核对最外层电子的吸引力依次增大，导致原子失去最外层电子成为阳离子的难度依次增大，因此元素的电离能依次增大。原子失去电子的能力也叫作金属性，更容易失去电子的元素的金属性越强，元素的还原性也越强。表 6-2 列出了第二周期元素的第一电离能的变化规律（单位： kJ/mol ）。

元素	Li	Be	B	C	N	O	F
第一电离能	520	900	800	1090	1400	1310	1680

表 6-2

表 6-2 中有 2 个例外：B 失去 1 个电子后成为 $2s^2$ 的全满构型，O 失去 1 个电子后成为 $2s^2 2p^3$ 的半满构型，导致第一电离能反而比前一元素的小。

电负性、非金属性、氧化性

从左到右各元素的原子核对最外层电子的静电引力依次增大，导致原子捕获外来电子成为阴离子的能力依次增强，即元素的电负性依次增大。原子得到电子的能力也叫作非金属性，越容易得到电子的元素的非金属性越强，元素的氧化性也越强。表 6-3 列出了第二周期元素的电负性的变化规律。

元素	Li	Be	B	C	N	O	F
电负性	1.0	1.6	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0

表 6-3

现在具体比较第二周期元素的主要化学性质，不需要记忆具体数据，主要体会变化规律。

Li 是很活泼的金属，还原性很强。Li 易被 F_2 、 O_2 、 N_2 氧化为 LiF 、 Li_2O 、 Li_3N 。Li 能置换出 H_2O 、 NH_3 中的 H，分别生成 $LiOH$ 、 $LiNH_2$ 和 H_2 。Li⁺ 很难被还原，通常需使用电解熔融 $LiCl$ 的方法制取 Li 单质。

Be 是活泼的两性金属，还原性比 Li 弱。Be 能在 O_2 中燃烧生成 BeO 。Be 是两性金属，部分化学性质跟 Al 相似，既能溶于酸，又能溶于碱。

B 是非金属，还原性比 Be 弱，比右边的 C 强。B 单质与金属单质在高温下能生成金属硼化物。B 与非金属元素形成化合物时通常显正价，如乙硼烷 B_2H_6 中，B 显 +3 价，H 显 -1 价。

C 的氧化性比 B 强，但依然较弱，跟其他非金属反应时多作为还原剂。C 在与 F、O、Cl、S 等形成的共价化合物 CF_4 、 CO_2 、 CO 、 CCl_4 、 CS_2 中显正价。

C 较弱的氧化性主要表现为能跟金属反应生成金属碳化物，如碳化钙 CaC_2 。以 C、H 为主要组成元素的有机化合物中 C 也多显负的化合价（有机物较少讨论化合价）。

C 的最高价氧化态（ CO_2 、 H_2CO_3 ）的氧化性很弱，只能氧化还原性很强的活泼金属。例如， CO_2 能作为 Li、Na、Mg、K 等非常活泼的金属单质燃烧的助燃剂，因此活泼金属起火不能用二氧化碳灭火器熄灭。

N 的氧化性比 C 强，氮气 N_2 的氧化能力较弱， N_2 除了用于合成 NH_3 之外，较少用作氧化剂，金属氮化物较难制备。高氧化态的 N 有较强氧化性。

N 的高价氧化态的氧化性大都很强, HNO_3 是很强的氧化性酸, 能将 Cu 和 Fe 分别氧化为 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} , 浓 HNO_3 能将 C 和 S 分别氧化为 CO_2 和 H_2SO_4 。 NO_2 和 HNO_2 也有较强的氧化性, NO 的氧化性较弱。

O 有很强的氧化性, 得电子能力很强, “氧化”一词就源自 O_2 能“夺取”电子使金属核非金属的化合价升高。O 通常显 -2 价, 在过氧化物中为 -1 价, 只有跟 F 反应时才表现出还原性, 只在 O-F 键中显正价。

O_2 能氧化几乎所有常见金属单质。Mg、Na、K 等活泼金属在空气中剧烈燃烧, 分别生成 MgO 、 Na_2O_2 、 KO_2 。Fe 在氧气中燃烧生成 Fe_3O_4 。Fe 和 Cu 在潮湿空气中缓慢氧化生锈, 分别生成红褐色的 Fe_2O_3 和铜绿 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 。

O_2 能氧化很多非金属单质。 H_2 在空气中燃烧生成 H_2O 。C 在空气中充分燃烧生成 CO_2 。P 在空气中燃烧生成 P_2O_5 。S 在空气中燃烧生成 SO_2 , SO_2 在催化剂作用下被 O_2 氧化为 SO_3 。

F 是氧化性最强的元素, F_2 有极强的氧化性, 极易得到电子, 甚至能将稀有气体 Xe 氧化, 产物为 XeF_4 。F 只有 0 和 -1 两种化合价。

6.2.2 列的规律

同一列的元素属于同一族, 通常有相同或相似的价电子构型, 以及最高和最低化合价。(H 由于只有 1s 电子而与碱金属不同。O 和 F 由于氧化性极强而与其他同族的元素不同。副族元素由于内层电子排布复杂而有较多例外)。

同一列从上到下各元素的最外层电子所在的能层数依次递增 1 个, 由于电子能层的半径按照 $\text{K}<\text{L}<\text{M}<\text{N}$ 的顺序急剧增大, 因此原子半径依次显著增大。

虽然同一列从上到下各元素的原子核中的质子数有所增加, 对相同距离处的电子的引力有所增大, 但由于最外层电子到原子核的距离增大得更加显著, 因此原子核对最外层电子的束缚能力减弱。

综上, 同一列从上到下各元素的电离能依次减小、金属性和还原性依次增强, 电负性、非金属性、氧化性依次减小。以卤族元素 F、Cl、Br、I 为例, 表 6-4 列出了卤族元素的原子半径 (单位: $\times 10^{-12} \text{ m}$)、第一电离能 (单位: kJ/mol)、电负性, 有很明显的变化规律。

元素	F	Cl	Br	I
原子半径	72	99	114	133
第一电离能	1680	1250	1140	1010
电负性	4.0	3.0	2.8	2.5

表 6-4

F 是氧化性最强的元素， F_2 有极强的氧化性，极易得到电子。Cl 的氧化性很强， Cl_2 能将绝大多数金属氧化到最高价，也能氧化很多非金属。Br 有较强的氧化性， Br_2 能将 Fe 和 Cu 分别氧化为 $FeBr_3$ 和 $CuBr_2$ 。I 的氧化性较弱， I^- 的还原性较强，能被 Fe^{3+} 或 Cu^{2+} 氧化，还原产物分别为 Fe^{2+} 和 CuI ，淀粉-KI 试剂（或溶液）可用于检验氧化剂。

6.2.3 对角线规则

按照行的规律，从左到右各元素的半径依次减小，金属性、还原性依次减弱，非金属性、氧化性依次增强。按照列的规律，从上到下各元素的半径依次增大，金属性、还原性依次增强，非金属性、氧化性依次减弱。

综合考虑行和列的规律，一个元素右边的元素比它的半径小、金属性弱、非金属性强。它上边的元素也比它半径小、金属性弱、非金属性强，即位于同一个元素的上边和右边的两个元素应当有相似的化学性质。

同一个元素右边和上边的两个元素恰好位于周期表中的左上-右下对角线位置，有相似的半径和化学性质。这个规律叫作对角线规则，主要体现在主族元素中。对角线规则的典型例子有：

Li 和 Mg。Li 和 Mg 的电负性接近，分别为 1.0 和 1.2。Li 和 Mg 的原子半径也很接近，分别为 152pm 和 160pm。Li 和 Mg 在 O_2 中燃烧都生成氧化物 Li_2O 和 MgO ，而不是过氧化物。 LiF 和 MgF_2 都难溶于水。

Be 和 Al。Be 和 Al 的电负性接近，分别为 1.5 和 1.6。Be 和 Al 都是两性金属，形成的氧化物 BeO 和 Al_2O_3 都是两性氧化物。由于 Al 的 2p 能级有电子而 Be 没有，因此它们的原子半径相差较大。

B 和 Si。B 和 Si 的电负性接近，分别为 2.0 和 1.8。B 和 Si 形成的含氧酸硼酸 H_3BO_3 和硅酸 H_2SiO_3 都是弱酸。硼酸也写作 $B(OH)_3$ ，B 与 3 个 OH 相连；原硅酸 H_4SiO_4 也写作 $Si(OH)_4$ ，Si 与 4 个 OH 相连。

小结

本章梳理总结元素周期表中行与列中各元素结构和性质周期性变化的规律，即元素周期律。本章的重点为使用元素周期律帮助理解、记忆、推测各元素的化学性质。

第七章 化学反应原理

从本章开始学习高中化学的化学反应原理块面,主要包括化学反应的四个方面的规律:能量变化、反应速率、化学平衡、进行方向,这四个方面都能用两个简洁明了的模型描述和分析:有效碰撞理论和过渡态理论。

有效碰撞理论和过渡态理论描述的是发生化学反应时,原子和分子经历的具体过程,这两个理论可以非常简洁和准确地解释反应过程中的能量变化、反应速率、化学平衡、进行方向,是研究分析反应进行情况的重要基础模型。

化学反应原理中的计算需要使用高中数学的部分知识,现阶段只做初步学习,需要熟练掌握数值计算、解方程、指数运算和对数运算、以及分析函数的特点等基本数学能力。

7.1 化学反应的过程

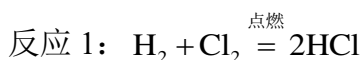
分子是保持物质化学性质的最小粒子,现在从分子变化的角度,用简单易懂的模型描述化学反应进行的过程。

7.1.1 化学键的断裂与生成

分子内各原子之间通过化学键结合在一起,从反应物生成产物的过程实质上是反应物分子中原子间的化学键断裂,生成产物分子中原子间的新化学键的过程。大部分反应先断裂旧键、后生成新键,也有反应先生成新键、后断裂旧键,还有反应两者几乎同步发生,还有一些非常复杂难以简单描述的反应。

原子结构的基本模型是小球,分子的模型就是若干小球连在一起的“积木”,把各原子连在一起的作用就是化学键。反应物中的旧化学键断裂就是原料积木的连接断开,生成的产物中新的化学键就是散架后的积木重新组装。

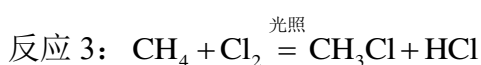
例如,用旧键断裂、生成新键的角度解释下列化学反应。



这是化合反应,反应物 H_2 中的 $\text{H}-\text{H}$ 键断裂、 Cl_2 中的 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键断裂,新生成 $\text{H}-\text{Cl}$ 键,得到产物 HCl 。



这是分解反应,反应物 NaCl 中的离子键 Na^+Cl^- 断裂,生成 Na 金属单质中的“金属键”和 Cl_2 中的 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键。



这是复分解反应,反应物 CH_4 中的 1 个 $\text{C}-\text{H}$ 键断裂、 Cl_2 中的 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键断裂,分别新生成 $\text{C}-\text{Cl}$ 键和 $\text{H}-\text{Cl}$ 键,得到产物 CH_3Cl 和 HCl 。

一切化学反应都能用上述“旧键断裂-新键生成”的过程描述，因此“旧键断裂-新键生成”可以看作化学反应的基本过程。反应发生后的能量变化、反应进行的快慢、化学平衡、反应方向等具体信息和数据都由旧键断裂、新键生成的情况直接决定。

7.1.2 有效碰撞理论

有效碰撞理论描述的是 2 个反应物分子发生的化学反应的过程，（不是反应方程式中只有 2 个分子），其一般性规律可以推广适用于大部分常见的化学反应。

有效碰撞理论的主要内容为：

- （1）分子由原子通过化学键相连组成；
- （2）分子做进行永不停歇的热运动，一些分子的能量较高、运动速度较快，一些分子的能量较低、运动速度较慢；
- （3）分子之间经常发生碰撞，其中气体分子和溶液中的分子始终在运动，较容易发生碰撞，而固体分子在固定的位置，较难发生碰撞；
- （4-1）若两个能量不够高（速度不够快）的分子发生碰撞，则按照物理学中的碰撞规律（牛顿运动定律）分别改变运动状态，不发生化学反应；
- （4-2）若两个能量足够高（速度足够快）的分子发生碰撞，但是方向不恰当（方向是否恰当的标准是能否引发化学反应），则同样按照碰撞规律分别改变运动状态，不发生化学反应；
- （4-3）若两个能量足够高（速度足够快）的分子发生碰撞，并且碰撞方向恰当，则碰撞时巨大的能量促使化学键断裂，在极短的瞬间生成新化学键，即反应物分解并生成产物，这种导致发生化学反应的碰撞叫作**有效碰撞**。

以反应 $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$ 为例，分别描述分子发生碰撞的 3 种典型情况。

图 7-1 中，2 个 HI 分子的能量足够高，且碰撞方向恰当，因此碰撞后能发生反应，生成 H_2 和 I_2 。

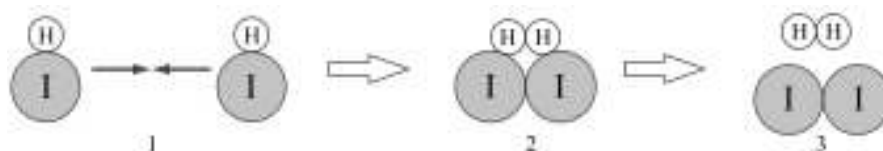


图 7-1

图 7-2 中，虽然 2 个 HI 分子的能量足够高，但碰撞方向不恰当，因此碰撞后不能发生反应，而是弹开继续各自运动。

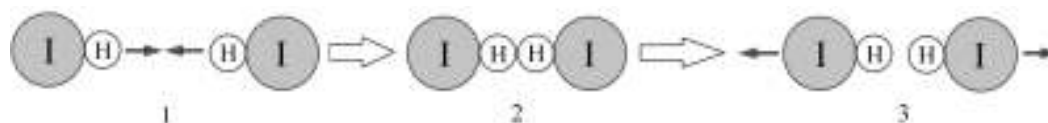


图 7-2

图 7-3 中, 虽然 2 个 HI 分子碰撞的方向恰当, 但能量不够高, 因此碰撞后不能发生反应, 而是弹开继续各自运动。

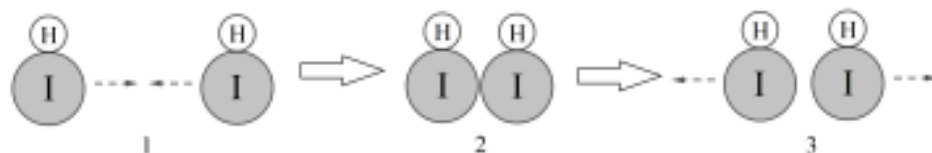


图 7-3

牢记这个碰撞模型, 这是后续几章学习的化学反应规律的根本原理。可以把原子看作带拼接插口的小球, 把分子看作由几个原子拼接小球通过化学键连在一起的拼接积木。每个分子小球团都在做永不停歇的运动, 经常发生碰撞。其中大多数碰撞由于速度不够快或方向不恰当而不发生反应, 只是按照物理的运动规律改变速度的方向和大小。只有速度足够快的分子以恰好合适的方向发生碰撞时, 才能让各自原本连在一起的拼接积木被撞散架开来, 并迅速以新的方式连接组合, 形成新的拼接积木, 即产物分子。

有效碰撞理论有 3 个要点, 对于理解和解释反应的能量变化、反应速率、化学平衡非常关键:

(1) 有效碰撞需要发生碰撞。发生化学反应的前提是反应物分子之间发生碰撞。只有反应物分子发生碰撞, 才有可能发生反应。对于气体和溶液, 气体压强越大、溶质浓度越高, 单位空间里的分子数量越多, 发生碰撞的可能性越大, 发生化学反应的可能性就越大。单个分子自己分解的反应除外, 由于不需要发生碰撞因而反应是否发生跟压强和浓度无关。

(2) 有效碰撞需要足够高的能量。发生有效碰撞的分子需要有足够高的能量, 才能让反应物中的旧键断裂, 从而发生反应。温度是分子平均动能的标度, 系统的温度越高, 系统中分子的平均动能越大, 有效碰撞所占的比例越大, 因此通常温度越高反应速率越快。

(3) 化学反应大都可以逆转, 即可逆。主要针对气体反应和溶液中的反应, 例如, 用 A、B、C 表示 3 种化学元素, 假设 AB_2 、 C_2 、 AC_2 、 B_2 是 4 种气体分子, 能发生反应: $AB_2 + C_2 \rightleftharpoons AC_2 + B_2$, 注意中间的等号两端都有箭头。其中, $AB_2 + C_2 \rightarrow AC_2 + B_2$ 叫作**正反应**, 随着正反应进行, 生成越来越多的 AC_2 和 B_2 , 这 2 种产物分子之间也能发生有效碰撞, 重新生成 AB_2 和 C_2 , 发生的叫作**逆反应**: $AC_2 + B_2 \rightarrow AB_2 + C_2$ 。这两个反应互为逆反应, 同一时间都有发生。

起初, 只有反应物 AB_2 和 C_2 , 没有产物 AC_2 和 B_2 , 因此只发生正反应。随着反应进行, AB_2 和 C_2 越来越少, 正反应进行的越来越少; 生成的 AC_2 和 B_2 越来越多, 逆反应进行的越来越多。

最终，某时刻正反应与逆反应进行的次数相同，相同时间内 AB_2 和 C_2 消耗的数量与生成的数量相同， AC_2 和 B_2 生成的数量与消耗的数量也相同，4 种物质的含量都不再变化，此时称该反应达到**平衡状态**，简称达到**平衡**。

理论上所有化学反应都可逆，有的反应达到平衡后几乎都成为产物，只剩极少的反应物，此类反应通常视作不可逆反应；有的反应达到平衡后反应物和产物的含量相差不大，就是通常说的可逆反应。

需注意，实际当中发生碰撞引发化学反应的分子和数量，跟化学反应方程式中的反应物和系数并不一定相同。方程式只是根据物质的消耗和生成写出的物质和数量的等式关系，实际引发反应的分子和数量需要用专门的实验方法研究确定。甚至有的同一个化学反应在不同条件下，引发和进行的过程也不一样。尽管实际情况如此复杂，发生有效碰撞仍是几乎一切需要 2 个或多个分子引发的化学反应的开端。

7.1.3 过渡态理论

有效碰撞理论用拼接积木碰撞的模型描述了化学反应的基本过程，碰撞瞬间的具体情形则由过渡态理论予以补充描述，该理论很好地描述了碰撞瞬间分子的情况，并能补充解释化学反应的一些规律。

过渡态理论的主要内容：在 2 个或多个分子发生有效碰撞的瞬间，生成了一个过渡态**中间体**，这个中间体既有可能继续进行下去变成产物，又有可能倒回去变回反应物，生成产物的可能性与变回反应物的可能性大小跟反应的具体情况有关。

反过来，产物分子之间也能发生有效碰撞进行逆反应，生成跟正反应相同的过渡态中间体，这个中间体同样既有可能按逆反应的方向继续进行下去生成反应物，又有可能变回原来的产物。

仍然使用拼接积木模型，过渡态中间体可看作是 2 个（或几个）反应物积木碰撞后瞬间连在一起，形成一大块拼接积木。这一大块拼接积木既有可能分裂成几块新的积木（生成产物），又有可能变回原来的几块积木（回到反应物）。

仍以反应 $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$ 为例，当 2 个 HI 分子发生有效碰撞后，生成过渡态中间体，即 $1 \rightarrow 2$ ，该中间体既有可能继续反应生成产物分子 H_2 和 I_2 ，即 $2 \rightarrow 3$ ，又有可能再返重新变回反应物分子，即 $2 \rightarrow 1$ 。

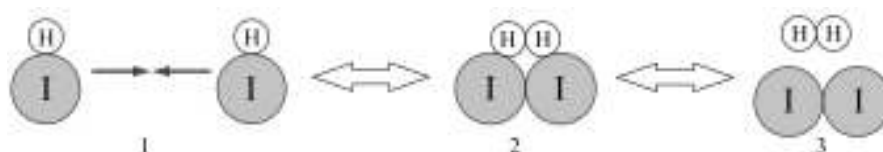


图 7-4

反过来，当 H_2 和 I_2 以足够的能量和恰当的方向发生有效碰撞后，也能生成相同的过渡态中间体，即 $3 \rightarrow 2$ ，该中间体同样既有可能继续反应生成 2 个 HI ，即 $2 \rightarrow 1$ ，又有可能再返回过程 1 重新变回 H_2 和 I_2 ，即 $2 \rightarrow 3$ 。

根据过渡态理论，**催化剂**改变反应速率的原理为：催化剂改变反应的过渡态中间体，生成更容易得到的中间体，从而提高反应速率。**阻化剂**（也叫作**负催化剂**）通过阻碍中间体的生成来降低反应速率。由于正反应和逆反应的中间体相同，因此催化剂或阻化剂对正反应和逆反应速率的影响程度相同，使用催化剂或阻化剂不改变反应的平衡，只改变反应的快慢。

小结

本章主要学习描述化学反应过程的有效碰撞理论和过渡态理论，需要对这两个理论有直观形象的认识，能想象出大量分子不断发生碰撞、生成过渡态中间体、化学键断裂和生成的过程及细节。这两个理论模型是研究化学反应原理各项规律的基础，能非常简洁明了地推出化学反应的能量变化、速率、平衡、方向等规律。

第八章 化学反应的能量变化

化学反应总是伴随着能量变化，有的反应明显地释放热量让体系升温，有的反应吸收能量需要持续加热才能进行，有的反应的能量变化虽不明显但的确存在，本章学习化学反应能量变化的测量、描述和分析计算。

化学反应的能量变化主要包括动态和静态两个方面，并且都能用有效碰撞理论和过渡态理论很好地解释和分析。动态方面，主要从微观的角度分析反应物分子发生有效碰撞、生成产物分子的过程中的能量变化。静态方面，主要宏观地分析整个反应体系在反应前后吸收或释放的能量。

8.1 化学反应的能量变化

化学反应的实际过程通常很复杂，难以得知反应过程中的具体情况，能量变化同样如此。需要通过直接或间接的方法测量化学反应的能量变化，并研究分析能量变化的规律。

8.1.1 反应体系和反应热

研究化学反应时，把可以跟外界明显分开的、发生化学反应的物质和所处的环境叫作**体系**或**系统**，例如下面几个反应体系：

体系 1：研究气体反应 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ 时，通常将氢气和氯气分别装在密闭容器中，将两个容器连通并观察反应现象、测量反应数据。由密闭容器与外界分隔开来的氢气、氯气及生成的氯化氢，这些物质组成一个反应体系。

体系 2：研究溶液中的反应 $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$ 时，硝酸银溶液和氯化钠溶液分别装在烧杯中，将两杯溶液在烧瓶中混合并观察反应现象、测量反应数据。由烧瓶与外界分隔开来的硝酸银、氯化钠、水、生成的氯化银沉淀和硝酸钠，以及相应的离子，这些物质组成一个反应体系。虽然水没有直接参与反应，但水和参与反应的分子、离子混合在一起没有分离，并一起装在烧瓶里跟外界隔绝，因此也是体系的一部分。

体系 3：研究镁条在空气中燃烧的反应 $2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$ 时，镁条和空气组成一个反应体系，这个体系没有明显的边界，外界的空气可以源源不断地参与到反应中来，是一个开放体系。如果要进行更细致的研究，需要在密闭容器中进行，确保参与反应的氧气和不参与反应的氮气的总量恒定，（由于该反应非常剧烈并且释放大热量，出于安全考虑不要这么做）。

化学研究的大部分反应在容器中进行，如气球或密闭烧瓶中的气体、烧瓶中的溶液等，组成了反应体系。当化学反应发生后，反应体系向环境释放的热量或从环境吸收的热量叫作**化学反应的热效应**，简称**反应热**。

8.1.2 吸热反应和放热反应

测量反应热的原理很简单：烧水。在一个足够大的隔热容器（类似大保温瓶）中盛有定量的水并用温度计测量水温，将盛有反应体系的密闭容器浸没在水中，如图 8-1 所示。

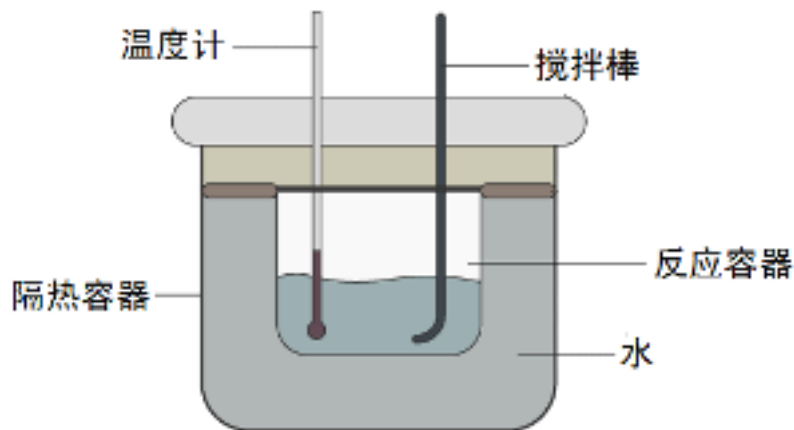


图 8-1

记录水在反应发生前的温度和反应完成后达到稳定的温度，根据反应前后水的温度差、水的质量、水的比热容可以计算出水吸收或释放的热量，根据能量守恒定律，这就是反应体系释放或吸收的热量。

通过“烧水”测量，如果反应完成后水温升高，表明反应体系释放了热量，这样的反应叫作**放热反应**。反之，如果反应完成后水温降低，表明反应体系吸收了热量，这样的反应叫作**吸热反应**。

“吸热”和“放热”只是用最常见的热量传递的方式描述反应的能量变化，化学反应中的能量变化还可以通过电能、机械能等其他方式传递或转化，吸收能量的反应都称作吸热反应，释放能量的反应都称作放热反应。

8.1.3 焓与焓变

根据物理学中的热力学知识，一个体系中分子的总能量叫作**内能**，通常用符号 U 表示。内能的具体数值无法确切得知，能够测量的是体系内能的变化量，用符号 ΔU 表示， Δ 表示变化量。通过“烧水”测量得到的反应吸收或释放的热量，是假定压强不变时反应体系的能量变化，为了方便测量和计算，通常就用这种方法测得的反应的热效应进行，将其命名为**焓**，用符号 H 表示，单位跟能量相同，为焦耳 J。

“焓”字由“火”和“含”两部分组成，“火”表示跟热量、能量有关，“含”表示“含有”，“火含”一起表示“（体系）含有的能量”。跟内能类似，通常难以确定一个体系有多少“焓”，较容易测量和计算体系的焓的变化，简称**焓变**，用符号 ΔH 表示，焓变就是体系的吸放热，吸放热经常也用符号 Q 表示。

通常热量 Q 恒为正数或 0，焓变 ΔH 可以是正数、负数、0。若一个反应完成后向外界释放能量 Q ，则体系的能量减少 Q ，此时 $\Delta H = -Q < 0$ ，即体系释放热量时焓减少， ΔH 是负数。若一个反应完成后从外界吸收能量 Q ，则体系的能量增加 Q ，此时 $\Delta H = Q > 0$ ，即体系吸收能量时焓增加， ΔH 是正数。

为了便于计算和使用，通常用每发生 1 mol 反应时反应体系的焓变，来描述反应吸收或释放热量的多少， ΔH 的常用单位为千焦每摩尔 (kJ/mol 或 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

例如， $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g})$ 的反应热为 $\Delta H = -184.6 \text{ kJ/mol}$ ，每按照方程式发生 1 mol 反应释放 184.6 kJ 热量。 $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的反应热为 $\Delta H = +131.5 \text{ kJ/mol}$ ，每按照方程式发生 1 mol 反应吸收 131.5 kJ 热量。

需注意，除了发生化学反应之外，当体系的状态发生物理变化时，如温度、压强、聚集状态、晶体类型发生变化，通常焓也会变化，体系发生吸热或放热。常见的放热反应或变化有：燃烧反应、中和反应，凝固、液化、凝华等。常见的吸热反应或变化有：电解反应，蒸发、沸腾、熔化、升华等。

8.1.4 热化学方程式

热化学方程式可以直观地展示化学反应前后的能量变化，其书写方式跟化学反应方程式类似，只需要再添加一些热力学方面的要素即可：在化学反应方程式的基础上，专门标明各反应物和产物的存在形式，在等号的上下注明反应条件(或单独列出)，在方程式后写出反应的焓变，就得到了热化学方程式。

书写热化学方程式需注意以下五个要点和规律：

(1) 须标明各反应物和产物的聚集状态(气态、液态、固态)或具体的晶体类型，通常用括号紧跟在各物质后面，这是因为每种物质在不同状态下的焓不同。 s 表示固态(solid)， l 表示液态(liquid)， g 表示气态(gas)， aq 表示水溶液(aqua)。若是某种特定晶体则直接写(中文或英文)名称，例如， C 的固体单质有石墨、金刚石、 C_{60} 等。由于热化学方程式已经标注了各物质的聚集状态，因此不需添加沉淀符号“ \downarrow ”或气体逸出符号“ \uparrow ”。

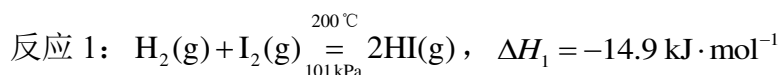
(2) 须写明反应进行的温度和压强，若没写明则默认是标准状况(273.15K，101kPa)。若使用溶液、催化剂、通电、光照、紫外线、微波等条件也需写明。

(3) 焓变的数值表示“发生 1 mol 该方程式的能量变化”。对于同一个反应，若各反应物和产物的系数都乘以相同的倍数，则焓变也乘以相同的倍数。

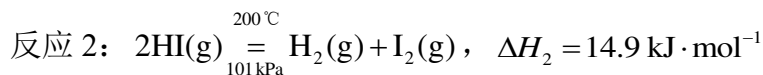
(4) 对于条件和系数都相同的可逆反应，正反应与逆反应的焓变互为相反数。

(5) 吸热反应 $\Delta H > 0$ ，放热反应 $\Delta H < 0$ 。

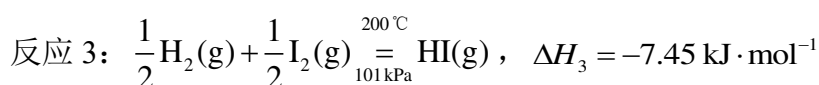
现在列举几个具体的热化学方程式并解读其含义：



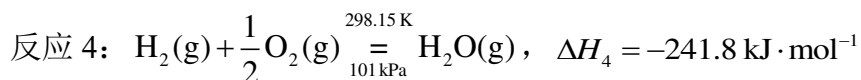
该热化学方程式表示：在 200℃、101kPa 条件下，每 1 mol 气态 H_2 与 1 mol 气态 I_2 反应生成 2 mol 气态 HI，释放的能量为 14.9 kJ。



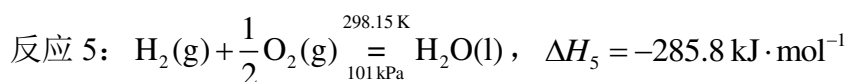
该热化学方程式表示：在 200 °C、101 kPa 条件下，每 2 mol 气态 HI 分解生成 1 mol 气态 H_2 和 1 mol 气态 I_2 ，吸收的能量为 14.9 kJ。反应 1 与反应 2 是一对互逆的反应（反应物和产物相互颠倒），并且反应条件相同，因此它们的反应热互为相反数，反应 1 释放的能量等于反应 2 吸收的能量。



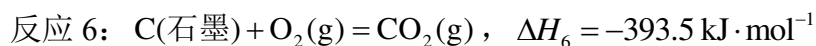
该热化学方程式表示：在 200 °C、101 kPa 条件下，每 0.5 mol 气态 H_2 与 0.5 mol 气态 I_2 反应生成 1 mol 气态 HI，释放的能量为 7.45 kJ。反应 1 中各物质的系数都是反应 3 中的 2 倍，因此反应 1 的焓变等于反应 3 的 2 倍。同理，反应 2 中各物质的系数都是反应 3 中的 -2 倍，因此反应 2 的焓变等于反应 3 的 -2 倍。



该热化学方程式表示：常温常压下，每 1 mol 气态 H_2 与 0.5 mol 气态 O_2 反应生成 1 mol 气态 H_2O ，释放的能量为 241.8 kJ。



该热化学方程式表示：常温常压下，每 1 mol 气态 H_2 与 0.5 mol 气态 O_2 反应生成 1 mol 液态 H_2O ，释放的能量为 285.8 kJ。反应 4 与反应 5 中生成的 H_2O 的聚集状态不同，导致在相同条件下反应释放的能量不同。



该热化学方程式表示：标准状况下，每 1 mol 石墨形态的 C 与 1 mol 气态 O_2 反应生成 1 mol 气态 CO_2 ，释放的能量为 393.5 kJ。



该热化学方程式表示：标准状况下，每 1 mol 金刚石形态的 C 与 1 mol 气态 O_2 反应生成 1 mol 气态 CO_2 ，释放的能量为 395.4 kJ。反应 6 与反应 7 中 C 的晶体形态不同，导致在相同条件下完全氧化释放的能量不同。

8.2 反应热的计算

计算反应热在科学研究和工业生产中有非常重要的应用,可以在不实际进行实验的情况下就计算出反应的热效应,有助于发现有应用价值的化学反应、避免实验和生产中的潜在危险等。

8.2.1 盖斯定律

焓是体系一项状态函数,物理学规律表明,状态函数的值跟体系所处的状态有关,跟体系是如何成为该状态的过程无关。按照该规律,对于一个体系的两个不同状态,这两个状态的焓的差值(即焓变)只跟这两个状态各自的状态有关,跟变化的过程和方式无关。其中变化发生前的状态叫作**始态**,变化完成后的状态叫作**终态**。

化学反应中,所有反应物分子是体系的始态,所有产物分子是体系的终态,反应热只跟始态和终态有关,等于终态的焓减去始态的焓,跟反应的具体过程无关,这就是**盖斯定律**的内容。

物理中的重力势能也是状态函数,可以跟焓类比帮助理解。以地面为水平面,当一个人的高度确定时,他的重力势能也确定,在1层时为1层的重力势能,在10层时为10层的重力势能。当一个人从1层移动到10层,他的高度的变化确定,重力势能的变化也确定,无论此人从1层走楼梯到10层,还是从1层乘电梯到10层,还是先乘电梯到11层再走下到10层,还是走楼梯到5层再乘电梯到10层,前后的高度差和重力势能之差都相同。

回到反应热,只要体系的始态和终态分别确定,那么始态的焓和终态的焓也分别确定,由始态变成终态(正反应)的焓变确定,由终态变回始态(逆反应)的焓变也确定。正反应和逆反应的焓变大小相等、正负号相反,即吸热反应的逆反应是放热反应,放热反应的逆反应是吸热反应。

例如,标准状况下,由2 mol 气态 H_2 和1 mol 气态 O_2 组成的混合气体,该体系的焓确定,无论这些气体是通过电解 H_2O 得到,还是通过直接混合 H_2 和 O_2 气体得到,还是通过其他方式得到,该体系的焓都相同。

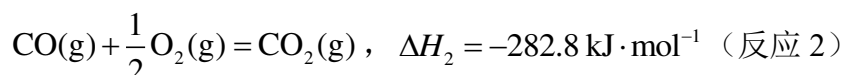
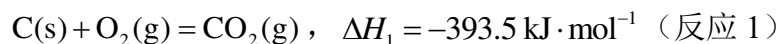
同理,标准状况下,1 mol 气态 H_2O 的焓也确定。无论该气体是通过2 mol H_2 与1 mol O_2 剧烈燃烧制得,还是通过缓慢的自然化合得到的,还是通过冷凝空气中的水蒸气获取,还是通过其他方法制取,该体系的焓也都相同。

对于化学反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow[101\text{kPa}]{273.15\text{K}} \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 只要反应物和产物的状态确定,无论反应过程中的具体情况如何,该反应释放的能量都确定,反应释放的能量与逆反应 $2\text{HCl}(\text{g}) \xrightarrow[101\text{kPa}]{273.15\text{K}} \text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 吸收的热量总是大小相等。

8.2.2 盖斯定律的应用

根据盖斯定律，若一个体系经历一系列过程从始态变为终态，那么将所有中间过程的能量变化叠加，得到的就是终态与始态的能量差。具体来看，设一个体系由始态经过程 1 变为中间态，能量变化为 ΔH_1 ；再经过程 2 由中间态变为终态，能量变化为 ΔH_2 ，即始态→中间态→终态，那么该体系整个变化的终态与始态的能量差为： $\Delta H_{\text{总}} = \Delta H_1 + \Delta H_2$ ，其中正值表示吸热，负值表示放热。

例如，经测量，常温常压下 C 和 CO 分别完全燃烧生成 CO_2 释放的热量为：



利用上述数据和盖斯定律，能计算出 C 不完全燃烧生成 CO 时释放的热量。

先写出 C 不完全燃烧生成 CO 的热化学方程式： $\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO(g)}, \Delta H_3 = ?$

有两种分析思路。

思路一：将 C 不完全燃烧生成 CO 的过程分解成两步：

步骤 1：C 与 O_2 反应生成 CO_2 ： $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ ，这就是反应 1；

步骤 2： CO_2 分解生成 CO 和 O_2 ： $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ ，这是反应 2 的逆反应。

联立步骤 1 和步骤 2 的反应方程式： $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$

等式左右两端同时减去 $\frac{1}{2} \text{O}_2$ ，就是要求的反应： $\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO(g)}$ ，反应的焓变为： $\Delta H_3 = \Delta H_1 + (-\Delta H_2) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 282.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -110.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。其中加上 $-\Delta H_2$ 而非 ΔH_2 是因为步骤 2 是反应 2 的逆反应，反应热等于其相反数。

思路二：将化学反应方程式像数学等式那样两边同时相加减，用反应 1 的方程式的两边分别减去反应 2 的方程式的两边：

$$[\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g})] - [\text{CO(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})] = [\text{CO}_2(\text{g})] - [\text{CO}_2(\text{g})]$$

化简得： $\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) - \text{CO(g)} = 0$ ，将系数是负数的 CO 移到等号的另一边，

就得到 C 不完全燃烧生成 CO 的反应方程式： $\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO(g)}$ ，按照跟方程式相同的运算方式，反应 1 的焓变减去反应 2 的焓变的差就是该反应的焓变： $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-282.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -110.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

思路一是先把一个反应分解成若干先后依次进行的反应,再将每个步骤的焓变相加。思路二是像数学中将等式两边同时相加减那样,通过将反应方程式两边同时加或减来“消除”中间产物,各反应的焓变也按照跟方程式相同的系数相加减。这两种思路的实质相同,思路一的优点是对反应的过程进行了具体的分解,更加直观具体,思路二的优点是在熟练掌握后计算起来更加快捷。

8.2.3 标准摩尔燃烧焓

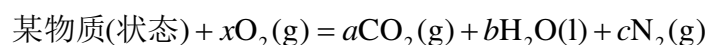
化学反应的种类非常多,每个具体的反应都有它的焓变,其中一些反应类型很普遍,并且反应物和产物的形式简洁一致,如物质完全燃烧的反应、只由单质生成化合物的反应等。借助盖斯定律,可以将这类反应方程式相互加减,将相同的反应物和产物“抵消”,就能计算出各类复杂反应的反应热。

标准状况下,1 mol 某物质被 O_2 完全氧化生成最稳定的氧化物的焓变,叫作该物质的**标准摩尔燃烧焓**,简称**标准燃烧焓**。标准燃烧焓多用于有机化合物,“完全氧化生成最稳定的氧化物”通常指反应物中的 H 都变成 H_2O ,C 都变成 CO_2 ,N 都变成 N_2 ,S 都变成 SO_2 。由于 H_2O 、 CO_2 、 N_2 、 SO_2 已经是“完全氧化”的产物,因此它们没有标准燃烧焓,认为它们的标准燃烧焓为 0。

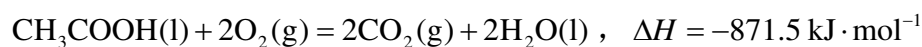
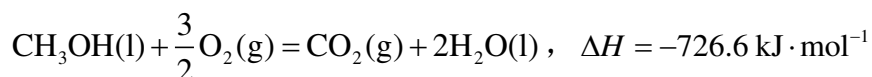
需注意,标准摩尔燃烧焓的定义中,氧化产物的标准是“最稳定”氧化物,而不是“最高价”氧化物,因此 N 和 S 的“燃烧产物”分别是 N_2 和 SO_2 ,而不是 N_2O_5 和 SO_3 ,这主要是为了方便使用,根据实验经验选择确定的。

书写标准摩尔燃烧焓的方程式时,作为燃料的主要物质的系数须为 1, O_2 以及各产物的系数根据实际情况决定,可以是小数或分数。由于燃烧反应通常是放热反应,因此标准摩尔燃烧焓通常是负数。

标准摩尔燃烧焓的方程式大都有下面的基本形式:



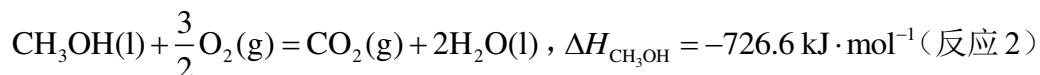
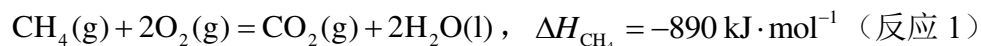
方程左边是“某物质(状态) + $xO_2(g)$ ”。方程右边是若干 H_2O 、 CO_2 、 N_2 或其他元素的稳定氧化物。例如, CH_4 、 CH_3OH 、 CH_3COOH 的标准摩尔燃烧焓以及相应的燃烧反应:



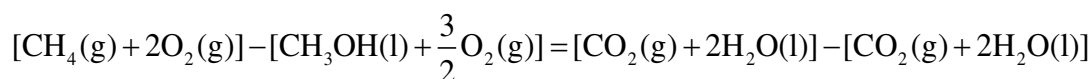
根据盖斯定律,任意化学反应都能通过将反应中各物质的燃烧反应相加减得到,将各燃烧焓按照相同的系数相加减就是该化学反应的焓变。

例如，用标准燃烧焓计算标准状况下， CH_4 被 O_2 氧化为 CH_3OH 的焓变。

反应方程式为： $\text{CH}_4(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ ，查阅数据得到 CH_4 和 CH_3OH 的标准燃烧焓分别为：



反应 1 的左右两边分别减去反应 2 的左右两边：



化简得： $\text{CH}_4(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ ，就是要求的反应方程式。用反应 1 减去反应 2 得到的该反应，因此该反应的焓变等于反应 1 的焓变减去反应 2 的焓变： $\Delta H = \Delta H_{\text{CH}_4} - \Delta H_{\text{CH}_3\text{OH}} = -890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-726.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -163.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

8.2.4 标准摩尔生成焓

只由单质生成化合物的反应是一类简洁并且规律性很强的反应。标准状况下，只由最稳定的单质生成 1 mol 某种物质的焓变，叫作该物质的**标准摩尔生成焓**，简称**标准生成焓**。“最稳定单质”通常指 C 为石墨晶体，H 为 H_2 ，O 为 O_2 ，N 为 N_2 等，并规定全体“最稳定单质”的标准生成焓为 0，从自身变成自身没有能量变化。

化学家对每一种元素都规定了它的“最稳定单质”，因此对于任意化学反应，都能通过 2 步化学反应，用标准摩尔生成焓的热化学方程式表示：

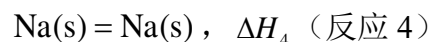
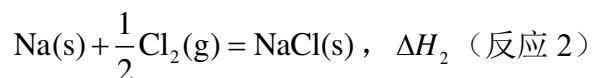
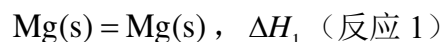
第 1 步：写出所有反应物和产物的标准生成焓的热化学方程式。

第 2 步：用所有产物的标准生成焓减去所有反应物的标准生成焓，各物质的标准生成焓须乘以对应的系数。

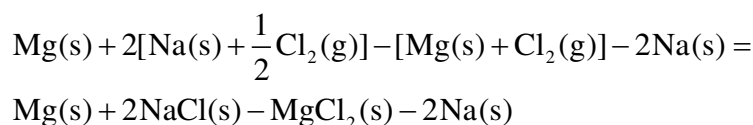
例如，用标准生成焓计算标准状况下，Na 与 MgCl_2 的置换反应的焓变：



第 1 步：分别写出各反应物和产物的标准生成焓的热化学方程式：



反应 1 和反应 2 是由稳定单质生成产物的反应,反应 3 和反应 4 是由稳定单质生成反应物的反应。用反应 1 加上 2 倍的反应 2,减去反应 3 和 2 倍的反应 4,得到要求的反应方程式,各反应的焓变按相同的系数计算就能得到反应的焓变:



化简得: $\text{MgCl}_2(\text{s}) + 2\text{Na(s)} = \text{Mg(s)} + 2\text{NaCl(s)}$, 就是要求焓变的反应方程式。

按照各反应相加减的系数, 将对应的标准生成焓相加, 该反应的焓变为: $\Delta H = \Delta H_1 + 2\Delta H_2 - \Delta H_3 - 2\Delta H_4$ 。其中, 反应 1 和反应 4 实际上没有任何变化, $\Delta H_1 = H_4 = 0$; 查阅数据得: NaCl 的标准生成焓是 $\Delta H_2 = -411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, MgCl_2 的标准生成焓是 $\Delta H_3 = -641.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 代入相应的数据就能得到该反应的焓变: $\Delta H = 2 \times (-411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-641.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -180.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

8.3 反应热的微观解释

根据有效碰撞理论, 若要能化学反应发生, 需要有足够高能量的反应物分子之间发生有效碰撞, 才能让反应物中的旧化学键断裂, 引发反应进行, 现在根据这一理论模型, 分析反应过程中能量变化的详细过程。

8.3.1 化学键的键能

自然界的一切体系总是有自发地变为能量更低的状态的倾向, 并向外界环境释放能量, 原子间通过化学键形成分子, 就是因为形成化学键后整个分子的能量比单独分开的原子更低, 使得整个体系的能量降低。

原子之间形成化学键后, 体系降低的能量以热量或其他形式释放出去, 这个能量叫作化学键的**键能**。反过来, 将两个已经形成化学键的原子分开, 让化学键断裂, 体系的能量升高, 需要吸收能量, 这个能量也是该化学键的键能。根据热力学原理, 生成化学键与断裂同一个化学键是一对相反的过程, 生成化学键释放的能量等于断裂相同化学键吸收的能量。

键能的常用单位是**千焦每摩尔** (kJ/mol), 表示每生成 1 mol 该化学键释放的能量, 也等于每断裂 1 mol 该化学键吸收的能量。各化学键的键能采取在标准状况下, 测量气态分子的化学键断裂时吸收的能量作为标准。表 8-1 是一些常见化学键的键能 (单位: kJ/mol), 无需记忆:

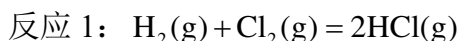
化学键	H-H	C-C	C=C	C≡C	N-N	N=N	N≡N	O-O
键能	436	346	602	835	167	418	942	142
化学键	O=O	F-F	Cl-Cl	C-H	N-H	O-H	H-F	H-Cl
键能	494	155	243	411	386	458	565	431

表 8-1

从化学键断裂和生成的角度看反应热，反应物先吸收能量 Q_1 断裂旧化学键，再生成新化学键形成产物并释放能量 Q_2 。若 $Q_1 > Q_2$ ，吸收能量大于释放能量，是吸热反应；若 $Q_1 < Q_2$ ，吸收能量小于释放能量，是放热反应。

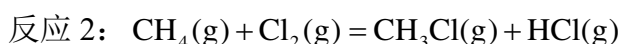
利用化学键的键能数据，可以根据化学反应中旧键断裂和新键生成的数据计算出反应热。由于键能的测量和计算采取了一些忽略和近似，所以用键能计算得到的反应热经常跟实验测量的结果有微小差别。

下面是三个具体反应的例子。



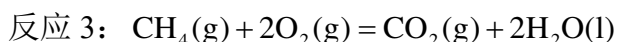
查表得：H—H 的键能是 $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，Cl—Cl 的键能是 $243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，H—Cl 的键能是 $431 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

发生 1 mol 该反应，断裂 1 mol H—H 键和 1 mol Cl—Cl 键，吸收能量 $436 \text{ kJ} + 243 \text{ kJ} = 679 \text{ kJ}$ ；生成 2 mol H—Cl 键，释放能量 $2 \times 431 \text{ kJ} = 862 \text{ kJ}$ ，反应共释放能量 $862 \text{ kJ} - 679 \text{ kJ} = 183 \text{ kJ}$ 。实验测得发生 1 mol 该反应实际释放的能量为 184.6 kJ ，两者非常接近。



查表得：C—H 的键能是 $411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，Cl—Cl 的键能是 $243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，C—Cl 的键能是 $327 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，H—Cl 的键能是 $431 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

发生 1 mol 该反应，断裂 1 mol C—H 键和 1 mol Cl—Cl 键，吸收能量 $411 \text{ kJ} + 243 \text{ kJ} = 654 \text{ kJ}$ ；生成 1 mol C—Cl 键和 1 mol H—Cl 键，释放能量 $327 \text{ kJ} + 431 \text{ kJ} = 758 \text{ kJ}$ ，反应共释放能量 $758 \text{ kJ} - 654 \text{ kJ} = 104 \text{ kJ}$ 。



查表得：C—H 的键能是 $411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，O=O 的键能是 $494 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，C=O 的键能是 $799 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，H—O 的键能是 $459 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。每个 CH_4 中有 4 个 C—H，每个 CO_2 中有 2 个 C=O，每个 H_2O 中有 2 个 H—O。

发生 1 mol 该反应，断裂 4 mol C—H 和 2 mol O=O，吸收能量 $4 \times 411 \text{ kJ} + 2 \times 494 \text{ kJ} = 2632 \text{ kJ}$ ；生成 2 mol C=O 键和 4 mol H—O 键，释放能量 $2 \times 799 \text{ kJ} + 4 \times 459 \text{ kJ} = 3434 \text{ kJ}$ ，共释放能量 $3434 \text{ kJ} - 2632 \text{ kJ} = 802 \text{ kJ}$ 。

另外，由于测量键能数据时各反应物和产物都是气态分子， H_2O 以水蒸气形式存在，而反应 3 中生成的 H_2O 以液态水的形式存在，因此需计入 H_2O 由气态变为液态释放的能量 $41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。综上，发生 1 mol 该反应释放的能量为 $802 \text{ kJ} + 2 \times 41 \text{ kJ} = 886 \text{ kJ}$ ，与实测值 $890.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 非常接近。

8.3.2 活化分子与活化能

按照有效碰撞理论，只有当能量足够高的分子发生碰撞，才有可能引发化学反应，这个足够高的能量就是为了让反应物中的旧化学键断裂。

对于一个化学反应，有足够高能量、能发生有效碰撞的分子叫作**活化分子**，能量不够高、不能发生有效碰撞的分子叫作**非活化分子**，只有活化分子之间才能发生有效碰撞。

对于一个化学反应，一个反应物分子由非活化分子变成活化分子需要吸收的能量叫作该反应的**活化能**。“活化”的含义是“使激活”或“使具有活性”，“活化分子”就是“被激活的分子”或“有（反应）活性的分子”，“活化能”是“激活分子所需要的能量”或“让分子具有反应活性所需要的能量”。

根据活化能的定义，一个反应的活化能越低，非活化分子变成活化分子需要的能量越少，越容易变成活化分子，活化分子的比例就越大，反应越容易发生。反之，一个反应的活化能越高，非活化分子变成活化分子需要的能量越多，越难以变成活化分子，活化分子的比例就越小，反应越难发生。

实际上，活化分子和非活化分子之间的界限较模糊，通常很少专门判断某个分子是否是活化分子，而是主要从总体上分析计算体系中有多大比例的分子是活化分子、多大比例是非活化分子。

对于一个分子，其状态总是在发生变化，可能有时能量足够高就是活化分子，有时能量不够高就不是活化分子。一个分子即使能量不够高，未达到非活化分子的能量标准，但如果它与另一个能量很高的分子发生有效碰撞，则实际上也能发生化学反应，可以算作活化分子。化学实验中，无法单独给某一个分子提供能量，而是通过加热、通电、微波等方式给体系内的全体分子一并提供能量。

8.3.3 反应能量变化的示意图

化学反应中的能量变化可以用示意图表示，用横轴表示反应进程，用纵轴表示能量。横轴从左向右表示正反应进行，纵轴的高度表示体系能量的高低。

图 8-2 是放热反应（反应 1）和吸热反应（反应 2）的能量变化示意图。两个示意图中圆弧左边的横线表示反应物的能量，圆弧右边的横线表示产物的能量，反应物的能量与最高点的能量差就是活化能，中间的圆弧表示反应过程中的能量变化。

反应要能进行，需要反应物有足够高的能量达到峰顶，通常是让旧化学键断裂的吸热过程，此后能量逐渐降低可以自发进行，通常是生成新化学键的放热过程。若反应是可逆反应，则产物的能量与峰顶的能量之差是逆反应的活化能，同样需经历体系的能量先升高（吸热）后降低（放热）的过程。

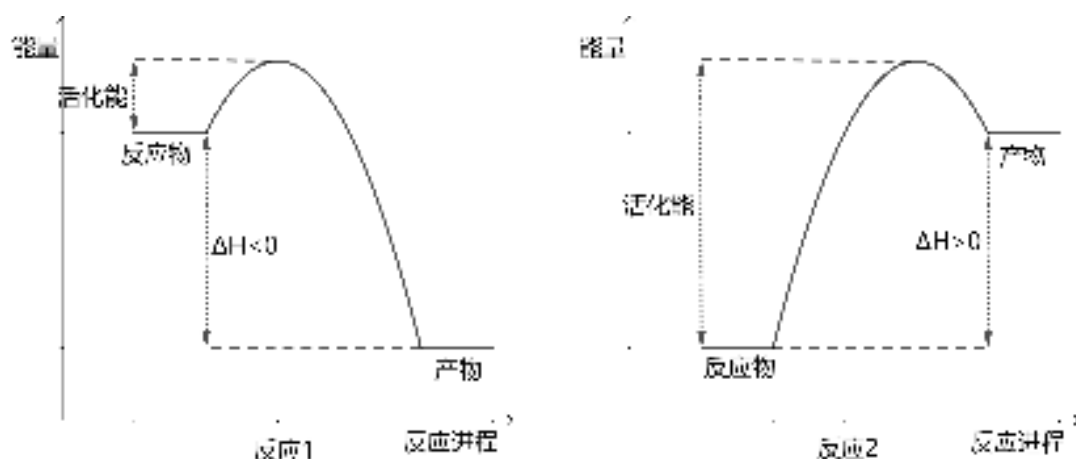


图 8-2

从图 8-2 中可以读出：反应 1 的反应物与峰顶的高度差小于反应 2，表明反应 1 的活化能比反应 2 小，相同温度下反应 1 更容易发生。还能读出：反应 1 的反应物的能量高于产物，因此是放热反应，反应 2 的反应物的能量低于产物，因此是吸热反应。

8.3.4 改变反应的活化能

根据活化分子和活化能的理论，可以通过升高分子的能量或降低反应的活化能两种方式提高活化分子的数量（比例），促使反应进行。反之，降低分子的能量或升高反应的活化能可以减少活化分子的数量（比例），抑制反应进行。

改变反应温度。温度是分子平均动能的标志，温度越高分子的平均动能越大，因此升高温度让全体分子的平均动能增加，分子动能很大程度上决定分子的能量，于是更多分子成为活化分子，反应更容易发生。反之，降低反应物的温度让全体分子的平均动能减少，活化分子的数量减少，反应更难发生。

使用催化剂。使用催化剂实际上改变了反应的过程，可以看作进行了新反应，新反应的反应物和产物跟原反应完全相同，只是具体过程截然不同，特别是断键和成键的过程不同。

有的催化剂让反应的活化能降低，使反应更容易进行，叫作**正催化剂**。有的催化剂让反应的活化能升高，使反应更难进行，叫作**负催化剂或阻化剂**。若没有专门说明，催化剂通常默认是让反应更容易进行的正催化剂。

每一个具体的化学反应都可能有多正催化剂和负催化剂，还可能有多正催化剂和负催化剂。对于不同反应，正催化剂和负催化剂通常各不相同，较少有不同反应有相同的催化剂的情况。

图 8-3 是使用正催化剂（反应 1）和负催化剂（反应 2）对反应活化能的影响，实线是原反应的能量曲线，虚线是使用催化剂后的能量曲线，使用正催化剂让活化能降低，反应更容易进行，使用负催化剂让活化能升高，反应更难进行。

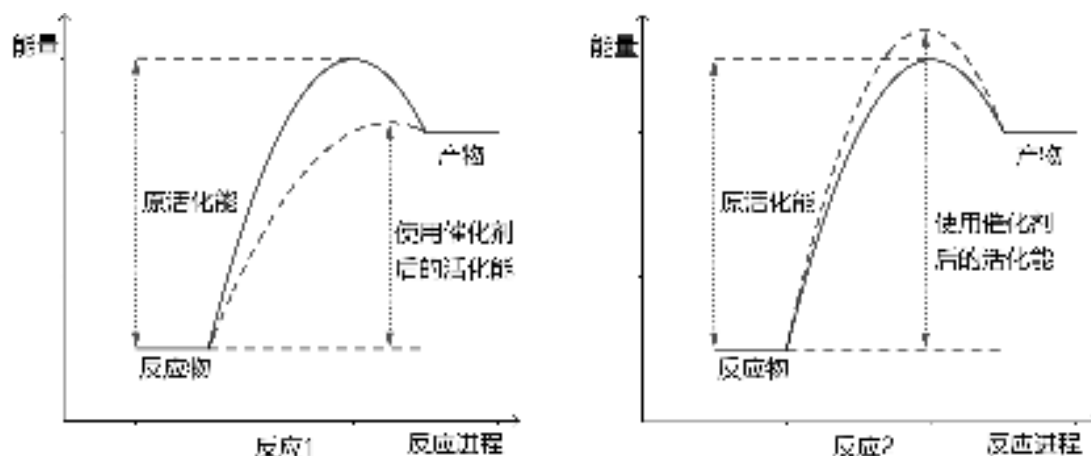


图 8-3

从图 8-3 中可以读出，无论是否使用催化或使用何种催化剂，反应物与产物恒定不变，反应物与产物的能量（纵坐标）恒定不变，它们的能量差（纵坐标的高度差）也恒定不变，反应热恒定不变，这就是盖斯定律描述的规律。

小结

本章主要学习化学反应的能量变化，需理解化学反应的热效应、化学键的键能、活化能和活化分子等概念，理解活化能对反应快慢的影响，需熟练掌握热化学反应方程式的书写和计算，能用盖斯定律根据已知的反应热计算未知的反应热，用标准燃烧焓、标准生成焓、键能等数据计算化学反应的热效应。

第九章 化学反应速率

化学反应是由反应物生成产物的过程，有的反应物瞬间全都变成产物，有的反应物需要一段时间才能全变成产物，有的反应物经过漫长的时间也只是一丁点变成产物，这种快慢就是化学反应的速率。

描述并比较反应速率的快慢、研究决定反应速率的因素，掌握改变反应速率的方法对科学研究、化工生产、日常生活都有重要意义。反应速率的快慢及其决定因素都能用有效碰撞理论和过渡态理论很好地解释和分析。

9.1 化学反应速率

物体运动的快慢可以用速率表示，类似的，化学反应进行的快慢可以用化学反应速率表示。

9.1.1 反应速率的定义

对于物体运动，若经过一段时间物体的位置发生了变化，则位置的变化除以时间的商叫作**速度**。类似的，对于化学反应，若经过时间 Δt 某反应物（或产物）的浓度变化了 Δc ，则该物质的浓度变化除以时间的商叫作**化学反应速率**：

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

其中， Δc 是反应中某反应物（或产物）的浓度变化，常用单位是**摩尔每升**（ mol/L 或 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）； Δt 是经过的时间，常用单位是**分**（ min ）； v 是化学反应速率，常用单位是**摩尔每升分**（ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 或 $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ ）。

对于溶液中的溶质和固定体积的密闭容器中的气体，它们的含量通常用浓度计量，即单位体积内的物质的量。一些较少的情况也直接用物质的量计量，相应的反应速率的单位是**摩尔每分**（ $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ 或 mol/min ）。对于固体和溶剂，通常不考虑它们的浓度或认为浓度始终为 1（无单位），在计算中无影响。

化学反应速率的定义式中，分子通常采用物质的量浓度，而不是物质的量，这是因为化学反应速率的研究对象多为气体或溶液，并且实验发现化学反应速率跟反应物的浓度有最直接的联系。

对于由多种气体组成的混合气体，各气体成分的体积都按照总体积计算，就像混合溶液中各溶质的体积都使用溶液的总体积计算。例如，将 0.1 mol H_2 和 0.3 mol N_2 组成的混合气体装在体积为 10 L 的容器中，那么各气体的体积都是 10 L ，浓度分别为： $c(\text{H}_2) = \frac{0.1 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $c(\text{N}_2) = \frac{0.3 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

9.1.2 反应速率的现实含义

化学反应速率描述的是全体反应物分子和产物分子组成的宏观体系的状态，而不是单个或少数分子。从分子的角度看，两个反应物分子在一段时间内若发生有效碰撞，则瞬间发生反应；若没有发生有效碰撞，则没有发生反应，只有“反应”和“不反应”两种状态，若有反应在瞬间就完成，讨论反应速率没有意义。

对于由大量分子组成的体系，一段时间内有很多反应物分子发生反应生成产物，通过计量这段时间内各物质的浓度变化，除以时间得到的就是反应速率，因此对于含大量分子的体系才有讨论反应速率的意义。若相同时间内一个体系中发生反应的分子的浓度变化比另一个大，就称这个体系的反应速率比另一个快。

9.1.3 反应速率的表示

对于一个化学反应，各反应物、产物的系数可能各不相同，因此用不同的反应物或产物表示的反应速率在数值上可能各不相同。

例如反应： $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ ，该反应中， N_2 、 H_2 、 NH_3 的系数比为1:3:2，每按照方程式进行1 mol 反应，消耗1 mol N_2 和 3 mol H_2 ，生成 2 mol NH_3 ，因此 N_2 、 H_2 、 NH_3 的物质的量和浓度的变化之比都是1:3:2。

需注意区分变化量与含量，反应中各物质的变化量总是按照方程式中的系数比例，而含量却不一定，初始含量可以不遵守方程中的系数随意添加。

例如，体积为1 L 的容器中有10 mol N_2 和 20 mol H_2 ，那么 N_2 和 H_2 的浓度分别为 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。若10 min 后测得 N_2 的浓度是 $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则 N_2 的浓度变化了 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，用 N_2 的浓度变化表示的反应速率为：

$$v(\text{N}_2) = \frac{2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{10 \text{ min}} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}。$$

该反应中，消耗 2 mol N_2 的同时还消耗了 6 mol H_2 并生成 4 mol NH_3 。用 H_2 的浓度变化表示的反应速率为： $v(\text{H}_2) = \frac{6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{10 \text{ min}} = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ，用 NH_3 的

浓度变化表示的反应速率为： $v(\text{NH}_3) = \frac{4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{10 \text{ min}} = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}。$

表 9-1 列出了该体系中各物质的初始浓度 c_0 、浓度变化 Δc 、反应后浓度 c_t ，单位都是 mol/L 。同一列中各反应物的初始浓度减去浓度变化等于反应后的浓度，各产物的初始浓度（有时为 0，有时会人为添加）加上浓度变化等于反应后的浓度。“浓度变化 Δc ”一行中各物质的变化量的比例总是跟方程式中各物质系数的比例一致。

	N_2	+	3H_2	=	2NH_3
c_0	10		20		0
Δc	2		6		4
c_t	8		26		4

表 9-1

对于一般的化学反应： $p\text{A} + q\text{B} = m\text{C} + n\text{D}$ ，其中 A 和 B 是反应物，C 和 D 是产物， p 、 q 、 m 、 n 是各物质的系数，则相同时间内 A、B、C、D 的物质的量的变化量 Δn_{A} 、 Δn_{B} 、 Δn_{C} 、 Δn_{D} 总是满足关系： $\frac{\Delta n_{\text{A}}}{p} = \frac{\Delta n_{\text{B}}}{q} = \frac{\Delta n_{\text{C}}}{m} = \frac{\Delta n_{\text{D}}}{n}$ 。

若溶液或容器的体积相同，且 A、B、C、D 都是溶质或气体，则浓度的变化量 Δc_{A} 、 Δc_{B} 、 Δc_{C} 、 Δc_{D} 总是满足关系： $\frac{\Delta c_{\text{A}}}{p} = \frac{\Delta c_{\text{B}}}{q} = \frac{\Delta c_{\text{C}}}{m} = \frac{\Delta c_{\text{D}}}{n}$ 。

用各物质表示的反应速率 v_{A} 、 v_{B} 、 v_{C} 、 v_{D} 总是满足关系： $\frac{v_{\text{A}}}{p} = \frac{v_{\text{B}}}{q} = \frac{v_{\text{C}}}{m} = \frac{v_{\text{D}}}{n}$ 。

将各物质的初始浓度、浓度的变化量、反应后的浓度列在表 9-2 中：

	$p\text{A}$	+	$q\text{B}$	=	$m\text{C}$	+	$n\text{D}$
初始浓度	$c_0(\text{A})$		$c_0(\text{B})$		$c_0(\text{C})$		$c_0(\text{D})$
浓度的变化量	$\Delta c(\text{A})$		$\Delta c(\text{B})$		$\Delta c(\text{C})$		$\Delta c(\text{D})$
反应后的浓度	$c_t(\text{A})$		$c_t(\text{B})$		$c_t(\text{C})$		$c_t(\text{D})$

表 9-2

由物质守恒可得总是满足： $c_0(\text{A}) = \Delta c(\text{A}) + c_t(\text{A})$ ， $c_0(\text{B}) = \Delta c(\text{B}) + c_t(\text{B})$ ， $c_0(\text{C}) + \Delta c(\text{C}) = c_t(\text{C})$ ， $c_0(\text{D}) + \Delta c(\text{D}) = c_t(\text{D})$ ， $\frac{\Delta c(\text{A})}{p} = \frac{\Delta c(\text{B})}{q} = \frac{\Delta c(\text{C})}{m} = \frac{\Delta c(\text{D})}{n}$ 。

该表格和数量关系非常有用，根据已知数据分析计算出未知数据，就能逐步填满表格中的所有空挡，得知反应进行情况的全部信息。

9.1.4 用图像表示反应速率

用图像可以描述反应速率的变化情况、比较同一反应中各物质的浓度变化、不同反应的速率，从图像中可以分析得知反应的具体情况。常用的描述反应速率的图像有两种，一种是浓度-时间图像，另一种是速率-时间图像。

规定平面直角坐标系的横轴为时间 t ，纵轴为浓度 c 。检测一系列时间反应中某物质的浓度，把时间和对应浓度的二维坐标 (t, c) 描绘在坐标系中，再用平滑的曲线把这一系列点连接成曲线，就得到了该物质的浓度-时间图像。对于曲线上的任意两个时间及浓度 (t_1, c_1) 和 (t_2, c_2) ，两点连线的斜率——纵坐标之差除以横坐标之差的商，就是用该物质表示的这段时间的反应速率： $v = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$ 。

图 9-1 是某条件下在密闭容器中进行反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{NH}_3$ 时, NH_3 的浓度随时间变化的图像。

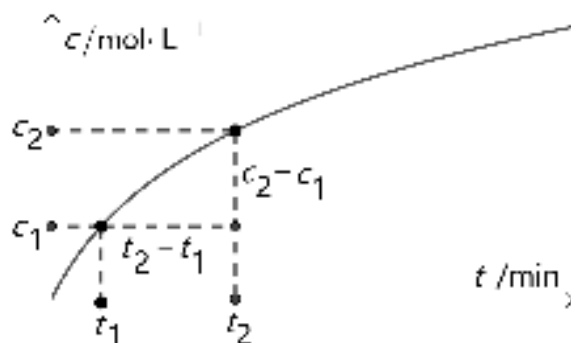


图 9-1

对于同一个化学反应, 可以分别描绘各反应物和产物的浓度-时间曲线, 经过同一时间段各物质含量的变化量之比应当总是跟方程式中的系数比一致。由于初始加入的各物质的含量可以不遵循方程式中的系数比, 所以同一时刻各物质的含量不需要跟方程式中的系数比一致。

图 9-2 是某条件下在密闭容器中进行反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{NH}_3$ 时, N_2 (实线)、 H_2 (虚线)、 NH_3 (点划线) 的浓度随时间变化的图像。从图中可以读出, 各物质的起始浓度分别为: $c_0(\text{N}_2) = 4 \text{ mol/L}$ 、 $c_0(\text{H}_2) = 6 \text{ mol/L}$ 、 $c_0(\text{NH}_3) = 0 \text{ mol/L}$, 在 6.4 min 时, 各物质的浓度分别为: $c(\text{N}_2) = 3 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{H}_2) = 3 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{NH}_3) = 2 \text{ mol/L}$, 各物质的浓度变化分别为: $\Delta c(\text{N}_2) = 1 \text{ mol/L}$ 、 $\Delta c(\text{H}_2) = 3 \text{ mol/L}$ 、 $\Delta c(\text{NH}_3) = 2 \text{ mol/L}$, 各物质浓度变化之比为 1:3:2, 跟反应方程式中的系数比相同。

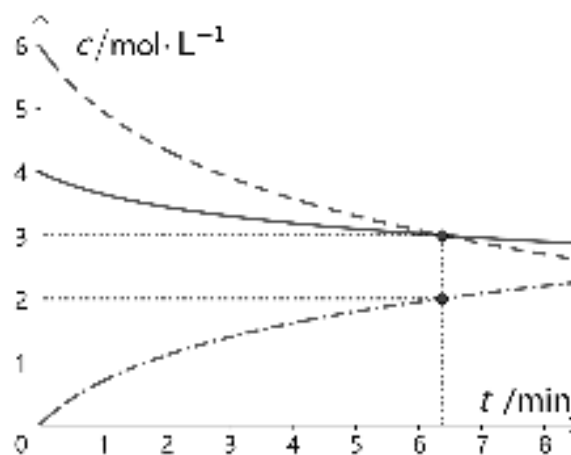


图 9-2

用 N_2 、 H_2 、 NH_3 的浓度变化分别表示 0 ~ 6.4 min 的平均反应速率, 依次为:

$$v(\text{N}_2) = \frac{\Delta c(\text{N}_2)}{\Delta t} = \frac{1 \text{ mol/L}}{6.4 \text{ min}} = 0.15625 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v(\text{H}_2) = \frac{\Delta c(\text{H}_2)}{\Delta t} = \frac{3 \text{ mol/L}}{6.4 \text{ min}} = 0.46875 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v(\text{NH}_3) = \frac{\Delta c(\text{NH}_3)}{\Delta t} = \frac{2 \text{ mol/L}}{6.4 \text{ min}} = 0.3125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

用各物质表示的反应速率之比等于方程式中的系数比。

对于反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{NH}_3$ ，每发生 1 mol 该反应，消耗 1 mol N_2 和 3 mol H_2 ，同时生成 2 mol NH_3 ，该方程式表示的反应速率跟用系数为 1 的 N_2 表示的速率相同： $v_{\text{方程式}} = v(\text{N}_2) = 0.15625 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

如果让方程式的各项都乘以相同的系数，如 $\frac{1}{3}$ ，变为 $\frac{1}{3}\text{N}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \frac{2}{3}\text{NH}_3$ ，那么每发生 1 mol 该系数的反应，消耗 $\frac{1}{3}$ mol N_2 和 1 mol H_2 ，同时生成 $\frac{2}{3}$ mol NH_3 ，该方程式表示的反应速率跟用系数为 1 的 H_2 表示的速率相同： $v'_{\text{方程式}} = v(\text{H}_2) = 0.46875 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

对于同一个化学反应，还可以设置不同的反应条件，把各批次反应中的同一物质的浓度-时间曲线画在同一个坐标系中，比较它们在相同时间的浓度变化，就能直观地得知不同条件对反应速率的影响。

规定平面直角坐标系的横轴为时间 t ，纵轴为反应速率 v 。检测并计算出一系列时间整个反应或某物质的反应速率，把对应的时间和速率的二维坐标 (t, v) 描绘在坐标系中，再用平滑的曲线把这一系列点连接成曲线，就得到了反应或某物质的速率-时间图像。

图 9-3 是某条件下在密闭容器中进行反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{NH}_3$ 时，用 $c(\text{N}_2)$ 变化表示的反应速率变化。

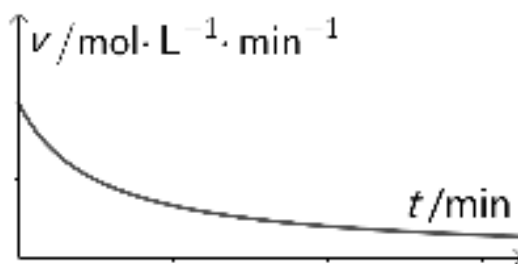


图 9-3

速率-时间图像的优点是能直观地展示反应速率随时间的变化，但缺点是具体描绘起来往往需要采集大量数据并进行计算，需要较大工作量。实际上，根据描绘出的浓度-时间图像，可以用数学方法求出相应的浓度-时间函数，再用数学方法计算出相应的速率-时间函数，并根据画出速率-时间曲图像。

9.2 反应速率的影响因素

按照有效碰撞理论和过渡态理论,反应速率的实质是单位时间内发生有效碰撞的次数,因此影响单位时间内有效碰撞次数的因素就是影响反应速率的因素,影响方式可以分为两类:改变单位时间内碰撞的次数、改变有效碰撞的占比。各因素对反应速率的影响有加快、减慢、不变三种方向。

9.2.1 活化能

反应的活化能是决定反应速率的核心因素,活化能由化学反应自身决定。活化能越低,活化分子的比例越大,有效碰撞的占比越大,反应越容易进行。反之,活化分子的比例越小,有效碰撞的占比越小,反应越难进行。

使用催化剂能改变反应的活化能,正催化剂降低反应的活化能,活化分子的占比增大,有效碰撞的占比增大,从而加快反应速率。反之,负催化剂升高反应的活化能,活化分子的占比减小,有效碰撞的占比减小,降低反应速率。

9.2.2 温度

温度是分子平均动能的标度。温度越高分子的平均动能越大,分子的平均能量越高,活化分子的占比越大,于是有效碰撞的占比越大,反应速率越快,即温度越高反应速率越快。反之,温度越低反应速率越慢。

温度对反应速率的影响规律对一切反应都相同,都是温度越高反应速率越快、温度越低反应速率越慢。包括气体反应、溶液中的反应、固体反应,也包括任意一对正反应和逆反应,还包括由多个分子碰撞引发的反应和单个分子不需要碰撞就能发生的反应。

需注意,虽然反应速率总是随温度升高加快,但反应速率随温度变化的程度各不相同,有的反应的速率随温度变化非常明显,稍微升高温度就能大幅度加快速率,有的反应的速率随温度变化很不明显,即使升温幅度很大也不会明显地加快反应速率。

9.2.3 浓度和压强

发生有效碰撞的前提是发生碰撞,有效碰撞的占比确定的情况下,分子间碰撞的次数越多,有效碰撞的次数就越多,反应速率越快。通常情况下,单位空间内分子的数量越多,即越“拥挤”,碰撞次数就越多。溶质的浓度和气体压强都反映单位体积内分子的数量,因此溶质浓度越大、气体压强越大,反应速率越快。

将理想气体状态方程 $pV = nRT$ 移项可得: $\frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$, 等式左边的 $\frac{n}{V}$ 就是单位体积内气体分子的物质的量——浓度,由此可得气体的浓度跟压强 p 成正比。

需注意,由上述关系还能得出气体的浓度跟温度成反比的结论,这似乎与前面分析得出的温度越高反应速率越快相反,实际上如果在实验中加热气体,通常需保持容器体积不变,即浓度不变,此时压强跟温度一同增大,增大压强和升高温度都让反应速率加快。

综上,对于溶液中的反应,反应物浓度越大则反应速率越快;对于气体参加的反应,压强越大则反应速率越快。

另外,若溶剂或纯液体参加反应,通常认为溶剂或纯液体的浓度为无穷大,计算中当作恒定不变的 1 (无单位),可以完全不考虑溶剂或纯液体对反应速率的影响。

9.2.4 固体的比表面积

固体不像气体和溶液能自由移动,固体的单位体积内的分子数量几乎不变,一般通过改变固体形状的方式改变单位时间内发生碰撞的固体分子的数量。

固体分子参与化学反应时,通常只能在固体表面进行反应,固体内部的分子被其他固体分子包裹阻挡,无法与外界接触并发生碰撞,因此固体只能从外到内一层一层地依次发生反应。

对于一块质量体积确定的固体,表面积越大,暴露在表面的分子越多,能发生有效碰撞的固体分子越多,反应速率就越快。通常用**比表面积**表示固体的表面积大小。**比表面积**是单位质量或单位体积固体的表面积。比表面积越大,暴露在外表的固体分子越多,能发生有效碰撞进行反应的固体分子越多,反应速率越快。

增大比表面积的常用方法是将块状固体磨成粉末,粉末的颗粒越细则整个固体的比表面积越大。另外,将固体制作成多孔材料也能增大比表面积,孔壁上的分子也都没有被遮挡暴露在外。

常见的固体试剂或药物冲剂大都做成粉末状,就是因为粉末的比表面积较大,发生溶解反应的速率很快。例如,相同质量的一整块冰糖和一把白砂糖,后者的比表面积比前者大得多,能更快地溶解在相同温度和体积的水中。

此外,光照、紫外线、微波、超声等物理条件也能改变一些化学反应的速率。

小结

本章主要学习化学反应速率的定量描述和影响因素,需重点掌握反应速率的计算和分析推导,理解根据有效碰撞理论和过渡态理论推出各因素影响反应速率的原理和规律,能根据实际需求提出加快或减慢反应速率的方法。

第十章 化学平衡

自然界中有很多相反的过程相互对抗共同起作用的现象,如烧水时锅炉中的水从热源吸收热量的同时向周围散发热量,植物进行光合作用制造氧气的同时进行呼吸作用消耗氧气。

实验发现,有的反应进行得很彻底,体系不再变化后反应物全都变成产物,如氢气在氧气中燃烧的反应;有的反应只能进行一部分,体系不再变化后反应物和产物都有一些,如氢气和碘蒸汽合成碘化氢的反应;有的反应很难进行,体系不再变化后几乎没有产物生成,如常温常压下水分解回氧气和氢气的反应。这些反应进行程度的不同就是关于化学平衡的现象。

化学平衡的理论可以描述和分析化学中普遍存在的同时进行正向和逆向反应的规律,也是化学反应的一项重要性质,在化工生产、生命科学研究中都有重要意义。化学平衡的成因和规律同样能用有效碰撞理论和过渡态理论解释,并与化学反应的能量变化和反应速率都有非常密切的联系。

10.1 可逆反应和化学平衡

化学平衡是一种动态平衡,达到平衡状态的体系并非静止不变,而是处于时刻变化当中,只是两种产生相反效果的变化恰好相互抵消,整体上不显现变化。

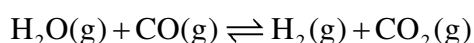
10.1.1 正反应和逆反应

根据有效碰撞理论和过渡态理论,若反应物分子间发生有效碰撞,碰撞瞬间生成过渡态的中间体,中间体既可能生成产物,又可能变回反应物。同时,产物分子间也在不断发生碰撞,若发生有效碰撞也瞬间生成中间体,并且该中间体跟反应物生成的是同一中间体,既可能生成反应物,又可能变回产物。

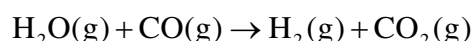
若一个反应的反应物是另一个反应的产物,同时产物是另一个反应的反应物,这两个反应的方程式相当于把等号两侧互换位置,这样的一对反应叫作**可逆反应**,其中从左向右叫作**正反应**,从右向左叫作**逆反应**,正反应与逆反应的名称可以随意互换。书写可逆反应时,通常用可逆符号“ \rightleftharpoons ”代替等号“ $=$ ”。

一个体系中往往同时进行着正反应和逆反应,当正反应的速率与逆反应的速率相等时,体系中各物质消耗的速率与生成的速率相等,宏观上表现为各物质的含量不变,此时称反应达到**平衡状态**。

以高温高压下气态 H_2O 与 CO 生成 H_2 和 CO_2 的反应为例,方程式为:



起初,容器中只有反应物 H_2O 和 CO , 发生有效碰撞进行反应:



随着反应持续进行，反应物 H_2O 和 CO 逐渐消耗，含量减少；产物 H_2 和 CO_2 逐渐生成，含量增多，于是产物间的有效碰撞逐渐增多，发生与原反应相反的过程，即逆反应： $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ 。

随着反应物 H_2O 和 CO 减少，正反应发生的越来越少；同时，产物 H_2 和 CO_2 增多，逆反应发生的越来越多。直到某时刻，发生正反应的次数与逆反应的次数相等，正反应消耗 H_2O 和 CO 的速率与逆反应生成 H_2O 和 CO 的速率相等，正反应生成 H_2 和 CO_2 的速率与逆反应消耗 H_2 和 CO_2 的速率相等。从此刻开始，宏观上检测到 H_2 、 CO_2 、 H_2O 、 CO 的浓度都不再变化，称反应达到**化学平衡状态**，简称**化学平衡**或**平衡状态**。

图 10-1 是该反应中 H_2O （实线）和 H_2 （虚线）的浓度随时间变化的情况，设初始加入的 H_2O 和 CO 的浓度都是 1 mol/L ，未加入 H_2 和 CO_2 。由于反应中 H_2O 和 CO 的初始浓度和浓度变化量都相同，两者的浓度始终相等，因此浓度曲线重合，同理， H_2 和 CO_2 的浓度曲线也重合。

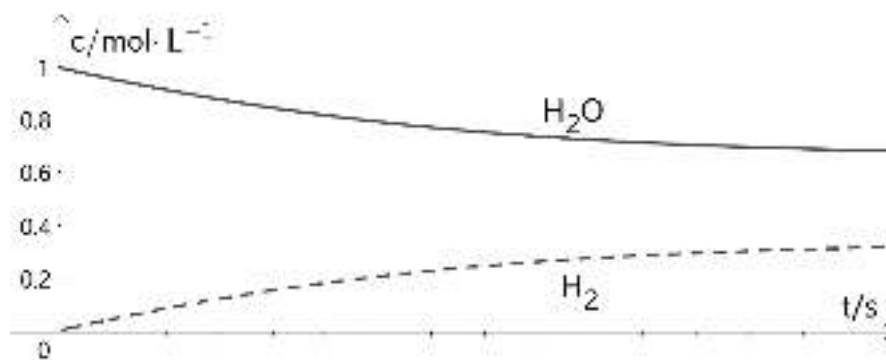


图 10-1

若将原反应中的产物 H_2 和 CO_2 作为起始反应物，充入密闭容器，则该条件下的正反应为： $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$

逆反应为： $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

该可逆反应写作： $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$

同样的，起初体系中只有反应物 H_2 和 CO_2 ，只有正反应发生，逆反应几乎不发生或很少。随着反应物 H_2 和 CO_2 减少，正反应发生的越来越少，同时产物 H_2O 和 CO 增多，逆反应发生的越来越多。直到某时刻，正反应发生的次数与逆反应发生的次数相等，正反应消耗 H_2 和 CO_2 的速率与逆反应生成 H_2 和 CO_2 的速率相等，正反应生成 H_2O 和 CO 的速率与逆反应消耗 H_2O 和 CO 的速率相等。从此刻开始，宏观上检测到 H_2O 、 CO 、 H_2 、 CO_2 的浓度都不再变化，反应达到**化学平衡状态**。

如果按照方程式将初始的 H_2 和 CO_2 全部转化为 H_2O 和 CO 后, 各物质的浓度分别与第一个例子中的相等, 那么在相同的压强和温度下, 当两个体系达到平衡状态时, 各物质的浓度都相同。

书写可逆反应时, 只需要将一般的化学反应方程式中的等号替换成可逆符号就行, 通常不必像热化学方程式那样标明各物质的存在状态和能量变化, 气体符号和沉淀符号根据实际情况添加。

10.1.2 可逆反应与不可逆反应

严格来讲, 所有化学反应都是可逆反应, 区别只是不同反应的正反应与逆反应发生的难易程度不同, 导致达到平衡状态时体系中反应物和产物的占比不同。

若正反应与逆反应进行的难易程度相差不大, 当正反应与逆反应达到平衡时, 体系中反应物和产物的浓度相差不大, 通常认为此类反应是可逆反应, 如高温高压下水与一氧化碳的反应: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 。

若正反应比逆反应容易进行得多, 则需要反应物浓度极低、产物浓度极高, 才能让正反应与逆反应达到平衡, 达到平衡状态时体系中几乎只有产物, 反应物几乎耗尽, 通常认为此类反应充分进行, 是不可逆反应, 如镁在空气中燃烧的反应: $2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$ 。

若正反应比逆反应难以进行得多, 则需要反应物浓度极高、产物浓度极低, 才能让正反应与逆反应达到平衡, 达到平衡状态时体系中反应物几乎没有消耗, 也几乎没有产物生成, 通常认为此类反应不能发生, 如氟化氢在自然条件下分解的反应: $2\text{HF} \nrightarrow \text{H}_2 + \text{F}_2$ 。

10.1.3 化学反应的限度

对于一个化学反应, 在一定条件下, 当正反应的速率和逆反应的速率相等, 即达到化学平衡时, 体系中各物质的含量不再变化。从整体上看, 反应进程似乎达到了“极限”, 不能再继续进行下去, 称化学反应在一定条件下能够进行的最大程度为该反应的**限度**。

当一个反应达到平衡状态时, 生成产物越多、剩余反应物越少, 称该反应的限度越大。反之, 生成产物越少、剩余反应物越多, 称该反应的限度越小。按照上述反应限度的定义, 一对可逆反应的正反应的限度越大, 则逆反应的限度越小。反之, 正反应的限度越小, 则逆反应的限度越大。

化学反应的限度主要用于描述一个反应进行的完全程度, 现在已很少使用, 化学平衡可以更好地代替化学反应的限度这个概念。

10.1.4 几种重要的平衡

除了化学反应的平衡之外，其他一些分子层面的变化也有类似的平衡关系，较重要的有溶解平衡、电离平衡、水解平衡、相变平衡，其中前三种平衡还将在关于水溶液中的平衡的章节中详细学习。

溶解平衡

溶解平衡也叫作**沉淀平衡**或**溶解-沉淀平衡**。

离子化合物和部分共价化合物溶于水后，电离出阳离子和阴离子，同时，部分阴阳离子相互结合生成分子析出沉淀，溶解与沉淀是一对互逆的过程。例如， Ca(OH)_2 的溶解平衡： $\text{Ca(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2(\text{aq})$ ，由于溶解的 Ca(OH)_2 完全电离，因此该平衡通常写为： $\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$ 。

一些不能电离或极少电离的分子直接以分子的形式溶于水，同时，已经溶解在溶液中的溶质分子也在不断析出，形成溶解平衡。例如， I_2 溶于水存在溶解平衡： $\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{aq})$ 。

一些物质在水中溶解的趋势远大于析出的趋势，溶解度很大，只有浓度很大时才析出沉淀，称此类物质易溶于水，如 NaCl 、 KOH 等。

一些物质在水中溶解的趋势远小于析出的趋势，溶解度很小，溶液中只要有极少量溶质就会析出，称此类物质难溶于水，如 Mg(OH)_2 、 CaCO_3 、 BaSO_4 等。

一些物质在水中溶解的趋势与析出的趋势差不多，溶解度较小，称此类物质微溶于水，通常视作可溶于水，如 Ca(OH)_2 等。

电离平衡

弱电解质形成水溶液后，只有一小部分分子电离成阳离子和阴离子，还有大部分仍以分子的形式存在。

不完全电离的酸叫作**弱酸**，弱酸电离与离子结合是一对互逆的过程。弱酸分子 HA 在水溶液中电离为氢离子 H^+ 和弱酸根离子 A^- ，溶液显酸性。同时， H^+ 和 A^- 容易结合生成弱酸分子 HA ，溶液中仍有大量弱酸分子。

不完全电离的碱叫作**弱碱**，弱碱电离与离子结合也是一对互逆的过程。弱碱分子 BOH 在水溶液中电离为阳离子 B^+ 和氢氧根离子 OH^- ，溶液显碱性。同时， B^+ 和 OH^- 容易结合生成弱碱分子 BOH ，溶液中仍有大量弱碱分子。

强酸和强碱的电离能力远大于相应离子的结合能力，溶液中几乎不存在分子形式的溶质，全都以阴阳离子的形式存在。

水解平衡

H_2O 既能看作一元弱酸，又能看作一元弱碱， H-OH 电离出等量的 H^+ 和 OH^- ： $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 。

强酸的酸根离子与弱碱的阳离子形成的盐叫作**强酸弱碱盐**，如 NH_4Cl 。强酸弱碱盐的阳离子 NH_4^+ 易与 H_2O 电离出的 OH^- 结合，生成弱碱分子（或离子） $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，并促进溶液中的 H_2O 电离出更多的 H^+ ，使溶液显酸性。

强碱的阳离子与弱酸的酸根离子形成的盐叫作**强碱弱酸盐**，如 Na_2CO_3 。强碱弱酸盐的酸根离子 CO_3^{2-} 易与 H_2O 电离出的 H^+ 结合，生成离子 HCO_3^- 和弱酸分子 H_2CO_3 ，并促进溶液中的 H_2O 电离出更多的 OH^- ，使溶液显碱性。

弱酸的酸根离子与弱碱的阳离子形成的盐叫作**弱酸弱碱盐**，如 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ，阳离子 NH_4^+ 易与 H_2O 电离出的 OH^- 结合，生成弱碱分子 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，阴离子 CO_3^{2-} 易与 H_2O 电离出的 H^+ 结合，生成离子 HCO_3^- 和弱酸分子 H_2CO_3 ，发生强烈的双水解反应。弱酸弱碱盐的酸碱性取决于阴阳离子水解能力的相对大小。

相变平衡。

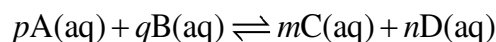
物质的相变也存在平衡，叫作**相变平衡**。固体熔化为液体与液体凝固为固体、气体液化为液体与液体汽化为气体、固体升华为气体与气体凝华为固体，这些都是互逆的过程。例如，当 I_2 固体升华为 I_2 蒸汽的速率与 I_2 蒸汽凝华为 I_2 固体的速率相等时， I_2 固体和 I_2 蒸汽的含量都不变，称此时达到相变平衡： $\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{g})$ 。

10.2 化学平衡常数

实验发现，当反应达到平衡状态时，各反应物和产物的浓度之间存在恒定的数量关系，这一数量关系用化学平衡常数表示。在温度恒定的情况下，一个化学反应的平衡常数是定值，跟添加反应物或产物的浓度无关。

10.2.1 溶液反应的化学平衡常数

设 A、B、C、D 是溶液中的四种溶质分子（或离子）， p 、 q 、 m 、 n 分别为相应的系数，对于溶液中的反应：



当反应达到平衡时，若四种溶质分子的浓度分别为 $c(\text{A})$ 、 $c(\text{B})$ 、 $c(\text{C})$ 、 $c(\text{D})$ ，则各产物的浓度的系数次方的乘积除以各反应物的浓度的系数次方的乘积叫作该反应的**化学平衡常数**，简称**平衡常数**，通常用符号 K 表示：

$$K = \frac{c^m(\text{C}) \cdot c^n(\text{D})}{c^p(\text{A}) \cdot c^q(\text{B})}$$

平衡常数 K 的定义式中，各浓度的单位需保持一致， K 的单位跟方程式中的系数 p 、 q 、 m 、 n 有关，通常省略不写。一个确定的化学反应的平衡常数 K 只跟温度有关，跟各反应物或产物的浓度、投料比、是否使用催化剂等因素无关。

例如，乙酸电离的化学反应方程式为： $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$ ，实验测得 HAc 在标准状况下的电离平衡常数为 1.8×10^{-5} ，即 $K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = 1.8 \times 10^{-5}$ ，只要是在标准状况下，无论 HAc 的浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 还是 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，无论是只有 HAc 的溶液还是 HAc 与其他任意电解质的混合溶液，该溶液体系达到平衡后，总是满足 $K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$ 的值等于 1.8×10^{-5} 。

若反应物或产物中有溶剂或纯液体，则平衡常数的表达式中不出现溶剂或纯液体。例如，NaAc 水解的可逆反应： $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{OH}^-$ 的平衡常数的表达式为： $K = \frac{c(\text{HAc}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{Ac}^-)}$ ，不出现作为溶剂的 H_2O 。

10.2.2 化学平衡常数计算中的重要数学近似

计算化学平衡常数时，经常需要使用数学近似处理：一个很小的数字与较大的数字相加减时可以忽略不计。现在用乙酸电离的化学平衡常数计算一瓶溶液中各物质的浓度，展示这一近似过程。

在 1L 水中加入 0.01 mol HAc，溶液中 HAc 与 Ac^- 的总浓度是 0.01 mol 。设电离出 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}^+$ 和 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ac}^-$ ，则剩余 HAc 的浓度是 $(0.01 - x) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，将各物质的浓度代入平衡常数的表达式： $K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = \frac{x \cdot x}{0.01 - x} = 1.8 \times 10^{-5}$ 。

由于 HAc 的电离平衡常数很小，因此电离产生的 H^+ 和 Ac^- 的浓度 x 非常小，分母 $0.01 - x$ 中的 x 可以忽略不计，近似处理为 $0.01 - x \approx 0.01$ ，上式可以简化为：

$\frac{x \cdot x}{0.01} = 1.8 \times 10^{-5}$ ，解得： $x = 4.2 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 。HAc 的浓度为： $0.01 - 4.2 \times 10^{-4} = 0.00958 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ，非常接近 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，证明近似处理 $0.01 - x \approx 0.01$ 是合理的。

将 HAc 的浓度增大到 100 倍：在 1L 水中加入 1 mol HAc，HAc 和 Ac^- 的总浓度为 1 mol 。设电离生成 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}^+$ 和 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ac}^-$ ，剩余 HAc 的浓度为 $(1 - x) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，将各物质的浓度代入化学平衡常数的表达式： $K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = \frac{x \cdot x}{1 - x} = 1.8 \times 10^{-5}$ 。再次使用近似处理 $1 - x \approx 1$ ，该式可简化为： $\frac{x \cdot x}{1} = 1.8 \times 10^{-5}$ ，解得： $x = 4.2 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 。HAc 的浓度为： $1 - 4.2 \times 10^{-3} = 0.9958 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ，非常接近 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，证明近似处理 $0.01 - x \approx 0.01$ 同样是合理的。

若反应体系中的反应物来自多种物质,则所有参加反应的反应物都需要予以考虑,并且不需要考虑它们的来源,事实上也无法“追溯”同一种离子的来源,因为它们始终处于消耗与生成的动态平衡中。

例如,在1L水中加入0.1 mol HAc 和 0.1 mol HCl。其中 HCl 能完全电离,电离出的 H^+ 的浓度就是 0.1 mol。设乙酸电离生成 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}^+$ 和 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ac}^-$, 则溶液中 H^+ 的总浓度为 $(0.1+x) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 剩余 HAc 的浓度为 $(0.1-x) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 将各物质的浓度代入 HAc 电离的平衡常数的表达式: $K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} =$

$$\frac{(0.1+x) \cdot x}{0.1-x} = 1.8 \times 10^{-5}, \text{ 由于 } x \text{ 非常小, 进行近似处理: } 0.1+x \approx 0.1 \text{ 和 } 0.1-x \approx 0.1,$$

HAc 的平衡常数的表达式简化为: $\frac{0.1 \cdot x}{0.1} = 1.8 \times 10^{-5}$, 解得: $x = 1.8 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$,

H^+ 的浓度为: $0.1 + 1.8 \times 10^{-5} = 0.100018 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, 非常接近 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 证明 HAc 电离产生的 H^+ 可以忽略不计。

HAc 的浓度为: $0.1 - 1.8 \times 10^{-5} = 0.099982 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, 非常接近 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, HAc 分子因电离而降低的浓度的确能忽略不计。溶液的 pH 为: $-\lg 0.100018 = 1$, 跟 0.1 mol HCl 溶液的 pH 非常接近。

上面的计算结果表明,在弱酸溶液中添加强酸,强酸能有效地抑制弱酸的电离,溶液中的 H^+ 几乎全都来自强酸。同理,在弱碱溶液中加入强碱,能有效地抑制弱碱的电离,溶液中的 OH^- 几乎全都来自强碱。实验证明了该结论。

需注意,平衡常数表达式中各物质的浓度 $c(\text{X})$ 是溶液中的总浓度,不能只计算某分子电离出的该物质的浓度。上面的例子中,溶液中 H^+ 的浓度是 HCl 和 HAc 分别电离出的 H^+ 的浓度之和,不能只计算 HAc 电离产生的 H^+ 。

上述计算过程中,使用了一项非常重要的近似处理,该近似处理在分析计算弱电解质的电离平衡中经常使用:

当一个数 a 与一个很小的数 x 相加减时,结果近似等于 a 。即当 $x \ll a$ 时, $a \pm x \approx a$ 。通常当两个数字相差 20 倍以上时,它们的和或差近似等于较大的数。需注意,乘除法中不能直接使用近似处理。

例如,设 a 为 10000 粒米, x 为 1 粒米,则无论在 10000 粒米中放入或取出 1 粒米,影响都可忽略不计, $10000+1=10001$ 和 $10000-1=9999$ 都近似等于 10000。若用 10000 乘以或除以 0.01, 即 $10000 \times 0.01 = 100$, $10000 \div 0.01 = 1000000$, 得到结果与 10000 有一百倍的差异,因此在乘除法中不能直接使用近似处理。

10.2.3 气体反应的化学平衡常数

设 A、B、C、D 是四种气体分子， p 、 q 、 m 、 n 分别为相应的系数，对于气体反应： $pA(g) + qB(g) \rightleftharpoons mC(g) + nD(g)$ ，当反应在密闭容器中达到平衡时，若四种气体分子的分压分别为 $p(A)$ 、 $p(B)$ 、 $p(C)$ 、 $p(D)$ ，则该反应的平衡常数 K 的定义式为：各产物的分压的系数次方的乘积除以各反应物的分压的系数次方的乘积：

$$K = \frac{p^m(C) \cdot p^n(D)}{p^p(A) \cdot p^q(B)}$$

各气体物质 X 的分压 $p(X)$ 等于该气体分子的物质的量占全体气体分子的物质的量的比例，再乘以总的压强： $p(X) = p(\text{总}) \cdot \frac{n(X)}{n(\text{总})}$ 。若气体的总体积固定，则

可以用类似浓度的表达式计量各物质的含量，相应的化学平衡常数 K' 的定义式为： $K' = \frac{c^m(C) \cdot c^n(D)}{c^p(A) \cdot c^q(B)}$ ，其中 $c(A)$ 、 $c(B)$ 、 $c(C)$ 、 $c(D)$ 分别是反应达到平衡时各

气体分子的物质的量除以混合气体总体积的浓度： $c(X) = \frac{n(X)}{V(\text{总})}$ 。通常 $K \neq K'$ ，

K 与 K' 的关系跟反应方程式中各气体物质的系数有关，能用理想气体方程推出。

气体反应跟溶液反应相似，气体反应的平衡常数 K 的定义式中，各分压的单位需保持一致， K 的单位跟反应方程式中的系数 p 、 q 、 m 、 n 有关，通常省略不写。

对于一个确定的气体反应，其平衡常数 K 也只跟温度有关，跟各反应物或产物的分压、投料比、是否使用催化剂等因素无关。温度恒定的情况下，对于同一个反应，用分压求出的 K 与用浓度求出的 K' 分别为定值。

10.2.4 混合相反应的平衡常数

按照跟纯溶液反应和纯气体反应相同的形式，对于既有溶质、又有气体参与的反应，气体用分压或“物质的量/总体积”的数值，溶质用物质的量浓度的数值，并以反应方程式中的系数为指数，表示出该反应的化学平衡常数。

设 A 和 C 是气体，B 和 D 是溶液中的溶质， p 、 q 、 m 、 n 分别是相应的系数，当反应 $pA(g) + qB(aq) \rightleftharpoons mC(g) + nD(aq)$ 达到平衡时，表达式 K 或 K' 都能

作为该反应的化学平衡常数： $K = \frac{p^m(C) \cdot c^n(D)}{p^p(A) \cdot c^q(B)}$ ， $K' = \frac{c^m(C) \cdot c^n(D)}{c^p(A) \cdot c^q(B)}$ 。

同样 K 和 K' 的单位较复杂，跟系数 p 、 q 、 m 、 n 有关，通常省略不写。同一个反应在同一温度下的 K 和 K' 分别为定值，多数情况习惯使用 K 。

固体和单一成分的纯液体不出现在化学平衡的表达式中。例如, Fe 与 H_2SO_4 制取 H_2 的反应: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{FeSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$, 该反应的平衡常数的表达式为:

$$K = \frac{p(\text{H}_2) \cdot c(\text{FeSO}_4)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)}, \text{ 不出现作为固体的 Fe。}$$

离子反应的化学平衡既能用完整的化学反应方程式的平衡常数, 也能用只写出实际参加反应的离子的离子反应方程式的平衡常数, 例如上面的反应写成离子方程式为: $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$, 平衡常数的表达式为: $K_i = \frac{p(\text{H}_2) \cdot c(\text{Fe}^{2+})}{c^2(\text{H}^+)}$ 。

K 与 K_i 分别为定值且通常 $K \neq K_i$, K 与 K_i 的关系能由 H_2SO_4 的电离平衡求得。

若反应物或产物中没有溶质和气体, 则直接在分母或分子位置上写“1”。例如, 反应 $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的产物中没有溶质和气体, 该反应的平衡常数的表达式为: $K = \frac{1}{p^2(\text{H}_2\text{S}) \cdot p(\text{SO}_2)}$ 。

例如, 反应 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow$ 的反应物中没有溶质和气体, 该反应的平衡常数的表达式为: $K = \frac{p(\text{H}_2\text{O}) \cdot p(\text{CO}_2)}{1} = p(\text{H}_2\text{O}) \cdot p(\text{CO}_2)$ 。

通常极少研究反应物和产物中都没有气体和溶质的反应的化学平衡。

10.2.5 电离平衡常数和水解平衡常数

电解质在水溶液中发生电离和水解, 特别是弱电解质的电离或水解, 是非常典型的可逆反应, 用平衡常数能很好地表示弱电解质的电离或水解的程度, 例如:

弱酸 HF 电离: $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$, $K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{F}^-)}{c(\text{HF})}$ 。

弱碱 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, $K = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 。

强酸弱碱盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水解: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, $K = \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+)}$ 。

强碱弱酸盐 Na_2CO_3 水解: $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{OH}^-$, $K = \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c^2(\text{OH}^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})}$ 。

强酸弱碱盐或强碱弱酸盐水解时, 水的电离不能忽略。由于阳离子或弱酸根离子的水解, 导致水的电离程度大大增加, 水的电离使溶液有明显的酸性或碱性。

10.2.6 平衡常数的应用：化学平衡的判定与反应商

由于一个反应的平衡常数只跟反应自身和温度有关，跟投料比、压强等其他条件无关，因此平衡常数能用于判定化学反应是否达到平衡，还能分析可逆反应正在进行的方向和程度。

若已知反应 $pA(aq) + qB(aq) \rightleftharpoons mC(aq) + nD(aq)$ 在温度 T 下的化学平衡常数为 K ，若某时刻测得各物质的浓度分别为 $c(A)$ 、 $c(B)$ 、 $c(C)$ 、 $c(D)$ ，根据这些数据就能判断反应是否达到平衡状态。

根据化学平衡常数 K 的定义式，若反应达到平衡，则各物质的浓度须满足等式关系 $K = \frac{c^m(C) \cdot c^n(D)}{c^p(A) \cdot c^q(B)}$ 。将反应进行过程中，某时刻实际测得的各物质的浓度

(分压)代入平衡常数的表达式求得数值： $Q = \frac{c^m(C) \cdot c^n(D)}{c^p(A) \cdot c^q(B)}$ ，这个用实测浓度计

算出的数值 Q 叫作该反应在该时刻的**反应商**。

对于一个化学反应，其反应商的表达式跟平衡常数相同，区别只是代入的数据不同：平衡常数代入的数据是反应达到平衡状态时各物质的浓度（分压），反应商代入的数据是某时刻各物质的实际浓度（分压）。若 $Q = K$ ，则反应达到平衡状态；若 $Q \neq K$ ，则反应未达到平衡状态。

根据反应商 Q 与平衡常数 K 的大小关系，还能判断反应是“未完全”还是“过了头”，即正在发生的是正反应还是逆反应。

若 $Q < K$ ，则还需再进行一些正反应，让分子中的 $c(C)$ 和 $c(D)$ 增大、分母中的 $c(A)$ 和 $c(B)$ 减小，才能让 Q 增大到等于 K ，让反应达到平衡。即：若 $Q < K$ ，则正反应还未进行完全，正在进行的是正反应。

反之，若 $Q > K$ ，则需进行一些逆反应，让分子中的 $c(C)$ 和 $c(D)$ 减小，分母中的 $c(A)$ 和 $c(B)$ 增大，才能让 Q 减小到等于 K ，让反应达到平衡。即：若 $Q > K$ ，则正反应进行得过了头，正在进行的是逆反应。

10.3 化学平衡常数的重要特点

化学平衡常数描述的是达到平衡状态的可逆反应中，各物质含量之间的数量关系，能定量地描述反应进行的程度。并且一个反应与其逆反应的平衡常数之间、分步反应与总反应的平衡常数之间也有重要的数量关系。

10.3.1 平衡常数与可逆反应的关系

对于一个反应，只要温度确定，无论起始条件只有反应物，还是只有产物，还是反应物与产物都有，平衡常数都是定值，各物质的含量的数量关系恒定，都满足化学平衡常数的等式。

例如, 对于反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$, 设温度 T 下的平衡常数为 50。则下列几种不同的起始条件: (1) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2$ 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{I}_2$; (2) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2$ 和 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{I}_2$; (3) $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HI}$; 最终达到平衡状态时, 都是 $K = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)} = 50$ 。

根据化学平衡常数 K 的定义式, 一个化学反应的平衡常数 K 越大, 反应进行得越完全, 即反应限度越大。若 K 非常大, 则反应进行得很完全, 通常认为是不可逆反应。若 K 非常小, 则反应几乎不进行, 通常认为不能进行。若 K 大小适中, 通常认为是可逆反应。具体 K 多大算“大”、多小算“小”, 多少算“适中”, 没有固定的标准, 可以凭感觉直观判断或根据具体情况决定。

10.3.2 平衡常数的影响因素

对于确定的化学反应, 改变化学平衡常数的因素只有一个: 温度。其他因素都不改变平衡常数。

对于吸热反应, 升高温度同时加快正反应和逆反应的速率, 但更有利于加快正反应的速率, 化学平衡常数增大。降低温度同时减慢正反应和逆反应的速率, 对正反应速率减慢的程度大于逆反应, 化学平衡常数减小。

对于放热反应, 升高温度同时加快正反应与逆反应的速率, 但更有利于加快逆反应的速率, 化学平衡常数减小。降低温度同时减慢正反应与逆反应的速率, 对正反应速率减小的程度小于逆反应, 化学平衡常数增大。

根据热力学原理, 一对可逆反应中, 正反应和逆反应一定是一个吸热反应, 另一个放热反应, 改变温度就改变了正反应与逆反应究竟谁占主导优势。

温度对化学平衡的影响的解释为: 对于吸热反应, 温度越高, 可供反应吸收的能量越多, 于是反应越容易进行; 温度越低, 可供反应吸收的能量越少, 于是反应越难以进行。对于放热反应, 温度越高, 反应越难以向外界释放热量, 于是反应越难以进行; 温度越低, 反应越容易向外界释放热量, 于是反应越容易进行。

10.3.3 化学平衡与反应速率的关系

化学平衡与反应速率之间没有必然联系。反应速率描述反应进行的快慢, 化学平衡描述反应进行的限度, 取决于正反应与逆反应的相对快慢。

有的反应速率很快, 平衡常数很小, 虽然反应迅速达到平衡, 但转化率很低, 如反应 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ 在常温常压下的较快达到平衡, 但转化很不完全。

有的反应速率很慢, 平衡常数很大, 虽然反应需很长时间才能达到平衡, 但只要时间充足, 反应物几乎全都转化为产物, 如反应 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ 在常温常压下且不点燃的情况下反应速率极慢, 但达到平衡后反应物几乎全都转化为产物。

有的反应速率很快，平衡常数很大，反应迅速进行，并且反应物全都转化为产物，如反应 $\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$ 在常温常压下就很剧烈，并且反应物全都转化为产物。

有的反应速率很慢，平衡常数很小，反应进行得很慢，并且只有很少的反应物转化为产物，通常认为不能发生的反应大都是此类。

10.3.4 关联反应的平衡常数间的关系

化学平衡常数的表达式跟反应方程式有直接联系，用反应方程式之间的运算方式能推导出化学平衡常数之间的关系。

性质 1: 对于平衡常数为 K_0 的反应方程式，如果让各反应物和产物的系数都乘以 n ，那么新的平衡常数变为相应的次方： $K_n = K_0^n$ ，其中 n 可以是整数、分数、负数。

例如，反应 $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NaClO}(\text{aq}) + \text{NaCl}(\text{aq})$ 的平衡常数为：

$$K_0 = \frac{c(\text{NaClO}) \cdot c(\text{NaCl})}{c^2(\text{NaOH}) \cdot c(\text{Cl}_2)}。$$

各物质的系数都乘以 2： $2\text{Cl}_2(\text{g}) + 4\text{NaOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{NaClO}(\text{aq}) + 2\text{NaCl}(\text{aq})$ ，

$$\text{平衡常数为：} K_2 = \frac{c^2(\text{NaClO}) \cdot c^2(\text{NaCl})}{c^4(\text{NaOH}) \cdot c^2(\text{Cl}_2)}。$$

比较两个方程的平衡常数的表达式可得： $K_2 = K_0^2$ 。

性质 2: 正反应和逆反应的平衡常数互为倒数。需注意：需要反应温度、各物质的聚集状态、方程式中的系数等都相同，只是将“ \rightleftharpoons ”的两边颠倒位置。

例如，反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 的平衡常数为： $K_0 = \frac{p^2(\text{HI})}{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{I}_2)}$ 。

相同条件下，反应 $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 的平衡常数为： $K_{-1} = \frac{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{I}_2)}{p^2(\text{HI})}$ 。

比较两个方程的平衡常数的表达式可得： $K_{-1} = \frac{1}{K_0}$ 。逆反应相当于让原反应

中各物质的系数都乘以 -1 ，由性质 1 可得： $K_{-1} = K_0^{-1} = \frac{1}{K_0}$ 。

性质 3: 对于可以分解为多个步骤的反应，总的化学反应的平衡常数 $K_{\text{总}}$ ，等于每一步化学反应的平衡常数 K_1 、 K_2 、 $K_3 \cdots$ 的乘积： $K_{\text{总}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdots$

例如， H_3PO_4 完全电离的总反应方程式为： $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ ，平衡常数

$$\text{的表达式为：} K_{\text{总}} = \frac{c^3(\text{H}^+) \cdot c(\text{PO}_4^{3-})}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)}。$$

H_3PO_4 的一级电离的反应方程式为: $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$, 平衡常数为:

$$K_1 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)}。$$

H_3PO_4 的二级电离的反应方程式为: $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$, 平衡常数为:

$$K_2 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}。$$

H_3PO_4 的三级电离的反应方程式为: $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$, 平衡常数为:

$$K_3 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{PO}_4^{3-})}{c(\text{HPO}_4^{2-})}。$$

三个逐级电离反应的平衡常数表达式相乘后恰好可以约去一些分子和分母, 相乘后化简可得总反应的平衡常数表达式: $K_{\text{总}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$ 。通常多元酸的二级电离比一级电离更难, 三级电离比二级电离更难, 以此类推, 越来越难。

多元弱酸盐的逐级水解也有同样的规律, 例如, Na_2SO_3 完全水解的总离子方程式为: $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{OH}^-$, 平衡常数为: $K_{\text{总}} = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot c^2(\text{OH}^-)}{c(\text{SO}_3^{2-})}$ 。

Na_2SO_3 的一级水解的离子方程式为: $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$, 平衡常数为: $K_1 = \frac{c(\text{HSO}_3^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{SO}_3^{2-})}$ 。

Na_2SO_3 的二级水解的离子方程式为: $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$, 平衡常数为: $K_2 = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HSO}_3^-)}$ 。

比较上面三个平衡常数的表达式可得: $K_{\text{总}} = K_1 \cdot K_2$ 。通常多元弱酸根离子的二级水解比一级水解更难, 三级水解比二级水解更难, 以此类推, 越来越难。

小结

本章主要学习化学平衡和化学平衡常数, 需重点理解化学平衡是正反应与逆反应的动态平衡这一实质, 能根据有效碰撞理论和过渡态理论直观理解化学平衡的原理, 理清反应速率与化学平衡的联系和区别。需重点掌握化学平衡常数的定义式、含义、计算, 理解平衡常数与平衡、温度、速率间的关系, 能按照定义式进行数学计算和公式变形, 熟练掌握数学近似处理。

第十一章 平衡移动和反应方向

当改变已经处于化学平衡状态的反应体系的某些条件时，体系的平衡可能会被打破，宏观上发生正反应或逆反应，也可能仍保持平衡，宏观上不发生反应，这种现象叫作化学平衡的移动。

体系中发生正反应或逆反应也叫作化学反应的两种方向。除了改变处于平衡状态的反应体系之外，当把可逆反应的反应物和产物混合在一起时，反应体系同样有两种可能的方向：进行正反应或进行逆反应。

化学反应的方向描述的是一个反应体系在某时刻所处的状态，跟反应的能量变化、反应速率、化学平衡都有对应关系，这三个方面之间有共同的内在联系，其原理仍然能用有效碰撞理论和过渡态理论描述和解释。

11.1 化学反应进行的方向

“方向”原本表示空间方位，比如上和下、前和后、左和右等，化学中用方向描述可逆反应进行的状态。

11.1.1 反应方向与反应速率

化学反应只有两个方向：正反应方向和逆反应反向，这两个方向已经书写在反应方程式中。例如，反应 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ 的可逆符号“ \rightleftharpoons ”由两个箭头组成，上边的箭头从左指向右，下边的箭头从右指向左，这就是该反应的两个方向。

若正反应的速率大于逆反应，体系中反应物减少、产物增多，宏观上表现为方程式左边的物质变成右边的物质： $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ ，叫作**正反应方向**。

若逆反应的速率大于正反应，体系中产物减少、反应物增多，宏观上表现为方程式右边的物质变成左边的物质： $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftarrow 2\text{SO}_3$ ，叫作**逆反应方向**。

当正反应与逆反应的速率相等时，体系中反应物和产物的浓度都不变，宏观上表现为没有物质转化，就是化学平衡状态。

反应方向的实质是正反应与逆反应的相对快慢。当且仅当改变正反应与逆反应速率的相对快慢时，才引起反应方向的变化。若同等程度地加快或减慢正反应和逆反应的速率，不改变它们之间的相对快慢，则反应方向不变。

11.1.2 用图表描述化学平衡

用**反应速率-反应过程关系图**能直观地描述正逆反应的相对快慢和化学反应的方向。用横坐标表示反应进度（时间），常用单位为分钟（min），经常省略；纵坐标表示反应速率，常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ，也经常省略，图像上的点的坐标表示各时刻的反应速率，曲线展示反应速率随时间变化的关系。

图 11-1 是一对可逆反应的反应速率-反应时间图像，实线表示正反应的速率随反应进程（或时间）的变化，虚线表示逆反应的速率随反应进程（或时间）的变化。起初，实线高于虚线，表示正反应速率大于逆反应，宏观上表现为正反应方向。随着反应进行，反应物逐渐消耗、产物逐渐增多，正反应速率越来越慢，逆反应速率越来越快，图中表现为实线越来越低、虚线越来越高。最终，两条曲线重合，纵坐标相等，表示正逆反应的速率相等，即反应达到平衡状态，体系中各物质的浓度不再变化。另外，图中逆反应的初始速率不为零，表明体系中起初就有少量产物。若逆反应的初始速率为零，则表明起初没有加入产物。

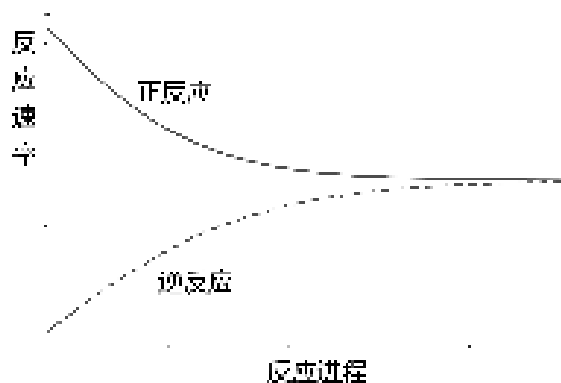


图 11-1

用物质的浓度也能表示反应的进行情况，以反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 为例，如图 11-2 所示，实线表示 H_2 的浓度，虚线表示 HI 的浓度，浓度无法直接体现正反应和逆反应的速率，浓度的变化率（曲线的斜率）就是该物质的反应速率，当物质的浓度不再变化时，反应达到平衡状态。

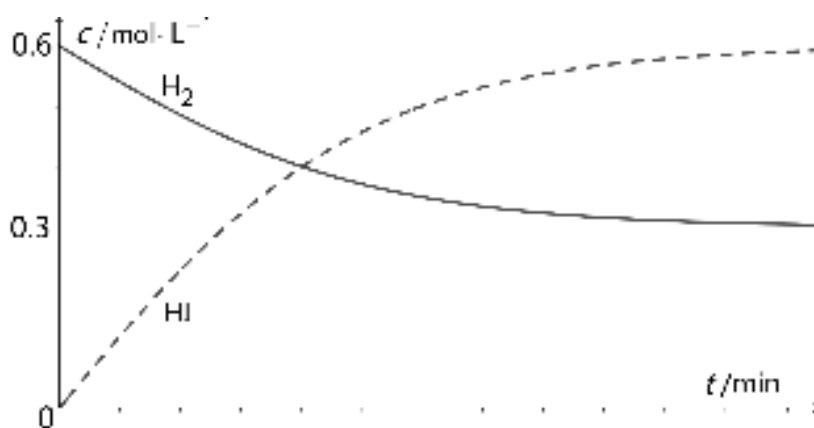


图 11-2

从图 11-2 中可以读出： H_2 的起始浓度为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， HI 的起始浓度为 0。随着反应进行， H_2 的浓度逐渐减小， HI 的浓度逐渐增大。从某时刻开始， H_2 和 HI 的浓度都不再变化，表明反应达到平衡状态，此时 $c(\text{H}_2) = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，

$c(\text{HI}) = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，可求得该温度下的平衡常数为：
$$K = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2)} = \frac{0.6^2}{0.3} = 1.2。$$

需注意区分反应速率-反应进程图像与浓度-时间图像,前者的纵坐标是正反应和逆反应的速率,当且仅当两者相等时,反应达到平衡状态。后者的纵坐标是某物质的浓度,通常某物质的浓度恒定不变时反应达到平衡状态。物质浓度随时间的变化率就是反应速率。

11.2 化学平衡的移动

对于处于平衡状态的化学反应,若改变温度、压强、物质浓度等条件,通常会破坏平衡状态,让反应从宏观的静止状态变成变化状态,直到达到新的平衡状态,这个过程叫作**化学平衡的移动**。

11.2.1 改变温度

设吸热反应 $pA(aq) + qB(aq) \rightleftharpoons mC(aq) + nD(aq)$ 的平衡常数的表达式为:

$$K = \frac{c^m(C) \cdot c^n(D)}{c^p(A) \cdot c^q(B)}$$

。升高温度让平衡常数增大,降低温度让平衡常数减小。若瞬间将温度从 T_0 升高至 T_1 ,则平衡常数由 K_0 增大到 K_1 ,此时的反应商 $Q = K_0 < K_1$,

相当于反应未进行完全,需进行正反应,才能让分子 $c^m(C) \cdot c^n(D)$ 增大、让分母 $c^p(A) \cdot c^q(B)$ 减小,从而让反应商 $Q = K_0$ 增大到 K_1 ,重新达到平衡状态。

上述情况中,体系从平衡状态变为正反应占主导的状态,叫作**平衡向正反应方向移动**。反应按照方程式从左向右进行,也叫作**平衡向右移动**。

图 11-3 是升高温度对吸热反应的化学平衡的影响,实线表示正反应的速率,虚线表示逆反应的速率。起初正逆反应速率相等两条曲线重合, t_1 时刻突然升高温度,正反应和逆反应的速率同时加快,正反应速率比逆反应速率加快得更多,整体表现为进行正反应。随着反应进行,反应物浓度减小、产物浓度增大,正反应速率减慢,逆反应速率加快。直到 t_2 时刻,两条曲线重合,正反应与逆反应的速率重新相等,都比最初的速率快,达到新的平衡。升高温度后平衡常数变化。

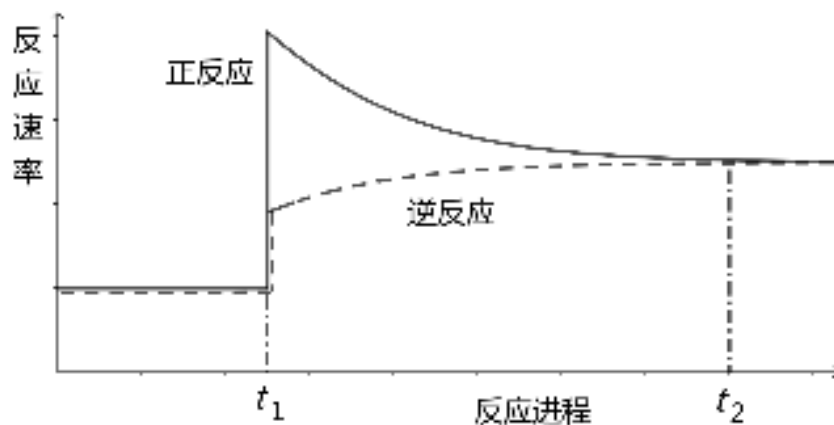


图 11-3

若瞬间将温度从 T_0 降低至 T_2 ，则平衡常数由 K_0 减小到 K_2 ，此时的反应商 $Q = K_0 > K_2$ ，相当于反应进行得过了头，需进行逆反应，才能让分子 $c^m(\text{C}) \cdot c^n(\text{D})$ 减小、让分母 $c^p(\text{A}) \cdot c^q(\text{B})$ 增大，从而让反应商 $Q = K_0$ 减小到 K_2 ，重新达到平衡状态。

上述情况中，体系从平衡状态变为逆反应占主导的状态，叫作**平衡向逆反应方向移动**。反应按照方程式从右向左进行，也叫作**平衡向左移动**。

图 11-4 是降低温度对吸热反应的化学平衡的影响，实线表示正反应的速率，虚线表示逆反应的速率。起初正逆反应速率相等两条曲线重合， t_1 时刻突然降低温度，正反应和逆反应的速率同时减慢，正反应速率比逆反应速率减慢得更多，整体表现为进行逆反应。随着反应进行，产物浓度减小、反应物浓度增大，正反应速率加快，逆反应速率减慢。直到 t_2 时刻，两条曲线重合，正反应与逆反应的速率重新相等，都比最初的速率慢，达到新的平衡。降低温度后平衡常数变化。

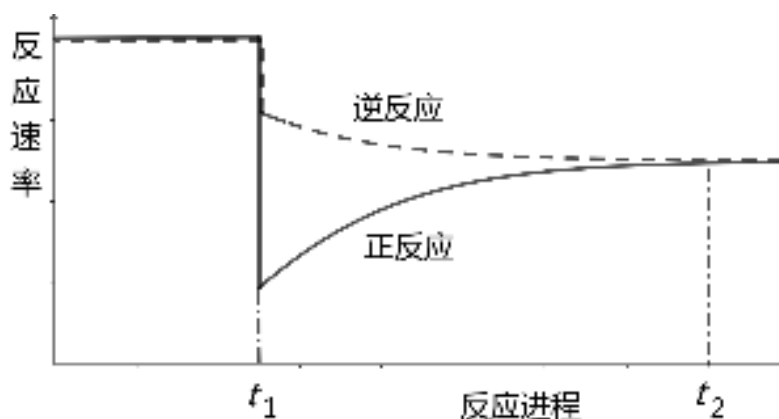


图 11-4

对于放热反应，升高温度同时加快正反应和逆反应的速率，逆反应速率比正反应速率加快得更多，平衡常数减小。降低温度同时减慢正反应和逆反应的速率，逆反应速率比正反应速率减慢得更多，平衡常数增大。请参照分析吸热反应的思路，自行简单绘制反应速率-反应进程图像（只需把图 11-3 和 11-4 中实线和虚线表示的正逆反应对调），并分析升高温度、降低温度对放热反应的速率的影响。

11.2.2 改变压强

根据有效碰撞理论，分子之间需要发生有效碰撞才能发生反应，压强只对气体分子的有效碰撞产生影响，因此只改变压强只对有气体分子参与（消耗或生成）的反应平衡有影响，压强越大分子碰撞的次数越多，改变压强对没有气体分子参与的反应平衡没有影响。

有气体参与的反应可以分为三类：气体分子数不变、气体分子数增多、气体分子数减少。

对于气体分子数不变的反应,增大或减小压强,同等程度地改变了反应物分子之间碰撞、产物分子之间碰撞的频率,因此同等程度地改变正反应和逆反应的速率,两种作用相互抵消,总体上对化学平衡不产生影响。

对于气体分子数减少的反应,反应物中的气体分子比产物中的多。增大压强更有利于气体分子数多的正反应发生有效碰撞,气体分子较少的逆反应发生有效碰撞次数增多的程度较小(若无气体分子则没有增多),平衡向正反应方向移动。

图 11-3 也能描述增大压强对气体分子数减少且产物中有气体的反应的化学平衡的影响,实线表示正反应的速率,虚线表示逆反应的速率。起初正逆反应速率相等两条曲线重合, t_1 时刻突然增大压强,正反应和逆反应的速率同时加快,正反应速率比逆反应速率加快得更多,宏观表现为进行正反应。随着反应进行,反应物浓度减小、产物浓度增大,正反应速率减慢,逆反应速率加快。直到 t_2 时刻,反应达到新的平衡,正反应与逆反应的速率重新相等,都比最初的速率快。增大压强后平衡常数不变,只是因为体系的总压强变化导致各物质的含量发生变化,需要让反应商变得等于平衡常数。

图 11-5 描述了增大压强对反应物中有气体、产物中没有气体的反应的化学平衡的影响,实线表示正反应的速率,虚线表示逆反应的速率。图 11-5 与图 11-3 的主要区别是 t_1 时刻增大压强后,逆反应速率并没有瞬间加快,这是因为产物分子中没有气体,改变压强对其不起作用。逆反应速率逐渐加快是因为正反应速率因增大压强瞬间加快,生成了更多的产物分子。

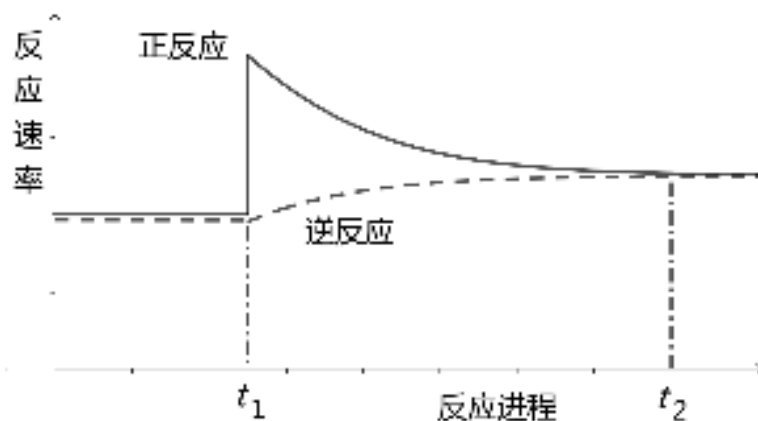


图 11-5

降低压强更不利于气体分子数较多的正反应发生有效碰撞,气体分子较少的逆反应发生有效碰撞次数减少的程度较小(若无气体分子则没有减少),平衡向逆反应方向移动。

图 11-4 也能描述降低压强对气体分子数减少且产物中有气体的反应的化学平衡的影响。图 11-6 是降低压强对反应物中有气体、产物中没有气体的反应的化学平衡的影响,实线表示正反应的速率,虚线表示逆反应的速率。图 11-6 与

图 11-4 的主要区别是产物中有气体分子时，减小压强的瞬间正逆反应速率都瞬间减慢，然后再逐渐趋于平衡；产物中没有气体分子时，减小压强的瞬间只有正反应速率瞬间减慢，然后再逐渐提升，逆反应速率始终逐渐减慢，最终趋于平衡。

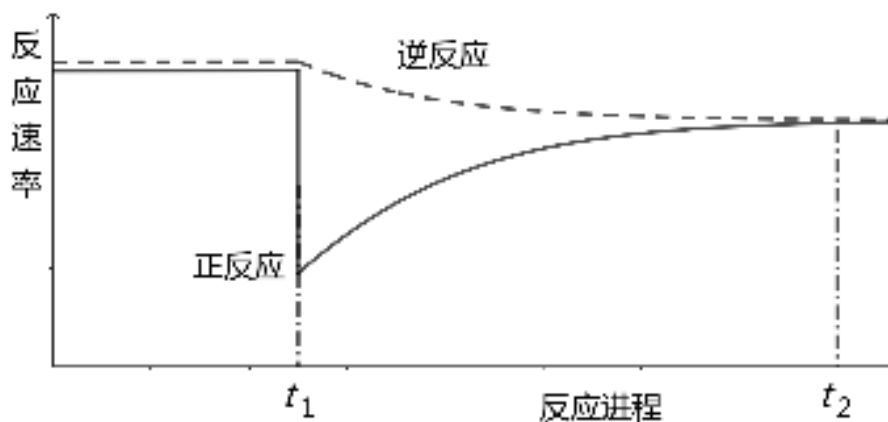


图 11-6

对于气体分子数增多的反应，产物中的气体分子比反应物中的多。增大压强更有利于气体分子数多的逆反应发生有效碰撞，平衡向逆反应方向移动；减小压强更不利于气体分子数多的逆反应发生有效碰撞，平衡向正反应方向移动。具体分析思路可以参照气体分子数减少的反应，只需调换曲线表示的正逆反应就行。

从化学平衡常数的角度分析，设反应 $pA(g) + qB(g) \rightleftharpoons mC(g) + nD(g)$ ，平衡常数的表达式为： $K = \frac{p^m(C) \cdot p^n(D)}{p^p(A) \cdot p^q(B)}$ 。只改变压强不改变化学平衡常数，平衡常数 K 不变。

设总压强由 p_0 改变到 p_1 ，各气体的分压发生同等比例变化，各气体的分压分别由 $p(A)$ 、 $p(B)$ 、 $p(C)$ 、 $p(D)$ 变为 $p(A) \cdot \frac{p_1}{p_0}$ 、 $p(B) \cdot \frac{p_1}{p_0}$ 、 $p(C) \cdot \frac{p_1}{p_0}$ 、 $p(D) \cdot \frac{p_1}{p_0}$ ，代入平衡常数的表达式并化简可得反应商为： $Q = \frac{p^m(C) \cdot p^n(D)}{p^p(A) \cdot p^q(B)} \cdot \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{m+n-p-q}$ 。

对于气体分子数不变的反应， $p+q=m+n$ ，可得： $\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{m+n-p-q} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^0 = 1$ ，此时 $Q=K$ ，反应仍处于平衡状态，平衡不移动。

若气体分子数减少，则 $p+q>m+n$ ，可得 $m+n-p-q<0$ ，若压强升高 $\frac{p_1}{p_0}>1$ ，可得： $\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{m+n-p-q}<1$ ，此时 $Q<K$ ，进行正反应，平衡向正反应方向（右）移动；若压强降低 $\frac{p_1}{p_0}<1$ ，可得： $\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{m+n-p-q}>1$ ，此时 $Q>K$ ，进行逆反应，平衡向逆反应方向（左）移动。

若气体分子数增多, 则 $p+q < m+n$, 可得 $m+n-p-q > 0$, 若压强升高 $\frac{p_1}{p_0} > 1$, 可得: $(\frac{p_1}{p_0})^{m+n-p-q} > 1$, 此时 $Q > K$, 进行逆反应, 平衡向逆反应方向(左)移动; 若压强降低 $\frac{p_1}{p_0} < 1$, 可得: $(\frac{p_1}{p_0})^{m+n-p-q} < 1$, 此时 $Q < K$, 进行正反应, 平衡向正反应方向(右)移动。

用化学平衡常数分析得到的规律跟用有效碰撞理论分析得到的规律一致。

11.2.3 改变物质的浓度

改变物质的浓度对化学平衡移动的影响与改变压强的影响原理相似, 平衡常数 K 不变, 反应商 Q 变化。对于已经达到平衡状态的反应: 若加入反应物或减少产物, 则 Q 减小, $Q < K$, 平衡向正反应方向移动; 若加入产物或减少反应物, 则 Q 增大, $Q > K$, 平衡向逆反应方向移动。

图 11-5 也能描述突然添加反应物对化学平衡的影响, 实线表示正反应的速率, 虚线表示逆反应的速率。 t_1 时刻新加入反应物导致其浓度瞬间增大, 正反应速率突然增大, 逆反应速率不变。随着正反应进行, 反应物逐渐消耗, 产物逐渐生成, 正反应速率逐渐减慢, 逆反应速率逐渐加快, 在 t_2 时刻重新达到平衡。

图 11-6 也能描述突然移除反应物对化学平衡的影响, 实线表示正反应的速率, 虚线表示逆反应的速率。 t_1 时刻减少反应物导致其浓度瞬间减小, 正反应速率突然减小, 逆反应速率不变。随着逆反应进行, 反应物逐渐生成, 产物逐渐消耗, 正反应速率逐渐加快, 逆反应速率逐渐减慢, 在 t_2 时刻重新达到平衡。

把图 11-5 和图 11-6 中实线与虚线的表示的正反应与逆反应对调, 就分别得到突然添加产物和突然移除产物对化学平衡影响的图像。

11.2.4 平衡的移动与平衡常数

对于确定的化学反应, 温度是影响平衡常数的唯一因素。虽然改变温度、压强、物质的浓度都能让化学平衡移动, 但只有改变温度让平衡常数发生了变化, 改变压强和物质的浓度都没有改变平衡常数。

改变温度的效果是改变平衡常数, 不改变反应商, 从而破坏平衡状态, 待反应充分进行后, 各物质的平衡浓度相应变化, 最终达到新的平衡常数。

改变压强、物质的浓度的效果是改变反应商, 不改变平衡常数, 从而破坏平衡状态, 待反应充分进行后, 各物质的浓度最终回归原来的平衡常数。

11.3 勒夏特列原理

勒夏特列原理用简洁直观的语言总结了改变实验条件导致化学平衡移动的一般性经验规律，对于判断化学平衡移动的方向非常有效，遇到陌生的改变方式时也能使用勒夏特列原理解释和预测平衡的移动情况。

11.3.1 勒夏特列原理

勒夏特列原理的内容为：**对于已经达到平衡的可逆反应，如果改变某项反应条件并破坏平衡状态，那么平衡将会向减弱这种变化的方向移动。**

勒夏特列原理跟《老子》中的“天之道损有余而补不足”相似：对于已经达到平衡的反应，若突然让一个参数增大（“有余”），则反应向减小（“损”）该参数的方向移动；若突然让一个参数减小（“不足”），则反应向增大（“补”）该参数的方向移动。

需注意，勒夏特列原理中使用的动词是“减弱”，而不是“完全抵消”，更不会“反超”。另外，勒夏特列原理虽然在大多数时候都有效，但只是根据大量规律概括总结出的经验性规律。

11.3.2 改变温度

升高温度，要减弱这种变化，让体系的温度不要升得那么高，需要通过吸收热量来降低温度，因此平衡向吸热反应的方向移动。若正反应吸热，则平衡向正反应方向（右）移动。若正反应放热，则平衡向吸热的逆反应方向（左）移动。

降低温度，要减弱这种变化，让体系的温度不要降得那么低，需要通过释放热量来升高温度，因此平衡向放热反应的方向移动。若正反应吸热，则平衡向放热的逆反应方向（左）移动。若正反应放热，则平衡向正反应方向（右）移动。

11.3.3 改变压强

增大压强，要减弱这种变化，让体系的压强不要增得那么大，需要减少气体分子的数量来减小体系的压强，因此平衡向气体分子数减少的方向移动。若反应中气体分子数增加，则平衡向气体分子数减少的逆反应方向（左）移动。若反应中气体分子数减少，则平衡向气体分子数减少的正反应方向（右）移动。若反应中气体分子数不变，则平衡移动无法减弱这种变化，平衡不移动。

减小压强，要减弱这种变化，让体系的压强不要减得那么小，需要增加气体分子的数量来增大体系的压强，因此平衡向气体分子数增多的方向移动。若反应中气体分子数增加，则平衡向气体分子数增加的正反应方向（右）移动。若反应中气体分子数减少，则平衡向气体分子数增加的逆反应方向（左）移动。若反应中气体分子数不变，则平衡移动无法减弱这种变化，平衡不移动。

11.3.4 改变物质的浓度

突然增加反应物的浓度，要减弱这种变化，让反应物的浓度不要增加那么多，需要减少它的浓度，因此平衡向消耗反应物的正反应方向（右）移动。

突然减少反应物的浓度，要减弱这种变化，让反应物的浓度不要减少那么多，需要增加它的浓度，因此平衡向生成反应物的逆反应方向（左）移动。

突然增加产物的浓度，要减弱这种变化，让产物的浓度不要增加那么多，需要减小它的浓度，因此平衡向消耗产物的逆反应方向（左）移动。

突然减少产物的浓度，要减弱这种变化，让产物的浓度不要减少那么多，需要增加它的浓度，因此平衡向生成产物的正反应方向（右）移动。

11.4 吉布斯自由能与熵

对于一个陌生的反应，该如何判断该反应能否进行？当反应完全时，是反应物全都转化为产物，还是反应物一点儿也没有发生反应，还是达到一定的平衡状态？其主要判断依据是反应的能量变化，除了直接的吸热与放热之外，还有另一种形式的能量变化也需要考虑：变得更加混乱。

11.4.1 吉布斯自由能

在学习原子中的电子排布和形成化学键时，都使用了能量最低原理，即任何一个体系都会尽可能自发地让自身处于能量最低的状态，这是判断化学反应的方向的基本原理。

焓变反映的是化学反应前后释放或吸收的热量。常见的化学反应中，放热反应占多数，如燃烧反应、中和反应等，此类反应释放热量后，体系自身的能量降低，处于更稳定的状态，称此类反应**能自发进行**。还有少数的吸热反应，通常需要强烈的条件为反应提供能量，如高温、电解等，称此类反应**不能自发进行**，需外界施加一定的条件驱动才能进行。

只根据焓变 ΔH 还不足以完全判断一个反应能否自发进行，需要使用另一个跟能量有关的热力学函数：**吉布斯自由能**，通常用符号 G 表示。吉布斯自由能也是体系的状态参量，只跟体系所处的状态有关，与成为该状态的过程无关。

吉布斯自由能的性质与焓类似，基本单位是焦耳（J）。一个体系的吉布斯自由能的具体数值无法直接得知，通常使用反应前后的吉布斯自由能的变化量 ΔG ，简称**吉布斯自由能变**，常用单位是**千焦每摩尔**（ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ），表示每发生1 mol 该反应体系的吉布斯自由能的变化量。

一个反应的吉布斯自由能变与其逆反应的吉布斯自由能变互为相反数。吉布斯自由能变 ΔG 的定义式为： $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ ，其中， ΔH 是反应的焓变， T 是系统的热力学温度， ΔS 是另一个重要的状态参量：熵的变化量。

11.4.2 熵

熵是体系的混乱程度的标志，通常用符号 S 表示，基本单位是焦耳每开尔文 ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)。体系的混乱程度越高，熵的值越大。体系的熵能通过复杂的数学公式计算出具体数值，高中不需要掌握，只需要知道：**气体的熵远大于液体，液体的熵远大于固体**。

这是因为气体没有固定的体积，气体分子能在整个空间中自由地任意运动，非常混乱。液体的密度远大于气体，液体分子只能在固定体积的较小空间中较自由地移动，比较混乱。固体分子固定在确定的位置上不能自由移动，非常有序。

一个体系的熵的大小虽然能通过计算得到，但极其复杂和麻烦，因此通常直接测量体系的熵值的变化，即熵变 ΔS ，常用单位是 $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，表示在某温度下发生 1 mol 反应后体系的熵的变化量。按照熵变的定义，若反应前后气体分子数增多，则体系的熵增大， $\Delta S > 0$ 。若反应前后气体的分子数减少，则体系的熵减小， $\Delta S < 0$ 。液体和固体的熵的变化远小于气体，因此通常只考虑气体。

需注意，熵的单位跟焓和吉布斯自由能不同，相差一个热力学温度的单位开尔文。熵（熵变）与热力学温度的乘积的单位跟焓（焓变）和吉布斯自由能（吉布斯自由能变）相同，这一单位关系在吉布斯自由能变的定义式 $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ 中得到体现。温度也是跟体系的混乱程度有关的参数，对于一个体系，温度越高则混乱度越大。

熵增原理是跟能量最低原理同等重要的基本物理规律，其内容为：一切体系都有自发地变得混乱度增大的倾向。

11.4.3 吉布斯自由能变与反应方向的关系

吉布斯自由能变与反应方向有非常直接的对应关系：若 $\Delta G < 0$ ，则反应能自发进行，逆反应不能自发进行。若 $\Delta G > 0$ ，则反应不能自发进行，逆反应能自发进行。若 $\Delta G = 0$ ，则反应达到平衡状态。

吉布斯自由能变的定义式： $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ 中，温度恒为正数 $T > 0$ ，那么：

若反应放热 $\Delta H < 0$ 且反应中气体分子数增多 $\Delta S > 0$ ，则 $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ 恒成立，反应在任何温度下都能自发进行。

若反应吸热 $\Delta H > 0$ 且反应中气体分子数减少 $\Delta S < 0$ ，则 $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S > 0$ 恒成立，反应在任何温度下都不能自发进行。

若反应吸热 $\Delta H > 0$ 且反应中气体分子数增多 $\Delta S > 0$ ，则 $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ 的正负号跟温度 T 有关。若 T 足够大，则 $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ ，反应在高温下能自发进行。若 T 不够大，则 $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S > 0$ ，反应在低温下不能自发进行。由于这类反应能够发生主要归功于很大的熵增 $T \cdot \Delta S$ ，因此叫作**熵驱动的反应**。

若反应放热 $\Delta H < 0$ 且反应中气体分子数减少 $\Delta S < 0$ ，则 $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ 的正负号也跟温度 T 有关。若 T 足够小， $|T \cdot \Delta S| < |\Delta H|$ ，因为 $T \cdot \Delta S$ 和 ΔH 都是负数，去掉绝对值符号变为 $T \cdot \Delta S > \Delta H$ ，即 $\Delta G < 0$ ，反应在低温下能自发进行。若 T 不够小， $|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$ ，去掉绝对值符号变为 $T \cdot \Delta S < \Delta H$ ，即 $\Delta G > 0$ ，反应在高温下不能自发进行。由于这类反应能够发生主要归功于释放热量 ΔH ，因此叫作**焓驱动的反应**。

综合体系有将自身能量降低的趋势、体系有将自身混乱度增加的趋势这两条基本规律。若反应放热 $\Delta H < 0$ 且混乱度增加（气体分子数增多） $\Delta S > 0$ ，则反应能自发进行。若反应吸热 $\Delta H > 0$ 且混乱度减小（气体分子数减少） $\Delta S < 0$ ，则反应不能自发进行。若反应吸热 $\Delta H > 0$ 且混乱度增加（气体分子数增多） $\Delta S > 0$ ，则反应高温能进行，低温不能进行，是熵驱动的反应。若反应放热 $\Delta H < 0$ 且混乱度减小（气体分子数减少） $\Delta S < 0$ ，则反应低温能进行，高温不能进行，是焓驱动的反应。

小结

本章主要学习化学平衡的移动和化学反应的方向，涉及能量变化、反应速率、化学平衡等化学反应原理的各个方面，是对整个化学反应原理块面的综合和总结，需对这些方面的原理和规律都有充分的理解，并能进行一定的推理和分析，能从反应方程式和已知数据中读取关于反应的能量变化、气体分子数变化等重要信息，以及从反应速率-反应进程图像或物质的浓度-时间图像中读取重要信息。

第十二章 水溶液中的平衡

水是生命赖以生存的环境，水溶液是最常见的发生化学反应的体系，水溶液中的反应和平衡是非常重要的研究对象，本章使用刚学习的化学反应的基本原理，详细研究分析水溶液中的反应。

水溶液中的平衡是整个溶液系统的平衡，达到平衡状态后，各分子和离子的浓度需要同时满足所有涉及到的平衡，需要从整体的视角研究分析。水溶液中的平衡的计算同样需要使用数学近似处理。

水溶液中存在多种平衡，主要有电离平衡、水解平衡、溶解平衡、配位平衡、氧化还原平衡等，高中主要学习前三种平衡，有时同一物质同时参与不同类型的平衡，需要一并考虑。

12.1 水的电离和溶液的酸碱度

习惯上，把电离出的阳离子只有 H^+ 的电解质叫作**酸**，电离出的阴离子只有 OH^- 的电解质叫作**碱**，电离出的离子中不含 H^+ 和 OH^- 的电解质叫作**盐**。若溶液中 H^+ 的浓度比 OH^- 大，称溶液显酸性；若溶液中的 OH^- 的浓度比 H^+ 的大，称溶液显碱性。

12.1.1 水的电离平衡和电离平衡常数

水的分子式是 H_2O ，1 个 H_2O 能电离生成 1 个 H^+ 和 1 个 OH^- ，离子方程式为： $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ，水溶液的酸碱性以 H^+ 与 H_2O 的相对浓度为标准。 H_2O 的电离反应实际上是 2 个 H_2O 的反应，生成 1 个水合氢离子 H_3O^+ 和 1 个 OH^- ，离子方程式为： $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ ，只是习惯上简写为 1 个 H_2O 电离生成 1 个 H^+ 和 1 个 OH^- 。

H_2O 的电离是可逆反应，常温常压下只有很小比例的 H_2O 发生电离，电离平衡常数为： $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14}$ ，其中 K_w 叫作**水的离子积常数**，按照化学平衡的基本规律，常温常压下的任意水溶液中，当系统达到平衡状态时，恒有 $K_w = 10^{-14}$ 。 H_2O 的电离是吸热反应，升高温度有利于电离，电离平衡常数增大。

H_2O 的电离的逆反应是中和反应： $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ ，中和反应释放大量能量。常温常压下 H_2O 的电离反应的平衡常数很小，其逆反应中和反应的平衡常数很大，因此通常认为中和反应是不可逆反应。

规定：若 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 则称水溶液显**中性**，若 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 则称水溶液显**酸性**，若 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$ 则称水溶液显**碱性**。

12.1.2 水溶液的 pH

pH 的定义为：溶液中 H^+ 浓度的负对数，即 pH 是关于 $c(\text{H}^+)$ 的函数，其函数表达式为： $\text{pH} = -\lg[c(\text{H}^+)]$ 。

从数学上分析该函数的含义：首先，对 $c(\text{H}^+)$ 取以 10 为底的对数，那么 pH 每相差 1，表示溶液中 H^+ 的浓度相差 10 倍，pH 直接反映 H^+ 浓度的数量级。在此基础上取负数，这是因为通常 $c(\text{H}^+)$ 都很小， $\lg[c(\text{H}^+)]$ 通常是负数，取负数后绝大多数情况下得到的 pH 都是正数，更便于计算和使用。

常温常压下，水溶液或纯水中 H^+ 与 OH^- 的浓度相等，联立得到方程组：

$$\begin{cases} c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) \\ c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \end{cases}, \text{解得 } c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{pH} = 7。 \text{若溶液显酸性，则 } c(\text{H}^+) > 10^{-7} > c(\text{OH}^-), \text{pH} < 7; \text{若溶液显碱性，则 } c(\text{H}^+) < 10^{-7} < c(\text{OH}^-)。$$

表 12-1 是常温常压下水溶液中 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 与 pH 的对应关系。

酸性溶液			碱性溶液		
$c(\text{H}^+)$	$c(\text{OH}^-)$	pH	$c(\text{H}^+)$	$c(\text{OH}^-)$	pH
1	10^{-14}	0	10^{-8}	10^{-6}	8
10^{-1}	10^{-13}	1	10^{-9}	10^{-5}	9
10^{-2}	10^{-12}	2	10^{-10}	10^{-4}	10
10^{-3}	10^{-11}	3	10^{-11}	10^{-3}	11
10^{-4}	10^{-10}	4	10^{-12}	10^{-2}	12
10^{-5}	10^{-9}	5	10^{-13}	10^{-1}	13
10^{-6}	10^{-8}	6	10^{-14}	1	14

中性溶液		
$c(\text{H}^+)$	$c(\text{OH}^-)$	pH
10^{-7}	10^{-7}	7

(浓度单位： $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

表 12-1

观察表 12-1 中的数据，若 $c(\text{H}^+) = 10^{-x}$ ，则 $\text{pH} = x$ ，溶液的 pH 就是底数为 10 时指数的负数，即 pH 的数学含义。溶液的酸性越强， $c(\text{H}^+)$ 越大，指数 $-x$ 越大， $x = \text{pH}$ 越小。溶液的碱性越强， $c(\text{H}^+)$ 越小，指数 $-x$ 越小， $x = \text{pH}$ 越大。

pH 可以小于 0 或大于 14, 将 $c(\text{H}^+)$ 代入 pH 的定义式计算就行, 算出来是多少就是多少, 不需要感到“古怪”。理论上 $c(\text{H}^+)$ 只能非常接近 0 而不可能等于 0, 反映为 $c(\text{H}^+) = 10^{-x}$ 中的 x 非常大, 此时 pH 非常大。

需注意, 判断溶液显酸性还是碱性的根本标准是 H^+ 与 OH^- 浓度的相对大小, 而不是 $\text{pH} = 7$ 的绝对数值。若温度升高, K_w 增大, 中性水溶液的 $c(\text{H}^+)$ 增大, $\text{pH} < 7$, 由于仍满足 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 因此溶液仍显中性。若无专门说明, 通常默认条件为常温常压, 此时 $K_w = 10^{-14}$, 才满足中性条件下 $\text{pH} = 7$ 。

pH 的定义还能推广到其他溶质, 如 pOH 表示溶液中 OH^- 浓度的负对数: $\text{pOH} = -\lg[c(\text{OH}^-)]$ 。根据水的离子积常数 $K_w = 10^{-14}$ 可推得, 常温常压下恒有: $\text{pH} + \text{pOH} = -\lg[c(\text{H}^+)] - \lg[c(\text{OH}^-)] = -\lg[c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)] = -\lg K_w = 14$ 。

12.1.3 水的电离平衡常数与溶液 pH 的计算

水的电离平衡常数的定义式 $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 以及常温常压下 $K_w = 10^{-14}$ 是非常重要的参数, 是计算溶液的 pH 的重要条件之一。

对于酸性溶液, 通常直接将 $c(\text{H}^+)$ 代入 pH 的定义式就能计算出溶液的 pH。例如, 在水溶液中加入大量酸, 让 $c(\text{H}^+) = 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溶液的 pH 为: $-\lg 10 = -1$ 。

对于碱性溶液, 溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 很小, H^+ 只来源于 H_2O 的电离, 因此需要通过 $c(\text{OH}^-)$ 和 K_w 计算溶液的 pH。例如, 若溶液中 $c(\text{OH}^-) = 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 代入 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14}$ 可得 $c(\text{H}^+) = 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液的 pH 为: $-\lg 10^{-15} = 15$ 。

需注意, 当前学习的水的离子积常数以及其他弱电解质的电离平衡常数的数值只适用于水溶液, 液氨、乙醇、硫酸等其他溶剂体系中, 各物质电离平衡常数是其他数值, 但同样遵循化学平衡的基本规律。

12.1.4 强电解质和弱电解质

有的电解质在水溶液中完全电离, 全都以离子的形态存在, 叫作**强电解质**, 完全电离的酸叫作**强酸**, 完全电离的碱叫作**强碱**。有的电解质在水溶液中不完全电离, 绝大部分都以分子形式存在, 只电离出很小比例的离子, 叫作**弱电解质**, 不完全电离的酸叫作**弱酸**, 不完全电离的碱叫作**弱碱**。

弱酸的酸根离子与阳离子形成的盐叫作**弱酸盐**, 其中与强碱的阳离子形成的弱酸盐叫作**弱酸强碱盐**。弱碱的阳离子与酸根离子形成的盐叫作**弱碱盐**, 其中与强酸的酸根离子形成的盐叫作**强酸弱碱盐**。弱酸的酸根离子与弱碱的阳离子形成的盐叫作**弱酸弱碱盐**。

用实验的方法容易判断某种酸或碱的强弱：只需要配置出已知浓度的溶液，测量该溶液的 pH，再跟假设它完全电离条件下计算出的理论 pH 比较，如果测量值和计算值相同（或差不多），那么就是强酸或强碱；如果测量值的酸性或碱性远小于计算值，那么就是弱酸或弱碱。

对于不是酸或碱的盐类，由于弱酸的酸根离子和弱碱的阳离子容易发生水解，因此将盐配置成溶液后测量 pH，若溶液显中性则很可能是强电解质，若溶液显酸性或碱性则很可能是弱电解质。除了用实验的方法之外，通过学习化学知识，记忆掌握常见的强酸、弱酸、强碱、弱碱是更重要和方便的方法。

12.2 弱酸和弱碱的电离

强酸和强碱的电离较简单，根据分子式和浓度计算就行，现在研究稍微复杂的弱酸和弱碱的电离。

12.2.1 一元弱酸的电离平衡

常见的一元弱酸有醋酸 CH_3COOH （也叫作乙酸，简写为 HAc）、氢氰酸 HCN、氢氟酸 HF、次氯酸 HClO 、次溴酸 HBrO 、次碘酸 HIO 、亚硝酸 HNO_2 、甲酸 HCOOH （也叫作蚁酸）、次磷酸 H_3PO_2 等。

一元弱酸的电离跟 H_2O 的电离相似，如 HAc 在水溶液中电离的离子方程式为： $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$ ，常温常压下的平衡常数为： $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = 1.8 \times 10^{-5}$ ，该平衡常数也叫作 HAc 的**电离平衡常数**。虽然 HAc 的电离平衡常数很小，但远大于 H_2O 的离子积常数。

HAc 在水溶液中主要以 HAc 分子形式存在，只有很小的比例电离形成离子，酸的电离平衡常数通常用符号 K_a 表示（ a 表示“酸”acid）。表 12-2 是部分一元弱酸在常温常压下的电离平衡常数，不需要记忆，大致了解即可。

酸	HAc	HCOOH	HCN	HNO_2
K_a	1.8×10^{-5}	1.8×10^{-4}	6.2×10^{-10}	5.1×10^{-4}
酸	HF	HClO	HBrO	HIO
K_a	6.6×10^{-4}	3.0×10^{-8}	2.1×10^{-9}	2.3×10^{-11}

表 12-2

以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液为例，在 1 L 水中加入 0.1 mol HAc 分子，通常默认加入少量溶质后溶液的总体积不变，溶液中主要有 H_2O 和 HAc 两种分子，以及 H^+ 、 Ac^- 、 OH^- 三种离子，现在根据各分子和离子的浓度之间的数量关系，通过列方程、解方程的方法求各物质的浓度。溶剂默认浓度为 1（无单位）。

关系一：HAc 的电离平衡： $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = 1.8 \times 10^{-5}$ ；

关系二： H_2O 的离子积常数： $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14}$ ；

关系三：电荷守恒，正电荷与负电荷的电荷量相等： $c(\text{H}^+) = c(\text{Ac}^-) + c(\text{OH}^-)$ ；

关系四：物料守恒：加入的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 一部分以 HAc 分子形式存在，另一部分电离生成以 1 个 H^+ 和 1 个 Ac^- ，因此： $c(\text{HAc}) + c(\text{Ac}^-) = 0.1$ 。

上面四个关系中共有四个未知数： $c(\text{HAc})$ 、 $c(\text{Ac}^-)$ 、 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ ，并列

出四个方程：

$$\begin{cases} \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = 1.8 \times 10^{-5} \\ c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \\ c(\text{H}^+) = c(\text{Ac}^-) + c(\text{OH}^-) \\ c(\text{HAc}) + c(\text{Ac}^-) = 0.1 \end{cases}, \text{解方程组就能求出各物质的浓度。}$$

现在进行求解，需要进行近似处理，在求和或差时忽略相对很小的数值。

近似一：由于 HAc 的电离平衡常数很小， $c(\text{Ac}^-)$ 很小，近似认为 HAc 分子的实际浓度等于添加的浓度，对第四个等式近似： $c(\text{HAc}) + c(\text{Ac}^-) \approx c(\text{HAc}) = 0.1$ 。

近似二：由于溶液显弱酸性，水的电离被抑制，近似认为 H^+ 全都来自 HAc 的电离，对第三个等式近似： $c(\text{H}^+) = c(\text{Ac}^-) + c(\text{OH}^-) \approx c(\text{Ac}^-)$ 。换言之，酸性溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 非常小，由水电离产生的 $c(\text{OH}^-)$ 跟 $c(\text{H}^+)$ 相等，也非常小可以忽略。

将 $c(\text{HAc}) = 0.1$ 和 $c(\text{H}^+) = c(\text{Ac}^-)$ 代入 $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = 1.8 \times 10^{-5}$ 可得：

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}^+)}{0.1} = 1.8 \times 10^{-5}, \text{解得: } c(\text{H}^+) = 1.3 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}).$$

依次代入各等式可得：

$$c(\text{Ac}^-) = c(\text{H}^+) = 1.3 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}),$$

$$c(\text{HAc}) = 0.1 - c(\text{Ac}^-) = 0.1 - 1.3 \times 10^{-3} = 0.0987 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}),$$

$$c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = \frac{10^{-14}}{1.3 \times 10^{-3}} = 7.7 \times 10^{-12} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}).$$

其中， $c(\text{HAc}) = 0.0987 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 很接近，证明近似一成立。

$c(\text{OH}^-) = 7.7 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $c(\text{Ac}^-) = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 比起来小得可以忽略不计，证明近似二成立。

通常情况下，若 $K_a < 10^{-4}$ ，则弱酸的电离程度很低，可以忽略电离导致溶质分子浓度的减少，可以使用近似一。若 $K_a > 10^{-10}$ ，则弱酸的电离远大于水的电离，

可以忽略水电离产生的 H^+ ，可以使用近似二。综上，若 $10^{-10} < K_a < 10^{-4}$ ，则在计算中可以直接用加入的溶质分子的浓度作为溶质分子的实际浓度，并用溶质电离产生的 H^+ 浓度作为溶液中 H^+ 的实际浓度而忽略水电离产生的 H^+ 。高中阶段常见的一元弱酸的电离平衡常数大都在这个范围内。

12.2.2 一元弱碱的电离

常见的一元弱碱是氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。弱碱的电离与 H_2O 或弱酸的电离类似，如 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在水溶液中电离的离子方程式为： $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ，常温常压下的平衡常数为： $K_b = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = 1.8 \times 10^{-5}$ ，该平衡常数也叫作 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡常数，虽然 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡常数很小，但也远大于 H_2O 的离子积常数。

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在水溶液中主要以 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子形式存在，只有很小的比例电离产生离子。碱的电离平衡常数通常用符号 K_b 表示（ b 表示“碱”base）。

以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液为例，在 1L 水中加入 $0.1 \text{ mol} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子，溶液中主要有 H_2O 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 两种分子，以及 H^+ 、 NH_4^+ 、 OH^- 三种离子，现在根据各分子和离子的浓度间的数量关系，通过列方程、解方程的方法求各组分的浓度。溶剂默认浓度为 1（无单位）。

$$\text{关系一：} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ 的电离平衡：} \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = 1.8 \times 10^{-5};$$

$$\text{关系二：} \text{H}_2\text{O} \text{ 的离子积常数：} c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14};$$

$$\text{关系三：电荷守恒：} c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-);$$

$$\text{关系四：N 元素的物料守恒：} c(\text{NH}_3) + c(\text{NH}_4^+) = 0.1。$$

同样有四个未知数： $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 、 $c(\text{NH}_4^+)$ 、 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ ，并列四个

$$\text{方程：} \begin{cases} \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = 1.8 \times 10^{-5} \\ c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \\ c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) \\ c(\text{NH}_3) + c(\text{NH}_4^+) = 0.1 \end{cases}, \text{解方程组就能求出各物质的浓度。}$$

现在进行求解，同样需进行近似处理，在求和或差时忽略相对非常小的数值。

近似一：由于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡常数很小， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离程度很小，因此 $c(\text{NH}_4^+)$ 很小，近似认为： $c(\text{NH}_3) + c(\text{NH}_4^+) \approx c(\text{NH}_3) = 0.1$ 。

近似二：由于溶液显弱碱性，水的电离程度非常小， H^+ 只有水电离这一个来源，因此 $c(\text{H}^+)$ 非常小，近似认为： $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) \approx c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-)$ 。

将 $c(\text{NH}_3) = 0.1$ 和 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-)$ 代入 $\frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = 1.8 \times 10^{-5}$ 得：

$$\frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{0.1} = 1.8 \times 10^{-5}, \text{ 解得: } c(\text{OH}^-) = 1.3 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}).$$

依次代入各等式可得：

$$c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) = 1.3 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}),$$

$$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.1 - c(\text{NH}_4^+) = 0.1 - 1.3 \times 10^{-3} = 0.0987 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}),$$

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14}}{1.3 \times 10^{-3}} = 7.7 \times 10^{-12} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

其中， $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.0987 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 很接近，证明近似一成立。

$c(\text{H}^+) = 7.7 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $c(\text{NH}_4^+) = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 比起来小得可以忽略不计，证明近似二成立。

12.2.3 多元弱酸和多元弱碱的电离平衡

常见的二元弱酸有草酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、亚硫酸 H_2SO_3 、氢硫酸 H_2S 、碳酸 H_2CO_3 等。二元弱酸的第一步电离已经很不完全，第二步电离还会被第一步电离抑制，从而更加不完全。

磷酸 H_3PO_4 是三元酸，通常认为是中强酸，其实第一步电离也不完全，但高中阶段通常当作完全电离；第二、第三步电离是不完全电离，电离程度依次降低。

高中阶段极少遇到多元弱碱，大都难溶于水或不稳定，如氢氧化铜 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、氢氧化亚铁 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 等。

以 H_2S 为例，各步电离和对应的电离平衡常数分别为：

$$\text{一级电离 (第一步电离): } \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-, K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = 1.3 \times 10^{-7},$$

$$\text{二级电离 (第二步电离): } \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}, K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = 7.1 \times 10^{-15},$$

$$\text{完全电离: } \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}, K_{a\text{总}} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})}.$$

由各平衡常数的表达式可得： $K_{a\text{总}} = K_{a1} \cdot K_{a2}$ ，方程式中是加减关系的各项在平衡常数的表达式中是乘除关系，方程式中各物质的系数在平衡常数的表达式中是相应的指数。

比较 H_2S 的一级电离和二级电离的平衡常数可以发现： H_2S 的一级电离的平衡常数很小，二级电离的平衡常数更是小得多，甚至比水的离子积常数还小。多元弱酸都有该规律：电离的级数越高电离平衡常数越小，这是因为一级电离后，酸根离子失去了带正电荷的 H^+ ，成为带负电的原子团，更难以继续失去带正电的 H^+ ，这跟原子的各级电离能依次增大的原理相似。多元弱碱的多级电离同理。

此外，多元弱酸一级电离产生的 H^+ 让溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 增大，按照二级电离的平衡常数的表达式，二级电离后的酸根离子的浓度只能更低，即一级电离会抑制二级电离。多元弱碱同理。

现在以计算 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{S}$ 溶液中各物质的浓度为例，仍需要使用近似处理。 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{S}$ 溶液中，主要有 H_2O 和 H_2S 两种分子，以及 H^+ 、 HS^- 、 S^{2-} 、 OH^- 四种离子，可以得到五组数量关系：

$$\text{H}_2\text{S} \text{ 的一级电离平衡: } \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = 1.3 \times 10^{-7};$$

$$\text{H}_2\text{S} \text{ 的二级电离平衡: } \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = 7.1 \times 10^{-15};$$

$$\text{H}_2\text{O} \text{ 的离子积常数: } c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14};$$

$$\text{电荷守恒: } c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-});$$

$$\text{S 元素的物料守恒: } c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{S}^{2-}) = 0.1。$$

首先进行近似处理，从加法关系入手：

近似一：对于物料守恒： $c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{S}^{2-}) = 0.1$ ，由于一级电离和二级电离的程度都很小，因此 $c(\text{HS}^-)$ 和 $c(\text{S}^{2-})$ 都忽略不计，近似为： $c(\text{H}_2\text{S}) = 0.1$ 。

近似二：对于电荷守恒： $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-})$ ，由于溶液显弱酸性，因此 $c(\text{OH}^-)$ 很小忽略不计；又由于二级电离常数很小并被一级电离抑制，因此只由二级电离产生的 $c(\text{S}^{2-})$ 也很小忽略不计，综上可以近似为： $c(\text{H}^+) = c(\text{HS}^-)$ 。

$$\text{将 } c(\text{H}_2\text{S}) = 0.1 \text{ 和 } c(\text{H}^+) = c(\text{HS}^-) \text{ 代入 } \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = 1.3 \times 10^{-7} \text{ 得:}$$

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}^+)}{0.1} = 1.3 \times 10^{-7}, \text{ 解得: } c(\text{H}^+) = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 于是: } c(\text{HS}^-) = c(\text{H}^+) = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

$$\text{将 } c(\text{H}^+) = c(\text{HS}^-) \text{ 代入 } \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = 7.1 \times 10^{-15} \text{ 得: } \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}^+)} = 7.1 \times 10^{-15},$$

$$\text{解得: } c(\text{S}^{2-}) = 7.1 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

根据上述计算过程和结果可以得到一条重要规律：对于多元弱酸的稀溶液，二级电离产生的酸根离子的浓度的数值等于二级电离平衡常数： $c(S^{2-}) = K_{a2}$ ，跟加入的溶质浓度无关。该规律对二元、三元或更多元弱酸的二级电离都适用，对三级电离以及更高级的电离不适用。弱碱同理。

最后验证使用的两条近似处理是否合理：

近似一： $c(H_2S) = 0.1 - 1.1 \times 10^{-4} - 7.1 \times 10^{-15} = 0.09989 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ，合理。近似二：

$$c(OH^-) = \frac{10^{-14}}{c(H^+)} = \frac{10^{-14}}{1.1 \times 10^{-4}} = 9.1 \times 10^{-11} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad , \quad c(S^{2-}) = 7.1 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad ,$$

$c(HS^-) = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c(OH^-)$ 和 $c(S^{2-})$ 都比 $c(HS^-)$ 小得多，合理。

表 12-3 是一些二元弱酸的各级电离平衡常数，不需要记忆，大致了解即可。

酸	$H_2C_2O_4$	H_2SO_3	H_2S	H_2CO_3
K_{a1}	5.9×10^{-2}	1.3×10^{-2}	1.3×10^{-7}	4.2×10^{-7}
K_{a2}	6.4×10^{-5}	6.3×10^{-8}	7.1×10^{-15}	5.6×10^{-11}

表 12-3

需注意， $H_2C_2O_4$ 和 H_2SO_3 的一级电离的平衡常数较大，它们的水溶液不能近似认为分子浓度没有因电离而减小，不能使用近似一。酸性溶液中 $c(OH^-)$ 很小可以在加减法中忽略，以及二级电离被一级电离抑制的情况仍然存在，近似二仍然可以使用。

12.3 弱酸盐和弱碱盐的水解

弱酸盐的弱酸根离子和弱碱盐的阳离子能与水发生水解反应，生成相应的弱酸或弱碱。

12.3.1 一元弱酸盐与一元弱碱盐的水解

弱酸盐的水解与相应弱酸的电离是一对互逆的过程，弱碱盐的水解与相应弱碱的电离也是一对互逆的过程，但并不是简单的互为逆反应。例如，水溶液中 NaAc 完全电离生成 Na^+ 和 Ac^- ： $NaAc = Na^+ + Ac^-$ ，其中， Na^+ 能稳定存在， Ac^- 与 H_2O 电离出的 H^+ 结合生成 HAc，并同时生成 OH^- ，该过程叫作 NaAc (或 Ac^-) 的水解，离子反应方程式为： $Ac^- + H_2O = HAc + OH^-$ 。

该反应的平衡常数为： $K_h = \frac{c(HAc) \cdot c(OH^-)}{c(Ac^-)}$ ， K_h 叫作 NaAc (或 Ac^-) 的水解平衡常数，(h 表示“水解” hydrolysis)。 K_h 既能通过实验测定，也能通过 HAc 的电离平衡常数 K_a 与 H_2O 的离子积常数 K_w 计算得到。

Ac^- 的水解可以看作两步连续反应：

反应一： H_2O 的电离： $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ， $K_1 = K_w = 10^{-14}$ ；

反应二： Ac^- 与 H^+ 结合： $\text{H}^+ + \text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{HAc}$ ，该反应是 HAc 电离的逆反应，因此 $K_2 = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{1.8 \times 10^{-5}}$ 。

反应一与反应二相加就是 Ac^- 的水解反应： $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HAc} + \text{OH}^-$ ，于是 Ac^- 的水解平衡常数为： $K_h = K_1 \cdot K_2 = \frac{K_w}{K_a}$ ，比较 K_h 、 K_a 、 K_w 的定义式也能到

该结论： $K_a \cdot K_h = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} \cdot \frac{c(\text{HAc}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{Ac}^-)} = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_w$ 。任意一元弱酸 HA 的弱酸根离子 A^- 形成的弱酸强碱盐，弱酸的电离平衡常数 K_a 、弱酸强碱盐的水解平衡常数 K_h 、水的离子积常数 K_w 间都满足该关系。

将 HAc 的电离平衡常数 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ 和水的离子积常数 $K_w = 10^{-14}$ 代入该式，就能计算出 Ac^- 的水解平衡常数： $K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$ 。

一元弱碱的阳离子与强酸的酸根离子形成的强酸弱碱盐的水解同理，例如， NH_4Cl 的水解平衡： $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ ， NH_4^+ 的水解平衡常数 K_h 的定义式为： $K_h = \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+)}$ ， NH_4^+ 的水解平衡常数 K_h 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡常数 K_b 、水的离子积常数 K_w 间同样满足关系： $K_h = K_w / K_b$ 。

12.3.2 多元弱酸形成的盐的水解

多元弱酸的弱酸盐可以分为两种类型：一种有可电离的 H^+ ，叫作**酸式盐**，如 NaHCO_3 、 NaHS 等；另一种没有可电离的 H^+ ，叫作**正盐**，如 Na_2CO_3 、 Na_2S 等。同理，有可电离的 OH^- 的盐叫作**碱式盐**。

酸式盐的电离或水解平衡，以 NaHCO_3 为例，溶液中同时存在两组可逆反应： HCO_3^- 电离： $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ ， HCO_3^- 水解： $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ 。两个反应的效果相反：电离反应生成 H^+ ，水解反应生成 OH^- ，只能由其中一个反应占主导，或两者恰好完全抵消（极为罕见）。

判断酸式盐电离还是水解占主导的主要依据是这两个反应的平衡常数，平衡常数较大的反应占主导。例如， HCO_3^- 电离的平衡常数就是 H_2CO_3 二级电离的平衡常数： $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$ ， HCO_3^- 水解的平衡常数能由 H_2CO_3 一级电离的平衡常

数和水的离子积常数计算得到： $K_{h2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{4.2 \times 10^{-7}} = 2.4 \times 10^{-8}$ 。由于 $K_{h2} \gg K_{a2}$ ，

因此 HCO_3^- 以水解为主, 溶液显弱碱性, 这跟小苏打有弱碱性的生活经验一致。

现在计算 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 溶液的 pH, 先分别写出相应的电离反应和水解反应的平衡常数的表达式:

$$\text{HCO}_3^- \text{ 的电离平衡常数: } K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)};$$

$$\text{HCO}_3^- \text{ 的水解平衡常数: } K_{h2} = \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HCO}_3^-)};$$

$$\text{H}_2\text{O} \text{ 的离子积常数: } K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-);$$

让电离平衡常数与水解平衡常数的表达式相除, 可以消除一些因子:

$$\frac{K_{a2}}{K_{h2}} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} \div \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HCO}_3^-)} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{OH}^-)}$$

此处需使用一个重要的近似处理: 由于 HCO_3^- 既能电离又能水解, 两者相互竞争并且程度都很小, 因此近似认为电离生成的 CO_3^{2-} 与水解生成的 H_2CO_3 浓度

相近: $c(\text{CO}_3^{2-}) \approx c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 代入上式可以一起约去: $\frac{K_{a2}}{K_{h2}} = \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)}$ 。

$$\text{把 } K_{h2} = \frac{K_w}{K_{a1}} \text{ 代入该式并移项可得: } K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)} K_w,$$

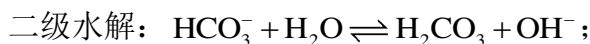
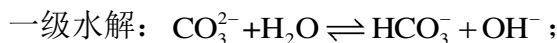
$$\text{把 } K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) \text{ 代入该式并化简可得: } K_{a1} \cdot K_{a2} = c^2(\text{H}^+),$$

$$\text{即 } c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}, \text{ 代入相应的数值 } K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}, K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11} \text{ 可得:}$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{4.2 \times 10^{-7} \times 5.6 \times 10^{-11}} = 4.8 \times 10^{-9} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{ pH} = -\lg 4.8 \times 10^{-9} = 8.3。$$

根据上述推导过程可以得到一条重要规律: **弱酸的酸式盐溶液中 H^+ 的浓度总是等于弱酸的一级和二级电离平衡常数的乘积的平方根:** $c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$, 跟加入酸式盐的浓度无关。该关系对绝大部分常见二元弱酸形成的酸式盐都成立。

正盐的水解平衡, 以 Na_2CO_3 为例, CO_3^{2-} 可以进行两步水解:



根据水解平衡常数 K_h 、电离平衡常数 K_a 、水的离子积常数 K_w 之间的数量关系能计算出一级和二级水解的平衡常数 K_{h1} 和 K_{h2} :

$$K_{h1} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) / c(\text{HCO}_3^-)} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

$$K_{h2} = \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HCO}_3^-)} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-) / c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

计算溶液中各物质的浓度时，可以参照二元弱酸的电离使用有关近似处理，就能计算出溶液中各离子的浓度。

12.3.3 缓冲溶液

如果一个强酸溶液与一个弱酸溶液的 pH 相等，且它们同为一元酸或 n 元酸，由于弱酸的电离程度很小，因此弱酸的实际浓度要比强酸大很多。如 $\text{pH} = 2$ 的 HCl 溶液和 HAc 溶液，容易计算出 HCl 溶液中溶质的浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，还能计算出 HAc 溶液中溶质的浓度约为 $57 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，浓度相差 5700 倍。

对于弱酸溶液，由于弱酸的电离程度很低，还有大量弱酸以分子的形式存在，有电离出更多 H^+ 的潜力。如果向弱酸溶液中加入少量碱，中和掉部分 H^+ ，那么未电离的弱酸分子能继续电离出 H^+ ，减弱加入碱对溶液 pH 的影响。

对于强碱弱酸盐溶液，由于弱酸根离子的水解程度很低，还有大量弱酸根离子没有水解，有与更多 H^+ 结合的潜力。如果向强碱弱酸盐溶液中加入少量酸，未水解的弱酸根离子能继续与 H^+ 结合，减弱加入酸对溶液 pH 的影响。

根据上述弱酸减弱加入少量碱、弱酸盐减弱加入少量酸的作用，将一定比例的弱酸及其弱酸强碱盐配置成混合溶液，既能减弱加入少量酸产生的影响，又能减弱加入少量碱产生的影响，能对抗外来酸或碱的“冲击”，起到稳定溶液的 pH 的“缓冲”作用，这种由弱酸及其弱酸盐混合而成的溶液叫作**缓冲溶液**，这样的弱酸与弱酸盐叫作**缓冲对**。

以 HAc-NaAc 缓冲溶液为例，如果加入少量酸，则溶液中的 Ac^- 与 H^+ 结合生成 HAc ，维持溶液的 pH 基本不变；如果加入少量碱，则溶液中的 HAc 与 OH^- 中和，仍维持溶液的 pH 基本不变。

对于 HAc-NaAc 缓冲溶液， NaAc 电离出的 Ac^- 抑制 HAc 的电离， HAc 反过来抑制 NaAc 的水解，因此可以近似认为 Ac^- 的实际浓度等于加入 NaAc 的浓度。

由 HAc 的电离平衡常数可得：
$$K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{NaAc})}{c(\text{HAc})}$$
，其中 $c(\text{HAc})$

和 $c(\text{NaAc})$ 是实际加入的物质的浓度，近似等于溶液达到平衡状态时各物质的实际浓度。对该式稍作变形就能计算出缓冲溶液中 H^+ 的浓度：
$$c(\text{H}^+) = K_a \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{NaAc})}$$

由该等式可知：**缓冲溶液中 H^+ 的浓度等于弱酸的电离平衡常数乘以实际加入的弱酸和弱酸盐的浓度之比。**

同理，利用弱碱和弱碱盐的相似性质也能配置缓冲溶液，其原理跟弱酸和弱酸盐形成的缓冲对相同。

常用的缓冲对有 HAc-NaAc 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 等，根据弱酸和弱碱的电离平衡常数还能设计出其他缓冲对。人类和很多生物体内都有缓冲系统，用于维持体内环境 pH 的稳定。

缓冲溶液有一定的缓冲范围，若加入的酸或碱过多，“冲击”太过强烈，缓冲溶液将失去缓冲作用，不再能抵抗加入酸或碱对 pH 的影响。

12.4 溶解平衡、配位平衡、氧化还原平衡

水溶液中溶质的溶解与沉淀、配位键的生成与断裂、氧化反应与还原反应都是一对互逆的过程，存在着平衡。

12.4.1 物质的溶度积常数

难溶于水的电解质实际上并非完全不溶于水，而只是可以共存的离子浓度非常小。溶度积常数是描述物质溶解程度的参数，其定义式的原理是把溶解看作可逆的化学反应。

设化学式为 B_mA_n 的电解质溶于水并电离： $\text{B}_m\text{A}_n(\text{s}) \rightleftharpoons m\text{B}^{n+}(\text{aq}) + n\text{A}^{m-}(\text{aq})$ ，该反应的平衡常数 K_{sp} 叫作该物质的**溶度积常数**，简称**溶度积**，其定义式与化学平衡常数的形式相同： $K_{sp} = c^m(\text{B}^{n+}) \cdot c^n(\text{A}^{m-})$ 。溶质分子大都是固体，不出现在平衡常数的表达式中。（少部分溶质是气体，以分压的形式出现在平衡常数的表达式中）。现在列举一些离子化合物的溶度积常数的表达式：

CaCO_3 的溶度积的表达式为： $K_{sp} = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$ ；

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积的表达式为： $K_{sp} = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)$ ；

Ag_2S 的溶度积的表达式为： $K_{sp} = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})$ 。

根据溶度积的定义式，某溶质的溶度积越大，表示溶解反应进行得越完全，其溶解度越大，即越容易溶于水。某物质的溶度积越小，表示溶解反应进行得越不完全，其溶解度越小，即越难溶于水。

溶度积能用于判断溶液中是否还能继续溶解某种溶质。此时需引入一个新的概念：**离子积**，通常用字母 Q 表示。离子积实际上就是反应商，将溶液中相应离子的实际浓度代入溶度积的表达式，得到的实际值叫作该溶液的**离子积**。

例如， AgCl 的溶解反应： $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ，正反应是溶解过程，逆反应是沉淀过程。若 $Q < K_{sp}$ ，则溶解不完全，还能继续溶解；若 $Q > K_{sp}$ ，则溶解过量，将析出沉淀；若 $Q = K_{sp}$ ，则达到平衡，既不继续溶解也不析出沉淀。

溶质的溶解度跟温度有关，通常温度越高溶解度越大，表 12-4 是一些难溶电解质在室温下的溶度积，大致了解即可不需要记背：

物质	溶度积	物质	溶度积	物质	溶度积
AgCl	1.8×10^{-10}	CaCO ₃	2.9×10^{-19}	Mg(OH) ₂	1.8×10^{-11}
AgBr	5.0×10^{-13}	CaC ₂ O ₄	2.0×10^{-19}	Fe(OH) ₂	4.0×10^{-38}
AgI	9.3×10^{-17}	BaSO ₄	1.1×10^{-10}	Fe(OH) ₃	8.0×10^{-16}
Ag ₂ S	2.0×10^{-49}	BaCO ₃	5.1×10^{-9}	Cu(OH) ₂	2.2×10^{-20}

表 12-4

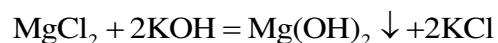
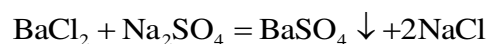
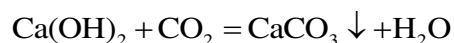
实际当中不存在绝对不溶解的物质，难溶物质的溶解度只是非常小，而不会为 0，因此通常规定当离子的浓度低于某个数值时，就视作该离子沉淀完全。

根据溶度积的定义式，若在溶液中加入溶质中的一种离子，使得 $Q > K_{sp}$ ，则需析出更多沉淀，即加入相同的离子会让溶液溶解相应溶质的能力降低，这种现象叫作**同离子效应**。例如，AgCl 的溶度积为 1.8×10^{-10} ，饱和 AgCl 溶液中 Ag^+ 与 Cl^- 的浓度都是 $\sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.34 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 。若向饱和 AgCl 溶液中加入相同体积的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液，则 Cl^- 的浓度升高到 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， Ag^+ 的浓度需降低到 $1.8 \times 10^{-10} \div 0.1 = 1.8 \times 10^{-9} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ，于是将有大量 AgCl 固体析出。

跟同离子效应相反，若新加入的物质能跟溶液中的某种离子结合，降低该离子的浓度，就能让溶液溶解相应溶质的能力增大。例如， NH_3 能与 Ag^+ 生成稳定的络合物 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ，用浓氨水溶解 AgOH 得到的溶液叫作**银氨溶液**，银氨溶液中的溶质是氢氧化二氨合银 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ ，主要以 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 和 OH^- 形式存在，溶液中 Ag^+ 的浓度很小，远没有达到析出 AgOH 沉淀的浓度。

12.4.2 沉淀反应

沉淀反应是利用不同化合物的溶解度的差异驱动进行的反应，例如：



这些反应都是由易溶于水的物质生成难溶于水的物质，但实际上“易溶”与“难溶”之间没有清晰明确的界限，因此这些反应可以更加严谨地称作是由**溶度积较大的物质生成溶度积较小的物质的反应**。

例如，AgCl 和 AgBr 的溶度积分别是 1.8×10^{-10} 和 5.0×10^{-13} ，相差上千倍，水溶液中 AgCl 能与 NaBr 发生反应： $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{NaBr}(\text{aq}) = \text{AgBr}(\text{s}) + \text{NaCl}(\text{aq})$ ，该反应可以看作两步反应：先 AgCl 溶解，后 AgBr 沉淀。

第一步: $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, $K_1 = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_{sp}(\text{AgCl})$;

第二步: $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgBr(s)}$, $K_2 = \frac{1}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-)} = \frac{1}{K_{sp}(\text{AgBr})}$ 。

总反应的平衡常数为: $K = K_1 \cdot K_2 = \frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{K_{sp}(\text{AgBr})} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{5.0 \times 10^{-13}} = 3.6 \times 10^2$, 平衡

常数很大, 可以进行得很完全。

沉淀反应的原理与从溶液中生成沉淀的反应相同, 都是由溶度积较大的物质生成溶度积较小的物质。例如, 反应 $\text{AgCl(s)} + \text{NaBr(aq)} = \text{AgBr(s)} + \text{NaCl(aq)}$ 与 $\text{AgNO}_3(\text{aq}) + \text{NaBr(aq)} = \text{AgBr(s)} + \text{NaNO}_3(\text{aq})$ 都是由溶解度较大的物质 (AgCl 或 AgNO_3) 生成溶解度较小的物质 (AgBr), 区别只是前者 AgCl 的溶度积很小, 主要以沉淀形式存在, 后者 AgNO_3 的溶度积很大, 主要以溶解后的离子形式存在。如果在后者的溶液中加入严重过量的 AgNO_3 , 使大量 AgNO_3 以固体沉淀形式存在, 那么这两个反应的现象就非常相似了。

12.4.3 配位平衡

配位反应的原理是: 有孤对电子的配体, 能将其孤对电子填充到有空轨道的原子的空轨道中, 形成配位键。提供孤对电子的原子或离子或原子团叫作**配体**, 提供空轨道的原子或离子叫作**中心原子**或**中心离子**。

通常一个中心原子能同时与多个配体形成配位键, 较小的配体 (原子数较少) 大都只能跟一个中心原子形成配位键, 孤对电子较多且满足一定结构特点的配体能与一个中心原子形成多个配位键。一些特殊的配合物中, 有的配体还能与多个中心原子形成多个配位键。

例如, 配位反应 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})_3$, 该反应的平衡常数也叫作**配位平衡常数**: $K = \frac{c(\text{Fe}(\text{SCN})_3)}{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{SCN}^-)}$ 。根据溶液中 Fe^{3+} 与 SCN^- 的浓度之比, 可以生成配位数为 1~6 的多种配合物: $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ 、 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$ 、 $\text{Fe}(\text{SCN})_5^{2-}$ 、 $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$, 各级配位反应以及总的配位反应的平衡常数按照书写化学平衡常数的方式即可。

形成配位化合物能降低相应离子的浓度, 让原本难溶的物质溶解, 或让难以共存的离子在溶液中共存。除了前面列举的银氨溶液的例子之外, Cu^{2+} 在碱性溶液中易生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 蓝色沉淀, 在溶液中加入一定浓度的氨水, 可以生成配合物四氨合铜离子 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 让溶液中 Cu^{2+} 的浓度大大降低, 从而可以在碱性溶液中存在。

12.4.4 氧化还原平衡

一些溶液中进行的氧化还原反应也存在平衡。例如， Cl_2 在碱性溶液中发生歧化反应： $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- = \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$ ，酸性条件下 ClO^- 与 Cl^- 发生归中反应： $\text{HCl} + \text{HClO} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。这实际上是可逆反应： $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{HClO} + \text{H}^+$ ，碱性溶液消耗产物中的 H^+ ，有利于正反应进行，平衡向正反应方向移动；酸性条件补充产物中的 H^+ ，有利于逆反应进行，平衡向逆反应方向移动。

小结

本章主要学习水溶液中的电离平衡、水解平衡、溶解平衡等多种化学平衡，重点和难点是对复杂的溶液系统进行定性分析和定量计算，需要较强的分析推理能力和数学处理能力，需要梳理清楚复杂系统中各组分浓度间的数量关系，根据实际情况进行近似处理让分析计算简化。

第十三章 氧化还原反应和电化学

氧化还原反应的实质是电子的得失或电子的偏移,一些氧化还原反应虽然看起来复杂,但只要弄清反应中转移电子的来源、去处、数量,就掌握了反应的关键信息。重要元素的常见化合价、各价态的稳定性、得失电子能力和数目等知识是学习氧化还原反应的重要知识储备。

电化学是跟电现象有关的化学反应,主要包括原电池和电解池两部分,原电池反应和电解池反应都是氧化还原反应,跟普通氧化还原反应的区别在于氧化反应和还原反应分别在不同位置进行,并伴随电流等物理现象。

学习电化学时,需要清晰地分辨出反应装置中分别对应“电池内部”与“外部电路”的部分,并结合物理学中电压和电流等基本电路知识,理解电化学反应的原理,掌握电化学反应的模型。

13.1 氧化还原反应

氧化还原反应有很多,有的简单有的复杂,但都遵循相同的基本规律。

13.1.1 元素的化合价

氧化还原反应中总是有原子的化合价发生变化,原子的化合价发生变化意味着原子得到或失去电子,元素得失电子的难易程度和数目是最重要的化学性质。

得失电子的难易程度。对于主族元素,周期表中从上向下,原子得到电子的能力依次减弱,失去电子的能力依次增强。周期表中从左向右,原子得到电子的能力依次增强,失去电子的能力依次减弱。

得失电子的数目。对于主族元素,第 n 主族元素的最外层电子数是 n ,最多能失去的电子数是 n (F除外),最高化合价为 $+n$ 价。非金属元素最多能得到的电子数是 $8-n$,最低化合价为 $-(8-n)$ 价,H的最低化合价为 -1 价。

得失电子的方式。原子得失电子有两种方式:一种是直接得到或失去电子,原子得到 n 个电子后化合价降低 n ,失去 n 个电子后化合价升高 n 。另一种是通过共用电子对形成共价键,共用的一对电子当作都属于电负性大的原子,每形成1个共价键,电负性较大的原子化合价降低1,电负性较小的原子化合价升高1。

判断化合物中元素的化合价时,主要有下列规律:

规律一:电中性的分子中,各原子的化合价的代数和为0;带电荷的离子中,各原子的化合价的代数和等于离子所带的电荷数。

规律二:H在化合物中只显 $+1$ 价或 -1 价,H与非金属元素成键时多为 $+1$ 价,少数情况下为 -1 价,H与金属元素成键时为 -1 价,通常碱金属在化合物中只显 $+1$ 价,碱土金属只显 $+2$ 价,第三主族金属只显 $+3$ 价。

规律三：F 在化合物中只显 -1 价。

规律四：O 在化合物中多为 -2 价，除了过氧化物（-1 价，如过氧化钠 Na_2O_2 ）、超氧化物（ $-\frac{1}{2}$ 价，如超氧化钾 KO_2 ）、臭氧化物（ $-\frac{1}{3}$ 价，如臭氧化钾 KO_3 ）、次氟酸（0 价，如次氟酸 HOF ）。

13.1.2 氧化反应和还原反应

氧化还原反应的实质是电子的转移，分为氧化反应和还原反应两个半反应。

例如，铁置换出铜离子的反应： $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$ ，可以分为两个半反应：

Fe 的氧化反应： $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ ，1 个 Fe 失去 2 个电子 e^- ，被氧化为 Fe^{2+} 。

Cu^{2+} 的还原反应： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ ，1 个 Cu^{2+} 得到 2 个电子 e^- ，被还原为 Cu。

这两个半反应相加就能得到完整的原反应，Fe 的电子转移到 Cu^{2+} 上。

氧化反应是原子失去电子、化合价升高的反应，名称来自最早发现金属单质被空气“氧化”为金属氧化物，金属失去电子，化合价升高，被氧化。还原反应是原子得到电子、化合价降低的反应，名称来自最早使用炭等物质从金属氧化物中把金属单质“还原”出来，氧化物中的金属离子得到电子，化合价降低，被还原。

广义上，能将其他物质氧化的试剂都叫作**氧化剂**，如 O_2 、 Cl_2 等；能将其他物质还原的试剂都叫作**还原剂**，如 C、 H_2 等。狭义上也将能直接提供 O 的试剂叫作氧化剂，将能夺走 O 或提供 H 的试剂叫作还原剂，在有机化学中较常用。

综上，氧化还原反应中的主要关系可以概括为：

氧化剂将其他物质氧化，其他物质失去电子，化合价升高，成为氧化产物。氧化剂自身得到电子，化合价降低，从而被还原，成为还原产物。

还原剂将其他物质还原，其他物质得到电子，化合价降低，成为还原产物。还原剂自身失去电子，化合价升高，从而被氧化，成为氧化产物。

氧化剂将还原剂氧化，还原剂被氧化为氧化产物，氧化剂变为还原产物。

还原剂将氧化剂还原，氧化剂被还原为还原产物，还原剂变为氧化产物。

图 13-1 标出了氧化还原反应中各角色之间的关系：

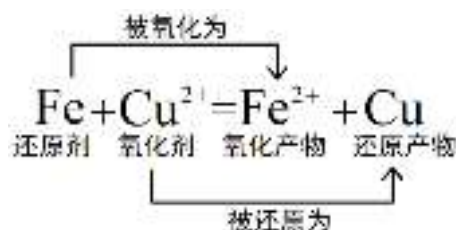


图 13-1

13.1.3 氧化还原反应方程式的书写和配平

虽然氧化还原反应很多，有的看上去还很复杂，但实际上氧化还原反应方程式的书写和配平有非常固定的“模板”可循，只要按部就班地“套模板”就行，这个“模板”的核心是“电子转移”。书写并配平氧化还原反应主要有三个步骤：

第1步：确定氧化剂和还原剂、氧化产物和还原产物。

氧化还原反应的实质是电子的转移，表现为化合价的升降，因此确定各物质在反应中扮演的角色是书写和配平反应的第一步也是关键一步。

首先要确定反应中化合价升高的原子和化合价降低的原子，以及分别升高和降低的价数，一定要确定到具体的原子，而不是简单的元素，有的反应中同一个元素有多种化合价，需要确定化合价发生变化的具体原子。

若已知信息包括所有的反应物和产物，则只需求出各物质中各原子的化合价，再从中找出化合价发生变化的原子就行。若已知信息只包括部分物质，则还需要推测出其他物质，推测的主要依据就是元素化学部分重点学习的各元素得失电子的能力、可形成的化合价态及其稳定性。

氧化剂大多是处于最高化合价的非金属或过渡金属原子、电负性较大却处于正价或0价的原子，如 KMnO_4 中Mn为+7价，处于最高价态，有很强的氧化性；Cl的电负性较大， HClO 中Cl为+1价，有较强的氧化性； O_2 有较强的氧化性。

还原剂大多是处于最低化合价的原子、电负性较小却处于负价或0价的原子，如 H_2S 中S为-2价，有一定的还原性； NaH 中H为-1价，有很强的还原性。金属单质通常都是还原剂。

通常氧化产物和还原产物是较稳定的氧化态，如O的-2价，H的+1价，N形成 N_2 、 NH_3 、 NO 、 NO_2 ，C形成 CO_2 ，Si形成 SiO_2 ，Mn形成 Mn^{2+} 或 MnO_2 。

需留意归中反应与歧化反应，归中反应是同一种元素的不同化合价分别生成相同的中间价态，氧化产物和还原产物是同一种物质。歧化反应是同一种元素分头生成一高一低两种不同的化合价，氧化剂和还原剂是同一物质。

第2步：根据化合价守恒配平氧化剂和还原剂、氧化产物和还原产物的系数。

计算出氧化剂化合价降低的数目与还原剂化合价升高的数目的最小公倍数，再配平就行。这一步暂时只配平含化合价变化的原子的物质，暂时不写不涉及化合价变化的物质，以避免产生混乱或误导。有的反应中，同一种化合物中只有部分发生了变价，（如水分子经常出现这种情况），此时先只按照电子得失配平系数，下一步再确定是否需要额外补充。

第3步：补齐其他物质并配平。

很多氧化还原反应中，除了发生氧化还原反应的物质之外，还会消耗或生成其他“配合”的物质，需要一并配平，让方程式完整。

配平“配合”的物质主要依据是物料守恒和电荷守恒，利用这两个守恒建立等式关系（方程），解出其余物质的系数。**物料守恒**是化学反应前后（方程式的等号两边）各元素的数目相等，**电荷守恒**是化学反应前后（方程式的等号两边）电性相同且净电荷量相等，通常只需使用物料守恒或电荷守恒中的一种就能配平，另一种守恒可以用来验证。

“配合”的物质中最常见的是 H_2O 以及 H^+ 和 OH^- ，若完成第二步配平变价的物质后，产物中的 O（-2 价）比反应物中的多，则需在反应物中补充 O，酸性或中性条件下可以在反应物中加入 H_2O 、产物中加入 2H^+ ，从而贡献出 1 个 O；碱性条件下可以在反应物中加入 2OH^- 、产物中加入 H_2O ，从而贡献出 1 个 O。

若完成第二步配平变价的物质后，产物中的 O（-2 价）比反应物中的少，则需在反应物中消耗 O，酸性条件下可以在反应物中加入 2H^+ 、产物中加入 H_2O ，从而消耗 1 个 O；碱性或中性条件下，可以在反应物中加入 H_2O 、产物中加入 2OH^- ，也消耗 1 个 O。

第 4 步：补充完善其他要素。

判断产物系统中各物质能否共存，是否会进一步反应产生气体、沉淀、弱电解质、络合物，是否会继续发生氧化还原反应或中和反应，是否会与溶剂反应等。若能发生进一步反应，则需直接考虑到反应中，重新改写方程式。若进一步反应进行得较慢，或需要特定条件引发（如点燃），则通常不用考虑。若溶液中的产物与空气中的成分反应，通常也不用写，这是因为已经脱离溶液体系之外。最后根据实际情况添加生成气体的符号“↑”或产生沉淀的符号“↓”即可。

现在具体配平两个氧化还原反应。

例如， KMnO_4 的酸性水溶液与 HCl 反应生成 Cl_2 ，还原产物为 MnCl_2 ，写出并配平化学反应方程式。

第 1 步：确定氧化剂和还原剂、还原产物和氧化产物。发生氧化反应和还原反应的物质都已经明确：氧化剂是 KMnO_4 ，还原剂是 HCl ；还原产物是 MnCl_2 ，氧化产物是 Cl_2 。

还原反应： $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnCl}_2$ ，Mn 由 +7 价降低为 +2 价，每个 Mn 降低 5 价。

氧化反应： $\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2$ ，Cl 由 -1 价升高为 0 价，每个 Cl 升高 1 价。

第 2 步：根据化合价守恒配平氧化剂和还原剂、还原产物和氧化产物的系数。每个 Mn 降低 5 价，每个 Cl 升高 1 价，因此 Mn 与 Cl 的数目比为 1:5：

$\text{KMnO}_4 + 5\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \frac{5}{2}\text{Cl}_2$ ，为了让系数都是整数，让各项系数都乘以 2：

$2\text{KMnO}_4 + 10\text{HCl} \rightarrow 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2$ 。

第3步：根据元素守恒配齐其他物质。观察目前得到的方程式，左边比右边多8个O、10个H、2个K，少4个Cl，其中多出来的10个H能与5个O结合生成5个H₂O： $2\text{KMnO}_4 + 10\text{HCl} \rightarrow 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ 。

现在左边比右边多3个O、2个K，少4个Cl，而Cl的来源只有HCl，因此在左边加4个HCl，把缺的Cl补齐： $2\text{KMnO}_4 + 14\text{HCl} \rightarrow 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ 。

现在左边比右边多3个O、2个K、4个H，多出来的4个H又能与2个O结合生成2个H₂O： $2\text{KMnO}_4 + 14\text{HCl} \rightarrow 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ 。

现在左边比右边多1个O、2个K，相当于1个K₂O，刚好能与2个HCl结合生成1个H₂O和2个KCl： $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} \rightarrow 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ 。

第4步：反应物中没有气体，产物中生成气体，在氯气后添加气体符号，将箭头改为等号，配平完成： $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ 。

现在书写该反应的离子方程式。

第1步：确定氧化剂和还原剂、还原产物和氧化产物。KMnO₄是强电解质，完全电离为K⁺和MnO₄⁻，其中K⁺不参与反应，只需写出MnO₄⁻。HCl也是强电解质，完全电离为H⁺和Cl⁻，其中H⁺和Cl⁻都参与反应，需要分别书写。该反应中，氧化剂是MnO₄⁻，还原剂是Cl⁻；还原产物是Mn²⁺，氧化产物是Cl₂。

还原反应： $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ，Mn由+7价降低为+2价，每个Mn降低5价。

氧化反应： $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ ，Cl由-1价升高为0价，每个Cl升高1价。

第2步：根据化合价守恒配平氧化剂和还原剂、还原产物和氧化产物的系数。每个Mn降低5价，每个Cl升高1价，因此Mn与Cl的数目比为1:5：

$\text{MnO}_4^- + 5\text{Cl}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \frac{5}{2}\text{Cl}_2$ 。为了让系数都是整数，让各项系数都乘以2：

$2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2$ 。

第3步：根据元素守恒、电荷守恒配齐其他物质。观察已经得到的方程式，左边比右边多8个O，酸性条件下，用16个H⁺与这8个O结合生成8个H₂O： $2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ 。现在元素已经守恒，需要用电荷守恒进行验证，左边是4个正电荷，右边也是4个正电荷，电荷已经守恒。

第4步：添加气体符号，并将箭头改为等号，配平完成：

$2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

由于离子反应只书写实际参与反应的物质，不需要书写部分“配合”的物质，因此配平离子反应方程式比配平完整的化学反应方程式稍简便。

再配平一个反应：KO₂与H₂O反应的方程式。

第1步：确定氧化剂和还原剂、还原产物和氧化产物。反应物有两种： KO_2 和 H_2O ，需要推测可能的产物。反应物中共有三种元素：K、H、O，其中K和H都处于最稳定的化合价，较难改变化合价， H_2O 中的O也处于稳定化合价，同样较难改变化合价，只有 KO_2 中的O是 $-\frac{1}{2}$ 价，很不稳定。联想到 Na_2O_2 能与 H_2O 发生歧化反应，推测 KO_2 的O也可能发生歧化反应，生成稳定的-2价和比较稳定的0价，即 H_2O 和 O_2 ，K是碱金属，可能生成 KOH 。

氧化反应： $\text{KO}_2 \rightarrow \text{O}_2$ ，O由 $-\frac{1}{2}$ 价升高为0价，每个O升高 $\frac{1}{2}$ 价。

还原反应： $\text{KO}_2 \rightarrow \text{KOH}$ ，O由 $-\frac{1}{2}$ 价降低为-2价，每个O降低 $\frac{3}{2}$ 价。

第2步：根据化合价守恒配平氧化剂和还原剂、还原产物和氧化产物的系数。

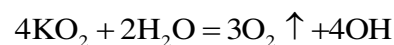
生成的 O_2 中，每个O升高 $\frac{1}{2}$ 价。生成的 KOH 中，每个O降低 $\frac{3}{2}$ 价。因此生成

O_2 与 KOH 中O的个数比为3:1： $\frac{3}{2}\text{KO}_2 + \frac{1}{2}\text{KO}_2 \rightarrow \frac{3}{2}\text{O}_2 + \text{KOH}$ 。为了让系数都是整数，让各项系数都乘以2并合并同类项： $4\text{KO}_2 \rightarrow 3\text{O}_2 + 2\text{KOH}$ 。

第3步：根据元素守恒配齐其他物质。观察已经得到的方程式，左边比右边多2个K、少2个H。由于K在反应物和产物中都出现，因此先配平K，作为反应物的 KO_2 发生了氧化还原反应，是主要角色而非配角，因此不能继续添加，只能在产物一侧补充2个 KOH ： $4\text{KO}_2 \rightarrow 3\text{O}_2 + 4\text{KOH}$ 。

现在等式左边比右边少2个O和4个H，恰好是2个 H_2O ，在等式左边加入2个 H_2O 就能配平： $4\text{KO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{O}_2 + 4\text{KOH}$ 。

第4步：添加气体符号，并将箭头改为等号，配平完成：



13.1.4 有机氧化还原反应的配平

有机化合物简称有机物，是组成生命机体的基础分子，主要以C为主骨架，C、H、O是最主要的组成元素，一些有机物也含N、P、S及其他元素，有机物的氧化还原反应较特殊，这里专门介绍。

有机物的种类繁多，很多分子的结构很复杂，由于有机物中C、H、O的化合价和数目比没有普遍适用规律，因此通常不讨论有机物的化合价。若需讨论有机物中各原子的化合价，通常默认H是+1价，O是-2价，在此基础上计算C的化合价，即使是结构简单的有机物，C的化合价也往往很“奇怪”。

现在分析一些常见有机物的化合价为例：

己烷 C_6H_{14} 中，默认 H 是 +1 价，经计算得，C 是 $-\frac{7}{3}$ 价。

乙醇 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 中，默认 H 是 +1 价，O 是 -2 价，经计算得，C 是 -2 价。

甲醛 CH_2O 中，默认 H 是 +1 价，O 是 -2 价，经计算得，C 是 0 价。

乙酸 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 中，默认 H 是 +1 价，O 是 -2 价，经计算得，C 是 -1 价。

有机物也有很多重要的氧化还原反应，将在后面的有机化学部分具体学习，这里只学习反应方程式的配平。有机氧化还原反应主要分为两类：燃烧反应和有机氧化还原反应。

燃烧反应很容易书写，通常氧化剂就是 O_2 。有机物完全燃烧后，分子中的 C 全都转化为 CO_2 ，H 全都转化为 H_2O ，O 出现在 CO_2 或 H_2O 中，氨基 $-\text{NH}_2$ 中的 N 通常转化为 N_2 ，硝基 $-\text{NO}_2$ 中的 N 通常转化为 NO_2 ，S 通常转化为 SO_2 。

配平燃烧反应的方程式，只需要根据有机分子中的 C 和 H 的数目，计算出产物中 CO_2 、 H_2O 等物质的系数，再根据反应物与产物中的 O 的数目之差用 O_2 补齐就行。例如，书写并配平乙醇 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 在空气中完全燃烧的化学反应方程式：1 个 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 中共有 2 个 C、6 个 H、1 个 O，完全燃烧生成 2 个 CO_2 和 3 个 H_2O ，总共需要 $2 \times 2 + 3 = 7$ 个 O。由于 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 中已经有 1 个 O，还需要由 O_2 补充 6 个 O，共需要 3 个 O_2 ，反应方程式为： $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

有机反应方程式中通常用箭头“ \rightarrow ”而非等号，这是因为有机反应的副反应较多，反应物通常不会 100% 完全按照方程式进行。

机氧化还原反应是有机反应中的氧化还原反应，虽然反应可能很复杂，但配平反而较容易，通常可以直接通过数数的方法配平。

有机物发生氧化反应，通常直接表现为分子得到 O 或失去 H，这跟最初根据得失氧命名“氧化”与“还原”的命名相同，配平时只需要数出得失的 O 和 H 的数量即可。

反应中， O_2 作为氧化剂时，1 个 O_2 能提供 2 个 O，或与 4 个 H 结合生成 2 个 H_2O 。浓 H_2SO_4 作为氧化剂时，1 个 H_2SO_4 能提供 1 个 O，同时生成 1 个 H_2O 和 1 个 SO_2 。 HClO 作为氧化剂时，1 个 HClO 能提供 1 个 O，同时生成 1 个 HCl 。 H_2 作为还原剂时，1 个 H_2 能提供 2 个 H，或与 1 个 O 结合生成 1 个 H_2O 。

例如，苯 C_6H_6 在催化剂作用下被 H_2 还原为环己烷 C_6H_{12} 的反应，比较反应物与产物的分子式，产物比反应物多 6 个 H，需要由 3 个 H_2 提供，反应方程式为： $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{C}_6\text{H}_{12}$ 。

例如, 乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 在催化剂作用下被 O_2 氧化为乙酸 CH_3COOH 的反应, 比较反应物与产物的分子式, 产物比反应物多 1 个 O、少 2 个 H, 产物中多的 1 个 O 需在反应物中加入 $\frac{1}{2}\text{O}_2$, 产物中少的 2 个 H 可以在反应物中添加 $\frac{1}{2}\text{O}_2$ 并在产物中生成 1 个 H_2O 配平, 反应方程式为: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ 。

如果氧化剂或还原剂无法直接数出得失 O 或 H 的数目, 就需要将有机物当作普通的分子分析, 按照默认 H 为 +1 价、O 为 -2 价的方法计算出 C 的化合价。

有时书写有机氧化还原反应方程式, 可以只书写反应物和产物的有机物分子, 氧化剂或还原剂直接写在反应条件的位置, 不需要配平系数。

13.2 电化学

氧化还原反应的实质是电子的转移, 使用特定的装置能让氧化反应与还原反应分别在不同的位置发生, 电子在外接电路中转移, 并产生可以测量和使用的电流, 利用外界施加的电压和电流能方便地控制氧化还原反应的进行。

电化学涉及的反应主要是发生在溶液体系中的氧化还原反应, 包括原电池和电解池两种基本模型。原电池是将化学能转化为电能的装置, 生活中使用的干电池的原型就是原电池。电解池是将电能转化为化学能的装置, 靠强大的电流让不能自发进行的氧化还原反应被迫进行, 是很重要的工业生产方式。

13.2.1 原电池反应的原理

原电池是将化学能转化为电能的装置, 是日常使用的电池的原型, 发生在原电池中的反应叫作**原电池反应**, 其基本原理为: 让氧化反应和还原反应分别发生在不同的位置, 发生氧化反应的部位失去电子, 向外电路输出电子, 是电池的负极; 发生还原反应的部位得到电子, 从外电路获得电子, 是应电池的正极。

以 Zn 与 CuSO_4 的置换反应为例: $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$

将该反应写成离子反应方程式: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

Zn 失去电子, 发生氧化反应, 生成 Zn^{2+} ; Cu^{2+} 得到电子, 发生还原反应, 生成 Cu, 可以把该反应分解成两个半反应:

氧化反应: $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$

还原反应: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$

按照有效碰撞理论, 需要 Zn 与溶液中的 Cu^{2+} 发生有效碰撞反应才能进行, 在碰撞的瞬间完成电子的转移。如果把 Zn 和 CuSO_4 溶液分别装在两个烧杯中, 两种反应物不直接接触, 就不能发生反应, 如图 13-2 所示。

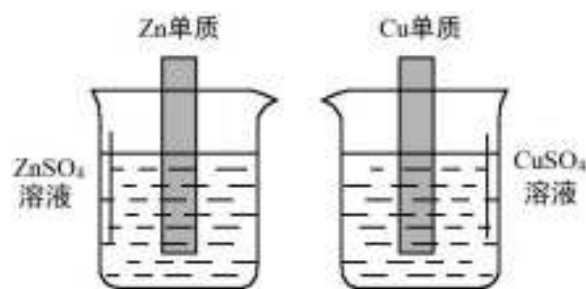


图 13-2

用金属导线连接两块金属单质，用盐桥连通两杯溶液，如图 13-3 所示，将会发现金属导线上的电流计发生偏转，表明导线中有电流经过。此外，还能发现 Zn 棒上的金属逐渐溶解，Cu 棒上的固体逐渐增多，该装置构成一个原电池。

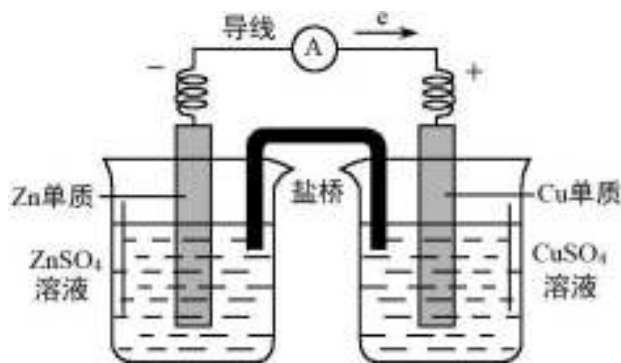


图 13-3

图 13-3 的装置中，虽然 Zn 与 Cu^{2+} 没有直接接触，但金属导线让电子能自由地从 Zn 棒通过 Cu 棒与溶液中的 Cu^{2+} 接触。由于 Cu^{2+} 吸引电子的能力比 Zn 强，因此左边烧杯中 Zn 棒发生氧化反应失去的电子，可以通过“Zn 棒-导线-Cu 棒”前往右边的烧杯，被右边烧杯中的 Cu^{2+} 夺走， Cu^{2+} 发生还原反应。电子在导线中发生定向移动，电流计将显示有电流通过。左边烧杯中 Zn 棒上的 Zn 逐渐减少，生成 Zn^{2+} 溶解在溶液中。右边烧杯中 Cu 棒的表面会逐渐析出 Cu，溶液中的 Cu^{2+} 发生还原反应。氧化反应和还原反应分别在两个烧杯中发生。

盐桥的作用是连通两杯溶液，让右边溶液中的阴离子 SO_4^{2-} 能源源不断地进入左边溶液，既减少了右边溶液中的负电荷，又补充了左边溶液中的负电荷，同时帮助两个烧杯中的溶液保持电中性。

若没有盐桥连接，则随着反应进行，左边溶液中 Zn^{2+} 浓度不断升高，却没有阴离子补充，正电荷越积越多。同时，右边烧杯中 Cu^{2+} 浓度不断降低，阴离子的浓度却没有降低，负电荷越积越多。久而久之，左边溶液的电势将明显高于右边溶液，电子难以从高电势的左边流向低电势的右边，反应无法继续进行。

原电池就是干电池的内部结构，电子从 Zn 棒流入外电路，Zn 棒是电池的负极；电子从 Cu 棒回到电池，Cu 棒是电池的正极。外电路中电子从负极（Zn 棒）流向正极（Cu 棒），电流从正极（Cu 棒）流向负极（Zn 棒）。如图 13-4 所示。

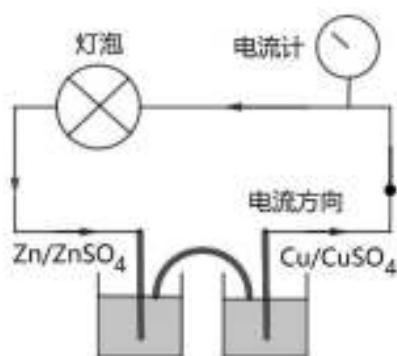


图 13-4

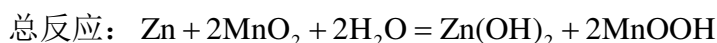
13.2.2 原电池反应的书写

原电池反应的书写较简单，只需要将总的氧化还原反应拆分开来，在两个半反应中分别写出电子的得失，并将给出电子的氧化反应标注为负极，将获得电子的还原反应标注为正极就行，这两个半反应都叫作**电极反应**。

书写时需要确保两个电极反应中转移的电子数目相等，并且两个电极反应的方程式相加，并抵消电子和部分中间产物后，就能得到总反应方程式，若总反应方程式中有“↓”或“↑”，需要书写在半反应中相应的位置。

现在书写一些常见的原电池：

Zn-Mn 电池：Zn 发生氧化反应，化合价升高，是负极反应。Mn 发生还原反应，化合价降低，是正极反应。

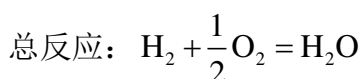


虽然总反应中没有 OH^- ，但由 Zn 生成 Zn(OH)_2 需提供 2 个 OH^- ，因此在负极反应中加入了 2OH^- 。书写正极反应时，恰好生成 2 个 OH^- 。两个电极反应相加后 2OH^- 抵消。

Ni-Cd 电池：Cd 发生氧化反应，化合价升高，是负极反应。Ni 发生还原反应，化合价降低，是正极反应。



H-O 燃料电池：H 发生氧化反应，化合价升高，是负极反应。O 发生还原反应，化合价降低，是正极反应。



负极反应: $\text{H}_2 - 2\text{e}^- = 2\text{H}^+$

正极反应: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$

燃料电池是一类有共同特征的原电池,它们的总反应都是某物质与氧气反应生成氧化物的形式,跟燃烧反应的化学反应相似,只是反应方式不是“燃烧”,而是以原电池的形式进行,还原剂相当于燃料,氧化剂相当于助燃剂。

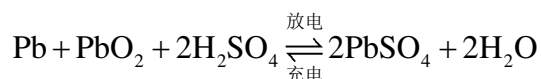
铅蓄电池: 0 价 Pb 发生氧化反应,化合价升高,是负极反应。+4 价 Pb 发生还原反应,化合价降低,是正极反应。该反应是归中反应。

总反应: $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

负极反应: $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4$

正极反应: $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

蓄电池是一类可以通过充电储存电能反复使用的电池,铅蓄电池充电时发生的化学反应是原电池反应的逆反应: $2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$, 充电反应和放电反应可以用可逆反应的形式写在一起:



13.2.3 电解池

电解反应可以看作原电池反应的逆反应,原电池反应将化学能转化为电能,能自发进行, $\Delta G < 0$, 而电解反应反过来将电能转化为化学能,用电能驱动原本不能自发进行的化学反应进行,若不电解则 $\Delta G > 0$ 。

电解反应的氧化反应和还原反应同样分别发生在不同部位,若把原电池看作电路中的电源,则电解池可以看作外接电路中消耗电能的电器,图 13-5 是电解池的装置模型。

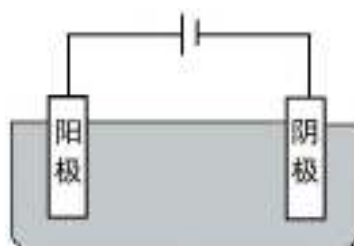


图 13-5

电解池与电源正极相连的电极叫作**阳极**,电子从电解池的阳极流出,回到电源正极,阳极“被迫”发生失去电子的氧化反应。

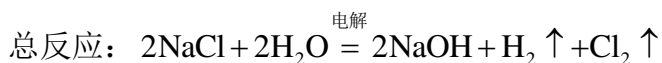
电解池与电源负极相连的电极叫作**阴极**,电子从电源负极出发,由阴极进入电解池,阴极“被迫”发生得到电子的还原反应。

电路中电流的方向为：从电源的正极出发，从阳极进入电解池，从阴极离开电解池，回到电源的负极。电子的移动方向跟电流相反，从电源的负极出发，从阴极进入电解池，从阳极离开电解池，回到电源的正极。

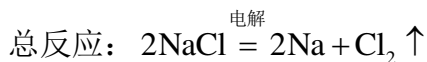
电解池中的导电液体既可以是电解质的水溶液或其他溶液，也可以是熔融状态的纯电解质，如熔融 Al_2O_3 、 MgCl_2 等。

书写电解反应的规则跟原电池反应相似，阳极反应和阴极反应中转移的电子数目需要相等，两个电极反应相加后需要跟总反应方程式相同。书写电解反应时需要注意判断电解池中各物质的氧化性与还原性强弱，有时发生氧化反应或还原反应的不是溶质而是溶剂，因此在选择导电液体时需要注意防止溶剂优先于溶质被电解。现在列举一些具体的电解反应。

电解 NaCl 水溶液：

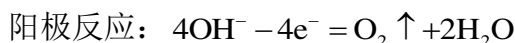


电解熔融 NaCl：



比较这两个反应，NaCl 的水溶液中， H^+ 和 Na^+ 都能得到电子，由于 H^+ 的氧化性比 Na^+ 强，因此阴极发生还原反应的是 H^+ 。而熔融 NaCl 中只有 Na^+ 能得到电子，因此阴极发生还原反应的只能是 Na^+ 。

电解某种电解质的水溶液时，需要注意判断溶液中的 H^+ 和 OH^- 是否会优先于其他离子得到或失去电子。另一个例子是电解 KF 的水溶液：



该电解池中发生的实际上是电解水的反应： $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$ ，溶质 KF 实际上并未参加反应，只起到增强水溶液的导电性的作用。

13.2.4 电解池的应用

电解池是项非常有用的技术，其最突出的特点和优势是通过施加强大的电压，驱动原本不能自发进行的反应进行。

制取金属和非金属单质。

极活泼的金属单质和电负性极大的非金属单质极难通过一般的化学方法制取，电解熔融状态下的电解质是非常有效的制取方法。例如，F 是电负性最大的元素，用常规化学方法极难将-1 价的 F 转化为F₂，最早制取F₂的方法是电解熔融氟氢化钾 KHF₂，这也是工业制取F₂的主要方法： $2\text{KHF}_2 \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{KF} + \text{H}_2 \uparrow + \text{F}_2 \uparrow$ 。直到二十世纪六十年代，化学家终于用纯化学的方法成功制备了F₂。

电镀。

电镀是用电解的原理，在某种金属单质的表面覆盖一层其他金属薄层的技术。通过电镀一层化学性质稳定的金属，将容易腐蚀生锈（易被氧化）的金属与空气或电解质溶液（如海水）隔绝开来，防止金属材料生锈。

电镀还能利用原电池的原理，将要保护的金属跟其他更活泼的金属用导线相连，通过“牺牲”更活泼的金属，作为原电池的负极，代替需要保护的金属发生氧化反应，要保护的金属作为原电池的正极，将电子传递给氧气等氧化剂，自身不被氧化（或被氧气氧化后被负极金属还原）。另外，根据实际需要，通过电镀覆盖还能得到有易导电、耐磨损、耐腐蚀、能反光、色彩鲜艳等不同特性的金属。

小结

本章主要学习氧化还原反应和电化学的基本规律，需重点理解氧化还原反应的实质：电子的得失或偏移，清晰明确地分辨氧化还原反应中几组相对的概念，熟练掌握氧化还原反应方程式的书写和配平。需掌握原电池和电解池的基本构造、各部位的功能，辨别电极反应与半反应之间的对应关系，能利用原电池和电解池的原理分析实际问题。

第十四章 分子的结构和性质

分子是保持物质化学性质的最小微粒，是化学主要学习研究的对象。虽然元素的种类很多，形成的分子更是数不胜数，但分子的结构和性质有很强的规律性，并且同样遵循“结构决定性质”的逻辑。

本章大部分时候不专门区分具体元素的个性，而是把原子当作结构性质相似的“砖块”，从用原子“搭建”分子的角度学习分子的结构和性质，只在研究原子的性质对分子的结构和性质的影响时才区分并比较。

决定分子的结构和性质的核心要素是化学键，化学键是抽象的概念，需要把化学键想象成实体，比如把原子想象成玩具小球，把原子形成化学键的轨道想象成玩具小球的拼插接口，把原子小球通过拼插接口组装在一起就得到了分子。

14.1 化学键的类型

构成分子的原子通过化学键结合，根据原子之间的结合方式，化学键分为三种：离子键、共价键、配位键。

14.1.1 离子键与离子化合物

一些金属元素容易失去电子成为带正电的阳离子，如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 等。一些非金属元素容易得到电子成为带负电的阴离子，如 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 O^{2-} 、 S^{2-} 、 N^{3-} 、 P^{3-} 、 C^{4-} 、 H^- 等。一些原子团也能带正电或负电成为离子，如 NH_4^+ 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 O_2^{2-} 、 ClO_3^- 、 ClO^- 等。

带正电的阳离子与带负电的阴离子通过静电引力紧密地结合在一起，组成电中性的分子，这种通过静电引力结合在一起的作用叫作**离子键**，通过离子键形成的化合物叫作**离子化合物**。

由单个主族金属原子形成阳离子，通常需要失去所有最外层电子。由单个非金属原子形成阴离子，通常需要满足最外层有 8 个电子的稳定结构(氢为 2 个)，离子键可以用电子式简洁地表示，用“ \cdot ”或“ \times ”表示最外层电子，确保每个单原子离子都满足最外层没有电子或有 8 个电子，例如：



离子键主要有下列特点：

(1) **离子键的实质是静电相互作用**。离子键的实质是阴阳离子通过静电引力结合在一起，这也是离子键具有的各项性质的根本解释。

(2) **离子键没有饱和性**。“饱和”就是“满了”的意思，每个离子能同时吸引多个带异种电荷的离子，数量没有理论上的上限，离子键的数量不会“满”。

然而实际上,由于每个离子周围的空间有限,挤在一起的带异种电荷的离子之间又有斥力,因此每个离子附近的带异种电荷的离子的数量有上限。“离子键没有饱和性”是相对于“共价键有饱和性”而言,待学习共价键的饱和性后将会更好地理解离子键没有饱和性的含义。

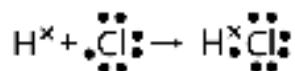
(3) **离子键没有方向性**。通常将阴阳离子看作均匀的带电小球,对这些均匀的带电小球来说,各方向没有任何区别,来自不同方向的静电力对离子的作用都相同。“离子键没有方向性”是相对于“共价键具有方向性”而言,同样待学习共价键的方向性后将会更好地理解离子键没有方向性的含义。

14.1.2 共价键与共价化合物

原子要成为有 8 个价电子(H 为 2 个)的稳定构型,除了直接得到或失去电子之外,还能通过原子之间的电子轨道重合,并共用电子对的方式实现。原子共用电子对能降低体系的能量,将 2 个或多个原子结合在一起,这种结合作用叫作**共价键**,只有共价键而没有其他化学键的化合物叫作**共价化合物**。

若 2 个原子各提供 1 个电子形成一对共用的电子对,则计算每个原子的最外层电子数时,这一对电子都能计入,相当于各多了 1 个价电子。很多原子可以同时形成多个共价键,直到凑满 8 个最外层电子的稳定结构。

例如,H 有 1 个价电子,还需要 1 个电子才能达到 2 个价电子的稳定构型。Cl 有 7 个价电子,也还需要 1 个电子才能达到 8 个价电子的稳定构型。H 和 Cl 各提供 1 个价电子形成共用电子对,于是 H 达到 2 个电子的稳定构型,Cl 达到 8 个电子的稳定构型,电子式写为:



共价键可以简写成条横线,HCl 的电子式也可写作: $\text{H}-\ddot{\text{Cl}}:$ 。

共价键主要有下列特点:

(1) **共价键有饱和性**。两个原子之间形成共价键,需要各提供 1 个电子进行配对,每个原子能参与配对的价电子数目有限,因此能形成的共价键的数目有限,叫作共价键有饱和性。与之相对应的,形成离子键的每个离子能同时跟多个带异种电荷的离子相互吸引,因此离子键没有化学键的数量上限。

(2) **共价键有方向性**。两个原子之间能形成共价键的一个重要前提是它们的电子轨道能重合,若一个原子同时形成多个共价键,则各共价键之间形成确定的角度,叫作**键角**,形成键角让同一个原子的共价键之间需要满足特定的角度关系,叫作共价键有方向性。与之相对应的,阴阳离子被看作均匀的带电小球,可以从任意方向相互吸引,因此离子键没有这种方向性。

14.1.3 配位键与配位化合物

有的原子或离子的最外层还有空轨道，那么有孤对电子的原子、离子或原子团能将孤对电子填充进这些空轨道中形成化学键，叫作**配位键**，这种化合物叫作**配位化合物**，也叫作**配合物**或**络合物**。提供空轨道的原子或离子叫作**中心原子**或**中心离子**，提供孤对电子的原子（或离子、原子团）叫作**配体**。

常见的配合物中，一个中心原子（离子）能与多个配体形成配位化合物，由于它们在位置上处于中心，因此叫作中心原子（离子）。也存在一个配体与多个中心原子（离子）形成配位键的配合物，以及多个配体与多个中心原子（离子）形成配位键的配合物，多出现在复杂的有机化合物或生命大分子中。

高中阶段最典型的配位化合物是硫氰化铁 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ，硫氰根离子 SCN^- 作为配体提供孤对电子，填充到中心离子 Fe^{3+} 的空轨道中形成配位键，一个 Fe^{3+} 最多与 6 个 SCN^- 形成配位键，形成 $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ 。

14.1.4 金属键与金属单质

对于固态或液态金属单质，通常认为金属原子的价电子以能自由移动的自由电子的形式存在，金属原子失去价电子后形成阳离子。金属阳离子在带负电的自由电子的静电作用下结合在一起，这种作用叫作**金属键**，固体金属单质中形成的有序排列叫作**金属晶体**。金属键的理论能解释一些金属独有的性质。

金属的导电性。金属晶体中有大量能自由移动的自由电子，自由电子在外加电场的作用下能进行定向移动从而形成电流，因此金属普遍有良好的导电性。

金属的导热性。温度是分子平均动能的标度，组成物体的分子的平均动能越大则物体的温度越高。金属晶体中有大量能自由移动的自由电子，自由电子之间很容易发生碰撞并相互传递动能，金属温度较高的部位能通过自由电子将动能传递给温度较低的部位，因此金属普遍有良好的导热性。

14.2 共价键的类型与参数

分子是保持物质化学性质的最小微粒，化学键是构成分子的原子之间的相互作用，因此化学键是决定分子化学性质的核心因素，对分子的物理性质也有重要影响。高中阶段主要学习共价键的参数以及对分子性质的影响，配位键的相关性质跟共价键类似。

14.2.1 共价键的两种类型： σ 键和 π 键

原子之间共用电子对形成共价键主要有两种方式，分别命名为 σ 键和 π 键。原子中 s 轨道是球形，原子核在球心处，p 轨道是纺锤形（也叫作哑铃形），原子核在纺锤的中心处，3 条 p 轨道两两垂直，分别规定为 x 轴、y 轴、z 轴方向，原

子核的坐标为原点(0, 0, 0)，轨道中的电子在轨道覆盖的空间范围内遵循一定物理规律运动，如图 14-1 所示。

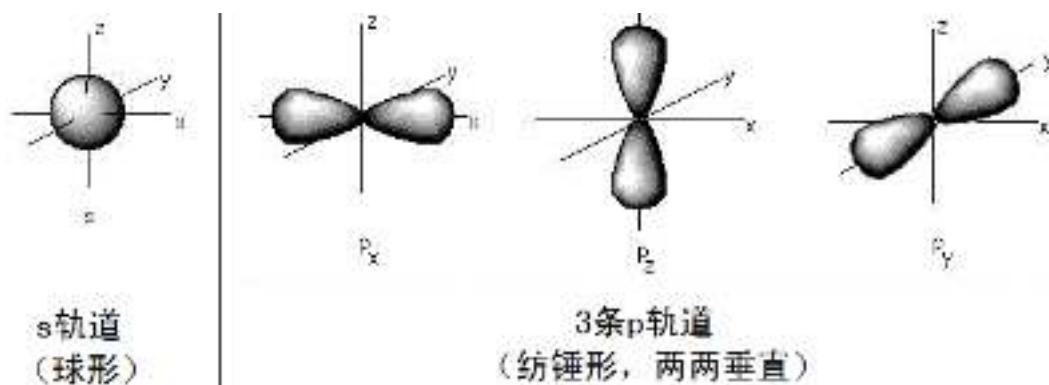


图 14-1

σ 键。2 个 s 轨道、或 2 个 p 轨道、或 1 个 s 轨道与 1 个 p 轨道以“头碰头”的方式重合在一起，形成的共价键叫作 σ 键。两个轨道中原本各有 1 个电子在当中运动，形成 σ 键后 2 个电子一起在整个区域中运动，让整个系统的能量降低，如图 14-2 所示。

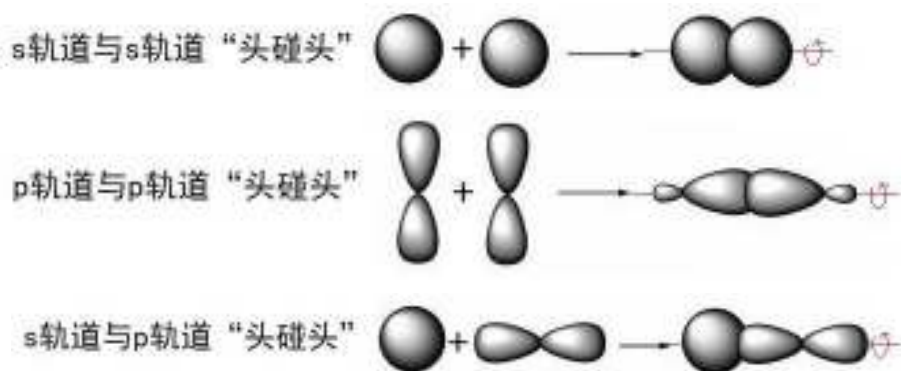


图 14-2

σ 键有一根中心轴，参与成键的两个原子可以绕中心轴自由旋转，旋转可能被其他因素（如其他原子、其他化学键等）影响或阻碍。 σ 键是最常见的共价键，可以单独存在。

π 键。若一个原子的 p 轨道与另一个原子的 p 轨道平行，并且这 2 个 p 轨道能以“肩并肩”的方式重合在一起，形成的化学键叫作 π 键。2 个 p 轨道中原本各有 1 个电子在其中运动，形成 π 键后 2 个电子一起在整个区域中共同运动，让整个系统的能量降低，如图 14-3 所示。



图 14-3

π 键不能像 σ 键那样自由旋转，须让 2 个 p 轨道始终保持“肩并肩”状态。有时 2 个原子之间能形成 2 个 π 键，如乙炔分子。有时多个原子的 p 轨道依次相互重合形成一个“大 π 键”，如丁二烯分子。乙炔与丁二烯的结构如图 14-4 所示，将在有机化学部分专门学习。

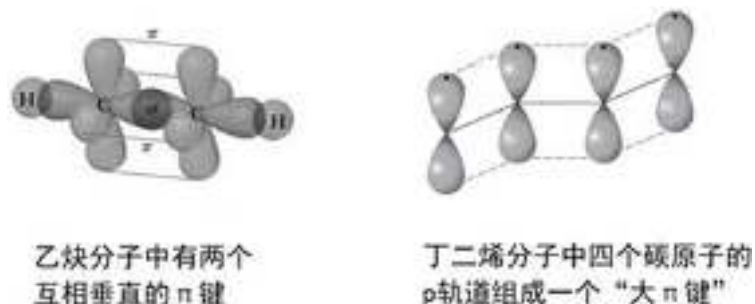


图 14-4

形成 π 键的 2 个轨道的重合度较低， π 键的能量较低较容易断裂，通常需要伴随 σ 键共同存在，极少单独存在， π 键的存在经常会“卡住”形成共价键的原子的位置，导致 σ 键无法自由旋转。

14.2.2 共价键的参数

不同的原子形成的共价键有不同的性质，不同的共价键性质让分子的化学性质各不相同。共价键的性质主要用键能、键长、键角、极性 etc 参数描述。

共价键的键能。生成化学键释放能量，断裂化学键吸收能量，同一个化学键生成时释放的能量与断裂时吸收的能量相等，这个能量叫作化学键的**键能**，适用于离子键、共价键、配位键等各类化学键。

键能的常用单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，等于每生成 1 mol 该化学键释放的能量，同时也等于每断裂 1 mol 该化学键吸收的能量。一个化学键的键能越大，越难以断裂，化学键越稳定。表 14-1 是一些化学键的键能（单位： $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）。

共价键	键能	共价键	键能
F—F	157	C—H	413.4
Cl—Cl	242.7	N—H	390.8
Br—Br	193.7	O—H	462.8
I—I	152.7	H—F	568
C—C	347.7	H—Cl	431.8
C=C	615	H—Br	366
C≡C	812	H—I	298.7

表 14-1

共价键的键长。形成共价键的两个原子之间的距离叫作共价键的键长，共价键的键长可以看作两个原子的半径之和。通常说的“原子半径”叫作**共价半径**，就是通过测量形成共价键的两个原子之间的距离后计算得到的。

化学键的键长与键能有直接联系。通常化学键的键长越短,原子之间结合得越紧密,键能就越大,该规律主要适用于同族不同周期元素组成的物质。例如,I 的半径远大于 F, H-I 键的键长远大于 H-F 键,前者远不如后者稳定,HI 容易分解: $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$, 而 HF 极难分解。该规律并不总是适用于不同主族的元素,因为原子之间电负性的差异也是很重要的影响因素。表 14-2 是一些化学键的键长与键能,注意键长与键能之间的联系。(单位:键长: 10^{-12} m , 键能: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

共价键	键长	键能	共价键	键长	键能
F-F	141	157	H-H	74	436
Cl-Cl	198	242.7	C-H	109	413.4
Br-Br	228	193.7	N-H	101	390.8
I-I	267	152.7	O-H	96	462.8

表 14-2

共价键的键角。若一个原子同时与至少 2 个原子成键,则这 3 个原子形成夹角,叫作**键角**。例如, H_2O 分子中有 2 个 H-O 键, H-O-H 形成夹角, O 在角的顶点处,两个 H-O 分别作为角的两条边。经实验测定, H_2O 分子中 H-O-H 的键角约为 105° 。 CO_2 分子中 O-C-O 形成的键角是 180° , 是直线型。

键角跟分子的稳定性有一定联系,通常键角越小,空间中的负电荷越拥挤,同时一些化学键被扭曲得程度越大,化学键越容易断裂,分子越不稳定。

共价键的极性。形成共价键的一对电子在 2 个原子之间运动,如果这 2 个原子吸引电子能力有差别,那么这对电子会更靠近吸电子能力更强的原子,并且计算化合价时将电子对都算到该原子上。

共用电子对越偏向其中一个原子,称该化学键的极性越大。共用电子对越居于中间不偏向任何一个原子,称该化学键的极性越小。共价键极性的大小可以用成键的两个原子的电负性之差定量比较,电负性之差越大,化学键的极性越大。

例如, HCl 分子中, H 的电负性是 2.1, Cl 的电负性是 3.0, 认为共用电子对属于 Cl, H 失去 1 个电子, 为 +1 价, Cl 得到 1 个电子, 为 -1 价。 SiH_4 分子中, Si 的电负性是 1.8, H 的电负性是 2.1, 认为共用电子对属于 H, H 得到 1 个电子, 为 -1 价, Si 失去 4 个电子, 为 +4 价。 H 与 Cl 的电负性之差为 0.9, Si 与 H 的电负性之差为 0.3, H-Cl 键的极性大于 Si-H 键。

对于简单的单质分子, 如 H_2 分子, 成键的两个原子都是 H, 电负性相同, 认为两个 H 都是 0 价, H-H 键没有极性。若两个电负性相同的不同元素形成共价键, 如 B 和 As 的电负性都是 2.0, 则需根据电子对的实际偏移情况确定化合价。若成键的两个原子相同, 并且与这两个原子相连的其他原子也完全相同, 则通常该化学键没有极性, 如乙烷 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ 中的 C-C 键没有极性。

通常认为,若成键的两个原子的电负性之差大于 1.7,则形成的是离子键。若电负性之差小于 1.7,则形成的是共价键。若电负性之差在 1.7 附近,则难以明确地判定是共价键还是离子键,认为其既有共价键成分、又有离子键成分。

需注意,若成键的两个同种原子分别相连的其他原子不同,则该化学键通常有极性,例如,氯乙烷 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 分子中,左边的 C 与 3 个 H 相连,右边的 C 与 2 个 H 和 1 个 Cl 相连,由于 Cl 的电负性较大,间接将 C-C 键中的电子对吸引得更靠近跟 Cl 相连的 C 原子, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中的 C-C 键是极性键。

同一个分子中,与一个原子直接或间接相连的所有其他原子,共同形成该原子的**化学环境**。例如, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ 分子中的 2 个 C 都分别与 3 个 H 和 1 个 CH_3 相连,它们的化学环境相同。 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 分子中,左边的 C 与 3 个 H 和 1 个 CH_2Cl 相连,右边的 C 与 2 个 H、1 个 Cl、1 个 CH_3 相连,它们的化学环境不同。

14.3 分子的空间结构

虽然实验发现原子体积的绝大部分都是“空”的,原子核的体积极小,电子在很空旷的空间中做高速运动,但通常仍将原子看作实心小球,原子在大量实验中表现出来的特征都非常符合实心小球。

作为实心小球的原子相互结合形成分子,分子可以看作由若干实心小球搭建起来的“积木”,积木有一定的空间结构,分子同样有一定的空间结构。学习本节时可以将分子类比想象成球形拼插积木,电子轨道就是积木的拼插接口,实际上很多化学家们都是这么想象的。

14.3.1 价层电子对互斥理论

高中阶段主要学习由一个位于中心的原子与若干其他原子形成的较简单的分子的空间结构,并且位于中心的原子多为短周期的主族元素,如 BF_3 、 H_2O 、 NO_2 、 CH_4 等。此类分子的空间结构可以用**价层电子对互斥理论**(英文缩写为:VSEPR)解释和分析预测。

价层电子对互斥理论的主要内容为:分子的空间结构由中心原子周围的价层电子对相互排斥所决定,即价层电子对的数目决定分子的空间结构。价层电子对是指影响原子的化合价的电子对,主要包括最外层的电子对,也包括次外层参与成键的电子对。把电子对想象成小球上的拼插小棍,电子对带负电,电子对之间相互排斥,“撑”出分子的空间立体结构。

价层电子对互斥理论的核心为:**根据价层电子对的数目判断分子的空间结构**。主要分为两步:第一步是确定原子的价层电子对的数目;第二步是指认价层电子对的数目对应的分子结构。

第一步，确定原子的价层电子对的数目。

公式为：价层电子对数 = σ 键的数目 + 孤对电子对数

价层电子对指中心原子参与形成共价键的电子对，主要有两种：(1) 中心原子与其他原子形成的 σ 键中的电子对，(2) 中心原子自身的孤对电子。

另外，中心原子与其他原子形成的配位键也需要考虑。由于 π 键通常不能单独出现，需要与 σ 键共同出现，因此不考虑 π 键的数目。

其中， **σ 键的数目**等于与中心原子直接成键的原子数，例如， CO_2 分子中，C 是中心原子，有 2 个 O 与 C 成键，因此有 2 个 σ 键。 BF_3 分子中，B 是中心原子，有 3 个 F 与 B 成键，因此有 3 个 σ 键。 SiH_4 分子中，Si 是中心原子，有 4 个 H 与 Si 成键，因此有 4 个 σ 键。

孤对电子的对数可以用公式计算：中心原子的孤对电子对数 = $\frac{1}{2}(a - xb)$ ，其中 a 是中心原子的最外层电子数， x 是与中心原子结合的原子数目， b 是与中心原子结合的原子最多能接受的电子数。对于阳离子， a 等于中心原子的价电子数减去离子的电荷数。对于阴离子， a 等于中心原子的价电子数加上离子的电荷数。该公式的具体解释如下：

原子的最外层电子数为 8 个（H 和 He 为 2 个）时达到稳定结构。对于与中心原子相连的原子（暂称“边上的原子”），要达到 8 电子的稳定构型，通常只能通过与中心原子的电子配对成键，设边上的原子离达到 8 电子的稳定构型还缺 b 个电子，那么需要与中心原子形成 b 个共价键， x 个原子共形成 xb 个共价键。

中心原子的 a 个价电子（即最外层电子数）中，共有 xb 个原子参与成键，还剩 $a - xb$ 个电子未参与成键，只能形成孤对电子，每 2 个电子形成 1 对孤对电子，孤对电子的对数等于剩余电子数的一半： $\frac{1}{2}(a - xb)$ 。

例如， CO_2 分子中，C 是中心原子。O 有 6 个价电子，还需要 2 个电子才能达到 8 电子的稳定构型，因此每个 O 分别与 C 形成 2 个共价键，2 个 O 共形成 $2 \times 2 = 4$ 个共价键，C 共需提供 4 个电子。C 的价电子数为 4，恰好全部用完没有剩余的电子，因此孤对电子对数为 0。

例如， H_2O 分子中，O 是中心原子。H 有 1 个价电子，还需要 1 个电子才能达到 2 电子的稳定构型，因此每个 H 分别与 O 形成 1 个共价键，2 个 H 共形成 $2 \times 1 = 2$ 个共价键，O 共需提供 2 个电子。O 的价电子数为 6，还剩 4 个电子，配对形成 2 对孤对电子，因此孤对电子对数为 2。

对于离子，可以先假设离子得到或失去的电荷全部集中在中心原子上，再按照分子的方式分析。

例如, CO_3^{2-} 离子中, C 是中心原子。O 有 6 个价电子, 还需要 2 个电子才能达到 8 电子的稳定构型, 每个 O 分别与 C 形成 2 个共价键, 3 个 O 共形成 $3 \times 2 = 6$ 个共价键, C 共需提供 6 个电子。C 的价电子数为 4, 再加上带的 2 个负电荷, 共 $4 + 2 = 6$ 个电子, 恰好用完没有剩余的电子, 因此孤对电子对数为 0。

例如, NH_4^+ 离子中, N 是中心原子。H 有 1 个价电子, 还需要 1 个电子才能达到 2 电子的稳定构型, 因此每个 H 分别与 N 形成 1 个共价键, 4 个 H 共形成 $4 \times 1 = 4$ 个共价键, N 需提供 4 个电子, 再减去带的 1 个正电荷, 恰好等于 N 的价电子数 5, 没有剩余的电子, 因此孤对电子对数为 0。

若未成键电子数是奇数, 则配对后剩余的 1 个电子独占 1 个轨道, 按照电子对计算。例如, NO_2 分子中, N 是中心原子。O 有 6 个价电子, 还需要 2 个电子才能达到 8 电子的稳定构型, 因此每个 O 分别与 N 形成 2 个共价键, 2 个 O 共形成 $2 \times 2 = 4$ 个共价键, N 共需提供 4 个电子。N 的价电子数为 5, 还剩 $5 - 4 = 1$ 个电子, 单电子独自占用 1 个轨道, 因此孤对电子对数是 1。

第二步: 价层电子对数目与分子的空间结构的对应关系。

确定了中心原子的价电子参与形成的 σ 键的数目和孤对电子的对数后, 按照下面的对应关系指认分子的空间结构即可。

(1) 中心原子有 2 个价层电子对, 且都是 σ 键, 这 2 个电子对相互排斥到距离最远, 形成直线, 则为**直线形**, 如 CO_2 的 2 个 C—O 键在同一条直线上的相反方向, 构成直线型分子。

(2) 中心原子有 3 个价层电子对, 这 3 个价层电子对相互排斥到两两之间都距离最远, 形成平面三角形。

(2-1) 若 3 个价层电子对都是 σ 键, 则为**平面三角形**, 如 CO_3^{2-} 的 3 个 C—O 键形成平面三角形结构;

(2-2) 若 3 个价层电子对是 2 个 σ 键和 1 对孤对电子, 则为**V 形**, 例如, 臭氧 O_3 中的 1 个 O 分别与另外 2 个 O 形成共价键, 还有 1 对孤对电子, 这 3 个电子对相互排斥, 形成三角形。(中间的 O 的另外 1 对电子与另外 2 个 O 的各 1 个单电子共同形成一个大 π 键, 价层电子对互斥理论不考虑 π 键)。观察分子的空间结构时, 只能观察到原子, 观察不到孤对电子, O—O—O 为 V 形而非共直线。

(3) 中心原子有 4 个价层电子对, 这 4 个价层电子对相互排斥到两两之间都距离最远, 形成四面体。

(3-1) 若这 4 个价层电子对都是 σ 键, 则为**四面体形**。中心原子被包裹在内部, 连接的 4 个原子构成四面体的 4 个顶点。例如, CH_4 的 4 个 C—H 键形成四面体结构。

(3-2) 若 4 个价层电子对是 3 个 σ 键和 1 对孤对电子, 则为**三角锥**。其中, 中心原子是三角锥的顶点, 连接的 3 个原子共同构成三角锥底面的 3 个顶点。例如, NH_3 中的 N 参与形成 3 个 N-H 键, 还有 1 对孤对电子, 这 4 个价层电子对相互排斥, 形成四面体结构。只能观察到原子, N 与 3 个 H 构成三角锥。

(3-3) 若 4 个价层电子对是 2 个 σ 键和 2 对孤对电子, 则为**V 形**。例如, H_2O 中的 O 形成 2 个 O-H 键, 还有 2 对孤对电子, 4 个价层电子对相互排斥, 形成四面体结构。只能观察到原子, 2 个 O-H 形成夹角, 为 V 形而非共直线。

表 14-3 列出了价层电子对数、孤对电子数与空间结构的对应关系。

价层电子对数	价层电子对空间结构	孤对电子数	分子空间结构	分子举例
2	直线形	0	直线形	CO_2
3	平面三角形	0	平面三角形	AlCl_3
		1	V 形	O_3
4	四面体形	0	四面体形	CH_4
		1	三角锥形	NH_3
		2	V 形	H_2O

表 14-3

价层电子对互斥理论的基本原理可以解释为: 各价层电子对相互排斥, 最终要在中心原子周围尽可能散开来, 任意两对价层电子对之间的距离都要尽可能大。若各价层电子对间的斥力相近, 则 2、3、4 个电子对展开后在立体空间中的结构分别为直线、正三角形、正四面体。

先将孤对电子想象成一个透明的原子, 那么有 2 个价层电子对的都是直线形, 有 3 个价层电子对的都是平面三角形, 有 4 个价层电子对的都是四面体形。再让孤对电子的透明原子“隐身”, 剩下可见的真实原子形成的立体结构就是分子的立体结构。

短周期的主族元素只有最外层的 s 轨道和 p 轨道参与成键, 通常最多只能形成 4 个电子对, 因此最多只考虑有 4 个电子对的情况。另外, 由于双原子分子太过简单, 只有两个小球结合在一起无法形成复杂的空间结构, 因此从 3 个原子组成的分子开始研究分析。

14.3.2 杂化轨道理论

杂化轨道理论同样能解释和预测分子的结构, 特别是在有机化学中极为重要, 该理论的原理与价层电子对互斥理论相似, 只是表述的角度不同。

“杂化”就是“混合”的意思，杂化轨道的意思为：将若干原本不同的轨道相混合后，变成同等数量、完全等同的新轨道。

杂化轨道理论是理解有机化合物的结构、性质和反应的基础，只要掌握了杂化轨道理论，学习有机分子的结构以及有机化学反应就能像玩拼插积木一样直观。高中阶段主要在有机化学中用到 C 的 sp^3 、 sp^2 、 sp 三种杂化方式，O 和 N 同理。

C 的电子构型为 $[He]2s^2 2p^2$ ，最外层有 1 个 2s 轨道和 3 个 2p 轨道，共 4 个轨道和 4 个电子，图 14-5 中分别是 sp^3 、 sp^2 、 sp 三种杂化轨道的形状。

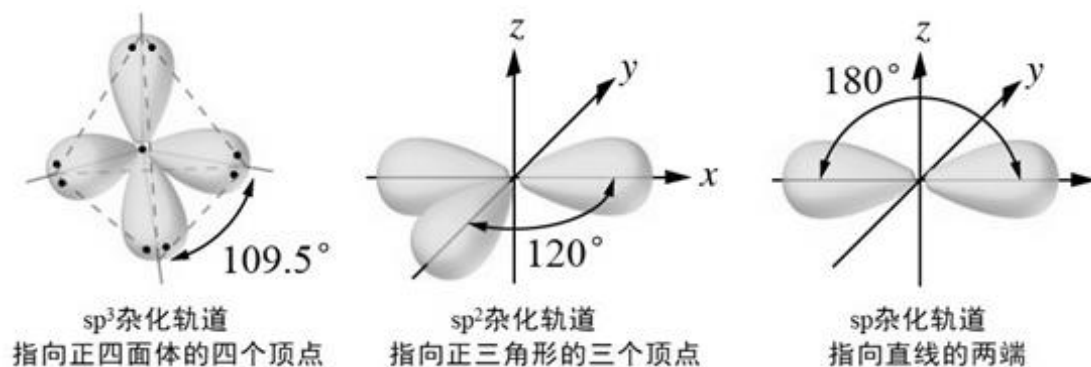


图 14-5

左图中，由 1 个 s 轨道与 3 个 p 轨道混合，变成 4 个完全相同的轨道，叫作 sp^3 杂化轨道，轨道的总数不变。这 4 个新的轨道完全等价没有区别，在空间中的位置也是如此，高度对称地分别指向以 C 原子为中心的正四面体的 4 个顶点。

中间的图中，1 个 s 轨道与 2 个 p 轨道混合，变成 3 个完全相同的轨道，叫作 sp^2 杂化轨道，轨道的总数不变。这 3 个新的轨道完全等价没有区别，在空间中的位置也是如此，高度对称地分别指向以 C 原子为中心的正三角形的 3 个顶点。还有 1 个未杂化的 p 轨道，它与正三角形所在的平面垂直，位于相当于图中 z 轴的位置。

右图中，1 个 s 轨道与 1 个 p 轨道混合，变成 2 个完全相同的轨道，叫作 sp 杂化轨道，轨道的总数不变。这 2 个新的轨道完全等价没有区别，在空间中的位置也是如此，高度对称地在同一条直线上，分别指向直线的两端，C 原子是射线的端点。还有 2 个未杂化的 p 轨道。如果以原子核为原点 (0, 0, 0)，则 2 个 sp 轨道所在的直线、1 个未参与杂化的 p 轨道、另 1 个未参与杂化的 p 轨道，它们分别位于相当于 x 轴、y 轴、z 轴的直线上，两两相互垂直。

可以把轨道杂化比作捏橡皮泥，把 s 轨道看作 1 块球形的红色橡皮泥，把 3 个 p 轨道看作 3 块纺锤形的黄色橡皮泥。 sp^3 杂化是将 4 块橡皮泥全部均匀揉在一起，重新捏出 4 根完全相同的红黄相间的圆柱，沿正四面体顶点的方向撑开。每根圆柱中，红色约占四分之一，黄色约占四分之三。

sp^2 杂化是将 1 块红色球形橡皮泥和 2 块黄色纺锤形橡皮泥均匀揉在一起, 重新捏出 3 根完全相同的红黄相间的圆柱, 并沿正三角形的 3 个顶点的方向撑开。还有 1 块没参与混合的黄色纺锤形橡皮泥垂直插在三角形的中心。每根混色的圆柱中, 红色约占三分之一, 黄色约占三分之二。

sp 杂化是将 1 块红色球形橡皮泥和 1 块黄色纺锤形橡皮泥均匀揉在一起, 重新捏出 2 根完全相同的红黄相间的圆柱, 并沿直线的两头撑开。还有 2 块没参与混合的黄色纺锤形橡皮泥都与这根直线垂直, 并且相互垂直。每根混色的圆柱中, 红色和黄色各占一半

sp^3 、 sp^2 、 sp 杂化轨道能像普通的 s 轨道、 p 轨道那样通过共用电子对形成共价键。杂化轨道之间只能形成“头碰头”的 σ 键, 剩下没参与杂化并与杂化轨道垂直的 p 轨道之间恰好能形成“肩并肩”的 π 键。(参见 14.2.1 中乙炔和丁二烯的结构示意图)

14.4 极性与分子的性质

极性是化学键和分子的重要性质, 跟分子的物理化学性质有非常密切的联系。

14.4.1 分子的极性

化学键的极性主要由共用电子对在两个原子之间的位置决定, 分子的极性也由分子内电子运动范围的位置决定。虽然分子整体显电中性, 但通常总是某些部位显正电性(用符号 $\delta+$ 表示), 另一些部位显负电性(用符号 $\delta-$ 表示)。

可以看作分子内有很多正电小球和很多负电小球, 它们的总电量相等, 因此分子整体为电中性。若正电小球与负电小球均匀混合, 则分子没有极性, 任何位置都表现出电中性。若正电小球与负电小球混合不均匀, 一些部位正电小球多、另一些部位负电小球多, 则分子有极性, 正电小球多的部位显正电, 负电小球多的部位显负电。正电小球与负电小球分布得越不均匀, 分子的极性越大。

分子的极性由两个因素共同决定: 分子结构的对称性、化学键的极性。

对称性方面, 若分子有高度对称的空间结构, 则通常是非极性分子。若分子的空间结构不高度对称, 则很可能是极性分子。例如, CH_4 分子中, C 与 4 个 H 形成 4 个完全相同的 C-H 键, 形成高度对称的正四面体结构, 4 个 C-H 键指向正四面体的四个顶点, 虽然 4 个 C-H 键的共用电子对都靠近 C, 但由于正四面体的高度对称性, 从各方向看电性都相同, 因此 CH_4 是非极性分子。

CH_3Cl 分子中, C 形成 3 个完全相同的 C-H 键和 1 个与众不同的 C-Cl 键, 其中 C-H 键的电子对靠近 C, C-Cl 键的电子对靠近 Cl, 整个分子的 Cl 一侧显负电, 与之相对的 3 个 H 所在的另一侧显正电, CH_3Cl 是极性分子。

NH_3 分子中, N 形成 3 个完全相同的 N-H 键, 还有 1 对孤对电子, 3 个 N-H 键和 1 对孤对电子共同指向四面体 (非正四面体) 的 4 个顶点, 实际上 4 个原子形成三角锥形。孤对电子本身带负电, 再加上 3 个 N-H 键的共用电子对都靠近 N, 导致整个分子的 N 一侧显负电, 3 个 H 所在的一侧显正电, NH_3 是极性分子。

空间结构不高度对称的分子, 其极性的由化学键的极性大小决定。对于空间结构相似的分子, 通常化学键的极性越大, 分子的极性越大。如 H-F、H-Cl、H-Br、H-I 的极性依次减小。

分子的极性与酸性。电解质分子的极性对其电离有重要影响。有相似结构的有机酸, 通常阴离子的极性越大, 其酸性越强。例如, 按照乙酸 CH_3COOH 、氯乙酸 CH_2ClCOOH 、二氯乙酸 CHCl_2COOH 、三氯乙酸 CCl_3COOH 、三氟乙酸 CF_3COOH 的顺序, 分子的极性依次显著增强, 酸性也依次显著增强。

这是因为卤原子将电子强烈地吸引到靠近自己的一侧, 在分子内依次传导到 O-H 所在的末端, 导致 O 也有被吸走电子的倾向, 于是 O 只能更强烈地从 O-H 键中夺取电子, 以弥补卤原子传递过来的被夺走电子的倾向, 从而导致 O-H 中的电子对更加强烈的偏向 O, 使得 H 原子核更容易脱离出去, 更容易电离出 H^+ 。

14.4.2 分子的极性与分子间作用力

由于荷兰物理学家范德华 (也译作范德瓦尔斯) 对分子间作用力研究的重要贡献, 分子间作用力也叫作**范德华力** (或**范德瓦尔斯力**)。分子间作用力很弱, 比化学键的键能小 1~2 个数量级, 分子间作用力涉及的能量变化约为化学键键能的 $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{100}$ 甚至更小。

分子间作用力的实质主要是静电相互作用。极性分子的一些部位显正电 (记作 $\delta+$)、另一些部位显负电 (记作 $\delta-$) , 就像磁铁的一端是 N 极、另一端是 S 极。一个分子显正电的部位与另一个分子显负电的部位之间有引力, 该分子显负电的部位与第三个分子显正电的部位之间也有引力。各分子显正电的部位与显负电的部位依次相互吸引, 就是分子间作用力, 就像许多磁铁的 N 极与 S 极之间首尾相接。如图 14-6 所示。

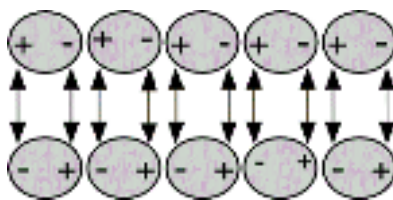


图 14-6

对于非极性分子，虽然没有总是显正电与总是显负电的部位，但由于分子内部的电荷分布并不总是均匀，每个瞬间总会有某些部位显正电、另一些部位显负电，只是位置不固定。非极性分子瞬间显正电的部位与显负电的部位之间也有引力作用，即分子间作用力。

极性分子之间的分子间作用力的作用部位较稳定，且能量相对较高，远大于非极性分子之间的，因此通常分子的极性越大，分子间作用力越大。

分子间作用力对物质的熔点和沸点有重要影响。气体分子之间的范德华力极小，理想气体的一项重要假设就是忽略气体分子之间的范德华力。液体分子之间有一定的范德华力，使得液体有一定的连续性（粘滞性），因此液体有固定的体积。液体汽化为气体就是破坏范德华力的过程，需要吸收能量。固体分子间的范德华力比液体更大，使固体分子几乎被固定在确定的位置，跟周围其他同类分子的位置关系也被限定，固体熔化为液体是范德华力被削弱的过程。

固体熔化、液体汽化、固体升华都是一定程度上部分或完全破坏范德华力的过程，构成物质的分子之间的范德华力越大，物质熔化或汽化或升华需要吸收的能量越高，物质的熔点或沸点就越高。综上，分子的极性越大，范德华力越大，熔点与沸点越高。

对于非极性分子，通常分子的相对分子质量越大，则分子的体积越大，那么正电中心与负电中心瞬间分离的程度越高，分子间作用力越大。可以粗略地认为非极性分子的极性与相对分子质量正相关。

分子间作用力对物质的溶解性有直接影响。溶质溶解于溶剂中，可以看作溶质分子与溶剂分子通过分子间作用力黏连在一起。

溶质分子的结构性质与溶剂越相似，产生的分子间作用力越强，溶质分子越容易与溶剂分子黏连在一起，溶质的溶解度就越大，这里的“相似”主要指极性的相似，该原理叫作**相似相溶原理**。

极性溶质溶解于极性溶剂中时，溶质分子显正电与负电的部位能分别与溶剂分子显相反电性的部位产生引力，易于溶解。

极性溶质溶解于非极性溶剂中时，溶剂分子中没有能稳定地分别与溶质分子显正电与显负电的部位分别相互吸引的部位，溶质分子显得非常“突兀”，导致难以溶解。

非极性溶质溶解于非极性溶剂中时，溶质分子整体各部分所显的电性都很弱，与溶剂分子间可以较好地相互黏连，易于溶解。

非极性溶质溶解于极性溶剂中时，溶质分子没有能与溶剂分子中显正电与显负电的部位相互吸引，溶质分子显得非常“突兀”，导致难以溶解。

14.4.3 氢键

氢键不是真正的化学键，而是一种很强的分子间作用力，其作用效果比真正的化学键弱得多，比单纯的分子间静电引力强得多。

H 与电负性很强的元素 X（主要包括 F、O、N）形成共价键 H-X（如 HF、H₂O、NH₃）时，共用的电子对被强烈地吸引到 X 一侧，导致 H 几乎完全失去电子，成为裸露的质子。于是，一个 HX 的 X 上的孤对电子与另一个 HX 的 H 产生静电引力，形成一种类似于共价键的相互作用，叫作**氢键**。

氢键与共价键的性质较相似，通常用虚线表示。氢键有饱和性：1 个 H 只能形成 1 个氢键，1 对孤对电子也只能参与形成 1 个氢键；氢键有方向性：H-X…H 形成较固定的键角。

氢键的形成使得一些分子有极其特殊的性质，最典型且最常见的是 H₂O。H₂O 分子中的 O 有孤对电子，能与另一个 H₂O 分子中的 H 形成氢键。图 14-7 是 H₂O 分子间形成的氢键的示意图。

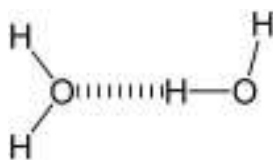


图 14-7

氢键的实质是分子间作用力，不是分子内原子之间的作用力，因此氢键对物质的物理性质影响很大，对化学性质影响很小，但由于氢键的一些性质与共价键相似，因而对一些物质的化学性质也产生影响，主要在有机化学和生命大分子中。

若分子间能形成氢键，则该物质的熔点、沸点将显著高于不能形成氢键的同类物质。若溶质分子能与溶剂分子间形成氢键，则溶质分子的溶解度将显著大于不能形成氢键的同类物质。

例如，H₂O 分子间可以形成氢键，H₂O 的熔点（0℃）和沸点（100℃）都很高，H₂O 的等电子体 CH₄ 不能形成氢键，熔点（-182.5℃）和沸点（-161.5℃）都很低。水有很高的比热容也主要因为分子间氢键的作用。

乙醇 CH₃CH₂OH 分子能与 H₂O 形成氢键，乙醇与水能以任意比例互溶，而结构和极性都跟乙醇相似的氯乙烷 CH₃CH₂Cl 分子不能与 H₂O 形成氢键，只是微溶于水。

绝大多数生物大分子内部能形成各式各样的氢键，对于维持生物大分子特定的空间结构和发挥生命功能具有决定性的意义。例如，生物基因的分子基础——脱氧核糖核酸（DNA）是双螺旋结构，由两条单链盘绕而成，维持两条单链之间的双螺旋结构的最主要作用就是氢键。

14.4.4 分子的手性

手性是关于分子对称性的性质，“手性”指左右手的对称性质——人的左手与右手关于镜面对称，双手可以手掌合拢，但不能以手心贴手背的方式完全重叠，只能跟对方的镜像重叠，归根到底两只手并不完全相同。

分子的手性多出现在有机化学领域，若 1 个原子（多为 C）与 4 个不同的原子或原子团相连，并且呈四面体结构，则该分子通常有手性，中心原子叫作**手性原子**，也叫作**手性中心**。

这样一对呈镜面对称的分子叫作**手性异构体**，也叫作**对映异构体**。互为手性异构体的两个分子的大多数物理化学性质相同，区别主要体现在与生命活动有关的生物化学反应中。

例如，丙氨酸分子中，2 号位的 C 分别与羧基 $-\text{COOH}$ 、氨基 $-\text{NH}_2$ 、甲基 $-\text{CH}_3$ 、氢原子 $-\text{H}$ ，共 4 种不同的原子或原子团相连，丙氨酸分子具有手性，2 号位的 C 叫作手性碳，如图 14-8 所示。

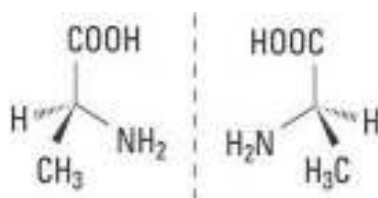


图 14-8

比较虚线左右两边的分子， $-\text{CH}_3$ 的粗线表示垂直于纸面向外，从 $-\text{CH}_3$ 的方向垂直于纸面向下观察分子，左边的分子沿逆时针方向依次为 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ ，右边的分子沿逆时针方向依次为 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{H}$ 。若将中间的虚线看作镜面，则两个分子呈镜面对称，但两者不能重叠，是两种不同的分子。

判断一个分子是否具有手性、一个原子是否是手性中心的主要方法为：如果分子有至少 1 个原子与 4 个不同的原子或原子团相连，那么它就是手性分子。

小结

本章主要学习分子的结构与性质，核心是化学键的概念，需注重理解化学键三个方面的性质：能量、方向、极性，能将原子想象成带拼接插口的小球，想象出电子轨道的形状和相互排斥，掌握价层电子对互斥理论和杂化轨道理论，理解分子间作用力和氢键决定物质的物理性质的方式。

第十五章 晶体的结构和性质

物质的聚集状态及其熔点、沸点、溶解性等物理性质由分子之间的相互作用决定，分子之间的相互作用由分子的结构决定，因此物质的物理性质由分子结构决定。物质常见的聚集状态有三种：气态、液态、固态，其中固态分子之间的作用力最强，并且晶体中分子的排列方式有很强的规律性，是高中主要学习的内容。

晶体的结构和性质跟形成晶体的分子中的化学键有较大联系，有的物质的分子式并不表示一个独立的分子，而是由众多原子组成的难以分割的巨大整体中各原子的数量之比。按照把原子当作小球的模型，晶体就是大量小球进行整齐排列形成的有序结构，可以用立体几何知识描述、分析和计算晶体的参数。

15.1 物质的聚集状态与晶体的结构

物质常见的聚集状态有三种：气态、液态、固态，这三种聚集状态的区别主要是分子间作用力的大小，具体表现为分子自由移动能力的大小。此外，物质的聚集状态还有等离子体、液晶等。

15.1.1 气体、液体、固体

气体分子之间的距离很大，相互作用极小，理想气体模型甚至将气体分子看作没有分子间作用力、发生完全弹性碰撞且没有能量损耗的刚性小球。压强越小、温度越高，气体的状态越接近理想气体。

气体没有固定的体积，压强越小、温度越高，气体的体积越大，理想气体的参数遵循理想气体状态方程： $pV = nRT$ ，其中 p 是压强， V 是体积， n 是气体分子的物质的量， R 是常数， T 是热力学温度。

由于近似认为气体分子没有分子间作用力，因此理想气体状态方程不区分气体分子的种类，只要不发生化学反应， O_2 、 H_2 、 N_2 、 HCl 、 NO_2 等任意气体都遵循同样的方程，有相同的常数 R ，混合气体遵循的物理规律与纯净的单一组分气体相同。

若降低温度或增大压强到一定程度，则气体转化为液体。液体有固定的体积，没有固定的形状，液体分子间有一定的分子间作用力，主要表现为引力，让液体分子“黏连”在一起。

液体分子之间的距离远小于气体分子，但仍有一定距离，液体分子间的引力较弱，因此液体能自由流动，没有固定的形状，液体分子间引力的强弱跟分子自身的性质有关。

若升高温度或减小压强到一定程度，液体分子间的作用力被破坏，液体转化为气体。反之，若继续降低温度或增大压强到一定程度，液体转化为固体。

固体分子间的引力远大于液体，分子间的距离很近，难以自由移动，只能在固定的位置振动，因此固体有固定的体积和形状。

气体、液体、固体之间的相互转化方式如图 15-1 所示，物质从分子较不自由的状态变为分子更自由的状态，需吸收能量克服分子间作用力，并转化为分子的动能，反之则释放能量。

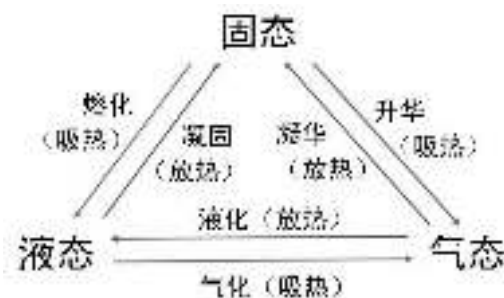


图 15-1

15.1.2 晶体与非晶体

常见的固体分为晶体与非晶体两大类。晶体与非晶体的根本区别为：构成晶体的分子（或原子、离子）按照高度有序的方式排列，构成非晶体的分子（或原子、离子）排列得杂乱无序。

晶体有高度有序的结构，同一种晶体总是有相同的基本结构单元，其内部各处的结构都相同，就像排成整齐的队列，这种一致性让晶体可以规范地研究分析。非晶体内部结构的规律性较弱，情况较复杂，现阶段只作简单了解。

有的分子既能形成晶体，又能形成非晶体，有的分子还能形成多种晶体和非晶体。晶体主要有下列区别于非晶体的性质：

(1) 自范性。

晶体的自范性指：在合适的条件下，晶体能自发地“生长”成为规则的多面体外形，即让自己的形状越来越规范。晶体的自发生长需要通过相变等过程补充原料，主要有三种方式：熔融态物质凝固、气态物质凝华、溶质从溶液中析出。

晶体的自发生长通常需要在温和、缓慢的条件下进行。这是因为晶体的高度有序结构主要通过微弱的分子间作用力维持，只有过程足够温和且缓慢，才能让新加入的分子按照一致有序的规律排列。如果条件过于剧烈，将会严重干扰分子在分子间作用力的影响下有规律地结合的过程。通常情况下，生长出大颗粒的晶体需要非常缓慢地凝固、凝华或蒸发溶剂。

(2) 有固定的熔点。

若持续加热晶体，当温度升高到一定程度后，晶体开始熔化为液体，并且熔化的过程中温度不再升高，该温度叫作晶体的**熔点**。非晶体没有熔点，温度随加热持续升高。检测物质是否有熔点，是实践中区分晶体与非晶体的重要方法。

(3) 各向异性。

晶体内部的分子高度有序排列，通常沿不同方向看过去，晶体中分子间的距离、分子的重复排列方式等各不相同，这导致晶体沿不同方向具有不同的性质，如晶体的导电性、导热性、折光性等沿不同方向各不相同。例如，沿不同方向观察同一块晶体，有时能看到不同颜色，这是因为一些晶体沿不同方向对不同颜色的光的反射和折射能力不同。

15.1.3 晶体的结构模型：晶胞

组成晶体的分子（或原子、离子）以高度有序的方式整齐排列，有序性具体表现为晶体是某个结构单元的重复，晶体结构的最小重复单元叫作**晶胞**。晶体可以看作由晶胞沿各个方向不断重复所形成。

常见的晶胞是平行六面体，三组相对的平面全等且平行，三组相对的平面两两平行的平行六面体就是长方体。

晶胞参数。晶胞有 6 个主要参数，分别是 3 组棱长： a 、 b 、 c ，以及两条相交的棱形成的 3 组夹角： α 、 β 、 γ 。

若晶胞是长方体，则任意两条相交的棱的夹角都是 90° ，即 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ，那么只有 3 个晶胞参数，即三组棱的长度： a 、 b 、 c 。

若晶胞是立方体，则 $a = b = c$ 且 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ，只有 1 个晶胞参数，即立方体的棱长 a 。

根据晶胞参数可以计算出晶胞的体积，长方体形的晶胞的体积等于三条相交的棱长（长、宽、高）的乘积，立方体形的晶胞的体积等于棱长的立方。

如图 15-2 所示，左边是 1 个晶胞，右边是 8 个叠放在一起的晶胞，沿各方向还能延伸出无穷多晶胞，就像搭积木或垒砖块。

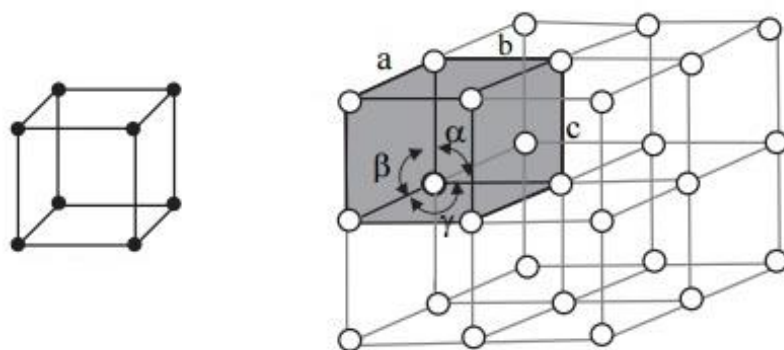


图 15-2

晶胞所含的原子数目可以通过观察晶胞的模型直接数出来。需注意，由于位于两个或多个晶胞“交界处”的原子，同时被这些相邻的晶胞所共有，因此在计算个数时需均匀分配给各个晶胞。

结合图 15-2 中一个晶胞与其相邻的晶胞共享顶点、棱、表面的情况：若原子位于晶胞的顶点，则该原子同时被 8 个晶胞所共有，平均每个晶胞分配到该原子的 $\frac{1}{8}$ 。若原子位于晶胞的表面，则该原子同时被 2 个晶胞所共有，平均每个晶胞分配到该原子的 $\frac{1}{2}$ 。若原子位于晶胞的棱上，则该原子同时被 4 个晶胞所共有，平均每个晶胞分配到该原子的 $\frac{1}{4}$ 。若原子位于晶胞的内部，则该原子只属于这 1 个晶胞，该晶胞分配到完整的 1 个该原子。

根据晶胞模型可以确定晶体对应的分子式，以下面的晶胞为例：

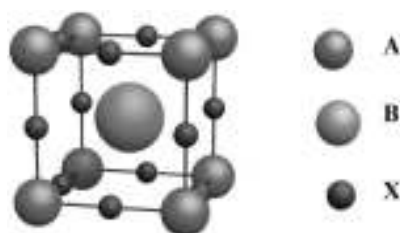


图 15-3

8 个顶点各有 1 个 A 原子，每个顶点的 A 原子有 $\frac{1}{8}$ 属于该晶胞，每个晶胞含有 $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ 个 A 原子。12 条棱上各有 1 个 X 原子，每条棱上的 X 原子有 $\frac{1}{4}$ 属于该晶胞，每个晶胞含有 $\frac{1}{4} \times 12 = 3$ 个 X 原子。中心有 1 个 B 原子，完全属于该晶胞，每个晶胞含有 1 个 B 原子。综上，每个晶胞含有 1 个 A 原子、3 个 X 原子、1 个 B 原子，其分子式为：ABX₃。

需注意，不能刻板地认为一个长方体就是一个晶胞，有时画出的一个晶胞是两个或若干紧挨的长方体（通常会专门单独给出一个完整晶胞的结构），此时需要将这些长方体看作一个整体，是一个晶胞，不能擅自将其分割为更小的长方体。

根据晶胞中的原子的数目、原子的相对原子质量、阿伏伽德罗常数，可以计算出晶胞的实际质量。根据晶胞参数可以计算出晶胞的体积。用晶胞的质量和体积能计算出晶体的密度。

此外，有时会以晶胞中任意三条相交的棱建立坐标系，通常规定各坐标的单位长度“1”为相应的棱长，用三维坐标 (x, y, z) 表示各原子在晶胞中的位置，x、y、z 的范围都在 0~1 之间。即使相交的三条棱的长度不同，通常仍将坐标系中各条棱的长度都规定为“1”，x、y、z 坐标只表示在晶胞内到顶点的相对距离，而不是距离的实际数值。

15.2 晶体的类型及性质

原子、离子、分子等微观粒子按照一定的规则进行有序排列构成晶体。根据构成晶体的微观粒子的种类以及结合方式，晶体分为分子晶体、共价晶体、离子晶体、金属晶体等类型。各类晶体的性质由其结构决定。

15.2.1 共价化合物形成的晶体：分子晶体

共价化合物形成两种截然不同的晶体：分子晶体与共价晶体。

分子晶体由分子构成，单个分子的物质组成与分子式一致，分子晶体由若干单独的分子通过分子间作用力的微弱作用有序地排列成为晶体。

例如，干冰是由 CO_2 分子构成的分子晶体， CO_2 分子按照其分子式的记法，由1个C和2个O通过共价键结合， CO_2 分子之间通过微弱的分子间作用力结合在一起，形成有序的晶体结构。干冰的晶体结构如图15-4所示。

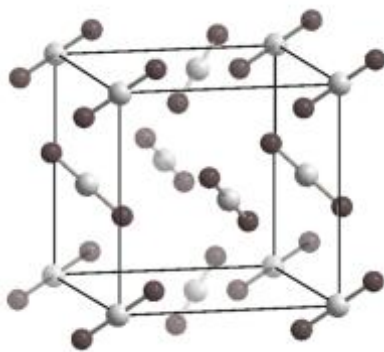


图 15-4

冰是由 H_2O 分子构成的分子晶体， H_2O 分子按照其分子式的记法，由2个H和1个O通过共价键结合， H_2O 分子之间通过分子间作用力和氢键结合在一起，形成有序的晶体结构。

每个 H_2O 分子的1个O有2对孤对电子，与另外2个 H_2O 分子的各1个H分别形成2个氢键。每个 H_2O 分子还有2个H，分别与另外2个 H_2O 分子的O各形成1个氢键。每个 H_2O 分子共参与形成4个氢键，每个氢键需要2个 H_2O 分子共同形成，由此可得冰晶体中 H_2O 分子与氢键的数量之比为1:2，即平均1个 H_2O 分子形成2个氢键。

由于氢键有饱和性和方向性，冰晶体中与每个 H_2O 分子距离最近的 H_2O 分子共有4个，就是与其形成氢键的4个 H_2O 。冰晶体中 H_2O 分子之间存在大量空隙，空间的占有率不高，导致固体冰的密度小于液体水，让 H_2O 成为极罕见的固体密度小于液体的物质。

H_2O 分子间形成的氢键以及冰的晶体结构如图14-5所示。

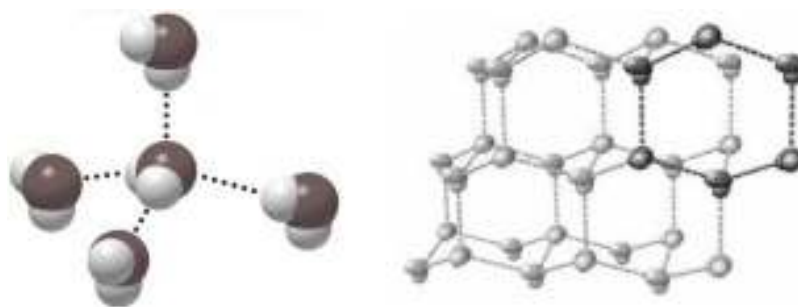


图 15-5

有的分子晶体内部形成较大空隙,能填充其他体积较小的分子或离子。例如,在海底的高压环境下, CH_4 分子填充进由 H_2O 分子形成的“笼子”里,形成天然气的水合物结晶,也叫作可燃冰。

实际上,只有分子晶体中有与分子式完全一致的单个分子,接下来将要学习的共价晶体、离子晶体、金属晶体中都不存在与分子式完全一致的单个分子,它们的分子式表示的是一个含有非常多原子的晶体中各元素的数目之比。

15.2.2 共价化合物形成的晶体: 共价晶体

共价晶体也叫作**原子晶体**,构成共价晶体的物质的分子式表示的不是单个分子,而是整个分子中各元素的数目比。共价晶体由非常多的原子通常共价键相连形成一个巨大的分子,各元素的数量之比近似等于分子式。

例如,二氧化硅 SiO_2 晶体中,每个Si与4个O分别形成共价键,每个Si参与形成的4个Si—O键都形成四面体形;每个O与2个Si分别形成共价键,Si—O—Si的键角为V形。 SiO_2 晶体的结构如图15-6所示,灰色小球表示Si,暗红色小球表示O。



图 15-6

即使人眼看上去很小的 SiO_2 晶体,也是由多到数不清的Si和O通过共价键相连构成,两种原子的数目比近似等于1:2,因此将其分子式记作 SiO_2 。

共价晶体不像分子晶体那样,由若干个单独的分子通过分子间作用力结合在一起而形成,其自身可以看作一个巨大无比的分子。

要破坏共价晶体的结构，将其熔化为液体或蒸发为气体，需要破坏的不是能量很弱的分子间作用力，而是能量很高的化学键，因此共价晶体的熔点、沸点、硬度都很高，远高于分子晶体。共价晶体在各类溶剂中的溶解度都很小（除非发生化学反应）。共价晶体发生相变、破裂、溶解的过程跟化学反应类似，都是共价键断裂的过程。

常见的共价晶体有：单晶硅 Si、二氧化硅 SiO_2 、金刚石 C、硼单质 B、碳化硅 SiC、氮化硅 Si_3N_4 等。

判断一种共价化合物是分子晶体还是共价晶体的方法主要有两种：若知道该物质的熔点或沸点，则通常熔沸点较低的是分子晶体，熔沸点很高且不能形成氢键的是共价晶体。若不知道物质的熔点或沸点，则固态非金属单质多为共价晶体，只有单键、没有双键（或 π 键）的共价化合物多为共价晶体。有机化合物都是分子晶体。

由于共价晶体的分子式表示的是各元素的数目之比，有时会根据实际情况在分子式中将某些元素的系数标记为小数或分数，不必感到奇怪。离子晶体同理。

15.2.3 离子化合物形成的晶体：离子晶体

阳离子与阴离子通过离子键结合在一起并有序排列，构成的晶体叫作**离子晶体**。构成离子晶体的阴阳离子的有序排列方式主要受三个因素共同影响：（1）阴阳离子之间的相互吸引；（2）阴离子与阴离子之间、阳离子与阳离子之间的相互排斥；（3）离子的体积大小。在这三个因素的共同作用下，离子晶体中每个阳离子周围阴离子的数量和位置总是固定的，阴离子同理。

需注意，离子晶体内阴阳离子的有序排列与离子键没有方向性、饱和性的特点并不矛盾。离子键没有方向性、饱和性体现的是化学键的特点，晶体有序排列体现的是离子之间的位置关系，就像将一些小球整齐排列，虽然小球摆放的很整齐，但小球本身在各方向的性质没有区别。

图 15-7 是 NaCl 晶体的晶胞，深色小球表示 Na^+ ，浅色大球表示 Cl^- ，请自行计算晶胞中 Na^+ 与 Cl^- 的数目（答案是各有 4 个）。

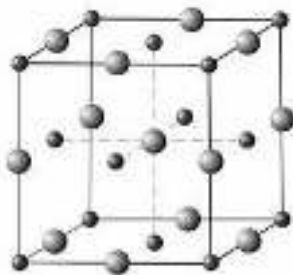


图 15-7

离子晶体与共价晶体有一些相似之处。(1) 离子晶体的分子式同样表示“巨大”的分子中各原子个数的最简整数比，而不是单个“微小”分子的实际组成。(2) 共价晶体的原子之间通过共价键相连，离子晶体的离子之间通过离子键相连，分子间作用力都忽略不计。(3) 离子晶体的熔化、蒸发、破裂、溶解等过程与共价晶体相似，都需要断裂相应的化学键，因此离子晶体的熔沸点通常也很高，远高于分子晶体。由于离子晶体较容易电离，因此很多离子晶体可溶于水。

15.2.4 金属单质形成的晶体：金属晶体

除了 Hg 之外的所有金属单质在常温常压下都是固体，叫作**金属晶体**。

金属晶体中，金属原子像小球一样整齐而又密集地堆积在一起，每个金属原子周围其他原子的数量以及相对位置都相同。

电子气理论是描述金属晶体的结构并解释其物理性质的简洁理论，该理论认为：金属键的实质是金属晶体中所有金属原子上脱落下来的价电子，形成的遍布整块晶体的“电子气”，这些价电子同时被所有原子共用。

按照“电子气理论”，金属晶体与共价晶体、离子晶体有一定相似性，它们的晶体内都没有单个的分子，原子之间都以共同的方式结合。

由于形成“电子气”的电子能在金属晶体内较自由地运动，因此金属有良好的导电性。自由电子还能传导热运动，因此金属还有良好的导热性。

15.2.5 过渡晶体

在学习分子的结构和性质时了解到，一些化学键难以明确地界定为究竟是共价键还是离子键，通常认为其既有共价键的成分、又有离子键的成分，此类物质形成的晶体叫作**过渡晶体**。

科学家利用形成化学键的不同原子的电负性之差半定量地描述化学键中“共价型”与“离子型”的比例。表 15-1 是一些化合物的化学键中离子键所占的百分数，百分数越大，物质越接近离子化合物；百分数越小，物质越接近共价化合物。

化合物	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
离子键百分数	62	50	41	33

表 15-1

不仅共价晶体与离子晶体之间有过渡晶体，任意两种晶体类型之间都有过渡晶体，区别只是“过渡”的程度是否明显，这体现了各物质的性质是渐变而非突变的自然规律，自然界中极少有简单明了的“非此即彼”。

15.2.6 混合型晶体

有的晶体的结构同时依靠大量的共价键与分子间作用力共同联系,既不像分子晶体那样只依靠分子间作用力,又不像共价晶体那样只依靠共价键。

石墨晶体是典型的混合型晶体,石墨是C的一种单质,石墨中的所有C都采取 sp^2 杂化,分别与另外3个C形成 σ 键,形成蜂窝状的平面结构。同时,共平面的所有C剩余未杂化的2p轨道以及该轨道中的1个电子相互“肩并肩”重叠,共同形成一个巨大的 π 键。

同一平面内,C之间通过共价键结合,具有共价晶体的特征。相邻平面之间,C之间通过分子间作用力结合在一起,形成具有多层的立体结构,具有分子晶体的特征。

综上,像石墨晶体这样,两种不同类型的作用对于维持晶体结构具有同等或相近的重要程度的晶体,叫作**混合型晶体**。

图15-8是石墨晶体的结构模型,注意观察同一层的C之间通过共价键相连,每一层形成一个包夹整层的巨大的 π 键,层与层之间通过分子间作用力相结合。

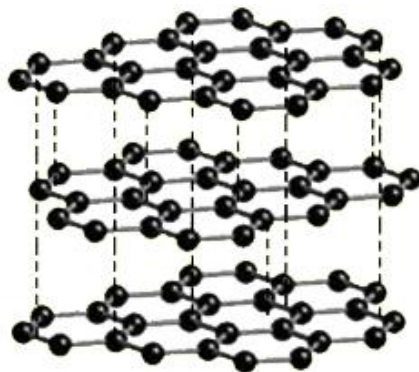


图 15-8

石墨的每一层形成一个巨大的 π 键,同一层中的所有 π 电子能在这个巨大的平面内自由移动,其性质类似于金属晶体中的“电子气”,因此石墨也有类似金属的良好导电性。不同的是,石墨的导电性仅限于同一个平面内的方向,沿垂直于各层平面的方向电子无法自由跨越,不具有导电性,这体现了晶体的各向异性。

小结

本章主要学习晶体的基本结构和类型,需事先掌握基本的立体几何知识,需重点掌握晶胞的结构和参数、晶体的类型和性质。要能根据一个晶胞想象出它周围若干相邻晶胞的情况,特别是同时属于多个晶胞的原子之间的位置关系,能根据晶胞的模型写出分子式,需重点理解晶体类型与分子类型之间的关系,能根据晶体类型推断物质的性质或根据物质的性质推测晶体类型。

第十六章 有机化学概述

有机化合物简称有机物，得名于最初发现的有机物都来自动植物等有生命的机体，因此认为有机物是与生命活动密切相关的物质，同主要来自非生物体的无机物相对应。整体上看，有机物与无机物、有机反应与无机反应之间有非常鲜明的区别，虽然也有一些分子和反应难以明确区分究竟属于有机还是无机。

有机化学终究是化学的一部分，有机分子也遵循分子的一般规律，特别是“结构决定性质”的逻辑在有机化学中同样有非常直观且重要的体现，有机反应同样遵循能量变化、反应速率、化学平衡等化学反应原理的一般规律。

高中有机化学部分对分子结构、反应原理的描述比无机化学更加清晰明确，虽然刚开始学习时需要适应这种新的描述方式，但只要熟悉之后就会明显地感到有机化学非常直观且易于理解。

16.1 有机化学的学习要点

有机分子、有机化学反应有非常鲜明的特点，在学习时需加以注意。

16.1.1 有机分子的学习要点

有机化合物主要由 C、H、O 元素组成，其中，C 构成有机物的基本骨架，一些有机物还含有 N、P、S 等非金属。学习有机物时需注意以下方面：

(1) 需要详细地描述有机分子的结构。

学习无机化学时，通常只学习原子数较少、结构较简单的无机物的结构，主要包括原子之间的化学键、化学键的参数、原子之间的位置关系等，很少学习原子数较多或结构较复杂的无机物，并且很少详细研究复杂无机分子的具体结构，只学习它们的性质和反应。

学习有机化学时，需要详细地描述有机分子中各原子之间通过化学键相连形成的结构，特别是哪些原子之间有化学键、形成了几个化学键、分别是哪种化学键、原子之间的位置关系等。常见的有机物都能根据它的规则命名或习惯叫法，直接写出分子的详细结构。

学习有机化学需要一定的空间想象力，需要经常想象或画草图描述分子的空间结构来辅助思考和分析。例如，乙烷 CH_3CH_3 分子的结构为：2 个 C 之间形成 1 个 σ 键，再各与 3 个 H 分别形成 1 个 σ 键，其结构简式如图 16-1 所示。

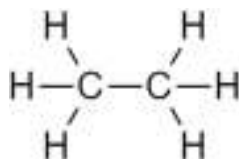


图 16-1

(2) 需要明确地理解化学键与化学反应的关系。

学习无机化学时，通常较少学习化学键与化学反应的对应关系，而是直接学习化学反应中起重要作用的原子（离子、原子团），比如元素的电负性、原子得到或失去电子的数量、产生气体、沉淀、络合物的离子组合等。

学习有机化学时，需要明确地理解有机物的结构与性质的对应关系，需要根据有机物中具体的化学键分析解释化学反应进行的原理和过程。

有机物的化学性质集中体现在某些原子或原子团上，这些体现分子化学性质的部位叫作**官能团**。官能团是学习有机化学和解答题目最重要的切入点。官能团还是有机化学部分各章节编排的主要依据，每一章都有明确的“主角”。

(3) 有机化学通常不讨论化合价。

化合价在无机化学中很好用的一个重要原因是：高中阶段尚未深入描述无机物的氧化还原反应的具体过程，不需要知道反应中各原子的电荷究竟如何转移，因此需使用化合价的变化（电子的转移）作为联系各物质并配平方程的重要参数。

有机化学不像无机化学那样重视化合价，化合价只在很少的有机化学反应中有用，绝大多数情况下都没有必要使用，这是因为有更简便好用的分析方法。

学习有机化学时，由于将有机分子中每个原子具体的断键、成键、电荷转移的过程都研究得非常清楚明白，因此不需要借助化合价来建立联系。此外，有机分子主要由若干 C、H、O 构成，同一个分子中不同的 C、H、O 的成键情况可能各不相同。而计算化合价时，通常笼统地将同一分子内的同一元素全都看作具有相同的得失电子情况（即具有相同的化合价），因而不适用于需要对每个原子和原子团单独对待、逐个分析的有机化学。

16.1.2 有机反应的学习要点

高中阶段，由于对有机分子的学习研究比无机物分子更详细明确，因此对有机化学反应的过程的学习也比无机反应更加清晰明确，主要有以下特点：

(1) 有机反应的“主角”很明确。

由于有机物的化学性质主要体现在官能团上，因此有机反应的“主角”就是分子的官能团。有机反应中，通常只在有机物的官能团上发生具体的化学反应，其他部分作为“配角”不发生变化，或只产生次要影响。

(2) 有机反应的过程很清晰。

学习无机化学时，通常只知道反应物和产物的分子式，对于反应物变成产物的具体过程并不清楚，很多反应只能“死记硬背”方程式。

学习有机化学时，需要详细描述反应中官能团发生变化的具体方式、过程和原因，知道反应究竟是如何进行的、为什么会这样进行。

(3) 有机反应的情况很复杂。

大多数无机反应都能进行得较“干净”，实际发生的反应与写出来的方程式差不多，只是有时由于反应平衡的关系进行得不够完全，几乎没有其他反应发生。

对于有机反应，情况往往非常复杂，实际发生的反应通常不只是写出来的方程式一种，而是同时还会发生很多其他次要的反应，叫作**副反应**，甚至有时各种副反应所占的比例加起来比主要反应还要多。

书写有机反应方程式时，中间连接反应物和产物的符号通常使用箭头“ \rightarrow ”，而不用等号“ $=$ ”，就是因为有机反应的副反应很多，并不总是按照方程式定量进行，左右两边并不相等。

16.2 有机物中的化学键

杂化轨道理论、 σ 键和 π 键的成键方式和性质等知识在有机化学中至关重要，现在结合有机化学重新学习回顾。

16.2.1 单键

C是构成有机物的基本骨架，C与C之间最常见、最基本的成键方式是碳碳单键，记作C—C，认识C—C单键的结构是学习有机分子结构的第一步也是最重要的一步。除了C—C键之外，C参与形成的单键还有碳氢键C—H、碳氧单键C—O、碳氮单键C—N等。

C的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，最外层有1个2s轨道和3个2p轨道，共4个轨道，有4个参与配对形成化学键的价电子，因此通常每个C形成4个共价键。

只形成单键的C采取 sp^3 杂化，其中，“s”指1个2s轨道，“ p^3 ”指3个2p轨道。“杂化”是“混合”的意思，即C最外层的1个2s轨道与3个2p轨道混合后平均分成4个完全相同的轨道，叫作 sp^3 杂化轨道。

杂化前，C最外层有4个轨道。杂化后，C最外层依然有4个轨道，轨道的数量不变，但轨道的空间分布（对称性）发生了改变。

杂化前，2s轨道与2p轨道完全不同，2s轨道为球型，2p轨道为纺锤形，3个2p轨道等价且两两垂直。杂化后，4个 sp^3 杂化轨道等价，分别指向四面体的4个顶点。如图16-2所示。



图 16-2

每个 sp^3 杂化的 C 能形成 4 个 σ 键。若与这个 C 成键的另外 4 个原子或原子团都完全相同，则这 4 个 σ 键也完全相同。若与这个 C 成键的另外 4 个原子或原子团不都完全相同，则这 4 个 σ 键也会有所不同。

σ 键能以化学键为旋转轴自由旋转。C—H 键中，由于 H 是高度对称的球体，因此 C—H 键旋转到不同位置时无法观察到区别。C—C 键中，由于 C 通常还跟其他原子相连，因此 C—C 键旋转到不同位置时，大都能观察到明显的区别。

实际上还有一种 4 个 sp^3 杂化轨道等价的空间排布方式：4 个 sp^3 杂化轨道共平面，分别指向正方形的 4 个顶点，然而实验表明，4 个 sp^3 杂化轨道呈四面体形的立体结构。证明如下：

如图 16-3 所示，若 sp^3 杂化轨道是平面结构，则二氯甲烷 CH_2Cl_2 应当有两种结构：一种是 2 个 Cl 和 2 个 H 分别在对角线，另一种是 2 个 Cl 和 2 个 H 分别同侧，如左图和中图所示。若 sp^3 杂化轨道是正四面体的立体结构，则 4 个轨道分别指向四面体的 4 个顶点， CH_2Cl_2 只有一种结构，如右图所示。

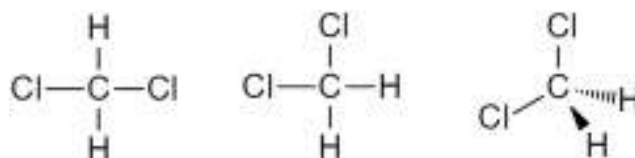


图 16-3

左边分子的电荷对称均匀分布，没有明显的正负电荷分开集中的现象，分子的极性较小。中间分子的负电荷显著集中在 2 个 Cl 所在的一侧，正电荷显著集中在 2 个 H 所在的一侧，分子的极性较大。若 CH_2Cl_2 是平面结构，则应当有两种极性大小显著不同的分子。实验表明， CH_2Cl_2 只有一种极性的分子，由此可知 CH_2Cl_2 是四面体形的立体结构。

从分子的稳定性的角度解释，2 个化学键之间的夹角越大，则化学键的电子对之间的斥力越小，分子的状态越稳定。若 4 个轨道指向四面体的 4 个顶点，则任意 2 个轨道之间的夹角都约为 109.5° 。若 4 个轨道指向正方形的 4 个顶点，则相邻轨道之间的夹角为 90° ，相对轨道之间的夹角为 180° ，较小的夹角会撑开并挤压较大的夹角，最终变成立体的四面体结构。

16.2.2 双键

参与形成双键的 C 采取 sp^2 的杂化方式，其中，“s”指 1 个 2s 轨道，“ p^2 ”指 2 个 2p 轨道，另外还有 1 个 2p 轨道未杂化。即 C 最外层的 1 个 2s 轨道和 2 个 2p 轨道混合后，平均分成 3 个相同的 sp^2 杂化轨道，另有 1 个未杂化的 2p 轨道保持原来的形状。

杂化后, 3 个 sp^2 杂化轨道等价, 在同一平面内并指向三角形的 3 个顶点, 另有未杂化的 1 个 $2p$ 轨道与该平面垂直。 sp^2 杂化轨道的空间分布如图 16-4 所示, 未杂化的 $2p$ 轨道 (未画出) 沿 z 轴方向垂直于 3 个 sp^2 杂化轨道所在平面。

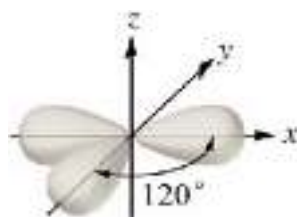


图 16-4

2 个 sp^2 杂化的 C 之间可以形成碳碳双键, 记作 $C=C$ 键。两个 C 各提供 1 个 sp^2 杂化轨道及电子, 以“头碰头”的方式形成 σ 键; 未杂化的 2 个 p 轨道相互平行并部分重合, 以“肩并肩”的方式形成 π 键。两个 C 之间形成 1 个 σ 键和 1 个 π 键, 共 2 个共价键, 因此叫作双键, 如图 16-5 所示。

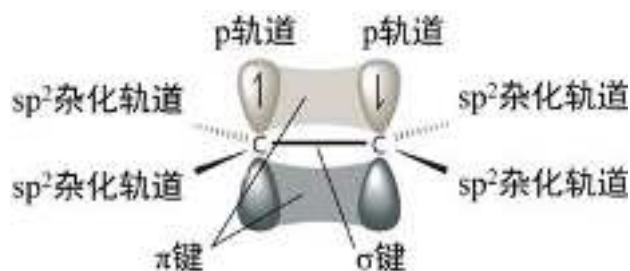


图 16-5

sp^2 杂化的 C 的轨道的空间分布中, 形成 σ 键的 3 个杂化轨道共平面, 未杂化的 p 轨道与该平面垂直, 这 2 个 C 的共 6 个 sp^2 杂化轨道共平面, 其中 2 个 sp^2 杂化轨道形成 2 个 C 之间的 σ 键, 另外 4 个 sp^2 杂化轨道与其他原子形成共价键, 这 2 个 C 以及与它们形成 σ 键的另外 4 个原子共平面。

$C=C$ 键中, π 键将 σ 键的平面包夹在中间, 导致 $C=C$ 键不能自由旋转, C 的另外 2 个 sp^2 杂化轨道形成的 σ 键通常可以自由旋转, 除非被其他因素阻碍。

例如, 乙烯 $CH_2=CH_2$ 分子中, 2 个 C 和 4 个 H 全都共平面, 2 个 C 之间形成的 π 键在这个平面的上方和下方。这个结构就像夹心饼干, π 键的轨道就像两片饼干夹在上下, 把 $C-C$ 键的 σ 键夹在中间, 另有 4 个 $C-H$ 的 σ 键伸出饼干外, 并跟 $C-C$ 键的 σ 键共平面。

16.2.3 三键

参与形成三键的 C 采取 sp 杂化, 其中, “s” 指 1 个 $2s$ 轨道, “p” 指 1 个 $2p$ 轨道, 还有 2 个 $2p$ 轨道未杂化。即 C 最外层的 1 个 $2s$ 轨道和 1 个 $2p$ 轨道混合后, 平均分成 2 个相同的 sp 杂化轨道, 剩下 2 个未杂化的 $2p$ 轨道保持原状。

杂化后, C 的 2 个 sp 杂化轨道等价, 在同一直线上, 指向相反方向, 还有 2 个相互垂直的未杂化的 $2p$ 轨道分别与这条直线垂直。如图 16-6 所示, 2 个 sp 杂化轨道所在直线为 x 轴, 2 个未杂化的 $2p$ 轨道分别在 y 轴和 z 轴上。

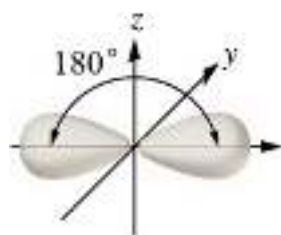


图 16-6

需注意, 未杂化的 p 轨道为纺锤形, 1 个 p 轨道独占 1 条坐标轴所在的直线, 2 个 sp 杂化轨道在同一直线上, 各占据半个坐标轴, 分别指向坐标轴的正方向与负方向。原子核在坐标原点处。

2 个 sp 杂化的 C 之间可以形成碳碳三键, 记作 $C \equiv C$ 。2 个 C 各提供 1 个 sp 杂化轨道, 以“头碰头”的方式形成 σ 键; 未杂化的 2 对 $2p$ 轨道分别平行并部分重合, 分别以“肩并肩”的方式形成 2 个 π 键。这 2 个 C 之间形成 1 个 σ 键和 2 个 π 键, 共 3 个共价键, 因此叫作三键。如图 16-7 所示。

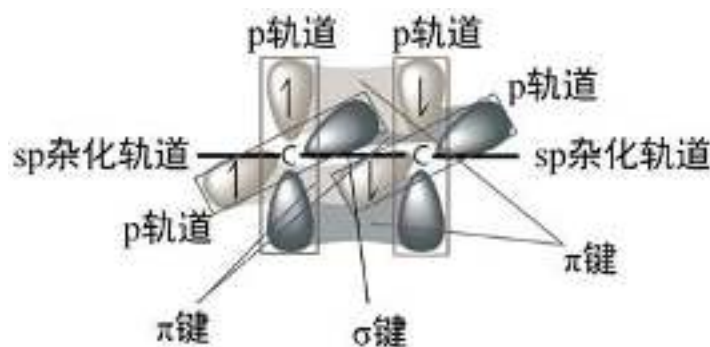


图 16-7

根据 sp 杂化的 C 的空间结构, 形成 σ 键的 2 个 sp 杂化轨道在同一直线上, 因此形成 $C \equiv C$ 键的 2 个 C, 以及分别与它们另一端相连的 2 个其他原子, 共 4 个原子在同一直线上。

由于 2 对未杂化的 p 轨道分别与 $C \equiv C$ 键所在的直线垂直, 在上下方向和左右方向分别形成的 π 键共同固定住这 2 个 C, 因此 $C \equiv C$ 键的 2 个 C 也不能自由转动。

例如, 乙炔 $CH \equiv CH$ 分子中, 2 个 C 和 2 个 H 都在同一直线上, 2 个 C 之间形成的 2 个 π 键分别在经过 $C \equiv C$ 键的中点、垂直于 $C \equiv C$ 键所在直线并相互垂直的两个平面内。

16.3 有机物的书写方式及结构模型

有机化学有专门的书写分子结构的方式，既能明确地表示分子的具体结构，又兼顾到方便使用的需要。为了便于研究，科学家还设计了实物模型和电脑软件直观地模拟和展示分子的结构。

16.3.1 有机分子的书写方式

有机分子有多种书写方式，各种方式有各自的特点，可以根据具体情况选择方便好用的方式。

分子式。与无机分子的分子式相类似，直接写出分子中各元素的个数。分子式能直观地表示有机物的成分，但由于一种分子式可能有多种不同的结构，因此分子式无法明确地表示分子的具体结构。

例如，环己烷和己烯的分子式都是 C_6H_{12} ，乙醇和乙醚的分子式都是 C_2H_6O ，丙醛和丙酮的分子式都是 C_3H_6O ，虽然它们分别有相同的分子式，但它们是结构不同的分子，化学性质差异很大。

尽管有上述不足，但分子式提供了有机分子的组成元素和数目等重要信息，对于推断有机分子的具体结构有很大帮助。

最简式。将分子式中各元素的系数约去最大公约数，就得到最简式。同样的，同一种最简式可能对应很多不同的分子式，导致最简式的信息不如分子式详细。

例如，苯 C_6H_6 和乙炔 C_2H_2 的最简式都是 CH ，乙烯 C_2H_4 、丙烯 C_3H_6 、丁烯 C_4H_8 、戊烯 C_5H_{10} 的最简式都是 CH_2 。

最简式通常在实验中通过检测有机物充分燃烧后生成的 CO_2 与 H_2O 的比值得到。通过分析混合物中 C 和 H 的物质的量之比，辅助推断有机物的分子式，或初步确定可能的混合物组合。

电子式。与无机物分子的电子式类似，用“·”或“*”表示电子，用成对的“··”或“**”或“*”表示电子对。电子式能详细地展示分子的成键方式、孤对电子等结构信息。但电子式无法表示分子的立体结构，并且写起来不太方便。图 16-8 分别是一氯乙烷 CH_3CH_2Cl 和乙烯 $CH_2=CH_2$ 的电子式。

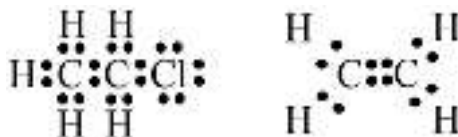


图 16-8

结构式。结构式与电子式相似，并且克服了电子式的缺点。结构式用一条横线“—”表示单键，两条平行线“=”表示双键，三条平行线“≡”表示三键。结构式省略不写孤对电子，如果孤对电子参与形成配位键或很重要，也可以专门写出。图 16-9 是一氯乙烷 CH_3CH_2Cl （左）和乙烯 $CH_2=CH_2$ （右）的结构式。

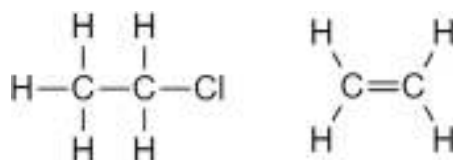


图 16-9

结构式还有专门的写法能展示分子的立体结构，高中阶段只需要能判断原子是否共面或共线即可。例如，3-烯-1-丁炔 $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的所有原子共平面，并有部分原子共直线。如图 16-10 所示。

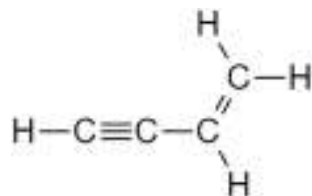


图 16-10

结构式还有更简洁的书写方式：不需要写出 C，而是用双键、三键、拐点表示 C；省略不写所有 H，按照 1 个 C 共形成 4 个共价键的原则，默认补齐 H，其他原子都需要写出，用折线结构表示分子的结构。

例如，图 16-11 是 1-氯己烷 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ （左）、3-烯-1-丁炔 $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ （中）、丙酮 CH_3COCH_3 （右）的结构式。

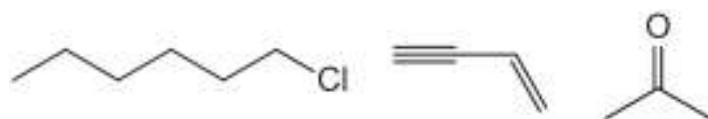


图 16-11

结构简式。结构简式是对结构式的进一步简化，将全部单键省略，只写双键、三键及其它化学键。例如，一氯乙烷的结构简式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ，乙烯为 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 。

一些原子团或官能团通常有约定俗成的惯用写法。例如，乙醛的结构简式为 CH_3CHO ，丙酮的结构简式为 CH_3COCH_3 ，甲酸的结构简式为 HCOOH ，己烷的结构简式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ，可以简写为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 。

有时为了表达清晰，让形成共价键的 2 个 C 挨在一起，把 H 放在末端。例如，一氯乙烷写为 ClH_2CCH_3 ，乙烯写为 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ，乙二醇写为 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。需注意，原子的系数只能写在其右下角。

结构简式用起来非常方便，缺点是不能充分展示分子的空间结构。例如，1,2-二氯乙烯 $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ 有两种不同的分子结构，如图 16-12 所示。



图 16-12

16.3.2 球棍模型和比例模型

球棍模型和比例模型是两种模拟有机分子结构的模型，能直观地展示有机分子的空间结构。

球棍模型用大小、颜色不同的圆球表示不同的元素，用棍表示化学键，像搭积木那样用“棍”将“球”连接起来，模拟原子通过化学键结合并形成立体结构的情况。

球棍模型的优点是看起来很直观，对化学键的描述很清晰；缺点是对原子的大小和空间位置阻碍的描述还不够精准。球棍模型在教学和科研中都很实用，并且价格较便宜方便购买。

比例模型将化学键在空间中所占的位置也纳入原子的大小考虑，不再用“棍”表示化学键，而是直接将球“粘”在一起，各球的体积与代表的原子的大小比例一致。

比例模型的优点是更加接近分子的真实结构，没有把化学键模拟成跟实际情况不相符的细长的“棍”。比例模型在研究原子间的位置关系、相互阻挡阻碍等情况时非常好用；缺点是没有明确地展示化学键，初学者不太容易想象和理解。

总体来说，球棍模型更适于初学者观察使用，比例模型更适于熟练后模拟分子的结构。除了借助实物模型之外，更重要的是充分训练空间想象力，学习过程中应当以自己用纸笔作简图为主，培养训练空间想象力，逐渐摆脱对实物的依赖。

图 16-13 是 2-氯乙醇 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的结构式（左）、球棍模型（中）、比例模型（右）。球棍模型和比例模型中，中间 2 个黑色小球表示 C，周围 5 个白色小球表示 H，左上方最大的绿色小球表示 Cl，右下方的红色小球表示 O。



图 16-13

小结

本章介绍有机化学的学习要点，主要包括学习有机化学与无机化学的区别，有机化学中最重要的碳原子的几种杂化方式和形成共价键的方式，有机分子的基本结构等概况，具体内容将在接下来的章节中详细学习，本章介绍的主要思路将贯穿整个有机化学的全部章节。

第十七章 烷烃

烷烃是分子结构、化学性质、反应类型都最为基本的一类有机物。正是因为这样，通常将烷烃作为最先学习的有机物，有助于初步认识和理解有机化学。

有机物的汉字名称蕴含了有机物成分的基本信息。汉字“烃”由两部分组成，左半部的“火”是“炭”的变体，表示碳元素；右半部是“氢”的下半部，表示氢元素。烃的发音也由碳的声母与氢的韵母拼接而成。综上，“烃”表示由碳和氢两种元素组成的物质。烃主要有烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃，本章学习烷烃。

汉字“烷”的左半部“火”仍表示碳元素，右半部“完”表示“完全”“完整”。“烷”表示分子中每个碳都与四各原子形成共价键，是“完整”的，因此烷烃也叫作**饱和烃**。与“完整”相对应的是烯烃、炔烃、芳香烃，这些分子中含有“不完整的碳”，叫作**不饱和烃**，将在后续章节具体学习。

17.1 烷烃的基本结构单元

C 的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，最外层有 4 个电子和 4 个轨道。烷烃中的 C 采取 sp^3 杂化，每个 C 都形成 4 个 σ 键，这 4 个 σ 键分别朝向四面体的 4 个顶点。由于烷烃只由 C 和 H 两种元素构成并且只有 σ 键，因此烷烃中只有 C—C 键和 C—H 键。

C 是有机物的主骨架，可以将 1 个 C 和与之成键的 H 看作基本的结构单元，若干结构单元共同组成有机分子。学习有机化学时，经常需要将有机分子看作由若干结构单元拼接而成。

当一个原子或原子团有未成对的单电子时，就能与其他也有单电子的原子或原子团形成共价键。这种有单电子的原子或原子团也叫作**基团**。

例如，从甲烷 CH_4 分子中去掉 1 个 H，得到的基团 $\bullet CH_3$ 叫作**甲基**，也记作： $-CH_3$ 或 CH_3- ，“-”可以看作单电子或半个共价键。两个 CH_3- 能连接在一起形成乙烷 CH_3-CH_3 ，简写作 CH_3CH_3 。

17.1.1 甲烷

1 个 C 与 4 个 H 分别形成 σ 键，形成的有机物叫作**甲烷**，结构简式为 CH_4 。 σ 键可以绕着键轴作为旋转轴自由旋转，但由于 H 本身是球体，因此旋转到不同位置时无法观察出区别。

由于 C 的 4 个 sp^3 杂化轨道完全等价，同时不同的 H 毫无差别，因此 CH_4 中的 4 个 C—H 键完全等价，4 个 H 也完全等价。甲烷是结构最简单的有机物，有时也将其当作无机物。

图 17-1 是 CH_4 的球棍模型和比例模型，想象一下：固定 C 的位置不动，任意旋转分子，不同的 H 位于顶端或其他位置时，分子看上去没有区别，可以相互完全重合，这就是“4 个 H 完全等价”的含义。C-H 键能绕化学键所在的轴自由旋转，就像风车那样。



图 17-1

17.1.2 甲基

1 个 C 与 3 个 H 分别形成 σ 键，C 还有 1 个轨道和当中的 1 个电子没有成键（可以看作半个化学键），形成的原子团叫作**甲基**，通常记作 CH_3- 。两个甲基的 C 的单电子配对形成 σ 键，得到的分子叫作**乙烷**，结构简式为 CH_3CH_3 。

CH_3- 上的 3 个 H 完全等价。例如， CH_3CH_3 中，每个 CH_3- 上的 3 个 H 分别等价，又由于 CH_3CH_3 中的 2 个 CH_3- 也没有区别，因此实际上 6 个 H 都等价。

C-C 键的 σ 键也能绕键轴自由旋转，并且多数情况下可以看出不同位置间的明显区别，可以将 2 个 CH_3- 看作 2 个对接的三叶草或风扇，C-相当于叶柄，H 相当于叶片，2 个三叶草或风扇的叶片有重叠与交错两种不同的位置。

将 CH_3CH_3 上的 1 个 H 替换成 Cl，就得到一氯乙烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ，该分子上 CH_3- 的 3 个 H 等价，氯甲基 $\text{CH}_2\text{Cl}-$ 上的 2 个 H 等价，但 2 个不同的 C 上的 H 相互不等价。

对于 CH_3- 的 C，它与 3 个 H 和 1 个 $\text{CH}_2\text{Cl}-$ 成键。对于 $\text{CH}_2\text{Cl}-$ 的 C，它与 2 个 H、1 个 Cl、1 个 CH_3- 成键。这 2 个 C 的成键情况不同，称它们的**化学环境**不同，与不同的 C 成键的 H 的化学环境也不同。 CH_3CH_3 中的 2 个 C 都与 3 个 H 和 1 个 CH_3- 成键，它们的化学环境相同，6 个 H 的化学环境也相同。

图 17-2 是 CH_3CH_3 的球棍模型和比例模型，注意理解每个 CH_3- 上的 3 个 H 等价、3 个 CH_3- 等价、以及由此得出 6 个 H 全都等价的特点。注意想象 2 个 CH_3- 以 C-C 键为轴旋转到不同位置的区别。

图 17-2 中的 2 个 CH_3- 的 H（或 C-H 键）与对方的空档对应，绕键轴旋转 60° 后，H 直接与对方的 C-H 键相对。由于 H 直接相对时较拥挤，导致这种位置不稳定，因此通常以 H 与对方的空档相对的位置存在。

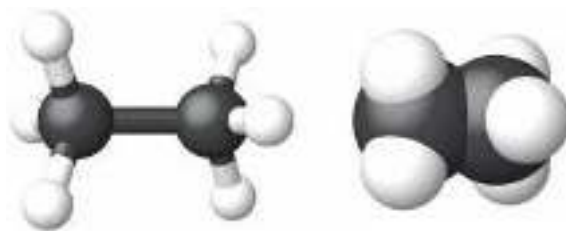


图 17-2

17.1.3 亚甲基

1 个 C 与 2 个 H 形成 σ 键，还有 2 个轨道和 2 个电子能与其他原子形成 σ 键，形成的原子团叫作**亚甲基**，记作： $-\text{CH}_2-$ 。亚甲基可以看作“插入单元”，能插入绝大多数单键中。

例如， CH_3CH_3 可以看作在 CH_4 的 1 个 C-H 键中插入 1 个 $-\text{CH}_2-$ 得到的分子： $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{H}$ 。在 CH_3CH_3 的 C-C 键中插入 1 个 $-\text{CH}_2-$ 得到的化合物叫作**丙烷**，结构简式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

根据 C 的 4 个 sp^3 杂化轨道等价的特点， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中，中间 $-\text{CH}_2-$ 上的 2 个 H 连在同一个 C 上，因此它们等价。两端的 2 个 CH_3- 都分别与 3 个 H 和 1 个 CH_3CH_2- 相连，因此它们也等价。又由于每个 CH_3- 上的 3 个 H 相互等价，因此 2 个 CH_3- 上的全部 6 个 H 都等价。

图 17-3 是 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的球棍模型和比例模型，注意体会中间 C 上的 2 个 H 等价、两端的 2 个 CH_3- 等价，以及两端的 6 个 H 等价的特点，并想象 2 个 C-C 键绕轴旋转的过程。

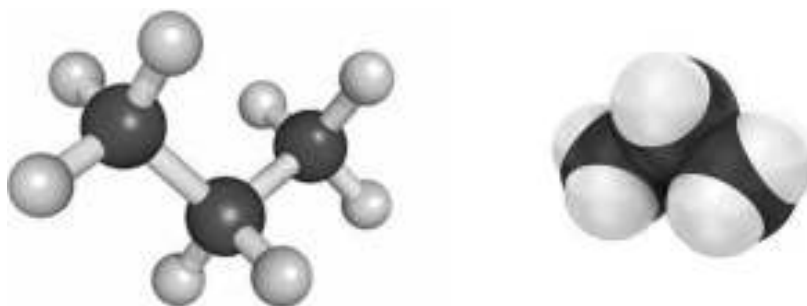


图 17-3

17.1.4 次甲基

1 个 C 与 1 个 H 形成 σ 键，还有 3 个轨道与其他原子形成 σ 键，形成的原子团叫作**次甲基**，记作： $-\overset{|}{\text{CH}}-$ ，书写时 3 个 σ 键的方向可以根据实际情况或书写方便调整。次甲基可以看作分子中“Y”形分支的节点。

例如， $\begin{array}{c} | \\ -\text{CH}- \end{array}$ 分别与 3 个 CH_3- 相连，形成的有机物叫作**异丁烷**，结构简式为 $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ 。该分子上的 3 个 CH_3- 等价，又由于每个 CH_3- 上的 3 个 H 等价，因此这 3 个 CH_3- 上的全部 9 个 H 全都等价。

图 17-4 是 $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ 的球棍模型和比例模型，注意体会与中间的 $-\text{CH}-$ 相连的 3 个 CH_3- 等价，以及 3 个 CH_3- 上的全部 9 个 H 都等价的特点。

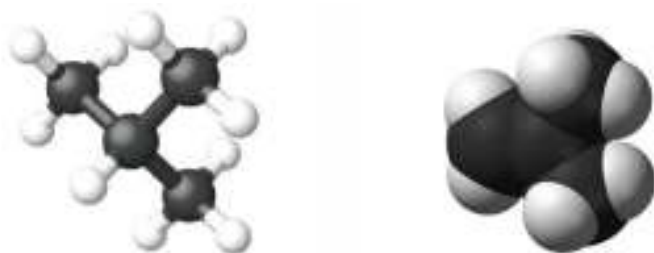


图 17-4

17.1.5 季碳

1 个 C 不与 H 相连，而是与 4 个其他原子（如另外 4 个 C）形成 σ 键，形成烷烃分子内的“十字路口”（实际上是“四面体路口”），这样的 C 叫作**季碳**。

例如，1 个 C 与 4 个 CH_3- 相连，形成的有机物叫作**新戊烷**，结构简式为 $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ 。新戊烷上的 4 个 CH_3- 都等价，又由于每个 CH_3- 上的 3 个 H 等价，因此该分子中的全部 12 个 H 都等价。

图 17-5 是 $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ 的球棍模型和比例模型。注意体会 4 个 CH_3- 等价、每个 CH_3- 上的 3 个 H 等价、以及得出全部 12 个 H 都等价。

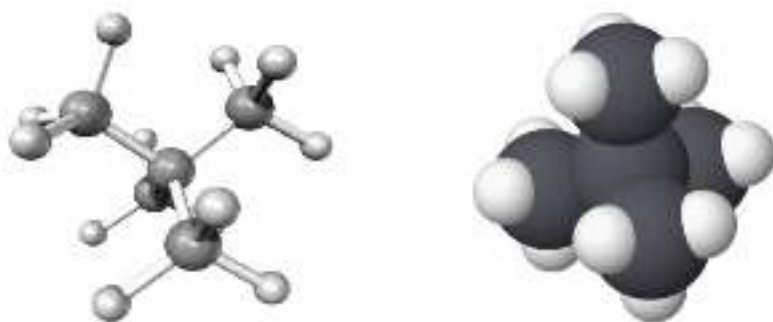


图 17-5

17.2 烷烃的结构和命名

有机物的命名有严谨的规则，需要根据分子结构按照规则命名，因此通常只根据名称就能写出有机物的分子结构。由于使用习惯，一些常用的简单有机物也用习惯命名。

烷烃是结构最简单的有机物，C—C键和C—H键是有机物中最基本的化学键。烷烃的结构和命名规则是学习有机化学重要的第一步。

将甲基 CH_3- 、亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 、次甲基 $-\text{CH}-$ 、季碳 $-\text{C}-$ 等基本结构单元看作“积木”，将未成键的轨道和当中的单电子看作积木的“插口”，将这些“积木”用“插口”连接，像拼接积木一样组成各类烷烃。

烷烃分为链烷烃和环烷烃，链烷烃的结构是有头有尾的链条，环烷烃的结构中有首尾相接的环。链烷烃还能分为直链烷烃和支链烷烃，直链烷烃像一根绳子只有两端，支链烷烃像分叉的树枝有多个末端。

17.2.1 直链烷烃的结构

直链烷烃是结构最简单的烷烃，直链烷烃由两端的2个 CH_3- 和中间的若干 $-\text{CH}_2-$ 依次相连组成。除了两端的2个C分别只与1个C相连之外，中间的C都与2个C相连，像一条直线形的锁链，因此叫作**直链烷烃**。

从“拼积木”的角度看直链烷烃的结构，直链烷烃可看作在两端的2块 CH_3- 积木中间插入若干块 $-\text{CH}_2-$ 积木。

在乙烷 CH_3-CH_3 的C—C键中插入1个 $-\text{CH}_2-$ ，得到丙烷 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ，结构简式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

在 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的某个C—C键中插入1个 $-\text{CH}_2-$ ，得到丁烷 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ，结构简式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。中间2个连续的 $-\text{CH}_2-$ 可以合并写在一起，简写为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 。

在 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 的某个C—C键中插入1个 $-\text{CH}_2-$ ，得到戊烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ，简写为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 。

在 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 的某个C—C键中插入1个 $-\text{CH}_2-$ ，得到己烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ，简写为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 。以此类推。

17.2.2 直链烷烃的命名

标准的通用的有机分子的命名方法叫作**系统命名法**。按照系统命名法的规则，每种有机分子都具有唯一的名称。同时，根据有机分子的系统命名，可以直接书写出分子的结构简式。

命名直链烷烃时，对于C总数小于等于10的直链烷烃，根据C的个数，用对应的天干（甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸依次对应1~10）命名为“某烷”。对于C总数大于10的直链烷烃，用汉字数字命名为“十几烷”或“几十几烷”。

命名 C 数大于等于 3 的直链烷烃时，通常在前面加上“正”字，以明确是直链烷烃，而不是支链烷烃，如正丁烷、正己烷、正十二烷等。若没有“正”字或没有其他说明，则通常也默认为是直链烷烃。表 17-1 是部分直链烷烃的名称、结构简式、分子式。

甲烷 CH_4 CH_4	乙烷 CH_3CH_3 C_2H_6	丙烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ C_3H_8	丁烷 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ C_4H_{10}
戊烷 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ C_5H_{12}	己烷 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ C_6H_{14}	庚烷 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ C_7H_{16}	辛烷 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ C_8H_{18}
壬烷 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ C_9H_{20}	癸烷 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	十一烷 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	十二烷 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$
十三烷 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	二十烷 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$ $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	二十一烷 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_3$ $\text{C}_{21}\text{H}_{44}$	三十烷 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{CH}_3$ $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$

表 17-1

17.2.3 简单烷基的结构和命名

CH_3- 可以看作从 CH_4 上“拔掉”1 个 H，空出 1 个轨道（“半个”化学键），成为有“插口”的“积木”。

2 个原子团可以通过将它们未成对电子配对形成化学键，从而组成分子。 CH_3CH_3 可以看作 CH_4 上的 1 个 H 被 CH_3- 取代得到的产物，因此有机物中的基团也叫作**取代基**。

从 CH_3CH_3 上拔掉 1 个 H，空出 1 个空轨道和 1 个单电子，形成的基团叫作**乙基**，结构简式为 CH_3CH_2- 。由 2 个 C 和 5 个 H 形成的乙基只有一种结构，因此可以直接写作 C_2H_5- 。 CH_3CH_3 的 6 个 H 全都等价，因此拔掉任意 1 个 H 得到的乙基都相同。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 两端的 6 个 H 全都等价，中间的 2 个 H 等价，因此拔掉 1 个 H 形成取代基有两种情况：拔掉末端的 1 个 H 形成的取代基叫作**丙基**或**正丙基**，结构简式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ；拔掉中间的 1 个 H 形成的取代基叫作**异丙基**，结构简式为 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ 。

对于所有直链烷烃正 n 烷 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_3$ ，拔掉末端 C 上的 1 个 H 形成的基团都叫作“正某基”，简称“某基”，如丁基 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$ ，戊基 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-$ 。

17.2.4 支链烷烃的结构

直链烷烃只有 2 个的末端 CH_3- 和 1 条链。支链烷烃有多个末端，分为主链和支链。主链只能有 1 条，支链可以有 1 条或多条，支链上还可以再有支链。

支链烷烃中除了 CH_3- 和 $-\text{CH}_2-$ 之外，还有 $-\overset{|}{\text{CH}}-$ 或 $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$ 。 CH_3- 可以看作终结链条的末端， $-\text{CH}_2-$ 可以看作延长链条的“链接”， $-\overset{|}{\text{CH}}-$ 可以看作“三岔路口”的节点， $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$ 可以看作“十字路口（四面体路口）”的节点。

将直链烷烃中某个 $-\text{CH}_2-$ 上的 1 个或 2 个 H 替换成其他烷基，就能形成支链烷烃。将 $-\overset{|}{\text{CH}}-$ 或 $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$ 的所有价键分别与烷基相连，也能形成支链烷烃。例如：

将 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中间的 $-\text{CH}_2-$ 上的 1 个 H 用 CH_3- 取代，得到 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$ ，叫作 2-甲基丙烷，也叫作**异丁烷**。

若 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中间的 2 个 H 都换为 CH_3- ，得到 $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ ，叫作 2,2-二甲基丙烷，也叫作**新戊烷**。图 17-6 是它们的结构简式。

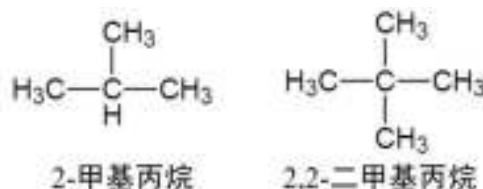


图 17-6

将 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中间的 2 个 $-\text{CH}_2-$ 上的 4 个 H 等价，将其中任意 1 个 H 用 CH_3- 取代，得到 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ，叫作 2-甲基丁烷，也叫作**异戊烷**。

将 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中间的 1 个 $-\text{CH}_2-$ 上的 2 个 H 都用 CH_3- 取代，得到 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$ ，叫作 2,2-二甲基丁烷。

将 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中间的 2 个 $-\text{CH}_2-$ 上的各 1 个 H 分别用 CH_3- 取代，得到 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ，叫作 2,3-二甲基丁烷。图 17-7 是它们的结构简式。

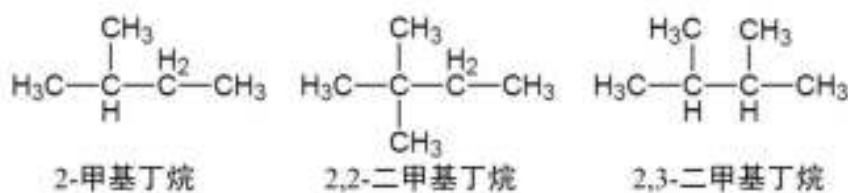


图 17-7

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中, 靠近两端的 2 个 $-\text{CH}_2-$ 的 C 都分别与 2 个 H、1 个 CH_3- 、1 个 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 相连, 它们的 4 个 H 等价。正中间的 $-\text{CH}_2-$ 的 C 与 2 个 H 和 2 个 CH_3CH_2- 相连, 它上面的 2 个 H 相互等价, 但与分子中其他的 H 不等价。

将 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 靠近末端的 1 个 $-\text{CH}_2-$ 上的 1 个 H 用 CH_3- 取代, 得到 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 叫作 2-甲基戊烷。

将 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 正中间的 $-\text{CH}_2-$ 上的 1 个 H 用 CH_3- 取代, 得到 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$, 叫作 3-甲基戊烷。

将 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 正中间的 $-\text{CH}_2-$ 上的 1 个 H 用 C_2H_5- 取代, 得到 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_3$, 叫作 3-乙基戊烷。图 17-8 是它们的结构简式。

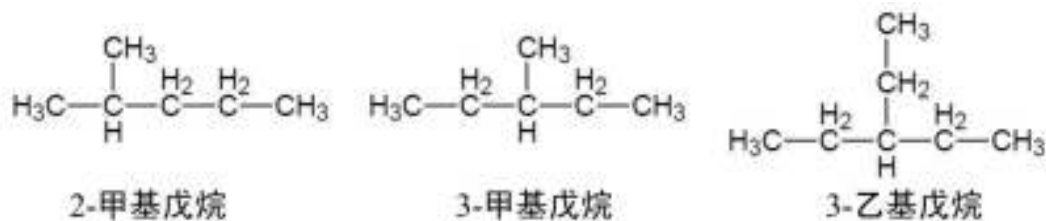


图 17-8

17.2.5 支链烷烃的命名

结合前面例子中的初步印象, 现在系统学习支链烷烃的命名规则。命名支链烷烃主要有三个步骤: 确定主链、确定编号、完成命名。

第一步: 确定主链。

选取支链烷烃中含 C 数最多的一条碳链为主链, 其他的碳链都是支链。

直接比较各条碳链上 C 数的多少就能确定主链。根据主链上 C 的数目, 确定它名字的结尾为“某烷”, 主链的命名与直链烷烃的规则相同。

如图 17-8 中的分子, 划线标记的是含 C 数最多的链, 即主链, 主链上共有 6 个 C, 因此名字的结尾为“己烷”。

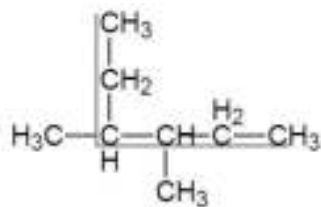


图 17-8

有些分子中含 C 数最多的碳链不止一条, 而是有 2 条甚至多条碳链中的 C 数相等并同为最多。若根据分子的对称性分析发现这些数量同样最多的碳链等价, 则选取其中哪条作为主链都可以。

如图 17-9 中的两个分子，左边分子的左、上、下 3 个 CH_3 - 等价，因此选取其中任意一个作为主链的一端，与最右端的 CH_3 - 形成主链都可以，名字的结尾都是“丁烷”，最终命名没有区别。右边的分子中的 3 个 C_2H_5 - 都等价，选取其中任意两个确定主链都可以，名字的结尾都是“戊烷”，最终命名没有区别。

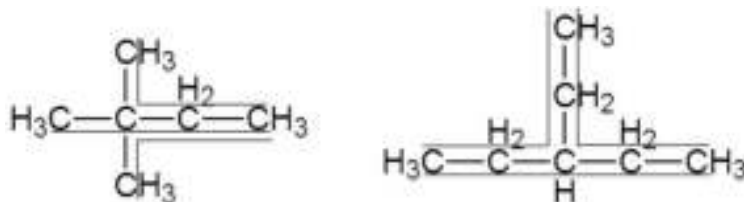


图 17-9

若分子中 C 数最多的碳链不止一条，并且不完全等价，则选取支链数量最多的碳链作为主链。如图 17-10 中的分子，上-右折线与下方的直线分别标记的碳链上都有 6 个 C。其中选取上-右折线标记的碳链作为主链时，共有 2 个取代基，选取下方的直线标记的碳链作为主链时，只有 1 个取代基，因此选取取代基总数最多的上-右折线作为主链。

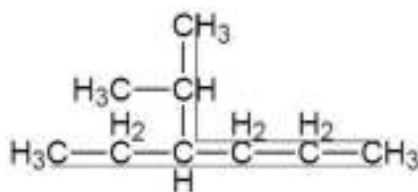


图 17-10

第二步：给主链上的 C 编号。

(1) 对于只有 1 个取代基的支链烷烃，将离取代基最近的一端的 C 编为 1 号，用 1、2、3 等数字依次给主链上的各 C 依次编号。如图 17-11 中的分子，左上角的编号方式与右下角的编号方式等价。

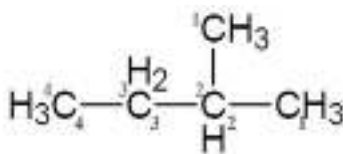


图 17-11

若取代基在正中间的 C 上，则从哪一端开始编号都一样。如图 17-12 的分子，从左向右的编号方式与从右向左的编号方式等价。

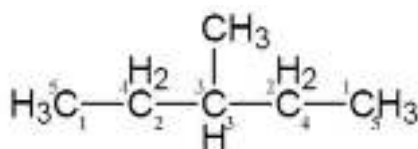


图 17-12

(2) 对于有多个相同取代基的直链烷烃, 优先让最小的编号尽量小。如图 17-13 中的分子, 主链编号应当按照右下角的编号方式, 支链分别在 2,7,8 号位, 而不是左上角划去的编号方式(支链分别在 3,4,9 号位), 因为前者编号最小的是 2, 小于后者编号最小的 3, 所以使用前者的编号。

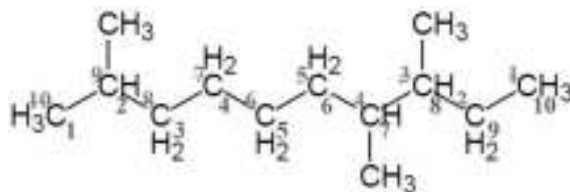


图 17-13

(3) 对于有多种取代基的直链烷烃, 规定 C 数越少的取代基越优先, 如 CH_3- 优先于 C_2H_5- , C_2H_5- 优先于 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。按照最优先的取代基所连的 C 的编号尽量小的方式给主链编号。

若几个取代基的 C 数相同, 则取代基与主链相连的 C 上的 H 越多越优先, 如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 优先于 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ 。

如图 17-14 中的分子, 由于 CH_3- 的 C 数少于 C_2H_5- , 因此优先让与 CH_3- 相连的 C 的编号最小, 从右边开始编号。

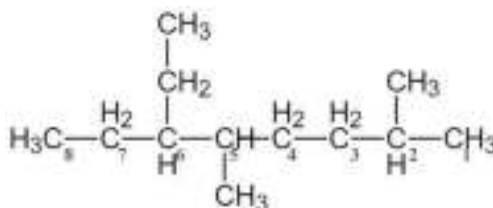


图 17-14

第三步：完成命名。

用取代基上连接的主链的 C 的阿拉伯数字编号, 与取代基的名称用连字符“-”相连, 写在主链的“某烷”前, 就得到了烷烃的完整命名。

对于有多个相同取代基的直链烷烃, 按照编号从小到大, 依次用逗号“,”隔开, 并在连字符“-”后面用汉字数字注明取代基的数量, 主链编号的顺序以让取代基具有最小编号为优先, 最后书写主链名称。

如图 17-15 中的分子, 主链有 4 个 C, 名字的末尾为“丁烷”。在靠近左边的 C 上有 2 个甲基, 因此从左边的 C 开始编号。2 个甲基连在 2 号位的 C 上。该有机物的名称为: 2,2-二甲基丁烷。

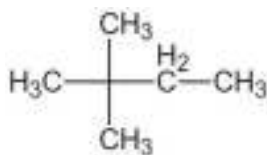


图 17-15

对于有多种取代基的直链烷烃,按照基团中 C 数从少到多(C 数相同时,与直链相连的 C 上的 H 从多到少)的顺序先后书写,不同种类的取代基之间用连字符“-”相连,最后书写主链名称。

如图 17-16 中的分子,前面已经确定其主链为从最上方的 C 到最右边的 C 的碳链。甲基连在 2 号位的 C 上,乙基连在 3 号位的 C 上。该有机物的名称为:2-甲基-3-乙基己烷。

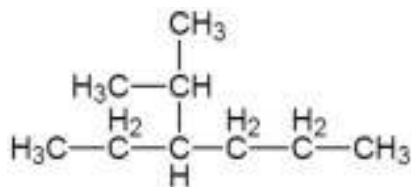


图 17-16

图 17-17 是前面出现的所有有机物的系统命名。

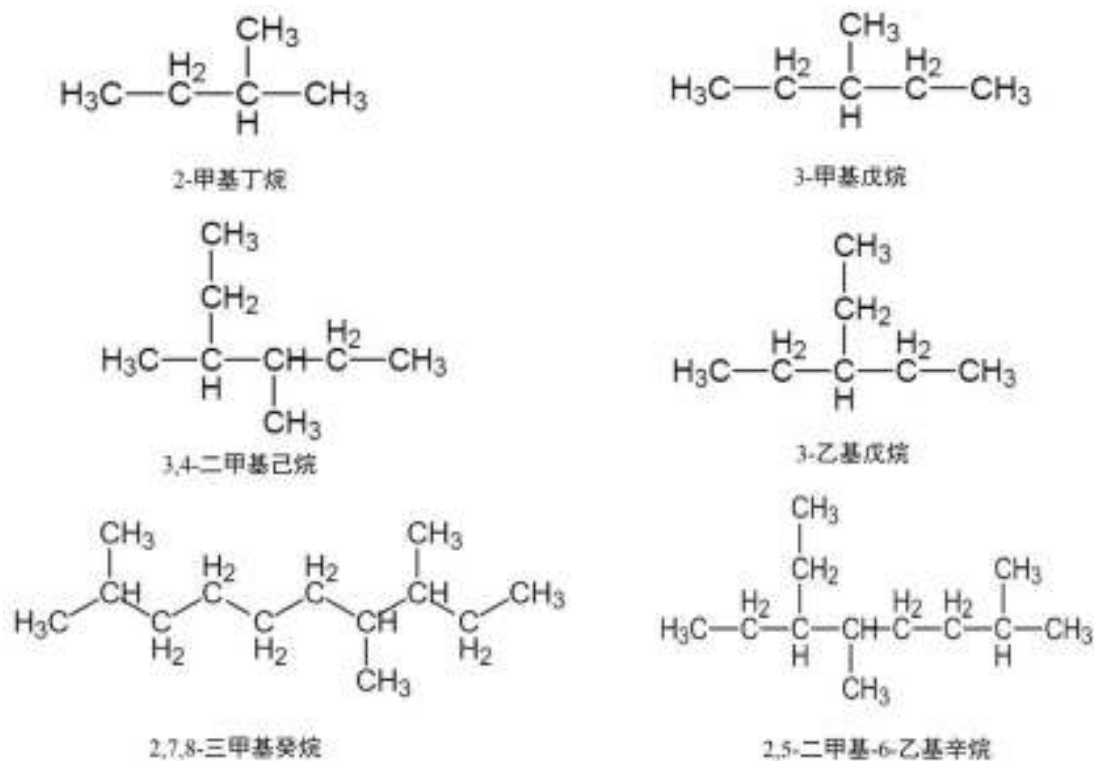


图 17-17

17.2.6 烷烃的习惯命名

除了系统命名法之外,有机物还有习惯命名。习惯命名多用于含 C 数较少且结构较简单的有机物,熟悉之后使用起来较简洁。

若主链上只有 2 号位的 C 上连有 1 个 CH_3- ,再无其他取代基,这样的烷烃叫作“异某烷”。需注意,这里的“某”指整个烷烃中的 C 总数,而不只是主链上的 C 数。“异 n 烷”与“2-甲基 $n-1$ 烷”是同一分子。

若主链上只有 2 号位 C 上连有 2 个 CH_3 -，再无其他取代基，这样的烷烃叫作“新某烷”。这里的“某”指整个烷烃中的 C 总数。“新 n 烷”与“2,2-二甲基 $n-2$ 烷”是同一分子。图 17-18 是一些烷烃的结构简式、习惯命名和系统命名。

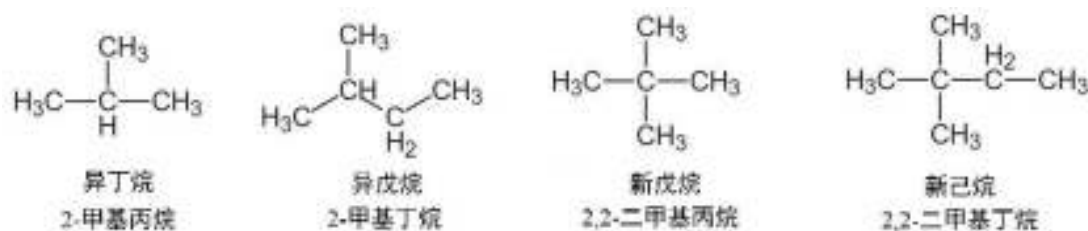


图 17-18

17.2.7 带支链的取代基的命名

高中很少出现带支链的取代基，只涉及几种简单常见的带支链的取代基，且多用它们的习惯命名。取代基的命名原则与烷烃相似。

若取代基与主链相连的 C 上有 1 个 CH_3 -，其余部分都是直链，这样的取代基可以直接叫作“异某基”，这里的“某”是取代基中 C 总数。新戊基和叔丁基也是较常见的取代基。如图 17-19 所示。

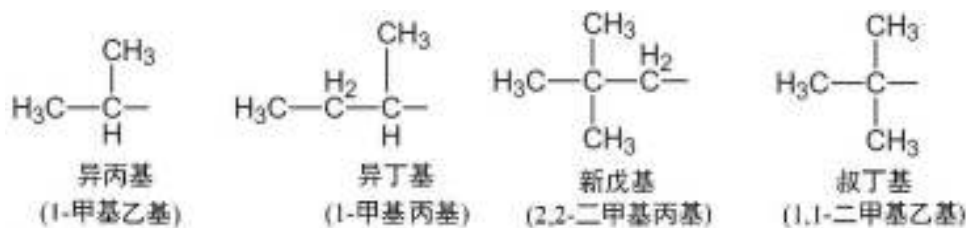


图 17-19

带支链的取代基也能用系统命名法命名，将支链分为“支链的主链”和“支链的支链”，用命名烷烃的规则命名，将末尾的“烷”替换为“基”。其中，“支链的主链”是从与主链直接相连的 C 开始，含 C 数最多的碳链，从与主链相连的 C 开始，依次编号为 1,2,3……“支链的支链”的命名与支链烷烃类似。最后，用括号“()”将整个取代基括起来。图 17-20 是一个复杂分子的系统命名，请自行分析确定其主链和各支链编号的缘由。



图 17-20

17.2.8 环烷烃的结构和命名

根据名称可知，环烷烃的分子中含有环状结构。

从 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 两端的 2 个 CH_3- 上各拔去 1 个 H，得到 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ，再将两端的 2 个“半根价键”连起来形成 σ 键，就得到环丙烷。

从 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 两端的 2 个 CH_3- 上各拔去 1 个 H，得到 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$ ，再将两端的 2 个“半根价键”连起来形成 σ 键，得到环丁烷。

用同样的方法处理 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ，能分别得到环戊烷和环己烷。图 17-21 是它们的结构简式。

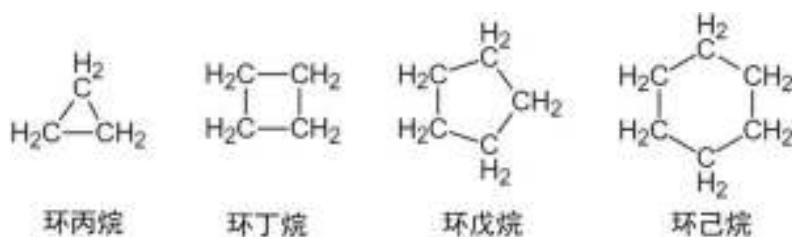


图 17-21

从丙烷开始，所有直链烷烃都能首尾相连形成环烷烃，“正某烷”形成的环烷烃叫作“环某烷”。

含 C 数较少的环中存在化学键扭曲的现象，化学键的扭曲与球棍模型实物的扭曲非常相似，都导致分子或模型不稳定，扭曲程度越大越不稳定。

由几何知识，环丙烷分子中 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 的键角为 60° ，而 sp^3 杂化的 C 的键角应为 109.5° ，因此环丙烷分子中 C 的 sp^3 轨道被严重扭曲，也可以描述为轨道的重叠程度不高，因此结构很不稳定，较容易断裂，化学性质很活泼。环丁烷分子不是平面结构而是立体结构，键角也有一定程度的扭曲，但比环丙烷程度小很多。

环戊烷和环己烷是最稳定的环烷烃，几乎不存在化学键的扭曲。环庚烷和环辛烷也较稳定。含碳数更多的环烷烃由于 C 越多越难折叠成规则的形状，导致稳定性随含 C 数增多而下降。

若环烷烃上只有 1 个取代基，则通常直接命名为“某基环某烷”。如图 17-22 中的两个分子。

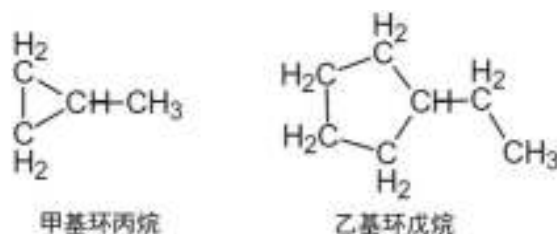


图 17-22

若环烷烃上有多个取代基，则按照环上所连的取代基含 C 数从少到多的顺序，依次编号为 1,2,3……如图 17-23 中的两个分子。

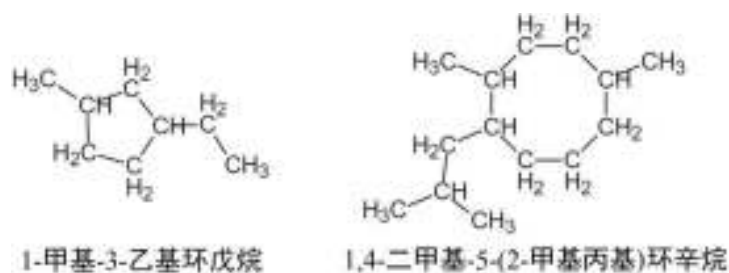


图 17-23

对于有很多其他官能团、或结构复杂、或直链上 C 很多的分子，也可以把环当作取代基，命名为“环某基”。“环某基”通常排在“异某基”之后、“叔某基”之前，如图 17-24 中的分子。高中极少出现如此复杂的有机物的命名。



图 17-24

17.2.9 同分异构体和同系物

前面列举的有机物都只给出了结构简式，如果将它们的分子式列出来，会发现很多有机物虽然结构不同，但分子式相同。如图 17-25 所示，丁烷和异丁烷的分子式相同，戊烷、异戊烷、新戊烷的分子式也相同。

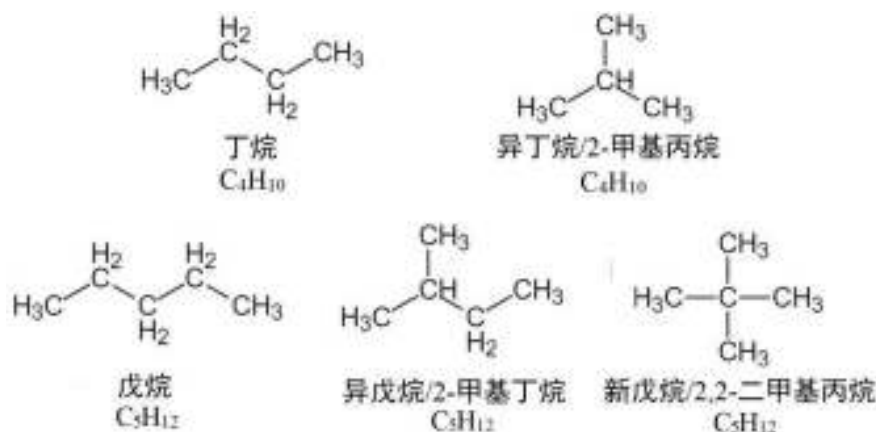


图 17-25

分子式相同、结构不同的分子叫作**同分异构体**。同分异构现象在有机化学中很常见。“同分”意为“分子式相同”，“异构”意为“结构相异”。

同分异构体跟同素异形体的概念有些类似。有相同化学元素、但分子(晶体)结构不同的单质互为同素异形体。有相同分子式、但分子结构不同的化合物互为同分异构体。同素异形体和同分异构体都有“成分相同、结构不同”的特点。

同系物。观察表 17-2 中烷烃的分子式，找出原子系数的规律。

甲烷 CH_4	乙烷 C_2H_6	丙烷 C_3H_8	丁烷 C_4H_{10}
戊烷 C_5H_{12}	己烷 C_6H_{14}	庚烷 C_7H_{16}	辛烷 C_8H_{18}
异丁烷 C_4H_{10}	异戊烷 C_5H_{12}	新戊烷 C_5H_{12}	异己烷 C_6H_{14}

表 17-2

比较表 17-2 中各链烷烃的分子式，可以发现规律：乙烷比甲烷多 CH_2 ，丙烷比乙烷多 CH_2 ，丁烷和异丁烷比丙烷多 CH_2 ，戊烷、异戊烷、新戊烷比丁烷和异丁烷多 CH_2 ，以此类推。

按照上述规律，可以猜想“ $n+1$ 烷”比“ n 烷”的分子式多 CH_2 ，链烷烃的分子式都符合 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 的通项公式。从分子结构的角度可解释这一规律，使用前面学习烷烃结构时的“拼接积木”的思路即可：

CH_3CH_3 相当于在 CH_4 的 1 个 $\text{C}-\text{H}$ 键中插入 1 个 $-\text{CH}_2-$ 。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 相当于在 CH_3CH_3 的 $\text{C}-\text{C}$ 键或 1 个 $\text{C}-\text{H}$ 键中插入 1 个 $-\text{CH}_2-$ 。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 相当于在 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的 1 个 $\text{C}-\text{C}$ 键或末端的 1 个 $\text{C}-\text{H}$ 键中插入 1 个 $-\text{CH}_2-$ 。

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$ 相当于在 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中间的 1 个 $\text{C}-\text{H}$ 键中插入 1 个 $-\text{CH}_2-$ 。

对于烷烃分子，每增加 1 个 C ，相当于在某个比它少 1 个 C 的烷烃分子中的某个位置插入 1 个 $-\text{CH}_2-$ ，因此它们的分子式相差 CH_2 。若将 $-\text{CH}_2-$ 插入同一分子的不等价的 $\text{C}-\text{C}$ 键或 $\text{C}-\text{H}$ 键中，就形成了两种不同的同分异构体。

C 数最少的甲烷的分子式为 CH_4 ，所有链烷烃都可看作先后在不同位置插入 $-\text{CH}_2-$ 得到，因此分子式都具有 $\text{C}_{1+x}\text{H}_{4+2x}$ 的通式。用 n 替换 $1+x$ ，链烷烃的分子式的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。同理，只有 1 个环的环烷烃的分子式的通式为 C_nH_{2n} ($n \geq 3$)。分子中 $\text{C}:\text{H}$ 的个数比对于推断有机物的类型非常有用。

分子结构只相差 1 个或若干 $-\text{CH}_2-$ 的有机物叫作**同系物**。例如，所有链烷烃都是同系物，所有环的数量相同的环烷烃也都是同系物。未来将会学习的(单)烯烃、(单)炔烃也都是同系物。

需注意，同系物是指**分子结构**相差 1 个或若干个 $-\text{CH}_2-$ ，而不只是分子式相差 CH_2 ，分子式只能作为推理判断的参考依据。另外，同系物须有相同的官能团，碳链结构不需要相似。

17.3 烷烃的化学性质

烷烃中只有C—C键和C—H键,通常条件下这两种化学键不太容易发生有机反应,重要的反应有自由基取代反应、燃烧反应和裂解反应。

17.3.1 自由基取代反应

烷烃能与Cl₂、Br₂、I₂等卤素单质发生**自由基取代反应**。该反应的名称“自由基取代”可分为“自由基”和“取代”两个部分。

取代反应是一类很重要的有机化学反应,顾名思义,就是分子中的原子或原子团被其他原子或原子团取代的化学反应。

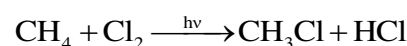
自由基是有未成对的电子(通常为单电子)的原子或原子团,H、Cl等原子单独存在时就能看作是自由基,CH₃—等取代基单独存在时也能看作是自由基。

由于电子需要配对形成化学键或形成孤对电子才较稳定,因此有单电子的自由基有很高的反应活性,很容易与其他分子发生反应。自由基取代反应就是由自由基引发的反应。

自由基取代反应是一种链式反应,链式反应的特点是:反应过程中一个步骤的产物成为下一个步骤的反应物,下一个步骤的产物又成为再下一个步骤的反应物……一步接一步依次进行下去。

自由基取代反应分为三个阶段:链引发、链增长、链终止。

以CH₄与Cl₂按1:1混合发生自由基取代反应为例,反应方程式为:



链引发。

在光照(紫外线,常写作hν)或自由基引发剂的作用下,Cl₂中的Cl—Cl键断裂,生成2个氯自由基Cl•(其实就是Cl原子)。这是从无到有生成自由基的起始步骤,因此叫作**链引发**。反应方程式为: $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot$

链增长。分为两个步骤。

第一步:Cl•与CH₄中的1个H结合生成H—Cl和甲基自由基CH₃•(也可以写作•CH₃,通常将表示单电子的点“•”标在实际具有它的原子旁,由于甲基自由基的单电子只能属于C,不会引发歧义,因此两种写法都可以)。

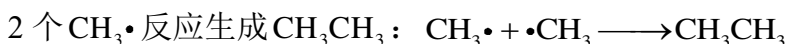
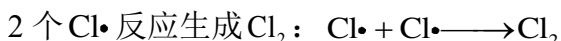
这步反应可以看作Cl•从CH₄处夺走H,同时生成新的自由基CH₃•,反应方程式为: $\text{CH}_4 + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HCl}$

第二步:CH₃•与Cl₂反应生成一氯甲烷CH₃Cl和新的Cl•。这步反应可以看作CH₃•从Cl₂夺走1个Cl,同时产生新的自由基Cl•,反应方程式为: $\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$

重复第一步：第二步生成的 $\text{Cl}\cdot$ 能与新的 CH_4 反应，继续生成新的 $\text{H}-\text{Cl}$ 和 $\text{CH}_3\cdot$ 。重复第二步：上一步生成的 $\text{CH}_3\cdot$ 能与新的 Cl_2 反应，继续生成新的 CH_3Cl 和 $\text{Cl}\cdot$ 。这两个步骤不断重复，直到消耗完所有反应物为止。

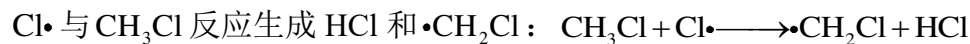
链终止。

若 2 个自由基发生有效碰撞，则单电子可直接配对形成化学键。当发生该反应时，一次消耗 2 个自由基，将链式反应终止。链终止反应有多种可能，如：



副反应。

除了上面 3 个主要步骤之外，同时也会发生其他反应，即副反应，例如：



二氯甲烷 CH_2Cl_2 继续与 $\text{Cl}\cdot$ 反应生成三氯甲烷（又名**氯仿**） CHCl_3 ，若继续反应则生成四氯化碳 CCl_4 。反应还能生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ 等副产物。

通常情况下，当 CH_4 与 Cl_2 的浓度比为 1:1 或 CH_4 过量时，主要产物为 CH_3Cl 。当 Cl_2 的含量远大于 CH_4 时，主要产物为 CCl_4 。其他情况下的产物较为复杂，可认为产物的情况大致符合 CH_4 与 Cl_2 的浓度比。

实验现象。

根据反应方程式 $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ ，反应物和产物都是气体，并且反应前后气体分子数不变，因此系统的压强不变。副产物 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 CCl_4 都是油状液体，若 Cl_2 过量则能观察到有油状液滴的产生。反应物 Cl_2 是黄绿色气体，反应后能观察到混合气体的黄绿色逐渐变淡直至消失。如果生成的主要产物是 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 或 CCl_4 ，则反应后气体压强显著下降。

17.3.2 燃烧反应

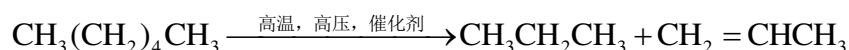
当烷烃充分燃烧后，烷烃中的 C 全都被氧化为 CO_2 ，H 全都被氧化为 H_2O 。氧气不足或燃烧不充分的情况下，部分或全部 C 被氧化为 CO。

烷烃的燃烧常用于鉴定烷烃的分子式。根据产物中 CO_2 与 H_2O 的物质的量之比可以推算出烷烃的最简式。根据产物中 CO_2 和 H_2O 与反应物烷烃的物质的量之比（体积比）可以推算出烷烃的分子式。

CH_4 燃烧时会产生淡蓝色火焰，是该反应的重要特征。

17.3.3 裂解反应

含 C 数较多的烷烃在高温下能分解成为含 C 数较少的烷烃、烯烃和炔烃，此类反应叫作**裂解反应**。裂解反应的过程很复杂，烷烃发生裂解反应时往往同时进行多种不同的反应，生成多种不同的产物，反应前后各原子的数量守恒是裂解反应最主要的特点。烃类化合物的裂解是化工生产工艺**煤干馏**的主要过程。煤干馏发生的主要为化学变化。例如 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 的裂解反应：



实际上 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 以及其他烷烃有多种裂解方式，能产生很多种含碳数较少的烷烃、烯烃、炔烃，裂解反应的产物非常复杂。就像把大量拼好的整块积木随意拆解成若干小块，有很多种拆分的方式。

17.4 烷烃的物理性质

烷烃都是非极性或极性很小的分子，普遍具有较低的熔沸点，难溶于水等极性溶剂，易溶于非极性溶剂，很多液态烷烃本身就是良好的非极性溶剂。

烷烃的沸点和熔点随碳数的增多而升高。甲烷、乙烷、丙烷、丁烷在常温常压下是气体，戊烷到十七烷在常温常压下是液体，十八烷及碳数更多的烷烃在常温常压下是固体。含碳数相同的烷烃，支链越多沸点越低。

烷烃都难溶于水。烷烃以及烯烃、炔烃、芳香烃等只由碳氢形成的烃类化合物都难溶于水，易溶于液体烃类。石油的主要成分是含碳数较多的烃类，动物或植物的油脂主要为含少量氧的烃的衍生物。

大多数有机物要么易溶于水，要么易溶于油，也有既易溶于水又易溶于油的有机物（例如表面活性剂，是去污粉的主要成分）。

烷烃的密度随碳数的增多而增大，烷烃的密度都比水小。

小结

本章正式学习有机化学，虽然内容是最简单的烷烃，但作为开启新的块面需要足够重视。本章的重点是理解有机分子的空间结构、对称性、原子等价，掌握烷烃的命名方式，理解有机反应发生的部位、断键和成键过程等具体信息。

第十八章 烯烃

烷烃中每个碳原子都形成四个 σ 键，这样的有机物叫作**饱和烃**，烯烃和炔烃由于形成了 π 键而稀缺氢原子，这样的有机物叫作**不饱和烃**，碳碳双键和碳碳三键这两种形成了 π 键的化学键叫作不饱和键。

“烯”字由“火”和“希”构成，“火”表示碳元素，“希”表示“稀少”，“烯烃”意为这是一类氢元素稀少的碳氢化合物。烯烃结构的主要特点是形成碳碳双键，双键很大程度上决定了烯烃的化学性质。

18.1 烯烃的结构

烯烃的结构特点是形成 $C=C$ 键，烯烃的结构、命名规则、化学性质、物理性质等都跟 $C=C$ 键的结构和性质密切相关。

18.1.1 烯烃的官能团

烯烃的官能团是碳碳双键 $C=C$ ，参与形成 $C=C$ 键的 2 个 C 都采取 sp^2 杂化，每个 C 的 3 个 sp^2 杂化轨道共平面，分别指向以 C 为中心的正三角形的 3 个顶点，未杂化的 p 轨道垂直于该平面。

图 18-1 是 sp^2 杂化的 C 的轨道方向的示意图，3 个 sp^2 杂化轨道在平面 xOz 内，指向正三角形的 3 个顶点，两两之间键角都是 120° 。未杂化的 p 轨道沿 y 轴方向，垂直于平面 xOz ，共有上下两半部分，与 2 个 sp^2 杂化轨道的夹角都是 90° 。

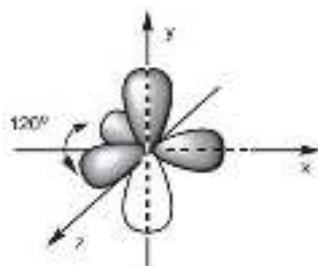


图 18-1

参与形成 $C=C$ 键的 2 个 C 各提供 1 个 sp^2 杂化轨道和 1 个单电子，“头碰头”形成 1 个 σ 键。同时，这 2 个 C 各自的 p 轨道恰好能以“肩并肩”的方式重叠，再形成 1 个 π 键。综上， $C=C$ 键共包含 2 个共价键，因此叫作**双键**。

图 18-2 是 $C=C$ 键的示意图，中间的实线表示 2 个 C 各提供 1 个 sp^2 杂化轨道形成的 σ 键，左右两端的粗线和虚线分别表示 2 个 C 的另外 2 个 sp^2 杂化轨道，2 个 C 的所有 6 个 sp^2 杂化轨道都共平面。画在 2 个 C 上下方、颜色上浅下深的纺锤形分别表示 2 个 C 的 p 轨道，垂直于 sp^2 杂化轨道所在的平面。2 个 C 的 p 轨道用条带连在一起，表示“肩并肩”形成 π 键。



图 18-2

由于 π 键所在的平面垂直于 σ 键所在的平面, 若 2 个 C 绕 σ 键键的轴旋转, 将会扭曲乃至“拧断” π 键, 因此 π 键的存在使得 $C=C$ 键不能像 $C-C$ 键那样自由旋转, 各原子的相对位置固定。

从带负电的电子相互排斥的角度看, $C=C$ 键比起 $C-C$ 键, 2 个 C 之间共形成 2 个共价键, 相同空间范围内电子的数量约为后者的 2 倍, 电子密度更大导致 $C=C$ 键更不稳定, 更容易发生化学反应。

从轨道重叠程度的角度看, π 键通过“肩并肩”的方式形成, 轨道重叠程度比 σ 键小, 并且 π 键的键能也小于 σ 键, 因此 π 键不如 σ 键稳定, $C=C$ 键发生化学反应时主要为 π 键断裂、 σ 键不断。只在很强烈的反应条件下, 才会两个键都断裂。极少出现 σ 键断裂、 π 键不断的情况。

18.1.2 烯烃的同系物

参与形成 $C=C$ 键的 2 个 C 各自的另外 2 个 sp^2 杂化轨道分别与 H 形成 σ 键, 就得到最简单的烯烃: 乙烯, 结构简式为 $CH_2=CH_2$, 分子式为 C_2H_4 。

在 $CH_2=CH_2$ 的 1 个 $C-H$ 键中插入 1 个 $-CH_2-$ 就得到丙烯, 结构简式为 $CH_2=CHCH_3$, 分子式为 C_3H_6 。在 $CH_2=CHCH_3$ 的 $C-C$ 键或 $C-H$ 中继续插入 $-CH_2-$ 还能继续得到新的烯烃。

按照以 $CH_2=CH_2$ 为起始分子, 逐个插入 $-CH_2-$ 的方法, 能得到一系列烯烃的同系物。这类烯烃中只有 1 个 $C=C$ 键, 因此叫作**单烯烃**。用推算烷烃分子式的通式的方法, 可以得到单烯烃的分子式的通式为: C_nH_{2n} 。

分子中有 2 个 $C=C$ 键的烯烃叫作**二烯烃**, 以此类推。有多个 $C=C$ 键的烯烃叫作**多烯烃**。作为练习, 请自行推导三烯烃、四烯烃的分子式的通式, 并推导有 n 个 C 和 x 个 $C=C$ 键的烯烃的分子式的通式。

若无专门说明, 通常所说的单烯烃或多烯烃都是链状烯烃。若烯烃中有环状结构, 分子式的通式会有所不同。 $C=C$ 键在环上的烯烃叫作**环烯烃**。

1.3 烯烃的同分异构现象

从学习烯烃开始, 出现三种不同的同分异构现象: 碳链异构、官能团异构、顺反异构。

碳链异构。上一章学习的烷烃的同分异构现象属于碳链异构，是由于碳链骨架的连接方式不同而产生，因此叫作碳链异构。烯烃中也有碳链异构现象，如丁烯 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 与 2-丁烯 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 的分子式相同、官能团相同，但官能团的位置不同，即碳链不同，属于碳链异构。

官能团异构。只有一个环的环烷烃的分子式的通式是 C_nH_{2n} ，单烯烃的分子式的通式也是 C_nH_{2n} ，环烷烃的官能团是环烷基，烯烃的官能团是碳碳双键（也叫作**烯基**），这种由于官能团不同而产生的同分异构现象叫作官能团异构。

顺反异构。顺反异构是烯烃特有的异构现象。由于烯烃分子的 $\text{C}=\text{C}$ 键不能自由旋转，若 2 个 C 分别连有 2 个不同的取代基，则有两种可能的结构。

例如，2-丁烯的结构简式为 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ ，参与形成 $\text{C}=\text{C}$ 键的 2 个 C 分别与 1 个 CH_3- 和 1 个 $\text{H}-$ 相连。若 2 个 CH_3- 在双键的同侧、2 个 $\text{H}-$ 在双键的另一侧，则构成一种分子，叫作顺-2-丁烯，如图 18-3 左所示。若 1 个 CH_3- 与 1 个 $\text{H}-$ 在双键的同侧，另 1 个 CH_3- 与另 1 个 $\text{H}-$ 同在双键的另一侧，则构成另一种分子，叫作反-2-丁烯，如图 18-3 右所示。

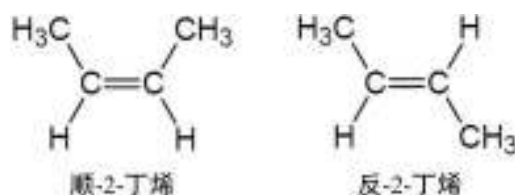


图 18-3

命名顺反异构体时，若形成 $\text{C}=\text{C}$ 键的 2 个 C 上结构相同或相似的 2 个取代基在双键的同侧，则叫作**顺式烯烃**。若结构相同或相似的 2 个取代基在双键的异侧，则叫作**反式烯烃**。

顺式和反式的命名方式只是习惯的命名方式，只用于命名结构较简单的烯烃，需凭感觉判断哪两个取代基更相似，顺反异构体的系统命名高中暂不需要掌握。

18.1.4 共轭烯烃

若 2 个 $\text{C}=\text{C}$ 键通过 $\text{C}-\text{C}$ 键相连，形成的烯烃叫作**共轭烯烃**，也叫作**共轭二烯烃**。最简单的共轭烯烃是 1,3-丁二烯，结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ，图 18-4 是 1,3-丁二烯的球棍模型和比例模型。

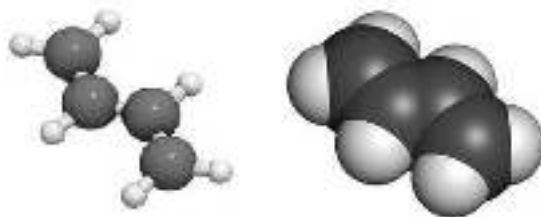


图 18-4

1,3-丁二烯的两端是C=C键，中间是C-C键，是不同的化学键，但注意观察图 18-4 中的球棍模型和比例模型可以发现，中间的单键与两端的双键似乎差不多，这并不是因为模型无法体现出区别，而是因为实际上共轭烯烃中间的C-C键与两端的C=C键差异很小。

1,3-丁二烯的4个C分别参与形成两端的2个C=C键，这4个C都是 sp^2 杂化。除了两端的1号C与2号C、以及3号C与4号C的p轨道重叠形成 π 键之外，中间的2号C与3号C的p轨道也能恰好重叠并形成 π 键。

实际上，1,3-丁二烯中4个C的4个 sp^2 杂化轨道及当中的4个电子共同形成一个大的 π 键，叫作**大 π 键**，该体系叫作**共轭体系**。共轭烯烃的4个C并不是独立的2个双键和1个单键，而是3个 σ 键和1个4中心4电子的大 π 键，4个 π 电子都能在这4个C共同形成的大 π 键的更大范围内运动。

汉语中“轭”指古代马车或牛车上，套在并排的马或牛脖子上的弯曲木头，用来固定动物的位置，确保动物始终并驾齐驱，不能改变相互之间的位置关系。大 π 键位于各原子所在平面的上方和下方，就像马车或牛车的“轭”一样，将参与形成大 π 键的4个或更多C夹在中间并固定住，使它们不能以中间的C-C键为旋转轴自由旋转改变位置，只能在同一平面内“并驾齐驱”。

若分子内有形如 $\cdots-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\cdots$ 的结构，即多个C=C键与C-C键依次交替相连，所有C都采取 sp^2 杂化，就能形成一个很大的共轭体系，参与形成大 π 键的所有p轨道中的电子都能在整个大 π 键中自由运动，所有参与形成同一个共轭体系的原子都共平面。

18.2 烯烃的命名

烯烃的系统命名规则与烷烃基本相同，区别主要体现在有官能团C=C键，从烯烃开始学习有官能团的有机物的命名方式。

18.2.1 直链烯烃的命名

命名直链的单烯烃时，从最靠近C=C键的一端的C开始编号，用C=C键上编号最小的C的编号x作为该C=C键的编号，命名为“x-某烯”。若C=C键在烯烃的末端，即1-某烯，则“1-”须省略，直接命名为：某烯。

若需要标明顺反异构体，则在双键的编号前加上“顺-”或“反-”就行，即“顺-x-某烯”或“反-x-某烯”。若C=C键的2个C上结构相同或最相似的2个取代基在双键的同侧，则命名为顺式；若在异侧，则命名为反式。图 18-5 是一些常见烯烃的系统命名。



图 18-5

有多个 $C=C$ 键的烯烃也叫作**多烯烃**。命名直链多烯烃时，从最靠近末端的 $C=C$ 键靠近的一端开始编号，用各 $C=C$ 键上编号最小的 C 的编号作为该 $C=C$ 键的编号，并用汉字数字标明双键的个数，写在“某”和“烯”之间，命名为“a,b,c...-某几烯”，其中“某”是主链上的 C 总数，“几”是主链上 $C=C$ 键的数目，多烯烃末端 $C=C$ 键的编号“1-”不能省略。

若主链上的 C 总数大于 10，没有对应的天干，只能用数字表示，此时需在“某”和“几”之间添加“碳”字，命名为“a,b,c...-某碳几烯”。

高中暂不需掌握有多个 $C=C$ 键的烯烃的顺反异构体的命名。图 18-6 是一些直链多烯烃的命名。

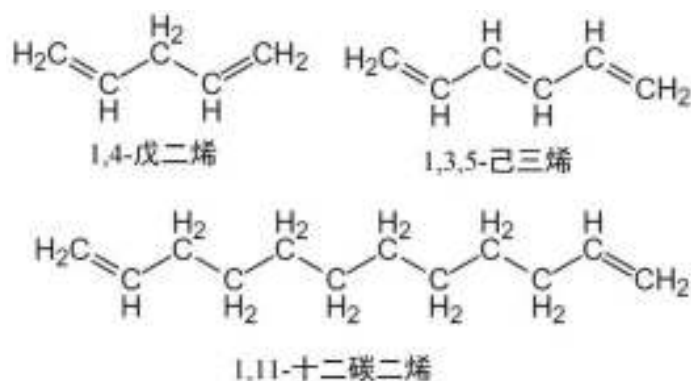


图 18-6

18.2.2 支链烯烃的命名

命名有支链的单烯烃时，选取主链的原则与支链烷烃类似，只多一个要求：主链需包含 $C=C$ 键，即选取含有 $C=C$ 键且 C 数最多的碳链作为主链。

主链上 C 的编号规则与直链单烯烃相同：让 $C=C$ 键的编号尽可能小。取代基的命名规则与烷烃相同。

确定主链后，将取代基的位置编号与名称写在前，结合 $C=C$ 键的编号和主链上的 C 数命名。图 18-7 是一些支链烯烃的命名：

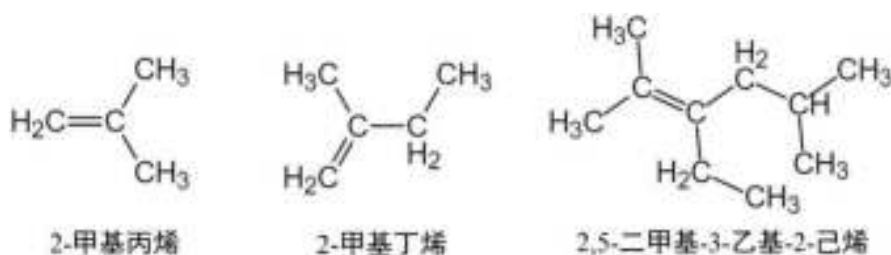


图 18-7

命名有支链的多烯烃时，选取包含所有 $C=C$ 键或最多 $C=C$ 键的一条碳链作为主链。若几条碳链含有的 $C=C$ 键数量相同且同为最多，则选取其中取代基最多的碳链作为主链，其他命名规则与支链烷烃相同。

若遇到含有其他取代基或结构较复杂的分子，可以将 $C=C$ 键作为取代基“烯基”，根据烯基上 C 总数命名为“某烯基”，高中较少见到这种情况。如 $CH_2=CH-$ 叫作乙烯基， $CH_3-CH=CH-$ 叫作丙烯基， $CH_2=CH-CH_2-$ 叫作烯丙基。图 18-8 是两个有支链的多烯烃的命名，只需了解即可。

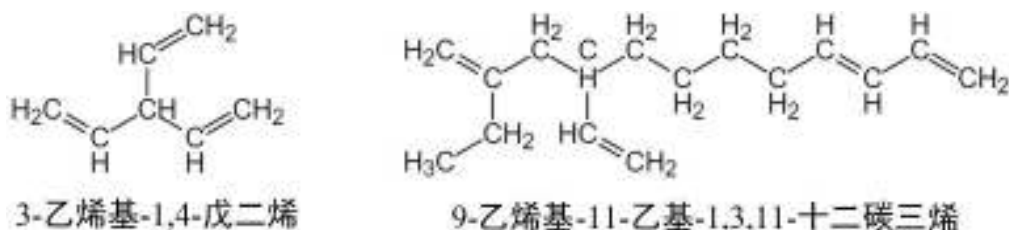


图 18-8

18.2.3 环烯烃的命名

若分子中有环状结构，且 $C=C$ 键在环上，这样的烯烃叫作**环烯烃**。环烯烃的命名规则为：根据环上的 C 总数，命名为“环某烯”。图 18-9 是两个环烯烃的结构及命名。

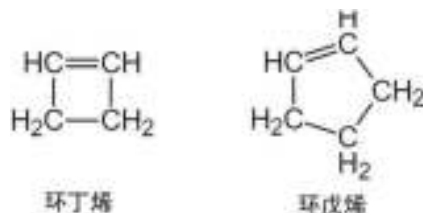


图 18-9

若环上有多个 $C=C$ 键，则规定其中某个 $C=C$ 键上的 2 个 C 分别为 1、2 号位，按照另一个（或几个） $C=C$ 键的编号尽可能小的旋转方向编号，命名为“a,b,c...-环某 n 烯”，其中“某”为环上的 C 数，“n”为环上的 $C=C$ 键数。若“某”大于 10，没有对应的天干，则直接命名为“环几碳 n 烯”。 $C=C$ 键不在环上的烯烃不叫作环烯烃，只是有环的烯烃。环戊二烯、环辛四烯等只有一种可能结构的烯烃，不需要标明双键的位置。图 18-10 是两个环状多烯烃的命名。

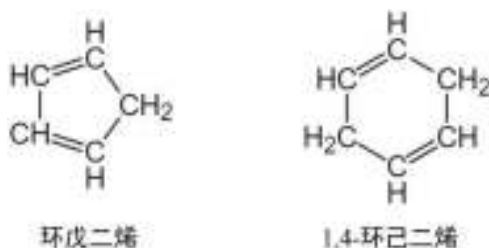


图 18-10

若环上有取代基，对环进行编号时，先考虑 $C=C$ 键的编号最小，再考虑取代基的编号最小。图 18-11 是两个环上有取代基的环烯烃的命名。

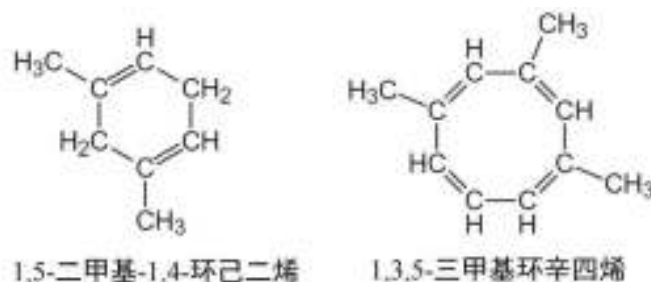


图 18-11

若环上的 C 数的远多于 $C=C$ 键所在的碳链，通常将 $C=C$ 键当作取代基，命名为“某烯基环某烷”。若 $C=C$ 键所在的碳链上的 C 数远多于环，通常将环当作取代基，命名为“环某基某烯”。这两种命名方式没有明确的标准和对错。图 18-12 是两个较复杂的烯烃的命名。

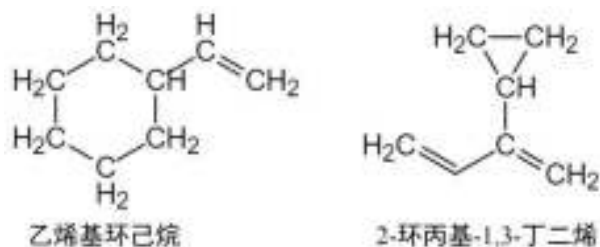


图 18-12

环丙烯和环丁烯由于环上的角度过小，并且 $C=C$ 键比 $C-C$ 键更难扭曲，因此化学性质极不稳定，极容易发生化学反应。

18.3 烯烃的化学性质

烯烃的化学性质主要体现在 $C=C$ 键上，主要反应有加成反应、加聚反应、氧化反应。

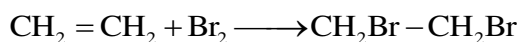
18.3.1 加成反应

加成反应是不饱和键的重要反应，常用于鉴定分子中是否有不饱和键。烯烃能与卤素单质、氢气、卤化氢、水等发生加成反应。

与卤素单质加成。

烯烃的 $C=C$ 键能与 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 等卤素单质发生加成反应。反应过程中， $C=C$ 键的 π 键断裂，2 个 C 各提供 1 个轨道和单电子，分别与卤素原子生成碳卤键 $C-X$ 。反应后，两个 C 都由 sp^2 杂化变为 sp^3 杂化。这类不饱和键中的 π 键断开，生成新的 σ 键的反应在有机化学中很常见。

例如， $CH_2=CH_2$ 与 Br_2 发生加成反应的方程式：

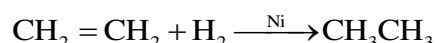


绝大多数常见烯烃都难溶于水、易溶于有机溶剂， CCl_4 是一种良好的非极性有机溶剂，能溶解 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 等非极性分子。 Cl_2 的 CCl_4 溶液显黄绿色， Br_2 的 CCl_4 溶液显红褐色， I_2 的 CCl_4 溶液显紫色，若某有机物能让 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 等的 CCl_4 溶液褪色，则有机物可能含 $\text{C}=\text{C}$ 键，这是鉴定烯烃的一种重要方法。

与 H_2 加成。

在含铂 Pt、钯 Pd、镍 Ni 等过渡金属的催化剂的作用下， $\text{C}=\text{C}$ 键能与 H_2 发生加成反应，生成烷烃。由于反应后烯烃获得 H，属于还原反应。

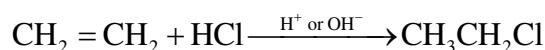
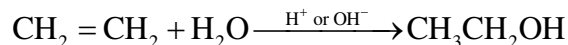
例如， $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 与 H_2 发生加成反应的方程式为：



一些烯烃也能被 NaBH_4 等还原剂还原为烷烃。如果在有机反应中看到含较少见到的元素同时含 H 较多的分子，那么它很可能是提供 H 的还原剂。

与水和卤化氢加成。

烯烃的 $\text{C}=\text{C}$ 键能与 $\text{H}-\text{OH}$ 、 $\text{H}-\text{Cl}$ 、 $\text{H}-\text{Br}$ 、 $\text{H}-\text{I}$ 等氢化物发生加成反应， $\text{C}=\text{C}$ 键的 π 键断裂，分别与 H 和 OH、Cl、Br、I 生成 σ 键。这类加成反应通常需使用酸（有时是碱）作为催化剂。下面分别是 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 分别与 H_2O 、 HCl 发生加成反应的方程式：



参与形成 $\text{C}=\text{C}$ 键的 2 个 C 所连的取代基不同的烯烃叫作不对称烯烃。不对称烯烃与 $\text{H}-\text{R}$ 发生加成反应时，生成的产物中， $\text{H}-\text{R}$ 的 H 主要与连有 H 较多的 C 相连，这个规律叫作**马氏规则**。如图 18-13 所示， $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 与 HI 发生加成反应， HI 的 H 与末端的连有 2 个 H 的 C 成键：

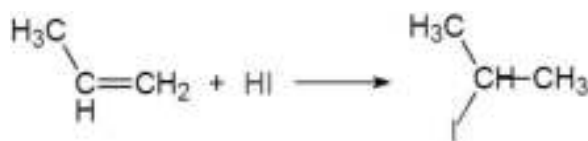


图 18-13

一些特殊的反应条件下，生成的产物以 $\text{H}-\text{R}$ 的 H 主要与连有 H 较少的 C 相连为主，叫作**反马氏规则**。如无特殊说明通常默认遵循马氏规则。

1,4-加成。

共轭烯烃能发生独特的 1,4-加成反应。1,3-丁二烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 与 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 H_2O 、 HCl 、 HBr 、 HI 等发生加成反应时， $\text{X}-\text{X}$ 或 $\text{H}-\text{X}$ 的 2 个原子或原子团分别与共轭双键两端的 2 个 C 生成 σ 键，中间的 $\text{C}-\text{C}$ 键变成 $\text{C}=\text{C}$ 键。因为取代基与共轭双键的第 1 个和第 4 个 C 加成，因此叫作 **1,4-加成**。

图 18-14 是 1,3-丁二烯 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 与 HBr 发生 1,4-加成的方程式：

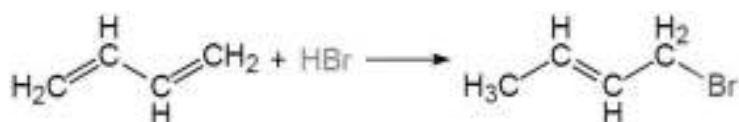


图 18-14

1,4-加成反应可看作 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 两端的 π 键分别断裂，2、3 号位的 C 之间生成 π 键，生成类似 $-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ 的过渡态形式，两端的 C 分别与另一个反应物生成 σ 键。

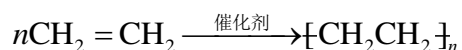
共轭烯烃也能发生普通的加成反应，即 $\text{X}-\text{X}$ 或 $\text{H}-\text{X}$ 与其中一个双键发生加成反应，另一个双键不发生反应，这种加成叫作 **1,2-加成**。

共轭烯烃究竟发生 1,4-加成还是 1,2-加成，跟反应物的结构、反应温度等条件有关，需根据实际情况具体分析，如无特殊情况多为 1,4-加成。

18.3.2 加成聚合反应

多个 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ 的 π 键断裂，形成大量 $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ 结构单元，它们依次首尾相连生成 σ 键，形成结构： $\cdots - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \cdots$ ，该分子通常简写为 $\{\text{CH}_2 - \text{CH}_2\}_n$ 。

这样的反应叫作**加成聚合反应**，简称**加聚反应**。加聚反应可以看作很多烯烃发生加成反应，聚集成一个很大的分子。乙烯发生加聚反应的方程式为：

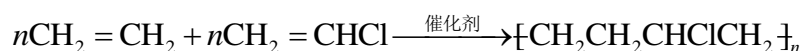


该反应中， n 个 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ 发生加成聚合反应生成 $\{\text{CH}_2 - \text{CH}_2\}_n$ 。发生加聚的小分子 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ 叫作**单体**，加聚产物 $\{\text{CH}_2 - \text{CH}_2\}_n$ 叫作**聚合物**， n 的值通常非常大，可以是几千、几万乃至更大，通常不写具体数字。

通常不专门写明聚合物分子两端的具体情况，一方面是因为比起中间成千上万的重复单元，两端的 2 个基团的影响可忽略不计，另一方面是因为两端的情况通常很复杂，没有一致性的规律。

若发生加聚反应的单体的结构不对称，通常加聚产物是有序的首尾相连的分子，如氯乙烯 $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ 的加聚产物聚氯乙烯的结构通常为 $\{\text{CH}_2\text{CHCl}\}_n$ ，即 $\cdots - \text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CHCl} - \cdots$ 。

若两种不同的单体按照一定比例（多为 1:1）发生加聚反应，则生成两种单体依次交替的加聚产物，这类加聚反应也叫作**共聚反应**，产物也叫作**共聚物**，即“共同加聚的产物”。两种单体形成共聚物时通常有序地交替，因此谁写在前谁写在后没有实质区别，例如 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ 与 $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ 发生共聚反应的方程式：



共轭烯烃还能发生 1,4-加聚反应，加聚反应也发生在 1、4 号位 C 之间，图 18-15 是 2-氯-1,3-丁二烯发生 1,4-加聚反应的方程式：

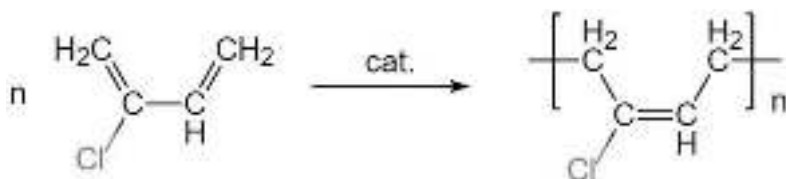


图 18-15

聚合物的分子量很大，因此又叫作**高分子或大分子**。生活中常用的塑料大都是烯烃的聚合物，如聚氯乙烯简称 PVC，可用于制作塑料门窗、塑料鞋、塑料玩具、塑料管等。关于高分子的知识将在后续专门的章节详细学习。

18.3.3 氧化反应

烯烃能发生两种氧化反应：一种是剧烈的氧化，即烯烃在空气或氧气中燃烧，氧化剂都是 O_2 ，产物是 CO_2 和 H_2O ，反应条件及方程式与烷烃燃烧类似。乙烯在空气中燃烧时，产生明亮的火焰并且伴有黑烟，是该反应的重要特征。

烯烃还能被 KMnO_4 等氧化剂氧化。反应中， $\text{C}=\text{C}$ 键断裂，生成 2 个 $\text{C}=\text{O}$ 键。该反应能让酸性高锰酸钾溶液的紫红色退去，同样是鉴定烯烃的常用方法。图 18-16 是 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 被 KMnO_4 氧化的方程式：

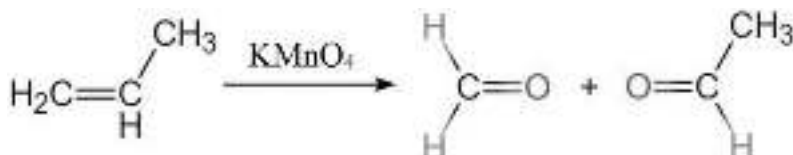


图 18-16

18.4 烯烃的物理性质

烯烃都是非极性或极性很弱的分子，物理性质与烷烃相似。

烯烃的熔点和沸点随 C 数增多而升高，乙烯、丙烯、丁烯在常温常压下是气体，C 数在 5~15 的烯烃在常温常压下是液体，C 数更多的烯烃大多是固体，也有较多例外。

烯烃的密度都比水小，常见的烯烃都难溶于水，易溶于有机溶剂。

$\text{C}=\text{C}$ 键的数目相同且顺反相同的烯烃的密度随碳原子数增多而增大，但 $\text{C}=\text{C}$ 键数目不同或顺反不同的烯烃的密度大小关系较复杂，没有简单的规律。

小结

本章首次学习有官能团的有机化合物——烯烃。本章的重点是烯烃的命名、顺反异构现象、加成反应和加聚反应。需通过学习加成反应，熟悉有机化学中对断键和成键过程的简单描述，特别是不饱和键中 π 键断裂、新生成 σ 键(或 π 键)的过程，断裂旧键和生成新键的过程在整个有机化学中都很重要。需重点理解共轭 π 键的空间图像，形成直观的认识，特别是 p 轨道“肩并肩”形成 π 键的图像，有助于理解和分析发生在双键及共轭体系上的一些特殊的化学反应。

第十九章 炔烃

“炔”字由“火”和“夊”组成，“火”表示碳元素，“夊”是“缺”的右半部，表示“缺少”，“炔烃”意为这是一类缺少氢元素的碳氢化合物。炔烃比烯烃缺少更多氢原子，因此也属于不饱和烃。

炔烃结构的主要特点是含碳碳三键，碳碳三键由一个 σ 键和两个 π 键构成，也属于不饱和键，并且不饱和程度比烯烃更高，碳碳三键很大程度上决定了炔烃的化学性质。

19.1 炔烃的结构

炔烃的结构特点是 $C\equiv C$ 键，炔烃的结构、命名规则、化学性质、物理性质等都与 $C\equiv C$ 键的结构和性质密切相关。

19.1.1 炔烃的官能团

炔烃的官能团是 $C\equiv C$ 键。参与形成 $C\equiv C$ 键的 2 个 C 都采取 sp 杂化，每个 C 的 2 个 sp 杂化轨道共直线，以 C 为公共点指向直线的两端。若让 C 作为空间直角坐标系的原点，规定 2 个 sp 杂化轨道所在的直线为 x 轴，则其余的 2 个未杂化的 p 轨道分别沿 y 轴和 z 轴方向。图 19-1 是 sp 杂化的 C 的价层轨道的模型。

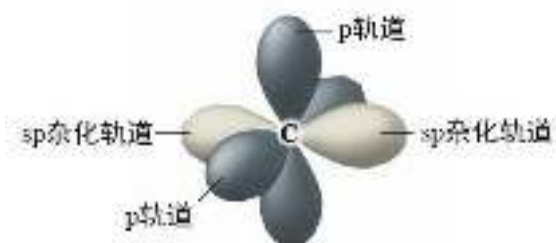


图 19-1

图 19-1 中，沿水平方向颜色较浅的 2 个半纺锤形表示 2 个 sp 杂化轨道，它们共直线并指向相反的方向，键角为 180° 。沿竖直方向颜色较深的 2 个半纺锤形表示 1 个未杂化的 p 轨道。沿垂直纸面方向颜色较深的 2 个半纺锤形表示另 1 个未杂化的 p 轨道。2 个共直线的 sp 杂化轨道、1 个 p 轨道、另 1 个 p 轨道，分别位于 3 条两两垂直的直线上。每个 sp 杂化轨道只占半个纺锤形空间，每个未杂化的 p 轨道分别占一个完整的纺锤形空间。

$C\equiv C$ 键的 2 个 C 各提供 1 个 sp 杂化轨道和 1 个单电子，“头碰头”形成 1 个 σ 键。2 个 C 还各提供 1 个 p 轨道和 1 个单电子“肩并肩”形成 1 个 π 键。2 个 C 再各提供另外 1 个 p 轨道和 1 个单电子“肩并肩”再形成 1 个 π 键。2 个 C 之间共 3 个共价键，因此叫作三键。图 19-2 是乙炔分子中共价键的结构模型。



图 19-2

图 19-2 中, 2 个 C 之间的部分表示 sp 杂化轨道“头碰头”形成 σ 键, 两端伸出来的部分表示 2 个 C 各自另外的 1 个 sp 杂化轨道分别与 H 形成 σ 键。左上方和右下方共平面的哑铃形表示 2 个 C 的 1 对 p 轨道“肩并肩”形成的 1 个 π 键。左下方和右上方共平面的哑铃形表示 2 个 C 的另 1 对 p 轨道“肩并肩”形成的另 1 个 π 键。

$\text{C}\equiv\text{C}$ 键由于受到夹在上下和前后两个方向的 π 键的限制作用, 不能绕中间的 σ 键的轴自由旋转, 参与形成 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键的 2 个 C 的相对位置和方向都固定。

同一个 C 上的 2 个 sp 杂化轨道共直线, 并且 2 个 C 形成 2 个 π 键的 sp 杂化轨道需要分别重叠, 因此形成 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键的 2 个 C, 以及与它们成键的另外 2 个原子, 这 4 个原子共直线。

虽然 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键的 2 个 C 之间共形成 3 个化学键, 比起 $\text{C}=\text{C}$ 在相同空间范围内的电子数目更多, 负电荷更拥挤, 但实际上 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键的化学性质并不比 $\text{C}=\text{C}$ 键更活泼, 这主要是因为形成了更多的共价键有利于让体系的能量降低, 当三键与双键同时存在时, 谁优先发生反应需视情况具体判断。

跟 $\text{C}=\text{C}$ 键相似, $\text{C}\equiv\text{C}$ 键发生反应时也优先断裂 π 键, 只在很强烈的条件下才继续断裂 σ 键。 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键发生加成反应时可以逐步进行, 先加成生成 $\text{C}=\text{C}$ 键, 再继续加成生成 $\text{C}-\text{C}$ 键。

19.1.2 炔烃的同系物

形成 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键的 2 个 C 的另 1 个 sp 杂化轨道分别与 H 形成 σ 键, 就得到最简单的炔烃: 乙炔, 结构简式是 $\text{CH}\equiv\text{CH}$, 分子式是 C_2H_2 。

在 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 的 1 个 $\text{C}-\text{H}$ 键中插入 1 个 $-\text{CH}_2-$, 得到丙炔, 结构简式是 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, 分子式是 C_3H_4 。

在 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ 的 $\text{C}-\text{C}$ 键或甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 键中插入 1 个 $-\text{CH}_2-$, 得到 1-丁炔, 结构简式是 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, 分子式是 C_4H_6 。

在 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ 中形成三键的 C 的 $\text{C}-\text{H}$ 键中插入 1 个 $-\text{CH}_2-$, 得到 2-丁炔, 结构简式是 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$, 分子式也是 C_4H_6 。

按照以 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 为起始物质, 逐个插入 $-\text{CH}_2-$ 的方法, 可以得到一系列炔烃的同系物。这类炔烃只有1个 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键, 因此叫作**单炔烃**。用推算烷烃和单烯烃的分子式的通式的方法, 可得单炔烃的分子式的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 。

分子中有2个 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键的炔烃叫作**二炔烃**, 以此类推。有多个 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键的炔烃也叫作**多炔烃**。作为练习, 请自行推导三炔烃、四炔烃的分子式的通式, 并推导含 n 个C并且有 x 个 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键的炔烃的分子式的通式。

若无专门说明, 通常所说的单炔烃和多炔烃都是链状炔烃。若炔烃含环状结构, 则分子式的通式会有所不同。若 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键在环内, 形成的炔烃叫作**环炔烃**。若分子中同时有 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键和 $\text{C}=\text{C}$ 键, 这样的有机物叫作**烯炔**。

由于 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 需保持直线形结构, 因此 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键只能在C数较多的环中稳定存在, 若环炔烃的C数较少(环较小), 会由于 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键严重扭曲, 导致环很不稳定甚至不能存在。

19.1.3 炔烃的同分异构现象

由于 sp 杂化的C只形成2个 σ 键, 是直线型结构, 因此炔烃只存在碳链异构和官能团异构, 不存在顺反异构现象。

从由4个C构成的丁炔开始, $\text{C}\equiv\text{C}$ 键可以出现在炔烃的不同位置, 形成多种同分异构体, 属于碳链异构。

单炔烃的分子式的通式是 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, 与二烯烃相同, 因此含C数相同的单炔烃与二烯烃互为同分异构体, 属于官能团异构。

只有1个 $\text{C}=\text{C}$ 键和1个环的烯烃的通式也是 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, 与含C数相同的单炔烃和二烯烃互为同分异构体。

19.2 炔烃的命名

炔烃的系统命名规则与烯烃基本相同, 并且炔烃没有顺反异构, 命名更简单。

19.2.1 炔烃作为主链

命名将炔烃作为主要官能团的有机物时, 从最靠近 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键的一端的C开始编号, 用 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键上编号最小的C的编号 a 表示 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键所在的位置, 命名为“ a -某炔”。若 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键在末端, 即1-某炔, 则可以直接命名为“某炔”。

若分子中有多个 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键并且在同一条碳链上, 则选取含所有 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键且C数最多的碳链作为主链。从最靠近末端的 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键所在的一端开始编号, 用各 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键上编号较小的C的编号 a 、 b 、 c ...表示 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键所在的位置, 并用汉字数字标明 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键的个数, 写在“某”和“炔”之间, 命名为“ a 、 b 、 c ...-某几炔”, 其中“某”为主链的C数, “几”为主链上 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键的数量。

多炔烃的“1-”不能省略，若主链上的 C 数大于 10，需在“某”和“几”之间添加“碳”字，命名为“a,b,c...-某碳几炔”，规则与多烯烃相似，图 19-3 是一些炔烃的规则命名。

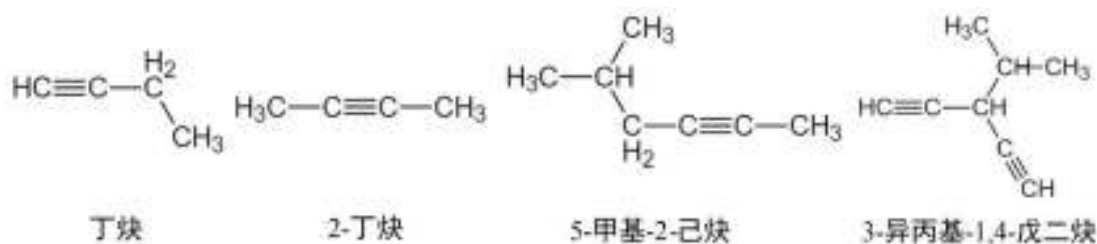


图 19-3

19.2.2 炔基作为取代基

当炔基作为取代基时，常见的是直链的炔基。若形成 $C \equiv C$ 键的 C 直接与主链相连，则根据取代基的 C 总数，命名为“某炔基”。

若 $C \equiv C$ 键不与主链上的 C 直接相连，则从支链上与主链相连的 C 开始依次编号，用 $C \equiv C$ 键中编号较小的 C 的编号表示 $C \equiv C$ 键的位置，命名为“a-某炔基”。炔基也有常用的习惯命名。图 19-4 是一些常见的炔基及命名。

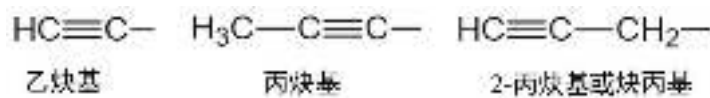


图 19-4

19.2.3 烯炔的命名

若分子中同时有 1 个 $C=C$ 键和 1 个 $C \equiv C$ 键且在一条碳链上，可以直接根据主链上的 C 总数命名为“某烯-炔”， $C=C$ 键和 $C \equiv C$ 键的位置编号都不能省略，编号时优先让 $C=C$ 键的编号最小，再考虑让 $C \equiv C$ 键的编号最小。图 19-5 是一些烯炔的命名：

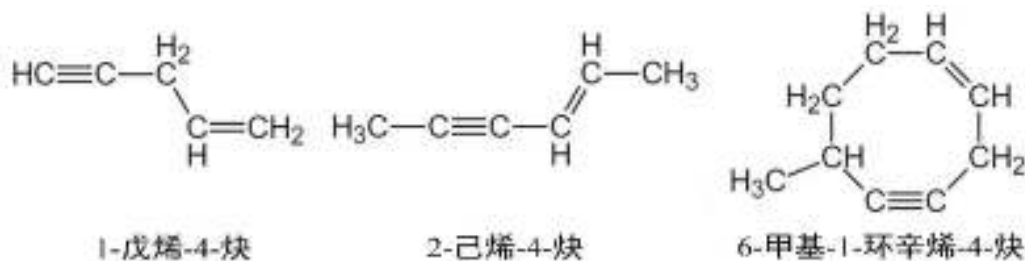


图 19-5

19.3 炔烃的化学性质

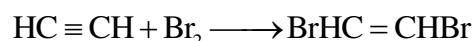
烯烃的化学性质主要体现在 $C \equiv C$ 键上，主要有加成反应、加聚反应、氧化反应，以及炔烃的制备反应。

19.3.1 加成反应

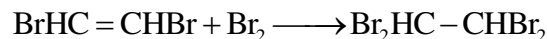
炔烃的加成反应与烯烃的加成反应相似，也能与卤素单质、氢气、卤化氢、水等发生加成反应。

与卤素单质加成。

炔烃的 $C \equiv C$ 键能与 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 等卤素单质发生加成反应，生成二取代的卤代烯烃。以 $CH \equiv CH$ 与 Br_2 加成生成 1,2-二溴乙烯的反应为例，反应方程式为：



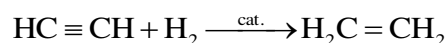
炔烃与卤素单质的加成反应可以看作 $C \equiv C$ 键的 1 个 π 键和 $Br-Br$ 键断裂，生成 2 个未配对的价键 $-CH=CH-$ 和 2 个 $Br-$ ，分别结合生成 2 个 $C-Br$ 键。炔烃也能让 CCl_4 溶液中 Br_2 的红褐色或 I_2 的紫红色褪色。炔烃与卤素单质加成生成的卤代烯烃通常为反式结构。生成的卤代烯烃能继续与卤素单质加成，生成 1,1,2,2-四溴乙烷：



当烯烃与炔烃同时存在时，通常烯烃比炔烃优先与卤素单质反应。高中不需要掌握烯烃与炔烃同时存在时谁先与卤素单质加成（叫作反应的竞争性）和产物的顺反异构体，但需要具备根据已知信息进行推理的能力。

与 H_2 加成。

在含 Pt 、 Pd 、 Ni 等过渡金属的催化剂的催化作用下，炔烃能与 H_2 发生加成反应，生成顺式烯烃。有机物得到了 H ，属于还原反应，例如：



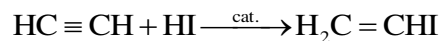
炔烃能被 Na 和液 NH_3 共同配置的还原剂还原为反式烯烃， Na 是还原剂，与液 NH_3 反应生成 $NaNH_2$ ，被 Na 取代下来的 H 与 $C \equiv C$ 键加成。

一些结构特殊的炔烃还能被四氢铝锂 $LiAlH_4$ 、硼烷 B_2H_6 等还原剂还原为烯烃。金属氢化物或电负性较小的非金属的氢化物常作为有机还原剂提供 H 。

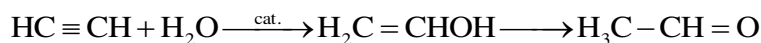
若无专门说明或线索，炔烃被还原为烯烃后，通常不继续被还原为烷烃。

与卤化氢、水加成。

炔烃的 $C \equiv C$ 键能与 HCl 、 HBr 、 HI 等卤化氢发生加成反应，生成一取代的卤代烯烃，如 $CH \equiv CH$ 与 HI 的加成反应：



炔烃与水的加成产物较特殊， $C \equiv C$ 键与 H_2O 加成后，生成 $C=C$ 键与羟基 $-OH$ 直接相连的结构 $C=C-OH$ ，该结构非常不稳定， $-OH$ 的 H 极容易转移到 $C=C$ 键上，生成醛或酮：

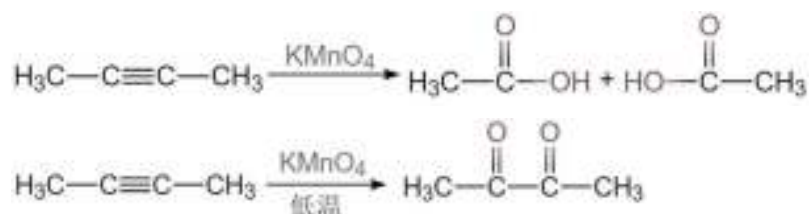


若无专门说明，炔烃与氢化物加成生成的取代烯烃，通常不继续加成。高中暂不需掌握此类反应生成的烯烃的顺反异构体。

19.3.2 氧化反应

炔烃能发生氧化反应。一种是剧烈的氧化，即炔烃在空气或氧气中燃烧，产物是 CO_2 和 H_2O ，炔烃燃烧的反应方程式与烷烃和烯烃燃烧相似。乙炔在空气中燃烧时，产生明亮的火焰且伴有浓烈的黑烟，是乙炔燃烧的特征现象，需牢记该实验现象，并与烷烃和乙烯燃烧的现象加以区分。

另一种是炔烃在较温和的条件下被氧化。炔烃能被 KMnO_4 等氧化剂以不那么剧烈的方式氧化， $\text{C}\equiv\text{C}$ 键完全断裂，生成2个羧基 $-\text{COOH}$ ，以羧基为官能团的有机物叫作**羧酸**，将在后续章节学习。在更温和的条件下， $\text{C}\equiv\text{C}$ 键被氧化为2个羰基 $\text{C}=\text{O}$ 。下面是反应方程式：



19.3.3 炔烃的制备

乙炔可以通过碳化钙 CaC_2 与水反应制取，反应方程式如下：



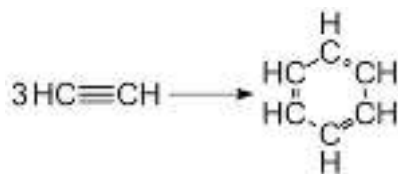
碳化钙的俗名是**电石**，由于乙炔是由电石与水制得的气体，因此乙炔也叫作**电石气**。根据制备乙炔的反应，可推知碳化钙是 Ca^{2+} 与 $[\text{:C}\equiv\text{C:}]^{2-}$ 形成的离子化合物。

19.3.4 乙炔的聚合反应

乙炔在高温和催化剂作用下能发生聚合反应，生成碳原子数较多的有机物。乙炔在不同条件下将生成不同的聚合产物，视具体情况而定。

需注意，这里列举的乙炔的聚合反应与上一章学习的烯烃的加成聚合不同。乙炔聚合后得到的是分子量只有几十或上百的小分子，分子内并没有大量重复的结构单元。烯烃加成聚合得到的是分子量很大的高分子，是数目庞大的同一种结构单元的重复。下面是两个乙炔的聚合反应：





19.4 炔烃的物理性质

炔烃是非极性或极性很弱的分子。

炔烃的熔点和沸点随碳数增多而升高，乙炔、丙炔、丁炔在常温常压下是气体，其他碳原较少的炔烃大都是液体。

常见炔烃都难溶于水或极性溶剂，易溶于非极性的有机溶剂。

炔烃的密度都比水小。同类型炔烃（单炔烃和多炔烃）的密度随碳数增多而增大，不同类型炔烃的密度关系较复杂。

19.5 有机物的不饱和度

不饱和度是描述和分析有机物中不饱和键的种类和数量的参数，常用于推测有机物的官能团，是个非常实用的参数。

19.5.1 不饱和度的规定

不饱和度通常用字母 Ω 表示。对于分子式为 C_xH_y 的有机物，其不饱和度 Ω 的定义式为：

$$\Omega = \frac{2x + 2 - y}{2}$$

链烷烃的分子式的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ，将 $x=n$ ， $y=2n+2$ 代入不饱和度的定义式可得： $\Omega = \frac{2n+2-(2n+2)}{2} = 0$ ，即链烷烃的不饱和度为0。实际上不饱和度的定义式正是基于“让链烷烃的不饱和度为0”。

若环烷烃中有1个环，分子式的通式为 C_nH_{2n} ，将 $x=n$ ， $y=2n$ 代入不饱和度的定义式可得： $\Omega = \frac{2n+2-2n}{2} = 1$ ，即有1个环的环烷烃的不饱和度为1。环烷烃可以看作从链烷烃的2个C上各拔掉1个H，再在这2个C之间形成C—C键并连接成环，环烷烃比原来的链烷烃分子少了2个H，增加了1个不饱和度。

单烯烃的分子式的通式为 C_nH_{2n} ，将 $x=n$ ， $y=2n$ 代入不饱和度的定义式可得： $\Omega = \frac{2n+2-2n}{2} = 1$ ，单烯烃的不饱和度为1。单烯烃可以看作从链烷烃中相邻的2个C上各拔掉1个H，再在这2个C之间生成C=C键。由此可得：每从饱和的链状烷烃上拔掉2个H，分子的不饱和度增加1。

二烯烃的分子式的通式为 C_nH_{2n-2} ，将 $x=n$ ， $y=2n-2$ 代入不饱和度的定义式得： $\Omega = \frac{2n+2-(2n-2)}{2} = 2$ ，即二烯烃的不饱和度为2。二烯烃可以看作从单烯烃中另外2个相邻的C上各拔掉1个H，再在这2个C之间生成C=C键。重复上述过程可以推出：有 n 个C=C键的链状烯烃的不饱和度为 n 。仍然符合：每从饱和的链烷烃上拔掉2个H，分子的不饱和度增加1。

单炔烃的分子式的通式为 C_nH_{2n-2} ，与二烯烃相同，不饱和度为2。单炔烃可以看作从饱和烷烃中相邻的2个C上各拔掉2个H，再在这2个C之间形成C≡C键。同理，有 n 个C≡C键的链状炔烃的不饱和度为 $2n$ 。

综上可得：每从饱和链状烷烃上拔掉4个H，分子的不饱和度增加2。这与环烷烃和烯烃“每拔掉2个H，分子的不饱和度增加1”的规律一致。

19.5.2 不饱和度的规律及应用

根据不饱和度的定义可以总结得出一些规律：（1）链烷烃的不饱和度为0；（2）1个C=C键或1个环对应1个不饱和度；（3）1个C≡C键对应2个不饱和度；（4）分子的不饱和度=双键数+环数+2×三键数。

不饱和度的定义式基于饱和链烷烃中C与H的数量关系 C_nH_{2n+2} ，其原理为：用含相同C数 x 的饱和链烷烃的H数 $2x+2$ ，减去分子实际含有的H数 y ，这个差值就是从饱和链烃中拔去的H数。又因为每拔去2个H需要生成1个 π 键或1个环，所以用差值除以2，得到的不饱和度 Ω 等于失去的H的对数。

设某分子的不饱和度为 Ω 。若 $\Omega=1$ ，则可能是单烯烃或环烷烃，再根据其信息进一步判断。例如，若它能使 Br_2 的 CCl_4 溶液褪色，则很可能是单烯烃。

若 $\Omega=2$ ，则可能是单炔烃、或二烯烃、或有1个环的单烯烃、或有2个环的烷烃，再用具体实验分析验证。

若 $\Omega=3$ ，则可能是三烯烃、有1个双键和1个三键的烯炔、有1个环的炔烃、有1个环的二烯烃、有2个环的单烯烃、有3个环的烷烃等。

按照上述规律，根据有机物的不饱和度，能大致确定其官能团的种类和数量，缩小分子结构可能性的范围，再结合物质结构的规律、化学实验现象进一步判断。

小结

本章主要学习炔烃的结构和化学性质，以及不饱和度的应用。炔烃的主要反应类型与烯烃相似。需注意比较区分烷烃、烯烃、炔烃的结构、化学性质、实验现象、鉴定方法等。不饱和度是非常实用的概念，对于推断有机物的结构有很大帮助，在后续学习中将经常出现。

第二十章 芳香烃

烷烃、烯烃、炔烃等碳氢化合物由于最早从脂肪中提取获得，因此称这些烃类为脂肪烃。还有一类碳氢化合物由于最早从植物中提取获得并具有芳香气味，因此称这些烃类为芳香烃。

研究发现，有芳香气味的碳氢化合物大都有一种特殊的共同结构：苯环，于是将有苯环以及其他与苯环结构性质相似的官能团的碳氢化合物命名为芳香烃，然而芳香烃实际上并非全都“芳香”。

20.1 芳香烃的结构

苯是最基本、最重要的芳香烃，苯的官能团就是苯环，本章先不直接给出苯的结构，而是通过已经学习的有机化学知识和实验现象分析推断，这是学习研究有机化学非常重要的必备本领。

20.1.1 推断苯的分子结构

经实验测定，苯的分子式为 C_6H_6 ，并且还测得6个C全都等价、6个H全都等价，没有顺反异构体，苯的化学性质非常稳定。现在根据这些信息推测苯的分子结构。

根据苯的分子式 C_6H_6 可以计算出不饱和度为： $\Omega = \frac{6 \times 2 + 2 - 6}{2} = 4$ ，苯可能有4个 $C=C$ 键，或2个 $C \equiv C$ 键，或4个环，或其他不饱和键与环的组合。

苯的6个C都等价，那么苯不可能是链状结构，应当是环状结构，否则链末端的C与非末端的C不等价。并且苯只能是六元环，否则环上的C与不在环上的C不等价。另外，苯的化学性质稳定，俺么排除了不稳定的三元环和四元环的可能。综上，苯的6个C只可能形成六元环，六元环上的6个C有可能全都等价，接下来分析C之间形成共价键的方式。

除去1个六元环，苯还有3个不饱和度，可能是3个 $C=C$ 键，或1个 $C=C$ 键和1个 $C \equiv C$ 键。若为后者，则 $C=C$ 键的C是 sp^2 杂化， $C \equiv C$ 键的C是 sp 杂化，不可能等价。若为前者，则6个C都是 sp^2 杂化，形成3个 $C=C$ 键，有可能符合6个C都等价的实验结论，结构简式如图20-1所示。

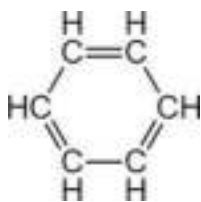


图 20-1

根据共轭烯烃的知识,虽然结构简式中画出来的是交替的C—C键和C=C键,但实际上每个C两侧的化学键相同,所有相邻的2个C之间都形成相同的 σ 键,同时所有6个C未杂化的p轨道及轨道中的1个电子共同形成一个大 π 键,更形象的表示方法如图20-2所示。

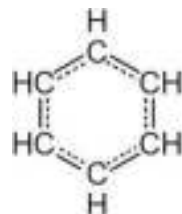


图 20-2

或者用图20-3的方式表示。

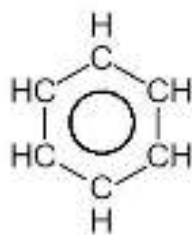


图 20-3

这三种书写方法都在用,出于方便书写和使用通常写作单双键交替的结构。

20.1.2 苯的分子结构

苯的分子式为 C_6H_6 ,6个C都是 sp^2 杂化,每个C的2个 sp^2 杂化轨道与相邻的2个C分别形成 σ 键,共同形成六元环;另1个 sp^2 杂化轨道与H形成 σ 键。6个C未杂化的p轨道共同形成1个大 π 键。

构成苯环的每个C的3个 sp^2 杂化轨道都共平面,因此苯分子中所有6个C和6个H——共12个原子都共平面。由6个p轨道重叠形成的大 π 键将所有原子夹在中间的平面内,就像夹心饼干或肉夹馍。

这种高度对称的结构中,苯的6个C全都等价,6个H也全都等价,图20-4是苯的球棍模型和比例模型。



图 20-4

20.1.3 苯的芳香性

虽然苯是一种有环状结构的共轭烯烃，但苯与其他许多环状共轭烯烃的化学性质有很大差异，主要表现为苯的双键非常稳定，很难发生加成反应或温和的氧化反应，但能发生一些特有的取代反应。

有与苯类似的特殊性质的烃类叫作**芳香烃**，如萘和蒽。芳香烃属于**芳香族化合物**，一些含 O、N 等杂原子参与形成环状共轭体系的分子也属于芳香族化合物，如呋喃、吡咯、吡啶等。图 20-5 是萘、蒽、呋喃、吡咯、吡啶的结构简式。

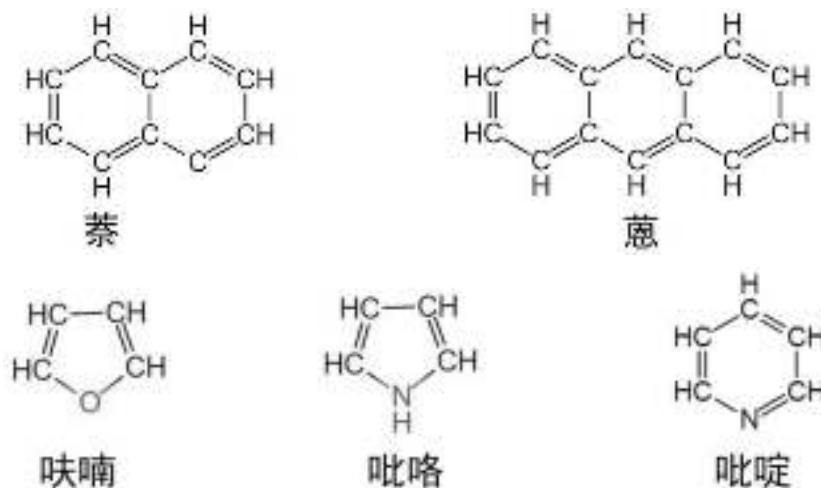


图 20-5

判断一个有环状共轭体系的分子是否具有芳香性，通常使用**休克尔规则**，也叫作 $4n+2$ 规则，其内容为：对于有闭合平面环状结构的共轭多烯烃，若大 π 键中的电子数能用 $4n+2$ (n 为 0 或正整数) 表示，则该分子具有芳香性。

芳香性的判断条件有 5 个：“闭合”“平面”“环状”“共轭”“ $4n+2$ ”，只有同时满足这些条件的分子才有芳香性，缺一不可，其中 n 可以为 0。图 20-5 中的分子都有闭合平面环状结构，萘有 $4 \times 2 + 2 = 10$ 个 π 电子，蒽有 $4 \times 3 + 2 = 14$ 个 π 电子。根据形成化学键的数量可以得知：呋喃和吡咯中的 O 或 N 为大 π 键提供一对 (2 个) 孤对电子，吡啶中的 N 为大 π 键提供 1 个电子，呋喃、吡咯、吡啶都有 $4 \times 1 + 2 = 6$ 个 π 电子。

20.2 苯的同系物及命名

将苯环上的 $-H$ 替换为其他烷基，可以得到一系列苯的同系物。苯的同系物存在多种位置异构体。

20.2.1 有机物的书写方式：键线式

用结构简式表示有机物的结构时，需要将每个 C、H 都写出来，虽然这样能清晰地展示结构，但书写起来较麻烦，耗费时间且挤占空间。现在学习使用一种更简便的书写方式：键线式，具体书写方法与要点为：

(1) 用折线表示碳链，其中用单直线代表单键，用两条平行线代表双键，用三条平行线代表三键。

(2) 折线的每个拐角表示有 1 个 C，线段的末端表示有 1 个 C，不同类型的直线（价键）的交点表示有 1 个 C。

(3) 须写出 O、N 等除了 C、H 之外的其他原子。

(4) 省略所有与 C 成键的 H 不写，根据各 C 已形成的价键的数量推算出 H 的数量，与 O、N 等不是 C 的其他原子成键的 H 需要写明。

键线式由于方便简洁，是最常用的书写有机分子结构的方式，需要在练习中经常使用以熟悉掌握。图 20-6 是一些有机分子的结构简式与键线式，注意观察比较结构简式与键线式，指认出对应的 C 和没有写出的 H。

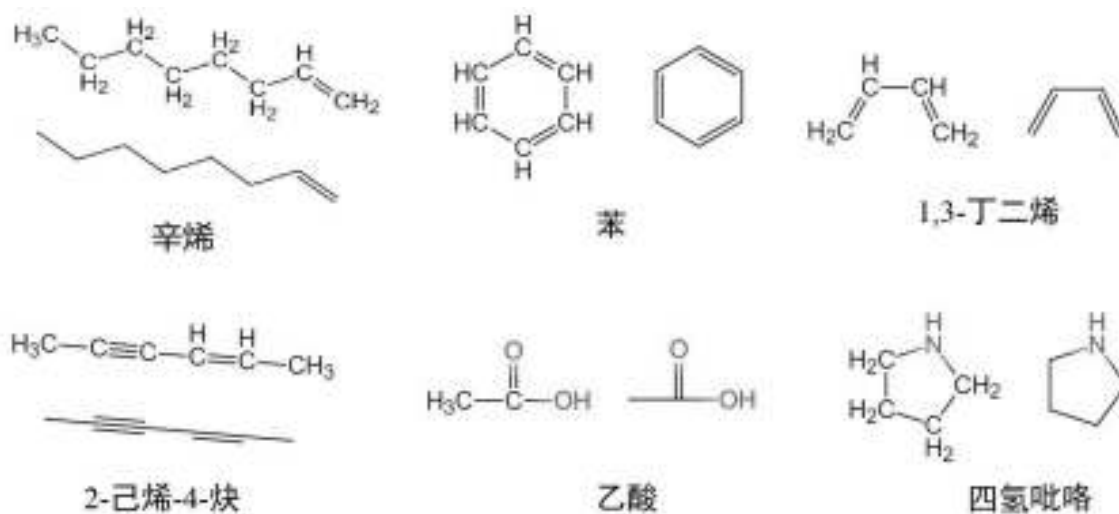


图 20-6

20.2.2 一取代苯的命名

由于苯的 6 个 C 都等价，因此苯环上的一取代物只有一种。若取代基为直链烷基，则根据取代基上的 C 总数命名为“某苯”。若取代基为支链烷基，则按照支链烷基的命名规则命名烷基后，命名为“某基苯”。图 20-7 是一些一取代苯的命名。

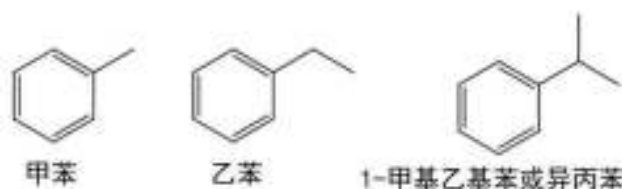


图 20-7

若取代基末端是直链烯烃或炔烃，并且苯环与 C=C 键或 C≡C 键直接相连，则根据取代基上的 C 总数，命名为“苯某烯”或“苯某炔”。若苯环没有直接与不饱和键相连，也可以将苯环作为取代基“苯基”，按照烯烃或炔烃的方式命名。

书写结构简式时，苯基可以用符号 $\text{Ph}-$ 表示。图 20-8 是一些有其他官能团的取代苯的命名。

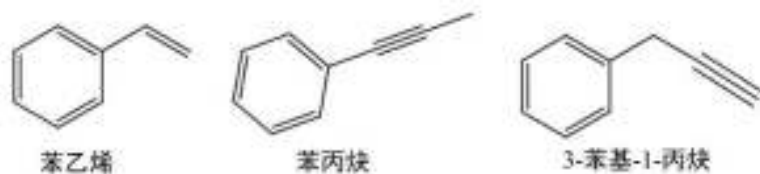


图 20-8

20.2.3 二取代苯的命名

若苯环上有 2 个取代基，则取代基之间的位置关系有 3 种可能：相邻、间隔 1 个 C、相对，分别命名为“邻”“间”“对”。若 2 个取代基相同，则根据位置关系命名为“邻/间/对二某基苯”。若取代基为烷基，则可以省略“基”。

若 2 个取代基不同，则按照烷基、烯基、炔基的顺序，以及取代基上的 C 数从少到多的顺序先后排列，命名为“邻/间/对某基某某基苯”。图 20-9 是一些二取代苯的命名。



图 20-9

20.2.4 多取代苯的命名

有多个取代基的苯的命名方式与环己烷类似：先根据取代基的优先顺序，将苯环上与最优先的取代基相连的 C 编为 1 号，再按照让第二优先的取代基的编号尽量小的方向旋转编号，依次将每个取代基的编号写在其名称前，再完成命名。图 20-10 是一些多取代苯的命名。

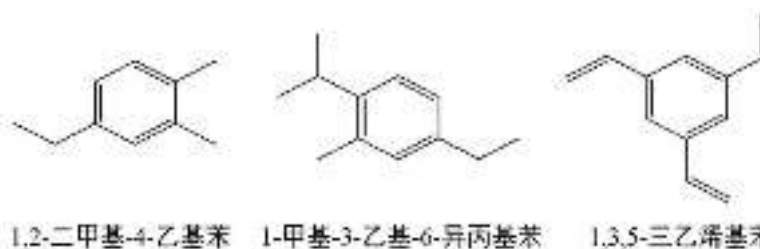


图 20-10

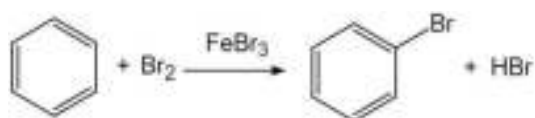
20.3 苯的化学性质

苯的官能团是苯环，苯的化学性质与烯烃和共轭烯烃有显著差异。苯环的大 π 键很难被破坏，反应主要是 $\text{C}-\text{H}$ 键发生的取代反应。

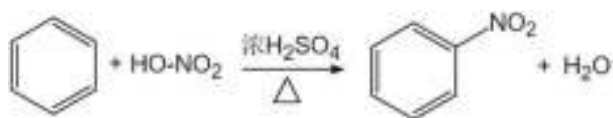
20.3.1 取代反应

苯较容易发生取代反应，苯环上的 H 能被一些官能团取代。

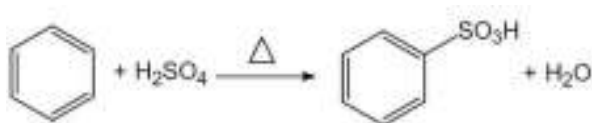
卤化反应。苯与 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 等卤素单质发生取代反应，生成卤代苯，其中苯与 Cl_2 或 Br_2 反应时需要相应的卤化铁作为催化剂（由于 Fe 易被 Cl_2 或 Br_2 氧化为 FeCl_3 或 FeBr_3 ，因此可以直接使用 Fe 作为催化剂）。苯与 I_2 的取代反应需要其他催化剂。例如苯与 Br_2 反应生成溴苯方程式。



硝化反应。在 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 和浓 H_2SO_4 的作用下，苯与硝酸发生取代反应，生成硝基苯。下面是反应方程式。



磺化反应。苯与浓或稀 H_2SO_4 在一定温度下发生取代反应，生成苯磺酸。下面是反应方程式。



苯发生取代反应生成一取代苯后，若反应物过量，通常还能继续反应生成二取代苯。第二个取代基成键的位置与苯环上已有的取代基的类型有关，叫作取代基的**定位效应**。

若已有的取代基为烷基 $-\text{R}$ 、卤素 $-\text{X}$ 、氨基 $-\text{NH}_2$ 、羟基 $-\text{OH}$ 、醚基 $-\text{OR}$ ，则下一步取代反应主要发生在邻位和对位，这些取代基叫作**邻对位定位基**。

若已有的取代基为醛基 $-\text{CHO}$ 、羧基 $-\text{COOH}$ 、硝基 $-\text{NO}_2$ 、磺酸基 $-\text{SO}_3\text{H}$ ，则下一步取代反应主要发生在间位，这些取代基叫作**间位定位基**。

由于有机反应的产物通常很复杂，取代基的定位效应只意味着主要产物，实际上会生成多种取代产物。

苯环上 C 的等价情况对多取代产物的比例有很大影响，如取代基的邻位有 2 个，对位只有 1 个，假如在邻位和对位发生取代反应的速率差不多，那么产物中邻位与对位二取代物的比例应当接近 2:1。

20.3.2 苯的同系物的对称性

苯的结构有高度对称性，苯的 6 个 C 全都等价、6 个 H 全都等价。若苯环上连有取代基，则对称性会发生变化，现在进行简要分析。

如图 20-11 所示，一取代苯的取代基的 2 个邻位（2 和 6 号位）等价，2 个间位（3 和 5 号位）等价，对位（4 号位）只有 1 个，共 3 种不同的位置，若继续发生苯环上的取代反应，共有 3 种不同的产物：邻位、间位、对位的二取代苯。

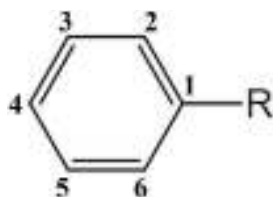


图 20-11

如图 20-12 所示，对于取代基相同的邻二取代苯，2 个邻位（3 和 6 号位）等价，2 个间位（4 和 5 号位等价），共 2 种不同的位置，若继续发生苯环上的取代反应，并且新取代基跟苯环上已有的不同，共有 2 种不同的产物。

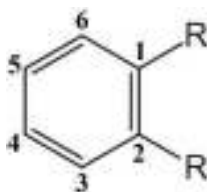


图 20-12

如图 20-13 所示（设 R_1 - 优先于 R_2 -），对于取代基不同的邻二取代苯，4 个空余的位置都不同，若继续发生苯环上的取代反应，并且新取代基跟苯环上已有的不同，将有 4 种不同的产物。

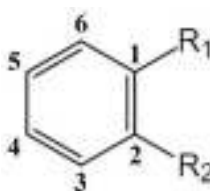
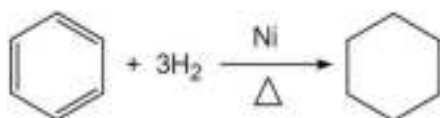


图 20-13

作为练习，请自行分析取代基相同以及不同的间二取代苯、对二取代苯的对称性，发生苯环上取代反应的产物的种类，以及几种三取代苯的 3 个取代基相同、有且只有 2 个取代基相同、3 个取代基都不同的各种可能的结构。

20.3.3 还原反应

苯和苯的同系物在 Ni 等过渡金属的催化下，能被 H_2 还原成环己烷。该反应可以看作苯与 H_2 的加成反应。反应方程式为：



若使用特定的还原剂、或专门的催化剂，可以只还原苯环上的 1 个双键，生成共轭或对位的环己二烯。

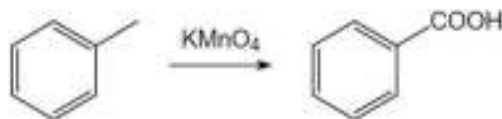
需注意，“苯环上的 1 个双键”只是一种习惯说法，其实并不严谨，因为苯环中并不是 3 个相互独立的双键，但研究苯环上的加成反应时可以当作 3 个共轭的双键考虑，并根据实际反应情况安排它们的位置。

若不使用特殊的催化剂，在一般条件下，苯不与卤素单质、卤化氢、水等发生加成反应。

20.3.4 氧化反应

苯很难在温和条件下发生氧化反应，如 KMnO_4 不能将苯氧化。苯通常只在非常剧烈的条件下被氧化，如苯能在空气中剧烈燃烧。

与苯截然不同，甲苯、乙苯等苯的同系物能被 KMnO_4 等氧化剂氧化，氧化产物都是苯甲酸，与支链的具体结构和 C 数无关，如甲苯被 KMnO_4 氧化的反应方程式：



需注意，只有与苯环相连的 C 上有 H 的苯的同系物能被 KMnO_4 等强氧化剂氧化，并且产物都是苯甲酸。若与苯环相连的 C 为季碳（不与 H 相连），则不能被氧化，如叔丁基苯 $\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 不能被 KMnO_4 氧化。

20.4 苯的物理性质

苯是非极性分子，苯的同系物是非极性或极性很弱的分子。

苯、甲苯、对二甲苯在常温常压下是液体，是良好的有机溶剂，能与液态的烷烃、烯烃等非极性有机溶剂互溶。苯和苯的同系物难溶于水。

苯的毒性很强，在现实中尽可能避免使用。甲苯和二甲苯的毒性较低，使用时需注意做好防护。

小结

本章主要学习芳香烃的结构与性质，需重点掌握苯环的大 π 键结构，理解苯环上碳原子的等价关系及苯的对称性，掌握判断分子是否有芳香性的方法。需熟练掌握苯的化学反应，特别是注意区分苯的与烯烃的特征反应。

第二十一章 醇酚醚和卤代烃

烃只由碳和氢两种元素构成,有碳和氢之外的其他元素参与构成的有机物叫作烃的衍生物,其中氧是最常见、最重要的元素,卤素也较常见。烃的含氧衍生物是高中有机化学重点学习的内容。

氧在有机物中主要有两种成键方式:一种是参与形成饱和键,如碳氧单键、氧氢单键,是醇、酚、醚的官能团;另一种是参与形成不饱和键,如碳氧双键,是醛或酮的官能团。卤素只有形成单键一种方式,跟氢相似,只是电负性很大。

本章学习氧参与形成饱和键的烃的衍生物——醇和酚,以及卤代烃的结构和性质,顺便了解醚的基本知识。氧原子也有与碳原子相似的杂化方式。烃的含氧衍生物和卤代烃同样遵循“结构决定性质,性质决定反应”的逻辑。

21.1 醇酚醚和卤代烃的结构

醇和酚的官能团都是羟基。“羟”字左半部的“羊”表示氧元素,右半部是“氢”的下半部,表示氢元素,表明羟基是由氧和氢构成的基团。“羟”的发音也是由“氢”的声母和“氧”的全拼共同拼合而来。

21.1.1 羟基的结构

虽然醇和酚的官能团都是羟基,但由于与羟基相连的C的杂化方式不同,因此醇和酚的羟基O的轨道杂化和电子填充方式并不完全相同,导致它们的性质也明显不同。

先不考虑O的杂化方式,只看羟基的基本结构:羟基由1个O和1个H组成,记作 -OH 。其中O的价电子构型为 $2s^2 2p^4$,共6个价电子和4个轨道,分别以2对孤对电子和2个可以成键的单电子的形式存在,可以形成2个共价键。

实际上羟基的结构已经学过,水 H_2O 可以看作羟基 -OH 与氢原子 -H 相连形成的 H-OH ,O与2个H分别形成1个 σ 键,另外还有2对孤对电子。有机分子中,O分别与1个C和1个H各形成1个 σ 键,

图 21-1 是 H_2O 的球棍模型和比例模型,中间黑色的圆球表示O,两端白色的圆球表示H。



图 21-1

21.1.2 醇的分子结构

若 -OH 的 O 与 sp^3 杂化的 C 形成 σ 键，形成 C-O 键，得到的分子叫作**醇**。醇的官能团是羟基 -OH ，也叫作**醇羟基**。若无专门说明通常羟基默认指醇羟基。

醇羟基中， O 采取 sp^3 杂化。4 个 sp^3 轨道中，1 个与 C 的 sp^3 杂化轨道形成 σ 键，即 C-O 键；1 个与 H 形成 σ 键，即 O-H 键；另 2 个填有孤对电子。由于 O 的电负性显著大于 C ，因此 C-O 键的电子对更靠近 O ， O 显负电， C 显正电。

O 的电负性远大于 H ，因此 O-H 键的电子对也显著靠近 O ， O 显著显负电， H 显著显正电。在一些有机反应中，有机分子 ROH 中的 O-H 键断裂，电子对留在 O 上，生成 RO^- 和 H^+ ，类似弱酸电离。 ROH 电离产生的 RO^- 带负电且 O 有孤对电子，能与其他分子中显正电的原子相互吸引并发生反应，生成新的化学键。

高中阶段，主要学习 1 个 C 只连 1 个 -OH 的醇。若 1 个 C 同时与 2 个或更多 -OH 相连，这种结构很不稳定，极容易脱去 1 个 H_2O 生成羰基 C=O 。

图 21-2 是甲醇 CH_3OH 的球棍模型和比例模型，左边的黑色圆球表示 C ，右边的黑色圆球表示 O ，白色圆球表示 H 。



图 21-2

21.1.3 酚的分子结构

若 -OH 的 O 与苯环上的 C 形成 σ 键，得到的分子叫作**酚或苯酚**。酚的官能团是**酚羟基**。酚羟基中， O 采取 sp^2 杂化，未杂化的 p 轨道中有 1 对孤对电子，与苯环的大 π 键共轭。3 个 sp^2 杂化轨道共平面，分别形成 C-O 键、 O-H 键、填有 1 对孤对电子。

酚羟基的 O 之所以采取 sp^2 杂化，是因为 sp^2 杂化后 O 的 p 轨道以及当中的孤对电子能与苯环的大 π 键共轭，使得整个分子的能量降低。这个大的共轭体系让酚羟基的 C-O 键有一定的双键性质，比醇中的 C-O 键更加牢固、更难断裂。

虽然 O 的电负性比 C 大，但由于酚羟基的 O 贡献 1 个轨道和 2 个电子，苯环上的 C 各贡献 1 个轨道和 1 个电子，酚羟基的 O 贡献的电子比苯环上的 C 多，因此 O 参与共轭的孤对电子被吸到靠近苯环一侧，导致电负性较大的 O 反而略微失去电子，导致苯酚的 O 在 C-O 键中有轻微失去电子的倾向，需要从 O-H 键那里更加强烈地吸电子以弥补“损失”，结果是酚羟基的 O-H 键极性很大，更接近离子键，容易电离出 H^+ ，有较明显的酸性。

苯酚是最简单的酚，可以简写为 PhOH ，图 21-3 是 PhOH 的球棍模型和比例模型，形成环的黑色圆球表示 C，伸出来的黑色圆球表示 C，白色圆球表示 H。

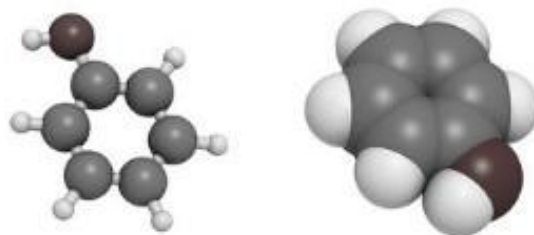


图 21-3

若 $-\text{OH}$ 的 O 与非苯环的 $\text{C}=\text{C}$ 键或 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键上的 C 相连，则形成的结构非常不稳定。 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ 极容易自发地变成 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$ ，这种分子自发地改变结构、但不改变分子式的变化叫作**重排反应**，简称**重排**。 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ 会自发地重排成 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ 。 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ 的化学性质很不稳定，会迅速分解。

21.1.4 醚的分子结构

若 O 与 2 个 sp^3 杂化的 C 分别形成 σ 键，形成的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 结构叫作**醚基**，以醚基作为官能团的有机物叫作**醚**。醚的化学性质较不活泼，难以发生化学反应，多用作有机溶剂。高中不专门学习醚的反应，只需了解即可。

最简单的醚是甲醚，1 个 O 与 2 个甲基相连组成，结构简式为 CH_3OCH_3 。图 21-4 是 CH_3OCH_3 的球棍模型和比例模型，两端的黑色圆球表示 C，中间的黑圆球表示 O，白色圆球表示 H。

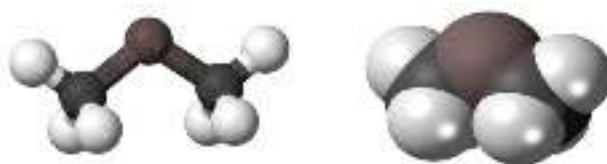


图 21-4

21.1.5 卤代烃的分子结构

若 sp^3 杂化的 C 与 F、Cl、Br、I 等卤素原子形成 σ 键，形成 $\text{C}-\text{F}$ 、 $\text{C}-\text{Cl}$ 、 $\text{C}-\text{Br}$ 、 $\text{C}-\text{I}$ 等结构，以卤素原子作为官能团的有机物叫**卤代烃**。未明确的卤素原子常用 X 指代，碳卤键常概括地写成 $\text{C}-\text{X}$ 。

卤素有较强的吸电子能力，卤代烃的化学性质跟醇较相似，其中 F 的吸电子比羟基强，Cl、Br、I 的吸电子能力比羟基弱并依次递减。另外，由于 Cl、Br、I 的半径依次显著增大，导致相应的 $\text{C}-\text{X}$ 键较容易断裂。

氯代烃是较常见的卤代烃，如氯甲烷的结构简式为 CH_3Cl 。图 21-5 是 CH_3Cl 的球棍模型和比例模型，左边的黑球表示 C，右边的大球表示 Cl，白球表示 H。



图 21-5

21.2 醇酚醚和卤代烃的命名

醇酚醚和卤代烃的命名与已经学习的脂肪烃和芳香烃的命名规则基本一致，只是新增加羟基和卤素作为取代基。

21.2.1 醇的命名

命名一元醇时，先选取含 -OH 的碳链中含 C 数最多的碳链作为主链，根据主链上 C 的总数命名为“某醇”；再选取主链上最靠近 -OH 的一端作为起始 C 依次编号；最后根据 -OH 所连的 C 的编号 a 命名为“a-某醇”。若主链上的 C 数大于 10，则命名为“a-某烷 N 醇”。若 -OH 与末端（即 1 号位）的 C 相连，则可省去“1-”，其他取代基的命名与烃相同。图 21-6 是一些一元醇的命名。

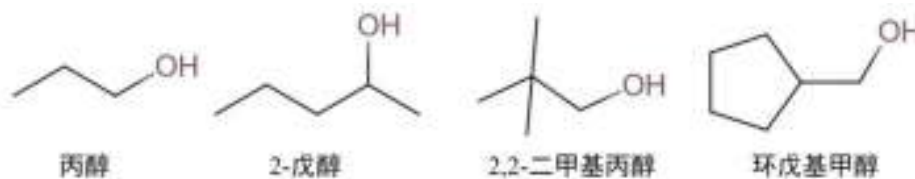


图 21-6

命名多元醇时，选取含有全部或最多 -OH 的碳链作为主链，将最靠近 -OH 的一端作为起始 C 依次编号。根据主链上各 -OH 所连的 C 的编号 a、b、c...和主链上 -OH 的总数 N 命名为“a,b,c...-某（烷）N 醇”。多元醇中 1 号位 -OH 的编号“1”不能省略。图 21-7 是一些多元醇的命名。

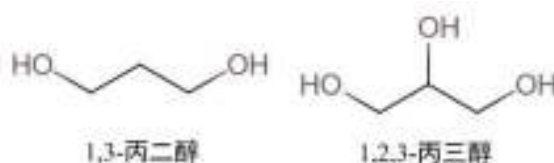


图 21-7

若醇的结构很复杂，也可以将 -OH 作为取代基“羟基”命名。给碳链编号时，羟基优先于 -OH 取得最小编号。书写名称时， -OH 排在烃基之后。为了便于使用，一些结构无歧义的醇也使用习惯命名，如乙二醇、丙三醇、季戊四醇等。

21.2.2 卤代烃的命名

卤代烃的命名规则跟醇类似，区别只是取代基是卤素原子。如果卤代烃中只有卤素原子一个官能团，那么选取含 -X 的碳链中 C 数最多的碳链作为主链，根

据主链上 C 的总数命名为“卤某烷”；再选取主链上最靠近 -X 的一端作为起始 C 依次编号；最后根据 -X 所连的 C 的编号 a 命名为“a-卤某烷”。

如果卤代烃中除了卤素原子之外还有其他官能团(包括碳碳双键、碳碳三键),那么可以先按照其他官能团的方式命名,再把卤素原子当作取代基,确定其位置编号后插入名称中即可。图 21-8 是一些卤代烃的命名。

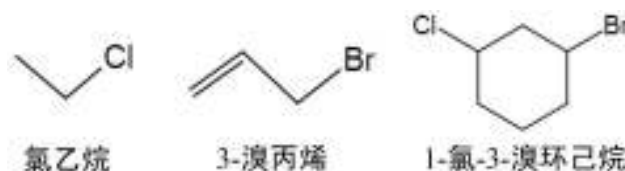


图 21-8

21.2.3 酚的命名

命名一元酚时,将与 -OH 相连的 C 编为 1 号位,按照最优先(C 数越少越优先、原子序数越小越优先)的取代基编号最小的旋转方向给苯环编号,命名为“某酚”。苯环上只有 2 个取代基的酚也能用“邻”“间”“对”命名。

命名多元酚时,按照让 -OH 的编号最小的方式进行编号。如命名二元酚时,若 2 个 -OH 相邻,则将 2 个与 -OH 相连的 C 分别规定为 1、2 号位;若 2 个 -OH 处于间位,则将 2 个与 -OH 相连的 C 分别规定为 1、3 号位;若 2 个 -OH 处于对位,则将 2 个与 -OH 相连的 C 分别规定为 1、4 号位。

命名只有 2 个取代基的酚或没有其他取代基的多元酚时,可以直接命名为邻/间/对苯二酚、间苯三酚等。图 21-9 是一些酚的命名。

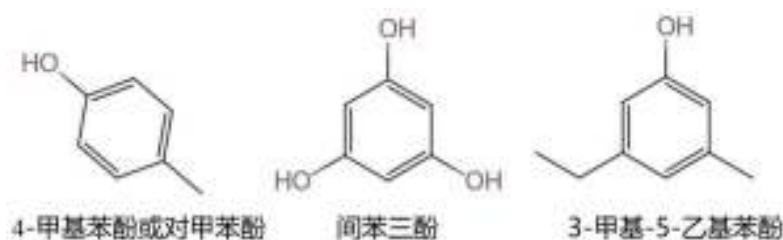


图 21-9

21.2.4 醚的命名

若醚的 O 与 2 个相同的烷基相连,则根据烷基的名称直接命名为“二某基醚”或“某醚”。若醚的 O 与 2 个不同的烷基相连,则根据烷基的名称,按照先小后大的顺序命名为“某基某某基醚”。若烷基很简单,可以省去命名中的“基”字。图 21-10 是一些醚的命名。

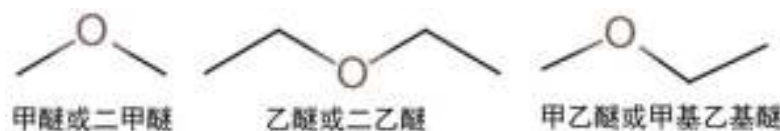


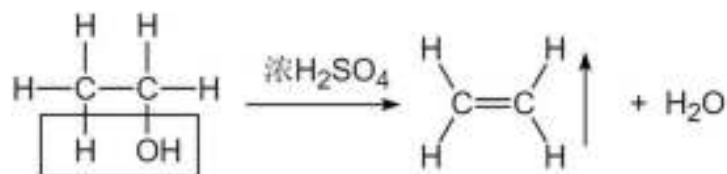
图 21-10

21.3 醇和酚的化学性质

虽然醇和酚的官能团都是羟基,但由于醇羟基与酚羟基的具体结构和所处的环境不同,导致它们的化学性质有较大差异。卤代烃的主要化学反应与醇相似。醚的化学性质较稳定,较难发生反应,主要用作溶剂。

21.3.1 醇和卤代烃的消去反应

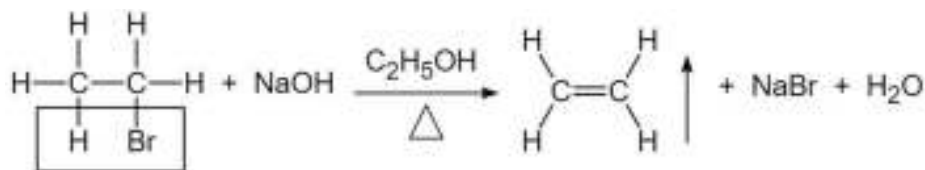
若醇分子中 $-\text{OH}$ 所在的C相邻的C上有H,即2个相连的C中,一个连 $-\text{OH}$ 、另一个连 $-\text{H}$,这类醇能在浓 H_2SO_4 的强脱水作用下脱去1个 H_2O ,生成 $\text{C}=\text{C}$ 键并得到烯烃。由于这类反应从原来的分子中消去一个小分子,因此叫作**消去反应**或**消除反应**。例如乙醇发生消去反应:



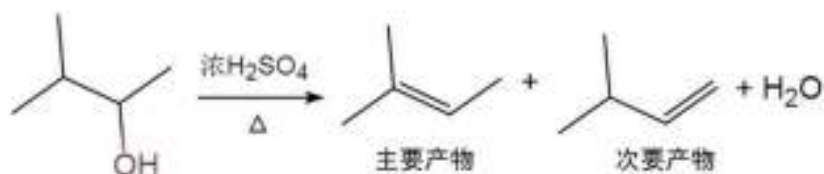
醇发生消去反应时,羟基所在的 $\text{C}-\text{O}$ 键断裂,失去 OH ;相邻的C上的 $\text{C}-\text{H}$ 键断裂,失去 H 。失去的 OH 与 H 以 H_2O 的形式脱去,2个C之间生成1个 π 键,生成烯烃。

卤素原子 $-\text{X}$ (主要是 Cl 、 Br 、 I)作为取代基时,化学性质与 $-\text{OH}$ 相似:卤素的电负性都大于C, $\text{C}-\text{X}$ 键中的电子对也被吸引到靠近X的一侧,C显正电、X显负电。

卤素原子X同样可以和邻位C上的H以 HX 分子的形式一同脱去,生成 $\text{C}=\text{C}$ 键并得到烯烃。卤代烃发生消去反应的条件通常为卤代烃与强碱在醇溶液中共同加热。例如溴乙烷发生消去反应:



若有多个 $-\text{CH}-$ 与 $\text{C}-\text{OH}$ 或 $\text{C}-\text{X}$ 的C相连,则生成以 $\text{C}=\text{C}$ 键上取代基较多的烯烃为主,该规律叫作**查依采夫规则**。高中不需要掌握只需了解即可。例如下面的反应:



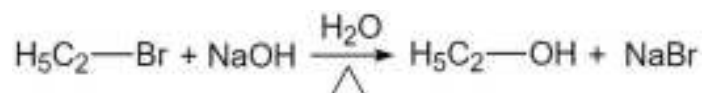
根据反应条件和催化剂的不同,有些消去反应不遵循查依采夫规则,具体情况需要根据掌握的信息进行判断。

21.3.2 醇和卤代烃的取代反应

醇与浓的氢卤酸溶液共同加热,发生的反应为 $-\text{OH}$ 被 $-\text{X}$ 取代,生成卤代烃。该反应可以看作 $\text{C}-\text{O}$ 键断裂、生成 $\text{C}-\text{X}$ 键的过程。这类反应是一种基团被另一种基团取代,因此叫作**取代反应**。例如乙醇与溴化氢发生取代反应:



与醇的取代反应相似且相反,卤代烃与强碱的水溶液共同加热,发生 $-\text{X}$ 被 $-\text{OH}$ 取代的反应生成醇。例如溴乙烷与氢氧化钠发生取代反应:



上面两个取代反应中,反应物与产物中的有机物相互颠倒,主要是由于反应条件的差异所导致,用化学平衡可以解释这两个反应,这两个反应可看作一对可逆反应: $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5-\text{Br} + \text{OH}^-$, 乙醇发生取代反应的试剂是强酸 HBr , H^+ 与正反应的产物 OH^- 结合生成 H_2O , 有利于平衡向正反应方向移动; 溴乙烷发生取代反应的试剂是强碱 NaOH , 相当于加入了逆反应的反应物 OH^- , 有利于平衡向逆反应方向移动。

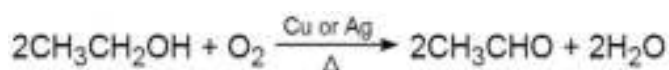
需注意区分卤代烃发生消去反应和取代反应的不同条件: 消去反应使用的溶剂是 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 加入的 NaOH 主要用于中和生成的 HBr , 驱动化学平衡向右移动, 反应生成的 H_2O 浓度很低, 不足以发生取代反应。取代反应使用的溶剂是 H_2O , 大量的溶剂 H_2O 可以作为反应物, 为脱去卤素后的有机分子提供 $-\text{OH}$ 生成醇。

21.3.3 醇的氧化反应

醇既能发生剧烈的氧化反应, 也能发生较温和的氧化反应。

醇在空气中点燃, 完全燃烧生成 CO_2 和 H_2O 。

醇在用 Ag 或 Cu 作为催化剂并加热的条件下, 能被 O_2 氧化为醛或酮, $-\text{OH}$ 和相连的 C 各失去1个 H , 由 $-\overset{|}{\text{CH}}-\text{OH}$ 变成 $-\overset{|}{\text{C}}=\text{O}$, 脱去的2个 H 与 O_2 结合生成 H_2O 。该反应须满足与 $-\text{OH}$ 相连的 C 上有 H , 否则不能被 O_2 氧化。例如 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 被催化氧化生成乙醛 CH_3CHO 的反应:



由于醛基 $-\text{CHO}$ 有较强的还原性, 若使用的氧化剂很强, 则醇被氧化为醛后还能被继续氧化为羧酸, 具体知识将在下一章节学习。

21.3.4 醇与活泼碱金属反应

$R-OH$ 能像 $H-OH$ 电离出 H^+ ，虽然电离程度极弱，因此醇能与还原性很强的碱金属发生置换反应，生成醇的碱金属盐和 H_2 ，该反应与 H_2O 和碱金属的反应类似。例如 C_2H_5OH 与 Na 的反应：

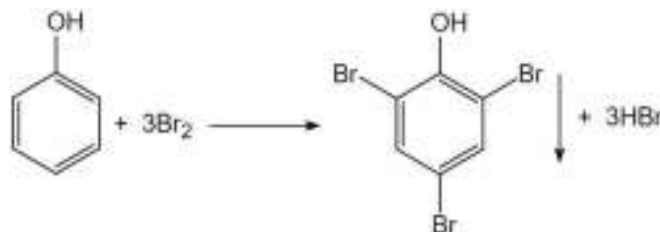


由于醇电离出 H^+ 的能力比 H_2O 弱得多，按照“强酸制弱酸”的规律，醇可以看作比水还弱的酸，因此醇不能与碱发生中和反应。另外，有时也将醇看作非常弱的弱碱 $R-OH$ 。

21.3.5 酚的苯环上的取代反应

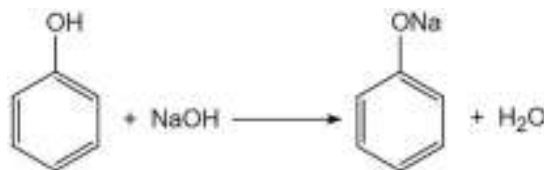
酚羟基与醇羟基的性质差异很大，较难发生消去反应和取代反应。酚羟基的 O 与苯环的大 π 键共轭，让苯环上电子密度较大，导致苯环上的 $C-H$ 键较容易断裂并发生取代反应。苯酚与 Br_2 甚至不需加入催化剂就能迅速发生取代反应。 $-OH$ 是邻对位取代基，生成的取代产物以邻对位为主。

苯酚与 Br_2 的取代反应速率很快，不是缓慢地先后生成一、二、三取代产物，而是混合后立即生成邻对位的三取代产物 2,4,6-三溴苯酚，实验现象为生成白色沉淀。这是鉴定酚的重要方法。反应方程式为：

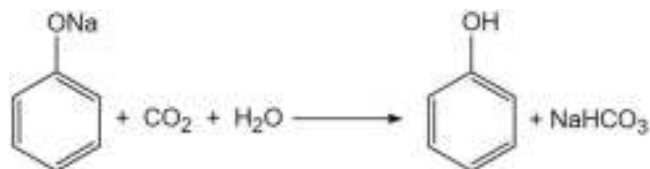


21.3.6 酚羟基的酸性

由于酚羟基的 O 的电子与苯环的大 π 键共轭， O 的电子对略微偏向苯环，促使 O 需要从 $O-H$ 键中更强烈地将电子吸引到自己的一侧，从而使得酚羟基较容易电离出 H^+ ，有较明显的酸性。苯酚的电离平衡常数为 $K_a = 1.28 \times 10^{-10}$ ，酚的水溶液显弱酸性，能与强碱反应生成相应的盐，例如苯酚与 $NaOH$ 的反应：



苯酚的酸性比碳酸 H_2CO_3 弱、比 HCO_3^- 强。按照“强酸制弱酸”的规律，向苯酚钠 $PhONa$ 溶液中通入 CO_2 可以生成 $PhOH$ 和 $NaHCO_3$ ，反应方程式为：



向 Na_2CO_3 溶液中加入 PhOH ，生成 PhONa 和 NaHCO_3 ，不产生 CO_2 气体。

21.3.7 酚的显色反应

苯酚及酚类物质能与 FeCl_3 溶液作用显紫色，这是鉴定酚类物质的重要方法。

21.4 醇酚醚和卤代烃的物理性质

羟基是极性较强的基团，碳链和苯环是非极性或极性很弱的结构，因此醇和酚的极性主要取决于碳链（苯环）与羟基谁占主导。

对于含碳数少于 4 个的醇，羟基是决定其物理性质的主要因素。醇羟基之间可以形成分子间氢键，使其具有与水相似的物理性质。例如，甲醇、乙醇、丙醇都是液体，沸点较高，是良好的极性溶剂，易溶解极性大的溶质，难溶解极性小的烃类有机物，并能与水以任意比例互溶。

对于含碳数多于 11 个的醇，碳链是决定其物理性质的主要因素，物理性质与烷烃接近，多为无色、无味、难溶于水、易溶于有机溶剂的固体。

对于碳原子数为 5~10 个的醇，通常为油状液体，能部分溶于水。

醇的密度都小于水，一元醇的密度随碳原子数增多而增大，熔点和沸点随碳原子数增多而升高。

苯酚是有特殊气味的无色固体，易被空气氧化，氧化产物显粉红色或深棕色。苯酚可溶于水和醇，并与溶剂形成氢键。酚的水溶液显弱酸性。一些难溶于水的醇或酚，若利用强碱或碱金属将其转化为钠盐等，则可增大在水中的溶解度。

含碳数较少的醚是良好的极性溶剂，有一定的挥发性。

卤代烃中，除了氯甲烷、氯乙烷、溴甲烷在常温常压下是气体之外，其他绝大多数常见的卤代烃在常温常压下都是液体。

含碳数较少的氯代烃中，一氯代烃的密度大都比水小，其他绝大多数常见的卤代烃的密度都比水大。

小结

本章主要学习醇酚醚和卤代烃的结构、性质和反应，需重点掌握电负性很大的氧和卤素原子对有机物性质的影响，区分醇羟基和酚羟基中氧的不同杂化方式和吸引共价键中的电子对的情况，结合化学反应原理掌握消去反应、取代反应的条件和产物。

第二十二章 醛和酮

烃的含氧衍生物中，氧原子除了参与形成饱和键之外，还能参与形成不饱和键，即碳氧双键。

碳氧双键也叫作羰基，汉字“羰”的左半部为“羊”，表示氧元素；右半部为“炭”，表示碳元素，羰的发音由碳的声母与氧的韵母拼接而成，由此可知“羰”表示由碳和氧两种元素形成的结构。

以羰基为官能团的有机物主要有醛和酮，若羰基的碳与至少一个氢相连，形成的分子叫作醛；若羰基的碳与两个烷基相连，形成分子叫作酮。

22.1 醛的结构和命名

若羰基的碳原子与至少一个氢相连，形成的官能团叫作**醛基**，是醛类有机物的特征。汉字“醛”的意思原为酒的味道发生改变，其化学原理是酒中的乙醇被氧化生成醛，因此用“醛”字表示该类物质。

22.1.1 羰基和醛基的结构

羰基的 C 和 O 都采取 sp^2 杂化。

O 的 3 个 sp^2 杂化轨道和 1 个 p 轨道以及 6 个价电子的分布方式为：1 个 sp^2 杂化轨道中有 1 个电子，可参与形成 σ 键；2 个 sp^2 杂化轨道中分别有孤对电子，不参与成键；未杂化的 p 轨道中有 1 个电子，可参与形成 π 键。

C 的 1 个 sp^2 杂化轨道与 O 的 1 个 sp^2 杂化轨道以“头碰头”的方式形成 σ 键，C 未杂化的 p 轨道与 O 未杂化的 p 轨道以“肩并肩”的方式形成 π 键。C 与 O 形成双键即 $C=O$ 键，羰基简写为 $-CO-$ 。

$C=O$ 键中，O 的电负性大于 C，导致 σ 键和 π 键的电子对都靠近 O，因此 O 显负电，C 显正电。

若 $C=O$ 的 C 与至少 1 个 H 相连，形成的官能团 $-CHO$ 叫作**醛基**，以醛基为官能团的有机物叫作**醛**。图 22-1 是乙醛 CH_3CHO 的球棍模型和比例模型，左边和中间的黑色圆球表示 C，右上的黑色圆球表示 O，白色圆球表示 H。

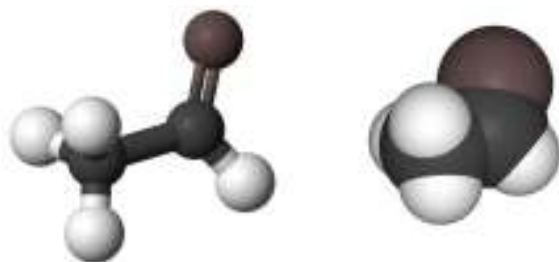


图 22-1

若 $C=O$ 的 C 的另外 2 个 sp^2 杂化轨道都与 H 相连, 形成的有机物叫作**甲醛**, 也属于醛类, 结构简式记作 $HCHO$ 。

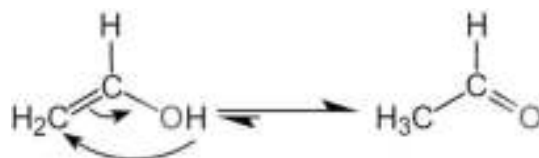
若 $C=O$ 的 C 的另外 2 个 sp^2 杂化轨道都与烷基的 C 形成 σ 键, 形成的有机物叫作**酮**, 酮的羰基也叫作**酮基**, 酮基也简写为 $-CO-$, 如丙酮的结构简式记作 CH_3COCH_3 。

醛或酮分子中, 醛基的 C 、 H 、 O 以及与醛基相连的 C (或 H) 共平面。

需注意辨别羰基、醛基、酮基的概念: 碳氧双键 $C=O$ 叫作羰基, 其名称跟与 C 相连的其他原子无关。若羰基的 C 与至少 1 个 H 相连, 形成的结构叫作醛基, 记作 $-CHO$ 。若羰基的 C 与 2 个烷基相连, 形成的结构叫作酮基, 记作 $-CO-$, 同时蕴含了“ C 与 2 个烷基相连”的信息。此外, 羰基还能与其他原子相连并形成其他官能团, 如酯基、酰胺等, 将在后续章节学习。

22.1.2 醛与烯醇的互变

若 $-OH$ 与 $C=C$ 直接相连形成结构 $C=C-OH$, 该结构不能稳定存在, 双键从 $C=C$ 之间转移到 $C-O$ 之间, $-OH$ 上的 H 转移到 $C=C$ 的另一个 C 上, 生成醛或酮。下面是乙烯醇与乙醛的结构互变:



烯醇与醛或酮的互变是可逆过程, 通常情况下分子几乎全都以醛或酮的形式存在, 若使用专门的试剂或在特定条件下, 能诱导使得烯醇结构所占的比例增大。

22.1.3 醛基与烯基的共轭

若 $C=C$ 与 $C=O$ 直接相连, 能形成跟共轭烯烃类似的共轭结构, 并具有与共轭烯烃类似的性质, 也能发生 1,4-加成反应。

图 22-2 是丙烯醛 $CH_2=CHCHO$ 的球棍模型和比例模型, 左边和中间的 3 个黑色圆球表示 C , 右下的黑色圆球表示 O , 白色圆球表示 H 。



图 22-2

22.1.4 醛的命名

由于 $-\text{CHO}$ 通常只出现在碳链的末端，因此醛的命名较简单。将含有 $-\text{CHO}$ 的最长碳链作为主链，根据主链上 C 总数命名为“某醛”。

若分子中有其他取代基，则将醛基的 C 编为 1 号。若主链的 C 数大于 10，则需命名为“几碳醛”。需注意，醛基的 C 须计入 C 总数。

若分子中有 2 个 $-\text{CHO}$ ，则选取含有这 2 个 $-\text{CHO}$ 的碳链作为主链，根据主链上的 C 总数命名为“某二醛”。

若分子的结构非常复杂，可以将 $-\text{CHO}$ 作为取代基，命名为“醛基”。醛基的优先次序在烷基 $\text{R}-$ 之后、羟基 $-\text{OH}$ 之前。图 22-3 是一些醛的命名。

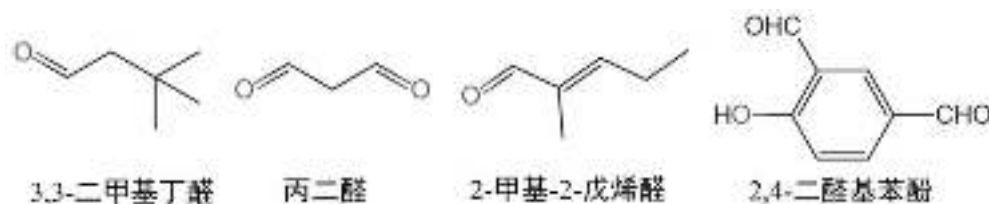


图 22-3

羰基是双键，1 个 $\text{C}=\text{O}$ 键的不饱和度为 1，研究分析烃的含氧衍生物的结构时，需要分别考虑 O 是否参与形成不饱和键的不同可能。

22.2 醛的化学性质

醛有较强的还原性，容易被氧化成羧酸，还能被还原成醇。

22.2.1 醛的氧化反应

醛能被较温和的氧化剂氧化为羧酸 RCOOH ，相当于在 RCHO 的 $-\text{CHO}$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 键中间插入 1 个 O。

银镜反应。

RCHO 与 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 溶液共同加热， RCHO 能被氧化为羧酸 RCOOH ，同时 Ag^+ 被还原为 Ag 。生成的 Ag 金属单质像镜子一样覆盖在试管壁上，看起来像银做的镜子，因此叫作银镜反应，反应方程式为：



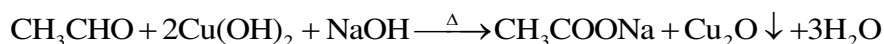
银镜反应的配平可以看作 1 个 RCHO 得到 1 个 O 生成 RCOOH ，相当于化合价升高 2 价； $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 中的 Ag^+ 被还原为 Ag ，化合价降低 1 价，因此 RCHO 与 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 的系数比为 1:2。

从得失 O 的角度分析，2 个 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 的 2 个 OH 贡献出 1 个 O 给醛基，剩下 2 个 H 和 1 个 O 结合生成 1 个 H_2O ，同时生成 2 个 Ag 和 4 个 NH_3 。 RCHO 获得 1 个 O 生成 RCOOH 后，再与碱性的 NH_3 结合生成 RCOONH_4 。

被新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶液氧化。

在 10% 的 NaOH 溶液中滴入 4~6 滴 2% 的 CuSO_4 溶液, 此时由于溶液中离子的浓度较低, 不会立即产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, 该溶液叫作新制的氢氧化铜溶液, 也叫作**斐林试剂**, 由德国化学家斐林发明。

在新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶液中加入可溶性醛 RCHO , 振荡后加热, 能观察到有砖红色沉淀生成。这是因为 RCHO 被 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 氧化为 RCOOH , 同时 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 被还原为 Cu_2O 。 Cu_2O 是难溶于水的砖红色沉淀。该反应的方程式为:



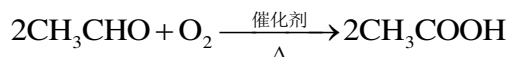
该反应的配平可以看作 1 个 RCHO 获得 1 个 O 生成 RCOOH , 相当于化合价升高 2 价; $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 被还原为 Cu_2O , 每个 Cu 的化合价降低 1 价, 因此 RCHO 与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的系数比为 1:2。

从得失 O 的角度分析, 2 个 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的 4 个 OH 贡献出 1 个 O 给 RCHO , 再贡献 1 个 O 用于生成 Cu_2O , 剩下的 4 个 H 和 2 个 O 结合生成 2 个 H_2O 。

斐林试剂是碱性溶液, 溶液中主要的阳离子为 Na^+ , 因此生成的 RCOOH 与 NaOH 中和生成 RCOONa 。

被其他氧化剂氧化。

醛还能被酸性高锰酸钾溶液 KMnO_4 、酸性重铬酸钾溶液 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 O_2 (需催化剂) 等强氧化剂氧化为羧酸。如 CH_3CHO 被 O_2 催化氧化的反应:

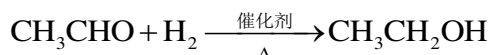


22.2.2 醛的加成反应

催化加氢 (还原反应)。

使用 Ni 等金属作为催化剂, 将醛与 H_2 共同加热, RCHO 能与 H_2 发生加成反应, 生成醇 RCH_2OH 。酮也能发生类似的反应。

由于该反应相当于醛获得了 H , 因此通常当作醛发生了还原反应。 CH_3CHO 被 H_2 还原的反应方程式为:



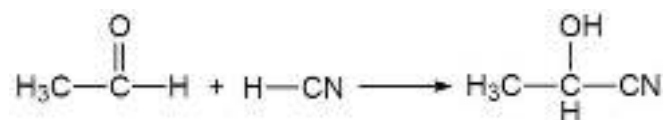
醛和酮还能被氢化铝锂 LiAlH_4 等金属氢化物还原为醇。

与 HCN 加成。

由于醛基中的 O 吸电子能力比 C 强, 因此 $\text{C}=\text{O}$ 键中的电子对更靠近 O , 导致 O 显负电、 C 显正电。

HCN 能电离产生 H^+ 和 CN^- , 其中带负电的 CN^- 与醛基显正电的 C 结合, 带

正电的 H^+ 与醛基显负电的 O 结合, 将 $\text{C}=\text{O}$ 键的 π 键打开, 生成 2 个新的 σ 键, 这是高中少有的从无到有生成键 $\text{C}-\text{C}$ 的反应。以氰基 $-\text{CN}$ 为主要官能团的有机物叫作**腈**, 该反应的产物的系统命名为: 2-羟基丙腈, 反应方程式为:



22.2.3 醛的其他化学性质

由于 $\text{C}=\text{O}$ 的 C 显正电、 O 显负电, 若醛遇到有显著显正电的原子, 则 $\text{C}=\text{O}$ 键的 O 能与之结合发生化学反应; 若醛遇到有显著显负电的原子, 则 $\text{C}=\text{O}$ 键的 C 能与之结合发生化学反应。

22.3 醛的物理性质

醛基是极性基团, 醛的极性由醛基与烃基中占主导的一方所决定。

醛的熔点和沸点随着碳原子数增多而升高。甲醛是无色、有刺激气味的气体。乙醛是无色、易挥发、有刺激性气味的液体。醛类大都有毒性, 要防止吸入。

含碳数较少的醛, 物理性质主要由醛基决定, 有一定的极性。醛基的 O 能与水分子的 H 形成氢键, 因此能溶于水。随着碳原子数增多, 醛的物理性质主要由烃基决定, 在水中的溶解度逐渐减小。

醛的密度随着碳原子数增多而增大, 脂肪族醛的密度比水小, 芳香族醛的密度比水大。

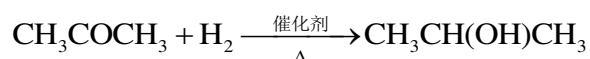
甲醛又名**蚁醛**, 由从蚂蚁体内提取的蚁酸(也叫作甲酸)还原得到而得名。甲醛的水溶液叫作**福尔马林**, 能使蛋白质凝固失去活性, 常用于保存生物标本。

22.4 酮

酮基的结构中也含有羰基。“酮”原本的含义与该有机物无关, 由于与酮的英文单词发音接近而被用来命名。

若 $-\text{CO}-$ 两端与相同的取代基相连, 根据酮的含碳总数, 命名为“某酮”, 如 CH_3COCH_3 叫作丙酮。若 $-\text{CO}-$ 两端与不同的取代基相连, 命名规则与醚类似, 如 $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ 叫作甲基乙基酮, 简称甲乙酮。

酮的化学性质较稳定, 常用作有机溶剂。酮基上没有氢原子, 难以在温和条件下被氧化。酮能被 H_2 等还原剂还原为醇, 反应条件和方程式跟醛类似:



小结

本章主要学习醛的结构与性质，顺便了解酮的基本知识，需重点掌握醛基的结构、极性、主要反应及实验现象。

第二十三章 羧酸及其衍生物

醋酸等生活中常见的羧酸由于有酸味，因此命名为“酸”。羧酸与醇反应可以生成羧酸酯，酯是脂肪的主要官能团，因此将该类物质命名为“酯”。羧酸与羧酸酯的主要官能团较相似，两者可相互转化。

23.1 羧酸的结构和命名

羧酸的官能团叫作**羧基**，“羧”字左半部的“羊”代表氧元素，右半部与“酸”的右半部相同，表明羧酸是一类含有氧元素的有机酸。

23.1.1 羧基的结构

羧基记作 -COOH 。羧基的1个C和2个O都采取 sp^2 杂化，但2个O的轨道填充电子的情况不同。

其中，一个O的2个成键的单电子分别填充在1个 sp^2 杂化轨道和1个未杂化的p轨道中，与 sp^2 杂化的C形成 C=O 键，另外2对孤对电子分别填充在另外2个 sp^2 杂化轨道中。

另一个O的2个成键的单电子分别填充在2个 sp^2 杂化轨道中，分别与C和H形成 C-O 键和 O-H 键，还有1个 sp^2 杂化轨道中填充孤对电子，未杂化的p轨道中也填充孤对电子，与 C=O 键中的 π 键共轭。

-COOH 可以看作 -CO- 与 -OH 相连形成的官能团。图23-1是乙酸 CH_3COOH 的结构简式、球棍模型和比例模型。中间的2个黑色圆球表示C，上下的两个黑色圆球表示O，白色圆球表示H。根据各原子的杂化情况和模型可知， -COOH 的4个原子以及与其直接相连的原子共平面。



图 23-1

1.2 羧酸的命名

通常 -COOH 只能出现在碳链的末端，将含 -COOH 的最长碳链作为主链，根据主链上C的总数命名为“某酸”。若主链上的C数超过10个，则命名为“某烷酸”。若还有其他取代基，则从 -COOH 的C开始编号， -COOH 上1个的须计入C主链中的C总数。

若分子中有 2 个 $-\text{COOH}$ ，则选取同时含有这 2 个 $-\text{COOH}$ 的最长碳链作为主链，根据主链上的 C 总数命名为“某二酸”。

若分子结构非常复杂，可以将 $-\text{COOH}$ 作为取代基，命名为“羧基”。羧基的优先次序在醛基之后、羟基之前，图 23-2 是一些羧酸的命名。

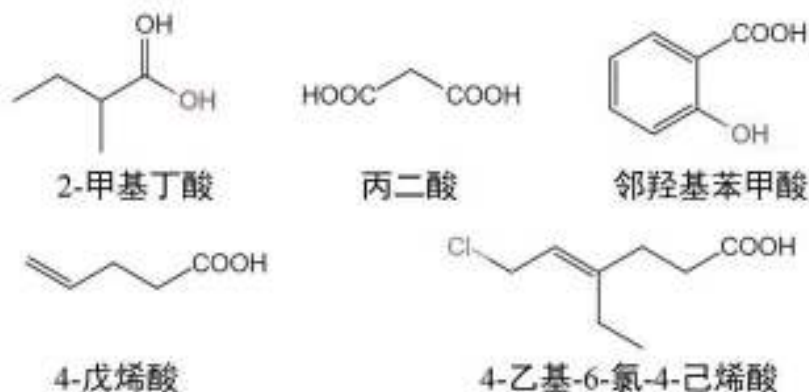


图 23-2

常见的羧酸也常用其俗称，例如，乙酸 CH_3COOH 也叫作**醋酸**，是食醋的主要成分，由于熔点较低易结冰，也叫作**冰醋酸**。甲酸 HCOOH 也叫作**蚁酸**，最早从蚂蚁中提取获得而得名。乙二酸 $\text{HOOC}-\text{COOH}$ 也叫作**草酸**，由于在很多草类植物中广泛存在而得名，易被氧化剂氧化，常用于滴定氧化性物质，氧化后生成 CO_2 和 H_2O ，草酸钙 CaC_2O_4 是难溶于水的白色沉淀，因此草酸可用于滴定 Ca^{2+} 。

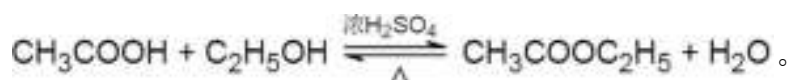
23.2 羧酸的化学性质

羧酸最重要的化学反应是酯化反应，羧酸与醇反应生成羧酸酯。酸性也是羧酸的重要性质。

23.2.1 酯化反应

在乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和乙酸 CH_3COOH 的混合液中，加入浓 H_2SO_4 并加热，可以发生酯化反应。

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 与 CH_3COOH 脱去 1 个 H_2O ，生成乙酸乙酯 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ，反应方程式为：

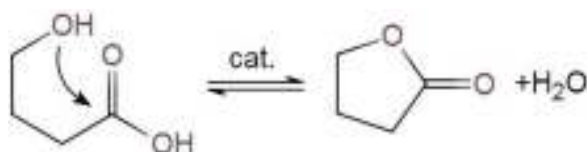


需注意，方程式中间使用可逆符号，而不是单向箭头，因为该反应转化率较高并且是可逆反应。

在反应中加入浓 H_2SO_4 ，一方面是由于酸性条件有助于引发反应，另一方面是利用浓 H_2SO_4 的强脱水性和吸水性，促使平衡向正反应方向移动。该反应通常使用过量的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ （更容易获取且便宜），从而提高 CH_3COOH 的转化率。

酯化反应可以看作乙醇的乙氧基 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$ 将乙酸的羟基 $-\text{OH}$ 取代, 生成的乙酸乙酯 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 中, 连接 2 个 C 的 O 来自 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。

若一个分子中既有 $-\text{OH}$ 又有 $-\text{COOH}$, 并且这两个取代基的位置合适 (间隔 3~5 个 C), 则能发生分子内的酯化反应, 得到内脂。如 4-羟基丁酸发生分子内酯化的反应:



除了有机羧酸之外, 无机酸也能与醇生成相应的酯。例如, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 能与 HNO_3 发生酯化反应, 生成硝酸乙酯 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{NO}_2$ 。 CH_3OH 能与 H_2SO_4 按照 2:1 的配比发生酯化反应, 生成硫酸二甲酯 $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{OCH}_3$ 。

23.2.2 同位素示踪法

同位素示踪法能用于探测反应中一些原子的具体路径, 即从哪里来、经过哪里、到哪里去。同位素示踪法的原理为: 将反应物中的某个原子用该元素的放射性同位素替换, 反应进行完毕后, 通过检查产物的放射性, 找到放射性原子所处的位置, 从而推断出反应的机理 (具体过程)。

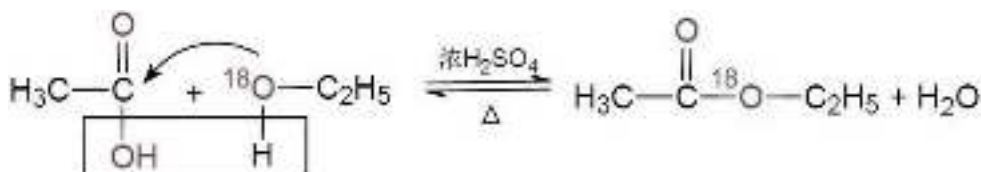
如果用球棍模型或比例模型模拟分子, 那么同位素示踪法可看作将一个小球替换为有荧光标记的同样大小和颜色的小球, 这个小球原本连接在哪个位置、重新拆分、拼接在哪个位置, 通过人眼可见的荧光就能一目了然。以酯化反应为例:

第 1 步: 用有放射性的 ^{18}O 代替 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中的 O, 也叫作用 ^{18}O 标记 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 得到有放射性的 $\text{C}_2\text{H}_5^{18}\text{OH}$ 。

第 2 步: 让有放射性的 $\text{C}_2\text{H}_5^{18}\text{OH}$ 与没被放射性标记的 CH_3COOH 反应。

第 3 步: 分别检测各产物是否有放射性。

该反应的产物是 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 和 H_2O , 检测后发现, 生成的 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 有放射性而 H_2O 没有放射性, 表明有放射性的 ^{18}O 存在于 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 中。对比 CH_3COOH 与 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 的结构, ^{18}O 应当是连接 2 个 C 的 O, 而不是 $\text{C}=\text{O}$ 中的 O, 即生成的是 $\text{CH}_3\text{CO}-^{18}\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ 。该反应可以看作乙氧基 $\text{C}_2\text{H}_5^{18}\text{O}-$ 取代羧酸中的 $-\text{OH}$ 的反应。下面是带同位素标记的反应方程式:

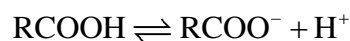


假设结果与之相反, 在 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 中没有检测到放射性, 而是在 H_2O 中检测到放射性, 即得到 H_2^{18}O , 则表明 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 的 2 个 O 都来自 CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的 O 用于生成 H_2O 。

同位素示踪法的原理和思路非常重要且实用, 广泛应用于物理、化学、生物研究中。将某个原子、分子或其他成分用某种可检测的方式标记, 就能追踪它的去向, 得知详细的具体过程。

23.2.3 羧酸的酸性

含碳数较少的羧酸都是弱酸, 有一般的弱酸的性质, 能发生相应的离子反应。例如, 羧酸能与碱发生中和反应, 能与活泼金属反应制取 H_2 , 并氧化活泼金属。大部分含碳数较少的羧酸的 K_a 都在 $10^{-1} \sim 10^{-4}$ 范围, 属于酸性稍强的弱酸:



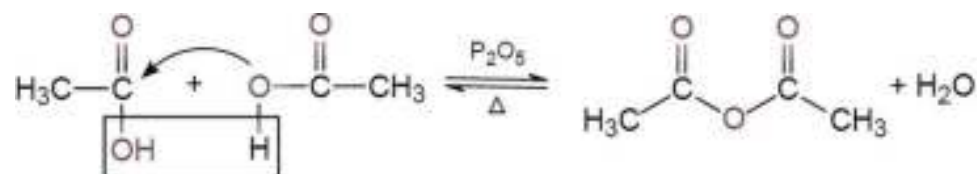
23.2.4 羧酸的还原反应

羧酸能通过醛的氧化反应制取, 反过来羧酸在专门的还原剂或一定条件下能被还原为醛, 甚至直接还原为醇。

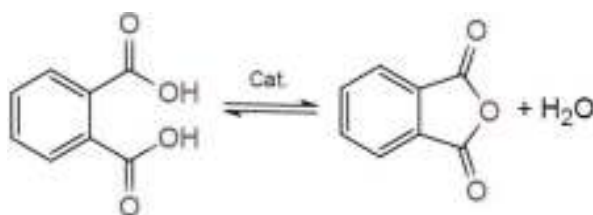
羧酸很难被 H_2 直接还原为醛, 通常需使用 LiAlH_4 、 BH_3 等含较多负化合价的 H 的还原剂。

23.2.5 脱水反应

在浓 P_2O_5 、 H_2SO_4 等强脱水剂的作用下, 2 个 $-\text{COOH}$ 能脱去 1 个 H_2O 并生成酸酐。该反应相当于 1 个 $\text{RCOO}-$ 取代另 1 个 $\text{RCO}-\text{OH}$ 上的 $-\text{OH}$ 。例如由乙酸生成乙酸酐的反应:



若二元羧酸的 2 个 $-\text{COOH}$ 的空间位置恰好合适, 也能在同一个分子的 2 个 $-\text{COOH}$ 之间脱去 1 个 H_2O 生成内酸酐, 该反应与羟基羧酸生成内酯的反应类似。例如邻苯二甲酸脱水生成邻苯二甲酸酐的反应:

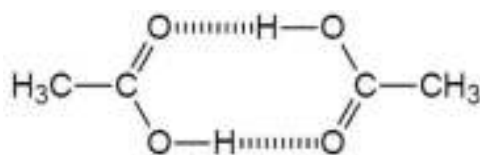


若使用 2 种不同的羧酸 R_1COOH 与 R_2COOH 制备酸酐, 将会得到 3 种不同的酸酐的混合物: $R_1COOCOR_1$ 、 $R_1COOCOR_2$ 、 $R_2COOCOR_2$, 而不是单一的产物, 为了让产物更单一, 通常只用一种羧酸制备其酸酐。

23.3 羧酸的物理性质

羧基是极性较强的取代基, 羧酸的极性由碳链与羧基中占主导的取代基决定。

羧酸分子羧基的 H 能与另一个羧酸分子羧基的 $C=O$ 键的 O 形成分子间氢键, 从而使羧酸有较高的熔点和沸点。羧酸的熔点和沸点随含碳数增加而升高。下面是乙酸分子间形成的氢键:



一些二元羧酸、有羟基的羧酸能形成分子内氢键, 导致无法形成分子间氢键, 使其熔沸点小于其他结构类似、不形成分子内氢键、而是形成分子间氢键的羧酸。

含碳数较少的脂肪酸, 其物理性质主要由羧基决定, 极性较强, 大都是有刺激性气味、能溶于水的液体。

含碳数较多的脂肪酸, 其物理性质主要由碳链决定, 极性较弱, 在水中的溶解度随碳原子数增多而降低。

对于溶解度较小的羧酸, 若用碱将其转化为羧酸盐, 则能增大其在水中的溶解性。

甲酸和乙酸的密度比水大, 丙酸的密度与水接近, 丁酸和含碳数更多的一元脂肪酸密度比水小, 芳香羧酸的密度都比水大。

23.4 羧酸衍生物

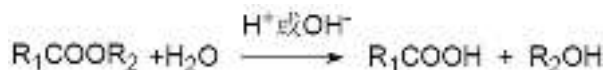
羧酸的羟基被其他取代基取代后, 能生成羧酸衍生物, 羧酸衍生物的结构和性质与羧酸有很多相同或相似之处。

23.4.1 羧酸酯

羧酸 R_1COOH 的羧基中的 $-OH$ 被烷氧基 R_2O- 取代, 得到的分子 R_1COOR_2 叫作羧酸酯。

羧酸酯由生成该羧酸酯的羧酸和醇共同命名。例如, 乙酸与乙醇生成的羧酸酯 $CH_3COOC_2H_5$ 叫作乙酸乙酯, 甲酸与丙醇生成的羧酸酯 $HCOOCH_2CH_2CH_3$ 叫作甲酸丙酯, 乙酸与异丙醇生成的羧酸酯 $CH_3COOCH(CH_3)_2$ 叫作乙酸异丙酯。

在酸或碱的催化下, 羧酸酯能发生水解, 生成相应的羧酸与醇, 羧酸酯的水解反应与羧酸的酯化反应互为逆反应, 反应方程式为:



需注意,若使用碱作为催化剂,则产物中的羧酸与碱反应生成相应的羧酸盐。

含碳数较少的羧酸酯在常温常压下是有芳香气味的液体,炒菜时加入料酒和醋经常会产生香气,就是因为生成了羧酸酯。通常羧酸酯的密度比水小,难溶于水等极性溶剂,易溶于有机溶剂,一些羧酸酯本身也是常用的有机溶剂。

23.4.2 酰胺

将 NH_3 中的一个 H 用烷基 R- 取代,得到的有机物 $R-NH_2$ 叫作**胺**,也可以将胺看作烷基中的 -H 被 $-NH_2$ 取代得到的烃的衍生物。

胺的官能团叫作**氨基**,结构为 $-NH_2$, 1 个 N 能形成 3 个共价键,其中与 2 个 H 分别形成 σ 键,再与 1 个 C 形成 σ 键,此外 N 还有 1 对孤对电子。 $R-NH_2$ 能与 H^+ 结合生成阳离子 $R-NH_3^+$ 。

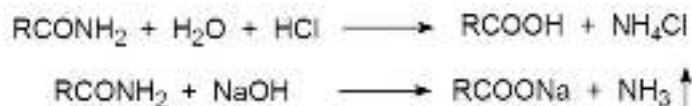
$-NH_2$ 的结构和性质与 $-OH$ 有很多相似之处:都有孤对电子,都有较强的吸电子能力。若 $-NH_2$ 与 sp^3 杂化的 C 相连,则 N 通常也为 sp^3 杂化。若 $-NH_2$ 与 sp^2 或 sp 杂化的 C 相连,则 N 多为 sp^2 杂化,未杂化的 p 轨道中填充孤对电子,与不饱和键形成共轭结构。

羧酸 $RCOOH$ 的羧基中的 $-OH$ 被 $-NH_2$ 取代,得到的分子 $CONH_2$ 叫作**酰胺**,

结构简式为: , 通常将 $RCO-$ 叫作**酰基**,如 $RCOCl$ 叫作**酰氯**。

酰胺难以直接由羧酸与氨(或胺)脱水生成,而是需要先将 $RCOOH$ 转化为 $RCOCl$, 再与 NH_3 (或 $R'NH_2$) 反应生成 $CONH_2$ (或 $CONHR'$)。

酰胺与强酸或强碱共同加热,可以发生水解反应。酰胺与强酸共同加热生成羧酸和铵盐,酰胺与强碱共同加热生成羧酸盐和氨气。反应方程式为:



小结

本章主要学习羧酸的结构、性质、反应,需重点掌握羧基的结构与性质,酯化反应的原理、各试剂的作用、酯化反应的可逆性。需注意理解羧酸形成的分子间氢键和分子内氢键,以及对物理性质的影响。需重点掌握同位素示踪法的原理和方法,结合已经学习的其他反应,练习设计使用同位素示踪法,分析不同实验结果对应的可能的反应机理。

第二十四章 有机合成和有机化学规律

我们已经学习了烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸及其衍生物的结构和性质，本章学习利用有机化学反应和规律制备目标产物的主要思路，并系统梳理总结有机化学中的重要基本规律。

24.1 有机合成

有机合成是用原料制取目标产物的技术，是有机化学的重要应用。制取目标产物的直接任务有两类：整合碳链、生成新的化学键（官能团）。有机合成的主要方法就是已经学习的有机化学反应和各有机分子的物理化学性质，此外还需要一定的逻辑推理和分析能力。

24.1.1 有机合成路线

有机合成的主要工作是设计合成路线，合成路线是从作为原料的有机物，经过若干连续的反应，最终得到产物（即目标产物）的流程。这一系列反应中，每一步的主要反应物都是上一步的主要产物，每一步的主要产物都是下一步的主要反应物。

逆合成分析是设计合成路线的常用方法，即：通过分析最终目标产物的结构，倒推出可以用于生成最终目标产物的**反应物 1**，再倒推出可用于生成**反应物 1**的**反应物 2**……直到倒推出可供使用的**原料 X**。

除了逆合成分析之外，还可以从原料开始分析，确定原料可以发生的反应和制备的产物，再将原料及原料可制得的产物的结构与目标产物或倒推出的中间产物进行比对，最终将正逆两条线索衔接起来。

24.1.2 有机合成的产率

有机反应的情况往往较复杂，反应物不能 100% 全都转化为产物，只有部分转化为产物。用实际得到的产物的物质的量 n ，除以根据反应方程式和加入反应物的量计算得到的产物的物质的量的理论值 n_0 的商： $\eta = \frac{n}{n_0}$ ，写成百分数的形式，叫作反应的**产率**。

例如，用 1 mol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 为原料，通过消去反应制取 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ 。按照反应方程式 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{浓H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ，理论上能制得 1 mol $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ 。但实际操作当中，可能只得到 0.6 mol $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ，则反应的实际产率为： $\frac{0.6}{1} = 0.6$ ，换算为百分数，产率为 60%。

有机反应的产率由具体反应、实验条件、操作水平、随机因素等多种因素共同决定，从 20%（甚至更低）到 90%（甚至更高）都有可能，即使对于同一个反应，进行多次操作通常也会得到不同的产率。

进行有机合成时，每一步反应的产率都难以达到 100%，假设第 1 步的产率为 p_1 ……第 n 步的产率为 p_n ($0 < p_i < 1$)，则该合成路线的总产率等于各步骤产率的乘积： $P = p_1 \times p_2 \times \cdots \times p_n$ 。根据该数量关系，若各反应步骤的产率相差不大，则反应的步骤数越多，总产率越低。

24.1.3 构造碳链骨架

碳链是构成有机分子骨架的基本结构，进行有机合成时，用原料的碳链构成目标产物的碳链是非常重要的步骤，是通常需要优先考虑或作为分析的切入点。由于高中阶段只学习了通过 NaCN 生成 C—C 键的反应，因此除了部分题目作为已知信息提供相关反应之外，通常较少考虑构建碳链的问题。

分析或设计有机合成中的碳链的结构时，通常先从比对原料和产物的碳链骨架入手，找出碳链结构相同的部分，以及有相同或相似特点的较特殊的 C，主要包括：与取代基直接相连的 C、参与形成不饱和键的 C、次甲基或季碳、碳链末端的 C、芳香环上的 C 等。

将有相同或相似特点的 C 作为特征标记，就能清晰地找出原料和目标产物在结构上的联系，再使用“拼接积木”的思想梳理碳链骨架结构即可。

比对完毕相同或相似的 C 之后，还要找出原料分子与目标产物分子的碳链结构中的区别，推测出合成前后保持不变的结构和发生变化的结构，主要针对变化的结构寻找恰当的有机反应实现转化。

有时还需要自行额外添加原料，通常含碳数较少、结构简单的有机物可以直接自行拿来引入合成路线，如简单的烯、醇、醛、羧酸、卤代烃等。

24.1.4 生成官能团

设计有机合成路线时，确定碳链的基本骨架后，接下来需要使用已经掌握的各类有机反应，将原料的官能团转化为目标产物的官能团，高中阶段主要涉及下面几种变化：

生成不饱和键。

生成不饱和键的主要方法是消去反应。

卤代烃 RX 和醇 ROH 可以发生消去反应，生成 C=C 键。

若烯烃的 C=C 键的 2 个 C 分别连有卤素原子 X 和 H，即 $-\text{CH}=\text{CX}-$ ，在一定条件下能发生消去反应，生成 C≡C 键。

若需要生成 $C=C$ 键或 $C\equiv C$ 键, 需要创造出卤代烃 RX 或醇 ROH , 其中卤代烃可以通过烷烃与卤素单质发生自由基取代反应制备, 醇可以通过醛或羧酸发生还原反应制备。

用电石 CaC_2 与 H_2O 反应可以直接制取乙炔 $CH\equiv CH$ 。

生成烃的衍生物。

生成烃的衍生物的主要方法是取代反应和加成反应。

烷烃的自由基取代反应能制备卤代烃, 卤代烃能发生取代反应制备醇, 醇能发生取代反应制备卤代烃, 苯环上的取代反应能制备苯环上有取代基的产物, 不饱和烃能与水加成制备醇, 不饱和烃能与氢卤酸加成制备卤代烃。

使用四氢铝锂 $LiAlH_4$ 、硼氢化钠 $NaBH_4$ 等还原剂能将醛或羧酸还原得到醇。

在 Pd/C 的催化下, 用 H_2 能将 $C=C$ 键、 $C\equiv C$ 键、苯环等还原为饱和烷烃。

需注意, 还原醛和羧酸的条件与还原烯键和炔键不同, 不能随意互换。

醇、醛、羧酸的相互转化。

醇、醛、羧酸能通过氧化反应或还原反应相互转化。醇能被氧化为醛, 醛能被氧化为羧酸。羧酸能被还原为醛, 醛能被还原为醇。

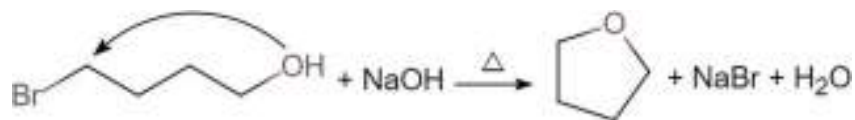
需要合成醛和羧酸时, 可以先通过烯烃与水加成或卤代烃与水取代制得醇, 再进行一步或两步氧化反应。

24.1.5 有机反应的特殊情况

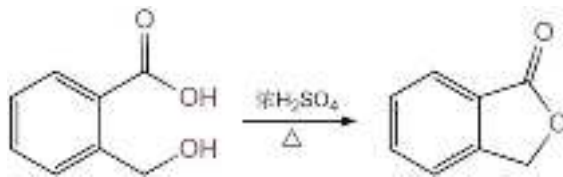
除了已经学习的典型反应之外, 还有一些较特殊的有机反应, 这些反应实质上与已经学习的反应相同, 只是在具体细节上各有特点, 需多加注意。

分子内反应。

若能发生反应的两个官能团在同一个分子内, 并且它们之间的距离合适, 就能发生分子内反应。通常分子内的两个取代基相隔 3~4 个原子, 即反应后可以生成五元环或六元环时, 较容易发生分子内反应。例如, 4-溴-1-丁醇可以发生分子内取代反应, 生成四氢呋喃:



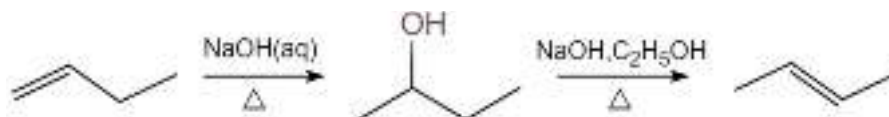
再如, 邻羟甲基苯甲酸可以发生分子内酯化反应, 生成邻羟甲基苯甲酸内酯:



官能团位置转移。

利用马氏规则和查依采夫规则（或反马氏规则、反查依采夫规则），可以通过先加成、后消除的方法，让取代基或C=C键的位置发生转移。

例如，先利用马氏规则，让1-丁烯与水加成生成2-丁醇，再利用查依采夫规则，发生消除反应制取2-丁烯。这个过程相当于将C=C键从烯烃的末端转移到中间：



24.2 有机化学中的极性与非极性

有机化学中的官能团和分子可以分为极性或非极性，有机化学对于极性和非极性的判断原理跟无机化学基本一致，有的有机分子可以明确地判断是极性或非极性，有的有机分子难以明确界定。

24.2.1 极性和非极性

极性是由于不同原子吸引电子的能力不同，导致分子内部不同部位显不同电性的现象。若分子的某部位显正电、另外某部位显负电，这样的分子叫作**极性分子**。若分子的各部位都不显电性或显相同的电性，这样的分子叫作**非极性分子**。

有机化学中对“极性”与“非极性”的区分不像无机化学那么严格，通常将电子对偏移或局部显电性不明显的分子（官能团）都视作“非极性”，将电子对偏向很明显或局部显电性明显不同的视作“极性”，即有机化学中将“极性小”也看作“非极性”。另外，极性大小的判断标准较为模糊，以习惯规定居多。

24.2.2 官能团的极性

烷基、烯基C=C、炔基C≡C、苯基都是由相同的C形成的官能团，都是非极性的官能团。

C的电负性为2.5，H的电负性为2.1，两者相差较小，C-H键中的电子只轻微地靠近C，因此通常将C-H键当作非极性的官能团。

C缺电子的程度按照sp³杂化、sp²杂化（非芳香环）、芳香环、sp杂化的顺序依次递增。C缺电子的程度越大，吸引C-H键中的电子对的能力越强，导致C-H键的极性越大。

按照上述规律，烷基上C-H键的极性最小，烯基上C-H键极性的稍大，芳香环Ph-和炔基C≡C上的C-H键的极性更大。

由于烷基的C-H键的极性较小，因此主要发生自由基取代反应，C-H键断裂后C与H各携带1个单电子。炔基的C-H键的极性较大，甚至能形成阴离子[:C≡C:]以及离子化合物CaC₂。

O 的电负性为 3.5, 比 C 和 H 大很多, 因此 C—O 键、C=O 键、O—H 键中的电子对都显著地被吸引到 O 一侧, 使得 C 或 H 显正电、O 显负电, 羟基—OH、醛基—CHO、羧基—COOH 都是典型的极性官能团, 羧基与酚羟基甚至显酸性。

卤素的电负性也较大, F 为 4.0、Cl 为 3.0、Br 为 2.8, 可知 C—F 键、C—Cl 键、C—Br 键都是极性键。I 为 2.5, C—I 键是非极性键。

24.2.3 有机分子的极性

有机分子的极性由 3 个因素决定: 官能团的极性、不同极性的官能团之间的大小比例、分子结构是否对称。

(1) 若分子中只有非极性的官能团, 那么就是非极性分子。例如, 烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃中只有 C—C、C=C (包括非芳香和芳香的)、C≡C、C—H 等非极性键 (官能团), 因此常见的烃类有机物都是非极性分子。

(2) 若分子中同时有极性和非极性的官能团, 则分子的极性取决于非极性成分与极性成分间的比例关系, 如卤代烃、醇、醛、羧酸。

含碳数较少 (5 个以内) 的卤代烃、醇、醛、羧酸, 极性官能团的影响占主导, 视为极性分子。含碳数很多 (多于 10 个) 的卤代烃、醇、醛、羧酸, 非极性的碳链的影响占主导, 视为非极性分子。含碳数适中 (6~10 个) 的醇、醛、羧酸, 通常不作明确界定, 需视具体情况确定。

含碳数非常多的羧酸盐需要进一步详细地描述: 极性取代基所在的一端是极性的、极性取代基远离的另一端是非极性的。

(3) 若分子中有极性官能团, 但同时有特殊的高度对称结构, 则分子整体上是非极性。典型的例子有二氧化碳 CO_2 、四氟甲烷 CF_4 、四氯乙烯 $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ 等。

需注意, 分析判断有机物分子立体结构的对称性时, 需要具体到原子, 而不能只停留在原子团, 这是因为通常将原子看作小球, 本身高度对称, 而原子团由若干原子组成, 自身结构的不对称很可能导致分子的不对称。

例如, 季戊四醇 $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ 感觉上似乎与 CH_4 类似, 中心的 C 与 4 个相同的取代基相连, 但由于羟甲基— CH_2OH 不是一个简单的原子, 而是有具体空间结构的原子团, 且有较大的极性, 因此其空间结构并不像 CH_4 那样非常对称, 各取代基的极性无法相互抵消, 是极性很大的分子。

24.2.4 分子的极性与化学性质

极性越大的化学键越容易断裂, 较容易发生化学反应。一些极性很大的共价键甚至能像离子键那样自发解离。

C—X 键和 C—O 键的极性与化学性质。

当 C 与 O、卤素 X 等吸电子能力很强或较强的原子形成共价键时, 通常 C 显正电, O 或卤素 X 显负电。显正电的 C 易与显负电的原子生成化学键, 显负电的 O 或卤素 X 易与显正电的原子生成化学键, 促使反应发生。例如, 醇的 C-O 键与卤代烃的 C-X 键的极性都较强, 能发生消去反应和取代反应。

C-H 键的极性与化学性质。

由于 C-H 键的极性按照 sp^3 杂化、 sp^2 杂化 (非芳香环)、芳香环、 sp 杂化的顺序依次递增, 因此它们的反应活性也依次递增。例如, $CH \equiv CH$ 与 Na 在一定条件下能发生置换反应生成乙炔钠 $NaC \equiv CNa$, 苯环上的 C-H 键能发生取代反应, C=C 键上的 C-H 键较难发生反应, C-C 键上的 C-H 键可以均匀断裂发生自由基取代反应。

极性可以在分子内部传导。

若 C 与吸电子能力较强的原子或取代基 R 相连形成 C-R, 则该 C 被传导到一定的吸电子能力, 使得该 C 在与其他原子形成的共价键中有一定吸电子倾向。

例如, 醛基 -CHO 的 C=O 键中, 电子对被强烈地吸引到 O 的一侧, 使得 C 缺少电子, 从而让 C 在 C-H 键中有更强的吸电子倾向, 使得醛基的 C-H 键极性增大, 更容易发生反应, 因此醛基有较强的还原性, 易被氧化为羧酸。

反之, 若 C 与电子密度较高、有给出电子倾向的原子或取代基 R'- 相连, 则该 C 被传导到一定的给电子能力, 使得该 C 在与其他原子形成的共价键中, 有一定的给电子倾向。

例如, 苯环形成的大 π 键的电子密度较高, 使得与苯环直接相连的 C 富集电子, 从而在 C-H 键中反而有给电子倾向, 使得苯甲苯 $Ph-CH_3$ 的甲基上的 C-H 键容易发生反应, 与苯环相连的 C 上若有 H 就能被 $KMnO_4$ 等氧化剂氧化为苯甲酸。

通过化学键的极性判断化学反应。

若遇到陌生的有机反应, 可以尝试找出反应物分子中显正电的原子与显负电的原子, 断裂极性较大的化学键, 让一个反应物显正电的原子与另一个反应物显负电的之间原子生成新的化学键, 从而推测出可能发生的反应。

需注意, 自由基取代反应通过自由基引发, C-X 键断裂后电子对平均分给 C 和 X, 其原理与卤代烃、醇、苯环的取代反应中, 断键后电子对全在极性较大的原子上不同。

24.2.5 分子的极性与物理性质

分子的物理性质很大程度上由分子的极性决定, 特别是氢键对物理性质的影响在有机化学中尤为明显。

熔点和沸点。

分子间氢键、分子极性对液体沸点的影响非常明显。

极性分子显正电的部分能与另一个极性分子显负电的部分产生静电引力，从而吸引结合在一起，形成像很多小磁铁首尾相吸的有序结构，而非极性分子这种分子间的静电相互作用很弱。

固体熔化为液体、液体汽化为气体都需要克服分子间的静电引力等相互作用，让分子能更加自由地运动，因此在结构相似的情况下，极性分子的熔点和沸点都高于非极性分子。

醇、酚、羧酸等含羟基的分子能形成分子间氢键，显著地增强了分子间的相互作用，使得液态醇、酚、羧酸的熔点和沸点显著升高。例如， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 能形成分子间氢键，沸点为 78°C ，常温常压下是液体。 CH_3CHO 是极性分子，但不能形成氢键，沸点为 20°C ，是易挥发的液体。 CH_3CH_3 是非极性分子，沸点为 -89°C ，常温常压下是气体。

溶解性。

根据相似相溶原理，极性分子易溶于极性溶剂、难溶于非极性溶剂，非极性分子易溶于非极性溶剂、难溶于极性溶剂，一些结构较特殊的分子既能溶解于极性溶剂、又能溶解于非极性溶剂。

非极性的有机分子主要有：烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃等烃类，以及含碳数非常多且极性官能团很少的烃的衍生物。极性的有机分子主要有：含碳数较少的醇、羧酸、酮，它们和水、液氨等液态物质可以作为极性溶剂。

对于结构较复杂的有机分子，通常认为长脂肪链是非极性成分，极性取代基是极性成分，非极性成分与极性成分处于竞争关系，谁在分子中的比例占优势，谁就对分子的极性起主要作用，对分子的物理性质的影响更大。

有一类有机物同时有很长的脂肪链和极性取代基，叫作**表面活性剂**，极性的取代基使其易溶于水，非极性的脂肪链使其能与油脂结合。表面活性剂可以作为媒介帮助脂肪溶解在水中，是肥皂和去污剂的主要成分。

24.3 有机化学中的空间位置关系

虽然高中较少涉及有机化学的空间位置关系，但了解立体有机化学的简单规律对于理解分子结构和反应现象有一定帮助，特别是应对高考中的创新题。

24.3.1 分子结构中的共平面和共线

根据平面几何知识，不共线的3个点能唯一确定一个平面，2个点能唯一确定一条直线，因此原子共平面主要指4个或更多原子共平面，原子共直线主要指3个或更多原子共直线。

(1) 采取 sp^3 杂化的 C, 主要形成 C—C 键、C—H 键、C—O 键, 4 个 sp^3 杂化轨道呈四面体分布, 形成立体结构, 不存在原子共平面或共直线现象。

(2) 采取 sp^2 杂化的 C, 主要形成 C=C 键或芳香环, 3 个 sp^2 杂化轨道共平面, 因此该 C 和与其相连的 3 个原子, 总共 4 个原子共平面。

对于烯烃, 参与形成 C=C 键的 2 个 C 和与它俩相连的 4 个原子, 总共 6 个原子共平面。

对于由 2 个或更多 C=C 键直接相连形成的共轭结构, 参与形成共轭结构的 C 和与它们直接相连的所有原子共平面。

芳香烃是特殊的共轭结构, 苯环上的 6 个 C 和与苯环直接相连的 6 个原子, 总共 12 个原子共平面。

(3) 采取 sp 杂化的 C, 主要形成 C≡C 键, 2 个 C 和与它俩直接相连的 2 个原子, 总共 4 个原子共直线。

(4) O 通常形成 2 个共价键, 不单独讨论 O 产生的共平面现象。

若 O 与 sp^3 杂化的 C 形成 C—O 键, 则 O 通常也采取 sp^3 杂化, 不额外产生共平面或共直线。

若 O 与 sp^2 杂化的 C 形成 C=O 键, 则 C、O 以及与该 C 相连的另外 2 个原子, 总共 4 个原子共平面, 如甲醛 HCHO 的 4 个原子共平面。

若 O 与共轭体系中 sp^2 杂化的 C 形成 C—O 键, 如苯酚和羧酸中的 —OH, 则 O 通常也采取 sp^2 杂化。O 未杂化的 p 轨道中填有孤对电子参与共轭。—OH 的 O 和 H 以及与其相连的 C 共平面, 如苯酚的 —OH 与苯环共平面, HCOOH 的 5 个原子共平面。

24.3.2 空间位阻对结构和反应的影响

原子占据的空间体积对分子结构和化学反应有很重要的影响, 回顾前面几章展示的分子比例模型, 能直观地感受到原子体积的影响。空间位阻对分子性质和化学反应的影响可以简单地概括为**拥挤**。

对分子结构的影响。

有的分子由于内部原子过于拥挤, 不得不相互错开一定位置, 导致原本可以共平面形成共轭结构的分子不能共平面, 实际上并没有形成共轭结构。

图 24-1 是联苯的结构简式和比例模型, 虽然如果 2 个苯环共平面将形成巨大的共轭体系, 有助于降低分子整体的能量, 但由于 2 个苯环过于拥挤, 使得它们必须错开, 无法形成平面结构。

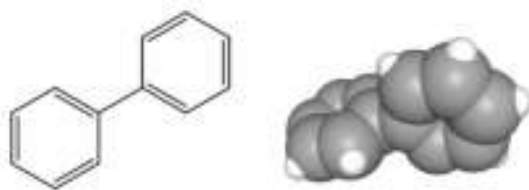


图 24-1

对有机反应的影响。

有的有机分子由于结构过于拥挤，将一些原本有可能发生化学反应的官能团埋在分子内部，很难与其他分子发生有效碰撞，使得相应的反应难以进行。

图 24-2 是叔丁基苯的结构简式和比例模型，它与 Br_2 发生苯环上的取代反应时，由于叔丁基的 2 个邻位的 CH 都被体积巨大的叔丁基阻挡，因此主要生成对位取代的产物。

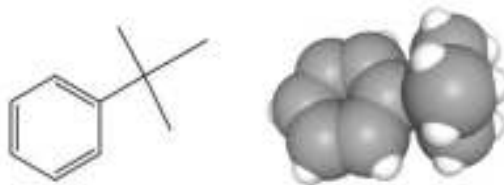


图 24-2

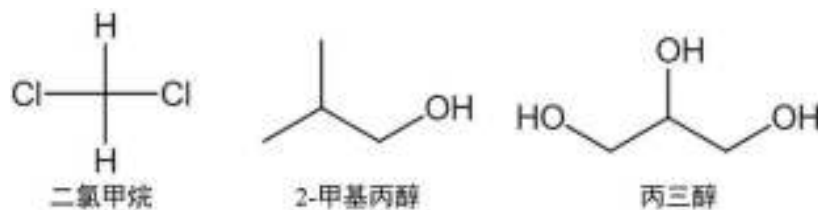
24.3.3 原子的等价

从学习烷烃的结构开始，陆续了解了一些有机分子中原子等价的规律。讨论原子等价的前提是讨论的是同一种元素，不同元素不可能等价。主要讨论 H 的相互等价，以及 C 的相互等价，偶尔涉及其他元素。

所谓原子等价，指它们的化学环境相同，即与它们直接和间接相连的原子都相同。将两个等价的原子互换，对分子不产生任何影响。有时只要改变观察分子的角度或旋转 σ 键，就能让等价的原子的位置互换，而分子不发生实质变化。等价的原子中的任意一个发生反应，跟其他等价的原子发生反应的结果相同。

原子是否等价由它们形成的化学键决定，用下面的规律判断原子是否等价：

(1) 若几个相同的原子或原子团连在同一个 sp^3 杂化的 C 上，则这些相同的原子或原子团等价，例如下面 3 个有机分子：

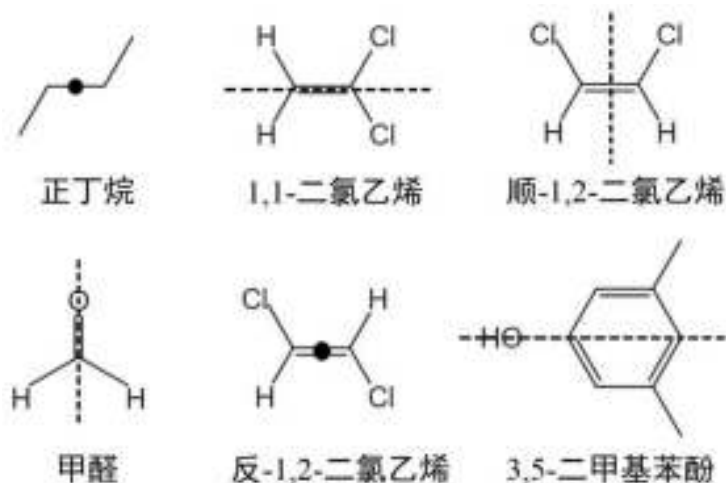


左边的二氯甲烷分子中，3 个 H 连在同一个 sp^3 杂化的 C 上，它们等价；2 个 Cl 也连在同一个 sp^3 杂化的 C 上，它们也等价。

中间的 2-甲基丙醇分子中, 2 个 $-\text{CH}_3$ 连在同一个 sp^3 杂化的 C 上, 它们等价, 这 2 个 $-\text{CH}_3$ 上的 6 个 H 都等价。

右边的丙三醇分子中, 两端的 2 个 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 连在同一个 sp^3 杂化的 C 上, 它们等价, 这 2 个 $-\text{CH}_2-$ 上的 4 个 H 等价, 这 2 个 $-\text{OH}$ 等价。

(2) 若分子有对称轴、对称中心、对称面, 则相互对称的元素等价。例如下面的 6 个有机分子, 注意观察它们的对称轴、对称中心、对称面。



正丁烷贯穿中间的 C—C 键中点的轴线是对称中心, 将分子绕该轴线旋转 180° 后能与原来的分子重合, 因此 2 个 $-\text{CH}_2-$ 等价, 2 个 $-\text{CH}_2-$ 上的 4 个 H 都等价, 2 个 $-\text{CH}_3$ 等价, 2 个 $-\text{CH}_3$ 上的 6 个 H 都等价。

1,1-二氯乙烯的 $\text{C}=\text{C}$ 键所在的垂面为对称镜面, 将分子沿对称面转后能与原来的分子重合, 因此 2 个 H 等价, 2 个 Cl 等价。

顺-1,2-二氯乙烯以 $\text{C}=\text{C}$ 键的中垂面为对称镜面, 将分子沿对称面翻转后能与原来的分子重合, 因此 2 个 H 等价, 2 个 Cl 等价。

甲醛以 $\text{C}=\text{O}$ 键所在的垂面为对称镜面, 将分子沿对称面翻转后能与原来的分子重合, 因此 2 个 H 等价。

反-1,2-二氯乙烯贯穿 $\text{C}=\text{C}$ 键中点的轴线为该分子的对称轴, 将分子绕该轴线旋转 180° 后能与原来的分子重合, 因此 2 个 H 等价, 2 个 Cl 等价。

3,5-二甲基苯酚以 $-\text{OH}$ 以及对位的 C 所在的垂面为对称镜面, 将分子沿对称面对折后两边可以相互重合, 因此 2 个 $-\text{CH}_3$ 等价, 酚羟基邻位的 2 个 H 等价, 邻位的 2 个 C 等价, 间位的 2 个 C 等价。

细心的同学可能会指出: 苯酚的 O 采取 sp^2 杂化, 另外 2 个 sp^2 杂化轨道, 其中 1 个填充孤对电子、另 1 个形成 $\text{O}-\text{H}$ 键, 因此酚羟基本身并不对称。3 号位与 5 号位的 2 个 $-\text{CH}_3$, 其中 1 个在羟基的 H 一侧、另 1 个在羟基 O 的孤对电子一侧, 应当不等价才对!

实际上,苯酚的 O 上的孤对电子与 O-H 键在左右两侧的概率相等,并且随时都可能互换位置,因此无论从大量分子形成的整体上看,还是从一个分子长期的来回变化来看,该分子都是对称的,仅一个分子在一个瞬间不对称。化学研究的是大量分子或一个分子长期的性质,忽略这种一个具体分子瞬间的不对称。

需注意区分分子的对称性对原子等价与对分子极性的影响。分析原子等价时,能自由旋转 σ 键,只要能拼凑出符合对称性的可能的情况,就能判定原子等价。分析由对称性导致的非极性分子时,必须任意旋转 σ 键时分子的结构都对称,才能确保每时每刻都让各极性化学键的极性相互抵消。

小结

本章学习有机合成的基本思路,并梳理总结有机化学的重要规律,主要包括有机合成的基本思路、有机化学中的极性对性质的影响,有机化学中的空间位置关系。这些规律已经蕴含在过去学习的内容中,可以作为推测陌生有机物或有机反应的原理与思路,需要结合已经学习的具体知识,理解体会这些规律和原理。

第二十五章 生物大分子

“有机物”原指来自生物体的物质，得名于早期发现的有机物都源自生物体。高中化学主要学习的有机物的结构都较简单，真正在生物体中发挥作用、让生物与非生物有显著区别的有机物的结构非常复杂和多样。

虽然生物体中的有机物的结构非常复杂和多样，并且组成不同生物体的有机物的成分和结构也各不相同，但组成绝大多数生物体的基本分子是类似的，都能归为若干类有机物。无论是微小的病毒和细菌，还是常见的人和其他动物，都主要由这几类生物大分子构成。

构成生命体的生物大分子主要包括多糖、蛋白质、核酸。油脂虽然也是重要的生物分子，但不属于大分子。生物大分子以及油脂的结构、性质、规律跟已经学习的有机化学知识相同。本章是高中生物的生物化学部分的化学基础，相关知识在高中生物的教材中都有所涉及。

25.1 油脂

油脂是油和脂肪的统称，主要存在于用来榨油的植物种子，如花生、大豆、芝麻、橄榄等。很多动物体内也存储有大量脂肪，即通常所说的肥肉。

25.1.1 油脂的基本结构

油和脂肪的主要化学成分相同，都是高级脂肪酸与甘油（丙三醇）形成的羧酸酯，区别在于日常生活中油是液体、脂肪是固体，即油的熔点较低，脂肪的熔点较高。实际上油与脂肪的熔点相差不大，有时也将一些固态油脂称作油，如羊油、牛油等。

高级脂肪酸中的“高级”指含碳数大于 10。相应的，低级脂肪酸是含碳数不大于 10 的脂肪酸。

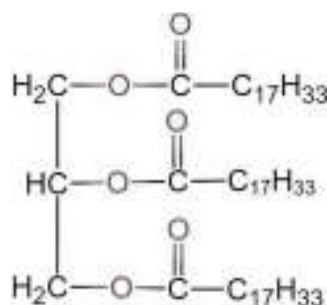
油脂是高级脂肪酸与甘油形成的羧酸酯，形成油脂的脂肪酸大多含 16~18 个碳。甘油含 3 个羟基。油脂大都由 1 个甘油与 3 个脂肪酸分别形成酯基。

根据脂肪链中是否含不饱和的碳碳键，脂肪酸分为饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸。饱和脂肪酸的脂肪链中没有不饱和的碳碳键，如软脂酸 $C_{15}H_{31}COOH$ ，系统命名为十六烷酸或十六酸，也叫作棕榈酸；硬脂酸 $C_{17}H_{35}COOH$ ，系统命名为十八烷酸或十八酸。

不饱和脂肪酸的脂肪链中有不饱和的碳碳键，多为 $C=C$ 键， $C\equiv C$ 键很少见，如油酸 $C_{17}H_{33}COOH$ ，系统命名为 9-十八碳烯酸；亚油酸 $C_{17}H_{31}COOH$ ，系统命名为 9,12-十八碳二烯酸。

软脂酸、硬脂酸、油酸、亚油酸的俗名与对应的系统命名需要记忆。

油脂的系统命名通常为“三某酸甘油酯”，有时也叫作“甘油三某酸酯”。需注意，脂肪酸的命名中，数字为碳的总数，不要漏数羧基的碳原子。例如三油酸甘油酯的结构简式：

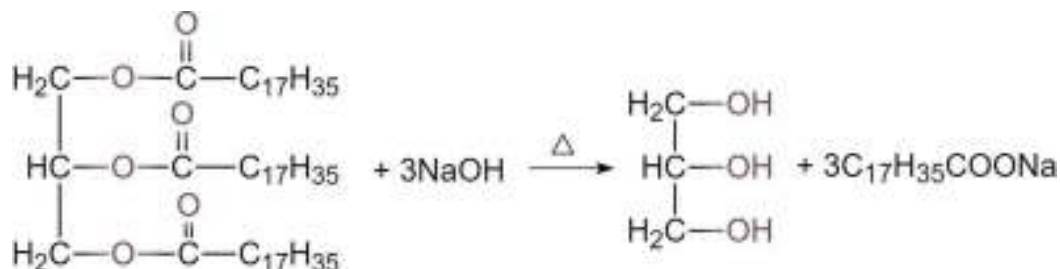


25.1.2 油脂的化学性质

油脂的化学性质由其分子结构决定，油脂中都含酯基，能发生水解反应，由不饱和脂肪酸形成的油脂还能发生还原反应，油脂可以燃烧。

水解反应。

在酸、或碱、或酶的催化作用下，油脂可以发生水解反应，1 分子油脂水解生成 1 分子甘油和 3 分子脂肪酸。高级脂肪酸的钠盐是肥皂的主要成分，油脂在碱性溶液中水解的反应叫作**皂化反应**，是工业制造肥皂的主要方法。例如三硬脂酸甘油酯在 NaOH 溶液中水解，生成甘油和硬脂酸钠的反应：



氢化反应。

很多油脂的脂肪链中有不饱和键，通过催化加氢将脂肪链中的不饱和键还原，把熔点较低的油转化为熔点较高的半固态脂肪，这个过程叫作**油脂的氢化**。该反应将能自由流动的液态油转化为有固定形状的固态脂肪，因此也叫作**油脂的硬化**。将不饱和的油氢化硬化后得到的饱和脂肪，叫作**人造脂肪**或**硬化油**。不饱和脂肪链中的 C=C 键较容易被氧化，饱和脂肪链的化学性质更加稳定，因此硬化油更便于存储和运输。

燃烧反应。

油脂能在空气中燃烧并释放大量的热，完全燃烧的产物是 H₂O 和 CO₂。有机分子中 C 和 H 的含量越多（比例越大，尤其是 H），完全氧化释放的能量越多。油脂中有大量 C 和 H，存储了大量化学能。

25.1.3 表面活性剂

油脂分子由于含 3 条非极性的高级脂肪链，并且酯基的极性不算非常大，因此是非极性分子，难溶于水，生活中的油污难以用清水冲洗干净。

油脂在碱性溶液中水解得到高级脂肪酸钠，高级脂肪酸钠由非极性的高级脂肪链和极性的羧酸根离子两部分组成，其中非极性的高级脂肪链难溶于水，易与非极性的油脂结合，叫作**憎水基或疏水基**；极性的羧酸根离子易溶于水，叫作**亲水基**。

肥皂的主要成分是高级脂肪酸钠，其去污原理为：高级脂肪酸钠的疏水基与油污紧密结合，同时亲水基让分子能溶解在水中，从而间接将油污溶解在水中，可以用水洗去。高级脂肪酸钠这类同时有疏水基和亲水基的物质叫作**表面活性剂**。

任何溶质都有一定的让溶剂的表面张力降低的能力，这种性质叫作**表面活性**，表面活性剂能非常显著地降低水的表面张力。水的表面张力的重要效果是使水的表面积尽可能缩小，最终缩小成水滴。表面活性剂通过减小水的表面张力，让水的表面积能变得更大，形成气泡而不会收缩破裂，肥皂水可以用来吹泡泡就是利用这个原理。

25.2 糖类

糖类是为生物提供能量的主要有机物，食用的白砂糖、冰糖，医用的葡萄糖注射液的主要成分都是糖类。米和面的主要成分淀粉、植物中的纤维素都是由糖类聚合而成的高分子聚合物。根据糖类分子的聚合程度，分为单糖、低聚糖、多糖。低聚糖和多糖由单糖聚合而成。多糖属于生物大分子。

糖类的分子通式是 $C_m(H_2O)_n$ (m 、 n 为整数)，因此糖类也叫作**碳水化合物**，例如，葡萄糖的分子式是 $C_6H_{12}O_6$ ，果糖的分子式也是 $C_6H_{12}O_6$ ，蔗糖的分子式是 $C_{12}H_{22}O_{11}$ ，淀粉的分子式是 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。

25.2.1 单糖的结构和性质

单糖是最基本的糖类分子，低聚糖和多糖都由单糖聚合而成。单糖属于有多个羟基的醛或多个羟基的酮。高中主要学习的单糖是葡萄糖和果糖，它们的分子式相同，都是 $C_6H_{12}O_6$ ，但分子结构不同，葡萄糖是多羟基醛，果糖是多羟基酮，葡萄糖与果糖属于官能团异构。

葡萄糖是自然界中分布最广泛的单糖，由于最早从葡萄汁中提取而得名。葡萄糖有甜味，熔点为 146°C ，常温常压下是白色晶体，易溶于水，微溶于乙醇，不溶于乙醚。果糖是甜度最高的单糖，大量存在于水果和蜂蜜中，不易结晶，熔点为 $103\sim 105^{\circ}\text{C}$ ，常温常压下是粘稠的液体状，易溶于水、乙醇和乙醚。

利用葡萄糖和果糖的物态和溶解性的区别,很容易进行区分和分离。此外,也可以利用化学性质的差异进行鉴定,图 25-1 是葡萄糖和果糖的结构式。

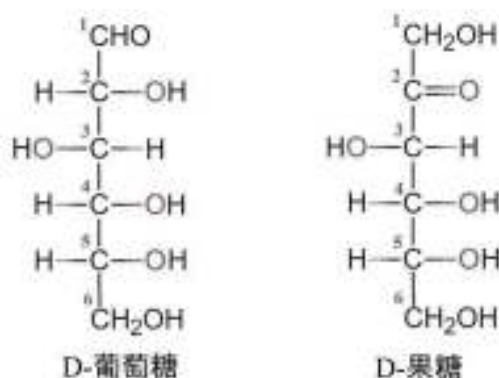
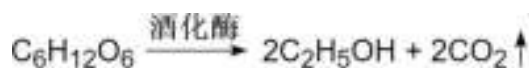


图 25-1

通常将含羰基的糖类叫作**还原性糖**,如葡萄糖、果糖。还原性糖能使新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶液产生红色沉淀,还能发生银镜反应。虽然果糖中含酮基而非醛基,但由于果糖中的酮基与羟甲基相连,能短暂地形成醛基结构,因此也有还原性。不含羰基的糖类叫作**非还原性糖**。

葡萄糖在特定的酶的作用下,能分解生成乙醇,这是酿酒的化学原理:



25.2.2 低聚糖和多糖

低聚糖是由 2~10 个单糖分子聚合而成的糖类,也叫作**寡糖**。低聚糖既能由同一种单糖聚合而成,也能由多种不同的单糖聚合而成。由 2 个单糖聚合生成的低聚糖叫作**二糖**,由 3 个单糖聚合生成的叫作**三糖**,以此类推。单糖聚合形成低聚糖或多糖的化学键叫作**糖苷键**,由 2 个单糖共同脱去 1 个 H_2O 后生成。

麦芽糖和蔗糖是两种重要的二糖。麦芽糖由 2 个葡萄糖脱去 1 个 H_2O 生成,主要存在于麦芽中而得名,在酸或酶的催化作用下水解生成 2 个葡萄糖。蔗糖由 1 个葡萄糖与 1 个果糖脱去 1 个 H_2O 生成,甘蔗和甜菜中含大量蔗糖,日常食用的白糖、红糖等都是蔗糖,在酸性条件下水解生成 1 个葡萄糖和 1 个果糖。

多聚糖是由大量单糖聚合而成的多聚物,由同一种单糖或多种单糖聚合而成。淀粉和纤维素是两种重要的多糖,淀粉和纤维素都由葡糖聚合而成,区别是形成淀粉和纤维素时,葡萄糖分子之间形成化学键的方式不同。

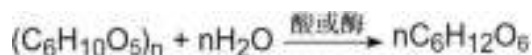
淀粉和纤维素的分子式都写作 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, n 的数值很大,通常为几百、几千、几万甚至更大。淀粉的 n 与纤维素的 n 没有任何联系或区别。

常说的生物大分子实际上是由不同聚合程度的高分子形成的混合物,如淀粉 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 是由很多不同取值的 n 的淀粉分子形成的混合物。

淀粉是无色、无味的粉末状固体，不溶于冷水，溶于热水后形成胶状的淀粉糊，这一过程叫作**糊化作用**。淀粉多存在于植物的种子、根和块茎中，日常食用的米、面、玉米、土豆、红薯的主要成分都是淀粉。

淀粉溶液遇 I_2 显蓝色，淀粉-碘化钾溶液（或试纸）常用于鉴定氧化剂的存在：氧化剂将 KI 氧化为 I_2 ，让原本无色的淀粉- KI 溶液（或试纸）显蓝色。

淀粉在酸或酶的催化下发生水解，完全水解的最终产物是葡萄糖：



纤维素是白色、无臭、无味的纤维状物体，是植物细胞壁的主要成分。纤维素的化学性质较稳定，在常见条件下难以水解。食草动物的胃中的微生物能分泌纤维素水解酶，催化纤维素彻底水解成葡萄糖。

25.2.3 分子的手性

分子结构一章初步学习了手性的概念，像人的左右手那样，其他结构都相同、呈镜面对称且不能完全重合的分子互为**手性异构体**，也叫作**旋光异构体**，得名于互为手性异构体的分子将偏振光（只沿一个方向振动的光波）的振动方向旋转的方向不同。手性是有机分子非常重要的性质，手性异构体在生命体中的作用有非常巨大的差异。

若有机分子中的某个 C 与 4 种各不相同的取代基相连，就称这个 C 有手性，这类 C 叫作**手性中心**。有机分子可能没有手性中心，称该分子不具有手性；也可能有 1 个或多个手性中心，称该分子有手性。生物化学中不同的手性通常用 D -或 L -表示，自然中主要存在 D -葡萄糖和 D -果糖。书写葡萄糖和果糖的分子结构时，分子中各 C 自上而下的顺序，以及各 C 上的 $-H$ 和 $-OH$ 的左右位置都有明确规定，不能随意调换，这是因为这两种分子有手性，不同方向写出的可能是不同的分子。图 25-2 是 D -葡萄糖的结构简式。

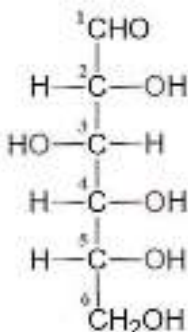


图 25-2

从 D -葡萄糖的结构简式中可以读出：

2 号位的 C 与 4 种不同的取代基相连，分别为： $-H$ 、 $-OH$ 、 $-CHO$ 、 $-CH(OH)CH(OH)CH(OH)CH_2OH$ ，是手性碳。

3 号位的 C 与 4 种不同的取代基相连, 分别为: $-\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, 是手性碳。

4 号位的 C 与 4 种不同的取代基相连, 分别为: $-\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, 是手性碳。

5 号位的 C 与 4 种不同的取代基相连, 分别为: $-\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$, 是手性碳。

6 号位的 C 与 3 种不同的取代基相连, 分别为: 2 个 $-\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$, 不是手性碳。

综上, 葡萄糖分子共有 4 个手性中心。作为练习, 请自行分析果糖分子中的各个 C 是否有手性。

油脂和糖类在生物体中的作用主要为储存和转化能量, 也有传递信息的功能, 可以看作生物体的“燃料”和“标签”。

25.3 氨基酸、肽、蛋白质

蛋白质是生物体中发挥各种生命功能的重要分子, 可看作生物体的“机器”或“工厂”, 几乎一切重要的生命过程都离不开蛋白质的作用。蛋白质是属于生物大分子, 蛋白质不完全水解得到的碎片叫作**多肽**, 蛋白质或多肽完全水解得到的最小结构单元叫作**氨基酸**。

25.3.1 氨基酸的结构和性质

氨基酸分子的主要特征是含氨基和羧基, 这也是它名称的由来。构成蛋白质的天然氨基酸几乎都是 α -氨基酸, “ α -”指与 $-\text{COOH}$ 直接相连的 C, 即 α -氨基酸的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 连在同一个 C 上, α -氨基酸的结构简式都可以写为:

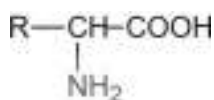


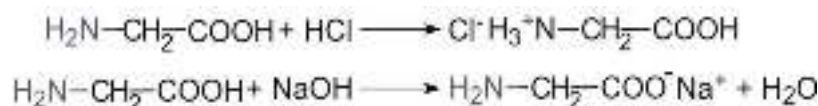
图 25-3 是一些天然氨基酸的具体结构, 只需了解即可:



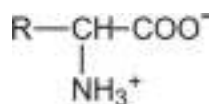
图 25-3

天然氨基酸主要由 C、H、O、N 组成，一些还含 S。天然氨基酸都是无色的晶体，熔点较高，能溶于强酸或强碱溶液，难溶于乙醇和乙醚，大多数天然氨基酸都能溶于水。

氨基酸分子中既有酸性的 $-\text{COOH}$ 、又有碱性的 $-\text{NH}_2$ ，是两性分子，既能与碱反应生成羧酸盐，又能与酸反应生成铵盐。例如甘氨酸分别与 HCl 、 NaOH 的反应：

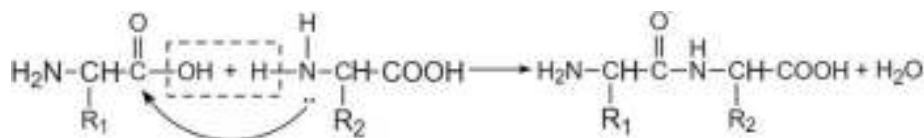


由于 $-\text{NH}_2$ 比 $-\text{COOH}$ 更容易与 H^+ 结合，因此氨基酸溶于水后，通常会将 $-\text{COOH}$ 上的 H^+ 转移到 $-\text{NH}_2$ 上，以羧酸根和铵盐的形式存在：



25.3.2 成肽反应和多肽

在酸性或碱性，并且加热的条件下，1 个氨基酸的 $-\text{COOH}$ 能与另 1 个氨基酸的 $-\text{NH}_2$ 发生反应，脱去 1 个 H_2O ，生成**酰胺键** $-\text{CO}-\text{NH}-$ ，该反应叫作**成肽反应**，成肽反应可以由相同或不同的氨基酸发生反应。 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 也叫作**肽键**，生成的化合物叫作**二肽**。例如 2 个氨基酸聚合生成二肽的反应：



成肽反应是典型的“显负电的 N”与“显正电的 C”结合，生成新的化学键并脱去 1 个 H_2O 的反应。

新生成的二肽两端的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 能继续与其他氨基酸分子发生缩合，依次生成三肽、四肽……由大量氨基酸依次贡献出 1 个 $-\text{COOH}$ 和 1 个 $-\text{NH}_2$ 生成肽键，依次首尾相连形成的长链叫作**肽链**。多个氨基酸分子缩合生成的多聚物也叫作**多肽**。多肽的相对分子质量可达几百、几千、几万甚至更大。

由于肽类化合物需要由至少 2 个氨基酸分子聚合而成，因此不存在“单肽”的叫法，多肽的结构单元就是氨基酸。

25.3.3 蛋白质的结构与性质

从最基本的氨基酸到形成具有特定生物功能的蛋白质，总共分为 4 个阶段，依次称为蛋白质的四级结构。

氨基酸按照一定顺序通过肽键相连生成多肽，氨基酸的种类和排列顺序叫作蛋白质的一级结构。肽链在以分子内氢键为主的作用下卷曲盘旋形成模板化的立体结构，叫作蛋白质的二级结构。在二级结构的基础上，通过其他分子内的静电作用（包括氢键）进一步盘曲折叠形成个性化的立体结构，叫作蛋白质的三级结构。每一个具有三级结构的多肽叫作蛋白质的亚基，多个亚基通过分子间作用力为主的作用组合形成的有功能的整体叫作蛋白质的四级结构。如图 25-4 所示。



图 25-4

构成蛋白质的元素，除了包括构成氨基酸的 C、H、O、N、S 之外，一些蛋白质还含 Fe、Cu、Zn、Mn 等元素，如血红蛋白中含 Fe 元素。

蛋白质有水解、盐析、变性、颜色反应等性质。

蛋白质的水解。

在酸、或碱、或酶的作用下，蛋白质能水解生成相对分子质量不那么巨大的肽类化合物，完全水解的产物是氨基酸。酶是有催化活性的物质，酶的催化效率非常高，是普通催化剂（非生物大分子）的 $10^7 \sim 10^{13}$ 倍。酶的种类很多，通常每一种酶只催化一种或一类反应。大多数酶本身就是蛋白质（极少数酶是核酸）。

蛋白质的盐析。

低浓度的盐（如 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 Na_2SO_4 、NaCl 等）能促进蛋白质溶解，高浓度的盐反而会促使蛋白质从溶液中析出，这种现象叫作蛋白质的盐析。

蛋白质的变性。

在一些较剧烈的物理因素（如加热、加压、搅拌、振荡、紫外线、超声波等）或化学因素（如强酸、强碱、重金属盐、三氯乙酸、乙醇、丙酮等）的作用下，蛋白质的理化性质和生理功能会改变甚至丧失，这种现象叫作蛋白质的变性。

生活中加热烹饪食物是使食物中的蛋白质变性，消毒是使细菌或病毒的蛋白质变性失去毒性，一些中毒症状是人体中的重要蛋白质变性失去功能。

蛋白质的颜色反应。

在含苯基的蛋白质形成的溶液中加入浓硝酸会产生白色沉淀，加热后沉淀变为黄色。由于大多数蛋白质都含有苯基，这是鉴定蛋白质的一种简便方法。

25.4 核酸

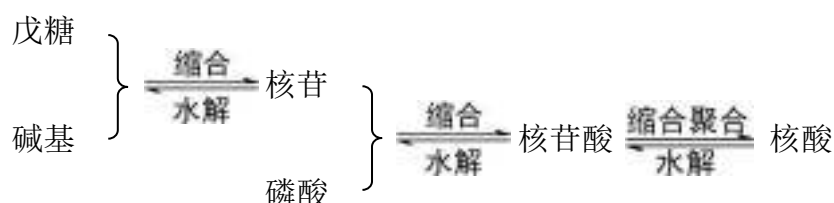
核酸是生物体的主要遗传物质，由于最早从细胞核中提取获得并且有酸性而得名。核酸属于生物大分子。

25.4.1 核酸的构成

核酸主要有两种：脱氧核糖核酸（DNA）和核糖核酸（RNA）。DNA 和 RNA 都是聚合物，DNA 的结构单元是**脱氧核苷酸**，RNA 的结构单元是**核苷酸**。

DNA 水解生成脱氧核苷酸。脱氧核苷酸能继续水解，1 个脱氧核苷酸水解生成 1 个脱氧核苷和 1 个磷酸。脱氧核苷还能再继续水解，1 个脱氧核苷水解生成 1 个脱氧核糖和 1 个含氮碱基。

类似的，RNA 水解生成核苷酸。1 个核苷酸水解生成 1 个核苷和 1 个磷酸。1 个核苷继续水解生成 1 个核糖和 1 个含氮碱基。RNA 的组成可以简要概括如下：



将 RNA 的组成中的“核苷”“核苷酸”“核酸”替换为“脱氧核苷”“脱氧核苷酸”“脱氧核酸”，就是 DNA 的组成。

脱氧核糖和核糖都是含 5 个 C 的环状结构的单糖，叫作**戊糖**或**五碳糖**。DNA 的含氮碱基有四种：腺嘌呤（A）、鸟嘌呤（G）、胞嘧啶（C）、胸腺嘧啶（T）。RNA 的含氮碱基也有四种：腺嘌呤（A）、鸟嘌呤（G）、胞嘧啶（C）、尿嘧啶（U）。

25.4.2 核酸的结构

DNA 或 RNA 的基本结构为：磷酸和戊糖交替相连形成骨架，每个戊糖上连有 1 个含氮碱基。可以把磷酸和戊糖形成的骨架看作旗杆，4 种含氮碱基就像 4 种颜色的小旗，按照一定顺序间隔排列。如图 25-5 所示，矩形表示含氮碱基，五边形表示五碳糖，圆形表示磷酸。



图 25-5

DNA 主要以双螺旋的形式存在，2 条由戊糖与磷酸交替形成的骨架相互平行、各自形成螺旋状，像旋转楼梯的两列平行扶手，含氮碱基在两条链的内部以氢键相连。一些 RNA 也形成双螺旋结构，但不像 DNA 那么普遍。

图 25-6 是 DNA 双螺旋结构的示意图, 外围盘曲旋转的 2 个条带表示由戊糖和磷酸交替相连构成的骨架, 内部的长条表示配对的碱基。如果把 DNA 双螺旋中的氢键全都断裂, 可以得到两个单链 DNA。

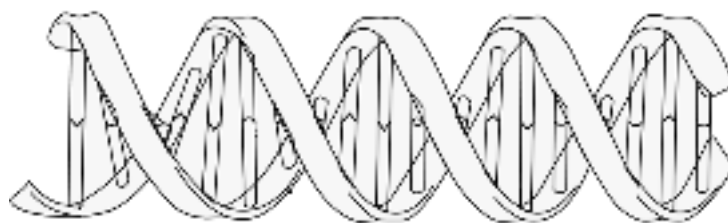


图 25-6

来自两条不同的 DNA (或 RNA) 的含氮碱基之间总是按照 A 与 T (U)、G 与 C 的方式配对, 配对的碱基之间通过氢键结合。A 与 T (U) 形成 2 个氢键, G 与 C 形成 3 个氢键。由于断裂氢键需要吸收能量, 因此相同碱基对数的核酸分子中, G-C 的比例越大则分子越稳定。

核酸是生物体携带遗传信息的物质, 在遗传、变异、蛋白质合成中起到关键作用。核酸中的四种含氮碱基的排列顺序蕴含着遗传信息, 碱基的确定组合方式对应确定的氨基酸, 一段 DNA (或 RNA) 链表达一段多肽链。就像摩尔斯电码, 用确定顺序的“滴”“嗒”组合表示确定的字母, 一串摩尔斯电码表达一个英文句子。

小结

本章主要学习生物大分子的结构与性质, 虽然本章有较多需要记忆的知识性概念, 但理解相关物质的结构与性质需要使用已经学习的有机化学知识, 需注意将本章的知识与已经学习的官能团的性质和有机化学规律相联系, 需记忆油脂、糖类、蛋白质、核酸的基本结构、生物作用、物理性质、独有特点。

第二十六章 合成高分子

除了淀粉、纤维素、蛋白质、核酸等自然界中天然存在的天然高分子之外，随着化学研究和化工技术的发展，人类可以制造出与天然高分子相似的合成高分子，还能根据需要合成具有特殊性质和功能的高分子。

制备合成高分子的单体主要是有机分子，通过有机反应将单体聚合起来，得到高分子化合物，利用有机官能团的性质实现需要的功能，制备和应用合成高分子的方法建立在有机化学知识的基础上。

为了避免混淆作为专有名词的“合成高分子”与作为动宾短语的“合成”“高分子”，本章用“制备”代替动词“合成”，出现的“合成高分子”都是名词。

26.1 制备合成高分子的方法

高分子也叫作**聚合物**或**大分子**，相对分子质量很大，多为 $10^4 \sim 10^6$ 或更大。绝大多数高分子由大量一种或几种有机小分子通过化学反应聚合生成，用于制备合成高分子的有机小分子叫作**单体**。根据将结构单元组装成为高分子聚合物的化学反应类型，制备合成高分子的方法分为两种：加成聚合与缩合聚合。

26.1.1 加成聚合反应

烯烃、炔烃、共轭烯烃等能发生加成聚合反应，简称**加聚反应**。加成聚合反应的特点为：单体分子发生加成反应，产物由众多单体加成得到，不脱去小分子，理想情况下反应物全都转化为产物，没有质量损失。

烯烃的加成聚合。

乙烯在一定条件下能发生加成聚合反应生成聚乙烯，反应方程式为：



该反应可以看作每个 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 中的 π 键打开，形成结构单元 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ，依次首尾相连生成新的 σ 键得到聚合物。乙烯是**单体**，聚乙烯叫作**加成聚合物**，简称**加聚物**， $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 叫作**链节**，也叫作**重复结构单元**。

n 叫作**聚合度**，表示分子中链节的数量， n 的具体数值不确定，以实际得到的分子为准，通常只是个大概的数值。聚合物的相对分子质量等于链节的相对分子质量乘以链节数。

不对称烯烃（双键的两个碳不完全相同）发生加聚反应时，生成的聚合物中各单体通常按照相同的方向有序排列。作为练习，请写出氯乙烯 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 、丙烯 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、丙烯腈 $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ 加成聚合所得到的高分子的结构简式。

炔烃的加成聚合。

乙炔在催化剂的作用下能发生加成聚合反应生成聚乙炔，反应方程式为：

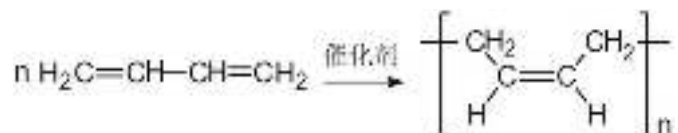


聚乙炔的碳原子全都采取 sp^2 杂化，可以形成很大的共轭结构，所有 π 电子都在这个很大的 π 键中自由移动，有类似金属导体中自由电子的性质，因此聚乙炔材料有导电性。

需注意，聚合物的命名根据是单体，而非链节，聚乙烯是乙烯为单体得到的聚合物，聚乙炔是乙炔为单体得到的聚合物，不要因为聚乙炔分子的链节与烯烃相似而命名错误。

共轭二烯烃的加成聚合。

与 1,4-加成反应类似，共轭二烯烃也能生 1,4-加成聚合反应，例如 1,3-丁二烯发生 1,4-加成聚合的反应：



该反应可以看作 1,3-丁二烯的 2 个 $\text{C}=\text{C}$ 键的 π 键分别打开，在中间新生成 1 个新的 π 键，同时两端生成新的 σ 键，依次首尾相连。1,3-丁二烯的 1,4-加成产物以顺式聚 1,3-丁二烯为主。

由于空间位阻和中间体稳定性的关系，通常共轭二烯烃优先生成 1,4-加成聚合的产物，实际产物需要根据单体分子的结构以及反应条件具体确定。

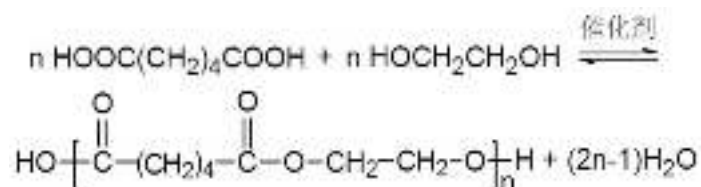
26.1.2 缩合聚合反应

缩合反应也能制备合成高分子。缩合反应是由 2 个或多个分子生成较大分子共同脱去 1 个或多个小分子的反应。例如，酯化反应是醇与羧酸生成羧酸酯，同时脱去水；成肽反应是羧酸与胺生成肽（酰胺），同时脱去水，都属于缩合反应。

缩合聚合反应简称缩聚反应。若 2 种或多种不同单体分子共同发生缩聚反应，则单体分子要么有至少 2 个相同的官能团，要么有 2 种不同的官能团。若只有 1 种分子单体发生缩聚反应，则单体分子需含有至少 2 种官能团，在反应中同时扮演不同的角色。

二元醇与二元羧酸合成聚酯。

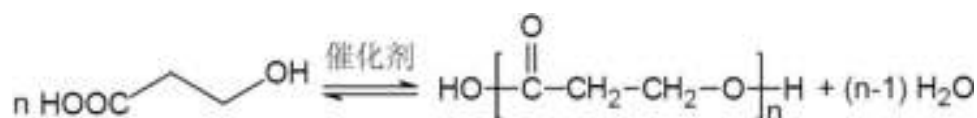
二元醇与二元羧酸发生缩聚反应，每个二元醇和二元羧酸都分别生成 2 个酯基，依次首尾相连，得到高分子。例如乙二醇与己二酸发生缩合聚合，生成聚乙二醇己二酸酯的反应：



书写缩聚产物的方式与加聚产物类似，中括号内的部分为链节，括号外两端的的部分叫作**端基原子团**或**端基原子**。缩聚产物通常需要专门写出端基原子(团)，加聚产物通常不需要。书写缩聚反应的方程式时，需注意不要遗漏脱去的小分子，并认真计算各物质的系数。

羟基羧酸合成聚酯。

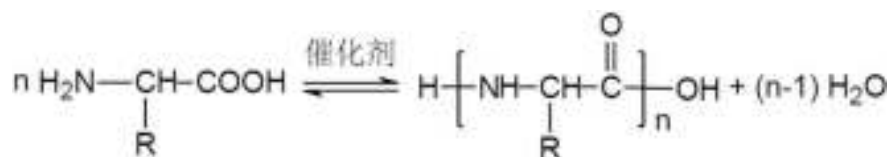
若一个分子内同时有 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ ，则这一种分子就能发生缩聚反应。一个分子的 $-\text{OH}$ 与另一个分子的 $-\text{COOH}$ 发生酯化反应，依次首尾相连，生成相应的聚酯。例如丙醇酸发生缩聚反应：



若同一个分子内有 2 个能发生反应的取代基，也有可能发生分子内反应。五元环和六元环是较稳定的环状结构，通常若能生成五元环或六元环，则发生分子内反应的可能性较大，若分子内反应生成的是含碳数很少或很多的环，则较难发生分子内反应，主要发生缩聚反应。

制备多肽。

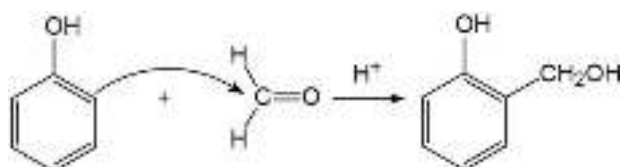
一个氨基酸的 $-\text{NH}_2$ 与另一个氨基酸的 $-\text{COOH}$ 生成肽键 $-\text{CO}-\text{NH}-$ ，脱去 1 个 H_2O ，生成二肽。生成的二肽仍有 1 个 $-\text{NH}_2$ 和 1 个 $-\text{COOH}$ ，能继续与其他氨基酸分子的 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{NH}_2$ 反应生成新的肽键，得到三肽。继续下去最终能得到高分子肽链，反应方程式为：



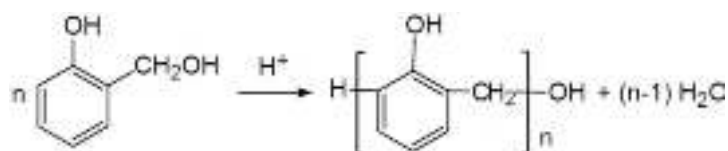
多肽既能由同一种氨基酸聚合而成，也能由多种不同的氨基酸聚合而成。生物体中的天然多肽链由 20 种基本氨基酸按照一定顺序聚合而成。

制备酚醛树脂。

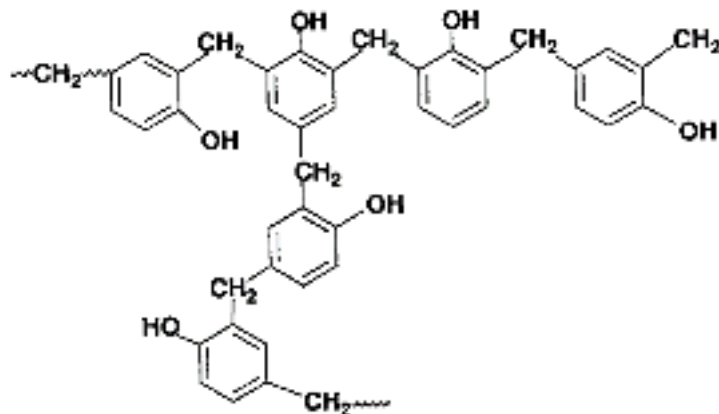
苯酚的羟基邻位的 C 由于受到羟基吸电子作用的影响，使得该 C-H 键中的电子对更靠近 C，导致该 C 显负电，H 显正电。甲醛分子的 C=O 键的电子对偏向 O 原子，导致 C 显正电，O 显负电。在酸或碱的催化下，苯酚中显负电的邻位 C 与甲醛中显正电的羰基 C 结合，生成 C-C 键。苯酚上脱下的 H 与甲醛的 O 结合生成醇，得到邻羟甲基苯酚，反应方程式为：



邻羟甲基苯酚能发生缩聚反应，酚羟基另一个邻位上显负电的 C 能与另一个分子的 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 上显正电的 C 生成 C—C 键，脱去 1 个 H_2O ，得到高分子酚醛树脂，反应方程式为：



碱性条件下，苯酚与甲醛还能生成二羟甲基苯酚和三羟甲基苯酚，能与 2 个或 3 个单体相连，成为高分子中的“节点”，使酚醛树脂具有网状结构：



树脂原指从植物中提取、加热会变软并有一定流动性的物质，被当作“树的脂肪”，后来将所有加热会变软并有一定流动性的高分子都统称为“树脂”，对化学结构通常没有特别要求。

26.2 高分子材料

高分子是一类重要的材料，根据高分子材料的用途和性能分为两类：通用高分子材料与功能高分子材料，前者应用非常广泛，后者有特殊的性能。

26.2.1 通用高分子材料

通用高分子材料主要包括塑料、合成纤维、合成橡胶、粘合剂、酚醛树脂、脲醛树脂等，它们的主要特点就是“通用”，用途非常广泛，如制造日常生活中的塑料、衣服、轮胎、胶水等。

塑料。

塑料的主要成分是树脂，主要化学成分为聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等烯烃的聚合物，以及酚醛树脂、脲醛树脂等。常见塑料的结构单元之间通过 C—C 键相连。

为了改善塑料的性能,可以在塑料中加入增塑剂以增强可塑性,加入热稳定剂以增强耐热性,加入着色剂以改变塑料的颜色等。聚乙烯和酚醛树脂是两种简单且重要的塑料,以它们为例学习塑料的结构、性质与用途。

聚乙烯由乙烯聚合生成,按照合成方法可以分为高压聚乙烯和低压聚乙烯。

高压聚乙烯由乙烯在高温、高压、催化剂作用下加聚合成,还需要引发剂引发。高压聚乙烯的相对分子质量较小,大多有很多支链,支链的存在阻碍聚乙烯分子相互靠近,导致分子间作用力较小,熔点较低、密度较小,是**低密度聚乙烯**。

低压聚乙烯由乙烯在高温、较低压强、催化剂作用下加聚合成。低压聚乙烯的相对分子质量较大,是没有支链的线性结构,聚乙烯分子间的距离可以较近,从而有较大的分子间作用力,导致熔点较高、密度较大,是**高密度聚乙烯**。

由于聚乙烯分子中的C之间全都以C—C键相连,能绕键轴自由旋转,因此聚乙烯在外力作用下较容易拉伸、压缩、卷曲,有一定弹性。此外,由于聚乙烯中主要为较难发生反应的C—C键和C—H键,因此化学性质较稳定,可耐磨、耐高温、耐化学腐蚀,用途非常广泛,但极难被自然降解,会造成一系列环境问题。

酚醛树脂由酚和醛在酸或碱的催化作用下缩聚合成。使用不同酸碱性的催化剂,得到的酚醛树脂的性质也有所不同。酸催化合成的酚醛树脂是线性结构,酚与醛按照1:1的配比生成羟甲基苯酚,再进行聚合。碱催化合成的酚醛树脂是网状结构,生成大量二羟甲基苯酚、三羟甲基苯酚,成为网的节点。

有网状结构的高分子受热后不会软化或熔融,也不溶于各类溶剂,主要用于制作绝缘、隔热、难燃、隔音等设备,因此碱催化合成的酚醛树脂只有“酚醛”的成分,没有“树脂”的性质,只是出于习惯依旧命名为“酚醛树脂”。

合成纤维。

纤维原指像丝一样的物质,主要用于纺织业。天然纤维主要用于制作服装和包装。天然纤维主要分为植物纤维、动物纤维。植物纤维的主要成分是纤维素,如棉花、亚麻等。动物纤维的主要成分是蛋白质,如蚕丝、羊毛等。

常用的合成纤维有:棉纶、腈纶、维纶、氯纶、丙纶等。合成纤维有与天然纤维相似的丝状形状和较稳定的化学性质,合成纤维还有强度更高、弹性更好、耐腐蚀、不缩水、质量较轻、隔热性能好等特点。常见的合成纤维是聚对苯二甲酸乙二醇酯,由对苯二甲酸和乙二醇缩聚而成。

聚酯纤维和聚酰胺纤维是两种简单且重要的合成纤维,以它们为例学习塑料的结构、性质与用途。

聚酯纤维由羧酸与醇聚合得到。产量最大的涤纶的化学名称是聚对苯二甲酸乙二醇酯,单体是对苯二甲酸和乙二醇。涤纶纤维有强度大、耐磨、易洗、快干、保型性好,但透气性和吸湿性差等特点,主要用于服装、床上用品、绝缘材料等。

聚酰胺纤维由羧酸与胺聚合得到，尼龙 66（也叫作棉纶 66）是一种常用的聚酰胺纤维，化学名称是聚己二酰己二胺，单体是己二酸和己二胺，名称中“66”分别代表两种单体中碳的个数。尼龙 66 不溶于普通溶剂，熔化温度很高，耐磨性和强度都很好，并且外观与天然丝非常相似，可用于制作降落伞、渔网等对可靠性要求较高的装备。

合成橡胶。

天然橡胶是从橡胶树中提取的胶乳，经凝固、干燥后制得，有很好的可塑性和弹性，于是将有良好可塑性和弹性的合成高分子材料都叫作**合成橡胶**。

合成橡胶多由共轭二烯烃通过 1,4-加成聚合制得，也能由共轭二烯烃与单烯烃共聚制得。常见的合成橡胶有：丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、乙丙橡胶、硅橡胶等，是轮胎、电线的绝缘包装的主要材料。除了良好的可塑性和弹性之外，合成橡胶还有耐磨、耐油、耐寒、耐热、耐腐蚀等特点。

由于很多合成橡胶是线性结构，因此高分子链较柔软，形状难以固定。为了增强合成橡胶的弹性和强度，经常在橡胶中加入硫化剂，通过在高分子链之间生成二硫键—S—S—，使橡胶形成网状结构，从而有更强的弹性和强度，该过程叫作**橡胶的硫化**。加入的硫化剂不宜过多，否则反而会让橡胶失去弹性。

26.2.2 功能高分子材料

在分子中引入特定的基团，或形成特定的结构，能得到有特定功能的高分子材料。

高吸水性树脂。

高吸水性树脂有很强的吸水性，能在干旱地区吸收水分供植物供水，或制作婴儿纸尿裤。制备高吸水性树脂的主要思路就是在高分子中引入大量强亲水基团。一种方法是通过对纤维素、淀粉等亲水的天然高分子进行改造，进一步增强其亲水性。例如，让淀粉与丙烯酸钠反应，生成以淀粉为主链的共聚物，同时具有羧酸钠的强吸水性。另一种方法是直接人工合成带有强亲水基团的高分子，如直接人工制备聚丙烯酸钠。

高分子分离膜。

一些高分子材料能形成有大量孔径大小一致的小孔的滤膜，只允许水等体积较小的分子通过，而蛋白质、土壤颗粒等体积较大的分子不能通过，从而能将水净化或将溶质浓缩，可用于浓缩果汁、乳制品加工、提纯药物、血液透析等。

导电高分子。

聚乙炔等高分子中有大的共轭体系，共轭体系中的 π 电子能在整个分子的范围内自由移动，让高分子有类似金属自由电子的性质，可用于制作电学器件。

其他高分子材料。

还有很多其他用途的功能高分子，如用于显示屏的液晶高分子，有生理功能的医用高分子，有特定颜色的高分子涂料等。

小结

本章主要学习合成高分子的制备、结构、性质、功能，需重点理解单体、链节、聚合度等概念，能正确书写制备合成高分子的化学方程式，根据反应方程式计算相关数据，根据单体的官能团推测高分子的性质及功能。

第二十七章 化学实验原理

虽然高中化学知识以理论知识为主，但化学本质上是一门实验科学，化学实验是化学的基础，化学的知识和理论都来自对实验现象的观察、分析和总结。

由于化学实验大都有一定危险性，中学较少实际进行化学实验操作，对化学实验的学习以理论为主。本章学习化学实验的一般性原理，分析或设计实验装置和操作步骤时通常需要遵循这些原理，结合实际情况选用合适的仪器和试剂。

27.1 物质的获取

化学研究中，获取要研究分析的物质是最基础、最重要的工作。获取物质的途径主要有两种：直接从自然界中提取、通过化学方法制备。

27.1.1 物质的分离和纯化

研究物质的物理和化学性质时，通常需要使用纯净物或均匀的分散系作为研究对象，研究纯净物或分散系的性质。否则，若在掌握单一成分的性质之前直接研究混合体系，就难以确定产生作用的究竟是哪一种或哪些成分。

然而，自然界中极少存在单一的纯净物，绝大多数物质都是成分非常复杂的混合物。为了获得成分单一的纯净物，需要对物质进行分离和纯化。化学史上，物质的分离和纯化是开启真正意义上的化学研究的第一步。

对物质进行分离和纯化的原理同样是“结构决定性质，性质决定行为”：由于不同物质具有不同的物理或化学性质，导致它们在相同的物理或化学条件下产生不同的行为，从而可以将它们分离。

利用聚集状态（熔沸点）分离。

若混合物中不同物质的熔点或沸点相差较大，在某一温度和压强下，各物质处于不同的聚集状态（固态、液态、气态），就能利用熔沸点的差异将它们分离。

若在常温常压下，两种组成成分（简称“组分”）中一种是固体，另一种是液体，可以用**过滤**的方法将它们分离。若两种固体的熔点相差较大并且不互溶，可以通过升温将其中一种熔化为液体，并保持温度过滤。

若两种组分在常温常压下都是液体，但沸点相差较大，可以用**分馏**的方法将它们分离，将温度升高至高于沸点较低的组分、远低于沸点较高的组分，让沸点较低的组分变成气体，沸点较高的组分仍是液体。

利用溶解性分离。

若混合物中不同组分在某种溶剂中的溶解性相差较大，可以通过将易溶的组分溶解在溶剂中，过滤掉不溶解的组分，再蒸发溶剂，从而实现分离的目的。

例如， BaCl_2 和 BaSO_4 的混合固体，可以用水将 BaCl_2 溶解，过滤并干燥后

得到 BaSO_4 固体，将溶液中的水蒸发并干燥后得到 BaCl_2 固体。

有些物质的溶解度随温度明显变化，有些溶质的溶解度几乎不随温度变化。利用这个特点，可以先用热的溶剂将混合物溶解，再缓慢降低温度，让溶解度随温度变化较大的物质结晶析出，另一种物质仍留在溶液中。

例如， NaCl 的溶解度随温度变化不大， KNO_3 的溶解度随温度升高显著增大，可以先用热水将混合物溶解，再缓慢降低温度析出 KNO_3 晶体。

重结晶是重要的纯化方法，也是制备高纯度的晶体单质的重要方法。当需要制备纯度很高的固体单质或晶体时，可以先用溶剂将其溶解，再缓慢蒸发溶剂，固体单质将以晶体的形式缓慢析出。溶剂蒸发的速度越慢，重结晶得到的晶体的纯度越高、晶体的体积越大。对于溶解度随温度变化较大的溶质，可以用先加热溶解、再降温析出的方法。

利用极性分离。

根据相似相溶原理，极性大的物质易溶于极性溶剂、难溶于非极性溶剂，极性小的物质易溶于非极性溶剂、难溶于极性溶剂。

常用的极性溶剂有水、乙醇、甲醇、乙酸等。常用的非极性溶剂有油脂、石油、石油醚、苯、四氯化碳等。中等极性的溶剂有乙酸乙酯、丙酮、氯仿（三氯甲烷）等。常见的有机溶剂中只有四氯化碳和氯仿的密度比水大。

非极性溶剂与极性溶剂不能混溶，静置后会分为有清晰界限的两部分，密度较小的在上方，密度较大的在下方，用**分液漏斗**可以将两者分离。

若混合物由极性分子和非极性分子组成，可以用极性溶剂（多为水）和非极性溶剂（多为非极性的有机溶剂）的混合溶液将两者溶解，静置一段时间后两种溶液分层，用**分液**操作将水相与有机相分离，再分别蒸干溶剂，就能得到纯净物。

利用分子体积大小分离。

不同分子的体积大小有所不同。通常情况下，相对分子质量越大、原子数越多的分子体积越大。此外，淀粉、蛋白质、DNA 等生物大分子的体积非常大，显著大于水、简单的小分子，甚至有些生物大分子肉眼可见。

渗析是利用分子体积的显著差异将大分子和小分子分离的方法。渗析使用的分离工具叫作**半透膜**，半透膜有类似筛子的结构，有很多大小均匀的孔径，体积较小的分子可以自由通过，体积较大的大分子不能通过，从而进行分离。

利用亲和性分离。

亲和性表现为不同种类的分子之间相互结合的能力，可以是吸附性、溶解性、静电相互作用等。利用亲和性分离的主要方法是**层析法**，也叫作**色谱法**，是有机化学中很常用的分离方法，其基本原理为：利用混合物中不同组分与介质的亲和性的差异实现分离。

层析法的分离装置分为两部分：固相和液相。固相通常是有一定长度的硅胶板或硅胶柱，液相是流动的溶剂。有的物质与固相结合紧密、与液相结合较弱，较难被溶剂带动；有的物质与固相结合较弱，与液相结合紧密，容易被溶剂带动。

先将混合物固定在固相的一端，再用溶剂持续冲刷，在流动的溶剂的冲刷带动下，与液相结合更紧密的物质移动较快，与固相结合更紧密的物质移动较慢，各组分由于移动快慢不同，从而实现分离。

硅胶板进行层析的具体操作为：先将混合物涂在硅胶板靠近下方的某一位置，将硅胶板底部浸润在溶剂中，混合物不与溶剂直接接触。在毛细现象的作用下，溶剂沿着硅胶板爬升，并带着混合物一起爬升。由于不同物质与硅胶板和溶剂的结合能力不同，导致不同物质随溶剂爬升的速度和高度不同，从而实现分离。

色谱柱进行层析的具体操作为：将混合物放在色谱柱的顶端，用溶剂从色谱柱的顶端自上而下进行冲刷，带动组分向下移动，不同组分先后被冲刷出来，从而实现分离。

27.1.2 物质的合成

对于自然界不存在、或不大量存在、或聚集度较低的物质，经常需要通过化学方法合成，合成新的化学物质是化学研究和化工生产的重要应用。

合成化学品的理论依据就是已经学习的化学的理论和知识，包括元素和物质的结构和性质，化学反应的热效应、反应速率、化学平衡等。根据要合成的目标产物的相关知识，选择恰当的原料，设计反应装置和流程。

合成化学品的过程通常分为确定目标产品、选择原料、确定反应原理、设计反应路径、设计反应装置、控制反应条件、分离提纯产品等步骤。

确定目标产品：明确要合成的物质。

选择原料：利用化学知识，根据可以生成目标产物的化学反应，选取使用的原料。通常根据产物中所含的元素，结合已经掌握的化学反应分析推理。对于有多种合成方式的物质，需考虑到安全性（优先使用无毒、无害、不易燃、不易爆的试剂）、便捷性（固体比液体更方便取用，液体比气体更方便取用）、生产效率（气相和液相反应比固相反应速率更快）、价格便宜等。

确定反应原理：根据选用的原料确定反应原理，需考虑化学反应的性质，以及反应物和产物的性质等。化学反应的性质主要包括：反应的热效应，是吸热还是放热、吸放热的多少；化学平衡，能否进行完全；反应速率，反应剧烈、缓慢还是适中；是否有副反应，主反应和副反应所占的比例等。

反应物和产物的性质主要包括：物理性质，是固态、液态、还是气态，是否易挥发或易溶解，密度比空气或水大还是小，有无特殊的颜色或气味；化学性质，

能否稳定存在, 是否易被空气氧化, 是否与体系中的其他物质发生反应, 是否容易分解为其他物质, 是否会发生聚合; 安全性, 是否有毒、易燃、易爆等。

设计反应路径: 从原料出发, 合成目标产物通常有多种路径可实现, 此时需根据各反应类型和反应物的性质特点, 设计最为合理的路径。例如, 用 H_2 和 O_2 制备纯 H_2O , 既能通过燃烧反应, 也能通过燃料电池的方式, 前者非常剧烈且难以控制, 后者反应温和可控还能产生方便存储和使用的电能。有机合成往往需由多个步骤的反应完成, 设计合成路线是有机化学的重要内容。

设计反应装置: 根据反应路径、反应的性质、原料和产物的性质, 以及各类设备仪器的功能和特点, 选用合适的反应装置并进行搭建。

控制反应条件: 根据反应原理和实际进行中监测到的现象, 适当控制反应条件。例如, 若反应速率太慢, 可以适当升高温度或使用催化剂; 若反应过于剧烈, 可以缓慢逐渐加入反应物、或降低反应物浓度、或降低温度; 若化学平衡导致进行得不够完全, 可以适当改变条件、或及时将产物从反应体系中分离。

分离提纯产品: 分离提纯得到纯净的产品。

27.2 物质的检验与含量的测定

物质的检测是化学分析的重要内容, “检”是定性地检验物质的成分和种类, 即“是什么”, “测”是定量地测定物质的含量, 即“有多少”。

27.2.1 物质的检验

检验物质的目的是确定物质的成分、结构等信息, 通过实验获取未知物质的特征、性质和反应等信息, 同已经掌握的知识和理论进行比对, 若相一致就能得知物质的具体种类, 有时还需要使用排除法。检验物质的方法主要有物理方法和化学方法。

物理检验方法。

物理检验方法不改变物质的化学成分, 直接检验物质的物理性质或参数。

根据物质状态: 根据物质在常温常压下的聚集状态、颜色、气味、溶解性、密度、导电性等, 可以大致确定其类型范围。如蓝色溶液可能含 Cu^{2+} , 红色或黄色溶液可能含 Fe^{3+} , 浅绿色溶液可能含 Fe^{2+} , 有良好的导电性、延展性、导热性、金属光泽的固体通常是金属, Cu 有特有的紫红色金属光泽, 常温常压下是液态金属只有 Hg , H_2S 有臭鸡蛋气味, Cl_2 是黄绿色气体, 氯水是浅黄绿色液体, Br_2 的四氯化碳溶液显红棕色, I_2 的四氯化碳溶液显紫色等。

焰色反应: 金属元素在火焰中灼烧时, 各金属元素会呈现各自独特的颜色, 该现象能用于检验金属元素的存在。特别是 Na 、 K 等没有特征化学反应和特殊颜色的金属 (离子), 主要通过焰色反应检验。

红外光谱和紫外光谱的原理为：不同的化学键对不同波长的红外线或紫外线的吸收能力不同。用不同波长的红外光或紫外光透过分子(溶液)照射到屏幕后，可以得到通过分子之后抵达屏幕的各波长的光的情况，从而得知分子对各波长的光的吸收情况。把用仪器测得的光谱与已知各官能团的特征光谱进行比对，就能得知分子可能含有的官能团。

质谱使用具有很高能量的微观粒子轰击分子，把分子打碎成为一些带电荷的碎片（类似于把拼接小球模型打碎成几部分）。通过检测不同碎片的荷质比，可以得知各碎片的相对分子质量，结合化学键断裂难易的规律，能推测出有机分子可能的结构。

核磁共振利用处于不同化学环境中的氢原子的振动情况不同，检测出分子中处于不同化学环境的氢原子的种类和数量，跟已经掌握的不同环境下氢原子的振动规律进行比对，结合对称性、原子等价等规律，能推测出分子可能的结构。

红外光谱、紫外光谱、质谱、核磁共振是检验有机物结构的重要方法，经常将其中的几种方法综合使用。

化学检验方法。

化学检验通常需要通过进行化学反应推测物质的种类，反应前后物质发生变化。需熟练掌握各物质的化学性质、反应现象等知识。下面是一些例子，在平时学习中要注意做好总结。

加入非氧化性酸后，若产生无色无味气体，则气体可能是 CO_2 ， CO_2 可令澄清石灰水变浑浊，原溶液中可能有 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 。若产生无色且有刺激性气味的气体，则气体可能是 SO_2 ， SO_2 有漂白性，溶液中可能有 SO_3^{2-} 或 HSO_3^- 。若产生无色有臭鸡蛋气味的气体，则气体可能是 H_2S ，溶液中可能有 S^{2-} 或 HS^- 。

加入 AgNO_3 溶液后，若产生白色沉淀，则沉淀可能是 AgCl ，溶液中可能有 Cl^- ；若产生浅黄色沉淀，则沉淀可能是 AgBr ，溶液中可能有 Br^- ；若产生亮黄色沉淀，则沉淀可能是 AgI ，溶液中可能有 I^- 。

加入 BaCl_2 溶液后，若产生白色沉淀，则可能是 BaSO_4 或 BaCO_3 ，其中 BaSO_4 不溶于酸， BaCO_3 能溶于酸并产生 CO_2 气体。

若加入碱先产生沉淀，继续加入过量碱沉淀溶解，则原溶液中可能有 Al^{3+} ，先产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀，后溶解生成 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 。若加入酸先产生沉淀，继续加入过量酸沉淀溶解，则原溶液中可能有 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ，先产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀，后溶解生成 Al^{3+} 。若固体既溶于酸又溶于碱，则可能是 Al_2O_3 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

若加入酸产生难溶沉淀，则溶液中可能有 SiO_3^{2-} ，沉淀是 H_2SiO_3 或 H_4SiO_4 。

水和水蒸气能让无色的 $\text{Cu}(\text{SO}_4)_4$ 变成蓝色的 $\text{Cu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

若加入 KSCN 后溶液显血红色，则可能有 Fe^{3+} ；若先加入氧化剂、再加入 KSCN 后显血红色，则溶液中可能有 Fe^{2+} ，也可能原来就有 Fe^{3+} 。

能使淀粉碘化钾溶液（或试纸）显蓝色的物质具有一定的氧化性，也可能本身就有 I_2 。

有机物化学中，能让液溴或溴的四氯化碳溶液褪色的分子可能有 $\text{C}=\text{C}$ 键。不能直接让液溴褪色，但加入 Fe 后让液溴褪色的分子可能有苯环。与液溴或溴水迅速反应生成白色沉淀的分子可能有酚羟基。

能发生银镜反应或使新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶液产生红色沉淀的分子可能有醛基。

加入 FeCl_3 后显紫色的分子很可能有酚羟基。

能与 H_2 在催化剂作用下发生加成反应的分子可能有 $\text{C}=\text{C}$ 键、或 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键、或苯环。

甲烷在空气中剧烈燃烧，产生较明亮的淡蓝色火焰并有水珠产生。乙烯在空气中燃烧时产生明亮的火焰并伴有（不浓烈的）黑烟，乙炔在空气中燃烧时产生明亮的火焰并伴有浓烈的黑烟。

根据有机物完全燃烧后生成的 CO_2 和 H_2O 的物质的量，可以计算出分子中 C 和 H 的数目。若只知道 CO_2 和 H_2O 的比值，能计算出分子中 C 与 H 的数目比。此外，还需考虑分子中含或不含 O 等不同可能。

若已知有机物的分子式，不饱和度是分析推断其官能团及结构的重要依据。1 个双键或环的不饱和度为 1，1 个三键的不饱和度为 2，1 个苯环的不饱和度为 4。根据分子总的不饱和度，可以大致推测出含有的官能团种类及个数。含 C 数较少且不饱和度较大的分子很可能有苯环。 O 也可能参与形成不饱和键。

若已知反应物的种类，根据元素守恒、物料守恒，结合元素的氧化还原特点等规律，可以大致推测产物可能的结构和种类。

苯环上有多个取代基时，对称性和原子等价是非常重要的推断先算。

27.2.2 物质含量的测定

测定物质含量的目的是确定物质的量，属于定量分析。测定物质含量时，需要掌握物质的摩尔质量、摩尔体积等参数或物理化学性质，通过直接称量或利用化学反应间接测算，求得物质的含量。

直接称量。

直接称量是获取物质含量最常用、最简便的方法。对于性质稳定的固体单质，若已知其摩尔质量，则只需称量得到质量就能计算出其物质的量。

对于性质稳定的液体,既能用差值法称量液体的质量(用液体和容器的总质量减去容器的质量),计算出液体的物质的量;也能称量液体的体积,再根据密度计算。

对于性质稳定的气体,在标准状况下,可以用气体摩尔体积 $V_m = 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 计算。若条件是非标准状况,则需使用气体体积总是与物质的量成正比的规律计算,高中化学极少适用理想气体状态方程。

间接测算。

对于测定分散系中溶质的含量、混合物中某组分的含量等较复杂情况,通常需要通过化学反应间接测算。

酸碱中和滴定是以中和反应为基础,测定溶液中酸或碱的含量的方法。滴定时需要选择使用酸碱滴定管和合适的指示剂。

酸式滴定管用于量取酸性或强氧化性溶液,它的下方有玻璃活塞。玻璃活塞对酸和氧化剂稳定,但容易被碱腐蚀。

碱式滴定管用于量取碱性溶液,它的下方有用乳胶管连接的玻璃管,乳胶管内有用控制流速的玻璃珠。乳胶对碱稳定,但容易被酸和氧化剂腐蚀。

常见的 pH 指示剂有石蕊试纸、酚酞试纸、甲基橙、甲基红等,它们在不同 pH 条件下显示不同的颜色。选择指示剂的原理为:优先让溶液从无色变有色,以便于发现变化。也能用电子仪器——pH 计,直接显示溶液的 pH,但 pH 计的实际使用较为麻烦。

滴定时,当溶液接近中性时,pH 容易发生跳跃,只加入 1 滴溶液就能让 pH 发生剧烈变化。根据水的离子积常数 K_w 和 pH 的数学定义,计算在中性附近加入 1 滴酸或碱对 pH 的影响,可以解释这一现象。

选取已知浓度的酸(或碱)作为滴定未知的碱(或酸)的试剂时,应尽量选取相对分子质量较大的溶质,较大的质量更容易称量并有利于减小误差。

返滴定法是一种常用的间接滴定方法。原理为:若要测定未知酸 HX 的浓度,先用已知浓度和体积的过量的碱 BOH 与一定体积的 HX 反应,将 HX 完全消耗,而 BOH 还有剩余。再用已知浓度的另一种酸 HA 返滴定剩余的碱 BOH 至溶液显中性。根据使用 HA 的量计算出过量的 BOH 的量,用 BOH 的总量减去过量的 BOH 的量就算与 HX 反应的量,从而计算出 HX 的物质的量和浓度。

氧化还原滴定是利用氧化还原反应测定物质含量的方法。酸性高锰酸钾溶液显紫红色,重铬酸钾溶液显橙黄色,若被全部还原后则颜色退去。淀粉碘化钾显蓝色,若碘单质被全部氧化则蓝色退去。氧化还原滴定也能使用返滴定法,先将未知还原剂用过量的氧化剂氧化,再用另一种已知的还原剂滴定剩余的氧化剂,从而间接求得未知还原剂的物质的量。未知氧化剂的返滴定同理。

沉淀滴定是利用生成难溶沉淀的反应测定物质的含量的方法。沉淀滴定的使用前提是生成的沉淀溶解度必须非常小或不同沉淀的溶解度相差很大。若溶解度不够小或溶解度相差不够大,则测量结果会有较大偏差。沉淀的相对分子质量也需要尽量大,以减少误差。常用于沉淀滴定的难溶物有 CaCO_3 、 CaC_2O_4 、 BaSO_4 、 BaCrO_4 、 AgX ($\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 I 、 CN)、等。其中,草酸盐等能发生氧化还原反应的试剂还可以联合使用氧化还原滴定与沉淀滴定。

比色法是以前较常用的测定方法,现在已很少使用。比色法的原理为:溶液中溶质的浓度越高,光线通过溶液后被吸收得越多,有一定对应关系。具体方法为:先配置一系列溶质相同、浓度各不相同的溶液,分别测定各瓶溶液的吸光度,根据数据绘制出该溶液的吸光度-浓度曲线。再将未知浓度溶液的吸光度与绘制的曲线进行比较,读取测得的吸光度对应曲线上的浓度值,就是未知溶液的浓度。

27.2.3 化学反应的分析

研究化学反应时,经常需要获取并分析化学反应的热效应、反应速率、化学平衡等信息。

研究反应的热效应时,将反应容器放置在隔热的水浴中,通过测量反应前后水温变化 Δt ,结合水的总质量 m 、水的比热容 c 等数据,使用公式 $Q = cm\Delta t$ 计算反应吸收或释放的热量。

研究反应速率时,经常需要通过降温等方式停止反应,取出一小部分溶液,分离各组分并测定它们的含量,再根据时间计算出平均速率。对于有 pH 变化、颜色变化、气体体积变化等现象的反应,也能通过测量 pH、吸光度、压强等方法求得反应进度。

研究化学平衡时,只需要等反应达到平衡不再发生变化后,测定各组分的含量即可。对于速率非常慢的反应,有可能因为反应速率过慢而观察不到变化,实际上并未达到平衡,需要注意鉴别。可以同时设置相同条件下的正反应和逆反应进行对比,若两者成分相同,则说明反应已达到平衡;若两者成分不同,则说明反应还未进行完全。

27.3 实验安全

安全是化学实验最首要的考虑要素,一切实验都必须在确保安全的前提下才能进行。高中阶段以理论学习为主,主要了解一些关于安全的理论和理念。

27.3.1 人身安全

设计实验装置时,要注意避免搭建可能危害到人身安全的装置,并尽量避免使用有毒有害的试剂。

不得在密闭容器中进行释放大量热量的反应，否则很可能因释放大量热量引发爆炸。

不得在密闭容器中进行产生大量气体的反应，在有限空间内瞬间产生大量气体会引起爆炸，若需要隔离空气可以用气球容纳生成的气体。

不得在密闭容器中进行气体瞬间减少的反应，压强瞬间降低会引起向内爆裂，若有必要同样可以用气球装载反应气体。

使用或产生易燃易爆物质（如氢气、有机物、白磷等）时，需尽量避免使用明火，可以用电磁加热等方法，还要注意控制温度不能过高，以及避免电器产生电火花。

产生的有毒有害气体不能直接排入空气中，酸性气体可以用碱性溶液吸收，碱性气体可以用酸性溶液吸收，无腐蚀性的气体还可以用气球收集。

27.3.2 试剂安全

为确保实验成功，需要保证试剂的安全，不能由于将不该混合的物质混合或发生预想外的反应，让反应物或产物受到污染。

若反应前后气体的体积减少，并使用液封隔绝空气时，需要注意防止倒吸，连通反应容器和溶液的导管通常不伸入液面下，若需接触液面则需使用下大上小的接口（类似倒置的漏斗）以防倒吸。

若使用或产生能跟空气发生化学反应的物质，通常需要视情况提前通入氮气或惰性气体，将空气排出，防止被空气氧化。

27.3.3 环境安全（绿色化学）

绿色化学是实验和生产中的一种环保理念，旨在保护环境、提高资源利用效率，若题目有专门要求，应予以专门考虑。绿色化学涉及的原则主要有三个方面：不生成有毒有害有污染的物质，尽可能使用可再生能源，尽可能实现反应物中的原子转化率为 100%（无副产物或副产物尽量少）。

小结

本章学习分析与设计化学实验的原理和思路，需注意将本章中理念性的知识与化学的具体知识联系起来，培养用理论知识分析和设计化学实验的能力，需要对化学反应的具体现象、常用反应仪器和装置有准确、全面、熟悉的掌握。