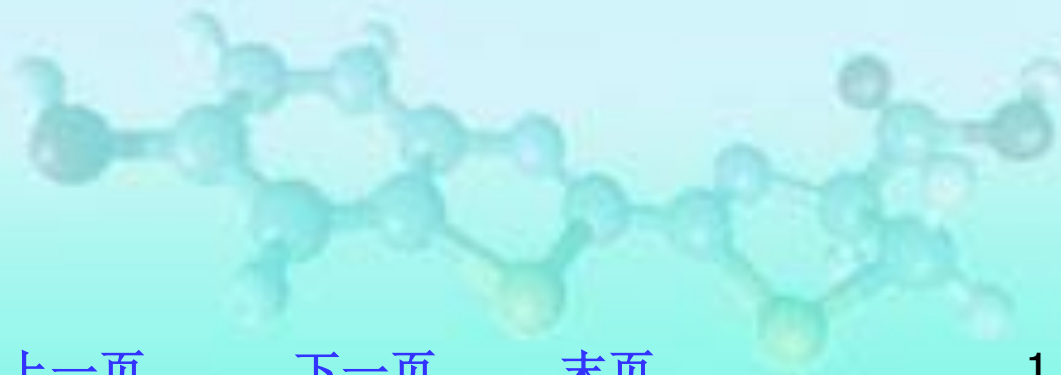


第6章

元素化学与无机材料



[首页](#)

[上一页](#)

[下一页](#)

[末页](#)



本章学习要求

- ❖ 联系物质结构基础知识, 了解单质和某些化合物的熔点、硬度以及导电性等物理性质的一般规律。
- ❖ 联系化学热力学基础知识, 了解单质氧化还原性的一般规律。
- ❖ 联系周期系和电极电势, 明确某些化合物的氧化还原性和酸碱性等化学性质的一般规律。
- ❖ 了解配合物的组成、命名。了解配合物价键理论的基本要点以及配合物的某些应用。
- ❖ 了解重要金属、金属材料、无机非金属材料及纳米材料的特性及应用。



目录

6.1 单质的物理性质

6.2 单质的化学性质

6.3 无机化合物的物理性质

6.4 无机化合物的化学性质

6.5 配位化合物

6.6 无机材料



6.1 单质的物理性质

在目前已发现的112种元素中，单质的存在状态各异，有气态、液态和固态三种。

思考： 单质的物理性质主要与什么因素有关？

答：单质的物理性质与它们的原子结构或晶体结构有关。由于原子结构或晶体结构具有一定的规律性，因此单质的物理性质也有一定的规律性。





6.1.1 熔点、沸点和硬度

单质的熔点、沸点和硬度概述

单质的熔点、沸点和硬度一般具有相同的变化趋势，即熔点高的单质其沸点一般也高，硬度也较大。

➤ 第2、3周期元素的单质

从左到右，逐渐升高，第四主族的元素最高，随后降低；

➤ 第4、5、6周期元素的单质

从左到右，逐渐升高，第六副族的元素最高，随后总趋势是逐渐降低。

即：高熔点、高硬度单质集中在中部，其两侧较低。



1. 单质的熔点

图6.1 单质的熔点(° C)

	IA																VIIA	0
1	• H ₂ -259.34																• H ₂ -259.14	• He -272.2*
2	• Li 180.54	• Be 1278											• B 2079	• C 3550	• N ₂ -209.86	• O ₂ -218.4	• F ₂ -219.82	• Ne -218.67
3	• Na 97.81	• Mg 618.8											• Al 660.37	• Si 1410	• P(白) 41.1	• S(菱) 112.8	• Cl ₂ -100.98	• Ar -109.8
4	• K 63.65	• Ca 839	• Sc 1541	• Ti 1660	• V 1890	• Cr 1857	• Mn 1244	• Fe 1535	• Co 1495	• Ni 1455	• Cu 1083.4	• Ag 419.58	• Ga 29.78	• Ge 937.4	• As(灰) 817*	• Se(灰) 217	• Br ₂ -7.2	• Kr -156.6
5	• Rb 38.89	• Sr 769	• Y 1522	• Zr 1852	• Nb 2468	• Mo 2610	• Tc 2172	• Ru 2310	• Rh 1966	• Pd 1554	• Ag 961.93	• Cd 320.9	• In 156.61	• Sn 231.9681	• Sb 630.74	• Te 449.5	• I ₂ 113.5	• Xe -111.9
6	• Cs 28.40	• Ba 725	• La 918	• Hf 2227	• Ta 2996	• W 3410	• Re 3180	• Os 2700	• Ir 2410	• Pt 1772	• Au 1064.43	• Hg -38.842	• Tl 303.3	• Pb 327.502	• Bi 271.3	• Po 254	• At 302	• Rn -71



2. 单质的沸点

图6.2 单质的沸点(° C)

	IA																VIIA	0	
1	<div>●</div> <div>H₂</div> <div>-252.87</div>	IIA											<div>●</div> <div>H₂</div> <div>-252.87</div>	<div>●</div> <div>He</div> <div>-268.934</div>					
2	<div>●</div> <div>Li</div> <div>1342</div>	<div>●</div> <div>Be</div> <div>2970*</div>												<div>●</div> <div>B</div> <div>2550...</div>	<div>●</div> <div>C</div> <div>3830... ~3930</div>	<div>●</div> <div>N₂</div> <div>-195.8</div>	<div>●</div> <div>O₂</div> <div>-182.962</div>	<div>●</div> <div>F₂</div> <div>-219.62</div>	<div>●</div> <div>Ne</div> <div>-246.048</div>
3	<div>●</div> <div>Na</div> <div>882.9</div>	<div>●</div> <div>Mg</div> <div>1090</div>	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII			IB	IIB	<div>●</div> <div>Al</div> <div>2467</div>	<div>●</div> <div>Si</div> <div>2355</div>	<div>●</div> <div>P(白)</div> <div>280</div>	<div>●</div> <div>S</div> <div>444.674</div>	<div>●</div> <div>Cl₂</div> <div>-34.6</div>	<div>●</div> <div>Ar</div> <div>-185.7</div>	
4	<div>●</div> <div>K</div> <div>760</div>	<div>●</div> <div>Ca</div> <div>1484</div>	<div>●</div> <div>Sc</div> <div>2836</div>	<div>●</div> <div>Ti</div> <div>3287</div>	<div>●</div> <div>V</div> <div>3380</div>	<div>●</div> <div>Cr</div> <div>2672</div>	<div>●</div> <div>Mn</div> <div>1962</div>	<div>●</div> <div>Fe</div> <div>2750</div>	<div>●</div> <div>Co</div> <div>2870</div>	<div>●</div> <div>Ni</div> <div>2732</div>	<div>●</div> <div>Cu</div> <div>2567</div>	<div>●</div> <div>Zn</div> <div>907</div>	<div>●</div> <div>Ga</div> <div>2403</div>	<div>●</div> <div>Ge</div> <div>2830</div>	<div>●</div> <div>As (灰)</div> <div>613**</div>	<div>●</div> <div>Se (灰)</div> <div>684.9</div>	<div>●</div> <div>Br₂</div> <div>58.78</div>	<div>●</div> <div>Kr</div> <div>-152.30</div>	
5	<div>●</div> <div>Rb</div> <div>686</div>	<div>●</div> <div>Sr</div> <div>1384</div>	<div>●</div> <div>Y</div> <div>3338</div>	<div>●</div> <div>Zr</div> <div>4377</div>	<div>●</div> <div>Nb</div> <div>4742</div>	<div>●</div> <div>Mo</div> <div>5560</div>	<div>●</div> <div>Tc</div> <div>4877</div>	<div>●</div> <div>Ru</div> <div>3900</div>	<div>●</div> <div>Rh</div> <div>3727</div>	<div>●</div> <div>Pd</div> <div>2970</div>	<div>●</div> <div>Ag</div> <div>2212</div>	<div>●</div> <div>Cd</div> <div>765</div>	<div>●</div> <div>In</div> <div>2080</div>	<div>●</div> <div>Sn</div> <div>2270</div>	<div>●</div> <div>Sb</div> <div>1950</div>	<div>●</div> <div>Te</div> <div>989.8</div>	<div>●</div> <div>I₂</div> <div>184.35</div>	<div>●</div> <div>Xe</div> <div>-107.1</div>	
6	<div>●</div> <div>Cs</div> <div>669.3</div>	<div>●</div> <div>Ba</div> <div>1640</div>	<div>●</div> <div>La</div> <div>3464</div>	<div>●</div> <div>Hf</div> <div>4602</div>	<div>●</div> <div>Ta</div> <div>5425</div>	<div>●</div> <div>W</div> <div>5660</div>	<div>●</div> <div>Re</div> <div>5627</div>	<div>●</div> <div>Os</div> <div>>5300</div>	<div>●</div> <div>Ir</div> <div>4130</div>	<div>●</div> <div>Pt</div> <div>3827</div>	<div>●</div> <div>Au</div> <div>2808</div>	<div>●</div> <div>Hg</div> <div>356.68</div>	<div>●</div> <div>Tl</div> <div>1457</div>	<div>●</div> <div>Pb</div> <div>1740</div>	<div>●</div> <div>Bi</div> <div>1560</div>	<div>●</div> <div>Po</div> <div>962</div>	<div>●</div> <div>At</div> <div>337</div>	<div>●</div> <div>Rn</div> <div>-61.8</div>	

图6.2 单质的沸点(° C)



3. 单质的硬度

图6.3 单质的硬度(莫氏)

	IA															VIIA	0					
1	H ₂	IIA															H ₂	He				
2	● Li 0.6	● Be 4															● B 9.5	● C 10.0	N ₂	O ₂	F ₂	Ne
3	● Na 0.4	● Mg 2.0	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII			IB	II B	● Al 2~2.9	● Si 7.0	● P 0.5	● S 1.5~2.5	Cl ₂	Ar				
4	● K 0.5	● Ca 1.5	Sc	● Ti 4	V	● Cr 9.0	● Mn 5.0	● Fe 4~5	● Co 5.5	● Ni 5	● Cu 2.5~3	● Zu 2.5	● Ga 1.5	● Ge 6.5	● As 3.5	● Se 2.0	Br ₂	Kr				
5	● Rb 0.3	● Sr 1.8	Y	● Zr 4.5	Nb	● Mo 6	Tc	● Ru 6.5	Rh	● Pd 4.8	● Ag 2.5~4	● Cd 2.0	● In 1.2	● Sn 1.5~1.8	● Sb 3.0~3.3	● Te 2.3	I ₂ 1.2	Xe				
6	● Cs 0.2	Ba	La	Hf	● Ta 7	● W 7	Re	● Os 7.0	● Ir 6~6.5	● Pt 4.3	● Au 2.5~3	Hg	● Tl 1	● Pb 1.5	● Bi 2.5	Po	At	Rn				



4. 主族元素的晶体类型

附表6.1 主族元素的晶体类型

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
H ₂ 分子						H ₂ 分子	He 分子
Li 金属	Be 金属	B 近原子	C 金刚石,原子 石墨,层状	N ₂ 分子	O ₂ 分子	F ₂ 分子	Ne 分子
Na 金属	Mg 金属	Al 金属	Si 原子	P 分子,层状	S 分子,链状	Cl ₂ 分子	Ar 分子
K 金属	Ca 金属	Ga 金属	Ge 原子	As 分子,层状	Se 分子,链状	Br ₂ 分子	Kr 分子
Rb 金属	Sr 金属	In 金属	Sn 原子,金属	Sb 分子,层状	Te 链状	I ₂ 分子	Xe 分子
Cs 金属	Ba 金属	Tl 金属	Pb 金属	Bi 层状,近金属	Po 金属	At	Rn 分子



5. 非金属单质的晶体结构

原子型晶体		分子晶体		分子型晶体			
原子型晶体		金属晶格	分子晶体	分子型晶体			
B		C		N			
	Si	P		O			
		As		S			
			Se		Cl		
			Te		Br		
				I		Ar	
				At		Kr	
						Xe	
						Rn	

金属晶体

金属晶体

附图6.1 非金属单质的分子和晶体结构示意图



C_{60} 的发现

1996年 Kroto, Smalley及Curl三位教授因首先发现 C_{60} 而荣获瑞典皇家科学院颁发的诺贝尔化学奖。

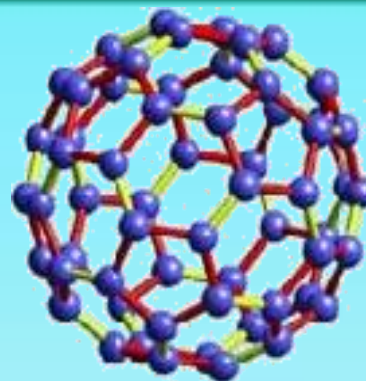
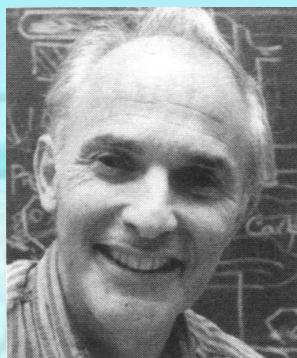
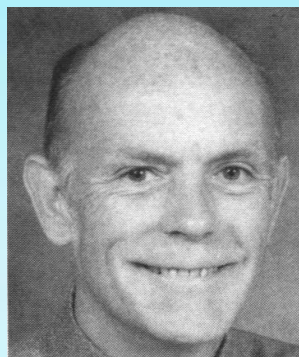


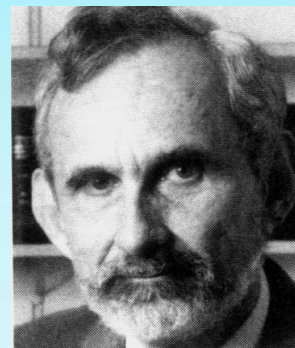
图6.5 C_{60} 结构图



H. W. 克鲁托
Harold W. Kroto



R. E. 史沫莱
Richard E. Smalley



R. F. 柯尔
Robert F. Curl

附图6.2 发现 C_{60} 的三位科学家

[首页](#)

[上一页](#)

[下一页](#)

[末页](#)

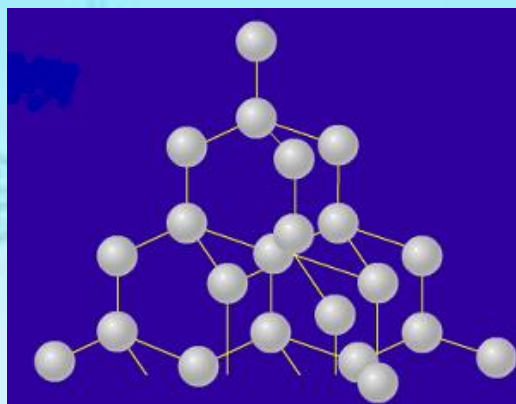


碳的同素异形体

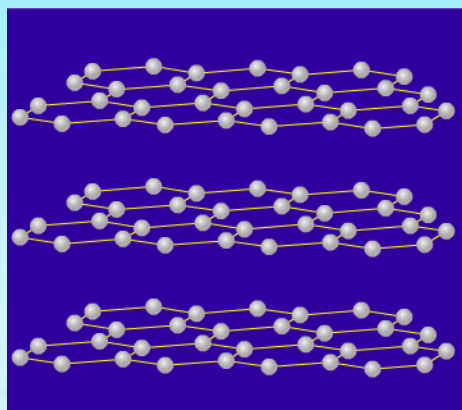
金刚石： sp^3 网格状 硬度大

石墨： sp^2 片层状 润滑性、导电性

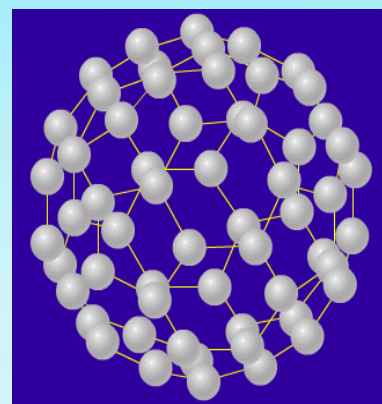
C_{60} ：类 sp^2 球烯 多种优异性能



金刚石



石墨



C_{60}

附图6.3 碳的同素异形体



6.1.2 导电性和能带理论

1. 单质的导电性

金属能三维导电，是电的良导体；许多非金属单质不能导电，是绝缘体；介于导体与绝缘体之间的是半导体，例如Si、Ge等。

思考： 单质中最好的导体是谁？

答：Ag、Cu、Au、Al等是最好的导电材料。

金属的纯度以及温度等因素对金属的导电性能影响相当重要。





图6.6 单质的电导率(MS m^{-1})

图6.6 单质的电导率(MS m ⁻¹)																	VIIA	0	
1	IA													IIIA	IVA	VA	VIA	H ₂	He
2	●	●												●	●	●	●	F ₂	Ne
	Li	Be												B	C	N ₂	O ₂		
	10.8	28.1												5.6 ×10 ⁻¹¹	7.273 ×10 ⁻²				
3	●	●												●	●	●	●	Cl ₂	Ar
	Na	Mg												Al	Si	P	S		
	21.0	24.7	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII			IB	IIB	37.74	3.0 ×10 ⁻⁵	1× 10 ⁻¹⁵	5× 10 ⁻¹⁹			
4	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	Br ₂	Kr
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se			
	13.9	29.8	1.78	2.38	5.10	7.75	0.6944	10.4	16.0	16.6	59.59	16.9	5.75	2.2 ×10 ⁻⁶	3.00	1×10 ⁻⁴			
5	●	●	●	●	●	●		●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	I ₂	Xe
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te			
	7.806	7.69	1.68	2.38	8.00	18.7		13	22.2	8.488	68.17	14.6	11.9	9.08	2.56	3×10 ⁻⁴	7.7× 10 ⁻¹³		
6	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●				Rn
	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		
	4.888	3.01	4.63	3.023	7.7	19	5.18	11	19	9.43	48.76	1.02	5.6	4.843	0.9363				



2. 固体能带理论

以分子轨道理论为基础。以钠为例，两个3s原子轨道可以组合形成两个分子轨道：一个能量较低的成键分子轨道和一个能量较高的反键分子轨道。当原子数目 n 很大时，分子轨道数也很多，这些分子轨道的能级之间相差极小，形成了具有一定上限和下限的能带，由于3s原子轨道之间的相互作用，形成3s能带。

设有1mol Na原子，按泡利不相容原理可以容纳 $2N_A$ 个电子，而1mol Na原子只有 N_A 个电子，只能充满3s能带较低的一半分子轨道，其他一半是空的。此时，3s能带是未满的能带，简称未满带。

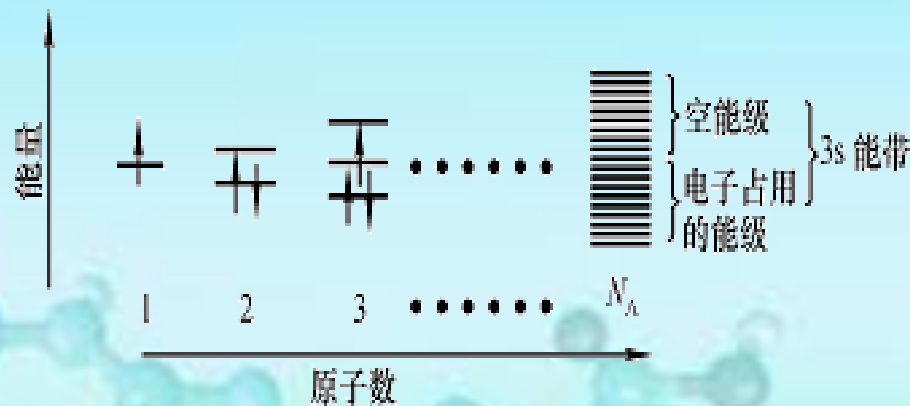
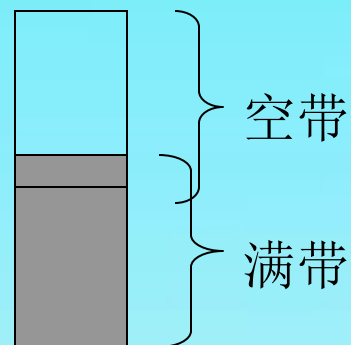
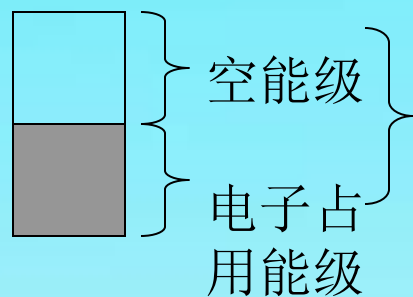


图6.7 金属钠中原子的3s轨道能带示意图

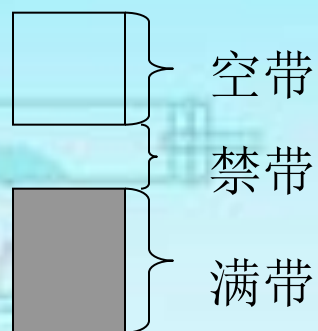


3. 能带理论的应用

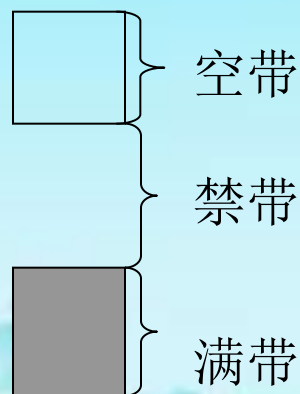
- 金属晶体中存在这种未满的能带是金属能导电的根本原因。
- 绝缘体的特征是价电子所处的能带都是满带，且满带与相邻的空带之间存在一个较宽的禁带。
- 半导体的能带与绝缘体的相似，但半导体的禁带要狭窄得多。



a 导体



b 半导体



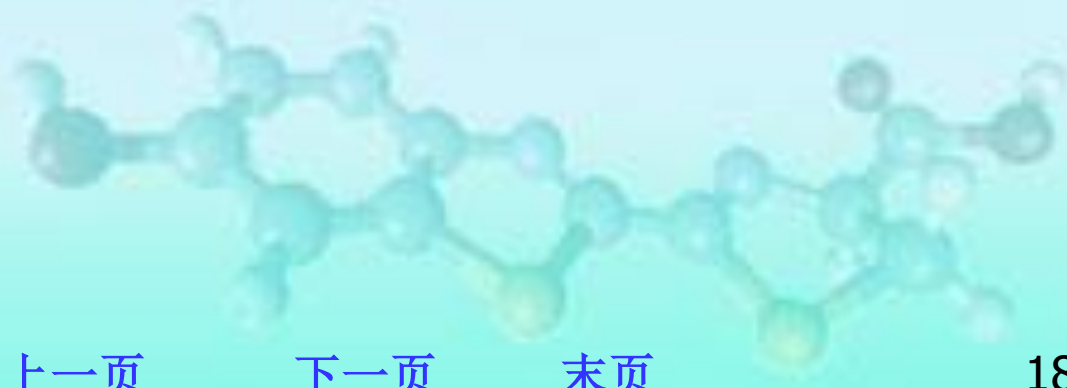
c 绝缘体

图6.8 导体、半导体和绝缘体的能带模型示意图



6.2 单质的化学性质

- 单质的化学性质通常表现为氧化还原性
- 金属单质最突出的性质是它们容易失去电子而表现出还原性
- 非金属单质的特征是化学反应中能获得电子而表现出氧化性，但不少非金属单质有时也能表现出还原性。





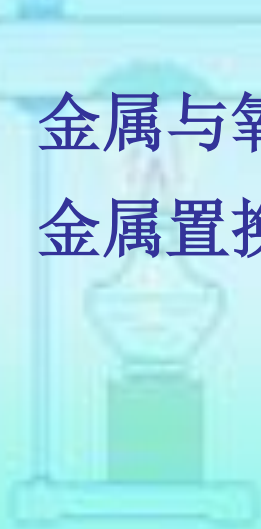
6.2.1 金属单质的还原性

思考1： 金属单质的还原性主要与哪些因素有关？

答：从结构因素考虑，主要与元素的核电荷数、原子半径和最外层电子数有关。

思考2： 金属单质的还原性主要体现在哪些反应上？

- 金属与氧的作用
- 金属置换氢的能力





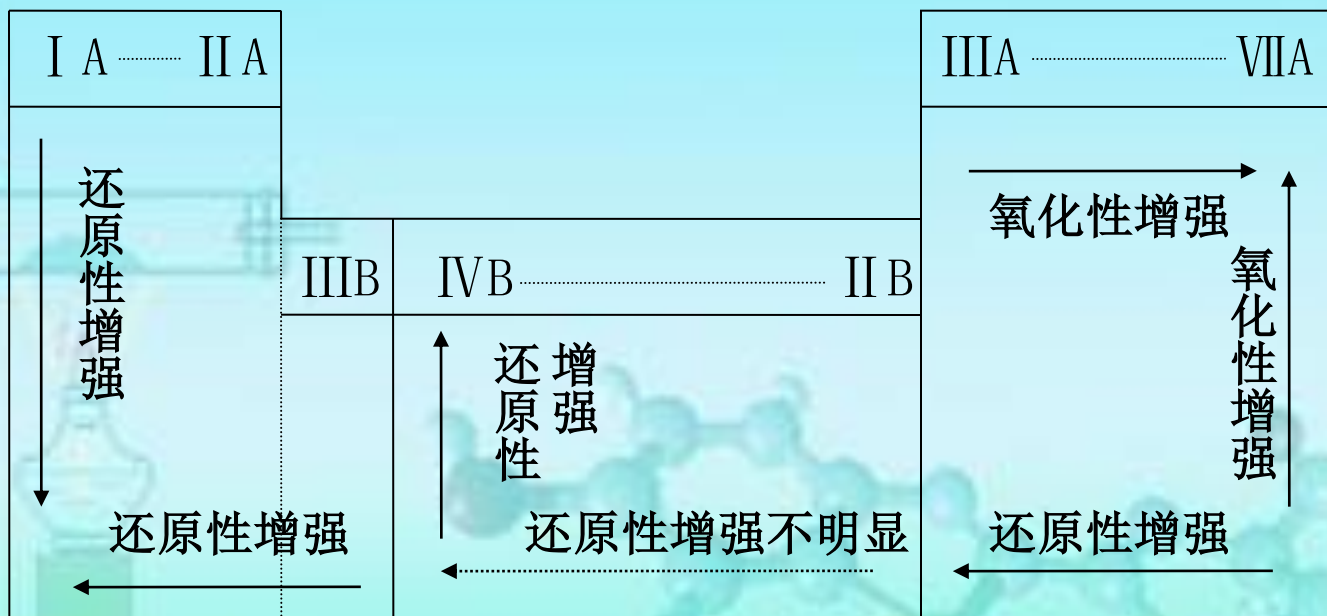
1. 金属单质活泼性规律

➤ 同一周期

在短周期中，从左到右金属单质的还原性逐渐减弱。在长周期中的递变情况和短周期一致，但较为缓慢，也有例外。

➤ 同一族

自上而下主副族变化规律相反（IIIB与相邻的主族一致）。



附图6.3 金属单质活泼性规律

2. 温度对单质活泼性的影响*

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K})$$

化学热力学计算结果表明：在873K的高温时，单质与氧气结合的能力由强到弱的顺序大致为：

Ca、Mg、Al、Ti、Si、Mn、Na、Cr、Zn、Fe、H₂、C、Co、Ni、Cu

这一顺序与常温时单质的活泼性递变情况并不完全一致。

温度会影响金属与氧气反应的产物。

对于氧化值可变的金属来说，高温下生成低氧化值的金属氧化物的倾向较大，而常温下生成高氧化值的金属氧化物的倾向较大。例如，铁在高温下以生成FeO为主，常温时则以Fe₂O₃为主。

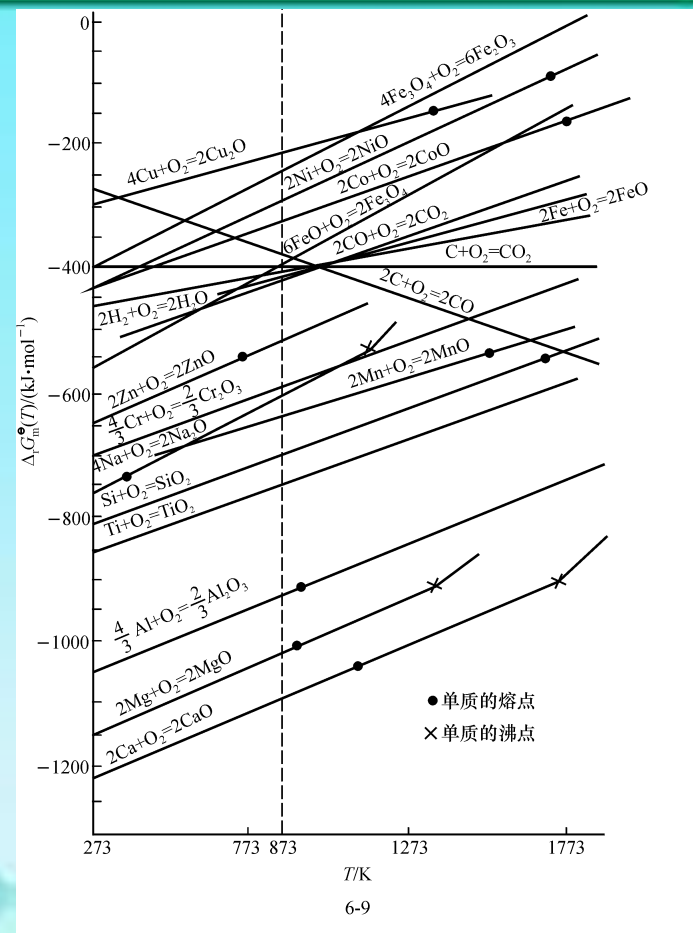


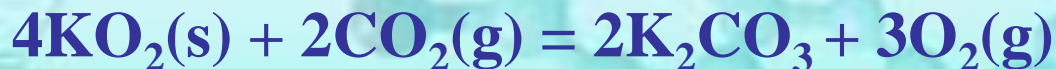
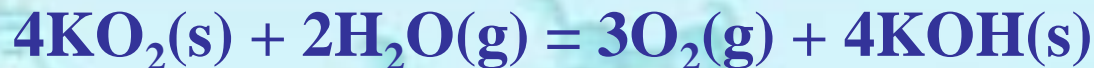
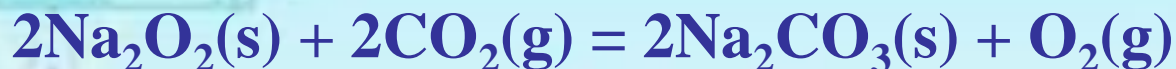
图6.9 一些单质与氧气反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 与温度的近似关系



金属与氧的作用

s区金属与空气作用生成正常的氧化物，也生成部分过氧化物(Li、Be、Mg除外)，在纯氧气中生成过氧化物。K、Rb、Cs、Ca、Sr、Ba等在过量的氧气中燃烧可以生成超氧化物。

过氧化物和超氧化物都是固体储氧物质，它们与水反应会放出氧气，又可吸收CO₂并产生O₂气，所以较易制备的KO₂常用于急救器或装在防毒面具中：





金属与氧的作用（续）

p区金属元素中只有Al比较活泼，能在空气中与氧反应，但生成致密的氧化膜。

d区元素也比较不活泼，第四周期元素除Cu外可以与氧反应，但Cr、Zn也形成致密的氧化膜。

思考： 副族元素与氧反应的活泼性递变规律同主族元素相比，有何不同？

答： 同一周期：活泼性递变规律基本一致，但副族元素的变化很小，性质比较类似。

同一族：主族元素随周期数增加而增加；

副族元素（除Sc副族）随周期数增加而降低。



3. 金属的溶解

- s区金属与水剧烈反应，置换出水中的氢。
- p区金属(除铟、铊外)和第四周期副族金属(铜除外)的电极电势比氢低，可以与盐酸和稀硫酸反应。
- d区第五和第六周期金属的电极电势比氢高，只能与氧化性的酸(浓硫酸、浓硝酸、王水等)反应。
- 铌、钽、钨、钼、钽、铀等不能溶于王水，可以溶于浓硫酸和氢氟酸的混合酸。
- p区金属中的铝、镓、锡、铅等可以溶解于氢氧化钠。



4. 金属的钝化

金属在空气中会自动氧化生成具有较强保护作用的氧化膜，称为金属的钝化。最易产生钝化作用的有Al、Cr、Ni和Ti以及含有这些金属的合金。

金属的钝化必须满足两个条件：

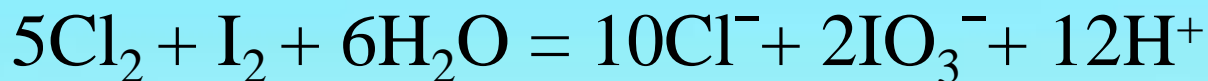
- 金属所形成的氧化膜在金属表面必须是连续的，即所生成的氧化物的体积必须大于金属原有的体积。
- 氧化膜的结构致密，而且具有较高的稳定性，氧化膜与金属的热膨胀系数相差不能太大。



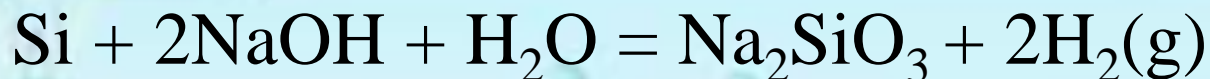
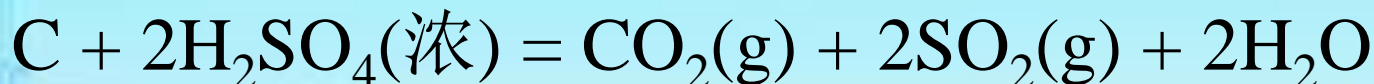


6.2.2 非金属单质的氧化还原性

- 较活泼的非金属单质如 F_2 、 O_2 、 Cl_2 、 Br_2 具有强氧化性，常用作氧化剂。



- 较不活泼的非金属单质如 C 、 H_2 、 Si 常用做还原剂，如：



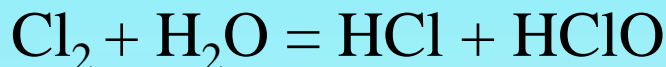
- 一些不活泼的非金属单质如稀有气体、 N_2 等通常不与其他物质反应，常用做惰性介质保护气体。



值得注意的问题:

✓ 歧化反应

有些非金属单质既具有氧化性又具有还原性，其 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 P_4 、 S_8 等能发生歧化反应。



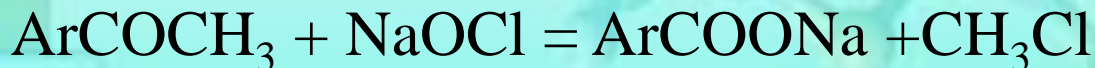
溴和碘在氢氧化钠中倾向于生成溴酸钠和碘酸钠：



次氯酸钠

次氯酸钠可以释放出原子氯，后者有极强的杀菌和漂白作用。因此广泛地用作消毒液和漂白剂。

次氯酸钠在工业上用作氧化剂，可以将芳酮氧化为羧酸：

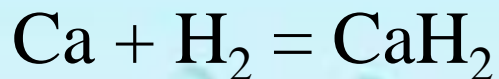
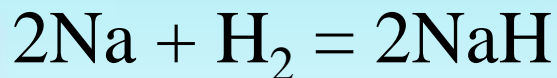




2. 离子型氢化物

氢化物可分为共价型（如HCl），金属型、离子型等。离子型氢化物可以释放原子态氢，在工业上作为强还原剂用于还原醛、酮、酯等羰基化合物。

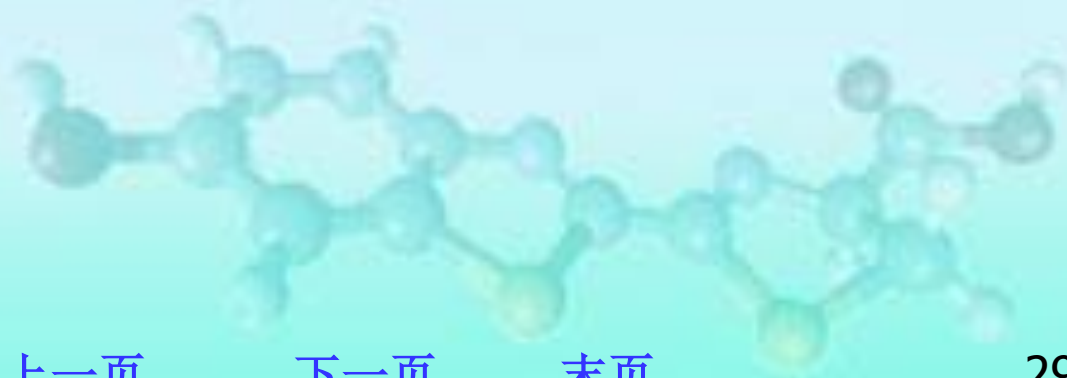
活泼性极强的碱金属和碱土金属可以与氢气发生反应生成离子型氢化物：





6.3 无机化合物的物理性质

无机化合物种类繁多，情况比较复杂。这里依照元素的周期性规律和物质结构，尤其是晶体结构理论为基础，讨论具有代表性的氯化物和氧化物的熔点、沸点等物理性质以及规律。





6.3.1 氯化物的熔点、沸点和极化理论

氯化物是指氯与电负性比氯小的元素所组成的二元化合物。

氯化物概述

NaCl、KCl、BaCl₂等离子型氯化物熔点较高、稳定性好的氯化物在熔融状态可用作高温介质(盐浴剂)，CaF₂、NaCl、KCl等可以用作红外光谱仪的棱镜。过渡型的无水氯化物如AlCl₃、ZnCl₂、FeCl₃等可以在极性有机溶剂中溶解，常用作烷基化反应或酰基化反应的催化剂。性质较稳定的无水氯化物如CaCl₂等常用作干燥剂。



1. 氯化物的熔点和沸点

氯化物的熔点和沸点大致分为三种情况：

- ▶ 活泼金属的氯化物如 NaCl 、 KCl 、 BaCl_2 等是离子晶体,熔点、沸点较高
- ▶ 非金属的氯化物如 PCl_3 、 CCl_4 、 SiCl_4 等是分子晶体,熔点、沸点都很低
- ▶ 位于周期表中部的金属元素的氯化物如 AlCl_3 、 FeCl_3 、 CrCl_3 、 ZnCl_2 等是过渡型氯化物,熔点、沸点介于两者之间



氯化物熔点

表6.2 氯化物的熔点 (单位为° C)

注1: IB~VB, IA~IVA族价态与族数相同;
VIA族为四氯化物, VIB、VA族为三氯化物。
VIIB和VIII族为二氯化物。

注2: Tl、Pb、Bi分别为+1、+2、+3价。

表6.2 氯化物的熔点 (单位为° C)																	0	
IA																	He	
H -114.8 ●																		
IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA												Ne	
Li 605 ●	Be 405 ●	B -107.3 ●	C -23 ●	N -40 ●	O	F												
Na 801 ●	Mg 714 ●	Al 190 ●	Si -70 ●	P -112 ●	S -30 ●	Cl -101 ●												Ar
		IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIIB							
K 770 ●	Ca 782 ●	Sc 939 ●	Ti -25 ●	V	Cr 1150 ●	Mn 650 ●	Fe 672 ●	Co 724 ●	Ni 1001 ●	Cu 430 ●	Zn 283 ●	Ga 77.9 ●	Ge -49.5 ●	As -8.5 ●	Se 205 ●	Br		
Rb 718 ●	Sr 875 ●	Y 721 ●	Zr 437 ●	Nb 205 ●	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd 500d ●	Ag 455 ●	Cd 568 ●	In 586 ●	Sn -33 ●	Sb 73.4 ●	Te 224 ●	I 27.2 ●		
Cs 645 ●	Ba 963 ●	La 860 ●	Hf 319 ●	Ta 216 ●	W	Re	Os	Ir	Pt 370d ●	Au 170d ●	Hg 276 ●	Tl 430 ●	Pb 501 ●	Bi 231 ●	Po	At		



表6.3 氯化物的沸点(单位为° C)

s表示升华; d表示分解; LiCl, ScCl₃的数据有一个温度范围, 本表取平均值。

IA		表6.3 氯化物的沸点(单位为° C)														
HCl -84.9	IIA		s表示升华; d表示分解; LiCl, ScCl ₃ 的数据有一个温度范围, 本表取平均值。										IIIA	IVA	VA	VIA
LiCl 1342	BeCl ₂ 520	BCl ₃ 12.5											CCl ₄ 76.8	NCl ₃ <71		
NaCl 1413	MgCl ₂ 1412	AlCl ₃ 178s											SiCl ₄ 57.6	PCl ₃ 75.5	SCl ₄ -15d	
		IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII B			IB	IIB					
KCl 1500s	CaCl ₂ >1600	ScCl ₃ 825s	TiCl ₄ 136.4	VCl ₄ 148.5	CrCl ₃ 1300s	MnCl ₂ 1190	FeCl ₃ 315d	CoCl ₂ 1049	NiCl ₂ 973s	CuCl ₂ 933d CuCl 1490	ZnCl ₂ 732	GaCl ₃ 201.3	GeCl ₄ 84	AsCl ₃ 130.2	SeCl ₄ 288d	
RbCl 1390	SrCl ₂ 1250	YCl ₃ 1507	ZrCl ₄ 331s	NbCl ₅ 254	MoCl ₅ 268			RhCl ₂ 800s		AgCl 1550	CdCl ₂ 960	InCl ₃ 600	SnCl ₄ 114.1	SbCl ₃ 283	TeCl ₄ 380	
CsCl 1290	BaCl ₂ 1560	LaCl ₃ >1000	HfCl ₄ 319s	TaCl ₅ 242	WCl ₆ 346.7 WCl ₅ 275.6	ReCl ₄ 500				AuCl ₃ 265s AuCl 289.5d	HgCl ₂ 302	TlCl 720	PbCl ₄ 105d PbCl ₂ 950	BiCl ₃ 447		

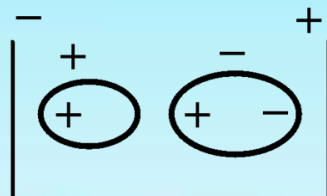


2. 离子极化理论及应用*

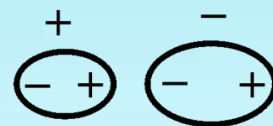
把组成化合物的原子看作球形的正、负离子，正、负电荷的中心重合于球心。在外电场的作用下，离子中的原子核和电子会发生相对位移，离子就会变形，产生诱导偶极，这种过程叫做离子极化。事实上离子都带电荷，所以离子本身就可以产生电场，使带有异号电荷的相邻离子极化。



(a) 不在电场中的离子



(b) 离子在电场中的极化



(c) 两个离子的相互极化

图6.10 离子极化作用示意图



离子极化的结果，使正、负离子之间发生了额外的吸引力，甚至有可能使两个离子的轨道或电子云产生变形而导致轨道的相互重叠，趋向于生成极性较小的键（如下图），即离子键向共价键转变。因而，极性键可以看成是离子键向共价键过渡的一种形式。

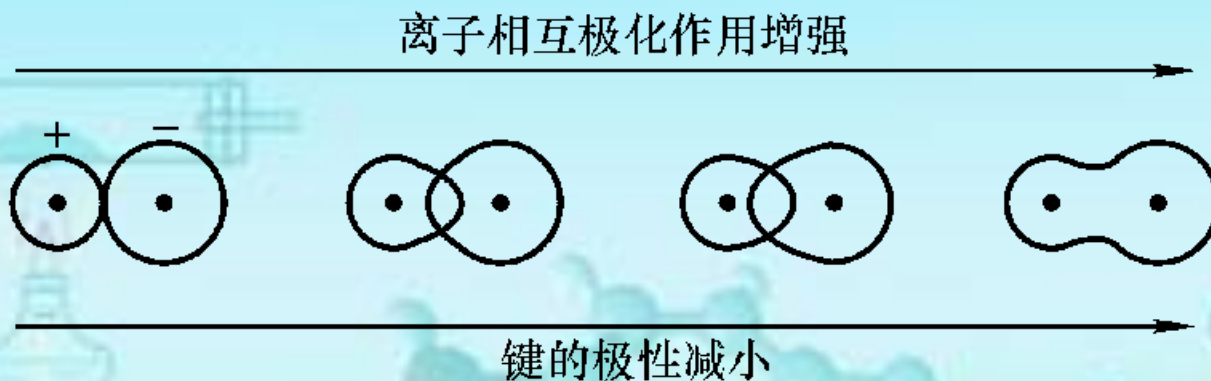


图6.11 离子键向共价键转变的示意图



影响离子极化作用的重要因素*

❖ 极化力（离子使其他离子极化而发生变形的能力）

离子的极化力决定于它的电场强度，主要取决于：

- 离子的电荷 电荷数越多，极化力越强。
- 离子的半径 半径越小，极化力越强。如 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$
- 离子的外层电子构型

8电子构型(稀有气体原子结构)的离子(如 Na^+ 、 Mg^{2+})极化力弱，
9~17电子构型的离子(如 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+})以及18电子构型的离子(如 Ag^+ 、 Zn^{2+} 等)极化力较强。 如 $\text{Ag}^+ \gg \text{Na}^+$

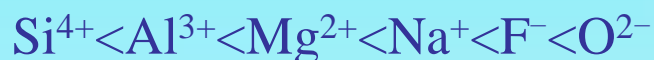




❖ 离子变形性(离子可以被极化的程度)

离子变形性大小与离子的结构有关，主要取决于：

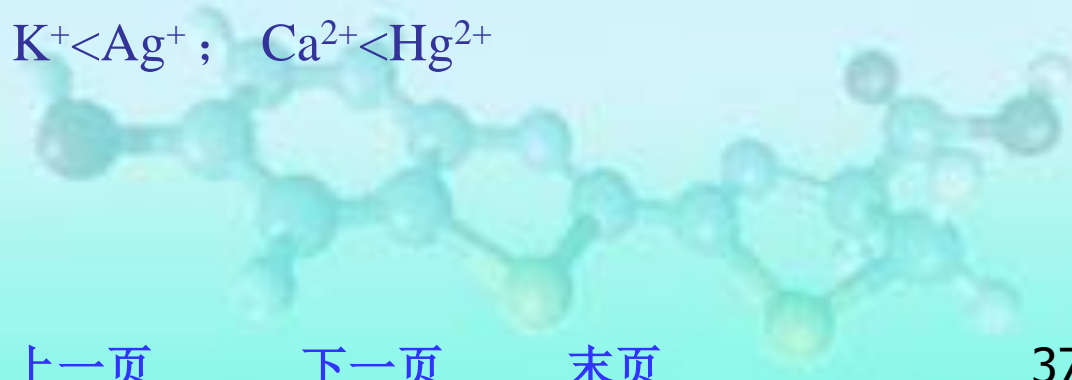
➤ **离子的电荷：**随正电荷的减少或负电荷的增加，变形性增大。



➤ **离子的半径：**随半径的增大，变形性增大。



➤ **离子的外层电子构型：**18、9~17等电子构型的离子变形性较大，具有稀有气体外层电子构型的离子变形性小。





极化对晶体结构和熔点的影响*

以第三周期氯化物为例：

由于 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Si^{4+} 的离子电荷依次递增而半径减小，极化力依次增强，引起 Cl^- 发生变形的程度也依次增大，致使正负离子轨道的重叠程度增大，键的极性减小，相应的晶体由 NaCl 的离子晶体转变为 MgCl_2 、 AlCl_3 的层状过渡型晶体，最后转变为 SiCl_4 的共价型分子晶体，其熔点、沸点、导电性也依次递减。





6.3.2 氧化物的熔点、沸点和硬度

- 金属性强的元素的氧化物是离子型化合物，如 Na_2O 、 MgO ，熔点、沸点大都较高。
- 大多数非金属氧化物是共价化合物，如 CO_2 、 N_2O_5 ，固态时是分子晶体，熔点、沸点低； SiO_2 则是原子晶体，熔点高，硬度大。
- 金属性弱的元素的氧化物属过渡型晶体：其中
低价偏向离子晶体或原子晶体，如 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3
高价偏向共价型分子晶体，如 V_2O_5 、 CrO_3 、 MoO_3
- 原子型、离子型和某些过渡型的氧化物晶体，由于具有熔点高、硬度大、对热稳定性高的共性，工程中常可用作磨料、耐火材料及耐高温无机涂料等。



表6.5 氧化物的熔点(单位为° C)

除标有*、**和VIII族的元素外，所有元素氧化物的价态与族数一致。

*: Rh_2O_3 ; **: Au_2O_3 ; VIII族: +2价。

VA族有下划线的为+3价。

表6.5 氧化物的熔点(单位为° C)																	0	
IA																	He	
H 0																		
		IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
Li >1700 ●	Be 2530 ●											B 450 .	C -56.6	N -102	O -218.4	F	Ne	
除标有*、**和VIII族的元素外，所有元素氧化物的价态与族数一致。																		
*: Rh ₂ O ₃ ； **: Au ₂ O ₃ ; VIII族： +2价。																		
VA族有下划线的为+3价。																		
Na 1275 ●	Mg 2852 ●	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB	Al 2072 ●	Si 1610 ●	P 583 ●	S -72.7	Cl	Ar	
K 350d .	Ca 2614 ●	Sc	Ti 1840 ●	V 690 .	Cr 196 .	Mn 5.9 .	Fe 1369 ●	Co 1795 ●	Ni 1984 ●	Cu 1235 ●	Zn 1975 ●	Ga 1795 ●	Ge 1115 ●	As 315d .	Se 345 .	Br	Kr	
Rb 400d .	Sr 2430 ●	Y 2410 ●	Zr 2715 ●	Nb 1520 ●	Mo 795 .	Tc	Rb	Rh 1125* ●	Pd 870 .	Ag 230d .	Cd >1500 ●	In	Sn 1080d ●	Sb <u>656</u> .	Te 733 .	I	Xe	
Cs 400d .	Ba 1918 ●	La 2307 ●	Hf 2758 ●	Ta 1872 ●	W 1473 ●	Re 297 .	Os	Ir	Pt 550d .	Au 100d** .	Hg 500d .	Tl 717 .	Pb 293d .	Bi <u>825</u> .	Po	At	Rn	



6.4 无机化合物的化学性质

无机化合物的化学性质涉及范围很广。现联系周期系和化学热力学，着重讨论氧化还原性和酸碱性。

6.4.1 氧化还原性

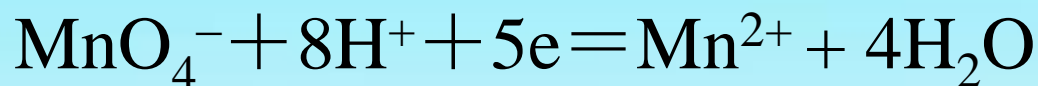
本节选择科学研究和实际工程中应用较多的高锰酸钾、重铬酸钾、亚硝酸盐、过氧化氢为代表，介绍氧化还原性、介质的影响及产物的一般规律。



❖ 高锰酸钾

暗紫色晶体, 常用强氧化剂。氧化能力随介质的酸度的减弱而减弱, 还原产物也不同。

➤ 酸性介质中是很强的氧化剂。还原产物为 Mn^{2+}



$$\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1.506\text{V}$$

➤ 在中性或弱碱性的溶液中, 还原为 MnO_2 (棕褐色沉淀)。

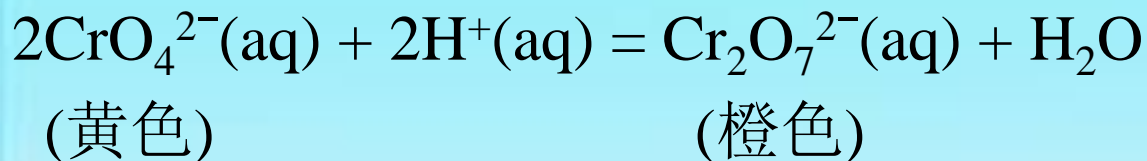
➤ 在强碱性溶液中, 被还原为 MnO_4^{2-} (绿色)



❖ 重铬酸钾

橙色晶体, 常用氧化剂。

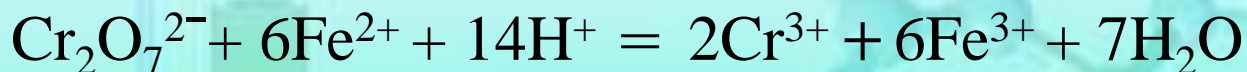
+6价的铬可以铬酸钾的形式存在, 也可以重铬酸钾的形式存在:



酸性介质中以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在, 重铬酸钾具有较强的氧化性。

$$\varphi^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.232\text{V}$$

重铬酸钾的氧化性示例:





❖ 亚硝酸钠

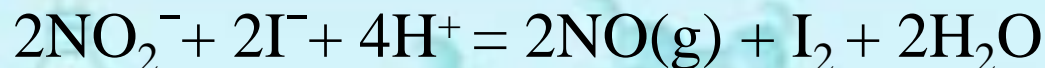
无色透明晶体, 一般用作氧化剂, 有弱毒性、致癌。

亚硝酸盐中氮的氧化值为+3, 处于中间价态, 既有氧化性又有还原性。在酸性介质中的电极电势:

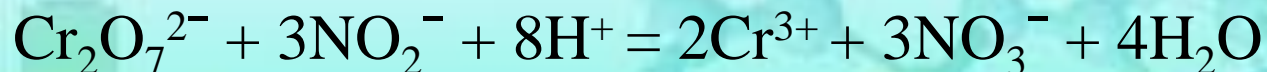
$$\varphi^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO})=0.983\text{V}$$

$$\varphi^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2)=0.934\text{V}$$

作为氧化剂:



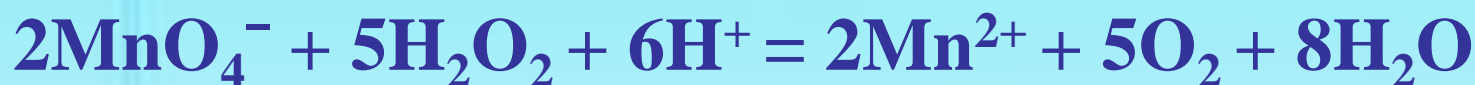
作为还原剂





❖ 过氧化氢

过氧化氢中氧的氧化值为-1，既有氧化性又有还原性。



过氧化氢的应用

漂白剂：漂白象牙、丝、羽毛等；

消毒剂：3%的 H_2O_2 做外科消毒剂；

氧化剂：90%的 H_2O_2 做火箭燃料的氧化剂



6.4.2 酸碱性

❖ 氧化物及其水合物的酸碱性

根据氧化物对酸、碱的反应不同可将氧化物分成酸性、碱性、两性 and 不成盐四类，氧化物的水合物可用一个简化通式 $R(OH)_x$ 来表示。

氧化物及其水合物的酸碱性强弱的一般规律：

➤ 周期系各族元素最高价态的氧化物及其水合物

从左到右(同周期)：酸性增强，碱性减弱

自上而下(同族)：酸性减弱，碱性增强

➤ 同一元素形成不同价态的氧化物及其水合物

高价态的酸性比低价的态强；低价态的碱性比高价态的态强。



表6.8 氧化物及水合物的酸碱性

IA		IIA		IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA	
酸性增强													
碱性增强	LiOH (中强碱)	Be(OH) ₂ (两性)	H ₃ BO ₃ (弱酸)	H ₂ CO ₃ (弱酸)	HNO ₃ (强酸)								
	NaOH (强碱)	Mg(OH) ₂ (中强碱)	Al(OH) ₃ (两性)	H ₂ SiO ₃ (弱酸)	H ₃ PO ₄ (中强酸)	H ₂ SO ₄ (强酸)	HClO ₄ (超强酸)						
	KOH (强碱)	Ca(OH) ₂ (中强碱)	Ga(OH) ₃ (两性)	Ge(OH) ₄ (两性)	H ₃ AsO ₄ (弱性)	H ₂ SeO ₄ (强性)	HBrO ₄ (强性)						
	RbOH (强碱)	Sr(OH) ₂ (中强碱)	In(OH) ₃ (两性)	Sn(OH) ₄ (两性)	HSb(OH) ₄ (弱性)	H ₂ TeO ₄ (弱性)	H ₅ IO ₆ (强性)						
	CsOH (强碱)	Ba(OH) ₂ (强碱)	Tl(OH) ₃ (弱碱)	Pb(OH) ₄ (两性)									
碱性增强													



弱酸



中强酸



强酸

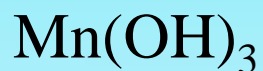


极强酸

酸性增强



碱



弱碱



两性



弱酸



强酸

酸性增强



碱性



两性



酸性

酸性增强

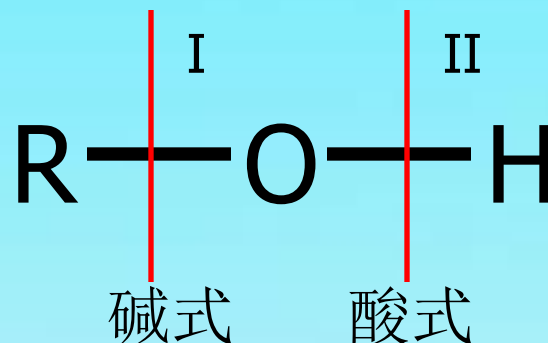
图6.11 相同元素不同价态的氧化物及其水合物的酸碱性



$R(OH)_x$ 离子键理论*

$R(OH)_x$ 型化合物可以按两种方式解离：

- I $R-O$ 键断裂 碱式解离
- II $O-H$ 键断裂 酸式解离



若简单地把R、O、H都看成离子，考虑正离子 R^{x+} 和 H^+ 分别与 O^{2-} 之间的作用力。如果 R^{x+} 离子的电荷数越多，半径越小，则 R^{x+} 的吸 O^{2-} 斥 H^+ 能力越大，越易发生酸式解离，酸性越强，碱性越弱。可解释上述两条规律。

当R为低价态($\leq +3$)金属元素(如s区和d区低价态离子)时，其氢氧化物多呈碱性；当R为中间价态($+2 \sim +4$)时，其氢氧化物常显两性，例如 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 等的氢氧化物。



氯化物

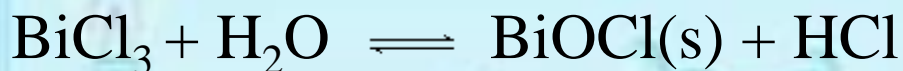
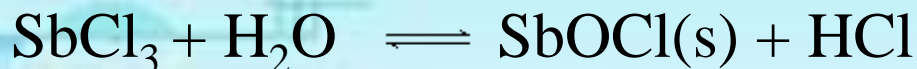
❖ 氯化物与水的作用

➤ 活泼金属的氯化物

钾、钠、钡的氯化物在水中解离并水合，但不与水发生反应。

➤ 不太活泼金属的氯化物

镁、锌、铁等的氯化物会不同程度地与水发生反应(水解)，尽管反应常常是分级进行和可逆的，却总引起溶液酸性的增强。



➤ 非金属氯化物

除 CCl_4 外，高价态氯化物与水完全反应。





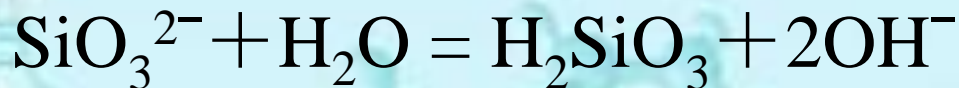
硅酸盐

❖ 硅酸盐与水的作用

除碱金属外，绝大多数硅酸盐难溶于水也不与水作用。硅酸钠、硅酸钾是常见的可溶性的硅酸盐。将二氧化硅与烧碱或纯碱共熔，可得硅酸钠。



Na_2SiO_3 与水反应，强烈水解，呈碱性。



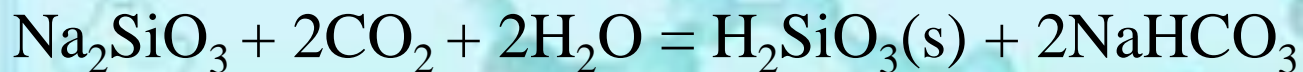


水玻璃与硅胶*

硅酸钠的水溶液称为水玻璃，俗称泡花碱。硅酸钠的计量式可表示为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ (写成 Na_2SiO_3 是简化表示)， m 称为水玻璃的模数，一般在3 左右。

在一定范围内，水玻璃的模数越大，水玻璃的粘结性越高，硬化速率越快，但粘结后强度较低。因此正确选择模数或加入化学试剂(如 NH_4Cl 或 NaOH)来调节模数，是保证粘结质量的一个重要因素。

水玻璃常用做铸型砂的粘结剂：在空气中遇 CO_2 变成粘结力极强的硅凝胶：

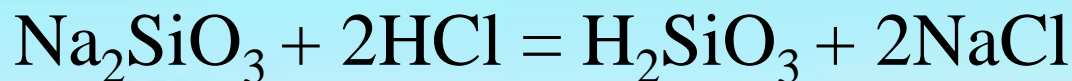


也可以使用氯化铵：





硅酸分子由于其中含有 SiO_2 与 H_2O 的比例不同而形成几种硅酸，通式为 $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，式中 m 和 n 都是正整数。 $m>1$ 的硅酸称为多硅酸。硅酸凝胶就是多硅酸，受热能完全脱水，转变成 SiO_2 。若将其中大部分水脱去，可得白色透明固体，称为**硅胶**。



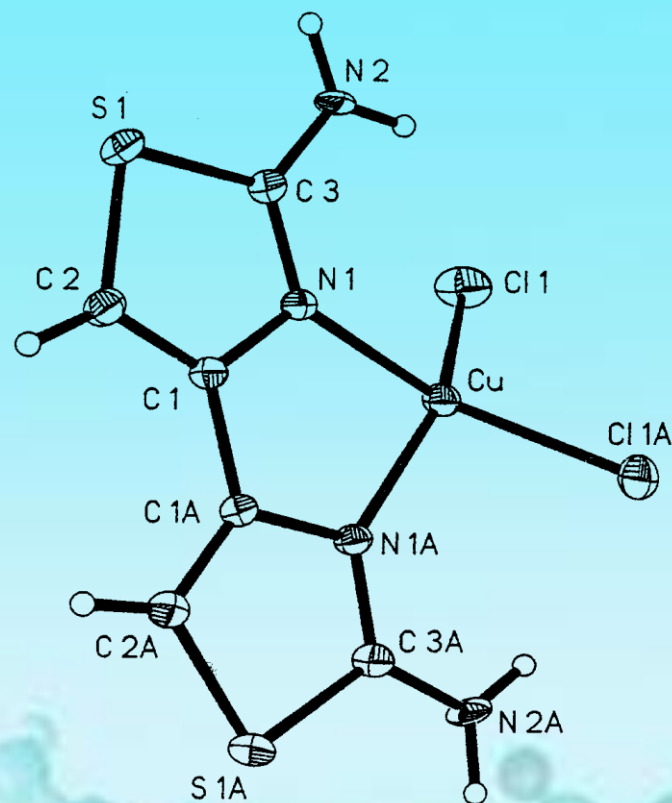
硅胶的比表面积非常大($800\sim 900\text{m}^2/\text{g}$)，可用作吸附剂、干燥剂和催化剂载体。经 CoCl_2 处理可得**变色硅胶**，是常用的干燥剂。当蓝色变成粉红色时，就要进行再生处理，方可恢复吸湿能力。



6.5 配位化合物

配位化学是无机化学的一个重要研究方向。由于配位化学与生命科学的结合，以及具有特殊功能配合物的良好前景等，使配位化学获得很大的发展。

配位化学的研究对象是配位化合物，也称为配合物。



附图6.4 $\text{Cu}(\text{DABT})\text{Cl}_2$ 配合物的分子结构(70K以下呈铁磁性质), 配体DABT为2,2'-二氨基-4,4'-联吡啶的简称



6.5.1 配位化合物的组成和结构

配合物是由中心离子(或中心原子)通过配位键与配位体形成的化合物。根据配位体的不同,配合物分为简单配合物和特殊配合物两类。

➤ 简单配合物

由单齿配体和中心离子(或中心原子)配位的配合物称为简单配合物。

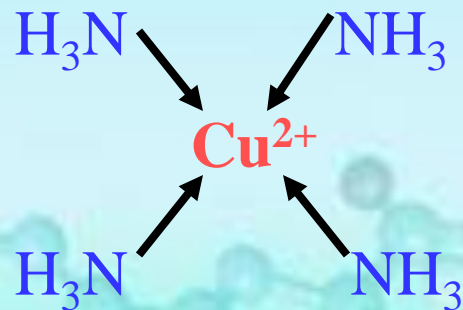
➤ 特殊配合物

配位体中至少有一个多齿配体和中心离子(或中心原子)配位形成环状结构的配合物称为螯合物。还有中性金属原子为配合物形成体, CO为配体的羰合物。



1. 简单配合物

以 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 为例，金属离子 Cu^{2+} 为中心离子(又称为配离子的形成体)。在它周围直接配位着四个 NH_3 配位体(能提供配位体的物质称为配位剂)。在配位体中，与中心原子直接相结合的原子叫做配原子(如 NH_3 中N)。与中心离子直接相结合的配位原子的总数是配位数。在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中， Cu^{2+} 离子的配位数为4。

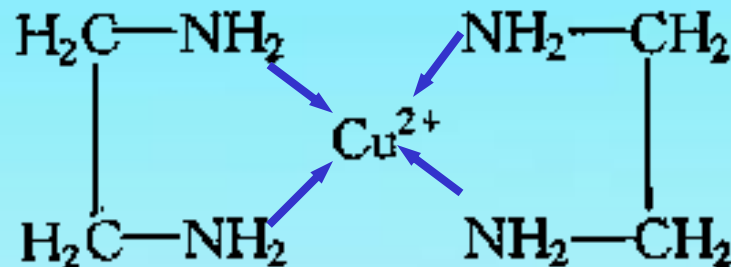


附图6.5 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 离子的结构

2. 特殊配合物（螯合物和羰合物）

每一个配位体只能提供一个配位原子的配位体称为单齿配体，而含有两个或两个以上配位原子的配位体称为多齿配体。能提供多齿配体的物质称为螯合剂。由多齿配体形成的环状结构的配合物称为**螯合物**，如 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 。

如果配位化合物的形成体是中性原子，配位体是 CO 分子，这类配合物称为**羰合物**。如 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ， $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 。



附图6.6 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 的结构



3. 价键理论

❖ 基本要点

➤ 中心离子

中心离子（或原子）有空的价电子轨道可接受由配位体的配原子提供的孤对电子而形成配位键。

➤ 配位体




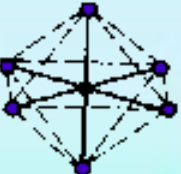
配位体的配位原子必须有孤对电子可提供，常见的配位原子有C、N、S、O、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻等。

在形成配位化合物时，中心离子所提供的空轨道进行杂化，形成多种具有一定方向的杂化轨道，从而使配合物具有一定空间构型。



空间构型

表6.8 配合物的杂化轨道与空间构型

配位数	杂化轨道	空间构型	实例
2	sp	 直线形	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{AuCl}_2]^-$
4	sp^3	 四面体形	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
	dsp^2	 平面四边形	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
6	d^2sp^3	 正八面体	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$
	sp^3d^2		$[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$



6.5.2 配位化合物的命名

➤ 配离子命名

配位体名称列在中心离子(或中心原子)之前,用“合”字将二者联在一起。每种配位体前用二、三、四等数字表示配位体数目。对较复杂的配位体则将配位体均写在括号中,以避免混淆。在中心离子之后用带括号的罗马字表示其氧化值。

例如: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 命名为二氨合银(I)配离子。

若配体不止一种,不同配体名称之间以中圆点“.”分开。配体列出的顺序按如下规定:

- 无机配体先于有机配体
- 无机配体中,先负离子后中性分子
- 同类配体的名称,按配原子元素符号的英文字母顺序排列



► 配合物命名

服从一般化合物的命名原则。若与配位阳离子结合的负离子是简单酸根,则该配合物叫做“某化某”;若与配合物阳离子结合的负离子是复杂酸根如 SO_4^{2-} 、 Ac^- 等叫做“某酸某”。若配合物含有配阴离子(即配离子是负离子),则配阴离子后加“酸”字,也叫做“某酸某”

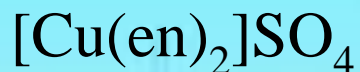




配合物命名示例



氯化二氨合银(I)



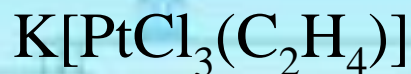
硫酸二(乙二胺)合铜(II)



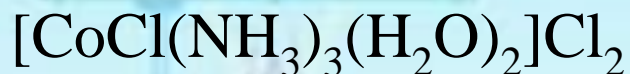
四氯合金(III)酸



六氰合铁(III)酸钾



三氯·乙烯合铂(II)酸钾



二氯化一氯·三氨·二水合钴(III)



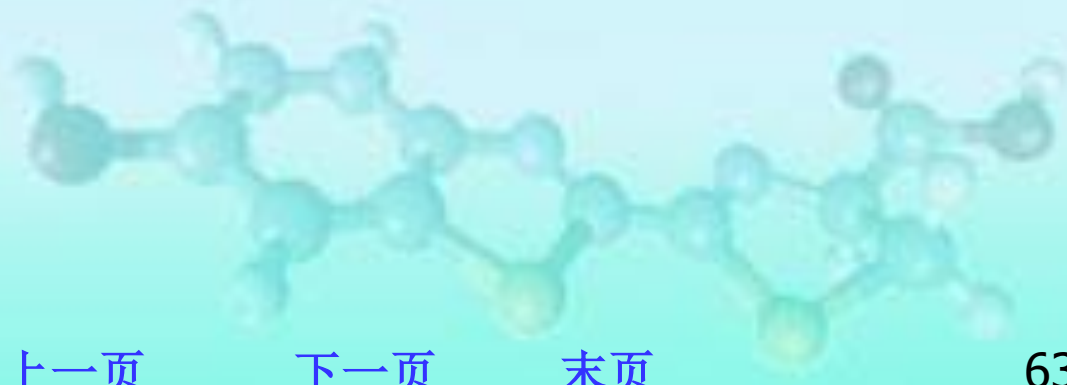
八羰合二钴



6.5.3 配合物及配位化学的应用

配合物及其配位化学在以下几个方面有非常广泛的应用。

- ❖ 离子的定性鉴定
- ❖ 电镀工业
- ❖ 冶金工业
- ❖ 生物医学





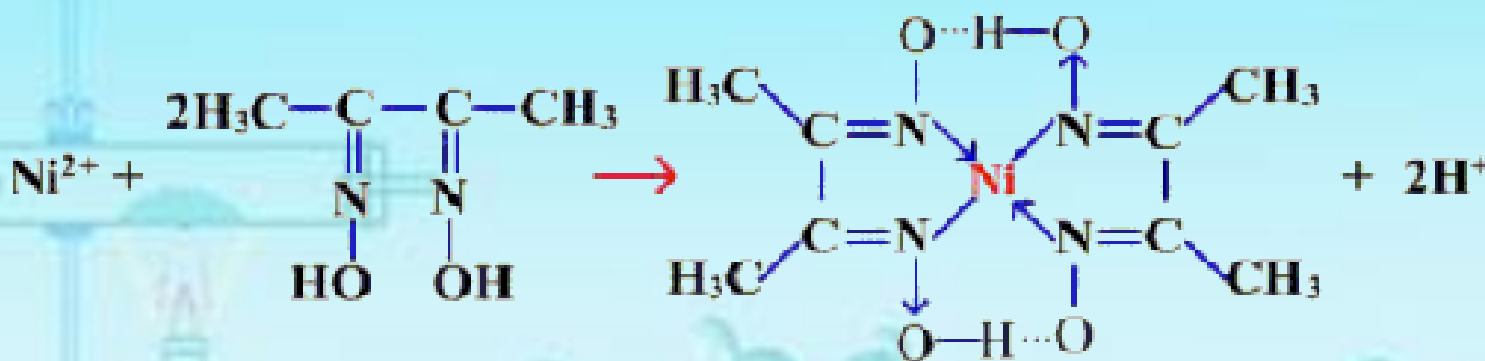
1. 离子的定性鉴定

- 浓氨水鉴定 Cu^{2+} —— $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ （深蓝色）
- KSCN 鉴定 Fe^{3+} —— $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ （血红色）
- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 鉴定 Fe^{3+} —— $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ （普鲁士蓝沉淀）
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 鉴定 Fe^{2+} —— $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ （滕氏蓝沉淀）

近代通过结构分析普鲁士蓝和滕氏蓝为组成和结构相同的同一种物质，分子式为 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$



➤ 利用螯合剂与某些金属离子生成有色难溶的螯合物，作为检验这些离子的特征反应。例如丁二肟是 Ni^{2+} 的特效试剂，它与Ni作用，生成鲜红色的二(丁二肟)合镍内配盐。



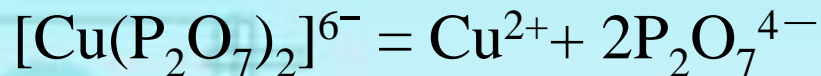
附图6.7 二(丁二肟)合镍配合物的结构



2. 电镀工业方面

在电镀工艺中，为了使金属离子保持恒定的低浓度水平。一般利用配合物的特性使金属离子形成配离子。

在电镀铜工艺中，一般不直接用 CuSO_4 溶液作电镀液，而常加入配位剂焦磷酸钾($\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$)，使形成 $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ 配离子。电镀液中存在下列平衡：



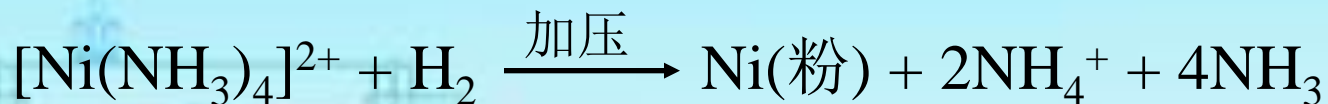
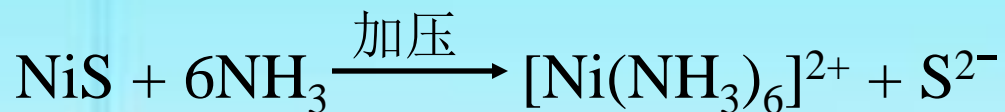
Cu^{2+} 的浓度降低，在镀件(阴极)上Cu的析出电势代数值减小，同时析出速率也可得到控制，从而有利于得到较均匀、较光滑、附着力较好的镀层。



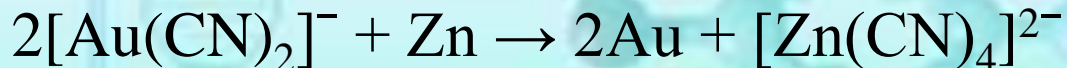
3. 冶金工业方面

用合适的配位体溶液直接把金属从矿物中浸取出来，再用适当的还原剂将配合物还原为金属。也称为湿法冶金。

例如镍的提取：



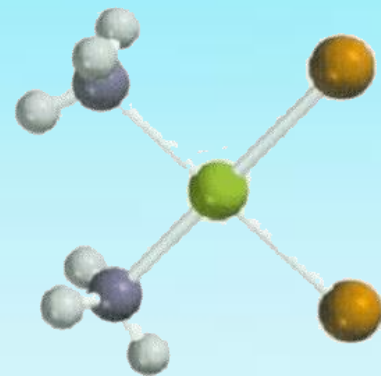
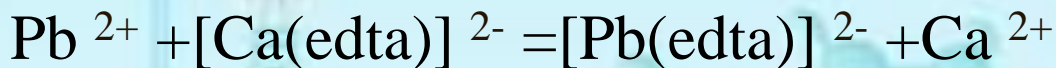
又如废旧材料中金的回收



4. 生物医学方面

例如以 Mg^{2+} 为中心的大环配合物叶绿素能进行光合作用，将太阳能转变成化学能。以 Fe^{2+} 为中心的卟啉配合物血红素能输送 O_2 ，而煤气中毒是因为血红素中的 Fe^{2+} 与 CO 生成了更稳定的配合物而失去了运输 O_2 的功能。能固定空气中 N_2 的植物固氮酶是铁和钼蛋白质配合物。

在医药方面，顺铂 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 具有抗癌的作用，EDTA的钙钠盐是排除人体内 Hg 、 Pb 、 Cd 等有毒金属和 U 、 Th 、 Pu 等放射性元素的高效解毒剂等等。



附图6.8 顺铂的结构

铅中毒主要损害神经系统、消化系统、造血系统和肾脏。我国儿童铅中毒比例很高。



6.6 无机材料

材料是人类赖以生存和生产的物质基础。材料发展的历史反映了人类社会发展的文明史。新材料的研究和开发已被认为是当今社会发展的三大支柱之一。

材料的品种繁多，材料的分类方法主要有两种。

根据用途 { 结构材料：以强度为特征，如建筑、构件
功能材料：以光、电、磁、热等性能为特征的材料

化学组成 { 金属材料
无机非金属材料
有机高分子材料
复合材料



6.6.1 金属和合金材料

金属材料的优点：良好的导电、传热性、高的机械强度，较为广泛的温度使用范围，良好的机械加工性能等。

金属材料的缺点：易被腐蚀和难以满足高新技术更高温度的需要。

思考：911事件中纽约世贸大厦坍塌的原因？

合金钢强度经得起**12级**台风、各种龙卷风的袭击，也耐得住地震、雷电或爆炸的侵扰。但其优良的导热性，使他经不起高温，整体变软，促成大厦迅速倒塌。



1 合金的基本结构类型

➤ 金属固溶体

一种溶质元素（金属或非金属）原子溶解到另一种溶剂金属元素（较大量的）的晶体中形成一种均匀的固态溶液，这类合金称为金属固溶体。金属固溶体可分为置换固溶体和间隙固溶体。例如钒、铬、锰、镍和钴等元素与铁都能形成置换固溶体；而氢、硼、碳和氮与许多副族金属元素能形成间隙固溶体。

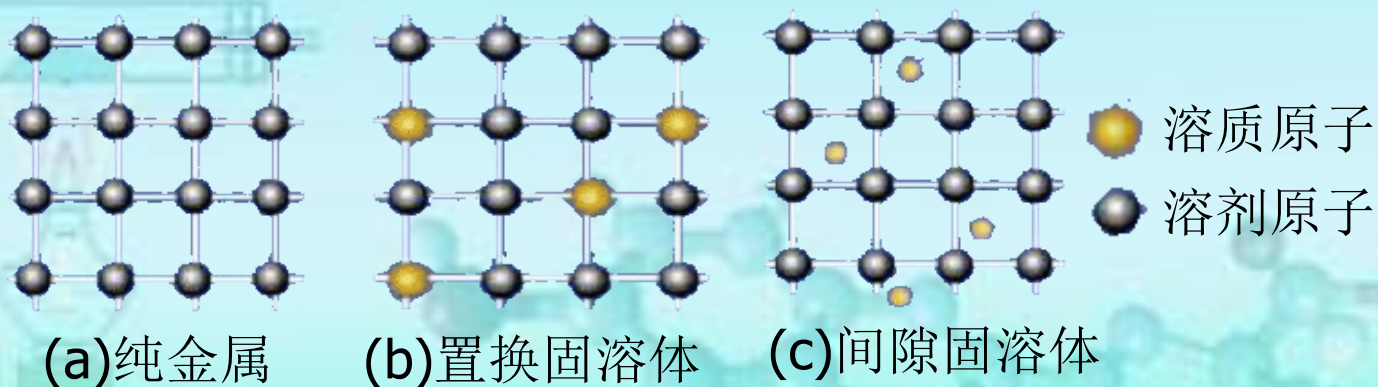


图6.12 金属固溶体晶格示意图



金属化合物

当合金中加入的溶质原子数量超过了溶剂金属的溶解度时，除能形成固溶体外，同时还会出现新的相，这第二相可以是另一种组分的固溶体，而更常见的是形成金属化合物。

金属化合物种类很多，从组成元素来说可以由金属元素与金属元素，也可以由金属元素和非金属元素组成。前者如 Mg_2Pb 、 CuZn 等；后者如硼、碳和氮等非金属元素与d区金属元素形成的化合物，分别称为硼化物、碳化物、氮化物等。



碳化物

碳能和大多数元素形成化合物。碳与电负性比碳小的元素形成的二元化合物，除碳氢化合物外，称为碳化物。

➤ 离子型碳化物

指活泼金属的碳化物，如碳化钙(CaC_2)，熔点较高(2300°C)，工业产品叫电石。

➤ 共价型碳化物

非金属硅和硼的碳化物，如碳化硅(SiC)、碳化硼(B_4C)。熔点高(分别为 2827°C 、 2350°C)、硬度大，为原子晶体。

➤ 金属型碳化物

由碳与钛、锆、钒、铌、钽、钼、钨、锰、铁等d区金属形成，例如 WC 、 Fe_3C 等。这类碳化物的共同特点是具有金属光泽，能导电导热，熔点高，硬度大，但脆性也大。



2 轻质合金

轻质合金是由镁、铝、钛、锂等轻金属形成的合金。主要优点是密度小，在交通运输、航空航天等领域有重要应用。

➤ 铝合金

在铝中加入镁、铜、锌、锰形成铝合金。

铝铜镁合金称为硬铝，铝锌镁铜合金称为超强硬铝(其强度远高于钢)。这些铝合金相对密度小、强度高、易成型，广泛用于飞机制造业。

➤ 钛合金

钛中加入铝、钒、铬、钼、锰等形成钛合金。

钛合金具有密度小、强度高、抗磁性、耐高温、耐海水腐蚀等优点。是制造飞机、火箭发动机，人造卫星外壳，宇宙飞船船舱、潜艇等的重要结构材料。



3 耐热合金与低熔合金

耐热合金主要是第V~VII 副族元素和VIII族高熔点元素形成的合金。应用最多的有铁基、镍基和钴基合金。它们广泛地用来制造涡轮发动机、各种燃气轮机热端部件，涡轮工作叶片、涡轮盘、燃烧室等。

低熔合金常用的低熔金属及其合金元素有汞、锡、铅和铋等。汞常用做温度计、气压计中的液柱，也可做恒温设备中的电开关接触液。汞容易与很多种金属形成合金。铋的某些合金可应用于自动灭火设备、锅炉安全装置以及信号仪表等，还可用作原子能反应堆的冷却剂。



4 形状记忆合金

形状记忆合金有一个特殊的转变温度，在转变温度以下，金属晶体结构处于一种不稳定结构状态，在转变温度以上，金属结构是一种稳定结构状态。一旦把它加热到转变温度以上，不稳定结构就转变为稳定结构，合金就恢复了原来的形状。

用镍钛形状记忆合金制成管接口，在使用温度下加工的管接口内径比外管径略小，安装时在低温下将其机械扩张，套接完毕在室温下放置，由于接口恢复原状而使接口非常紧密。这种管子固定法在F14型战斗机油压系统的接头及在海底输送管的接口固接均有很成功的实例。



5 非晶态合金

熔融状态的合金缓慢冷却得到的是晶态合金，从熔融的液态到晶态需要时间使原子排列有序化。如果将熔融状态的合金以超高速急冷的方法使其凝固，不给原子有序化排列的时间，瞬间冷冻后其内部原子仍然保持着液态时的那种基本无序的状态，称为非晶态合金，也称金属玻璃。

高强度、高硬度和高韧性可以在非晶态合金身上达到较好的统一，因为组成非晶态合金的两种原子间有很强的化学键，使得合金的强度很大。同时合金中原子犬牙交错不规则排列使得它具有较好的韧性。





6.6.2 无机非金属材料

➤ 无机非金属材料的分类和特点

主要有传统的硅酸盐材料和新型无机材料等。前者主要指陶瓷、玻璃、水泥、耐火材料、砖瓦、搪瓷等以天然硅酸盐为原料的制品 (这些制品称为传统陶瓷)。

新型无机材料是用人工合成方法制得的材料，包括氧化物、氮化物、碳化物、硅化物、硼化物等化合物(这些材料又称为精细陶瓷或特种陶瓷)以及一些非金属单质如碳、硅等。

无机材料的主要特点是耐高温、抗氧化、耐磨、耐腐蚀和硬度大，而脆性是其不足。





1 耐热高温结构材料

➤ 氮化硅 Si_3N_4

组成氮化硅的两种元素的电负性相近，属强共价键结合的原子晶体，所以氮化硅的硬度高（耐磨损）、熔点高（耐高温）、结构稳定、绝缘性能好，故是制造高温燃气轮机的理想材料。缺陷是抗机械冲击强度偏低，容易发生脆性断裂。

➤ 氮化硼 BN

氮化硼（金刚石型）属强共价键结合，兼有许多优良性能，不但耐高温，耐腐蚀、高导热、高绝缘，还可以很容易地进行机械加工，是一种理想的高温导热绝缘材料，也是既硬又韧的超硬材料。

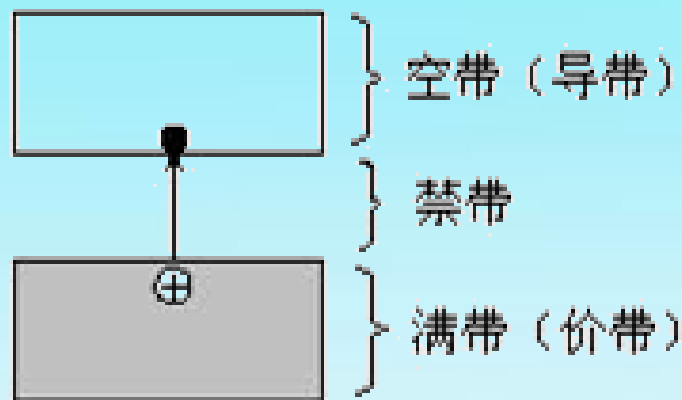


2 半导体材料

► 半导体材料的分类

按化学组成，半导体可以分为单质半导体和化合物半导体，按半导体是否含有杂质又可分为本征半导体和杂质半导体。

由于半导体禁带较窄，不要太多的能量就可以使满带中的电子激发跃迁到空带，并在满带留下空穴。满带中的其它电子移动到空穴又产生新的空穴。在外电场作用下，电子和空穴都可以定向地移动。



● 电子 ⊕ 空穴

(一个电子从价带激发到导带，从而在价带中留下一个空穴)

图6.13 半导体两类载流子示意图



3 超导材料

有些物质在某特定的温度以下，其导电率将突然增至无穷大，这种现象称为超导电性。Bednorz和Müller因发现La-Ba-Cu-O氧化物 ($T_c=30\text{K}$)超导体，荣获1987年诺贝尔物理学奖。

目前已发现30种单质，8000余种金属、合金、化合物具有超导性。

20世纪80年代以来，我国高温超导材料的研究和应用方面一直居世界前列。



J. G. 贝德诺兹
Johannes G. Bednorz



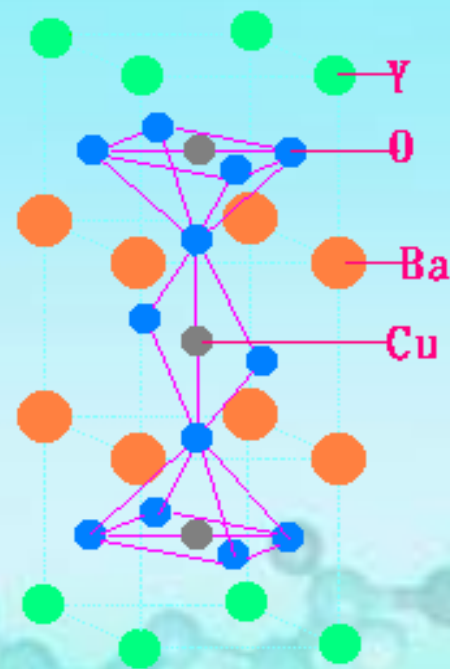
K. A. 穆勒
Karl A. Müller

附图6.9 首先报道超导材料的科学家



1987年 赵忠贤等发现了组成为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的超导材料，相变温度 $T_c=93\text{K}$ 。1993年，中-瑞合作开发得到 Hg-Ba-Cu-O ，其相变温度达到 133.5K 。

人们发现 C_{60} 分子与碱金属 K 、 Rb 、 Cs 等形成的 A_xC_{60} 也具有超导性质， A_xC_{60} 是球形结构，属三维超导体。而上述的混合金属氧化物是层状结构，属二维超导体。目前已研制出 K_3C_{60} 、 Rb_3C_{60} 、 $\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$ 、 $\text{RbTl}_2\text{C}_{60}$ 等，其 T_c 分别为 18K 、 28K 、 33K 、 48K 。



附图6.10 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的晶体结构



据《科技日报》2001年12月3日报道，随着三条各长1000米的高温超导线材的出炉，标志着我国第一条铋系高温超导线材生产线正式建成投产，从而使我国成为世界上为数不多的具有高温超导线材生产技术及产业化生产能力的国家之一。同时，也使具有我国自主知识产权的超导技术产品在我国的应用成为现实。

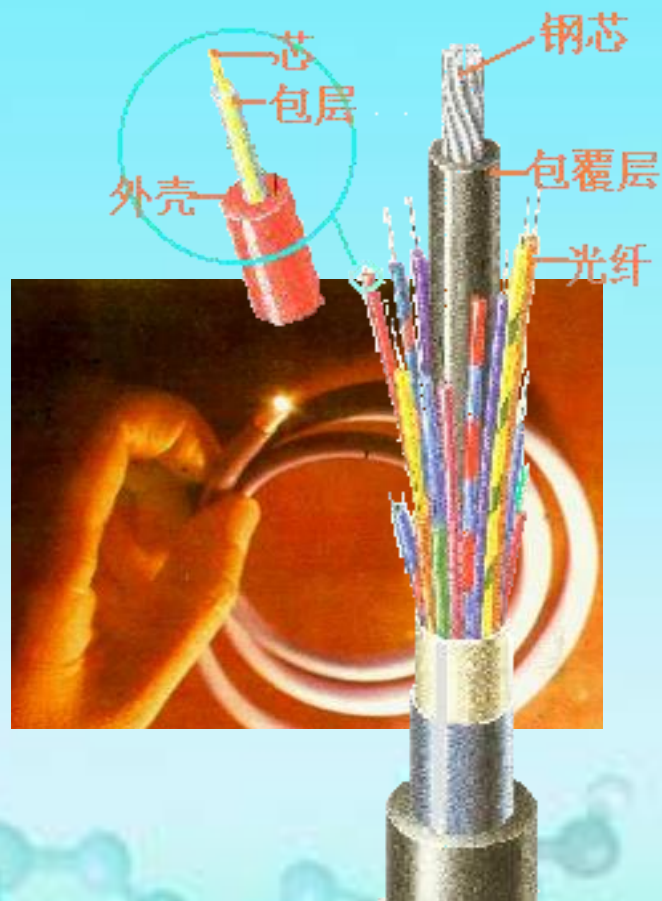
该产品单根线材可通过的电流达43安培，工程临界电流密度达到6000安培每平方厘米以上。该生产线目前年生产能力为200公里。



4. 光导纤维

光导纤维简称光纤，以传光和传像为目的的一种光波传导介质。

光导纤维的最大应用是激光通讯，它具有信息容量大、重量轻、抗干扰、保密性好等优点。



附图6.13 光导纤维



6.6.3 纳米材料和纳米碳管

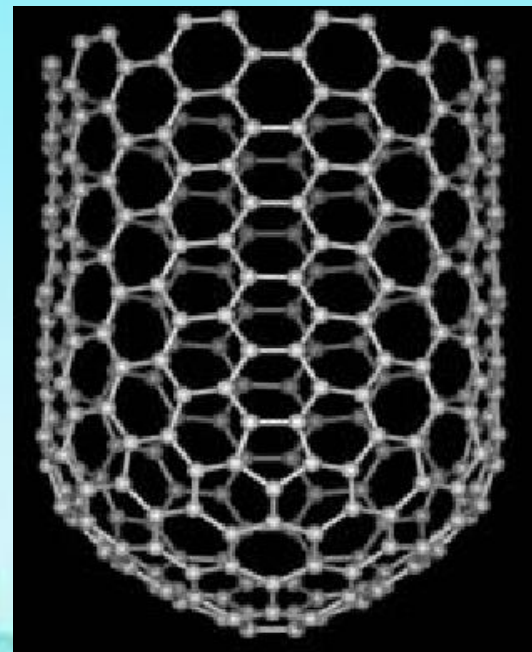
► 纳米材料

纳米科技就是在1~100nm范围内研究原子、分子的结构，通过直接操作和安排原子、分子将其组装成具有特定功能和结构的一门高新技术。纳米材料应用广泛，如美国制成的GaN和ZnO纳米导线，能发出紫外光，这对制造“单片实验室”非常有用。它可用于快速和低成本地分析医学、环境和其他样品。

► 纳米碳管

1990年，瑞士科学家发现管状结构的碳分子，称为碳纳米管。它由六元环形的碳原子组成的管状大分子，管的直径为零点几到几十纳米，管长为几十纳米到1微米。碳纳米管由几个到几十个单层碳管同轴套构成，相邻管径向间距为0.34nm。

碳纳米管有许多优异性能。如强度比钢高100倍，具有优良的导热性和导电性等。



附图6.14 纳米碳管结构



纳米材料的表面效应和体积效应

► 表面效应

指纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大后所引起的性质上的变化。主要表现：因表面原子所占比例大，吸附能力强，表面反应活性高；表面活性中心数多，催化效率高。

► 体积效应

指纳米粒子的尺寸与传导电子的波长相当或更小时，周期性的边界条件将被破坏，磁性、光吸收、化学活性、催化活性和熔点等较普通粒子发生了很大的变化。主要表现：熔点降低；活性表面的出现等。



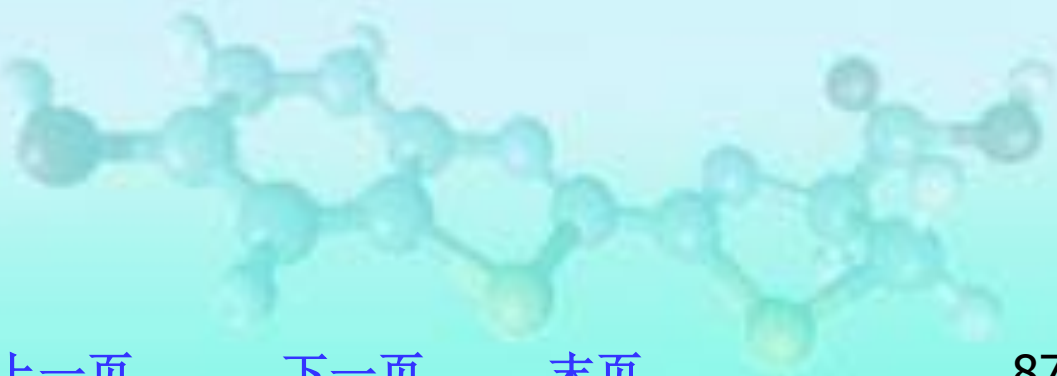
镧系元素与钪、钇一起共17种元素统称为稀土元素。

稀土元素是我国的丰产元素，其储量大于世界其它国家的总和。

稀土元素有镧系收缩现象。在化合物中表现的氧化值一般是+3。

稀土金属用途广泛：

1. 做合金的脱氧剂、脱硫剂；
2. 做催化剂；
3. 做贮氢材料；
4. 做高温超导材料；
5. 做发光材料；
6. 做永磁材料。





本章小结

- 了解单质和某些化合物的熔点、硬度以及导电性等物理性质与其结构密切相关，并呈现一定的规律性。
- 了解金属单质的还原性和非金属单质氧化还原性的一般规律与元素在周期表中的位置密切相关。
- 明确某些化合物的氧化还原性和酸碱性等化学性质的一般规律。如 KMnO_4 、 K_2CrO_7 、 NaNO_2 、 H_2O_2 等的氧化还原性与产物规律；氧化物及其水合物的酸碱性规律；氯化物及硅酸钠与水反应的规律。
- 了解配合物的组成、命名和价键理论等基本内容。注意配合物在分析鉴定、电镀、冶金及生物医学等领域有重要应用。
- 了解一些重要金属、合金材料、无机非金属材料及纳米材料的特性及应用。