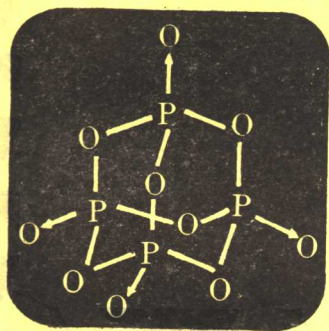


中学化学教学参考丛书



无机物的 结构和性质

金 新 编著

上海教育出版社

中学化学教学参考丛书

无机物的结构和性质

金 新 编著

上海教育出版社

内 容 提 要

本书是适应中学化学教学要求写作的物质结构参考书。本书大体上分两部分。第一部分包括第一、二两章,介绍无机物结构的基本理论,以及用结构理论解释无机物的物理性质和化学性质。在介绍这些基本理论时,叙述简明扼要,通俗易懂,便于读者理解较深的结构理论。第二部分包括第三、四两章,利用结构理论分别说明金属、非金属和化合物的结构和性质的关系,便于读者较深入地理解这些物质为什么具有这些性质。

本书供中学化学教师阅读,也可以供各教研室的教研员、师范院校的化学系师生参考。

无机物的结构和性质

金 新 编著

上海教育出版社出版

(上海永福路123号)

发行所上海发行所发行 上海东方印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 9.75 字数 210,000

1987年4月第1版 1987年4月第1次印刷

印数 1—3,000本

统一书号: 7150·3731 定价: 1.90元

前 言

化学作为以各种物质为研究对象的科学,以前,很长时期内它主要是叙述性科学。繁重的记忆负担往往成为学习它的主要困难,也往往使初学者视为畏途,裹足不前。现在,化学变化规律的本质不断阐明,化学理论日益完善,化学已发展成为一门有完整体系的严密科学。这样,化学的教和学都能脱出单纯地、繁琐地叙述和记忆的范畴。而把化学知识提高到理解和推理的基础上的最关键问题,是正确认识物质的结构以及结构跟性质的联系。有经验的化学教师往往有这样的体会:让学生从理解结构来认识物质的化学性质,将使他们学到的知识灵活,容易记住和运用。善于思考和探索的学生向教师提出的各种各样问题,也常常会集中在物质的结构本质上。

由于工作性质的关系,作者经常接触中学化学教师,跟他们一起研究化学知识,所讨论的问题看起来绝大部分是跟结构和性质的关系有关的。而这中间有关无机物结构和性质关系的讨论又占大部分。这不仅因为中学生学习的化学知识主要是无机化学知识,更主要的是无机物的键型和构型都比较多样,它们的结构和性质之间的联系也常比有机物更复杂,更难理解。

目前出版的结构化学专著不少,但是它们大部分是为适应高等学校“结构化学”课程教学需要编写的,一般都以数学

方法处理为基础。但对于中学化学教学需要讲，最重要的是明确地了解物质结构和它的理化性质的联系，这往往很难在一般结构化学参考书中找到。

这本书是作者根据多年来跟中学化学教师讨论研究有关无机物结构和性质关系的资料，并参考有关材料整理而成的。希望能提供一些中学化学教师和其他感兴趣的同志所需要的具体而形象的无机物结构和性质关系的知识。因此，它的内容仅限于讨论简单的无机物和它们普通的性质。要用明确、具体而又简炼的语言讨论物质的结构和性质关系往往是很困难的，有时甚至是不可能的。加上作者水平所限，因此里面取材不当或解释不确切甚至错误的地方都很难避免，希望读者能提出批评指正。

编 者

1956.1.

目 录

第一章 化学键和物质结构的概述

1. 化学键概述	1
(1) 化学键的意义	1
(2) 化学键的种类	1
(3) 电负性	2
(4) 电离能和电子亲合势	5
(5) 有效核电荷	7
2. 共价键	9
(1) 共价键概念的初期发展	9
(2) 杂化轨道	11
(3) σ 键、 π 键、离域 π 键	12
(4) 键能	20
(5) 分子轨道理论简述	23
3. 价电子互斥理论 共价分子和离子的构型	26
(1) 价电子互斥理论	26
(2) AB_n 型和 AB_mC_n 型共价分子或离子的结构	28
(3) 共价大分子的结构	34
4. 金属键 金属晶体	36
(1) 金属键和金属能带理论	36
(2) 金属晶体内的原子堆积情况	39
5. 离子键 离子化合物	41

(1) 离子键的形成	41
(2) 晶格能	43
(3) 离子晶体的结构	47
(4) 离子间的极化作用	51
6. 分子间的力 氢键	53
(1) 分子间的力	53
(2) 氢键	54
7. 结构微粒的半径	56
8. 玻璃体	60

第二章 物质的结构和性质的关系概述

1. 决定物质变化进行方向的基本因素	65
一、物理性质	69
2. 熔点和沸点	69
(1) 决定物质的熔点和沸点的因素	69
(2) 共价分子组成的物质的熔点和沸点	70
(3) 离子化合物的熔点和沸点	75
(4) 金属的熔点和沸点	78
(5) 原子晶体的熔点和沸点	79
3. 颜色、光泽和透明度	81
(1) 光的本质和光跟物质相互作用的概述	81
(2) 物质的颜色	82
(3) 光泽和透明度	88
(4) 金属的焰色反应	91
4. 硬度和延展性	91
(1) 硬度	91
(2) 延展性	94
5. 导电性	95
(1) 金属的导电性	96
(2) 半导体的导电性	99

6. 磁性	102
(1) 过渡金属的磁性	102
(2) 过渡金属氧化物的磁性	106
7. 溶解性	108
(1) 决定溶解性的一般规律	108
(2) 共价分子组成的物质的溶解性	110
(3) 离子化合物的溶解性	111
(4) 原子晶体和金属的溶解性	118
(5) 温度对溶解度的影响	119
8. 结晶和沉淀的性状	121
(1) 决定结晶和沉淀性状的原因	121
(2) 胶状沉淀的性状和形成的原因	123
(3) 过饱和溶液	124
二、化学性质	125
9. 化学变化的一般分析	125
(1) 反应中的能量变化(焓变)	125
(2) 反应中的混乱度变化(熵变)	129
(3) 化学反应速度 活化能	131
10. 几种常见的化学反应的机理	134
(1) 气相反应	134
(2) 溶液反应	137
(3) 气固、液固反应	138
11. 催化剂	139
(1) 催化剂的作用	139
(2) 催化剂的种类及其作用	140
第三章 金属和非金属	
1. 金属和非金属的定义和界线	145
2. 非金属的结构和化学性质	149
(1) 非金属单质的结构	149

(2) 非金属的化学性质	155
3. 金属的化学性质	167
(1) 金属的离子化能	167
(2) 金属在溶液里的还原活性	169
(3) 金属跟非金属的反应	174
4. 合金	180
(1) 合金的分类	180
(2) 各类合金形成的结构原因	181
(3) 铁合金的结构和性质	184

第四章 无机化合物的结构和性质

1. 氢化物和卤化物	189
(1) 氢原子和卤素原子的成键特点	189
(2) 金属氢化物和卤化物	192
(3) 非金属氢化物	196
(4) 非金属卤化物	202
2. 氧化物和硫化物	205
(1) 氧原子和硫原子的成键特点	205
(2) 非金属的氧化物和硫化物	208
(3) 轻金属的氧化物和硫化物	222
(4) 重金属的氧化物和硫化物	224
(5) 过氧化物、超氧化物和多硫化物	234
3. 含氧酸和碱	238
(1) 酸碱的意义	238
(2) 氧化物水化物的酸碱性	240
(3) 含氧酸的结构和性质	244
(4) 金属氢氧化物的结构和性质	258
4. 含氧酸盐	264
(1) 含氧酸盐的结构	264
(2) 含氧酸盐的稳定性和热分解	273

5. 水合物	279
(1) 概述	279
(2) 水合晶体生成的规律	281
(3) 各种水合晶体	286
(4) 水合物的热分解	291

附录

I. 共价键的键能	293
II. 一些重要元素从单质变成原子的焓变	294
III. 重要元素的电离能	294
IV. 一些离子的水合焓	295
V. 常见化合物的晶格能	296
VI. 一些元素的单键共价半径、金属半径、范德华 半径、离子半径	297
VII. 各种元素游离态时的熔点和沸点	299
VIII. 可见光的波长和能量	301

第一章 化学键和物质结构的概述

1. 化学键概述

(1) 化学键的意义

一般把化学键定义为“相邻的两个或多个原子间强烈的相互作用”。这个简单的定义不能认为是够明确的,因为强烈的相互作用没有明确的界限。鲍林把化学键定义为:“就两个原子或原子团而言,如果作用于它们之间的力能够导致聚集体的形成,这个聚集体的稳定性又是大到可让化学家方便地作为一个独立的分子品种来看待,则我们说在这些原子或原子团间存在化学键。”*很明显,这样的定义仍然存在一些不明确因素。例如,在一些水合晶体中,结晶水很容易失去,而一些分子量较大物质,分子彼此分离却相当困难。水合离子聚集体的稳定性不一定比分子聚集体的稳定性大,但在水合离子中我们认为离子和水分子间存在化学键,而分子间不存在化学键。总之,很难给化学键下一个严格的定义。一般地说可以这样理解,在两个原子形成化学键时,都发生电子的转移、偏移、共用等变化。

(2) 化学键的种类

化学键有共价键、离子键、金属键三种,它们发生在得失电子能力不同的原子之间。

* 见鲍林:《化学键的本质》,上海科学技术出版社,1986年第1版。

离子键 在易失电子原子和易得电子原子间形成，原子由失去或得到电子而变成带电的离子，带相反电荷的离子用静电引力联系。

共价键 在易得电子的原子之间形成，原子通过共用电子联系。

金属键 在易失电子的原子间形成，各原子的电子变成自由电子，联系着各个离子。

上面的讲法并不严格，也不绝对。例如，钠是易失电子原子，但是在钠蒸气中也有由两个钠原子用共价键联系起来的 Na_2 分子。各种键之间更没有绝对界线，许多原子间的键具有中间键型。下面用三角形表示各种键之间逐步过渡的例子。

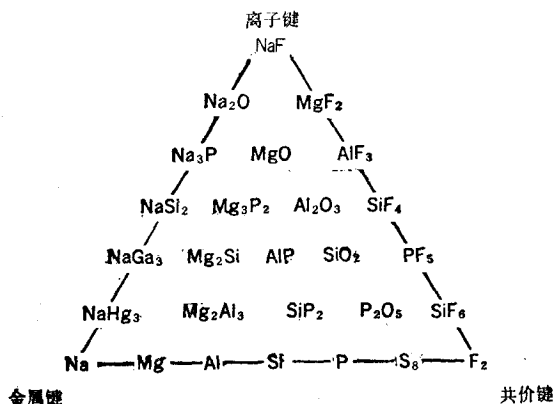


图1 各类化学键的过渡情况

(3) 电负性

得电子能力和失电子能力是定性的概念，很难比较。鲍林提出把电负性作为两个原子结合时吸引电子能力的指标。他认为两个同种原子间形成典型的共价键，两个性质相差很大的原子间形成离子键。他还认为，两个不同原子之间形成

的键，一般都是介于共价型极端 $M:\ddot{X}:$ 和离子型极端 M^+X^- 之间的。A、B 的性质相差比较大时，A-B 基本上是离子键，但也有少部分共价性；否则 A-B 基本上是共价键，也有少部分离子性。鲍林还发现，A、B 性质相差越大（就是 A-B 键的离子百分数越大），它们的键能超过 A-A、B-B 键的平均值也越大。他假定，如果 A-B 是纯粹共价键，A-B 键能应该等于 A-A、B-B 键能的平均值。现在 A-B 键能超过这个平均值，说明由于 A、B 吸引电子对的能力不同，引起 A-B 键部分离子性（按一般讲法，发生电子对偏移）。鲍林把键能的差值 Δ 定义为（式中的 E_{AB} 、 E_{AA} 、 E_{BB} 分别是分子 AB、AA、BB 的键能）

$$\Delta = E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})$$

并用它作为 A、B 两个原子吸引电子对能力大小的标准。当键能用千焦/摩尔做单位时，鲍林取 $0.102 \sqrt{\Delta}$ 作为 A、B 两种原子吸引电子对能力差的指标。他把它叫成这两种元素的电负性差。然后假定锂元素的电负性为 1.0，以此为标准，根据电负性差，算出其他元素的电负性。鲍林用这种方法算出来的电负性值，比较简单而有规律。例如第二周期元素从 L 到 F，原子序数增加 1，电负性增加 0.5，氟的电负性是 4.0。自然，在计算时他对数值作了适当调整，因为电负性本身没有严格的定量意义，所以数值也只有近似的意义。

鲍林认为， Δ 值是由于 A-B 键“共振”于纯共价键和纯离子键的结果，他称之为共振能。这观点没被普遍接受，但是这不影响 Δ 值作为衡量原子吸引电子对能力差别的指标。目前用得最普遍的元素电负性值就是鲍林的值。它的数值如下表。

* 后来，鲍林把 Δ' 定义为 $E_{AB} - \sqrt{E_{AA}E_{BB}}$ ，并取 $x_A - x_B = 0.088 \sqrt{\Delta'}$ 取得更好的计算结果，也更符合他提出的共振理论要求。但从讨论化学变化角度考虑，采用 Δ 值更方便，所以我们仍用 Δ 值。

H 2.1

[illegible]

许多金属元素不存在 A-A 键,不能据以计算出 Δ 值,它们的电负性是利用从 A、B 两种单质化合生成 AB 时放出的生成热数据计算的。因为 A、B 两种元素生成化合物 AB_n 时,单质结构里同种原子间键断裂,生成 n 个 A-B 键,每生成一个 A-B 键时释放能量 Δ ,生成 n 个 A-B 键时放出能量 $n\Delta$,就是这化合物的生成热 Q ,因此

$$x_B - x_A = 0.102\sqrt{\Delta} = 0.102\sqrt{Q/n}$$

(式中 x 表示电负性)

(4) 电离能和电子亲合势

电负性是原子在化学键里吸引电子能力的标识,它必然跟原子得失电子的能力有关。原子容易失去电子而不容易得到电子的,电负性应该小,否则电负性应该大。密立根就利用原子得到和失去电子时的能量变化值,综合起来作为确定电负性的标准。

从一个原子移去电子需要消耗能量,这能量叫电离能,移去第一、二、三……个电子所需要能量分别叫第一(I_1)、第二(I_2)、第三(I_3)……电离能。任何原子必有 $I_1 < I_2 < I_3 \cdots$ 的关系。同周期元素从左到右,原子的核电荷逐渐增大,而半径逐步减小,因此核对外层电子吸引力也逐步减小,而第一电离能一般逐步增大。同主族元素的原子,从上到下,核外电子层和半径逐步增大,因此第一电离能逐步减小。破坏各电子亚层的全充满、半充满状态,特别是惰性气体结构状态,电离能都比较大。从图 2 上的第二周期 I_1 的曲线看到,硼的第一电离能反比较小,这是由于硼移去的是能级较高的 p 亚层电子。氮的第一电离能比氧大,因为氮的 $2p$ 电子层是半充满结构。钾的 I_1 、 I_2 分别是 418 和 3070 (千焦·摩尔⁻¹); 铜的 I_1 、 I_2 分别是 745 和 1960 (千焦·摩尔⁻¹)。 I_2 都比 I_1 大得多,这是容易

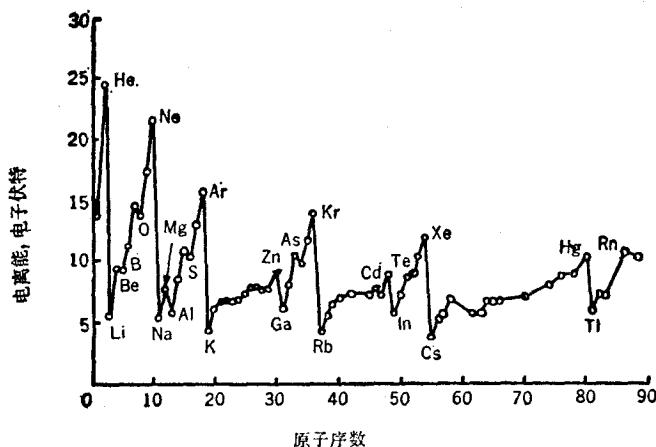


图2 从锂到氡元素的第一电离能

理解的。但是,钾的 I_2 反而比铜的 I_2 大得多,说明破坏惰性气体结构特别困难。这是因为钾的 I_1, I_2 分别是 从 $4s$ 轨道和 $3p$ 轨道移去电子所需的能量,而铜的 I_1, I_2 分别是 从 $4s$ 和 $3d$ 轨道移去电子所需要的能量。

电子亲合势 (E) 指原子接受电子所放出的能量。下面是几种重要元素的电子亲合势(千焦·摩尔⁻¹)。

$H \rightarrow H^-$ 72 $Li \rightarrow Li^-$ 57 $Na \rightarrow Na^-$ 21

$He \rightarrow He^{-1}$ -54 $Be \rightarrow Be^-$ -66 $Mg \rightarrow Mg^-$ -67

$B \rightarrow B^-$ 15 $Al \rightarrow Al^-$ 26

$C \rightarrow C^-$ 121 $Si \rightarrow Si^-$ 135

$N \rightarrow N^-$ -31 $P \rightarrow P^-$ 60

$O \rightarrow O^-$ 142, $O^- \rightarrow O^{2-}$ -702

$S \rightarrow S^-$ 200 $S^- \rightarrow S^{2-}$ -332

$F \rightarrow F^-$ 333 $Cl \rightarrow Cl^-$ 348

$Br \rightarrow Br^-$ 324 $I \rightarrow I^-$ 295

从上面数据看到, He、Be、Mg、N 等原子的电子亲合势是负值, 这是因为 He、Be、Mg 等原子新增的电子要填入能级较高的层或亚层, 而 N 要破坏 2p 的半充满状态。第三周期元素的电子亲合势大都比对应的第二周期元素大。这因为第二周期原子的半径小, 电子云集中, 对外来电子的斥力增加。所以平常我们一般讲的同族元素原子得电子能力从上到下逐步减弱的说法, 严格讲是有语病的, 第二周期的大部分元素应属例外。所有原子的第二电子亲合势(E_2) 都是负值(即原子加合第二个电子要吸热), 这是因为把一个电子移到已带一个负电荷的原子轨道上, 必须反抗同性电荷间的斥力而做功。

密立根把元素的第一电离能和电子亲合势之和除以2, 发现它的数值变化趋势跟电负性值基本一致。如果用电子伏特作第一电离能和电子亲合势的单位, 它们的平均值除以3.15*, 就得到跟鲍林的电负性非常接近的值, 就是

$$\chi = \frac{I_1 + E_1}{2 \times 3.15}$$

密立根认为, 第一电离能和电子亲合势的和可以表示原子吸引电子对的能力, 所以电负性本质上是原子吸电子对能力的指标。

(5) 有效核电荷

阿里和劳莱认为电负性既然是分子内原子对成键电子吸引力的指标, 这种吸引力一定跟带电量的乘积成正比, 跟距离的平方成反比。电子的带电量是 e , 原子核的带电量是 Ze 。原

* 1 电子伏特 = 96.5 千焦·摩⁻¹, 所以用千焦·摩⁻¹ 为能量单位时,

$$\chi = \frac{I_1 + E_1}{3.15 \times 96.5 \times 2}$$