

首都师范大学无机化学教研室 编

中级 无机化学

ZHONGJIWUJIHUA XUE



首都师范大学出版社

中级无机化学

首都师范大学无机化学教研室 编

首都师范大学出版社

(京)新208号

内 容 提 要

本书是为高等师范院校化学系学生在学完基础无机化学后,进一步学习无机化学而编写的基础课教材。全书分为讲授和实验两大部分。讲授部分包括几种概念的讨论和应用、周期系 p 区元素选述和原子核反应、 d 区过渡系元素、 f 区内过渡系元素、无机物的典型制备与分离方法的简介等内容。实验部分共有19个实验,包括典型无机化合物的合成、运用化学分析法、分光光度法、热分析法等对无机化合物结构与性质的研究,同时选编了一些实验中常用数据及仪器介绍。

本书还可供化学、化工类各专业大学生、教师及有关科技人员参考。

1276/35
30

中 级 无 机 化 学

编 著 者	首都师范大学无机化学教研室		
出版发行	首都师范大学出版社		
社 址	北京西三环北路105号 (邮政编码100037)		
经 销	全国新华书店		
印 刷	三 河 市 科 教 印 刷 厂		
开 本	787×1092	1/16	印 数 0,001—1,500册
字 数	561 千字		印 张 23.125 插页1
版 本	1994年 6 月	第 1 版	
	1994年 6 月	第 1 次印刷	
书 号	ISBN 7-81039-242-5/G·214		
定 价	18.80 元		

前 言

无机化学按常规是大学化学系本科一年级的课程,是一门先行课程。无机化学为了加深自身层次深度,不得不将有机化学、物理化学、物质结构等课程中的部分知识提前讲授。内容的增多导致原来无机化学中最为基础的一部分知识内容被“稀释”了。从学时分配来讲,无机化学基础知识又被“浓缩化”了,而这最为基础的一部分又恰是学生毕业后从事中学教学涉及最多的那一部分。第三由于受学时的限制,学生专业基础知识的限制,以及课程间分工的限制,基本化学理论知识的讲授常常是“粗而略”、“夹生饭”。最后一点,即学生才进入大学,思维能力对某些层次的理论知识接受困难。

进一步看,无机化学作为一门课程,从化学系教学角度讲,它属于基础课的性质,从而它应更多的侧重于基础知识和基础理论;而从无机化学自身专业角度讲,又应要求它有一定的层次深度,这就使它具有双重任务,或内容要求上的双重性。对这样的课程是否非要采用“一竿子插到底”的教学计划安排,即集中在大学一年级一次讲授完?“一次性讲授”从课程自身的层次性以及课程间知识依赖关系的层次性看,也不一定是可取的。

根据系统功能的整体性原理,教学系统功能除取决于其组成因子外,同时也是由它的结构决定和体现的,尽管有相同的组成因子,如其排列组合不同,结构不同,则可显示出不同的整体功能或功能上的差异。一套公寓是否舒适实用,除取决于造价、面积、设备等等,也取决于房屋的整体布局;一桌筵席是否美味爽口,除看各道菜的质量外,还和上菜的前后搭配相关。同样的道理,课程内容的安排要符合优化组合原理。要注意各门课程自身前后衔接和彼此间的联系。尽管从科学的发展要求看,无机化学课程内容的层次应当加深,但哪些内容安排在哪一年讲授更好,要由整个四年教学计划着眼。如果把无机化学分开层次,分年级、分阶段开设,即与相关的课程交叉开设,这样的安排可在一定程度上缓解“最为基础部分”的“稀释”和“浓缩”;使讲授时间安排更适应课程间知识关系的层次性、制约性;可借其他课程的知识少做一些“越俎代庖”之事,节省一点学时,并且适合大一学生的思维能力和理解能力。

根据这样的考虑,我们将原无机化学课程分为基础无机化学和中级无机化学。前者在大一讲授,约100学时;后者在大三下学期讲授,约54学时。在相应的学期内,分别开设对应的配套实验。基础无机化学主要承担原无机化学中最为基础的那部分知识的教学。中级无机化学则承担部分原无机化学中需要以其他课程为基础的内容;部分非“最为基础”的内容;以及部分由于科学的发展,现亦应“下放”的知识。其中最后一部分内容,主要来自于原选修课教材;至于一些过于“专”“偏”“高”的内容,仍保留在选修课中讲授。教材取舍的依据,除根据师范教育司1990年《无机化学学科教学基本要求》外,更侧重于“高师特点”,“少而精”的原则;同时注意到尽量使教材适宜于一般高师院校的学生情况,讲授学时以及实验设备条件;教材只纳入了一些最扼要的内容、不求全责备。如果学生学有余力或学时充裕,教师可另选补充教材,这样可为授课教师提供更多的“自主权”。

把无机化学分为两阶段授课的设想和尝试,得到了院、系领导的支持,鼓励我们勇于探

索和改革。按新的教学计划，自编中级无机化学教材已经试用了数届。总体上讲，学生反映是好的，特别集中在对学生的思维能力、理解能力的适应性方面。这次正式出版前，在内容、词句方面又做了调整修改，增加了思考题并配有习题和参考书目；但某些方面还有欠缺之处，如有的内容划界归属不甚清楚，有的内容不好处理，这要在实践中继续积累素材和经验，更需要兄弟院校师生和读者的指正。在制定大纲时，曾经教研室全体同志多次讨论。本书讲授部分：第一、二章由施汝谷执笔，第三、四、五章由孟庆珍执笔、习题部分由迈恩启执笔。实验部分：第1、2、5、6、7、13、14、18、19由孔繁荣执笔，第3、8、10、15由宗瑞发执笔，第4、9、16、17由张敏执笔，第11、12由乔赤兵执笔。

限于编者的水平，书中错误及不妥之处，欢迎读者提出宝贵意见。

首都师范大学无机化学教研室

1993年2月

目 录

讲 授 部 分

第一章 几种概念的讨论和应用…… (1)

第一节 元素电负性几种标度简介…… (1)

- 一、鲍林(L. Pauling)标度…… (1)
- 二、密立根(Mulliken)标度…… (2)
- 三、阿莱—罗周(Allred—Rochow)标度…… (3)
- 四、电负性与原子所处的环境…… (5)
- 五、杰夫(Jaffè)标度…… (6)
- 六、桑德森(Sanderson)标度…… (8)
- 七、埃伦(Allen)标度…… (10)
- 八、有关电负性概念的讨论…… (11)

第二节 离子极化…… (14)

- 一、离子极化概念和法占斯(Fajans)规则…… (14)
- 二、离子极化能力的标度…… (16)
- 三、离子的极化率…… (17)
- 四、温度对离子极化的影响…… (18)
- 五、离子相互极化强弱的定量判据——离子极化能…… (18)
- 六、离子极化和化学键键型及键长…… (19)
- 七、离子极化和晶体配位数…… (19)
- 八、离子极化与物质熔、沸点…… (20)
- 九、离子极化与盐类水解…… (21)
- 十、离子极化对无机化合物颜色的影响…… (22)
- 十一、离子极化对无机化合物热稳定性的影响…… (23)

第三节 应用电极电势求算几种

平衡常数…… (26)

- 一、求算溶度积常数…… (27)
- 二、求算配离子的解离常数或不稳定常数…… (28)
- 三、测定水的离子积常数…… (29)

第四节 无机化学中常见的几种

图表…… (30)

- 一、电势——浓度图…… (31)
- 二、电势——pH图…… (32)
- 三、自由能——氧化态图…… (34)
- 四、艾林汉姆(Ellingham)图…… (36)
- 习题…… (38)

第二章 周期律p区元素选述和原

子核反应…… (42)

第一节 p区元素在周期性变化上

的某些特殊性…… (42)

- 一、第二周期非金属元素(p区元素)的特殊性…… (42)
- 二、第四周期P区元素的不规则性…… (44)
- 三、惰性电子对效应…… (46)
- 四、相对论效应…… (49)

第二节 p区元素的几种性质变

化的周期性 金属能

带理论…… (54)

- 一、某些非金属单质的变体和晶体结构…… (54)
- 二、金属能带理论…… (55)
- 三、元素氧化物及其水化物酸碱性质变化的规律性…… (57)
- 四、影响无机含氧酸强度的因素…… (58)
- 五、无机含氧酸及其盐的氧化还原性…… (61)

第三节 氢化物…… (63)

- 一、氢元素的特殊性…… (63)
- 二、氢原子的成键特征…… (64)
- 三、氢化物的分类及其在周期表中的位置分布…… (65)
- 四、氢气是很有发展前途的能源…… (66)
- 五、共价型氢化物或分子型氢化物…… (66)
- 六、氢在周期表中的位置…… (72)

第四节 原子核反应和核衰

变	(73)
一、核反应	(73)
二、核反应和核蜕变的特点	(74)
三、核衰变和粒子轰击	(74)
四、天然放射系	(75)
五、原子核的结合能, 原子核的生成能	(78)
六、核裂变和核聚变	(81)
七、同位素的应用	(83)
八、超重的超铀元素的合成展望	(85)
习题	(87)
第三章 d区过渡系元素	(90)
第一节 d区过渡系概述	(90)
一、有关过渡元素的概念	(90)
二、过渡元素的共性	(91)
三、d轨道特性与d过渡系元素的价层电子结构	(91)
四、过渡系元素的多种氧化态	(101)
五、过渡金属的化学活泼性	(110)
六、过渡金属水合离子的颜色	(114)
七、过渡元素形成配合物的性质	(118)
第二节 过渡元素化学性质及第一与第二、三过渡系性质的比较	(123)
一、过渡元素的化学性质	(123)
二、第一与第二、三过渡系元素性质的比较	(131)
自学教材 d过渡系元素的化学	(136)
一、钛和钒	(136)
二、锆和铪	(139)
三、铌和钽	(140)
四、钼和钨	(142)
五、钴和镍	(146)
六、铜和银	(147)
七、铈和镧	(149)
八、钡和铅	(149)
习题	(151)
第四章 f区内过渡系元素	(153)
第一节 镧系元素	(153)
一、镧系元素与稀土元素的概念	(153)

二、稀土元素的电子层结构	(154)
三、镧系收缩	(155)
四、稀土元素的性质	(160)
五、稀土性质的简短归纳	(173)
六、稀土的存在、制备、典型化学反应及应用	(175)
第二节 镧系元素简介	(178)
一、镧系元素在周期表中的位置	(178)
二、镧系元素的电子层结构	(178)
三、镧系元素的性质	(179)
自学教材 稀土元素重要化合物	(182)
一、稀土的正常价态化合物	(182)
二、稀土配合物	(184)
三、非正常价态的稀土化合物	(185)
习题	(189)
第五章 无机物的典型制备与分离方法简介	(191)
第一节 无机物的典型制备方法	(191)
一、金属单质制备方法简介	(191)
二、金属单质制法举例	(191)
三、几类化合物的制备方法归纳	(197)
第二节 某些制备路线的热力学分析举例	(200)
一、对熵的估计	(200)
二、从热力学角度对化学反应进行分类	(200)
三、应用吉布斯-亥姆霍兹公式, 对某些(-)(-)型反应的分析示例	(201)
四、耦合反应	(204)
第三节 无机物的分离方法简介	(207)
一、无机物的分离是必要的	(207)
二、经典的化学分离方法	(207)
三、离子交换法	(210)
四、溶剂萃取法	(212)
习题	(214)

实 验 部 分

关于实验部分的说明	(218)	离	(293)
实验 1 磷酸一氢钠、磷酸二氢钠、焦磷酸钠和碱式碳酸铜的制备	(219)	实验16 原子吸收光谱法测定离子交换分离液中的铁钴含量	(299)
实验 2 碘酸的制备	(224)	实验17 配合物键合异构体的制备及红外光谱测定	(303)
实验 3 由白钨矿制取三氧化钨和单质钨	(228)	实验18 三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的制备及组成的测定	(308)
实验 4 无水三氯化铬的制备	(232)	实验19 金属有机化合物 1,3,5-三甲苯三羧基钼(0) [1, 3, 5 - C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃] Mo(CO) ₃ 的合成与鉴定	(314)
实验 5 由钛铁矿制取二氧化钛	(237)	附录	(325)
实验 6 由矿石制取高锰酸钾和重铬酸钾	(241)	A 常用仪器和设备	(325)
实验 7 过二硫酸钾的制备	(248)	A.1 721型分光光度计	(325)
实验 8 杂多化合物的制备和性质	(253)	A.2 pH5-2型酸度计	(326)
实验 9 分光光度法测定磺基水杨酸合铜(Ⅱ)配合物的组成和稳定常数	(256)	A.3 DDS-11A型电导率仪	(330)
实验10 pH 法测定铜、镍与乙二胺形成配合物的稳定常数	(261)	A.4 2W(WZS-1型)阿贝折射仪	(332)
实验11 金属配离子与某些配位体的光谱化学序列的测定	(273)	A.5 WFD-Y2 型原子吸收分光光度计	(335)
实验12 三氯化六氨合钴(Ⅲ)的制备及其实验式的确定	(277)	A.6 HITACHI260-30红外光谱仪	(337)
实验13 [Co(NH ₃) ₆ Cl]Cl ₂ 的合成及用分光光度法测其水取代反应速率常数与活化能	(283)	A.7 DT-40 热分析系统仪器简介	(340)
实验14 折光法测定硅酸镁的组成	(290)	A.8 高压钢瓶的使用	(343)
实验15 钴锰的逆流串级萃取分		B 常用数据	(346)
		B.1 元素的标准原子量	(346)
		B.2 常用酸、碱溶液的浓度	(348)
		B.3 常见无机化合物在水中的溶解度	(348)
		B.4 弱酸电离常数	(350)
		B.5 难溶化合物的溶度积常数 K_{sp}	(350)
		B.6 标准电极电势	(352)

B.7 常见基团和化学键的红外 吸收特征频率	(355)
B.8 常用的化学手册及参考资	

料	(359)
B.9 周期表内各元素的主要矿 物	(359)

第一章 几种概念的讨论和应用

第一节 元素电负性几种标度简介

物质发生化学反应时,是原子的外层电子在发生变化。原子对电子的吸引能力不同,是造成元素化学性质有差别的本质原因之一。元素电负性的概念,就是用来表示元素相互化合成分子时,原子对电子吸引能力大小的。计算电负性有多种标度方法,就是说用什么标准作为度量原子吸引电子能力大小的方法是不同的。因此同一元素,如标度不同,电负性值可能不同,电负性标度(*Electronegativity Scale*)还在继续发展中,现简要介绍几种如下:

一、鲍林(L. Pauling)标度(1932)

L. Pauling 注意到了异核双原子分子成键时有如下关系:

$$D_{A-B} \geq \frac{1}{2} (D_{A-A} + D_{B-B})$$

D 表示单键键能,脚标表示成键元素原子。或写为

$$D_{A-B} = \frac{1}{2} (D_{A-A} + D_{B-B}) + \Delta \quad \Delta \geq 0$$

亦即在绝大多数情况下,异核原子间单键键能大于相应的同核双原子分子单键键能的算术平均值,也可以写为

$$\Delta = D_{A-B} - \frac{1}{2} (D_{A-A} + D_{B-B}) \quad (A)$$

鲍林根据共振论的观点进行了解释。⁽¹⁾ 简略地说,异核原子间的键是极性共价键,所以其键能除共价性键能外,还应有附加的、额外的离子键键能,上式中 Δ 就是相应于后者。既然 Δ 和键的离子性相关,离子性键强者 Δ 应当大,反之则小,进而他提出一经验公式:

$$(X_A - X_B)^2 \propto \Delta$$

X 鲍林称之为元素电负性,脚标为成键二元素,并定义元素电负性是表示分子中原子吸引电子的能力,从而 $X_A - X_B$ 的差值,即两元素原子吸引电子能力的差值,正比于键的离子性,正比于 Δ 值大小。

$$X_A - X_B \propto \text{键的离子性强弱} \propto \Delta^{1/2}$$

$$|X_A - X_B| = k \cdot \Delta^{1/2}$$

以 kJ 为单位表键能能量时 $k = 0.102$

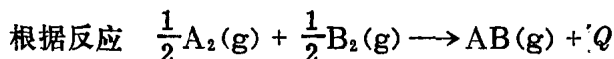
以 eV 为单位时 $k = 1$, 以 kCal 为单位时 $k = 0.208$

鲍林定义 $X_H = 2.05$, 即与氢元素成键之另一氢元素的电负性,根据 Δ 数据可按上述公式求得。

后来鲍林又部分地修改了他的公式⁽¹⁾

$$\Delta' = D_{A-B} - \sqrt{D_{A-A} \cdot D_{B-B}}$$

即相应之单键键能以几何平均值求算。如 $D_{A-A}D_{B-B}$ 两者相差不大时，两种平均值数值上是很接近的。



Q 为反应热，并假设 AB 、 A_2 、 B_2 分子中均为单键，则有

$$Q = D_{A-B} - \frac{1}{2}(D_{A-A} + D_{B-B}) \quad (B)$$

比较(A)(B)两式可见，(B)式中的 Q 值恰应是(A)式中的 Δ 值，而 Q 又是直接可测得的，故可免除求 $D_{A-B}D_{A-A}D_{B-B}$ 的麻烦。因之常称鲍林电负性系列值为热化学数据。

由于鲍林电负性值来自相比于氢元素电负性或氟元素的电负性，鲍林定 $X_H = 2.05X_F = 4.00$ ，所以鲍林电负性值是一种相对性电负性值，常以符号 X_F 表鲍林标度电负性值。

斯脱莫克—斯梯文森(Schomaker—Stevenson)键长公式是鲍林观点的有力佐证。一般说来，原子半径具有加合性质，但一个原子的共价半径又不可能完全恒定。因为所形成键的性质、键能、键长也要随另一个原子的电负性不同而有变化。极性键的键长常较相应二原子共价半径之和为小，斯脱莫克、斯梯文森二人建议用如下关系式求键长

$$r_{A-B} = (r_A + r_B) - 9.0|X_A - X_B|$$

式中 r_{A-B} 为所成单键键长， r_A 、 r_B 为成键原子各自的共价半径， X_A 、 X_B 为它们的电负性。此式表 A 、 B 成键两原子间的单键键长等于两原子共价半径之和再减去一个校正值。例如 $C-F$ 键键长的实验值是 136pm ，两者的共价半径和为 $r_C + r_F = 77 + 72 = 149\text{pm}$ 与实验值相差较远，如果用上述公式加以极性因素的校正，则 $r_{C-F} = (77 + 72) - 9(4.0 - 2.5) = 135.5\text{pm}$ ，与实验值相当吻合。由公式看，成键二原子电负性差值愈大，则键长缩短愈甚，这和鲍林提出的 $X_A - X_B$ 差值愈大，则附加的、额外离子键键能愈强是一致的，因为额外的离子键键能强，必然可引起键长的缩短。

二、密立根(Mulliken)标度(1934)

设有成键的原子 A 和 B ，且从 A 取去一个电子使之和 B 结合，则 $A + B \longrightarrow A^+ + B^-$ ，此过程(I)所需之能量为 $\Delta E_1 = I_A - Y_B$ 。 I 为电离势， Y 为电子亲和势*，脚标分别表原子 A 和 B 。同样地，另一可能过程(II)，即 A 原子由 B 原子处获得一个电子， $A + B \longrightarrow A^- + B^+$ ，此过程(II)所需能量为 $\Delta E_2 = I_B - Y_A$ 。如果假设 $\Delta E_1 > \Delta E_2$ ，则过程(II)可使体系能量更低，故产物应为 A^-B^+ 而不成 A^+B^- ，将此不等式

$$\Delta E_1 > \Delta E_2$$

改写为

$$I_A - Y_B > I_B - Y_A$$

移项得

$$I_A + Y_A > I_B + Y_B$$

密立根定义 $I + Y$ 为元素电负性标度，即他把 $I + Y$ 作为判断电负性大小的标准。如果仍以 X 符号表元素电负性，则此不等式又可写为

$$X_A > X_B$$

从而可得到如下结论：产物如为 A^-B^+ ，则定有 $X_A > X_B$ 的关系；或是说当成键二元素 A

* 按热力学概念，放能为负，吸能为正；但在一些定义中，定义本身又常把放能过程定为正值，如某一元素电子亲和势大(指放能多)，晶格能大(放能多)。有时在同一书中，编者同时并用这两种概念，读者要注意。

和B, 如果 $X_A > X_B$, 则产物定为 A^-B^+ , 反之如果 $X_A < X_B$, 亦即 $\Delta E_1 < \Delta E_2$ 时, 则产物定为 A^+B^- 。可见电负性强, 吸引电子能力强易于成负离子, 符合电负性定义。

实际上密立根是取 $\frac{1}{2}(I + Y)$ 作为元素的电负性值, 由于密立根标度值来自于元素的电离势和电子亲和势, 所以从某种意义上讲, 密立根标度电负性值是绝对性的电负性值, 常以符号 X_M 表示密立根标度电负性值。两种标度值 X_M 与 X_P 间有如下的近似关系

$$X_M \cong 2.78 X_P$$

$$X_P \cong 0.18(I + Y)$$

此处 I 、 Y 均以 eV 为单位, 且 Y 为正值。

在过去一段时期, 由于元素的电子亲和势数值不易测得, 所以 X_M 标度实用性较小, 近几十年来由于热化学的发展, 常可利用波恩—哈伯循环, 通过计算, 间接求得元素电子亲和势。

【思考题】

鲍林取什么作为电负性标度?

三、阿莱—罗周(Allred—Rochow)标度(1957)

1. 以某元素 A 的中性原子的有效核电荷对另一原子的价电子的静电引力作为该元素 A 的电负性标度。如以 z^*e 表某元素 A 之原子核作用于处在自身最外电子层的一个电子 (来自于任一与之成键原子的价电子) 的有效核电荷, e 是电子电荷, 根据库伦定律, 某元素 A 的原子的有效核电荷对该价电子的静电引力应为

$$F = \frac{z^*e \cdot e}{r^2}$$

r 是 A 元素的单键共价半径, 以 pm 或 Å 表之, 如果以电子电荷为单位, 上式可简化为

$$F = \frac{z^*}{r^2}$$

按照阿莱—罗周的电负性标度, F 值就是元素 A 的电负性值, 常以 $X_{A.R.}$ 表阿莱—罗周标度值。

在计算元素的有效核电荷时, 要以另一与之成键的原子的价电子进入此中性原子的最外电子层作为假设依据, 从而屏蔽电子要以该元素为中性原子时的屏蔽效应计算。如计算氯元素的电负性, 任一原子的电子按进入氯原子的 $3p$ 轨道作为假设依据, 因为此时氯原子的最外电子层 $3p$ 轨道上还可容纳一个电子, 屏蔽电子则要考虑中性氯原子的 17 个电子的屏蔽作用, 即按 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ 的屏蔽效应累加计算; 计算 Fe 元素的电负性时, 另一原子的价电子按进入 Fe 的 $4p$ 轨道作为计算的假设依据, 屏蔽电子按 26 个电子即 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 的屏蔽作用累加计算。因为屏蔽作用大小既和屏蔽电子的数目有关也和两者 (屏蔽者和被屏蔽者) 间的相对位置以及两者轨道形状有关。

2. 有效核电荷 z^* 可利用斯莱特(Slater)规则求得: ^[2]

(1) 把原子中的电子按下列次序分组, 主量子数 n 相同的 s, p 电子划为一组, d 及 f 各为一组即:

(1s)

(2s2p)

(3s3p)

(3d)
(4s4p)
(4d)
(4f)
(5s5p)
.....

位于后面的组称为“外层”，前面的组称为“内层”，电子处于同一括号内者则为“同层”。此处“层”的定义不同于以主量子数 n 作为依据的概念。

(2) 外层电子对内层电子的屏蔽常数 $\sigma = 0$ ，如计算核对 $3s$ 、 $3p$ 电子的有效核电荷 z^* 时， $3d$ 对 $3s3p$ 电子的屏蔽作用为 0；同样地，计算 $4s$ $4p$ 电子的有效核电荷 z^* 时， $4d$ 、 $4f$ 上的电子的屏蔽作用不计入。

(3) 主量子数 n 相差为 1 的内层电子对外层 s 、 p 电子的屏蔽常数 $\sigma = 0.85$ 。如计算核对 $3p$ 轨道上的一个电子的 z^* 时， $2s2p$ 轨道上的每个电子对它的屏蔽常数 σ 为 0.85。

(4) 主量子数 n 相差为 2 或 2 以上的内层电子对外层 s 、 p 电子的 $\sigma = 1.00$ ，如计算核对 $3p$ 轨道上一个电子的有效核电荷 z^* 时， $1s$ 轨道上的每个电子对它的屏蔽作用按 $\sigma = 1.00$ 计。

(5) 同一层内的电子(同一括号内的电子)彼此间的屏蔽按 $\sigma = 0.35$ 计， $1s$ 轨道上的电子彼此间的屏蔽作用按 $\sigma = 0.30$ 计算。如计算 $3s3p$ 轨道上任一电子之 z^* ，其它的每一个同层电子对它的屏蔽均以 0.35 计；如假设某元素 $3d$ 轨道上有 5 个电子，现欲求算 $3d$ 轨道上 1 个电子的有效核电荷时，其余的 4 个电子的总屏蔽效应为 0.35×4 。

(6) 所有内层电子对外层 d 、 f 电子的 $\sigma = 1.00$ 。如 $3s3p$ 电子对 $3d$ 电子的屏蔽均为 $\sigma = 1.00$ 。简略地说 d 、 f 电子对 s 、 p 电子的屏蔽作用小，而 s 、 p 电子对 d 、 f 电子的屏蔽作用大。

【思考题】

按斯莱特规则，一个 $3d$ 电子对 $4s$ 电子的 σ 应为多少？它对 $5s$ 电子的 σ 应为多少？它对 $4d$ 电子，对 $5d$ 电子的 σ 各应为多少？

所谓屏蔽作用大小，是指其它电子对核对某一指定电子引力的屏蔽是大是小，但常简化为某电子对核的屏蔽是大是小，或某电子对某某电子的屏蔽是大是小。其次，在讨论其他电子对某一指定电子的屏蔽是大是小，必须要同时考虑两种因素，一为两者间的相对位置，被屏蔽者是在屏蔽者的内层？外层？还是同层，这是首先要考虑的；一为两者所在轨道的形状，被屏蔽者是 s 、 p 电子还是 d 、 f 电子？因为这两种因素都可影响 σ 值的大小。

3. 【例题】 计算锗元素的电负性。

锗的原子序数为 32，它的基态电子层构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ ，现假设与之成键的另一原子之价电子进入锗的 $4p$ 轨道。当此价电子进入 $4p$ 轨道后，此时 Ge 的核外电子层构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$ ，锗核对此价电子的 $z^* = 32 - \sigma$ ，此处 σ 应是其他 32 个电子对此外来价电子屏蔽效应的总和，

$$\begin{aligned}\sigma &= 4(0.35) + 18(0.85) + 10(1) \\ &= 26.70\end{aligned}$$

$$\therefore z^* = 32 - 26.70$$

$$= 5.3$$

又知 Ge 之共价半径为 122pm (1.22 Å)

$$\therefore \text{Ge 的 } X_{\text{A.R.}} = \frac{5.3}{(122)^2} \quad \text{或} \quad \frac{5.3}{(1.22)^2}$$

由此式得到的 $X_{\text{A.R.}}$ 系列值也是绝对性电负性值。如将各元素之 $X_{\text{A.R.}}$ 值，即各元素之 z^*/r^2 与对应的 X_{P} 值相比较，可得到近似的线性关系

$$X'_{\text{A.R.}} = 3590 \frac{z^*}{r^2} + 0.744 \quad (r \text{ 以 pm 为单位})$$

$$\text{或} = 0.359 \frac{z^*}{r^2} + 0.744 \quad (r \text{ 以 } \text{\AA} \text{ 为单位})$$

$X'_{\text{A.R.}}$ 表示已向 X_{P} 值吻合后的阿莱—罗周标度值，式中两常数 3590 (或 0.359)、0.744 的引入是为了使 $X_{\text{A.R.}}$ 向 X_{P} 吻合。可以看出，以 z^*/r^2 对 $X'_{\text{A.R.}}$ 作图应得一直线，其斜率是 3590 (或 0.359)，截距为 0.744，实际上两者 $X_{\text{A.R.}}$ 与 X_{P} 仅是很粗略地大致吻合。

【思考题】

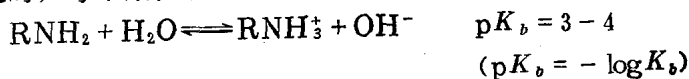
1. 根据学过的知识，试分析斯莱特规则把核外电子间的相互作用，哪些方面简化了？
2. 用阿莱—罗周标度计算元素电负性时，为何首先要把外来电子（任一与之成键的原子的价电子）定位？
3. 计算一元素原子的最外层电子的有效核电荷 z^* 与计算该元素电负性 $X_{\text{A.R.}}$ 时的 z^* 有何不同？
4. 我们说 $X_{\text{A.R.}}$ 是绝对性电负性值，那么 $X'_{\text{A.R.}}$ 是相对性电负性值还是绝对性值？

四、电负性与原子所处的环境

按照鲍林定义，电负性是表示原子在分子中吸引电子的能力，可见它并非是单独孤立原子的性质，故某元素的原子在分子中的价态，原子在成键时采用的轨道杂化情况，成键原子自身的其他性质如软硬度，以及周围的原子，都会对某元素的电负性有不同程度的影响，也就是说元素的电负性除取决于自身性质外，也取决于原子在分子中所处的环境。现着重讨论杂化对元素电负性的影响。

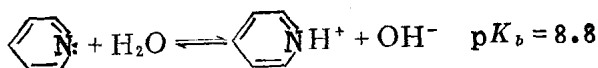
原子的杂化状态对电负性的影响，是由于核对不同轨道上电子的吸引力是不同的， s 轨道能量低，所以核对 s 轨道上的电子有较大的引力，所以杂化轨道中如含 s 成份增大则元素电负性随之增大。例如在乙炔分子中，碳为 sp 杂化， s 成份大，电子云更靠近碳核，所以碳在 sp 杂化时，其电负性大于碳在 sp^2 、 sp^3 杂化时的电负性，以致增大了乙炔中 C—H 键的离子性或键的极性，致使乙炔中的氢原子具有一定的酸性， H^+ 可被置换；再如胺的碱性也与氮原子的杂化状态密切相关，氮原子的电负性愈强，愈不易给出电子，则碱性愈弱，按路易斯酸碱学说给出电子对者为碱。

N 原子 sp^3 杂化时，每个杂化轨道相应于 25% s 成份，例如



N 原子 sp^2 杂化时，相应的杂化轨道 s 成份为 33%，

例如



$\text{p}K_b$ 值愈大即 K_b 值愈小，亦即碱性愈弱，因为此时孤对电子所处轨道 s 成份大，从而孤

对电子不易给出。

N 原子 sp 杂化时, 相应的杂化轨道 s 成份占 50%, 以致于

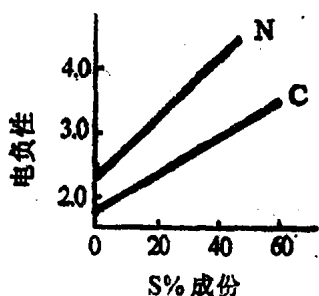
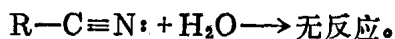


图1-1 碳、氮原子电负性与 s 成份的关系

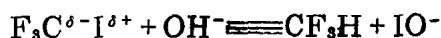
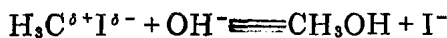


可见随着杂化轨道中 s 成份增大, 氮原子的电负性增大, 碱性减弱。从左图可以看出, 碳氮原子电负性与杂化轨道中 s 成份的关系

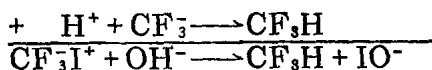
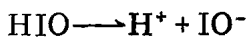
一般碳的电负性取 2.5, 相应于 sp^3 杂化轨道的电负性; 氮的电负性取 3.0, 相应于 sp^3 和纯 p 轨道之间的杂化; 当两者以 sp 杂化时, 氮的电负性比氟 (4.0) 还大, 碳则近于氧 (3.5)。

	sp^3	sp^2	sp
C	2.48	2.75	3.29
N	3.08	3.98	4.67

一个原子的电负性受周围原子的影响也会发生变化; 例如 CH_3I 中碳的电负性小于 CF_3I 中碳的电负性, 尽管碳在这两种分子中均以 sp^3 杂化。差别在于前者碳相联于三个氢原子, 后者碳相联于三个氟原子, 由于 $X_F(4.0) > X_H(2.1)$, 在 CF_3I 中, 通过三个氟原子的诱导, 即对电子云强的引力, 使碳原子四周电子云的密度减小, 从而使碳原子吸引电子能力增大, 即碳的电负性增大, 以至于在 CF_3I 中碳的电负性大于碘原子的电负性, 在分子中电荷分布呈 $F_3C^{\delta-}-I^{\delta+}$, 反之在 CH_3I 分子中, 碳的电负性小于碘原子的, 分子中电荷分布呈 $H_3C^{\delta+}-I^{\delta-}$, 故而使两种分子在碱性溶液中水解产物不同:



此反应可能历程为 $I^+ + OH^- \rightarrow HIO$



因为在水解过程中 OH^- 总是进攻带正电性的功能团或离子。

五、杰夫(Jaffè)标度(1962)

杰夫标度也可称为密立根-杰夫标度。

1. 杰夫将原子的电离势及电子亲和势对离子电荷作图, 得到一光滑曲线, 如图1-2。图中横坐标为离子所带电荷, 如 $M^{2-}-M^{1-}-M^0-M^{1+}-M^{2+}$, 纵坐标为总能量, 即 $\Sigma I + \Sigma Y$, I 表各级电离势, Y 表各级电子亲和势。此曲线中能量与电荷的函数关系近似于二次方程

$$\begin{aligned} E &= f(q) \\ &= \alpha q + \beta q^2 \end{aligned}$$

q 为离子电荷, E 为总能量, α 、 β 为二常数, 将此式微分(求导)得:

$$\frac{dE}{dq} = \alpha + 2\beta q$$

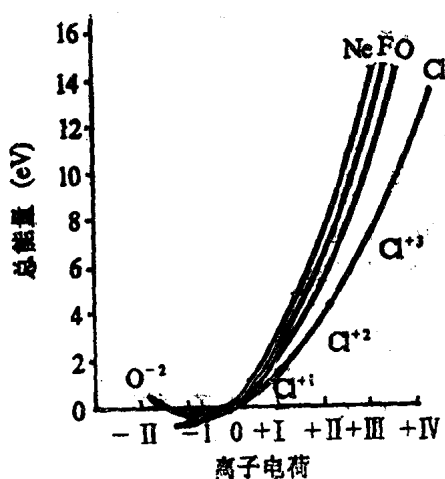


图1-2 O、F、Ne、Cl的电离势—电子亲和势和离子电荷曲线

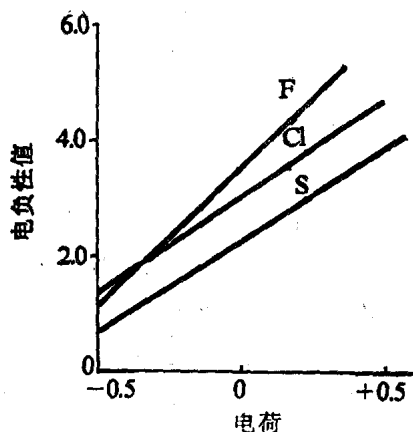


图1-3 作为电荷函数的S、Cl、F的电负性($X_j = a + b\delta$)

令 $a = a$, $b = 2\beta$ 且用 δ 代替 q , 因为习惯上常以 δ 表示部分电荷, 则上式可写为

$$\frac{dE}{d\delta} = a + b\delta$$

杰夫把原子或离子的总能量 E 对离子电荷的导数作为元素电负性的标度。即 $X_j = \frac{dE}{d\delta} = a$

+ $b\delta$, 从而元素电负性可表示为它所带电荷 δ 的线性函数, 或是说, 元素电负性与它所带电荷 δ 有线性函数关系:

由于极性键大量存在, 即成键原子总是带着部份电荷 δ^+ 或 δ^- , 所以上式能较好地反映出实际分子中的情况; 同时按照杰夫电负性标度定义, 电负性不是一呈不变的, 随着部份电荷的转移 (假定 $X_B > X_A$, 即 $A \xrightarrow{\delta} B$), 则原子B吸引电子的能力也不断减小, 电负性不断减小; 原子A吸引电子的能力不断增大, 即负电荷愈来愈不易失去了, 这是因为原子A所带正电荷 δ 不断地增大, 对电子的引力不断地增大, 从而它的电负性将不断增大, 最后两者电负性相等, 此时电荷停止转移, 所以根据上式可求出某些极性键的电荷转移量。

公式中 a 、 b 两个参变量的意义: 对不同元素 a 、 b 值不同, a 表示中性原子的电负性, 即 $\delta = 0$ 时元素的电负性, 其值应相当于密立根电负性标度值, 因为总能量 E 正是等于 $I + Y$ 。 b 可称为电荷系数, 表示电负性随电荷改变的变化率, b 值也可以说是对某种原子电荷容量的反度量标准, 因为 b 值愈大, 则电负性随电荷转移而变化的幅度愈大, 从而成键两原子间电负性可以很快地达到平衡, 即电荷转移量小, 对某种原子来说, 也就是它的电荷容量小, 因为稍有部份电荷转移后, 很快就停止了。容易被极化的原子, 即“软”的原子, 易变形的原子, 具有较小的 b 值; 难以极化变形的原子, 即“硬”的原子, 不易变形的原子, 具有较大的 b 值。因

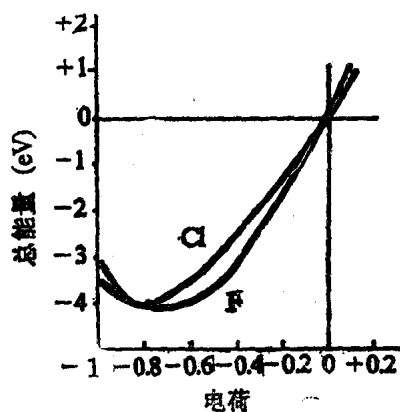


图1-4 F、Cl的电离势—电子亲和势和电荷曲线

为对“软”原子来讲，他们的半径较大，易变形，通过变形可以缓解外来的电荷与原有电荷间的斥力，从而可容纳较多的电荷，即电荷容量大，反之则否。例如F原子很小，不易变形，具有较大的 δ 值，电荷容量较小。

由图1-4可见，对F原子来讲，在原点附近，曲线斜率很大，表示F原子随电荷的增减，电负性值变化很快，当电荷在-0.6之处，近于达到能量最低的谷底，电荷量超过-0.7时，能量又反升上去了，可见电荷在-0.6附近，是F原子的最大的电荷容量；而Cl原子的电荷容量则在-0.8附近，将F原子与Cl原子的曲线相比较，有助于理解F原子的电子亲和势反常地小于Cl原子的电子亲和势的原因。

2. 利用杰夫—密立根标度求两原子成键时电荷转移量^[3]

桑德森(Sanderson)提出：当一个键在两个异核原子间形成时，电子云将从一个原子向另一个原子上转移，直到两者电负性相等时为止。假设 $X_B > X_A$ ，则成键过程将有负电荷由A向B转移，成键开始时，原子B电负性较大，随着负电荷不断转移到B原子上，B原子吸引电子能力必然不断降低， X_B 值不断减小，其变化值可以 $X'_B = a_B - b_B \delta_B$ 表示之；相反地 X_A 值将不断增大， X_A 的变化可用 $X'_A = a_A + b_A \delta_A$ 表示之，且有 $\delta_A = \delta_B$ 的关系，假如两者的电负性最后相等了， $X'_A = X'_B$ ，此时电荷转移停止。可利用 $a_A + b_A \delta_A = a_B - b_B \delta_B$ 的关系求电荷转移量。将 $\delta_A = \delta_B$ 代入此式，则有

$$a_A + b_A \delta_A = a_B - b_B \delta_A$$

$$\delta_A = \frac{a_B - a_A}{b_A + b_B}$$

【例题】求HCl分子中电荷转移量。

查表（见本节末附表1-4）可知 $a_H = 7.17$ $a_{Cl} = 9.38$

$$b_H = 12.85 \quad b_{Cl} = 11.30$$

$$\therefore \delta_H = \frac{9.38 - 7.17}{11.30 + 12.85} \\ = +0.09$$

按照电负性均等化的计算，在HCl中不是 H^+Cl^- ，而是 $H^{+0.09}Cl^{-0.09}$ ，这很可能是由于质子 H^+ 是一个裸核， H^+ 半径特别小，吸引电子的能力很强所致。或是说H是一个“硬”的原子，电荷容量很小。

【思考题】

1. 为何杰夫标度又可称作密立根—杰夫标度？
2. 在总能量—电荷图中，各元素在原点上的切线斜率是多少？
3. 成键两原子间电荷转移量也可利用总能量—离子电荷图作切线斜率的方法而求得，试问如何求得的？
4. 试推测用杰夫标度求得NaCl中的电荷转移量与鲍林根据电负性差值而推求出的NaCl中键的离子性百分数是否一致？为什么？

六、桑德森(Sanderson)标度(1952)^[4]

1. 电子间是有斥力的，但为什么有的原子电子密度大，有的电子密度小，说明不同的原子核对电子的吸引力是不同的。桑德森认为：电子密度大的原子一定是核对电子的吸引力强，即原子的电负性大。桑德森最初考虑，以原子核外电子的密实程度，即核外电子的平均密度