

理论无机化学

——结构与反应机理

东北师范大学

文库

赵成大 编著

东北师范大学出版社

LILUN WUJI HUAXUE

561
L31
450568

东北师范大学文库

理论无机化学

——结构与反应机理

赵成大 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

东北师范大学出版社

1994·长春

72 16 15
(吉) 新登字 12 号

内 容 简 介

本书是由东北师范大学化学系赵成大教授在科研成果与为无机化学专业研究生开课的基础上编著而成的。书中内容包括现代化学中的价键概念、分子结构与分子常数、配位化学理论基础、化学反应速度与平衡、溶液化学反应、原子与基团迁移反应、电子迁移反应、络合配位反应、固相化学反应、无机催化的几个问题等十章。各章后附有参考文献,全书有总附录列出单位与能量变换以及无机物氧化还原电位值等数表,还有简明的点群原理与特征标表等。

本书以无机物的结构及其反应机理为核心颇为详尽而深入地讨论了近代无机反应机理的现状,不仅为初学者提供丰富的理论知识与材料,而且许多地方实际上是此领域的研究热点。本书不仅可以作为研究生教材,大学生与青年教师的参考书,还适合化工、生物以及物理各学科的广大教师、同学与科学工作者的阅读与参考。

东北师范大学文库

理论无机化学

LILUN WUJI HUAXUE

赵成大 编著

责任编辑:关广庆

封面设计:魏国强

责任校对:童 关

东北师范大学出版社出版

吉林省新华书店发行

(长春市斯大林大街 110 号) 东北师范大学出版社激光照排中心制版

(邮政编码:130024)

长春市第九印刷厂印刷

开本:850×1168 毫米 1/32

1994 年 5 月第 1 版

印张:21.375

1994 年 5 月第 1 次印刷

字数:543 千

印数:0 001—1 000 册

ISBN 7 - 5602 - 1467 - 3/O · 81

定价:11.00 元

本书系东北师范大学
图书出版基金项目

序 言

无机化学是化学科学中发展最早最为重要的学科之一。化学科学中的许多基本概念与原理，都来源于长期地对于无机物及其反应的研究与认识的结果。今天，现代无机化学不论在其深度上与涉及范围的广度上都有了惊人的进展。无机化学与有机化学以及生物化学之间的交叉与融合所形成的配位化学、元素有机化学与生物无机化学等新学科，不仅对自然科学、现代技术与生命科学具有极大的意义，而且它所提出的许多崭新的理论课题，迫使我们要迅速地作出响应并积极地开展研究。首先，就是应对现代无机化学的近况有一基本了解，以便追踪进行深入的工作，为此前年东北师大无机化学教研室开辟了“理论无机化学讲座”，笔者又应邀讲述了一些专题，对象是攻读无机化学的研究生与青年教师们。这就是本书的来源。本书在整理过程中又增加了编者近年来关于无机催化机理的若干研究成果。这些虽然是粗浅的初步工作，但它反映了笔者的兴趣与倾向所在。

全书共十章，重点是反应机理，这是个颇为复杂而多未定论的领域。由于国内外同类专著甚少，所以将它出版以供青年学者们参考。本书能够引起化学界同仁对于无机化学中若干理论课题的关注，笔者的本意就已达到了。

本书成稿过程中除受到无机室同仁的鼓舞外，我的老伴在精神上与生活上的支持是重大的。在本书最后完稿中，她因心脏病突发而离去了，使我遭受巨大的悲痛。在痛定思痛中，谨以本书

献给患难与共的老伴。

最后，本书错误与不备之点，恳请读者诸君指正。

编著者

1993年11月

目 录

第一章 现代化学中的价键概念

§ 1-1 多中心多电子键	2
§ 1-2 给予—接受键	8
1. 分子间 CT 作用	9
2. 分子内 D—A 键	12
3. 氢键	13
§ 1-3 分子拓扑学性质与拓扑键	15
1. 一些例子	15
2. 拓扑性质与分子结构	18
3. 硼烷多面体的拓扑理论	21
§ 1-4 碳笼分子与球烯芳香性	25
1. C_{60} 的性状	25
2. 球烯芳香性	27
§ 1-5 非相邻原子间的键	29
1. T—S 键	30
2. T—B 键	31
§ 1-6 范德华分子与范氏键	34
§ 1-7 价键力的概念	37
参考文献	42

第二章 分子结构与分子常数

§ 2-1 确定分子构型的几条规则	43
1. 价层电子对互斥模型	45
2. 瓦尔什规则	49
3. 静电力模型	70

§ 2-2 电离势与电子亲合能	76
1. 原子电离势与电子亲合能	77
2. 原子(元素)电负性	80
3. 分子电离势与电子亲合能	82
4. 轨道电负性	93
§ 2-3 分子极性与键极矩	95
1. 分子内电荷分布与偶极矩	95
2. 键极矩与键的离子性	98
3. 偶极矩的理论计算	102
§ 2-4 分子磁性与磁共振谱	106
1. 磁化率	107
2. 分子磁矩	110
3. 磁化率与分子结构	113
4. 磁共振谱	121
参考文献	132

第三章 配位化学理论基础

§ 3-1 含 d^n -电子的金属离子	133
1. d -轨道性状	133
2. d^n 组态与谱项	138
3. 谱项波函数	143
4. 谱项能	146
§ 3-2 晶体场理论	155
1. d^n -轨道在化学环境中的性质	156
2. d^n 组态的弱场近似处理	170
3. d^n 组态的强场近似处理	176
4. 若干应用	181
§ 3-3 分子轨道理论	191
1. 光谱化学序列	191
2. 配位键	192
3. 中心离子与配体的对称轨道	194

§ 3-4 角重叠模型方法	203
1. 角重叠模型原理	204
2. AOM 对配合物的应用	209
§ 3-5 多核配合物与等瓣相似性理论	218
1. 等瓣相似性原理	219
2. 在配位化学中的一些应用	225
参考文献	229

第四章 化学反应速度与平衡

§ 4-1 反应势能面	232
1. 三电子体系 London 方程	233
2. LEPS 势能面	236
3. 势能面解析例	241
§ 4-2 化学反应的对称性规律	250
1. Bader——pearson 微扰法	250
2. 单分子反应	253
3. 双分子反应	257
§ 4-3 反应速度的一般规律	261
1. 基元化学反应的性质	261
2. 基元反应速率	263
3. 化学计量学与反应机理	268
4. 反应速率理论	272
§ 4-4 化学平衡一般性质	281
1. 反应动力学与平衡	282
2. 线性自由能关系	286
3. 热力学稳定性与动力学稳定性	288
参考文献	290

第五章 溶液化学反应

§ 5-1 凝聚态化学与溶剂	292
§ 5-2 离子——溶剂相互作用	296

1. 离子溶剂化热力学量	297
2. 水的结构与离子水化作用	302
§ 5-3 离子——离子间相互作用	313
1. 离子间作用的 Debye——Hückel 模型	313
2. 溶剂化离子间作用与离子缔合效应	321
§ 5-4 溶液中离子迁移	329
1. Walden 规则	330
2. 溶液中荷电粒子的扩散	332
3. 扩散速率方程	335
§ 5-5 溶液化学反应中的溶剂效应	341
1. 溶剂效应的一般特征	341
2. 溶剂效应的具体考察	343
参考文献	348

第六章 原子、基团迁移反应

§ 6-1 概述	349
§ 6-2 气相中的质子迁移	351
1. 气相中酸的强度	351
2. 气相中碱的强度	354
§ 6-3 溶液中的质子迁移	356
1. 质子溶剂化	356
2. 水溶液中酸与碱的强度	358
§ 6-4 酸碱反应的平衡性质	363
1. 质子迁移反应平衡与 pH	363
2. Hammett 酸度函数	367
3. 酸、碱的“硬”、“软”度	371
§ 6-5 质子迁移反应速度与机理	374
1. 化学弛予法原理	374
2. 几类典型的质子迁移反应	377
3. 质子迁移反应速度	386

§ 6-6 HSAB 在化学反应中的应用	396
1. HSAB 理论	396
2. 化学反应与 HSAB	398
参考文献	403
第七章 电子迁移反应	
§ 7-1 概述	406
§ 7-2 氧化还原反应平衡	407
1. 酸碱反应与氧化还原反应	407
2. 氧化还原反应中自由能改变	408
3. 氧化还原电极电位	410
4. 电位—pH 图及其应用	421
§ 7-3 氧化还原反应速率与机理	427
1. 氧化还原反应速度及其测定方法	427
2. 氧化还原反应机理	435
§ 7-4 电子迁移反应理论	446
1. 气相分子间电子迁移	447
2. 水合电子	460
3. 基本假定与速率方程	465
4. ΔG° 与 k 的计算	466
5. Marcus 理论的实验验证	472
6. 热与光致电子迁移的关系	479
参考文献	482
第八章 络合配位反应	
§ 8-1 络合配位平衡	485
1. 酸解离平衡	485
2. 酸、碱的“硬、软”度	491
3. 溶液中络合物的结构	492
§ 8-2 络合配位交换反应	497
1. 金属离子的溶剂交换反应	497
2. 水合金属离子的配位水分子的交换反应	505

3. 络合配位形成反应	509
4. 平面四边形与四面体络合物的配体交换反应	517
5. 八面体络合物的单配体交换反应	521
6. 八面体络合物的多配体交换反应	526
参考文献	533

第九章 固相化学反应

§ 9-1 固相中物质迁移	534
1. 固相扩散定律	534
2. 固相扩散的机理	536
3. 扩散系数的确定	540
§ 9-2 固体反应一般特征	543
1. 固体反应的特点与类别	543
2. 固体反应机理	544
§ 9-3 固体——气体反应	545
1. 膜厚 ($>100\text{nm}$) 情形	545
2. 膜薄 ($<100\text{nm}$) 情形	548
3. 多相氧化膜层	550
§ 9-4 固体——液体反应	552
1. 固体的溶解	552
2. 金属的溶解	553
3. 离子晶体的溶解	555
4. 溶液中离子对溶解速度的影响	556
5. 半导体性与溶解速度	558
§ 9-5 固体——固体反应	558
1. 加成反应	559
2. 置换反应	560
§ 9-6 固体分解反应	562
§ 9-7 固体光化学反应	566
参考文献	567

第十章 无机催化的几个问题

§ 10-1 催化过程的一般性质	568
1. 催化反应的基本类型	568
2. 催化反应的动力学特征	570
§ 10-2 催化作用的理论基础	581
1. 轨道对称性适应原则	582
2. 轨道对称性禁阻反应的催化	585
3. 均相催化剂活性的理论判据	588
§ 10-3 电子转移催化	594
1. M (por) 与 M (pc) 催化过程中的电子迁移机理	595
2. 双核酞菁的结构与催化反应的微电池模型	601
3. 电子转移催化理论	606
参考文献	611
附录	614
A. 单位、基本常数与换算表	614
A-1 单位	614
A-2 基本物理常数	615
A-3 能量单位换算因子	616
B. 点群及其特征标表	617
B-1 点群概述	617
B-2 点群的记号与特征标表	635
C. 标准氧化——还原电位表	649
内容索引	665

第一章 现代化学中的价键概念

有物理依据的价键理论，产生于原子结构的 Bohr 学说（1913 年）之后。在这之前约半个世纪，对于金属与非金属间所成的化合物，多半是岩盐、无机矿物（其中多半是溶于水后，易解离成带正、负电荷的离子者）等，虽然已有化学键的静电学说存在，但是，自然界中大量的化学物质与实验室、工厂里合成出来的化学物种中，原子间联系作用的性质，化学结构式中的价标的含义都未得到合理的解释。其中尤为突出的就是同类原子间价键性质之谜，直到 G. N. Lewis 根据旧量子论提出“电子对”理论^[1]之后，才首次给共价键以具体含义。并因为惰性气体（单原子分子）的化学不活性取决它的充满电子的外壳层（价层）结构，而满意地解释了诸如碳四价，氧二价，氢一价等常见化学物质的化合价态问题。从而，在化学教科书中除了有反映化学物质成分的化学式外又可以有表示化合物内原子间成键关系的化学结构式（当然，化学结构式远早于此就出现了，但这里指的每条价标具有微观含义的化学结构式，应当是本世纪 20 年代初期）。

如：氢分子 H_2 ：H—H，H : H；

氯化氢分子 HCl : H—Cl，H : Cl；

甲烷分子 CH_4 ：

H H—C—H H	H : C : H 等等。
---------------------------	---------------

价键的朴素的电子对学说，对化学基本概念的具体化、化学学科基础理论的表述与体系化都有促进作用。随着化学实践的丰富，出现了一些用电子对为内涵的经典结构式不能表述的分子，

如： H_2^+ 、 H_3^+ 、 H_3^- 、以及苯、萘等芳香有机分子等等。它们的性质都不能用“双中心双电子”的经典价键概念给以合理地表述，于是 30 年代初期以 Pauling 为代表的一派，建议了化学中的“共振”学说^[2]。硼氢化合物的大量合成与结构测定，又使已有的价键学说遇到了难题，于是基于分子轨道近似方案的“三中心键”产生了^[4]。从而“双中心双电子”价键概念扩展为“多中心多电子”价键。这样以来电子对框架被突破了，因而拘泥于电子对框架又要说明化学事实的“价键共振”也成为不必要的了。

今天看来，由“双中心双电子”电子配对的经典价键观到“多中心多电子”价键观的过渡，乃是现代化学键理论更加成熟的第一阶段。以后，随着化学、化工、材料科学的发展，以前认为不可组成分子或分子集合体的物种的不断出现，促使化学键理论在不断前进，与此同时价键概念也在不断地改变，充实与向更深层次发展。作为化学学习与从事化学相关事业的工作者，不论他的工作重点是实验方面的还是理论性较强些的，都不能不关心和具备起码的现代化学科学中价键的基本知识。本书主要内容是阐述无机化学反应机制方面的实验规律性及其理论解释。但是，作为了解它的基础仍是现代价键学说，故而在此做一概要评介。

§ 1-1 多中心多电子键

m 中心 n 电子键，代表了很广泛的化合物中价键的类型。如，当 $m=2$ ， $n=2$ ，就是化学家最早熟知的“双中心双电子”键，非极性的无机分子与大多数的有机分子中的共价键均属于此。光谱稳定的 H_2^+ 则是双中心单电子键，应是至今最为简单的化学键了，也是分子量子化学方法可以严格解出的唯一的分子。所有的双原子分子（同核的与异核的）只有一个结构参量，就是分子中两核间平均距离——键长。当然，由于双原子分子可以含有双键或参键（一般分为两类： σ —键与 π —键），所以键长虽同，但其强度则

异(表现在键能不同)。这些分子参量的确定将在下一章中讨论。三原子分子以上的体系的分子参量,除了键长之外还有键角应当确定,因为三原子体系的分子几何构型将有多种可能,如:直线型、弯曲线、三角型等。那么,多中心键理论能否对此给出判断呢?让我们举例说明之。为了简便,试以 H_3^+ 为例。

直线型 $[\text{H}_1\text{---H}_2\text{---H}_3]$

由简单分子轨道法 Hückel 模型,已知 $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$,

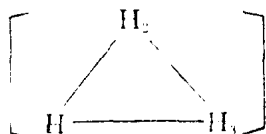
$$\begin{cases} \beta_{12} = \beta_{23} = \beta \\ \beta_{13} = 0 \end{cases}$$

相应的 Hückel 行列式为:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (1-1)$$

$$\text{解之, 得} \begin{cases} E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta \\ E_2 = \alpha \\ E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta \end{cases} \quad (1-2)$$

三角型



$$\text{有} \begin{cases} \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha \\ \beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{31} = \beta \end{cases}$$

相应的 Hückel 行列式:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (1-3)$$

解之, 得

$$\begin{cases} E_1 = \alpha + 2\beta \\ E_2 = E_3 = \alpha - \beta \end{cases} \quad (1-4)$$

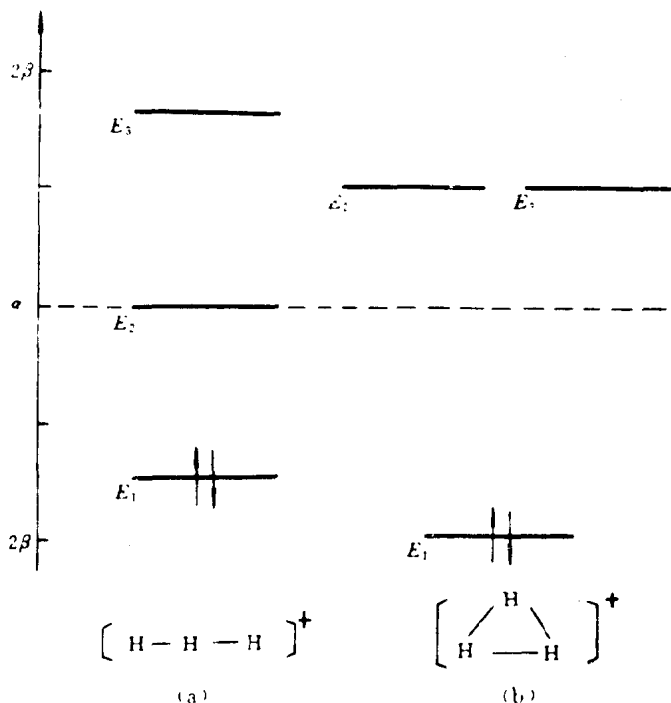


图 1-1 H_3^+ 的 HMO 能级与几何构型

由图 1-1 可知, (a) 呈直线型的 H_3^+ 的稳定化能:

$$D = |\Delta E| = |2(\alpha + \sqrt{2}\beta) - 2\alpha| = |\sqrt{2}\beta| \quad (1-5)$$

而三角型 H_3^+ 的稳定化能:

$$D' = |\Delta E| = |2(\alpha + 2\beta) - 2\alpha| = |4\beta| \quad (1-6)$$

因 $D' > D$, 故知 H_3^+ ($n=2$ 电子) 应是三角型分子。

同法可知: H_3^- ($n=4$ 电子),

则有

$$D' = |2\beta| < D = |2\sqrt{2}\beta|$$