

无机化学解说

概念·理论·规律 200 题

刘 瑜 编著



无机化学解说

概念·理论·规律 200 题

刘 瑜 编著

东北师范大学出版社

无机化学解说
概念·理论·规律 200 题
WUJI HUAXUE JIESHUO
刘 瑜 编著

责任编辑：关广庆 封面设计：王 帆 责任校对：何 云

东北师范大学出版社出版
(长春市斯大林大街 110 号)
(邮政编码：130024)

吉林省新华书店发行
长春市印刷厂制版
长春市印刷厂印刷

开本：850×1168 毫米 1/32

1990 年 8 月第 1 版

印张：14.5

1991 年 5 月第 1 次印刷

字数：370 千

印数：0001—2000 册

ISBN 7-5602-0446-5/O·49

(压膜) 定价：4.65 元

前 言

《无机化学》是大专院校化学专业的基础课，也是学生学习化学的入门向导。在这门课程中，涉及许许多多化学基本概念，基础理论及大量的元素、化合物知识。为了全面地介绍这些知识内容，无机化学教材常常被编成洋洋百万字的厚书。这样一来，学生学习这门课程常常觉得负担很重，难以掌握；教师也往往感到这门课程内容多，授课时间少，许多内容必须留给学生课外自学。鉴于这种情况，笔者试图通过这本《无机化学解说》来解决教学中的困难，给学生提供一本紧密配合教学内容的参考书。

全书共分九章，两大部分，较为详细地探讨了在无机化学教学中所涉及到的重要概念、理论、规律等 200 个问题。理论部分着重讨论了一些基本概念和基础理论及其应用，特别是对容易引起混淆的概念还做了对比说明；元素部分主要是讨论了元素及其化合物性质的递变规律，以及研究这些规律应遵循的方法。为了使初学者对无机化学基础知识加深理解，本书在介绍基本概念和规律时，尽可能地运用微观和宏观理论进行解说。

本书供大专院校从事无机化学和普通化学教学工作的青年教师及学习化学的学生使用，亦可供中学化学教师参考。

本书承蒙吉林大学曹锡章教授、齐齐哈尔师范学院陈思普副教授主审，并提出许多极其宝贵意见，齐齐哈尔钢铁学院黄立志描绘了部分插图，在此对他们一并表示谢意。

由于作者水平有限，缺点、错误在所难免，有不妥之处恳请广大读者批评、指正。

编著者

1989年10月

目 录

第一章 原子结构	(1)
1. 量子化	(1)
2. 波粒二象性	(1)
3. 波函数、原子轨道和电子云	(3)
4. 波函数与电子云的分布图形	(5)
5. 四个量子数的实验事实及理论根据	(13)
6. 能级、能级组和电子层	(17)
7. 屏蔽效应和有效核电荷	(19)
8. 钻穿效应	(21)
9. 原子半径	(25)
10. 原子共价半径	(27)
11. 影响原子共价半径的因素	(28)
12. 金属半径	(31)
13. 范氏半径	(31)
14. 离子半径	(32)
15. 电离能	(33)
16. 电离能的变化规律	(34)
17. 电子亲合能	(37)
18. 电负性	(39)
19. 影响电负性的因素	(42)
20. 电负性变化规律	(47)
21. 电负性的应用	(48)
22. 离子势	(50)
23. 离子势对化学键型的影响	(51)
24. 离子势对化合物溶解性的影响	(52)
25. 离子势对化合物颜色的影响	(52)

26. 离子势对酸、碱电离的影响	(54)
27. 离子势对化合物其它性质的影响	(56)
28. 元素氧化态的周期性	(58)
29. 表示各种氧化态相对稳定性的方法	(60)
30. 原子的基态电子构型	(61)

第二章 分子结构

31. 化学键类型	(65)
32. 单电子键	(65)
33. 三电子键	(65)
34. $d-p\pi$ 配键	(72)
35. $\sigma-\pi$ 酸键	(75)
36. 多中心键	(77)
37. 共轭 π 键	(79)
38. 分子的结构参数	(81)
39. 偶极矩	(83)
40. 分子的磁性	(84)
41. 键参数	(85)
42. 有关键能教学中的几个问题	(87)
43. 化学键理论	(89)
44. 离子键理论	(90)
45. 价键理论	(93)
46. 共价键的本性	(94)
47. 杂化轨道理论	(96)
48. 原子轨道为什么需要杂化	(97)
49. 原子轨道为什么可以杂化	(100)
50. 杂化轨道的类型	(101)
51. 有关不等性杂化问题	(103)
52. 轨道杂化对元素或分子性质的影响	(103)
53. 价层电子对互斥理论	(108)
54. 影响分子几何构型的因素	(112)
55. 分子轨道理论	(116)
56. 分子轨道	(118)

57. 原子轨道线性组成分子轨道	(118)
58. 成键三原则	(119)
59. 成键、反键和非键轨道	(122)
60. σ 键与 π 键	(124)
61. 键级	(125)
62. 应用分子轨道法分析双原子分子的结构	(126)
63. 配合物的化学键理论	(128)
64. 配合物的价键理论	(129)
65. 关于内、外轨型配合物	(132)
66. 晶体场理论	(134)
67. 光谱化学序的理论解释	(138)
68. 晶体场理论的应用	(139)
69. 分子间的力	(146)
70. 氢键	(150)

第三章 化学热力学基础..... (153)

71. 化学热力学方法	(153)
72. 体系和环境	(153)
73. 体系的性质	(154)
74. 状态与状态函数	(155)
75. 过程与途径	(156)
76. 热力学平衡	(158)
77. 热与功	(158)
78. 热力学第一定律	(159)
79. 内能	(161)
80. 焓	(161)
81. 热化学与化学反应热效应	(162)
82. 盖斯 (Hess) 定律	(163)
83. 标准生成热	(165)
84. 热力学第二定律的含义	(166)
85. 熵	(166)
86. 非孤立体系的熵判据	(168)
87. 自由能	(169)

88. 自由能判据中的几个问题	(171)
89. 吉布斯—赫姆霍兹公式	(174)
90. ΔS 孤与 $\Delta G_{T,p}$ 两判据的相互关系	(177)
91. 热力学标准态	(178)
92. 热力学第三定律	(178)

第四章 化学反应速度..... (180)

93. 化学反应速度	(180)
94. 质量作用定律	(182)
95. 反应速率常数 k	(184)
96. 表观速率常数	(186)
97. 反应级数	(187)
98. 零级反应	(188)
99. 一级反应	(190)
100. 二级反应.....	(192)
101. 三级反应.....	(194)
102. 反应分子数.....	(195)
103. 阿累尼乌斯经验公式.....	(197)
104. 碰撞理论.....	(198)
105. 过渡状态理论.....	(199)
106. 活化能.....	(201)
107. 催化剂.....	(206)
108. 催化作用.....	(208)

第五章 化学平衡..... (213)

109. 化学平衡.....	(213)
110. 化学平衡常数.....	(214)
111. 平衡常数的各种表达式及其相互关系.....	(217)
112. 化学反应等温方程式.....	(220)
113. 化学平衡常数的数值及量纲问题.....	(223)
114. 四种平衡类型.....	(225)
115. 电离平衡.....	(225)
116. 沉淀—溶解平衡.....	(230)

117. 溶度积原理的应用	(233)
118. 配合平衡	(235)
119. 氧化还原平衡	(237)
第六章 氧化还原反应与电化学	(240)
120. 氧化还原反应的特征	(240)
121. 氧化数	(241)
122. 氧化数与化合价、键数的关系	(243)
123. 氧化数的应用	(244)
124. 氧化数与氧化性的关系	(246)
125. 原电池与电解池	(247)
126. 蓄电池	(251)
127. 电池表示及设计	(252)
128. 浓差电池	(254)
129. 电极种类	(258)
130. 甘汞电极	(261)
131. 标准氢电极	(262)
132. 氧电极	(265)
133. 汞齐电极	(297)
134. 玻璃电极	(268)
135. 电极电势	(270)
136. 奈斯特 (Nerst) 方程	(272)
137. 电极电势的应用	(275)
138. 介质的 pH 值对氧化还原反应的影响	(280)
139. $E-pH$ 图	(281)
140. 元素电势图	(288)
141. 自由能—氧化态图	(292)
142. 极化现象	(296)
143. 电解产物的一般规律	(298)
144. 酸、碱、盐溶液的电解产物	(300)
145. 金属锈蚀的种类	(302)
146. 电化学锈蚀	(303)

第七章 酸碱理论	(305)
147. 酸碱理论发展概况	(305)
148. 水—离子理论	(307)
149. 溶剂理论	(308)
150. 质子理论	(311)
151. 电子理论	(316)
152. 水离子理论、质子理论、电子理论的联系及区别	(319)
153. 软硬酸碱理论	(321)
154. SHAB原则的应用	(323)
155. 非水溶剂 (酸性溶剂)	(325)
156. 非水溶剂 (碱性及非质子传递溶剂)	(328)

第八章 元素化学 (一)	(332)
157. 周期表中元素的分区和电子构型	(332)
158. 周期系中的斜线关系	(333)
159. 周期系中斜线关系的应用	(337)
160. 周期系中元素性质变化的非规则性	(339)
161. 主族元素共价型氢化物	(343)
162. 无氧酸的强度及思考方法	(346)
163. 无机含氧酸强度及其影响因素	(351)
164. 无机含氧酸及其盐的氧化性	(354)
165. 第二周期含氧酸的结构	(360)
166. 第三周期含氧酸的结构	(363)
167. 第四周期含氧酸的结构	(369)
168. 第五周期含氧酸的结构	(370)
169. 缩合酸 (盐)	(372)
170. 无机含氧酸盐分解类型	(377)
171. 含氧酸盐受热脱水的反应规律	(379)
172. 含氧酸盐受热水解反应规律	(381)
173. 含氧酸盐受热分解反应规律	(382)
174. 含氧酸盐受热分解时缩聚反应规律	(384)
175. 含氧酸盐热分解的自身氧化还原规律	(386)
176. 含氧酸盐热分解的歧化反应规律	(388)

177. 金属元素高低价转化规律.....	(390)
第九章 元素化学 (二)	(394)
178. 碱金属族元素的成键特征和价键结构.....	(394)
179. 碱土金属族元素的成键特征和价键结构.....	(396)
180. <i>s</i> 区元素氧化物类型.....	(397)
181. <i>s</i> 区元素的过氧化物、超氧化物、和臭氧化物.....	(402)
182. 氢的特性.....	(405)
183. 锂铍的特性.....	(407)
184. <i>p</i> 区元素的概况.....	(411)
185. ⅢA 族元素的成键特征和价键结构.....	(412)
186. ⅣA 族元素的成键特征和价键结构.....	(414)
187. V A 族元素的成键特征和价键结构.....	(417)
188. ⅥA 族元素的成键特征和价键结构.....	(422)
189. ⅦA 族元素的成键特征和价键结构.....	(424)
190. ⅧA 族元素的成键特征和价键结构.....	(426)
191. 第二周期 <i>p</i> 区元素与同族重元素的比较.....	(427)
192. 惰性电子对效应.....	(432)
193. <i>ds</i> 区元素的成键特征和价键结构.....	(435)
194. <i>d</i> 区元素的成键特征和价键结构.....	(438)
195. ⅣB 族元素的成键特征和价键结构.....	(439)
196. V B 族元素的成键特征和价键结构.....	(440)
197. ⅥB 族元素的成键特征和价键结构.....	(441)
198. ⅦB 族元素的成键特征和价键结构.....	(443)
199. ⅧB 族元素的成键特征和价键结构.....	(444)
200. <i>f</i> 区元素的成键特征和价键结构.....	(447)
参考书.....	(450)

第一章 原子结构

本章从两个方面研究原子结构，一个是原子结构的研究方法，另一个是研究元素基本性质的周期性。为了搞清这两个问题需要引入许多较重要的物理概念，这些概念都是学习和理解原子内部电子运动规律所必须具有的基础。

1. 量子化

量子化就是不连续的意思。如果微观体系中的某一物理量的变化是不连续的，而是以某一最小单位作跳跃式的增减，我们就说这一物理量是“量子化”了的，而最小的单位就叫做这一物理量的“量子”。例如电荷的最小单位是一个电子的电荷，即 $1.60 \times 10^{-19} \text{C}$ 。在原子体系中，原子的能量、角动量、电子层数及电子运动的方向都是量子化的。因此，原子中的电子只能允许在某些能量和角动量的条件下运动，这就决定了原子发射或吸收的光谱是一些分立的谱线。

2. 波粒二象性

微观粒子的运动有两个特点：一是量子化，二是波粒二象性。

波粒二象性是指微观粒子既有微粒的性质，又有波动的性质。它们是微观粒子运动表现出来的两个方面的属性，它们彼此互相联系，在一定条件下互相转化。

对于静止质量不为零的实物微粒，如电子、中子、原子、分

子等也有波粒二象性，也可以发生衍射现象。并且服从德布罗依 (de Broglie) 关系式：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

式中 m 为微粒的质量， v 为微粒运动的速度， λ 是与动量为 $p = mv$ 的实物微粒相联系的波的波长。

从上式可看出：等式左边表示波动的性质，即波长 λ ，等式右边表示微粒的性质，即动量 p ，这两种关系通过Planck常数 h 定量地联系起来了。这种联系决非偶然，它是微观粒子具有波的属性的必然结果。由于电子存在着波动性，它在原子核周围不可能有确定的运动轨迹，它的运动速度和位置的准确度服从测不准原理：

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = h$$

即微观粒子不能同时有确定的坐标和动量，它的某个坐标被确定得越准确，则相应的动量就越不准确，反之亦然。因此，研究电子在原子核外的运动规律及其排布方式，不能用经典物理学方法来研究，只能用现代量子力学方法和用统计的方法来处理。

值得指出的是，微观粒子虽然具有波动性，但能否被观察出来还取决于微观粒子的直径与这种粒子的 de Broglie 波长 λ 的相对大小。一般来说，波长 λ 大于微粒直径则波动性显著，可被观察出来，若波长 λ 小于微粒直径，则波动性不显著，不能被观察出来。表 1-1 列出具有某些速度的若干粒子的 de Broglie 波长和粒子直径的关系。

表 1-1

粒子	质量 m	速度 v	$\lambda = h/mv$		粒子近似直径	波动性
电子	$9 \times 10^{-28} \text{g}$	10^8cm/s	$7 \times 10^{-8} \text{cm}$	$\gg$	10^{-13}cm	较显著
电子	$9 \times 10^{-28} \text{g}$	10^{10}cm/s	$7 \times 10^{-10} \text{cm}$	$\gg$	10^{-13}cm	较显著
氢原子	$1.6 \times 10^{-24} \text{g}$	10^5cm/s	$4 \times 10^{-8} \text{cm}$	$>$	10^{-8}cm	较显著
氢原子	$1.6 \times 10^{-24} \text{g}$	10^8cm/s	$4 \times 10^{-11} \text{cm}$	$<$	10^{-8}cm	不显著
枪弹	$\sim 10 \text{g}$	10^5cm/s	$6 \times 10^{-33} \text{cm}$	$\ll$	1cm	基本没有

3. 波函数、原子轨道和电子云

3. 波函数、原子轨道和电子云

(1) 波函数

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi$$

波函数是一抽象的数学关系式，它本身没有明确的物理意义，但波函数绝对值的平方 $|\psi|^2$ 则代表电子的几率密度，这就是波函数的物理意义。在许多体系中，波函数是复数，这时，在某点上电子出现的几率用该点上的波函数 ψ 与其共轭复数 ψ^* 的乘积 $\psi \cdot \psi^*$ 来表示。

若要表示在空间某点 (x, y, z) 附近微体积 $d\tau$ 内电子出现

• 3 •

的几率，则可以用该点 (x, y, z) 上的 $|\phi|^2$ 与 $d\tau$ 的乘积表示，即

$$\text{几率} = |\phi|^2(x, y, z)d\tau$$

由于电子在原子核外运动状态可能有多种，因此不同的运动状态要用不同的波函数来描述。这些不同的运动状态是用不同的物理量来标志的，如能量，角动量，平均距离和电子在空间各点的几率分布等等。因此只要电子在核外运动状态确定，则电子在核外空间各点的几率分布也就确定了。

由上讨论可见，电子在原子核外的运动状态可以用波函数来描述。而这个波函数又是服从薛定谔方程。值得指出的是，薛定谔方程不是由其它方程导出的，它的建立是根据已有的实验基础作为一个假设提出来的，经过实践的检验，说明它是能够反映电子在原子核外运动规律的。

(2) 原子轨道

原子轨道是表示一个电子在原子中的运动状态，即原子中的单电子波函数。

对于只有一个电子的氢原子来说，电子在原子核核场中的运动可以有多种可能的运动状态，每一种运动状态可用一个波函数 ϕ 来描述。

在多电子原子中，在近似的情况下，可以忽略各个电子间的相互作用，可以认为每个电子是单独地在原子核核场中运动着，每个电子的各种不同状态是用不同的物理量来标志的，这些物理量是满足量子化条件的。因此，不同量子数^[5]条件下具有不同的波函数关系，一定量子数下的波函数关系代表了电子的一种运动状态，即可看成是一条原子轨道。例如 ϕ_{1s} ，表示 $1s$ 原子轨道，其科学含义是指电子处在 $1s$ 空间运动状态。值得指出的是：原子轨道中“轨道”概念不同于宏观物体轨道的概念。例如，氢原子 $1s$ 原子轨道的空间图形是球形，其电子在空间出现的几率密度分布是球形对称的，界面图是球面，平面图表示为圆，但我们不能理解为电子绕核旋转的轨迹是个圆圈，这是因为电子有波粒二象性，它的运动轨道是测不准的。

(3) 电子云

由于电子具有波动性,服从测不准关系,因此电子的运动只能用统计方法来描述。电子云就是电子在核外空间出现的几率密度分布的形象化描述,但这并不意味着电子真的像云一样分散,不再是一个粒子,而只是电子行为具有统计性的一种形象说法。电子云的密度大小,反映了那里出现电子的几率的大小。

表示电子几率分布的方法有多种,例如:

① 波函数 ψ 与 r 的对画图 如图1-1a所示。

② 几率密度 ψ^2 与 r 的对画图 如图1-1a所示。

③ 等密度面图 在等密度面上各点的 ψ^2 都相等,对于氢原子的基态来说,波函数仅是变数 r 的函数,因此 ψ^2 只和 r 有关而不随方向(θ, ϕ)而变,所以等密度面是一系列同心的球面,如图(图1-1b)所示。图中每一球面所标的数字表示几率密度的相对大小(最大的几率密度作为1)。

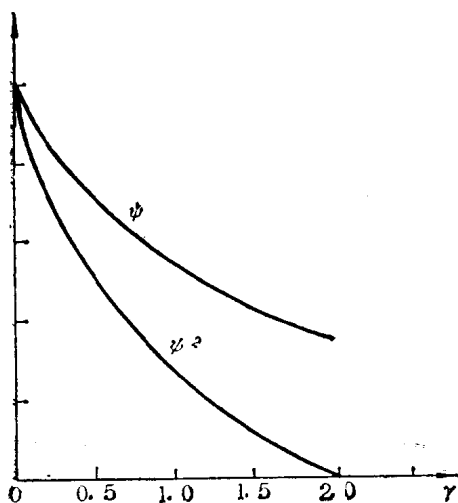
④ 黑点图 如图1-1c所示。用小黑点表示电子的几率分布,小黑点多的地方表示几率密度大,这种小黑点的分布通常叫做“电子云”,因此电子的几率密度也叫做“电子云密度”。

⑤ 电子云的界面图 电子云的界面是一等密度面,发现电子在此界面以外的几率很小(例如10%),在界面以内的几率则很大(例如90%),通常认为在界面以外发现电子的几率可以忽略不计(见图1-1d)。

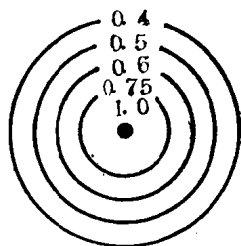
⑥ D 与 r 的可对画图(图1-2) D 是径向分布函数, $D = 4\pi r^2 \psi^2$, $r = a_0/Z$ 时, D 为极大值。(a_0 为玻尔半径, Z 为原子核电荷数)

4. 波函数与电子云的分布图形

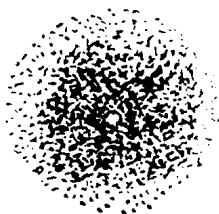
描述电子运动状态的波函数是坐标(x, y, z)的函数即 $\psi = \psi(x, y, z)$,这种函数关系很难用图形表示清楚。可以设想,在半径 r 不同的位置上或者在不同的方向(θ, ϕ)上,波函数 ψ 和



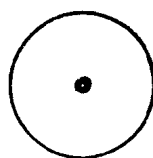
(a) ψ, ψ^2 对 r 的对画图



(b) 等密度面图



(c) 黑点图



(d) 界面图

图 1-1 表示电子几率分布的几种方法

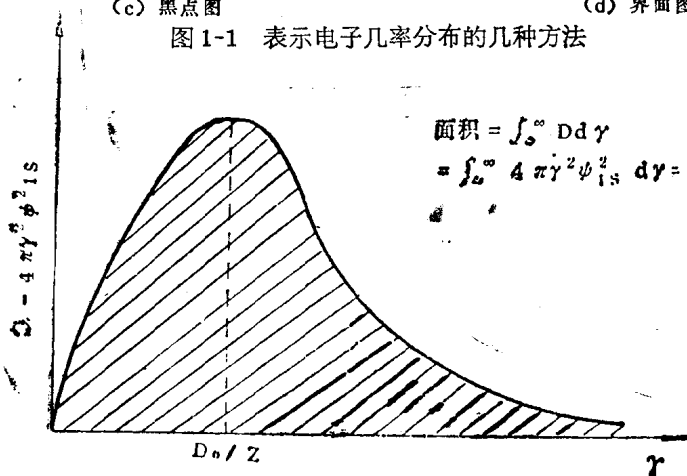


图 1-2 $1s$ 电子云的径向分布图