

大一化学

(下册)

J. 瓦塞 K. N. 特鲁布拉德 C. M. 诺布勒 著

科学出版社

大一化学

(下册)

J.瓦塞 K.N. 特鲁布拉德 C.M.诺布勒 著

北京化工学院应用化学系无机化学教研室 译

李琇琳 凌永乐 校

科学出版社

1987

内 容 简 介

本书是一本普通化学教科书。其特点是反复强调了某些基本概念，同时每章又有相对的独立性。每章末均有内容提要、术语和概念以及习题。书末附有答案。全书共30章，中译本分上、下两册出版，下册从17章起至结束。

本书可作为大学一年级的教学参考书，也可供中等学校教师阅读。

Jürg Waser Kenneth N. Trueblood Charles M. Knobler
CHEM ONE

(2nd ed.)

McGraw-Hill, 1980

大 一 化 学

(下 册)

J. 瓦塞 K. N. 特鲁布拉德 C. M. 诺布勒 著

北京化工学院应用化学系无机化学教研室 译

李琬琳 凌永乐 校订

责任编辑：赵世雄

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987年10月第 一 版 开本：787×1092 1/16

1987年10月第一次印刷 印张：21

印数：0001—3,600 字数：489,000

统一书号：13031·3903

本社书号：4960·13-4

定价：4.95元

目 录

17 化学键: I. 实验事实和Lewis式	(1)
17-1 历史背景	(1)
17-2 分子中原子相互作用的实验数据	(2)
17-3 离子键	(7)
17-4 八隅规则	(10)
17-5 共价键: Lewis式	(11)
17-6 各种Lewis式间的共振	(15)
内容提要	(18)
术语和概念	(18)
问题和习题	(19)
18 化学键: II. 键合和分子结构的理论	(21)
18-1 共价键: 量子论	(21)
18-2 杂化	(25)
18-3 分子轨道	(32)
内容提要	(39)
术语和概念	(40)
问题和习题	(40)
19 热力学第一定律: 能和焓	(43)
19-1 热力学的本质	(43)
19-2 热力学第一定律	(44)
19-3 化学反应中的能量变化	(50)
内容提要	(56)
术语和概念	(57)
问题和习题	(57)
20 热力学第二定律: 熵和自由能	(61)
20-1 引言	(61)
20-2 熵	(63)
20-3 熵的统计解释	(66)
20-4 平衡和自发过程	(68)
20-5 化学平衡	(72)
内容提要	(77)
术语和概念	(77)
问题和习题	(78)
21 电 化 学	(81)
21-1 导论	(81)
21-2 Faraday定律 电化学电池 和 电极	(83)
21-3 自由能和电池的电动势	(87)

21-4	Nernst方程的应用	(89)
21-5	电池电动势和平衡	(93)
21-6	技术应用	(95)
21-7	腐蚀	(97)
21-8	离子选择电极	(99)
	内容提要	(100)
	术语和概念	(101)
	问题和习题	(101)
22	化学动力学：化学反应速度和机理	(105)
22-1	引言	(105)
22-2	动力学的一些基本概念	(105)
22-3	化学反应速度	(106)
22-4	气相中的均相反应	(112)
22-5	液态溶液中的反应	(120)
22-6	反应速度和平衡	(121)
22-7	催化作用	(122)
22-8	反应机理	(124)
22-9	生成物分布的平衡控制或动力学控制	(126)
22-10	结 语	(127)
	内容提要	(127)
	术语和概念	(128)
	问题和习题	(129)
23	氢、氧、氮和惰性气体	(133)
23-1	氢	(133)
23-2	氧	(137)
23-3	氢和氧的化合物	(139)
23-4	水的污染	(143)
23-5	氮	(147)
23-6	空气污染	(150)
23-7	0 族	(153)
	内容提要	(153)
	术语和概念	(154)
	问题和习题	(155)
24	几族非金属	(157)
24-1	卤素	(157)
24-2	碳	(164)
24-3	硅	(166)
24-4	硫、硒和碲	(171)
24-5	磷和砷	(175)
	内容提要	(179)
	术语和概念	(180)
	问题和习题	(180)

25 金属和金属的状态	(182)
25-1 金属特性和生产方法.....	(182)
25-2 金属晶体中原子的排列.....	(184)
25-3 金属的电子结构.....	(189)
内容提要.....	(193)
术语和概念.....	(194)
问题和习题.....	(194)
26 金属元素和它们的化合物	(196)
26-1 碱金属.....	(196)
26-2 碱土金属.....	(198)
26-3 其他一些典型的金属: IIIA、IVA 和 VA 族.....	(200)
26-4 一些过渡金属.....	(203)
26-5 过渡后金属: Zn, Cd 和 Hg.....	(210)
内容提要.....	(210)
术语和概念.....	(212)
问题和习题.....	(212)
27 过渡金属络合物	(214)
27-1 历史背景.....	(214)
27-2 络合物的立体化学.....	(216)
27-3 晶体场理论.....	(220)
27-4 络合物的光谱.....	(224)
27-5 分子轨道法.....	(226)
27-6 关于络合物的平衡.....	(227)
27-7 金属络合物的某些应用.....	(229)
内容提要.....	(230)
术语和概念.....	(231)
问题和习题.....	(231)
28 核化学	(234)
28-1 引言.....	(234)
28-2 核稳定性和核反应.....	(235)
28-3 元素的合成.....	(240)
28-4 一些应用.....	(243)
内容提要.....	(245)
术语和概念.....	(246)
问题和习题.....	(246)
29 有机化学	(248)
29-1 烃.....	(249)
29-2 烷基和官能团.....	(254)
29-3 旋光异构.....	(255)
29-4 有机聚合物.....	(258)
29-5 普通有机化合物的性质和反应.....	(265)
29-6 结论.....	(274)

内容提要·····	(274)
术语和概念·····	(276)
问题和习题·····	(276)
30 生物化学 ·····	(278)
30-1 生物化学的一致性·····	(278)
30-2 氨基酸和蛋白质·····	(288)
30-3 酶·····	(293)
30-4 生物能学和 ATP 的作用·····	(296)
30-5 新陈代谢的途径·····	(297)
内容提要·····	(301)
术语和概念·····	(302)
问题和习题·····	(303)
附录 ·····	(305)
A 单位·····	(305)
B 化合物的名称和化学式·····	(308)
B-1 简单无机离子和化合物·····	(309)
B-2 氧化态和无机物的命名·····	(312)
B-3 现代有机物的命名·····	(313)
问题和习题·····	(315)
C 一些方程式的推导·····	(315)
D 附表·····	(317)
E 练习和部分问题的答案·····	(322)

17 化学键：I. 实验事实和Lewis式

“我一心在想，如果把我们的观点充分引伸，使之能够正确说明基本原子的比例关系，我们将会发现，仅仅算术关系尚不足以解释它们之间的相互作用，因此我们将不得不采用在固体延伸的整个三维空间中它们相对排列的几何概念。”

W.H. Wollaston⁽¹⁾, 1808

“在结束原子这个课题之前，还需要论述这个使化学发生彻底变革的新概念，即不同原子具有不同的交换值或化合价。原子是吸引力的活动中心，而化合价就是这种力量的数目”。

无名氏的论说⁽¹⁾, 1869

本章和下章讨论原子间相互作用的本质，这种相互作用我们特称为**键合**。键合是研究整个化学结构和解释一切化学活动性的基础，因为反应必定改变原子结合的方式。第6章已经简要介绍了化学键。本章从研究一些实验事实开始，使我们明确化学键这个普遍概念是原子间强烈的和特殊的相互作用力，这是一个很有用的概念。然后讨论Lewis式，这在第6章中曾简单讨论过。化学键合的理论将在第18章中讨论。

17-1 历史背景

虽然从研究物质原子本质的最初时期，就明确了不同物质中原子的各种结合是彼此强烈互相吸引这一**事实**，可是对这种吸引力**本质**的解释却发展得非常缓慢。十八世纪八十年代Coulomb用实验确立了带电粒子相互作用定律，这发生在Dalton的原子理论发表之前二十年。因此，关于原子间吸引力本质的最早的富有成效的推测认为它主要是电性的，是由于相反电荷相互吸引的结果，就毫不奇怪了。这个观点首先是由瑞典化学家 Berzelius在Dalton的著作发表后不久提出来的，它有助于合理地说明许多物质的化学，这是一大类我们现在所认为的离子型的化合物。可是正如Berzelius自己勉强承认的，它不能解释许多其他物质的性质，这些物质包括大多数有机化合物。只是经过一个多世纪以后，应用量子力学的方法才可能说明Berzelius的基本概念是正确的。

在十九世纪，随着原子的结合能力（化合价）概念的发展，化学键的概念才同时发展起来。1861年俄国化学家A. M. Butlerov首先提出化学式应该清楚指明分子中每一原子与其他原子是如何联接的。他还认为，化合物的一切性质是由它的分子结构决定的，而且认为查明这个分子的不同合成方式从而推导它的结构式应该是可能的。确实，正是通过研究分子形成的化学反应以及分子按不同方式分裂的化学反应，才逐渐发展起来含键结构式的详细示意图。

使用符号来表示键是顺乎自然的一步。这些符号既提供一种速记标记，又促进思考

(1) 摘自W.G. Palmer, "A History of the Concept of Valency to 1930", pp. 27 and 89, Cambridge University Press, New York, 1965.

抽象的化学键概念. 十九世纪中叶那些发展了标记图式的人——Couper, Crum Brown, Frankland, Kekulé等——都小心地指出他们早期的化学式是没有几何意义的. 可是, 通过Kekulé, Körner, Pasteur, van't Hoff, LeBel, Werner 等人一系列实验和理论的发展, 还是逐渐明确推断出分子形状以及不同原子形成的各种键的相对方位. 大部分这些推断已经由本世纪发展起来的结构分析的现代物理方法完全证实. 这些方法已经揭示出许多物质分子的准确形状和详细的原子三维排列. 研究化学键能的方法近五十年来也已经发展起来了. 下一节我们将研究分子中原子相互作用的一些实验事实.

不过, 在我们继续研究以前还需要提醒一下, 在初学的学生和某些有实践经验的化学家们中间有一种倾向, 即把分子中的化学键看作是具体的、有明确性质的固定实体. 我们有了标志键的通用符号, 画出轨道重叠的键示意图, 提供典型(平衡)的键长和键能表, 并以其他方式赋予键具体性质, 这些事实决不应掩盖这样的事实, 即它们只不过是了解释观察到的某些物质性质的一种有用的抽象概括. 把非离子型分子中化学键当作两原子间特殊而相当强烈的相互作用这个概念是有局限性的.

17-2 分子中原子相互作用的实验数据

键能 双原子分子的离解能就是把最低能态的双原子分子离解成最低能态的组分原子的能量, 可以认为是两原子间形成化学键的能量. 虽然键能的概念对双原子分子是十分自然的, 但是不能无限制地推广到多原子分子.

我们来讨论乙烷中C—C键的键能. 这个键可以认为是气态乙烷离解成两个气态甲基的能量

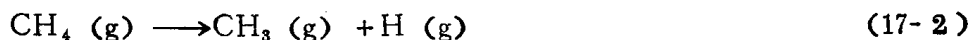


但是这样确定键能的过程需要假设乙烷离解并不改变C—H键的能量, 也就是说, C—H键在甲基中的能量和它们在乙烷中时是相同的. 如果这种能量并非保持不变, 那么C—H键的能量变化一定会引起(17-1)中的能量发生一些变化.

表17-1 一些特定C—H键的离解能, kJmol^{-1}

H—CH ₃	425
H—CH ₂	465
H—CH	417
H—C	335

研究下列反应中能量变化,



会使我们感觉到名义上相同键的能量并不是相同的. 如果分子结构对键能没有影响, 则从CH₄相继移走H原子所需的能量将是不变的. 表17-1中数据说明, 这些能量事实上按平均值411 kJmol^{-1} 的18%变化.

尽管C—H键的能量数值变化较大,但是在近似计算中假定所有C—H键具有相同的键能常常是有用的.这个能量称为键能,是从热化学和光谱学数据中推导出来的一个平均值.按照同样的方法可以推导出其他许多不同原子对之间前后一致的键能.表17-2中列出了一些典型数值.

表17-2 典型单键的键能*, kJmol^{-1}

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	Si
H	440	420	390	460	560	430	370	300	300
C		340	290	350	440	330	280	240	290
N			160	180	270	200			
O				140	210	210	220	240	430
F					160	250	250	280	590
Cl						240	220	210	400
Br							190	180	290
I								150	210
Si									190

- * 把个位四舍五入到 10kJmol^{-1} .这里列出的键能仅适用于气相反应.当考虑蒸发能或升华热(19章)时这些键能对液体或固体也可以应用.

有些元素,其中最值得注意的是C、N、O和它们附近的同族元素,能够形成双键和叁键.事实上,在许多化合物中还存有介于单、双键和双、叁键特征的键,这将在17-6节和18章中讨论.应用计算单键键能的同一方法已经计算出各种多重键的键能.表17-3列出了几个典型数值.键能随着键的多重性增加而显著增大,这与多重键应该比单键强度大的定性观点相一致.从这同一观点还能预料到多重键应该比单键短,实验证实了这种关系.

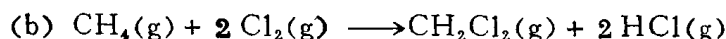
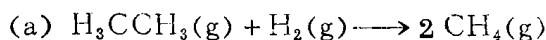
键能可以用来预测许多反应的近似能量变化,如例题17-1所表明的.

例题17-1 键能的应用 计算下列反应进行时的近似能量变化:

表17-3 典型单键、双键和叁键的键能*, kJmol^{-1}

元 素	单 键	双 键	叁 键
O—O	140	490	
N—N	160	420	950
C—C	340	620	810
C—O	350	720	
C—N	290	620	890

- * 把个位四舍五入到 10kJmol^{-1}



解 我们在表示化学反应中能量变化的常规符号(19章)以前,我们规定吸收能量时总的能量变化为正(也就是断裂键所需要的能量比形成新键所释放的能量较大)。因此反应的能量变化被规定为键断裂的能量总和减去键形成的能量总和。在反应(a)中,一个C—C键和一个H—H键断裂,形成两个C—H键,因此近似能量变化应该是:

$$[(\text{C}-\text{C}) + (\text{H}-\text{H})] - 2(\text{C}-\text{H}) = [(340+440) - 2(420)] \text{ kJ} \\ = -60 \text{ kJ 每摩尔反应的乙烷 (释放能量)}$$

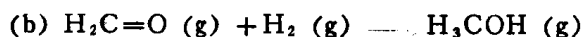
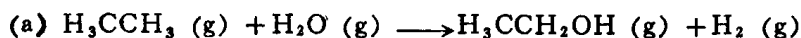
和实验比较,实验观察的能量变化是每摩尔乙烷-65kJ。在应用键能时,偏差10或20kJ并非罕见;尽管如此,在这个精确度范围内能够粗略估算反应能量,这种可能性还是有价值的。

在反应(b)中,两个C—H键和两个Cl—Cl键断裂,形成两个C—Cl键和两个H—Cl键。因此预期能量变化大概是

$$2[(\text{C}-\text{H}) + (\text{Cl}-\text{Cl}) - (\text{C}-\text{Cl}) - (\text{H}-\text{Cl})] = 2(420+240-330-430) \text{ kJ} \\ = -200 \text{ kJ 每摩尔反应的甲烷}$$

观测到的能量变化每摩尔甲烷是-202kJ。因此对于这个反应,键能非常好地预言了能量变化。

练习17-1 计算下列反应时的近似能量变化:



键长 每种键都有一特征键长。因为甚至在最低的温度下,原子也是以 10^{13}s^{-1} 左右的频率彼此相对振动,所以所有分子中原子间的距离是以 $0.1\text{\AA}$ 或大于 $0.1\text{\AA}$ 不断变化着的。尽管如此,很多分子、离子以及许多不稳定物种中的原子核间均衡距离已经相当精确地测定出来了,其精确度常常达到 $0.01\text{\AA}$ (10^{-12}m)以上。测量使用的主要方法是光谱和X射线、中子及电子的衍射。表17-4中列出了各种键长度的一些平均值。

表17-4 典型的键长, $\text{\AA}$

N—N	1.45	C—N	1.48	C—C	1.54	C—O	1.43	O—O	1.45
N=N	1.25	C=N	1.28	C=C	1.34	C=O	1.21	O=O	1.21
N≡N	1.09	C≡N	1.16	C≡C	1.20				
H—H	0.74	C—H	1.09			N—H	1.01	O—H	0.97
F—F	1.42	C—F	1.38	H—F	0.92				
Cl—Cl	1.99	C—Cl	1.77	H—Cl	1.27				
Br—Br	2.28	C—Br	1.94	H—Br	1.41				
I—I	2.67	C—I	2.14	H—I	1.61				

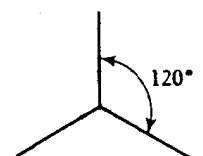
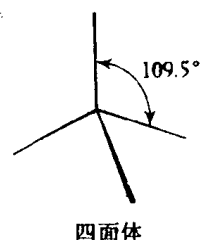
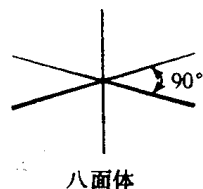
不同物质中特征的C—H键核间距变化范围相差大约只有4%(大约 $0.04\text{\AA}$)。如果比较相同原子团中的键(例如不同分子中 CH_3 基的C—H键或苯和苯系分子中的C—H键),这种变化大约只有1%。那些显然不可能具有双键或叁键特征的其他键(例如O—H或C—卤素),键长的相对变化是近似的。另一方面,某些键合原子(例如碳-碳和碳-氧键)的距离在不同的化合物中差别大约是20%。这种差别大部分是由于形成多重键,如果把这点考虑进去,还剩下的差别就很小了,也就和C—H键呈现的差别差不多。不同元素的共价半径已经从象表17-4那样的表中推导出来。这些共价半径使得十分精确地预测几乎任何已知结构式分子中的键长成为可能。

键角 如果已精确知道一个多原子分子中各个原子的平均位置,就能计算一个原子与

任意两原子键合所夹的角.例如, X、Y和Z原子可以排列成线形或折角形的构型.所指的角就是Y与X、Z键合所夹的角.  被称为键角.因为通常假定键与核间的

线重合,在大多数情况下,这个假定可能是很好的近似.无论如何,按这样方式规定的键角在实验上是可能测出的量,可是在轨道中电子分布构成的角是不存在的.

实验观测到的键角值的范围从 60° (三元环中) 左右到 180° ,但这些数值倾向于密集在某些特征值周围.第7章中的阐述说明一些典型的键合构型. 90° 左右的角通常是在被八面体包围着的原子上,如 CuCl_2 结构中的Cu(图7-3)、 CdCl_2 结构中的Cd(图7-5)、或者许多络离子〔例如 PtCl_6^{2-} 或 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 〕的中心原子中,而且也同样存在于其他构型的离子和分子中.接近 109.5° 的键角是非常普通的,因为它是正四面体的中心对着它的任何两个顶点的角.很多原子有四个键合的相邻原子,这四个相邻原子排成精确的或是近似的四面体.甲烷(CH_4)分子、金刚石晶体(图7-6)和 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 离子(图7-7)都是这种排列,它们的角都是 109.5° (称为**四面体角**).有很多具有相似结构的其他分子,它们中心原子上的四个取代基不同,因而它们的夹角和理想的四面体值偏离几度,接近 120° 的键角也很常见,通常(但不总是)出现在三个原子键合到一个中心原子上成平面排列时.因此在氮化硼和石墨的层状结构中(图7-4)的键角是 120° ;碳酸根离子 CO_3^{2-} 中碳原子对任何两个氧原子形成的角也是这样.接近 180° 的角出现在少数情况下,造成三个(或更多个)原子成线形或接近线形的键合排列,如 CO_2 和 HgCl_2 等三原子分子、简单的有机分子乙炔($\text{CH}\equiv\text{CH}$)以及刚才提到的一些八面体物种.值得注意的是,等电子的物种表现出几乎相等的键角.例如 CO_2 和 NO_2^+ 都是线形的,而臭氧(O_3)和亚硝酸根离子是弯曲形的,具有大致相同的角度.



我们在18章将会看到,如果考虑到键合原子和孤对电子就能够得到中心原子周围构型的正确经验关系.

键的扭曲角 近几十年来有关分子三维构造知识的积累,使得理解和想像分子彼此相互作用和相互影响的方法大大简易了,因为分子的相互作用与原子的精确空间排列密切相关.这样,化学家们就不得不学会考虑并想像分子式的三维含意,为了明确说明三维分子的几何结构,尤其需要说明键长和键角.这是因为相当于一个键长的任意二点只能确定一维物体(一条线),相当于非 180° 键角的不在一条直线上的任意三点,仅确定二维物体(一个平面).提供分子中原子三维排列的进一步情况的便利方法,是给出每个键的扭曲角(图17-1).X—Y键的扭曲角可以根据这两个键合原子的位置和与每个原子键合的相邻原子(图17-1中的W和Z)的位置来确定,也就是根据一连串键合的W、X、Y、Z四个原子的位置决定.如图17-1中说明所述,扭曲角表示三个连串的原子的(X—Y—Z)组的平面对另三个原子(W—X—Y)组平面的扭转.

围绕单键的旋转通常几乎是不受阻碍的,因此各式各样的扭曲角都是可能的.不过实验发现,某一些扭曲角还是更容易形成,而且根据键合原子X和Y的性质在一定范围

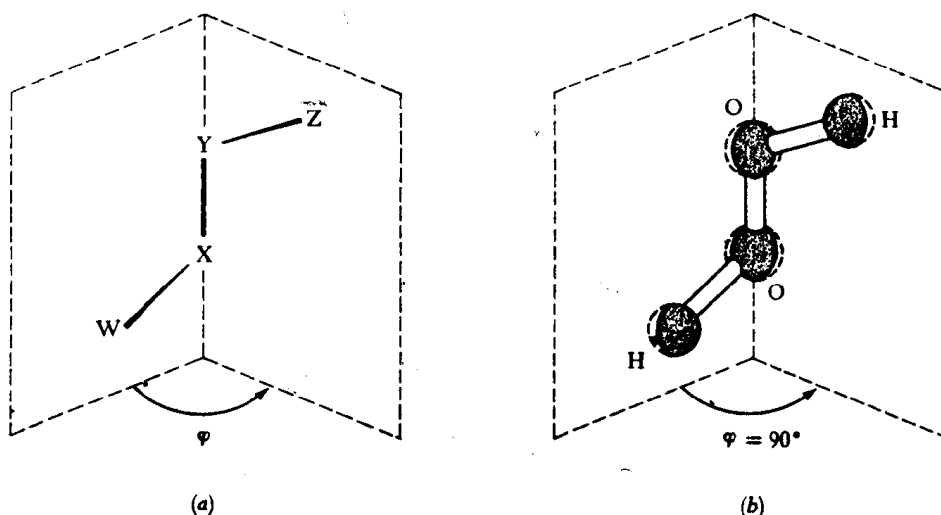


图17-1 扭曲角

- (a) 扭曲角 φ 可以由顺序键合的四个原子(W—X—Y—Z)确定。它是围绕X—Y键，X、Y和Z三个原子的面相对于W、X和Y三个原子的面的扭曲。
 (b) 过氧化氢 H_2O_2 中O—O键的扭曲角。

内变化。双键在正常温度下不可能旋转。此外，双键键合的两个原子和与它们直接键合的所有原子基本上都处在一个平面上(例如， $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$)，因此双键的扭曲角总是接近0或 180° 。对于叁键来说，直接键合的相邻原子和叁键键合的原子(例如 $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 和 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$)都处在一条直线上，因而扭曲角概念在这里不适用。

只是围绕单键旋转的角度不同而得到的各种结构称为不同构象。图17-2表明乙烷的两种可能构象。这两种构象代表扭转势能的最大值和最小值，能量差为 12kJmol^{-1} 。重叠构象(左)的能量比交叉构象(右)的能量稍微高些。不过，乙烷中围绕C—C键的旋转在室温下基本上是不受阻碍的，因为这个能量差只不过是 $5RT$ 左右。C—C键中每个碳原子上联接的原子团不完全相同时，各个构象的能量差异常常较大而有利于那个优

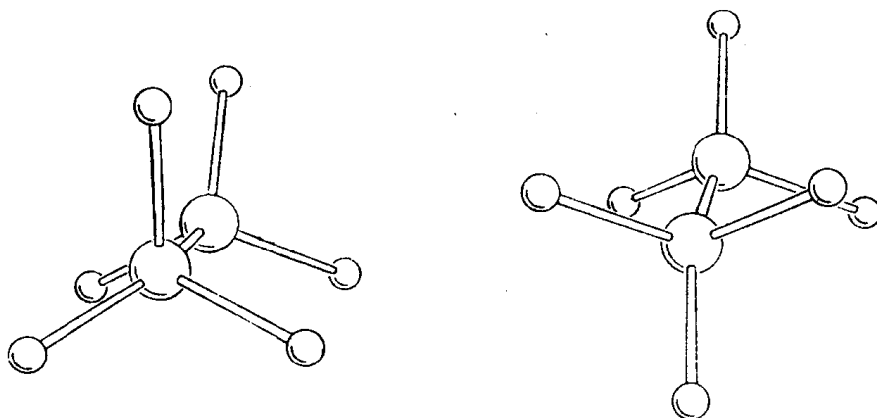


图17-2 乙烷 H_3CCH_3 的两种构象

乙烷中的两个 CH_3 基可以经过任意角度相互旋转。此图表示许多相对位置或构象中的两种。左边的分子称之为重叠构象，因为沿着C—C键看时，一个甲基中的氢原子掩盖着或重叠着另一个甲基中的氢原子。右边的分子叫交叉构象。C—C键的扭曲角(图17-1)在重叠构象中是 0° ，在交叉构象中是 60° 。

先选择的构象时，则旋转会更加困难。

构象问题在化学的许多领域中都相当重要。它们在现代有机化学和生物化学中起着特殊重要的作用。

17-3 离子键

带相反电荷离子间的吸引力构成离子键，主要是离子间静电相互作用的结果〔方程式(6-1)〕。由van der Waals作用引起的排斥力随着离子的靠近变得相当大，象势能曲线中短距离那边很陡峭部分所指明的那样。这条位能曲线和图6-7绘出的H—H和Ar—Ar间的相互作用曲线都是极陡的。这一事实意味着，把原子或离子看作是有一定半径（即不可压缩）的硬球模型，这是一个最好的近似。这个模型在研究离子晶体时已经证明是特别有用的。

离子晶体 许多晶体完全可以看出是有规律紧密堆积在一起的离子，离子间唯一重要的引力是离子静电相互作用引起的，共价力可以被忽略。固体中存在离子的全部证据在此无法详细论述，但较重要的事实如下：

1. 许多固体，包括氯化钠和其他常见的盐熔化（或蒸发）得到熔融液体具有很高的导电性，是由于此时的离子有高度流动性。在结晶固体中离子虽然是处于相对固定的位置上，但它们也可以缓慢迁移，这种低流动性也能被观察到。

2. 经验式为MX的离子晶体的**晶格能**，规定为下列反应释放的能量



即它是这种晶体的气态组分形成晶体时所释放出来的能量。晶格能可以从实验直接测得，也可以根据晶体结构方面的知识和离子间相互作用的能量是离子间距离的函数来计算。这基本上就是静电引力和van der Waals斥力。

把晶格能的实验值和计算值进行比较，凡认为基本上是离子性的晶体，这二种值显然非常吻合。例如，一些晶体典型的理论值和实验值（单位 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）分别是：NaCl 760和770；KCl 670和670；CsI 610和570。凡表面推测是离子键而确认含有较多共价特征的晶体，它们的理论值和实验值就不十分吻合。

离子配位几何构型和离子半径 按化学式AB或 AB_2 表示组成的离子晶体结构通常是十分简单的。一些典型的结构表示在图17-3和图17-4中。静电作用力是没有方向性的，就是说围绕一个离子的电场是球形对称的。因此，只要在静电力起作用的范围内，直接围绕一给定离子的带相反电荷离子的特征排列（指这个离子配位几何构型的排列）就决定于这个离子的相对大小。离子晶体中最常见的配位几何构型在图17-5中得到说明，其配位数为4、6和8，此图还画出了配位数为2和3类型的几何构型。配位离子往往占据一个正多面体（正四面体、正八面体或立方体等）的各个顶角，带相反电荷的离子则处于它的中心。

许多简单无机盐的结构可以分成少数几种结构类型，NaCl的结构是一个典型的例子。不同的结构类型与特有的配位多面体的不同的结合方式相对应，且与化合物的化学计量相一致。结构类型在某种程度上取决于阳离子和阴离子的大小比率以及不同离子的相对数目（化合物的实验式）。

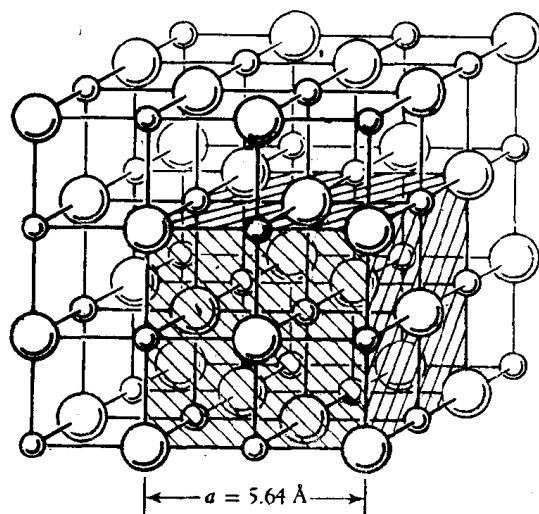
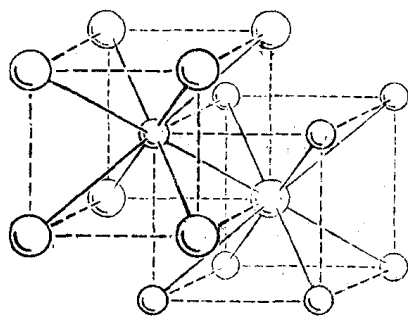


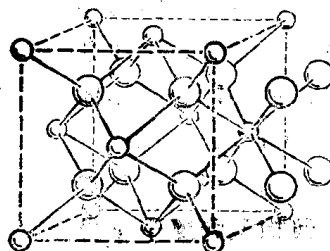
图17-3 氯化钠结构

一个晶体的整个结构可以由称为单元晶胞的最小部分在三维空间呈周期性重复平移形成。图中斜角线阴影部分表示氯化钠结构的一个单元晶胞，在室温下它的边长 $a = 5.64 \text{ \AA}$ 。大球代表 Cl^- ，小球代表 Na^+ 。为了比较清楚地表示几何关系，这些球的体积已缩小并用线连接起来，但决不可把线误解为共价键。

这是一个面心立方 (*fcc*) 结构，所以这样称为是由于每种离子占据着立方体 (边长为 a) 各面的中心和顶角。每个 Cl^- 在距离 $L = a/2$ 处有 6 个 Na^+ 最紧密相邻，较远的在 $\sqrt{2}L$ 处紧邻 12 个 Cl^- ，在 $\sqrt{3}L$ 处紧邻 8 个 Na^+ ，还有更多，不再列举。每个 Na^+ 的周围也是如此，唯一的区别是 Cl^- 和 Na^+ 的作用是彼此交换位置。许多物质都具有这样的结构，其中有 Li 、 Na 和 K 的卤化物； CaO 、 MgO 、 NiO 、 PbS 、 AgF 、 AgCl 以及 AgBr 。它们之中有一些 (例如 PbS 、 AgCl 和 AgBr) 实质上具有显著的共价特性。



(a)



(b)

图17-4 (a) 氯化铯的结构，(b) CaF_2 (萤石) 的结构

氯化铯结构中每个 Cs^+ 离子 (小的球) 被处于立方体各顶角上的 8 个 Cl^- 离子 (大的球) 围绕，每个 Cl^- 离子以同样的方式被 8 个 Cs^+ 离子围绕。图中任一立方体都可以看作是这种结构的立方晶胞。这种结构有时被错误地称为体心立方 (*bcc*) 晶格，但是，这两个立方体的任何一个中心离子都和同一立方体各顶角上的离子不同。所以这种结构是简单立方晶格，一给定类型的离子只能占据着立方体的各个顶角。

氟化钙 (萤石) 结构也有立方体的对称特征，虚线表示晶体的立方单元晶胞。大球代表阴离子 (F^-)，每一个都被四个代表阳离子 (Ca^{2+}) 的小球呈四面体包围。每个 Ca^{2+} 又被处于立方体各顶角的 8 个 F^- 离子包围。

具有 CsCl 结构晶体的例子是 Cs 和 Tl 的氯化物、溴化物和碘化物。 SrF_2 、 BaF_2 和 CdF_2 是具有萤石结构的典型物质， Li_2O 、 Li_2S 和 K_2Te 具有所谓反萤石结构，其中的阳离子和阴离子的作用被互相交替。

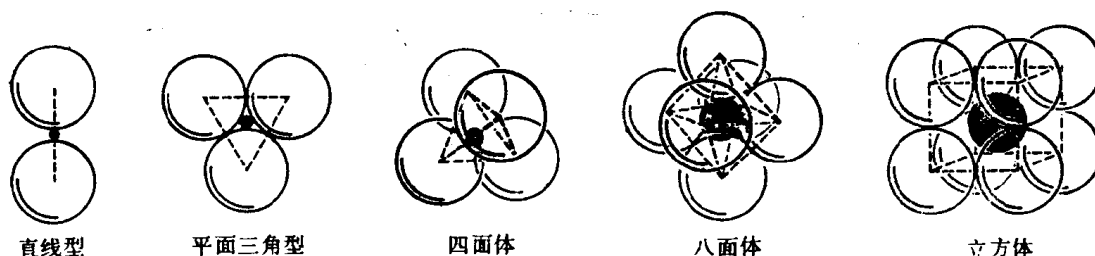


图17-5 五种常见的配位几何图形

每种图形下面的名称表明配位的几何构型，也就是几何图形。每个图中几何图形的棱边用虚线表示，它们的各个顶角被配位原子（用白球代表）占据。黑球代表被配位的离子，位于几何图形的中心。四面体、八面体和立方体分别有4、6和8个顶角，是离子晶体中三种最常见的配位多面体，配位数依次是4、6和8。直线形和平面三角形的图形（配位数为2和3），如同图中所示的其他配位几何图形一样，也存在于独立的分子和离子中。

把离子的模型看作硬球，具有明确的半径，特别是用于解释离子晶体的性质，已经证明是十分有用的。例如，理解离子晶体的类质同晶现象（isomorphism，来自希腊文，*isos*, equal——相同和*morphe*, form——形态）的关键是指存在有晶体形状和化学式十分相似的不同结晶物质。长期以来就知道，晶体中某些离子常常可以部分或完全被相同电荷的其他离子所取代。可是，这种现象却长期难住了化学家们，因为这与化学相似性似乎没有明显的关系。例如在晶体中几乎不会出现 K^+ 代替 Na^+ ，或者是相反的情况，尽管它们在其他许多方面化学性质非常相似。另一方面，铷离子（ Rb^+ ）、铵离子（ NH_4^+ ）和铊离子（ Tl^+ ），虽然在化学性质上十分不同，却形成许多类质同晶的晶体。这种情况根据离子硬球模型是很容易解释的。 Rb^+ 、 NH_4^+ 和 Tl^+ 的半径几乎相同，分别是 $1.49 \text{ \AA}$ 、 $1.48 \text{ \AA}$ 和 $1.50 \text{ \AA}$ ⁽¹⁾，而 Na^+ 和 K^+ 的半径是 $1.02 \text{ \AA}$ 和 $1.38 \text{ \AA}$ ，彼此相差很大。

离子半径的另一个用途是它能提供有关离子的氧化态的情况。一给定元素所形成的不同离子半径随正电荷的增加明显减小。例如，刚才所述的 Tl^+ 的半径是 $1.50 \text{ \AA}$ ，而 Tl^{3+} 的半径是 $0.88 \text{ \AA}$ 。 Cu^+ 和 Cu^{2+} 的半径分别是 $0.96 \text{ \AA}$ 和 $0.73 \text{ \AA}$ 。这种影响一般是相当显著的，至少对于较低氧化态的离子是如此。因此，晶体中一种离子的有效半径可能是它自己氧化态的一个相当可靠的标志。

离子半径最突出的应用之一是预测某一晶体中一给定阳离子周围紧密相邻阴离子的排列，也就是预测一给定阳-阴离子对的配位多面体。这种预测是根据离子硬球模型并假定两个相反电荷离子中心间的距离尽可能小，还假定只要每个阴离子都能够和阳离子相互接触，每个阳离子就会被尽可能多的配位阴离子包围。这就表明，阳离子的相对体积越大，它的配位数就越大。因此，阳离子和阴离子的半径之比是一个重要的参数（见问题17-4和17-5）。许多离子晶体的结构借助于这个模型是可以理解的。

尽管离子半径是有用的，但不应该把它们当作刻板的教条。没有一套离子半径在估计原子间的距离、离子化合物的结构、类质同晶晶体的存在和离子和氧化态以及反映有效离子大小的其他性质等方面是完全一致的。而且，有效半径随着配位数而改变。实际上，离子不是完全不可压缩的球体。

(1) NH_4^+ 离子并非球形，这里引用的数值是“有效”半径。

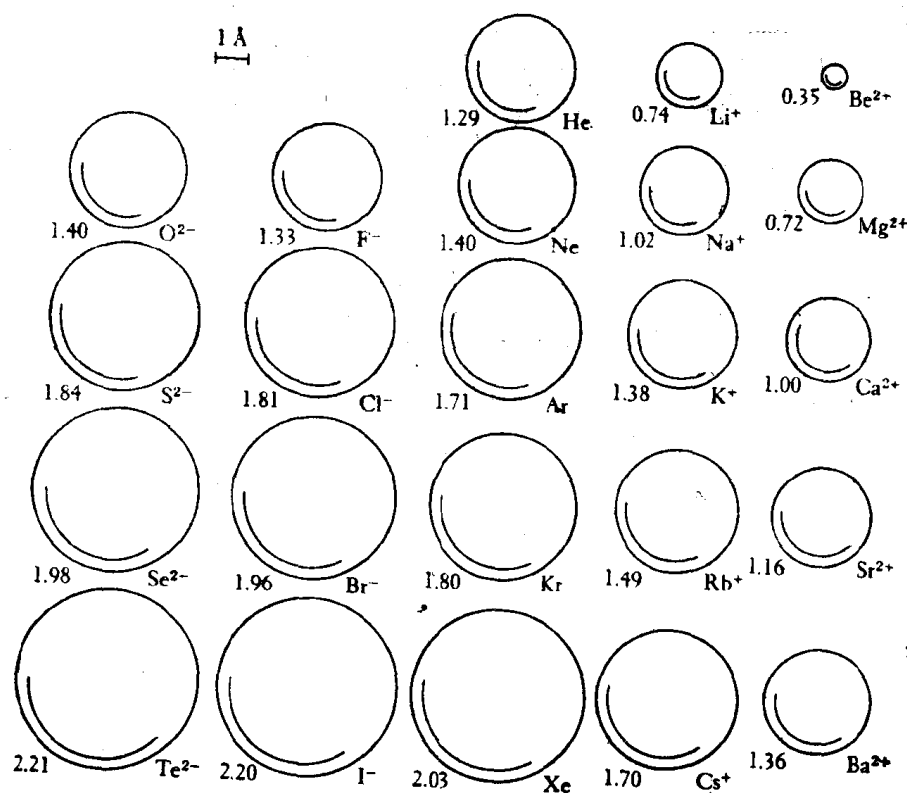


图17-6 一些离子和等电子的惰性气体原子的近似大小

每个离子或原子下面的数值是以 Å 为单位的半径。注意每横行中的离子（及惰性气体原子）是互为等电子体的。正如预计的那样，它们的半径随正电荷的增加（或负电荷的减小）而减小。每纵行中是同族的离子（或原子），它们的半径随原子序数增加而增加。由于描绘的离子球体的半径是从晶体的数据得到的，而惰性气体原子的半径是从气体性质推导得出的，因此，这两种半径是不能够精确比较的。

17-4 八隅规则

两个短周期的 8 元素中每个元素价电子层都含有四个轨道，因而可以容纳总数为 8 配对自旋电子——四个电子的自旋方向同另外四个电子的刚好相反。G.N.Lewis 提出这些原子的价电子层只有一种趋势，要么是全空、要么是被 8 个电子全充满。这就是大家熟知的八隅规则的一部分内容。原子的价电子层可能以两种方式达到全充满或全空。第一种方式是彻底得到或者彻底失去电子，就是说是形成离子。第二种方式也是一种达到价电子充满八隅的“重要方式”，是共用电子形成共价键。

第一短周期元素（从 Li 到 F）只是偶尔违反八隅规则，而且也只能是原子的价电子层中少于 8 个电子的。八隅规则的第二部分内容是第一短周期中的元素从未发现过有多于 8 个价电子的。可是，另一方面，第二短周期（从 Na 到 Cl）中的一些元素，在它们的一些化合物中确实有多于 8 电子的，尽管它们在许多化合物中刚好形成八隅体。

为什么第一短周期中的元素严格遵循八隅规则，而第二短周期中元素有时会违背这个规则呢？研究一下它们中轨道的能量就会一目了然。在第一短周期中，只有 2s 和 2p 轨