

CHEMISTRY Reactions, Structure & Properties

化學

(反應、結構與性質)

Clyde R. Dillard

(下 冊)

David E. Coldberg

施如詳 編譯

新興圖書公司

441/2

化學

(反應、結構與性質)

(下 冊)

新興圖書公司

化 學 (反應、結構與性質)

施如詳 編譯

下 冊

出版：新興圖書公司

發行：時代圖書有限公司

香港九龍彌敦道 500 號一樓

3-308884

印刷：毅昌印刷公司

版權所有 * 不准翻印 1979年4月版

(下 冊)

目 錄

第十五章 金屬—配位子鍵結..... 459

價鍵法 460 晶場理論 465

光譜化學系列 469 晶場分裂之磁效應 469

四—配位錯離子 473 晶場理論與熱力學性質 474

配位子場理論 476 八面體錯合物中之 π 鍵結 478

習題 484

第十六章 核子化學與放射化學..... 489

放射性轉變之種類 489 放射之本性 491

核子與核質點 492 半生期 492

活性 494 連續放射性衰變 495

天然放射性 498 安定核之性質 500

核殼層結構之證據—魔數 502 束核能 503

核之轉變 505 核之截面 507 核之分裂 510

核之熔合 512 追蹤劑 515

利用放射性之分析 516 推算年代 517

習題 518

第三篇 物質整體性質..... 523

第十七章 分子動力學..... 524

分子動力學說之假設 524

分子動力學說之實驗證明 529 葛理翰定律 531
 理想行為之偏差 533 凡得瓦爾方程式 534
 臨界溫度和壓力 536 氣體之熱容量 537
 絕熱程序 539 分子速度之分佈 540
 反應速率之碰撞理論 544 有效碰撞 547
 活化能 548 速率定律和反應機構 553
 基本程序 554 分子反應個數 554 反應機構
 作用之測定 556 過渡狀態 558 習題 560

第十八章 液體與溶液..... 567

黏度與表面張力 568 蒸汽壓 571
 Clausius-Clapeyron 方程式 573
 沸點 576 蒸餾 577 臨界溫度 578
 凝固點 579 相圖和相律 581 相變化之熱
 力學 584 溶液 587 溶解度 587
 過飽和溶液 590 氣體之溶解度—亨利定律 590
 與溫度無關之濃度單位 591 勞特定律 594
 共熔混合物 595 共通性質 597 由共通性質
 測定分子量 600 滲透壓 601 逸出傾向和自
 由能變化 603 揮發性溶質之理想溶液 604
 分部蒸餾 607 非理想溶液 608 習題 611

第十九章 結晶固體與離子性溶液..... 617

結晶形和無定形固體 617 晶體格子 619
 單位格子 620 晶系 623 原子堆積與球形
 分子 625 離子性固體 627 半徑比率 630
 離子半徑 631 格子能 632
 Born-Haber 循環 637 離子固體之溶解度 639

電解質在溶液內之導電度640 Kohlrausch's
規則642 阿累尼斯學說644
Debye-Hückel 理論647 習題648

第二十章 金屬和冶金..... 652

能帶理論654 金屬之電導657 絕緣體和
半導體658 合金660 冶金術666
鐵之冶煉法669 鎂之冶煉673 精製技術674
學說原則和冶金676 習題678

第四篇 描述化學概述..... 682

第二十一章 非金屬化學 (I) 683

氫684 福特圖684 氧689 水694
鹵素700 習題712

第二十二章 非金屬化學 (II) 715

第Ⅵ族元素715 第Ⅴ族非金屬721
第Ⅳ族非金屬733 碳733 矽737
硼743 惰性氣體748 習題753

第二十三章 金屬化合物..... 757

主金屬—通性757 鹼金屬759
鹼土金屬760 第Ⅲ族金屬761
第Ⅳ族金屬763 過渡金屬—通性769
第ⅢB族770 第ⅣB族771
第ⅤB族774 第ⅥB族776
第ⅦB族778 第ⅧB族780

貴金屬—過渡第 I 族元素 782

過渡元素第 II 族 783 內過渡性金屬 785

電子組態 786 分離和精製技術 788

鑼金屬之性質 790 鉕 791 鑼系元素之用途 791

銅系元素 792 習題 798

第二十四章 有機化學和生物化學 802

有機化學—烴 803 官能基 808

各種官能基之特徵反應 810 醇類 811

醛和酮 812 羧酸與酯 812

胺 814 多官能基分子 814 碳水化合物 818

聚合物 821 生物化學之概述 826 蛋白質 826

核酸 829 酶 833 克雷布斯（三羧基）循環 834

習題 838

附 錄 843

習題解答 853

索 引 862

第十五章

金屬—配位子鍵結

維納理論說明了配位化合物之結構，並解釋了各種各樣異構物之存在，但配位球中之鍵結本性尚待討論。既使我們承認金屬原子與各配位子間之互相作用，僅為路易士概念之酸—鹼作用，即為何有特定配位數或變化的幾何形狀就不清楚了。那就是，為何有那麼多的過渡金屬離子之錯合物是八面體配位呢？為何有些四配位錯合物是四方平面，而其他的是四面體呢？

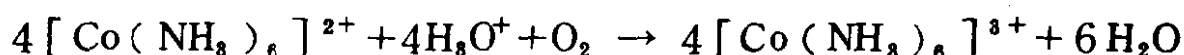
大多數過渡金屬離子在水溶液中有特定的顏色。那些 d 副層部分添滿的金屬離子在水中是淡色，但加入其他配位子常使顏色加深。例如，當氨加入 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 溶液時，能由淡藍色變成極深藍色特性之 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。觀測的顏色如何能夠與配位球中之鍵結本性發生關係呢？

在第十章裡已經指出許多過渡金屬離子是順磁性的，這種性質與品種之含有不成對電子有關。通常，錯離子之形成會伴隨中心金屬離子磁化率之顯著改變。例如， $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 與 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 離子具有含五個不成對電子品種之順磁性特徵；而 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 錯離子僅有一個不成對電子。一個鍵結的理論必須對一定氧化態之金屬的各種錯離子間之差異提供解釋。

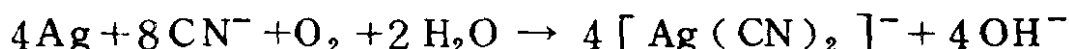
同時，希望這種理論能解釋配位如何影響化學反應性。例如，已知在水溶液中，鈷(III)離子自發地還原成鈷(II)並放出氧氣：



但在其氨錯離子的形態時，鈷(II)很容易被空氣氧化成鈷(III)。



另一個由配位的結果所生之氧還偶還原電位改變之例，是在氰離子存在下，銀金屬有氧化成銀(I)錯離子之能力：



總之，配位化合物之鍵結理論必須能解釋它們的幾何形狀與它們的安定性。這種理論必須能更進一步說明觀測的性質，例如顏色及反應性，與中心原子及其各配位子之電子結構所發生之關係。價鍵法與分子軌域法均已用來解釋配位化合物中之鍵結。除此之外，一個配位球模型稱為晶場理論 (crystal field theory) 在解釋顏色與反應性等現象方面相當成功。分子軌域法與晶場理論之組合，稱為配位子場理論 (ligand field theory)，在某些情況下提供定量的結果。每一種方法提供一些其他方法所不能的答案，但沒有一種方法是完全成功的。在本章裡，將討論價鍵法，晶場法與配位子場法之顯著特點。

價鍵法 (VALENCE BOND METHOD)

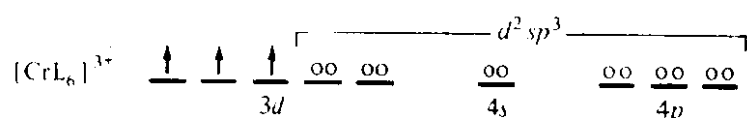
價鍵法已在第十二章敘述，它能容易地讓我們預測配位球之幾何形狀。其中心金屬離子的作用當作路易士酸，能接受從配位子來的電子而進入可利用的金屬離子軌域。由於各軌域之極大重疊能導致強鍵；因此，被金屬所使用的是能產生較大重疊之混成軌域。

對於一定的金屬離子，其用來生成混成軌域之各軌域可用下列步驟決定之：首先，寫出“游離”金屬離子之較外層電子組態，以表示有多少能夠容納價電子之軌域已佔有電子。例如，鉻之電子組態為

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 。因此，鉻(III)之較外層電子組態為 $3d^3 4s^0$ ，此離子之組態可表示如下：



此圖解表示兩個 $3d$ 軌域，一個 $4s$ 軌域，與三個 $4p$ 軌域可用來生成六個混成軌域，此六個混成軌域可容納自配位子來的六對電子如下所示（圖中一對圓圈表示配位子 L 所提供的一對共用電子）：

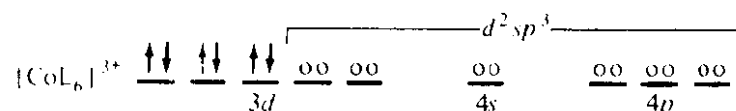


因此，配位球之幾何形狀是八面體。

在 Co^{3+} 有六個電子是根據韓德規則而佔據 $3d$ 副層的：

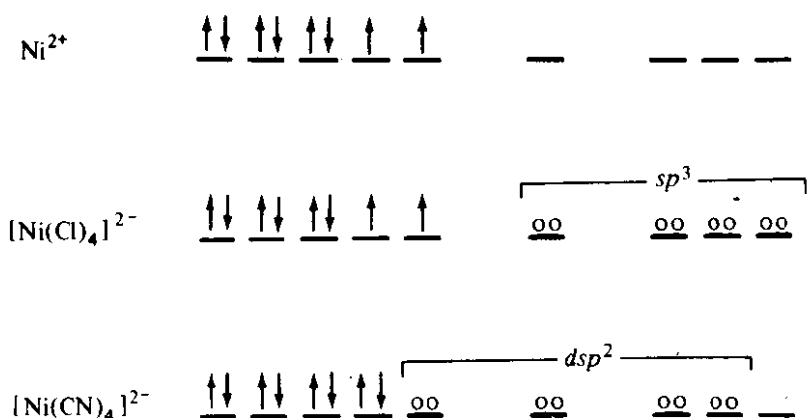


要使用 $d^2 sp^3$ 混成軌域來形成八面體鉻(III)錯離子，就必須重排電子，使之空出兩個 d 軌域。這種排列的結果是六個電子全部成對，如下所示：



這是假定 $d^2 sp^3$ 混成軌域形成較強的鍵結，其供給之能量是促使電子成對之所需。因為這種錯離子無不成對電子，所以是逆磁性，與其游離金屬離子的順磁性恰好相反。

四配位錯離子根據其電子組態，可能有四面體或四方平面結構。
今以游離鎳(II)及其兩種錯離子之排列來說明之：

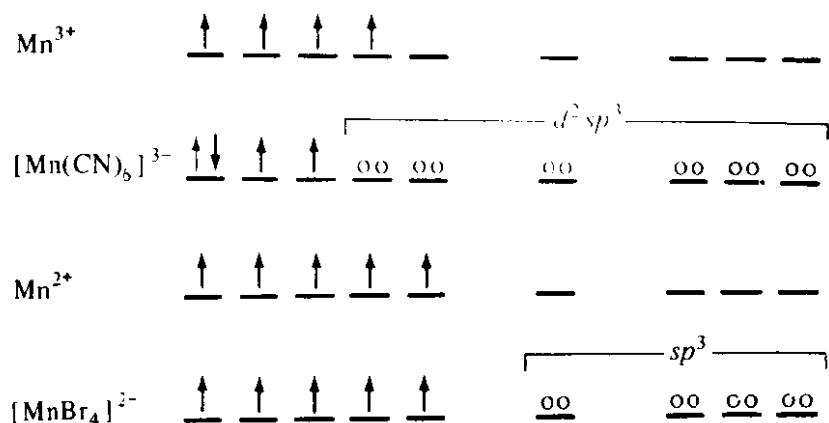


四氯錯離子是四面體，相當於 sp^3 混成化作用所示者，由於含有兩個不成對電子，如 Ni^{2+} 一樣，是順磁性。錯離子 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 是四方平面，相當於 dsp^2 混成化作用，所以是逆磁性。在後一情況下，是假定因為 dsp^2 混成軌域與配位子軌域提供較大的重疊，形成極強鍵結而供給足夠能量來使電子成對。

例題

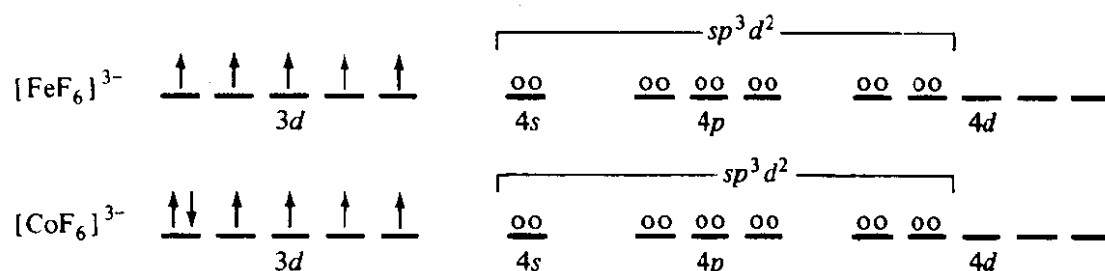
已知 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ 之磁矩為 2.8 B.M.， $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ 之磁矩為 5.9 B.M.，問這兩種錯離子之幾何形狀為何？

由自轉公式(第十章)，可計算而得 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ 有兩個不成對電子，而 $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ 有五個不成對電子。(注意，錳是在不同的氧化態)其簡單離子與錯離子之電子組態所具有之不成對電子數如下所示：



因此，第一種錯離子是八面體，而第二種是四面體。

利用價鍵理論，由錯離子之磁行為知識，通常可能預測其幾何形狀。然而，反面的預測常是不可能的。例如，我們可能預測八面體的鐵(III)錯離子會有磁矩是相當於一個不成對電子者，而八面體的鈷(III)錯離子是逆磁性。無論如何，實驗結果告訴我們，(八面體的) $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 與 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 錯離子分別有五與四個不成對電子。要說明它們的八面體形狀，必須使用下列形式之排列：



因為在這些情況下，必須假定使用外層的 d 軌域，所以這些錯離子稱為外軌域錯離子 (outer orbital complexes)。反之 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 與 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 錯離子稱為內軌域錯離子 (inner orbital complexes)。前一種有與游離金屬離子同高的磁矩；這些錯離子稱為高自轉 (high spin)。內軌域錯離子通常要比游離金屬離子之不成對電子少些，所以用低自轉 (low spin) 狀態表示之。

例題

試證所有的鎳(II)八面體錯離子必為外軌域錯離子。

Ni^{2+} 之電子組態如下所示：



晶場理論 (CRYSTAL FIELD THEORY)

在晶場理論裡，金屬離子與配位子間之互相作用純粹以靜電問題處理之，其中配位原子當作點電荷。從開始就應該說晶場方法不符合配位化合物中之實際鍵結情形。由各種技術所得之實驗顯示，配位子與中心金屬離子間之鍵結至少是部分共價。然而，在晶場理論中，共價鍵結是被忽略了。其所考慮的是配位子之負電荷或偶極子對於中心金屬離子之 d 軌域中電子能量之效應。金屬離子與配位子之互相作用是以晶體之靜電理論相似之方法處理之，這種靜電理論是 1930 年代物理學家發展而成的，因此稱為晶場理論 (crystal field theory)。關於這個，晶場理論僅是一個形式；無論如何，它提供了一個很簡單的方法來處理配位化合物電子結構之許多特徵。

要應用結晶場方法，就必須考慮 d 軌域之空間位向，這些再示於圖 15-1。對於某一游離金屬離子，所有五個 d 軌域都是退化的；就是，它們有相同的能量。它們要是被負電荷之假設的球形場所圍繞時，五個軌域昇高相等的能量。可是，若負電荷以非球形分佈，例如，在八面體或四面體之頂角，而靠近中心原子時， d 軌域中之電子將受不同的影響，這要由所應用的電荷位向而定。例如，如圖 15-1 所示， $d_{x^2-y^2}$ 與 d_{z^2} 軌域中之電子或然率密度，在沿着卡氏坐標軸的方向為最大。因此，當六個配位子沿着坐標軸向中心離子移近時，如同在八面體錯離子中之情形，這些軌域中的電子被配位子電子對排斥要比 d_{xy} ， d_{xz} 與 d_{yz} 軌域中之電子為甚。所以八面體場中， d 副層分裂成高能量軌域組與低能量軌域組。這種分裂圖解於圖 15-2，其中 $d_{x^2-y^2}$ 與 d_{z^2} 軌域常以 e_g 組表示之，而 d_{xy} ， d_{yz} 與 d_{xz} 軌域組以 t_{2g} 組表之。（這些名詞是用於這些軌域的數學描述，此處可認為僅用以區別兩組軌域者）。

在八面體場中，這兩組軌域間的能量差之大小，常以 Δ 表示之。

Δ 之大小是根據所含之金屬，金屬之氧化態，配位子之電荷或偶極矩，以及金屬—配位子鍵長而定。一般言之，實驗比理論更容易求得 Δ 。幾種過渡金屬與各種配位子之八面體場 Δ 值列於表 15-1，表中也表出每一金屬離子之 d 電子數目。

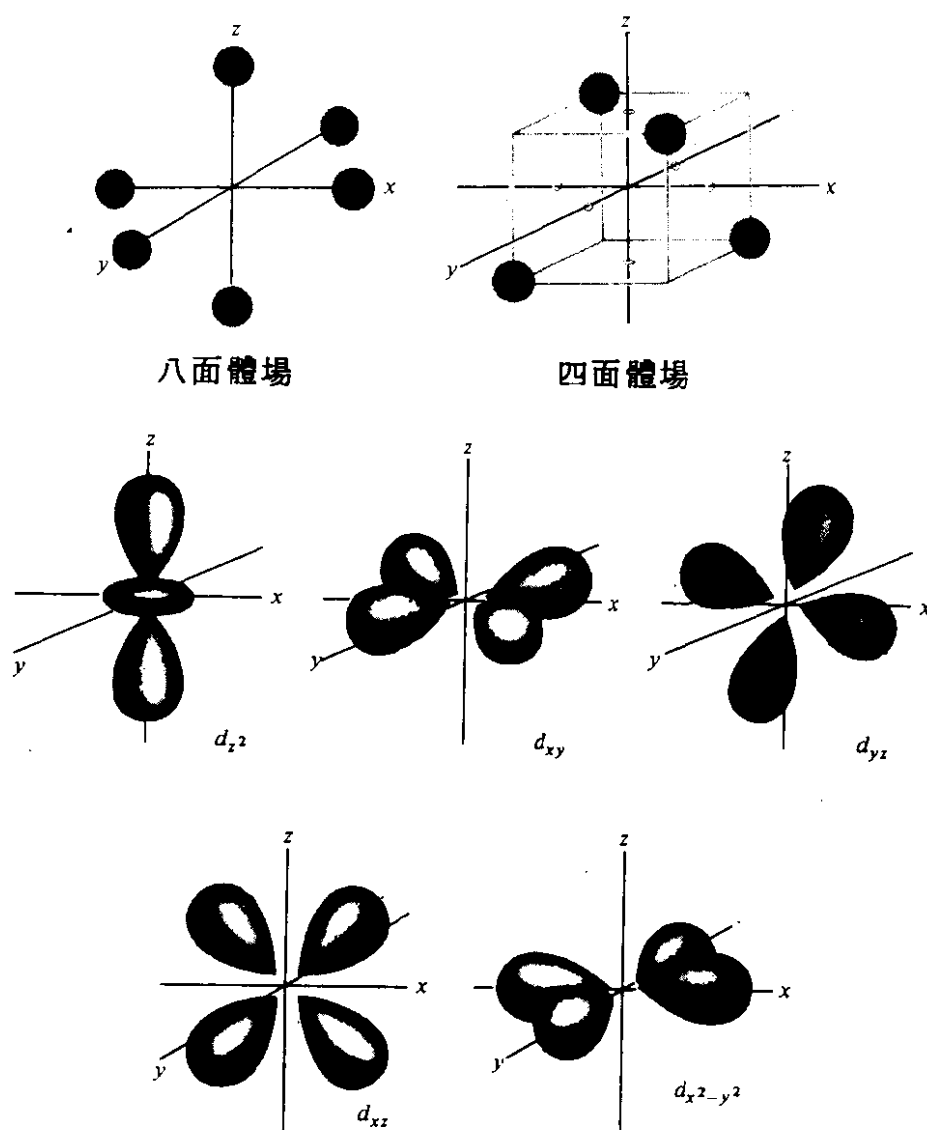


圖 15-1 d 軌域對八面體與四面體場之位向

晶場理論的主要成功之一是能夠說明錯離子所觀測的顏色。物體之顏色是由於從白光吸收特殊波長之光而得。透過的或反射的光將合成不吸收的顏色，如圖 15-3 所示。在最簡單的情形，當光被錯離子吸收時，一個低能量 (t_{2g}) 軌域中的一個電子被激發到一個高能量 (e_g) 軌域。吸收的光，其頻率所相當之能量是等於 Δ 。例如， $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 離子吸收波長約為 $5000 \text{ \AA}$ 之光 (圖 15-4)。這種

吸收是由於激發 Ti^{III} 中一個 d 電子自 t_{2g} 到 e_g 組軌域的緣故，如圖

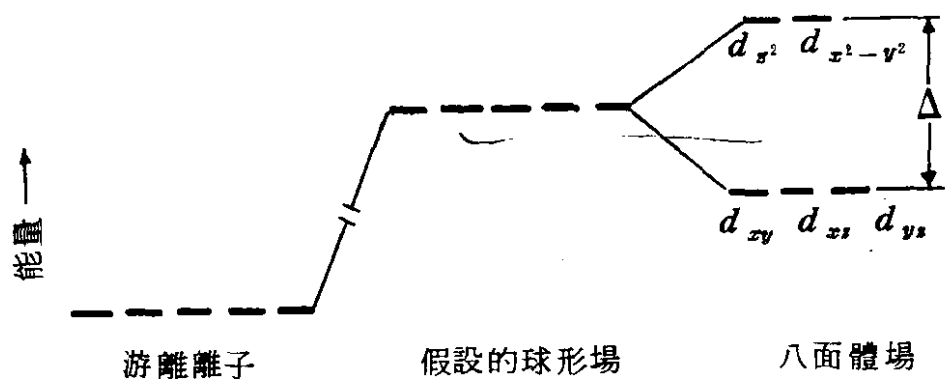


圖 15-2 在球形與八面體場中 d 軌域之相對能量

表 15-1 八面體錯離子之一些晶場分裂

$\Delta (\text{cm}^{-1})$

金屬離子	d 電子 數 目	配 位 子			
		H_2O	Cl^-	NH_3	CN^-
Ti^{III}	1	20,400			
Cr^{III}	3	17,400	13,800	21,600	26,100
Mn^{III}	4	20,900			
Mn^{II}	5	15,900			
Co^{III}	6	18,200		22,900	33,800
Ni^{II}	8	8,500	7,200	10,800	

15-5 所示。利用波數 [註一]，這種遷移所相當之 Δ 值為 20,400 厘米⁻¹。在 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的情形，吸收 5000 到 6000 Å 區域，相當於除去白光的綠與黃成分，結果其顏色為紫色。無論如何，在預

[註一] 350 厘米⁻¹ = 1.0 仟卡 / 莫耳。

測 d 副層中含有一個以上電子之離子的顏色時，必須小心使用圖表，因為電子間的互相作用可能造成其他的電子遷移 [註二]，所以觀測的顏色可能得自兩種或兩種以上的吸收程序之結果。

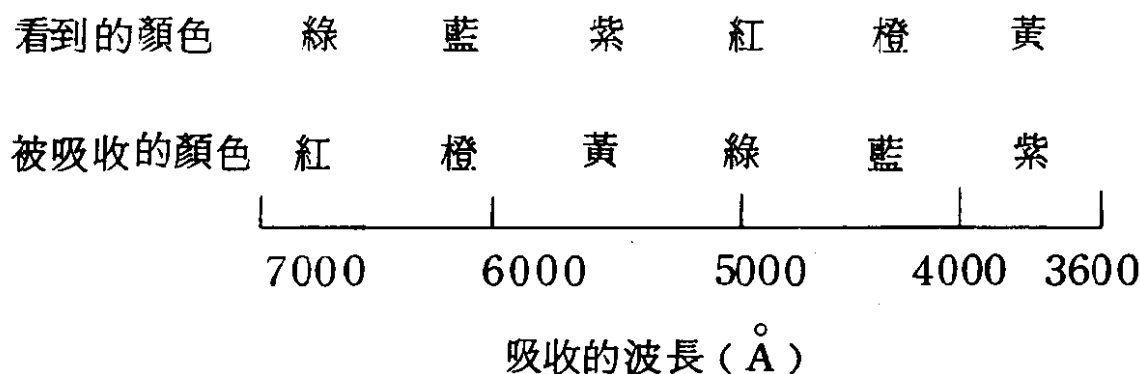


圖 15-3 吸收的光之波長與顏色之關係

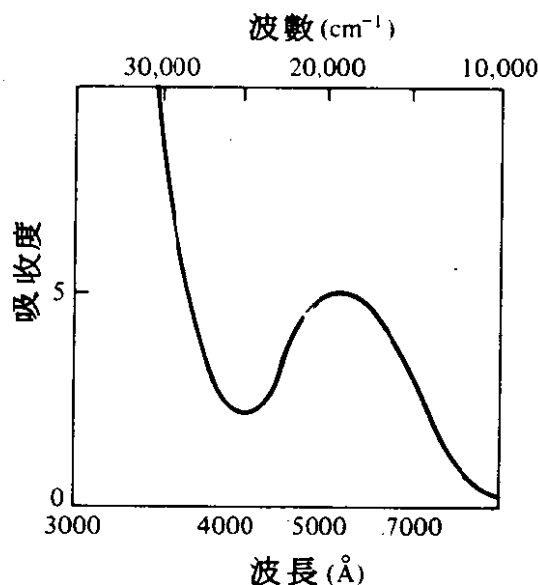


圖 15-4 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 之吸收光譜

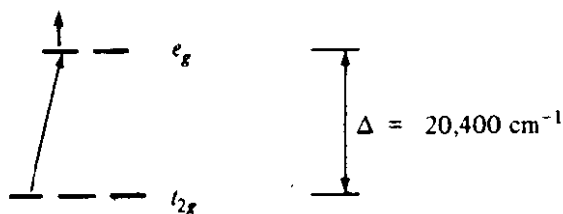


圖 15-5 Ti^{3+} 中 d 電子遷移

[註二] 可預測其他的可能電子遷移，但其方法超出本書之範圍。