

基础无机化学 理论

杨子超 编

陕西人民出版社

基础无机化学理论

杨子超 编

陕西人民出版社出版

(西安北大街131号)

陕西省新华书店发行 陕西省印刷厂印刷

开本850×1168 1/32 印张21.75 字数480,000

1985年7月第1版 1985年7月第1次印刷

印数1—6,500

统一书号: 7094·416 定价: 3.85 元

前 言

近年来，我国高等院校和中等学校基础化学教材内容都有较大幅度的更新，化学教学改革正在步入一个新的历史阶段。为了适应教育事业飞跃发展的需要，为了帮助读者牢固掌握无机化学的基础理论，提高运用理论解决实际问题的能力，编写了这本《基础无机化学理论》。

本书是以基础理论为主的化学教学参考书。可供中学化学教师、高等院校化学专业低年级学生、电视大学和业余大学的学员阅读，也可作为高中毕业的在职或社会青年自修无机化学的参考用书。

为了便于自学，在文字上力求通俗易懂，深入浅出；在内容上，尽力做到起点适当放低，逐步加深提高，突出重点难点，便于读者理解和掌握，培养他们分析问题和解决问题的能力。

本书在编写过程中，得到各级领导和有关同志的鼓励和支持；初稿完成后，承蒙西北大学化学系刘翊纶副教授审阅，并提出了许多宝贵的修改意见；谨此一并表示深切感谢。

由于本人水平有限，编写时间仓促，书中缺点和错误在所难免，敬希读者批评指正。

编 者

一九八二年九月

目 录

第一章 原子结构

第一节 氢原子光谱和玻尔理论.....	(1)
一 光谱	(2)
二 氢原子光谱	(3)
三 卢瑟福带核原子模型与氢光谱的矛盾.....	(6)
四 玻尔理论和能级的概念	(7)
第二节 微观粒子的波粒二象性.....	(20)
一 光的波粒二象性	(20)
二 电子的波粒二象性.....	(25)
三 波动性和粒子性的对立统一.....	(26)
四 海森堡测不准原理.....	(28)
第三节 近代原子结构理论的基本概念	(30)
一 薛定谔方程简介	(30)
二 波函数 ψ 和原子轨道	(33)
三 几率密度 $ \psi ^2$ 和电子云	(36)
四 量子数的概念	(48)
第四节 原子核外电子排布与元素周期系	(61)
一 多电子原子的电子能级	(61)
二 核外电子排布的基本原理	(77)
三 原子的电子层结构和元素周期系	(82)
第五节 元素某些性质的周期性变化	(92)
一 原子参数	(92)

里美 油林品 叶士策

二 元素的金属性和非金属性	(113)
三 氧化数	(115)

第二章 分子结构

第一节 化学键	(124)
一 化学键的概念	(124)
二 键参数	(125)
第二节 离子键理论	(131)
一 离子键的定义和形成过程	(131)
二 离子键的特性	(132)
三 离子的特征	(134)
四 晶格能	(140)
第三节 共价键理论	(146)
一 价键理论	(147)
二 杂化轨道理论	(155)
三 分子轨道理论	(173)
四 几种类型的共价键及其实例	(187)
第四节 共价键的极性和分子的极性	(202)
一 极性键和非极性键	(202)
二 极性分子和非极性分子	(205)
三 分子的极性与键的极性的关系	(207)
第五节 分子间作用力	(209)
一 范德华力	(210)
二 氢键	(217)
第六节 离子的极化	(226)
一 离子极化的概念	(226)
二 离子极化的主要规律	(227)
三 离子极化理论的应用	(230)
第七节 晶体的类型	(240)

一	离子晶体	(241)
二	原子晶体	(242)
三	分子晶体	(243)
四	金属晶体	(243)

第三章 配位化合物

第一节	配位化合物的基本概念	(247)
一	配合物的定义和有关的几个名词	(247)
二	配合物的组成	(249)
三	配合物的命名	(256)
四	配合物的类型	(260)
五	配合物的异构现象	(273)
第二节	配合物的化学键理论	(282)
一	价键理论 (VBT)	(282)
二	晶体场理论 (CFT)	(292)
三	配合物的分子轨道理论 (MOT)	(319)
第三节	配合物在溶液中的稳定性	(326)
一	配离子的稳定常数	(326)
二	稳定常数的应用	(331)
三	影响配合物稳定性的因素	(343)
第四节	配合物的应用	(357)
一	湿法冶金	(357)
二	分离和提纯	(358)
三	电镀	(359)
四	配位催化	(360)
五	在分析化学方面的应用	(363)
六	生物化学中的配合物	(366)

第四章 化学热力学基础

第一节	引言	(369)
一	化学热力学的研究对象	(369)
二	几个基本概念	(369)
第二节	热力学第一定律和热化学	(373)
一	热力学第一定律	(373)
二	热化学	(380)
第三节	热力学第二定律和化学反应的方向	(405)
一	过程的自发性及其判断标准	(405)
二	热力学第二定律	(407)
三	熵的初步概念	(409)
四	自由能的变化	(415)
第四节	热力学原理的应用	(422)
一	计算化学键的键能	(422)
二	判断化学反应进行的方向	(424)
三	估算化学反应的平衡常数	(428)
四	埃灵罕姆图简介	(430)

第五章 化学反应速度和化学平衡

第一节	化学反应速度	(439)
一	化学反应速度及其表示方法	(439)
二	化学反应速度理论	(444)
三	影响化学反应速度的因素	(458)
第二节	化学平衡	(488)
一	可逆反应和化学平衡	(489)
二	化学平衡常数	(492)
三	化学平衡与自由能变化的关系	(499)
四	有关化学平衡的计算	(502)
第三节	化学平衡的移动	(509)

一	浓度对化学平衡的影响	(509)
二	压力对化学平衡的影响	(513)
三	温度对化学平衡的影响	(516)
四	吕·查德里原理	(521)

第六章 电解质溶液和离子平衡

第一节	电解质的电离	(523)
一	弱电解质的电离	(523)
二	强电解质的电离	(536)
第二节	水的电离和溶液的酸碱性	(539)
一	水的电离和离子积	(539)
二	溶液的酸碱性和pH 值	(541)
第三节	盐类的水解	(543)
一	水解反应的类型	(544)
二	影响水解平衡的因素	(554)
第四节	同离子效应 和缓冲溶液	(556)
一	同离子效应	(556)
二	缓冲溶液	(557)
第五节	酸碱理论 发展简介	(569)
一	酸碱的电离理论	(569)
二	酸碱的溶剂理论	(570)
三	酸碱的质子理论	(571)
四	酸碱的电子理论	(575)
五	软硬酸碱理论	(577)
第六节	沉淀溶解 平衡	(581)
一	溶度积原理	(581)
二	沉淀的生成	(586)
三	沉淀的溶解	(598)

四 分步沉淀	(601)
--------------	---------

第七章 氧化还原和电化学基础

第一节 氧化还原反应和原电池	(605)
----------------------	---------

一 氧化还原反应的实质	(605)
-------------------	---------

二 原电池	(607)
-------------	---------

第二节 电极电势	(611)
----------------	---------

一 电极电势的概念	(611)
-----------------	---------

二 标准电极电势	(613)
----------------	---------

三 影响电极电势的因素	(628)
-------------------	---------

第三节 电池电动势	(640)
-----------------	---------

一 电池电动势的概念	(640)
------------------	---------

二 影响电池电动势的因素	(641)
--------------------	---------

三 电池电动势的应用	(644)
------------------	---------

第四节 pH电势图和元素电势图	(661)
-----------------------	---------

一 pH电势图	(661)
---------------	---------

二 元素电势图	(675)
---------------	---------

第一章 原子结构

近代科学实验已经证明，原子具有复杂的内部结构。它是由带正电荷的原子核和带负电荷的电子组成的。原子核是由质子和中子组成的。原子核所带的电荷数，简称核电荷数。质子带一个单位正电荷，中子是电中性的，因此，核电荷数由核内质子数决定。质子和电子所带的电荷相等，但符号相反。因为整个原子是电中性的，所以核外电子数等于核电荷数，也等于该元素的原子序数：

原子序数 = 核电荷数 = 核内质子数 = 核外电子数

如果知道了元素的原子序数，便可知道原子的核外电子数。

在原子内的电子数目确定以后，就要进一步考虑：电子在原子内是怎样绕核运动的？电子处于不同运动状态时，其能量变化是怎样的？核外电子的运动状态与元素的性质有何关系？元素性质为什么会随着原子序数的递增而呈周期性的变化？所有这些，就是本章所要讨论的问题。

第一节 氢原子光谱和玻尔理论

众所周知，原子很小，电子更小。目前人们还不能用仪器直接观察到电子的运动行为，那么怎样研究它的运动规律呢？辩证唯物主义认为，现象和本质是有联系的，要认识事物的本质，就得抓住反映本质的现象。原子的内部结构是微观世界，

虽看不见，摸不着，但可通过原子所发射出来的特殊信号——原子光谱来研究它们、认识它们。原子光谱能够反映核外电子的运动状态。因此，研究原子光谱是研究原子结构的实验基础，是探索原子内部奥秘的重要途径。

一 光谱

借助于棱镜的色散作用，把复色光分解为单色光所排列成的光带，叫做光谱。

由炽热的固体或液体所发出的光，通过棱镜而得到一条包含各种波长的光的彩色光带，叫做连续光谱。太阳的表面、炽热的灯丝和沸腾的钢水所发出的光都能产生连续光谱。在可见光区内，各种色光的排列顺序是红、橙、黄、绿、青、蓝、紫。

由激发态单原子气体所发出的光，通过棱镜而得到的由黑暗背景间隔开的若干条彩色亮线，叫做线状光谱。由于线状光谱是从激发态原子内部发射出来的，故又叫做原子光谱。盐类或金属在火焰（电弧或电火花）中灼热、分解或蒸发，激发态

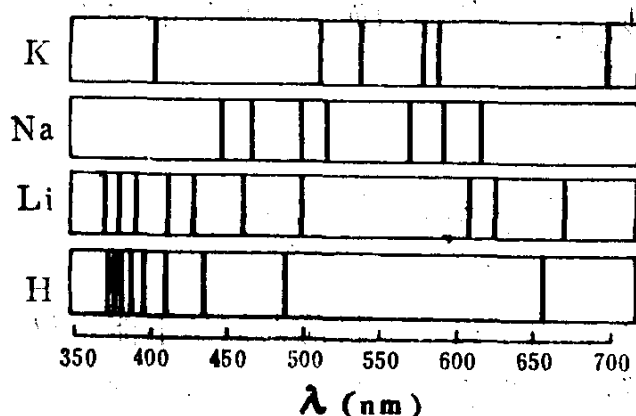


图 1—1 氢和某些碱金属的原子光谱

（可见光部分）

单原子气体所发出的光都能产生线状光谱。每种原子都有自己的特征光谱。图 1—1 为氢和某些碱金属原子的部分光谱。

线状光谱是原子最为特征的性质之一。线状光谱中的亮线叫做

谱线，每一条谱线都与一种频率的光波相对应。谱线的位置决定于光波的频率，反过来根据谱线的位置，也可确定谱线的频率。光谱中谱线的数目和位置与原子的内部结构有密切的关系。

二 氢原子光谱

氢原子是最简单的原子，它只有1个核外电子，所以氢原子光谱是所有线状光谱中最简单的一种，其谱线排列的规律性也特别明显。

氢原子光谱在可见光区内有红、青、蓝、紫四条谱线，分别用 H_α 、 H_β 、 H_γ 、 H_δ 表示，它们各自的波长(λ)^{*}见图1—2。

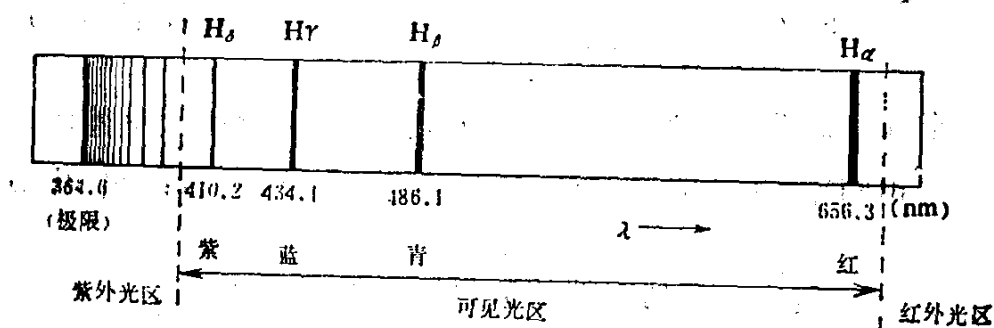


图1—2 氢原子光谱 (巴尔麦线系)

由图1—2可见，从 H_α 向 H_δ 方向展开，谱线的波长越来越短；谱线间的距离越来越近；谱线的强度越来越弱（图中以线条的宽度表示光的相对强度），在波长等于364.6nm处为

• 波长单位现用纳米 (nm)，有的书刊中仍用埃 ($\text{\AA}$) 表示。

$$1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$$

该线系的极限，表现出明显的规律性。

1885年，巴尔麦 (Johann Balmer) 反复研究了氢原子可见光谱中各谱线波长之间的关系，总结出下列表达式：

$$\lambda = B \left(\frac{n^2}{n^2 - 4} \right) \quad (1-1)$$

式中B是常数，其值为364.6nm； λ 为谱线的波长；n为正整数。当n分别等于3、4、5、6时，根据(1-1)式可算出H_α、H_β、H_γ、H_δ四条谱线的波长。

1913年，里德堡 (J. R. Rydberg) 仔细地测定了氢原子可见光谱中各谱线的频率，归纳出一个能概括谱线间普遍联系的公式：

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-2)$$

$$\text{或 } \tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-3)$$

这是个纯经验公式，叫做里德堡方程式。式中R叫做里德堡常数，当用频率 ν 表示时，其值为 3.289×10^{15} 周/秒；当用波数 $\tilde{\nu}$ （在一米长的波列中波的数目叫做波数， $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ ，c为光速 $= 3.0 \times 10^8$ 米·秒⁻¹）表示时，其值为 1.09633×10^5 厘米⁻¹。n₁和n₂都是正整数，且n₂ > n₁。

氢光谱可见光区谱线波长的规律性，首先由巴尔麦 (Balmer) 发现，故把该系列谱线叫做巴尔麦线系。后来在氢光谱的紫外线区、红外线区和远红外线区相继发现了赖曼 (Lyman) 线系、帕钦 (Paschen) 线系、布拉开 (Brackett) 线系和普芬 (Pfund) 线系等四列新的谱线系。如图1—3。

和表 1—1 所示，图中的虚线表示各线系的极限。

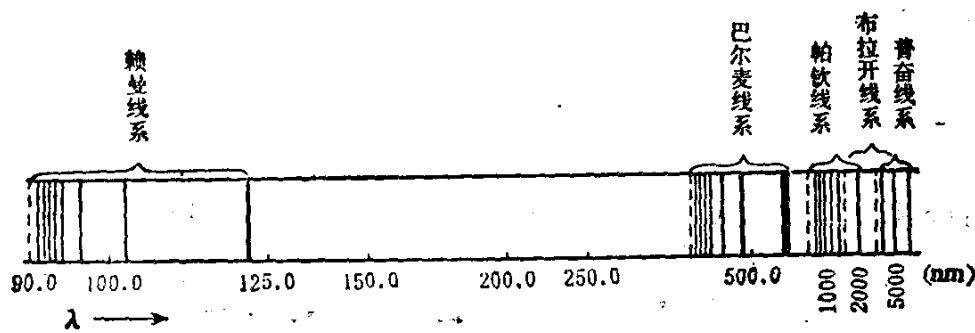


图 1—3 氢光谱中的几列谱线系

表1—1 氢光谱中的谱线系

线 系	里德堡方程式	n_1	n_2	$\lambda(\text{nm})$	出现的 光 区
赖曼系	$\tilde{\nu} = R(1 - \frac{1}{n_2^2})$	1	2 3 4 5 6 ⋮ ∞	121.6 102.6 97.3 94.9 93.8 ⋮ 91.2	紫外
巴尔麦系	$\tilde{\nu} = R(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2})$	2	3 4 5 6 7 ⋮ ∞	656.3 486.1 434.1 410.2 397.1 ⋮ 364.6	可见
帕钦系	$\tilde{\nu} = R(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_2^2})$	3	4 5 6 7 8 ⋮ ∞	1875.6 1282.1 1094.1 1005.2 954.8 ⋮ 820.5	红外

续表

线 系	里德堡方程式	n_1	n_2	$\lambda(\text{nm})$	出现的 光 区
布拉开系	$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$	4	5 6 7 8 9 ⋮ ∞	4052.3 2625.9 2166.1 1945.1 1817.9 ⋮ 1458.8	远红外
普奋系	$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$	5	6 7 8 9 10 ⋮ ∞	7459.9 4653.8 3740.6 3297.0 3039.2 ⋮ ∞	远红外

综合五列谱线系可以看出，在公式（1—3）中 R 是常数，对给定线系来说， n_1 是定值， n_2 是变数， n_1 和 n_2 都是正整数，且 $n_1 < n_2$ 。这说明氢光谱谱线的波长是不连续的，氢光谱各线系所在的波长范围虽然不同，但是谱线排列的规律性却是相同的，它们都符合里德堡方程式。

三 卢瑟福带核原子模型与氢光谱的矛盾

1911年，卢瑟福（Rutherford）在 α -粒子散射实验的基础上，提出了带核原子模型。其主要论点是：在原子的中心有一个体积极小、质量集中、正电荷集中的原子核，在原子核外空间里有绕核高速运动的电子，电子的数目恰好与原子核的正电荷数相等，借以保持整个原子的电中性；电子绕核旋转产生的离心力与原子核对电子的吸引力相平衡，使原子能够成为一

个稳定存在的体系。

根据经典电磁理论，电子在核电场中高速运动必然会辐射出电磁波，电子的能量逐渐减小，电子与原子核之间的平衡状态就会遭到破坏，这样必将引起两种后果：（1）随着电磁波的不断辐射，电子的能量逐渐减小，使电子沿着螺旋形轨道向原子核靠拢，最后坠落在原子核上，导致原子的毁灭；（2）随着绕核旋转的电子不断地放出辐射能，电磁波的频率应该连续地变化，那么由此而产生的光谱也应该是连续光谱。

但是，事实否定了上述两种推论：氢原子并未毁灭，氢原子光谱是线状光谱。由此可见，卢瑟福的原子模型和经典电磁理论都与氢光谱实验事实存在着尖锐的矛盾。

四 玻尔理论和能级的概念

为了解决上述矛盾，1913年玻尔（Niels Bohr）在普朗克量子论的启发下，在卢瑟福带核原子模型的基础上，提出了能级的概念，初步说明了氢原子线状光谱产生的原因和谱线频率的规律性，从而形成了氢原子结构理论。

（一）普朗克量子论

1900年，普朗克（Max Planck）在研究黑体辐射时，首先发现自然现象中的“量子”特性，提出了量子理论。该理论认为辐射能的放出或吸收是不连续的，它是按某一最小能量，一份一份地发射出去或吸收进来，这份不连续的最小能量单位，叫做能量子，常用 ϵ 表示。换句话说，辐射体在发射或吸收电磁辐射时，其本身的能量变化 E ，只能是某一最小能量的整数倍：

$$E = n\epsilon$$

$$(1-4)$$

式中 n 为正整数,说明辐射体的能量变化是跳跃式的、不连续的、量子化的。

什么叫做“不连续”和“量子化”呢?所谓“连续”或“不连续”,实质上就是某种量的变化有没有一个最小单位的问题。有些物理量(如时间、速度、面积等)的变化没有最小单位,可以是任意的,即是连续的。另一些物理量的变化有最小单位。例如电量的最小单位是1个电子的电量(1.602×10^{-19} 库仑),电量的变化只能是电子电量的整数倍,是一个电子一个电子地跳跃式地变化,即是不连续的。应该指出,物理量的不连续性,只是在微观世界中才有意义,所以说不连续性是微观世界的重要特征。表征微观粒子运动状态的某些物理量的不连续变化,叫做量子化。

实验证明,能量子的能量大小与辐射波的频率成正比:

$$\epsilon = h\nu \quad (1-5)$$

式中 ϵ 为一个能量子的能量, ν 为辐射波的频率, h 为普朗克常数,其数值等于 6.625×10^{-27} 尔格·秒或 6.625×10^{-34} 焦尔·秒。

〔例1-1〕氢光谱中某一红色谱线的波长为 $6563\text{\AA}$,某一紫色谱线的波长为 $4102\text{\AA}$ 。试计算产生此两种谱线的光(量)子的能量各为多少?

解 根据方程式 $\epsilon = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$ 进行计算。

红色谱线:

$$\epsilon = 6.625 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s} \times \frac{3.0 \times 10^{10} \text{cm/s}}{6563 \text{\AA} \times \frac{1 \text{cm}}{10^8 \text{\AA}}}$$