

大学化学

下册 [美] B. H. 马亨 著



大学化学

下 册

〔美〕B. H. 马亨 著

复旦大学无机化学教研组 译

谢高阳 金若水 顾莎菲 校

上海科学技术出版社

UNIVERSITY CHEMISTRY,
B. H. Mahan
Addison-Wesley Publishing Company,
Inc., 3rd ed. 1975

大 学 化 学
下 册

〔美〕B. H. 马 亨 著

复旦大学无机化学教研组 译

谢高阳 金若水 顾莎菲 校

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 14.625 字数 387,000

1985年11月第1版 1985年11月第1次印刷

印数: 1-9,500

书号: 13119·1273 定价: 3.60 元

目 录

第十章 原子的电子结构	1
10.1 物质的电性	1
10.2 原子的结构	7
10.3 量子论的起源	10
10.4 量子力学	19
10.5 氢原子	27
10.6 多电子原子	39
10.7 小结	57
第十一章 化学键	60
11.1 分子结构的参量	61
11.2 离子键	74
11.3 最简单的共价键	86
11.4 原子和分子轨道	93
11.5 分子几何学	98
11.6 键的极性	107
11.7 多键	111
11.8 多中心键	114
11.9 金属键	117
11.10 小结	121
第十二章 分子轨道	125
12.1 同核双原子分子的轨道	125
12.2 异核双原子分子	133
12.3 三原子分子	136
12.4 平面三角形分子	149
12.5 一些有机分子	152
12.6 小结	155
第十三章 周期性	157

13.1	周期表	157
13.2	周期性质	159
13.3	氧化物的化学性质	169
13.4	氢化物的性质	173
13.5	小结	178
第十四章	代表性元素: I—IV 族	181
14.1	碱金属	181
14.2	碱土金属	189
14.3	IIIA 族元素	198
14.4	IV 族元素	207
14.5	小结	219
第十五章	非金属元素	222
15.1	VA 族元素	222
15.2	VIA 族元素	243
15.3	VIIA 族元素	256
15.4	稀有气体化合物	268
15.5	小结	271
第十六章	过渡金属	274
16.1	元素的通性	274
16.2	钪分族	278
16.3	钛分族	279
16.4	钒分族	282
16.5	铬分族	285
16.6	锰分族	289
16.7	铁、钴和镍	292
16.8	铂系金属	297
16.9	铜、银和金	299
16.10	锌、镉和汞	305
16.11	过渡金属络合物	307
16.12	过渡金属络合物中的键	313
16.13	小结	330
第十七章	有机化学	333

17.1 烷烃或石蜡烃	333
17.2 功能团	339
17.3 醇的反应	342
17.4 烯烃的反应	347
17.5 羰基化合物	351
17.6 合成和结构测定	356
17.7 芳香化合物	358
17.8 异构现象	365
17.9 工业有机化学	368
17.10 小结	374
第十八章 生物化学	376
18.1 细胞	376
18.2 生物化学能力学	378
18.3 脂类	383
18.4 糖类	388
18.5 蛋白质	395
18.6 核酸	405
18.7 核酸的生物功能	412
18.8 小结	415
第十九章 原子核	417
19.1 原子核的性质	417
19.2 放射性	423
19.3 核反应	429
19.4 放射性衰变率	439
19.5 同位素的应用	442
附录	445
习题选答	457

第十 章

原子的电子结构

科学的力量在于其结论是由受控实验所给的事实通过逻辑论证而导出的。科学已经展示了一幅原子微观结构的图象。但这是一幅远离我们直接经验的、极其详尽而又细致的图象，以致难以想象其特征有多少已经确定下来了。这是因为曾有许多实验对我们的原子观念起过作用；即使如今，随着更多实验的完成，这幅图象还要作推敲和修正。然而，在用来建立原子结构理论的所有实验中，有几个实验对形成该理论的主要特征影响最大。本章，我们要考察这些实验并看一下它们怎样对原子理论的发展作出贡献。然后，以这一逻辑背景为武装，讨论原子理论本身的详细情形。我们将顺着历史的脉络来考察原子结构理论的发展，因为出人意料的是：那些最重要的实验完成的顺序正好是原子结构理论的逻辑最清晰的顺序。基本上有三个重大的阶段：发现物质的电性和电本身的本性(1900)，发现原子由一个被电子所围绕的原子核所构成(1911)，以及支配原子中电子行为的力学定律的发现(1925)。

10.1 物质的电性

有关电的本性和原子的电性结构的第一个重要线索，是在1833年作为 Faraday 研究电解现象的结果而获得的。他的发现可归纳为两点：

1. 通一定的电量，在电极上沉积的给定物质的重量常常相同。

2. 通固定的电量, 在电极上沉积、放出或溶解的不同物质的重量与这些物质的当量成正比。

其中第二条定律特别有启发性。 只要我们还记得, 等当量的任何物质含有相同数目的分子或它的整数倍, 那就可以看出, 电解定律类似于最早暗示原子存在的化学化合定律。 要是有一定数目的原子只与一定量的电起反应, 看来就有理由设想电本身是由粒子组成的。 因此, 一个基元电极过程必定涉及到一个分子结合或失去小整数个这种电粒子。 虽然 Faraday 并没有意识到他的工作的含义, 但他已经感觉到电和化学成键的关系, 因为在他的著作中找到这样的话: “我确信, 支配着电分解的力和寻常的化学吸引力是一样的。”

1874 年, Faraday 实验的含义为 G. J. Stoney 所辨认, 他首先将基本的电粒子取名为电子。 然而, 直到 1897 年人们才找到电子存在及其性质的一些确凿实验证据。 决定性的信息来自低压下气体导电性的研究。 气体通常是电绝缘体, 但是在压强低于 0.01 atm 时加高电压, 它们就会“击穿”, 并伴随着发光而导电。 当气体的压强低至 10^{-4} atm 时, 电导依存, 但气体的辉光减弱; 若所加的电压足够高 (5 000~10 000 V), 则玻璃容器开始发光或产生微弱的荧光。 至 1890 年, 不同的实验工作者都已指出这种荧光是“射线”轰击玻璃的结果, 这种射线起源于阴极或负极, 沿直线行进, 直至它们击中正极或管壁。 另一些实验表明, 这些“阴极射线”象一根载有电流的导线一样, 能被磁场偏转。

J. J. Thomson 实验

1897 年, J. J. Thomson 证明当阴极射线向着静电计的电极偏转时, 静电计获得了负电荷。 而且, 他第一个指出, 电场能使射线偏移, 并使它们偏离负极。 不论在放电管内存在的气体 and 构成放电管的材料是什么, 都能发现所有这些结果。 Thomson 为我们提供了这些结果的一个简明的结论和评价:

“因为阴极射线带负电荷, 它们能象负电那样被静电力所作

用而偏转；也能象一个沿射线途径运动的带负电物体一样，受磁力的作用。我看逃不出这样的结论：它们是由物质微粒所带的负电荷。”

这些微粒的本性如何？不管放电管内所用的气体是什么，它们都能被发现，这一事实暗示：它们不是一种特殊类型的带电原子，而是在所有原子中都能找到的普遍碎片。各种离子的电荷质量之比已由电解实验得出，而 Thomson 认为测定阴极射线粒子的电荷质量比将有助于证明它是一种离子还是某种其它的带电碎片。因此，他用两种不同的方法测定了阴极射线粒子的电荷质量比 (e/m)。

在其第一种测定方法中，Thomson 用阴极射线轰击一电极，并同时测量传向电极的电流和因轰击而导致的温度上升。由电极的温度上升和热容，他算得阴极射线粒子传递的能量 W ，并取此能量等于所有粒子的动能

$$W = \frac{N \cdot mv^2}{2}.$$

这里 N 是实验时到达电极的质量 m 和速度 v 的粒子数。由于 $mv^2/2$ 是一个粒子的动能，所以 $Nmv^2/2$ 是撞击电极的所有粒子的总动能。实验时在电极上集积的总电荷 Q 与 N 和单个粒子的电荷 e 的关系为：

$$Q = Ne.$$

合并这两个方程式，得

$$\frac{Q}{W} = \frac{2}{v^2} \left(\frac{e}{m} \right). \quad (10.1)$$

我们已经说过，Thomson 已能测量 Q 和 W ，只需测量粒子的速度，就能计算 e/m 。他靠测量射线在一已知强度 H 的磁场中的偏移达到了这一目的。在磁场中，以速度 v 运动的电荷 e 和质量 m 的粒子沿一半径为 r 的圆形途径行进，这些量之间的关系为

$$v = \frac{erH}{m}.$$

将此式与式(10.1)结合，给出

$$\frac{e}{m} = \frac{2W}{r^2 H^2 Q}$$

由于被已知磁场 H 所招致的曲率半径 r 可由粒子束所产生的荧光来测定,所以上式右边的所有量都是能测量的。Thomson 用此法得到的 e/m 值合意地与电子荷质比的最佳现代测定值相一

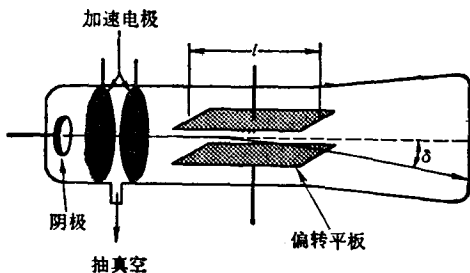


图 10.1 测量 e/m 的 Thomson 装置的示意图 (图中未示出用来产生垂直于纸面的磁场的线圈)

致。

当第一次测得象 e/m 这样一个量的时候,问一下所作的实验是否真正测得了欲测的量,而不是另外某种没有料到的实验假象,那是完全适当的,而且在实际上是绝对必要的。

回答这个问题的一条途径是,用尽可能不同于第一种方法的第二种实验方法重复这一测定。二种方法一致,就表明结果有效,但不是证明。Thomson 测定 e/m 的第二种方法涉及图 10.1 所示的装置。一束阴极射线粒子通过一个能受到电场和磁场作用的区域。单独采用任何一种场都可以使射线束偏离其水平轨道,但是磁偏转的方向和由电场引起的偏转方向相反。因此,若用的是电场并保持恒定,那末可以调节磁场的大小使粒子束偏回其原始水平轨道。在这样的条件下,磁场作用于粒子的力 Hev 应等于电场作用于它的力 eE ,因此

$$Hev = eE,$$

从而

$$v = \frac{E}{H}. \quad (10.2)$$

粒子的速度可由测量 E 和 H 作计算。

实验的第二步是去掉磁场并测量仅由电场所引起的粒子束的偏转。当粒子通过极板之间时,电力 eE 使它产生一个偏移 δ , 如图 10.1 所示,它可以用相似三角形的方法从管的末端观察到的光

点的位移加以计算。按 Newton 第二定律, 电力 eE 和加速度 a 的关系为

$$eE = \text{力} = \text{质量} \times \text{加速度} = ma,$$

$$a = \frac{eE}{m}. \quad (10.3)$$

偏移 δ 与 a 和粒子在极板间所化的时间 t 的关系为

$$\delta = \frac{1}{2} at^2, \quad (10.4)$$

这是初等力学的众所周知的结果。最后, t 可以用极板长度 l 和粒子的速度 v 来表示:

$$t = \frac{l}{v}. \quad (10.5)$$

现在, 若将式(10.3), (10.4)和(10.5)结合起来, 可得

$$\delta = \frac{1}{2} \frac{eE}{m} \left(\frac{l}{v} \right)^2.$$

但 v 已由式(10.2)给出, 引入这一关系并重排上述表示式, 即得

$$\frac{e}{m} = \frac{2\delta}{l^2} \frac{E}{H^2}.$$

这方程式右边的各个量都能在实验上测量, 因此 e/m 即可求出。普遍被接受的 e/m 值为 $1.76 \times 10^8 \text{ C/g}$ 或 $5.27 \times 10^{17} \text{ esu/g}$ 。

将阴极射线的 e/m 值与电解实验所得的离子的荷质比相比较, 它的意义就显得明显了。阴极射线的荷质比比任何离子大 1000 倍以上。而且, 尽管各种离子的荷质比各不相同, 阴极射线的 e/m 却是一个与放电管内所用气体无关的常数。这些事实使 Thomson 断定阴极射线不是带电的原子而是原子的微粒状碎片; 用我们现代的术语, 就是电子。

Millikan 的贡献

电的粒子性的最终确证是著名的 R. A. Milliken 油滴实验。用于图 10.2 的装置, Milliken 证明, 所有电荷都是一个值为 $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ 或 $4.8 \times 10^{-10} \text{ esu}$ 的确定基本单位的倍数。在进

行实验时,球状油滴由喷雾器引入观察室.它们与镭或 X 射线作

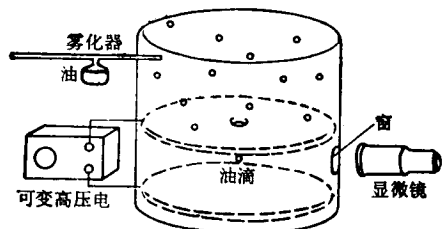


图 10.2 测量电荷基本单位的 Millikan 装置的示意图

用于空气而产生的气态离子碰撞而带电.带电油滴通过它们对电场的响应来辨认,并通过显微镜观察其运动.当电场是零时,油滴只受重力的作用而下落;由于空气的阻力,油滴不再

继续加速,而达下式所给的恒定速度

$$v = \frac{mg}{6\pi\eta r} = \frac{\text{重力}}{\text{粘滞阻力}},$$

式中 g 是重力加速度, m 和 r 是油滴的质量和半径, η 是空气的粘度. 这一方程式和联系油滴的已知密度及其质量与半径的表示式

$$\text{密度} = m / \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)$$

一起,可以由测得的速度和密度计算 m 和 r .

如果同一油滴带有电荷 q , 并受电场 E 的作用, 则使油滴向上运动的电力为 qE . 由于重力的作用, 作用在油滴上的净力为 $qE - mg$, 所以它向上运动的速度为

$$v' = \frac{qE - mg}{6\pi\eta r}.$$

由于 v' 和 E 是可测量的, 而 m , g , η 和 r 为已知, 就能计算 q . Millikan 发现 q 常常是 4.8×10^{-10} esu 的整数倍. 这一结果表明电是粒子性的, 而且电荷的基本单位为 4.8×10^{-10} esu. 这一基本单位等于电子的电荷的假设, 和 e/m 的测量值一起, 给出电子的质量为 9.1×10^{-28} g.

Millikan 和 Thomson 的实验已经作了详细的讨论, 因为它们表明了怎样用很简单的仪器和最基本的物理定律来测定一些

极为重要的基本量。无疑，它们是整个物理科学中的两个最重大的实验。

10.2 原子的结构

正当电的本性被确定的时候，科学家们开始阐述原子的详细图象。原子的大小不难估计，因为以 cm^3/mol 表示的固体的摩尔体积被 Avogadro 数除，给出原子的体积约为 10^{-24}cm^3 。取体积的立方根表明一原子的特征大小近似为 10^{-8}cm 。但是 Thomson 的实验说明，象原子那么小的微粒还含有更小的负电粒子。由于原子通常是电中性的，很清楚它们还必须含有正电。而且，由于电子那么轻，看来把原子的大部分质量与它的正电联系起来似乎是恰当的。假若正电具有原子的大部分质量，它将占有原子的大部分体积是合理的。因此，Thomson 提出：原子是一个半径约 10^{-8}cm 的均匀正电球体，电子以最稳定的静电排列方式嵌在此球中。Thomson 企图将原子中不同数目的电荷的相对稳定性和元素的化学周期性联系起来，甚至提出了一种化学成键的理论。尽管这个简单模型具有吸引力，也不管其暂时的成功，在 1911 年，当 E. R. Rutherford 指出这一模型完全不符合他对 α -粒子被金属薄片散射的观察时，它还是被放弃了。

Rutherford 散射实验

α -粒子散射实验，也许是在原子结构理论的发展中最有影响的简单实验，示于图 10.3。一束狭窄平行的 α -粒子射在一金属薄片 (10^4 个原子厚) 上，而被散射的粒子的角度分布可以通过计数在硫化锌屏上产生的闪烁或闪光的方法获得。这一实验的最有意义的定性结果是：尽管大部分通过金属薄片的 α -粒子不偏转或仅发生小角度的偏转，但有少数粒子发生大角度、直至 180° 的散射。

在首次进行实验时，Rutherford 已知 α -粒子是原子质量为 4 的二次电离的氦原子，而且它们的速度已由前面讨论的磁偏转法

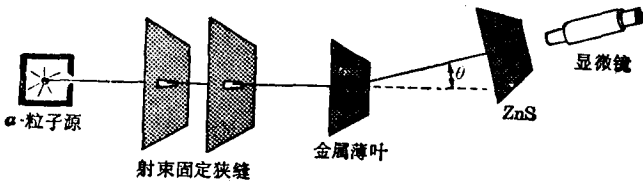


图 10.3 Rutherford 的 α -粒子散射实验示意图
(α -粒子经过的区域是抽成真空的)

测得。因此，Rutherford 知道 α -粒子的动能是很大的，他也意识到要使动能如此大的粒子发生大的偏转，原子必须是一种巨大的电力的所在地。同样清楚的是，这种力应当由一质量颇大的物体所施，因为象电子那么轻的物体，势必被颇重的 α -粒子弹开。最后，只有少数 α -粒子受大偏转的事实，暗示这较大的电力被限制在大部分 α -粒子未击中的一个很小的空间区域内。换句话说，原子并非象 Thomson 所提出的那种质量和电荷密度皆均匀的球体，原子是高度不均匀的。尽管电子可以占据与原子的 $\sim 10^{-8}$ cm 尺寸相当的体积，但正电荷却集中在一个微小而沉重的“核”内。

假定核和 α -粒子间的力由 Coulomb 定律所引起，Rutherford

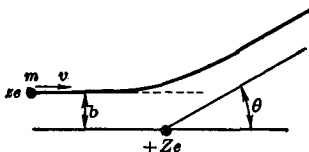


图 10.4 α -粒子通过电荷为 Ze 的原子核附近时的轨迹
(α -粒子具有速度 v ，质量 m ，电荷 Ze ，碰撞参数或命中误差为 b)

指出 α -粒子被一原子偏转的轨迹应为一双曲线，如图 10.4 所示，偏转角 θ 是双曲线的二根渐近线的外角，它与命中误差或碰撞参数 b 有关。数学分析表明

$$\tan \frac{1}{2} \theta = \frac{zZe^2}{mv^2b},$$

式中 z 和 Z 是 α -粒子和原子核的原子序数*， e 是电荷的值， m 和 v 则是 α -粒子的质量和速度。由此可见，当 $b=0$ 时， $\theta=180^\circ$ ，这正好是预料中的迎头碰撞。在一给定的散射实验中， z ， Z ， m 和 v 均为常数，而且由于用了较宽的 α -粒子束，各种 b 值都存在，因而在所有角度上都能看到散射。

* 原子序数是核内正电荷的基本单位 (4.8×10^{-10} esu) 数。

如图 10.5 所示,碰撞参数为 b 至 $b+db$ 区间内的几率正比于一个半径为 b 宽度为 db 的圆环的面积。该面积等于环的圆周 $2\pi b$ 及其宽度 db 的乘积 $2\pi b db$ 。面积随 b 的增加而增大,因而大 b 值比小 b 值更为可几。因此

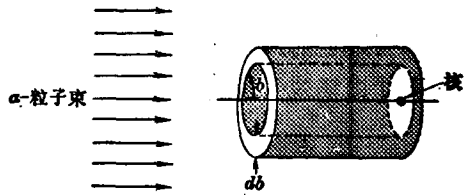


图 10.5 α -粒子通过 b 和 $b+db$ 间的几率正比于环的面积 $2\pi b db$

此大多数散射将在前进的方向上 (b 大, θ 小), 而少数粒子则以大角度偏转。这正象一种微妙的说法: 打一个小靶, 打歪的要比命中的多。

Rutherford 用不同 b 值时的几率导出了原始 α -粒子中以 θ 角散射的分数 $f(\theta)$ 为

$$f(\theta) = 2\pi t \rho \left(\frac{zZe^2}{2mv^2} \right)^2 \frac{\sin \theta}{\sin^4(\theta/2)}, \quad (10.6)$$

式中 t 是薄片的厚度; ρ 是它的密度, 以原子数/厘米³表示。这个粒子的角度分布的表示式仅在核和 α -粒子间的力由 Coulomb 定律引起时有效。在 Rutherford 实验室工作的 Geiger 和 Marsden 指出, 散射粒子的实验分布在实验误差的范围内服从式(10.6)。此外, 量 $(zZe^2/2mv^2)$ 可由实验估算, 又由于 z , e , m 和 v 为已知, 散射核的原子序数 Z 就可以算出。对于金的原子核, Rutherford 算得 Z 为 100 ± 20 , 此值是对已知准确值 79 的合理近似。因此, α -粒子散射实验是最早用来估计原子的原子序数的方法之一, 而随着实验的进一步改进, 就有可能正确地测量 Z 值。

我们已经指出, 原子核比 10^{-8} cm 小, 但它究竟有多小呢? 散射实验能告诉我们。当 α -粒子以 180° 偏转时, 它就与核发生对头撞。在这样的碰撞中, α -粒子对核的趋近直到排斥的 Coulomb 势能 zZe^2/r 变为等于其初始动能 $\frac{1}{2} mv^2$ 时为止。因此, 若所有其他因子为已知, 我们就可以由方程式

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{z Z e^2}{r_{\min}},$$

计算靠得最近的距离 r_{\min} .

对于由镭蜕变得到的 α -粒子

$$v = 1.6 \times 10^9 \text{ cm/s},$$

$$e = 4.8 \times 10^{-10} \text{ esu},$$

$$m = 6.68 \times 10^{-24} \text{ g}.$$

如果散射核是铜,

$$Z = 29,$$

因此

$$\begin{aligned} r_{\min} &= \frac{z Z e^2}{(1/2) m v^2} = \frac{2 \times 29 \times (4.8 \times 10^{-10})^2}{(1/2) (6.68 \times 10^{-24}) \times (1.6 \times 10^9)^2} \\ &= 1.6 \times 10^{-12} \text{ cm}. \end{aligned}$$

由于粒子能进入到核的近乎 10^{-12} cm 的范围内, 而且仍按 Coulomb 定律散射, 核本身必然比 10^{-12} cm 要小. 以快速 α -粒子与轻核 (Z 小, r_{\min} 小) 所作的其他实验表明: 若 α -粒子与核接近到小于约 0.8×10^{-12} cm 时, 不再遵循 Coulomb 散射定律. 实际上这确实意味着在核上的正电荷占据着一个半径近似为 10^{-12} cm 的球体. 因此, α -粒子散射实验不仅提供了核存在的定性迹象, 而且也提供了核的电荷和大小的定量测定.

10.3 量子论的起源

Rutherford 的原子模型有一个严重的困难: 按在 1911 年已知的所有物理原理, 核型原子应当是不稳定的. 假若电子是静止的, 就无法保持它们不落到核上去; 假如它们在作圆周运动, 则一致公认的电磁定律又预计原子将辐射光线, 直到所有电子的运动停止为止. 仅在 Rutherford 提议后两年, Niels Bohr 试图根据 Max Planck 在 1900 年提出的能量量子论分析原子结构, 来解决这一明显的佯谬. 在讨论 Bohr 关于原子中电子行为的观念之前, 我们来考察一下, 导致 Bohr 所用的那些原理发展的实验.

辐射的经典理论

1900年前,人们普遍接受光是电磁波的运动。这是因为,如果把光想象为在空间传播的电磁场的振荡,那末所有与光有关的实验就都能被理解。在3.3节,我们讨论了电磁波理论和它的一个最成功的应用: X-射线的衍射。而我们现在的目的,只需要注意经典辐射理论的另一个特征。按电磁理论,电磁波所含有或携带的能量正比于电波和磁波的最大振幅的平方:

$$\text{能量} \propto (E_{\max}^2 + H_{\max}^2) \propto \text{光的强度}.$$

这一方程式的重要特征是: 波的能量只与它的振幅有关,而与它的频率或波长无关。

在说明波遇到与其波长大致相同的粒子所产生的衍射和散射等光学现象时,电磁波理论是相当成功的。然而,光的经典波动理论却不能解释受热固体所产生的辐射的性质。实验表明,这种辐射在不同的频率上按图10.6所示的曲线分布。随着辐射体的温度升高,发光最多的那个频率随之变高。这与物体在温度上升时经过红、黄和白热等阶段相当。用波动理论估计的辐射频率的分布在图10.6中以虚线表示,它与实验上发现的明显地不一致。

在1900年, Planck 解决了这个矛盾,但是只有最终违背普通物理定律才能解决这一矛盾。

Planck 只好假定力学体系不能有任何的能量,而只能有某些选定的能值。让我们来看 Planck 是怎样应用这个假定的。一种频率为 ν 的电磁波可看成是由固体表面上一群以同样频率振动的原子

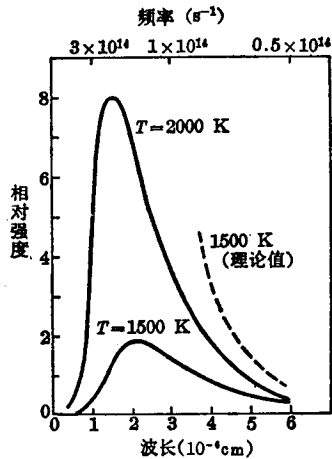


图10.6 受热固体的辐射的相对强度作为频率或波长的函数 (虚线表示由经典理论预言的结果)