

大学基础化学自学丛书

无机化学

(中)

杨德壬 朱福生 赵 泓 林纪筠



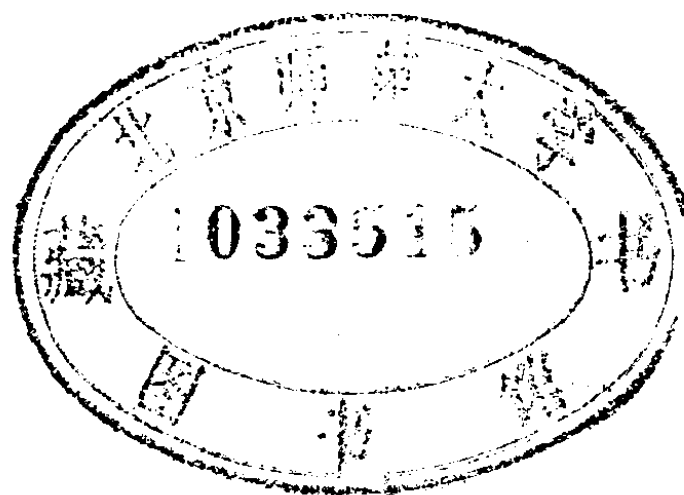
JJ1163/14

大学基础化学自学丛书

无机化学

(中)

杨德壬 朱福森 赵 泓 林纪筠



上海科学技术出版社

大学基础化学自学丛书

无 机 化 学

(中)

杨德王 朱福森 赵 泓 林纪筠

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

总发行所上海发行所发行 无锡县人民印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 12.75 插页 2 字数 282,000

1982年 6月第1版 1982年 6月第1次印刷

印数: 1—37,000

统一书号: 13119·983 定价: (科四) 1.25 元

目 录

第六章 原子结构

§ 6-1 原子中电子运动的两个特性	1	三、洪特规则	40
一、电子运动的波粒二象性	1	§ 6-5 原子结构和周期系	41
二、量子化特性	5	一、元素周期系的概况	41
§ 6-2 电子运动统计规律的描述——电子云和原子轨道	8	二、周期系中的“周期”	43
一、电子云	9	三、周期系中的“族”	44
二、电子几率分布的其他表示法	10	四、周期系中的“次副族”	48
三、原子轨道	15	五、周期系中的“区”	49
§ 6-3 四个量子数和电子的状态	17	§ 6-6 有效核电荷	50
一、主量子数 (n)	18	一、屏蔽效应	51
二、角量子数 (l)	20	二、屏蔽常数和有效核电荷的计算	54
三、磁量子数 (m_l)	23	三、电子能量与有效核电荷的关系	57
四、自旋量子数 (m_s)	27	四、有效核电荷的递变情况	59
五、 $(n+0.7l)$ 规律和电子能级组	27	§ 6-7 元素的某些性质与原子结构的关系	63
§ 6-4 原子中电子的排布规则	32	一、原子半径	63
一、保利不相容原理	32	二、电离势	68
二、能量最低原理	33	三、电子亲和势	72
		四、电负性	74
		五、原子价	78
		本章小结	80
		本章总习题	84

第七章 化学键

§ 7-1 离子键	88	一、静电吸引理论	88
-----------------	----	----------------	----

二、离子键形成的能量曲线.....89	§ 7-3 化学键的极性和分子的极性113
三、离子的外电子层构型(最高能级组).....91	一、键的极性113
四、离子半径.....92	二、分子的极性与偶极矩 ...115
§ 7-2 共价键95	§ 7-4 离子的极化119
一、共有电子对理论及其不足.....95	一、离子的极化与变形119
二、量子力学观点对氢分子中电子配对的解释.....97	二、离子极化对键型的影响120
三、共价键的价键理论101	三、影响离子极化与变形的因素121
四、共价键的饱和性和方向性104	§ 7-5 共价键的分子轨道理论125
五、共价键的类型—— σ 键与 π 键107	一、价键理论的不足125
六、配位共价键(或配位键).....110	二、分子轨道理论的要点 ...126
	三、一些简单分子的实例 ...130
	本章小结139
	本章总习题142

第八章 分子结构和晶体结构

§ 8-1 晶体的一般概念144	二、原子晶体及其性质162
§ 8-2 离子晶体146	§ 8-5 分子的形状164
一、离子键没有饱和性和方向性147	一、原子轨道杂化理论164
二、离子半径比与配位数 ...148	二、价层电子对互斥理论 ...170
三、离子晶体中没有单个分子149	§ 8-6 分子间的作用力176
§ 8-3 离子晶体的晶格能与性质151	一、范德华(Van Der Waals)作用力177
一、晶格能的测得151	二、范德华力对物质熔点、沸点的影响181
二、影响晶格能大小的因素155	三、氢键183
三、离子化合物的性质156	§ 8-7 金属晶体和金属键190
§ 8-4 分子晶体和原子晶体160	一、金属晶体的自由电子理论191
一、分子晶体及其性质,160	二、金属晶体的结构192
	三、自由电子和金属的一些

物理通性	194	本章小结	198
四、金属键强度与金属的熔点和沸点	195	本章总习题	201

第九章 氧化还原反应 电化学基础

§ 9-1 氧化还原反应	205	二、酸度对电极电势的影响	245
一、氧化还原的基本概念	205	三、沉淀的生成对电极电势的影响	250
二、常用氧化剂和还原剂	210	四、络合物的形成对电极电势的影响	252
三、氧化还原反应方程式的配平	212	§ 9-5 氧化还原平衡及其应用	254
§ 9-2 氧化还原反应的实质和原电池	222	一、氧化还原反应的平衡常数及反应程度的判断	254
一、氧化还原反应的实质和原电池	222	二、溶度积常数的测定	258
二、原电池的作用和表示方法	224	三、元素电势图及其应用	259
§ 9-3 电极电势及其应用	227	§ 9-6 电解	262
一、电极电势	227	一、电极电势和放电次序	263
二、标准电极电势	229	二、分解电压	266
三、标准电极电势的应用	235	本章小结	269
§ 9-4 浓度对电极电势的影响	242	本章总习题	272
一、能斯特 (Nernst) 方程式	242		

第十章 络合物

§ 10-1 络合物的基本概念	275	§ 10-3 螯合物	304
一、络合物的定义	275	§ 10-4 络合平衡及平衡常数	308
二、络合物的组成	278	一、影响络合物稳定性的因素	308
三、络合物的命名	284	二、络合平衡及平衡常数	312
§ 10-2 络合物的化学键理论	285	§ 10-5 酸碱电子理论和软硬酸碱原则	328
一、价键理论和空间构型	286		
二、晶体场理论	292		

一、电子理论	328	本章小结	333
二、软硬酸碱的分类及原则	330	本章总习题	337

第十一章 反应自发性与化学平衡

§ 11-1 反应热与化学反应的方向	340	应用	357
§ 11-2 混乱度与熵	342	三、化学反应的进行程度	361
一、混乱度	343	§ 11-4 热力学应用于化学平衡的几个实例	367
二、状态变化与混乱度	346	一、自由能变化与离子晶体的溶解	367
三、熵	346	二、自由能变化与电极电势	372
§ 11-3 自由能与化学反应	351	本章小结	376
一、自由能及其作为反应方向的判据	351	本章总习题	379
二、自由能作为反应方向判据的习题答案	382		
附录三 标准电极电势表	390		
附录四 无机物的热力学性质	397		

第六章

原子结构

物质的各种性质(包括物理性质和化学性质)都与其结构有关。因此掌握物质的性质与结构的关系,对化学的学习和研究都有很大的帮助。物质的结构包括原子结构、化学键、分子结构和晶体结构等方面。本章讨论原子结构,至于化学键、分子结构和晶体结构将在第七章和第八章中叙述。

原子由质子、中子和电子三种基本粒子所组成(普通氢原子是唯一的例外,它只有一个质子和一个电子而没有中子),其中质子和中子构成了原子核,而电子则在原子核外运动。通过中学阶段的学习,我们知道了以下的重要事实:

核内质子数 = 核电荷数 = 核外电子数 = 原子序数

我们将在以上知识的基础上,继续深入研究原子的结构。

在化学中,研究原子结构的任务侧重于了解核外电子运动的规律,因为元素和化合物的化学性质主要决定于原子核外电子运动的状态。本章着重讨论原子中电子(称为束缚电子)的运动情况,并在此基础上进一步探讨周期系的实质以及元素的一些性质(原子半径、电离势、电子亲和势、电负性、原子价等)和原子结构的关系等问题。

§ 6-1 原子中电子运动的两个特性

一、电子运动的波粒二象性

微观粒子(包括原子、离子、分子和一切基本粒子)在运动

时同时表现“微粒”和“波”的特性。即运动着的微观粒子既有“微粒性”，又有“波动性”，这种特性称为波粒二象性。

1. 什么是微粒性 一切运动着的宏观物体，都具有动量和能量。如果物体的质量为 m ，速度为 v ，则该物体的动量 p 和运动的动能 E 分别为：

$$p = mv$$

$$E = \frac{1}{2} mv^2$$

所谓微粒性，就是指微观粒子的上述特性。凡是微观粒子在运动时具有动量和能量，就认为这种粒子具有微粒性。例如，

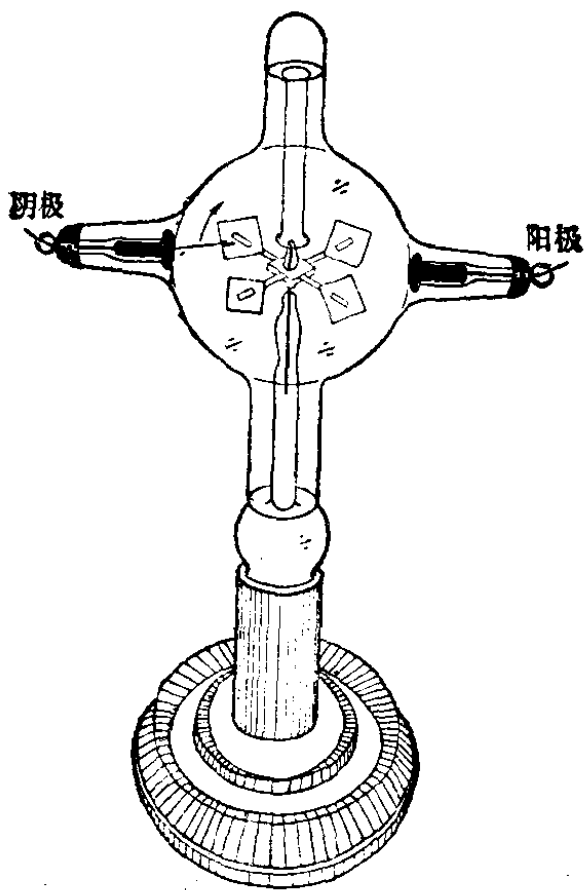


图 6-1 阴极射线的微粒性试验

阴极射线(高速运动的电子流)打在风车上,能使风车转动(图 6-1),说明运动着的电子具有动量和能量,因而电子具有微粒性。

对于那些具有静止质量的基本粒子来说,了解微粒性是不成问题的。而“光”究竟是否具有微粒性这个问题,曾经是物理学中长时间争论的问题。直到本世纪二十年代,人们在光电效应、光压等实验事实中证明了光确有微粒性后,光的微粒性观念才

被确立下来。按此观念,光可看作是大量的以光速飞行的光子构成的光子流。另有实验事实证明,光子的能量 E 与光的频

率成正比:

$$E = h\nu \quad (6-1)$$

式中 ν 为光的频率, 比例常数 h 称为普朗克 (Planck) 常数, 其数值为 6.627×10^{-27} 尔格·秒。此式表明, 辐射能量具有不连续的特性。就是说, 光能以“ $h\nu$ ”为最小单位, 这个最小单位称为量子。光能的吸收或发射都必须是 $h\nu$ (量子) 的整数倍。光的这种以量子为最小单位, 作跳跃式变化(即不连续变化)的特性, 称为“量子化”^{*}。

2. 什么是波动性 微观粒子流在运动中若表现“波”的特性, 就称为具有“波动性”。“波”的特性主要表现在干涉和衍射等方面。例如, 一束平行单色光通过一个小圆屏时, 小圆屏背后的远处屏幕上, 可以看到明暗相间的同心圆环纹(图 6-2), 这就是光的衍射现象。

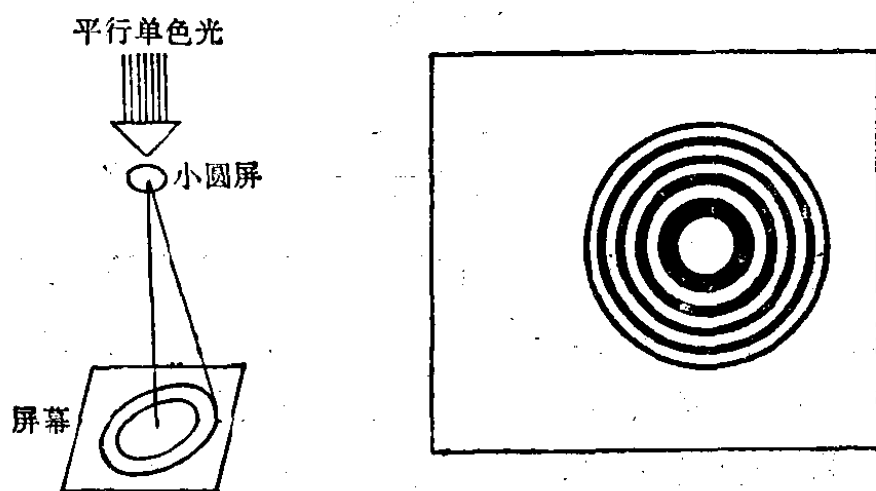


图 6-2 光通过小圆屏的衍射

1927 年, 在电子束通过晶体粉末的实验中, 发现了与光通过小圆屏时类似的现象(图 6-3)。这个实验说明电子束也能产生衍射现象。这是电子流具有“波”的特性的明证, 因此

^{*} “量子化”的概念后来被推广, 成为微观世界中“不连续性变化”的代名词。

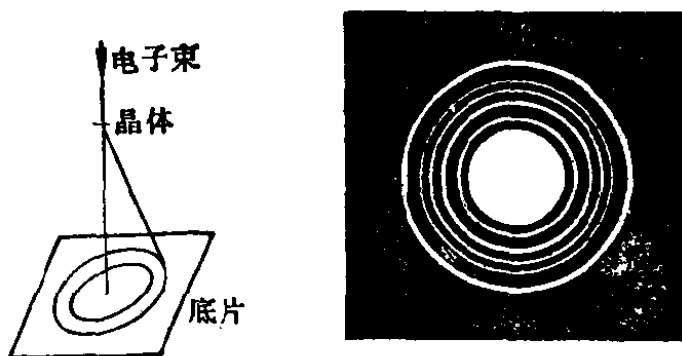


图 6-3 电子的衍射实验

说，电子也具有波动性。具有静止质量的微观粒子所具有的波称为物质波。

“微粒”与“波”在物理学中，长期以来一直被认为是互不相容的，但是微观粒子却能集两种特性于一身，这就是二象性。波粒二象性使标志微粒性的物理量(如质量、能量等)与标志波动性的物理量(如频率、波长等)联系在一起：

$$p = h/\lambda$$

或

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (6-2)$$

式中 λ 为波长。利用此式，可计算物质波的波长。现在已将波粒二象性看作一切运动物体共有属性，只不过宏观物体由于质量 m 较大，因此使其运动时表现的波长趋近于 0 而已。

例，若电子以 5.9×10^8 厘米/秒的速度运动，试计算其运动中表现的波长。已知电子质量 $m = 9.11 \times 10^{-28}$ 克， $h = 6.63 \times 10^{-27}$ 尔格·秒。

我们将 h 、 m 和 v 值代入式(6-2)，得

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-27}}{9.11 \times 10^{-28} \times 5.9 \times 10^8} \\ &= 1.2 \times 10^{-8} \text{ 厘米} = 1.2 \text{ \AA} \end{aligned}$$

— 4 —

二、量子化特性

人们认识电子运动的量子化特性，是从研究元素的光谱开始的。因此，在阐明此特性之前，有必要谈谈光谱。

1. 光谱的知识 光按其中所含光波成分不同，可分为单色光和复合光两大类。光线中若仅含有一种频率的光波，称为单色光。而若含有两种或两种以上频率不同的光波，称为复合光。单色光只有通过特制的仪器（如钠灯等）才能获得，通常遇到的光都是复合光。例如，太阳光就是在可见区内，各种频率十分齐全的光波的复合光。

透过狭缝的复合光当通过棱镜时，频率不同的光波就被分离开来。这时如果在棱镜的另一侧放上一个白色的屏幕，就可看到频率不同的光波展开在屏幕上（图 6-4）。复合光中频率不同的光波通过棱镜（或光栅）分离后所得的象，称为光谱。

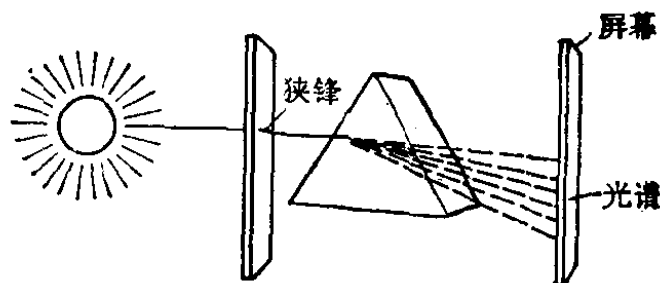


图 6-4 复合光通过棱镜形成光谱

如果在复合光中，光波的频率十分齐全，得到的光谱是各种频率不同的光波，排列而成的光带。这种光谱称为连续光谱。例如，电灯光由于其在可见光区的频率，几乎应有尽有，因此通过棱镜后形成连续光谱（图 6-5, 1 见书末）。但是，如果复合光中频率很不齐全，只存在少数几种频率的光波，这时就得到由黑暗背景间隔开的一系列孤立的明线所组成的光谱，这种光谱称为线状光谱（图 6-6）。线状光谱中每一条明线称

为谱线，每一条谱线对应于一种频率的光波。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。严格地说，连续光谱也是线状光谱，只不过其中无数的谱线位置靠得很近，好象连成一片而已。

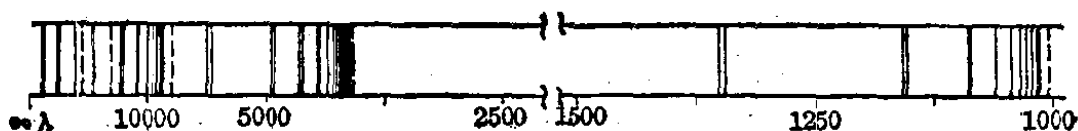


图 6-6 氢元素的线状光谱

X 射线中各频率不同的光波，通过分离而获得的光谱，称为 X 射线谱。X 射线谱属于线状光谱。

2. 原子光谱 人们很早就知道，灼热的气体或蒸气 and 气体放电管在放电时发出的光，经过棱镜分光后，得到线状光谱。而且，光谱中谱线的数目与谱线的位置仅与元素的种类有关。因此，线状光谱又称原子光谱*（见图 6-5, 2, 3, 4）。图 6-6 为灼热的氢气或氢气放电管形成的氢光谱全图，此光谱的可见光区内有四条谱线：一条红的（频率为 4.57×10^{14} 秒⁻¹）、一条青的（频率为 6.17×10^{14} 秒⁻¹）和二条紫的（频率分别为 6.91×10^{14} 和 7.31×10^{14} 秒⁻¹）。其他元素也各有其特征的光谱。既然每一种元素都有自己特征的光谱，这就构成了元素光谱分析法的基础。

元素的原子在灼热或放电的情况下，为什么会产生光谱？为什么产生线状光谱，而不是连续光谱？原来原子光谱的产生，是与原子中电子状态的变化联系着的。原子中的电子按条件不同，可处于不同的状态，电子处在不同的状态时，具有的能量就不同。在通常情况下，电子总是处于能量最低的状态。

* 严格地说，应该称为原子发射光谱。因为除原子发射光谱外，还有原子吸收光谱（见图 6-5, 5），不过这已经超出本书的范围了。

态(这种状态称为基态)。但是当对原子进行加热或放电时,原子中的电子就可能获得能量,而过渡到能量较高的状态,这种向能量较高的状态进行的过渡称为激发。由于处在高能量的激发状态是不稳定的,它会自发地返回到能量较低的状态,这种状态的过渡称为跃迁。根据能量守恒原理,这种跃迁必然伴随能量的释放,而能量的释放是通过辐射光的形式进行的,因而就产生了光谱。

从光谱中谱线的不连续性来分析,说明原子中电子的能量,不能任意地进行连续的变化(因为电子的能量若可以进行连续的变化,则必然产生连续光谱),而只能进行跳跃式的变化。这就是说,电子的能量不是任意的,原子中好象存在着一系列能量不同的台阶,电子只能从一个能量的台阶跳跃式地过渡到另一台阶,这就是原子光谱之所以呈现跳跃式的线状光谱,而不是连续光谱的原因。

既然原子中电子的能量只能作跳跃式的变化,不能进行连续的变化,说明原子中电子的能量是“量子化”的。原子中的电子除了在能量上表现量子化特征外,还在其他一系列特性上,表现量子化特性(这些量子化特性将在§6-3中详述),因此量子化是原子中电子运动的又一特性。

§ 6-1 习 题

1. 原子核外电子的运动有什么特性? 什么叫微观粒子的二象性? 怎样的实验可说明电子具有“微粒性”? 怎样的实验可说明电子具有“波动性”?
2. 设光的波长分别为 $1000\text{\AA}$ 、 $5000\text{\AA}$ 和 $10000\text{\AA}$ ($1\text{\AA}=10^{-8}$ 厘米)。试计算这些光的光子能量。波长与频率的关系: $\nu = \frac{c}{\lambda}$ (c 为光速, 等于 3×10^{10} 厘米/秒)。

3. 计算动能为 300 电子伏特的电子的物质波的波长。(1 尔格 $= 6.25 \times 10^{-11}$ 电子伏特)
4. 试求一粒质量为 0.000010 克的砂子, 以 1.0 厘米/秒速度运动时的物质波波长。这个计算说明什么?
5. 什么叫“量子化”? 什么事实说明光具有量子化特性? 什么事实说明原子中电子具有量子化特性?
6. 原子光谱为什么是线状光谱? 谱线的波长与电子跳动前后的能量差有什么关系?
7. 根据波长与频率的关系: $\nu = \frac{c}{\lambda}$ 。将氢原子光谱可见光区的四条谱线的频率换算为波长。

§ 6-2 电子运动统计规律的描述

——电子云和原子轨道

电子具有波粒二象性, 属于“波动性粒子”, 简称“波性粒子”。

具有“波性”的粒子与宏观物体有很大的区别。宏观物体运动时的动量(mv)和位置均可精确测定, 因此, 运用牛顿力学, 就可确定其运动的轨道以及任何时间后, 该物体所在的位置。然而对于具有波性的粒子, 在位置和动量这两项之中, 我们只可能测准其中一项, 无法两者兼顾。就是说, 如果测准了位置, 则动量的测定就不准确, 反之亦然。波性粒子的这个特点, 称为“测不准原理”。由于这个特点的存在, 牛顿力学就无法描述波性粒子的运动规律, 因此波性粒子的运动轨迹(途径)是无法确定的。对于这样的粒子, 就得用本世纪诞生和发展起来的新兴学科——量子力学来处理。

既然电子属波性粒子, 它们在原子中的运动轨迹我们不得而知, 那末如何去研究原子中电子运动的情况呢? 量子力

学通过研究电子在核外空间运动的“统计性”，来掌握电子运动的规律。所谓“统计性”，就电子的运动而言，是指电子在核外空间的每一个位置上分布的统计规律，主要内容是研究 ψ (读作 psi 波赛) 和 ψ^2 的分布规律。由于 ψ 比较抽象，我们从比较具体的电子云谈起。

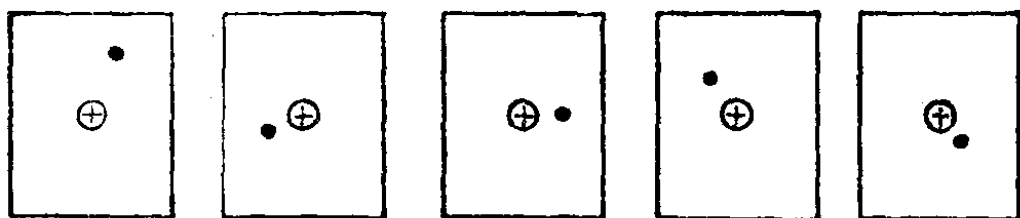


图 6-7 氢原子的 5 张照相底片

一、电子云

以氢原子为例，其中有一个电子，这个电子在不同的时刻出现在不同的位置上。如果我们设想对氢原子进行连续的摄影(实际上当然是不可能的)，这样可以得到大量的照相底片，每张底片上的黑点代表某一时刻电子出现的位置，图 6-7 示出的是 5 张照相底片。从少数几张来看，电子出现在这里或那里是偶然的，但若把大量底片重迭起来，可得如图 6-8 所示的象，从图象上我们可发现，在某些区域黑度大(表示黑点多)，这说明电子在这些区域(靠近中心的部分)出现的机会多，也就是电子在这些区域出现的几率大。反之，有些区域

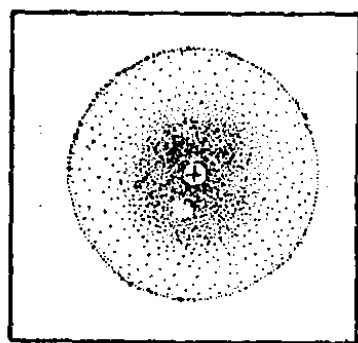


图 6-8 大量底片重迭后的情况

黑度小，这表示电子在这些区域(靠近边缘的部分)出现的几率小。可见，大量底片重迭后所得的图象，形象地反映了电子在原子中的几率分布情况。因为电子在一定状态下，其几率分布是不随时间而变化的(这是十分重要的体现统计性的特

点), 因此, 这种图形就被用来表示电子在原子中运动的状况, 并称之为“电子云”。

为了便于比较原子中各不同位置电子出现的几率的相对大小, 又提出了“几率密度”的概念。“几率密度”(符号为 ψ^2) 是指单位微体积中电子出现的几率。设某一微体积 $d\tau$ (τ 读作 tau 陶) 中电子出现的几率为 dp , 则几率密度即为 $dp/d\tau^*$ 。在电子云图中, 黑点的稀密就代表着几率密度(又称

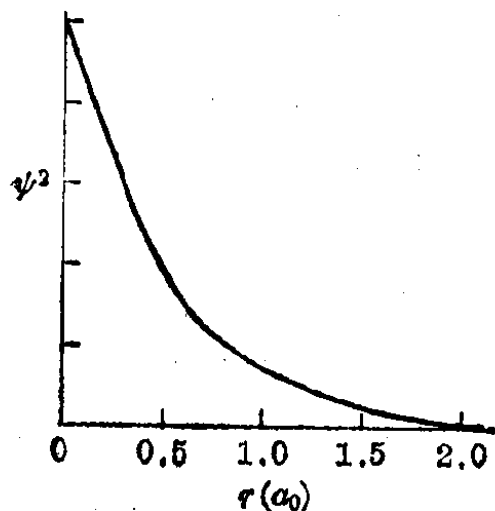


图 6-9 几率密度与离核距离的关系

电子云密度)的大小。黑点密的地方也就是电子云密度 ψ^2 大的区域, 黑点稀的地方则反之。因此电子云实际是反映电子的几率密度 ψ^2 分布的图形。

几率密度的分布除用电子云图形表示外, 还可用“ ψ^2-r 图”表示(r 为离核距离)。如氢原子的基态电子的几率密度分布可用图 6-9 表示(横坐标 r 以 a_0 为单位, $a_0=0.53 \text{ \AA}$)。可以看出, 几率密度随着离核距离的增大而迅速减小。

二、电子几率分布的其他表示法

除了用电子云图表示电子的几率分布外, 还有多种表示电子几率分布的方法。其中比较常用的有以下几种。

1. 等密度线表示法 这种方法仍以几率密度为基础, 且

* 初学的人, 对“几率”和“几率密度”两概念容易混淆。其实, 电子的“几率”和“几率密度”的区别和关系, 类似于物质的“质量”和“密度”的区别和关系。我们不妨把这两对概念作一对比, 以明辨“几率”和“几率密度”的区别。