

中学化学教学参考丛书

无机化学

原子分子结构
络合物 胶体化学

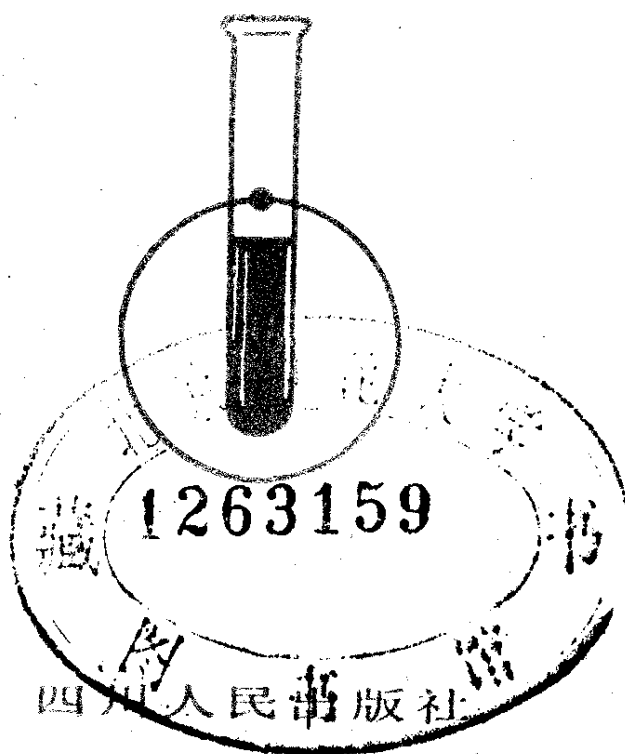


四川人民出版社

无机化学

原子分子结构
络合物 胶体化学

彭申甫 汪芭 罗忠鉴



一九八四年·成都

封面设计：田 丰

责任编辑：杨亚雄

无机化学 原子分子结构·络合物·胶体化学

四川人民出版社出版 (成都盐道街三号)

四川省新华书店发行 渡口新华印刷厂印刷

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 9.75 插页 3 字数 223 千

1984 年 9 月第一版 1984 年 9 月第一次印刷

印数：1—5,300 册

书号：7118·814

定价：1.13 元

内容简介

本丛书紧密联系中学化学教学，比较集中系统地阐述近代化学中的重要基础理论、基础知识和基本技能，论述深入浅出。本册内容包括原子分子结构、络合物和胶体化学。

本丛书可供中学化学教师进修及教学参考用，也可作为高中和大学低年级学生学习辅导用书。

301175/20

前 言

为了帮助广大中学化学教师提高专业知识水平,以适应不断提高中学化学教学质量的要求,我院组织有关教师编写了这套教学参考丛书,谨供教师们进修及教学参考,同时也可作高中和大学低年级学生学习辅导用书。

本丛书分为无机化学和有机化学两大部分。无机化学包括①酸碱概论·氧化还原,②热力学·化学平衡·动力学,③原子分子结构·络合物·胶体化学,④例题分析;有机化学包括①命名·结构与物理性质的关系,②有机反应,③天然有机化合物,④生物化学。

本丛书系编者在以往培训中学化学教师和在我院化学教学实践的基础上,经征求部分中学化学教师的意见而编写的。编写中力求理论联系实际,集中、系统并深入浅出地阐述近代化学科学中的重要基础理论,基础知识和基本技能,并将这些内容尽可能地与中学化学教学联系起来。在内容的取舍和安排上,既注意到化学这门学科的科学性,又考虑到使读者易于理解和便于应用。

在编写过程中,承四川人民出版社、四川大学、四川师范学院、四川省中小学教研室等单位的有关同志和在我院学习的中学化学教师提出许多宝贵意见,在此一并表示感谢。

这本《原子分子结构·络合物·胶体化学》的原子分子结构部分由彭申甫讲师编写,络合物部分由汪苞副教授编写,胶体化学

部分由罗忠鉴副教授编写。由于我们水平有限，书中缺点和错误在所难免，恳请读者批评指正。

四川省教育学院

一九八二年于成都

目 录

第一部分 原子分子结构

一 原子核外电子的运动状态	1
(一)定态薛定谔方程	1
(二)氢原子的定态薛定谔方程	3
(三)波函数的几种常用图示法	12
(四)原子中电子的能级	17
二 原子结构和化学元素周期系	25
(一)基态原子的电子层结构	25
(二)107种元素原子的基态电子层结构	33
(三)基态原子的电子层结构和元素周期系	36
三 重要原子参数和元素周期系	38
(一)有效核电荷	38
(二)原子半径	39
(三)电离势和电子亲和势	41
(四)电负性	44
四 化学键	48
五 离子键	50
(一)离子键的形成	50
(二)离子晶体的晶格能	52
(三)离子的电子层结构、半径和电荷	53

(四)离子极化·····	55
六 电子配对法 ·····	57
(一)电子配对法的要点·····	58
(二)键的极性与分子的极性·····	62
七 价层电子对互斥理论 ·····	65
(一)VSEPR 理论的基本要点·····	65
(二)VSEPR 理论的应用·····	70
八 分子轨道法 ·····	75
(一)LCAO 法的基本要点·····	77
(二)分子轨道法的应用·····	79
(三)关于分子轨道法和电子配对法·····	83
九 金属键 ·····	84
(一)金属的自由电子理论·····	84
(二)金属键的能带理论·····	85
十 分子间力 氢键 ·····	87
(一)分子间力·····	88
(二)氢键·····	89

第二部分 配 合 物

十一 绪言 ·····	92
十二 配合物基础知识 ·····	95
(一)配合物的概念·····	95
(二)配合物的组成·····	98
(三)配合物的类型·····	103
(四)配合物的命名·····	107

(五)配合物的异构现象·····	109
十三 配合物的化学键理论 ·····	113
(一)配合物的静电吸引理论·····	114
(二)配合物的配位键理论·····	121
(三)晶体场理论·····	137
(四)配位场理论和分子轨道法简介·····	166
十四 配合平衡 ·····	174
(一)配离子的稳定常数·····	175
(二)配合物体系中各组分浓度的计算·····	181
(三)配合物体系中各级配离子的分布情况·····	186
(四)影响配合物稳定性的因素·····	190
(五)配离子稳定常数的测定·····	209
(六)配合平衡的移动·····	214
十五 配合物化学的展望 ·····	223

第三部分 胶体化学

十六 绪论 ·····	227
十七 非均相分散体系 ·····	233
(一)非均相分散体系的分类·····	233
(二)非均相分散体系的一般性质·····	235
(三)溶胶·····	267
(四)乳状液·····	280
(五)泡沫·····	286
十八 表面活性物质和缔合胶体 ·····	287
(一)溶质在溶液表面的吸附·····	287

(二)表面活性物质及其类型·····	289
(三)表面活性物质的几种作用·····	292
(四)胶束的生成和结构·····	294
(五)加溶作用·····	296
十九 高分子化合物溶液·····	298
(一)高分子化合物溶液的基本性质·····	298
(二)盐析作用·····	299
(三)胶凝作用和凝胶·····	300
(四)凝胶的几个重要性质·····	302

第一部分 原子分子结构

一 原子核外电子的运动状态

现代关于原子内部结构的知识是以有关的科学实验为基础，根据量子力学原理而得到的，并且还在不断发展之中。可以说，今天必须用量子力学才可能更准确地“说明”原子中的电子。这一部分主要用量子力学的某些概念和结论说明核外电子的运动，从而为分析各元素原子的基态电子层结构和化学键的有关规律打下基础。

(一) 定态薛定谔方程

1900年普朗克在研究黑体辐射的总能量与温度关系时提出了量子的概念，奠定了量子论的基础。量子的概念是近代物理中的基本概念，它是区别于古典理论的重要标志。1913年波尔在量子论的基础上，以原子光谱的实验为依据提出的氢原子模型，初步说明了氢原子光谱的产生，并指出光谱是能级间跃迁的结果。1925年到1927年间经过德布罗依、薛定谔和海森堡等人的努力，根据粒子与波的统一性观点（波粒二象性，用经典牛顿力学不能解释），在广泛的实验资料基础上，创立了量子力学。用量子力学研究原子或分子结构，第一步，就是把它的薛定谔方程写出来；第

第二步,求解:得到波函数 Ψ 和相应的能量 E ;第三步,计算体系的其它力学量并与实验值比较。我们要讨论的原子和分子结构的大多数问题需要应用定态的薛定谔方程式。所谓定态是指微观粒子在空间出现的几率不随时间改变的状态。处于定态的微观粒子的能量有确定的值。注意,不要误认为处于定态的粒子是静止不动的。定态薛定谔方程式如下:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

这是一个二阶偏微分方程。其中 Ψ 是该方程要求的解,称为波函数或本征函数。 x 、 y 、 z 是空间坐标, m 是微观粒子的质量, h 是普朗克常数, E 是总能量或本征值。 V 是在力场中微粒的势能,其形式与力场的具体情况有关。薛定谔方程式的物理意义是:对于一个质量为 m , 在势能等于 V 的势能场中运动的粒子来说,有一个与这粒子运动的稳定状态相联系的波函数 Ψ , 这个 Ψ 服从薛定谔方程。这个方程的每一个解表示粒子运动的某一稳定状态,与这个解相应的常数 E 就是粒子在这个稳定状态所对应的能量。许多化学现象都可以通过 Ψ 和 E 而得到说明,因而,是我们研究的重点。把定态薛定谔方程式用于研究原子中的电子可以得到:在原子内部每一个电子都在一个确定的状态中环绕原子核旋转(由 Ψ 描述)。电子只能从一种运动状态跃迁到另一种状态,或被打走,没有中间的可能性,即核外电子运动是量子化的。电子在原子中的每一个运动状态都有对应的能量值(由 E 描述),因而核外电子能量也是量子化的。由上述可知,每一个 Ψ 表示核外电子的一种运动状态,并对应着一定的能量 E 。 Ψ 的具体形式和相应能量 E 的数值由求解原子的定态薛定谔方程而得到。 Ψ 表征了核外电子运

动的所有性质和特点。在核外不同的空间， ψ 有不同的数值。它可取正值，也可取负值，或者等于零。 $|\psi|^2$ 表示电子的一种性质，即在核外任一特定点处电子出现的几率密度。更准确地说，如果在该点处设想一个体积元 $d\tau$ ，则在该体积元内发现电子的几率为 $|\psi|^2 d\tau$ 。这说明核外电子处于按 $|\psi|^2 d\tau$ 所表示的几率分布的状态中。这种关系提供的信息，不是电子在哪里，而是电子可能在哪里。简言之， $|\psi|^2$ 表示电子在核外空间各不同点出现的几率密度，因而只有正值。

应当强调指出的是：薛定谔方程式不是从数学上推导出来的，而是在实验的基础上建立的。它的正确性是在各种具体情况下从方程得出的结论与实验结果相比较而验证的。经过半个多世纪的实践检验说明薛定谔方程确实反映了微观粒子运动的基本规律。它能引导我们正确地去思考感觉不到的世界，这充分体现了理论思维所创造的惊人成就。

(二) 氢原子的定态薛定谔方程

量子力学的具体应用，归根结底就是求解在各种不同条件下的薛定谔方程式。氢原子的薛定谔方程式是能够精确求解的。在化学中，以氢原子的薛定谔方程的解为基础来讨论和预测其它原子和分子中电子的性质。氢原子的薛定谔方程式本身也是对量子力学的重要检验。因此，氢原子问题是原子和分子结构中最重要的问题。

氢原子中的电子在其核的引力场中运动，势能 $V = -\frac{e^2}{r}$ ，式中 r 为电子与核的距离。若 m 为电子的质量，则氢原子的定态薛定谔方程式可写作：

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \Psi = 0$$

为了求解此方程，需要进行一系列数学处理。首先把上面氢原子薛定谔方程的直角坐标形式变换为球坐标(或称极坐标)的形式。直角坐标与球坐标变换关系如下：

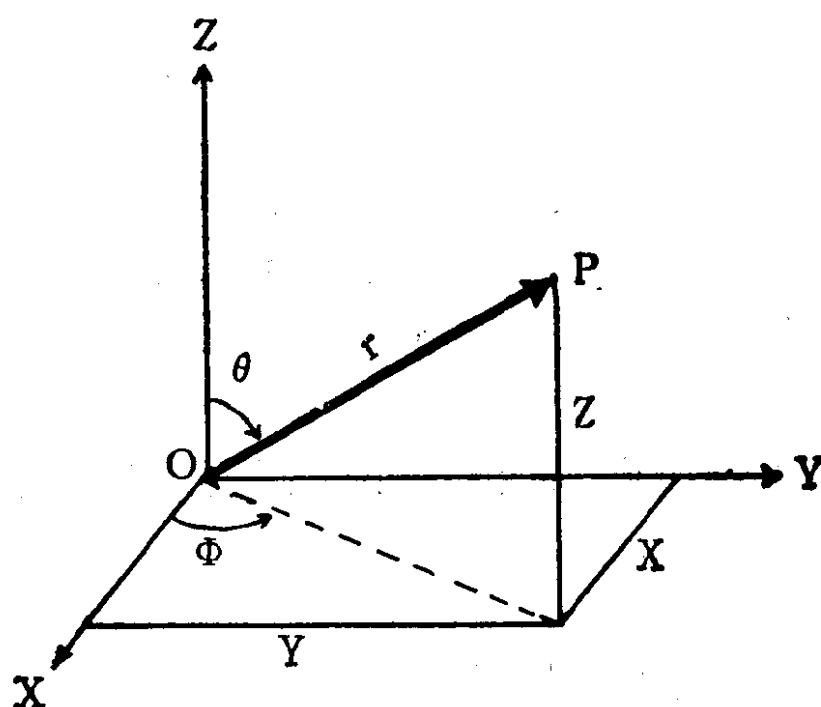


图 1-1 球坐标和直角坐标的关系

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$0 \leq r \leq \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\theta = \arccos \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}}$$

$$\phi = \arctan y/x$$

在数学处理中还要把波函数 $\Psi(r, \theta, \phi)$ 分解成二个函数的乘积。

$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$, 其中 $R(r)$ 仅是 r 的函数, 称为波函数的径向部分, $Y(\theta, \phi)$ 仅是角度 θ, ϕ 的函数, 称为波函数的角度部分。

为了得到合理解(有物理意义的解), Ψ 必须是连续的(几率不会在某处发生突变)、单值的(在任一处只能有一个几率)和有限的(几率不能无限大)。这三个条件常称为波函数的标准条件。符合这种标准条件的 Ψ 才有物理意义。在解此方程的过程中自然得出三个量子数和其相应的取值。这三个量子数称为主量子数 n 、角量子数 l 和磁量子数 m 。现将解氢原子定态薛定谔方程式所得到的部分结果列表于后。

由表可以看到只要 n, l, m 三个量子数指定了, 氢原子的波函数 Ψ_{nlm} (每一个合理解或每一个可能状态) 就可以得到, 相应的电子运动状态就可确定。这种单电子状态函数称为原子轨道或原子轨函。应注意原子轨道也常常用来表示电子在核外经常出现的空间范围或“停留”的“场所”。 n, l 和 m 不仅可以用来描述氢原子或类氢离子中的电子, 也可用来描述其它原子中的电子, 但是定量程度较差。这是因为原子轨道是“氢原子型”, 对多电子原子, 原则上无“单电子态”, 然而在中心势场近似的情况下, 也可近似适用。实验指出电子除绕核运动外, 还存在电子的自旋, 从而引入第四个量子数 m_s, m_s 称为自旋磁量子数。电子的自旋方向只有两个。根据以上所述, 要完全描述一个电子在原子中的运动状态需要用 n, l, m 和 m_s 四个量子数。 n, l 和 m 描述它的“轨道”运动, m_s 描述它的自旋运动。现将四个量子数的物理意义说明于下。

n 表示主量子数。理论和实验都一致指出: n 可取 1、2、3、4……($1 \leq n \leq \infty$)。这说明主量子数 n 可以是除零以外的任何正整数。在已知的 107 种元素原子的基态电子构型中, n 值最大可取 7。据报导, 在星际介质中已发现 $n > 250$ 的氢原子, 当 $n \rightarrow \infty$ 时, 表示

表1-1 氢原子薛定谔方程的部分解

量子数 $n \quad l \quad m$	轨道符号	径向函数 $R_{nl}(r)$	角度函数 ^A $Y_{lm}\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right)$	角度函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$
1 0 0	1s	$2e^{-r}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2 0 0	2s	$\frac{1}{2\sqrt{2}}(2-r)e^{-r/2}$	同上	同上
2 1 (± 1) ^B	2p _x	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}(x/r)}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{\sqrt{3}(\sin\theta\cos\phi)}{2\sqrt{\pi}}$
2 1 0	2p _z	同上	$\frac{\sqrt{3}(z/r)}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{\sqrt{3}(\cos\theta)}{2\sqrt{\pi}}$
2 1 (± 1) ^B	2p _y	同上	$\frac{\sqrt{3}(y/r)}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{\sqrt{3}(\sin\theta\sin\phi)}{2\sqrt{\pi}}$
3 0 0	3s	$\frac{2}{81\sqrt{3}}(27-18r+2r^2)e^{-r/3}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
3 1 (± 1) ^B	3p _x	$-\frac{4}{81\sqrt{6}}(r^2-6r)e^{-r/3}$	$\frac{\sqrt{3}(x/r)}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{\sqrt{3}(\sin\theta\cos\phi)}{2\sqrt{\pi}}$
3 1 0	3p _z	同上	$\frac{\sqrt{3}(z/r)}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{\sqrt{3}(\cos\theta)}{2\sqrt{\pi}}$

续 表

量子数 $n \quad l \quad m$	轨道符号	径向函数 $R_{nl}(r)$	角度函数 ^A $Y_{lm}\left(\frac{x}{r} \frac{y}{r} \frac{z}{r}\right)$	角度函数 ^A $Y_{lm}(\theta\phi)$
3 1 (±1) ^B	3p _y	同 上	$\frac{\sqrt{3}(y/r)}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{\sqrt{3}(\sin\theta\sin\phi)}{2\sqrt{\pi}}$
3 2 (±2) ^B	3d _{x²-y²}	$\frac{4}{81\sqrt{30}} r^2 e^{-r/3}$	$\frac{\sqrt{15}[(x^2-y^2)/r^2]}{4\sqrt{\pi}}$	$\frac{\sqrt{15}[\sin^2\theta(\cos^2\phi-\sin^2\phi)]}{4\sqrt{\pi}}$
3 2 (±1) ^B	3d _{xz}	同 上	$\frac{\sqrt{30}(xz/r^2)}{2\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{30}(\sin\theta\cos\theta\cos\phi)}{2\sqrt{2\pi}}$
3 2 0	3d _{z²}	同 上	$\frac{\sqrt{5}[(3z^2-r^2)/r^2]}{4\sqrt{\pi}}$	$\frac{\sqrt{5}(3\cos^2\theta-1)}{4\sqrt{\pi}}$
3 2 (±1) ^B	3d _{yz}	同 上	$\frac{\sqrt{30}(yz/r^2)}{2\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{30}(\sin\theta\cos\theta\sin\phi)}{2\sqrt{2\pi}}$
3 2 (±2) ^B	3d _{x²-y²}	同 上	$\frac{\sqrt{15}(xy/r^2)}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{\sqrt{15}(\sin^2\theta\sin\phi\cos\phi)}{2\sqrt{\pi}}$

注：径向函数和角度函数两者都已归一化。r 的单位为原子单位（即以 a₀ 为单位）。
A：表中最后两行分别列出同一轨道用直角坐标和极坐标表示的角函数，这两者是相等的。
B：对 p_x、p_y、d_{x²-y²}、d_{xz}、d_{yz} 和 d_{xy} 指出其 m 值是不正确的。这些函数相应于 +m 和 -m 的线性组合。