

无机化学中的定量关系

[英] R. B. 海斯洛普著

温元凯 译 戴安邦 校

人民教育出版社

无机化学中的定量关系

[英] R. B. Heslop 著

温元凯译 戴安邦校

人民教育出版社

内 容 简 介

作者结合无机化学的教学,运用化学热力学和结构化学的基础理论和测量方法,对近些年来有关无机化学中原子、分子、晶体(离子)和化学反应的主要性质进行了扼要的定量计算讨论。该书原作为大学生准备学位考试时参考,书中所选习题取材于各类考试题和文献数据并经作者重新设计。对于加强学生无机化学学习中计算能力的训练极有帮助,可供综合大学、师范院校化学系师生学习无机化学时参考,也可供工科高等院校有关师生参考。

R. B. HESLOP

Numerical Aspects of Inorganic Chemistry
Elsevier Publishing Company 1970

无机化学中的定量关系

[英] R. B. Heslop 著

温元凯译 戴安邦校

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

安徽新华印刷厂印装

*

1978年8月第1版 1979年5月第1次印刷

书号 13012·0209 定价 0.40 元

前 言

这本书是打算为大学和工学院学化学的学生准备学位考试而写的,也希望能对中学高年级化学教师有价值。它的目的是要解释用于测定在无机化学中特别重要的量值如偶极矩、晶格能和稳定常数之类的一些物理方法和计算,并帮助理解一些近几十年来改变了无机化学教学面貌的概念,象有效核电荷,离子半径和电负性。

值此机会我们向读者介绍国际单位制(SI),它具有许多优点,特别是克服了过去在处理电磁学单位和静电学单位时所遇到的一些困难。有几个非-SI单位因仍经常应用而被保留着,但主要重点是在国际单位制上。单位的一个连贯制度特别宜于应用所谓量值演算的计算方法。量值计算法在第一章中就予以说明并用于全书。

这本书应该和一本无机化学教科书结合起来使用。作进一步阅读的一些关键性的参考文献和建议列于每章的结尾。计算习题虽然是取自考卷的试题和化学文献的数据,但在本书中都经重新设计。

我对我的同事 J. Lee 博士表示感谢。他担负了阅读初稿的工作;他的鼓励性的批评和宝贵的建议是最受欢迎的。对本书的最后定稿则我负完全责任。

我亦感谢 J. Colclough 夫人,她打写了原稿。

曼彻斯特,1969年9月

R. B. Heslop

目 录

前言

第一章	数和量	1
第二章	原子核	8
第三章	孤立原子的一些性质	20
第四章	分子的一些性质	34
第五章	分子中原子的一些性质	54
第六章	热力学的一些应用	69
第七章	离子晶体	88
第八章	氧化还原电位	104
第九章	水溶液中的平衡	123
第十章	磁 矩	143
附 录		150
练习答案		154
索 引		162

第一章 数和量

物理量和单位

在本书中我们将研究无机化学中重要的一些物理的测量，因而需要考虑测量的意义。如果我们用一支米尺来量一根木棒，发现它长 0.85 米，实际上我们是找出二个长度的比率即：

$$\frac{\text{木棒的长度}}{\text{米尺的长度}} = 0.85$$

0.85 这个数是一个纯数。这根棒的长度是一个物理量，它是米尺长度的 0.85 倍，或 0.85 米；米就是一种长度的单位。任何可以测量的物理量都是一个纯数——量度和一个单位的乘积。

在物理科学中单位的一个连贯制度使所有物理量的单位都可以从一套基本单位通过乘或除就可求得而不引入任何因数。例如达因是在一克的质量上每秒每秒产生一厘米加速度的不变的力：

$$\text{dyne(达因)} = \text{g} \times \text{cm} \times \text{s}^{-2}$$

达因属于一个基于厘米作为长度单位，克作为质量单位和秒作为时间单位的一种连贯单位制，即 CGS 制。

牛顿 N 是在一公斤的质量上产生每秒每秒一米的加速度的不变的力：

$$\text{N} = \text{kg} \times \text{m} \times \text{s}^{-2}$$

牛顿属于一个基于米、公斤的一种连贯单位制，即 MKS 制。

但达因不属于 MKS 制。因为

$$\begin{aligned}\text{dyne} &= 10^{-3}\text{kg} \times 10^{-2}\text{m} \times \text{s}^{-2} \\ &= 10^{-5}\text{kg} \times \text{m} \times \text{s}^{-2}\end{aligned}$$

国际单位制

已用了几十年的大部分“实用的”电学单位都是与 MKS 制一致，而不和 CGS 制一致。因此一个基于米、千克和秒的制度广泛地为电学工程师应用了多年，因此它已成为国际单位制(Système International d'Unités) 的基础，缩写为 SI。其他三个基本 SI 单位包括在表 1 中。

表 1 基本 SI 单位

物 理 量	SI 单 位	符 号
长度	米	m
质量	千克	kg
时间	秒	s
电流	安培	A
热力学温度	卡尔文	K
光强度	坎德拉	cd

第 4 个摩尔(mole)已经广泛采用，并已列入国际单位制。单位的精确定义可见“国际制(SI)单位”，《英国标准》3763, 1964。

摩尔是含有精确 0.012kg 碳-12 原子一样多的某种实体(原子、分子、离子、光子等等)的核子的物质的数量。摩尔与古老的“克分子”这个词不是同义的，克分子仅适用于在一规定温度时以分离的分子形式存在的物质。

在用摩尔这个词时，必须注意指明单位。说“一摩尔氢”是无意义的，一摩尔氢分子(H_2)质量显然是一摩尔氢原子的两倍。事实上，用化学符号或化学式是指明单位最好的方式。说明一定数量的氯化铝既可说 x 摩尔 $AlCl_3$ 或 $x/2$ 摩尔 Al_2Cl_6 ，但切不可说为 x 摩尔氯化铝。

表 2 列出了本书中应用到的单位，它们都有特殊名称并可从基本 SI 单位制导出。所有这些单位都是与 SI 一致的并且是其中

的一个部分。本书中提及的没有特殊名称的物理量的 SI 单位及其相应的单位符号列于表 3。

表 2 一些衍生的 SI 单位

物 理 量	SI 单 位	符 号	以基本单位的定义
频 率	赫兹	Hz	S^{-1}
能 量	焦耳	J	$kg\ m^2\ s^{-2}$
力	牛顿	N	$kg\ m\ s^{-2}$
功 率	瓦特	W	$kg\ m^2\ s^{-3}$
电 荷	库仑	C	As
电 位 差	伏特	V	$kg\ m^2\ s^{-3}\ A^{-1}$
电 容	法拉	F	$A^2s^4kg^{-1}\ m^{-2}$
磁 通 量	韦伯	Wb	$kg\ m^2\ s^{-2}\ A^{-1}$
磁通强度	特斯拉	T	$kg\ s^{-2}\ A^{-1}$
电 感	亨利	H	$kg\ m^2\ s^{-2}\ A^{-2}$

表 3 一些物理量的单位

物 理 量	符 号	SI 单 位	单 位 符 号
速 度	<i>u</i>	米 秒 ⁻¹	m s ⁻¹
加 速 度	<i>a</i>	米 秒 ⁻²	m s ⁻²
压 力	<i>p</i>	牛顿米 ⁻²	N m ⁻²
电场强度	<i>E</i>	伏特米 ⁻¹	V m ⁻¹
偶 极 矩	<i>p_e</i>	库仑米	C m
磁 矩	<i>μ</i>	安培米 ²	A m ²

注意物理量的符号是以斜体字印刷,单位的符号以正体印刷,在亚单位之间空着一些,象 N m⁻²,符号不用复数。

单位和符号的其他表可见附录。

电量和磁量单位

在国际单位制中,四个互不相关的量,质量、长度、时间和电流是用来定义电学和磁学中的物理量的。有二个公式特别重要。第一个是

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi \epsilon_0 r^2} \quad (\text{库仑定律}) \quad (1)$$

F 是在真空中相距 r 的两个电荷 Q_1 和 Q_2 之间的力, F 的量纲是质量 $\times$ 长度 $\times$ (时间) $^{-2}$, 而 Q_1 和 Q_2 量纲为电流 $\times$ 时间, r 的量纲是长度, 所以 ϵ_0 , 自由空间(虚空的)的电容率的量纲为(长度) $^{-3} \times$ (质量) $^{-1} \times$ (时间) $^4 \times$ (电流) 2 。第二个是

$$F = \frac{\mu_0 I_1 I_2 l}{2\pi d} \quad (\text{安培定律}) \quad (2)$$

F 是在真空中相距为 d 的两个平行的、线状的、带电流分别为 I_1 和 I_2 、长度为 l 的导体之间的力。自由空间的磁导率 μ_0 的量纲为长度 $\times$ 质量 $\times$ (时间) $^{-2} \times$ (电流) $^{-2}$ 。

量纲为(长度) $^{-2}$ (时间) 2 的乘积 $\epsilon_0 \mu_0$ 等于 c_0^{-2} , 此处 c_0 是光在真空中的速度。

三量制的缺点

不同于 SI 的 CGS 和 MKS 三量单位制, 应用的公式仅基于三个互不相关的量——长度、质量和时间。这种单位制的困难是在其应用于磁学和电学时同一物理量静电学的公式定义和电磁学的公式定义, 没有相同的量纲。

在静电系统中, 两个电荷之间力的公式是

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \quad (3)$$

故 Q 的量纲为(长度) $^{\frac{3}{2}} \times$ (质量) $^{\frac{1}{2}} \times$ (时间) $^{-1}$, 而电流的量纲则为(长度) $^{\frac{3}{2}} \times$ (质量) $^{\frac{1}{2}} \times$ (时间) $^{-2}$ 。但在电磁学系统中, 两个带电流为 I_1 和 I_2 , 长度为 l 的平行导体之间的力是

$$F = \frac{2I_1 I_2 l}{d} \quad (4)$$

得到电流的量纲为(长度) $^{\frac{1}{2}} \times$ (质量) $^{\frac{1}{2}} \times$ (时间) $^{-1}$ 。具体地说, 正

是由于这个矛盾才导致四量制的引用。SI 就是合理化的四量制 MKSA 的一种外延。

μ_0 和 ϵ_0 的值

在这本书中,所有涉及量度电和磁的公式中,我们都将应用国际单位制。从上述公式(1)和(2)导出的公式自然含有 ϵ_0 或 μ_0 , 这些常数的值为:

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{kg m s}^{-2} \text{A}^{-2}$$

$$\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c_0^2} = \{8.854185 \pm 0.000018\} \times 10^{-12} \text{kg}^{-1} \text{m}^{-3} \text{s}^4 \text{A}^2$$

量值计算法

在本书中使用的计算方法即所谓的量值计算法,在这个方法中,代进公式的是物理量而不是数字。这是正确的,因为表达一个物理定律的公式是物理量之间的关系。

例如,公式

$$p = nRT/V \quad (5)$$

能够用来计算在 290K 占有 2.24m^3 , 100mol 理想气体上施加的压力, $R = 8.314\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned} p &= \frac{100\text{mol} \times 8.314\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 290\text{K}}{2.24\text{m}^3} \\ &= \frac{100 \times 8.314 \times 290}{2.24} \times \text{mol} \times \text{J} \times \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K} \times \text{m}^{-3} \\ &= 1.074 \times 10^5 \text{J m}^{-3} \end{aligned}$$

答案的单位看来是不熟悉的,但要把它转化为每单位面积的力,只需把 J m^{-3} 表示为 N , 牛顿(表 2)

$$\text{故} \quad p = 1.074 \times 10^5 \text{N m}^{-2}$$

涉及对数的公式

在量值计算法中,正确的写法是表示数字的对数,而非量的对数,所以积分形式的范托夫(van't Hoff)公式应该写成

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \tag{6}$$

而不是写成

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

用这个公式计算反应的 ΔH° , 已知平衡常数在 500K, 为 $2.4 \times 10^2 \text{ N m}^{-2}$, 在 600K, 为 $4.3 \times 10^3 \text{ N m}^{-2}$

$$\ln \frac{4.3 \times 10^3 \text{ N m}^{-2}}{2.4 \times 10^2 \text{ N m}^{-2}} = \ln \frac{43}{2.4} \text{ (注意单位消去了)}$$

$$= \frac{\Delta H^\circ}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{600 \text{ K} - 500 \text{ K}}{600 \text{ K} \times 500 \text{ K}} \right)$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta H^\circ &= 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \frac{300000 \text{ K}^2}{100 \text{ K}} \times 2.303 \log_{10} \frac{43}{2.4} \\ &= 7.2 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

表 头

因为列放在表格中的是数字,标题也应该是数字,也就是标题必须写成这样的形式,即物理量(斜体字)除以量度的单位(如表 4)。

表 4 水的蒸汽压

<i>T</i> /K	<i>p</i> /N m ⁻²	log ₁₀ (<i>p</i> /N m ⁻²)
273.1	611	2.7858
303.1	4242	3.6276
333.1	19930	4.2993
363.1	70120	4.8458

同样的原理也适用于标记图的轴。作在图上的点是表示数字的;故图轴应该以纯数划分。纯数就是物理量除以所用的单位,或

者是一个无量纲的物理量,或者是一个象 $\log_{10} \frac{p}{N m^{-2}}$ 之类的数学函数。

进一步的读物

- British Standard, 3763 (1964), *The International System (SI) Units*.
M. L. McGlashan, *Physico-chemical Quantities and Units*, Royal Institute of Chemistry Monograph for Teachers No. 15, London, 1968.
E. A. Guggenheim, *Notations in Physics and Chemistry*, *J. Chem. Ed.*, 35 (1958) 606. (介绍量值算法)
The Royal Society, *Metrication in Scientific Journals*, London, 1968.
The Royal Society, *Symbols, Signs and Abbreviations*, London, 1969.

练 习 题

- 在量值算法中,我们知道,单位 $J m^{-3}$ 和 $N m^{-2}$ 是一样的。虽然二者都是正确的,但第二个比第一个更明显地是个压力单位。用表 2 表示下列各量:
 - 以 J 和 m 表示 N 。
 - 以 J 和 s 表示 W 。
 - 以 J 、 A 和 s 表示 V 。
 - 以 A 、 s 和 V 表示 F 。
 - 以 J 和 V 表示 F 。
- 表示下列各量:
 - 以 A 和 V 表示 $J \times Hz$ 。
 - 以 C 表示 $F \times V$ 。
 - 以 s 表示 $Wb \div V$ 。
 - 以 m 和 C 表示 $V \div N$ 。
 - 以 A 表示 $J \div (kg m^2 s^{-2} A^{-2})$ 。
 - 以最简单的单位表示 $(kg^2 s^{-4} A^{-2}) \div T^2$ 。
- 计算真空中相距 100 pm 的两个电子之间的排斥力,电子电荷 $= 1.602 \times 10^{-19} C$ ($1 \text{ pm} = 10^{-12} m$)。
- 计算真空中相距 100 pm 的一个电子和一个质子之间相互作用的势能。
- 计算真空中相距 1 mm , 长度为 $0.1 m$ 的两根平行线状导体之间的力,如果一根导体中流过的电流为 $2 A$ 、另一根流过的电流为 $5 A$ ($1 \text{ mm} = 10^{-3} m$)。

第二章 原子核

原子为大家采用的图象是,带正电荷的核,它只占总体积的大约 10^{-15} ,但担负几乎全部质量,而为带负电的电子云所围绕。核由带正电的质子和电中性的中子构成(表 5)。一个原子的原子序数 Z 是核内的质子数,也就是中性原子核外部分的电子数。它也是该元素在周期表(151 页)中的序数。一个原子的质量数 A ,即核内核子(质子和中子)的数目。一个特定的核素——一类特定的原子——可由元素的名称和质量数来标明。故氯-35 就是质量数 35 的那些氯($Z=17$)原子的名称。符号写作 $^{35}_{17}\text{Cl}$,数字写在左边而让电荷数和原子数表在右边。所以 $^{16}_8\text{O}^{2-}_2$ 即为氧-16 原子所形成的过氧离子。相同元素的核素,象 $^{35}_{17}\text{Cl}$ 和 $^{37}_{17}\text{Cl}$ 称为氯元素的同位素。天然存在的氯含有 75.53% $^{35}_{17}\text{Cl}$ 和 24.47% $^{37}_{17}\text{Cl}$ 。

表 5 一些基本粒子的性质

	m/m_u	m/kg	电荷/C
质子	1.007277	1.67252×10^{-27}	$+1.6021 \times 10^{-19}$
中子	1.008665	1.67482×10^{-27}	0
电子	0.000548	9.1091×10^{-31}	-1.6021×10^{-19}

核素的同位素质量 M 通常以统一原子质量常数 m_u 表示,它是定义为一个碳-12 原子质量的十二分之一。 m_u 的值为 $(1.66043 \pm 0.00008) \times 10^{-27} \text{kg}$ 。这个量通常用作一个单位,虽然严格地讲这是一个物理常数。它的大小取决于测量的精确度。

同位素质量可以很精确地用质谱法测量。对于 $^{35}_{17}\text{Cl}$,

$M = 34.96885m_u$ 和对于 $^{37}_{17}\text{Cl}$, $M = 36.96590m_u$ 。一种元素的原子量,或更正确地说,这种元素的相对原子质量 A_r ,就是天然存在的同位素的质量加权平均数除以 m_u 。对于氯:

$$A_r = \{(34.96885m_u \times 0.7553) + (36.96590m_u \times 0.2447)\} \div m_u \\ = 35.453$$

核 结 合 能

除氢-1 的情况外,原子的组成部分称重都大于原子本身。这种似乎矛盾的情况可解释为当质子和中子结合在一起生成原子核时,势能大大降低。爱因斯坦(Einstein)公式:

$$\Delta E = \Delta mc_0^2 \tag{7}$$

表示了能量和质量之间的关系,其中 ΔE = 能量释放, Δm = 质量耗亏, c_0 = 光在真空中的速度。严格地说:粒子的质量取决于它的速度。但在这里的情况,能够认为质子和中子的质量等于它们的静止质量,即速度为零时的质量。

在一个 $^{35}_{17}\text{Cl}$ 原子的质量和形成它的质子、中子和电子的质量之间的差值计算如下:

$$\begin{aligned} &17 \text{ 个质子} + 17 \text{ 个电子的总质量(即 } 17 \text{ 个 } ^1_1\text{H 原子)} \\ &= 17 \times 1.0078\bar{u}m_\mu = 17.13302m_\mu \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &18 \text{ 个中子的总质量} \\ &= 18 \times 1.008665m_\mu = \underline{18.15597m_\mu} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &17 \text{ 个质子、} 17 \text{ 个电子和 } 18 \text{ 个中子的总质量} \\ &= 35.28899m_\mu \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &^{35}_{17}\text{Cl 的同位素质量} \\ &= \underline{34.96885m_\mu} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{差 值} \\ &= 0.32014m_\mu \end{aligned}$$

等当于这些质量的能量是:

$$0.32014 \times 1.660 \times 10^{-27} \text{kg} \times (2.9979 \times 10^8 \text{m s}^{-1})^2 = 4.78 \times 10^{-11} \text{J}$$

这个量就是 ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ 核的结合能, 当它从核子形成时就释放这些能量, 或者, 换句话说, 把核分裂成各个核子时所需要的能量。结合能在非-SI 单位中也表达为所谓百万-电子伏特 (MeV)。电子伏特象统一原子质量常数一样, 不是一个真正的单位, 因为它的值决定于一个物理常数, 电子电荷的测量。这等于一个电子加速通过 1 伏特电位差而得到的能量, 因为电子上的电荷 e 等于 $(1.60210 \pm 0.00007) \times 10^{-19} \text{C}$,

$$1\text{eV} = (1.60210 \times 10^{-19} \text{CV}) = 1.60210 \times 10^{-19} \text{J}$$

所以 ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ 的结合能就等于

$$\frac{4.78 \times 10^{-11}}{1.602 \times 10^{-19}} \text{eV} = 299 \text{MeV}$$

故每一核子的结合能等于

$$299/35 = 8.54 \text{MeV}$$

每一核子中, 结合能 ($B.E.$) 最大的核其质量数大约在 50—60 左右。这个值随着质量数改变而变化的情况可以图 1 的平滑曲线表示之。

由这根曲线的分析, 得到对于每个核子的结合能计算的经验公式:

$$B.E. = (14.1 - 13A^{-1/3} - 0.6Z^2A^{-4/3}) \text{MeV} \quad (8)$$

第一项表示一个核子其周围有 12 个其它核子紧密堆积在一起的 $B.E.$, 第二项表示有一些核子在表面没有为其它核子完全包围而引起的 $B.E.$ 损失, 第三项则表示 $B.E.$ 由于质子间库仑排斥的损失。对于质量小的核素, $13A^{-1/3}$ 项按比例是大的; 对于质量和电荷大的核素, $0.6Z^2A^{-4/3}$ 项的重要性就增加。所以 $B.E./$ 核子的最高点出现在 A 的中间值之处(图 1)。

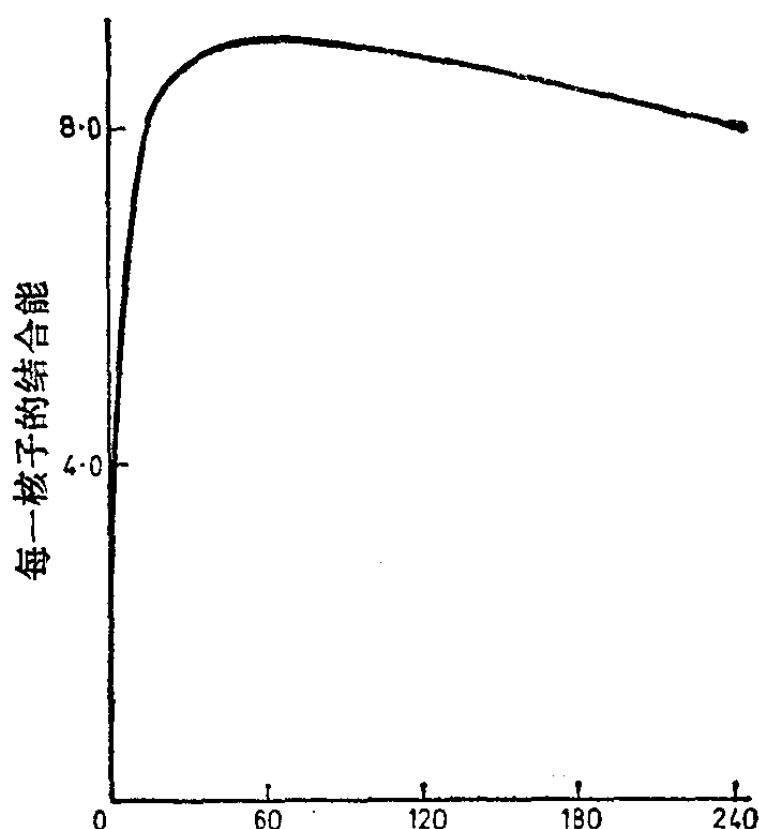


图 1 每个核子的结合能随质量数的变化

对于铜-64, 由公式(8)得到总的 $B.E.$ 值为 $0.6003m_u$

$$14.1 - \frac{13}{4} - \frac{0.6 \times 29^2}{256} = 8.88 \text{ MeV/核子}$$

总的 $B.E. = 64 \times 8.88 = 559 \text{ MeV} = 0.6003m_u$

从同位素质量算得总的结合能是 $0.6004m_u$, 两者很好地相符。

$$29 \times 1.007825m_u = 29.226925m_u$$

$$35 \times 1.008665m_u = 35.303275m_u$$

$$64.530200m_u$$

$${}_{29}^{64}\text{Cu} \text{ 的质量} = 63.929760m_u$$

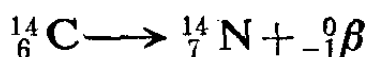
$$\text{总的 } B.E. = 0.600440m_u$$

放 射 性

衰变常数和半衰期

有些原子的核不稳定, 会发生自然的放射性衰变, 经过一步或

几步生成稳定的核素。天然存在的碳同位素 C-14 的核失去一个具有电子性质的 β^- 粒子而自发地变化成 N-14。



母核素的放射性原子转化成其它核素的速率是正比于样品中母原子的数目:

$$\frac{-dN}{dt} = \lambda N \quad (9)$$

此处 λ 称为母核素的衰变常数。积分方程(9):

$$N = N_0 \exp(-\lambda t) \quad (10)$$

此处 N 是原始含有 N_0 原子的样品中, 在时间 t 以后的原子数目。

放射性核素的另一个有用的常数是它的半衰期 $t_{\frac{1}{2}}$, 即样品中的原子数经过放射性衰变减少到原始数目一半所需的时间。在衰变常数和半衰期之间的关系可用 $\frac{1}{2}N_0$ 代入公式(10)中的 N 来求得

$$\frac{1}{2}N_0 = N_0 \exp(-\lambda t_{\frac{1}{2}})$$

取对数: $\lambda t_{\frac{1}{2}} = \ln 2$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda} \quad (11)$$

碳-14 的半衰期是 5.57×10^3 年 (1.76×10^{11} s) 所以衰变常数 λ 就等于:

$$\frac{0.693}{1.76 \times 10^{11}\text{s}} = 3.94 \times 10^{-12}\text{s}^{-1}$$

半衰期从一种核素到另一种核素之间差别非常大, 可以从一秒的一个分数, 如 ${}^{214}\text{Po}, t_{\frac{1}{2}} = 1.6 \times 10^{-4}\text{s}$ 到几亿年如 ${}^{232}\text{Th}, t_{\frac{1}{2}} = 1.4 \times 10^{10}$ 年。