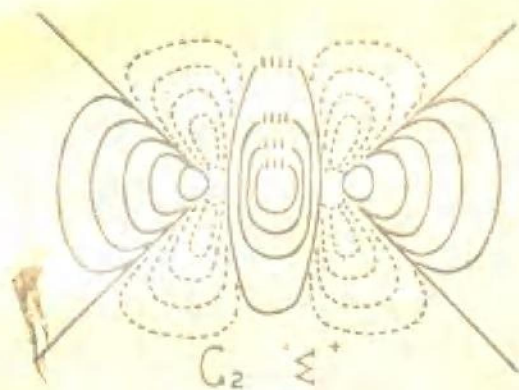


离子极化导论

THE THEORY OF
IONIC
POLARIZATION



温元凯 邵俊 编著

安徽教育出版社

离子极化导论

责任编辑：汪明华

封面设计：李向伟

离 子 极 化 导 论

温元凯 邵 俊

*

安 徽 教 育 出 版 社 出 版

（合肥市跃进路1号）

安徽省新华书店发行 芜湖新华印刷厂印刷

*

开本：850×1168 1/32 印张：13.625 字数：250,000

1985年12月第1版 1985年12月第1次印刷

印数，5,000

统一书号：13276·9 定价：3.10元

12/1/60/27
前言

当代物理、化学、生物、地质科学发展迅速，化工、冶金、石油、能源、环境、功能材料等科学技术更是日新月异。这些科学和技术的发展提出了一个问题：如此种类繁多的化学元素、无机物和有机物为何有各不相同的性质？人们日益迫切需要了解各种化学物质的结构和性能间的关系，以便“预言”某些现象以及“设计”某些物质和过程。这就需要大力开展化学键理论的研究。化学键理论研究的主要任务就是探索并揭示物质分子的结构和性能之间的内在联系。无疑，这也是化学科学的主要研究目标之一。

离子极化理论是化学键理论中的一种重要学说。波兰化学家 Fajans 于 1923 年建立离子极化概念，六十多年来，这一化学理论有了很大发展，用它可以解释一系列化学现象。目前离子极化已经成为无机化学、结晶化学、结构化学、地球化学等学科的一个重要内容。近年来，它在固体物理中也有不少应用。然而，迄今为止这一理论在教科书上仍旧是定性的概念，缺乏定量或者半定量的讨论，因此在一定程度上限制了离子极化理论的广泛应用。

多年来，国内外有不少学者不断尝试进行离子极化理论的定量研究，取得了一些令人鼓舞的进展。我们在前人工作的基础上，十余年来从事离子极化定量理论的研究，得到一种较好的计算方法，初步提出了离子极化的定量理论，并以这个理论为指导，解决了许多化学实际问题，尤其是关于无机物结构一

性能关系规律性的探求。本书就是我们在这方面工作的初步总结。

我们的研究工作，还在不断深入，无疑本书会有不成熟甚至错误之处，恳切地欢迎读者批评指正，更欢迎同行合作，以求在许多问题上作更深一步的研究，使离子极化理论不断充实、提高和发展。

温元凯 邵俊

目 录

第一章 离子键和离子晶体	1
§ 1.1 化学键及其类型	1
§ 1.2 电离势 电子亲和能	8
§ 1.3 离子半径	22
§ 1.4 电负性	47
§ 1.5 离子键和离子晶体	62
§ 1.6 晶格能	74
§ 1.7 理想晶体和实际晶体	80
第二章 离子极化的基本概念	85
§ 2.1 离子极化现象	85
§ 2.2 影响离子极化的因素——Fajans 规则	88
§ 2.3 离子的极化力	89
§ 2.4 离子的极化率 物质的摩尔折射度	97
§ 2.5 温度对离子极化的影响	104
§ 2.6 离子极化效应	106
第三章 离子极化的定量计算	107
§ 3.1 离子极化的定量判据——离子极化能	107
§ 3.2 离子极化能的经验计算	109
§ 3.3 离子极化能的理论计算	134
第四章 离子极化和化学键	140
§ 4.1 化学键键型和电子差密度图	140
§ 4.2 键型过渡的定量判据	148

§ 4.3	键能 晶格能	161
§ 4.4	键长	162
§ 4.5	键角	174
§ 4.6	晶型	176
§ 4.7	离子极化对水结构的影响	187
第五章	离子极化与无机物的性质	191
§ 5.1	晶体键性和半导体性质	191
§ 5.2	元素的功函数	197
§ 5.3	颜色	198
§ 5.4	熔沸点和挥发性	204
§ 5.5	电导性	209
§ 5.6	热膨胀系数	211
§ 5.7	硬度	216
§ 5.8	晶体非线性光学系数	222
§ 5.9	折射度	226
§ 5.10	抗磁化率	227
§ 5.11	镧系元素电离势	229
§ 5.12	镧系元素性质递变的双峰效应	235
§ 5.13	偶极矩	245
§ 5.14	生成热	247
§ 5.15	含氧酸盐矿物的生成自由能和生成热	251
§ 5.16	含氧酸盐的热稳定性和复合氧化物的生成	268
§ 5.17	水化能 水解	280
§ 5.18	溶解度	288
§ 5.19	酸碱性	310
§ 5.20	硬软酸碱原理	315
§ 5.21	熔盐相关盐偶法则	324

§ 5.22	氧化—还原电位	326
§ 5.23	络合物稳定性	338
§ 5.24	冠醚络合物金属离子的稳定性规律	355
§ 5.25	对某些地球化学和矿物学问题的讨论	365
第六章	离子极化理论的发展和前景	372
§ 6.1	极化参数—— Z 、 R 、 S	372
§ 6.2	Slater 屏蔽规则及其改进	377
§ 6.3	极化参数与量子参数法	382
§ 6.4	量子参数法与模式识别	384
§ 6.5	量子参数法和离子极化理论的应用前景	386
主要参考文献		391

第一章 离子键和离子晶体

§ 1.1 化学键及其类型

一切化合物都是由各种元素的原子所组成。原子结合在一起构成分子和晶体。原子主要靠它的外层电子（价电子）相互结合，原子间这种较强的结合力称为化学键。

化学键和一切化学现象都有关，它对化合物的化学性质起着决定性的作用。化学键也和物质的许多物理性质（如光、电、声、磁）有关。如果我们掌握了化学键的规律，那么不仅能够归纳、解释大量的化学性质，将浩瀚的化学物质系统化，而且能以化学键理论为依据，预料化合物的化学、物理性质，并且有希望通过计算，根据指定的技术要求“设计”并合成新型功能材料。这种建筑分子的过程即所谓的“分子设计”、“分子工程”与“材料设计”。

原子结构的复杂性，造成了原子结合方式的多样性。这种种不同的结合方式形成各种不同类型的化学键。现已明确知道的化学键大致可以分为离子键、共价键和金属键这三种基本类型。此外，分子间存在着的一种较弱的相互作用，也常常作为化学键的一种类型加以研究。

1. 离子键

当电负性很小（电离势很小）的金属元素的原子，例如碱

金属和碱土金属元素的原子，和电负性很大（电子亲和能很大）的非金属元素的原子，例如卤素或氧族元素的原子，互相接近时，前者很容易失去最外层的电子而成为正离子，后者很容易获得电子形成负离子（正、负离子往往都具有较为稳定的电子构型）。正离子和负离子由于库仑引力而互相吸引，但当它们充分接近时，正、负离子的电子云之间将产生排斥力，吸引力和排斥力的平衡就形成了稳定的离子键。

离子键是由带相反电荷的离子通过库仑相互作用所形成的。正、负离子相互接近形成离子键时，它们的电子云不产生显著的变形，其电子壳层基本保持不变。

离子键存在于气体分子中，也存在于晶体中，前者称为“离子型分子”，后者称为“离子型晶体”。氯化钠蒸气分子就是典型的离子型分子，而岩盐则是典型的离子型晶体。离子型晶体的构型是无限三维晶格，呈电中性。不同元素之间的结合遵守定比和倍比定律，离子键的特征是不具有方向性和饱和性。

2. 共价键

当两个电负性相差不大的元素的原子接近时，由于吸引电子的能力相近，因此不发生电子的得失和转移。它们以共享电子对的方式相互结合，形成共价键。共价键是由两个或多个元素的原子共用若干电子所形成的，前者称为双原子共价键，后者称为多原子共价键。键中的共用电子对每个成键原子完成它的稳定结构都起作用。

构成共价键的电子云的电中心可以恰好在两个原子的中间（当两个原子完全相同的时候），也可以偏离中点靠近电负性较大的那个原子。前者的偶极矩等于零，后者的偶极矩不等于

零。凡偶极矩等于零的共价键称为非极性键，偶极矩不等于零的共价键称为极性键。

共价键中的共用电子对通常是由成键的两个原子共同提供的，但也可能只是一个原子单独提供这对电子的。这种由一个原子单独提供电子对的共价键称为共价配键。

共价键亦称为原子键，由共价键结合起来的分子称为共价型分子。例如 H_2 、 HCl 、 C_6H_6 等；由共价键结合起来的晶体称为共价型晶体或原子型晶体，例如金刚石、金刚砂 (SiC) 等。共价键的特点是具有方向性和饱和性。

氢分子是最简单的非极性共价分子。量子力学刚刚诞生，就有人用来处理氢分子。1927年，Heitler-London 用量子力学对氢分子进行研究，开创了量子化学这一崭新的学科领域，提供了电子成键的明确的物理图象。有关氢分子的数学处理和结论，几乎在每本量子力学、量子化学或结构化学书籍中都有详细描述。

3. 金属键

金属键是由金属中的自由电子和占据晶格结点上的金属阳离子之间的相互作用所构成的。自由电子在金属中活动范围很大，形成所谓的流动的“电子气”，弥散在晶体中阳离子之间的整个空间中。金属键可以看作是一种包含无限多原子的多原子键。

在气体分子中不存在金属键。金属键的特征是没有方向性和饱和性。

金属晶体是由金属(电负性较小)元素组成的。常温下，除汞以外，各种金属都是晶态。它们的结合一般不遵守定比定律和倍比定律。

4. 分子间力

分子间力又叫 Van der Waals 力，它是由分子之间的一种称为 Van der Waals 力的相互作用所形成的。一般认为 Van der Waals 引力包括下面三种相互作用：

(1) 由瞬间偶极相互作用所产生的色散作用力。

即使分子中的电子云分布是对称的，但在某一瞬间，电子云的分布往往并不对称，分子在此瞬间就具有一种偶极矩，称为瞬时偶极矩。由电子的运动可以想象得出，每个原子都具有一个极小的、方向不断迅速变化的偶极矩，这种偶极矩感应了最邻近分子中的原子，便产生了一种微弱的引力。这种由瞬时偶极矩相互作用所产生的色散作用力是 Van der Waals 引力中最基本的一种作用力。

(2) 由永久偶极矩所产生的定向作用力（静电力）。

极性分子具有永久偶极矩，偶极矩间可以产生静电吸引作用使得体系能量降低。例如在氯化氢（HCl）分子中，正、负电荷的中心不能重叠，因此，某个氯化氢（HCl）分子中带有正电荷的一端就会作用于另一个氯化氢（HCl）分子带有负电荷的一端，从而产生定向作用力。

(3) 由诱导偶极矩所产生的极化作用力（诱导力）。

极性分子和非极性分子间有吸引作用。在极性分子偶极矩所形成的电场的影响下，非极性分子由于静电诱导而发生“极化作用”，电子云发生变形，产生所谓“诱导偶极矩”。这个诱导偶极矩和偶极矩之间产生相互吸引作用，使体系能量降低。

Van der Waals 引力存在于气体、液体和分子型晶体中，但一般讨论 Van der Waals 引力是指结构单位是分子的分子

型晶体中分子之间的吸引力,分子藉此形成晶体,故称 Van der Waals 力为分子键。分子键的特点是没有方向性和饱和性,键的强度较小。

由前所述, Van der Waals 力有三种, 静电力和诱导力只存在于极性分子中, 色散力则无论极性或非极性分子中都存在。实验表明, 对大多数分子而言, 色散力是主要的。

另外, 还存在着一种特殊的有方向性和饱和性的分子键——氢键。

如果X和Y都是电负性大、半径小的原子如F、N、O等,则与原子X以共价键相连的氢原子,还可以和原子Y生成一种弱键



这种键称为氢键。如 $F-H\cdots F$, $O-H\cdots O$, $N-H\cdots O$ 等。氢键也可以在分子内部形成,称为分子内氢键。由氢键结合起来的晶体称为氢键型晶体,如冰、草酸、 H_3BO_3 等。氢键的强度介于 Van der Waals 键和离子键或共价键之间,氢键和 Van der Waals 引力的最大差异是氢键有饱和性和方向性,每个氢在多场数合只能连接两个负电性原子,键角大多接近 180° 。

还有一类分子型晶体,它是靠电荷移动力形成的。它的特征是在基态下发生了分子间的电荷移动。一般情况下,电离势小的分子和电子亲和能大的分子相结合时容易发生上述电荷移动。静电荷平衡将使这种移动得到额外的稳定能。在晶体中,只在—对分子间发生电荷移动的有 $Cs_2(TCNQ)_3$ 、Quinolinium 喹啉鎓离子 $(TCNQ)_2$ 等。也有的是因为电子给予体和电子受体交替连续排列,使电荷移动扩展到整个晶体的,如四硫化富瓦烯-四氰代二甲基苯醌 (TTF-TCNQ)。因为 TCNQ 的电子亲和力非常大,所以电荷移动对结构的影响非

常大，以致 TCNQ 几乎变成了游离基负离子，而 TTF 变成游离基正离子，这是电荷转移晶体不同于离子晶体的地方，也正是由于这种特异性，使得电荷转移晶体在电学性质、磁学性质等方面具有特殊的功能。现已发现 TTF-TCNQ 在 60K 附近有异常导电，有人认为这是发现室温超导体的一线曙光。

各种化学键类型的示意图如图 1-1-1 所示。

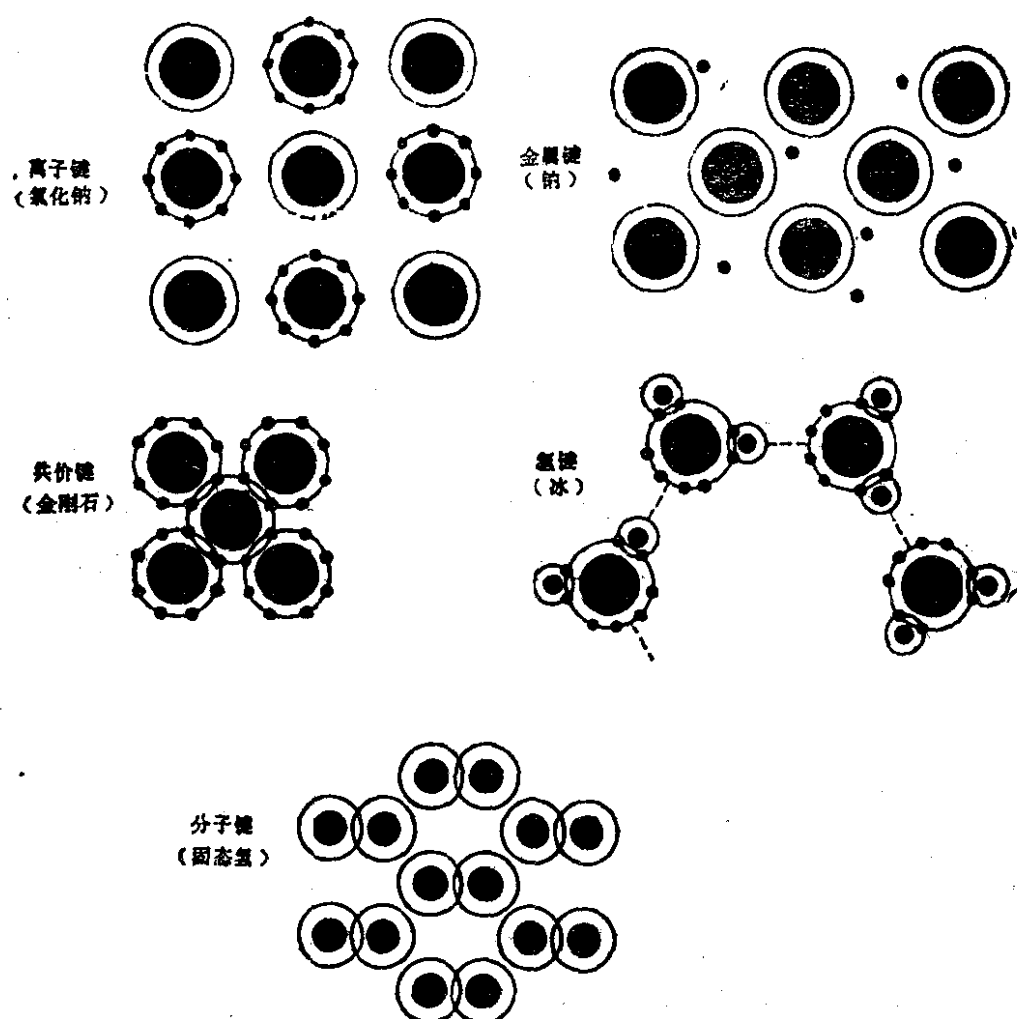


图1-1-1 各种化学键类型示意图

表 1-1-1 键型、构造、物理性质之间的相互关系

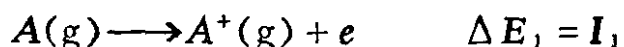
	离子键	共价键	金属键	分子间力
构造	无方向性及无饱和性的键，离子电荷具有较大的配位数	有方向性及有饱和性的键，晶格具有较低的配位数	无方向性及无饱和性的键，晶格具有最大的配位数	无方向性，最紧密球体堆积晶格，分子的最大可能的紧密体积
键力强度	——中——强——	型——	各种强度决定于键电子数和原子距离	弱；电子组态无影响，键力随原子或分子的大小而变化
力学性质 { 硬度 压缩率 }	硬度较大 ——中——至微小——	典型晶格较大硬度 中至微小压缩率——	滑动广泛出现	极小 大的压缩率
	——中高——熔体内为离子	至微小高熔体内为分子	性—— 不同熔点	大 低 熔体内为分子
电性 { 热延展性 熔点 }	中度的绝缘体，熔体具有导电性		导电性 熔体具导电性	绝缘体 熔体非导电性
光学性	光的折射和吸收基本上与单个离子同，因而在溶液内相近	高折射率在熔液和晶体内吸收各不同	大的反射率，不透明，性质与熔体相近	性质为各分子的性质，因而在溶液或气体中相近

§ 1.2 电离势 电子亲和能

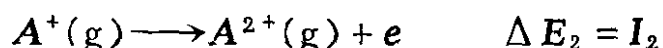
电离势、电子亲和能是原子最基本性质的表征。

1. 电离势

气态原子丢掉一个电子成为气态一价正离子所需吸收的能量称为原子的第一电离势 I_1 ，即



气态一价正离子再丢掉一个电子成为二价正离子所需吸收的能量称为原子的第二电离势 I_2 ，即



第三和第四电离势可以类推。逐级电离势关系为

$$I_1 < I_2 < I_3 < I_4 \cdots$$

表 1-2-1 列出了周期表中各元素各级电离势的数值。

元素第一电离势 I_1 随原子序数 Z 而变化的关系示出在图 1-2-1 中。

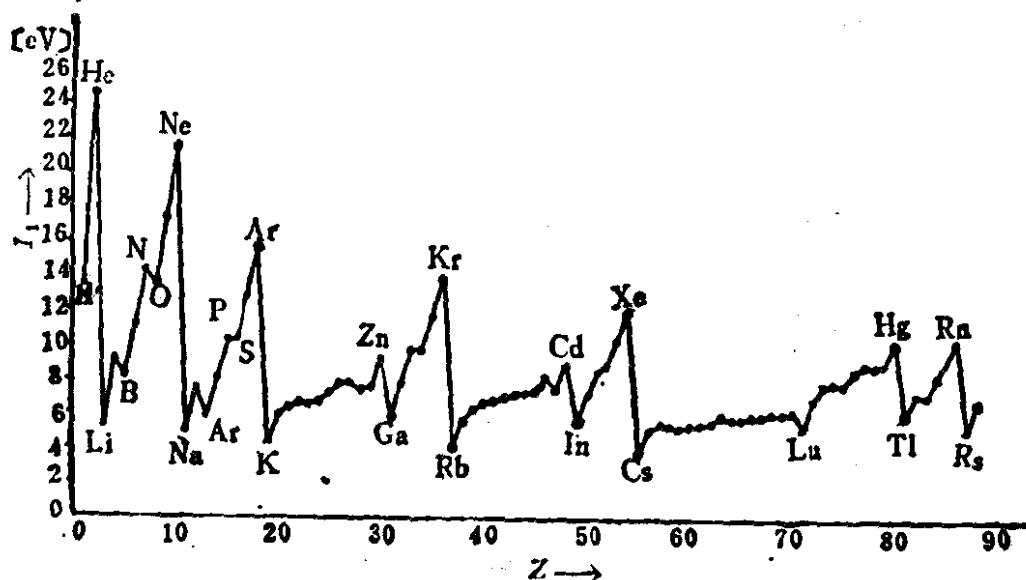


图1-2-1 原子第一电离势 I_1 和原子序数 Z 的关系

表1-2-1 原子的各级电离势 (eV)

元 素	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
H	13.595									
He	24.580	54.400								
Li	5.390	75.62	122.42							
Be	9.320	18.21	153.85	217.66						
B	8.296	25.15	37.92	259.30	340.13					
C	11.264	24.376	47.86	64.48	391.99	489.84				
N	14.54	29.60	47.426	77.45	97.86	551.93	666.83			
O	13.614	35.15	54.93	77.394	113.87	138.08	739.11	872.12		
F	17.418	34.98	62.65	87.23	114.21	157.12	185.14	953.4	1101.8	
Ne	21.559	41.07	63.5	97.16	126.4	157.9	207.2	239.1	1195.4	1360.2
Na	5.138	47.29	71.8	98.88	138.6	172.4	208.44	264.2	299.7	1464.7
Mg	7.644	15.03	78.2	109.3	141.23	186.8	225.3	265.84	328.0	367.2