

化学基础

第二分册

[美] E. R. 图恩 合著
G. L. 埃立斯

吴自慎等译 罗伯儒等校

文化教育出版社

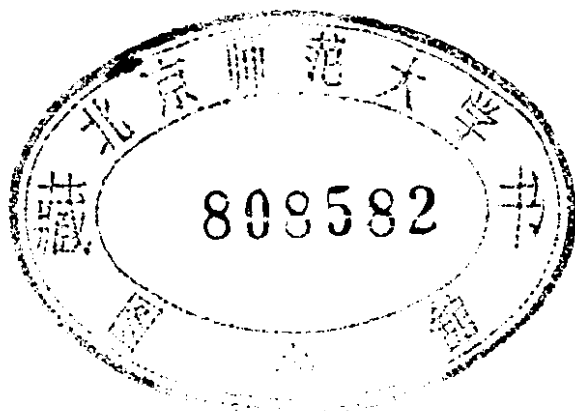
331/31/07

化学基础

第二分册

[美] E. R. 图恩 合著
G. L. 埃立斯

吴自慎等译 罗伯儒等校



文化教育出版社

化学基础(教师版)第二分册内容简介

本书是按美国 Ernest R. Toon 和 George L. Ellis 二氏合著《化学基础》教师版第二版(1973年)译出的。本书系美国比较广泛采用的中学化学课本之一。全书共二十一章,连附录约 80 万字,分三个分册译出。第一分册已经出版,这个第二分册也全是理论,主要介绍化学键的类型和化学键与物质性质的关系以及化学反应与能量和溶液的性质等等问题。本书对中学化学教师的教学有一定的启发和帮助,值得一读。

化 学 基 础

第 二 分 册

[美] E. R. 图 恩 合著
G. L. 埃立斯

吴自慎等译 罗伯儒等校

*

文化教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/32 印张 14.125 插页 2 字数 292,000

1980年11月第1版 1981年6月第1次印刷

印数 1—18,000

书号 7057·022 定价 1.05 元

第二分册译者的话

本书系美国 Ernest R. Toon 和 George L. Ellis 二氏合著的《化学基础》教师版第二版(1973年)汉译本的第二分册,内容包括第八章到第十五章,主要是介绍有关化学键、化学反应和溶液性质方面的理论。参加本书第二分册翻译工作的有华中师范学院化学系的吴自慎(第8—12章,第14—15章)和罗明仪(第13章)同志。负责校订工作的有罗伯儒,宁远谋,吴自慎三同志。限于译者的水平,译文和其它不妥之处在所难免,诚挚希望读者批评指正,便于以后改正。

译者

1980年1月

目 录

第八章 化学键	1
化学键的成因和本质(2) 共价键(6) 电子点(路易斯)结构(13) 共价分子和多原子离子的形状(25) 碳化合物中的化学键(52) 稀有气体化合物中的化学键(59) 键的极性和分子的极性(61)	
第九章 聚集体的成键和性质	70
离子型物质和离子键(72) 分子型晶体(84) 分子间的引力(90) 网络(大分子)固体(101) 金属晶体和金属键(106)	
第十章 液体的行为和相变能学	121
液体(122) 固体(144) 相图(151) 影响分子体系行为的因素(157)	
第十一章 伴随化学反应的能量	170
化学能的来源(171) 焓变(176) 键的离解能(195)	
第十二章 化学反应速度	213
反应速度的意义和测定法(214) 影响反应速度的因素(217) 反应速度的碰撞理论(223) 反应过程中的能量变化(230) 反应机理(236) 反应速度定律(240)	
专题阅读材料 大气污染(光化学烟雾)(245)	
第十三章 化学平衡	252
平衡状态的特征(254) 勒沙特列原理(261) 平衡定律(273) 含有气体的多相体系中的平衡(288) 与 K_p 的大小有关的因素(290)	
专题阅读材料 能量和熵(299)	

第十四章 溶质的本质和行为以及溶液的性质311

离子型晶体的溶解(312) 非电解质的溶解性(329) 极性共价键分子的离解(337) 溶质类型和溶质溶解度的小结(347) 溶液的相对酸度和碱度(348) 溶液的依数性(357) 电解质的离解度(369)

第十五章 酸-碱体系和离子平衡383

布朗斯特-劳莱的酸碱理论(384) 离子的浓度和 pH(392) 容量分析(415) 指示剂(421) 滴定曲线(424) 酸的相对强度在结构上的解释(429) 路易斯的酸碱理论(433)

第八章 化 学 键

引言

无疑地，到现在你们会察觉到有无数的化学变化每天在你们的周围环境中发生。我们的目的之一就是描述、解释和预计这些化学变化。要达到这个目的，就有必要了解作为化学变化的原理和构成化学体系的微粒的本质。

我们现在已经获得并理解了有关原子结构和性质的基础知识。大多数的化学体系和化学变化都涉及到分子和多原子离子。为了继续前进，因此，我们研究这些种类的物质的结构和性质是必要的。你们已经知道分子和多原子离子都是化学结合着的原子的聚集体。这一章，我们将讨论原子是怎样化合的，它们为什么会按一定比例化合的原因以及它们化合所生成的物质的特性。然后我们在下一章就能够应用这方面的知识来帮助解释含有分子和离子的聚集体的体系的性质。

用化学语言来说，组成分子或者多原子离子的原子是借化学键维系在一起的。由于化学键是本章的主题，所以我们将首先解释和描述“键”的成因。这就使我们有可能简单地提及和说明两种主要类型的化学键：共价键和离子键之间的相互关系。对于本

章的其它部分，我们将把注意力集中在共价键模型的发展上。这种模型将有助于预计共价分子的形状、电性和其它性质。

在这一章，我们将应用周期性概念把键的形成原理引伸和应用于很多物质。在阐明成键概念时，我们将用到几种成键理论的观念。成键理论应能解释分子的极性(电性)和形状以及它们的稳定性、活动性和其它性质。没有哪一种理论能独自地同时完满地达到所有这些目的。每一种理论各有它自己的长处。

我们将用路易斯示意图(电子点式)来表示共价键的结构。当我们应用静电相斥概念来确定分子和离子的形状时，路易斯示意图将帮助我们鉴别电子对。我们将应用电荷云模型来强调化学键的基本静电性质并帮助我们预计分子的形状。化学键的价键理论提供了杂化和共振概念，这些概念对于描述、解释和预计分子的几何构型(形状)和其它特性是很有用的。

化学键的成因和本质

8-1 化学键的成因、本质和分类

对自然界存在的大多数物质结构的研究表明，它们都是由静电引力维系在一起的原子聚集体所组成。例如，我们所呼吸的空气中的氧气(O_2)和氮气(N_2)都是由双原子分子所组成，需要大量的能才能克服在这些分子中把原子结合在一起的引力。在自然界中，只有很少的金属是以元素状态存在的。

这样的金属,如金和银,是以金属晶体存在的,而这些晶体实际也都是借静电引力维系在一起的原子聚集体。在自然界中,大多数金属都是以它们的化合物的形式存在的。例如,钠元素存在于各种各样的天然化合物中,其中一种就是普通的氯化钠。实验室的检验证明,这些化合物多数是结晶状的离子型固体,它们是借极强的静电引力维系在一起的阴、阳离子聚集体所组成。

使原子、离子和分子保持在一起的静电引力通常称为**化学键**。在前面的章节中,我们曾学习到带相反电荷的物体之间存在着静电引力。由于原子核带正电荷,电子带负电荷,因此我们可以说,所有的化学键都是由两个或多个原子核对电子同时吸引的结果所形成。

很明显,从我们的例子和讨论说明,键合状态通常比未键合状态在能量上更加稳定。那就是说,为克服键合微粒之间引力(使键断裂)所需的能量,会使体系的能量升高。因此,已键合的原子比未键合的原子能量较低,因而较稳定。所以,有理由假定,如果情况是这样,原子就能够形成化学键并从而达到具有较低能量的结构,实际上它们正是如此。

为了简化和加速我们对化学键的学习,我们将根据原子成键(外能层)电子的行为和可能位置把化学键进行分类。这样的分类将使我们能够解释大量的观察结果并依据少数普通原理来预计许多物质的行为。通过对物质的性质和微粒的结构特征的研究,可以获得关于物质组分微粒之间存在的化学键类型的线索。

物质的最显著的性质之一是它的液相和固相的导电性。

你们早已发现,大量属于离子型盐类的物质处于液相时导电,但在固相时不导电。这个事实连同对离子晶体的X射线衍射数据的研究启示我们,这些化合物大概都是由带相反电荷的离子所组成。解释这些观察结果的模型称为**离子键模型**。这个模型根据电子从电负性低的原子传递到电负性高的原子来解释阳离子和阴离子的形成^①。带相反电荷离子之间的静电引力称为**离子键**。在下一章,我们将阐明并研究离子键模型的本质和意义。

实验证明,许多纯净物质如硫(S_8)、四氯化碳(CCl_4)和水(H_2O),在固态或液态时都没有明显的导电性。这个观察暗示这些物质不管是固相还是液相都不含有离子。更确切地说,这暗示它们是由电中性分子所组成。这些物质以及许多其它物质的物理性质和化学性质导致我们得出结论:在这些物质中的原子是靠非离子键联系在一起的。1916年,美国化学家路易斯(Gilbert N. Lewis 1875—1946)提出,在分子中的原子可能是靠原子核与键合原子所共用的**电子对**之间的静电引力结合在一起的。路易斯称原子间的**电子对键**为**共价键**。

有理由假定,在由不同电负性的不同原子所组成的分子中,成键的电子在原子间将不是同等程度地共用。在这种情况下,平均地说,成键电子靠近对电子引力较大(电负性较高)的原子。因此,电负性较高的原子获得**部分负电荷**,而电负性较低的原子则获得**部分正电荷**。这就指出,由不同原子所组成的分子中,共价键具有**部分离子性**,同时指出,共价键和离子

① 原文误为电子从电负性高的原子传递到电负性低的原子。——译者注

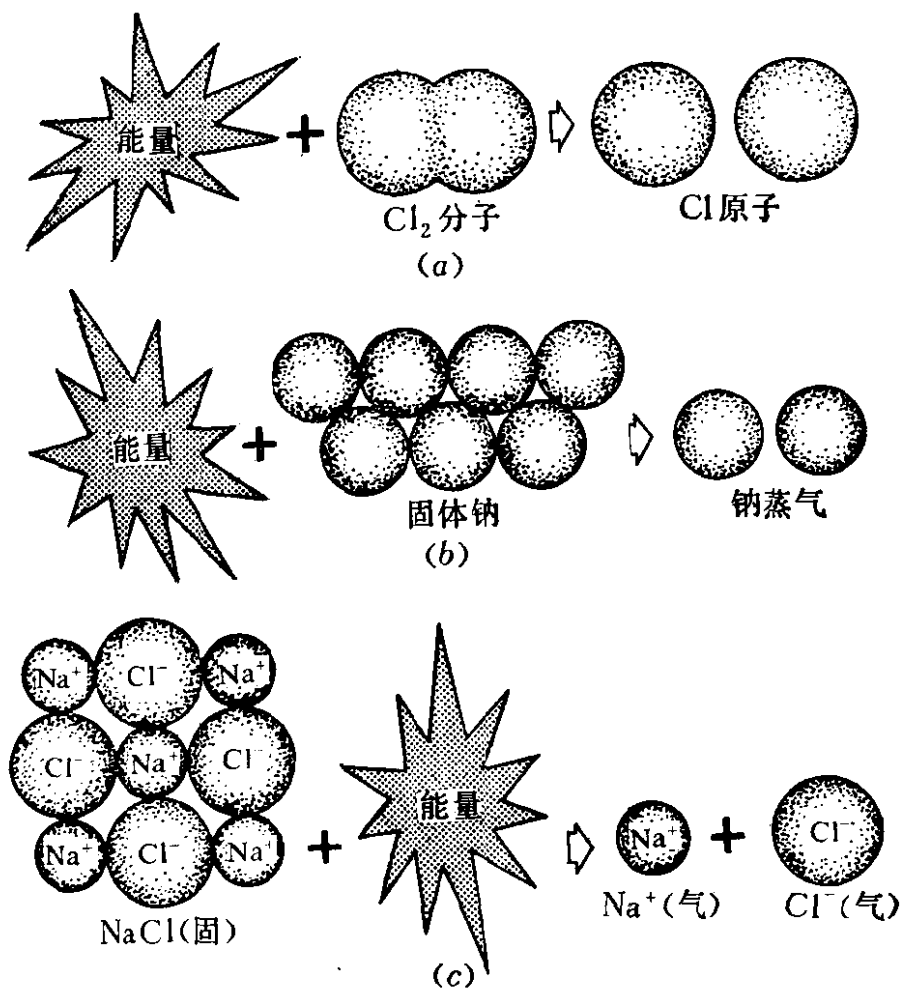


图 8-1 克服在(a)分子中, (b)金属晶体中, (c)离子晶体中把原子结合在一起的引力(化学键)必需能量。因此,分离的原子比键合原子处于较高的能态。在(a)中的引力称为共价键,在(b)中的引力称为金属键,在(c)中的引力称为离子键。

例如:

(a) 氯分子离解为氯原子是一个吸热过程,该过程吸收 2.34 电子伏特能量(54 千卡/摩尔氯)。

(b) 把一摩尔钠原子从固相转化为气相,从而使原子分开,需要 26 千卡能量。

(c) 把一摩尔固体氯化钠转变成单个的气态钠离子和气态氯离子需要 118 千卡能量。

键之间没有明显的区分界线。这就是说，原子间吸引电子能力(电负性)的差别愈大，共用电子的程度就愈低，化学键的离子性就愈强。因此，我们可以把离子键视为共价键的延伸，它的成键电子共用程度最小。由于这个关系，我们将首先研究共价键模型。

共 价 键

提要

我们现在将要用前几章所提出的理论来为化学键下定义。表 8-1 表示形成化学键时所涉及的力的简明概括。在第 7 章中曾初步地加以区别的键的类型现在将更充分地加以说明。从 8-1 节到 8-3 节给出了从完全非极性通过极性到离子键的逐渐演变。离子型化合物的本质将在下章更为详细地加以阐述。

8-2 键形成过程中的能量变化

让我们首先研究两个氢原子相互作用所形成的共价键。我们可以从分析原子基态的电子排布和与电子行为有关的原子性质以及相互作用的原子间存在的力作为出发点。

氢原子基态的电子排布是



从这种排布可以看出，氢原子只需要一个电子填满它们的 $1s$ 轨道从而达到在周期表中位于氢后面的惰性气体原子氦的电子排布。

两个氢原子的电负性都是 2.1，电离能都是 13.6 电子伏特。当两个原子彼此接近时，两个原子核对它们各自的(和彼此的)外能层电子(成键电子)的相对引力决定着电子将从一

个原子转移到另一个原子的程度。由于两个氢原子彼此接近对电子具有相同的引力(电负性相同),所以在本质上没有电子从一个原子转移到另一个原子的倾向。

当原子彼此接近时,引力和斥力会引起原子体系的能量变化。这些力列于表 8-1 中。

表 8-1 相互作用的原子间的力

引力产生于
1. 原子的核与它的核外的电子之间
2. 一个原子核与另一个原子的电子云之间
斥力产生于
1. 两个不同原子的负电子云之间
2. 两个不同原子的正原子核之间

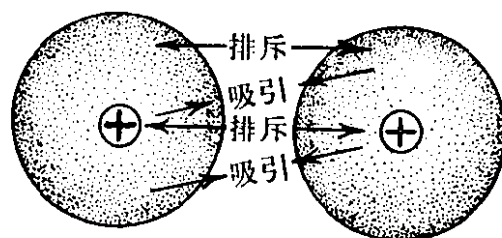


图 8-2 当两个原子彼此接近时,引力和斥力开始起作用。如果在达到平衡键距之前,像氢的情况那样,引力占优势,那么就会形成化学键。如果像氮的情况那样,斥力占优势,那就不会形成化学键。

当两个氢原子核相距 0.74\AA 时,原子体系具有最小的势能。在这种距离下,两个原子接近到足以使它们的半充满的 $1s$ 轨道发生重叠。这样,两个原子的 $1s$ 轨道现在所显示的体积对于成键电子来说是有利的。由于带正电的原子核之间的区域是带负电的电子的低势能区,所以在原子核间区域内

找到成键电子的几率高。因此,我们可以说,通常,来自每个原子的一个电子共享两个原子核之间的空间。对于每个原子来说,共用一对电子的结果形成了充满的 s 轨道和稳定的类氦电子排布。由 s 轨道电子云重叠所形成的共价键有时被称为 σ 键。氢分子的电子点式和线式可以表示为:



一对小点或一条单线可用来表示一个共价键。

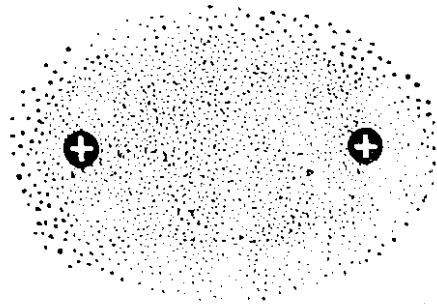


图 8-3 表示一个氢分子的电子的电荷分布。可以看出,最大的电子密度出现在分子中原子核间的区域。

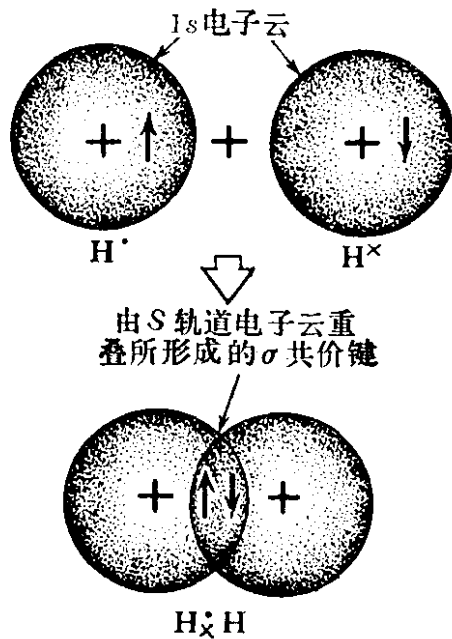


图 8-4 在一个 H_2 分子中,当两个 H 原子的 s 轨道重叠而形成被两个原子核所吸引的单一电子云时,就形成共价键。箭头指明成对的电子自旋方向相反。

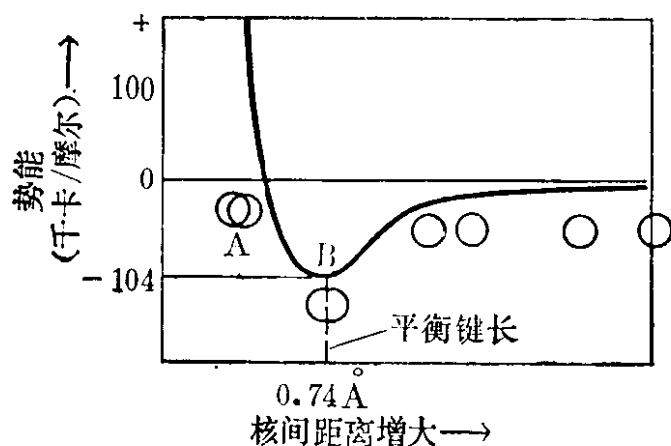


图 8-5 图解表示两个氢原子彼此接近时所发生的势能变化。

图 8-5 的曲线图表明势能是怎样随着两个氢原子彼此接近而变化的。为供比较作参考,假定分离的原子的势能为零。曲线图表明已结合的原子的势能低于分离的原子的势能(势能为负值)。当原子彼此接近时,引力就起作用,从而增加了它们的速度和动能。当动能增加时,电的势能就降低。在 B 点所表示的核间的距离处,原子间的引力最大,而体系的势能最低。当核间距离小于 B 点所表示的距离时,斥力占优势,动能就减小而势能增大。最后,原子瞬间停止,而后开始移开。因此,原子核间的距离随着分子中原子在平衡键长附近的振动而变化。换句话说,曲线上的点表示核间距在平衡点附近来回运动。

氢不形成 He_2 分子。分离的氦原子的 $1s$ 轨道已经含有 2 个电子。当两个氦原子彼此接近时,斥力超过了引力,原子体系的势能增加。势能的增加是与稳定性降低相关联的。因此, He_2 表示一种不稳定的体系。值得注意的是,另一种较复杂的化学键理论提供了一种预测分子相对稳定性的方法。

共价模型

回顾重叠轨道概念在解释共价键中的应用。讨论 H_2 分子通过引力和斥力之间的平衡而达到最低势能。展示非极性分子 H_2 、 Cl_2 、 O_2 和 N_2 的泡沫聚苯乙烯模型。

8-3 非极性键

像 H_2 、 Cl_2 和 N_2 这样的双原子分子都是由具有同等吸引电子能力的相同原子所组成。因此，我们可以预料，在这些分子中，电荷是在两个原子核的附近对称地分布的。为测量这些分子的电子对称所设计的实验(图 8-44)证实了这种预料。这些成键电子被同等程度地共用并对称地分布的这种共价键，称为**非极性键**。

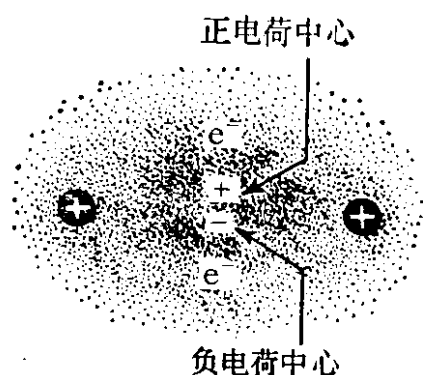


图 8-6 当质子数相同的两个原子核同时吸引它们之间的电子云时即形成非极性共价键。在这些由相同原子组成的分子中，正电荷中心与负电荷中心彼此重合。

8-4 极性共价键: 部分离子性

对双原子分子如 HF 和 HCl 的电学测量证明，这些分子具有电的**非对称性**。这样，我们就可以假定，这些成键的电子并没有被两个原子所等同地共用，它们在分子中是非对称地分布着。电子非对称地分布的共价键称为**极性键**。具有非

对称分布的电子电荷的分子称为**极性分子**。由于非等同共用的结果,一个原子获得部分正电荷,常用希腊字母 δ^+ 作符号,另一个原子则获得大小与部分正电荷相等的部分负电荷 (δ^-)。因此,双原子极性分子是电中性的但具有称为**电极的正电区和负电区**。这就是说,所有的**极性共价键都具有部分离子性**。让我们分析氯化氢(HCl)作为双原子极性分子的例子。

氢原子和氯原子的电负性和基态电子排布给出如下。

基态排布	电负性
H: $1s^1$	2.1
Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 \times 3p_y^2 3p_z^1$	3.0

当两个原子在它们的原子核间区共用电子对时,由于氢原子的半充满的 $1s$ 轨道与氯原子的半充满的 $3p$ 轨道相重叠,导致了共价键的形成(图 8-7)。由 s 电子云和 p 电子云重

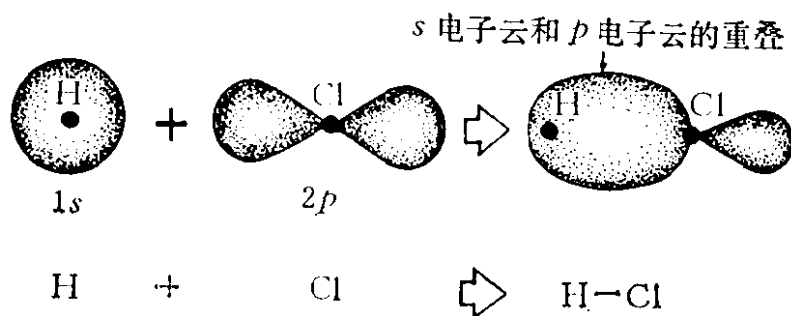


图 8-7 当氢原子的具有一个电子的 s 轨道与氯原子的具有一个电子的 p 轨道重叠时形成了共价键。与 $s-s$ 重叠一样, $s-p$ 重叠也形成 σ 共价键。

叠所形成的共价键也称为 σ 键。由于氯的电负性比氢的大得多,因此分子中靠近氯的部分电子电荷的密度比较大。结果是,分子中氯的一端获得部分负电荷 (δ^-),而氢的一端获得部