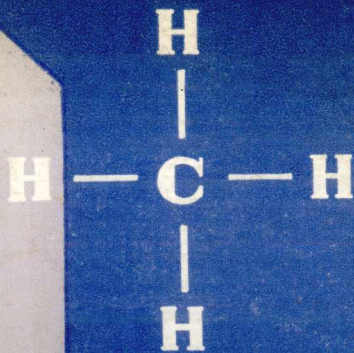




中学化学重点难点选讲



甘肃人民出版社

中学化学重点难点选讲

甘肃省化学学会
兰州市化学化工学会 编
兰州市教育局教研室

甘肃人民出版社出版

(兰州第一新村51号)

甘肃省新华书店发行 兰州新华印刷厂印刷

开本787×1092 1/32 印张10.25 字数216,000

1983年7月第1版 1983年7月第1次印刷

印数1——25,780

书号: 7096·166 定价: 0.90元

前 言

近两年来，中国化学学会甘肃省分会、兰州市化学化工学会和兰州市教育局教研室，先后联合邀请西北师范学院和兰州大学化学系的几位副教授及兰州市部分中学化学教师，针对高等院校下放到中学的教材和现行中学化学教材中的重点和难点，给兰州市中学化学教师作过几十次专题报告，收到了很好的效果。《中学化学重点难点选讲》一书，就是选择其中十七篇讲稿汇编而成的。本书既可做为中学化学教师的教学参考资料，也可供高等师范院校化学系学生、高中毕业生以及具有同等文化水平的自修读者参考。

在选编过程中，承西北师范学院化学系主任白光弼副教授及有关教师审阅；编选就绪后，又承甘肃省化学学会理事长、兰州大学化学系主任刘有成教授撰写序言，在此谨一并致谢。

甘肃省化学学会
兰州市化学化工学会
兰州市教育局教研室
1982年元月

代 序

近几年来，甘肃省化学学会、兰州市化学化工学会和兰州市教育局教研室，邀请了多年从事化学教学有经验的大中学校教师，针对中学化学统编教材的重点和难点，为本市中学化学教师举办过多次专题报告，现择其十余篇汇编成册出版，供广大中学教师参考。这是提高中学化学教学质量的一个重要手段。作为甘肃省化学学会的负责人，我谨向为提高我省化学教师的业务水平，而付出了辛勤劳动的老师和组织这一工作的同志们，致以衷心谢意。

自从党的十一届三中全会以来，教育为四个现代化的基础这一思想已深入人心。前一时期，有的省、市曾举办过各科的竞赛，也出版过一些化学题解，这无疑的都起了一定的促进作用。但从长远来讲，治本之道，应是千方百计地提高中学教师的业务水平，使其精通所担任的课程。省化学学会、市化学化工学会和市教育局教研室，能在这方面开展一些活动，并将部分讲稿编辑成册，出版发行，不仅使本市教师受益，且能惠及远人。倘能坚持下去，一定可以象“随风潜入夜，润物细无声”的春雨一样，滋润广大教师的智慧，再去浇灌莘莘学子的知识之花，为四化建设结出丰硕的果实。

刘有成

一九八二年一月二十日于兰州大学

目 录

原子结构浅说	(1)
共价键理论简介	(25)
氧化—还原反应	(55)
物质结构·周期律·能量	(84)
络合物化学简介	(94)
化学反应速度和化学平衡教学中的几个问题	(119)
弱电解质的电离平衡	(134)
原电池和电解的教材分析	(155)
金属活动性顺序及其应用	(172)
无机化合物的分类及离子反应规律	(190)
卤素化学简介	(209)
卤代烃的取代反应和消去反应	(220)
溶解度教学中的几个问题	(236)
关于摩尔和当量的教学	(251)
中学化学计算的教学法	(278)
中学化学用语	(291)
对烃和烃的衍生物两章教材中几个问题的教学 建议	(312)

原子结构浅说

张 昌 言

一、微观粒子运动规律的特点

在微观世界里，原子的直径约为 10^{-10} 米左右，电子或原子核的直径则约为 10^{-15} 米左右。电子的质量为 9.11×10^{-31} 公斤。宏观物体，即使是肉眼看不见的一粒灰尘，直径约为 10^{-5} 米，倘若与微观粒子相比，它仍然是不可比拟的庞然大物，它是电子直径的 10^{10} 倍，相当于地球与直径约 1 mm 的一粒砂子之比（地球直径为 1.28×10^7 米）。而原子中电子的运动速度约为 $10^6 \sim 10^7$ 米/秒，接近光速的数量级，每秒将绕原子转 $10^{16} \sim 10^{17}$ 圈。在这种情况下，不可能用宏观物体的运动规律去看待微观粒子的运动。可以想见，其具有自己的特殊性。

1. 波粒二象性：光具有波动性，又具有粒子性。组成光的微粒叫光子。这种在不同的条件下分别表现为波动和粒子的性质称为“波粒二象性”。也可以说，光子具有波动性。这是宏观物体所没有的。其它微观粒子如电子等也同样具有波粒二象性，即既是具有质量的微粒，又具有波动性。两种性质的联系为：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1)$$

(1)式表明,表示波动性的实物微粒波(或叫做德布罗意波)的波长 λ 与表示微粒性的质量 m 或动量 p 之间通过普朗克常数 h 相联系。电子具有波动性已为电子射线的衍射现象所证实。

物质的一些性质或力学量常与某些变量有关,并可用某种函数式表达。如在宏观物体的匀变速运动中,物体的位置或运动的位移 x 为:

$$x = v_0 t + \frac{1}{2} a t^2 \quad (2)$$

x 是时间 t 的函数,可记为 $x(t)$,可叫做位移函数,它代表物体运动位置的变化情况。同样,电子运动的波动性可用波函数 Ψ 来描述。行星绕恒星运行有公转和自转,电子在核外的运动也有空间运动(即所谓“轨道”运动)和自旋运动两种。因此,电子的完全波函数由描述电子空间(或轨道)运动的函数 ψ 和描述电子自旋运动的自旋函数 η 组成,而 ψ 又可分为两部分,即:

$$\Psi = \psi \eta = R \cdot Y \cdot \eta \quad (3)$$

R 是径向函数,只与电子离原子核的距离 r 有关,它描述电子运动状态随 r 变化的情况,而不管方向; Y 是角度函数,它描述电子运动状态在空间不同方向上的变化情况,而与 r 无关。

2.统计性:既然电子既是微粒,又具波动性,它的运动当然不可能用经典力学来正确描述。因为经典(牛顿)力学只能描述物体的粒子性的运动,而不能描述波动性。即微观粒子的运动不遵循固定的轨道,但它服从统计的规律,即它在空间各处都可能出现,但在不同地方出现的机会却不—

*“轨道”一词的含意与牛顿力学中的运动轨道概念不同,见后。

样。量子力学证明： ψ^2 代表电子运动的几率密度，即单位体积中电子出现的几率。几率即所谓机会。如袋中有九个小黑球，一个小白球，一次从袋中摸出一球是白球的机会是十分之一，即说其几率为0.1或10%。由于 ψ 是空间坐标的函数，则在不同位置有不同的几率密度。所以， ψ^2 代表了在一定运动状态下电子在空间各处出现的几率密度分布。或者，若指定在空间某处的一个微小体积 $d\tau$ ，则在此微小体积中出现的几率便是 $\psi^2 d\tau$ 。在空间不同位置， ψ 也各不相同，故 $\psi^2 d\tau$ 代表在空间各处微小体积 $d\tau$ 中电子出现的几率。比如在甲处电子出现的机会多，乙处电子出现的机会少，丙处电子不出现（即几率等于零）。这正是高一课本中所说的：“核外电子的运动没有确定的轨道，只能指出它在原子核外空间某处出现机会的多少。”

3. 量子性：与宏观量的连续变化不同，微观粒子的一些物理量是不连续或跳跃式变化的，叫做量子化。最初认为微观体系的某些物理量有一个最小单位，即所谓量子。如光的能量是一个光子能量（叫光量子）的整数倍；离子所带的电荷是一个质子或电子所带电荷（也可叫电子量子）的整数倍数等，是跳跃式变化的。以后把微观物理量的跳跃式变化（尽管不一定按某个最小单位的整数倍变化）都叫做量子化。正由于此，研究微观粒子运动规律的科学叫量子力学，其在化学中的应用则叫量子化学。

二、四个量子数

高一化学中说：“电子在核外的运动状态是相当复杂

的，必须由它所处的电子层、电子亚层、电子云的空间伸展方向和自旋状态四个方面来决定。”这里所谓的四个方面，实际指的是四个量子数。

1. 四个量子数的来源和取值：由(2)式可知， x 是 t 的函数，同时 x 也与初速度 v_0 和加速度 a 有关， v_0 和 a 有一个固定取值（常数）时，才能确定 x 与 t 的具体关系。

同样， Ψ 是空间和自旋坐标的函数。而在用量子力学解方程时得到的波函数表达式中，还出现了四个常数，即 Ψ 同时还与 n 、 l 、 m 、 m_s 四个常数的取值有关。它们的取值分别是：

$$n = 1, 2, 3, \dots \text{等正整数}$$

$$l = 0, 1, 2, \dots (n-1)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

按光谱学上的符号，令 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ 的状态分别叫做 s 、 p 、 d 、 f ……态。当 n 、 l 、 m 、 m_s 有一组确定数值时， Ψ 代表电子的一种运动状态。如当 $n=1$ ， $l=0$ ， $m=0$ ， $m_s = +\frac{1}{2}$ 时， Ψ 即代表 $1s$ 的状态（记为 Ψ_{1s} ），且自旋向上（ $\uparrow$ ）。又如 $n=2$ ， $l=1$ ， $m=0$ ， $m_s = -\frac{1}{2}$ 时， Ψ 代表 $2P_z$ 的状态（记为 Ψ_{2P_z} ），且自旋向下（ $\downarrow$ ）。

2. 四个量子数的物理意义：处于某一运动状态下的电子，具有一定的性质，如能量、角动量、角动量在磁场方向的分量等。

氢原子或类氢离子只有单个电子，其电子的能量是量子

化的。

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} R = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ev} \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (4)$$

(4)式中 Z 为类氢离子的核电荷数,若为氢原子, $Z=1$;
 R 为里德伯常数,其值为 13.6ev 。图1是其能级图。由图可见, Ψ_1 和 Ψ_2 的能量 E_1 与 E_2 相差很大,以后能差逐渐缩小。 $n=4$ 以后的能差很小,电子在这些能级间容易跳跃。

由(4)式可知,氢原子基态($n=1$)电子的能量 $E_1 = -13.6\text{ev}$ 。负号表示吸引,电离能就是克服此吸引所需要的能量。所以,氢原子的电离能是 13.6ev 。

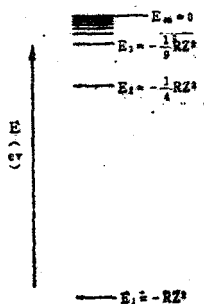


图1 氢原子或类氢离子能级图

(4)式表明,单电子原子中的电子能量只由 n 的取值决定。多电子原子中,由于增加了电子与电子间的相互排斥,各电子的能量决定于 n 和 l 的取值。若 n 相同,则 l 值越小,能量越低。但 n 仍是决定电子能量的主要因素。因此, n 叫做主能量量子数,简称主量子数。

电子的能量包括动能和势能。若近似地认为电子的速度不变,即动能近似地看成是恒量(实际是电子离核越近,速度越高),而电子的势能是与原子核的吸引势能有关。所以,电子的能量越低,表明电子与核的吸引势能越大,因吸引势能为负值。由吸引势能公式 $V = -\frac{ze^2}{r}$ (5)

* ev表示电子伏特是种能量单位。 $1\text{ev} = 1.6022 \times 10^{-12}$ 尔格。

可知, V 越低, 电子与核的距离 r 越小。可见, n 和 l 也标志着电子状态离核的远近和层次。显然 n 标志主层, 而 l 则标志着同一主层中又分出亚层。

电子绕核运动, 也象宏观物体的圆周运动一样, 具有一定的角动量。而其数值为

$$M_l = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (6)$$

(6) 式表明, l 的取值决定角动量的数值, 也是量子化的, 故 l 叫做角动量量子数, 简称角量子数。

电子绕核运动的角动量是向量, 其可取的方向不是随意的。在磁场中, 角动量在磁场方向 (定为 Z 轴) 的分量为

$$M_z = m \frac{h}{2\pi} \quad (7)$$

由于 m 的取值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 当 $l=0$ 时, 即 s 态, $m=0$, 只有一个取值, 则 $M_z=0$, 也只有一个数值。表明 M_z 的方向与磁场方向垂直。当 $l=1$ (p 态) 和 $l=2$ (d 态) 时, 则如图 2, m 分别有三个取值 ($0, \pm 1$) 和五个取值 ($0, \pm 1, \pm 2$), 即 M_z 分别

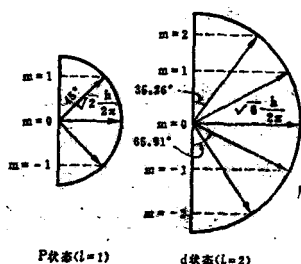


图 2 角动量的方向量子化

有三个和五个数值, 表明 M_z 分别有三种和五种固定的取向, 叫做角动量的方向量子化。

n 和 l 都相同的态, 其能量相同, 但由于 m 取值不同, 电子轨道角动量在空间的取向也不同。 s 电子只有一种空间取向, 即只有一种状态。 p 电子则有三

种取向，即有三种状态，这三种状态的能量相同，叫做简并态。同样，d电子则有五种简并态，f电子有七种简并态，等等。

电子自旋同样具有角动量，叫做自旋角动量，自旋角动量在Z轴的分量为

$$M_{sz} = m_s \frac{h}{2\pi} \quad (8)$$

m_s 只有两个取值，即 $\pm \frac{1}{2}$ ，所以，电子自旋只有正旋 ($m_s = +\frac{1}{2}$ ，用 $\uparrow$ 表示) 和反旋 ($m_s = -\frac{1}{2}$ ，用 $\downarrow$ 表示) 两个取向。因 M_{sz} 的值由 m_s 决定，故 m_s 叫做自旋 (角动量的磁场分量) 量子数。

由上可见，高中化学课本中所说的，决定电子在核外运动状态的四个方面是分别由四个量子数来表示的。 n 决定电子所在的主层； l 决定电子所在的亚层； m 表示电子轨道运动角动量的方向量子化，即决定电子云的伸展方向； m_s 则代表电子自旋的方向 (正旋或反旋)。

三、原子轨道和电子云

高一化学课本中说：“把在一定的电子层上，具有一定的形状和伸展方向的电子云所占据的空间称为一个轨道。”这里所说的原子轨道，实际指的是单电子的空间波函数 ψ 。既然核外电子的运动没有确定的轨道，为什么又把 ψ 叫做原子轨道呢？

(3) 式曾指出，描述核外电子空间运动状态的波函数 ψ

又可分为径向部分 R 和角度（即方向）部分 Y 。当讨论原子中电子的只与距核远近有关而与方向无关的一些性质（如能量，尽管三个 $2p$ 轨道在空间各有不同的伸展方向，但都是 $n=2, l=1$ ，它们的能量相同）时，可只用 R 函数；而讨论只与电子运动的角度或方向有关的问题（如共价键的形成等）时，可只用 Y 函数。但讨论与距离和方向都有关的问题（如电子云空间分布）时，则必须用 ψ 。为了对这些波函数获得较形象的认识并便于应用，须作出它们的图象。

1. 波函数和电子云的角度分布图：先看 Y 图，与 r 无关。例如

$$Y_s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (9)$$

说明 s 态电子在空间分布的方向，不仅与 r 无关，也与任何角度无关，是球形对称的，即在各个方向都一样，其图形为以原子核心为坐标原点，以 $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ 为半径的球。图 3 仅画出剖面图。

$$\text{又 } Y_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \quad (10)$$

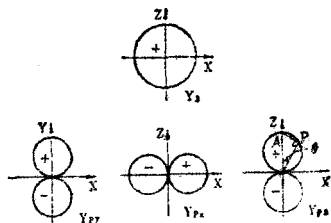


图 3 s, p 波函数角度分布剖面图

图3, θ 是 Y 向量即 $\overrightarrow{OP}$ (O 是原子核心, 作坐标原点) 与直角坐标系的 Z 轴的夹角。 θ 可在 $0^\circ \sim 180^\circ$ 间变化。

当 $\theta = 0^\circ$ 时, $\cos\theta = 1$, 则 $Y_{Pz} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$ 。即在 Z 轴方向, Y_{Pz}

的值即 $\overline{OA}$ 为 $\sqrt{\frac{3}{4\pi}}$ 。当 $\theta = 90^\circ$ 时, 即在与 Z 轴垂直的 x-y 平

面上的任何方向。 $\cos 90^\circ = 0$, $Y_{Pz} = 0$ 。当 $\theta = 0 \sim 90^\circ$ 间的任一角度时, Y_{Pz} 的数值 设为 $\overline{OP}$ 。由(10)式得

$$Y_{Pz} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = \overline{OA} \cos\theta = \overline{OP}$$

此式符合直角三角形的函数关系, 说明 $\triangle OAP$ 为一直角三角形, 且 $\angle OPA$ 为直角。 θ 角在 $0^\circ \sim 90^\circ$ 范围内变化, 都应符合此关系。故 P 点的轨迹, 从平面图看, 是以 $\overline{OA}$ 为直径的圆, 实际是一个球。因将 $\overrightarrow{OP}$ 绕 Z 轴旋转一周所得的圆锥面上, 以 O 为起点的任一向量与 Z 轴的夹角都是 θ , 也都符合上述关系。同样, 当 $\theta = 90^\circ \sim 180^\circ$ 范围内, Y_{Pz} 为 x-y 平面下方的另一个大小相等的球。又因 $\cos\theta$ 在 $0^\circ \sim 90^\circ$ 范围内为 $1 \sim 0$ 的正值, 而在 $90^\circ \sim 180^\circ$ 范围内为 $0 \sim -1$ 的负值。故 Y_{Pz} 图的上部球应标“+”号, 下部球应标“-”号。这就是波函数图上有 +、- 号的来源 (Y_z 均为正值)。由此可见, Y_{Pz} 在空间的方向是指向 Z 轴。

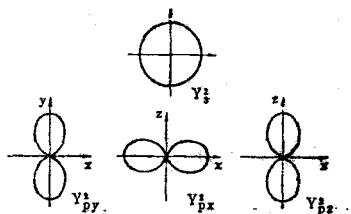
同样可得 Y_{Px} 和 Y_{Py} 的图形如图 3, 也是与 Y_{Pz} 大小和形状相同的双球形。只不过其指向分别在 x 和 y 轴上, 在坐标轴正方向的球为 +, 负方向则为 -。

如前所述, ψ^2 代表电子在空间各处出现的几率密度分布, 形象化地被叫做电子云, 则 Y^2 便是电子云的角度部分。

Y^2 的图象叫做电子云角度分布图 (图 4)。由 (8) 和 (9) 式得知:

$$Y_s^2 = \frac{1}{4\pi}$$

$$Y_{P_z}^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$$



可见, Y_s^2 图是以 $\frac{1}{4\pi}$ 为半

图 4 s、p 电子云角度分布剖面图

径的球, 比 Y_s 的球小, 因 $\frac{1}{4\pi} < 1$, 则

$$\frac{1}{4\pi} < \sqrt{\frac{1}{4\pi}}。同样, Y_{P_z}^2 的最大值 \frac{3}{4\pi} 也小于 Y_{P_z} 的 \sqrt{\frac{3}{4\pi}}。$$

而由于 $\cos \theta$ 的值为 $0 \sim \pm 1$, 则 $\cos^2 \theta$ 比相应的 $\cos \theta$ 值小, 于是 θ 为 $0, \pm 1$ 以外的其它值时, $Y_{P_z}^2$ 值都比 Y_{P_z} 小的幅度更大。故 $Y_{P_z}^2$ 图不是双球形, 而是双纺锤形, 即比 Y_{P_z} 图瘦

些。 $Y_{P_x}^2$ 和 $Y_{P_y}^2$ 图有类似的情况。另外, $\cos \theta$ 有正值和负值之分, 使 Y_{P_z} 图出现 +、- 号, 而 $\cos^2 \theta$ 则均为正值, 故 $Y_{P_z}^2$ 图中各部分均为正, 一般不标出。这是电子云角度分布图不标 +、- 号的原因。有的书上的 Y^2 图也标有 +、- 号, 是不大恰当的。我们只能理解为 Y^2 图上的 +、- 号只不过指出其相应的 Y 图上的 +、- 号位置而已。

再将 d 态的 Y 和 Y^2 图列于图 5、6, 供作参考。

2. 电子云径向分布图: 值得注意的是, Y 或 Y^2 图只是表示波函数或电子云在空间的伸展方向。图的大小仅是数值关系, 并没有明确的物理意义, 也不代表离原子核的距离,

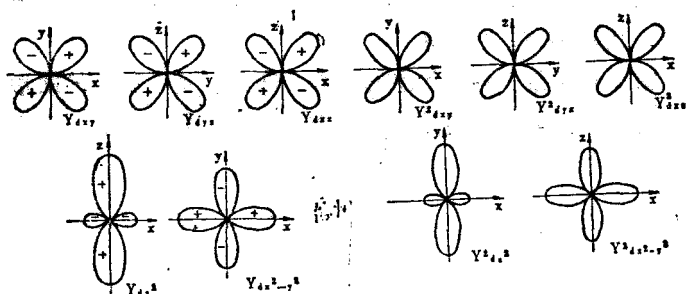


图5 d态波函数角度分布

图6 d态电子云角度分布

因 Y 与 r 无关。相反， R 则只与 r 有关而与角度无关。所以， R^2 代表电子云的径向分布，而不管方向。实际上，如 p 态电子云(图4)在 x 、 y 、 z 各方向看来都是相同的。因此，在不分 p_x 、 p_y 、 p_z 的情况下，所有 p 态电子云的混合仍是球形对称的，也即 p 态几率密度(电子云)随 r 变化的情况在各方向上都是一样的。一般用径向分布函数 $D = 4\pi r^2 R^2$ 对 r 作图，来表示各态电子云随 r 的变化。图7是氢原子基态(1s)的径向分布图，图中 D 最大处

$r = a_0$ 。(波尔半径 $= 0.529 \text{ \AA}$)，若在此处附近伸展极小的一点距离 dr (图中放大以示)，则长为 D 宽为 dr 的矩形(图中阴影部分)， $Ddr = 4\pi r^2 R^2 dr = 4\pi r^2 dr R^2$ 。 $4\pi r^2 dr$ 是半径为 r 、厚度为 dr

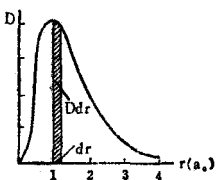


图7 氢原子基态
径向分布图

的极薄球壳夹层的体积， R^2 是电子出现的几率密度，则 Ddr 即为电子在该球壳内出现的几率。图7即表示在半径 $r = a_0$ 的极薄球壳夹层中出现电子的几率最大。

而在原子核中心处 ($r=0$)，电子出现的几率等于零； r 很大时，几率也趋近于零。

图 8 是氢原子各种状态的径向分布图。其它原子的图形与此类似，但坐标取值不同。由图上部 (s 态) 可见，1s 态

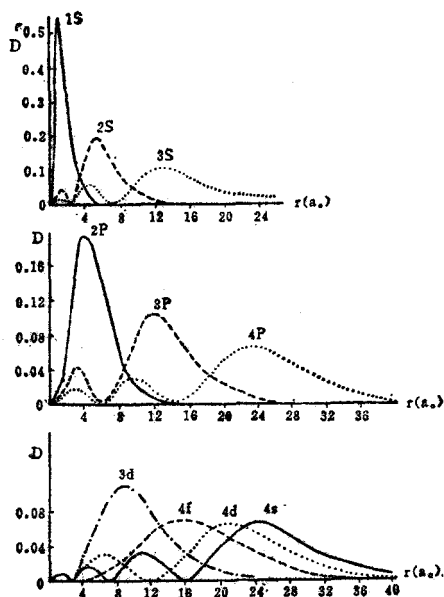


图 8 氢原子各状态的径向分布图

有一个几率最大处，2s、3s 则分别有二个和三个几率最大处。同时，除 $r=0$ 和很大处外，1s 中间无几率为零 (即节面) 处，而 2s 和 3s 则分别有一个和二个节面。说明电子云分布随 r 的增大而分出层次，各层间有节面。图中部为 p 态。