



高等学校教材

普通化学学习指导

马家举 黄仁和 王 斌 编



化学工业出版社

高等学校教材

普通化学学习指导

马家举 黄仁和 王 斌 编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是 21 世纪初高等教育教学改革项目研究成果之一的《普通化学》(第二版)教材的配套学习指导书。

本书按章编写,每章分为五个部分——重点内容提要、典型例题解析、思考题与习题、自测题、自测题参考答案。“重点内容提要”对知识点、重点和难点进行归纳整理,帮助学生更有条理地理解和把握教学内容;“典型例题解析”部分精选了有代表性的典型实例,并对其解题思路、解题方法、解题过程进行示范,引导学生运用所学知识分析问题、解决问题,达到能够举一反三的效果;“思考题与习题”给出了配套的理论课教材章后思考题和习题的详解;“自测题”及“自测题参考答案”可帮助学生增加练习和进行单元测试。书后还配有两套模拟试卷以帮助学生进行全面水平测试。

图书在版编目(CIP)数据

普通化学学习指导/马家举等编. —北京:化学工业出版社,2012.5
高等学校教材
ISBN 978-7-122-13747-0

I. 普… II. 马… III. 普通化学-高等学校-教学参考资料 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 039353 号

责任编辑:杨 菁
责任校对:顾淑云

文字编辑:林 丹
装帧设计:杨 北

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装:三河市延风印装厂
787mm×1092mm 1/16 印张 11½ 字数 283 千字 2012 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:23.00 元

版权所有 违者必究

前 言

由于多种原因，现在基础课学时受到普遍压缩，然而基础课的重要性是显而易见的；另一方面，基础课所面向的大学生一般又是刚刚升入大学不久，对大学的学习方法还不太适应。在这种情况下，学生在学习基础课时能有一本指导书，以辅导其学习，帮助其快速实现从中学到大学的过渡很有必要。本书是为马家举主编、化学工业出版社《普通化学》（第二版）配套的学习参考书。

由于第一版理论课教材被多所院校列为研究生招生考试的指定参考书，不少考生求相应的指导书或习题集而不得，因此编写本书的另一初衷也是为了满足这部分读者的要求。

本书按章编写，每章分为五个部分——重点内容提要、典型例题解析、思考题与习题、自测题、自测题参考答案。“重点内容提要”对知识点、重点和难点进行归纳整理，帮助学生更有条理地理解和把握教学内容；“典型例题解析”部分精选了有代表性的典型实例，并对其解题思路、解题方法、解题过程进行示范，引导学生运用所学知识分析问题、解决问题，达到能够举一反三的效果；“思考题与习题”给出了配套的理论课教材章后思考题和习题的详解；“自测题”及“自测题参考答案”可帮助学生增加练习和进行学习效果自我测试。

参加本书编写的有安徽理工大学马家举（第1章、第2章、第3章、第6章、第7章），王斌（第8章），山东科技大学黄仁和（第4章、第5章）。全书最后由马家举统一审稿、定稿。

本书编写过程中，编者参考了国内外相关的理论课教材和学习指导书，在此对这些教材和参考书作者的辛勤劳动表示衷心感谢。限于编者水平有限，加之时间仓促，书中不妥之处在所难免，恳请读者不吝给予批评指正。

编者

2011年12月

目 录

第 1 章 原子结构与分子结构	1
重点内容提要	1
典型例题解析	8
思考题与习题	9
自测题	14
自测题参考答案	21
第 2 章 物质的聚集状态	24
重点内容提要	24
典型例题解析	25
思考题与习题	27
自测题	29
自测题参考答案	34
第 3 章 化学热力学初步	36
重点内容提要	36
典型例题解析	40
思考题与习题	44
自测题	54
自测题参考答案	64
第 4 章 溶液与离子平衡	67
重点内容提要	67
典型例题解析	70
思考题与习题	74
自测题	82
自测题参考答案	88
第 5 章 氧化还原反应与电化学	91
重点内容提要	91
典型例题解析	93
思考题与习题	98
自测题	107
自测题参考答案	113
第 6 章 化学反应速率	116
重点内容提要	116
典型例题解析	118
思考题与习题	121

自测题.....	125
自测题参考答案.....	135
第 7 章 单质与无机化合物.....	137
重点内容提要.....	137
典型例题解析.....	140
思考题与习题.....	142
自测题.....	144
自测题参考答案.....	147
第 8 章 有机化合物.....	149
重点内容提要.....	149
典型例题解析.....	150
思考题与习题.....	152
自测题.....	160
自测题参考答案.....	163
模拟试卷一.....	165
模拟试卷二.....	170
模拟试卷一答案.....	174
模拟试卷二答案.....	176

第 1 章 原子结构与分子结构

重点内容提要

一、原子结构理论的发展

1. 原子理论的发展历程

1803 年，道尔顿提出原子论；1897 年汤姆逊发现电子；1911 年卢瑟福提出原子结构的“行星模型”。

2. 原子结构的近代概念

1913 年，玻尔将氢原子光谱、普朗克的量子概念、爱因斯坦的光子学说和卢瑟福的有核模型联系起来，受到重要启发，提出了原子结构的玻尔模型。玻尔模型是原子结构的第一个量子化模型，但玻尔模型没有完全摆脱经典力学的束缚，仍然将原子轨道设想成了圆形的固定轨道；而且对多电子原子的光谱甚至对氢原子的其他线系的谱线也不能很好的解释。

1923 年，德布罗意提出物质波的假说：与光子一样，静止质量不为零的实物粒子具有波动性，其波长同样可以表示为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

这一假说于 1927 年得到实验验证。

物质波理论提出后，围绕微观粒子运动特征展开了激烈的争论，最终达成共识——微观粒子的运动具有波粒二象性。期间主要事件简述如下。

1925 年海森堡、玻恩、约尔当在粒子性的假设下提出了电子运动的矩阵模型，进而创立矩阵力学。

1926 年薛定谔提出电子运动的波动模型——波动方程，也称薛定谔方程，进而创立了波动力学。

1926 年 7 月，玻恩提出了物质波的统计解释。他认为，薛定谔的波动方程中的波函数 ψ 的平方，代表了电子在某个地点出现的“概率”。所以，物质波是一种概率波。

1927 年，海森堡得出测不准关系式又称测不准原理，今多称为不确定性原理。

1927 年，玻尔提出著名的“互补原理”，认为电子既是粒子又是波，即电子具有波粒二象性。不过，任何时候我们观察电子，它却只能表现出一种属性，要么是粒子要么是波。

二、核外电子运动状态的描述

1. 波函数与原子轨道

波动方程（薛定谔方程）的解 ψ 叫做波函数，它是个数学函数式，能够用来描述核外电子的运动状态，因此称原子轨函，也叫原子轨道。因此波函数 ψ 、原子轨函、原子轨道、原

子轨道的图像可作同义词看待。

2 概率密度与电子云

波函数绝对值的平方 $|\psi|^2$ 表示核外空间某处电子出现的概率密度。电子云就是用密疏不同的黑点表示概率密度 $|\psi|^2$ 大小分布的图像。

3 量子数

波函数的数学解众多，为了能得到核外电子运动状态的合理解，需要引进三个只能取整数值的参数 $n、l、m$ ； $n、l、m$ 称为量子数。

① 主量子数 n 描述了电子离核的平均距离，即电子在核外空间出现概率最大处离核的远近。主量子数 n 与电子层的关系见表 1-1。

表 1-1 主量子数 n 与电子层的关系

n	1	2	3	4	5	6	7
电子层名称	第一层	第二层	第三层	第四层	第五层	第六层	第七层
电子层符号	K	L	M	N	O	P	Q

② 角量子数 l 用来描述原子轨道或电子云的形状。 l 的数值不同，原子轨道或电子云的形状不同， l 的取值受 n 的限制，可以取从 0 到 $n-1$ 的正整数。角量子数 l 的符号和形状见表 1-2。

表 1-2 角量子数 l 的符号和形状

l	0	1	2
亚层符号	s	p	d
原子轨道或电子云形状	圆球形	哑铃形	花瓣形

③ 磁量子数 m 决定原子轨道在空间的伸展方向。 m 的取值为 0, $\pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ，共 $2l+1$ 个取值，即原子轨道共有 $2l+1$ 个空间取向。原子轨道与 3 个量子数的关系见表 1-3。

表 1-3 原子轨道与 3 个量子数的关系

n	1	2		3				n	主层不同
l	0	0	1	0	1	2		$0, \dots, n-1$	亚层(形状)不同
m	0	0	$0, \pm 1$	0	$0, \pm 1$	$0, \pm 1, \pm 2$		$0, \dots, \pm l$	空间取向不同
轨道名称	1s	2s	2p	3s	3p	3d		$ns, np, nd \dots$	
轨道数	1	1	3	1	3	5		$1, 3, 5, 7, \dots$	
轨道总数	1	$1+3=4$		$1+3+5=9$				n^2	

可见，每一个电子层中，原子轨道的总数为 n^2 。

④ 电子的自旋可有两个相反的方向，所以只有两个值 $+\frac{1}{2}$ ， $-\frac{1}{2}$ 。通常可用向上和向下的箭头（“ $\uparrow$ ”或“ $\downarrow$ ”）来表示电子的两种自旋状态。若两个电子的自旋状态相同，就叫做自旋平行，不相同叫做自旋反平行。

三、多电子原子结构和周期系

1. 多电子原子轨道的能级

① 当 l 相同时， n 越大，能量越高， $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$ ；

② 当 n 相同, l 不同时, 能量随 l 的增加而增大, $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$;

③ n 和 l 均相同的轨道能量相等, 叫等价轨道或简并轨道, 如 $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{zx}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$ 为等价轨道;

④ 当 n 和 l 均不同时, 有时出现能级交错现象。

1939 年鲍林根据大量光谱实验数据及理论计算总结出来近似能级图, 称为鲍林近似能级图。用表格形式归纳到表 1-4。

表 1-4 鲍林近似能级图

能级	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	4f	5d	6p
能级组	1	2		3		4			5			6			
组内轨道数	1	4		4		9			9			16			

能级组通式 $ns - (n-2)f - (n-1)d - np$ 。

2 基态原子核外电子分布的 3 个原则

(1) 泡利不相容原理 一个原子中, 不可能容纳运动状态完全相同的两个电子, 即同一个原子中任何两个电子的 4 个量子数不能完全相同。

(2) 能量最低原理 能量最低原理就是在不违背泡利不相容原理的前提下, 核外电子总是尽先占有能量最低的轨道。

(3) 洪特规则 在能量相等的轨道 (等价轨道) 上分布的电子, 将尽可能分占不同的轨道, 而且自旋方向相同。

作为洪特规则的特例: 等价轨道的全充满 (p^6 、 d^{10} 、 f^{14}), 半充满 (p^3 、 d^5 、 f^7) 或全空 (p^0 、 d^0 、 f^0) 的状态一般比较稳定。所以 24 号元素铬基态原子电子组态是: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, 而不是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ 。同理, 29 号元素铜的基态原子电子组态是 $[Ar]3d^{10} 4s^1$, 而不是 $[Ar]3d^9 4s^2$ 。

光谱实验表明, 原子失去电子而成为正离子时, 一般是能量较高的最外层的电子失去, 而且往往引起电子层数的减少, 也就是说阳离子的轨道能级一般不存在交错现象。因此, Ni 原子失去的 2 个电子是 $4s$ 上的, 而不是 $3d$ 上的, 即 Ni^{2+} 的核外电子分布式为: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$, 简写为 $[Ar]3d^8$ 或 $3d^8$ 。

3 元素周期表

(1) 周期 周期是按能级组划分的, 见表 1-5。

表 1-5 周期与最外能级组的对应关系

周期	最外轨道	最外能级组序数	最外能级组轨道总数	最外能级组可容纳的电子总数	周期内元素种数
1(特短周期)	1s	1	1	2	2
2(短周期)	2s2p	2	1+3=4	8	8
3(短周期)	3s3p	3	1+3=4	8	8
4(长周期)	4s3d4p	4	1+5+3=9	18	18
5(长周期)	5s4d5p	5	1+5+3=9	18	18
6(特长周期)	6s4f5d6p	6	1+7+5+3=16	32	32
7(未完成周期)	7s5f6d7p	7	1+7+5+3=16	32	未完成

(2) 族 周期表共有 8 个主族、7 个副族和第Ⅷ(含 3 列)族。主族(He 除外)以及第ⅠB、ⅡB 族的族序数等于最外层电子数;ⅢB~ⅦB 族的族序数等于最外层电子数与次外层 d 轨道电子数之和。

(3) 区 按元素的原子在哪一亚层增加电子,把它们划分为 s, p, d, ds, f 五个区。

①s 区元素:包括ⅠA 和ⅡA 族元素,最外电子层的构型为 $ns^{1\sim 2}$;②p 区元素:包括ⅢA~ⅦA 族元素,最外电子层的构型为 $ns^2 np^{1\sim 6}$;③d 区元素:包括ⅢB~ⅦB 族的元素,外电子层的构型为 $(n-1)d^{1\sim 8} ns^2$ (第ⅥB 的 Cr、Mo 及第Ⅷ族的 Pd、Pt 例外);④ds 区元素:包括ⅠB 和ⅡB 族的元素,外电子层的构型为 $(n-1)d^{10} ns^{1\sim 2}$;⑤f 区元素:包括镧系和锕系元素。电子层结构在 f 亚层上增加电子,外电子层的构型为 $(n-2)f^{1\sim 14} (n-1)d^{0\sim 2} ns^2$ 。

4 元素性质的周期性变化

① 电离能:在标准状态时,基态的气体原子失去最外层的第一个电子成为气态 +1 价离子所需的能量称为第一电离能 (first ionization energy) I_1 ,再继续失去一个电子所需的能量称为第二电离能 I_2 ,依次类推。

② 电子亲和能:第一电子亲和能是指在标准状态时,气态原子在基态时得到一个电子形成 -1 价气态阴离子所放出的能量。

③ 电负性:是衡量元素原子在分子中吸引电子能力的相对数值,有多种标度,多用鲍林标度 X_p 。电负性越大非金属越强。

四、化学键与键参数

化学键是指相邻原子之间存在着直接的、强烈的相互作用,它决定了分子的骨架,对分子的性质有着决定性的影响。

1. 键能

在 100kPa 和 298.15K 下,断开理想气态分子中 1mol 某化学键所需要的能量,称为键离解能,用符号 D 表示,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对于双原子分子,解离能 (D) 就等于分子的键能 (E)。对于多原子分子,键能是几个等价键的平均离解能。如氨分子中, H—N 键的键能为 3 个 H—N 键离解能的平均值。

2. 键长

分子中两个成键原子核间的平均距离即为键长。键长可定性判断键的强度,键长越短,键越牢固。

3. 键角

分子中相邻的两个化学键之间的夹角称为键角。

五、分子的形成与分子的结构

1. 价键理论

(1) 价键理论的基本要点 1930 年,斯莱特和鲍林将海特勒和伦敦用量子力学处理 H_2 分子的结果加以推广和发展,建立了现代价键理论。该理论认为:①形成共价键时,仅成键原子

的外层轨道及其中的电子参加作用；②原子相互接近时，外层能量相近、且含有自旋相反的未成对电子的轨道发生重叠，核间电子概率密度增大；③在成键的过程中，自旋相反的单电子之所以要配对或偶合，是因为配对以后会放出能量，从而使系统的能量达到最低，电子配对时放出的能量越多，形成的化学键就越稳定。

(2) 共价键的特点

① 共价键结合力的本质是电性的。共价键是共用电子对形成的负电区域对两个原子核的吸引力，而不是正、负离子之间的静电库仑引力。

② 共价键具有饱和性。

③ 共价键具有方向性。共价键的方向性体现在两个方面：其一，量子力学证明，只有原子轨道符号相同部分重叠，才可能有效重叠形成共价键，异号重叠时电子云的密度会变得更加稀疏，无法形成“电子桥”，因而不能成键，这就是对称性匹配原则。其二，在形成共价键时，除了 s 轨道和 s 轨道之间可以在任何方向上重叠外，其他的轨道重叠，只有沿着一定的方向，重叠的程度及核间电子云密度才最大，这就是最大重叠原理。

(3) 共价键的键型

① σ 键：沿键轴的方向，以“头碰头”的方式发生轨道重叠，如 s-s(H_2)、s- p_x (HCl)、 p_x - p_x (Cl_2) 等，轨道重叠部分是沿着键轴呈圆柱形分布的，这种键称为 σ 键。

② π 键：原子轨道垂直于核间连线，以“肩并肩”(或平行)的方式发生轨道重叠，轨道重叠部分对通过键轴的平面是反对称的，这种键称为 π 键。

2 杂化轨道理论与分子的空间构型

为了解释多原子分子的空间结构，鲍林于 1931 年在价键理论的基础上，提出了杂化轨道理论。杂化是指在形成分子时，由于原子的相互影响，若干不同类型的、但能量相近的原子轨道混合起来，重新组合成一组新轨道，这种轨道重新组合的过程叫杂化，所形成的新轨道叫杂化轨道。

原子轨道的杂化，只能在形成分子的过程中才会发生，孤立的原子是不可能发生杂化的；只有能量相近的原子轨道才能发生杂化；杂化过程中轨道的数目不变；轨道杂化后，其形状变成了一头大、一头小，在成键时以较大的一头进行重叠。因而轨道杂化增加了成键能力。

(1) 等性杂化 杂化后所形成的几个杂化轨道所含原来轨道成分的比例相等，能量完全相同，这种杂化称为等性杂化。通常，若参与杂化的原子轨道都含有单电子或都是空轨道，其杂化是等性的。s 轨道和 p 轨道的杂化类型见表 1-6。

表 1-6 s 轨道和 p 轨道的杂化类型

杂化轨道类型	参加杂化的轨道数目		杂化轨道数目	杂化轨道中		键角	空间结构	实例
	s	p		s 含量	p 含量			
sp 杂化	1	1	2	1/2	1/2	180°	直线形	$BeCl_2, C_2H_2$
sp^2 杂化	1	2	3	1/3	2/3	120°	平面三角形	BX_3, BH_3, C_2H_4
sp^3 杂化	1	3	4	1/4	3/4	$109^\circ28'$	四面体	CX_4, SiX_4, CH_4, SiH_4

(2) **不等性杂化** 杂化后所形成的几个杂化轨道所含原来轨道成分的比例不相等而能量不完全相同, 这种杂化称为不等性杂化。通常, 若参与杂化的原子轨道中, 有的已被孤对电子占据, 其杂化是不等性的。

在 NH_3 分子中, 中心 N 原子的外层电子构型为 $2s^2 2p^3$, 成键前, $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道进行 sp^3 杂化, 形成 4 个 sp^3 杂化轨道, 其中一条杂化轨道被已成对的两个电子占据, 因此形成的 NH_3 分子呈三角锥构型, N—H 键之间的夹角比 $109^\circ 28'$ 要小。这类分子还有第五主族的其他元素的氢化物 (如 PH_3) 及第五主族的三卤化物 (如 PCl_3)。

H_2O 分子中 O 原子也采用 sp^3 不等性杂化, 形成 4 条 sp^3 杂化轨道。由于 O 原子比 N 原子多一对孤对电子, 因而有 2 个杂化轨道被孤对电子占据, 使杂化的不等性更加显著, 整个分子呈 V 字形。分子中孤电子对与成键电子对之间的排斥作用更大, 所以 O—H 键之间的夹角被压缩得更小。这类分子还有第六主族其他元素的氢化物 (如 H_2S) 及 OF_2 等。

3 分子轨道理论 (略)

4 配位共价键与配位化合物

(1) **配合物的概念与形成** NH_3 分子中 N 原子的 1 对孤对电子可以与 H^+ 的 $1s$ 空轨道重叠形成 1 个特殊的共价键, 这种共价键的共用电子对由 N 原子单方面提供, H^+ 只提供空轨道, 这类共价键称为配位共价键, 简称配位键。这里的 N 与 H 原子之间的配位键可表示为 $\text{N} \rightarrow \text{H}$, 以表示 N 原子是电子给予体, H 原子是电子接受体。

配位键形成的条件是: 成键原子中, 一个原子的价电子层有孤对电子, 另一个原子的价电子层有可接受孤对电子的空轨道。

由可以给出孤对电子的一定数目的离子或分子 (称为配体) 和具有可接受孤对电子的空位的原子或离子 (统称中心原子) 按一定的组成和空间结构所形成的一类复杂化合物叫做配位化合物, 简称配合物。

(2) **配合物的命名** 配合物的命名与无机化合物的命名相似, 命名原则如下。

① 如果配位个体是阳离子, 将其当成金属离子; 如果配位个体是阴离子, 则当成含氧酸根离子。

② 配离子的命名原则是: 先配体后中心原子, 在配体和中心原子之间加“合”字, 在中心原子之后用加括号的罗马数字标注其氧化值。配体个数用倍数词头“二”, “三”, “四”等表示。若存在多种配体, 则配体与配体之间用圆点“·”隔开。配体的命名顺序: 先阴离子配体, 后中性配体; 先简单配体, 后复杂配体。同类配体按配位原子元素符号的英文字母顺序命名。

如: $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

二(硫代硫酸根)合银(Ⅰ)酸钾

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

硫酸四氨合铜(Ⅱ)

$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$

六氟合硅(Ⅳ)酸

$[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

二水合一氯化二氯·四氨合铬(Ⅲ)

(3) **配合物的结构** 配合物的空间构型是指配位体在中心原子周围的空间排列方式, 主要由中心原子的杂化类型和配位数所决定。中心原子杂化态及空间构型见表 1-7。

表 1-7 中心原子杂化态及空间构型

配位数	中心原子杂化态	空间构型	实 例
2	sp	直线形	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	sp^2	平面三角形	$[\text{CuCl}_3]^{2-}$
4	sp^3	四面体形	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
	dsp^2	平面四方形	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
5	dsp^3	三角双锥形	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$
6	sp^3d^2	八面体形	$[\text{FeF}_6]^{3-}$
	d^2sp^3	八面体形	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

六、分子间的相互作用

1. 分子的极性

正、负电荷中心相互重合的分子称为非极性分子；正负电荷中心不相互重合的分子称为极性分子。对于双原子分子，分子的极性与键的极性是一致的。即由非极性共价键构成的分子一定是非极性分子；由极性共价键构成的分子一定是极性分子。

对于多原子分子，分子的极性与键的极性不一定一致。分子是否有极性，不仅取决于组成分子的元素的电负性，而且也与分子的空间构型有关。若分子中键的极性相互抵消者，是非极性分子；键的极性不能抵消者，是极性分子。

分子极性的大小用电偶极矩度量。分子的电偶极矩简称偶极矩 (μ)，它等于正、负电荷中心距离 (d) 和正电荷中心或负电荷中心上的电量 (q) 的乘积：

$$\mu = qd$$

$\mu = 0$ 的分子是非极性分子， $\mu > 0$ 的分子是极性分子， μ 值愈大，分子的极性愈强。

2. 范德华力

(1) 取向力 发生在极性分子之间。极性分子具有永久偶极，当两个极性分子接近时，因同极相斥，异极相吸，分子将发生相对转动，力图使分子间按异极相邻的状态排列——取向，由永久偶极的取向而产生的分子间吸引力称为取向力。

(2) 诱导力 当极性分子与非极性分子接近时，因极性分子的永久偶极相当于一个外电场，可使非极性分子极化而产生诱导偶极，于是诱导偶极与永久偶极相吸引，所产生的相互作用力称为诱导力。当两个极性分子互相靠近时，在彼此的永久偶极的影响下，相互极化产生诱导偶极，因此，诱导力既存在于极性分子和非极性分子之间，也存在于极性分子之间。

(3) 色散力 由于分子内部的电子在不断地运动，原子核在不断地振动，使分子的正、负电荷中心不断发生瞬间相对位移，从而产生瞬间偶极。瞬间偶极又可诱使邻近的分子极化，因此非极性分子之间靠瞬间偶极相互吸引产生的分子间作用力，称为色散力。

色散力存在于各种分子之间，它是范德华力中最普遍存在的一种力。

3. 氢键

当 H 原子与电负性很大、半径很小的原子 X (如 F、O、N 等) 以共价键结合成分子时，密集于两核间的电子云强烈地偏向于 X 原子，使 H 原子几乎变成裸露的质子，因而这个 H 原子还能与另一个电负性大、半径小并在外层有孤对电子的 Y 原子 (如 F、O、N 等) 产生定向的吸引作用，这种静电吸引作用称为氢键。

氢键不同于范德华力，它具有饱和性和方向性。氢键的强度 ($5 \sim 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 比化学键弱得多，但比范德华力稍强。分子间含有氢键物质的熔点、沸点比无氢键的同类物质的熔点、沸点都要高。氢键既可以发生在不同分子之间，也可发生在同一分子内部（如邻硝基苯酚）而形成分子内氢键。

典型例题解析

【例 1-1】 概率和概率密度、电子云等的涵义是什么？这些概念之间有何联系和区别？

答：概率又称为几率，在原子结构理论中概率可理解为在原子核外一定区域内电子出现的可能性；概率密度是指单位体积内电子出现的概率，用波函数绝对值的平方 $|\psi|^2$ 表示。电子云就是用密疏不同的黑点表示概率密度 $|\psi|^2$ 的图像。

【例 1-2】 已知某元素在氩之前，当此元素的原子失去 3 个电子后，它的角量子数为 2 的轨道内，电子恰好是半满。试推断该元素的名称，指出它在周期表中的位置。（简要写出推断过程）

答：角量子数为 2 的轨道是 d 轨道，氩位于周期表第四周期，所以氩之前且有 d 电子的元素只能是第四周期元素。根据题意，该元素原子的电子构型应为 $3d^6 4s^2$ ，所以是铁元素，位于周期表第四周期第Ⅷ族。

【例 1-3】 从原子结构的特点解释：

(1) 氮的第一电离能比在它前面的碳和在它后面的氧都要大；

(2) 钾的第二电离能为第一电离能的 7.3 倍，而钙的第二电离能却只有第一电离能的 1.9 倍。

答：(1) 一般来说，同周期元素的第一电离能从左至右随核内质子数的增多，核对外层电子的吸引力增大，第一电离能逐渐增大。但是，N 原子的电子构型为： $1s^2 2s^2 2p^3$ ，p 亚层处于半充满的稳定状态，所以第一电离能较大；而 O 原子电离一个电子后，p 亚层将变成半充满，所以电离能较小。

(2) K 的外围电子构型为 $4s^1$ ，当失去一个电子后就减少了一个电子层，核对外层电子的吸引力急剧增大，所以第二电离能比第一电离能大许多。而 Ca 的外围电子构型为 $4s^2$ ，失去一个电子后并未减少电子层，第二个电子和第一个电子处在同一个电子层，所以第二电离能比第一电离能大的不多。

【例 1-4】 命名下列配合物和配离子。

(1) $(\text{NH}_4)_3[\text{SbCl}_6]$ ；(2) $[\text{Co}(\text{en})_3] \text{Cl}_3$ ；(3) $[\text{CrBr}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ；

(4) $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Py})_2]$ ；(5) $\text{NH}_4 [\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ 。

答：(1) 六氯合锑(Ⅲ)酸铵；

(2) 三氯化三(乙二胺)合钴(Ⅲ)；

(3) 二水溴化二溴·四水合铬(Ⅲ)；

(4) 三氯·一水·二吡啶合铬(Ⅲ)；

(5) 四(硫氰根)·二氨合铬(Ⅲ)酸铵。

【例 1-5】 SiCl_4 沸点较高 (57.65°C)，而 SiH_3Cl 沸点较低 (-30.4°C)，试作出合理的解释。

答： SiH_3Cl 为极性分子，分子之间存在取向力、诱导力和色散力； SiCl_4 为非极性分

子, 分子之间仅有色散力。但在没有分子间氢键的情况下, 色散力是分子间作用力的主要贡献者, 而色散力随相对分子质量的增大而增大。与 SiH_3Cl 相比, SiCl_4 的相对分子质量要大得多, 所以其色散力也要大得多, 超过了 SiH_3Cl 的三项作用力之和, 因而沸点更高。

【例 1-6】 某一化合物的分子式为 AB_2 , A 属第ⅥA族元素, B 属第ⅦA族元素, A 和 B 在同一周期, 它们的电负性值分别为 3.44 和 3.98。试回答下列问题:

(1) 已知 AB_2 分子的键角为 103.07° , 推测 AB_2 分子的中心原子 A 成键时采取的杂化类型及 AB_2 分子的空间构型。

(2) A—B 键的极性如何? AB_2 分子的极性如何?

(3) AB_2 分子间存在哪些作用力?

(4) AB_2 与 H_2O 相比, 哪个的熔点、沸点较高?

答: (1) 根据 A、B 的电负性值, 可判断 A 元素为 O, B 元素为 F, 该分子为 OF_2 。根据键角, 知道该分子中 O 原子以不等性 sp^3 杂化轨道与 F 原子成键, 即 2 个有单电子的 sp^3 杂化轨道各与 1 个 F 原子的有单电子的 2p_x 轨道重叠形成 2 个 $\text{sp}^3\text{-p}$ 的 σ 键, 余下的 2 个 sp^3 杂化轨道各被 1 对孤对电子占据, 它们对成键电子对产生较大的排斥, 致使键角压缩至 103.07° ($<109^\circ28'$), 故 OF_2 分子的空间构型为“V”形。

(2) O—F 键为极性共价键。 OF_2 分子中键的极性不能抵消, OF_2 为极性分子。

(3) OF_2 分子间存在取向力、诱导力及色散力, 其中色散力是主要的。

(4) OF_2 分子中无 H 原子, 分子间不能形成氢键, 而 H_2O 分子间能形成氢键, 故 OF_2 的熔点、沸点比 H_2O 的低。

【例 1-7】 为什么不把氢键归为化学键的一类? 氢键不是共价键, 为什么它也有方向性和饱和性?

答: 氢键和化学键、范德华力从本质上说都是电性作用力, 但氢键的强度 (通常也叫氢键的键能) 比化学键弱得多, 大概在 $5\sim30\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 氢键的键长是指 $\text{X-H}\cdots\text{Y}$ 中 X 与 Y 原子的核间距离。在 HF 缔合而成的 $(\text{HF})_n$ 缔合分子中, 氢键的键长为 255pm , 而共价键 (F—H 间) 键长为 92pm 。由此可得出, $\text{H}\cdots\text{F}$ 间的距离为 163pm ($255-92$)。可见氢原子与另一个 HF 分子中的 F 原子相距要远得多。

氢键的饱和性是由于氢原子半径比 X 或 Y 的原子半径小得多, 当 X—H 分子中的 H 与 Y 形成氢键后, 另一个 Y 再靠近 H 原子时必被排斥, 所以每一个 X—H 只能和一个 Y 相吸引而形成氢键, 使氢键具有饱和性。氢键的方向性是由于 Y 吸引 X—H 形成氢键时, 将尽可能取 H—X 键轴的方向, 即 $\text{X-H}\cdots\text{Y}$ 在一直线上, 这样可以使 X 与 Y 电子云之间的斥力最小, 可以稳定地形成氢键。

思考题与习题

一、思考题

1. 试述下列各名词的意义。

- (1) 量子化 (2) 物质波 (3) 波函数
(4) 原子轨道 (5) 概率密度 (6) 电子云

答: (略)

2. 原子中的能级主要由哪些量子数来确定?

答: 主量子数 n 和角量子数 l 。

3. 试述描述核外电子运动状态的 4 个量子数的意义和它们的取值规则。

答: (略)

4. s , $2s$, $2s^1$ 各代表什么意义? 指出 $4s$ 、 $3d$ 、 $5p$ 各能级相应的量子数及轨道数。

答: s 代表 s 亚层或 s 轨道; $2s$ 表示第二主层的 s 亚层或轨道; $2s^1$ 表示 $2s$ 亚层有一个单电子。

$4s$ —— $n=4$, $l=0$, 1 个轨道;

$3d$ —— $n=3$, $l=2$, 5 个轨道;

$5p$ —— $n=5$, $l=1$, 3 个轨道。

5. 用原子轨道符号表示下列各套量子数。

(1) $n=2$, $l=1$ (2) $n=4$, $l=0$, $m=0$

(3) $n=5$, $l=2$

答: (1) $2p$; (2) $4s$; (3) $5d$ 。

6. 为什么任何原子的最外层上最多只能有 8 个电子? 次外层最多只能有 18 个电子?

答: 因为原子轨道能级顺序为 $ns-(n-2)f-(n-1)d-np$, 所以最外层只能有 ns 和 np 轨道, 即只能有 4 个轨道 8 个电子; 而次外层只能有 $(n-1)ns$ 、 $(n-2)d$ 和 $(n-1)p$, 即只能有 $1+5+3=9$ 个轨道、18 个电子。

7. 指出下列各元素的基态原子的电子分布式的写法违背了什么原理并予以改正。

(1) Be: $1s^2 2p^2$ (2) B: $1s^2 2s^3$ (3) N: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1$

答: (1) 违背能量最低原理, 应为 $1s^2 2s^2$; (2) 违背泡利不相容原理, 应为 $1s^2 2s^2 2p^1$; (3) 违背洪特规则, 应为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 。

8. 什么叫共价键的饱和性和方向性? 为什么共价键具有饱和性和方向性, 而离子键无饱和性和方向性?

答: (略)

9. 举例说明什么是 σ 键, 什么是 π 键? 它们有哪些不同?

答: (略)

10. s 、 p 原子轨道主要形成哪几种类型的杂化轨道? 中心原子利用上述杂化轨道成键时, 其分子构型如何?

答: s 、 p 原子轨道主要形成 sp 杂化 (直线)、 sp^2 杂化 (三角形)、 sp^3 杂化 (四面体) 和不等性 sp^3 杂化 (三角锥或 V 字形)。

11. 实验测定 BF_3 为平面三角形, 而 $[BF_4]^-$ 为正四面体形。试用杂化轨道的概念说明在 BF_3 和 $[BF_4]^-$ 中硼的杂化轨道类型有何不同?

答: BF_3 分子中中心原子 B 原子采用 sp^2 杂化, 杂化轨道呈三角形, 3 个 F 原子各自以含单电子的 $2p$ 轨道与 B 原子的 1 个 sp^2 杂化轨道重叠, 共形成 3 个正常的共价键; 而 $[BF_4]^-$ 中的 B 原子采用 sp^3 杂化, 形成 4 个 sp^3 杂化轨道, 其中有 1 个杂化轨道为空轨道, 它与 1 个 F^- 形成 1 个配位键, 其余 3 个杂化轨道各与 1 个 F 原子形成正常的共价键。

12. 已知配离子的空间构型, 试用价键理论指出中心离子成键的杂化类型。

(1) $[Cu(NH_3)_2]^+$ (直线) (2) $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ (正四面体)

(3) $[PtCl_2(NH_3)_2]$ (平面正方形) (4) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (正八面体)

答：(1) Cu^+ 为 sp 杂化； (2) Zn^{2+} 为 sp^3 杂化；
(3) Pt^{2+} 为 dsp^2 杂化； (4) Fe^{3+} 为 d^2sp^3 杂化

13. 分子间力有哪几种？各种力产生的原因是什么？试举例说明极性分子之间、极性分子和非极性分子之间以及非极性分子之间的分子间力。在大多数分子中以哪一种分子间力为主？

答：分子间力又称范德华力，有取向力、诱导力和色散力。

取向力是固有偶极（永久偶极）间的相互作用；诱导力是诱导偶极间的相互作用；色散力是瞬间偶极间的相互作用。

极性分子之间如 PH_3 分子之间存在取向力、诱导力和色散力；极性分子和非极性分子之间如 PH_3 分子与 H_2 分子之间存在诱导力和色散力；非极性分子如 Cl_2 分子之间只存在色散力。

大多数分子中以色散力为主。

14. 什么叫做氢键？哪些分子间易形成氢键？形成氢键对物质的性质有哪些影响？

答：（略）

15. 试判断下列分子的空间构型和分子的极性，并说明理由。

CO_2 , Cl_2 , HF , NO , PH_3 , SiH_4 , H_2O , NH_3 。

答： CO_2 ——直线形对称，非极性； Cl_2 ——同核双原子分子，非极性；
 HF ——异核双原子分子，极性； NO ——异核双原子分子，极性；
 PH_3 ——三角锥结构，不对称，极性； SiH_4 ——正四面体，对称，非极性；
 H_2O ——V字形，不对称，极性； NH_3 ——三角锥结构，不对称，极性。

16. 试分析下列分子间有哪几种作用力（包括取向力、诱导力、色散力、氢键）。

(1) HCl 分子间 (2) He 分子间 (3) H_2O 分子和 Ar 分子间
(4) H_2O 分子间 (5) 苯和 CCl_4 分子间

答：(1) 取向力、诱导力、色散力；(2) 色散力；(3) 诱导力、色散力；(4) 取向力、诱导力、色散力、氢键；(5) 色散力。

二、习题

1. 是非题

(1) 当原子中电子从高能级跃迁到低能级时，两能级间的能量相差越大，则辐射出的电磁波的波长越长。

答：错误。 $E=h\nu$ ，两能级间的能量相差越大，频率越高，波长越短。

(2) 波函数 ψ 是描述微观粒子运动的数学函数式。

答：正确。

(3) 电子具有波粒二象性，就是说它一会是粒子，一会是波动。

答：错误。根据玻尔的互补原理，电子既具有粒子性，也具有波动性。

(4) 电子云图中黑点越密之处表示那里的电子越多。

答：错误。表示电子在那里出现的概率越大。

(5) 氢原子中原子轨道的能量由主量子数 n 来决定。

答：正确。氢原子中只有一个电子，不存在电子的相互作用，不存在能级交错现象。

(6) 配合物中配体数不一定等于配位数。

答：正确。如果配合物中的单体都是单齿配体，则配体数和配位数相等；若存在多齿配体，则配体数小于配位数。

(7) 色散力只存在于非极性分子之间，取向力只存在于极性分子之间。