



全国青少年 化学大赛

指定辅导教材

大学化学世界

©全国青少年物理化学大赛组委会 / 编©

QUANGUO QINGSHAONIAN
HUAXUE DASAI
ZHIDING FUDAO JIAOCAI

广西民族出版社

全国青少年化学大赛指定辅导教材

大学化学世界

全国青少年物理化学大赛组委会编

本册主编 陈文纳

本册编者 (以姓氏笔画为序)

李 莉 何小玉 陈文纳

吴庆轩 吴彦瑜 范建春

张 直 张丽霞 袁天佑

黄燕敏

广西民族出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

全国青少年化学大赛指定辅导教材. 大学化学世界 / 陈文纳主编. — 南宁: 广西民族出版社, 2003. 9

ISBN 7-5363-4414-7

I. 全... II. 陈... III. 化学—高等学校—教学参考资料 IV. G634.83

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 020433 号

全国青少年化学大赛指定辅导教材

大学化学世界

全国青少年物理化学大赛组委会编

本册主编 陈文纳

责任编辑	韦启福	封面设计	张文馨
责任校对	张 静 陶安宁等	责任印制	余秀玲
出版发行	广西民族出版社		

(地址: 南宁市桂春路 3 号 邮编: 530021)

印 刷	广西地质印刷厂		
开 本	787×1092	1/16	
印 张	17		
字 数	430 千		
版 次	2003 年 9 月第 1 版		
印 次	2003 年 9 月第 1 次印刷		

ISBN 7-5363-4414-7/G·1072

定价: 22.00 元

出版说明

为了配合中国青少年发展服务中心、全国“青少年走进科学世界”科普活动指导委员会办公室、中国少年科学院联合组办的全国青少年物理化学大赛的开展和加强大赛的指导，帮助广大参赛人员更好地掌握物理化学的基础知识，领会大赛的内容，便于参赛选手的赛前复习，由全国青少年物理化学大赛组委会组织并特请资深的专家编写了这套复习指导教材。该教材包括物理和化学部分，各部分分为初中、高中、中专、大学分册，书中设有大赛的赛题训练及参考答案，以便读者训练提高，大赛试卷命题以本书为基础。本套指导教材的编写，紧扣大赛的主题和宗旨，注重素质能力的培养，引导和帮助广大青少年不断增强对物理和化学的学习和研究兴趣。

读者在使用本教材的过程中有什么意见或建议，请及时向我们反映。

前 言

作为化学竞赛辅导教材,本书编写时努力做到基础性与拓展性相结合,学科知识与科普知识相结合,理论知识与实验技能并重等要求。考虑到读者范围起码涉及高中的高年级学生,涉及理、工、农、牧、医、林等多种专业的大学生,还有活跃于社会上诸多行业的青年朋友,各人的学历、经历差异明显,据此编写时注意着眼于知识的补缺、复习、综合、应用和一定程度的提高。因此各个内容详略不尽相同,但要达到的目的是一致的。

我们把应掌握的知识划分为既互有联系又相对独立的14个部分,称为14个考点。有些内容为了达到补缺的目的而写得比较详细,比较便于自学,有些内容因较难理解而加强着笔,有些内容考虑到读者相对较易掌握因而写得比较概括。

参与编写的人员是来自广西师范学院、广西大学和广西民族学院的老师,他们都处于教学科研第一线,部分老师还有长期组织化学竞赛的经历,因而适当地引用了已有的经验和科研成果。编写时参阅了包括国内外各级化学竞赛的资料和多种书籍与期刊论文,在此特表对相关作者的感谢。各考点的编写人员是:陈文纳(考点一、二、十四),范建春(考点三),吴庆轩(考点四),袁天佑(考点五),吴彦瑜、张丽霞(共同完成考点六、七、八、九),何小玉(考点十),黄燕敏(考点十一、十二),张直(考点十三)。陈文纳负责全书的统稿和修改。参加编写工作的尚有李莉老师。由于诸多方面的原因,书中不足之处在所难免,敬请读者指正。

陈文纳

2003.2.27

目 录

考点一 原子结构	(1)
1.1 微观粒子的特性	(1)
1.2 原子核外电子的排布	(2)
1.3 元素周期表	(4)
1.4 元素基本性质的周期性	(7)
赛题训练	(16)
参考答案	(17)
考点二 分子结构 分子间作用力	(18)
2.1 化学键参数和分子的性质	(18)
2.2 离子键	(21)
2.3 共价键的价键理论	(24)
2.4 价层电子对互斥理论	(28)
2.5 共价键的分子轨道理论	(31)
2.6 原子晶体	(35)
2.7 金属键与金属晶体	(36)
2.8 分子间作用力(范德华力)	(37)
2.9 氢键	(38)
2.10 分子晶体	(39)
赛题训练	(44)
参考答案	(46)
考点三 主族元素知识概要	(49)
3.1 碱金属	(49)
3.2 碱土金属	(49)
3.3 硼、铝	(50)
3.4 碳族	(50)
3.5 氮族	(51)
3.6 氧、硫	(53)
3.7 卤素	(54)
3.8 氢 稀有气体	(55)
赛题训练	(66)
参考答案	(70)
考点四 副族元素知识概要	(72)
4.1 铜	(72)
4.2 银	(73)
4.3 锌	(73)

4.4 汞	(73)
4.5 钛	(74)
4.6 钒	(74)
4.7 铬	(75)
4.8 锰	(76)
4.9 铁、钴、镍	(76)
赛题训练	(85)
参考答案	(89)
考点五 配位化合物	(92)
5.1 配位化合物的基本概念	(92)
5.2 配合物的化学键理论	(97)
5.3 配位化合物的稳定性	(99)
5.4 溶液中的配合平衡	(101)
5.5 配位化合物的重要应用	(105)
赛题训练	(109)
参考答案	(111)
考点六 化学热力学	(116)
6.1 基本概念	(116)
6.2 热力学第一定律	(118)
6.3 热力学第二定律	(118)
6.4 热力学不稳定体系——胶体	(120)
赛题训练	(126)
参考答案	(129)
考点七 化学动力学	(131)
7.1 基本概念	(131)
7.2 基元反应动力学规律——质量作用定律	(132)
7.3 气相反应的简单碰撞理论	(134)
7.4 典型复杂反应	(135)
赛题训练	(139)
参考答案	(143)
考点八 化学平衡	(144)
8.1 一些基本认识	(144)
8.2 化学反应平衡常数	(145)
8.3 各种因素对化学反应平衡的影响	(146)
赛题训练	(152)
参考答案	(153)
考点九 电化学	(155)
9.1 电解质溶液	(155)
9.2 可逆电池	(156)
9.3 应用电化学	(159)

赛题训练	(166)
参考答案	(169)
考点十 有机化学概论	(173)
10.1 烃和卤代烃	(173)
10.2 醇、酚、醚	(181)
10.3 醛、酮	(182)
10.4 羧酸及其衍生物	(182)
10.5 含氮有机化合物	(184)
10.6 杂环化合物	(185)
10.7 生物有机化学基础	(186)
10.8 核酸	(189)
赛题训练	(193)
参考答案	(196)
考点十一 立体化学	(200)
11.1 概论	(200)
11.2 几何异构(顺反异构)	(201)
11.3 构象	(202)
11.4 对映异构	(204)
11.5 环状化合物的立体异构	(209)
11.6 高分子化合物的立体结构	(210)
赛题训练	(210)
参考答案	(210)
考点十二 有机合成	(212)
12.1 碳链的形成	(212)
12.2 官能团的引入	(216)
12.3 官能团的保护	(217)
12.4 立体构型的要求	(219)
12.5 合成路线的选择	(221)
赛题训练	(227)
参考答案	(228)
考点十三 化学实验	(232)
13.1 化学实验基础知识	(232)
13.2 实验赛题举例	(241)
考点十四 化学实践	(244)

考点一 原子结构

化学变化发生在原子分子的层次上,因此必须研究原子与分子的性质。原子和分子都属于微观粒子,有别于宏观粒子的特性,如不可忽略的波粒二象性,测不准原理等,了解这些特性是讨论问题的基础。化学变化往往是原子中价层电子的变化,了解原子核外电子的排布是理解元素性质的基础。原子核外电子排布的周期性变化导致元素的性质随着核电荷数的递增而呈现周期性的变化,周期表是反映这一事实的“形式”,要理解周期律与周期表的意义,并在实际中运用。原子的性质常用原子结构参数表示,要求了解各参数的含义及学会初步运用。

1.1 微观粒子的特性

电子、中子、质子、原子和分子等径度微小的粒子,都称为微观粒子(光子也属于微观粒子,但有别于其他微观粒子的是,光子的静止质量等于零。其余的微观粒子静止质量大于零,通称为实物微粒),它有着与宏观粒子不同的特性。

首先,实物微粒有波粒二象性,例如:电子既具有波动性又有粒子性。所谓粒子性,是说其所有的质量、电荷均处于一个有限的体积之内,这早已为实验事实所证明。例如电子在化合物中作为一个带电的微粒独立存在形成电子化合物。所谓波动性,是指其在运动过程中的行为,是一种几率波而非机械波或电磁波,干涉、衍射等实验事实证实了这一特性。德布罗依关系式体现了波粒二象性:

$$E = h\nu \quad p = h/\lambda$$

能量 E 和动量 p 体现了粒子性,频率 ν 和波长 λ 反映了波动性,两者通过普朗克常数 h 联系($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$)。

正是由于波动性的特点,电子波才有可能产生叠加,原子轨道才能杂化,原子轨道才能重叠,形成分子轨道。

微观粒子在运动时,它的某些物理量的变化是不连续的,只能为某些特定的数值,称之为量子化。例如能量量子化是指能量的变化只能是 $h\nu$ 的整数倍,由此可知,原子或分子中的电子从一种状态(俗称为轨道),跃迁至另一状态,只能吸收或发射两种状态之间能量差的特定能量,形成线状光谱。

对某一微观体系,某些物理量之间不可能同时被无限精确地测准,称之为测不准原理。该原理最常见的一种表述形式是:物质的坐标位置的不确定度 Δx 和该物质动量的 x 分量的不确定度 Δp_x 之间有如下式(称测不准关系式)的关系:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$$

实质上,量子化和测不准关系是波粒二象性的体现。

例 1.1 分别计算质量为 0.010kg 和 $9.0 \times 10^{-31} \text{kg}$ 的子弹和电子,当它们的运动速度均为 $1000 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$,且其速度的不确定度为其运动速度的 1.0% ,其位置的不确定度是多少?

解: $p = mv, \Delta p = m \cdot \Delta v$

对于子弹

$$\Delta x = \frac{h}{m \cdot \Delta v} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{0.010 \text{ kg} \times 1.0\% \times 1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 6.6 \times 10^{-33} \text{ m}$$

同理,对于电子, $\Delta x = 7.3 \times 10^{-5} \text{ m}$ 。可见,子弹位置的不确定度完全可以忽略,但电子的不确定度远远超过了原子和分子的径度,绝对不能忽略。这一例子告诉我们,宏观粒子并非没有被动性,只是少至完全可以忽略的程度而已。又如:质量约为 $6.0 \times 10^{24} \text{ kg}$ 的地球以 $3.0 \times 10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度作轨道运动,根据 $\lambda = \frac{h}{p}$,可以算得地球此时假设显出波动性,其几率波的波长仅为 $0.40 \times 10^{-63} \text{ m}$,远远少于地球的直径,完全不必考虑。而以 $6.0 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 速度绕核运动的电子,算得其几率波的波长约为 $1.0 \times 10^{-9} \text{ m}$ (分子的径度一般为 10^{-10} m) 显然其波动性十分明显。

直径为 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的材料称为纳米材料,其奇异的性能既可以从其巨大的比表面积来说明,也可以从其属于介于宏观物体与微观粒子之间的特殊地位来加以研究。我们知道,一般的电子器件是通过控制电流的大小(也就是控制电子的数目)进行工作的,但是线度小于 100 nm 的被称为量子功能器件,都是通过控制电子波的位相来进行信号变换,此时电子的波动特性十分明显,它还具备粒子性吗? 20 世纪 90 年代中叶,日本电报电话公司(NTT)首次发现,在纳米级电子器材中,在极窄的通道中流动的电流,呈阶梯状的不连续性,这既证明了电子具粒子性,亦体现了量子化的特征。

例 1.2 苏联的瓦维洛夫与他的学生在黄昏时分观察到了光的“闪烁”现象,从而从另一个角度证明了光的粒子性。请对此加以说明。

解: 由于光是由光子构成的,因此应出现起伏现象,而且光越微弱,起伏越明显。人的眼睛在适应了黄昏的情况时,对大约每秒进入眼睛的光子数达到 100 个时仍能产生光亮的感觉,低于这个值眼睛就感受不到光线。对于平均每秒进入眼睛为 100 个光子的微弱光流,在各秒钟内射入眼睛的光子数有时会略多于 100 个,有时会略少于 100 个(眼睛感受不到光线)因此我们就感觉到一明一暗的现象,即“闪烁”。有兴趣的读者,不妨在太阳下山不久时试一试,必要时可以把眼睛半眯半睁来进行观察。

科学是不断深入发展的,首先出现在 1972 年的超弦理论(简称弦论)认为:物质的组成不是点状的粒子而是延伸的弦。它放弃了基本粒子是点粒子的假设,认为所谓的基本粒子是一维弦,所谓的不同的粒子只是弦的不同振动模式。超弦理论实际上是一种统一理论,它将完全改变人们的时空概念。虽然该理论目前仍处于萌芽阶段,尚需要加以证实,但在某些科学领域(例如宇宙学)的研究中已得到初步运用。不少科学家认为,弦论是继相对论、量子力学之后的物理学可能出现的第三次革命,意义十分深远。

1.2 原子核外电子的排布

在核外运动的电子具有波动性,这可以用一种函数来表征,称波函数 ψ 。 ψ 是空间坐标的函数。核外电子的运动可以有不同的状态,这就用不同的波函数来表征,习惯上把每一种状态称作一条“轨道”。 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$...代表不同的轨道,当然它们的能量可能有所不同,例如 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 有不同的能级,而 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 三种轨道在不受外场干扰的情况下能级是相同的,称之为三重简并态,同理 d 轨道是 5 重简并的。不但要知道电子在那条轨道上运动,同时还要知道该电子的自旋处于两种可能的状态中的哪一种,这才能最终确定该电子的状态。

可以用四个量子数: n 、 l 、 m 和 m_s 来标记电子所处的状态。主量子数 n 的取值为 $1, 2, 3,$

…正整数, n 决定电子层数, 同时是决定电子能级高低的重要因素。角量子数 l 表示原子轨道的形状, 氢原子和类氢离子原子轨道的能级只与 n 有关, 但多电子原子的原子轨道能级与 n 、 l 都有关。磁量子数决定原子轨道在空间的伸展方向。自旋量子数 m_s 表征电子的自旋状态是自旋角动量两种可能矢向中的那一种。例如某个电子的四个量子数分别为 $2, 0, 0, \frac{1}{2}$, 表示该电子处于第二电子层中的 s 轨道 ($l=0, m=0$), 自旋状态是 $m_s = \frac{1}{2}$, 习惯上称自旋向上, 也可以用符号 $\psi_{2,0,0,\frac{1}{2}}$ 来表示。而 $\psi_{2,1,0,\frac{1}{2}}$ 表示电子处于 $2p_z$ 轨道上且自旋向上的状态。

也可以简单地说: 核外电子的能级与 m 、 m_s 无关, 但是, 当受到外场干扰, 例如发生化学反应时, m 、 m_s 取值不同, 其能级有可能不同(能级分裂)。

任何一个原子, 其核外运动的电子可以有许许多多的不同运动状态, 通俗地说就是在核外有许许多多的轨道, 电子可以在各种轨道上存在, 但是绝对不可能有两个运动状态完全相同的电子, 即四个量子数不可能全同。

Li 的电子排布可能有诸如 $1s^2 2s^1$ 、 $1s^2 2p_x^1$ 、 $1s^1 2s^1 2p_y^1$ …许多种状况(注意: 同一轨道中的两个电子自旋相反), 其他的原子也一样。但在这众多的排布形式中, 只有一种是能量最低的状态, 称为基态, 例如 Li 的 $1s^2, 2s^1$ 。我们讨论电子排布时一般只讨论基态, 但在发生外场干扰时, 例如发生化学反应, 电子的排布就会变为各种能量较高的状态中的某一种, 通称为激发态。作为知识的引申, 在分子中电子的排布也有基态与激发态的区分, 处于基态与不同激发态的同一种分子, 其键长, 键级, 电荷密度分布, 电偶极矩等都会有所不同, 这是考虑化学反应过程中必须注意到的。在以后的所有讨论中, 除特别加以说明之外, 均只讨论基态。

原子核外电子的排布必须遵守能量最低原理、保里原理和洪特规则等三个原则, 因此, 首先需要确定多电子原子轨道的能级顺序。图 1.1 是鲍林(L. Pauling)根据光谱实验的结果得出的原子轨道近似能级图, 电子应从能级最低的轨道向能级较高的轨道依序填充, 虚线所圈出的方框表示框内各轨道的能级或者相同, 或者相近, 划为一组, 称能级组, 共分七组。原子在发生化学反应时, 其能级最高的占有电子的能级组常常是最活跃的, 因此可以根据该能级组内电子填充的情况推测元素的某些性质。

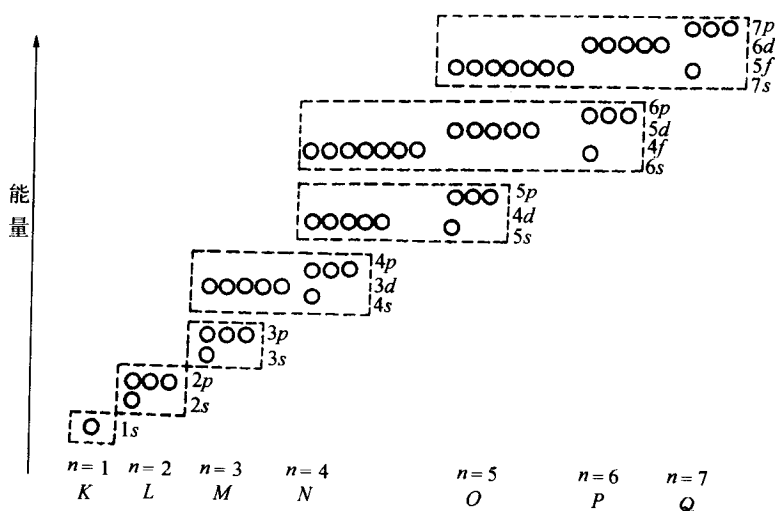


图 1.1 原子轨道的近似能级图

1s	为第一能级组	5s, 4d, 5p	为第五能级组
2s, 2p	为第二能级组	6s, 4f, 5d, 6p	为第六能级组
3s, 3p	为第三能级组	7s, 5f, 6d, 7p	为第七能级组
4s, 3d, 4p	为第四能级组		

在近似能级图中,每个小圆圈代表一个原子轨道。 s 分层中有一个圆圈,表示此分层中只有一个原子轨道, p 分层中有三个圆圈,表示此分层中有三个原子轨道。在量子力学中,把能量相同的状态叫做简并状态。由于三个 p 轨道能量相同,所以三个 p 轨道是简并轨道,也叫等价轨道。又把相同能量的轨道的数目称为简并度,所以称 p 轨道是三重简并的。所谓等价轨道是指能量相同只是空间取向不同的轨道而言。同理, d 分层的五个 d 轨道是五重简并的, f 分层的七个 f 轨道是七重简并的。

例 1.3 分别写出碳和磷的核外电子排布,并据此讨论其化学成键。

解: C: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ (或 $2p_x^1 2p_z^1$, 只要 3 个 $2p$ 轨道上任意两个轨道上各有一个电子,且电子的自旋方向相同——称自旋平行,都是合理的,以下讨论同理,不一一说明)

P: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^2 3p_y^1 2p_z^1$ (所有同一轨道上的两个电子,自旋方向相反——称自旋反平行,以后各章节讨论同理,不再一一申明)

在激发态的情况下, C 的价层电子组态可以改变为 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, 因而其化合时形成的单键最多为 4 个, 磷原子由于有全空的 $3d$ 轨道可以参与成键, 因此其形成的单键数目可以大于 4, 其形成化合物时可以不遵守八隅律, 如 PCl_5 。

例 1.4 铁常见的配位化合物的配位数是 5 或 6, 请以铁原子核外电子排布的特点的角度加以说明。

解: 铁原子的价层电子排布为 $3d^6 4s^2$, 同处于第 4 能级组的还有 $4p$ 轨道, 从价键理论来考虑, Fe 可以把 8 个价电子排满于 4 个 $3d$ 轨道上, 然后以 1 个 $3d$, 1 个 $4s$ 和 3 个 $4p$ 共 5 个能级相近的空轨道(通过杂化)接受配位体的 5 对电子成键, 因此可以形成 5 配位的配位化合物, 如 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 。当 Fe 失去电子形成 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 之后, 它可以用第 4 能级组上的 6 个空轨道接受配位体的电子对, 形成 6 配位的化合物, 如 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (本题未考虑空间障碍问题)。

鲍林的能级图只是一种近似, 它基本上简明地反映了多电子原子的核外电子填充的次序, 却有不少“例外”, 如: 价层电子排布, W 是 $d^4 s^2$ 而非 $d^5 s^1$ 。Pt 是 $d^9 s^1$ 而不是 $d^{10} s^0$, 究其原因是因为轨道的能级, 电子的填充受到很复杂因素的影响, 如相对论效应的影响等。然而, 鲍林能级图表明, 所有元素的原子其轨道能级的次序是一样的, 反映不出某一能级的能量与元素的原子序数之间的关系。光谱实验结果和量子力学理论证明, 随着原子序数的增加, 核电荷对电子的吸引增强, 所以轨道能量都降低。但由于各轨道能量随原子序数增加时降低的程度各不相同, 因此将造成不同元素的原子轨道能级次序不完全一致。

1.3 元素周期表

元素的性质由原子核外电子的排布所决定, 而不同元素的原子随着核电荷数的递增其核外电子的排布呈现周期性的变化, 因而其性质亦呈规律性的变化。元素周期表以图表的形式体现了这一事实。周期表习惯上多使用长式表, 表中把元素划分为 7 个周期、16 个族, 并根据元素原子的核外电子排布的特点, 把元素分为 5 个区, 如图 1.2 所示。

周期	I A																		O					
1		II A																	III A	IV A	V A	VI A	VII A	
2																								
3			III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	IX B	X B														
4		s													p									
5						d				ds														
6			La *																					
7			Ac *																					

镧系																
锕系								f								

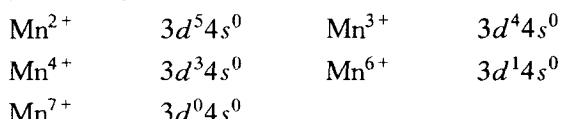
s 区元素:最外电子构型是 s^1 和 s^2 , 包括 I A 族碱金属和 II A 族碱土金属。这些元素的原子容易失去 1 个或 2 个电子, 形成氧化数为 +1 或 +2 的离子, 除氢外, 它们是活泼金属。

***d* 区元素:**最后一个电子填充在 *d* 轨道上的元素为 *d* 区元素,它包括ⅢB~ⅦB及第Ⅷ族元素。结构特点一般是 $(n-1)d^{1-9}ns^{1-2}$ 。*d* 区元素常称过渡元素,由于涉及未填满电子的 *d* 轨道,因此 *d* 轨道将参与成键(也有把 *ds* 区、*f* 区元素一并列入过渡元素的范畴,它们都是金属元素)。

***f* 区元素:**最后一个电子填充在 *f* 轨道上的元素为 *f* 区元素,它包括镧系和锕系元素。结构特点一般是 $(n-2)f^{1\sim 14}(n-1)d^{0\sim 2}ns^2$ 。通常称 *f* 区元素为内过渡元素,以示与过渡元素(*d* 区与 *ds* 区元素)的区别。由于最后一个电子填充在倒数第三层的 *f* 轨道上,导致同一周期的 *f* 区元素原子半径相近,化学性质十分相似。

例 1.5 写出原子序数为 25 的元素原子的电子排布, 指出该元素所处的周期和族以及氧化数的主要特点。

如果更深入一步探讨,可以对比 Mn 不同氧化态的价电子组态,即



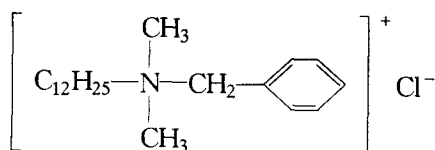
由于 Mn^{2+} 的价电子排布是 d 轨道半满, s 轨道全空, 属于稳定结构, 据此可知, +2 是 Mn 的最常见的氧化态、事实上氧化数是 +2 的锰盐是常见的稳定化合物。而 Mn^{7+} 的价电子排布是 d 和 s 轨道全空, 也属于稳定结构, 事实上高锰酸盐是比较稳定的, 但由于其氧化态达到 +7, 因此较易被还原, 所以稳定性低于 Mn^{2+} 。

例 1.6 写出周期表中第四周期, VIIA 族位置上元素的名称, 元素符号, 原子序数和电子组态, 并推断其性质要点。

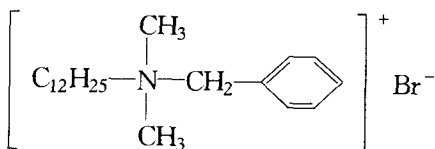
解: 位于 VIIA 族, 属 p 区元素, 位于第四周期, 电子的最高能级组是 4, 即价层电子组态应为 $4s^2 4p^5$, 电子组态为 $[\text{Ar}] 4s^2 4p^5$, 是溴元素, Br。原子序数 35。处于 p 区其负氧化态为 -1, 而正氧化态可能在 +1 ~ +7 范围内出现。从其位置看, 应当是活泼的非金属元素, 但由于电子层数达到 4 层, 核对外层电子吸引力相对减弱, 故呈一定的金属性(呈正氧化态)。

例 1.7 洁尔灭是常用的消毒剂, 学名是十二烷基二甲基苄基氯化铵。写出它的结构简式。如果用 1 个溴原子取代氯原子的位置, 预期该新的化合物是否有可能是一种消毒剂?

解: 洁尔灭的结构简式是



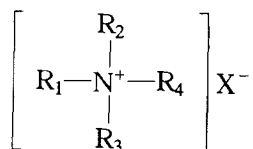
如果以溴取代氯的位置, 则有



由于整个分子结构除以 Br 取代 Cl 外, 并未有改变, 而 Cl 和 Br 属于同一族元素, 性质相似, 因此, 预期很有可能是一种消毒剂。但是, 由于 Cl 与 Br 的原子半径不同, 化学活泼性也有差异, 因此, 药效可能有所差异。

事实上, 新的化合物学名是十二烷基二甲基苄基溴化铵, 又称新洁尔灭, 其杀菌灭藻效果与洁尔灭相当, 但毒性略低于洁尔灭, 也已成为常用的消毒剂。

洁尔灭和新洁尔灭都属于季铵盐类杀菌灭藻剂, 季铵盐的通式如下:



R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 都是烃基(可以相同, 也可以不相同), X^- 常为卤素离子或其他阴离子基团。读者可以思考: 改变 R 是否会改变效能? 把 N 换成 P, 是否值得研究?

综上所述, 原子的电子构型与元素周期表的关系十分密切, 应用性理论性均很强, 是化学中用得较多的基础理论之一。

1.4 元素基本性质的周期性

原子的性质常用结构参数表示。原子结构参数分为两类：一类和自由原子的性质相关联，如原子的电离能、电子亲和能、原子光谱谱线的波长(由跃迁前后两种状态的能级差决定)等，它们是指气态原子的性质，与别的原子无关，故数值单一。另一类指化合物中表征原子性质的参数，如原子半径、电负性、电子结合能等。同一种原子在不同条件下可能会有不同的数值。例如原子的离子半径指的是正负离子之间的接触半径，显然即使是同一种离子处于不同的晶体中，计算出的半径有所不同。又如原子的共价半径，单键和双键就有所不同。就本质而言，这类参数的数值是一种统计平均的结果，不同的研究者可能会得出不同的数据，如电负性的数据系就有鲍林、密立根、阿尔雷特等学者提出的不同数据系，原则上不应混用。

1.4.1 原子半径

原子半径不能单纯地理解为最外层电子到原子核的距离，因为原子中电子分布的函数(即波函数，俗称轨道)是连续函数，其从原子核往外延伸并没有明显的边界，因而要给出任何情况下都适用的原子半径是不可能的。经常用到的原子半径有三种：共价半径、金属半径和范德华半径。

表 1.1 原子共价半径/pm

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VII				I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
H																		He
32																		93
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
123	89												82	77	70	66	64	112
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
154	136												118	117	110	104	99	154
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
203	174	144	132	122	118	117	117	116	115	117	125	126	122	121	117	114	169	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
216	191	162	145	134	130	127	125	125	128	134	148	144	140	141	137	133	190	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
235	198		144	134	130	128	126	127	130	134	144	148	147	146	146	145	220	
镧系元素：																		
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
169	165	164	164	163	162	185	162	161	160	158	158	158	170	158				

同种元素的两个原子以共价单键结合时核间距离的一半称原子的共价半径。在金属晶体的密堆积结构中，相邻两个原子核间距的一半称为该原子的金属半径。在分子晶体中，相邻两个分子间相接触的两个原子间距的一半，称范德华半径。由于作用力强弱的不同，一般来说，范德华半径最大，共价半径最小。讨论原子半径的变化规律，采用的是共价半径，但稀有气体只能用范德华半径替代。

原子半径的大小主要受两个相互矛盾因素的制约，原子核对核外电子的引力和电子之间的斥力，前者使半径趋向缩小，后者使半径趋于扩大。

在同一周期的各元素来看，短周期中，随着原子序数递增，电子间斥力增大，但核电荷对电子的引力为主导，因而半径逐渐变小(稀有气体不予讨论，因为其半径是范德华半径，下同)。

在长周期中,主族元素原子半径变化情况类似于短周期的情况,但过渡元素原子半径的减小幅度很小,且有例外,主要原因是电子填入次外层或倒数第3层的 d 或 f 轨道中,这类轨道中的电子对外层电子产生较大的斥力,降低了核电荷增大从而增加对电子吸引力的效果。电子在轨道中填充的情况(全满、半满,全空)也会对半径大小产生影响(不要求掌握)。

在同族的角度看,由于电子层数的增加占主导地位,原子半径从上至下增大,但副族元素变化不明显,原因仍然是因为电子填入 d 、 f 内层轨道的结果。

例 1.8 碘可以形成正高碘酸 H_5IO_6 ,也可以形成偏高碘酸 HIO_4 ,但是氯可以形成高氯酸 $HClO_4$,却一直未能发现存在 H_3ClO_6 ,说明其原因。

解:氯和碘同属于第七主族,从周期表位置知,氯在上方,碘在下方,原子半径碘(133pm)明显大于氯(99pm),由于半径比较大,碘原子的周围可以容纳更多的其他原子或原子团,故可以形成 H_5IO_6 ,该分子呈八面体结构、碘原子位于其中心位置,以单键与5个OH原子团分别成键,以配位键与1个O原子成键。氯原子的半径不允许有如此多的配位体。注意,此问题与原子最高能级组的轨道数无关。

1.4.2 原子的电离能

原子的电离能和原子结构密切相关,用以衡量一个原子或离子丢失电子的难易程度,非常明显地反映出元素性质的周期性。

图 1.3 示出原子的 I_1 和 I_2 与原子序数 Z 的关系图。图中明显地反映出电离能随原子序数的递增而呈周期性的变化。

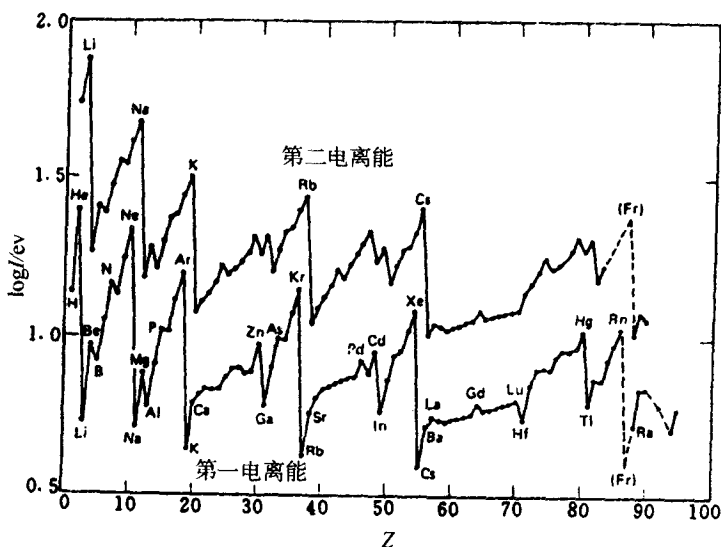


图 1.3 原子的第一电离能(I_1)和第二电离能(I_2)与原子序数(Z)的关系

