

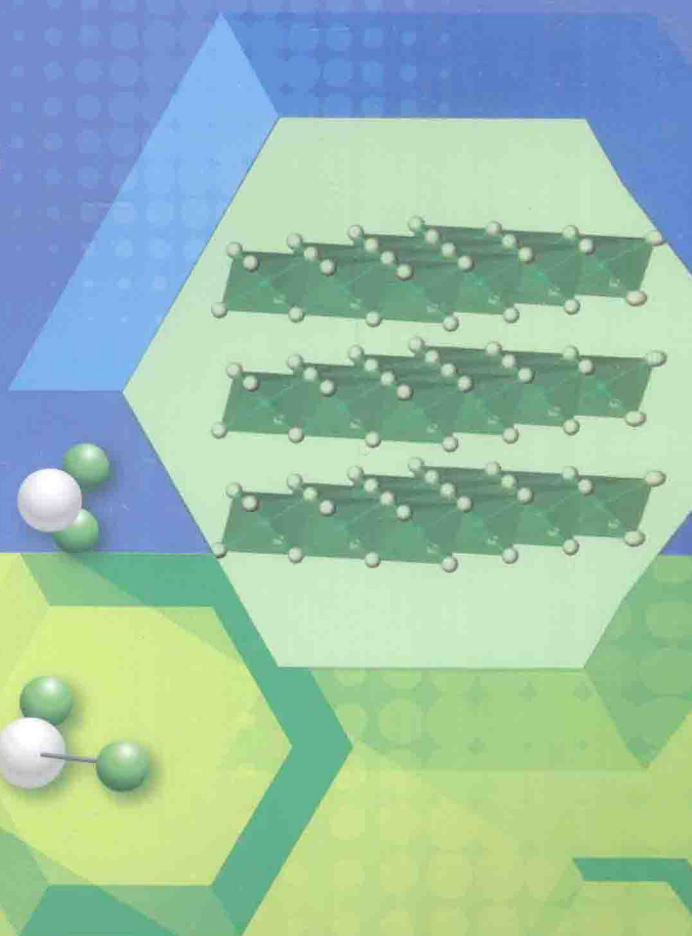
高等学校教学用书

近代化学基础 学习指导

第二版

鲁厚芳 高 峻 何菁萍 主编

JINDAI
HUAXUE JICHU
XUEXI ZHIDAO



化学工业出版社

高等学校教学用书

近代化学基础学习指导

第二版

鲁厚芳 高 峻 何菁萍 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是与四川大学主编的《近代化学基础》(第三版)一书配套的学习指导。

与理论课本对应,全书共分30章,每章包括:基本要求、内容概要、同步例题、习题选解、思考题和自我检测题,思考题和自我检测题均给出了解题思路或参考答案。本书内容涉及物质结构、化学反应原理、化学平衡、化学分析、元素化学、配位化学、有机化学、金属有机化合物等。

本书可作为高等院校化工、材料、轻纺、食品、环境工程、制药、生物工程等专业的化学基础辅导教材或考研参考资料,也可供其它专业的读者选用。

图书在版编目(CIP)数据

近代化学基础学习指导/鲁厚芳,高峻,何菁萍主编. —2版. —北京:化学工业出版社,2014.10

高等学校教学用书

ISBN 978-7-122-21768-4

I. ①近… II. ①鲁…②高…③何… III. ①化学-高等学校-教学参考资料 IV. ①O6

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第206689号

责任编辑:宋林青

责任校对:蒋宇

文字编辑:褚红喜

装帧设计:史利平

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19½ 字数509千字

2014年11月北京第2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:35.00元

版权所有 违者必究

前 言

本书与四川大学主编的《近代化学基础》(第三版)教材配套,仍按第一版的体系,按章编写,内容包括:基本要求、内容概要、同步例题、习题选解、思考题和自我检测题等。本次主要根据教材第三版进行了相应的修订,修订主要表现在以下几个方面。

1. 更新了所有的物化数据,各章节内容、文字上都进行了适当增删、精炼、更新,使全书结构更加严谨,表述逻辑性更强。

2. 元素化学部分内容作了重点调整,以传统的周期、族为主线,进一步精炼内容,强调物质结构理论、化学原理在元素化学中的应用,反映新的化学知识。第一版的第29章删掉,簇状化合物的内容分散到元素化学相关章节中。

3. 取消了第一版的第10章化合物结构表征。

4. 将第一版的第16章脂肪族烃类化合物拆为三章(第16章、第17章、第18章)编写,其它章节编排依次作了调整。

5. 对应《近代化学基础》(第三版)的内容调整,在相应章节的习题选解部分作了较大同步调整;同步例题、思考题、自我检测题部分也进行了调整、增减,特别是思考题部分加大了难度,学生需经过一定思考并通过讨论才能解决,主要是培养学生的创新思维;自我检测题有部分合成题是无标准答案题型,即给出一个目标产物,要求给出几种可能的合成路线,有助于学生对所学知识融会贯通、灵活运用。

本书适于作为基础无机化学、有机化学、分析化学课程学习的辅导教材,也可作为考研的参考资料。

参加本书编写的有:鲁厚芳(第1、2章),何菁萍(第3、13、14章),张涛(第4章),谭光群(第5、6章),章洁(第7、9章)、龙沁(第8章)、赖雪飞(第10、11、12章)、高峻(第15章),李赛(第16、18章),陈彦道(第17、21章),李万舜(第22、23、24章),张鑫(第19、20、26章),谢川(第25章)。全书由鲁厚芳、高峻、何菁萍统稿。

四川大学教务处、化工学院对本书的编写给予了大力支持,教研室许多老师对本书的编写提出了中肯的意见和建议,在此表示衷心感谢。我们对《近代化学基础》教材的所有编者和化学工业出版社也谨致谢忱。

由于各种原因,书中的疏漏和不妥之处在所难免,诚请读者赐教,不胜感激。

编 者

2014年7月于四川大学

第一版前言

《近代化学基础》是根据工科基础化学课程新体系编写的教材。该书将四大化学融于一体，起点高，改革力度大，但对于刚上大学的学生在学习本课程时会有一定的难度，常常表现出对基本概念、化学原理难以理解，对定理公式的使用条件、化合物的结构与性质的关系、化学反应历程等难以掌握；甚至提不出问题，完成习题困难者大有人在。教材限于篇幅等诸多原因，又不可能给出更多的实例帮助学生解惑，因而加强学习指导是教学中的一个重要环节。本书通过不同的形式，从不同的角度引导学生加深对化学原理、基本概念的理解，通过各种题目对教材中的相关问题进行分析、引申、补充，帮助学生提高应用基础知识来分析和解决问题的能力。

本书与四川大学主编的普通高等教育“十五”国家级规划教材《近代化学基础》（第二版）配套，按章编写，内容包括：基本要求、内容概要、同步例题、习题选解、思考题和自我检测题等。基本要求部分概述了每章的学习要求，指出了学习的重点和难点；精选了典型的同步例题，突出每章的基本要求和学习重点，对学习难点解疑释惑；习题选解对教材中难度较大的习题进行了分析解答；思考题是本书的主体，主要是为了开拓学生的视野，扩大知识面，不少题目来源于学生学习时常出的错误和答疑中的问题。自我检测题可满足自我检测的需要。每章最后都给出了思考题和自我检测题的解答或简要说明，供参考。

本书所选题目涉及面广，具有代表性，通过练习可以帮助学生掌握基本概念，弄清基本原理，提高运用能力，并培养科学的思维方法。

应当强调的是本书的内容概要不可能对教材作详尽的阐述，仅是学习时的引导，因此希望读者切不可将教材束之高阁，舍本逐末。

本书可作为无机化学、有机化学、分析化学基础课程学习的辅导教材，也可作为考研的参考资料。

参加本书编写的有：鲁厚芳（第1、2、11、12章），何菁萍（第3、5、7、14、29章），卫永祉（第4、8章），谭光群（第6、9章），陈彦道（第10章），章洁（13章），李万舜（第15、17、27章），肖蓉（第16、28章），张鑫（第18、19、24章），高峻（第20、21、26章），谢川（第22、23、25章）。全书由鲁厚芳、高峻、何菁萍统稿。

四川大学教务处、化工学院、国家工科化学教学基地王世华、刘玉鑫、谢克难等老师对本书的编写给予了大力支持，教研室许多老师对本书的编写提出了中肯的意见和建议，在此表示衷心的感谢。我们对《近代化学基础》教材的所有编者和化学工业出版社也谨致谢忱。

由于各种原因，书中若有疏漏及欠妥之处，诚请读者赐教，不胜感激。在此一并表示衷心感谢。

编者

2008年2月于四川大学

目 录

第 1 章	原子结构和元素周期表	1
第 2 章	分子结构和晶体结构	10
第 3 章	配位化合物的结构	20
第 4 章	化学反应的基本原理	29
第 5 章	酸碱反应	42
第 6 章	沉淀反应	53
第 7 章	配位反应	63
第 8 章	氧化还原反应	74
第 9 章	化学分析	84
第 10 章	物质概述	101
第 11 章	主族元素的二元化合物	108
第 12 章	主族元素化合物的氧化物、氢氧化物、含氧酸和含氧酸盐	118
第 13 章	过渡元素及其简单化合物	132
第 14 章	过渡元素的配位化合物	146
第 15 章	有机化合物和有机化学	156
第 16 章	烷烃	161
第 17 章	不饱和烃	171
第 18 章	环烷烃	188
第 19 章	芳香族烃类化合物	197
第 20 章	对映异构	207
第 21 章	卤代烃	212
第 22 章	醇、酚、醚	221
第 23 章	醛和酮	237
第 24 章	羧酸及其衍生物	251
第 25 章	有机含氮化合物	263
第 26 章	杂环化合物	275
第 27 章	碳水化合物	280
第 28 章	类脂化合物	287
第 29 章	蛋白质和核酸	290
第 30 章	金属有机化合物	295
	参考文献	303

第 1 章 原子结构和元素周期表

1.1 基本要求

了解微观粒子运动的特点，了解电子云和原子轨道的概念，掌握四个量子数的取值范围，会用量子数确定原子轨道，理解 s、p、d 原子轨道的角度分布图。了解屏蔽效应和钻穿效应，会用鲍林近似能级图排布多电子原子核外电子。理解原子结构同周期系的关系。熟悉原子结构同有效核电荷、原子半径、电离能、电子亲和能及电负性变化的周期性之间的关系。

重点：四个量子数及原子轨道角度分布图；多电子原子核外电子的排布；原子结构与周期系的关系。

难点：微观粒子运动的特殊性；四个量子数和原子轨道的角度分布。

1.2 内容概要

1.2.1 微观粒子运动的特殊性

(1) 玻尔理论：电子在核外只能沿着某些特定能量的圆形轨道运动。只有电子在不同轨道之间发生跃迁时，原子才会吸收或发射出能量。光子的能量与 ν 成正比，而且取决于电子跃迁前、后两个轨道的能级差值。

(2) 原子核外电子的运动具有量子化、波粒二象性、统计性三大特性。物质波是一种具有统计性的概率波，其统计规律用概率和概率密度表示。

1.2.2 单电子体系核外电子运动状态的描述

(1) 量子数 在量子力学中用波函数 Ψ 来描述微观粒子的运动状态。 Ψ 是空间坐标函数（称定态波函数）。 Ψ 和与之对应的能量 E 可以通过解薛定谔方程得到，每一个合理的 Ψ 和 E ，就代表体系中电子运动的一种状态。解出有合理物理意义的波函数，必然引入一套参数 n 、 l 、 m 作为限定条件。这一套参数在量子化学中称为量子数，其取值有一定的制约关系：

即 $n=1, 2, 3, \dots, \infty$ n 为自然数

$l \leq n-1$ $l=0, 1, 2, \dots, n-1$

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

只有当三个量子数符合上述关系时，方程的解 Ψ 才有意义。

(2) 波函数和原子轨道 Ψ ——波函数是量子化学中描述核外电子运动状态的数学表达式。把三个量子数都有确定值的波函数称为一个原子轨道。如：

$n=1, l=0, m=0$ 即 $\Psi_{1,0,0}$ ——1s 轨道

(3) 概率密度和电子云 根据量子力学原理，电子在核外某空间单位微体积出现的概率大小（概率密度）与波函数绝对值的平方成正比， $\rho \propto |\Psi|^2$ 。若不考虑比例常数，可直接用 $(|\Psi|^2)$ 代表电子的概率密度。

电子云：电子在核外空间各处出现概率密度大小的形象化描述。把占 90%~95% 的概率分布用框线框起来，形成电子云的界面图，故也可用电子云的界面图来表示电子出现的概

率分布。

1.2.3 原子轨道及电子云的角度分布图

(1) 原子轨道的角度分布图

轨道名称:	s	p	d	f
轨道形状:	圆球形	双球形	花瓣形	橄榄形
轨道方向:	1	3	5	7

(2) 电子云的角度分布图 电子云是电子在核外空间各处出现概率密度大小的形象化描述。 $|\Psi|^2$ 的图像称为电子云。因而 $|Y(\theta, \phi)|^2 - \theta, \phi$ 作图即得到电子云的角度分布图。其图形与原子轨道角度分布图相似, 不同之处有两点:

- ① 由于 $Y \leq 1$, 故 $Y^2 \leq Y$, 所以电子云的角度分布图瘦些;
- ② 原子轨道的角度分布图有正、负号之分, 电子云的角度分布图没有正、负号之分。

1.2.4 四个量子数

(1) 主量子数 (n) 描述电子离核的远近, 确定单电子原子的能级或确定轨道能量的高低。一般, n 值越大, 电子离核越远, 能量越高:

$$n=1, 2, 3, 4, \dots, \infty$$

电子层符号: K, L, M, N, ...

(2) 角量子数 (或副量子数) (l) 确定同一电子层中不同原子轨道的形状 (角度分布的基本图像)。在多电子原子中, 与 n 一起决定轨道的能量。

$$l=0, 1, 2, 3, 4, \dots, n-1 \quad (\text{共可取 } n \text{ 个值})$$

符号: s, p, d, f, g, ...

(3) 磁量子数 (m) 确定原子轨道在空间的伸展方向。

$m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$, 共可取 $(2l+1)$ 个值

角量子数 (l): 0 1 2 3

空间伸展方向数: 1 3 5 7

(4) 自旋量子数 (m_s) 描述电子自旋运动的方向, $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 。

1.2.5 多电子原子结构和周期表

(1) 屏蔽效应和钻穿效应

① 屏蔽效应: 因电子之间的相互排斥而减弱核电荷对指定电子的作用。

有效核电荷 Z^* : 屏蔽后剩下来实际作用于指定电子的核电荷。

$$Z^* = Z - \sigma$$

式中 σ ——屏蔽常数 (实际经验值)。

对于多电子原子的每个电子来说, 都归纳为只受到有效核电荷势场的作用。在多电子原子中:

a. l 相同, n 不同, 则 $n \uparrow, E \uparrow$;

b. n 相同, l 不同, 则 $l \uparrow, E \uparrow$ 。

② 钻穿效应: 外层电子穿过内层钻入原子核附近, 使屏蔽作用减弱, 受到的有效核电荷数增多, 能量降低的作用。因此, 对于多电子原子来说, 轨道能量不仅与 n 有关, 也与 l 有关。由于钻穿效应, 当 n, l 都改变时, 便出现能级交错现象。例如: $E_{3d} > E_{4s}$ 。

(2) 多电子原子的轨道能级图 鲍林近似能级图; $(n+0.7l)$ 近似规律。

对于 n 相同, l 也相同的轨道, 能量相同, 叫做简并轨道或等价轨道。

(3) 核外电子排布 原子核外电子排布的三原则如下。

① Pauli 不相容原理：同一原子中，一个原子轨道上最多只能容纳两个自旋方向相反的电子。

② 能量最低原理：电子总是最先排布（占据）在能量最低的轨道。

③ 洪特规则：

a. 在等价轨道上，电子总是尽先占据不同的轨道，而且自旋方向相同（平行）；

b. 当等价轨道上全充满（ p^6 ， d^{10} ， f^{14} ），半充满（ p^3 ， d^5 ， f^7 ）和全空（ p^0 ， d^0 ， f^0 ）时，能量低，结构较稳定。

应用鲍林近似能级图，并根据能量最低原理，可以设计出核外电子填入轨道的顺序图。

(4) 原子的电子层结构与周期表的关系

① 外层电子排布与元素的分区

s 区元素： $ns^{1\sim 2}$ 最后一个电子填充到 ns 中。

p 区元素： $ns^2 np^{1\sim 6}$ 最后一个电子填充到 np 中（He 无 p 电子）。

d 区元素： $(n-1)d^{1\sim 8} ns^{1\sim 2}$ 最后一个电子填充到 $(n-1)d$ 中。

ds 区元素： $(n-1)d^{10} ns^{1\sim 2}$ 最后一个电子填充到 $(n-1)d$ 中。

f 区元素： $(n-2)f^{0\sim 14} (n-1)d^{0\sim 2} ns^2$ 。

② 核外电子排布与周期表的关系

周期表有七个横行，表示七个周期；18 个纵行。共包括上述 5 个部分。

每周期的元素数目（每出现一个新的能级组，便开始一个新的周期）等于相应能级组所容纳的电子总数。

元素在周期表中的位置：

周期数 = 最大能级组数 = 最大主量子数（钯例外）

族数 主族（除 0 族）：族数 = 最外层电子数 = 价电子数

0 族：最外层电子数为 2 或 8

副族：I B、II B 族数 = 最外层电子数

III B ~ VII B 族数 = 最外层电子数 + 次外层 d 电子数 = 价电子数

VIII（三个纵行）最外层 s 电子数 + 次外层 d 电子数 = 8、9、10

1.2.6 原子结构与元素性质变化的周期性

(1) 有效核电荷的周期性 随着元素原子序数增加，有效核电荷呈现周期性变化。

① 同周期从左至右有效核电荷数增加

对短周期，从左到右有效核电荷数增加显著。对长周期，主族元素和短周期元素一样，增加显著；副族元素由于新增加的电子排在次外层 d 轨道上，屏蔽作用较大，有效核电荷数增加不多；镧系和锕系元素新增加的电子排在次次外层的 f 轨道，有效核电荷数增加极少，故 15 种元素性质极为相似。

② 同族元素从上到下，随着元素原子序数增加，电子层数增加，原子半径增大，有效核电荷数增加很少，甚至没有增加。

(2) 原子半径的周期性

① 同一周期的主族元素，自左向右原子半径变化的总趋势是逐渐减小的。

② 同一周期的 d 区过渡元素，从左向右过渡时，原子半径只是略有减小，而且，从 IB 族元素起原子半径反而有所增大。

③ 主族元素从上往下原子半径是显著增大的。但副族元素除 III B 族外，从上往下过渡

时原子半径一般增大幅度较小,尤其是第五周期和第六周期的同族元素之间,由于镧系收缩,原子半径非常接近。

(3) 电离能 (I)

① 同一主族各元素从上到下电离能递减,金属活泼性增强。

② 同一周期的主族元素,从左到右总的趋势是电离能递增,金属活泼性减弱。

③ 副族元素电离能的变化幅度不大,规律性较差。一般同一周期从左到右或同一副族从上到下,电离能略有增加。

(4) 电子亲和能 (A) 一般来说,元素的电子亲和能越大,表示该元素的原子越易获得电子,非金属性也就越强。

(5) 电负性 (X) 元素的原子吸引成键电子的相对能力用该元素的相对电负性来表示,简称电负性。原子吸引成键电子的能力越强,其电负性越大;原子吸引成键电子的能力越弱,其电负性就越小。

同一周期的元素从左到右电负性逐渐增大。同一主族元素从上到下电负性递减。但是副族元素电负性的变化较复杂。由于镧系收缩使同一副族第五周期和第六周期元素的电负性很接近。

1.3 同步例题

例 1. 如果一原子的基态和激发态的能量差为 $4.4 \times 10^{-19} \text{ J}$, 电子从基态跃迁到激发态会吸收多大波长的光子?

解题思路: 电子所处的轨道具有量子化的特征,根据波尔原子轨道的能级概念,电子在两轨道之间跃迁就会吸收或发射频率 $\nu = \Delta E/h$ 的光子。

$$\text{解: } \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (3.00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})}{4.4 \times 10^{-19} \text{ J}} = 4.5 \times 10^{-7} \text{ m}$$

例 2. 重 25g, 飞行速率为 $9.0 \times 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的子弹, 其物质波的波长为多少?

解题思路: 物质波产生于任何物体的运动, 根据德布罗意关系即可求出。

$$\text{解: } \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{0.025 \text{ kg} \times 9.0 \times 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 2.94 \times 10^{-35} \text{ m}$$

由此可看出, 宏观物质的物质波长极短, 不能觉察, 其波动性可以忽略。

例 3. 某元素的原子序数小于 36, 当此元素原子失去 3 个电子后, 它的副量子数等于 2 的轨道内电子数恰好半满。试写出此元素原子的电子排布式。并写出其元素符号, 指明此元素在周期表中的位置。

解题思路: 由元素的原子序数小于 36 及出现了副量子数, 可判断此元素应处在第四周期。再根据电子总是从最外层失去即可推断出原子序号。

解: 此元素为铁 Fe, 其电子分布式为: $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$, 处于周期表中第四周期第 VIII 族。

例 4. 下列元素中非金属性最强的是哪个?

(1) Na (2) Si (3) Ga (4) La

解题思路: 越靠近周期表右上角的元素非金属性越强。

解: (2) Si

1.4 习题选解

2. 假若 H 原子核外有一系列轨道的能量分别为:

$$(1) -5.45 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$(2) -2.42 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$(3) -1 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$(4) 0 \text{ J}$$

$$(5) +5.45 \times 10^{-19} \text{ J}$$

问：哪些轨道是合理的，这些合理轨道分别是第几能级？

解法 1：H 原子的能级公式为： $E_n = -\frac{2.179 \times 10^{-18}}{n^2} \text{ J}$ $n=1, 2, 3, \dots$

当 $n=1$ 时， $E_1 = -2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$

$$n=2 \text{ 时, } E_2 = -\frac{2.179 \times 10^{-18}}{2^2} = -5.448 \times 10^{-19} \text{ J}$$

同理 $n=3$ 时， $E_3 = -2.421 \times 10^{-19} \text{ J}$

$$n=4 \text{ 时, } E_4 = -1.362 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$n=5 \text{ 时, } E_5 = -8.761 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$n=\infty \text{ 时, } E_\infty = 0 \text{ J}$$

所以 (1)、(2)、(4) 都是合理的，分别是第二能级、第三能级和电离态 ($n=\infty$)。

解法 2：满足 $E_n = -\frac{2.179 \times 10^{-18} \text{ J}}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}$ $n=1, 2, \dots, \infty$ 的能量的轨道是合理的，

不同的轨道取不同的 n 值。

$$(1) n = \sqrt{\frac{E_1}{E_n}} = \sqrt{\frac{-2.179 \times 10^{-18}}{-5.45 \times 10^{-19}}} = 2$$

$$(2) \text{ 同理: } E = -2.42 \times 10^{-19} \text{ J 时, } n=3$$

$$(3) \text{ 同理: } E = -1 \times 10^{-19} \text{ J 时, } n=4.67$$

$$(4) \text{ 同理: } E = 0 \text{ J 时, } n=\infty$$

$$(5) \text{ 同理: } E = +5.45 \times 10^{-19} \text{ J 时, } n = \sqrt{\frac{E_1}{E_n}} = \sqrt{\frac{-2.179 \times 10^{-18}}{+5.45 \times 10^{-19}}} = \text{虚数}$$

故 (3)、(5) 非正整数是不合理的，(1)、(2)、(4) 都是合理的，分别是第二能级、第三能级和电离态 ($n=\infty$)。

3. 若电子的质量为 $9.1 \times 10^{-28} \text{ g}$ ，运动速度为 $3.0 \times 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ，求其波长为多少？

解：

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 3.0 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 2.42 \times 10^{-9} \text{ m} = 2.42 \text{ nm}$$

4. 当氢原子的一个电子从第二能级跃迁到第一能级时，发射出光子的波长是 121.6 nm ；当电子从第三能级跃迁到第二能级时，发射出光子的波长是 656.3 nm ，试回答：

(1) 哪一种光子的能量较大？说明理由。

(2) 求氢原子中电子的第三能级和第二能级的能量差及第二能级和第一能级的能量差。

说明原子中的能量是否连续。

解：(1) 第一种光子的能量大，因为 $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$ ，波长越短，能量越高。

$$(2) \quad \Delta E_{2,1} = \frac{hc}{\lambda_1} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{121.6 \times 10^{-9}} \text{ J} = 1.63 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$\Delta E_{3,2} = \frac{hc}{\lambda_2} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{656.3 \times 10^{-9}} \text{ J} = 3.03 \times 10^{-19} \text{ J}$$

因此，原子中的能量是不连续的。

15. 某元素原子 X 的最外层只有一个电子，其 X^{3+} 的最高能级三个电子的主量子数 n 为 3，角量子数为 2，写出元素符号，说明该元素处于第几周期，第几族？

解：由题意可知， X^{3+} 的电子构型为 $3d^3$ ，由多电子核外电子排列规则可知，该元素的价电子构型为 $3d^5 4s^1$ ，故该元素为铬（Cr），是第四周期，ⅥB 族元素。

16. 已知甲、乙、丙、丁四种元素，其中甲为第四周期元素，与丁元素能形成原子比为 1：1 的化合物。乙为第四周期 d 区元素，其最高正化合价为 +7。丙与乙同周期，并具有相同的最高正化合价。丁为所有元素中电负性最大的元素。试：

- (1) 填写下表（表略）
- (2) 推测四种元素电负性高低顺序。

解：(1)

元 素	价电子层构型	周 期	族	金属或非金属
甲	$4s^1$	4	I A	金属
乙	$3d^5 4s^2$	4	Ⅶ B	金属
丙	$4s^2 4p^5$	4	Ⅶ A	非金属
丁	$2s^2 2p^5$	2	Ⅶ A	非金属

- (2) 电负性高低顺序：丁>丙>乙>甲

1.5 思考题

1-1 是非题

- (1) 原子光谱是连续光谱。
- (2) 主量子数为 3 时，有 3s、3p、3d、3f 四条轨道。
- (3) 主量子数为 4 时，轨道总数为 16，电子层的最大容量为 32。
- (4) 4s 轨道能量小于 3d 轨道能量是因为屏蔽效应。
- (5) Cr 的电子排布式为 $[Ar]3d^4 4s^2$ ，符合能量最低原理。
- (6) I B 族元素属 ds 区。
- (7) 由于镧系收缩，Fe、Co 的半径相似。
- (8) 电离能的大小可反映出元素金属性的强弱。
- (9) 玻尔原子轨道可用 $\Psi(n, l, m)$ 来表示。
- (10) 电子云是电子在核外空间各处出现概率密度大小的形象化描述。

1-2 选择题

- (1) 多电子原子的能量 E 由（ ）决定。
 A. 主量子数 n B. n 和 l C. n, l, m D. l
- (2) 下列原子中哪一个的半径最大（ ）。
 A. Na B. Al C. Cl D. K
- (3) $n=3$ 的电子，其 l 值可能为（ ）。
 A. 0, 1, 2 B. 1, 2, 3 C. 0, $\pm 1, \pm 2$ D. 0, 1, 2, 3
- (4) 将碳原子的电子排布式写为 $1s^2 2s^1 2p^3$ 违背了（ ）原则，写成 $1s^2 2s^2 2p_x^2$ 违背了（ ）原则。
 A. 能量最低原理 B. 泡利不相容原理 C. 洪特规则 1 D. 洪特规则 2
- (5) 下列元素原子第一电离能最大的是（ ）。

A. Na B. K C. Mg D. Al

(6) 元素 Pd(原子序数为 46) 在周期表中的位置及价层电子构型是 ()。

A. 第四周期Ⅷ族, $4d^{10}$ B. 第五周期Ⅷ族, $4d^{10}$

C. 第五周期Ⅷ族, $4d^8 5s^2$ D. 第五周期Ⅷ族, $4d^9 5s^1$

(7) 某+3 价阳离子的价层电子排布式为 $3d^3$, 此元素原子价层电子排布式为 ()。

A. $3d^4 4s^2$ B. $3d^5 4s^1$ C. $3d^6$ D. $3d^3 4s^3$

(8) 原子轨道符号为 $5d$ 时, 说明该轨道有 () 种空间取向。

A. 1 B. 3 C. 5 D. 7

(9) 下列各组元素中性质最相似的是 ()。

A. Na、K B. K、Ca C. Nb、Ta D. Ag、Au

(10) 下列波函数表示原子轨道正确的是 ()。

A. $\Psi_{1,2,3}$ B. $\Psi_{2,1,0}$ C. $\Psi_{2,1,0,\frac{1}{2}}$ D. $\Psi_{2,-1,1}$

1-3 填空题

(1) 第一个电子进入 $n=4$ 层前的 $n=3$ 层上填充的电子数为_____。Cu 原子 $n=3$ 层上填充的电子数为_____。

(2) $4f$ 亚层上能容纳的最多电子数为_____。

(3) 角量子数为 2, 其磁量子数可为_____。

(4) _____层最先具有 g 亚层。

(5) 原子序数为 47 的元素处在周期表中第_____周期, 第_____族, 其价层电子排布为_____。

(6) 在 Mn^{2+} 中有_____未成对电子。

(7) Sn^{2+} 是_____电子构型。

(8) S 的电负性为 2.58, As 的电负性比该值_____ (大、小)。

(9) 第四周期有 7 个 d 电子的中性原子是_____。

(10) Pb^{2+} 的电子构型为 $[Xe]$ _____。

1-4 计算氢原子中电子从 $n=5$ 轨道跃迁到 $n=3$ 轨道时发射出的光的频率。

自我检测题

1-1 填空题

(1) 原子的 $3p$ 轨道形状相同, 但它们的_____不同。

(2) 能量相等的轨道叫做_____。

(3) $3d$ 符号表示主量子数为_____, 角量子数为_____, 有_____个原子轨道, 最多可容纳电子数为_____。

(4) 原子序数为 52 的元素, 其原子核外电子排布为_____, 未成对电子数为_____, 有_____个能级组, 最高氧化值是_____。

(5) 同一短周期的元素从左到右, 有效核电荷数_____, 电负性_____。

1-2 选择题

(1) 下列哪一个元素第一电离能最低 ()。

A. Ba B. Cu C. N D. Br

(2) 下列哪个元素离子半径最小 ()。

A. Li^+ B. Be^{2+} C. Mg^{2+} D. Na^+

(3) 某元素+3 价的电子排布式为 $[Xe]4f^{14}5d^8$, 该元素属 () 族。

- A. Ⅶ B. ⅠB C. ⅡB D. ⅥB

(4) 碳原子成键时采用不同的杂化轨道形式, 以下几种杂化形式, 哪种碳原子的电负性最大 ()。

- A. sp^3 杂化 B. sp^3 不等性杂化 C. sp 杂化 D. sp^2 杂化

(5) 下列各套量子数中, 可描述元素碘 I 最外层一个 s 电子的是 ()。

- A. 4, 0, 0, $+\frac{1}{2}$ B. 5, 0, 0, $-\frac{1}{2}$
C. 5, 1, 0, $+\frac{1}{2}$ D. 5, 1, 1, $+\frac{1}{2}$

1-3 简述量子化的概念。

1-4 量子力学中如何描述微观粒子的运动状态及概率分布。

1-5 根据玻尔理论推导氢光谱频率公式, 并与里德伯经验公式进行比较。

思考题参考答案

1-1 是非题

- (1) 错。原子光谱是线状光谱。
(2) 错。主量子数为 3 时, 不会出现 f 轨道。
(3) 对。
(4) 错。是因为钻穿效应。
(5) 错。违背洪特规则 b。
(6) 对。
(7) 错。镧系收缩的结果是镧系后第六周期与同族第五周期元素半径相似。
(8) 对。
(9) 错。玻尔原子模型中的轨道为固定轨道, 不是波函数。
(10) 对。

1-2 选择题

- (1) B (2) D (3) A (4) A、C (5) C (6) B (7) B (8) C (9) C (10) B

1-3 填空题

- (1) 8(4s 电子比 3d 电子先占据)、18 (2) 14(f 亚层的轨道数为 7)
(3) 0、 ± 1 , ± 2 ($l=2$) (4) 5(g 亚层 l 值为 4)
(5) 5、ⅠB、 $4d^{10}5s^1$ (6) 5(Mn 原子外层电子排布为 $3d^5 4s^2$)
(7) $18+2$ (8) 小 (电负性 $S > Se > As$)
(9) Co (10) $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$

1-4 解: 由里德伯方程可计算出:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{5^2} \right) = 109737 \text{ cm}^{-1} \times 0.0711 = 7803 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = 3.00 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \times 7803 \text{ cm}^{-1} = 2.34 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

自我检测题参考答案

1-1 填空题

- (1) 空间伸展方向 (2) 等价轨道或简并轨道 (3) 3, 2, 5, 10
(4) $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$, 2, 5, $+6$ (5) 增加, 增大

1-2 选择题

(1) A (2) B (3) B (4) C (5) B

1-3 答：量子化即是物理量的不连续变化特点。

1-4 答：量子力学中用波函数 Ψ 描述微观粒子的运动状态， $|\Psi|^2$ 描述微观粒子概率分布。

1-5 解：根据玻尔理论，氢原子核外电子能量

$$E_n = -2.179 \times 10^{-18} \frac{1}{n^2} \text{J}$$

对于氢原子： $\Delta E = h\nu$

$$\begin{aligned} h\nu &= -2.179 \times 10^{-18} \frac{1}{n_2^2} - \left(-2.179 \times 10^{-18} \times \frac{1}{n_1^2} \right) \\ \nu &= \frac{2.179 \times 10^{-18}}{6.626 \times 10^{-34}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \\ &= 3.289 \times 10^{15} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \end{aligned}$$

可见，从玻尔假设导出的结果与氢原子光谱实验归纳的里德伯经验公式结果完全一致。

第 2 章 分子结构和晶体结构

2.1 基本要求

了解晶体的类型,理解其特征。了解 AB 型离子晶体的三种晶格类型。理解离子键、共价键、金属键及分子间力和氢键的形成及特征。会用价键理论处理一般分子的成键及结构问题。能用离子极化理论解释键型、晶型的过渡及其物理性质的变化。理解分子轨道理论、能带理论的基本要点,能处理第二周期同核双原子分子的成键问题,理解能带理论与固体物理性质的关系。

重点: 共价键理论及其应用、晶体类型及其特征、离子极化理论。

难点: 用杂化轨道理论处理分子的成键及构型问题; 分子轨道理论。

2.2 内容概要

2.2.1 离子键和离子晶体

(1) 离子键的形成及特征 由正、负离子间靠静电引力作用结合在一起而形成的化学键称为离子键。离子键的特征:

① 由正、负离子靠静电引力形成; ② 无方向性和饱和性; ③ 键的离子性大小取决于电负性差值大小、 $\Delta\chi > 1.7$ 为离子键 (但 HF 例外, $\Delta\chi = 1.78$)。

(2) 离子晶体

① 晶体的特征 晶体是具有规则几何外形的固体,其微观粒子的排列具有周期性,能表现晶体一切特征的最小单位称为晶胞。

具体特征: a. 有固定几何形状; b. 有固定熔点; c. 各向异性; d. 能产生清晰的 X 射线衍射图。

② 三种 AB 型离子晶体的晶格 离子晶体的晶格结点上交替地排列着正离子和负离子,正、负离子间靠离子键结合。

在离子晶体中,正、负离子按一定的配位数在空间排列着。这种排列情况是多种多样的,常见的 AB 型离子晶体的结构类型有三种: NaCl 型、CsCl 型及立方 ZnS 型。

AB 型离子晶体配位数和半径比及晶体构型的关系:

$r_+/r_- = 0.225 \sim 0.414$ 时,配位数 4,立方 ZnS 型;

$r_+/r_- = 0.414 \sim 0.732$ 时,配位数 6,NaCl 型;

$r_+/r_- = 0.732 \sim 1$ 时,配位数 8,CsCl 型。

③ 晶格能 不同类型晶体的组成和构型不同,其熔点、沸点、硬度及热稳定性等亦不同。晶体的这些性质与晶格微粒间作用力的大小有关,可以用晶格能来衡量。对于离子晶体,晶格能定义为:在标准状态下,从相互远离的正、负气态离子结合成 1mol 离子晶体时所释放出的能量。

2.2.2 共价键理论 (I)——价键理论 (VB 法)

(1) 共价键的形成及类型

① 共价键的形成原理

成键条件:

a. 成键的两原子中要有成单电子, 而且自旋方向必须相反。若成键原子中各有两个或三个未成对电子, 则可分别两两成对形成共价双键和三键。

b. 成键电子的原子轨道发生最大程度的重叠。核间电子云密度增大, 形成牢固的共价键 (最大重叠原理)。

成键原子轨道发生重叠, 只有同号原子轨道才能实现有效重叠 (对称性原理)。

c. 共价键的本质, 仍然是电性作用力。

② 共价键的键型和特征

a. 共价键的键型 根据原子轨道重叠的对称性来分, 可分为 σ 键和 π 键。

σ 键特点: 轨道重叠程度大、键强、稳定。

π 键特点: 轨道重叠程度小、键弱、不稳定。

在共价双键和共价三键中, 除 σ 键外, 还有 π 键。

b. 共价键的特征: 饱和性和方向性。

(2) 配位共价键 如果共用电子对是由成键的原子单方面提供的, 这类共价键称为配位共价键, 简称配位键。形成配位键必须具备两个条件: ①一个原子的价电子层要有孤电子对; ②另一个原子的价电子层要有空轨道。

2.2.3 共价分子的空间构型——杂化轨道理论

(1) 杂化轨道理论的要点

① 同一原子内, 能量相近、形状不同的各原子轨道 (s 、 p 、 d 、 f) 混合起来组成成键能力更强的新轨道 (杂化轨道), 这种原子轨道重新组合的过程称为原子轨道的杂化。

② 杂化轨道数目等于参与杂化的原子轨道数目。若形成的杂化轨道能量相同、成分相同, 叫等性杂化。若形成的杂化轨道能量不同、成分不同, 叫不等性杂化。

③ 杂化轨道的成键能力更强, 与其它轨道重叠时, 重叠得更多, 形成的共价键更牢固。

(2) 杂化类型与分子空间构型的关系

① sp 杂化: 1 个 ns 轨道与 1 个 np 轨道杂化形成 2 个 sp 杂化轨道。杂化后两轨道在同一直线上, 分子形状为直线形。

② sp^2 杂化: 1 个 ns 轨道和 2 个 np 轨道杂化形成 3 个 sp^2 杂化轨道。杂化轨道间夹角为 120° , 分子形状为平面三角形。如 BF_3 , 3 个 sp^2 杂化轨道与 3 个 F 原子的轨道重叠形成 3 个键 (B 原子处于中心, 3 个 F 处于平面三角形三个顶点上)。

③ sp^3 杂化和不等性 sp^3 杂化: 1 个 ns 轨道和 3 个 np 轨道杂化形成 4 个 sp^3 杂化轨道。

若 4 个杂化轨道能量相等、成分相同, 则是等性 sp^3 杂化, 4 个轨道伸向四面体的四个顶点, 其空间构型为正四面体。若 4 个杂化轨道的成分或能量不同 (如杂化轨道中有孤电子对存在等) 则是不等性 sp^3 杂化。通常情况是: 有一个孤电子对形成的 sp^3 杂化轨道空间构型为三角锥形 (如 NH_3 分子); 有两个孤电子对形成的 sp^3 杂化轨道空间构型为 “V” 字形 (如 H_2O 分子)。

2.2.4 价层电子对互斥理论 (VSEPR)

(1) VSEPR 法的要点

① 共价分子或原子团的几何构型, 主要决定于中心原子价电子层中电子对 (包括成键电子对和孤电子对) 的排斥情况。

② 电子对间相互排斥力的大小, 主要取决于电子对间的夹角或成键情况。斥力大小的