



弘教系列教材



WUJIHUAXUE ZHUANTI JIAOXUE YANJIU

无机化学 专题教学研究

 复旦大学出版社

张文广 编著

化学专业核心课程

无机化学

——专题教学研究

张文广 编著

复旦大学出版社

前言

无机化学是大学化学化工学科的一门专业核心课程,是医药、环保、生物、材料、地质等学科的专业基础课程,也是理学和工学相关专业硕士研究生招生选拔的考试科目之一,其重要性不言而喻。近几十年来,随着科学技术的不断进步,化学得到了迅猛发展,无机化学课程的知识体系越来越完善,学科内容越来越丰富。但另一方面,由于受教材篇幅和教学课时的限制,教学中无机化学的很多疑难问题、易混淆问题、根本性规律性的问题又往往在教材和课堂上无法得到详尽的阐释,这给教学带来了很大的压力和挑战,甚至会严重影响学生的学习积极性和教学的效果。鉴于此,笔者根据自己多年从事大学无机化学教学的实践经验,结合平时的研究,选择一些重点问题进行梳理、探讨,编写成此书。目的在于拓宽学生的知识面,帮助学生加深理解和灵活运用无机化学的学科知识,提高解决化学问题的能力。并希望通过它的出版,提升青年教师的教学水平,促进教学研究,提高教学质量。

本书对问题的研究以专题的形式展开,涵盖化学原理教学和元素化学教学两大方面,同时也涉及思维方法和应试策略的讨论。问题阐释力求通俗易懂,揭示规律,使读者能够触类旁通,学以致用。

由于作者学识有限,书中错误和不足肯定难免,敬请读者批评与指正。

张文广

2018年5月8日

专题 1	判断多原子共价分子内部结构的思路和方法	1
1.1	判断多原子共价分子内部结构的逻辑思路	2
1.2	多原子分子中心原子的确定	2
1.3	中心原子轨道杂化方式的判断	3
1.3.1	中心原子轨道杂化方式与其 σ 键电子对和孤电子对总数的关系	3
1.3.2	中心原子 σ 键电子对和孤电子对的求算方法	3
1.4	分子几何构型的判断	4
1.5	分子内部价键结构的合理推定	6
1.5.1	单中心分子内部价键结构的推定	7
1.5.2	多中心分子内部价键结构的推定	9
1.6	结语	10
专题 2	中心原子轨道杂化方式与分子价电子总数的关系	12
2.1	原子轨道杂化方式与价电子总数的关系	12
2.2	上述关系的依据及蕴含的原理	13
2.3	分子结构实例分析	14
2.4	分子中“增减氧硫,杂化不变”的有趣现象	16
专题 3	原子半径收缩的分区特征及其成因与意义	18
3.1	原子半径收缩的分区特征	18
3.2	原子半径收缩呈现分区特征的成因分析	19

3.3	原子半径收缩体现分区特征的意义和影响	20
3.3.1	d 区收缩的意义和影响(以钪系收缩 为例)	21
3.3.2	f 区收缩的意义和影响(以镧系收缩 为例)	22
专题 4	元素的 Z^*/r 对物质性质的广泛影响	24
4.1	影响元素的金属性或非金属性	24
4.2	影响元素的电负性	25
4.3	影响电子在原子轨道中的填充次序	25
4.4	影响电子在原子轨道中的电离次序	26
4.5	影响金属单质的原子化焓	26
4.6	影响化合物的键性比例	27
4.7	影响共价键的键能	28
4.8	影响离子化合物的晶格能	28
4.9	影响离子的水合能	29
4.10	影响离子化合物的溶解性	29
4.11	影响配合物晶体场的分裂能	30
4.12	影响化合物的水解性	31
4.13	影响含氧酸盐的热稳定性	31
4.14	影响物质的氧化还原性	32
4.15	影响含氧酸的酸强度	32
4.16	影响含氧酸的缩合性	33
4.17	影响物质的颜色	33
4.18	导致第四周期 p 区元素的不规则性	34
4.19	引起“对角线规则”之现象	34
4.20	结语	35
专题 5	形近义异,似是而非	36
5.1	金属性与金属键	36
5.1.1	概念的含义	36
5.1.2	宏观能量和理化性质方面的数据比较	37



5.1.3	微观结构方面的洞察分析	38
5.2	离子性与离子键	39
5.2.1	概念的含义	39
5.2.2	宏观能量和理化性质方面的数据比较	39
5.2.3	微观结构方面的洞察分析	40
5.3	共价性与共价键	41
5.4	结语	42
专题 6	软硬酸碱规则及其理论基础与化学应用	43
6.1	皮尔逊软硬酸碱的分类及软硬酸碱的亲和规则	43
6.1.1	软硬酸碱的分类和判断	43
6.1.2	软硬酸碱的亲和规则	45
6.2	软硬酸碱规则的理论基础	45
6.2.1	离子键和共价键理论的支持	45
6.2.2	π 键理论的支持	46
6.2.3	前线分子轨道理论的支持	46
6.3	软硬酸碱规则在化学上的应用探讨	46
6.3.1	解释化合物的稳定性	46
6.3.2	解释自然界中矿物的存在形式	47
6.3.3	解释人体内和人发中宏微量元素的结合方式	47
6.3.4	解释配合物的键合异构现象	48
6.3.5	解释原子簇化合物中 $M-M$ (金属—金属) 键的形成	48
6.3.6	解释化学反应的方向	48
6.3.7	解释化学反应的速度	49
6.3.8	解释催化作用	49
6.3.9	解释类聚效应	49
6.3.10	解释物质的溶解性	50

专题 7	前线轨道理论及其对氢碘双分子基元反应机理的否定	52
7.1	分子轨道对称性守恒原理及前线轨道理论的基本要点	52
7.2	前线轨道理论对氢碘双分子基元反应机理的否定	53
7.3	氢碘化合反应实际机理讨论	54
专题 8	多重平衡共存—互动思想与化学问题解决	56
8.1	多重平衡共存—互动思想的内涵及相关证明	56
8.2	多重平衡共存—互动思想在解决化学问题中的广泛应用	57
8.2.1	解释反应现象,判断反应产物	57
8.2.2	认识耦合作用,理解反应条件	58
8.2.3	简便快速地判断各种综合反应平衡常数与各物质离解或形成常数间的关系	59
8.2.4	灵活准确地由已知电对的 $\varphi^\ominus$ 计算其他电对的 $\varphi^\ominus$	60
8.2.5	灵活快速地由已知电对的 $\varphi^\ominus$ 计算各种化学过程的平衡常数	62
8.2.6	灵活简便地求解物质的溶解度	63
专题 9	耦合反应及其应用	64
9.1	稳定性含氧酸盐的还原分解	64
9.2	稳定性氧化物的卤代转化	66
9.3	难溶性盐的氧化—络合溶解	67
9.4	惰性金属的硫化—氧化或氧化—络合溶解	68
专题 10	关于无机物质水解反应的讨论	71
10.1	水解反应的一般机理	71
10.1.1	BCl_3 的水解	71



10.1.2	CaC ₂ 的水解	72
10.1.3	NCl ₃ 的水解	73
10.1.4	PCl ₃ 的水解	73
10.2	水解趋势的判断	74
10.2.1	结构上可从相关原子的电荷、半径、电子 层结构分析	74
10.2.2	表观上可从水解反应的逆反应趋势来 判断	75
10.2.3	外界因素的变化也会影响水解反应的 发生	76
10.3	水解产物的类型	76
10.3.1	完全水解生成氢氧化物或含氧酸及氢 化物	76
10.3.2	不完全水解生成碱式盐或氧基盐及氢 化物	76
10.3.3	水解产物会进一步发生作用的情况	77
专题 11	化学教学中类比思维的应用	78
11.1	科学家运用类比思维进行探索发现的启示	78
11.2	类比是理解、记忆各种化学知识的有效 方法	79
11.3	类比是化学应试中解决问题的思维“捷径”	81
11.4	教学中应注意类比思维与求异思维的结合	82
专题 12	氟分子的强氧化性与氟原子得电子能力的关系 讨论	85
12.1	问题的提出	85
12.2	关于 F ₂ 、Cl ₂ 的氧化性强弱及其与元素得电子 能力关系的讨论	86
12.2.1	在水溶液中反应形成水合卤离子	87
12.2.2	卤素分子与金属单质反应	87
12.2.3	卤素分子与非金属单质反应	88

12.3	结语	89
专题 13	基于性构相依核心化学思想的元素化学的教学与思考	90
13.1	问题的提出	90
13.2	关于臭氧分子的基本实验事实	91
13.3	共价键理论对 O_3 分子结构的分析	92
13.3.1	价键法及杂化轨道理论对臭氧分子原子间键合关系的分析	92
13.3.2	分子轨道理论的处理方法对臭氧分子中 π_3^4 键键级的分析	93
13.3.3	臭氧的分子结构对其性质、存在、制备、用途决定性影响的阐释	94
13.4	思考与感悟	95
专题 14	极致归中, 价态均化	96
14.1	氧化还原反应的归中律	96
14.2	氧化还原反应极致归中、价态均化的有趣现象	97
14.3	氧化还原反应的其他重要规律	97
专题 15	基于对比教学法的磷化学的课堂教学与思考	99
15.1	问题的提出	99
15.2	基于对比教学法的磷化学的课堂教学例举	99
15.2.1	磷的同素异形体单质	99
15.2.2	磷的氢化物和卤化物	101
15.2.3	磷的含氧化合物	102
15.3	思考与感悟	104
专题 16	八隅体规则及其对硼族元素化合物特殊组成结构和性质的阐释	107
16.1	八隅体规则的含义	107



16.2	八隅体规则对硼族元素化合物特殊的组成、结构和性质的阐释	108
16.2.1	解释甲硼烷 BH_3 单体分子的不存在 ...	108
16.2.2	解释最简硼烷 B_2H_6 的三中心两电子键	108
16.2.3	解释 BF_3 单体分子的存在和结构	109
16.2.4	解释氯化铝二聚分子 Al_2Cl_6 的结构 ...	110
16.2.5	解释氟化铝单体分子 AlF_3 的实际存在和结构	110
16.2.6	解释氮化硼晶态物质的存在、结构和性质	110
16.2.7	解释 H_3BO_3 是一元酸而非三元酸 ...	111
16.2.8	解释 B_2H_6 和 Al_2Cl_6 可与某些路易斯碱反应形成稳定的加合物	111
16.2.9	解释 BF_3 与 NaF 反应可形成稳定的 NaBF_4	112
16.2.10	解释硼卤化物 BX_3 的路易斯酸性变化规律为 $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3 < \text{BI}_3$...	112
16.3	结语	113

专题 17	MO 理论和能量补偿原理对碱金属燃烧产物的成因解释	114
17.1	问题的提出	114
17.2	MO 理论和能量补偿原理对碱金属燃烧产物差异性的分析	114
17.3	结语	117

专题 18	巧用逻辑的思维方式,讲活无机的元素化学 ...	118
18.1	巧用比较思维,讲解铜族元素的通性和变化规律性	119
18.2	善用分析思维,讲解铜元素存在的两种主要价态	120



18.3	活用归纳思维,讲解 Cu(I) 的稳定存在形式	121
18.4	多用演绎思维,讲解 Cu(I) 和 Cu(II) 的转化条件	121
18.5	借用类比思维,讲解金、银相同的提炼方法及 CuI 、 AgBr 相同的溶解条件	122
18.6	结语	123
专题 19	问题引导法在过渡元素教学中的应用	124
19.1	基于 PBL 教学策略的无机化学过渡元素教学的问题设计	124
19.2	基于 LBL 教学模式的疑难问题讨论和课堂启发讲解	126
19.2.1	过渡元素的族、区归属及其外围电子构型	126
19.2.2	过渡元素单质的物理性质特点	126
19.2.3	过渡元素的多态、有色成因	127
19.2.4	过渡金属的高价态离子在水溶液中多以氧合离子形式存在的原因	127
19.2.5	如何用配合物的晶体场理论解释 Cr(III) 的各种水合、氨合配离子的颜色变化规律	128
19.2.6	镧系收缩概念的内涵和成因,镧系元素性质极为相似的结构根源	129
19.2.7	第 VIII B 族元素中“铁系”“铂系”称谓的原因	130
19.2.8	配合物的形成对金属离子氧化还原性的影响	130
19.3	结语	131
专题 20	无机物质的英文命名与解读	133
20.1	化学元素的命名与解读	133
20.1.1	元素名称中词干的由来	133



20.1.2	元素名称中词尾所表示的意义	136
20.2	无机化合物的命名与解读	136
20.2.1	非金属元素二元化合物的命名与 解读	136
20.2.2	无机酸碱的命名与解读	137
20.2.3	无机盐的命名与解读	137
20.2.4	无机配合物的命名与解读	138
20.3	结语	138

主要参考文献	139
--------------	-----



专题 1

判断多原子共价分子内部结构的思路和方法



“分子结构”是个笼统的说法,它至少应该包含如下信息:中心原子的轨道杂化方式;分子的空间取向(几何构型);分子内部的价键结构(包括 σ 键、 π 键、大 π 键的形成情况等),有时,还要说明分子中键角的相对大小、键长的相对大小等键参数信息。相同类型的主族元素多原子共价分子(或离子),其中心原子的轨道杂化方式可能不同,分子的几何构型和内部结构也可能相异。例如,同属 AB_3 型的 BF_3 、 NF_3 、 ClF_3 分子,其中心原子B、N、Cl的轨道杂化方式分别为 sp^2 、 sp^3 、 sp^3d ,分子构型分别为平面三角型、三角锥型、“T”字型,分子内部所含有的共价键分别为 $3\sigma+\pi_4^6$ 、 3σ 、 3σ ;同属 A_3 型的 O_3 、 I_3^- 、 N_3^- 分子或离子,其中心原子O、I、N的轨道杂化方式分别为 sp^2 、 sp^3d 、 sp ,分子构型分别为角型、直线型、直线型,分子内部所含有的共价键分别为 $2\sigma+\pi_3^4$ 、 2σ 、 $2\sigma+2\pi_3^4$ 。现行各种中外大学化学教材,在阐述杂化轨道理论时,只是论述这一理论的要点及杂化轨道所涉及的类型,并不论及各种具体多原子分子中心原子轨道杂化方式的判断方法;在阐述价层电子对互斥理论时,也只是论述这一理论的内涵及多原子分子空间取向的推测,并不论及各种具体多原子分子内部价键结构的分析方法。即使是确定多原子分子的空间取向,所举的例子也是路易斯电子结构清晰、成键情况较为简单或明了的分子或离子,对于如何阐释那些成键情况不很直观,可能含有 π 键,尤其是大 π 键的复杂分子或离子的内部结构,各种教材和研究文献都不予或少予讨论。为此,本文提出了判断多原子共价分子内部结构的逻辑思路和操作方法,在分子的键参数(键级、键角)等实验信息未知的情况下,使多原子共价分子结构的分析判断(包括中心原子的轨道杂化方式,分子的空间取向及分子内部 σ 键、 π 键、大 π 键等的形成情况)变得简便、快速、准确。

1.1 判断多原子共价分子内部结构的逻辑思路

多原子共价分子内部结构的分析、判断,必须经过下列思维过程:

- (1) 确定分子的中心原子;
- (2) 确定分子内中心原子的 σ 键电子对和孤电子对总数,从而判断中心原子的轨道杂化方式;
- (3) 根据中心原子杂化轨道的空间取向或几何构型(也是其 σ 键电子对和孤电子对的空间取向或几何构型),并借助价层电子对互斥理论的核心要点,判断分子的空间取向或几何构型;
- (4) 根据中心原子的价电子在杂化轨道和非杂化轨道中的排布情况,推定分子内部的价键结构(包括 σ 键、 π 键或大 π 键等的形成情况)。

1.2 多原子分子中心原子的确定

确定多原子分子的中心原子,是判断分子空间取向,进而分析分子内部结构的前提。可依据下列规则确定多原子分子的中心原子:

(1) 中心原子一般是电负性较小的原子。这是因为,电负性较小的原子,其价电子被原子核束缚的力较小而易与其他原子共享,所以在它周围排列的原子数一般比电负性较大元素的原子数多。换句话说,在分子的骨架结构中,电负性较大的原子一般排列在分子的外端位置而尽可能少地与其他原子共享其价电子;电负性较小的原子由于更易与其他原子分享其价电子而往往处于分子的中心。例如,在 N_2O 、 NO_2 、 N_2O_3 、 N_2O_4 分子结构中,由于电负性 O 大于 N,所以中心原子应为 N 而非 O。同理, NOCl 的中心原子也为 N; SOCl_2 、 SO_2Cl_2 、 NSF 、 NSF_3 的中心原子为 S; OCN^- 、 SCN^- 、 C_3O_2 的中心原子为 C。

(2) H 原子和 F 原子一般在分子的外端或边缘。H 原子只有 1 个价电子,在通常的共价分子中只能形成 1 个 σ 键,所以在多原子分子中它一般排列在外端或边缘(具有缺电子键的 B_2H_6 等例外);F 原子具有最大的电负性,价层中只有 1 个成单的电子,又没有可以利用的 d 轨道,所以它也只能形成一个 σ 键,在分子结构中排列在外端或边缘。例如, H_2O_2 中原子的连接关系为 $\text{HO}-\text{OH}$; C_2F_4 的连接关系为 $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$;具有八元环结构的分子 $\text{S}_4\text{N}_4\text{H}_4$ 和 $\text{S}_4\text{N}_4\text{F}_4$, H 和 F 都处在环外而不在环上,如图 1-1 所示。

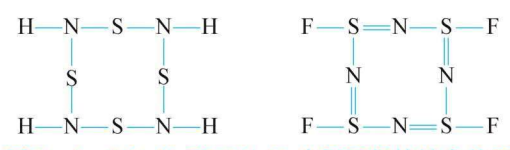


图 1-1 S₄N₄H₄ 和 S₄N₄F₄ 中原子间的键合关系

1.3 中心原子轨道杂化方式的判断

1.3.1 中心原子轨道杂化方式与其 σ 键电子对和孤电子对总数的关系

杂化轨道理论是用来说明分子的几何构型和价键结构的重要理论。分子的几何构型实际上就是分子内 σ 键骨架结构的取向,而这种取向或构型又主要受中心原子未成键孤电子对的影响。实际上,中心原子的杂化轨道就是用来填充其 σ 键电子对和孤电子对的,反过来也可以说,中心原子的 σ 键电子对和孤电子对,必定是填在其杂化轨道中的。因此,在多原子共价分子中,中心原子的杂化轨道数与其 σ 键电子对和孤电子对的总数是完全一致的;中心原子杂化轨道的空间取向与中心原子 σ 键电子对和孤电子对的空间取向也是完全一致的。由于杂化轨道的数目等于参与杂化的原子轨道的总数(即原子轨道杂化前后轨道总数是守恒的),所以,根据中心原子 σ 键电子对和孤电子对总数判断出它的杂化轨道总数以后,就很容易确定出它的杂化形式,见表 1-1。

表 1-1 中心原子的 σ 键电子对和孤电子对总数与杂化形式的关系

类 目	各种对应关系					
中心原子的 σ 键电子对和孤电子对总数($m+n$)	2	3	4	5	6	7
中心原子的杂化轨道数	2	3	4	5	6	7
中心原子的轨道杂化方式	sp	sp ²	sp ³	sp ³ d	sp ³ d ²	sp ³ d ³
中心原子杂化轨道或电子对的空间取向	直线	平面三角	四面体	三角双锥	八面体	五角双锥

1.3.2 中心原子 σ 键电子对和孤电子对的求算方法

原子间形成的共价键,既包括 σ 键,也包括 π 键及大 π 键。假设多原子共价

分子 AB_m 的中心原子为 A, 根据现代价键理论 (Valence Bond Method, VB 法), 在通常情况下, A 与每个键合原子 B 之间只能而且必定要形成一个 σ 键 (原子轨道沿键轴方向以“头碰头”方式重叠形成的键); 除此之外, A、B 间所形成的键就只能是 π 键或大 π 键 (原子轨道以“肩并肩”方式重叠形成的键); π 键或大 π 键总是垂直于 σ 键取向的, 它们的形成不会对分子的几何构型产生显著的影响 (主要是影响键长和键能, 虽然会对键角有所影响, 但不会改变分子的基本构型), π 键或大 π 键的电子也不可能是杂化轨道上的电子, 而只能是价层中非杂化轨道中的电子 (只有这样原子轨道才能相互平行和肩并肩重叠)。所以决定中心原子杂化轨道数目及杂化形式的 σ 键电子对和孤电子对的数目, 可分别由下述方法来确定:

(1) σ 键电子对的求算: 按照 VB 法, 在一般情况下, 中心原子 A 与每个键合原子 B 之间只能而且必定要形成一个 σ 键, 所以分子内 σ 键电子对的数目就等于键合原子 B 的数目, 也就是 AB_m 中的 m 值。

(2) 孤电子对数的求算: 中心原子 A 的孤电子数就是其价电子总数与成键电子数 (包括形成 σ 键、 π 键及大 π 键所消耗的电子数) 之差。在一般情况下, 由于 A 原子的成键电子数又等于各键合原子 B 在基态时价层轨道中的成单电子总数, 所以, 中心原子 A 的孤电子对数可由下式来计算:

$$\begin{aligned} \text{A 的孤电子对数 } n &= (\text{A 的价电子数} - \text{A 的成键电子数}) / 2 \\ &= (\text{A 的价电子数} - \text{B 的单电子总数}) / 2 \end{aligned}$$

按上式求算, 若得出有小数 (如 0.5), 可进为整数 (1)。对于 AB_m 型离子来说, 若为阴离子, 上式中“A 的价电子数”项要加上负电荷数 (这是由中心原子 A 价层电子数的实际增加如 NH_2^- , 或键合原子 B 价层轨道中单电子数的减少如 AsO_3^{3-} 所决定的); 若为阳离子, 则减去正电荷数 (这是由中心原子 A 价层电子数的实际减少如 PCl_4^+ , 或键合原子 B 价层空轨道的增加如 NH_4^+ 所决定的)。

1.4 分子几何构型的判断

价层电子对互斥理论是用来判断多原子共价分子空间取向或几何构型的又一个经典化学理论。由于价层电子对互斥理论与杂化轨道理论立论的目的和立论的依据是一致的 (都是为了说明分子采取什么空间取向才能保证电子

对间的斥力最小),所以,用这两种理论来判断分子的几何构型,所得到的结果也应是一致的。因此,根据前面的分析,不难理解,价层电子对互斥理论所指的“中心原子价层电子对”,应是特指中心原子同各键合原子形成 σ 键的共用电子对和中心原子的孤电子对。所以,按照上述方法求出中心原子的 σ 键电子对和孤电子对总数之后,既可以方便地确定中心原子的轨道杂化方式,又可以准确地判断出各种分子、离子的空间取向或几何构型,见表 1-2。

表 1-2 分子或离子几何构型的判断实例

AB_m 分子实例	中心原子 A	A 的 σ 键电子对数(m)	A 的孤电子对数(n)	A 的价电子对总数($m+n$)	A 的轨道杂化方式	A 的杂化轨道或电子对的空间取向	分子的空间取向
BF_3	B	3	0	3	sp^2	平面三角型	平面三角型
NF_3	N	3	1	4	sp^3	四面体	三角锥
ClF_3	Cl	3	2	5	sp^3d	三角双锥	“T”型
O_3	O	2	1	3	sp^2	平面三角型	角型
N_3^-	N	2	0	2	sp	直线型	直线型
I_3^-	I	2	3	5	sp^3d	三角双锥	直线型
CF_4	C	4	0	4	sp^3	四面体	四面体
SF_4	S	4	1	4	sp^3d	三角双锥	变形四面体
XeF_4	Xe	4	2	6	sp^3d^2	八面体	平面正方形

说明:对于中心原子价层无孤对电子的分子,其分子构型即为中心原子价层电子对(包括 σ 键电子对和孤电子对)的构型(如 BF_3);对于中心原子有孤对电子的分子,其分子构型可能有多种,但最稳定的构型(即实际存在的构型)可由价层电子对互斥理论要点中关于夹角相同、不同电子对间斥力相对大小的判据来确定,例如, I_3^- 、 ClF_3 分子 3 种可能的构型分别如图 1-2、图 1-3 所示。

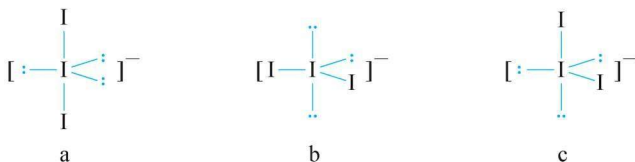


图 1-2 I_3^- 离子可能的空间取向