

全国 高中化学竞赛 标准教程

编写人员：

第一讲	郭琦	第二讲	王风云	第三讲	吴勇
第四讲	黄晓华	第五讲	朱成建	第六讲	张大永
第七讲	王炳祥	第八讲	汪海波	第九讲	孙培培
第十讲	王明亮	第十一讲	李来发	第十二讲	杨小弟
第十三讲	周益明	第十四讲	卢文庆	第十五讲	李邨
第十六讲	赵波				

东南大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

全国高中化学竞赛标准教程/马宏佳编. — 南京: 东南大学出版社, 2006. 6

ISBN 7-5641-0434-1

I. 全 ... II. 马 ... III. 化学课—高中—教学

参考资料 IV. G 634.83

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 069239 号

东南大学出版社出版发行
(南京四牌楼 2 号 邮编: 210096)

出版人: 宋增民
南京玉河印刷厂

开本: 850×1168 1/16 印张: 10.5 字数: 275 千字

2006 年 6 月第 1 版第 1 次印刷

定价: 18.00 元

* 东大版图书若有印装质量问题, 请直接联系读者服务部, 电话: (025) 83792328

前 言

这是一本写给有志于参加高中学生化学竞赛并取得优异成绩的同学的书。她将帮助你获得所需的知识、掌握正确的方法和强化必要的能力。

全国高中学生化学竞赛是面向高中学生的化学学科知识竞赛,竞赛优胜者可获得保送入大学的资格,竞赛中的佼佼者还将代表中国参加国际化学奥林匹克竞赛。因此,化学竞赛是一项非常有魅力的活动,每年吸引着众多的参赛学生。

全国高中化学竞赛委员会要求参赛者出色掌握高中化学知识,并补充掌握物质结构、立体化学、有机化学及某些化学原理的定量关系等知识。这些需要补充的知识是中学化学内容的自然生长点,也是大学化学教学内容。为了帮助同学们掌握这些知识,我们请有丰富教学经验、对竞赛有所研究的十几位大学教授、副教授分专题开设辅导讲座。讲座已开设数年,每年均收集同学反馈、修改优化讲座讲义,最后形成了您手中的这本书。

本书有以下几点特点:

(1) 简明扼要、重点突出。本书用精练的语言、清晰的编排凝练和呈现知识要点,便于同学们掌握。

(2) 深入浅出、学以致用。本书用例题显化原理,配备精选的习题和答案,便于同学们练习、运用。

(3) 知识点全、覆盖面广。本书覆盖了竞赛基本要求中的所有知识点,一册在手,需要补充的无机、有机、结构等知识就全在其中了。

相信本书一定可以成为同学们准备高中化学竞赛的良师益友。

对学习新课程选修模块的同学,本书也很有阅读价值。本书对物质结构、有机化学等知识的讲解非常有助于深刻理解选修模块的内容。

高中化学竞赛促进了学生的发展。同学们在准备竞赛的过程中,学习知识、发展能力、锻炼意志、提升品格。参加化学竞赛已成为许多学生成长中独特而意味深长的经历,相信化学竞赛还会吸引更多的同学投入其中,体会和享受她的挑战与快乐。你也想参加高中化学竞赛吗?就从看这本书开始吧!

作为化学教育工作者,我们衷心希望更多的同学在化学竞赛中成长、进步,将来成为国家的栋梁。

马宏佳
南京师范大学随园

目 录

第一讲 原子结构与元素周期系	(1)
一、核外电子的运动状态	(1)
二、核外电子的排布和元素周期系	(3)
三、元素基本性质的周期性	(6)
第二讲 配位化合物	(10)
一、配位化合物的基本概念	(10)
二、配合物的空间构型	(11)
三、配合物的化学键理论	(13)
四、配合物的稳定性	(15)
五、配合物的应用	(16)
六、本讲重点小结	(16)
第三讲 s 区、 p 区元素	(18)
一、准备知识	(18)
二、卤族元素	(18)
三、氧族元素	(19)
四、氮族元素	(20)
五、碳 硅 硼	(20)
六、锡 铅 铝	(21)
七、碱金属和碱土金属	(22)
第四讲 同位素(核素) $d(ds)$ 区元素	(26)
一、核子的计算	(26)
二、放射性衰变	(26)
三、核反应	(26)
四、 $d(ds)$ 区元素	(27)
第五讲 有机化合物的结构、命名和同分异构现象	(39)
一、有机化合物的结构	(39)
二、有机化合物的分类	(39)
三、有机化合物的命名	(40)
四、有机化合物的同分异构现象	(40)
五、电子效应	(42)
六、分子间力及其与物理性质的关系	(43)

第六讲 烷烃、环烷烃、烯烃、炔烃	(45)
一、烷烃	(45)
二、环烷烃	(46)
三、烯烃	(49)
四、炔烃	(52)
第七讲 芳烃 卤代烃	(56)
一、苯系芳烃	(56)
二、卤代烃	(61)
第八讲 醇、酚、醚和羰基化合物	(67)
一、醇	(67)
二、酚	(71)
三、醚	(71)
四、羰基化合物	(73)
第九讲 羧酸、羧酸衍生物、含氮有机化合物	(80)
一、羧酸	(80)
二、羧酸衍生物	(81)
三、含氮有机化合物	(83)
第十讲 有机天然产物 高分子化合物	(87)
一、有机天然产物	(87)
二、高分子化合物	(92)
第十一讲 分析化学一般概念 容量分析	(95)
一、误差和分析数据的处理	(95)
二、滴定分析法概论	(96)
三、酸碱滴定法	(97)
四、氧化还原滴定法	(97)
五、络合滴定	(98)
第十二讲 酸碱平衡和沉淀溶解平衡	(103)
一、酸碱质子理论	(103)
二、酸碱的电离平衡	(104)
三、缓冲溶液	(106)
四、沉淀溶解平衡和溶度积常数	(106)
五、溶度积规则	(107)
六、沉淀溶解平衡的转化	(108)

第十三讲 化学平衡	(110)
一、化学反应计量方程式和反应进度	(110)
二、化学平衡的热力学和动力学特征	(110)
三、理想气体反应的等温方程式和反应的平衡常数	(110)
四、影响化学平衡的因素	(112)
五、几种典型化学平衡的计算实例	(112)
第十四讲 氧化还原反应及电化学	(115)
一、氧化还原反应	(115)
二、原电池	(117)
三、电解与电镀	(122)
四、金属的电化学腐蚀和防腐	(124)
五、化学电源	(125)
第十五讲 分子结构	(129)
一、化学键	(129)
二、共价键	(129)
三、价层电子对互斥理论	(131)
四、分子的极性	(133)
五、分子间作用力和氢键	(133)
第十六讲 晶体结构	(136)
一、晶体的定义	(136)
二、晶体的特点	(136)
三、晶体的点阵结构	(136)
四、晶体结构的对称性	(137)
五、晶体结构的密堆积原理	(137)
六、晶体类型	(139)
全国高中学生化学竞赛基本要求	(144)
参考答案	(147)

第一讲 原子结构与元素周期系

竞赛要点

一、核外电子的运动状态

1. 氢原子光谱和玻尔理论

- (1) 原子光谱——不连续的线状光谱。
- (2) 氢原子光谱——最简单的原子光谱。
- (3) 玻尔理论——玻尔的三点假设。
- (4) 玻尔理论的应用——轨道的能量是量子化的,即不连续的,这就是氢原子光谱是线状光谱的原因。不连续性是微观世界的重要特征。

(5) 玻尔理论的局限性。

- ① 对氢原子光谱的精细结构无法说明;
- ② 不能说明多电子原子光谱。

2. 微观粒子的波粒二象性

(1) 电子的波粒二象性 电子等实物粒子具有波粒二象性,不能用经典物理的波和粒子的概念来理解它的行为。

(2) 测不准原理和几率概念 一个粒子的空间位置和动量不能同时准确地测定。

$$\Delta x \geq \frac{h}{2\pi m \Delta v}$$

注意:这里所讨论的不确定性并不涉及所用的测量仪器的不完整性,它们是内在固有的不可确定性。

结论:测不准关系很好地反映了微观粒子的运动特征——波粒二象性;根据量子力学理论,对微观粒子的运动规律只能采用统计的方法作出几率性的判断。

3. 波函数和原子轨道

(1) 薛定谔方程

通过体系的薛定谔方程,可得体系的总能量 E 和波函数 $\Psi(x, y, z)$ 。体系的能量是体系的重要性质,它有总能量 E 、动能 T 和势能 V 。从波函数又可得体系所处的各种物理量,波函数在量子力学中起了核心的作用,展示出原子和分子中电子的运动状态,是探讨化学键理论的重要基础。

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

从薛定谔方程中求出 $\Psi(x, y, z)$ 的具体函数形式,即为方程的解。它是一个包含 $n, l,$

m 三个常数项的三变量 (x, y, z) 的函数, 通常用 $\Psi_{(n,l,m)}(x, y, z)$ 表示。应当指出, 并不是每一个薛定谔方程的解都是合理的, 都能表示电子运动的一个稳定状态。所以, 为了得到一个合理的解, 就要求 n, l, m 不是任意的常数, 而是要符合一定的取值。在量子力学中把这类特定常数 n, l, m 称为量子数。通过一组特定的 n, l, m 就可得出一个相应的 n, l, m (x, y, z) , 每一个 $\Psi_{(n,l,m)}(x, y, z)$ 即表示原子中核外电子的一种运动状态。

$\Psi_{(n,l,m)}(x, y, z)$ 就是薛定谔方程的解, n, l, m 三个量子数是薛定谔方程有合理解的必要条件。

(2) 波函数和原子轨道

一定的波函数表示电子的一种运动状态——轨道。

按照实物粒子波的本性和测不准原理的几率概念, 物理学家玻恩(M. Born) 假定粒子的波函数已不再是振幅的函数, 取代它的是粒子出现的几率。这个波函数的绝对值越大, 粒子出现的几率也就越大。

波函数 $\Psi_{(n,l,m)}(x, y, z)$ 叫做原子轨道。波函数与原子轨道是同义词。

(3) 波函数的意义

① 原子核外电子的一种运动状态;

② 每一个波函数都有对应的能量 E ;

③ 波函数 $\Psi_{(n,l,m)}(x, y, z)$ 没有明确的直观的物理意义, 但波函数绝对值的平方 $|\Psi_{(n,l,m)}(x, y, z)|^2$ 却有明确的物理意义。

4. 概率密度和电子云

概率 = $|\Psi_{(n,l,m)}(x, y, z)|^2 d\tau$, 即概率 = 概率密度 $\times$ 单位体积。

概率密度是单位体积中概率的大小, 单位是 $(\text{体积})^{-1}$ 。

即概率密度 = $|\Psi_{(n,l,m)}(x, y, z)|^2$, 就是波函数绝对值的平方。

概率与概率密度的关系犹如质量与密度的关系。

$|\Psi_{(n,l,m)}(x, y, z)|^2$ 的空间图像就是电子云分布图像。即电子云是从统计的概念出发, 对核外电子出现的概率密度做形象化的描述。电子云中黑点密的地方表示电子在此处出现的概率密度大, 黑点稀的地方表示概率密度小。

5. 四个量子数

四个量子数的物理意义、取值范围及与各轨道的关系见下表:

量子数	物理意义	取值范围
主量子数 n	描述电子离核远近及能量高低	n 的取值为 1, 2, 3, ..., n 等正整数
角量子数 l	描述原子轨道的形状及能量的高低	l 的取值为 0, 1, 2, ..., $(n-1)$ 等正整数
磁量子数 m	描述原子轨道在空间的伸展方向	$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$
自旋量子数 m_s	描述电子的自旋方向	$m_s = +1/2, -1/2$

(2)	主量子数(n)	角量子数(l)	磁量子数(m)	轨道符号	轨道数
	1	0	0	1s	1
	2	0	0	2s	1
		1	0, +1, -1	2p	3
	3	0	0	3s	1
		1	0, +1, -1	3p	3
		2	0, +1, -1, +2, -2	3d	5
	4	0	0	4s	1
		1	0, +1, -1	4p	3
		2	0, +1, -1, +2, -2	4d	5
		3	0, +1, -1, +2, -2, +3, -3	4f	7
	5	0	0	5s	1
		1	0, +1, -1	5p	3
		2	0, +1, -1, +2, -2	5d	5
		3	0, +1, -1, +2, -2, +3, -3	5f	7
		4	0, +1, -1, +2, -2, +3, -3, +4, -4	5g	9

对比玻尔原子结构模型和波动力学模型两者所得的结果为：

- ① 两种理论都有着相同的能量表达式；
- ② 波函数能解释其他一些原子的性质，如光谱线的强度等；
- ③ 解薛定谔方程时，量子数是通过边界条件自然出现的，但在玻尔模型中它们是人为规定的。
- ④ 在玻尔理论中，电子占据像行星绕太阳的轨道；在波动力学模型（薛定谔方程）中，电子占据离域轨道，实验支持薛定谔方程所得图像。

二、核外电子的排布和元素周期系

1. 多电子原子的能级

(1) 鲍林(L. Pauling)的近似能级图

1s	第一能级组
2s2p	第二能级组
3s3p	第三能级组
4s3d4p	第四能级组
5s4d5p	第五能级组
6s4f5d6p	第六能级组
7s5f6d7p	第七能级组

这种能级组的划分是造成元素周期表中元素划分为周期的本质原因。

(2) 屏蔽效应与斯莱脱(Slater)规则

由于其他电子对某一电子的排斥作用而抵消了一部分核电荷，从而使有效核电荷降低，削弱了核电荷对该电子的吸引，这种作用称为屏蔽作用或屏蔽效应。

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

为了计算屏蔽常数 σ , 斯莱脱提出近似计算规则。

在原子中, 对于同一主层的电子, 因 s 电子比 p, d, f 电子在离核较近处出现的概率要多, 表明 s 电子有渗入内部空间而靠近核的本领, 这种外层电子钻到内层空间而靠近原子核的现象, 称为钻穿作用。由于电子的钻穿作用的不同而使它的能量发生变化的现象, 称为钻穿效应。

本来由于屏蔽效应, s 电子已较同层的 p, d, f 电子的能量降低。钻穿效应使 s 电子能量进一步降低, 甚至使外层电子的能量低于次外层的能量, 如 $E_{4s} < E_{3d}, E_{5s} < E_{4d}$, 于是就形成了能级交错。

(3) 科顿原子轨道能级图

科顿原子轨道能级图与鲍林近似能级图的主要区别是什么?

鲍林近似能级图是按照原子轨道能量高低顺序排列的, 把能量相近的能级组成能级组, 依 $1, 2, 3, \dots$ 能级组的顺序, 能量依次增高。

科顿的原子轨道能级图指出了原子轨道能量与原子序数的关系, 定性地表明了原子序数改变时原子轨道能量的相对变化。从科顿原子轨道能级图中可以看出, 原子轨道的能量随原子序数的增大而降低, 不同的原子轨道下降的幅度不同, 因而产生相交的现象。同时也可看出, 主量子数相同时, 氢原子轨道是简并的, 即氢原子轨道的能量只与主量子数 n 有关, 与角量子数 l 无关。

2. 核外电子层结构的原则

(1) 能量最低原理

多电子原子在基态时, 核外电子总是尽可能分布到能量最低的轨道, 称为能量最低原理。

(2) 保里(奥地利科学家)不相容原理

在同一原子中没有四个量子数完全相同的电子; 或者说是同一个原子中没有运动状态完全相同的电子。从保里原理可获得以下几个重要结论:

① 每一种运动状态的电子只能有一个。

② 由于每一个原子轨道包括两种运动状态, 所以每一个原子轨道中最多只能容纳两个自旋不同的电子。

③ 因为 s, p, d, f 各分层中原子轨道数为 $1, 3, 5, 7$, 所以各分层中相应最多只能容纳 $2, 6, 10, 14$ 个电子。

④ 每个电子层原子轨道的总数为 n^2 个, 因此, 各电子层中电子的最大容量为 $2n^2$ 个。

保里原理是一个假定, 它适用于量子力学, 且为实验所证实。

(3) 洪特(Hund, 德国科学家)规则

电子分布到能量相同的等价轨道时, 总是先以自旋相同的方向, 单独占领能量相同的轨道。

洪特规则也是一个经验规则, 后被量子力学计算所证明。电子按洪特规则分布可使原子体系能量最低, 体系最稳定。因为当一个轨道中已占有一个电子时, 另一个电子要继续填入而同前一个电子成对, 就必须克服它们之间的相互排斥作用, 其所需能量叫做电子成对能。因此, 电子成单地分占等价轨道, 有利于体系能量降低。

作为洪特规则的特例, 等价轨道全充满、半充满或全空的状态是比较稳定的。全充

满、半充满和全空的结构分别表示如下:

$$\begin{array}{ll} \text{全充满} & p^6, d^{10}, f^{14} \\ \text{半充满} & p^3, d^5, f^7 \\ \text{全空} & p^0, d^0, f^0 \end{array}$$

3. 原子的电子层结构和元素周期系

(1) 原子的电子层

(2) 原子的电子层结构与元素的分区

	I A																0
1		II A															
2																	
3																	
4																	
5																	
6																	
7																	

镧系	f 区: $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{0-2}ns^2$															
锕系	内过渡元素															

(3) 原子的电子层结构与周期的关系

能级组的划分是导致周期中各元素能划分为周期的原因。

元素所在周期数=原子核外电子层数=能级组序数

各周期元素的数目=相应能级组中原子轨道所能容纳的电子总数

p 区从左到右下的对角线为 B、Si、As、Te、At, 在此诸元素的右上方是非金属元素, 左下方为金属元素, 对角线上及附近的元素是准金属元素, 有些有半导体的性质。周期表中约 4/5 的元素是金属元素。

(4) 原子的电子层结构与族的关系

主族元素的族数=该元素原子的最外层电子数=该族元素的最高化合价(除氧、氟外)

副族元素的族数=最高能级组中的电子总数或副族数= $(s+d)$ 电子数-10

(5) 元素周期系的发展前景

如果根据前述原子核稳定结构理论, 人们预见第 114 号元素和第 164 号元素附近都有一些稳定性较高的元素, 这是人工合成元素工作争取达到的奋斗目标。也有人认为周期系的最后界线可能出现在原子序数约 175 号的时候。这样, 在周期系中不但可以完成第 7 周期, 而且还要超过第 7 周期进入未知新周期。

从原子电子层的填充规则来看, 各电子层最多的电子数应该是:

$$\begin{array}{cccccc} \text{分 层:} & s & p & d & f & g \\ \text{电子数:} & 2 & 6 & 10 & 14 & 18 \end{array}$$

当开始填入 5g 时, 应开始一个新的周期, 内过渡能级组为 $ns(n-3)g(n-2)f(n-1)dnp$, 即 $8s5g6f7d8p, 9s6g7f8d9p$ 。

由此推论, 未来第 8、9 周期的元素数应该是 50 种的超长周期。

三、元素基本性质的周期性

1. 原子半径

(1) 原子半径

① 共价半径——同种元素的两个原子以共价单键连接时, 它们核间距离的一半。

② 金属半径——紧密堆积的金属晶体中以金属键结合的同种原子核间距离的一半。

③ 范德华半径——两原子之间只靠分子间的作用力互相接近时, 两原子核间距离的一半。

(2) 原子半径在周期中的变化

在同一周期中, 自左向右, 随着核电荷数增大, 原子半径逐渐缩小。

(3) 原子半径在族中的变化

在同一主族中, 从上到下, 随着核电荷数增加, 元素原子的电子层数增多, 原子半径增大。副族元素的原子半径变化不明显。

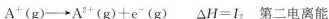
(4) 离子半径

在离子晶体中, 正负离子间的吸引作用和排斥作用达平衡时, 使正、负离子间保持着一定的平衡距离, 这个距离叫核间距, 结晶学上常以符号 d 表示。

2. 电离能

(1) 定义

气态的基态原子失去一个电子所需的最低能量, 用焓的改变量来表示:



(2) 影响因素

电离能大小的决定因素: 原子核电荷、原子半径、原子的电子层结构。

(3) 变化规律

同一主族元素, 从上向下, 随着原子半径的增大, 元素的第一电离能依次减小。在各主族中由上向下元素的金属性依次增强。

副族元素的电离能变化幅度较小, 而且不大规则。除 III B 外, 其他副族元素从上到下金属性有逐渐减小的趋向。

在同一周期中, 元素的第一电离能从左到右总趋势是依次增大, 金属性减弱。

3. 电子亲和能

(1) 定义

电子亲和能 (Y) 是指气态的基态原子获得一个电子成为一价负离子所放出的能量:



(2) 在周期、族中的变化规律

一般来说, 在同一周期中, 由左向右逐渐增大, 在同一族中, 从上向下依次减少。

4. 元素的电负性

(1) 定义

在一个分子中,一个原子将电子吸引到它自身的能力。

(2) 变化规律

在同一周期中,从左到右电负性递增,元素的非金属性逐渐增强;在同一主族中,从上到下电负性递减,元素的非金属性减弱。但是副族元素的电负性没有明显的变化规律。

在周期表中,右上方氟的电负性最大,非金属最强;左下方铯的电负性最小,金属性最强。

原子性质的周期性变化规律

原子性质	从左到右	从上到下
原子半径	减小	增大,第5、6周期接近(镧系收缩的原因)
电离能	增大,全满、半满结构稍大	减小,过渡元素略增,多处不规律
电子亲和能	增大	减小,但 O、F 并非本族中最大值,这是由于半径小,内层电子排斥所致
电负性	增大	减小,ⅢA 族例外,副族不明显

性质	从左到右	从上到下
单质的金属性	减弱	增强
元素的氧化数	主族元素及ⅡB~ⅢB族元素的最高氧化数=族序数	
氢氧化物的酸碱性	酸性增强	碱性增强

★ 例题解析

【例1】2002年伊始第一台磁冰箱问世。磁冰箱的概念形成于6年前,美国、中国、西班牙、荷兰和加拿大等国都进行了研究,最低制冷温度已达 -140°C ,能量利用率已比传统冰箱高 $\frac{1}{3}$ 。1997年,美国 Ames 实验室设计出磁冰箱原型,其制冷装置可简单地用下图表示:

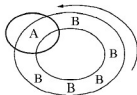
一转动满载磁性物质,高速旋转,其一侧有一强大磁场,顺磁性物质转入磁场为状态A,转出磁场为状态B即:



“ $\uparrow$ ”表示未成对电子

(1) 用热力学基本状态函数的变化定性地解释:磁制冷物质发生 $A \rightleftharpoons B$ 的状态变化为什么会引起冰箱制冷? 不要忘记指出磁场是在冰箱内还是在冰箱外。

(2) Ames 实验室的磁制冷物质最早为某金属 M,后改为其合金,以 $M_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ 为通式,最近又研究出了以 MA_2 为通式的合金,A 为铝、钴或镍。根据原子结构理论,最优的 M 应为几号元素? 为什么? (可不写出该元素的中文名称和元素符号)



【解】(1) B至A, $\Delta S < 0$, $T\Delta S < 0$, 吸热, 反之放热。磁场在冰箱外。

(2) M为第64号元素(Gd), 因其基态电子组态为 $[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$, 未成对电子最多。

说明: 由于竞赛大纲未要求稀土元素, 也未对不符合构造原理的元素提出要求, 因此, 答其他镧系元素, 如63号(Eu)等也得满分, 按构造原理应该能写出63号(Eu)元素 $[\text{Xe}]4f^7 6s^2$ 的电子构型。答非镧系元素不给分。

【例2】在元素周期表第4、第5周期中成单电子数最多的过渡元素的电子构型为_____和_____; 元素名称是_____和_____。依据现代原子结构理论, 请你推测, 当出现5g电子后, 成单电子最多的元素可能的价层电子构型为_____。可能是_____号元素。

【解】 $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ $[\text{Kr}]4d^5 5s^1$ 铬 钼 $5g^9 8s^1$ 128

【例3】化合物 K_2SiF_6 、 K_2SnF_6 和 K_2SnCl_6 都为已知, 但 K_2SiCl_6 不存在, 试加以解释。

【解】因为 F^- 半径小, 在 Si(IV) 和 Sn(IV) 周围可容纳下6个 F^- , 因而 K_2SiF_6 、 K_2SnF_6 存在; Cl^- 半径较大, 同时 Sn(IV) 半径也较大, 使得 Sn(IV) 周围也可容纳得下6个 Cl^- , 因而 K_2SnCl_6 也存在。而 Si(IV) 半径较小, 而 Cl^- 半径相比之下较大, 因而 Si(IV) 周围不能容纳6个 Cl^- , 而只能容纳4个 Cl^- , 因而不存在 K_2SiCl_6 。

【例4】为何大多数过渡元素的配离子是有色的, 而大多数 Zn(II) 的配离子为无色的?

【解】由于大多数金属离子的d轨道未充满, 当吸收一定光能后, 就可产生从低能级的d轨道向高能级的d轨道的电子跃迁, 从而使配离子显颜色; 而 Zn(II) 离子的d轨道是全满的, 不能发生d-d跃迁, 因而无色。



综合训练

1. 鲍林能级图中第六能级组中含有的原子轨道是_____, 能级交错可用_____来解释。如果没有能级交错, 第3周期应有_____种元素, 实际上该周期只有_____种元素。

2. 在元素周期表中, 价层电子构型为 $ns^2 np^3$ 的元素有_____, 称为_____元素; 价层电子构型为 $(n-1)d^{10} ns^2 np^3$ 的元素有_____, 这类元素属于_____。

3. 某过渡元素的原子在氦之前, 此元素的原子失去1个电子后的离子在角量子数为2的轨道中电子恰巧为全充满。试推断该元素的名称。

4. 试根据原子结构理论预测:

(1) 第8周期将包括多少种元素?

(2) 原子核外出现第一个5g电子的元素的原子序数是多少?

(3) 根据电子排布规律, 推断原子序数为114号新元素的外围电子构型, 并指出它可能与哪个已知元素的性质最为相似。

5. 若在现代原子结构理论中, 假定每个原子轨道只能容纳一个电子, 则原子序数为42的元素的核外电子排布式将是怎样的? 按这种假设而设计出的元素周期表, 该元素将属于第几周期、第几族? 该元素的中性原子在化学反应中得失电子情况又将怎样?

6. 超重元素“稳定岛”的假设预言自然界中可能存在着原子序数为114号的稳定同位素 ^{298}X 。请根据原子结构理论和元素周期律预测:

(1) ^{298}X 原子的价层电子排布式。

(2) 它在周期表中哪一周期、哪一族? 是金属还是非金属?

(3) 写出它的最高价态氧化物、氢氧化物(或含氧酸)的化学式并估计后者的酸碱性质。

(4) 它与氯能生成几种化合物? 哪种较为稳定?

(5) 如果存在第 8 周期的超重元素, 此周期可包括多少种元素? 理由何在?

7. 电离能是指由蒸气状态的孤立原子失去电子形成阳离子需要的能量。从中性原子中失去第一个电子所需要的能量为第一电离能(I_1), 失去第二个电子所需要的能量为第二电离能(I_2), 依次类推。

现有 5 种元素 A、B、C、D、E, 其 $I_1 \sim I_3$ 分别如下表, 根据表中数据判断其中的金属元素有_____, 稀有气体元素有_____, 最活泼的金属是_____, 显二价的金属是_____。

元 素	I_1/eV	I_2/eV	I_3/eV
A	13.0	23.9	40.0
B	4.3	31.9	47.8
C	5.7	47.4	71.8
D	7.7	15.1	80.3
E	21.6	41.1	65.2

第二讲 配位化合物

竞赛要点

一、配位化合物的基本概念

1. 配位键——一种新的成键类型(复习)

离子键：电负性相差较大(>1.7)的金属元素与非金属元素分别形成稳定的(八电子构型)正、负离子后,通过离子间的静电引力而形成分子。

共价键：电负性相近的原子中的未成对电子可通过共享的方式配对成键。

配位键：若甲方具有已配对的孤对电子,乙方具有能量与之相近的空轨道,则成键的两个电子完全由甲方提供,如此所形成的化学键称为配位键。

2. 几个基本概念

(1) 配合物的定义

由配体(可给出孤对电子或 π 键电子的分子或离子)与具有可接受配体孤对电子的空价轨道的中心原子或离子,按一定的组成和空间构型相结合而成的化合物或离子称为配合物。早期称络合物(complex compounds)。

(2) 单齿配体

若配体分子或离子中仅有一个原子可提供孤对电子,则只能与中心原子形成一个配位键,所形成的配体称为单齿配体。

(3) 多齿配体

若配体分子或离子中含有多个可提供孤电子对的配位原子,如果空间允许,则多个配位原子可同时配位给中心原子,所形成的环状结构配体称为多齿配体,常称为螯合物(chelate),如 EDTA。

3. 配合物的组成和结构

(1) 中心离子或原子(配合物形成体)

配合物中心离子或原子是配合物的核心(形成体),它们必须具有空的价轨道,通常是金属(尤其是元素周期表中的过渡金属)离子或原子。

(2) 配体

含有孤对电子的分子或离子(主要为周期表中的 V A、VI A、VII A 族元素)均可作为配体的配位原子。

(3) 配位数和影响配位数大小的因素

直接同配合物形成体配位的配位原子的数目称为该配合物的配位数。

配合数的大小与中心原子(空价轨道数、体积、电荷数)、配体(体积)、环境(配体浓度、

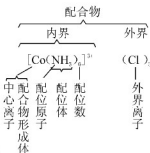
温度)等许多因素有关。在其他因素不变的情况下,则有:

- ① 中心原子的半径越大,可能的配位数越多。
- ② 中心离子的电荷数越高,可能的配位数越多。当中心离子的氧化数分别为+1、+2、+3时,可能的配位数通常为2、4或6、6等。如 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 。
- ③ 配体的体积越大,配位数越低。如 AlF_6^{3-} , AlCl_4^- 。
- ④ 配体的浓度越高,越易形成高配位数的配合物。
- ⑤ 溶液的温度越高,越难形成高配位数的配合物。

4. 配合物的命名

(1) 配合物的结构

配合物一般可表示为 $[\text{M}(\text{L})_x] \cdot [\text{M}(\text{L})_y]\text{X}_n \cdot \text{K}_m[\text{M}(\text{L})_z]$ 、 $[\text{M}(\text{L})_x]^{m+}$ 或 $[\text{M}(\text{L})_y]^{n-}$ 。其中 M 表示中心原子或离子, L 表示配体, x 称为配位数(直接同配合物形成体配位的配体数目), X 与 K 称为外界离子。如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}(\text{Cl}^-)_3$ (阳离子配离子配合物)、 $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (阴离子配离子配合物)、 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (中性配合物)等。



(2) 配合物的命名

配合物的命名方式与无机化合物的命名方式相同。如:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 六氰合铁(II)配离子	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 六氰合铁(II)酸钾
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 硫酸四氨合铜	$\text{Na}_6[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_8)_2]$ 二(硫代硫酸根)合银酸钠
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}(\text{SO}_4^-)_3$ 三硫酸三(乙二胺)合钴(III)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ 三氯化五氨·一水合钴(III)
$\text{Ni}(\text{CO})_4$ 四羰基合镍	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ 六氰合钴酸六氨合铬(III)

二、配合物的空间构型

1. 杂化轨道的空间结构(复习)

配合物的空间构型依赖于中心离子的杂化轨道类型,而中心离子轨道的杂化方式又与中心离子的电子结构和配体的给电子(对)能力密切相关。最后形成的配合物以“空间阻碍最小、体系能量最低”为原则。

配位数	杂化类型	轨道空间构型	实例
2	sp	直线	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$
3	sp^2	平面三角形	$[\text{CuCl}_3]^{2-}$; $[\text{HgI}_3]^-$
4	sp^3	正四面体	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$; $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
	d^2sp^2 或 sp^2d	平面正方形	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$; $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$
5	sp^3d 或 dsp^3	三角双锥	$[\text{CuCl}_5]^{2-}$; $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
	d^3sp^2	正方形	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$; $[\text{MnCl}_5]^{2-}$
6	d^2sp^3 或 sp^3d^2	正八面体	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3+}$

2. 配合物的异构现象

在化学上,我们将化合物的分子式相同而结构、性质不同的现象称为同分异构现象。