

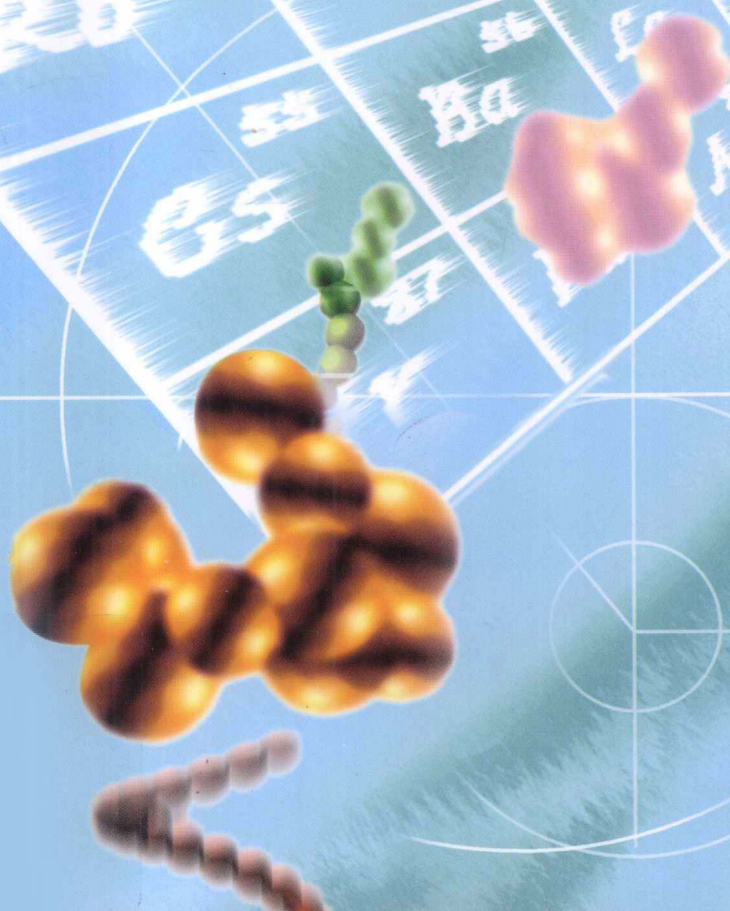
普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材

大学基础化学

(生物医学类)

习题解析

杨晓达 主编



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材

大学基础化学习题解析

(生物医学类)

杨晓达 主编



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

内容简介

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材《大学基础化学(生物医学类)》的学习指导书。出于在努力帮助同学完成具体课程学习的同时,不妨碍同学实现大学学习方式从知识传授教育到交流更新教育的转型,原书作者编写了本书,包括下列内容:① 章节教学基本要求,② 章节教学要点解析,③ 思考题选解和④ 章节自测及参考答案。此外,还介绍了一些掌握知识原理的技巧。对于教师的教学安排和教学方法,我们也提出了一些参考意见。

编者希望本学习指导书能够帮助同学更轻松地通过课程考试,同时提醒同学:化学的学习不是仅仅为了取得一门课程的学分,而是要认真学好一门基础课,为后续的学习和工作作好必需的知识储备。

图书在版编目(CIP)数据

大学基础化学(生物医学类)习题解析/杨晓达主编. —北京:北京大学出版社,2010.8
ISBN 978-7-301-17673-3

I. 大… II. 杨… III. 化学—高等学校—解题 IV. O6-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 161161 号

书 名: 大学基础化学(生物医学类)习题解析

著作责任者: 杨晓达 主编

责任编辑: 郑月娥

封面设计: 张 虹

标准书号: ISBN 978-7-301-17673-3/O · 0823

出版发行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> 电子信箱: zye@pup.pku.edu.cn

电 话: 邮购部 62752015 市场营销中心 62750672 编辑部 62752038 出版部 62754962

印 刷 者: 三河市北燕印装有限公司

经 销 者: 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 11 印张 280 千字

2010 年 8 月第 1 版 2010 年 8 月第 1 次印刷

定 价: 24.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话: (010)62752024 电子信箱: fd@pup.pku.edu.cn

序 言

为《大学基础化学(生物医学类)》编写学习指导书,在某种意义上在难度上比编写教科书本身更大。学习指导书对于帮助同学课程学习,特别是复习考试的作用是不言而喻的。在编者上大学期间也曾经希望找到每一本教材的指导书,但我们有一个忧虑是如何使学习指导书在帮助同学完成具体课程学习时,也能够不妨碍同学成功实现大学学习方式的转型。

诚如大家所知,“基础化学”一般是同学从中学学习转入到大学学习的第一课,也是实现学生学习方式从知识传授教育到交流更新教育转型的重要一课。尤其是对长期在应试教育下成长起来的中国高中学生来说,“基础化学”课程的成败是至关重要的。知识传授型教育的一个特色是任何问题都有标准答案,而学习指导书往往提供了课本习题的标准答案。而在交流和更新式教育中,问题往往没有标准答案,人们总是被激励去寻找一切可能的答案,从而人们才得实现不断的创新、发展,并在此过程中学习到“宽容”及其对创新的意义。

所以学习了许多教学指导书之后,我们编写了这本习题解析。本书由教研室老师集体创作:第1章和第2章由杨晓达、夏青执笔;第3章和第8章由黄健执笔;第4章和第7章由张悦执笔;第5章和第10章由尹富玲执笔;第6章和第9章由刘会雪执笔;全书由杨晓达、刘会雪统稿和审订。此外,北京大学基础医学院2009级的李楠、腾博川、王超、信斯明、何欢、李雨书、刘博雅同学参与了全书的审订工作,并从学生的角度提出了宝贵的修改意见。对于本书有着贡献和帮助的所有老师和同学,这里一并表示感谢。

我们真诚地希望本书对“大学基础化学(生物医学类)”课程的教学和学习有所帮助,也有利于同学今后的大学学习。由于我们能力有限,书中不免存在一些错误和遗漏,欢迎各位老师和读者批评指正。

编 者

2010年1月

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 基本要求及要点和难点解析	(1)
1.2 思考题选解	(6)
第 2 章 原子结构	(8)
2.1 基本要求	(8)
2.2 要点和难点解析	(9)
2.3 思考题选解	(14)
章节自测	(17)
自测题答案	(19)
第 3 章 分子结构和分子间作用力	(20)
3.1 基本要求	(20)
3.2 要点和难点解析	(23)
3.3 思考题选解	(28)
章节自测	(34)
自测题答案	(35)
第 4 章 化学方法简介	(37)
4.1 基本要求	(37)
4.2 要点和难点解析	(39)
4.3 思考题选解	(41)
章节自测	(43)
自测题答案	(44)
第 5 章 化学反应原理	(45)
5.1 基本要求	(45)
5.2 要点和难点解析	(53)
5.3 思考题选解	(61)
章节自测	(75)
自测题答案	(79)
第 6 章 溶液化学	(81)
6.1 基本要求	(81)

6.2 要点和难点解析·····	(84)
6.3 思考题选解·····	(89)
章节自测·····	(92)
自测题答案·····	(95)
第7章 酸碱反应——质子转移的反应 ·····	(97)
7.1 基本要求·····	(97)
7.2 要点和难点解析·····	(99)
7.3 思考题选解·····	(103)
章节自测·····	(108)
自测题答案·····	(110)
第8章 沉淀反应 ·····	(112)
8.1 基本要求·····	(112)
8.2 要点和难点解析·····	(113)
8.3 思考题选解·····	(115)
章节自测·····	(119)
自测题答案·····	(122)
第9章 氧化还原反应 ·····	(123)
9.1 基本要求·····	(123)
9.2 要点和难点解析·····	(126)
9.3 思考题选解·····	(131)
章节自测·····	(138)
自测题答案·····	(142)
第10章 配位化合物 ·····	(143)
10.1 基本要求·····	(143)
10.2 要点和难点解析·····	(148)
10.3 思考题选解·····	(155)
章节自测·····	(167)
自测题答案·····	(169)
元素周期表 ·····	(170)

虽然多数的教材都有“绪论”这一章节,但实际上大多数的教学出于各种原因(如学时限制等等),都跳过了绪论这一章。其实这并不利于教学。因为在多数医学类院校中,“基础化学”是学生从中学学习转入到大学学习的第一课,也是实现学生学习方式转型的重要一课。尤其是对我国长期在应试教育下成长起来的高中学生来说,从“基础化学”课程成功实现学习方式的转型对于未来大学课程的学习至关重要。

常言道:工欲善其事,必先利其器。一项良好的热身运动对运动员提高成绩以及避免运动伤害是非常有益的。因此,建议无论是老师还是学生,至少拿出 1 个学时的时间,认真学习一下“绪论”的内容。

在“绪论”一章中,我们希望师生了解下列基本要求,从而从思想上为大学化学的学习作好准备。

1.1 基本要求及要点和难点解析

1. 致同学

(1) 大学化学主要学习什么

与本学习指导书对应的《大学基础化学》教材^①内容丰富,由浅入深,大体包含了 3 个层次:① 未来深入学习大学其他课程需要的基本化学知识;② 在基本内容之上一些促进同学科学思维能力发展的基本化学哲学思想和常用化学方法;③ 为有兴趣的同学深入了解化学学科内涵和化学科学研究准备的内容。并不是所有内容都需要同学完全掌握,课堂要求必须掌握的仅是基本化学知识内容,但鼓励同学尽可能多地了解其他内容,乃至教材以外的相关内容。

“绪论”的基本要求是希望同学们清楚地知道,在大学化学的学习中应当学习哪些东西。

(2) 如何使用《大学基础化学》教材和本学习指导书

教材是教师教学和同学自学的主要参考书。我们强调教材是一本教学参考书,并非说教材不是学习的主体书籍,而是说教材本身只是一块敲门砖,是学习过程的一部分。通过教材,同学们可以了解到本学科的基础知识和深入学习的方法,而更多的是同学自己的领会、课后的练习、教材之外知识的扩展和联想,以及今后在其他学科的学习中对所学相关内容的运用。

^① 本书中所特指的“教材”均为《大学基础化学(生物医学类)》(杨晓达主编,北京大学出版社 2008 年出版)。

在“绪论”中,我们介绍了教材的内容、选择内容的原因和学习的思路。由于我们的教材重在化学思想的讲解和如何将化学原理、方法应用到生命科学的学习和研究之中,因此教材在第一阶段,主要讲解化学的基本原理和基本方法,包括:

- 物质结构原理(第2章和第3章);
- 化学反应原理(第5章),包括如何判定一个反应能否自发进行——化学热力学原理,如何控制一个自发反应进行的速度——化学动力学原理;
- 化学反应的环境因素——溶液的性质(第6章);
- 化学反应的观察方法和实验规范(第4章)。

在了解了基本原理和方法后,在第二阶段应会运用上述原理来分析4种基本化学反应过程——酸碱反应、沉淀反应、电子转移反应和配合物形成反应。每一种反应都进行了下列问题的讨论:

- 参加该反应的物质都发生了哪些分子结构及分子性质的变化?
- 驱动该反应进行的热力学因素有哪些?
- 影响该反应速率的动力学因素有哪些?
- 该反应在生命过程中的意义是什么?典型的应用有哪些?

笔者希望同学们能够带着上述问题进行阅读。

本学习指导书则是帮助同学们掌握每一章的基本点,介绍一些掌握知识原理的技巧。从某种意义上,是应试的指导书。在本学习指导书中,将包括下列内容:

- 各章教学基本要求;
- 各章教学要点解析;
- 思考题选解;
- 章节自测题及参考答案。

因此,我们希望本学习指导书能够帮助同学们更轻松地通过课程考试。同时提醒同学们,化学的学习不是仅仅为了取得一门课程的学分,而是要认真学好一门基础课,为后续的学习和工作作好必需的学科知识储备。

(3) 医学类学生为什么需要学习化学

由于分子生物学是当代生物医学的基础,有很多人,包括一些医学专家,都认为生物医学类学生可以绕过基础化学的学习而直接学习生物化学和分子生物学就行了。如果仅仅以成为一名照本宣科的职业医生为目的,也许可以不学习基础化学原理。然而,医学是一门交叉学科,要想在一个交叉学科中成为游刃有余、不断创新的人,必须扎实掌握这一交叉学科所立足的各个基础学科的知识和原理。如同达·芬奇学习画蛋,只有在掌握了基本线条、形状和光影处理的方法之后,任何复杂的绘画创作才不是难题。

唐太宗有句名言:以铜为镜,可以正衣冠;以史为镜,可以知兴替;以人为镜,可以明得失。在教材“绪论”的1.1节,我们简介了生物医学的历史,从中可以清楚地看到:化学作为中心基础之一,在每一次医学重大进步中都发挥了关键性的作用;化学作为中心学科之一,是生物医学和药学不可或缺的基础之一,甚至非常关键。历史上许多著名的医生和生理学者,如帕拉塞萨、拉瓦锡等,原是化学家出身。所以,化学基础之于医学生来说,不是一种知识拓展的外在要求(external demand),而是一种内在需要(intrinsic need)。

(4) 学习“化学科学”而非“化学课程”的方法

从上述学习化学的原因可以知道,基础化学不仅仅是作为一门知识课程来学习,而是通过课程学习掌握化学科学的精髓——基础原理和思想方法。所以在教材“绪论”1.3节中,我们

说明了如何从科学学科的角度来完整掌握化学,即掌握“象”、“理”、“数”这3个方面:

- “象”: 一个化学反应由哪些物质参与进行? 这些物质进行化学反应后转化成什么物质? 这些物质的物理性质都如何? 在化学反应过程中都伴随了什么样的物质状态或能量(如光、电、热等)的变化? 这些物质、物质状态和能量变化中哪些是我们期待利用的性质? 等等。
- “理”: 一个化学反应的反应物和生成物的分子结构是怎样的? 这些结构如何产生这些分子的性质? 这个化学反应为什么可以释放(或者吸收)某种形式的能量? 这个反应为什么只能在特定的条件下发生? 减慢(或者加速)乃至阻止(或者诱发)这个反应的途径是什么? 等等。
- “数”: 定量掌握一个化学反应及其机制,能够通过计算预测这个反应能够进行的程度、速率、能量变化和新产物分子的物理特征等。这才是达到真正完全了解了该反应,从而能够按照自己的意愿来控制这个反应的发生和进行。

2. 致教师

(1) 如何让医学类学生爱上“基础化学”

首先,让同学们喜欢你! 事实上,很多课程受到学生欢迎是因为学生喜欢这门课程的老师。这并非要求教师要事事去迎合学生,以讨得学生的欢心;其实,学生从根本上是瞧不起那些善于奉承和逢迎的教师的。大一学生大多数刚行过成人礼,这是一个“恰同学少年,风华正茂;书生意气,挥斥方遒”的年龄。充分尊重同学的独立人格,与同学成为好朋友,帮助同学成长,这是赢得学生喜欢的根本方法。

其次,教学中一定要变死的化学知识为活的生活经验,让同学们体验到基础化学原理和方法与医学实践的亲近关系。“同样的感受给了我们同样的渴望,同样的欢乐给了我们同一首歌。”感觉到化学是非常重要的,学以致用,尤其是在日常生活中使用,会使同学的兴趣倍增。例如在学习胶体和蛋白质溶液时,可以让同学们用蛋清制作蛋糕上的“奶油”,让同学们知道此“奶油(cream)”不是彼“奶油(butter)”,而是一种蛋白质气凝胶。也许有人会说这是特例,许多化学原理是枯燥的。这一点不假,但是只要教师们认真动一动脑筋,即便如“化学热力学”这样的枯燥理论也可以是有意思的。例如,计算机的使用理论上可以减少纸张的消耗,但实际上,在计算机普及的美国,纸张消耗从1980年的440万吨增加到1998年的730万吨,这一现象正是熵增加原理所控制的^①。教学的好坏其实源于教师对理论的掌握深度和实践应用,因此从事教学的老师也一定要寻找机会开展科学研究,这对教学有着极大的帮助。

再次,要根据学生的基础和水平安排教学要求和难度。学生的能力和基础千差万别,教师不要希望所有的同学都成为爱因斯坦。因此,即使使用同一本教材,教学层次也可以是不同的,以免伤害学生的学习兴趣。笔者认为,即使是同一个班的教学,也建议教师准备下列4种不同要求的教学方案:

- 底线要求(60~70分): 掌握今后学习必备的化学知识,了解基本的化学原理。
- 平均要求(70~85分): 在底线要求之上,掌握基本的化学方法和主要化学原理的定量数学运算。
- 高水平要求(85分以上): 在平均要求之上,掌握教材涉及的所有化学原理和方法,并

^① Jack Hokikina 著(王芷译),《无序的科学》(湖南科学技术出版社,2007年出版),第十章“以热力学眼光看世界”。

能够应用于生物医学中一些实际问题的解决。

- 超水平要求：学生中总有一些特别优秀的。教师要鼓励他们在学习中将化学原理和思想融入医学学习和研究。例如思考以下问题：生物功能如何从生物分子的结构解释？生物结构的稳定性原因是什么？是热力学平衡态还是动力学稳态？如何通过动力学控制(如用药物抑制或激活生物酶/受体的活性)调节生物功能？等等。

(2) 关于学时安排的建议

北京大学每学期安排的教学时间为 15 周，“基础化学”教学为 60 学时。这里列出我们的教学计划供老师参考安排教学：

章	名 称	学 时	课时/内容分配	关 键 内 容
1	绪论	1	1	● 基础化学的意义和学习方法
2	原子结构	6	1/量子力学基本知识	● 微观世界的不连续性和测不准原理 ● 原子的微观粒子组成和定态模型
			2/氢原子的电子结构	● 原子轨道的物理意义 ● 主要原子轨道的(确定)能级和(不确定)形状 ● 原子轨道的表述方法和量子数
			1/多电子原子的电子结构	● 前四周期原子轨道的能级图 ● 原子电子结构的书写
			2/元素周期律和重要元素性质	● 元素周期表上表达的元素信息 ● 元素的电子结构、元素的性质、电负性和同位素
3	分子结构和分子间作用力	7	1/化学键和分子形成	● 化学键的类型和对应物质的形态 ● 路易斯价键理论复习
			1/共价键性质和分子的几何形状预测	● 键长、键角和分子形状 ● 键能和分子稳定性 ● 键极性和分子电极性 ● VSEPR 理论预测分子形状
			2/共价键的本质和杂化轨道理论类型	● 共价键形成原理——共用电子对 ● 共价键形成的结构化学要素——单电子和原子轨道组合原则 ● 杂化轨道的类型和对应的分子构型
			1/简单分子轨道解释分子的性质	● 分子轨道形成原则 ● 重要双原子分子的分子轨道能级 ● 解释活性氧分子的性质 ● 解释简单分子的光、电、磁等性质
			1/分子间引力和斥力的产生	● 分子间斥力的原因 ● 分子间引力的原因和种类 ● 氢键
			1/分子间作用力解释分子聚集和物理性质	● 氢键和分子间引力对物质物理状态的影响 ● 水分子间的作用力分析 ● 蛋白质分子间作用和聚集 ● 超分子——细胞膜——的形成

续表

章	名 称	学 时	课时/内容分配	关 键 内 容
4	化学方法简介	4	2/化学实验和实验结果的表述	● 化学分析的分类 ● 实验的精密度和准确度 ● 有效数字及其运算
			2/生物和化学实验的安全操作规范和实验室安全常见化学方法	● GLP 的意义 ● 实验室安全各种方法的应用范围和技术要点
5	化学反应原理	12	2/热力学基本概念	● 系统、环境、功和热 ● 过程的可逆性 ● 焓和熵
			1/熵增加原理和 ΔG	● 熵增加原理 ● ΔG 和过程的自发方向
			2/化学反应的热力学参数计算	● 热力学标准状态 ● 标准热力学函数表 ● 应用热力学函数表和其他方法计算标准和 非标准状态下的 $\Delta H, \Delta S, \Delta G$
			3/ ΔG 判断化学平衡	● ΔG 和反应方向 ● $\Delta G^\ominus$ 化学平衡常数 $K^\ominus$ ● 应用 $K^\ominus$ 计算化学平衡
			2/质量作用定律和化学反应的数学模型	● 平均速率、瞬时速率和初速率 ● 速率方程和反应级数 ● 一级反应的动力学方程 ● 准一级反应的实现条件
			2/决定反应速率的因素	● 反应机制 ● 动力学稳态的意义 ● 过渡态理论和活化能 ● 阿氏公式计算活化能 ● 催化剂的作用原理
(下半学期)				
6	溶液化学	8	3/稀溶液的依数性	● 分散系和溶液的分类 ● 溶液浓度和溶质颗粒浓度的区分 ● 稀溶液的依数性计算
			2/电解质溶液的性质	● 离子强度、离子活度、离子淌度 ● 电解质溶液的依数性计算
			3/胶体溶液	● 胶体的性质 ● 胶体的结构——无机溶胶颗粒 ● 表面自由能和表面活性剂 ● 溶胶的稳定性 ● 高分子溶液和凝胶

续表

章	名 称	学 时	课时/内容分配	关 键 内 容
7	酸碱反应	6	3/结构、热力学和动力学： 质子酸碱理论、水溶液中的 质子传递反应及平衡	● 质子酸碱理论 ● 水溶液中质子传递的过程 ● 弱酸、碱水溶液的 pH 计算
			2/缓冲溶液	● 缓冲溶液的组成、pH 计算 ● 缓冲溶液的参数 ● 如何选择和配制缓冲溶液
			1/酸碱滴定	● 指示剂、滴定曲线介绍 ● 如何通过滴定曲线选择指示剂和确定滴定条件 ● 酸碱滴定应用
8	沉淀反应	4	2/热力学：溶度积和沉淀 平衡	● 溶度积规则及其应用 ● 沉淀的形成的溶解度等计算
			2/结构和动力学：沉淀形成 机制	● 沉淀的类型 ● 沉淀的形成过程及决定因素
9	氧化还原反应	6	1/结构：电子转移的过程及 描述	● 氧还反应、氧化数、氧还半反应、原电池、电极
			4/电池反应的热力学和动 力学	● 电极电势 ● 能斯特方程式及应用——重点 ● 浓差电势和膜电势 ● 超电势
			1/离子选择电极	● 离子选择电极和电化学分析法 ● pH 电极的原理
10	配位化合物	6	3/配合物结构及性质	● 配合物组成和命名 ● 分子构型的解释——价键理论 ● 物理性质的解释——晶体场理论
			2/配合物的热力学和动 力学	● 配位平衡与其他平衡的相互作用 ● 金属缓冲溶液 ● 螯合效应 ● 配合物反应的动力学机制介绍
			1/显色反应和光度分析	● 金属离子的显色反应 ● 比尔定律和分光光度分析

1.2 思考题选解

1-1 在医学发展中,化学向医学研究提供了哪些思想和原理?

解答: 化学提供了最基本的两个思想基础: ① 任何生理活动都有其分子作用的基础,即任何生理功能(正常或疾病状态)都对应一定的分子结构或化学反应过程;或者说,我们可以基于对于生物分子的结构和生命过程中化学反应的机制,来解释某一个生理或病理现象。例如一个非常经典的案例——镰刀形红细胞贫血症,其原因是病人血红蛋白β链上第6位的氨基酸发生突变,由谷氨酸变为缬氨酸(详情见生物化学书籍)。因此,人们也就能通过分子干预(药物)来治疗疾病。② 同化学实验一样,对生命体系的规律可

以通过实验研究来进行探索 and 了解。

1-2 在医学发展中,化学向医学研究提供了哪些方法和手段?

解答: ① 化学检验方法,例如细菌染色法、血液化学检验等等;② 化学治疗方法,例如各种化学药物、化学消毒剂等等。

1-4 大学化学学习的方式是什么?

解答: 发现和利用“学习资源”,从而主动获取新知识,实现不断的自我更新和能力提高;交流和自我更新是大学化学,也是其他学科学习的方式。

1-5 大学化学学习可利用的资源有哪些?

解答: 首先是教师,其次是大学的学术氛围和学术环境,例如图书馆、实验室、学术报告会、讲座、同学/朋友等等,再次是因特网。在离开学校学习后,因特网、地方图书馆、书店和朋友将是最主要的资源。

1-6 试列表总结一下基础化学的基本内容。

解答: 基础化学的基本内容包括以下三方面。

(1) 基本化学原理:

① 物质结构和功能原理: 原子结构和基本性质;原子通过化学键形成分子;分子通过分子间作用力形成分子复合物、超分子体系;分子、分子复合物和超分子形成细胞。

② 化学反应的原理: 化学热力学及化学平衡计算;化学动力学和反应速率的控制。

③ 溶液和界面化学原理: 稀溶液和电解质溶液的通性;胶体和凝胶。

(2) 基本化学方法: 化学物质的定量和溶液配制;容量分析和仪器分析;GLP 和化学/生物安全。

(3) 基本化学反应知识: 酸碱反应、氧化还原反应、沉淀反应、金属配位反应。

2

第2章

原子结构

2.1 基本要求

学习原子结构的目的是,理解为什么本来电中性的原子之间可以借静电引力而在特定的方向上相互吸引而形成化学键。量子力学揭示的原子核外电子结构很好地说明了:为什么原子可以得、失一定数目的电子?为什么两个原子可以共享一对或多对电子?为什么电子不是均匀分布于原子核外,而是会在特定的方向上出现的概率比较大?等等。这些为原子如何形成分子、离子以及各种化合物确立基础。

在本章学习中的基本要求包括:

1. 理解现代原子结构模型

原子由带正电荷的原子核以及核外带负电荷的电子组成。原子的质量集中在原子核上;原子核由若干带一个正电荷的质子和不带电荷的中子组成,质子和中子的质量基本相等。电子带一个负电荷,其质量相对于原子核可以忽略。

电子是一种费米子,只有两个自旋状态,分别用自旋量子数 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 表示。电子的状态受泡利不相容原理约束,即在一个相同空间(如一个原子轨道)中,只能存在两个自旋相反的电子。

原子核外的电子处于一种“静止”的运动状态,称为“定态”。核外电子可有不同的能量,但这些能量是不连续分布的——电子处于一些分立的能级中。由于原子的大小处于微小的量子空间,受到测不准原理的限制,因此核外电子没有确定的位置或运动轨迹,只有一个电子运动的分布空间。

电子在核外的运动状态需要用波函数来描述,但仍然沿用“原子轨道”的经典物理学概念来表示每一个电子在核外的能量和位置。

2. 原子轨道具有确定的能级和特定的形状

一个原子轨道是核外电子的波函数的一个解,代表一个具有确定能级的电子在核外的分布空间。电子在核外空间的分布不是均匀的,即原子轨道具有特定的形状。原子轨道的形状可用“电子云”进行图示表示。

3. 原子轨道的书写表述和量子数

原子轨道用其波函数的解 $\psi(n, l, m)$ 来表示, 每一个 $\psi(n, l, m)$ 对应一个 $E(n)$ 。

一个原子轨道由 3 个量子数 n, l, m 来限定, 轨道量子数的要点总结在教材表 2-2 中。其中, n 和 l 决定原子轨道的能量和形状, 而 m 只决定原子轨道的走向。

原子轨道可简化表示, 直接写出能级、形状和轨道取向的符号标明, 如 $2p_x, 2p_z, 3d_{xy}$ 等; 更常常省略轨道取向, 写成如 $1s, 2p, 3d$ 等。

4. (元素周期表前四周期)一些原子的电子结构

原子的电子结构特别是外层电子结构决定了原子的化学性质。要求在记忆原子轨道能级排列的基础上, 根据泡利不相容原理、能量最低原理和洪特规则写出一些重要原子的电子结构。一般, 大学化学均要求掌握元素周期表前四周期原子和部分重要重金属原子如铅、金、银、汞、镉等的电子结构。

5. 原子的基本性质参数和原子化学性质的关系

原子的基本参数包括: 原子序数(即核电荷数)和有效核电荷数、原子半径、原子量^①、第一电离能和电子亲和能。

元素的电负性是综合考虑电离能和电子亲和能、反映原子核吸引成键电子相对能力的一个标度, 也是最重要的一个元素参数。在化学反应和组成分子时, 原子电负性大者吸引成键电子的能力强, 反之就弱。金属元素的电负性小于 2, 而非金属的电负性则大于 2。

当一个电负性大的原子和电负性小的原子发生化学反应时, 如果电负性接近, 在反应时倾向于形成共价键; 如果电负性差别较大, 电负性大的一方获得电子成为阴离子, 电负性小的一方失去电子成为阳离子, 之间形成离子键; 电负性小的金属元素之间反应时, 一般形成金属键。

具有相同原子序数而原子量不同的原子互称为同位素, 同位素间在化学反应速率、核自旋性质以及放射性上存在差别。

6. 熟悉元素周期表

元素周期表包含了每一种元素的下列性质: 原子序数, 元素符号, 元素名称, 价层电子组态以及精确的平均原子量, 一些表也列出了元素同位素的原子量。原子电子结构和基本性质的周期性变化规律隐含于元素周期表之中。通过元素在周期表中的位置可以将此元素的性质与其他元素进行比较。

2.2 要点和难点解析

1. 什么是电子的波函数

不管是否真正理解了量子力学的意义, 我们只需要知道在原子大小的微观世界中, 电子同时具有粒子性和波动性。因此, 描述核外电子运动状态的数学方程是波函数的形式。

波函数描述了电子在核外运动时能量和位置的可能取值。因此, 波函数有很多解。每一个解表示一种电子可能具有的能量值 $E(n)$, 这一能量是分立的确定值, 由主量子数 $n = 1, 2, 3, \dots, n$ 来限定。根据量子力学的测不准原理, 与 $E(n)$ 相对应的电子位置不能同时被确定。

^① 原子量、分子量的标准名称为相对原子质量、相对分子质量。为简便和沿用惯例, 本书仍使用“原子量”、“分子量”表示。

因此,此时描述电子位置的方程是一个波动函数 $\psi(n, l, m)$ 。

(1) $\psi(n, l, m)$ 的物理意义是:

- 每一个 $\psi(n, l, m)$ 描述核外电子的一个空间位置,代表一个原子轨道。但是,由于 $\psi(n, l, m)$ 是一个波动方程,电子的空间位置不是具体的一个点或一条线(如行星的运动轨道)或一个平面,而是一个三维的分布。
- $|\psi(n, l, m)|^2$ 代表该原子轨道上的电子在核外空间某区域出现的概率密度,俗称“电子云”。将概率密度乘以空间区域的尺度($|\psi_{nlm}(x)|^2 dx$)代表电子在空间范围 dx 内出现的概率。

(2) $\psi(n, l, m)$ 具有叠加性。同一原子中不同的原子轨道可以组合,形成杂化原子轨道;不同原子中的原子轨道也可以组合,形成的杂化轨道称为分子轨道。杂化轨道和分子轨道将在下一章中详解。

【例题 2-1】 根据教材表 2-1, (1) 计算氢原子 $\psi(3, 2, -2)$ 轨道的能量值;

(2) $\psi(2, 1, 0)$ 轨道在哪个角度方向上电子云密度最大,哪个方向上电子云密度最小?

解答: (1) $\psi(3, 2, -2)$ 轨道的主量子数是 3, 因此其轨道能量为

$$E(3) = -13.595 \text{ eV}/n^2 = -13.595 \text{ eV}/3^2 = -1.5106 \text{ eV}$$

(2) $\psi(2, 1, 0)$ 轨道的简写是 $2p_z$, 其波函数方程为

$$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos\theta$$

$\psi^2(2, 1, 0)$ 是轨道的概率密度函数, 其中与角度方向有关的是 $\cos^2\theta$ 。

当 $\theta = 0^\circ$ 或 180° 时, $\cos\theta = 1$ 或 -1 , $\cos^2\theta = 1$, 即 $2p_z$ 轨道在沿 z 坐标轴方向的电子云密度最大; 当 $\theta = 90^\circ$ 时, $\cos\theta = \cos^2\theta = 0$, 即 $2p_z$ 轨道在沿 xy 坐标轴平面上的电子云密度为零, xy 坐标轴平面是 $2p_z$ 轨道的节面。

2. 泡利不相容原理

应从以下 3 个方面来理解泡利不相容原理:

(1) 泡利不相容原理说明的是电子作为一种基本粒子所具有的一个基本性质。电子无论是在核外的原子轨道上运行, 还是单独成为一个自由电子存在, 都遵循这一原理。也就是说, 处于同一空间分布的电子数目最多为两个, 并且这两个电子一定是自旋方向相反。

(2) 由于每一原子轨道都是电子的一个独立分布空间, 因此电子进入一个原子轨道时, 只能有两种情况: ① 轨道中有一个电子, 其自旋方向可以是 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$; ② 轨道中有两个自旋方向相反的电子。这是多电子原子电子填充原子轨道的 3 个基本原则之一。

(3) 泡利不相容原理不仅适用于原子轨道, 而且对于原子轨道依据波函数叠加原理组合形成的杂化轨道和分子轨道也是适用的。由于分子轨道为形成分子的原子所共享, 所以两个原子间可以通过共享一对电子形成一个共价键, 一个共价键中只能包含一对自旋方向相反的电子。

【例题 2-2】 请判断具有下列量子数的电子对, 哪些可以同时存在: (1) $(2, 1, 0, +\frac{1}{2})$ 和 $(2, 1, 1, +\frac{1}{2})$; (2) $(2, 0, 0, +\frac{1}{2})$ 和 $(2, 0, 0, +\frac{1}{2})$; (3) $(3, 1, 0, +\frac{1}{2})$ 和 $(3, 1, 0, -\frac{1}{2})$; (4) 原子 A $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$ 和原子 B $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$ 。

解答: (1) $(2, 1, 0, +\frac{1}{2})$ 和 $(2, 1, 1, +\frac{1}{2})$ 是不同原子轨道上的两个自旋相同的电

子,所以可以同时存在;

(2) $(2,0,0,+\frac{1}{2})$ 和 $(2,0,0,+\frac{1}{2})$ 是同一原子轨道上的两个自旋相同的电子,所以不可以同时存在;

(3) $(3,1,0,+\frac{1}{2})$ 和 $(3,1,0,-\frac{1}{2})$ 是同一原子轨道上的两个自旋相反的电子,所以可以同时存在;

(4) 原子 A $(1,0,0,+\frac{1}{2})$ 和原子 B $(1,0,0,+\frac{1}{2})$,虽然两个电子的量子数相同,都处于1s轨道,但由于分属不同的两个原子,所以可以同时存在。

3. 原子轨道的图形表示方法

原子轨道最主要的图形表示方法是“电子云”,其物理意义是原子轨道波函数的平方 $|\psi(n,l,m)|^2$,代表在该原子轨道的电子在核外空间区域出现的概率密度。也就是说,“电子云”显示了原子轨道的空间形状。

在观察原子轨道的空间形状时,通常只需要了解电子云在空间各角度方向的分布状况,也就是忽略电子与原子核间的距离问题,只绘制电子云角度分布图。

在掌握原子轨道形状后,当我们需要考虑两个原子之间通过轨道叠加组合形成共价键时,还需要了解原子轨道上电子驻波的“波峰”与“波谷”的位置方向。“波峰”与“波谷”通常用“+”、“-”符号标示。

重要原子轨道的大致空间形状和波函数符号为:

- s 轨道: 对称的球形,各方向上的波函数符号相同;
- p 轨道: 哑铃形,两波瓣的波函数符号相反;
- d 轨道: 3d 轨道为二维花瓣形,波瓣间隔表现“+”、“-”(不要求掌握)。

当观察电子距离原子核的平均距离时,我们需要绘制原子轨道波函数的径向分布图。与电子云不同的是,径向分布图所展示的是电子在距离原子核 r 的厚度为 dr 的球壳中的出现概率,而不是在 r 距离上的概率密度。

原子轨道径向分布的特点是: 沿着径向有 $n-l$ 个极值峰,最大概率峰距离核最远。

【例题 2-3】 请说明 1s 和 $2p_z$ 轨道的对称性。

解答: 1s 轨道为球形,各处波函数符号相同,因此 1s 轨道是对称性极高的中心对称的。 $2p_z$ 轨道是哑铃形,其轨道沿着 z 轴伸展, xy 平面是 $2p_z$ 轨道的节面,两波瓣在节面两侧的波函数符号相反,因此知 $2p_z$ 轨道是以 z 轴对称,而对 xy 平面是反对称的。

4. 如何表述原子中一个电子的状态

量子世界中的任何粒子都可用一组量子数来表述其存在状态。对于原子中的一个电子来说,首先需要说明其处于哪一个原子轨道,这需要用 3 个量子数 n, l, m 表述;其次,要说明电子的自旋状态,这需要一个量子数 s 来表述,因此,表述原子中一个电子的状态需要 4 个量子数,其各自表述的意义是:

- 主量子数 n : 表述原子轨道的能级,即该电子的能量状态。
- 角量子数 l : 表述原子轨道的基本形状,即该电子的空间分布情况。
- 磁量子数 m : 表述原子轨道的空间伸展方向。说明在观察者的坐标系上,该电子的空间分布所处的相对位置。
- 自旋量子数 s : 说明电子的自旋状态,表明该电子与其他电子相互作用的关系。

需要特别注意的是, n, l, m, s 的取值有一定的限制,分别为: