

## 前半部分

# 化学原理

无机化学研究的是无机物，也就是后半部分的元素化学。但研究无机化学和有机化学的时候需要一些基本的理论知识，比如化学中的能量关系、反应原理、物质结构等。这些知识属于“物理化学”（包括结构化学），四大化学的分支之一。但为什么不先上物理化学呢？因为物理化学要求比较高的数学基础，前置知识为偏导数与全微分。因此高校一般会先开设化学原理（也有叫普通化学、大学化学的），讲授物理化学中的重要结论，推导过程则留到物理化学中学习。

# 第 1 章 化学反应中的质量关系与能量关系

## 1.1 化学反应中的质量关系

### 知识点 1 化学反应计量式

- 化学反应方程式：根据质量守恒定律，用元素符号和化学式表示化学变化中质和量关系的式子
- 这里的方程式实质上是计量式，表达的是一种量的关系，而不是反应的本质
- 由计量式可以得到反应物量和生成物量之间的理论关系 → **例题 1.1**

### 知识点 2 化学计量数与反应进度

#### 1. 化学反应的通式

- 反应计量式可以写成  $\sum_B \nu_B B = 0$  的形式 →  $\sum_B \nu_B B = 0$  为化学反应的通式
- 化学计量数  $\nu_B$  为具体反应式中各物质的系数
- 规定反应物 B 的  $\nu_B$  为负（代表减少），生成物 C 的  $\nu_C$  为正（代表增加）

#### 2. 反应进度 $\xi$

- 反应进度既可以用反应物的减少量表示，也可用生成物的增加量表示
- 不管选择哪种物质，它们的变化量都遵守数量关系： $\frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{\Delta n_C}{\nu_C} = \dots$ ，定义该比值为反应进度  $\xi$
- 反应式的写法不同会导致  $\nu_B$  不同，进而相同的反应进度  $\xi$  会对应不同的  $\Delta n_B$

## 1.2 化学反应中的能量关系

### 知识点 1 基础知识（大学物理和物理化学都会学）

#### 1. 体系与环境

体系（也称为系统）：所需研究的那部分物质或空间 → 研究对象就是体系

环境：体系之外与体系有一定联系的其它物质或空间 → 体系以外的都是环境

	孤立体系	封闭体系	敞开体系
物质交换	×	×	✓
能量交换	×	✓	✓

#### 2. 状态函数

描述体系状态的宏观物理量

特点：体系状态确定，状态函数即确定

体系状态发生变化时，各状态函数的改变量，只与始态和终态有关，与变化的路径无关。

描述体系所处状态的各状态函数之间往往是有联系的 → 封闭体系自由度为 2

#### 3. 热和功

- 热  $Q$ ：体系和环境之间因温度不同而传递的能量的形式 → 体系吸热  $Q$  正；体系放热  $Q$  负

- 功  $W$ ：除了热之外其它传递或交换的能量形式  $\rightarrow$  环境对体系做功  $W$  正；体系对环境做功  $W$  负

分类：体积功：体系体积变化反抗外力  $p_e$  所做的功  $\delta W = -p_e dV$

非体积功：除体积功外的功，如电功

- 功和热都是过程量，不是状态函数，与路径有关

#### 4. 热力学能/内能 $U$

- 体系内部能量的总和，是状态函数，单位 J 或 kJ
- 包括体系内的分子动能、分子间相互作用能、分子内部能量等  
不包括体系整体运动的动能和在外力场中的势能（如重力、电场力等）
- 由于体系内部质点的运动及相互作用复杂， $U$  的绝对值无法测知

#### 5. 热力学第一定律

- 在任何变化过程中，能量不会生成和毁灭，只能从一种形式转化为另一种形式，能量总值不变
- 封闭体系中始态(1)  $\rightarrow$  终态(2):  $\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$

### 知识点 2 反应热与焓

#### 1. 反应热

- 化学反应中，等温等压且体系不做非体积功时，体系与外界交换的热量  
等温等压：反应终态的温度、压力恢复到始态的温度、压力
- 数值：反应进度  $\xi = 1 \text{ mol}$  (即发生 1 摩尔反应) 时的反应热

#### 2. 焓

- 等压过程中，有  $p_1 = p_2 = p_e$ ，因此体积功  $W = -p(V_2 - V_1)$   
 $\rightarrow Q = \Delta U - W = U_2 - U_1 - (-p(V_2 - V_1)) = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1)$
- 令焓  $H = U + pV$  (本身没有物理意义)  $\rightarrow$  等压热  $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$

### 知识点 3 热化学方程式与反应焓变的计算

#### 1. 热化学方程式

- 表示化学反应与热效应的方程式：
$$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{298.15\text{K}, 100\text{kPa}} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta_r H_m = -241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
- $\Delta_r H_m$  为摩尔反应焓变，即  $\xi = 1 \text{ mol}$  时反应的焓变  $\rightarrow$  与反应式写法有关
- 需要注明物质状态（因为相变也是状态变化），温度压力（理论上要注明）

#### 2. 反应焓变的计算

- ① 标准状态 气体：标准压力下纯气体  
液体、固体：标准压力下最稳定的液体、固体状态  
溶质：标准压力下质量摩尔浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时的状态
- ② 标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  标准态下由最稳定的纯态单质生成单位物质的量的某物质的焓变

注意：最稳定纯态单质的  $\Delta_f H_m^\ominus = 0$

代数值越小，化合物越稳定

必须注明温度，若为 298.15K 时可省略

③ 标准摩尔反应焓变的计算 → 例题 1.2 & 1.3

化学反应的标准摩尔反应焓变=生成物的标准摩尔生成焓的总和-反应物的标准摩尔生成焓的总和

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus$$

## 第 2 章 化学反应的方向、速率和限度

### 2.1 化学反应的方向

#### 知识点 1 自发过程与熵的概念

##### 1. 自发过程

- 在一定条件下不需外界做功，一经引发就能自动进行的过程 → 不意味着其反应速率一定很大
- 要使非自发过程得以进行，外界必须做功

##### 2. 熵

- 微观上描述体系内组成物质粒子运动的混乱程度的物理量，是体系的状态函数
- 物质（或体系）混乱度越大，对应的熵值越大
- 符号：S 单位：J·K<sup>-1</sup>
- 0K 时，纯物质的完美晶体组分粒子都处于完全有序的排列状态，熵值最小，规定为 0

##### 3. 标准摩尔熵

- 某单位物质的量的纯物质在标准态下的熵值
- 符号：S<sub>m</sub><sup>⊖</sup> 单位：J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>
- 注意：① 纯净单质在 298.15K 时 S<sub>m</sub><sup>⊖</sup> ≠ 0
- ② 物质的聚集状态不同其熵值不同；同种物质 S<sub>m</sub><sup>⊖</sup>(g) > S<sub>m</sub><sup>⊖</sup>(l) > S<sub>m</sub><sup>⊖</sup>(s)
- ③ 物质的熵值随温度的升高而增大
- ④ 气态物质的熵值随压力的增大而减小

##### 4. 标准摩尔反应熵变 → 例题 2.1

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus$$

#### 知识点 2 吉布斯自由能变

##### 1. 定义

- 吉布斯自由能：G = H - TS
- 摩尔吉布斯自由能变：Δ<sub>r</sub>G<sub>m</sub>（单位：kJ·mol<sup>-1</sup>）

等温、等压且不作非体积功的前提下:  $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$

## 2. 自由能判据

· 等温、等压的封闭体系内, 不作非体积功:

$\Delta_r G_m < 0$ : 自发过程, 化学反应自发正向进行

$\Delta_r G_m = 0$ : 平衡状态

$\Delta_r G_m > 0$ : 非自发过程, 化学反应可逆向进行

· 等温、等压且不作非体积功的封闭体系内, 任何自发过程总是朝着吉布斯自由能  $G$  减小的方向进行。

$\Delta_r G_m = 0$  时, 体系的  $G$  降低到最小值, 反应达到平衡  $\rightarrow$  最小自由能原理

## 3. 标准吉布斯自由能变

① 标准摩尔反应吉布斯自由能变  $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \rightarrow$  例题 2.2

等温、等压下, 反应在标准态时自发进行的判据:  $\Delta_r G_m^\ominus = 0$

② 标准摩尔生成吉布斯自由能变  $\Delta_f G_m^\ominus$

标准态下, 由最稳定的纯态单质生成单位物质的量的某物质时的吉布斯自由能变

任何最稳定的纯态单质在任何温度下的标准摩尔生成吉布斯自由能均为零

· 因此有  $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \Delta_f G_m^\ominus(B)$

· 由于温度对生成焓变和熵变的影响较小, 通常可采用 298.15K 时的  $\Delta_f G_m^\ominus$

## 4. 非标准摩尔吉布斯自由能变 $\rightarrow$ 例题 2.3

等温、等压及非标准态下, 对任一反应  $cC + dD \rightarrow yY + zZ$ :  $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J$

其中  $J$  为反应商: 气体反应  $J = \frac{\left[\frac{p(Y)}{p^\ominus}\right]^y \left[\frac{p(Z)}{p^\ominus}\right]^z}{\left[\frac{p(C)}{p^\ominus}\right]^c \left[\frac{p(D)}{p^\ominus}\right]^d}$  水溶液中离子反应  $J = \frac{\left[\frac{c(Y)}{c^\ominus}\right]^y \left[\frac{c(Z)}{c^\ominus}\right]^z}{\left[\frac{c(C)}{c^\ominus}\right]^c \left[\frac{c(D)}{c^\ominus}\right]^d}$

纯固态或液态处于标准态与否对反应的  $\Delta_r G_m$  影响较小, 在  $J$  中不出现

· 反应体系必须是封闭体系

· 只给出了某温度、压力条件下的反应可能性, 未必能说明其他温度、压力下反应的可能性

· 反应体系必须不作非体积功 (或者不受外界如“场”的影响), 反之, 判据将不适用

## 2.2 化学反应速率

### 知识点 1 反应速率定义

#### 1. 传统定义

通常以单位时间内某一反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示

$$\bar{v}_A = \frac{\Delta c_A}{\Delta t} \rightarrow v_A = \frac{dc_A}{dt}$$

不同物质表示的反应速率的数值不同，比值等于反应式相应物质分子式前的系数比

## 2. 用反应进度定义

定义：单位体积内反应进行程度随时间的变化率

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

特点：① 用反应进度定义的反应速率的量值与表示速率物质的选择无关；

② 与计量系数有关，所以在表示反应速率时，必须写明相应的化学计量方程式。

## 知识点 2 反应速率假说

### 1. 分子碰撞理论

#### ① 内容

反应物分子（或原子、离子）之间必须相互碰撞，才有可能发生化学反应 → 必要不充分条件  
并不是每一次碰撞都能发生反应，绝大多数碰撞是无效的弹性碰撞，不能发生反应

#### ② 概念

- **有效碰撞**：能发生反应的碰撞  $E_c$ ：发生有效碰撞所必须具备的最低能量
- **活化分子**：具有等于或超过  $E_c$  的分子
- **非活化分子**：能量低于  $E_c$  的分子
- **活化能**：活化分子具有的平均能量  $\bar{E}^*$  与反应物分子的平均能量  $\bar{E}$  之差  $E_a = \bar{E}^* - \bar{E}$

大部分分子的能量接近  $\bar{E}$  值，能量大于  $\bar{E}$  的分子只占少数。

非活化分子要吸收足够的能量才能转变为活化分子。

- $E_a$  可以通过实验测出 → 经验活化能

大多数反应的活化能在  $60 \sim 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  之间

$E_a < 42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的反应，活化分子百分数大，有效碰撞次数多，反应速率大，可瞬间进行

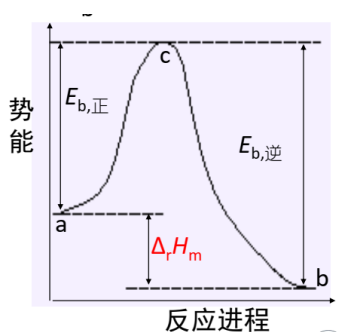
$E_a > 420 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的反应，反应速率很小

### 2. 过渡状态理论

#### ① 内容

反应在碰撞后先要经过中间的过渡状态，即首先形成一种活性基团（活化配合物），然后再分解为产物

#### ② 概念



- 活化能  $E_b$  → 理论活化能，与  $E_a$  相差很小

$$\Delta_r H_m = E_{b,正} - E_{b,逆}$$

### 知识点 3 影响反应速率的因素

① 取决于反应物的本性 ② 反应物的浓度（或压力） ③ 温度 ④ 催化剂 ……

#### 1. 浓度的影响

##### ① 基元反应与非基元反应

**基元反应**：反应物一步就直接转变为产物 → 不能再拆分为多步

**非基元反应**：反应物经过若干步（若干个基元反应步骤）才转变为产物

##### ② 质量作用定律

在一定温度下，基元反应的反应速率与各反应物浓度幂的乘积成正比

如：基元反应  $aA + bB \rightarrow cC + dD$   $v = k_c c_A^a c_B^b$

·  $v$  为瞬时速率

·  $k_c$  为速率常数，反应物为单位浓度时的反应速率； $k_c$  越大，给定条件下的反应速率越大  
同一反应， $k_c$  与反应物浓度、分压无关，与反应的性质、温度、催化剂等有关

· 注意：稀溶液中有溶剂参加的化学反应，其速率方程中不必列出溶剂的浓度

固体或纯液体不列入速率方程中

#### 2. 温度的影响

大多数化学反应，温度升高，反应速率增大

经验规则：反应温度升高 10K，反应速率或反应速率常数一般增大 2~4 倍

\* 阿伦尼乌斯公式  $k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$

#### 3. 催化剂的影响

① 催化剂：能显著改变反应速率，而反应前后自身组成、质量和化学性质基本不变的物质。

正催化剂：能加快反应速率的催化剂

负催化剂：能减缓反应速率的催化剂 → 通常所说的催化剂是指正催化剂

② 催化剂显著增大反应速率的原因

催化剂与反应物形成一种势能较低的活化配合物，使活化能降低，反应速率增大

③ 特性

- 催化剂只能改变反应速度，不改变反应的焓变、方向和限度
- 催化剂使反应速率常数增大，对确定反应，温度一定时，不同的催化剂有不同的  $k$  值
- 对同一可逆反应，催化剂同等程度地降低正、逆反应的活化能
- 催化剂有选择性，某一反应或某一类反应使用的催化剂往往对其他反应无催化作用

#### 4. 反应体系的影响

相：体系中物理性质和化学组成完全相同的均匀部分。相与相之间有界面

化学反应可分为：单相反应（均匀系反应）——反应体系中只有一个相的反应

多相反应（不均匀系反应）——反应体系中同时存在两个或两个以上相的反应

多相反应在相与相之间的界面上进行 → 增大相与相的接触面积、改变界面的物理或化学性质

## 5. 其他因素

光、高能射线、超声波、电场、磁场等

## 2.3 化学反应的限度

### 知识点 1 可逆反应与化学平衡

#### 1. 可逆反应和不可逆反应

不可逆反应：反应物能全部转变为生成物，亦即反应能进行到底的反应。

可逆反应：同一条件下可同时向正、逆两个方向进行的反应。

#### 2. 化学平衡

① 定义 一定温度下，密闭容器内的可逆反应正逆反应速率相等，各反应物、生成物浓度不再变化

② 特征

“动”：化学平衡是一种动态平衡，即单位时间内各物质的消耗量和生成量相等

“定”：反应达到平衡后，只要外界条件不变，反应体系中各物质的量将不随时间而变

“变”：化学平衡在一定外界条件下才能保持，当外界条件改变时，原平衡被破坏，建立新平衡

### 知识点 2 平衡常数

#### 1. 实验平衡常数 → 例题 2.4

① 定义

可逆反应  $cC(g) + dD(g) \rightleftharpoons yY(g) + zZ(g)$

$$K_c = \frac{c(Y)^y c(Z)^z}{c(C)^c c(D)^d}, \quad K_p = \frac{p(Y)^y p(Z)^z}{p(C)^c p(D)^d}, \quad \Delta n = (y + z) - (c + d)$$

$K_c$ 、 $K_p$  数值和量纲随分压或浓度所用的单位不同而异 ( $\Delta n = 0$  除外)

② 意义

· 平衡常数越大，表示正反应进行得越完全

平衡常数值与温度及反应式的书写形式有关，但不随浓度、压力而变

· 利用平衡常数表达式计算时，固体、纯液体或稀溶液的溶剂的“浓度项”不必列出

#### 2. 标准平衡常数 → 例题 2.5

① 定义

$$\text{体系平衡时 } \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J = 0 \rightarrow J = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = K^\ominus$$

$K^\ominus$  与温度有关，与压力所选单位无关；实验平衡常数有量纲，并与压力所选单位有关



## ② 标准平衡常数的关系

多重平衡规则：同温度下几个反应式相加得到另一个反应式，则其平衡常数为对应反应平衡常数之积

### 3. 平衡转化率 → 例题 2.6 & 2.7

化学反应达平衡后，该反应物转化为生成物，从理论上能达到的最大转化率

$$\alpha = \frac{\text{某反应物已转化的量}}{\text{反应开始时该反应物的总量}}$$

若反应前后体积不变

$$\alpha = \frac{\text{反应物起始浓度} - \text{反应物平衡浓度}}{\text{反应物的起始浓度}}$$

## 2.4 化学平衡的移动

- 平衡的移动：因外界条件改变使可逆反应从一种平衡状态向另一种平衡状态转变的过程
- 平衡时  $\Delta_r G_m = 0$ 、 $J = K^\ominus \rightarrow$  使  $\Delta_r G_m$  或  $J$  值发生变化的外界条件都会使平衡发生移动

### 知识点 1 浓度的影响 → 例题 2.8

- 根据  $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J$ ， $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \rightarrow \Delta_r G_m = -RT \ln K^\ominus + RT \ln J = RT \ln \frac{J}{K^\ominus}$ 
  - $\Delta_r G_m < 0$ ， $J < K^\ominus$  平衡向正反应方向移动
  - $\Delta_r G_m = 0$ ， $J = K^\ominus$  平衡状态
  - $\Delta_r G_m > 0$ ， $J > K^\ominus$  平衡向逆反应方向移动
- 增大反应物浓度，平衡向正方向移动，而使另一反应物的转化率增大

### 知识点 2 压力的影响 → 例题 2.9

- 有气体参与的反应，引入  $\Delta n = [(y+z)-(c+d)]$ （只计算气体的系数）
- 压力增大使平衡朝着  $\Delta n < 0$  的方向移动；压力减小使平衡朝着  $\Delta n > 0$  的方向移动
- 引入不参加反应的气体对化学平衡的影响：
  - 恒温恒容  $\rightarrow$  无影响
  - 恒温恒压  $\rightarrow$  体积增大，各组分气体分压的减小，平衡向气体分子总数增加的方向移动
- 体系总压力的改变，同等倍数降低或增加反应物和生成物的分压， $J$  仍等于  $K$ ，故对平衡无影响

### 知识点 3 温度的影响 → 例题 2.10

- 温度影响  $K^\ominus$ ： $\ln K^\ominus = \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{-RT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus}{-RT} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R}$ 
  - 放热反应  $\Delta_r H_m^\ominus < 0$  温度升高，平衡常数减小，平衡逆向移动
  - 吸热反应  $\Delta_r H_m^\ominus > 0$  温度升高，平衡常数增大，平衡正向移动

### 知识点 4 催化剂的影响

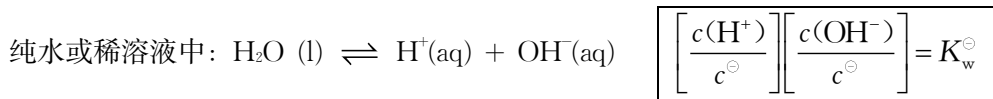
- 催化剂不影响化学平衡状态

## 第3章 酸碱反应和沉淀反应

### 3.1 水的解离反应和溶液的酸碱性

#### 知识点1 水的解离反应

##### 1. 水的解离平衡



·  $K_w^\ominus$  — 水的离子积, 与温度有关:  $K_w^\ominus(298.15\text{K}) = 1.0 \times 10^{-14}$

##### 2. pH与酸碱指示剂

· 令  $\text{pH} = -\lg \left[ \frac{c(\text{H}^+)}{c^\ominus} \right]$  → pH 值越小, 溶液酸性越强; pH 值越大, 溶液碱性越强

此外还有  $\text{pOH} = -\lg \left[ \frac{c(\text{OH}^-)}{c^\ominus} \right] = 14 - \text{pH}$

溶液酸碱性	酸性	中性	碱性
$c(\text{H}^+)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$>1.0 \times 10^{-7}$	$1.0 \times 10^{-7}$	$<1.0 \times 10^{-7}$
$c(\text{OH}^-)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$<1.0 \times 10^{-7}$	$1.0 \times 10^{-7}$	$>1.0 \times 10^{-7}$

溶液酸碱性	酸性	中性	碱性
pH值	$<7$	$=7$	$>7$

· 酸碱指示剂: 能在一定 pH 范围内保持一定颜色的某些有机弱酸或弱碱 (甲基橙、石蕊、酚酞)

### 3.2 弱电解质的解离反应

#### 知识点1 解离平衡的相关概念

##### 1. 解离常数

弱电解质, 如一元弱酸  $\text{HA}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$

$$K_i^\ominus = \frac{\left[ \frac{c(\text{H}^+)}{c^\ominus} \right] \left[ \frac{c(\text{A}^-)}{c^\ominus} \right]}{\left[ \frac{c(\text{HA})}{c^\ominus} \right]}$$

标准解离常数  $K_i^\ominus$  (可以简化为  $K_i^\ominus(\text{HA}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$ ) 弱酸、弱碱的  $K_i^\ominus$  分别用  $K_a^\ominus$   $K_b^\ominus$  表示

·  $K_i^\ominus$  是表示弱电解质解离程度大小的特性常数,  $K_i^\ominus$  越小, 弱电解质解离越困难, 电解质越弱

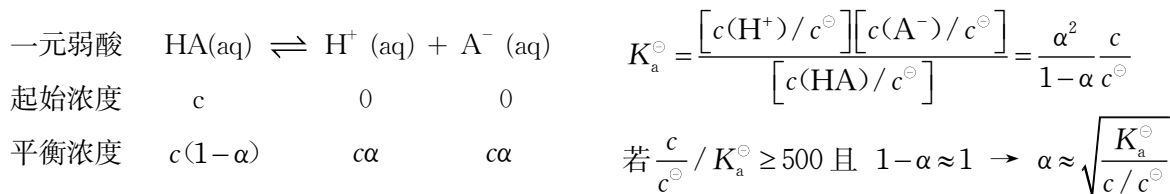
·  $K_i^\ominus$  与浓度无关, 与温度有关, 但影响不大, 一般可不考虑

##### 3. 解离度

· 解离度  $\alpha = \frac{\text{解离部分弱电解质浓度}}{\text{未解离前弱电解质浓度}} \times 100\%$

· 表示弱电解质解离程度的大小: 在温度、浓度相同条件下,  $\alpha$  越小, 电解质越弱

##### 4. 稀释定律



·  $K_i^\ominus$  与  $\alpha$  都能说明弱电解质的解离程度; 但  $\alpha$  与  $c$  有关,  $K_i^\ominus$  与  $c$  无关

## 知识点 2 一元弱电解质溶液中离子浓度的计算 → 例题 3.1

- 若  $K_i^\ominus \gg K_w^\ominus$ , 而  $c$  不是很小 ( $\frac{c}{c^\ominus} / K_a^\ominus \geq 500$ ), 可忽略水的解离

### 1. 一元弱酸溶液中 $c(H^+)$ 的计算

- 一元弱酸:  $HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$

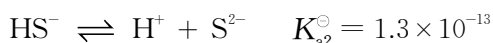
- 若忽略水解离,  $c(H^+) \ll c$ ,  $c - c(H^+) \approx c \rightarrow K_a^\ominus = \frac{[c(H^+)/c^\ominus]^2}{[c - c(H^+)]/c^\ominus} \approx \frac{[c(H^+)]^2}{c \cdot c^\ominus} \quad \boxed{c(H^+) \approx \sqrt{K_a^\ominus c \cdot c^\ominus}}$

### 2. 一元弱碱溶液中 $c(H^+)$ 的计算

- 一元弱碱:  $BOH(aq) \rightleftharpoons B^+(aq) + OH^-(aq) \quad \boxed{c(OH^-) \approx \sqrt{K_b^\ominus c \cdot c^\ominus}} \rightarrow pH = 14 + \lg \frac{c(OH^-)}{c^\ominus}$

## 知识点 3 多元弱酸的分步解离 → 例题 3.2

- 多元弱酸在水溶液中分步解离, 每一步都有平衡常数, 逐级减小 → 多元弱酸强弱主要取决于  $K_{a1}^\ominus$



## 知识点 4 解离平衡的应用

### 1. 同离子效应 → 例题 3.3

- 在弱电解质溶液中, 加入含有相同离子的易溶强电解质, 使弱电解质解离度降低的现象

### 2. 缓冲溶液

- 缓冲作用: 使溶液 pH 值基本保持不变

缓冲溶液: 具有缓冲作用的溶液 弱酸 + 弱酸盐 弱碱 + 弱碱盐 多元弱酸两种不同酸度盐 等

- 缓冲作用原理: 如  $HOAc + NaOAc$  混合液  $HOAc(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + OAc^-(aq)$   
大量 极小量 大量

- 外加适量酸( $H^+$ ), 平衡向左移动; 外加适量碱( $OH^-$ ), 平衡向右移动

→  $HOAc + NaOAc$  混合溶液能抵抗少量外来酸、碱及少量水的稀释作用, 而保持溶液 pH 值基本不变

## 3.3 盐类的水解反应

### 知识点 1 水解的相关概念

#### 1. 水解反应

定义: 盐的组分离子与水解离出来的  $H^+$  或  $OH^-$  结合生成弱电解质的反应

- $OAc^- + H_2O \rightleftharpoons HOAc + OH^- \rightarrow$  强碱弱酸盐的水溶液显碱性
- $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+ \rightarrow$  强酸弱碱盐的水溶液显酸性
- 弱酸弱碱盐水溶液的酸碱性视生成弱酸、弱碱的  $K_i^\ominus$  而定

弱酸的  $K_i^\ominus$  较大 → 酸性 两者  $K_i^\ominus$  相近 → 中性 弱碱的  $K_i^\ominus$  较大 → 碱性

## 2. 水解常数

$$\text{如 OAc}^- \text{水解: } K_h^\ominus = \frac{[c(\text{HOAc})/c^\ominus][c(\text{OH}^-)/c^\ominus]}{[c(\text{OAc}^-)/c^\ominus]} = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus}$$

$$\therefore \text{一元弱酸盐 } K_h^\ominus = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus} \quad \text{一元弱碱盐 } K_h^\ominus = \frac{K_w^\ominus}{K_b^\ominus} \quad \text{一元弱酸弱碱盐 } K_h^\ominus = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus K_b^\ominus}$$

$K_h^\ominus$  值越大, 相应盐的水解程度越大

## 3. 水解度

$$\text{表示盐的水解程度: 水解度 } h = \frac{\text{盐水解部分的浓度}}{\text{盐的开始浓度}} \times 100\%$$

$K_h^\ominus$  与  $h$  均可表示盐的水解程度, 但  $K_h^\ominus$  与盐的浓度无关,  $h$  与盐的浓度有关

## 知识点 2 分步水解

多元弱酸盐或多元弱碱盐水解是分步的, 通常只需考虑第一步水解

$$\text{如 } \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^- \quad K_{h1}^\ominus = \frac{K_w^\ominus}{K_{a2}^\ominus(\text{H}_2\text{S})} = 7.7 \times 10^{-2}$$

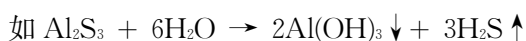
$$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^- \quad K_{h2}^\ominus = \frac{K_w^\ominus}{K_{a1}^\ominus(\text{H}_2\text{S})} = 9.1 \times 10^{-8}$$

## 知识点 3 盐溶液 pH 值的近似计算 → 例题 3.4

## 知识点 4 影响盐类水解度的因素

### 1. 盐类水解度的大小主要取决于水解离子的本性

- 水解产物 — 弱酸或弱碱越弱, 水解程度越大
- 若水解产物是弱电解质, 且为难溶或为易挥发气体, 则水解程度很大或完全水解



### 2. 盐溶液浓度、温度

一般来说, 盐浓度越小, 温度越高, 盐的水解度越大

### 3. 盐溶液酸度

降低溶液的 pH 值, 可增大阴离子的水解度; 升高溶液的 pH 值, 可增大阳离子的水解度

## 知识点 5 盐类水解的抑制和利用

### 1. 易水解盐溶液的配制

为抑制水解, 必须将它们溶解在相应的碱或酸中

- 配制  $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{SbCl}_3$  溶液, 应先加入适量  $\text{HCl}$
- 配制  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  溶液, 应先加入适量  $\text{HNO}_3$
- 配制  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液, 应先加入适量  $\text{NaOH}$

## 2. 利用盐类水解进行离子的分离和提纯

如：除去溶液中的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$

① 加入氧化剂（如  $\text{H}_2\text{O}_2$ ），使  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ： $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$

② 降低酸度，调节溶液  $\text{pH} = 3 \sim 4$ ，促使  $\text{Fe}^{3+}$  水解，生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$

③ 加热，促使  $\text{Fe}^{3+}$  水解，生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$

## 3. 生产中利用水解

① 用  $\text{NaOH}$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的混合液作为化学除油液，就是利用了  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的水解性

② 利用  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  易水解的特性制取高纯度的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

## 3.4 沉淀反应

电解质分类：难溶电解质：溶解度  $< 0.01\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$

微溶电解质：溶解度  $0.1\text{g} \sim 0.01\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$

易溶电解质：溶解度  $> 0.1\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$

### 知识点 1 难溶电解质的溶度积和溶解度

#### 1. 溶解平衡

· 一定温度下，溶解与沉淀速率相等时，晶体和溶液中的相应离子达到多相离子平衡

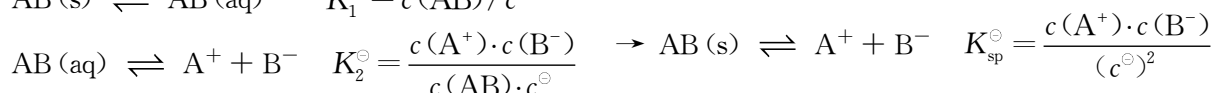
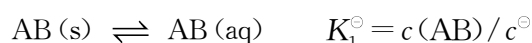
#### 2. 溶度积常数

· 对于一般难溶电解质  $\text{A}_m\text{B}_n \rightleftharpoons m\text{A}_n^+ + n\text{B}_m^-$

溶度积常数（简称溶度积） $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{A}_m\text{B}_n) = [c(\text{A}_n^+)/c^\ominus]^m [c(\text{B}_m^-)/c^\ominus]^n$  为常数

·  $K_{\text{sp}}^\ominus$  是表征难溶电解质溶解能力的特性常数，与浓度无关，与温度有关

· 溶度积表达式也适用于难溶弱电解质



#### 2. 溶解度与溶度积的相互换算 → 例题 3.5

· AB 型难溶强电解质  $s = \sqrt{K_{\text{sp}}^\ominus} \times c^\ominus$  ·  $\text{AB}_2$  或  $\text{A}_2\text{B}$  型难溶强电解质  $s = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}^\ominus}{4}} \times c^\ominus$

· 注意：① 不适用于易水解的难溶电解质

② 只有相同类型、基本不水解的难溶强电解质可直接根据溶度积大小来比较溶解度的相对大小

### 知识点 2 沉淀反应

#### 1. 溶度积规则 → 例题 3.6 & 3.7

设  $J = [c(\text{A}_n^+)/c^\ominus]^m [c(\text{B}_m^-)/c^\ominus]^n$ ，则  $\begin{cases} J < K_{\text{sp}}^\ominus & \text{反应正向进行} \\ J = K_{\text{sp}}^\ominus & \text{平衡状态} \\ J > K_{\text{sp}}^\ominus & \text{反应逆向进行} \end{cases}$

## 2. 影响沉淀反应的因素 → 例题 3.8 & 3.9

### ① 同离子效应 → 使难溶电解质溶解度降低

沉淀完全：一般  $c(\text{离子}) < 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，认为沉淀完全

为使离子沉淀完全，可利用同离子效应，加入过量沉淀剂（一般过量 20% ~ 50%）

### ② 溶液 pH 值

如： $\text{M}(\text{OH})_n$  型难溶氢氧化物  $\text{M}(\text{OH})_n(\text{s}) \rightleftharpoons \text{M}^{n+} + n\text{OH}^-$

$$\text{则 } c(\text{OH}^-) = \sqrt[n]{\frac{K_{\text{sp}}^\ominus [\text{M}(\text{OH})_n]}{c(\text{M}^{n+})}} \times (c^\ominus)^{n+1} \rightarrow \begin{cases} c(\text{OH}^-) > \sqrt[n]{\frac{K_{\text{sp}}^\ominus [\text{M}(\text{OH})_n]}{c(\text{M}^{n+})}} \times (c^\ominus)^{n+1} & \text{开始沉淀} \\ c(\text{OH}^-) > \sqrt[n]{K_{\text{sp}}^\ominus [\text{M}(\text{OH})_n] / 10^{-5}} & \text{沉淀完全} \end{cases}$$

## 3. 分步沉淀 → 例题 3.10 & 3.11

· 在混合离子溶液中，加入某种沉淀剂，离子先后沉淀的现象

沉淀次序：同类型、同浓度， $K_{\text{sp}}^\ominus$  小的先沉淀

· 利用分步沉淀，可进行离子的分离

## 知识点 3 沉淀的溶解和转化

### 1. 沉淀的溶解

· 必要条件： $J < K_{\text{sp}}^\ominus \rightarrow$  减小溶液中相关离子的浓度

#### ① 生成弱电解质

生成弱酸  $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3$

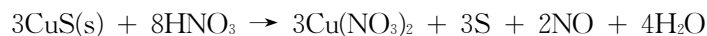
生成水  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$

生成弱碱  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

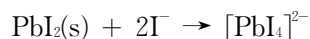
· 并非所有的难溶弱酸盐都能溶于强酸，如  $\text{CuS}$ 、 $\text{HgS}$ 、 $\text{As}_2\text{S}_3$  等

∵  $K_{\text{sp}}^\ominus$  实在太小，即使采用浓盐酸也不能有效地降低  $c(\text{S}^{2-})$  而使之溶解。

#### ② 氧化还原法



#### ③ 生成难解离的配离子



### 2. 沉淀的转化

在试剂作用下，由一种难溶电解质转化为另一种难溶电解质的过程

如 用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  去除锅炉内壁的锅垢( $\text{CaSO}_4$ )  $\text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-} \quad K^\ominus = 1.8 \times 10^4$

· 类型相同的难溶强电解质，一般  $K_{\text{sp}}^\ominus$  大的易转化为  $K_{\text{sp}}^\ominus$  小的， $K_{\text{sp}}^\ominus$  相差越大转化越完全

### 3. 沉淀反应的应用

① 制备难溶化合物 ② 除去溶液中杂质 ③ 离子鉴定 ④ 离子分离

## 第4章 氧化还原反应与应用电化学

### 4.1 氧化还原方程式的配平 → 例题 4.1

#### 知识点 1 氧化数法

##### 1. 氧化数

- IUPAC 规定：元素的氧化数是元素的一个原子的形式荷电数
- 规则：① 在单质中，元素原子的氧化数为零
- ② H 的氧化数一般为+1，但在活泼金属氢化物中为-1
- ③ O 的氧化数一般为-2，但在氟化物中为正，过氧化物中为-1
- ④ 中性分子中，各元素原子的氧化数的代数和为零
- ⑤ 复杂离子中，各元素原子氧化数的代数和等于离子的总电荷
- 氧化数可以是正数、负数、整数、分数、零，注意与共价数是不同的概念

##### 2. 氧化数配平方法

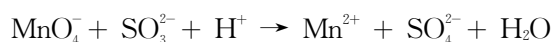
核心：发生氧化还原的元素原子氧化数升高的总数等于元素原子氧化数降低的总数

- ① 写出未配平的反应方程式
- ② 找出元素原子氧化数降低值与元素原子氧化数升高值
- ③ 根据第一条规则，求出各元素原子氧化数升降值的最小公倍数
- ④ 用观察法配平氧化数未改变的元素原子数目

#### 知识点 2 离子-电子法（半电池法）

核心思想：反应过程中氧化剂得到的电子数等于还原剂失去的电子数

- ① 写出未配平的离子反应方程式



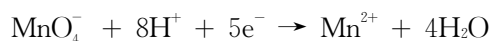
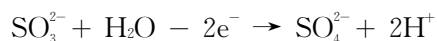
- ② 将反应分解为两个半反应方程式 使半反应式两边相同元素的原子数相等



注意：如果反应物、生成物所含氧原子数不等时，可根据介质的酸碱性来配平

半反应式	介质		注意
	酸性	碱性	
多氧原子一侧	+H <sup>+</sup>	+H <sub>2</sub> O	不能出现OH <sup>-</sup>
少氧原子一侧	+H <sub>2</sub> O	+OH <sup>-</sup>	不能出现H <sup>+</sup>

- ③ 用加减电子数方法使两边电荷数相等



- ④ 根据原则 1，求出最小公倍数，乘以两个半反应式，并相加 → 消去 e<sup>-</sup>

## 4.2 原电池与电极电势

### 知识点 1 原电池

#### 1. 原电池的概念

- **原电池**：将化学能转变为电能的装置 → 电子发生转移时走导线路径从而产生电流  
组成：2 个电极（正极得电子发生还原反应，负极失电子发生氧化反应）← 两个氧化还原电对
- **氧化还原电对**：由同一种元素的氧化型物质和还原型物质构成  
表示方法：氧化型物质/还原型物质 如  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ 、 $\text{H}^+/\text{H}_2$ 、 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$

#### 2. 原电池的表示方法

负极写在左边  $(-) \text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{c}_1) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{c}_2) \mid \text{Cu} (+)$  正极写在右边

- “|” 表示相界面，“||” 表示盐桥
- 溶液中离子应注明浓度，气体应注明分压
- 若组成电极电对的物质中没有金属单质，则需外加**惰性电极**（能导电但不参与电极反应，如 Pt、石墨）

### 知识点 2 电极电势

#### 1. 定义

- **平衡电极电势**：金属 M 与其盐  $\text{M}^+$  溶液接触面之间的电势差，记为  $E(\text{M}^+/\text{M})$   
即金属离子与金属单质构成的氧化还原电对  $(\text{M}^+/\text{M})$  的电极电势
- **标准电极电势**：待测电极处于标准态时所测得的电极电势即为标准电极电势，记为  $E^\ominus(\text{M}^+/\text{M})$   
标准态：物质皆为纯净物、有关物质的浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，涉及到的气体分压为 100 kPa

#### 2. 测定

- 电极电势的绝对值无法测知
- ① 规定**标准氢电极** ( $\text{H}^+(1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})/\text{H}_2(100 \text{ kPa})$ ) 的电极电势值为零 ( $E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ )
- ② 将待测电极（作正极）与标准氢电极组成原电池，测得电池的电动势( $E$ )就是该电极的电极电势

#### 3. 影响因素

- Nernst 方程 电极反应通式：氧化型 +  $ze^- \rightarrow$  还原型  $E = E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$

$T$ ：温度 (K)  $F$ ：法拉第常数 (96500C)  $T = 298.15 \text{ K}$  时

$$E = E^\ominus + \frac{0.0592 \text{ V}}{z} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

- 影响因素包括：① 组成电对物质的本性（决定  $E^\ominus$  值）② 氧化型物质和还原型物质的浓度、分压  
③ 酸度对某些电极反应的  $E$  值有影响

#### 4. 应用

- ① 判断原电池的正、负极，计算原电池的电动势

原电池电动势  $E = E_+ - E_-$   $E > 0$  为原电池

- ② 判断氧化剂、还原剂的相对强弱 → **例题 4.2 & 4.3**



$E^\ominus$  越大, 电对中氧化型物质的氧化能力越强, 还原型物质的还原能力越弱

$E^\ominus$  越小, 电对中还原型物质的还原能力越强, 氧化型物质的氧化能力越弱

③ 计算弱电解质解离常数  $K_i^\ominus \rightarrow$  **例题 4.4**

④ 计算难溶电解质溶度积  $K_{sp}^\ominus \rightarrow$  **例题 4.5**

## 4.3 氧化还原反应的方向和限度

**知识点 1 氧化还原反应的方向**  $\rightarrow$  **例题 4.6 & 4.7**

### 1. 氧化还原反应自发进行的判据

· 化学反应自发进行的条件  $\Delta_r G_m < 0$ , 由法拉第定律  $\Delta_r G_m = -zFE \rightarrow E = E_+ - E_- > 0$

· 判据:  $E_+(\text{氧化剂}) > E_-(\text{还原剂})$

较强 氧化剂	+	较强 还原剂	$\longrightarrow$	较弱 还原剂	+	较弱 氧化剂
-----------	---	-----------	-------------------	-----------	---	-----------

### 2. 影响因素

酸度: 对于含氧酸及其盐参加的氧化还原反应, 溶液的酸度有时会导致反应方向的改变。

浓度: 当  $E^\ominus > 0.2V$  时, 一般情况下浓度的变化, 不会导致  $E < 0$ , 而引起反应方向发生改变。

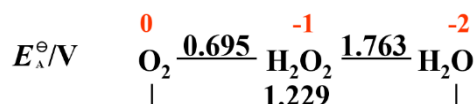
**知识点 2 氧化还原反应的限度**  $\rightarrow$  **例题 4.8**

·  $\ln K^\ominus = -\frac{zFE^\ominus}{RT} \rightarrow$  氧化还原反应的平衡常数  $K^\ominus$  只与标准电动势  $E^\ominus$  有关, 与物质浓度无关

## 4.4 元素电势图

**知识点 1 元素标准电极电势图**

· 把同一元素不同氧化数物质所对应电对的标准电极电势, 按各物质的氧化数由高到低的顺序排列, 并在两种物质之间标出对应电对的标准电极电势



**知识点 2 元素电势图的应用**

1. 根据几个相邻电对的已知标准电极电势, 求算其他电对的标准电极电势  $\rightarrow$  **例题 4.9**

$A \xrightarrow[\frac{z_1}{E_1^\ominus}]{} B \xrightarrow[\frac{z_2}{E_2^\ominus}]{} C \xrightarrow[\frac{z_3}{E_3^\ominus}]{} D$   
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{\frac{z}{E^\ominus}}$

$$E^\ominus = \frac{z_1 E_1^\ominus + z_2 E_2^\ominus + z_3 E_3^\ominus}{z}$$

$z$ 、 $z_1$ 、 $z_2$ 、 $z_3$  分别为各电对中氧化型与还原型的氧化数之差

### 2. 判断能否发生歧化反应

歧化反应: 处于中间氧化数的某元素, 一部分氧化数升高 (被氧化), 另一部分氧化数降低 (被还原)

结论:  $E_+(\text{右}) > E_-(\text{左})$  时, 易发生歧化反应

### 3. 解释元素的氧化还原特性

① 现象: 在非氧化性稀酸 (如稀盐酸或稀硫酸) 中, 金属铁只能被氧化为  $Fe^{2+}$

原因:  $\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{0.771} \text{Fe}^{2+} \xrightarrow{-0.44} \text{Fe}$   $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) < 0$  而  $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > 0$

② 现象: 所以  $\text{Fe}^{2+}$  在空气中不稳定, 易被空气中氧氧化为  $\text{Fe}^{3+}$

原因:  $E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229\text{V} > E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$

③ 现象:  $\text{Fe}^{2+}$  不会发生歧化反应, 可发生歧化反应的逆反应

## 第 5 章 原子结构与元素周期性

### 5.1 原子结构的经典概念

#### 知识点 1 原子模型的发展

道尔顿原子模型 → 汤姆逊原子模型 → 卢瑟福原子模型 → 玻尔原子模型

#### 知识点 2 玻尔原子模型

##### 1. 要点

- 氢原子中的电子只能在以原子核为中心的某些能量确定的圆形轨道中运动
- 轨道的能量状态不随时间而改变 → 定态轨道, 电子在其上运动时, 既不吸收能量也不释放能量
- 定态轨道离核越近, 能量越低, 电子被原子核束缚越牢; 离核越远, 能量越高 → 能级
- 正常状态下, 原子中的电子尽可能在离核最近、能量最低的轨道上运动, 处于基态  
获得能量, 向较高能态跃迁, 处于激发态

##### 2. 意义

- 成功地解释了氢原子和类氢原子的光谱现象, 一些概念 (如能级) 沿用至今
- 严重局限性: 只能解释单电子原子 (或离子) 光谱的一般现象, 不能解释多电子原子光谱  
→ 根本原因: 建立在牛顿经典力学理论上 → 量子力学的诞生

### 5.2 原子结构的近代概念

#### 知识点 1 电子的波粒二象性

- 粒子性: 电子有确定的体积 (直径约为  $10^{-15}\text{m}$ ) 和质量 ( $9.1091 \times 10^{-31}\text{kg}$ )
- 波动性: 衍射现象, 将高速运动的电子束通过晶体光栅, 投射到感光底片上, 得到明暗相间的衍射环纹

#### 知识点 2 波函数与概率密度

##### 1. 波函数

- 量子力学中, 微观体系的状态用波函数  $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n, t)$  表示 (量子力学公设 I)
- $q$  表示所有粒子的坐标, 波函数模长的平方  $|\Psi|^2$  表示出现该状态的概率密度  
也就是在  $t$  时刻粒子的坐标分别为  $q_1, q_2, \dots, q_n$  时的概率密度

##### 2. 概率密度 (补充)

- 以一元随机变量  $X$  为例,  $x$  点的概率密度  $f(x)$  为  $X$  取值在  $x$  与  $x+dx$  之间的概率

则  $X$  取值在  $a$  和  $b$  之间的概率就是  $\int_a^b f(x)dx$

· 对于空间来说,  $q$  点的概率密度就是粒子出现在包含  $q$  点的微小体积元内的概率  $dV$

### 3. 电子的波函数

若体系不随时间变化, 则波函数称为定态波函数  $\psi$ , 对单个电子而言, 其波函数为  $\psi(x, y, z)$

· 合格的波函数需要满足一些条件

## 知识点 3 薛定谔方程

### 1. 量子力学公设 II

对于质量为  $m$ , 能量为  $E$  的粒子, 其波函数满足薛定谔方程

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

$\psi$  — 波函数  $E$  — 体系总能量  $V$  — 粒子势能  $h$  — 普朗克常数

· 该方程的解有多个, 只有满足一定条件的解是能够描述微观状态的波函数

### 2. 单电子原子体系的薛定谔方程大致求解过程

该体系下, 只有电子和原子核, 电子势能  $V = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

① 将直角坐标系  $(x, y, z)$  变换为球坐标系  $(r, \theta, \varphi)$

② 令  $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$ , 代入并整理, 可以分离出  $R(r)$  的常微分方程和  $Y(\theta, \varphi)$  的偏微分方程

$R(r)$  称为波函数的径向分布,  $Y(\theta, \varphi)$  称为波函数的角度分布

③ 令  $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ , 同样代入, 可以分离出  $\Theta(\theta)$  和  $\Phi(\varphi)$  的 2 个常微分方程

至此, 我们将偏微分方程拆分为三个相对容易求解的常微分方程

④ 依次求解  $\Phi(\varphi)$ 、 $\Theta(\theta)$  和  $R(r)$ , 得到的解组合起来, 就是满足薛定谔方程的解

注意: 这些解不一定满足波函数的条件

⑤ 求解三个常微分方程的过程中, 发现有三个常数只有取一定的值时, 解才满足波函数的条件

·  $n$ : 主量子数  $1, 2, 3, \dots \rightarrow$  能量  $E_n = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2}$  为离散的

·  $l$ : 角量子数  $0, 1, 2, \dots, n-1$

·  $m$ : 磁量子数  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

$\therefore$  一组  $n, l, m$  就能确定一个波函数  $\psi$  及其能量  $E$ , 从而反映电子的状态

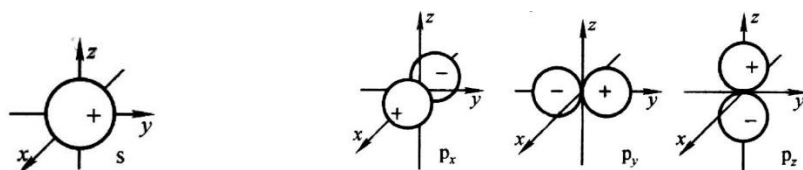
## 知识点 4 波函数的图象与电子云

### 1. 波函数的图象 — 原子轨道

因为自变量太多, 通常关注  $\psi$  与  $r$  的关系 (径向分布) 或  $\psi$  与  $\theta, \varphi$  的关系 (角度分布)

① 原子轨道的径向分布图 (略)

## ② 原子轨道的角度分布图

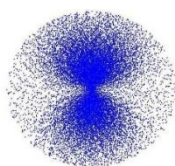


将波函数的角度分布部分  $Y(\theta, \varphi)$  作图所得的图象（也就是令  $r$  恒定，径向分布  $R(r)$  为常数）

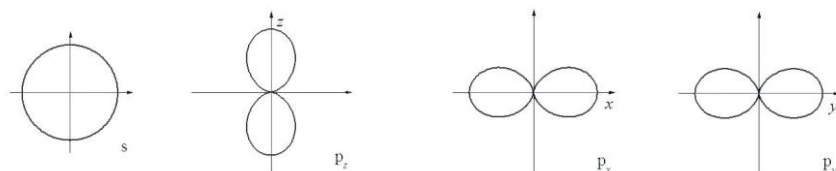
如何理解：从原点  $O$  出发的对应  $\theta, \varphi$  的射线与图象交于点  $A$ ，线段  $OA$  长度表征波函数大小

## 2. 概率密度图象

① 电子云：以小黑点的疏密来表示概率密度  $|\psi|^2$  大小所得的图象



② 电子云角度分布图： $|Y|^2$  对空间作图（类似原子轨道图，但比其“瘦小”）



## 知识点 5 量子数

### 1. 主量子数 ( $n$ )

- 表示原子轨道或电子云离核距离和能级高低
- 取值： $n=1, 2, 3, 4, 5 \cdots \infty$  (正整数)

$n$	1	2	3	4	5
符号	K	L	M	N	O

- $n$  越小，表明电子离核越近，能级越低

### 2. 副量子数（角量子数）( $l$ )

- 表示原子轨道或电子云的形状
- 取值： $l=1, 2, 3 \cdots (n-1)$  的正整数

$l$	0	1	2	3	4
符号	s	p	d	f	g

- 同一电子层， $l$  值越小，该电子亚层能级越低

### 3. 磁量子数 ( $m$ )

表示原子轨道或电子云在空间的伸展方向

取值决定于  $l$  值： $-l \sim l$  的正整数，共  $(2m+1)$  个

$l$	0	1			2				
$m$	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2
符号	s	$p_x \ p_y \ p_z$			$d_{xy}$	$d_{yz}$	$d_{z^2}$	$d_{xz}$	$d_{x^2-y^2}$

#### 4. 自旋量子数( $m_s$ )

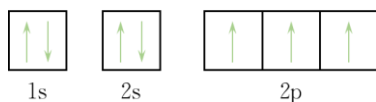
- 描述电子的自旋状态
- 取值:  $+\frac{1}{2}$ 、 $-\frac{1}{2}$ , 顺时针方向或逆时针方向

### 5.3 原子中电子的分布

#### 知识点 1 基态原子中电子分布原理

- 对于多电子的体系, 薛定谔方程难以求解, 只能作近似处理, 有以下三条经验原理:
  - ① 泡利不相容原理 — 每一个原子轨道, 最多只能容纳两个自旋方向相反的电子
  - ② 能量最低原理 — 原子为基态时, 电子尽可能地分布在能级较低的轨道上, 使原子处于能级最低状态
  - ③ 洪特规则 — 在同一亚层的等价轨道中, 电子尽可能地单独分布在不同的轨道上, 且自旋方向相同

例: N 原子 7 个电子



#### 知识点 2 多电子原子轨道的能级

虽然单电子原子轨道能量只和  $n$  有关, 但多电子的情况下能量还与  $l$  和原子序数有关

##### 1. 近似能级图

- ① 不同能级间:  $K < L < M < N < O < P < \dots$   $n$  越大,  $E$  越大
- ② 同一电子层,
- ③ 同一原子, 不同电子亚层有能级交错现象, 如  $E_{4s} < E_{3d} < E_{4p} < E_{5s} < E_{4d} < E_{5p}$

说明:

- ① 它是从周期系中各元素原子轨道图中归纳出的一般规律, 不能反映每种元素原子轨道能级的相对高低, 所以是近似的
- ② 只能反映同一原子内各原子轨道能级的相对高低, 不能比较不同元素原子轨道能级的相对高低
- ③ 只能反映同一原子外电子层中原子轨道能级的相对高低, 不一定能完全反映内电子层中原子轨道能级的相对高低
- ④ 电子在轨道上的能级与原子序数有关

#### 知识点 3 基态原子中电子的分布

##### 1. 核外电子填入轨道的顺序

- 应用核外电子填入轨道顺序图, 根据三大原理或规则, 可以写出元素原子的核外电子分布式
- 19 种元素原子的外层电子分布有例外

其中: 29 Cu  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$  全充满    同样有: 46Pd、47Ag、79Au

24 Cr  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$  半充满    同样有: 42Mo、64Gd、96Cm

- 当电子分布为全充满( $p^6$ 、 $d^{10}$ 、 $f^{14}$ )、半充满( $p^3$ 、 $d^5$ 、 $f^7$ )、全空( $p^0$ 、 $d^0$ 、 $f^0$ )时, 原子结构较稳定

## 2. 基态原子的价层电子构型

① 价层 — 价电子所在的亚层

② 价层电子构型 — 指价层电子分布式，能反应该元素原子电子层结构

价层中的电子并非一定全是价电子，如 Ag 的价层电子构型为  $4d^{10}5s^1$ ，而其氧化数只有 +1、+2、+3

③ 书写原子核外电子分布式时，可以用该元素前一周期的稀有气体的元素符号作为原子实，代替相应电子分布部分，如  $26\text{Fe}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$  或  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$

## 知识点 4 简单基态阳离子的电子分布

· 根据鲍林能级图， $\text{Fe}^{2+}$  的电子分布式应为  $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$ ，但实际为  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^0$

原因：阳离子的有效核电荷比原子的多，造成基态阳离子的轨道能级与基态原子的轨道能级有所不同

· 经验规律：基态原子外层电子填充顺序： $\rightarrow ns \rightarrow (n-2)f \rightarrow (n-1)d \rightarrow np$

价电子电离顺序： $\rightarrow np \rightarrow ns \rightarrow (n-1)d \rightarrow (n-2)f$

## 知识点 5 元素周期系与核外电子分布的关系

### 1. 区

根据最后一个电子填入的亚层确定

最后一个电子填入的亚层	区
最外层的 s 亚层	s
最外层的 p 亚层	p
一般为次外层的 d 亚层	d
一般为次外层的 d 亚层，且为 $d^{10}$	ds
一般为外数第三层的 f 亚层	f

### 2. 族

根据区和最外层、次外层电子数确定

区	族
s、p	主族(A)，族数 = 最外层电子数
d	副族(B) 族数 = (最外层 + 次外层d)电子数
ds	副族(B)，族数 = 最外层电子数
f	镧系、锕系，都属于 IIIB

## 5.4 原子性质的周期性

· 原子的电子层结构随核电荷的递增呈周期性变化，促使原子的某些性质呈周期性变化

## 知识点 1 原子半径

### 1. 原子半径的种类

· 共价半径 — 两个相同原子形成共价键时，其核间距离的一半

· 金属半径 — 金属单质晶体中，两个相邻金属原子核间距离的一半

· 范德华半径 — 分子晶体中，两个相邻分子核间距离的一半

## 2. 原子半径的变化规律

- 同一周期的主族元素，自左到右，随核电荷的增加，原子半径逐渐减小
- 同一周期的 d 区元素，自左到右，随核电荷的增加，原子半径略有减小。IB 族开始，反而有所增加
- 镧系元素，自左到右，随核电荷的增加，原子半径总的趋势缓慢减小，即镧系收缩  
镧系收缩使后面五、六周期同族元素（如 Zr 与 Hf、Nb 与 Ta、Mo 与 W）性质极为相似
- 同一主族元素，自上往下，原子半径逐渐增大  
同一副族元素(除ⅢB 外)，自上往下，原子半径一般略有增大  
五、六周期同族元素原子半径非常接近

## 知识点 2 电离能 $I$

### 1. 定义

- 电离能：气态原子失去电子变为气态阳离子（即电离），克服核电荷对电子的引力所消耗的能量
- 第一电离能  $I_1$ ：基态的中性气态原子失去一个电子形成气态阳离子所需的能量
$$\text{Mg}(\text{g}) - \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}^+(\text{g}) \quad I_1 = \Delta H_1 = 738 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
- 第二电离能  $I_2$ ：氧化数为+1 的气态阳离子失去一个电子形成氧化数为+2 的气态阳离子所需的能量
$$\text{Mg}^+(\text{g}) - \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{g}) \quad I_2 = \Delta H_2 = 1451 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
- 电离能越小，原子越易失去电子；电离能越大，原子越难失去电子

### 2. 变化规律

- 同一周期主族元素，从左到右，电离能逐渐增大
- 同一周期副族元素，从左到右，电离能变化不规律
- 同一主族元素，从上往下，电离能逐渐减小
- 同一副族元素，从上往下，电离能略有增大

## 知识点 3 电子亲合能 $E_A$

- 第一电子亲合能  $E_{A1}$ ：基态气态原子得到一个电子形成气态阴离子所放出的能量
$$\text{O}(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{O}^-(\text{g}) \quad E_{A1} = -141 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
- 第二电子亲合能  $E_{A2}$ ：氧化数-1 的气态阴离子得一个电子形成氧化数-2 的气态阴离子放出的能量
$$\text{O}^-(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}(\text{g}) \quad E_{A2} = +780 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
- 基态气态原子得到电子变为气态阴离子，所放出的能量电子亲合能用来衡量气态原子得电子的难易
- 电子亲合能代数值越小，原子越易得到电子

## 知识点 4 电负性

### 1. 定义

- 分子中元素原子吸引电子的能力
- 指定最活泼非金属元素氟原子的  $\chi = 4.0$ ，计算其它元素原子的电负性值
- 电负性越大，元素原子吸引电子能力越强  $\rightarrow$  元素原子越易得到电子，越难失去电子



- 电负性越小，元素原子吸引电子能力越弱 → 元素原子越难得到电子，越易失去电子

## 2. 变化规律

- 同一周期，从左到右，电负性逐渐增大
- 同一主族，从上到下，电负性逐渐减小
- 同一副族，从上到下，ⅢB~ⅤB 电负性逐渐减小，ⅥB~ⅡB 电负性逐渐增大

## 3. 说明

- 鲍林电负性是一个相对值，无单位
- 现已有多套电负性数据，应尽可能采用同一套数据
- 如何定义电负性至今仍在争论中

## 知识点 5 元素的氧化数

- 元素的氧化数与原子的价电子数直接相关
- ① 主族元素氧化数：最高氧化数 = 价电子数 = 族数
- ② 副族元素氧化数 ⅢB ~ ⅦB 族：最高氧化数 = 价电子总数  
Ⅷ族、ⅠB 族：氧化数变化不规律  
ⅡB 族：最高氧化数 = +2

## 知识点 6 元素的金属性和非金属性

### 1. 定义

- 金属性：在化学反应中失去电子，变为低正氧化数阳离子的特性
- 非金属性：在化学反应中得到电子，变为阴离子的特性

### 2. 判断

- 金属性：电负性、电离能 → 元素的电负性越小或电离能越小，金属性越强
- 非金属性：电负性、电子亲合能 → 元素的电负性越大或电子亲合能越大，非金属性越强

### 3. 变化规律

- 同一周期，从左到右，元素原子的电负性增大，元素的金属性逐渐减弱，非金属性逐渐增强
- 同一主族，自上而下，元素原子的电负性减小，元素的金属性逐渐增强，非金属性逐渐减弱
- ⅢB~ⅤB，同一副族，自上而下，元素原子的电负性减小，金属性增强
- ⅥB~ⅡB，同一副族，自上而下，元素原子的电负性增大，金属性减弱

## 第 6 章 分子的结构和性质

### 6.1 键参数

键参数：表征化学键性质的物理量

#### 1. 键能



- 气体分子在 298.15K、标准态下每断开 1mol 某键时的焓变
- 可衡量化学键的牢固程度，键能越大，化学键越牢固
- 对双原子分子，键能 = 键的解离能( $D$ )
- 对多原子分子，键能 = 逐级解离能的平均值

## 2. 键长 $L_b$

- 分子内成键两原子核间的平衡距离
- 同一种键在不同分子中，键长基本是个定值
- 键长越短，键能越大，化学键越牢固

## 3. 键角

- 在分子中两个相邻化学键之间的夹角
- 已知分子的键长和键角，就可确定分子的几何构型

# 6.2 价键理论

- 分子薛定谔方程复杂，难以严格求解，因此采用某些近似的假定以简化计算
- 不同的假定产生了不同的物理模型。主要有价键理论和分子轨道理论

## 知识点 1 共价键

共价键：原子间由于成键电子的原子轨道重叠而形成的化学键

### 1. 共价键的形成

成键电子轨道发生重叠 → 核间形成电子概率密度较大的区域 → 削弱了两核间的正电排斥  
→ 增强核间电子云对核的吸引 → 体系能量降低 → 形成共价键

### 2. 价键理论要点

两原子靠近时，自旋方向相反的未成对的价电子可以配对，形成共价键  
成键电子的原子轨道重叠越多，形成的共价键越牢固（最大重叠原理）

### 3. 共价键特征

- ① 饱和性：原子有几个未成对的价电子，一般只能和几个自旋方向相反的电子配对成键
  - 在特定的条件下，有的成对的价电子能被拆开为单电子参与成键
- ② 方向性：为满足最大重叠原理，成键时原子轨道只能沿着轨道伸展的方向重叠

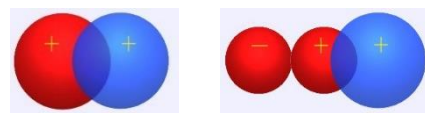
### 4. 原子轨道重叠的对称性原则

- 只有当原子轨道对称性相同的部分重叠，原子间电子出现的概率密度增大，才能形成化学键
- 对称性相同的部分（“+” “+”、“-” “-”）重叠，可能形成共价键 → 有效重叠
- 对称性不同的部分（“+” “-”）重叠，概率密度几乎等于零，难以成键 → 非有效重叠

### 5. 共价键的类型（根据原子轨道重叠部分所具有的对称性分类）

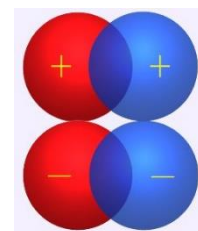
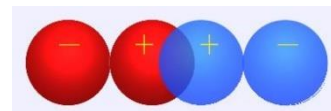
### ① $\sigma$ 键

- 原子轨道以“头碰头”的形式重叠所形成的键
- $\sigma$  电子：形成  $\sigma$  键的电子
- 对键轴具有圆柱形对称性



### ② $\pi$ 键

- 原子轨道以“肩并肩”的形式重叠所形成的键
- $\pi$  电子：形成  $\pi$  键的电子
- 对特定平面具有反对称性（重叠部分对平面的上下两侧形状相同、符号相反）



## 6. 配位共价键

- 共用电子对由一个原子单方面提供所形成的共价键
- 形成条件：① 一个原子价层有孤电子对（电子给予体）  
② 另一个原子价层有空轨道（电子接受体）

## 知识点 2 离子键

### 1. 离子键的定义

- 本质：阴阳离子之间的静电引力 存在于离子晶体和少量气态分子中
- 特征：无方向性和饱和性

### 2. 键型过渡

- 两原子是形成离子键还是共价键取决于两原子吸引电子的能力，即两元素电负性的差( $\Delta\chi$ )  
 $\Delta\chi$  越大，键的极性越强，即离子键成分越大
- 极性键含有少量离子键和大量共价键成分，大多数离子键只是离子键成分占优势而已

#### · 经典价键理论的局限性

能较好地说明一些双原子分子价键的形成，但不能很好地说明多原子分子的价键形成和几何构型

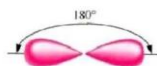
### 1. 内容

杂化：原子成键时，参与成键的若干个能级相近的原子轨道相互“混杂”，组成一组新轨道（杂化轨道）

- 有几个原子轨道参与杂化，就形成几个杂化轨道
- 杂化轨道比原来未杂化的轨道成键能力强，形成化学键的键能大，生成的分子更稳定

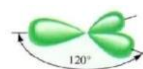
### 2. 杂化类型与分子几何构型

①  $sp$  杂化：1 个  $s$  轨道 + 1 个  $p$  轨道 = 2 个  $sp$  轨道 直线型

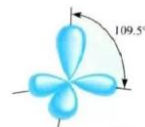


例： $\text{BeCl}_2$

②  $sp^2$  杂化: 1 个 s 轨道 + 2 个 p 轨道 = 3 个  $sp^2$  轨道 平面三角形 例:  $BF_3$



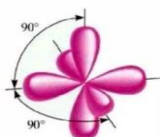
③  $sp^3$  杂化: 1 个 s 轨道 + 3 个 p 轨道 = 4 个  $sp^3$  轨道 正四面体 例:  $CH_4$



- 不等性  $sp^3$  杂化: 杂化后, 部分  $sp^3$  轨道已填满电子, 作为孤对电子存在
- 孤对电子产生较强的斥力, 使其它键之间的键角减小

例:  $NH_3$  三角锥形 键角  $107^\circ 18'$ ;  $H_2O$  “V” 形 键角小于  $104^\circ.5$

④ 其它杂化类型: 如  $sp^3d^2$  杂化: 正八面体形  $SF_6$



- 价键理论的局限性: 不能解释许多分子的结构和性质 (如氧气的顺磁性、 $H_2^+$  的存在)

## 6.4 分子轨道理论

### 知识点 1 分子轨道理论的内容

- 形成分子时, 两个原子的原子轨道重新组合得到分子轨道 (可由量子力学计算得到)
- 分子轨道属于整个分子, 电子处在分子轨道上, 其分布遵守泡利原理、能量最低原理和洪德规则
- 电子进入分子轨道后, 若体系能量降低, 即能成键

#### 1. 成键轨道与反键轨道

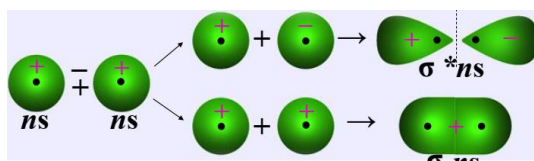
两个来自不同原子的原子轨道重新组合后, 会得到 1 条成键轨道 (无上标) 和反键轨道 (上标\*)

成键轨道能量低于两个原子轨道的能量, 反键轨道能量高于两个原子轨道的能量

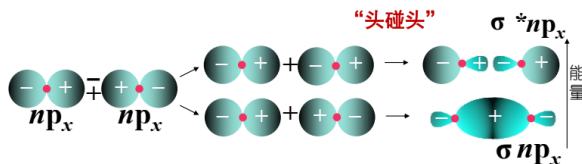
因此电子进入成键轨道可以成键, 进入反键轨道可能会拆键

#### 2. 轨道类型

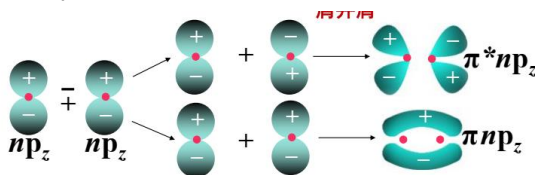
①  $s + s \rightarrow \sigma + \sigma^*$



②  $p + p$  (头碰头)  $\rightarrow \sigma + \sigma^*$



或  $p + p$  (肩并肩)  $\rightarrow \pi + \pi^*$



### 3. 能级

每个分子轨道都有确定的能量，不同分子的同类型分子轨道能量不同（因为原子核有差别）

！  $F_2$  和  $N_2$  的分子轨道能级图

## 知识点 2 分子轨道的应用

### 1. 推测分子的存在和阐明分子的结构

若成键轨道电子数多于反键轨道电子数，则能够成键

### 2. 描述分子的结构稳定性

$$\text{键级} = \frac{\text{成键轨道电子数} - \text{反键轨道电子数}}{2}$$

描述分子的结构稳定性

- 一般来说，键级越大，键能越大，分子越稳定

注意：键级只能粗略估计分子稳定性的相对大小，实际上键级相同的分子稳定性也有差别

### 3. 预言分子的磁性

- 顺磁性：分子中的未成对电子，在磁场中顺磁场方向排列的性质。

顺磁性物质：具有顺磁性的物质

- 反磁性：无未成对电子的分子，在磁场中产生弱的反磁性

反磁性物质：具有反磁性的物质

#### · 提示

有机化学中，分子轨道理论及其衍生出的 HOMO、LUMO 等概念非常重要，可以解释很多有机反应

### 1. 分子的极性

#### ① 产生

每个分子都由带正电的原子核和带负电的电子组成，正负电荷数量相等，整个分子是电中性的

如果分子的正电荷中心和负电荷中心不重合在同一点上，那么分子就具有极性

#### ② 双原子分子

两个相同原子组成的分子 → 正、负电荷中心重合，不具有极性 → 非极性分子

两个不同原子组成的分子 → 负电荷中心比正电荷中心更偏向电负性大的原子 → 极性分子

∴ 双原子分子的极性取决于键的极性：含有极性键的分子一定是极性分子，极性分子一定含有极性键

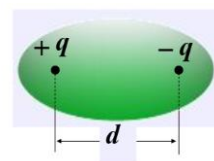
#### ③ 多原子分子

- 分子的极性 取决于 键的极性 & 分子的几何构型

含有极性键的多原子分子可能是极性分子，也可能是非极性分子

#### ④ 偶极矩 $\mu$

- 分子中电荷中心的电荷量  $q$  与正、负电荷中心距离  $d$  的乘积  $\mu = q \cdot d$
- 单位：库·米 (C·m)
- $\mu = 0$  非极性分子； $\mu \neq 0$  极性分子，且  $\mu$  越大分子极性越强  
→ 根据  $\mu$  可以推断某些分子的几何构型



## 2. 分子的变形性

- 非极性分子在电场作用下，电子云与核发生相对位移，分子变形，出现偶极，称为诱导偶极 [ $\mu(\text{诱导})$ ]
- 分子的形状发生变化，这种性质称为分子的变形性，这一变化过程叫分子极化  
 $\mu(\text{诱导}) = \alpha \cdot E$   $E$  — 电场强度  $\alpha$  — 极化率  $\alpha$  越大，分子变形性越大
- 分子的偶极 = 固有偶极 + 诱导偶极
- 极性分子本身是微电场 → 极性分子与极性分子之间、极性分子与非极性分子之间也会发生极化作用

## 知识点 2 分子间力

### 1. 分子之间的相互吸引作用

#### ① 非极性分子与非极性分子之间

非极性分子正负电荷中心重合，分子没有极性。但电子的运动与原子核的振动使它们之间发生瞬时的相对位移。正、负电荷中心暂时不重合，产生瞬时偶极。这种瞬时偶极尽管存在时间极短，但电子和原子核总在不停地运动，瞬时偶极不断地出现

**色散力**：分子间由于瞬时偶极所产生的作用力

#### ② 非极性分子与极性分子之间

- 非极性分子在极性分子固有偶极作用下变形，产生诱导偶极，诱导偶极与固有偶极之间的作用力称为**诱导力**
- 由于电子与原子核的相对运动，极性分子也会出现瞬时偶极，所以也存在色散力

#### ③ 极性分子与极性分子之间

- 极性分子相互靠近时，发生定向极化，由固有偶极的取向而产生的作用力称为**取向力**
- 极性分子定向极化后，会进一步产生诱导偶极，存在诱导力
- 存在色散力。

### 2. 分子间力的特点

- 电性作用力
- 作用距离短，作用范围仅为几百皮米；作用能小，一般为几到几十  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，比键能小 1~2 个数量级
- 无饱和性和方向性
- 对大多数分子来说，以色散力为主（除极性很大且存在氢键的分子，如  $\text{H}_2\text{O}$  外）

### 3. 影响分子间力的因素

- 分子间距离：分子间距离越大，分子间力越弱

- ① 取向力：温度越高，取向力越弱；分子的偶极矩越大，取向力越强
- ② 诱导力：极性分子的偶极矩越大，非极性分子的极化率越大，诱导力越强
- ③ 色散力：分子的极化率越大，色散力越强

一般来说，结构相似的同系列物质相对分子质量越大，分子变形性越大，分子间力越强，熔、沸点越高  
溶质或溶剂分子的变形性越大，分子间力越大，溶解度越大

### 知识点 3 氢键

#### 1. 氢键的形成

- ① 同种分子间的氢键
  - HF 中，F 的电负性大，其共用电子对强烈偏向 F  
→ H 几乎成为质子，对附近另一个 HF 分子中的 F 产生静电吸引作用，该作用力称为氢键
- ② 不同种分子间的氢键
  - 如  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  中的 N 和 O 可以吸引 H，通式： $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$
- ③ 分子内氢键
  - 由于受环状结构的限制， $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$  往往不在同一直线上

#### 2. 氢键的强度

- 可用氢键键能表示 → 每拆开  $1\text{mol H}\cdots\text{Y}$  键所需的能量
- 氢键键能一般  $< 42\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，远小于正常共价键键能，与分子间力差不多

#### 3. 氢键形成对物质性质的影响

- 分子间的氢键使**熔、沸点**升高，如： $\text{HF}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$
- 在极性溶剂中，若溶质和溶剂间存在氢键，则会使溶质的**溶解度**增大，如： $\text{HF}$ 、 $\text{NH}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$
- **黏度**增大，如：甘油、磷酸、浓硫酸均因分子间氢键的存在，为黏稠状液体
- **密度**：液体分子间若有氢键存在，有可能使分子发生缔合现象，如 HF

## 第 7 章 固体的结构与性质

### 7.1 晶体与非晶体

#### 知识点 1 晶体的特征

##### 1. 具有一定的几何外形

非晶体（无定形体）：没有一定的几何外形，如玻璃、松香、石蜡  
微晶体：如碳黑

##### 2. 固定的熔点

- 晶体在熔化时温度保持不变，直至全部熔化后，温度才开始上升
- 非晶体无固定的熔点，在加热时，由开始软化到完全熔化，整个过程中温度不断变化

### 3. 各向异性

- 晶体的某些性质，如光学性质、力学性质、导热、导电性、机械强度、溶解性等在不同方向常有不同
- 非晶体具有各向同性
- 此差异是两者内部结构不同而造成的：  
晶体内部的微粒排布有序，在不同方向按确定的规律重复性地排列，造成晶体的各向异性  
非晶体内部微粒排列无序、不规律的

## 知识点 2 晶体的内部结构

### 1. 晶格

- 把晶体中规则排列的微粒抽象成几何学中的点，称为结点，节点的综合称为空间点阵
- 晶格：沿一定方向按某种规律把结点联接起来的几何图形，可描述晶体内部的结构

### 2. 晶胞

- 能表现出晶格结构的一切特征的基本重复单位
- 晶体的缩影，应具有晶体的基本重复单元、能代表晶体的化学组成，且必为平行六面体

## 知识点 3 单晶体和多晶体

### 1. 单晶体

由一个晶核各向均匀生长而成，晶体内部的粒子基本上保持其特有的排列规律  
如单晶冰糖、单晶硅、宝石、金刚石

### 2. 多晶体

由很多单晶微粒杂乱无规则的聚结而成的各向异性的特征消失，使整体一般不表现各向异性  
多数金属和合金都是多晶体

## 知识点 4 非晶体物质

- 非晶体物质是指结构长程无序（近程可能有序）的固体物质  
玻璃体是典型的非晶固体，所以非晶固态又称玻璃态
- 在一定条件下，晶体与非晶体可以相互转化
- 重要的玻璃体物质：氧化物玻璃（简称玻璃）、金属玻璃、非晶半导体、高分子化合物

## 知识点 5 液晶

- 介于液态和晶态之间的各向异性的凝聚流体
- 近似液态：能流动、不能承受应切力  
近似晶体：介电常数、折射率、电导率等性质各向异性
- 由于对光、电、磁、热、机械压力及化学环境变化都非常敏感，可作为各种信息的显示和记忆材料

## 7.2 四种晶体及其性质

### 知识点 1 离子晶体



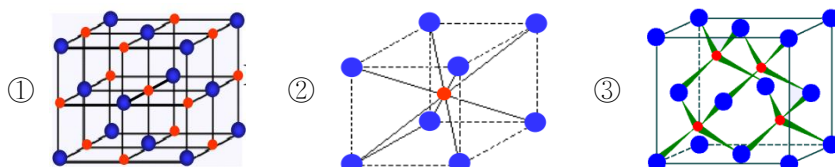
## 1. 离子晶体的概念

- 通过离子间力结合而成的晶体统称离子晶体

晶体类型	结点粒子种类	粒子间作用力	一般性质	物质示例
离子晶体	阳、阴离子	静电引力	熔点较高、 略硬、脆、 熔体、溶液易导电	活泼金属氧化物、盐类

- 配位数：晶体内（或分子内）某一粒子周围最接近的粒子数目

## 2. 离子晶体中最简单的结构类型（AB 型）



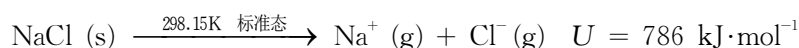
- ① NaCl 型      阴、阳离子配位数：6      例：KI、LiF、NaBr、MgO、CaS
- ② CsCl 型      阴、阳离子配位数：8      例：TlCl、CsBr、CsI
- ③ 立方 ZnS 型      阴、阳离子配位数：4      例：BeO、ZnSe

- 外界条件变化时，晶体类型也能改变，如 CsCl：常温下 CsCl 型，高温下 NaCl 型
- 同质多晶现象：化学组成相同而晶体构型不同的现象

## 3. 离子晶体的稳定性

### ① 离子晶体的晶格能

标准态下，拆开 1mol 离子晶体变为气态离子所需吸收的能量



### ② 离子晶体的稳定性

- 电荷相同，核间距越小，晶格能越大
  - 离子电荷数越多，晶格能越大
- 晶格能越大，离子晶体越稳定，熔点越高，硬度越大

## 知识点 2 原子晶体

- 原子晶体：通过共价键结合而成的晶体

晶体类型	结点粒子种类	粒子间作用力	一般性质	物质示例
原子晶体	原子	共价键	熔点高 硬度大 不导电	金刚石、单质硅、 单质硼、碳化硅、 石英、氮化硼

- 金刚石：每个 C 原子以  $\text{sp}^3$  杂化与相邻四个 C 原子以 C—C ( $\sigma$  键) 结合形成正四面体

## 知识点 3 分子晶体

- 分子晶体：凡靠分子间力（有时还可能有氢键）结合而成的晶体



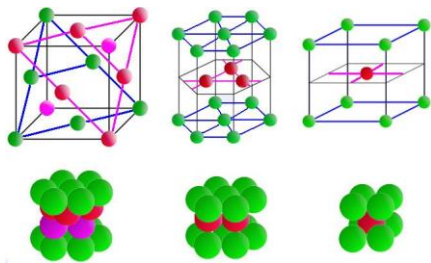
晶体类型	结点粒子种类	粒子间作用力	一般性质	物质示例
分子晶体	分子	分子间力(氢键)	熔点低 硬度小 不导电 易挥发	稀有气体 多数非金属单质 非金属之间化合物、有机化合物
干冰	CO <sub>2</sub> 分子	分子间力		
冰	H <sub>2</sub> O分子	分子间力氢键		

知识点 4 金属晶体

1. 金属晶体的内部结构

晶体类型	结点粒子种类	粒子间作用力	一般性质	物质示例
金属晶体	金属原子 金属阳离子	金属键	熔点、硬度差别大 导电性、导热性、延展性好,有金属光泽	金属合金

- 金属单质晶体中，金属原子采取尽可能紧密方式堆积，所以一般金属密度较大
- 每个原子被较多的相同原子包围，一般配位数较大
- 等径圆球的三种密堆积基本构型：



面心立方密堆积    六方密堆积    体心立方密堆积

2. 金属键

- 含义：金属原子的电负性和电离能较小，价电子容易脱离原子的束缚，在阳离子之间可以自由运动，形成离域的自由电子气，自由电子气把金属阳离子“胶合”成金属晶体
- 金属键：金属晶体中金属原子间的结合力
- 特征：无饱和性和方向性
- 使金属具有良好的导电性、导热性和延展性
- 半导体：常温下导电能力介于导体和绝缘体之间，如：锗、硅、硒

7.3 混合型晶体和晶体的缺陷

知识点 1 混合型晶体

- 晶体内同时存在着若干种不同的作用力，具有若干种晶体的结构和性质，这类晶体称为混合型晶体。
- 如：石墨 C 原子以 sp<sup>2</sup> 杂化，键角 120°，形成无数个正六边形组成的平面，平面相互平行。  
 每个 C 原子剩下的一个 p 电子形成大 π 键（由多个原子共同形成的 π 键）

知识点 2 实际晶体的缺陷

- 结晶时，由于微晶体晶面取向不可能完全相同，使得长成的晶体外形发生不规则变化  
 若某个晶面吸附了杂质，也可使长成的晶体外形发生变化
- 晶体点缺陷的基本类型：空穴缺陷、置换缺陷、间充缺陷

**空穴缺陷**：晶体内某些晶格结点位置上缺少粒子，出现空穴

**置换缺陷**：晶格结点上的某些粒子被少量别的粒子取代

**间充缺陷**：组成晶体粒子的堆积空隙处，被外来粒子所填充

- 晶体中的缺陷对晶体的物理性质、化学性质产生一定的影响
- 如：纯铁中加入少量 C 或某些金属，可制得各种性能的优质合金钢
- 纯锗中加入微量 Ga 或 As，可强化其半导体性能

### 知识点 3 非化学计量化合物

- 组成可在一个较小范围内变动，而又保持基本结构不变的固态化合物，又称非整比化合物或贝多莱体
- 过渡元素的二元化合物如氧化物、氢化物、硫化物等，其组成易发生非整比性

### 知识点 4 实际晶体的键型变异

- 实际晶体中，各结点粒子间的结合力，只有少数属于纯粹离子键、共价键、金属键或分子间力
- 多数晶体属于混合键型或过渡键型，键型过渡现象又称键型变异

## 7.4 离子极化对物质性质影响

### 知识点 1 离子的电子构型

#### 1. 阴离子

简单阴离子的电子构型： $ns^2 np^6$  8 电子构型

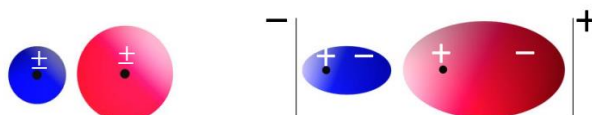
#### 2. 阳离子

阳离子外电子层电子分布式	离子电子构型	实 例
$1s^2$	2(稀有气体型)	$Li^+$ 、 $Be^{2+}$
$ns^2 np^6$	8(稀有气体型)	$Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ $Al^{3+}$ 、 $Sc^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$
$ns^2 np^6 nd^{1-9}$	9~17	$Cr^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$
$ns^2 np^6 nd^{10}$	18	$Ag^+$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$
$(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$	18+2	$Sn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Sb^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$

### 知识点 2 离子极化的概念

#### 1. 离子极化的产生

- 对于孤立的简单离子，离子电荷分布基本呈球形对称，离子本身的正、负电荷中心重合，不存在偶极
- 电场中，因原子核和电子受电场的作用，离子会发生变形，产生诱导偶极 → 称为离子极化



- 离子晶体中都是带电的粒子,本身就会产生电场使周围邻近的离子极化 → 离子极化现象普遍存在
- 离子晶体中的离子极化是相互极化：阳离子的电场使阴离子极化，同时阴离子的电场使阳离子极化

#### 2. 离子极化强度的取决因素

### ① 离子极化力

- 定义：离子本身的电场使周围邻近离子极化变形能力
- 离子的电荷越多，半径越小，产生的电场越强，极化力越强

离子电荷相同，半径相近时，离子的电子构型对极化力的影响：

离子电子构型 极化力	18+2、18、2	9-17	8
实例	Ag <sup>+</sup> 、Cu <sup>+</sup> 、Hg <sup>2+</sup> Sn <sup>2+</sup> 、Pb <sup>2+</sup> 、Bi <sup>3+</sup> Li <sup>+</sup> 、Be <sup>2+</sup>	Ce <sup>3+</sup> 、Fe <sup>2+</sup> Mn <sup>2+</sup> 、Cu <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> 、Sc <sup>3+</sup> Mg <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup>

### ② 离子变形性

体积大的阴离子 > 半径小、多电荷

18、18+2 构型 > 稀有气体构型

电荷少的阳离子 > 阳离子

- 离子极化率：离子在单位电场中被极化所产生的诱导偶极矩  $\alpha = \frac{\mu_{\text{诱导}}}{E}$

$E$  一定时， $\mu$  越大， $\alpha$  越大，即离子变形性越大

## 3. 离子极化规律

- ### ① 一般阳离子带正电荷，外电子层电子少 → 极化力较强，变形性不大

阴离子半径较大，外电子层电子多 → 容易变形，极化力较弱

∴ 当阴阳离子相互作用时，多数的情况下，仅考虑阳离子对阴离子的极化作用

### ② 一般规律

- 阴离子半径相同时，阳离子电荷越多，阴离子越容易被极化，产生的诱导偶极越大
- 阳离子电荷相同时，阳离子半径越大，阴离子被极化的程度越小，产生的诱导偶极越小
- 阳离子电荷相同，半径大小相近时，阴离子体积越大，越容易被极化，产生的诱导偶极越大

### · 离子的附加极化作用

阳离子易变形时，还需考虑阴离子对阳离子的附加极化作用

→ 阴离子被极化产生的诱导偶极使阳离子变形，产生诱导偶极

阳离子的诱导偶极加强对阴离子的极化作用，使阴离子的诱导偶极增大

## 知识点 3 离子极化对物质结构和性质的影响

### 1. 离子极化对键型的影响

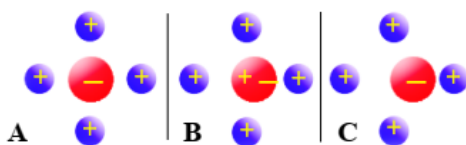
极化力强、变形性大的阳离子与变形性大的阴离子相互接触时：

阳、阴离子相互极化作用显著，使阳、阴离子外层轨道发生重叠，离子键过渡到共价键

例：AgX 的键极性

卤化银	AgF	AgCl	AgBr	AgI
卤素离子半径/pm	136	181	195	216
阳、阴离子半径和/pm	262	307	321	342
实测键长/pm	246	277	288	299
键型	离子键	过渡键型	过渡键型	共价键

## 2. 离子极化对晶体构型的影响



- 晶体中的离子在其平衡位置附近不断振动
- 离子偏向异电荷离子时产生诱导偶极，若阳离子极化力不强、阴离子变形性不大，在热运动下返回原位
- 若阳离子极化力强、阴离子变形性大，诱导偶极产生的附加引力破坏原有振动，缩短离子间距离，使晶体向配位数减小的晶体构型转变

卤化银	AgCl	AgBr	AgI
$r^+/r^-$ 值	0.696	0.646	0.583
理论晶体构型	NaCl型	NaCl型	NaCl型
实际晶体构型	NaCl型	NaCl型	ZnS型
配位数	6	6	4

## 3. 离子极化对物质性质的影响

卤化物	NaCl	CuCl
$M^+$ 离子电荷	+1	+1
$r^+/\text{pm}$	95	96
$M^+$ 离子电子构型	8	18
$M^+$ 的极化力	小	大
溶解度	易溶于水	难溶于水

## 7.5 固体的物性

1. 解离性：晶体在外力作用（如敲打、挤压）下沿特定的结晶方向裂开成光滑面的性质  
解离时断裂的是最弱的化学键或结合力
2. 硬度：固体抵抗外来机械力（如刻划、压入、研磨）的程度，硬度分为 10 个等级
3. 磁性：物质的磁性源自其内部含有的未成对电子
4. 非线性光学效应：光线通过晶体后除含有原频率的光外，还产生部分能量转换成的倍频的光或不同频率的两种光
5. 超导性：电阻消失
6. 纳米物质的特异性

## 第 8 章 配合物的结构和性质

### 8.1 配合物的基本概念

- 配位化合物的定义：形成体与配体以配位键结合形成的复杂化合物。简称配合物，旧称络合物

#### 知识点 1 配合物的组成



内界与外界之间以离子键结合

#### 1. 形成体（中心离子或中心原子）

- 具有能接受孤电子对的空轨道的原子或离子
- 大多数为带正电荷的金属阳离子，以过渡金属离子居多 如  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$

少数为高氧化态的非金属元素

如  $B^{3+}$ 、 $Si^{4+}$

金属原子

如 Ni、Fe

## 2. 配位个体、配体及配位原子

### ① 配体

- 定义：与形成体以配位键结合的离子或中性分子（能提供孤电子对的分子或离子）
- 常见配体 阴离子： $X^-$ 、 $OH^-$ 、 $CN^-$

中性分子： $NH_3$ 、 $H_2O$ 、 $CO$ 、 $RNH_2$

### ② 配位个体 形成体与一定数目配体形成的结构单元

### ③ 配位原子

配体中提供孤电子对与形成体形成配位键的原子

常见的配位原子：N、O、S、C、卤素原子

- 根据一个配体中所含配位原子个数，可将配体分为单齿配体（1 个原子）和多齿配体（2 个及以上）

## 3. 配位数

- 与一个形成体形成配位键的配位原子总数

配体为单齿，配位数 = 配体的总数

配体为多齿，配位数  $\neq$  配体的数目

## 4. 配离子电荷

配离子电荷 = 形成体与配体电荷的代数和

## 知识点 2 配合物的化学式及命名

### 1. 配合物的化学式

原则：含有配离子的配合物：阳离子在前，阴离子在后

整个配位个体用方括号[ ]括起来

配位个体：形成体  $\rightarrow$  配体 阴离子  $\rightarrow$  中性分子 无机配体  $\rightarrow$  有机配体

同类配体以配位原子元素符号英文字母次序排列

### 2. 配合物的命名

遵循一般无机物命名原则：

- 若配合物为配离子化合物：阴离子在前，阳离子在后，与无机盐的命名一样
- 若为配阳离子化合物，则叫做某化某或某酸某

$[Co(CN)_6]Cl_3$ ：三氯化六氰合钴（Ⅲ）； $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ ：硫酸四氨合铜（Ⅱ）

- 若为配阴离子化合物，则在配阴离子和外界阳离子之间用“酸”字连接
- 若外界为氢离子，则在配阴离子之后缀以“酸”字  $H[PtCl_3NH_3]$ ：三氯一胺合铂(Ⅱ)酸

配位个体按照下面原则进行命名：

- ① 配体名称列在形成体名称之前。不同配体的名称的顺序同书写顺序，相互之间用“·”分开，在最后一

个配体名称之后缀以“合”字

② 同类配体的名称按配位原子元素符号的英文字母顺序排列

③ 配体个数用倍数词头二、三、四等数字表示，形成体的氧化数用带圆括号的罗马数字表示

### 3. 配体的命名

· 有些配体具有相同的化学式，但由于配位原子不同，而命名不同

· 某些分子或基团，作配体后读法上有所改变

如：CO 羰基 OH- 羟基 NO 亚硝基

配体	配位原子	命名
ONO <sup>-</sup>	O	亚硝酸根
NO <sup>-</sup>	N	硝基
SCN <sup>-</sup>	S	硫氰酸根
NCS <sup>-</sup>	N	异硫氰酸根

· 带倍数词头的无机含氧酸根阴离子配体，命名时需用括号括起来。有的无机含氧酸阴离子，即使不含倍数词头，但含有一个以上代酸原子，也要用括号“( )”。

如 Na<sub>3</sub>[Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 二(硫代硫酸根)合银(I)酸钠 NH<sub>4</sub>[Cr(NCS)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 四(异硫氰酸根)·二氨合铬(III)酸铵

## 8.2 配合物的价键理论

· 配合物中的化学键是指配合物中的形成体与配体之间的化学键

· 近代配合物价键理论

形成体(M)的杂化轨道与配位原子的孤电子对的原子轨道成键，形成配位键，即 M← :L

### 1. 配合物的几何构型和配位键键型

#### ① 几何构型

形成体的杂化轨道具有一定的方向性，使形成的配合物具有一定的几何构型

轨道杂化类型与配位个体的几何构型

配位数	杂化类型	几何构型	实例
2	sp	直线形	[Hg(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>
3	sp <sup>2</sup>	等边三角形	[CuCl <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>
4	sp <sup>3</sup>	正四面体形	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>
	dsp <sup>2</sup>	正方形	[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
5	dsp <sup>3</sup>	三角双锥形	[Fe(CO) <sub>5</sub> ]
6	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	正八面体形	[CoF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
	d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>		[Co(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>

#### ② 配合物中配位键的类型：内轨配键、外轨配键

· **内轨配键**：由次外层(n-1)d 与最外层 ns、np 轨道杂化所形成的配位键

由内轨配键形成的配合物 — 内轨型配合物 如 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>、[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>、[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>

· **外轨配键**：全部由最外层 ns、np、nd 轨道杂化所形成的配位键

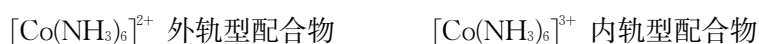
由外轨配键形成的配合物 — 外轨型配合物 如 [FeF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>、[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>、[Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>

#### ③ 影响配位键类型的因素

· 中心离子的电子构型

离子的电子构型	形成配合物类型	实例
d <sup>10</sup>	外轨型	Cu <sup>+</sup> 、Ag <sup>+</sup> 、Zn <sup>2+</sup>
d <sup>8</sup>	大多数为内轨型	Ni <sup>2+</sup> 、Pt <sup>2+</sup> 、Pd <sup>2+</sup>
d <sup>4</sup> ~d <sup>7</sup>	内轨型、外轨型	Fe <sup>3+</sup> 、Co <sup>2+</sup>

- 中心离子的电荷：电荷增多，易形成内轨型配合物



- 配位原子电负性

电负性	易形成配合物类型	实例
大	外轨型	F、Cl、O
小	内轨型	C(CN <sup>-</sup> 、CO)

- 中心原子/离子与电负性较大的配位原子形成外轨配键，这种配位键离子性成分较大，又称电价配键
- 中心原子/离子与电负性较小的配位原子，形成内轨配键。这种配位键，离子性成分较小，共价键成分较大，又称共价配键

## 2. 配合物的稳定性、磁性与键型关系

### ① 稳定性

同一中心离子形成相同配位数的配离子，稳定性：内轨型 > 外轨型

	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
杂化轨道	$\text{sp}^3\text{d}^2$	$\text{d}^2\text{sp}^3$	$\text{sp}^3$	$\text{dsp}^2$
配键类型	外轨型	内轨型	外轨型	内轨型
$K_f^\ominus$	$10^{14}$	$10^{42}$	$10^{7.96}$	$10^{31.3}$

### ② 磁性

磁性	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
$\text{Ni}^{2+}$ 的d电子构型	$\text{d}^8$	
杂化轨道	$\text{sp}^3$	$\text{dsp}^2$
配键类型	外轨型	内轨型
未成对电子数	2	0
磁性	顺磁性	反磁性
$\mu/\text{B.M.}$	2.83	0

- 磁矩  $\mu = \sqrt{n(n+2)}$  单位为波尔磁子，符号 B.M.  $n$ ：未成对电子数

- 价键理论的优缺点：

优点：简单明了，易于理解和接受，可以解释配离子的几何构型及某些化学性质和磁性等

缺陷：不能定量地说明配合物的稳定性，也不能解释配离子的颜色等

## 8.3 配合物在水溶液的稳定性

### 知识点 1 配位—解离平衡及其平衡常数

- 配合物的外界和内界完全解离 水溶液中  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
- 配离子部分解离  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$

$$\text{解离常数 } K_d^\ominus = \frac{[\text{c}(\text{Cu}^{2+})/\text{c}^\ominus][\text{c}(\text{NH}_3)/\text{c}^\ominus]^4}{[\text{c}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})/\text{c}^\ominus]} \quad \text{生成常数 } K_f^\ominus = \frac{[\text{c}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})/\text{c}^\ominus]}{[\text{c}(\text{Cu}^{2+})/\text{c}^\ominus][\text{c}(\text{NH}_3)/\text{c}^\ominus]^4} \rightarrow K_d^\ominus K_f^\ominus = 1$$

∴ 解离常数越小，配合物越稳定

实际上解离和生成是分步的  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_{x-1}]^{2+} + \text{NH}_3 \quad K_{d(x)}^\ominus = 1/K_{f(4-x)}^\ominus \quad K_d^\ominus = \prod_{i=1}^4 K_{d(i)}^\ominus$



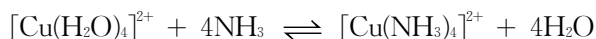
## 知识点 2 配离子稳定常数的应用

1. 计算配合物溶液中有关的离子浓度 → 例题 8.1 & 8.2

2. 判断配离子与沉淀之间的转化 → 例题 8.3 & 8.4

3. 判断配离子之间的转化 → 向着生成更稳定的配离子方向进行 → 例题 8.5

水溶液中离子的配合反应，实为配离子之间的转化



4. 计算配离子的电极电势 → 例题 8.6 & 8.7

## 8.4 几类典型的配合物

### 知识点 1 简单配合物

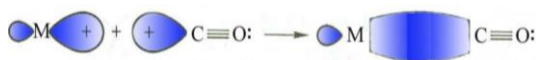
- 由单齿配体与中心离子直接配位形成的配合物 如  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  等

### 知识点 2 螯合物

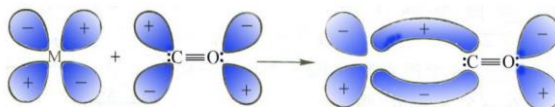
- 由多齿配体与中心离子结合而成的具有环状结构的配合物 如： $[\text{Cu}(\text{EN})_2]^{2+}$   $[\text{Cu}(\text{EDTA})_2]^{2+}$
- 螯合剂：形成螯合物的配合剂
- 螯合物具有特殊的稳定性，比非螯合物稳定

### 知识点 3 羰合物

- 含有 CO 为配体的配合物
- $\text{M} \leftarrow \text{C}$  间的  $\sigma$  键 — C 原子提供孤电子对，中心金属原子提供空杂化轨道



$\text{M} \rightarrow \text{C}$  的  $\pi^*$  键 — CO 分子提供空的  $\pi^*$  轨道，金属原子提供 d 轨道上的孤电子对



- 羰合物熔沸点不高，易挥发，有毒

## 8.5 配位化学的应用

### 1. 在分析化学方面

#### ① 离子的鉴定

形成有色配离子： $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  深蓝色

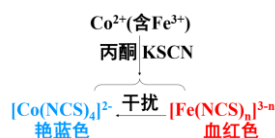


形成难溶有色配合物： $\text{Ni}^{2+} + \text{丁二肟} \rightarrow \text{二丁二肟合镍(II)}$  鲜红色

#### ② 离子的分离

#### ③ 离子的掩蔽





为消除  $\text{Fe}^{3+}$  干扰，先加入足量  $\text{NH}_4\text{F}$  (或  $\text{NaF}$ ):  $\text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^- \rightarrow [\text{FeF}_6]^{3-}$  (无色)

在分析化学上，这种排除干扰的作用称为掩蔽效应。所用的配合剂称为掩蔽剂。

## 2. 在配位催化方面

有机合成中，利用配位反应产生的催化作用。即反应分子先与催化剂活性中心配合，然后在配位界内反应

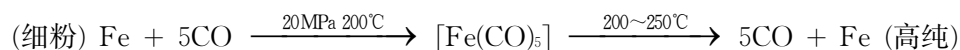
· 如 Wacker 法由乙烯合成乙醛:  $\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \xrightarrow{\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2 \text{ HCl 溶液}} \text{CH}_3\text{CHO}$

· 用  $\text{PdCl}_2$  和  $\text{CuCl}_2$  的稀  $\text{HCl}$  溶液催化，形成  $[\text{PdCl}_2(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4)]$  中间产物，使  $\text{C}_2\text{H}_4$  活化

## 3. 在冶金工业方面

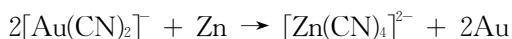
· 制备高纯金属：采用羰基化精炼技术

如 高纯铁粉的制取



· 提取贵金属

如：在  $\text{NaCN}$  溶液中，使  $\text{Au}$  被氧化形成  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  而溶解，然后用  $\text{Zn}$  粉置换出  $\text{Au}$



## 4. 在电镀工业方面

几十年来，镀  $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Sn}$  等工艺中用  $\text{NaCN}$  使有关金属离子转变为氰合配离子，以降低镀液中简单金属离子的浓度，但氰化物有剧毒，研发非氰配位剂，开发无氰电镀工艺

## 5. 在生物、医药学方面

生物体内的酶几乎都与有机金属配合物密切相关，如叶绿素、植物固氮酶

医学上用配位反应除去进入人体中的某些有毒元素

胰岛素等也属于配合物