

物质结构与性质无机篇复习讲座

钱院学辅 & 少学组

Qian Xuesen Honor College, Xi'an Jiaotong University

2024 年 12 月 6 日



Tips

- Rule 1. Generally in chemistry, energy is the most essential principle.
- Rule 2. Electrons are smarter than humanity.

① 知识点串讲

② 习题讲解

① 知识点串讲

② 习题讲解

原子结构

- ① Ψ , $|\Psi|^2$;
- ② Bohr 模型;
- ③ Schödinger 方程;
- ④ 量子数;
- ⑤ 排布原理: 能量最低原理, Pauli 不相容原理, Hund 规则.

原子结构

- ① 原子半径;
- ② 电离能;
- ③ 电子亲和能;
- ④ 电负性.

分子结构

- 分子结构 (XeF_2 , $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$);
- 离域 π 键 (环戊二烯负离子, Π_5^6);
- 分子轨道: 能量相近原理, 最大重叠原理, 对称匹配原理;
- 分子轨道的数量, 电子排布式, 磁性.
- 电子数 >14 : $\sigma, \pi, \pi^*, \sigma^*$;
- 电子数 <14 : $\pi, \sigma, \pi^*, \sigma^*$;
- 氢键与 van der Waals 力.

分子结构

- 硼氢化合物.

$$\begin{cases} \text{氢原子守恒: } s + x = m \\ \text{B 的价电子守恒: } s + 2t + 2y + x = 2n \\ \text{B 的价轨道守恒: } 2s + 3t + 2y + x = 3n \end{cases}$$

$$\begin{cases} x = m - s \\ t = n - s \\ y = s - \frac{1}{2}m \end{cases}$$

- $\text{B}_6\text{H}_{10}(4220)$.

晶体

- Bravais 格子 (14 种);
- 带心型式: 简单 (1), 底心 (2), 体心 (2), 面心 (4).
- 晶体类型: 金属 (Po), 离子 (ZnS), 分子 (CO_2), 原子 (SiO_2).

金属晶体

- 金属键与电子气理论;
- 六方密堆积 (hcp)(ABAB..., 74.05%, 12)(Zn, Ti, Mg);
- 面心立方密堆积 (ccp)(ABCABC..., 74.05%, 12)(Cu, Ag, Au, Ni);
- 简单立方堆积 (52%, 6)(Po);
- 体心立方堆积 (68%, 8)(Na, K);
- 能带理论: 类比 MO Theory. E_g .

离子晶体

- NaCl, CsCl, 立方 ZnS, 六方 ZnS, CaF_2 ;
- 晶格能: 气态离子形成离子化合物.
- 离子极化:
- 正离子: 电荷越大, 半径越小, 极化能力越强;
- 负离子: 电荷越大, 半径越大, 变形性越强;
- $18+2>18>9\sim 17>8$;

分子晶体, 原子晶体

- 分子晶体: 熔沸点低, 硬度小.(reasons?)
- 原子晶体: 共价键;
- 石墨与离域 π 键.

配合物

- 常见配体: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, en, EDTA, CN^- ;
- 命名规则:
 - 先无机后有机;
 - 先带电后不带电;
 - 配位原子的字母顺序.
- 例: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$
- 磁矩:

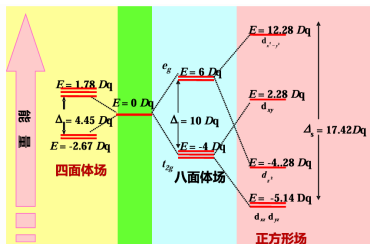
$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

配合物：价键理论

- 内轨 & 外轨: (Fe^{3+});
- 特殊杂化: dsp^2 , d^4s (三角双锥互变异构);
- 稳定性: 内轨 > 外轨.

配合物：晶体场理论

- 不考虑价键作用，简并 d 轨道发生分裂.
- CFSE;



- 强场 (低自旋), 弱场 (高自旋).
- 判定条件: Δ, P .

配合物：晶体场理论

- Δ 与什么有关?
 - 中心体: Z, n .
 - 配体: $\Delta_{sq} > \Delta_o > \Delta_t$, 光谱化学序列.
- Jahn-Teller 效应: 八面体畸变;
- 判断配合物颜色.
- 不足: 没有考虑共价成分.

① 知识点串讲

② 习题讲解

习题 1

3. 量子力学的一个轨道()。
 - (A) 与玻尔理论中的原子轨道等同
 - (B) 指 n 具有一定数值时的一个波函数
 - (C) 指 n, l 具有一定数值时的一个波函数
 - (D) 指 n, l, m 三个量子数具有一定数值时的一个波函数
4. 在多电子原子中,各电子具有下列量子数,其中能量最高的电子是()。
 - (A) $2, 1, -1, \frac{1}{2}$
 - (B) $2, 0, 0, -\frac{1}{2}$
 - (C) $3, 1, 1, -\frac{1}{2}$
 - (D) $3, 2, -1, \frac{1}{2}$
5. 下列电子的各套量子数,可能存在的是()。
 - (A) $3, 2, 2, \frac{1}{2}$
 - (B) $3, 0, 1, \frac{1}{2}$
 - (C) $2, -1, 0, -\frac{1}{2}$
 - (D) $2, 0, -2, \frac{1}{2}$
6. 当基态原子的第六电子层只有 2 个电子,则原子的第五电子层的电子数为()。
 - (A) 肯定为 8 电子
 - (B) 肯定为 18 电子
 - (C) 肯定为 8~18 个电子
 - (D) 肯定为 8~32 个电子
7. 在多电子原子中,轨道能量是由()决定的。
 - (A) n (主量子数)
 - (B) n 和 l
 - (C) n, l, m
 - (D) n 和 m
8. 下列基态原子中,第一电离能最大的是()。
 - (A) B
 - (B) C
 - (C) N
 - (D) O

习题 1 答案

D D A C B C

习题 2

8. OF_2 分子中,氧原子采取的杂化方式为()。
(A) sp^2 (B) sp^3 (C) spd^2 (D) sd^2
9. $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ 分子中,N 原子的杂化类型为()。
(A) sp^3 (B) sp^2 (C) sp (D) sd
10. IO_6^{5-} 中的 I 是采用何种形式杂化()。
(A) sp^3d^2 (B) d^2sp^3 (C) sp^3d (D) dsp^3
11. 叠氮酸的结构式是 $\text{H}-\overset{1}{\text{N}}-\overset{2}{\text{N}}-\overset{3}{\text{N}}$, 1,2,3 号氮原子采用的杂化类型依次是()。
(A) sp^3 、 sp 、 sp (B) sp^2 、 sp 、 sp (C) sp^3 、 sp 、 sp^2 (D) sp^2 、 sp 、 sp^2
12. 下列分子或离子为平面四方构型的是()。
(A) ICl_4^- (B) ClO_4^- (C) BrF_4^+ (D) SF_4
13. 下列分子或离子中,属于三角锥构型是()。
(A) BCl_3 (B) H_3O^+ (C) BrF_3 (D) I_3^-
14. 下列分子或离子中,不是直线型的是()。
(A) XeF_2 (B) I_3^- (C) $\text{BeCl}_2(\text{s})$ (D) CS_2
15. ClO_3F 的结构属于()。
(A) 线型 (B) 平面四方 (C) 平面三角形 (D) 四面体
16. 下列各组物质中,具有顺磁性的是()。
(A) NO 、 NO_2 (B) NO 、 CO (C) NO_2 、 CO (D) NO_2 、 SO_2

习题 2 答案

B B A B A B C D A

习题 3

5. $\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$ 与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 都是_____ (高、低) 自旋配离子, 其中心离子 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 均以_____ 杂化轨道与 CN^- 成键; MnCl_6^{4-} 和 FeCl_6^{3-} 都是_____ (高、低) 自旋配合物, 其中心离子 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 均以_____ 杂化轨道与 Cl^- 离子成键。

习题 3 答案

低 d^2sp^3 高 sp^3d^2

硼氢化合物

参考 Greenwood: Page 247~249.

感谢聆听.