



# 物质结构与性质

## 总复习



# 章节概览

- 原子结构与元素的周期性质
- 分子结构与共价键
- 固体结构与金属键、离子键
- 配位化合物与配位键
- s-block + p-block
- d-block



# 原子结构与元素周期性质



# 类氢原子

- 波函数：波函数 $\Psi$ 的意义与特点 (p19);
- 量子数：n, l, m, ms, 的意义与取值范围 (p21);
- 原子轨道：轨道总数 $n^2$ ，容纳电子数 $2n^2$  (p22);
- 电子云： $|\Psi|^2$ 的物理意义 (p23);
- 类氢原子波函数的角度与径向分布 (p25-26)，图像的特征和意义.



# 多电子原子

- Pauling 能级图的能级顺序 (p27);
- 能级分裂与能级交错 (p27);
- Cotton能级图中轨道能量与原子序数关系 (p28);
- 屏蔽效应—有效核电荷 $Z^*=Z-\sigma$  , 同层<内层 (p29);
- 钻穿效应— $E_{ns}<E_{np}<E_{nd}<E_{nf}$ 的原因和意义(p31).



# 核外电子排布

- 核外电子排布三原则：
  - 能量最低原则：1s, 2s 2p, 3s 3p, 4s 3d 4p, 5s 4d 5p, 6s 4f 5d 6p, 7s 5f 6d 7p
  - Pauli不相容定律： $2n^2$
  - 洪特规则：尽可能以自旋相同方式占据轨道，反例是半满和全满 (p31);
- 原子核电子构型的表示：[He], [Ne], [Ar] 与价层电子.



# 元素周期表

- 各周期的元素的数目：2, 8, 8, 18, 18, 32, 32
- 族的划分：主族I-VIIA，副族I-VIIB，VIII族 $(n-1)d^{6-8}ns^2$
- 区的划分：s区p区，主族元素，d区，过渡元素，ds区f区价电子构型
- 基态原子的价电子构型；
- 周期性：原子半径，电离能，电子亲和能，电负性的渐变规律.



# 分子结构与共价键





# 化学键

- 价键理论：共价键的形成，共价键的本质(p61);
- 共价键的类型： $\sigma$ 键， $\pi$ 键(p-p, p-d, d-d)。



# 杂化轨道理论

- 轨道杂化： $n$ 个能量接近轨道重新组合成 $n$ 条杂化轨道，  
 $ns, sp, (n-1)d, (p66)$ ;
- 典型的杂化轨道： $sp$ 杂化,  $sp^2$ 杂化,  $sp^3$ 杂化,  $sp^3d$ ,  $sp^3d^2$ 杂化，空间构型，典型分子(p70, 表2-2);
- 不等性杂化：空间构型，孤对电子较大的排斥力；
- 杂化轨道理论与价层电子对互斥理论、晶体场理论的关联



## 2.4 杂化轨道与分子空间构型

杂化轨道	杂化轨道数目	键角	分子几何构型	实例
$sp$	2	$180^\circ$	直线形	$\text{BeCl}_2, \text{CO}_2$
$sp^2$	3	$120^\circ$	平面三角形	$\text{BF}_3, \text{AlCl}_3$
$sp^3$	4	$109.5^\circ$	四面体	$\text{CH}_4, \text{CCl}_4$
$sp^3d$	5	$90, 120^\circ$	三角双锥	$\text{PCl}_5$
$sp^3d^2$	6	$90^\circ$	八面体	$\text{SF}_6, \text{SiF}_6^{2-}$



# 价层电子对互斥理论

- $N = (A \text{ 价电子数} + B \text{ 价电子数} \pm \text{离子电荷数}) / 2$
- A 价电子数 = 族数, B, H 与 卤素 计为 1, O 与 S 计为 0, 正离子 减去 电荷数, 负离子 加上 电荷数, 小数 向上 进位(p72);
- $N=2$  直线,  $3$  三角形,  $4$  四面体,  $5$  三角双锥,  $6$  八面体(p73);
- 孤对电子的位置(p75);
- 等电子分子的构型(p77);

 **$n \neq 0$  分子的空间构型  $\neq$  电子对的空间构型**

N

n

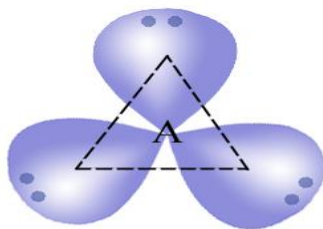
电子对的  
几何构型分子的  
几何构型

实例

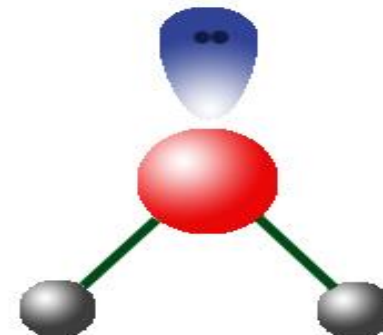
3

1

平面三角形    V形



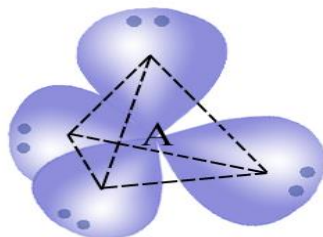
电子对的空间构型为三角形

 $\text{SnCl}_2$ 

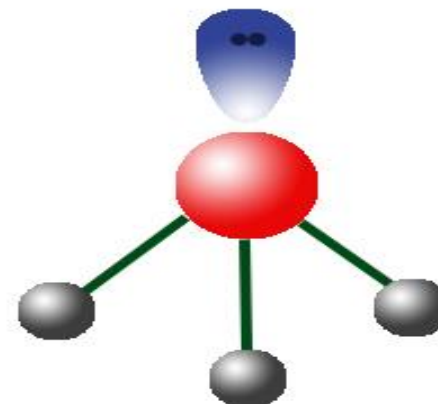
4

1

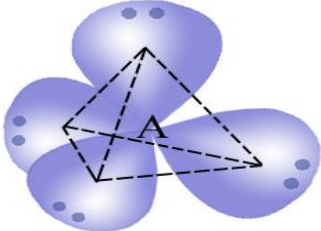
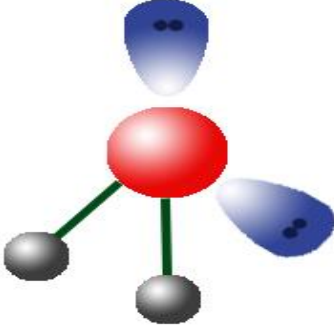
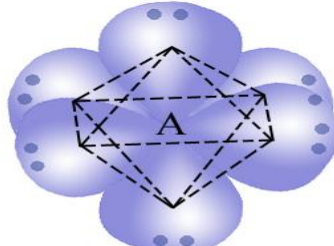
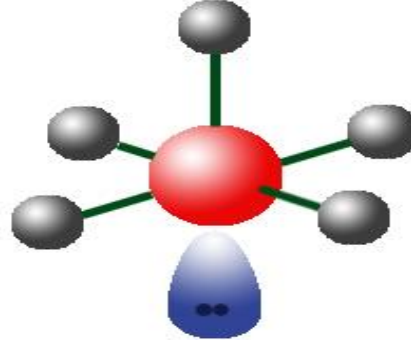
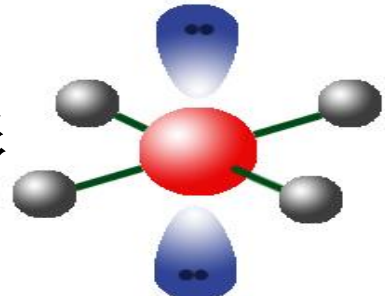
四面体    三角锥



电子对的空间构型为四面体

 $\text{NH}_3$



N	n	电子对的 几何构型	分子的 几何构型	例
4	2	四面体 	V形 	$\text{H}_2\text{O}$
6	1	八面体 	四方锥 	$\text{IF}_5$
6	2	八面体	平面正方形 	$\text{XeF}_4$



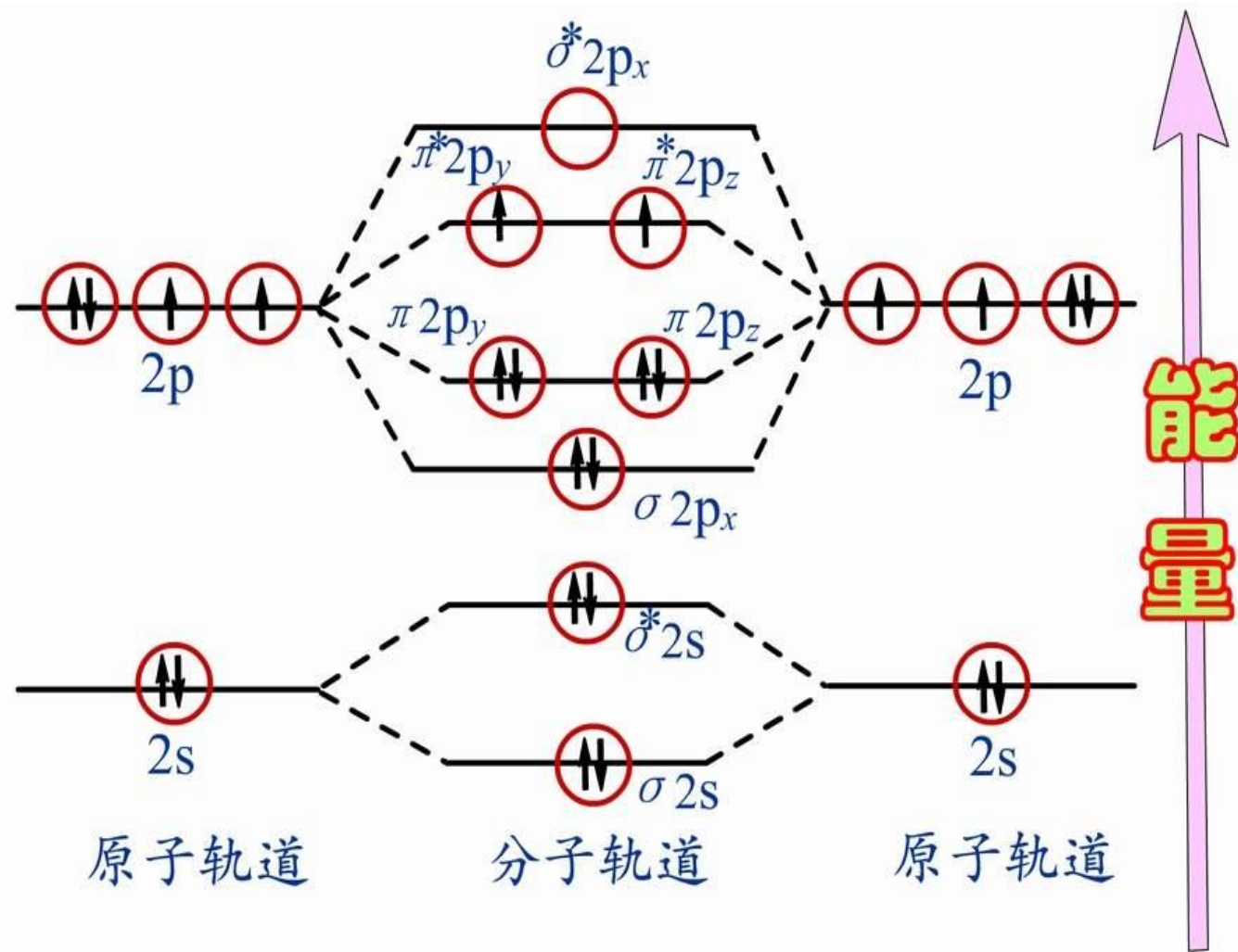
N	n	电子对的 几何构型	分子的 几何构型	例
5	1	三角双锥	变形四面体	$\text{SF}_4$
5	2	三角双锥	T形	$\text{ClF}_3$
5	3	三角双锥	直线形	$\text{XeF}_2$



# 分子轨道理论

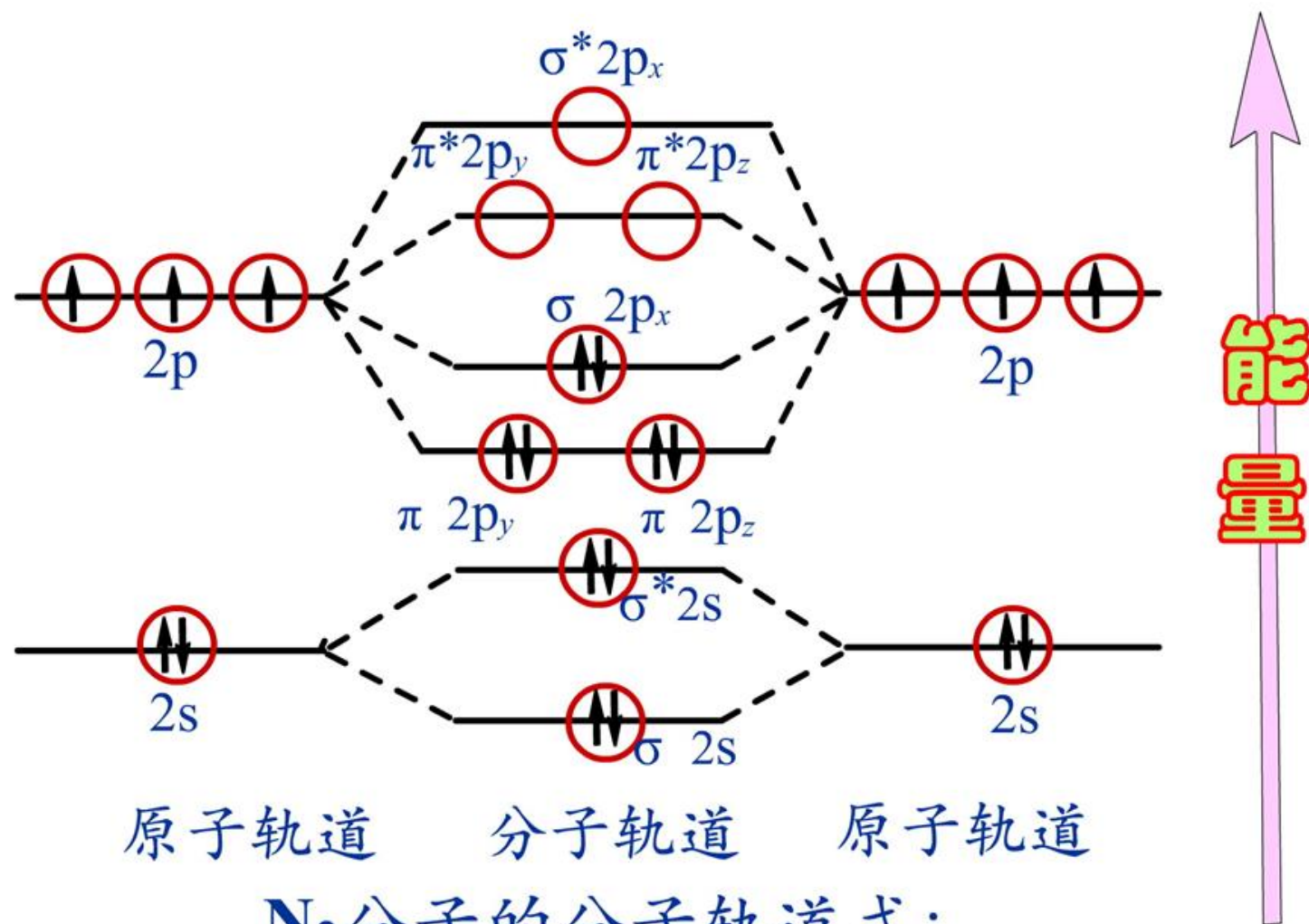
- 原子轨道线性组合；成键轨道，反键轨道；三原则(p78)；
- 轨道能级图 $O_2$ ,  $F_2$ 型与 $N_2$ 型的异同(p80)；
- 典型双原子分子的电子排布式(p82)；
- 键级与稳定性，顺磁性；
- 掌握电子排布式的书写与意义是关键；





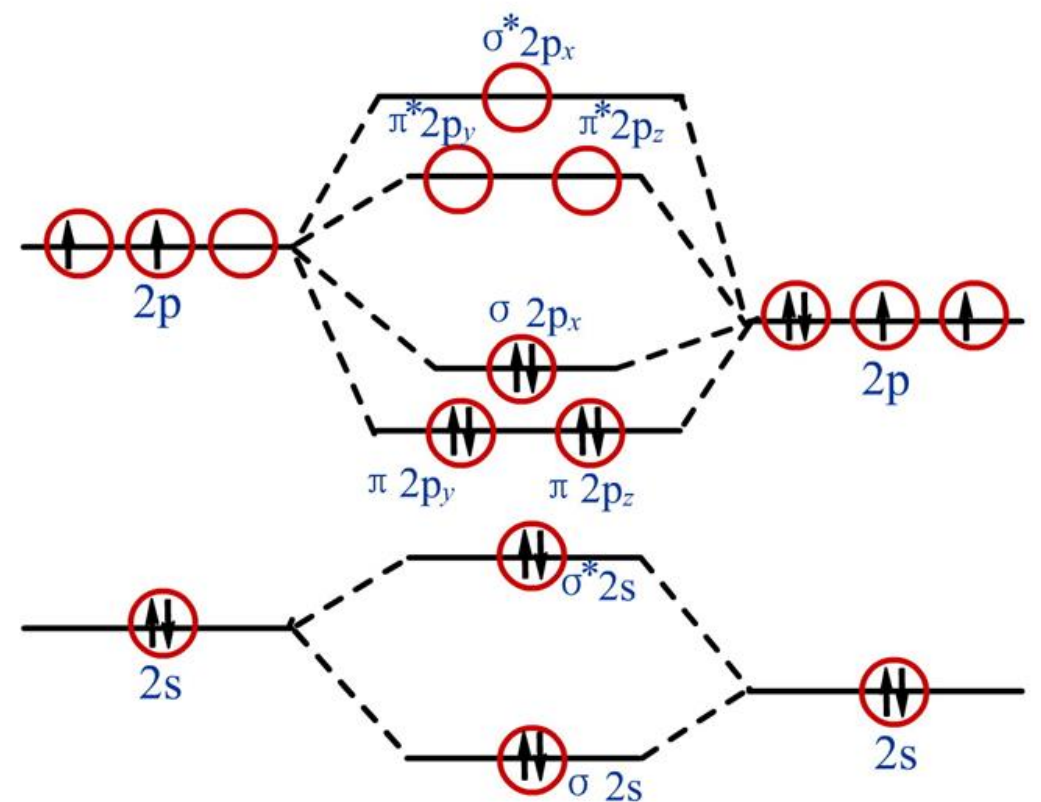
$O_2$  分子的分子轨道式:



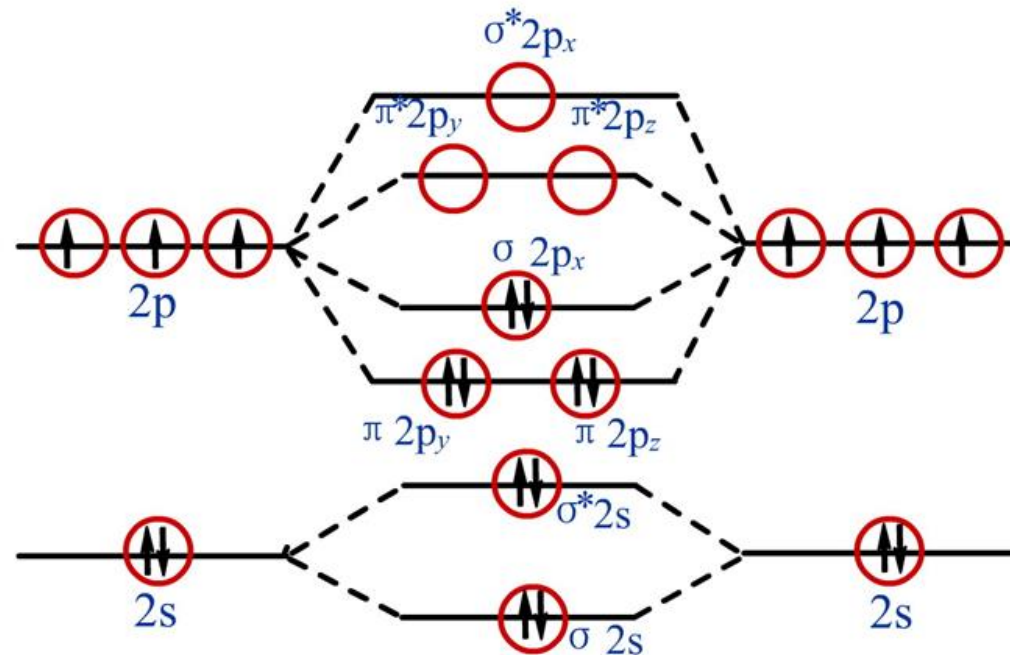


$\text{N}_2$  分子的分子轨道式:





碳原子轨道    CO分子轨道    氧原子轨道  
CO分子的分子轨道能级图



原子轨道    分子轨道    原子轨道  
N<sub>2</sub>分子的分子轨道能级图

CO分子的分子轨道式:





# 离域 $\pi$ 键

- 定义：平面结构的多原子分子中，如果彼此相邻的3 个或多个原子中，有垂直于分子平面的、对称性一致的、未参与杂化的原子轨道存在，这些轨道可以相互重叠，形成多中心 $\pi$  键
- 条件：① 参与形成离域 $\pi$  键的原子都在同一平面上；② 这些原子有相互平行的p 轨道；③ p 轨道上的电子总数小于p 轨道数的2 倍。





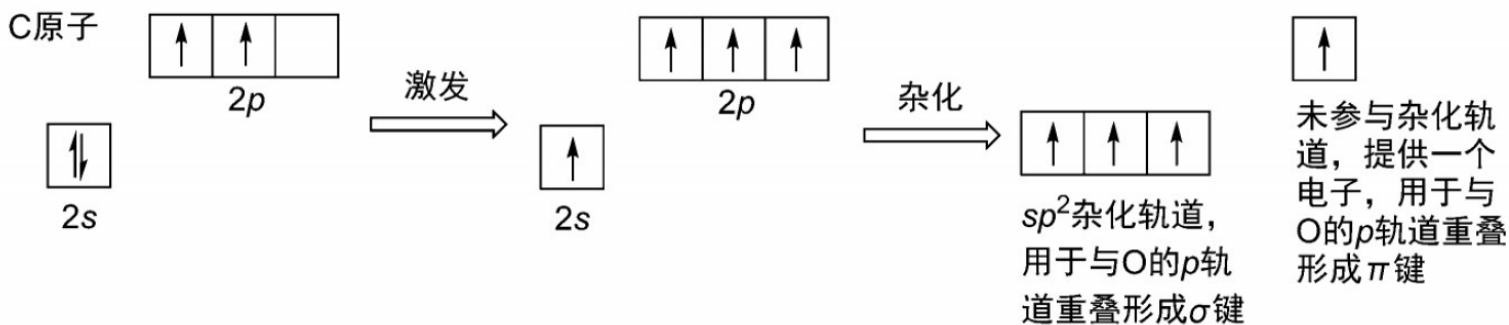
# AB<sub>n</sub>型分子离域π键

- 首先，通过VSEPR判断原子是否共面；
- 继而，通过杂化轨道理论，分析是否有未参与杂化，相互平行的p轨道；
- 最后，判断参与形成离域π键的电子数。

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>中的离域π键

第1步：C原子周围的价电子个数 = 4 + 2 = 6，共3对，有3个配位氧原子，分子为平面三角形。

第2步：C原子的杂化



第3步：离域π键中电子数的计算，C提供1个电子，每个O提供1个电子，再加上2个电荷，共6个电子，4个原子，记为“四中心六电子”大π键， $\pi_4^6$ 。

表1  $AB_n$ 型无机分子中离域 $\pi$ 键的形成情况

$AB_n$	中心原子的 价电子对数	分子形状	中心原子的 杂化方式	未杂化的 $p$ 轨道	离域 $\pi$ 键	实例
$AB_2$	2	直线形	等性 $sp$	$p_y$ 、 $p_z$	2个 $\pi_3^4$	$CO_2$ 、 $N_3^-$ 、 $N_2O$
	3	V形	不等性 $sp^2$	$p_z$	1个 $\pi_3^4$	$O_3$ 、 $SO_2$ 、 $NO_2^-$
	4	V形	不等性 $sp^3$	无	无	$H_2O$ 、 $ClO_2^-$
$AB_3$	3	正三角形	等性 $sp^2$	$p_z$	1个 $\pi_4^6$	$BF_3$ 、 $NO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$
	4	三角锥	不等性 $sp^3$	无	无	$NH_3$ 、 $SO_3^{2-}$
$AB_4$	4	正四面体	等性 $sp^3$	无	无	$CH_4$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $SO_4^{2-}$



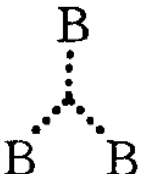
# 硼烷结构分析

利普斯康在五十年代中期提出硼烷结构的 *styx* 分析法,其要点如下:

(1) 硼烷分子  $B_nH_{n+m}$  中每一个 B 原子至少有一个外向的 B—H 键,共有  $n$  个外向的 B—H 键。

(2) 除  $n$  个外向 B—H 键外,另外还有四种类型的键:

(a) 三中心双电子  $B\cdots H\cdots B$  键,它的数目以  $s$  表示;

(b) 三中心双电子  键,它的数目以  $t$  表示;

(c) 双中心 B—B 单键,它的数目以  $y$  表示;

(d) 除  $n$  个外向 B—H 键以外的额外的 B—H 键,它的数目以  $x$  表示。

(3) 根据硼烷的分子式  $B_nH_{n+m}$  可以得到四个未知数  $s, t, y, x$  必须满足的一组方程:

$$n = s + t \quad (5-43)$$

$$m = s + x \quad (5-44)$$

$$2n + m = 2(s + t + x + y) \quad (5-45)$$



$$n = s + t \quad (5-43)$$

$$m = s + x \quad (5-44)$$

$$2n + m = 2(s + t + x + y) \quad (5-45)$$

硼有 4 个轨道 3 个电子,它是缺电子原子。 $B_nH_{n+m}$  分子共有  $(5n+m)$  个轨道和  $(4n+m)$  个电子,它是缺电子分子,共缺少  $n$  个电子。缺电子分子中每生成一个三中心双电子键可以节省一个电子(因为它包含三个轨道,但只有二个电子)。所以  $B_nH_{n+m}$  的缺电子总数  $n$  必须等于三中心键的总数,即  $(s+t)$ ,这就是(5-43)式。

在  $B_nH_{n+m}$  分子中,除  $n$  个外向 B—H 键外,多余的  $m$  个 H 原子必须等于  $(s+x)$ ,这就是(5-44)式。

(5-45)式是由价电子数的平衡得到的。因为  $s$ 、 $t$ 、 $y$ 、 $x$  四种键各包含二个电子,总数是  $2(s+t+x+y)$ , $n$  个外向 B—H 键共有  $2n$  个价电子,所以

$$4n + m = 2n + 2(s + t + x + y)$$

这就是(5-45)式。





$$n = s + t \quad (5-43)$$

$$m = s + x \quad (5-44)$$

$$2n + m = 2(s + t + x + y) \quad (5-45)$$

以上四个未知数只有三个方程式,所以是不定方程组,有几种可能的解。  
(5-45)式除以 2 减去(5-44)式得

$$t + y = n - (m/2) \quad (5-46)$$

因为  $t$  和  $y$  是零或正整数,所以  $m$  必须是偶数,由此可得 B—B 键的数目  $y$  必须满足下列不等式:

$$0 \leq y \leq n - m/2 \quad (5-47)$$

由(5-46)式得

$$t = n - (m/2) - y \quad (5-48)$$

由(5-43)式得

$$s = n - t = (m/2) + y \quad (5-49)$$

由(5-44)式得

$$x = m - s = (m/2) - y \quad (5-50)$$

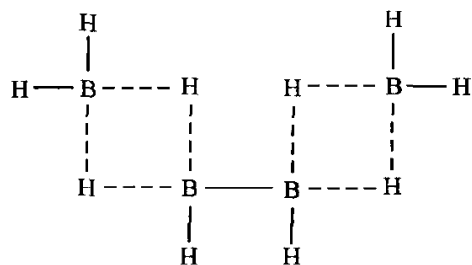
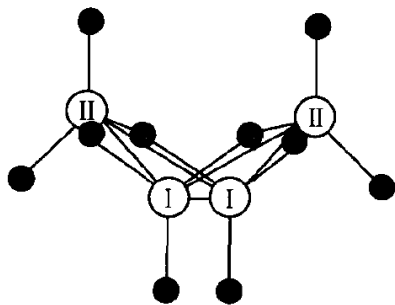
(5) *styx* 分析法应用举例(二)  $B_4H_{10}$  ( $n=4, m=6$ )

由(5-47)至(5-50)式,可得二组解:

$$y = 0, t = 1, s = 3, x = 3; styx = 3103$$

$$y = 1, t = 0, s = 4, x = 2; styx = 4012$$

其中第二组解与实验符合,即  $B_4H_{10}$  含有一个 B—B 键,四个  $B \cdots H \cdots B$  键和  $(n+x)=6$  个 B—H 键,它的结构如图 5-36 所示。



$B_I - B_{II}$	175 pm	$B_I - B_{II}$	185 pm
B—H	119 pm	$B_I \cdots H$	133 pm
$B_{II} \cdots H$	143 pm	$\angle B_{II} B_I B_{II}$	$98^\circ$

键型	键的数目	所用轨道数	所用电子数
B—H	6	12	12
	4	12	8
B—B	1	2	2
总计	11	26	22

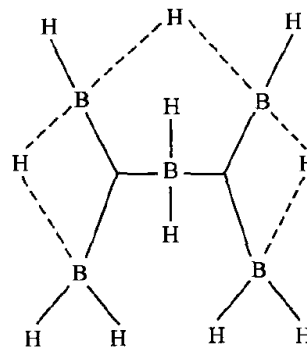
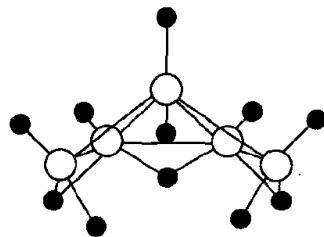
图 5-36  $B_4H_{10}$  分子的结构( $styx=4012$ )(6) *styx* 分析法应用举例(三)  $B_5H_{11}$  ( $n=5, m=6$ )

由(5-46)至(5-49)式可得三组解:

$$y = 0, t = 2, s = 3, x = 3; styx = 3203$$

$$y = 1, t = 1, s = 4, x = 2; styx = 4112$$

$$y = 2, t = 0, s = 5, x = 1; styx = 5021$$



$B_I - B_{III}$	186 pm	$B_I - B_{II}$	} 174 pm
$B \cdots H$	107 pm	$B_{II} - B_{II}$	
$B \cdots H$	124 pm	$B_{II} - B_{III}$	

键型	键的数目	所用轨道数	所用电子数
B—H	8	16	16
	3	9	6
	2	6	4
总计	13	31	26

图 5-37  $B_5H_{11}$  分子的结构( $styx=3203$ )



# 分子间作用力与氢键

- 三种来源：取向力<sub>(极性-极性)</sub>，诱导力<sub>(极性-非极性)</sub>，色散力<sub>(任意)</sub>
- 分子间作用力与熔沸点(p95);
- 氢键：H原子与另一共价键中电负性原子；
- 氢键与范德华力比较：饱和性与方向性；
- 氢键对物质性质的影响(p96);



# 固体结构与金属键和离子键



# 晶体，金属晶体

- 晶胞参数： $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ , 七大晶系(p106);
- 晶体分类：金属晶体，离子晶体，原子晶体，分子晶体；
- 金属晶体熔沸点的周期性规律(p108);
- 金属晶体结构：面心立方，六方，体心立方配位数与利用率(p112);
- 电子海模型：自由电子与金属键的强弱关系；
- 能带理论：金属中的轨道能级，能带(p113);



# 离子晶体

- 离子键：本质是静电作用，影响强度的因素(p115);
- 离子晶体结构：NaCl型，CsCl型，ZnS型(p116);
- 晶格能：影响因素，晶格能与熔点关系；
- 离子的极化力：18, 18+2,  $>9-17>8$  (p120);
- 离子的变形性：18,  $9-17>8$  (p120);
- 离子极化对于物性的影响：熔沸点，溶解度，颜色；



# 原子晶体，分子晶体

- 哪些单质和化合物以原子晶体形式存在？
  - 一些金属单质：锗Ge等；
  - 非金属化合物：氮化硼，碳化硅，二氧化硅；
  - 单质：金刚石，晶体硅；
- 哪些物质以分子晶体存在？
- 混合晶体



# 配位化合物与配位键





# 配位化合物

- 配位化合物的组成
  - 中心离子(原子)、配体、配位数、外层 (p132);
  - 常见配体的配位原子(p133-表4-1); 影响配位数的因素(p134);
- 配合物的命名
  - “阴离子”-“化或酸”-“阳离子”,
  - 配离子: “汉字数-配体名”-“合”-“中心离子名称”-“(中心离子氧化数罗马字)”
  - 无机-有机-阴离子-分子, 同类英文字母次序, 不同的配体用“.”分隔;



# 配合物结构

- 配合物的价键理论
  - 中心离子(原子)与配体以配位键结合，配体提供电子对，中心提供轨道；
  - 中心离子(原子)提供的往往是杂化轨道；
  - 中心离子(原子)的轨道杂化形式决定了配合物的空间构型(p136, 表4-2);
  - 配位数2, 4, 6的配合物的空间结构、轨道电子排布(p17-138);
  - 内轨型(低自旋, 稳定, 低磁矩, 强场)外轨型(高自旋, 高磁矩, 弱场)电子排布特点;
  - 磁矩公式:  $\mu \approx \sqrt{n(n+2)}$  (B.M.), n为单电子数量



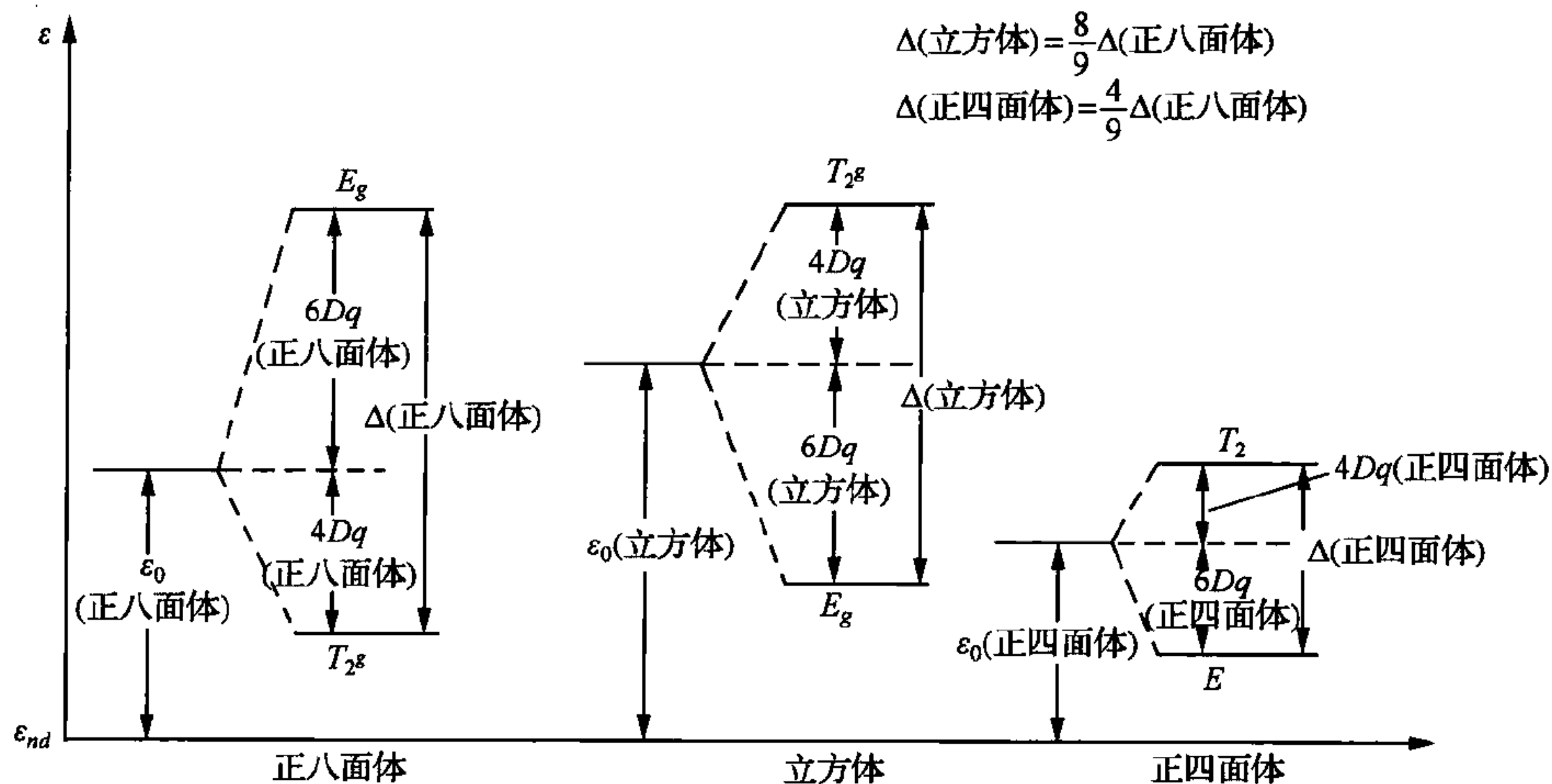
表 8-1 配位单元的几何构型与中心轨道杂化的关系

配位数	轨道杂化类型	空间构型	实 例
2	$sp$	直线形	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+, \text{CuCl}_2^-$
3	$sp^2$	三角形	$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}, \text{Pb}(\text{OH})_3^-$
4	$sp^3$	四面体	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}, \text{Ni}(\text{CO})_4$
	$dsp^2$	正方形	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}, \text{AuCl}_4^-$
5	$sp^3d$	三角双锥	$\text{Fe}(\text{SCN})_5^{2-}, \text{FeF}_5^{2-}$
5	$dsp^3$	三角双锥	$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$
6	$sp^3d^2$	正八面体	$\text{FeF}_6^{3-}, \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$
6	$d^2sp^3$	正八面体	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$



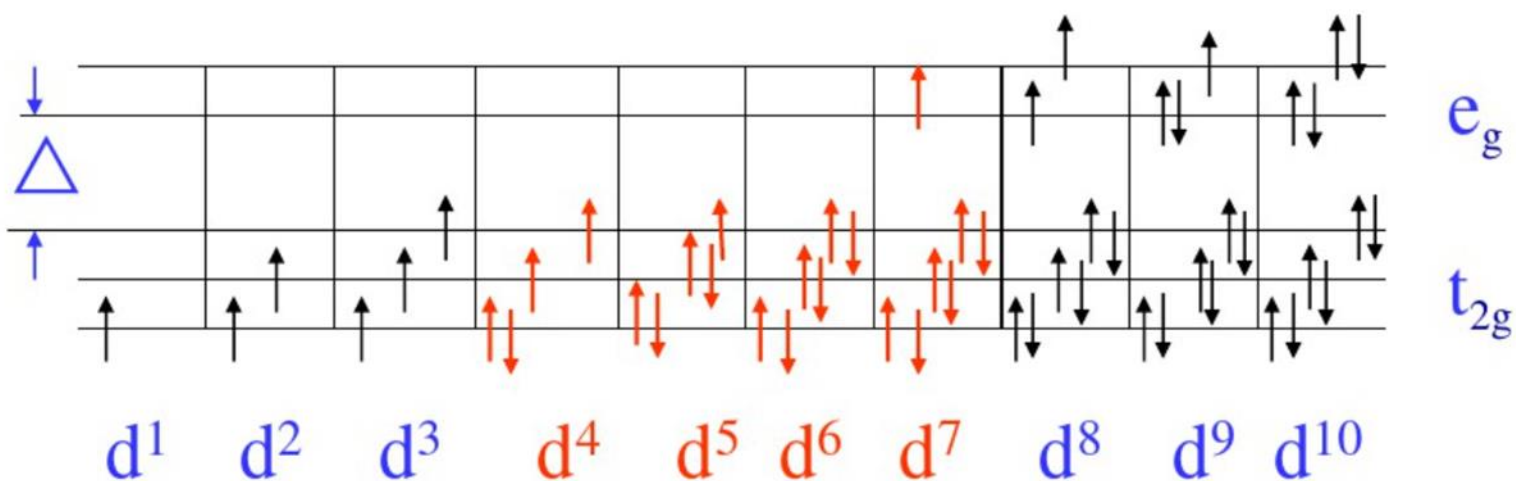
# 配合物的晶体场与配位场

- 晶体场理论：五条简并的d轨道因空间排斥作用而发生能级分裂；
- 晶体场分裂能： $\Delta_o = E(e_g) - E(t_{2g}) = 10Dq$  (八面体场)
- 电子成对能P：强场-  $\Delta_o > P$ , 弱场  $\Delta_o < P$ ;
- 晶体场稳定化能： $CFSE = (-4n_1 + 6n_2)Dq + (m_1 - m_2)P$  (八面体场)
- 配合物的分子轨道理论(p146);
- $\pi$ 键：配体 $\rightarrow$ 金属(一些弱场配体); 金属 $\rightarrow$ 配体(反馈 $\pi$ 键,强场), p148;

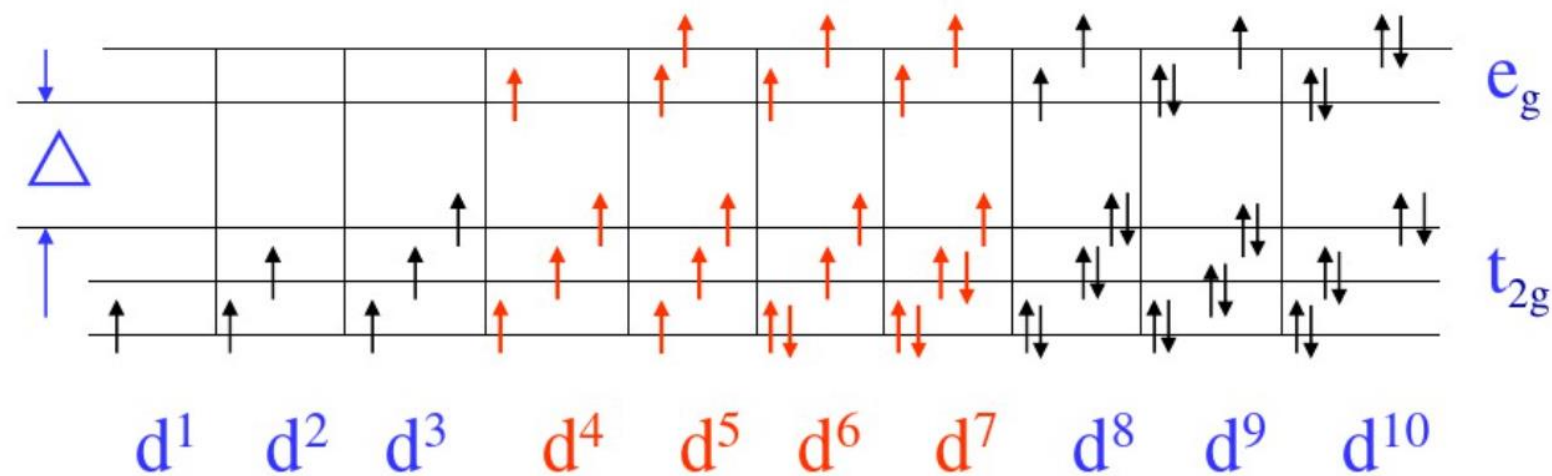




# 八面体场中电子在 $t_{2g}$ 和 $e_g$ 轨道中的分布



$$\Delta o > P$$



$$\Delta o < P$$



$d^n$	弱 场				强 场			
	构型	电子对数		CFSE	构型	电子对数		CFSE
		$m_1$	$m_2$			$m_1$	$m_2$	
$d^1$		0	0	$-4Dq$		0	0	$-4Dq$
$d^2$		0	0	$-8Dq$		0	0	$-8Dq$
$d^3$		0	0	$-12Dq$		0	0	$-12Dq$
$d^4$		0	0	$-6 Dq$		1	0	$-16 Dq+P$
$d^5$		0	0	$0 Dq$		2	0	$-20 Dq+2P$
$d^6$		1	1	$-4 Dq$		3	1	$-24 Dq+2P$
$d^7$		2	2	$-8 Dq$		3	2	$-18 Dq+P$
$d^8$		3	3	$-12Dq$		3	3	$-12Dq$
$d^9$		4	4	$-6 Dq$		4	4	$-6 Dq$
$d^{10}$		5	5	$0 Dq$		5	5	$0 Dq$



# 元素各论





# s区元素及其化合物

- H及其成键特征；
- 碱金属与碱土金属IA, IIA的元素中英文名称，元素符号；
- 碱金属与碱土金属的周期性；
- S区典型化合物，如氧化物、过氧化物、超氧化物的性质与反应；
- 对角线规则；



# p区元素及其化合物

- IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, 0族元素的中英文名称、元素符号；
- 金属元素与非金属元素在周期表中的位置，分界，周期性；
- 缺电子元素与缺电子化合物的判断；
- p区各族元素氧化物与含氧酸的比较；
- P区各族元素的卤化物的结构及中心原子的杂化形式；
- 常见化合物的结构，特别是中心原子的杂化形式；



# d区元素及其化合物

- IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB及VIII族元素的中英文名称，元素符号；
- d区各族元素的价电子构型；
- 第一至第四过渡系，铁系、轻铂系、重铂系的区分；
- 常见过渡元素的氧化数，如Fe, Cu, Cr, Mn等；
- 过渡元素配合物的颜色， $d^0, d^{10}$ 构型的离子的配合物是无色的；
- 卤化银与离子极化现象；