

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 Ψ 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，电子亲合能，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： σ 键， π 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

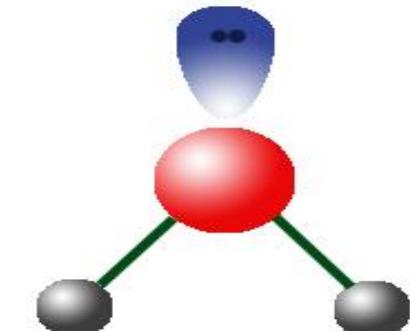
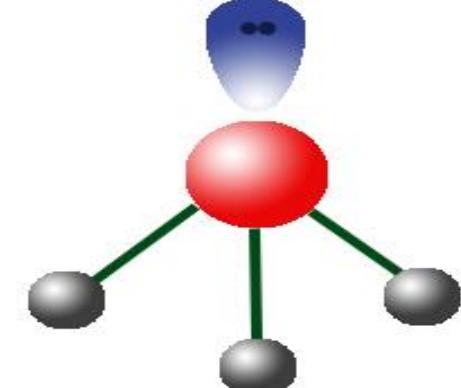
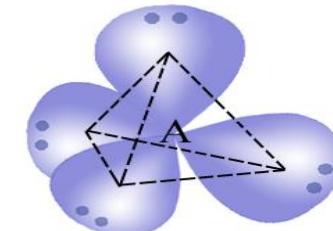
2.4 杂化轨道与分子空间构型

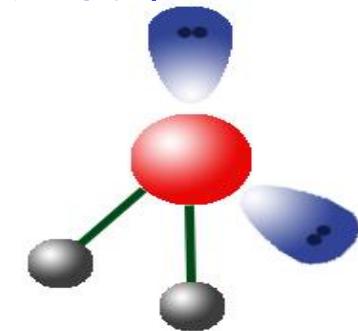
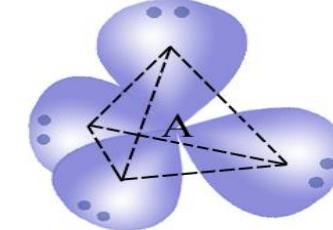
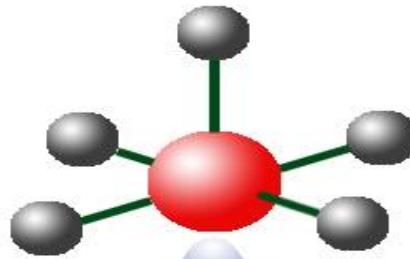
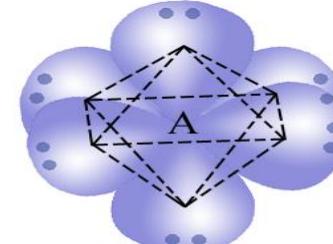
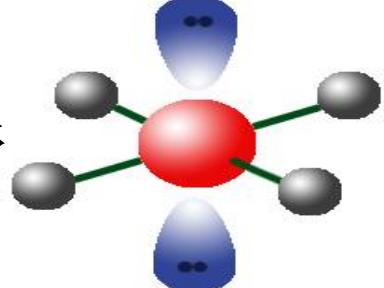
杂化轨道	杂化轨道数目	键角	分子几何构型	实例
sp	2	180°	直线形	BeCl ₂ , CO ₂
sp ²	3	120°	平面三角形	BF ₃ , AlCl ₃
sp ³	4	109.5°	四面体	CH ₄ , CCl ₄
sp ³ d	5	90, 120°	三角双锥	PCl ₅
sp ³ d ²	6	90°	八面体	SF ₆ , SiF ₆ ²⁻

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/电子对的空间构型

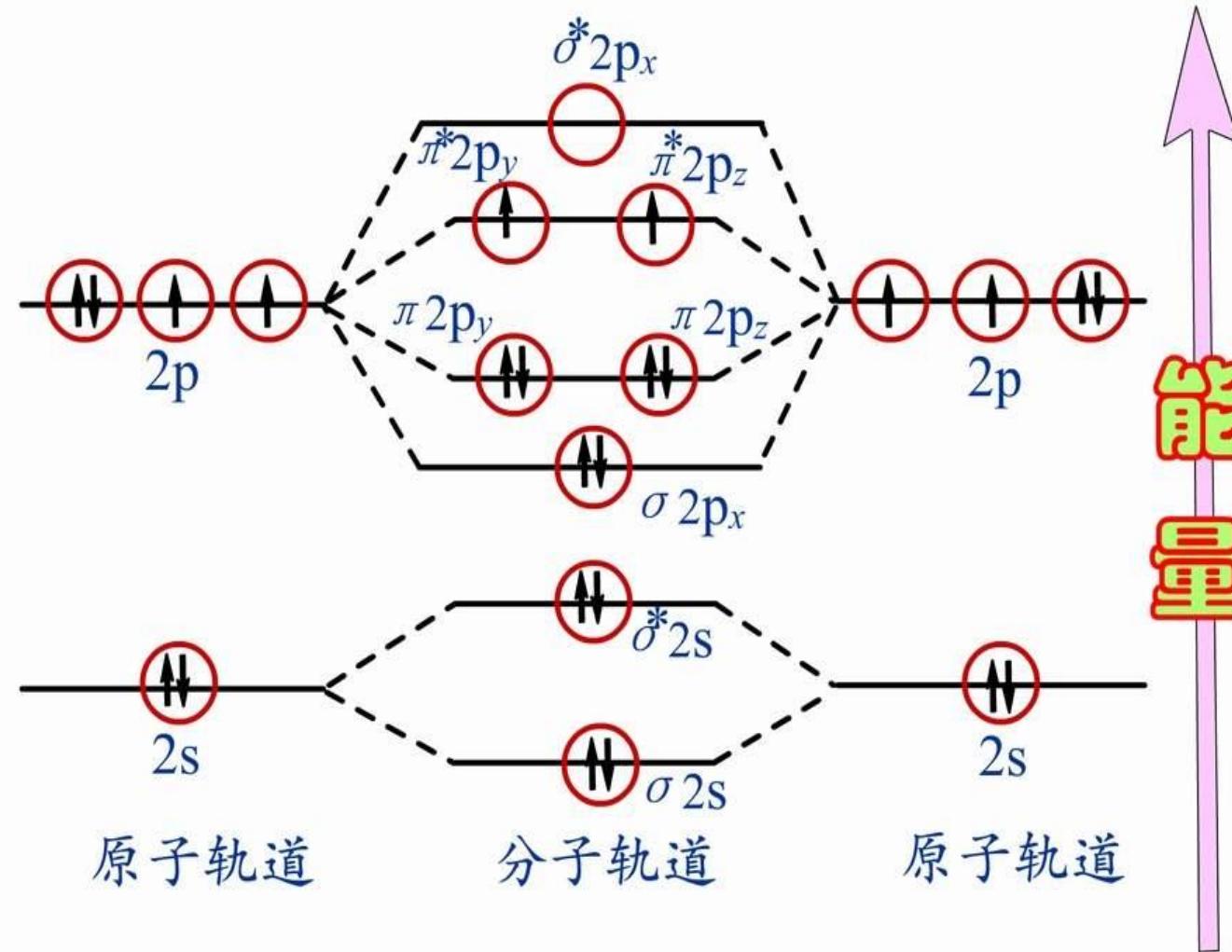
N	n	电子对的几何构型	分子的几何构型	实例
3	1	平面三角形 V形		<chem>SnCl2</chem>
4	1	四面体 三角锥	 	<chem>NH3</chem>

		电子对的 几何构型	分子的 几何构型	例
N	n	四面体	V形	 <chem>H2O</chem>
4	2			
6	1	八面体	四方锥	 <chem>IF5</chem>
				
6	2	八面体	平面正方形	 <chem>XeF4</chem>

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	SF_4
5	2	三角双锥	T形	ClF_3
5	3	三角双锥	直线形	XeF_2

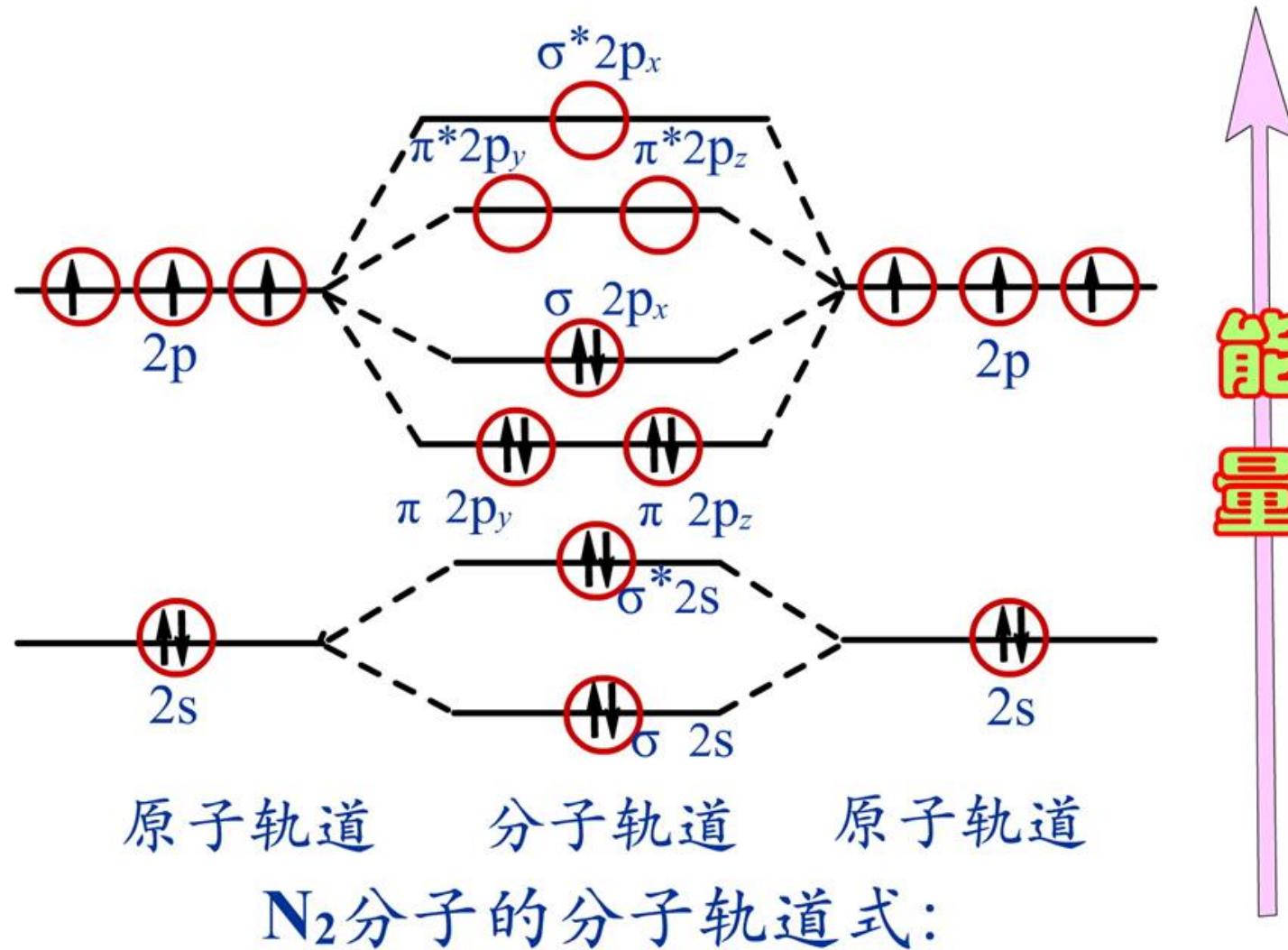
分子轨道理论

- 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；

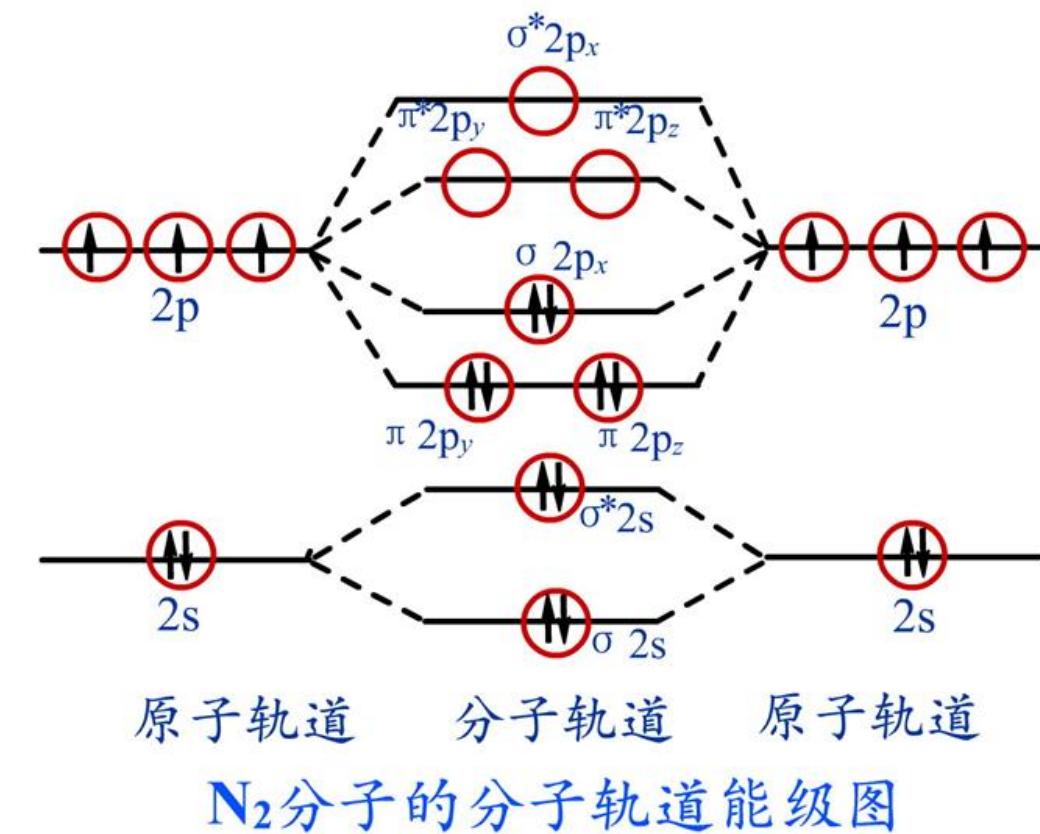
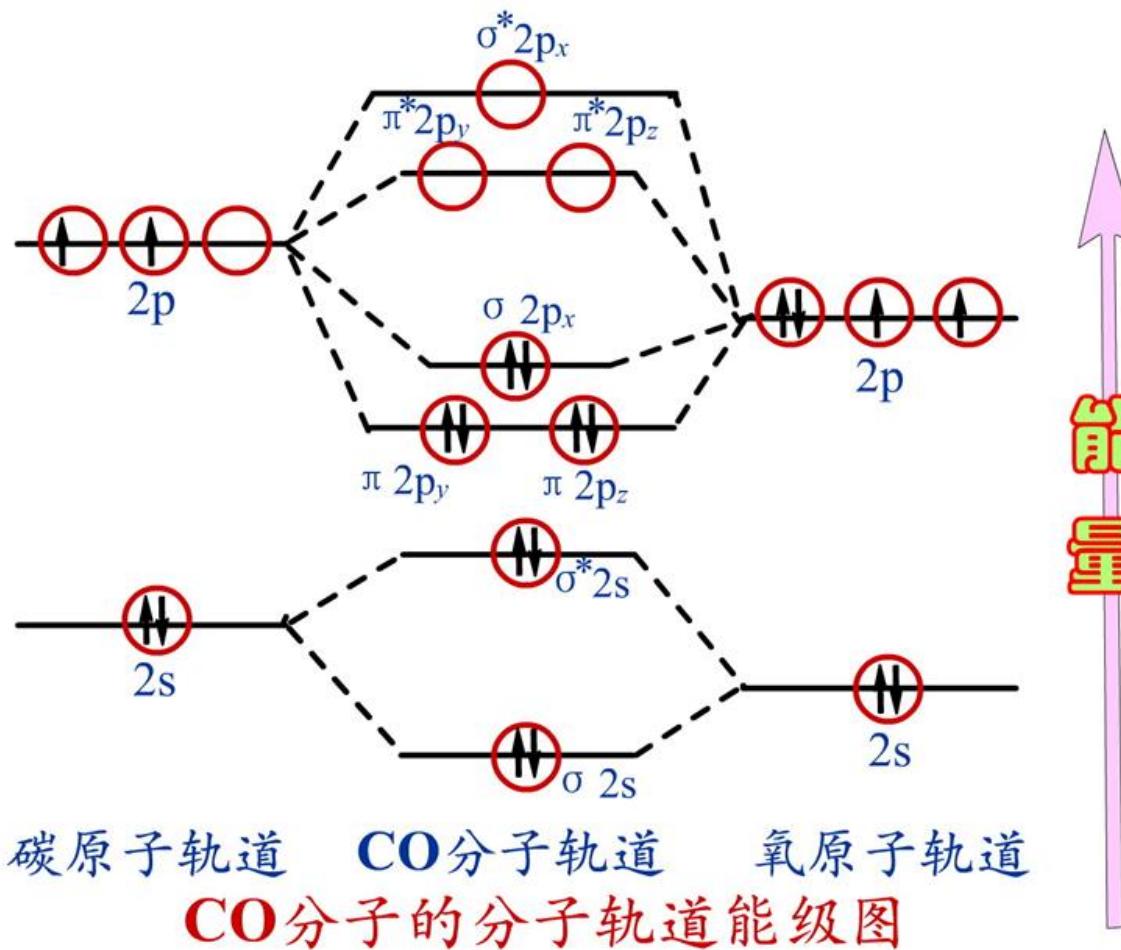


O₂分子的分子轨道式:

$$\text{KK}(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 \underline{(\sigma_{2p_x})^2} \underline{(\pi_{2p_y})^2} \underline{(\pi_{2p_z})^2} \underline{(\pi_{2p_y}^*)^1} \underline{(\pi_{2p_z}^*)^1}$$



$$\text{KK}(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 \underline{(\pi_{2p_y})^2} \underline{(\pi_{2p_z})^2} \underline{(\sigma_{2p_x})^2}$$



CO分子的分子轨道式:

$$KK(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\sigma_{2p_x})^2$$

离域π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 π 键
- 条件：① 参与形成离域 π 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。

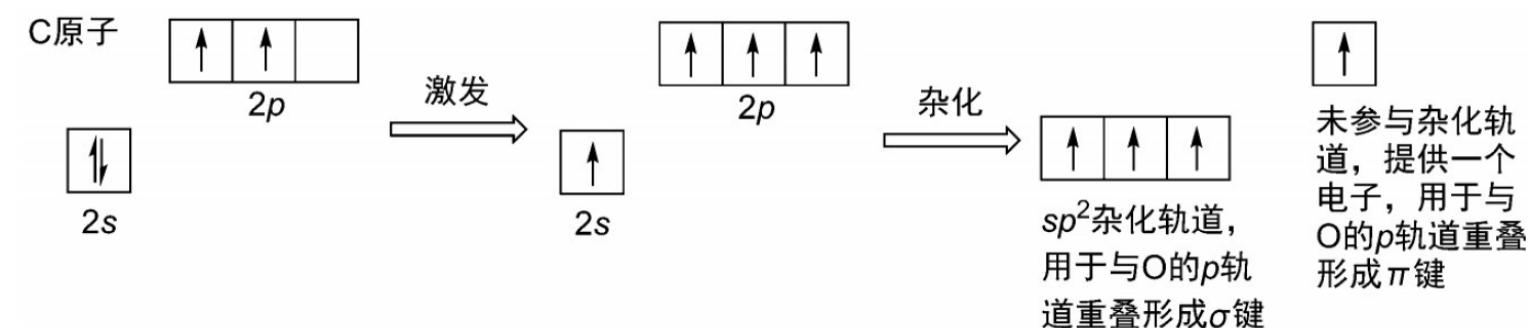
AB_n型分子离域π键

- 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。

CO₃²⁻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， π_4^6 。

表1 AB_n 型无机分子中离域 π 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</p>	离域 π 键	实例
AB_2	2	直线形	等性 sp	p_y 、 p_z	2个 π_3^4	CO_2 、 N_3^- 、 N_2O
	3	V形	不等性 sp^2	p_z	1个 π_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 π_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-}

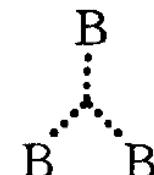
硼烷结构分析

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。 $B_n H_{n+m}$ 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 $B_n H_{n+m}$ 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 $B_n H_{n+m}$ 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:

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

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} ($n=4, m=6$)

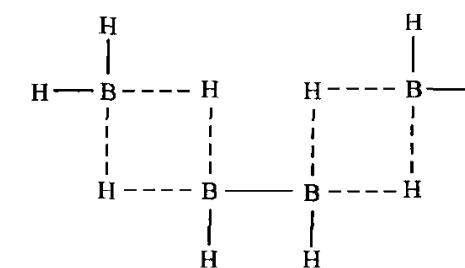
由(5-47)至(5-50)式, 可得二组解:

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

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

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	$B_I-B_{I\!I\!I}$	185 pm
$B-H$	119 pm	$B_I \cdots H$	133 pm
$B_{II} \cdots H$	143 pm	$\angle B_{II}B_IB_{II}$	98°

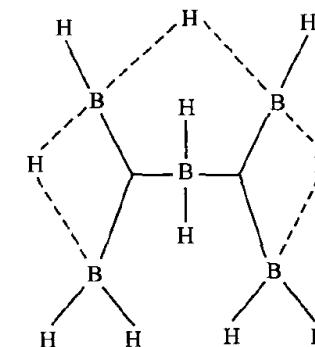
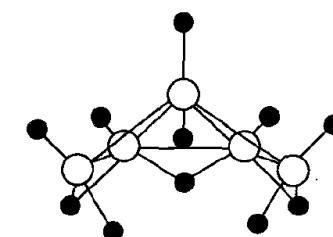
图 5-36 B_4H_{10} 分子的结构($styx=4012$)(6) *styx* 分析法应用举例(三) B_5H_{11} ($n=5, m=6$)

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
$B \cdots B$	3	9	6
$B \cdots B$	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_(极性-极性)，诱导力_(极性-非极性)，色散力_(任意)
- 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

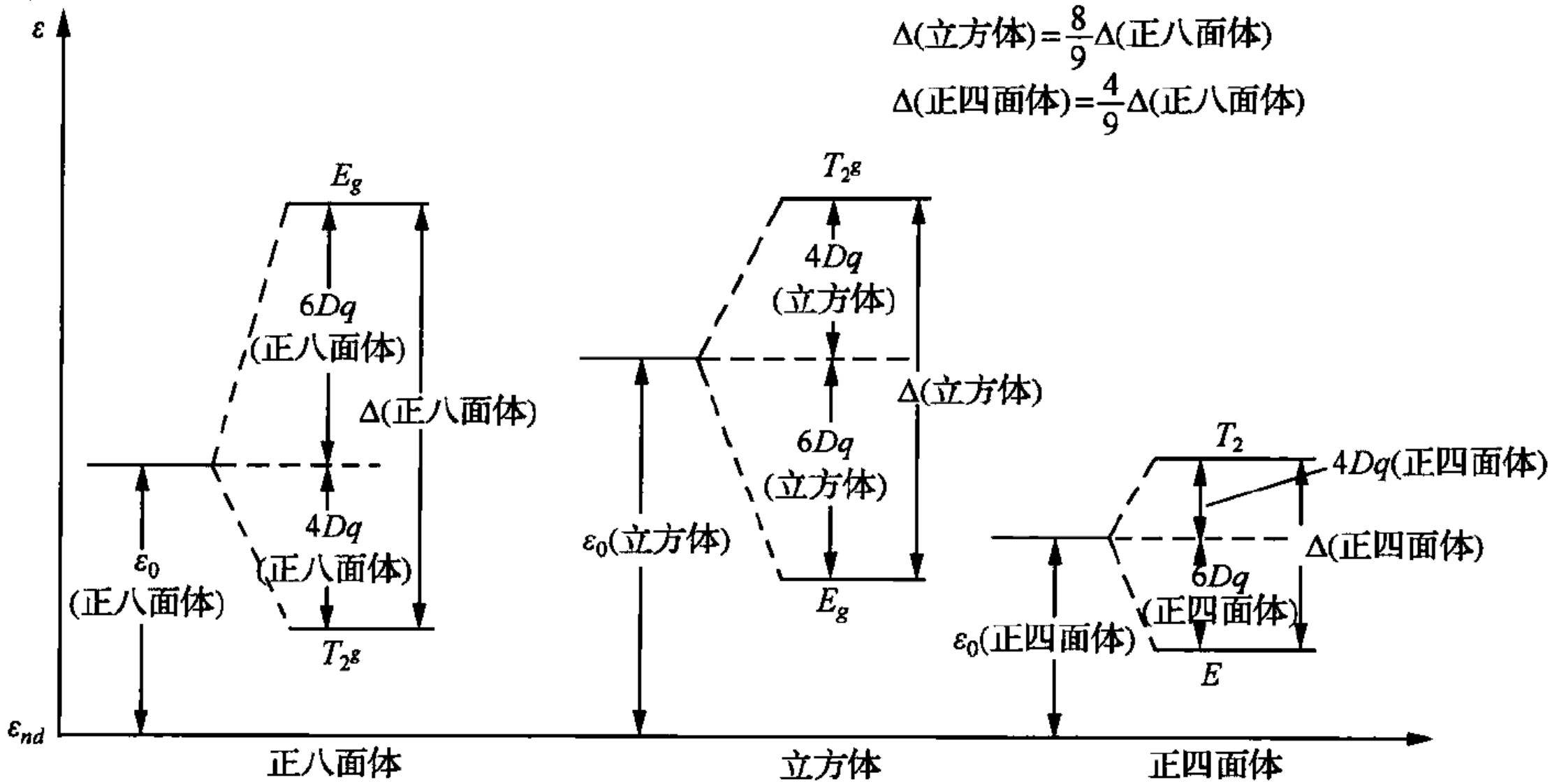
- 配合物的价键理论
 - 中心离子(原子)与配体以配位键结合，配体提供电子对，中心提供轨道；
 - 中心离子(原子)提供的往往是杂化轨道；
 - 中心离子(原子)的轨道杂化形式决定了配合物的空间构型(p136, 表4-2)；
 - 配位数2, 4, 6的配合物的空间结构、轨道电子排布(p17-138)；
 - 内轨型(低自旋, 稳定, 低磁矩, 强场)外轨型(高自旋, 高磁矩, 弱场)电子排布特点；
 - 磁矩公式： $\mu \approx \sqrt{(n(n+2))}$ (B.M.)，n为单电子数量

表 8-1 配位单元的几何构型与中心轨道杂化的关系

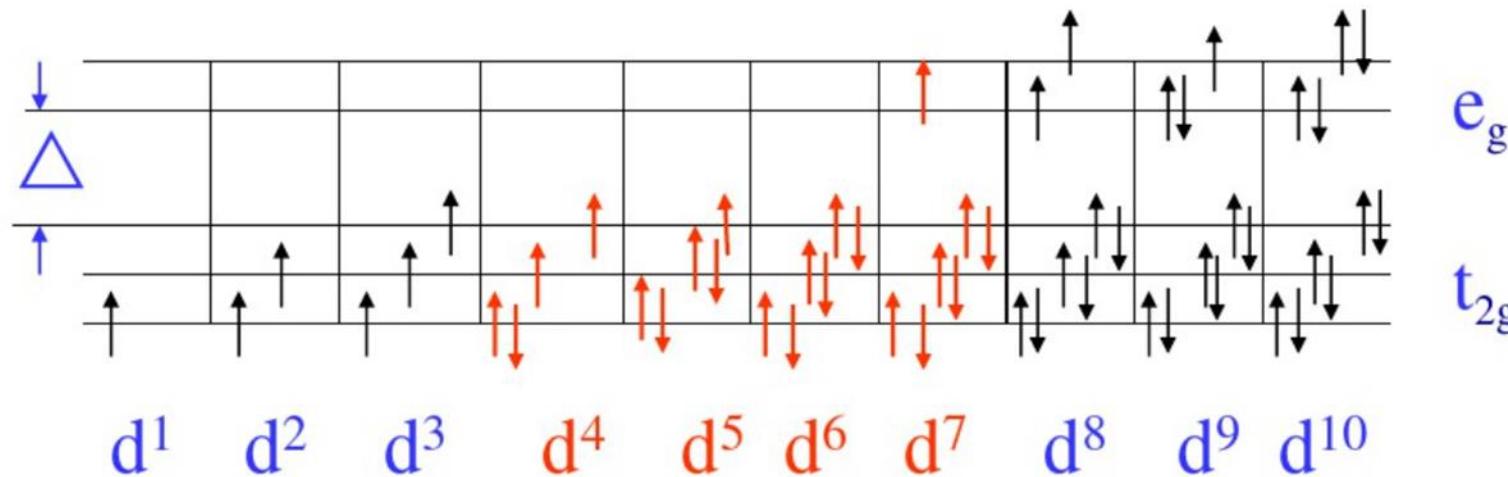
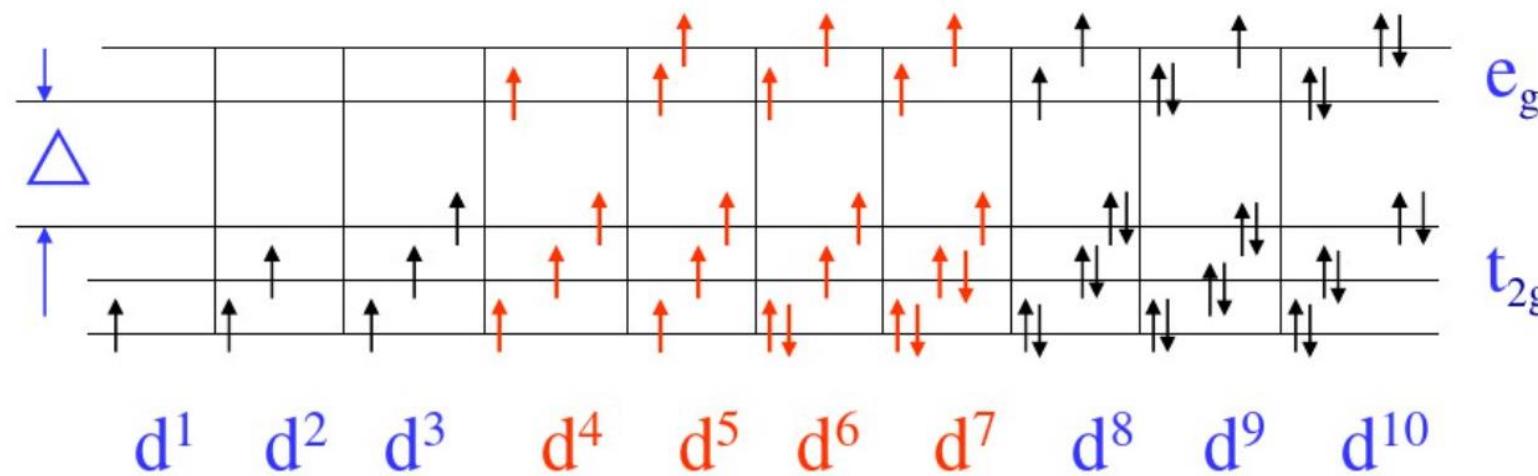
配位数	轨道杂化类型	空间构型	实 例
2	sp	直线形	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 CuCl_2^-
3	sp^2	三角形	$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$
4	sp^3	四面体	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$
	dsp^2	正方形	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 AuCl_4^-
5	sp^3d	三角双锥	$\text{Fe}(\text{SCN})_5^{2-}$ 、 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	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);
- π 键: 配体 → 金属(一些弱场配体); 金属 → 配体(反馈 π 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			CFSE	
	构型	电子对数		CFSE	构型	电子对数		
		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, VIIIB 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；