



普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材

无机及分析化学 学习指导

魏 琴 主编



科学出版社

013065718

061-42
34

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材

无机及分析化学学习指导

魏 琴 主编



科学出版社

北京



北航

C1672767

061-42
34

013062118

内 容 简 介

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材《无机及分析化学教程》(科学出版社,2010)的配套参考书,其章节顺序与理论教材一致,内容主要包括各章的知识要点、例题解析、练习题和练习题答案。本书还有模拟自测题及参考答案,便于学生自测。

本书可作为高等学校无机及分析化学、普通化学、无机化学、分析化学等课程的教学参考书,也可作为备考相关专业研究生的复习资料,还可作为大专、成教等学生的化学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学学习指导/魏琴主编. —北京:科学出版社,2013.8
普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材
ISBN 978-7-03-038314-3

I. ①无… II. ①魏… III. ①无机化学-高等学校-教学参考资料②分析化学-高等学校-教学参考资料 IV. ①O61②O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 187174 号

责任编辑:丁 里 / 责任校对:彭 涛
责任印制:阎 磊 / 封面设计:迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 8 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2013 年 8 月第一次印刷 印张:15

字数:379 000

定价:39.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《无机及分析化学学习指导》

编写委员会

主 编 魏 琴

副主编 吴 丹 朱沛华

编 委(按姓氏汉语拼音排序)

陈艳丽 李艳辉 李月云 罗川南

马洪敏 魏 琴 吴 丹 朱沛华

前 言

无机及分析化学是化学、化学工程与工艺、制药工程、材料科学与工程、环境科学与工程、生物科学与工程等专业不可缺少的一门化学基础课。本课程内容广泛,具有较强的理论性和应用性。根据课程的特点,编者结合多年的教学经验,编写了与普通高等教育“十一五”国家级规划教材《无机及分析化学教程》(科学出版社,2010)配套的《无机及分析化学学习指导》。其目的在于使教师和学生更准确地把握与理解教材内容,解决学生在学习过程中遇到的问题。在编写过程中,着重体现以下几点:

(1) 知识要点归纳了各章的主要内容、重点难点及学习方法,例题与练习题分为基本题和扩展提高题,以适应不同院校、不同层次学生的学习需要。练习题的题型多样化,包括填空题、选择题、简答题和计算题,引导学生灵活应用基础知识。

(2) 例题与练习题以加强基础、培养能力为原则,强化基础知识和基本技能的训练,注重结合实际,使学生能举一反三,深入了解和掌握理论教学内容。

(3) 例题与练习题主要是从现行教科书中精心提炼、筛选出来的,题目具有典型性、代表性,内容编排由浅入深,重点突出,便于学生掌握课程内容。

(4) 精编的模拟自测题及参考答案对学生自我测试学习效果和报考研究生均有十分重要的参考价值,能激发学生的学习兴趣,做到精益求精。

本书由无机及分析化学课程组教师根据多年的教学实践经验,参考相关的教材及论著编写而成。本书由魏琴担任主编,吴丹、朱沛华担任副主编,参加编写的有马洪敏、陈艳丽、李月云、李艳辉、罗川南等,李燕及张勇进行了认真校对,全书由魏琴统编定稿。

在本书的出版过程中,得到了各兄弟院校专家的大力支持和帮助,在此表示衷心的感谢。

限于编者的水平,书中难免有疏漏和不妥之处,敬请广大师生和专家批评指正。

编 者

2013年5月

目 录

前言

第一章 绪论	1
第二章 原子结构与元素周期律	3
第三章 化学键与分子结构	15
第四章 定量分析的过程	30
第五章 误差与数据处理	39
第六章 酸碱反应与酸碱滴定法	50
第七章 配位反应与配位滴定法	70
第八章 氧化还原反应与氧化还原滴定法	89
第九章 沉淀反应与沉淀滴定法和重量分析法	106
第十章 s 区元素	121
第十一章 p 区元素	131
第十二章 ds 区元素	152
第十三章 d 区元素	166
第十四章 f 区元素	187
第十五章 吸光光度法	194
第十六章 定量分析中常用的分离方法	206
模拟自测题	215
模拟自测题参考答案	225
主要参考文献	232

内容纲要

第一章 绪 论

绪论

知识要点

学习指导

知识要点

一、化学对人类生活的重要性

化学对人类社会发展的贡献是多方面和全方位的,从人类的衣食住行到高科技发展的各个领域,都留下了化学研究的足迹,人类享受着化学的成果。例如,衣着上,大量的化学合成纤维代替了天然纤维;各种化工颜料用于印染,使服装色彩更加绚丽;饮食上,各种化学添加剂的使用使食品的色、香、味更加诱人;在食品中强化了维生素等各种营养物质,使食品营养更丰富。现代建筑更是离不开水泥、钢筋、涂料等合成材料。人们出行利用的交通工具也离不开化学材料和燃料。另外,在发展新材料学、新能源与可再生能源科学技术、生命科学技术、信息科学技术及有益于环境的高新技术中,化学都发挥了十分重要的作用。

二、化学的研究内容及其分类

化学研究的内容主要是物质的化学运动,即物质的化学变化的发生。

分支学科	研究对象
无机化学	研究周期表中除碳元素以外的所有元素及其化合物
有机化学	研究碳氢化合物及其衍生物
分析化学	研究物质化学组成的定性鉴定、定量测定及化学结构的确定
物理化学	借助物理的理论和研究方法研究物质的结构与性质的关系,化学反应进行的方向和限度,化学反应的速率和机理等基本规律
高分子化学	研究高分子化合物的结构、性能、合成方法、加工成型及应用等

三、化学发展简史与发展趋势

化学作为一门基础学科,在科学技术和社会生活的各个方面正发挥着越来越大的作用。从古至今,伴随着人类社会的进步,化学的历史发展经历了三个时期。

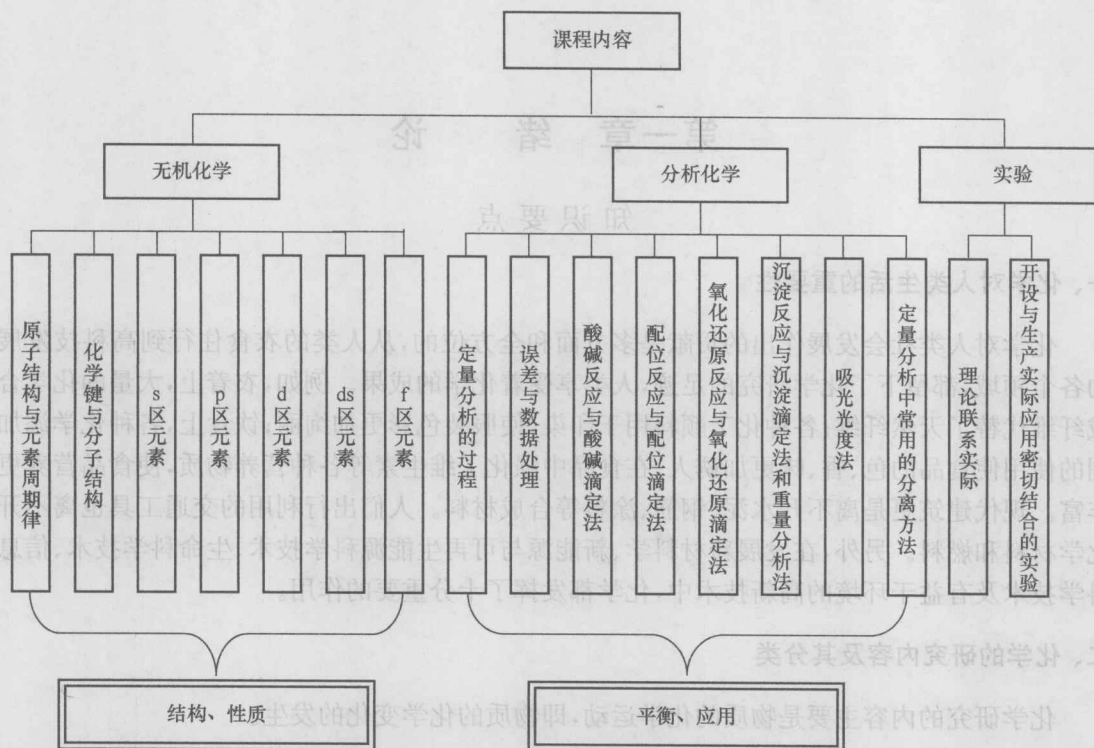
(1) 古代化学:①实用和自然哲学时期(~公元前后);②炼金术、炼丹时期(公元前后~1500年);③医化学时期(1500~1700年);④燃素学说时期(1700~1774年)。

(2) 近代化学:这一时期建立了不少化学基本定律。

(3) 化学的现状。

四、无机及分析化学课程的主要内容及其学习要求

无机及分析化学主要介绍无机化学和分析化学等学科的基础知识、基本原理和基本操作技术。该课程整合优化了无机化学和分析化学的内容。无机及分析化学是化学、化学工程与工艺、制药工程、材料科学与工程、环境科学与工程、生物科学与工程等许多专业必不可少的一门化学基础课。其课程内容如下:



总目标:掌握必需的化学基本知识、基本理论、基本技能。培养学生科学思维,灵活运用知识、分析问题和解决问题的能力,为后续课程的学习和学生将来从事相关工作打下扎实的理论基础。

理论学习要求:

- (1) 课前预习。
- (2) 课堂认真听讲,做好课堂笔记,注明学习中的问题。
- (3) 课后复习,及时进行归纳总结。
- (4) 学会独立思考,培养学习习惯,提高学习能力。

实验总体要求:以能力培养为核心,掌握无机及分析化学基本实验技能。通过实验深化理论问题的理解和记忆,既可培养学生的动手能力,又可提高学生分析问题和解决问题的能力。

- (1) 多动手,勤思考。
- (2) 注意实验现象的观察,准确记录实验现象和实验数据。
- (3) 加强分析化学的基本操作技能的训练。
- (4) 书写实验报告,总结实验中的经验和教训。

第二章 原子结构与元素周期律

I. 知识要点

一、原子结构的经典模型

1. 卢瑟福的原子模型

卢瑟福模型的基本论点:

- (1) 原子由原子核和电子构成。
- (2) 原子核体积很小,带正电荷,但几乎集中了原子的全部质量。
- (3) 电子绕核做圆周运动,并有不同的运动轨道,就像行星绕太阳运动。

2. 氢原子光谱

任何原子被高温或其他方法激发时,都可以给出原子光谱,而且每种原子都有自己的特征光谱。氢原子光谱的谱线频率不是任意变化的,而是随着两个正整数的改变而做跳跃式的变化,各条谱线所处的频率有一个确定的关系式:

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

式中: $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$; $R = 109\,739.309\text{ cm}^{-1}$, 称为里德伯常量。

3. 玻尔氢原子模型

玻尔氢原子模型建立在以下几点假设的基础上:

(1) 在原子中,电子不能沿着任意的轨道绕核旋转,而只能在某些特定的、符合一定条件的圆球形轨道上运动。电子在满足该条件的轨道上运动时并不放出能量,每一个轨道所具有的能量状态称为一个能级。

(2) 电子的轨道离核越远,其能量也就越高。在稳定状态下,所有的电子尽可能处在离原子核最近的轨道上,以使得整个原子具有较低的能量。当外界给予电子能量时,即电子受到激发时,电子就会跃迁到离核较远的轨道上,此时电子处于激发状态。

(3) 只有当电子从高能激发态跃迁到低能稳定态时,原子才会以光子的形式向外放出能量。光子的能量大小为电子跃迁时高低能级的差值,即 $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$ 。

玻尔理论能较好地解释氢原子光谱产生的原因和规律性。但玻尔理论仍然没有完全脱离经典理论的影响,不能解释多电子原子、分子或固体的光谱,不能解释光谱线在磁场中还可以分裂为几条谱线。

二、微观粒子运动的特殊性

1. 波粒二象性

1924 年德布罗意预言微观粒子也具有波粒二象性,其波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

2. 测不准原理

德国物理学家海森伯提出微观粒子的位置与动量之间存在测不准关系,即

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$$

式中: h 为普朗克常量, $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; Δx 和 Δp 分别为位置和动量的不确定量。

三、核外电子运动状态的量子力学模型

1. 薛定谔方程

薛定谔方程是微观粒子运动所遵循的基本方程:

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

这是一个二阶偏微分方程。式中: h 为普朗克常量; m 为粒子的质量; E 为粒子的总能量; V 为粒子的势能; Ψ 为波函数,是三维空间(x, y, z)的函数,用于描述核外电子的运动状态。

解方程就是要解出微观粒子(如电子)每一种可能的运动状态所对应的波函数 Ψ 和能量 E , 方程的每一个合理的解 Ψ 就代表体系中电子的一种可能的运动状态。薛定谔方程的数学解很多,但只有少数数学解是符合电子运动状态的合理解。

2. 四个量子数

1) 主量子数 n

意义:描述原子中电子出现概率最大区域离核的远近。

取值: $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots, \infty$ 。

符号: $K, L, M, N, O, P, \dots$ 。

单电子体系,核外电子的能量由核电荷数 Z 及主量子数 n 决定。

2) 角量子数 l

意义:表示同一电子层中有不同的亚层;确定原子轨道的形状;在多电子原子中和主量子数一起决定电子的能量。

取值: $l=0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ 。

符号: $s, p, d, f, g, \dots$ 。

3) 磁量子数 m

意义:决定原子轨道或电子云在空间的伸展方向。

取值: $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 共 $2l+1$ 个。

4) 自旋量子数 m_s

意义:描述核外电子的自旋状态。

取值: $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ 。

综上所述,要完整表示原子核外一个电子的运动状态,必须同时指明四个量子数 n, l, m 和 m_s , 而三个量子数 n, l, m 可以确定一条原子轨道。量子数与原子轨道的关系如下:

n	l	轨道	m	轨道数	轨道总数 n^2
1	0	1s	0	1	1
2	0	2s	0	1	4
	1	2p	+1, 0, -1	3	
	0	3s	0	1	
3	1	3p	+1, 0, -1	3	9
	2	3d	+2, +1, 0, -1, -2	5	
	0	4s	0	1	
4	1	4p	+1, 0, -1	3	16
	2	4d	+2, +1, 0, -1, -2	5	
	3	4f	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	7	
	0	5s	0	1	

3. 波函数(原子轨道)及概率密度函数(电子云)图

1) 波函数(原子轨道)及概率密度函数的径向分布图

波函数 $\Psi(r, \theta, \varphi)_{n,l,m} = R(r)_{n,l} \cdot \Theta(\theta)_{l,m} \cdot \Phi(\varphi)_m$ 中, $R(r)_{n,l}$ 部分只是变量 r 的函数, 称为径向波函数。 $D(r) = |R(r)_{n,l}|^2 \cdot 4\pi r^2$, 是在半径为 r 的球面上电子出现的概率密度大小的函数, 称为概率密度函数的径向分布函数。

对于任何一种原子轨道, 其概率密度沿径向分布函数, 出现最大值的个数应为 $n-l$ 个, 出现节面的个数应为 $n-l-1$ 个。

2) 波函数(原子轨道)及概率密度函数的角度分布图

波函数 $\Psi(r, \theta, \varphi)_{n,l,m} = R(r)_{n,l} \cdot \Theta(\theta)_{l,m} \cdot \Phi(\varphi)_m$ 中, $Y(\theta, \varphi)_{l,m} = \Theta(\theta)_{l,m} \cdot \Phi(\varphi)_m$ 部分只与角度有关, 称为波函数的角度函数。其绝对值的平方称为概率密度的角度分布函数。

原子轨道的形状与概率密度分布的形状类似。明显不同的是, 原子轨道有正、负区域之分, 而概率密度分布则无正、负之分。原子轨道略“胖”, 而概率密度分布则略“瘦”。

四、基态多电子原子的电子层结构

1. 多电子原子的波函数

1) 多电子原子波函数的中心场近似理论

多电子原子中电子不仅受到原子核的吸引, 还受到其他电子的排斥作用。这就使得薛定谔方程中, 势能部分的表达式包含了复杂的电子间相互作用势能关系式, 从而使该方程无法从理论上得到精确的解。为了求解多电子原子的波动方程, 产生了许多近似方法。其中较为简单且易于理解的是中心场近似理论。中心场近似理论把电子之间相互排斥作用近似地看成抵消一部分原子核电荷对指定电子的吸引。把其他电子对某个选定电子的排斥作用归结为对核电荷的抵消作用, 称为屏蔽效应。其轨道能量高低的表达式为

$$E_n = -13.6 \frac{Z^*{}^2}{n^2} (\text{eV})$$

式中: Z^* 为有效核电荷数, $Z^* = Z - \sigma$, σ 称为屏蔽常数。

2) 斯莱特规则

多电子原子轨道能量的高低,除与主量子数 n 有关,还与屏蔽常数 σ 的大小有关。屏蔽常数 σ 可以利用斯莱特规则计算。

斯莱特规则将多电子原子的原子轨道分为以下几组:

(1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d), (4f), (5s, 5p), (5d), (5f)

(1) 除 1s 组中 2 个电子间的相互屏蔽常数 $\sigma = 0.30$ 外,其他各组中,同组电子间的相互屏蔽常数 $\sigma = 0.35$ 。

(2) 外层电子对内层电子不产生屏蔽作用,内层电子对外层电子有强烈的屏蔽作用。

(3) 当被屏蔽电子为 ns, np 组时,则其左侧主量子数为 $(n-1)s, (n-1)p$ 组的各电子对其屏蔽作用为 $\sigma = 0.85$;其他各内层的电子对其屏蔽作用为 $\sigma = 1.00$ 。

(4) 当被屏蔽电子为 nd 或 nf 组时,则其左侧所有的电子对其屏蔽作用均为 $\sigma = 1.00$ 。

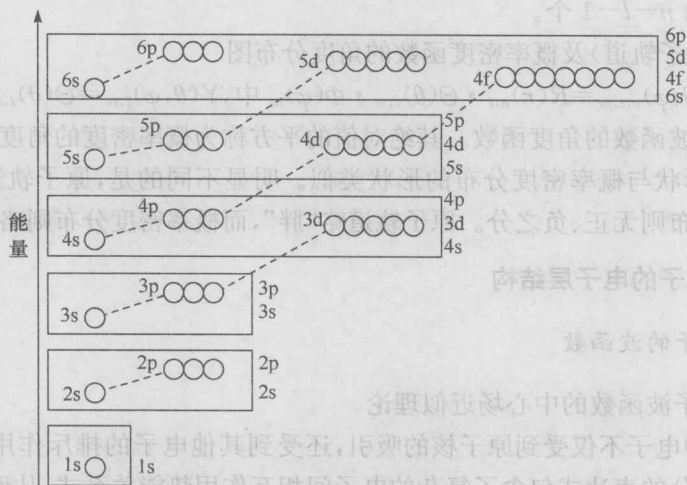
3) 能级交错与穿透效应现象

外层某些电子亚层轨道的能量低于内层某些轨道能量的现象称为能级交错现象。例如, 4s 轨道能量比 3d 轨道能量低。

电子为反抗屏蔽效应,而更趋近于核的这种现象称为穿透效应。 n 相同, l 越小,电子在核附近出现的机会越多(穿透效应越强),它受到的屏蔽作用就越小,受核引力越强, E 越低。

2. 多电子原子轨道的近似能级图

鲍林总结出多电子原子中原子轨道能级图,以表示各原子轨道之间能量的相对高低顺序。



3. 多电子原子核外电子排布规则

多电子原子核外电子排布一般遵守以下规则。

(1) 能量最低原理:电子在填充时,优先占据能量最低的原子轨道,这样可使整个原子的能量最低。

(2) 泡利不相容原理:每一个原子轨道中最多只能容纳两个电子,且这两个电子必须是自旋方向相反的。由此可知,一个电子层中可容纳的最大电子数为 $2n^2$ 个。

(3) 洪德规则:当电子在能量相同的轨道上填充,即在同一个能级上填充时,应尽可能以自旋相同的方式占据尽可能多的轨道。特例:当一个能级处于全充满或半充满状态时相对比较稳定。

五、元素周期律与元素周期表

常见的元素周期表分为 3 个短周期(第一、二、三周期)和 3 个长周期(第四、五、六周期),还有 1 个不完全周期(第七周期);又分为 7 个主族(A 族)、7 个副族(B 族)、1 个Ⅷ族和 1 个零族。

1. 原子电子层结构与元素周期表的关系

1) 元素所在的周期与其电子层结构的关系

某一元素在周期表的哪一周,由其原子核外电子层结构中占据的最大电子层数 n 决定。

2) 元素所处的族与其电子层结构的关系

元素的最后一个电子若填充在 s 或 p 轨道上,则该元素为主族或零族元素,其所处的族数为:主族数=最外层($s+p$)电子个数($1\sim7$),零族电子个数为 8。

元素最后一个电子填充在 d 轨道上的为副族(B 族)元素。当最外电子层的 s 电子与次外层 d 电子总数为 $3\sim7$ 时,为ⅢB~Ⅶ族元素;为 $8\sim10$ 时,为Ⅷ族元素;为 $11\sim12$ 时,为ⅠB~ⅡB 族元素。

3) 周期表的分区

根据元素性质特点,一般将周期表划分为以下几个区域:

s 区	最后一个电子填充在 s 能级上的元素为 s 区元素,包括ⅠA 族和ⅡA 族 其结构特点: ns^1 和 ns^2 , s 区元素属活泼金属
p 区	最后一个电子填充在 p 能级上的元素为 p 区元素,包括ⅢA~ⅦA 族和零族元素 除氦外,其结构特点: $ns^2np^{1\sim6}$, p 区元素大部分是非金属
d 区	最后一个电子填充 d 能级上的元素为 d 区元素,包括ⅢB~ⅦB 族和Ⅷ族元素 其结构特点: $(n-1)d^{1\sim9}ns^{1\sim2}$
ds 区	最后一个电子填充在 d 能级上并且使 d 能级达到全充满结构和最后一个电子填充在 s 能级上并且具有内层 d 全充满结构的元素为 ds 区元素,包括ⅠB 族和ⅡB 族元素 其结构特点: $(n-1)d^{10}ns^{1\sim2}$ 。通常将 ds 区元素和 d 区元素合在一起,称为过渡元素
f 区	最后一个电子填充在 f 能级上的元素为 f 区元素,包括镧系元素和锕系元素 其结构特点: $(n-2)f^{1\sim14}(n-1)d^0ns^2$ 。通常称 f 区元素为内过渡元素

2. 元素基本性质的周期性变化规律

1) 原子半径及其变化规律

根据原子存在状态不同,原子半径分为共价半径、金属半径、范德华半径。一般来说,范德华半径最大,金属半径比共价半径大。其变化规律如下:

(1) 在短周期中,原子半径从左向右逐渐减小,减小的幅度平均为 10 pm 左右。

(2) 在长周期中,原子半径的变化趋势与短周期相似,减小的幅度平均为 4 pm 左右。

(3) 在超长周期(第六周期与第七周期)中,半径减小的幅度更小。

(4) 在同一主族中,从上到下,原子半径随电子层数的增多而增大。

(5) 在同一副族中,从上到下,原子半径随电子层数的增多而增大。但是,第六周期过渡元素的原子半径基本与第五周期元素的原子半径相等。

2) 电离能及其变化规律

使某元素一个基态的气体原子失去一个电子形成正一价的气态离子时所需要的能量称为这种元素的第一电离能,用符号 I_1 表示。电离能越小,金属越容易失去电子,也就越活泼。其变化规律如下:

(1) 在同一周期中,从左到右元素的第一电离能在总趋势上依次增加。

特例:Be、N、Mg、P、As 等的 I_1 比后一个元素的 I_1 高。

(2) 在同一主族中,从上到下元素的第一电离能依次减小。

特例:第六周期各元素的电离能比第五周期各元素的电离能大(ⅢB族除外)。

电离能最小的是 Cs,而电离能最大的是 He。

3) 电子亲和能及其变化规律

一个基态的气态原子得到一个电子,形成气态负离子时所放出的能量称为该元素的第一电子亲和能,用符号 E_1 表示。电子亲和能用来衡量元素的非金属性。元素的电子亲和能越大,表示其得电子能力越强,越容易变为负离子。其变化规律如下:

(1) 在同一周期中,从左到右电子亲和能依次增大。

特例:元素 Be、Mg 等。

(2) 在同一主族中,从上到下电子亲和能减小。

反常:氧和氟的电子亲和能比同族中硫和氯的小。

4) 元素电负性及其变化规律

元素原子在分子中吸引电子的能力称为该元素的电负性。一般来说,在元素性质的讨论中,采用的是鲍林电负性数据。其变化规律如下:

(1) 在同一周期中,从左到右电负性增大。

(2) 在同一主族中,从上到下电负性减小。在副族元素中,变化规律不很明显。

电负性是指分子中成键原子吸引电子的能力(χ 无单位),而电子亲和能是指孤立的气态原子获得电子的能力。同一元素所处氧化态不同,电负性也不同。一般来说,高价态的电负性>低价态的电负性。周期表中电负性最大的是 F,电负性最小的是 Cs。

II. 例题解析

【例 2-1】 计算激发态氢原子的电子从第三能级层跃迁至第二能级层时所激发的辐射能的频率、波长及能量。

解 根据里德伯公式,得所激发的辐射能频率为

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 3.289 \times 10^{15} \times \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 4.568 \times 10^{14} (\text{s}^{-1})$$

波长为

$$\lambda = \frac{c}{\tilde{\nu}} = \frac{2.998 \times 10^8 \times 10^9}{4.568 \times 10^{14}} = 656.3 (\text{nm})$$

所激发的能量

$$E = h \tilde{\nu} = 6.626 \times 10^{-34} \times 4.568 \times 10^{14} = 3.027 \times 10^{-19} (\text{J})$$

【例 2-2】 下列各组量子数哪些是不合理的? 为什么?

(1) $n=2, l=1, m=0$; (2) $n=2, l=2, m=-1$;

(3) $n=3, l=0, m=0$;

(4) $n=3, l=1, m=1$;

(5) $n=2, l=0, m=-1$;

(6) $n=2, l=3, m=2$ 。

答 不合理的为(2)、(5)、(6)。 l 的取值只能小于 n , 因此(2)、(6)不合理。 m 的取值 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。 $l=0$ 时 m 只能等于 0 , 因此(5)不合理。

【例 2-3】 下列说法是否正确? 不正确的应如何改正?

(1) s 电子绕核运动, 其轨道为一圆周, 而 p 电子是走“8”字形的;

(2) 主量子数 n 为 1 时, 有自旋相反的两个轨道;

(3) 主量子数 n 为 4 时, 其轨道总数为 16, 电子层电子最大容量为 32;

(4) 主量子数 n 为 3 时, 有 3s、3p、3d 三个轨道。

答 (1) 不正确, 因为原子核外电子的运动并无一定的轨迹。从电子云图上看, s 电子云是球形对称的, p 电子云呈无柄哑铃形; 而它们的剖面图分别呈圆圈和“8”字形。

(2) 不正确, 主量子数 n 为 1 时, 只有 1 个轨道。

(3) 正确。

(4) 不正确, 主量子数 n 为 3 时, 有 1 个 3s 轨道、3 个 3p 轨道、5 个 3d 轨道共 9 个轨道。

【例 2-4】 利用斯莱特规则计算 P 原子最外层电子 s 电子和 p 电子的能量, 试求 P 原子的第一电离能。已知 $1 \text{ eV} = 96.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 P 原子的电子排布情况为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$; 按斯莱特规则将电子分组:

$$(1s)^2 (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^5$$

内层电子对 3s、3p 轨道被屏蔽的电子

$$\sigma_s = 1.00 \times 2 + 0.85 \times 8 + 0.35 = 9.15$$

$$\sigma_p = 1.00 \times 2 + 0.85 \times 8 + 0.35 \times 2 + 0.3 \times 2 = 10.1$$

所以

$$E_s = -\frac{13.6 \times (15 - 9.15)^2}{3^2} = -51.71 \text{ (eV)} = -4990 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$E_p = -\frac{13.6 \times (15 - 10.1)^2}{3^2} = -36.28 \text{ (eV)} = -3500 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

P 原子的第一电离能为失去一个 p 电子所需要的能量, 为 $3500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

【例 2-5】 写出 Fe 和 Fe^{2+} 的电子排布式。

答 Fe $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 或 $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$; Fe^{2+} $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ 或 $[\text{Ar}] 3d^6$ 。

注: 电子排布时先填充 4s 轨道, 后填充 3d 轨道, 失去电子时, 先失 4s 轨道上的电子再失 3d 轨道上的电子, 即有以下规律: 电子填充时, 按能级顺序填(由低到高); 失去电子时, 按电子层顺序失(由外到内)。

【例 2-6】 已知 M^{2+} 的 3d 轨道中有 5 个电子, 试推出:

(1) M 原子的核外电子排布;

(2) M 原子的最外层和最高能级组中电子数;

(3) M 元素在周期表中的位置。

答 (1) Mn $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ 。

(2) 最外层 2 个电子和最高能级组中 5 个电子。

(3) 处于第四周期ⅦB族。

【例 2-7】 某元素的价电子构型为 $3d^5 4s^1$, 指出其在周期表中的位置(区、周期和族)及该元素可呈现的最高氧化数。

答 元素位于 d 区、第四周期ⅦB族, 最高氧化数为 +6。

【例 2-8】 试用原子结构理论解释下列实验事实:

(1) 稀有气体的第一电离能在每一周期中是最高的;

(2) P 的第一电离能大于 S 的第一电离能;

(3) O 原子的第一电子亲和能小于 S 原子的第一电子亲和能;

(4) C 原子的第一电子亲和能大于 N 原子的第一电子亲和能。

答 (1) 稀有气体的价电子层结构已经达到 2 电子或 8 电子的稳定结构, 很难失去或得到电子。

(2) 电离能的大小主要取决于原子核电荷数、原子半径以及原子的电子层结构。P 的电子层结构为 $3s^2 3p^3$, 处于半充满的稳定结构, 不易失去或得到电子; S 的电子层结构为 $3s^2 3p^4$, 容易失去一个电子, 形成半充满的稳定结构, 所以 P 的第一电离能大于 S 的第一电离能。

(3) O 原子的半径过小, $2s$ 、 $2p$ 轨道电子云密度过高, 当得到一个电子形成一价负离子时, 电子之间的相互排斥使得释放能量减少; S 原子的半径较大, 且 $3s$ 、 $3p$ 轨道电子云密度相对松散, 得到电子时, 电子之间的排斥作用小, 释放的能量较多, 从而使得第一电子亲和能比 O 原子的第一电子亲和能大。

(4) 由于 N 原子半径过小, 得到电子形成一价负离子时, 电子之间排斥能降低了其释放的能量, 使得第一电子亲和能较小; 另外, N 原子的电子层结构是 $2s^2 2p^3$, p 轨道处于半充满的稳定状态, 难以失去或得到一个电子形成离子。C 原子的半径较大, 得到电子形成一价负离子时电子排斥能小, 而且, C 原子的电子层结构为 $2s^2 2p^2$, 容易得到一个电子形成半充满的稳定结构。所以, C 原子的第一电子亲和能大于 N 原子的第一电子亲和能。

【例 2-9】 有 A、B、C、D 四种元素。其中 A 属第五周期, 与 D 可形成原子个数为 1:1 或 1:2 的化合物; B 为第四周期 d 区元素, 最高氧化数为 7; C 和 B 是同周期元素, 具有相同的最高氧化数; D 的电负性仅小于元素氟。给出 A、B、C、D 四种元素的元素符号, 并按电负性由大到小的顺序排列。

答 A. Sr (Sn), B. Mn, C. Br, D. O。

电负性: $D > C > B > A$ 。

【例 2-10】 A、B、C 三种元素的原子, 最后一个电子填充在同一能级组中, B 的核电荷数比 A 多 11 个, C 的质子比 B 多 5 个; 1 mol A 单质与水反应生成 1 g H_2 , 同时转化为具有 Ar 原子电子层结构的离子。试判断 A、B、C 各为何种元素。写出 A、B 分别与 C 反应时生成物的化学式。

答 A. K, B. Zn, C. Br。

生成物的化学式为 KBr 和 $ZnBr_2$ 。

【例 2-11】 试判断满足下列条件的元素有哪些, 写出它们的电子排布式、元素符号和中、英文名称。

(1) 有 6 个量子数 $n=3, l=2$ 的电子, 有 2 个量子数 $n=4, l=0$ 的电子;

- (2) 第五周期的稀有气体元素;
- (3) 第四周期的第六个过渡元素;
- (4) 电负性最大的元素;
- (5) 基态 4p 轨道半充满的元素。

答 (1) Fe: 铁、ferrum、 $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$ 。
 (2) Xe: 氙、xenon、 $[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^6$ 。
 (3) Fe: 铁、ferrum、 $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$ 。
 (4) F: 氟、fluorin、 $1s^2 2s^2 2p^5$ 。
 (5) As: 砷、arsenic、 $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^3$ 。

III. 练习题

一、填空题

1. 由于微观粒子具有_____性和_____性,所以对微观粒子的运动状态只能用统计规律说明,原子核外电子的运动状态可用_____描述。
2. 在氢原子的激发态中,4s 和 3d 状态的能量高低次序为 E_{4s} _____ E_{3d} ;对于钙原子,能量高低次序为 E_{4s} _____ E_{3d} 。
3. 量子数 $n=4$ 时,各亚层可填充的最多电子数之和是_____; $n=2, l=1$ 时,可填充的最多电子数之和是_____; $n=3, l=2, m=-1$ 时,可填充的最多电子数是_____。
4. $n=4, l=1$, 其原子轨道符号为_____,电子云形状为_____,原子轨道数目为_____个,最多能容纳_____个电子。
5. 原子序数为 24 的元素,其基态原子核外电子排布为_____,这是因为遵循了_____。基态原子中有_____个成单电子,最外层价电子的量子数为_____,次外层价电子的磁量子数分别为_____,自旋量子数为_____。
6. 在一个原子中,主量子数为 n 的电子层中有_____个原子轨道,角量子数为 l 的亚层中有_____个原子轨道。
7. ${}_{29}\text{Cu}$ 原子失去两个价电子氧化成 Cu^{2+} , 这两个价电子的四个量子数分别为_____和_____。 Cu^{2+} 的电子构型为_____。当基态 Cu 原子的价电子吸收能量跃迁到波函数为 $\Psi_{4,3,0}$ 的轨道上,该轨道的符号是_____。
8. M^{3+} 的 3d 轨道上有 6 个电子,则 M 原子基态时核外电子排布为_____,M 属于_____周期_____族_____区元素,原子序数为_____。
9. 某元素原子的价电子构型为 $3d^5 4s^2$, 原子中的未成对电子数为_____。
10. 第五周期元素中未成对电子数最多可达_____个,第八周期若元素填满应该有_____个元素。

二、选择题

1. 下列叙述中,能够描述测不准原理的是 ()
 A. 微观粒子运动的位置和动量没有不准确性