

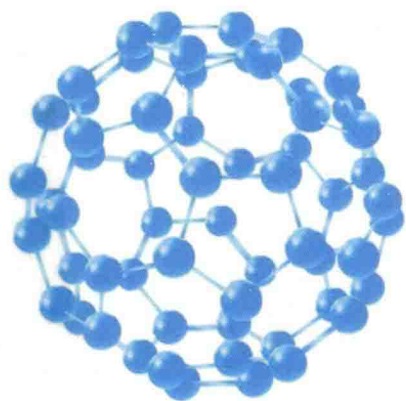
高等学校“十三五”规划教材

PLANNING TEXTBOOKS FOR HIGHER EDUCATION



无机及分析化学——教学指导

吴婉娥 马 岚 李 茸 编



西北工业大学出版社

WUJI JI FENX  DAO

无机及分析化学

——教学指导

吴婉娥 马 岚 李 茸 编

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书共分 12 章,着重介绍了无机化学的基本知识,如物质结构、化学反应热力学、化学反应速率、化学平衡、化学键及分子结构等,还介绍了化学分析的四大滴定法及其相关理论和应用,如酸碱滴定法、重量分析法、沉淀滴定法、络合滴定法和氧化还原滴定法等。

本书各章内容由概念、重点与难点、知识构架及例题组成,可作为本科、大专、高职等院校应用化学、环境工程、农科类、食品科学与工程等相关专业的无机及分析化学课程教学辅导用书,适用于应用性、技能性人才培养,也可供从事分析化学、分析检测、环境监测等业务人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学:教学指导/吴婉娥,马岚,李茸编. —西安:西北工业大学出版社,2016.7
ISBN 978-7-5612-4927-7

I. ①无… II. ①吴… ②马… ③李… 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. ①O61 ②O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 154479 号

出版发行:西北工业大学出版社
通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072
电 话:(029)88493844 88491757
网 址:www.nwpu.com
印 刷 者:兴平市博闻印务有限公司
开 本:787 mm×1 092 mm 1/16
印 张:10.75
字 数:257 千字
版 次:2016 年 7 月第 1 版 2016 年 7 月第 1 次印刷
定 价:26.00 元

前 言

本书内容的编写紧紧围绕培养岗位需求人才的目标,充分考虑人才培养的特点,按“概念明确、重点突出、实用为先”的原则安排教学内容,适应专业基础教育的需要。

本书为无机及分析化学的补充教材。为了适应高等教育人才培养目标,本书内容重点突出,实用性强,在编排上,突出“概念”“重点和难点”,同时为了让学生能系统地、深入地理解知识点,各章内容均编排了“知识构架”和“例题”部分。本书提炼出无机化学中主要章节的基本概念、重要知识点,并以化学分析四大滴定法为主线,整理相关的理论知识和应用,力求为学生学习和复习巩固无机化学和分析化学相关课程提供一本实用的辅导教材。

本书是在学校新版人才培养方案指导下,在原有的《无机化学》及《分析化学》教材基础上修改、精简而成的,相信内容更加系统、精练,适合相应课程的教学。

本书共 12 章。第 1~5 章由李茸编写,第 7~9 章由马岚编写,第 6 章及 10~12 章由吴婉娥编写。全书由吴婉娥统稿。

在本书的编写过程中,参阅了相关的教材和文献,并得到我校师生的帮助,在此表示真诚的感谢。本书得到火箭军工程大学 2110 三期的资助,并得到西北工业大学出版社的支持和帮助,在此一并表示感谢。

限于笔者水平,书中难免有疏漏和不妥之处,敬请读者和专家批评指正。

编 者

2016 年 3 月

目 录

第 1 章 物质结构及元素周期律	1
1.1 概念	1
1.2 重点与难点	2
1.3 知识构架	9
1.4 例题	11
第 2 章 化学键及分子结构	14
2.1 概念	14
2.2 重点与难点	15
2.3 知识构架	21
2.4 例题	21
第 3 章 化学热力学	27
3.1 概念	27
3.2 重点与难点	28
3.3 知识构架	31
3.4 例题	32
第 4 章 化学平衡	35
4.1 概念	35
4.2 重点与难点	36
4.3 知识构架	39
4.4 例题	39
第 5 章 化学反应动力学	42
5.1 概念	42
5.2 重点与难点	42
5.3 知识构架	47
5.4 例题	47
第 6 章 定量分析化学概论	50
6.1 概念	50
6.2 重点与难点	51

6.3	知识构架	55
6.4	例题	56
第7章	酸碱平衡和酸碱滴定	65
7.1	概念	65
7.2	重点与难点	66
7.3	知识构架	75
7.4	例题	76
第8章	络合滴定法	85
8.1	概念	85
8.2	重点与难点	86
8.3	知识构架	93
8.4	例题	93
第9章	氧化还原滴定法	100
9.1	概念	100
9.2	重点与难点	101
9.3	知识构架	108
9.4	例题	108
第10章	沉淀平衡和沉淀滴定法	121
10.1	概念	121
10.2	重点与难点	122
10.3	知识构架	125
10.4	例题	126
第11章	重量分析法	137
11.1	概念	137
11.2	重点与难点	137
11.3	知识构架	140
11.4	例题	140
第12章	吸光光度法	151
12.1	概念	151
12.2	重点与难点	151
12.3	知识构架	153
12.4	例题	154
参考文献		165

第 1 章 物质结构及元素周期律

1.1 概 念

1. 原子轨道

薛定谔方程每个合理的解 ψ 表示电子运动的一种状态,称为原子轨道。

2. 简并轨道

p, d, f 等轨道在空间不同伸展方向有不同的轨道,这些轨道能量相等,故称简并轨道,它们对应的简并度分别为 3, 5, 7 等。

3. 概率

电子在核外空间某个区域内出现的机会称为概率。电子衍射实验中,衍射环纹的亮环处电子出现的机会多,即概率大;而暗环处电子出现的机会较少,即概率较小。

4. 概率密度

在空间某单位体积内出现的概率称为概率密度。因此电子在核外空间某区域内出现的概率等于概率密度与该区域总体积的乘积。

5. 电子云

用小黑点表示电子在空间出现的概率密度的大小,形象地称为电子云。

6. 能级交错

在多电子原子中,有时主量子数 n 小的原子轨道,由于角量子数 l 较大,其能量 E 却比 n 大的原子轨道大,例如 $E_{3d} > E_{4d}$,这种现象叫作能级交错。

7. 屏蔽效应

大多数原子都含有多个电子,这些电子除了受到原子核的吸引之外,还受到其他电子对它的排斥作用,可以把多电子原子中其他电子对指定某电子的排斥作用简单看作抵消一部分核电荷对指定电子的作用,相当于核电荷数的减小。这种在多电子原子中其余电子抵消核电荷对指定电子的作用叫“屏蔽效应”。

8. 钻穿效应

外层电子钻到离核较近的内层空间从而削弱了其他电子对其屏蔽作用的现象,称为钻穿效应。

9. 原子半径

根据原子与原子间作用力的不同,原子半径一般分为 3 种:共价半径、金属半径和范德华半径。

(1) 共价半径:指同种元素两个原子形成共价单键时,两原子核间距离的一半。

(2) 金属半径:指在金属晶体中,相切两个原子的核间距的一半。

(3) 范德华半径:对于单原子分子,原子间只有范德华力(分子间作用力)结合,在低温高压

下形成晶体时相邻原子核间距的一半。

10. 电离能

1 mol 基态的气态原子失去一个电子形成+1 价气态离子时,所消耗的能量称为元素的第一电离能。用 I_1 表示,单位 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 eV 。

从+1 价气态正离子再失去一个电子形成+2 价气态正离子时,所需要的能量,叫作元素的第二电离能。

同理可以定义元素的第三、第四电离能等。同种元素各电离能的大小如下规律: $I_1 < I_2 < I_3 < I_4$ 等。

11. 电子亲和能

1 mol 基态的气态原子获得一个电子成为-1 价气态离子时所放出的能量称为元素的第一电子亲和能,用 E_1 表示。电子亲和能通常为电子亲和反应焓变的负值($-\Delta H$)。

12. 电负性

原子在分子中吸引电子的能力称为元素的电负性,用符号 χ 来表示。

1.2 重点与难点

1.2.1 原子核外电子运动的特征

一、近代原子结构理论的确立

1. 原子结构模型

现代原子结构模型认为,原子中有一原子核,带正电荷,与原子序数、核外电子数相等。原子核由质子和中子组成。

2. 氢原子光谱

氢原子光谱的特点是在可见光区有 4 条比较明显的谱线,即 $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$ 。

3. 玻尔理论要点

(1) 核外电子在特定的原子轨道上运动,轨道具有固定的能量 E ,由式(1-1)表示。电子在轨道上绕核运动时,并不释放能量。

$$E = -\frac{13.6}{n^2} \text{eV} \quad (1-1)$$

n 取值为 1, 2, 3, ...。随着 n 的增加,电子离核越来越远,电子的能量以量子化的方式不断增加,当 $n \rightarrow \infty$ 时,电子离核无限远,称为自由电子,脱离原子核的作用,能量 $E = 0$ 。

(2) 原子中的各电子尽可能在离核最近的轨道上运动,即原子处于基态。

(3) 受到外界能量激发时电子可以跃迁到离核较远、能量较高的轨道上,这时原子和电子处于激发态。处于激发态的电子不稳定,可以跃迁回低能量的轨道上,并以光子形式放出能量,光的频率决定于轨道的能量之差,即

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1-2)$$

式中, E_2 为高能量轨道的能量; E_1 为低能量轨道的能量; ν 频率; h 为普朗克常量。

将式(1-2)代入式(1-1)中,得

$$\nu = \frac{13.6}{h} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \text{eV} \quad (1-3)$$

二、微观粒子运动的特殊性

1. 波粒二象性

分子、原子、电子等微观粒子的运动具有波粒二象性。

微观粒子波粒二象性表现为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m\nu} \quad (1-4)$$

式中, h 为普朗克常量; p 是电子的动量; m 是电子的质量; ν 是电子的速度。

2. 海森堡测不准原理

由于微观粒子具有波粒二象性,不可能同时测准其空间位置和动量。微观粒子位置的测量偏差(测不准量)为 Δx ,动量的测量偏差为 Δp ,则测不准关系可以表示为

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \quad (1-5)$$

或

$$\Delta x \Delta \nu \geq \frac{h}{2\pi m} \quad (1-6)$$

$\Delta \nu$ 为粒子运动速度的测量偏差。

1.2.2 单电子原子(离子)体系中电子运动的描述

一、薛定谔方程

1926年,奥地利物理学家薛定谔建立了描述微观粒子的波动方程——薛定谔方程:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1-7)$$

式中波函数 ψ 为 x, y, z 的函数; E 为电子的总能量; V 为电子的势能; m 为电子的质量; h 为普朗克常量; π 为圆周率。

方程每个合理的解 ψ 表示电子运动的一种状态,称为原子轨道,与这个解相对应的 E 就是电子在该状态下的能量,也是电子所在轨道的能量。

将薛定谔方程进行坐标变换将直角坐标变换为球坐标并分离变量后,求解得到的波函数是包括3个常数(n, l, m)和3个变量(r, θ, φ)的函数式

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (1-8)$$

$R(r)$ 是径向部分函数,反映了波函数在距核不同距离处的分布情况; $Y(\theta, \varphi)$ 是角度函数,反映了波函数在同一球面上,不同角度,不同方向上的分布。 n, l, m 须满足下列条件:

n 为正整数,且 $n-1 \geq l; l \geq |m|; m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 。

二、量子数的概念

在解薛定谔方程时,为使方程有合理的解,引入了3个参数 n, l, m 。对于一组合理的 n, l, m 取值,有一个确定的波函数 $\psi_{n,l,m}$ 描述电子的一种运动状态。

(1) 主量子数 n 。

$n=1,2,3,\cdots$ 正整数,依次可用符号 $K,L,M,N,\cdots$ 表示。它决定电子离核的远近和能级。 n 的大小表示原子中电子所在的层数,即电子(所在的轨道)离核的远近, n 越大,电子离核的平均距离越远。

n 的大小表示电子和原子轨道能量的高低。 n 越大,离核越远,电子和轨道的能量越高。

(2) 角量子数 l 。

$l=0,1,2,3,\cdots,n-1$,对应的光谱学符号位 $s,p,d,f,\cdots$ 。 l 的取值受 n 取值的限制。对应的能级表示亚层,它决定了原子轨道或电子云的形状(角动量)。在多电子原子中,电子的能量由 n 和 l 共同决定。 n 相同, l 不同的原子轨道,角量子数 l 越大,其能量 E 越大。

(3) 磁量子数 m 。

原子轨道在空间的不同取向, $m=0,\pm 1,\pm 2,\pm 3,\cdots,\pm l$,一种取向相当于一个轨道,共可取 $2l+1$ 个数值。 m 值反映了波函数(原子轨道)或电子云在核外空间的伸展方向(取向)。磁量子数 m 一般与原子轨道的能量无关。

(4) 自旋量子数 $m_s, m_s = \pm 1/2$,表示同一轨道中电子的 2 种自旋状态。

综上所述, n,l,m 一组 3 个量子数可以决定一个原子轨道。但原子中每个电子的运动状态则必须用 n,l,m,m_s 4 个量子数来描述。4 个量子数确定后,电子在核外空间的运动状态就确定了。

三、用图形描述核外电子的运动状态

1. 电子云图

电子云图表示电子在核外空间出现的概率密度,小黑点密集的地方电子出现的概率密度大,在那些区域里电子出现的概率则大。电子云图就是概率密度的形象化图示,也可以说电子云图是 $|\psi|^2$ 的图像,如图 1-1 所示。

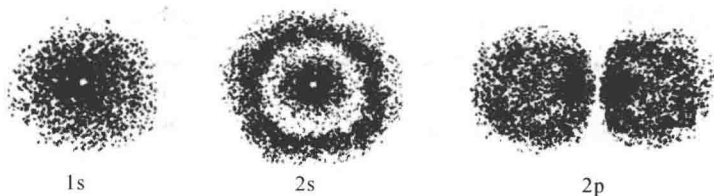


图 1-1 电子云示意图

2. 角度分布图

(1) 波函数的角度分布图。

将 $Y(\theta,\varphi)$ 对 θ,φ 作图,得到波函数的角度分布图,如图 1-2 所示。

(2) 概率密度的角度分布图。

将 $|Y(\theta,\varphi)|^2$ 对 θ,φ 作图,得到电子云的角度分布图,如图 1-3 所示。原子轨道的角度分布图的各个波瓣有“+”“-”之分,而电子云的角度分布图无“+”“-”之分;电子云的角度分布的各个波瓣比相应原子轨道的角度分布图的各个波瓣都“瘦”些。原子轨道的角度分布图的各个波瓣的“+”“-”号与原子轨道的对称性有关。

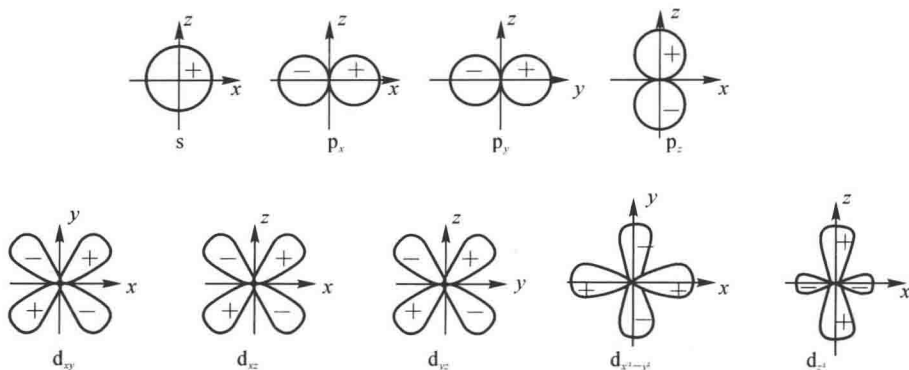


图 1-2 部分原子轨道的角度分布图

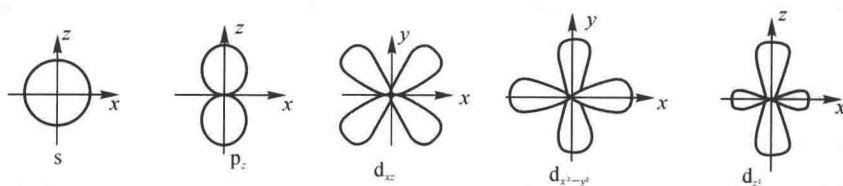


图 1-3 部分电子云的角度分布图

1.2.3 多电子原子核外电子的运动状态

一、影响轨道能量的因素

1. 屏蔽效应

屏蔽效应的强弱可通过屏蔽常数 σ 来衡量,屏蔽常数的计算规则(Slater 规则)为

$$Z^* = Z - \sum_{i=1}^{Z-1} \sigma_i \quad (1-9)$$

2. 钻穿效应

由于角量子数 l 不同,概率的径向分布不同,电子钻到核附近的概率不同,因而能量不同的现象,称为钻穿效应。

一般来说,在原子核附近出现概率大的电子可以较多的避免其他电子的屏蔽作用,这样受到核电荷的吸引比较大,能量较低,反之能量较高。屏蔽效应使核对电子的有效吸引减弱,导致轨道能量升高;钻穿效应使核对电子的有效吸引加强,导致轨道能量降低。两者的彼此消长决定了原子轨道实际能级的高低。

二、鲍林的原子轨道能级图

鲍林的原子轨道近似能级图,将所有能级按照从低到高分为 7 个能级组。能量相近的能级划为一个能级组,下面的每一行为一个能级组。

(1s)
 (2s, 2p)
 (3s, 3p)
 (4s, 3d, 4p)
 (5s, 4d, 5p)
 (6s, 4f, 5d, 6p)
 (7s, 5f, 6d, 7p)

结论:

(1) 主量子数 n 相同, 角量子数 l 不同时, l 值越大, 原子轨道能量越高。

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}。$$

(2) l 相同时, 主量子数越大, 能量越高。 $E_{3p} > E_{4p} > E_{5p} > E_{6p}。$

(3) 主量子数和角量子数同时改变时, 会出现能级交错现象, 归因于屏蔽效应和钻穿效应。

三、核外电子的排布

1. 排布规则

(1) 能量最低原理: 当多电子原子处于基态时, 核外电子总是尽可能地排布到能量较低的轨道上去, 以保证原子系统的能量最低。

(2) 泡利原理: 一个原子轨道最多能容纳两个电子, 而且这两个电子自旋方向相反。或者说, 在同一个原子中, 不可能有两个电子处于完全相同的状态, 即原子中两个电子所处状态的四个量子数不可能完全相同。

(3) 洪特规则: 在同一能级内, 电子尽可能分布在不同的轨道中, 且自旋方式相同。即在 n 和 l 相同的简并轨道上分布的电子, 将尽可能分占不同的轨道, 且自旋平行。

洪特(Hund)规则特例: 对于同一 d 或 f 亚层, 当电子排布为半充满、全充满或全空的情况下原子系统比较稳定。

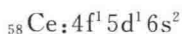
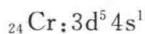
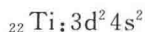
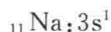
2. 电子的排布

书写电子排布时, 应该注意以下几点。

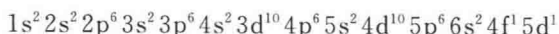
(1) 电子排布式完整书写规则: 按照鲍林的原子轨道近似能级图顺序排列核外电子。

以 $_{22}\text{Ti}$ 为例, 电子填充顺序: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$; 书写顺序: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 。

(2) 外层电子排布式的书写规则: 由于化学反应通常只涉及外层电子(价电子)的改变, 很多时候只需要写出原子的外层电子排布即可, 这样的电子排布式称为外层电子排布式。对于主族元素, 外层电子排布指的是最外层的电子; 对于副族元素, 外层电子还应包括次外层的 d 电子或再次外层的 f 电子。



$_{58}\text{Ce}$ 不能写成 $5d^1 6s^2$ 或 $6s^2$, 因为 $_{58}\text{Ce}$ 的电子填充顺序为



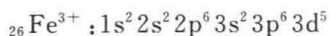
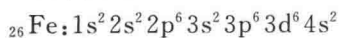
(3)原子失、得电子次序规律:失电子次序 $\neq$ 填充的逆过程。

1)失电子次序:一般是按照原子核外电子排布式从外层到内层的原则,即:先失去最外层电子,再失去次外层电子。

2)得电子次序:填充过程的继续。

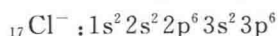
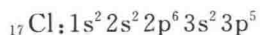
(4)离子电子排布式的书写规律。

1)正离子:



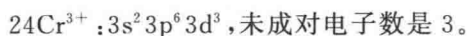
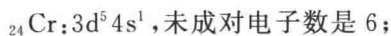
外层电子排布式: $3s^2 3p^6 3d^5$

2)负离子:



外层电子排布式: $3s^2 3p^6$

(5)未成对电子数的确定:如果1个轨道中仅排布1个电子,就称这个电子为未成对电子,1个原子中未成对电子的总数叫作未成对电子数。一个原子中未成对电子数一般是由原子的外层电子排布决定的。



1.2.4 元素的性质与原子结构的关系

一、元素周期表

1. 门捷列夫元素的周期

对应于主量子数 n 的每一个数值,就有一个能级组,即一个周期。周期表中一共7个周期,其中第一周期为特短周期,只有两种元素;第二周期和第三周期为短周期,各有8种元素;第四周期和第五周期为长周期,各有18种元素;第六周期和第七周期为超长周期,第六周期有32种元素,第七周期为未完成周期。能级组与周期的关系如表1-1所示。

表1-1 能级组与周期的关系

周 期	特 点	能级组序数	能级数	原子轨道数	元素种类数
1	特短周期	1	1个	1个	2种
2	短周期	2	2个	4个	8种
3	短周期	3	2个	4个	8种
4	长周期	4	3个	9个	18种
5	长周期	5	3个	9个	18种
6	超长周期	6	4个	16个	32种
7	超长周期	7	4个	16个	应有32种

2. 元素的族

元素周期表中,主族记为A族,副族记为B族。周期表共有18列,其中7个主族和零族

(也可称为ⅧA族,稀有气体)元素,特点是最后一个电子填入 ns 或 np 轨道,其族数等于价电子总数;7个副族和Ⅷ族(也可称为ⅧB族,铁系和铂系)元素,最后一个电子一般填入 $(n-1)d$ 轨道,对于ⅢB~ⅦB族元素来说原子核外价电子数即为其族数;Ⅷ族元素的价电子数为8,9,10;IB和ⅡB族元素的价电子数与其族数不完全相应,但族数却和最外层 ns 上电子数相同。

3. 元素的分区

周期表分为5个区(见表1-2):s区元素,ⅠA和ⅡA族元素($ns^{1\sim2}$);p区元素,ⅢA~ⅦA和零族元素($ns^2np^{1\sim6}$);d区元素,ⅢB~ⅦB和Ⅷ族元素($(n-1)d^{1\sim9}ns^{1\sim2}$);ds区元素,ⅠB和ⅡB族元素($(n-1)d^{10}ns^{1\sim2}$);f区元素,镧系和锕系元素($(n-2)f^{0\sim14}(n-1)d^{0\sim2}ns^2$)。

表 1-2 周期表中的元素分区

	I A											0					
1	s区	II A	III A IV A V A VI A VII A														
2																	
3		III B IV B V B VI B VII B VIII I B II B															
4		d区							ds区		p区						
5																	
6																	
7																	

镧系	I 区
锕系	

二、元素基本性质的周期性

元素在周期表中的位置与元素原子的电子层结构有关,而原子的电子层结构与元素的基本性质如原子半径、电离能、电子亲和能、电负性等周期性变化相关。

1. 原子半径

1)短周期内原子半径的变化(1,2,3周期)。在短周期中,从左到右随着原子序数的增加,核电荷数在增大,原子半径在逐渐缩小。但最后到稀有气体时,原子半径突然变大,这主要是因为稀有气体的原子半径不是共价半径,而是范德华半径。

2)长周期内原子半径的变化(4,5周期)。在长周期中,从左向右,主族元素原子半径变化的趋势与短周期基本一致,原子半径逐渐缩小;副族中的d区过渡元素,自左向右,由于新增加的电子填入了次外层的 $(n-1)d$ 轨道上,对于决定原子半径大小的最外电子层上的电子来说,次外层的d电子部分地抵消了核电荷对外层 ns 电子的引力,使有效核电荷增大得比较缓慢。因此,d区过渡元素从左向右,原子半径只是略有减小,缩小程度不大;到了ds区元素,由于次外层的 $(n-1)d$ 轨道已经全充满,d电子对核电荷的抵消作用较大,超过了核电荷数增加的影响,造成原子半径反而有所增大。

3)特长周期内原子半径的变化(6,7周期)。在特长周期中,不仅包含有d区过渡元素,还包含有f区内过渡元素(镧系元素、锕系元素),由于新增加的电子填入外数第三层的 $(n-2)f$ 轨道上,对核电荷的抵消作用比填入次外层的 $(n-1)d$ 轨道更大,有效核电荷的变化更小。因此f区元素从左向右原子半径减小的幅度更小。这就是镧系收缩。由于镧系收缩的影响,使

镧系后面的各过渡元素的原子半径都相应缩小,致使同一副族的第5,6周期过渡元素的原子半径非常接近。这就决定了Zr与Hf,Nb与Ta,Mo与W等在性质上极为相似,难以分离。

在特长周期中,主族元素、d区元素、ds区元素的原子半径的变化规律同长周期的类似。

4)同族元素原子半径的变化。在主族元素区内,从上往下,尽管核电荷数增多,但由于电子层数增多的因素起主导作用,因此原子半径显著增大。副族元素区内,从上到下,原子半径一般只是稍有增大。其中第5与第6周期的同族元素之间原子半径非常接近,这主要是镧系收缩所造成的结果。

2. 电离能

元素的第一电离能的大小,主要取决于原子核电荷、原子半径以及原子的电子层结构。

1)同一周期元素由左至右,随着原子序数增加、核电荷增多、原子半径变小,原子核对外层电子的引力变大,元素的电离能变大。元素的金属性逐渐减弱,由活泼的金属元素过渡到非金属元素。

2)同一族元素自上而下,元素电子层数不同,但最外层电子数相同,随着原子半径增大,电离能变小,金属性增强。在ⅠA族中最下方的铯有最小的第一电离能,它是周期系中最活泼的金属元素。而稀有气体氦则有最大的第一电离能。

3)某些元素其电离能比同周期中相邻元素的高,是由于它具有全充满或半充满的电子层结构,稳定性较高。例如N,P,As(具有半充满的轨道),Zn,Cd,Hg(具有全充满的 $(n-1)d_{10}$ 轨道)。

3. 电子亲合能

元素的电子亲合能越大,表示它的原子越容易获得电子,非金属性也就越强。因此活泼的非金属元素一般都具有较高的电子亲合势。而金属元素的电子亲合能都比较小,说明金属在通常情况下难于获得电子形成负价阴离子。

在周期中由左向右,元素的电子亲合能随原子半径的减小而增大,在族中自上而下随原子半径的增大而减小。但ⅥA和ⅦA族的头一个元素(氧和氟)的电子亲合能并非最大,而分别比第二个元素(硫和氯)的电子亲合能要小。这一反常现象是由于氧、氟原子半径最小,电子密度最大,电子间排斥力很强,以致当加合一个电子形成负离子时,放出的能量减小。

4. 电负性

元素的电负性呈现周期性变化。在同一周期中,从左到右,随着原子序数增大,电负性递增,元素的非金属性逐渐增强。在同一主族中,从上到下电负性递减,元素的非金属性依次减弱。副族元素的电负性没有明显的变化规律。在周期表中,右上方氟的电负性最大,非金属性最强,左下方铯的电负性最小,金属性最强。一般来说,金属元素的电负性在2.0以下,非金属元素的电负性在2.0以上。根据元素电负性的大小,可以衡量元素的金属性和非金属性的强弱。

1.3 知识构架

本章的知识总构架如图1-4~图1-8所示。

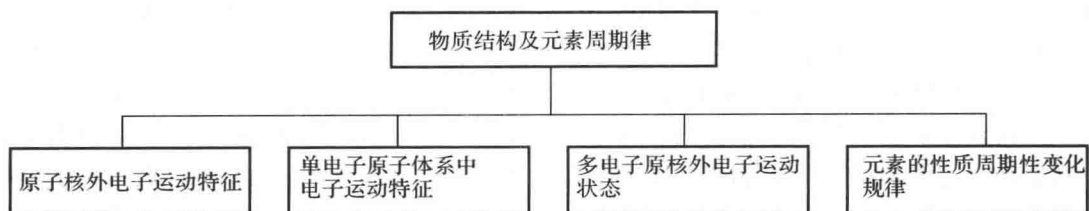


图 1-4 物质结构及元素周期律总构架

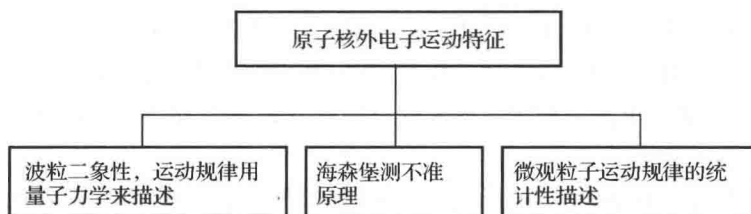


图 1-5 原子核外电子运动特征构架图

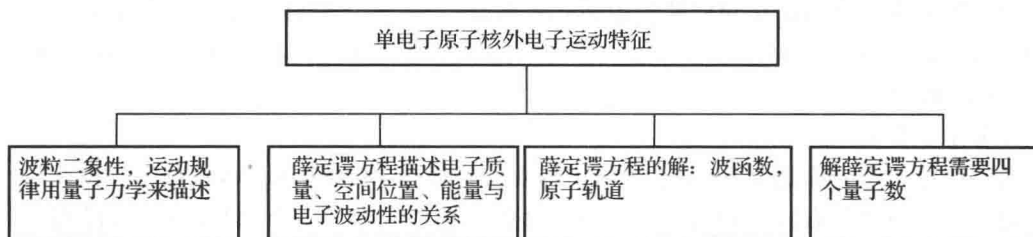


图 1-6 单电子原子核外电子运动特征构架图

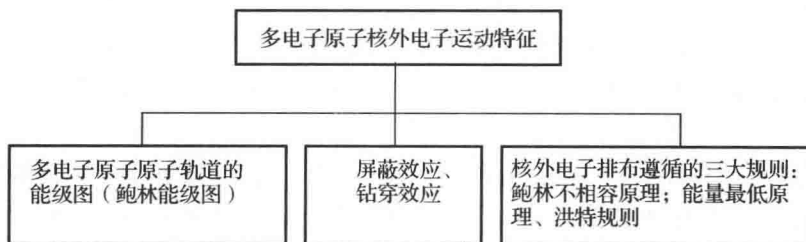


图 1-7 多电子原子核外电子运动特征构架图

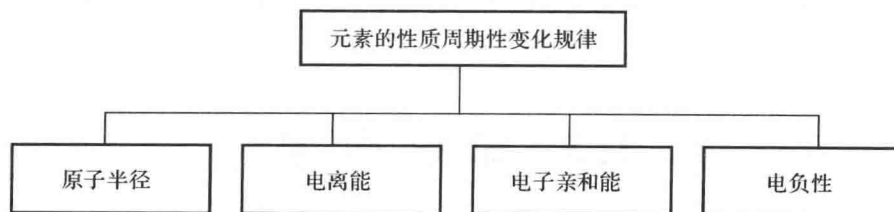


图 1-8 元素性质的周期性变化规律构架图

1.4 例 题

物质结构小知识:4个量子数与每一个电子的对应关系,实际上主量子数、角量子数和磁量子数的组合表示一个确定的原子轨道。而再加自旋量子数的4个量子数就表示原子轨道中的某个电子的运动状态。例1-1~例1-4即为量子数及电子运动状态的实例。

例1-1 写出原子序数为24的元素的名称、符号及其基态原子的电子结构式,并用4个量子数分别表示每个价电子的运动状态。

解 (1)元素名称依据原子序数可知,为铬元素,用符号Cr表示。

(2)基态原子的电子结构式: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 。

(3) $4s$ 上的价电子的4个量子数为 $(4, 0, 0, +\frac{1}{2})$, $3d$ 上5个价电子的4个量子数为 $(3, 2, 0, +\frac{1}{2})$, $(3, 2, 1, +\frac{1}{2})$, $(3, 2, -1, +\frac{1}{2})$, $(3, 2, 2, +\frac{1}{2})$, $(3, 2, -2, +\frac{1}{2})$ 。

例1-2 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) $n=2, l=3, m=2$

解 (1)合理。

(2)当 $n=2, l$ 可取值为0,1,题中给出的2是不合理的。

(3)合理。

(4)合理。

(5) $n=2, l=0$,为合理取值,但 $m=-1$ 不合理,因为 $l=0$ 时, m 只能取0,而不能取-1。

(6)当 $n=2$ 时, l 只能取0,1,2,不能取3。

例1-3 用量子数 n, l, m 对原子核外 $n=4$ 的所有可能的原子轨道分别进行描述。

解 $n=4$,则 $l=0, 1, 2, 3$ 。

$l=0$ 时, $m=0$

$l=1$ 时, $m=0, -1, +1$

$l=2$ 时, $m=0, -1, +1, -2, +2$

$l=3$ 时, $m=0, -1, +1, -2, +2, -3, +3$

原子轨道总数: $1+3+5+7=16$

对应的16个原子轨道可以用量子数分别描述为 $\psi_{n,l,m}$:

$\psi_{4,0,0}, \psi_{4,1,0}, \psi_{4,1,-1}, \psi_{4,1,+1}, \psi_{4,2,0}, \psi_{4,2,-1}, \psi_{4,2,+1}, \psi_{4,2,-2}, \psi_{4,2,+2}, \psi_{4,3,0}, \psi_{4,3,-1}, \psi_{4,3,+1}, \psi_{4,3,-2},$

$\psi_{4,3,+2}, \psi_{4,3,-3}, \psi_{4,3,+3}$ 。

例1-4 用4个量子数 n, l, m 和 m_s 对原子核外 $n=3$ 的所有电子分别进行描述。

解 $n=3$,则 $l=0, 1, 2$ 。

$l=0$ 时, $m=0$