

特别收录

最新奥赛真题



学科主编
郑克强

教育部主管《化学教育》杂志编委会委员
北京市化学特级教师



解题方法与 赛前实战

高中化学

《金牌奥赛》编委会 编

课本内容概述

课外知识拓展

奥赛真题解析

助力高中奥赛

考试让你得高分!



北京出版集团公司
北京教育出版社

金牌奥赛

解题方法与 赛前实战

高中化学

《金牌奥赛》编委会 编

本册主编:	戴有刚	毕淑云	俞晓宏	梁永久	
本册副主编:	冯彦国	邵波			
编委:	于志斌	王红娟	王美玲	尹志梅	兰俊义
	孙冬梅	任延明	邵波	苏正楷	苏孝从
	苏岫云	李永哲	李英淑	李海军	陈家锐
	陈玉辉	李德辉	林银	周萌	金成哲
			施恩	胡均宇	郭灵恩
			程晓敏	舒秀	



北京出版集团公司
北京教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

解题方法与赛前实战·高中化学/《金牌奥赛》编委会编.—北京:北京教育出版社,2014.8

(金牌奥赛)

ISBN 978-7-5522-2055-1

I. ①解… II. ①金… III. ①中学化学课—高中—题解 IV. ①G634

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 102373 号

金牌奥赛·解题方法与赛前实战 高中化学

《金牌奥赛》编委会 编

*

北京出版集团公司 出版
北京教育出版社

(北京北三环中路6号)

邮政编码:100120

网址:www.bph.com.cn

北京出版集团公司总发行

全国各地书店经销

三河市嘉科万达彩色印刷有限公司印刷

*

787×1 092 16 开本 22.75 印张 498 000 字

2014 年 8 月第 1 版 2014 年 8 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5522-2055-1

定价:42.80 元

版权所有 翻印必究

质量监督电话:(010)62698883 58572750 58572393 购书电话:(010)58572822

前言



用最简单的方法解最难的题，这就是奥赛解题方法吸引学生眼球的最根本的原因。

多年来，许多教师、家长和学生都在苦苦思索着：哪种方法更能开阔视野、启迪思维、开发智力、提升能力？怎样才能在不断创新的竞赛中运筹帷幄？怎样才能把知识转化为能力？

这些想法其实存在着一定的误区，中医讲究把脉，奥赛也一样，只要你把住了它的“脉”，问题就会变得极其简单。

本书就是奥赛教练、部分省市教研员依据最新教材、教学大纲、考试说明和奥赛说明，结合奥赛智力训练的实际情况，经过大量细致的调研、认真分析，针对学生应具备的学科基础知识和基本技能，顺应由浅入深的脉络编写而成的。

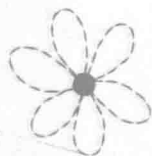
本书具有以下特色：

一、适用于所有想学奥赛知识的同学，让学生在快乐中学习

本书涵盖了学科的全部基础知识、基本方法、基本技能和思想，并对课本内容进行了必要概述、合理变通和适当拓展。本书由浅入深的解析、重点突出的评述、竞赛习题的罗列，会使同学们在瞬间感受到游刃于课本与课外之间的快乐。

二、本书所选习题具有典型性、通透性

最简单的方法往往适用于最难的题，因此本书通过典型习题和富有启发性的解答，对于较难的习题进行详尽透彻的分析，使同学们能顺着分析的脉络，开动脑筋，悟出自己的解题方法来。



三、缩短知识与实践的距离

怎样把知识转化为能力？本书对此进行了详尽的诠释。它既考虑到内容编排的科学性，又注意到自身的可读性，层次清晰，拓展了同学们对各种题型的解题思路，提高了同学们把握关键问题的能力。最重要的是同学们会在本书中发现解题的规律技巧和解题的关键，这对消化、掌握知识有巨大的帮助。

四、高才生轻巧攻关的摇篮

本书整合了目前社会上众多奥赛训练方法的精髓，深入浅出地演示了精彩的解题方法，加上画龙点睛的归纳总结，为高才生提供了超前的、便捷的解题方法，也为同学们参加奥赛或升学考试起到相当大的指导作用。

由于时间仓促，书中难免存在谬误之处，敬请批评指正。





目 录

第一章 原子结构和元素周期律	因素	061
第一节 原子结构和元素周期律	第三节 化学反应速率理论简介	064
第二节 核外电子的排布	第四节 化学平衡	068
第三节 原子的电子层结构和元素周期表	例题	071
第四节 元素周期律	强化训练 A 组	077
例题	B 组	078
强化训练 A 组	第五章 电解质溶液	083
B 组	第一节 电离平衡	083
第二章 分子结构	第二节 盐的水解	086
第一节 路易斯结构式	第三节 难溶物的溶度积	087
第二节 分子间作用力	第四节 离子方程式的正确书写和配平	089
例题	例题	091
强化训练 A 组	强化训练 A 组	094
B 组	B 组	095
第三章 晶体结构	第六章 配合物	101
第一节 晶体的结构与特征	第一节 配位化合物的基本概念	101
第二节 晶体简介	第二节 配位键的化学键理论	112
例题	第三节 配位化合物的稳定性	120
强化训练 A 组	例题	123
B 组	强化训练 A 组	125
第四章 化学反应速率和化学平衡	B 组	126
第一节 化学反应速率的定义及表示方法	第七章 氧化还原反应	130
第二节 影响化学反应速率的	第一节 基本概念	130





第二节 氧化还原反应方程式 的配平	132	第五节 各类有机物的鉴定、鉴别	219
第三节 原电池及电极电势	134	第六节 有机实验的基本知识及 基本操作	226
第四节 化学电源与电解	143	例题	229
例题	146	强化训练 A组	237
强化训练 A组	151	B组	239
B组	153	第十章 化学实验	258
第八章 元素 无机化学	160	第一节 化学实验基本操作	258
第一节 碱金属 碱土金属	160	第二节 物质的制备	262
第二节 铝 锡 铅 铋	163	第三节 化学实验的设计	266
第三节 碳 硅 硼	164	强化训练 A组	268
第四节 氮 磷 砷	166	B组	271
第五节 氧和硫	169	第十一章 解题方法	282
第六节 卤素	171	强化训练 A组	289
第七节 铁 铜 铬 锰	174	B组	290
第八节 无机工业	176	第十二章 奥赛真题	297
第九节 元素性质的变化规律	177	2011年第25届全国高中学生化学 竞赛(省级赛区)试题	297
例题	182	2011年第25届全国高中学生化学 竞赛(决赛)试题	306
强化训练 A组	185	2012年第26届全国高中学生化学 竞赛(省级赛区)试题	319
B组	186	2012年第26届全国高中学生化学 竞赛(决赛)试题	327
第九章 有机化学	191	2013年第27届全国高中学生化学 竞赛(省级赛区)试题	339
第一节 有机物的系统命名法	191	2014年第28届全国高中学生化学 竞赛湖北赛区预赛试题	346
第二节 异构现象和立体化学	194		
第三节 结构特征与重要特性	197		
第四节 有机反应历程	201		



第一章

原子结构和元素周期律

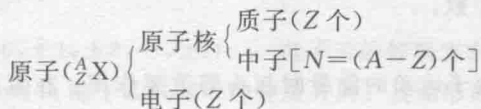


结构决定性质,性质体现结构,这是化学学科的基本规律之一,它在原子结构、元素性质和元素周期律研究中得到充分印证。本章介绍原子结构的现代基本概念:微观粒子的特有属性,如能量量子化、波粒二象性、测不准原理以及统计规律性,描述核外电子运动状态的四个量子数的基本概念,用统计的观点理解原子轨道、电子云的概念;多电子原子的能级,核外电子排布的原则;原子的电子层结构与元素周期律的关系;元素的某些性质,如原子半径、电离能、电子亲和能、电负性的周期性规律。

第一节 原子结构和元素周期律

一、原子结构的基本概念

1. 原子的构成



2. 核素、同位素、元素

核素是指具有一定数目的质子数和一定数目的中子数的某种原子,如氢元素有三种核素: ^1H 、 ^2H 、 ^3H 。

同位素是指具有相同质子数和不同中子数的核素之间的互称。

①同位素的化学性质几乎相同。

②稳定核素在自然界中含量不变。

③同位素通过组合形成具有相同分子结构的单质或化合物的分子。

元素是指具有相同质子数的一类原子的总称。

3. 元素的相对原子质量

同位素之间具有相同的质子数

同位素的化学性质极为相似

各同位素在自然界存在的单质或化合物中的含量几乎保持不变

实验测得的某元素的相对原子质量应包含各同位素的贡献





元素的相对原子质量

$$A_r(E) = \sum M_i a_i$$

符号 $A_r(E)$ 中 A 表示原子(atom), r 表示相对质量(relative mass), E 表示某种元素(element)。 M 表示某同位素的相对原子质量, a 表示该同位素所占的原子个数分数(丰度)。

二、核外电子的运动状态

1. 电子的波粒二象性和不确定关系

电子和光子等微观粒子相似,其运动具有波粒二象性。反映电子等微观粒子波粒二象性的一个重要关系式即不确定关系,它是由海森堡(W. Heisenberg)于1927年首先提出的。他认为,人们不可能同时准确地测定电子的运动速度和空间位置。不确定关系的建立,使人们逐步摆脱经典力学的局限,对电子等微粒运动采用统计方法,作出概率性的判断,进而建立微观运动方程——薛定谔方程,从量子力学的角度深入认识微观世界物质的运动规律。

2. 四个量子数和原子轨道

电子在原子核外的运动状态可以用波函数来描述。奥地利物理学家薛定谔根据德布罗意关于物质(包括电子)波的观点,首先提出核外电子运动状态的数学表达式,即著名的薛定谔方程。从薛定谔方程中求出波函数的具体形式即为方程的解。它是一个包含三个常数项 n, l, m 和三个变量 x, y, z 的函数。我们要得到能表示电子运动的稳定状态的合理的解,就要求 n, l, m 符合一定的取值关系。在量子力学上把这类特定常数 n, l, m 称为量子数。

① 主量子数(n)

主量子数在确定电子运动的能量时起头等重要作用。在氢原子中电子的能量则完全由 n 决定。

$$E = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$$

当主量子数增加时,电子的能量随着增加,其电子出现离核的平均距离也相应增大。主量子数 n 相同的电子为同一个电子层(又叫能层)。主量子数 n 和电子层符号相应关系如下:

电子层的序数(n)	1	2	3	4	5	6
符号	K	L	M	N	O	P
能量	低 → 高					

② 角量子数(l)

角量子数 l 决定原子轨道的形状,并在多电子原子中和主量子数一起决定电子的能量。



电子绕核运动时,不仅具有一定的能量,而且也具有一定的角动量 M ,它的大小同原子轨道的形状有密切的关系。如 $M=0$ 时,即 $l=0$,说明原子中电子运动的情况同角度无关,原子轨道是球形对称的; $l=1$ 时,原子轨道呈哑铃形分布; $l=2$ 时,则呈花瓣形分布。对于一个给定的 n 值,量子力学证明了 l 只能取小于 n 的非负整数值,即: $l=0,1,2,\dots,(n-1)$ 。

角量子数 l 和亚层符号间的关系如下:

取值	$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=n-1$
亚层符号	s	p	d	f, g, h
电子云形状	球形对称	纺锤形(哑铃形)	十字花瓣形	更为复杂
能量	类氢原子	在电子层数相同的条件下, l 的取值与能量无关		
	多电子原子	在电子层数相同的条件下, l 的取值越大,能量越高		

③ 磁量子数 (m)

磁量子数 m 决定原子轨道的空间取向。某种形状的原子轨道可以在空间取不同的伸展方向,这是原子的线状光谱在磁场中能发生分裂,显示微细能量差别的现象得出的结果。磁量子数 m 可以取值: $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$, 共有 $(2l+1)$ 个值。

具有相同 l 值的电子,运动状态的能量在没有外加磁场时是相同的。如: $l=1$, 即 p 电子的三种空间运动状态 (p_x, p_y, p_z) 在没有外加磁场时能量完全相同,称它们为简并状态。又如 $l=2$, 即 d 电子有五种简并状态: $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ 。由上述三个量子数 n, l, m 决定的波函数 $\psi_{n,l,m}$ 是薛定谔方程的合理的解。在量子力学中 $\psi_{n,l,m}$ 叫做“原子轨道”。

磁量子数 $m(m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l)$ ——电子云的伸展方向

(a) 当 $l=0, m=0$ 时, s 电子云只有一种伸展方向。其图形如图 1-1 所示:

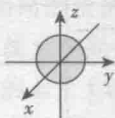


图 1-1

(b) 当 $l=1, m=0, m=\pm 1$ 时, p 电子云有三种不同的伸展方向。其图形如图 1-2 所示:

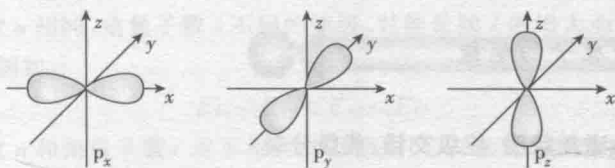


图 1-2





(c)当 $l=2, m=0, m=\pm 1, m=\pm 2$ 时, d 电子云有五种不同的伸展方向。其图形如图 1-3 所示:

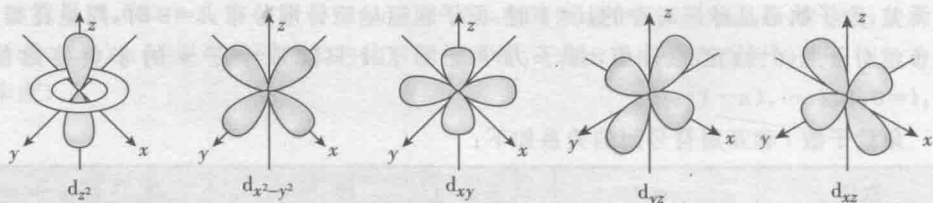


图 1-3

④ 自旋量子数 m_s ($m_s = +1/2, -1/2$)——电子的自旋

除上述三个量子数之外,还有一个决定电子自旋运动的量子数即自旋量子数 m_s 。 $m_s = \pm 1/2$,也就是说在每个原子轨道上,电子可以取两种自旋相反的状态: \uparrow 或 \downarrow 。

⑤ 每一电子层中电子云的形状、轨道的分布状况和最多可填充的电子数

电子层(n)	K $n=1$			L $n=2$			M $n=3$			N $n=4$			
	s 0	s 0	p 1	s 0	p 1	d 2	s 0	p 1	d 2	f 3			
电子云的形状及径向分布						
电子云的伸展方向(m)	0	0	0, ± 1	0	0, ± 1	0, $\pm 1,$ ± 2	0	0, ± 1	0, $\pm 1,$ ± 2	0, $\pm 1,$ $\pm 2,$ ± 3			
各电子亚层上的简并轨道数	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7			
各电子层的轨道总数(n^2)	1	4		9			16						
各电子层最多可填充的电子数($2n^2$)	2	8		18			32						

第二节 核外电子的排布



一、多电子原子的能级

1. 鲍林的轨道能级图、能级交错、能级分裂

鲍林(L·Pauling)根据光谱实验结果,提出了多电子原子中原子轨道的近似能级图。如图 1-4 所示,图中能级顺序是指价电子层填入电子的各能级相对的高低。

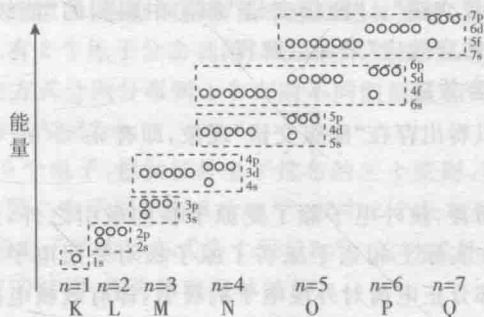


图 1-4 原子轨道的近似能级

多电子原子的近似能级图有如下几个特点:

①近似能级图是按原子轨道的能量高低排列的,而不是按原子轨道离核远近顺序排列的。图中,能量相近的能级划为一组,称为能级组,通常共分为七个能级组。依 1, 2, 3, ... 能级组的顺序能量逐次增加。能级组之间的能量差较大,而能级组内各能级间的能量差较小。

1s	为第一能级组
2s, 2p	为第二能级组
3s, 3p	为第三能级组
4s, 3d, 4p	为第四能级组
5s, 4d, 5p	为第五能级组
6s, 4f, 5d, 6p	为第六能级组
7s, 5f, 6d, 7p	为第七能级组

②在近似能级图中,每个小圆圈代表一个原子轨道。s 分层中有一个圆圈,表示此分层中只有一个原子轨道,p 分层中有三个圆圈,表示此分层中有三个原子轨道。在量子力学中,把能量相同的状态叫做简并状态。由于三个 p 轨道能量相同,所以三个 p 轨道是简并轨道,也叫等价轨道。又把相同能量的轨道的数目称为简并度,所以称 p 轨道是三重简并的。所谓等价轨道是指能量相同只是空间取向不同的轨道。同理,d 分层的五个 d 轨道是五重简并的,f 分层的七个 f 轨道是七重简并的。

③角量子数 l 相同的能级,其能量次序由主量子数 n 决定, n 越大能量越高。例如:

$$E_{2p} < E_{3p} < E_{4p} < E_{5p}$$

这是因为 n 越大,电子离核越远,核对电子吸引越弱的缘故。

④主量子数 n 相同,角量子数 l 不同的能级,其能量随 l 的增大而升高,即发生“能级分裂”现象。例如:

$$E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$$

⑤主量子数 n 和角量子数 l 均不相同,从图中可以看出,能级的能量次序是比较复杂的。例如:

$$E_{4s} < E_{3d} < E_{4p} \quad E_{5s} < E_{4d} < E_{5p} \quad E_{6s} < E_{4f} < E_{5d} < E_{6p}$$





这种现象称为“能级交错”。“能级交错”和④中提到的“能级分裂”现象都可以通过所谓“屏蔽效应”和“钻穿效应”来加以解释。

2. 屏蔽效应和钻穿效应

从能级图我们可以看出存在“能级交错”现象,即有 $ns < (n-2)f < (n-1)d < np$ 的能量高低关系。

对于多电子原子而言,核外电子除了受原子核的吸引之外,还受到其他电子的排斥。这种排斥力的存在实际上相当于减弱了原子核对外层电子的吸引。可以说内部电子屏蔽了原子核的部分正电荷对外层电子的吸引,即有效核电荷数减小。

$$Z^* = Z - s$$

Z^* 为有效核电荷数, Z 为核电荷数, s 为屏蔽常数,它代表由于部分电子间的排斥力而使原有核电荷数减小的部分。通常我们把由于电子间排斥作用使有效核电荷数降低的现象称为屏蔽效应。影响屏蔽常数 s 的因素包括屏蔽电子的数目、原子轨道大小与形状以及被屏蔽电子离核的远近和运动状态。

与屏蔽效应相对应,核外电子还存在钻穿效应。某些外层电子如 $4s$ 电子能钻到原子内部空间而靠近原子核,能量得到降低,致使它的能量反而比 $3d$ 能量低,这种现象通常称之为“钻穿效应”。一般来说,当 n 大于 3 时,外层电子由于角量子数 l 不同引起的能量差别相当大,致使 nd 的能量超过 $(n+1)s$ ($n=3,4,5,6$)。同样道理, nf 的能量超过 $(n+2)s$ ($n=4,5$)。钻穿效应从定性分析角度解释了能级交错。

二、核外电子排布的三个原则

1. 能量最低原理

能量最低原理是自然界普遍适用的法则,同样适用于处于稳定状态(基态)下的原子。即电子在轨道上的分布必须使整个原子的能量最低,这样体系最稳定。

2. 鲍林不相容原理

1925 年鲍林在总结了大量实验结果后指出,在同一原子中不允许两个电子的四个量子数完全相同,这就是著名的鲍林不相容原理。换句话说,同一原子轨道上最多只能容纳两个自旋方式相反的电子。

3. 洪特规则

洪特从光谱实验数据中总结出了一条规律:电子在简并轨道上分布时,将尽可能分占不同的轨道,且自旋平行。

洪特规则的特例——当简并轨道全充满或半满或全空时,整个原子的能量较低,亦即相对较稳定。这就是洪特规则的特例。

核外电子分层排布的实验基础是电离能,它指的是气态原子(或离子)失去电子生成离子(或高价离子)所需要的能量(kJ/mol)。

4. 电子结构排布式

下面我们运用核外电子排布的三个原则来讨论核外电子排布的几个实例。



氮原子核外有 7 个电子,根据能量最低原理和鲍林原理,首先有 2 个电子分布到第一层的 1s 轨道中,又有 2 个电子分布到第二层的 2s 轨道中;按洪特规则,余下的 3 个电子将以相同的自旋方式分别分布到 3 个方向不同但能量相同的 2p 轨道中。氮原子的电子结构排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3$ 。

氖原子核外有 10 个电子,根据核外电子排布的三个原则,第一电子层中有 2 个电子分布到 1s 轨道上,第二电子层中有 8 个电子,其中 2 个分布到 2s 轨道上,6 个分布到 2p 轨道上。因此氖的电子结构排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6$ 。这种最外电子层为 8 电子的结构通常是一种比较稳定的结构,称为稀有气体结构。

钠原子核外有 11 个电子,第一层 1s 轨道上有 2 个电子,第二层 2s、2p 轨道上有 8 个电子,余下的 1 个电子将填在第三层。在 $n=3$ 的 3 种不同类型的轨道中,3s 的能量最低,电子必然分布到 3s 轨道中。因此钠原子的电子结构排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 。

钾原子核外有 19 个电子,最后一个电子填充到 4s 轨道,其电子结构排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ 。

为了避免电子结构排布式书写过长,通常把内层电子已达到稀有气体结构的部分写成“原子实”,并以稀有气体的元素符号外加方括号来表示。例如,钾的电子结构式可表示为 $[\text{Ar}]4s^1$ 。铬原子核外有 24 个电子,最高能级组中有 6 个电子,铬的电子结构排布式为 $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$,而不是 $[\text{Ar}]3d^4 4s^2$,这是因为 $3d^5$ 的半充满结构是一种能量较低的稳定结构。

第三节 原子的电子层结构和元素周期表

元素的化学性质与原子结构主要与外层价电子结构密切相关。元素周期表是元素性质的科学归纳和反映,它也反映了原子电子层结构特征和元素性质周期性变化的本质。

一、原子的电子层结构与周期的关系

在鲍林的原子轨道能级图中,我们已看到核外能级可以分成七个能级组,在进行外层价电子轨道填充时,分别构成七个周期。第一能级组只有 1 个轨道,可以填充 2 个电子,构成只有 2 种元素的第一周期;第二、第三能级组各有 4 个轨道,可以分别填充 8 个电子,构成各有 8 种元素的第二、第三周期;第四、第五能级组各有 9 个轨道,可以分别填充 18 个电子,构成各有 18 种元素的第四、第五周期;第六、第七能级组各有 16 个轨道,可以分别填充 32 个电子,构成各有 32 种元素的第六、第七周期,只是目前第七周期尚未填满,仅有 26 种元素,属于不完全周期。如果预测未来的第八能级组应包括 8s、5g、6f、7d 和 8p 亚层,共有 25 个轨道,可以填充 50 个电子,所以第八周期将由 50 种元素组成。

纵观各个能级组,除了第一能级组只有 1s 轨道外,其他能级组都是从 ns 开始,到填满 $nsnp$ 结束,最外层电子数由 1 增加到 8,呈现出明显的周期性变化。所以除了第





一周期外,每个周期都是从金属性强的碱金属元素开始,到非金属性强的卤素,最后以稀有气体元素结束。这里要指出的是稀有气体元素,它们是两个周期的合理衔接,即从得到电子能力极强的非金属元素,到既不易得电子又不易失电子的稀有气体元素,再接下一周期有强失电子能力的金属元素。从原子结构看,稀有气体元素原子正是由于电子填满了外层轨道而具有这种特殊性质。可见稀有气体元素对于近代原子结构理论有特殊的重要性。如上所述,由于元素的性质主要取决于原子的电子层结构,尤其是最外层电子数,所以周期表体现了元素的性质随原子序数递增而呈周期性变化的客观规律。

二、原子的电子层结构与族的关系

元素周期表有 18 纵列,除第Ⅷ族有三个纵列外,其余一纵列为一族。其中主族元素的族序数等于最外层电子数;副族元素的族序数一般等于最高能级组电子数(ⅠB、ⅡB 除外);而第Ⅷ族的最外能级组电子数分别为 8、9、10。

由于同一族元素的最高能级组轨道上的电子数相同,只是半径不同,所以它们的性质相似。

三、原子的电子层结构与元素的分区

原子在发生化学反应时,一般是最高能级组轨道上的电子参与反应,所以通常把最高能级组轨道上的电子称为价电子。根据元素原子的核外电子排布的特点,更确切地说是价电子构型的不同,可将周期表中的元素分为五个区。

各区元素价电子构型如下:

s 区元素	$ns^{1\sim 2}$
p 区元素	$ns^2 np^{1\sim 6}$ (He 例外)
d 区元素	$(n-1)d^{1\sim 10} ns^{1\sim 2}$ (Pd 例外)
ds 区元素	$(n-1)d^{10} ns^{1\sim 2}$
f 区元素	$(n-2)f^{1\sim 14} (n-1)s^2 (n-1)p^6 ns^2$ (个别次外层有 d 电子)

第四节 元素周期律

一、元素周期律的实质

随着原子序数的递增,原子的最外层电子总数从 1 个递增到 8 个,由于元素的性质主要由最外层电子数决定,所以原子核外电子排布呈周期性变化的规律成为元素周期



律的实质。

二、原子半径

通常说原子半径是指由核到最外层电子的平均距离,包括下列半径:

共价半径:同种元素的两原子以共价单键结合时核间距离的一半。而共价键有单键、双键和三键之分,相应的共价半径是不等的,如碳原子的三种共价半径相应为 77 pm、67 pm 和 60 pm。

金属半径:金属晶体中两个金属阳离子核间距离的一半。金属原子有多种堆积方式,金属原子的半径各不相同,其配位数各不相同,通常给出的是配位数为 12 的金属半径。

离子半径:离子晶体中离子核间距离的一半。推算离子半径的方法很多,目前最常用的方法是 1927 年鲍林从核电荷屏蔽常数推算出的一套离子半径。

范德瓦耳斯半径:气体分子中某原子的两核间距离的一半。稀有气体元素的原子半径是范德瓦耳斯半径。

1. 原子半径在族中的变化规律

①主族元素的原子半径从上到下逐渐增大。这是电子层数增多,也就是最高主量子数增大起主要作用的缘故。

②同一副族元素的原子半径从上到下变化不明显,尤其是第五、第六周期同族的过渡元素原子半径相似。例如: Zr(160 pm) 和 Hf(159 pm)、Nb(143 pm) 和 Ta(143 pm)、Mo(136 pm) 和 W(137 pm) 半径相似,甚至相等,晶型极为相似,导致它们在自然界中共生,并且难以分离,这就是镧系收缩效应。所谓镧系收缩是指从镧到镥整个系列的原子半径缩小不明显的现象。

2. 原子半径在周期中的变化规律

①同周期主族元素从左到右逐渐减小(0 族突然增大是因为 0 族是范德瓦耳斯半径)。随着核电荷数的增加,新增的电子填充在同一最外电子层,虽然电子的斥力增大,使半径增大的作用,但核对电子的吸引力增强是主要的作用。而最后一个稀有气体的原子半径大幅度增加,这主要是范德瓦耳斯半径之故。

②同一周期过渡金属元素自左向右半径也逐渐减小,但减小的幅度变小了,这是由于核电荷数增大时,新增的电子填充在 $(n-1)d$ 轨道,次外层的 d 电子能屏蔽较多的核电荷,所以半径减小的幅度变小,但到了 ds 区,原子半径自左向右增大,这是由于 d^{10} 电子构型达到全充满、且对称,屏蔽作用增大,而有效核电荷数增加得不多,则电子间的斥力使半径增大起主要作用。

f 区元素随原子序数的增加,新增电子充满在 $(n-2)f$ 轨道,它们更靠近核,屏蔽作用更大,使有效核电荷数增加得更少,所以半径减小的幅度更小。同理,在 f 轨道达到半充满、全充满时,原子半径不减小,反而增大。

③具有相同核电荷数的离子,核外电子数越多,半径越大;具有相同核外电子数的



离子,核电荷数越大,半径越小。

三、电离能

元素的电离能(或称电离势)用以衡量该元素原子或离子失去电子的难易程度。气态电中性基态原子失去一个电子转化为一价的气态基态正离子所需的最小能量,称为该元素的第一电离能 I_1 。气态一价正离子再失去一个电子成为二价的气态正离子,所需的最小能量称为该元素的第二电离能 I_2 。依次类推,元素还可以有 I_3, I_4, \dots , 元素的电离能可以从元素的发射光谱实验测得。

显然,电离能 I_1 越小,表示该元素的原子越易失去电子,金属性越强。电离能的大小主要取决于原子的有效核电荷、原子半径以及原子的电子层结构。元素的电离能 I_1 随原子序数的增加呈明显的周期性变化,如图 1-5 所示。从图中可知:

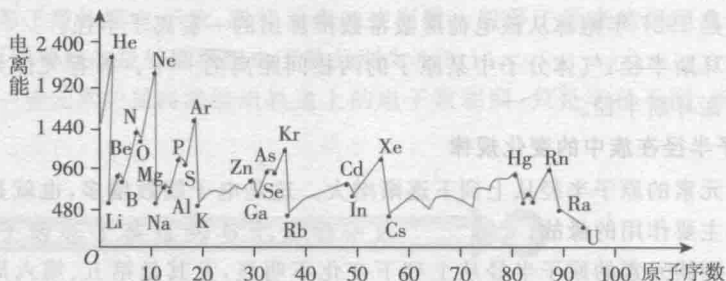


图 1-5 元素第一电离能的周期性变化

(1) 同一周期主族元素自左向右随核电荷数增大,原子半径减小,电离能总的趋势是逐渐增大,但曲线不是单调的。例如,第二周期中硼的第一电离能反而比铍的小些,氧的第一电离能比氮的小些。这是由于硼的外层电子结构为 $2s^2 2p^1$, 易失去 1 个 p 电子成为 $2s^2$ 较稳定结构,而铍从较稳定的 $2s^2$ 结构失去 1 个 2s 电子要难一些。同样,氧的外层电子结构为 $2s^2 2p^4$, 易失去 1 个 p 电子成为 $2p^3$ 半充满较稳定结构,而氮已是 $2s^2 2p^3$ 较稳定结构,较难失去 1 个 p 电子。稀有气体元素的电离能在同一周期中最大,主要是因为它们的外层电子构型为 $ns^2 np^6$, 是球形对称满壳层结构,非常稳定。

(2) 同周期过渡金属元素第一电离能随原子序数增大而增大,但变化不甚规则,且增幅较小。

(3) 同族元素的第一电离能随原子序数增大而减小。

周期表中左下角的碱金属元素第一电离能最小,右上角的稀有气体元素 He 的第一电离能最大。

电离能数据除了可以说明元素的金属活泼性之外,也可以说明元素呈现的氧化态。例如,钠的第一至第三电离能依次为 496 kJ/mol , 4562 kJ/mol 和 6912 kJ/mol , 前后比较,第二电离能是变化较大的能量“台阶”,这说明钠只易于形成 +1 价氧化态。镁的第一到第四电离能依次为 738 kJ/mol , 1451 kJ/mol , 7733 kJ/mol 和 10540 kJ/mol , 第三电离能是变化较大的能量“台阶”,说明镁易形成 +2 价氧化态。这也说明电子在