



掌握奥赛解题方法 从容应对升学考试



《新阳光·金牌奥赛》编委会 编

高中化学

奥赛

解题方法与练习

强化素质教育·激发创新灵感
指导解题技巧·提升实践能力



北京出版集团
北京教育出版社



掌握奥赛解题方法 从容应对升学考试

NEW 新阳光
Sunshine



本册主编：梁永久 副主编：冯彦国 邵波

高中化学 奥赛

解题方法与练习

《新阳光·金牌奥赛》编委会 编

总主编：戴有刚 毕淑云 俞晓宏

编委：（以下名单按姓氏笔画排列）

于志斌	王红娟	王美玲	尹志梅	李俊义
孙冬梅	任延明	邵波	苏正梅	李海平
苏岫云	李永哲	李英淑	李海平	李海平
陈天辉	辛德辉	林银	程晓敏	程晓敏
金英兰	郑培敏	施恩	程晓敏	程晓敏
梁永久	黄凤龙	程晓敏	程晓敏	程晓敏



北京出版社出版集团
北京教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

新阳光金牌奥赛解题方法与练习. 高中化学/彩色版/
新阳光金牌奥赛编委会 编.—北京:北京教育出版社,2005
ISBN 7-5303-4875-2

I.新… II.新… III.化学课—高中—教学参考资料
IV.G634

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 142633 号

选题策划:张伟明

责任编辑:翁丹凤 牛 君

周 南 高冬梅

封面设计:翟树成

版式设计:贾连庆



高中化学奥赛解题方法与练习

本册主编:梁永久

北京出版社出版集团

北京教育出版社 出版

(北京北三环中路6号)

邮政编码:100011

网址:www.bph.com.cn

北京出版社出版集团总发行

新华书店经销

北京科文天和印刷有限公司印刷

760×1 000 16 开本 20.5 印张 250 000 字

2006 年 5 月第 1 版 2006 年 5 月第 1 次印刷

印数 1-12 000

ISBN 7-5303-4875-2/G·4792

定价:26.00 元

投诉电话:010-58572245 010-58572393 010-65021061

本书编辑特色

版块设计新颖，知识讲解思路清晰，具有系统性。灵活的新颖题型帮你找到解题的金钥匙。



第十章 化学实验



化学是一门以实验为基础的科学，化学实验在化学竞赛中也占有重要的地位，化学实验的基础知识和基本技能几乎年年都体现在各级竞赛和全国的初赛中考中，这也与当前倡导的化学教学旨在培养学生的创新意识和实践能力的学科改革趋势一致。

第一节 化学实验基本操作

5. 过滤

过滤是除去液体中混有的固体物质的一种方法。过滤操作的过程包括：

① 过滤器的准备(如图 10-1)

取一张圆形滤纸，对折两次，打开成圆锥形，把滤纸尖端朝下放入漏斗。滤纸的边缘要比漏斗口稍低，并紧贴漏斗壁，中间不要有气泡。

② 过滤的方法(如图 10-2)

把过滤器放在铁架台的铁圈上，调整高度，使漏斗下端的管口紧靠烧杯内壁，使滤液沿烧杯壁流下。倾倒时，使液体沿着玻璃棒流下，液面要低于漏斗的边缘。若滤液仍浑浊，应再过滤，直到滤液澄清。



图 10-1 过滤器的准备



图 10-2 过滤



例题

例 2 金属钠和金属铅的 2:5(物质的量之比)的合金可以部分溶解于液态氨，得深绿色的溶液 A，残留的固体是铅，溶解的少量和残留的成分的质量比为 9.44:1。溶液 A 可以导电，摩尔电导率的测定实验证实：溶液 A 中除液氨原有的少量离子(NH_4^+ 和 NH_2^-)外只存在一种阳离子和一种阴离子(不考虑溶剂合物，即复合物成分)，而且它们的个数比是 4:9，阳离子只带一个电荷。通电解，在阴极上析出铅，在阳极上析出氧。用可溶于液氨并在液氨中电离的 PbI_2 配制成 PbI_2 的液氨溶液来滴定溶液 A，达到滴定终点时，溶液 A 的绿色褪尽，同时溶液里的铅全部以金属铅的形式析出，回答下列问题：

① 写出溶液 A 中电解质的化学式。

② 写出并配平上述滴定反应的离子方程式。

1

章节

对章节的知识和要点进行总结和归纳，具有系统性和科学性的特点。

2

例题

列举精彩的例题内容由浅入深，层次清晰。

3

解 析

对典型习题进行详细透彻的分析,使学生开动脑筋,悟出自己的解题方法。

⑤已知用于滴定的碘化铝的浓度为 0.009854 mol/L , 达到终点时消耗碘化铝溶液 20.03 mL , 问共析出金属铝多少克?

解 析

(1) 确定 A 的化学式, 可利用题目给出的数据进行计算。设合金中钠和铝的物质的量分别为 2 mol 和 5 mol 。因“残留固体是铝”, 设其物质的量为 x , 说明原合金中钠已全部溶解于液氨中。故有:

$$\frac{2 \text{ mol} \times 22.99 \text{ g/mol} + (5 \text{ mol} - x) \times 207.2 \text{ g/mol}}{x \times 207.2 \text{ g/mol}} = \frac{9.44}{1}$$

解得: $x = 0.5 \text{ mol}$, 则溶解的钠和铝的物质的量比为 $2:(5-0.5)=4:9$, 故 A 的化学式为 Na_4Pb_9 。

(2) 题目已给出测定反应的反应物是 PbI_2 和 $\text{A}(\text{Na}_4\text{Pb}_9)$, 产物是 Pb , 显然 Pb^{2+} 是氧化剂, 还原剂只能是 A 中阴离子。直接确定 A 中阴离子较难, 可先确定 A 中的阳离子。因液氨溶液中除 NH_4^+ 外, 只存在一种阳离子, 带一个电荷, 在阴极上析出钠, 可判断阳离子为 Na^+ ; 因液氨溶液中除 NH_4^+ 外, 只存在一种阴离子, 且阳离子和阴离子的个数比为 $4:1$, 由此可推知阴离子带 4 个负电荷, 即 Pb_4^{4-} , 这与题目中阳极上析出铝的暗示相吻合。测定反应正是 Pb^{2+} 和 Pb_4^{4-} 之间的氧化还原反应。

(3) 运用第(2)小题书写出来的离子方程式可计算出析出铝的质量为: $0.009854 \text{ mol/L} \times 21.03 \times 10^{-3} \text{ L} \times \frac{11}{2} \times 207.2 \text{ mol/L} = 0.2362 \text{ g}$ 。

4

精美插图

针对具体的内容配以精美的插图, 让大家在学习的同时更有良好的视觉享受。

强化训练

A 组

⑦下列 4 种有机物均含杂质, 选用适当的化学试剂(包括水)除去这些杂质。

(1) 溴丙烷中含有丙醇, 可以用 _____ 除去;

(2) 硝基苯中含有苯胺, 用 _____ 除去;

(3) 苯中含有苯酚, 用 _____ 除去;

(4) 甲酸甲酯中含有甲酸, 用 _____ 除去。

答案: (1) 水 (2) 稀盐酸 (3) NaOH 溶液 (4) 饱和 Na_2CO_3 溶液

B 组

① CrCl_3 、金属铝和 CO 可在 AlCl_3 的苯溶液中进行化学反应, 生成一种无色物质 A, A 又可和 $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ 反应, 生成物质 B, A 还可和钠发生反应生成物质 C, 已知 A、B、C 的元素分析结果如下:

	Cr/%	P/%	C/%
A	23.63		32.75
B	19.39	11.55	35.83
C	21.84		25.23

试写出:

(1) 结构简式 A _____, B _____, C _____;

(2) 将 A 中 Cr 原子换为 Mo 原子得物质 D, D 可与 PPh_3 反应 (Ph 为苯基) 试写出反应的化学方程式 _____。

答案: (1) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$, $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$

5

图形表格

书中图文并茂, 表格简练直观, 既便于理解题意, 又能打开解题思路。

6

强化训练

精心设计各种试题, 让学生通过系统的训练, 不但巩固原有的知识, 更提升自己的解题能力。



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追寻着: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。

《新阳光金牌奥赛——高中化学奥赛解题方法与练习》一书就是在奥校教练员、部分省市教研员依据最新教学教材、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,针对初中生应具备的学科基础知识和基本技能的前提下,顺应着由浅入深的脉动编写而成的。

本书具有以下特色:

一、在快乐中学习,适用于所有想学奥赛化学的同学

本书涵盖了高中化学的全部基础知识、基本方法、基本技能和学科思想,并对课本内容做了必要概述、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、竞赛训练题的罗列,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、本书所选训练题具有典型性、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,富有





启发性的解答,对于较难的习题进行详尽透彻的分析,使学生能顺着分析的脉搏,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,又注意到它的可读性,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,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,加上本书画龙点睛的归纳总结,为高才生提供了超前的、全面的解题方法,也为同学们参加奥赛或各种升学考试起到相当大的指导作用,是同学们学习奥赛化学的最新、最快捷的方式。

由于时间仓促,书中难免谬误之处,敬请批评指正。





目 录

➤ 第一章 原子结构和元素周期律	1
第一节 原子结构和元素周期律	1
第二节 核外电子的排布	4
第三节 原子的电子层结构和元素周期表	6
第四节 元素周期律	7
例题	10
强化训练 A 组	12
B 组	13
➤ 第二章 分子结构	17
第一节 路易斯结构式	17
第二节 分子间作用力	25
例题	28
强化训练 A 组	33
B 组	34
➤ 第三章 晶体结构	38
第一节 晶体的结构与特征	38
第二节 晶体简介	40
例题	47
强化训练 A 组	51
B 组	52
➤ 第四章 化学反应速率和化学平衡	58
第一节 化学反应速率定义及表示方法	58
第二节 影响化学反应速率的因素	58



第三节 化学反应速率理论简介	61
第四节 化学平衡	64
例题	66
强化训练 A 组	72
B 组	75
➤ 第五章 电解质溶液	80
第一节 电离平衡	80
第二节 盐的水解	83
第三节 难溶物的溶度积	84
第四节 离子方程式的正确书写和配平	85
例题	86
强化训练 A 组	91
B 组	93
➤ 第六章 配合物	99
第一节 配位化合物的基本概念	99
第二节 配位键的化学键理论	108
第三节 配位化合物的稳定性	115
第四节 配位化合物的重要性	118
例题	119
强化训练 A 组	121
B 组	122
➤ 第七章 氧化还原反应	126
第一节 基本概念	126
第二节 氧化还原反应方程式的配平	127
第三节 原电池及电极电势	130
第四节 化学电源与电解	137
例题	139
强化训练 A 组	144
B 组	146
➤ 第八章 元素无机化学	152
第一节 碱金属 碱土金属	152
第二节 铝 锡 铅 铋	154



目录

第三节 碳 硅 硼	156
第四节 氮 磷 砷	158
第五节 氧和硫	160
第六节 卤 素	162
第七节 铁 铜 铬 锰	164
第八节 无机工业	166
第九节 元素性质的变化规律	167
例题	171
强化训练 A 组	174
B 组	176
➤ 第九章 有机化学	181
第一节 有机物系统命名法	181
第二节 异构现象和立体化学	184
第三节 结构特征与重要特性	186
第四节 有机反应历程	190
第五节 各类有机物的鉴定、鉴别	206
第六节 有机实验的基本知识及基本操作	211
例题	213
强化训练 A 组	221
B 组	224
➤ 第十章 化学实验	244
第一节 化学实验基本操作	244
第二节 物质的制备	247
第三节 化学实验的设计	251
强化训练 A 组	253
B 组	255
➤ 第十一章 解题方法	264
一 类比思维	264
二 发散思维	265
三 假设思维	265
四 有序思维	267
五 逆向思维	268



强化训练 A 组	269
----------------	-----

B 组	271
-----------	-----

➤ 第十二章 模拟试题	277
-------------------	-----

全国高中化学竞赛(初赛)模拟试卷(一)	277
---------------------------	-----

全国高中化学竞赛(初赛)模拟试卷(二)	282
---------------------------	-----

全国高中化学竞赛(初赛)模拟试卷(三)	287
---------------------------	-----

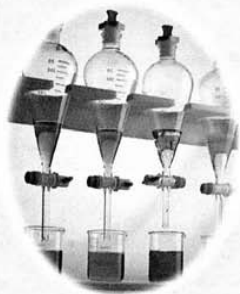
全国高中化学竞赛(初赛)模拟试卷(四)	293
---------------------------	-----

全国高中化学竞赛(初赛)模拟试卷(五)	299
---------------------------	-----

全国高中化学竞赛(初赛)模拟试卷(六)	304
---------------------------	-----

全国高中化学竞赛(初赛)模拟试卷(七)	307
---------------------------	-----

全国高中化学竞赛(初赛)模拟试卷(八)	312
---------------------------	-----





第一章

原子结构和元素周期律

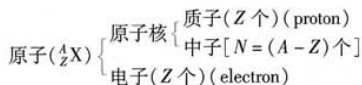


结构决定性质,性质体现结构,这是化学学科的基本规律之一,它在原子结构,元素性质和周期律研究中得到充分印证。本章介绍原子结构的现代基本概念:微观粒子的特有属性,如能量量子化、波粒二象性、测不准原理以及统计规律性;描述核外电子运动状态的四个量子数的基本概念,用统计的观点理解的原子轨道、电子云的概念;多电子原子的能级,核外电子排布的原则;原子的电子层结构与元素周期律的关系;元素的某些性质,如原子半径、电离能、电子亲和能、电负性的周期规律。

第一节 原子结构和元素周期律

一 原子结构基本概念

1. 原子的组成



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

⇒

各同位素在天然存在
的单质或化合物中所
占比例几乎保持不变

⇒

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百分比(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(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,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)

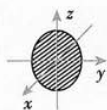
磁量子数 m 决定原子轨道的空间取向。某种形状的原子轨道可以在空间取不同的伸展方向,这是原子的线状光谱在磁场中能发生分裂,显示微细能量差别的现象得出的结果。磁量子数 m 可以取值: $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$, 共有 $(2l+1)$ 个值。

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

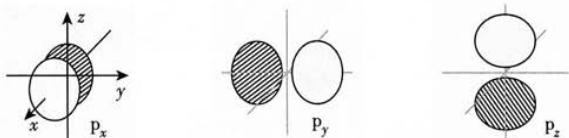
态(p_x, p_y, p_z)在没有外加磁场时能量完全相同,称它们为简并状态。又如 $l=2$, 即 d 电子有五种简并状态: $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ 。由上述三个量子数 n, l, m 决定的波函数 $\psi_{n,l,m}$ 是薛定谔方程的合理解。在量子力学中 $\psi_{n,l,m}$ 叫做“原子轨道”(orbital)。

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

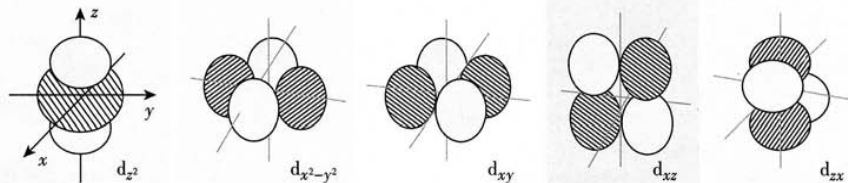
(a) 当 $l=0, m=0$ 时, s 电子云只有一种伸展方向。其图形为:



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



(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。其图形为:



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			
电子亚层(1)	s	s	p	s	s	p	s	s	p	d	f		
	0	0	1	0	0	1	2	0	1	2	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, ± 1 , ± 2	0, ± 1 , ± 2	0	0, ± 1	0, ± 1 , ± 2	0, ± 1 , ± 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			36						

第二节 核外电子的排布

一 多电子原子的能级

1 泡利的轨道能级图、能级交错、能级分裂

泡利(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。如下图1-1,图中能级顺序是指价电层填入电子的各能级相对的高低。

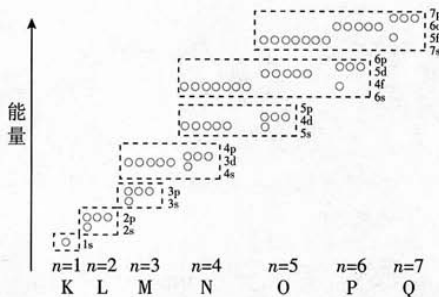


图1-1 原子轨道的近似能级

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,...能级组的能量顺序逐次增加。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 同时变动时,从图中可以看出,能级的能量次序是比较复杂的。例如:

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

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”的现象,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,核外电子除了受核电荷的吸引之外,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 的能级超过 $(n+2)s$, ($n=4,5$)。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. 泡利不相容原理

1925 年泡利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,这就是著名的泡利不相容原理。换句话说,同一原子的轨道上最多只能容纳两个电子,且自旋相反。

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,且自旋相反。

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泡利原理,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。氮原子的电子结构式为 $1s^2 2s^2 2p^3$ 。

氟原子核外有 10 个电子,根据电子分布三原则,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。因此氟的原子结构可用电子结构式表示为 $1s^2 2s^2 2p^6$ 。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