

## 与电子排布有关的问题

江苏省苏州市苏州高新区第一中学 215011 孙计强

1. 原子 4s、3d 能级的能量关系是  $E_{4s} < E_{3d}$  吗?

在原子核外电子排布的教学中,经常会听到 4s 的能量小于 3d 轨道的能量,所以,先排 4s 轨道,再排 3d 轨道。教材中能量最低原理明确提出:要使整个体系的能量最低。

能级分裂:多个原子之间的相互作用引起同样量子态的能级发生能量的差别,产生多个能级的现象,就是能级分裂。

能级交错:电子先填最外层的  $ns$ ,后填次外层的  $(n-1)d$ ,甚至填入倒数第 3 层的  $(n-2)f$  的规律叫做“能级交错”。这种现象是电子随着核电荷递增填充电子在次序上的交错,并不意味着先填能级的能量一定比后填能级的能量低。

比如:对于氢原子而言,核外仅有一个电子,只受原子核作用,不存在屏蔽效应和钻穿效应,不会发生能级分裂和交错,即  $n$  相同的原子轨道能量都相同  $E(ns) = E(np) = E(nd)$ ,能级的能量也只与  $n$  有关,所以能量:  $E(3d) < E(4s)$ 。

2. Co 的价电子排布式是:  $3d^7 4s^2$ ,按照半满规则,失去 4 个电子,也就是说,+4 价应该是稳定的。而实际上 Co 的+2 价是稳定的,为什么?

第一过渡系元素发展到 VIII 族时,由于 3d 已经超过半满状态,全部价电子参与成键的趋势大大降低,所以 d 电子较多的 Co 和 Ni 都不再呈现与族数相应的最高氧化态。

由于 3d 和 4s 能级相近,所以可以失去 3d 上的电子。因为  $d^1 \sim d^5$  的电子都是未成对的,所以

都能参与成键,当失去 s、d 电子时呈现高价态。但超过  $3d^5$  构型的元素后,一方面由于电子的配对,再失去电子就要消耗能量去克服电子成对能;另一方面随着原子序数的增加,原子半径逐渐减小,失去电子愈不容易,以致失去所有价电子在能量是禁阻的。所以到 VIII 族元素中的大多数元素都不呈现与族对应的最高氧化态。所以  $Co^{3+}(aq)$  不稳定,有被还原为+II 氧化态的强烈倾向。

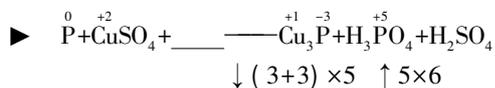
3. 为什么有的元素氧化态的变化是连续的?

这是因为  $(n-1)d$  与  $ns$  的轨道能量相差不大,可以逐个失去 s 电子和 d 电子造成氧化态的连续性。例如:Ti 的价电子排布为  $3d^2 4s^2$ ,所以氧化态为+II、+III、+IV;V 的价电子排布为  $3d^3 4s^2$ ,所以氧化态为+II、+III、+IV、+V。

4. 为什么碳原子的核外电子排布式为  $1s^2 2s^2 2p^2$  而不是  $1s^2 2s^1 2p^3$ ?

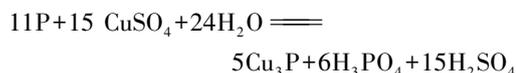
有人认为根据半满规则, $1s^2 2s^1 2p^3$  这样应该能量低。调整排布只是对于像 3d 和 4s 两种轨道能量相差不大,调整半满后会使得整个原子的能量最低。但是 2s 和 2p 本身两者能量相差较大, $2s^2 2p^2$  相比  $2s^1 2p^3$  能量是低的,所以碳原子应该是  $1s^2 2s^2 2p^2$ 。同理,像 17 号元素 Cl 就必须写成  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ,而不能写成  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^6$ 。3s 和 3p 的能量差距比较大,既然  $3s^2$  是稳定的, $3p^6$  也是稳定的,那么肯定要能量低的  $3s^2$  来稳定效果更好。

(收稿日期:2017-10-12)

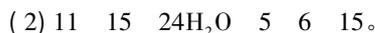


可先确定出  $\text{Cu}_3\text{P}$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的化学计量数分别为 5 和 6,然后确定出 P 和  $\text{CuSO}_4$  的化学计量数分别为 11 和 15,再确定出  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的化学计量数为 15;此时,右端比左端多 48 个氢原子和 24 个氧原子,则左端缺项物质的化学式为  $\text{H}_2\text{O}$ ,其化学计量

数为 24。即:



故答案为:



(收稿日期:2017-10-25)