



医药卫生类专业工学结合精品教材
“互联网+教育”新形态一体化教材

第二版

无机化学

陈洁忠 张琳 主编

WUJI HUAXUE



无机化学（第二版）

主 编 陈洁忠 张琳

北京出版集团
北京出版社



北京出版集团
北京出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机化学 / 陈洁忠, 张琳主编. -- 2 版. -- 北京:
北京出版社, 2025. 2. -- ISBN 978-7-200-19359-6

I. O61

中国国家版本馆 CIP 数据核字第 2025PG7282 号

无机化学 (第二版)

WUJI HUAXUE

主 编: 陈洁忠 张 琳
出 版: 北京出版集团
北 京 出 版 社
地 址: 北京北三环中路 6 号
邮 编: 100120
网 址: www.bph.com.cn
总 发 行: 北京出版集团
经 销: 新华书店
印 刷: 定州启航印刷有限公司
版 印 次: 2025 年 2 月第 2 版 2025 年 2 月第 1 次印刷
成品尺寸: 185 毫米 × 260 毫米
印 张: 16.5
字 数: 371 千字
书 号: ISBN 978-7-200-19359-6
定 价: 49.80 元

如有印装质量问题, 由本社负责调换

质量监督电话: 010-82685218 010-58572393

目录

绪论	1
第一章 原子结构与元素周期表	6
第一节 原子核外电子的运动状态	6
第二节 核外电子运动状态的近代描述	8
第三节 原子中核外电子的排布	14
第四节 原子结构与元素性质的关系	23
第二章 分子结构	37
第一节 共价键	38
第二节 杂化轨道理论与分子几何构型	43
第三节 分子间力	47
第三章 化学基本概念和热力学基础	60
第一节 化学基本量和化学计算	61
第二节 化学反应中的计量关系与化学计算	63
第三节 气体	65
第四节 化学反应中的质量关系和能量关系	68
第四章 分散系	83
第一节 溶液	83
第二节 稀溶液的依数性	87
第三节 胶体溶液	94
第五章 化学平衡	104
第一节 可逆反应与化学平衡	104
第二节 标准平衡常数——热力学平衡常数	106

第三节	标准平衡常数的应用	107
第四节	多重平衡规则	110
第五节	化学平衡的移动	111
第六节	化学反应速率和化学平衡原理的综合应用	115
第六章	酸碱反应	125
第一节	酸碱的解离理论	125
第二节	水溶液中酸或碱的解离平衡	128
第三节	同离子效应和缓冲溶液	133
第四节	盐类的水解	136
第七章	氧化还原平衡与电化学基础	142
第一节	氧化还原反应的基本概念	142
第二节	电化学电池	146
第三节	电极电势	148
第四节	电极电势的应用	154
第八章	沉淀溶解平衡	161
第一节	沉淀溶解平衡	161
第二节	溶度积规则及其应用	165
第三节	沉淀溶解平衡的工业应用举例	170
第九章	配位化合物	178
第一节	配位化合物的基本概念	178
第二节	配位平衡	184
第三节	配合物的应用	188
第十章	常见金属元素及其化合物	192
第一节	金属通论	192
第二节	碱金属	195
第三节	碱土金属	198
第四节	铝	202
第五节	铁、铬、锰	205
第六节	铜、银、锌	211



第十一章 常见非金属元素及其化合物	221
第一节 卤族元素	221
第二节 氧族元素	225
第三节 氮族元素	228
第四节 碳、硅、硼	231
附录	238
参考文献	253



学习目标

» 知识目标

了解人类对原子结构的认识过程，理解原子轨道、电子云及四种量子数的含义，掌握原子核外电子排布的规律、原子电子层结构与元素周期表及元素性质的关系。

» 能力目标

能够总结原子的某些基本性质及规律。

» 素质目标

培养学生的国家荣誉感和自豪感。

在原子结构研究和元素周期表的完善过程中，我国科学家作出了重要的贡献。虽然元素周期表的创立归功于俄罗斯化学家德米特里·门捷列夫，但我国科学家在化学领域同样取得了令人瞩目的成就。我国著名化学家张青莲院士参与测定了铟、铼、锑等元素的相对原子质量，为元素周期表的精确性做出了贡献；我国科学家在超重元素的研究方面取得了显著成就。例如，上海有机化学研究所和北京师范大学的科学家合作，在 2012 年发现了第 110 号元素，该元素被命名为“𫓪”（𫓪），这是首次由我国科学家主导发现的新元素。我国科学家在合成超重元素方面也取得了突破，如在 2015 年，由中国科学院化学研究所领导的国际合作团队，成功合成了第 115 号元素，这一成果被国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）所确认。

第一节

原子核外电子的运动状态

一、人类对原子结构的认识

“原子”一词最早是由古希腊哲学家德谟克里特（Demokritos）提出的，意为“不可分割”。19 世纪初，道尔顿（Dalton）建立了近代原子论，他认为原子是有质量的，原子不可再分，同一种元素的原子相同，不同元素的原子则不同。然而，19 世纪末 20 世纪初，电子及原子核的发现推翻了原子不可再分的观点。



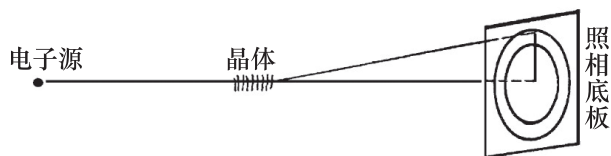


图 1-1 电子衍射示意图

这种具有波粒二象性的微观粒子,其运动状态和宏观物体的运动状态不同。例如导弹、人造卫星等的运动,它在任何瞬间,人们都能根据经典力学理论,准确地同时测定它的位置和动量(动量等于质量和速度的乘积),也能够精确地预测出它的运行轨道。但是,像电子这类微观粒子的运动,由于兼具波动性,人们在任何瞬间都不能准确地同时测定电子的位置和动量;它也没有确定的运动轨道。经典力学理论无法描绘电子的运动状态。所以,在研究原子核外电子的运动状态时,必须完全摒弃经典力学理论,而代之以描述微观粒子运动的量子力学理论。

第二节 核外电子运动状态的近代描述

一、波函数与原子轨道

经典力学无法准确描述核外电子的运动状态。1926年,奥地利物理学家薛定谔(E. Schrödinger)把电子运动和光的波动理论联系起来,提出了描述核外电子运动状态的数学方程,称为薛定谔方程。薛定谔方程把作为粒子特征的电子质量(m)、位能(V)和系统的总能量(E)与其运动状态的波函数(ψ)列在一个数学方程式中,即体现了波动性和粒子性的结合。

解薛定谔方程的目的就是求出波函数 ψ 以及与其对应的能量 E 。求得 $\psi(x, y, z)$ 的具体函数形式,即为方程的解。它是一个包含 n, l, m 三个常数项的三变量(x, y, z)的函数,通常用 $\psi_{n, l, m}(x, y, z)$ 表示。需要指出,并不是每个薛定谔方程的解都是合理的,都可以表示电子运动的一种稳定状态的。为了得到合理的解,就要求 n, l, m 不是任意的数值,从而必须对它们采取一定的限制,即要符合一定的取值要求。在量子力学中,把这类有取值要求的特定常数称作量子数。 n, l, m 分别为主量子数、角量子数和磁量子数。一组特定的 n, l, m 就是一个相应的波函数 $\psi_{n, l, m}(x, y, z)$,每一个 $\psi_{n, l, m}(x, y, z)$ 表示核外电子的一种运动状态。例如: $n=1, l=0, m=0$ 时的波函数为 $\psi_{100}(x, y, z)$; $n=2, l=0, m=0$ 时的波函数为 $\psi_{2,0,0}(x, y, z)$; 以及类似的 $\psi_{3,0,0}(x, y, z)$ 和 $\psi_{4,0,0}(x, y, z)$ 等,它们分别表示电子运动的四种不同状态。 $l=0$ 的状态称为s态; $l=1$ 的状态称为p态; $l=2$ 的状态称为d态; $l=3$ 的状态称为f态。则上述四种不同运动状态又可分别称为 ψ_{1s} 、 ψ_{2s} 、 ψ_{3s} 、 ψ_{4s} ,其余类推。





二、概率密度与电子云

波函数 ψ 的物理意义曾引起科学家的长期争议，实际上与一般物理量不同，它没有明确的、直观的物理意义。现在认为 $|\psi|^2$ 有明确的物理意义，这可通过与光的对比进行了解。光的强度与光子的数目成正比，而在某处光子的数目同该处发现一个光子的概率成正比。光的强度是同光波的电场或磁场强度 ψ 的平方成正比的，所以核外空间某处出现电子的概率和波函数 ψ 的平方成正比，也即 $|\psi|^2$ 表示为电子在原子核外空间某点附近微体积内出现的概率。对于原子核外高速运动的电子，并不能肯定某一瞬间它在空间所处位置，只能用统计方法推算出在空间各处出现的概率，或者是电子在空间单位体积内出现的概率，即概率密度。为了形象地表示电子在原子中的概率密度分布情况，常用密度不同的小黑点来表示，这种图像称为电子云。黑点较密的地方，表示电子出现的概率密度较大；黑点较稀疏处，表示电子出现的概率密度较小。图 1-3 为基态氢原子中电子的概率密度分布及电子云分布图。图的上部分表示电子的概率密度随其离核远近 (r) 的变化；下部分表示电子云分布。

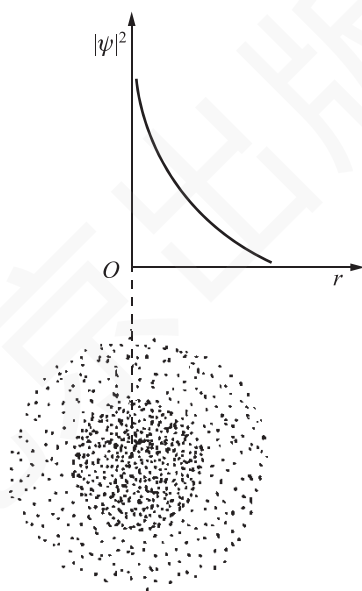


图 1-3 基态氢原子中电子概率密度分布及电子云分布图

类似于作原子轨道角度分布图，也可以作电子云的角度分布图 (图 1-4)。这两种图形基本相似，但有两点区别：①原子轨道的角度分布图带有正、负号，而电子云的角度分布图均为正值，通常不标出；②电子云角度分布的图形比较“瘦”些。



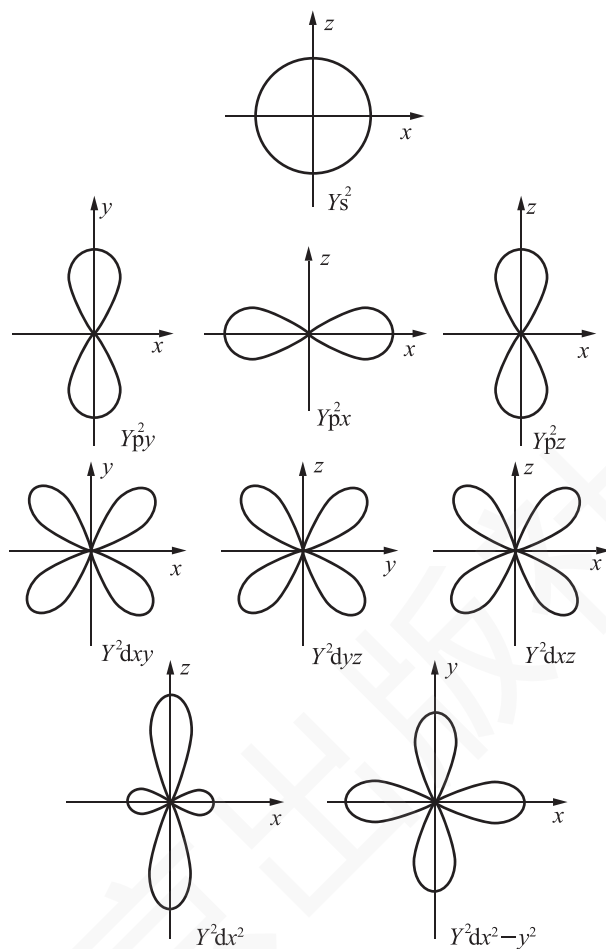


图 1-4 s, p, d 电子云角度分布图 (平面图)

三、四个量子数

解薛定谔方程时引入的三个常数项分别称为主量子数 n 、角量子数 l 和磁量子数 m ，它们的取值是相互制约的。用这些量子数可以表示原子轨道或电子云离核的远近、形状及其在空间伸展的方向。此外，还有用来描述电子自旋运动的自旋量子数 m_s 。下面分别予以说明。

(一) 主量子数 n

主量子数 n 的取值数为从 1 开始的正整数 (1, 2, 3, 4...)。主量子数表示电子离核的平均距离， n 越大，电子离核的平均距离越远， n 相同的电子离核平均距离比较接近，即所谓电子处于同一电子层。电子离核越近，其能量越低，因此电子的能量随 n 的增大而升高。 n 是决定电子能量的主要量子数。 n 值又代表电子层数，不同的电子层用不同的符号表示，见表 1-1。

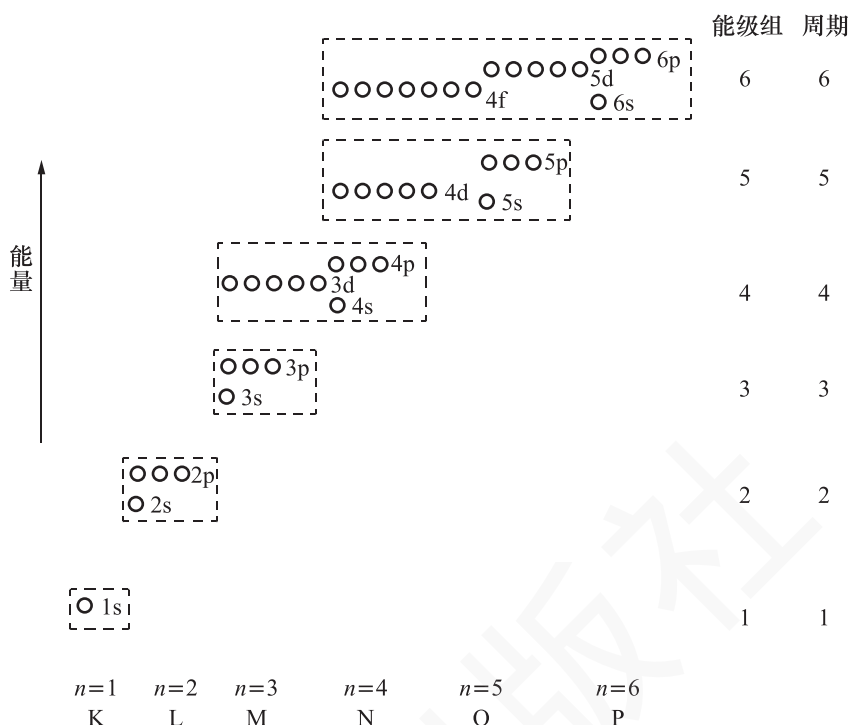


图 1-5 鲍林近似能级图

需要指出，无论是实验结果还是理论推导都证明：原子在失去电子时的顺序与填充时的并不对应。

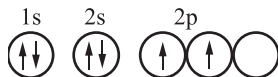
基态原子外层电子填充顺序为： $ns \rightarrow (n-2)f \rightarrow (n-1)d \rightarrow np$ 。

而基态原子失去外层电子的顺序为： $np \rightarrow ns \rightarrow (n-1)d \rightarrow (n-2)f$ 。

例如： Fe 的最高能级组电子填充的顺序为先填 $4s$ 轨道上的 2 个电子，再填 $3d$ 轨道上的 6 个电子。而在失去电子时，却是先失去 2 个 $4s$ 电子（成为 Fe^{2+} ），再失去 1 个 $3d$ 电子（成为 Fe^{3+} ）。

（三）洪德规则

1925 年，洪德 (F. Hund) 根据大量光谱实验数据，提出：在同一亚层的等价轨道上，电子将尽可能占据不同的轨道，且自旋方向相同（这样排布时总能量最低）。例如： ${}_6\text{C}$ 的电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，其轨道上的电子排布为：



而不是： $\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow$ 或 $\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow$

此外，根据光谱实验结果，又归纳出一个规律：等价轨道在全充满、半充满或全空的状态是比较稳定的。即



周期 \ 族		1																	17	18			
		I A																	VII A	VIII A			
			1																				
1		H																		He			
2		3	4																	9	10		
		Li	Be																	O	Ne		
3		11	12																	16	17		
		Na	Mg																	S	Cl		
4		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36				
		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
5		37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54				
		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
6		55	56	*71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86				
		Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
7		87	88	**103	104	105	106	107	108	109													
		Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt													
价层电子 结构类型		ns ¹	ns ²																	ns ² np ⁵	ns ² np ⁶		
			*铜系元素																	ns ² np ⁴	ns ² np ³		
				**铜系元素																	ns ² np ²	ns ² np ¹	
																				67	68	69	70
																				Es	Er	Tm	Yb
																				99	100	101	102
																				Cf	Fm	Md	No

注：关于 III B (或 3) 族和铜系、钢系元素的内容，周期表曾使用过两种表示方法：(1) Sc, Y, La, Ac; (2) Sc, Y, 57~71, 89~103。并都在表下列出两个横排，即：铜系元素，从 La 到 Lu；钢系元素，从 Ac 到 Lr。周期表过去之所以那样安排，可能有两种原因：(1) 从早期门捷列夫 (Менделѣев) 周期表到现在的 La 一直放在 III B 族；(2) 过去光谱实验得出的电子结构为：La $5d^1 6s^2$, Yb $4f^{14} 5d^1 6s^2$, Lu $4f^{14} 5d^1 6s^2$ 。似乎 La 应为 III B 族，Lu 才是最后的铜系元素。新的光谱数据为 Yb $4f^{14} 6s^2$ ，故其应为最后的铜系元素。仅从 La 和 III B 族元素性质、电子层结构相近看，La 放在 III B 族似乎还算合理，这也是直到目前为止上述两种表示方法还大量存在的主要原因。但如果从原子结构理论为基础，将铜系元素整体与其前后元素相比较，就不难看出上述安排是不妥的。众所周知，第 6 周期元素对应的能级组为 $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$ ，也即在 Ba ($6s^2$) 之后，理应是 La 到 Yb (填入 $4f$ 电子) 的 14 种元素，而后是从 Lu 到 Hg (填入 $5d$ 电子) 的 10 种元素 (正如 Sc 与 Al 的性质也相近，却不能将其放在 III A 族 Ga 的位置一样)，且 $4f$ 的元素只能放在 $6s$ 与 $5d$ 之间，而不能插入 $5d^1$ 与 $5d^2$ 之间。表下横行的铜系或钢系元素，也理应有 14 种元素，第 15 种元素 (如 Lu 或 Lr) 放在最后是与结构理论相矛盾的。本图仍引用过去的周期表，这并不表明后者关于 III B 族和铜系、钢系元素的表示方法是合理的。

图 1-6 元素周期表

表 1-7 亚层以及外围电子构型的特点

项目		s	p	d	f
递增的电子填入的亚层		ns	np	(n-1)d	(n-2)f
外围电子构型	短周期	ns ^{1~2}	ns ² np ^{1~6}		
	长周期	ns ^{1~2}	(n-1)d ¹⁰ ns ² np ^{1~6}	(n-1)d ^{1~10} ns ^{0~2}	(n-2)f ^{0~14} (n-1)d ^{0~2} ns ²

综上所述，原子的电子层结构与元素周期表之间有着密切的关系。对于多数元素来说，如果知道了元素的原子序数，便可以写出该元素原子的电子层结构，从而判断它所在的周期和族。反之，如果已知某元素所在的周期和族，便可写出该元素原子的电子层结构，也能推知它的原子序数。

第四节 原子结构与元素性质的关系

元素性质决定于其原子的内部结构。本节结合原子核外电子层结构周期性的变化，阐述元素的一些主要性质的周期变化规律。

一、有效核电荷 (Z^*)

在多电子原子中，任一电子不仅受到原子核的吸引，同时还受到其他电子的排斥。斯莱脱 (J. C. Slater) 提出：内层电子和同层电子对某一电子的排斥作用，势必削弱原子核对该电子的吸引，这种作用称为屏蔽效应。屏蔽效应的结果是使该电子实际上受到的核电荷（有效核电荷 Z^* ）的引力比原子序数 (Z) 所表示的核电荷的引力要小。屏蔽作用的大小可以用屏蔽常数 (σ) 来表示：

$$Z^* = Z - \sigma$$

可见屏蔽常数可以理解为被抵消的那部分核电荷。在周期表中元素的原子序数依次递增，原子核外电子层结构呈周期性变化。由于屏蔽常数 σ 与电子层结构有关，所以有效核电荷也呈现周期性的变化。如图 1-8 所示。

由该图可以看出：

- (1) 有效核电荷随原子序数增加而增加，并呈周期性变化。
- (2) 同一周期的主族元素，从左到右随原子序数的增加， Z^* 有明显的增加；而副族元素 Z^* 增加的幅度要小许多。造成这种差别的原因是前者为同层电子之间的屏蔽，屏蔽作用较小；而后者是内层电子对外层电子的屏蔽，屏蔽作用较大。
- (3) 同族元素由上到下，虽然核电荷增加得较多，但上、下相邻两元素的原子依次增加一个电子层，屏蔽常数较大，故有效核电荷增加得并不多。



原子结构

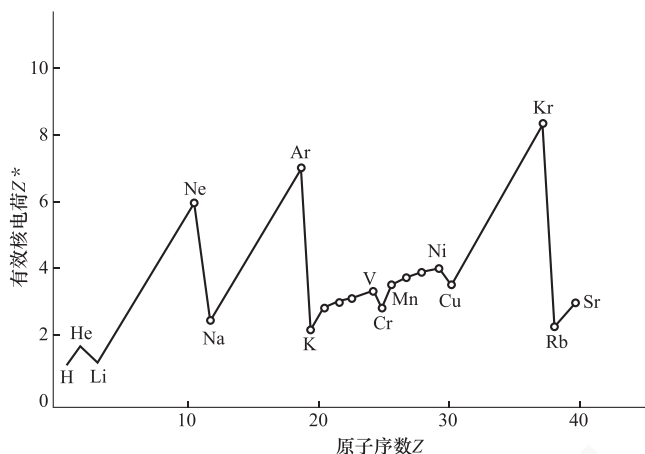


图 1-8 有效核电荷的周期性变化

二、原子半径 (r)

依量子力学的观点,核外电子在核外空间是按概率分布的,这种分布没有明确的界面,所以原子的大小无法直接测定。通常所说的原子半径,是根据原子不同的存在形式来定义的,常用的有以下三种。

(一) 金属半径

把金属晶体看成是由金属原子紧密堆积而成。因此,测得两相邻金属原子核间距离的一半,称为该金属原子的金属半径。

(二) 共价半径

同种元素的两个原子以共价键结合时,测得的它们核间距离的一半,称为该原子的共价半径。周期表中各元素原子的共价半径见表 1-8。

表 1-8 元素原子的共价半径 r (单位: pm)

H 32																	He 93			
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne			
123	89											82	77	70	66	64	112			
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar			
154	136											118	117	110	104	99	154			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
203	174	144	132	122	118	117	117	116	115	117	125	126	122	121	117	114	169			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
216	191	162	145	134	130	127	125	125	128	134	148	144	140	141	137	133	190			
Cs	Ba	Δ	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	Rn			
235	198	158	144	134	130	128	126	127	130	134	144	148	147	146	146	145	220			
Fr	Ra	Lr																		
Δ			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb				
			169	165	164	164	163	162	185	162	161	160	158	158	158	170				



表 1-9 元素的第一电离能 / ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

H 1312																	He 2372
Li 520	Be 899											B 801	C 1086	N 1402	O 1314	F 1631	Ne 2081
Na 496	Mg 738											Al 578	Si 786	P 1012	S 1000	Cl 1251	Ar 1521
K 419	Ca 590	Sc 631	Ti 658	V 650	Cr 623	Mn 717	Fe 759	Co 758	Ni 737	Cu 745	Zn 906	Ga 579	Ge 762	As 947	Se 941	Br 1140	Kr 1351
Rb 403	Sr 550	Y 616	Zr 660	Nb 664	Mo 685	Tc 702	Ru 711	Rh 720	Pd 805	Ag 804	Cd 868	In 558	Sn 709	Sb 834	Te 869	I 1008	Xe 1170
Cs 376	Ba 503	Lu 523	Hf 675	Ta 761	W 770	Re 760	Os 839	Ir 878	Pt 868	Au 890	Hg 1007	Tl 589	Pb 716	Bi 703	Po 812	At	Rn 1041
Fr	Ra 509	Lr															

电离能的大小反映原子失电子的难易。电离能越大, 原子失电子越难; 反之, 电离能越小, 原子失电子越容易。通常用第一电离能 I_1 来衡量原子失去电子的能力。电离能的大小主要取决于有效核电荷、原子半径和电子层结构等, 电离能也呈周期性的变化。

由图 1-10 可见: 对同一周期的主族元素来说, 随着有效核电荷 Z^* 的增加, 原子半径减小, 失电子由易变难, 故第一电离能明显增大。有些元素如 N、P 等的第一电离能在曲线上突出冒尖, 这是由于电子需要从 np^2 半充满的稳定状态中电离出去, 需要消耗更多的能量 (实际上, 前面述及的等价轨道的全空、半充满、全充满状态比较, 就是根据电离能的数据归纳总结出的)。过渡元素电离能升高比较缓慢, 这种现象和它们有效核电荷增加缓慢、半径减小缓慢是一致的。

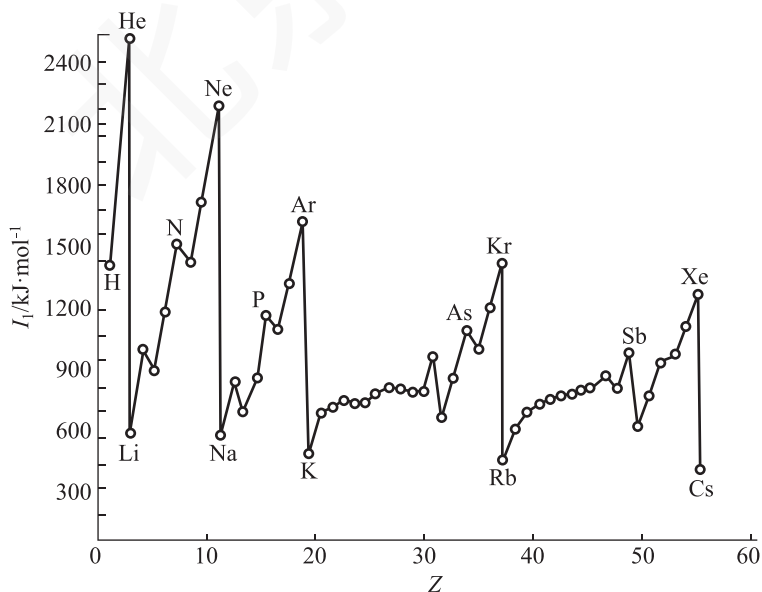


图 1-10 元素的第一电离能的周期变化



同一主族元素从上到下有效核电荷增加不明显,但原子的电子层数相应增多,原子半径增大显著,因此,原子核对外层电子的引力逐渐减弱,电子移去就较为容易,故电离能逐渐减小。

四、电子亲和能 (E_A)

原子失去电子要吸收能量,反过来,原子得到电子就要放出能量。气态原子在基态时获得一个电子成为气态 1 价阴离子时所放出的能量,称为电子亲和能 (E_A)。



电子亲和能也有 E_{A1} 、 E_{A2} ...之分,如果没有特别说明,通常说的电子亲和能,就是指第一电子亲和能。各元素原子的 E_A 一般为负值,这是由于原子获得第一个电子时系统能量降低,要放出能量。已带负电的阴离子要再结合一个电子,则需要克服阴离子电荷的排斥作用,必须吸收能量。应该注意手册上的电子亲和能的数据符号相反,即放热为正,吸热为负。因此,在谈到电子亲和能的正、负时,要弄清所使用的表示方法,本书采用热力学表示。

电子亲和能的大小反映原子获得电子的难易。电子亲和能越负,原子获得电子的能力越强。电子亲和能的大小与有效核电荷、原子半径和电子层结构有关,故也呈周期性变化。

以主族元素为例,同一周期从左到右,各元素的原子结合电子时放出的能量总的趋势是增加的或更负的(稀有气体除外),表明原子越来越容易结合电子形成阴离子。但是也表现出了与电离能相似的波浪形变化。

同族元素从上到下结合电子时放出能量总的趋势是逐渐减小,表明结合电子的能力逐渐减弱。但是,可能由于 F 原子半径太小,其电子亲和能反而比 Cl 原子的小。氯是周期表中电子亲和能最大的元素。表 1-10 列出了元素的电子亲和能的数据,由于电子亲和能的测定比较困难,一般常用间接方法计算,因此,数值的准确度要比电离能低。

表 1-10 元素的电子亲和能 / ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

H -72.7							He +48.2
Li -59.6	Be +48.2	B -26.7	C -121.9	N +6.75	O -141.0	F -328.0	Ne +115.8
Na -52.9	Mg +38.6	Al -42.5	Si -133.6	P -72.1	S -200.4	Cl -349.0	Ar +96.5
K -48.4	Ca +28.9	Ga -28.9	Ge -115.8	As -78.2	Se -195.0	Br -324.7	Kr +96.5
Rb -46.9	Sr +28.9	In -28.9	Sn -115.8	Sb -103.2	Te -190.2	I -295.1	Xe +77.2
Fr							



五、电负性

电离能和电子亲和能各自都只从一个侧面反映了原子得失电子的能力。为了全面表征原子得失电子的能力,1932年鲍林首先提出了电负性的概念。元素电负性是指原子在分子中吸引电子的能力。电负性的计算方法很多,不同的方法计算出的值虽不相同,但在电负性大小顺序中元素的相对位置大致相同,而且相互之间的数值换算可找到一定的关系式。通常采用鲍林电负性标度。他指定最活泼的非金属元素氟的电负性为4.0,然后通过计算得出其他元素电负性的相对值。元素电负性越大,表示该元素原子在分子中吸引成键电子的能力越强。反之,则越弱。

鲍林的元素电负性数值见表1-11,同一周期中,从左到右依次递增。这是同一周期从左到右有效核电荷逐渐增大,原子半径逐渐减小,原子在分子中吸引电子的能力逐渐增加的结果。s区、p区元素,同一族中,从上到下电负性呈减小趋势,这是由于同一族元素从上至下,外围电子构型相同,有效核电荷相差不大,但原子半径的增大占主导地位。一般来说,金属元素的电负性小于2.0,非金属元素的电负性大于2.0。

表 1-11 元素的电负性

H 2.18															
Li 0.98	Be 1.57														
Na 0.93	Mg 1.31														
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.8	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.28	Rh 2.2	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	F 3.98	Si 1.90	P 2.19	S 2.58
Cs 0.79	Ba 0.89	Lu 1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Cl 3.16	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55
												Br 2.96	In 1.78	Sb 2.05	Te 2.10
												I 2.66	Sn 1.96	Pb 2.02	Bi 2.0
												At 2.2	Po 2.0	Po 2.0	At 2.2

六、元素的金属性与非金属性

元素的金属性是指原子失去电子成为阳离子的能力,通常可用电离能来衡量。元素的非金属性是指原子得到电子成为阴离子的能力,通常可用电子亲和能来衡量。元素的电负性综合反映了原子得失电子的能力,故可作为元素金属性与非金属性统一衡量的依据。一般来说,金属的电负性小于2,非金属的电负性则大于2。同一周期主族元素从左到右,元素的金属性逐渐减弱,非金属性逐渐增强。同一主族从上到下,元素的非金属性逐渐减弱,金属性逐渐增强。

值得注意的是,原子愈难失去电子,不一定就愈易与电子结合。例如,稀有气体既难失去电子又不易得到电子。

七、元素的氧化态

氧化态(原子价)即化合价,是化学中表征元素性质最重要的概念之一。为了说明



化合物中某一元素的一个原子与其他元素原子化合的能力，原子价通常分别用离子价、共价、配位数、氧化态等概念表征。在无机化学中常用氧化态这一概念。因此把氧化态定义为：当分子中原子之间的共用电子对被指定属于电负性较大的原子后，各原子所带的形式电荷数。

元素的氧化态与价电子层构型有关，由于元素价层电子构型是周期性重复的，所以元素的最高氧化值也是周期性地重复。元素参加化学反应时，可达到的最高氧化态等于价电子总数，也等于所属族数，见表 1-12。

表 1-12 元素的最高氧化值和价层电子构型

主族	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
价层电子构型	ns^1	ns^2	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6
最高氧化值	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8 (部分元素)
副族	I B	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B
价层电子构型	$(n-1)d^{10}ns^1$	$(n-1)d^{10}ns^2$	$(n-1)d^1ns^2$	$(n-1)d^2ns^2$	$(n-1)d^3ns^2$	$(n-1)d^{4\sim5}ns^{1\sim2}$	$(n-1)d^5ns^{1\sim2}$	$(n-1)d^{6\sim10}ns^{1\sim2}$
最高氧化值	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8 (部分元素)

但需指出，VIII A，VIII B 族元素中，至今只有少数元素（如 Xe，Ke、Ru，Os 等）有氧化值为 +8 的化合物。I B 族元素最高氧化值不等于族数，如 Cu 为 +2，Ag 为 +3，Au 为 +3。



本章小结



基本概念

(一) 核外电子运动状态的近代描述

(1) 原子轨道是指核外电子的一种空间运动状态，由一组量子数所确定的波函数数学式表示。

(2) 电子云是电子在原子核外空间概率分布的形象描述，少而稀的地方表示概率密度小，多而密的地方表示概率密度大。

(3) 四种量子数。

主量子数 (n)：决定电子在核外空间离核的远近。

角量子数 (l)：确定原子轨道和电子云的形状。

磁量子数 (m)：决定原子轨道和电子云在空间的伸展方向。

自旋量子数 (m_s)：决定电子自身固有的运动状态。





(二) 原子中核外电子的排布

1. 核外电子排布的三个规律

泡利不相容原理: 主量子数为 n 的电子层, 该层容纳的最多电子数为 $2n^2$ 。

能量最低原理: 电子应尽可能优先占据能量最低的原子轨道。

洪德规则: 等价轨道上排布电子应尽可能分占不同轨道, 且自旋平行。

2. 原子电子层结构与元素周期表的关系

元素性质随着元素原子核电荷的递增而呈周期性变化。

(三) 原子结构与元素性质的关系

有效核电荷 (Z^*)、原子半径 (r)、电离能 (I)、电子亲和能 (E_A)、电负性、元素的金属性和非金属性及氧化态都呈现周期性变化。



思考与训练

一、单项选择题

1. 下列关于氢原子结构的叙述, 不正确的是()。
 - A. 电子在 $r=53\text{ pm}$ 处出现的概率最大
 - B. 电子在 $r=53\text{ pm}$ 处出现的概率密度最大
 - C. 电子在 $r<53\text{ pm}$ 的区域出现的概率密度大
 - D. 电子在 $r>53\text{ pm}$ 的空间出现的概率和概率密度随 r 的增大都减小
2. 下列关于电子云的说法, 不正确的是()。
 - A. 电子云是 $|\psi|^2$ 的数学图形
 - B. 电子云有多种图形, 黑点图只是其中一种
 - C. 电子就像云雾一样在原子核周围运动, 故称为电子云
 - D. 电子云是描述核外某空间电子出现的概率密度的概念
3. p 轨道电子云形状的正确叙述为()。
 - A. 球形对称
 - B. 对顶双球
 - C. 互相垂直的梅花瓣形
 - D. 极大值在 x 、 y 、 z 轴上的双梨形
4. 氧原子的第一电子亲和能和第二电子亲和能()。
 - A. 都是正值
 - B. E_1 为正值, E_2 为负值
 - C. 都是负值
 - D. E_1 为负值, E_2 为正值





32. 为表示一个原子在第三电子层上有 10 个电子, 可以写成 ()。

A. $3d^{10}$

B. $3d^{10}$

C. $3s^2 3p^6 3d^2$

D. $3s^2 3p^6 4s^2$

33. 下列原子或离子中, 半径最大的是 ()。

A. P

B. S^{2-}

C. Mg^{2+}

D. Cl^-

二、多项选择题

1. 下列说法错误的是 ()。

A. $|\psi|^2$ 值一定大于 Y 值

B. $|\psi|^2$ 表示电子出现的概率

C. $|\psi|^2$ 表示电子出现的概率密度

D. $|\psi|^2$ 在空间分布的图形称为电子云

E. $|\psi|^2$ 图形与 Y 图形相比, 形状相同, 但 $|\psi|^2$ 图略“瘦”些

2. 对原子中的电子, 下面哪些量子数组是容许的 ()。

A. $n=3, l=1, m=-1$

B. $n=3, l=1, m=2$

C. $n=2, l=2, m=-1$

D. $n=6, l=0, m=0$

E. $n=4, l=-2, m=1$

3. 对于多电子原子来说, 下列说法正确的是 ()。

A. 主量子数 n 决定原子轨道的能量

B. 主量子数 n 决定原子轨道的形状

C. 主量子数 n 决定角量子数 l 的取值范围

D. 主量子数 n 值愈大, 轨道能量正值愈大

E. 主量子数 n 是决定原子轨道能量的主要因素

4. 已知多电子原子中, 下列各电子具有如下量子数, 其中能量最高的为 ()。

A. $3, 2, -2, -\frac{1}{2}$

B. $2, 0, 0, -\frac{1}{2}$

C. $2, 1, 1, -\frac{1}{2}$

D. $3, 2, 2, +\frac{1}{2}$

E. $3, 1, 1, -\frac{1}{2}$





三、简答题

1. 什么叫电离能? 什么叫电子亲和能? 从原子结构解释电离能都是正值, 而且数值大于电子亲和能。

2. 从原子结构解释, 第二周期元素中的 Be 与 B, N 与 O 的第一电离能出现的不符合规律的现象。

3. 请用四个量子数表示原子序数为 24 的元素的每个价电子的运动状态。

4. 当 $n=4$ 时, l 的可能值是多少? 当 $n=4$ 时, 轨道的总数是多少? 各轨道的量子数取值是什么?

5. 简述主量子数的意义。

6. 简述角量子数的意义。

7. 简述磁量子数的意义。

8. 原子核外电子排布主要遵循的三个规律是什么?

9. 写出原子序数分别为 33, 52, 74 的三种元素原子的电子排布式, 并判断它们在周期表中的位置(区、周期、族)及元素名称。

10. 写出下列原子或离子的核外电子排布。

(1) Cl-17, Cl^- (2) Fe-26, Fe^{3+} (3) Hg-80

判断上述各元素分别属于哪个周期、哪一族(主、副)?

11. 写出 24 号元素的电子排布式, 并指出该元素属于哪个周期、哪一族(主、副)元素? 是金属还是非金属元素? 最高氧化数是几?

12. 请简述同一周期过渡元素的原子半径的变化规律及原因。

13. 元素电负性的意义是什么? 电负性数据可以应用在哪些方面?

14. 元素周期表中非金属元素的电子亲和能大小的一般规律如何? 为什么?

15. 有第四周期的 A、B、C、D 四种元素, 其价电子数依次为 1、2、2、7, 其原子序数按 A、B、C、D 顺序增大, 已知 A 与 B 的次外层电子数为 8, 而 C 与 D 的次外层电子数为 18, 根据结构判断:

(1) 哪些元素是金属元素?

(2) D 与 A 的简单离子是什么?

(3) 哪一种元素的氢氧化物碱性最强?

(4) B 与 D 二原子间能形成何种化合物? 写出其化学式。

16. 元素的最高氧化数和原子的电子层结构有何联系, 在常见元素中哪些元素的氧化数是不变的, 哪些元素的氧化数是可变的?

