



医药卫生类专业精品教材

无机化学

主 编 岳小欣 陈洁忠

无机化学

WUJI HUAXUE

主 编 岳小欣 陈洁忠

北京出版社

北京出版集团公司
北京出版社

北京出版集团公司
北 京 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

无机化学 / 岳小欣, 陈洁忠主编. -- 北京 : 北京出版社, 2018.6 (2022 重印)

ISBN 978-7-200-14005-7

I. ①无… II. ①岳… ②陈… III. ①无机化学—高等学校—教材 IV. ①O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 073436 号

无机化学

WUJI HUAXUE

主 编: 岳小欣 陈洁忠

出 版: 北京出版集团公司

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: 北京出版集团公司

经 销: 新华书店

印 刷: 定州市新华印刷有限公司

版 次: 2018 年 6 月第 1 版 2022 年 9 月修订 2022 年 9 月第 3 次印刷

开 本: 787 毫米 × 1092 毫米 1/16

印 张: 16

字 数: 298 千字

书 号: ISBN 978-7-200-14005-7

定 价: 46.00 元

质量监督电话: 010-82685218 010-58572162 010-58572393

目录

绪论 1

第一章 原子结构与元素周期表 5

- 第一节 原子核外电子的运动状态 5
- 第二节 核外电子运动状态的近代描述 7
- 第三节 原子中核外电子的排布 13
- 第四节 原子结构与元素性质的关系 22

第二章 分子结构 36

- 第一节 共价键 36
- 第二节 杂化轨道理论与分子几何构型 42
- 第三节 分子间力 46

第三章 化学基本概念和热力学基础 59

- 第一节 化学基本量和化学计算 59
- 第二节 化学反应中的计量关系与化学计算 62
- 第三节 气体 64
- 第四节 化学反应中的质量关系和能量关系 67

第四章 溶液 81

- 第一节 溶液 81
- 第二节 稀溶液的依数性 85
- 第三节 胶体溶液 92

第五章 化学平衡 102

- 第一节 可逆反应与化学平衡 102
- 第二节 标准平衡常数——热力学平衡常数 104
- 第三节 标准平衡常数的应用 105
- 第四节 多重平衡规则 108
- 第五节 化学平衡的移动 108
- 第六节 化学反应速率和化学平衡原理的综合应用 113

第六章 酸碱反应 123

- 第一节 酸碱的解离理论 123
- 第二节 水溶液中酸或碱的解离平衡 125
- 第三节 同离子效应和缓冲溶液 131
- 第四节 盐类的水解 134

第七章 氧化还原平衡与电化学基础 140

- 第一节 氧化还原反应的基本概念 141
- 第二节 电化学电池 144
- 第三节 电极电势 147
- 第四节 电极电势的应用 152

第八章 沉淀溶解平衡 159

- 第一节 沉淀溶解平衡 159
- 第二节 溶度积规则及其应用 163
- 第三节 沉淀溶解平衡的工业应用举例 168

第九章 配位化合物 176

- 第一节 配位化合物的基本概念 176
- 第二节 配位平衡 182
- 第三节 配合物的应用 186

第十章 常见金属元素及其化合物 189

- 第一节 金属通论 189
- 第二节 碱金属 192
- 第三节 碱土金属 195

第四节	铝	198
第五节	铁、铬、锰	201
第六节	铜、银、锌	207

第十一章 常见非金属元素及其化合物 217

第一节	卤族元素	217
第二节	氧族元素	221
第三节	氮族元素	224
第四节	碳、硅、硼	227

附录 234

附录一	国际单位制的基本单位	234
附录二	国际单位制导出单位	234
附录三	国家选定的非国际单位制单位	235
附录四	用于构成十进倍数和分数单位的词头	236
附录五	物质的标准摩尔生成焓	236
附录六	弱电解质的解离常数	239
附录七	标准电极电势	242

第一章

原子结构与元素周期表

学习目标

1. 了解人类对原子结构的认识过程。
2. 理解原子轨道、电子云及四种量子数的含义。
3. 掌握原子核外电子排布的规律，掌握原子电子层结构与元素周期表及元素性质的关系，总结出原子的某些基本性质及规律，如电离能、电负性、金属性和非金属性、氧化态等。

世界是由物质组成的，物质又由相同或不同的元素组成。迄今经 IUPAC 正式公布的元素已有 109 种，正是这些元素的原子经过各种化学反应，组成了千万种不同性质的物质。19 世纪末以来，科学实验证实了原子很小（直径约 10^{-10} m），却有着复杂的结构。原子是由带正电荷的原子核和绕核运动的带负电荷的电子所组成的。原子核又包含了带正电荷的质子与不带电荷的中子。元素的原子序数等于核电荷数（即质子数），也等于核外电子数。由于化学反应不涉及原子核的变化，而只是改变了核外电子的数目或运动状态。因此，本章在讨论原子核外电子排布和运动规律的基础上介绍元素周期表，并进一步阐明原子和元素性质变化的周期规律。

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。

1897年，汤姆逊(Thomson)测定了电子的荷质比(e/m)，并发现电子普遍存在于原子中。

1911年卢瑟福(Rutherford)通过 α 粒子散射实验证实了原子中存在质量较重、带正电荷的原子核，提出了行星系式核型原子模型：原子中存在一个原子核，它集中了原子的全部正电荷和几乎全部的质量，带负电荷的电子在核外空间绕核高速运动。卢瑟福的原子模型在当时能解释一些实验现象，但无法解释当时已经发现的线状原子光谱。按照经典电动力学理论，带负电荷的电子在绕核旋转时，必然会发射电磁波，即要不断地释放出能量，电子绕核旋转的轨道半径将越来越小，最后电子将会掉到原子核上而毁灭。这与原子客观存在的事实不符。另外，根据卢瑟福的原子模型，电子绕核高速运动，其放出的能量是连续的，如此得到的原子光谱应该是连续的带状光谱，但实验得到的原子光谱却是线状的。

人们对原子结构的认识是和原子光谱的实验分不开的。1913年，玻尔(Bohr)在氢原子光谱和普朗克(Planck)量子论的基础上提出了关于原子结构的假设(即玻尔模型)。如下：

1. 在原子中，电子只能沿着一定能量的轨道运动，这些轨道称为稳定轨道。电子运动时所处的能量状态称为能级。轨道不同，能级也不同。

2. 电子只有从一个轨道跃迁到另一轨道时，才有能量的吸收或放出。

玻尔理论成功地解释了氢原子光谱，阐明了谱线的波长(λ)与电子在不同轨道之间跃迁时能级差的关系，因而在原子结构理论的发展过程中做出了很大的贡献。但是该理论不能解释多电子原子光谱、氢原子光谱的精细结构(在精密的分光镜下，发现氢光谱的每一条谱线是由几条波长相差甚微的谱线所组成的)等新的实验事实。其原因是该理论没有完全摆脱经典力学的束缚，电子在固定轨道上绕核运动的观点不符合微观粒子的运动特性。因此随着科学的发展，玻尔的原子结构理论便被原子的量子力学理论所代替。

二、电子的波粒二象性

光在传播过程中的干涉、衍射等实验现象说明光具有波动性，而光电效应、原子光谱等现象说明光具有粒子性。所以光既有波动性又有粒子性，这称为光的波粒二象性。

电子的发现和光电效应等实验事实，早就证实了电子的粒子性。电子的质量和体积都很小，但它在原子核外运动的速度却大得惊人，接近光速(3×10^8 m/s)。人们受到光的波粒二象性的启发，想到高速运动的电子是否也具有波粒二象性呢？1927年，戴维逊(Davisson)和革末(Germer)进行了电子衍射实验(图1-1)，当将一束高速电子流通过镍晶体(作为光栅)而射到荧光屏上时，结果得到了和光衍射现象相似的一系列明暗交替的衍射环纹。这种现象称为电子衍射。衍射是一切波动的共同特性，由此充分证明了高速运动的电子流除有粒子性外，也有波动性，叫作电子的波粒二象性。除光子、电子外，其他微观粒子如质子、中子等也具有波粒二象性。

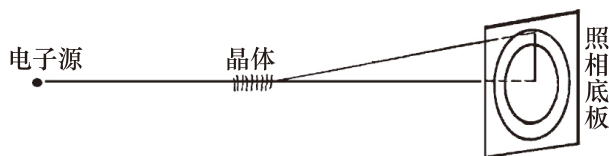


图 1-1 电子衍射示意图

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 (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 $\psi_{200}(x, y, z)$ ；以及类似的 $\psi_{300}(x, y, z)$ 和 $\psi_{400}(x, y, z)$ 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。

波函数 ψ 是量子力学描述核外电子运动状态的数学函数式，即用一定的波函数 ψ 表示电子的一种运动状态。量子力学借用经典力学描述宏观物体运动的轨道概念，把波函

数 ψ 称为原子轨道函数或简称原子轨函，甚至就叫原子轨道。因此波函数 ψ 和原子轨道是同义词，但此处的原子轨道绝无宏观物体固定轨道的含义，它只是反映了核外电子运动状态表现出的波动性和统计性规律。

如前所述，波函数 ψ 是空间坐标 x, y, z 的函数，这种三维空间的波（或说有四个变量）很难用适当的简单的图形表示清楚，也难以想象出来。一般处理方法是首先将 x, y, z 表示的直角坐标转换成用 r, θ 表示的球坐标，而后把 $\psi_{(r,\theta)}$ 分解为用 r 表示的径向分布函数（或简称径向分布） $R_{(r)}$ ，和仅包含角度变量 θ 的角度分布函数（或简称角度分布） $Y_{(l)}$ 。

由于 ψ 的角度分布与主量子数无关，且 l 相同时，其角度分布图总是一样的。在下章讨论成键时，角度分布图有直接应用，故比较重要。图 1-2 为某些原子轨道的角度分布图，图中的“+”、“-”号表示波函数的正、负值。

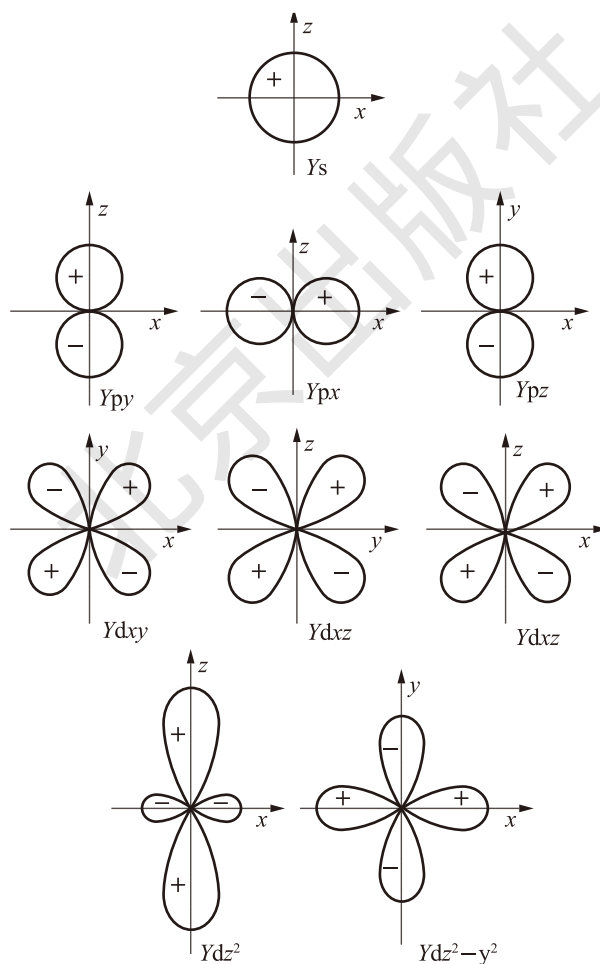


图 1-2 s, p, d 原子轨道角度分布图 (平面图)

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。

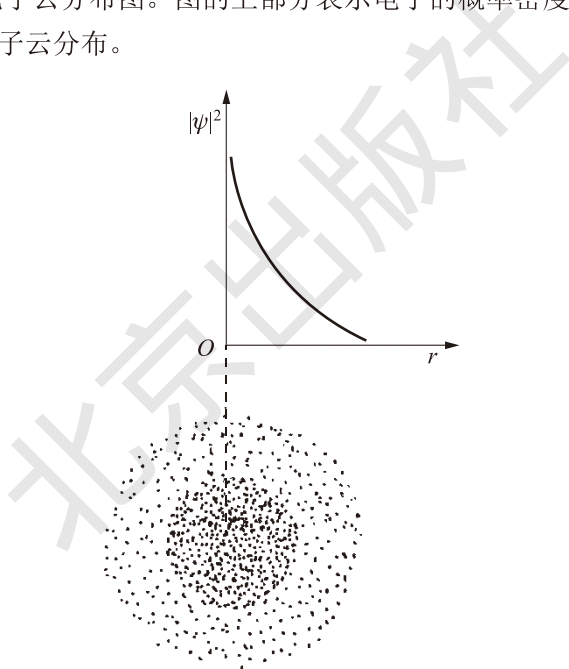


图 1-3 基态氢原子中电子概率密度分布及电子云分布图

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。

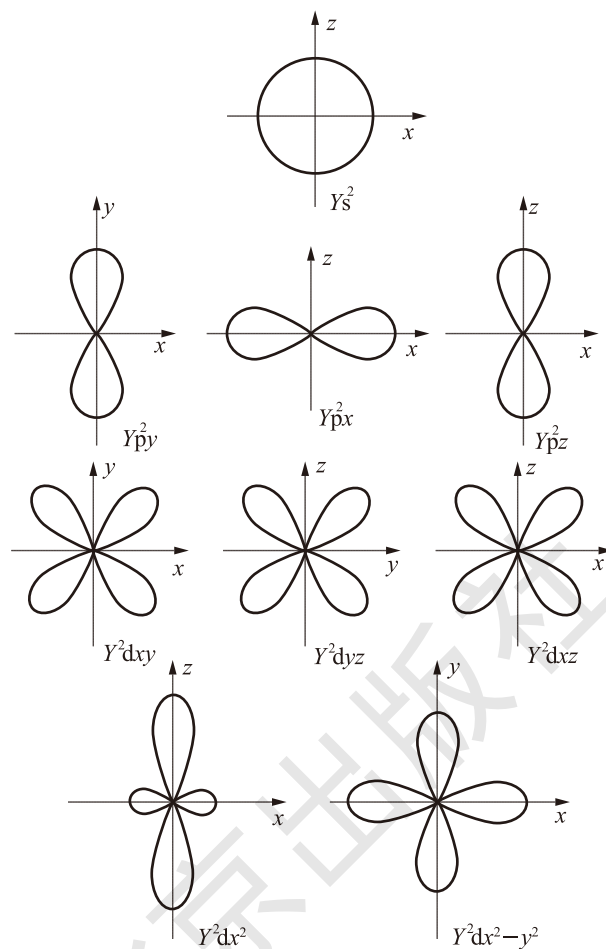


图 1-4 s, p, d 电子云角度分布图 (平面图)

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：

表 1-1 各电子层对应符号

n	1	2	3	4	5	6
电子层名称	第一层	第二层	第三层	第四层	第五层	第六层
电子层符号	K	L	M	N	O	P

电子层能量高低顺序： $K < L < M < N < O < P$ 。

由于 n 只能取正整数，所以电子的能量是分立的、不连续的，或者说是量子化的。

(二) 角量子数 l

根据光谱实验及理论推导，即使在同一电子层内，电子的能量也有所差别，运动状态也有所不同，即一个电子层还可分为若干个能量稍有差别、原子轨道形状不同的亚层。角量子数（又称副量子数） l 就是用来描述不同亚层的量子数。 l 的取值受 n 的制约，可以取从 0 到 $n-1$ 的正整数，如下表 1-2。

表 1-2 n 和 l 的关系

n	1	2	3	4
l	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3

每个 l 值代表一个亚层。第一电子层只有一个亚层，第二电子层有两个亚层，以此类推。亚层用光谱符号 s, p, d, f 等表示。角量子数、亚层符号及原子轨道形状的对应关系如下表 1-3：

表 1-3 角量子数、亚层符号及原子轨道形状的对应关系

l	0	1	2	3
亚层符号	s	p	d	f
原子轨道或电子云形状	球形	哑铃形	花瓣形	花瓣形

同一电子层中，随着 l 数值的增大，原子轨道能量也依次升高，即 $E_n s < E_n p < E_n d < E_n f$ 。故从能量角度讲，每一个亚层有不同的能量，常称之为相应的能级。与主量子数决定的电子层间的能量差别相比，角量子数决定的亚层间的能量差要小得多。

(三) 磁量子数 m

根据光谱线在磁场中会发生分裂的现象得出：原子轨道不仅有一定的形状，并且具有不同的空间伸展方向。磁量子数 (m) 就是用来描述原子轨道在空间的伸展方向的。磁量子数 (m) 的取值受角量子数的制约。当角量子数为 l 时， m 可以取从 $+l$ 到 $-l$ 并包括 0 在内所有的整数。即 $m=0, \pm 1, \pm 2 \cdots \pm l$ 。因此，亚层中 m 取值个数与 l 的关系是 $(2l+1)$ ，即 m 的取值有 $(2l+1)$ 个。每个取值表示亚层中的一个有一定空间伸展方向的轨

道。因此,一个亚层中 m 有几个数值,该亚层中就有几个伸展方向不同的轨道。 n , l 和 m 的关系见表 1-4。由表可见,当 $n=1$, $l=0$, $m=0$, 表示 1s 亚层在空间只有一种伸展方向。当 $n=2$, $l=1$ 时, $m=0, +1, -1$, 表示 2p 亚层中有 3 个空间伸展方向不同的轨道,即 p_z 、 p_x 、 p_y 。这 3 个轨道的 n , l 值相同,轨道的能量相同,所以称为等价轨道或简并轨道。当 $n=3$, $l=2$ 时, $m=0, \pm 1, \pm 2$, 表示 3d 亚层中有 5 个空间伸展方向不同的 d 轨道。这 5 个轨道的 n , l 值也相同,轨道能量也应相同,所以也是等价轨道或简并轨道。

表 1-4 n , l 和 m 的关系

主量子数 (n)	1	2		3			4			
电子层符号	K	L		M			N			
角量子数 (l)	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
电子亚层符号	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
磁量子数 (m)	0	0	0 ± 1	0	0 ± 1	0 ± 1 ± 2	0	0 ± 1	0 ± 1 ± 2	0 ± 1 ± 2 ± 3
亚层轨道数 ($2l+1$)	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7
电子层轨道数 n^2	1	4		9			16			

综上所述,用 n , l , m 三个量子数即可决定一个特定原子轨道的大小、形状和伸展方向。

(四) 自旋量子数 m_s

电子除绕核运动外,本身还作两种相反方向的自旋运动,描述电子自旋运动的量子数称为自旋量子数 m_s 。取值为 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$, 符号用 “ $\uparrow$ ” 和 “ $\downarrow$ ” 表示。由于自旋量子数只有 2 个取值,因此每个原子轨道最多能容纳 2 个电子。

以上讨论了四个量子数的意义和它们之间相互联系又相互制约的关系。有了这四个量子数就能够比较全面地描述一个核外电子的运动状态。如原子轨道的分布范围、轨道形状和伸展方向以及电子的自旋状态等。此外,由 n 值可以确定 l 的最大限量(几个亚层或能级);由 l 值又可以确定 m 的最大限量(几个伸展方向或几个等价轨道),这样就可推算出各电子层和各亚层上的轨道总数(表 1-4)。再结合 m_s , 也很容易得出各电子层和各亚层的电子最大容量。

■ 第三节 原子中核外电子的排布

原子由原子核和电子组成，核外电子的数目等于原子核所带正电荷的数目。核外每一个电子都具有其各自不同的运动状态，而运动状态是用四个量子数 (n, l, m, m_s) 来描述的。因此，在多电子原子中就存在电子如何排布的问题。为了说明基态原子的电子排布，根据光谱实验结果，并结合对元素周期律的分析，人们总结出核外电子排布的三条规律。

一、核外电子排布的规律

(一) 泡利 (Pauli) 不相容原理

1925 年，泡利根据原子的光谱现象和考虑到周期表中每一周期元素的数目，提出：在同一原子中不可能有四个量子数完全相同的 2 个电子。换句话说，在同一轨道上最多只能容纳 2 个自旋方向相反的电子。

应用泡利不相容原理，可以推算出每一电子层上电子的最大容量。所以对于主量子数为 n 的电子层，其轨道总数为 n^2 个，该层能容纳的最多电子数为 $2n^2$ 。

(二) 能量最低原理

自然界任何体系总是能量越低，所处状态越稳定，这个规律称为能量最低原理。原子核外电子的排布也遵循这个原理。所以，随着原子序数的递增，电子总是优先进入能量最低的能级，可依鲍林 (L. Pauling) 近似能级图逐级填入。

鲍林根据光谱实验结果，总结出多电子原子中原子轨道能量相对高低的一般情况。每个小圆圈代表一个原子轨道，由图 1-5 可知，原子轨道能量是不连续的，像阶梯一样变化，因此通常称图 1-5 为鲍林近似能级图。

近似能级图按照能量由低到高的顺序排列，并将能量相近的能级划归一组，称为能级组，以虚线框起来。相邻能级组之间能量相差比较大。每个能级组 (除第一能级组) 都是从 s 能级开始，于 p 能级终止。能级组数等于核外电子层数。后面的章节将会看到能级组的划分与周期表中周期的划分是一致的。如图 1-5 所示。

1. 同一原子中的同一电子层内，各亚层之间的能量次序为： $ns < np < nd < nf$ ；
2. 同一原子中的不同电子层内，相同类型亚层之间的能量次序为： $1s < 2s < 3s \cdots$
3. 同一原子中的第三层以上的电子层中，不同类型的亚层之间，在能级组中常出现能级交错现象，如： $4s < 3d < 4p$ ； $5s < 4d < 5p$ ； $6s < 4f < 5d < 6p$ 。

必须指出，鲍林近似能级图反映了多电子原子中原子轨道能量的近似高低。不能认为所有元素原子中的能级高低都是一成不变的，更不能用它来比较不同元素原子轨道能级的相对高低。

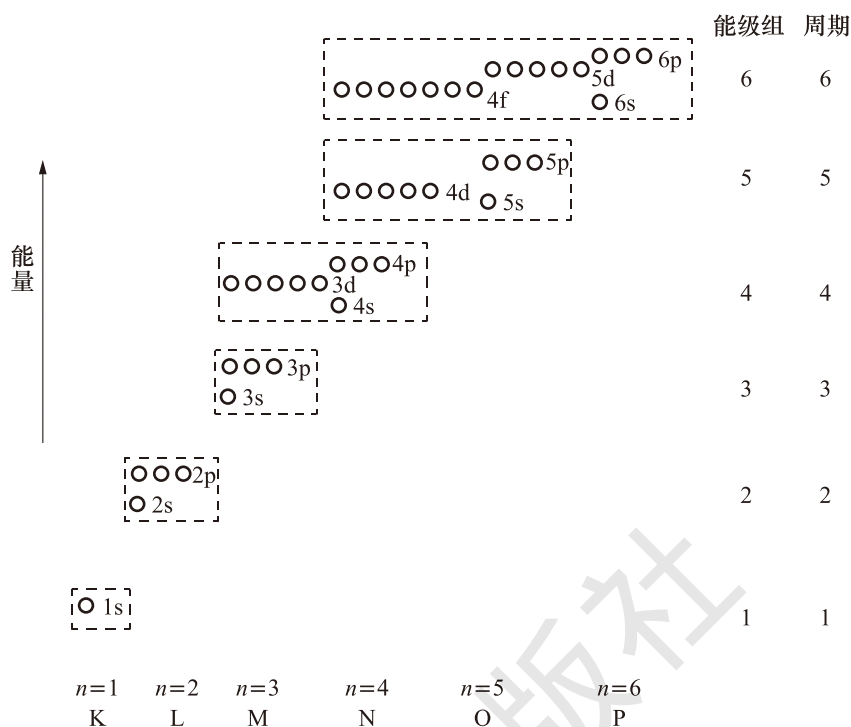


图 1-5 鲍林近似能级图

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。

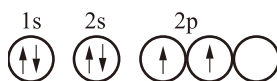
基态原子外层电子填充顺序为： $ns \rightarrow (n-2)f \rightarrow (n-1)d \rightarrow np$ ；

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（HundF）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： $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ 或 $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$

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

p^6 或 d^{10} 或 f^{14} 全充满

p^3 或 d^5 或 f^7 半充满

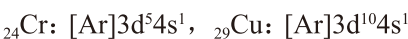
p^0 或 d^0 或 f^0 全空

例如，铬和铜原子核外电子的排布式：

$_{24}\text{Cr}$ 不是 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^44s^2$ ，而是 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$ 。 $3d^5$ 为半充满。

$_{29}\text{Cu}$ 不是 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^94s^2$ ，而是 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$ 。 $3d^{10}$ 为全充满。

为了书写方便，以上两例的电子排布式也可简写成



方括号中所列稀有气体表示该原子内层的电子结构与此稀有气体原子的电子结构一样， $[\text{Ar}]$ ， $[\text{K}]$ ， $[\text{Xe}]$ 等称为原子芯。

二、周期表中各元素原子的电子层结构

根据上述电子排布的三条规律，利用鲍林近似能级图的顺序，在大量光谱实验的基础上，可以排出周期表中各元素原子的核外电子层结构，见表 1-5。这对大多数元素来说是一致的，但也有少数不符。对于这种情况，应以事实为准，有些不符的也可以用洪德规则特例来解释：当 p ， d ， f 等价轨道上的电子处于半满或全满时，可以使原子处于较稳定的状态，后来这种特例被量子力学定量地加以证明了。

表 1-5 原子的电子层结构(基态)

周期	原子序数	元素符号	元素名称	电子层																	
				K		L		M			N				O			P			Q
				1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
1	1	H	氢	1																	
	2	He	氦	2																	
2	3	Li	锂	2	1																
	4	Be	铍	2	2																
	5	B	硼	2	2	1															
	6	C	碳	2	2	2															
	7	N	氮	2	2	3															
	8	O	氧	2	2	4															
	9	F	氟	2	2	5															
	10	Ne	氖	2	2	6															
3	11	Na	钠	2	2	6	1														
	12	Mg	镁	2	2	6	2														
	13	Al	铝	2	2	6	2	1													
	14	Si	硅	2	2	6	2	2													
	15	P	磷	2	2	6	2	3													
	16	S	硫	2	2	6	2	4													
	17	Cl	氯	2	2	6	2	5													
	18	Ar	氩	2	2	6	2	6													

续表

周期	原子序数	元素符号	元素名称	电子层																		
				K		L		M			N				O				P			Q
				1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
4	19	K	钾	2	2	6	2	6		1												
	20	Ca	钙	2	2	6	2	6		2												
	21	Sc	钪	2	2	6	2	6	1	2												
	22	Ti	钛	2	2	6	2	6	2	2												
	23	V	钒	2	2	6	2	6	3	2												
	24	Cr	铬	2	2	6	2	6	4	1												
	25	Mn	锰	2	2	6	2	6	5	2												
	26	Fe	铁	2	2	6	2	6	6	2												
	27	Co	钴	2	2	6	2	6	7	2												
	28	Ni	镍	2	2	6	2	6	8	2												
	29	Cu	铜	2	2	6	2	6	10	1												
	30	Zn	锌	2	2	6	2	6	10	2												
	31	Ga	镓	2	2	6	2	6	10	2	1											
	32	Ge	锗	2	2	6	2	6	10	2	2											
	33	As	砷	2	2	6	2	6	10	2	3											
	34	Se	硒	2	2	6	2	6	10	2	4											
	35	Br	溴	2	2	6	2	6	10	2	5											
	36	Kr	氪	2	2	6	2	6	10	2	6											
5	37	Rb	铷	2	2	6	2	6	10	2	6			1								
	38	Sr	锶	2	2	6	2	6	10	2	6			2								
	39	Y	钇	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2								
	40	Zr	锆	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2								
	41	Nb	铌	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1								
	42	Mo	钼	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1								
	43	Tc	锝	2	2	6	2	6	10	2	6	5		2								
	44	Ru	钌	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1								
	45	Rh	铑	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1								
	46	Pd	钯	2	2	6	2	6	10	2	6	10		0								
	47	Ag	银	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1								
	48	Cd	镉	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2								
	49	In	铟	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1							
	50	Sn	锡	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2							
	51	Sb	锑	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3							
	52	Te	碲	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4							
	53	I	碘	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5							
	54	Xe	氙	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6							

续表

周期	原子序数	元素符号	元素名称	电子层																		
				K		L		M			N				O				P			Q
				1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
6	55	Cs	铯	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		1					
	56	Ba	钡	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		2					
	57	La	镧	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1	2					
	58	Ce	铈	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	2					
	59	Pr	镨	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6		2					
	60	Nd	钕	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6		2					
	61	Pm	钷	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6		2					
	62	Sm	钐	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6		2					
	63	Eu	铕	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6		2					
	64	Gd	钆	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2					
	65	Tb	铽	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6		2					
	66	Dy	镝	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6		2					
	67	Ho	钬	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6		2					
	68	Er	铒	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6		2					
	69	Tm	铥	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6		2					
	70	Yb	镱	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		2					
	71	Lu	镥	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2					
	72	Hf	铪	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	2					
	73	Ta	钽	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	2					
	74	W	钨	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	2					
	75	Re	铼	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	2					
	76	Os	锇	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	2					
	77	Ir	铱	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	2					
	78	Pt	铂	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9	1					
	79	Au	金	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1					
	80	Hg	汞	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2					
	81	Tl	铊	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	1				
	82	Pb	铅	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2				
	83	Bi	铋	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	3				
	84	Po	钋	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	4				
	85	At	砹	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	5				
	86	Rn	氡	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6				

续表

周期	原子 序数	元素 符号	元素 名称	电子层																		
				K		L		M			N				O				P			Q
				1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
7	87	Fr	钫	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1	
	88	Ra	镭	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2	
	89	Ac	锕	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2	
	90	Th	钍	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2	
	91	Pa	镤	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2	
	92	U	铀	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2	
	93	Np	镎	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2	
	94	Pu	钚	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6		2	
	95	Am	镅	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6		2	
	96	Cm	锔	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2	
	97	Bk	锫	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6		2	
	98	Cf	锎	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6		2	
	99	Es	锿	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6		2	
	100	Fm	镆	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6		2	
	101	Md	镈	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6		2	
	102	No	镎	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6		2	
	103	Lr	铹	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2	
	104	Rf	𬬻	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2	2	
	105	Db	𬬼	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	3	2	
	106	Sg	𬬾	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	4	2	
	107	Bh	𬬿	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	5	2	
	108	Hs	𬭀	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	6	2	
	109	Mt	𬭁	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	7	2	

* 表中单框线内为过渡元素(副族元素), 双框线内为内过渡元素(镧系元素和锕系元素)。

**104~109号的元素名称和符号经历了多年的争议。我国科学技术名词审定委员会根据IUPAC1997年的通知, 于1998年1月讨论、通过, 并推荐使用104~109号元素的符号和中文名称。

三、原子电子层排布与元素周期律

1868年前后, 俄国化学家门捷列夫等研究了元素性质与原子量之间的关系, 发现了一个重要的自然规律。门捷列夫指出元素性质随元素原子量的增加而呈周期性的变化。这一规律称为元素周期律。根据元素周期律, 门捷列夫按等原子量由小到大进行编号(称原子序数), 把性质相似的元素排在同一纵行, 列出了门捷列夫周期表。后来随着人们对原子结构认识的深入, 发现原子核所带的核电荷就是原子序数。

因此, 现代周期律的说法是元素性质随着元素原子核电荷的递增而呈周期性变化。从核外电子排布规律可知, 这种周期性变化是随着原子核电荷递增, 最外层电子数由 s^1 至 s^2p^6 重复变化的结果。元素周期律总结和揭示了元素性质从量变到质变的特征和内在依据。元素周期律的图表形式称为元素周期表, 见图1-6。

周期 \ 族	1																	18	
	I A																		VIII A
		I H																	
2	3	4																	10
	Li	Be																	Ne
3	11	12																	18
	Na	Mg																	Ar
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	Lu	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	$(n-1)d^1(n-1)d^2$ ns^2	$(n-1)d^3(n-1)d^4$ ns^2	$(n-1)d^5(n-1)d^6$ ns^2	$(n-1)d^7(n-1)d^8$ ns^2	$(n-1)d^9(n-1)d^{10}$ ns^2	$(n-1)d^{10}(n-1)d^{11}$ ns^2	$(n-1)d^{10}(n-1)d^{12}$ ns^2	$(n-1)d^{10}(n-1)d^{13}$ ns^2	$(n-1)d^{10}(n-1)d^{14}$ ns^2	$(n-1)d^{10}(n-1)d^{15}$ ns^2	$(n-1)d^{10}(n-1)d^{16}$ ns^2	$(n-1)d^{10}(n-1)d^{17}$ ns^2	$(n-1)d^{10}(n-1)d^{18}$ ns^2	$(n-1)d^{10}(n-1)d^{19}$ ns^2	$(n-1)d^{10}(n-1)d^{20}$ ns^2		
			*镧系元素																
					**铜系元素														

注：关于 III B (或 3) 族和镧系、铜系元素的内容，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：镧系元素，从 La 到 Lu；铜系元素，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 (Mendeleev) 周期表到现在，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。但如果以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。表下横行的铜系或铜系元素，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 族和镧系、铜系元素的表示方法是合理的。

图 1-6 元素周期表

(一) 周期与能级组

周期表共分 7 个周期，第 1 周期只有 2 种元素，为特短周期；第 2 周期和第 3 周期各有 8 种元素，为短周期；第 4 周期和第 5 周期各有 18 种元素，为长周期；第 6 周期有 32 种元素，为特长周期；第 7 周期预测有 32 种元素，尚有几种元素还待发现，故称其为不完全周期。除第 1 周期和第 2 周期的元素数目与原子的第 1 和第 2 (或 K, L) 层中的电子数目相同外，其余各周期的与各层并不相同。可得出各周期的元素数目是与其对应的能级组中的电子数目相一致的。即每建立一个新的能级组，就出现一个新的周期。周期数即为能级组数或核外电子层数。各周期的元素数目等于该能级组中各轨道所能容纳的电子总数。

每一周期中的元素随着原子序数的递增，总是从活泼的碱金属开始 (第 1 周期例外)，逐渐过渡到稀有气体为止。对应于其电子结构的能级组则总是从 ns^1 开始至 np^6 结束，如此周期性地重复出现。在长周期或特长周期中，其电子层结构还夹着 $(n-1)d$ 或 $(n-2)f$ 、 $(n-1)d$ 亚层。

可见，元素划分为周期的本质在于能级组的划分，能级组与周期的关系见表 1-6。元素性质周期性的变化是原子核外电子层结构周期性变化的反映。

表 1-6 能级组与周期的关系

周期	能级组	原子序数	能级组内各亚层电子填充顺序	电子填充数	元素种类
1	I	1~2	$1s^{1\sim 2}$	2	2
2	II	3~10	$2s^{1\sim 2}2p^{1\sim 6}$	8	8
3	III	11~18	$3s^{1\sim 2}3p^{1\sim 6}$	8	8
4	IV	19~36	$4s^{1\sim 2}3d^{1\sim 10}4p^{1\sim 6}$	18	18
5	V	37~54	$5s^{1\sim 2}4d^{1\sim 10}5p^{1\sim 6}$	18	18
6	VI	55~86	$6s^{1\sim 2}4f^{1\sim 14}5d^{1\sim 10}6p^{1\sim 6}$	32	32
7	VII	87~未完	$7s^{1\sim 2}5f^{1\sim 14}6d^{1\sim 7}$	23 (未填满)	23 (待发现)

(二) 族与价层电子构型

价电子是指原子参加化学反应时，能用于成键的电子。价电子在的亚层统称为价电子层，简称价层。原子的价层电子构型，是指价层电子的排布式，它能反映出该元素原子在电子层结构上的特征。周期表中共有 18 个纵行，分为 8 个主 (A) 族和 8 个副 (B) 族。同族元素虽然电子层数不同，但价层电子构型基本相同 (少数例外)，所以原子、价层电子构型相同是元素分族的实质。

1. 主族元素

在各族号罗马字旁加 A 表示主族。周期表中共有 8 个主族，即 IA~VIII A。凡原子核

外最后一个电子填入 ns 或 np 亚层上的元素，都是主族元素。其价层电子构型为 $ns^{1\sim 2}$ 或 $ns^2np^{1\sim 6}$ ，价电子总数等于其族数。例如，元素 $_{16}\text{S}$ 核外电子排布式是 $1s^22s^22p^63s^23p^4$ ，最后的电子填入 $3p$ 亚层，为主族元素，价层电子构型为 $3s^23p^4$ ，即是 VI A 族。

VIII A 族为稀有气体。这些元素原子的最外层 ($nsnp$) 上电子都已填满，价层电子构型为 ns^2np^6 ，成为 8 电子稳定结构 (He 只有 2 个电子即 $1s^2$)。它们的化学性质很不活泼，故过去曾称为零族或惰性气体。

2. 副族元素

在各族号罗马字旁加 B 表示副族。周期表中共有 8 个副族，即 III B ~ VIII B ~ II B。凡是原子核外最后一个电子填入 $(n-1)d$ 或 $(n-2)f$ 亚层上的元素，都是副族元素，也称过渡元素 [最后一个电子填在 $(n-2)f$ 亚层上的元素，称内过渡元素]。 $(n-1)d^{1\sim 10}ns^{1\sim 2}$ 为过渡元素的价层电子构型。III B 到 VII B 族元素原子的价层电子总数等于其族数。例如，元素 $_{25}\text{Mn}$ ，其核外电子排布式是 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2$ ，最后电子填入 $3d$ 亚层，为副族元素或过渡元素，其价层电子构型为 $3d^54s^2$ ，即 VII B 族。VIII B 族有三个纵行，价层电子总数为 8~10 个，VIII B 族的多数元素在化学反应中表现出的价电子数并不等于其族数。I B，II B 族元素由于其 $(n-1)d$ 亚层已经填满，所以最外层 (即 ns) 上的电子数等于其族数。

这种划分主、副族的方法，将主族割裂为前后两部分，且副族的排列也不是由低到高，VIII B 族又包含第 8, 9, 10 三行，其依据不多。IUPAC 于 1988 年建议将 18 行定为 18 个族，不分主、副族，并仍以元素的价层电子构型作为族的特征列出。这样虽然避免了上述问题，但 18 族不分类，显得多而乱，不易为初学者把握，故本书仍使用过去的主、副族分类法。

(三) 周期表元素分区

根据周期、族和原子结构特征的关系，可将周期表中的元素划分成五个区域，如图 1-7 所示。

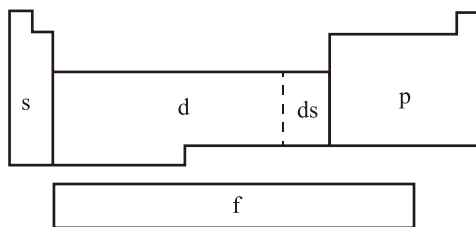


图 1-7 周期表中元素分区示意图

各区元素，随原子核电荷递增而递增的电子填入的亚层以及外围电子构型的特点见表 1-7。

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	$ns^{1\sim 2}$	$ns^2np^{1\sim 6}$		
	长周期	$ns^{1\sim 2}$	$(n-1)d^{10}ns^2np^{1\sim 6}$	$(n-1)d^{1\sim 10}ns^{0\sim 2}$	$(n-2)f^{0\sim 14}(n-1)d^{0\sim 2}ns^2$

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 (SlaterJC) 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。

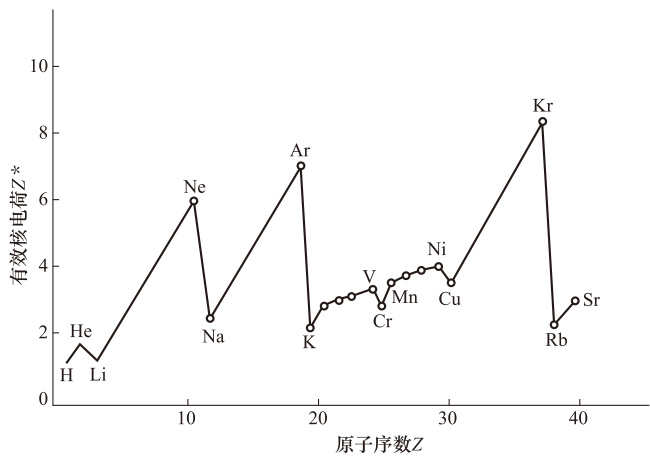


图 1-8 有效核电荷的周期性变化

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	At	Rn
235	198	158	144	134	130	128	126	127	130	134	144	148	147	146	146	145	220	
Fr	Ra	Lr																
Δ			La 169	Ce 165	Pr 164	Nd 164	Pm 163	Sm 162	Eu 185	Gd 162	Tb 161	Dy 160	Ho 158	Er 158	Tm 158	Yb 170		

(三) 范德华半径

在分子晶体中，分子间以范德华 (vanderWaals) 力相结合，这时相邻分子间两个非键结合的同种原子，其核间距离的一半，称为该原子的范德华半径。同一元素原子的范德华半径大于共价半径。

例如，氯原子的共价半径为 99 pm，其范德华半径则为 180 pm。两者区别见示意图 1-9。

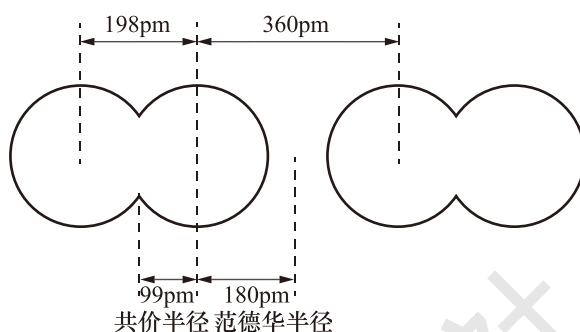
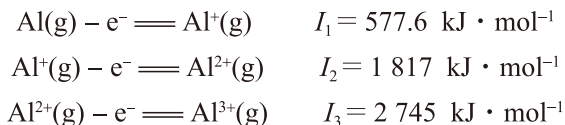


图 1-9 氯原子的共价半径与范德华半径

原子半径的大小主要决定于核外电子层数和有效核电荷。由表 1-8 可见，同一周期的主族元素其电子层数相同，而有效核电荷 Z^* 从左到右依次明显递增，原子半径则随之递减；过渡元素的 Z^* 增加缓慢，原子半径减小也较缓慢；镧系元素镧到镱因增加的电子填入靠近内层的 f 亚层，而使有效核电荷 Z^* 增加得更为缓慢，故镧系元素的原子半径自左而右的递减也更趋缓慢。镧系元素原子半径的这种缓慢递减的现象称为镧系收缩。尽管每个镧系元素的原子半径减小得都不多，但 14 种镧系元素半径减小的累计值还是可观的，且恰好使其后的几个第 6 周期副族元素与对应的第 5 周期同族元素的原子半径十分接近，以致 Y 和 Lu，Zr 和 Hf，Nb 和 Ta，Mo 和 W 等的半径和性质十分接近，此即镧系收缩效应。同族元素从上到下由于电子层数增加，原子半径逐渐增大。

三、电离能 (I)

从基态原子移去电子，需要消耗能量以克服核电荷的吸引力。单位物质的量的基态气态原子失去第一个电子成为气态 1 价阳离子所需要的能量称为该元素的第一电离能，以 I_1 表示，其 SI 的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。各元素的第一电离能见表 1-9。从气态 1 价阳离子再失去一个电子成为气态 2 价阳离子所需要的能量，称为第二电离能，以 I_2 表示，其余类推。通常 $I_1 < I_2 < I_3 \cdots$ 例如：



电离能有加合性，如上例：

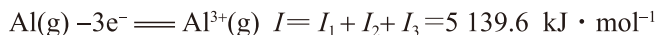


表 1-9 元素的第一电离能 / (kJ · mol⁻¹)

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。

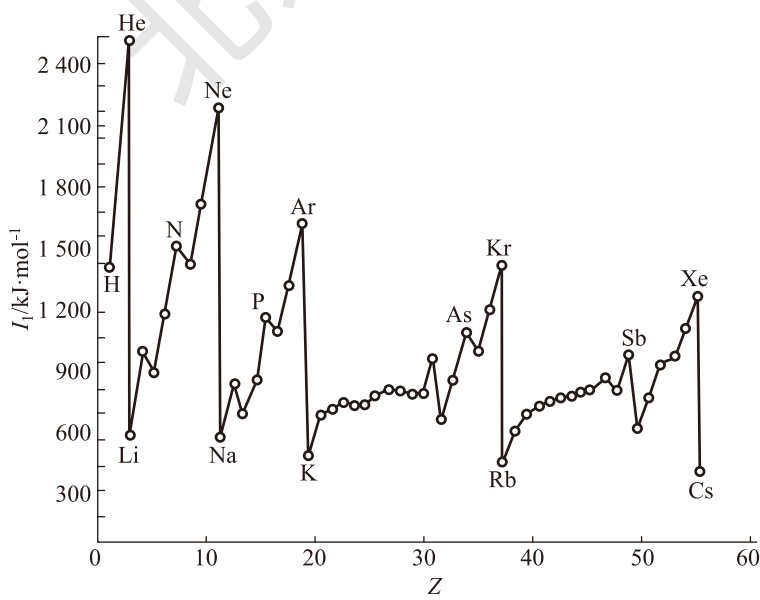


图 1-10 元素的第一电离能的周期变化

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。氟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如下表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											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16
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	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96
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	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66
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	Tl 2.04	Pb 2.33	Bi 2.02	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。

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。

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	$(n-1)d^{10}ns^1$	$(n-1)d^{10}ns^2$	$(n-1)d^1ns^2$	$(n-1)d^2ns^2$	$(n-1)d^3ns^2$	$(n-1)d^{4-5}ns^{1-2}$	$(n-1)d^5ns^{1-2}$	$(n-1)d^{6-10}ns^{1-2}$
最高氧化值	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8 (部分元素)

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将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、选择题

(一) 单项选择题

- 下列关于氢原子结构的叙述, 不正确的是()。
 - 电子在 $r=53\text{ pm}$ 处出现的概率最大
 - 电子在 $r=53\text{ pm}$ 处出现的概率密度最大
 - 电子在 $r<53\text{ pm}$ 的区域出现的概率密度大
 - 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
- 下列关于电子云的说法, 不正确的是()。
 - 电子云是 $|\psi|^2$ 的数学图形
 - 电子云有多种图形, 黑点图只是其中一种
 - 电子就像云雾一样在原子核周围运动, 故称为电子云
 - 电子云是描述核外某空间电子出现的概率密度的概念
- p 轨道电子云形状的正确叙述为()。
 - 球形对称
 - 对顶双球
 - 互相垂直的梅花瓣形
 - 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
5. 下列说法不正确的是 ()。
- A. ψ 就是原子轨道
B. ψ 表示电子的概率密度
C. ψ 没有直接的物理意义
D. ψ 是薛定谔方程的合理解, 称为波函数
6. 描述一确定的原子轨道 (即一个空间运动状态), 需用以下参数 ()
- A. n, l
B. n, l, m
C. n, l, m, m_s
D. 只需 n
7. 下列说法不正确的是 ()。
- A. 氢原子中, 电子的能量只取决于主量子数 n
B. 多电子原子中, 电子的能量不仅与 n 有关, 还与 l 有关
C. 波函数由四个量子数确定
D. $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 表示电子的自旋有两种方式
8. 下列波函数符号错误的是 ()。
- A. $\psi_{1,0,0}$
B. $\psi_{2,1,0}$
C. $\psi_{1,1,0}$
D. $\psi_{3,0,0}$
9. $n=4$ 时 m 的最大取值为 ()。
- A. 4
B. ± 4
C. 3
D. 0
10. 2p 轨道的磁量子数可能有 ()。
- A. 1, 2
B. 0, 1, 2
C. 1, 2, 3
D. 0, +1, -1
11. 原子中对电子的描述, 不可能的量子数组合是 ()。
- A. 1, 0, 0, $+\frac{1}{2}$
B. 3, 1, 1, $-\frac{1}{2}$
C. 2, 2, 0, $-\frac{1}{2}$
D. 4, 3, -3, $-\frac{1}{2}$
12. 描述核外电子空间运动状态的量子数组合是 ()。
- A. n, l
B. n, l, m
C. n, l, m, m_s
D. n, l, m_s
13. n, l, m 确定后, 仍不能确定该量子数组合所描述的原子轨道的 ()。
- A. 数目
B. 形状
C. 能量
D. 所填充的电子数目
14. 下列原子中第一电离能最大的是 ()。
- A. Be
B. C
C. Al
D. Si
15. 关于下列对四个量子数的说法正确的是 ()。
- A. 电子的自旋量子数是 $\frac{1}{2}$, 在某一个轨道中有两个电子, 所以总自旋量子数是 1 或 0

- B. 磁量子数 $m=0$ 的轨道都是球形的轨道
- C. 角量子数 l 的可能取值是从 0 到 n 的正整数
- D. 多电子原子中, 电子的能量决定于主量子数 n 和角量子数 l
16. 在主量子数为 4 的电子层中, 能容纳的最多电子数是 ()。
- A. 18 B. 24 C. 32 D. 36
17. 多电子原子中, 在主量子数为 n , 角量子数为 l 的电子层上, 原子轨道数为 ()。
- A. $2l+1$ B. $n-1$ C. $n-l+1$ D. $2l-1$
18. 下列对原子轨道的叙述, 错误的是 ()。
- A. 是描述核外电子运动状态的函数
- B. 是核外电子运动的轨迹
- C. 和波函数为同一概念
- D. 图形可分为角向部分和径向部分的一个数学式子
19. 首次将量子化概念应用到原子结构, 并解释了原子的稳定性的科学家是 ()。
- A. 道尔顿 B. 爱因斯坦 C. 玻尔 D. 普朗克
20. 钾原子中 4s 电子能量为 -4.11 eV , 则 4s 电子所受的屏蔽常数为 ()。
- A. 13.6 B. 16.8 C. 2.2 D. 18
21. 多电子原子中某电子能量 ()。
- A. 是精确考虑各因素后计算得到的 B. 无法计算
- C. 由中心势场理论近似处理而得 D. $E = -13.6 \times Z^2/n^2 \text{ (eV)}$
22. 第一电子亲和能最大的元素是 ()。
- A. F B. Cl C. Na D. H
23. 有 A, B 和 C 三种主族元素, 若 A 元素阴离子与 B、C 元素的阳离子具有相同的电子层结构, 且 B 的阳离子半径大于 C, 则这三种元素的原子序数大小次序是 ()。
- A. $B < C < A$ B. $A < B < C$
- C. $C < B < A$ D. $B > C > A$
24. 第六周期元素最高能级组为 ()。
- A. 6s6p B. 6s6p6d C. 6s5d6p D. 4f5d6s6p
25. 玻尔理论不能解释 ()。
- A. H 原子光谱为线状光谱
- B. 在一给定的稳定轨道上, 运动的核外电子不发射能量——电磁波
- C. H 原子的可见光区谱线
- D. H 原子光谱的精细结构

26. H 原子第一激发态上的电子能量为 ()。
- A. -13.6 eV B. -3.4 eV C. -6.8 eV D. 13.6 eV
27. 基态 H 原子的半径为 ()。
- A. 0.53 pm B. 0.53 nm C. 53 pm D. 53 nm
28. H 原子光谱中, 电子从 $n=3$ 的轨道上跳回到 $n=2$ 的轨道上时谱线波长为 (已知 $C=2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$) ()。
- A. 524 nm B. 434 nm
C. 486 nm D. 656 nm
29. 氢原子的 3d 和 4s 能级的能量高低是 ()。
- A. $3d > 4s$ B. $3d < 4s$
C. $3d = 4s$ D. 无 3d, 4s 轨道, 无所谓能量高低
30. 在下面的电子结构中, 第一电离能最小的原子可能是 ()。
- A. ns^2np^3 B. ns^2np^5
C. ns^2np^4 D. ns^2np^6
31. 下面各系列, 哪一个是按电离能增加的顺序排列的 ()。
- A. C, P, Se B. O, F, Ne
C. B, Be, Li D. Li, Na, K
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. $3s^23p^63d^2$ D. $3s^23p^64s^2$
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. $n=4, l=-2, m=1$

9. 下列元素电负性大小顺序错误的是()。

A. $H > Li$

B. $As < P$

C. $Si > C$

D. $Hg > Zn$

E. $Cu > Ag$

10. X、Y 是短周期元素，两者能组成化合物 X_2Y_3 ，已知 X 的原子序数为 n ，则 Y 的原子序数为()。

A. $n+11$

B. $n-11$

C. $n-6$

D. $n-5$

E. $n+5$

二、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？

北京出版社