



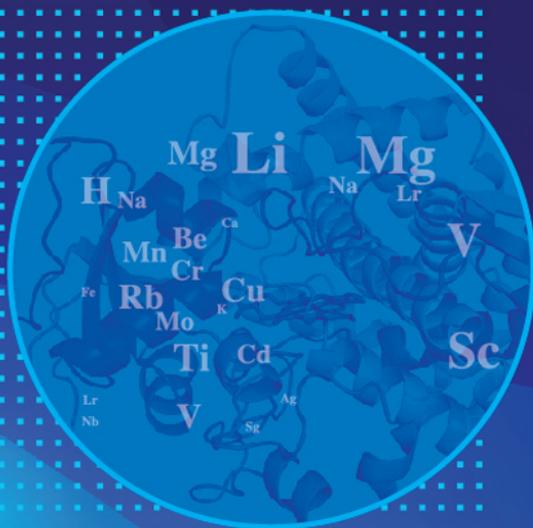
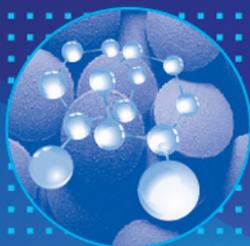
高职高专“十三五”规划教材

# 无机及分析化学

郑雪凌 沈萍 孙义 主编



WUJI JI FENXI HUAXUE



化学工业出版社

高职高专“十三五”规划教材

# 无机及分析化学

郑雪凌 沈 萍 孙 义 主 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书首先阐述了无机化学中的基本知识和数据的基本处理方法，然后以化学分析法中的四大滴定为主线进行阐述，并介绍了现代主要的仪器分析方法。本书分为五个部分，内容分别为：基础化学知识，包括物质结构、重要元素、物质的聚集状态、化学反应速率和平衡等；四大滴定分析及应用；部分现代仪器分析及应用；分析方法的综合应用和常用的分离方法；附录。

本书适用于高职高专院校医药类、食品类、生物类、化工类、环境类、农林类以及国防安全等相关专业的学生选用，也可作为相关行业人员阅读参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

无机及分析化学/郑雪凌, 沈萍, 孙义主编. —北京:  
化学工业出版社, 2017. 8  
ISBN 978-7-122-30163-5

I. ①无… II. ①郑…②沈…③孙… III. ①无机化  
学-教材②分析化学-教材 IV. ①O61②O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 163477 号

---

责任编辑: 蔡洪伟 于 卉  
责任校对: 王 静

文字编辑: 陈 雨  
装帧设计: 王晓宇

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京新华印刷有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 19½ 字数 575 千字 2017 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 42.00 元

版权所有 违者必究

高职高专“十三五”规划教材

## 药学及相关专业系列教材建设单位

(按笔画排序)

山东药品食品职业学院  
山东商业职业技术学院  
广东食品药品职业学院  
天津职业大学  
天津渤海职业技术学院  
长春职业技术学院  
石家庄职业技术学院  
东营职业学院  
北京农业职业学院  
乐山职业技术学院  
江苏食品药品职业技术学院  
沈阳市化工学校  
武汉生物工程学院  
武汉职业技术学院  
河北化工医药职业技术学院  
河南应用技术职业学院  
承德石油高等专科学校  
咸宁职业技术学院  
咸阳职业技术学院  
重庆三峡医药高等专科学校  
济南军区总医院  
泰州职业技术学院  
徐州工业职业技术学院  
常州工程职业技术学院  
淄博职业学院  
黑龙江农垦科技职业学院  
湖北生物科技职业学院  
湖南化工职业技术学院  
鹤壁职业技术学院

# 前言

---

“世间唯一不变的是变化”。高职教育是这样，承载教育的教材也是如此。随着《高等职业教育创新发展行动计划（2015~2018年）》政策的实施，迅猛发展的高职高专教育对高职类教材建设提出了更高的要求。

“无机及分析化学”课程是高职高专院校医药类、食品类、生物类、化工类、环境类、农林类以及国防安全等相关专业的必修基础课程。不同领域应用的分析技术手段日新月异，仪器类型名目繁多，应用范围日渐广泛，要求其理论根基和核心知识既要夯实，又要有大视野。因此，本教材以应用性职业岗位需求为中心，贯彻“能力为本，素质先行”的教育教学指导思想，紧扣学以致用原则，整合部分高职院校教材《无机化学》和《分析化学》成为《无机及分析化学》，本教材具备如下特色。

## 1. 理论“必需、够用”为原则

应各相关专业的特点和后续课程的需求，对课程内容进行精选，加强基础，突出重点，层次清晰，简化部分复杂公式，删除了其中非水滴定、提高配位滴定选择性等过于高深的内容。

## 2. 知识内容学习具有一定自主选择性

本教材设置内容综合性强，不同院校可根据专业的教学特点加以选择进行授课，并给有一定潜力的学生提供可持续发展的理论支持。

## 3. 将知识性、实践性、趣味性融为一体

针对高职高专学生特点，内容框架设置简洁明了。每章开头，设置“学习目标”；每章中间适当增加了“想一想”栏目；每章最后，增加了知识链接、本章小结、能力自测、实训项目。既贴近生活，又及时总结，提高学生学习的兴奋点和成就感。同时理论和实践密切互动，将理论知识应用到实训项目中，又通过实训项目反过来提高理论知识，从而进一步指导实践能力。

## 4. 结合行业生产实际和大赛项目

通过行业企业的调研走访，结合教学经验，循序渐进地将行业中的真实生产、科研、监测技术更新或链接到内容中，并把生物技术大赛和工业分析大赛的相关项目技术要求引入到教学当中，让学生在学过程中站得高，望得远，增强从业自信心。

## 5. 注重知识体系的“针对性和整体性”

内容编排以化学分析法中的四大滴定为为主线，阐述了无机化学中的基本知识和数据的基本处理方法，并介绍了现代主要的仪器分析方法。本书分为五个部分：基础化学知识，包括物质结构、重要元素、物质的聚集状态、化学反应速率和平衡等；四大滴定分析及应用；部分现代仪器分析及应用；分析方法的综合应用和常用的分离方法；附录。

本教材由郑雪凌、沈萍、孙义主编，张文华、樊庆鲁副主编。参加本书编写的单位有山东商业职业技术学院、武汉职业技术学院、天津渤海职业技术学院、泰州职业技术学院、淄博职业学院、济南军区总医院药剂科等多所高职院校和医药单位。本书编写分工如下：张文华（第一、二章）、樊庆鲁（第三、十二章）、周学辉（第四章）、孙义（第五、十章）、郑雪凌（第六、七章）、沈萍（第八、九章）、张婧（第十一章）、韩道财（附录）、谢继青（核审），全书由主编、副主编修改，最后由郑雪凌通读、定稿。

感谢在本书编写过程中化学工业出版社、各参编院校和济南军区总医院药剂科的大力帮助，在此一并表示感谢。

由于编写时间仓促以及编者水平有限，难免出现纰漏之处，敬请同行专家不吝指正。

编者

2017年5月27日



<b>第一章 物质结构</b> .....	1
第一节 原子结构及核外电子运动状态 .....	1
一、原子结构 .....	1
二、原子核外电子运动的描述 .....	2
第二节 原子核外电子排布与元素周期律 .....	4
一、元素周期律与电子层结构的关系 .....	4
二、元素性质的周期性 .....	5
第三节 化学键 .....	6
一、化学键的分类及特征 .....	6
二、价键理论 .....	8
第四节 分子间作用力和氢键 .....	9
一、分子的极性 .....	9
二、分子的极化 .....	9
三、分子间作用力 .....	9
四、氢键 .....	10
第五节 杂化轨道理论 .....	11
一、杂化轨道理论的要点 .....	11
二、常见杂化轨道类型与分子的空间构型 .....	11
【知识链接】 .....	12
【本章小结】 .....	12
【能力自测】 .....	13
<b>第二章 重要元素及其化合物</b> .....	15
第一节 概述 .....	15
一、元素在自然界中的分布 .....	15
二、元素的分类 .....	16
三、元素在自然界中的存在形态 .....	16
第二节 非金属元素及其化合物 .....	16
一、卤素及其化合物 .....	16
二、氧、硫及其化合物 .....	22
三、氮、磷、砷及其化合物 .....	26
四、碳、硅、硼及其化合物 .....	34
第三节 金属元素及其化合物 .....	42
一、s 金属及其化合物 .....	42
二、铝、镓、铟、铅及其化合物 .....	49
三、过渡金属及其化合物 .....	53
【知识链接】 .....	62
【本章小结】 .....	65
【能力自测】 .....	67
【实训项目】 .....	74

<b>第三章 物质的聚集状态</b> .....	80
<b>第一节 气体</b> .....	80
一、理想气体状态方程式 .....	80
二、道尔顿分压定律 .....	81
<b>第二节 溶液</b> .....	82
一、概述 .....	82
二、溶液浓度的表示方法及其计算 .....	83
三、固体在溶液中的溶解度 .....	84
<b>第三节 胶体</b> .....	85
一、胶体的性质 .....	85
二、溶胶的应用 .....	86
【知识链接】 .....	86
【本章小结】 .....	87
【能力自测】 .....	87
【实训项目】 .....	88
【参考文献】 .....	90
<b>第四章 化学反应速率和化学平衡</b> .....	91
<b>第一节 化学反应速率</b> .....	91
一、化学反应速率概述 .....	91
二、化学反应速率的影响因素 .....	93
<b>第二节 化学平衡</b> .....	95
一、化学平衡概述 .....	95
二、化学平衡的移动 .....	98
三、化学反应速率和化学平衡移动的综合应用 .....	99
【知识链接】 .....	100
【本章小结】 .....	100
【能力自测】 .....	101
【实训项目】 .....	102
【参考文献】 .....	103
<b>第五章 定量分析基础</b> .....	104
<b>第一节 分析化学概论</b> .....	104
一、分析化学的任务和作用 .....	104
二、定量分析的方法 .....	105
三、定量分析的一般程序 .....	105
<b>第二节 定量分析的误差</b> .....	106
一、误差的产生及表示方法 .....	106
二、提高分析结果准确度的方法 .....	108
三、可疑数据的取舍 .....	109
<b>第三节 有效数字和运算规则</b> .....	111
一、有效数字 .....	111
二、有效数字运算规则 .....	111
<b>第四节 滴定分析方法</b> .....	112
一、滴定分析过程和分类 .....	112
二、滴定反应的条件和方式 .....	113
三、标准滴定溶液 .....	114

四、滴定分析计算 .....	116
【知识链接】 .....	118
【本章小结】 .....	119
【能力自测】 .....	120
【实训项目】 .....	122
【参考文献】 .....	124
<b>第六章 酸碱平衡与酸碱滴定法 .....</b>	<b>125</b>
第一节 酸碱理论基础 .....	125
一、酸碱质子理论 .....	125
二、酸碱反应实质 .....	126
第二节 酸碱的解离平衡 .....	127
一、水的解离 .....	127
二、弱酸弱碱的解离平衡 .....	128
第三节 酸碱水溶液 pH 值的计算 .....	130
一、溶液的酸碱性和 pH .....	130
二、一元弱酸弱碱溶液 pH 值的计算 .....	130
三、多元弱酸、弱碱溶液 pH 值的计算 .....	131
四、两性物质溶液 pH 值的计算 .....	132
第四节 缓冲溶液 .....	132
一、缓冲溶液原理及其组成 .....	132
二、缓冲溶液 pH 值的计算 .....	133
三、缓冲溶液的选择和配制 .....	133
第五节 酸碱指示剂 .....	134
一、酸碱指示剂的变色原理 .....	134
二、酸碱指示剂的变色范围 .....	135
三、混合指示剂 .....	136
第六节 酸碱滴定和指示剂的选择 .....	137
一、强酸强碱的滴定 .....	137
二、一元弱酸弱碱的滴定 .....	140
三、多元弱酸弱碱的滴定 .....	142
第七节 酸碱滴定法的应用 .....	143
一、酸碱标准溶液的配制和标定 .....	143
二、酸碱滴定法的应用 .....	144
【知识链接】 .....	145
【本章小结】 .....	146
【能力自测】 .....	146
【实训项目】 .....	148
【参考文献】 .....	155
<b>第七章 沉淀溶解平衡与沉淀滴定法 .....</b>	<b>156</b>
第一节 溶度积 .....	156
一、溶度积概述 .....	156
二、沉淀平衡的移动 .....	158
第二节 沉淀滴定法 .....	161
一、摩尔法 .....	162
二、佛尔哈德法 .....	163
三、法扬司法 .....	163

四、应用与示例	164
第三节 重量分析法	165
一、重量分析法概述	165
二、重量分析法的主要操作过程	166
三、重量分析法对沉淀的要求	167
四、影响沉淀纯度的因素	167
【知识链接】	168
【本章小结】	169
【能力自测】	169
【实训项目】	171
【参考文献】	172
<b>第八章 氧化还原反应与氧化还原滴定法</b>	<b>173</b>
第一节 氧化还原反应	173
一、氧化还原反应概述	173
二、氧化还原反应方程式的配平	174
第二节 电极电势	175
一、电极电势与能斯特方程式	175
二、电极电势的应用	180
第三节 氧化还原滴定法的基本原理	182
一、条件电极电势	182
二、氧化还原滴定曲线	182
三、氧化还原滴定中的指示剂	183
第四节 常用的氧化还原滴定法	185
一、高锰酸钾法	185
二、碘量法	187
三、重铬酸钾法	189
四、氧化还原滴定计算示例	190
【知识链接】	191
【本章小结】	191
【能力自测】	192
【实训项目】	194
【参考文献】	197
<b>第九章 配位化合物及配位滴定法</b>	<b>198</b>
第一节 配位化合物的组成和命名	198
一、配位化合物的定义与组成	198
二、配位化合物的应用	200
三、配位化合物的命名	200
四、螯合物	201
第二节 配位平衡	201
一、配合物的稳定常数	201
二、配位平衡的计算	203
三、配位平衡移动	203
第三节 EDTA 及其与金属离子的配位化合物	205
一、EDTA	205
二、EDTA 与金属离子的配位特点	206
三、影响 EDTA 与金属离子配合物稳定性的因数	208

第四节 配位滴定的基本原理	210
一、EDTA 配位滴定的滴定曲线	210
二、准确滴定的条件	212
三、配位滴定允许的最低酸度和酸效应曲线	212
四、提高配位滴定选择性的方法	214
第五节 金属指示剂	215
一、金属指示剂的作用原理	215
二、金属指示剂应具备的条件	216
三、常用金属指示剂	217
第六节 配位滴定法的应用	217
一、EDTA 标准滴定溶液的制备	217
二、配位滴定方式	218
三、应用示例	220
【知识链接】	222
【本章小结】	223
【能力自测】	224
【实训项目】	226
【参考文献】	228
<b>第十章 光谱分析法</b>	<b>229</b>
第一节 光谱分析法的概论	229
一、光学分析法	229
二、电磁辐射与波粒二象性	229
三、光谱分析法的分类及应用	230
第二节 紫外-可见分光光度法	231
一、吸收光谱	231
二、光吸收的基本定律(朗伯-比尔定律)	233
三、紫外-可见分光光度计	235
四、紫外-可见吸收光谱法的应用	236
第三节 红外吸收光谱法简介	236
一、概述	236
二、基本原理	237
三、红外吸收光谱仪	240
四、红外光谱的应用	241
【知识链接】	243
【本章小结】	244
【能力自测】	244
【实训项目】	246
【参考文献】	248
<b>第十一章 色谱分析法</b>	<b>249</b>
第一节 色谱分析法的概论	249
一、色谱分析法简介	249
二、色谱法分类	249
三、色谱过程	250
第二节 气相色谱法	251
一、气相色谱法的分类及特点	251
二、气相色谱法的基本原理	251

三、气相色谱仪的基本组成 .....	253
四、定性定量分析方法 .....	255
五、应用与示例 .....	262
第三节 高效液相色谱法 .....	263
一、高效液相色谱法的主要类型 .....	263
二、高效液相色谱法的基本原理 .....	265
三、高效液相色谱仪 .....	266
四、定性定量分析方法 .....	269
五、应用与示例 .....	270
【知识链接】 .....	270
【本章小结】 .....	270
【能力自测】 .....	271
【实训项目】 .....	272
【参考文献】 .....	273
<b>第十二章 复杂物质的综合分析及分析化学中常用的分离方法</b> .....	<b>274</b>
第一节 概述 .....	274
一、常用的剖析方法及程序 .....	274
二、复杂试样的采集方法 .....	275
第二节 试样的预处理 .....	276
一、试样的分解 .....	276
二、特殊试样的保存 .....	277
第三节 分析化学中常用的分离方法 .....	277
一、沉淀分离法 .....	277
二、溶剂萃取分离法 .....	279
三、离子交换分离法 .....	280
四、色谱分离法 .....	282
【知识链接】 .....	283
【本章小结】 .....	284
【能力自测】 .....	285
【实训项目】 .....	286
【参考文献】 .....	287
<b>附录</b> .....	<b>288</b>



# 物质结构

Chapter 01

## 知识目标

1. 了解核外电子运动的特征，原子轨道和电子云的概念，了解四个量子数的物理意义。
2. 掌握原子核外电子排布所遵循的一般规律，能写出常见元素的原子和简单离子的核外电子排布式。
3. 掌握元素的原子核外电子排布与元素周期表的关系（周期、族、区）。
4. 理解元素的性质：原子半径、元素的金属性和非金属性、元素氧化值等性质的周期性变化规律与原子结构的关系。
5. 掌握杂化轨道理论的要点。
6. 掌握杂化轨道类型与分子的空间构型的关系。
7. 掌握化学键的分类及特征。
8. 理解分子间作用力的分类和影响以及氢键。

## 第一节 原子结构及核外电子运动状态

### 一、原子结构

公元前5世纪，古希腊哲学家德谟克利特提出：“万物都是由极小的、硬的、不可穿透的、不可分割的微粒结合起来的”。这种微粒叫“原子”——意为不可再分的原始粒子。

1803年，道尔顿提出了原子的“钢球模型”。他认为一切物质是由不可再分割的原子组成的。同种类原子完全相同，不同种类原子不同。

1898年，汤姆逊提出了原子的“浸入模型”。电子被发现后，他提出电子浸于“均匀分布的正电性球体”的原子模型。

1911年，卢瑟福提出了原子的“含核模型”。 $\alpha$ 粒子散射实验发现原子中正电荷不是“均匀分布”的。他提出“原子中正电荷密集在一个很小的、坚实的、叫做原子核的区域内。围绕着它作高速运动的电子的数目等于核的正电荷数”。

1913年，玻尔提出了原子的“行星式原子模型”。在含核原子模型及普朗克量子论的基础上，引入量子化条件成功解释了氢原子光谱的规律性，提出“核外电子在固定轨道上绕核运动”的原子行星模型。

1926年，薛定谔提出了原子的“原子波动力学模型”。在核外电子运动波粒二象性的基础上，融合玻尔固定能级思想、海森堡测不准原理、德布罗依电子波动性的创见，提出“电子是围绕着原子核的三维波”。

总之，原子非常小，以碳（C）原子为例，其直径约为140pm（皮米），是由位于原子中心的

原子核和一些微小的电子组成的，这些电子绕着原子核的中心运动，就像太阳系的行星绕着太阳运行一样。构成原子的结构粒子之间的数量关系如下：

- ① 质量数( $A$ )=质子数( $Z$ )+中子数( $N$ )
- ② 质子数=核电荷数=原子核外电子数=原子序数

## 二、原子核外电子运动的描述

### (一) 卢瑟福有核原子模型

1911年卢瑟福通过粒子散射实验，确认原子内存在一个小而重的、带正电荷的原子核，建立了卢瑟福的有核原子模型：原子是由带正电荷的原子核和核周围的带负电荷的电子组成，原子半径约为几百个皮米 ( $1\text{pm}=10^{-12}\text{m}$ )，核半径约为几至几十个飞米 ( $1\text{fm}=10^{-15}\text{m}$ )；原子核由带正电荷的质子和电中性的中子组成，质子的质量和中子的质量分别为  $1.67243 \times 10^{-27}\text{kg}$  和  $1.67493 \times 10^{-27}\text{kg}$ ，原子核外电子的质量为  $9.1096 \times 10^{-31}\text{kg}$ ，电子质量约为质子质量的  $1/1836$ 。

卢瑟福的模型与经典电动力学是相矛盾的。

据经典电动力学，带负电荷的电子围绕带正电荷的原子核高速运动时，应当不断地以电磁波的形式放出能量。原子整个体系每放出一部分能量，电子就必然向核靠近一些，因此最终的结果是电子离核越来越近，落到原子核上，原子将不复存在。但实际情况并非如此，多数原子是可以稳定存在的。此外，原子发射电磁波的频率决定于电子绕核运动时放出的能量，由于放出能量是连续的，因而原子发射电磁波的频率也应当是连续的。但是，试验证明原子的发射光谱是不连续的线状光谱，原子只发射具有一定能量波长的光。

### (二) 玻尔的氢原子理论

玻尔 (N. Bohr) 在 1913 年综合了卢瑟福的核式模型、普朗克的量子论和爱因斯坦的光子学说，对氢原子光谱的形成和氢原子的结构提出了一个有名的模型——玻尔氢原子模型。

玻尔氢原子模型包含以下基本假设：

(1) 定态假设：原子系统只能具有一系列的不连续的能量状态，在这些状态中，电子绕核作圆形轨道运动，不辐射也不吸收能量。在这些轨道上运动的电子所处的状态称为原子的定态。能量最低的定态称为基态，能量较高的定态称为激发态。

(2) 频率假设：原子由某一定态跃迁到另一定态时，就要吸收或者放出一定频率的光。光的能量  $h\nu$  等于这两个定态的能量差。

$$h\nu = E_2 - E_1$$

(3) 量子化条件假设：电子运动的角动量  $L$  ( $L = mvr$ ) 是不能任意连续变化的，必须等于  $h/(2\pi)$  的整数倍。

$$mvr = nh/(2\pi) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

式中， $m$  为电子的质量； $v$  是电子运动速度； $r$  是电子运动轨道的半径； $h$  是普朗克常数； $n$  为量子数。

玻尔理论的第一点可用来说明原子的稳定性问题。原子不受激发时，电子处在低能级的轨道上，既不吸收能量也不放出能量。玻尔理论的第二点则可用来说明氢原子光谱的规律性。光谱的不连续来自能级的不连续。

玻尔理论虽然对氢原子光谱得到相当满意的解释，但它不能说明多电子原子的光谱，也不能说明氢原子光谱的精细结构。这是因为它没有摆脱经典力学的束缚。虽然引入了量子化条件，但仍将电子视为有固定轨道运动的宏观粒子，而没有认识到电子运动的波动性，因此不能全面反映微观粒子的运动规律。

### (三) 微观粒子的波粒二象性

波粒二象性(或二重性)是量子力学的基础,是理解核外电子运动状态的关键。电子既有粒子性也有波动性,经典力学无法理解,但在微观世界,波粒二象性是普遍的现象。

电子在核外某处单位体积内出现的概率称为该处的概率密度。我们常把电子在核外出现的概率密度大小用点的疏密来表示。电子出现概率密度大的区域用密集的小点来表示,概率密度小的区域用稀疏的小点来表示,这样得到的图像好像带负电荷的电子云一样,故称电子云图。它是电子在核外空间各处出现概率密度的大小的形象化描绘。电子的概率密度又称电子云密度。

### (四) 四个量子数

由三个确定的量子数  $n, l, m$  组成一套参数可描述出波函数的特征,即核外电子的一种运动状态。除了这三个量子数外,还有一个描述电子自旋运动特征的量子数  $m_s$ , 叫自旋量子数。这些量子数对描述核外电子的运动状态,确定原子中电子的能量、原子轨道或电子云的形状和伸展方向,以及多电子原子核外的排布是非常重要的。

#### 1. 主量子数 $n$

$n$  称为主量子数,表示电子出现最大概率区域离核的远近和轨道能量的高低。 $n$  的值从 1 到  $\infty$  的任何正整数,在光谱学上也常用字母来表示  $n$  值,对应关系是:

$n$  值: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7...

光谱学符号: K, L, M, N, O, P, Q...

对  $n$  物理意义的理解,我们注意以下三点: ①  $n$  越小,表示电子出现概率最大的区域离核近,  $n$  越大,表示电子出现概率最大的区域离核远; ②  $n$  越小,轨道的能量越低,  $n$  越大,轨道能量越高; ③ 对于同一  $n$ , 有时会有几个原子轨道,在这些轨道上运动的电子在同样的空间范围运动,可认为属同一电子层,用光谱符号 K, L, M, N... 表示电子层。

#### 2. 角量子数 $l$

$l$  称为角量子数,又称副量子数,代表了原子轨道的形状,是影响轨道能量的次要因素。取值受  $n$  的限制。对给出的  $n, l$  取 0 到  $n-1$  的整数,即  $l=0, 1, 2, \dots, n-1$  (当  $n=1, l=0$ ;  $n=2, l=0, 1$ ;  $n=3, l=0, 1, 2$ ; 等等) 按照光谱学习惯可用 s, p, d, f, g... 表示。

对  $l$  的物理意义理解我们要注意的:

① 多电子原子轨道的能量与  $n, l$  有关。② 能级由  $n, l$  共同定义,一组  $(n, l)$  对应于一个能级(氢原子的能级由  $n$  定义)。③ 对给定  $n, l$  越大,轨道能量越高,  $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ 。④ 给定  $n$  讨论  $l$ , 就是在同一电子层内讨论  $l$ , 习惯称  $l$  (s, p, d, f, g...) 为电子亚层。

#### 3. 磁量子数 $m$

$m$  称为磁量子数,表示轨道在空间的伸展方向。取值受  $l$  的限制,对给定的  $l$  值,  $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$ , 共计  $2l+1$  个值。

对  $m$  的物理意义理解我们要注意的: ①  $l$  值相同,  $m$  不同的轨道在形状上完全相同,只是轨道的伸展方向不同; ②  $l$  相同,  $m$  不同的几个原子轨道称为等价轨道或简并轨道。如  $l$  相同的 3 个 p 轨道、5 个 d 轨道或 7 个 f 轨道,都是等价轨道。

#### 4. 自旋量子数 $m_s$

$m_s$  表示电子在空间的自旋方向。它是在研究原子光谱时发现的。因在高分辨率的光谱仪下,看到每一条光谱都是由两条非常接近的光谱线组成。为了解释这一现象,有人根据“大宇宙与小宇宙的相似性”,提出电子除绕核运动外,还绕自身的轴旋转,其方向只可能有两个:顺时针方向和逆时针方向。用自旋量子数  $m_s = +1/2$  和  $m_s = -1/2$  表示。对于这种自旋方向,也常用向上和向下的箭头形象地表示。

综上所述,描述一个原子轨道要用三个量子数  $(n, l, m)$ , 描述一个原子轨道上运动的电子,要用四个量子数  $(n, l, m, m_s)$ , 而描述一个原子轨道的能量高低要用两个量子数  $(n, l)$ 。

## 第二节 原子核外电子排布与元素周期律

### 一、元素周期律与电子层结构的关系

#### (一) 核外电子排布要遵循的原则

核外电子排布要遵循的三个原则：能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则。

##### 1. 能量最低原理

自然界任何体系的能量愈低，则所处的状态愈稳定，对电子进入原子轨道而言也是如此。因此，核外电子在原子轨道上的排布，应使整个原子的能量处于最低状态。即填充电子时，是按照能级的顺序由低到高填充的，见图 1-1。这一原则，称为能量最低原理。

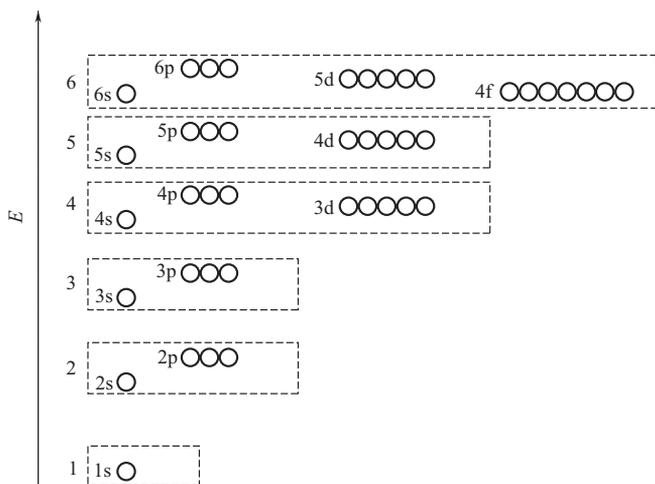


图 1-1 轨道近似能级图

##### 2. 泡利不相容原理

能量最低原理把电子进入轨道的次序确定了，但每一轨道上的电子数是有一定限制的。关于这一点，1925 年泡利 (W. Pauli) 根据原子的光谱现象和考虑到周期系中每一周期的元素的数目，提出一个原则，称为泡利不相容原理。即在同一原子或分子中，不可能有两个电子具有完全相同的四个量子数。如果原子中电子的  $n$ ， $l$ ， $m$  三个量子数都相同，则第四个量子数一定不同，即同一轨道最多能容纳 2 个自旋方向相反的电子。

应用泡利不相容原理，可以推算出某一电子层或亚层中的最大容量。每层电子最大容量为  $2n^2$ 。

##### 3. 洪特规则

洪特 (F. Hund) 根据大量光谱实验结果，总结出一个普遍规则：在同一亚层的各个轨道（等价轨道）上，电子的排布将尽可能占不同的轨道，并且自旋方向相同。这个规则叫洪特规则。作为洪特规则的特例，等价轨道（简并轨道）全充满（ $p^6$  或  $d^{10}$  或  $f^{14}$ ）、半充满（ $p^3$  或  $d^5$  或  $f^7$ ）或全空（ $p^0$  或  $d^0$  或  $f^0$ ）状态是比较稳定的。

#### (二) 原子的电子结构与元素周期系

当我们把元素按原子序数递增的顺序排列时，就会发现元素的化学性质呈现出周期性变化，这一规律称为周期律。元素周期表是周期律的表达形式。

##### 1. 周期

周期表中共有七个周期。

第一~三周期为短周期，从第四周期起称为长周期。第七周期是未完全的周期。每个周期的最外电子层的结构都是从  $ns^1$  开始到  $np^6$ （稀有气体）结束（第一周期除外）。元素所在的周期数与该元素的原子所具有的电子层数一致，也与该元素所处的按原子轨道能量高低顺序划分出的能级组的组数一致。能级组的划分是造成元素周期表中元素被分为各个周期的根本原因，所以一个能级组就对应着一个周期。

周期表中从ⅢB到ⅠB的d, ds区为过渡元素。内过渡元素是指最后一个电子填充在 $n-2$ 层的f轨道上的那些原子的元素。它们分为两个单行，单独排列在周期表的下方。习惯上把 $Z=57$ 的镧到 $Z=71$ 的镥共15个元素称为镧系元素。把 $Z=89$ 的钶到 $Z=103$ 的铪共15个元素称为锕系元素。

## 2. 族

周期表中，把原子结构相似的元素排成一竖行称为族。电子最后填充在最外层的s和p轨道上的元素称为主族（A族）元素，共有八个主族。通常把惰性气体称为零族元素。主族元素最外电子层上的电子数与所属的族数相同，也与它的最高氧化数相同，所以同主族元素的化学性质非常相似。

电子最后填充在d, f轨道上的元素称为副族（B族）元素，共有八个副族，第Ⅷ副族有三个竖列。

## 3. 元素在周期表中的分类

化学反应一般只涉及原子的外层电子。因此，熟悉各族元素原子的外层电子结构类型是十分必要的。按原子的外层电子结构可把周期表中的元素分成如下四个区域。

(1) s区 最后一个电子填充在s能级上的元素称为s区元素，包括ⅠA和ⅡA族元素，其价层电子组态为 $ns^{1\sim 2}$ 型。它们容易失去1个或2个电子形成+1或+2价离子。它们都是活泼的金属元素。

(2) p区 最后一个电子填充在p能级上的元素称为p区元素，包括ⅢA~ⅦA和零族元素。零族除了氦无p电子外，所有元素的价电子组态为 $ns^2 np^{1\sim 6}$ 。它们都是非金属元素。

(3) d区 最后一个电子填充在d能级上的元素称为d区元素，包括ⅢB~ⅦB和第Ⅷ族元素。其价电子组态为 $(n-1)d^{1\sim 9} ns^{1\sim 2}$ ，只有Pd例外。d轨道上的电子结构对d区元素的性质影响较大。由于最外电子层上的电子数少，而且结构的差别发生在次外层，因此它们都是金属元素，而且性质比较相似。

(4) ds区 包括ⅠB和ⅡB元素。

# 二、元素性质的周期性

## 1. 元素原子的共价半径的周期性

① 对于主族元素，同一周期从左到右，原子半径以较大幅度逐渐缩小。这是由于随着核电荷的增加，电子层数不变，从左到右有效核电荷显著增加，外层电子被拉得更紧，从而使原子半径以较大幅度逐渐缩小。同一族元素从上到下原子半径增加。同一族从上到下核电荷数是增加的，但电子层数也在增加，而且后者的影响超过了前者，所以原子半径递增。

② 对于副族元素的原子半径，其总趋势是：由左向右较缓慢地逐渐缩小，但变化情况不太规律。

## 2. 原子电离能的周期性

原子失去电子的难易，可以用电离能来衡量。电离能是指气态原子在基态时失去电子所需的能量。常用1mol气态原子（或阳离子）失去某一个电子所需的能量（ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）表示。

原子失去第一个电子所需的能量称为第一电离能。

同一周期的元素具有相同的电子层数，从左到右核电荷越多，原子半径越小，核对外层电子的引力越大。因此，每一周期电离能最低的是碱金属，越往右电离能越大。

同一族元素，原子半径越大，核对外层电子引力越小，越易失去电子，电离能越小。

### 3. 电负性

1932年鲍林定义元素的电负性是原子在分子中吸引电子的能力。他指定氟的电负性为4.0，并根据热化学数据比较各元素原子吸引电子的能力，得出其他元素的电负性 $X_p$ （常见元素的电负性见图1-2）。元素的电负性数值愈大，表示原子在分子中吸引电子的能力愈强。

电负性也呈现出周期性变化。同一周期内，元素的电负性随原子序数的增加而增大；同一族内，自上而下，电负性一般减小。一般金属元素的电负性小于2.0，而非金属元素则大于2.0。

I A																		0
H 2.1	II A											III A	IV A	V A	VI A	VII A	He	
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne	
Na 0.9	Mg 1.2	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar	
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.9	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr	
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe	
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn	
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1																

图 1-2 常见元素的电负性

## 第三节 化学键

### 一、化学键的分类及特征

分子是保持物质化学性质的最小微粒。分子的性质与其内部结构密切相关。

分子结构包括内容：（1）分子的化学组成；（2）原子的空间排布；（3）原子间化学键。

在物质世界里，除了稀有气体元素能以孤立原子稳定存在以外，其他元素的原子通常是与其他原子一起借助某种强烈的相互作用力结合成分子或晶体。把分子或晶体中相邻原子或离子之间的强烈的相互作用力称为化学键。

根据原子间结合力性质的不同，把化学键分为离子键、共价键、金属键三种基本类型。

#### 1. 离子键

（1）离子键的形成 当电负性小的金属原子和电负性大的非金属原子在一定条件下相遇时，原子间首先发生电子转移，形成正离子和负离子，然后正负离子间靠静电作用形成化学键，称为离子键。由离子键形成的化合物称为离子型化合物。

离子键往往在金属与非金属间形成。失去电子的往往是金属元素的原子，而获得电子的往往是而非金属元素的原子。通常，活泼金属与活泼非金属形成离子键，如钾、钠、钙等金属和氯、溴等非金属化合时，都能形成离子键。

离子键的结合力很大，因此离子晶体的硬度高，强度大，热膨胀系数小，但脆性大。离子键很难产生可以自由运动的电子，所以离子晶体都是良好的绝缘体。典型的离子晶体是无色透明的。 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $TiO_2$ 、 $NaCl$ 等化合物都是离子键。

#### （2）离子键的特征

① 没有方向性 离子晶体中，一般离子电荷的分布是球形对称的，所以只要空间条件允许，它可以不同方向同时吸引带相反电荷的离子。

② 没有饱和性 只要空间条件允许，正离子周围可尽量地吸引负离子，反之亦然。即离子周