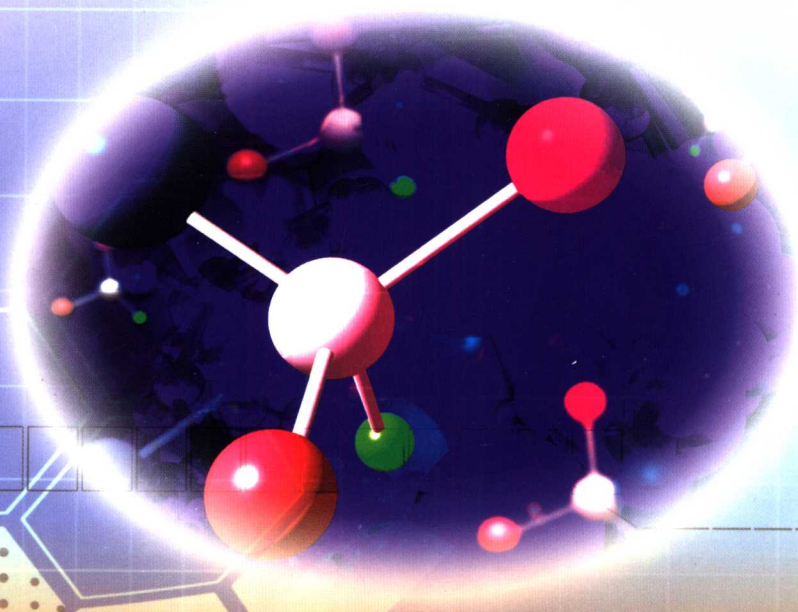




石油高职高专规划教材

化学基础

于德水 关荐伊 主编



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

石油高职高专规划教材

化 学 基 础

于德水 关荐伊 主编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书将部分无机化学、物理化学、有机化学和油田化学基础知识融合在一起,以满足高职高专石油类专业的教学需要。本书与《化学基础实验》配套使用。本书除供高职高专石油类专业师生使用外,也可作为相关专业技术干部及技术工人培训参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化学基础/于德水,关荐伊主编.

北京:石油工业出版社,2006.8

石油高职高专规划教材

ISBN 7-5021-5627-5

I. 化…

II. ①于…②关…

III. 化学-高等学校:技术学校-教材

IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 081508 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:www.petropub.cn

发行部:(010) 64210392

经 销:全国新华书店

印 刷:石油工业出版社印刷厂

2006 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:15.5

字数:390 千字 印数:1—2500 册

定价:21.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

《化学基础》教材是高职高专石油类专业的基础课,考虑到后续专业课对化学知识和能力点的要求,我们将部分无机化学、物理化学、有机化学和油田化学基础知识融合在了一起,并充分考虑高职高专教育的特点,遵循“以职业为基础,以能力为本位,以适度够用为原则”设计教学内容。内容编排力求做到思路简明清晰,重视基本概念和基本原理,并能将其与具体事例紧密结合,使学生能够加深对基本知识的理解和掌握。每章都附有思考题或习题,使学生能够进一步巩固所学的基本理论。

本书与《化学基础实验》是配套教材,供三年制和五年制高职高专石油类专业使用。学生在掌握化学基本概念、原理的基础上,再通过化学基础实验的学习,不断提高学生的基本能力和基本素质,达到培养“应用型、技能型”人才的目标。

全书共分十章,第一章为物质结构,主要介绍原子结构、分子结构和晶体结构,由天津石油职业技术学院林日尧编写;第二章为物质的聚集状态,主要介绍气体、溶液和相平衡,由承德石油高等专科学校关荐伊编写;第三章为化学反应基本原理,主要介绍化学热力学基础和化学动力学,由天津工程职业学院吴淑文编写;第四章为电解质溶液,主要介绍酸碱的解离平衡和缓冲溶液,由承德石油高等专科学校王秀艳编写;第五章为电化学基础,主要介绍原电池、电极电势和电解,由大庆职业学院张荣编写;第六章为配合物,主要介绍配合物的基本概念和配位平衡,由天津石油职业技术学院郭健编写;第七章为有机化合物,主要介绍烃及烃的衍生物,由大庆职业学院池秀梅编写;第八章为表面活性剂,主要介绍表面活性剂的基本结构、分类和表面活性剂的应用,由大庆职业学院于德水编写;第九章为胶体,主要介绍胶体的基本概念和胶团结构,由大庆石油学院秦皇岛分院于翠艳编写;第十章为高分子,主要介绍高分子化合物和高分子溶液,由渤海石油职业学院黄守国编写;附录部分由大庆职业学院李景发编写。全书由大庆职业学院于德水和承德石油高等专科学校关荐伊担任主编,由大庆石油学院秦皇岛分院于翠艳和渤海石油职业学院黄守国担任副主编,由天津石油职业技术学院林日尧担任主审。

由于编者的水平有限,书中难免存在缺点和错误,恳请读者批评、指正。

编 者

2006年5月

目 录

第一章 物质结构	(1)
第一节 原子结构	(1)
第二节 分子结构	(12)
第三节 晶体结构	(26)
习 题	(29)
第二章 物质的聚集状态	(35)
第一节 气体	(35)
第二节 溶液	(42)
第三节 相平衡	(48)
习 题	(59)
第三章 化学反应基本原理	(61)
第一节 化学热力学基础	(61)
第二节 化学动力学基础	(76)
习 题	(80)
第四章 电解质溶液	(84)
第一节 酸碱的解离平衡	(84)
第二节 缓冲溶液	(90)
第三节 难溶电解质的沉淀溶解平衡	(92)
习 题	(97)
第五章 电化学基础	(98)
第一节 原电池	(98)
第二节 电极电势	(103)
第三节 电解	(110)
习 题	(113)
第六章 配合物	(116)
第一节 配合物的基本概念	(116)
第二节 配位平衡及其应用	(121)
习 题	(129)
第七章 有机化合物	(131)
第一节 有机化合物简介	(131)
第二节 烃	(133)
第三节 烃的衍生物	(153)
习 题	(179)
第八章 表面活性剂	(184)
第一节 表面活性剂的性质和结构	(184)
第二节 表面活性剂的分类	(184)

第三节	表面活性剂的稀溶液和浓溶液	(187)
第四节	表面活性剂的 HLB 值	(189)
第五节	表面活性剂的重要作用	(192)
习 题		(194)
第九章	胶体	(197)
第一节	胶体的基本概念与性质	(197)
第二节	扩散双电层与胶团结构	(203)
第三节	溶胶的稳定与聚沉	(206)
习 题		(209)
第十章	高分子	(211)
第一节	高分子化合物	(211)
第二节	高分子溶液	(214)
第三节	高分子溶液的应用	(218)
习 题		(223)
附录		(225)
参考文献		(239)

第一章 物质结构

第一节 原子结构

一、氢原子光谱和玻尔理论

氢原子光谱实验和量子论是玻尔原子结构模型的基础。

原子光谱是研究原子结构的主要实验方法。将物质所发出的光线经棱镜折射后投射到屏幕上，得到的图像称为光谱。不同频率的光通过棱镜时有不同的折射率，因此复合光通过棱镜后，各种单色光折射程度不同，便会各自散开，而形成按频率排布的光谱。光谱可分为连续的和连续的两大类。日光透过三棱镜可分为红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七色，但中间还有很多过渡色，各色之间没有明确的界限，也就是频率的分布是连续的，这些光谱是连续光谱。当原子被火焰、电弧、电火花或其他方法加热时，也会发出光来，这些光透过三棱镜后，可见一根根的光线，称为光谱线。这类光谱是不连续的，整个光谱称为线状光谱。光谱中每一条谱线对应于一种频率的光波，谱线的频率决定了其在光谱中的位置，反之，根据其位置也可确定频率。

任何单原子气体在激发态时都会发射线状光谱，由同种元素的原子所发射的线状光谱是一样的，由不同元素的原子发射的线状光谱则各不相同。各种原子光谱中各谱线的波长都有一定的规律性，其中最简单的是氢原子光谱。

如图 1-1 在抽成真空的放电管中充入少量的纯氢气，通以高压电流，氢分子被分解成氢原子。氢原子在高压放电管中放出玫瑰红色的可见光、紫外光和红外光。这些光通过三棱镜后，按不同的折射角分散开，组成了一个按波长次序排列的不连续的线状光谱（如图 1-2）。称为氢原子光谱。

1913 年丹麦物理学家玻尔（N. Bohr, 1885~1962）为解决卢瑟福（E. Rutherford,

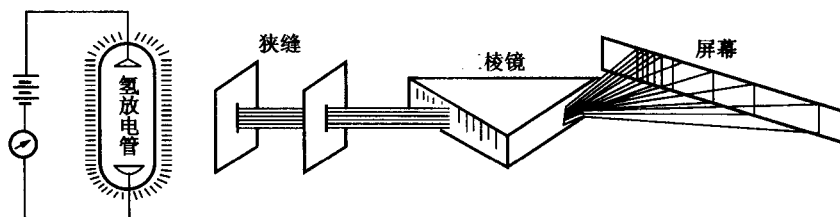


图 1-1 氢原子光谱实验示意图

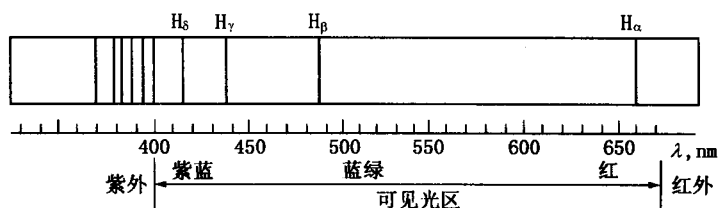


图 1-2 氢原子的特征线状光谱

1871~1937) 原子行星模型的不稳定 (按经典理论, 原子中电子绕原子核做圆周运动要辐射能量, 导致轨道半径缩小直到跌落进原子核, 与正电荷中和), 应用了德国物理学家普朗克的量子论和爱因斯坦的光子学说, 提出定态假设, 并成功地解释了氢原子结构和氢原子光谱, 玻尔理论的主要思想有三点。

(一) 定态轨道

玻尔指出, 原子核外电子只能在一些符合条件的轨道上绕核运动, 这些轨道的能量状态不随时间改变, 具有固定的能量, 称为稳定轨道或定态轨道。电子在定态轨道上运动时, 既不吸收能量也不辐射能量, 所处的能量状态称为能级。

(二) 轨道能级

玻尔指出, 轨道不同, 能级也不同。电子尽可能在离核最近的轨道运动, 此时原子的能量最低。这种状态称为基态, 其余叫激发态。轨道离核越近, 能量越低。离核越远, 能量越高。

(三) 能量辐射

玻尔指出, 原子中电子只有在不同轨道之间发生跃迁时, 原子才会吸收或辐射能量, 其能量大小决定于两个轨道能量之差, 如图 1-3 所示。

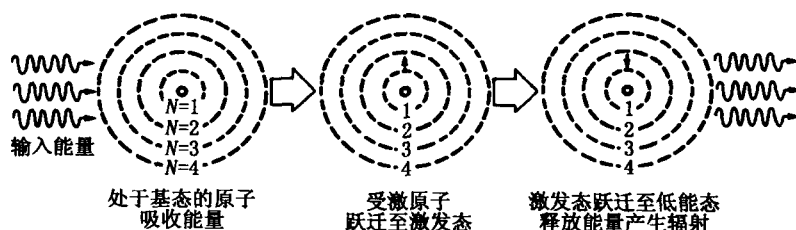


图 1-3 原子吸收或辐射能量示意图

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。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、原子的量子力学模型

(一) 微观粒子的波粒二象性

20 世纪初, 人们了解到光既有波动性, 又有粒子性。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、原子光谱等现象又说明光具有粒子性。所以光既有波动性又有粒子性, 称为光的波粒二象性。

图 1-4 是电子衍射实验。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, 叫做电子的波粒二象性。除光子、电子外, 其他微观粒子如质子、中子、原子、分子等也具有波粒二象性。

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。它的位置和动量人们在任何瞬间都不能准确地同时测定到; 它也没有确定的运动轨道。这就是所谓

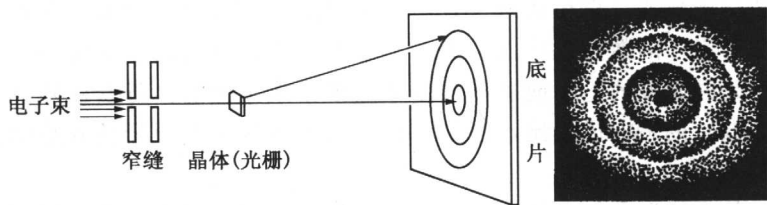


图 1-4 电子衍射示意图

测不准原理。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。

(二) 波函数与原子轨道

1. 波函数

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。薛定谔方程为：

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1-1)$$

薛定谔方程把作为粒子特征电子质量 (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。在量子力学中，把这类有取值要求的特定常数称做量子数。 n, l, m 分别为主量子数、角量子数和磁量子数。

2. 原子轨道

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。图 1-5 为某些原子轨道的角度分布示意图，图中的“+”、“-”号表示波函数的正、负值。

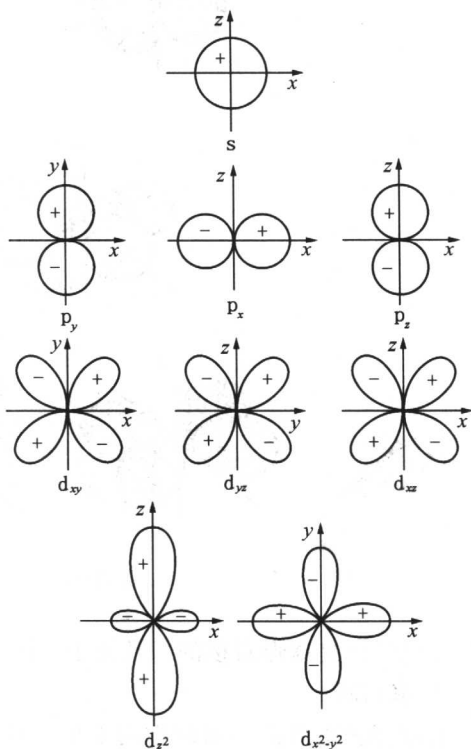


图 1-5 s, p, d 原子轨道角度分布示意图 (平面图)

(三) 几率密度与电子云

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。它只描述原子核外电

子运动状态的数学函数式。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几率成正比。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几率。

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几率，即几率密度。为了形象地表示电子在原子中的几率密度分布情况，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，表示电子出现的几率密度较大；黑点较稀疏处，表示电子出现的几率密度较小。图 1-6 为电子云的轮廓示意图。

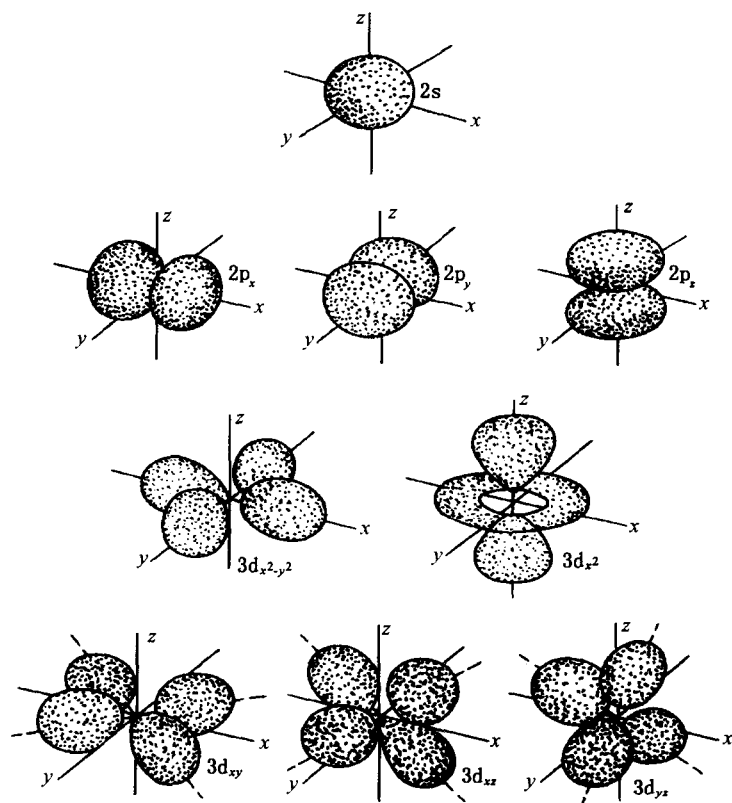


图 1-6 s, p, d 电子云轮廓示意图

s 电子云是球形对称的。凡处于 s 状态的电子，在核外空间中半径相同的各个方向上出现的几率相同。

p 电子云沿着某一轴的方向上电子出现的几率密度最大，电子云主要集中在这样的方向上。在另两个轴上出现的几率几乎为零，在核附近也几乎为零，所以，p 电子云的形状为无柄哑铃形。它在空间有三种不同的取向，根据其极值的分布分别为 p_x ， p_y 和 p_z 。

d 电子云为四瓣花形，在核外空间有五种不同的分布。

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（见图 1-7）。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。

(四) 四个量子数

解薛定谔方程时，为了得到合理的解，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。

1. 主量子数 n

主量子数 n 的取值数为从 1 开始的正整数 ($n=1, 2, 3, 4 \cdots n$)。主量子数表示原子轨道离核的远近，即通常所说的电子层的层数。 n 越大，电子离核平均距离越远， 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。 n 值又代表电子层数，不同的电子层用不同的光谱符号表示，见表 1-1。

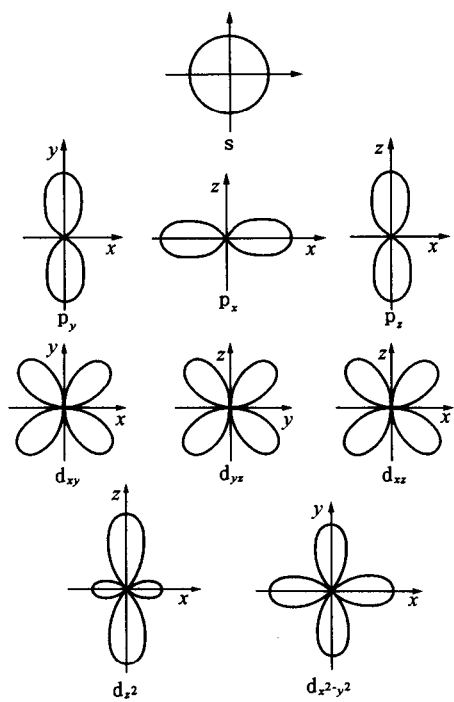


图 1-7 电子云的角度分布图

表 1-1 不同电子层的光谱符号

n 的取值	1	2	3	4	5	6
电子层光谱符号	K	L	M	N	O	P

注：电子层能量高低顺序： $K < L < M < N < O < P$ 。

2. 角量子数 l

角量子数 l 表征电子角动量的大小。即决定电子在空间的角度分布，因而可以确定原子轨道的形状。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。 l 的取值受 n 的制约，可以取从 0 到 $n-1$ 的正整数。 l 的取值个数等于 n 值，见表 1-2。

表 1-2 角量子数 l 取值个数

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见表 1-3。

表 1-3 角量子数, 亚层符号及原子轨道形状对应表

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 (即 n 值相同), 随着 l 数值的增大, 原子轨道能量也依次升高, 即

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$$

不同的 n 和 l 组成的各分层 (如 $2s, 3p, 4d \dots$) 其能量必然不同。所以从能量角度讲, 每一个亚层有不同的能量, 常称之为相应的能级。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 。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。

3. 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, 并且还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 的取值可以从 $+l$ 到 $-l$ 并包括 0 在内的整数。即 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。因此, 亚层中 m 取值个数与 l 的关系是 $(2l + 1)$, 即 m 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, m 的关系见表 1-4。由表可见, 当 $n = 1, l = 0$ 时, $m = 0$, 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_x, p_y, p_z 。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。

表 1-4 原子轨道与 3 个量子数的关系

n	1	2		3			n	主层不同
l	0	0	1	0	1	2	$0 - (n - 1)$	亚层 (形状) 不同
m	0	0	$0, \pm 1$	0	$0, \pm 1$	$0, \pm 1, \pm 2$	$0 - - - \pm 1$	空间取向不同
轨道名称	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$ns, np, nd \dots$	由 n, l 决定
轨道数	1	1	3	1	3	5	1, 3, 5, 7...	$2l + 1$
轨道总数	1	$1 + 3 = 4$		$1 + 3 + 5 = 9$			n^2	由 n 决定
电子总数	2	8		18			$2n^2$	每条轨道填充两个电子

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。

4. 自旋量子数 m_s

电子除绕核运动外, 本身还做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 $\pm 1/2$, 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。

[例题 1-1] 有一多电子原子, 试讨论在其第三电子层中:

- (1) 亚层数是多少？并用符号表示各亚层；
- (2) 各亚层上的轨道数是多少？该电子层上的轨道总数是多少？
- (3) 哪些是等价轨道？

解：第三电子层，即主量子数 $n=3$ 。

(1) 亚层数是由角量子数 l 的取值数确定的。 $n=3$ 时， l 的取值可有 0, 1, 2。所以第三电子层中有 3 个亚层，它们分别是 3s, 3p, 3d。

(2) 各亚层上的轨道数是由磁量子数 m 的取值确定的。各亚层中可能有的轨道数是：

当 $n=3, l=0$ 时， $m=0$ ，即只有一个 3s 轨道。

当 $n=3, l=1$ 时， $m=0, -1, +1$ ，即可有 3 个 3p 轨道：3p_x, 3p_y, 3p_z。

当 $n=3, l=2$ 时， $m=0, \pm 1, \pm 2$ ，即可有 5 个 3d 轨道：3d_{z²}, 3d_{xx}, 3d_{yy}, 3d_{x²-y²}, 3d_{xy}。

由以上可知，第三电子层中总共有 9 个轨道。

(3) 等价轨道（或简并轨道）是能量相同的轨道，轨道能量主要决定于 n ，其次是 l ，所以 n, l 相同的轨道具有相同的能量。故等价轨道分别为 3 个 3p 轨道和 5 个 3d 轨道。

三、原子的电子结构与元素周期系

(一) 多电子原子的能级

多电子原子指原子核外电子数大于 1 的原子（除 H 以外的其他元素的原子）。对于多电子原子来说，由于电子间的互相排斥作用，因此原子轨道能级关系较为复杂。原子中各原子轨道能级的高低主要根据光谱实验确定，用图示法近似表示，这就是所谓近似能级图（见图 1-8）。

近似能级图按照能量（ E ）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。轨道的能量与主量子数 n 和角量子数 l 有关。总体规律如下。

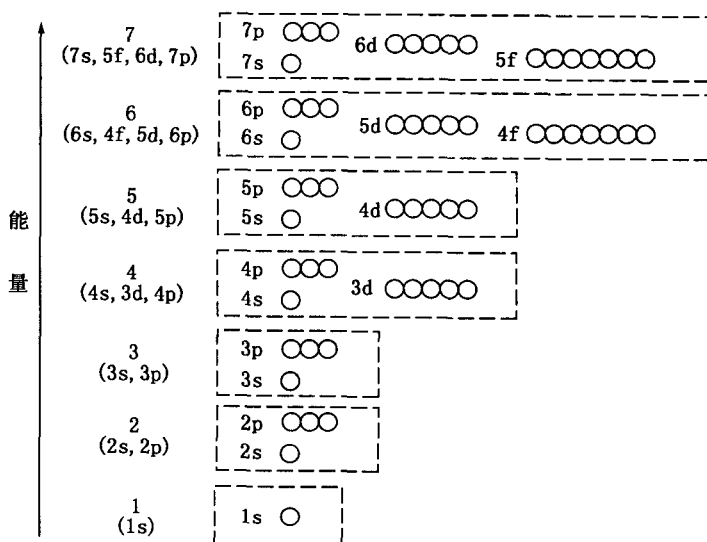


图 1-8 原子轨道能级图

(1) 当 n 不同, l 相同时, n 越大能量越高, 例如:

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$$

这是因为 n 越大, 电子离核越远, 核对电子的吸引越弱之故。

(2) 当 n 相同, l 不同时, 其能量随 l 的增大而升高, 例如:

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$$

(3) 当 n 和 l 均不同时, 有时出现能级交错现象, 例如:

$$E_{4s} < E_{3d}, E_{6s} < E_{4f}$$

(4) 当 n 和 l 均相同时, 原子轨道的能量相等, 这样的轨道称为等价轨道 (或简称轨道)。如 $2p$ 亚层中的 3 个轨道 (分别称为 $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) 虽然空间取向不同 (相互垂直), 但因为它们 n 和 l 均相同 ($n = 2$, $l = 1$), 因而是等价轨道。也就是说只有 n 和 l 影响原子轨道的能量, 而磁量子数 m 和自旋量子数 m_s 不影响轨道的能量。

(二) 核外电子的排布

1. 核外电子的排布规则

根据原子光谱实验的结果和对元素周期系的分析、归纳和总结, 科学家提出核外电子分布符合下列 3 个规则。

1) 泡利不相容原理

泡利 (W. Pauli) 提出, 在同一原子中不可能有 4 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。因为每个电子层中原子轨道的总数为 n^2 个, 所以每个电子层最多所能容纳的电子数为 $2n^2$ 个。

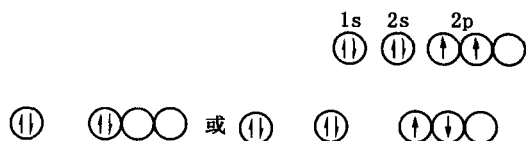
应用泡利不相容原理, 可以推算出每一电子层上电子的最大容量 (见表 1-4)。

2) 能量最低原理

在不违背泡利不相容原理的前提下, 核外电子总是尽先占据能量最低的轨道, 只有当能量最低的轨道占满后, 电子才依次进入能量较高的轨道。这一原则称为能量最低原理。随着原子序数的递增, 电子总是优先进入能量最低的能级, 可依鲍林近似能级图逐级填入。

3) 洪德规则

洪德 (F. Hund) 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, 碳原子核外的 6 个电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^2$, 其轨道上的电子排布为:



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。该规律也称为洪德规则特例, 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 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$, 而是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 。 $3d^5$ 为半充满。

$_{29}\text{Cu}$ 不是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$, 而是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ 。 $3d^{10}$ 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， $[\text{Ar}]$ ， $[\text{Kr}]$ ， $[\text{Xe}]$ 等称为原子芯也称原子实（在离子的电子排布式中使用时常称离子芯）。

2. 基态原子中的电子排布

由光谱实验数据得到的原子序数 1~109 各元素基态原子中的电子排布情况见附录。

(三) 原子的电子结构与元素周期系

人们根据大量实验事实总结出：元素以及由其形成的单质与化合物的性质，随着原子序数（核电荷数）的递增，呈周期性的变化。这一规律称为元素周期律。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，元素周期表是元素周期律的体现形式，它能概括地反映元素性质的周期性变化规律。

1. 周期

表 1-5 反映了周期与最外轨道（电子最后填充的轨道）、最外能级组（最外轨道所在能级组）等的关系。从表 1-5 可以看出，各周期元素的原子，随着核电荷数的递增，电子将依次填入各相应能级组的轨道内。周期序数等于本周期最高能级组（最外能级组）序数，也等于本周期电子层数；各周期所含元素种数与本周期最外能级组所有轨道能容纳的电子数相等。

2. 族

周期表共有 8 个主族（用 A 表示，族序数用罗马数字表示，如 III A 表示第 3 主族）、8 个副族（用 B 表示，族序数用罗马数字表示，如 III B 表示第 3 副族），VIII B 族（含 3 列）。各族内电子分布存在以下规律：

(1) 主族（He 除外）以及 IB、II B 族的族序数等于最外层电子数；III B~VII B 族的族序数等于最外层电子数与次外层 d 轨道电子数之和。上述规律不适用于第 VIII B 族。

(2) 同族元素原子的最外层电子构型基本一致，只是 n 值不同。正是同族元素原子具有相似的电子构型，因而具有相似的化学性质和物理性质。

表 1-5 周期与最外轨道、最外能级组的对应关系

周 期	最外轨道	最外能级组序数	最外能级组轨道总数	最外能级组可容纳的电子总数	周期内元素种数	电子层数
1 (特短周期)	1s	1	1	2	2	1
2 (短周期)	2s~2p	2	1+3=4	8	8	2
3 (短周期)	3s~3p	3	1+3=4	8	8	3
4 (长周期)	4s~3d~4p	4	1+5+3=9	18	18	4
5 (长周期)	5s~4d~5p	5	1+5+3=9	18	18	5
6 (特长周期)	6s~4f~5d~6p	6	1+7+5+3=16	32	32	6
7 (未完成周期)	7s~5f~6d~7p	7	1+7+5+3=16	32	未完成	7

3. 区

周期表中的元素除了按周期和族划分外，还可按元素的原子在哪一亚层增加电子把它们划分为 s，p，d，ds，f 五个区（如图 1-9）。

同一族元素由上到下，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。

2. 原子半径 (r)

核外电子在核外空间是按几率分布的，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指形成共价键或金属键时原子间接触所显示的半径，即根据原子不同的存在形式来定义的，常用的有以下3种：

(1) 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。

(2) 共价半径。同种元素的两个原子以共价键结合时，测得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附录表3。

(3) 范德华半径。在分子晶体中，分子间以范德华 (Van Der Waals) 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。

同一周期，从左到右原子半径逐渐减少。这是因为，同一周期元素原子的电子层相同，有效核电荷逐渐增加，核对外层电子的引力依次加强，原子半径从左到右逐渐减少。主族元素有效核电荷增加比过渡元素显著，同一周期主族元素的原子半径减小的幅度较大。

同一主族，从上到下原子的电子层数渐增，电子间的斥力增大，因而半径逐渐增大。副族元素从上到下原子半径变化不明显，特别是第五、第六周期的原子半径非常接近，这是受了镧系收缩的影响。

3. 电离能

基态的气体原子失去最外层的第一个电子成为气态 +1 价离子所需的能量称为第一电离能 I_1 ，再继续失去一个电子所需的能量称为第二电离能 I_2 ，以此类推还可以有第三电离能 I_3 、第四电离能 I_4 等，通常如果没有特别说明，指的就是第一电离能。电离能都是正值，因为使原子失去外层电子总是需要吸收能量来克服核对电子的吸引力。同一元素各级电离能的大小顺序是 $I_1 < I_2 < I_3$ 。

电离能的变化有下列规律：

(1) 在同一周期中，从左到右，总趋势是电离能增大。在同一族（主要指主族）中，从上到下，总趋势是电离能减小。

(2) 具有半充满、全充满和全空电子构型的元素有较大的电离能，即比同周期前后元素的原子电离能都要大。

第一电离能的大小表示原子失去电子的难易程度，体现了元素金属活泼性的强弱。原子的第一电离能越小，相应元素的金属性越强，表现为金属越活泼。Cs 原子的第一电离能很小，Cs 是一个非常活泼的金属，在光的照射下，Cs 即可以失去最外层电子。F 原子具有最大的第一电离能，F 元素是一个典型的非金属元素。

4. 电子亲和能

某元素的一个基态的气态原子得到一个电子形成气态负离子时所放出的能量叫该元素的电子亲和能（即第一电子亲和能）。其周期性变化规律与电离能基本相同，即如果元素的原子有高的电离能，则它也倾向于具有高的电子亲和能（绝对值）。原子的电子亲和能绝对值越大，表示相应元素越易获得电子，非金属性也越强。但 F 元素的情况例外，F 处于第二周期，原子半径小，电子间排斥力很强以至于再结合一个电子形成负离子时系统能量较高，致使电子亲和能绝对值较小。而第3周期元素，原子体积较大，并且有空的 d 轨道可