

国家级 骨干高职院校建设 规划教材

无机化学与实验技术

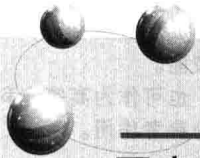
■ 伊赞荃 池利民 主编
■ 袁金磊 主审



WUJI HUAXUE YU SHIYAN
JISHU



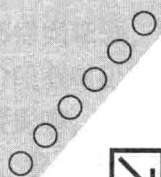
化学工业出版社



国家级 骨干高职院校建设 规划教材

无机化学与实验技术

■ 伊赞荃 池利民 主编
■ 袁金磊 主审



WUJI HUAXUE YU SHIYAN
JISHU



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书按“突出重点、加强基础、必需够用”的原则选取和编排教学内容，包括无机化学理论和实验技术两部分，共计九章。全书重点讲授了物质结构、元素及其化合物、酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡、配位平衡等无机化学基本原理和无机化学实验的基础知识和基本操作技能。

本教材可作为高等职业院校化工、制药及工业分析与检验类专业的教学用书，也可作为高等专科学校、中等职业学校相关专业的教学用书或参考书。对专业从业人员也将起到一定的参考作用。

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化学与实验技术/伊赞荃, 池利民主编. —北京
化学工业出版社, 2013.7

国家级骨干高职院校建设规划教材

ISBN 978-7-122-17818-3

I. ①无… II. ①伊…②池… III. ①无机化学-
化学实验-高等职业教育-教材 IV. ①O61-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 146066 号

责任编辑: 旷英姿 窦臻
责任校对: 王素芹

文字编辑: 颜克俭
装帧设计: 尹琳琳

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: 北京云浩印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 11½ 彩插 1 字数 273 千字 2013 年 8 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: 27.00 元

版权所有 违者必究

配合国家骨干高职院校建设,推进教育教学改革,重构教学内容,改进教学方法,在多年课程改革的基础上,河北化工医药职业技术学院组织教师和行业技术人员共同编写了与之配套的校本教材,经过3年的试用与修改,在化学工业出版社的支持下,终于正式编印出版发行,在此,对参与本套教材的编审人员、化学工业出版社及提供帮助的企业表示衷心感谢。

教材是学生学习的一扇窗口,也是教师教学的工具之一。好的教材能够提纲挈领,举一反三,授人以渔,而差的教材则洋洋洒洒,照搬照抄,不知所云。囿于现阶段教材仍然是教师教学和学生学习的不可或缺载体,教材的优劣对教与学的质量都具有重要影响。

基于上述认识,本套教材尝试打破学科体系,在内容取舍上摒弃求全、求系统的传统,在结构序化上,从分析典型工作任务入手,由易到难创设学习情境,寓知识、能力、情感培养于学生的学习过程中,并注重学生职业能力的生成而非知识的堆砌,力求为教学组织与实施提供一种可以借鉴的模式。

本套教材涉及生化制药技术、精细化学品生产技术、化工设备与机械和工业分析与检验4个专业群共24门课程。其中22门专业核心课程配套教材基于工作过程系统化或CDIO教学模式编写,2门专业基础课程亦从编排模式上做了较大改进,以实验现象或问题引入,力图抓住学生学习兴趣。

教材编写对编者是一种考验。限于专业的类型、课程的性质、教学条件以及编者的经验与能力,本套教材不妥之处在所难免,欢迎各位专家、同仁提出宝贵意见。

河北化工医药职业技术学院 院长 柴锡庆
2013年4月

无机化学课程是高等职业技术学院化工类专业学生必修的一门职业通用能力课程，也是后续课程的重要支撑。近年来，社会对高职人才的综合能力有了更高的要求，高职院校为了顺应这一趋势，不断地调整课程设置，对一些原有的基础课程进行了大幅度的压缩。许多高职院校化工类专业的无机化学课程教学时数已经减少到 50~60 学时。在如此有限的学时内要完成无机化学基础理论和实验技能的教学，不仅需要任课教师对教学内容和课程体系进行精心的调整和改革，而且需要任课教师为学生选择一本便于学习的教材。现行的无机化学教材大多系统完整、内容丰富，同时篇幅也很大，用于少学时无机化学课程无疑会给教学带来很大不便。为此，我们遵照全国高职化工类教材的要求，根据工业分析与检验专业和环境检测与治理专业的人才培养方案，并结合当前生产和生活实际，将无机化学理论和实验技术内容在突出重点、加强基础、“必需、够用”的原则下进行了精心选择和大胆删减，编写成本教材。本教材具有以下特点。

1. 在内容的选择上着眼于理论知识与生产、生活的密切结合，力求反映近代无机化学在材料、能源、环保、生命、化工和冶金等方面的应用，此外，也注意到部分内容与高中知识的衔接。

2. 将与有机化学、物理化学、分析化学等课程相重叠的内容进行了删减，使教材既满足本门课程的需要，又为相关平行课程和后续课程的衔接建立了一个很好的起点。

3. 充分考虑高职教育的特点，精简复杂公式和烦琐的计算推导，删除了过深的理论分析和阐述，力求做到言简意赅、通俗易懂，并配以相应的应用例题，以利于学生自学、理解、掌握、应用。

4. 书中带* 内容为拓展内容，可根据学情和教学需要选择讲解。

本书由伊赞荃、池利民主编，袁金磊主审。河北华民药业有限责任公司质检处处长、高级工程师侯洪杰和编者一起制定了编写提纲，并对书稿进行了审阅，提出了许多宝贵意见，同时在编写过程中得到了河北化工医药职业技术学院领导和化学教研室全体教师的支持和帮助，在此谨向他们表示感谢。

限于编者水平，书中不当之处难免，请各院校师生和读者批评指正，在此我们致以最诚挚的谢意。

编者

2013 年 5 月

第一章 物质结构基础 /1

第一节 原子核外电子的运动特征	1
一、电子云	1
二、核外电子的运动特征	2
第二节 原子核外电子的排布	4
一、多电子原子轨道和近似能级图	4
二、原子核外电子的排布规则	4
三、原子的电子层结构与元素周期律	6
第三节 元素性质的周期性变化	9
一、原子半径	9
* 二、解离能	10
三、电负性	10
四、元素的金属性与非金属性	11
五、氧化数	11
第四节 化学键	11
一、离子键	12
二、共价键	13
三、杂化轨道理论	17
第五节 分子的极性	19
一、键的极性与分子的极性	19
* 二、分子的极性与偶极矩	20
第六节 分子间的作用力	20
一、分子的极化	20
二、分子间力	21
三、氢键	23
【阅读材料 1】 氢原子光谱和四个量子数	24
【阅读材料 2】 纳米技术与纳米材料	25
习题	25

第二章 重要元素及其化合物 /27

第一节 概述	27
一、元素在自然界中的分布	27
二、元素的分类	28
三、元素在自然界中的存在形态	28
第二节 非金属元素及其化合物	28
一、卤素及其化合物	29
二、氧、硫及其化合物	31
三、氮、磷及其化合物	34
四、碳、硅、硼及其化合物	36
第三节 S 区元素	38
一、S 区元素概述	38
二、氧化物、过氧化物、超氧化物	39
三、氢氧化物	40
四、盐类化合物	40
第四节 过渡元素	41
一、过渡元素的通性	41
二、铜、银、锌和汞	42
三、铬、锰和铁	44
* 第五节 生命元素	46
一、宏量元素	46
二、微量元素	46
三、有害元素	47
【阅读材料 1】 化学元素家族的新成员——第 111 号和第 112 号元素的合成	47
【阅读材料 2】 石墨烯	47
习题	48

第三章 化学反应速率和化学平衡 /50

第一节 化学反应速率	50
一、化学反应速率的概念及表示方法	50
二、影响化学反应速率的因素	51
三、反应速率理论简介	53
第二节 化学平衡	55
一、可逆反应和化学平衡	55
二、化学平衡常数	55
三、有关化学平衡的计算	57
四、化学平衡的移动	58

五、反应速率与化学平衡的综合应用	60
【阅读材料】 影响化学反应速率的因素——催化剂	60
习题	62

第四章 酸碱平衡 /64

第一节 酸碱理论	64
一、酸碱解离理论	64
二、酸碱质子理论	65
第二节 水溶液中的酸碱反应及其平衡	66
一、水的质子自递作用和溶液的酸度	66
二、酸(碱)的解离平衡和平衡常数	67
三、解离度和稀释定律	68
第三节 酸碱水溶液 pH 的计算	69
一、一元弱酸、弱碱水溶液 pH 的计算	69
二、多元弱酸、弱碱水溶液 pH 的计算	70
第四节 影响酸碱平衡的因素	71
一、同离子效应	71
二、盐效应	72
第五节 酸碱缓冲溶液	72
一、缓冲溶液的缓冲原理	73
二、缓冲溶液 pH 的计算	73
三、缓冲溶液的缓冲能力和缓冲范围	75
四、缓冲溶液的选择	75
【阅读材料】 两性物质水溶液 pH 的计算	76
习题	77

第五章 沉淀溶解平衡 /79

第一节 难溶电解质的溶解平衡	79
一、沉淀溶解平衡和溶度积	79
二、溶度积与溶解度的关系	80
第二节 溶度积规则及应用	80
一、溶度积规则	80
二、溶度积规则的应用	81
三、分步沉淀	84
四、沉淀的转化	84
习题	85

第六章 氧化还原平衡 /87

第一节 氧化还原反应	87
一、基本概念	87
* 二、氧化还原反应方程式的配平	88
第二节 原电池与电极电势	90
* 一、原电池	90
二、电极电势与能斯特方程式	91
三、电极电势的应用	95
【阅读材料】 化学电源	98
习题	99

第七章 配位平衡 /101

第一节 配位化合物的基本概念	101
一、配位化合物及其组成	101
二、配合物的命名	103
三、螯合物	103
第二节 配合物在水溶液中的解离平衡	104
一、配离子的稳定常数	104
二、逐级稳定常数	105
三、影响配位平衡的因素	105
【阅读材料】 配位化合物应用简介	108
习题	109

第八章 无机化学实验基础知识 /111

第一节 化学实验室常用仪器	111
第二节 化学试剂	118
一、化学试剂的分类	119
二、化学试剂的选用	121
第三节 实验室用水	121
一、实验室用水的制备	122
二、实验室常用水的级别	123
三、特殊纯水的制备	124
第四节 常用干燥剂、制冷剂与加热载体	124
一、干燥剂	124
二、制冷剂	125
三、加热载体	126
第五节 滤纸与试纸	126

一、滤纸	126
二、试纸	127
第六节 化学实验室安全防护	128
一、常见化学毒物	129
二、意外事故的处置	130
三、防火与灭火	130
四、废弃物的无害化处理	131
五、实验室规则与一般安全知识	132
第七节 实验记录与实验报告	134
一、实验记录	134
二、实验报告	135
习题	135

第九章 无机化学实验 / 137

第一节 无机化学实验基本操作	137
一、玻璃仪器的洗涤	137
二、溶液的配制	139
三、试剂的取用	140
四、加热器具与加热操作	142
五、冷却	144
六、过滤	145
七、离心分离	148
八、结晶和重结晶	149
实验一 仪器的认知和洗涤	150
第二节 无机化学制备实验	152
实验二 硫酸亚铁铵的制备	152
实验三 五水合硫酸铜的制备	154
实验四 碳酸钠的制备	156
实验五 三草酸根合铁(Ⅲ)酸钾的制备	157
实验六 海带中提取碘	158

附录 / 161

附录 1 弱酸弱碱在水中的解离常数 (298. 15K)	161
附录 2 相对分子质量	162
附录 3 一些常见难溶化合物的溶度积常数 (298. 15K)	164
附录 4 标准电极电势表 (298. 15K)	165

参考文献 / 170

元素周期表	171
-------------	-----

【学习目标】

1. 理解原子核外电子运动状态的描述和核外电子的排布规律；掌握 s、p 电子云的形状。
2. 掌握元素周期律和元素周期表的结构；理解周期表中元素性质的递变规律。
3. 理解离子键和共价键的本质、形成过程及其基本特点。理解价键理论、共价键的类型。
4. 理解杂化轨道理论，并能用其解释分子结构。
5. 能正确判断简单分子的空间构型。了解分子间作用力及氢键的有关概念及它们对物质性质的影响。

自然界物质种类繁多、性质各异，其根本原因都与物质的组成和结构有关。原子结构和分子结构的知识是了解和掌握物质及其性质变化规律的基础。

原子是物质进行化学反应的基本微粒。原子是由带正电荷的原子核和带负电荷的电子组成的，一般在化学反应中，原子核不发生变化，变化的只是核外电子。通常所说的原子结构是指核外电子的数目、排布、能量以及运动状态。世界是由物质构成的，物质的分子又是由原子构成的，因此，要了解物质的性质及其变化，首先必须了解原子和分子的内部结构。本章主要讨论原子核外电子的运动状态、核外电子排布、元素的基本性质与结构的关系、化学键、分子的形成、分子的空间构型以及分子间力。

第一节 原子核外电子的运动特征**一、电子云**

通常把质量和体积都极其微小、运动速率等于或接近光速的粒子，如电子、光子、中子和质子等称为微观粒子。微观粒子及其运动规律与宏观物体有很大的差别，不能用经典力学来描述。微观粒子的运动具有波粒二象性。

电子的质量很小，是带负电荷的微粒。它在原子核外直径为 10^{-10} m 的空间作高速运动，这样小而且速度极高的微粒，其运动规律与常见的宏观物体不同。电子在核外的运动没有确定的轨道，人们不能同时准确地测量和计算出它在某一瞬间的位置和运动速度。在描述核外电子运动时，只能采用统计的方法，即对一个电子多次的行为或许多电子的一次行为进行总的研究，可以统计出电子在核外空间某区域内出现机会的多少，这种机会在数学上称为概率（又称几率）。电子在核外空间各区域内出现的概率不同，但却是有规律的。以氢原子为例，氢原子核外只有一个电子，对于这一个电子的运动，其瞬间的空间位置是毫无规律

的, 但如用统计的方法 (假设用特殊的照相机, 给氢原子照相), 把该电子在核外空间的成千上万的瞬间位置叠加起来, 即得到图 1-1 所示的图像。

图 1-1 表明, 电子经常在核外空间一个球形区域内出现, 如同一团带负电荷的云雾, 笼罩在原子核的周围, 人们形象地称为电子云。这团“电子云雾”呈球形对称, 离核越近, 密度越大; 离核越远, 密度越小。即离核越近, 单位体积空间内电子出现的概率越大; 离核越远, 单位体积空间内电子出现的概率越小。空间某处单位体积内电子出现的概率称为概率密度。因此, 电子云是电子在核外空间出现的概率密度, 是用来描述核外电子运动状态的。

电子云的表示方法通常有两种, 一种是电子云示意图, 如图 1-1 所示。原子核位于中心, 小黑点的疏密表示核外电子概率密度的相对大小, 即电子在核外空间各处出现机会的多少。电子云的另一种表示方法是电子云界面图, 如图 1-2 所示, 图中显示的是氢原子电子云界面的剖面图。它的界面是等密度面, 即该面上每个点的电子云密度相等, 界面以内电子出现概率很大 (90% 以上), 界面以外电子出现的概率很小 (10% 以下)。

根据量子力学计算可知, 基态氢原子在半径 $r=53\text{pm}$ 的球体内, 电子出现的概率较大; 而在离核 $200\sim300\text{pm}$ 以外的区域, 电子出现概率极小, 可以忽略不计。

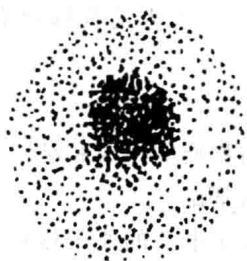


图 1-1 氢原子电子云示意图

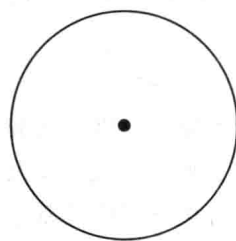


图 1-2 氢原子电子云界面的剖面图

二、核外电子的运动特征

根据实验结果和理论推算, 核外电子的运动特征需从以下 4 个方面来描述。

1. 电子层

在多电子原子中, 电子之间的能量是不相同的。能量低的电子通常在离核较近的区域内运动; 能量高的电子在离核较远的区域内运动。电子能量由低到高, 运动的区域离核由近及远, 为此, 人们将这些离核距离不等的电子运动区域称为电子层, 用 n 表示。电子层是确定核外电子运动能量的主要因素。 n 的取值只能是正整数 1、2、3、..., 表示电子距原子核的远近, n 值越大, 表示电子所在的电子层离核越远, 能量越高。有时也用 K、L、M、N、O、P、Q 等字母分别表示 $n=1、2、3、4、5、6、7$ 等电子层。

2. 电子亚层和电子云的形状

科学研究发现, 即使在同一电子层中, 电子的能量还有微小的差别, 且电子云的形状也不相同, 所以, 根据能量差别及电子云的形状不同, 同一电子层又分为几个电子亚层, 这些亚层分别用 s、p、d、f 表示。s 亚层的电子云是以原子核为中心的球体, 如图 1-3 所示。p 电子云为无柄哑铃形, 如图 1-4 所示。d 电子云和 f 电子云的形状较为复杂, 本书不做介绍。

K ($n=1$) 层只有 1 个亚层, 即 s 亚层; L ($n=2$) 层包括 2 个亚层, 即 s 亚层和 p 亚层; M ($n=3$) 层包括 3 个亚层, 即 s 亚层、p 亚层和 d 亚层; N ($n=4$) 层包括 4 个亚层,

即 s 亚层、p 亚层、d 亚层和 f 亚层。在 1~4 电子层中, 电子亚层的数目等于电子层的序数。

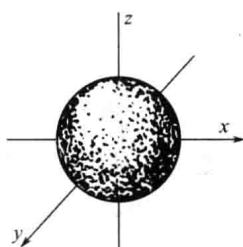


图 1-3 s 电子云示意图

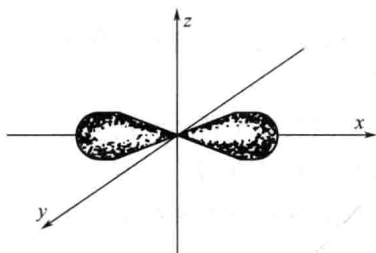


图 1-4 p 电子云示意图

为了表明电子在核外所处的电子层、电子亚层及其能量的高低和电子云的形状, 通常将电子层的序数 n 标注在亚层符号的前面。例如, 处在 K 层中 s 亚层的电子记为 1s 电子; 处在 L 层中 s 亚层和 p 亚层的电子分别记为 2s 电子和 2p 电子; 处在 M 层中 d 亚层的电子记为 3d 电子; 处在 N 层中 f 亚层的电子记为 4f 电子等。

3. 电子云的伸展方向

电子云不仅有确定的形状, 而且在空间有一定的伸展方向。s 电子云呈球形对称, 在空间各个方向出现的概率都是一样的, 所以没有方向性。p 电子云在空间可沿坐标的 x , y , z 轴 3 个方向伸展, 如图 1-5 所示。d 电子云有 5 个伸展方向, f 电子云有 7 个伸展方向。同一亚层不同伸展方向的电子云其能量相同。习惯上, 把在一定的电子层中, 具有一定形状和伸展方向的电子云所占有的原子空间称为原子轨道, 简称“轨道”。原子轨道是描述核外电子运动状态的特殊函数, 它由电子层、电子亚层和电子云的伸展方向 3 个方面加以描述, 必须同时指明这 3 个方面方能描述一个确定的轨道。因而, 各个电子亚层可能有的最多轨道数, 由该亚层电子云伸展方向的个数决定, 即 s、p、d、f 亚层分别有 1、3、5、7 个轨道。

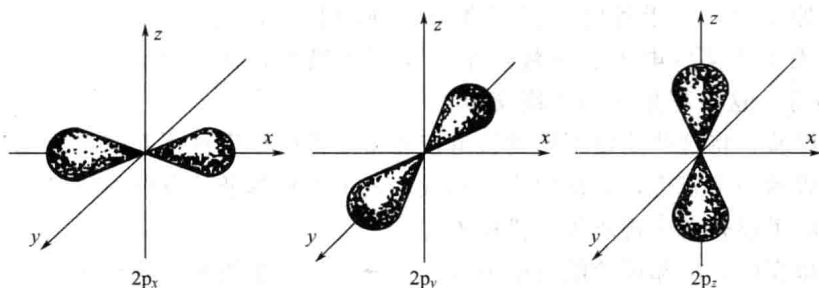
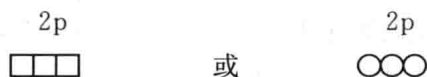


图 1-5 p 电子云的三种伸展方向

如果用方框 $\square$ 或圆圈 $\bigcirc$ 表示一个轨道, 则各亚层上的轨道可用轨道式来表示。例如 2p 亚层有 3 个轨道, 它们可表示为:



现将各电子层可能有的轨道数归纳如下:

电子层 (n)	电子亚层	轨道数
K ($n=1$)	1s	$1=1^2$
L ($n=2$)	2s 2p	$1+3=4=2^2$

M ($n=3$)	3s 3p 3d	$1+3+5=9=3^2$
N ($n=4$)	4s 4p 4d 4f	$1+3+5+7=16=4^2$
n		n^2

由此可见, 每个电子层内所含有的轨道数, 等于该电子层数的平方, 即 n^2 ($n=4$)。

4. 电子的自旋

原子中的电子在围绕原子核运动的同时, 还存在本身的自旋运动。电子自旋状态只有 2 种, 即顺时针方向和逆时针方向, 通常用 “ $\uparrow$ ” 和 “ $\downarrow$ ” 表示 2 种不同的自旋方向。

用轨道表示式表示核外电子运动状态时, 应表明其自旋方向。例如, 氮原子的 1s 轨道上有 2 个电子, 其自旋方向相反, 可表示为 $\uparrow\downarrow$ 。

综上所述, 描述原子核外电子的运动状态时, 必须同时指明电子所处的电子层、电子亚层、电子云的伸展方向和电子的自旋方向。

第二节 原子核外电子的排布

一、多电子原子轨道和近似能级图

对氢原子来说, 其核外的一个电子通常是位于基态的 1s 轨道上。而对多电子原子来说, 其核外电子是按能级顺序分层排布的。根据光谱实验结果, 并结合原子核外电子运动状态, 得出原子中电子所处轨道的能量 (E) 的高低, 主要由电子层 n 决定。 n 越大, 能量越高。不同电子层的同类型亚层的能量, 按电子层序数递增。如 $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s} \cdots$; $E_{2p} < E_{3p} < E_{4p} \cdots$ 。

在多电子原子中, 轨道的能量也与电子亚层有关。在同一电子层中, 各亚层能量按 s、p、d、f 的顺序递增。即 $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$, 这好像阶梯一样, 一级一级的, 称为原子的能级。一个亚层也称为一个能级, 如 1s、2s、2p、3d、4f 等都是原子的一个能级。

在多电子原子中, 由于各电子间存在着较强的相互作用, 造成某些电子层序数较大的亚层能级反而低于某些电子层序数较小的亚层能级的现象。例如 $E_{4s} < E_{3d}$; $E_{5s} < E_{4d}$; $E_{6s} < E_{4f} < E_{5d}$ 等。这种现象称为能级交错。

根据上述经验, 将这些能量不同的轨道按能量高低的顺序排列起来, 如图 1-6 所示。图中每一个方框表示一个轨道, 方框的位置越低, 表示能量越低。方框的位置越高, 表示能量越高。从第三电子层开始出现能级交错现象。

图中按能量高低, 将邻近的能级用虚线方框分为 7 个能级组。每个能级组内各亚层轨道间的能量差别较小, 而相邻能级组间的能量差别则较大。这些能级组是元素长式周期表划分的基础。

根据多电子原子的近似能级图来排布核外电子, 是呈现一定规律的。需要指出的是, 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顺序并不对应, 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, 先失去 2 个 4s 电子 (成为 Fe^{2+}), 再失去 1 个 3d 电子 (成为 Fe^{3+})。

二、原子核外电子的排布规则

根据光谱实验结果, 人们总结出核外电子排布遵守以下原则。

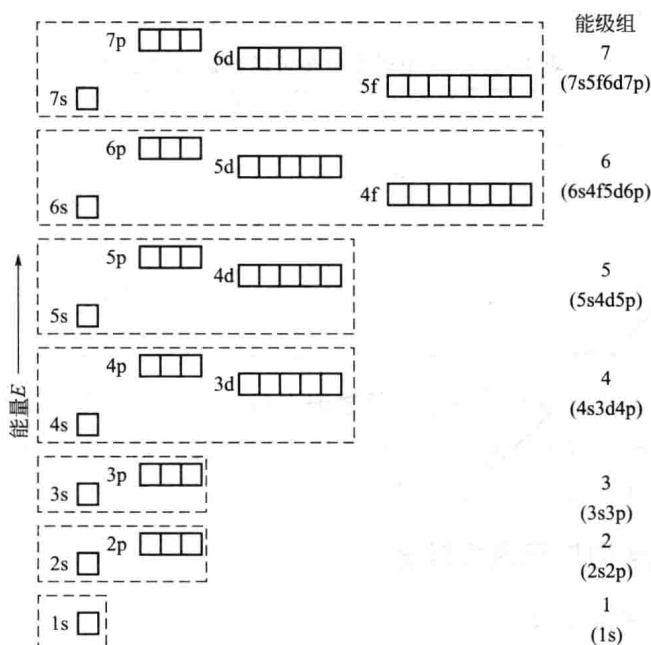


图 1-6 多电子原子的近似能级图

1. 能量最低原理

物体能量越低，越稳定。实验证明：核外电子总是尽先排布在能量最低的原子轨道中，然后再依次排布在能量较高的原子轨道，这个规律称为能量最低原理。

根据多电子原子的近似能级图和能量最低原理，可得核外电子填入各亚层轨道的顺序，如图 1-7 所示。

2. 泡利不相容原理

科学实验证明：在同一个原子中，不可能有运动状态完全相同的电子存在，这就是泡利不相容原理。换言之，如果两个电子处于同一轨道，那么，这两个电子的自旋状态必定不同。因此，每一个原子轨道中最多只能容纳 2 个自旋方向相反的电子，而每个电子层中最多有 n^2 个轨道，所以，各电子层最多可能容纳 $2n^2$ ($n \leq 4$) 个电子。表 1-1 列出了 1~4 电子层最多可能容纳的电子数。

3. 洪德规则

原子中在同一亚层的等价轨道（即能量相同的轨道）排布电子时，应尽可能分占不同的轨道，且自旋状态相同，以使整个原子的能量最低，这个原则称为洪德规则。

例如原子序数为 6 的碳元素，核外有 6 个电子，碳原子 2p 轨道上的 2 个电子的排布应为：C ($2p_x^1, 2p_y^1$)

同理，原子序数为 7 的氮元素核外电子排布如下：

N $1s^2 2s^2 2p^3$ ($2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$)。

此外，由量子力学的计算表明，作为洪德规则的特例，在等价轨道上，当电子处于全充满（如 p^6 、 d^{10} 、 f^{14} ）、半充满（如 p^3 、 d^5 、 f^7 ）或全空（如 p^0 、 d^0 、 f^0 ）状态时，能量较

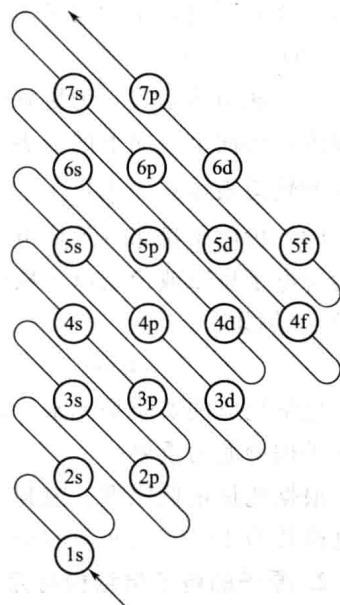


图 1-7 电子填入轨道顺序助记图

低、因而是较稳定的状态。

表 1-1 1~4 电子层最多可能容纳的电子数

电子层 <i>n</i>	K <i>n</i> =1	L <i>n</i> =2		M <i>n</i> =3			N <i>n</i> =4			
电子亚层	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
亚层中的轨道数	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7
亚层中的电子数	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
表示符号	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴
电子层最多可能容纳的电子数	2	8		18			32			

应当指出，核外电子排布的三条原则是根据大量实验事实及光谱实验结果得出的一般结论。绝大多数原子的核外电子排布符合这些原则，但也有少数元素例外。个别元素原子的电子排布的特殊性，还有待于进一步地探讨。

三、原子的电子层结构与元素周期律

1. 元素原子的电子层结构

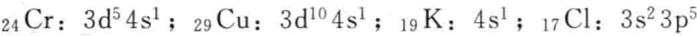
根据电子排布三原则和电子填充顺序，就可以确定大多数元素的基态原子中电子的排布情况，即得原子的电子层结构。原子的电子层结构可用如下方法表示。

(1) 电子排布式 按电子在原子核外各亚层中分布的情况，在亚层符号的右上角注明排列的电子数，称此表示方法为电子排布式。例如 11 号元素钠的电子排布式为 1s²2s²2p⁶3s¹。

由于参加化学反应的只是原子的外层电子，内层电子构型一般不变，因此可用“原子实”来表示原子的内层电子构型。当内层电子构型与稀有气体的电子构型相同时，就用该稀有气体的元素符号加方括号来表示原子的内层电子构型，并称为“原子实”。如 11 号元素钠的电子排布式也可用“原子实”表示式简写为 Na: [Ne] 3s¹。又如 24 号元素铬可表示为 Cr: [Ar] 3d⁵4s¹。

(2) 轨道表示式 为更好地表示电子在等价轨道中的运动状态，常在表示轨道的方框或圆圈内，用向上或向下的箭头表示电子的自旋状态，称此表示方法为轨道表示式。如 6 号元素碳的轨道表示式为

(3) 价电子排布（价层电子构型） 在电子排布式中，价层电子所在的亚层的电子排布称为价电子排布或价层电子构型（价层电子是指发生化学反应时，参与成键的电子，也称价电子）。例如：



化学反应的实质是元素价电子的运动状态发生了变化，因此在讨论化学键的形成时，价层电子构型尤为重要。

根据能量最低原理、泡利不相容原理和洪德规则，按照多电子原子的近似能级图，可将核电荷数为 1~36 的元素的原子核外电子排布情况列于表 1-2 中。

2. 原子的电子层结构与元素周期律

元素的单质及其化合物的性质，随着原子序数的递增而呈现周期性的变化。这一规律叫做元素周期律。它是 1869 年由俄国的化学家门捷列夫发现的。

周期律产生的基础是随着核电荷的递增，原子最外层电子排布呈周期性变化，即最外层电子构型重复着从 ns¹ 开始到 ns²np⁶ 结束这一周期性变化。周期表是周期律的表现形式。现

从几个方面讨论周期表与原子电子层结构的关系。

表 1-2 核电荷数为 1~36 的元素原子的核外电子排布

核电荷数	元素符号	电 子 层									
		K	L		M			N			
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
1	H	1									
2	He	2									
3	Li	2	1								
4	Be	2	2								
5	B	2	2	1							
6	C	2	2	2							
7	N	2	2	3							
8	O	2	2	4							
9	F	2	2	5							
10	Ne	2	2	6							
11	Na	2	2	6	1						
12	Mg	2	2	6	2						
13	Al	2	2	6	2	1					
14	Si	2	2	6	2	2					
15	P	2	2	6	2	3					
16	S	2	2	6	2	4					
17	Cl	2	2	6	2	5					
18	Ar	2	2	6	2	6					
19	K	2	2	6	2	6		1			
20	Ca	2	2	6	2	6		2			
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2			
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2			
23	V	2	2	6	2	6	3	2			
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1			
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2			
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2			
27	Co	2	2	6	2	6	7	2			
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2			
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1			
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2			
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1		
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2		
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3		
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4		
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5		
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6		