

Instant Notes

无机化学

INORGANIC CHEMISTRY

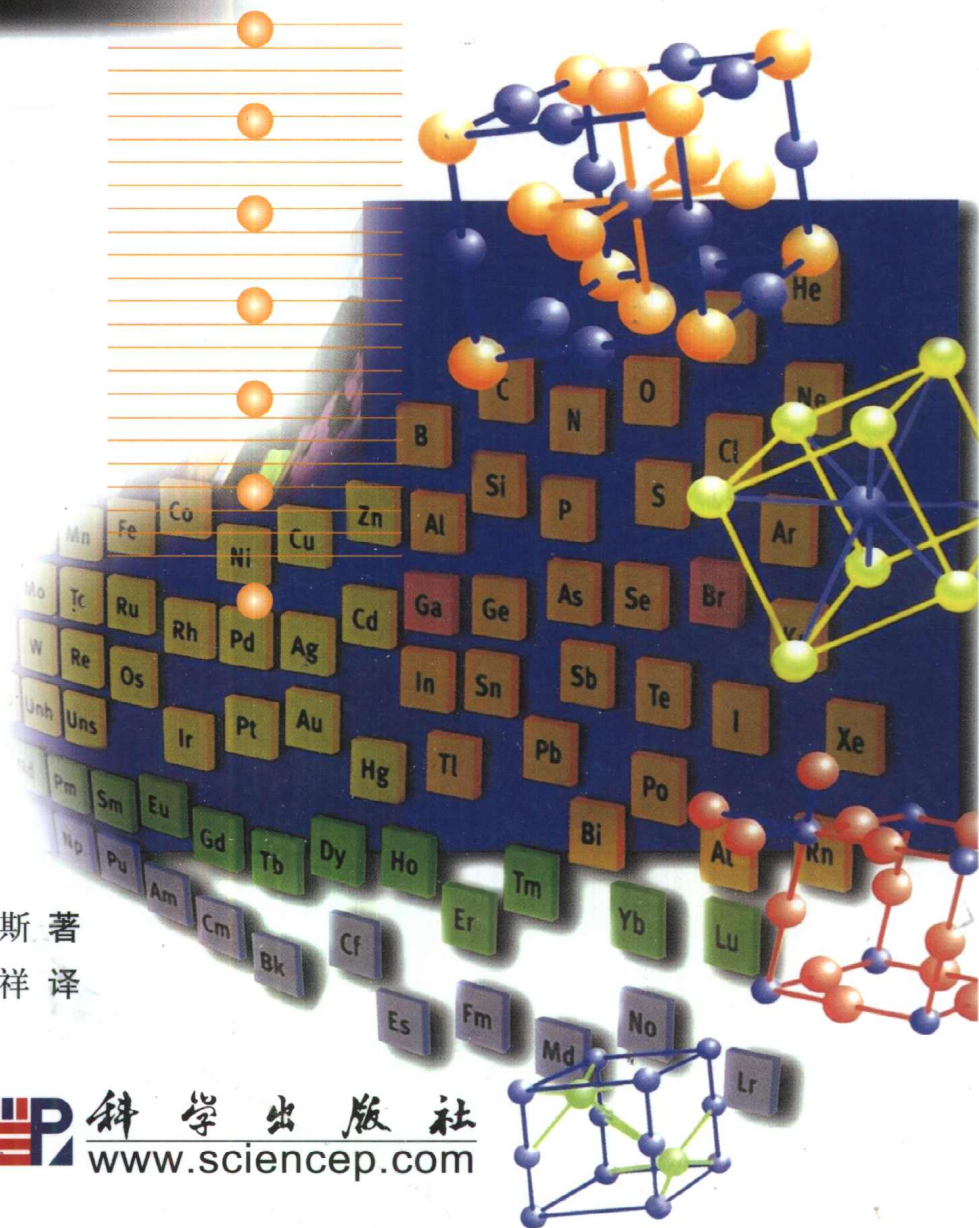
现代生物学精要速览中文版

〔英〕P. A. 考克斯 著

李亚栋 王 成 邓兆祥 译



科学出版社
www.sciencep.com



内 容 简 介

本书属于英国 BIOS 科学出版公司出版的“精要速览”系列丛书的化学部分。全书共分为 10 大主题,图文并茂,从原子结构出发,以元素周期表为主线,涵盖了无机化学的基础和核心内容。除了包括基本的原子结构、周期性、成键及溶液化学、各族元素(包括非过渡元素和过渡元素)的较广泛的介绍外,与其他无机化学教材不同的是,此书还涉及了无机化学在元素起源、地球化学、生物化学、工业生产及环境等领域的内容。

本书虽名为现代生物学精要速览中文版,却不失为大学一二年级的学生乃至其他学科的教学和研究人员掌握和了解无机化学的不可多得的基础读本。

P. A. Cox

Instant Notes in Inorganic Chemistry

Original edition published in English under the title of *Instant Notes in Inorganic Chemistry*

©BIOS Scientific Publishers Limited, 2000

图字 01-2000-2684

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化学/(英)考克斯(Cox, P. A.)著;李亚栋,王成,邓兆祥译. —北京:科学出版社,2002.10

(现代生物学精要速览中文版)

书名原文:Instant Notes in Inorganic Chemistry

ISBN 7-03-010349-1

I. 无… II. ①考… ②李… ③王… ④邓… III. 无机化学 IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 021468 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencecp.com>

西 源 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002 年 10 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2002 年 10 月第一次印刷 印张: 17

印数: 1—3 000 字数: 379 000

定价: 32.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

前 言

无机化学涉及的是化学元素（100 余种）及它们所形成的极为丰富的化合物。对无机化学的描述本质上与结构的一些一般概念、成键和反应性，特别是周期表及其所描述的原子结构的概念相一致。与“精要速览”的系列丛书中的其他书一样，本书试图提供一个覆盖大学一、二年级课程内容的核心知识的简明摘要。本书分为几个独立的主题，以方便教师和学生就具体的课程做出不同的选择。

A~F 部分讨论了原子结构和周期性、结构和成键及溶液化学的一般概念；之后的 F~I 主题则是以一种更为描述性的方式介绍了周期表中的不同部分，不过在 H 部分也讨论了与学习过渡金属有关的一些独特概念；最后一部分描述了实验室之外，发生在自然界的无机化学的方方面面。

本书适用于对化学理论有基本了解的读者。在原子结构和成键的讨论中尽可能避免用到数学知识。对其他方面有兴趣的读者，书后为他们提供了补充读物。

本书的出版得到许多人直接或间接的帮助。作者特别致谢：Howard Stanbury 介绍本人接手这项工作；BIOS 科学出版公司的 Lisa Mansell 和其他员工的友谊和效率；对初稿提出有益意见的同事 Bob Denning, Jenny Green 和不知名的读者们；感谢本人以前的和现在的学生，他们的热情使教授无机化学成为一种享受；感谢 Sue 的爱和理解。

目 录

译者的话

前言

缩略语

A 原子结构	1
A1 原子	1
A2 原子轨道	4
A3 多电子原子	8
A4 周期表	11
A5 原子性质的变化趋势	15
B 无机物导论	19
B1 电负性与键型	19
B2 化学的周期性	23
B3 稳定性和反应性	27
B4 氧化和还原	31
B5 无机化合物的描述	35
C 分子中的结构与成键	39
C1 电子配对成键	39
C2 分子的形状: VSEPR 理论	43
C3 分子轨道: 同核双原子	48
C4 分子轨道: 异核双原子	53
C5 分子轨道: 多原子体系	57
C6 环和团簇	62
C7 键的强度	66
C8 路易斯酸碱	70
C9 凝聚态分子	73
D 固体的结构和成键	76
D1 固体导论	76
D2 元素固体结构	80
D3 二元化合物: 简单结构	84
D4 二元化合物: 影响结构的因素	89
D5 更复杂的固体结构	93
D6 晶格能	97
D7 固体的电学和光学性质	101

E 溶液化学	105
E1 溶剂的类型和性质	105
E2 Brønsted 酸碱理论	109
E3 配合物的形成	113
E4 离子化合物的溶解性	117
E5 电极电势	120
F 非金属化学	124
F1 非金属导论	124
F2 氢	128
F3 硼	132
F4 碳、硅和锗	136
F5 氮	140
F6 磷、砷和锑	144
F7 氧	148
F8 硫、硒和碲	152
F9 卤素	156
F10 稀有气体	160
G 非过渡金属	162
G1 非过渡金属导论	162
G2 第一族：碱金属	166
G3 第二族：碱土金属	170
G4 12 族：锌、镉和汞	173
G5 13 族：铝到铊	176
G6 14 族：锡和铅	180
H 过渡金属化学	183
H1 过渡金属导论	183
H2 配位场理论	187
H3 3D 系列：水合离子	191
H4 3D 系列：固体化合物	194
H5 4D 和 5D 系列	198
H6 配合物：结构和异构体	201
H7 配合物：动力学和机制	205
H8 配合物：电子光谱和磁性	208
H9 配合物： π 受体配体	212
H10 金属有机化合物	216
I 镧系和锕系元素	221
I1 镧系和锕系元素	221
I2 锕系和锕系元素	224
J 环境、生物和工业方面	228

J1 元素的起源和丰度	228
J2 地球化学	231
J3 生物无机化学	234
J4 工业化学：大批量无机化学产品	239
J5 工业化学：催化剂	243
J6 环境循环和污染	247
补充读物	251
索引	253

A 原子结构

A1 原子

要 点

电子和原子核

原子由一个很小的带正电的原子核和电子组成，电子由于静电吸引而围绕原子核。形成化学键时，电子运动发生改变，原子核保持不变。

核的结构

原子核包括带正电的质子和不带电的中子。质子数是元素的原子序数 (Z)。质子和中子间强烈的吸引作用与质子间的静电排斥作用相对抗。当 Z 增加时，排斥作用逐渐占主导地位，因此，稳定存在的元素是有限的。

同 位 素

同位素是质子数相同而中子数不同的原子。许多元素由天然混合的同位素组成，它们的化学性质非常相似。

放 射 性

不稳定的核因发射高能粒子而分解。所有 $Z > 83$ 的元素都具有放射性。地壳中含有一些半衰期长的放射性元素和含量更少的半衰期短的元素。

相关主题

锕系和镧系元素 (I2)

元素的起源和丰度 (J1)

电子和原子核

我们熟知的原子的轨道模型是由卢瑟福于 1912 年基于 Geiger 和 Marsden 的实验提出的，实验表明，几乎所有的原子质量都集中在一个带正电的**原子核**上。带负电的**电子**受到核的**静电作用力**；卢瑟福认为，电子是以一种类似行星绕太阳转动的方式在轨道上运动。人们很快认识到对一个原子的恰当描述需要用到量子理论。虽然轨道模型是一个来自宏观世界的有用的类比，但在微观原子水平上，许多处理熟悉对象的物理思想必须被摒弃或修正。

最轻的原子核（氢核）质量是电子的 1830 倍。原子核的直径大约是 10^{-15}m (1 fm)，比一个原子的表观尺寸 (apparent size, 是分子和固体中原子间的距离) 小 10^5 数量级。原子尺寸由电子轨道半径决定，电子本身几乎没有大小。原子间形成化学键时改变了电子的运动状态，但原子核没有变化。原子核保持一种元素的“化学本质”，并且化学元素的存在取决于稳定原子核的存在。

核的结构

原子核包括带正电的**质子**和不带电的**中子**；这两种粒子质量大致相等，称为**核子**。质子数等于元素的**原子序数** (Z)，在中性原子中有相同

数目的电子与之匹配。核子的总数是**质量数**，有时在元素符号中以上标注明。因此， ^1H 原子核有 1 个质子，没有中子， ^{16}O 有 8 个质子和 8 个中子， ^{208}Pb 有 82 个质子和 126 个中子。

质子和中子被极短距离的吸引力束缚在一起，这一作用称为**强相互作用**。与之对应的是质子间的长程静电排斥作用。这两种力的平衡是核稳定性的关键因素。

- 较轻的原子核通常比较稳定，它们的质子数和中子数大致相等，而重原子核的中子数比例则逐渐增加（例如，比较 ^{16}O 和 ^{208}Pb ）。
- 随着 Z 的增加，静电排斥占据主导地位，因此稳定原子核的数目是有限的，所有 Bi 之后的元素都具放射性（见下文）。

因为原子中有电子，所以必须用量子理论来解释原子核的结构和稳定性。核子成对是有利的，因此具有偶数质子或中子（或两者都是偶数）的核通常比奇数的稳定。与原子的轨道图像（见主题 A2 和主题 A3）类似的原子核的**壳层模型**也预言了一些具有**幻数**（magic number）质子和中子的核，特别稳定。这些数是

2 8 20 28 50 82 126

^{16}O 和 ^{208}Pb 是同时具有幻数质子数和中子数的例子。原子核的稳定性趋势是很重要的，不仅决定元素及其同位素的数目（见下文），也控制着恒星核反应中生成物的比例。这些决定了整个宇宙中的元素丰度（见主题 J1）。

同位素

具有相同原子序数和不同中子数的原子称为同位素。元素的化学性质主要由核电荷决定，同一元素的不同同位素的化学和物理性质极其相似，但是，它们并不是完全等同的，化学和物理性质的细微差别使同位素能够被分离。

一些元素只有一种稳定同位素（例如， ^{19}F 、 ^{27}Al 和 ^{31}P ），另一些可能有多重（例如， ^1H 和 ^2H ，后者也称为**氘**； ^{12}C 和 ^{13}C ）；最多的是锡（Sn），有 10 个以上的同位素。因此，许多元素的天然样品由同位素以几乎确定的比例混合而成，这一比例反映了生成它们的核合成反应途径。元素的**摩尔质量**（也称为**相对原子质量**，**RAM**）由这些比例决定。从化学角度看，这种同位素混合物的存在大多可以忽略，虽然有时它也很显著。

- 化学和物理性质的细微差别可能导致天然样品的同位素组成的微小变化。这可以提供地质信息（岩石的年代和起源等），也会导致元素摩尔质量的微小变化。
- 一些谱学技术（尤其是**核磁共振**，**NMR**）运用特定原子核的特定性质。两种重要的 NMR 核是 ^1H 和 ^{13}C 。前者构成了天然氢的 99.9% 以上，而 ^{13}C 只是天然碳的 1.1%。不同的丰度对于这些技术的灵敏度和谐的出现都很重要。
- 同位素可被分离并应用于特殊用途。因此正常氢（ ^1H ）和氘（ ^2H ）化

学行为的细微差别可以用来研究有关氢原子的化学反应的详细机制。

除了稳定的同位素，所有元素还有不稳定的**放射性同位素**（见下文）；一些天然存在，另一些可以用粒子加速器或核反应堆人工合成。许多放射性同位素应用于化学和生化研究及医学诊断。

放射性

放射性衰变是不稳定核发射不同种类的粒子变为较稳定核的过程。 α 、 β 和 γ 射线最初是根据它们不同的穿透能力来分类的。相关过程如下。

- α 粒子是 ${}^4\text{He}$ 核，由一些重原子核发射，发射后得到了 Z 减小2个单位，质量数减小4个单位的核。例如， ${}^{238}\text{U}$ ($Z=92$) 经过一个 α 衰变过程得到（放射性的） ${}^{234}\text{Th}$ ($Z=90$)。
- β 粒子是电子。核发射 β 射线使 Z 增加1个单位，但是不改变质量数。因此 ${}^{14}\text{C}$ ($Z=6$) 衰变为（稳定的） ${}^{14}\text{N}$ ($Z=7$)。
- γ 射线由高能电磁波组成。它通常伴随 α 和 β 衰变。

还有一些其他的衰变过程。极重的元素可以通过**自发裂变**衰变，核分裂为质量数相近的两部分。与正常 β 衰变相反的变化是原子核**俘获电子**或发射一个正电子 (β^+)，正电子是与电子带相反电荷的反粒子。因此，天然放射性同位素 ${}^{40}\text{K}$ ($Z=19$) 可以进行正常 β 衰变得得到 ${}^{40}\text{Ca}$ ($Z=20$) 或俘获电子得到 ${}^{40}\text{Ar}$ ($Z=18$)。

放射性衰变是一个统计的过程，没有任何与原子核有关的信息告诉我们一个原子核何时衰变。在一个给定时段，惟一可以确定的是衰变的可能性，而且这对时间而言是常数（俘获电子的情况除外），与温度、压力或原子的化学状态无关。通常用**半衰期**来表示这种可能性，即样品的一半发生衰变所需要的时间。半衰期可以从一秒的几分之一到几十亿年。地球上一些天然放射性元素有极长的半衰期，而且实际上是从地球形成之前的元素合成时期一直保留下来。最重要的几个是 ${}^{40}\text{K}$ (1.3×10^9)， ${}^{232}\text{Th}$ (1.4×10^{10}) 和 ${}^{238}\text{U}$ (4.5×10^9)，它们的半衰期以年为单位。

这些长寿命的放射性元素的存在有着重要影响。在地球内部，放射性衰变释放出的热能，最终推动了很多地质过程，包括火山活动和地壳长期的生成和运动。其他来自放射性衰变的元素包括氦和氩，以及一些来自钍和铀衰变的短寿命放射性元素（见主题 I2）。

所有铋 ($Z=83$) 之后的元素都具放射性，铀 ($Z=92$) 之后的元素在自然界不存在。随着质子数的增加，重元素的核逐渐变得不稳定，半衰期变短。从 $Z=93$ 到 $Z=110$ 的元素都已经人工合成出来了，但是 Lr ($Z=103$) 之后元素的半衰期太短，以致无法进行化学研究。两个较轻的元素，锝 (Tc , $Z=43$) 和钷 (Pm , $Z=61$)，也没有稳定的同位素。

放射性元素用轰击其他原子核的方法人工合成，反应在粒子加速器中或用中子在核反应堆中进行（见主题 I2）。一些短寿命的放射性同位素（如 ${}^{14}\text{C}$ ）是由宇宙射线轰击外层大气而生成的，在地球上含量很小。

A2 原子轨道

要 点

波 函 数

量子理论是描述电子的必不可少的理论。它预言了分立的允许能级和波函数，从而给出电子的概率分布。原子中电子的波函数称为原子轨道。

量子数和相关
术语

原子轨道由 3 个量子数标记， n ， l 和 m 。根据 l 值的不同，对应的轨道称为 s ， p ， d 或 f ；对应不同的轨道，分别有 1、3、5 和 7 个不同的可能 m 值。

角函数“形状”

s 轨道是球形的， p 轨道有两个定向的纺锤，指向 3 个可能的方向。 d 和 f 轨道相应地有较多的定向纺锤数。

径向分布

径向分布函数表明了离原子核多远可能找到电子。主要特征取决于 n ，但是和 l 也有关系。

氢原子的能量

氢原子允许的能量仅仅依赖于 n 值。它们可以与实验的光谱线和电离能相比较。

类氢离子

增加单电子原子的核电荷可导致轨道收缩和电子结合能的增加。

相关主题

多电子原子 (A3)

分子轨道：同核双原子 (C3)

波函数

理解原子和分子中电子的运动需要应用**量子力学**。这一理论预言了一个体系中允许的**量子化**的能级，并与其他许多与“经典”物理学完全不同的特色。电子由**波函数**描述，它包含了我们所能知道的电子运动的所有信息。经典观念上的确定轨道（例如，行星绕日运动）在微观水平上是不适用的。量子理论仅仅预言了电子的**概率分布**，这一分布由波函数的平方给出，表示某处找到电子的可能性的**大小**。

求解**薛定谔波函数方程**给出了允许的能级和对应的波函数。类比经典的行星模型（见主题 A1）中电子的轨道，原子的波函数称为**原子轨道**。只有单电子原子和离子的情形能够得到薛定谔方程的精确解，但是由这些解得到的原子轨道所给出的电子运动的图像可以推广到多电子原子和分子（见主题 A3 和主题 C3~C6）。

量子数和相
关术语

氢原子轨道以**量子数**标记。一个完整的描述需要 3 个整数。

- **主量子数** n 可以取值 1, 2, 3, …，它确定了从原子核出发最可能找到电子的区域离核的远近。

- **角动量**（或**方位角**，**azimuthal**）**量子数** l 可以从 0 到最大值 $n - 1$ 之间取值。它决定了电子绕核运动的总角动量。
- **磁量子数** m 可以取从 $-l$ 到 $+l$ 之间的正值或负值，它决定电子云在空间的伸展方向。有时 m 写为 m_l ，以便和自旋量子数 m_s 区别（见主题 A3）。

表 A2.1 给出了 $n = 1 \sim 4$ 时，上述规则如何决定原子轨道 l 和 m 的可能值。这些数值决定了元素周期表的结构（见主题 A4）。

表 A2.1 $n = 1 \sim 4$ 的原子轨道

n	l	m	名称
1	0	0	1s
2	0	0	2s
2	1	-1, 0, +1	2p
3	0	0	3s
3	1	-1, 0, +1	3p
3	2	-2, -1, 0, +1, +2	3d
4	0	0	4s
4	1	-1, 0, +1	4p
4	2	-2, -1, 0, +1, +2	4d
4	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	4f

$l = 0$ 的原子轨道称为 **s 轨道**， $l = 1, 2, 3$ 时，分别被称为 **p**，**d**，**f 轨道**。通常也指出 n 的数值，因此举例来说，1s 表示 $n = 1$ ， $l = 0$ 的轨道，3d 轨道 $n = 3$ ， $l = 2$ 。这些记号也在表 A2.1 中给出。对于任何类型的轨道， m 有 $2l + 1$ 个可能值，因而对于任意 n 值，总有 3 个 p 轨道，5 个 d 轨道和 7 个 f 轨道。

角函数“形状”

原子轨道的数学函数可以写成两个因子的乘积：**径向波函数**描述了与原子核距离相关的电子的行为（见下文）；**角度波函数**表示电子云在空间中随方向的变化。角度波函数与 n 无关，而只是 s，p，d，…各轨道的独有特征。

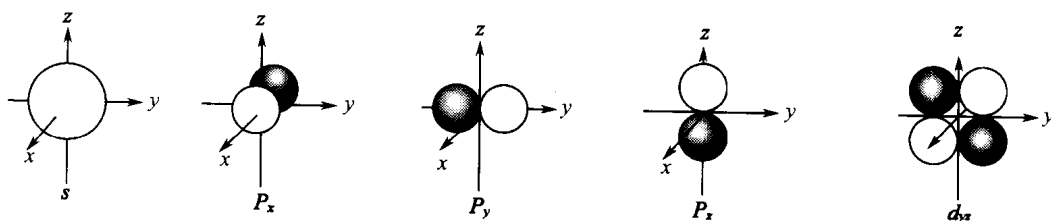


图 A2.1 s，p 和 d 轨道的形状（阴影表示波函数的负值。更多的 d 轨道在主题 H2 的图 H2.1 中给出）

s , p 和 d 轨道的角函数的表示如图 A2.1 所示。数学上, 它们实质上是**极坐标图**, 表示角波函数随极角 θ 和 ϕ 的变化。不太规范地说, 它们可以被看成是包含某个空间区域的**界面**, 在此区域中, 最有可能发现电子。 s 轨道用一个球来代表, 因为波函数与角度无关, 所以空间里任何方向发现电子的概率是相等的。每个 p 轨道有两个纺锤, 位于核的两侧, 分别为波函数的正值和负值, 被一个波函数等于零的**节面**所分隔。对应允许的 m 值的 3 个分立的 p 轨道沿不同的轴定向伸展, 有时记为 p_x , p_y 和 p_z 。5 个不同的 d 轨道 (其中一个在图 A2.1 中给出) 各有两个节面, 分别分隔波函数的正负区域。 f 轨道 (没有给出) 各有 3 个节面。

原子轨道的形状在图 A2.1 中给出, 这对于理解原子成键的性质非常重要 (见主题 C3~C5 和主题 H2)。

径向分布

径向波函数依赖于 n 和 l , 但是与 m 无关; 因此 3 个 $2p$ 轨道有相同的径向函数形式。波函数可以有正区或负区, 但是关注电子的**径向概率分布**更有意义一些, 这一分布依赖于电子距核的远近。如图 A2.2 所示, 具有下列特征:

- 径向分布可能有几个峰, 数目等于 $n - l$ 。
- 最外面的峰明显大得多, 表明电子在此处最可能出现。这个峰距核的距离是轨道半径, 大约和 n^2 成正比 (虽然它也小部分依赖于 l)。

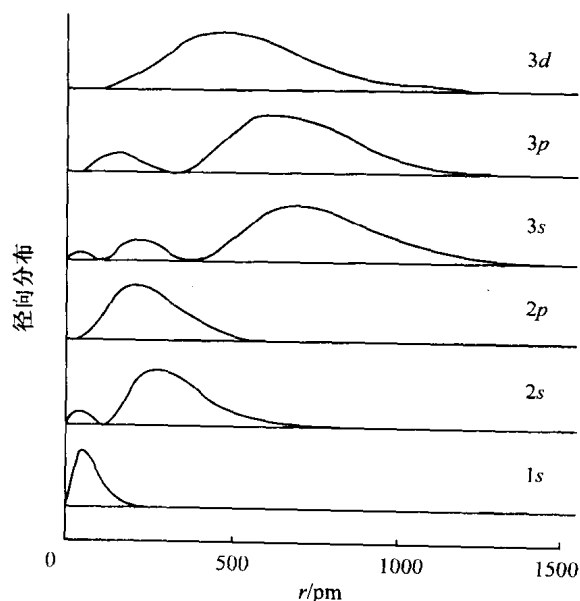


图 A2.2 $n = 1 \sim 3$ 的原子轨道径向概率分布示意图

径向分布决定了原子中电子的能量。随着距核平均距离的增加, 电子受到的束缚减小。出现在较短距离的次大值对于氢原子并不重要, 但是对

于理解多电子原子的能量则相当重要（见主题 A3）。

氢原子的能量

氢原子原子轨道的能量由下式给出：

$$E_n = -R/n^2 \quad (1)$$

写成 E_n 表示能量仅仅与主量子数 n 有关。 n 相同， l 和 m 不同的轨道有相同的能量，称为**简并**。负值能量反映了零点能的定义，对应 $n = \infty$ ，**电离极限**的情形，此时电子有足够的能量脱离原子。所有 n 为有限值的轨道代表低能量的束缚态电子。**里德堡常数** (R) 的值为 $2.179 \times 10^{-18} \text{J}$ ，但是经常以其他单位的形式给出。单个原子或分子的能量通常以**电子伏特** (eV) 作为单位，1eV 大约等于 $1.602 \times 10^{-19} \text{J}$ 。另外，这个值乘以阿伏伽德罗常数给出每摩尔原子的能量。在这些单位中：

$$R = 13.595 \text{eV/原子} = 1132 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所预测的能量可以和测定的**原子光谱线**相比较，其中电子能级改变时，光子被吸收或发射；也可和移走一个电子所需消耗的**电离能**相比较。对于最初处于最低能量**基态**的一个氢原子，电离能是 $n = 1$ 和 $n = \infty$ 时的 E_n 之间的差值，简单地说就是 R 。

类氢离子

薛定谔方程的精确解可以应用于单电子的**类氢离子**，如 He^+ 和 Li^{2+} 。轨道半径和能量将依赖于原子序数 Z ，等于核内的质子数。轨道平均半径 $\langle r \rangle$ 是

$$\langle r \rangle \approx n^2 a_0 / Z \quad (2)$$

式中： a_0 是**玻尔半径** ($= 59 \text{ pm}$)，氢原子 $1s$ 轨道的平均半径。因此，随着 Z 增大，静电吸引作用增大，电子分布被拉向原子核方向。能量 [见方程 (1)] 为

$$E_n = -Z^2 R / n^2 \quad (3)$$

出现因子 Z^2 是因为给定距离的电子-核吸引作用随 Z 增大而增大，同时，平均间距减小。因此 He^+ ($Z = 2$) 的电离能是 H 的 4 倍， Li^{2+} ($Z = 3$) 为氢的 9 倍。

A3 多电子原子

要 点

轨道近似

类似于氢原子的情形，将电子填充进轨道给出了一个有用的方法求多电子原子的近似波函数。电子构型确定了轨道的占有情况，每个轨道有一个相关能量。

电子自旋

电子的固有旋转称为自旋，只能指向 2 个可能的方向，用量子数 m_s 标记。同一轨道的 2 个电子自旋相反配对。未配对电子导致顺磁性。

泡利不相容
原理

当考虑自旋量子数 m_s 时，同一轨道的 2 个电子不能有相同的一套量子数，因此最多只能有 2 个电子占据同一轨道。

有效核电荷数

电子之间的静电斥力削弱了原子对它们的束缚，这称为屏蔽效应。核的吸引和其他电子的排斥的综合作用以有效核电荷数来表示。

屏蔽和钻穿

如果一个轨道的径向分布没有穿透其他电子的轨道，轨道的屏蔽就更有效。对于给定的 n 值， s 轨道屏蔽最小，能量最低； p ， d ，... 轨道能量相继升高。

洪德第一规则

当填充 $l > 0$ 的轨道时，最低能量状态是将电子尽可能填充到 m 值不同的轨道，且电子自旋平行排列。

相关主题

原子轨道 (A2)

分子轨道：同核双原子 (C3)

轨道近似

对于电子多于一个的原子，薛定谔方程不能精确求解。许多利用计算机求解得到的数值可以达到很高的精度，这也表明方程的正确性，至少对较轻的元素是如此，因为此时相对论效应可以忽略（见主题 A5）。在大多数情况下，用类似氢原子求解的原子轨道来代表电子的波函数是足够精确的近似。**轨道近似**的局限性是电子互斥仅仅是以近似的方式包含在内，而电子为相互避开而做的运动，称为电子相关，被忽略了。

原子的状态用**电子构型**来代表，表明哪些轨道被电子所占据。氢原子基态写成 $(1s)^1$ ，表示 $1s$ 轨道有 1 个电子；2 个激发态是 $(2s)^1$ 和 $(2p)^1$ 。氦有 2 个电子，基态是 $(1s)^2$ ； $(1s)^1(2s)^1$ 和 $(1s)^1(2p)^1$ 是激发态。

电子激发或被移去所需要的能量可以很方便地用**轨道能量**表示，通常用希腊字母 ϵ 表示。其规则和氢原子相同（零作为电离极限，即将电子从原子移走所需的能量），因此轨道结合能是负值。从能量为 ϵ_1 的轨道移走

1 个电子所需要的电离能就是

$$I = -\epsilon_1$$

这通常称为 **Koopman** 定理，它称为 Koopman 近似可能更好些，因为它取决于轨道近似的限制。

电子自旋

除量子数 n , l 和 m 之外，电子被赋予另一个量子数。它与一种固有的性质即**自旋**有关，而自旋与绕轴转动的角动量和磁矩有关。通常用行星绕轴转动来类比，但是这可能会产生误导，因为自旋本质上是量子现象，不能用经典物理学来解释。电子自旋的方向可以取两个仅有的可能值之一，以**量子数** m_s 表示，可能取值为 $+1/2$ 或 $-1/2$ 。这两个状态通常称为**顺时针自旋**和**逆时针自旋**，或者用希腊字母 α 和 β 来标记。

位于同一轨道而 m_s 值不同的电子被称为**自旋成对**。 m_s 值相同的电子被称为**自旋平行**。具有未成对电子的原子、分子和固体可被磁场吸引，称为**顺磁性**。成对电子抵消了各自的磁效应，没有未成对电子的物质是**弱抗磁性**，被磁场排斥。

自旋的实验证据来自对**原子光谱线**的分析，它表明具有轨道角动量 ($l > 0$) 的能态由于磁相互作用分裂为两个能级，这一作用被称为**自旋-轨道耦合**。它在氢原子中也存在，但很小；自旋-轨道耦合随核电荷 (Z) 增大而增大，近似为 Z^4 ，因而在重原子核中比较显著。**狄拉克 (Dirac)** 方程在量子理论中引入了相对论效应，对此给出了一个理论解释。

泡利不相容原理

电子构型被**泡利不相容原理**所限制：

- 对于所有 4 个量子数 n , l , m 和 m_s ，没有两个电子可以有完全相同的数值；
- 同一轨道中最多只能有**两个电子**。

因此 3 电子的锂原子没有构型 $(1s)^3$ ；基态是 $(1s)^2(2s)^1$ 。当 $p, d, \dots$ 轨道被电子占据时，分别有 3, 5, $\dots$, m 个可能的数值，这相当重要。对于任意 n ，一组 p 轨道最多可以为 6 个电子所占据，对于 d 轨道是 10。

有效核电荷数

带负电荷的电子之间的静电互斥对轨道的能量有很大影响。因此，中性氮原子的电离能 (2 个电子) 是 24.58 eV，而 He^+ (1 个电子) 是 54.40 eV。互斥效应用**屏蔽**来描述。原子核对电子吸引和其他电子排斥的综合作用得到一个**有效核电荷数** Z_{eff} ，比“裸”核的 Z 小。定量的定义来自轨道能量 ϵ ，以下述方程表示 [比较主题 A2 中的方程 (3)]：

$$\epsilon = -Z_{\text{eff}}^2 R / n^2$$

式中： n 是主量子数； R 是里德堡常数。例如，对 He ($n=1$) 应用上面的方程得到 $Z_{\text{eff}} = 1.34$ 。

“裸”核和有效核电荷数之间的区别在于**屏蔽常数** (σ)：

$$\sigma = Z - Z_{\text{eff}}$$

例如, 氦的 $\sigma = 0.66$, 表示电子之间互斥的效应相当于核电荷数减小 0.66 个单位。

屏蔽和钻穿

不同轨道的相对屏蔽效应可以通过观察它们的径向概率分布来理解 (见主题 A2, 图 A2.2)。考虑有 2 个电子在最低能量 $1s$ 轨道的锂原子, 哪一个轨道是第 3 个电子可能的最低能量轨道? 在氢原子中, 轨道 $2s$ 和 $2p$ 是简并的, 也就是说, 它们的能量相等, 但是它们的径向分布不同。一个处于 $2p$ 轨道的电子几乎总是在 $1s$ 电子外侧, 可以被有效屏蔽。 $2s$ 轨道的径向分布有更多的可能钻穿 $1s$ 分布, 屏蔽不是很有效。因此, 锂原子 (对所有多电子原子) 中 $2s$ 电子与 $2p$ 电子比较, 电子的有效核电荷数较大, 能量较低。Li 的基态电子构型是 $(1s)^2(2s)^1$, $(1s)^2(2p)^1$ 是激发态, 光谱发现, 其能量要比基态高 1.9 eV。

类似地, 对于 $n = 3$, $3s$ 轨道的钻穿比其他任何已占轨道要大, $3d$ 是最小的。因此, 任何多电子原子中的能量顺序是 $3s < 3p < 3d$ 。

洪德第一规则

对于给定的 n 和 l , 不同的 m 值屏蔽效应是相同的, 因此多电子原子中, 这些轨道保持简并。硼的基态 $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$ 中, p 电子的 3 个 m 值 $(-1, 0, +1)$ 能量相同。但是碳原子 $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ 中将两个电子填充入 3 个 $2p$ 轨道的方法不同, 能量也不同, 因为电子可能不同程度上相互排斥。将 2 个电子填充到相同 m 值的轨道比不同的 m 值导致更多的互斥。对于后一种情况, 不相容原理对于自旋方向没有限制 (m_s 值), 但是, 发现如果电子自旋平行 (m_s 值相同), 电子的互斥较小。这一事实总结为**洪德第一规则**:

- 当电子处于一系列简并轨道中时, 基态可容纳尽可能多的电子, 并以自旋平行的方式排布于不同的轨道中。

多电子波函数的数学表达式表明, 自旋平行的电子以某种无法用经典理论解释的方式相互避让, 这可解释洪德第一规则。由这一效应导致的电子互斥的减小称为**交换能**。

A4 周期表

要 点

历 史

周期表是在 19 世纪以经验的方法发展起来的，它是根据元素化学性质的相似性以周期水平排列，以族垂直排列的表。一个更为严密的基础，源自测定原子序数的光谱的使用，继而来自有关原子结构的量子理论的发展。

建 构

“建构”(aufbau) 规则给出了一个系统的方法来确定原子的电子构型，进而得到周期表的结构。同族的元素有相同的外层电子构型。不同轨道填充的方式由它们的能量（连同它们受到的不同电子的屏蔽）和泡利不相容原理决定。

区的划分

根据外层电子构型，周期表自然分为 *s* 区、*p* 区、*d* 区和 *f* 区。*s* 区和 *p* 区构成主族，*d* 区是过渡元素，*f* 区是镧系和锕系。

族数和名称

现代的族数从 1~18，*f* 区被归为第 3 族。旧式（相对的）标记体系仍然能够找到。一些元素的族数有传统名称，最常用的是碱金属（族 1），碱土金属（族 2），卤素（族 17）和惰性气体（族 18）。

相关主题

多电子原子 (A3)

原子性质的变化趋势 (A5)

化学的周期性 (B2)

历 史

随着 19 世纪更多的元素被发现，化学家开始注意到化学性质之间的相似性。将化学元素按一定方式规则排列的早期努力被许多困难所阻碍，尤其是，原子质量数并不是随原子序数有规律增长的。1869 年，门捷列夫发表了第一个令人满意的周期表，虽然从那以后，许多布局的细节有了改变，但他的基本思想得到了保留：元素水平方向按周期排列，因此它们在垂直方向同族，化学性质相似。门捷列夫不得不留出一些空位给尚未发现的元素，他对它们性质的预测证实了他的方法。

最早对原子序数的令人满意的测定来自 1917 年 Moseley 对 X 射线谱的研究。通过测定不同元素发射 X 射线的波长，从而得到频率，Moseley 观察到不同系列的 X 射线。每一系列中，谱线的频率 (ν) 随原子序数 (Z) 而改变，遵守公式

$$\nu = C(Z - \sigma)^2 \quad (1)$$

对于一个给定的系列来说， C 和 σ 是常数。Moseley 定律可以由多电子原子的量子理论来理解。原子被高能电子轰击时产生 X 射线。射线从充满