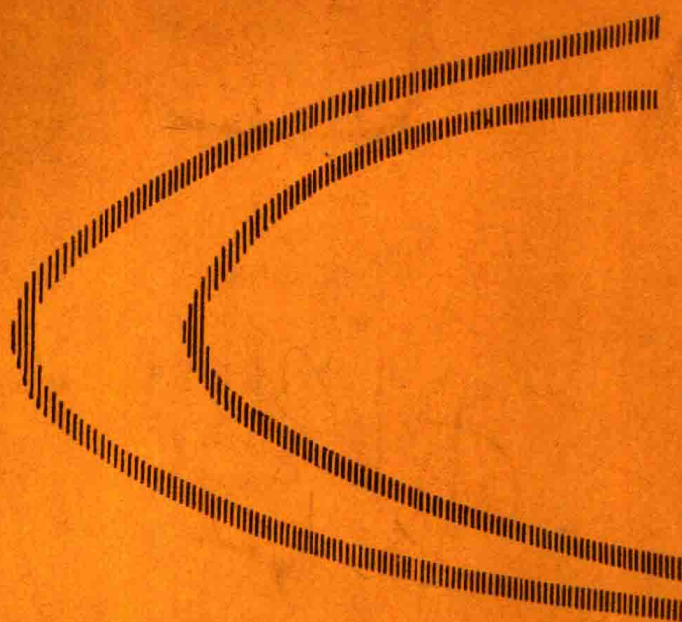


热处理化学



RECHULI HUAXUE

辽宁人民出版社

热 处 理 化 学

西北工业大学等二十三所高等院校
《热 处 理 化 学》编 写 组 编

辽 宁 人 民 出 版 社

一九八二年·沈阳

热处理化学

西北工业大学等二十三所高等院校
《热处理化学》编写组 编

辽宁人民出版社出版
(沈阳市南京街6段1里2号)

辽宁省新华书店发行
沈阳新华印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 24 1/2 插页: 1

字数: 520,000 印数: 1—4,000

1982年2月第1版 1982年2月第1次印刷

统一书号: 15090·90 定价: 2.55元

前 言

《热处理化学》是由二十三所高等院校担任热处理专业化学课的教师，在教学实践的基础上联合编写成的。

本书力求贯彻理论联系实际的原则，在阐述化学基本原理的基础上，较详细地分析了热处理化学的理论、工艺及其应用。它在结合专业方面有很大的特点，可作为工科院校热处理专业教学的参考书，亦可供热处理科研工作者以及工厂科技人员业务学习用。

本书第一章至第五章主要阐述物质结构和电化学的基本知识，并联系热处理中常用元素及化合物的性质、化学反应等进行分析；第六章至第九章主要用物理化学的基本规律阐述金属相变、热处理控制气氛及化学热处理方面的基本原理。

参加本书编写工作的有：西北工业大学、吉林工学院、浙江大学、大连工学院、太原工学院、陕西机械学院、华南工学院、西安交通大学、合肥工业大学、山东工学院、天津大学、北京航空学院、华中工学院、洛阳农机学院、上海交通大学、上海机械学院、哈尔滨工业大学、东北重型机械学院、大连铁道学院、哈尔滨科技大学、河北工学院、武汉水运学院、湖北农机学院等二十三所院校的热处理化学教师。他们自一九七六年协作编写成书后，分别在各院校进行了试用，经过教学实践，并根据专业师生及工厂的反映，又进行了认真的讨论和修改。在此基础上，第一章至第五章由西北工业大学、太原工学院、陕西机械学院执笔修改，并由浙江大学审阅定稿；第六章至第九章由吉林工学院、大连工学院执笔修改，并由西安交通大学审阅定稿。最后由浙江大学、西安交通大学作了编纂，由大连工学院作了校订。

西北工业大学等二十三所高等院校

《热处理化学》编写组

1980年9月

目 录

第一章 原子结构与化学键	1
§ 1—1 原子结构和元素周期表	1
一、原子的组成	1
二、原子的电子层结构	2
§ 1—2 元素性质和原子结构的关系	14
一、元素的金属性和非金属性	14
二、元素的化合价	19
§ 1—3 化学键	20
一、离子键和离子化合物	21
二、共价键和共价化合物	22
复习思考题和习题	30
第二章 钢中合金元素及其化合物	33
§ 2—1 钢中的合金元素	33
一、硼、碳、氮、硅、磷、硫及铝	34
二、钛、钒、铬、锰、钴、镍、钼、铌、钽、钨及铜	34
三、稀土元素	34
§ 2—2 副族及Ⅷ族元素和稀土元素的性质	35
一、副族及Ⅷ族元素的性质	35
二、稀土元素	44
§ 2—3 合金元素的晶体结构及在钢中的存在形式	47
一、合金元素的晶体结构	47
二、合金元素在钢中的存在形式	51
§ 2—4 钢中合金元素的间隙化合物	56
一、碳化物	56
二、氮化物	63
三、硼化物	66
复习思考题和习题	69
第三章 热处理常用化合物	71
§ 3—1 无机化合物	71
一、水	71
— 2 —	

二、氯化物	76
三、氧化物	81
四、硫的化合物	86
五、氮的化合物	92
六、碳、硅的化合物	101
七、氟的化合物	109
八、硼的化合物	113
九、常用盐的鉴别	117
§ 3—2 有机化合物	120
一、烃	120
二、烃的含氧衍生物	130
三、含氮有机物	138
四、油	140
复习思考题和习题	143
第四章 热处理熔盐	146
§ 4—1 盐浴的应用概况和种类	146
一、盐浴的应用概况	146
二、盐浴的种类	147
三、选择热处理熔盐的一般原则	148
§ 4—2 熔盐的物理性质	149
一、盐的熔点、沸点、挥发性和蒸气压	149
二、混合熔盐蒸气压下降、熔点降低和组成—熔点图	150
三、熔盐的流动性和导电性	156
§ 4—3 工件在盐浴中的氧化脱碳	161
一、水分的影响	161
二、空气中氧的影响	162
三、杂质的影响	163
§ 4—4 盐浴脱氧和选择脱氧剂的原则	164
一、盐浴脱氧方法	164
二、选择脱氧剂的标准	169
复习思考题和习题	170
第五章 金属腐蚀与防护	172
§ 5—1 钢铁的气体腐蚀	172
一、钢铁在高温下的氧化	173
二、钢铁气体腐蚀的几种特殊形式	175
三、钢铁气体腐蚀的防护方法	176
§ 5—2 电化学腐蚀	178

一、原电池和电极电位	178
二、金属电化学腐蚀机理和极化作用	188
三、电化学腐蚀实例分析	194
四、金属的钝化	202
五、防止电化学腐蚀的途径	204
§ 5—3 金属腐蚀在金相磨片中的应用	214
一、电解抛光	214
二、化学抛光	216
三、化学浸蚀和电解浸蚀	216
复习思考题和习题	217

第六章 化学热力学基础.....220

§ 6—1 金属变化过程中的热效应	220
一、物理热效应	221
二、化学反应的反应热.....	226
三、反应热定律——盖斯定律.....	226
四、标准生成热	229
五、反应热和温度的关系	231
§ 6—2 热力学第一定律	234
一、热、功和内能	234
二、热力学第一定律	236
三、等容过程和等压过程, 焓的概念	237
§ 6—3 热力学第二定律	238
一、自发过程与可逆过程	238
二、可逆过程和最大功	240
三、熵和热力学第二定律	243
§ 6—4 自由能	250
一、自由能的定义和其物理意义	250
二、最小自由能原理	251
三、自由能变化的计算	253
§ 6—5 某些化合物的标准生成自由能	260
一、氧化物的标准生成自由能	260
二、碳化物和氮化物的标准生成自由能	264
§ 6—6 钢的共析转变和铁的晶型转变	267
一、钢的共析转变的热力学分析	267
二、铁的晶型转变热力学	268
复习思考题和习题.....	272

第七章 化学平衡和热处理可控气氛基本原理	275
§ 7—1 化学平衡和平衡常数	275
一、气相反应的平衡常数	275
二、用浓度表示的平衡常数	278
三、多相反应的平衡常数和分解压	278
四、平衡常数的用途	279
§ 7—2 化学反应的等温方程式	280
§ 7—3 平衡常数的获得	282
一、由反应的 ΔF° 计算平衡常数	282
二、平衡常数和温度的关系——等压方程式	284
三、从 $(F^\circ - H^\circ_0)/T$ 函数表计算平衡常数	286
§ 7—4 溶液中的化学平衡和活度概念	291
§ 7—5 热处理控制气氛的类型和制法	293
一、吸热式气氛	294
二、放热式气氛	296
三、氨分解气氛	297
四、用液体原料制备的控制气氛(滴注法)	297
§ 7—6 钢铁的氧化还原平衡曲线及其应用	298
一、钢铁的氧化还原平衡曲线	298
二、多元系中钢铁无氧化加热条件	300
§ 7—7 钢铁的理论碳势曲线	301
一、Fe—CO—CO ₂ 系的平衡和气氛的碳势	301
二、Fe—CO—H ₂ —H ₂ O系的平衡	304
三、合金元素对碳势的影响	307
§ 7—8 钢铁的实际碳势曲线和测定	307
一、理论碳势曲线的主要缺点	307
二、控制碳势的基本途径	308
三、气氛成分和碳势的测定	310
四、关于碳势控制	315
复习思考题和习题	315
第八章 表面现象	320
§ 8—1 表面张力和表面自由能	321
一、表面张力	321
二、表面自由能	322
三、表面现象热力学	324
§ 8—2 介安状态	325

一、分散度对蒸气压的影响	325
二、分散度对固体溶解度的影响和溶液的过饱和现象	327
三、分散度对凝固点的影响和过冷现象	327
四、关于介安状态	328
§ 8—3 金属的结晶过程	329
一、金属结晶的热力学条件	329
二、结晶过程的初步分析	330
§ 8—4 润湿现象	334
§ 8—5 吸附现象	336
一、固体表面上的吸附	336
二、溶液表面上的吸附	340
复习思考题和习题	342

第九章 化学动力学基础344

§ 9—1 化学反应速度及浓度的影响	345
一、化学反应速度	345
二、浓度对反应速度的影响	346
§ 9—2 温度对反应速度的影响	348
§ 9—3 催化剂对反应速度的影响	350
§ 9—4 扩散及其在化学热处理中的作用	353
一、扩散第一定律	354
二、扩散第二定律	358
§ 9—5 化学热处理过程机理的讨论	361
复习思考题和习题	364

附 录:

附录一 理想气体状态方程式	366
附录二 物理化学常用数学公式	366
附录三 单位换算	369
附录四 某些物质的平均比热 $\bar{C}_p$ (千卡/公斤·度)	369
附录五 从0—t°C各种气体的平均比热 $\bar{C}_p$ (千卡/米 ³ ·度)	370
附录六 某些元素单质及化合物的基本热力学数据	371
附录七 某些反应的标准自由能变化和温度的关系	376
附录八 计算气体反应平衡常数用的 $-\frac{F^\circ - H^\circ}{T}$ 和 $H_T^\circ - H^\circ$ 函数值	379

第一章 原子结构与化学键

本章说明：本章介绍物质结构的入门知识。从分析原子内部的矛盾，进而讨论原子如何结合成分子以及各种不同类型的物质；为学习以后各章提供必要的基础知识。

§ 1—1 原子结构和元素周期表

一、原子的组成

世界是物质的。物质是由分子、原子构成的。分子可以分为原子，原子是否还可以再分呢？辩证唯物主义认为，事物都是一分为二的，物质是无限可分的。科学实验证明，原子具有复杂的结构，它是由许多基本粒子构成的。每个原子的中心都有一个带正电荷的原子核，原子核周围的空间有着绕核而高速运动的电子，电子带负电荷。原子是很微小的。我们如果把原子看作一个极小的球体，它的直径的数量级约为 10^{-8} 厘米。原子核的体积就更小了，它的直径的数量级约为 10^{-13} 厘米，约等于原子直径的十万分之一，可见原子核与电子之间是十分空敞的。电子的质量很小，相当于氢原子质量的 $\frac{1}{1837}$ ，因此，原子的质量几乎都集中在原子核上。

通常把一个电子所带电量（ 1.60×10^{-19} 库仑）的绝对值定为一个单位电荷，则一个电子带有一个单位负电荷。在原子中，原子核所带的正电荷数（通常称为核电荷数）与核外电子所带的负电荷数相等，所以整个原子是呈电中性的。

原子核也具有复杂的结构。在原子核里，除了有一种不带电的基本粒子称为中子以外，还有一种带电的基本粒子称为质子。一个质子带有一个单位的正电荷。原子核中有几个质子，原子的核电荷数也就有几个；所以，原子的核电荷数也就等于质子数。同一类原子的质子数相同，因而它们的核电荷数相同。原子核中质子数和核外电子的数目相等，同时也等于元素的原子序数，即元素在周期表中所占位置的号数。

原子有一定的质量，而原子是由质子、中子和电子组成的，当然这些基本粒子都有一定的质量。

1 个质子的质量 = 1.007276 碳单位

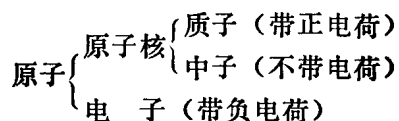
1 个中子的质量 = 1.008665 碳单位

1 个电子的质量 = 0.0005486 碳单位

可见质子和中子的质量几乎相等。由于电子的质量很小，所以原子的质量近似地等于质

子的质量加上中子的质量。原子核中质子数和中子数的总和称为质量数。

总结起来，原子的组成可以大致概括如下：



原子序数 = 质子数 = 核电荷数 = 核外电子数

原子核的组成常用质量数和核电荷数来表示，通常在元素符号的左上角标出它的质量数，左下角标出它的核电荷数（质子数）。例如， ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ 表示这种氯原子的核电荷数是17，质量数是35，其原子核是由17个质子和18个中子组成的。

在同一种元素的原子中，质子数和电子数相同，而中子数可以不同。例如，寻常的氯(Cl)不论在化合状态或是游离状态，都是由 ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ 和 ${}_{17}^{37}\text{Cl}$ 两种原子混合组成。它们核内的质子数都是17，但所含的中子数不同； ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ 含有18个中子， ${}_{17}^{37}\text{Cl}$ 含有20个中子。象这种质子数相同而中子数不同，或者说原子序数相同而原子量不同的同一种元素的几种原子，称为该元素的同位素。 ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ 和 ${}_{17}^{37}\text{Cl}$ 就是氯元素的同位素。几乎所有的元素都有同位素，只是有的多一些，有的少一些。目前知道的各种元素的同位素的总数有三百多种。

原子量是以碳的同位素 ${}^{12}\text{C}$ 作标准的，即以 ${}^{12}\text{C} = 12.0000$ 作为原子量的标准。然而碳的原子量却带有小数，这是因为碳有 ${}^{12}\text{C}$ 、 ${}^{13}\text{C}$ 、 ${}^{14}\text{C}$ 三种同位素，除 ${}^{14}\text{C}$ 是人造的放射性同位素以外，自然界中的碳是 ${}^{12}\text{C}$ 和 ${}^{13}\text{C}$ 的混合物，这两种同位素在碳元素总量中所占的百分比（或称丰度）不同， ${}^{12}\text{C}$ 占98.89%， ${}^{13}\text{C}$ 占1.11%，所以碳原子的平均原子量为：

$$12 \times 98.89\% + 13 \times 1.11\% = 11.867 + 0.144 = 12.011$$

由此可见，具有两种或两种以上同位素的元素的原子量，实际上就是该元素的几种同位素的平均原子量。

二、原子的电子层结构

在由原子核和电子组成原子这一对立统一体中，对于我们研究各种化学现象来说，矛盾的主要方面在于原子核外电子的运动状态和分布规律。因为在化学反应中，原子核并不发生变化，变化的只是核外电子。决定元素化学性质的是原子核外的电子层结构，因此，我们对核外电子的运动状况需要作进一步的了解。

1. 电子云的概念

与普通物体不同，电子不仅具有微粒的性质，而且电子运动还具有波动的性质。根据现代理论，对于同时具有微粒和波动双重特性的电子，我们不能象描述普通物体的运动那样，肯定它在某一瞬间在什么地方出现和向哪里运动，即不能说出电子的运动轨迹，而只能指出它在原子核外空间某个区域出现的可能性（即几率）的大小。电子在原子核外各处出现的几率是不同的，有些地方出现的几率较大，而在另一些地方则较小。如果将电子在核外各处出现的几率用小黑点描绘出来，黑点多的地方就是电子出现几率大的地方，黑点少的地方就是电子出现几率小的地方；这种图形称为电子云。黑点比较密

集的区域，表示这个区域内电子云的密度较大。图1—1(a) 是氢原子的球形电子云的一个切面。如果我们把电子出现几率相等的地方连结起来，作为电子云的界面，使界面内电子出现的几率很大（例如95%），在界面外的几率很小（例如5%），这种图形称为电子云的界面图。氢原子的电子云界面图是个球面，通常就用一个圆来表示(图1—1(b))，电子就经常在此界面内的空间区域运动。

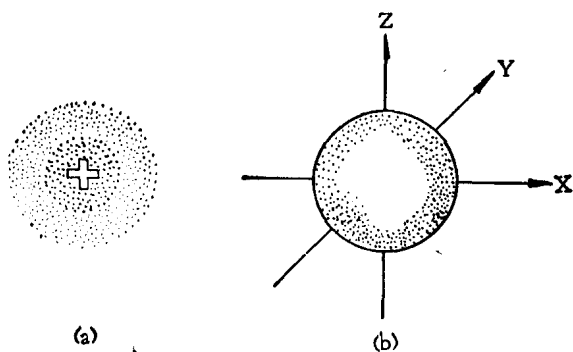


图 1—1 氢原子的电子云

2. 原子的电子层结构

电子很小很轻，又以极高的速度在核外运动，而且同一个原子中的各个电子所具有的能量不一样，它们的运动状态也有所不同，所以，电子在原子核外的运动情况是非常复杂的。核电荷数越大的原子，核外的电子数目也越多，它们的运动状况也越复杂。现在初步地介绍原子核外电子的分布情况。

(1) 电子的主层和亚层

科学实验证明：原子核外的电子所具有的能量是不同的，它们分布在离核远近不同的区域绕核高速运动。能量较低电子，在离核较近的空间运动；能量较高的电子，在离核较远的空间运动。所以说，电子在原子内是处于不同的能级上。能级的分布是跳跃式的，因此，更形象一些，可以近似地认为电子在核外是按它们所具有的能量不同由近及远分层分布的。这些电子层称为电子主层（简称电子层），习惯上依次（由内向外）称为第1、2、……6、7主层，也可相应地依次用K、L、M、N、O、P、Q等符号表示。即：

电子主层 (n):	1	2	3	4	5	6	7
符 号:	K	L	M	N	O	P	Q
能 级:	低—————→						高

根据近代原子结构的研究，处于同一主层的各个电子所具有的能量虽比较靠近，但还有差别，它们的运动状态也有不同；因此，又可把同一电子主层划分为不同能级的电子亚层，通常用s、p、d、f 等符号表示。同一电子层中亚层的能级次序按 s、p、d、f 依次递增。各电子亚层之间不仅电子的能量有差别，而且电子云的形状也不同。例如，s 电子云呈球形，p 电子云则近似于哑铃形（其剖面呈“∞”形），如图 1—2 所示。

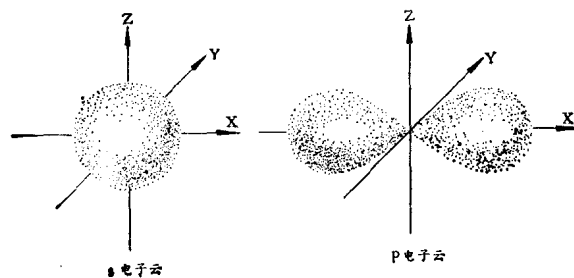


图 1—2 s 电子云和 p 电子云

每一主层中含有的亚层数目并不是相同的。第 1 主层只有一个 s 亚层，第 2 主层可有 s 和 p 两个亚层，第 3 主层开始出现 d 亚层，第 4 主层开始有 f 亚层。为了区别不同主层中的亚层，可把它们所属主层的号数标在亚层符号的前面。例如，1s 表示第 1 主层的 s 亚层，3p 表示第 3 主层的 p 亚层，……等。下面列出主层与亚层的关系。

主 层	亚 层
1 (K)	1s
2 (L)	2s 2p
3 (M)	3s 3p 3d
4 (N)	4s 4p 4d 4f
⋮	⋮

处于同一个亚层上的电子，具有相同的能量，但这些电子运动时却又有不同的伸展方向，因而每一个电子亚层又是由一个或几个不同空间方向的“轨道”所组成。s 电子云对原子核是球形对称的，即在空间各个方向的伸展程度是一样的。p 电子云的情况不同，它不是在每个方向都是对称的，而是在某一个方向上伸展得特别厉害；根据实验和理论计算，p 电子云在原子空间可以有三个不同的伸展方向，即可沿着 x、y、z 轴三个方向伸展（图 1—3）。d 电子云可以有五个伸展方向。f 电子云有七个伸展方向。因此，s、p、d、f 亚层分别有 1、3、5、7 个“轨道”。电子除绕核高速运动外，它本身还进行

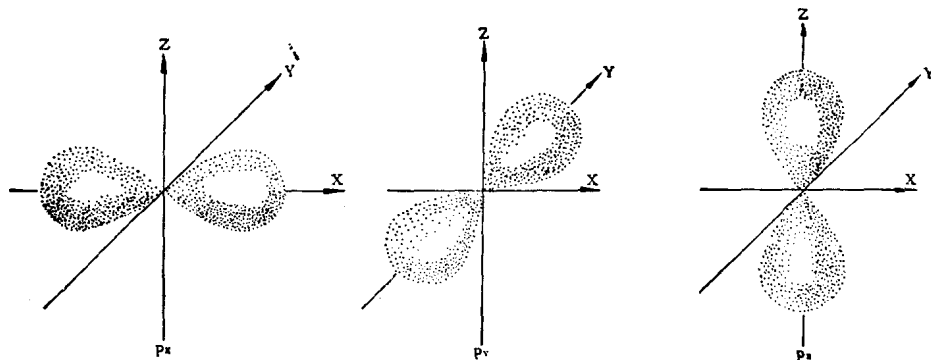


图 1—3 p 电子云的三个伸展方向

表 1—1 各个电子主层中电子的最大容纳量

电 子 主 层	K		L		M			N		
n	第 1 层		第 2 层		第 3 层			第 4 层		
电子亚层	1s		2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d 4f
亚层中“轨道”数	1		1	3	1	3	5	1	3	5 7
亚层中电子数	2		2	6	2	6	10	2	6	10 14
每个电子主层中电子 的最大容纳量 ($2n^2$)	2		8		18			32		

表 1—2 主族和零族元素的电子层结构

周 期	原 子 序 数	元 素 符 号	电 子 层														
			K		L		M			N				O			
			1s		2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f
1	1	H	1														
	2	He	2														
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												
3	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										
4	19	K	2	2	6	2	6		1								
	20	Ca	2	2	6	2	6		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							
5	37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6		1					
	38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6		2					
	49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1				
	50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2				
	51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3				
	52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4				
	53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5				
	54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6				
6	55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6		1		
	56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6		2		
	81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	1
	82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2
	83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	3
	84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	4
	85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	5
	86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6
7	87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6
	88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6

着自旋运动，电子的自旋可有两个相反的方向，即顺时针方向和逆时针方向；因而在每一个电子“轨道”上可以容纳2个自旋方向相反的电子。这样，s亚层最多可以容纳2个电子；p、d、f亚层则依次最多可以容纳6、10、14个电子。表1—1总结了各个电子主层中可能的亚层数、“轨道”数和最多可以容纳的电子数。

表1—3 副族和Ⅷ族元素的电子层结构

周 期	原 子 序 数	元 素 符 号	电 子 层													
			K	L		M			N				O			
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f
4	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							
5	39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2			
	40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2			
	41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1			
	42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1			
	43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	5		2			
	44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1			
	45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1			
	46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10					
	47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1			
6	57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1	
	72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	
	73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	
	74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	
	75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	
	76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	
	77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	
	78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9	1
	79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1
	80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2
7	89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	
	104		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14
	105		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14
	106		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14
	107		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14

表 1—4 镧系和锕系元素的电子层结构 (镧、锕除外)

周 期	原 子 序 数	元 素 符 号	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	6f	7s	
6	58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	2						
	59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6		2						
	60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6		2						
	61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6		2						
	62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6		2						
	63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6		2						
	64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2						
	65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6		2						
	66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6		2						
	67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6		2						
	68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6		2						
	69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6		2						
	70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		2						
	71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2						
7	90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	2		2		
	91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2		
	92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2		
	93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2		
	94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6		2		
	95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6		2		
	96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2		
	97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6		2		
	98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6		2		
	99	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6		2		
	100	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6		2		
	101	Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6		2		
	102	No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6		2		
	103	Lr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2		

(2) 原子的电子层结构和近似能级图

表1—2、表1—3以及表1—4分别列出了主族和零族、副族和Ⅷ族以及镧系和锕系元素原子的电子层结构。

从上述表中可以看出, 元素原子核外的电子不只是根据电子主层, 而且还根据电子

亚层来进行分布的。例如，第18号元素Ar 以后的2种元素（19、20号）K、Ca 最后分布的电子是4s 亚层而不是3d 亚层的，Ca 以后的10种元素（21~30号）Sc~Zn最后分布的电子是3d 亚层的，又Zn 以后的6种元素（31~36号）Ga~Kr 最后分布的电子则是 4p 亚层的。因此，上述表中所列各元素原子的电子分布状况根据电子亚层能级的高低，基本上可以近似地给予说明。

对于不同的电子主层来说，电子层的号数越小能级越低，因此，电子具有的能量是按K、L、M、N、O、P、Q 的层次而递增的。对同一电子主层中的各个电子亚层来说，电子具有的能量也是按s、p、d、f 的次序而递增，所以各个电子亚层的能级的大小顺序表示如下：

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p \cdots$$

但对于能级较高的亚层来说，由于d、f 亚层上的电子运动情况比较复杂，常常发生能级交错现象，就是电子层号数较大的某些亚层的能级反而低于电子层号数较小的某些亚层的能级。例如，4s 亚层的能级低于3d 亚层，5p 亚层的能级低于4f 亚层等等。关于原子内各亚层能级的高低可以用近似能级图（图1—4）来表示。近似能级图是根据光谱实验的结果归纳出来的，图中每一个小方格代表一个“轨道”。例如，s 亚层只有一个“轨道”，图中为一个小方格；p、d、f 亚层中的“轨道”分别用3、5、7个小方格代表。方格的位置越低，表示能级越低。从图1—4还可以看到一种情况，原子中各轨道依能量的高低可以划分为若干能级组（在图中用虚线的方框分别标出）。相邻两个能级组之间的能量差较大，但每一能级组内各轨道间能量差较小或基本上很接近。以后我们将会看到，这种能级组的划分是导致周期表中元素能够划分为周期的原因。

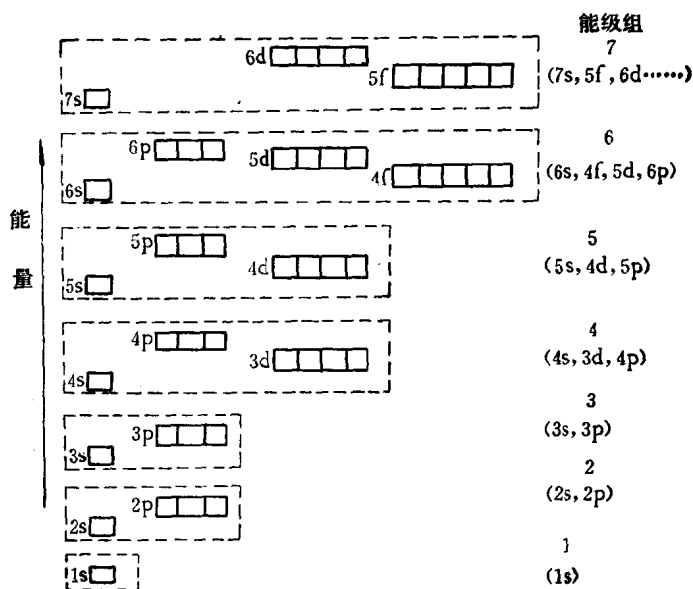


图 1—4 核外电子的近似能级示意图