



卫生部“十二五”规划教材

全国高等医药教材建设研究会“十二五”规划教材

全国高等学校药学专业第七轮规划教材



• 供药学类专业用 •

无机化学

学习指导与习题集

主 编 姜凤超

第 3 版



人民卫生出版社
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

卫生部“十二五”规划教材
全国高等医药教材建设研究会“十二五”规划教材
全国高等学校药学专业第七轮规划教材
供药学类专业用

无机化学 学习指导与习题集

第3版

主 编 姜凤超

编 者 (以姓氏笔画为序)

王国清 (沈阳药科大学)

毕小平 (山西医科大学药学院)

仲维清 (第二军医大学药学院)

刘德育 (中山大学药学院)

张天蓝 (北京大学药学院)

苟宝迪 (北京大学药学院)

姜凤超 (华中科技大学同济药学院)

人民卫生出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机化学学习指导与习题集 / 姜凤超主编. —3 版.
—北京: 人民卫生出版社, 2011.7

ISBN 978-7-117-14429-2

I. ①无… II. ①姜… III. ①无机化学—高等学校—
教学参考资料 IV. ①O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 100039 号

门户网: www.pmph.com	出版物查询、网上书店
卫人网: www.ipmph.com	护士、医师、药师、中医师、卫生资格考试培训

版权所有, 侵权必究!

无机化学学习指导与习题集

第 3 版

主 编: 姜凤超

出版发行: 人民卫生出版社(中继线 010-59780011)

地 址: 北京市朝阳区潘家园南里 19 号

邮 编: 100021

E-mail: pmph@pmph.com

购书热线: 010-67605754 010-65264830

010-59787586 010-59787592

印 刷: 北京市文林印务有限公司

经 销: 新华书店

开 本: 787×1092 1/16 印张: 14

字 数: 340 千字

版 次: 2004 年 3 月第 1 版 2011 年 7 月第 3 版第 10 次印刷

标准书号: ISBN 978-7-117-14429-2/R·14430

定 价: 25.00 元

打击盗版举报电话: 010-59787491 E-mail: WQ@pmph.com

(凡属印装质量问题请与本社销售中心联系退换)

卫生部“十二五”规划教材 全国高等学校药学类专业第七轮规划教材

出版说明

全国高等学校药学类专业本科卫生部规划教材是我国最权威的药学类专业教材,于1979年出版第一版,1987年、1993年、1998年、2003年、2007年进行了5次修订,并于2007年出版了第六轮规划教材。第六轮规划教材主干教材29种,全部为卫生部“十一五”规划教材,其中22种为教育部规划的普通高等教育“十一五”国家级规划教材;配套教材25种,全部为卫生部“十一五”规划教材,其中3种为教育部规划的普通高等教育“十一五”国家级规划教材。本次修订编写出版的第七轮规划教材中主干教材共30种,其中修订第六轮规划教材28种。《生物制药工艺学》未修订,沿用第六轮规划教材;新编教材2种,《临床医学概论》、《波谱解析》;配套教材21种,其中修订第六轮配套教材18种,新编3种。全国高等学校药类专业第七轮规划教材及其配套教材均为卫生部“十二五”规划教材、全国高等医药教材建设研究会“十二五”规划教材,具体品种详见出版说明所附书目。

该套教材曾为全国高等学校药学类专业唯一一套统编教材,后更名为规划教材,具有较高的权威性和一流水平,为我国高等教育培养大批的药学专业人才发挥了重要作用。随着我国高等教育体制改革的不断深入发展,药学类专业办学规模不断扩大,办学形式、专业种类、教学方式亦呈多样化发展,我国高等药学教育进入了一个新的时期。同时,随着国家基本药物制度建设的不断完善及相关法律法规政策、标准等的出台,以及《中国药典》(2010年版)的颁布等,对高等药学教育也提出了新的要求和任务。此外,我国新近出台的《医药卫生中长期人才发展规划(2011—2020年)》对我国高等药学教育和药学专门人才的培养提出了更高的目标和要求。为跟上时代发展的步伐,适应新时期我国高等药学教育改革和发展的要求,培养合格的药学专门人才,以满足我国医药卫生事业发展的需要,从而进一步做好药学类专业本科教材的组织规划和质量保障工作,全国高等学校药学专业教材第三、第四届评审委员会围绕药学专业第六轮教材使用情况、药学教育现状、新时期药学领域人才结构等多个主题,进行了广泛、深入地调研,并对调研结果进行了反复、细致地分析论证。根据药学专业教材评审委员会的意见和调研、论证的结果,全国高等医药教材建设研究会、人民卫生出版社决定组织全国专家对第六轮教材进行修订,并根据教学需要组织编写了部分新教材。

药学类专业第七轮规划教材的编写修订,坚持紧紧围绕全国高等学校药学类专业(本科)教育和人才培养目标要求,突出药学专业特色,以教育部新的药学教育纲要为基础,以国家执业药师资格准入标准为指导,按照卫生部等相关部门及行业用人要求,强调培养目标与用人要求相结合,在继承和巩固前六轮教材建设工作成果的基础上,不断创新

和发展,进一步提高教材的水平和质量。同时还特别注重学生的创新意识和实践能力培养,注重教材整体优化,提高教材的适应性和可读性,更好地满足教学的需要。

为了便于学生学习、教师授课,在做好传承的基础上,本轮教材在编写形式上有所创新,采用了“模块化编写”。教材各章开篇,以普通高等学校药学本科教学要求为标准编写“学习要求”,正文中根据课程、教材特点有选择性地增加“知识链接”“实例解析”“知识拓展”“小结”。为给希望进一步学习的学生提供阅读建议,部分教材在“小结”后增加了“选读材料”。

需要特别说明的是,全国高等学校药学专业第三届教材评审委员会成立于2001年,至今已10年,随着教育教学改革的发展和专家队伍的发展变化,根据教材建设工作的需要,在修订编写本轮规划教材之初,全国高等医药教材建设研究会、人民卫生出版社对第三届教材评审委员会进行了改选换届,成立了第四届教材评审委员会。无论新老评审委员,都为本轮教材工作做出了重要贡献,在此向他们表示衷心的感谢!

由于众多学术水平一流和教学经验丰富的专家教授都积极踊跃和严谨认真地参与本套教材的编写,从而使教材的质量得到不断完善和提高,并被广大师生所认同。在此我们对长期支持本套教材编写修订的专家和教师及同学们表示诚挚的感谢!

本轮教材出版后,各位教师、学生在使用过程中,如发现问题请反馈给我们,以便及时更正和修订完善。

全国高等医药教材建设研究会

人民卫生出版社

2011年5月

卫生部“十二五”规划教材 全国高等学校药学类专业 第七轮规划教材书目

序号	教材名称	主编	单位
1	药学导论(第3版)	毕开顺	沈阳药科大学
2	高等数学(第5版)	顾作林	河北医科大学
	高等数学学习指导与习题集(第2版)	王敏彦	河北医科大学
3	医药数理统计方法(第5版)	高祖新	中国药科大学
4	物理学(第6版)(配光盘)	武 宏	山东大学物理学院
	物理学学习指导与习题集(第2版)	武 宏	山东大学物理学院
5	物理化学(第7版)(配光盘)	李三鸣	沈阳药科大学
	物理化学学习指导与习题集(第3版)	李三鸣	沈阳药科大学
	物理化学实验指导(第2版)(双语)	崔黎丽	第二军医大学
6	无机化学(第6版)	张天蓝	北京大学药学院
		姜凤超	华中科技大学同济药学院
	无机化学学习指导与习题集(第3版)	姜凤超	华中科技大学同济药学院
7	分析化学(第7版)(配光盘)	李发美	沈阳药科大学
	分析化学学习指导与习题集(第3版)	赵怀清	沈阳药科大学
	分析化学实验指导(第3版)	赵怀清	沈阳药科大学
8	有机化学(第7版)	陆 涛	中国药科大学
	有机化学学习指导与习题集(第3版)	陆 涛	中国药科大学
9	人体解剖生理学(第6版)	岳利民	四川大学华西基础医学与法医学院
		崔慧先	河北医科大学
10	微生物学与免疫学(第7版)	沈关心	华中科技大学同济医学院
11	生物化学(第7版)	姚文兵	中国药科大学
12	药理学(第7版)	朱依淳	复旦大学药学院
		殷 明	上海交通大学药学院
	药理学学习指导与习题集(第2版)	程能能	复旦大学药学院
13	药物分析(第7版)	杭太俊	中国药科大学
	药物分析学习指导与习题集***	于治国	沈阳药科大学
	药物分析实验指导***	范国荣	第二军医大学
14	药用植物学(第6版)	张 浩	四川大学华西药学院
	药用植物学实践与学习指导***	黄宝康	第二军医大学

续表

序号	教材名称	主编	单位
15	生药学(第6版)	蔡少青	北京大学药学院
	生药学实验指导(第2版)	刘塔斯	湖南中医药大学
16	药物毒理学(第3版)	楼宜嘉	浙江大学药学院
17	临床药物治疗学(第3版)	姜远英	第二军医大学
18	药物化学(第7版)(配光盘)	尤启冬	中国药科大学
	药物化学学习指导与习题集(第3版)	孙铁民	沈阳药科大学
19	药剂学(第7版)	崔福德	沈阳药科大学
	药剂学学习指导与习题集(第2版)	王东凯	沈阳药科大学
	药剂学实验指导(第3版)	崔福德	沈阳药科大学
20	天然药物化学(第6版)	吴立军	沈阳药科大学
	天然药物化学习题集(第3版)	吴立军	沈阳药科大学
	天然药物化学实验指导(第3版)	吴立军	沈阳药科大学
21	中医学概论(第7版)	王 建	成都中医药大学
22	药事管理学(第5版)(配光盘)	杨世民	西安交通大学医学院
	药事管理学学习指导与习题集(第2版)	杨世民	西安交通大学医学院
23	药理学分子生物学(第4版)	张景海	沈阳药科大学
24	生物药剂学与药物动力学(第4版)	刘建平	中国药科大学
	生物药剂学与药物动力学学习指导与习题集(第2版)	李 高	华中科技大学同济药学院
25	药学英语(上、下册)(第4版)(配光盘)	史志祥	中国药科大学
	药学英语学习指导(第2版)	史志祥	中国药科大学
26	药物设计学(第2版)	徐文方	山东大学药学院
27	制药工程原理与设备(第2版)	王志祥	中国药科大学
28	生物技术制药(第2版)	王凤山	山东大学药学院
29	生物制药工艺学★	何建勇	沈阳药科大学
30	临床医学概论★★	于 锋	中国药科大学
31	波谱解析★★	孔令义	中国药科大学

★为第七轮未修订,直接沿用第六轮规划教材;★★为第七轮新编教材;★★★为第七轮新编配套教材。

全国高等学校药学专业第四届 教材评审委员会名单

顾 问

郑 虎 四川大学华西药学院

主任委员

毕开顺

副主任委员

姚文兵 朱家勇 张志荣

委 员 (以姓氏笔画为序)

王凤山	山东大学药学院
刘俊义	北京大学药学院
朱依淳	复旦大学药学院
朱家勇	广东药学院
毕开顺	沈阳药科大学
张志荣	四川大学华西药学院
张淑芳	中国执业药师协会
李 高	华中科技大学同济药学院
李元建	中南大学药学院
李勤耕	重庆医科大学
杨世民	西安交通大学医学院
杨晓红	吉林大学药学院
陆 涛	中国药科大学
陈 忠	浙江大学药学院
罗光明	江西中医学院
姚文兵	中国药科大学
姜远英	第二军医大学
曹德英	河北医科大学
黄 民	中山大学药学院
彭代银	安徽中医学院
潘卫三	沈阳药科大学

前 言

《无机化学学习指导与习题集》(第3版)是卫生部规划教材、全国高等医药教材建设研究会“十二五”规划教材、全国高等学校药学类专业第七轮规划教材《无机化学》(第6版)的配套教材。是依据药学类专业本科“无机化学教学大纲”的基本要求,本着为培养和提高学生的创新能力和逻辑思维能力,帮助学生更好的学习无机化学课程,达到既考查对知识的理解和运用又可培养学生各种能力的目的,编写《无机化学学习指导与习题集》。本书编写仍然遵循为《无机化学》(第6版)主干教材服务,紧扣主干教材的内容,力争做到教师好教、学生易学的基本原则。

与前几版相比,由于《无机化学》(第6版)改动幅度较大,作为配套教材,《无机化学学习指导与习题集》在许多方面都随之作了改变。具体情况如下:

1. 本书各章节编排顺序与《无机化学》(第6版)相同,并在书后附了大量的综合练习题试题,供读者选择试做。综合练习的题目是由各位编者从所在学校最近几年的《无机化学》考试试题中直接抽调出来的,更有利于读者掌握无机化学的基本要求和具体内容。

2. 本书针对药学专业学生使用,紧密联系药学实际,充分体现药学专业特色,从有利于教师教、学生自学的目的出发,在内容、习题的选择等方向尽量满足重点突出,难易恰当,紧密结合实际,适用性强等要求。

3. 本书每章由四个部分组成

(1) 基本要求:参考教学大纲,依据药学专业对无机化学知识的基本需求,针对每一章节内容提出掌握、熟悉和了解的具体要求。

(2) 学习要点:根据大纲要求,简明扼要地阐明本章基本内容基本要点、重点难点及易混淆、疏漏之处,并适当拓宽、增加了部分须提高的内容,力求使读者一目了然,起到提纲挈领的作用。

(3) 习题解答:是针对《无机化学》第6版各章习题的完整解答,并特别注意提出解题思路,以培养学生的科学思维方法,强化解题能力。

(4) 补充习题:为本书中分量最大的部分,除继续保留前两版的选择题(单项选择和多项选择)、填空题、判断题、简答题和计算题等题型外,考虑到对学生外语水平要求的提高,增加了部分英文习题。化学方程式配平题统一归在简答题中。所选择习题具有典型性、代表性、趣味性、实用性和普适性,力求帮助读者真正掌握无机化学的特点和研究方法,在科学思维方式上有所突破,真正做到既有丰富的想象力,善于进行发散性思维,对同一问题寻找不同的解法,又善于进行收敛性思维,做出最优化的选择。

本书不仅对于药学类专业学生的日常学习《无机化学》具有帮助和指导作用,对报考研究生也有较好的参考作用。也可以作为高等院校化学、药学、医学及检验等相关专业学生学习《无机化学》的参考书籍。

参加本书编写工作的是《无机化学》(第6版)的全体编写人员,也是长期工作在教学第一线的骨干教师。包括中山大学药学院刘德育(第一章),山西医科大学药学院毕小平(第三章),沈阳药科大学王国清(第五章),第二军医大学药学院仲维清(第七章、第八章),北京大学药学院苟宝迪(第二章),张天蓝(第四章、第六章),华中科技大学同济医学院药学院姜凤超(第九章)。全书由姜凤超负责统稿、修改和定稿。

感谢上述各校和人民卫生出版社有关领导在编写过程中给予的大力支持和帮助。

由于编者水平有限和时间仓促,难免有错误和疏漏,敬请各位同仁和读者不吝指教。

编者

2011年4月

目 录

第一章 原子结构.....	1
第二章 分子结构.....	15
第三章 溶解与沉淀.....	29
第四章 酸与碱.....	45
第五章 氧化 - 还原	56
第六章 配位化合物.....	72
第七章 s 区元素	83
第八章 d 区、ds 区和 f 区元素	93
第九章 p 区元素	114
综合练习题试题.....	144
综合练习题试题参考答案.....	194

【基本要求】

掌握：四个量子数的物理意义和它们的取值限制，量子数组合和轨道数的关系；基态原子核外电子的排布规律（Pauli 不相容原理、能量最低原理和 Hund 规则）；元素周期表中的周期、族、区的划分与原子核外电子排布的关系；根据原子的核外电子排布或价层电子组态确定该原子在周期表中的位置。

熟悉：原子轨道与波函数 ψ ，概率、概率密度 $|\psi|^2$ 与电子云；s、p、d 原子轨道的角度分布图和径向分布函数图的意义及特征；屏蔽效应和钻穿效应对轨道能级的影响；多电子原子的近似能级；原子的核外电子排布与元素性质周期性变化的关系；有效核电荷、原子半径、元素的电离能、电子亲和能及电负性的变化规律。

了解：氢原子的 Bohr 模型的假设、贡献及不足之处，基态、激发态和跃迁的概念，电子的波粒二象性，不确定原理，波动方程的意义，电子云的径向分布。

【学习要点】**一、氢原子结构的 Bohr 模型****（一）Bohr 模型建立的基础**

氢原子的发射光谱是不连续的线光谱。

普朗克能量量子化假设：能量像物质微粒一样是不连续的，能量包含着大量的微小分立的能量子 $\epsilon_0 = h\nu$ 。能量量子化是微观世界的一个极其重要的特征。

爱因斯坦的光子学说，光的能量 ϵ 是不连续的，光能的最小单位是光量子 ϵ_0 ，其值等于 $h\nu$ 。

（二）Bohr 模型

玻尔氢原子结构的基本假设：电子在处于某些定态的原子轨道上绕核作圆周运动；原子可由一种定态（能级 E_1 ）跃迁到另一种定态（能级 E_2 ），在此过程中吸收或发射辐射，辐射的频率可由 $h\nu = E_2 - E_1$ 决定；定态时，电子的轨道运动角动量 L 必须等于 $h/2\pi$ 的整数倍。

玻尔计算出氢原子定态的能量为 $E_n = -\frac{R_H}{n^2}$ ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$)，解释了氢原子光谱。但 Bohr 理论无法说明氢原子光谱细微构造形成的原因，也不能应用到多电子原子。

二、氢原子结构的量子力学模型**（一）微观粒子运动的基本特征**

1. 微观粒子的波粒二象性 德布罗意导出微观粒子（如电子、原子等）具有波动性的

de Broglie 关系式 $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$ (p 为粒子的动量， m 为质量， v 为粒子运动速度； λ 为微粒

波波长), 提出微观粒子具有波粒二象性。微观粒子的波动性和粒子性通过 Planck 常量 h 联系和统一起来。de Broglie 关系式分别被美国物理学家戴维逊 - 革末及英国汤姆逊的电子衍射实验所证实。

2. 概率波 玻恩从统计的角度解释了电子的这种波动性, 即衍射图像上, 亮条纹的地方电子出现的概率大, 暗条纹的地方电子出现的概率小。所以, 电子波是概率波, 空间任一点的波强度是和电子在该处出现的概率成正比。

3. 不确定原理 由于微观粒子的运动兼具波动性, 则可料想它不会同时具有确定的位置和动量。海森堡不确定原理指出, 具有波动性的粒子当某个坐标被确定得越精确, 则在这个方向上的动量(或速度)就越不确定, 反之亦然。用数学式表示为 $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h/4\pi$ (Δx 为坐标上粒子在 x 方向的位置误差, Δp_x 为动量在 x 方向的误差)。不确定原理进一步说明了微观粒子具有波粒二象性, 也否定了 Bohr 原子结构模型中核外电子运动具有固定轨道的说法。

(二) 波函数与量子数

1. Schrödinger 方程 描述微观粒子运动的量子力学波动方程, Schrödinger 方程中用波函数(Ψ)描述了电子的运动状态, $|\Psi|^2$ 表示在原子核外空间某处电子出现的概率密度, 即在该处单位体积中电子出现的概率。 $|\Psi|^2$ 的几何图形直观地表示电子概率密度的大小, 俗称电子云。在量子力学中, 原子轨道仅仅是波函数的代名词, 绝无经典力学中的轨道含义。 ψ (原子轨道)是空间坐标的函数, 可表示成 $\Psi(r, \theta, \varphi)$ 。

2. 四个量子数 Schrödinger 方程有无穷的解, 但只有满足一些量子化整数, 才能得到合理的解即有意义的波函数。这些整数分别被称为主量子数(n)、角量子数(l)、磁量子数(m)。当 n 、 l 和 m 的取值一定时, 一个合理的波函数 $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ 就确定了, 它代表一种确定的原子轨道。为了完整描述一个原子轨道上运动的电子, 还需要引入第 4 个量子数即自旋量子数 m_s 。

量子数的取值限制和它们的物理意义可从表 1-1 和表 1-2 说明。

表 1-1 量子数的取值和物理意义

名称	符号	取值	性质或物理意义
主量子数	n	正整数 (1, 2, 3, ...)	轨道能量(大小)
轨道角动量量子数	l	$<n$ (0 ~ $n-1$ 共 n 个)	轨道形状 ($l=0, 1, 2, 3$ 分别对应于 s, p, d, f 轨道)
磁量子数	m	$-l \sim +l$ 共 $2l+1$ 个	轨道空间取向
自旋量子数	m_s	$+1/2$ 或 $-1/2$	电子自旋方向

表 1-2 量子数和轨道数

主量子数 n	轨道角动量量子数 l	磁量子数 m	波函数 Ψ	同一电子层的轨道数 (n^2)	同一电子层容纳电子数 ($2n^2$)
1	0	0	Ψ_{1s}	1	2
2	0	0	Ψ_{2s}	4	8
	1	0	Ψ_{2p_z}		
		± 1	Ψ_{2p_x}, Ψ_{2p_y}		

续表

主量子数 n	轨道角动量 量子数 l	磁量子数 m	波函数 ψ	同一电子层的轨 道数(n^2)	同一电子 层容纳电 子数($2n^2$)
3	0	0	ψ_{3s}	9	18
	1	0	ψ_{3p_z}		
		± 1	ψ_{3p_x}, ψ_{3p_y}		
	2	0	$\psi_{3d_{z^2}}$		
		± 1	$\psi_{3d_{xz}}, \psi_{3d_{yz}}$		
		± 2	$\psi_{3d_{xy}}, \psi_{3d_{x^2-y^2}}$		

(三) 波函数的图形表示

波函数 ψ 和 ψ^2 将它们用图形表示出来, 对于了解原子的结构和性质, 原子之间形成化学键的性质均具有重要的意义。为了方便作图, 需要将 $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ 进行变量分离, 可写成函数 $R_{n,l}(r)$ 和 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 的积:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$R_{n,l}(r)$ 称为波函数的径向部分或径向波函数, 它是电子离核距离 r 的函数, 与 n 和 l 有关。 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 称为波函数的角度部分或角度波函数, 它是方位角 θ 和 φ 的函数, 与 l 和 m 有关, 而与 n 无关, 它体现了轨道的形状和空间取向。

1. 原子轨道的角度分布 s 轨道角度分布图是球形且只有正号。

p 轨道角度分布图是双波瓣图形, 俗称“哑铃”形, 每一波瓣是一个球体, 各有正、负号。三个 p 轨道分别在 x 轴、 y 轴和 z 轴方向上伸展。波函数值为零的坐标平面称为节面。p 轨道的电子云图形比相应的角度波函数图形瘦, 而且两个波瓣没有正负号。

d 轨道的角度分布图各有两个节面, 一般有四个橄榄形波瓣。 d_{z^2} 的图形很特殊, 负波瓣呈环状。 d_{xy} 、 d_{xz} 和 d_{yz} 的波瓣在坐标轴夹角 45° 方向上伸展, $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 在坐标轴上伸展, 共轴线的波瓣代数符号相同。电子云图形相应比较瘦且没有正负号的差别。

2. 原子轨道的径向分布函数图 原子轨道的径向分布函数表示电子在一个以原子核为球心, 在半径 r 处单位厚度的球壳内出现的概率: $D(r) = R_{n,l}^2(r) 4\pi r^2$, 电子云出现概率密度大的地方, $D(r)$ 有极大值, 但该处 $|\psi|^2$ 不一定极大。所以径向分布函数图真正反映了电子出现的概率与离核距离 r 的关系。

径向分布函数图有 $(n-l)$ 个峰, 每一个峰表示电子在距核 r 处出现的概率的一个极大值。 n 越大, 主峰距核越远, 电子离核的统计平均距离也越远, 原子半径也越大。 n 相同、 l 不同时, 峰数目不同, 但 l 越小, 主峰(最大峰)离核越远, 但最小峰离核越近, 即第一个峰钻得越深, 即轨道钻穿效应越大, 其钻入内层的能力次序为: $ns > np > nd > nf$, 而能量的次序则与此相反。两个原子轨道的 n 和 l 都不相同时, 外层电子也可能在内层出现。

三、多电子原子的结构

(一) 多电子原子轨道能级

多电子原子中某电子受其他电子的排斥, 抵消了部分核电荷对它的吸引, 称为屏蔽作用, 用屏蔽常数 σ 表示抵消掉的部分核电荷。电子的有效核电荷 Z' 是核电荷 Z 和屏蔽常数 σ 的差, $Z' = Z - \sigma$, 以 Z' 代替 Z , 近似计算电子的能量

$$E_n = -\frac{Z'^2}{n^2} \times 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

电子的能量与 n 、 Z 、 σ 有关。 n 越小, 能量越低; Z 越大, 能量越低; σ 越大, 能量越高。

1. 屏蔽效应与钻穿效应 屏蔽作用主要来自内层电子。当 l 相同时, n 越大, 电子层数越多, 外层电子受到的屏蔽作用越强, 轨道能级越高:

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < \dots$$

$$E_{2p} < E_{3p} < E_{4p} < \dots$$

...

n 相同时, l 越小, 径向分布函数 $D(r)$ 的峰越多, 钻穿能力越大, 电子在核附近出现的可能性越大, 受到的屏蔽就越弱, 能量就越低:

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

n 、 l 都不同时, 一般 n 越大, 轨道能级越高。但有时会出现反常现象, 比如 $E_{4s} < E_{3d}$, 称为能级交错。

2. 原子轨道近似能级图 鲍林根据光谱实验结果, 总结出多电子原子的原子轨道的近似能级顺序:

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3p} < E_{4s} < E_{3d} < E_{4p} < E_{5s} < E_{4d} < E_{5p} < E_{6s} < E_{4f} < E_{5d} < E_{6p} \dots$$

徐光宪用 $(n+0.7l)$ 估算原子轨道的能级, $n+0.7l$ 的第一位数字相同的能级并为一个能级组, 结果与 Pauling 原子轨道的近似能级顺序相同。

按能级的高低把原子轨道划分为若干能级组, 不同能级组的原子轨道之间能量差别大, 同一能级组内各能级之间能量差别小。能级组与近似能级顺序一致。 $(n+0.7l)$ 算法同样能预测能级组(表 1-3)。

Pauling 原子轨道的近似能级顺序仅仅表示了多电子原子中各原子轨道能量的近似高低, 并不是所有元素原子的能级高低都是固定不变的。

(二) 原子的核外电子排布

原子核外的电子排布又称为电子组态。基态原子的电子排布遵守三条规律。

1. Pauli 不相容原理 在同一原子中不可能具有四个量子数完全相同的 2 个电子。或者说一个原子轨道最多只能容纳自旋相反的两个电子。因此, 一个电子层中最多可以容纳 $2n^2$ 个电子。

2. 能量最低原理 基态原子电子排布时, 总是依据近似能级顺序, 先占据低能量轨道, 然后才排入高能量的轨道, 以使整个原子能量最低。

3. Hund 规则 电子在能量相同的轨道(简并轨道)上排布时, 总是尽可能以自旋相同的方向, 分占不同的轨道, 因为这样的排布方式总能量最低。因此, 简并轨道全充满、半充满或全空时, 体系属于能量最低的稳定状态。这个规律称为 Hund 规则的补充规定。

虽然电子填充先按近似能级顺序进行, 但在书写基态原子的电子组态时, 仍然按电子层排列书写。

为简化电子组态的书写, 把内层达到稳定的稀有气体电子组态的部分称为原子实, 用稀有气体元素符号加方括号表示。原子实写法还指明了元素的价层电子组态。价电子所处的电子层称为价层。化学反应中价电子的结构发生改变, 引起元素化合价的变化; 原子实部分的电子结构一般不改变。

离子的电子组态仿照原子电子组态的方式书写。

四、原子的电子组态与元素周期表

元素周期律是原子的电子组态随着核电荷的递增而呈现周期性变化的反映。

能级组的形成是元素划为周期的本质原因。元素所在的周期数等于该元素原子的电子层数,原子的最外层电子的主量子数代表该元素所在的周期数(表 1-3)。

表 1-3 能级组与周期

能级	$n+0.7l$	能级组	能级组能容最多电子数	对应周期	每个周期所含元素数
1s	1.0	1	2	1	2
2s	2.0	2	8	2	8
2p	2.7				
3s	3.0	3	8	3	8
3p	3.7				
4s	4.0	4	18	4	18
3d	4.4				
4p	4.7				
5s	5.0	5	18	5	18
4d	5.4				
5p	5.7				
6s	6.0	6	32	6	32
4f	6.1				
5d	6.4				
6p	6.7				
7s	7.0	7	32	7	32
5f	7.1				
6d	7.4				
7p	7.7				

原子的价层电子组态相似的元素排在同一列,称为族,包括主族和副族。主族元素原子除去最外层的电子,余下的“原子实”内各亚层都是电子充满状态。凡最后 1 个电子填入 ns 或 np 亚层上的,都是主族元素;价层电子的总数等于其族数。

副族元素除最外层电子外,次外层 d 电子及外数第三层 f 电子也可以部分或全部参加化学反应,这部分电子也是价层电子(表 1-4)。凡最后 1 个电子填入 $(n-1)d$ 或 $(n-2)f$ 亚层的都属于副族。 $\text{IIIB} \sim \text{VIIB}$ 族元素的价层电子总数等于其族数。 IB 、 IIB 族由于 $(n-1)d$ 亚层已经填满,所以最外层上电子数等于其族数。

表 1-4 价层电子组态与族、元素分区

价层电子组态	族	元素分区
ns^1 和 ns^2	IA 和 IIA (He 除外)	s 区 (He 除外)
$ns^2 np^{1-6}$	$\text{IIIA} \sim \text{VIIA}$, 0 (包括 He)	p 区 (包括 He)
$(n-1)d^{1-8} ns^2$ 或 $(n-1)d^9 ns^1$ 或 $(n-1)d^{10} ns^0$	$\text{IIIB} \sim \text{VIIB}$ 、 VIII B	d 区
$(n-1)d^{10} ns^{1-2}$	IB 和 IIB	ds 区
$(n-2)f^{0-14} (n-1)d^{0-2} ns^2$	IIIB (镧系和锕系元素)	f 区

过渡元素包括 d 区、ds 区和 f 区的元素，其中铜系和钢系称为内过渡元素。

元素的电子组态与它在周期表中的位置关系密切。图 1-1 列出了周期表中元素的族、区与价层电子组态的关系。一般可以根据元素的原子序数，写出该原子的电子组态并推断它在周期表中的位置，或者根据它在周期表中的位置，推知它的原子序数和电子组态，进而预测它的一些元素性质。

周期	I A (1)	II A (2)											0 (18)
1	1s												1s
2	2s		2p										
3	s 区 ns^{1-2}		III B (3)	IV B (4)	V B (5)	VI B (6)	VII B (7)	VIII (8) (9) (10)	I B (11)	II B (12)			
4			d 区 $(n-1)d^{1-9}ns^{1-2}$						ds 区 $(n-1)d^{10}ns^{1-2}$		p 区 ns^2np^{1-6}		
5													
6													
7													

周期		III B (3)
6	镧系	f 区 $(n-2)f^{0-14}(n-1)d^{0-1}ns^2$
7	锕系	

图 1-1 周期表中元素的族、区与价层电子组态

五、元素基本性质的周期性变化规律

原子结构和元素的基本性质有着内在的联系。

(一) 原子半径

原子半径是原子在分子或晶体中所表现的大小。原子半径的大小与所成键的类型(离子键、共价键、金属键)、键级、邻近原子的大小及配位数等有关。

同一周期从左到右，有效核电荷愈大，主族元素的原子半径逐渐减少，过渡元素原子半径缩小缓慢，内过渡元素有效核电荷变化不大，原子半径几乎不变。

同一主族从上到下，有效核电荷增加缓慢，而电子层数增加使得原子半径递增。

(二) 元素的电离能与电子亲和能

元素的第一电离能是气态的基态原子失去一个电子，变成气态的正一价离子所需要的最低能量。同一周期中，第一电离能从左到右逐渐增加，同一主族中，第一电离能从上到下逐渐减小。

气态的基态原子结合一个电子形成负一价气态离子所放出的能量，称为电子亲和能。卤族元素的原子结合电子放出能量较多，金属元素放出能量较少甚至吸收能量。

电离能、电子亲和能分别是孤立原子失去、结合电子能力的量度。

(三) 元素的电负性

元素电负性表示原子吸引成键电子的相对能力，电负性大者，原子在分子中吸引成键电子的能力强，反之就弱。

同一周期中，从左到右元素电负性递增；同一主族中，从上到下元素电负性递减。副族元素的电负性没有明显的变化规律。

金属元素的电负性一般小于 2，非金属元素的电负性一般大于 2。