

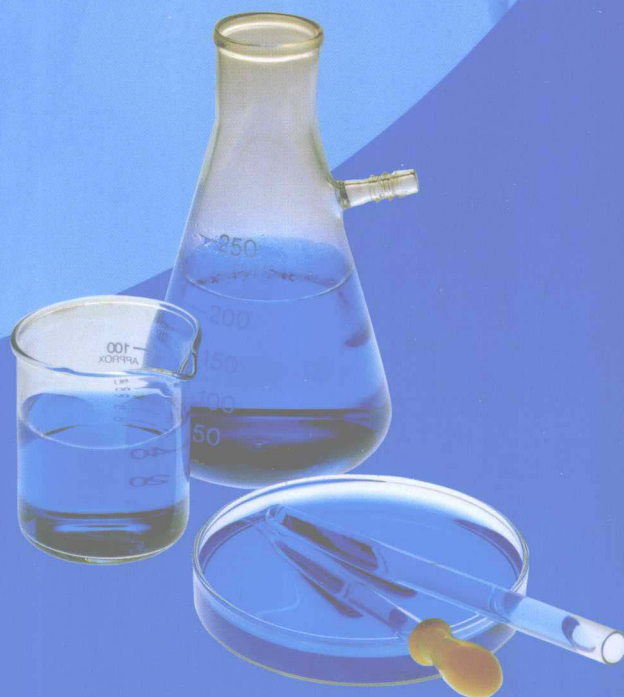


高职高专“十一五”规划教材
化学化工系列

无机化学

主 编 石建军

副主编 王 宾 井 波



国防科技大学出版社

高职高专“十一五”规划教材

化学化工系列

无机化学

主 编 石建军

副主编 王 宾 井 波

国防科技大学出版社

【内容简介】本书分为基础理论、元素化学和化学与社会三大部分,主要内容有原子结构和元素周期律、分子结构与晶体结构、化学热力学基础、化学动力学基础、化学平衡与平衡原理、电解质溶液理论、氧化还原反应和电化学理论、s 区和 p 区元素、d 区和 ds 区元素、化学与社会等。

本教材可作为高职高专化工、材料、环保、农林、食品、生物、卫检、制药等有关专业的无机化学教材。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学/石建军主编. —长沙:国防科技大学出版社,2009.3

(高职高专“十一五”规划教材·化学化工系列)

ISBN 978-7-81099-582-5

I. 无… II. 石… III. 无机化学—高等学校—教材 IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 182512 号

出版发行:国防科技大学出版社

网 址: <http://www.gfkdcbs.com>

责任编辑:文 慧 特约编辑:时虎平

印 刷 者:三河市骏杰印刷厂

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:14

字 数:349 千字

印 次:2009 年 2 月第 1 次印刷

定 价:22.00 元

高职高专“十一五”规划教材·化学化工系列

编审委员会

主 任 杜洪光 北京化工大学 教授

副主任 韩克飞 北京化工大学 副教授

王 涛 北京化工大学 副教授

委 员 (以姓氏笔画为序)

王 宾 王 琳 王 斌 井 波

石建军 邢宏龙 苏 萍 李入林

张立娟 周云山 周 凯 赵龙涛

姚同和 贾晓风 黄若峰

出版说明

高职高专教育作为我国高等教育的重要组成部分,承担着培养高素质技术、技能型人才的重任。近年来,在国家和社会的支持下,我国的高职高专教育取得了不小的成就,但随着我国经济的腾飞,高技能人才的缺乏越来越成为影响我国经济进一步快速健康发展的瓶颈。这一现状对于我国高职高专教育的改革和发展而言,既是挑战,更是机遇。

要加快高职高专教育改革的步伐,就必须对课程体系和教学模式等问题进行探索。在这个过程中,教材的建设与改革无疑起着至关重要的基础性作用,高质量的教材是培养高素质人才的保证。高职高专教材作为体现高职高专教育特色的知识载体和教学的基本工具,直接关系到高职高专教育能否为社会培养并输送符合要求的高技能人才。

为促进高职高专教育的发展,加强教材建设,教育部在《关于全面提高高等职业教育教学质量的若干意见》中,提出了“重点建设好3 000种左右国家规划教材”的建议和要求,并对高职高专教材的修订提出了一定的标准。为了顺应当前我国高职高专教育的发展潮流,推动高职高专教材的建设,我们精心组织了一批具有丰富教学和科研经验的人员成立了高职高专“十一五”规划教材编审委员会。

编审委员会依据教育部高教司制定的《高职高专教育基础课程教学基本要求》和《高职高专教育专业人才培养目标及规格》,调研了百余所具有代表性的高等职业技术学院和高等专科学校,广泛而深入地了解了高职高专的专业和课程设置,系统地研究了课程的体系结构,同时充分汲取各院校在探索培养应用型人才方面取得的成功经验,并在教材出版的各个环节设置专业的审定人员进行严格审查,从而确保了整套教材“突出行业需求,突出职业的核心能力”的特色。

本套教材的编写遵循以下原则:

- (1) 成立教材编审委员会,由编审委员会进行教材的规划与评审。
- (2) 按照人才培养方案以及教学大纲的需要,严格遵循高职高专院校各学科的专业规范,同时最大程度地体现高职高专教育的特点及时代发展的要求。因此,本套教材非常注重培养学生的实践技能,力避传统教材“全而深”的教学模式,将“教、学、做”有机地融为一体,在教给学生知识的同时,强化了对学生实际操作能力的培养。
- (3) 教材的定位更加强调“以就业为导向”,因此也更为科学。教育部对我国的高职高专教育提出了“以应用为目的,以必需、够用为度”的原则。根据这一原则,本套教材在编写过程中,力求从实际应用的需要出发,尽量减少枯燥、实用性不强的理论灌输,充分体现出“以行业为导向,以能力为本,以学生为中心”的风格,从而使本套教材更具实用性和前瞻性,与就业市场结合也更为紧密。
- (4) 采用“以案例导入教学”的编写模式。本套教材力图突破陈旧的教育理念,在讲解的过程中,援引大量鲜明实用的案例进行分析,紧密结合实际,以达到编写实训教材的

目标。这些精心设计的案例不但可以方便教师授课,同时又可以启发学生思考,加快对学生实践能力的培养,改革人才的培养模式。

本套教材涵盖了公共基础课系列、物流管理系列、计算机系列、财经管理系列、电子信息系列、机械系列和化学化工系列的主要课程。目前已经规划的教材系列名称如下:

公共基础课系列

- 公共基础课

计算机系列

- 公共基础课
- 计算机专业基础课
- 计算机网络技术专业
- 计算机软件技术专业
- 计算机应用技术专业

电子信息系列

- 公共基础课
- 应用电子技术专业
- 通信专业
- 电气自动化专业

化学化工系列

- 化学基础课

物流管理系列

- 物流管理专业

财经管理系列

- 工商管理专业
- 财务会计专业
- 经济贸易专业
- 财政金融专业
- 市场营销专业

机械系列

- 机械基础课
- 机械设计与制造专业
- 数控技术专业
- 模具设计与制造专业
- 机电一体化专业

对于教材出版及使用过程中遇到的各种问题,欢迎您通过电子邮件及时与我们取得联系(联系方式详见“教师服务登记表”)。同时,我们希望有更多经验丰富的教师加入到我们的行列当中,编写出更多符合高职高专教学需要的高质量教材,为我国的高职高专教育做出积极的贡献。

高职高专“十一五”规划教材编审委员会

前 言

无机化学是研究无机物质的组成、性质、结构和反应的科学,主要包括化学的基本原理、化学元素的性质和相关的化学反应等内容。无机化学是一门实践性很强的学科,在培养化学化工以及相关专业学生及人员的动手能力、应用能力和创新能力方面,起着重要的作用。

本教材是本着教育部有关高职高专“十一五”规划教材建设的精神,按照 2006 年全国高等职业教育基础化学类教材改革研讨会上确定的《无机化学基础教学大纲》编写而成的。本教材在编写过程中充分体现了高等职业技术教育的特色,精选并优化了适合高职高专无机化学教学的基础内容,既突出重点和难点,又力求反映最新的科技成果和研究动态,在“化学与社会”的专题章节中探讨了无机化学领域的前沿研究与应用情况。教材中选编了“必需、够用”的理论内容,且以习题的形式与实践密切联系,满足了职业岗位对知识、能力结构的要求。

本书可分为基础理论、元素化学和化学与社会三部分,主要内容包括原子结构和元素周期律、分子结构与晶体结构、化学热力学基础、化学动力学基础、化学平衡与平衡原理、电解质溶液理论、氧化还原反应和电化学理论、s 区和 p 区元素、d 区和 ds 区元素、化学与社会等。另外,本书在各章节的相应位置设置了一定量的思考题,可供课堂讨论和自学,以帮助学生加深理解和熟练掌握课程内容。

本书由石建军担任主编,王宾、井波担任副主编。其中,王宾编写第一章、第二章和第七章,石建军编写第三章、第四章、第八章、第九章和第十章,井波编写第五章和第六章,杨忠连编写附录并绘制了部分插图,全书由石建军统稿。

由于编者水平有限,加之编写时间仓促,书中难免有疏漏之处,恳请广大同仁和读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 原子结构和元素周期律	1
第一节 原子的组成与核外电子排布	1
第二节 元素周期律与元素周期表	7
第三节 元素基本性质的周期性	12
习题	15
第二章 分子结构与晶体结构	17
第一节 离子键理论和离子晶体	17
第二节 共价键理论	21
第三节 分子间力和氢键	30
第四节 分子晶体和原子晶体	34
第五节 金属键和金属晶体	35
第六节 离子的极化	39
习题	42
第三章 化学热力学基础	43
第一节 热力学基本概念	43
第二节 热力学第一定律	48
第三节 热化学	50
第四节 化学反应的方向与限度	54
习题	59
第四章 化学动力学基础	60
第一节 化学反应速率及其表示方法	60
第二节 化学反应速率理论	62
第三节 影响化学反应速率的因素	64
习题	69
第五章 化学平衡与平衡原理	71
第一节 化学反应的等温方程式和标准平衡常数	71
第二节 化学平衡移动	73
第三节 有关平衡常数的计算	74
第四节 酸碱平衡	76
第五节 配位平衡	79
第六节 沉淀-溶解平衡	82
习题	85

第六章 电解质溶液理论	87
第一节 电解质概述	87
第二节 弱酸、弱碱的电离平衡及相关计算	89
第三节 水的电离和溶液的 pH 值	93
第四节 盐类的水解	94
习题	99
第七章 氧化还原反应和电化学理论	100
第一节 氧化还原的基本概念	100
第二节 氧化还原反应的配平	101
第三节 原电池与电解池	102
第四节 金属的腐蚀与防腐	107
习题	109
第八章 s 区和 p 区元素	111
第一节 元素简介	111
第二节 s 区元素	112
第三节 卤素及其化合物	118
第四节 氧族元素及其化合物	124
第五节 氮族元素及其化合物	131
第六节 碳族元素及其化合物	137
第七节 硼族元素及其化合物	142
第八节 稀有气体	145
第九节 常见阴离子的鉴定	146
习题	147
第九章 d 区和 ds 区元素	148
第一节 d 区和 ds 区元素的通性	148
第二节 d 区元素	150
第三节 稀土金属	155
第四节 ds 区元素	157
第五节 常见阳离子的鉴定方法	162
习题	167
第十章 化学与社会	168
第一节 无机非金属材料	168
第二节 生物无机化学	174
第三节 无机纳米材料	177
第四节 环境与化学	179
第五节 能源与化学	185
第六节 绿色化学与清洁生产	195

附录	199
附录一 一些重要的物理常数	199
附录二 某些气体的定压热容与温度的关系	199
附录三 某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵及 摩尔定压热容	200
附录四 常见弱酸和弱碱的解离平衡常数	204
附录五 常见配离子的稳定常数和不稳定常数	206
附录六 常见难溶和微溶电解质的溶度积常数	206
附录七 25 °C 时在水溶液中一些电极的标准电极电势 $E^{\ominus}$	208
参考文献	210
元素周期表	

第一章 原子结构和元素周期律

世界是由物质组成的。不同的物质表现出不同的物理、化学性质,这些性质跟它们的微观结构有着密切的关系。物质的结构和性质的关系是化学中的一个基本问题。本章将介绍原子结构的初步知识,探讨原子结构和原子半径、元素的电离能、电子亲和能、电负性之间的关系及其周期变化规律。

第一节 原子的组成与核外电子排布

一、原子的组成

在 20 世纪 30 年代,人们已经认识到原子是由处于原子中心的带正电荷的原子核和核外带负电荷的电子构成的。由于原子核跟核外电子的电量相同,电性相反,所以原子呈电中性。原子很小,半径约为 10^{-10} m;原子核更小,它的体积约为原子体积的 $1/10^{12}$ 。如果把原子比喻成一座庞大的体育场,则原子核只相当于体育场中央的一只蚂蚁。因此原子内部有相当大的空间,电子就在这个空间内绕着原子核作高速运动。

1. 原子核

根据对天然放射元素的研究发现,原子核是由质子和中子构成的。一个质子带一个单位的正电荷,中子不带电荷,所以原子核的电荷数是由原子核内质子数决定的;又因一个电子带一个单位负电荷,所以核内质子数等于核外电子数。用符号 Z 表示核电荷数,则

$$\text{核电荷数}(Z) = \text{核内质子数} = \text{核外电子数}$$

质子的质量是 1.6726×10^{-27} kg,相对质量是 1.007;中子的质量是 1.6748×10^{-27} kg,相对质量是 1.008;电子的质量是质子质量的 $1/1836$,相对质量为 0.00055。原子的质量是质子、中子、电子的质量之和。如果忽略电子的质量,再把质子、中子的相对质量取近似整数 1,则原子的相对质量在数值上近似等于质子数与中子数的和。化学上把原子中质子数与中子数的和称为原子质量数,用符号 A 表示,若中子数用符号 N 表示,则

$$\text{原子质量数}(A) = \text{质子数}(Z) + \text{中子数}(N)$$

如果用 X 表示一个原子,则 ${}_Z^AX$ 可以表示一个原子的构成。构成原子的粒子之间的关系可表示为

$$\text{原子} {}_Z^AX \begin{cases} \text{原子核} \begin{cases} \text{质子 } Z \text{ 个} \\ \text{中子 } (A-Z) \text{ 个} \end{cases} \\ \text{核外电子 } Z \text{ 个} \end{cases}$$

因此,只要知道 ${}_Z^AX$,便可知构成原子的各种微粒数,如在 ${}_{11}^{23}\text{Na}$ 中,有 11 个质子,11 个电

子, $(23-11)$ 个中子。

2. 同位素

元素是具有相同核电荷数(即质子数)的同一类原子的总称。也就是说,同种元素的原子的质子数是相同的,但通过近代科学研究发现,它们的中子数不一定相同。如氢元素有三种原子,它们的构成和名称见表 1-1。

表 1-1 氢的同位素

同位素	${}^1_1\text{H}$	${}^2_1\text{H}$	${}^3_1\text{H}$
原子名称	氕	氘	氚
俗称	普通氢	重氢	超重氢
原子符号	H	D	T
质子数	1	1	1
中子数	0	1	2

这三种原子的质子数均为 1,都是氢元素,用符号 H 表示。这种具有相同质子数而中子数不同的同一种元素的多种原子互称同位素,如氕称氘、氚为同位素,氘、氚也称氕为同位素。同位素的质子数相同,化学性质也几乎相同,所以质子数是区别不同元素的根据。

几乎所有的元素都有同位素,少则几种,多则十几种。在天然存在的某种元素里,不论是游离态还是化合态,各种同位素的原子所占的该元素总原子数的百分比一般是不变的,这个百分比叫做“丰度”。通常所说的某种元素的相对原子质量,是按照各种天然同位素原子的相对原子质量和丰度计算出来的平均值,如氯元素有 ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ 、 ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ 两种天然同位素,通过以下数据可计算出氯原子的相对原子质量:

同位素	相对原子质量	丰度
${}^{35}_{17}\text{Cl}$	34.969	75.77%
${}^{37}_{17}\text{Cl}$	36.966	24.23%

天然氯元素的平均相对原子质量为

$$34.969 \times 75.77\% + 36.966 \times 24.23\% = 35.45$$

同理,根据同位素的原子质量数,可以计算出该元素的近似相对原子质量。

在自然界中存在的各种同位素共有三百多种,而人造同位素则达一千五百多种。这些同位素有的是稳定的,称为稳定同位素;有的同位素的原子核不稳定,会自发放射出射线,称为放射性同位素。随着科学技术的发展,同位素的应用日益广泛,如氢的同位素氘、氚是制造氢弹的原料;铀的同位素 ${}^{235}_{92}\text{U}$ 是制造原子弹的材料和核反应堆的燃料;碳有 ${}^{12}_6\text{C}$ 、 ${}^{13}_6\text{C}$ 、 ${}^{14}_6\text{C}$ 等几种同位素,其中 ${}^{12}_6\text{C}$ 质量的 $1/12$ 作为相对原子质量的基准, ${}^{14}_6\text{C}$ 用于在考古中测定文物的年代。

二、原子轨道

为了研究电子等微观粒子的运动规律,首先必须解决如何描述微观粒子的运动状态的问题。由于电磁波可用波函数 Ψ 来描述,而量子力学从微观粒子具有波粒二相性出发,认为微粒运动状态也可以用波函数来描述。微观粒子是在三维空间中运动的,因此它的运动状态必须用三维空间伸展的波来描述,也就是说,这种波函数是空间坐标 (x, y, z) 的函数,表示为 $\Psi(x, y, z)$ 。

1926年,奥地利物理学家薛定谔(E·Schrodinger,1887—1961)根据德布罗意关于物质波的观点,利用经典光波动的运动方程提出了描述微观粒子运动的薛定谔方程,被称为量子力学的基本方程,它是一个二阶偏微分方程,波函数即可通过解此方程求得。

波函数 Ψ 是量子力学中描述核外电子在空间运动状态的数学函数式,即一定的波函数表示电子的一种运动状态,这种运动状态由于历史的原因被人们称为原子轨道。但是,这里的原子轨道的含义不同于宏观物体的运动轨道,也不同于玻尔所说的(圆形)固定轨道,它指的是电子的一种空间运动状态,可以理解为电子在原子核外运动的某个空间范围。为了避免与经典力学中的玻尔轨道相混淆,原子轨道又被称为原子轨函(原子轨道函数之意),亦即波函数的空间图像就是原子轨道,原子轨道的数学表示式就是波函数。为此,原子轨道与波函数常作同义词混用。

波函数的意义有如下三个方面:

- (1)波函数 Ψ 是描述核外电子运动状态的数学函数式;
- (2)每个波函数 Ψ 都具有对应的能量 E ;
- (3)波函数绝对值的平方 $|\Psi|^2$ 表示电子在核外空间某处单位体积内出现的概率,即概率密度。

波函数 Ψ 是一个与坐标有关的量,解薛定谔方程时,为了方便起见,将直角坐标变换为球坐标。在直角坐标系中的空间任一点可以用 (x, y, z) 来描述,在球坐标中的这一点也可以用 (r, θ, Φ) 来描述。 Ψ 原是直角坐标的函数 $\Psi(x, y, z)$,经变换后,则成为球坐标的函数 $\Psi(r, \theta, \Phi)$ 。利用数学上的分离变量法,可将 $\Psi(r, \theta, \Phi)$ 表示成 $R(r)$ 和 $Y(\theta, \Phi)$ 两部分,即

$$\Psi(r, \theta, \Phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \Phi) \quad (1-1)$$

$R(r)$ 只随电子离核距离 r 而变化,称为波函数的径向部分。它表明 θ, Φ 一定时波函数随 r 变化的关系。 $Y(\theta, \Phi)$ 随角度 θ, Φ 而变化,称为波函数的角度部分。它表明 r 一定时波函数随 θ, Φ 变化的关系。

将波函数 Ψ 的角度分布部分 Y 随 θ, Φ 变化作图,所得的图像就称为原子轨道的角度分布图,其剖面图如图 1-1(a)所示。

原子轨道的角度分布图表示的是原子轨道的形状及其在空间的伸展方向。图中的“+”、“-”号不是表示正、负电荷,而是表示 Y 值是正值还是负值,或者说表示原子轨道角度分布图形的对称关系,符号相同表示对称性相同;符号相反,表示对称性不同或反对称。

三、电子云

对于宏观物体,可以用经典力学来描述,如火车在轨道上奔驰,人造卫星可以按一定轨道围绕地球运行等,都可以根据一定的数据计算或测出它们在某一时刻的位置和速度,并描绘出它们的运动轨迹。原子核外电子的运动规律是否和宏观运动的物体一样呢?由于电子是一个质量很小的微粒,又在原子这么小的空间内作高速运动,它的运动是不遵循经典力学规律的,必须用 20 世纪初创立的量子力学理论来描述。现已证明,电子在核外空间所处的位置及运动速度不能同时准确地确定,也就是不能描绘出它的运动轨迹。在量子力学中可以采用统计的方法来描述电子的运动,即对一个电子的多次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区域出现机会的多少,从而得到它的运动规律。

波函数没有明确直观的物理意义,它只是描述原子核外电子运动状态的数学函数式。但如前所述,波函数绝对值的平方 $|\Psi|^2$ 有明确的物理意义,它表示核外空间某处电子出现的概率密度。概率是指在原子核外某一范围内电子出现的机会;概率密度是指原子核外单位体积中电子出现的概率。概率和概率密度的关系类似于质量和密度的关系。

当用小黑点的密疏来表示 $|\Psi|^2$ 大小的图像时,黑点密的地方表示 $|\Psi|^2$ 大,黑点疏的地方表示 $|\Psi|^2$ 小。这些小黑点像一层带有负电荷的云雾包围着原子核,形象地被称为电子云,也可以说,电子云就是用密疏不同的黑点表示概率密度 $|\Psi|^2$ 的图像。实际上,除s电子云(球形)外,要完整地用一个图形同时表达 $|\Psi|^2$ 随 r, θ, Φ 的变化也是比较困难的,所以电子云的图像常常也是分别从径向分布和角度分布两方面去描述的。

电子云的角度分布图是通过将 $|\Psi|^2$ 的角度分布部分,即 $|Y|^2$ 随 θ, Φ 的变化作图而得到的(空间)图像,它形象地显示出在原子核不同角度与电子出现的概率密度大小的关系。图1-1(b)是电子云的角度分布剖面图。电子云的角度分布剖面图与相应的原子轨道角度分布剖面图基本相似,但有以下不同之处:原子轨道角度分布图带有正、负号,而电子云的角度分布图均为正值(习惯不标出正号);电子云的角度分布图比相应的原子轨道角度分布要“瘦”些,这是因为Y值一般是小于1的,所以 $|Y|^2$ 的值就更小些。

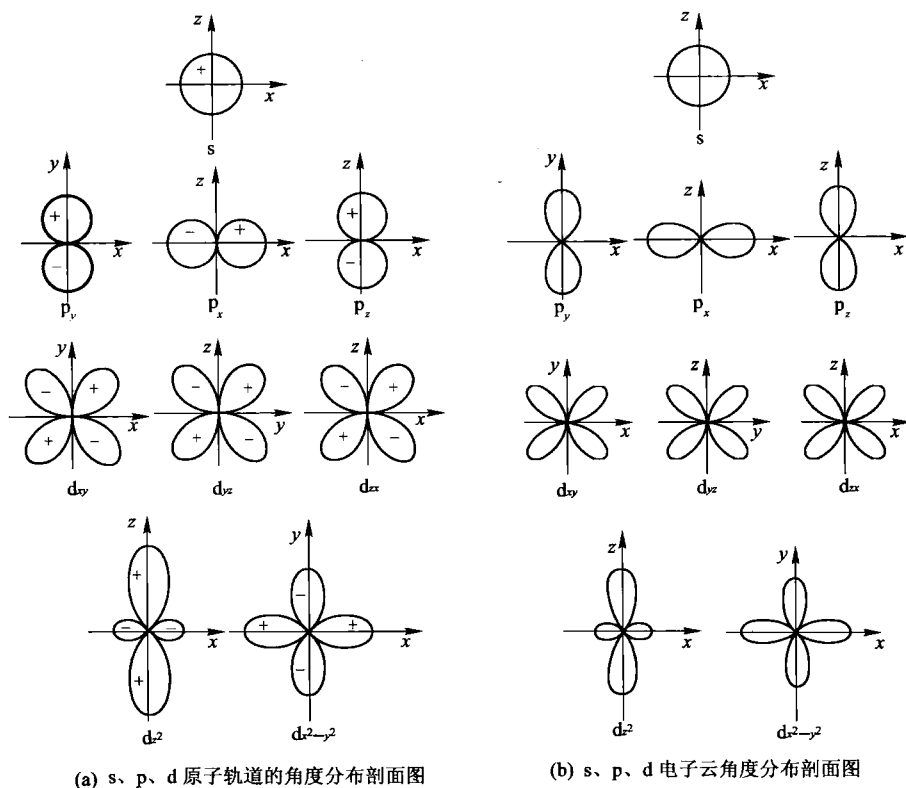


图 1-1 原子轨道和电子云角度分布剖面图

思考题 1-1 波函数角度分布图上的正、负号有什么含义?

四、四种量子数

要描述原子中各电子的运动状态(如电子所在的原子轨道离核远近、形状、方位等),需要引入三种量子数,这三种量子数分别是主量子数、角量子数、磁量子数。原子轨道便是三种量子数都有确定值的波函数 Ψ 。解薛定鄂方程只需引入三种量子数,就可确定出原子轨道的波函数表达式。但根据实验和理论的进一步研究表明,电子还做自旋运动,因此,还需要第四种量子数自旋量子数来描述电子的自旋状态。这四种量子数对描述核外电子的运动状态,确定原子中电子的能量、原子轨道的形状和伸展方向等都是非常重要的。在此仅对四种量子数及其意义进行简单的介绍。

1. 主量子数 n

主量子数 n 描述了电子离核的平均距离,即电子在核外空间出现概率最大处离核的远近,或者说 n 决定电子层数。 n 数值越小,电子离核的平均距离越近。 n 相同的电子称为同层电子。 n 的取值为自然数 $1, 2, 3, 4, \dots$ 。

n 也是决定电子能量高低的主要因素, n 值越大,电子的能量越高。在光谱学上常用大写拉丁字母代表电子层数,对应关系如下:

n	1	2	3	4	5	6	7
电子层	K	L	M	N	O	P	Q

2. 角量子数 l

角量子数 l 表示原子轨道(或电子云)的形状,也表示同一电子层中具有不同形状的分层(亚层)。 l 的取值为 $0, 1, 2, \dots, (n-1)$, 即为从 0 到 $(n-1)$ 的正整数。角量子数 l 与电子能级对应关系如下:

l	0	1	2	3	4
分层	s	p	d	f	g

3. 磁量子数 m

磁量子数 m 决定原子轨道在空间的伸展方向。 m 的取值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 共 $(2l+1)$ 个取值,即原子轨道共有 $(2l+1)$ 个空间取向。通常把电子层、电子亚层和空间取向已确定(即 n, l, m 都确定)的运动状态称为原子轨道。s 亚层($l=0$)有 1 个原子轨道(对应 $m=0$); p 亚层($l=1$)有 3 个原子轨道(对应 $m=0, +1, -1$); d 亚层($l=2$)有 5 个原子轨道(对应 $m=0, +1, -1, +2, -2$),依此类推。

原子轨道与 3 个量子数的关系见表 1-2。

表 1-2 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	...	$0, \dots, (n-1)$	亚层(形状)不同
m	0	0	$0, \pm 1$	0	$0, \pm 1$	$0, \pm 1, \pm 2$	...	$0, \dots, \pm l$	空间取向不同
轨道名称	1s	2s	2p	3s	3p	3d	...	$ns, np, nd, \dots$	
轨道数	1	1	3	1	3	5	...	$1, 3, 5, 7, \dots$	
轨道总数	1	$1+3=4$		$1+3+5=9$			...		

可见,每一个电子层中,原子轨道的总数为 n^2 。

4. 自旋量子数 m_s

原子中电子不仅绕核旋转,而且还作自旋运动。电子的自旋可有两个相反的方向,所以自旋量子数 m_s 只有 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 两个值。通常可用向上和向下的箭头(“ $\uparrow$ ”和“ $\downarrow$ ”)来表示电子的两种自旋状态。若两个电子的自旋状态相同,就叫做自旋平行,不相同则叫做自旋反平行。

五、多电子原子结构

多电子原子指原子核外电子数大于 1 的原子(即除 H 以外的其他元素的原子)。在多电子原子结构中,核外电子是如何分布的呢? 要了解多电子中电子分布的规律,首先要知道原子能级的相对高低。原子轨道能级的相对高低是根据光谱实验归纳得到的。H 原子轨道的能量取决于主量子数 n , 在多电子原子中,轨道的能量除取决于主量子数 n 外,还与角量子数 l 有关,总规律如下:

(1) 当 n 不同而 l 相同时,其能量关系为 $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$, 也就是说原子轨道的能量随电子层数的增加而增大。

(2) 当 n 相同而 l 不同时,其能量关系为 $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ 。

(3) 当 n 和 l 均不同时,有可能出现能级交错现象,如在某些元素中 $E_{4s} < E_{3d}$, $E_{6s} < E_{4f}$ 。

(4) 当 n 和 l 均相同时,原子轨道能量相等,这样的轨道称为等价轨道,如 2p 亚层中的 3 个轨道(分别为 $2p_x, 2p_y, 2p_z$)虽然空间取向不同(相互垂直),但因为它们的 n 和 l 均相同($n=2, l=1$),因而是等价轨道;同理,3d 亚层的 5 个取向不同的轨道($3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{zx}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$)也是等价轨道。也就是说,只有 n 和 l 影响轨道能量,而磁量子数 m 和自旋量子数 m_s 不影响轨道的能量。

如果用图示法把轨道能级的相对高低近似地表示出来,就得到原子轨道的能级图。图 1-2 为鲍林近似能级图。

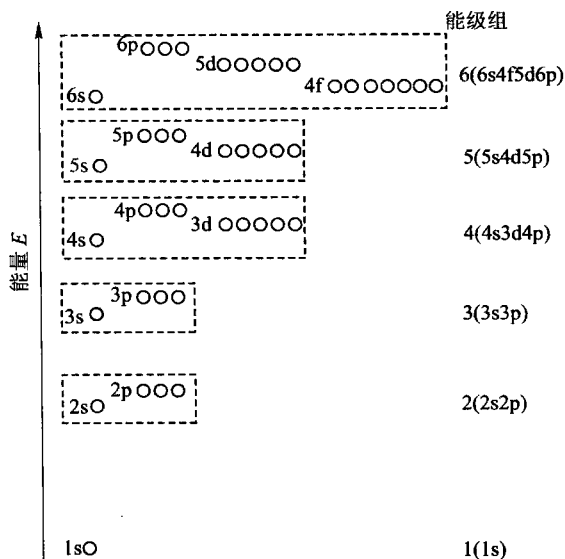


图 1-2 鲍林近似能级图

图中每一个小圆圈代表一个原子轨道,小圆圈的位置的高低表示轨道能量的相对高低(并非真实比例)。图中还根据各轨道能量的相互接近程度,将原子轨道分为若干能级组。图中每一个虚线方框内的原子轨道因能量较为接近而构成一个能级组。需要注意的是,鲍林近似能级图表示的是同一个原子中各轨道能量的相对高低,用它来比较不同元素的原子轨道能量的高低是没有实际意义的。

思考题 1-2 电子层(主层)、电子亚层(分层)、主能层、能级、能级组等概念有什么联系和区别?

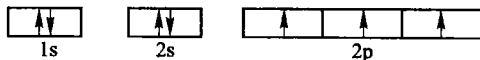
六、原子核外电子的排布

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三个原则:

(1)泡利不相容原理。1925年,年仅25岁的美籍奥地利科学家泡利(W. Pauli)提出一个重要的原理——泡利不相容原理,即一个原子中,任何两个电子的4个量子数不能完全相同。泡利不相容原理被称为量子力学的主要支柱之一,是自然界的基本定律,它使当时所知的许多有关原子结构的知识变得条理化。根据这个原理,每个原子轨道最多只能容纳2个自旋相反的电子。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。

(2)能量最低原理。在不违背泡利不相容原理的前提下,核外电子总是尽量先占有能量最低的轨道,只有当能量最低的轨道被占满后,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。

(3)洪特规则。1925年德国理论物理学家洪特(F. Hund)从光谱实验中总结出一条规律,叫做最多轨道规则,也称为洪特规则,即在能量相等的轨道(等价轨道或简并轨道,如3个p轨道,5个d轨道,7个f轨道)上分布的电子,将尽可能分占不同的轨道,而且自旋方向相同。这样分布时,原子的能量较低,体系较稳定。例如,氮原子($1s^2 2s^2 2p^3$)中的7个电子在轨道中的分布情况为



另外,作为洪特规则的特例,等价轨道的全充满(p^6 、 d^{10} 、 f^{14})、半充满(p^3 、 d^5 、 f^7)和全空(p^0 、 d^0 、 f^0)状态一般比较稳定,如 $_{29}\text{Cu}$ 的电子分布式不是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$,而是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$; $_{24}\text{Cr}$ 的电子分布式不是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$,而是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 。此外, $_{79}\text{Au}$ 、 $_{42}\text{Mo}$ 、 $_{64}\text{Gd}$ 、 $_{96}\text{Cm}$ 、 $_{47}\text{Ag}$ 也有类似情况。

第二节 元素周期律与元素周期表

一、元素周期表

元素性质(原子半径、电离能、电负性等)随原子序数的递增而呈周期性变化的规律叫做元素周期律。根据元素周期律,把已知的一百多种元素中电子层数相同的各种元