

高等学校教学用书

近代化学基础

学习指导

鲁厚芳 高峻 何菁萍 等编



化学工业出版社

高等学校教学用书

近代化学基础学习指导

鲁厚芳 高 峻 何菁萍 等编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是针对普通高等教育“十一五”国家级规划教材“近代化学基础”(上、下册)编写的学习指导。

全书共分 29 章, 每章包括: 基本要求、内容概要、同步例题、习题选解、思考题和自我检测题, 思考题和自我检测题均给出了解题思路或参考答案。内容涉及物质结构、化学反应原理、化学平衡、化学分析、结构表征、元素化学、配位化学、有机化学、金属有机化合物、簇状化合物等。

本书可作为高等院校化工、材料、轻纺、食品、环境工程、制药、生物工程等专业的化学基础辅导教材或考研参考书, 也可供其他专业学生及广大读者选用。

图书在版编目 (CIP) 数据

近代化学基础学习指导/鲁厚芳等编. —北京: 化学工业出版社, 2008. 5
高等学校教学用书
ISBN 978-7-122-02677-4

I. 近… II. 鲁… III. 化学-高等学校-教学参考资料
IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 057979 号

责任编辑: 宋林青 徐雅妮
责任校对: 徐贞珍

文字编辑: 李锦侠
装帧设计: 史利平

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: 化学工业出版社印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张 16 3/4 字数 438 千字 2008 年 7 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: 29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

《近代化学基础》是根据工科基础化学课程新体系编写的教材。该书将四大化学融于一体，起点高，改革力度大，但对于刚上大学的学生在学习本课程时会有一定的难度，常常表现出对基本概念、化学原理难以理解，对定理公式的使用条件、化合物的结构与性质的关系、化学反应历程等难以掌握；甚至提不出问题，完成习题困难者大有人在。教材限于篇幅等诸多原因，又不可能给出更多的实例帮助学生解惑。因而加强学习指导是教学中的一个重要环节。本书通过不同的形式，从不同的角度引导学生加深对化学原理、基本概念的理解，通过各种题目对教材中的相关问题进行分析、引申、补充，帮助学生提高应用基础知识来分析和解决问题的能力。

本书与四川大学主编的普通高等教育“十五”国家级规划教材“近代化学基础”（第二版）配套，按章编写，内容包括：基本要求、内容概要、同步例题、习题选解、思考题和自我检测题等。基本要求部分概述了每章的学习要求，指出了学习重点和难点；精选了典型的同步例题，突出每章的基本要求和学习重点，对学习难点解疑释惑；习题选解对教材中难度较大的习题进行了分析解答；思考题是本书的主体，主要是为了开拓学生的视野，扩大知识面，不少题目来源于学生学习时常出的错误和答疑中的问题。自我检测题可满足自我检测的需要。每章最后都给出了思考题和自我检测题的解答或简要说明，供参考。

本书所选题目涉及面广，具有代表性，通过练习可以帮助学生掌握基本概念，弄清基本原理，提高运用能力，并培养科学的思维方法。

应当强调的是本书的内容概要不可能对教材作详尽的阐述，仅是学习时的引导，因此希望读者切不可将教材束之高阁，舍本逐末。

本书可作为无机化学、有机化学、分析化学基础课程学习的辅导教材，也可作为考研的参考资料。

参加本书编写的有：鲁厚芳（第1、2、11、12章），何菁萍（第3、5、7、14、29章），卫永祉（第4、8章），谭光群（第6、9章），陈彦道（第10章），章洁（13章），李万舜（第15、17、27章），肖蓉（第16、28章），张鑫（第18、19、24章），高峻（第20、21、26章），谢川（第22、23、25章）。全书由鲁厚芳、高峻、何菁萍统稿。

四川大学教务处、化工学院、国家工科化学教学基地王世华、刘玉鑫、谢克难等老师对本书的编写给予了大力支持，教研室许多老师对本书的编写提出了中肯的意见和建议，在此表示衷心的感谢。我们对《近代化学基础》教材的所有编者和化学工业出版社也谨致谢忱。

由于各种原因，书中若有疏漏及欠妥之处，诚请读者赐教，不胜感激。在此一并表示衷心感谢。

编 者

2008年2月于四川大学

高职高专食品类“十一五”规划教材 建设委员会成员名单

主任委员	贡汉坤	逯家富					
副主任委员	杨宝进	朱维军	于雷	刘冬	徐忠传	朱国辉	丁立孝
委员	李靖靖	程云燕	杨昌鹏				
(按姓名汉语拼音排列)							
	边静玮	蔡晓雯	常锋	程云燕	丁立孝	贡汉坤	顾鹏程
	郝亚菊	郝育忠	贾怀峰	李崇高	李春迎	李慧东	李靖靖
	李伟华	李五聚	李霞	李正英	刘冬	刘靖	娄金华
	陆旋	逯家富	秦玉丽	沈泽智	石晓	王百木	王德静
	王方林	王文焕	王宇鸿	魏庆葆	翁连海	吴晓彤	徐忠传
	杨宝进	杨昌鹏	杨登想	于雷	臧凤军	张百胜	张海
	张奇志	张胜	赵金海	郑显义	朱国辉	朱维军	祝战斌

高职高专食品类“十一五”规划教材 编审委员会成员名单

主任委员	莫慧平						
副主任委员	魏振枢	魏明奎	夏红	翟玮玮	赵晨霞	蔡健	
委员	蔡花真	徐亚杰					
(按姓名汉语拼音排列)							
	艾苏龙	蔡花真	蔡健	陈红霞	陈月英	陈忠军	初峰
	崔俊林	符明淳	顾宗珠	郭晓昭	郭永	胡斌杰	胡永源
	黄卫萍	黄贤刚	金明琴	李春光	李翠华	李东风	李福泉
	李秀娟	李云捷	廖威	刘红梅	刘静	刘志丽	陆霞
	孟宏昌	莫慧平	农志荣	庞彩霞	邵伯进	宋卫江	隋继学
	陶令霞	汪玉光	王立新	王丽琼	王卫红	王学民	王雪莲
	魏明奎	魏振枢	吴秋波	夏红	熊万斌	徐亚杰	严佩峰
	杨国伟	杨芝萍	余奇飞	袁仲	岳春	翟玮玮	詹忠根
	张德广	张海芳	张红润	赵晨霞	赵晓华	周晓莉	朱成庆

高职高专食品类“十一五”规划教材 建设单位

(按汉语拼音排列)

宝鸡职业技术学院
北京电子科技职业学院
北京农业职业学院
滨州市技术学院
滨州职业学院
长春职业技术学院
常熟理工学院
重庆工贸职业技术学院
重庆三峡职业学院
东营职业学院
福建华南女子职业学院
福建宁德职业技术学院
广东农工商职业技术学院
广东轻工职业技术学院
广西农业职业技术学院
广西职业技术学院
广州城市职业学院
海南职业技术学院
河北交通职业技术学院
河南工业贸易职业学院
河南农业职业学院
河南濮阳职业技术学院
河南商业高等专科学校
河南质量工程职业学院
黑龙江农业职业技术学院
黑龙江畜牧兽医职业学院
呼和浩特职业学院
湖北大学知行学院
湖北轻工职业技术学院
湖州职业技术学院
黄河水利职业技术学院
济宁职业技术学院
嘉兴职业技术学院
江苏财经职业技术学院
江苏农林职业技术学院
江苏食品职业技术学院

江苏畜牧兽医职业技术学院
江西工业贸易职业技术学院
焦作大学
荆楚理工学院
景德镇高等专科学校
开封大学
漯河医学高等专科学校
漯河职业技术学院
南阳理工学院
内江职业技术学院
内蒙古大学
内蒙古化工职业学院
内蒙古农业大学职业技术学院
内蒙古商贸职业学院
宁德职业技术学院
平顶山工业职业技术学院
日照职业技术学院
山东商务职业学院
商丘职业技术学院
深圳职业技术学院
沈阳师范大学
双汇实业集团有限责任公司
苏州农业职业技术学院
天津职业大学
武汉生物工程学院
襄樊职业技术学院
信阳农业高等专科学校
杨凌职业技术学院
永城职业学院
漳州职业技术学院
浙江经贸职业技术学院
郑州牧业工程高等专科学校
郑州轻工职业学院
中国神马集团
中州大学

《食品毒理基础》编写人员名单

主 编 刘爱红 湖北大学知行学院

副主编 张 霁 商丘职业技术学院

编写人员 (按姓名汉语拼音排列)

达林其木格 呼和浩特职业学院

刘爱红 湖北大学知行学院

吴存兵 江苏财经职业技术学院

杨俊峰 内蒙古农业大学职业技术学院

姚 芳 江苏畜牧兽医职业技术学院

张 霁 商丘职业技术学院

张秀凤 郑州牧业工程高等专科学校

张泽英 武汉生物工程学院

主 审 姜发堂 湖北工业大学

序

作为高等教育发展中的一个类型,近年来我国的高职高专教育蓬勃发展,“十五”期间是其跨越式发展阶段,高职高专教育的规模空前壮大,专业建设、改革和发展思路进一步明晰,教育研究和教学实践都取得了丰硕成果。各级教育主管部门、高职高专院校以及各类出版社对高职高专教材建设给予了较大的支持和投入,出版了一些特色教材,但由于整个高职高专教育改革尚处于探索阶段,故而“十五”期间出版的一些教材难免存在一定程度的不足。课程改革和教材建设的相对滞后也导致目前的人才培养效果与市场需求之间还存在着一定的偏差。为适应高职高专教学的发展,在总结“十五”期间高职高专教学改革成果的基础上,组织编写一批突出高职高专教育特色,以培养适应行业需要的高级技能型人才为目标的高质量教材不仅十分必要,而且十分迫切。

教育部《关于全面提高高等职业教育教学质量的若干意见》(教高[2006]16号)中提出将重点建设好3000种左右国家规划教材,号召教师与行业企业共同开发紧密结合生产实际的实训教材。“十一五”期间,教育部将深化教学内容和课程体系改革、全面提高高等职业教育教学质量作为工作重点,从培养目标、专业改革与建设、人才培养模式、实训基地建设、教学团队建设、教学质量保障体系、领导管理规范化等多方面对高等职业教育提出新的要求。这对于教材建设既是机遇,又是挑战,每一个与高职高专教育相关的部门和个人都有责任、有义务为高职高专教材建设做出贡献。

化学工业出版社为中央级综合科技出版社,是国家规划教材的重要出版基地,为我国高等教育的发展做出了积极贡献,被新闻出版总署领导评价为“导向正确、管理规范、特色鲜明、效益良好的模范出版社”,最近荣获中国出版政府奖——先进出版单位奖。依照教育部的部署和要求,2006年化学工业出版社在“教育部高等学校高职高专食品类专业教学指导委员会”的指导下,邀请开设食品类专业的60余家高职高专骨干院校和食品相关行业企业作为教材建设单位,共同研讨开发食品类高职高专“十一五”规划教材,成立了“高职高专食品类‘十一五’规划教材建设委员会”和“高职高专食品类‘十一五’规划教材编审委员会”,拟在“十一五”期间组织相关院校的一线教师和相关企业的技术人员,在深入调研、整体规划的基础上,编写出版一套食品类相关专业基础课、专业课及专业相关外延课程教材——“高职高专‘十一五’规划教材★食品类系列”。该批教材将涵盖各类高职高专院校的食品加工、食品营养与检测和食品生物技术等专业开设的课程,从而形成优化配套的高职高专教材体系。目前,该套教材的首批编写计划已顺利实施,首批60余本教材将于2008年陆续出版。

该套教材的建设贯彻了以应用性职业岗位需求为中心,以素质教育、创新教育为基础,以学生能力培养为本位的教育理念;教材编写中突出了理论知识“必需”、“够用”、“管用”的原则;体现了以职业需求为导向的原则;坚持了以职业能力培养为主线的原则;体现了以常规技术为基础、关键技术为重点、先进技术为导向的与时俱进的原则。整套教材具有较好的系统性和规划性。此套教材汇集众多食品类高职高专院校教师的教学经验和教改成果,又得到了相关行业企业专家的指导和积极参与,相信它的出版不仅能较好地满足高职高专食品类专业的教学需求,而且对促进高职高专课程建设与改革、提高教学质量也将起到积极的推动作用。

希望每一位与高职高专食品类专业教育相关的教师和行业技术人员,都能关注、参与此套教材的建设,并提出宝贵的意见和建议。毕竟,为高职高专食品类专业教育服务,共同开发、建设出一套优质教材是我们应尽的责任和义务。

贡汉坤

前言

食品安全问题不仅关系到人们的健康和生命,直接影响食品企业行业的经济状况,也影响着一个国家的国际声誉及社会的稳定。食品毒理作为食品安全的基础,是从毒理学的角度研究食品中可能含有的外源化学物对食用者的毒作用机理,检验和评价食品的安全性或安全范围,从而保证人类的健康。

目前,国内已经编写和出版了一些食品毒理学方面的教材和专著,但对于高职高专学生而言,这些教材和专著的理论知识过深,应用方面的知识偏少,适用于本科学生、研究生及专业技术人员参阅。而本书主要是针对高职高专的学生编写的,按照理论知识“必需”和“够用”、着重培养应用能力的原则,适当讲述了基础毒理学的有关理论知识,突出食品毒理的特点,强化了实验方法与技能的介绍,力求做到既科学实用又通俗易懂。

本书在编写过程中得到了湖北大学知行学院、商丘职业技术学院、郑州牧业工程高等专科学校、武汉生物工程学院、江苏畜牧兽医职业技术学院、江苏财经职业技术学院、内蒙古农业大学职业技术学院和呼和浩特职业技术学院 8 所兄弟院校老师的支持和协助,湖北工业大学的姜发堂教授应邀承担了本书的主审工作,在此深表谢意。

全书共分 13 章,第一章由刘爱红编写,第二章由姚芳编写,第三章和第四章由杨俊峰编写,第五章和第六章由吴存兵编写,第七章和第八章由张秀凤编写,第九章和第十章由达林其木格编写,第十一章由张泽英编写,第十二章由刘爱红编写,第十三章由张霁编写,实验实训部分由刘爱红编写。刘爱红和张霁编写大纲,刘爱红负责全书统稿工作。

本书涉及内容广泛,加之编者水平有限,书中难免会有疏漏之处,希望各位同仁和读者不吝指正。

编者

2008 年 7 月

目 录

第 1 章	原子结构和元素周期表	1
第 2 章	分子结构和晶体结构	10
第 3 章	配位化合物的结构	20
第 4 章	化学反应的基本原理	29
第 5 章	酸碱反应	42
第 6 章	沉淀反应	54
第 7 章	配位反应	64
第 8 章	氧化还原反应	76
第 9 章	化学分析	86
第 10 章	化合物结构表征	99
第 11 章	元素、单质及合金	106
第 12 章	二元化合物	114
第 13 章	氢氧化物、含氧酸及其盐	125
第 14 章	配合物	137
第 15 章	有机化合物简介	145
第 16 章	脂肪族烃类化合物	149
第 17 章	芳香族烃类化合物	163
第 18 章	对映异构	173
第 19 章	卤代烃	176
第 20 章	醇、酚、醚	183
第 21 章	醛和酮	197
第 22 章	羧酸及其衍生物	209
第 23 章	有机含氮化合物	218
第 24 章	杂环化合物	230
第 25 章	糖	234
第 26 章	类脂化合物	241
第 27 章	蛋白质和核酸	244
第 28 章	金属有机化合物	249
第 29 章	簇状化合物	257
参考文献		261

第 1 章 原子结构和元素周期表

1.1 基本要求

了解微观粒子运动的特点，了解电子云和原子轨道的概念，掌握四个量子数取值范围，会用量子数确定原子轨道，理解 s、p、d 原子轨道的角度分布图。了解屏蔽效应和钻穿效应，会用鲍林近似能级图排布多电子原子核外电子。理解原子结构同周期系的关系。熟悉原子结构同有效核电荷、原子半径、电离能、电子亲和能及电负性变化的周期性之间的关系。

重点：四个量子数及原子轨道角度分布图；多电子原子核外电子的排布；原子结构与周期系的关系。

难点：微观粒子运动的特殊性；四个量子数和原子轨道的角度分布。

1.2 内容概要

1.2.1 微观粒子运动的特殊性

① 玻尔理论：电子在核外只能沿着某些特定能量的圆形轨道运动。只有电子在不同轨道之间发生跃迁时，原子才会吸收或辐射出能量。光子的能量与 ν 成正比，而且取决于电子跃迁前、后两个轨道的能级差值。

② 原子核外电子的运动具有量子化、波粒二象性、统计性三大特性。物质波是一种具有统计性的概率波，其统计规律用概率和概率密度表示。

1.2.2 单电子体系核外电子运动状态的描述

(1) 量子数 在量子力学中用波函数 Ψ 来描述微观粒子的运动状态。 Ψ 是空间坐标函数（称定态波函数）。 Ψ 和与之对应的 E 可以通过解薛定谔方程得到，每一个合理的 Ψ 和 E ，就代表体系中电子运动的一种状态。解出有合理物理意义的波函数，必然引入一套参数 n 、 l 、 m 作为限定条件。这一套参数在量子化学中称为量子数，其取值有一定的制约关系：

即 $n=1, 2, 3, \dots, \infty$ n 为自然数

$l \leq n-1$ $l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$

$|m| \leq l$ $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

只有当三个量子数符合上述关系时，方程的解 Ψ 才有意义。

(2) 波函数和原子轨道 Ψ ——波函数是量子化学中描述核外电子运动状态的数学表达式。把三个量子数都有确定值的波函数称为一个原子轨道。如：

$n=1, l=0, m=0$ 即 $\Psi_{1,0,0}$ ——1s 轨道

(3) 概率密度和电子云 根据量子力学原理，电子在核外某空间单位微体积出现的概率大小（概率密度）与波函数绝对值的平方成正比 $\rho \propto |\Psi|^2$ 。若不考虑比例常数，可直接用 $(|\Psi|^2)$ 代表电子的概率密度。

电子云：是电子在核外空间各处出现概率密度大小的形象化描述。把占 90%~95% 的概率分布用框线框起来，形成电子云的界面图，故也可用电子云的界面图来表示电子出现的

概率分布。

1.2.3 原子轨道及电子云的角度分布图

(1) 原子轨道的角度分布图

轨道名称:	s	p	d	f
轨道形状:	圆球形	双球形	花瓣形	橄榄形
轨道方向:	1	3	5	7

(2) 电子云的角度分布图 电子云是电子在核外空间各处出现概率密度大小的形象化描述。 $|\Psi|^2$ 的图像称为电子云。因而 $|Y(\theta, \phi)|^2 - \theta, \phi$ 作图即得到电子云的角度分布图。其图形与原子轨道角度分布图相似, 不同之处有两点:

- ① 由于 $Y \leq 1$, 故 $Y^2 \leq Y$, 所以电子云的角度分布图瘦些;
- ② 原子轨道的角度分布图有正、负号之分, 电子云的角度分布图没有正、负号之分。

1.2.4 四个量子数

(1) 主量子数 (n) 描述电子离核的远近, 确定单电子原子的能级或确定轨道能量的高低。一般, n 值越大, 电子离核越远, 能量越高:

$$n=1, 2, 3, 4, \dots, \infty$$

电子层符号: K, L, M, N, ...

(2) 角量子数 (或副量子数) (l) 确定同一电子层中不同原子轨道的形状 (角度分布的基本图像)。在多电子原子中, 与 n 一起决定轨道的能量。

$$l=0, 1, 2, 3, 4, \dots, n-1 \quad (\text{共可取 } n \text{ 个值})$$

符号: s, p, d, f, g, ...

(3) 磁量子数 (m) 确定原子轨道在空间的伸展方向。

$m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$, 共可取 $(2l+1)$ 个值

角量子数 (l):

0	1	2	3
---	---	---	---

空间伸展方向数:

1	3	5	7
---	---	---	---

(4) 自旋量子数 (m_s) 描述电子自旋运动的方向, $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 。

1.2.5 多电子原子结构和周期表

(1) 屏蔽效应和钻穿效应

① 屏蔽效应: 因电子之间的相互排斥而减弱核电荷对指定电子的作用。

有效核电荷 Z^* : 屏蔽后剩下来实际作用于指定电子的核电荷。

$$Z^* = Z - \sigma$$

式中 σ ——屏蔽常数 (实际经验值)。

对于多电子原子的每个电子来说, 都归纳为只受到有效核电荷势场的作用。在多电子原子中:

a. l 相同, n 不同, 则 $n \uparrow, E \uparrow$;

b. n 相同, l 不同, 则 $l \uparrow, E \uparrow$ 。

② 钻穿效应: 外层电子穿过内层钻入原子核附近, 使屏蔽作用减弱, 受到的有效核电荷数增多, 能量降低的作用。因此, 对于多电子原子来说, 轨道能量不仅与 n 有关, 也与 l 有关。由于钻穿效应, 当 n, l 都改变时, 便出现能级交错现象。例如: $E_{3d} > E_{4s}$ 。

(2) 多电子原子的轨道能级图 鲍林近似能级图; $(n+0.7l)$ 近似规律。

对于 n 相同, l 也相同的轨道, 能量相同, 叫做简并轨道或等价轨道。

(3) 核外电子排布 原子核外电子排布的三原则如下。

① Pauli 不相容原理：同一原子中，一个原子轨道上最多只能容纳两个自旋方向相反的电子。

② 能量最低原理：电子总是最先排布（占据）在能量最低的轨道。

③ 洪特规则：

a. 在等价轨道上，电子总是尽先占据不同的轨道，而且自旋方向相同（平行）；

b. 当等价轨道上全充满（ p^6 , d^{10} , f^{14} ），半充满（ p^3 , d^5 , f^7 ）和全空（ p^0 , d^0 , f^0 ）时，能量最低，结构较稳定。

应用鲍林近似能级图，并根据能量最低原理，可以设计出核外电子填入轨道顺序图。

(4) 原子的电子层结构与周期表的关系

① 外层电子排布与元素的分区

s 区元素： $ns^{1\sim 2}$ 最后一个电子填充到 ns 中。

p 区元素： $ns^2 np^{1\sim 6}$ 最后一个电子填充到 np 中（He 无 p 电子）。

d 区元素： $(n-1)d^{1\sim 8} ns^{1\sim 2}$ 最后一个电子填充到 $(n-1)d$ 中。

ds 区元素： $(n-1)d^{10} ns^{1\sim 2}$ 最后一个电子填充到 $(n-1)d$ 中。

f 区元素： $(n-2)f^{0\sim 14} (n-1)d^{0\sim 2} ns^2$ 。

② 核外电子排布与周期表的关系

周期表有七个横行，表示七个周期；18 个纵行。共包括上述 5 个部分。

每周期的元素数目（每出现一个新的能级组，便开始一个新的周期）等于相应能级组所容纳的电子总数。

元素在周期表中的位置：

周期数 = 最大能级组数 = 最大主量子数（钯例外）

族数 主族（除 0 族）：族数 = 最外层电子数 = 价电子数

0 族：最外层电子数为 2 或 8

副族：ⅠB、ⅡB 族数 = 最外层电子数

ⅢB ~ ⅦB 族数 = 最外层电子数 + 次外层 d 电子数 = 价电子数

Ⅷ（三个纵行）最外层 s 电子数 + 次外层 d 电子数 = 8、9、10

1.2.6 原子结构与元素性质变化的周期性

(1) 有效核电荷的周期性 随着元素原子序数增加，有效核电荷呈现周期性变化。

① 同周期从左至右有效核电荷数增加

对短周期，从左到右有效核电荷数增加显著。对长周期，主族元素和短周期元素一样，增加显著；副族元素由于新增加的电子排在次外层 d 轨道上，屏蔽作用较大，有效核电荷数增加不多；镧系和锕系元素新增加的电子排在次外层 f 轨道，有效核电荷数增加极少，故而 15 种元素性质极为相似。

② 同族元素从上到下，随着元素原子序数增加，电子层数增加，原子半径增大，有效核电荷数增加很少，甚至没有增加。

(2) 原子半径的周期性

① 同一周期的主族元素，自左向右原子半径变化的总趋势是逐渐减小的。

② 同一周期的 d 区过渡元素，从左向右过渡时，原子半径只是略有减小，而且，从 IB 族元素起原子半径反而有所增大。

③ 主族元素从上往下原子半径是显著增大的。但副族元素除ⅢB 族外，从上往下过渡

时原子半径一般增大幅度较小,尤其是第五周期和第六周期的同族元素之间,由于镧系收缩,原子半径非常接近。

(3) 电离能 (I)

① 同一主族各元素从上到下电离能递减,金属活泼性增强。

② 同一周期的主族元素,从左到右总的趋势是电离能递增,金属活泼性减弱。

③ 副族元素电离能的变化幅度不大,规律性较差。一般同一周期从左到右或同一副族从上到下,电离能略有增加。

(4) 电子亲和能 一般来说,元素的电子亲和能越大,表示该元素的原子越易获得电子,非金属性也就越强。

(5) 电负性 (X) 元素的原子吸引成键电子的相对能力用该元素的相对电负性来表示,简称电负性。原子吸引成键电子的能力越强,其电负性越大;原子吸引成键电子的能力越弱,其电负性就越小。

同一周期的元素从左到右电负性逐渐增大。同一主族元素从上到下电负性递减。但是副族元素电负性的变化较复杂。由于镧系收缩使同一副族第五周期和第六周期元素的电负性很接近。

1.3 同步例题

例 1. 如果一原子的基态和激发态的能量差为 $4.4 \times 10^{-19} \text{ J}$, 电子从基态跃迁到激发态会吸收多大波长的光子?

解题思路: 电子所处的轨道具有量子化的特征, 根据波尔原子轨道的能级概念, 电子在两轨道之间跃迁就会吸收或发射频率 $\nu = \Delta E/h$ 的光子。

$$\text{解: } \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(3.00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})}{4.4 \times 10^{-19} \text{ J}} = 4.5 \times 10^{-7} \text{ m}$$

例 2. 重 25 g , 飞行速率为 $9.0 \times 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的子弹, 其物质波的波长为多少?

解题思路: 物质波产生于任何物体的运动, 根据德布罗意关系即可求出。

$$\text{解: } \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{0.025 \text{ kg} \times 9.0 \times 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 2.94 \times 10^{-35} \text{ m}$$

由此可看出, 宏观物质的物质波长极短, 不能觉察, 其波动性可以忽略。

例 3. 某元素的原子序数小于 36, 当此元素原子失去 3 个电子后, 它的副量子数等于 2 的轨道内电子数恰好半满。试写出此元素原子的电子排布式。并写出其元素符号, 指明此元素在周期表中的位置。

解题思路: 由元素的原子序数小于 36 及出现了副量子数, 可判断此元素应处在第四周期。再根据电子总是从最外层失去即可推断出原子序号。

解: 此元素为铁 Fe, 其电子分布式为: $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$, 处于周期表中第四周期第 VIII 族。

例 4. 下列元素中非金属性最强的是哪个?

(1) Na (2) Si (3) Ga (4) La

解题思路: 越靠近周期表右上角的元素非金属性越强。

解: (2) Si

1.4 习题选解

2. 假若 H 原子核外有一系列轨道的能量分别为:

- (1) $-5.45 \times 10^{-19} \text{ J}$ (2) $-2.42 \times 10^{-19} \text{ J}$
 (3) $-1 \times 10^{-19} \text{ J}$ (4) 0 J
 (5) $+5.45 \times 10^{-19} \text{ J}$

问：哪些轨道是合理的，这些合理轨道分别是第几能级？

解法 1：H 原子的能级公式为： $E_n = -\frac{2.179 \times 10^{-18}}{n^2} \text{ J}$ $n=1, 2, 3, \dots$

当 $n=1$ 时， $E_1 = -2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$

$$n=2 \text{ 时, } E_2 = -\frac{2.179 \times 10^{-18}}{2^2} = -5.448 \times 10^{-19} \text{ J}$$

同理 $n=3$ 时， $E_3 = -2.421 \times 10^{-19} \text{ J}$

$n=4$ 时， $E_4 = -1.362 \times 10^{-19} \text{ J}$

$n=5$ 时， $E_5 = -8.761 \times 10^{-20} \text{ J}$

$n=\infty$ 时， $E_\infty = 0 \text{ J}$

所以 (1)、(2)、(4) 都是合理的，分别是第二能级、第三能级和电离态 ($n=\infty$)。

解法 2：满足 $E_n = -\frac{2.179 \times 10^{-18}}{n^2} \text{ J} = \frac{E_1}{n^2}$ $n=1, 2, \dots, \infty$ 的能量的轨道是合理的，

不同的轨道取不同的 n 值。

$$(1) n = \sqrt{\frac{E_1}{E_n}} = \sqrt{\frac{-2.179 \times 10^{-18}}{-5.45 \times 10^{-19}}} = 2$$

(2) 同理： $E = -2.42 \times 10^{-19} \text{ J}$ 时， $n=3$

(3) 同理： $E = -1 \times 10^{-19} \text{ J}$ 时， $n=4.67$

(4) 同理： $E = 0 \text{ J}$ 时， $n=\infty$

$$(5) \text{ 同理: } E = +5.45 \times 10^{-19} \text{ J 时, } n = \sqrt{\frac{E_1}{E_n}} = \sqrt{\frac{-2.179 \times 10^{-18}}{+5.45 \times 10^{-19}}} = \text{虚数}$$

故 (3)、(5) 非正整数是不合理的，(1)、(2)、(4) 都是合理的，分别是第二能级、第三能级和电离态 ($n=\infty$)。

3. 若电子的质量为 $9.1 \times 10^{-28} \text{ g}$ ，运动速度为 $3.0 \times 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ，求其波长为多少？

解：

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 3.0 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 2.42 \times 10^{-9} \text{ m} = 2.42 \text{ nm}$$

4. 当氢原子的一个电子从第二能级跃迁到第一能级时，发射出光子的波长是 121.6 nm ；当电子从第三能级跃迁到第二能级时，发射出光子的波长是 656.3 nm ，试回答：

(1) 哪一种光子的能量较大？说明理由。

(2) 求氢原子中电子的第三能级和第二能级的能量差及第二能级和第一能级的能量差。

说明原子中的能量是否连续。

解：(1) 第一种光子的能量大，因为 $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$ ，波长越短，能量越高。

$$(2) \quad \Delta E_{2,1} = \frac{hc}{\lambda_1} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{121.6 \times 10^{-9}} \text{ J} = 1.63 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$\Delta E_{3,2} = \frac{hc}{\lambda_2} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{656.3 \times 10^{-9}} \text{ J} = 3.03 \times 10^{-19} \text{ J}$$

因此，原子中的能量是不连续的。

15. 某元素原子 X 的最外层只有一个电子, 其 X^{3+} 的最高能级三个电子的主量子数 n 为 3, 角量子数为 2, 写出元素符号, 说明该元素处于第几周期, 第几族。

解: 由题意可知, X^{3+} 的电子构型为 $3d^3$, 由多电子核外电子排列规则可知, 该元素的价电子构型为 $3d^5 4s^1$, 故该元素为铬 (Cr), 是第四周期, VI B 族元素。

16. 已知甲、乙、丙、丁四种元素, 其中甲为第四周期元素, 与丁元素能形成原子比为 1:1 的化合物。乙为第四周期 d 区元素, 其最高正化合价为 +7。丙与乙同周期, 并具有相同的最高正化合价。丁为所有元素中电负性最大的元素。试:

(1) 填写下表 (表略)

(2) 推测四种元素电负性高低顺序。

解: (1)

元 素	价电子层构型	周 期	族	金属或非金属
甲	$4s^1$	4	I A	金属
乙	$3d^5 4s^2$	4	VII B	金属
丙	$4s^2 4p^5$	4	VII A	非金属
丁	$2s^2 2p^5$	2	VII A	非金属

(2) 电负性高低顺序: 丁 > 丙 > 乙 > 甲

1.5 思考题

1-1 是非题

(1) 原子光谱是连续光谱。

(2) 主量子数为 3 时, 有 3s、3p、3d、3f 四条轨道。

(3) 主量子数为 4 时, 轨道总数为 16, 电子层的最大容量为 32。

(4) 4s 轨道能量小于 3d 轨道能量是因为屏蔽效应。

(5) Cr 的电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^4 4s^2$, 符合能量最低原理。

(6) I B 族元素属 ds 区。

(7) 由于镧系收缩, Fe、Co 的半径相似。

(8) 电离能的大小可反映出元素金属性的强弱。

(9) 玻尔原子轨道可用 $\Psi(n, l, m)$ 来表示。

(10) 电子云是电子在核外空间各处出现概率密度大小的形象化描述。

1-2 选择题

(1) 多电子原子的能量 E 由 () 决定。

A. 主量子数 n B. n 和 l C. n, l, m D. l

(2) 下列原子中哪一个的半径最大 ()。

A. Na B. Al C. Cl D. K

(3) $n=3$ 的电子, 其 l 值可能为 ()。

A. 0, 1, 2 B. 1, 2, 3 C. 0, $\pm 1, \pm 2$ D. 0, 1, 2, 3

(4) 将碳原子的电子排布式写为 $1s^2 2s^1 2p^3$ 违背了 () 原则, 写成 $1s^2 2s^2 2p_x^2$ 违背了 () 原则。

A. 能量最低原理 B. 泡利不相容原理 C. 洪特规则 a D. 洪特规则 b

(5) 下列元素原子第一电离能最大的是 ()。