

高等院校民族班教材

化学基本原理

中央民族学院出版社

高等院校民族班教材
化 学 基 本 原 理
十一所民族学院合编

中央民族学院出版社出版
(北京白石桥路二十七号)
新华书店北京发行所发行
天津市大邱庄印刷厂印刷

787×1092毫米 32开本 8.25印张 1插页 175千字

1986年8月第1版 1986年8月第1次印刷

印数1—3000册

统一书号7441·15

定价：2.10元

前 言

本教材是为全国高等院校民族班和民族院校本科预备班这一新型教学层次的需要编写的，包括《化学基本原理》、《基础有机化学》、《化学实验》三个分册。

教材内容取舍和深度的安排，是以原教育部1984年颁发的中学化学教学大纲(较高要求)为基础，结合这一教学层次的特点，经全国九所民族院校(中央、中南、西南、西北、广西、云南、青海、西藏、贵州)1985年6月在西南民族学院召开的化学教材教法研讨会上集体议定的。教材在复习高中化学重点和难点的基础上，增编了少量大学普通化学的有关基础知识和基本理论，为学生升入大学学习作好准备。

参加本教材编写的同志有：中央民族学院孙祖美(《化学基本原理》分册一、二章和《基础有机化学》分册一、二、三章)、中南民族学院陈旭明(《化学基本原理》分册三、四章)、广西民族学院陈文心(《化学基本原理》分册四、五章)、西北民族学院马玉华(《基础有机化学》分册第四章)、西南民族学院李桂如(《化学实验》分册)。

初稿写成后，1985年11月在广西民族学院进行集体审订。参加审稿讨论的除上述同志外，还有广西民族学院黄文季同志、云南民族学院冯炯同志，最后由中央民族学院孙祖美同志统编定稿。

本教材也可供中学和中专教师、报考大学的高中生和成

人自学及大专学生参考。

我们第一次编写这一层次的教材，加之时间仓促，水平有限，错误缺点在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

1985年11月

目 录

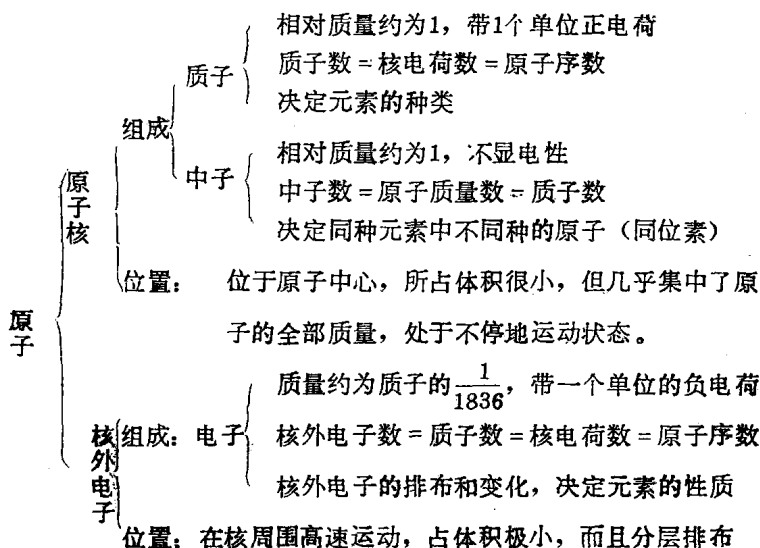
第一章 原子结构和元素周期系	(1)
第一节 原子的组成.....	(1)
第二节 核外电子的运动状态.....	(2)
第三节 核外电子的排布.....	(13)
第四节 原子的电子层结构和元素周期系	(20)
第五节 元素基本性质的周期性.....	(33)
第二章 化学键和分子结构	(48)
第一节 离子键.....	(49)
第二节 共价键.....	(57)
第三节 配位键.....	(81)
第四节 金属键.....	(83)
第五节 分子间作用力.....	(86)
第六节 氢键.....	(90)
第七节 晶体结构.....	(94)
第三章 化学反应速度和化学平衡	(108)
第一节 化学反应速度的意义.....	(108)
第二节 化学反应的活化能.....	(110)
第三节 影响反应速度的因素.....	(114)
第四节 化学平衡.....	(119)
第五节 化学平衡的移动.....	(127)

第四章 溶液 胶体	(135)
第一节 溶液的一般概念.....	(135)
第二节 溶解度.....	(139)
第三节 溶液的浓度及其计算.....	(147)
第四节 稀溶液的性质.....	(160)
第五节 胶体.....	(165)
第五章 电解质溶液 络合物	(173)
第一节 强电解质和弱电解质.....	(173)
第二节 电离度和电离常数.....	(176)
第三节 水的电离和溶液的pH值	(186)
第四节 盐类水解.....	(191)
第五节 同离子效应和缓冲溶液.....	(197)
第六节 溶度积.....	(207)
第七节 络合物.....	(214)
第六章 氧化还原反应和电化学	(231)
第一节 氧化还原反应的概念.....	(231)
第二节 氧化还原反应方程式的配平.....	(239)
第三节 原电池.....	(243)
第四节 电解.....	(246)

第一章 原子结构和元素周期系

物质在不同条件下表现出来的各种性质，不论是物理性质还是化学性质，都与它们的结构有关。因此掌握物质的性质的与结构的关系，对化学的学习和研究十分重要。物质结构包括原子结构、化学键、分子结构和晶体结构等方面。本章主要讨论原子结构，下章将讨论化学键、分子结构和晶体结构

第一节 原子的组成



第二节 核外电子的运动状态

原子是由原子核和电子两大部份组成的，构成原子的这两大部份，从化学角度去研究原子，主要是核外电子。因为物质发生化学变化，只是发生了原子的化分和化合。如氯原子和钠原子结合成氯化钠分子的过程中，氯原子核、钠原子核并没有发生变化，变化了的只是两个原子中核外电子的个数、能量和它们的运动状态。具体来说，就是钠原子少了一个3s电子，氯原子获得了这一个电子，在3s电子的迁移过程中，电子的能量由3s升高到3p；电子的运动状态由球形的运动状态变为哑铃形的运动状态。

所以原子和分子内电子的运动状态和排布是化学学科研究的重要课题。

一、核外电子的运动特点：

电子的运动和宏观物体的运动相比，有什么特点呢？

1. 电子的运动具有波粒二象性：电子是质量很小带负电荷的微观粒子（指直径小于 10^{-9} — 10^{-8} 米的粒子，包括分子、原子、质子、中子、电子和光子……）等。微观粒子的运动和普通宏观物体不同，它有时显示出波动性，（这时粒子性不显著），有时显示出粒子性（这时波动性不显著），这种在不同条件下分别表现为波动和粒子的性质，称为波粒二象性。它是一切微观粒子运动的基本属性。

什么叫做粒子性？凡具有质量和动量的微观粒子即具有粒子性。如电子的质量为质子的 $\frac{1}{1836}$ ，氢原子1s电子的

运动线速度为2200公里/秒。这些均显示电子的粒子性。

什么叫做波动性？微观粒子流在运动中表现为波的特性，称波动性。波的特性是具有波长和频率。通过计算电子的波长约为728皮米，电子也可以象光线一样，当它通过极微小的金属晶体的小孔时，能发生衍射。所以电子不仅是一种具有一定质量高速运动的带电粒子，而且能呈现波动的特性。电子显微镜就是利用高速运动的电子来代替光波的一种显微镜。

在物理学中，物质的“粒子性”和“波动性”，长期以来一直被认为是两种互不相容、对立的属性，但是微观粒子却能集两种特性于一身，所以称波粒二象性。

2. 电子能量的“量子化”是电子运动的又一特性。

什么叫量子化？在一定条件下，电子可以吸收能量和放出能量，由一个能级跳到另一个能级，而不能处于能级之间的任何位置，因此说电子能量的变化是跳跃式的，不连续的，或者说是一份份的，这种不连续的能量变化的最小单位，就叫“量子”。这就是电子能量变化的“量子化”。

二、电子云：

由于电子具有粒子和波动的双重特性，它在原子核外极小的空间（一个原子球体，直径约 10^{-10} 米）作极高速运动（根据理论计算，氢原子的1s电子，运动的线速度为200公里/秒），不可能同时准确地测出一个核外电子的动量和位置。因而描述电子在核外运动，只能指出它在原子核外某处出现机会（即几率）的大小。所以在量子力学中就是用统计的方法来认识电子在原子中某处出现的几率。现以核外只有一个电子的氢原子为例来说明这个问题。

为了在一定的瞬时在氢原子核外找到电子的确实位置，可以设想有一架能拍摄很小微粒的原子照相机，用它给氢原子照相。把镜头对准一个特定的氢原子并给它拍照。在某一瞬间照出的照片如图1—1

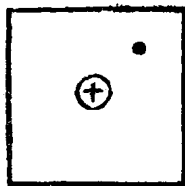


图1—1 氢原子的一张瞬时照片

在照片中 $\oplus$ 是氢原子核，小黑点代表电子。给同一原子先后照5次相，得到5张照片，如图1—2所示。

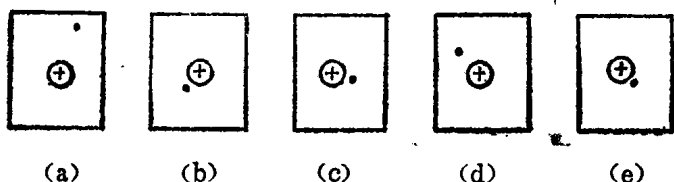
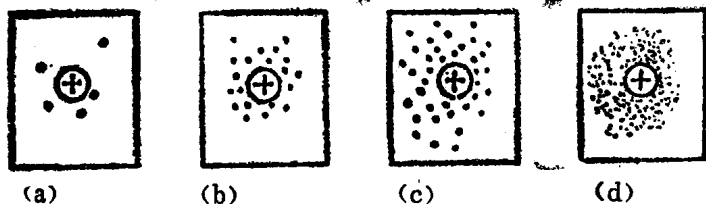


图1—2 同一个氢原子的5张照片

如果给这个氢原子照了上十万张照片，并且对照片一一进行对比和考查，我们将获得一个印象，即电子好象是在氢核外作毫无规律的混乱运动。但如果我们把多次照片重叠在一起看，也就是进行一定的统计性考查，将会发现如图1—3的情况。



(a) 5张照片重叠 (b) 20张照片重叠
(c) 100张照片重叠 (d) 1000张照片重叠

图1—3 把若干张氢原子瞬时照片重叠起来的结果

从图(d)看到氢的1s电子好象是在核外空间的一个球形区域内经常出现,表现出明显的统计规律性。

实际上电子的运动是无法用上述照相技术拍出的,也无法用一定的仪器和方法测定和计算出它在某一时刻所在的位置。只是说明只能用统计的方法来描述核外电子的运动状态。把电子经常出现的几率高的区域用密集的小黑点表示;电子出现几率低的区域用稀疏的小黑点表示,就好象在原子核的周围笼罩着一层云务,因此形象的比喻为电子云。所以电子云是比喻电子在核外空间出现几率密度分布的一种形象化的描述法。图中小黑点的疏密也只是大体地、相对地说明电子出现的机会大小,并不真正能像照相一样,准确地以一个小黑点代表一次或几次电子出现的正确位置,更不能错误地认为一个小黑点就代表一个电子。电子云图说明电子运动没有轨道,只有一个经常出现的区域。

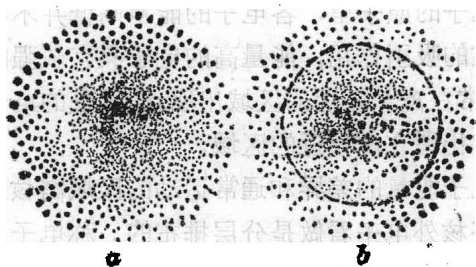


图1—4 氢原子的1s电子云图

电子云的黑点图作起来麻烦,为简便起见,把包含90%—95%电子云的那一个区域作一条等密度线,得到的这个等密度面即为电子云的界面图。用来定性的代表电子云的形状。如氢原子的1s电子,距核 $0.529\text{\AA}$ 为半径的球形薄壳中

出现的几率密度最大（占90—95%），以此为半径得到的一个等密度面即为氢原子1s电子云的界面图。如图1—5

三、核外电子的运动状态：

我们已经知道，核外电子的运动可以用电子云来表示。上面谈到的氢原子，因为只有一个核外电子，是所有原子中结构最简单的。在多电子的原子中，核外每一个电子的运动状态都不相同，表示这些原子的核外电子运动就要比氢原子复杂得多。

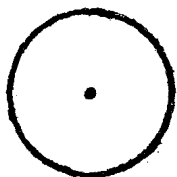


图1—5 氢原子
电子云界面图

在原子结构的理论中，核外电子的运动状态是用四个方面来表示的，这四个方面就是，电子层、电子亚层、电子云空间伸展方向和电子自旋。这四个方面确定后，就代表了多电子的原子中各电子的不同运动状态，也就会得到不同的电子云

1. 电子层

在多电子的原子中，各电子的能量高低并不相同，电子受到原子核的吸引作用，能量高的电子具有较强的抗核吸引力，因而经常在离核较远的区域出现，能量低的电子抗核吸引力弱，经常出现在离核近的区域。

根据电子能量的差异和通常运动的区域离核远近的不同，可以将核外电子看做是分层排布的。称电子层。

电子层以电子离原子核由近到远的次序以 $n = 1、2、3、4 \cdots$ 表示或符号K、L、M、N……表示。

$n = 1$ 为第一电子层，亦称K层电子，离核最近。

$n = 2$ 为第二电子层或第二能层，亦称L层电子，余类推，在已知一百多种元素的原子中，核外电子层数最多为7。

在一个原子内，具有相同电子层的电子，近乎在同样的

空间范围内运动，所以电子层在确定电子能量时起着头等重要的作用。

2. 电子亚层和电子云的形状

同一电子层上运动着的电子，能量还稍有差异，形状也各有不同。可以将同一电子层中的电子看作是分不同亚层排布的。分别用s、p、d、f表示第一亚层到第四亚层。

不同亚层，电子云的形状不同，s亚层代表球形电子云；p亚层代表哑铃形电子云；d亚层代表花瓣形电子云；f亚层为更复杂的花瓣形电子云。图1—6——1—9

不同电子层具有不同的亚层数：它们在数值上具有一定的关系：如表1—1。

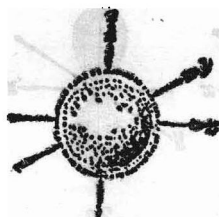


图1—6 s电子云

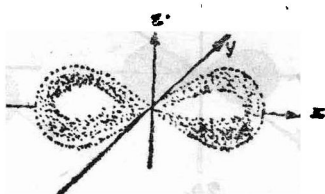


图1—7 p电子云

表1—1

电 子 层	亚 层	亚 层 数
一	s	1
二	s、p	2
三	s、p、d	3
四	s、p、d、f	4

即第 n 个电子层，就有 n 个亚层。

3. 电子云的伸展方向

电子云不仅有不同的形状，而且还有不同的伸展方向。 s 电子云是球形对称的，所以在空间各个方向上伸展程度相同，即没有方向性， p 电子云在空间有三种互相垂直的伸展方向，即沿 x 、 y 、 z 轴三个方向； d 电子云有五种伸展方向； f 电子云有七个伸展方向。图1—8、1—9

确定了以上三个方面即某一电子所在的电子层、电子亚层和电子云伸展的方向，这就是该电子在原子内的运动轨道，称原子轨道，所以 s 、 p 、 d 、 f 亚层分别有1、3、5、7个原子轨道（一个伸展方向，即为一个轨道）

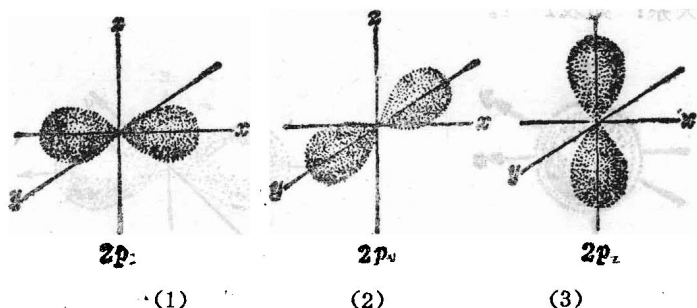


图1—8 $2p$ 电子云的三种伸展方向

不论是前面所说的电子层，电子亚层，还是这里所说的原子轨道，都是一种通俗习惯的叫法，并不意味着核外电子真有什么壳层和固定的运动轨道，而仅是指电子经常出现的区域。习惯上，根据空间区域离核远近不同分若干电子层；根据空间区域不同又分若干亚层；根据电子云伸展的空间区域的方向不同，又可分为若干个原子轨道。

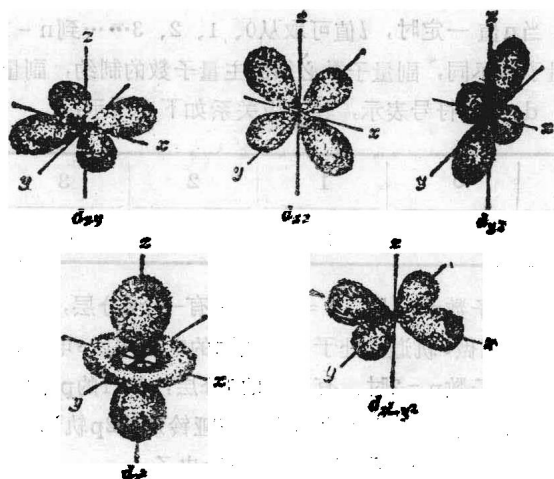


图1—9 d电子云的五个不同的伸展方向

4. 电子自旋

原子中的电子除以极高的速度在核外空间运动外，还绕着自己的轴作自旋运动，电子自旋有两种方向，相当于顺时针方向和逆时针方向，我们分别用“ $\downarrow$ ”“ $\uparrow$ ”表示。如氢原子中含有2个电子，这两个电子都处在第1电子层的s亚层，并在同一轨道上，但自旋方向不同，一个是顺时针，另一个是逆时针的。可见这两个电子的运动状态是不完全相同的。

在量子力学中，用四个参数来描述电子运动的四个方面。

主量子数 n 是表示电子所处电子层的参数。它决定电子在空间运动所占的有效体积。根据电子层离核由近到远的次序，主量子数可取1、2、3、4……等正整数。一个原子中有多少个电子层，就有多少个主量子数。一个电子究竟在哪一电子层运动，由主量子数决定， $n=1$ ，说明该电子处于能量最低的第一电子层(K层)，电子离核最近； $n=2$ 表示第二电子层(L层)； $n=3$ 表示第三电子层(M层)；余类推。

副量子数 l (又称角量子数) 是描述电子所处亚层(能级)的

参数。当 n 值一定时， l 值可取从0、1、2、3……到 $n-1$ 的正整数。与主量子数不同，副量子数必须受主量子数的制约，副量子数也可用s、p、d、f等符号表示，其对应关系如下表所示：

l	0	1	2	3	
符号	s	p	d	f	

当主量子数 $n=1$ 时， $l=0$ ，只能有一个s分层，即只有一种球的s电子云，叫做s轨道。处于这个轨道的电子叫做s电子。

当主量子数 $n=2$ 时，有 $l=0$ 的s分层， $l=1$ 的p分层，即有两种不同形状的电子云，球形的2s轨道和哑铃形的2p轨道，处于2s和2p轨道上的电子，分别叫做2s电子和2p电子。

当主量子数 $n=3$ 时，有 $l=0$ 的s分层， $l=1$ 的p分层和 $l=2$ 的d层，又分别叫做3s轨道、3p轨道、3d轨道。在这些轨道上的电子叫做3s电子、3p和3d电子。

当主量子数 $n=4$ 时，有 $l=0$ 的s分层， $l=1$ 的p分层， $l=2$ 的d分层， $l=3$ 的f分层，分别叫做4s、4p、4d、4f轨道。在这些轨道上的电子叫做4s、4p、4d、4f电子。 n 和 l 的关系如表1—2所示：

表 1—2 每个 n 值所可能有的 l 值(各电子层中包含的亚层)

n	1	2	3	4	5	
l	0	0 1	0 1 2	0 1 2 3	0 1 2 3 4	
符号	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f 5g	

主量子数 n 值相同时， l 值愈大，能量愈高。因此 $E_{2s} < E_{2p}$ ， $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$ ， $E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$ 。

磁量子数 m 是确定电子所属原子轨道的参数。磁量子数的数值受角量子数的制约。当角量子数为 l 时，磁量子数的数值可以是 $-l$ 到 $+l$ 之间的一切整数（包括0在内）。

磁量子数有几个值，就表示电子云在空间有几个伸展方向（或原

子轨道数)。例如 $l=0$, $m=0$, 是球形的s电子云, 无方向性。 $l=1$, 则 m 有 $-1, 0, +1$ 三个数值。即表示p电子云在空间有三个伸展方向, 沿着x、y、z轴在三个不同的方向伸展, 彼此相互垂直, 因此p电子云是有方向性的。 $l=2$, $m=-2, -1, 0, +1, +2$ 五个数值, 表示d电子云在空间有5个伸展方向, 习惯上把电子云的几个不同的伸展方向称为几个原子轨道。故副量子数为 l 的亚层(能级)中, 共有 $(2l+1)$ 个原子轨道, 也即 m 有 $2l+1$ 个取值, 如表1—3。

磁量子数和电子的能量无关。因此, n 和 l 相同, 而 m 不同的各轨道的能量完全相同, 这种能量相同的轨道称为“等价轨道”, 例如 $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 三个轨道即属等价轨道。

自旋量子数 m_s 是描述轨道内电子自旋情况的量子数。轨道内电子自旋有两种不同的方向, 即顺时针方向和逆时针方向。因此, 自旋

表1—3 每个 l 值所可能有的 m 值 (各亚层(能级) 所含的原子轨道数)

l	亚层 (能级)	m 的可能值	轨道数
0	s	0	1
1	p	-1, 0, +1	3
2	d	-2, -1, 0, +1, +2	5
3	f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7
⋮	⋮	⋮	⋮
l		$-l, \dots, 0, \dots, +l$	$2l+1$

量子数有两个值, 即 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 。

在多电子的原子中, 总是存在着大量的原子轨道, 而电子究竟在哪一个原子轨道运行, 需由 n 、 l 和 m 三个量子数确定。其中 n 决定电