

目 录

序 言

第一章 原子结构	1
§1-1 原子结构概况	1
§1-2 原子内的电子排布	2
§1-3 元素周期系	5
§1-4 原子结构和元素的性质	10
本章小结 思考题 习题	14
第二章 分子结构	16
§2-1 化学键 离子键	16
§2-2 共价键	18
§2-3 分子的极性和极化	23
§2-4 分子间力	25
§2-5 晶体	26
本章小结 思考题 习题	29
第三章 化学反应速度 化学平衡	33
§3-1 化学反应速度	33
§3-2 活化能	34
§3-3 影响反应速度的因素	35
§3-4 化学平衡	40
§3-5 化学平衡的移动	45
本章小结 思考题 习题	49
第四章 水和水溶液	53
§4-1 水	53
§4-2 溶液和溶解过程	59
§4-3 溶液的浓度	60
§4-4 溶解度	65
§4-5 稀溶液的通性	68
本章小结 思考题 习题	73
第五章 电解质溶液	77
§5-1 电解质的电离	77
§5-2 弱电解质的电离	78
§5-3 强电解质溶液	83
§5-4 水的电离及 pH 值	85
§5-5 盐类的水解	90
§5-6 缓冲溶液	93

§5-7 沉淀的生成和溶解	98
本章小结 思考题 习题	102
第六章 氧化还原	105
§6-1 氧化还原反应	105
§6-2 氧化还原方程式的配平	107
§6-3 原电池	108
§6-4 电极电位	110
§6-5 浓度和酸度对电极电位的影响	116
本章小结 思考题 习题	118
第七章 络合物	121
§7-1 络合物的结构	121
§7-2 络合平衡	125
§7-3 螯合物	128
本章小结 思考题 习题	132
第八章 非金属元素选述	134
§8-1 非金属元素通性	134
§8-2 卤素	141
§8-3 氧和硫	144
§8-4 氮和磷	148
§8-5 碳、硅、硼	152
§8-6 阴离子的个别检定	154
本章小结 思考题 习题	157
第九章 金属元素选述	160
§9-1 金属通性	160
§9-2 主族金属简介	161
§9-3 过渡金属通性	166
§9-4 过渡金属化合物选述	169
§9-5 阳离子个别检定	174
本章小结 思考题 习题	175
第十章 胶 体	178
§10-1 分散系	178
§10-2 吸附作用	181
§10-3 溶胶的光学、动力学和电学性质	185
§10-4 胶团结构	188
§10-5 溶胶的稳定性和凝沉	190
§10-6 高分子化合物溶液	192
§10-7 凝胶	193
§10-8 表面活性物质和乳浊液	194
本章小结 思考题 习题	197
附录	199
附录 I 数学运算复习	199
附录 II 化学复习	202

附录III	单位、常数和希腊字母	203
附录IV	国际原子量表(1975)	205
附录V	标准电极电位 E° (25°C)	207
附录VI	强酸、强碱及氨溶液在 15°C 时的比重	209
附录VII	习题答案	210

第一章 原子结构

世界科学技术在六十至七十年代间的高速发展,一系列重大的科学成果包括生物科学中的分子生物学、光合作用、生物固氮、细胞学、病理学、免疫学等方面的重大进展,越来越证明了用物理学的观点及数学的、物理的方法探索物质结构的奥秘,并根据对物质结构的认识去进一步揭示各种物理的、化学的和生命现象的规律性,是更深入地解决科学技术问题的基本途径之一。在本章及下一章中将讨论物质的化学结构——即原子结构、分子结构等方面问题的一些基本概念,作为全课程的理论基础。

§ 1-1 原子结构概况

在化学变化的条件下,原子是不能分割的,所以说原子是化学变化中最小的物质单位。然而,在十九世纪初期建立的原子论中,把原子误认为是绝对不可分割的“最后”粒子,这一错误思想长期影响着自然科学。直到十九世纪末之后,从电子的发现、X射线和天然放射性的研究等一系列工作,才证明了原子是可分的,是由带正电的和带负电的粒子构成的。

1911年,原子物理学家卢瑟福(Rutherford)提出了一个原子是怎样结构构成的理论:原子内绝大部分是空虚的,其中央有一个极小的核;原子核集中了原子的全部正电荷,以及集中了几乎是原子的全部质量;占原子质量的很小部分的电子,则围绕着原子核运动。这些结论是卢瑟福等根据使带正电的 α -粒子穿过金属薄膜等大量实验结果而推论出来的。这种对原子结构的描述叫做原子的核模型。

1913年,摩斯莱(Moseley)研究了不同元素所产生的X射线,推论到各元素的原子核所带的正电荷数(以 4.8×10^{-10} 静电单位为单位电荷)可能就是元素的原子序数——元素在周期表中位置的顺序数,这一点为查德维克(Chadwick)在1920年所证实。

以后的各种对原子结构的探讨都进一步验证了原子的核模型的正确性。已知:原子核为质子和中子(统称为核子)所构成,质子和中子的总数称为原子的质量数(符号 M);每个质子带有1个单位正电荷,质量约为 1.00728 amu ^①;中子是电中性的粒子,质量约为 1.00867 amu ;在核外运动的电子,每个带有一个单位负电荷,质量仅 0.00055 amu ,所以在原子中电子质量与核质量相比是微不足道的。原子整体是电中性的,核质子数(符号 Z),即核电荷数(原子序数),也等于该原子所含有的电子数。

质子数和质量数一定的一种原子,称为一种核素。因为一般习惯于在元素符号的右上角注小字来表示原子的电离状态,右下角注数字表示原子数目,所以在标明一种核素的质量数时则写在左上角,把质子数写在左下角^②,例如 $^{12}_6\text{C}$ 、 $^{27}_{13}\text{Al}$ 等。也可以只标出质量数,因为符号已同时代表出核电荷数了。有的文献资料中也将质量数标于右上角,例如 ^{12}C 或 C^{12} 。

核素的质量数可以代表出它的质量,但它不等于核素的原子量。铝的质量数是27,而原

① 见附录II。

② 参看中国科学院编:《英汉化学化工词汇》,1971年版。

子量是 26.98154, 比所含的 14 个中子、13 个质子和 13 个电子的质量总和小, 这是因为由质子和中子结合成核时总质量要发生变化^①。

具有相同原子序数的各种核素, 在元素周期表中占有同一位置, 所以都是这一元素的一种存在形式, 它们互为同位素。例如原子序数为 1 而质量数分别是 1、2、3 的三种核素, 都有着 1 个电子, 必然都应排在周期表的第一格中, 即它们都是氢元素的一种形式, 习惯上也可说成“氢有三种同位素”, 并用氢的符号加上质量数作为它们的符号 ${}^1\text{H}$ 、 ${}^2\text{H}$ 、 ${}^3\text{H}$ (对于氢也可用专门的符号 H、D、T 分别表示, 读作氢、重氢、超重氢或氕、氘、氚)。多数元素包含两种或更多种的核素, 例如 ${}^1\text{H}$ 和 ${}^2\text{H}$, ${}^{12}\text{C}$ 和 ${}^{13}\text{C}$, ${}^{16}\text{O}$ 、 ${}^{17}\text{O}$ 和 ${}^{18}\text{O}$, ${}^{35}\text{Cl}$ 和 ${}^{37}\text{Cl}$ 等, 都属于多核素元素。元素中含有的各种天然同位素的数量百分比称为各该同位素的丰度。一般情况下, 各不同来源的同一元素其天然同位素的丰度基本一致。例如, 从各地的水及其他氧化合物中得到的氧, 同位素丰度分别为 ${}^{16}\text{O}$ 99.759%、 ${}^{17}\text{O}$ 0.037%、 ${}^{18}\text{O}$ 0.204%, 按丰度和各核素质量平均, 得到氧元素的原子量是 15.9994, 和 ${}^{16}\text{O}$ 的质量数相近。在天然氯中, ${}^{35}\text{Cl}$ 占 75.53%, ${}^{37}\text{Cl}$ 占 24.47%, 原子量是 35.453。少数元素只有一种天然核素, 称为单核素元素, 如氟 ${}^{19}\text{F}$ (原子量 18.998403)、铝 ${}^{27}\text{Al}$ (原子量 26.98154)、磷 ${}^{31}\text{P}$ (原子量 30.97376) 等。

有的天然核素以及人工制成的核素, 它们的核不稳定, 能放射出某种射线而转变为另一种核素, 这种性质叫做放射性。天然元素中只有十多种重元素有放射性同位素。没有放射性的同位素, 叫做稳定同位素。大多数元素没有天然的放射性同位素, 却均有放射性同位素。例如天然的碳, ${}^{12}\text{C}$ 、 ${}^{13}\text{C}$ 都是稳定同位素, 而人工合成的 ${}^{14}\text{C}$ 是有放射性的。许多元素的稳定同位素和放射性同位素, 在现代科学技术上有重大的应用。

人类发现了电子、质子和中子, 基本解决了原子结构情况, 纠正了“原子不可分”的错误认识, 并把这些粒子叫做“基本粒子”, 意思是它们才是组成物质的基本单位。然而, 随着进一步的科学实践, 又有许多种粒子被发现, 证明基本粒子并不“基本”。目前对原子结构更深入的了解、对基本粒子的结构和各类基本粒子间关系的探索, 正作为新的课题为人类所研究着。

§ 1-2 原子内的电子排布

上述的核模型还没有说到电子是怎样在核外运动的。丹麦的学者玻尔 (N. Bohr) 在 1913 年提出了一个理论。他认为电子沿圆形轨道绕核转动, 每一原子内均有一系列呈同心圆式的这种轨道, 当电子吸收了外界的光子能量时, 它便从较靠内的轨道跳跃到较外的轨道, 而它从靠外的轨道跃回较内的轨道时, 原子就辐射出光子。玻尔理论在解释氢的光谱时得到了较大的成功, 但是不能说明别的许多实验现象, 于是又有其他一些学者企图对玻尔理论进行改进, 但都未获得成功。

原子结构的新理论是在二十年代以后才发展出来的, 它完全抛弃了电子沿一定轨道运动的旧概念, 而是在量子力学的基础上来说明电子的运动状态^②, 其基本观点可以用电子云

① 例如 2 个质子和 2 个中子结合成 1 个氦核 ${}^4\text{He}$ 时, 总质量减少了 0.0204 amu, 类似的情况是普遍存在的。

② 圆的或其他任何一定形状的轨道, 都是建立在牛顿所创始的力学基础上的概念, 用这种概念描写较大东西——小到砂粒, 大到一天体之类的东西, 也称为宏观物体——的运动规律是适用的。事实证明, 对于小到原子、分子级以下的微粒的运动, 用牛顿力学不能说明其规律, 只能用量子力学说明。量子力学认为, 象电子这样的微粒, 具有粒子和波的二重性, 它们的运动规律是不同于宏观物体的, 不能用粒子沿一条直线或曲线运动的方法来描写。

的概念反映出来。下面对电子云概念和原子内的电子排布状况作简单介绍。

实际上原子中的电子并不是在一条任何形状的轨道上或在固定的球面层上运动。以正常状态的氢原子为例，它的那个电子可以运动到距核很近之处，也可以到距核甚远(当然仍在原子内部)之处。如果我们把每一瞬间中电子所在的位置都用一个微点标记出来，经过一段时间之后，这些点子便堆集成如图 1-1 中所示的那样的图象，好象在氢原子核外蒙上了一层疏密不同的云：点子密集的地方说明，在这一段时间内平均地说电子到这一带的机会多，而点子稀疏的地方说明电子去的机会少。把原子中电子运动的状况这样形象地表达出来的方法，概念上称为电子云，图 1-1 的左面表现了氢原子的电子云。因为画点子不大方便，所以也常用右面的画法来表示电子云：圆的形状表示这个状态的电子云的密度分布呈球状对称形，圆的周界表示电子出现在球面以外的机会比率很小，相对地可以忽略掉，故也把这样的图叫做电子云的界面图，不要把它误会成电子是围绕圆圈运动的。

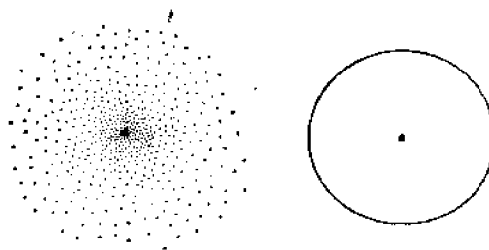


图 1-1 氢原子基态的电子云

上述氢原子的正常状态也就是它的能量最低的状态，称为基态。如果氢原子吸收了外界的一定能量，则它的电子运动状态便改变了，可以用另外形式的电子云来描写这些新的状态，这些能量较基态为高的状态叫做原子的激发态。根据原子吸收的能量不同，可以有多个不同的激发态，我们用“层”这个术语来代表和区别各基本的能量状态。各层按能量由低到高地顺序排号，或用字母 K, L, M, N, O, \dots 依次表示，即：第 1 层，也称 K 层，第 2 层，也称 L 层，……等。进一步的研究证明，每一层中还可以分为不同的运动状态，称为“亚层”；每一亚层中又可能有不同的状态，称为“轨道”。实验和理论也说明：每层中可能存在的亚层数和层号相同，例如第 1 层只有 1 个亚层，而第 2 层则有 2 个亚层——第 1 和第 2 亚层，照此类推。通常用符号 s 代表各层的第 1 亚层，而以 p, d, f 顺序代表第 2、3、4 亚层，例如 $2p$ 代表第 2 层的第 2 亚层， $3d$ 代表第 3 层的第 3 亚层，等等。各亚层依次有 1、3、5、7……条轨道，例如各层的 s 亚层均只有 1 条轨道，而 d 亚层均有 5 条轨道。

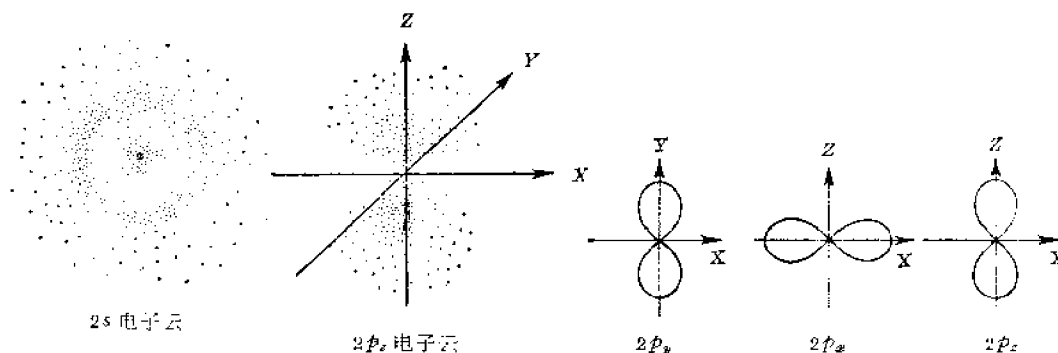


图 1-2 $2s$ 和 $2p$ 电子云的图象

从图 1-2 示出的 $2s$ 和 $2p$ 电子云图象可以看出， $2s$ 和图 1-1 中的氢原子基态即 $1s$ 态的电子云类似，它们都是以核为对称中心的球状分布电子云，但是两电子云的密度分布情况不

同, p 电子云的形状则不同于 s 电子云。按前述, p 亚层应有 3 个轨道, 即有 3 种电子云状态。图示的 $2p_x$ 电子云, 是以直角坐标(核为原点)的 Z 轴上距核一定距离之处的机会最大, 整个电子云呈现出类似哑铃的形状。图 1-2 右面是 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 3 个电子云的简图, 从图上可看到它们的形状相似, 都是哑铃状, 正如各个 s 电子云都是球状的那样。电子云的形状不同, 反映了亚层的不同。不同的轨道其电子云在空间的伸张方向不一样, $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$ 电子云分别在以 X 轴、 Y 轴和 Z 轴为对称轴的方向上伸张开去。

从实验得知, 电子是有磁性的, 可以设想电子不停地以它自己的中心线为轴旋转, 因而周围形成磁场, 我们把这种运动叫做电子的自旋, 自旋可以有两种方式: 正旋和反旋。于是, 原子内每一个电子的运动状态都牵涉到 4 个因素, 或者说由 4 个因素来规定^①, 即它的层、亚层、轨道和自旋情况。

泡利(Pauli)提出了一个原理, 叫做互不相容原理。认为: 在同一个原子内不能有两个电子处在完全相同的运动状况; 也就是说, 如果两个电子处在同一层, 又是同一亚层, 而且是同一轨道中, 比方说都是 $2p_x$ 电子, 它们就必须取相反的自旋方向; 再换句话说, 同一条轨道中最多只能存在两个电子, 而且只能是一个正旋另一个反旋。根据这个原理, 我们就可以推出来每个电子层中电子的最大容量是多少。例如, 在第 4 层中共有 $4s$ 、 $4p$ 、 $4d$ 、 $4f$ 四个亚层, 而各亚层的轨道总数是 $1+3+5+7=16$ 条, 所以第 4 层共可容 $16 \times 2=32$ 个电子。

表 1-1 第 1 至 4 层中的电子最大容量*

电子层号	¹ (K)	² (L)		³ (M)			⁴ (N)			
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
亚层中电子最大容量	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
层中电子最大容量	2	8		18			32			

* 因每层中各亚层内的轨道数 1、3、5……为等差数列, 故可用等差数列的求和法导出电子最大容量的公式。在第 n 层中应共有 n 个亚层, 轨道数分别为

$$1, 1+2, 1+2+2, \dots, 1+(n-1) \times 2$$

n 个亚层中轨道数的和即是数列之和(首项加末项被 2 除再乘项数)

$$\frac{1+1+(n-1) \times 2}{2} \times n$$

每一轨道容 2 个电子, 故第 n 层中电子最大容量为

$$2 \times \frac{2+2n-2}{2} \times n = 2n^2$$

前面已讲过, 不同的层之间存在着能量的差别。在同一层的不同亚层间也有着能量差别, 能量按 s 、 p 、 d 、 f 的顺序增大, 例如 $2p$ 的能量高于 $2s$, 而 $3d > 3p > 3s$, 等。同一亚层的各轨道间一般是能量相同的, 正旋和反旋的自身也没有能量的差异^②。所以, 我们在考虑电子由于运动状态的不同而导致能量不同时, 主要只考虑层和亚层的影响。

① 这 4 个因素也即是 4 个量子数。我们不在此处讨论量子数的确切意义。

② 关于轨道及自旋的能量问题在本课中不予详述, 只作简单地了解。

怎样比较一个原子中全部的层、亚层间的能量高低呢？对一些最轻的原子说比较简单，随着原子序数增大，发生了较复杂的情况。从图 1-3 中可以看到各亚层、轨道能量高低的比较概况。图中每个方格表示一条轨道，所有的 s 亚层都只用 1 个方格表示，而 p 亚层都是 3 个方格， d 亚层是 5 个方格，等等。能量越高的亚层在图中越靠上面。为了免得把能量相近的各亚层画叠在一起看不清高低，把 s 亚层排在最左， p 、 d 、 f 顺次向右排。由图可看到几点：

一、各纵列中相同的亚层，按层号增加而能量依次增高，如 $7s > 6s > 5s > 4s$ ……；

二、前已说到，同一层的各亚层，依 s 、 p 、 d 、 f 的顺序能量增高；

三、各层间的能量有交叉情况，例如

$3d$ 的能量高于第 4 层的 $4s$ ，然而低于 $4p$ ；类似的有， $5p > 4d > 5s$ ， $6p > 5d > 4f > 6s$ ，等等。

前面已说过，电子并不是永不变地处在一种状态中，而是可以变为其他状态。例如，钠原子在第 3 层只有 1 个电子，在正常情况即基态时，这是一个 $3s$ 电子，当它吸收了某一定能量的同时，即可转变到一个能量较高的激发态 $3p$ ，当然它也可以吸收更多些的一定能量而转变到能量更高些的另一个激发态，例如 $4p$ 、 $5p$ 等（参看图 1-3），但这个 $3s$ 电子绝对不能吸收小于 $3s \sim 3p$ 间能量差的能量而变到一种既高于 $3s$ 又低于 $3p$ 的状态。我们把图 1-3 中所示的各亚层间的能量差叫做能级，类似人上下台阶那样：电子或者不变，或者跨过某一能级从一个状态跳到另一状态，称为跃迁。如果从高的激发态一下子跃迁回基态，或者分步跃迁，先跃到一个较低的激发态，都会同时放出一定能量，当然后一跃迁放出的能量必定小于前一跃迁所放的。例如，钠的外层电子如果已激发到 $3p$ 态，现在又跃回 $3s$ 态，则同时辐射出相当这个能级的能量（这一定能量是以一个光子——作为钠的特征、波长一定的黄色光的光子——的形式辐射出去的）。任何两个不同状态间均构成一个能级，原子内各电子的各种可能存在的能量变化必须是跃迁的，而不能是任意的、渐变的，这是原子结构理论的一个基本观点①。

以上是按照近代原子结构理论观点对于原子中的电子的运动状态作一极简要的描述，关于层、亚层、轨道和自旋的更确切的的意义，以及更复杂的电子云图象在此不一一介绍了。

§1-3 元素周期系

到十九世纪六十年代中期，自然界中存在的元素已有三分之二以上被发现和研究过。在

① 跃迁必须符合某个能级，然而并不是一切能级间的跃迁都可能实现，除去受互不相容原理的限制外，还要服从“选择定则”，此外不再予以更多的说明了。

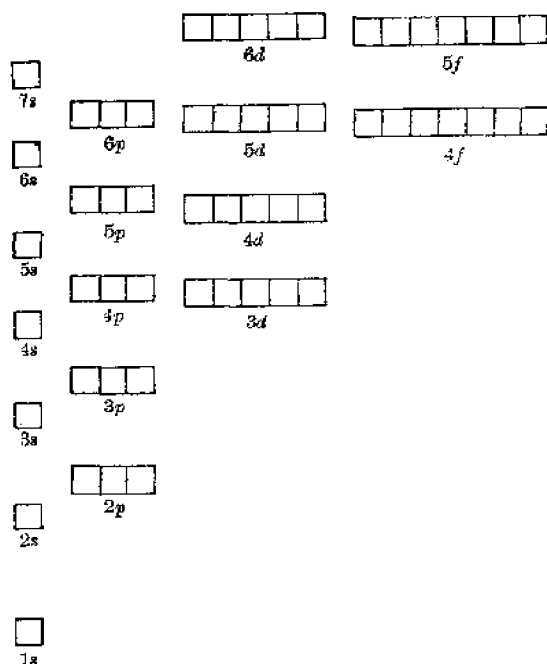


图 1-3 近似能级图

这些大量工作的基础上,当时有几位科学家都先后独立地和初步地发现了元素之间的相互联系,其中以俄国的门捷列夫(Менделеев)的工作较为完善,他在1871年提出了元素周期律。后来,在原子结构理论发展的基础上,对原来的元素周期律和表业已作了很大的改进和补充。现代的元素周期律是说:元素的性质是原子序数(核电荷)的周期性函数。按照这个内在联系,所有的元素形成了一个体系——元素周期系,而周期表无非是元素周期系的表现形式。由于列表时的理论着眼点、应用目的和编排方法的不同,至今已有百余种周期表被提出。其中长式周期表不仅能较好地反映元素的原子结构关系,且形式较简单明了,所以为多数科学工作者所接受和采用(见表1-2)。门捷列夫的短式表也被补充和发展为现代的短式表(表1-3),但较少应用。

为什么会有元素周期系?什么是周期?为什么周期有长有短?为什么各周期的元素数分别是2,8,8,18,18,32这几个数目?什么是族?为什么有主族和副族(即过渡元素)之分?为什么有镧系元素和锕系元素存在?这些问题归结起来就是原子中的电子如何排布的问题:一个原子中总是有许多可能的轨道,原子中的各个电子应该进入哪些轨道而让哪些轨道空着,这就是问题的中心。

首先,电子的排布要受能量最低的原则所支配。任何一个体系总是以处在能量最低的状况下较为稳定,并且会自动地趋于这个状态,这就是能量最低的原则。图1-3已示出各轨道间的能量相对高低的情况,如果已经有了原子核,而设想我们把应有数目的电子一个个投送给核,它们将依次由低到高地去填入各轨道——即图中各亚层的小方格中去,填满后便构成这个原子的最稳定的即基态的电子结构。下面按照长式周期表中的原子序数顺序来讨论各元素的基态结构。

先看第1周期的元素。氢,只有1个电子,它必然会进入图1-3中那个位置最低的小方格中,即 $1s$ 亚层的那个唯一的轨道甲。把氢原子的电子结构写成 $1s^1$,即表示在 $1s$ 亚层内有1个电子之意,至于这个电子是正旋还是反旋,则都是可以的,不用表示出来。第2个元素氦有2个电子,按照互不相容原理,每条轨道可容纳2个电子,所以氦的2个电子应该都在 $1s$ 轨道中,并且彼此自旋相反,氦的结构式是 $1s^2$,即 $1s$ 亚层内有2个电子。

锂有3个电子,但能量最低的 $1s$ 轨道只能容2个,第3个电子不得不进入能量次低的 $2s$ 亚层那条轨道,在电子排布时不但要服从能量最低原则,也要服从互不相容的关系。锂的结构式因此是 $1s^2 2s^1$ 。最外层是1个电子的结构代表强金属性元素,而每个周期都是从强金属性元素开始的,所以锂必然是第2周期的第一个元素。新的一层——第2层开始填有电子,正和第2周期的出现相对应。第3个电子必然进入第2层,同时也就注定了第一周期必然是也只能是包含2个元素。锂后面的元素铍又多了一个电子,同样道理,前3个和锂一样,而第4个电子也进入 $2s$ 轨道,铍的电子结构式是 $1s^2 2s^2$ 。铍后面的硼、碳、氮、氧、氟、氖,顺次各增加一个电子,这些电子不能再进入 $2s$,只能排在能量又高了一级的 $2p$ 亚层的3条轨道里,这里共可容纳6个电子,所以硼的结构为 $1s^2 2s^2 2p^1$,以下顺次增加 $2p$ 电子,到氖时结构式成为 $1s^2 2s^2 2p^6$ 。

对同一亚层中有几条轨道(p, d, f)的情况,排入电子时首先尽量把各轨道都占住,而且各电子采循相同的自旋方向,然后再使电子配成对,这个电子排布的规律称为洪特(Hund)规则。让我们用小箭头表示电子,并随意指定向上是正旋,向下是反旋,用3个小方格表示 $2p$ 的3条轨道,则由硼至氖6个元素电子排布情况进一步表现如下页式所示。注意碳的最

后电子进入了另一条轨道并且和前一个电子一样方向自旋，而不是进入同一轨道成为一对电子，它的电子结构也可以写为 $1s^2 2s^2 2p^1 2p^1$ ；氮也是这样，后 3 个电子把 3 条轨道都占上了，电子结构或写为 $1s^2 2s^2 2p^1 2p^1 2p^1$ ；从氧以后才依次填满各轨道。上述这些结构式和电子排布规则并不是主观随意假设的，而是从大量实验特别是光谱的实验事实中总结出来的，并且得到了理论上的说明。

硼	B	$1s^2 2s^2 2p^1$	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & & \\ \hline \end{array}$
碳	C	$1s^2 2s^2 2p^2$	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & \uparrow & \\ \hline \end{array}$
氮	N	$1s^2 2s^2 2p^3$	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$
氧	O	$1s^2 2s^2 2p^4$	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$
氟	F	$1s^2 2s^2 2p^5$	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$
氖	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$

从锂到氖，第 2 层(包括 $2s$ 、 $2p$ 两个亚层)已被 8 个电子填满，再增加 1 个电子(钠)将进入 $3s$ 轨道，所以第 2 周期只能是 8 个元素。

钠的前 10 个电子填入程序和氖一样，即 $1s^2 2s^2 2p^6$ ，第 11 个电子进入了第 3 层，第 3 层有 $3s$ 、 $3p$ 、 $3d$ 三个亚层，如图 1-3， $3s$ 是能量最低的，所以钠的结构式是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 (3p^0 3d^0)$ ，(括弧内的 $3p^0 3d^0$ 并不是写电子结构所必需的，添上它仅为了提醒一下 p 、 d 两个亚层还是空的，以便和后面讲的相联系)。钠的结构式也可写成 $[\text{Ne}]3s^1$ ， $[\text{Ne}]$ 即代表 $1s^2 2s^2 2p^6$ ，这正是氖的结构，这样简写可以突出作为元素特征的外层结构，下面将常采用这种简写法。钠后面的镁、铝、……到氩 8 个元素，电子循序充满了 $3s$ 和 $3p$ 各轨道，结构式如下：

钠	Na	$[\text{Ne}]3s^1 (3p^0 3d^0)$	镁	Mg	$[\text{Ne}]3s^2 (3p^0 3d^0)$
铝	Al	$[\text{Ne}]3s^2 3p^1 (3d^0)$	硅	Si	$[\text{Ne}]3s^2 3p^2 (3d^0)$
磷	P	$[\text{Ne}]3s^2 3p^3 (3d^0)$	硫	S	$[\text{Ne}]3s^2 3p^4 (3d^0)$
氯	Cl	$[\text{Ne}]3s^2 3p^5 (3d^0)$	氩	Ar	$[\text{Ne}]3s^2 3p^6 (3d^0)$

铝以后各电子进入 p 亚层，各轨道也是遵守洪特规则的。到氩为止， $3d$ 亚层还一直是空的，氩的后一元素是钾，钾的最后那个电子将到何处去？从图 1-3 可见， $3d$ 的能量高于 $4s$ ，所以那个电子应该进入 $4s$ 轨道，而让 $3d$ 暂时先空着。这就是说，从钾开始原子又新增加了一个电子层并随之开始了一个新周期——第 4 周期。于是，第 3 周期只能有 8 个元素。

在第 4 周期的元素中，钾和钙相继使 $4s$ 填满。第 3 个元素钪的最后电子，照图 1-3 所示，应当进入 $3d$ 亚层而不是排入能量较高的 $4p$ 亚层，即进入次外层而不是进入外层。随后的钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌连同钪 10 个元素，把 $3d$ 的 5 个轨道全部充满。图 1-3 示出，下一个能量较低的空亚层轮到 $4p$ ，故锌后面的镓、锗、砷、硒、溴、氪 6 个元素接连把 $4p$ 的 3 个轨道填满而完成了第 4 周期。 $4s$ 、 $3d$ 、 $4p$ 共能容纳电子数 = $2 + 10 + 6 = 18$ ，所以这个第 4 周期是有 18 个元素的长周期，它们的电子结构列于表 1-4 内。

第 5 周期以后的那些元素，其电子结构仍然是根据能量最低原则、互不相容原理、洪特规则等，基本上依照图 1-3 中的顺序由低到高排布的。第 5 周期和第 4 周期一样也是 18 个元素。第 6 周期中的新情况是，头两个元素铯和钡的电子填满了 $6s$ 之后，后面的一系列元

表 1-4 元素的电子排布

原子序	元素	电子排布	原子序	元素	电子排布
1	H	1s ¹	36	Kr	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶
2	He	1s ²	37	Rb	[Kr]5s ¹
3	Li	[He]2s ¹	38	Sr	[Kr]5s ²
4	Be	[He]2s ²	39	Y	[Kr]4d ¹ 5s ²
5	B	[He]2s ² 2p ¹	40	Zr	[Kr]4d ² 5s ²
6	C	[He]2s ² 2p ²	41	Nb	[Kr]4d ³ 5s ²
7	N	[He]2s ² 2p ³	42	Mo	[Kr]4d ⁵ 5s ¹
8	O	[He]2s ² 2p ⁴	43	Tc	[Kr]4d ⁵ 5s ²
9	F	[He]2s ² 2p ⁵	44	Ru	[Kr]4d ⁷ 5s ¹
10	Ne	[He]2s ² 2p ⁶	45	Rh	[Kr]4d ⁸ 5s ¹
11	Na	[Ne]3s ¹	46	Pd	[Kr]4d ¹⁰
12	Mg	[Ne]3s ²	47	Ag	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹
13	Al	[Ne]3s ² 3p ¹	48	Cd	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²
14	Si	[Ne]3s ² 3p ²	49	In	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹
15	P	[Ne]3s ² 3p ³	50	Sn	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²
16	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	51	Sb	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³
17	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	52	Te	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴
18	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	53	I	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵
19	K	[Ar]4s ¹	54	Xe	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶
20	Ca	[Ar]4s ²	55	Cs	[Xe]6s ¹
21	Sc	[Ar]3d ¹ 4s ²	56	Ba	[Xe]6s ²
22	Ti	[Ar]3d ² 4s ²	57	La	[Xe]5d ¹ 6s ²
23	V	[Ar]3d ³ 4s ²	58	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
24	Cr	[Ar]3d ⁵ 4s ¹	59	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²
25	Mn	[Ar]3d ⁵ 4s ²	60	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²
26	Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ²	61	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²
27	Co	[Ar]3d ⁷ 4s ²	62	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²
28	Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ²	63	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²
29	Cu	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	64	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
30	Zn	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	65	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²
31	Ga	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	66	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
32	Ge	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	67	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
33	As	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	68	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²
34	Se	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	69	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²
35	Br	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	70	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²

(续表)

原子序	元素	电子排布	原子序	元素	电子排布
71	Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}d^16s^2$	89	Ac	$[\text{Rn}]6d^17s^2$
72	Hf	$[\text{Xe}]4f^{14}d^26s^2$	90	Th	$[\text{Rn}]6d^27s^2$
73	Ta	$[\text{Xe}]4f^{14}d^36s^2$	91	Pa	$[\text{Rn}]5f^26d^17s^2$
74	W	$[\text{Xe}]4f^{14}d^46s^2$	92	U	$[\text{Rn}]5f^36d^17s^2$
75	Re	$[\text{Xe}]4f^{14}d^56s^2$	93	Np	$[\text{Rn}]5f^46d^17s^2$
76	Os	$[\text{Xe}]4f^{14}d^66s^2$	94	Pu	$[\text{Rn}]5f^67s^2$
77	Ir	$[\text{Xe}]4f^{14}d^76s^2$	95	Am	$[\text{Rn}]5f^77s^2$
78	Pt	$[\text{Xe}]4f^{14}d^96s^1$	96	Cm	$[\text{Rn}]5f^76d^17s^2$
79	Au	$[\text{Xe}]4f^{14}d^{10}6s^1$	97	Bk	$[\text{Rn}]5f^97s^2$
80	Hg	$[\text{Xe}]4f^{14}d^{10}6s^2$	98	Cf	$[\text{Rn}]5f^{10}7s^2$
81	Tl	$[\text{Xe}]4f^{14}d^{10}6s^26p^1$	99	Es	$[\text{Rn}]5f^{11}7s^2$
82	Pb	$[\text{Xe}]4f^{14}d^{10}6s^26p^2$	100	Fm	$[\text{Rn}]5f^{12}7s^2$
83	Bi	$[\text{Xe}]4f^{14}d^{10}6s^26p^3$	101	Md	$[\text{Rn}]5f^{13}7s^2$
84	Po	$[\text{Xe}]4f^{14}d^{10}6s^26p^4$	102	No	$[\text{Rn}]5f^{14}7s^2$
85	At	$[\text{Xe}]4f^{14}d^{10}6s^26p^5$	103	Lr	$[\text{Rn}]5f^{14}6d^17s^2$
86	Rn	$[\text{Xe}]4f^{14}d^{10}6s^26p^6$	104	Rf	$[\text{Rn}]5f^{14}6d^27s^2$
87	Fr	$[\text{Rn}]7s^1$	105	Ha	$[\text{Rn}]5f^{14}6d^37s^2$
88	Ra	$[\text{Rn}]7s^2$			

* $[\text{He}]$ 代表 He 的结构, $[\text{Ne}]$ 代表 Ne 的结构, 余类推。

素主要是最后电子填入了 $4f$ 的 7 个轨道, 这样的共 14 个元素; 然后开始填满 $5d$ 的 5 个轨道, 这样的是 10 个元素; 最后 6 个元素是电子依次充满 $6p$ 而完成第 6 周期, 使这个周期元素总数达到 $2+14+10+6=32$ 个。电子填入 $4f$ 的一系列元素便是镧系元素。第 7 周期和第 6 周期相仿, 有着一系列电子填入 $5f$ 的元素, 称为锕系。第 7 周期中多数是人造元素, 最后几个是第 104、105、106 和 107 号元素, 至此该周期仍差 11 个元素未能完成, 但是已有的实践结果和理论推测已认定该周期也会是 32 个元素。所有元素的电子结构均见表 1-4。

表 1-5 各周期元素的电子层填充

周 期	原 子 序	元 素	电子填充的亚层及填充顺序	元 素 数
1	1-2	H-He	1s	2
2	3-10	Li-Ne	2s-2p	8
3	11-18	Na-Ar	3s-3p	8
4	19-36	K-Kr	4s-3d-4p	18
5	37-54	Rb-Xe	5s-4d-5p	18
6	55-86	Cs-Rn	6s-4f-5d-6p	32
7	87-107	Fr-?	7s-5f-6d-(7p)	未完

总括起来,可以得出对元素周期系的几点认识:

一、每个周期都是从一个强金属性元素起到一个惰性气体元素止的元素系列,从原子的外层结构上说就是由 ns^1 (n 是周期号,即从这个周期开始出现的新电子层号)到 ns^2np^6 的发展过程。但第 1 周期仅到 $1s^2$ 为止。

二、由于各层间的能量有交叉:能量上 $4s < 3d < 4p$ 、 $5s < 4d < 5p$ 、 $6s < 4f < 5d < 6p$ 、 $7s < 5f < 6d$,所以在第 4、5 周期中电子的填充顺序是 $ns-(n-1)d-np$,形成 18 个元素的长周期;相对比起来,第 1、2、3 周期没有电子填充 d 亚层的情况,所以是短周期;第 6 周期又增加了电子填入 $4f$ 层的镧系的情况,故形成有 32 个元素的更长周期;第 7 周期和第 6 周期类似。

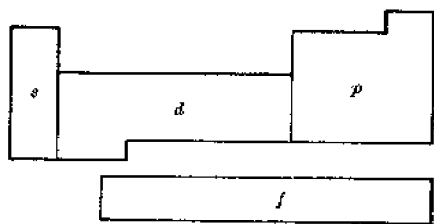


图 1-4 长式周期表内的元素分区

三、由上所述,整个长式周期表可以分成四大块,如图 1-4 中所示: s 区、 p 区、 d 区和 f 区。主族(代号 A)元素就是在构成元素时最后的电子进入 s 或 p 亚层的那些元素,也就是 s 区和 p 区的元素。其中也把第 I 主族(IA)至第 VII 主族(VIIA)的元素合称为典型元素,第 0 族则是惰性元素。副族(代号 B)元素,也叫过渡金属元素,是 d 区内的元素,即是最末一个电子填入次外层 d 亚层的那些元素,如钪副族(IIIB)、铜副族(IB)等^①。第 VIII 族虽然习惯上不叫副族元素,但它在结构上是 d 区的,故实质上是副族元素。

四、镧系元素和锕系元素,亦称内过渡金属元素,它们的存在是最后电子填入 $4f$ 和 $5f$ 这个结构特点所决定的。因受周期表形式的限制,故长式和短式表都不得不把它们(f 区)放在表外的下方,只把其代表镧和锕列在表内(钪副族)。

总之,到本世纪中原子结构理论逐渐奠定基础之后,人类对于元素周期系的认识又完成了一次飞跃,过去数十年中曾经是知其然而不知其所以然的奥秘,现在弄清了其来龙去脉,在本节之初提出过的那些问题都得到了回答。元素的周期、族,各元素的位置和相互关系,都以原子结构的客观存在为依据,而历史上对元素周期表曾在不少问题上的长期嘤嘤不休,至此均一扫而空了。

§ 1-4 原子结构和元素的性质

元素是一个化学的概念。从化学的角度看,元素性质的根本问题是元素的金属性和非金属性的表现,即元素的原子丢失(给出)电子和得到(结合)电子倾向的表现^②。金属性和非金属性不是截然分开的,而每每统一存在于一个元素之内,所谓金属元素不过是其金属性的一面在通常条件下表现突出些而已,非金属元素也是同样道理。一般都采用“元素的金属性非金属性”或“得失电子倾向”的提法。

原子内层各轨道的电子受核的吸引很强,在化学反应的条件下它们不可能被丢失,同时

① 认识的规律照例是旧问题解决的同时,又会出现新问题。例如 IB(铜副族)和 IIB(锌副族),从形式上看,似乎电子最后填入 s ,类似的情况还有镓等。它们究竟算副族还是主族?如果撇开形式从问题的实质看,它们无疑应作为副族。

② 这里所说的“失”和“得”是广义的,包括形成离子和极性共价键。

外来的电子也不可能结合入这些业已充满的轨道。一般只有在原子外层的 s 和 p 亚层上(及少数情况下在 d 亚层上),以及副族元素的次外层 d 亚层上和镧系、锕系的 f 亚层上,才可能在化学变化中发生电子得失,所以把这些亚层叫做价电子层。

惰性元素外层的 s, p 4 条轨道都已充满,是 $s^2 p^6$ 结构,也就是常说的外层 8 个电子的结构,这种充满状态的结构是特别稳定的,不能结合电子,也很难失去电子。实验证明,各亚层的轨道达到充满状态时都是较稳定的。例如,当次外层 d 亚层满填了 10 个电子(即次外层共 18 个电子)时也达到稳定,除个别情况(IB 等)外,它们不再起价电子的作用。

除惰性元素外的其他元素都较不稳定,可能失去或得到价电子而发生化学变化^①,但是由于原子结构的差异,它们的金属性非金属性表现也不同。

原子的价电子层并没有受到原子核的全部电荷的作用,我们把实际上能对价电子层起吸引作用的那一部分核电荷叫做有效核电荷,它是决定元素得失电子倾向的第一个因素。例如,元素锂有 3 个核电荷和 3 个电子 $1s^2 2s^1$,实际上作用在那个 $2s$ 电子上的力量大体上只相当于 1 个核电荷,因为内层的两个 $1s$ 电子把大约 2 个核电荷“抵销”了。又如氟,有 9 个核电荷及电子, $1s^2 2s^2 2p^5$,有效核电荷约为 $5+$ ^②。从锂到氟 7 个元素,核电荷顺次增加 $1+$,有效核电荷也依次由约 $1+$ 增强到约 $5+$,以致外层电子受到核的引力由左向右增大,而使元素价电子失去的倾向递减而得电子倾向递增,也就是说从锂到氟各元素金属性依次减弱而非金属性增强。

核对外层价电子的引力(按照库仑定律)应该和从核到价电子的距离平方成反比,而这个平均距离就是“原子半径”,它是决定元素金属性非金属性的另一个重要因素。有效核电荷和原子半径间有一定关系,可以想到,当有效核电荷增大时,由于引力增强而会使原子半径收缩。很明显,原子半径大的元素应该较易失去价电子,即金属性较强;反之,原子半径小的元素较难失去电子,相对地却较易得到电子,即其金属性较弱而非金属性较强。对离子说也是同样道理,例如 I^- 半径较 Cl^- 大,所以 I^- 较 Cl^- 易失去电子。表 1-6 中列出了元素的原子半径和一些离子的半径,单位为埃,Å^③。

综合这些因素便可以认识周期表中显示的元素金属性非金属性的变化规律:

一、在同一周期中的各典型元素,从左向右的变化趋势是有效核电荷增大、原子半径缩小,因而金属性也由左向右地递减,非金属性递增。在 s 区内的是金属性强的元素,到 p 区后很快过渡到非金属元素。

二、在同一周期内的副族元素,从左向右核电荷递增,而递增的电子一般是进入了次外层的 d 亚层,较大程度“抵销”了增加的核电荷,所以由左至右有效核电荷变化幅度不大,原子半径变化也较小。因此,在 d 区中从左到右元素的金属性降低较缓慢,它们都保持金属元素的特征。在镧系和锕系内,因为电子填充入更内的 f 亚层,在系内从左到右有效核电荷与原子半径变化更小,性质变化缓慢,造成全系各元素性质很相似的情况。

三、在同一主族中,各元素由上至下虽然核电荷增加了不少,但主要被新增的内电子层所抵销,有效核电荷变化不显著。例如在 IA 中,钠虽比锂多了 8 个核电荷,但也增加了 8

① 惰性元素也不是绝对惰性的,在一定条件下它们也可以发生化学变化,生成化合物,见第八章。

② 有效核电荷并不是简单地等于核电荷数减去内层电子数,此处不去讨论这个数值的细节。

③ $1\text{Å} = 10^{-10}\text{m} = 10^{-8}\text{cm}$ 。按照 SI 单位规定,表示微小的长度应该用 $\text{nm} (= 10^{-9}\text{m})$ 为单位,但长期以来惯用 Å 表示原子、分子的大小,光的波长,等等,所以目前仍通用此单位。

个内层电子($2s^2 2p^6$),所以有效核电荷仍约为 $1+$,更下面的钾、铷、铯无不如此。然而由锂到铯原子半径是显著递增的,这一点对由上而下金属性增强起了决定作用。一般说,在各主族中由上向下有效核电荷没有显著变化而原子半径显著递增,所以引起元素金属性增强而非金属性减弱。

四、在同一副族内的情况不同于主族,由上至下原子半径增加程度要小得多。例如,在 IVA 中由锗 Ge 到铅 Pb,原子半径增大 40% 以上;而在 IVB 中由钛 Ti 到铪 Hf 半径仅增 8%,特别是在第二个元素到第三个元素(这里是锆 Zr 和铪)间,原子半径极为接近,后面的各副族也都有这些特点,所以不能把主族中的性质规律简单套用于各副族。关于过渡金属元素的特点将在第九章中说明。

我们常常需要对比两种元素的金属性非金属性的相对强弱,以便判断它们的原子相结合时哪一个将会带何种(正或负)电荷。如果这两个元素是同一周期的或同一主族的,用前面讲过的规律性很容易判定。例如,可知氧的非金属性高于硫(同属 VIA 而硫在氧之下),氯的非金属性也高于硫(同在 3 周期而氯在硫之右)。如果它们并非同周期同族的元素,象氧和氯对比,就不好办了,须用对比电负性的办法去解决。元素的电负性代表该元素的原子在分子中吸引电子的能力。表 1-7 中列出了元素的电负性数值。可以看出,氧的电负性是

表 1-7 元素的相对电负性

I	II	III	IV	V	VI	VII
H 2.1						
Li 1.0	Bc 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Ga 1.5	Ge 1.7	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	In 1.5	Sn 1.8	Sb 1.8	Te 2.1	I 2.5
Cs 0.7	Ba 0.9					

3.5 而氯是 3.0,就是说氧的非金属性强于氯,当氧和氯结合时氧更强地吸引电子而显负价,使氯为正价。也可看出,一些我们熟悉的非金属性强的元素都具有高的电负性数值,以氟为最高,而钠、钾等碱金属元素的值最小。



电负性这个观念是由美国学者泡令(L. Pauling)提出的,它在解决化学问题上有着广泛的应用,但它不是可直接测量的量,而是由其他有关的性质如电离能、电子亲和能、键能等推算的。

元素的一个原子失去一个电子时所需要的能量称做元素的电离能,用电子伏特(见附录)为单位,或用每克原子的千卡数为单位;因为原子处于固、液、气态所需能量不同,故规定皆以气态原子为准;失去第一个电子时的能量叫第一电离能,而失去以后的电子每每需要更多的能量,分别叫第二、第三……电离能,不特别指明时,即是指第一电离能。表 1-8 中列举出的是各元素的第一电离能。

表 1-8 元素的第一电离能, eV

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0			
H 13.598										
Li 5.392	Be 9.322	B 8.258	C 11.260	N 14.534	O 13.613	F 17.422				Ne 21.564
Na 5.139	Mg 7.646	Al 5.986	Si 8.151	P 10.486	S 10.360	Cl 12.967				Ar 15.759
K 4.341	Ca 6.113	Ga 5.999	Ge 7.899	As 9.81	Se 9.752	Br 11.814				Kr 13.999
Rb 4.177	Sr 5.695	In 5.786	Sn 7.344	Sb 8.641	Te 9.009	I 10.451				Xe 12.139
Cs 3.594	Ba 5.212	Tl 6.103	Pb 7.416	Bi 7.289	Po 8.42					Rn 10.748
IB	IIIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VII			
Cu 7.726	Zn 9.394	Sc 6.54	Ti 6.32	V 6.74	Cr 6.766	Mn 7.435	Fe 7.870	Co 7.86	Ni 7.635	
Ag 7.576	Cd 8.993	Y 6.38	Zr 6.84	Nb 6.88	Mo 7.099	Tc 7.23	Ru 7.87	Rh 7.46	Pd 8.34	
Au 9.225	Hg 10.497	La 5.577	Hf 7.0	Ta 7.89	W 7.93	Re 7.88	Os 8.7	Ir 9.1	Pt 9.0	

显然,原子越易失去电子其电离能应该越小,而难失电子则应有高的电离能,所以电离能在相当程度上反映了元素的性质。在表 1-8 内可以大概看出:电离能在同一周期和同一主族的元素中变化趋势,基本上和周期表中所示的元素性质变化规律是一致的。电离能是可以相当准确测出的物理量,它也是研究原子结构的一个重要根据。例如,我们常说外层 8 个电子的结构(s^2p^6)特别稳定,有何根据?可以看到,第 0 族元素的电离能都是在本周期中最大的;钠的第一电离能是 5.139,很小,说明它的第一个电子易失去,但第二电离能高达 47.286,说明这个电子在结构上和第一个电子大不相同,是处在很稳定的状态中($2s^2 2p^6$)。

然而电离能毕竟和元素的金属性不是同一件事,有些电离能表现和元素的化学表现并不大一致。例如,从许多的化学变化的事实中都证明镁的金属性强于铝,这也符合周期表中的规律,但从表 1-8 中看到,镁的第一电离能比铝的还高。这是因为镁失去的第一个电子是原已充满的 $3s$ 轨道中的一对电子内的一个,因此要格外难一点,而铝失去的第一个电子是 $3s^2 3p^1$ 中的那个孤立的 p 电子,这要容易一点;而在常见的化学变化中镁一般是同时失去了两个 $3s$ 电子,铝也是三个电子一同失去,生成什么产物也对是否容易失去电子有相当的影响,这样的变化不能单用第一电离能来表现。在一般化学变化中起作用的多是晶体、液体或气体分子,而不是气态原子,这也是不一致之处。

元素的电子亲和能是它的原子结合一个电子时放出的能量。这个数值不易直接测量出来,只有少部分元素的电子亲和能已经知道。元素的非金属性越强则电子亲和能应该放出越多,这和已知的电子亲和能数值是基本上合拍的,但也象在电离能上的情况一样,并不完全一致。

总之,元素的金属性非金属性客观存在且内容复杂,人们希望用一个数值来表现它的强弱,于是便把电离能等一些数值通过一定的数学处理得出了电负性。在

泡令之后又有一些人改进泡令的求电负性的方法，各有特点。列于表 1-7 内的仍是泡令的数值。

△ △ △ △ △

本章小结

电子、X射线、天然放射性等的发现，证明了原子是可分的、有结构的。卢瑟福首先提出原子的核模型理论。原子的核是由一定数目的质子和中子构成的，而核外有与质子数(原子序数)相等的电子在运动。质子数和质量数一定的一种原子称为一种核素。一般把质量数注在元素符号的左(或右)上角来代表一种核素。原子序数相同而质量数不同的几种核素互为同位素。天然元素中有些元素所含几种核素丰度都不小，有些是其中一种核素的丰度占绝对优势，还有些是单核素元素。许多元素的稳定同位素和放射性同位素在现代科学技术上有重大应用。

以量子力学为基础的新原子结构理论，是以电子在原子内部各处出现的机会多少来说明电子的运动状态的，而这个观念可以用电子云来表达出来。一个电子在原子内有着若干可能的运动状态，每种状态有一定的、用“层”、“亚层”、“轨道”和自旋四方面所规定的电子云形式去描述：

“层”：电子云密度分布，第 1 层(K)、2 层(L)、3 层(M)、4 层(N)……，能量依次增高；

“亚层”：电子云形状， s 、 p 、 d 、 f ……能量依次增高；

“轨道”：电子云在空间的伸张方向， s 内 1 条， p 内 3 条， d 内 5 条， f 内 7 条，……；

自旋：正旋和反旋，每条轨道只可容一对自旋相反的电子。

在两个不同的亚层(同一层或不同层)间存在能量的不同，称为能级。各层间有能量的交叉， $4s < 3d < 4p$ ， $5s < 4d < 5p$ ， $6s < 4f < 5d < 6p$ ，等。电子可以由一亚层跃迁于另一亚层，同时吸收或辐射出一定的能量。

电子按照能量最低、互不相容及洪特规则的制约，从低到高地顺次序填入原子各亚层的轨道中而构成各元素原子的基态。排列出全部元素的基态电子排布之后，即可以理解元素周期系的结构：周期、各周期的元素数目、主族和副族、镧系和锕系。

惰性元素因有稳定的 s^2p^6 外层而呈现惰性。元素的金属性非金属性强弱，主要在于其价电子的得失倾向，决定此倾向的主要因素是对价电子作用的有效核电荷和原子半径。在同一周期内的各元素，由左向右有效核电荷增大，原子半径缩小；在同一主族内的各元素有效核电荷相近，从上至下原子半径增大。在副族中情况和主族有所不同。电负性较大的元素其原子对电子的吸引能力较强，电负性数值能够大体上反映出元素的金属性和非金属性的强弱。

思 考 题

1-1 电子云的观念和轨道的观念有什么不同？