

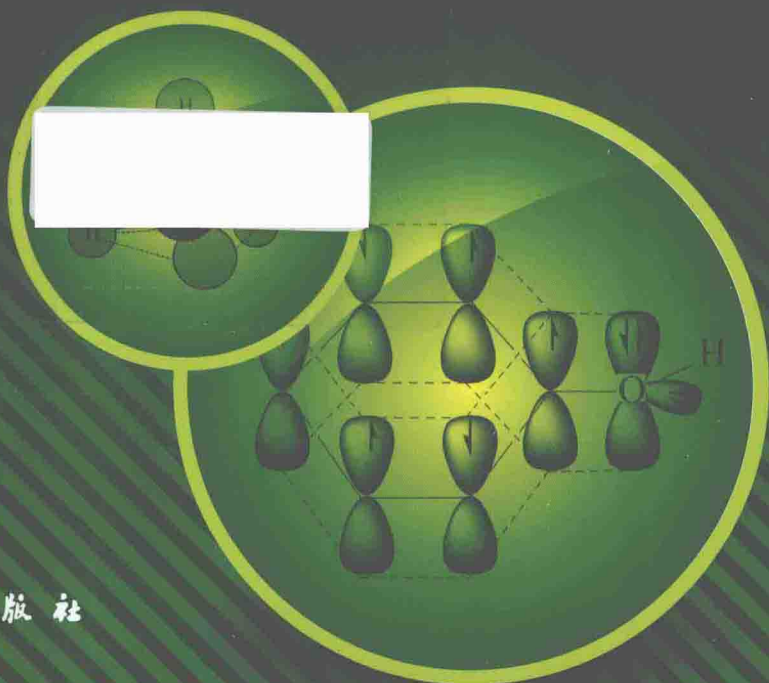
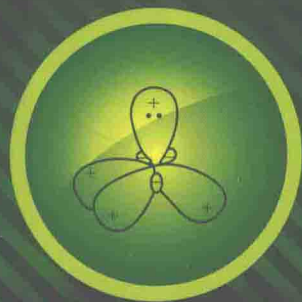


高职高专项目导向系列教材

# 高分子材料化学基础 (基础化学篇)

★ 马超 主编

GAOFENZI CAILIAO HUAXUE JICHU  
(JICHU HUAXUEPIAN)



化学工业出版社

高职高专项目导向系列教材

# 高分子材料化学基础

## 基础化学篇

马超 主编



化学工业出版社

·北京·

本教材主要分为认识物质、有机化合物的结构与应用和化学基本理论三个学习情境。根据本专业必需的化学基础知识,归纳出十三个任务,分别为原子结构的基础知识、分子结构的基础知识、分子构型及分子间力的基础知识、有机物的基础知识、脂肪烃的结构与应用、环烃的结构与应用、卤代烃的结构与应用、含氧(硫)化合物的结构与应用、含氮化合物的结构与应用、气体、溶液、相平衡及应用、化学热力学基础、化学反应速率及应用和化学平衡及应用。任务选取考虑了与专业的联系、后续课程的联系和本课程知识体系三个方面,任务与知识内容联系紧密,配以自我评价,有助于学生在完成任务的同时掌握知识,增加学习兴趣。

本教材体现了以任务驱动、项目导向的教学改革模式,可作为高职高专高分子材料应用技术专业以及化工技术类相关专业教材,也可供从事该专业的相关企业工程技术人员参阅。

#### 图书在版编目(CIP)数据

高分子材料化学基础 基础化学篇/马超主编. —北京:  
化学工业出版社, 2014. 3  
高职高专项目导向系列教材  
ISBN 978-7-122-19636-1

I. ①高… II. ①马… III. ①高分子材料-高分子化学-  
高等职业教育-教材 IV. ①TB324

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第016850号

责任编辑: 窦臻  
责任校对: 宋玮

文字编辑: 冯国庆  
装帧设计: 刘丽华

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)

印刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张10½ 彩插1 字数256千字 2014年6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

---

本书的编写主要是为了适应高职以任务驱动、项目导向的教学改革趋势，根据高分子材料应用技术专业的专业基础课和专业课要求，整合“无机化学”、“有机化学”、“物理化学”等相关的学习内容，重新构成“高分子材料化学基础——基础化学”课程。

本书内容编排以采用“重难点相结合的典型习题”、“主要元素及化合物的结构性质分析”、“与实际相结合的应用”等典型任务为导向，引导学生通过对教材中相关内容的学习和不同渠道获取的知识，来完成任务，进而激发学生学习的兴趣，使学生在完成任务的过程中，既能掌握基础知识，又能拓展知识面，达到学习目的。

本书在知识内容的编排上，注意了知识结构的渐进性，以基本知识入手，通过对物质结构的分析，学习化合物的性质，以基本规律解决实际问题，知识内容由浅入深，从基础到应用；在内容侧重方面，主要考虑了高分子材料类和有机化工类后续课程的需要，有针对性地列举了靠近这两个专业大类的例子，精简了一些非必要的理论知识内容；在知识结构方面，考虑了学生刚升入高校的学习惯性，兼顾了以前相关的知识体系，尽量保证了知识体系的完整性。

本书按照任务描述、任务分析、相关知识、自我评价等项目化课程体例格式编写，表现形式多样化，做到了图文并茂、直观易读。

本书在编写过程中，得到辽宁石化职业技术学院王宝仁老师和高分子材料专业教研室张立新、杨连成、赵若东、付丽丽及石红锦等老师的大力支持，在此表示感谢！

由于编者的水平有限，书中不足之处在所难免，敬请大家批评指正。

编者

2013年10月

# 目录

## ◆ 学习情境一 认识物质 1

任务一 原子结构的基本知识 .....	1	三、金属键 .....	15
【任务描述】 .....	1	自我评价 .....	15
【任务分析】 .....	1	任务三 分子构型及分子间力的基本	
【相关知识】 .....	1	知识 .....	16
一、原子的组成及结构 .....	1	【任务描述】 .....	16
二、原子核外电子的运动状态 .....	2	【任务分析】 .....	16
三、原子核外电子的分布 .....	5	【相关知识】 .....	16
四、元素周期律 .....	8	一、杂化轨道与分子构型 .....	16
自我评价 .....	10	二、分子的极性 .....	19
任务二 分子结构的基本知识 .....	11	三、分子间力及其对物质性质的	
【任务描述】 .....	11	影响 .....	20
【任务分析】 .....	11	四、氢键及其对物质性质的	
【相关知识】 .....	12	影响 .....	22
一、离子键 .....	12	自我评价 .....	23
二、共价键 .....	12		

## ◆ 学习情境二 有机化合物的结构与应用 24

任务一 有机物的基础知识 .....	24	四、脂肪烃的物理性质 .....	33
【任务描述】 .....	24	五、脂肪烃的化学性质 .....	33
【任务分析】 .....	24	六、重要的脂肪烃 .....	39
【相关知识】 .....	24	自我评价 .....	40
一、有机化合物 .....	24	任务三 环烃的结构与应用 .....	42
二、有机物的结构 .....	25	【任务描述】 .....	42
三、有机反应的类型 .....	25	【任务分析】 .....	42
四、有机物的一般特性 .....	26	【相关知识】 .....	42
五、有机物的分类 .....	27	一、脂环烃 .....	42
自我评价 .....	27	二、芳香烃 .....	45
任务二 脂肪烃的结构与应用 .....	28	三、杂环化合物 .....	57
【任务描述】 .....	28	自我评价 .....	57
【任务分析】 .....	28	任务四 卤代烃的结构与应用 .....	59
【相关知识】 .....	28	【任务描述】 .....	59
一、脂肪烃的分类 .....	28	【任务分析】 .....	59
二、脂肪烃的同分异构现象 .....	29	【相关知识】 .....	59
三、脂肪烃的命名 .....	29	一、卤代烃的结构特征、分类和	

命名	59	四、醛和酮	78
二、卤代烃的物理性质	60	五、羧酸	89
三、卤代烃的化学性质	60	六、羧酸衍生物	95
四、卤代烯烃和卤代芳烃	62	七、含硫有机化合物	100
五、重要的卤代烃	63	自我评价	104
自我评价	64	任务六 含氮化合物的结构与应用	106
任务五 含氧(硫)化合物的结构与应用	65	【任务描述】	106
【任务描述】	65	【任务分析】	106
【任务分析】	65	【相关知识】	106
【相关知识】	66	一、胺	106
一、醇	66	二、重氮和偶氮化合物	112
二、酚	71	三、腈	114
三、醚	75	四、异氰酸酯	115
		自我评价	116

## ◆ 学习情境三 化学基本理论 119

任务一 气体、溶液、相平衡及应用	119	任务三 化学反应速率及应用	145
【任务描述】	119	【任务描述】	145
【任务分析】	119	【任务分析】	145
【相关知识】	119	【相关知识】	145
一、气体	119	一、化学反应速率	145
二、溶液	123	二、影响化学反应速率的因素	146
三、相平衡和相图	127	自我评价	150
自我评价	132	任务四 化学平衡及应用	150
任务二 化学热力学基础	133	【任务描述】	150
【任务描述】	133	【任务分析】	150
【任务分析】	133	【相关知识】	151
【相关知识】	133	一、可逆反应与化学平衡	151
一、化学热力学基本概念	133	二、标准平衡常数	151
二、热的计算	134	三、有关化学平衡的计算	153
三、化学反应方向和限度的判断	140	四、影响化学平衡的因素	154
自我评价	144	自我评价	155

## ◆ 附录 157

附录一 一些物质的热力学数据 (298.15K)	157	附录二 一些物质的标准摩尔燃烧焓 (298.15K)	159
-----------------------------	-----	-------------------------------	-----

## ◆ 参考文献 160

## 学习情境一

# 认识物质

### 【知识目标】

理解原子核外电子的运动状态及简单分子的空间构型；掌握核外电子的排布规律、元素周期律及元素周期表；掌握离子键和共价键的形成过程、特点及类型；了解分子间作用力、氢键及对物质性质的影响。

### 【能力目标】

能写出元素原子的核外电子排布式及价电子构型；能应用原子结构的理论解释共价键的形成过程、特点及类型；能应用分子间作用力及氢键的理论解释它们对物质性质的影响。

## 任务一 原子结构的基本知识

### 【任务描述】

已知 8 种元素：碳、氮、氧、硫、氟、氯、钠、硅。

完成以下任务：

1. 书写以上元素原子的电子排布式、价电子构型、价电子轨道表示式；
2. 根据价电子构型，判断以上元素在元素周期表中的位置；
3. 识读元素周期表，比较以上元素的基本性质及特点。

### 【任务分析】

在原子结构简图知识的基础上，通过学习，了解原子的组成和结构，以及核外电子运动状态，学会书写核外电子排布式和价层电子构型，结合不同元素原子核外电子的排布特点，对比元素周期表，归纳总结原子结构和元素性质的周期性递变规律。

### 【相关知识】

#### 一、原子的组成及结构

原子是化学变化中的最小粒子，在化学反应过程中是不可分割的。如图 1-1 所示，原子的直径大约是  $10^{-10}\text{m}$ ，包含一个致密的原子核及若干围绕在原子核周围带负电的电子。原子的质量极小，且 99.9% 集中在原子核上，原子核由带正电的质子和电中性的中子组成。基态原子中质子数和电子数相同，处于电中性状态；若出现电子得失，则形成带有正电荷或

负电荷的离子，因此，离子是带电的原子。

原子的类型取决于质子和中子的数量。质子数决定该原子属于哪一种元素，所有质子数相同的原子组成元素；中子数则确定该原子是此元素的哪一个同位素，每一种元素至少有一种不稳定的同位素。分子是由原子组成的，原子也可以直接构成许多物质。构成原子的粒子性质及关系见表 1-1。

## 二、原子核外电子的运动状态

在化学变化过程中，原子核很难发生变化，只有核外电子才是决定分子及物质的主要因素，因此核外电子运动状态的研究揭示了物质组成的本质。

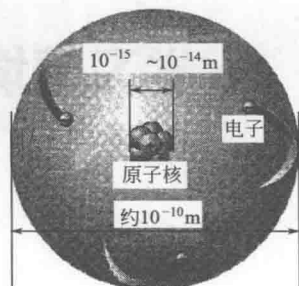


图 1-1 原子结构

表 1-1 构成原子的粒子性质及相互关系

构成原子的粒子	电子	原子核	
		质子	中子
电性和电量	1 个电子带 1 个单位负电荷	1 个质子带 1 个单位正电荷	不显电性
质量/kg	$9.109 \times 10^{-31}$	$1.673 \times 10^{-27}$	$1.675 \times 10^{-27}$
相对质量	1/1836	1.007	1.008
基态原子	原子序数 = 核电荷数 (Z) = 核内质子数 = 核外电子数 质量数 (A) = 质子数 (Z) + 中子数 (N)		

### 1. 核外电子运动特征

1927 年，戴维逊和革末通过镍晶体（作为光栅）将一束高速电子流投射到荧光屏上，得到了与光衍射现象相似的一系列明暗交替的衍射环纹，这种现象称为电子衍射，如图 1-2 所示。

衍射是波所具有的特性。电子衍射实验表明，高速运动的电子流除有粒子性（有质量、动量）外，还具有波动性，称为电子的波粒二象性。除光子和电子外，其他微观粒子如质子、中子、原子、分子等也同样具有波粒二象性。

由于电子具有波粒二象性，在描述它时无法肯定它在某一瞬间处于空间的某一点，只能指出它在原子核外某处出现的概率大小。电子在原子核外各处出现的概率是不同的，有些地方出现的概率大，有些地方出现的概率很小，如果将电子在原子核外各处出现的概率用小黑点描绘出来（概率越大，小黑点越密），那么便得到一种略具直观性的图像，如图 1-3 所示，图像中，原子核仿佛被带负电荷的电子云雾所笼罩，故称电子云。

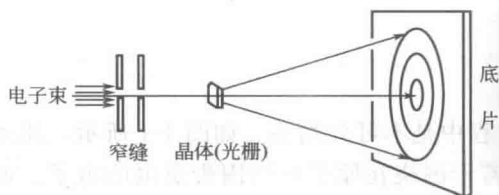


图 1-2 电子衍射示意图

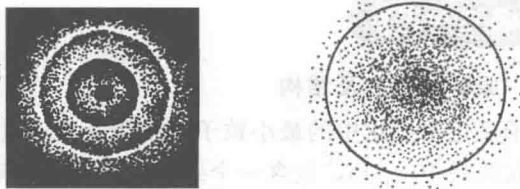


图 1-3 电子云



## 2. 现代量子力学模型

物理学家德布罗意、薛定谔和海森堡等人，经过 13 年的艰苦论证，用主量子数、角量子数、磁量子数和自旋量子数这四个量子数很好地解释了核外电子的运动状态。

(1) 主量子数 ( $n$ ) 又称电子层，是用来表述电子能量和距原子核距离的量子数，用  $n$  表示，如图 1-4 所示。能量低的电子通常在离核较近的区域内运动；能量高的电子通常在离核较远的区域内运动。

$n$  取值为 1、2、3、4 等正整数，常用 K、L、M、N、O、P、Q 等光谱符号表示， $n$  是决定电子能量高低的主要因素。 $n$  值越大，表示电子所在的电子层距离原子核越远，能量越高，见表 1-2。

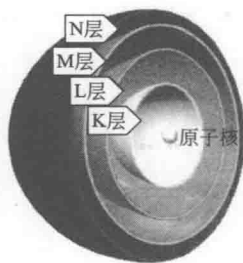


图 1-4 电子层

表 1-2 主量子数的取值、符号及能量变化

主量子数 ( $n$ )	1	2	3	4	5	6	7	...
光谱符号	K	L	M	N	O	P	Q	...
能量变化	从左到右能量依次升高							

(2) 角量子数 ( $l$ ) 又称电子亚层，是用来表述核外电子云形状的量子数，用  $l$  表示，是决定电子能量高低的次要因素。

$l$  取值为 0、1、2、3 等， $l \leq (n-1)$ ，对应光谱符号为 s、p、d、f...，每个  $l$  值代表一个亚层，能量按 s、p、d、f 的顺序依次增大，见表 1-3。

表 1-3 角量子数的取值、符号及能量变化

主量子数 ( $n$ )	1	2		3			4				...	
角量子数 ( $l$ )	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	...	$l \leq (n-1)$
光谱符号(电子亚层)	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f		
能量变化	按 s、p、d、f 的顺序，能量依次升高											

薛定谔等人用数学的方法，运算出 s、p、d、f 亚层的电子运动状态，结合电子云的特点，描述成如下形状，如图 1-5~图 1-8 所示。

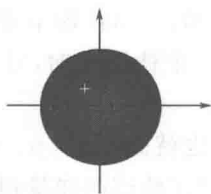


图 1-5 s 亚层为球形

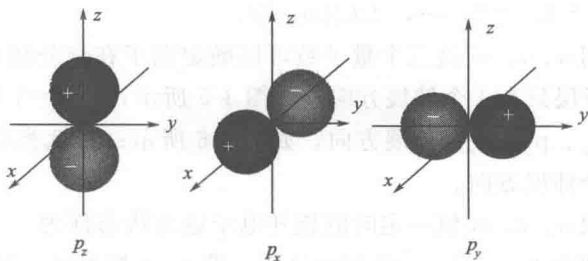


图 1-6 p 亚层为无柄哑铃形

为了更加直观地表明电子在核外所处的区域，常将主量子数  $n$  写在亚层符号的前面。例

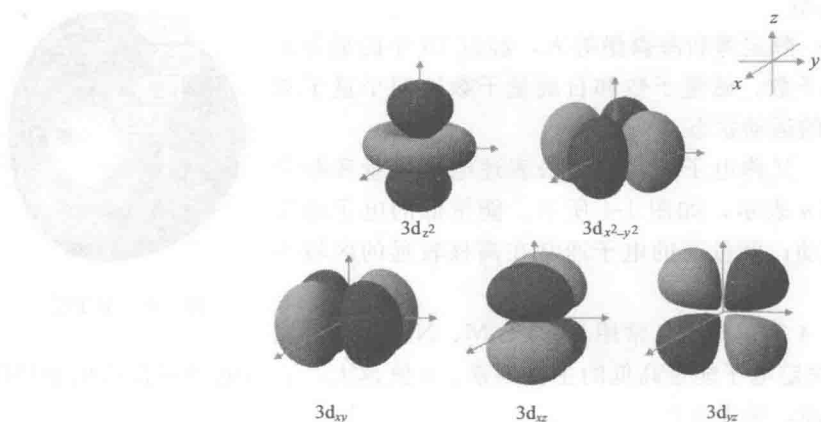


图 1-7 d 亚层为四瓣花形

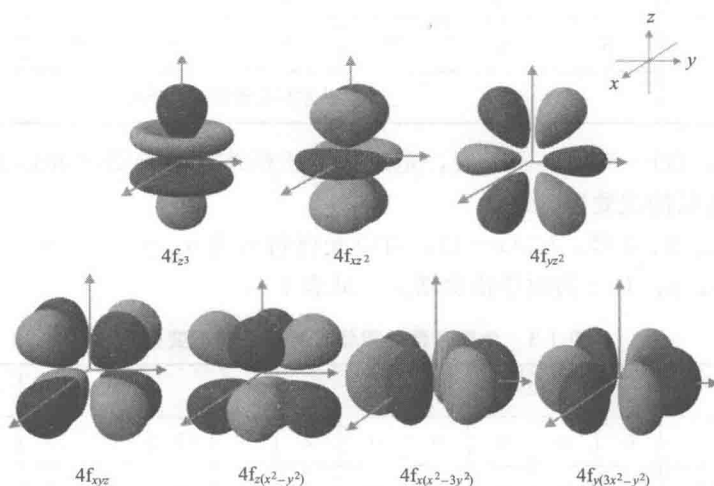


图 1-8 f 亚层为八瓣花形

如，处在 K 层 s 亚层的电子表示为  $1s$ ；处在 L 层 s 亚层的电子表示  $2s$ ；处在 M 层 d 亚层的电子表示为  $3d$  等。

(3) 磁量子数 ( $m$ ) 是用来描述电子云在空间伸展方向的量子数，用  $m$  表示。 $m$  取值为  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l, |m| \leq l$ 。

用  $n, l, m$  这三个量子数可以确定电子在核外运动的空间区域。如当  $l=0$  时， $m=0$ ，即 s 亚层只有 1 个伸展方向，如图 1-5 所示；当  $l=1$  时， $m=+1, 0, -1$ ，即 p 亚层有 3 个 ( $p_x, p_y, p_z$ ) 伸展方向，如图 1-6 所示；依此类推，d 亚层有 5 个伸展方向，f 亚层则有 7 个伸展方向。

把  $n, l, m$  值一定时的核外电子运动状态称为一个原子轨道，也就是说 s、p、d、f 亚层分别有 1、3、5、7 个原子轨道。若  $n, l$  都相同，但  $m$  不同时，原子轨道的能量相同，形状也相同，只是伸展方向不同，称为等价轨道（又称简并轨道），可见，p、d、f 亚层分别有 3、5、7 个等价轨道，见表 1-4。

(4) 自旋量子数 ( $m_s$ ) 又称电子的自旋，是用来描述电子自旋运动的量子数，用  $m_s$

表示。

表 1-4 原子轨道与三个量子数的关系

主量子数( $n$ )	1	2		3			4				...	$n$
角量子数( $l$ )	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	...	$l \leq (n-1)$
磁量子数( $m$ )	0	0	$0, \pm 1$	0	$0, \pm 1$	$0, \pm 1, \pm 2$	0	$0, \pm 1$	$0, \pm 1, \pm 2$	$0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$	...	$ m  \leq l$
轨道名称	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	...	
轨道数	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7	...	
总轨道数	1	4		9			16				...	$n^2$ 个

电子除围绕原子核运动外, 还做两种相反的自旋运动。 $m_s$  的取值只有两个( $+1/2$  和  $-1/2$ ), 分别代表电子的两种自旋方向, 即顺时针方向和逆时针方向, 用符号  $\uparrow$  和  $\downarrow$  表示。自旋方向相同的两个电子所产生的磁场方向相同, 互相排斥, 不能在同一轨道内运动; 而自旋方向相反的两个电子互相吸引, 能在同一原子轨道内运动。

综上所述, 用某一电子的四个量子数数值, 就可从能量、距原子核距离、原子轨道的形状及伸展方向、自旋状态等方面来描述该电子在核外的运动状态。

### 三、原子核外电子的分布

#### 1. 泡利不相容原理

奥地利物理学家泡利 (W. Pauli) 提出, 在同一原子中不可能存在运动状态完全相同的两个电子。也就是说, 同一原子中不存在四个量子数完全相同的电子, 即每个原子轨道中, 最多只能容纳两个自旋相反的电子。若用小“○”或“□”表示一个原子轨道, 则可表示为:



#### 2. 能量最低原理

在不违背泡利不相容原理的前提下, 电子的排布方式应使得系统的能量最低, 即电子应尽先占据能量最低的轨道。核外电子的能量取决于主量子数 ( $n$ ) 和角量子数 ( $l$ ), 即各电子层的不同亚层, 都有一个对应的能量状态, 称之为能级。

根据光谱实验和理论计算的结果, 美国化学家鲍林 (L. Pauling) 总结出原子轨道的近似能级图, 如图 1-9 所示。它反映出多电子原子中轨道能级顺序, 同一能级组内轨道能量相差较小, 能级组间轨道能量相差较大。

(1) 原子轨道能级规律 在多电子原子中, 轨道能量除取决于主量子数  $n$  以外, 还与角量子数  $l$  有关, 可归纳出以下三条规律。

① 当  $n$  不同,  $l$  相同时, 其能量关系为:  $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$ 。即不同电子层的相同亚层, 其能级随着电子层序数增大而升高。

② 当  $n$  相同,  $l$  不同时, 其能量关系为:  $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ 。即相同电子层的不同亚层, 其能级随着亚层序数增大而升高。

③ 当  $n$  和  $l$  均不同时, 由于电子间相互作用, 引起某些电子层较大的能级反而低于某些电子层较小能级的现象, 称为“能级交错”。如  $E_{4s} < E_{3d}$ ;  $E_{5s} < E_{4d}$ ;  $E_{6s} < E_{4f} < E_{5d}$ ;

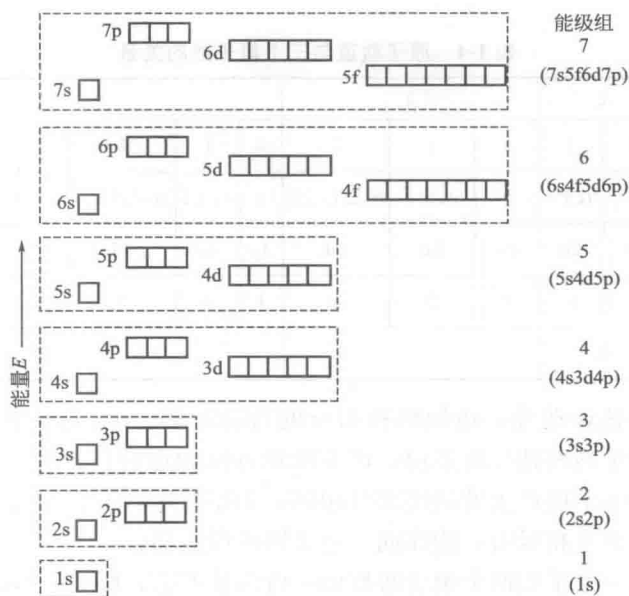


图 1-9 鲍林的轨道能级图

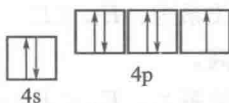
$E_{7s} < E_{5f} < E_{6d}$  等。

(2) 电子排布式 又称电子分布式或电子结构式，是反映多电子原子核外电子分布的一种表达式。通常，按电子在原子核外各亚层中分布的情况，将排列的电子数标注在亚层符号的右上角。如 Br (35) 的排布顺序为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$ ，书写顺序为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$ 。

(3) 原子实表示式 由于参加化学反应的通常是原子的外层电子，内层电子结构一般不变，因此可用“原子实”来表示原子的内层电子结构。原子实表示式是指原子内层电子构型与某一稀有气体电子构型相同时，在方括号内写上该稀有气体的元素符号来表示。如 Br (35) 的原子实表示式为  $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^5$ 。

(4) 价层电子构型 发生化学反应时参与成键的电子称为价电子。在电子排布式中，价电子所在的电子层分布称价电子层构型。主族元素的价电子构型为  $ns^{1\sim 2} np^{1\sim 6}$ ，副族元素（镧系、锕系元素除外）的价电子构型为  $(n-1)d^{1\sim 10} ns^{1\sim 2}$ 。如 Br (35) 的价层电子构型为  $4s^2 4p^5$ 。

(5) 轨道表示式 电子排布式虽清楚地表示电子在各亚层中的分布情况，但无法表明电子占有轨道的情况，因此，采用轨道表示式。使用方框或圆圈代表原子轨道，在方框的上方或下方注明轨道的能级，方框内用向上或向下的箭头表示电子的自旋状态。如 Br (35) 的价层电子轨道表示式为：



### 3. 洪特规则

洪特规则是指在等价轨道上分布的电子，将尽可能分占不同的轨道，且自旋平行（自旋状态形同）。例如：N 原子核外电子分布：



#### 四、元素周期律

1869年,俄国化学家门捷列夫(Mendeleev)总结提出,元素的性质随着元素原子序数的递增而呈周期性的变化,这一规律称为元素周期律,元素周期律的图表形式称为元素周期表。

##### 1. 电子层结构与元素周期表

(1) 周期 元素周期表中共有7个横行,每个横行表示1个周期,共有7个周期。

同一周期的元素具有相同的电子层数,从左到右按原子序数递增的顺序排列。周期的序数等于该元素的原子具有的电子层数。第1周期为特短周期,只有两种元素;第2、3周期为短周期,各有8种元素;第4、5周期为长周期,各有18种元素;第6周期为特长周期,有32种元素;第7周期为不完全周期,现在只有28种元素,尚未填满。

同一周期从左到右,各元素原子最外层电子层结构都是从 $ns^1$ 开始,至 $ns^2np^6$ 结束(第1周期除外),从活泼的碱金属开始,逐渐过渡到非金属,以稀有气体结尾。

第6周期57号元素镧(La)到71号元素镥(Lu),第7周期89号元素锕(Ac)到103号元素铷(Lr),各有15种元素,它们的电子层结构非常相似,分别称为镧系元素和锕系元素,为了使表的结构紧凑,将镧系元素和锕系元素放在周期表的同一格里,并按原子序数递增的顺序,把它们列在表的下方,但实际上还是各占一格。

(2) 族 元素周期表中共有18个纵行,其中8、9、10三个纵行称为一族,其余15个纵行,每个纵行称为一族,分为8个主族(A)和8个副族(B)。同族元素电子层数不同,但价电子构型基本相同(少数除外)。

元素周期表中有8个主族,其原子核外最后一个电子填充在 $ns$ 或 $np$ 亚层上,价电子构型为 $ns^{1-2}$ 或 $ns^2np^{1-6}$ ,表示为ⅠA~ⅧA。主族元素的序数等于元素的最外层电子数。ⅧA族为稀有气体,由于这些元素原子的最外层均已填满电子,因此它们的化学性质很不活泼,在通常情况下难以发生化学反应,过去曾称为零族或惰性气体。

元素周期表中有8个副族,其原子核外最后一个电子填充在 $(n-1)d$ 或 $(n-2)f$ 亚层上,价电子构型为 $(n-1)d^{1-10}ns^{0-2}$ ,表示为ⅠB~ⅧB。副族元素也称为过渡元素,其中镧系和锕系称为内过渡元素。ⅢB~ⅦB族元素的族序数等于元素原子的价电子总数。ⅠB、ⅡB族元素由于其 $(n-1)d$ 亚层已经填满,所以最外层 $ns$ 亚层上的电子数等于其族序数。ⅧB族有三个纵行,它们的价电子数与其族序数不完全相同,电子总数在8~10之间。

(3) 区 根据价电子构型,元素周期表中的元素分为5个区:s区、p区、d区、ds区和f区,如图1-10所示。

① s区元素 价电子构型为 $ns^{1-2}$ ,包括ⅠA和ⅡA族,它们都是活泼金属(氢除外),容易失去电子形成阳离子。

② p区元素 价电子构型为 $ns^2np^{1-6}$ ,包括ⅢA~ⅧA族,既有金属元素、非金属元素,也有稀有气体。

③ d区元素 价电子构型为 $(n-1)d^{1-9}ns^{1-2}$ (钪除外),包括ⅢB~ⅧB族,它们都是金属元素。

④ ds区元素 价电子构型为 $(n-1)d^{10}ns^{1-2}$ ,次外层轨道已充满电子,包括ⅠB和ⅡB族,它们都是金属,也属于过渡元素。

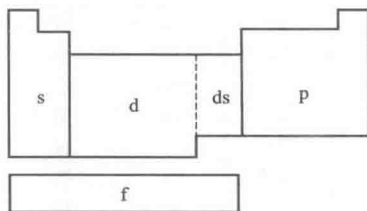


图 1-10 周期表中元素分区示意图

⑤ f 区元素 价电子构型为  $(n-2)f^{0\sim 14}(n-1)d^{0\sim 2}ns^2$ ，包括镧系和锕系元素。

如某元素的原子序数为 25，则该元素的原子核外有 25 个电子，核外电子排布式为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ 。有 4 个电子层，所以它属于第 4 周期的元素。最外层和次外层电子总数为 7，所以它位于 VII B 族。最后一个电子填充到 d 轨道，3d 电子未充满，应属于 d 区元素。

## 2. 元素周期律

元素的基本性质随原子的电子层结构呈现周期性变化规律，其实质是原子核外电子分布周期性变化的必然结果，主要表现在以下几个方面。

(1) 原子半径 原子半径有三种。同种元素的两个原子以共价单键结合时，其核间距的一半，称为共价半径；在分子晶体中，相邻两个分子的两个原子的核间距的一半，称为范德华半径；在金属单质的晶体中，相邻两原子间距离的一半称金属半径。一般来说，范德华半径 > 金属半径 > 共价半径，如图 1-11 所示。表 1-6 列出了周期表中各种原子的原子半径，表中稀有气体为范德华半径，其余为共价半径。

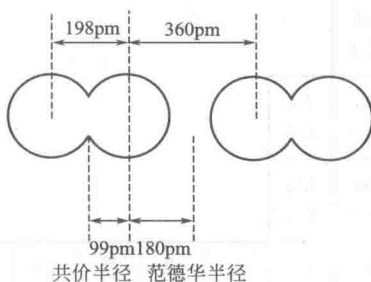


图 1-11 氯原子的共价半径与范德华半径

表 1-6 周期表中各元素的原子半径

单位: pm

H 32																	He 93
Li 123	Be 89											B 82	C 77	N 70	O 66	F 64	Ne 112
Na 154	Mg 136											Al 118	Si 117	P 110	S 104	Cl 99	Ar 154
K 203	Ca 174	Sc 144	Ti 132	V 122	Cr 118	Mn 117	Fe 117	Co 116	Ni 115	Cu 117	Zn 125	Ga 126	Ge 112	As 121	Se 117	Br 114	Kr 169
Rb 216	Sr 191	Y 162	Zr 145	Nb 134	Mo 130	Tc 127	Ru 125	Rh 125	Pd 128	Ag 134	Cd 148	In 144	Sn 140	Sb 141	Te 137	I 133	Xe 190
Cs 235	Ba 198	La 169	Hf 144	Ta 134	W 130	Re 128	Os 126	Ir 127	Pt 130	Au 134	Hg 144	Tl 148	Pb 147	Bi 146	Po 146	At 145	Rn 220

从表 1-6 中可以看出，元素的原子半径呈周期性变化。同一周期主族元素，从左至右，随着原子序数的增加，原子半径逐渐减小。这是因为从左至右核电荷数增大，原子核对电子的吸引力增强，导致原子收缩，半径减小。卤素以后的稀有气体，因为不是共价半径，而是范德华半径，所以随着原子序数的增加，原子半径增大。镧系元素，从左至右，半径减小的幅度更加缓慢，镧系元素原子半径这种缓慢递减的现象称为镧系收缩。同一主族元素，从上到下，由于电子层数的增加，原子半径逐渐增大。

(2) 电负性 电负性是指元素的原子在分子中吸引成键电子的能力，它是 1932 年由鲍林首先提出来的，是一个相对值，指相对于最活泼非金属元素氟的电负性 (4.0) 的数值。电负性越大，原子在分子中吸引电子的能力越强；反之，该原子吸引电子的能力就越弱。表 1-7 列出了元素的电负性。

表 1-7 元素的电负性

H 2.1																B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	
Li 1.0	Be 1.5											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0					
Na 0.9	Mg 1.2																Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8					
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5					
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.0	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2					
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.4	U 1.4	Np~No 1.4~1.3															

从表 1-7 可以看出, 元素的电负性也呈周期性变化。同一周期从左至右, 主族元素的电负性依次递增; 同一主族自上而下, 元素的电负性趋于减小。过渡元素的电负性变化规律不明显, 这与镧系收缩有关。

(3) 元素的氧化数 元素的氧化数 (又称氧化值) 是指某元素一个原子的形式电荷数, 是在假设化学键中的电子指定给电负性较大的原子条件下求得的。

氧化数反映了元素的氧化状态, 有正、负、零之分, 也可以是分数。氧化数与原子的价电子构型有关, 周期表中元素的最高氧化数呈周期性变化, 见表 1-8。

由表 1-8 可见, 第 I A~VII A 族 (F 除外)、III B~VII B 族元素的最高氧化数等于价电子总数, 也等于其族序数; 第 I B、II B、VIII A、VIII B 族元素的最高氧化数变化不规律 (详见元素周期表)。非金属元素的最高氧化值与负氧化值的绝对值之和等于 8。

表 1-8 元素常见最高氧化数与价层电子构型的关系

主族	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
价层电子构型	$ns^1$	$ns^2$	$ns^2 np^1$	$ns^2 np^2$	$ns^2 np^3$	$ns^2 np^4$	$ns^2 np^5$	$ns^2 np^6$
最高氧化数	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8(部分元素)
副族	I B	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B
价层电子构型	$(n-1)d^{10} ns^1$	$(n-1)d^{10} ns^2$	$(n-1)d^1 ns^2$	$(n-1)d^2 ns^2$	$(n-1)d^3 ns^2$	$(n-1)d^{4-5} ns^{1-2}$	$(n-1)d^5 ns^2$	$(n-1)d^{6-10} ns^{1-2}$
最高氧化数	+3(部分元素)	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8(部分元素)

## 自我评价

### 一、填空题

1. 电子云是描述电子在原子核外呈\_\_\_\_\_分布的图像。
2. 当主量子数为 3 时, 包含有\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_三个亚层, 各亚层为分别包含



\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_个轨道，最多能容纳\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_个电子。

3. 同时用  $n$ 、 $l$ 、 $m$  和  $m_s$  四个量子数可表示原子核外某电子的\_\_\_\_\_；用  $n$ 、 $l$ 、 $m$  三个量子数表示核外电子运动的一个\_\_\_\_\_；而  $n$ 、 $l$  两个量子数确定原子轨道的\_\_\_\_\_。

#### 4. 改错

原子	核外电子分布	违背哪条原理	正确的电子排布式
${}_3\text{Li}$	$1s^3$		
${}_{15}\text{P}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^2 3p_y^1$		
${}_{24}\text{Cr}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$		
${}_{22}\text{Ti}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^1$		

#### 5. 完成下表

原子序数	元素符号	原子实表示式	价层电子构型	周期	族	区	最高氧化数
14							
	Mn						
		$[\text{Ar}]3d^5 4s^1$					
			$3s^2 3p^3$				
				四	ⅥA		
				三		p	+7

## 二、问答题

- 举例说明什么是等价轨道？
- 以表格形式总结元素周期表中，同周期从左至右，同族从上到下，主族元素的原子半径、电负性、最高氧化数、元素金属性与非金属性等基本性质的变化规律。
- 某元素的原子序数为 35，试回答以下问题：
  - 该原子中电子数是多少？
  - 写出该原子核外电子分布式、原子实表示式和价层电子构型。
  - 指出该元素位于元素周期表的位置（周期、族、区）及最高氧化数。

## 任务二 分子结构的基本知识

### 【任务描述】

已知下列 8 种物质， $\text{Br}_2$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、Ag 金属、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ ，完成以下任务：

- 判断以上分子中含有的化学键的类型，并说明原因；
- 判断共价键属于  $\sigma$  键还是  $\pi$  键，并说明原因；
- 判断共价键是极性键还是非极性键，并说明原因。

### 【任务分析】

在了解原子外层电子结构的基础上，通过分析分子内两个原子之间电子运动方式的不