

陕西教育学院高师函授教材

无机化学

上册

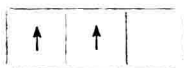
第二分册

陕西教育学院师资培训部

3. 最多轨道

注意在表 6—3 中碳原子在 2p 轨道中有 2 个电子，但 2p 轨道有 3 个，这 2 个电子在同一 2p 轨道上呢，还是分占两个 p 轨道？如果分占两个 p 轨道，电子自旋的方向是相同的，还是相反？

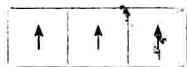
为了回答上述及与其类似的问题，从光谱实验数据总结出一个规律，叫做最多轨道原则（也叫洪特原则）：在相同能量的轨道（也称等价轨道，例如 3 个 p 轨道，5 个 d 轨道，7 个 f 轨道）上分布的电子，将尽可能分占不同的轨道，而且自旋的方向相同。随后量子力学计算的结果，也证明这样的电子排布可能使能量最低。因此 C 原子中的 2 个 p 电子的排布应是：



而不是



同样原因，氮(N)原子中 3 个 p 电子也是分布在 3 个 p 轨道上，并具有相同的自旋方向：



作为洪特规则的特例，我们常常遇到这样的情况，即等价轨道全充满、半充满或全空的状态比较稳定，也就是说，具有下列电子层结构的原子是比较稳定的：

全充满： p^6 ， d^{10} ， f^{14}

半充满： p^3 ， d^5 ， f^7

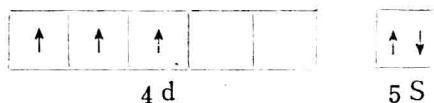
全空： p^0 ， d^0 ， f^0

根据上述这些原则（并结合实验），我们可以确定所有原子的电子层结构如表 6—4 所列。

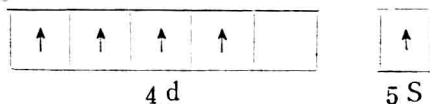
在表 6—4 所列出的原子的电子层结构中，有些特例情况可做如下说明：

(1) 一般说来，由于 $3d$ 和 $4s$ 的 $(n+0.7l)$ 值分别为 4.4 和 4.0，所以 $3d$ 的能量比 $4s$ 高，因此电子先填充 $4s$ 然后再填充到 $3d$ 上去。从 Sc 起到 Zn ， d 电子逐渐增加，但有两个例外，即 Cr 不是 S^2d^4 ，而是 S^1d^5 ； Cu 不是 S^2d^9 而是 S^1d^{10} ，这是由于半充满的 d^5 和全充满的 d^{10} 结构特别稳定的原因。

(2) 由于 $4d$ 和 $5s$ 的 $(n+0.7l)$ 值分别为 5.4 和 5.0，所以 $4d$ 的能量也比 $5s$ 能量高，因此从 Rb 开始，电子先填充 $5s$ ，然后再填充到 $4d$ 上去。但也有些例外情况， Nb 不是 S^2d^3 而是 S^1d^4 ， Mo 不是 S^2d^4 而是 S^1d^5 ， Ru 不是 S^2d^6 而是 S^1d^7 ， Rh 不是 S^2d^7 而是 S^1d^8 ， Pd 不是 S^2d^8 而是 S^0d^{10} ， Ag 不是 S^2d^9 而是 S^1d^{10} 。这是因为 $5s$ 和 $4d$ 的能量差要比 $4s$ 和 $3d$ 的能量差来得小，因此 $5s$ 电子很容易激发到 $4d$ 上去，激发以后，自旋平行的电子数目就增加了两个，例如 Nb ，在 S^2d^3 状态自旋平行的电子数是 3 个，即



但是在 S^1d^4 状态自旋平行的电子数就有 5 个了，即



按洪特规则和量子力学的证明，自旋平行的电子数目增

多, 可以使能量降低。对于Nb原子来说, 这一降低的能量大于电子从5S到4d的激发能。所以Nb原子结构是 S^1d^4 而不是 S^2d^3 。对于23号元素V来说, 由自旋平行的电子数的增加所降低的能量小于电子从4S到3d的激发能, 所以V原子的结构是 S^2d^3 而不是 S^1d^4 。其余几个原子的结构也可按同理解释。

3、由于6S, 4f和5d的 $(n+0.7l)$ 值各为6.0, 6.1, 6.4, 所以6S能量较低, 4f能量介于6S和5d之间, 因此从57号元素开始, 电子先填充6S, 然后逐一加到4f轨道上去, 4f充满后再加到5d上去。但在57到70号元素中, 有两个例外, 即第57号La不是 S^2f^1 而是 $S^2f^0d^1$, 第64号Gd不是 S^2f^8 而是 $S^2f^7d^1$, 这是由于 f^0 和 f^7 的结构特别稳定的缘故。第70号元素以后, 4f轨道已充满, 就逐渐添加5d电子。这里由于4f电子的屏蔽作用, 6S和5d能量差较大, 所以从6S激发到5d的情况要比从5S激发到4d为少。

2—3 原子结构与元素周期表的关系

1、原子结构与元素周期表

表6—4 详细列出了各周期元素原子的电子层结构。我们不难看出元素原子的电子层结构与周期表有着必然的内在联系。

(1) 每一个周期(除第1周期外)都是从碱金属元素开始, 到惰性气体元素结尾, 而它们的电子层结构都是从 nS^1 开始, 到 nS^2nP^6 结尾。这就说明原子的电子层结构呈周期性的变化, 是元素性质随着核电荷数的递增而呈周期性变化的根本原因。

(2) 各周期中元素原子的电子层数等于周期数。即第 1 周期中的元素原子有 1 个电子层, 第 2 周期中的元素原子有 2 个电子层, 余类推。

(3) 各周期中元素的数目与相应能级组中的原子轨道所能容纳的电子总数相同。由于 S、P、d、f 各原子轨道能够容纳的电子数分别为 2、6、10、14, 所以各周期中包括的元素数目如下:

表 6—5 各周期的元素数目

周 期	元素数目	相应能级组中的原子轨道
1	2	1S
2	8	2S 2P
3	8	3S 3P
4	18	4S 3d 4P
5	18	5S 4d 5P
6	32	6S 4f 5d 6P
7	20 (未完)	7S 5f 6d

(4) 根据原子的特征电子层结构, 我们可以把周期表中的元素分为四个区域:

① S区元素: 包括第ⅠA和第ⅡA元素, 特征电子层(最后填充的电子层)是 nS , 电子层构型是 S^1 和 S^2 。

② P区元素：包括第ⅠA到第ⅦA元素和零族元素。特征电子层是 $nSnP$ ，电子层构型是 S^2P^1 到 S^2P^6

③ d区元素：从ⅢB到ⅠB、ⅡB（包括Ⅷ）族元素。它们的特征电子层是 $(n-1)dnS$ 。其中第ⅢB到第Ⅶ族元素的电子层构型是 d^xS^2 或 $d^{x+1}S^1$ 或 $d^{x+2}S^0$ ($x=1\sim 8$)；第ⅠB和第ⅡB族元素的电子层构型分别是 $d^{10}S^1$ 和 $d^{10}S^2$ 。也有把ⅠB和ⅡB两个副族元素叫做dS区元素。

④ f区元素：包括镧系和锕系元素。特征电子层是 $(n-2)f(n-1)dnS$ ，电子层构型是 $f^x d^1 S^2$ 或 $f^{x+1} S^2$ 或 $f^{x-1} d^2 S^2$ ($x=1\sim 14$)。

表6—6 周期中元素的分区

周期	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	IX	X	XI	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
1																		
2																		
3																		
4	S																	
5																		
6																		
7																		

镧系																		
锕系																		

2.原子的电子层结构与元素的分类

元素的化学性质主要决定于原子的外层电子结构，因此，必须抓住各类元素的电子层结构的特征。按照原子的电子层结构的特征，可把元素分为四个类型：

(1) 惰性气体 除He原子外层只有2个电子($1S^2$)外，

其余惰性气体最外电子层的S, P轨道都已布满, 共有 8 个电子, 内层电子均完全偶合。所谓完全偶合就是每一原子轨道中布有两个自旋方向相反的配对电子。这样的电子层结构是比较稳定的。正是由于这个原因, 人们曾经认为它们不会形成化合物。其实由电子分布情况所决定的稳定或不稳定, 只具有相对的意义, 把这些元素看作绝对稳定的元素, 显然会导致错误的结论。实验证明, 这些元素在一定条件下是可以形成化合物的。从氩以下的惰性气体都能与氟等生成化合物。目前已合成了几十种惰性气体化合物。

表 6 — 7 惰性气体的电子层构型

惰性气体	最外电子层构型 $nS^2 nP^6$ (n代表外层的主量子数)
He	$1S^2$
Ne	$2S^2 \quad 2P^6$
Ar	$3S^2 \quad 3P^6$
Kr	$4S^2 \quad 4P^6$
Xe	$5S^2 \quad 5P^6$
Rn	$6S^2 \quad 6P^6$

(2) 主族元素 所有主族元素的原子只有一个最外电子层没有布满, 内层电子均已完全偶合。最外层电子填充在S轨道或P轨道上, 因此, 它们属于S区或P区元素。

从表 6 — 8 可以看出, 主族元素的最外层的电子数目 (S电子数 + P电子数) 与族数相同, 而且和它们的最高化

表 6 — 8 主族元素的电子层构型

主 族	I A	II A	III A	IV A	VA	VI A	VII A
最外电子层 构 型	S^1	S^2	S^2p^1	S^2p^2	S^2p^3	S^2p^4	S^2p^5
最高化合价	1	2	3	4	5	6	7

化合价相对应。

(3) 过渡元素：即从 III B 到 I B、II B 包括 VIII 族元素。它们的核外电子填充在次外层中的 d 轨道，因此属于 d 区元素。该区元素在原子结构上的特点是两个电子层没有排满。它们最外电子层的电子数相似，都为 1 个或 2 个电子，Pd 例外，是 0 个，因此它们都显示金属性。它们之间在结构上的差异主要是次外层 d 轨道上的电子数不同，因而，过渡元素之间的性质递变过程就比较缓慢，不如主族元素那样显著。

(4) 镧系元素和锕系元素 它们的共同特点是分别在 4 f 和 5 f 轨道进行电子填充，因此属于 f 区元素，最外三个电子层都没有排满。由于最外两层电子数基本相同，故它们的化学性质非常相似。

d 区元素及 f 区元素的电子排布及元素的性质，表明原子核最外电子层的结构对元素性质的影响很大，次外层结构上的差异对元素性质的影响小些，倒数第三层的影响就更小。

3. 原子半径

原子半径是指原子核到最外层电子的平均距离。由于核外电子并没有严格固定的运动轨道，实际上无法精确测量核到最外层电子的平均距离。原子半径的数值通常是通过晶体分析，测量固体物质中相邻两原子核间距离，再由计算得到

的。因此，这些数据，只有相对的近似的意义。另外，由于原子半径还和该原子在化合物及固体中存在的化学结合状态（化学键）有关。如钠原子在气态双原子分子时的半径为1.57Å（共价半径），但在固体金属状态时半径为1.89Å（金属原子半径）。因此一般经常使用的原子半径有两套数据：一套是共价半径数据，另一套是金属原子半径数据。在使用数据作比较时，注意要采用同一套数据。表6—9列出的部分元素的原子半径是共价半径。

表6—9 几种元素的原子半径 (Å)

H							
0.37							
Li	Be	B	C	N	O	F	
1.225	0.889	0.80	0.771	0.74	0.74	0.72	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
1.572	1.364	1.248	1.173	1.10	1.04	0.994	
						Br	
						1.142	
						I	
						1.334	

原子半径是原子结构的综合体现，是原子核对最外层电子的吸引和电子之间相互排斥的各种因素综合作用的结果。

在周期表中，同一族元素的原子半径从上到下，由于电子层数增加，原子半径逐渐增大。如碱金属（IA族）和卤素（VIIA族）就是明显的例子。

对于同一周期内的元素，从左到右，原子半径一般是逐渐减小的。这是由于同一周期的元素，从左到右，电子逐一

填充在最外层上（主族元素）或次外层上（过渡元素），或者倒数第3层上（稀土元素）。与此同时，核电荷也是逐次增加的，但由于增加的电子不能完全屏蔽掉增加的核电荷，因此，从左到右，有效核电荷逐渐增加，原子核对最外层电子的吸引力相应地也逐渐增大，原子半径总的趋势是逐渐减小。图6—10说明了这种变化趋势。

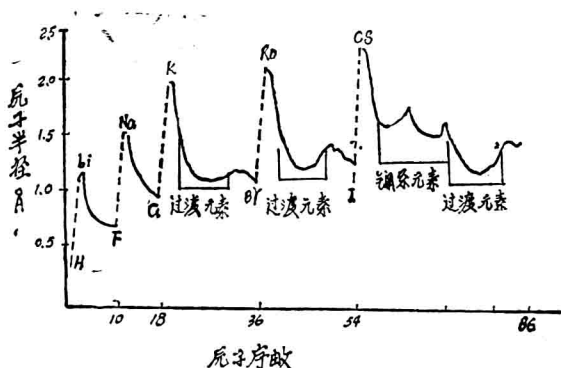


图6—10 原子半径变化趋势

对于一、二、三短周期元素，原子半径递减的速度较快，这是由于电子填充在最外层上，而同层电子的屏蔽作用较小，所以原子核有效核电荷增加的速度快。

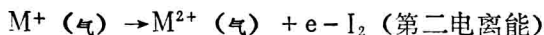
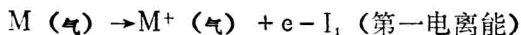
而对四、五、六周期元素，虽然总的趋势仍然是原子半径缩小，但其中的过渡元素特别是镧系元素减小的趋势要缓和得多。这是由于过渡元素的电子填充在次外层的d轨道上，对于最外层电子（它们是决定原子大小的电子层）来说，次外层上的电子对外层的屏蔽，比最外层电子对最外层电子的屏蔽作用大，所以过渡元素有效核电荷的增加速度变慢。而

对镧系元素，电子填充在倒数第3层4f层上，它们离核更近，对核的屏蔽作用更大，所以有效核电荷增加得很少，因此从58号到71号元素的原子半径是缓慢减小的。

2—4 电离能、电子亲合能、元素相对电负性

1、电离能

元素失去电子的难易，可用电离能来衡量。从原子中去掉电子把它变为阳离子，需要对抗核电荷的引力而消耗能量，这种能量称为电离能（或称电离势）。能量单位通常用电子伏特ev〔电子伏特是一种描述微观粒子（电子、原子等）运动的能量单位，一电子伏特相当于一个电子经过一伏特电位差所获得的能量，等于 3.83×10^{-23} 千卡〕，显然，元素的电离能越小，表示它越容易失去电子，即该元素的金属性越强。从元素的气态原子在最低能态时去掉一个电子成为+1价阳离子所必须消耗的能量，称为第一电离能；从+1价阳离子再去掉一个电子成为+2价阳离子时所需消耗的能量称为第二电离能，余类推。



显然，元素的第二电离能比第一电离能大，因为原子失去一个电子后，核电荷数就超过了核外电子数，再失去第2个电子就要困难一些，需要的能量就大些。例如，铝的第一、第二、第三电离能分别为：5.984，18.823，28.44电子伏特（主要用第一电离能）。

电离能的大小，主要取决于原子核电荷、原子半径以及原子的电子层结构。一般说来，如果电子层数相同（同一

周期) 的元素, 核电荷越多, 半径越小的原子, 核对外层电子的引力越大, 因此不易失去电子, 电离能也就越大。如果电子层数不同, 最外层电子数相同 (同一族) 的元素, 原子半径增大起主要作用, 因此, 半径越大, 核对电子引力越小, 越易失去电子, 电离能也越小。

下面列出前三周期各元素的第一电离能的数值 (单位是电子伏特) :

表 6—10 若干元素的第一电离能 (ev)

H							He
13.6							24.5
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
5.4	9.3	8.3	11.3	14.5	13.6	17.6	21.6
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
5.1	7.6	6.0	8.1	11.0	10.4	13.0	15.8

从上面的数据可以看出, 在同一周期中从左到右, 元素的第一电离能由小到大。这表明在同一周期内, 各元素的原子从左到右原子核对最外层一个电子的吸引力由弱到强, 同时也能看出, 同族元素的第一电离能是相近的, 但仍由上到下逐渐减小。

电子层结构是影响电离能的第三个因素, 惰性气体元素的电离能最大, 部分原因是由于惰性气体元素的原子具有非常稳定的 8 电子最外层结构。具有次外层全充满结构的元素如 Be、Mg、Zn、Cd 和 Hg 也比同周期其余元素的电离能高。N、P、As 等元素也比它左右邻居的电离能来得高, 也是因为它们都具有半充满的 nP^3 轨道的缘故。

2、电子亲合能

非金属元素有获得电子的能力。当元素处于基态的气态原子获得一个电子成为-1价气态阴离子时所放出的能量，称为该元素的电子亲合能。表6—11汇列出一些元素的电子亲合能（电子伏特）：

表6—11 若干元素的电子亲合能 (ev)

						H
						0.71
Li	Be	B	C	N	O	F
0.54	-0.61	0.12	1.37	0.04	3.80	4.03
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.08	-0.91	0.09	0.60	0.15	2.06	3.74
						Br
						3.65
						I
						3.30

元素的第二电子亲合能，相当于一个电子附加到一个负离子上，因为在负离子和电子之间存在着静电斥力，所以这时需要消耗能量，而不是放出能量。

目前还缺乏很多元素的电子亲合能数据，因而不能对周期系的所有元素进行全面比较，不过从上面已有的数据可见，活泼的非金属一般具有较高的电子亲合能，电子亲合能越大，该元素越容易获得电子。金属元素的电子亲合能都比较小，说明金属在通常情况下难于获得电子形成负价阴离子。

3、元素的电负性

元素的电负性就是指原子在分子中争夺电子的能力。

当比较各元素原子争夺电子的能力时，一方面要比较哪个元素的原子更容易失去电子，即比较电离能的大小。另一方面还要比较谁更容易获得电子，即比较电子亲和能的大小。只有把两者结合起来考虑才能得到综合结果。因此可把二者合并起来规定一个新的物理量，称为元素的电负性。元素的电负性就是元素吸引电子能力大小的相对尺度。关于电负性的标度和计算方法已见多种，标度不同，计算方法也不同，所得数值也就不同。但各套数值之间仍有很好的相关性。表6—12列出部分元素的电负性数值。

表6—12 几种元素的电负性

H						
2.20						
Li	Be	B	C	N	O	F
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.93	1.31	1.61	1.90	2.19	2.58	3.16
K	Ca	Sc	Ti	As	Se	Br
0.82	1.00	1.36	1.54	2.18	2.55	2.96
Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Te	I
0.82	0.95	1.22	1.33	2.05	2.1	2.66
Cs	Ba					
0.79	0.89					

从表 6—12 可见，在周期系中每一周期元素从左到右电负性都是随着原子序数的增加而逐渐变大，对于每一族元素，从下到上随着原子半径的减小而增大，这样一来，电负性最高的元素是周期表中右上角的氟（3.98），电负性最低的元素是周期表中左下角的铯（0.79）。

电负性数据可用来预估化合物中化学键的类型。当两个电负性相差很大的元素化合时，通常就形成离子键，例如钠和氯的电负性相差 2.23，所以 NaCl 是一个离子型化合物。电负性相差不大的两种非金属元素化合时，通常形成共价键；如果电负性差等于零或非常小，则所形成的共价键是非极性键。电负性差别越大，共价键的极性也就越大，公用电子对偏向电负性大的原子就越厉害。例如我们可以预料，HF 是卤化氢中极性最强的分子，而 HI 却是极性最弱的分子。

第三节 分子结构与化学键

分子是参与化学反应的基本单元，物质的化学性质主要由分子的性质所决定，而分子的性质又由分子的内部结构所决定，因此探索分子的内部结构就成为化学学科的中心课题之一。

所谓分子结构，通常包含二个方面的内容：一个是分子（或晶体）的空间构型问题，即构成分子（或晶体）的原子并不是简单的堆积在一起，它们相互作用、相互联系、相互制约成为有内在联系的整体，因而在空间呈现出一定的几何构型。另一个是化学键问题，即分子或晶体所以能稳定存在，是因为原子间有相互作用，这种相互作用有主次之分。

当在相邻的二个（或多个）原子之间存在着主要的、强烈的相互作用时，我们就说它们之间构成了化学键。如氢分子中氢原子之间，氯化钠晶体中氯离子与钠离子之间、金属铁中铁原子之间均形成了不同类型、不同强度的化学键。

在化学反应过程中，化学键可以断裂或生成。化学键的强弱是以键能的大小来衡量的。所谓键能是指在 1 大气压、25℃ 下，断裂 1 摩尔基态的理想气体 $XY(g)$ ，使它变为基态的理想气体 $X(g) + Y(g)$ 时所需的能量，以 $D(X-Y)$ 表示。如 H_2 的键能是 $D(H-H) = 104.2$ 千卡/摩尔。

$H_2 = 2H(g)$ ， $D(H-H) = 104.2$ 千卡/摩尔，千卡/摩尔就是指断裂 6.023×10^{23} 个键（单键）所需要的能量。化学键的键型及键能是决定物质性质的一个关键因素。通常键能愈大，该键愈牢固，由该键构成的分子也就愈稳定。例如 HCl 的键能 $D(H-Cl) = 103.2$ 千卡/摩尔， HI 的键能 $D(H-I) = 71.4$ 千卡/摩尔。 HCl 比 HI 稳定， HI 受热时就比较容易分解。

通常键能数据是用热化学方法由实验测定的。其数值约为 30~150 千卡/摩尔。

此外，分子间还存在一种较弱的相互作用力，通常称之为分子间作用力。气体分子凝聚成液体和固体，主要就靠这种作用力。分子间作用力的大小也不同程度地影响了物质的物理化学性质。

本章拟首先定性地讨论原子间的主要结合力，即化学键的问题，然后简要说明分子间的作用力。最后还要归纳比较几种主要的晶体类型以及各该晶体物质的性质。

化学键有多种不同的类型，下面主要讨论三种类型，即

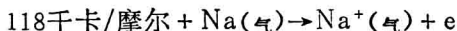
离子键、共价键（包括配位键）和金属键。

3 — 1 离子键

1、离子键

金属元素在形成离子的反应中，趋向于失去电子，而非金属元素趋向于夺取电子，两个原子能否反应形成离子化合物，决定于某些能量因素，即决定于金属的电离能、非金属的电子亲合能以及形成晶体时的晶格能。

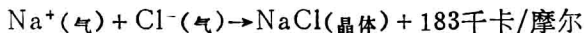
1 摩尔气态钠原子各失去一个电子时吸收的能量（电离能）为



1 摩尔气态氯原子各获得一个电子时放出的能量（电子亲合能）



这里 1 摩尔气态氯原子变为气态氯离子时放出的能量还不能满足 1 摩尔气态钠原子变为气态钠离子所吸收的能量。其亏缺可由 1 摩尔的两种离子聚合成晶体时所放出的晶格能来弥补。



就总过程来说，还是放出能量的。



离子键的形成主要是由于原子间得失电子以形成阴阳离子，阴离子和阳离子靠静电吸引而形成化学键。根据库仑定律，两种带有相反电荷（ q_1 和 q_2 ）的离子间的静电引力（ F ）与离子的电荷乘积成正比，而与离子电荷中心间的距离（ d ）的平方成反比，即