

目 录

第一章 原子与分子	1
第一节 原子结构.....	1
第二节 元素周期表.....	7
第三节 化学键.....	14
第四节 分子间的作用力及氢键.....	19
第二章 金属与合金相的晶体结构	23
第一节 晶体学基础.....	23
第二节 金属的晶体结构.....	33
第三节 金属元素的原子大小.....	40
第四节 合金相的结构.....	43
第三章 金属的结晶	61
第一节 液态金属的结构特征.....	61
第二节 金属结晶的基本规律.....	62
第三节 晶核的形成.....	64
第四节 晶体的长大.....	71
第五节 结晶后金属的晶粒大小.....	75
第六节 铸锭的凝固及组织分析.....	77
第七节 凝固在生产中的应用举例.....	84
第四章 二元相图及合金的凝固	87
第一节 相图的表示及测定方法.....	87
第二节 匀晶系相图的分析.....	88
第三节 合金铸锭的凝固.....	97
第四节 共晶系.....	98
第五节 共晶体的金相结构.....	101
第六节 包晶系相图.....	109
第七节 偏晶系.....	112
第八节 二组元形成化合物的相图.....	115
第九节 有固态相变的相图.....	116
第十节 气体-金属的平衡.....	118
第十一节 相图的热力学解释.....	119
第十二节 非晶态合金.....	124
第五章 铁碳相图及铁碳合金的平衡组织	127
第一节 铁与铁碳合金相.....	127
第二节 Fe-Fe ₃ C 二元相图的分析.....	130

第三节	平衡状态下铁碳合金的成分、组织与性能	137
第四节	铁碳组织图与相变时的热滞现象	140
第六章	三元相图	142
第一节	三元相图的几何原理	142
第二节	一个简单相图的剖析	146
第三节	三元系中的两相平衡	148
第四节	三元相图中的三相平衡	153
第五节	三元相图中的四相平衡	159
第六节	具有化合物的三元相图及三元相图的简化分割	168
第七节	三元相图分析和应用举例	169
第七章	金属的形变	183
第一节	金属的弹性	183
第二节	滑移	188
第三节	机械孪生	197
第四节	不均匀塑性变形的点阵再取向	203
第五节	多晶体形变特点	205
第六节	复相合金的塑性形变	210
第七节	高温时的两种形变机制	211
第八节	形变后的残余应力	212
第九节	超塑性现象	213
第八章	位错	217
第一节	位错类型及柏氏矢量	217
第二节	位错的观察	220
第三节	位错的应力场及应变能	223
第四节	位错的受力	226
第五节	位错和点缺陷相互作用	231
第六节	位错的运动	232
第七节	位错的交割以及带割阶位错的运动	237
第八节	位错的萌生和增殖	241
第九节	位错的塞积	244
第十节	实在晶体中的位错	245
第十一节	位错理论应用实例	254
第九章	金属中的扩散	259
第一节	菲克第一定律	259
第二节	菲克第二定律	261
第三节	扩散系数的热力学解释	268
第四节	扩散的原子理论	270
第五节	影响扩散的因素	279
第六节	几个与扩散有关的冶金问题	282

第十章 界面	288
第一节 金属表面	288
第二节 晶粒界与亚晶界	294
第三节 晶界的平衡偏析	303
第四节 晶界的运动	305
第五节 界面能与组织形貌的关系	312
第十一章 回复与再结晶	319
第一节 冷加工的储存能	320
第二节 回复	325
第三节 再结晶	331
第四节 二次再结晶	345
第五节 热加工过程的回复及再结晶	346
第十二章 固态转变	354
第一节 转变的热力学	354
第二节 形核	366
第三节 生长 (热激活生长)	373
第四节 相变动力学	375
第五节 脱溶分解与时效硬化	377
第六节 马氏体型转变	395
第七节 合金的有序转变	407
第十三章 体视金相学	413
第一节 单相组织形貌	413
第二节 复相组织的形貌	415
第三节 拓扑关系	417
第四节 体视金相学——定量金相	420
第五节 定量金相应用举例	436

第一章 原子与分子

金属及其合金是由原子或分子所组成的一种物质聚集态，即金属状态。它具有特殊的性质：高的导电性、导热性、不透明、有金属光泽、一定的强度及塑性以及正的电阻温度系数等。金属的这一系列特性是由组成金属的原子结构特点及由此而决定的结合方式所决定的。因此有必要将金属原子的结构及其结合方式的基本特点作些简要叙述。

第一节 原子结构

现代原子结构的理论起源于卢瑟福的原子的核模型，该模型认为原子是由一个原子核和若干个距核约为 10^{-8} 厘米的电子所组成，原子核本身是由质子和中子组成，其线度约为 10^{-12} 厘米。这个核模型是建立在经典力学基础上的，它无法解释许多实验现象，如原子的稳定性、原子光谱的不连续性等。按照经典力学的结论，绕核旋转的电子具有向心加速度，它将自动地放射出辐射能，使其能量逐渐减小，最终与核碰撞，而且所发射出来的辐射频率应是连续变化的。但实际上，原子是稳定的，其所发射的频率也是不连续的。这些事实说明从研究宏观现象所确定的经典理论已不能适用于原子中的微观过程，因此必须寻求新的能够描述原子内部规律性的理论。

一、玻尔理论

玻尔 (Bohr) 于1913年综合了普朗克 (Plank) 的量子论、爱因斯坦 (Einstein) 的光子说和卢瑟福 (Rutherford) 的原子的核模型后，提出了几项基本假设作为他的原子结构理论的基础。玻尔的假设大致如下：

(1) 电子绕核作圆周运动时，只有当电子动量矩 p 为 $\frac{h}{2\pi}$ 的整数倍的那些轨道才是稳定的，即

$$p = n \frac{h}{2\pi} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-1)$$

式中 h 为普朗克常数

式 (1-1) 称为玻尔量子化条件， n 为量子数。

(2) 电子在上述任一轨道上运动时，电子具有一定的能量 W_n ，此时原子既不吸收也不辐射能量，称之为稳定的运动状态，或简称为定态。

(3) 只有当电子由能量为 W_n 的稳定运动状态跃迁到另一能量为 W_K 的稳定运动状态时，原子才产生能量的吸收或发射。其辐射频率 (ν) 由下式确定。

$$\nu = \frac{W_n - W_K}{h} \quad (\text{当 } n > K \text{ 时}) \quad (1-2)$$

根据以上假设，玻尔计算了氢原子的各个定态的轨道半径 (r_n) 和能量 (W_n)，并且圆满地解释了氢原子的光谱。

$$\left. \begin{aligned} r_n &= \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2} \\ W_n &= -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} = -\frac{e^2}{2r_n} \end{aligned} \right\} \quad (1-3)$$

式中 n 为量子数, e 为电子的荷电量, m 为电子的质量。

当 $n=1$ 时, r_1 为距离氢原子核最近的轨道半径 (又称玻尔半径),

$$r_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \approx 0.53 \times 10^{-8} \text{ 厘米。}$$

式 (1-3) 说明了电子绕核运动的轨道不是任意的, 氢原子的能量也是不连续的, 即轨道和能量 (也称能级) 均是量子化的。

玻尔理论成功地解释了氢原子的光谱, 同时也为近代原子结构理论奠定了基础。但由于玻尔假设只对电子运动的一个自由度给出了量子化条件, 实际上原子中的电子运动不只是一个自由度。德国物理学家索末菲 (Sommerfeld) 在玻尔假设的基础上作了进一步的假设, 提出了用 n (主量子数), n_ϕ (角量子数) 和 m (磁量子数) 来描述电子运动的玻尔-索末菲轨道理论。它对于氢原子和类氢原子 [He^+ ($Z=2$), Li^{++} ($Z=3$), B^{+++} ($Z=4$)] 的光谱能作出满意地解释, 但是推广到多电子的原子或分子就不适用了, 这是因为他们的理论还是建立在经典力学的基础之上的, 只不过人为地加了一些量子化条件, 而且仍旧是把适用于普通力学体系的时空观应用于无法同时准确地测定时间和空间的微观世界。这种旧量子论还不能很正确地反映微观粒子运动的客观规律, 代之而来的是建筑在量子力学基础上的现代原子结构理论。

二、现代原子结构理论

量子力学是建筑在微观世界的量子性 (即不连续性) 和微粒运动规律统计性这两个基本特征的基础之上的。量子力学认为, 一切微观粒子不论其是否具有静止质量, 都有微粒和波动两方面的性质。也就是说, 物质存在两种基本形态——实物和场。

1. 波函数的物理意义 1924年德布罗意 (de Broglie) 在量子论的基础上提出了一个重要的假设: 每个能在整个空间自由运动的粒子都具有一个平面物质波 (德布罗意波), 其物质波的频率 (ν) 和波长 (λ) 与粒子所具有的能量 (W) 及动量 (P) 之间的关系为:

$$\left. \begin{aligned} W &= h\nu \\ P &= \frac{h}{\lambda} \end{aligned} \right\} \quad (1-4)$$

式 (1-4) 称为德布罗意公式, 它很快被电子衍射及以后的中子衍射实验所证实, 后来又发现质子射线、 α 射线、原子射线等都有衍射现象。实践证明, 德布罗意的假设是正确的。也就是说, 以一定速度和一定方向运动的微粒流 (也称微粒射线) 所产生的衍射图形与平面单色波所产生的衍射图形相同, 因此可利用平面波的波动方程形式来表示德布罗意波, 而这个平面单色波是可以用一个坐标与时间的函数来表示的。这个函数就称为德布罗意的实物波函数 (Ψ), 用复数形式表示如下:

$$\Psi = \Psi_0 e^{-i \frac{2\pi}{h} (Wt - Pt)} \quad (1-5)$$

式中 W 和 P 分别表示粒子的能量和动量。

我们已经知道，微观粒子的运动规律不能用经典力学来描述，而必须用量子力学的规律来描述，即实物微粒的运动规律可以用波函数 Ψ 来描述。

下面用图 1-1 来说明用经典力学和量子力学两种观点所描述的电子沿 AB 运动的位置。已知电子的速度在某一有限范围内，为此我们可画出如图中所示的几率曲线。几率=1 表示电子确定在该位置上；几率=0 表示电子确定不在该位置上，几率在 0~1 之间表示电子在该位置的可能性大小不等。

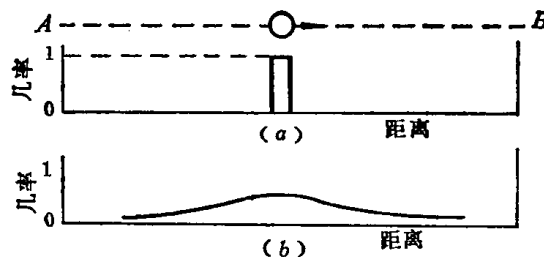


图 1-1 电子按经典力学 (a) 和按量子力学 (b) 运动的位置

图 1-1 中 (a) 为经典力学的结果，它准确地确定了电子的位置；(b) 为量子力学的结果，它表示了在经典力学中所确定的位置找到电子的几率最大，但也有可能在另外的地方被找到，也就是说，如果多次测量的话，测量结果应落在这条几率分布曲线上。类似的实验是可以做到的。例如使电子束通过一个固定的装置并在荧光屏上观察各个电子出现的位置就可以得到这种几率曲线。

从波动观点来看，在光的衍射图形中，光的强度正比于其振幅的平方；而从微粒的观点来看，光的强度正比于光子数。因此可得出结论：入射到空间某一点的光子数与在该点的振幅平方成正比。

电子及其它微粒的衍射图形与光的衍射相类似。对比之下，我们可以得出：物质波的强度与波函数的平方成正比，物质波强度大的地方是与单个粒子在该处出现的几率成正比的。因此，波函数的统计意义是：在某一时刻，在空间某一地点粒子出现的几率正比于该时刻、该地点的波函数的平方。因此德布罗意波又称为几率波。用 ρ 表示在 $d\tau$ 的微体积内找到粒子的几率，则

$$\rho = |\Psi|^2 \cdot d\tau \quad (1-6)$$

一般情况下，波函数的值可正可负，也可为复数。因此当两种波函数曲线重叠时，曲线的峰值（正值）就有可能与另一条曲线的谷值（负值）重合，此时，这个地方粒子出现的几率就正比于该点两个 Ψ 值差的平方；如果在某处的两个 Ψ 值具有同号（同正或同负），则该处粒子的几率就正比于两个 Ψ 值的和的平方。这正好说明了电子衍射时明暗相间的图形形成的原因。

2. 电子云的概念 在原子核周围处于稳定运动状态的电子，其波函数具有一定的图形，知道了波函数的图形，就可以得到相应的电子运动状态的重要参数，如电子的能量、角动量和磁矩等。同时还可指出电子在某一时间、某一位置出现的几率大小。这里，我们用“电子云”的概念来代替玻尔理论中的具体的“轨道”概念，用电子云密度来表示电子出现的几率大小。图1-2 (a) 是一个未受激的氢原子的电子云密度示意图。图中 (b) 是较复杂的镁原子的这种图。该图表明，靠近中心（这里集中了十个内层电子）电子云密度高，而外层（2 个价电子）电子云的密度较低。

一般来说电子在稳定状态时，由于原子核的静电引力与其绕核旋转时所产生的离心力在 10^{-8} 厘米范围内达到平衡，因此在距核约为 10^{-8} 厘米范围内的波函数具有较大的数值，

这就决定了原子的线度。

3. 量子数 在原子线度的范围内, 波函数的图形往往也是复杂的, 不同的地方电子云密度是不一样的。其中一个突出的特点是波函数图形中有 $\psi=0$ 的地方, 称之为节点, 也就是说在这些地方发现电子的几率为0。由于这些节点是处在原子内的某些面上, 这些面就称为节面。如果我们把无穷远处也认为是一个节面的话(因为那里的 ψ 也为0), 则属于某一稳定态的节面总数可用 n 来表示, $n=1, 2, 3, \dots$, n 就称为该运动状态的主量子数。由 n 可确定电子在某一定态时原子的能量 W_n 。根据计算结果

$$W_n = -\frac{RZ^2}{n^2} \quad (1-7)$$

式中 Z 为核电荷数, R 为一常数($R=13.6$ 电子伏特)

$n=1$ 是能量最低的状态(此时在原子内无节面存在, 只在无穷远处 $\psi=0$, 所以 $n=1$), 称为基态。对于氢原子来说, $Z=1$, 代入(1-7)式中得到 $W=-13.6$ 电子伏特。同时还可计算出当 $n=1$ 时电子在半径 $r=0.53\text{\AA}$ 的球面附近出现的几率最大, 其结果与玻尔理论所得到的结果一致。

当电子由某一运动状态跃迁到另一运动状态时, 节面的数目必须改变一个整数, 因为任何节面只能是“有”和“无”两种情况。因此原子的能量也只能是由一系列的定值中选取, 这些一定值的能量值又称为能级。也就是说, 电子运动状态的改变只能由某一能级跃迁到另一能级上, 此时原子的能量具有确定值 W_n , 这就是能量量子化的概念。式(1-7)即表示能量量子化条件。主量子数对确定原子系统的能级起着主要的作用。同时主量子数也描述了电子云密度在原子核周围沿半径分布的情况, 习惯上把 $n=1, 2, 3, 4, 5, \dots$ 用 K, L, M, N, O 等符号表示, $n=1$ 表示 K 层, $n=2$ 表示 L 层, 余下类推。

能量比基态高($n>1$)时, 在原子内有节面存在, 这些节面有两种类型, 一是以原子核为中心的球面, 另一种是通过原子核的平面(称为节平面)。用角量子数 l 来表示节平面的数目, l 可在 $0, 1, 2, \dots, (n-1)$ 数列中取任一数值。将 $l=0, 1, 2, 3$ 的状态分别称为 s, p, d, f 状态。角量子数表示电子云的形态(相当于“轨道”的形状)和电子云伸展的程度。当 $n=1$ 时, $l=0$, 电子云呈球形, 即 s 电子云, 如图1-3(a)所示; 当 $n=2$ 时, l 可以为0, 也可以为1, 此时电子云呈哑铃形, 即 p 电子云, 如图1-3(b)所示; 当 $n=3$ 时, $l=0, 1, 2$, 以下类推。

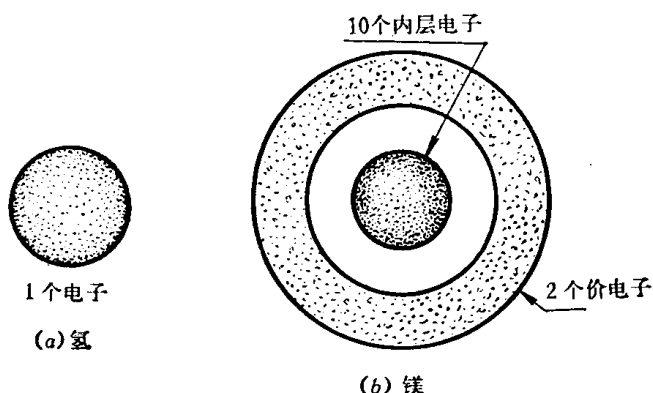


图 1-2 自由原子中电子云密度示意图

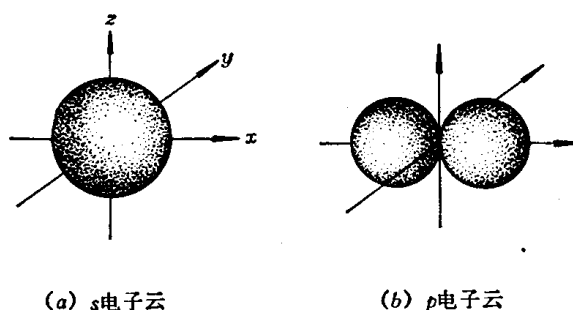


图 1-3 s 电子云和 p 电子云

习惯上又把 s 、 p 、 d 、 f 状态称为电子亚层。当 n 相同时，各亚层上电子的能量依 s 、 p 、 d 、 f 的顺序增大。

角量子数 l 是和电子绕核旋转时的角动量 (M) 有关的一个量子数。根据计算得到

$$M = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad [l=0, 1, 2, \dots (n-1)] \quad (1-8)$$

式 (1-8) 表明了电子绕核运动的角动量为 $\frac{h}{2\pi}$ 的 $\sqrt{l(l+1)}$ 倍 (注意, 这里计算得到的值与玻尔理论所得到的值不同)。由此也说明了角动量的量子化条件。

但是更精确的分析表明, 为了全面地描述电子的运动状态, 还需要另外两个量子数, 其中一个是用来表示节平面在原子中的取向, 或者说表示电子云在空间的伸展方向的, 称为磁量子数 (m_l)。对于每一种允许的取向相应于一种运动状态。磁量子数是从 $+l$ 到 $-l$ 间的整数 (包括零), 所以可以有 $(2l+1)$ 个不同的 m_l

$$\begin{aligned} \text{即} \quad & l=0 & m_l=0 \\ & l=1 & m_l=0, \pm 1 \\ & l=2 & m_l=0, \pm 1, \pm 2 \end{aligned}$$

图1-4是三个伸展方向不同的 p 电子云 (或称电子云密度最大的轨迹)。对 d 状态来说, m_l 可取五个值, 应该有五种不同的伸展方向; f 状态共有七种取向。

m_l 说明了角动量在空间的取向是量子化的, 因此也称 m_l 为角动量方向的量子化。

第四个量子数 m_s 称为自旋量子数。原子中的电子一方面可以看作是绕原子核运转, 另一方面是绕电子自己的轴而自旋。根据实验测得电子自旋的角动量为 $\pm \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$, 因

此自旋量子数 m_s 取 $+\frac{1}{2}$ 、 $-\frac{1}{2}$

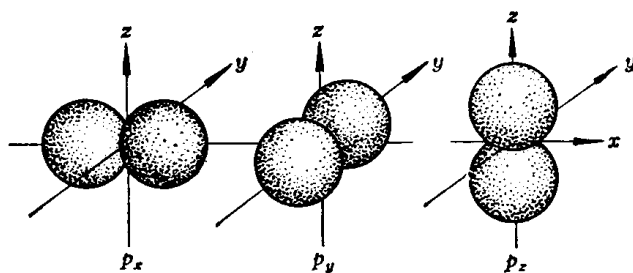


图 1-4 三个伸展方向不同的 p 电子云

两个值, 即电子自旋的方向只有顺时针和逆时针两个方向。

电子在原子中的某一运动状态对应于某一波函数, 它是由确定的 n 、 l 、 m_l 和 m_s 四个量子数来确定的。由一组量子数所确定的量子状态 (或 ψ) 是不同于另一组量子数所确定的量子状态的。

三、原子核外电子的分布

原子核外的电子是怎样分配在这些状态的, 是首先占据能量低的状态, 还是占据能量高的状态呢? 是集中在一个或少数几个状态中, 还是均匀地、任意地分布在各种可能的状态中? 这个问题的解决, 决定于下面三个规则:

1. 不相容原理 [(保里 Pauli) 原理] 在一个原子中不可能有运动状态完全相同的 2 个电子, 或者说, 在同一个原子中, 最多只能有两个电子处在同样能量状态的轨道中, 而且这两个电子的自旋方向必定相反。

由不相容原理计算得出一个原子中具有相同主量子数 n 的电子数目不超过 $2n^2$ 个。

$n=1$ 时, 最多只能容纳两个电子;

- $n=2$ 时, 最多只能容纳八个电子;
 $n=3$ 时, 最多只能容纳十八个电子;
 $n=4$ 时, 最多只能容纳三十二个电子。

仅有不相容原理还不够, 比如最简单的氢原子, 它只有一个电子, 这个电子占据任何状态都不违背不相容原理, 那么如何确定这个电子的量子状态呢? 那还必须借助于其他的一些规律。

2. 能量最低原理 原子核外的电子是按能级高低而分层分布的, 在同一电子层中, 电子的能级依 s 、 p 、 d 、 f 的次序增大。核外电子在稳定态时, 电子总是按能量最低、最稳定的状态分布。因此, 原子中电子的分布, 将从能量最低的 $1s$ 轨道开始, 在按照每个轨道中只能容纳两个自旋方向相反的电子的规律, 依次分布在能级较低的空轨道上。

3. 最多轨道规则[洪特 (Hund) 规则] 相同能量的轨道 (也称等价轨道, 如三个 p 轨道, 五个 d 轨道, 七个 f 轨道) 上分布的电子将尽可能分占不同的轨道, 而且自旋方向相同。根据计算表明, 电子这样的排布可使能量最低。如碳 (C) 原子在 $2p$ 轨道上有 2 个电子, 但 $2p$ 轨道有三个, 根据洪特规则, 这两个 $2p$ 电子的排布应是 $\uparrow\uparrow\downarrow$, 而不是 $\uparrow\downarrow\downarrow$ 。同样原因, 氮 (N) 原子中的 3 个 p 电子也是分布在三个 p 轨道上, 并具有相同的自旋方向 $\uparrow\uparrow\uparrow$ 。

作为洪特规则的特例, 对于角量子数相同的轨道, 当电子层结构为全充满、半充满或全空的状态是比较稳定的。

即

全充满 p^6 或 d^{10} 或 f^{14}
 半充满 p^3 或 d^5 或 f^7
 全空 p^0 或 d^0 或 f^0

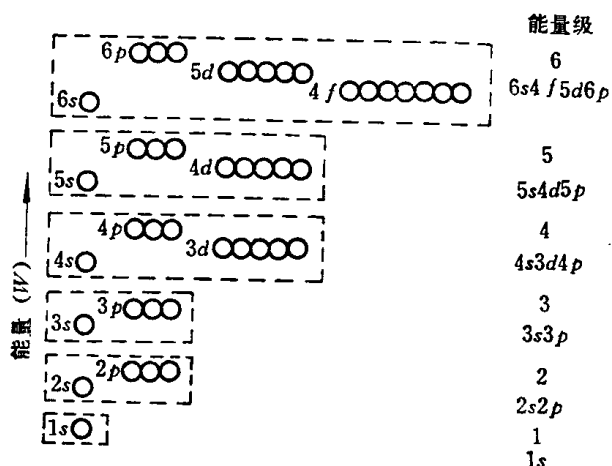


图 1-5 核外电子近似能级示意图

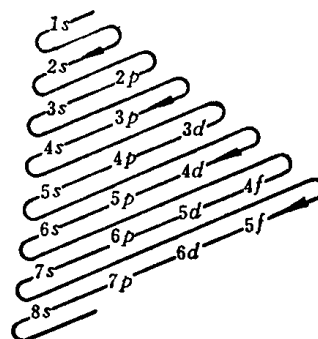


图 1-6 电子填入量子轨道的顺序

根据以上三个规则, 就可以决定原子中的电子的排布。在常温下, 一个原子中共有 Z 个能量最低的状态被占据, 每个状态中有一个电子, 其余能量较高的状态则空着。但对含有多电子的原子要准确地求出波函数 (即量子状态) 则相当困难, 因为这些电子之间有各

种各样的相互作用。其中一个重要的效应就是屏蔽效应，即原子核附近的电子对核与外层电子之间起了部分屏蔽作用，从而改变了量子状态的能级。根据实验归纳的结果，各量子轨道的能级高低情况可用图1-5近似地表示出来，图中每一圆圈代表1个量子轨道，由下而上，各量子轨道的能级依次增高。

根据图1-5电子填入量子轨道的顺序如图1-6所示。

第二节 元素周期表

将105种元素按照原子核中正电荷数目增加的次序进行排列，元素的某些性质出现周期性的变化，这就是周期律。周期律是门捷列夫（Менделеев）于1869年首先发现的，根据周期律将元素排列成周期表，此表有短表及长表两种形式。

一、周期表（长式）——表1-1

在长式周期表里，每一横行元素称为一个周期，共有七个周期。第一周期是特短周期，仅有两个元素。第二、三周期是两个短周期，每个短周期内有八个元素。第四、五周期是两个长周期，每个长周期有18个元素。第六周期有32个元素。第七周期只发现了19种元素，还没有排满。这四种周期内所含有的元素的电子数目合乎下列规律性：

$$2 \times 1^2; 2 \times 2^2; 2 \times 3^2; 2 \times 4^2, \text{它可由表1-2看出}$$

第六周期的镧系元素和第七周期的锕系元素由于它们的性质十分相似故放在表底。主族元素和副族元素分列，表的左边二竖行和右边的六竖行为主族，其余为副族。长表的特点是金属与非金属的区分很明显，由B和Al之间到右下角的Te和Po之间画一条分界线，那么右上角就是所有非金属聚集的区域。

由周期表可明显地看出元素的性质随原子序数递增而变化的规律性。元素的化学性质类似的一族元素都位于同一竖列中，如第一竖列是碱金属，最末一列是惰性气体。这是因为随着原子序数的增加，核外电子数也增加，而且相似的电子分布是周期性的重复着的，元素性质周期性变化的原因正是由于周期性地重复着相似的电子分布的结果。利用这种特点，常常可以用一种元素适当取代合金中的另一种同类元素。例如硫可以改善钢的切削性，而与硫同一族的硒和碲在不锈钢和非铁合金中可成功地用于同一目的。又如钨可提高钢的高温强度，与它属于同一族的钼或铬在钢中起着类似的作用，因而可以部分地代替钨。可见，周期表在研究和发展新材料的工作中是很有用的。

众所周知，元素的物理和化学性能是由原子核外的电子数目以及其分布情况，特别是价电子的数目来决定的。表1-2列出了周期表中各元素的原子的电子层结构。从表中可看出，价电子的数目是该元素具有最大主量子数的电子壳层中的电子数目。价电子数在1到8的范围内变化。

第一周期只有氢和氦两个元素。H原子中的一个电子分布在能级最低最稳定的 $1s$ 轨道。He原子中的两个电子也同样分布在 $1s$ 轨道，但这两个电子的自旋方向相反，电子层结构为 $1s^2$ 。这样第一层($n=1$)已填满了电子。

第二周期有8个元素。开始的元素锂(Li)有3个电子，其中两个分布在K层，第三个电子开始填入 $n=2$ 的L层。由Li到Ne，电子依次填入 $2s$ 、 $2p$ 轨道。到Ne，L层已填满了8个电子，而且每个轨道中电子已配对，成为稳定的电子排布。Ne也是惰性气体，电子层结构为 $1s^2$ 、 $2s^2$ 、 $2p^6$ ，最外层电子结构为 $2s^2$ 、 $2p^6$ 。

表 1-1 化学元素周期表

周期	IA	IIA		III A										IV A										VA										VIA										VIIA										0									
1	1 H 氢 1.0080																																																					2 He 氦 4.00260									
2	3 Li 锂 6.941	4 Be 铍 9.01218																																																													10 Ne 氖 20.179
3	11 Na 钠 22.9898	12 Mg 镁 24.305																																																													18 Ar 氩 39.948
4	19 K 钾 39.102	20 Ca 钙 40.08	21 Sc 钪 44.9559	22 Ti 钛 47.90	23 V 钒 50.9414	24 Cr 铬 51.996	25 Mn 锰 54.9380	26 Fe 铁 55.847	27 Co 钴 58.9332	28 Ni 镍 58.71	29 Cu 铜 63.546	30 Zn 锌 65.37	31 Ga 镓 69.72	32 Ge 锗 72.59	33 As 砷 74.9216	34 Se 硒 78.96	35 Br 溴 79.904	36 Kr 氪 83.80																																													
5	37 Rb 铷 85.4678	38 Sr 锶 87.62	39 Y 钇 88.9059	40 Zr 锆 91.22	41 Nb 铌 92.9064	42 Mo 钼 95.94	43 Tc 锝 98.9062	44 Ru 钌 101.07	45 Rh 铑 102.9055	46 Pd 钯 106.4	47 Ag 银 107.868	48 Cd 镉 112.40	49 In 铟 114.82	50 Sn 锡 118.69	51 Sb 锑 121.75	52 Te 碲 127.60	53 I 碘 126.9045	54 Xe 氙 131.30																																													
6	55 Cs 铯 132.9055	56 Ba 钡 137.34	镧系元素										72 Hf 铪 178.49	73 Ta 钽 180.9479	74 W 钨 183.85	75 Re 铼 186.2	76 Os 锇 190.2	77 Ir 铱 192.22	78 Pt 铂 195.09	79 Au 金 196.9665	80 Hg 汞 200.59	81 Tl 铊 204.37	82 Pb 铅 207.2	83 Bi 铋 208.9806	84 Po 钋 (209)	85 At 砹 (210)	86 Rn 氡 (222)																																				
7	87 Fr 钫 (223)	88 Ra 镭 226.0254	锕系元素										104 镎 (257)	105 钚 (261)																																																	

原子序数

元素符号

19 K
钾

39.102

元素名称

原子量

(A—主族 B—副族)

附注：1. 表内所列原子量采用1989年国际原子量，以磷12等于12为基准。加括号的数字是寿命最长的放射性同位素的质量数。

2. 名称后注“*”的是人造元素。

57-71 镧系元素	57 La 镧 138.9055	58 Ce 铈 140.12	59 Pr 镨 140.9077	60 Nd 钕 144.24	61 Pm 钷 (145)	62 Sm 钐 150.4	63 Eu 铕 151.96	64 Gd 钆 157.25	65 Tb 铽 158.9254	66 Dy 镝 162.50	67 Ho 铥 164.9303	68 Er 铒 167.26	69 Tm 铥 168.9342	70 Yb 镱 173.04	71 Lu 镥 174.97
89-103 锕系元素	89 Ac 锕 (227)	90 Th 钍 232.0381	91 Pa 镤 231.0359	92 U 铀 238.029	93 Np 镎 237.0482	94 Pu 钚 (244)	95 Am 镅 (243)	96 Cm 锔 (247)	97 Bk 锫 (247)	98 Cf 锎 (251)	99 Es 锿 (254)	100 Fm 镭 (257)	101 Md 镆 (258)	102 No 镎 (259)	103 Lr 铹 (261)

附注：1. 表内所列原子量采用1983年国际原子量，以¹²C等于12为基准。加括号的数字是寿命最长的放射性同位素的质量数。
2. 名称后注“*”的是人造元素。

第三周期与第二周期相似。从Na到Ar，除K、L两层已填满外，电子依次填入 $n=3$ 的M层中的 $3s$ 、 $3p$ 轨道。共有三个电子层。最后一个元素Ar也是惰性气体，电子层结构为 $1s^2$ 、 $2s^2$ 、 $2p^6$ 、 $3s^2$ 、 $3p^6$ ，最外电子层的结构为 $3s^2$ 、 $3p^6$ 。

前面三个短周期中元素的电子分布情况与图1-5所示的能级组相对应。

第四周期中各元素的原子有四个电子层。电子的继续填入情况与图1-5所示的第四能级组相对应，电子按 $4s$ 、 $3d$ 、 $4p$ 的次序填入。因此这个周期中的第一个元素K ($Z=19$) 的第19个电子不是填在 $3d$ 轨道，而是填入 $4s$ 轨道。随后Ca又加上一个 $4s$ 电子， $4s$ 轨道已填满了两个电子。由于 $3d$ 轨道的能级低于 $4p$ 轨道，因此从Sc开始到Ni为止，电子依次填入 $3d$ 轨道。到了Cu， $3d$ 轨道填满了10个电子。所以从Sc到Ni，在 $n=4$ 的N层有2个电子（其中Cr只有1个 $4s$ 电子），而M层有1到8个不同的 $3d$ 电子。它们的电子层结构如下：

K	L	M	N
$1s^2$	$1s^2, 2p^6$	$3s^2, 3p^6, 3d^{1-8}$	$4s^{2或1}$

从元素Sc到Ni，原子的最外两个电子层都没有填满。这种情况在第五、六周期中都有，称它们为过渡族元素。它们的最外层电子数不超过2，次外层 d 态电子在1到8之间，电子层的结构为 $(n-1)d^x$ 、 $ns^{2或1}$ 〔少数为 $(n-1)d^x ns^0$ 〕， $x=1$ 到8。由于过渡族元素电子排列的这个特点，使它们的原子价很容易改变，而且在组成合金时往往显示出某些特性。

第四周期的过渡族元素填满 $3d$ 层以后，从Ga到Kr，电子依次填入 $4p$ 轨道，完成了第四周期，最后一个元素Kr又是惰性气体，其电子层结构为 $1s^2$ 、 $2s^2$ 、 $2p^6$ 、 $3s^2$ 、 $3p^6$ 、 $3d^{10}$ 、 $4s^2$ 、 $4p^6$ 。

第五周期各元素的原子有五个电子层($n=5$ 的O层)。从Rb到惰性气体Xe，原子中电子的分布情况与第四周期相似。这一周期中从Y到Pd也是过渡族元素。最后惰性气体Xe的电子层结构是 $1s^2$ 、 $2s^2$ 、 $2p^6$ 、 $3s^2$ 、 $3p^6$ 、 $3d^{10}$ 、 $4s^2$ 、 $4p^6$ 、 $4d^{10}$ 、 $5s^2$ 、 $5p^6$ 。

第六周期有六个电子层($n=6$ 的p层)，一共有32个元素，这增加的32个电子按 $6s$ 、 $4f$ 、 $5d$ 、 $6p$ 的轨道填入。其中从Ce到Lu依次填在 $4f$ 轨道上14个电子，这14个元素性质很相似，总称为镧系元素。以后从Hf到Pt与前面两个周期的Sc到Ni、Y到Pd一样，也是过渡族元素。最后一个元素惰性气体Rn的电子最外层结构为 $6s^2$ 、 $6p^6$ 。

第七周期的元素有七个电子层，到目前只发现了19个元素，其电子排列情况与第六周期相似。这一周期中从Ac到Lr的15个元素与第六周期中的镧系元素相当，称为锕系元素。第七周期中的元素都是放射性元素，大部分是人工制造的新元素。

从对元素的核外电子分布的讨论可见，元素在周期表中的位置是与原子的核电荷及电子层的结构密切联系的，元素性质的周期性正是由于原子的电子层结构存在周期性的缘故。

二、电离能、电子亲合能及负电性

在讨论了原子的电子层结构的基础上，让我们进一步讨论元素金属性与非金属性的变化规律。从原子结构的特点来看，金属元素的特点在于它易失去电子成为阳离子；非金属的特点在于它易结合电子成为阴离子。它们的这些特点可分别用电离能和电子亲合能来衡量。

1. 元素的电离能(I) 元素金属性的强弱，即其失去电子的难易程度可用电离能来表示。从原子中去掉电子必须克服核电荷的引力而消耗能量，这种能量就称为电离能(或

表 1-2 原子的电子层结构

周 期	原 子 序 数	元 素 符 号	电 子 层						
			<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>
			1 <i>s</i>	2 <i>s</i> 2 <i>p</i>	3 <i>s</i> 3 <i>p</i> 3 <i>d</i>	4 <i>s</i> 4 <i>p</i> 4 <i>d</i> 4 <i>f</i>	5 <i>s</i> 5 <i>p</i> 5 <i>d</i> 5 <i>f</i>	6 <i>s</i> 6 <i>p</i> 6 <i>d</i>	7 <i>s</i>
1	1	H	1						
	2	He	2						
2	3	Li	2	1					
	4	Be	2	2					
	5	B	2	2 1					
	6	C	2	2 2					
	7	N	2	2 3					
	8	O	2	2 4					
	9	F	2	2 5					
	10	Ne	2	2 6					
3	11	Na	2	2 6	1				
	12	Mg	2	2 6	2				
	13	Al	2	2 6	2 1				
	14	Si	2	2 6	2 2				
	15	P	2	2 6	2 3				
	16	S	2	2 6	2 4				
	17	Cl	2	2 6	2 5				
	18	Ar	2	2 6	2 6				
4	19	K	2	2 6	2 6	1			
	20	Ca	2	2 6	2 6	2			
	21	Sc	2	2 6	2 6 1	2			
	22	Ti	2	2 6	2 6 2	2			
	23	V	2	2 6	2 6 3	2			
	24	Cr	2	2 6	2 6 5	1			
	25	Mn	2	2 6	2 6 5	2			
	26	Fe	2	2 6	2 6 6	2			
	27	Co	2	2 6	2 6 7	2			
	28	Ni	2	2 6	2 6 8	2			
	29	Cu	2	2 6	2 6 10	1			
	30	Zn	2	2 6	2 6 10	2			
	31	Ga	2	2 6	2 6 10	2 1			
	32	Ge	2	2 6	2 6 10	2 2			
	33	As	2	2 6	2 6 10	2 3			
	34	Se	2	2 6	2 6 10	2 4			
	35	Br	2	2 6	2 6 10	2 5			
	36	Kr	2	2 6	2 6 10	2 6			
5	37	Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1		
	38	Sr	2	2 6	2 6 10	2 6	2		
	39	Y	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2		
	40	Zr	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2		
	41	Nb	2	2 6	2 6 10	2 6 4	1		
	42	Mo	2	2 6	2 6 10	2 6 5	1		
	43	Tc	2	2 6	2 6 10	2 6 5	2		

续表 1-2

周 期	原 子 序 数	元 素 符 号	电 子 层							
			K	L	M	N	O	P	Q	
			1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s	
5	44	Ru	2	2 6	2 6 10	2 6 7	1			
	45	Rh	2	2 6	2 6 10	2 6 8	1			
	46	Pd	2	2 6	2 6 10	2 6 10				
	47	Ag	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1			
	48	Cd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2			
	49	In	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1			
	50	Sn	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 2			
	51	Sb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 3			
	52	Te	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 4			
	53	I	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 5			
54	Xe	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6				
6	55	Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1		
	56	Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2		
	57	La	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2		
	58	Ce	2	2 6	2 6 10	2 6 10 2	2 6	2		
	59	Pr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 3	2 6	2		
	60	Nd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 4	2 6	2		
	61	Pm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 5	2 6	2		
	62	Sm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 6	2 6	2		
	63	Eu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6	2		
	64	Gd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6 1	2		
	65	Tb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 9	2 6	2		
	66	Dy	2	2 6	2 6 10	2 6 10 10	2 6	2		
	67	Ho	2	2 6	2 6 10	2 6 10 11	2 6	2		
	68	Er	2	2 6	2 6 10	2 6 10 12	2 6	2		
	69	Tm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 13	2 6	2		
	70	Yb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6	2		
	71	Lu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 1	2		
	72	Hf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2		
	73	Ta	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 3	2		
	74	W	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 4	2		
	75	Re	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 5	2		
	76	Os	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 6	2		
	77	Ir	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 7	2		
	78	Pt	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 9	1		
	79	Au	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1		
	80	Hg	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2		
	81	Tl	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1		
	82	Pb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2		
	83	Bi	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 3		
	84	Po	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 4		
	85	At	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 5		
	86	Rn	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6		
7	87	Fr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1	
	88	Ra	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2	

续表 1-2

周 期	原 子 序 数	元 素 符 号	电 子 层								
			<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>		
			1 <i>s</i>	2 <i>s</i> 2 <i>p</i>	3 <i>s</i> 3 <i>p</i> 3 <i>d</i>	4 <i>s</i> 4 <i>p</i> 4 <i>d</i> 4 <i>f</i>	5 <i>s</i> 5 <i>p</i> 5 <i>d</i> 5 <i>f</i>	6 <i>s</i> 6 <i>p</i> 6 <i>d</i>	7 <i>s</i>		
7	89	Ac	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 1	2		
	90	Th	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 2	2		
	91	Pa	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 2	2 6 1	2		
	92	U	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 3	2 6 1	2		
	93	Np	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 4	2 6 1	2		
	94	Pu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 6	2 6	2		
	95	Am	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6	2		
	96	Cm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6 1	2		
	97	Bk	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 9	2 6	2		
	98	Cf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 10	2 6	2		
	99	Es	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 11	2 6	2		
	100	Fm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 12	2 6	2		
	101	Md	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 13	2 6	2		
	102	No	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6	2		
	103	Lr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 1	2		
	104		2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 2	2		
	105		2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 3	2		

注：表中单框中的元素是过渡族元素，双框中的元素是镧系或锕系元素。

称电离势)。能量单位通常是电子伏特(eV)表示($1\text{eV}=1.6021892\times 10^{-19}$ 焦耳)。显然,元素的电离能越小,就越容易失去电子,该元素的金属性越强。通常用元素的第一电离能的大小来进行比较。第一电离能是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。当从+1价阳离子再去掉一个电子成为+2价阳离子时所必须消耗的能量称为第二电离能,余类推。例如Al的第一、第二、第三电离能分别为:5.984, 18.823, 28.44电子伏特。电离能可由实验测定或计算得到。表1-3列出了各种元素原子的第一电离能。由表1-3可见:同一主族元素从上到下电离能减小,即金属性增强;同一周期的元素,从左到右总的说来电离能增加,即金属性减弱。

2. 电子亲合能(E) 元素的非金属性是原子得到电子成为阴离子的倾向,非金属性的强弱可由电子亲合能来表示。气态原子获得1个电子成为-1价离子时所放出的能量,称为该元素的电子亲合能(E)。



电子亲合能越大,表示该元素越容易获得电子,非金属性也就越强。金属元素的电子亲合能都很小。在周期表中,卤素具有最大的电子亲合能,是最活泼的非金属。部分非金属元素的电子亲合能数值列入表1-4中。由于 E 的测定比较困难,因此表中数据的准确度比电离能小得多。

3. 负电性(X) 同一元素,既可失去电子,也可得到电子。因此,我们用负电性(或称电负性)来表示元素得失电子的能力。

当A、B两元素相互作用时,电子由A原子移到B原子所释放出的能量为B原子的电

表 1-3 原子的第一电离能 (单位eV)

类和族 周期		I A																0									
1	1	H 13.595	II A																II A	III A	IV A	V A	VI A	2 He 24.580			
2	3	Li 5.390	4 Be 9.320																	5 B 8.296	6 C 11.264	7 N 14.54	8 O 13.614	9 F 17.42	10 Ne 21.559		
3	11 Na 5.138	12 Mg 7.644	III B	IV B	V B	VB	VIB	VII		I B	II B											13 Al 5.984	14 Si 8.149	15 P 11.0	16 S 10.357	17 Cl 13.01	18 Ar 15.755
4	19 K 4.339	20 Ca 6.111	21 Sc 6.56	22 Ti 6.83	23 V 6.74	24 Cr 6.76	25 Mn 7.432	26 Fe 7.896	27 Co 7.86	28 Ni 7.633	29 Cu 7.723	30 Zn 9.391	31 Ga 6.00	32 Ge 8.13	33 As 10±	34 Se 9.750	35 Br 11.84	36 Kr 13.996									
5	37 Rb 4.176	38 Sr 5.692	39 Y 6.6	40 Zr 6.95	41 Nb 6.77	42 Mo 7.18	43 Tc 7.23	44 Ru 7.36	45 Rh 7.46	46 Pd 8.33	47 Ag 7.574	48 Cd 8.991	49 In 5.785	50 Sn 7.332	51 Sb 8.64	52 Te 9.01	53 I 10.44	54 Xe 12.127									
6	55 Cs 3.893	56 Ba 5.210	57~71	72 Hf 5.5±	73 Ta 6±	74 W 7.98	75 Re 7.87	76 Os 8.7	77 Ir 9.2	78 Pt 8.96	79 Au 9.223	80 Hg 10.434	81 Tl 6.106	82 Pb 7.415	83 Bi 8±	84 Po 8±	85 At 8±	86 Rn 10.745									
7	87 Fr	88 Ra	89~100																								

镧系元素	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
	5.61	(6.91)	(5.76)	(6.31)		5.6	5.67	6.16	(6.74)	(6.82)			—	6.2	6.15
锕系元素	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
	6.86			4±									—	—	—

子亲合能与 A 原子的电离能之差, 即 $E_B - I_A$; 而电子由 B 原子移到 A 原子所释放出的能量应为 $E_A - I_B$ 。究竟电子是由 $B \rightarrow A$, 还是由 $A \rightarrow B$, 通过比较 $E_A - I_B$ 与 $E_B - I_A$ 的大小即可知道。若 $E_A - I_B > E_B - I_A$, 则电子由 $B \rightarrow A$, 反之电子由 $A \rightarrow B$ 。若将上不等式改写成 $E_A + I_A > E_B + I_B$ 时, 将 $(E + I)$ 称为该元素的负电性 X , 则当 $X_A > X_B$ 时, 电子由 $B \rightarrow A$ 。这样比较元素之间负电性的大小即可知道相互作用的元素原子之间得失电子的能力。

表 1-4 部分非金属元素的电子亲合能

电 子 亲 合 反 应	电子亲合能 (电子伏特/克原子)
$H + e \rightarrow H^-$	0.78
$F + e \rightarrow F^-$	4.24
$Cl + e \rightarrow Cl^-$	3.78
$O + e \rightarrow O^-$	3.4
$S + e \rightarrow S^-$	2.8
$O^- + e \rightarrow O^{2-}$	-5.0

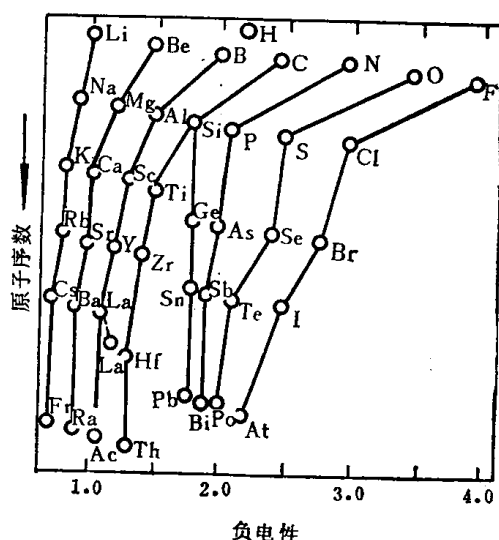


图 1-7 各种元素的相对负电性

为了方便起见, 通常只比较元素之间的相对负电性。相对负电性是以元素 Li 的负电性定为 1 作标准, 见图 1-7。当两个元素结合时, 负电性大的元素得电子而负电性小的元素失电子。因此, 负电性的大小反映了金属性(或非金属性)的强弱。从而可判断两种元素之间化学亲合力的强弱。

由于大多数原子的电子亲合能尚未精确测定, 所以负电性也没有准确的数值。图 1-7 所示系近似值, 由图 1-7 可以看到, 在周期表中每一周期中, 主族元素的负电性都是随着原子序数的增加而变大的; 而副族元素的变化则不明显。

第三节 化 学 键

在原子结构理论的基础上, 进一步讨论物质中各粒子间的相互联系(化学键)的本质。物质的性质不仅决定于组成物质整体的质点(分子、原子或离子)的种类和数目, 同时还决定于这些质点间相互联系的特点, 以及这些质点的排列方式。我们把组成物质整体的这些质点间的强烈的相互作用称为化学键。如在水的分子中, 主要是氢原子与氧原子之间存在着强烈的相互作用, 即 H 与 O 之间存在着化学键。又如在食盐中, Na^+ 离子与 Cl^- 离子之间存在着强烈的静电引力, 所以在离子间也存在着化学键。

当原子之间相互结合成分子时, 原子核本身并不发生变化, 只是原子的外层电子发生重新分布。因此化学键的本质仍然是电性的, 仍然是电的吸引和排斥作用。

化学键的强弱是以键能的大小来衡量的。键能是指原子构成某一化学键时所放出的能量或者是破坏某一化学键使之离解为中性气态原子所需要的能量。化学键能是各不相同