

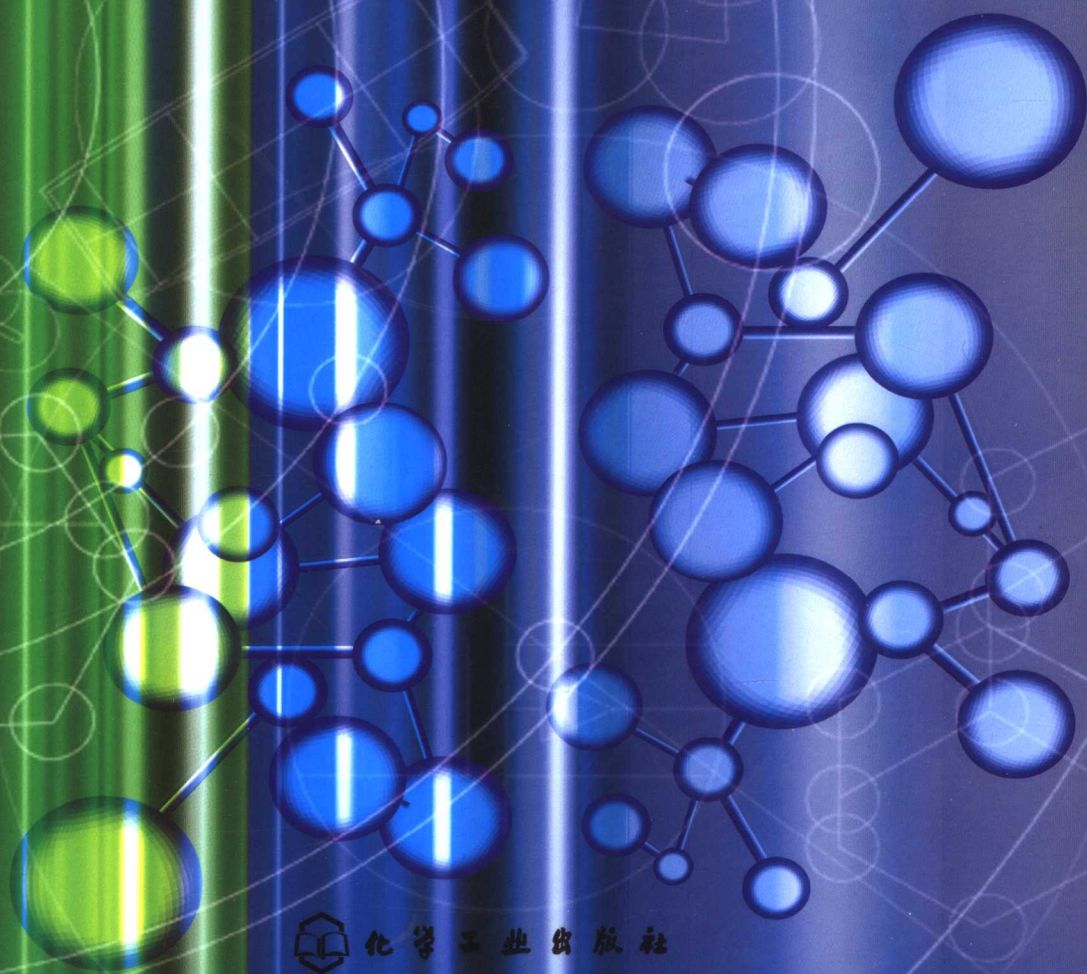
高等学校教材

基础化学

(电线电缆、电工、绝缘、高电压技术类专业适用)

郭红霞 主编

张甲敏 乔月纯 副主编



化学工业出版社

高 等 学 校 教 材

基 础 化 学

(电线电缆、电工、绝缘、高电压技术类专业适用)

郭红霞 主编

张甲敏 乔月纯 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书共分 19 章, 包括了无机化学、物理化学、有机化学及高分子化学的基础内容、相关概念及所需要了解的各类物质的物理化学性质、合成方法及应用。编写时注意从学生需要掌握的基础理论出发, 考虑与中学知识的衔接, 又注意到学生的知识结构和接受能力, 在内容的选取上坚持必需、够用为度, 精选内容, 尽量构造必须的相对系统的化学基础知识理论, 使全书整体框架更为合理、有序。

本书可作为非化学类理工科学生的基础化学教材, 也可作为理工类研究人员了解化学的参考书, 还可以供相关专业人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

基础化学/郭红霞主编. —北京: 化学工业出版社,
2006. 7

高等学校教材

ISBN 7-5025-9178-8

I. 基… II. 郭… III. 化学-基本知识 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 088191 号

高等学校教材

基础化学

郭红霞 主编

张甲敏 乔月纯 副主编

责任编辑: 宋林青 袁海燕

责任校对: 陈 静

封面设计: 禾三千

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 18½ 字数 487 千字

2006 年 9 月第 1 版 2006 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-9178-8

定 价: 29.80 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

本书是以培养高等工程技术应用型人才为目标,依据《基础化学》教学大纲,根据电缆专业多年的教学实践为基础编写的。本书可作为电线电缆、绝缘、电工类及涉及高分子材料加工等专业的基础化学教材,也可作为自学参考书。

本书注意从非化学化工专业学生需要掌握的基础理论出发,考虑与中学知识的衔接,又注意到学生的知识结构和接受能力,在内容的选取上坚持必需、够用为度;精选内容,尽量构造必须的相对系统的化学基础理论,使全书整体框架更为合理,力求深度适宜,适应面宽。在编写时充分反映工科(工程)的特点,适当反映新的科技知识,重在培养准确掌握基本概念与培养应用知识和解决问题的能力。书中标有“*”的为选学或自学内容。在编写过程中我们努力做到以下几点:

1. 以现行的《全日制普通高级中学课程计划》和《全日制普通高级中学化学教学大纲》的规定为起点,内容上注意与中学知识的衔接,并避免重复。

2. 强调本书的严谨性,在概念、名词、术语以及语言叙述上力求准确、严密、科学。

3. 表达上尽量做到深入浅出,通俗易懂,便于自学。

本书由郭红霞主编。其中河南机电高等专科学校郭红霞编写第1、6、19章,乔月纯编写第7、11、12章,王振艳编写第4章第4、5、6节,刘国华编写第17章第1、2、3节,倪艳荣编写第17章第4、5、6节;河南科技学院张甲敏编写第8、9、13章,李永芳编写第2章,王天喜编写第4章第1、2节,姜小莹编写第5、16章及第3章第1节,祝勇编写第10、18章,范立群编写第14、15章及第4章第3节;河南金龙精密铜管集团有限公司马合生编写第3章第2、3、4节。全书由郭红霞统稿。

本书在编写过程中得到了张亚华、张新成、戚新波等教授的支持和指导;河南机电高等专科学校电缆教研室王卫东、郑先锋、张开拓等提供了不少素材,在编写过程提出了很多宝贵意见,给予了大力支持和帮助,谨此致谢。

此外,本书在编写过程中,曾参考了部分文献和教材,在此也深表谢意。

限于作者的水平,本书难免有疏漏和不妥之处,请读者批评指正。

编者

2006年8月

目 录

第 1 章 原子结构与元素周期表	1
1.1 原子结构理论	1
1.2 原子核外电子的运动状态	3
1.3 原子核外电子的排布与周期表	7
1.4 原子结构与元素性质的关系	10
第 2 章 共价键和分子结构	16
2.1 共价键	16
2.2 杂化轨道与分子的空间构型	21
2.3 分子的极性与极化	23
2.4 分子间力与氢键	25
第 3 章 晶体结构	30
3.1 晶体的基本知识	30
3.2 离子键与离子晶体	32
3.3 原子晶体与分子晶体	35
3.4 金属键与金属晶体	36
第 4 章 化学热力学基础	41
4.1 理想气体状态方程与分压定律	41
4.2 热力学第一定律与化学反应热	44
4.3 热力学第二定律与熵	56
4.4 吉布斯自由能与化学反应方向	58
4.5 化学反应进行的限度——化学平衡	60
4.6 影响化学平衡移动的因素	64
第 5 章 化学动力学基础	68
5.1 化学反应速率	68
5.2 化学反应速率理论简介	69
5.3 影响化学反应速率的因素	71
第 6 章 电化学基础	75
6.1 原电池	75
6.2 电极电势及其应用	77
6.3* 电极电势的应用	79
6.4* 金属的腐蚀及其防护	81
第 7 章 有机化学基本知识	85
7.1 有机化合物及其特性	85
7.2 有机化合物的结构和分类	86

7.3 共价键的特性与断裂	88
7.4 电子效应与空间效应	89
7.5 有机化合物的同分异构体	92
第8章 烃类	98
8.1 烷烃	98
8.2 烯烃	101
8.3 二烯烃	109
8.4 芳香烃	112
第9章 卤代烃	123
9.1 卤代烷烃	123
9.2 卤代烯烃与卤代芳烃	128
第10章 烃的含氧化合物	131
10.1 醇与酚	131
10.2 醛、酮和醌	137
10.3 醚与过氧化物	142
10.4 羧酸及其衍生物	144
第11章 烃的含氮、含硫化合物	154
11.1 含氮化合物	154
11.2 含硫化合物	164
第12章 脂环烃与杂环化合物	167
12.1 脂环烃	167
12.2 杂环化合物	170
第13章 有机硅化合物	176
第14章 高分子化合物概论	180
14.1 高聚物的基本概念	180
14.2 高聚物的命名与分类	184
14.3 高分子科学发展概况	189
第15章 缩合聚合反应	192
15.1 缩合反应与缩聚反应	192
15.2 线型缩聚反应	194
15.3 不平衡缩聚与体型缩聚	203
15.4 缩聚反应实施方法	207
15.5 典型缩聚物	209
第16章 自由基型聚合反应	212
16.1 自由基及其特性	212
16.2 自由基聚合反应机理	213
16.3 链转移与分子量控制	220
16.4 聚合速率	222
16.5 影响自由基聚合的因素	224

16.6	自由基型聚合方法综述	227
16.7*	几种自由基型聚合反应的合成聚合物	230
第 17 章	离子型聚合与配位型聚合	236
17.1	概述	236
17.2	阳离子聚合	239
17.3	阴离子聚合	241
17.4*	离子型聚合与自由基型聚合的比较	243
17.5	开环聚合	244
17.6	配位聚合	247
第 18 章	共聚合反应	253
18.1	概述	253
18.2	共聚合反应机理和共聚物组成	254
18.3	竞聚率与共聚物组成曲线	255
18.4	其他共聚合反应（接枝共聚和嵌段共聚）	257
18.5*	几种共聚物	260
第 19 章	高聚物的化学变化	263
19.1	聚合度相似变化与高聚物的基团反应	263
19.2	聚合度变大——高聚物交联	265
19.3	聚合度变小及高聚物的老化和防老化	269
19.4	高聚物的燃烧及阻燃	276
附录		280
参考文献		289

第 1 章 原子结构与元素周期表

物质宏观性质是由其微观的内部结构决定的。大多数的物质是由分子组成的，分子则是由原子组成的。而原子又是由原子核和电子组成的，原子核又由质子和中子等微粒组成。原子是化学变化的最小微粒，本章重点讨论原子结构。

1.1 原子结构理论

原子是极其微小的粒子，直径约 10^{-10}m ，但原子结构却很复杂。对原子结构的研究，曾是 19 世纪的热点课题之一。1869 年俄国化学家门捷列夫，根据大量实验事实，总结发现了周期律，1871 年门捷列夫发表了类似现在通用的“元素周期表”。这大大便利了人们对原子结构的研究。

1.1.1 卢瑟福原子结构模型

1897 年，人们发现原子中有电子，彻底打破了几千年来原子不可再分的传统观念，并测得了它的质量和电荷，电子质量为 $9.1 \times 10^{-28}\text{g}$ ，相当于氢原子质量的 $1/1840$ ，电子所带负电荷为 $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$ ，而且一切带电体，其所带电荷量都是该最小电荷量的整数倍。1911 年卢瑟福 (D. D. Rutherford) 在 α -粒子散射实验中证实原子中存在质量较大、带正电荷的原子核 (直径约 10^{-14}m)。原子核的质量远大于电子。由于整个原子显电中性，那么带正电荷的原子核所带电量必等于电子所带的电量。根据这一系列实验事实，卢瑟福在 1911 年提出了原子结构的“行量式模型”。它认为原子是由带正电荷的原子核及围绕在原子核外在封闭轨道上高速运动的电子组成，正像行星围绕太阳运转一样，原子在电性上呈中性。

随后又发现，原子核由带正电荷的质子 (质量： $1.673 \times 10^{-24}\text{g}$ ，电量： $1.602 \times 10^{-19}\text{C}$) 和不带电的中子 (质量： $1.675 \times 10^{-24}\text{g}$) 组成。原子中质子数的不同，就形成了不同的元素，它们在周期表中占据不同的位置，即有不同原子序数。同种元素又可因中子数的不同而构成不同的核素，例如氢有三种核素：氕 (仅有一个质子)、氘 (有一个质子和一个中子) 及氚 (有一个质子和两个中子)，三者互为同位素，它们在周期表中占同样位置 ($Z=1$)。许多元素都有同位素，现在虽然只发现一百多种元素，但发现的原子种类已达 2000 多种。

现在人们认识到，原子核的结构很复杂。核中除了质子、中子外，还有一系列其他粒子，这些粒子可能在原子核裂变的过程中形成，也可能参与原子核的组成，如介子、轻子、重子等微粒。但由于这些微粒对化学反应影响较少，不是人们所关心的，人们更关心原子核外电子的运动。

卢瑟福的原子结构模型提出后，虽然可以解释一些实验事实，但是根据电磁理论，绕核运动的电子会不断地以光磁波 (光波) 形式发射能量，由此得到两个结果。

① 由于不断发射能量，电子将沿一条螺旋线逐渐趋于原子核，最后落在原子核上，导致整个原子毁灭，这与客观事实不符。

② 由于电子运转的速度连续变化，原子发出的电磁波 (或光波) 波长将连续变化。这也无法解释早在 19 世纪末得到氢的不连续光谱。

正因为存在上述两点无法解释的事实，卢瑟福的原子模型提出不久，便被他的助手，当

时 (1913 年) 年仅 28 岁的丹麦物理学家玻尔 (N. Bohr) 所超越。

1.1.2 原子光谱与玻尔原子结构模型

19 世纪末得到氢原子光谱是由在可见光区有明显的 4 条不连续谱线组成, 对应 4 条有特定波长的光。里得堡 (J. R. Rydberg) 仔细研究这些谱线频率, 归纳成下式。

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

式中, ν 是频率; c 是光速 ($2.998 \times 10^{18} \text{ cm/s}$); λ 是光的波长; R 是里得堡常数, 数值等于 $3.289 \times 10^{15} \text{ Hz}$; n_1 与 n_2 都是正整数, 而且 $n_2 > n_1$, 当 $n_1 = 2$, $n_2 = 3, 4, 5, 6$, 即得到氢 4 条光谱线。

里得堡方程式仅是一个通过实验而得到的经验公式, 并非理论所得, 这就促使人们去研究, 探索里得堡常数及 n 的意义。玻尔在卢瑟福原子模型的基础上, 接受了普朗克 (M. Planck) 的量子论 (原子只能按一个基本定量的整数倍吸收或辐射能量) 和爱因斯坦 (A. Einstein) 的光子学说 (爱因斯坦在解释光电效应时, 应用了普朗克量子论并提出光子学说。他认为, 光是由具有粒子特征的光子组成, 每个光子能量与光的频率成正比, 即 $E_{\text{光子}} = h\nu$), 为里得堡方程提供理论说明, 从理论上圆满地解释了氢原子光谱的规律。

1900 年, 普朗克首先提出了著名的, 当时被誉为物理学上一次革命的量子化理论。普朗克认为能量像物质微粒一样是不连续的, 最小能量单位为量子。物质吸收或发射的能量总是量子能量的整数倍。即 $E = nh\nu$, 其中 n 为正整数, ν 为电磁波频率, h 称普朗克常数, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

玻尔理论要点包括如下几点。

① 原子中的电子不能沿任意轨道运行。即只能沿一些符合量子化的特殊轨道运行, 轨道半径 r 及能量符合量子化条件, 即

$$r = 52.9 \left(\frac{n^2}{Z} \right) (\text{pm})$$

$$E = -21.8 \times 10^{-19} \frac{Z^2}{n^2} (\text{J})$$

式中, Z 为原子序数; $n = 1, 2, 3 \cdots n$ 称为量子数, 负号表示吸引。

这些轨道称为稳态 (或定态) 轨道, 电子在这些轨道上运动时所处能量状态称为能级。电子占据不同轨道, 就有不同能级。在通常的条件下, 电子总是在能量较低的轨道上运行, 没有能量放出或吸收, 这时原子所处的状态称为基态。

② 当原子从外界吸收能量时, 电子可以从低能定态 (低能级) 的轨道跃迁到离核较远的高能定态 (高能级) 的轨道上去, 这时原子所处的状态称为“激发态”。处于激发态的电子很不稳定, 很容易跳回到低能级的轨道上, 这时就会有能量放出。能量以光的形式辐射出, 其辐射的频率 ν 和电子在跳跃前后的两个能级所具有的能量有如下关系。

$$h\nu = E_2 - E_1 = -21.8 \times 10^{-19} \left(\frac{Z^2}{n_1^2} - \frac{Z^2}{n_2^2} \right)$$

对氢 $Z=1$, 则

$$h\nu = -21.8 \times 10^{-19} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

或

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{21.8 \times 10^{-19}}{h} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 3.29 \times 10^{15} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

这与里得堡的公式完全一致。这样玻尔原子模型成功地解释了氢的原子光谱。

玻尔的理论对物理和化学的贡献是很大的, 它是继卢瑟福原子“行星式模型”之后, 人

类认识原子世界的又一次飞跃，是认识原子结构的重要里程碑。但是，人们逐渐发现，玻尔模型无法解释氢原子光谱的精细结构、多电子原子光谱的复杂性及分子成键情况等，这说明玻尔模型有局限性。实际上，把微小微粒运动等同于宏观的物体，是不恰当的。从宏观到微观，世界随物体空间尺寸减少和速度增加，从量变到质变，描述物体的运动方式和规律就需要新的理论和方法。

1.2 原子核外电子的运动状态

原子中的电子作为一种微粒，其体积和质量都很小，运动速度又非常快，因此，与宏观物体运动状态不同。

1.2.1 电子的波粒二象性

爱因斯坦在研究光电效应时，指出了光除了有波动性（光在传播过程中会发生干涉、衍射等波的特性）外，还具有粒子性（发射、吸收、光电效应等粒子性的特征），也就是说光子有波动性又有粒子性，这就是光的波粒二象性。

1924 年法国青年科学家德布罗依（de Broglie）受光的波粒二象性的启发，大胆提出一切微粒如电子都具有波粒二象性。电子是微观粒子，也会向光那样表现出波的特征，并提出了著名的德布罗依关系，把微粒波长 λ 与它的质量（ m ）和运动速度（ v ）联系起来，预言了电子的波长。即

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

式中， h 是普朗克常数。以电子为例，它的质量约为 $9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ，如果电子在 1V 电位差的电场中运动，它将获得 10^6 m/s 的速度。将这些数字代入德布罗依公式，得出

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{9.1 \times 10^{-31} \times 10^6} = 7.3 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.73 \text{ nm}$$

这个波长与 X 射线的波长相当。而宏观物体，由于质量大，波长极短，远小于其本身的大小，显示波动性极微小。

三年以后，美国的戴维森（C. T. Davisson）等用实验证实了电子的波动性。当电子束通过一个晶体（因为晶体原子间距离与波长相当，相当于用晶体作为光栅）投射到照相底板上时，会在底片上出现像光的衍射一样的明暗相间的环纹，称为电子衍射图，见图 1-1、图 1-2。证实了德布罗依的大量假设，也证实电子具有了它的

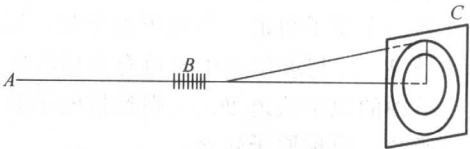


图 1-1 电子的衍射现象

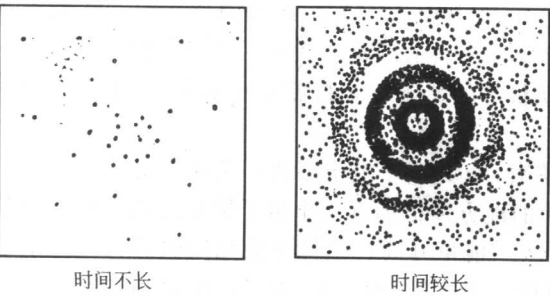


图 1-2 电子衍射实验结果示意图

波的特点。

进一步的实验发现，单个电子在照相底板上的落点是随机的。只有当大量电子落在底板上才形成衍射图，但对于单个电子来讲，落在某个位置上的机会是一定的，不同的位置有不同的概率，概率大的地方粒子多，形成亮纹，概率小的地方，落下的粒子少，形成暗纹。因此在这里，波强度高（亮纹）地方，微粒出现概率

大，波强度小的地方出现概率小。这种粒子波实际是一种概率波，概率大小与经典力学中波的强度大小是对应的，这种概率分布的规律属于统计规律。对具体粒子，没有固定的运动轨道，因此对运动着核外电子，它们的运动没有固定轨道，不可以同时准确确定它们的速度和位置。微粒运动已不遵守经典力学定律，核外电子运动要用量子力学来描述。

1.2.2 原子核外电子运动的状态

1926年奥地利物理学家薛定谔(E. Schrodinger)在波粒二象性的基础上，建立了一个用来描述原子核外电子运动规律的方程，这就是著名的薛定谔波动方程：

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

这是一个偏微分方程，式中， Ψ （读作“波赛”）就是波函数； m 是电子的质量； E 是电子的总能量； V 是电子的势能； x, y, z 是电子的空间坐标。

如经典力学中牛顿方程一样，薛定谔方程是量子力学中最重要的一个方程。牛顿方程是描述宏观物体运动的方程，而薛定谔方程则是描述微观物体运动的方程。解薛定谔就是解出其中的 Ψ 及 E ，这样就可以了解电子的运动状态和能量的高低。如何求解薛定谔方程不是本课程的内容，下面仅介绍有关概念。

(1) 波函数 Ψ 薛定谔波动方程的解是一系列的波函数，而有很多个波函数可以满足某一波动方程。这些波函数的形式由三个数 n, l, m 确定，这三个整数称为量子数，其中 n 为主量子数， l 为角量子数（ l 又称为副量子数或角动量量子数）， m 是磁量子数。为了保证解出的波函数具有物理定义（ $|\Psi|^2 < 1$ ），每一个解都表示电子运动的一个稳定状态（电子在原子核外出现的概率不随时间而变），而 l 取值又受 n 的限制。

波函数是描述微观粒子运动状态的数学函数式，它是从统计的角度描述微观粒子的运动状态，波函数本身虽然没有任何一个宏观的物理量与其相当，但波函数的平方，即 $|\Psi|^2$ 表示电子在核外空间某个位置上单位体积出现的概率大小，即概率密度。

波函数 Ψ 由三个量子数 n, l, m 决定，可记作 $\Psi_{n,l,m}$ ，每个 $\Psi_{n,l,m}$ 表示原子核外一个电子稳定运动状态，为了理解起来形象些，常借用玻尔理论中的轨道概念，把每一个 $\Psi_{n,l,m}$ 称为一个原子轨道。当电子处于某一运动状态时，就称该电子处于某一轨道上。但必须强调的是 $\Psi_{n,l,m}$ 与玻尔原子轨道有本质的区别，玻尔的原子轨道是电子运动的具体轨迹，而量子力学中的原子轨道 $\Psi_{n,l,m}$ 则是指电子的运动状态。因此为了区别，有人把波函数称为原子轨道函数，简称原子轨函。

每一个波函数除了代表核外电子的一种运动状态外，同时相应地有一确定的能量，如对氢原子和类氢离子 ${}_2\text{He}^+, {}_3\text{Li}^{2+}, {}_4\text{Be}^{3+}$ ，其能量 E 可精确表示为： $E = -13.6 \frac{Z^2}{n^2}$ (eV)。

(2) 量子数 波函数只有当引用三个确定的量子数 n, l, m 来共同描述时，才能真正表示出电子在核外的运动状态。除以上三个确定原子轨道的量子数外，通过对原子光谱精细结构的分析，还有一个描述电子自身固有运动状态的量子数，自旋量子数 m_s ，下面分别讨论这四个量子数的取值和物理定义。

① 主量子数 n $n=1, 2, 3, \dots, \infty$ ，正整数， n 相当于电子层数，它决定电子在核外空间离核的远近，也就是电子出现概率密度最大的地方离核远近。主量子数也是确定电子能量的高低，是决定轨道能级的主要因素。 n 值增大，能量升高。主量子数相同轨道为一个电子（主）层， $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ 分别对应代表K、L、M、N、O、P和Q电子层。

② 角量子数 l $l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$ ，取值是从0开始的正整数，最大值 $(n-1)$ ；

受 n 值限制。又称副量子数该量子数决定原子轨道或电子云的形状，也影响电子的能量； n 值相同时， l 越大，电子的能量越高。 l 值相同的原子轨道或电子云的形状相同或相似，因此把具有相同副量子数的原子轨道归并成为电子亚层，代表一个能级。同一亚层电子的能级相同，也可以按光谱学上的习惯用符号表示：

角量子数 l	0	1	2	3	
光谱学符号	s	p	d	f	

如 $n=1, l=0$ 时，亚层符号为 $1s$ ；如 $n=3, l=2$ 时，亚层符号为 $3d$ 。

③ 磁量子数 m $m=0, \pm 1, \pm 2, \cdots \pm l$ ， m 取值从 0 至 l 的正负整数，它表示原子轨道或电子云在空间的伸展方向；其取值决定每一电子亚层所含的轨道数目，如当 $n=3, l=2$ 时， m 可取 $-2, -1, 0, +1, +2$ 共 5 个数。表示 $3d$ 亚层共有 5 个方向不同原子轨道即 5 条 $3d$ 轨道。 n 和 l 相同， m 不同的原子轨道具有相同的能量，能量相同的轨道称为简并轨道或等价轨道。在多电子的原子中，同一能级的轨道互为等价轨道， m 不同，一般不会改变电子云或原子轨道的形状。但在外磁场存在条件下，高精度的光谱实验能够将它们区分出来。

习惯上用“○”代表一个原子轨道。

④ 自旋量子数 m_s 理论和实验证明， m_s 值只能取两个值： $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ ，由于习惯认为是自旋状态，常用“↑”或“↓”表示两种不同的自旋状态。一个轨道上最多可容纳两个自旋方向不同的电子。现将各层轨道可容纳电子数，归纳如表 1-1。

表 1-1 4 个量子数与轨道、最大容纳电子数的关系

主量子数 n (电子主层)	角量子数 l (电子亚层)	磁量子数 m	轨道数目	电子最大容量
1(K)	0(1s)	0	1	2
2(L)	0(2s)	0	4	8
	1(2p)	$-1, 0, +1$	(1+3)	
3(M)	0(3s)	0	9	18
	1(3p)	$-1, 0, +1$	(1+3+5)	
	2(3d)	$-2, -1, 0, +1, +2$		
4(N)	0(4s)	0	16	32
	1(4p)	$-1, 0, +1$	(1+3+5+7)	
	2(4d)	$-2, -1, 0, +1, +2$		
	3(4f)	$-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$		

(3) 原子轨道的形状 每一个原子轨道都有与其相应的波函数 $\Psi(x, y, z)$ ，如果将直角坐标 (x, y, z) 表示的波函数，改用球坐标 $\Psi(r, \theta, \phi)$ 表示，在数学上可将波函数分成两部分，即

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

式中， $R(r)$ 表示波函数的径向部分，它是变量 r （即电子离核的距离）的函数，即波函数随 r 而变化。 $Y(\theta, \phi)$ 表示波函数的角度部分即波函数随角度 (θ, ϕ) 而变化的部分，这部

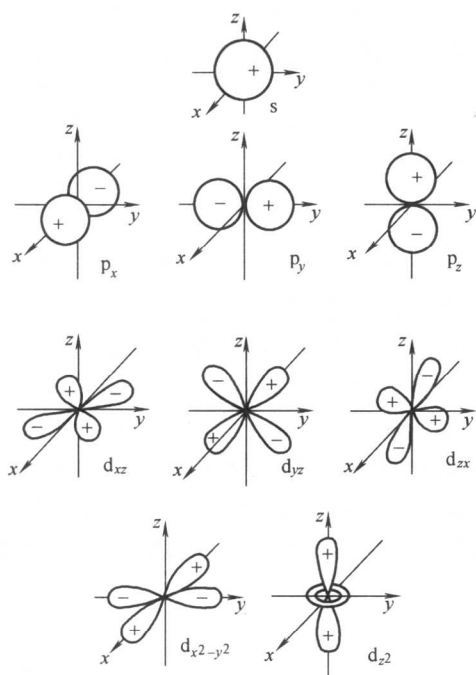


图 1-3 s, p, d 轨道角度分布图

分可用图形来直观地描述, 在研究化学键时多用角度部分, s, p, d 轨道角度分布图见图 1-3。

原子轨道角度分布图表示同一曲面上不同方位上的 Ψ 大小, 且有正负之分。原子轨道角度分布只与量子数 l 和 m 有关, 而与主量子数无关。从图可见:

s 轨道的角度分布图为一球面, 表示 s 电子在离核距离相同的球面上各点电子出现的概率相同。

p 轨道的角度分布图是两个相切的球面, 故称双球形, 球面一个为正, 一个为负, 两个球面在三个不同方向伸展, 沿 x 轴方向为 p_x 轨道, 沿 y 轴方向为 p_y 轨道, 沿 z 轴方向为 p_z 轨道。

d 轨道的角度分布图为四瓣梅花形 (d_{z^2} 略不同), 故称花瓣形。

需强调指出, 任何波函数角度分布图, 只反映波函数随角度的变化, 并不是电子运动的具体轨道, 它只反映波函数在空间不同方位上变化的情况。

从图可见, s 电子是球形对称的, 凡处于 s 状态下的电子, 它在核外空间中半径相同的各方向上出现的概率相同。

p 电子沿某一坐标轴方向上的电子出现的概率密度最大, 电子主要集中在这个方向上, 另外两个坐标轴方向上的电子出现的概率最小。

(4) 电子云 波函数本身虽然没有特定物理意义, 但波函数的平方 $|\Psi|^2$ 可以反映电子在空间某位置上微小体积内出现的概率 (概率密度)。为了形象地表示出现核外空间各处 $|\Psi|^2$ 的大小, 通常用打黑点的办法, 即在核外空间各点打黑点, 黑点多而密集的地方表示 $|\Psi|^2$ 大, 电子在该区域出现的概率大, 黑点稀少的地方表示 $|\Psi|^2$ 小, 电子在该区域出现的机会少。这种方法作出的图像黑点像形成的“云”, 故称电子云, 见图 1-4。

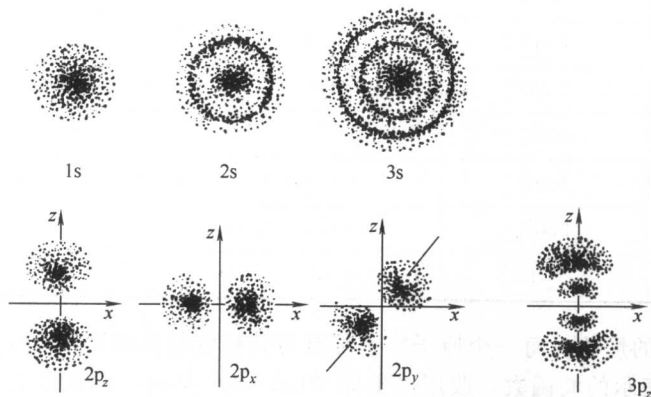


图 1-4 电子云示意图

同把波函数分成径向和角度两部分讨论一样, 电子云 $|\Psi|^2$ 也分成两部分, 也从这两侧面反映电子云, 也可以做出电子云的角度分布图, 见图 1-5。

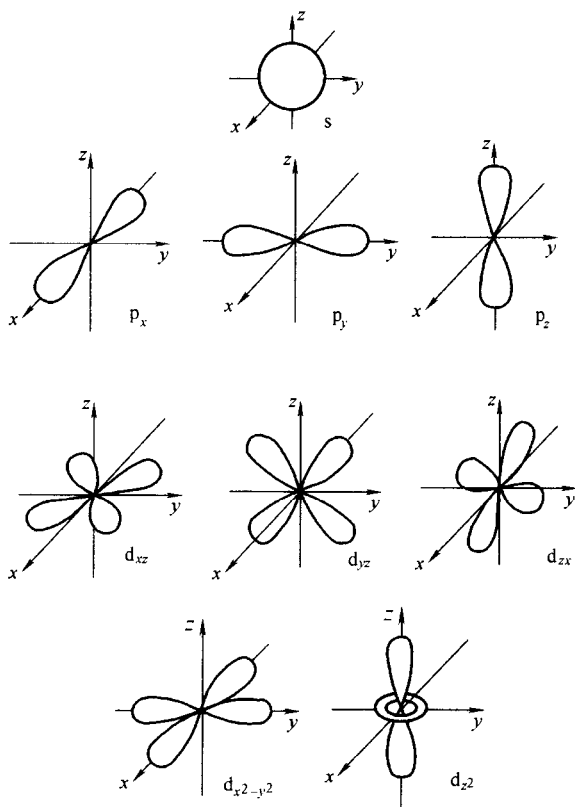


图 1-5 电子云角度分布图

电子云角度分布图只反映出电子在空间不同角度所出现的概率密度，并不反映电子出现概率离原子核远近的关系，这一关系要用电子云的径向分布图表示。

电子云角度分布图与原子轨道角度分布图相比，可得以下几点。

① 从外形上观看，二者形状相似，但 p 、 d 电子云分布图稍“瘦”一些。这是由于波函数角度部分其值小于 1，取平方后其值更小。

② 波函数角度分布图有正负之分，而电子云角度分布图无正负号，因为 $|\Psi|^2$ 肯定是正值。

③ 电子云角度分布图与波函数角度分布图，都只与 l 、 m 两个量子数有关，而与 n 无关。

1.3 原子核外电子的排布与周期表

原子是由原子核和电子组成，核外电子数目等于原子核所带的正电荷数又等于原子序数。除氢原子外，其他原子都含有多个电子，每个电子都有自己的运动状态，因此多电子原子中电子如何排布，与在周期表中的位置又有何关系？

1.3.1 多电子原子轨道的能级

在多电子的原子中，电子不仅受原子核吸引，而且还存在电子之间的相互排斥，使多电子的原子轨道的能量比氢原子中的要复杂，根据实验结果，可总结出以下三条规律。

① 当角量子数相同时，随主量子数 n 值增加，轨道能量升高。即

$$\begin{aligned} E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < \dots \\ E_{2p} < E_{3p} < \dots \\ E_{3d} < E_{4d} < \dots \end{aligned}$$

② 当主量子数 n 相同时，随角量子数 l 值增加，轨道能量升高。即

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < \dots$$

③ 当主量子数 n 和角量子数都不同时，一般由主量子数大小决定轨道能量高低，如 $E_{2s} < E_{3p}$, $E_{2p} < E_{3s}$ 等。但有时会出现能级交错的现象，如在氯原子中 $E_{4s} < E_{3d}$ 等。原子轨道的能量见图 1-6 和图 1-7。

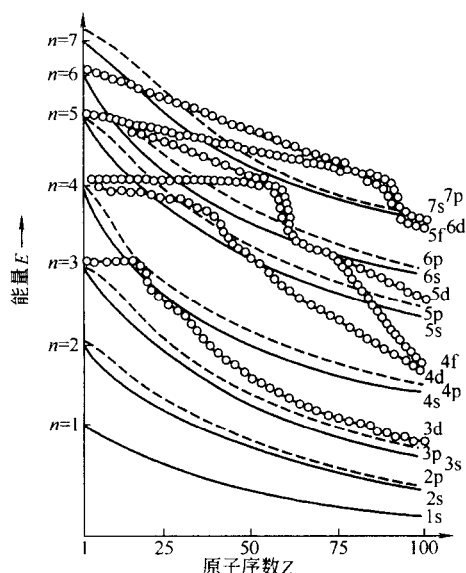


图 1-6 原子轨道能量与原子序数的关系

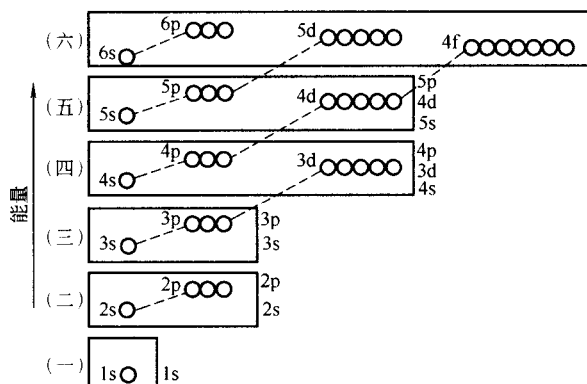


图 1-7 鲍林近似能级图

一个方框代表一个能级组

1.3.2 核外电子排布规律

原子中核外电子排布由实验（光谱数据）确定，电子在原子轨道上的排布遵循三条基本原理，即泡利（W. Pauli）不相容原理、能量最低原理和洪特（F. Hund）规则。

（1）泡利不相容原理 1925 年，泡利根据原子的光谱现象并考虑周期表中每一周期元素的数目指出，一个原子中不可能有 4 个量子数完全相同的电子。假如 n , l , m 三个量子数相同（即同一轨道），则自旋量子数必不相同，即自旋相反，自旋相反的两个电子记作 $\uparrow\downarrow$ 。根据这一原理，对于主量子数为 n 的电子层，其轨道总数是 n^2 个，该层能容纳电子数最多为 $2n^2$ 。例如 He 的电子分布为 $1s^2$ ，其轨道图是 $\uparrow\downarrow$ ，而不是 $\uparrow\uparrow$ 或 $\downarrow\downarrow$ 。Li 的电子分布是 $1s^2 2s^1$ 而不是 $1s^3$ 。

（2）能量最低原理 电子的分布，在不违背泡利不相容原理条件下，服从能量最低原理。电子将尽先占据能级较低的轨道，然后依次填充较高能量的轨道上，使体系的能量处于最低状态。例如

9F 电子填充顺序及分布式为： $1s^2 2s^2 2p^5$

19K 电子填充顺序及分布式为： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

22Ti 电子填充顺序为： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$

电子分布式（或电子构型）记作： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^2 4s^2$ （同层电子写在一起）

(3) 洪特规则 1925 年, 洪特根据大量的光谱数据总结出一条普遍的规则: 电子在能级相同的等价轨道上分布时, 总是尽先占据不同的轨道, 而且自旋平行 (自旋状态相同)。它解决了 n, l 相同时, 电子的分布规律。例如, 碳原子的电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^2$, 按洪特规则其两个 $2p$ 电子的排布是 $\uparrow\uparrow\bigcirc$ 而不是 $\uparrow\bigcirc\bigcirc$ 或 $\uparrow\downarrow\bigcirc$ 。后来量子力学从理论上证明, 电子按照洪特规则排布, 有利于原子能量的降低。

此外, 作为洪特规则的特例, 等价轨道上处于全充满、半充满或全空的状态时, 原子比较稳定。即具有下列电子层结构比较稳定。

全充满: $p^6 \quad d^{10} \quad f^{14}$ 全空: $p^0 \quad d^0 \quad f^0$ 半充满: $p^3 \quad d^5 \quad f^7$

例如: ${}_{24}\text{Cr}$ 的电子分布式是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 而不是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$

元素周期表中的元素原子的电子分布服从这三条基本规律, 合理运用这些规律就可以推测出绝大多数原子的核外电子分布。为了帮助记忆, 在此把电子填充原子轨道的顺序绘成图 1-8, 按箭头提示的顺序逐个把电子填入轨道 (每个轨道最多容纳两个电子)。再考虑洪特规则。例如:

${}_{13}\text{Al}$ 填充顺序为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, 电子分布式 (电子层结构): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ 。

${}_{29}\text{Cu}$ 填充顺序为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$, 整理后电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ 。

${}_{53}\text{I}$ 填充顺序为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$, 整理后电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$ 。

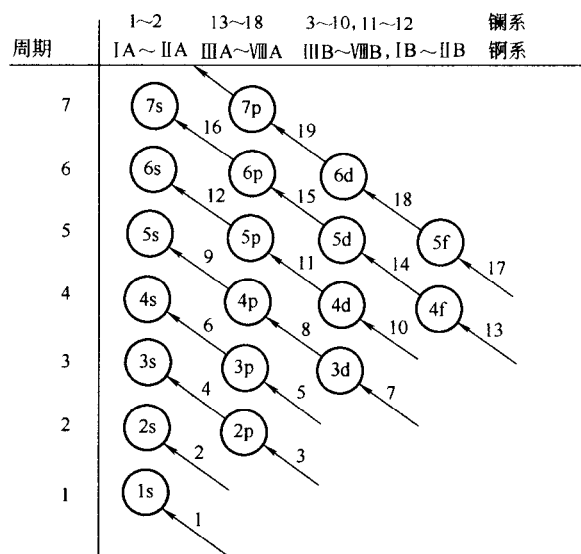


图 1-8 电子填充顺序图

化学上将最后排入能量最高的一组 (图 1-7 每一方框为一能级组), 称为外围电子层。一般化学反应只涉及这些电子, 因此一般不必写完整的电子分布式, 只需写出外围电子分布式即可, 外围电子分布式又称为外围电子构型。如对主族元素, 外围电子构型即为最外层电子构型, 如 ${}_{13}\text{Al}$ 的外围电子构型是 $3s^2 3p^1$, ${}_{53}\text{I}$ 的外围电子构型是 $5s^2 5p^6$ 。对副族元素, 外围电子构型指最外层电子和次外层 d 电子的分布式, 如 ${}_{29}\text{Cu}$ 外围电子构型是 $3d^{10} 4s^2$, 对于镧系或锕系元素还需包括第三层 (自最外层向内计数) f 的电子。

应当指出, 当原子失去或得到电子时, 其电子构型不同于原子, 如 Na^+ 外围电子构型是 $2s^2 2p^6$, Cl^- 的外围电子构型是 $3s^2 3p^6$, Mn^{2+} 的外围电子构型是 $3s^2 3p^6 3d^5$ 。

1.3.3 原子电子层结构和周期表的关系

1869 年前后俄国化学家门捷列夫等研究元素性质与原子量之间的关系时, 发现一个重要的自然规律。他指出: 元素性质随元素原子量的增加而呈周期性的变化。这一规律就称为元素周期律。根据周期律, 门捷列夫等按照原子量由小到大进行编号 (称原子序数), 把性质相似的元素排在同一纵行, 形成了门捷列夫周期表。后来, 人们发现了原子核所带的核电荷数就是原子序数。因此, 现代元素周期律的说法是元素的性质随着元素原子序数的递增而呈周期性的变化。从核外电子排布规律可知, 这种周期性的变化是外围电子数重复变化的结

果。所以核外电子分布周期性，是元素周期律的基础，元素周期表是周期律的表现形式。

元素在周期表中所处的周期数等于该元素原子的电子层数。对元素在周期表中所处的族数：主族元素以及第Ⅰ、第Ⅱ副族的族数等于最外层电子数；第Ⅲ至第Ⅶ副族元素的族数等于最外层电子数和次外层 d 电子数之和（即外围电子层电子总数）。第Ⅷ族元素包括三个纵行，最外层电子数与次外层电子数之和为 8 至 10。零族元素最外层电子数是 2 或 8。

根据原子外围电子层电子构型，可将周期表分成 5 个区，分别是 s 区、p 区、d 区、ds 区和 f 区，见图 1-9。

	I A				0
1		II A			
2	s 区				
3	$ns^1 \sim ns^2$		III B	VIII	I B II B
4	d 区 $(n-1)d^1 ns^{1 \sim 2} \sim (n-1)d^8 ns^{1 \sim 2}$ (有例外)		p 区 $ns^2 np^1 \sim ns^2 np^6$		
5					
6					
			ds 区 $(n-1)d^{10} ns^1$ $(n-1)d^{10} ns^2$		

镧系元素	f 区	
锕系元素	$(n-2)f^1 ns^2 \sim (n-2)f^{14} ns^2$ (有例外)	

图 1-9 原子外层电子构型和周期系分区

s 区：在元素周期表最左边，包括ⅠA、ⅡA族元素，电子最后填充在 s 亚层上，外围电子构型 $ns^{1 \sim 2}$ 。

p 区：在周期表最右部，分包括ⅢA～ⅦA族和零族元素，电子最后填充在 p 亚层上。外围电子构型是 $ns^2 np^{1 \sim 6}$ 。

d 区：在周期表中部，包括ⅢB～ⅦB和第Ⅷ族元素。电子最后填充 d 亚层上，外围电子构型是 $(n-1)d^{1 \sim 8} ns^2$ （或 1）。但有例外。

ds 区：在 d 区与 p 区之间，包括ⅠB、ⅡB族元素，电子最后也是填充 d 亚层（达全满）。外围电子构型为 $(n-1)d^{10} ns^{1 \sim 2}$ 。d 区和 ds 区元素又称为过渡元素。

f 区：包括镧系和锕系元素。电子最后填充在 f 亚层上。外围电子构型一般为 $(n-2)f^{1 \sim 14} ns^2$ ，但有例外。

1.4 原子结构与元素性质的关系

从上面讨论中可以看出，原子的外层电子构型呈现明显周期性变化，因此元素的性质也会表现出周期性的变化，下面讨论原子主要性质的变化规律。

1.4.1 有效核电荷数

除了氢原子外，大多数原子都属于多电子原子，在原子中，对于某一电子来说，由于受到其余电子的排斥（屏蔽）作用，减弱了原子核对它的吸引力。因此这个电子受到实际电荷 Z^* 比原子序数 Z （等于原子核电荷数）小。这种多电子中电子实际受到的核电荷叫做有效核电荷（ Z^* ）。