

普通高等教育“十五”、“十一五”国家级规划教材配套教材

现代基础化学

教学与学习指南

徐志珍 张 敏 孙慧萍 主编



化学工业出版社

普通高等教育“十五”、“十一五”国家级规

现代基础化学 教学与学习指南

徐志珍 张敏 孙慧萍 主编



化学工业出版社

本书是《现代基础化学》第三版(朱裕贞教授等编著, 2013年第3次重印)的配套教学参考书。内容包括教学基本要求、学习重点与难点、知识框架、典型例题与解答、自测题、自测题参考答案和教材中的习题解答。

本书可作为综合性大学和师范院校工科类专业学生学习基础化学和普通化学的辅助教材, 也可供相关专业学生及教师参考使用, 也可作为报考研究生的复习参考书。

图书在版编目(CIP)数据

现代基础化学教学与学习指南/徐志珍, 张敏, 孙慧萍主编. —北京: 化学工业出版社, 2014.10
普通高等教育“十五”、“十一五”国家级规划教材配套教材
ISBN 978-7-122-21614-4

I. ①现… II. ①徐… ②张… ③孙… III. ①化
学-高等学校-教学参考资料 IV. ①06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 187841 号

责任编辑: 刘俊之
责任校对: 边 涛

文字编辑: 褚红喜
装帧设计: 张 辉

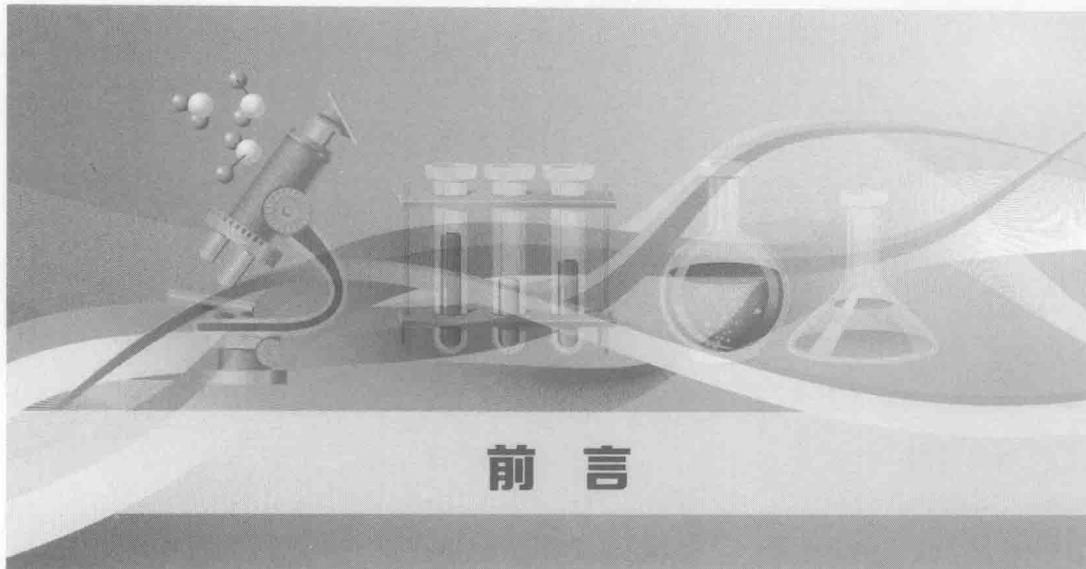


出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司
装 订: 三河市宇新装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张 13 1/2 字数 341 千字 2015 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

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: 28.00 元

版权所有 违者必究



前言

《现代基础化学》第二版（朱裕贞、顾达、黑恩成编著）是普通高等教育“十五”国家级规划教材，第三版是普通高等教育“十一五”国家级规划教材，并多次获得上海普通高校优秀教材一等奖，2013年第三版进行了第3次印刷。为了配合《现代基础化学》（第三版）的使用，方便学生学习和教师授课，我们编写了这本配套的教学参考书。

《现代基础化学》第三版内容分为两大部分：第一部分化学原理，第二部分化学概论。按照教材的编写格局，本书在两部分内容前分别编写了导读一和导读二，目的在于帮助学生理解每一部分的编写思路、特色和主要内容。每章包括七部分：（1）教学基本要求，（2）学习重点与难点，（3）知识框架，（4）典型例题与解答，（5）自测题，（6）自测题参考答案，（7）教材中的习题解答。

教学基本要求是根据课程设置要求学生必须掌握的内容，各个学校可以根据实际情况作适当调整；学习重点与难点是学生在学习过程中需要重点消化的内容；知识框架是对各章内容的梳理和总结，让学生对本章知识有一个全面的理解；选编的典型例题是各章中一些典型的、学生容易混淆的概念题和综合题，目的在于帮助学生理解基本概念、启发学生综合运用知识解决实际问题；自测题供学生学完一章内容后，检验自己对知识的掌握程度；教材中的习题解答供教师和学生参考使用，有些题目不一定只有一种解法，学生可以考虑哪种是最简捷的方法，绝不能只阅读习题解答而不亲自动手解题。

根据实际授课情况，本书只涉及第1~13章内容，书中用到的术语、符号、习惯用法等完全与教材一致。

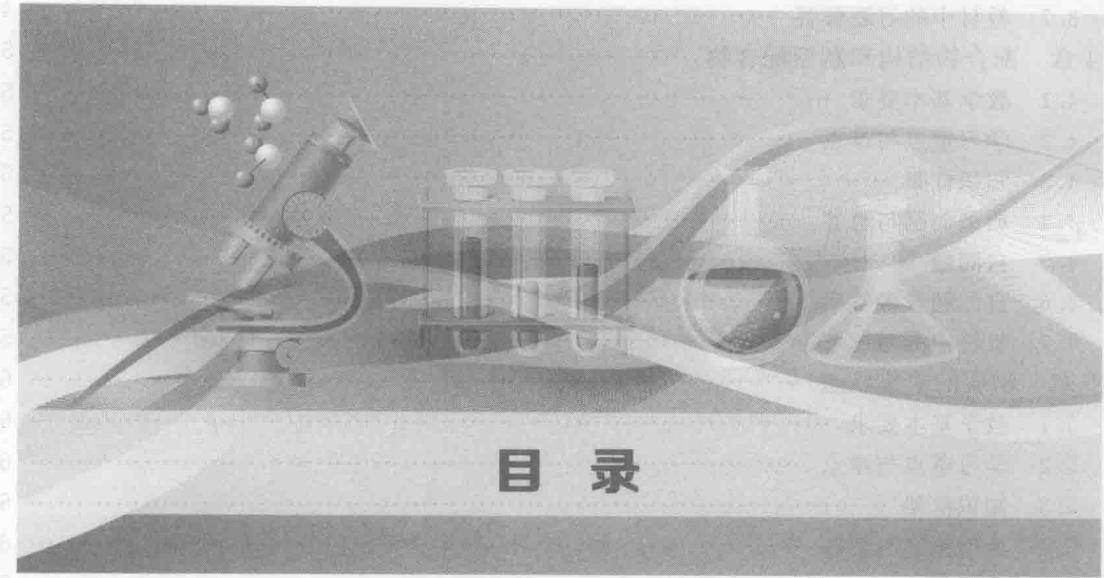
本书由徐志珍、张敏、孙慧萍编写，徐志珍修改定稿。在编写过程中参考了许多相关的无机化学和普通化学方面的教材、习题集、习题解答、学习指导等参考书。在此对这些参考书的作者表示感谢。

全书承蒙朱裕贞、黑恩成、顾达三位教授审稿，并提出了许多宝贵的修改意见和建议，在此致以衷心的感谢。化学工业出版社对本书的出版给予了大力支持，编者在此致以深深的谢意。

限于编者水平有限，书中难免有不妥和疏漏之处，敬请读者批评指正。

编 者

2014年6月于华东理工大学



目 录

导读一 理论部分

第1章 原子结构和元素周期系	2
1.1 教学基本要求	2
1.2 学习重点与难点	2
1.3 知识框架	9
1.4 典型例题与解答	9
1.5 自测题	14
1.6 自测题参考答案	16
1.7 教材中的习题解答	16
第2章 分子结构和分子间力	23
2.1 教学基本要求	23
2.2 学习重点与难点	23
2.3 知识框架	28
2.4 典型例题与解答	28
2.5 自测题	32
2.6 自测题参考答案	34
2.7 教材中的习题解答	34
第3章 固体结构和固体性能	39
3.1 教学基本要求	39
3.2 学习重点与难点	39
3.3 知识框架	42
3.4 典型例题与解答	43
3.5 自测题	44
3.6 自测题参考答案	46

3.7 教材中的习题解答	47
第4章 配合物结构和新型配合物	51
4.1 教学基本要求	51
4.2 学习重点与难点	51
4.3 知识框架	54
4.4 典型例题与解答	55
4.5 自测题	57
4.6 自测题参考答案	59
4.7 教材中的习题解答	59
第5章 物质的聚集状态	65
5.1 教学基本要求	65
5.2 学习重点与难点	65
5.3 知识框架	67
5.4 典型例题与解答	68
5.5 自测题	69
5.6 自测题参考答案	70
5.7 教材中的习题解答	71
第6章 热力学第一定律和热化学	75
6.1 教学基本要求	75
6.2 学习重点与难点	75
6.3 知识框架	77
6.4 典型例题与解答	78
6.5 自测题	80
6.6 自测题参考答案	81
6.7 教材中的习题解答	82
第7章 热力学第二、第三定律和化学平衡	85
7.1 教学基本要求	85
7.2 学习重点与难点	85
7.3 知识框架	89
7.4 典型例题与解答	90
7.5 自测题	92
7.6 自测题参考答案	95
7.7 教材中的习题解答	95
第8章 化学反应速率	100
8.1 教学基本要求	100
8.2 学习重点与难点	100
8.3 知识框架	102
8.4 典型例题与解答	102
8.5 自测题	105
8.6 自测题参考答案	106
8.7 教材中的习题解答	107

第9章 酸碱和离子平衡	110
9.1 教学基本要求	110
9.2 学习重点与难点	110
9.3 知识框架	113
9.4 典型例题与解答	114
9.5 自测题	117
9.6 自测题参考答案	119
9.7 教材中的习题解答	120
第10章 电化学基础和氧化还原平衡	130
10.1 教学基本要求	130
10.2 学习重点与难点	130
10.3 知识框架	134
10.4 典型例题与解答	135
10.5 自测题	137
10.6 自测题参考答案	140
10.7 教材中的习题解答	141
第11章 配合物在溶液中的稳定性和配位平衡	150
11.1 教学基本要求	150
11.2 学习重点与难点	150
11.3 知识框架	152
11.4 典型例题与解答	152
11.5 自测题	157
11.6 自测题参考答案	159
11.7 教材中的习题解答	160

导读二 元素部分

第12章 非金属元素通论和氮、硼、稀有气体	170
12.1 教学基本要求	170
12.2 学习重点与难点	170
12.3 知识框架	180
12.4 典型例题与解答	181
12.5 自测题	182
12.6 自测题参考答案	183
12.7 教材中的习题解答	184
第13章 金属元素通论和铬、锰、稀土元素	190
13.1 教学基本要求	190
13.2 学习重点与难点	190
13.3 知识框架	196
13.4 典型例题与解答	197

导读一 理论部分

当今科技迅猛发展，化学学科已进入分子水平。1993年国际纯粹和应用化学协会(IUPAC)提出“化学研究原子和分子层次的组成和变化成为各学科的中心”。2000年美国科技专栏作家 Micheal Munowitz 提出“五彩缤纷、纷繁复杂的世界都是由原子、分子构筑而成，所以要抓住这个核心。”为此《现代基础化学》编者改革传统教材，一开始就用彩色图像、立体显示，帮助读者洞察原子、分子、晶体的内部结构，使学生开始大学学习后立即进入对物质微观本质的认识。因为事物发展过程中内因是变化的根据，外因是变化的条件，外因通过内因而起作用。

《现代基础化学》第三版教材，物质结构理论在先，宏观变化原理在后，随即是宏观原理的应用。本书配合教材，理论部分作如下安排：原子、分子、固体、配位化合物结构理论(第1~4章)，热力学和动力学原理(第5~8章)，热力学在四大平衡体系(酸碱平衡和离子平衡、氧化还原平衡、配位平衡)中的应用(第9~11章)，依次指导教学与学习，内容深入浅出，突出重点，缓解难点，符合科学的认识规律。

点睛已点重庆学 1.1

含羟水解 1.1.1

重庆股普深加。全聚德深于理了重庆中中国深市中行新头干领来深市(小红灯正小红)水解
如本基个三下出剪印大。身直干量县；首则过不录督带袖子中干干加省，娇嫩千履于重庆余干
升干量出其；(重被河李氏千量袖来是说耗真一去)出公量道袖子办校对墨稿来的微示试人，娇
嫩千H，且喊。黄洪袖干离深先知干现于重草洞物前重出一去，余通的得命革革五植味将最
的首而被的数次干相提并论不由，相长干冠于申送被苗苗不堪，举“江
丘则于少，之交游。态是，是游。蒸宝，出千量，志游小处个几处余事承每种飞及重

垫筹学代干量 1.1.2

垫筹你云袖千脉脉通 (1)

当乘二游光 (1)



第1章 原子结构和元素周期系

1.1 教学基本要求

- (1) 了解原子的含核模型，熟悉原子的玻尔模型，掌握微观粒子运动的特点：量子化和波粒二象性。
- (2) 了解原子的量子力学模型处理原子结构的思路，重点掌握薛定谔方程处理原子核外电子运动所得解的特定物理意义。
- (3) 掌握四个量子数的物理意义，能用四个量子数描述原子或离子核外电子的运动状态。
- (4) 掌握 s、p、d 原子轨道和电子云的角度分布图（形状和伸展方向）。
- (5) 熟悉鲍林的多电子原子轨道能级图、核外电子排布规则，掌握原子的电子结构与元素周期系的关系。
- (6) 掌握原子结构与元素性质的关系，熟悉有效核电荷、原子半径、电离能、电子亲和能和电负性几个原子参数的意义及其周期性变化规律。

1.2 学习重点与难点

1.2.1 玻尔理论

玻尔 (Niels H. D. Bohr) 在研究原子光谱产生的原因中发展了原子结构理论。他将普朗克量子论应用于原子模型，推论原子中电子的能量是不连续的，是量子化的。大胆提出了三个基本假设，认为光谱的来源是核外电子的能量变化（这一真理为后来的量子力学所继承），提出量子化条件和跃迁规则等革命性的概念。这一理论能解释单电子原子或类氢离子的光谱，如 H 、 He^+ 和 Li^{2+} 等，但不能说明多电子原子光谱，也不能说明氢原子光谱的精细结构。

重点了解玻尔理论的几个核心概念：量子化、定态、能级、基态、激发态、电子跃迁。

1.2.2 量子力学模型

(1) 微观粒子的运动特征

- ① 波粒二象性



1924年，法国物理学家德布罗依（Louis de Broglie）提出微观实物粒子具有波粒二象性，这种波称为德布罗依波或物质波。质量为 m ，速度为 v 的实物微粒，其波长可用 $\lambda = \frac{h}{mv}$ 计算。

② 测不准原理。
1927年，德国科学家海森堡（W. Heisenberg）提出测不准原理：对具有波粒二象性的微粒，不可能同时准确测定它们在某瞬间的位置和速度（或动量）。因此不能用研究宏观物体运动的方法去研究微观粒子的运动。

微观粒子运动的测不准原理为教学难点。测不准原理并不是说微观粒子的运动是虚无缥缈、不可认识的，只是说明不能把微观粒子和宏观物体一样用经典力学处理，测不准关系不仅没有局限我们认识客观世界的能力，反而促使我们对微观世界的客观规律有了更全面更深刻的理解。

测不准关系式指出了微粒运动具有波粒二象性，根据量子力学理论，对微粒的运动规律只能采用统计的方法，做出概率性判断。

以电子衍射实验来说明，若通过电子枪一粒粒发射电子，通过狭缝打到感光屏幕上，这时屏幕上会出现一个一个亮点，忽上忽下，忽左忽右，毫无规律可言，这是电子粒子性的表现。而当时间较长，电子的数目足够多时，亮点的数目逐渐增多，分布开始呈现规律性，得到明暗相间的衍射环纹。衍射环的出现，表明了电子运动的波动性，所以电子的波动性是电子的粒子性的统计结果。实验中明暗交替的衍射环中，明纹的地方即亮的地方，电子出现的机会大，暗纹的地方电子出现机会小，即这种电子的分布是有规律的，所以电子的运动可以用统计规律进行研究。

测不准关系很好地反映了微观粒子的运动特征，但对于宏观物体来说，实际上是不起作用的。

（2）核外电子运动状态的现代描述

① 薛定谔方程

描述微观粒子运动状态的波动方程式称为薛定谔方程。

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

解薛定谔方程就是解出其中的波函数 $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ 及其对应的 E ，就可以了解电子运动的状态和能量的高低。

② 波函数与原子轨道

波函数与原子轨道的概念是教学难点，正确理解“原子轨道”和“波函数”是同义语的含义。用一套合理的量子数解薛定谔方程，可以解得描述电子一种空间运动状态的波函数 Ψ ，在量子力学上叫作原子轨道。原子轨道可由波函数作图而得，所谓“原子轨道”是代表原子中电子在核外空间运动状态的一个波函数，“轨道”可理解为电子在核外空间概率密度较大的区域，故“原子轨道”和“波函数”是同义语。

③ 概率密度和电子云

了解几个概念：概率、概率密度、电子云、壳层概率、等密度面、界面图。

概率：电子在核外某一区域出现次数的多少。



概率密度：电子在核外某处单位体积内出现的概率。概率密度与 $|\Psi|^2$ 成正比，可以用 $|\Psi|^2$ 表示电子在核外的概率密度。

电子云：在以原子核为原点的空间坐标系内，用黑点密度表示电子出现的概率密度，所得图像为电子云图。电子云是核外电子出现的概率密度的形象化描述，也可以说是 $|\Psi|^2$ 的图像。

壳层概率：电子在离核半径为 r ，厚度为 dr 的薄球壳中出现的概率。

玻尔半径：基态氢原子的核外电子在半径等于52.9pm的薄球壳内出现的概率最大，此即氢原子在基态($n=1$)时的轨道半径。

等密度面：将电子云密度相同的各点连成的曲面。

电子云界面图：使界面内电子出现的概率达到90%来表示电子云的形状，这样的图像称电子云界面图。

④ 四个量子数

求解薛定谔方程时，为了保证波动方程的解的合理性，需引入三个合理取值的一组参数(量子数) n 、 l 、 m 。用三个量子数(n ， l ， m)解薛定谔方程，得一个波函数 $\Psi_{n,l,m}$ 的数学函数式。在球极坐标系中，波函数可以分离为 $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ ， $R_{n,l}(r)$ 为波函数的径向部分， $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 为波函数的角度部分，为了不同的目的可以从不同的角度来考察波函数的性质。

掌握四个量子数的物理意义、取值范围。

主量子数 n ：描述原子中电子出现概率最大区域离核的远近。 n 取值为正整数， $n=1, 2, 3, \dots$ ，依次用K，L，M，N，…表示。 n 代表电子层，主要决定电子和原子轨道能量的高低。

角量子数 l ：描述电子云的不同形状，即电子运动概率密度在空间的分布形状。 l 可取 $0 \sim n-1$ 之间的正整数，共有 n 个取值，对应的光谱符号为s，p，d，f，g，…。 l 决定电子亚层或电子所在能级。每种 l 值表示一类电子云的形状：

$l=0$ ，即s电子，电子云呈球形对称；

$l=1$ ，即p电子，电子云呈哑铃形；

$l=2$ ，即d电子，电子云呈花瓣形；

$l=3$ ，即f电子，f电子云形状更为复杂。

磁量子数 m ：描述电子云在空间的伸展方向。 m 取 $-l \dots 0 \dots l$ 之间的整数，共有 $2l+1$ 个取值， m 可表示同一亚层中的轨道数， m 相同的几个原子轨道能量是等同的，这样的轨道称为等价轨道或简并轨道。

自旋量子数 m_s ：用来描述电子的自旋方向，只有两个取值 $+\frac{1}{2}$ 、 $-\frac{1}{2}$ ，表示两个相反方向的自旋，常用向上和向下的箭头表示，即“↑”、“↓”。

由一组合理的量子数(n ， l ， m)可以确定一个原子轨道，即电子的一种运动状态，分别表示了电子出现概率最大区域离核的远近、形状和伸展方向，以及与之相对应的电子运动的能量，再加上电子的自旋量子数 m_s 就可以描述核外某一个电子的运动状态。

(3) 原子轨道和电子云图像

原子轨道的角度分布图(图1-1)是表示波函数角度部分 $Y(\theta, \varphi)$ 随 θ 和 φ 变化的情况；电子云的角度分布图(图1-2)是表示 $Y^2(\theta, \varphi)$ 随 θ 和 φ 变化的情况，它们均与 n 无关。电子云角度分布图全部为正，而原子轨道角度分布图有正、负之分，电子云的角度分布图要比原子轨道角度分布图“瘦”。

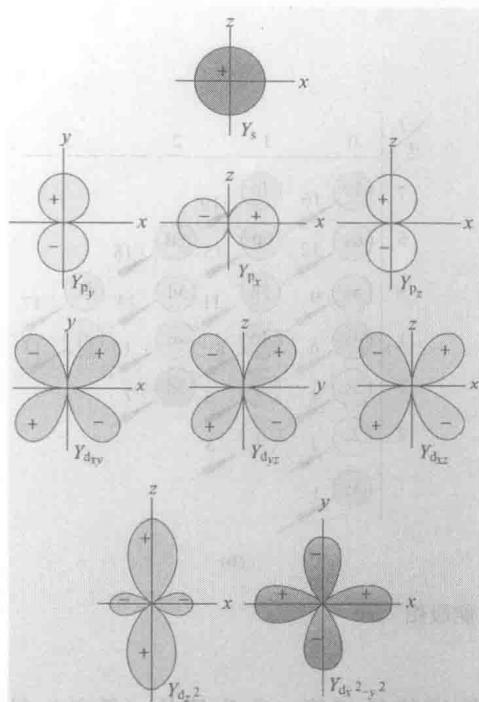


图 1-1 原子轨道的角度分布图

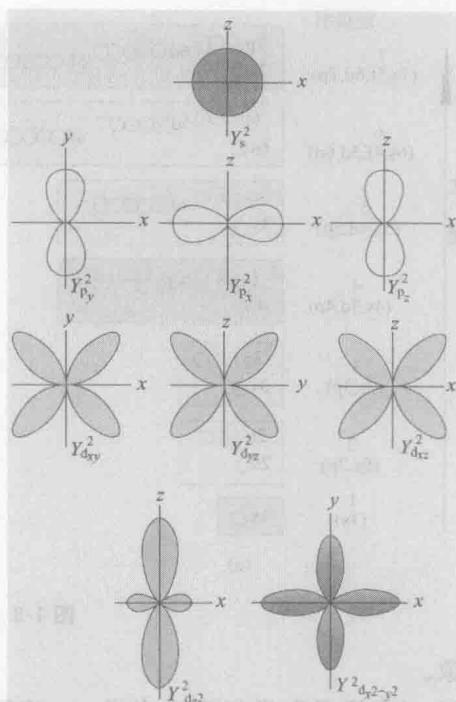


图 1-2 电子云的角度分布图

掌握原子轨道和电子云的角度分布图：包括形状、伸展方向、正负号位置、对应的轨道符号、极值、节面位置等。注意，波函数角度分布图的“+”、“-”号不表示电性的正负，它是根据波函数的解析式算得的，对应 Y 值的正负。但它可以表示原子轨道的对称性，在讨论化学键的形成时有重要作用。

1.2.3 原子的电子结构与元素周期系

(1) 多电子原子的能级

① 鲍林 (L·Pauling) 根据光谱实验结果总结出多电子原子中各轨道能级的相对高低，并用图近似地表示出来，图 1-3 称为鲍林近似能级图。根据原子中各轨道能量大小相近的情况，鲍林将原子轨道分为七个能级组。这些能级组与元素周期表中周期的划分相对应（见表 1-1）。

从图 1-3 可以看出，多电子原子的能级与主量子数 n 和角量子数 l 有关，并有能级交错现象。

表 1-1 周期与能级组的关系

周期	特点	能级组	能级组内各原子轨道	能级组内轨道所能容纳的电子数	各周期中元素
1	特短周期	一	1s	2	2
2	短周期	二	2s 2p	8	8
3	短周期	三	3s 3p	8	8
4	长周期	四	4s 3d 4p	18	18
5	长周期	五	5s 4d 5p	18	18
6	特长周期	六	6s 4f 5d 6p	32	32
7	特长周期	七	7s 5f 6d 7p	32	应有 32

周期数 = 电子层数 = 最外电子层的主量子数 n = 能级组数

各周期中元素的数目等于相应能级组中原子轨道所能容纳的电子总数。

② 可由徐光宪经验规则 ($n + 0.7l$) 判断能级高低，由屏蔽效应解释能级图中出现的交

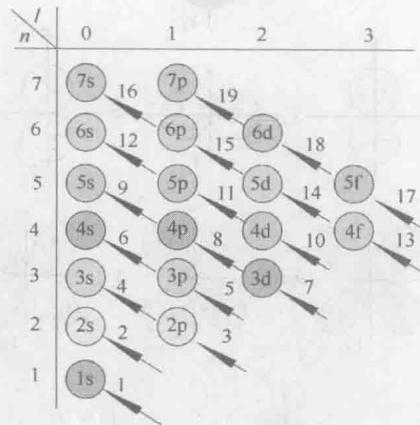
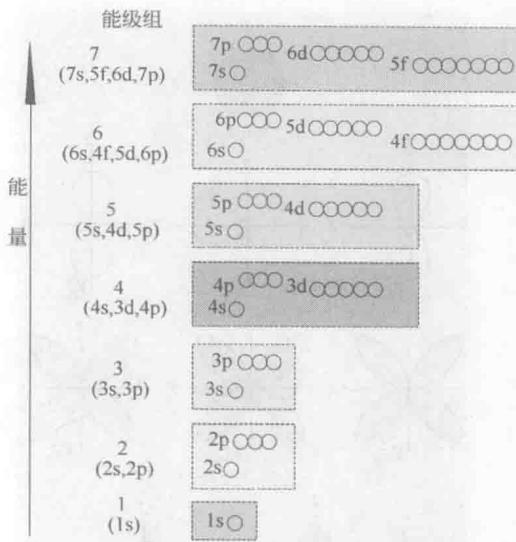


图 1-3 鲍林近似能级图

错现象。

③ 对氢原子和类氢离子来说, n 相同的原子轨道能量相等, 称为等价(简并)轨道, $E_{ns} = E_{np} = E_{nd} = E_{nf}$; 对多电子体系来说, 各能级组中能级由低到高依次为: $ns < (n-2)f < (n-1)d < np$ 。

对氢原子、类氢离子和多电子原子轨道能级高低的不同的理解是教学难点。由于氢原子、类氢离子核外只有一个电子，这个电子仅仅受到原子核的作用，所以电子的能量只与主量子数有关，不涉及内层电子屏蔽作用不同的问题，因此 $E_{ns} = E_{np} = E_{nd} = E_{nf}$ 。

而多电子原子核外的电子，不仅受到原子核的引力，而且还要受到其它电子的斥力，由于不同电子受到内层电子对核的屏蔽作用大小不同，所以电子的能量除与主量子数有关外，还与角量子数有关，能级组中能级由低到高依次为： $ns < (n-2)f < (n-1)d < np$ 。

(2) 核外电子排布规则

① 掌握原子核外电子排布所遵循的规则

能量最低原理：基态原子中的电子首先占有能量最低的空轨道。

泡利不相容原理：同一轨道最多可以容纳 2 个自旋方向相反的电子。在同一原子中，不存在四个量子数都相同的电子，即运动状态完全相同的电子是不存在的。

洪特规则：在同一亚层的各个轨道（等价轨道）上，电子将尽可能分占不同的轨道，并且自旋方向相同，也称最多等价轨道规则。

洪特规则补充：等价轨道全充满（ p^6 , d^{10} , f^{14} ）、半充满（ p^3 , d^5 , f^7 ）或全空（ p^0 , d^0 , f^0 ）时的状态是比较稳定的。

上面几个规则可以总结为：基态原子核外电子的排布力求使整个原子的能量处于最低状态。

② 核外电子排布的表示方式

核外电子排布常用三种表示方式，可以从不同的侧面反映原子的核外电子运动状态。

电子排布式：明确表示核外电子在各亚层中的分布情况，书写时将同一层（ n 相同）的轨道写在一起，主量子数小的亚层写在前面。如 $_{24}\text{Cr}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ ，或用原子实（内层电子结构与稀有气体原子结构相同的部分，用〔稀有气体元素符号〕表示）的表示方



法为: $[Ar] 3d^5 4s^1$ 。

原子轨道表示式: 按电子在核外原子轨道中的分布情况表示, 进一步明确表示同一亚层中每个轨道中的电子分布情况。

如₂₄Cr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, 或₂₄Cr: $[Ar] 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

整套四个量子数: 能明确每个电子相应运动状态的四个量子数。如 $3d_{z^2}$ 轨道上两个电子的整套量子数可表示为 $n=3, l=2, m=0, m_s=+1/2$ 和 $n=3, l=2, m=0, m_s=-1/2$ 。

③ 简单阳离子的核外电子排布

原子失去电子的过程不是电子填充的逆过程, 而总是先失去最外层电子。所以书写简单阳离子的核外电子排布式的方法为: 先将该离子还原为原子, 书写基态原子的核外电子排布式, 再从最外层开始失去电子, 得到离子的核外电子排布式。注意: 原子失电子的顺序总是先失去外层再失去内层。

(3) 原子的电子结构与元素周期系

- ① 元素性质的周期性变化, 是原子最外层电子构型周期性变化的结果。
- ② 原子的最外层电子的主量子数代表该元素所在的周期数。
- ③ 性质相似的元素排成纵行, 称为族, 共有 16 个族。族又分为主族 (A 族) 和副族 (B 族), 其中第ⅦB 族包括三个纵行。

④ 根据原子电子层结构的特点和最后一个电子填充进入的亚层, 可以将周期表中的元素分为 5 个区, 实际上是把价电子构型相似的元素集中在一个区。

价电子是指化学反应中可能参与成键的电子。价电子的排布叫价电子构型。

s 区: ns^1 , 为 I A

ns^2 , 为 II A

p 区: $ns^2 np^{1-6}$, 为 III A~Ⅶ A (或零族)

d 区: $(n-1)d^x ns^{1-2}$

$x+s$ 上的电子数 = 3~7, 为 III B~Ⅶ B

$x+s$ 上的电子数 = 8、9、10, 为 Ⅷ B

ds 区: $(n-1)d^{10} ns^1$, 为 I B

$(n-1)d^{10} ns^2$, 为 II B

熟记各区元素原子的价电子特征构型, 根据最后一个电子填入的轨道和其价电子结构的特征可以判断元素属于哪一分区; 由原子的电子排布式推知元素在周期表中的周期和族, 估测元素的性质。

1.2.4 原子结构与元素性质的关系

由于原子的电子层结构的周期性, 相关元素的基本性质如原子半径、电离能、电子亲和能、电负性, 也呈现明显的周期性变化。通过讨论元素性质的周期性变化规律, 从总体上认识元素性质与原子结构的内在关系, 理解元素性质是其原子结构的外在表现。

重点掌握有效核电荷、原子半径、电离能、电子亲和能、电负性几个基本参数的物理意义及其周期性变化规律。

(1) 有效核电荷 Z^* : 短周期中元素从左到右, 电子依次填充到最外层, 有效核电荷显著增加。长周期中, 从



ⅢB 开始，增加的电子填充到次外层，有效核电荷增大不多，次外层电子半充满或全充满时，由于屏蔽作用较大，因此有效核电荷略有下降。但在长周期的后半部，电子填充到最外层，有效核电荷又显著增大。

同一族中元素由上到下，有效核电荷增加不显著。

(2) 原子半径 r

原子半径一般可分为三种：共价半径、金属半径和范德华半径。

同种元素的两个原子，以共价单键相结合时，两原子核间距一半称为该原子的共价半径；在金属晶体中，相邻金属原子核间距离的一半称为原子的金属半径；稀有气体元素形成的单原子分子晶体中，分子间以范德华力相互联系，这样两个同种原子核间距离的一半称为范德华半径。

同一短周期，除稀有气体例外，从左到右原子半径减小幅度较大。在同一长周期中，过渡元素自左至右原子半径减小幅度不大。

在同一主族中，半径由上到下依次增大。副族元素由上到下原子半径变化不明显，特别是第五周期和第六周期的元素，镧系收缩造成了它们的原子半径非常接近。

镧系收缩和镧系收缩引起的外部效应是教学难点。镧系收缩是指镧系从镧到镥 15 种元素原子半径总共只缩小了 15pm 的现象。镧系以后的各元素如铪 (Hf)、钽 (Ta)、钨 (W) 等，虽然增加了一个电子层，由于镧系收缩，原子半径相应缩小，致使它们的半径与第五周期的同族元素锆 (Zr)、铌 (Nb)、钼 (Mo) 非常接近。锆和铪、铌和钽、钼和钨的性质非常相似，自然界常共生，难以分离。

(3) 电离能 I

气态原子从基态失去一个电子成为一价正离子所消耗的能量称为该元素的第一电离能，从气态一价正离子再失去一个电子成为气态二价正离子所需要的能量称为该元素的第二电离能，依此类推，电离能逐步增大。通常主要讨论第一电离能的变化规律。

同一周期中，从左到右，元素的电离能逐渐增大。稀有气体由于具有稳定的电子层结构，在同一周期元素中电离能最大。

同一主族从上到下，电离能逐渐减小。副族元素的电离能变化幅度较小而且规律性差。

注意：能用结构来解释电离能变化规律中出现的反常现象。如第一电离能 $\text{Be} > \text{B}$, $\text{N} > \text{O}$ ，是由于 Be : $[\text{He}]2\text{s}^2$ 结构中 2s 电子成对和 N : $[\text{He}]2\text{s}^2 2\text{p}^3$ 中 2p 轨道上电子半充满，有着特别的稳定结构，故第一电离能反常地大。

原子的电子构型不同，其 I 的大小关系也有差别。如具有 ns^2 构型的原子，其 $I_1 < I_2 \ll I_3 < I_4$ ；具有 $ns^2 np^1$ 构型的原子，其 $I_1 < I_2 < I_3 \ll I_4$ 。

(4) 电子亲和能 E_A

气态原子在基态时得到一个电子成为气态一价负离子所放出的能量称为该元素的电子亲和能。非金属原子的第一电子亲和能总是负值，而金属原子的电子亲和能一般为较小的负值或正值。

同周期元素，从左到右，元素电子亲和能的绝对值渐大（即代数值逐渐减小）。同一周期中以卤素电子亲和能的绝对值最大。

同一主族中从上到下，元素的电子亲和能大部分呈现绝对值渐小的趋势。但值得注意的是：第二周期元素电子亲和能的绝对值小于第三周期元素。这是由于第二周期 O、F 等原子的半径小，电子云密集程度很大，电子间的排斥作用很强，以致当原子结合一个电子形成负离子时，由于电子间的相互排斥作用而使放出的能量减小。而第三周期

的 S、Cl 等原子半径较大，电子间的相互排斥作用显著减小，因而当原子结合电子形成负离子时放出的能量很大。

(5) 元素的电负性

原子在分子中吸引电子的能力叫作元素的电负性。同一周期中，从左到右，电负性呈增加趋势。同一主族，从上到下，电负性呈减小趋势。

1.3 知识框架

本章知识框架见图 1-4。

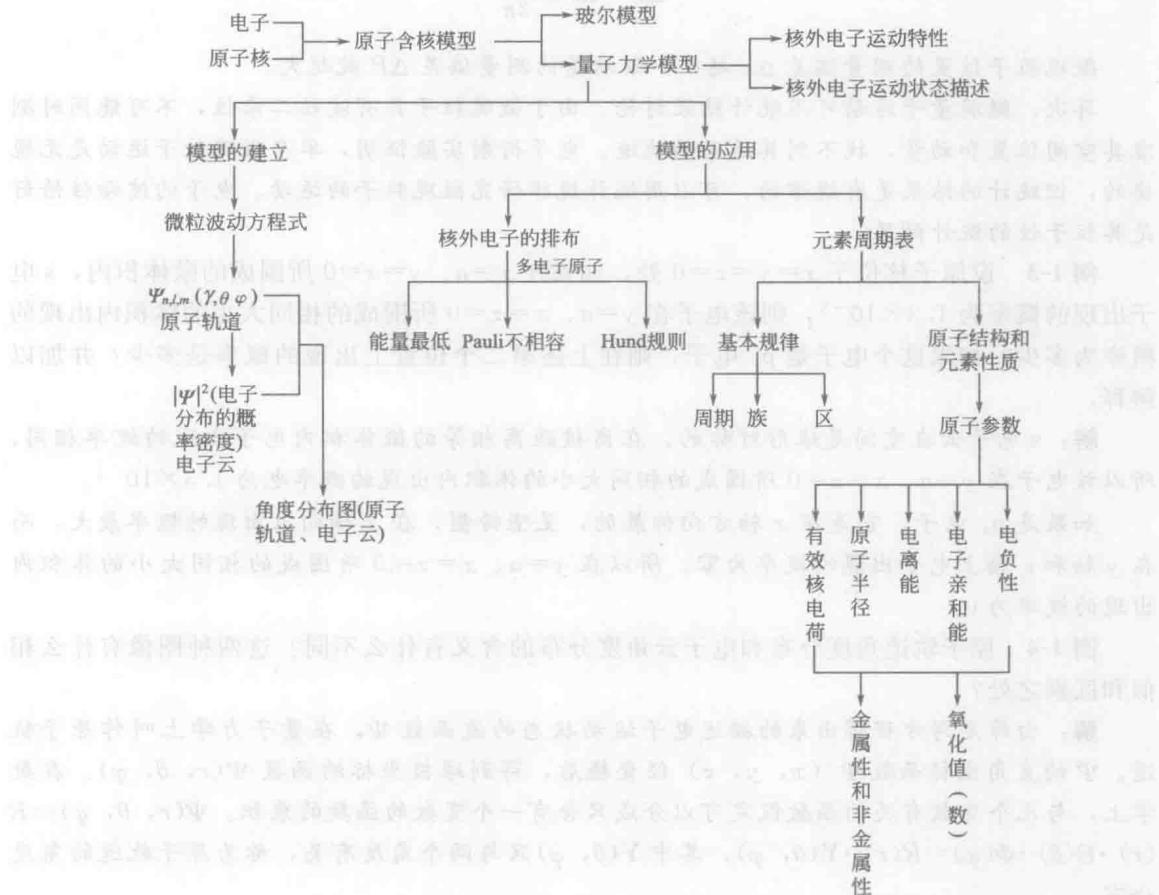


图 1-4 知识框架

1.4 典型例题与解答

例 1-1 试区别下列概念：

(1) 基态和激发态；(2) 概率和概率密度。

解：(1) 原子核外的电子在轨道上运动时所具有的能量只能取某些不连续的数值，各电子尽可能在离核最近的轨道上运动，能量最低，这时的能量状态称为原子的基态或最低能级。受到外界能量激发时电子可以跃迁到离核较远的、能量较高的轨道，这时原子处于激发