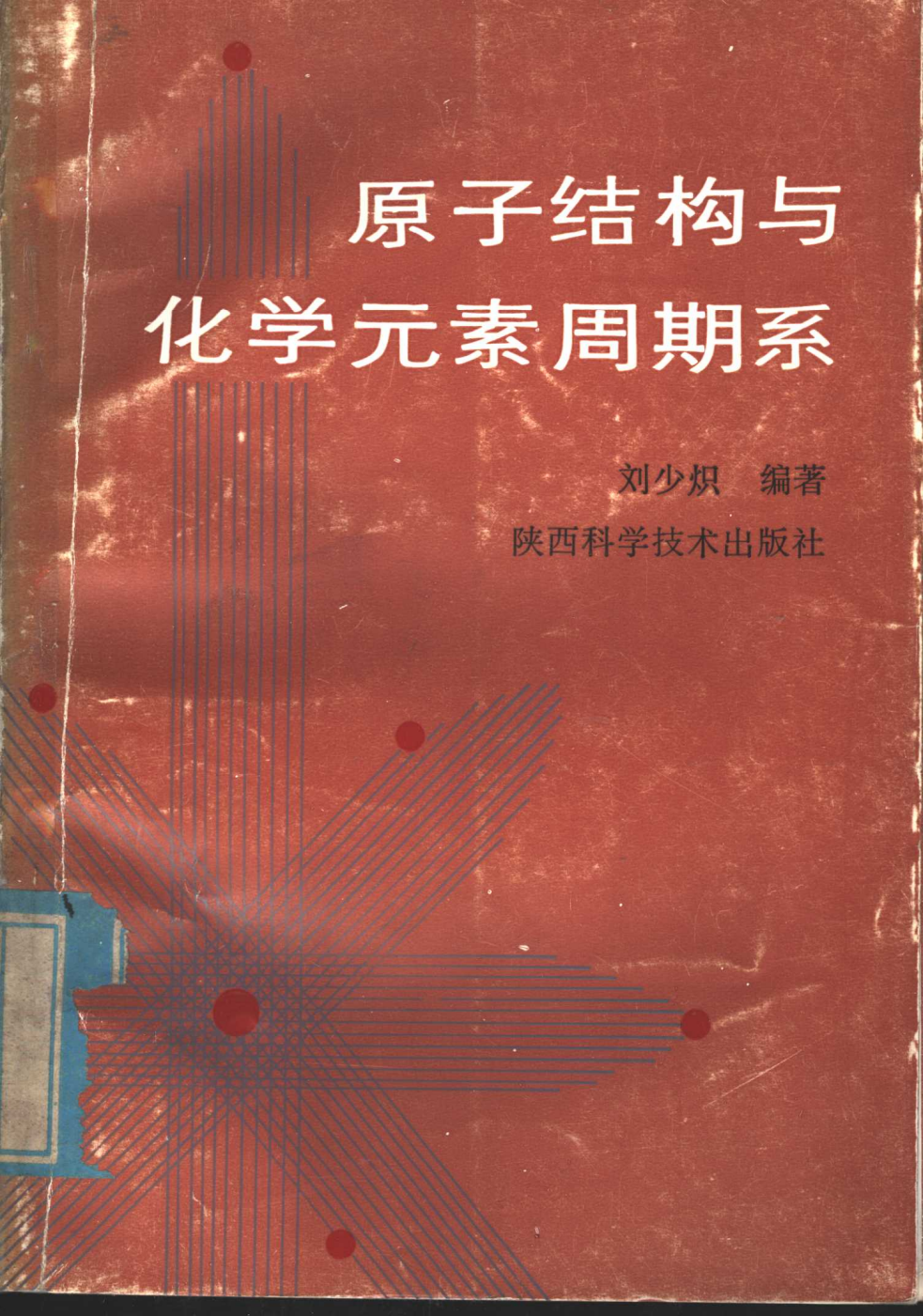




原子结构与 化学元素周期系

刘少炽 编著

陕西科学技术出版社

原子结构与 化学元素周期系

刘少炽 编著

陕西科学技术出版社

**原子结构与
化学元素周期系**

刘少炽 编著

陕西科学技术出版社出版

(西安北大街131号)

陕西省新华书店发行 西安交通大学印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张5.375 字数: 110,000

1986年4月第1版 1986年4月第1次印刷

印数 1--4,050

统一书号: 13202·69 定价: 1.35 元

前 言

元素周期律的发现、发展和阐明，与人类揭开原子内部奥秘及化学元素现代观念形成的历史密切地联系着。其经历并不一帆风顺，既包含着许多科学家成功的经验和欢笑，也有着许多科学家失败的教训和辛酸。有时，一个正确的认识竟受到一些学者的反对和压制，有些错误的认识却广为流传。但是，检验真理的唯一标准是实践。人们在长期的科学实践中，随着对物质结构的深入研究，终于纠正了有关元素周期律研究中的各种错误观点，使元素周期系得到不断完善和发展。

因此，读者阅读本书时不仅要了解有关原子结构与元素周期律的基本知识，同时要学习许多科学家成功的治学经验和正确的分析方法。学习他们善于思考、勇于探索、敢于创新的精神，以便提高自己分析问题和解决问题的能力。

本书共分五章。第一章是元素周期律的发现与发展；第二章是元素周期律的阐明；第三章是构造原理的不完全性及其发展。它阐明了构造原理的不完全性，并用静电模拟实验和悬磁实验加以证实。第四章是构造原理的进一步发展。重点说明等价轨道全满、半满、全空稳定规律的不完全性，并提出对其发展的意见。第五章是元素周期系的主要排列形式及其发展远景。

作者编写本书时力图以辩证唯物主义和历史唯物主义为

指导思想,并体现“百家争鸣”的方针。对一些有争论的问题进行了实事求是的科学分析,并提出解决这些问题的意见。但是任何关于物质构造的原理都具有近似的、相对的性质;加以个人水平所限,这些见解可能不完全正确,甚至会有缺点和错误,请批评指正。

目 录

前 言	(1)
-----	-------

第一章 元素周期律的发现与发展

一、古代哲学家关于元素与原子的意念	(1)
二、近代化学中关于元素与原子的概念	(2)
三、元素周期律的发现	(4)
四、原子概念的发展	(8)
五、元素不变定律的破产	(10)
六、原子核的发现	(12)
七、核电荷的测定与周期律的发展	(14)
八、核子的发现与原子核的组成	(19)
九、元素现代概念的形成	(20)

第二章 元素周期律的阐明

一、玻尔学说	(24)
二、玻尔学说的发展	(27)
三、元素周期律的初步阐明	(30)
四、量子力学的兴起	(32)
五、原子中的电子波	(33)
六、量子数的新含义	(35)
七、多电子原子中电子排布的规律	(39)
八、原子结构与元素周期系的关系	(41)

第三章 构造原理的不完全性及其发展

- 一、以构造原理为基础的核外电子排布理论的不完全性.....(47)
- 二、关于能级图的长期争论.....(49)
- 三、鲍林对能级图的新看法.....(60)
- 四、构造原理的不完全性.....(64)
- 五、构造原理具有不完全性的原因.....(68)
- 六、静电模拟实验对构造原理不完全的证实.....(69)
- 七、悬磁实验对构造原理不完全性的证实.....(73)
- 八、构造原理的发展.....(76)
- 九、原子轨道近似能级图的改进.....(80)
- 十、原子外能级组电子首先排布 ns 轨道的原因.....(85)
- 十一、一个新的电子能级分组法.....(86)
- 十二、电子结构周期系的新基础.....(88)

第四章 构造原理的进一步发展

- 一、等价轨道全满、半满、全空稳定规律的不完全性.....(93)
- 二、等价轨道全满、半满、全空稳定规律的发展.....(96)
- 三、稳定状态原理.....(100)
- 四、原子具有“反常结构”的原因.....(101)
- 五、原子体系能量差的近似计算.....(107)

六、电子首先排布 ns 轨道的体系能量	(117)
七、元素的电离势具有次周期性的原因	(119)
八、稳定状态原理与化合律的关系	(126)

第五章 元素周期系的现代形式与远景规划

一、元素周期系的主要排列形式	(133)
二、电子结构周期系的主要类型	(151)
三、元素周期系的远景规划	(155)
四、未来的电子结构周期系	(160)

第 一 章

元素周期律的发现与发展

元素周期律是一个重要的自然法则。它对化学的发展起着极重要的作用。元素周期律发现和发展的历史与人类对化学上两个基本概念——元素与原子的认识过程密切地联系着。因此，本章从古代哲学家关于元素与原子的意念开始，逐步深入到这两个概念的现代含义。以便更好地阐明元素周期律的发现与发展过程。

一、古代哲学家关于元素与原子的意念

我们生活在一个永远运动着、不断变化着的世界里。随时随地都可以观察到自然界进行着各式各样的变化，出现着无穷无尽的自然现象。这就很自然地会在人们思想上发生一个疑问：各种自然现象究竟是由什么引起的？

人类的社会实践表明：除了运动的物质和物质的运动以外，世界上什么也没有。这就是说，世界是由运动着的物质所构成。物质是自然界一切变化的主体，是各种自然现象产生的基础。

物质的种类极其繁多。并且，随着科学的发展和技术水平的提高，新的物质不断被发现和用人工方法制造出来。由于人类是生活在千变万化、无限多样的物质世界里，因此从上

古时代起就开始了关于物质是怎样构成的探讨。

这种探讨有两个基本问题。一是宇宙万物是由哪些基本物质构成的？二是物质的构造是连续的，还是不连续的？

对第一个问题，古代希腊和中国哲学家都提出了万物是由少数“原质”或“元素”组成的见解。例如远在公元前430年前后，希腊哲学家安培杜格尔(Empedocles)就提出了万物是由气、水、火、土四种元素(elements)构成的。与此同时，中国哲学家也提出万物是由金、木、水、火、土五种“原质”构成的。

显然，古代哲学家关于宇宙万物是由少数简单物质构成的设想，并没有可靠的科学依据，仅仅是依靠观察和推测而得到的一种意念，它和现代化学元素的概念根本不同。但这些见解中却包含着朴素的唯物主义思想。

古代中国和希腊哲学家不仅提出了万物是少数简单物构成的猜想，并且指出了物质具有“微粒”结构的意念。例如春秋战国时代我国哲学家墨翟就认为物质*不断地分割下去，最后就可以得到一种不能再分的微粒——端。在同一时期希腊哲学家德谟克利特(Democritus)也认为物质的分割有一定的极限。他们把这种不能再分的细小微粒叫做原子(Aftum)，即不可再分的意思。从那时起元素(elements)与原子“Afum”这两个名词就被沿用下来了。但它们的具体含义则有所改变。

二、近代化学中关于元素与原子的概念

古代既不可能用实验方法确定构成万物的元素究竟是什么

* 这里指的是化学物质。

么，也不可能证实物质是否是由不可再分的原子构成的。只有随着人类实践活动的发展和工业生产的进步，才给现代化学的形成奠定了基础，并赋予元素与原子以科学的含义。

1661年，英国学者波以耳(Boyle, R.)给元素的定义是：用一般化学方法不能再分的简单物质。从这一定义出发，显然金、银、铜、铁、锡等都是元素。尽管波以耳给元素所下的定义，很快地得到化学家的公认，但是由于科学技术水平的限制，当时并不能正确分辨在已知的各种物质中，哪些是元素，哪些是化合物。直到18世纪后期法国学者拉瓦西(Lavoisier, A.L.)才提出了一个包括30多种元素的元素表。

1801年，英国学者道尔顿(Dalton, J.)根据元素相互化合时的当量关系，提出了著名的原子学说。道尔顿原子学说的要点是：

1. 原子不能再分。

2. 元素是同种原子的聚集体。并且，同一元素的原子具有相同的性质、大小和质量。

3. 化合物是两种或两种以上不同元素原子的结合体。

道尔顿的原子学说把古希腊哲学家提出的元素与原子两个意念结合在一起，并用实验证实原子的真实存在，这就使原子论有了可靠的科学基础。

原子学说是现代化学的基础。它促进了化学的迅速发展。为了解释元素在化学反应定律中所遵循的各种规律，必然要求出原子的真实质量。但是原子的质量极小，不可能用直接称量的方法测定。因此，道尔顿在化学中引入了“原子量”的概念。所谓原子量就是原子的相对质量。最初，道尔顿用原子中质量最小的氢原子作为测定其它原子相对质量的标

准，以便求得其它元素的原子量。但是，由于道尔顿的原子学说还很不完全，不仅使测定原子量的工作遇到困难，并且也不能说明原子学说与气体反应定律之间的矛盾。

为此，1811年意大利学者亚佛加特罗 (Avogadro, A.) 在化学中引入了“分子”的概念，作为对原子学说的补充和发展。根据亚佛加特罗的分子学说，物质是由分子组成的，而分子又是由原子所组成。这就是说，单质的分子是由同一元素的原子组成的；化合物的分子是由不同元素的原子组成的。

但是，亚佛加特罗的分子学说却遭到了当时的化学权威伯齐利乌斯 (Berzelius, J.J.) 和道尔顿本人的坚决反对，而没有很快地为人们所公认。直到亚佛加特罗死后的第二年（即1858年），由于另一位意大利学者卡尼查罗 (Cannizzaro, S.) 的研究工作，才使亚佛加特罗的分子学说获得公认。卡尼查罗在“化学哲学课程概要”一书中，从亚佛加特罗的分子概念出发，详尽地说明了许多化学现象。并提出了根据分子的概念出发来测定原子量和分子量的方法。这不仅使原子学说发展成一个完整的原子——分子学说，并克服了原子学说在测定原子量时所遇到的困难。

三、元素周期律的发现

原子——分子学说的形成，为现代化学奠定了科学基础，并促进了化学的迅速发展。

根据原子——分子学说，自然界形形色色的物质都是由为数不多的化学元素构成的，而组成不同化学元素的原子又

各不相同。那么，构成物质的化学元素或原子究竟有多少种，便成为当时化学家迫切需要解决和感兴趣的问题。他们勤奋地从事猎取新元素的工作。到19世纪20年代，发现的元素已经有50多种。经过化学家的研究，它们的性质也逐渐为人们所熟悉。在这些元素中，有些元素的性质是互相类似的，也有些元素的性质却存在着很大的差别。那么，在这些元素之间是否有某种内在联系呢？

为了弄清这个问题，许多科学家进行了顽强而刻苦的工作。直到1869年俄国化学家门捷列夫(Менделеев, Д.И.)在总结其他学者和自己研究成果的基础上，才发现了化学元素周期律。元素周期律指出：随着原子量增大，化学元素的性质成周期性的变化。这就是说，如果把元素按原子量由小而大的顺序依次排列，就会发现每隔几个元素就有一个性质类似的元素出现。

元素周期律把似乎是互不相关的元素组成了一个统一的整体——元素周期系。这不仅使得化学元素有了科学的分类方法，并揭开了元素内在联系的奥秘。说明丰富多彩的物质世界是互相联系的。

在元素周期律未发现以前，化学元素被看成是彼此没有关联的，化学学习被看成是对无数个别事实作无规律的列举。自元素周期律发现以后，才结束了化学中这种混乱的局面，使对元素及其化合物的研究走上了科学的、系统化的道路。它对化学的发展起着极其重要的作用。

表1-1是门捷列夫1871年发表的元素周期系。它包括当时已发现的64种元素。表中同一纵行的元素性质比较类似，门捷列夫把它们称为同类元素。

表 1-1 门捷列夫元素周期表 (1871)

列	第 I 类 R ₂ O	第 I 类 RO	第 I 类 R ₂ O ₃	第 IV 类 RH ₄ RO ₂	第 V 类 RH ₃ R ₂ O ₅	第 VI 类 RH ₂ RO ₃	第 VII 类 RH R ₂ O ₇	第 VIII 类 — RO ₄
1	H=1							
2	Li=7	Be=9.4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27.3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35.5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	I=127	— — —
8	Os=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Fr=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=145, Ir=197, Pt=198, Au=199
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	

在门捷列夫根据他所发现的元素周期律排列元素周期表时，有几个元素不符合他的设想。门捷列夫指出：这些元素的原子量不甚准确，必须加以修正。例如那时金的原子量公认是 169.2。若按原子量依次增大的顺序排列，金应当排在铱、铪、铂的前面。门捷列夫却把金排在铱、铪、铂的后面。并且大胆地说：这些元素的原子量必须重新估定，至于他的元素周期表却用不着更改。后来当这些元素的原子量重新测定，完全证实了门捷列夫的判断是正确的。例如：

元 素	Os	Ir	Pt	Au
最初的原子量	198.6	196.7	196.7	169.2
重测的原子量	190.9	193.1	195.2	197.2

根据同一理由，门捷列夫以元素周期律为依据，还修正了铪、铟、铊、铀等元素的原子量，并且，实践证明他的判断是正确的。

门捷列夫不仅纠正了当时采用的几种不正确的原子量，同时还预言了几种当时尚未发现元素的存在和它们的性质。例如门捷列夫根据他所提出的元素周期表中元素性质的变化规律，预言在钙与钛之间的空格中，有一个性质与硼类似的元素尚未发现。门捷列夫把它叫做“类硼”。另外，门捷列夫还预言在锌与砷之间的两个空格中，有两个尚未发现的元素。其中一个元素的性质与铝类似，门捷列夫把它叫做“类铝”。另一个元素的性质与硅类似，门捷列夫把它叫做“类硅”。

在门捷列夫预言“类硼”、“类铝”和“类硅”四年后，1875年法国化学家布阿勃德朗(de Boisbaudran, P. E. L.)发现了镓。实验证实镓就是门捷列夫预言的“类铝”。镓的发现引起了全世界科学家的重视。这是科学史上第一个事先预

言的一个新元素的发现。

1880 年和 1885 年，尼尔逊 (Nilson, L.F.) 和文克尔 (Winkler, C.A.) 又相继发现了门捷列夫预言的“类硼”和“类硅”并被定名为铈和锆。铈和锆的发现再次证明了门捷列夫预言的正确性。文克尔在他的论文中以兴奋的心情写到：“如果我们以为锆本身是一个值得注意的元素，那么研究它的性质在另一方面也还有一个非凡诱人的任务，因为这一问题的解决正好像是考验人类的远见力。很难再有其它的例子能够这样明白地证明了关于元素周期学说的全然无误。它的意义远过于只简单地证实了一个大胆的原理。它辉煌地扩大了化学的眼界，它是在认识领域中前进——伟大的一步”。

事实就这样光辉地证实了门捷列夫根据元素周期律所作的科学预见。这是人类对自然认识历史上极其光辉的成就之一。它指明了在认识自然的过程中辩证法的优越性。由于门捷列夫不自觉地应用了辩证法中量变引起质变的定律来研究元素之间的内在联系，从而揭露了物质世界的秘密，发现了自然界一个极其重要的规律——元素周期律。

但是，究竟为什么元素的性质随着原子量的增大而成周期性的变化呢？为了寻求解答，人们不得不对原子结构作深入的研究。

四、原子概念的发展

根据道尔顿的原子学说，既然化学元素是由原子组成的，并且，不同的化学元素具有不同的原子，由此可以得出一个必然的结论：化学元素性质的周期性变化，实际上是原

子性质周期性变化的反映。那么，为什么随着原子量的增大，原子的性质会成周期性变化呢？这是门捷列夫和与他同时代的学者所不能理解的。门捷列夫曾指出：“周期律在现在显示了一种新的只是完全没有被揭穿的奥秘”。

很明显，如果按照道尔顿的观点，把原子看成是一个不可分割的物质微粒，这个疑问将是不可能得到解决的。然而到了19世纪末期，物理学上一些重大的发现，却对这种陈旧的形而上学观点进行了猛烈的冲击，使人们对原子的认识有了重大的突破。在这方面电子的发现是现代原子观念形成史上的一件大事。

电子的发现是和人们研究稀薄气体的放电现象密切地联系着。1879年，英国学者克鲁克斯 (Crookes, W.) 发现，取一个封有电极的玻璃管，并把管内气体抽空到 $1.3-0.13 \text{ Pa}$ ($0.01-0.001 \text{ mmHg}$) 压力，而进行高压放电时，阴极背面的玻璃上会发生灿烂的荧光。如果在管内放一个物体，阴极背面玻璃上就会出现这个物体的影子。这说明从阴极会发射出来一束沿着直线飞行的射线。人们把它叫做阴极射线。但是，阴极射线的本质究竟是什么？它又是怎样产生的？当时人们并不了解。有的说阴极射线是“光线”，有的说是“带电的原子”。在长达20多年的时间里，众说纷纭，得不到正确的结论。直到1881年，英国学者汤姆逊 (Thomson, J.J.) 才由实验确定阴极射线是由带最小电量的负电微粒所组成，由于阴极射线的产生与管内的气体种类无关，因此汤姆逊认为它是构成原子的一种负电微粒。晚后，人们把这种带负电的微粒叫做电子，并测得电子所带的电量是 $1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$ ，质量是 $9.10563 \times 10^{-28} \text{ g}$ 。