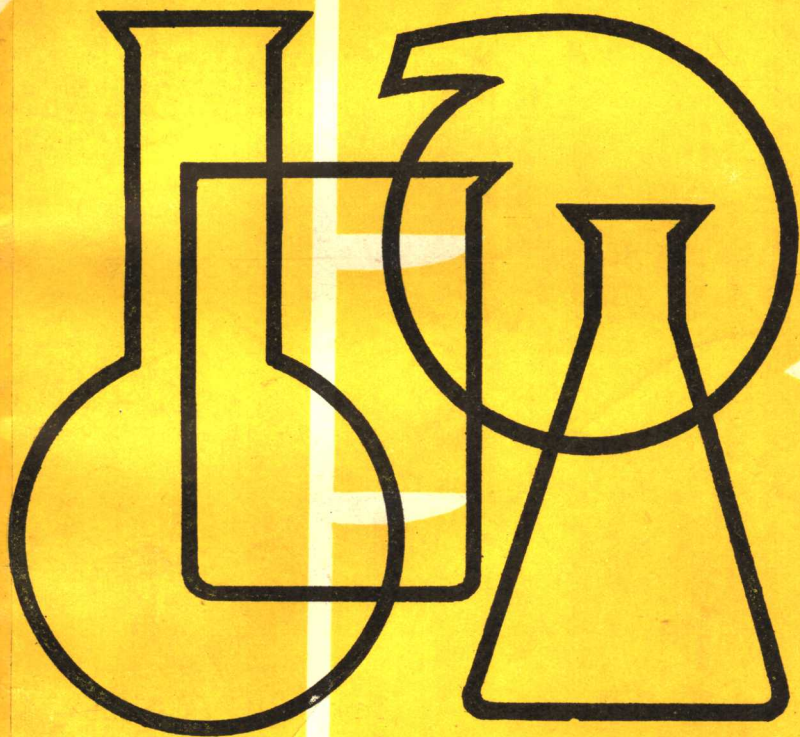


高中化学十三讲

福州市化学学会编



子的三种微粒的基本性质列表比较如下:

微 粒	相 对 质 量	电 性
质 子	1.007, 近似整数值为 1	带 1 个单位正电荷(+ 1)
中 子	1.008, 近似整数值为 1	不带电
电 子	为质子的 $\frac{1}{1836}$	带 1 个单位负电荷(- 1)

电子的质量很小, 可忽略不计, 因此原子的质量主要集中在原子核上, 由质子数和中子数决定。若只取质子和中子相对质量的整数值加起来, 即为该原子的近似原子量, 也叫做该原子的质量数。

$$\text{质量数}(A) = \text{质子数}(Z) + \text{中子数}(N)$$

由于中子不带电, 每个质子带一个单位正电荷, 所以原子核所带的正电荷数(简称核电荷数)即为质子数。原子不显电性, 每个电子带一个单位负电荷, 因此在每一原子中, 质子数等于核外电子数。

$$\text{核电荷数}(Z) = \text{电子数}(e)$$

同一类原子, 它们的原子核里含有相同数目的质子, 即核电荷数相同; 不同类的原子, 它们的核电荷数不同。在化学上, 凡具有相同的核电荷数(即质子数)的同一类原子总称为元素。必须注意, 原子是一种微粒, 有个数关系; 元素是同一类原子的总称, 只有种类之分。例如可以说有几个氢原子, 但不能说有几个氢元素, “几个氢原子”都同属氢元素。

同种元素的原子都含有相同数目的质子, 但可能含有不同数目的中子。例如, 氢元素的原子都含 1 个质子, 但有的原子不含中子, 有的原子含 1 个中子, 有的原子含 2 个中子。不含

2. 核外电子的运动状态

电子的质量很小，运动速度很大，只能用统计方法来指出电子在原子核外空间某处出现机会的多少，并形象地用电子云来描述，有两种表示方法：

(1) 电子云图：用小黑点表示电子云的密度。电子在核外空间出现一次机会用一个小黑点表示，则小黑点越密集的区域，表示电子出现的机会越多，即电子云密度大。电子云所表示的图象就是指电子在核外空间出现较多机会的区域，有一定的形状并在空间特定方向伸展。

(2) 界面图：在界面以内，电子出现的机会较多（90%以上），但界面以外的区域，电子并不是不出现，而只是机会较少（10%以下）。

用电子云来描述核外电子的运动状态时，必须同时指出下列的四种状态：

① 电子在核外是分层排布的。每一个电子都处于特定的电子层里运动。根据电子离核远近的距离（由里向外）和能量高低（由低到高）分为 K、L、M、N、O、P、Q 等电子层，相应于电子层数 $(n) = 1、2、3、4、5、6、7$ 。

② 在同一电子层中运动的电子，其电子云形状可能不同，导致伸长程度（离核稍远或稍近）不同，造成能量稍有差异，由低到高可分为 s、p、d、f 等亚层。因此每一个电子都处于特定的电子亚层里运动。各电子层中的亚层数不同，分别等于各自的电子层数，即第一电子层里只有一个 s 亚层；第二电子层里有一个 s 亚层和一个 p 亚层；第三电子层里有一个 s 亚层、一个 p 亚层和一个 d 亚层；第四电子层里有一个 s 亚

(等价轨道)。

核外电子的运动状态可用原子结构简图、电子排布式和轨道表示式三种方法表示。原子结构简图只能表示核外各电子层中的电子数；电子排布式可以表示各轨道电子数；轨道表示式还可表示在轨道中电子的自旋方向。

(3) 核外电子的排布规律

多电子原子核外电子的填充顺序，根据实验的结果，概括出三条普遍规律：

① 保里不相容原理：在同一原子中，不可能有运动状态完全相同的电子存在。

根据轨道的定义，若电子处于不同的轨道，其运动状态也不同；若处于同一轨道上的电子，其自旋方向一定相反。因此保里不相容原理也可理解为每一轨道中只能容纳两个自旋方向相反的电子。这样对于第 n 电子层来说，有 n^2 个轨道，最多可容纳的电子数为 $2n^2$ 个。

② 能量最低原理：在通常情况下，核外电子填充顺序总是尽先占据能量最低的轨道，只有当能量最低的轨道占满后，电子才能依次填入能量较高的轨道。

各轨道能级高低的顺序是：

- (a) 不同电子层按 K、L、M、N……依次增高；
- (b) 同一电子层中按 s、p、d、f 亚层依次增高；
- (c) 由于电子之间的相互影响，不同电子层中的某些亚层发生能级交错现象，其一般规律是： $E_{(n-1)d} > E_{ns}$ ，如 $E_{3d} > E_{4s}$ ， $E_{4d} > E_{5s}$ 等。

$E_{(n-2)f} > E_{ns}$ ，如 $E_{4f} > E_{6s}$ 等。

这是根据洪特规则排布的，当 2p 亚层的三个电子分占三个不同轨道且自旋方向相同时其能量最低，因此后两种排布都是错的。

$_{19}\text{K}$ 的电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ ，为什么不是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$ 呢？

因为电子轨道能级交错，使 3d 能级高于 4s 能级，根据电子排布必须遵循能量最低原理，所以第 19 个电子应该排在 4s 亚层而不是 3d 亚层。

$_{21}\text{Sc}$ 的电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ ，为什么不是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^1$ 呢？

这是因为 3d 亚层的能级虽然比 4s 亚层的能级高，但却比 4p 亚层的能级低，根据能量最低原理，电子在尽先占据 4s 轨道后填充入 3d 轨道，而不是 4p 轨道。

$_{24}\text{Cr}$ 的电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ ，为什么不是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ 呢？

这是因为当外围电子层结构为 $3d^5 4s^1$ 时即处于半充满状态，符合洪特规则的特例。所以不是 $3d^4 4s^2$ 。

$_{29}\text{Cu}$ 的电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ ，为什么不是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$ 呢？

这是因为当外围电子层结构为 $3d^{10} 4s^1$ 时即处于全充满和半充满状态，符合洪特规则的特例，所以不是 $3d^9 4s^2$ 。

必须注意，电子的排布规律只适用于电子的填充顺序，而不适用于原子失去电子的顺序。原子失去电子变成阳离子，先失去的是最外层的电子而后才是次外层的电子。例如 Cu^{2+} 离子的电子层结构是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$ 而不是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

从+1价气态阳离子再去掉一个电子成为+2价气态阳离子所需消耗的能量,叫做第二电离能(I_2);依次类推。同一种元素各电离能大小的关系为 $I_1 < I_2 < I_3 < \dots$ 。例如氧元素的各电离能数据(单位电子伏特)为:

I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8
13.6	35.1	54.9	77.4	113.9	138.1	739.1	871.1

电离能越小,表示该电子在原子中所处的能级越高,电子本身所具的能量越大,该电子离核越远。所以上述氧元素各电离能所相应的电子分别是: $I_1 \sim I_4$ 相应于2p亚层中的4个电子; $I_5 \sim I_6$ 相应于2s亚层中的2个电子; $I_7 \sim I_8$ 相应于1s亚层中的2个电子。

对于金属元素来说,它在化学反应中易失去电子,因此从电离能数据的大小可判断它们失去电子的难易和表现出的电价数。例如钠、镁、铝三种元素的各电离能数据(单位ev)为:

电 离 能	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	电 价
Na	5.138	47.29	71.715	98.88	138.37	+1
Mg	7.644	15.031	80.14	109.29	141.23	+2
Al	5.984	18.823	28.44	119.96	153.77	+3

从上列数据可以看出钠、镁、铝的电离能分别在 $I_1 \sim I_2$ 、 $I_2 \sim I_3$ 、 $I_3 \sim I_4$ 之间突然跃高,因此钠原子失去1个电子变成钠离子(Na^+)、镁原子失去2个电子变成镁离子(Mg^{2+})、铝原子失去3个电子变成铝离子(Al^{3+})的电离能分别是5.138ev($\text{Na}I_1$)、15.031ev($\text{Mg}I_2$)、28.44ev($\text{Al}I_3$)。由此可

素的原子形成共用电子对的数目，共用电子对偏向电负性大的元素原子一方，该元素的化合价为负价，共用电子对偏离电负性小的元素原子一方，该元素的化合价为正价。

元素的化合价也呈明显的周期性变化。

具有相同电子层数的原子，随着核电荷数的递增，元素的最高正化合价将由 $+1 \rightarrow +7$ 递增，最后是惰性气体元素的 0 价（当电子层数 $n \geq 4$ 时， $+1 \rightarrow +7$ 的变化将重复出现）。某些元素的最低负化合价也有由 -4 价升高到 -1 价的随核电荷数递增而变化的规律。

具有不同电子层数但有相同最外层（或次外层）电子数的原子，各元素的最高正化合价相同，若它们能呈负化合价，则最低负化合价数也相同。

元素的化合价与该元素原子中的价电子数有关。所谓价电子数即能参与成键的最多电子数，它决定于各元素原子的外围电子层结构。

对于只有最外层电子参与成键的原子，该元素的最高正化合价即等于其最外层电子数；对于有 $(n-1)d$ 亚层和 ns 亚层电子参与成键的原子，该元素的最高正化合价与它们成键时所能提供的 ns 和 $(n-1)d$ 电子数有关。

某些元素呈负价态，是由于该元素原子的最外层电子数 ≥ 4 ，它们在反应中可以得到（包括吸引共用电子对）一定数目的电子而达稳定的 8 外型电子层结构所致。

综上所述对元素性质的讨论，元素性质随着核电荷数的递增而呈周期性变化，这个规律就是元素周期律。元素性质的周期性变化是元素原子的核外电子排布的周期性变化的必然结果。

于ⅣA→ⅦA族的元素，其最高正化合价和最低负化合价的绝对值的和等于8。

同周期的主族元素的化合价有以下规律：随着核电荷数的递增由ⅠA→ⅦA族，其最高正化合价由+1价→+7价；由ⅣA→ⅦA族，其最低负化合价由-4价→-1价。

同周期的副族元素的化合价多呈变价。其最高正化合价数一般说来与其副族序数相当，但有例外，如铜为IB族，最高价为+2。这是因为它们的原子除了最外层电子可以失去，次外层d亚层或倒数第三层的f亚层上的电子在适当条件下也可全部或部分失去（包括形成共用电子对的偏移）。

(2) 金属性与非金属性

元素的金属性强弱表示原子失去电子的难易；元素的非金属性强弱表示原子得到电子的难易。元素的金属性与非金属性的递变规律就是指元素的原子失得电子的难易。

同周期的元素，随着原子序数递增，金属性减弱，非金属性增强。用原子结构的观点解释是：同周期元素的原子，具有相同的电子层数，随着核电荷数的递增，原子半径减小，电离能增大，（电负性也增大），所以核对外层电子的吸引力逐渐增强，元素的原子失去电子的能力逐渐减弱，得到电子的能力逐渐增强。所以元素的金属性逐渐减弱，非金属性逐渐增强。

同主族的元素，随着原子序数递增，金属性增强，非金属性减弱。用原子结构的观点解释是：同主族元素的原子，具有相同最外层电子数，随着核电荷数的递增，电子层数增多，原子半径增大，元素的电离能减小（电负性也减小），所以核对外层电子吸引力逐渐减弱，原子失去电子的能力逐渐增强，

