



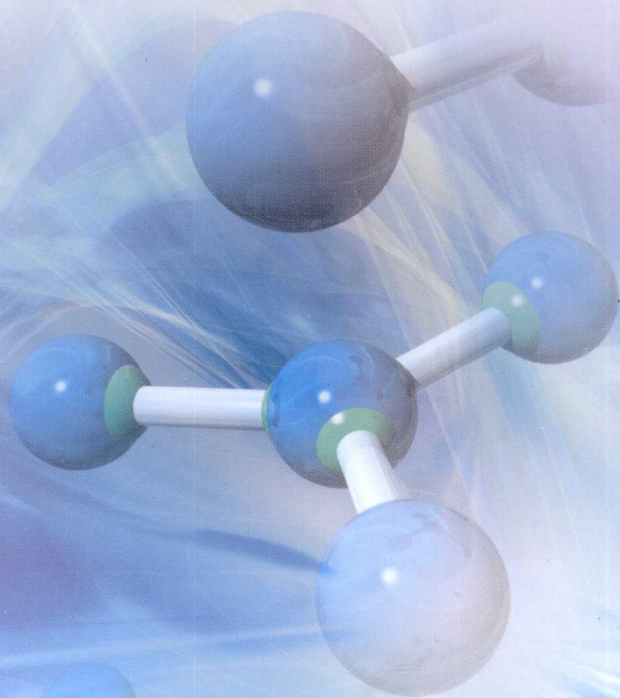
高职高专“十一五”规划教材

HUAXUE JICHU

化学基础



赵晓波 主 编
梁克瑞 副主编
屠树江 主 审



化学工业出版社

高职高专“十一五”规划教材

化 学 基 础

赵晓波	主 编
梁克瑞	副主编
屠树江	主 审



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书从高职高专化工生产技术等相关专业需要出发,围绕以能力培养为核心和技术应用型专门人才的需要。面向与化工工艺类专业相关、相通、相近的专业,将无机化学、有机化学和物理化学三部分内容融合在一起。全书包括绪论、物质结构基础、化学热力学基础、化学反应速率和化学平衡、气体 溶液和胶体、氧化还原反应与电化学、重要金属元素及其化合物、重要非金属元素及其化合物、有机化合物——烃、烃的衍生物。本教材以应用为核心,以够用为度;每章开始有学习目标,每章后有主要内容小结、习题。

本书为高职化工生产技术等相关专业教学用书,也可作为生产单位短期培训的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化学基础/赵晓波主编. —北京:化学工业出版社,
2009.6
高职高专“十一五”规划教材
ISBN 978-7-122-05391-6

I. 化… II. 赵… III. 化学-高等学校:技术学院-
教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 060292 号

责任编辑:陈有华
责任校对:蒋 宇

文字编辑:向 东
装帧设计:周 遥

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 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 27½ 插页 1 字数 765 千字 2009 年 8 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:39.80 元

版权所有 违者必究

前 言

为了适应高职高专教育教学改革不断深入发展的需要,依据教育部有关高职高专教育改革的文件精神,特编写了适合高职高专化工生产技术类专业使用的《化学基础》教材。

教材从专业需要出发,围绕以能力培养为核心和技术应用型专门人才的需要。面向与化工生产技术专业相关、相通、相近的专业,将无机化学、有机化学和物理化学三部分内容融合在一起,本着简明、够用、实用的原则,深入浅出地组织内容,力争使读者花最少的时间,学习到最实用的化学基础知识与技能,学会用工程观念观察问题、分析问题和解决问题。

作为高职高专院校化工生产技术等相关专业一年级的课程,化学基础经过了多年的教学改革和实践,深感应以激发学生学习化学的主动性为宗旨,以全面提高学生的科学素质和创新能力为重点。优化重组教学内容,突出高职特色。

本书力求表现以下特点:

(1) 遵照以学生为主体、教师为主导的原则,适应当前教学学时少的实际,采用精讲,突出重点、难点,突出基础理论的启发式教学,探究式教学,项目教学,突出能力训练,留给学生更多的学习空间,让学生通过自学、讨论等多种方式,达到更好的学习效果。

(2) 教材把重点放在突出化学基本原理和化学知识的应用,加强基础学科与专业知识及生活实际的相互渗透、相互融合。

(3) 考虑到高职高专教育的特点,本教材注重先进性和实用性相结合,理论与实践相结合,深度、广度和够用相结合,弱化理论,强化技能。

(4) 教材配有一定的习题及拓展阅读材料,以激发学习者思考和提高学习兴趣,方便学习者学以致用,复习提高。

教材很多内容来自编者多年的教育一线经验总结,因此教材既符合岗位工作需要,又符合认知规律。高职高专教育与生产实际相结合的特色在教材中得到了充分的展示。

该教材由赵晓波担任主编,梁克瑞担任副主编。第1章绪论、第2章物质结构基础、第9章有机化合物——烃、第10章烃的衍生物及附录等由徐州工业职业技术学院赵晓波编写,第3章化学热力学基础、第4章化学反应速率和化学平衡由吉林工业职业技术学院张文革编写,第5章气体 溶液和胶体、第6章氧化还原反应与电化学由吉林工业职业技术学院梁克瑞编写,第7章重要金属元素及其化合物、第8章重要非金属元素及其化合物由徐州工业职业技术学院肖先举编写,全书由赵晓波统稿。

徐州师范大学化学化工学院屠树江教授担任主审,对本书提出了许多宝贵的意见。徐州工业职业技术学院的冷士良、李淑婷、翁国文老师对本书提供了许多帮助,另外,在本书编写过程中参考了有关专家、学者编著的优秀教材和专著等,在此一并感谢。

由于编者水平所限,时间仓促,不完善之处在所难免,敬请读者和同仁们指正,以便今后修订。

编者

2009年3月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 化学基础课程内容简介	1
1.2 化学基础课程在本专业中的地位和作用	1
1.3 化学基础课程的学习方法	2
1.4 化学在国民经济及日常生活中的作用	2
第 2 章 物质结构基础	4
2.1 原子结构和元素周期律	4
2.1.1 原子核外电子的运动状态	4
2.1.2 原子核外电子的排布	8
2.1.3 氢原子光谱特征及原子结构模型	11
2.1.4 微观粒子运动的特性及其本质	12
2.1.5 氢原子结构及其量子力学表征	13
2.1.6 多电子原子结构模型与元素周期律	17
2.2 分子结构和分子间力、氢键	26
2.2.1 离子键	26
2.2.2 共价键	27
2.2.3 杂化轨道理论	31
2.2.4 分子间作用力	34
2.3 晶体结构	39
2.3.1 晶体的特征	39
2.3.2 晶体的基本类型	40
拓展与延伸 门捷列夫与元素周期表	49
本章小结	49
习题	52
第 3 章 化学热力学基础	55
3.1 化学热力学基本概念	55
3.1.1 系统与环境	55
3.1.2 状态和状态函数	56
3.1.3 标准态和平衡态	57
3.1.4 热、功和热力学能	57
3.1.5 热量计算	59
3.2 化学反应热效应	62
3.2.1 恒容热效应和恒压热效应	62
3.2.2 热化学方程式	63
3.2.3 盖斯定律	63
3.2.4 化学反应热效应的计算	64
3.3 化学反应的方向和限度	65
3.3.1 自发过程和热力学第二定律	66
3.3.2 熵和熵变	66
3.3.3 吉布斯函数	68
拓展与延伸 热力学第二定律的应用领域	69
本章小结	71
习题	73
第 4 章 化学反应速率和化学平衡	76
4.1 化学反应速率及其影响因素	76
4.1.1 化学反应速率	76
4.1.2 浓度对化学反应速率的影响	79
4.1.3 温度对化学反应速率的影响	82
4.1.4 催化剂对化学反应速率的影响	83
4.2 化学平衡	85
4.2.1 化学平衡体系的计算	85
4.2.2 化学平衡的移动	93
拓展与延伸 铂-钯-铑系汽车尾气净化催化剂	97
本章小结	99
习题	101
第 5 章 气体 溶液和胶体	104
5.1 气体	104
5.1.1 理想气体状态方程式	105
5.1.2 理想气体分压定律	106
5.2 溶液	109
5.2.1 溶液及其浓度表示方法	109
5.2.2 溶解度和分配定律	110
5.3 溶液与相平衡	112
5.3.1 稀溶液的两个经验定律	112
5.3.2 相律	116
5.3.3 单组分体系	119
5.3.4 二组分双液相系统	122
5.4 酸碱平衡	130
5.4.1 酸碱理论简介	130
5.4.2 水溶液中的单相离子平衡	131
5.4.3 缓冲溶液	133
5.5 难溶电解质的多相离子平衡	136
5.5.1 溶度积常数和溶解度	136
5.5.2 溶度积规则	138
5.5.3 沉淀的生成和溶解	138
5.6 配位化合物及配位平衡	141
5.6.1 配位化合物的概念	141
5.6.2 配位平衡	142
5.6.3 EDTA 及其配合物	144

5.7 胶体溶液	145	7.2 主族金属元素选述	183
5.7.1 物质的表面特性	145	7.2.1 s 区金属元素	183
5.7.2 溶胶的制备和净化	148	7.2.2 p 区金属元素	190
5.7.3 溶胶的性质	149	7.3 d 区金属元素选述	195
5.7.4 胶团的结构	150	7.3.1 d 区金属元素的通性	195
5.7.5 溶胶的聚沉	151	7.3.2 钛、铬、锰	197
5.7.6 表面活性剂的结构、性能和应用	152	7.3.3 铁系元素	202
拓展与延伸 智商与酸度 (IQ 值与 pH 值)	156	7.3.4 铜族元素和锌族元素	206
本章小结	156	本章小结	215
习题	159	习题	219
第 6 章 氧化还原反应与电化学	162	第 8 章 重要非金属元素及其化合物	225
6.1 氧化还原反应与方程式的配平	162	8.1 非金属元素单质、氢化物和含氧酸及其盐	225
6.1.1 氧化还原反应	162	8.1.1 非金属元素单质的性质	225
6.1.2 氧化还原反应方程式的配平	163	8.1.2 非金属元素的氢化物	225
6.2 电解质溶液的导电机理和法拉第定律	165	8.1.3 非金属含氧酸及其盐	226
6.2.1 电解质溶液的导电机理	165	8.2 非金属元素选述	227
6.2.2 法拉第定律	165	8.2.1 硼及其重要化合物	227
6.3 原电池与可逆电池	166	8.2.2 碳和硅	230
6.3.1 原电池	166	8.2.3 氮族元素	236
6.3.2 原电池的表示方法	167	8.2.4 氧族元素	245
6.3.3 可逆电池	168	8.2.5 卤族元素	251
6.4 电极电势	168	拓展与延伸 金属中的魔术师	259
6.4.1 电极电势的产生	168	纳米科技	260
6.4.2 标准电极电势	168	NO 的过与功	260
6.4.3 电极电势的计算	170	本章小结	261
6.5 电池电动势及其有关计算	170	习题	262
6.5.1 电池电动势计算方法	170	第 9 章 有机化合物——烃	267
6.5.2 电池电动势的应用	171	9.1 有机化学及有机化合物	267
6.6 分解电压与极化作用	172	9.1.1 有机化合物性质特点和结构特点	268
6.6.1 分解电压	172	9.1.2 共价键的断裂方式和有机化合物反应类型	269
6.6.2 电极的极化	173	9.1.3 有机化合物的分类	271
6.6.3 电解时的电极反应	173	9.1.4 有机化合物的命名	272
6.7 金属的电化学腐蚀与防护	174	9.2 饱和烃	287
6.7.1 金属的电化学腐蚀机理	174	9.2.1 烷烃的通式、同系列和构造异构	287
6.7.2 金属的钝化	175	9.2.2 烷烃的结构	288
6.7.3 金属的防腐	175	9.2.3 烷烃的物理性质	288
拓展与延伸 能斯特小传	175	9.2.4 烷烃的化学性质	289
本章小结	176	9.2.5 构象异构	293
习题	177	9.3 不饱和烃	301
第 7 章 重要金属元素及其化合物	179	9.3.1 烯烃	301
7.1 金属通论	179	9.3.2 炔烃	308
7.1.1 金属的通论和分类	179	9.3.3 二烯烃	313
7.1.2 金属的结构和性质	180	9.4 脂环烃	317
7.1.3 金属的冶炼	182		

9.4.1 脂环烃的定义	317	10.3.1 羧酸	374
9.4.2 脂环烃的性质	318	10.3.2 羧酸衍生物	381
9.5 芳香烃	321	10.4 含氮有机化合物	388
9.5.1 单环芳烃的结构和物理性质	321	10.4.1 硝基化合物	388
9.5.2 单环芳烃的化学性质	323	10.4.2 胺	389
9.5.3 苯环上亲电取代反应的定位 规律	327	10.4.3 重氮和偶氮化合物	395
9.5.4 稠环和多环芳烃	331	10.4.4 腈、异腈和异氰酸酯	399
9.6 卤代烃	334	10.5 杂环化合物	401
9.6.1 卤代烃的分类	334	10.5.1 杂环化合物的分类和命名	402
9.6.2 卤代烷的物理性质	334	10.5.2 杂环化合物的物理性质	403
9.6.3 卤代烷的化学性质	334	10.5.3 杂环化合物的结构和芳香性	403
9.6.4 饱和碳原子上的亲核取代反应 历程	337	10.5.4 杂环化合物的化学性质	405
9.6.5 卤代烯烃	339	拓展与延伸 镜子的发明与银镜反应	413
9.6.6 卤代芳烃	340	烟酒与青少年健康	413
9.6.7 多卤代烃	342	警惕食物中的致癌杀手—— 亚硝酸胺	413
拓展与延伸 低压聚乙烯与高压聚乙烯	343	本章小结	414
室内污染要警惕“芳香杀手”... ..	343	习题	420
本章小结	344	附录	425
习题	347	附录 1 国际单位制 (SI)	425
第 10 章 烃的衍生物	353	附录 2 常见物理和化学常数 (1986 年国际 推荐值)	425
10.1 醇、酚、醚	353	附录 3 不同温度下水的饱和蒸气压	425
10.1.1 醇	353	附录 4 弱酸、弱碱的电离平衡常数	426
10.1.2 酚	358	附录 5 常见难溶电解质的溶度积	427
10.1.3 醚	363	附录 6 一些常见物质的标准电极电势 (298K)	427
10.2 醛和酮	366	附录 7 常见配离子的稳定常数	428
10.2.1 醛、酮的分类和同分异构	366	附录 8 常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ (298.15K)	429
10.2.2 醛、酮的结构	366	参考文献	434
10.2.3 醛、酮的物理性质	367	元素周期表	
10.2.4 醛、酮的化学性质	367		
10.2.5 重要的醛和酮	373		
10.3 羧酸及其衍生物	374		

第1章 绪 论

1.1 化学基础课程内容简介

在我们周围世界中存在着的万物和现象是形形色色、多种多样的。它们之间不管有多大的差别，但有一点是完全相同的，这就是它们归根结底都是客观存在的物质。如矿物岩石、空气、水、食盐、糖和我们在实验室接触的各种化学试剂，以及微观世界中的原子、电子等都是物质。物质都处在不断地运动和变化之中，例如金属的生锈、岩石的风化、塑料和橡胶制品的老化以及在实验室中我们见到的各种化学反应等。

化学是自然科学的一个组成部分，它的研究对象是物质的化学变化。物质的化学变化取决于物质的化学性质，而化学性质又由物质的组成和结构所决定。所以，化学是研究物质的组成、结构、性质、合成及其变化规律的一门自然科学。

化学基础综合了化工工艺专业及其相近专业对无机化学、有机化学、物理化学所必需的知识内容。

无机化学：从微观粒子运动的特殊性开始，介绍了物质结构基本知识；并介绍了重要的金属、非金属单质及重要化合物的基本知识和应用。

有机化学：按照有机化合物官能团的分类体系，着重介绍了各类有机化合物的组成、性质、反应规律以及重要有机物在专业课程中的应用等。

物理化学：根据后续课程的需要，从物质的物理现象和化学现象的联系入手，研究物理化学的基本概念、化学变化的基本规律、化学反应以及与之密切相关的相变化、表面现象等的方向和限度伴随的能量关系等，即应用热力学的基本原理，研究化学反应的方向和平衡的规律，应用动力学原理研究化学反应的速度和机理。

1.2 化学基础课程在本专业中的地位和作用

化学基础是高等职业学校化学工艺类专业的一门重要专业基础课程。它的任务是使学生成为高素质劳动者和中高级专门人才所必备的化学基本知识、基本理论、基本技能和学习化学的基本方法，并为学生继续学习专业知识和职业技能奠定基础。

化学变化是化学研究中的重要内容。化学是人类社会发展的重要支柱，化学的发展有力地促进了现代社会文明的进程。人类在探索自然规律改造社会的历程中，大量利用化学反应获得人类所需要的新物质以及利用化学反应获得能量。本课程为有志于从事化学及其相关专业的学生提供较为完整和系统的化学基础原理相关知识，为他们将来进一步学习化学打好基础；另外一些能培养学生科学探究能力的内容，促进学生科学素养的提高；基于对化学课程的国内外比较，引入了一些能帮助学生深刻认识化学基础理论的概念；加大与高中化学必修课程以及义务教育化学（或科学）课程的衔接，更好地为学习专业知识和职业技能奠定基础。

通过本课程的学习，学生应认识化学反应所遵循的基本规律，初步形成关于物质变化的正确观念和认识。了解化学反应中能量转化的基本原理，能对生产、生活和自然界中的有关化学变化现象进行合理的解释。增强探索化学反应原理的兴趣，树立学习和研究化学的志向，认识

运用化学反应原理对促进科学技术和人类社会文明所起的重要作用。

本课程不仅向学生介绍重要的化学反应原理，使之在学习必修课程的基础上有进一步的提高，而且还引导学生学习有关研究化学反应规律的基本思想和方法，包括使用物理和数学的方法来研究化学反应的有关问题。这些对于深入了解化学反应的本质及其规律性是极为重要的，它们不仅具有理论意义，而且具有实际意义；它们不仅是重要的基础化学知识，对学生今后从事科学研究与技术创新也有重要的指导作用。

1.3 化学基础课程的学习方法

化学基础课程主要在于学习能力的培养，包括如何进行独立自学，查阅参考书刊和数据手册等方面的能力。在学习时应注意：本课程是一门综合性较强的课程，涉及化学学科的许多分支，各分支之间既有相互联系，又有相对的独立性，内容非常丰富。在学习时，首先要注意培养自己的辩证唯物主义的科学思想，树立正确的方法论，注重培养自己独立分析问题和解决问题的能力。在学习方法上，要十分重视各知识点的前后联系和衔接，逐步提高。在学习过程中，要相互兼顾、渗透和补充，要理论联系实际，勤思考，着眼于独立思考和独立工作能力的培养，勇于探索、求异、创新。

在学习时要分清主次，新旧联系，归纳对比，寻求相关知识间的异同点。要坚持课前预习，逐步培养自学能力；做好听课笔记，积极参与课堂讨论；多做练习题，多阅参考书，课后及时复习，每学完一章要归纳总结。本课程是一门实验性很强的学科，在实验中要弄懂原理，学会正确的操作，仔细观察现象，认真分析实验结果，掌握实验技能，提高自己的实际解决问题的能力。要学好化学，第一，要正确理解并牢固掌握化学用语、基本概念和基本理论；从本质上来认识物质的性质及其变化规律。第二，在学习常见元素及其化合物的知识时，要分清主次，掌握规律。例如，当学习无机化合物时，应紧密联系元素周期律和元素周期表；而当学习有机化合物时，应以官能团为依据，然后通过对各种物质性质的比较、概括和归纳，从而系统掌握元素及其化合物的知识。第三，要结合工农业生产实际和生活实际，运用所学到的化学知识来解释现象和解答问题。第四，化学是一门以实验为基础的科学，通过化学实验，能加深理解，巩固所学到的基础知识和基本理论，训练基本技能。因此学习化学时应该重视化学实验。

1.4 化学在国民经济及日常生活中的作用

化学与国民经济各个部门有着非常密切的关系，是自然科学中最为实用的一门学科。早在上古经验化学时期，化学的实践已在制陶、炼铜、炼铁等技术为人类做出很多的贡献。19世纪前后化学实践已逐步上升到理论，理顺了当量和原子量的关系，确立了正确的化学式和分子式，建立起原子论，从而进入近代化学时期。与此同时，揭示了元素周期律和碳原子的四价规律，从而开阔了对物质世界的认识，为天然资源的开发提供了契机。19世纪末，又揭示出原子内部结构和波粒的二象性，将牛顿力学发展为量子力学。促使化学进一步与物理学融合，所以说化学不仅要借助其他学科和一系列新技术的推动，同时也在促进其他学科的发展，特别是在生物科学方面。20世纪初，由于X射线衍射方法的出现，开拓了结构化学。从而对蛋白质和核酸这些生物大分子的三维结构的研究和探讨成为现实。同时放射性元素的发现，导致原子能的利用和对原子核结构的认识。其后化学键理论和量子化学的发展，使化学的发展更加辉煌。

20世纪化学的最大的成就在于合成化学的发展，尽管化学家只掌握百多个化学元素，但

却合成出两千多万个化合物，成为人类所依赖的物质宝库。这其中最为突出的是合成大分子化学产物，满足了人类生活的迫切需求，弥补了天然资源的不足。

随着近代工业化的进展，人口的不断增长，能源供应的紧张和环境污染的日益严重，已经构成当代社会的三大主要挑战。也就是说我们必须为增长的人口提供更多的粮食和衣着；必须为日益增长的能源需求开辟新的途径；必须为环境污染进行治理和为人类的身体健康提供大量的医药和保健品。20 世纪以来石油炼制和天然气的利用得到空前的大发展，由煤出发经催化剂制取液体燃料、CO 加氢合成汽油、核能发电等都取得了长足的进展，缓解了能源的紧张。这一切都离不开化学产业，说明了化学在国民经济中的重要地位。

第 2 章 物质结构基础

【知识目标】

1. 了解原子的组成；理解原子核外电子运动状态的描述和核外电子的排布规律。
2. 掌握元素周期律和元素周期表的结构；理解周期表中元素性质的递变规律。
3. 了解四个量子数的名称、符号、取值和物理意义，它们之间的制约关系；熟悉 s、p、d 电子云的形状和空间的伸展方向。
4. 熟悉 Pauling 近似能级图，能熟练写出常见元素原子的核外电子层结构，并能确定它们在周期表中的位置。
5. 了解键能、键长、键角的概念；了解分子间力与氢键的应用。
6. 了解分子晶体、原子晶体、离子晶体、金属晶体、层状晶体的特征；掌握晶格能的定义；了解极化力、变形性、极化率和极化作用的概念。

【能力目标】

1. 能熟练写出常见元素原子的核外电子排布式、轨道表示式，并能确定它们在周期表中的位置。
2. 能用四个量子数讨论原子的运动状态。
3. 会运用杂化轨道理论判断解释分子的几何构型。
4. 能用分子间力与氢键讨论对物质性质的影响。
5. 能运用离子极化讨论对物质性质的影响。

世界是由物质组成的，物质又是由相同或不同的元素组成。19 世纪末以来，科学家们以实验证实了原子很小（直径约 10^{-10} m），却有着复杂的结构。物质变化的根本原因在于其内部的结构，物质在不同条件下表现出来的各种性质，都与它们的结构有关。在一般的化学反应中，只是原子核外电子的运动状态发生变化。因此，本章主要讨论原子核外电子层的结构和电子运动规律及分子内部结构和规律。

2.1 原子结构和元素周期律

2.1.1 原子核外电子的运动状态

2.1.1.1 原子的组成

原子是由原子核和核外电子组成的，原子核是由质子和中子组成的。电子在核外空间一定范围内绕核作高速运动。

原子核位于原子的中心，其中质子带一个单位正电荷，中子不带电，所以原子核所带正电荷数等于核内质子数；核外电子带一个单位负电荷。元素原子的原子核所含的正电荷数与其核外电子所带的负电荷数相等，原子是电中性的。质子、中子、电子的基本特征可参见表 2-1。

表 2-1 原子中基本粒子的特征

粒子名称	符 号	质量/kg	原子质量单位	近似相对粒子质量	电荷(电子电量)
质子	p	1.673×10^{-27}	1.007	1.0	+1
中子	n	1.675×10^{-27}	1.008	1.0	0
电子	e	9.110×10^{-31}	0.00055	0.0	-1

质子数确定元素的种类。不同种类元素的原子核内质子数不同，核电荷数就不同，核外电子数也不同。将已知元素按核电荷数从小到大依次排列起来得到的顺序号，称为元素的原子序数，用 Z 表示。

原子序数 (Z) = 核电荷数 = 核内质子数 = 核外电子数

原子的质量应为原子核的质量和核外电子的质量之和。由表 2-1 中数据可见，质子和中子的相对质量分别为 1.007 和 1.008，取近似整数值为 1。而电子的质量很小，一个电子的质量仅为一个质子质量的 $1/1837$ ，故原子质量主要集中在核上，电子的质量可以忽略不计。原子的相对质量的整数部分就等于质子相对质量（取整数）和中子相对质量（取整数）之和，这个数值叫做质量数，用符号 A 表示。显然，质量数等于原子所含质子数与中子数之和，即

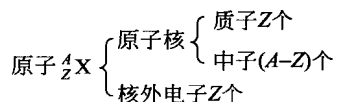
质量数 (A) = 质子数 (Z) + 中子数 (N)

若已知上述三个数值中的任意两个，就可以推算出另一个数值来。

例：已知硫原子的原子序数为 16，质量数为 32，则硫原子的中子数 (N)：

$$A - Z = 32 - 16 = 16$$

若以 ${}_Z^AX$ 代表原子的组成。元素符号为 X ，元素符号的左下角标记核电荷数，左上角标记质量数，则构成原子的粒子间的关系可表示如下：



2.1.1.2 原子核外电子的运动状态

原子是由原子核和核外电子组成的。在一般的化学反应中，原子核虽然也在不停地运动，但它并不发生变化，发生变化的只是核外电子。因此，只有了解原子核外电子的运动状态和分布规律，才能认识物质的微观世界及化学变化的本质。

汽车在公路上奔驰，人造卫星按一定轨道围绕地球旋转，都可以测定或根据一定的数据计算出它们在某时刻所在的位置，并描画出它们的运动轨迹。但是，核外电子是微观粒子，质量极小，它在原子核外极小的空间内作高速运动（接近光速）。因此，核外电子的运动没有上述宏观物体那样确定的轨道，我们不能测定或计算出它在某一时刻所在的位置，也不能描画它的运动轨迹。只能用统计的方法描述它在核外空间某区域出现机会的多少（数学上称为概率）。

(1) 电子云

电子是质量很小、体积极小且带有负电荷的微粒，它在原子核外直径约为 10^{-10} m 的空间作高速运动。这样小而且速度极高的微粒，它的运动规律与常见的宏观物体不同。电子在核外的运动，与人们常见的宏观物体的运动不同，没有确定的轨道，无法同时准确地测出电子在某一瞬间的位置和速度，便不能描绘出它们的运动轨迹。但是采用统计的方法，即对一个电子多次的行为或许多电子的一次行为进行总的研究，可以统计出电子在核外空间某区域出现机会的多少。这个机会数学上称为概率。电子在核外空间各区域出现的概率可能是不同的，但却是有规律的，这个规律为统计规律。

为了便于理解，我们用假想的给氢原子照相的比喻来说明。氢原子核外仅有一个电子，为了在一瞬间找到电子在氢原子核外的确定位置，我们设想有一架特殊的照相机，可以用它来给氢原子照相，记录下氢原子核外一个电子在不同瞬间所处的位置。然后将照片叠印，叠印张数越多，就越能使人形成一团“电子云雾”笼罩原子核的印象，这种图像被形象地称为“电子云”。电子云图像中，小黑点较密集的地方表示电子在该空间单位体积内出现的概率大，小黑点较稀疏的地方表示电子在该空间单位体积内出现的概率小。图 2-1 就是在通常状况下氢原子电子云的示意图，从图中可见，氢原子核外的电子云呈球形对称，在离核越近处单位体积的空

间中电子出现的机会越多,在离核越远处单位体积的空间中电子出现的机会越小。

必须明确,电子云中的许许多多小黑点决不表明核外有许许多多的电子,它只是形象表明氢原子仅有的一个电子在核外空间出现的统计情况。

也就是说氢原子核外只有一个电子,对于这个电子的运动,其瞬间的空间位置是毫无规律的,但如用统计的方法把该电子在核外空间的成千上万的瞬间位置叠加起来,即得如图 2-1 所示的图像。

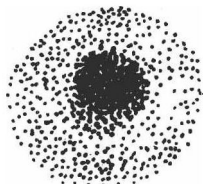


图 2-1 氢原子的电子云示意图

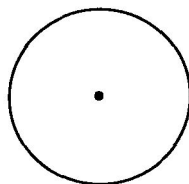


图 2-2 氢原子的电子云界面图

图 2-1 表明,电子经常在核外空间一个球形区域内出现,如一团带负电荷的云雾,笼罩在原子核的周围,所以人们就用一个形象化的语言称它为电子云。这团“电子云雾”呈球形对称,离核越近,密度越大;离核越远,密度越小。也就是说,离核越近,单位体积空间内电子出现的概率越大;离核越远,单位体积空间内电子出现的概率越小。空间某处单位体积内电子出现的概率称为概率密度。因此,电子云是电子在核外空间出现的概率密度,是用来描述核外电子运动状态的。

电子云的表示方法通常有两种,一种是电子云示意图,如图 2-1 所示。原子核位于中心,小黑点的疏密表示核外电子概率密度的大小,即电子在核外空间各处出现机会的多少。

电子云的另一种表示方法是电子云界面图,如图 2-2 所示。图中显示的是氢原子电子云界面的剖面图,它的界面是等密度面,即该面上每个点的电子云密度相等,界面以内电子出现的概率很大(90%以上),界面以外电子出现的概率很小(10%以下)。对于氢原子基态电子来说,电子云界面图为一个球面。

(2) 核外电子的运动状态

① 电子层。我们知道,随着原子核电荷数的增加,核外电子数目也增加。那么,在含有多个电子的原子中,这些电子在核外是怎样排布的呢?近代原子结构理论认为,在含有多个电子的原子中,电子的能量并不相同,能量低的,在离核近的区域运动;能量高的,在离核远的区域运动。电子能量由低到高,通常运动的区域离核由近到远,这些离核距离不等的电子运动区域,叫做电子层。把能量最低、离核最近的叫第一层(电子层的序数 $n=1$),能量稍高、离核稍远的叫第二层($n=2$),由里向外以此类推,叫第三($n=3$)、四($n=4$)、五($n=5$)、六($n=6$)、七($n=7$)层,也可依此用 K、L、M、N、O、P、Q 等符号来表示。这样,电子就可以看成是在能量不同的电子层上运动的。目前已知最复杂的原子,其电子层不超过七层。

电子层是决定电子能量高低的主要因素。电子层的编号有数字及字母两种表示方法,其对应关系以及各层电子的能量变化如下:

电子层序数 n	1	2	3	4	5	6	7	...
对应符号	K	L	M	N	O	P	Q	...

电子的能量 电子离核由近到远,电子的能量由低到高。

如 $n=1$,表示第一电子层,即 K 层; $n=2$,表示第二电子层,即 L 层,以此类推。 n 值越大,在该层的电子离核越远,该层电子所具有的能量就越高。

② 电子亚层。在多电子原子中,同一电子层上电子的能量还有微小的差别,且电子云的

形状也不相同, 由于这个差别, 一个电子层又可分为一个或几个电子亚层, 这些电子亚层通常用 s、p、d、f 等符号表示。第一电子层即 K 层只含有一个亚层, 即 s 亚层; 第二电子层即 L 层含有两个亚层, 即 s 亚层和 p 亚层; 第三电子层 (即 M 层) 含有三个亚层, 即 s、p 和 d 亚层; 第四电子层即 N 层含有四个亚层, 即 s、p、d 和 f 亚层。在 1~4 四个电子层中, 电子亚层的个数等于电子层的序数。

不同电子亚层的电子云形状不同。s 亚层的电子云是以原子核为中心的球体, 如图 2-3 所示。p 亚层的电子云呈无柄哑铃形, 如图 2-4 所示。d 亚层和 f 亚层电子云的形状比较复杂, 在此不作介绍。

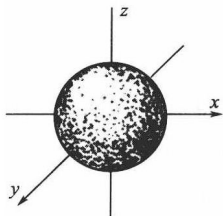


图 2-3 s 电子云示意图

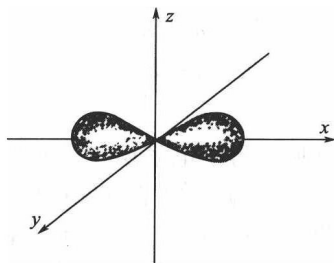


图 2-4 p 电子云示意图

同一电子层中, 不同亚层的能量是按 s、p、d、f 的顺序递增的。为了说明电子在核外所处的电子层和亚层, 以及它的能量的高低和电子云的形状, 通常将电子层的顺序号 n 标在亚层符号的前面。例如: 处于 K 层的 s 亚层上的电子标为 1s; 处于 L 层的 s 亚层和 p 亚层的电子标为 2s 和 2p; 处于 M 层的 d 亚层的电子标为 3d; 处于 N 层的 f 亚层的电子标为 4f。不同电子层上具有相同电子云形状的电子, 其能量关系为: $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$; 同一电子层而不同亚层的电子, 其能量关系为: $E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$ 。由于原子中各亚层能量有高有低, 好像阶梯一样一级一级的, 所以又称为原子的能级。上述 1s、2p、3d 等都是原子的能级。

③ 电子云的伸展方向。电子云不仅有确定的形状, 而且在空间有一定的伸展方向。s 电子云是球形对称的, 在空间各个方向上出现的概率都一样, 所以没有方向性。p 电子云在空间可沿 x、y、z 轴 3 个方向伸展, 见图 2-5, 而 f 电子云则有 7 个伸展方向。

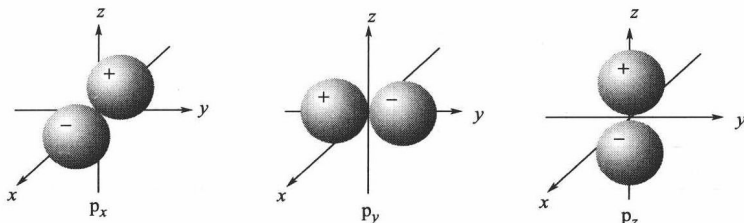
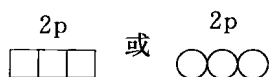


图 2-5 p 电子云的 3 个伸展方向

核外电子运动状态可用一个特殊函数描述。这个函数值随着空间点坐标的改变而改变, 它的绝对值的平方就为该点的概率密度 (电子云密度), 这个函数叫轨函或轨道。因其所描述的事物是在原子内部, 所以称为原子轨道。原子轨道中的轨道一词与通常的轨道含义有所不同。

原子轨道由电子层、电子亚层和电子云的伸展方向 3 个方面加以描述, 必须同时指出电子层、电子亚层和电子云的伸展方向才能描述一个确定的轨道。显然, 各个电子亚层可能有的最多轨道数由该亚层电子云的伸展方向的个数决定, 即 s、p、d、f 电子亚层分别有 1、3、5、7 个轨道。

如果用方框口或圆圈。表示一个轨道，则各亚层上的轨道可用轨道表示式来表示。比如 2p 亚层有 3 个轨道，它们可表示为



各个电子层可能有的最多轨道数为

电子层 (n)	电子亚层	轨道数
K ($n=1$)	1s	$1=1^2$
L ($n=2$)	2s 2p	$1+3=4=2^2$
M ($n=3$)	3s 3p 3d	$1+3+5=9=3^2$
N ($n=4$)	4s 4p 4d 4f	$1+3+5+7=16=4^2$
	n	n^2

由此可见，每个电子层可能有的最多轨道数是电子层序数的平方，即 n^2 ($n \leq 4$)。

④ 电子的自旋。电子不仅在核外空间高速绕核运动，而且还在做着自旋运动。电子的自旋状态有两种。通常用“ $\uparrow$ ”和“ $\downarrow$ ”表示两种不同的自旋状态。

综上所述，电子在核外空间的运动状态必须由电子层、电子亚层（即电子云的形状）、电子云的伸展方向以及电子的自旋 4 个方面共同决定。

2.1.2 原子核外电子的排布

电子在原子核外的排布不是随意的，电子的排布遵循以下三条规律。

(1) 泡利不相容原理

在同一个原子中有没有运动状态完全相同的两个电子存在呢？科学实验证明：在同一个原子中，不可能有运动状态完全相同的电子存在，这就是泡利不相容原理。也就是说，如果两个电子处于同一轨道，那么，这两个电子的自旋状态必定不同。因此，每一个轨道中只能容纳自旋状态不同的两个电子。由此，可以推断出：各电子层可能容纳的最多电子数应是 $2n^2$ ($n \leq 4$)。表 2-2 列出了 1~4 电子层可容纳的最多电子数。

表 2-2 1~4 电子层可容纳的最多电子数

电子层 n	K $n=1$	L $n=2$		M $n=3$			N $n=4$			
电子亚层	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
亚层中的轨道数	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7
亚层中的电子数	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
表示符号	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴
电子层可容纳电子的最大数目	2	8		18			32			

(2) 能量最低原理

轨道能量高低不同，核外电子怎样依次排布呢？实验证明：核外电子总是尽先占据能量最低的轨道，然后再依次进入能量较高的轨道，这个规律称为能量最低原理。

原子中电子所处轨道的能量 (E) 的高低主要由电子层 n 决定。 n 越大，能量越高。不同电子层的同类型亚层的能量，按电子层序数递增，如 $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$ 。

在多电子原子中，轨道的能量也与电子亚层有关。在同一电子层中，各亚层能量按 s、p、d、f 的顺序递增，如 $E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$ 。

在多电子原子中，由于各电子间存在着较强的相互作用，造成某些电子层序数较大的亚层能级反而低于某些电子层序数较小的亚层能级现象。例如 $E_{4s} < E_{3d}$ ， $E_{5s} < E_{4d}$ ， $E_{6s} < E_{4f} < E_{5d}$ 等。此种现象称为能级交错。

按照上述经验, 将这些能量不同的轨道按能量高低的顺序排列起来, 如图 2-6 所示。图中每一个方框表示一个轨道, 方框的位置越低, 表示能量越低。方框位置越高, 表示能量越高。图中按轨道能量高低, 将邻近的能级用虚线方框分为 7 个能级组, 每个能级组内各亚层轨道间的能量差别较小, 而相邻能级组间的能量差别则较大。这些能级组是元素长式周期表划分周期的基础。

根据多电子原子的近似能级图来排列核外电子, 其排布还是呈现一定规律的, 其规律如图 2-7 所示。

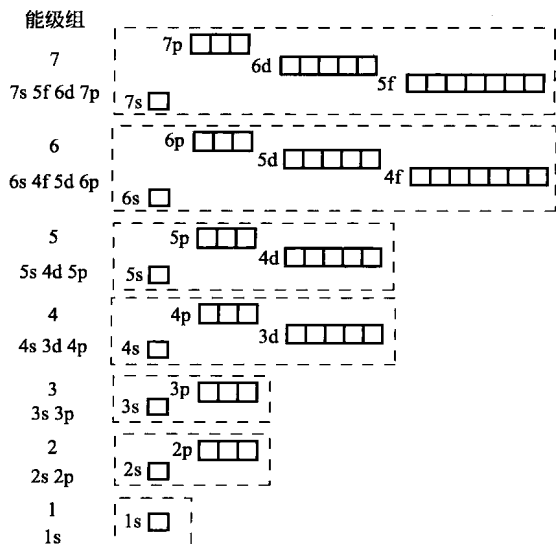


图 2-6 多电子原子的近似能级图

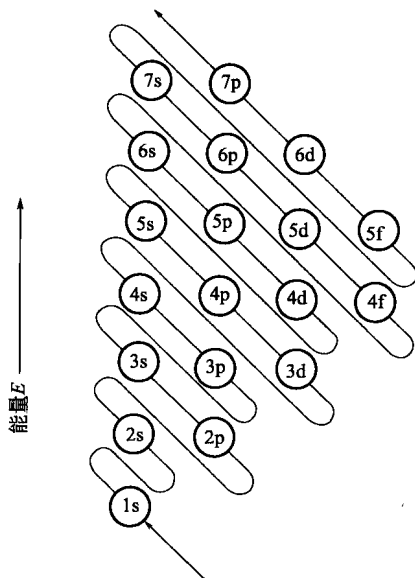


图 2-7 电子填入轨道辅助记忆图

(3) 洪德规则

根据上述的泡利不相容原理和能量最低原理, 是否即可根据原子序数来推断出原子的核外电子排布呢?

以碳、氮为例。

原子序数为 6 的碳元素, 核外有 6 个电子, 首先在 1s 轨道上排布 2 个自旋方向相反的电子, 然后另 2 个则以相似状态填充在能量较高的 2s 轨道上, 剩下的 2 个电子应排布在 2p 亚层轨道上。由于 2p 亚层有三个能量相同的轨道 p_x 、 p_y 、 p_z , 这些具有相等能量的轨道又叫等价轨道。那么, 这两个电子是以自旋方向相反的方式占据一个 2p 轨道, 还是分占两个 2p 轨道? 如果分占两个轨道, 其自旋状态又如何?

对此, 德国科学家洪德 (F. Hund) 从大量的事实中总结出一条规则: 电子排布到能量相同的等价轨道时, 将尽可能分占不同的轨道, 且自旋状态相同, 以使整个原子的能量最低, 这个原则称为洪德规则。

因此, 碳原子的两个 2p 电子分占在两个 p 轨道上, 且自旋状态相同。同理, 原子序数为 7 的氮元素, 它的 3 个 2p 电子分占在三个 p 轨道上。它们的轨道表示式和电子排布式如表 2-3 所示。

表中电子排布式中右上角的数字表示该轨道中电子的数目, 如 $1s^2$ 表示在 1s 轨道上有 2 个电子。

根据泡利不相容原理、最低能量原理和洪德规则, 按照多电子原子的近似能级图, 可将核电荷数为 1~36 的元素原子的核外电子的排布较顺利地完, 如表 2-4 所示。

表 2-3 碳、氮原子的电子排布

元素符号	轨道表示式	电子排布式
C	$1s \quad 2s \quad 2p$ 	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	$1s \quad 2s \quad 2p$ 	$1s^2 2s^2 2p^3$

表 2-4 核电荷数为 1~36 的元素原子的核外电子排布

周期	原子 序数	元 素 符 号	元素 名称	电 子 层						
				K	L	M	N	O	P	Q
				1s	2s2p	3s3p3d	4s4p4d4f	5s5p5d5f	6s6p6d	7s
1	1	H	氢	1						
	2	He	氦	2						
2	3	Li	锂	2	1					
	4	Be	铍	2	2					
	5	B	硼	2	2 1					
	6	C	碳	2	2 2					
	7	N	氮	2	2 3					
	8	O	氧	2	2 4					
	9	F	氟	2	2 5					
	10	Ne	氖	2	2 6					
3	11	Na	钠	2	2 6	1				
	12	Mg	镁	2	2 6	2				
	13	Al	铝	2	2 6	2 1				
	14	Si	硅	2	2 6	2 2				
	15	P	磷	2	2 6	2 3				
	16	S	硫	2	2 6	2 4				
	17	Cl	氯	2	2 6	2 5				
	18	Ar	氩	2	2 6	2 6				
4	19	K	钾	2	2 6	2 6	1			
	20	Ca	钙	2	2 6	2 6	2			
	21	Sc	钪	2	2 6	2 6 1	2			
	22	Ti	钛	2	2 6	2 6 2	2			
	23	V	钒	2	2 6	2 6 3	2			
	24	Cr	铬	2	2 6	2 6 5	1			
	25	Mn	锰	2	2 6	2 6 5	2			
	26	Fe	铁	2	2 6	2 6 6	2			
	27	Co	钴	2	2 6	2 6 7	2			
	28	Ni	镍	2	2 6	2 6 8	2			
	29	Cu	铜	2	2 6	2 6 10	1			
	30	Zn	锌	2	2 6	2 6 10	2			
	31	Ga	镓	2	2 6	2 6 10	2 1			
	32	Ge	锗	2	2 6	2 6 10	2 2			
	33	As	砷	2	2 6	2 6 10	2 3			
	34	Se	硒	2	2 6	2 6 10	2 4			
	35	Br	溴	2	2 6	2 6 10	2 5			
	36	Kr	氪	2	2 6	2 6 10	2 6			