

# 绪 论

化学是在原子、分子层次上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的一门科学。它涉及存在于自然界的物质，以及由化学家创造的新物质；它涉及自然界的变化，还有那些由化学家发明创造的新变化。茫茫宇宙中浩瀚的物质世界，在化学家看来不过是千百万种化合物的存在与组合，而且是由为数不多的几十种常见元素所组成。它们之间的差别仅在于元素的种类、原子的数目和原子构建成分子（或晶体等）时的方式。

火的发明是人类第一次伟大的化学实践。在古代，人类利用火这个强大的自然力，逐渐掌握了制陶、金属冶炼、制造瓷器与玻璃、染色、酿造等实用化学工艺。在公元前大约 3 600 年的青铜时代，人类已能够通过将铜和锡一起加热来制造青铜合金，这种合金比铜或锡都硬，因而成为制造劳动工具和武器的主要材料。公元前 1400 年，古埃及人通过把一些天然矿物共同加热来制造玻璃。我国古代的炼金术、炼丹术则被称为近代化学的先驱。公元 8 世纪末，我国炼金术通过与海外通商传到波斯，再传入欧洲。炼金家们为用一般的化学方法来实现金属的嬗变进行了长期而艰苦卓绝的努力，这些探索虽然都以失败而告终，但毕竟为化学的发展探索了前进的方向，并因此而发明了许多原始的化学仪器、技术和方法，取得了不少经验和教训。

17 世纪的文艺复兴迎来了自然科学的解放和繁荣，炼金术开始向实用的医药化学和工艺化学方面发展，化学从此成为一门真正独立的科学。17 世纪中叶以后，中欧和西欧国家的金属冶炼、制造陶瓷和玻璃、酿造、染色、药物以及酸碱盐等化学物质的生产已初具规模，化学在实践方面取得了很大进步。在对化学现象的理论阐述方面，出现了种种关于燃烧的学说，其中最著名的就是斯塔耳（1660—1734）的燃素学说。该学说认为火是由无数细小而活泼的微粒即燃素构成的物质实体，一切可燃物质中都含有燃素，任何与燃烧有关的化学变化都是物质吸收或释放燃素的过程。从 17 世纪末到 18 世纪末，简单而又荒唐的燃素学说统治了化学界近 100 年。

1777年，法国化学家拉瓦锡(1743—1794)在利用定量分析进行大量燃烧实验的基础上，提出了科学的燃烧学说即氧学说。其主要论点是：物质燃烧时都放出光和热；物质只有在氧存在时才能燃烧；空气由两种成分组成，物质在空气中燃烧时吸收了其中的氧，其增加的重量正好等于所吸收氧的重量；非金属燃烧后通常变为酸，金属煅烧后生成的锻灰是金属氧化物。

拉瓦锡以大量无可争辩的实验事实，推翻了长期统治化学界的燃素说，开创了近代化学的新体系，这是化学史上的一场革命，为此拉瓦锡赢得了“近代化学之父”的美誉。

拉瓦锡化学革命以后，化学开始从以收集材料为特征的定性描述阶段逐渐过渡到以整理材料、寻找化学变化规律为特征的理论概括阶段。定量分析方法的广泛使用，使化学家搞清了许多物质的组成和反应中各物质间量的关系，进而归纳出了化学中的一些基本规律。1803年，道尔顿(1766—1844)创立了近代科学原子论，经补充分子假说后，在1840年发展成为原子-分子论。1868年，门捷列夫(1834—1907)发现了元素周期律。这几项重要工作都是化学发展史上的重要里程碑。

到了20世纪，人类对物质需求的日益增加以及科学技术的迅猛发展，极大地推动了化学学科的发展，化学不仅形成了完整的理论体系，而且在实践方面为人类文明作出了巨大贡献。

在理论方面，著名化学家 Pauling 创立了价键学说和杂化轨道理论，为揭示化学键的本质和用化学键理论阐明物质结构作出了重大贡献，他为此而获得了1954年诺贝尔化学奖。化学键和量子化学理论的发展足足用了半个世纪的时间，才让化学家由浅入深地认识到分子的本质及其相互作用的基本原理，从而进入分子理性设计的高层次领域，创造出新的功能分子(如药物、材料分子等)。这是20世纪化学基础研究的一个重大突破。

放射性和铀裂变是20世纪初至中叶化学界另一项具有里程碑意义的重大发现。在此领域，先后有6项成果获得了诺贝尔化学或物理学奖。这些成就为人类和平利用原子能作出了巨大贡献。

20世纪也是合成化学迅速发展的时代，许多新技术被用于无机和有机化合物的合成(如超低温合成、高温合成、高压合成、电解合成、光合成、声合成、微波合成、等离子体合成等)，无数的新反应、新合成方法涌现出来，这使几乎所有已知的小分子天然化合物以及化学家感兴趣的非天然化合物都能够通过

化学合成的方法来获得。塑料、合成橡胶和合成纤维三大合成材料的出现是20世纪人类文明的重要标志。在人类目前已拥有的1900多万种化合物中，绝大多数是化学家合成的，正如诺贝尔化学奖获得者 Woodward 所说：化学家在旧的自然界旁又建起了一个新的自然界。合成化学为满足人类对物质的需求作出了重要贡献。

20世纪生命化学的崛起给古老的生物学注入了新的活力，人们在分子水平上为破解生命的奥秘打开了一个又一个通道。从20世纪初开始的生物小分子（如糖、血红素、叶绿素、维生素等）到后来的生物大分子（碳水化合物、蛋白质、核酸）的化学研究，先后有28项成果获得诺贝尔化学奖。特别是1953年，Watson 和 Crick 提出的 DNA 分子双螺旋结构模型，对于生命科学具有划时代的贡献，它为分子生物学和生物工程的发展奠定了基础，为整个生命科学带来了一场深刻的革命。在研究生命现象的领域里，化学不仅提供了技术和方法，而且还提供了理论。

利用药物治疗疾病是人类文明的重要标志之一。1909年，德国化学家艾里希合成出了治疗梅毒的特效药物胍凡纳明。20世纪30年代以来，化学家先后创造出了抗菌素、抗病毒药物、抗肿瘤药物等各种类型临床有效的化学药物数千种（目前常用的就有300余种，而且这个数目还在快速增加），它使许多长期危害人类健康和生命的疾病得到控制，拯救了无数的生命。20世纪初，由于对分子结构和药理作用的深入研究，药物化学迅速发展，并成为化学学科的一个重要领域，为人类的健康作出了巨大贡献。

从19世纪的经典化学到20世纪的现代化学的飞跃，从本质上来说是从19世纪的道尔顿原子论、门捷列夫元素周期律等在原子的层次上认识和研究化学，进步到20世纪在分子的层次上认识和研究化学。这100年间化学基础研究中的重大突破性成果，可从历届诺贝尔化学奖获得者的重大贡献中获悉（见附表1）。

作为自然科学中的一门基础学科，化学是当代科学技术和人类物质文明迅猛发展的基础和动力，是一门中心的、实用的和创造性的科学。化学的中心地位在于它的核心知识已经应用于自然科学的方方面面，与其他学科相结合，构成了人类认识和改造自然的强大力量。化学与生物学结合产生了生物化学、分子生物学、化学生物学等一系列新的交叉学科。药学学科的药物化学就是从有机化学学科中独立出来的。材料化学、环境化学、能源化学、食品化学

等都是与化学密切相关的新兴交叉学科。

化学的重要地位还在于当代人类所面临的一系列重大挑战，如食品问题、健康与人口控制问题、环境与资源问题等的解决都离不开化学。化学家要创造新的化肥、杀虫剂和除草剂以使粮食增产，要研制新的药物来对付各种疾病，要开发更好的计划生育药品以控制人口快速增长。化学过程工业曾经对环境和生态造成了破坏，但要从根本上解决环境和生态问题还不得不依靠一个新的学科领域——绿色化学。

化学的主要任务是创造新物质，因此化学在改善人类生活方面是最有成效、最实用的学科之一。利用化学反应和过程来制造产品的化学过程工业（包括化学工业、精细化工、石油化工、制药工业、日用化工、橡胶工业、造纸工业、玻璃和建材工业、钢铁工业、纺织工业、皮革工业、饮食工业等）在发达国家中占有最大的份额。这个数字在美国超过 30%，而且还不包括诸如电子、汽车、农业等要用到化工产品的相关工业的产值。发达国家从事研究与开发的科技人员中，化学、化工专家占一半左右。世界发明专利中有 20% 与化学有关。

人类的衣、食、住、行、用无不与化学所掌握的成百种化学元素及其所组成的万千化合物和无数的制剂、材料有关。房子是用水泥、玻璃、油漆、密封胶等化学建材产品建造的，肥皂和牙膏是日用化学品，衣服是用合成纤维制成并由合成染料上色的。饮用水必须经过化学检验以保证质量，食品由用化肥和农药生产的粮食制成的。维生素和药物也是由化学家合成。汽车的金属部件和油漆显然是化学品，车厢内的装潢材料通常是特种塑料或经化学制剂处理过的皮革制品，汽车的轮胎多由合成橡胶制成，燃油和润滑油是含化学添加剂的石油化工产品，蓄电池是化学电源，尾气排放系统中用来降低污染的催化转化器装有用铂、铑和其他一些化学物质组成的催化剂，它可将汽车尾气中的氧化氮、一氧化碳和未燃尽的碳氢化合物转化成低毒害的物质。飞机需要用质轻量轻的铝合金来制造，而且需要特种塑料和特种燃油。书刊、报纸是用化学家所发明的油墨和经化学过程生产出的纸张印制而成的。摄影胶片是涂有感光化学品的塑料片，它们能被光所敏化，所以在曝光时和在用显影药剂冲洗时，会发生特定的化学反应。彩色电视机和电脑显示器的显象管是由玻璃和荧光材料制成的，这些材料在电子束轰击时可发出不同颜色的光。计算机用的磁盘、录音录像磁带和 VCD 光盘都是由特殊的信息存储材料制成的。甚至参加体育活动时穿的跑步鞋、溜冰鞋、运动服及乒乓球、羽毛球拍等用品也都离不

开现代合成材料和涂料。

化学是一门古老而又生机勃勃的科学。化学元素和化学物种是人类赖以生存的物质宝库。人类对物质的需求，不论在质量上还是在数量上，总是在不断发展的。而满足其需求的核心基础学科不仅现在是化学，而且将来仍然是化学。

# 第 1 章 化学科学的基石

## —— 元素、原子和分子

每当夏夜，仰望星空那闪烁的星斗、若隐若现的银河和美丽的流星，常常会使人产生无限的遐思和想像，宇宙是由什么组成的？人类居住的地球和自身又是由什么组成的？

丰富多彩的物质世界尽管其外表形形色色，变化无穷，但其内部是统一的，一切物质都含有相同的、最简单的组成部分或单元，那就是元素、原子和分子。它们是化学中最基本的概念。可以毫不夸张地说，如果不能正确地把握这三个概念，就很难迈进化学科学的大门。

### 1.1 元素的起源与合成

自古以来，人们就力求了解世界万物的起源。我国古代流传着许多美丽动人的神话，描述地球的起源和物质的来源。诸如盘古开天地、女娲补天、后羿射日、精卫填海等等。我国在公元前 4 世纪或更早诞生的阴阳五行学说，认为万物是由金、木、水、火、土这五种要素组合而成，并且五行是由阴、阳两气相互作用而结合。而古希腊的恩培多克勒 (Empedocles, 公元前 490—435) 提出了与“五行说”相似的“四元素说”，认为世界万物都是由“水、火、土、气”四种元素按不同比例组合而成，通过爱和憎两种成分（相当于中国的阴和阳）而互相结合或分离，从而引起物质的变化。亚里士多德 (Aristotle, 公元前 384—323 年) 继承了“四元素说”，但他认为还必须增加第五个元素，即“精英元素”，或称“第五原质”（意为无处不在的元素），而且“元素能按任何比例结合，构成各种各样的微粒，从而组成世间万物”。

“近代化学之父”拉瓦锡 (Lavoisier, 1743—1794) 通过大量科学实验，抓住了元素在化学反应中不能分解和转化的客观特征，首次给元素下了一个科学

的定义：

元素是用任何方法都不能再分解的简单物质。

他认为各种复杂的物质（化合物）都是由几种元素组成的，但绝不包含所有元素。近代科学元素学说的建立，结束了自古以来关于元素概念的混乱状态。元素学说以一种崭新的面貌进入了科学的殿堂，并牢牢地站稳了脚跟，成为现代化学理论的起点，完成了人类元素认识史上的一次质的飞跃。

### 1.1.1 宇宙大爆炸——元素的起源

对元素起源学说的科学探索始于 20 世纪初，可以说原子核科学的发展奠定了元素是在星际演化过程中由核合成反应形成的科学理论。

1896 年，贝克莱尔 (Becquerel) 发现了天然放射性。随后，居里夫妇 (Piere Curie & Marie Curie) 首次获得了天然放射性元素镭和钋。早期放射性元素的研究，证明了自然界中至少有一部分元素的寿命是有限的，如铀、钍等放射性元素都会变衰成铅。与此同时，对太阳和恒星的光谱学研究，定性地表明了它们的元素组成与地球相同，因此认为宇宙的化学组成是均匀的。在此基础上，1957 年由 Burbidge 夫妇、Fowler 和 Hoyle 共同提出了元素起源的现代理论 (B<sup>2</sup>FH 学说)，由于该理论是建立在大爆炸宇宙学的基础上，所以也称为大爆炸理论。

元素起源的宇宙大爆炸合成学说认为，宇宙之初，全部物质都是以中子的形式存在于温度和密度极高的“奇点”（这种“奇点”是如此的奇异，以致无法用现有的理论来描述它，有兴趣的读者可参阅有关宇宙论的专著）之中的。大爆炸时，中子蜕变为质子和电子，这种由中子、质子和电子组成的原始物质被称为“太素”(Yelm)。随后，宇宙开始膨胀并变冷，当原始宇宙温度下降到  $10^9 \sim 10^{10}$  开 (尔文) 时 原始物质开始结合成氦和氫 (当然绝大部分还是氢) 这是原始的星际物质。

根据 B<sup>2</sup>FH 理论，原始的星际物质靠引力收缩成一些团块——原始恒星，同时内部温度逐渐升高，当恒星内部温度升到  $7 \times 10^6$  开以上时，氢的核聚变开始，核反应的辐射膨胀与恒星的引力收缩相抵消，恒星发光并进入相对稳定状态，这时恒星内部的核聚变有质子—质子循环和碳—氮循环两种。这是恒星氢燃烧阶段，一般可稳定进行 100 万 ~ 100 亿年。太阳已存在了约 46 亿

年，估计还将继续 50 亿年。这一阶段，在恒星核心生成氦，同时还有一些碳、氮、氧等元素的形成。

当恒星核心的氢全部转化为氦（约占恒星总质量 10% ~ 15%）时核反应停止，引力收缩占优势，结果使核心温度上升，恒星外壳膨胀，变成红巨星。当核心温度升高到  $10^8$  开，密度也骤增，开始了新的核反应——氦燃烧。这时恒星变成脉动变星（这类恒星有像脉搏一样的有规律的膨胀和收缩）。氦燃烧主要是三个氦原子核结合成碳核的聚变反应，然后再生成氧。

如果恒星足够大，那么还将继续收缩升温，发生碳和氧燃烧（聚变）过程，生成硅、钙等元素；更进一步的则是硅燃烧（又名  $\alpha$  过程），其核反应机理是硅核裂解生成高能  $\alpha$  粒子， $\alpha$  粒子又与别的核结合生成铁族元素。当恒星演化到这个阶段，核心的温度可以增高到  $4 \times 10^9$  开，这就使核达到统计平均状态，生成元素周期表上铁附近的多种元素。这个过程是  $\epsilon$  过程（平衡过程），结果是生成铁质核心。到这时，恒星就进入风烛残年了。

据  $B^2FH$  理论，比镍更重的元素不能靠聚变反应生成，而是由一些重元素核在恒星中连续俘获中子而形成的。在大质量恒星（质量达到 8~20 个太阳质量）演化的末期，核心温度可以高达  $4 \times 10^9$  开，铁会转变为氦和中子并大量吸热，使核心处于爆缩状态，随之是超新星爆发。这时强密度中子流会陆续击入元素核中生成铀、钍，甚至超铀元素和超重元素。

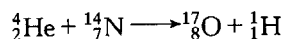
### 1.1.2 点石成金——人造元素的合成

有这么一个神话，说有一位国王，虽然已经从老百姓那里搜刮了许多黄金，可是他的心仍像无底洞似的，永远填不满。他贪得无厌地想得到更多的黄金，于是向神仙祈求，结果神仙给了他一个“点金石”的手指头。他用这个手指头摸什么东西，什么东西就变成黄金。他高兴极了，王宫里到处金灿灿的。这时，他心爱的小女儿朝他跑来，他兴高采烈地抱起女儿。谁知那“点石成金”的手指头一碰到女儿，女儿就变成了金人一动也不动了。直到这时，国王才明白，他虽然变成了世界上最富有的人，但也同时也变成了世界上最孤寂的人！

当然，世界上并不存在什么“点石成金”的手指头。可是，自古以来，不论中外，许许多多的人都在寻找“点金石”（或叫“哲人石”）做着“点石成金”的美梦，有人还在探索种种“点石成金”的方法。然而，现代科学家真正实现了古人

“点石成金”的梦想，这就是人造元素的合成。

1919年，英国科学家卢瑟福（Rutherford）发现，用 $\alpha$ 粒子（氦核 ${}^4_2\text{He}$ ）轰击氮时，氮原子核变成了氧原子核，同时放出高速质子（ ${}^1_1\text{H}$ ），第一次实现了人工核反应，反应式如下：



这是一件非常了不起的大事，把一种元素转变成另一种元素，不仅实现了古人的梦想，同时也加深了人们对元素本质的认识。在此之后，人们不但寻找自然界存在的元素，而且设法合成自然界所不存在的新元素——人造元素。

1934年，劳伦斯（Lawrence）在回旋加速器中，用含有1个质子的氘原子核（ ${}^2_1\text{H}$ ）轰击42号元素——钼，结果得到了43号新元素——锝。这是当时第一个未在自然界发现的人造新元素，后来人们从铀的裂变产物中发现了极微量的锝。用同样的方法，科学家合成了一个又一个人造元素，填充着元素周期表。到目前为止，得到世界各国科学家公认的元素已达111种。

1999年7月，从美国传出了一个震动科学界的消息：美国劳伦斯-利弗莫尔国家实验所的一个俄美联合科研小组成功合成了第114号元素，并设法使它存在了整整30秒！此外他们还声称合成了3个第118号元素的原子，每个原子的原子核中带有118个质子和175个中子。这个新合成的超重元素几乎在顷刻之间衰变成了本身也存在不了多久的第116号元素。不过，就是这短暂的瞬间，使它们成为迄今在地球上存在过的绝无仅有的3个新原子。

他们的研究成果，还有待于世界各国科学家的验证。如果得到证实，那么，人类对化学元素的认识又将向前跨进了一大步。

## 1.2 原子论演化的历程

原子说和元素说的历史虽然同样悠久，但自公元前5世纪以来的两千多年间，它们却始终互相隔离，以至于人们对原子的认识一直含混不清。直到1807年道尔顿（J. Dalton）创立了原子论，才掀开了人类对物质本质认识的新篇章。

### 1.2.1 近代原子论的创立与发展

拉瓦锡化学革命以后，人类不仅揭示了燃烧之谜，建立了科学的元素说，而且在思想方法和研究方法上也发生了根本性的变革，这给化学的迅猛发展注入了新的活力。化学开始从以收集材料为特征的定性描述阶段，逐渐过渡到以整理材料、寻找化学变化规律为特征的理论概括阶段。定量分析方法的广泛应用，使化学家搞清了很多物质的组成和反应中各物质之间量的关系，进而陆续归纳出了一些基本的实验规律，如质量守恒定律、当量定律、定组成定律、气体分压定律等。这些规律的建立促使化学家进一步思考：为什么在化学反应中，物质的种类和性质都发生了变化，而反应前后物质的重量却不改变？为什么化合物形成时反应物间总是严格按照一定的比例，而且各种物质的组成严格不变？是否由于反应前后存在着等量不变的微粒？为了揭示这些定律的内在本质和联系，必须用一种新的化学理论给予统一解释。

1807年，英国化学家道尔顿提出了原子论，其基本要点是：

元素由非常微小、的、看不见的、不可再分割的原子组成；原子既不能创造，不能毁灭，也不能转变，所以在一切化学反应中都保持自己原有的性质；同一种元素的原子的形状、质量及性质相同，而不同元素的原子的形状、质量及性质则各不相同，原子的质量（而不是形状）是元素最基本的特征；不同元素的原子以简单的数目比例相结合，形成化合物。化合物的原子称为复杂原子，它的质量为所含各种元素原子质量之总和。同种化合物的复杂原子，其性质和质量也必然相同。

同时，道尔顿以氢的原子质量为 1 作标准，发表了包括 20 种元素的相对原子量表，还设计了一套符号来表示简单原子和复杂原子。

道尔顿的原子论为近代科学原子论的创立构建了新的框架，是继拉瓦锡化学革命之后，化学发展史中又一座光辉灿烂的里程碑。它结束了元素说与原子说旷日持久的隔离状态，第一次把它们融合为一个统一的理论体系。

19 世纪末，放射性、电子以及 X 射线的发现，向道尔顿“原子不可再分”的思想提出了挑战。1903 年，英国著名的物理学家卢瑟福（Rutherford）和化学家索迪（Soddy）合作研究了铀、钍和镭等元素的放射性现象，发现了镭发出的  $\alpha$  射线（后来发现  $\alpha$  粒子就是带正电的氦离子）、 $\beta$  射线和  $\gamma$  射线，并发现镭放

射出  $\alpha$  粒子后，变成了另一种元素氦。于是，他们大胆地提出了具有革命意义的元素蜕变理论——放射性的产生是由于原子本身分裂而变成另外一种元素引起的，从而彻底推翻了道尔顿原子学说中关于元素和原子是不可分割和不可转化的观念。

那么，一种元素是怎样变成另一种元素的呢？1911年，卢瑟福在进行了著名的  $\alpha$  粒子散射实验后，提出了“行星式”的原子结构模型：在原子的中心有一个带正电荷的核，它的质量几乎等于原子的全部质量，电子在它的周围沿着不同的轨道运转，就像行星环绕太阳运转一样。由于电子在运转时产生的离心力和原子核对电子的吸引力达到平衡，因此电子能够与原子核保持一定的距离，正像行星和太阳保持一定的距离一样。原子越重，正电荷越大，电子数也越多。

这一模型对于认识原子结构有着十分重要的意义，它第一次打开了原子世界的神秘大门。卢瑟福由于在放射性元素和原子结构方面的研究中所作出的卓越贡献荣获了1908年的诺贝尔化学奖。在发表授奖演说时，卢瑟福幽默地说：“我一生中经历过各种不同的变化，但最快的变化要算这一次了——竟从一个物理学家一下子变成了化学家。”正是在这两个学科互相渗透的交叉点上，物理学和化学碰撞出创造性的火花，开辟出了更加广阔的研究领域。

在行星式原子模型的基础上，1913年，玻尔(Bohr)将当时物理学上的量子理论、光子学说等重大成果应用于原子结构的研究，提出了新的原子结构模型——玻尔模型，其要点为：

原子核外的电子只能在某些特定的轨道上运转，这些轨道应该符合量子论推导出来的量子化条件；这些符合量子化条件的轨道称为稳定轨道，它具有固定的能量；电子在稳定轨道上运动时，并不放出能量，电子在离核越远的轨道上运动，能量越大。

玻尔理论成功地解释了原子的发光现象及氢原子光谱的规律性，但因无法解释这种光谱的精细结构，也不能解释多电子原子、分子或固体的光谱，因而仍然是不完善的。

## 1.2.2 现代原子结构理论

20世纪20~30年代，伴随着质子、中子等一系列重大的发现，人们对原

子的组成有了新的认识：

原子是由电子、质子和中子三种基本粒子组成的，其中质子和中子靠核力组成原子核，核靠静电引力将电子束缚在核外的一定空间中运动。在一个中性原子中：

$$\text{核内质子数} = \text{核电荷数} = \text{核外电子数} = \text{原子序数}$$

原子结构的现代研究发现，核外电子的运动与宏观物体运动有着完全不同的特征和规律。电子和光一样，除有粒子性外还具有波动性（即波粒二象性）。因此，电子不会有确定的轨道。那么怎样来描述电子等微粒的运动状态呢？1926年，奥地利物理学家薛定谔（Schrödinger）建立了著名的微观粒子的波动方程——薛定谔波动方程：

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

式中  $\psi$  为波函数； $E$  是总能量，等于势能与动能之和； $V$  是势能； $m$  是电子的质量； $h$  是普朗克常数； $x$ 、 $y$  和  $z$  是空间坐标。

这个偏微分方程的数学解很多，但从物理意义上看，这些数学解不一定是合理的。为了得到电子运动状态合理的解，必须引用只能取某些整数值的三个参数——量子数。这三个量子数可取的数值及它们的关系如下：

$$\text{主量子数 } n = 1, 2, 3, 4,$$

$$\text{角量子数 } l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

$$\text{磁量子数 } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

每一组特定的  $n$ 、 $l$ 、 $m$  得出一个相应的波函数  $\psi_{n,l,m}$ ，它表示了原子中核外电子的一种运动状态，习惯上称为原子轨道。还有一个量子数即自旋量子数  $m_s$  ( $m_s = \pm 1/2$ ) 是根据后来的理论和实验的要求引入的。因为电子在核外运动时，除绕核作高速运动之外，还有自身的旋转运动（通常用  $\uparrow$  和  $\downarrow$  表示自旋方向相反的两种运动状态）。有了这样四个量子数，就可以确定电子在原子核外的运动状态了。

薛定谔方程解决了电子在原子核外可能存在的各种运动状态的问题，那么，原子中的电子是如何分配在这些运动状态（原子轨道）中，即电子在原子核外是怎样排布的呢？

20世纪30年代，著名化学家 Pauling 根据光谱实验的结果，提出了多电子原子中原子轨道的近似能级组（如表 1.1 所示）。表中的能级顺序表示价电

子层填入电子时对应的各能级的能量。能量相近的能级划为一组，称为能级组。通常分为七个能级组（相对应于元素周期表中的七个周期），依 1, 2, 3, ... 能级组的顺序，能量逐渐增加。能级组之间的原子轨道能量差较大，而能级组内各原子轨道能级间的能量差较小。

表 1.1 原子轨道近似能级组与元素周期表的关系

电子层	能级组	周期数
1s	第一能级组	第一周期
2s, 2p	第二能级组	第二周期
3s, 3p	第三能级组	第三周期
4s, 3d, 4p	第四能级组	第四周期
5s, 4d, 5p	第五能级组	第五周期
6s, 4f, 5d, 6p	第六能级组	第六周期
7s, 5f, 6d, 7p	第七能级组	第七周期

此后，人们根据对光谱实验结果和元素周期系的分析，归纳出电子在原子核外排布的三条原则，即泡利不相容原理、能量最低原理和洪特规则。根据这三条原则，就可以确定各元素的基态原子的电子排布情况。

电子在核外的排布情况，通常称为电子层构型（或电子层结构），简称电子构型。化学上表示原子的电子层构型通常有两种方法：一种是轨道表示式，是用一个小框格代表一个原子轨道，在框格下注明该轨道的能级，框格内用向上（↑）和向下（↓）的箭头表示电子的自旋状态，这种方法形象而直观。例如氮原子的电子层结构可表示为图 1.1。另一种简明的方法是电子排布式。它是在亚层（能级）符号的右上角用数字注明所排列的电子数。例如氮原子的电子层结构可表示为  $1s^2 2s^2 2p^3$ 。

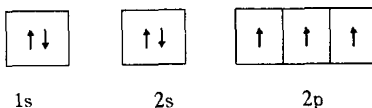


图 1.1 氮原子的电子层结构示意图

## 1.3 化学元素的指南针——元素周期表

道尔顿近代原子论的确立，使化学家对元素的概念有了更科学的认识。通过实验手段，人们搞清了许多化合物的组成，发现了一大批新的元素，积累了大量关于元素及其化合物的感性材料。但这些材料庞杂零乱，必须加以归纳整理。同时，化学家也在思考：地球上到底有多少种元素？如何去寻找新元素？如何把众多的元素按照化学性质进行分类整理？时代向化学家提出了发展新理论的要求。

### 1.3.1 元素周期律的发现

19世纪60年代，化学家已经发现了60多种元素，并积累了这些元素的原子量数据，为寻找元素间的内在联系创造了必要条件。俄国著名化学家门捷列夫(Mendeleev)和德国化学家迈耶尔(Meyer)等分别根据原子量的大小，将元素进行分类排队，发现元素性质随原子量的递增呈明显的周期性变化的规律。1868年，门捷列夫经过多年艰苦探索，发现了自然界中一个极其重要的规律——元素周期律。这个规律的发现是继原子-分子论之后，近代化学史上的又一座光辉夺目的里程碑，它所蕴藏的丰富和深刻的内涵，对以后整个化学和自然科学的发展都具有普遍的指导意义。1869年，门捷列夫提出第一张元素周期表(如表1.2)，根据周期律修正了铟(In)、铀(U)、钍(Th)、铯(Cs)等9种元素的原子量；他还预言了三种新元素及其特性，并暂取名为类铝、类硼、类硅，这就是1871年发现的镓(Ga)、1880年发现的钪(Sc)和1886年发现的锗(Ge)。这些新元素的原子量、密度和物理化学性质都与门捷列夫的预言惊人地相符，周期律的正确性由此得到了举世公认。

表 1.2 门捷列夫第一张元素周期表 (1869)

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104.4	Pt = 197.4
			Fe = 56	Ru = 104.4	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pd = 106.6	Os = 199
H = 1			Cu = 63.4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9.4	Mg = 24	Zn = 65.2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27	? = 68	U = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79.4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35.5	Br = 80	I = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85.4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87.6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		? Er = 56	La = 94		
		? Yt = 60	Di = 95		
		? In = 75.6	Th = 118?		

### 1.3.2 现代元素周期表的内涵

直到 20 世纪 30 年代量子力学的发展及弄清了各元素的核外电子排布之后，人们才认识到元素在周期表中的位置取决于原子的核外电子构型，特别是与最外层电子的排布密切相关。本书末的附表 2 是目前常用的周期表，其中注明了外层电子结构，虽然形式与当年门捷列夫的周期表有所不同，但关于周期、主族、副族等基本概念是一脉相承的。

现在已知的 111 种元素在周期表里各就各位，有条不紊，横向分为 7 个周期，纵向分为 18 列，其中 1~2 列、13~18 列（即 I A—VIII A）为主族元素，3~12 列（即 III B—II B）为副族元素。

由原子核外电子排布的规律可知，随着原子核电荷（即原子序数）的递增，最外层电子（即价电子）数目总是由  $s^1$  至  $s^2p^6$  重复变化，一个周期相应于一个

能级组，它所包含的元素数目恰好等于该能级组所能容纳的最多电子数目。

根据价电子构型的不同，周期表可分为 s, p, d, ds 和 f 五个区。s 区元素包括 I A 和 II A 族 (第 1~2 列)，价电子构型为  $ns^{1-2}$ ；p 区元素包括 III A—VIII A 族 (第 13~18 列)，价电子构型为  $ns^2np^{1-6}$ ；d 区元素包括 III B—VIII B 族 (第 3~10 列)，价电子构型为  $ns^{1-2}(n-1)d^{1-9}$ ，常称为过渡元素；ds 区元素包括 I B—II B 族 (第 11~12 列) 价电子构型为  $ns^{1-2}(n-1)d^{10}$ ；f 区元素包括镧系和锕系元素，价电子构型为  $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{0-2}ns^2$ ，这些元素本应插入主表相应位置中，只是为便于按正常篇幅安排，才将它们取出放在周期表下方。

元素的化学性质很大程度上取决于其价电子数。在同一族中，不同元素虽然电子层数不同，但都有相同数目的价电子数。例如碱金属最外层都是  $ns^1$  卤族元素都是  $ns^2np^5$ 。因此，同一族元素性质非常相似，如碱金属都容易失去一个 s 电子，成为正一价离子，表现出很强的金属性质；卤素最外层有 7 个电子 ( $s^2p^5$ )，有夺取一个电子形成负离子的倾向，是活泼的非金属。因此，碱金属可与卤素形成典型的离子型化合物。

过渡元素都是金属元素，它们的特征是：随着原子序数增大而增加电子排在较内层的 d 或 f 轨道上，而最外层只有 1~2 个电子。这些元素除了能失去最外层电子外，还能失去次外层上的电子。例如钛 (Ti) 电子构型为  $[Ar]3d^24s^2$ ，它可以失去 1 个或 2 个 4s 电子，也还可以再失去 1 个或 2 个 3d 电子，即最多能失去 4 个电子。因此，钛的化合价变化较多，可以是 +1、+2、+3 或 +4 价。过渡元素的特点是可以形成多种价态的化合物，这些化合物常呈现美丽多彩的颜色。

元素周期表是概括元素化学知识的一个宝库，其内容随着化学知识的增加而不断丰富。对某个元素，可以从周期表中直接获得下列信息：元素的名称、符号、原子序数、原子量、电子结构、族数和周期数；从元素周期表中的位置可以判断元素是金属还是非金属，并可估计其电离能、密度、原子半径、原子体积和化合价等等。

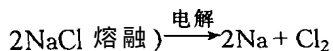
元素周期律是自然科学的一个基本定律，这个定律使人们对化学元素的认识形成了一个完整的体系，使化学成为一门系统的科学。

## 1.4 物质分子的构造——化学键与分子结构

物质是由原子组成的，但在通常情况下，原子本身并不稳定，即不能孤立存在，而是通过某种结合力形成稳定的分子形式。分子中原子之间这种结合力称为化学键。化学变化的实质是原子的重新排列组合，化学变化过程是旧化学键断裂和新化学键形成的过程。人们经过一个世纪的探讨，对化学键本质的认识逐步深化。现在认为，最基本的化学键类型有三种：离子键、共价键和金属键，相应地组成了最常见的三类物质：离子型化合物、共价型化合物和金属晶体。

### 1.4.1 离子键和离子型化合物——氯化钠的结构

氯化钠 (NaCl) 是最典型的离子型化合物，是食盐的主要成分。它易溶于水，熔点较高 (801℃)，熔融状态的氯化钠能导电，电解产物是金属钠和氯气：



当金属钠在氯气中燃烧时，Na 和 Cl<sub>2</sub> 就化合成 NaCl。那么钠原子和氯原子之间是靠什么样的作用力相结合的呢？1916 年，德国化学家柯塞尔 (Kossel) 从稀有气体元素的性质与原子结构的关系中得到启发，提出了离子键理论。他认为：稀有气体元素的原子，除了氦只有 1 个电子层含有 2 个电子外，其他原子的最外层都含有 8 个电子。这种结构为稳定的结构。化学键的形成都是由原子的外层电子结构决定的。当原子的外层电子不具有这种稳定的结构时，可以通过在化学反应中失去电子或夺得电子的方式使自己的外层电子排布达到稳定状态的结构。这种趋势就形成了阴、阳离子，前者是夺得电子而成为阴离子，后者是失去电子而成为阳离子。阴、阳离子之间由于存在着库仑引力而相互吸引。随着阴、阳离子的相互接近，离子的核外电子之间、核与核之间就会产生斥力，当吸引力与排斥力达到平衡时，体系的能量达到了最低值，体系最稳定。这时候阴、阳离子之间的距离将保持恒定，从而形成了相对稳定的化学键。这种靠阴、阳离子的静电作用而形成的化学键叫做离子键。