



化学影响力 (一)

文强 编著

目 录

原子结构和元素周期律	1
人类对原子的认识	1
核外电子的运动状态	4
元素周期律	13
小练习	23
能源	24
能源的分类和能量的转化	28
碳的化学	31
煤炭及其综合利用	40
石油和天然气	47
催化作用	56
核能（原子能）	59
化学电源	68
节能和新能源的开发	77
小练习	83
化学键	84
离子键和离子化合物	85
共价键和共价化合物	88
共价键的键能	97
配位键和配位化合物	101
金属键	104
分子间作用力和氢键	104
小练习	107
环境与环境污染	108
环境与生态平衡	109
自然环境中化学物质的循环	113

大气污染	119
水体污染	130
食品污染	143
固体废弃物对环境的污染	148
小练习	150
化学与环境保护	150
环境质量评价的一般要求	152
环境质量监测的主要手段	154
三废处理	157
绿色工艺的设计	168
小练习	171

原子结构和元素周期律

原子、分子现在已是大家所熟悉的名词，但人们对原子、分子的认识却经历了漫长而艰辛的过程。因为原子、分子非常微小（原子直径在 10^{-10}m 数量级，砂粒是 10^{-4}m 数量级），过去人们无法直接看见它，而只能通过观察宏观现象，经过推理去认识它们。根据实验事实提出原子的理论模型，再由新的实验事实检验其正确性。本世纪 80 年代科学家们用扫描隧道电镜和原子力显微镜才观察到原子和分子的排布情况。

有关原子结构的知识已是自然科学的重要基础知识之一。在化学变化中，原子核不发生变化，只是核外电子的运动状态发生变化，致使原子结合方式有了变化。因此要了解和掌握物质的性质及其变化规律，首先必须了解原子内部结构，特别是核外电子的运动状态。

人类对原子的认识

19 世纪初英国科学家 Dalton 总结各种元素化合时的质量比例关系，提出了原子学说，他认为物质由原子组成，原子不能创造，也不能毁灭且在化学变化中不可再分割，它们在化学反应中保持本性不变。同一种元素的原子质量、形状和性质完全相同，不同元素的原子则不相同。他为原子描绘了一个最初的模型，并且合理地解释了化学反应所遵循的质量关系，从物质结构的微观

角度揭示了宏观化学现象的本质。因此，原子学说的提出在化学发展史上具有重大的科学意义。随着科学技术的发展，许多新的实验现象的出现，尤其是电子、X 射线和放射性现象的发现，使人们修正了原子不可再分割的观念，进而探讨原子的组成及其内部结构的奥秘。

19 世纪后期，物理学家在研究低气压下气体的放电现象时发现了电子，进一步的实验又证明电子是一种带负电并具有一定质量的微粒，电子能从各种不同物质中分离出来，说明电子普遍存在于原子中。既然电子是原子的一个组成部分，电子又是带负电荷的微粒，而整个原子是电中性的，说明在原子中还存在着某种带正电荷的组成部分，而且它所带正电荷的电量必定和原子中所含电子的负电总量相等。1911 年英国物理学家 Rutherford 通过 α 粒子散射实验证明，原子中这个带正电荷的部分集中在一起，被称为原子核。在此实验的基础上，Rutherford 提出了带核的原子模型：原子由原子核和核外电子组成，原子核带正电荷，并位于原子中心，电子带负电荷，在原子核周围空间做高速运动，就像行星绕太阳运转一样。原子核所带的正电荷数（简称核电荷数）与核外电子所带负电荷总量相等，所以整个原子是电中性的。原子很小，原子核更小，如果把原子看成是乒乓球体，则原子核只有大头针尖大小，所以，原子内部绝大部分是空的，而原子的质量几乎全部集中在原子核上。

原子核也具有复杂的结构，它由带正电荷的质子和不带电荷的中子组成。因此，核电荷数由质子数决定，核电荷数的符号为 Z ：

核电荷数 (Z) = 质子数 = 核外电子数

有关电子、质子和中子的基本数据如下页表。

由于电子、质子、中子以及原子质量都很小，计算不方便，因此，通常

用它们的相对质量来计量。国际上选用 ${}^{12}_6\text{C}=12$ 作为原子量标准，即以一个 ${}^{12}_6\text{C}$ 原子的质量($1.9927 \times 10^{-26} \text{ kg}$)的 $1/12$

粒子	质量/kg	电荷/c	电荷/e
电子	$9.1093697 \times 10^{-31}$	-1.60217733	-1
质子	$1.6726231 \times 10^{-27}$	$+1.60217733$	$+1$
中子	$1.6749266 \times 10^{-27}$	0	0

定义为原子质量单位 (atomic mass unit, u), $1\text{u}=1.6605402 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 。电子、质子和中子的相对质量分别为 0.00055u , 1.00728u 和 1.00866u 。如果电子的质量忽略不计，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，中子数用符号 N 表示，则：

质量数 (A) = 质子数 (Z) + 中子数 (N)

因此，只要知道上述三个数值中的任意两个，就可以推算出另一个数值来。例如知道硫原子的核电荷数为 16，质量数为 32，则：

硫原子的中子数 = $A - Z = 32 - 16 = 16$

归纳起来，如以 ${}_Z^AX$ 代表一个质量数为A，质子数为Z的原子，那么构成原子的粒子间的关系可以表示如下：

原子(${}_Z^AX$) $\left\{ \begin{array}{l} \text{原子核} \left\{ \begin{array}{ll} \text{质子} & Z \text{ 个} \\ \text{中子} & (A - Z) \text{ 个} \end{array} \right. \\ \text{核外电子} & Z \text{ 个} \end{array} \right.$

具有相同质子数（即核电荷）的同一类原子的总称为元素。迄今已知元素的数目为 111 种。同种元素的原子的质子数相同，但中子数不一定相同，因此其质量数也可以不相同，这些具有相同质子数而有不同质量数的

原子互

为同位素。例如氢元素有3种同位素： ${}^1_1\text{H}$ ， ${}^2_1\text{H}$ 和 ${}^3_1\text{H}$ ，分别称为氢（氕）、重氢（氘）和超重氢（氚），氕和氘是制造氢弹的材料。元素铀（U）

有 ${}^{234}_{92}\text{U}$ ， ${}^{235}_{92}\text{U}$ ， ${}^{238}_{92}\text{U}$ 3种同位素， ${}^{235}_{92}\text{U}$ 是制造原子弹的材料和核反应堆的燃料。在天然存在的某种元素中，不论是游离态还是化合态，各种同位素所占的原子百分比一般是不变的。我们平常所用的元素原子量，是按各种天然同位素原子所占的一定百分比算出来的平均值。例如氧的原子量可按下表所列的氧同位素丰度（百分比）和原子质量（以u为单位）求得：

氧的同位素	丰度	原子质量/u
${}^{16}_8\text{O}$	0.99759	15.99491
${}^{17}_8\text{O}$	0.00037	16.99913
${}^{18}_8\text{O}$	0.00204	17.99916
氧的原子量		15.9994

我国化学家张青莲教授长期从事同位素和原子量测定工作，他主持的科研小组自1991年以来曾对铟（In）、锑（Sb）、铈（Ce）、镱（Eu）、铪（Zr）等元素的原子量进行了精确的测定，他们的研究成果已被国际原子量委员会采纳使用。

原子的组成和内部结构的奥秘被逐步揭示以后，接踵而来的问题是原子核外电子是怎样运动的？是否仍然可以用经典力学来描述？

核外电子的运动状态

电子是质量极轻、体积极小、带负电荷的微粒，它

在原子这样大小的空间（直径约为 10^{-10}m ）内做高速运动。它的运动和普通宏观物体不同，它具有自己的特殊规律。

一、电子云的概念

对宏观物体的运动，可以用经典力学来描述。例如火车在轨道上奔驰，人造卫星按一定轨道围绕地球运行，都可以测定或根据一定的数据计算出它们在某一时刻所在的位置和速度，并能描绘出它们的运动轨迹。而在原子核外运动的电子则不同，它不遵循经典力学的规律，必须用 20 世纪初创立的量子力学理论来描述。现已经证明电子在核外空间所处的位置及其运动速度不能同时准确地确定，也就是不能描绘出它的运动轨迹。在量子力学中采用统计的方法，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单位体积中出现机会的多少，这个机会在数学上称为概率密度。例如氢原子核外有一个电子，这个电子在核外好像是毫无规则地运动，一会儿在这里出现，一会儿在那里出现，但是对千百万个电子的运动状态统计而言，电子在核外空间的运动是有规律的，在一个球形区域里经常出现，如一团带负电荷的云雾，笼罩在原子核的周围，人们称之为电子云。这团“电子云雾”呈球形对称，如图 1-1 所示。电子云是电子在核外空间出现概率密度分布的一种形象描述。原子核位于中心，小黑点的密疏表示核外电子概率密度的大小。

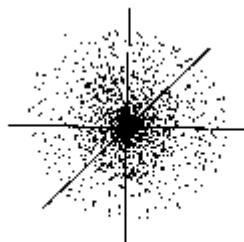


图1-1 氢原子基态电子云图

二、四个量子数

量子力学对核外电子运动状态的描述引出四个量子数，即电子的运动状态可以用四个量子数来规定。主量子数 n ，角量子数 l ，磁量子数 m 和自旋量子数 m_s 。其中 n ， l 和 m 三个量子数确定电子在空间运动的轨道，称为原子轨道。当然电子运动并不是真有确定的轨道，量子力学理论认为电子在整个原子空间都有可能出现，只是在各处出现的概率密度不同，因而运动状态也不同。电子不仅在核外空间不停地运动，而且还做自旋运动，自旋量子数 m_s 规定电子自旋运动状态。所以，电子的运动状态通常由 n ， l ， m 三个量子数决定轨道运动，由 m_s 决定自旋运动。这四个量的具体含义和取值大致如下。

主量子数 n 它规定了核外电子离核的远近和电子能量的高低。由近及远，由低至高， n 可取正整数 1, 2, 3, 4... n 值越大，表示电子离原子核越远，能量越高。反之， n 越小，则电子离核越近，能量越低。由于 n 只能取正整数，所以电子的能量是分立的不连续的，或者说能量是量子化的。这也相当于把核外电子分为不同的电子层，凡 n 相同的电子属于同一层。习惯用 K, L, M, N, O, P 来代表 $n=1, 2, 3, 4, 5, 6$ 的电子层。

角量子数 l 它描述的是电子在原子核外出现的概率密度随空间角度的变化，即决定原子轨道或电子云的形

状。 l 可取小于 n 的正整数, 即 $0, 1, 2, \dots, n-1$, 如 $n=4$, l 可以是 $0, 1, 2, 3$, 相应的符号是 $s, p, d, f \dots$ 例如 $l=0$, 就用 s 表示, $l=1$ 用 p 表示等等。对含有多于 1 个电子的原子 (或称多电子原子), 当 n 相同时, l 越大, 电子的能量越高。因此, 常把 n 相同, l 不同的状态称为电子亚层, 一个电子层可以分为几个亚层。如 $n=2$ (L 层), 有两个亚层, 即 $l=0$ 和 1 , 相应的原子轨道符号为 $2s$ 和 $2p$; 当 $n=3$ (M 层) 时, 有 $l=0, 1, 2$ 三个亚层, 可分别用 $3s, 3p$ 和 $3d$ 表示。以此类推。

磁量子数 m 它规定电子运动状态在空间伸展的取向。 m 的数值可取 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。对某个运动状态可有 $2l+1$ 个伸展方向。 s 轨道的 $l=0$, 所以只有一种取向, 它是球对称的。 p 轨道 $l=1, m=-1, 0, +1$, 所以有三种取向, 用 P_x, P_y 和 P_z 表示。图 1-2 为 s 和 p 原子轨道轮廓图。 s 轨道在空间伸展取向呈球对称, 而 p_x 轨道伸展取向垂直于 yz 平面, p_y 取向垂直于 xz 平面, 而 P_z 取向则垂直于 xy 平面。

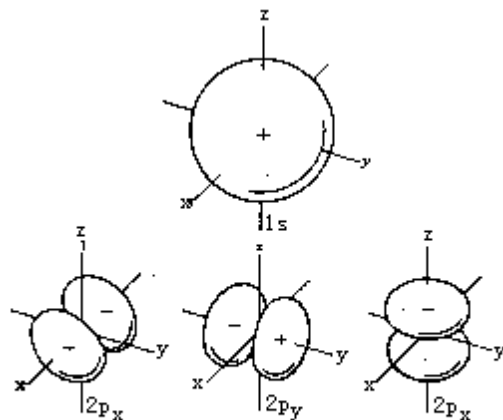


图1-2 原子轨道轮廓图 (s 状态对原点对称的, p 状态是反对称的。图中 s 状态、 p 状态的标度大小并不相同)

图 1-2 原子轨道轮廓图 (s 状态对原点对称的, p 状态是反对称的。图中 s 状态、 p 状态的标度大小并不

相同)

自旋量子数 m_s 电子除绕原子核运动外, 它本身还做自旋运动。电子

自旋运动有顺时针和逆时针两个方向, 分别用 $m_s = +\frac{1}{2}$ 和 $m_s = -\frac{1}{2}$ 表示,

也常用 $\uparrow$ 和 $\downarrow$ 符号表示自旋方向相反的电子。表 1-1 归纳了四个量子数的关系。

表 1-1 量子数和原子轨道

量子数				原子轨道		电子层可容纳 电子总数
n	l	m	m_s	名称	容纳电子数	
1 (Ⅰ层)	0	0	$\pm 1/2$	1s	2	$2 \times 1^2=2$
2 (Ⅱ层)	0	0	$\pm 1/2$	2s	2	$2 \times 2^2=8$
	1	+1	$\pm 1/2$	2p	6	
		0	$\pm 1/2$			
		- 1	$\pm 1/2$			
3 (Ⅲ层)	0	0	$\pm 1/2$	3s	2	$2 \times 3^2=18$
	1	+1	$\pm 1/2$	3p	6	
		0	$\pm 1/2$			
		- 1	$\pm 1/2$			
	2	+2	$\pm 1/2$	3d	10	
		+1	$\pm 1/2$			
		0	$\pm 1/2$			
		- 1	$\pm 1/2$			
		- 2	$\pm 1/2$			
4 (Ⅳ层)	0	0	$\pm 1/2$	4s	2	$2 \times 4^2=32$
	1	+1	$\pm 1/2$	4p	6	
		0	$\pm 1/2$			
		- 1	$\pm 1/2$			
	2	+2	$\pm 1/2$	4d	10	
		+1	$\pm 1/2$			
		0	$\pm 1/2$			
		- 1	$\pm 1/2$			
		- 2	$\pm 1/2$			
	3	+3	$\pm 1/2$	4f	14	
		+2	$\pm 1/2$			
		+1	$\pm 1/2$			
		0	$\pm 1/2$			
- 1		$\pm 1/2$				
- 2		$\pm 1/2$				
- 3		$\pm 1/2$				

四个量子数的物理意义及数值之间的相互关系都是

量子力学在处理波动方程时求解得到的，并有物理和化学的实验依据，本书不做阐述。这里仅把这些结论作为描述电子运动状态的符号使用。

三、核外电子排布

多电子原子的核外电子排布可用四个量子数描述，它们遵循以下三条原理。

保里不相容原理在一个原子中没有两个电子具有完全相同的四个量子数。或者说一个原子轨道上最多只能排两个电子，而且这两个电子自旋方向必须相反。因此一个 s 轨道最多只能有 2 个电子， p 轨道最多可以容纳 6 个电子。按照这个原理，表 1-1 归纳了各个原子轨道上可容纳最多的电子数，从表中可得出第 n 电子层能容纳的电子总数为 $2n^2$ 个。

能量最低原理自然界一个普遍的规律是“能量越低越稳定”。原子中的电子也是如此。在不违反保里原理的条件下，电子优先占据能量较低的原子轨道，使整个原子体系能量处于最低，这样的状态是原子的基态。

原子轨道能量的高低（也称能级）主要由主量子数 n 和角量子数 l 决定。当 l 相同时， n 越大，原子轨道能量 E 越高，例如 $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s}$ ； $E_{2p} < E_{3p} < E_{4p}$ 。当 n 相同时， l 越大，能级也越高，如 $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$ 。当 n 和 l 都不同时，情况比较复杂，必须同时考虑原子核对电子的吸引及电子之间的相互排斥力。由于其他电子的存在往往减弱了原子核对外层电子的吸引力，从而使多电子原子的能级产生交错现象，如 $E_{4s} < E_{3d}$ ， $E_{5s} < E_{4d}$ 。Pauling 根据光谱实验数据以及理论计算结果，提出了多电子原子轨道的近似能级图，如图 1-3 所示。用小圆圈代表原子轨道，按能量高低顺序排列起来，将轨道能量相近的放在

同一个方框中组成一个能级组，共有 7 个能级组。电子可按这种能级图从低至高顺序填入。

洪特规则在能量相等的轨道上，自旋平行的电子数目最多

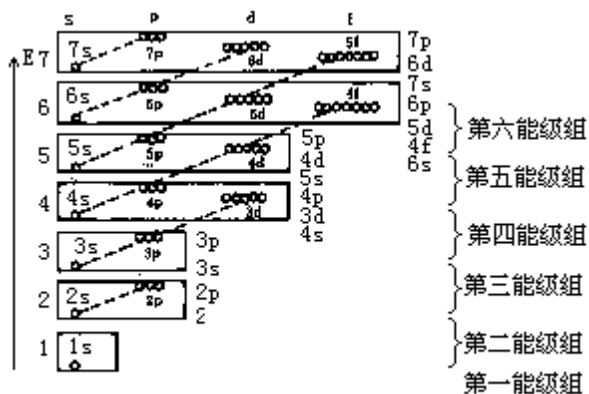


图1-3 多电子原子中的能级图

时，原子的能量最低。所以在能量相等的轨道上，电子尽可能自旋平行地多占不同的轨道。例如碳原子核外有 6 个电子，按能量最低原理和保里不相容原理，首先有 2 个电子排布到第一层的 1s 轨道中，另外 2 个电子填入第二层的 2s 轨道中，剩余 2 个电子排布在 2 个 p 轨道上，具有相同的自旋方向，而不是两个电子集中在一个 p 轨道，自旋方向相反。

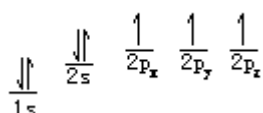
作为洪特规则的补充，能量相等的轨道全充满、半充满或全空的状态比较稳定。

根据以上原则，电子在原子轨道中填充排布的顺序为 $1s2s2p3s3p4s3d4p5s4d5p6s4f5d6p7s5f6d\cdots$

下面我们运用核外电子排布的三原则来讨论核外电子排布的几个实例。

氮 (N) 原子核外有 7 个电子，根据能量最低原理和保里不相容原理，首先有 2 个电子排布到第一层的 1s 轨道中，又有 2 个电子排布到第二层的 2s 轨道中。按照

洪特规则，余下的 3 个电子将以相同的自旋方式分别排布到 3 个方向不同但能量相同的 2p 轨道中。氮原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^3$ 。这种用量子数 n 和 l 表示的电子排布方式，叫做电子构型或电子组态，右上角的数字是轨道中的电子数目。也可以用下式比较形象地表明这些电子的磁量子数和自旋量子数：



氖 (Ne) 原子核外有 10 个电子，根据电子排布三原则，第一电子层中有 2 个电子排布到 1s 轨道上，第二层中有 8 个电子，其中 2 个排布到 2s 轨道上，6 个排布到 2p 轨道上。因此氖的原子结构可以用电子构型表示为 $1s^2 2s^2 2p^6$ 。这种最外电子层为 8 电子的结构，通常是一种比较稳定的结构，称为稀有气体结构。

钠 (Na) 原子核外有 11 个电子，按照电子排布顺序，最后一个电子应填充到第三电子层上，它的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 。为了避免电子结构式书写过繁，通常把内层电子已达到稀有气体结构的部分写成“原子实”，以稀有气体的元素符号外加方括号来表示，因此钠原子的电子构型也可以表示为 $[\text{Ne}]3s^1$ 。

钾 (K) 原子核外有 19 个电子，由于 3d 和 4s 轨道能级交错，第 19 个电子填入 4s 轨道而不填入 3d 轨道，其电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ 或 $[\text{Ar}]4s^1$ 。同理 20 号元素钙 (Ca) 的第 19, 20 个电子也填入 4s 轨道，钙原子的电子构型为 $[\text{Ar}]4s^2$ 。

铬 (Cr) 原子核外有 24 个电子，最高能级组中有 6 个电子。铬的电子构型为 $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ ，而不是 $[\text{Ar}]3d^4 4s^2$ 。

这是因为 $3d^5$ 的半充满结构是一种能量较低的稳定结构。

根据核外电子排布原则和光谱实验的结果，可确定原子的核外电子排布。附录 1 列出了各元素的原子核外的电子构型。

电子排布原理是概括了大量事实后提出的一般规律，因此绝大多数原子的核外电子的实际排布与这些原理给出的结果是一致的；然而有些副族元素，特别是第五、六、七周期的某些元素，实验测定结果并不能用电子排布原理完满地解释。因此，对于某一个具体元素的原子电子排布情况，要以光谱实验的结果为准，原理总是有其相对近似性的，科学的任务是承认矛盾，发展原理，使它更加符合实际。

元素周期律

在化学知识系统化的过程中，周期律起了重要的作用。这个定律使人们对化学元素的认识形成了一个完整的自然体系，使化学成为一门系统的科学。自 Dalton 提出原子和原子量概念之后，测定各种元素原子量的工作进展迅速，到 19 世纪中叶，已积累了 60 多种元素的原子量数据。科学家们开始研究原子量与元素性质之间的关系。[俄]MendeleevDI 和[德]MeyerJL 等分别根据原子量的大小，将

表 1-2 Mendeleev D I 的第一个周期律图表 (1869 年)

			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, 4	?=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		
		? Ln=75, 6	Th=118 ?		

表 1-3 Mendeleev D I 化学元素周期表 (1871 年 12 月)

最高氧化物 最高氧化物	I 族 E ₂ O	II 族 RO	III 族 EH ₃ ? E ₂ O ₃	IV 族 EH ₄ E ₂ O ₃	V 族 EH ₅ E ₂ O ₅	VI 族 EH ₂ EO ₃ 或 E ₂ O ₆	VII 族 EH E ₂ O ₇	VIII 族 EO ₄ 或 E ₂ O ₈
	H=1	—	—	—	—	—	—	—
典型元素	Li=7	Be=9.4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
第一周期 { 1类 2类	Na=23	Mg=24	Al=27.3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35.5	Fe=56 Co=59
	K=39	Ca=40	=44	Ti=50?	V=51	Cr=52	Mn=55	Ni=59 Cu=63
第二周期 { 3类 4类	(Cu)=63	Zn=65	=68	=72	As=75	Se=78	Br=80	Ru=104 Rh=104
	Rb=85	Sr=87	(?Yt=88?)	Zr=90	Nb=94	Mo=96	=100	Pb=104 Ag=108
第三周期 { 5类 6类	(Ag)=108	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=128?	I=127	
	Cs=133	Ba=137	=137	Ce=138?	—	—	—	
第四周期 { 7类 8类	(—)	—	—	—	—	—	—	Os=197? Ir=198?
	—	—	—	—	Te=182	W=184	—	Pt=197 Au=197
第五周期 { 9类 10类	(Au=197)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
	—	—	—	Th=232	—	U=240	—	

表 1-4 元素周期表与原子的价电子构型