

普 通 化 学

夏太国 杨绍斌 于继甫 郭旭颖 编著

东北大学出版社

• 沈 阳 •

© 夏太国 等 2006

图书在版编目 (CIP) 数据

普通化学 / 夏太国等编著. — 沈阳 : 东北大学出版社, 2006.2

ISBN 7-81102-240-0

I. 普… II. 夏… III. 普通化学—高等学校—教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 013171 号

出 版 者 : 东北大学出版社

地址 : 沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号

邮编 : 110004

电话 : 024—83687331 (市场部) 83680267 (社务室)

传真 : 024—83680180 (市场部) 83680265 (社务室)

E-mail : neuph @ neupress.com

http : // www. neupress. com

印 刷 者 : 沈阳市政二公司印刷厂

发 行 者 : 东北大学出版社

幅面尺寸 : 184mm × 260mm

印 张 : 14.125

字 数 : 380 千字

出版时间 : 2006 年 2 月第 1 版

印刷时间 : 2006 年 2 月第 1 次印刷

责任编辑 : 张德喜

责任校对 : 明 丽

封面设计 : 唐敏智

责任出版 : 杨华宁

定 价 : 25.00 元

前 言

普通化学是一门关于物质及其变化规律的基础课。在科学技术和生产中，化学起着重要的作用，而当今科学技术发展的一个特点是各门学科在较高水平上的相互渗透，就化学而言，已经渗透到了任何与物质相关的领域，对于任何与物质打交道的未来工程技术及管理人员，普通化学应作为一门不可或缺的必修课。缺少了从化学角度上去思考问题、认识问题和解决问题，都难免在对一些问题的处理上犯不同程度的错误，就会对未来的工作造成严重的影响。

近几十年来，环境问题越来越突出，各种化学材料进入到人们的日常生活中。人们在衣、食、住、行等方面也越来越多地涉及到了化学问题。为培养学生学会认知、学会生存，高等院校应该为更多专业学生（包括文科）开设相应的化学课，使他们能用化学知识科学地指导工作和生活，并影响和带动身边的人。普通化学应该在提高全民族的健康水平，提高人口质量，提高全民族素质的教育中发挥更大的作用。

考虑到一些院校所开设的普通化学课时比较少的具体情况（40 课时左右）及大众教育的特殊需求，本教材在编写时力求精简，由浅入深，通俗易懂，便于自学，同时又基本保留了工科院校的某些专业在后续课程中要应用到的一些基本理论、基本知识及基本研究方法。此外加入了一些阅读材料和选读材料来满足不同专业的读者的需要。

本书共分为七章，其中第 1 章和第 5 章由杨绍斌编写，第 2 章由于继甫编写，第 3 章和第 4 章由夏太国编写，第 6 章和第 7 章由郭旭颖编写。全书由夏太国统稿。

由于编者水平所限，加之时间仓促，错误及不当之处希望读者批评指正！

编 者

2006 年 1 月

目 录

第 1 章 物质结构基础

1.1 原子结构	1
1.1.1 原子结构理论的早期发展	1
1.1.2 量子论对核外电子运动的描述	2
1.1.3 原子轨道和波函数	4
1.2 原子核外电子排布与周期系	7
1.2.1 核外电子排布的规律	7
1.2.2 原子结构与周期表关系	9
1.2.3 元素性质的周期性	11
1.3 化学键、分子结构与分子间相互作用	13
1.3.1 离子键	13
1.3.2 共价键	13
1.3.3 分子间的相互作用及氢键	18
1.3.4 金属键	21
思考题	21

第 2 章 化学热力学与动力学基础

23

2.1 气体的 p - V - T 关系	23
2.1.1 理想气体的 p - V - T 关系	24
2.1.2 真实气体	26
2.2 热力学基本概念	28
2.2.1 系统与环境	28
2.2.2 系统的状态与状态函数	28
2.2.3 热和功	29
2.2.4 内能 (热力学能)	29
2.2.5 热力学第一定律	30
2.3 反应热	31
2.3.1 恒容反应热	31
2.3.2 恒压反应热	31
2.3.3 热化学方程式	33
2.3.4 化学反应进度	34
2.3.5 盖斯定律	35
2.3.6 化学反应热计算中的几种热力学基础数据	35
2.3.7 化学反应热的计算	36

2.3.8	新能源的开发与应用	38
2.4	化学反应的方向	40
2.4.1	自发过程的特征	40
2.4.2	反应的焓变与自发过程	41
2.4.3	化学反应过程的熵变	41
2.4.4	Gibbs 自由能	44
2.4.5	Gibbs-Helmholtz 方程的应用	47
2.5	化学平衡	50
2.5.1	平衡常数	50
2.5.2	平衡常数与 Gibbs 自由能变	53
2.5.3	多重平衡	57
2.5.4	化学平衡的移动	58
2.6	化学反应速率	61
2.6.1	反应速率的意义	61
2.6.2	浓度与反应速率	63
2.6.3	温度与反应速率、活化能	65
2.6.4	催化作用	67
	思考题	71
第 3 章	水化学与环境污染 化学与生活	72
3.1	溶液的通性	72
3.1.1	非电解质溶液的通性	72
3.1.2	电解质溶液的通性	76
3.2	酸碱理论简介	77
3.2.1	酸碱质子理论	77
3.2.2	酸碱电子理论	78
3.3	弱电解质的电离平衡	78
3.3.1	强电解质与弱电解质	78
3.3.2	一元弱酸、弱碱的电离平衡	79
3.4	同离子效应与缓冲溶液	81
3.5	配离子的解离平衡	82
3.5.1	配合物	82
3.5.2	配合物的命名	82
3.6	多相离解平衡	83
3.6.1	溶度积概念	83
3.6.2	溶度积与溶解度	84
3.6.3	溶度积规则	84
3.6.4	沉淀平衡中的同离子效应	85
3.6.5	分步沉淀	85
3.6.6	沉淀的溶解	86
3.6.7	沉淀的转化	87
3.7	水的污染及其危害	87
3.7.1	水中的污染物	87

3.7.2 水污染的处理	91
思考题	92
第4章 电化学基础	107
4.1 原电池	107
4.1.1 原电池装置	107
4.1.2 可逆电池电势	108
4.2 电极电势的类型	109
4.2.1 电极的分类	109
4.2.2 电池符号表示式	110
4.3 电极电势及其应用	111
4.3.1 电极电势	111
4.3.2 电极电势的应用	116
4.4 电解与电化学技术	119
4.4.1 电 解	119
4.4.2 电解产物的判断——电极上放电反应的一股规律	121
4.4.3 电 镀	122
4.5 金属的腐蚀与防护	123
4.5.1 金属腐蚀	123
4.5.2 金属腐蚀的防护	124
思考题	125
第5章 化学与无机材料	138
5.1 材料的结构与组成	139
5.1.1 晶体结构	139
5.1.2 晶体的基本类型	141
5.1.3 实际材料晶体的缺陷	143
5.1.4 无定形体	144
5.1.5 材料组成与分类	145
5.2 元素周期性与材料	145
5.2.1 单质的物理性质, 熔点、沸点和硬度	146
5.2.2 单质的化学性质	148
5.3 金属材料	150
5.3.1 金属材料的制备	150
5.3.2 合 金	151
5.3.3 钢 铁	152
5.3.4 铝合金	154
5.3.5 铜合金	154
5.4 无机非金属材料	154
5.4.1 无机非金属材料的制备	154
5.4.2 半导体材料	154
5.4.3 硅酸盐材料	156

5.4.4 特种陶瓷	160
5.5 珠宝类珍贵材料	163
5.5.1 珠宝的分类	163
5.5.2 宝 石	163
5.5.3 贵金属	167
思考题	167
第 6 章 高分子化合物与材料	170
6.1 高分子化合物概论	170
6.1.1 高分子化合物的基本概念	170
6.1.2 高分子化合物的合成反应	171
6.1.3 高分子化合物的命名	172
6.1.4 高分子化合物的分类	173
6.2 高分子化合物的结构和性能	173
6.2.1 高分子化合物的基本结构	173
6.2.2 高分子化合物的结构与性能	175
6.3 高分子化合物的改性	177
6.3.1 化学改性	178
6.3.2 物理化学改性	178
6.4 重要的高分子材料	179
6.4.1 塑 料	179
6.4.2 橡 胶	180
6.4.3 纤 维	181
思考题	183
第 7 章 化学与生命科学	187
7.1 蛋白质和酶	187
7.1.1 蛋白质的基本结构单元——氨基酸	187
7.1.2 多 肽	189
7.1.3 蛋白质	189
7.1.4 酶	191
7.2 核 酸	192
7.2.1 核酸的基本组成单位——核苷酸	192
7.2.2 DNA 的双螺旋结构	193
7.2.3 RNA	195
7.2.4 DNA 的复制与基因表达	195
7.3 生命元素与人体健康	197
7.3.1 常量元素	197
7.3.2 微量元素的生理功能	199
思考题	202
附录	206

第 1 章 物质结构基础

摇摇

摇摇【内容提要和学习要求】

本章主要讨论原子核外电子的运动状态和核外电子分布的一般规律,以及周期系与原子结构关系并介绍化学键、分子结构与分子间相互作用。本章学习的主要要求可以分以下几点。

(1) 联系原子核外电子运动的特征(量子化、波粒二象性、统计性),了解波函数、四个量子数和电子云的基本概念,了解薛定谔波函数和电子云的形状及空间伸展方向。

(2) 掌握原子核外电子分布的一般规律及其与长式周期表的关系,了解元素周期表按薛定谔方程分区的情况。联系原子结构和周期表,了解元素某些性质的递变规律。

(3) 了解共价键的价键理论基本要点。了解杂化轨道理论(杂化类型),并能说明一些典型的分子空间构型。

(4) 了解离子键和金属键、分子间力(以及氢键)的本质及特性。能够联系化学键及分子间力说明物质的一些物理性质。了解分子电偶极矩的概念并将其应用于区分极性分子与非极性分子。

1.1 原子结构

原子概念及化学原子论的确立是 19 世纪最重要的化学成就,它是由英国化学家、物理学家道尔顿 1808 年在《化学哲学的新体系》中提出的,道尔顿认为拉瓦锡提出的元素是由不可再分的微粒——原子——组成,化合物由分子组成,而分子又由几种原子组成,原子是化合物中的最小粒子。元素的原子化合时只以整数比例结合,化学反应中原子只能重新排列,但是不会产生也不会消灭。这种新原子论成功地解释了质量守恒定律,化合过程的定比定律(化合物的原子比不可能是小数比)。1808 年,意大利化学家阿伏加德罗提出同体积气体的原子数可能不同,但是其分子数相等,这对原子量精确测定及其元素周期律的发现具有重要意义。道尔顿的原子论与阿伏加德罗的分子论共同奠定了现代化学的基础。

但是由于当时科学水平和实验条件限制,原子不可再分的概念阻碍了人们对原子结构的深入认识,直到 19 世纪末,人们相继发现电子、 α 射线和天然放射线时,才了解到原子不是最小单位,有复杂的组成,并逐渐揭开了原子结构的面纱,发现原子结构对原子、分子的性质,元素周期性及其化学反应有重要影响,建立了现代物质结构的各种理论,目前这种理论还在不断发展过程中。

1.1.1 原子结构理论的早期发展

1897 年,德国物理学家伦琴发现了 α 射线。1904 年,汤姆逊确认真空状态下金属阴极产

生的阴极射线在电场和磁场中的行为与带负电粒子相同,并且粒子带电量与氢离子相同,质量比原子更小,是一切化学原子的共同组分。1898年,居里夫妇和克勒尔共同发现放射性元素钋,1898年,居里夫妇发现放射性元素镭。1903年,居里夫人因发现两种放射性元素第二次获得诺贝尔化学奖。以上事实无可辩驳地说明原子是可分的,由于整个原子呈中性,推论出原子是由带正电荷和带负电荷的两部分组成。但是人们对正负电荷的分布一无所知。

1904年,英国物理学家卢瑟福根据带正电的 α 粒子轰击金属箔片产生的微量散射作用,提出了原子的有核模型,即原子是由原子核和电子组成,原子内部大部分是空的,其质量几乎全部集中在很小的原子核中,电子在原子内像行星一样围绕原子核运动,这个模型得到普遍认可。

1909年,卢瑟福的学生摩斯来,研究了各种不同元素所产生的 α 射线,推论出原子核所带正电荷数与原子在周期表中排列序数相等,但是原子质量却大于原子序数。卢瑟福的另一个学生查德维克在1914年测定了铜、银、铂等元素的核电荷数,证实了摩斯来的核电荷数就是原子序数。由上推论,原子中的电子数与核电荷数相等。后来人们发现虽然氢原子有1个电子和1个质子,并且原子质量等于质子质量,但是其他元素的原子质量总是大于原子核中所含质子的质量。1932年,查德维克又证实了原子核中含有中子,从而对原子质量进行了科学解释,成为1935年度诺贝尔物理学奖得主。至此,与化学有关的物理结构概念基本确立,但是关于核外电子运动规律还有待于进一步探索。

1.1.1 量子论对核外电子运动的描述

(1) 波尔的量子论

当日光通过三棱镜时可被分解成从红到紫的连续色带,称为连续光谱。这与经典物理几百年来信奉的“自然界无跳跃”原则相符合,即任何波长的光谱和任意质量的物质都有。但是当人们在密封玻璃管中装入氢气,使其灼热发光,并经过三棱镜时,却得到具有特定波长的谱线,即被暗区隔开的亮线,称为线状光谱。图1-1-1和图1-1-2分别为氢原子光谱分析装置及其线状光谱示意图。

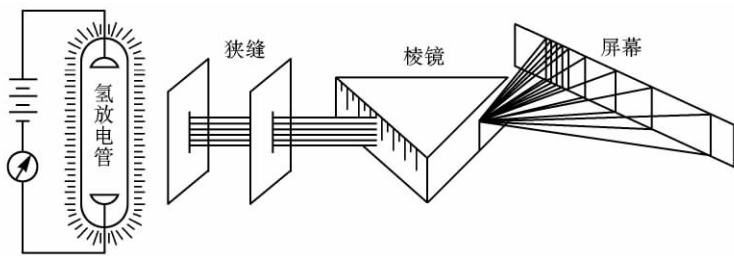


图 1-1-1 氢原子光谱的测试过程

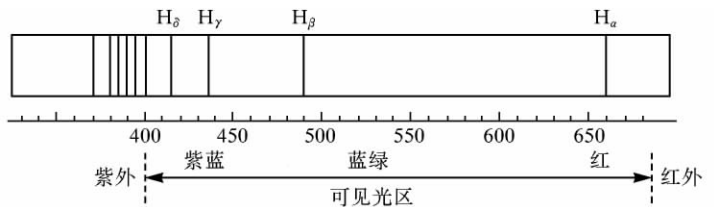


图 1-1-2 氢原子的线状光谱

摇摇卢瑟福的原子结构模型在解释氢原子光谱时与经典的电磁理论产生了严重分歧,根据卢瑟福模型,电子绕核旋转必然要放出电磁波,放出能量,随后电子能量不断降低,最后落在原子核上。这样,原子将发射出短暂的具有任意波长的连续光谱并且毁灭,事实上原子并未毁灭。这个问题被当时正在卢瑟福实验室工作的丹麦物理学家波尔解决了,虽然他在那里只停留了源个月,但却做出了一生最重要的工作,1913年波尔提出了自己的理论。

① 电子在核外不能沿任意轨道运动,而只能在核外特定的若干个圆形轨道上运动。在这些特定的轨道上运动时,电子既不吸收能量,也不放出能量。这样电子所具有的能量不是任意的和连续的,而是有一些特定的能量值,也可以说具有不同的能级。

② 离核最近的轨道能级最低,离核越远的轨道能级越高。电子在不同能级的轨道之间转换运动状态时,伴随着能量的吸收或放出,吸收或放出的能量等于两个轨道的能级差。氢原子中的电子在正常状态时,在离核最近的轨道上运动,电子具有的能量最低,此时原子所处状态称为基态。当外界供给能量时,原子吸收能量,电子被激发到离核较远、能级较高的轨道上,此时原子处于激发态。而当电子由能级高的轨道向能级低的轨道跃迁时,则放出能量。

③ 原子处于激发态时是不稳定的,瞬间就可以回到基态,或经过能级较低的激发态再回到基态。同时辐射出具有不同能量,即具有不同频率或波长的光子。

由波尔理论我们知道,电子在不同轨道之间跃迁所放出的能量等于轨道的能量差,因为原子轨道有限,轨道能级有限,所以能级差的数量也是有限的,所辐射出光子具有的能量、波长或频率也是有限的若干个值,而不是任意值,所以氢原子光谱呈现非连续性的线状光谱。这些有限的能级差就是早期普朗克所提出的能量子或量子。波尔第一次以量子论观点,从原子结构层次上对光谱学进行了理论说明,并成功地解释了氢原子光谱,为光谱学和原子结构的现代理论发展作出了重大贡献。同时,波尔认为的电子在特定能量轨道上运动时,既不吸收、也不放出能量的理论,也成功地以量子化概念调和了经典物理电磁波辐射与卢瑟福模型的矛盾。

波尔对核外电子运动从能级角度进行了合理的描述。但是,他认为电子在核外运动规律与经典牛顿力学的行星运动类似,仍然没有摆脱经典宏观力学的束缚,这是其理论的重大缺陷。这是在经典物理中产生的旧量子论必然出现的危机。例如利用波尔理论描述的电子运动规律很难也无法揭示元素化学性质的周期性及其化学键的本质。

圆 几率波

波尔理论的危机很快被法国科学家德布罗意突破,将量子论发展到一个新高度。1924年,他根据光具有波粒二象性,推测粒子具有波粒二象性。提出物质粒子也具有波动性,即物质波概念。并且指出波动频率与质量和速度都呈反比的关系式。并预言,由于宏观物体质量极大,波动频率极低,可以认为没有波动性,而电子的质量极小,其波动性必然很显著。这种假设被电子衍射实验证实,见图 1.1.1 实验计算的电子波波长与德布罗意理论计算相当吻合。电子衍射实验是将一束电子流以一定速度通过晶体,射到屏幕上,结果在屏幕上出现了明暗相间的圆环条纹,这种现象说明电子与光一样具有波动性,从而有力地证明了物质波的存在。对电子波如何理解呢?人们发现当电子流较弱时,需要更长的时间获得衍射条纹。在此基础上人们假

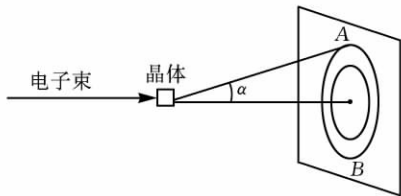


图 1.1.1 电子衍射示意图

设当电子流较弱时,需要更长的时间获得衍射条纹。在此基础上人们假

设电子以一定速度一个一个通过晶体时,开始时电子显得无规则成像,随着时间的延长,衍射斑点的增多,在照片上显示出规律性的环形条纹。斑点多的地方表示电子落在那里的几率大。同时也说明单个电子由于具有波动性,我们无法准确预计其落点,也就是无法确认其轨迹。只能知道其在空间某处出现的几率,因此电子波也叫几率波。

由于电子具有波动性,使得电子运动规律明显区别于经典力学的宏观物体运动,在原子的狭小空间里,电子具有波动性,加上运行速度极快,用经典力学的轨迹和周期描述已经失去意义。德国青年物理学家海森伯认为不可能同时测得速度和位置。就是说测量位置准确度越大,则速度准确性越差,反之亦然。这个非确定论的结果显示了微观量子世界的奇异性,揭示了非严格决定论的本质,为电子运动规律的全面合理描述提供了前期理论准备。

原子轨道和波函数

我们知道波的运动状态可以用波动方程来描述,电子既然是物质波,也可以用波动方程描述其运动状态及规律,而正是薛定谔用这种波动方程来描述微观粒子的运动规律时,才真正突破了传统经典物理的束缚,才从原子结构上使人们真正认识到了化学元素周期性及其化学键的本质。1926年薛定谔建立了电子波的波动方程。有关方程的形式及其解法需要参考专业文献,这里不做介绍。这里只讲一些重要结论。

用薛定谔方程描述氢原子核外电子运动状态时,可以得到很多解,这些解也是用函数形式表示。其中能够描述电子运动状态、有意义的解称为波函数。波函数以符号 ψ 表示,即 ψ 越大,电子出现的几率越大,它是描述电子在核外空间运动状态的数学表达式。波函数也叫原子轨道。应该注意的是,我们这里虽然继续沿用原子轨道名词,但其含义与宏观物体运动的轨道(轨迹)概念已经完全不同,这里所说的原子轨道是波函数,电子的运动状态是用波函数来描述的。波函数对电子运动状态的描述可以从如下几个方面理解。

(一) 原子轨道与电子云的界面图

当电子在某个原子轨道上运动时,可以用某个波函数描述其运动状态,波函数的物理意义为电子在空间点(曾出现处出现的几率等于 ψ^2)。理论上讲电子可以在空间任意点出现,没有空间界限,只不过是出现几率不同而已,有的地方大,有的地方小。但是实际上,在离核几个 10^{-10} m 以外,电子出现几率很小。我们通常采用画等密度面图的方法来了解电子在空间的出现几率分布,即将密度 ψ^2 等于一定值的点连接起来构成等密度面图,类似于地理的等高线图。我们选取一个等密度面,使在该面内电子出现的几率大于 90%,这个面称为界面。利用界面图就可以表示电子出现几率大的空间的形状、取向和大小。如果用黑点的密度大小表示 ψ^2 值,黑点多处,表示电子出现几率大,反之亦然,这就是电子云黑点图。氢原子电子云

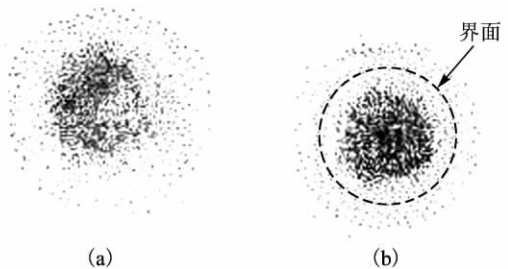


图 1-10 氢原子电子云图

截面图见图 1-10(b) 图 1-10(a) 为电子云黑点图,图 1-10(b) 的虚线为电子云界面图。

我们也选择 ψ^2 的一个等值面,使其面内电子的出现几率大于 90%。则这个 ψ 的界面图可以表示原子轨道的空间形状、取向和大小。与电子示图界面不同,原子轨道在空间某点的值是有正负号区别的,这对形成化学键有理论意义。

(二) 波函数、原子轨道与量子数

原子轨道即波函数有很多,人们引入 三个量子数来确定薛定谔方程合理的解——波函数。即主量子数 n 角量子数 l 磁量子数 m , 其中有一个 (n, l, m) 合理组合, 就对应有一个波函数, 即有一个原子轨道。用 ψ_{nlm} 表示波函数, (n, l, m) 的合理组合的规律及其物理意义介绍如下。

① 主量子数 n 也叫电子层数, 取值为从 1 开始的任意正整数。 n 代表轨道离核平均距离, 通常主量子数越大, 电子层离核越远, 具有的能量越高。因此主量子数是决定原子轨道能级的主要因素, 主量子数与电子层的对应关系如下:

主量子数 (n): 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ...

电 子 层: K, L, M, N, O, P, Q, ...

② 角量子数 l 也叫电子亚层。取值受主量子数限制, 为 0, 1, 2, ..., $n-1$, n 原子轨道能级主要受主量子数影响, 但同时也受角量子数影响。角量子数与电子亚层对应关系如下:

角量子数 (l): 0, 1, 2, 3, ...

亚 层 符 号: s, p, d, f, ...

角量子数决定了原子轨道的形状, 不管处于哪一层的原子轨道, 只要 $l=0$ 是 s 亚层, 就为球形, 只要 $l=1$ 是 p 亚层, 就为哑铃形。通常在电子亚层前面加上主量子数来表示特定电子层的某个亚层, 如 $3p$ 等。图 1-1 是 ψ_{200}, ψ_{210} 原子轨道的等值面图。

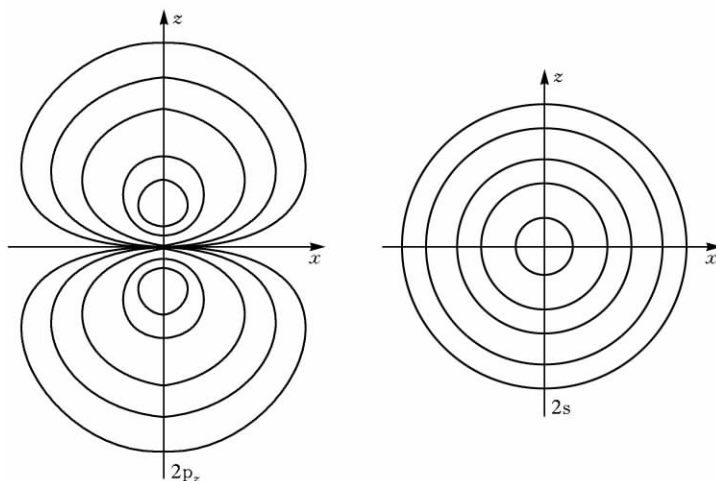


图 1-1 ψ_{200}, ψ_{210} 原子轨道的等值面图

③ 磁量子数 m , 取值受角量子数限制, 为从 $-l$ 到 l 的整数。当角量子数一定时, 磁量子数取值的总数等于亚层中具有轨道数。每个亚层中的原子轨道有一个空间伸展方向, 对应一个磁量子数。也可以说, 磁量子数决定原子轨道的空间伸展方向。因为亚层中的各个轨道能量相等, 也叫能量等价轨道。

当 $l=0$ 表示 s 亚层时, 即 s 亚层只有 1 个轨道。

当 $l=1$ 表示 p 亚层时, 即 p 亚层有 3 个轨道, 分别向 x, y, z 轴三个方向伸展。

当 $l=2$ 表示 d 亚层时, 即 d 亚层有 5 个轨道, 向 5 个空间方向伸展。

当 $l=3$ 表示 f 亚层时, 即 f 亚层有 7 个轨道, 向 7 个方

向伸展。

各亚层轨道的形状及其空间伸展方向见图 5-5。

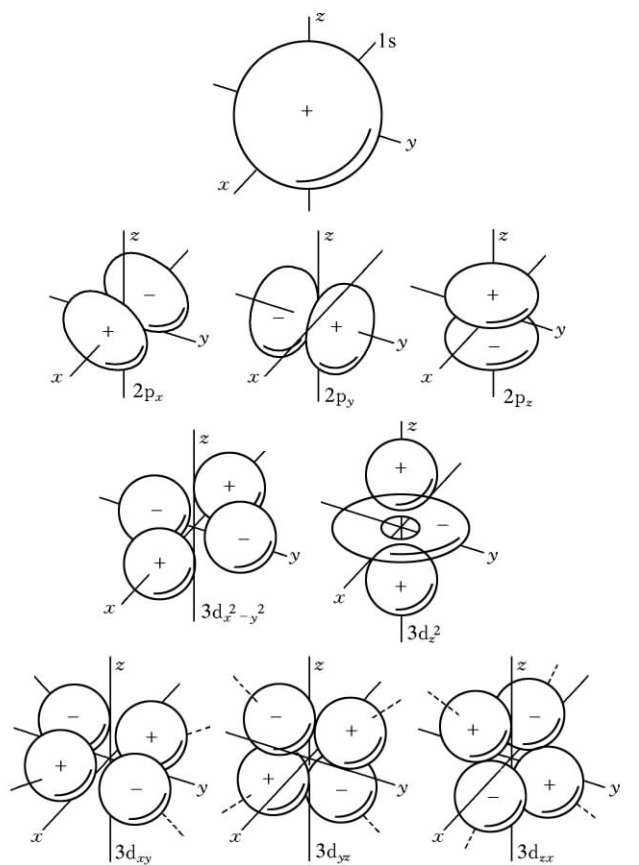


图 5-5 原子轨道空间伸展方向

综上所述,构造有一个合理组合,就对应有一个原子轨道。主量子数一定时,原子轨道数量分别为:

当 $n=1$ 时,对应一个合理组合(1s),即第一层有 1 个亚层,共有 1 个原子轨道。

当 $n=2$ 时,对应的合理组合有(2s, 2p),即第二层有 2 个亚层,其中 s 亚层有 1 个轨道, p 亚层有 3 个轨道。共有 4 个原子轨道。

当 $n=3$ 时,对应的合理组合有(3s, 3p, 3d),即第三层有 3 个亚层,其中 s 亚层有 1 个轨道, p 亚层 3 个轨道, d 亚层 5 个轨道。共有 9 个原子轨道。

表 5-1 为氢原子轨道与三个量子数的关系。

利用三个量子数组合可以确定任意电子层的亚层数量,每个其每个亚层的轨道数量及其空间伸展方向,但是要描述每个电子的运动状态,还需要引入第四个量子数。

④ 自旋量子数 m_s 表示轨道中电子的自旋方向,取值为 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 对应地,也可用 $\uparrow$ 和 $\downarrow$ 表示,表示正方向和逆方向旋转的电子,即表示旋转方向相反的电子。这个量子数不是量子力学处理电子运动的直接结果,而是通过实验引出的概念。将氢原子束通过磁场时,发现在磁场中得到朝两个方向偏转的氢原子束。因为氢原子有 1 个电子,由经典力学分

灶	造	皂	轨道名称	轨道量子数
员	园	园	员	员
圆	园	园	圆	员
圆	员	园 依	圆	猿
猿	园	园	猿	员
猿	员	园 依	猿	猿
猿	圆	园 依 圆	猿	缘
源	园	园	源	猿
源	员	园 依	源	猿
源	圆	园 依 圆	源	缘
源	猿	园 依 圆 依	源	猿

析可知,氢原子中的电子因有两个相反的自旋方向而造成了氢原子束的分流。

由以上 源个量子数就可以准确描述电子在核外的运动状态。(灶造皂,皂)可表示一个电子所处轨道的电子层、亚层、空间伸展方向和自旋方向,现将 源个量子数意义归纳如下:

灶决定单电子原子轨道能级,这与波尔理论是一致的。

灶造决定多电子原子轨道能级。

灶造皂,决定原子轨道,即轨道所处的电子层、亚层和空间伸展方向。

灶造皂,皂,决定电子运动状态。电子所在的原子轨道,电子的自旋方向。

需要注意的是,由上可知,尽管不同电子层相同亚层的原子轨道数量及其形状相同,但是由于主量子数不同,其离核平均距离也不同,也就是轨道大小不同。如 圆原子轨道就比 员直径大。另外电子云图与原子轨道图的区别主要在于 渣 渣为小数,所以电子云图要小一些。另外电子云没有正负号,而原子轨道有正负号。

员 原子核外电子排布与周期系

员世纪大量元素的发现,以及对原子质量的精确测定,使人们开始探讨元素性质与原子量的关系。员年,门捷列夫发表了元素周期律研究成果,他根据原子量排列元素,并且按照原子价概念对元素进行分类。所谓原子价就是该原子与其他原子的结合能力,原子价为 员的原子与 员个其他原子结合,原子价为 圆的与两个其他原子结合。他除了将当时已知的 猿种元素列入周期表中,还留下了许多空位。空位元素的发现使门捷列夫成为国际知名的大化学家,俄国人心中的科学英雄。遗憾的是,因一票之差,门捷列夫未能获得 员年的诺贝尔化学奖,但是他的不朽科学业绩却永载史册。由于当时条件限制,没有也不可能揭示周期系的本质,直到微观量子力学的出现,人们才真正从电子排布规律上认识了元素周期系的本质。

员 原子核外电子排布的规律

(员 多电子原子轨道的能级与能量最低原理

光谱实验表明,氢原子轨道能级主要取决于主量子数,同一层中不同亚层的能级相同,而对于多电子原子轨道能级有如下规律。

- ① 角量子数相同,主量子数越大,能级越高。

若用 ϵ 表示 n 轨道能量,则可以将上述规律表示为

$\epsilon_{n+1,s} < \epsilon_{n,p} < \epsilon_{n,d} < \epsilon_{n,f}$ 摇摇 $\epsilon_{n+1,s} < \epsilon_{n,p}$ 摇摇 $\epsilon_{n+1,s} < \epsilon_{n,d}$ 摇摇 $\epsilon_{n+1,s} < \epsilon_{n,f}$

② 主量子数相同,则角量子数越大,能级越高。

$\epsilon_{n,l} < \epsilon_{n,l+1}$ 摇摇 $\epsilon_{n,l} < \epsilon_{n,l+1}$ 摇摇 $\epsilon_{n,l} < \epsilon_{n,l+1}$

③ 两种都不相同时,主量子数 ≥ 4 时会出现能级交错现象。

$\epsilon_{n+1,s} < \epsilon_{n,p}$ 摇摇 $\epsilon_{n+1,s} < \epsilon_{n,d}$ 摇摇 $\epsilon_{n+1,s} < \epsilon_{n,f}$

实验表明,大多数原子轨道能级符合如图 5-5 所示规律。鲍林将原子轨道能级相近的分成了 7 个能级组。

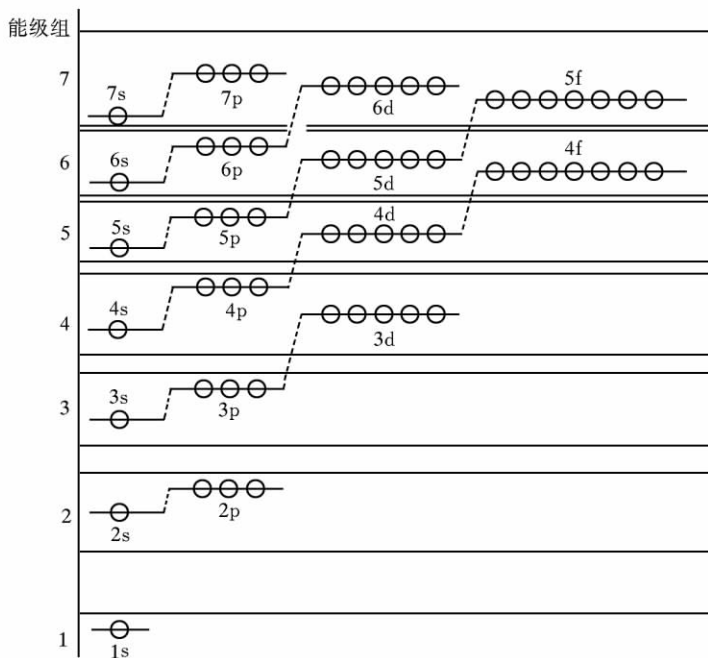


图 5-5 鲍林的原子轨道近似能级图

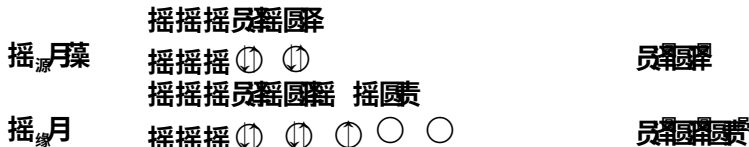
能量最低原理就是原子中的电子按能量最低、最稳定状态分布。通常多电子原子中电子首先进入能级最低的轨道,然后进入能级高的轨道,即保持原子处于能量最低、最稳定状态。

(圆) 泡利不相容原理

对于多电子原子,每个轨道只能容纳两个电子,并且这两个电子自旋方向相反,即没有两个电子的 4 个量子数完全相同。

下面举例说明原子的电子排布规律。

元素	轨道表示式	电子构型 (电子排布式)
氢	$1s^1$	$1s^1$
氦	$1s^2$	$1s^2$
锂	$1s^2 2s^1$	$1s^2 2s^1$
铍	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2$
硼	$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2 2p^1$
碳	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^2$



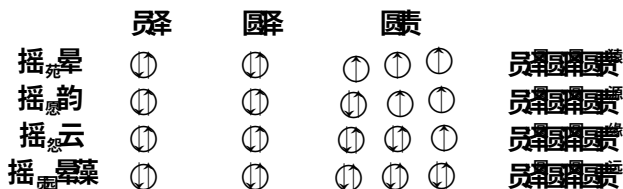
摇摇 (猿 洪特规则

在同一亚层的等价轨道上,电子将首先占据不同的轨道,而且自旋方向相同。这个规律是从未成对的电子具有顺磁性,成对的则具有反磁性的实验中总结出的,并为后来的量子力学所证明。

碳原子可有如下两种排列,根据洪特规则应该取后者。



摇摇晕,韵,云,晕,藻的核外电子排布为



摇摇根据核外电子排列规则,很容易排列各元素基态的电子构型。但是也有不少例外,如晕,藻其外层应该是摇摇,但实际是摇摇。

因此电子构型最终还是由实验决定的,周期表反映了所有原子的实际电子构型。

摇摇原子结构与周期表关系

元素之间的本质区别在于原子序数即核电荷数,随着原子核电荷数的增加、核外电子数的增多,基态核外电子排列构型呈现周期性变化,把具有相同电子层数的元素排在同一行,构成周期,将电子构型相似或相同的排在同一列,形成同族元素,这样就构成了长式周期表。因此周期性的本质是电子排布构型的周期性。观察长式周期表,可以发现以下规律。

(员 周期数等于电子排列的层数

第 员周期原子只有 员个电子层,第 圆周期原子有 圆个电子层。其余类推。

(圆 各周期元素的数目等于相应能级组中原子轨道所能容纳的电子总数 (第 苑周期除外)

举例说明如下:

第 员周期,对应第 员个能级组,有 员个 摇摇轨道,可充填 圆个电子,共有 圆个元素。

第 圆周期,对应第 圆个能级组,有 摇摇共 源个轨道,可充填 愿个电子,共有 愿个元素,第 猿周期与第 圆周期类似。

第 源周期,对应第 源个能级组,有 摇摇共 愿个轨道,可充填 员愿个电子,共有 员愿个元素,第 缘周期与第 源周期类似。

第 远周期,对应第 远个能级组,有 摇摇共 员远个轨道,可充填 猿远个电子,共有 猿远

个元素。

第 7 周期,对应第 7 个能级组,有 7 个轨道,可充填 14 个电子,第 7 周期也应有 14 个元素。但它是不完全周期,目前发现和合成的元素只到 118 号元素。天然元素已经发现的到 82 号元素铀,其余均为人造元素。

其中电子在第 7 周期的 7s 轨道上排列形成的为镧系元素,第 7 周期的 5f 轨道上排列形成的是锕系元素,排在周期表下方。同周期表的电子构型与能级组对应关系如下:

1s	2s	2p	3s	3p	4s	4p	5s	5p	6s	6p	7s	7p
1	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6
第 1 能级组	第 2 能级组	第 2 能级组	第 3 能级组	第 3 能级组	第 4 能级组	第 4 能级组	第 5 能级组	第 5 能级组	第 6 能级组	第 6 能级组	第 7 能级组	第 7 能级组

周期表中的族、分区和价电子层

周期表中的竖列是按相似或相同电子构型排列的。严格按核外电子排布规律排列,最后增添的电子如果排列在最外层的 s 亚层上和 p 亚层上,未充满时形成的是主族元素,用 A 表示,其族的号数等于最外层电子数。如果最后增添的电子排列在次外层的 d 亚层上,形成副族元素,用 B 表示(第 VIII 副族除外),也叫过渡元素。其中第 I、第 II 副族的号数等于最外层电子数。第 III 至第 VII 副族的号数等于最外层 s 亚层和次外层 d 亚层的电子数之和。VIII 副族包括三个纵列,最外层 s 亚层和次外层 d 亚层的电子数之和为 8、9、10。如果最后增添的电子排列在外数第三层的 f 亚层上,形成内过渡元素,分别为叫镧系和锕系元素。由于内过渡元素的最外层和次外层电子构型基本相同,所以性质非常相似。如果能级组中的最外层电子为全充满时,形成零族元素为稀有气体。

周期表中的分区是按最后增添的电子所排列的亚层来划分的,排在 s 亚层和 p 亚层的分别称为 s 区和 p 区。其中过渡元素中 I 月和 II 月族由铜和锌等元素组成的副族元素,最外层排列与 s 区类似,称为 ds 区。

还有两个概念需要了解,一是氧化值,就是元素被氧化时失去的电子数。二是价电子层,是指元素原子在化学变化时,电子构型发生改变的电子亚层。所谓价电子,就是能够参加化学反应形成化学键的电子,价电子处于价电子层中。周期表的分区与元素最大氧化值和价电子层的关系如下。

s 区,价电子层为最外层的 s 亚层。其最大氧化值等于 s 电子数。化学反应时容易失去最外层 s 电子,除了氢以外都是活泼金属。

p 区,价电子层是外层的 s 和 p 亚层,其最大氧化值为 s 和 p 电子数之和(除稀有气体外)。p 区有金属、半导体、非金属和稀有气体。重要的半导体元素硅和锗都在 p 区。

d 区,价电子层为最外层的 s 亚层和次外层的 d 亚层。化学反应时不仅 s 电子参加反应,d 电子也参加反应,都是金属元素。d 区元素的最大氧化值一般等于最外层 s 亚层和次外层 d 亚层的电子数之和(但不大于 8)。其中第 III 至第 VII 副族的等于最外层 s 亚层和次外层 d 亚层的电子数之和。第 VIII 副族除钌和铑外未发现最大氧化值等于 8 的化合物。ds 区的第 II 副族最大氧化值为 2 等于最外层 s 电子数。而第 I 副族中的 Cu、Ag、Au 的最大氧化值分别为 1、1、3。原子外层的电子构型与元素周期表见分区关系表。