

# 元素化学简明教程

谢少艾 陈虹锦 舒谋海 编著

上海交通大学出版社

# 前 言

化学工作者需要有丰富的元素及化合物的基础知识,才能理解化学原理的重要性及其适用范围。但在元素化学的教学过程中普遍感到很棘手,由于它内容繁多,庞杂,事实罗列多,道理讲得少,学生感到枯燥乏味,上课提不起兴趣。我们经过多年的教学实践,逐渐积累了一些素材,形成了一个基本框架。本教材编写的思路是:先用概述给出全部元素的知识框架,然后以周期表中  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  各区为序,在共性规律基础上重点剖析若干本区典型元素或在国民经济中占重要地位的元素及化合物,着重在性质和结构的内在联系以及制备工艺路线的抉择,突出工科特点。同时,加强体现在现代高科技领域中的应用。由于元素化学是大学一年级无机与分析化学的后续课程,为需要较多无机化学基础知识的专业而设,故适当加深原理叙述,针对无机化学在酸碱理论和电子传递理论等方面也作相应的深化阐述。

本教材的特点:

1. 重视化学原理的结合。每一章都突出一个或几个典型,将化学基本原理和物质结构知识分别在不同的章节中加以重点应用,阐明化学性质递变规律。
2. 适应现代教育多样化的要求。考虑到不同专业的需求,我们专门添加了介绍无机化学前沿的新学科、新知识、新技术和新材料等方面的内容以拓宽化学知识领域。

本教材可作为高等工业院校化工、轻工、冶金、环保等各类工科专业的化学基础课材料,也可作为普通化学和化学原理等课程的后续课程或选修课,也可供大专院校教师及工程专业人员参考。

全书由谢少艾、陈虹锦和舒谋海合编,由陈虹锦教授统稿。在编写过程中,书稿曾得到马荔副教授、张卫副教授的审阅。在此对各位同仁表示深深的感谢。

由于编者水平有限,难免存在谬误和不妥之处,敬请同行专家和读者给予批评和指正。

编者 2006 年于思源湖

# 目 录

第 1 章 元素概论 .....	(001)
1.1 元素的存在 .....	(001)
1.1.1 元素的发现和分类 .....	(001)
1.1.2 元素在地壳、海洋和大气中的分布 .....	(002)
1.1.3 元素的存在 .....	(004)
1.2 元素周期表和元素周期系 .....	(005)
1.2.1 元素周期表概貌 .....	(005)
1.2.2 元素周期表中的分区与核外电子排布的关系 .....	(005)
1.3 元素性质的周期性 .....	(006)
1.3.1 有效核电荷 .....	(006)
1.3.2 原子半径 .....	(006)
1.3.3 电离能 .....	(008)
1.3.4 电子亲和能 .....	(008)
1.3.5 电负性 .....	(008)
1.3.6 氧化数(氧化值) .....	(009)
1.3.7 惰性电子对效应 .....	(010)
1.4 非金属元素的通性 .....	(010)
1.4.1 非金属元素单质的性质 .....	(011)
1.4.2 非金属元素的氢化物 .....	(011)
1.4.3 非金属含氧酸及其盐 .....	(013)
1.5 金属通性 .....	(016)
1.5.1 金属的通论和分类 .....	(016)
1.5.2 金属的结构和性质 .....	(017)
1.5.3 金属的冶炼 .....	(018)
1.5.4 金属的腐蚀和防护 .....	(018)
1.6 生命中的金属元素 .....	(019)
1.6.1 生命元素的分类 .....	(019)
1.6.2 生命元素的功能 .....	(021)
习题 .....	(034)

第2章 元素单质的一般性质 .....	(035)
2.1 周期系中元素单质的存在状况 .....	(035)
2.2 单质的物理性质 .....	(036)
2.2.1 固体单质的密度 .....	(036)
2.2.2 原子的摩尔体积 .....	(037)
2.2.3 单质的熔点和沸点 .....	(037)
2.2.4 单质的化学性质 .....	(039)
2.2.5 元素单质的制备方法 .....	(039)
习题 .....	(043)
第3章 无机化合物的一般性质和制备 .....	(044)
3.1 元素的氧化态表现 .....	(044)
3.2 元素的第一电离能和元素的金属性 .....	(044)
3.3 离子半径和氧化物水合物的酸碱性 .....	(046)
3.4 含氧酸盐 .....	(047)
3.4.1 碳酸盐 .....	(047)
3.4.2 硝酸盐 .....	(048)
3.4.3 硫酸盐 .....	(049)
3.4.4 卤化物 .....	(049)
3.5 无机化合物的制备 .....	(050)
3.5.1 热力学在无机化合物制备中的应用 .....	(050)
3.5.2 无机化合物的低温制备 .....	(053)
3.5.3 无机物的真空制备 .....	(055)
3.5.4 化学气相沉积法 .....	(056)
3.5.5 水热合成 .....	(057)
3.5.6 有关过渡元素简单无机化合物合成的一般方法 .....	(059)
习题 .....	(063)
第4章 稀有气体元素化学 .....	(064)
4.1 稀有气体的发现史 .....	(064)
4.2 稀有气体的性质和用途 .....	(065)
4.2.1 稀有气体的性质 .....	(065)
4.2.2 稀有气体的用途 .....	(066)
4.3 稀有气体的存在与分离 .....	(066)
4.3.1 稀有气体的起源和分布 .....	(066)
4.3.2 分离方法 .....	(067)
4.4 稀有气体化合物 .....	(068)
4.4.1 氙的化合物 .....	(068)
4.4.2 其他稀有气体化合物 .....	(071)
4.4.3 稀有气体包笼化合物 .....	(072)

4.5	稀有气体化合物的结构和成键 .....	(072)
4.5.1	价电子对互斥理论 .....	(072)
4.5.2	价键理论 .....	(073)
4.5.3	分子轨道理论 .....	(073)
4.6	稀有气体化合物的应用 .....	(074)
	习题 .....	(078)
<b>第5章</b>	<b>碱金属和碱土金属元素 .....</b>	<b>(079)</b>
5.1	碱金属和碱土金属元素的通性 .....	(079)
5.2	碱金属和碱土金属的重要化合物 .....	(081)
5.2.1	氢化物 .....	(081)
5.2.2	氧化物 .....	(082)
5.2.3	氢氧化物 .....	(083)
5.2.4	盐类 .....	(084)
5.3	锂、铍的特性及对角线规律 .....	(087)
5.3.1	锂、铍的某些特殊性 .....	(087)
5.3.2	锂和镁的相似性 .....	(087)
5.3.3	铍和铝的相似性 .....	(088)
5.4	硬水及其软化 .....	(088)
5.4.1	硬水 .....	(088)
5.4.2	硬水的软化 .....	(089)
5.5	常见 <i>s</i> 区金属的鉴定反应 .....	(089)
5.5.1	常见 <i>s</i> 区金属元素的鉴定反应 .....	(089)
5.5.2	焰色反应 .....	(090)
5.6	碱金属和碱土金属及其化合物的用途 .....	(090)
	习题 .....	(092)
<b>第6章</b>	<b>硼、碳、氮族元素及其性质 .....</b>	<b>(094)</b>
6.1	硼族元素 .....	(094)
6.1.1	通性 .....	(094)
6.1.2	硼的单质和化合物 .....	(095)
6.1.3	铝的单质和化合物 .....	(100)
6.1.4	镓、铟、铊 .....	(103)
6.2	碳族元素 .....	(104)
6.2.1	通性 .....	(104)
6.2.2	碳 .....	(104)
6.2.3	碳的氧化物、含氧酸及其盐 .....	(107)
6.2.4	硅 .....	(111)
6.2.5	硅的重要化合物 .....	(112)
6.2.6	锗、锡、铅 .....	(114)

6.3	氮族元素 .....	(119)
6.3.1	氮族元素的通性 .....	(119)
6.3.2	氮 .....	(121)
6.3.3	磷的单质和化合物 .....	(127)
6.3.4	砷、锑、铋 .....	(131)
	习题 .....	(133)
<b>第7章</b>	<b>氧族、卤族元素性质 .....</b>	<b>(137)</b>
7.1	氧族元素 .....	(137)
7.1.1	氧族元素的通性 .....	(137)
7.1.2	氧及其化合物 .....	(137)
7.1.3	硫、硒、碲及其化合物 .....	(145)
7.1.4	硫的氮化物 .....	(155)
7.1.5	$S^{2-}$ , $SO_3^{2-}$ , $S_2O_3^{2-}$ 的分离和鉴定 .....	(156)
7.2	卤族元素 .....	(156)
7.2.1	卤族元素的通性 .....	(156)
7.2.2	卤素的单质及其性质 .....	(158)
7.2.3	卤素的制备 .....	(161)
7.2.4	卤化氢和氢卤酸 .....	(163)
7.2.5	卤化物和卤素的互化物 .....	(165)
7.2.6	卤族元素的含氧化合物 .....	(167)
7.2.7	氟、氯、碘的生物功能 .....	(170)
7.2.8	卤离子的分离和鉴定 .....	(170)
	习题 .....	(171)
<b>第8章</b>	<b>过渡元素 .....</b>	<b>(174)</b>
8.1	过渡元素的通性 .....	(174)
8.1.1	原子半径 .....	(174)
8.1.2	过渡元素的电离能 .....	(174)
8.1.3	过渡元素的氧化态表现 .....	(175)
8.1.4	金属活泼性 .....	(176)
8.1.5	形成配位化合物的倾向 .....	(177)
8.1.6	过渡元素在各氧化态化合物中的离子半径 .....	(178)
8.1.7	过渡元素化合物的一般性质 .....	(179)
8.2	过渡元素选述 .....	(180)
8.2.1	钛 .....	(180)
8.2.2	钒 .....	(182)
8.2.3	铬、钼、钨 .....	(184)
8.2.4	锰 .....	(189)
8.3	铁系元素 .....	(193)

8.3.1	铁、镍、钴的性质和用途 .....	(193)
8.3.2	铁的化合物 .....	(195)
8.3.3	钴的化合物 .....	(197)
8.3.4	镍的化合物 .....	(198)
8.3.5	铁(II)、锰(II)、镁(II)化合物性质比较 .....	(199)
8.3.6	铁(III)、铬(III)、铝(III)化合物性质比较及离子分离 .....	(200)
8.4	铂系元素 .....	(200)
8.4.1	钯和铂的重要化合物 .....	(201)
8.4.2	铂系元素的用途 .....	(202)
8.5	铜族元素和锌族元素 .....	(202)
8.5.1	铜族元素的通性 .....	(202)
8.5.2	铜、银、金 .....	(203)
8.5.3	锌、镉、汞 .....	(212)
8.5.4	镉和汞污染的防治 .....	(216)
8.5.5	关于Cu, Ag, Au和Zn, Cd, Hg的活泼性问题 .....	(218)
8.6	过渡元素配合物的一般制备方法 .....	(219)
8.6.1	简单的加成反应 .....	(220)
8.6.2	取代反应 .....	(221)
8.6.3	氧化还原反应 .....	(222)
8.6.4	固态配合物的热分解 .....	(223)
习题	.....	(223)
<b>第9章</b>	<b>镧系元素 .....</b>	<b>(227)</b>
9.1	镧系元素的性质 .....	(227)
9.1.1	镧系元素的通性 .....	(227)
9.2	镧系元素的重要化合物 .....	(231)
9.2.1	氧化物和氢氧化物 .....	(231)
9.2.2	镧系元素的盐类 .....	(231)
9.2.3	镧系元素的配合物 .....	(232)
9.3	稀土元素的分离 .....	(232)
9.4	镧系元素的制备方法 .....	(234)
9.5	镧系元素的用途 .....	(235)
习题	.....	(237)
<b>第10章</b>	<b>金属有机化合物简介 .....</b>	<b>(238)</b>
10.1	概述 .....	(238)
10.1.1	金属有机化合物的发展史 .....	(238)
10.1.2	金属有机化合物的类型和命名 .....	(239)
10.2	主族金属有机化合物 .....	(242)
10.2.1	碱金属的有机化合物 .....	(242)

10.2.2	碱土金属有机化合物	(244)
10.2.3	第三主族金属有机化合物	(245)
10.2.4	碲ⅣA及ⅤA族金属有机化合物	(246)
10.3	过渡金属有机化合物	(247)
10.3.1	过渡金属—碳 $\sigma$ 键化合物	(247)
10.3.2	过渡金属羰基化合物	(249)
10.3.3	过渡金属—碳 $\pi$ 键化合物	(255)
10.3.4	夹心型配合物	(258)
10.4	过渡金属卡宾与卡拜配合物	(261)
	习题	(264)

## 第11章 无机化学中的一些应用新领域 (265)

11.1	无机聚合物	(265)
11.1.1	概述	(265)
11.1.2	新型无机聚合物	(266)
11.2	金属配位聚合物	(268)
11.3	无机功能材料	(269)
11.3.1	磁性材料	(270)
11.3.2	新型合金	(271)
11.3.3	电学材料	(274)
11.3.4	无机光学材料	(277)
11.3.5	无机膜	(277)
11.3.6	微孔与介孔材料	(278)
11.4	纳米固体	(279)
11.5	新型陶瓷材料	(281)
11.5.1	透明陶瓷	(281)
11.5.2	生物陶瓷	(281)
11.5.3	纳米陶瓷	(282)
11.6	生物无机化学	(282)
11.7	矿物药	(286)
11.7.1	矿物药的发展概况	(287)
11.7.2	矿物药作用的化学基础	(287)
11.7.3	纳米矿物药	(288)
	习题	(290)

## 参考文献 (291)



人类对化学元素的发现、认识和利用,经历了漫长而曲折的过程。在古代,人们就已经发现并懂得使用金、银、铜、铁、锡、铅、锑、汞、硫、碳等数十种元素。随着人类文明和科学技术的发展,新的元素被不断地通过各种实验手段发现。迄今为止,人类已经发现了包括天然元素和人造元素共计 112 种,其中地球上天然存在的元素有 90 多种。这些元素组成的化合物有成千上万。元素化学就是研究有关这些元素以及所组成的单质和化合物的性质、变化规律及如何利用这些性质和变化规律在制备、合成,研究这些元素在生命、生活和生产工艺上的作用。

## 1.1 元素的存在

### 1.1.1 元素的发现和分类

人们把已发现的元素分成三大类:金属、非金属和稀有气体。其发现的日期列于表 1.1。

表 1.1 元素发现的时期和分类

时 期	金 属	非 金 属	稀有气体	发现数目
古 代	Fe, Cu, Ag, Sn, Sb, Au, Hg, Pb	C, S		10
7 世纪		As		1
17 世纪	Zn	P		2
18 世纪	Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Sr, Y, Zr, Mo, W, Pt, Bi, U	H, O, N, Cl, Se, Te		19
19 世纪上半叶	Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Nb, Ru, Rh, Pd, Cd, Ba, La, Ce, Tb, Er, Ta, Os, Ir, Th	B, Si, Br, I		26
19 世纪下半叶	Sc, Ga, Ge, Rb, In, Cs, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Tm, Yb, Tl, Po, Ra, Ac	F	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn	25
20 世纪 30 年代	Tc, Eu, Lu, Hf, Re, Fr, Pa			7
20 世纪 40 年代	Np, Pu, Am, Cm, Bk, Pm	At		7
20 世纪 50 年代	Cf, Es, Fm, Md, No			5

(续表)

时 期	金 属	非 金 属	稀有气体	发现数目
20 世纪 60 年代	Lr, 104			2
20 世纪 70 年代	105, 106			2
20 世纪 80 年代至今	107, 108, 109, 110, 111, 112			6
合 计	90 种(其中人造元素 18 种)	16	6	112

由表 1.1 可知,元素的发现与人类进步和科技发展有着紧密的联系。18 世纪的工业革命促进了化学的变革,使化学从愚昧中解脱出来进入实验科学的阶段,因而这个世纪发现了 19 种元素,速度远快于在此之前的数千年内仅发现的 13 种元素。19 世纪科技进步迅速,物理化学、无机化学、有机化学相继确立,光化学、胶体化学等逐步形成,在此期间发现了包括大部分稀土在内的 51 种元素。20 世纪科技发展从宏观进入微观领域,揭示了物质的内在奥秘,核能的释放和利用,使元素的发现不仅仅限于天然存在的,对那些因半衰期极短,在自然界无法长存的放射性元素也通过人工核反应予以合成、发现。

### 1.1.2 元素在地壳、海洋和大气中的分布

地壳是指围绕地球的大气圈、水圈及地面以下 16 km 内的岩石圈。地壳约为地球重量的 0.7%,其中大气圈重  $5.1 \times 10^{18}$  kg,水圈重  $1.2 \times 10^{21}$  kg,岩石圈重  $1.6 \times 10^{22}$  kg,后者占地壳总重量的 93.06%。

元素在地壳中的含量称为丰度,通常以质量分数或原子分数值(也称为 Clarke 值)表示。表 1.2 列出地壳中部分元素的质量分数(Clarke 值)。从表中我们可以看到,含量最多的十种元素占地壳总质量的 99.2%,其中钛在地壳中的丰度虽然不低,但它非常分散,难以提纯,直至 20 世纪 40 年代才被重视。古代已经广泛利用的银、金,它们在地壳中的丰度很低,分别是  $1 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-7}$ ,但由于它们性质不活泼,大多以单质存在,又比较集中,所以较早被人们发现和利用。

表 1.2 地壳中部分元素的质量 Clarke 值

元 素	质量 Clarke 值/%	元 素	质量 Clarke 值/%	元 素	质量 Clarke 值/%
O	48.6	K	2.47	C	0.087
Si	26.3	Mg	2.00	As	$5 \times 10^{-4}$
Al	7.73	H	0.76	Sb	$1 \times 10^{-4}$
Fe	4.75	Ti	0.42	Hg	$5 \times 10^{-5}$
Ca	3.45	Cl	0.14	Ag	$1 \times 10^{-5}$
Na	2.74	P	0.11	Au	$5 \times 10^{-7}$

地球表面约有 70% 被水覆盖,称为水层,海水平均深度为 3.8 km,占地球总质量的 0.024%,海水中主要元素的含量见表 1.3。

表 1.3 海水中主要元素的含量(未计入溶解的气体)

元 素	质量分数/%	元 素	质量分数/%
O	85.89	B	$4.6 \times 10^{-4}$
H	10.32	Si	$\sim 4.0 \times 10^{-4}$
Cl	1.9	C(有机)	$\sim 3.0 \times 10^{-4}$
Na	1.1	Al	$\sim 1.9 \times 10^{-4}$
Mg	0.13	F	$1.4 \times 10^{-4}$
S	$8.8 \times 10^{-2}$	N(硝酸盐中)	$\sim 7.0 \times 10^{-5}$
Ca	$4.0 \times 10^{-2}$	N(有机物中)	$\sim 2.0 \times 10^{-5}$
K	$3.8 \times 10^{-2}$	Rb	$2.0 \times 10^{-5}$
Br	$3.5 \times 10^{-3}$	Li	$1.0 \times 10^{-5}$
C(无机物)	$2.8 \times 10^{-3}$	I	$5.0 \times 10^{-6}$
Sr	$1.3 \times 10^{-3}$	U	$3.0 \times 10^{-7}$

除表 1.3 中所列元素外,海水尚含有微量的 Zn, Cu, Mn, Ag 和 Au 等,共约有 50 多种,这些元素多以无机盐的形式存在于海水中。虽然某些元素含量极少,如 U 只占  $3.0 \times 10^{-7}$ %,但总量很大,约  $4 \times 10^{12}$  kg,许多国家开展了从海水中提取 U 的工作。因此海洋是一个巨大的物资库。我国海岸线长达一万多公里,对开发海洋资源极为有利。

地球表面上方有 100 km 厚的大气层,它占地球总重量的 0.000 1%。大气的组成通常用体积(或质量)分数表示,大气的平均组成列于表 1.4。

表 1.4 接近海平面、干洁空气的组成

组 分	体积分数/%	组 分	体积分数/%	组 分	体积分数/%
N <sub>2</sub>	78.09	CH <sub>4</sub>	$1.5 \times 10^{-4}$	O <sub>3</sub>	$2.0 \times 10^{-6}$
O <sub>2</sub>	20.94	Kr	$1.0 \times 10^{-4}$	NH <sub>3</sub>	$1.0 \times 10^{-6}$
Ar	0.93	H <sub>2</sub>	$5.0 \times 10^{-5}$	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	$1.0 \times 10^{-7}$
CO <sub>2</sub>	$3.18 \times 10^{-2}$	N <sub>2</sub> O	$2.5 \times 10^{-5}$	NO <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^{-7}$
Ne	$1.8 \times 10^{-3}$	CO	$1.0 \times 10^{-5}$	SO <sub>2</sub>	$2.0 \times 10^{-8}$
He	$5.2 \times 10^{-4}$	Xe	$8.0 \times 10^{-6}$	Pb	$1.3 \times 10^{-11}$

大气的组分及含量除氮、氧、稀有气体比较固定外,其余组分随地域、环境的不同而有所差异,尤其当三废治理不完善的大型工厂密集地区,大气的组分和含量有很大的波动。大气是一座天然的宝库,世界各发达国家目前向大气索取 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 和稀有气体等,每年数以 10<sup>6</sup> kg 计量。

### 1.1.3 元素的存在

由表 1.2 可知, O 和 Si 两种元素的总质量约占地壳总质量的 75%。含量较多的前 12 种元素, 即从 O 到 P 的总质量占地壳总质量的 99.5%, 其余 80 种元素仅占 0.5%。可见各种元素在地壳中的分布很不均匀。习惯上把地壳中含量较少或分布分散的元素称稀有元素, 如 Mo, W, Pt, Ga, Ti 等等。事实上, 有些元素在地壳中的含量并不少, 如前面述及的 Ti, 由于冶炼困难, 在相当长时间里影响了人们对它的了解和应用, 被列入稀有元素。有些元素如 B 和 Au 的含量虽少, 但因硼矿较为集中, Au 早已经被人们所认识, 而把它们归入普通元素。显然, 习惯上的关于普通元素和稀有元素的分类的划分是相对的。目前所谓的稀有元素(约占元素总数的 2/3), 是指到 20 世纪 40 年代时人们较不熟悉的元素。

由于元素性质所决定, 在地壳中除少数元素如稀有气体,  $O_2$ ,  $N_2$ , S, C, Au 和 Pt 系等以单质存在外, 其余元素均以化合物的形式存在, 化合物中最主要的是氧化物(含氧酸盐)和硫化物两类。前者叫亲氧元素, 后者叫做亲硫元素。图 1.1 是周期表中各元素在地壳中的主要存在形式。

从图 1.1 可知, 集中在元素周期表右半边的金属元素 Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Pb, Sb, Bi 等都是亲硫元素。在这些金属硫化物中常伴有在周期表中与主体元素邻近的金属阳离子以及  $Se^{2-}$ ,  $Te^{2-}$ , 如硫化铜矿中含有 Zn, Se 等。由于许多金属硫化物矿有金属光泽, 常把它们叫做辉某矿, 如辉钼矿  $MoS_2$ , 辉锑矿  $Sb_2S_3$  等。

我国矿产资源十分丰富, 其中储量占世界首位的有钨、稀土、锌、锂、钒等, 其中钨的储量为其他各国已知量总和的三倍多, 稀土约为 4 倍。锑占世界储量的 44%, 其他如铜、锡、铅、铁、汞、锰、钛、铌、镍、钼等储量也名列世界前茅。非金属硼、硫、磷等储量也居世界前列。我国资源虽然丰富, 但是多数品位不高, 又是伴生矿, 因此开采利用尚需进一步研究, 还要注意综合利用和环境保护。

Li	Be										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg										Al(2)	Si	P	S		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Ph	Pd		Cd	In	Sn	Sb	Te	
Cs	Ba	La	Hf	Ta			Os	Ir	Pt		Hg	Tl	Pb	Bi	Po	
	(1)		(2)						(4)				(3)			(5)

图 1.1 元素在地壳中的主要存在形式

- (1) 以卤化物、含氧酸存在;
- (2) 以氧化物或含氧酸盐存在;
- (3) 主要以硫化物形态存在;
- (4) 能以单质存在于自然界;
- (5) 以阴离子存在, 有些以单质存在于自然界。

地壳、海洋、大气中存在着各种元素, 这些化学元素以及它们的单质和化合物的制备、提取方法、它们的结构性质及其变化规律、它们的用途和新领域的开发都是元素化学的重

要内容。

## 1.2 元素周期表和元素周期系

### 1.2.1 元素周期表概貌

图 1.2 为元素周期表的概貌。按照元素性质的不同和递变特征,可以将元素划分为不同的区域。按照鲍林的能级组元素周期表分为七个周期,每一周期最外层电子从  $s^1$  开头,以最外层  $p^6$  电子结尾(稀有气体)。按照元素的价电子的特征,又可分为主族元素(价电子是最外层电子)和副族元素(价电子是最外层电子和部分次外层电子),副族元素又可以根据电子填充的方式分为  $d$  过渡元素和  $f$  过渡元素(即镧系和锕系元素)。不同区域的元素在周期表中占有不同的位置,其性质上有相似性和对应的递变性质,但每个区域的元素又有其各自独特的性质特征和递变特征。这些在以后相应的章节中会详细讨论。

		主族										副族						18
周期	1A	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	0
1		IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
2																		
3			IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII			IB	IIB						
4																		
5																		
6			La															
7			Ac															

  

镧系																		
锕系																		

图 1.2 元素周期表区域划分

### 1.2.2 元素周期表中的分区与核外电子排布的关系

元素在周期表中所处周期的序数等于该元素原子核外的电子层数。

对元素在周期表中所处族的序数来说,主族以及第 I、第 II 副族元素的族的序数等于最外层电子数;第 III 至第 VII 副族元素的族的序数等于最外层  $s$  电子数与次外层  $d$  电子数之和;VIII 族元素的最外层  $s$  电子数与次外层  $d$  电子数之和为 8 与 10;零族元素最外层电子数为 8 或 2。

根据各族元素的外层电子构型,可把周期表分成五个区域,如图 1.2 所示。

*s* 区:包括第 I、II 主族元素,外层电子构型为  $ns^1$  和  $ns^2$ ;

*p* 区:包括第 III~VII 主族和零族元素,外层电子构型为  $ns^2 np^{1-6}$ ;

*d* 区:包括第 III~VII 副族和第 VIII 族元素,外层电子构型一般为  $(n-1)d^{1-8} ns^2$ ;

*ds* 区:第 I、II 副族元素,外层电子构型为  $(n-1)d^{10} s^{1-2}$ ;

*f* 区:包括镧系、锕系元素,外层电子构型一般为  $(n-2)f^{1-14} (n-1)d^{1-2} ns^2$ 。

其中 *s*、*p* 区的元素是主族元素,主族元素在元素性质的递变规律上要比副族元素明显。

*d*、*ds*、*f* 区的元素为副族元素,其特点是最后的电子是填在内层的 *d* 轨道或更内层的 *f* 轨道上,由于这个原因,副族元素性质的递变规律没有主族元素明显,且随着周期数的增加,异常现象会更多一些。

## 1.3 元素性质的周期性

元素性质决定于原子的内部结构,由于原子的电子层结构的周期性,因此与电子层结构有关的元素的基本性质,如有效核电荷数、原子半径、电离能、电子亲和能、电负性等,也呈明显的周期性。

### 1.3.1 有效核电荷

原子序数增加时,原子的核电荷呈线性关系增加,但有效核电荷数  $Z^*$  却呈周期性的变化。这是由于屏蔽效应的作用大小与电子层结构有关,而电子层结构呈周期性变化。由于元素性质主要决定于最外层电子,而最外层电子的排布呈周期性,导致元素有效核电荷数变化的周期性。

在短周期从左到右的元素中,电子依次填充到最外层,即加在同一电子层中,由于同层电子间屏蔽作用弱,有效核电荷数显著增加。在长周期中,从第三个元素(处于 III B)开始,电子填充到次外层,增加的电子进入次外层所产生的屏蔽作用比这个电子进入最外层要更大一些,因此有效核电荷数增加不多;当次外层填满 18 个电子时,由于 18 电子层屏蔽作用较大,因此有效核电荷数略有下降;但在长周期的后半部,电子又填充到最外层,因而有效核电荷数又显著增大。

同一族由上到下的元素中,虽然核电荷数增加较多,但相邻两元素之间依次增加了一个电子层,因而屏蔽作用也较大,结果有效核电荷增加不显著。

### 1.3.2 原子半径

除零族元素外,其他任何元素的原子总是以键合形式存在于单质或化合物中。原子在形成化学键时,总要有一定程度的轨道重叠,而且某原子在与其他原子分别形成化学键时,原子轨道重叠的程度又各不相同。同样是 A 元素的原子和 B 元素的原子成键,又因键级的不同,原子轨道的重叠程度也不相同。同一种元素,形成不同单质时,原子轨道的重叠程度也不相同。因此单纯地把原子半径理解成最外层电子到原子核的距离是不严格的,而且要给出在任何情况下都适用的原子半径也是不可能的。经常用到的原子半径有三种,共价半径、金属半径

和范德瓦尔斯半径。

1) 共价半径 同种元素的两个原子以共价单键连接时,它们核间距离的一半叫做原子的共价半径。

2) 金属半径 把金属晶体看成是由球状的金属原子堆积而成的,假定相邻的两个原子彼此互相接触,其核间距离的一半就是该原子的金属半径。

3) 范德瓦尔斯半径 当两个原子之间没有形成化学键而只靠分子间作用力互相接近时,例如稀有气体在低温下形成单原子分子的分子晶体时,两个原子之间的距离的一半,就叫做范德瓦尔斯半径。

一般说来原子的金属半径比共价半径大些,这是因形成共价键时,轨道的重叠程度大些;而范德瓦尔斯半径的值总是较大,因为分子间力远没有化学键的作用力大,不能将单原子分子拉得很紧密。

在讨论原子半径的变化规律时,我们采用的是原子的共价半径,但稀有气体只能用范德瓦尔斯半径代替。

原子半径的大小主要决定于原子的有效核电荷数和核外电子的层数。在短周期中,从左到右随着原子序数的增加,原子的有效核电荷数增大,对核外电子的吸引力增强,使原子半径有变小的趋势;同时由于新填充的电子增大了电子间的排斥作用,使原子半径有变大的趋势,这是相互矛盾的因素。在外层电子未达到8个电子的饱和结构之前,核电荷的增加因素占主导地位,故在同一周期中从左向右原子半径逐渐变小,最后一个稀有气体的原子半径大幅度增加,是因为稀有气体的原子半径为范德瓦尔斯半径的缘故。在短周期中相邻元素的原子半径的减小幅度平均是10 pm左右。

长周期中的主族元素的原子半径变化情况和短周期的情况相似,但其中的过渡元素的情况则有所不同。过渡元素原子中新增加的电子填充到次外层的 $d$ 和 $(n-2)$ 层的 $f$ 轨道上,对于决定原子半径大小的最外层电子来说,新增加的电子对其屏蔽作用较大。增加的核电荷被增加的电子中和掉的成分较大。因此,过渡元素的原子半径从左向右虽然也因核电荷的增大而减小,但减小的幅度却不同于短周期中的情况,相邻元素的原子半径的减小幅度平均是4 pm左右而镧系元素则更小。由于 $d^{10}$ 和 $f^{14}$ 电子分层对外层电子的斥力较大,对核电荷的屏蔽作用较强,所以电子充满 $d$ 轨道和 $f$ 轨道时,原子半径又有所增加。

长周期的内过渡元素,随着原子序数的增加,原子半径减小的幅度很小,例如镧系元素,从镧到镱整个系列的原子半径共减小11 pm,我们把这一现象称为镧系收缩。镧系收缩的存在,使镧系后面的各过渡元素的原子半径都相应缩小,致使第三过渡系列元素的原子半径没因电子层的增加而大于第二过渡系列的对应元素的原子半径。这就决定了Zr与Hf, Nb与Ta, Mo与W等在性质上极为相似,分离很困难。镧系各元素之间,原子半径也极相近,故性质相似,分离也非常困难。

在同一主族中,从上到下虽然核电荷的增加有使原子半径减小的作用,但电子层的增加,电子数的增加是主要的因素,致使从上到下原子半径递增。副族元素的情况和主族有所不同。从上到下本应递增,但由于镧系收缩的影响,第6周期过渡元素的原子半径基本与第5周期过渡元素的原子半径相等。

### 1.3.3 电离能

某元素的一个基态的气态原子失去一个电子形成气态正离子时所吸收的能量叫做该元素的电离能。电离能的大小,主要取决于原子核电荷、原子半径,以及原子的电子层结构。一般说来,如果电子层数相同(同一周期)的元素,核电荷越多,半径越小,原子核对外层的引力越大,因此越难失去电子,电离能就大;如果电子层数不同、最外层电子数相同(同族)的元素,则原子半径越大,原子核对电子的引力越小,越易失去电子,电离能就小;电子层结构对电离能也有很大的影响,如各周期末尾的稀有气体的电离能最大,其部分原因是由于稀有气体元素的原子具有相对稳定的8电子结构的缘故。

元素的电离能在周期和族中都呈有规律的变化。同一主族元素,从上到下随着原子半径的增大,元素的第一电离能依次减小。由此可知,各主族元素的金属性由上向下依次增强。副族元素的电离能变化幅度较小,而且很不规则。这是由于它们新增加的电子填入 $(n-1)d$ 轨道且 $(n-1)d$ 与 $ns$ 轨道能量比较接近的缘故。副族元素中除ⅢB族外,从上到下金属性一般有逐渐减小的趋势。

同一周期中,从左向右元素的第一电离能在总趋势上依次增加,其原因是原子半径依次减小而核电荷数依次增大,因而原子核对外层电子的约束力变强。从第二周期看,如硼的第一电离能反而比铍的小些,氧的电离能又比氮的小些。这是由于硼的电子结构式为 $1s^2 2s^2 2p^1$ ,易失去1个 $p$ 电子而达到 $2s^2$ 的稳定结构的缘故;同样氧的最外层有 $2s^2 2p^4$ 结构,易失去1个 $p$ 电子而达到 $2p^3$ 的半充满的稳定结构。

### 1.3.4 电子亲和能

某元素的一个基态的气态原子得到一个电子形成气态负离子时所放出的能量叫做该元素的电子亲和能。非金属元素一般较大的电离能,难以失去电子,但它具有明显的获得电子的倾向。非金属元素的电子亲和能越大,表示其获得电子的倾向越大即变成负离子的可能性越大。

一般元素的第一电子亲和能为正值,表示得到一个电子形成负离子时放出能量,也有的元素的 $E_1$ 为负值,表示获得电子时要吸收能量,说明这种元素的原子变成负离子很困难。金属和碱土金属元素的电子亲和能都是负的,说明它们形成负离子的倾向很小,非金属性相当弱。电子亲和能是元素非金属活性的一种衡量标度。电子亲和能的大小也主要决定于原子的有效核电荷、原子半径和电子层结构。

一般说来,电子亲和能随原子半径的减小而增大,因为半径越小,核电荷对电子的引力越大。因此,电子亲和能在同周期元素中从左到右呈增加趋势,而同族中从上向下呈减小的趋势。

ⅥA族和ⅦA族的第一种元素氧和氟的电子亲和能并非最大,而比同族中第二种元素的要小些。这种现象的原因是氧和氟原子半径过小,电子云密度过高,以致当原子结合一个电子形成负离子时,由于电子间的互相排斥使放出的能量减少。而硫和氯原子半径较大,接受电子时,相互之间的排斥力较小,故电子亲和能在同族中是最大的。

### 1.3.5 电负性

通常把原子在分子中吸引电子的能力叫做元素的电负性。电负性概念首先是由鲍林在

1932年提出的,电负性通常用 $\chi$ 表示。鲍林指定氟的电负性为4.0左右,依此通过对比求出其他元素的电负性,因此电负性是一个相对的数值。

关于电负性的标度有20余种,这些数值都是根据物质的不同性质计算得来的。各种标度的数值虽不同,但在电负性系列中元素的相对位置大致相同。通常采用的是鲍林电负性标度。

元素的电负性也呈周期性变化。在同一周期中,从左到右电负性递增,元素的非金属性也逐渐增强;在同一主族中,从上到下电负性递减,元素的非金属性依次减弱。但是副族元素的电负性没有明显的变化规律,而且对应的第三过渡系列元素比第二过渡系列元素的电负性大些。在周期表中,右上方的元素氟,是电负性最大的元素,而左下方的铯则是电负性最小的元素。氟的非金属性最强,而铯的金属性最强。

根据电负性的大小,可以衡量元素的金属性和非金属性的强弱。一般说来,非金属的电负性大于金属的电负性。非金属元素的电负性一般在2.0以上,而金属的电负性一般在2.0以下。应注意的是元素的金属性与非金属性之间并没有严格的界限,因此电负性2.0作为金属元素与非金属元素的分界也不是绝对的。

### 1.3.6 氧化数(氧化值)

元素所呈现的氧化数与其原子结构有密切的关系。

元素参加化学反应时,原子常失去和获得电子以使其最外层电子层结构达到2,8或18个电子的稳定结构。在化学反应中,参与化学键形成的电子称为价电子。元素的氧化数决定于价电子的数目,而价电子的数目则决定于原子的最外层结构(对于副族元素,与次外层也有关系)。很显然,元素的最高正氧化数等于价电子的总数。

对于主族元素来说,次外层电子已经饱和,因此,最外层电子是价电子。主族元素从IA到VIIA,最外层电子层结构从 $ns^1$ 过渡到 $ns^2 np^5$ ,最外层电子数从一个逐渐增加到7个。因此,IA到VIIA各主族元素的最高正氧化数从+1逐一升高至+7。也就是说,元素所呈现最高正氧化数等于该元素所属的族数。

对于副族元素来说,除了最外层电子是价电子外,未饱和的次外层 $d$ 电子也是价电子。各副族元素的价电子构型和最高氧化数列表1.5。

表 1.5 副族元素的价电子构型和最高氧化数

副 族	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	Ⅷ	ⅠB	ⅡB
价电子构型	$(n-1)d^1 ns^2$	$(n-1)d^2 ns^2$	$(n-1)d^3 ns^2$	$(n-1)d^4 ns^2$ 或 $(n-1)d^5 ns^1$	$(n-1)d^5 ns^2$	$(n-1)d^{6\sim 8} ns^2$	$(n-1)d^{10} ns^1$	$(n-1)d^{10} ns^2$
最高氧化数	+3	+4	+5	+6	+7	+8(+3)	+1(+2)	+2

从表中可以看到,ⅢB到ⅦB元素的价电子结构为 $(n-1)d^1 ns^2$ 到 $(n-1)d^5 ns^2$ ,因此最高正氧化数从+3逐一增加到+7,和主族元素一样,其最高正氧化数也等于元素所在的族数。Ⅷ族中只有Ru和Os达到+8氧化数。至于ⅠB,ⅡB, $d$ 亚层已填满10个电子,即次外层为18个电子,也是稳定结构,所以一般只失去最外层 $s$ 电子,而显+1,+2价,也分别等于它们所在的族数。但ⅠB元素例外,它们的最高正氧化数不是+1。由于元素周期性地重复它的次