



21世纪普通高等教育精品教材

公共基础课系列

# 基础化学

主 编 王 会 何永福 董玉涛 董新艳  
副主编 张 坤 姜 黎 罗 娟  
参 编 王睿颖



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

基础化学/王会等主编. —武汉: 武汉大学出版社, 2014. 8  
21 世纪普通高等教育精品教材  
ISBN 978-7-307-13714-1

I. 基… II. 王… III. 化学—高等学校—教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 150474 号

责任编辑: 刘文丽

---

出版发行: 武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件: cbs22@whu.edu.cn 网址: www.wdp.com.cn)

印刷: 北京泽宇印刷有限公司

开本: 787×1092 1/16 印张: 26.5 字数: 551 千字

版次: 2014 年 8 月第 1 版 2014 年 8 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-307-13714-1 定价: 48.00 元

---

版权所有, 不得翻印; 凡购买我社的图书, 如有质量问题, 请与当地图书销售部门联系调换。

# 内 容 简 介

本书依据《国家中长期教育改革和发展规划纲要(2010—2020年)》的指导精神,并结合教育部最新颁布的指导教学要求及普通高等院校教学特点编写而成。

本书共分16章,包括物质结构、分散体系、化学反应速率与化学平衡、定量分析基础、酸碱平衡与酸碱滴定法、配位化合物与配位滴定法、氧化还原平衡与氧化还原滴定法、沉淀溶解平衡与沉淀分析法、元素化学、气体、化学热力学初步、烷烃、烯烃、炔烃、苯和芳香烃、烃的衍生物。

本书可作为本科院校(含独立学院)的公共基础课教材,也可供成人教育和高职高专院校使用,亦可作为广大青年朋友学习的参考用书。





# 前 言

本教材是根据教育部本科课程改革和高职高考“十二五”规划教材建设精神编写的。“基础化学”是化学、化工及相关专业的一门专业基础课。为了适应大学化学教育改革的需要,我们从加强基础、注重科学素养与创新素质培养入手,基于多年教学经验,编写了这本教材。

在编写本教材时,力求做到简明扼要、深入浅出。为此,我们将无机化学、分析化学和物理化学中相互关联的内容加以整合、删减,加强基础理论,并使之更系统化,同时注重化学与其他学科之间的交叉渗透及化学在某些专业领域中的应用。

教材内容涵盖无机化学、分析化学、有机化学和物理化学等内容,为方便学生自学和复习巩固,各章都有学习要求、本章小结和形式多样的习题。全书共分十六章,主要包括物质结构、分散体系、化学反应速率与化学平衡、定量分析基础、酸碱平衡与酸碱滴定法、配位化合物与配位滴定法、氧化还原平衡与氧化还原滴定、沉淀溶解平衡与沉淀分析法、元素化学、气体、化学热力学初步、烷烃、烯烃、炔烃、苯和芳香烃及烃的衍生物。

本教材由王会、何永福、董玉涛主编。第四章、第五章、第六章、第七章由王会编写;第一章和第八章由王睿颖编写;第二章、第三章及第九章由董玉涛编写;第十章至第十六章由何永福编写;全书由王会和何永福定稿。

由于编者水平有限,书中倘若有疏漏和错误,敬请批评指正。

编 者



# 目 录

## 第一章 物质结构

第一节	原子结构及核外电子的运动状态 .....	1
第二节	多电子原子核外电子排布规律 .....	5
第三节	元素周期律和元素周期表 .....	10
第四节	元素性质的周期性 .....	13
第五节	化学键和分子结构 .....	18
第六节	分子间力和氢键 .....	31
第七节	晶体结构 .....	37
本章小结	.....	45
本章习题	.....	46

## 第二章 分散体系

第一节	分散体系及其分类 .....	48
第二节	溶液 .....	50
第三节	胶体溶液 .....	58
第四节	高分子溶液和乳浊液 .....	63
本章小结	.....	66
本章习题	.....	67

## 第三章 化学反应速率与化学平衡

第一节	化学反应速率 .....	71
第二节	化学平衡 .....	81
本章小结	.....	94
本章习题	.....	95

## 第四章 定量分析基础

第一节	分析化学概述 .....	98
第二节	定量分析的一般过程 .....	101
第三节	定量分析中的误差 .....	105

第四节	分析结果的数据处理 .....	112
第五节	有效数字及其运算规则 .....	116
第六节	滴定分析法概述 .....	120
本章小结	.....	127
本章习题	.....	129

## 第五章 酸碱平衡与酸碱滴定法

第一节	电解质溶液 .....	134
第二节	酸碱平衡的理论基础 .....	137
第三节	酸度对酸碱组分不同型体分布的影响 .....	142
第四节	酸碱溶液 pH 值的计算 .....	144
第五节	缓冲溶液 .....	148
第六节	酸碱指示剂 .....	152
第七节	酸碱滴定曲线及指示剂的选择 .....	155
第八节	酸碱滴定法的应用 .....	163
第九节	非水溶液中的酸碱滴定 .....	166
本章小结	.....	169
本章习题	.....	171

## 第六章 配位化合物与配位滴定法

第一节	配位化合物 .....	173
第二节	配位滴定法概述 .....	183
第三节	配位滴定法原理 .....	188
第四节	配位滴定的应用 .....	196
本章小结	.....	198
本章习题	.....	199

## 第七章 氧化还原平衡与氧化还原滴定法

第一节	氧化还原反应 .....	201
第二节	原电池、电极电势及其应用 .....	206
第三节	氧化还原平衡 .....	218
第四节	氧化还原滴定法 .....	222
第五节	常用的氧化还原滴定法 .....	228
第六节	氧化还原滴定法计算示例 .....	237
本章小结	.....	240
本章习题	.....	241

## 第八章 沉淀溶解平衡与沉淀分析法

第一节 难溶电解质的沉淀——溶解平衡 .....	245
第二节 重量分析法 .....	259
第三节 沉淀滴定法 .....	267
本章小结 .....	273
本章习题 .....	274

## 第九章 元素化学

第一节 元素概述 .....	277
第二节 s 区元素 .....	279
第三节 p 区元素 .....	282
第四节 d 区元素 .....	288
第五节 ds 区元素 .....	291
本章小结 .....	294
本章习题 .....	295

## 第十章 气体

第一节 理想气体的状态方程 .....	296
第二节 混合气体的分压定律 .....	299
本章小结 .....	302
本章习题 .....	302

## 第十一章 化学热力学初步

第一节 热力学基本概念 .....	305
第二节 热力学第一定律 .....	309
第三节 恒容热、恒压热及焓 .....	312
第四节 热力学第二定律 .....	317
本章小结 .....	326
本章习题 .....	326

## 第十二章 烷烃

第一节 烷烃的结构、异构和命名 .....	328
第二节 烷烃的性质 .....	331
本章小结 .....	338
本章习题 .....	338

## 第十三章 烯烃

第一节 烯烃的结构、异构和命名 .....	341
第二节 烯烃的性质 .....	344
本章小结 .....	348
本章习题 .....	349

## 第十四章 炔烃

第一节 炔烃的结构、异构和命名 .....	352
第二节 炔烃的性质 .....	353
本章小结 .....	360
本章习题 .....	360

## 第十五章 苯和芳香烃

第一节 单环芳烃的结构、异构和命名 .....	363
第二节 单环芳烃的性质 .....	367
第三节 苯环上取代反应的定位规律及应用 .....	372
本章小结 .....	375
本章习题 .....	375

## 第十六章 烃的衍生物

第一节 卤代烃 .....	378
第二节 醇 .....	383
第三节 醛和酮 .....	389
本章小结 .....	394
本章习题 .....	396

## 附录

附录一 国际单位制的基本单位 .....	399
附录二 国际单位制导出单位 .....	399
附录三 国家选定的非国际单位制单位 .....	400
附录四 用于构成十进倍数和分数单位的词头 .....	401
附录五 物质的标准摩尔生成焓 .....	401
附录六 弱电解质的解离常数 .....	404
附录七 标准电极电势 .....	407

## 参考文献

# 第一章 物质结构



## 学习要求

1. 理解原子核外电子运动的特性；
2. 掌握核外电子排布的原则及方法；掌握常见元素的电子结构式；理解核外电子排布和元素周期表之间的关系；了解有效核电荷、电离能、电负性和原子半径的概念；
3. 理解化学键的本质、离子键与共价键的特征及它们的区别；理解键参数的意义；掌握 $\sigma$ 键、 $\pi$ 键的概念以及杂化轨道、等性杂化、不等性杂化的概念；
4. 了解金属键理论；理解分子间作用力的特征与性质；理解氢键的形成及对物理性质的影响；了解常见晶体类型、晶格结点间作用力及物理性质。

物质的性质取决于物质的结构。物质的结构包括原子结构(原子的组成、核外电子分布规律等)和分子结构(化学键、分子的空间构型等)两方面。原子是参加化学反应的基本微粒。在化学变化中,原子核的组成并不发生变化,只是某些核外电子(外层电子)的运动状态发生了改变。因此,元素的化学性质取决于原子的电子层结构,特别是外层电子结构。

因此,要阐明化学反应的本质,了解物质的结构与性质的关系,预测新物质的合成等,必须了解原子结构,特别是原子的电子层结构的知识,以及分子结构与晶体结构的有关知识。本章将简要介绍有关物质结构的基础知识。

## 第一节 原子结构及核外电子的运动状态

### 一、原子的组成\*

原子是由居于原子中心的带正电荷的原子核与核外带负电荷的电子组成的。原子核所带的电量与核外电子的电量相等,但电性相反,因此,原子作为一个整体不显电性,即呈电中性。

原子很小,一般直径约为  $10^{-10}$  m。电子更小,直径约为  $10^{-15}$  m,原子核的直径也仅在  $10^{-16} \sim 10^{-14}$  m 之间。电子和原子核所占的原子空间是微不足道的,原子中绝大部分是“空的”。电子就在原子核外空间的一定范围内作高速运动。

原子核还可以再分,它由带正电荷的质子和不带电荷的中子组成。表 1-1 为质子、中子和电子这三种粒子的主要性质。

表 1-1 质子、中子和电子的主要性质

粒子名称	质子	中子	电子
符号	p	n	e
质量/kg	$1.673 \times 10^{-27}$	$1.675 \times 10^{-27}$	$9.110 \times 10^{-31}$
相对质量/1	1.007	1.008	$5.488 \times 10^{-4}$
近似相对质量/1	1.0	1.0	0
相对于电子的质量/1	1836	1839	1
电荷/1	+1	0	-1

每个质子带一个单位的正电荷,中子不带电,原子核所带的电荷数(即核电荷数,符号 $Z$ )决定于核内质子数。对任何原子都有如下数量关系:

$$\text{核电荷数}(Z) = \text{核内质子数} = \text{核外电子数}$$

由表 1-1 可知,电子质量相对于中子、质子要小得多,原子的质量主要集中在原子核上,由质子数和中子数决定。如果电子的质量忽略不计,原子相对质量的整数部分就等于质子相对质量(取整数)与中子相对质量(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,质子数用符号 $Z$ 表示,则原子的质量关系在数值上为:

$$\text{质量数}(A) = \text{质子数}(Z) + \text{中子数}(N)$$

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。例如,作为相对原子质量标准的 C-12 原子的核电荷数为 6,质量数为 12,则其中子数为:

$$N = A - Z = 12 - 6 = 6$$

归纳起来,用符号 ${}^A_Z X$ 表示一个质量数为 $A$ ,质子数为 $Z$ 的原子,则构成原子的粒子间的关系为:

$$\text{原子}({}^A_Z X) (\approx 10^{-10} \text{ m}) \begin{cases} \text{原子核} (10^{-16} \sim 10^{-14} \text{ m}) \begin{cases} \text{质子 } Z \text{ 个} \\ \text{中子 } (A-Z) \text{ 个} \end{cases} \\ \text{核外电子 } Z \text{ 个} (\approx 10^{-15} \text{ m}) \end{cases}$$

原子、原子核和核外电子都很小,括号内的数据是它们的直径。

具有相同核电荷数(即质子数)的一类原子总称为元素,具有相同核电荷数而中子数不同的同一元素的原子互称为同位素。如氢元素有三种同位素:氕、氘、氚。它们的质量数不同,物理性质有差异,但它们的化学性质几乎完全相同。同位素在医学和科学研究中有广泛应用。

## 二、核外电子的运动特征——电子云

电子是微观粒子,质量极小,它在原子核外极小的空间(直径约  $10^{-10} \text{ m}$ )内作高速运动( $10^6 \sim 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )。核外电子的运动规律与宏观物体不同,它没有明确的运动轨迹,有自己的特殊性。

宏观物体的运动,如奔驰的火车、飞行的卫星或发射出的炮弹等,都可准确测定它们在



某一时刻的速度和位置,即它们都有确定的运行路线(或轨迹)。核外运动的电子则不同,它没有确定的方向和轨迹,我们不可能同时准确地测定出电子在某一时刻所处的位置和运动速度,也不能描画出它的运动轨迹,只能用统计的方法描述电子在原子核外空间某区域出现机会的多少,数学上也称为概率。

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。例如, H 原子只有一个电子,我们用比喻照相的方法,说明其运动的统计性结果。给某个 H 原子照上许多张照片(这当然是不可能的),我们会发现,电子好像在核外作毫无规则的运动。一会儿在这里出现,一会儿在那里出现。但是,将这些照片叠印起来进行统计性考查,就会得到如图 1-1 所示的图像。

由图 1-1 可以看出,电子在核外空间一定范围内出现,好像带负电荷的云雾笼罩在原子核的周围,人们形象地称它为电子云。基态(体系能量最低的状态) H 原子的电子云是球形对称的,球心是原子核。离核越近,小黑点越密,单位体积空间内电子出现的概率越大;离核越远,小黑点越稀,单位体积空间内电子出现的概率越小。

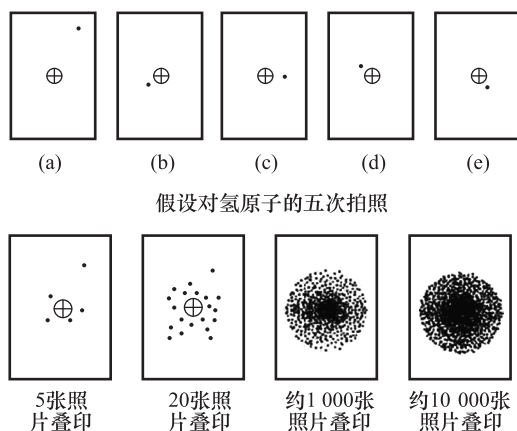


图 1-1 电子云的形成

图中“ $\oplus$ ”表示原子核,一个小黑点代表电子在这里出现过一次

电子在原子核外空间的单位体积内出现的概率,叫做概率密度,又称电子云密度。因此,电子云就是电子在核外空间呈现概率密度分布的一种形象化描述。绝不能认为电子真的像云那样分散,不再是一个粒子了。电子云是 1926 年奥地利学者薛定谔对电子的运动做了适当的数学处理后所得到的结果。

电子云常用黑点图和界面图来表示。黑点图又称电子云图,它是用小黑点的疏密对应表示核外电子概率密度大小的方法,如图 1-2(a)所示。界面图是把电子在核外出现概率密度相等的点联结成等密度面,用能包含 95% 电子云的等密度面来表示电子云形状的方法。基态 H 原子的电子云界面图是一个球面,其平面表示见图 1-2(b)。



图 1-2 氢原子的电子云图和界面图

注意,电子云就是用小黑点的疏密来表示空间各电子出现概率大小的一种图形。电子出现的几率大小表示电子在核外空间某处出现的机会,不代表电子的运动轨迹;小黑点的疏密表示出现机会的多少,密则表示出现机会多,疏则表示出现机会少。

在多电子原子中,电子有多种运动状态,各电子在核外空间某区域出现的概率往往是不同的,即电子云的形状不尽相同。

### 三、核外电子运动状态的描述

根据近代原子结构理论,核外电子的运动状态可以用如下四个方面来描述。

#### 1. 电子层

在多电子原子中,电子的能量是不相同的。能量低的电子通常在离核近的区域运动,电子与核的平均距离小;能量高的电子通常在离核远的区域运动,电子与核的平均距离大。根据电子的能量差别和通常运动的区域离核远近的不同,人们将核外电子的运动空间分成若干电子层。电子层数( $n$ )可以用 1、2、3、4、5、6、7 表示,也可依次用 K、L、M、N、O、P、Q 等符号表示。

电子层是决定电子能量的主要因素。一般来说, $n$  值越大,电子与核的平均距离越远,电子的能量越高,越容易脱离。

#### 2. 电子亚层

在同一电子层中,电子的能量还稍有差别,电子云的形状也不相同。因此,电子层又可划分为若干电子亚层(简称亚层),分别用 s、p、d、f 等符号表示。

某电子层所含的亚层数与该电子层的序数( $n \leq 4$ )一致。为了说明电子所处的电子层和亚层,通常将电子层序数标在亚层符号的前面。例如:

K 层( $n=1$ )	有 1 个亚层:1s
L 层( $n=2$ )	有 2 个亚层:2s、2p
M 层( $n=3$ )	有 3 个亚层:3s、3p、3d
N 层( $n=4$ )	有 4 个亚层:4s、4p、4d、4f

处在 K 层、s 亚层的电子称为 1s 电子,处在 L 层、p 亚层的电子称为 2p 电子。依此类推。

s 电子云为球形(如基态 H 原子的电子云);p 电子云为无柄哑铃形(如图 1-3 所示);d 电子云和 f 电子云的形状更为复杂。

同一电子层的不同亚层中,电子的能量按 s、p、d、f 的次序递增。如  $E_{2s} < E_{2p}$ 、 $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$ 、……

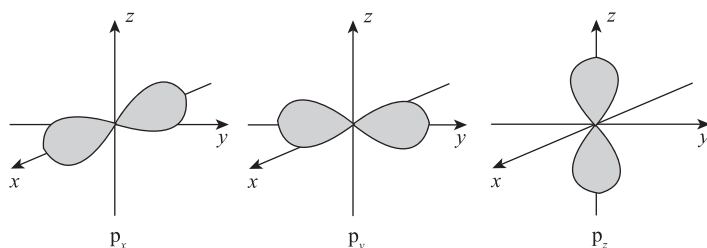


图 1-3 p 电子云的三种伸展方向

### 3. 电子云的伸展方向

电子云不仅有确定的形状,而且在空间还有一定的伸展方向。s 电子云是球形对称的,在空间各个方向伸展的程度相同;p 电子云在空间有三种互相垂直的伸展方向(如图 1-3 所示),分别表示为  $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$ ;d 电子云有五种伸展方向;f 电子云有七种伸展方向。

习惯上,把在一定的电子层中,具有一定形状和伸展方向的电子云所占据的原子空间称为原子轨道(电子云和原子轨道在量子力学中是两个不同的概念,其形状略有不同,本书不作严格区分),简称“轨道”。这样,s、p、d、f 亚层就各有 1、3、5、7 个轨道。如 L 电子层 p 亚层的三个轨道,分别称为  $2p_x$  轨道、 $2p_y$  轨道、 $2p_z$  轨道。根据电子层包含的亚层数及相应的轨道数可推知,各电子层可能有的最多轨道数等于电子层序数( $n \leq 4$ )的平方,如表 1-2 所示。

表 1-2 各电子层的轨道数

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

### 4. 电子的自旋

原子中的电子不仅在核外作高速运动,而且还作自旋运动。自旋方向有两种,即顺时针方向和逆时针方向,通常用“ $\uparrow$ ”和“ $\downarrow$ ”表示。

总之,电子在原子核外的运动要比宏观物体的运动复杂得多,确定核外电子的运动状态,必须同时指明它所处的电子层、电子亚层、电子云的伸展方向和电子的自旋状态。

## 第二节 多电子原子核外电子排布规律

根据实验的结果和理论推算,基态原子的核外电子分布遵循如下三个规则。

### 一、能量最低原理

任何体系都是能量越低越稳定。

在核外电子排布中,通常状况下,电子总是尽先占据能级最低的轨道,这个规律称为能量最低原理。只有能量最低的轨道被占满后,电子才能依次占有能量较高的轨道。这与水往低处流等自然规律是一样的,都是要保持体系处于能量最低的稳定状态。

核外电子的能量( $E$ )是由它所处的电子层和亚层所决定的。各电子层的亚层都对应着一个能量状态,它们高低不同,像台阶一样,称之为能级。例如,1s、2s、2p 等亚层又分别称为 1s、2s、2p 能级。

同一能级的不同轨道称为等价轨道。如 2p 能级有 3 个等价轨道,其能量关系为:

$$E_{2p_x} = E_{2p_y} = E_{2p_z}$$

不同电子层的同类型亚层,能级按电子层序数递增。例如:

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$$

同一电子层的不同亚层,能级按顺序递增。例如:

$$E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$$

在多电子原子中,由于电子间的相互作用,造成某些电子层序数较大的能级,反而低于某些电子层序数较小的能级,这种现象叫做“能级交错”。例如:

$$E_{1s} < E_{3d}; E_{5s} < E_{4d}; E_{6s} < E_{4f};$$

1939 年,鲍林(L. Pauling)根据光谱实验总结出多电子原子中,原子轨道能级高低的近似能级图,如图 1-4 所示。

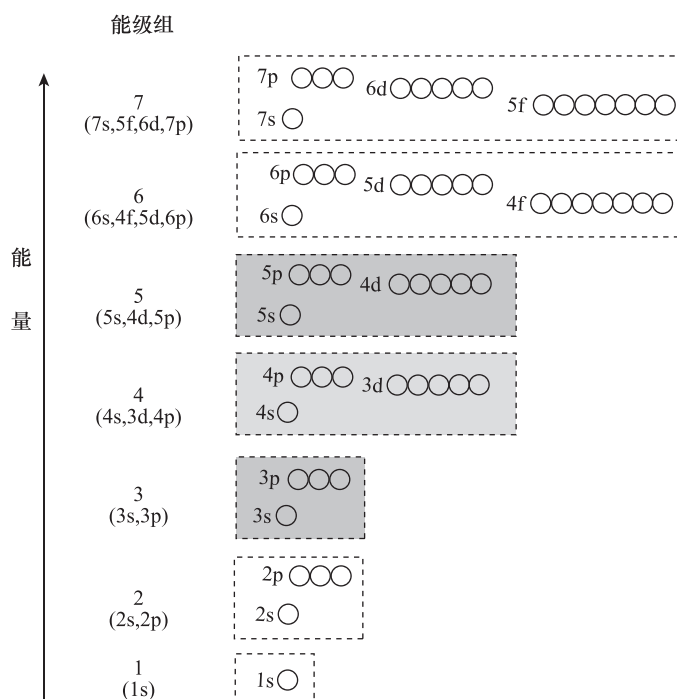


图 1-4 鲍林原子轨道近似能级图

图中一个小圆圈代表一个轨道(同一水平线上的圆圈为等价轨道),s 亚层中有一个圆

圈,表示此亚层中只有一个原子轨道,p 亚层中有三个圆圈,表示此亚层中有三个原子轨道;箭头所指表示轨道能量升高的方向。位置越低,表示能级越低。按由低到高的顺序,将邻近能级分成七个能级组,用虚线框出。如第四能级组包括 4s,3d,4p,第五能级组包括 5s,4d,5p 等。同一能级组内能量差很小(能量相近),相邻能级组间能量差较大。

能级顺序为:(1s)(2s, 2p)(3s, 3p)(4s, 3d, 4p)(5s, 4d, 5p)(6s, 4f, 5d, 6p)(7s, 5f, 6d, 7p),括号表示能级组。

根据能量最低原理,按照近似能级图,就可以确定电子进入各轨道的顺序。如图 1-5 所示。

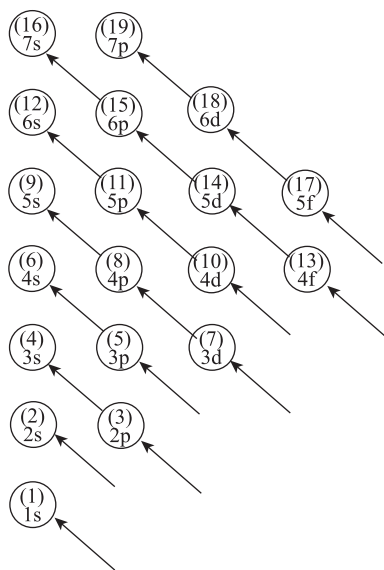
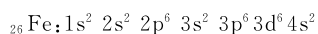


图 1-5 核外电子排布(填入轨道)顺序图

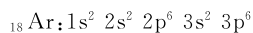
将元素原子的核外电子分布按电子层序数依次排列的式子,称为电子排布式。例如:



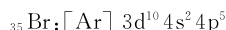
各亚层符号右上角的数字,表示分布在该亚层轨道中的电子数。为了书写方便,也可以用原子实表示式简写:



Ar 的电子排布式为:



[Ar]为 Fe 的原子实。所谓原子实是指某原子内层电子分布与相应稀有气体原子电子分布相同的那部分实体,一般用稀有气体元素符号加方括号的形式表示。又如:



原子轨道近似能级图反映了与元素周期表一致的核外电子填充的一般顺序,能较好地说明周期表与电子层结构的关系。

能级组的划分是元素周期表中化学元素划分为周期的本质原因。

有时也用轨道表示式表示核外电子的分布。例如：



一个方框(也可以是一个圆圈)代表一个轨道,等价轨道并在一起,向上或是向下的箭头代表具有一定自旋方向的电子。

## 二、泡利(Pauli)不相容原理

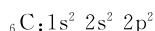
奥地利物理学家泡利(Pauli)根据实验事实总结出每个原子轨道最多只能容纳两个自旋方向相反的电子。只有电子层、电子亚层和电子云伸展方向都相同的电子才能进入同一个轨道,而进入同一轨道的电子,其自旋方向又必须相反。因此,在同一个原子中,不可能有运动状态完全相同的电子存在。换言之,运动状态完全相同的电子是互相排斥、互不相容的。应用该原理,可以确定各电子层中电子的最大容量为  $2n^2$  (见表 1-3)。

表 1-3 K、L、M、N 层电子的最大容量

电子层	K	L		M			N			
电子亚层	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
轨道数( $n^2$ )	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7
亚层最大容量	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
电子层最大容量( $2n^2$ )	2	8		18			32			

## 三、洪特(Hund)规则

C 原子核外有 6 个电子,其电子排布式是:



那么,两个 2p 电子在三个等价轨道( $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ )中如何分布呢?

德国物理学家洪特(Hund)根据实验结果指出,在等价轨道(能量相同的轨道)上分布的电子,将尽可能分占不同的轨道,且自旋方向相同,这个规律称为洪特规则。

理论计算也证明,电子按洪特规则分布时,原子能量最低,结构最稳定。因此,C 原子的两个 2p 电子将分占 2 个 2p 轨道,且自旋方向相同。即:



同理,N 原子的核外电子分布为:



根据实验的结果,表 1-4 按原子序数递增的顺序,列出了 1~36 号元素的核外电子分布。

表 1-4 1~36 号元素原子的电子分布

原子序数	元素	电子构型	原子序数	元素	电子构型
1	H	1s <sup>1</sup>	19	K	[Ar]4s <sup>1</sup>
2	He	1s <sup>2</sup>	20	Ca	[Ar]4s <sup>2</sup>
3	Li	[He]2s <sup>1</sup>	21	Sc	[Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>
4	Be	[He]2s <sup>2</sup>	22	Ti	[Ar]3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>
5	B	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	23	V	[Ar]3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>
6	C	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	24	Cr	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
7	N	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	25	Mn	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>
8	O	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	26	Fe	[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>
9	F	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	27	Co	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
10	Ne	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	28	Ni	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
11	Na	[Ne]3s <sup>1</sup>	29	Cu	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
12	Mg	[Ne]3s <sup>2</sup>	30	Zn	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>
13	Al	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	31	Ga	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>
14	Si	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	32	Ge	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>
15	P	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	33	As	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>
16	S	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	34	Se	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>
17	Cl	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	35	Br	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>
18	Ar	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	36	Kr	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>

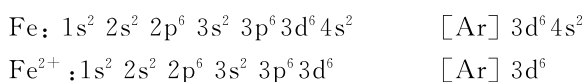
在表 1-4 中,需要注意 Cr、Cu 两种元素的核外电子分布,<sub>24</sub>Cr 的电子排布式是 [Ar] 3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup>,不是 [Ar] 3d<sup>4</sup>4s<sup>2</sup>; <sub>29</sub>Cu 的电子排布式是 [Ar] 3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>,不是 [Ar]3d<sup>9</sup>4s<sup>2</sup>。

根据光谱实验及量子力学计算表明,作为洪特规则的特例,等价轨道处于全充满(p<sup>6</sup>、d<sup>10</sup>、f<sup>14</sup>)、半充满(p<sup>3</sup>、d<sup>5</sup>、f<sup>7</sup>)或全空(p<sup>0</sup>、d<sup>0</sup>、f<sup>0</sup>)状态时具有较低能量,原子结构比较稳定。

除 Cr、Cu 外,属于这种特例的还有原子序数为 42、45、64、79、96 的元素的原子。

上述三个规则是从大量实验中总结出来的一般性结论,它们能帮助我们正确认识绝大多数原子的电子分布。但仍有局限性,对某些“不规则”元素原子(如原子序数为 41、44、45、57、58、78、89、90、91、92、93 的元素)的电子分布还不能做出满意的解释,说明这些理论有待完善。但有一点可以肯定,它们的电子分布一定服从能量最低原理。

原子失去电子就成为阳离子。阳离子的电子结构式可在原子的电子结构式基础上写出。应注意,原子失去电子的顺序是依次由外层到内层进行的,它并不是电子分布的逆过程。例如:



### 第三节 元素周期律和元素周期表

1829年,德国化学家德贝莱纳(Dobereiner)根据元素性质的相似性提出了“三素组”学说。他归纳出了5个“三素组”:Li、Na、K, Ca、Sr、Ba, P、As、Sb, S、Se、Te, Cl、Br、I。在每个“三素组”中,中间元素的相对原子质量约是其他两种元素相对原子质量的平均值,而且性质也介于其他两种元素之间。但是,在当时已经知道的54种元素中,他却只能把15种元素归入“三素组”。

1862年,法国地质学家坎古杜瓦首先提出了元素随着原子量的变化,其化学性质呈现周期性变化的问题。

1864年,德国人迈耶(Meyer)发表了“六元素表”。在表中,他根据物理性质和相对原子质量递增的顺序把性质相似的元素以六种为一类进行分族,排出一张元素分类表。这张表比以往任何一张元素分类表都高明,但有致命缺点,那就是只盲目按相对原子质量递增排列,而未空出应有的位置来。其次,它按物理性质排列,很难揭示元素的内在联系,而且包括的元素并不多,还不到当时已知元素的一半。

1865年,英国皇家农业学会化学师纽兰兹(A. Y. Newlands)把当时已知的62种元素按相对原子质量由小到大的顺序排列。他发现,每当排列到第八种元素时就会出现性质跟第一个元素相似的情况,亦即元素的排列每逢八就出现周期性,犹如八度音阶一样,他把这种关系以表的形式排列,并称之为“八音律”。他没有充分估计到当时的相对原子质量测定值可能有错误,而是机械地按相对原子质量由小到大顺序排列;也没有考虑到还有未被发现的元素,没有为这些元素留下空位,更未能揭示元素从量变到质变这一重要规律。

在1869年,德国的迈耶和俄国的门捷列夫几乎同时独立地发现了元素周期律。迈耶的周期表偏重于相对原子质量和物理性质之间的关系(如原子体积和相对原子质量之间的关系等)。当时只有63种元素,稀有气体还没有被发现,门捷列夫在修正一些元素的相对原子质量、预言新元素等方面取得了成功。他指出“元素按原子量从小到大排列,呈现明显的周期性”。这种说法未能点明周期律的科学内涵。元素周期律的发现,使化学变成一门系统的科学,是化学发展史上的一个里程碑。

#### 一、元素周期表及其结构

从表1-4可知,元素原子的电子排布呈现周期性的变化,这种周期性变化导致元素的性质如原子的半径、元素的主要化合价、金属性和非金属性等也呈现周期性变化。元素的性质随着元素原子序数的递增而呈周期性变化的规律叫做元素周期律。根据元素周期律,把元素按原子序数递增的顺序排列成表,即为元素周期表。原子核外电子分布的周期性是元素周期律的基础,而元素周期表是周期律的具体表现形式。

##### 1. 周期

元素周期表中,横行代表周期,同一横行的元素电子层数相同,依照原子序数递增的顺



序排列, 这样的—个横行称为—个周期, 表中有七个横行, 也就是七个周期, 依次用 1、2、3、4、5、6、7 表示。周期的序数就是该周期元素原子具有的电子层数。

电子在原子核外分布遵循三个基本规则, 并按能级组由低到高的顺序依次填入各轨道中, 每填满—个能级组, 就增加—个电子层, 完成—个周期。因此, 周期的划分与能级组的划分是—致的, 如表 1-5 所示。

表 1-5 周期与能级组的关系

能级组	能级	可容纳的最多电子数	相应周期	元素数目
I	1s	2	1	2
II	2s2p	8	2	8
III	3s3p	8	3	8
IV	4s3d4p	18	4	18
V	5s4d5p	18	5	18
VI	6s4f5d6p	32	6	32
VII	7s5f6d7p	32	7	32

由表 1-5 可知:

周期序数 = 该周期元素原子的电子层数 ( $_{46}\text{Pd}$  除外) = 能级组

各周期元素的数目 = 相应能级组中各能级(原子轨道)所容纳的最多电子数

第 1、2、3 周期称为短周期, 其中, 第 1 周期只有氢、氦 2 种元素, 第 2、3 周期各有 8 种元素; 第 4、5、6 周期称作长周期, 其中, 第 4、5 周期各有 18 种元素, 第 6 周期有 32 种元素; 第 7 周期从理论上推算也应有 32 种元素, 但目前还未填满, 叫做不完全周期。

## 2. 族

周期表中的纵行称为族, 同一纵行的元素最外层电子数相同, 依照电子层数递增的顺序排列, 共有 18 个纵行, 其中第 8、9、10 三个纵行合为—族, 称为第 VIII B 族(有的称为第 VIII 族)外, 其余每—纵行为—族, 共 16 族。族又分为主族和副族。既包含短周期元素也包含长周期元素的各纵行, 如第 1~2 纵行和第 13~18 纵行, 称为主族(A 族), 共 8 个主族, 以符号 I A~VIII A (VIII A 也称零族)表示。仅包含长周期元素的各纵行, 如第 3~12 纵行, 称为副族(B 族), 共 8 副族, 即 III B~II B, 副族元素也称过渡元素。习惯上, 又把 III B 族元素 Sc、Y 及镧系元素合称为稀土元素。

周期表中同一族元素的电子层数虽然不同, 但它们的价电子构型相同, 因而具有相似的化学性质。价电子是原子发生化学反应时易参与形成化学键的电子, 价电子层的电子排布称为价电子构型。由于原子参与化学反应的是外层电子, 所以价电子构型与原子的外层电子构型有关。对主族元素, 其价电子构型为最外层电子构型( $ns, np$ ); 对副族元素, 其价电子构型不仅包括最外层的 s 电子, 还包括  $(n-1)d$  亚层甚至  $(n-2)f$  亚层的电子。

主族元素(I A~VII A)的最外层电子数为族序数, 它们的最外层中的电子都是价电子,

都可以参加化学反应,填入  $ns$  或  $np$  亚层上,价电子总数等于族数。即:

$$\text{主族序数} = \text{最外层电子数} = (ns + np) \text{电子数} = \text{价电子数}$$

如元素 ${}_{7}\text{N}$ ,电子构型为  $1s^2 2s^2 2p^3$ ,最后一个电子填入  $2p$  亚层,价电子总数为 5,因而是 V A 族元素。ⅧA 族为稀有气体元素,最外电子层均已填满,达到 8 电子稳定结构。由于同一族中各元素原子核外电子层数从上到下递增,价电子层离核的平均距离以及受到的屏蔽都不同程度增大,因此同族元素的化学性质具有递变性。

副族元素最外电子层一般只有 1~2 个电子,因此各副族元素都是金属元素。副族元素的电子结构特征为最后一个电子填入倒数第二层的  $d$  亚层, $d$  电子可以部分或全部参加化学反应,连同最外层的  $s$  电子都是价电子。这样,副族元素的价电子层应为  $ns$  和  $(n-1)d$  亚层。对于 III B~VII B 族元素来说,原子核外价电子数即为其族数(族数等于价电子数),如元素 ${}_{22}\text{Ti}$ ,其价电子构型为  $3d^2 4s^2$ ,价电子数为 4,因而是 IV B 族元素。ⅧB 族的情况特殊,其价电子数分别为 8、9 或 10,而 I B、II B 族的价电子数与其族数不完全相应,但族数却和最外层  $ns$  上电子数相同。

同一副族元素的化学性质也具有一定的相似性,但递变性不如主族元素明显。第 6 周期元素从 ${}_{57}\text{La}$ (镧)到 ${}_{71}\text{Lu}$ (镱)共 15 种元素,称为镧系元素。第 7 周期元素 ${}_{89}\text{Ac}$ (锕)~ ${}_{103}\text{Lr}$ (铹)也是 15 种元素,称为锕系元素。锕系元素中,U 后面的元素,多数由人工进行核反应制得,又叫超铀元素。镧系和锕系元素的最外层和次外层的电子排布近乎相同,只是倒数第三层的电子排布不同,使得镧系 15 种元素、锕系 15 种元素的化学性质极为相似,在周期表中占据同一位置,因此将镧系元素、锕系元素单独拉出来,置于周期表下方各列一行来表示。

可见,价电子构型是周期表中元素分族的基础,周期表中“族”的实质是根据价电子构型的不同对元素进行的分类。

## 二、元素分区

根据电子排布情况及元素原子的价电子构型,可以把周期表划分为  $s$ 、 $p$ 、 $d$ 、 $ds$ 、 $f$  五个区,如图 1-6 所示。

### 1. $s$ 区元素

最后一个电子填充在  $ns$  轨道上,不包括氦(He)。价电子构型为  $ns^1$  或  $ns^2$ ,位于周期表的左侧,包括 I A 和 II A 族元素。它们在化学反应中易失去电子形成 +1 或 +2 价离子,为活泼金属。

### 2. $p$ 区元素

最后一个电子填充在  $np$  轨道上,价电子构型为  $ns^2 np^{1-6}$ (氦为  $1s^2$ ),位于长周期表的右侧,共有 III A~ⅧA 六族元素。

$s$  区和  $p$  区元素为主族元素,其共同特点是最后一个电子都填入最外电子层,最外层电子总数等于族数。

### 3. $d$ 区元素

最后一个电子填充在次外层(倒数第二层) $(n-1)d$  轨道上(个别例外),其价电子构型

周期	I A																	VIII A	
1		II A													III A	IV A	V A	VIA	VII A
2			III B	IV B	V B	VI B	VII B		VIII B		I B	II B							
3			d区						ds区		p区								
4		s区	d区						ds区		p区								
5			d区						ds区		p区								
6			d区						ds区		p区								
7			d区						ds区		p区								
		镧系元素		f区															
		铷系元素		f区															

图 1-6 周期表元素分区示意图

为 $(n-1)d^{1\sim 9}ns^{1\sim 2}$ (Pd 为 $4d^{10}5s^0$ ),包括 III B~VIII B 共六族元素。

#### 4. ds 区元素

最后一个电子填充在 $(n-1)d$ 轨道上,并达到 $d^{10}$ 状态,价电子构型为 $(n-1)d^{10}ns^{1\sim 2}$ ,包括 I B、II B 族元素。

d 区元素和 ds 区元素全部是过渡元素,也有把 ds 区归入 d 区的。

#### 5. f 区元素

最后一个电子填充在 $(n-2)f$ 轨道上,价电子构型为 $(n-2)f^{0\sim 14}(n-1)d^{0\sim 2}ns^2$ 或 $(n-2)f^{0\sim 14}ns^2$ ,包括镧系和铷系元素。

**例 1-1** 已知某一元素的价电子构型为 $3d^54s^2$ ,试确定其在周期表中的位置。

**解:**因 3d 轨道未充满,可知最后一个电子填充在 d 轨道上,为 d 区元素。3d 加 4s 电子数总和为 7,为 VII B 族元素,该元素位于第 4 周期第 VII B 族。

## 第四节 元素性质的周期性

### 一、原子半径

由于核外电子的运动没有确定的轨迹,电子云也没有鲜明的边界,因而单个原子的半径是无法确定的。通常使用的原子半径,是根据原子存在的不同形式定义的,一般有三种:共价半径、金属半径和范德华半径。

**共价半径:**同种元素的两个原子以共价键结合时,核间距离的一半称为共价半径。例如 $Cl_2$ 分子,测得两 Cl 原子核间距离为 198 pm,则 Cl 原子的共价半径为 $r_c=99$  pm。

**金属半径:**金属晶体中,相邻两个金属原子核间距离的一半称为金属半径。例如在锌晶

无定型体;若慢慢冷却,则可得晶体。由此可见,晶态和非晶态是物质在不同条件下形成的两种不同的固体状态。从热力学角度说,晶态比非晶态稳定。

有些有机物质的晶体熔化后在一定温度范围内微粒分布部分地保留着远程有序性,因而部分地仍具有各向异性,这种介于液态和晶态之间的各向异性的凝聚流体称为液晶。

已知的液晶物质都是有机化合物,目前发现、合成出来的有 6000~7000 种,人体中的大脑、肌肉、神经髓鞘、眼睛的视网膜等可能存在液晶组织。液晶由于对光、电、磁、热、机械压力及化学环境变化都非常敏感,作为各种信息的显示和记忆材料,被广泛应用于科技领域中,对生命科学研究更有特殊意义。

## 本章小结

### 一、原子结构及核外电子的运动状态

#### \* 1. 原子的组成

#### 2. 电子云

#### 3. 核外电子运动状态的描述:电子层;电子亚层;电子云的伸展方向;电子的自旋状态

#### 二、含有多个电子的原子其核外电子排布遵循的规则

能量最低原理;泡利不相容原理;洪特规则。

### 三、元素周期律和元素周期表

#### 1. 元素周期表的结构:7 个横行,7 个周期,18 个纵行,16 族,8 主族,8 副族。

#### 2. 元素分区:根据电子排布及价电子构型,周期表划分为 s、p、d、ds、f 五个区。

### 四、元素性质的周期性

#### 1. 原子半径有三种:共价半径、金属半径和范德华半径。

#### 2. 电离能:同一周期从左至右,主族元素电离能递增。VA 族、稀有气体元素的第一电离能相对较高。过渡元素的电离能增加缓慢,且不规则。

#### 3. 电负性(符号 X)大,原子易得电子,通常,非金属元素的电负性大于 2.0(除 Si 外);电负性小,原子易失电子,一般金属元素的电负性小于 2.0。

#### 4. 化合价:除 O、F 外,主族元素的最高化合价 $= (ns + np) =$ 价电子数 $=$ 族序数,负化合价 $=$ 最高化合价 $-8$ 。过渡元素的化合价比较复杂。

#### 5. 元素的金属性和非金属性。

### 五、化学键和分子结构

化学键:包括离子键、共价键和金属键。

### 六、杂化轨道理论

#### 1. 杂化轨道的类型:sp、sp<sup>2</sup>、sp<sup>3</sup> 杂化。

#### 2. 等性杂化和不等性杂化

### 七、分子间力和氢键

#### 1. 分子的极性。

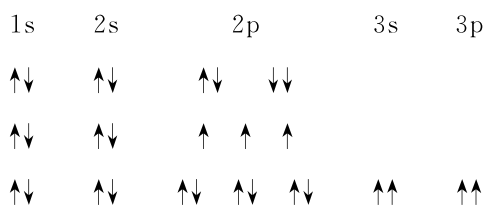
- 分子极性的强弱常用偶极矩来衡量。
- 分子间力又称为范德华力,有三种,即取向力、诱导力、色散力。
- 氢键是一种特殊的分子间力。

#### 八、晶体结构

- 晶体的基本特征:有一定的几何外形;有固定的熔点;各向异性。
- 晶体的内部结构:晶格、晶胞。
- 晶体的类型:离子晶体、原子晶体、分子晶体和金属晶体,还有混合型晶体。
- 非晶体物质:玻璃体是典型的非晶固体,有四大类:氧化物玻璃(简称玻璃)、金属玻璃、非晶半导体和高分子化合物。
- 液晶:介于液态和晶态之间的各向异性的凝聚流体。

### 本章习题

- 原子核外电子排布的规律是什么?
- 以下哪些符号是错误的?  
(a)6s (b)1p (c)4d (d)2d (e)3p (f)3f
- 4s、5p、6d、7f能级各有几个轨道?
- 根据原子序数写出下列元素原子的核外电子排布式:  
(a)K (b)Al (c)Cl (d)Ti(Z=22) (e)Zn(Z=30) (f)As(Z=33)
- 给出下列基态原子或离子的价电子层电子组态,并用方框图表示轨道,填入轨道的电子则用箭头表示:(a)Be (b)N (c)F (d)Cl<sup>-</sup> (e)Ne<sup>+</sup> (f)Fe<sup>3+</sup> (g)As<sup>3+</sup>
- 下列哪些轨道排布符合洪特规则?



- 已知电中性的基态原子的价电子层电子排布分别为:  
(a)3s<sup>2</sup>3p<sup>5</sup> (b)3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup> (c)5s<sup>2</sup>  
试根据这个信息确定它们在周期表中属于哪个区? 哪个族? 哪个周期?
- 某元素基态原子最外层为5s<sup>2</sup>,最高氧化态为+4,它位于周期表哪个区? 是第几周期第几族元素? 写出它的+4氧化态离子的电子构型。若用A代替它的元素符号,写出相对应氧化物的化学式。
- Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>的半径为什么越来越小? Na、K、Rb、Cs的半径为什么越来越大?
- 周期系从上到下、从左到右原子半径呈现什么变化规律。主族元素与副族元素的变化

规律是否相同？为什么？

11. 周期系中哪一个元素的电负性最大？哪一个元素的电负性最小？周期系从左到右和从上到下的电负性变化呈现什么规律？为什么？
12.  $N_2$  分子里有几个  $\pi$  键？它们的电子云在取向上存在什么关系？
13. 极性分子——极性分子、极性分子——非极性分子、非极性分子——非极性分子，其分子间的范德华力各如何构成？为什么？
14. 为什么邻羟基苯甲酸的熔点比间羟基苯甲酸或对羟基苯甲酸的熔点低？
15. 温度接近沸点时，乙酸蒸气的实测分子量明显高于用原子量和乙酸化学式计算出来的分子量。为什么？乙醛会不会也有这种现象？
16. 杂化轨道理论的基本原则是什么？
17. 离子晶体有几种基本结构型式？
18. 组成离子晶体、分子晶体、原子晶体的微粒各是什么？这些微粒通过什么样的键或作用力结合成晶体？
19. 为什么氯单质的熔点和沸点很低，而氯化钠的熔点和沸点很高？
20. 为什么石墨质软而金刚石却非常坚硬？