



普通高中课程标准实验教科书

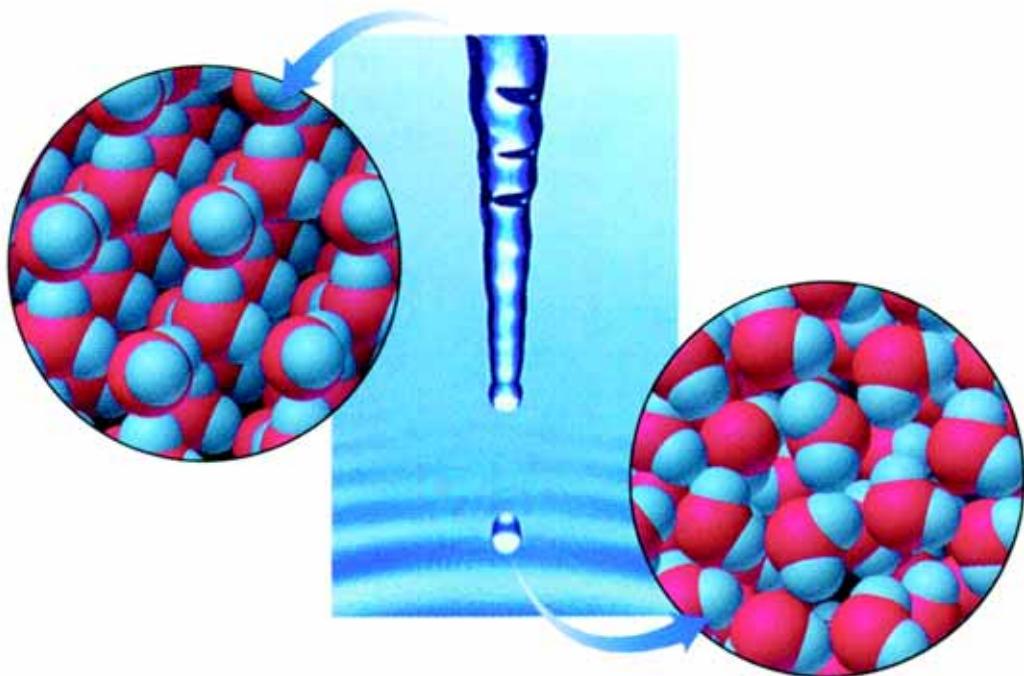
# 化 学

## 物质结构与性质(选修)

北京师范大学国家基础教育课程标准实验教材总编委会组编

全套教材主编 王 磊 陈光巨

本册教材主编 陈光巨 王 磊 王明召



山东科学技术出版社

# 目录 CONTENTS

## 第1章 原子结构

第1节 原子结构模型 .....	2
第2节 原子结构与元素周期表 .....	10
第3节 原子结构与元素性质 .....	21
本章自我评价 .....	28

## 第2章 化学键与分子间作用力

第1节 共价键模型 .....	31
第2节 共价键与分子的空间构型 .....	39
第3节 离子键、配位键与金属键 .....	49
第4节 分子间作用力与物质性质 .....	57
本章自我评价 .....	65

## 第3章 物质的聚集状态与物质性质

第1节 认识晶体 .....	68
第2节 金属晶体与离子晶体 .....	77
第3节 原子晶体与分子晶体 .....	84

# CONTENTS

第4节 几类其他聚集状态的物质 .....	92
本章自我评价 .....	100

## 附 录

1. 一些常用的物理常数 .....	101
2. 某些共价键的键能 .....	101
3. 某些共价键的键长 .....	102
4. 各章节主要术语的中英文对照 .....	103

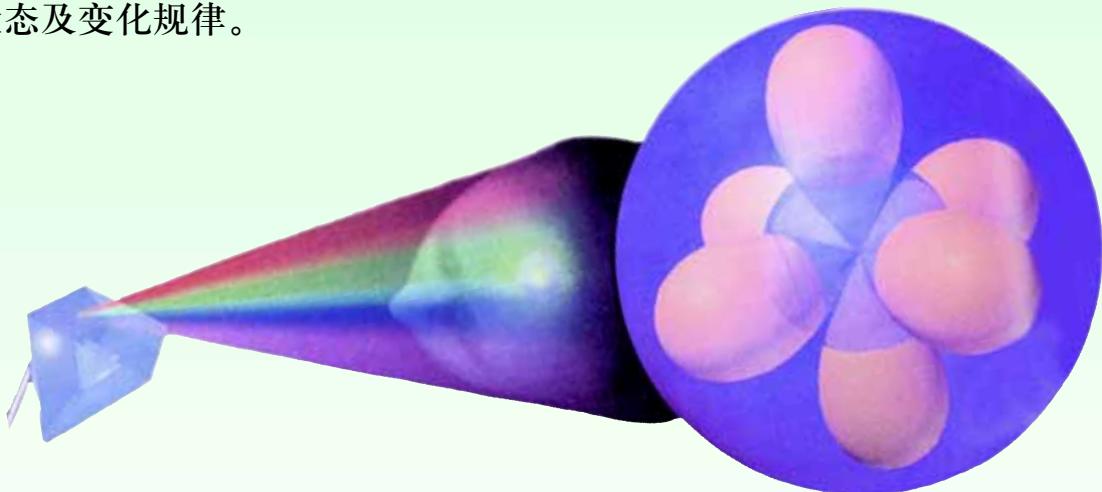
元素周期表

# 第1章

## 原子结构

经过初中化学课程和高中化学必修课程的学习，你对原子结构的知识已有了初步了解。那么，你是否进一步思考过：宏观物体的运动与微观粒子的运动有什么区别？原子核外电子的运动状态应当如何描述？元素的性质与原子结构究竟有什么关系？随着原子序数的递增，元素的哪些性质呈现周期性变化？

化学是在原子、分子水平上研究物质的组成、结构、性质、变化、制备和应用的自然科学。显然，关于原子结构的知识是探究化学问题的基础。由于化学反应的能量一般不足以引起原子核结构的变化，因此化学科学对原子结构的研究主要集中在原子核外电子的运动行为上，即主要研究原子核外电子的运动状态及变化规律。



**第1节 原子结构模型**

**第2节 原子结构与元素周期表**

**第3节 原子结构与元素性质**

**本章自我评价**

# 第1节 原子结构模型

人类对原子结构的认识经历了一个漫长的、不断深化的过程。早在公元前400多年，古希腊哲学家就把构成物质的最小单位叫做原子，但直到1803年，英国化学家道尔顿（J.Dalton）才把原子从一个扑朔迷离的哲学名词变为化学中具有确定意义的实在微粒，并建立了原子学说。1903年，汤姆逊（J.J.Thomson）在发现电子的基础上提出了原子结构的“葡萄干布丁”模型，开始涉及原子内部的结构。1911年，英国物理学家卢瑟福（E.Rutherford）根据 $\alpha$ 粒子散射实验提出了原子结构的核式模型。在此基础上，丹麦科学家玻尔（N.Bohr）于1913年进一步建立起核外电子分层排布的原子结构模型。20世纪20年代中期建立的量子力学理论，使人们对于原子结构有了更深刻的认识，从而产生了原子结构的量子力学模型。

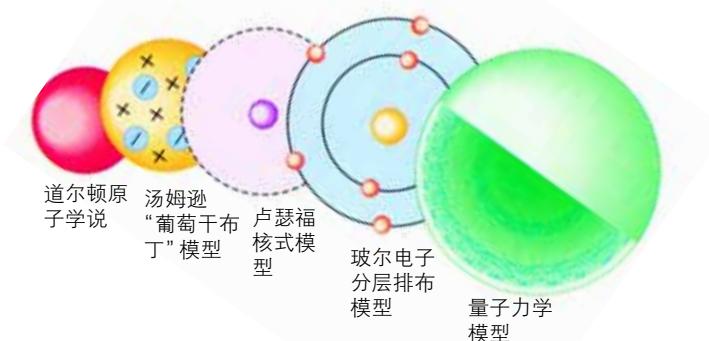


图1-1-1 不同时期的原子结构模型

## 一、氢原子光谱和玻尔的原子结构模型

### 联想·质疑

通过必修课程的学习，大家已经知道原子是由原子核和核外电子构成的，而原子核又是由更小的微粒——质子和中子构成的。那么这些电子的运动状态又是怎样的呢？科学家通过研究光谱现象，进一步揭示了核外电子的运动状态。

许多物质都能够吸收光或发射光，人们常常利用仪器将物质吸收的光或发射的光的波长



和强度分布记录下来，得到所谓的光谱。根据卢瑟福的核式原子结构模型和经典的电磁学观点，围绕原子核高速运动的电子一定会自动且连续地辐射能量，氢原子的光谱就应当是由各种波长的光组成，且相近的波长差别极小而不能分辨。然而，实验表明氢原子的光谱是由具有特定波长、彼此分立的谱线组成的（图1-1-2），这是为什么呢？

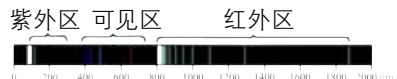


图1-1-2 氢原子光谱的测定示意图和氢原子的光谱图

为了解释氢原子光谱是线状光谱这一实验事实，玻尔在卢瑟福核式模型的基础上提出了核外电子分层排布的原子结构模型。玻尔原子结构模型的基本观点是：

- (1) 原子中的电子在具有确定半径的圆周轨道 (orbit) 上绕原子核运动，并且不辐射能量。
- (2) 在不同轨道上运动的电子具有不同的能量 ( $E$ )，而且能量是量子化的，即轨道能量是“一份一份”的，不能连续变化而只能取某些不连续的数值。轨道能量依  $n$  值 (1, 2, 3, ...) 的增大而升高， $n$  称为量子数。对氢原子而言，电子处在  $n=1$  的轨道时能量最低，这种状态称为基态；能量高于基态的状态，称为激发态。
- (3) 只有当电子从一个轨道 (能量为  $E_i$ ) 跃迁到另一个轨道 (能量为  $E_j$ ) 时，才会辐射或吸收能量。如果辐射或吸收的能量以光的形式表现出来并被记录下来，就形成了光谱。

玻尔的核外电子分层排布的原子结构模型成功地解释了氢原子光谱是线状光谱的实验事实，阐明了原子光谱源自核外电子在能量不同的轨道之间的跃迁，而电子所处的轨道的能量是量子化的。玻尔提出的这些重要概念和观点至今还为人们所使用。

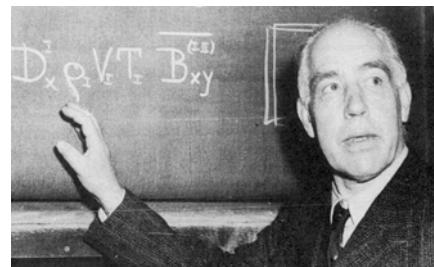


图1-1-3 丹麦科学家 玻尔  
(N.Bohr, 1885-1962)

### 追根溯源

#### 为什么氢原子光谱是由具有特定波长、彼此分立的谱线组成的

根据玻尔理论，电子所处的轨道的能量是量子化的，轨道的能量差也是确定的，而光的频率  $\nu$  与轨道所具有的能量  $E$  之间的关系可用下式表示：

$$h\nu = |E_j - E_i|$$

式中： $h$  为普朗克常数，其值为  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 。这样，从上式计算得到的光的频率  $\nu$  ( 或波长  $\lambda = c/\nu$ ,  $c$  为光速 ) 只能是不连续的，此时形成的是具有特征波长的线状光谱。对氢原子而言，

人们可以借助玻尔理论计算得到氢原子中的电子处于不同轨道时的能量，这样就可由上式求得电子在不同轨道之间跃迁时所形成的发射光谱的频率。图1-1-4给出的是氢原子光谱的形成原理以及它与玻尔轨道的关系。电子从能量较高的轨道跃迁到 $n=1$ 的轨道所形成的谱线在紫外光区；电子从能量较高的轨道跃迁到 $n=2$ 的轨道所形成的谱线在可见光区，在可见光区的四条谱线分别为红色、蓝色和两条紫色；电子从较高能量轨道跃迁到 $n=3$ 的轨道所形成的谱线在红外光区。反过来，人们通过光谱实验获得的谱线的频率（或波长）数值，就能知道电子是在哪些轨道之间跃迁的了。

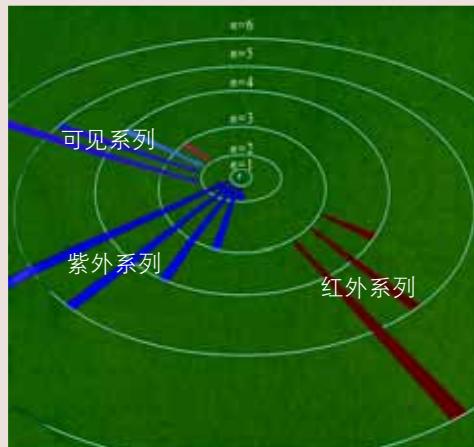


图1-1-4 氢原子光谱与玻尔轨道

### 霓虹灯为什么能够发出五颜六色的光



图1-1-5 五颜六色的霓虹灯

霓虹灯之所以能够发出五颜六色的光，其原因与氢原子光谱形成的原因基本相同。对霓虹灯而言，灯管中装载的气体不同，在高电压的激发下发出的光的颜色就不同。例如，在灯管中充入氖气，通电后在电场作用下，放电管里氖原子中的电子吸收能量后跃迁到能量较高的轨道，但处在能量较高轨道上的电子会很快地以光的形式辐射能量而跃迁回能量较低的轨道，所发出的光的波长恰好位于可见光区域中的红色波段，所以我们看到的是红色光。类似地，在通电后氩气发蓝色光，氦气发粉红色光，等等。

## 二、量子力学对原子核外电子运动状态的描述

### 1. 原子轨道

#### 联想·质疑

玻尔只引入一个量子数 $n$ ，就比较好地解释了氢原子光谱的实验事实。但是，某些复杂的光谱现象却难以用玻尔原子结构模型予以解释。

例如，在外磁场存在时，无论是氢原子还是多电子原子的光谱原来的一条谱线都可能分裂为多条；用高分辨光谱仪在无外磁场的情况下观察时发现，氢原子的电子由 $n=2$ 的状态跃迁到 $n=1$ 的状态时，得到的是两条靠得很近的谱线，与此类似，钠原子的黄色光的谱线也表现为靠得很近的两条线（图1-1-6）。

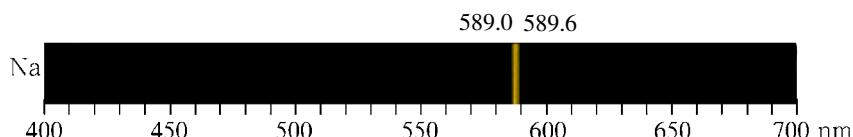


图 1-1-6 钠原子的部分光谱

显然，上述问题只用玻尔的轨道概念和量子数  $n$  是无法解释的。那么，应当如何解释氢原子光谱和多电子原子光谱所产生的复杂现象呢？原子中的电子运动状态是否还存在玻尔原子结构模型未能描述的其他量子化现象呢？

我们已经知道，原子的线状光谱产生于原子核外的电子在不同的、能量量子化的轨道之间跃迁。多电子原子光谱中原有的谱线之所以能分裂为多条谱线，可能是量子数  $n$  标记的核外电子运动状态包含多个能量不同的“轨道”，这样，电子在不同能量的“轨道”之间跃迁时产生的谱线就会增多。事实正是如此，多电子原子中的电子在不同运动状态时所具有的能量是不同的。

20世纪20年代中期建立的量子力学理论，已经成为现代化学理论的基础，它能够较圆满地解释原子光谱的实验事实。在量子力学理论中，仍然使用量子数  $n$ 。通常，我们用  $n$  来描述电子离核的远近，习惯上称为电子层。 $n$  的取值为正整数 1, 2, 3, 4, 5, 6, …，对应的符号为 K, L, M, N, O, P 等。 $n$  越大，电子离核的平均距离越远、能量越高。当  $n$  相同时，电子所具有的能量也可能不同，因此，对同一个电子层，还可分为若干个能级。例如， $n=1$  时，有 1 个 s 能级； $n=2$  时，有 1 个 s 能级和 1 个 p 能级； $n=3$  时，有 1 个 s 能级，1 个 p 能级和 1 个 d 能级；等等。但是，对于单电子原子（氢原子）而言， $n$  相同的原子轨道处于同一能级。而原子中的单个电子的空间运动状态用原子轨道（atomic orbital）来描述。当  $n=1$  时，有 1 个原子轨道，记作 1s；当  $n=2$  时，有 4 个原子轨道，记作 2s、2p<sub>x</sub>、2p<sub>y</sub>、2p<sub>z</sub>；当  $n=3$  时，有 9 个原子轨道，记作 3s、3p<sub>x</sub>、3p<sub>y</sub>、3p<sub>z</sub>，此外还有 5 个 d 轨道；等等。表 1-1-1 总结了  $n$  值所对应的能级和原子轨道的情况。

表 1-1-1  $n$  值所对应的能级和原子轨道的情况

量子数 $n$	符号	能级种类	原子轨道	原子轨道数
$n=1$	K	s	1s	1
$n=2$	L	s	2s	1
		p	2p	3
$n=3$	M	s	3s	1
		p	3p	3
		d	3d	5
...	...	...	...	...

根据上述观点，在没有外磁场时，同一能级的电子的空间运动状态的能量都相同；当外磁场存在时，这些状态的能量就可能不同了。这样，对同一个能级而言，在外磁场存在下，原来的一条谱线会分裂为多条。如图1-1-7所示，无外磁场时的一条谱线在外磁场存在时就分裂为三条了。因此，当外磁场存在时，无论是氢原子还是多电子原子的光谱中，原来的一条谱线都可能分裂为多条。

实际上，在核外运动的电子还存在一种称之为“自旋”的量子化运动。理论和实验都表明，处于同一原子轨道上的电子自旋运动状态只能有两种，分别用符号“↑”和“↓”表示。氢原子的电子由2p轨道跃迁到1s轨道得到两条谱线和钠原子的黄色光表现出的双线结构正是由电子的自旋运动有两种状态造成的。这里的“自旋”不代表电子像地球那样绕轴“自转”，自旋运动的实质仍在探索之中。

综上所述，原子中单个电子的空间运动状态可以用原子轨道来描述，并具有两种自旋状态中的一种。

## 2. 原子轨道的图形描述

### 联想·质疑

你已经知道，原子中的单电子在原子轨道中运动，那么，你对原子轨道会产生什么联想？它是玻尔所说的圆周轨道吗？它是我们日常生活中常提的轨迹吗？究竟应怎样形象地描述原子中电子的运动状态呢？

原子中单电子的空间运动状态是用原子轨道描述的，而原子轨道实际上是用函数来表示的。因此我们可以将原子轨道的空间分布在直角坐标系中表示出来。图1-1-8给出了1s和2p原子轨道示意图。从图中可以看出，s轨道在三维空间分布的图形为球形，即该原子轨道具有球对称性；p轨道空间分布的图形特点与s轨道明显不同，它在空间的分布特点是分别相对于x、y、z轴对称。因此，p原子轨道在空间的分布分别沿x、y、z方向。

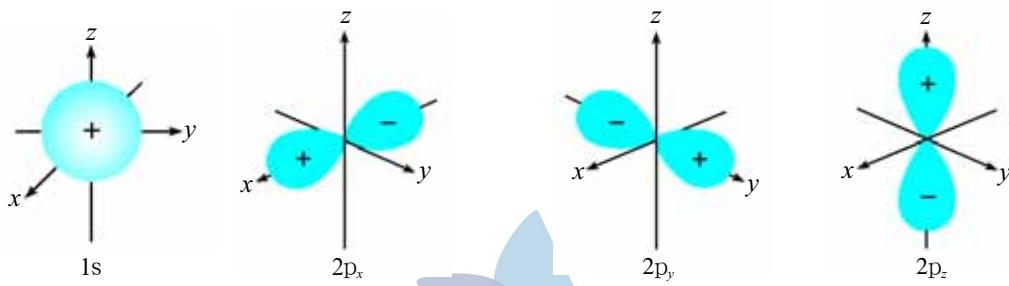


图1-1-8 1s和2p原子轨道示意图

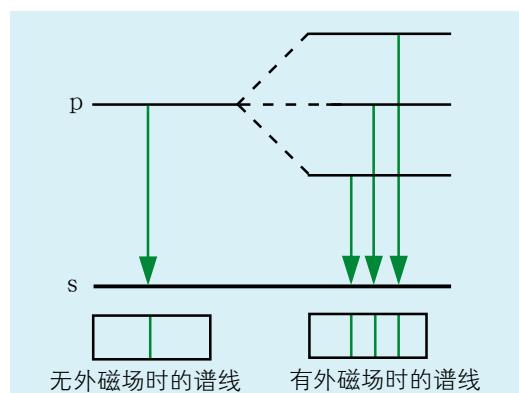


图1-1-7 外磁场对电子跃迁的影响



## 拓展视野

### 量子力学的诞生及四个量子数

量子力学诞生于1925年末至1926年初，它是由两组物理学家相互独立地用不同方法建立的。直接因量子力学而获得诺贝尔物理学奖的就有6位：德布罗意(L.V.de Broglie,1929年)、海森堡(W.Heisenberg,1932年)、狄拉克(P.A.Dirac)和薛定谔(E.Schrodinger,1933年)、泡利(W.E.Pauli,1945年)和波尔(1954年)。以德国海森堡和泡利为代表的物理学家为了解释原子分立能级，创立了矩阵力学。另一组以奥地利物理学家薛定谔为代表，他通过建立描述电子运动状态的波动方程来解释电子的波动性从而创立了波动力学。两种看起来完全不同的理论在计算氢原子能级时，得到了完全一致的、符合实验的结果。波恩(M.Born)提出了关于微观粒子波动性的统计解释。随后，薛定谔证明了这两种表现形式完全不同的理论形式实际上是同一种物理规律的两种不同的数学形式。后来经过英国物理学家狄拉克的发展，成为一门完整的、关于低能量的微观粒子的运动规律，即量子力学。

利用薛定谔的量子力学波动方程——薛定谔方程  $H\psi=E\psi$ ，人们能够得到描述氢原子中电子运动状态的波函数  $\psi$  和相对应的能量  $E$ 。由于历史的原因，人们将描述单电子运动状态的波函数称为原子轨道，相应的能量称为（原子）轨道能。因为原子轨道就是波函数，所以可以将波函数的大小轮廓和符号以图像方式在直角坐标系中表示出来。其中每个原子轨道与相应的轨道能均与求解方程时自然得到的3个只能取整数的量子数  $n$ 、 $l$ 、 $m$  相关联。

主量子数  $n$ (principal quantum number)，主要决定原子轨道能量的高低，因此称为主量子数。 $n$  的取值为正整数 1, 2, 3, 4, 5, 6, …，对应的符号为 K, L, M, N, O, P 等。由于  $n$  越大，电子离核的平均距离越远，能量越高，因此，也将  $n$  值所表示的电子运动状态称为电子层。

角量子数  $l$ (angular quantum number)，与原子的角动量有关，因此称为角量子数。对于确定的  $n$  值， $l$  的取值共有  $n$  个：0, 1, 2, 3, …,  $(n-1)$ ，对应的符号为 s, p, d, f 等。在多电子原子中，角量子数  $l$  与主量子数  $n$  一起决定原子轨道的能量。若两个电子所占据的原子轨道的  $n$ ,  $l$  均相同，就表明这两个电子具有的能量相同。因此，我们用能级来表达具有相同  $n$ ,  $l$  的电子状态。在一个电子层中， $l$  有多少个取值就表示该电子层有多少个不同的能级。

磁量子数  $m$ (magnetic quantum number)，决定角动量在磁场方向分量的大小，因此称为磁量子数。对确定的  $l$ ,  $m$  值可取 0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$ , …,  $\pm l$ ，共  $(2l+1)$  个值。例如， $l=1$ ,  $m$  值可取 0,  $\pm 1$ ，表示 p 能级包含三个不同的 p 轨道，常用  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  来表示。这样，对于同一个能级  $l$  而言，电子的运动共有  $(2l+1)$  个状态。因此，我们用原子轨道来表示由  $n$ ,  $l$  和  $m$  所确定的电子运动状态。在没有外磁场时，量子数  $n$ ,  $l$  相同的状态的能量是相同的；在有外磁场存在时，这些状态的能量就不同了。

实际上，由英国物理学家狄拉克于1928年建立的相对论电子运动方程中，自然地得到电子具有自旋特性的结果。

量子力学是目前解决低能量的微观粒子问题的最佳理论。近代量子力学不仅揭示了原子结构、放射性、化学键以及原子光谱的实质，而且与其他理论（如相对论）相结合，成功地解释了核结构与核反应、固体的电性与热性、超导性、物质的基本粒子的产生与湮没、反物质的存在、某些坍塌恒星的稳定性等问题。该理论的产生同时促进了包括电子显微镜、顺磁共振仪、激光器、晶体管和扫描隧道显微镜在内的许多先进仪器及相应实用技术的快速发展。

### 3. 电子云

通过物理学知识的学习，你已经知道一个运动着的宏观物体的速度和它所处的位置是能够同时准确地测定的，即人们能追踪宏观物体的运动轨迹。但是，对于质量非常小（如电子的质量仅为  $9.1 \times 10^{-31}$  kg）、运行速度极快（如在 1 000 V 电压下加速的电子的速度可高达  $1.9 \times 10^7$  m·s<sup>-1</sup>）的微观粒子而言，人们却不能同时准确地测定它的位置和速度。

尽管人们不能确定某一时刻原子中的电子的精确位置，但能够统计出电子在什么地方出现的概率大、在什么地方出现的概率小。为了形象地表示电子在原子核外空间的分布状况，人们常用单位体积内小点的疏密程度来表示电子在原子核外单位体积内出现概率的大小。点密集的地方，表示在那里电子在单位体积内出现的概率大；点稀疏的地方，表示在那里电子在单位体积内出现的概率小。这种形象地描述电子在空间单位体积内出现的概率大小的图形称为电子云图。

图 1-1-9 是电子处在 1s 轨道的电子云图。由图可知，处于 1s 轨道上的电子（通常也称 1s 电子）在空间出现的概率分布呈球形对称，而且电子在原子核附近单位体积内出现的概率大，离核越远，单位体积内电子出现的概率越小。

因为我们不能确定原子中的电子在某一时刻一定出现在何处，只可能预言在空间某点电子出现的概率，所以量子力学中的轨道（orbital）的含义已与玻尔轨道（orbit）的含义完全不同，它既不是圆周轨道，也不是其他经典意义上的固定轨迹。

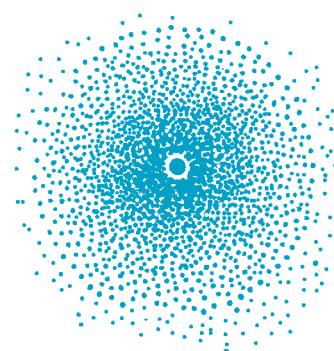


图 1-1-9 电子处在 1s 轨道的电子云图

#### 思维历程

##### 微观粒子具有波动性的思想是怎样产生和得到证实的

人们之所以不能同时准确地测定微观粒子的位置和速度，是因为微观粒子具有一种奇妙的性质——波动性。

受到光既具有波动性又具有粒子性的事实的启发，法国物理学家德布罗意（L.V.de Broglie）提出了微观粒子具有波动性的观点。在博士论文《关于量子理论的研究》中，他将自由的微观粒子的运动与一个平面单色波联系在一起，而且指出表示粒子性的能量 E 和动量 P（质量 m 与速度 v 的乘积）与描述波动性的频率 ν 和波长 λ 之间的关系可以通过普朗克常数 h 联系起来：

$$E = h\nu, P = h / \lambda$$

这个公式就是著名的德布罗意关系式。他将微观粒子的粒子性和波动性统一了起来。在博士论文答辩会上，德布罗意还天才性地预测到：“一束电子通过一个非常小的孔时可能会产生衍射现象，这也许可以验证我的观点。”爱因斯坦对于德布罗意的观点给予极高的赞誉，称之为“揭开了一幅大幕的一角”。

微观粒子具有波动性这个看似不可思议的观点后来得到了实验证实。1927 年，美国物理学家戴维逊（C.J.Davisson）和革末（L.H.Germer）将电子射到镍的单晶上，得到了完全类似于 X 光被



图 1-1-10 铝箔的电子衍射图样

晶体衍射的图样。这一结果符合德布罗意公式，证实了电子的确具有波动性，他们因此共同获得1937年的诺贝尔物理学奖。图1-1-10显示的是铝箔的电子衍射图样，后来用中子、原子、分子等粒子流代替电子流，也都观察到衍射现象。我们观察不到宏观物体的波动性，是因为它们的波长太短。例如，质量为0.01 kg的子弹以 $1\ 000\ m\cdot s^{-1}$ 的速度运行，其波长仅为 $6.6 \times 10^{-23}\ pm$ 。波长这样短的波既无法测量，更无法察觉。

### 精要概括

玻尔的原子结构模型成功地解释了氢原子光谱是线状光谱的原因，但在解释复杂的原子光谱现象时显得无能为力。近代量子力学理论能够正确描述微观粒子的运动规律。

原子中的单个电子的空间运动状态通常可以用原子轨道来描述。原子轨道有s、p、d等不同类型。原子核外的电子运动状态表现出按概率分布的统计规律。电子除了空间运动外，还有自旋运动。

### 迁移应用

1. 下列能级中，轨道数为5的是（ ）。
  - A. s能级
  - B. p能级
  - C. d能级
2. 玻尔的原子轨道模型的成功之处是什么？试阐述玻尔原子结构模型对原子结构理论的发展所做出的贡献以及该模型的最大不足之处。
3. 1s能级有几个轨道？3p能级有几个轨道？3d能级呢？
4. 某同学看了氢原子1s轨道的电子云示意图后说：“该示意图中的每个小黑点代表一个电子。”你认为该同学的说法正确吗？谈谈你的观点。



## 第2节 原子结构与元素周期表

### 联想·质疑

通过化学必修课程的学习，你已经建立起电子在原子核外分层排布的概念。请回顾一下1~18号元素的原子结构示意图，思考以下问题：为什么第一层最多只能容纳2个电子，第二层最多只能容纳8个电子而不能容纳更多的电子？第三、四、五层及其他电子层分别最多能容纳多少个电子？原子核外电子的排布与原子轨道有什么关系？

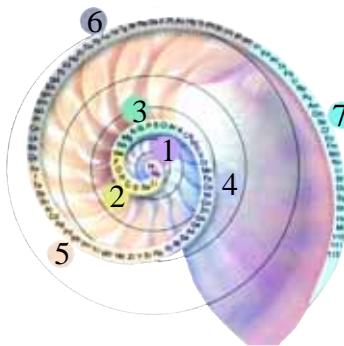


图1-2-1 有趣的周期形式

### 一、基态原子的核外电子排布

借助于量子力学理论和原子光谱，人们能够推测原子中的电子处于哪些原子轨道上。研究发现，原子中的电子是按照一定规律分布在各原子轨道上的。因此，探讨最稳定状态即基态原子的核外电子排布规律具有重要意义。那么，怎样通过原子轨道来了解原子中核外电子的排布情况呢？或者说，多电子原子中电子是如何分布在各原子轨道上的呢？

#### 1. 基态原子的核外电子排布原则

### 活动·探究

#### 1~18号元素的基态原子的电子排布

你已知道，电子应当分布在各原子轨道上。请你根据有关原子轨道的知识，写出1~18号元素的基态原子的核外电子排布情况，并尝试总结基态原子核外电子的排布原则。



核外电子在原子轨道上的排布遵循能量最低原则。氢原子的原子轨道有1s、2s、2p<sub>x</sub>、2p<sub>y</sub>、2p<sub>z</sub>等，其核外的唯一电子在通常情况下只能分布在能量最低的1s原子轨道上，电子排布式为1s<sup>1</sup>。

基态原子核外电子在原子轨道上的排布顺序如图1-2-2所示。它表示随着原子序数的递增，基态原子的核外电子按照箭头的方向依次排布在各原子轨道上：1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s……这是从实验得到的一般规律，适用于大多数基态原子的核外电子排布。

氦原子有两个电子，按照能量最低原则，这两个电子都应当排布在1s原子轨道上。显然，这两个电子在1s轨道上的分布可能是下列两种状态之一：自旋方向相同（↑↑）或自旋方向相反（↑↓）。泡利通过总结诸多光谱实验事实确定，基态氦原子的电子排布是↑↓。实际上，电子在原子轨道上排布必须遵循另一个原则——泡利不相容原理（Pauli exclusion principle）。泡利不相容原理可以简单叙述为：一个原子轨道中最多只能容纳两个电子，并且这两个电子的自旋方向必须相反。

基态氦原子的核外电子排布式为1s<sup>2</sup>。图1-2-3给出了基态氦原子的能级和核外电子排布示意图。

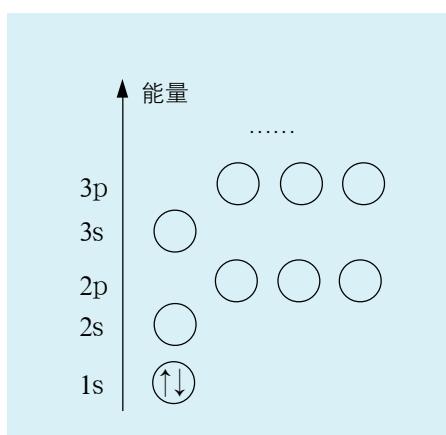


图1-2-3 基态氦原子的能级和核外电子排布示意图

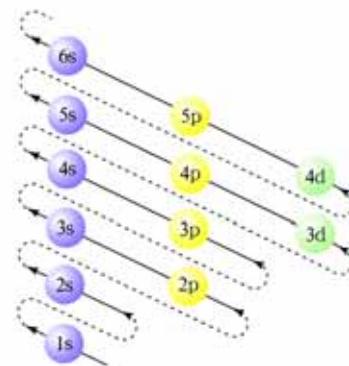


图1-2-2 基态原子核外电子在原子轨道上的排布顺序

### 知识支持

#### 电子排布式与轨道表示式

电子排布式是表示原子核外电子排布的一种图示。按照能量最低原则对能级进行排序，进而将ns、np、nd等能级符号的右上角用数字表示出电子的数目，如锂原子的电子排布式为1s<sup>2</sup>2s<sup>1</sup>。

轨道表示式用小圆圈（或方框、短线）表示一个原子轨道，用箭头“↑”或“↓”来区别自旋状态不同的电子，如锂原子的轨道表示式为↑↓↑。

### 交流·研讨

根据能量最低原则和泡利不相容原理，可以推断基态碳原子的核外电子排布式为1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>。由于三个p轨道的能量完全一样，那么，你认为p轨道上的两个电子应当采取以下排布方式中的哪种方式呢？

- (1) 2p ↑↑○
- (2) 2p ↑↓○○
- (3) 2p ↑○↓○
- (4) 其他排布方式

洪特(F. Hund)在研究了大量原子光谱后总结出一个规律:对于基态原子,电子在能量相同的轨道上排布时,将尽可能分占不同的轨道并且自旋方向相同。这就是原子核外电子在原子轨道上排布所遵循的第三个原则——洪特规则(Hund's rule)。由此,可以得知基态碳原子的电子排布应如图1-2-4所示。

根据上面的讨论,核外电子在原子轨道上排布要遵循三个原则,即能量最低原则、泡利不相容原理和洪特规则。其中,能量最低原则可叙述为:在不违反泡利不相容原理的前提下,核外电子在各个原子轨道上的排布方式应使整个原子体系的能量最低。根据原子的核外电子排布原则,就能写出1~18号元素基态原子的电子排布式和轨道表示式(表1-2-1)。

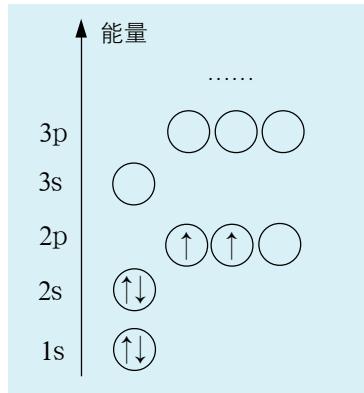


图1-2-4 基态碳原子的能级和核外电子排布示意图

表1-2-1 1~18号元素基态原子的电子排布式和轨道表示式

元素符号	原子序数	电子排布式	轨道表示式 *
H	1	1s <sup>1</sup>	(↑)
He	2	1s <sup>2</sup>	(↑↓)
Li	3	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	[He] (↑)
Be	4	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	[He] (↑↓)
B	5	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	[He] (↑↓) ○○○
C	6	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	[He] (↑↓) (↑↑)○○
N	7	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	[He] (↑↓) (↑↑) (↑)
O	8	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	[He] (↑↓) (↑↓) (↑↑) (↑)
F	9	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	[He] (↑↓) (↑↓) (↑↑) (↑)
Ne	10	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	[He] (↑↓) (↑↓) (↑↑) (↑↓)
Na	11	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>1</sup>	[Ne] (↑)
Mg	12	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup>	[Ne] (↑↓)
Al	13	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	[Ne] (↑↓) ○○○
Si	14	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	[Ne] (↑↓) (↑↑)○○
P	15	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	[Ne] (↑↓) (↑↑) (↑↑)
S	16	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	[Ne] (↑↓) (↑↓) (↑↑) (↑)
Cl	17	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	[Ne] (↑↓) (↑↓) (↑↑) (↑)
Ar	18	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	[Ne] (↑↓) (↑↓) (↑↑) (↑↓)

\* “[ ]”内的电子排布与相应的稀有气体原子的电子排布相同



## 方法导引

利用能量最低原则、泡利不相容原理和洪特规则，参见基态原子的核外电子在原子轨道上的排布顺序（图1-2-2），可以给出基态原子的核外电子排布情况：首先确定原子核外的电子数目，然后根据核外电子排布的三原则并参考电子在原子轨道上的排布顺序，从1s轨道开始排布。值得注意的是，每个轨道只能容纳自旋方向相反的两个电子；当原子最外层的轨道能量相同时，最后几个电子的排布要符合洪特规则。这样，不仅能表示出各种元素原子的核外电子排布情况，还能表示出每个电子所占据的轨道和自旋情况。为了使整个原子体系的能量最低，当出现d轨道时，电子按ns、(n-1)d、np的顺序在原子轨道上排布。需要强调的是，原子中的电子是不可分辨的，实际上人们并不能指定哪个电子排布在哪个原子轨道上。给出电子排入各原子轨道的顺序，探讨基态原子的核外电子排布，仅仅是为学习和研究提供方便。

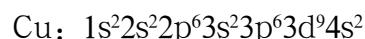
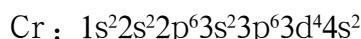
## 2. 19~36号元素的基态原子的核外电子排布

### 活动·探究

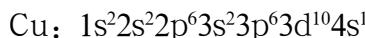
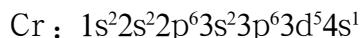
#### 19~36号元素基态原子的核外电子排布

按照前面介绍的原则和方法，请你尝试写出19~36号元素K~Kr的原子的核外电子排布式。

在书写19~36号元素基态原子的电子排布式时，你可能会将基态铬原子和基态铜原子的核外电子排布式分别写为：



但实际情况并非如此，这两种基态原子的电子排布式分别为：



这是为什么？洪特通过分析光谱实验的结果指出，能量相同的原子轨道在全充满（如d<sup>10</sup>）、半充满（如d<sup>5</sup>）和全空（如d<sup>0</sup>）状态时，体系的能量较低，原子较稳定。基态铬原子和基态铜原子的核外电子排布就反映了这种情况。

在原子中，每个电子层最多能容纳 $2n^2$ 个电子，每个能级最多能容纳的电子数为其所包含的原子轨道数的2倍。

大量事实表明，在内层原子轨道上运动的电子能量较低，在外层原子轨道上运动的电子能量较高，因此一般化学反应只涉及外层原子轨道上的电子，人们称这些电子为价电子（valence electron）。元素的化学性质与价电子的数目密切相关，为了便于研究元素化学性质与核外电子间的关系，人们常常只表示出原子的价电子排布。例如，基态铁原子的能级和核外电子排布如图1-2-5所示，其价电子排布式为3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>。

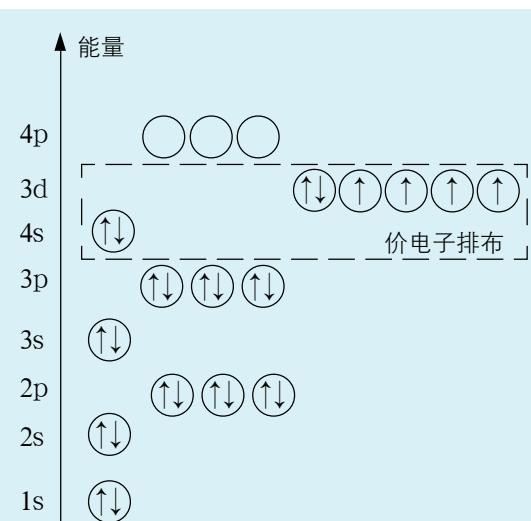


图1-2-5 基态铁原子的能级和核外电子排布示意图

## 二、核外电子排布与元素周期表

### 联想·质疑

图1-2-6是元素周期表的轮廓图。观察此图后，你是否想过，原子的核外电子排布与元素周期表中周期、族的划分有什么内在联系？

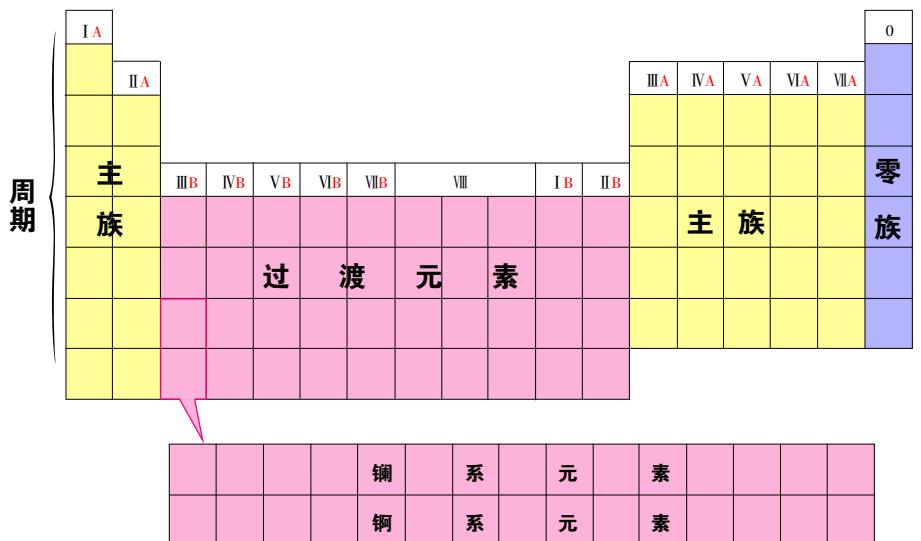


图1-2-6 元素周期表轮廓图

### 1. 核外电子排布与周期的划分

美国化学家鲍林(L.Pauling)根据大量光谱实验数据及理论计算，总结出多电子原子中外层能级高低的一般次序，并用图将其表示出来，这个图称为鲍林近似能级图(图1-2-7)。图中小方框表示原子轨道，能量相同的原子轨道连在一起；能量相近的原子轨道归为一组，用线框框在一起，表示它们属于同一能级组。相邻能级组之间的能量差较大，同一能级组内能级之间的能量差较小。讨论基态原子的核外电子在原子轨道上的排布顺序时所依据的图1-2-2，就是以鲍林近似能级图为基础绘制的。

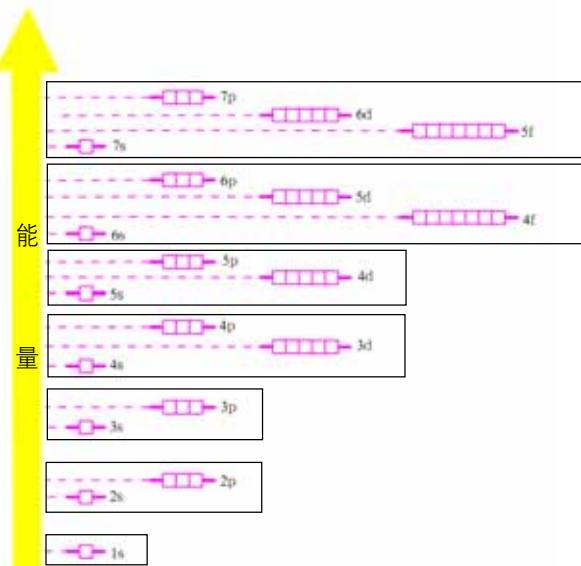


图1-2-7 鲍林近似能级图



## 交流·研讨

请根据1~36号元素原子的电子排布，参照鲍林近似能级图，尝试分析原子中电子排布与元素周期表中周期划分的内在联系。

第一能级组对应第1周期（短周期），该能级组仅涉及一个s轨道，最多能容纳2个电子，因此该周期只有2种元素。

第二、三能级组涉及s轨道和p轨道，分别对应第2、3周期（短周期），原子的最外层电子从1个逐渐增加到最多8个。这两个能级组所容纳的电子数分别等于第2、3周期所包含的元素种数，这两个周期的元素种数是原子轨道数目的两倍。

第四能级组对应第4周期（长周期），从19号到36号共包含18种元素，其中过渡元素的原子中新增的电子逐渐填入3d轨道。该能级组最多所能容纳的电子数等于第4周期所包含的元素种数，该周期的元素种数也是原子轨道数目的两倍。

由此可以得出原子核外电子排布与元素周期表中周期划分的本质联系：一个能级组最多所能容纳的电子数等于对应的周期所包含的元素种数，所以周期表中的7个周期分别对应7个能级组。各周期所包含的元素种数分别是2、8、8、18、18、32，第7周期为不完全周期。

周期与主量子数n相关。最外层电子所在轨道的主量子数为n时，该原子所属元素属于第n周期。

## 2. 核外电子排布与族的划分

### 观察·思考

#### 核外电子排布与族的划分

请你仔细观察元素周期表中各族元素的价电子排布，从中找出核外电子排布与族的划分之间的内在联系。

通过观察和分析可以发现，族的划分与原子的价电子数目和价电子排布密切相关。一般来说，同族元素原子的价电子数目相同。主族元素原子的价电子全部排布在最外层的ns或nsnp轨道上。尽管同族元素的电子层数从上到下逐渐增加，但价电子排布完全相同，并且主族元素所在族的序数等于该元素原子的价电子数。例如，镁原子的价电子排布为 $3s^2$ ，镁元素属于ⅡA族。除氦元素外，稀有气体元素原子的最外层电子排布均为 $ns^2np^6$ 。这种全充满电子的结构是稀有气体元素原子具有特殊稳定性的内在原因。

对于过渡元素的原子，价电子排布为 $(n-1)d^{1\sim 10}ns^{1\sim 2}$ 。由此可以看出，虽然同一副族内不同元素原子的电子层数不同，价电子排布却基本相同，而且ⅢB~VII B族元素原子的价电子

数目仍然与族序数相同。例如，锰原子的价电子排布为 $3d^54s^2$ ，价电子数为7，锰元素对应的族序数为VII B。I B 和 II B 则是根据 $ns$ 轨道上有1个还是2个电子来划分的。

### 拓展视野

#### 核外电子排布与元素周期表的分区

在研究原子核外电子排布与元素周期表的关系时人们发现，价电子排布相似的元素集中在一起。据此，人们将元素周期表分为5个区，并以最后填入电子的轨道能级符号作为该区的符号，如图1-2-8所示。

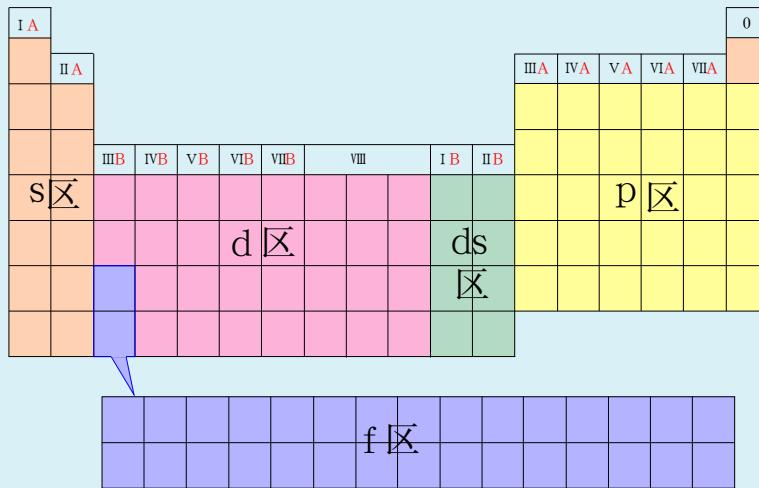


图1-2-8 元素周期表的分区

根据各区元素所处的位置，可以总结出每个区的元素的原子最外层电子排布的特点，以及它们可能具有的化学性质。

**s区元素：**主要包括元素周期表中的IA族碱金属元素和IIA族碱土金属元素，它们的原子的价电子分布在s轨道上，价电子排布为 $ns^{1\sim 2}$ 。这些元素的原子分别容易失去1个或2个电子，形成+1价或+2价阳离子。除氢、氦外，这些元素都是活泼金属元素。

**p区元素：**包括元素周期表中IIIA族、IVA族、VA族、VIA族、VIIA族和0族共6族元素（氦除外），它们原子的价电子排布为 $ns^2np^{1\sim 6}$ 。随着最外层电子数目的增加，原子越来越难失电子，越来越容易得电子。

**s区元素、p区元素**包括所有的主族元素及0族元素，其共同的特点是原子的价电子都排布在最外电子层上。因此，这两区元素的原子通常是最外层电子参与化学反应。

**d区元素：**包括除镧系、锕系外的从IIIB族到VIIIB族的元素。该区元素原子的价电子排布为 $(n-1)d^{1\sim 9}ns^{1\sim 2}$ 。一般地，最外层有1~2个电子，元素原子的核外电子排布的差别主要在 $(n-1)d$ 轨道上。由于d轨道都未充满电子，因此d轨道可以不同程度地参与化学键的形成。

**ds区元素：**包括IB族、IIB族元素，它们的原子的 $(n-1)d$ 轨道为充满电子的轨道，价电子排布为 $(n-1)d^{10}ns^{1\sim 2}$ 。

**f区元素：**包括镧系元素和锕系元素，它们的原子的价电子排布为 $(n-2)f^{0\sim 14}(n-1)d^{0\sim 2}ns^2$ ，最后填



入的电子进入 $(n-2)f$ 原子轨道。由于最外层的电子数基本相同, $(n-1)d$ 的电子数也基本相同,因此镧系元素的化学性质非常相近,锕系元素的化学性质也非常相近。

了解了元素周期表的分区后,就能更清楚地把握元素周期表的实质,更便捷地认识化学元素及其化合物的性质。

### 三、核外电子排布与原子半径

#### 联想·质疑

我们知道,原子是一种客观实体,它的大小对其性质有着重要的影响。那么,人们常用来描述原子大小的“半径”是怎样测得的?元素的原子半径与原子的核外电子排布有关吗?在元素周期表中,原子半径的变化是否有规律可循?

#### 1. 原子半径

依据量子力学理论,核外电子从原子核附近到离核很远的地方都有可能出现,因此原子并不是一个具有明确“边界”的实体,这就是说,原子并没有经典意义上的半径。但是,由于核外电子运动区域的大小对于元素原子的性质有很大的影响,为了便于讨论这方面的问题,人们便假定原子是一个球体,并采用统计的方法来测定它的半径。

#### 追根寻源

##### 原子半径的测定方法

测定原子半径的方法很多。常用的一种方法是根据固态单质的密度算出1 mol原子的体积,再除以阿伏加德罗常数,得到一个原子在固态单质中平均占有的体积,进而得到其原子半径。另一种更常用的方法是,指定化合物中两个相邻原子的核间距为两个原子的半径之和,再通过实验来测定分子或固体中原子的核间距,从而求得相关原子的原子半径。有关书籍和手册上提供的原子半径通常是用这种方法测定的。利用这种方法测得的原子半径有三种:一是共价半径,由共价分子或原子晶体中原子的核间距计算得出;二是金属半径,由金属晶体中原子之间的最短距离计算得出,例如,本书中列出的金属元素的原子半径都是以配位数为6的氯化钠型晶体学数据得出的;三是范德华半径,由分子晶体中共价分子之间的最短距离计算得出。

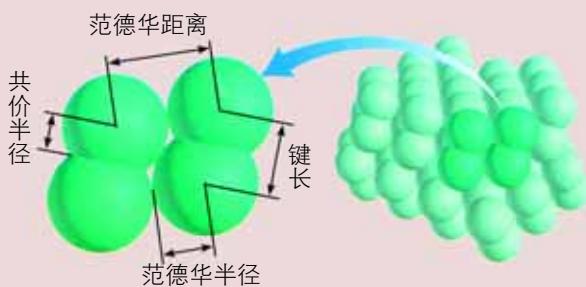


图1-2-9 共价半径和范德华半径

## 2. 原子半径的周期性变化

分析图1-2-10中主族元素的原子半径的变化情况可以看出，元素的原子半径随着元素原子序数的递增呈现周期性变化。

一般来说，同周期中，除稀有气体元素外，随着原子序数的增大，元素的原子半径自左至右逐渐减小。这是因为每增加一个电子，核电荷相应增加一个正电荷。由于增加的电子分布在同一层上，所以增加的电子产生的电子间的排斥作用小于核电荷增加导致的核对外层电子的吸引作用，有效核电荷增加，结果使原子半径逐渐减小。对同主族元素的原子来说，随着原子序数的逐渐增大，原子半径自上而下逐渐增大。这是因为电子层数的依次增加，使核电荷增加对电子的吸引作用处于次要地位，电子间的排斥作用占了主要地位。

从总的变化趋势来看，同一周期（如第4周期）的过渡元素，从左到右原子半径的减小幅度越来越小。这是因为增加的电子都分布在 $(n-1)d$ 的轨道上，它对外层电子的排斥作用与核电荷增加带来的核对电子的吸引作用大致相当，使有效核电荷的变化幅度不大。

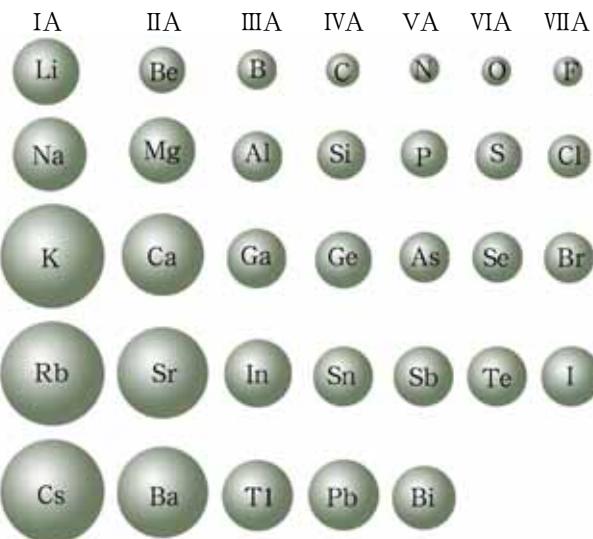


图1-2-10 主族元素的原子半径变化示意图

### 知识支持

#### 有效核电荷

在原子轨道中运动的电子，不仅受到核电荷的吸引作用，还受到其他电子的排斥作用，电子之间的排斥作用将减弱原子核对电子的吸引作用，因此我们称吸引电子的净正电荷为有效核电荷。

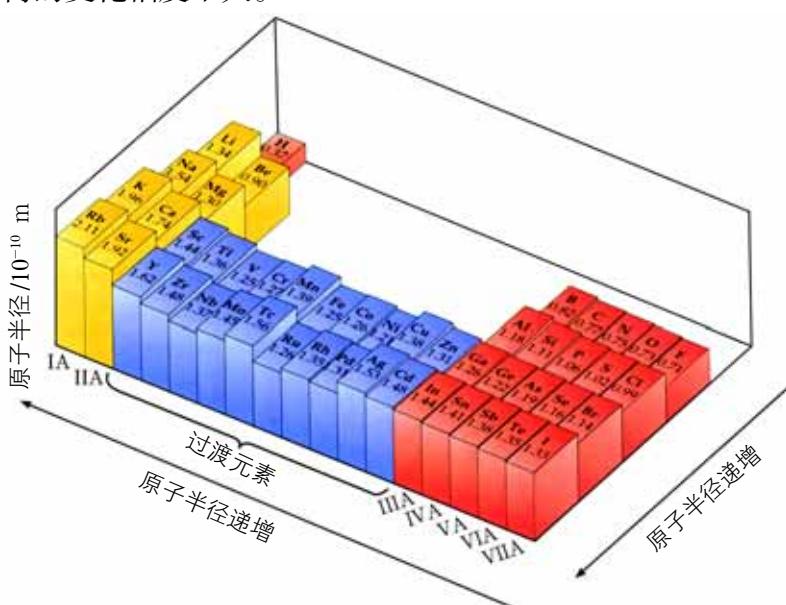


图1-2-11 元素的原子半径及其相应的比例模型



## 精要概括

原子中的所有电子按照一定规律分布在各原子轨道上。电子在原子轨道的分布应遵循能量最低原则、泡利不相容原理和洪特规则，其中能量最低的含义是使整个原子的总能量处于最低状态。

依据原子轨道能级高低而形成的近似能级组能够揭示元素周期表中元素按周期划分的原因。元素按族的划分与原子中的价电子数目和价电子排布密切相关。元素的原子半径随元素原子序数的递增呈现周期性变化。

## 迁移应用

1. 指出下列符号的意义：

(1) s                   (2) 2s                   (3) 2p<sub>x</sub><sup>1</sup>

2. E 代表能量，分别将下列轨道按能量由低到高的顺序排列。

(1) E<sub>3s</sub>   E<sub>2s</sub>   E<sub>4s</sub>   E<sub>1s</sub>                   (2) E<sub>3s</sub>   E<sub>3p</sub>   E<sub>4s</sub>

3. 下列各组表述中，两个微粒属于同种元素原子的是（    ）。

- A. 3p能级有一个空轨道的基态原子和核外电子的排布为1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>的原子
- B. 2p能级有一个未成对电子的基态原子和价电子排布为2s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>的原子
- C. M层全充满而N层为4s<sup>2</sup>的原子和核外电子排布为1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>的原子
- D. 最外层电子数是核外电子总数的1/5的原子和价电子排布为4s<sup>2</sup>4p<sup>5</sup>的原子

4. 用电子排布式表示Al、Cr（原子序数为24）、Fe（原子序数为26）、As（原子序数为33）等元素原子的价电子排布，并由此判断它们分别属于哪一周期哪一族。

5. 元素的原子半径随原子序数的变化而变化。在元素周期表中：

(1) 同一周期中，主族元素的原子半径怎样变化？

(2) 同一主族中，元素的原子半径怎样变化？

(3) 怎样用原子结构理论解释以上这些变化？

6. 以下列出的是一些原子的2p能级和3d能级中电子排布的情况。试判断哪些违反了泡利不相容原理，哪些违反了洪特规则。

(1) ↑↑↑↑↑↑

(2) ↑↑↑↓

(3) ↑↑↑↑↑↑

(4) ↓↓○○↑↑↑

(5) ↑↑↑↑↓↑↑

(6) ↓↓↓↓↑↑↑

7. 根据所学的核外电子排布原则，解释下列事实：

(1) 核电荷数为19的钾原子的电子排布为什么是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ ，而不是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$ ？

(2) 原子序数为24的铬原子的电子排布为什么是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ ，而不是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ ？

(3) 某元素2p能级上有3个电子，这三个电子为什么按 $\uparrow\uparrow\uparrow$ 方式排布，而不按 $\uparrow\downarrow\uparrow\circlearrowleft$ 方式排布？

(4) 铜原子的价电子排布为什么是 $3d^{10} 4s^1$ ，而不是 $3d^9 4s^2$ ？

8. 原子结构与元素周期表存在着内在的联系。

(1) 请写出基态原子的外层具有下列电子排布的所有元素的名称与符号：

①  $ns^2 np^3$  ( $n=2 \sim 4$ )      ②  $3d^{6 \sim 8} 4s^2$       ③  $3d^{10} 4s^1$       ④  $4s^1$

(2) 指出这些元素在元素周期表中的位置。

(3) 外层具有 $4s^1$ 电子排布的主族元素的基态原子容易失去1个电子，形成+1价的阳离子。请写出该阳离子的电子排布式。

(4) 在元素周期表中，为什么第2、3周期只能各有8种元素，而第4、5周期可以各有18种元素，第6周期可以有32种元素？元素周期表中周期的划分与鲍林近似能级图之间有怎样的关系？

## 第3节 原子结构与元素性质

### 联想·质疑

在元素周期表中，随着原子序数的递增，元素原子的核外电子排布和原子半径呈现周期性变化，元素的性质也呈现周期性变化。那么，元素哪些性质呈现周期性变化？元素性质周期性变化的本质是什么？如何运用元素周期表推测元素的基本性质？

元素原子得、失电子的能力是元素的重要性质，它取决于元素的原子结构。一般说来，金属原子容易失去电子变成阳离子，非金属原子容易获得电子变成阴离子。通常，主族元素原子得、失电子的能力随着元素原子序数的递增呈现如图1-3-1所示的递变规律。

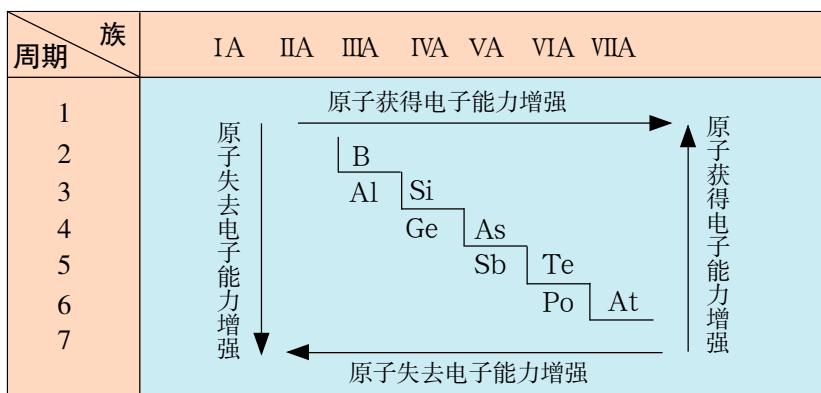


图1-3-1 主族元素原子得、失电子能力的变化趋势

人们可以定性地从原子半径和价电子数来分析元素周期表中元素原子得、失电子能力所呈现的递变规律。同周期元素原子的电子层数相同，从左到右原子半径逐渐减小，有效核电荷数依次增大，原子核对电子的吸引作用逐渐增强，因此原子失去电子的能力越来越弱，获得电子的能力越来越强。同主族元素原子的价电子数相同，但自上而下原子半径逐渐增大，原子核对最外层电子的吸引作用逐渐减弱，因此金属元素原子失去电子的能力越来越强，非金属元素原子获得电子的能力越来越弱。位于元素周期表中金属元素与非金属元素分界线周围的元素的原子获得或失去电子的能力居中。

在科学的研究和生产实践中，仅有定性的分析往往是不够的，为此，人们常用电离能、电子亲和能、电负性来定量地衡量或比较原子获得或失去电子的能力。

## 一、电离能及其变化规律

### 联想·质疑

电离能是元素的一种性质。图1-3-2和图1-3-3中元素符号下列出的是第一电离能的数值。从已经学过的知识出发，你能推测出电离能描述的是元素的哪种性质吗？你能分析出第一电离能的数值与元素性质的关系吗？

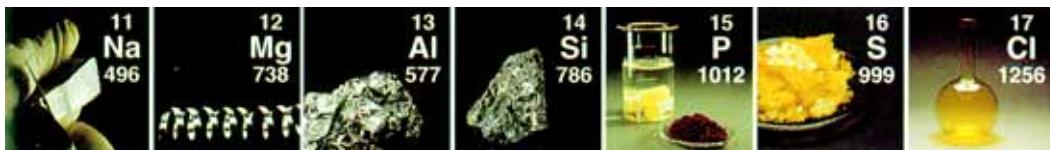


图1-3-2 第3周期元素(除Ar外)的第一电离能的变化

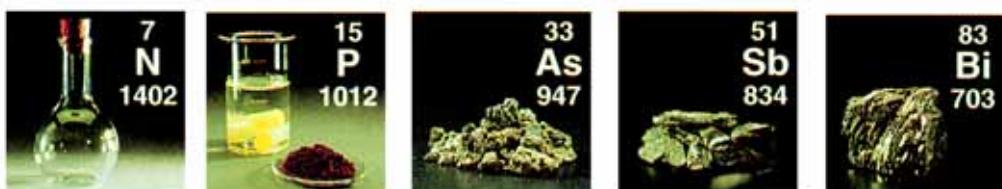
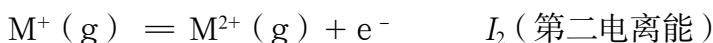
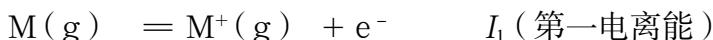


图1-3-3 VA族元素的第一电离能的变化

科学家们通常用电离能来表示原子或离子失去电子的难易程度。气态原子或气态离子失去一个电子所需要的最小能量叫做电离能 (ionization energy)，常用符号  $I$  表示，单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。处于基态的气态原子失去一个电子，生成+1价气态阳离子所需要的能量称为第一电离能，常用符号  $I_1$  表示。由+1价气态阳离子再失去一个电子形成+2价气态阳离子所需要的能量称为第二电离能，常用符号  $I_2$  表示。依次还有第三、第四电离能等。通常，原子的第二电离能高于第一电离能，第三电离能又高于第二电离能。



根据电离能的定义可知，电离能越小，表示在气态时该原子越容易失去电子；反之，电离能越大，表示在气态时该原子越难失去电子。因此，运用电离能数值可以判断金属原子在气态时失去电子的难易程度。

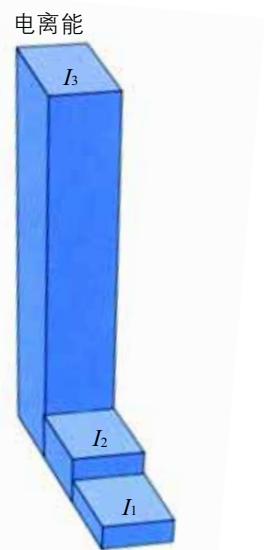


图1-3-4 锗原子的三级电离能比较示意图



## 交流·研讨

观察图1-3-5,请你说明原子的第一电离能随着元素原子序数的递增呈现怎样的变化,并从原子结构的角度加以解释。

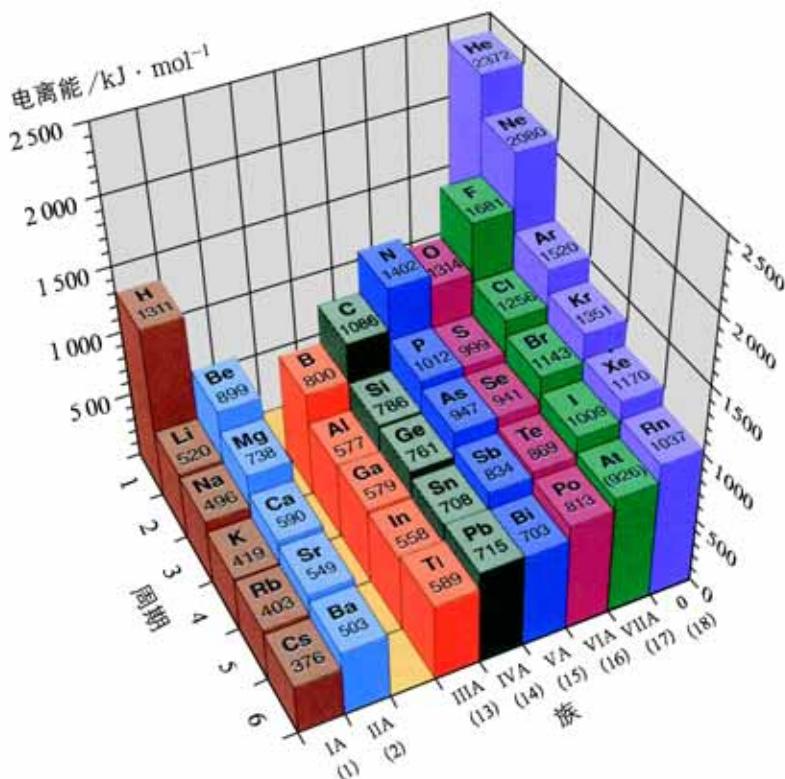
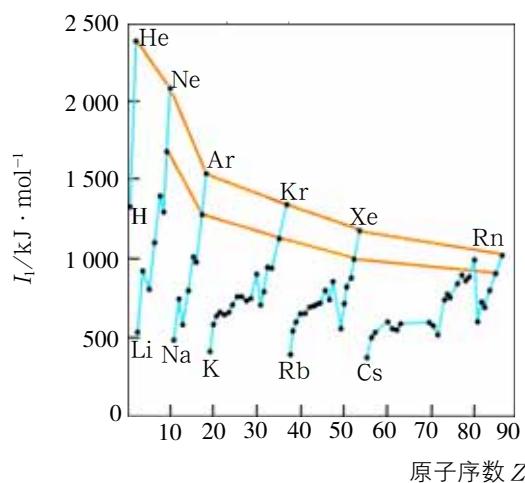


图1-3-5 部分主族元素的第一电离能示意图

通过观察可以发现,对同一周期的元素而言,碱金属元素的第一电离能最小,稀有气体元素的第一电离能最大;从左到右,元素的第一电离能在总体上呈现从小到大的变化趋势,表示元素原子越来越难失去电子。短周期元素的这种递变更为明显,其原因在于同周期元素原子电子层数相同,但随着核电荷数增大和原子半径减小,核对外层电子的有效吸引作用依次增强。同主族元素,自上而下第一电离能逐渐减小,表明自上而下原子越来越容易失去电子。这是因为同主族元素原子的价电子数相同,原子半径逐渐增大,原子核对核外电子的有效吸引作用逐渐减弱。



同族元素,随着  $n$  的增加,  $I_1$  减小  
同周期元素,随着  $Z$  的增加,  $I_1$  增大

图1-3-6 第一电离能的变化趋势

## 追根寻源

## 金属的活动性顺序与电离能的大小顺序为什么不一致

你已知道，金属活动性按K、Ca、Na、Mg、Al、Zn、Fe、Sn、Pb、(H)Cu、Hg、Ag、Pt、Au的顺序减弱。该顺序表示从左到右，在水溶液中金属单质中的原子失去电子越来越困难。电离能是指金属原子在气态时失去电子成为气态阳离子的能力，它是金属原子在气态时活泼性的量度。

由于金属活动性顺序与电离能所对应的条件不同，所以二者不可能完全一致。例如，碱金属元素Li、Na、K、Rb、Cs的第一电离能分别为 $520\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $496\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $419\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $403\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $376\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，由此可知，气态锂原子最不易失去电子。但在溶液中锂原子却表现出异常的活泼性，其主要原因是锂原子形成水合离子时放出 $520\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能量，而钠形成水合离子时放出的能量为 $405\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。又如，钠的第一电离能为 $496\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，钙的第一电离能和第二电离能分别为 $590\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $1145\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，表明气态钠原子比气态钙原子更易失去电子，更加活泼。但是，由于 $\text{Ca}^{2+}$ 形成水合离子时放出的能量( $1653\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )远比 $\text{Na}^+$ 形成水合离子时放出的能量多，所以在水溶液里钙原子比钠原子更容易失去电子，即在金属活泼性顺序中钙排在钠的前面。由此可以看出，我们用某种规律分析问题时一定要注意具体条件。

过渡元素的第一电离能的变化不太规则，随元素原子序数的增加第一电离能从左到右略有增加。这是因为对这些元素的原子来说，增加的电子大部分排布在 $(n-1)d$ 或 $(n-2)f$ 轨道上，原子核对外层电子的有效吸引作用变化不是太大。

总之，第一电离能的周期性递变规律与原子半径和核外电子排布的周期性变化密切相关。

## 拓展视野

## 电子亲和能

电子亲和能反映的是气态原子结合电子的难易程度。元素的一个气态原子获得电子成为气态阴离子时所放出的能量称为电子亲和能(electron affinity)，常用符号 $E$ 表示，单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。习惯上规定，体系放出能量时电子亲和能为正，体系吸收能量时电子亲和能为负。通常，元素的第一电子亲和能为正值，第二电子亲和能为负值。



电子亲和能的大小反映了气态原子获得电子成为气态阴离子的难易程度。电子亲和能越大，该元素的原子就越容易与电子结合。电子亲和能的大小取决于原子核对外层电子的吸引

H 72.8	表1-3-1 部分元素的第一电子亲和能 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )					
Li 59.6	Be (-48.6)	B 26.7	C 122	N -7	O 141	F 328
Na 52.9	Mg (-38.6)	Al 42.5	Si 134	P 72.0	S 200	Cl 349
K 48.4	Ca (-28.9)	Ga 28.9	Ge 119	As 78.2	Se 195	Br 325
Rb 46.9	Sr (-28.9)	In 28.9	Sn 107	Sb 103	Te 190	I 295
Cs 45.5	Ba (-28.9)	Tl 19.3	Pb 35.1	Bi 91.3	Po 183	At 270



以及电子和电子之间的排斥这两个相反的因素。随着原子半径的减小，原子核对核外电子的吸引作用增强，电子亲和能增大。但是，如果原子半径减小的程度使核外电子的密度增大很多，电子之间的排斥作用增加，则可能使电子亲和能减小，这就是氟元素和氧元素的第一电子亲和能分别比氯元素和硫元素小的重要原因。因此，无论在同一周期还是在同一族中，电子亲和能没有表现出简单的变化规律。此外，电子亲和能的数据不易测定，准确性较差，来自不同文献的数据往往不同，因此电子亲和能的应用远不如电离能广泛。

## 二、元素的电负性及其变化规律

鲍林在1932年引入电负性概念，用来表示两个不同原子形成化学键时吸引电子能力的相对强弱。鲍林给电负性下的定义是“电负性（electronegativity）是元素的原子在化合物中吸引电子能力的标度”。元素的电负性越大，表示其原子在化合物中吸引电子的能力越强；反之，电负性越小，相应原子在化合物中吸引电子的能力越弱。

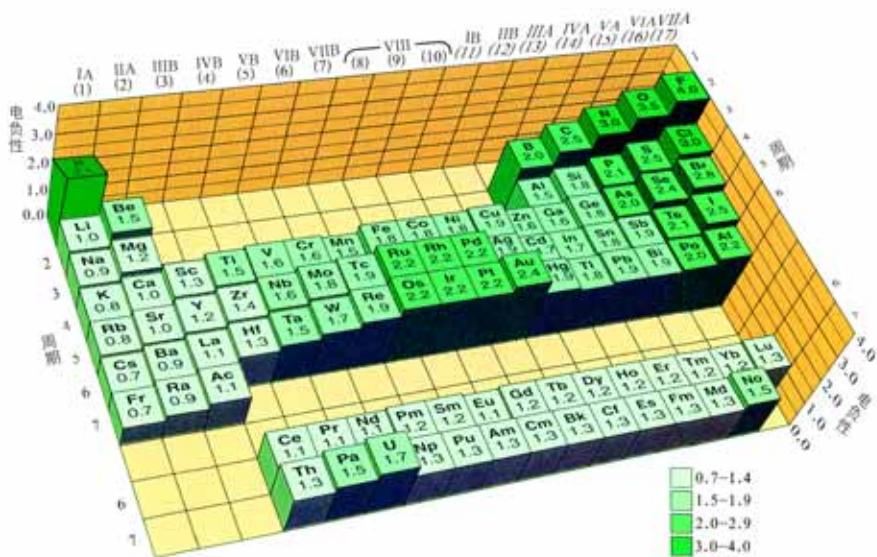


图1-3-7 元素的电负性示意图

分析元素电负性数值可以看出，金属元素的电负性较小，非金属元素的电负性较大。同一周期，从左到右，元素的电负性递增；同一主族，自上而下，元素的电负性递减。对副族而言，同族元素的电负性也大体呈现这种变化趋势。因此，电负性大的元素集中在元素周期表的右上角，电负性小的元素集中在元素周期表的左下角。

元素的电负性可用于判断一种元素是金属元素还是非金属元素，以及元素的活泼性如何。通常，电



### 资料在线

#### 电负性数据的来源

鲍林的电负性是以最活泼的非金属元素氟为4.0作为标度计算出来的。电负性是相对值，所以没有单位。由于元素电负性有不同的标度，因而有不同的数据，在讨论问题时要注意使用同一标度下的数据。

负性小于2的元素，大部分是金属元素；电负性大于2的元素，大部分是非金属元素。非金属元素的电负性越大，非金属元素越活泼；金属元素的电负性越小，金属元素越活泼。例如，氟的电负性为4.0，是最活泼的非金属元素；钫的电负性为0.7，是最活泼的金属元素。利用电负性可以判断化合物中元素化合价的正负：电负性大的元素易呈现负价，电负性小的元素易呈现正价。利用元素的电负性可以判断化学键的性质。电负性差值大的元素原子之间形成的化学键主要是离子键。电负性相同或差值小的非金属元素原子之间形成的化学键主要是共价键。

化合价是元素性质的一种体现。元素的化合价与原子的核外电子排布尤其是价电子排布有着密切的关系。除VIII族的某些元素和0族外，元素的最高化合价等于它所在族的序数，如Sc、Ti、V、Cr、Mn的最高化合价分别为+3、+4、+5、+6、+7；非金属元素的最高化合价和它的负化合价的绝对值之和等于8（氢元素除外）；稀有气体元素原子的电子层结构是全充满的稳定结构，其原子既不易失去电子也不易获得电子，因此稀有气体元素的化合价在通常情况下为0；过渡元素的价电子较多，但所具有的能量相差不大，因此过渡元素具有多种价态，如锰元素的化合价为+2~+7。

通过上面的学习，你对元素周期律有了更深刻的理解：① 同族元素在性质上的相似性，取决于原子的价电子排布的相似性；而同族元素在性质上的递变性，取决于原子的核外电子层数的增加。② 主族元素是金属元素还是非金属元素取决于原子中价电子的多少。通常，原子核外价电子少的元素为金属元素，价电子多的元素为非金属元素，处于二者之间的元素兼有金属元素和非金属元素的性质。总之，元素性质变化的周期性取决于元素原子核外电子排布的周期性，这就是元素周期律的实质。

除了元素的性质呈现周期性变化外，物质的许多性质也呈现周期性变化。例如，单质的熔点、沸点、熔化热、汽化热；氢化物的生成热、熔点和沸点等，都呈现规律性的变化趋势。对此，在今后的学习中你将逐渐有所体会。

元素周期律的发现改变了人们关于元素之间彼此孤立、互不相关的观点，使化学研究告别了只限于对无数个别、零星事实做无规律罗列的时代，奠定了现代化学的基础。有了元素周期律的指导，人们可以有计划、有目的地寻找化学元素，研究元素及其化合物的性质和用途，合成具有优异功能的物质。

### 精要概括

元素原子核外电子排布的周期性变化导致元素的电离能、电负性等出现周期性变化。

电离能是气态原子或离子失去一个电子所需要的最小能量，电离能越小，表示气态时该原子或离子越容易失去电子。元素的化合价与原子核外的价电子排布密切相关。电负性是元素的原子在化合物中吸引电子能力的标度。元素的电负性越大，表示其原子在化合物中吸引电子的能力越强。



## 迁移应用

1. 下列元素中，电负性最大的是（ ）。  
A. O      B. B      C. N      D. C
2. Na的第一电离能小于Mg的第一电离能，而Na的第二电离能却远远超过Mg的第二电离能。这是为什么？
3. Be的第一、二、三、四各级电离能依次为： $899\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $1\ 757\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $14\ 840\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $21\ 000\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。解释各级电离能逐渐增大并有突跃的原因。
4. 什么是电负性？电负性数值的大小与元素原子得、失电子的能力之间有何关系？哪一种元素的电负性最大？在元素周期表中，从左到右和自上而下元素的电负性变化呈现什么规律？为什么会呈现这种变化规律？
5. 结合本节知识及有关数据，分析并解释第3周期元素性质递变的原因。
6. 请用图示的方式表述原子结构、元素周期表和元素性质三者的关系。



## 本章自我评价

1. 通过本章的学习，你对电子在原子核外的运动状态、原子结构和元素周期律的关系有了进一步的认识。请根据所学内容，查阅有关资料，选择以下所列的一个题目或自拟题目，写一篇小论文。

- (1) 对原子结构的认识历程；
- (2) 对原子结构的新认识；
- (3) 原子结构和元素周期律。

2. 具有下列电子排布式的原子中，半径最大的是( )，最高化合价相同的是( )和( )。

- A.  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
- B.  $1s^2 2s^2 2p^1$
- C.  $1s^2 2s^2 2p^3$
- D.  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

3. 某基态原子的3d能级中有一个电子，其第四电子层中的电子数为( )。

- A. 0
- B. 2
- C. 3
- D. 8

4. 判断下列说法是否正确。

- (1) s电子绕核运动，其轨道为一圆周，而p电子是走∞形的。( )
- (2) 量子数n为1时，有自旋相反的两个轨道。( )
- (3) 量子数n为3时，有3s、3p、3d三个轨道。( )

5. 现有A、B、C、D、E五种元素，其核电荷数按A、B、C、D、E依次增大。A元素原子最外层电子数为次外层电子数的2倍，C、D元素原子的最外层电子排布相同，且二者的核电荷数之和为24，B、C、E元素原子核外未成对电子数依次减少，E元素原子的核电荷数比D的大1。试推知它们的元素符号：A \_\_\_\_\_，B \_\_\_\_\_，C \_\_\_\_\_，D \_\_\_\_\_，E \_\_\_\_\_。

6. 已知下列元素在元素周期表中的位置，写出它们的价电子排布和元素符号。

- (1) 第4周期IVB族；
- (2) 第2周期VIIA族；
- (3) 第6周期IIA族。

7. 指出下列元素的名称和原子序数，写出其核外电子排布式。

- (1) 第3周期的稀有气体元素；
- (2) 常温下为液态的非金属单质的组成元素；
- (3) 原子中4p轨道半充满的元素；
- (4) 原子中3d轨道半充满的元素。

8. 已知某元素的原子序数是30，试推测：

- (1) 该元素原子的电子排布式；



- (2) 该元素处在哪一周期、哪一族?
- (3) 该元素是金属元素, 还是非金属元素?
- (4) 该元素的最高化合价是多少?

9. 元素的电离能数值可以显示出原子在气态时失去电子的难易程度。试从原子结构的角度解释下列问题:

- (1) 同一周期元素从左到右电离能变化的总体趋势是增大的, 但稍有起伏。
- (2) 同一元素的不同电离能变化的总体趋势是增大的, 但有些增大程度特别大, 如锂元素的各级电离能为:

$$I_1 = 520 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad I_2 = 7\ 299 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad I_3 = 11\ 816 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

氮元素的各级电离能为:

$$I_1 = 1\ 402 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad I_2 = 2\ 856 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad I_3 = 4\ 579 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$I_4 = 7\ 476 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad I_5 = 9\ 446 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad I_6 = 53\ 273 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$I_7 = 64\ 365 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

