

**HappaNotesBooks**  
(试用)

# 化 学

OyamaHappa

化学反应原理

元素周期律

孔明是我的理想, 商鞅是我的下场

# 目录

第一部分 化学反应原理	1
第1章 中和滴定实验	2
1.1 滴定实验	2
1.1.1 酸碱中和滴定	2
1.1.2 滴定实验仪器以及操作要点	2
1.1.2.1 滴定方法的关键	2
1.1.2.2 实验仪器及试剂	2
1.1.2.3 滴定管的构造特点	3
1.1.2.4 凡士林的涂抹方式	3
1.1.3 指示剂的选择	4
1.1.3.1 酸碱指示剂	4
1.1.4 小结	5
1.1.4.1 指示剂的选择原则	5
1.1.4.2 指示剂的选择（由滴定曲线可知）	5
1.1.4.3 终点判断	5
1.1.5 误差分析	5
1.1.6 误差分析	6
1.2 其他滴定	6
1.2.1 氧化还原滴定	6
1.2.1.1 酸性 $\text{KMnO}_4$ 溶液滴定 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液	6
1.2.1.2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定碘液	6
第2章 原电池	7
2.1 原电池	7
2.1.1 原电池的构成条件	7
2.2 盐桥	7
2.2.1 盐桥构成	7
2.3 膜电池	7
第3章 电解池	9
3.1 电极反应方程式书写	9
3.1.1 电极方程式的书写步骤	9
3.2 溶液中的离子放电顺序	10
3.2.1 阴极上阳离子放电	10
3.2.2 阳极上阴离子放电	10
3.2.3 阶段放电	10
3.3 电解池中膜的应用	11
3.3.1 离子交换膜	11
3.4 二次电池	11
3.4.1 铅酸蓄电池	11

3.4.2 锂离子电池 . . . . .	12
3.5 原电池与电解池的串联 . . . . .	12
<b>第二部分 物质结构与性质</b>	<b>13</b>
<b>第4章 原子结构</b>	<b>14</b>
4.1 原子构造原理发展历史 . . . . .	14
4.2 能层与能级 . . . . .	14
4.2.1 同能级比能层 . . . . .	14
4.3 构造原理和电子排布式 . . . . .	15
4.3.1 构造原理 . . . . .	15
4.3.2 能级交错 . . . . .	15
4.3.3 屏蔽效应 . . . . .	16
4.4 基态与激发态原子光谱 . . . . .	16
4.4.1 原子光谱 . . . . .	16
4.4.1.1 原子吸收光谱 . . . . .	16
4.4.1.2 原子发射光谱 . . . . .	16
<b>第5章 电子云与原子轨道</b>	<b>18</b>
5.1 电子云 . . . . .	18
5.2 电子云轮廓图 . . . . .	18
5.3 电子云轮廓图形状 . . . . .	18
5.3.1 s 电子云轮廓图 . . . . .	18
5.3.2 p 电子云轮廓图 . . . . .	18
5.4 钻穿效应 . . . . .	18
5.5 原子轨道 . . . . .	19
<b>第6章 泡利原理、洪特原理、能量最低原理</b>	<b>20</b>
6.1 洪特规则 . . . . .	20
6.2 泡利原理 . . . . .	20
6.3 能量最低原理 . . . . .	20
<b>第7章 元素的性质</b>	<b>21</b>
7.1 元素周期表发展史 . . . . .	21
7.2 元素周期表的分区 . . . . .	21
7.2.1 对角线规则 . . . . .	22
7.3 元素周期律 . . . . .	22
7.3.1 原子半径 . . . . .	22
7.3.2 电离能 . . . . .	23

## 第一部分

# 化学反应原理

# 第1章 中和滴定实验

## 1.1 滴定实验

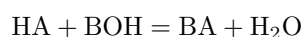
我们在研究物质时,常常需要对物质进行定性分析和定量分析。确定物质的成分,包括元素、无机物所含的离子和有机物所含的官能团等,在化学上叫做定性分析。测定物质中元素、离子、官能团等各成分的含量,在化学上叫做定量分析。

### 1.1.1 酸碱中和滴定

利用中和反应原理,用已知物质的量浓度的酸(或碱)来测定未知物质的量浓度的碱(或酸)的方法

1、中和反应:

2、中和滴定原理:



即可得  $c_{(\text{HA})} V_{(\text{HA})} = c_{(\text{BOH})} V_{(\text{BOH})}$

现在我们用 0.1000 mol/L 的 HCl 溶液测定未知浓度的 NaOH 溶液,到底应测得哪些数据才能求出  $c_{(\text{NaOH})}$  ?

$$c_{(\text{NaOH})} = \frac{c_{(\text{HCl})} V_{(\text{HCl})}}{V_{(\text{NaOH})}}$$

已知: 0.1000mol/L (指向  $c_{(\text{HCl})}$ )

待测 (指向  $c_{(\text{NaOH})}$ )

需测定 (指向  $V_{(\text{HCl})}$ )

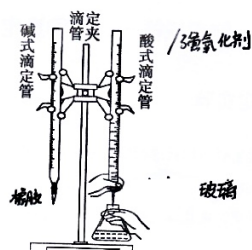
需量取 (指向  $V_{(\text{NaOH})}$ )

### 1.1.2 滴定实验仪器以及操作要点

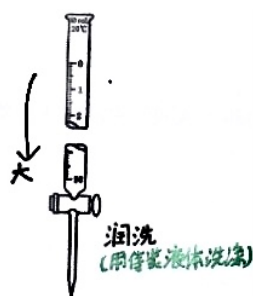
#### 1.1.2.1 滴定方法的关键

- (1) 准确测定两种反应物溶液的体积
- (2) 确保标准液、待测液浓度的准确
- (3) 滴定终点的准确判定 (包括指示剂的合理选用)

#### 1.1.2.2 实验仪器及试剂



- (1) 仪器: 酸式滴定管、碱式滴定管、滴定管夹、烧杯、锥形瓶、铁架台。



酸式滴定管

润洗--用待装液体洗涤

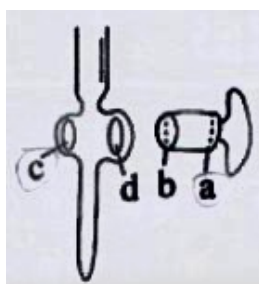


碱式滴定管

### 1.1.2.3 滴定管的构造特点

- ①标识: 标有温度、刻度、规格 (25.00 mL 或 50.00 mL)
- ②刻度: 零刻度在 \_\_\_\_, 满刻度在 \_\_\_\_; 最小刻度为 0.1 mL, 精确度为 0.01 mL。
- ③酸式滴定管: 下端是玻璃塞, 能盛装 \_ 溶液;
- 碱式滴定管: 下端是橡皮管 + 玻璃小球, 能盛装 \_

### 1.1.2.4 凡士林的涂抹方式



涂 a 和 c

润洗仪器: 在加入酸、碱之前, 洁净的酸式滴定管和碱式滴定管要分别用所要盛装的酸、碱润洗 2 ~ 3 次。

②方法是: 从滴定管上口加入 3 ~ 5 mL 所要盛装的酸溶液或碱溶液。倾斜着转动滴定管, 使液体润湿全部滴定管内壁。然后, 一手控制活塞 (轻轻转动酸式滴定管的活塞; 或者轻轻挤压碱式滴定管中的玻璃球), 将液体从滴定管下部放入预置的烧杯中。

③加入反应液: 分别将酸溶液、碱溶液加到酸式滴定管、碱式滴定管中, 使液面位于滴定管刻度“0”以上 2 ~ 3 mL 处, 并将滴定管垂直固定在滴定管夹上。

④调节起始读数: 在滴定管下放一个烧杯, 调节活塞, 使滴定管尖嘴部分充满反应液, 并使液面处于“0”刻度(或“0”刻度以下), 准确读取读数并记录  $V_{\text{始}}$

【思考 7】如果滴定管内出现气泡怎么排出气泡?

排气泡: 酸式滴定管 → 尖嘴部分朝上, 碱式滴定管 →



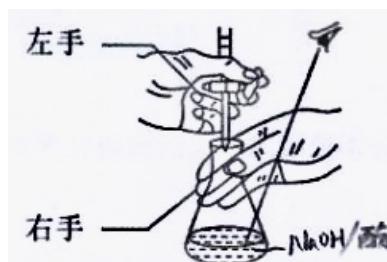
除去碱式滴定管乳胶管中气泡的方法

#### ⑤ 放液

a 从碱式滴定管中放出 25.00ml 氢氧化钠溶液于锥形瓶中;

b 滴入几滴酚酞试液(指示剂), 将锥形瓶置于酸式滴定管下方, 并在瓶底衬一张白纸。

⑥滴定: 左手控制酸式滴定管活塞, 右手摇动锥形瓶, 边滴入盐酸(当接近终点时, 改为滴加半滴酸), 边不断顺时针方向摇动, 眼睛要始终注视



⑦记读数: ★ 当滴入最后半滴  $\text{HCl}$  溶液由红色突变为无色, 且半分钟内不褪色, 停止滴定, 准确记下盐酸读数  $V_{\text{终}}$ , 并准确求得滴定用去的盐酸体积  $V = V_{\text{始}} - V_{\text{终}}$  (平行实验 2-3 次)

滴入最后半滴标准溶液具体操作?

#### ⑧计算

【经典 2】【2020 年 7 月选考】滴定前, 有关滴定管的正确操作为 (选出正确操作并按序排列, 选项可重复使用): 检漏 → 蒸馏水洗涤 → 用滴定液润洗 2 至 3 次 → 装入滴定液至零刻度以上 → 排除气泡 → 调整滴定液液面至零刻度或零刻度以下 → 记录起始读数 → 开始滴定。

### 1.1.3 指示剂的选择

#### 1.1.3.1 酸碱指示剂

(1) 酸碱指示剂的变色范围 (pH 值)

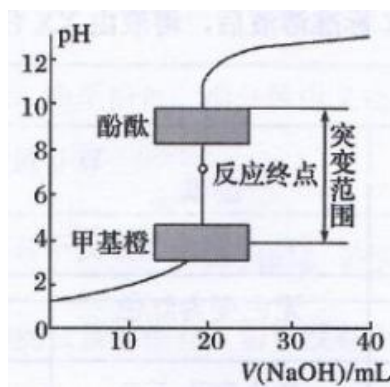
甲基橙	< 3.1	3.1 ~ 4.4	> 4.4
	红	橙	黄
酚酞	< 8.2	8.2 ~ 10	> 10
	无色	浅红	红
石蕊	< 5	5 ~ 8	> 8
	红	紫	蓝

### 1.1.3.1.1 滴定终点

显酸  $\Rightarrow$  甲基橙

显碱  $\Rightarrow$  酚酞

**1.1.3.1.2 变化曲线** 若以酸碱中和滴定过程中滴加酸(或碱)的量为横轴,以溶液的 pH 为纵轴,即可绘出的一条溶液 pH 随酸(或碱)的滴加量而变化的曲线。



## 1.1.4 小结

### 1.1.4.1 指示剂的选择原则

变色要明显、灵敏;

指示剂的变色范围要尽可能在滴定过程中的 pH 值突变范围内。

指示剂用量不能太多, 2 ~ 3 滴即可:

### 1.1.4.2 指示剂的选择 (由滴定曲线可知)

强酸强碱相互滴定, 可选用甲基橙或酚酞。

若反应生成强酸弱碱盐, 溶液呈酸性, 则选用酸性变色范围的指示剂 (甲基橙);

若反应生成强碱弱酸盐, 溶液呈碱性, 则选用碱性变色范围的指示剂 (酚酞)

石蕊试液因颜色变化不明显, 且变色范围过宽, 一般不作滴定指示剂。

酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液等本身呈现颜色的滴定试剂, 不用另外选择指示剂

### 1.1.4.3 终点判断

滴入最后半滴 XX 标准溶液后, 溶液由 XX 色突变 XX 色, 且半分钟内不褪色。

指示剂操作	酚酞	甲基橙
强碱滴定强酸	无色变为红色	橙色变为黄色
强酸滴定强碱	红色变为无色	黄色变为橙色

## 1.1.5 误差分析

以一元酸和一元碱的中的滴定为例

$$C_{\text{待}} V_{\text{待}} = C_{\text{标}} \cdot V_{\text{标}}$$

滴定过程中任何错误操作都有可能導致 C 标、V 标、V 待的误差。但在实际操作中认为 C 标是已



知的,  $V_{\text{待}}$  是固定的, 对于  $c_{(\text{NaOH})} = \frac{c_{(\text{HCl})} V_{(\text{HCl})}}{V_{(\text{NaOH})}}$

读数比实际

### 1.1.6 误差分析

	产生误差的常见因素		对 $V_{\text{HCl}}$ 的影响	对 $C_{\text{NaOH}}$ 的影响
滴定前操作	未用标准液润洗酸式滴定管	$[\text{HCL}]\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
	未用待测液润洗碱式滴定管	$[\text{NaOH}]\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$
	用待测液润洗锥形瓶	$\text{NaOH}\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
	洗涤后锥形瓶未干燥	$n(\text{NaOH})$ 不变	—	—
滴定时读数不准	滴定前俯视酸式滴定管, 滴定后平视		$\uparrow$	$\uparrow$
	滴定前仰视酸式滴定管, 滴定后俯视		$\uparrow$	$\uparrow$
取液时读数不准	取待测液时先俯视后仰视		$\downarrow$	$\downarrow$
	取待测液时先仰视后俯视		$\uparrow$	$\uparrow$
操作不当	滴定前酸式滴定管有气泡, 滴定后气泡消失		$\uparrow$	$\uparrow$
	滴定前酸式滴定管无气泡, 滴定后有气泡		$\downarrow$	$\downarrow$
	滴定结束, 滴定管尖端挂一滴液体未滴下		$\uparrow$	$\uparrow$
	滴定过程中, 振荡锥形瓶时, 不小心将溶液溅出		$\uparrow$	$\uparrow$
	用甲基橙作指示剂, 滴至橙色, 半分钟内又还原成黄色, 不处理就计算		$\uparrow$	$\uparrow$
	配制标准液的固体有不反应的杂质		$\downarrow$	$\uparrow$

## 1.2 其他滴定

### 1.2.1 氧化还原滴定

#### 1.2.1.1 酸性 $\text{KMnO}_4$ 溶液滴定 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液

原理:  $2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 10\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$  ;

指示剂及滴定终点: 酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液本身呈紫红色, 不用另外选择指示剂, 当滴入最后半滴酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液, 溶液由无色变浅红色, 且半分钟内不变色, 说明达到滴定终点。

#### 1.2.1.2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定碘液

原理:  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$  ;

指示剂及滴定终点: 用淀粉溶液 + 作指示剂, 当滴入最后半滴  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液, 溶液的蓝色褪去, 且半分钟内不恢复原色, 说明达到滴定终点。

## 第2章 原电池

### 2.1 原电池

将化学能转化为电能的装置, 本质为自发进行的氧化还原反应。

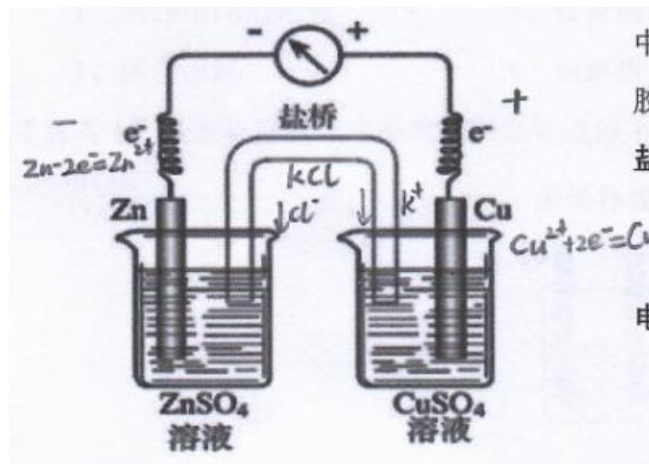
正极 化合价↓, 得  $e^- \Rightarrow$  牺牲阳极的阴极保护法

负极 化合价↑, 失  $e^-$ , 氧化反应

#### 2.1.1 原电池的构成条件

1、活性不同的两极 2、自发的氧化还原反应 3、闭合回路 4、电解质

### 2.2 盐桥



#### 2.2.1 盐桥构成

盐桥里的物质一般是强电解质而且不与两池中电解质反应, 常使用装有饱和 KCl 琼脂溶胶的 U 形管, 离子可以在其中自由移动。

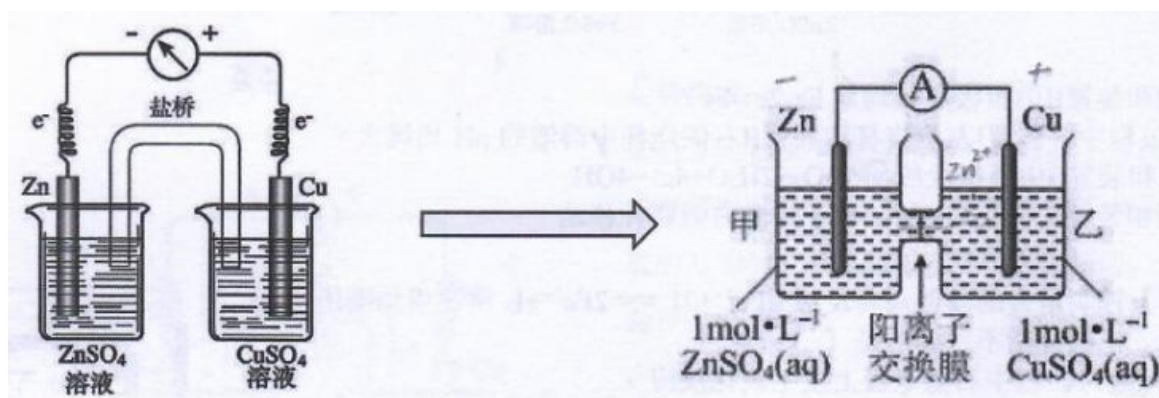
盐桥作用:

电极反应方程式:

三大流向:

### 2.3 膜电池

膜的引入简化了装置, 用离子交换膜分隔成两池, 仅允许特定的离子通过; 且膜能持续、长期使用。



膜的分类: 叫什么就只让什么离子过

①阳离子交换膜

②阴离子交换膜

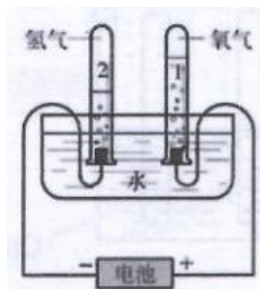
③质子交换膜

只有  $H^+$  能过

④双极膜

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$  一人去一边

## 第3章 电解池



电解池: 把电能转变为化学能的装置。

### 构成条件

1. 电源
2. 两个电极 (只导电, 可用惰性电极--石墨, 铂 Pt, 金 Au)
3. 电解质 (水/熔融)
4. 闭合回路

### 两个电极

阳极 失去  $e^-$  化合 $\uparrow$ 氧化反应

阴极 得  $e^-$  化合 $\downarrow \Rightarrow$  外加电源的阴极保护法

### 流向

电子 阳  $\rightarrow$  阴

电流 阴  $\rightarrow$  阳

★ 离子 异性相吸 (阳离子  $\rightarrow$  阴极)

## 3.1 电极反应方程式书写

电极反应式: 电化学装置中表示原子或离子在电极上得失电子发生氧化或还原反应的式子

### 3.1.1 电极方程式的书写步骤

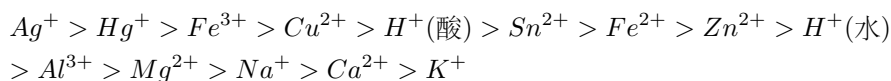
1. 确定主要反应物和生成物
2. 得 (阴)/失 (阳)  $e^-$  数
3. 环境离子 (电荷守恒)
4. 元素守恒配齐 ( $H_2O$ )

## 3.2 溶液中的离子放电顺序

由于各种离子得失电子的能力不同,因此,电解时离子放电难易也不同。

### 3.2.1 阴极上阳离子放电

氧化性

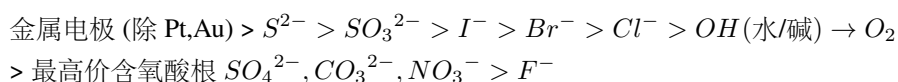


有 $Cu^{2+}Ag^+$ 出 $Cu, Ag$

无 $Cu^{2+}Ag^+$ 出 $H_2$ ,放氢生碱 $OH^-$

### 3.2.2 阳极上阴离子放电

还原性



有卤素出卤素

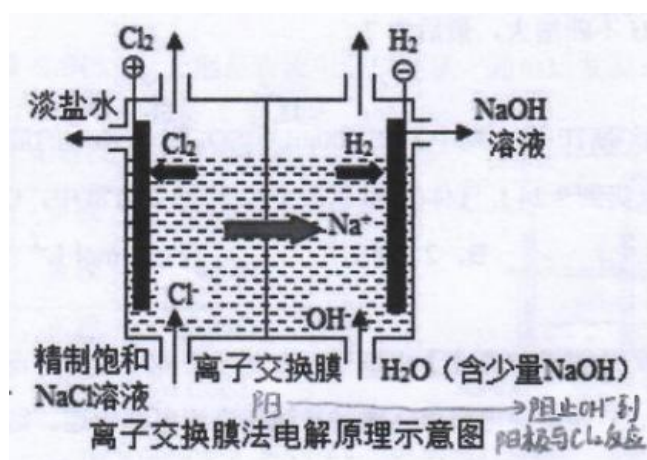
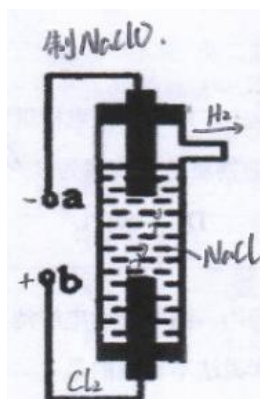
无卤素出 $O_2$ ,放氧生酸 $H^+$

电解池情况	阳极产物	阴极产物	阳极: 阴极产物比例
a.b 为铂电极, 硫酸钠溶液	$O_2$	$H_2$	1:2
a.b 为铂电极, 硫酸铜溶液	$O_2$	Cu	1:2
a.b 为铂电极, 氯化铜溶液	$Cl_2$	Cu	1:1
a, b 为铂电极, 氯化钠溶液	$Cl_2$	$H_2$	1:1
a, b 为铁电极, 氯化钠溶液	$Fe^{2+}$	$H_2$	1:1

### 3.2.3 阶段放电

$\left\{ \begin{array}{l} \text{足量 XX 溶液} \Rightarrow \text{无阶段 (看溶液)} \\ \text{少量/一定量 XX 溶液} \Rightarrow \text{顺序} \end{array} \right.$

### 3.3 电解池中膜的应用



#### 3.3.1 离子交换膜

工业上氯碱工业利用离子交换膜来制备氯气和氢氧化钠；  
工业上利用离子交换膜进行废水处理、海水淡化等。

### 3.4 二次电池

二次电池又称可充电电池或蓄电池放电后可以充电使活性物质获得再生, 此类电池可重复使用。

#### 3.4.1 铅酸蓄电池

稀硫酸

$\text{PbO}_2$  (正极)

$\text{Pb}$  (负极)

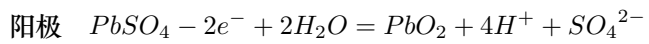
放电时的电极方程式:

负极:  $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2\text{e} = \text{PbSO}_4$

正极:  $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

总反应:  $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

← 电解池



正接正 (阳), 负接负 (阴)

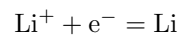
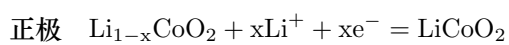
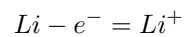
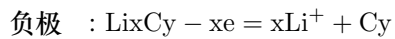
电极方程式完全相反,  $e^-$  换边

### 3.4.2 锂离子电池

质量小、体积小、储存和输出能量大 (合金) 负极材料: 嵌锂石墨 正极材料:  $LiCoO_2$  (钴酸锂)

电解质溶液为  $LiPF_6$  (六氟磷酸锂) 的碳酸酯溶液 (无水)

放电过程总反应为:  $Li_xCy + Li_{1-x}CoO_2 \rightarrow LiCoO_2 + Cy$



## 3.5 原电池与电解池的串联

原电池电解池的串联: 利用原电池放电来作为电解池的电源。

先找原电池  $\Rightarrow$  电极活性/气体

跨膜电子数 = 转移  $e^-$

## 第二部分

# 物质结构与性质



# 第 4 章 原子结构

## 4.1 原子构造原理发展历史

年份	国籍	科学家	贡献
1814 年	德国	夫琅禾费	发明分光镜, 观察太阳光, 发现夫琅禾费线
1859 年	德国	本生、基尔霍夫	证明夫琅禾费线是原子的吸收光谱,
1869 年	俄国	门捷列夫	发现元素周期表
1913 年	丹麦	波尔	提出氢原子模型: 电子在线性轨道绕核运行
1918 年	丹麦	波尔	提出“能层”与“能级”
1920 年	丹麦	波尔	提出构造原理
1926 年	量子力学		
1936 年	德国	马德隆	发表完整的构造原理

## 4.2 能层与能级

**能层**：核外电子按照能量不同分成能层, 能层越高, 电子离核越远, 电子的能量越高。

能层	一	二	三	四	五	六	七
符号	K	L	M	N	O	P	Q
最多电子数	2	8	18	32	50	72	98

能量的高低顺序为:  $E(K) < E(L) < E(M) < E(N) < E(O) < E(P) < E(Q)$ 。

能层 = 电子层

**能级**：同一能层的电子, 还被分为不同能级, 每一能级所能容纳的电子数目也不同。能级的符号和所能容纳的最多电子数如下:

能层	K			L			M			N				O	
能级	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g
最多电子数	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18

**s**  $1 \times 2$

**p**  $3 \times 2$

**d**  $5 \times 2$

**f**  $7 \times 2$

能层数 = 具有的能级数

### 4.2.1 同能级比能层

$$ns > (n - 1)s > (n - 2)s > (n - 3)s$$

## 4.3 构造原理和电子排布式

### 4.3.1 构造原理

以光谱学事实为基础,从氢开始,随核电荷数递增,新增电子填入能级的顺序称为构造原理。

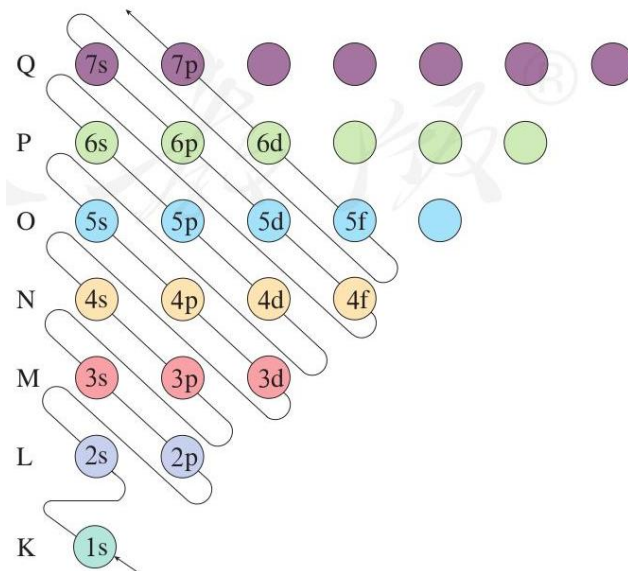


图 1-5 构造原理示意图

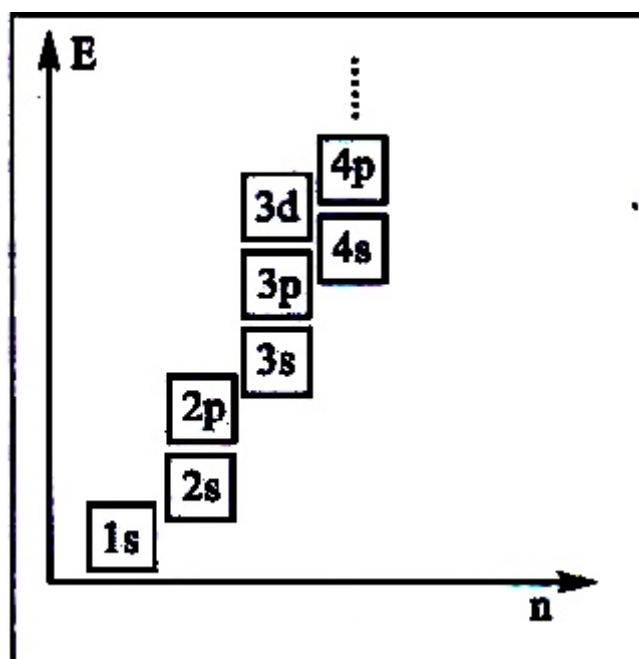
### 4.3.2 能级交错

**原理:** 电子总是占据能量较低的能级。

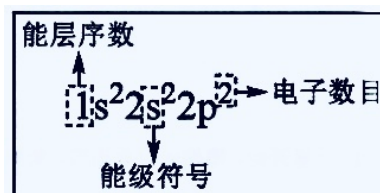
**影响因子 1:** 占据能量较高能级使整体能量升高。

**影响因子 2:** 同一能级电子排斥使整体能量升高。

当相邻两个能级能量相差不大,电子排斥能大于两个能级之间能量差距,电子填充能量较高能级,出现能级交错。



按照构造原理, 电子填满一个能级, 开始填入下一个能级, 由此构建了元素周期表中各元素的基态原子的电子排布。



$4s < 3d$  能量

{ 书写: 先 3d 再 4s  
 { 得失 $e^-$  先 4s 再 3d

### 4.3.3 屏蔽效应

由于其他电子对某一电子的排斥作用而抵消了一部分核电荷对该电子的吸引力, 从而引起有效核电荷的降低, 削弱了核电荷对该电子的吸引, 这种作用称为屏蔽作用或屏蔽效应。

**价电子层** 在化学反应中可能发生电子变动的能级称为价电子层 (简称价层)。

**简化电子排布式** [前一周稀有气体符号] 价层电子排布。(3d 不含在 Ar 里面)

## 4.4 基态与激发态原子光谱

**基态原子:** 处于最低能量状态的原子叫做基态原子。

**激发态原子:** 基态原子吸收能量, 它的电子会跃迁到较高能级(只能跳到相邻层级), 变为激发态原子。

电子从较高能量的激发态跃迁到较低能量的激发态乃至基态时, 将释放能量 (主要以光的形式)。

### 4.4.1 原子光谱

不同元素原子的电子发生跃迁时会吸收或释放不同的光, 可以用光谱仪摄取各种元素原子的吸收光谱或发射光谱, 总称原子光谱。

#### 4.4.1.1 原子吸收光谱

电子由低能级向高能级发生跃迁, 会吸收一定波长的光线, 因此会在全光谱上留下相应的暗线, 称为原子吸收光谱。

基  $\rightarrow$  激

#### 4.4.1.2 原子发射光谱

电子由高能级向低能级发生跃迁, 会释放一定波长的光线, 称为原子发射光谱。

在现代化学中, 常利用原子光谱上的特征谱线来鉴定元素, 称为光谱分析。

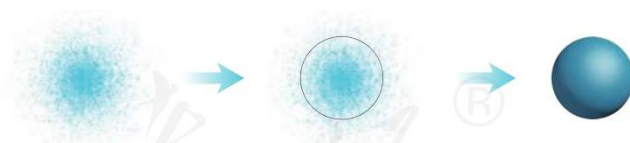
激  $\rightarrow$  基焰色试验

## 日常应用

焰火、霓虹灯光、激光、萤光、LED 灯光等。

## 第5章 电子云与原子轨道

概率密度: 用  $P$  表示电子在某处出现的概率,  $V$  表示该处的体积, 则  $P/V$  称为概率密度, 用  $\rho$  表示。



### 5.1 电子云

由于核外电子的概率密度分布看起来像一片云雾, 因而被形象地称作电子云。

### 5.2 电子云轮廓图

把电子在原子核外空间出现概率  $P = 90\%$  的空间圈出来, 得到电子云轮廓图。

### 5.3 电子云轮廓图形状

#### 5.3.1 s 电子云轮廓图

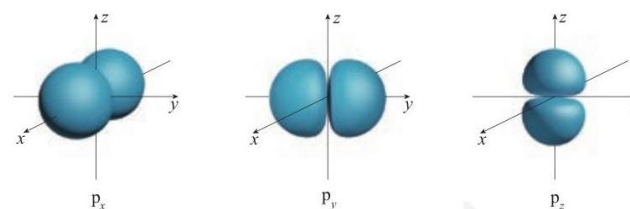
球形, 且能层序号越大, 半径越大。



#### 5.3.2 p 电子云轮廓图

哑铃形, 且有三个互相垂直的电子云

$P_x, P_y, P_z$  能量相同



### 5.4 钻穿效应

在原子核附近出现的概率较大的电子, 可更多地避免其余电子的排斥, 受到核的较强的吸引而更靠近核, 这种进入原子内部空间的作用叫做钻穿效应, 钻穿效应可以使能级降低。

## 5.5 原子轨道

量子力学把电子在原子核外的一个空间运动状态称为一个原子轨道。

每一个轨道最多容纳两个电子, s 能级包含 1 个轨道, p 能级包含 3 个轨道, d 能级包含 5 个轨道, *f* 能级包含 7 个轨道

能级	ns	np	nd	nf
轨道数目	1	3	5	7
最多容纳电子数	2	6	10	14

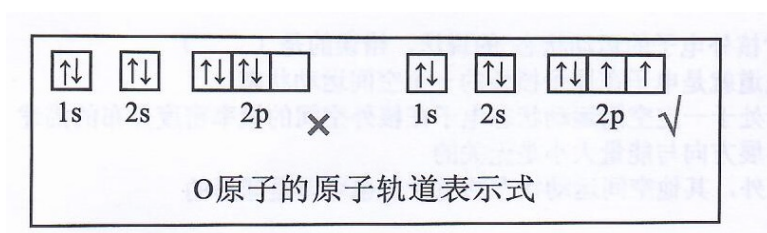
## 第 6 章 泡利原理、洪特原理、能量最低原理

轨道表示式: 用方框 (也可用圆圈) 表示原子轨道, 能量相同的原子轨道称为简并轨道。

自旋: 电子除空间运动状态外, 还有一种状态叫自旋。电子自旋在空间有顺时针和逆时针两种取向, 简称自旋相反, 常用上下箭头 ( $\uparrow$  和  $\downarrow$ ) 表示自旋相反的电子。

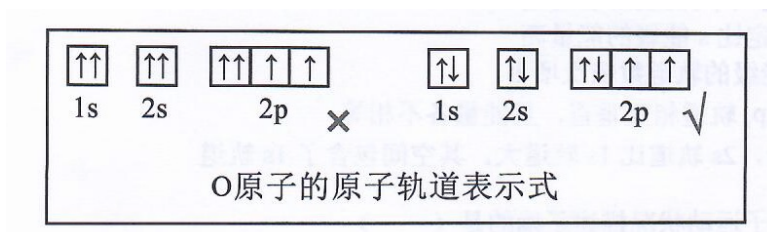
### 6.1 洪特规则

基态原子中, 填入简并轨道的电子总是先单独分占, 且自旋平行, 称为洪特规则。



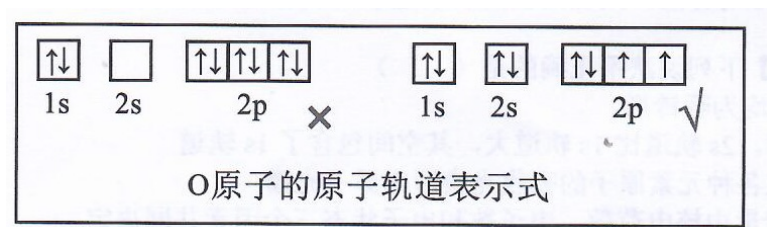
### 6.2 泡利原理

在一个原子轨道里, 最多只能容纳两个电子, 他们的自旋相反, 这个原理被称为泡利原理。



### 6.3 能量最低原理

在构建基态原子时, 电子将尽可能占据能量最低的原子轨道, 使整个原子的能量最低, 这就是能量最低原理。  
半满/全满能量最低



基态原子的核外电子排布遵循泡利原理、洪特规则和能量最低原理。

## 第7章 元素的性质

### 7.1 元素周期表发展史

元素周期律: 元素的性质随元素原子的核电荷数递增发生周期性递变的规律。

元素周期系: 元素按其原子核电荷数递增排列的**序列**称为元素周期系。

元素周期表: 元素根据核电荷数从小至大排序的化学元素**列表**。元素周期系只有一个, 元素周期表多种多样。

1869 年, 门捷列夫制作了历史上第一张元素周期表, 又称短式周期表。

特征: 从第四周期开始分为主副族, 第八族称为过渡元素

至今, 仍在使用的第八族和主副族等名词, 但是概念已经有所不同。

维尔纳周期表

1905 年, 配位化学鼻祖维尔纳制作了一张元素周期表, 是一张特长式周期表, 每个周期一行, 每一个元素都有各自的位置, 同族元素上下对齐。

波尔元素周期表

1922 年, 波尔获诺贝尔奖时做了题为“原子结构”的报告, 其中包含的元素周期表。

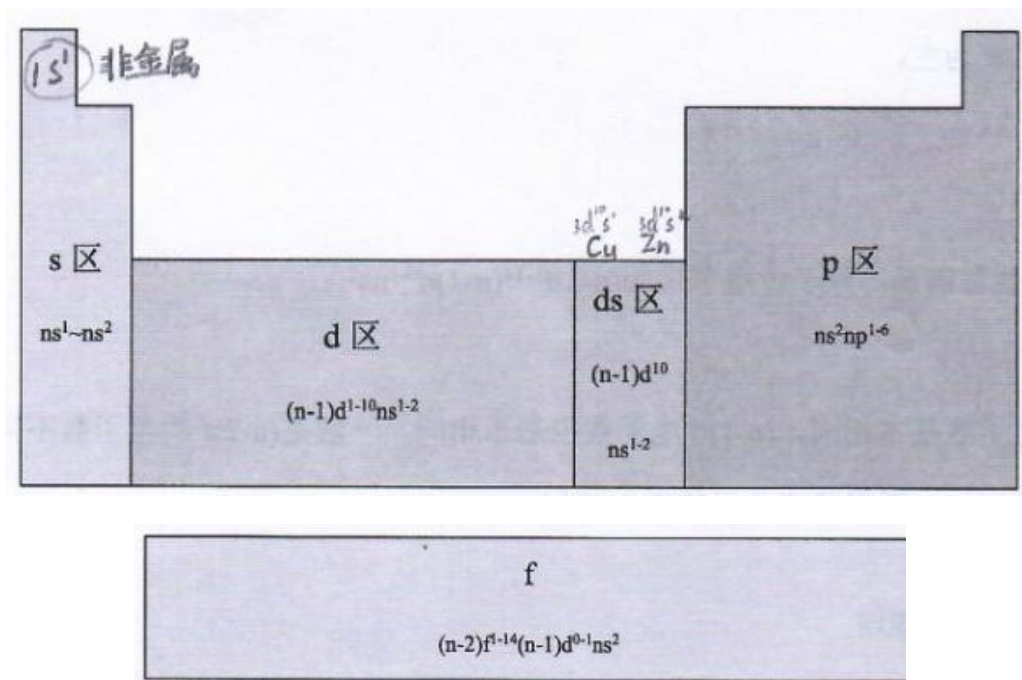
波尔已知镧 (La) 后 14 种元素基态原子有 4f 电子, 并用方框框起。

波尔周期表还用直线连接前后相关元素, 因为波尔已经知道, 他们的价电子数相等。

根据构造原理得出的核外电子排布, 可以解释元素周期系的基本结构。例如可以确定元素周期系中每个周期的元素数。

除了第一周期以外, 每个周期都是从 ns 能级开始, 以 np 能级结束, 而从 ns 能级开始以 np 能级结束递增的核电荷数就等于每个周期里的元素数。

### 7.2 元素周期表的分区



s 区: 含 IA 与 IIA 共两族两列, 原子价电子层为  $ns^1 \sim ns^2$ 。

s 区元素特征:



① 价电子数 = 主族序数 = 最外层电子数;

② 最外层电子数始终在 1-2 个, 表现出较强的失电子能力, 所以除 H 外, 都是金属元素。

d 区: 含 IIIB 至 VIIB 和 VIII 族共六族八列, 原子价电子层为  $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$ 。

d 区元素特征:

① 价电子总数 = 副族序数, 价电子总数为 8、9、10 个的为第 VIII 族;

② 一般最外层电子数始终为 1-2 个 (Pd 是 18 个), 因此也容易失去电子, d 区元素都是金属元素。

ds 区: 含 IB 与 IIB 共两族两列, 原子价电子层为  $(n-1)d^{10}ns^{1-2}$ 。

ds 区元素特征:

① 最外层电子数 = 副族序数;

② 均为金属元素; 且 d 轨道电子全充满, 一般不参与化学键的形成。

p 区: 含 IIIA 至 VIIA 及零族共六族六列, 原子价电子层为  $ns^2np^{1-6}$ 。

p 区元素特征:

① 价电子总数 = 主族序数 (零族除外);

② 以非金属元素为主。

f 区: 包括镧系与锕系, 原子价电子层为  $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{0-1}ns^2$

f 区元素特征:

由于最外层电子数基本相同,  $(n-1)d$  电子数也基本相同, 一般是  $(n-2)f$  的电子数不同, 因此镧系元素化学性质相似; 锕系元素化学性质也相似。

## 7.2.1 对角线规则

在元素周期表中, 某些主族元素与右下方的主族元素的有些性质是相似的 (如锂和镁在过量的氧气中燃烧均生成正常氧化物, 而不是过氧化物), 这种相似性被称为对角线规则。

## 7.3 元素周期律

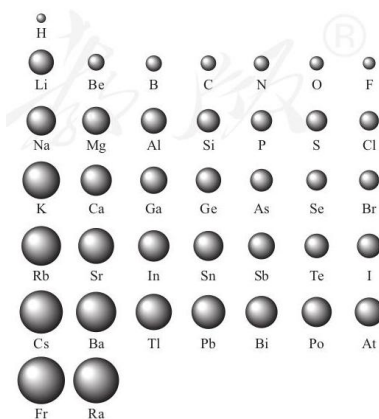
### 7.3.1 原子半径

原子半径的大小取决于两个相反的因素:

电子的能层数: 电子的能层越多, 电子之间的排斥作用将使原子的半径增大;

核电荷数: 核电荷数越大, 核对电子的吸引作用也越大, 将使原子的半径减小。

这两个因素综合的结果使原子半径呈现周期性的递变。

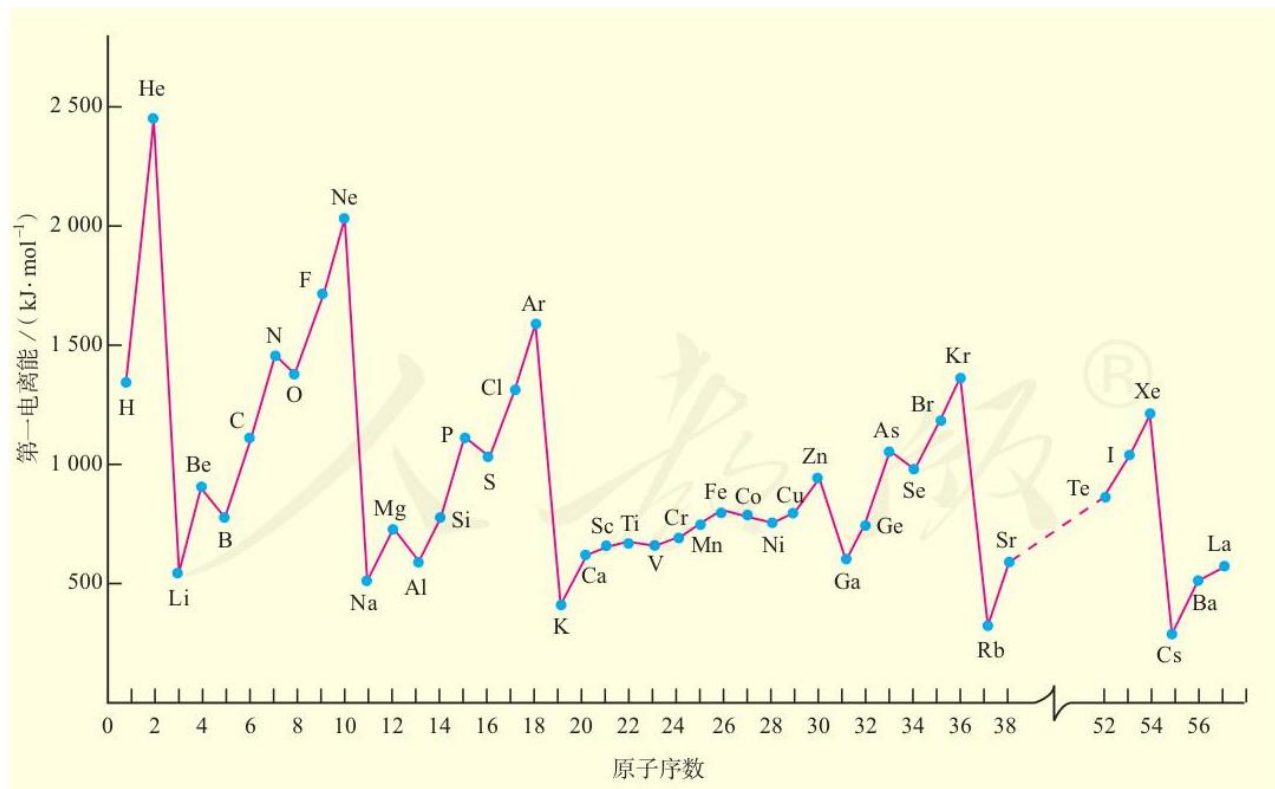


### 7.3.2 电离能

**第一电离能:** 气态电中性基态原子失去一个电子转化为气态基态正离子所需的最低能量叫做第一电离能。

⇒ 趋势与非金属性一致

$\text{II}_A, V_A$  欺负邻居



元素的第一电离能的周期性

第一电离能随核电荷数递增规律:

同周期元素从左往右第一电离能增大 (并不是所有元素都遵循规律), 第一种元素第一电离能最小, 最后一种元素 (稀有气体元素) 第一电离能最大。

同族元素从上到下第一电离能变小。(找突变点, 为常见价态)

元素	Na	Mg	Al
电离能 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	496	738	578
	4562	1451	1817
	6912	7733	2745
	9543	10540	11575
	13353	13630	14830
	16610	17995	18376
	20114	21703	23293

### 7.3.3 电负性

**键合电子:** 原子中用于形成化学键的电子称为键合电子。

**电负性:** 描述不同原子对键合电子吸引力的大小。电负性越大的原子对键合电子的吸引力越大。

⇒ 氧化性 ⇒ 趋势与非金属性完全一致

**电负性标准:** 以氟的电负性为 4.0, 锂的电负性为 1.0。

电负性递变规律:

同周期元素从左到右, 元素的电负性逐渐变大;

同族元素从上到下, 元素的电负性逐渐变小。



IA		IIA		IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA	
H	2.1												
Li	1.0	Be	1.5			B	2.0	C	2.5	N	3.0	O	3.5
Na	0.9	Mg	1.2			Al	1.5	Si	1.8	P	2.1	S	2.5
K	0.8	Ca	1.0			Ga	1.6	Ge	1.8	As	2.0	Se	2.4
Rb	0.8	Sr	1.0			In	1.7	Sn	1.8	Sb	1.9	Te	2.1
Cs	0.7	Ba	0.9			Tl	1.8	Pb	1.9	Bi	1.9	Po	-
													At
													-

电负性的大小也可以作为判断金属性和非金属性强弱的依据:

金属元素的电负性一般小于 1.8

非金属元素的电负性一般大于 1.8

处于金属和非金属交界线边缘的元素, 电负性在 1.8 左右, 既有金属性又有非金属性。