

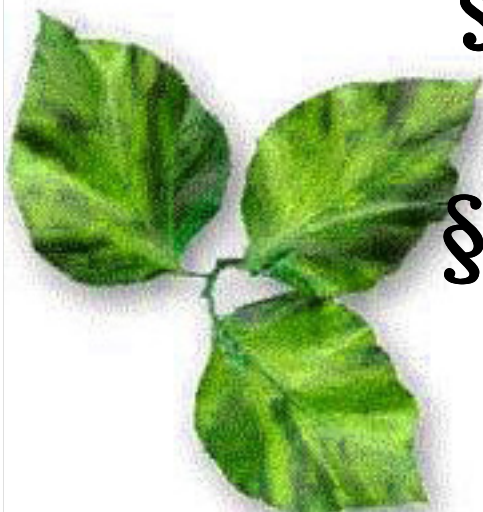
第一章 原子的电子结构 和元素周期律

§ 1.1 核外电子运动状态描述

§ 1.2 多电子原子的电子结构

§ 1.3 元素周期表

§ 1.4 元素性质的周期性



§ 1.1 核外电子运动状态的描述

1.1.1 薛定谔方程

不含时间（ t ）的薛定谔方程和含时间的薛定谔方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t)$$

\hat{H} 是代表能量的Hamilton算符， ∇^2 称为 Laplace 算符：

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

V 是体系的势能， E 是体系的能量。 Ψ 称为波函数，是坐标的函数。

通过求解薛定谔方程，得到描述微观粒子运动的波函数，所的波函数应满足：

1. 在空间所研究的区域内， Ψ 以及 Ψ 对 x, y, z 的一阶偏微商是连续的；
2. Ψ 是单值的；
3. Ψ 是平方可积的。

关于 Ψ 的物理意义, 目前流行的是1926年M.Born作出的解释: $\Psi^*\Psi$ 代表时刻 t 在空间 q 点发现粒子的概率密度, $\Psi^*\Psi d\tau$ 是时刻 t 在空间 q 点附近微体积元 $d\tau$ 内发现粒子的概率; 若将概率密度对于整个空间积分, 就得到粒子在整个空间出现的概率, 对于归一化波函数 Ψ

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$$

M. Born为此获1954年诺贝尔物理学奖。

概率作为一种基本法则进入了物理学, ψ 被称为波函数, 这种波被认为是一种概率波。

用量子力学处理微观体系的一般步骤

1. 写出体系势能函数，进而写出哈密顿算符；
2. 写出薛定谔方程；
3. 解方程，求出满足合格条件的解，得到体系的波函数及相应的能量；
4. 对求解结果进行讨论，作出适当的结论。

1.1.2 氢原子的薛定谔方程

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi$$

ψ : 波函数

E : 能量

V : 势能

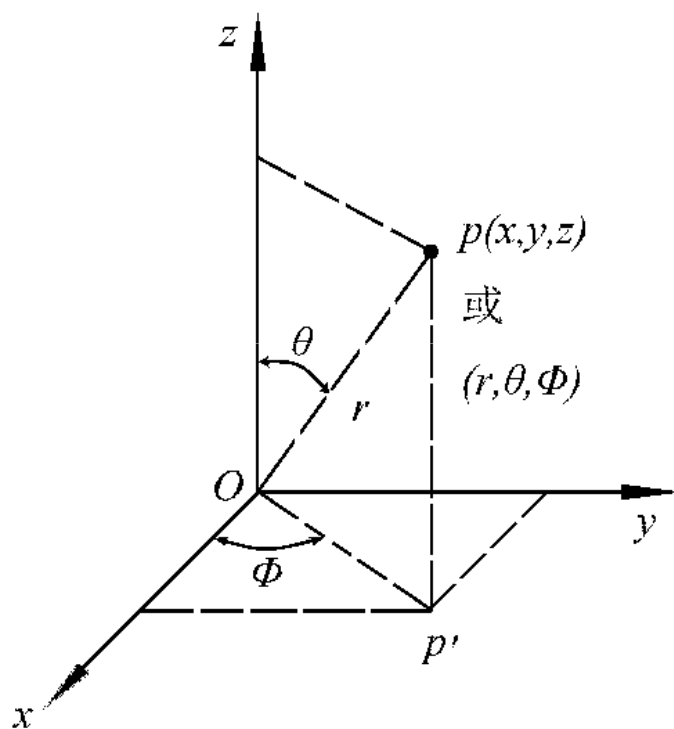
m : 质量

h : Planck常数

x, y, z : 空间直角坐标

坐标变换

球坐标 (r, θ, ϕ) 与直角坐标系的关系



$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$\cos \theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{y}{x}$$

1.1.3 波函数与原子轨道

$\psi_{n,l,m}$ —— 原子的单电子波函数，又称原子轨道波函数，例如：

$$n=1, \quad l=0, \quad m=0$$

$$\psi_{1,0,0} = \psi_{1s}, \quad \text{即} 1s \text{ 轨道;}$$

$$\psi_{2,0,0} = \psi_{2s}, \quad 2s \text{ 轨道;}$$

$$\psi_{2,1,0} = \psi_{2p_z}, \quad 2p_z \text{ 轨道;}$$

$$\psi_{3,2,0} = \psi_{3d_{z^2}}, \quad 3d_{z^2} \text{ 轨道;}$$

氢原子的基态： $n=1$ ， $l=0$ ， $m=0$

$$E_{1s} = -2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$$

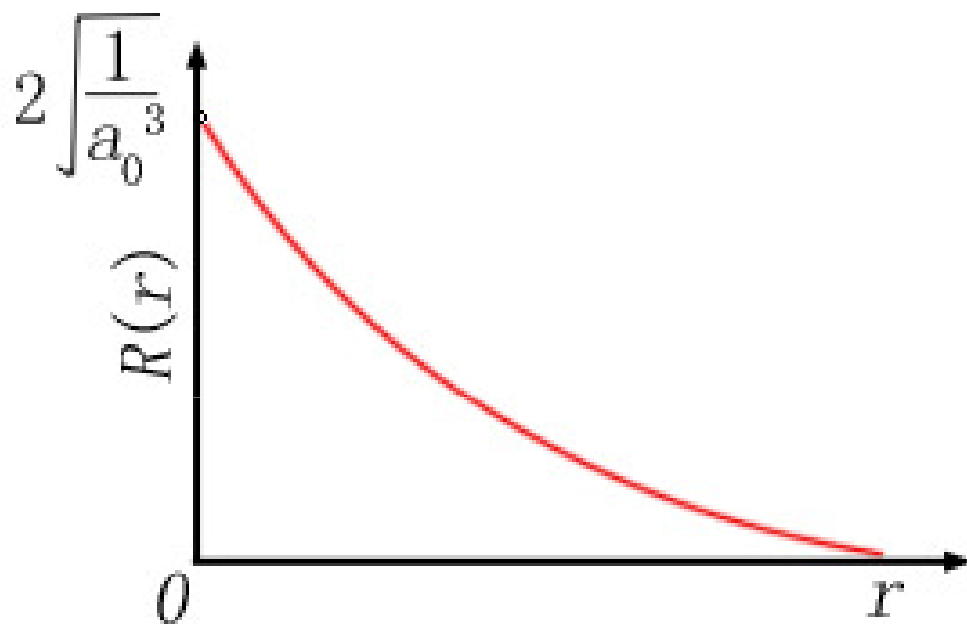
$$\psi_{1s} = R(r) \cdot Y(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

$$\text{其中, } R(r) = 2 \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

$$Y(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

式中， $a_0=52.9\text{pm}$ ， 称为Bohr半径。

径向部分 $R(r) = 2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}}e^{-r/a_0}$



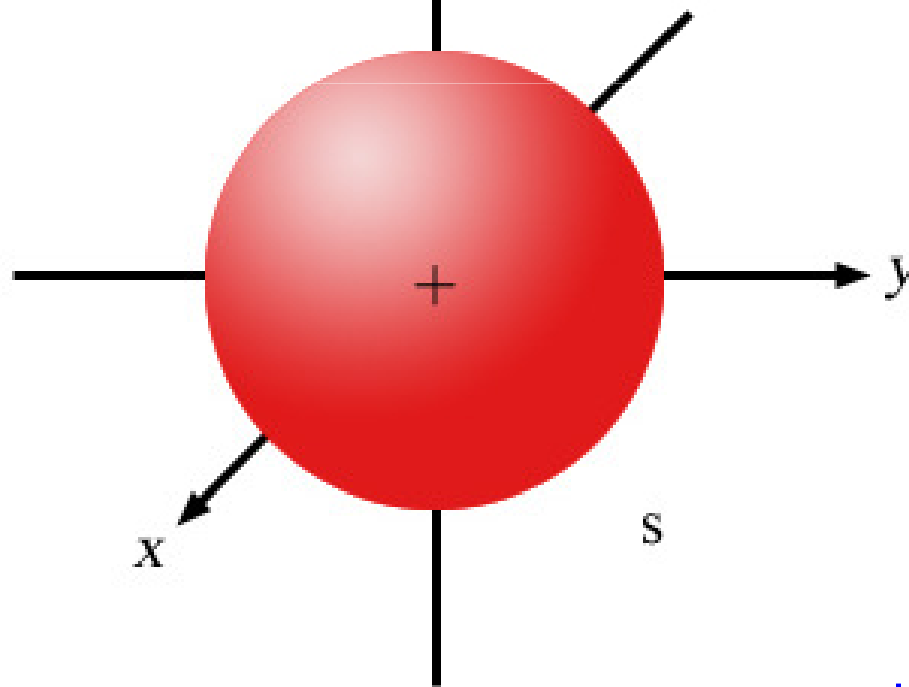
$$r \rightarrow 0 \quad R(0) = 2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}}$$

$$r \rightarrow \infty \quad R(\infty) \rightarrow 0$$

角度部分

$$Y(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

球形对称。



1.1.4 量子数

1. 主量子数 n

$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ 正整数

对应 K, L, M, N, O, P, \dots 电子层

- 与电子能量有关，对于氢原子而言，电子能量唯一决定于 n 。

$$E = - \frac{2.179 \times 10^{-18}}{n^2} \text{ J}$$

- n 愈大，电子离核平均距离愈远，能量愈高。

2. 角量子数 l

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, (n-1)$$

对应着 s, p, d, f, g, 电子亚层

l 受 n 的限制:

$n=1, l=0$; 1s亚层。

$n=2, l=0,1$; 2s, 2p亚层。

$n=3, l=0,1,2$; 3s, 3p, 3d亚层。

$n=4, l=0,1,2,3$; 4s, 4p, 4d, 4f亚层。

.....

3. 磁量子数 m

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \pm l;$$

m 决定原子轨道在核外的空间取向。

$l=0, m=0$, s轨道为球形, 只有一个取向;

$l=1, m=0, \pm 1$, 代表 p_z, p_x 和 p_y 3个轨道;

$l=2, m=0, \pm 1, \pm 2$,

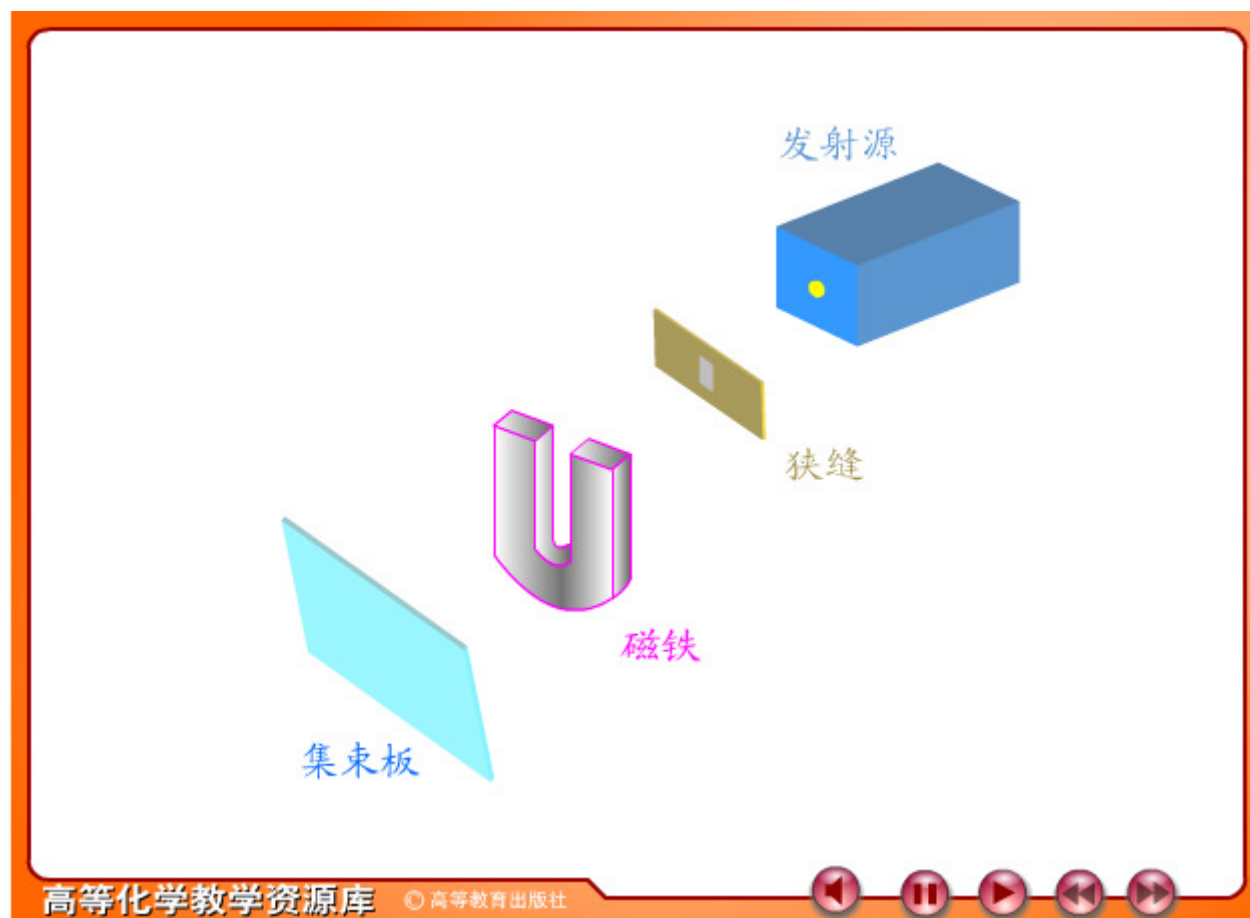
代表d亚层有5个取向的轨道:

$$d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}。$$

n	主层	l	亚层	m	原子轨道
1	K	0	1s	0	1s
2	L	0	2s	0	2s
		1	2p	$0, \pm 1$	$2p_z, 2p_x, 2p_y$
3	M	0	3s	0	3s
		1	3p	$0, \pm 1$	$3p_z, 3p_x, 3p_y$
		2	3d	$0, \pm 1, \pm 2$	$3d_{z^2}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2}$
4	N	0	4s	0	4s
		1	4p	$0, \pm 1$	$4p_z, 4p_x, 4p_y$
		2	4d	$0, \pm 1, \pm 2$	$4d_{z^2}, 4d_{xz}, 4d_{yz}, 4d_{xy}, 4d_{x^2-y^2}$
		3	4f	$0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$

4. 自旋量子数 m_s

$$m_s = \frac{1}{2}, \quad m_s = -\frac{1}{2}$$

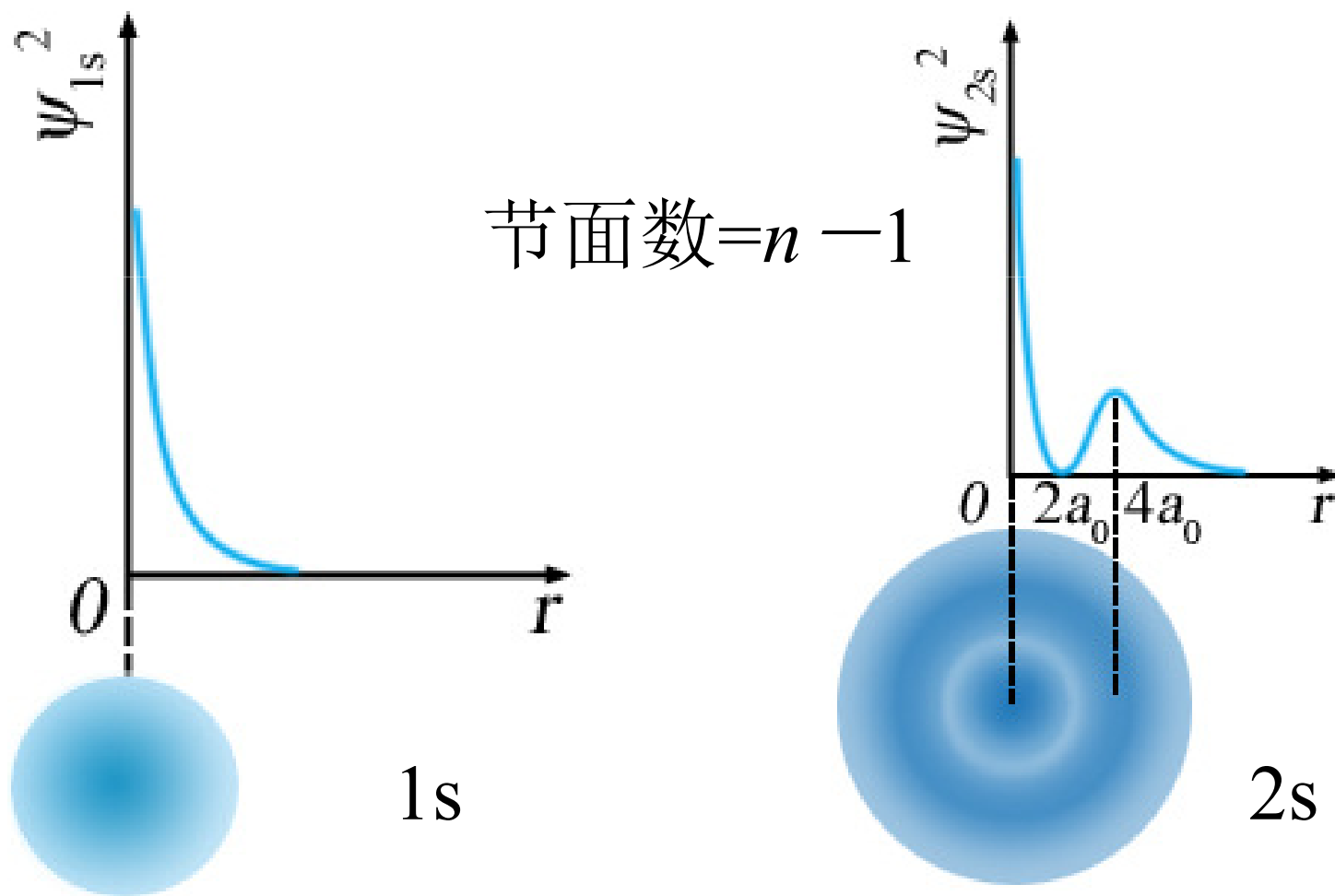


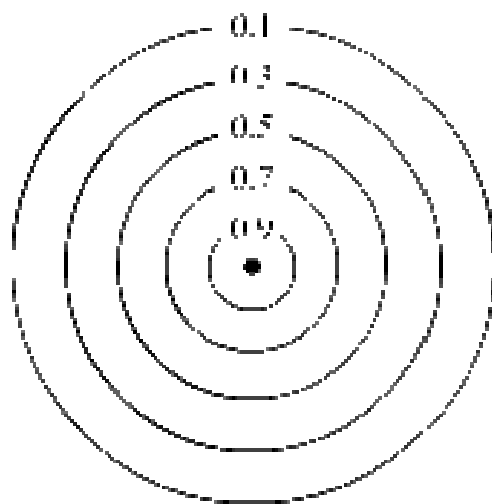
电子自旋现象的实验装置

1.1.5 概率密度与电子云

ψ^2 : 原子核外电子出现的概率密度。

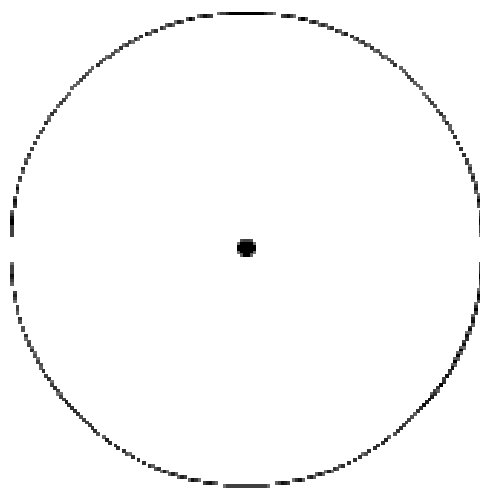
电子云是电子出现概率密度的形象化描述。





1s电子云的等密度面图。

数字表示曲面上的概率密度。



1s电子云的界面图。

界面内电子的概率 $>90\%$ 。

$$\text{概率} = \text{概率密度} \times \text{体积} = \psi^2 d\tau$$

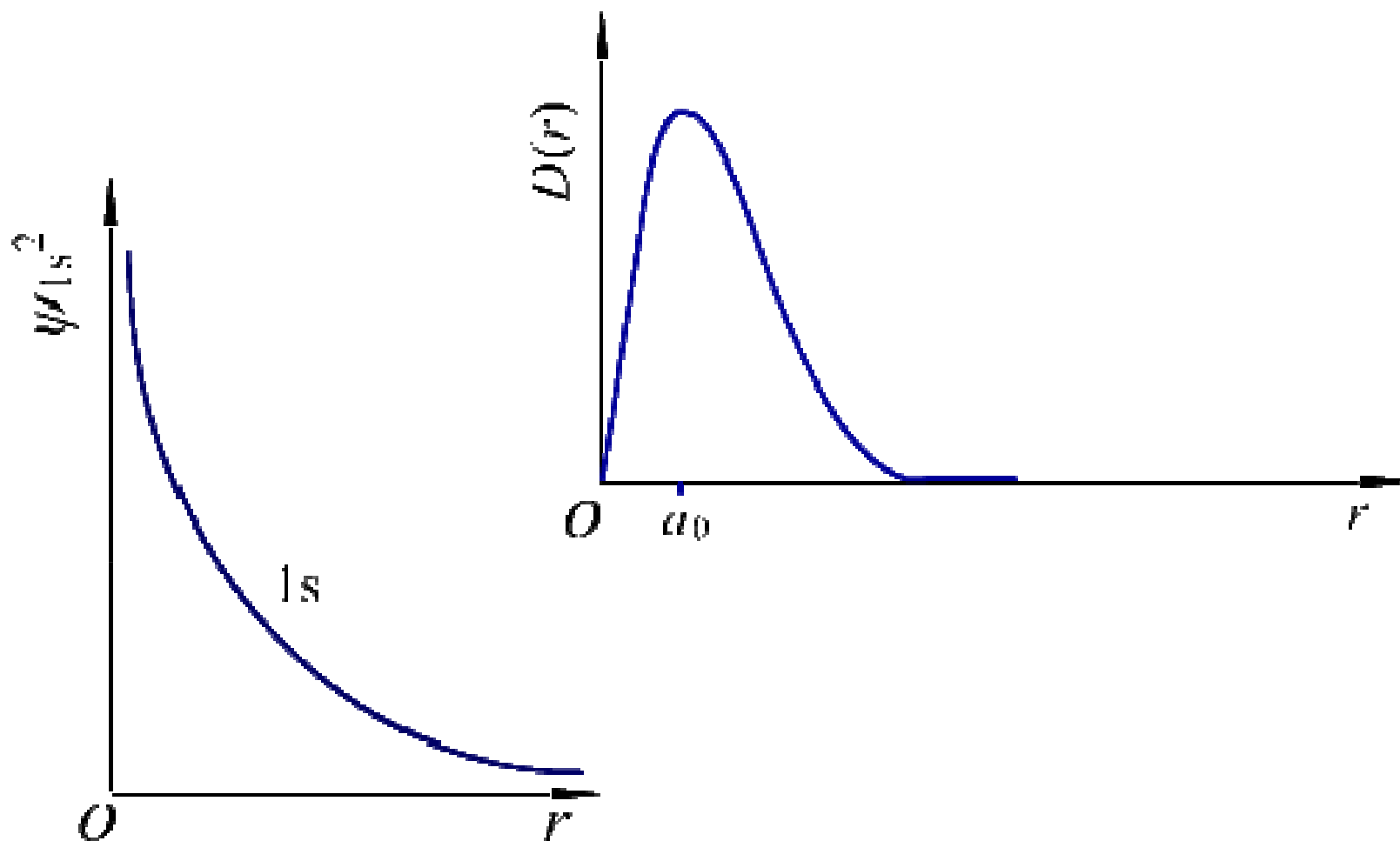
$d\tau$ 空间微体积

$$d\tau = 4\pi r^2 dr$$

$$\text{概率} = \psi^2 \cdot 4\pi r^2 dr$$

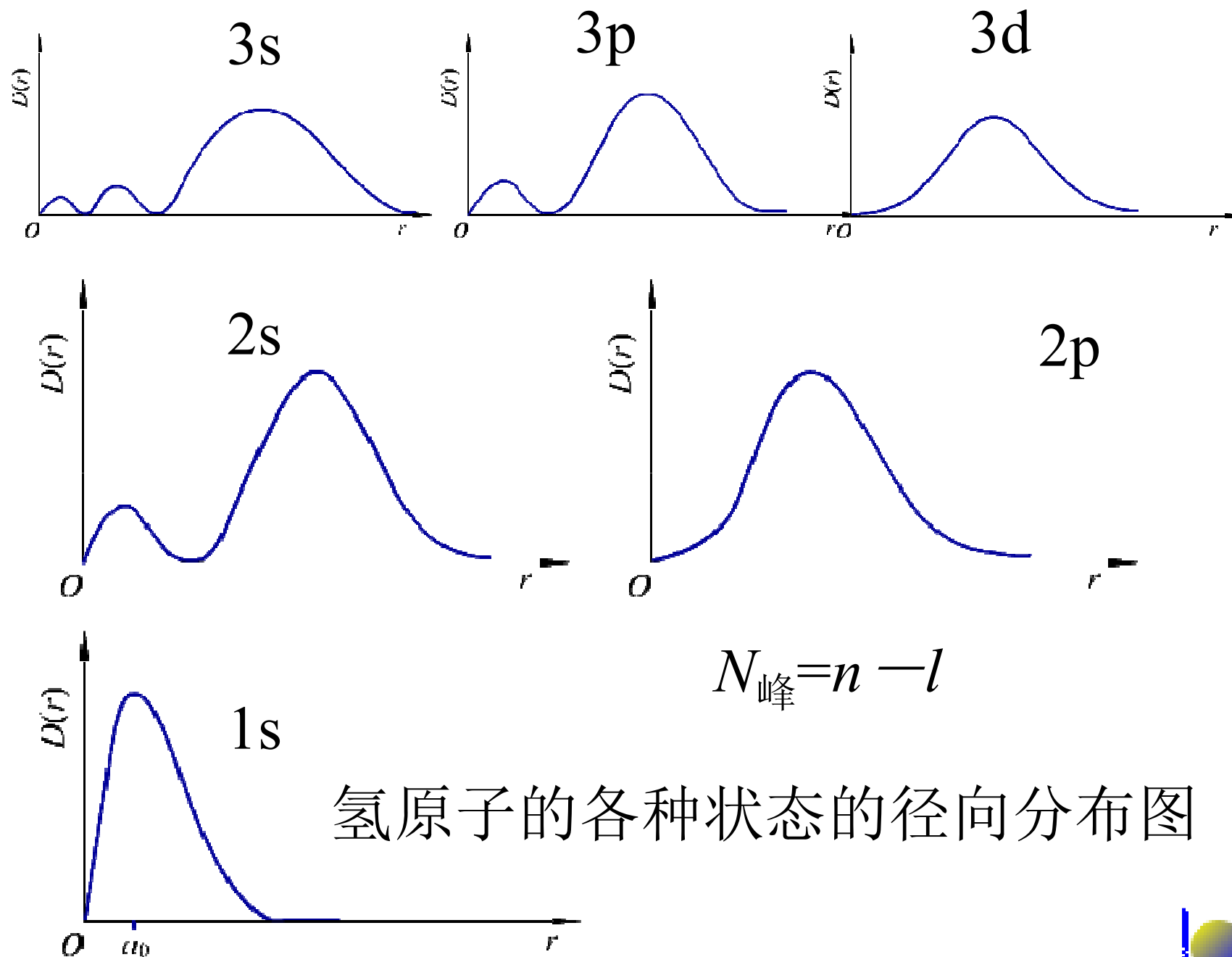
$$\text{令: } D(r) = 4\pi r^2 \psi^2$$

$D(r)$ 径向分布函数。



1s态的 ψ^2 最大值出现在近核处,

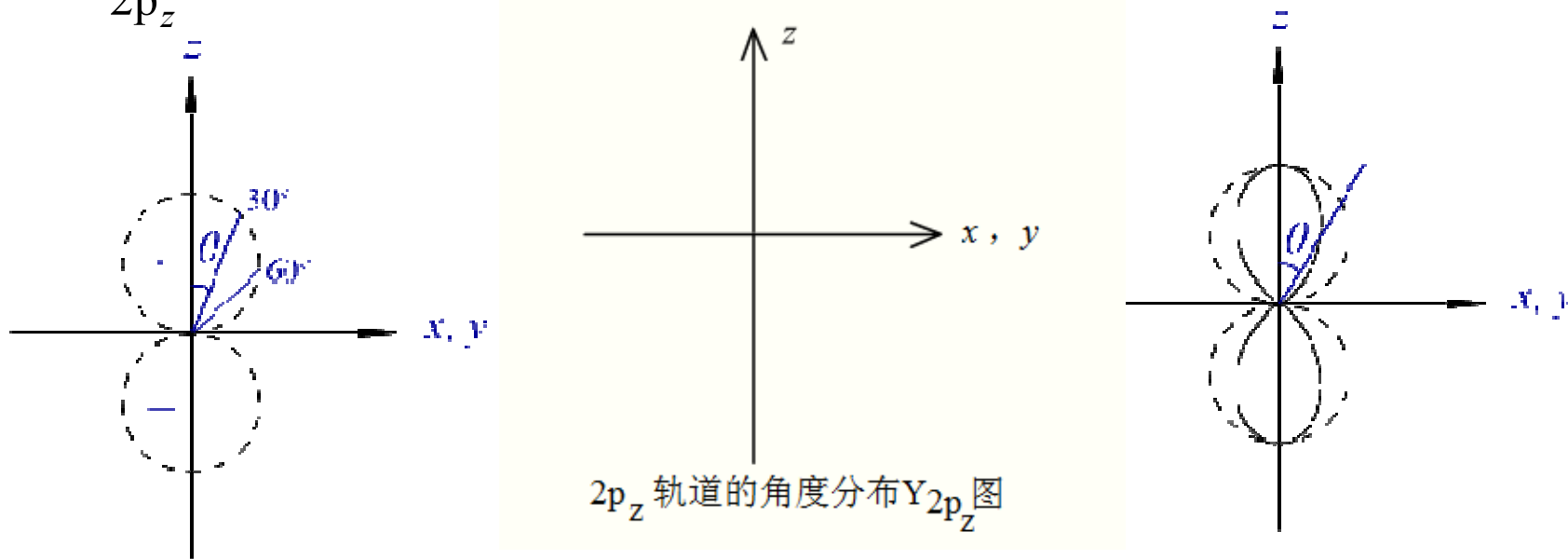
1s态的 $D(r)$ 最大值出现在52.9pm处。



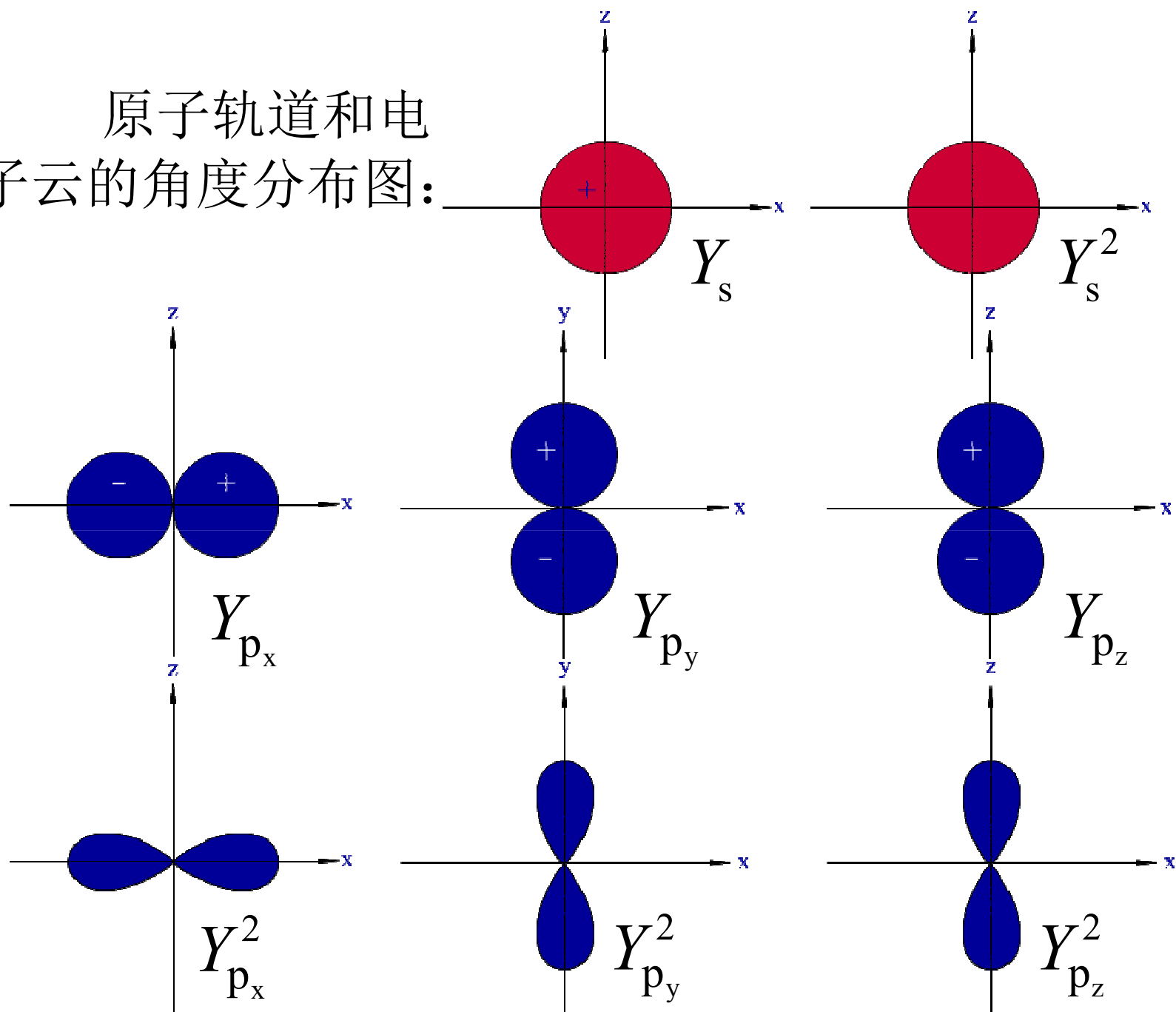
1.1.6 原子轨道与电子云的空间图像

以 $2p_z$ 为例: $Y(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = A \cos \theta$

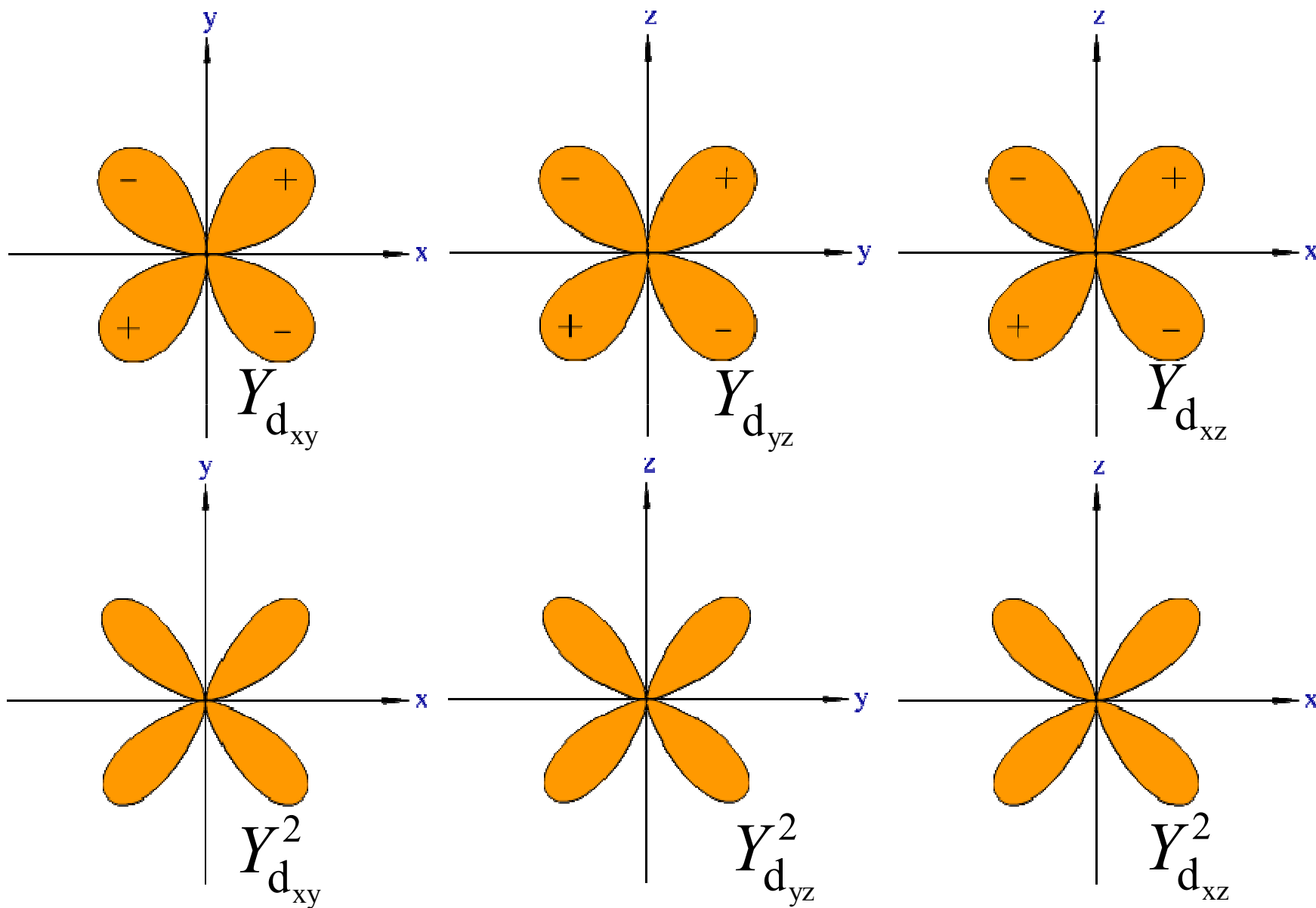
θ	0°	30°	60°	90°	120°	$180^\circ \dots$
$\cos \theta$	1	0.866	0.5	0	-0.5	-1 ...
Y_{2p_z}	A	0.866A	0.5A	0	-0.5A	-A ...



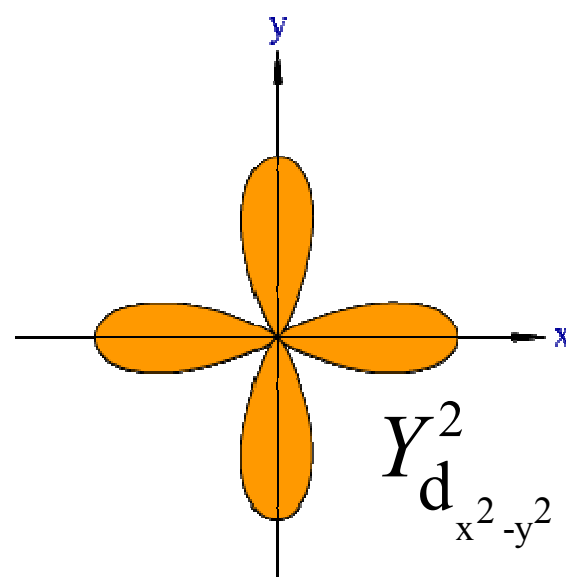
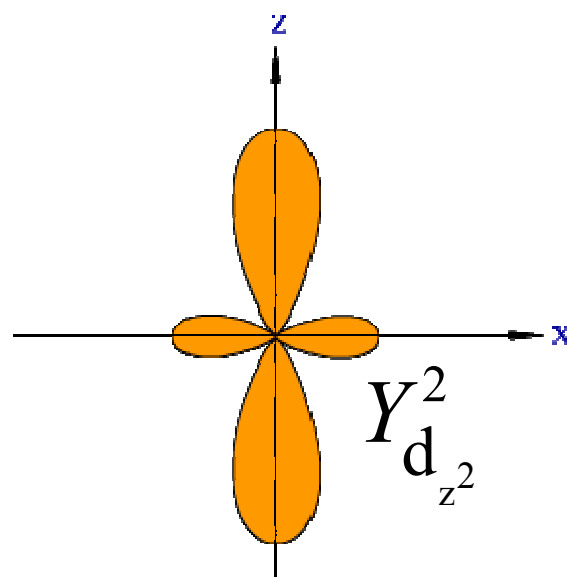
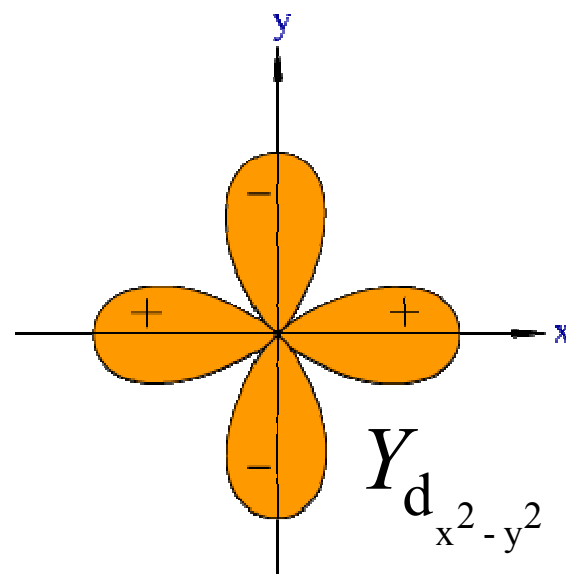
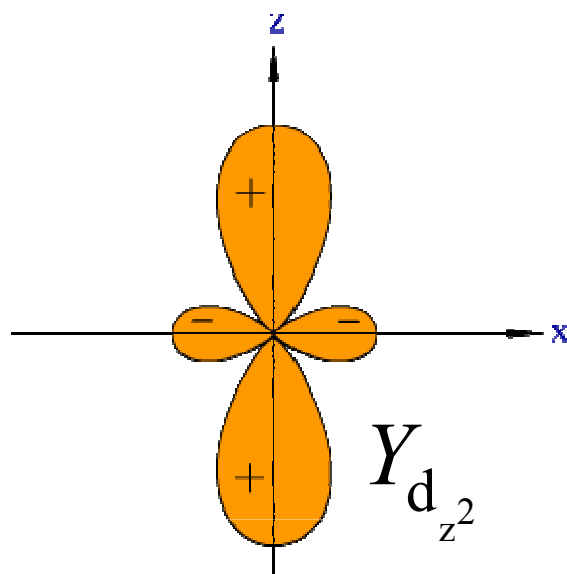
原子轨道和电子云的角度分布图：



原子轨道和电子云的角度分布图：

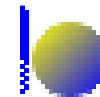


原子轨道和电子云的角度分布图：



小结:

- 一个原子轨道可由 n, l, m 3个量子数确定。
- 一个电子的运动状态必须用 n, l, m, m_s 4个量子数描述。
 - n : 决定电子云的大小
 - l : 决定电子云的形状
 - m : 决定电子云的伸展方向



§ 1.2 多电子原子的电子结构

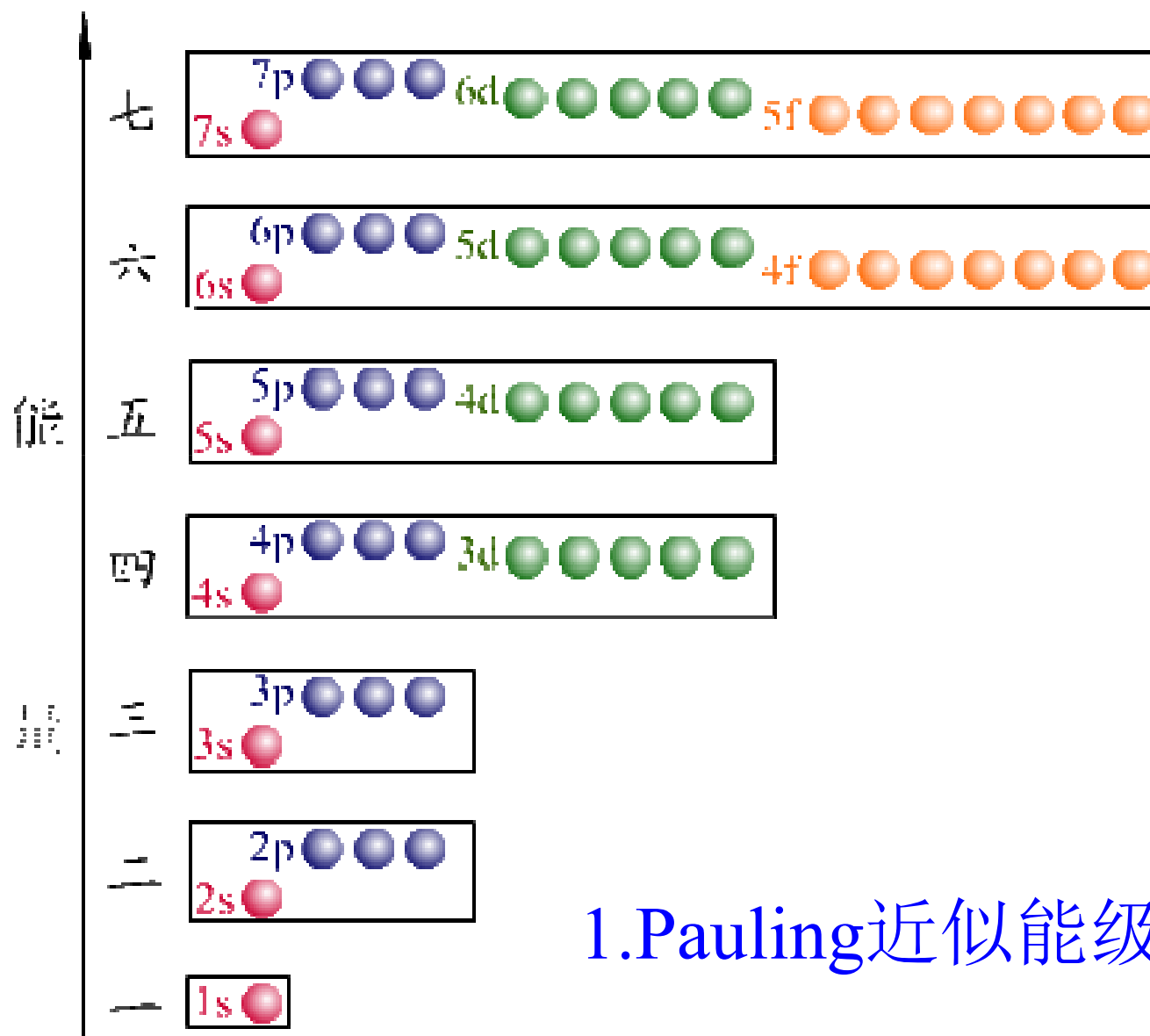
1.2.1 多电子原子轨道能级

1.2.2 核外电子的排布



返回

1.2.1 多电子原子轨道能级



1. Pauling近似能级图

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

l 相同的能级的能量随 n 增大而升高。

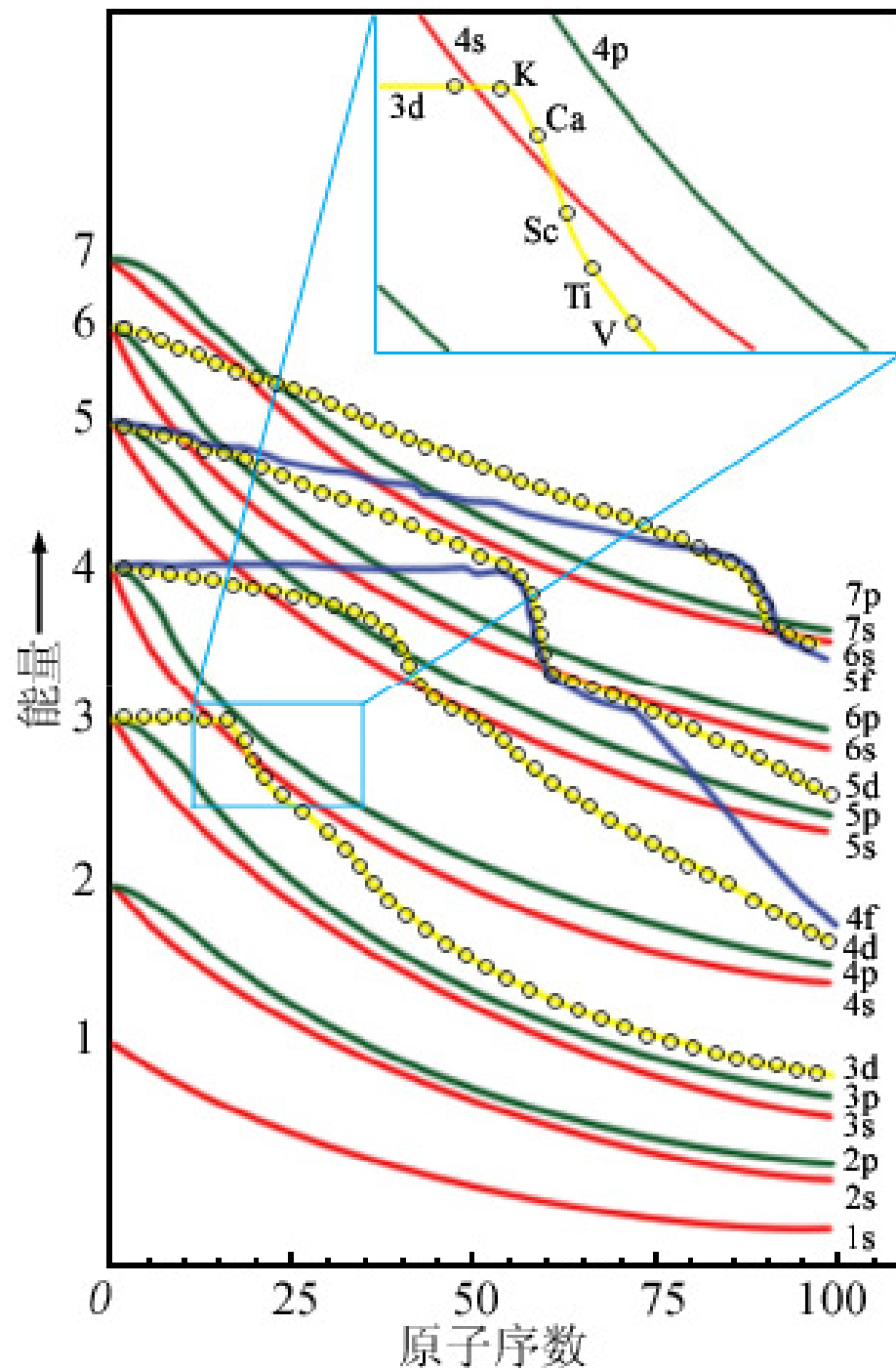
$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf} \dots\dots \text{“能级分裂”}$$

n 相同的能级的能量随 l 增大而升高。

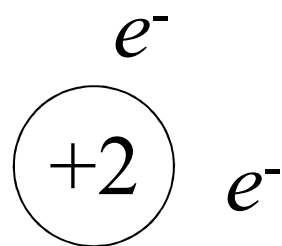
$$E_{4s} < E_{3d} < E_{4p} \dots\dots \text{“能级交错”。}$$

2.Cotton原子轨道能级图

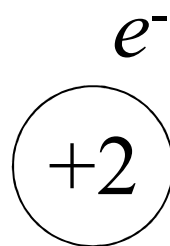
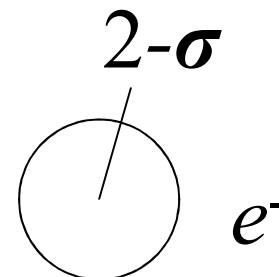
- n 相同的氢原子轨道的简并性。
- 原子轨道的能量随原子序数的增大而降低。
- 随着原子序数的增大，原子轨道产生能级交错现象。



3.屏蔽效应



He

He⁺

假想He

屏蔽效应:由核外电子云抵消一些核电荷的作用。

$$E = \frac{-2.179 \times 10^{-18} (Z - \sigma)^2}{n^2} \text{ J}$$

σ 为屏蔽常数, 可用 Slater 经验规则算得。

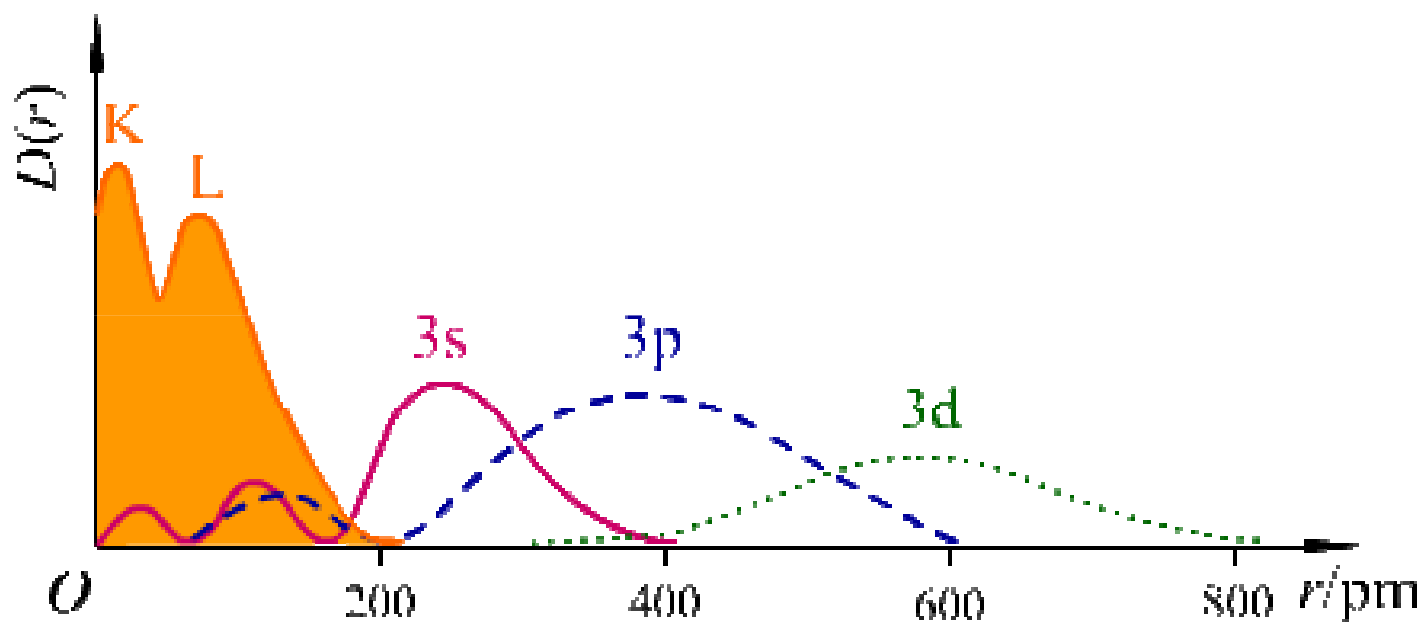
$Z - \sigma = Z^*$, Z^* ——有效核电荷数

有效核电荷 Z^*

	H							He
1s	1							1.70
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1s	2.70	3.70	4.70	5.70	6.70	7.70	8.70	9.70
2s,2p	1.30	1.95	2.60	3.25	3.90	4.55	5.20	5.85
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1s	10.70	11.70	12.70	13.70	14.70	15.70	16.70	17.70
2s,2p	6.85	7.85	8.85	9.85	10.85	11.85	12.85	13.85
3s,3p	2.20	2.85	3.50	4.15	4.80	5.45	6.10	6.75

4. 钻穿效应

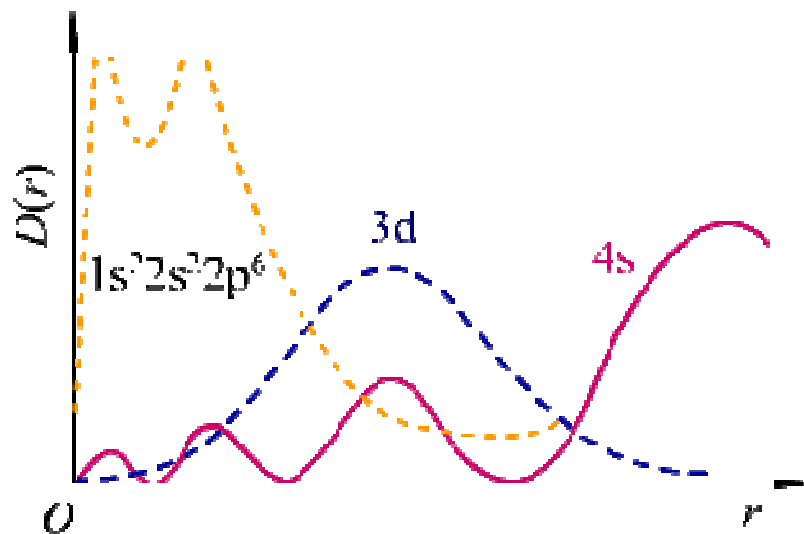
电子进入原子内部空间，受到核的较强的吸引作用。



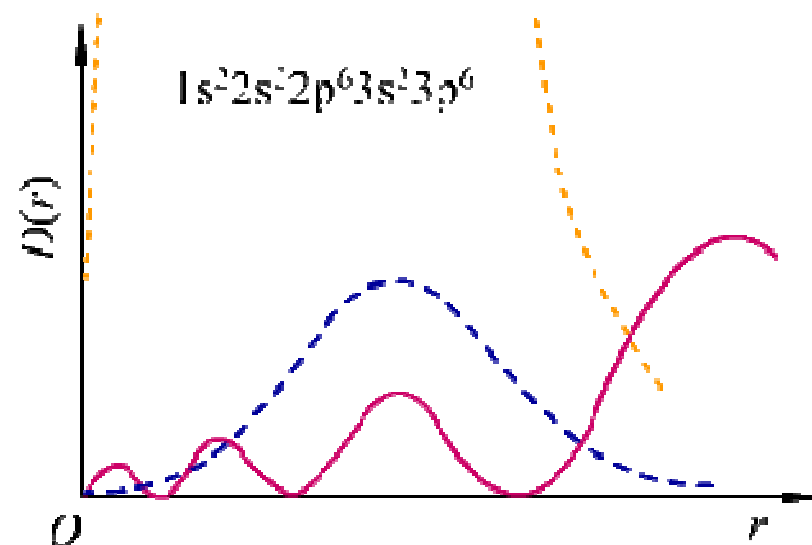
钠原子的电子云径向分布图

n 相同时， l 愈小的电子，钻穿效应愈明显：

$$ns > np > nd > nf, \quad E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}。$$



3d和4s对 $1s^2 2s^2 2p^6$ 原子芯的钻穿



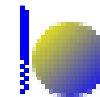
3d和4s对 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ 原子芯的钻穿

$8 \leq Z \leq 20$: 4s对K, L内层原子芯钻穿大,

$$E_{4s} < E_{3d}$$

$Z \geq 21$: 4s对原子芯钻穿效应相对变小,

$$E_{4s} > E_{3d}$$



1.2.2 核外电子的排布

1. 基态原子的核外电子排布原则

- 最低能量原理

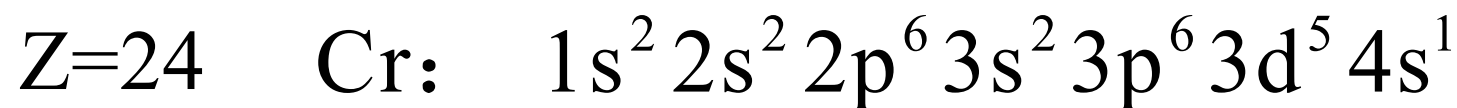
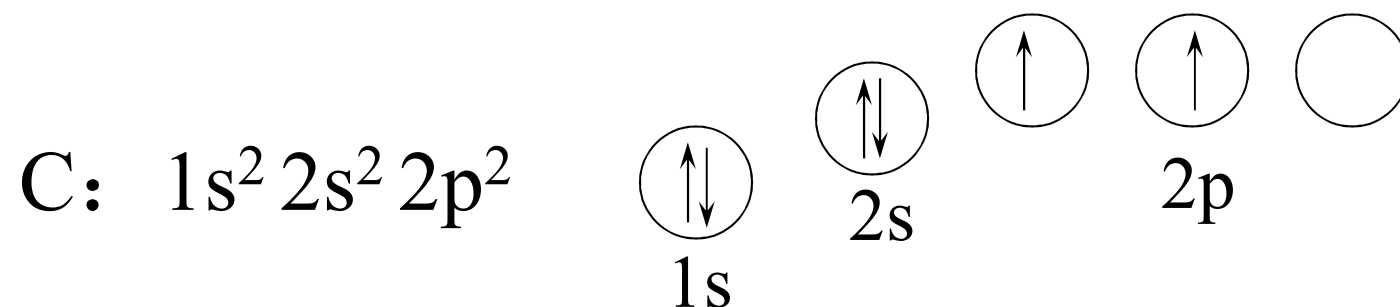
电子在核外排列应尽先分布在低能级轨道上,使整个原子系统能量最低。

- Pauli不相容原理

每个原子轨道中最多容纳两个自旋方式相反的电子。

- Hund 规则

在 n 和 l 相同的轨道上分布的电子,将尽可能分占 m 值不同的轨道,且自旋平行。



[He]、[Ar]——原子芯

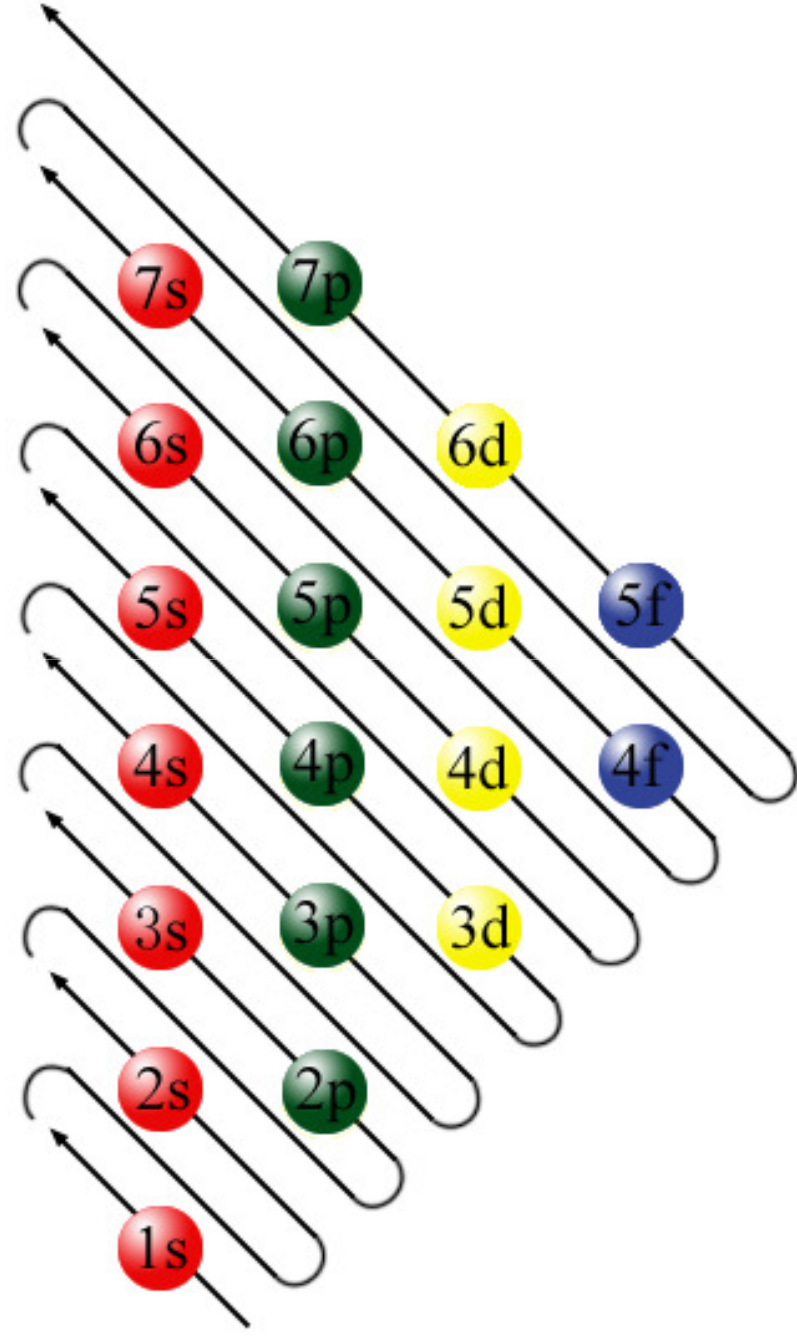
- 半满全满规则:
 - 全满: p^6, d^{10}, f^{14} ;
 - 半满: p^3, d^5, f^7 ;
 - 全空: p^0, d^0, f^0 。

2. 基态原子的核外电子排布

基态原子的核外电子在各原子轨道上排布顺序：

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p,$
 $7s, 5f, 6d, 7p, \dots$

出现d轨道时，依照 $ns, (n-1)d, np$ 顺序排布；
d,f轨道均出现时，依照 $ns, (n-2)f, (n-1)d, np$ 顺序排布。



帮助记忆图

$Z=11$, Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 或 $[\text{Ne}] 3s^1$,

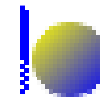
$Z=20$, Ca: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ 或 $[\text{Ar}] 4s^2$,

$Z=50$, Sn: $[\text{Kr}] 5s^2 5p^2$,

$Z=56$, Ba: $[\text{Xe}] 6s^2$ 。

价电子:

例如: Sn的价电子排布式为: $5s^2 5p^2$ 。



§ 1.3 元素周期表

1.3.1 元素的周期

1.3.2 元素的族

1.3.3 元素的分区



返回

化学概论电子教案

1/18/10

atomic num	元素	symbol	element name	atomic weight
------------	----	--------	--------------	---------------

元素周期表中的七个周期分别对应7个能级组

周期	特点	能级组	对应的能级	原子轨道数	元素数
一	特短周期	1	1s	1	2
二	短周期	2	2s2p	4	8
三	短周期	3	3s3p	4	8
四	长周期	4	4s3d4p	9	18
五	长周期	5	5s4d5p	9	18
六	特长周期	6	6s4f5d6p	16	32
七	特长周期	7	7s5f6d7p	16	32



1.3.2 元素的族

第1, 2, 13, 14, 15, 16和17列为主族, 即, I A, II A, IIIA, IV A, V A, VIA, VIIA。

主族: 族序数=价电子总数

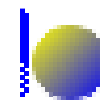
稀有气体(He除外) $8e^-$ 为VIII A, 通常称为零族, 第3~7, 11和12列为副族。

即, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, IB和IIB。

前5个副族的价电子数=族序数。

IB, IIB——根据 ns 轨道上电子数划分。

第8, 9, 10列元素称为VIII族, 价电子排布 $(n-1)d^{6-8}ns^2$ 。



1.3.3 元素的分区

元素周期表中价电子排布类似的元素集中在一起，分为5个区，并以最后填入的电子的能级代号作为区号。

族 周期	IA											IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0	
1	s 区																												
2																													
3												IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB		IB	IIIB									
4												d 区						ds 区		p 区									
5																													
6																													
7																													
镧系 锕系		f 区																											

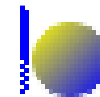
$$s \text{ 区: } ns^{1-2}$$

$$p \text{ 区: } ns^2np^{1-6}$$

$$d \text{ 区: } (n-1)d^{1-10}ns^{1-2} \text{ (Pd无 s 电子)}$$

$$(ds \text{ 区: } (n-1)d^{10}ns^{1-2})$$

$$f \text{ 区: } (n-2)f^{0-14}(n-1)d^{0-2}ns^2$$



§ 1.4 元素性质的周期性

1.4.1 原子半径

1.4.2 电离能

1.4.3 电子亲和能

1.4.4 电负性

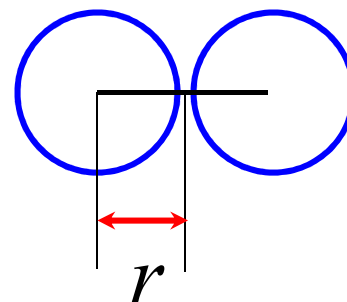
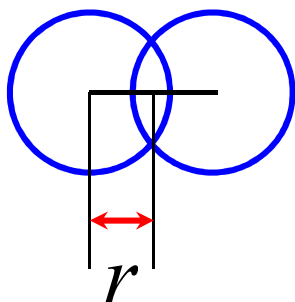
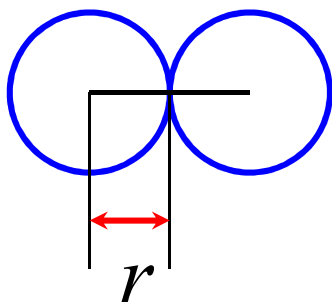
1.4.5 离子半径



返回

1.4.1 原子半径

- 金属半径
- 共价半径
- van der Waals 半径



主族元素：从左到右 r 减小；

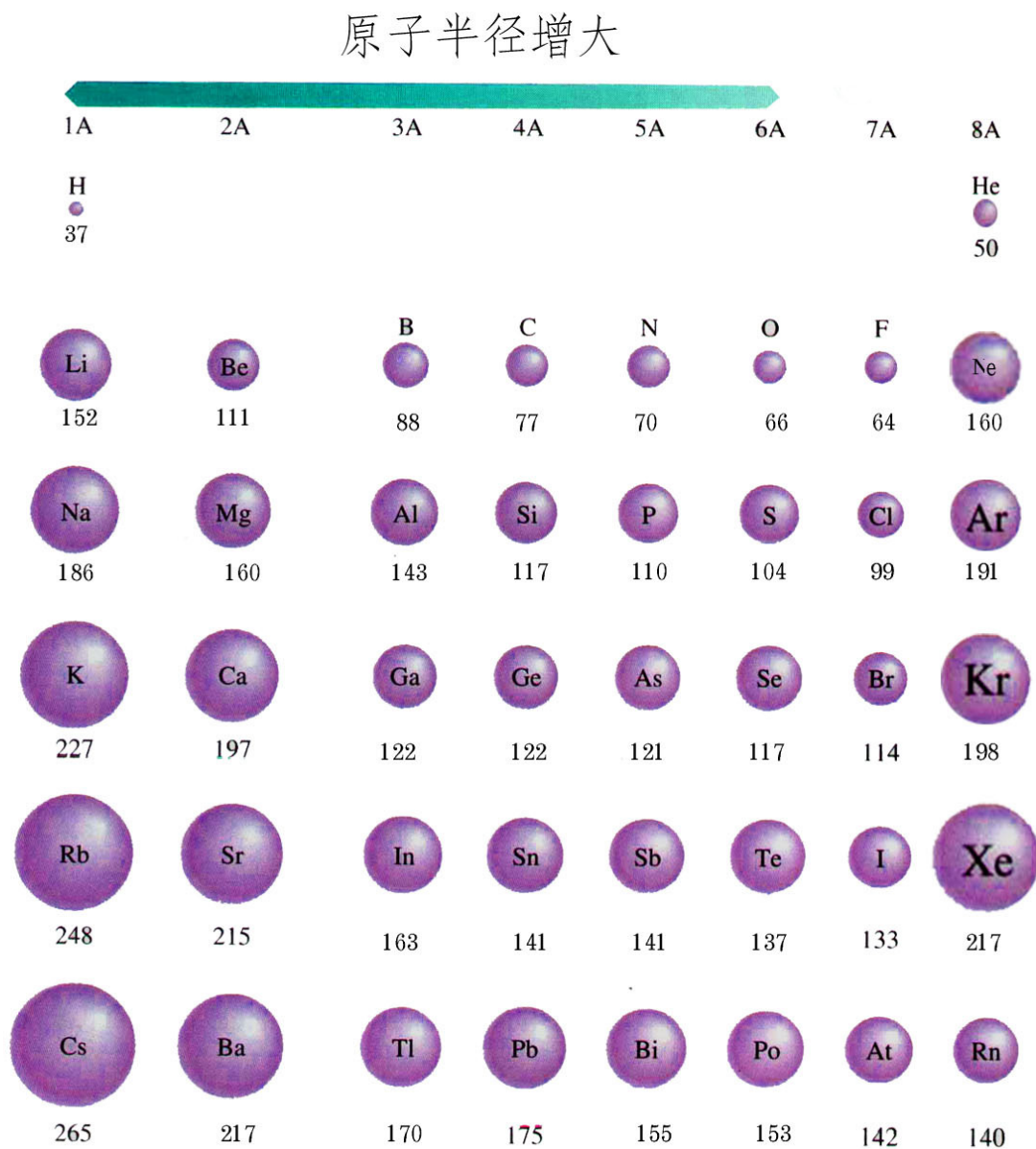
从上到下 r 增大。

过渡元素：从左到右 r 缓慢减小；

从上到下 r 略有增大。

主族元素半径变化

原子半径增大



各周期末尾稀有气体的半径较大，是Van der Waals半径。

同一周期:

r 变化受两因素的制约:

- 核电荷数增加, 引力增强, r 变小;
- 核外电子数增加, 斥力增强, r 变大;

增加的电子不足以完全屏蔽核电荷;

左 \longrightarrow 右, 有效核电荷 Z^* 增加,

r 变小。

长周期：电子填入 $(n-1)d$ 层，屏蔽作用大， Z^* 增加不多， r 减小缓慢。

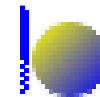
- I B, II B : d^{10} 构型,屏蔽显著, r 略有增大。
- 镧、锆系：电子填入 $(n-2)f$ 亚层，屏蔽作用更大， Z^* 增加更小， r 减小更不显著。

镧系收缩： 镧系元素从镧(La)到镱(Yb)原子半径依次更缓慢减小的事实。

第四周期元素	Sc	Ti	V	Cr
r/pm	161	145	132	125
第五周期元素	Y	Zr	Nb	Mo
r/pm	181	160	143	146
第六周期元素	Lu	Hf	Ta	W
r/pm	173	159	143	137

同一族:

- 主族: 从上到下, 外层电子构型相同, 电子层增加的因素占主导, r 增加。
- 副族: 第四周期到第五周期, r 增大, 第五周期到第六周期, r 接近。

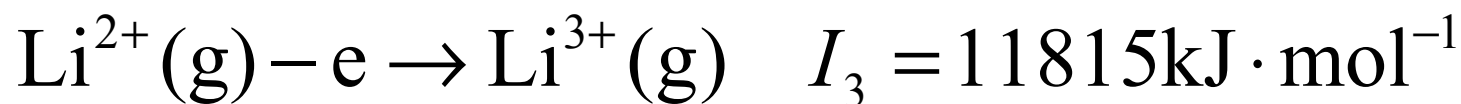
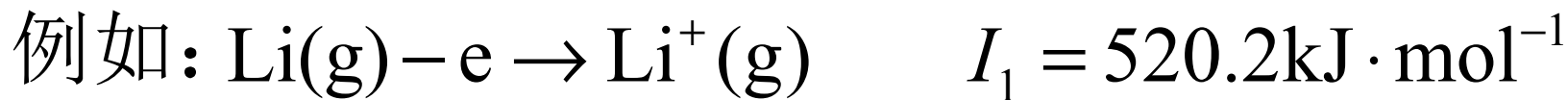
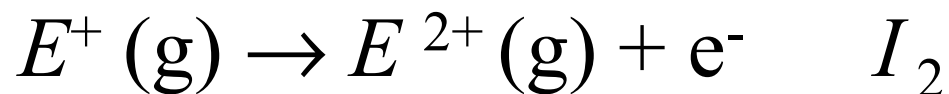


1.4.2 电离能

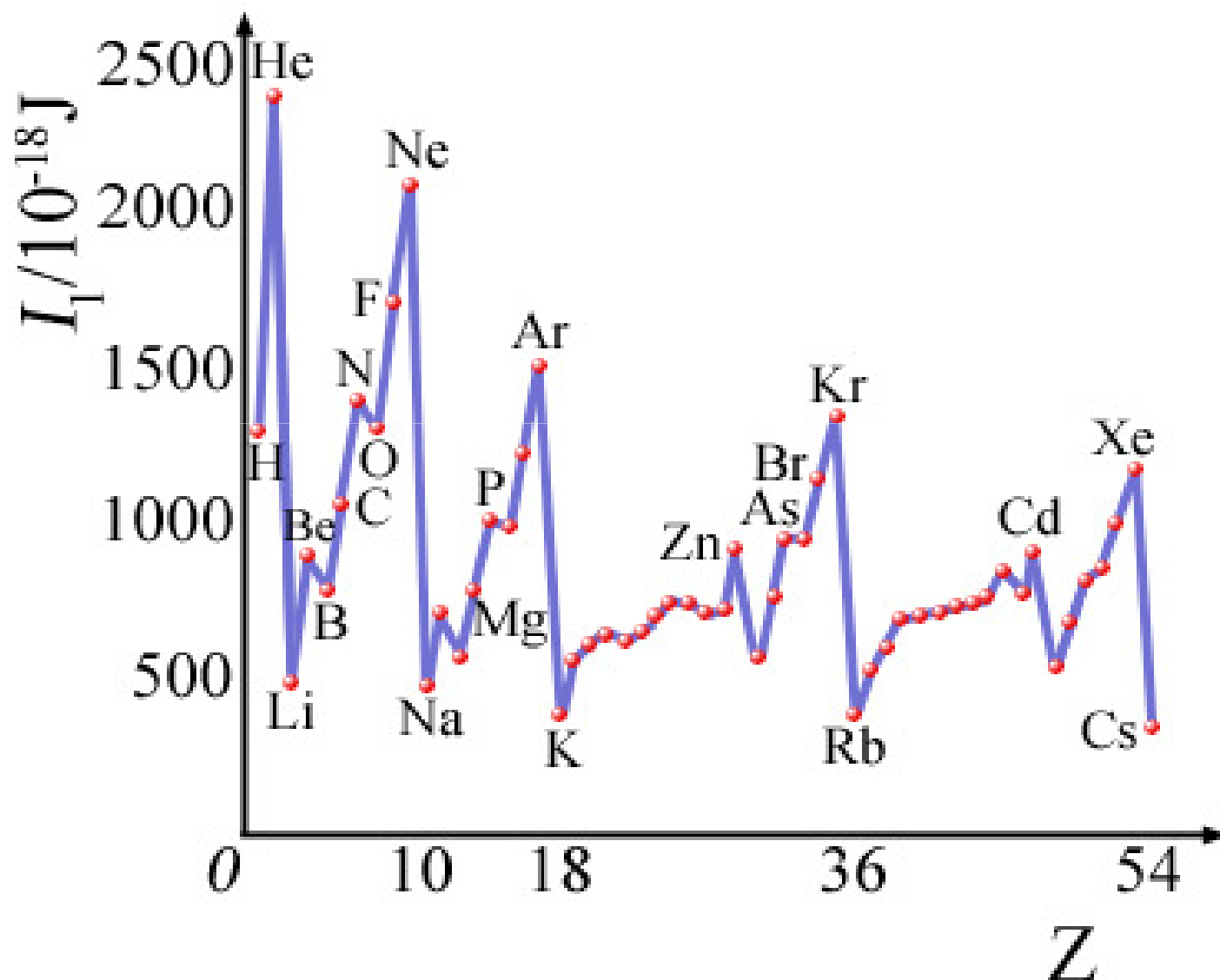
基态气体原子失去电子成为带一个正电荷的气态正离子所需要的能量称为第一电离能，用 I_1 表示。



由+1价气态正离子失去电子成为带+2价气态正离子所需要的能量称为第二电离能，用 I_2 表示。



电离能随原子序数的增加呈现出周期性变化：



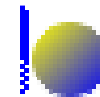
同一周期:

- 短周期: I 增大。

I_1 (I A) 最小, I_1 (稀有气体) 最大。

- 长周期的前半部分 I 增加缓慢。
- N, P, As, Sb, Be, Mg 电离能较大(半满、全满)

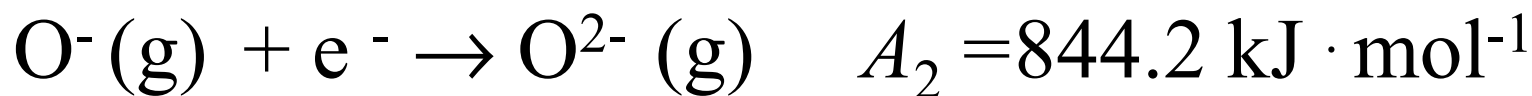
同一族: I 变小。

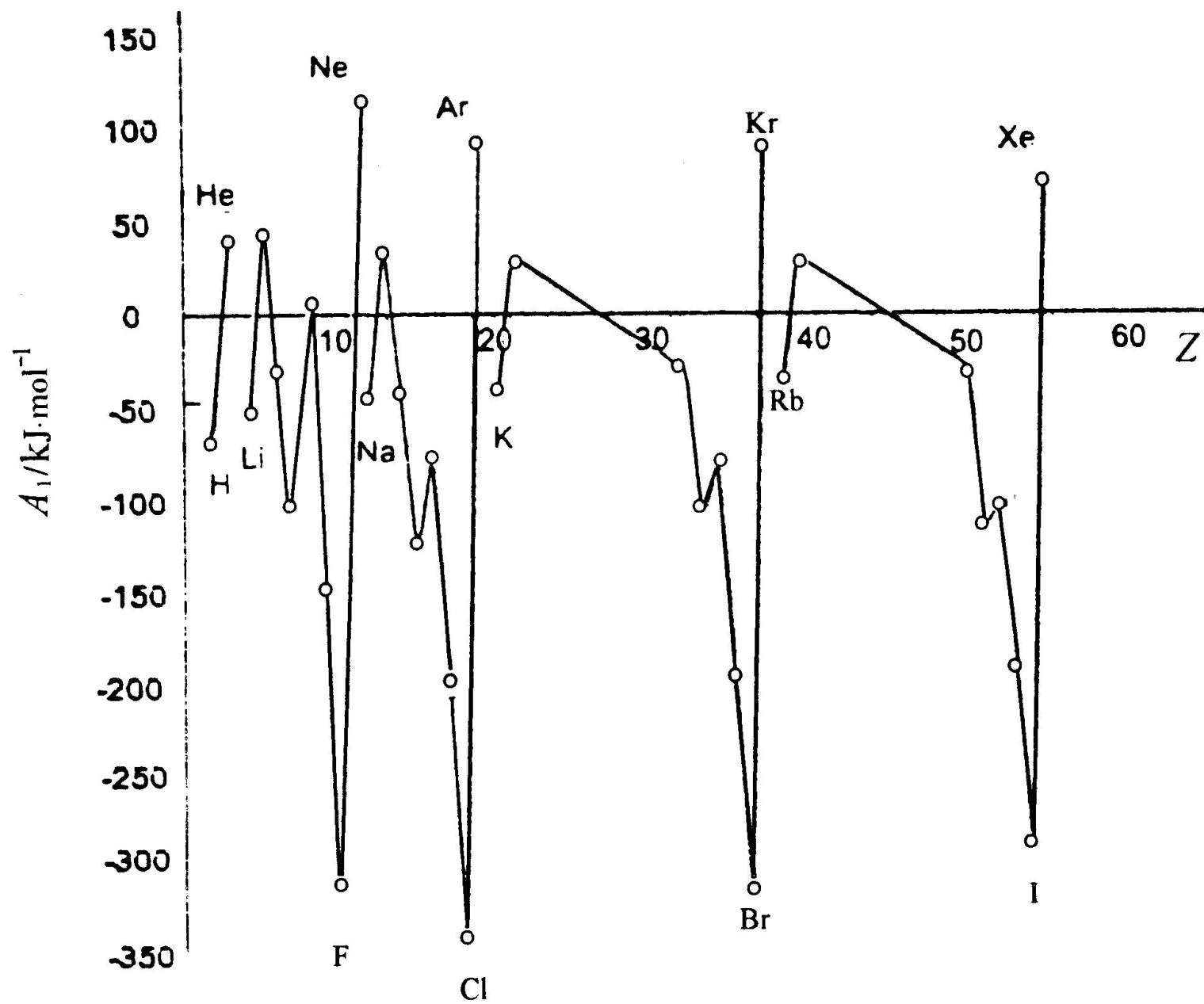


1.4.3 电子亲和能

元素的气态原子在基态时获得一个电子成为一价气态负离子所放出的能量称为电子亲和能。当负一价离子再获得电子时要克服负电荷之间的排斥力，因此要吸收能量。

例如：



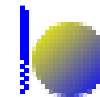


同一周期：从左到右， A 的负值增加，卤素的 A 呈现最大负值。

- A (II A) 为正值， A (稀有气体) 为最大正值。

同一族：从上到下，大多 A 的负值变小。

- A (N) 为正值。
- A 的最大负值不出现在 F 原子而在 Cl 原子。



1.4.4 电负性

原子在分子中吸引电子的能力称为元素的电负性，用 χ 表示。

电负性的标度有多种，常见的有：
Pauling标度(χ_{P})， Mulliken标度(χ_{M})，
Allred-Rochow 标度(χ_{AR})， Allen标度(χ_{A})。

电负性大小规律：

同一周期：从左到右， χ 增大。

同一主族：从上到下， χ 变小。

$$\chi_{\text{M}} = \frac{1}{2}(I + A)$$

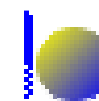
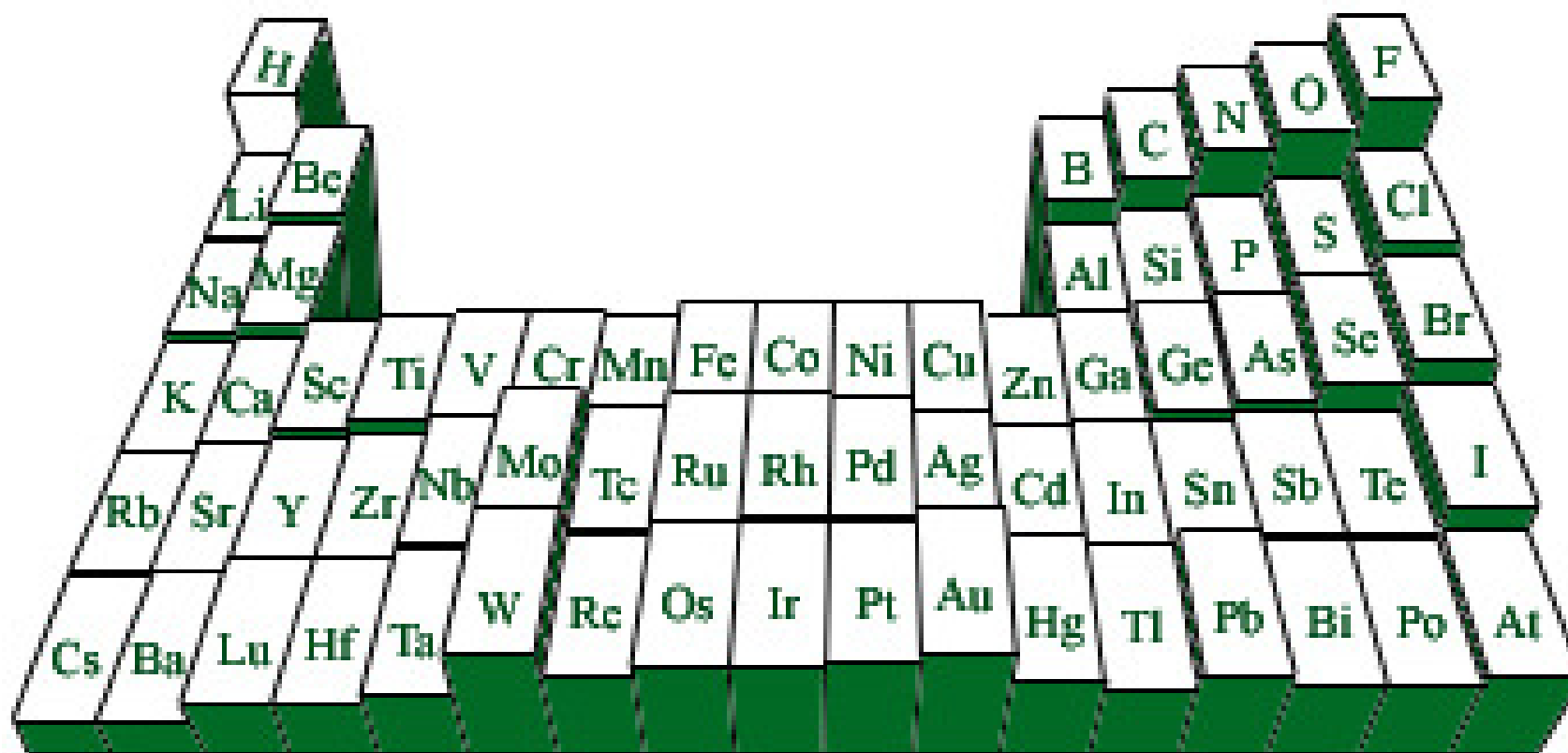
$$\chi_{\text{A}} = 0.169 \frac{mE_{\text{p}} + nE_{\text{s}}}{m + n}$$

式中： m, n ——分别为p轨道， s轨道上的电子数。

$E_{\text{p}}, E_{\text{s}}$ ——分别为p轨道， s轨道上电子的平均能量。

H							
2.18							
Li	Be	B	C	N	O	F	
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	
Na					S	Cl	
0.93					2.58	3.16	
K					Se	Br	
0.82					2.55	2.96	
Rb					Te	I	
0.82					2.10	2.66	

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.80	1.88	1.91	1.90	1.65
Y	Zr								
1.22	1.33								
Lu	Hf								
1.20	1.30								

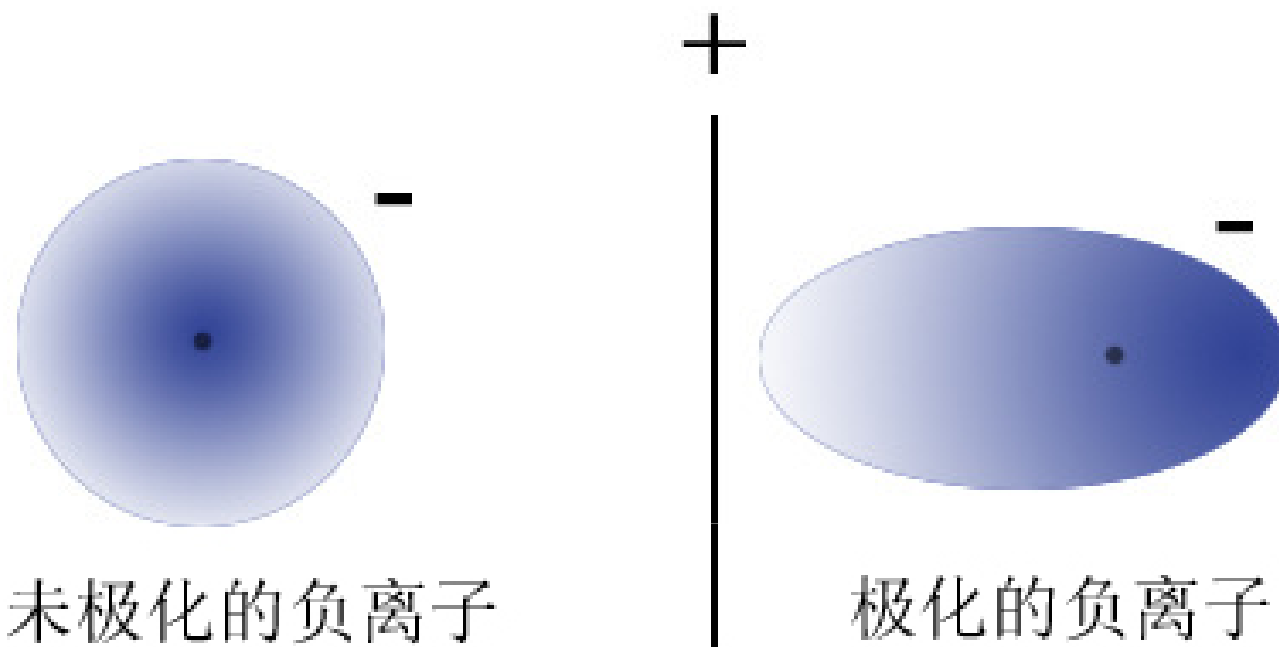


1.4.5 离子半径

离子半径的变化规律与原子半径类似：

1. 同一主族离子，随周期数的增加，半径逐渐增大
2. 同一周期的主族元素，从左到右，随离子正电荷数的增加，半径逐渐变小
3. 高价态离子的半径较小
4. 阳离子由于失去电子半径较小；阴离子由于得到电子半径较大

离子在外电场下的变形——离子极化



离子的极化率(α):

描述离子本身变形性的物理量。

离子的极化力(f):

描述一个离子对其他离子变形的影响能力。

1. 离子的极化率 (α) 一般规律:

① 离子半径 r : r 愈大, α 愈大。

如 α : $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$; $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$

② 负离子极化率大于正离子的极化率。

③ 离子电荷: 正离子电荷少的极化率大。

如: $\alpha(\text{Na}^+) > \alpha(\text{Mg}^{2+})$

④ 离子电荷: 负离子电荷多的极化率大。

如: $\alpha(\text{S}^{2-}) > \alpha(\text{Cl}^-)$

⑤ 离子的电子层构型: $(18+2)e^-, 18e^- > 9-17e^- > 8e^-$

如: $\alpha(\text{Cd}^{2+}) > \alpha(\text{Ca}^{2+}); \quad \alpha(\text{Cu}^+) > \alpha(\text{Na}^+)$

r/pm	97	99	96	95
---------------	----	----	----	----

2.离子极化力(f) 一般规律:

- ①离子半径 r : r 小者, 极化力大。
- ②离子电荷: 电荷多者, 极化力大。
- ③离子的外层电子构型:

$$f: (18+2)e^-, 18e^- > 9-17e^- > 8e^-$$

当正负离子混合在一起时, 着重考虑正离子的极化力, 负离子的极化率, 但是18e构型的正离子(Ag^+ , Cd^{2+} 等)也要考虑其变形性。

3.离子极化的结果

① 键型过渡 (离子键向共价键过渡)

如: AgF AgCl AgBr AgI

离子键 \longrightarrow 共价键

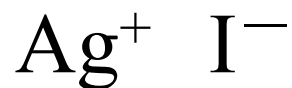


未极化

弱极化

强极化

核间距缩短。



r/pm

$126+216 (= 342)$

R_0/pm

299

② 晶型改变

	AgCl	AgBr	AgI
r_+/r_-	0.695	0.63	0.58
理论上晶型	NaCl	NaCl	NaCl
实际上晶型	NaCl	NaCl	ZnS
配位数	6	6	4

③ 性质改变

例如；溶解度 $\text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$

NaCl 易溶于水， CuCl 难溶于水。

思考题:

解释碱土金属氯化物的熔点变化规律:

	BeCl_2	MgCl_2	CaCl_2	SrCl_2	BaCl_2
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	405	714	782	876	962