

原子半径及其影响因素.

(一) 玻尔理论. $\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m \frac{v^2}{r}$
 +
 经典力学. $E_k = \frac{1}{2} m v^2$
 $E_p = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$
 $E = E_k + E_p$
 角动量量子化. $L = mvr = n \frac{h}{2\pi}$

$r = \left(\frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m Z e^2} \right) \cdot n^2$
 $E = - \left(\frac{m e^4 Z^2}{8 \epsilon_0^2 h^2} \right) \cdot \frac{1}{n^2}$
 \Downarrow
 $E = - \left(\frac{Z e^2}{8 \pi \epsilon_0} \right) \cdot \frac{1}{r}$

★ $r = \left(\frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m Z e^2} \right) \cdot n^2$; $E = - \left(\frac{m e^4 Z^2}{8 \epsilon_0^2 h^2} \right) \cdot \frac{1}{n^2}$; $E = - \left(\frac{Z e^2}{8 \pi \epsilon_0} \right) \cdot \frac{1}{r}$

分析可知: ① $r \uparrow \iff E \uparrow$. 同步变化.

反同变化. ② 当 n 相同时, $Z \uparrow \Rightarrow r \downarrow, E \downarrow$.

$Z^* \uparrow = Z - \sigma \downarrow$. { 原子序数 \uparrow . (同周期)
 屏蔽效应 \downarrow .

$Z^* \downarrow = Z - \sigma \uparrow$, 屏蔽效应 $\uparrow \Rightarrow r \uparrow, E \uparrow$.

同步变化 ③ 当 $n \uparrow$ (Z 也 \uparrow) 但 $r \propto \frac{n^2}{Z}$ 且 $n \uparrow$ 占主导.

$n \uparrow \Rightarrow r \uparrow \Rightarrow E \uparrow$.

(二) 屏蔽与钻穿效应.

1. 内 e^- 对外 e^- . 外 e^- 对内 e^- . e.g.

$Z^* = Z - \sigma \uparrow$

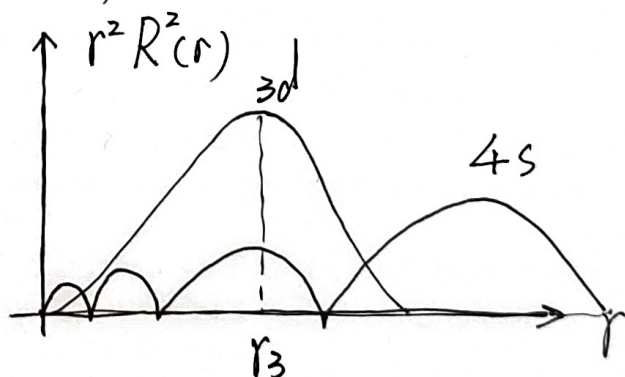
\Downarrow
 $r \uparrow, E \uparrow$.

$r \downarrow, E \downarrow$

屏蔽作用 $\uparrow \Rightarrow r \uparrow, E \uparrow$. ★

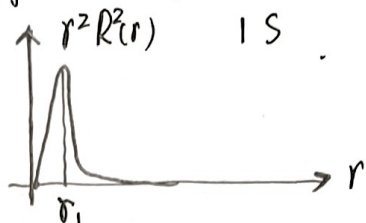
$Z \uparrow \Rightarrow r \downarrow, E \downarrow$

内层电子 e.g. 3d, 4f. 尤其全满时 \Rightarrow 屏蔽作用 \uparrow

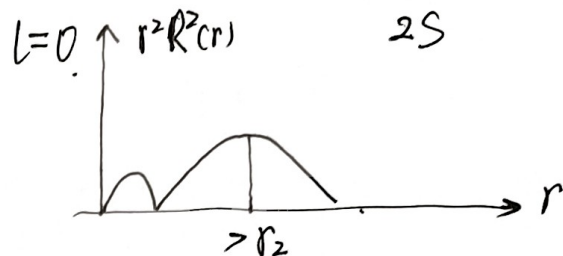
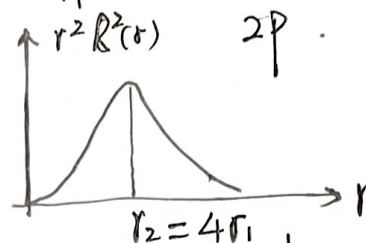


2. 屏蔽 & 钻穿 \Rightarrow 能级分裂 & 交错.

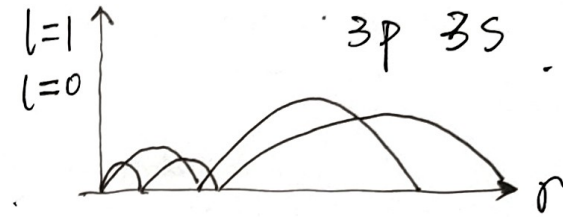
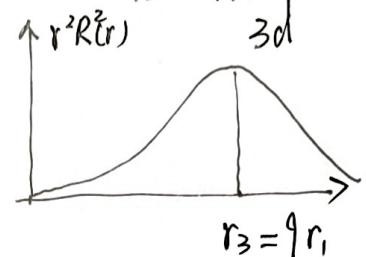
$n=1 \quad l=0$



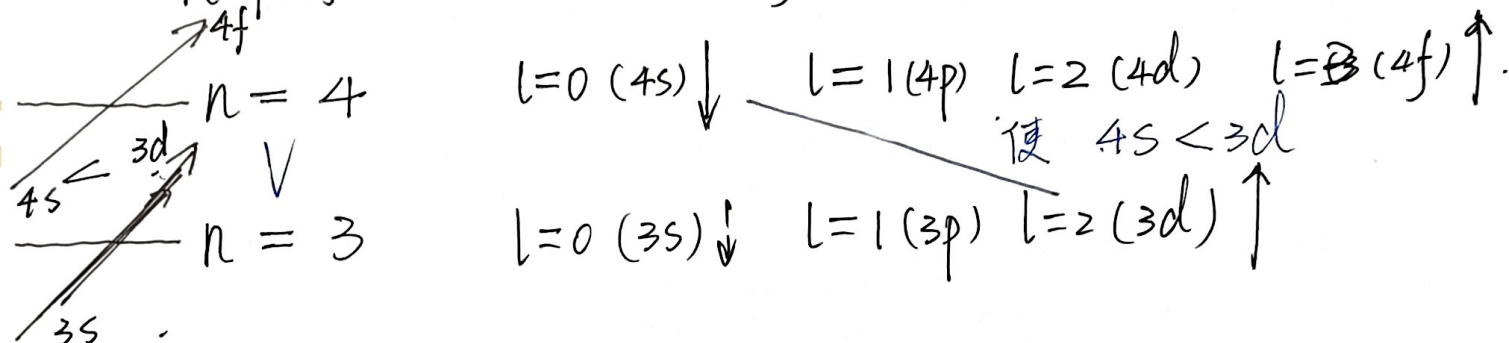
$n=2 \quad l=1$



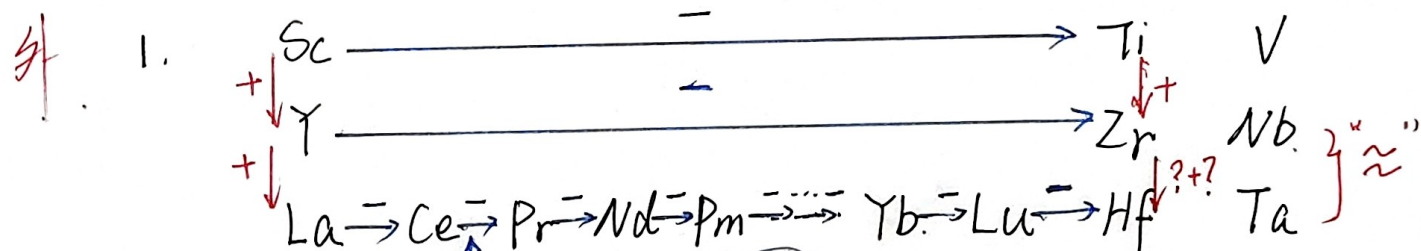
$n=3 \quad l=2$



n 相同. l 越小. 钻穿效应 \uparrow . $E \downarrow, r \downarrow \Rightarrow$ 能级分裂 & 交错.



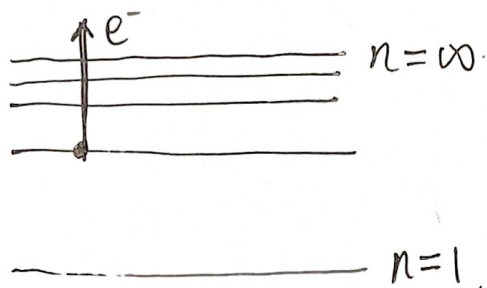
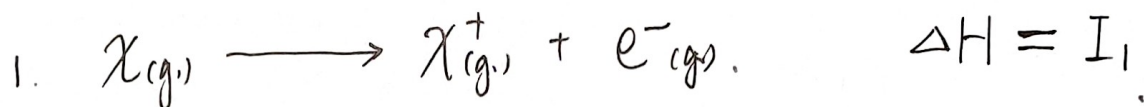
(三) 镧系收缩.



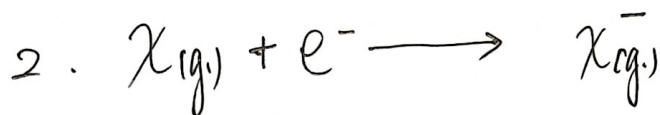
外. 1. $Sc \rightarrow Ti$, $Y \rightarrow Zr$, $La \rightarrow Ce \rightarrow Pr \rightarrow Nd \rightarrow Pm \rightarrow Yb \rightarrow Lu \rightarrow Hf$, Nb , Ta . $\Delta z^* \downarrow$ 积累 \sim 同质化.

内. 2. $+4f \text{ 电子} \Rightarrow \sigma \uparrow \Rightarrow z^* \downarrow = z - \sigma \uparrow \Rightarrow r \uparrow \Rightarrow |\Delta r| \downarrow$. 相邻变化幅度 \downarrow . 偏小(增量) 偏大(相较于原本减小)

(四) I_1 与 E_{ea} 与 χ



I_1 多为正值.
 $I_1 \uparrow \Rightarrow$ 难电离 \Rightarrow 电负性 \uparrow

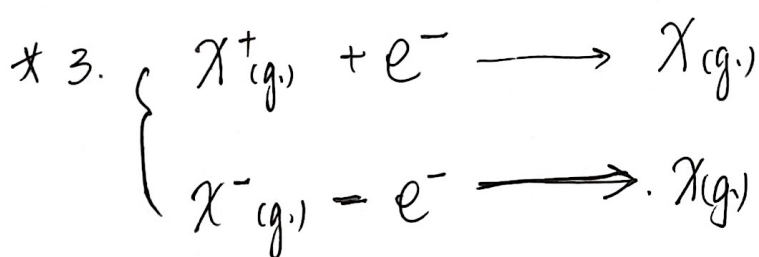


$\Delta H < 0$

E_{ea} 多为正值.

令 $E_{ea} = -\Delta H$

$E_{ea} \uparrow \Rightarrow$ 易得 $e^- \Rightarrow$ 电负性 \uparrow .



$\Delta H = -I_1$

$\Delta H = E_{ea}$

4. (1) $\Delta = E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \times E_{BB}}$; $\chi_A - \chi_B = 0.089 \sqrt{\Delta}$

(2) $\chi = 0.18(1 + E_{ea})$ $\uparrow \downarrow$; $\frac{1}{2}(1 + E_{ea})$

* 5. (1). $ns^2 np^1$ $ns^2 np^4$ $I_1 \downarrow$ 的原因.

$\{ np^1 \text{ 被 } ns^2 \text{ 屏蔽} \}$ $E \uparrow$
 $\{ np^1 \text{ 钻穿能力} \downarrow \}$

p 电子成对后排斥 $\Rightarrow E \uparrow$

(2). 三周期 3s3p 比 二周期 2s2p $E_{ea} \uparrow$ 原因.

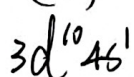
r 大 V 大 且有 $3d$.

r 小 V 小

排斥小 $E \downarrow$ (稳定).

排斥大 $E \uparrow$

(3) $r(\text{Cu}) > r(\text{Ni})$



原因: $3d^{10}$ 全满后屏蔽 \uparrow σ 对 $\downarrow r$

量子力学的重要实验与理论

1. 黑体辐射 $\rightarrow \varepsilon$. 能量量子化
2. 光电效应 $\rightarrow \varepsilon = h\nu$ 光的粒子性. $p = \frac{h}{\lambda}$.
3. 物质波 $\rightarrow \lambda = \frac{h}{p}$. 微粒波动性.
4. H原子分立光谱. \rightarrow 跃迁与辐射条件.
5. 不确定性原理 $\rightarrow \Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$.

原子结构理论

氢原子(单电子) $\xrightarrow{Z^* = Z - \sigma}$ 多电子体系.

玻尔 \rightarrow 薛定谔方程 ψ .

① $\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$.

② 4个量子数.

n l m m_s .

+ {屏蔽
钻穿} \Rightarrow {能级分裂
能级交错} \Rightarrow 对 $\begin{cases} \chi \\ r \\ I_1 \\ E_{ea} \end{cases}$ 产生影响.

元素性质的周期性变化与反常现象的解释.

$$\left\{ \begin{array}{l} r \\ I_1 + E_{ea} \\ \chi \end{array} \right\} \longleftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} n \\ Z^* = Z - \sigma \\ \text{价电子轨道 空轨道} \dots \end{array} \right.$$