

# 化学原理

# Chemical Principles

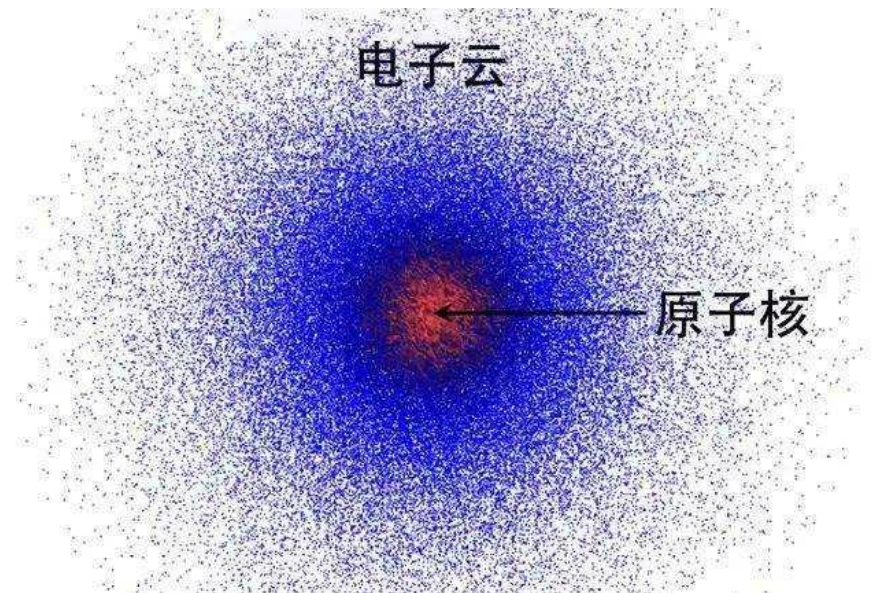
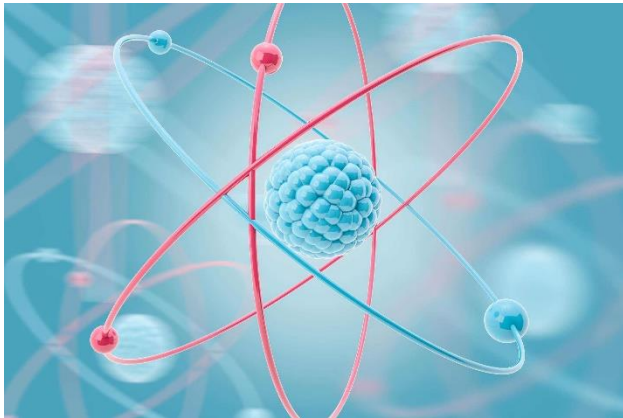
(8)

# 内容回顾

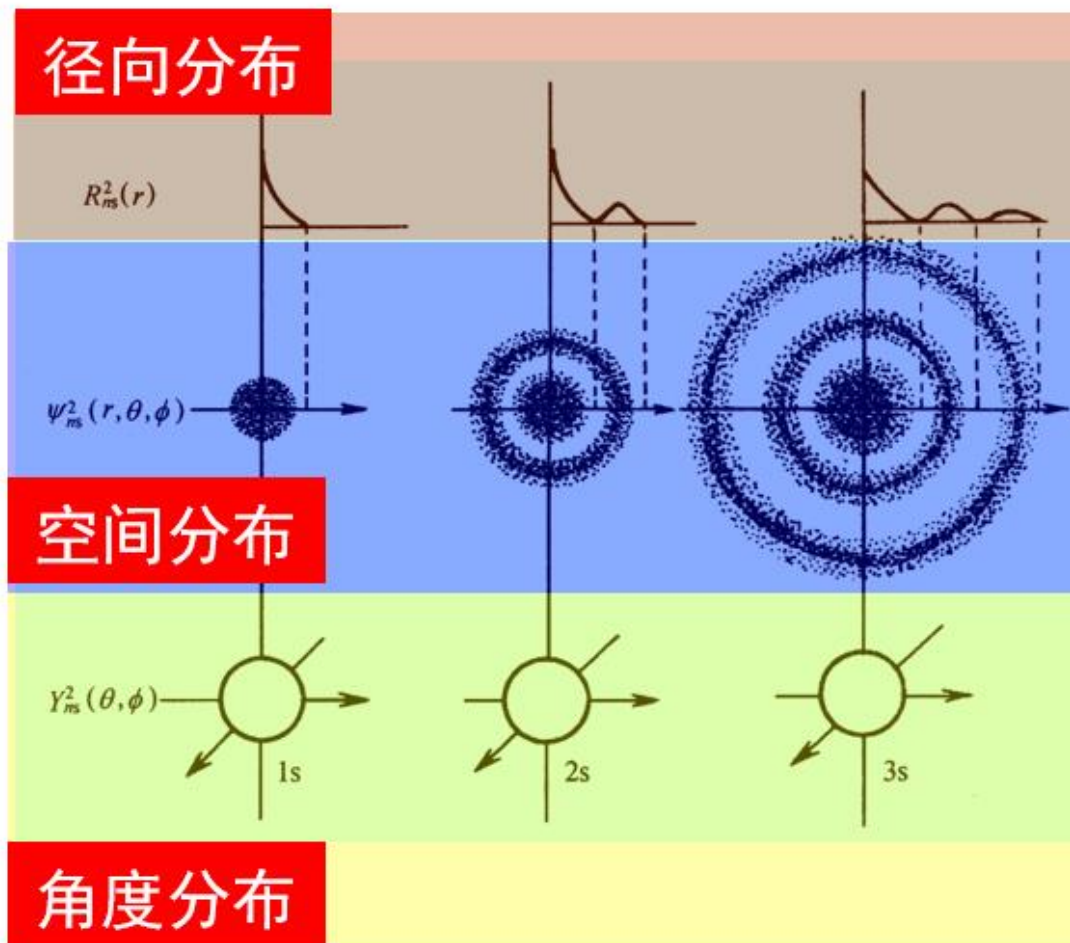
## ➤ 波函数和原子轨道

径向部分 角度部分

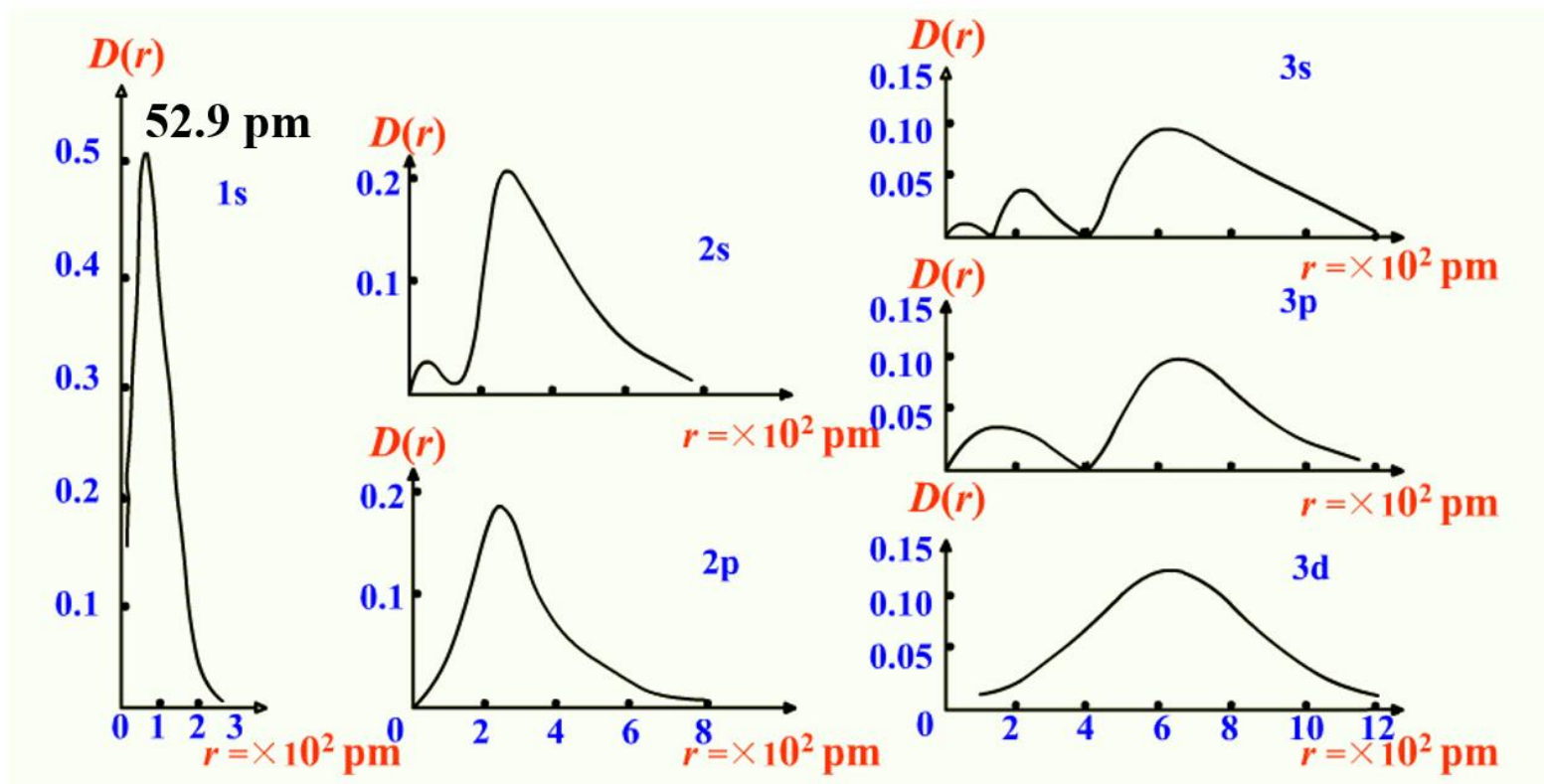
$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$



# 内容回顾

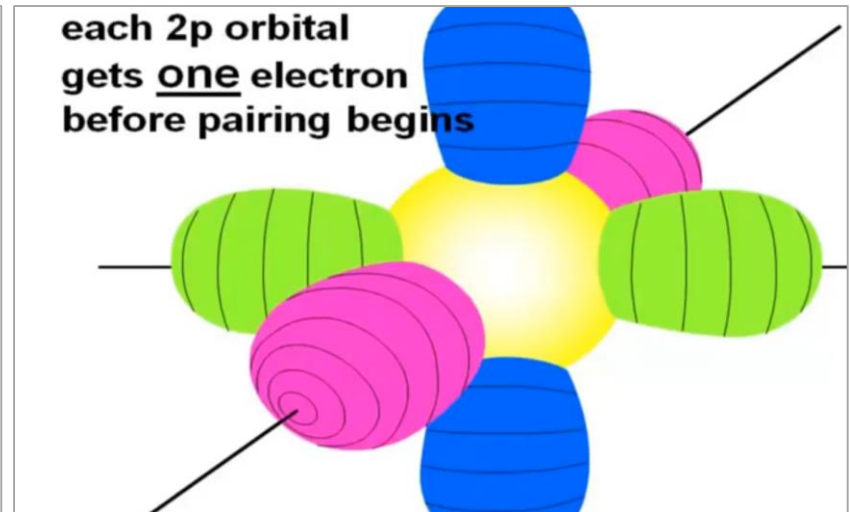
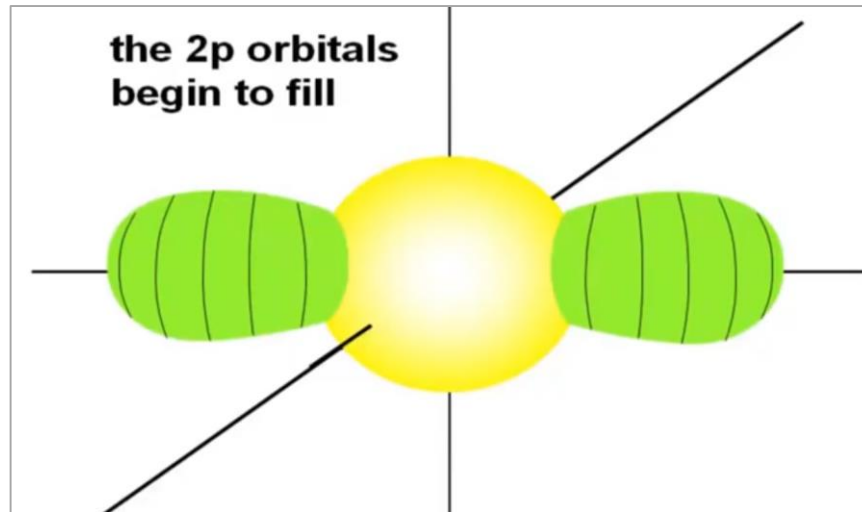
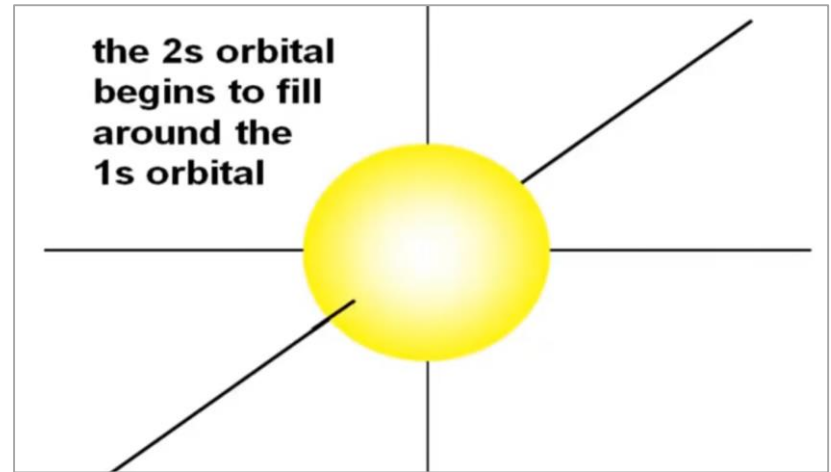
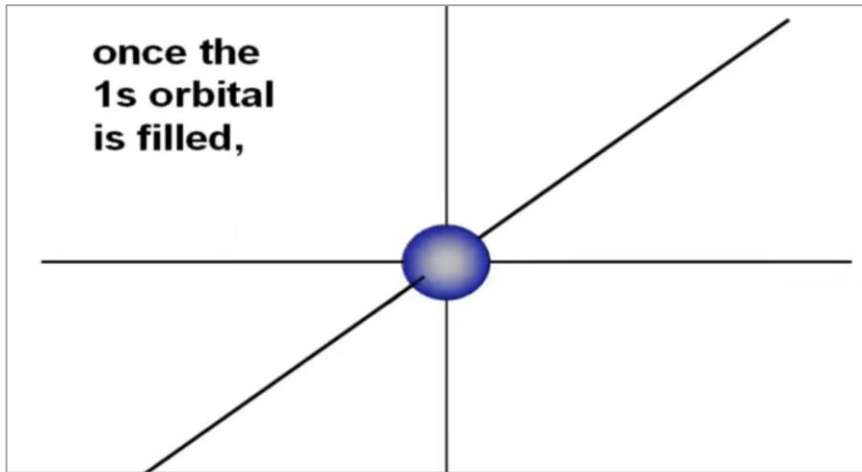


# 内容回顾

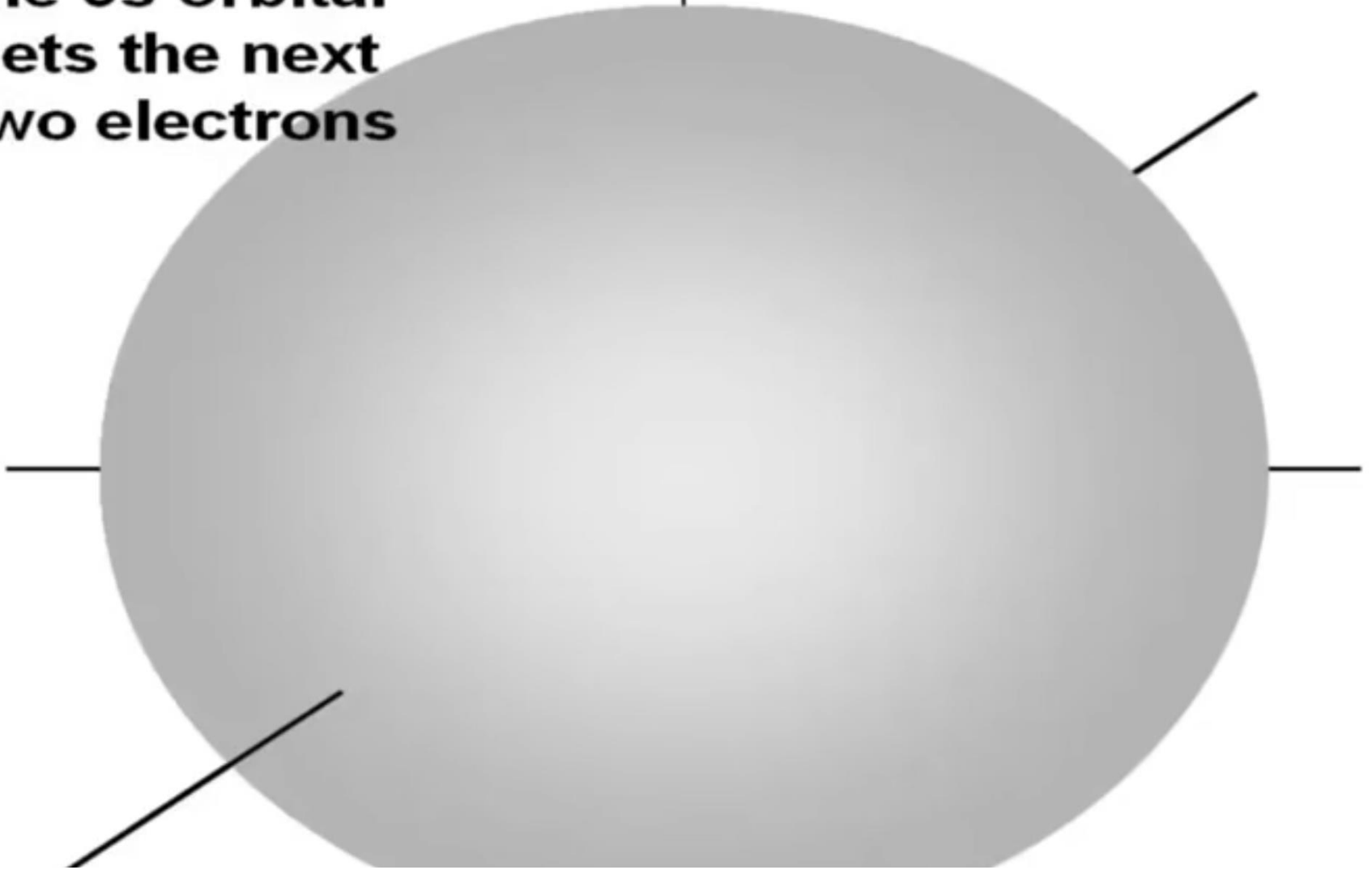


# 内容回顾

## ➤ 波函数的角度分布

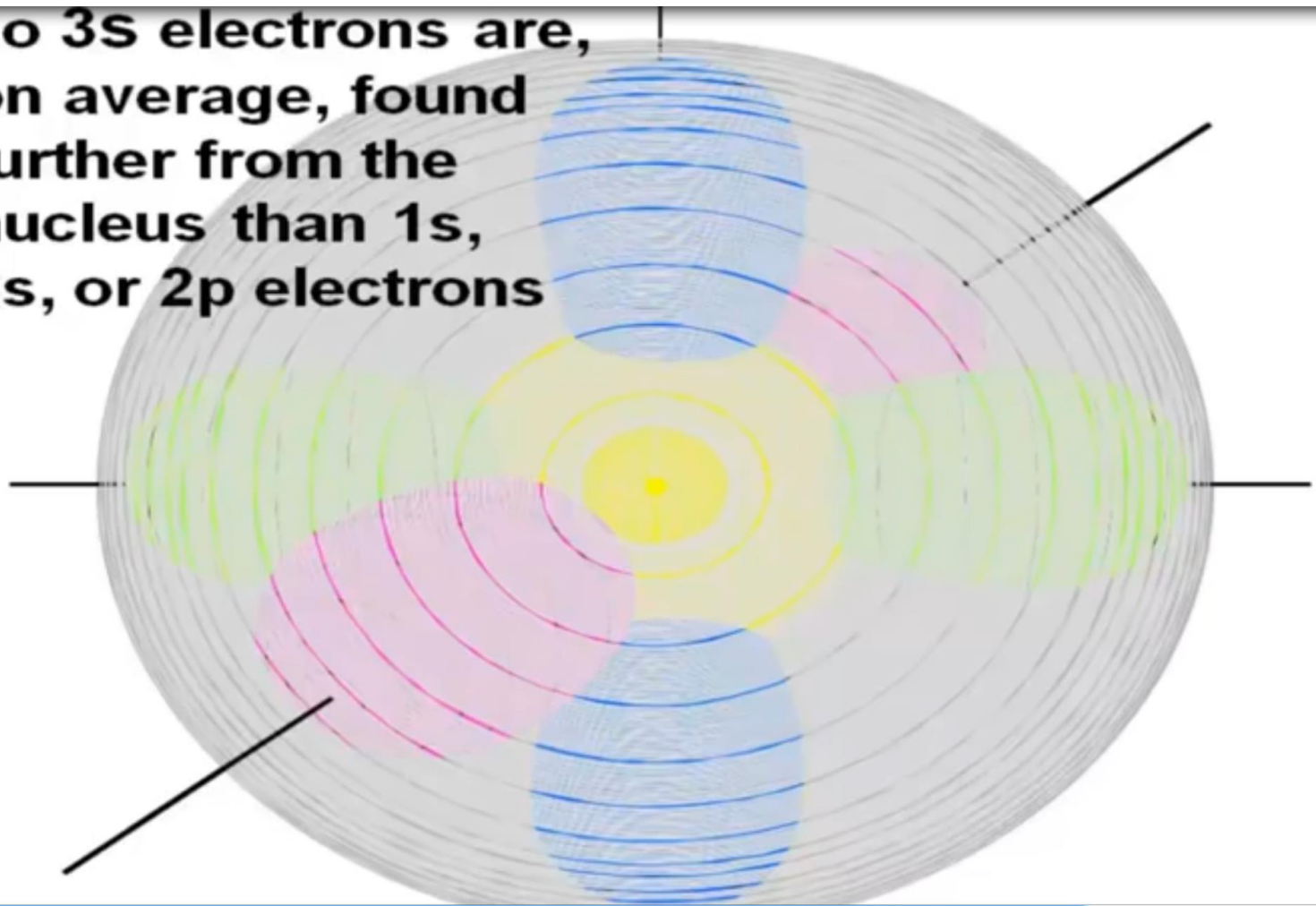


**the 3s orbital  
gets the next  
two electrons**





**so 3S electrons are,  
on average, found  
further from the  
nucleus than 1s,  
2s, or 2p electrons**



# 内容回顾

## ➤ 四个量子数

- 主量子数  $n$
- 磁量子数  $m$
- 角量子数  $l$
- 自旋量子数  $m_s$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

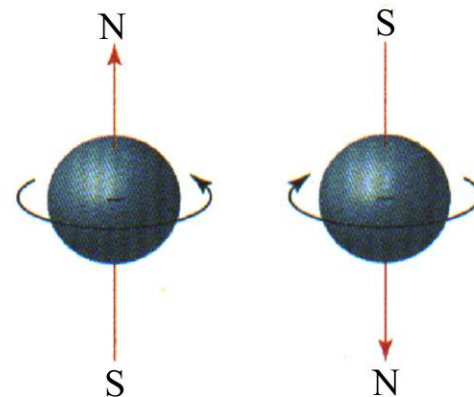
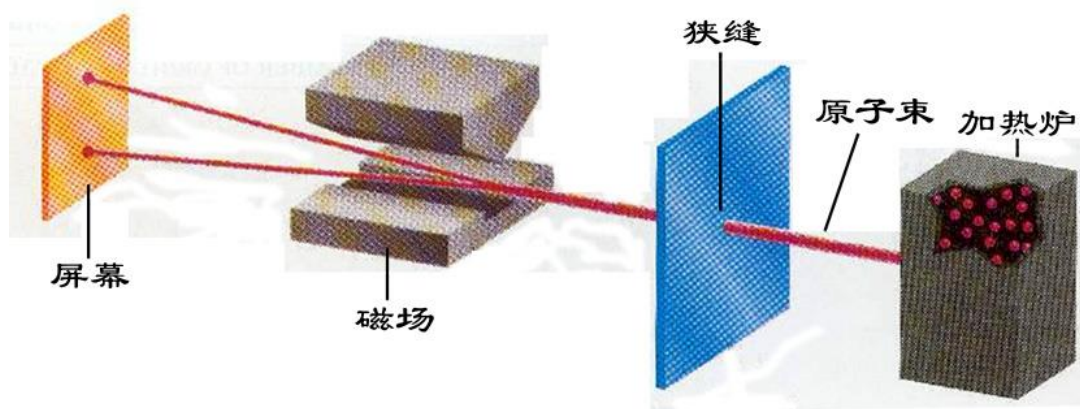
$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$$

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



# 自旋量子数 $m_s$

斯特恩-盖拉赫(Stern-Gerlach) 实验, 1922年



自旋运动使电子具有类似于微磁体的行为

为了解释光谱的精细结构, 1925年, Uhlenbeck 和 Goudsmit 提出了电子自旋的假设。

$m_s$  描述了电子自旋的两种状态, 取值为  $+\frac{1}{2}$  和  $-\frac{1}{2}$ , 分别用  $\uparrow$  和  $\downarrow$  表示。

## 小结

原子中每个电子的运动状态可以用  $n, l, m, m_s$  四个量子数描述，四个量子数确定后，电子在核外的运动状态也就确定了。

主量子数  $n$ ：决定电子层数，并主要决定电子的能量。

角量子数  $l$ ：决定原子轨道的形状，影响电子的能量。

磁量子数  $m$ ：决定原子轨道在空间的伸展方向。

自旋量子数  $m_s$ ：决定电子的自旋方向。

同一原子中，不可能有四个量子数完全相同 (运动状态完全相同) 的两个电子存在。

电子层		分层(能级)				磁量子数( $m$ )	自旋量子数 $m_s$	电子层中总的轨道数	状态数	
主量子数 $n$	光谱符号	角量子数 $l$	原子轨道符号	分层数	轨道数				各轨道	各电子层
1	K	0	1s	1	1	0	$\pm\frac{1}{2}$	1	2	2
2	L	0 1	2s 2p	2	1 3	0 0,+1,-1	$\pm\frac{1}{2}$	4	2 6	8
3	M	0 1 2	3s 3p 3d	3	1 3 5	0 0,+1,-1 0,+1,-1,+2,-2	$\pm\frac{1}{2}$	9	2 6 10	18
4	N	0 1 2 3	4s 4p 4d 4f	4	1 3 5 7	0 0,+1,-1 0,+1,-1,+2,-2 0,+1,-1,+2,-2,+3,-3	$\pm\frac{1}{2}$	16	2 6 10 14	32
				$n$	$2l+1$			$n^2$		$2n^2$

电子层、分层、原子轨道、运动状态同量子数间的关系

1. 四个量子数可以确定电子的一种运动状态，而三个量子数  $n, l, m$  只可以确定一个原子轨道。
2. 每种类型的原子轨道的数目 = 磁量子数的个数 =  $(2l+1)$  个。
3. 各电子层可能有的状态数 =  $2n^2$ ，这也是各电子层最多可容纳的电子数目。
4. 各电子层的原子轨道数目 =  $n^2$ 。
5. 各电子层最多的分 (亚) 层数目 =  $n$ 。

## 3.3 核外电子的排布与元素周期律

各种状态的原子轨道，它们的能量象阶梯一样有高有低，称为**能级**。

一般情况下，**多电子原子系统的能量可看作是各个单电子在某个原子轨道上运动对原子系统能量贡献的总和。**

**{ 轨道能级  
电子的排布**

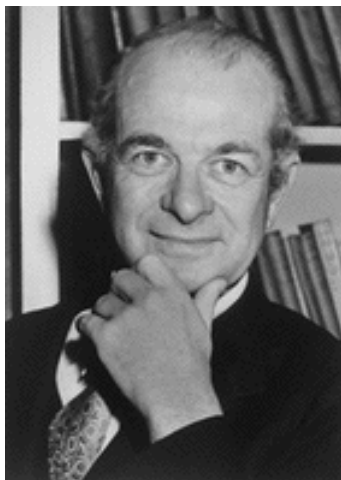
在多电子原子中，对某一特定电子而言，除受原子核的吸引外，还受到其它电子的排斥作用。多电子原子系统的能量难以用 Schrodinger 方程得到精确解。

## 3.3.1 多电子原子的能级

多电子原子轨道能级

主量子数  $n$

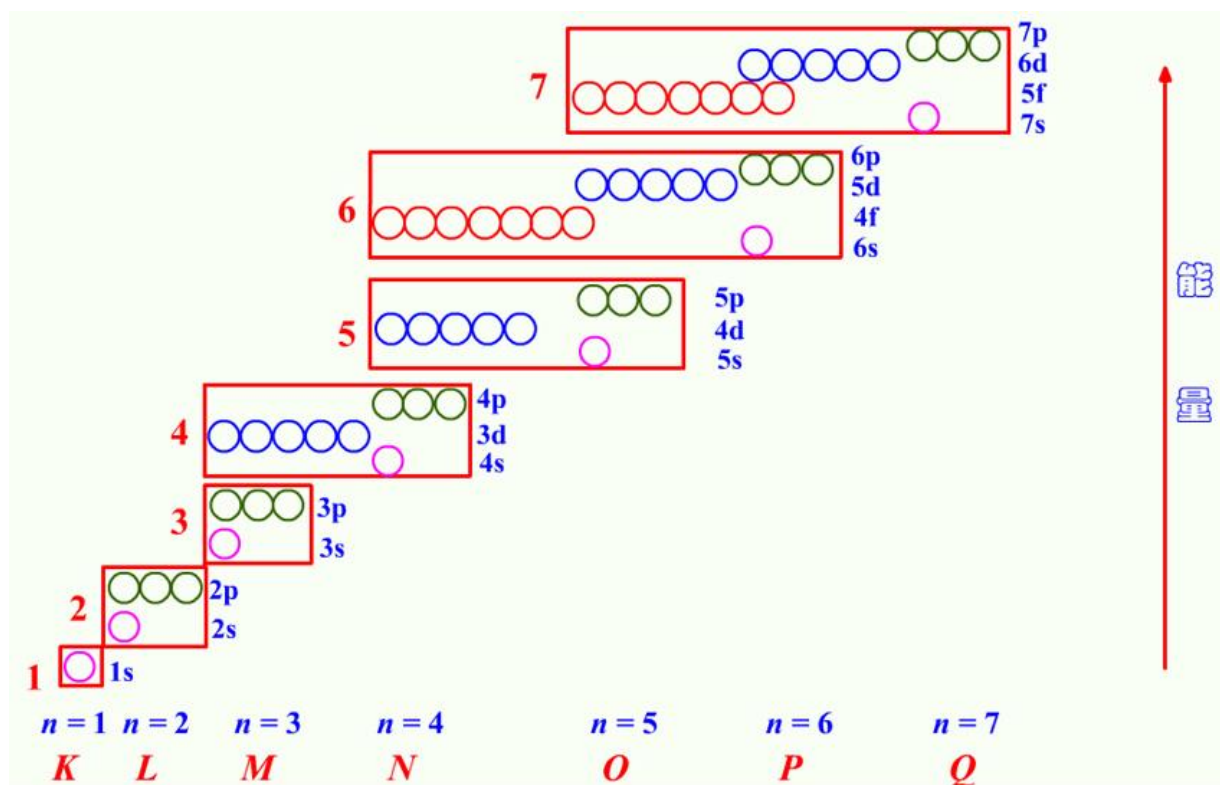
角量子数  $l$



**Linus Pauling**  
1901-1995, 美国

<b>n</b>	<b>1</b>	<b>2</b>		<b>3</b>		
<b>l</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
亚层	<b>1s</b>	<b>2s</b>	<b>2p</b>	<b>3s</b>	<b>3p</b>	<b>3d</b>
<b>m</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0, ±1</b>	<b>0</b>	<b>0, ±1</b>	<b>0, ±1, ±2</b>
电子层轨道数	<b>1</b>	<b>4</b>		<b>9</b>		

# 鲍林原子轨道能级图



- ✓ 每一个方框的轨道能量相近，成为一个能级组。
- ✓ 当角量子数相等，能量取决于主量子数。如：1s, 2s, 3s, 4s 相比
- ✓ 当主量子数相等，角量子数不同，能量随着  $l$  的增大而升高：3s, 3p, 3d 相比
- ✓ 当主量子数不同，角量子数不同，能量可能会出现能级交错，如：4s, 3d, 4p 相比



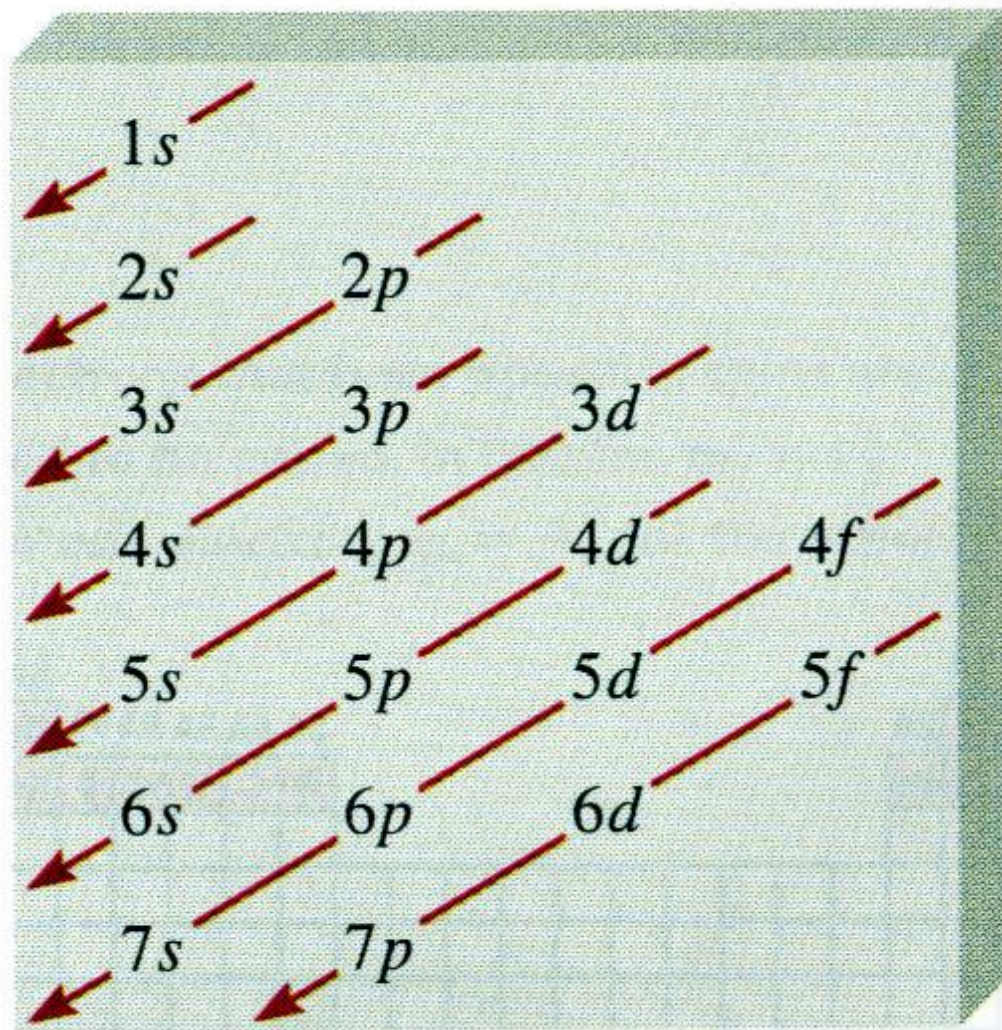
角量子数  $l$  相同的  
能级的能量高低由主  
量子数  $n$  决定；如  $E_{1s}$   
 $< E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$

### 能级分裂

主量子数  $n$  相同，  
角量子数  $l$  不同的能级，  
能量随  $l$  的增大而升高，  
如  $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$

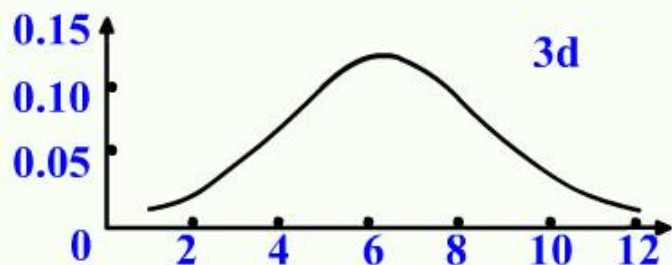
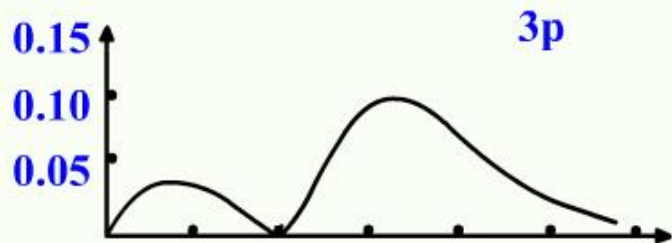
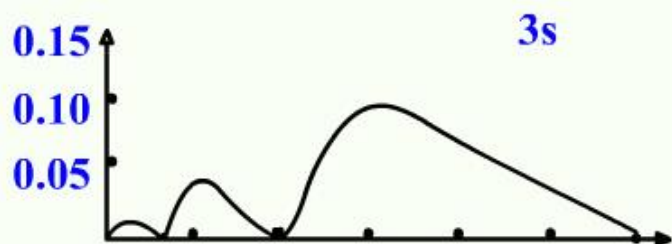
### 能级交错

当主量子数  $n$  和  
角量子数  $l$  均不不同时，  
如  $E_{4s} < E_{3d} < E_{4p}$



# 钻穿效应

指外部电子进入原子内部空间，靠近原子核的现象，称为钻穿效应。

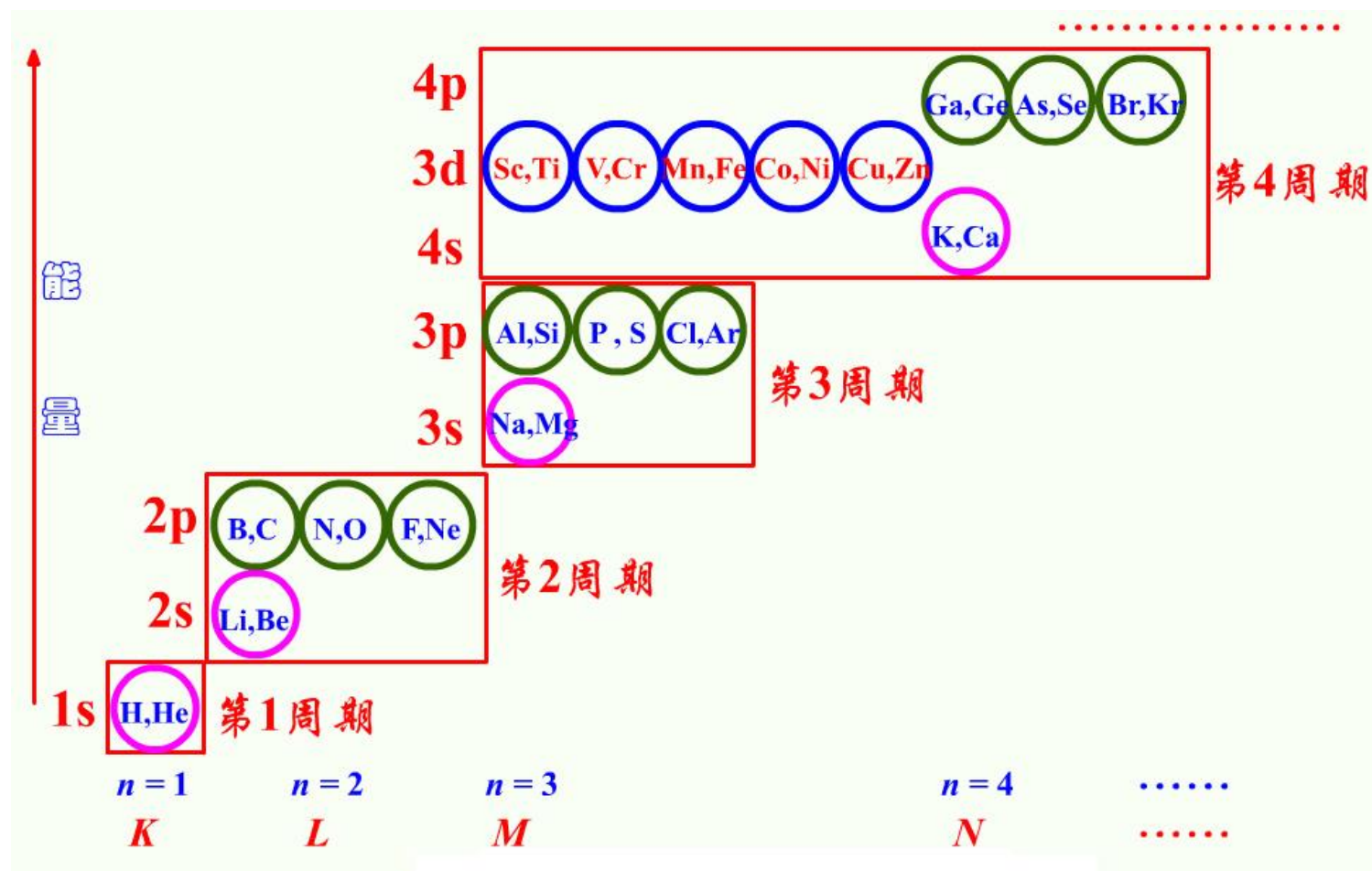


轨道的钻穿能力通常有如下顺序： $ns > np > nd > nf$ 。

电子的钻穿能力越强，它受到的其它电子的屏蔽作用就越小，受核的引力越强，能量越低。产生能级分裂：

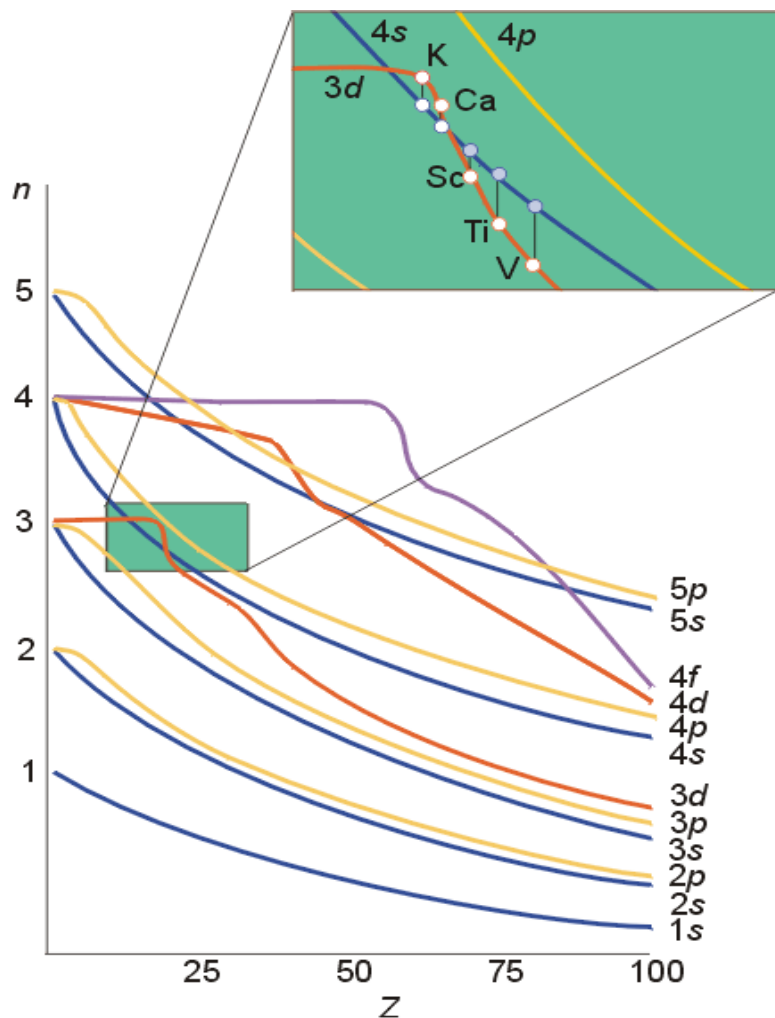
$$E(ns) < E(np) < E(nd) < E(nf)$$

# 能级组的划分是造成元素周期表中元素划分为周期的本质原因。





# 科顿 (Cotton) 原子轨道能级图



1. 原子轨道的能量和原子序数有关。
2. **H 原子轨道**能量只与  $n$  有关，其它原子轨道均发生能级分裂。
3. 各种同名轨道的能量**毫无例外地**随原子序数增大而下降。
4. 从Sc 开始，第4周期元素的 3d 轨道能级低于4s。这说明，**3d 过渡金属被氧化时**，4s 轨道都先于3d 轨道失去电子。

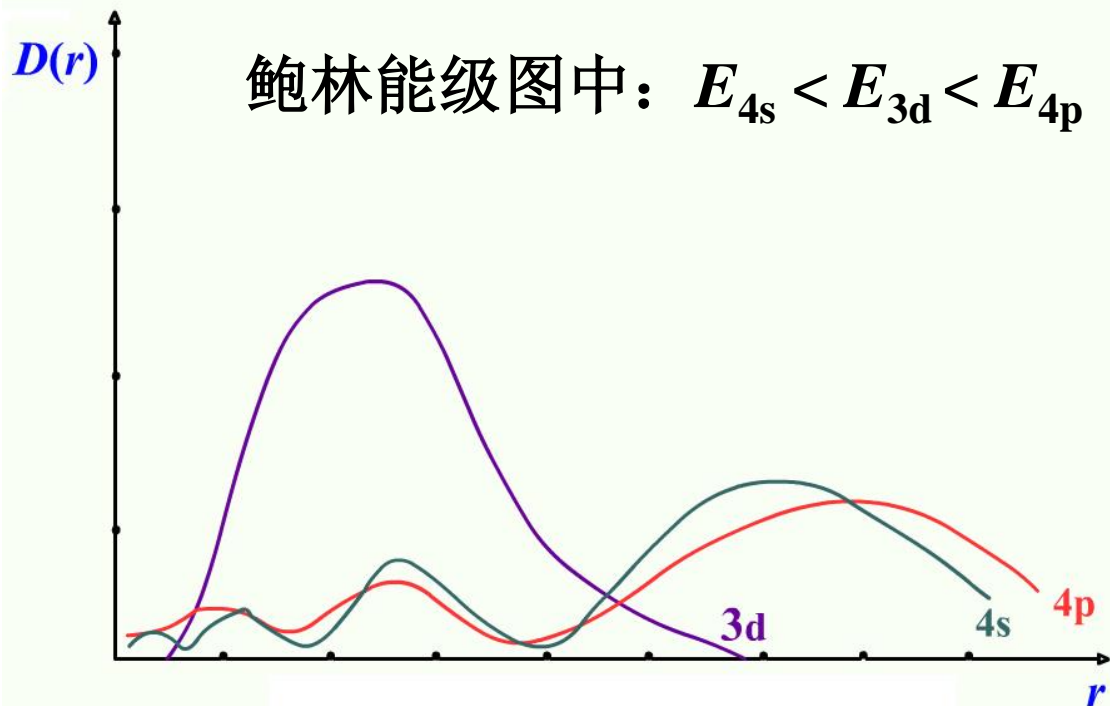
19号， 20号：

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

≥21号(Sc):

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

# 能级交错



如果能级分裂的程度很大，就可能导致与临近电子层中的亚层能级发生交错。

**Cotton**能级图中：**K、Ca**原子 4s 轨道能级低于 3d 时，小峰影响起了主导作用，**Sc、Ti**原子则是主峰起了主导作用。

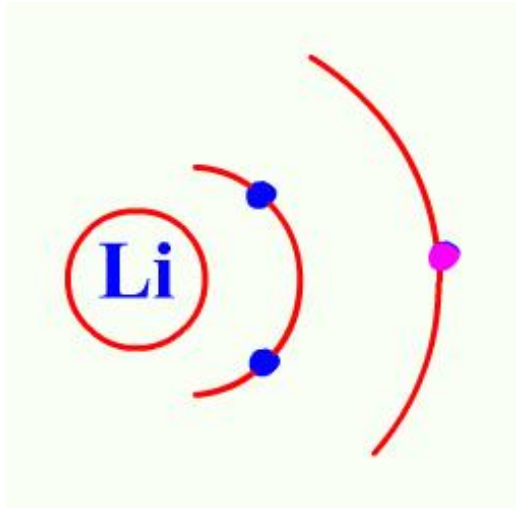
## 对鲍林能级图的重要说明：

1. 鲍林能级图只适用于多电子原子，不适用于氢原子和类氢离子，它们不存在能级分裂和能级交错。
2. 鲍林能级图严格意义上只能叫“顺序图”，指轨道被填充的顺序。填充顺序并不总是能代表原子中电子的实际能级！

问题：Sc 及其以后的原子中4s能级高于3d，为什么 Sc 的3个价电子按  $3d^14s^2$ ，而不按  $3d^34s^0$  或  $3d^24s^1$  排布？

# 屏蔽效应

排斥力减弱了原子核对外层电子的吸引力，相当于使核的有效电荷数减少。



$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \longrightarrow V = -\frac{Z^*e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

核外其它电子的电子云对核电荷引力的抵消作用称为屏蔽效应。

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

$Z^*$ : 为有效核电荷数  
 $\sigma$ : 为屏蔽常数



# 屏蔽效应

多电子原子中，电子除了原子核的吸引外，收到了其他电子干扰，弱化了核的相互作用

$$E_i = -\frac{Z^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV}$$

不考虑干扰，能量和类氢原子一样

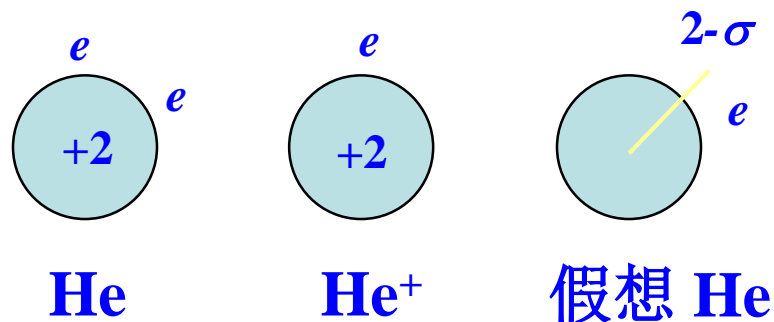
考虑干扰、公式修正：

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

其他电子像一个“罩子”屏蔽

$$E_i = -\frac{(Z - \sigma)^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV} = -\frac{(Z^*)^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV}$$

实验表明，从中性的 He 原子中移走一个电子需要的能量( $3.939 \times 10^{-18} \text{ J}$ )比从  $\text{He}^+$  ( $8.716 \times 10^{-18} \text{ J}$ ) 离子中移走一个电子所需的能量小很多。



多电子原子中每个电子的轨道能量为：

$$E = -\frac{13.6 \times (Z^*)^2}{n^2} = -\frac{13.6 \times (Z - \sigma)^2}{n^2} \text{ eV}$$

## 影响 $\sigma$ 的大小的因素

- $\sigma$  与产生屏蔽作用的电子的数目以及这些电子所处原子轨道的大小、形状有关，与该电子离核的远近和运动状态有关。
- 内层电子对外层电子的屏蔽作用较大，同层电子的屏蔽作用较小，外层电子对内层电子可近似看作不产生屏蔽作用。

# 斯莱特Slater 规则与屏蔽常数 $\sigma$ 的计算

Slater 规则:

(1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d), (4f), (5s, 5p) ...

- 小组右侧任何小组内的电子对该组电子的屏蔽作用忽略不计,  $\sigma = 0$ 。
- 各小组之中的每一个电子屏蔽同组价电子的程度为  $\sigma = 0.35$  (如同在1s 层则  $\sigma$  为 0.30)。
- 相邻两组中, 内组对外组s和p电子的屏蔽常数 $\sigma = 0.85$ , 对d和f电子的屏蔽常数 $\sigma = 1.00$ 。
- 再向内各组对外组s, p, d, f各电子的屏蔽常数 $\sigma = 1.00$ 。

# 斯莱特Slater 规则计算钠原子中电子在不同轨道的能量:

价电子	$Z-\sigma=Z^*$	$E=-13.6\text{eV}\times\frac{(Z^*)^2}{n^2}$
1s 电子	$11-(1\times0.30)=10.7$	$-\frac{13.6\text{ eV}\times(10.7)^2}{1^2}=-1557\text{ eV}$
2s 或 2p 电子	$11-[(7\times0.35)+(2\times0.85)]=6.85$	$-\frac{13.6\text{ eV}\times(6.85)^2}{2^2}=-160\text{ eV}$
3s 或 3p 电子	$11-[(8\times0.85)+(2\times1.00)]=2.20$	$-\frac{13.6\text{ eV}\times(2.20)^2}{3^2}=-7.3\text{ eV}$
3d 电子**	$11-(10\times1.00)=1$	$-\frac{13.6\text{ eV}\times(1.0)^2}{3^2}=-1.5\text{ eV}$

\*\* 指 Na 原子的 3s 电子被激发到 3d 轨道上

钠原子电子结构式:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

3s或3p电子的能量计算:

$(1s)(2s,2p)(3s,3p)(3d)(4s,4p)(4d)(4f)(5s,5p)\cdots$

$11 - \{(8 * 0.85) + (2 * 1.00)\}$  1s的两个电子产生了1.00的影响

Z=11 2s和2p在一个小组, 共8个电子, 对3s产生0.85的影响

例题：

试计算Sc原子中一个3s电子和一个3d电子各自的能量。

解：  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$

$(1s)^2, (2s, 2p)^8, (3s, 3p)^8, (3d)^1, (4s, 4p)^2$

3s电子的 $\sigma$ :  $7 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2 \times 1.00 = 11.25$

3d电子的 $\sigma$ :  $8 \times 1.00 + 10 \times 1.00 = 18.00$

$$E = -\frac{13.6 \times (Z - \sigma)^2}{n^2} \text{ eV}$$

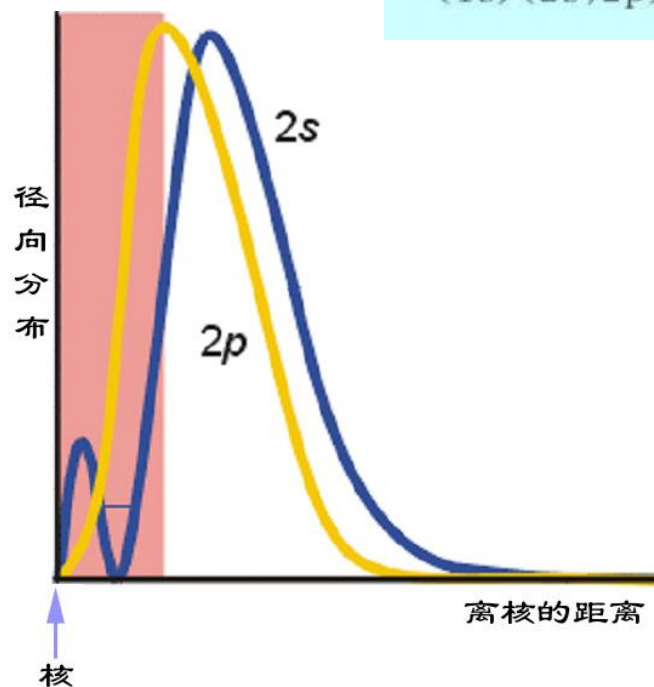
$$E_{3s} = -143.7 \text{ eV} \quad E_{3d} = -13.6 \text{ eV}$$

---

# 同一层价电子受到的屏蔽作用相同吗？

	B	C	N	O	F
Z	5	6	7	8	9
$Z^* (2s)$	2.58	3.22	3.85	4.49	5.13
$Z^* (2p)$	2.42	3.14	3.83	4.45	5.10

(1s)(2s,2p)(3s,3p)(3d)(4s,4p)(4d)(4f)(5s,5p)...



2s电子云径向分布曲线除主峰外，还有一个距核更近的小峰。这暗示，部分电子云钻至离核更近的空间，从而部分回避了其它电子的屏蔽。