

第5章 原子结构与元素周期性

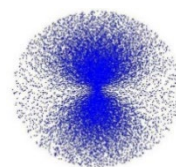
一 电子运动的描述

1. 波函数

波函数 $\psi(x, y, z)$ 量子力学中，描述粒子运动状态的数学函数

- 运动状态相关的观测值（位置、动量等）都通过对波函数进行数学运算得到
- 粒子在空间各点有概率地出现，其概率密度函数为 $|\psi|^2$ ，通过电子云来表现

电子云 以小黑点的疏密来表示概率密度大小所得的图象



2. 薛定谔方程

- 微观粒子的波函数应该满足薛定谔方程

薛定谔方程

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

m — 粒子质量 ψ — 波函数 E — 体系总能量 V — 粒子势能 h — 普朗克常数

- 偏微分方程，有多个解，但只有一部分解是能够描述微观状态的波函数

二 单电子原子的结构

0. 方程求解（省略，只需记住以下两点）

- ① 求解过程中进行了坐标系变换（直角坐标系 \rightarrow 球坐标系，如果不了解详见《微积分II》）
最后得到的波函数解 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 可以写成变量分离的形式 $R(r)Y(\theta, \varphi)$
- ② 微分方程存在无穷多个解，但不是所有的解都能够作为波函数。求解过程中有三个常数 n, l, m 需要取特定值，才能解出合理的唯一波函数（实际上解仍有无穷多个，但它们都代表同一个波函数）
 \therefore 一组 n, l, m 就能确定一个波函数 ψ 及其能量 E ，从而反映电子的状态

1. 量子数（4个量子数就描述原子中每个电子的运动状态）

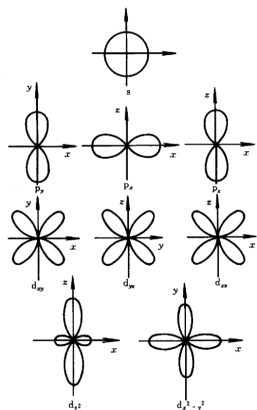
名称	符号	取值限制	对波函数的影响	备注
主量子数	n	1, 2, 3, ...	最大概率区域离核远近	n 相同的电子构成一个电子层
角量子数	l	0, 1, 2, ..., $n-1$	电子云形状	n, l 相同的电子构成一个亚层
磁量子数	m	0, $\pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$	电子云空间取向	n, l, m 确定了一个原子轨道
自旋量子数	s_i	$\pm 1/2$	电子自身运动状态	一个轨道容纳两个自旋相反的电子

- 一个亚层的轨道数 $2l+1$ ，电子数 $2(2l+1)$ ；一个电子层的轨道数 n^2 ，电子数 $2n^2$
- 主量子数用数字表示，角量子数用“s, p, d, f, ...”表示

l	0	1	2	3
符号	s	p	d	f

2. 波函数的图象

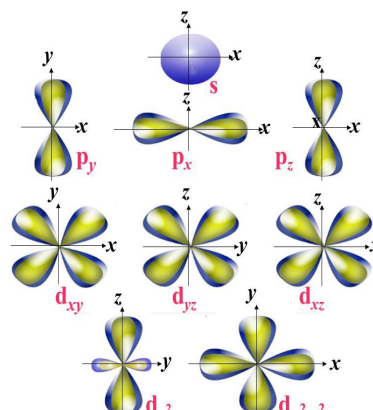
① 原子轨道角度分布 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$



👉 曲线/面上一点到原点距离 $|Y|$
角度为 θ, φ

👉 图形中标记“+”“-”表示 Y 的正负

② 电子云角度分布 $|Y|^2$



👉 曲线/面上一点到原点距离 $|Y|^2$
角度为 θ, φ

👉 相比原子轨道角度分布，电子云角度分布更瘦，并且不分正负

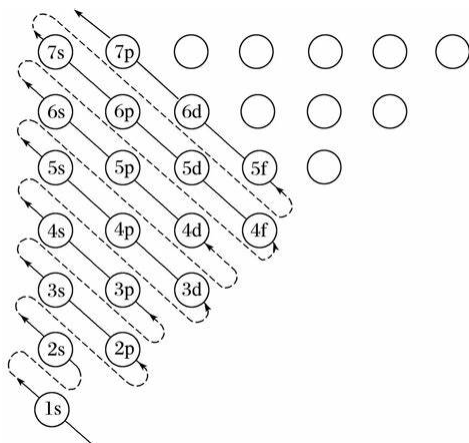
三 多电子原子的结构

- 由于电子间存在相互作用，多电子薛定谔方程无法精确求解
- 近似求解：原子轨道仍然相同，但能量发生变化，不仅取决于 n ，还取决于 l
- 电子按照三条规则排布在这些轨道上

1. 基态原子中电子分布原理

① 能量最低原理 电子优先占据能量较低的轨道

- 同一电子层中各个能级都不同，同一亚层的能级都相同
- 大部分元素的原子轨道能级顺序遵循**鲍林能级图**，但不同元素的同一原子轨道能级绝对值并不相同



👉 鲍林能级图

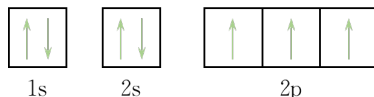
- 只反映同一原子的不同轨道能级的相对高低

② 泡利不相容原理 同一原子轨道的两个电子自旋方向相反

③ 洪特规则 电子在同一亚层中排布时，优先占据空轨道，并保持相同的自旋方向

亚层被半充满或全充满时最稳定 (→ Cr、Cu 等原子排布式书写)

- 用图表示排布：以 \square \bigcirc 或 $___$ 表示原子轨道，用 \uparrow \downarrow 表示电子及其自旋方向

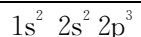


例 N 原子 (7 电子)

2. 原子核外电子排布式书写

- 用“1s”“2p”这样的 n, l 来表示亚层，右上角标出电子个数，也就是不再区分亚层轨道

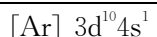
如 N 原子



亚层的书写顺序按照 n 和 l 的顺序，而非能级顺序

- 大多电子排布的前面一部分是某稀有气体的电子排布，因此可以简化为 [稀有气体] + 后续电子排布

如 Cu 原子



原子实 \uparrow \uparrow 外层电子构型

3. 基态原子的价层电子构型

价电子	原子发生化学反应时易参与形成化学键的电子
-----	----------------------

价层	价电子所在的亚层
----	----------

价层电子构型	价层电子分布式，能反应该元素原子电子层结构
--------	-----------------------

- 价层中的电子并非一定全是价电子，如 Ag 的价层电子构型为 $4d^{10} 5s^1$ ，而其氧化数只有 +1、+2、+3

4. 简单基态阳离子的电子分布

- 形成阳离子时，电子失去顺序为 $np \rightarrow ns \rightarrow (n-1)d \rightarrow (n-2)f$ 如 $\text{Fe}^{2+} [\text{Ar}] 3d^6 4s^0$

四 元素周期表

1. 周期

基态原子填有电子能级中的最大主量子数为元素所处周期数，前三周期为短周期，后四周期为长周期

2. 分区

名称	备注	价电子构型
s 区	最后一个电子填充在 s 轨道	$ns^{1\sim 2}$
p 区	最后一个电子填充在 p 轨道	$ns^2 np^{1\sim 6}$
d 区	最后一个电子填充在次外层 d 轨道	$(n-1) d^{1\sim 9} ns^{1\sim 2}$
ds 区	次外层 d 轨道全满	$(n-1) d^{10} ns^{1\sim 2}$
f 区	最后一个电子填充在 f 轨道	略

3. 族

名称	简介	符号	族数判断
主族	s 区和 p 区元素	I A ~ VII A	价电子总数即为族数
副族	d 区、ds 区、f 区元素	I B ~ VII B、VIII (有 3 列)	d 区、f 区元素价电子总数为族数 ds 区最外层 s 电子数为族数
零族	稀有气体	$(n-1) d^{1\sim 9} ns^{1\sim 2}$	——

- 从左到右：I A \rightarrow II A \rightarrow III B ~ VII B \rightarrow VIII \rightarrow III B ~ VII A \rightarrow 0

五 元素周期律

1. 相关性质一览

① 原子半径

共价半径	两个相同原子形成共价键时，其核间距离的一半
金属半径	金属单质晶体中，两个相邻金属原子核间距离的一半
范德华半径	分子晶体中，两个相邻分子核间距离的一半

② 电离能

第一电离能 I_1	基态的中性气态原子失去一个电子形成气态阳离子所需的能量
第二电离能 I_2	氧化数为+1的气态阳离子失去一个电子形成氧化数为+2的气态阳离子所需的能量

- 电离能越小，原子越易失去电子；电离能越大，原子越难失去电子

③ 电子亲合能

第一电子亲合能 E_{A1}	基态气态原子得到一个电子形成气态阴离子所放出的能量
第二电子亲合能 E_{A2}	氧化数-1的气态阴离子得一个电子形成氧化数-2的气态阴离子放出的能量

- 电子亲合能代数值越小，原子越易得到电子

④ 电负性

电负性 χ	元素在分子中吸引成键电子的能力
------------	-----------------

- 电负性越大，元素原子吸引电子能力越强 → 元素原子越易得到电子，越难失去电子

⑤ 金属性与非金属性

金属性	在化学反应中失去电子，变为低正氧化数阳离子的特性
非金属性	在化学反应中得到电子，变为阴离子的特性

- 金属性通过电离能判断，非金属性通过电子亲合能判断，两者均可通过电负性判断

2. 变化规律

名称	周期规律（从左往右）	族规律（从上到下）
原子半径	主族：↓ 副族：略↓ 镧系：↓（镧系收缩）	主族：↑ 副族：略↑
电离能	主族：↑ 副族：—	主族：↓ 副族：略↑
电负性	↑	主族：↓ III~VB：↓ VI~IIB：↑
金属性	↓	主族：↑ III~VB：↑ VI~IIB：↓
非金属性	↑	主族：↓