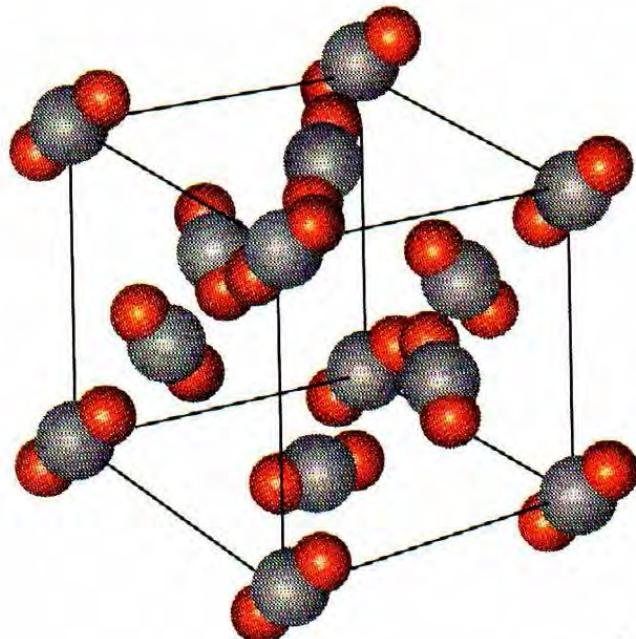
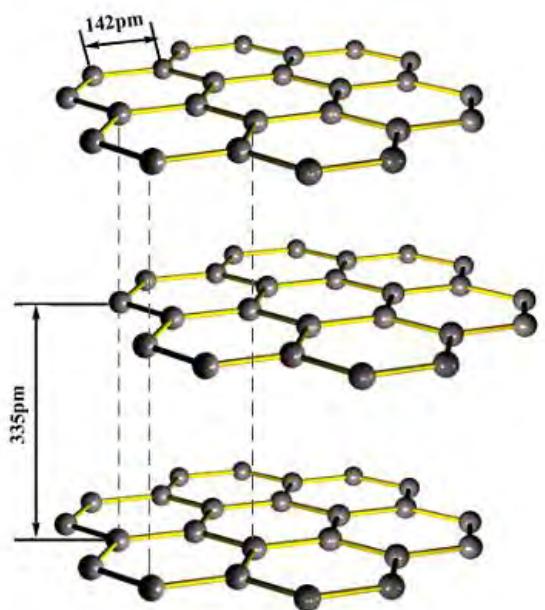
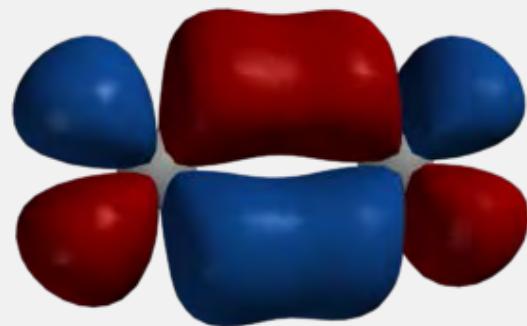
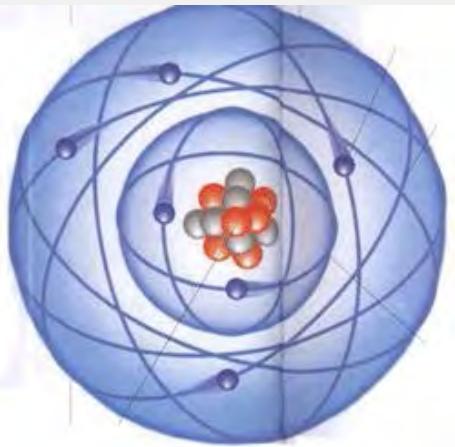


第2章 物质结构基础

原子结构

分子结构

晶体结构





内容提要

- 1) 物质的状态；
- 2) 原子结构和元素周期表；
- 3) 原子核外电子运动的特征；
- 4) 原子核外电子分布的一般规律；
- 5) 共价键的价键理论，键长、键角和键能的概念,分子偶极矩，以及杂化轨道理论；
- 6) 化学键、分子间力（以及氢键）的本质和特性，晶体结构；
- 7) 元素化学。

知识点

- 1) 物质的状态；
- 2) 波粒二象性, 测不准原理, 波函数, 电子云；
- 3) 量子数的意义和匹配关系；
- 4) 核外电子排布原则及元素周期系；
- 5) 离子键, 共价键, 金属键, 氢键, 范德华力；
- 6) 杂化轨道及分子轨道；
- 7) 离子晶体, 分子晶体, 原子晶体, 金属晶体的特征；



2.0. 概述

- 世界上种类繁多、琳琅满目的物质，呈现出不同的性质，为什么？因为微观结构的差异，**结构决定性质！**
- 为深入了解物质的组成、掌握结构和性质变化规律、驾驭化学反应，必须研究物质微观结构。
- 化学是研究物质的组成、结构、性质及化学变化的规律的科学。



2.1. 物质的状态

2.1.1. 气体

1) 理想气体与真实气体

例如：实际气体与理想气体更接近的条件是(?)。

- A. 高温高压;
- B. 低温高压;
- C. 高温低压;
- D. 低温低压。

2) 理想气体状态方程

描述理想气体存在的量之间的关系的方程式：

$$pV=nRT$$

p (Pascales, Pa)—pressure; V (meter cube, m³)—volume;

n (moles)---the number of moles;

R (mole gas constant)--- 8.314 Pa·m³·mol⁻¹·K⁻¹;

T (Kelvin)---temperature。

2.1. 1. 气体

3) 理想气体方程的其它形式

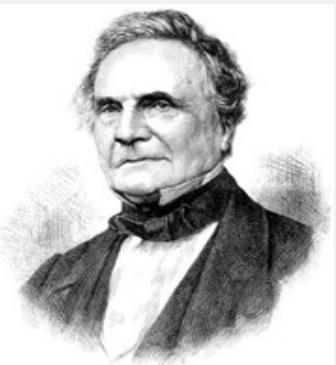
A .at constant n and T (**Boyle's law**): $p_1V_1=p_2V_2$

B. at constant n and p (**Charle's-Gay Lussac's law**): $V_1/T_1=V_2/T_2$

C .at constant p and T (**Avogadro's law**): $V_1/n_1=V_2/n_2$



Boyle



Charle's



Gay Lussac



Avogadro

状态方程的其它形式 : $pV=(m/M)RT$, $pM=\rho RT$



2.1.1. 气体

例: 实验测得310 ℃, 1101kPa下单质气态磷密度2.64g·dm⁻³, 磷的分子式是什么?

解: $pM = \rho RT$ $M = \rho RT/p = 127.1g \cdot mol^{-1}$,

则磷分子中的原子数=127/31=4,

气态磷的分子式为 P_4 。



Dalton

4) Dalton 分压定律

$$n = n_1 + n_2 + \dots, \quad T = T_1 = T_2 = \dots, \quad V = V_1 = V_2 = \dots, \quad p = p_1 + p_2 + \dots$$

5) Dalton'分体积定律

$$n = n_1 + n_2 + \dots, \quad T_1 = T_2 = \dots = T, \quad p_1 = p_2 = \dots = p, \quad V = V_1 + V_2 + \dots$$

$$p_i = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} p_{\text{总}} = x_i p_{\text{总}}$$

$$V_i = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} V_{\text{总}} = x_i V_{\text{总}}$$



2.1. 1. 气体

理想气体状态方程仅适用于压力不太高、温度不太低的实际气体。考虑到分子间的相互作用力以及分子自身的体积，实际气体在低温高压下与理想气体行为之间有较大偏差。

例如，理想气体不可液化，而真实气体是可以液化的；

6) 真实气体的状体方程

$$V_{real} > V_{ideal}, \quad p_{real} < p_{ideal}$$

$$\left[p + \frac{a}{(V/n^2)} \right] (V - nb) = nRT$$

a、b：范德华（van der Waals）常数，用于校正分子间力和气体分子的体积。



2.1. 2. 液体

液体的特征：

- 固定的体积和可变的形状；
- 基本不可压缩，膨胀系数小；
- 流动性，掺混性，毛细现象；
- 液体表面具有表面张力；

液体的重要参数

- ◆ 饱和蒸气与饱和蒸气压； 沸点；
- ◆ 临界温度 (T_c)； 临界压力 (p_c)；
- ◆ 临界体积 (V_c)；

2.1.3. 固体

固体有一定的几何外形，晶态固体（晶体）具有一定的熔点。自然界中大多数固体物质为晶体。





2.1. 4. 物质的其它聚集状态

2.1.4. 等离子体

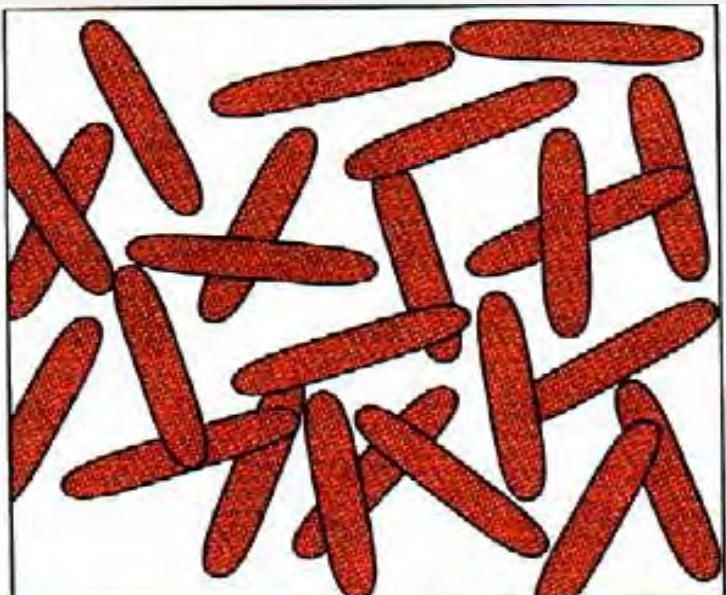
气体物质在高温、电磁场、放电、高能磁场、热核反应等作用下，气态原子部分电离成离子和自由电子，形成的净电荷数为零、由自由电子、原子和离子组成的、密度小、能导电的聚集体。由于等离子体富集了离子、电子激发态的原子、分子和自由基，具有较高的化学活性，利于发生高能量、高密度的化学反应。

2.1.5. 中子态

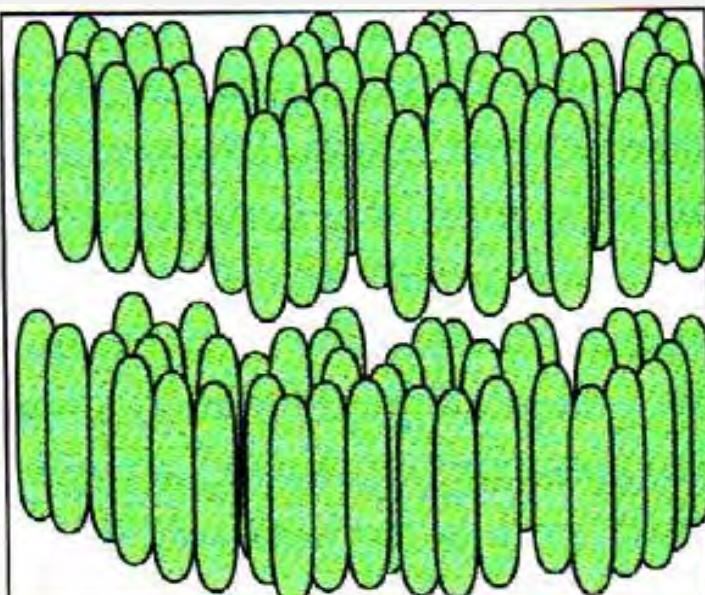
金属态物质在高压或超高压下，核外电子被压缩进入原子核，电子与质子结合成中子，形成中子态。密度极大。宇宙中的“中子星”就是密度极大的星体，其密度为 $10\text{亿吨}/\text{cm}^3$ 。

2.1.6. 液晶

- 某些物质在由各向异性的晶态熔化转变为各向同性的液体过程中经历的一个中间态。此时物质虽然获得了液态的流动性，但在材料内部仍然保留有分子排列的一维或二维有序，在物理性质上表现出各向异性。这种兼有晶体和液体部分性质的状态称为液晶态。液晶具有特殊的电、磁、光特性。



普通液体



液晶 (II)



2.2 原子结构和元素周期律

为什么要研究原子的结构？世界上种类繁多、琳琅满目的物质，都是由为数不多的基本元素组成的。

A) 通常讲，物质由分子组成，分子由原子组成。所以，研究物质的性质以及物质之间的化学变化(化学反应)就必须从研究原子本身的结构开始。

B) 在物质的化学变化过程(化学反应)中。原子核并不发生改变(核反应除外)，只是核外电子运动状态发生了变化。所以研究原子的结构应主要研究其核外电子的运动。

2.2 原子结构和元素周期律

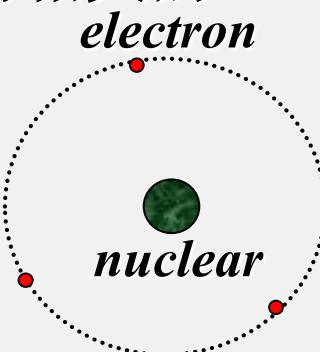
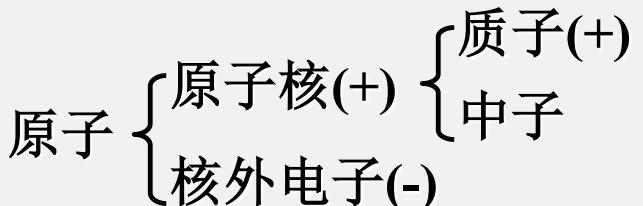
物质运动状态

宏观物体的运动特征：可描绘出它们的运动轨迹，可以确定它们某一时刻的位置和速度。



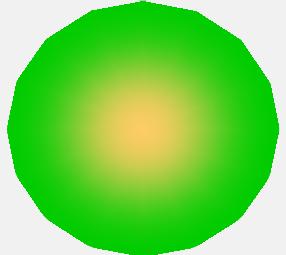
微观粒子的运动特征：经历了从经典到现代的不断认识的过程。认识水平与当时理论科学的发展程度是密切相关的。

原子核及核外电子的模型

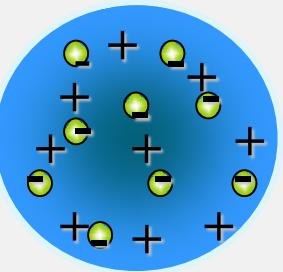


核电荷数=质子数=核外电子数，原子直径： 10^{-10} m 数量级。

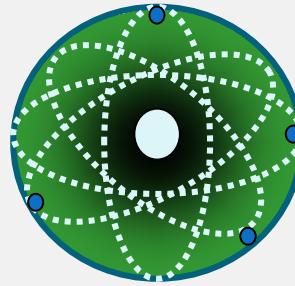
2.2.1. 原子的基本结构



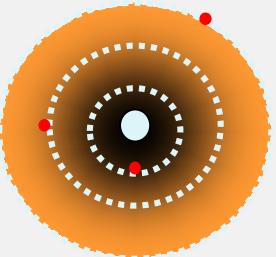
John Dalton's
原子模型 (1808)



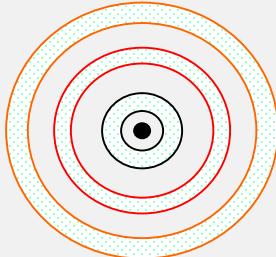
J.J. Thomson's
原子模型 (1898)



E.Rutherford's
原子模型 (1911)



Bohr's 原子模型 (1923)



原子波动力学模型(1926)

Evolution of the model of the atom

原子结构理论的发展



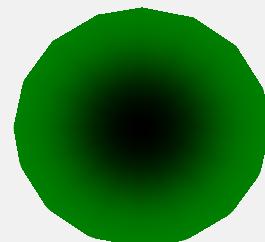
2.2.1. 原子的基本结构

1) J. Dalton的原子学说

1808年，英国中学教师道尔顿明确地提出了他的原子论，理论要点是：每一种化学元素有一种原子；同种原子质量相同，不同种原子质量不同；原子不可再分；一种原子不会转变为另一种原子；化学反应只是改变了原子的结合方式。使反应前的物质变成反应后的物质。道尔顿认为原子是一个实心球体，不可再分。



John Dalton



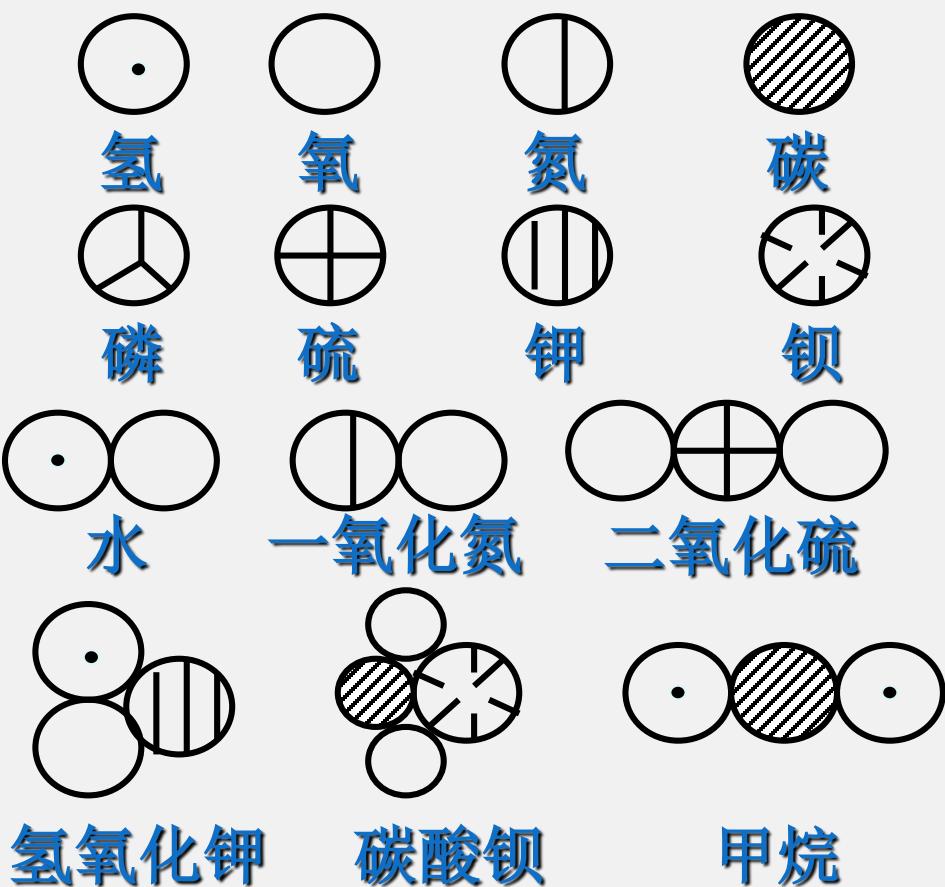
John Dalton's 原子模型 (1808)



2.2.1. 原子的基本结构

道尔顿用来表示原子的符号，是最早的元素符号。图中他给出的许多分子组成是错误的。这给人以历史的教训——要揭示科学的真理不能光凭想象，客观世界的复杂性不会因为人类或某个人主观意念的简单化而改变。

尽管如此，道尔顿原子论极大地推动了化学的发展。





2.2.1. 原子的基本结构

2) 原子结构的近代模型

A) J. J. Thomson原子“浸入模型”

- 原子是由带正电荷的球体及沉浸在这个正电荷球体里的电子所组成；
- 电子均匀分布在原子内，能自由地运动，并受到一个指向原子中心的电力作用。

B) 卢瑟福的原子核模型

- 每个原子中心有一个带正电荷的体积很小的原子核，核外为电子所环绕；
- 原子核所带的正电荷等于核外电子所带的负电荷数，整个原子呈电中性；
- 原子的质量几乎全部集中在原子核上。



2.2.1. 原子的基本结构

2) J.J.Thomson原子“浸入模型”



伦琴



居里夫妇

1897年汤姆逊证明了阴极射线是一种带负电的微粒。表明任何物质的原子都可放出带负电荷的电子。由于整个原子是电中性的，因此，原子内部一定带等量电荷的正电微粒。那么，这些电荷是如何分布的？

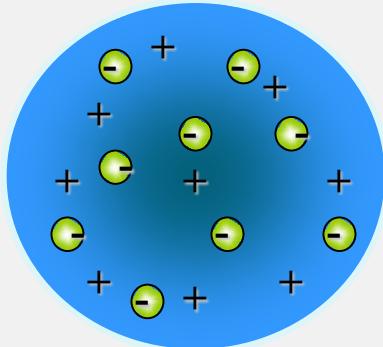


2.2.1. 原子的基本结构

2) J.J.Thomson原子“浸入模型”



J.J.Thomson



J.J.Thomson's 原子模型 (1898)

1898年，威廉·汤姆逊认为原子是由带正电荷的球体及沉浸在这个正电荷球体里的电子所组成。电子均匀分布在原子内，能自由地运动，并受到一个指向原子中心的电力作用。1904年，在W.汤姆逊模型的基础上，J.J.汤姆逊认为正电球中的电子是分布在一些同心球或同心球壳上，该模型俗称为“葡萄干面包”模型。

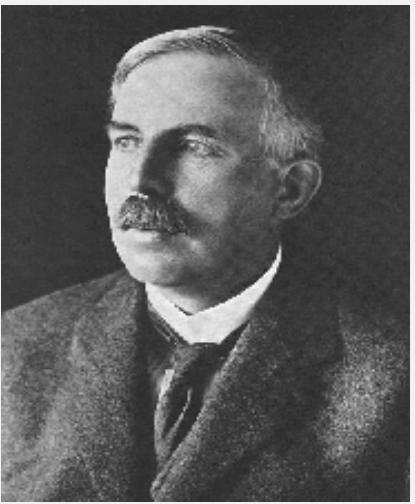


2.2.1. 原子的基本结构

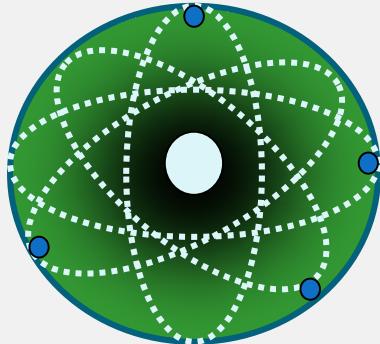
3) E.Rutherford的原子“含核模型”

J.J.Thomson 的学生、英籍新西兰物理学家卢瑟福用 α 粒子 (He^{2+}) 轰击金箔，发现粒子绝大多数不会发生偏转，极少数被折射或被反弹回来。说明了原子中存在一个几乎集中了全部原子质量、而大小仅为原子大小万分之一的带正电荷微粒，即原子核。卢瑟福的原子“含核式模型”(1911年)：每个原子中心有一个带正电荷的体积很小的原子核，核外为电子所环绕；原子核所带的正电荷等于核外电子所带的负电荷数；整个原子呈电中性，原子的质量几乎全部集中在原子核上。

2.2.1. 原子的基本结构

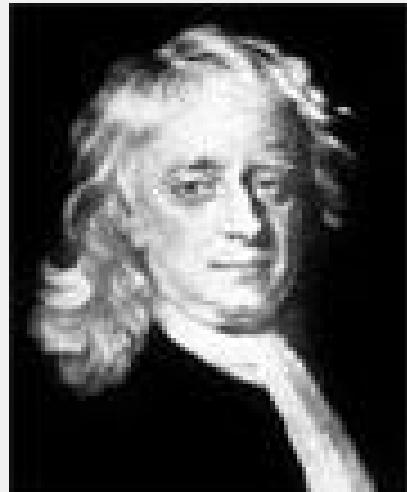


E.Rutherford



E.Rutherford's 原子模型 (1911)

到此为止，在总结前人认识的基础上，结合当时的最新发现，由卢瑟福提出的原子模型应该是很完善的。该模型建立在 *Newton* 经典力学理论基础上。根据该理论，电子在运动速度改变时，要发射电磁波，能量降低。结果是：(1)发射光谱连续；(2)原子烟灭。



Newton



2.2.1. 原子的基本结构

4) Planck量子理论

1900年，普朗克在研究黑体辐射时，提出了辐射定律，即普朗克量子论。物质只能按某常数的整数倍吸收或发射能量，因而物质得失能量具有量子化的特征，即：

$$\Delta E = nh\nu$$

h --普朗克常数，

ν --光的频率，

n --正整数。

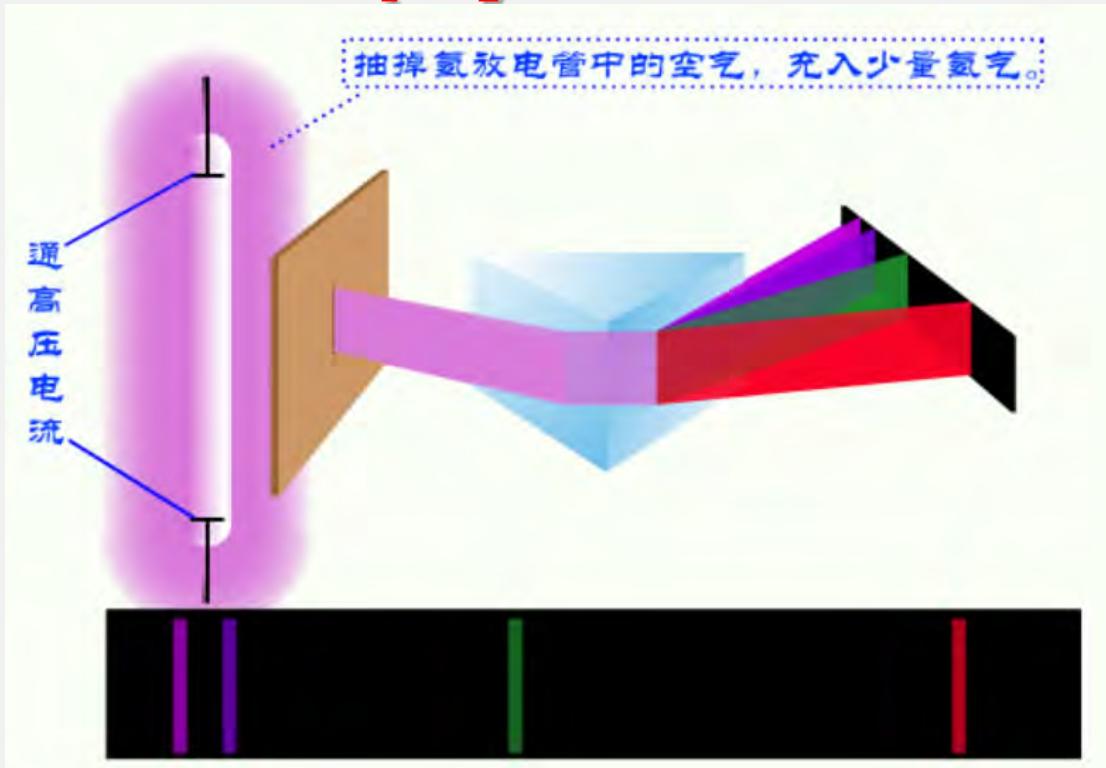


Planck

2.2.1. 原子的基本结构

5) 氢原子光谱

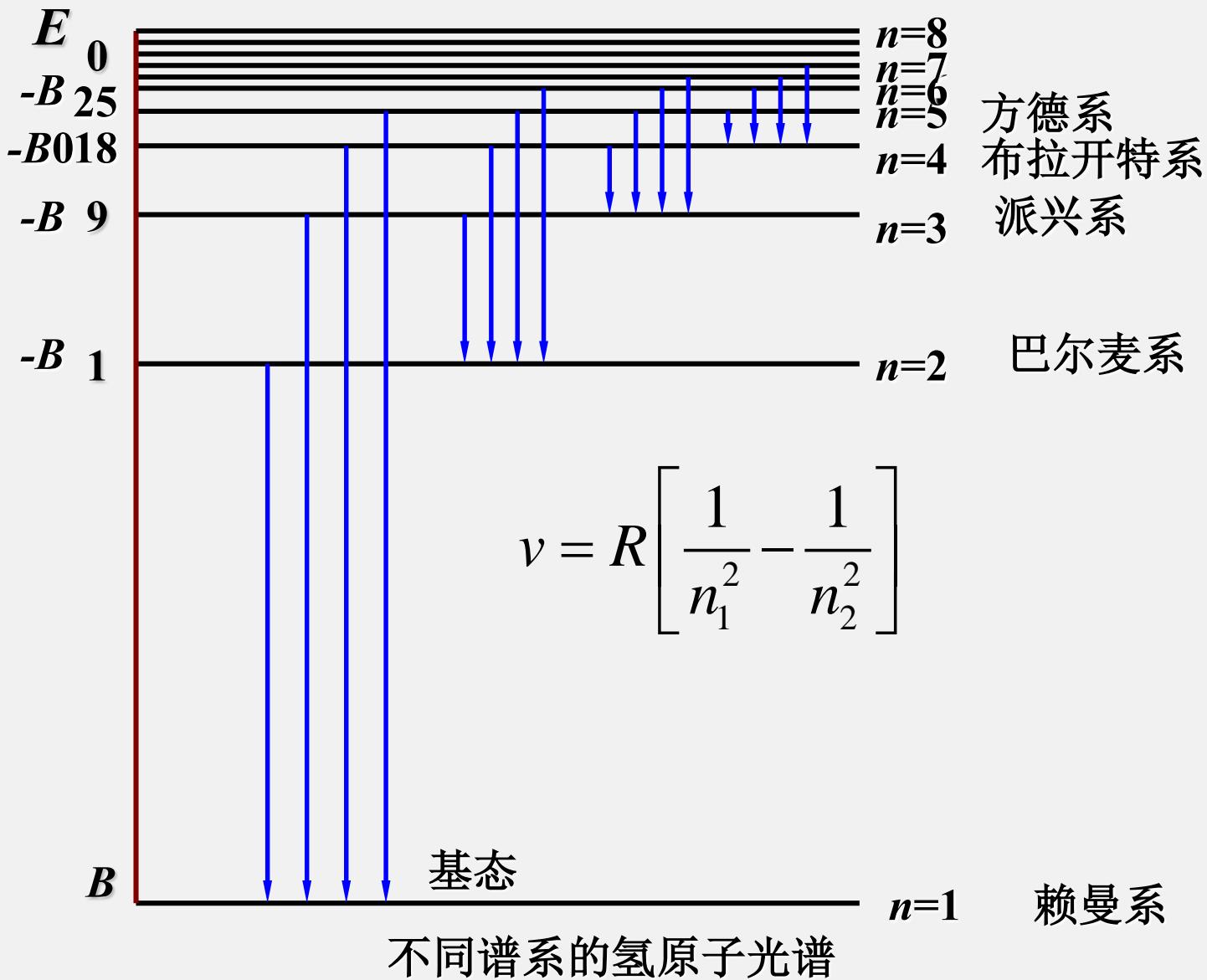
氢原子谱线（频率）的分布公式： $\nu = R \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$
 R 为Rydberg常数， n_1, n_2 为正整数

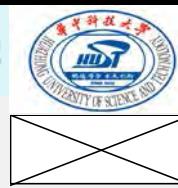


氢原子线状光谱的产生过程

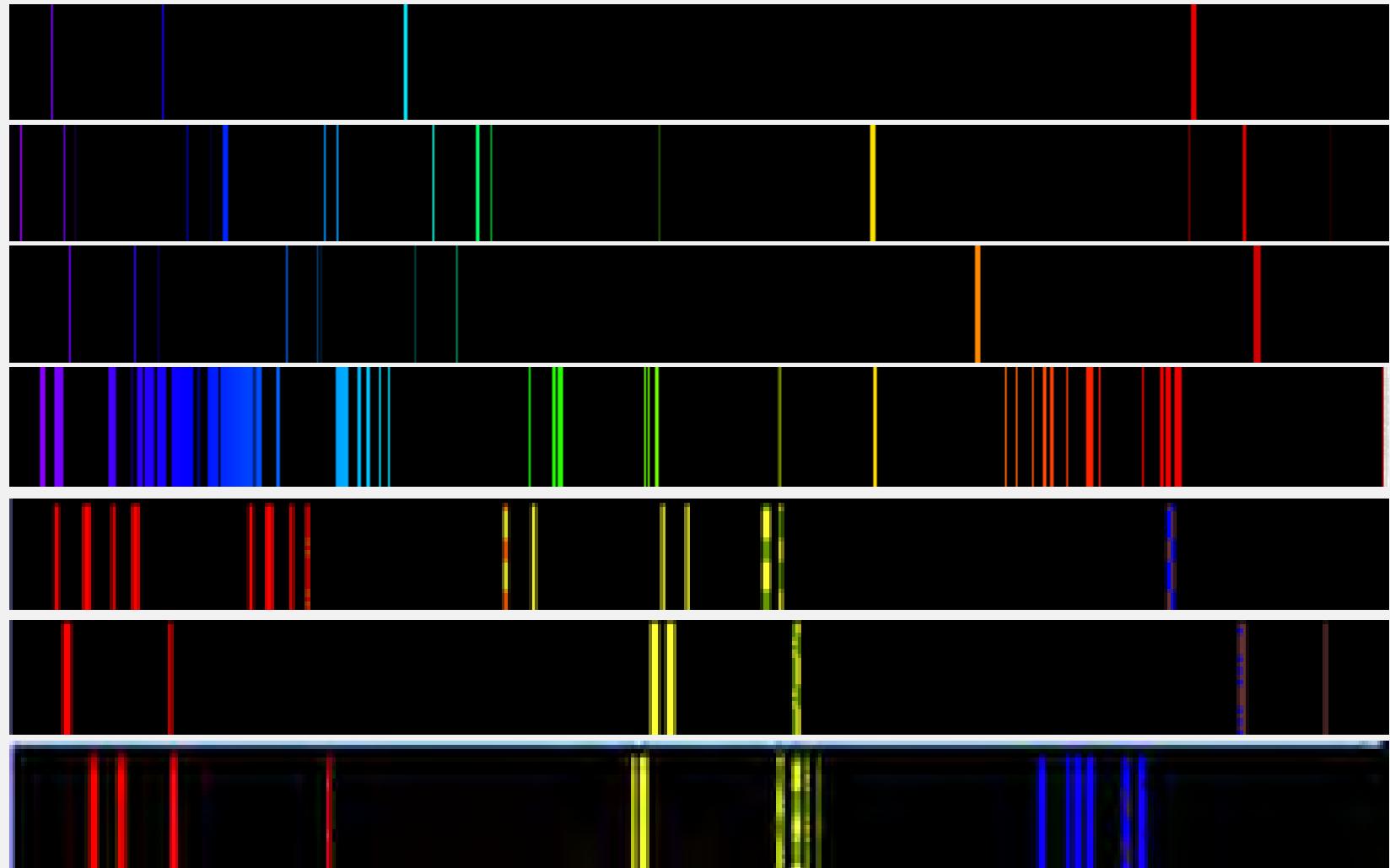


2.2.1. 原子的基本结构





2.2.1. 原子的基本结构



H、He、Li、Na、Be、Hg、Ne发射光谱（从上到下）



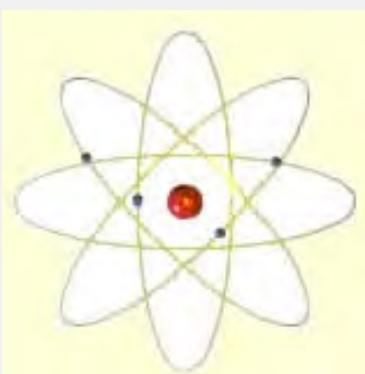
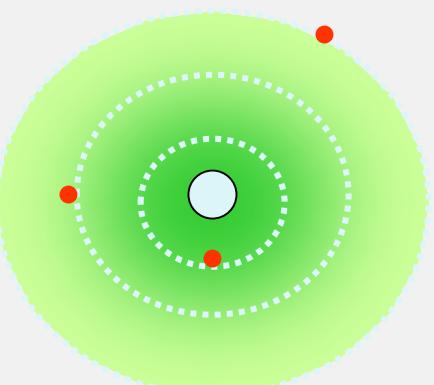
2.2.1. 原子的基本结构

2.2.1.1. 玻尔(N.Bohr)理论

1913年丹麦物理学家提出了基于量子化的原子模型，并成功地解释了氢原子结构和氢原子光谱。这就是原子结构的近代模型。

波尔理论的基本观点（假设）

- 1) 定态轨道假设：电子绕固定圆形轨道运行
- 2) 轨道能量假设：轨道能量量子化
- 3) 能量的吸收和释放假设：电子从高能级轨道跃迁到低能级轨道会以辐射方式释放能量。



Bohr's “行星式”原子模型 (1913)



2.2.1.1. 玻尔(N.Bohr)理论

Bohr理论的量子化要点

a) 核外电子运动的轨道角动量(M)量子化(而不是连续变化):

$$M = nh/2\pi \quad (n = 1, 2, 3, 4 \dots)$$

符合这种量子条件的“轨道”(Orbit)称为“稳定轨道”。

b) 在一定轨道上运动的电子的能量也是量子化的; 电子在稳定轨道运动时, 既不吸收, 也不幅射光子。电子的能量为:

$$E = -2.178 \times 10^{-18} \frac{Z}{n^2} \text{ J}$$

$n = 1, 2, 3, 4 \dots$; Z —核电荷数(质子数)

c) 原子在正常或稳定状态时, 电子尽可能处于能量最低的状态—基态(*ground state*)。对于H原子, 电子在 $n=1$ 的轨道上。



2.2.1.1. 玻尔(N.Bohr)理论

Bohr理论的量子化要点

氢原子处于能量最低—基态时，其能量为：

$$E = -2.178 \times 10^{-18} \text{ J}$$

相应的氢原子轨道半径为： $r = 52.9 \text{ pm} = a_0$ (玻尔半径)

- d) 电子在不同轨道之间跃迁(*transition*)时，会吸收或幅射光子，其能量取决于跃迁前后两轨道的能量差：

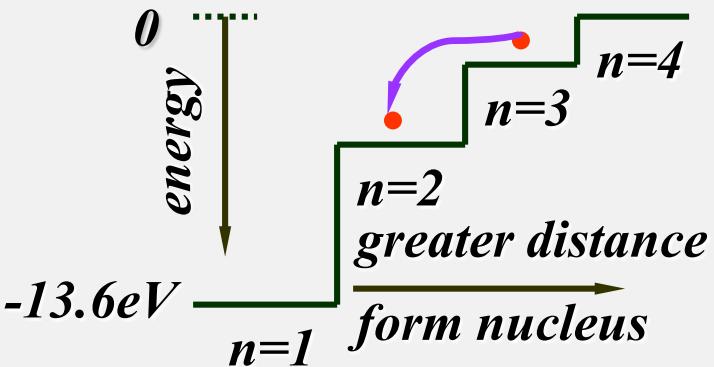
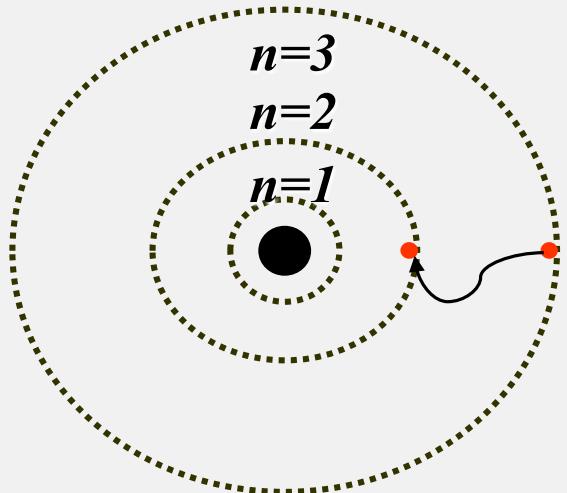
$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

空中光速 $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m. s}^{-1}$, H 原子 $Z=1$ ，则光谱频率 ν 为：

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$



2.2.1.1. 玻尔(N.Bohr)理论



玻尔理论成功地解释了氢原子结构和氢原子光谱。

玻尔理论局限性：

- a. 只限于解释氢原子或类氢离子(单电子体系)光谱，不能解释多电子原子的光谱。
- b. 人为地允许某些物理量(电子运动的轨道角动量和电子能量)“量子化”，以修正经典力学(牛顿力学)。

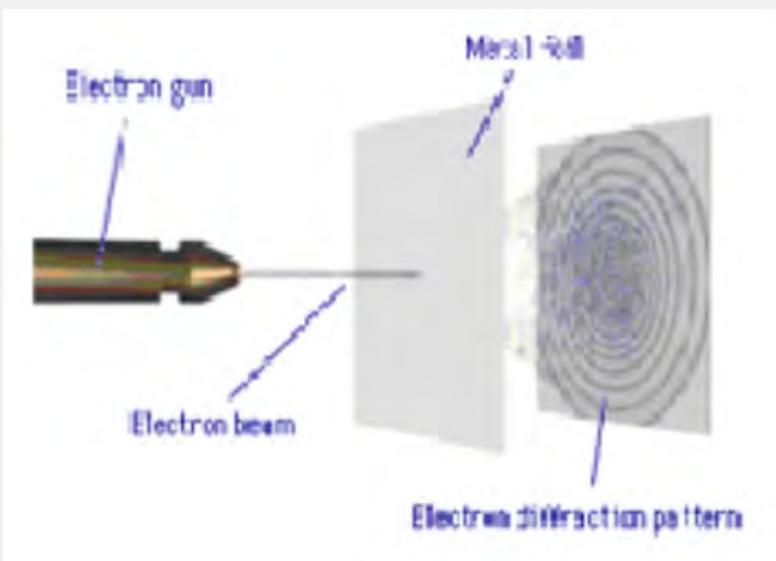
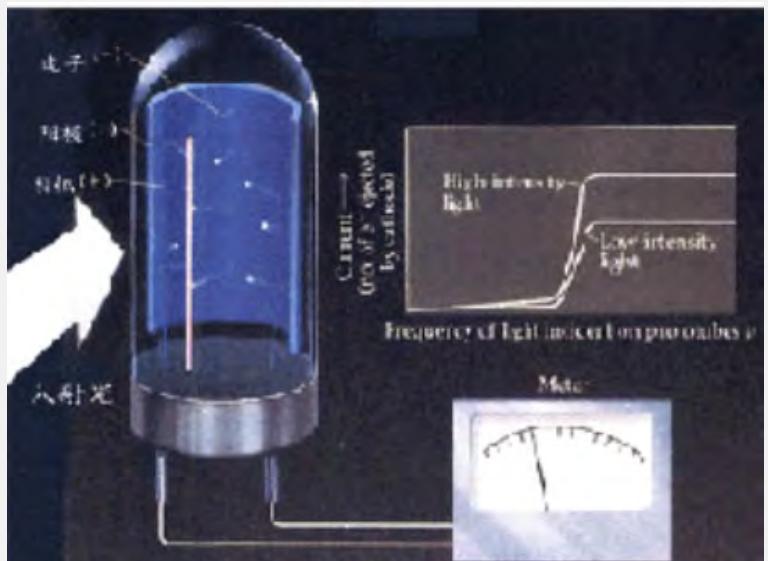


2.2.1. 原子的基本结构

2.2.1.2. 现代原子结构理论

1. 粒子性——能量
2. 波动性——衍射现象
3. 电子的波粒二象性

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$





2.2.1.2. 现代原子结构理论

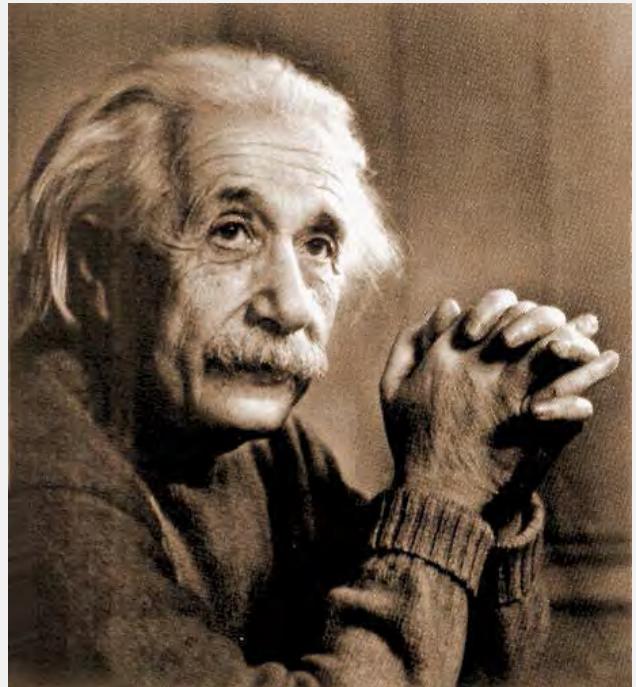
a) Einstein' 光电理论

Einstein 根据量子化概念，提出了光子学说，认为光是一种波。

光子能量： $E = h\nu$ ；

光子动量： $P = \frac{h}{\lambda}$ 。

两公式将表征波动性的物理量 (λ 和 ν) 和表征粒子性的物理量 (E 和 P) 定量地联系起来。



Einstein



2.2.1.2. 现代原子结构理论

b) 物质的波粒二象性

1924年法国物理学家德布罗意 (de Broglie) 提出了物质波的概念。物质波的波长 λ 有

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad m\text{为微粒的质量, } v\text{为其运动速度, } h\text{为普朗克常数}$$



2.2.1.2. 现代原子结构理论

De broglie提出，电子、质子、中子、原子、分子、离子等实物粒子的波长服从：

$$\lambda = h / m \cdot v$$

m ---为微粒的质量，

v ---为其运动速度，

h ---为普朗克常数。

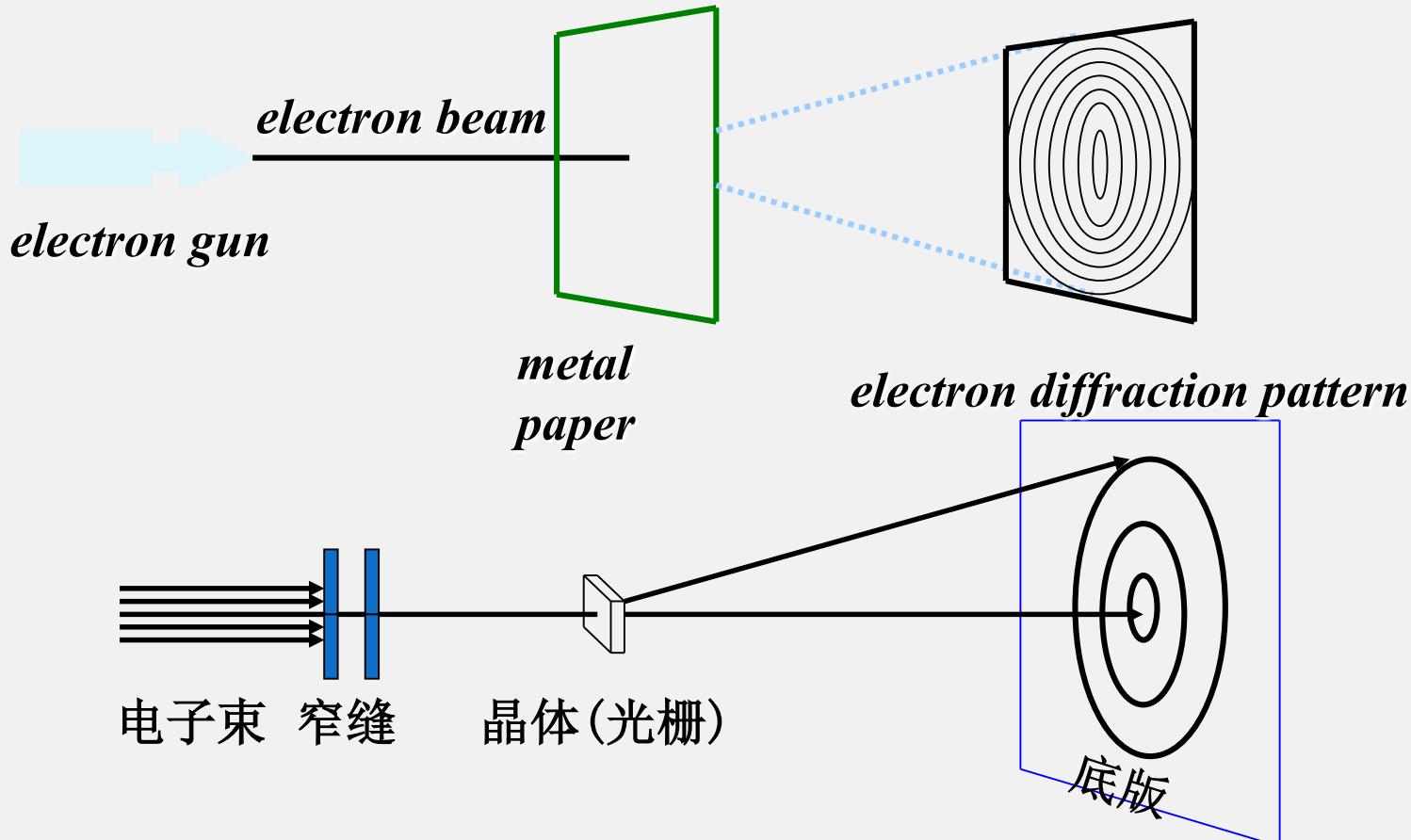


de Broglie

3年之后 (1927年)， *C.J.Davisson*(戴维逊)和*L.S.Germer*(革末)的电子衍射实验证实了电子运动的波动性--电子衍射图是电子“波”互相干涉的结果，证实了*de Broglie*的预言。

2.2.1.2. 现代原子结构理论

电子衍射实验(diffraction of electron)



粒子性---能量

波动性---衍射现象

电子的波粒二象性



2.2.1.2. 现代原子结构理论

实物颗粒的质量、速度与波长的关系

实物	质量 m/kg	速度 $v/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	波长 λ/pm
1V电压加速的电子	9.1×10^{-31}	5.9×10^5	1200
100V电压加速的电子	9.1×10^{-31}	5.9×10^6	120
1000V加速的电子	9.1×10^{-31}	1.9×10^7	37
10000V加速的电子	9.1×10^{-31}	5.9×10^7	12
He原子 (300K)	6.6×10^{-27}	1.4×10^3	72
Xe原子 (300K)	2.3×10^{-25}	2.4×10^2	12
垒球	2.0×10^{-1}	30	1.1×10^{-22}
枪弹	1.0×10^{-2}	1.0×10^3	6.6×10^{-23}



2.2.1.2. 现代原子结构理论

c) 测不准原理 (W. Heisenberg)

1927年德国物理学家海森堡提出了一个重要的定量关系式：

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

不可能同时测得电子的能量和其在空间的位置

牛顿力学研究质点运动时，由 $F=ma$ ，可求出加速度 a 。由公式： $v_1 = v_0 + at$ ， $s = v_0 t + 1/2 at^2$ ，可以同时测得某一时刻 t 时质点的位置，速度和动量。

但对于象电子这样的微观粒子，不可能同时准确地确定它们某一时刻的位置和速度，也就无法描绘出它们的运动轨迹。



Heisenberg



2.2.1.2. 现代原子结构理论

例：核外运动的电子，其质量 $m = 9.11 \times 10^{-31} kg$ ，位置的测不准量 $\Delta x = 10^{-12} m$ ，求速度的测不准量 Δv 。

解：原子半径一般以 \AA 为单位，即其数量级为 $10^{-10} m$ 。因此，表示原子内部的电子的位置，粗略地看应该有 $\Delta x = 10^{-12} m$ 。这种精确程度并不能令人满意。

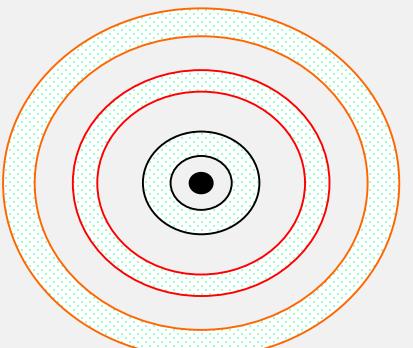
$$\Delta v \geq \frac{h}{2\pi m \Delta x} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{2 \times 3.14 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 10^{-12}} = 1.16 \times 10^8 m \cdot s^{-1}$$

速度的测不准量 Δv 经达到了光速的量级，根本无法接受，何况这还是在 Δx 并不令人满意的基础上计算出来的。



2.2.1.2. 现代原子结构理论

- 微观粒子的波粒二象性和测不准原理 使人们认识到不能用经典的牛顿力学来描述微粒，波尔理论认为电子在固定不变的圆形轨道上运动是不对的，只能采用统计方法，对微粒运动作出概率的判断，从而推出核外电子的运动规律。
- 合理的模型只能在测不准原理的限制之内，用一个代表原子性质和行为的抽象的数学方程式来描述，而不能像玻尔所描述的那种轮廓鲜明的模型。



原子的波动力学模型 (1926)

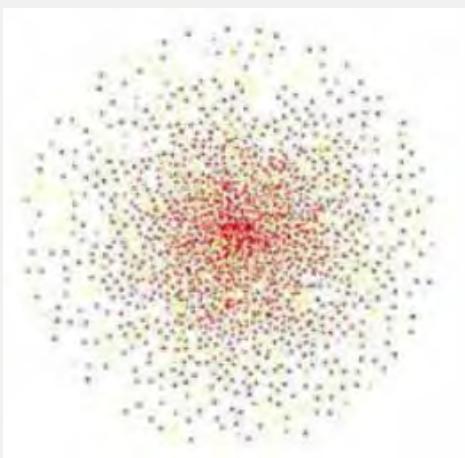
2.2.1.2. 现代原子结构理论

d) 电子云及概率密度

由于电子具有波粒二象性，类似于电磁波，因此可以用一个波函数来描述电子的运动特征。波函数是一个三维空间的函数。

一般地，我们把核外电子在某区域出现的概率称为波函数，核外电子出现的概率密度函数即为**电子云**。

$$\text{概率} = \text{概率密度} \times \text{体积}$$





2.2.1.2. 现代原子结构理论

e) 核外电子运动方程——波函数

由于电子具有波粒二象性，类似于电磁波，因此可以用一个波函数来描述电子的运动特征。波函数是一个三维空间的函数。电子是围绕着原子核的三维波。

$$\Psi_{n, l, m}(x, y, z)$$

1927年奥地利物理学家薛定谔 (E. Schrodinger) 从物质波的概念和测不准原理出发，用统计方法提出了一个量子力学的基本方程—微粒波动方程式 (薛定谔方程)。

2.2.1.2. 现代原子结构理论

Schrodinger方程

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

式中： Ψ --波函数，

E --能量，

V --势能， $V = -\frac{ze^2}{r}$

m --微粒的质量， r

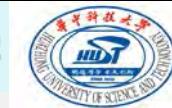
π --圆周率，

h --普朗克常数。



Schrodinger

这是一个二阶偏微分方程，其意义为：若有一位能为 V ，质量为 m 的运动微粒，必然存在一个与该微粒运动状态对应的波函数 Ψ 。在解薛定谔方程的过程中，要设法使3个自变量分离；必须作坐标变换，即： **直角坐标系→球坐标系**。



2.2.1.2. 现代原子结构理论

f) 四个量子数

薛定谔方程的解很多，若要使所求的解具有合理的物理意义，必须给予相应的边界条件加以限制。

在限定条件下，可得到相应的特定解 $\psi(n, l, m)$ (x, y, z) 和 E 。这些特定解表示原子中电子的某种运动状态及对应的能量，即量子化运动的三个参数：主量子数 n ；角量子数 l ；磁量子数 m 。

量子数——是指运动状态的一些特定不连续的数字，用以表示电子能量、原子轨道的形状、自旋方向等的正整数。

特定解——微粒在某处空间出现的概率函数（波函数），也就是电子云的形状。



2.2.1.2. 现代原子结构理论

四个量子数的含义

主量子数 n —确定电子离核远近和能级的主要参数，其值越大，则轨道离核越远，能量越高。 $n=1,2,3\dots$ 它是决定电子层数的。

角量子数 l —决定原子轨道的形状及电子运动的角动量，对于给定的主量子数 n 来说，可有 n 个不相同的角量子数 l 。其取值为 $l=0,1,\dots,(n-1)$ 。常用光谱符号 s,p,d,f 表示，例：主量子数 $n=3$ ，则 $l=0, l=1, l=2$ 。

磁量子数 m —表示原子轨道在磁场中的分裂（方向）特征。 $m=0,\pm 1,\pm 2,\dots\pm l$ 。磁量子数 m 与能量无关，只表示同类原子轨道的不同的伸展方向。

自旋量子数—表示电子绕自身轴自旋的两个方向。



2.2.1.2. 现代原子结构理论

(1) 主量子数n

n 的数值大，电子距离原子核远，则具有较高的能量。对于H原子， $n=1$ ， $E=-2.719\times10^{-18}J$ ； $n=2$ ， $E=-2.719\times10^{-18}J/4$ ；……； $n=\infty$ ， $E=0$ ，即自由电子，其能量最高，为0。

$$E = -\frac{z^2}{n^2} \times 2.719 \times 10^{-18} J$$

主量子数 n 只能取 1, 2, 3, 4 等自然数，故能量只有不连续的几种取值，即能量是量子化的。所以 n 称为量子数。

单电子体系，能量完全由 n 决定。但是多电子体系的能量，同时要受到其它量子数的影响，不完全取决于 n 。

$$E_{1s} < E_{2s} = E_{2p} < E_{3s} = E_{3p} = E_{3d} < E_{4s} = E_{4p} = E_{4d} = E_{4f} < \dots$$



2.2.1.2. 现代原子结构理论

(2) 角量子数 I

取值受主量子数 n 的限制，对于确定的主量子数 n ，角量子数 l 可以为 $0, 1, 2, 3, 4 \dots \dots (n-1)$ ，共 n 个取值。量子数： $0, 1, 2, 3, 4 \dots \dots$ ，光谱学上依次用表示： $s, p, d, f, g \dots \dots$ 。

意义：角量子数 l 决定原子轨道的形状。例如 $n = 4$ 时， l 有 4 种取值，就是说核外第四层有 4 种形状不同的原子轨道：

$l = 0$ — s 轨道——形状为球形—— $4s$ 轨道；

$l = 1$ — p 轨道——形状为哑铃形—— $4p$ 轨道；

$l = 2$ — d 轨道——形状为花瓣形—— $4d$ 轨道；

$l = 3$ — f 轨道——形状更复杂—— $4f$ 轨道。

由此可知，在第四层上，共有 4 种不同形状的轨道。同层中（即 n 相同）不同形状的轨道称为亚层，就是说核外第四层有 4 个亚层。



2.2.1.2. 现代原子结构理论

(3) 磁量子数 m

m 决定原子轨道的空间取向。取值受角量子数 l 影响，对于给定的 l , m 可取: $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \dots, \pm l$ 。若 $l = 3$, 则 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$, 共 7 个值。

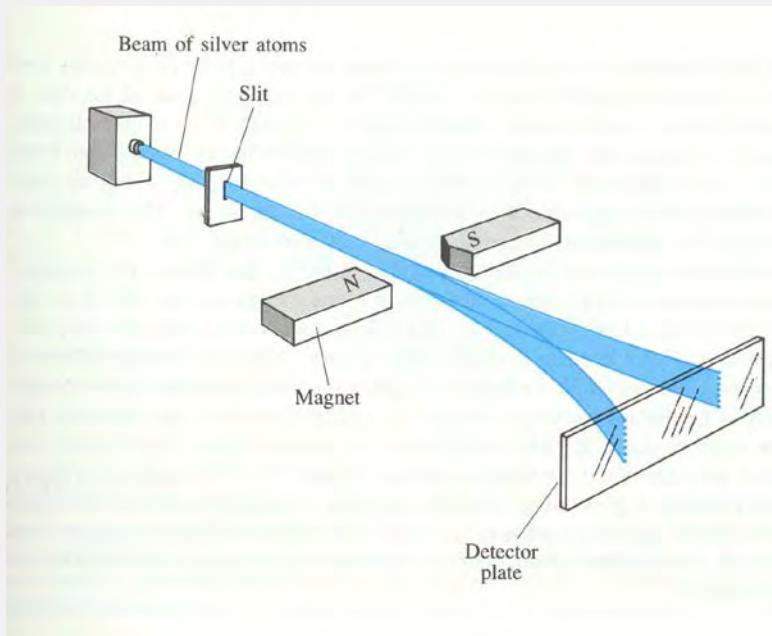
n 和 l 一定的轨道, 如 $2p$ 轨道 ($n = 2, l = 1$) 在空间有三种不同的取向。每一种 m 的取值, 对应一种空间取向。

m 的不同取值, 或者说原子轨道的不同空间取向, 一般不影响能量。3 种不同取向的 $2p$ 轨道能量相同。说这 3 个原子轨道是能量简并轨道, 或者说 $2p$ 轨道是 3 重简并的。而 $3d$ 则有 5 种不同的空间取向, $3d$ 轨道是 5 重简并的。

2.2.1.2. 现代原子结构理论

(4) 自旋量子数

表征电子两种不同的“自旋”状态，电子既有围绕原子核的旋转运动，也有自身的旋转，称为电子的自旋。 m_s 的取值只有两个， $+1/2$ 和 $-1/2$ 。电子的自旋方式只有两种，通常用“↑”和“↓”表示。



不同自旋状态的电子在磁场中发生分裂

可见：描述一个电子的运动状态，要用四个量子数： n ， l ， m ， m_s 。



2.2.1.2. 现代原子结构理论

四个量子数决定核外电子运动状态

n (The Principle Quantum Number)	1	2		3		
l (The Angular Quantum Number)	0	0	1	0	1	2
m (The Magnetic Quantum Number)	0	0	0 +1 -1	0	0 +1 -1	0 +1 -1 +2 -2
m_s (The Spin Quantum Number)	$\pm 1/2$					
Orbit Numbers n^2	1	1	3	1	3	5
Shapes Numbers $2n^2$	2	2	6	2	6	10
	2	8		18		

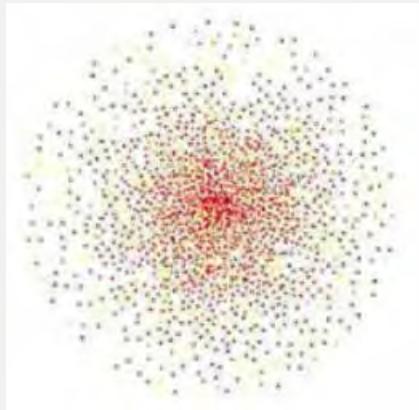
2.2.1.2. 现代原子结构理论

g) 波函数与原子轨道

The physical meaning of a wave function: 曾引起许多科学家的争论(玻-爱论战)。 Ψ 本身无意义, 但 Ψ^2 有意义(概率密度)。每一种波函数的解对应电子一种运动状态, 沿用为一个原子轨道。

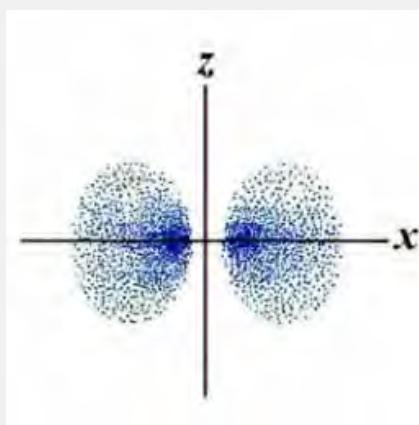
- s轨道波函数 (球形分布) :

$$Y_s = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$



- p轨道波函数 (哑铃形分布)

$$Y_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$



- f轨道波函数 (复杂形分布)



2.2.1.2. 现代原子结构理论

波函数的数学表达式

轨道	$\Psi(r, \theta, \phi)$	$R(r)$ (径向分布)	$Y(\theta, \phi)$ (角度分布)
1s	$\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$	$2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-r/a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2s	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left[2 - \frac{r}{a_0}\right] e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{8a_0^3}} \left[2 - \frac{r}{a_0}\right] e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2p _z	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left[\frac{r}{a_0}\right] e^{-r/2a_0} \cos\theta$	$\left\{ \sqrt{\frac{1}{24a_0^3}} \left[\frac{r}{a_0}\right] e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
2p _x	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left[\frac{r}{a_0}\right] e^{-r/2a_0} \sin\theta \cos\phi$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi$
2p _y	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left[\frac{r}{a_0}\right] e^{-r/2a_0} \sin\theta \sin\phi$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\phi$



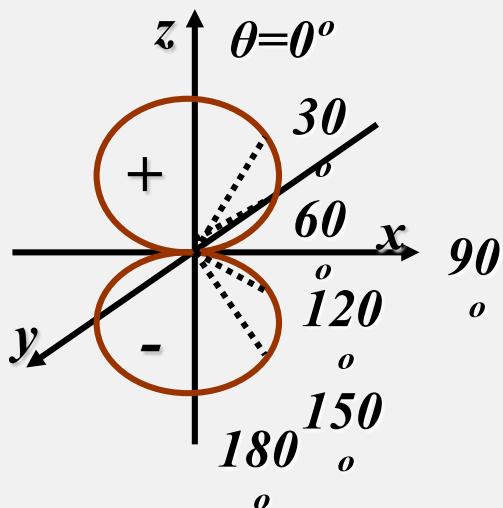
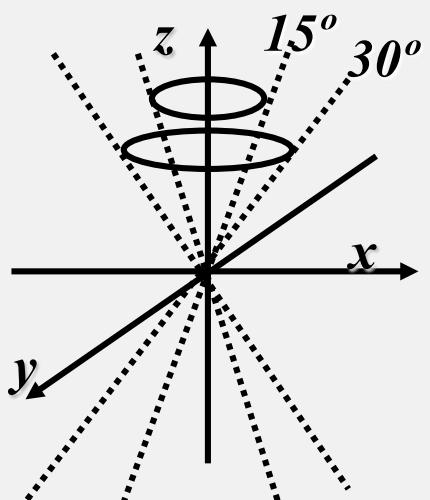
2.2.1.2. 现代原子结构理论

波函数的角度部分

$$Y_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \quad \text{令 } \sqrt{\frac{3}{4\pi}} = c$$

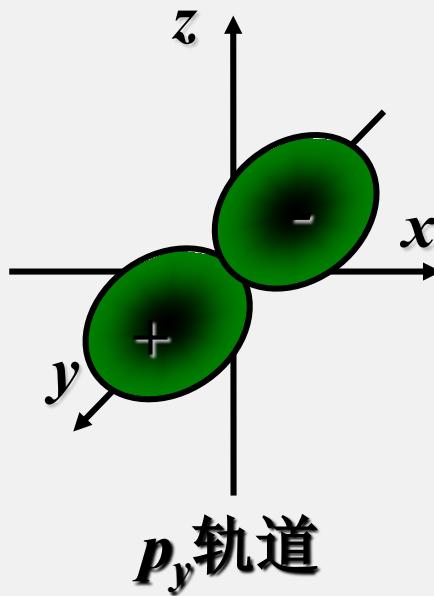
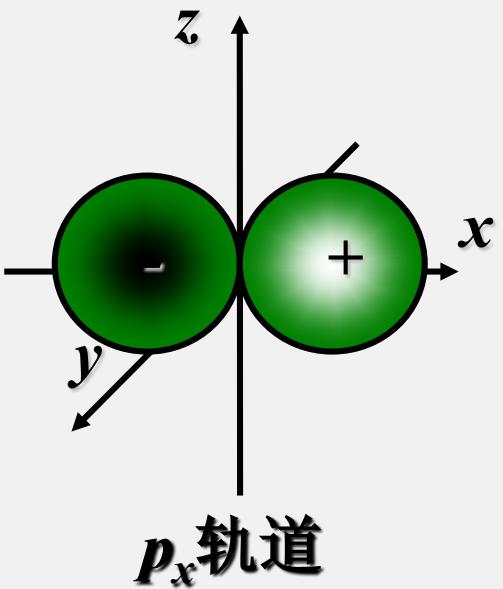
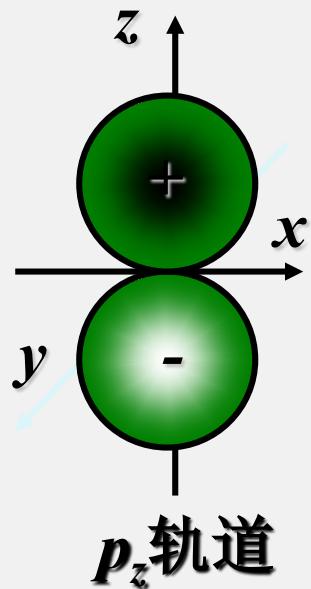
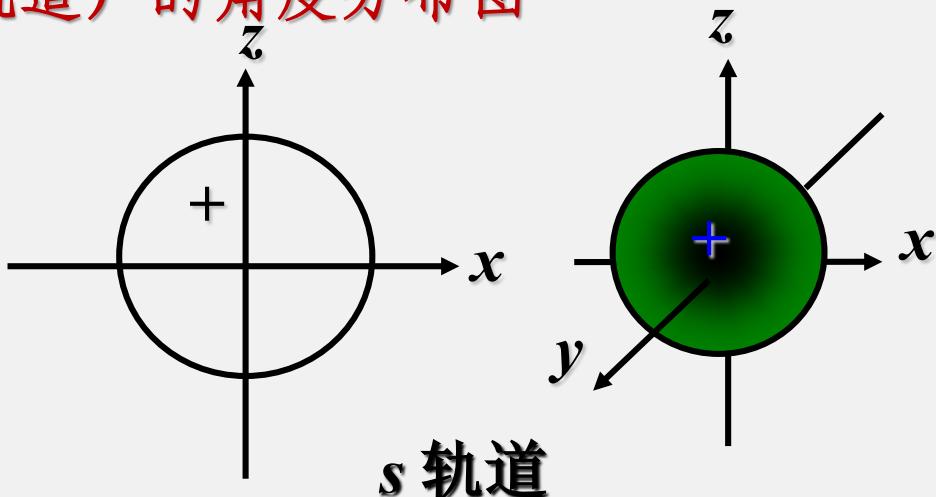
不同 θ 角时Y的取值

θ	0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
$\cos\theta$	1	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	-1
Y_{p_z}	$1.00c$	$0.87c$	$0.50c$	0	$-0.50c$	$-0.87c$	$-1.00c$



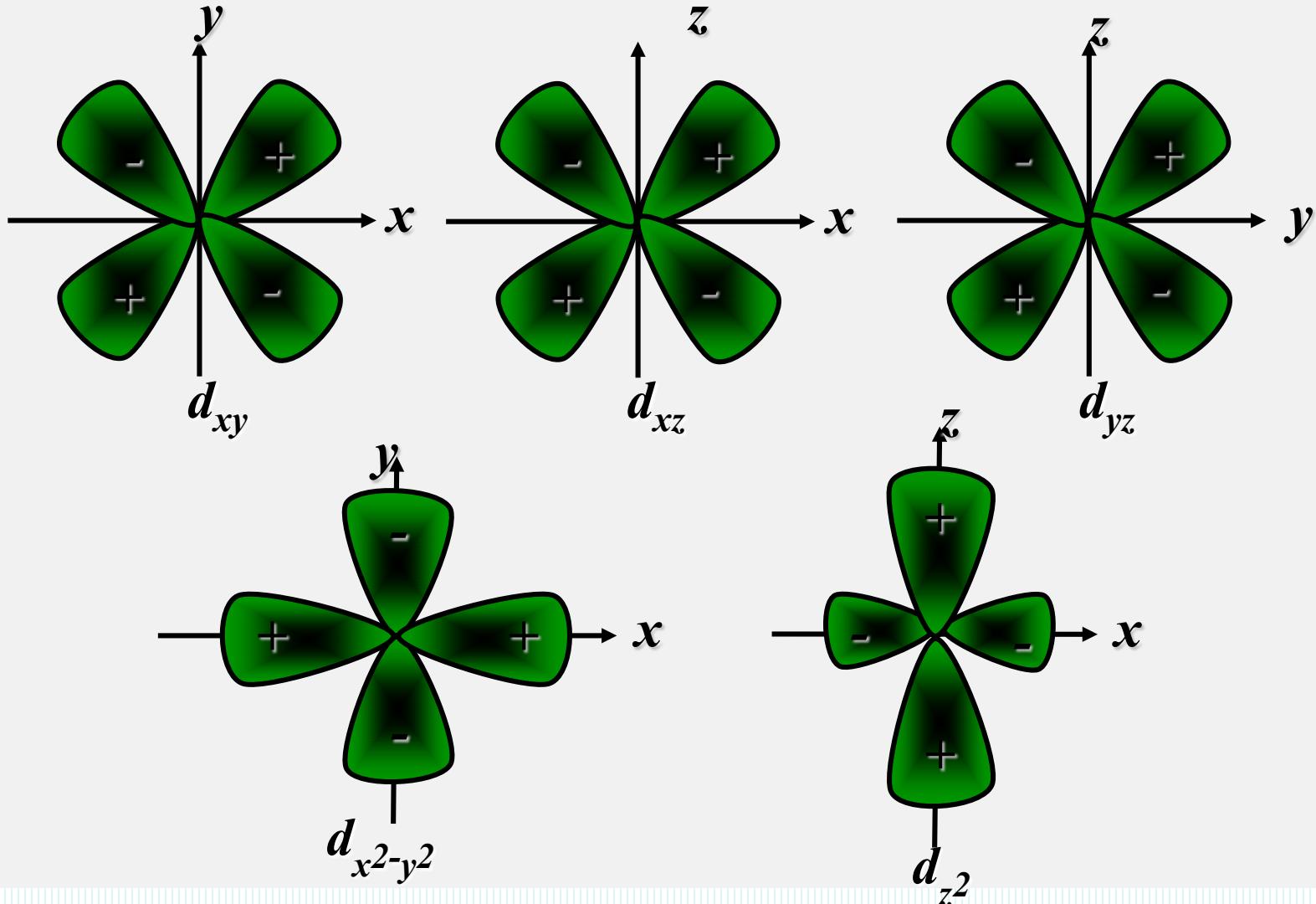
2.2.1.2. 现代原子结构理论

波函数 (s, p轨道) 的角度分布图



2.2.1.2. 现代原子结构理论

波函数 (d轨道) 的角度分布图

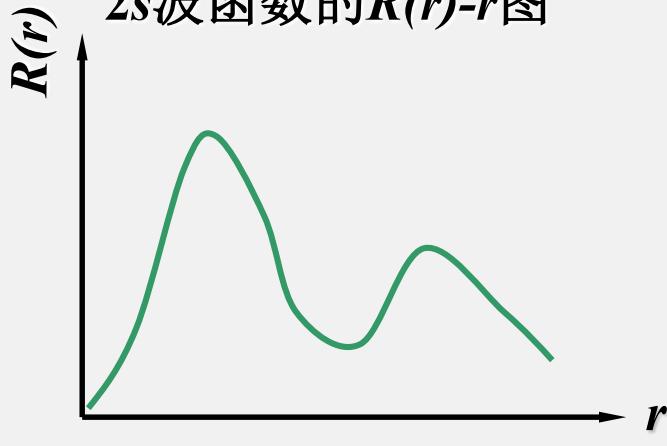
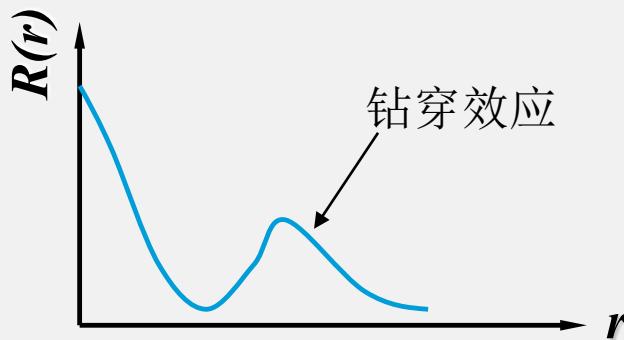
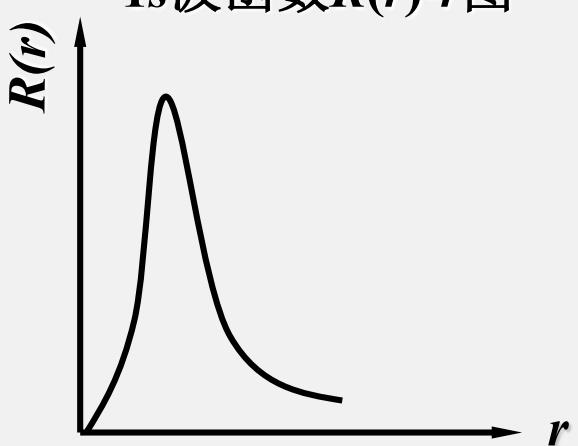
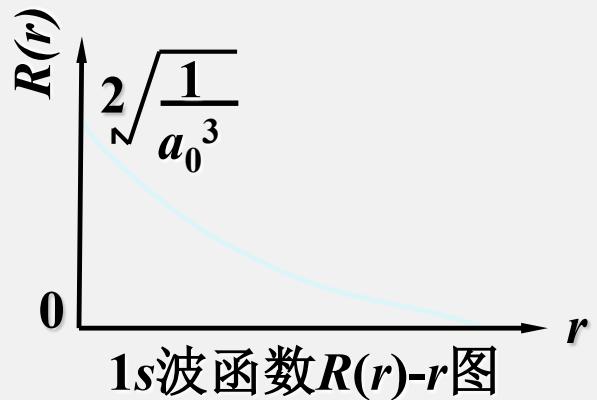


2.2.1.2. 现代原子结构理论

波函数 (s, p轨道) 的径向分布图

$$R_{1s}(r) = 2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

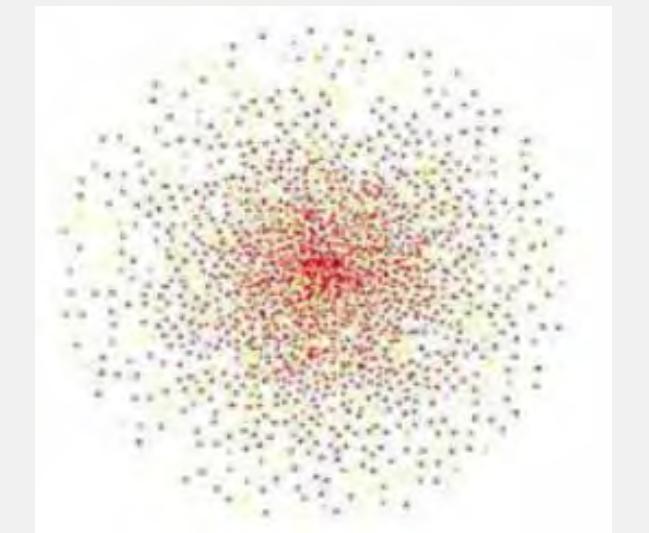
$$R_{2s}(r) = \sqrt{\frac{1}{8a_0^3}} \left[2 - \frac{r}{a_0} \right] e^{-r/2a_0}$$



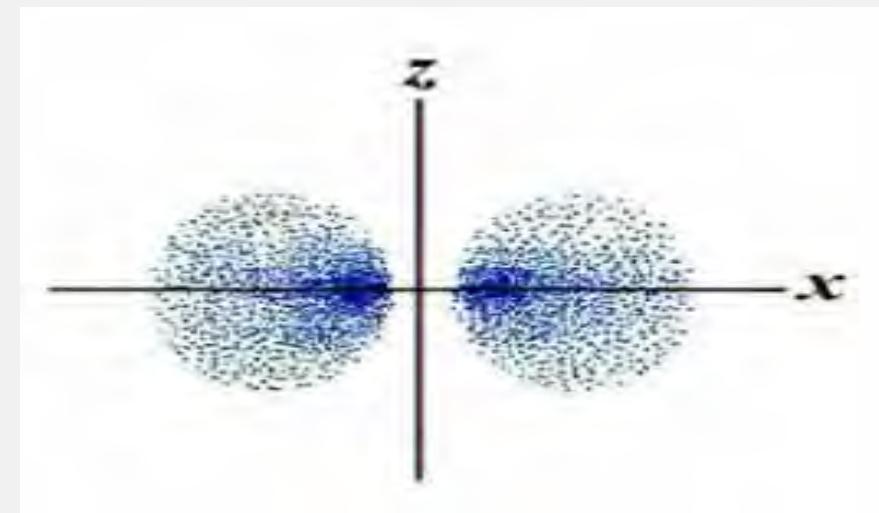
2.2.1.2. 现代原子结构理论

电子云的特征

电子云：电子在核外空间某点出现的概率密度的形象化描述。小点的疏密表示核外电子出现的概率密度的大小。电子云图形即 ψ^2 的图形。电子云可采用波函数的角度分布函数和径向分布函数来描述。



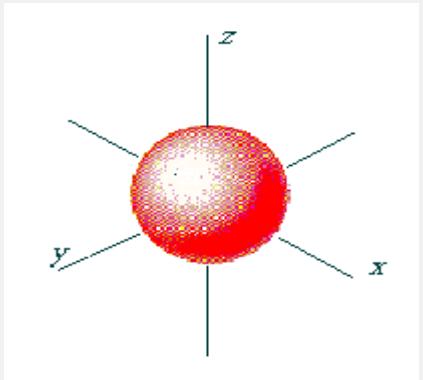
S 电子云（球形，中心密度高，边缘密度低）



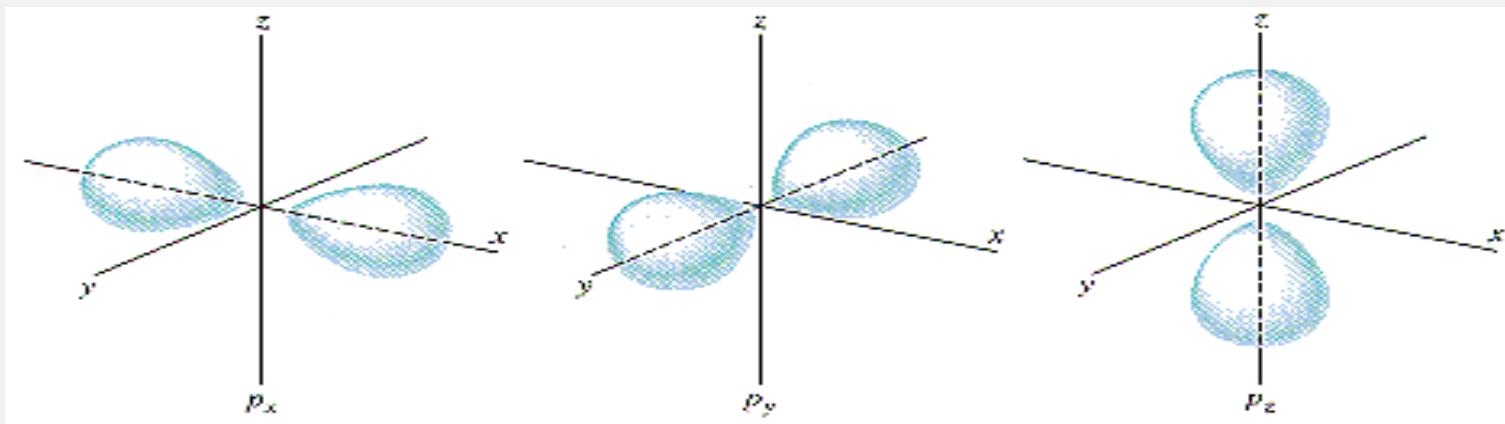
p 电子云（哑铃型，内缘密度高，外缘密度低）

2.2.1.2. 现代原子结构理论

电子云角度分布图—— $\psi^2(\theta, \phi)$



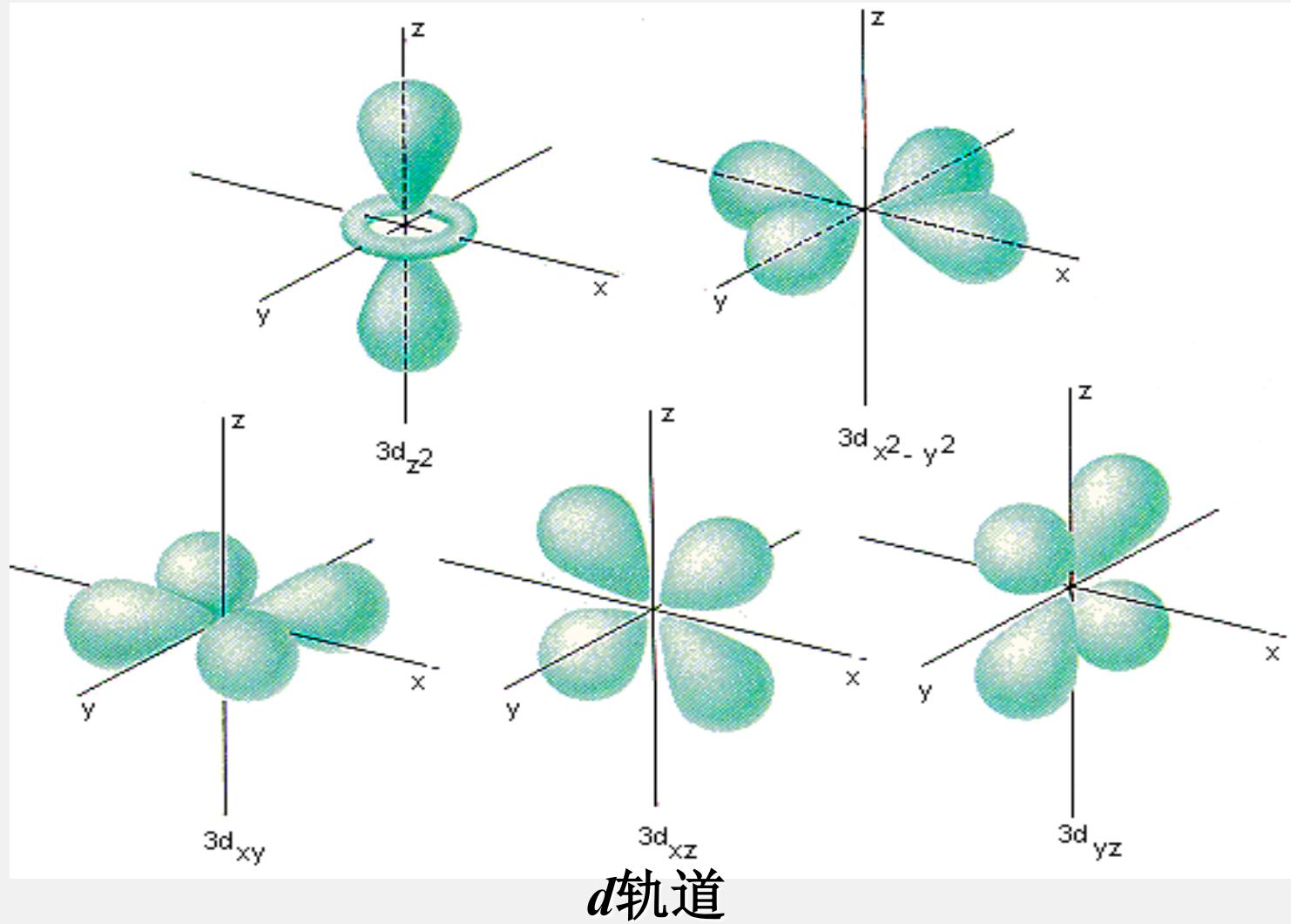
s轨道



p轨道

2.2.1.2. 现代原子结构理论

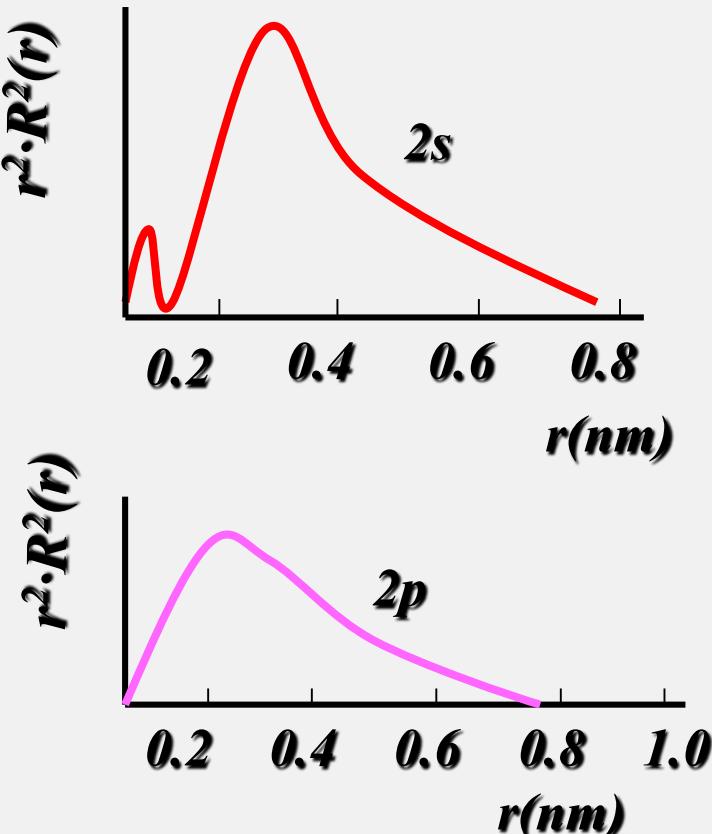
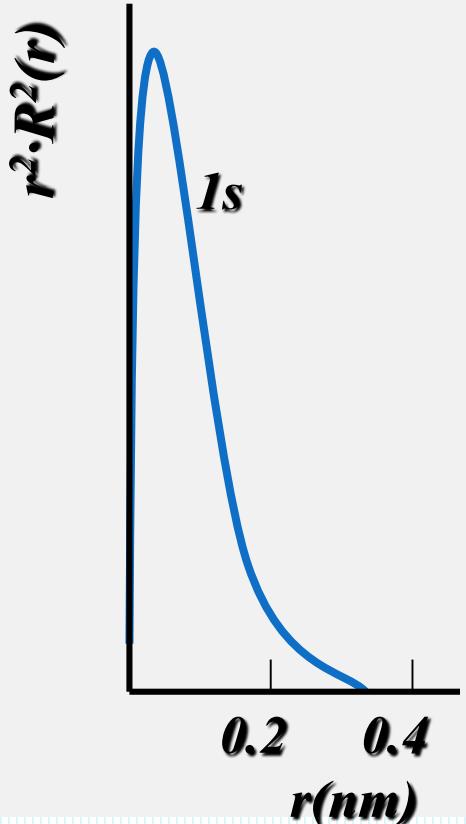
电子云角度分布图—— $\psi^2(\theta, \phi)$

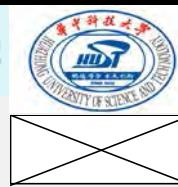


2.2.1. 原子的基本结构

1s, 2s, 2p电子云径向分布图

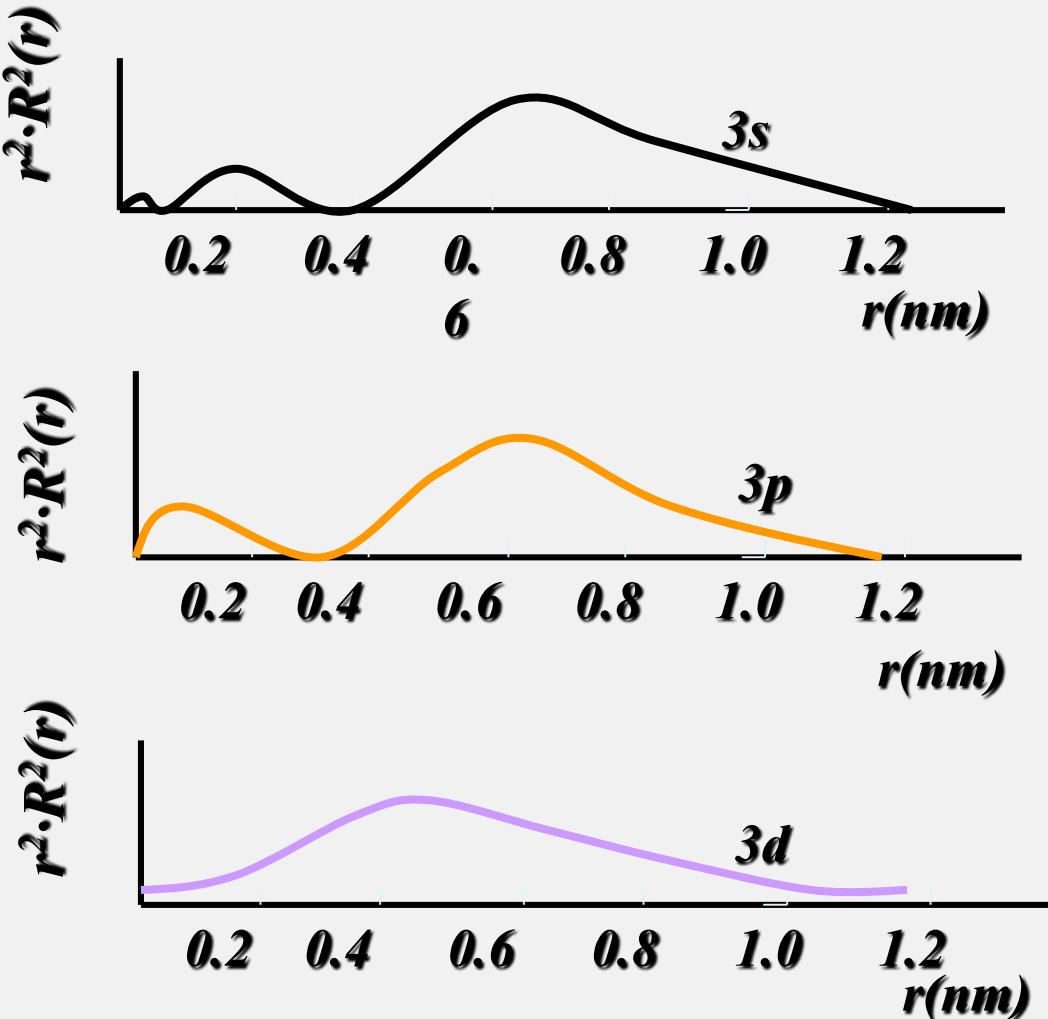
电子云的径向分布图本应为 $R_{n,l}^2(r)$ 的图形，但 $R_{n,l}^2(r)$ 无物理意义，只有 $D(r) = r^2 \cdot R_{n,l}^2(r)$ 才有物理意义，所以电子云是 $D(r)$ (概率) 的图形。





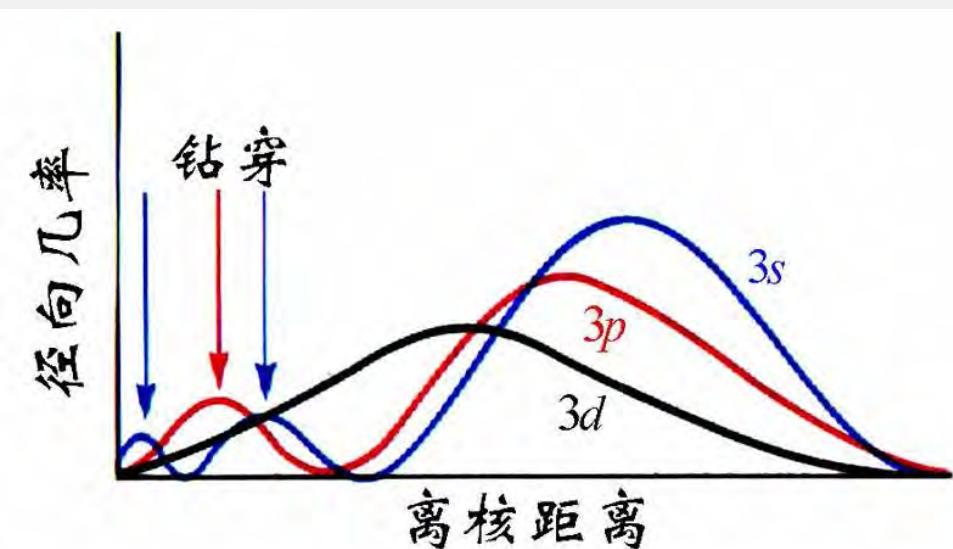
2.2.1.2. 现代原子结构理论

3s, 3p, 3d电子云径向分布图



2.2.1.2. 现代原子结构理论

- 电子云角度分布图只与 l, m 相关，而与主量子数 n 无关，反映了电子在空间不同角度所出现的概率密度，并不反映概率密度离核远近的关系。
- 电子云径向分布图反映了电子概率密度大小与离核远近的关系。



2.2.2.多电子原子核外电子运动状态

化学性质与核外电子排布

- 形形色色的化学物质，实际上都是由少数几种原子化合而成的，而决定原子化学性质的是原子的电子层结构（尤其是外层电子的排布）。
- 掌握核外电子运动的特征和规律是了解原子间化合的本质、物质性质和开发新化合物的关键。



2.2.2.多电子原子核外电子运动状态

2.2.2.1多电子原子的原子轨道能级

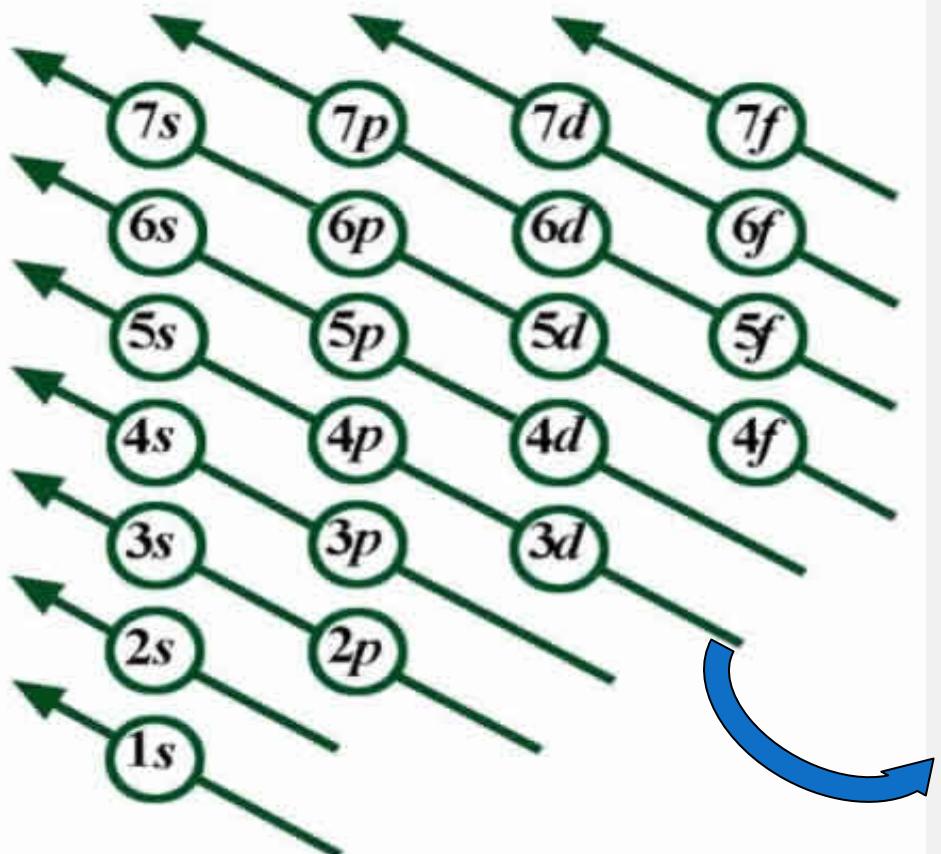
各元素原子核外电子排布基本遵从三个原理：

- (1) 泡利不相容原理：同一原子中不存在四个量子数完全相同的电子轨道。
- (2) 能量最低原理：核外电子将尽可能优先占据能级较低的轨道，以使系统能量处于最低。
- (3) 洪德规则：电子总是以自旋相同的方式分占能量相同的轨道。



2.2.2. 多电子原子核外电子运动状态

在多电子原子中，由于电子之间发生相互作用，导致主量子数相同的个轨道产生分裂，电子在轨道上的能量分布非常复杂，原子轨道能级交错。



原子轨道的近似能级图

例：K的原子序数为19，

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$

不符合能量最低原理，正确的应该是：

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

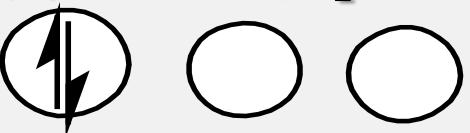
真正的原子结构要以实验结果为准，周期表中有例外（如同一族元素电子排布却不同）。



2.2.2. 多电子原子核外电子运动状态

洪德规则应用实例：

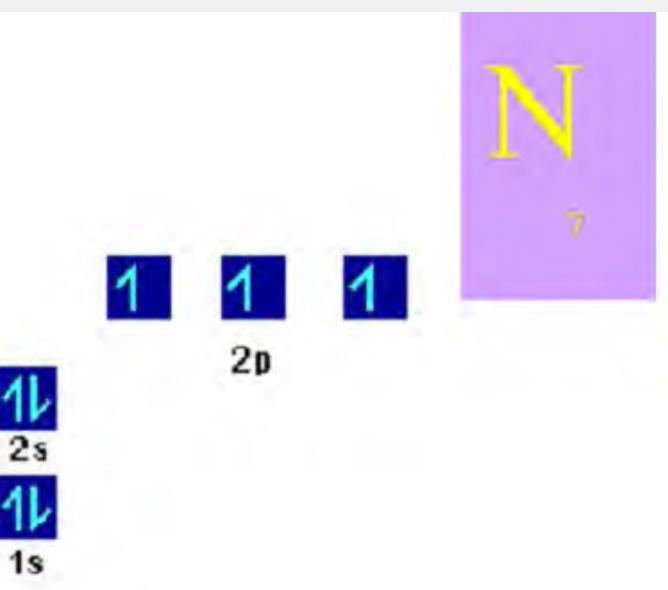
将原子序数为6的C的2p的电子排布写作：



则不符合洪德规则，正确的方式是占用两个不同的p轨道，



同样的，N原子的电子排布：





2.2.2. 多电子原子核外电子运动状态

洪德规则的特例：

等价轨道全充满、半充满或全空的状态是比较稳定的，如：

全充满： s^2 , p^6 , d^{10} , f^{14}

半充满： s^1 , p^3 , d^5 , f^7

全空： s^0 , p^0 , d^0 , f^0

^{29}Cu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$ (误)

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ (正确)

^{24}Cr $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$ (误)

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ (正确)



2.2.2. 多电子原子核外电子运动状态

能级交错排列

$1s^2 < 2s^2 < 2p^6 < 3s^2 < 3p^6 < 4s^2 < 3d^{10} < 4p^6 < 5s^2 < 4d^{10} < 5p^6 < 6s^2 < 4f^{14} < 5d^{10} < 6p^6 < 7s^2 < 5f^{14} < 6d^{10} < 7p^6 \dots$

练习：写出下列原子的核外电子排布

Ca (20) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2}$

Ti (22) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^2 4s^2}$

Cr (24) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^5 4s^1}$

Zn (30) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^{10} 4s^2}$

Br (35) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \underline{4s^2 4p^5}$



2.2.2.多电子原子核外电子运动状态

外层电子排布式

- 由于化学反应通常只涉及外层电子的改变，所以一般不必写出完全的电子排布式，只需写出外层电子分布式。例如钛原子和锰原子的外层电子分布式分别为： $3d^24s^2$ 和 $3d^54s^2$ 。
- 当原子失去电子变成离子时，一般是能量最高的电子先失去，这样往往引起电子层数的减少。如 Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 等金属离子。



2.2.3 元素周期律

原子的核外电子排列在各能级的轨道上。由于电子数不同，导致最外层轨道上排列的电子数不同。当核外电子数逐渐增加，外层电子数周期性的变化。

由于元素的化学性质主要受最外层电子排布的影响，核外电子排布的周期性导致元素化学性质的周期性，这是元素化学性质周期律的基础，元素周期表是周期律的表现形式。

2.2.3 元素周期律

元素周期表

族周期	IA	1
	H 氢 1s ¹	2
1	1.00794(7)	IIA

氧化态（单质的氧化态为0，未列入，常见的为红色）

95
Am
镅⁺
5f⁷7s²
243.06⁺

原子序数
元素符号（红色的为放射性元素）
元素名称（注*的为人造元素）
价层电子构型

s区元素 p区元素
d区元素 ds区元素
f区元素 稀有气体

以¹²C=12 为基准的相对原子质量
(注*的是半衰期最长同位素的相对原子质量)

2	Li 锂 2s ¹ 6.941(2)	3 Be 铍 2s ² 9.012182(3)	4
3	Na 钠 3s ¹ 22.989770(2)	Mg 镁 3s ² 24.0305(6)	11 12
4	K 钾 4s ¹ 39.0983(1)	Ca 钙 4s ² 40.078(4)	19 20
5	Rb 铷 5s ¹ 85.4678(3)	Sr 钡 5s ² 87.62(1)	37 38
6	Cs 钡 6s ¹ 132.90545(2)	Ba 钡 6s ² 137.327(7)	55 56
7	Fr 钫 7s ¹ 223.02 ⁺	Ra 钡 7s ² 226.03 ⁺	87 88

3 IIIB 4 IVB 5 VB 6 VIB 7 VIIIB 8 VIIIB 9 10 11 IIB 12 IIB

21 Sc 钪 3d ¹ 4s ² 44.955910(8)	22 Ti 钛 3d ² 4s ² 47.867(1)	23 V 钒 3d ³ 4s ² 50.9415	24 Cr 钻 3d ⁴ 4s ² 51.9961(6)	25 Mn 钼 3d ⁵ 4s ² 54.938049(9)	26 Fe 钢 3d ⁶ 4s ² 55.845(2)	27 Co 钴 3d ⁷ 4s ² 58.933200(9)	28 Ni 镍 3d ⁸ 4s ² 58.6934(2)	29 Cu 铜 3d ⁹ 4s ¹ 63.546(3)	30 Zn 锌 3d ¹⁰ 4s ² 65.409(4)	31 Ga 镓 3d ¹⁰ 4s ¹ 69.723(1)	32 Ge 锗 3d ¹⁰ 4s ¹ 72.64(1)	33 As 砷 3d ¹⁰ 4s ¹ 74.92160(2)	34 Se 硒 3d ¹⁰ 4s ¹ 78.96(3)	35 Br 溴 3d ¹⁰ 4s ¹ 79.904(1)	36 Kr 氪 3d ¹⁰ 4s ¹ 83.798(2)	
37 Rb 铷 5s ¹ 85.4678(3)	38 Sr 钡 5s ² 87.62(1)	39 Y 钇 4d ¹ 5s ² 88.90585(2)	40 Zr 钇 4d ² 5s ² 91.224(2)	41 Nb 钼 4d ³ 5s ¹ 92.906382(2)	42 Mo 钼 4d ⁴ 5s ¹ 95.94(2)	43 Tc 钔 4d ⁵ 5s ¹ 97.907 ⁺	44 Ru 钔 4d ⁶ 5s ¹ 101.07(2)	45 Rh 钔 4d ⁷ 5s ¹ 102.905502(2)	46 Pd 钔 4d ⁸ 5s ¹ 106.42(1)	47 Ag 银 4d ¹⁰ 5s ¹ 107.8682(2)	48 Cd 镉 4d ¹⁰ 5s ² 112.411(8)	49 In 锡 5s ² 5p ¹ 114.818(3)	50 Sn 锡 5s ² 5p ² 118.710(7)	51 Sb 砷 5s ² 5p ³ 121.760(1)	52 Te 碲 5s ² 5p ⁴ 126.90447(1)	53 I 氙 5s ² 5p ⁵ 131.293(6)
55 Cs 钡 6s ¹ 132.90545(2)	56 Ba 钡 6s ² 137.327(7)	57~71 La-Lu 钕系 5d ¹ 6s ² 178.49(2)	72 Hf 钇 5d ² 6s ² 180.9479(1)	73 Ta 钨 5d ³ 6s ² 183.84(1)	74 W 钨 5d ⁴ 6s ² 186.207(1)	75 Os 钨 5d ⁵ 6s ² 190.23(3)	76 Ir 钨 5d ⁶ 6s ² 192.217(3)	77 Pt 钨 5d ⁷ 6s ¹ 195.078(2)	78 Au 金 5d ¹⁰ 6s ¹ 196.96655(2)	79 Hg 汞 5d ¹⁰ 6s ² 200.39(2)	80 Tl 铟 6s ² 6p ¹ 204.3833(2)	81 Pb 铅 6s ² 6p ² 207.21(1)	82 Bi 铒 6s ² 6p ³ 208.98038(2)	83 Po 钋 6s ² 6p ⁴ 208.98 ⁺	84 At 砹 6s ² 6p ⁵ 209.09 ⁺	85 Rn 氡 6s ² 6p ⁶ 222.02 ⁺
89 Fr 钫 7s ¹ 223.02 ⁺	90 Ra 钡 7s ² 226.03 ⁺	89~103 Ac-Lr 钇系 6d ² 7s ² 261.11 ⁺	104 Db 钇 6d ³ 7s ² 262.11 ⁺	105 Sg 钇 6d ⁴ 7s ² 263.12 ⁺	106 Bh 钇 6d ⁵ 7s ² 264.12 ⁺	107 Hs 钇 6d ⁶ 7s ² 265.13 ⁺	109 Mt 钇 6d ⁷ 7s ² 266.13	110 Ds 钇 6d ⁸ 7s ² (269)	111 Rg 钇 6d ⁹ 7s ² (272) ⁺	112 Uub ⁺ (277) ⁺	113 Uut ⁺ (278) ⁺	114 Uuo ⁺ (289) ⁺	115 Uup ⁺ (288) ⁺	116 Uuh ⁺ (289) ⁺		

13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA	K	
13 B 硼 2s ² 2p ¹ 10.81(7)	14 C 碳 2s ² 2p ² 12.0107(8)	15 N 氮 2s ² 2p ³ 14.0067(2)	16 O 氧 2s ² 2p ⁴ 15.9994(3)	17 F 氟 2s ² 2p ⁵ 18.9984032(5)	18 Ne 氖 2s ² 2p ⁶ 20.1797(6)	L	
13 Al 铝 3s ² 3p ¹ 26.981538(2)	14 Si 硅 3s ² 3p ² 28.0855(3)	15 P 磷 3s ² 3p ³ 30.973761(2)	16 S 硫 3s ² 3p ⁴ 32.065(5)	17 Cl 氯 3s ² 3p ⁵ 35.453(2)	18 Ar 氩 3s ² 3p ⁶ 39.948(1)	M	
13 Ga 镓 3d ¹⁰ 4s ¹ 69.723(1)	14 Ge 锗 3d ¹⁰ 4s ¹ 72.64(1)	15 As 砷 3d ¹⁰ 4s ¹ 74.92160(2)	16 Se 硒 3d ¹⁰ 4s ¹ 78.96(3)	17 Br 溴 3d ¹⁰ 4s ¹ 79.904(1)	18 Kr 氪 3d ¹⁰ 4s ¹ 83.798(2)	N	
13 Ge 锗 3d ¹⁰ 4s ¹ 69.723(1)	14 Se 硒 3d ¹⁰ 4s ¹ 78.96(3)	15 Br 溴 3d ¹⁰ 4s ¹ 79.904(1)	16 Kr 氪 3d ¹⁰ 4s ¹ 83.798(2)	17 Xe 氙 3d ¹⁰ 4s ¹ 131.293(6)	18 O 氧 3d ¹⁰ 4s ¹ 131.293(6)	P	
13 In 锡 5s ² 5p ¹ 114.818(3)	14 Sn 锡 5s ² 5p ² 118.710(7)	15 Sb 砷 5s ² 5p ³ 121.760(1)	16 Te 碲 5s ² 5p ⁴ 126.90447(1)	17 I 氙 5s ² 5p ⁵ 131.293(6)	18 N 氮 5s ² 5p ⁶ 131.293(6)	O	
13 Tl 铟 5d ¹⁰ 6s ¹ 196.96655(2)	14 Pb 铅 6s ² 6p ² 200.39(2)	15 Bi 钔 6s ² 6p ³ 207.21(1)	16 Po 砹 6s ² 6p ⁴ 208.98038(2)	17 At 砹 6s ² 6p ⁵ 208.98 ⁺	18 Rn 氡 6s ² 6p ⁶ 222.02 ⁺	M	
13 Hg 汞 5d ¹⁰ 6s ² 196.96655(2)	14 Hg 汞 5d ¹⁰ 6s ² 200.39(2)	15 Tl 铟 5d ¹⁰ 6s ² 207.21(1)	16 Pb 铅 6s ² 6p ³ 208.98038(2)	17 Bi 钔 6s ² 6p ⁴ 208.98 ⁺	18 Po 砹 6s ² 6p ⁵ 209.09 ⁺	L	
13 Dy 镧 4f ¹⁰ 5d ¹ 6s ² 164.93032(2)	14 Ho 钕 4f ¹⁰ 5d ² 6s ² 167.259(3)	15 Er 钕 4f ¹⁰ 5d ³ 6s ² 168.93421(2)	16 Tm 钕 4f ¹⁰ 5d ⁴ 6s ² 173.04(3)	17 Yb 镧 4f ¹⁰ 5d ⁵ 6s ² 174.967(1)	18 Lu 镧 4f ¹⁰ 5d ⁶ 6s ² 174.967(1)	K	
13 Gd 镧 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² 151.964(1)	14 Tb 镧 4f ⁸ 5d ¹ 6s ² 157.25(3)	15 Dy 镧 4f ⁹ 5d ¹ 6s ² 162.500(1)	16 Ho 钕 4f ¹⁰ 5d ² 6s ² 164.93032(2)	17 Er 钕 4f ¹⁰ 5d ³ 6s ² 167.259(3)	18 Tm 镧 4f ¹⁰ 5d ⁴ 6s ² 168.93421(2)	L	
13 Sm 镧 4f ⁶ 5d ² 6s ² 150.36(3)	14 Eu 镧 4f ⁷ 5d ² 6s ² 151.964(1)	15 Eu 镧 4f ⁸ 5d ² 6s ² 158.92534(2)	16 Tb 镧 4f ⁹ 5d ² 6s ² 162.500(1)	17 Gd 镧 4f ¹⁰ 5d ³ 6s ² 164.93032(2)	18 Tb 镧 4f ¹⁰ 5d ⁴ 6s ² 167.259(3)	M	
13 Nd 镧 4f ⁴ 5d ³ 6s ² 144.91 ⁺	14 Pm 镧 4f ⁵ 5d ³ 6s ² 151.964(1)	15 Pm 镧 4f ⁶ 5d ³ 6s ² 157.25(3)	16 Tb 镧 4f ⁷ 5d ³ 6s ² 162.500(1)	17 Tb 镧 4f ⁸ 5d ³ 6s ² 164.93032(2)	18 Tb 镧 4f ⁹ 5d ³ 6s ² 167.259(3)	N	
13 Pr 镧 4f ³ 5d ⁴ 6s ² 144.24(3)	14 Sm 镧 4f ⁴ 5d ⁴ 6s ² 150.36(3)	15 Sm 镧 4f ⁵ 5d ⁴ 6s ² 151.964(1)	16 Tb 镧 4f ⁶ 5d ⁴ 6s ² 157.25(3)	17 Tb 镧 4f ⁷ 5d ⁴ 6s ² 162.500(1)	18 Tb 镧 4f ⁸ 5d ⁴ 6s ² 164.93032(2)	O	
13 Ce 镧 4f ² 5d ⁵ 6s ² 140.90765(2)	14 Nd 镧 4f ³ 5d ⁵ 6s ² 144.24(3)	15 Nd 镧 4f ⁴ 5d ⁵ 6s ² 144.91 ⁺	16 Tb 镧 4f ⁵ 5d ⁵ 6s ² 157.25(3)	17 Tb 镧 4f ⁶ 5d ⁵ 6s ² 162.500(1)	18 Tb 镧 4f ⁷ 5d ⁵ 6s ² 164.93032(2)	P	
13 La 镧 4f ¹ 5d ⁶ 6s ² 138.9055(2)	14 Ce 镧 4f ² 5d ⁶ 6s ² 140.90765(2)	15 Ce 镧 4f ³ 5d ⁶ 6s ² 144.24(3)	16 Tb 镧 4f ⁴ 5d ⁶ 6s ² 157.25(3)	17 Tb 镧 4f ⁵ 5d ⁶ 6s ² 162.500(1)	18 Tb 镧 4f ⁶ 5d ⁶ 6s ² 164.93032(2)	Q	

★ 57 La 镧 5d ¹ 6s ² 138.9055(2)	★ 58 Ce 镧 4f ¹ 5d ¹ 6s ² 140.90765(2)	★ 59 Pr 镧 4f ² 5d ¹ 6s ² 144.24(3)	★ 60 Nd 镧 4f ³ 5d ¹ 6s ² 144.91 ⁺	★ 61 Pm 镧 4f ⁴ 5d ¹ 6s ² 150.36(3)	★ 62 Sm 镧 4f ⁵ 5d ¹ 6s ² 151.964(1)	★ 63 Eu 镧 4f ⁶ 5d ¹ 6s ² 157.25(3)	★ 64 Gd 镧 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² 162.500(1)	★ 65 Tb 镧 4f ⁸ 5d ¹ 6s ² 164.93032(2)	★ 66 Dy 镧 4f ⁹ 5d ¹ 6s ² 167.259(3)	★ 67 Ho 镧 4f ¹⁰ 5d ¹ 6s ² 168.93421(2)	★ 68 Er 镧 4f ¹¹ 5d ¹ 6s ² 173.04(3)	★ 69 Tm 镧 4f ¹² 5d ¹ 6s ² 174.967(1)	★ 70 Yb 镧 4f ¹³ 5d ¹ 6s ² 174.967(1)	★ 71 Lu 镧 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² 174.967(1)
★ 89 Ac 钆 6d ¹ 7s ² 227.03 ⁺	★ 90 Th 钽 5f ¹ 6d ¹ 7s ² 232.0381(1)	★ 91 Pa 钍 5f ² 6d ¹ 7s ² 231.03588(2)	★ 92 U 钔 5f ³ 6d ¹ 7s ² 238.02891(3)	★ 93 Pu 钔 5f ⁴ 6d ¹ 7s ² 237.05 ⁺	★ 94 Am 钔 5f ⁵ 6d ¹ 7s ² 244.06 ⁺	★ 95 Bk 钔 5f ⁶ 6d ¹ 7s ² 247.07 ⁺	★ 96 Cf 钔 5f ⁷ 6d ¹ 7s ² 251.08 ⁺	★ 97 Es 钔 5f ⁸ 6d ¹ 7s ² 252.08 ⁺	★ 98 Fm 钔 5f ⁹ 6d ¹ 7s ² 257.10 ⁺	★ 99 Md 钔 5f ¹⁰ 6d ¹ 7s ² 258.10 ⁺	★ 100 No 钔 5f ¹¹ 6d ¹ 7s ² 259.10 ⁺	★ 101 Lr 钔 5f ¹² 6d ¹ 7s		



2.2.3 元素周期律

2.2.3.1 电子层结构与族

周期数与族数(长表)

周期数 = 电子层层数

主族(A)元素的族数 = 最外层的电子数

副族(B)元素的族数 = 最外层的电子数 + 次外层d电子数(除 I B、II B、VIII族外)

周期元素的数目 = 相应能级组中原子轨道所能容纳的电子总数



2.2.3 元素周期律

2.2.3.2 电子层结构与区

s-区: ns^{1-2} (IA, IIA)

p-区: $ns^{1-2}np^{1-6}$ (IIIA~VIIA, 0)

d-区: $(n-1)d^{1-8}ns^{1-2}$ (IIIB~VIIIB, VIIIB) (Pd 无 s 电子)

ds-区: $(n-1)d^{10}ns^{1-2}$ (IB, IIB)

f-区: $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{0-2}ns^2$ (镧系、锕系)

(在 d 区和 f 区有例外)



2.2.3.3 元素基本性质的周期性

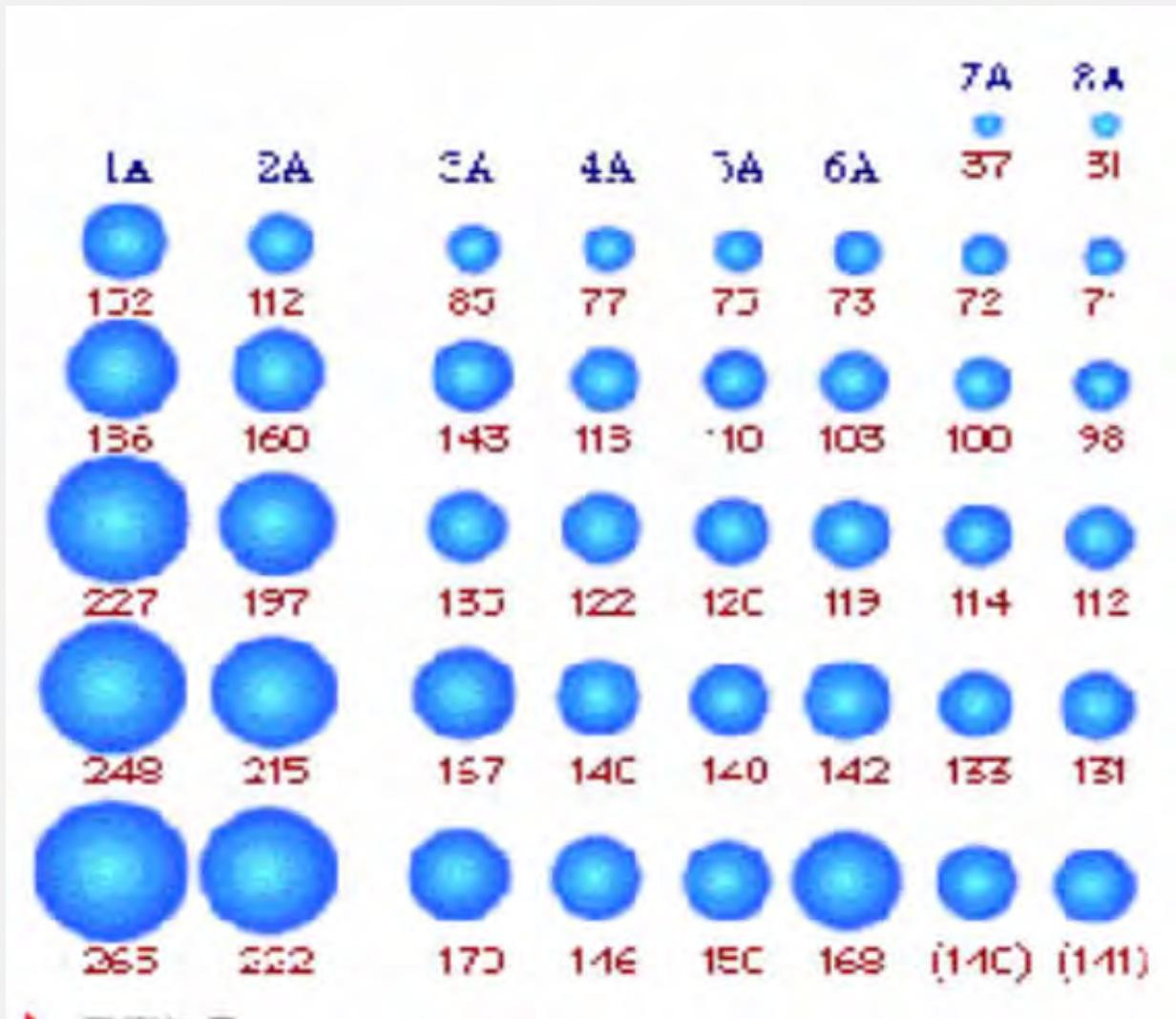
原子的基本性质如原子半径、氧化值、电离能、电负性等都与原子的结构密切相关，因此也呈明显的周期性。

1) 原子半径

定义：相邻原子核间距离的一半，有金属半径、共价半径和范德华半径。

2.2.3.3 元素基本性质的周期性

同周期中，原子半径随原子序数的增加而减小，同族元素则随之增加而增加。





2.2.3.3 元素基本性质的周期性

2) 元素的氧化值

① 氧化数与化合价

氧化值 (数) : 化合物中某元素所带形式电荷(表观电荷数)。

化合价: 某元素原子相互化合的数目。

例如: 在 CH_4 、 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 CCl_4 中，
C的氧化数分别为-4, -2, 0, +2, +4, 但其化合价
均为4。

任何化合物分子中，各元素氧化值的代数和为零，
而多原子离子中各元素氧化值的代数和等于该离子
所带电荷数。



2.2.3.3 元素基本性质的周期性

② 氧化数与原子结构：

氧化数与原子价电子数相关。

☆ 主族元素：

最高正氧化值从 IA 到 VIIA 由 +1 升高到 +7，最高正氧化值等于元素的族数。

☆ 副族元素：IB 到 VIIIB 到 VIIIIB 族，最高正氧化值等于族数 (IB 除外，IB 最高正氧化值为 2。) VIIIIB 元素中只有 Ru 和 Os 能达到 +8 价的氧化值，OsO₄ 作为细胞固定剂。



2.2.3.3 元素基本性质的周期性

3) 元素的电离能 (P26)

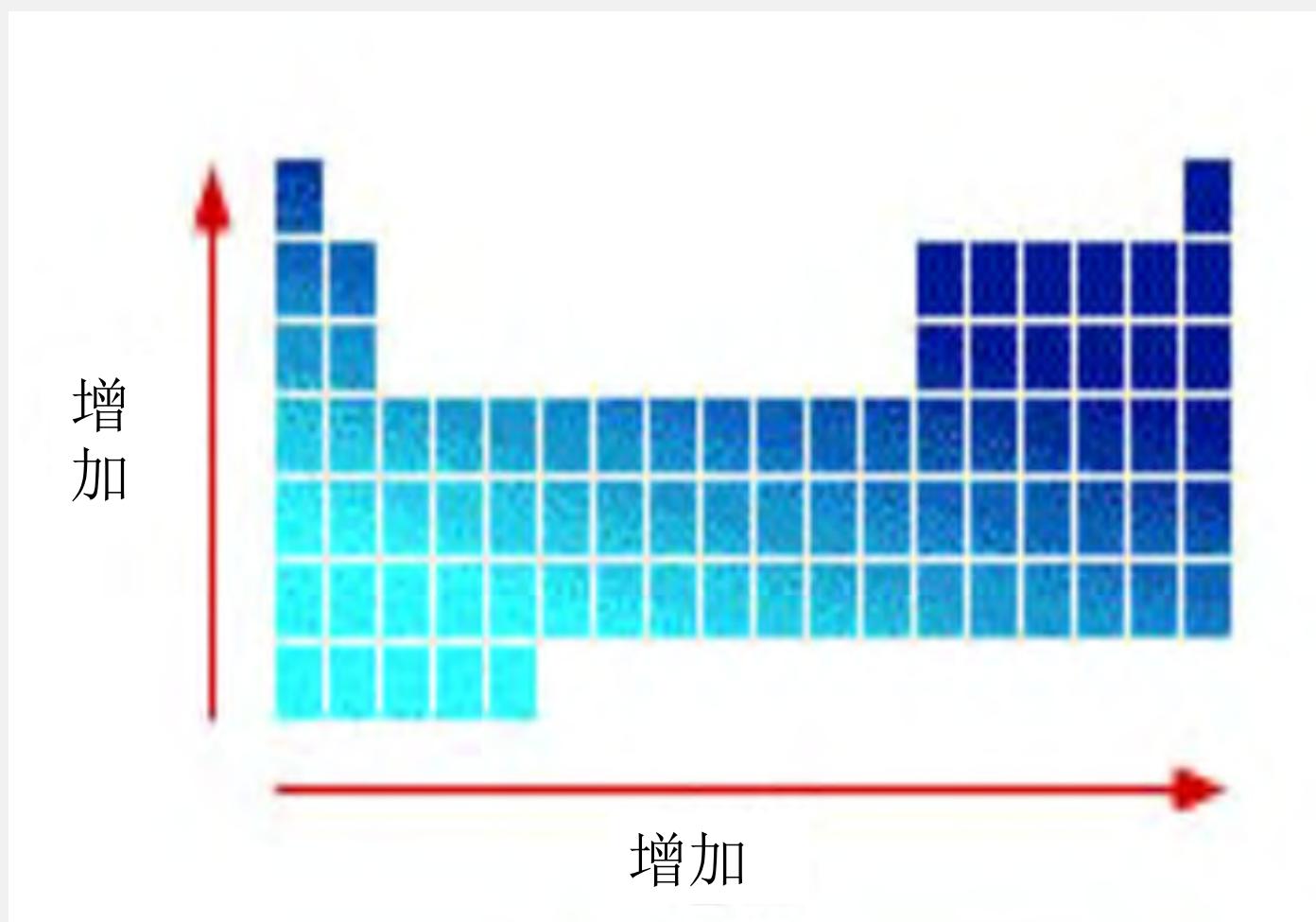
金属性表示元素在化学反应中失去电子的能力；非金属性则表示元素得电子的能力。

电离能：一定的温度、压力下，元素的气态原子失去电子时吸收的能量。

元素的第一电离能 I_1 ：气态原子失去一个电子成为 $+1$ 离子所吸收的能量。

元素的第二电离能 I_2 ：气态 $+1$ 离子再失去一个电子成为 $+2$ 离子所吸收的能量。

2.2.3.3 元素基本性质的周期性



电离能随原子在周期表中的位置而变化



2.2.3.3 元素基本性质的周期性

4) 电子亲和能

气态原子获得一个电子形成气态-1价离子所释放的能量，为该元素原子的**第一亲和能**，常用 A_1 表示。
(吸热为正，放热为负)

第二电子亲和能 A_2 是指-1氧化态的气态阴离子再得到一个电子所需的能量，为正值。

电子亲和能的大小反映了原子得到电子的难易程度，即元素的**非金属性的强弱**。



2.2.3.3 元素基本性质的周期性

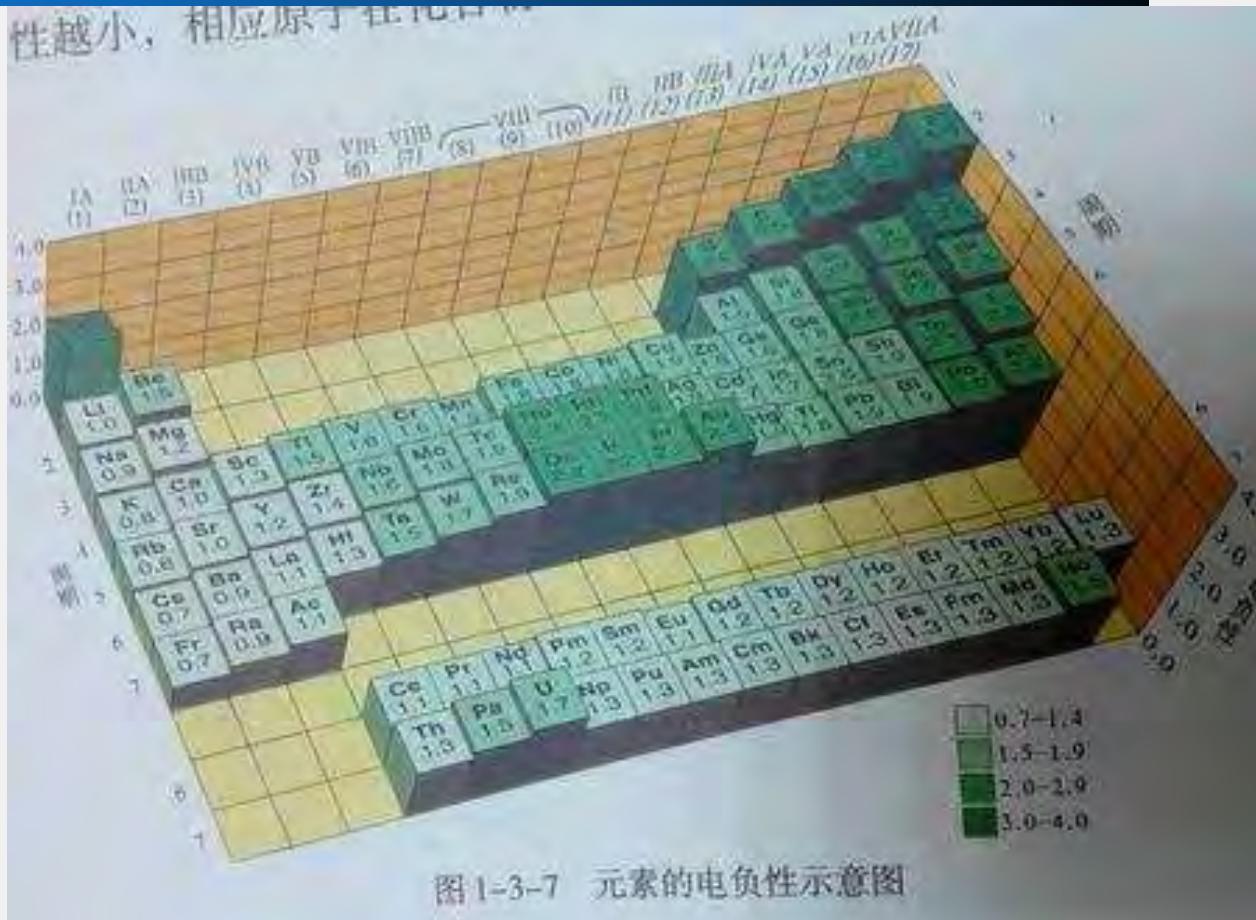
5) 电负性 (p27)

电负性概念用来表示或量度在分子中原子对成键电子吸引能力的相对大小。

原子电负性越大，表明它在分子中吸引成键电子的能力越大（更能获得电子），原子电负性小，表明它在分子中吸引成键电子的能力也越小（更易失去电子）。



2.2.3.3 元素基本性质的周期性



同一周期自左向右，电负性增加（副族元素有些例外）；
同族自上至下，电负性减小（副族元素有些例外）
F电负性最大，Cs电负性最小

2.2.4 珍贵的历史瞬间



1927年第五届索尔维会议参加者的合影



2.3 化学键与分子结构

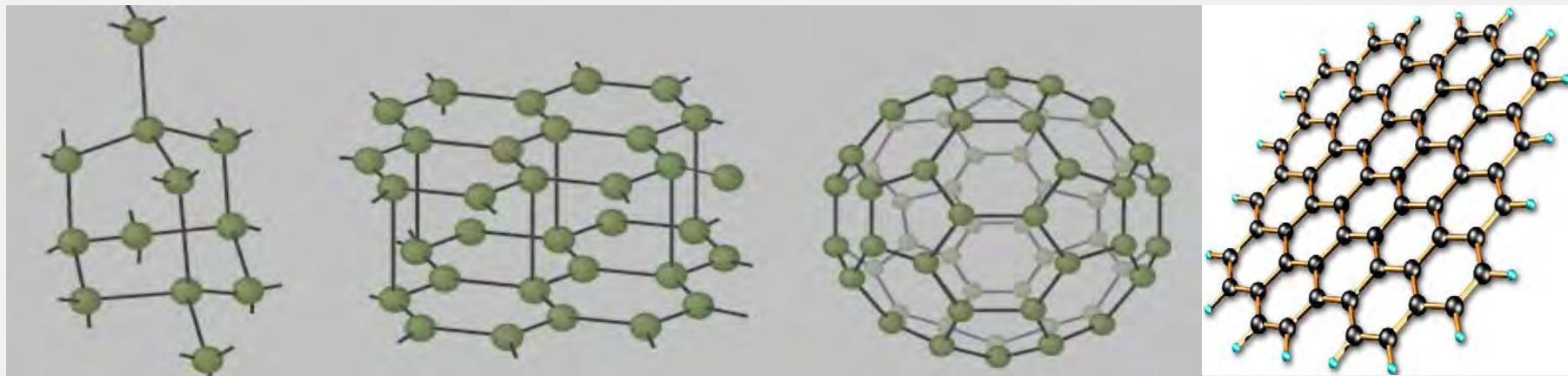
化学键(chemical bond)

- 大多数物质通过某种强的相互作用将两个或多个原子(离子)结合成分子, 这种强的相互作用就成为化学键。
- 化学键主要包括: 金属键、离子键和共价键。

化学键 
离子键 (ionic bond)
共价键 (covalent bond)
金属键 (metallic bond.)

分子间作用力: 范德华力 (Van der Waals force), 氢键(*hydrogen bond*)。

2.3 化学键与分子结构



diamond(金钢石) graphite(石墨) fullerene(富勒烯) graphene (石墨烯)

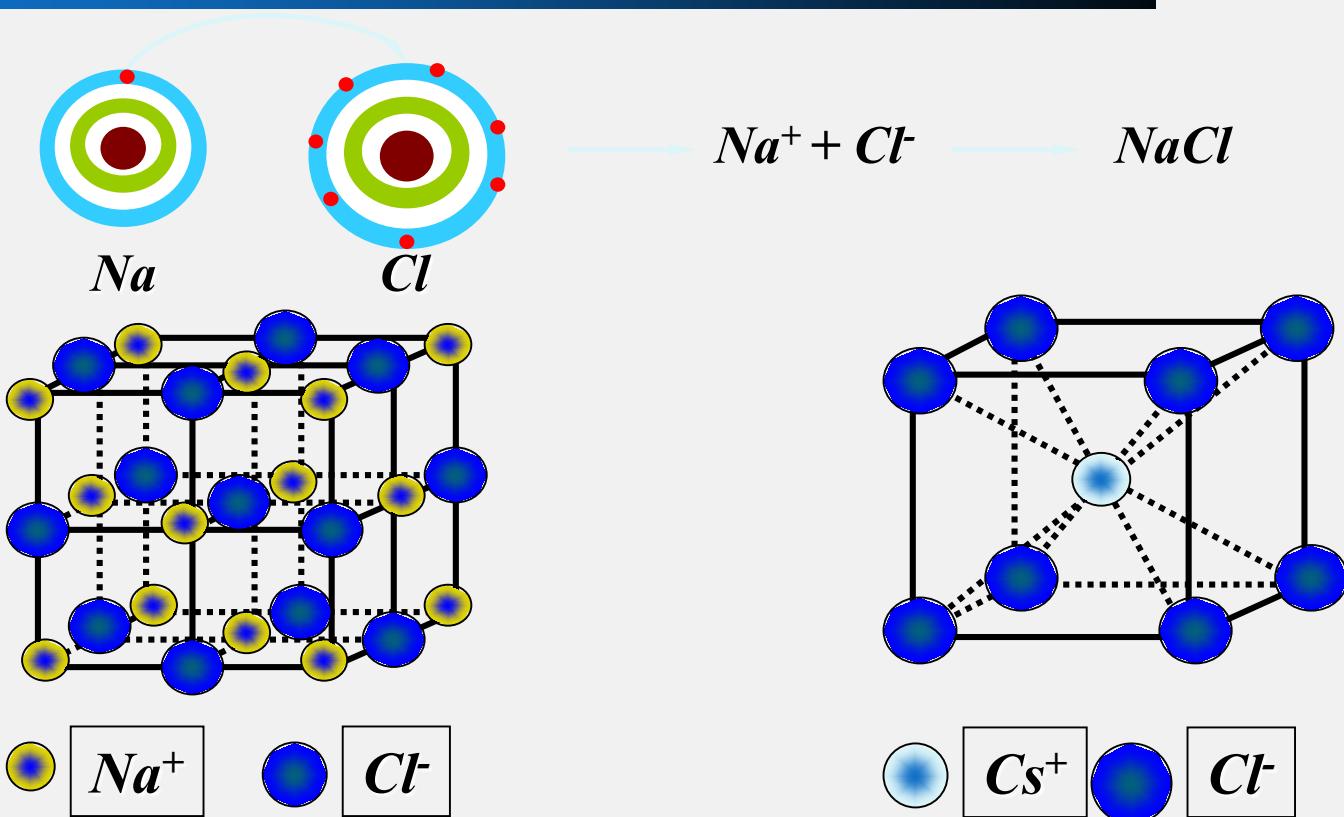
分子是物质独立存在并保持其化学特性的最小微粒，物质的性质主要取决于分子的性质，而分子的性质是由分子的结构决定的。因此，要了解物质的性质，首先就要了解分子本身的结构----化学键；同时还要了解分子间的作用情况----分子间作用力。



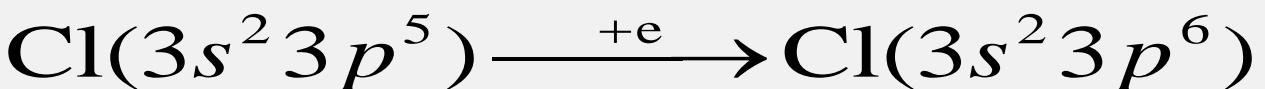
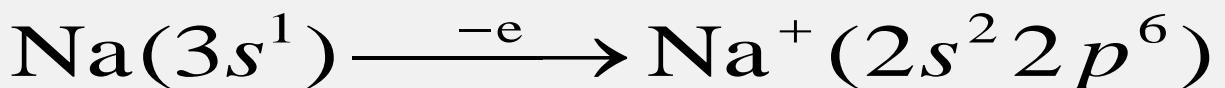
2.3.1 离子键

- ① 电负性小的活泼金属与电负性大的活泼非金属原子间由于具有达到稳定结构的倾向而发生电子得失，产生正负离子。
- ② 正负离子由于静电引力而相互吸引，充分接近时对离子的外层电子产生排斥力，当吸引力和排斥力相等时，体系能量最低，形成稳定的离子化合物。
- ③ 这种由正、负离子之间的静电作用形成的化学键叫做离子键。

2.3.1 离子键



典型的离子键晶体结构





2.3.1 离子键

离子键特点：没有饱和性和方向性，通常存在于离子晶体中。

生成离子键的条件：原子间电负性相差较大，一般要大于2.0左右。

离子电荷：形成离子时原子的得失电子数。

离子的电子层结构：8电子构型。对正离子来说，除了8电子构型外，还有其他类型的外层电子构型。

离子半径：离子在晶体中的接触半径，正离子比原子半径小，负离子比原子半径大。



2.3.1 离子键

(1) 离子的电荷

- a) 主族元素生成的离子: 稀有气体结构(p轨道全充满)
- b) 过渡元素生成的离子: 离子的d轨道一般都处于半充满状态。



(2) 离子的电子层结构

简单的负离子: 8电子结构 (如; F^- , Cl^- , O^{2-} 等)

正离子: 除了8电子结构外, 还有其他多种构型(过渡元素)



2.3.1 离子键

正离子的电子层结构

2e: Li^+--1s^2 ; $Be^{2+}--1s^2$

8e: $F^---2s^22p^6$; $Cl^---3s^23p^6$; $S^{2-}--3s^23p^6$; $O^{2-}--2s^22p^6$

18e: $Ag^+--4s^24p^64d^{10}$; $Hg^{2+}--5s^25p^65d^{10}$

18+2e: $Sn^{2+}--4s^24p^64d^{10}5s^2$; $Pb^{2+}--5s^25p^65d^{10}6s^2$

9~17e: $Fe^{2+}--3s^23p^63d^6$; $Cr^{2+}--3s^23p^63d^3$; $Mn^{2+}--3s^23p^63d^5$



2.3.2 共价键

由相同原子形成的单质分子(如 H_2 、 O_2 、 N_2)和由电负性相近的元素原子形成的化合物(如 HCl 、 H_2O 、 NH_3)不能用离子键理论解释。因为原子的核外电子间是互相排斥的，原子之间不应结合在一起。

为了解释以上事实，1927年Heitler和London应用量子力学求解氢分子的薛定谔方程后，提出**共价键理论**。

共价键理论

价键理论
分子轨道理论
杂化轨道理论与分子的空间构型



2.3.2 共价键

- ◆ 同种非金属元素或电负性数值相差不大的不同种元素(一般均为非金属, 有时也有金属与非金属), 一般以**共价键**形成共价型单质或共价型化合物。即生成分子的两原子分别提供未成对电子参与成键, **这些电子为两者共有**。这种原子间靠共用电子对结合的化学键叫做**共价键**。如: $\text{H}-\text{H}$, $\text{Cl}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{Cl}$, $\text{N}\equiv\text{N}$, “—”表示共用的电子对。
- ◆ 共价键形成过程常用的理论解释有两种: **价键理论**和**分子轨道理论**。



2.3.2.1 价键理论

① Lewis's classical theory(1916): a) 分子中原子通过共用电子对形成共价键。b) 每个原子尽可能达到稳定的稀有气体原子的电子构型。

不足: 不能解释电子为什么不互相排斥。

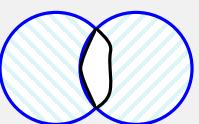
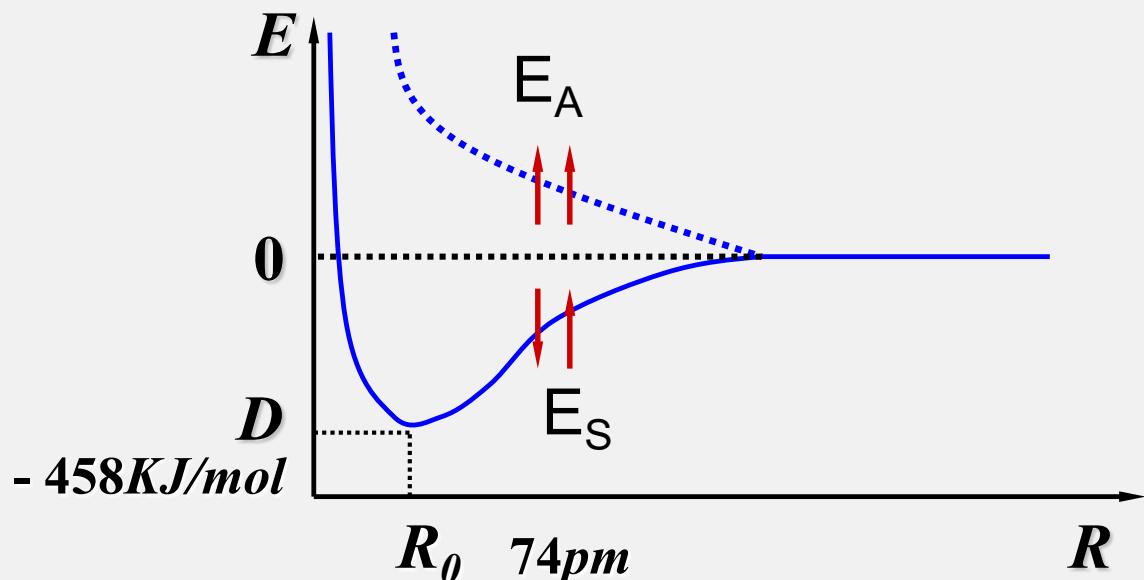


② Heitler-London theory(1927): 用量子力学理论处理两个氢原子形成氢分子过程, 体系能量变化情况。a) 自旋相反的单电子原子可配对形成共价键; b) 原子轨道成键满足最大重叠原理。

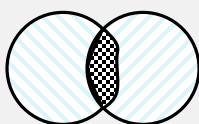
2.3.2.1 价键理论

③ *Pauling-Slater theory*: 对前两个理论加以系统化。

(1) 氢分子中共价键的形成



排斥态



基态



2.3.2.1 价键理论

(2) 价键理论基本要点:

a. 电子配对原理: 当两个原子各有一个自旋相反的未成对电子时, 可配对形成稳定的、公用的共价单键。有两个或三个单电子可形成双键或三键。

b. 能量最低原理: 自旋相反的单电子配对使体系能量降低。

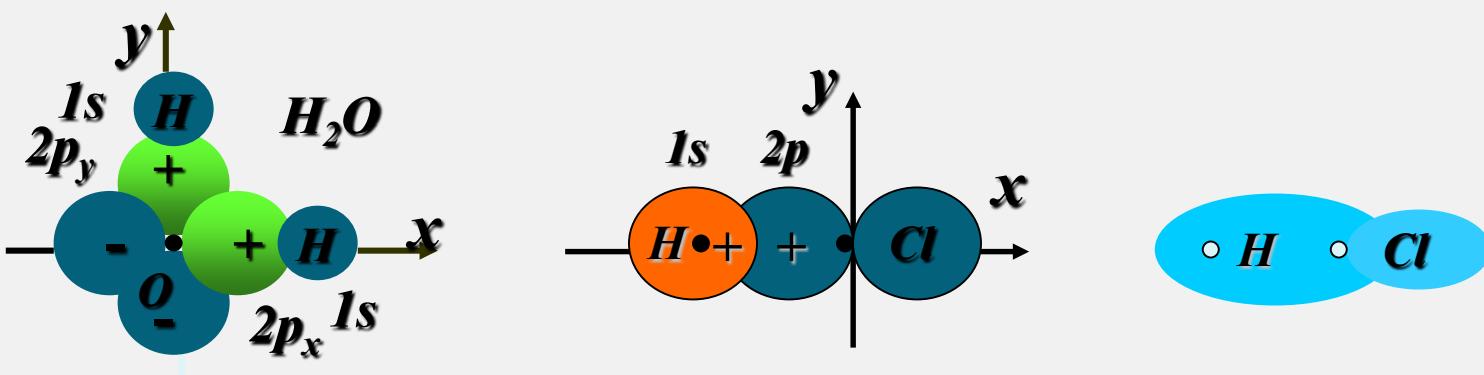
c. 原子轨道最大重叠原理: 原子轨道重叠越大, 两核间电子概率密度越大, 形成的共价键越牢固。

总之, 价键理论认为, 共价键是有自旋相反的电子配对, 按原子轨道最大重叠方式形成, 使体系能量最低。

2.3.2.1 价键理论

(3) 共价键的基本特征

- a.结合力的本性是电性的；
- b.共用电子对不是固定在重叠区；
- c.共价键具有饱和性：自旋相反的电子配对成键以后，就不会再与其它原子的未成对电子配对成键；
- d.共价键具有方向性：原子轨道相互重叠形成共价键时，原子轨道要满足最大重叠原则。



原子轨道在空间的不同伸展方向决定了共价分子的空间构型。

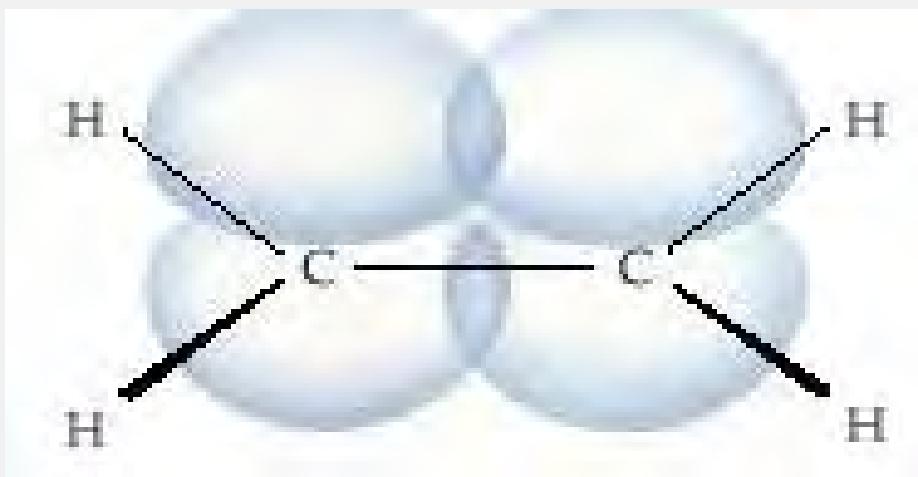
2.3.2.1 价键理论

(4) 共价键的类型

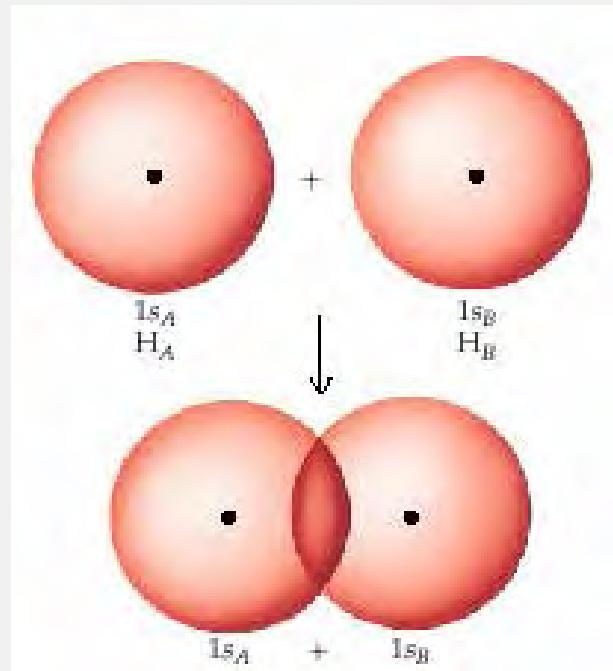
σ 键：原子轨道沿两核连线方向以“头碰头”方式进行重叠。

π 键：原子轨道以肩并肩方式重叠，一般没有 σ 键牢固，比较容易断裂。因此含双键或三键的化合物比较容易参加化学反应。

π 键



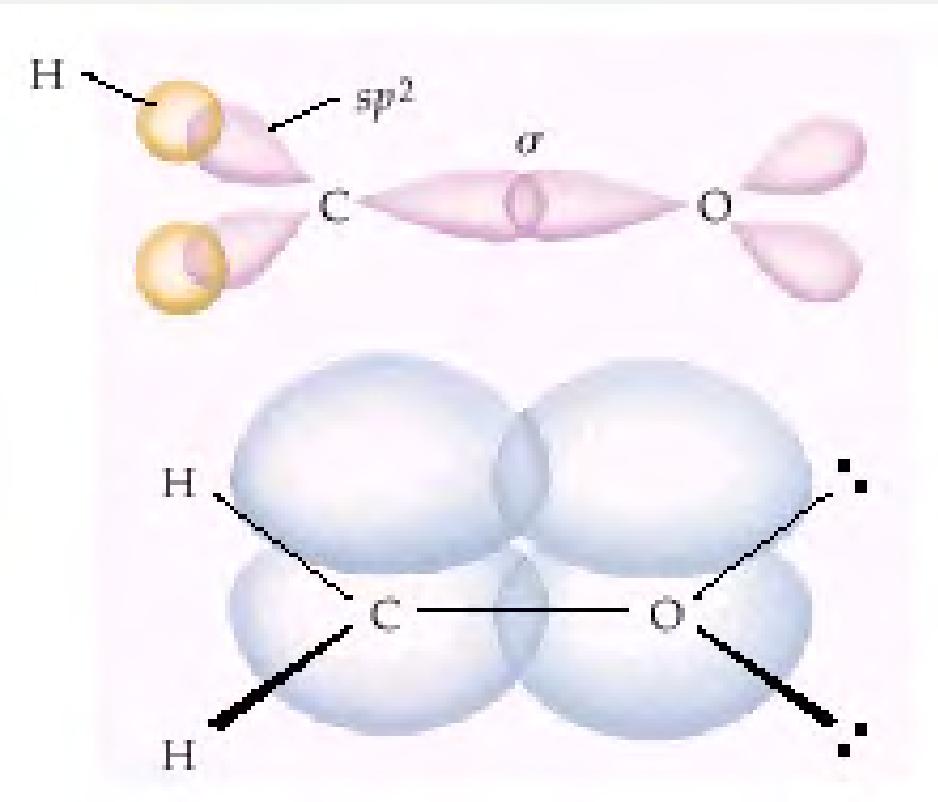
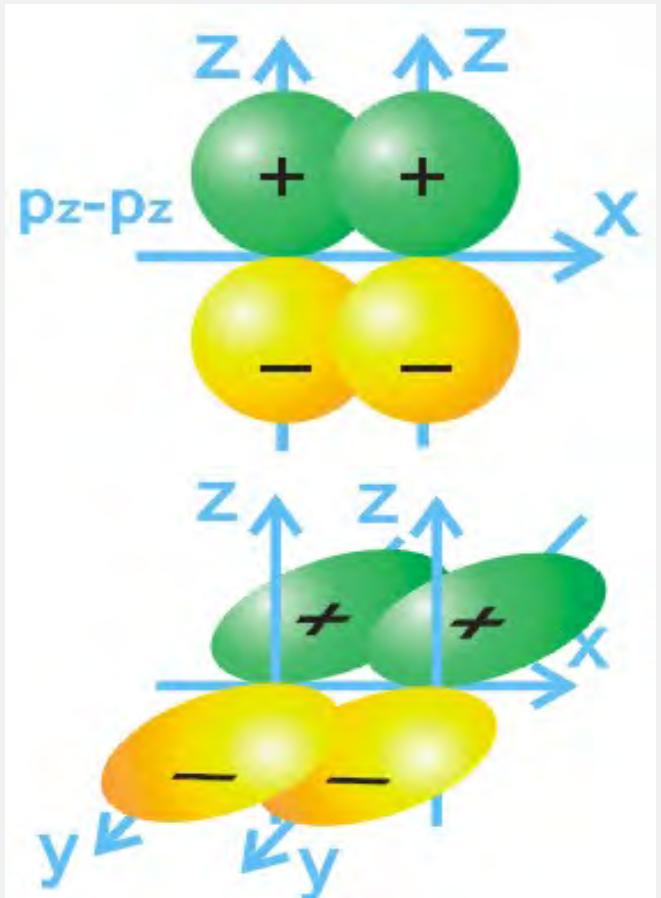
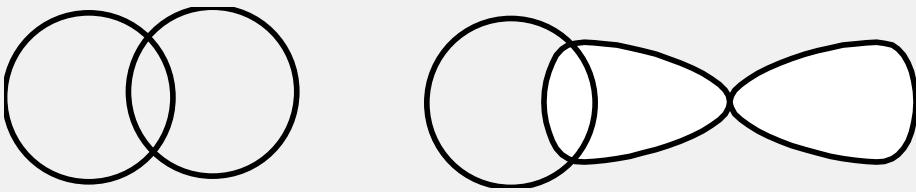
σ 键



2.3.2.1 价键理论

σ 键: CH_4 , $-\text{OH}$

π 键: 如 $\text{N}\equiv\text{N}$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$





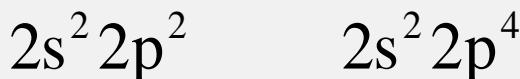
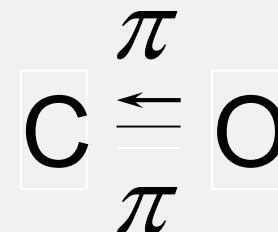
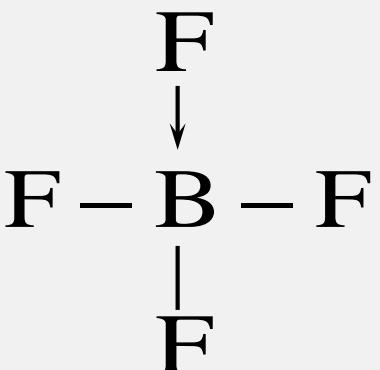
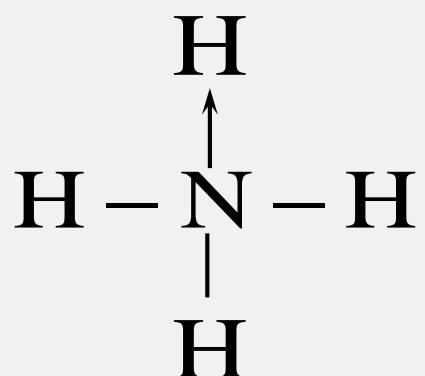
2.3.2.1 价键理论

2.3.2.1 价键理论

(5) 配位键

形成条件：成键原子一方有孤对电子（电子给予体），另一方有空轨道（电子接受体）。

配位键属于 σ 键。





2.3.2.2 分子轨道理论

价键理论的不足：

价键理论较好地说明了共价键的形成和共价分子的空间构型，但不能解释 O_2 中为什么具有未成键的单电子的现象，即 O_2 具有磁性。又如 H_2^+ 中不存在配对电子，但可稳定存在，为什么？回答这些问题，需要分子轨道理论（MO）。



2.3.2.2 分子轨道理论

(1) 分子轨道理论

- 分子轨道理论是原子结构理论在分子体系中的自然推广, Mulliken因此获得1966年诺贝尔化学奖。
- 该理论强调分子的整体性, 其主要观点为: 当原子形成分子后, 电子不再局限于个别原子的原子轨道, 而是从属于整个分子的分子轨道。
- 当两个原子轨道(波函数)以相加形式组合时, 可以得到成键分子轨道, 其中电子云密度较高, 能量降低, 以相减方式组合时, 则得到反键分子轨道, 核间电子云密度下降, 能量升高。



2.3.2.2 分子轨道理论 (MO)

(2) 组成有效分子轨道的条件

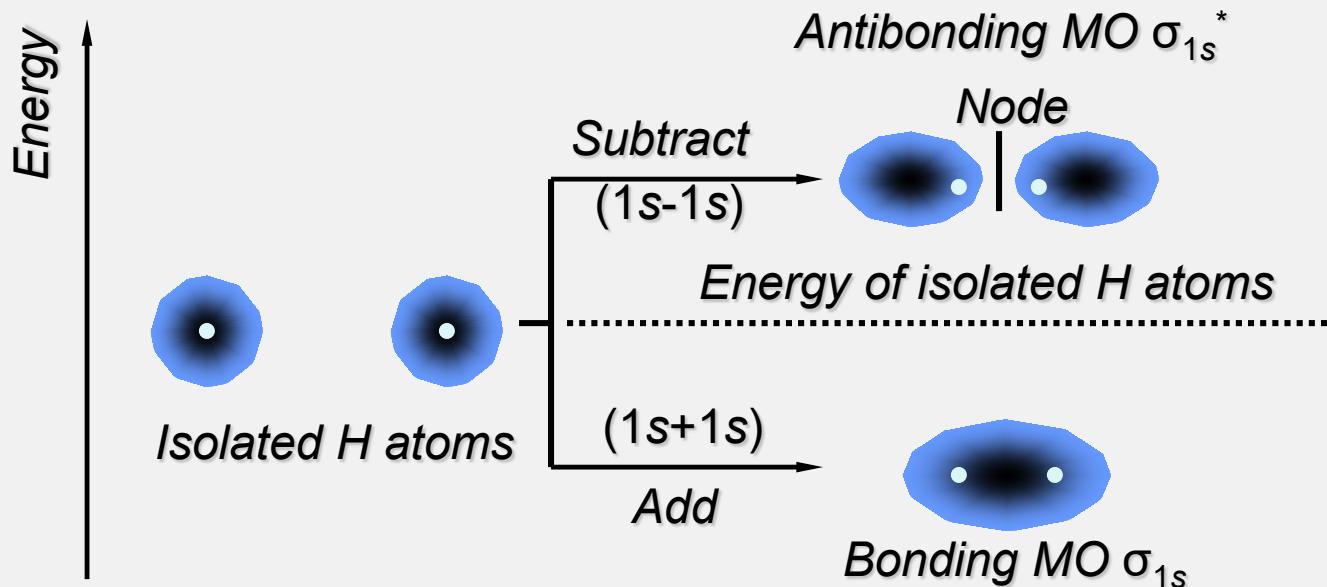
分子轨道由原子轨道线性组合而成，轨道数目不变，轨道能量发生变化。参与组成分子轨道的原子轨道必须满足以下条件：

①对称性匹配；②能量相近；③最大重叠。

分子轨道电子排布同样遵循原子轨道上电子排布原则：①Pauli 不相容原理；②能量最低原理；③Hund 规则。

2.3.2.2 分子轨道理论

(3) 分子轨道能级图



成键分子轨道(能量比原子轨道能量低): $\sigma_{1s}, \sigma_{2s}, \sigma_{2p_x}, \dots, \pi_{2p_y}, \pi_{2p_z}$

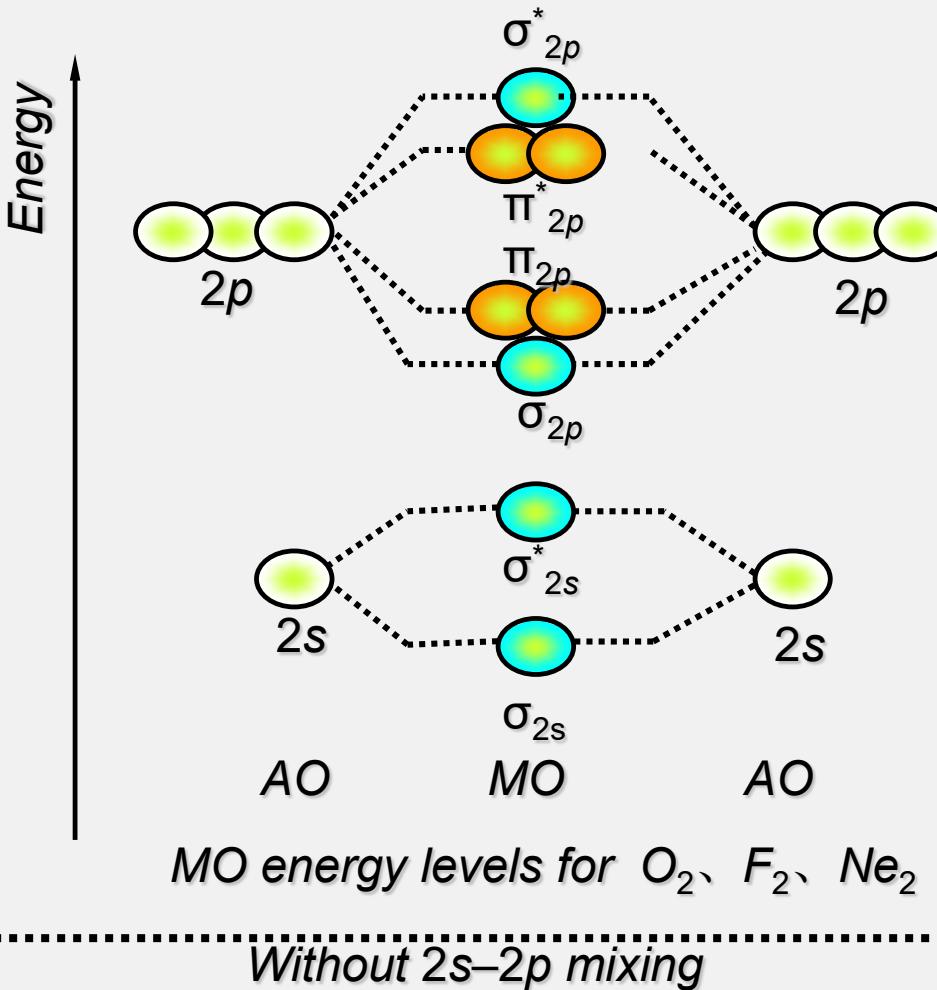
反键分子轨道(能量比原子轨道能量高): $\sigma_{1s}^*, \sigma_{2s}^*, \sigma_{2p_x}^*, \dots, \pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$

轨道能量由光谱数据测定!

2.3.2.2 分子轨道理论

Energy level diagram

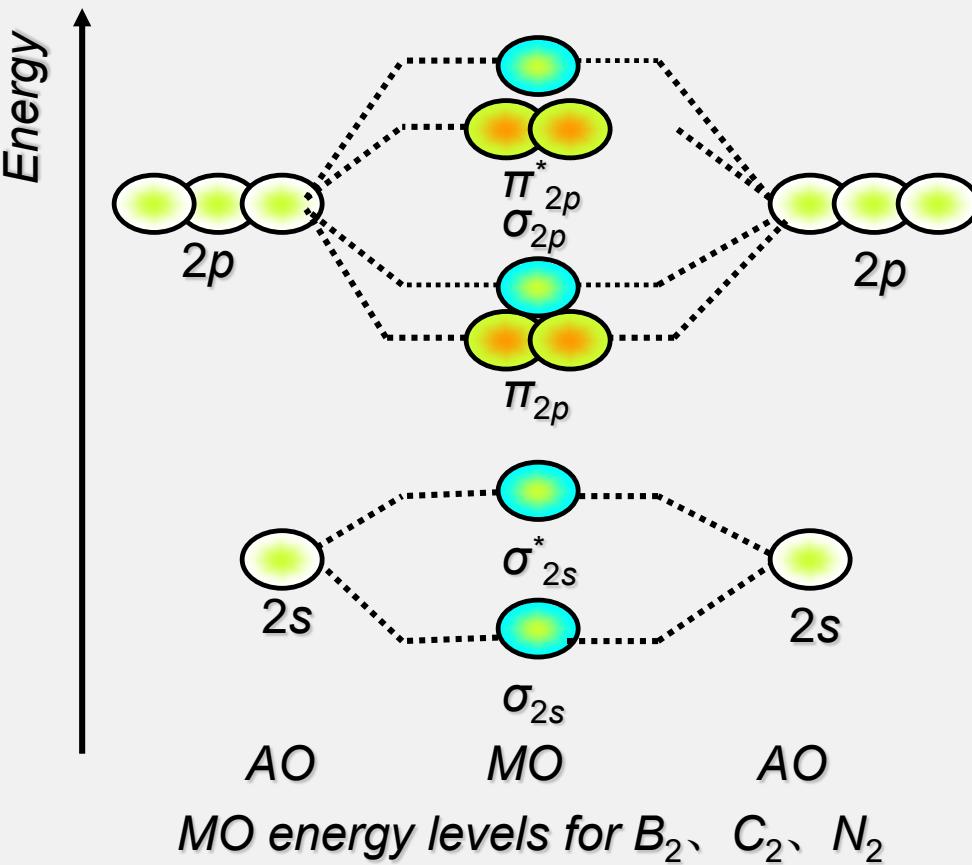
(1) O 、 F 、 Ne 原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道能量的差别大，当两个原子互相接近时，不发生 $2s$ 和 $2p$ 轨道之间的相互作用，分子轨道能级如图。



$$O_2(16e^-): (\sigma_{1s})^2 (\sigma^*_{1s})^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\pi^*_{2p_y})^1 (\pi^*_{2p_z})^1 (\sigma^*_{2p_x})^0$$

2.3.2.2 分子轨道理论

(2) B 、 C 、 N 原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道能量的差别小，当两个原子互相接近时，发生 $2s$ 和 $2p$ 轨道之间的相互作用，分子轨道能级如图。



$$N_2(14e^-): (\sigma_{1s})^2 (\sigma^*_{1s})^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\sigma_{2p_x})^2 (\pi^*_{2p_y})^0 (\pi^*_{2p_z})^0 (\sigma^*_{2p_x})^0$$

2.3.2.2 分子轨道理论

应用举例

键级 = (成键电子数 – 反键电子数)/2

(1) He_2 : $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$, 键级 = 0。一对成键电子进入成键轨道降低的能量被一对反键电子进入反键轨道升高的能量抵消, 总能量未降低, 因此等于没有形成分子。

(2) H_2^+ : $(\sigma_{1s})^1$, 键级 = 0.5。总能量降低, 所以能稳定存在!

(3) O_2 : $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\pi_{2p_y}^*)^1 (\pi_{2p_z}^*)^1$,

键级 = 2。, 两个单电子, 具有磁性!

(4) N_2 : $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2$, 键级 = 3。总能量降低多, 键级等于3, 很稳定!



2.3.2.3 杂化轨道与分子空间构型

- **杂化轨道理论**
- 若干个能量相近的原子轨道可以混杂成同样数目的能量完全相同的新的原子轨道，这种新的原子轨道称为**杂化轨道**。
- **等性杂化**——在同一类杂化中形成的杂化轨道的性质完全相同。
- **不等性杂化**——由于孤对电子的存在，使各个杂化轨道中所含得成份不同的杂化叫作不等性杂化。
- 共价型分子在空间排列构成的几何形状，称为**分子的空间构型**。



2.3.2.3 杂化轨道与分子空间构型

轨道杂化特征

① 能量相近的轨道可以杂化，杂化后轨道能量相同。

$(ns\ np) (ns\ np\ nd) ((n-1)d\ ns\ np)$

② 杂化后成键能力增强。

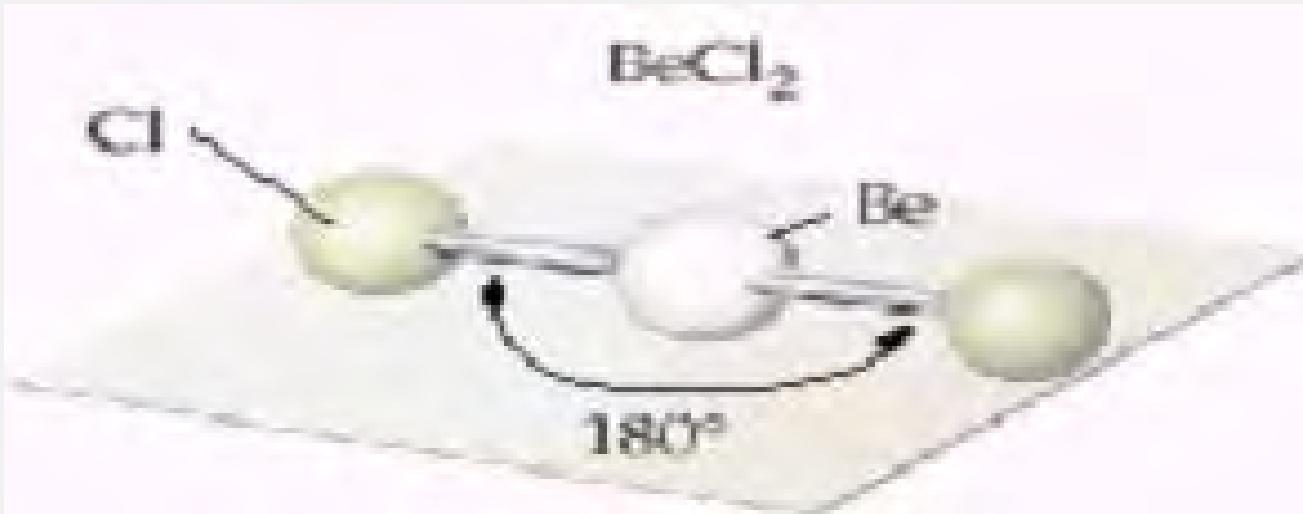
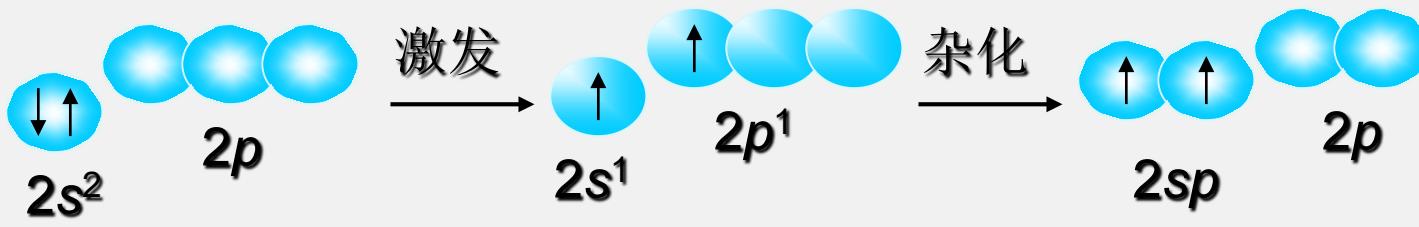
③ 杂化前后轨道数目不变。

④ 杂化后轨道伸展方向，形状发生改变。

2.3.2.3 杂化轨道与分子空间构型

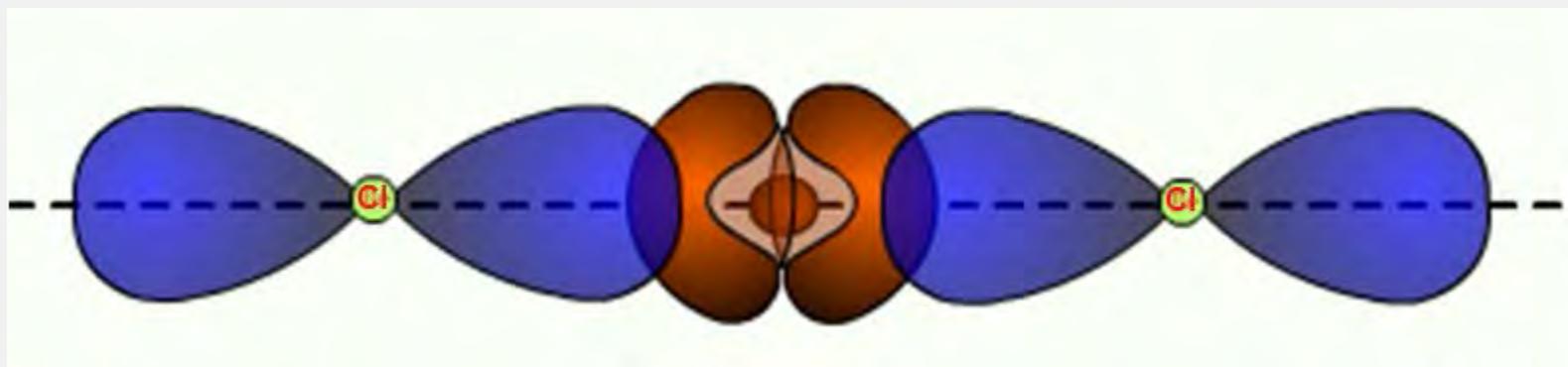
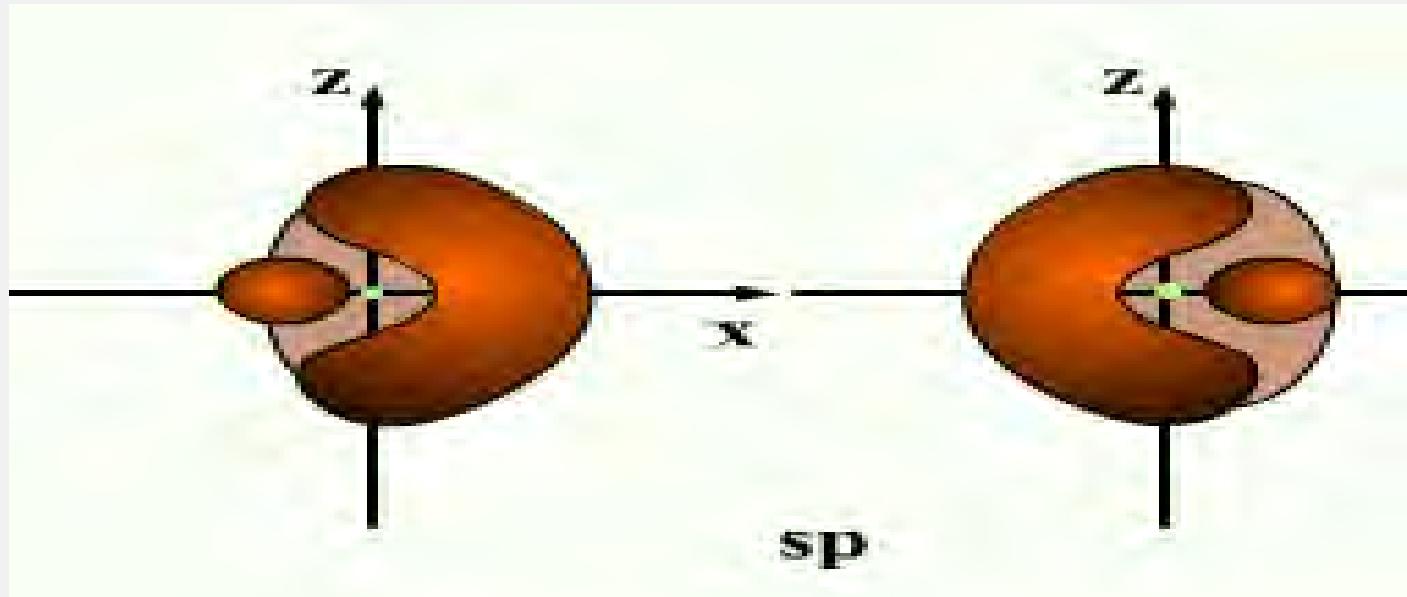
(1) 等性sp杂化

Be: $1s^2 2s^2$



• BeCl₂分子结构, 呈直线型结构

2.3.2.3 杂化轨道与分子空间构型

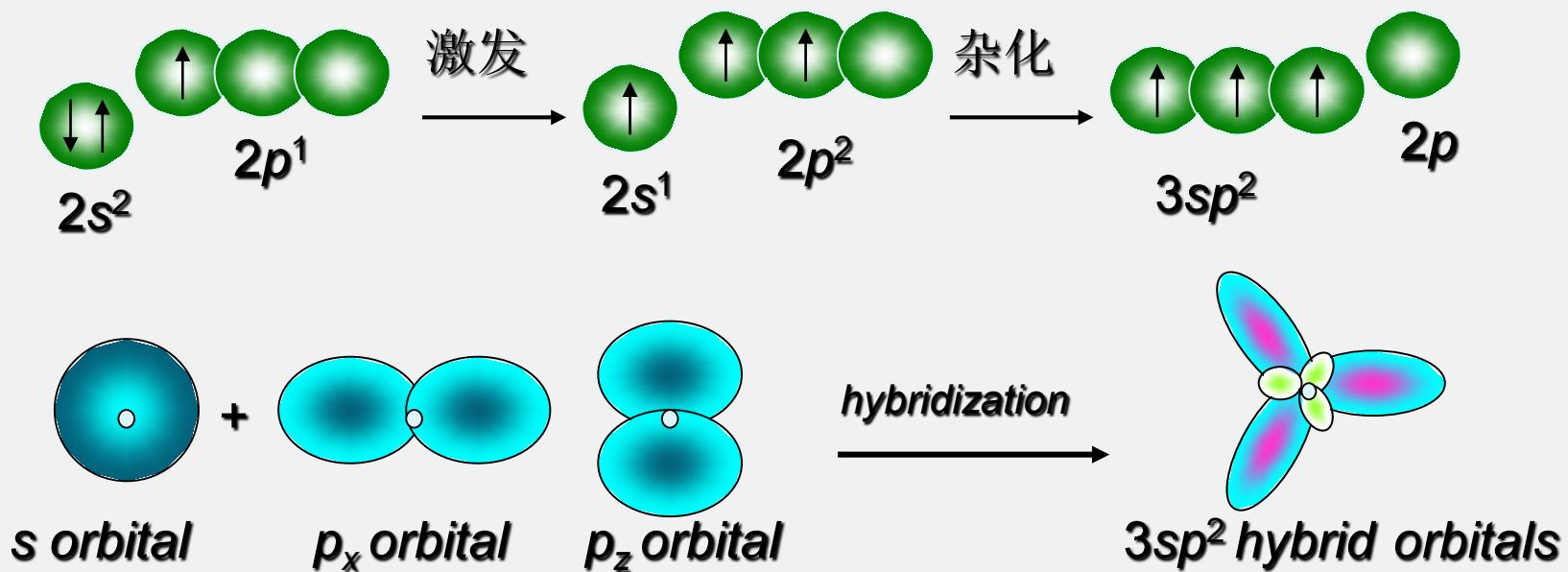


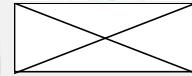
2.3.2.3 杂化轨道与分子空间构型

(2) 等性sp²杂化

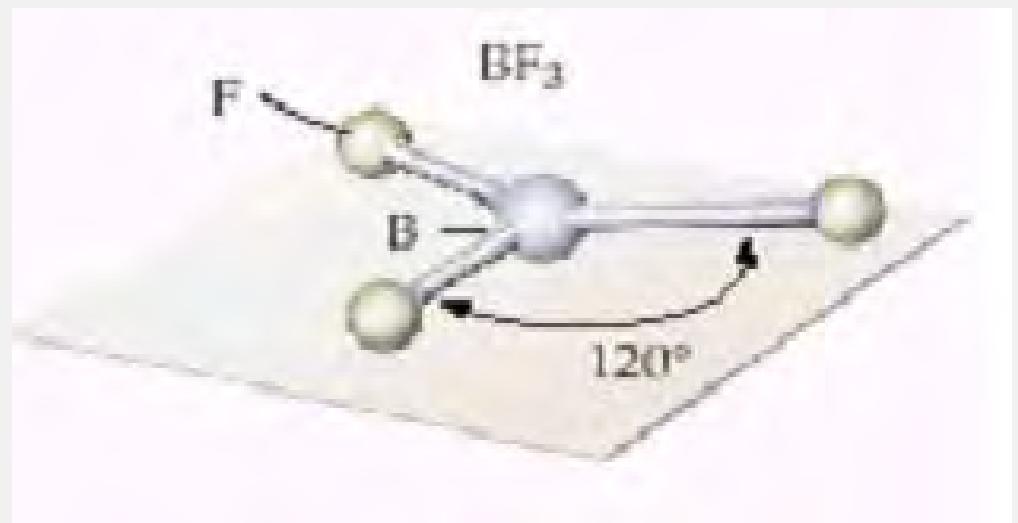
BF₃分子, 呈平面三角形结构, 键角120°。

B: 1s²2s²2p¹

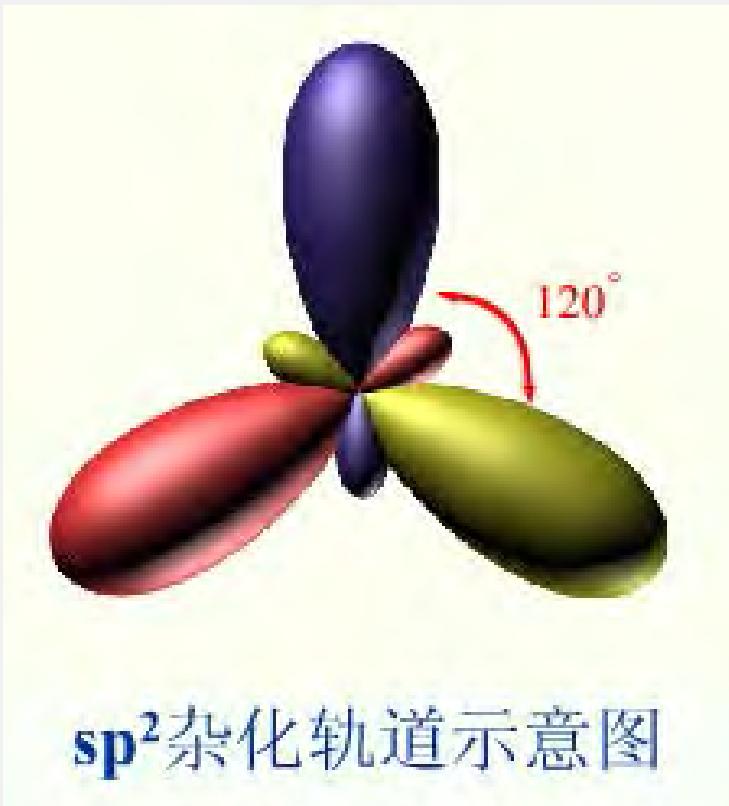




2.3.2.3 杂化轨道与分子空间构型



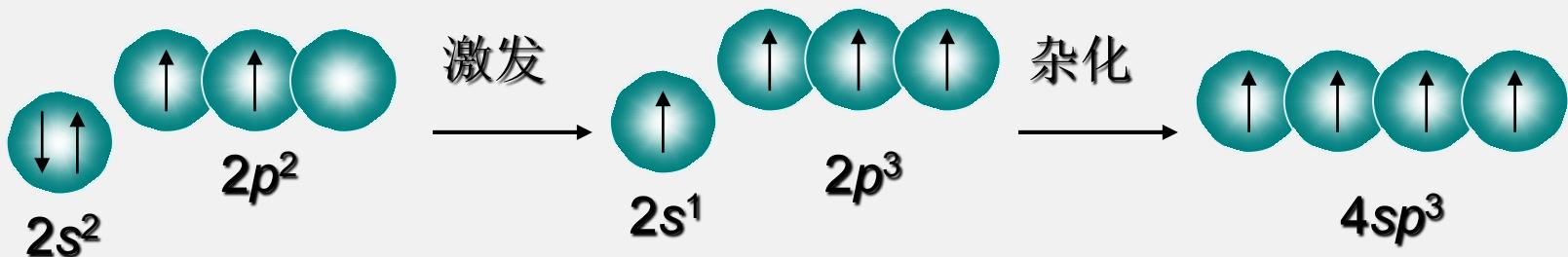
BF₃分子结构



2.3.2.3 杂化轨道与分子空间构型

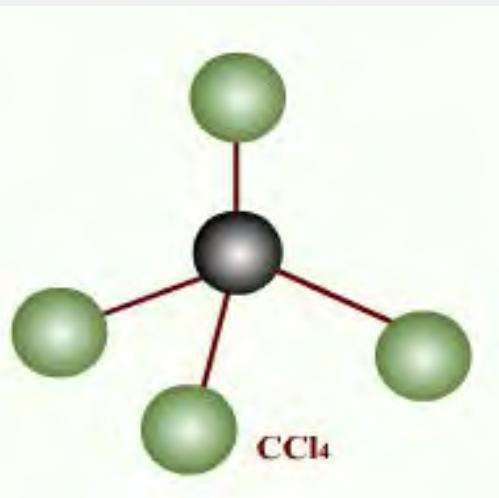
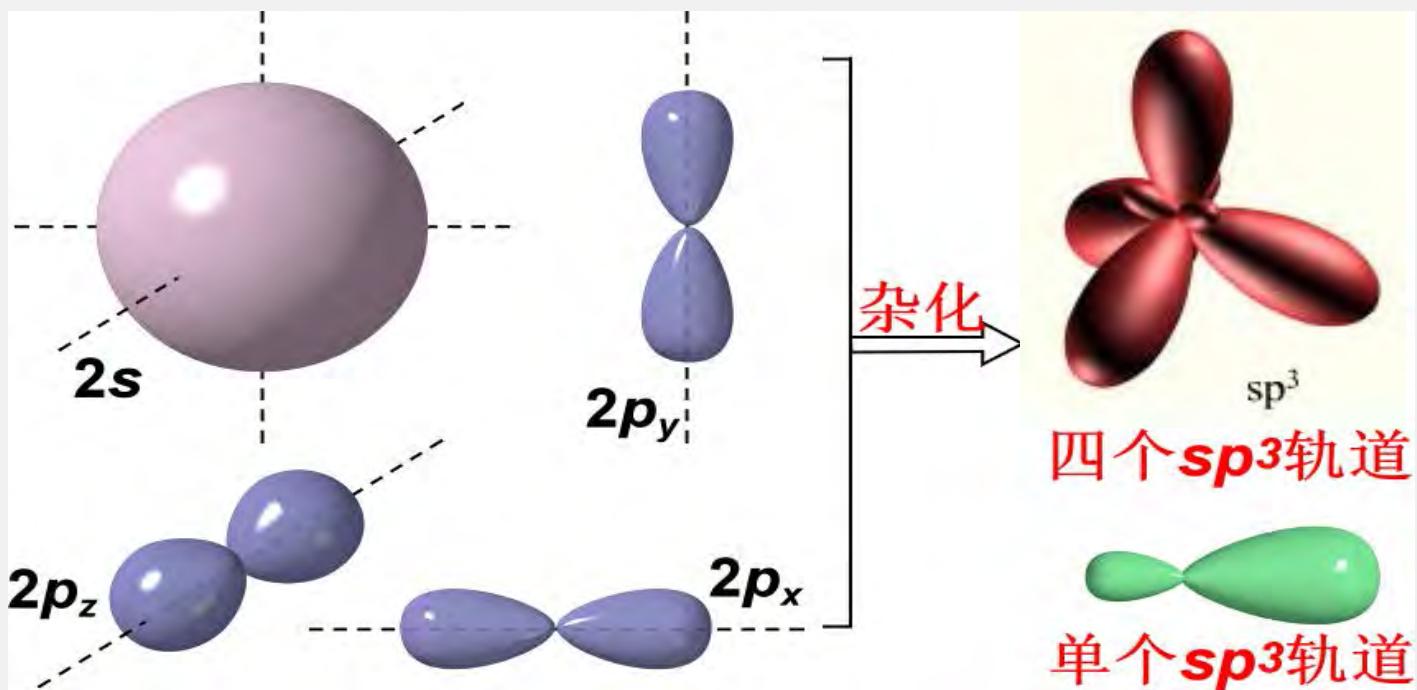
(3) 等性sp³杂化

CCl₄分子, 呈四面体形结构, 键角109°28'



- C 1s²2s²2p²
- 2s²2p_x¹2p_y¹2p_z⁰ $\xrightarrow{\text{激发}}$ 2s¹2p_x¹2p_y¹2p_z¹
- 1s + 1p_x + 1p_y + 1p_z $\xrightarrow{\text{杂化}}$ 4 sp³
- 每个轨道有一个电子。

2.3.2.3 杂化轨道与分子空间构型



CH_4 分子结构



2.3.2.3 杂化轨道与分子空间构型

(4) 不等性杂化 (sp³)

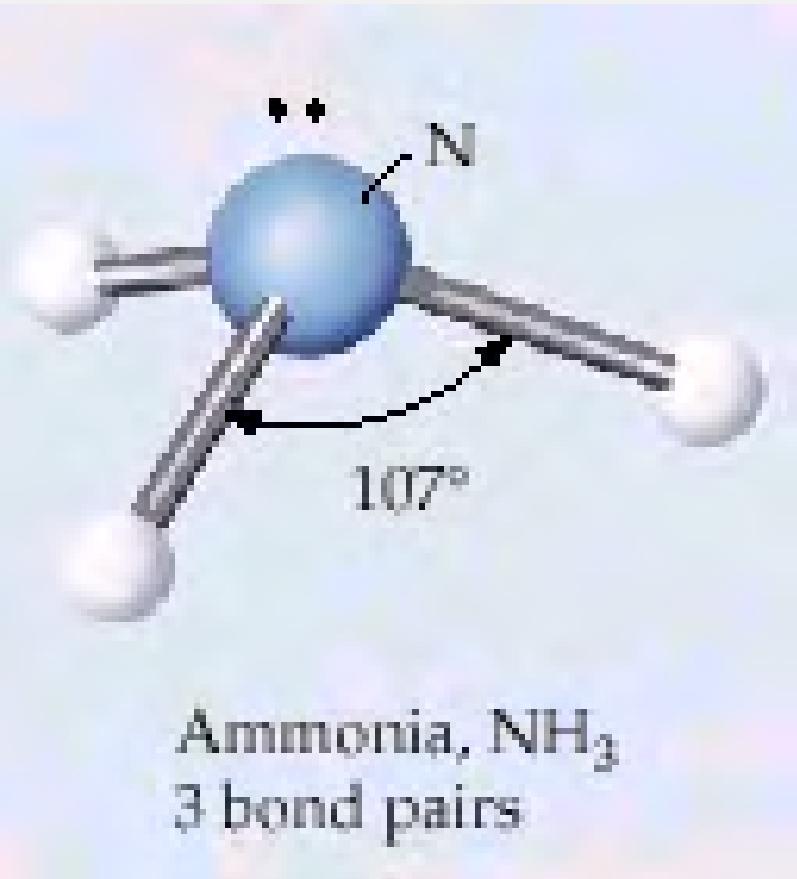
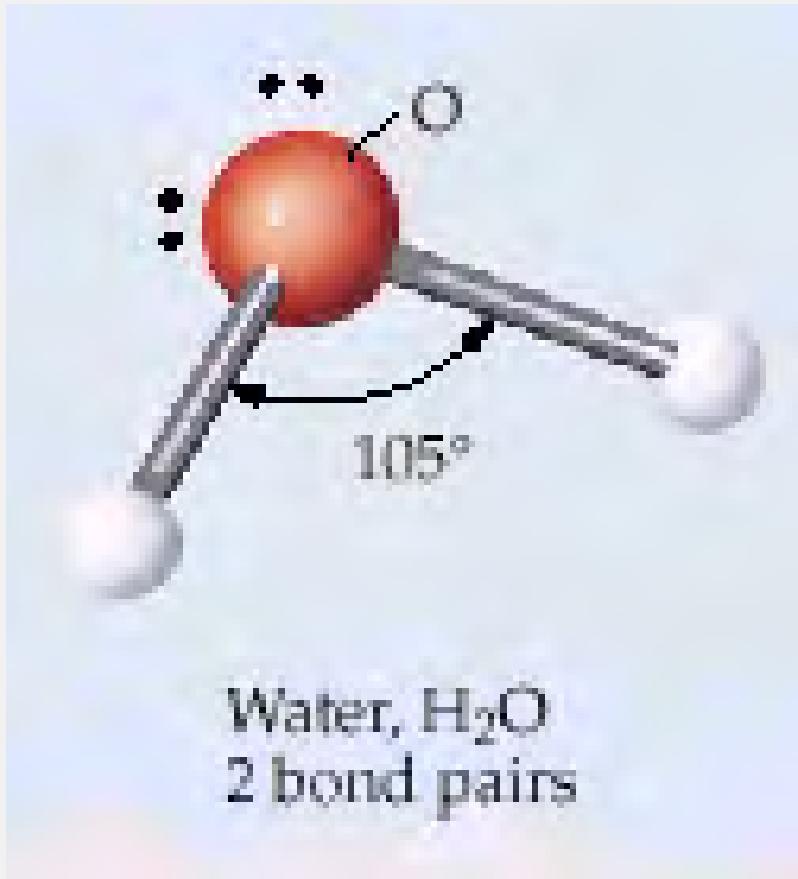
NH₃ (107°) 和 H₂O (104°40') 结构出现例外：



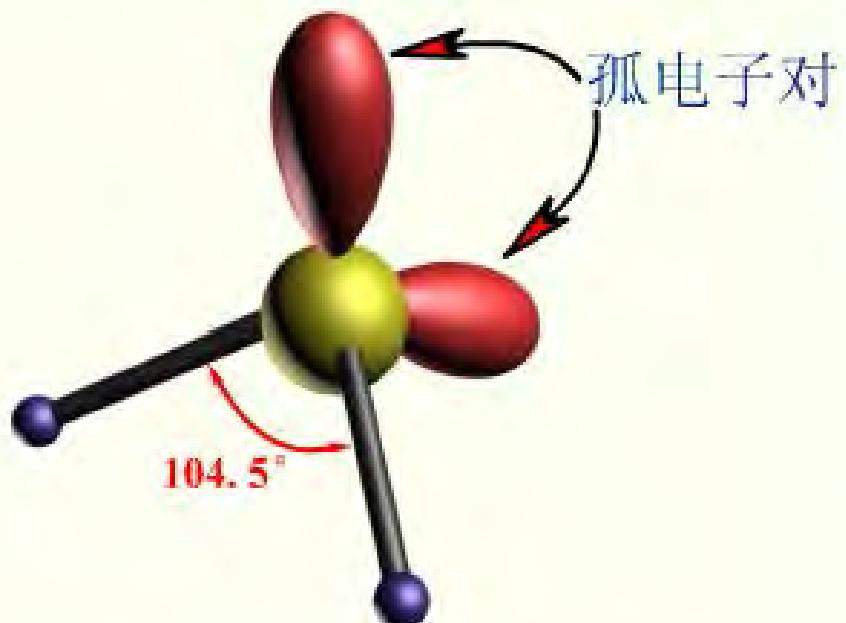
杂化轨道理论认为二者均为sp³杂化，但由于部分杂化轨道上为孤对电子所占用，导致NH₃和H₂O的键角与甲烷 (109°28') 的不一样，这就是不等性杂化。

2.3.2.3 杂化轨道与分子空间构型

水分子与氨分子的键角



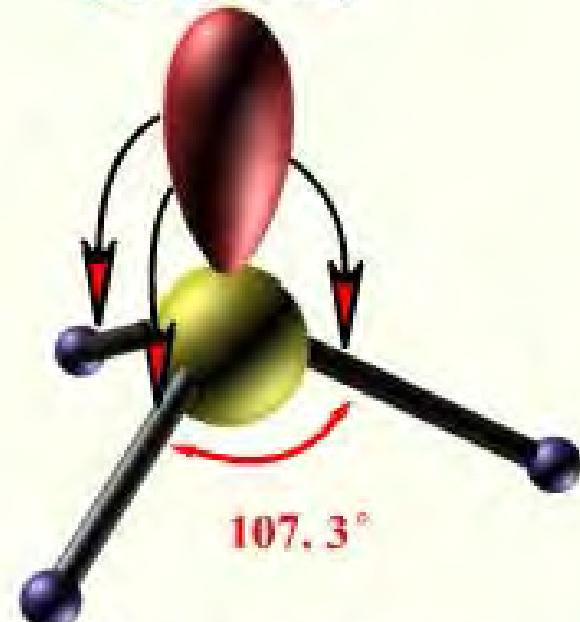
2.3.2.3 杂化轨道与分子空间构型



H_2O 分子的空间构型

V型

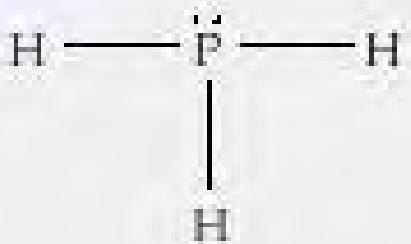
孤电子对



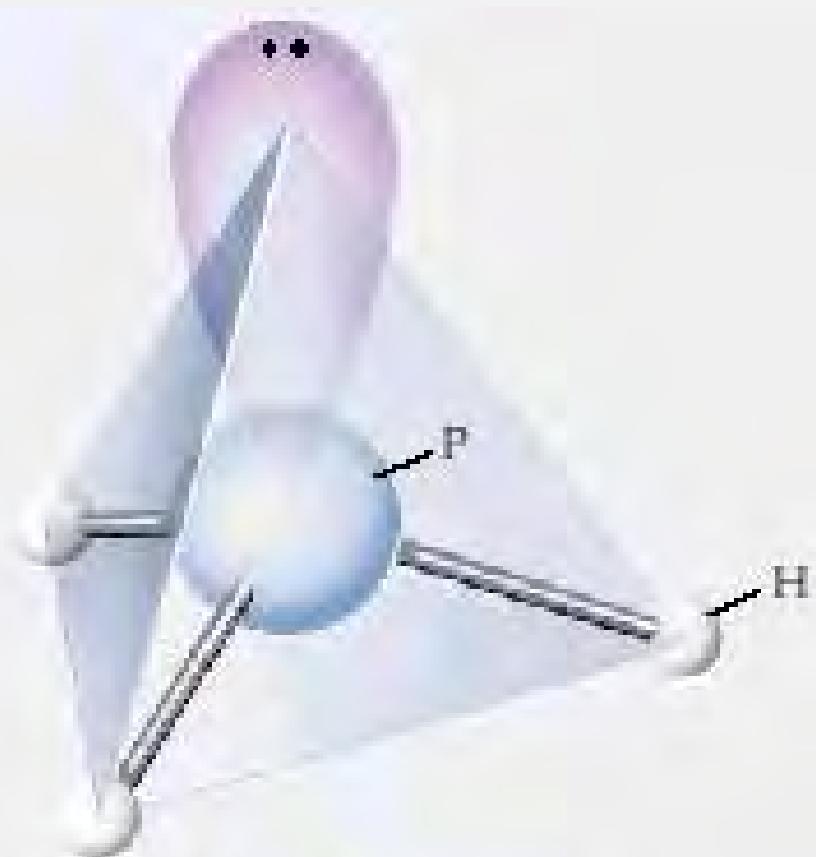
NH_3 分子的空间构型

三角锥形

2.3.2.3 杂化轨道与分子空间构型



Lewis structure

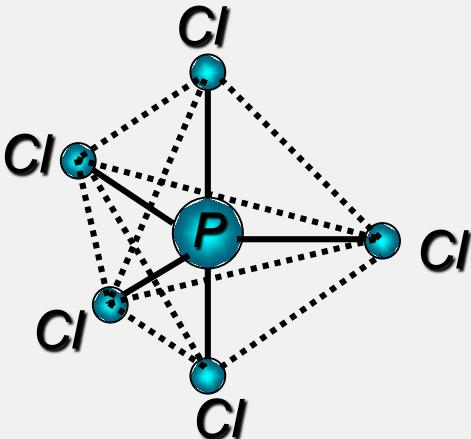
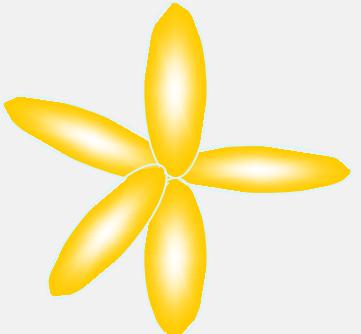


Molecular geometry

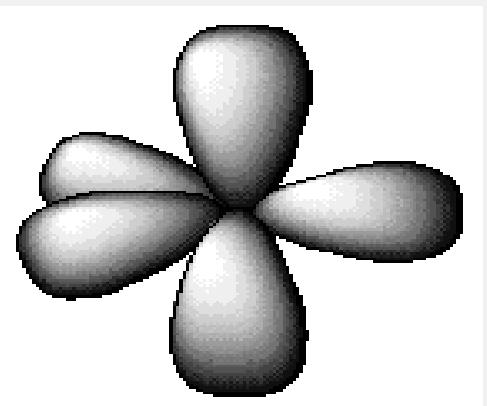
PH_3 分子结构

2.3.2.3 杂化轨道与分子空间构型

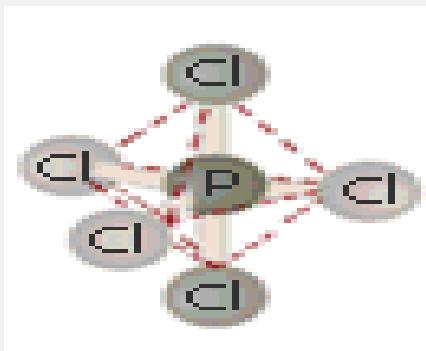
(5) s-p-d型杂化



三角双锥

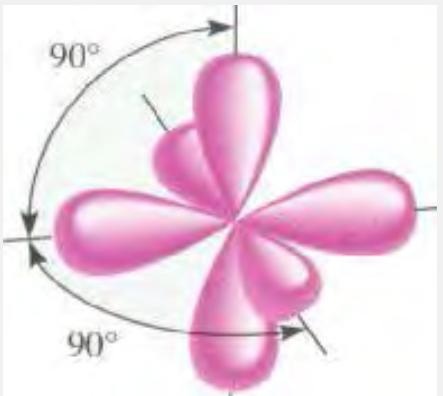


sp³d hybrid

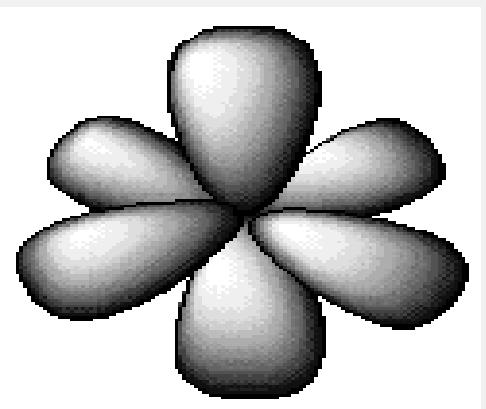
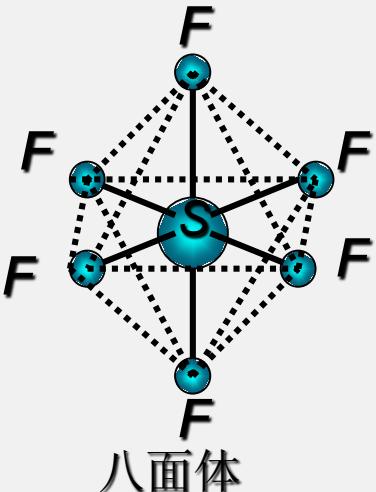


三角双锥

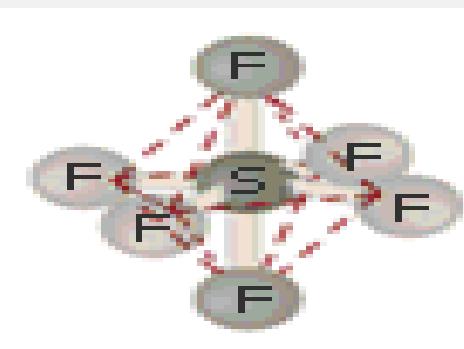
2.3.2.3 杂化轨道与分子空间构型



sp^3d^2 hybrid



sp^3d^2 hybrid



八面体



2.3.2.3 杂化轨道与分子空间构型

杂化轨道的类型与空间结构的关系

杂化类型	sp	sp ²	sp ³	sp ³ d	sp ³ d ²
用于杂化的原子轨道数	2	3	4	5	6
杂化轨道数	2	3	4	5	6
空间构型	直线型	平面三角形	四面体	三角双锥体	八面体
实例	BeCl ₂ , CO ₂	BF ₃ , BCl ₃	CH ₄ , CCl ₄	PCl ₅	SF ₆ , SiF ₆ ²⁻



2.3.2.3 杂化轨道与分子空间构型

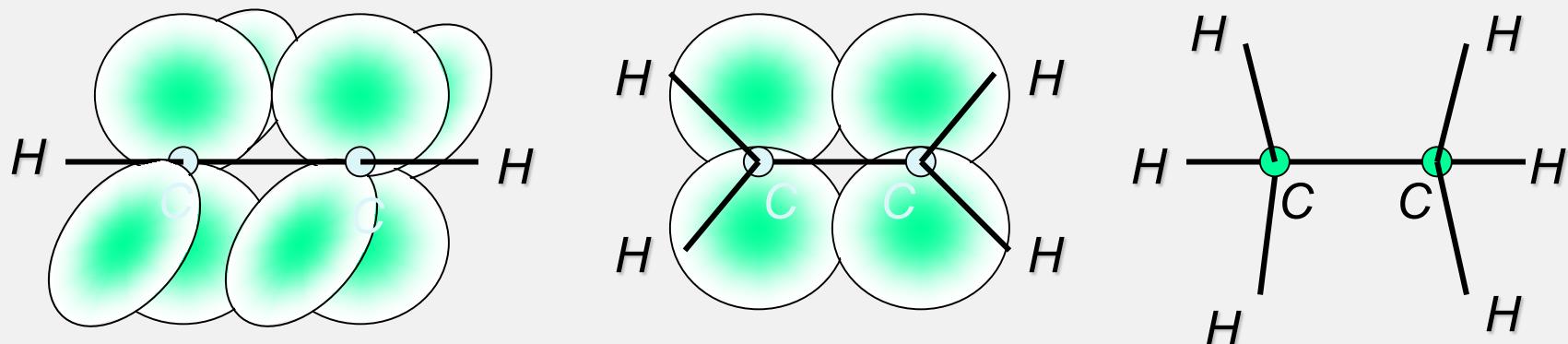
例题：

分别说明 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 中 C 原子杂化类型。

- ① C_2H_2 中 C 原子 sp 杂化，C 与 C 之间一个 σ 键、两个 π 键，C 与 H 之间一个 σ 键。C-C σ 键与 C-H 之间为线性。
- ② C_2H_4 中 C 原子 sp^2 杂化，C 与 C 之间一个 σ 键、一个 π 键，C 与两个 H 之间形成两个 σ 键。C-C σ 键与两个 C-H 键之间为平面三角形构型。

2.3.2.3 杂化轨道与分子空间构型

③ C_2H_6 中 C 原子 sp^3 杂化， C 与 C 之间一个 σ 键， C 与三个 H 之间形成三个 σ 键。 $C-C\sigma$ 键与三个 $C-H\sigma$ 键之间为四面体构型。



C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 分子的结构示意图



2.3.3 金属键

金属的通性：

密度大：离子与自由电子间的紧密结合。

金属光泽：自由电子吸收和发射可见光。

导热性：自由电子运动迅速传导热量。

导电性：自由电子在电场作用下的定向运动。

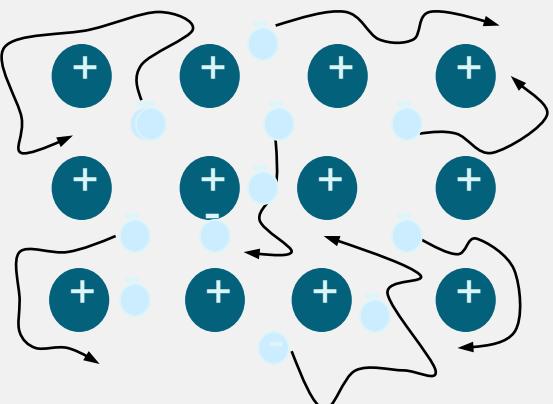
良好的机械加工性：相邻原子层发生滑动，不影响金属键。

- **金属键**可以认为是由多个原子或离子共有一些流动的自由电子所组成，金属原子或离子沉浸在电子的海洋中。
- 两种理论：1) 自由电子气模型 2) 能带理论。

2.3.3.1 自由电子气模型

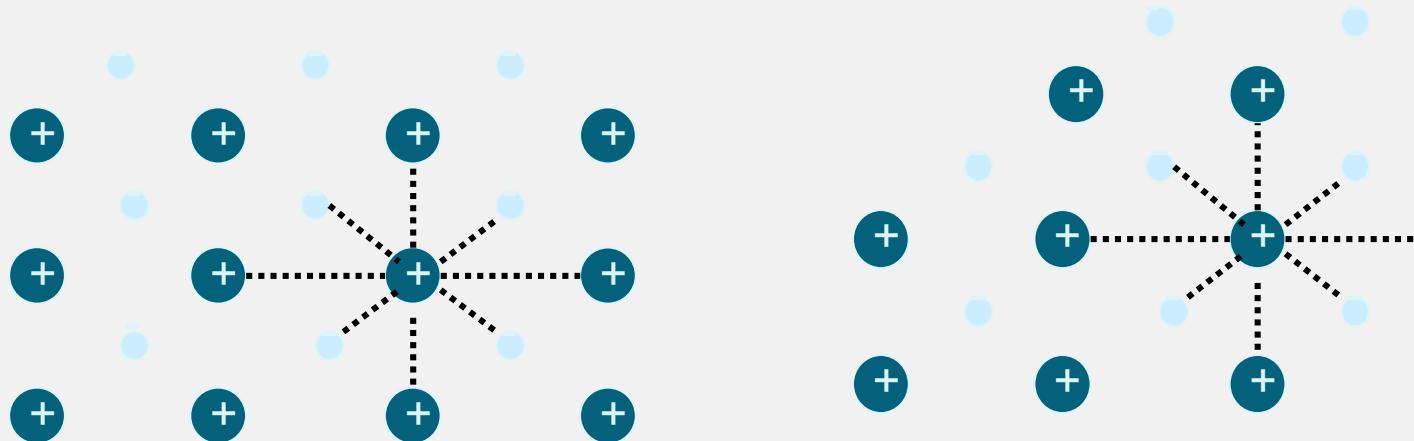
金属原子最外层电子不完全属于哪一个原子，而能在整个金属晶体中自由流动，叫做自由电子。自由电子和金属原子之间产生没有方向性的“胶合”作用力，称为金属键。

金属的自由电子气模型很好地解释了金属的通性，但由于没有考虑到电子的波动性质，无法定量解释诸多特性。

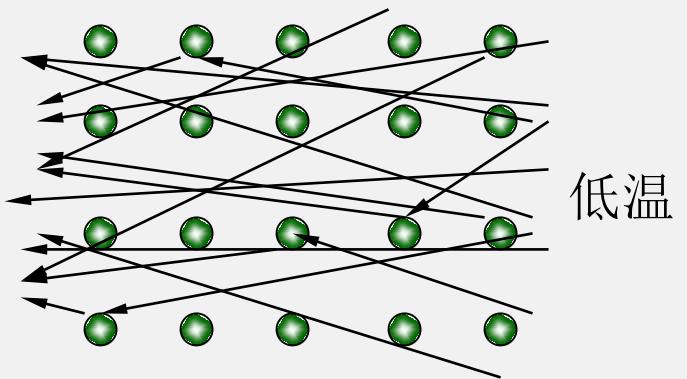


metallic structure

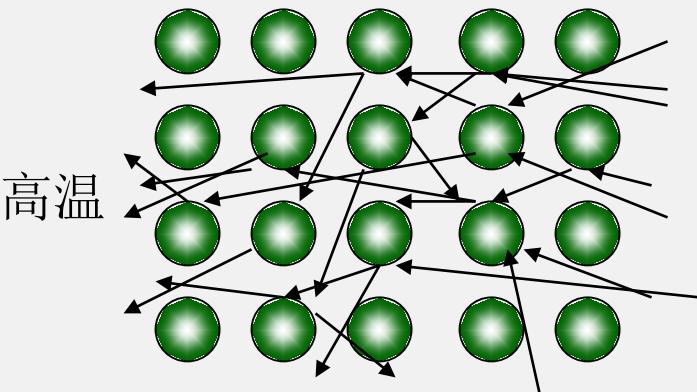
2.3.3.1 自由电子气模型



良好的机械加工性能



低温



高温

温度升高，导电性能降低

● 金属原子核

● 由于金属原子核振动
占据的有效体积



2.3.3.2 金属键的能带理论

①按MO法则，金属晶体看作一个大分子，将能级相同的 n 个原子轨道($1s-1s$ 、 $2s-2s$ 、 $2p-2p$ 、 $3s-3s$ 、……)线性组合成 n 个分子轨道， n 个分子轨道构成一个能带(如 $1s$ 能带、 $2s$ 能带、 $2p$ 能带、 $3s$ 能带、……)。

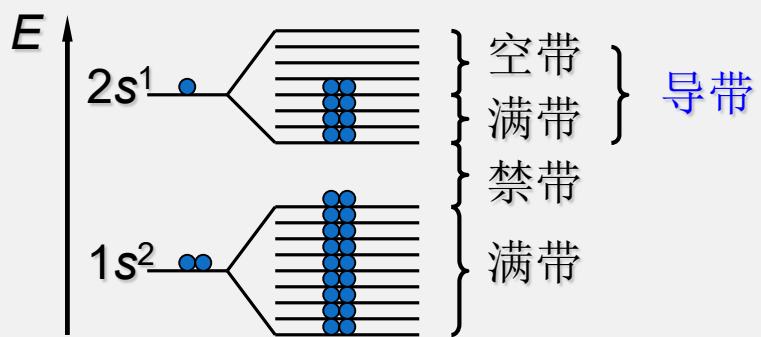
② n 个分子轨道可容纳 $2n$ 个电子， n 的数值越大，同一能带中的分子轨道能量越接近。



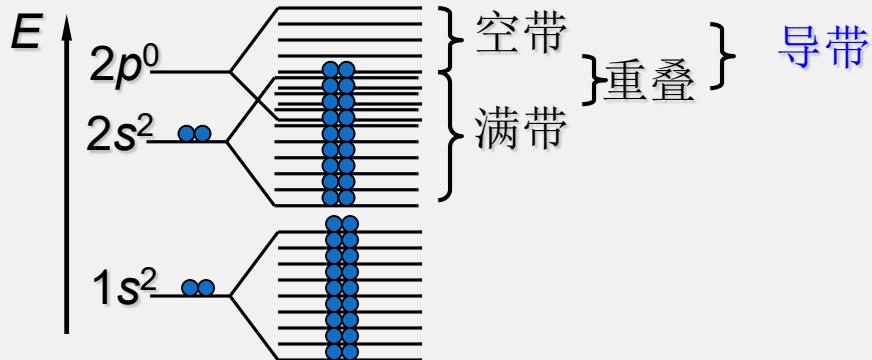
2.3.3.2 金属键的能带理论

③由充满电子的原子轨道重叠形成的能带为满带；由未充满电子的原子轨道重叠形成的能带为导带；由无电子的原子轨道重叠形成的能带为空带；能带与能带之间的间隔是电子不能存在的区域，为禁带；价电子所在的能带为价带；相邻能带相互重叠的区域为重带(叠带)。满带与空带重叠，会使满带变成导带。

2.3.3.2 金属键的能带理论

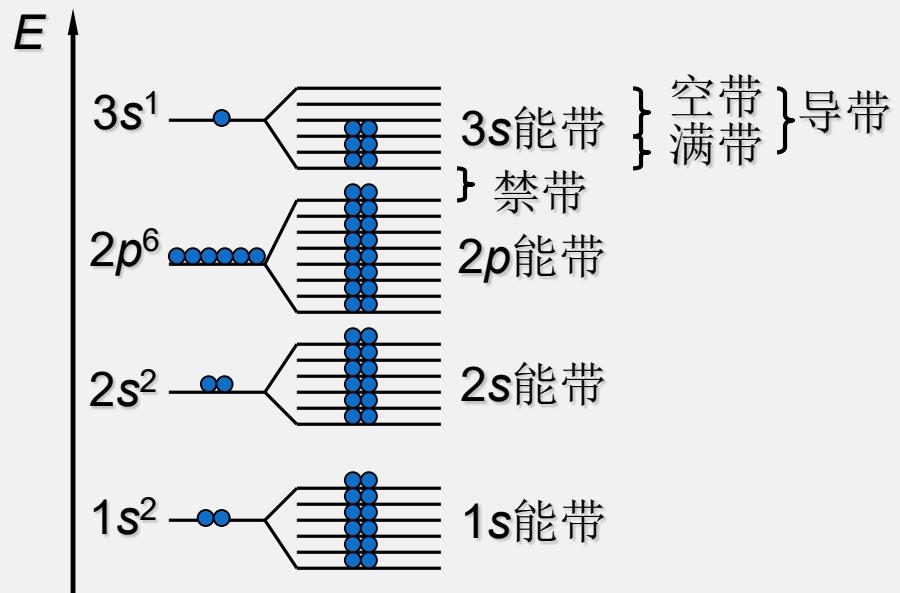


n 个锂原子轨道组成的能带

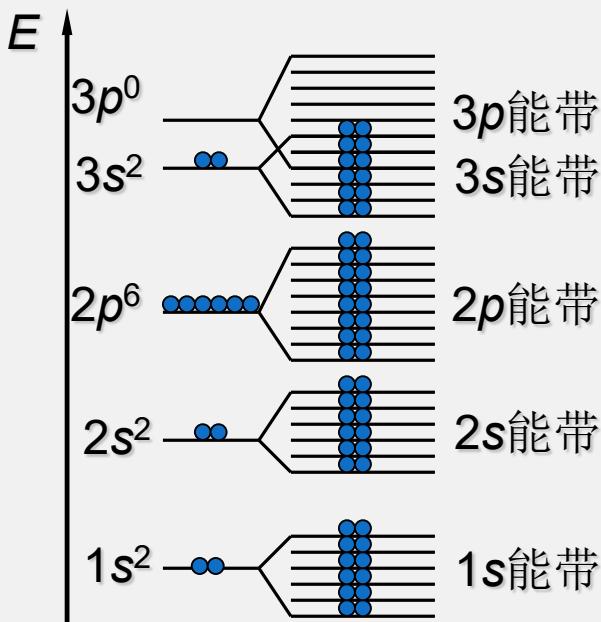


n 个铍原子轨道组成重叠能带(无禁带)

2.3.3.2 金属键的能带理论



钠能带结构示意图



镁能带结构示意图



2.3.3.2 金属键的能带理论

根据能带理论，可以很好地解释导体、半导体和绝缘体导电性能的差异，在于禁带的宽度及价带电子的分布状况。

①导体：价带为导带或重带，禁带宽度 $E_g \leq 0.3\text{eV}$ 。外电场作用下，电子可由满带带结构跃迁至空带，如金属导体。

②半导体：价带为满带，但禁带宽度不大， $0.3\text{eV} \leq E_g \leq 3\text{eV}$ ，一般条件下，满带中的电子不能跃迁至空带，不能导电；但在光照或加热条件下，满带中的电子吸收足够的能量后，可跃迁至导带，具有导电性。如单晶硅、单晶锗等。

③绝缘体：价带为满带，禁带宽度大， $E_g \geq 5\text{eV}$ ，外电场作用下，外电场作用下，满带中的电子不能越过禁带跃迁至空带，因而不能导电。如金刚石。



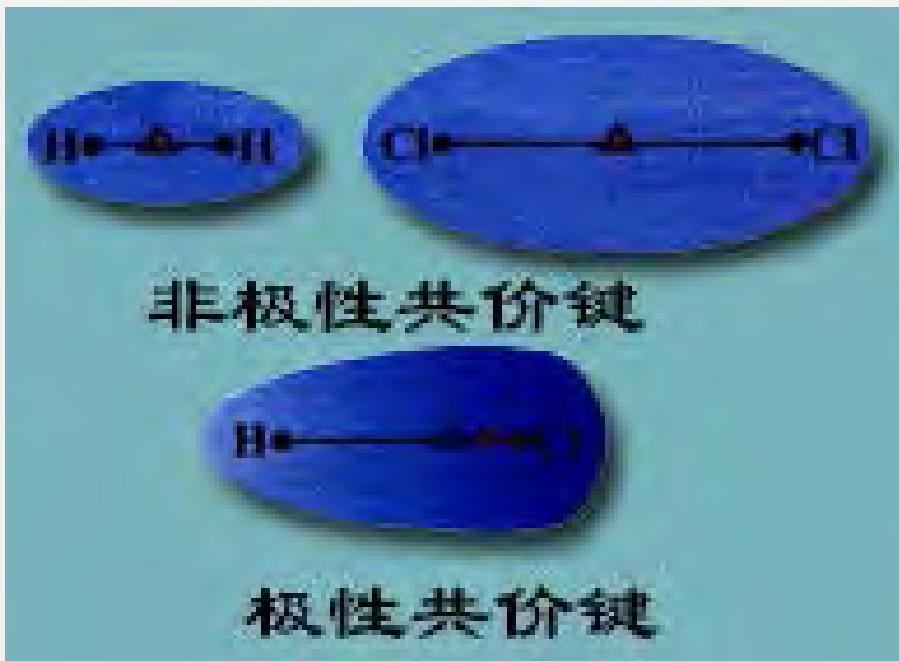
2.3.4 分子间力和氢键

2.3.4.1 分子的极性

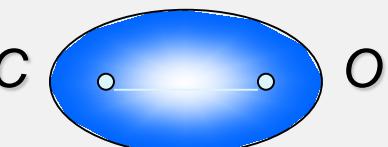
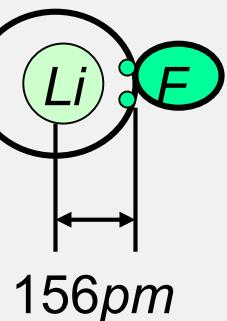
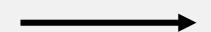
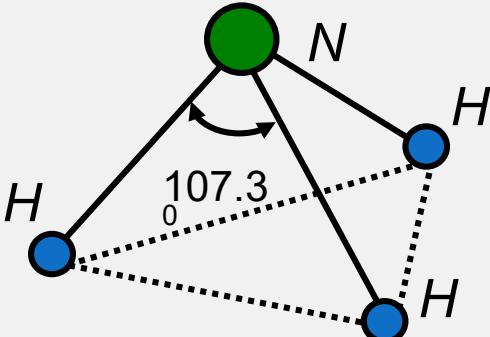
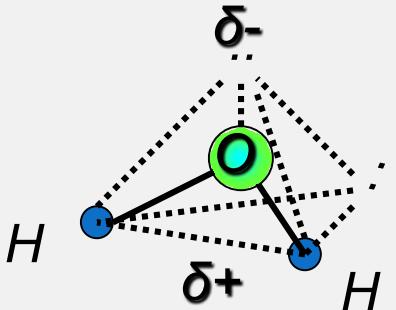
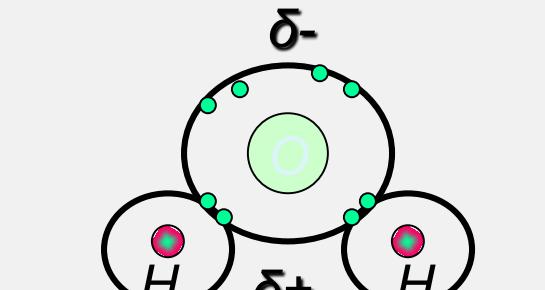
分子中正、负电荷的电量是相等的，分子总体上呈电中性。

正负电荷中心重合的分子叫作**非极性分子**，不重合的分子叫作**极性分子**。

分子的极性不但与键的极性有关，而且还与分子的空间构型（对称性）有关。



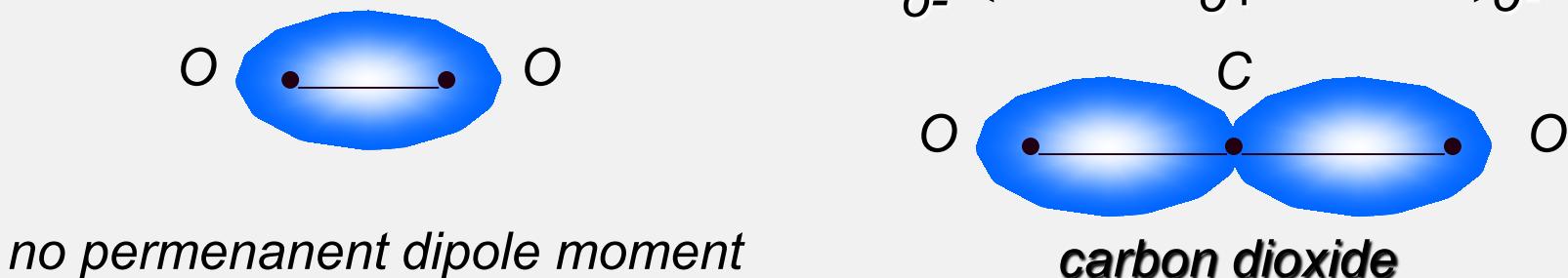
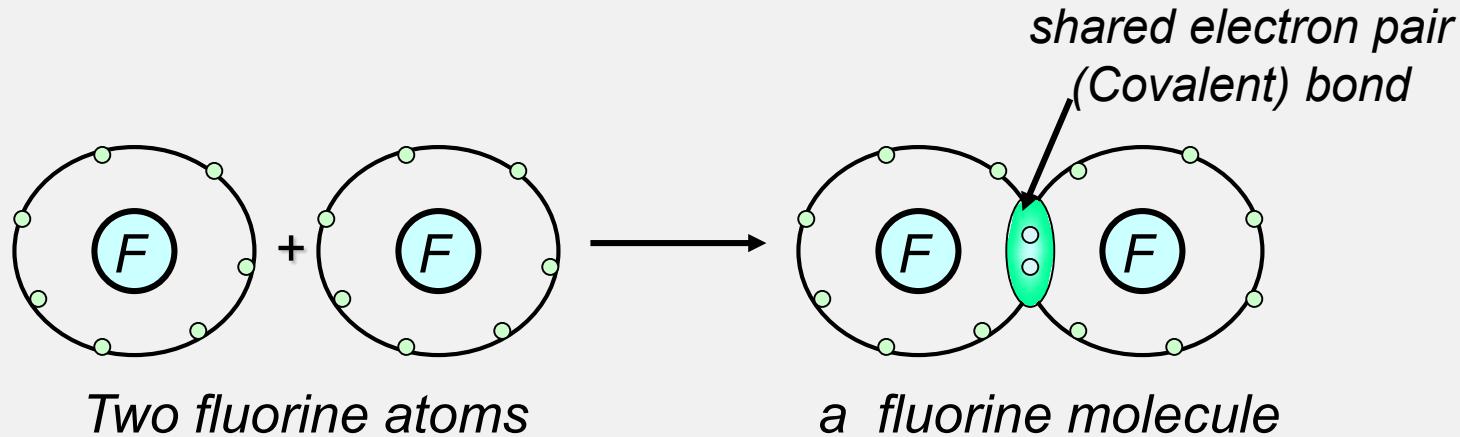
2.3.4.1 分子的极性



polar covalence in an “ionic” solid

分子正负电荷不重叠——极性分子

2.3.4.1 分子的极性



分子正负电荷重叠——非极性分子



2.3.4.1 分子的极性

极性与物质的溶解性

相似相容：极性溶质易溶于极性溶剂；非极性(或弱极性)溶质易溶于非极性（或弱极性）溶剂。

极性溶剂：水、丙酮、乙醇、乙酸、乙醚等。

非极性(弱极性)溶剂：苯、甲苯、汽油、四氯化碳、三氯甲烷、四氯乙烯等。



2.3.4.2 分子的电偶极矩

分子的极性可以用电偶极矩来衡量。若分子中正、负电荷中心所带的电量为 q ，距离为 d ，两者的乘积叫做**电偶极矩**（ μ ），单位为C.m。 μ 的数值可由实验测出。 μ 的数值越大表示分子的极性越强，为0则是非极性分子。

$$\mu = q \times d$$

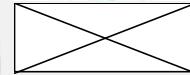
$\mu=0$, 非极性分子; $\mu \neq 0$, 极性分子



2.3.4.3 分子间的作用力

分子间的相互作用力一般可分为色散力、诱导力、取向力、氢键和疏水作用。

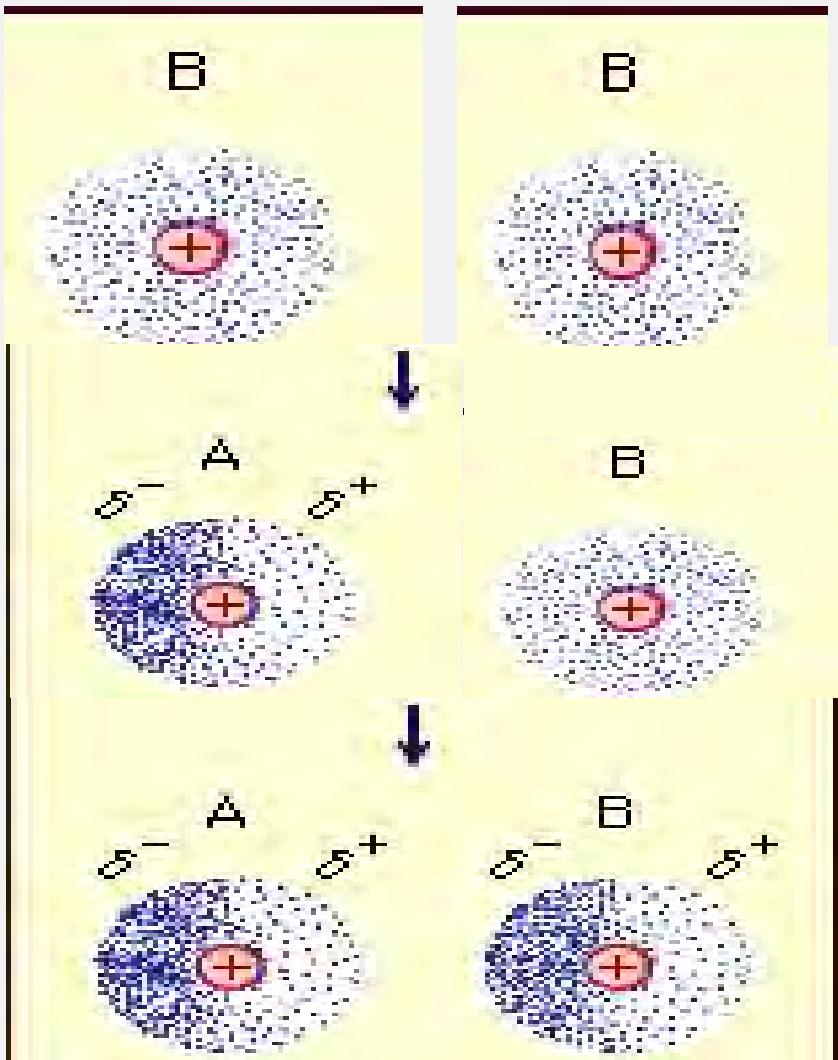
色散力、诱导力和取向力也就是通常所说的范德华力，通常所指的分子间力就是指这3种力。



2.3.4.3 分子间的作用力

(1) 色散力：

瞬间偶极之间的异极相吸而产生的分子间力。存在于所有分子间，一般是最主要的分子间力。

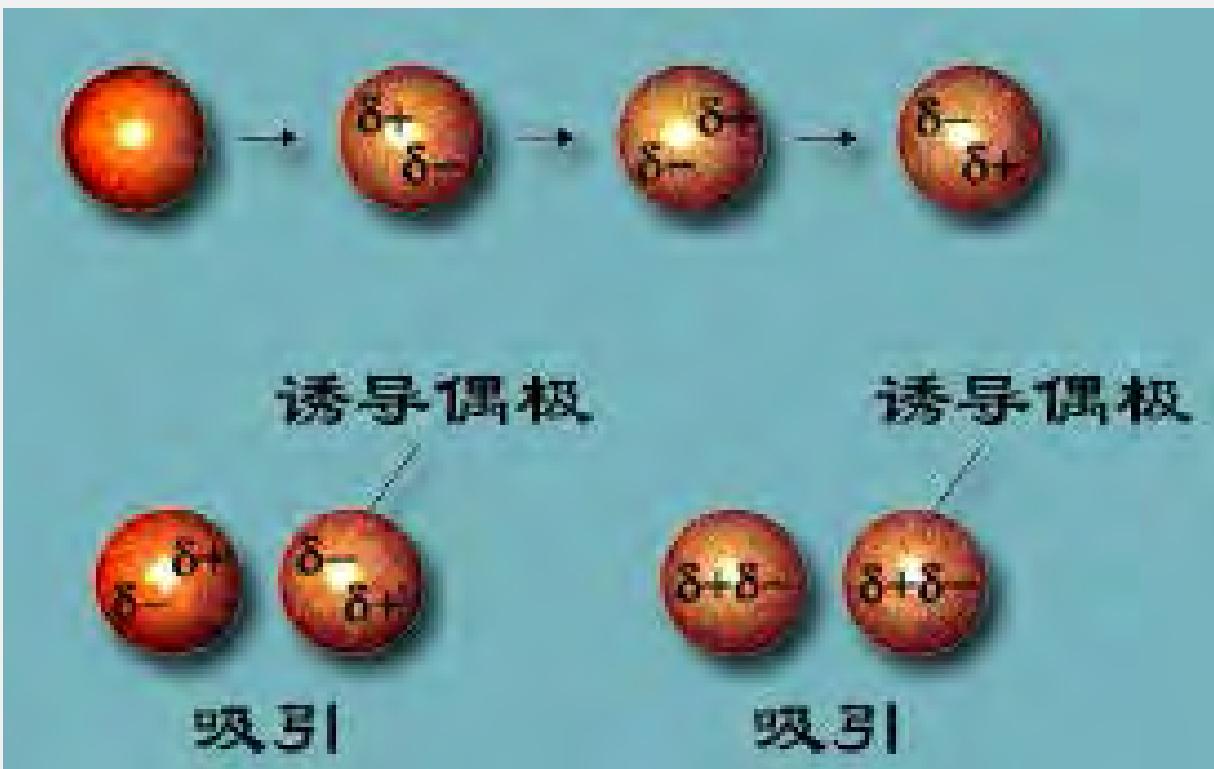




2.3.4.3 分子间的作用力

(2) 诱导力

诱导偶极与固有偶极之间的分子间力。存在于极性分子之间，以及极性分子与非极性分子之间，一般较小。

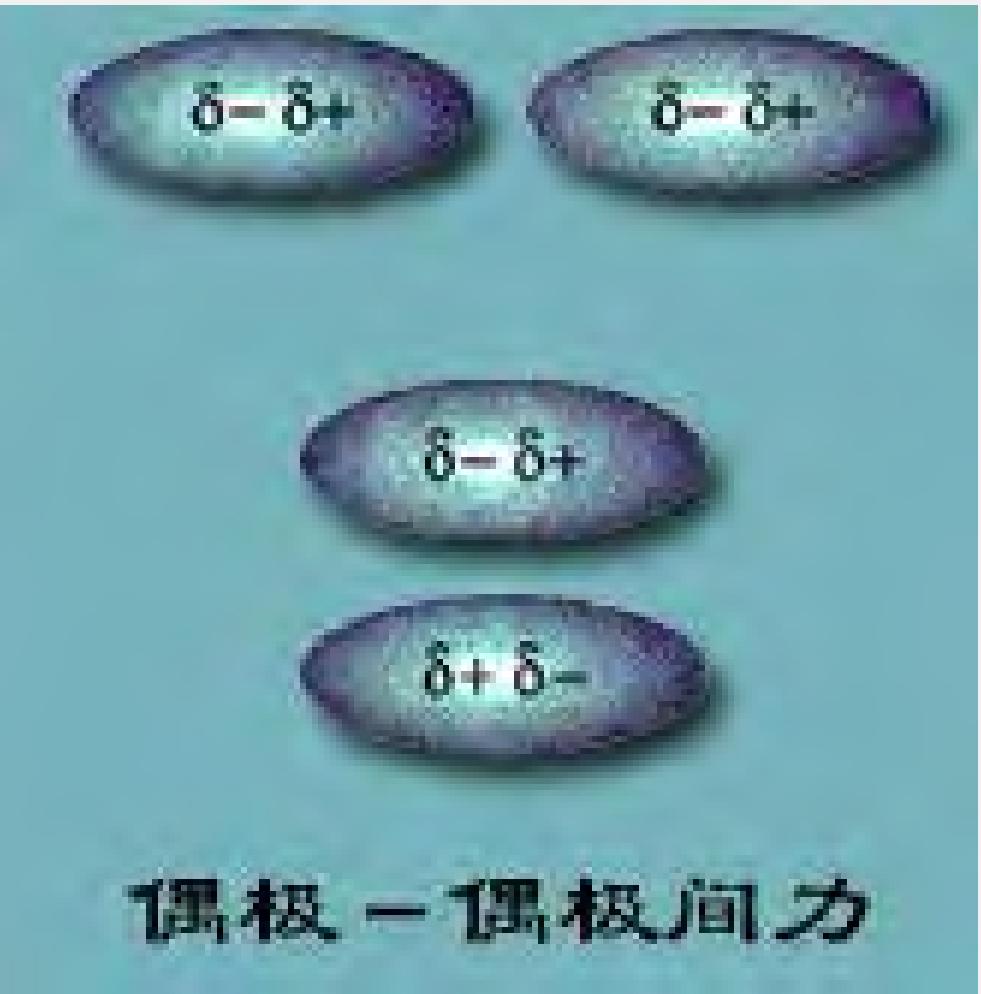




2.3.4.3 分子间的作用力

(3) 取向力

由固有偶极之间的作用而产生的分子间力。存在于极性分子之间，当分子极性很大时，才可能以取向力为主。





2.3.4.3 分子间的作用力

非极性分子之间：色散力；

极性分子之间：色散力、取向力、诱导力；

极性与非极性分子之间：色散力、诱导力；

色散力存在于所有分子之间，一般也是最主要的。

只有当分子极性很强时，才可能以取向力为主，如 H_2O 。

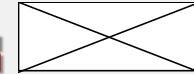
诱导力一般较小。



2.3.4.3 分子间的作用力

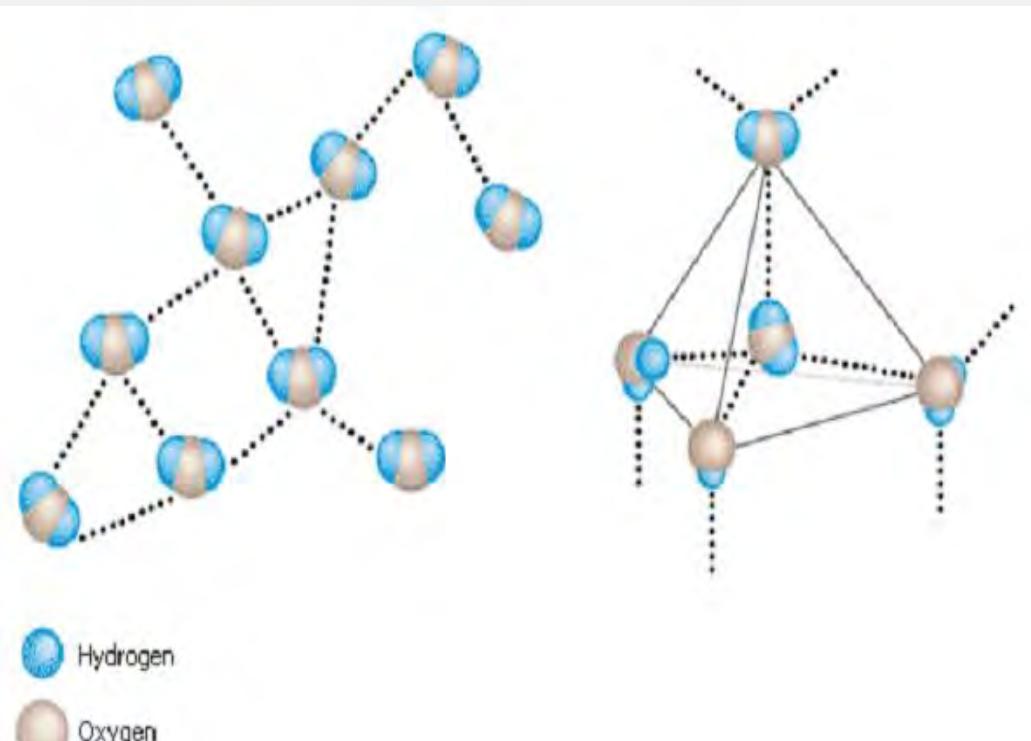
分子间力的特点

- ①永远存在于分子或原子间；
- ②能量小： $0.2 \sim 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，比化学键的键能约小一至二个数量级；
- ③无方向性和无饱和性，
- ④作用范围较小（ $0.3\sim0.5\text{nm}$ ），并且随分子之间的距离的增加而迅速减小。



2.3.4.4 氢键

赤裸的氢核与含有孤对电子的电负性强的带负电的原子 (N, F, O)充分靠近而产生的力。可存在于分子间和分子内。



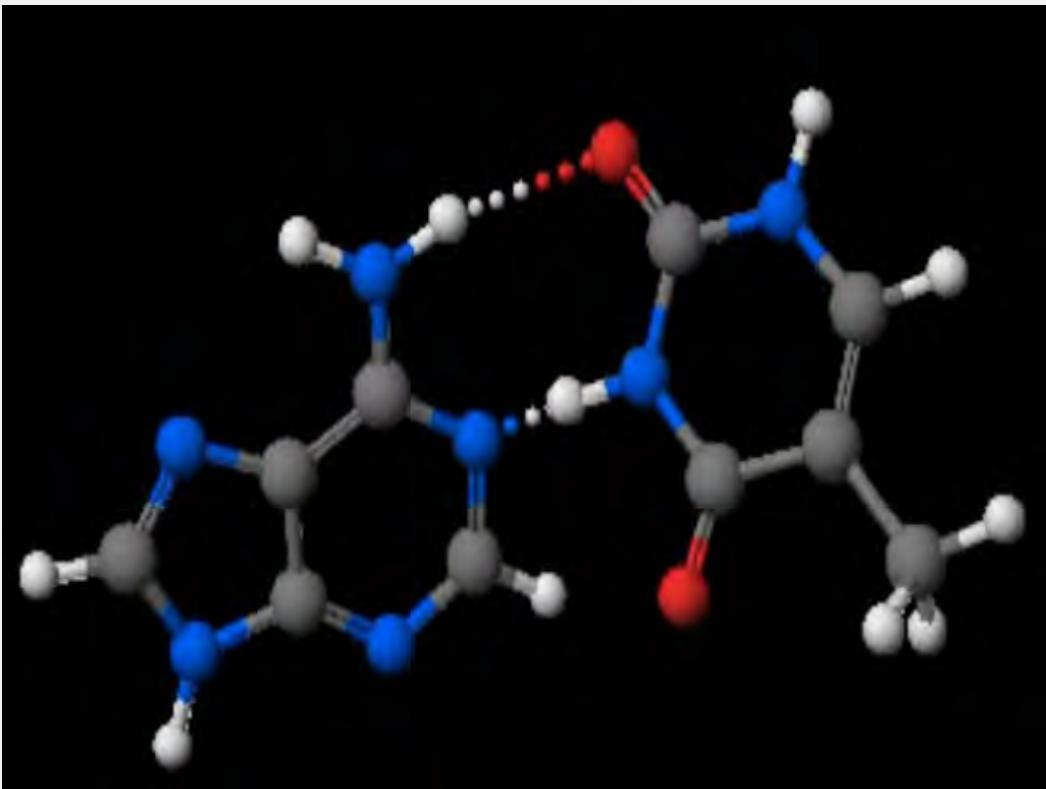
H_2O 中的氢键

2.3.4.4 氢键

氢键的特点：

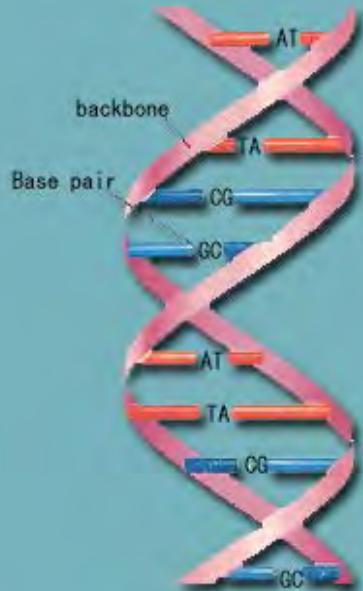
a) 键能4~45 kJ/ mol, 稍强于分子间力;

b) 氢键具有有方向性(X、H、Y在一条直线上, 距离最远, 斥力最小)及饱和性(H只与一个Y形成氢键);



c) 氢键的存在使化合物的溶解度、黏度、硬度和沸点均有所增加。

2.3.4.4 氢键

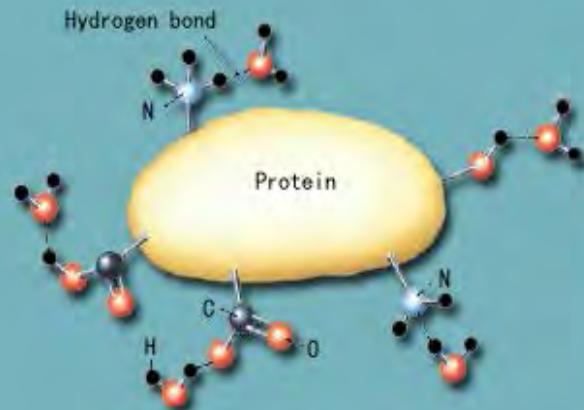


氢键使DNA有
双螺旋结构，
保证了遗传
和变异
(见上图)

氢键可以使蛋白质
溶解于水(见右图)



氢键使蛋白质有
特殊的立体结构
(见左图)



氢键应用举例



2.3.4.5 分子间作用力对物性的影响

分子间力较大时，一般物质的熔点和沸点较高。分子体积越大，变形性越大，色散力越大。含有氢键的物质的熔点、沸点比其同类型无氢键存在的物质的要高。

如: F_2 Cl_2 Br_2 I_2 沸点升高

说明下列物质熔沸点的高低: SiF_4 、 $SiCl_4$ 、 $SiBr_4$ 、 SiI_4 。

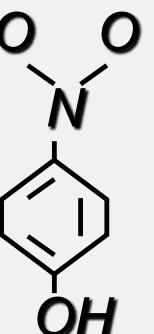
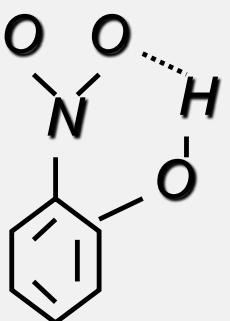
PF_3 、 PCl_3 、 PBr_3 、 PI_3 。

2.3.4.5 分子间作用力对物性的影响

例1.HCl、HBr、HI的熔、沸点随着色散力的增加而升高，但HF例外。

例2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (沸点78.5°C)在水中溶解度比 $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ (甲醚，沸点-23°C)大得多。

例3.对硝基苯酚可形成分子间氢键(沸点110°C，在水中溶解度大，在苯中溶解度小)，邻硝基苯酚可形成分子内氢键(电荷内部中和，沸点45°C，在水中溶解度小，在苯中溶解度大，相似相容原理)。





2.3.5. 晶体结构

2.3.5.1 晶体与非晶体

2.3.5.2 晶体的基本类型

2.3.5.3 晶体的缺陷与非整比化合物



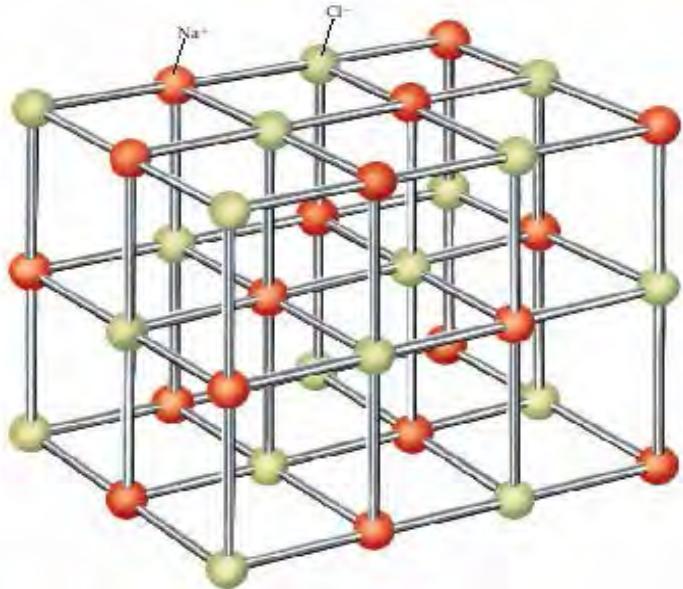
2.3.5.1 晶体与非晶体

物质通常以气态、液态和固态三种形式存在，固体物质可分为晶体和非晶体，晶体中物质微粒的排列表现出周期性和对称性的特征。**大多数固体物质为晶体。**

晶体具有一定的几何形状和一定的熔点，大都具有各向异性的物理特征。非晶体无一定的外形和固定熔点，大都具各向同性。

2.3.5.1 晶体与非晶体

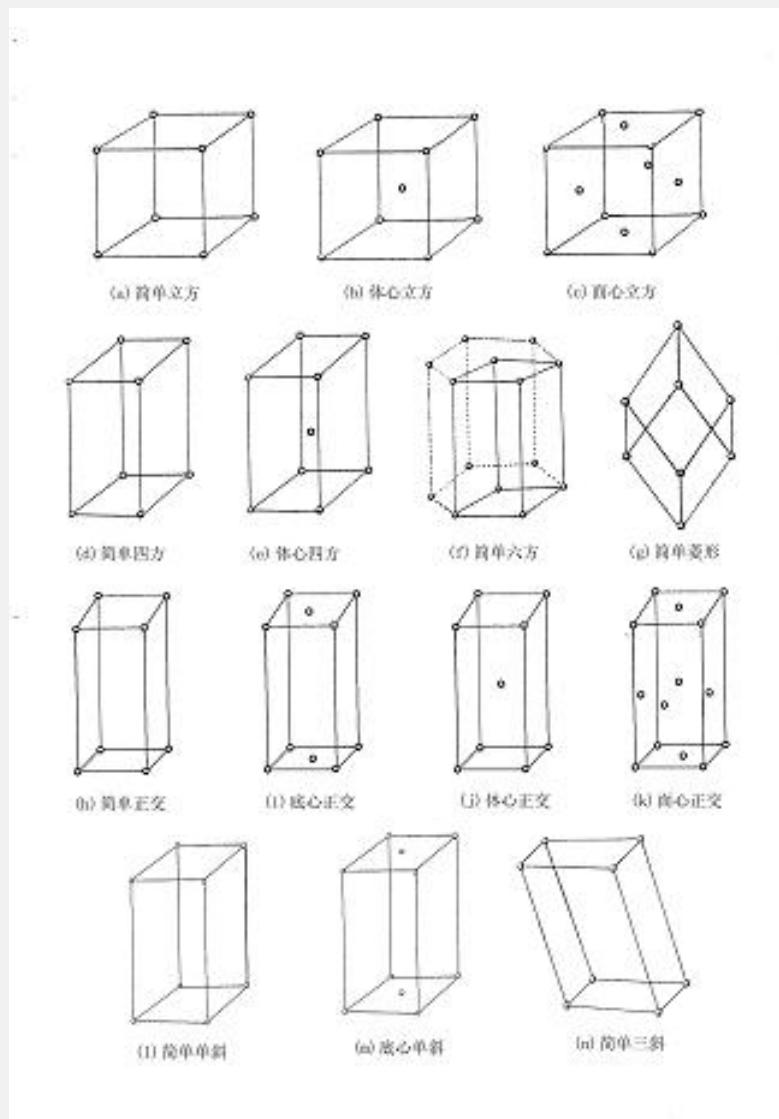
晶格



晶格：组成晶体的正负离子在空间呈有规则的排列.

晶胞：是晶体中的最小的周期单位，通过晶胞在空间平移无隙地堆砌而成晶体.

晶体有**七种晶系**，14种形式.





2.3.5.1 晶体与非晶体

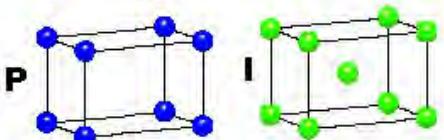
CUBIC

$a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



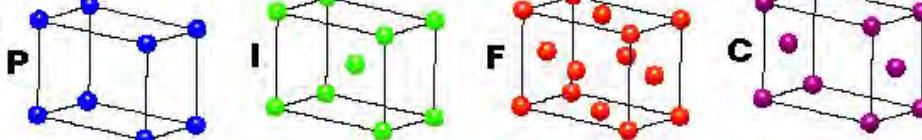
TETRAGONAL

$a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



ORTHORHOMBIC

$a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

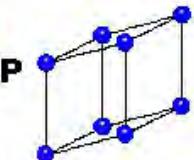


TRIGONAL

Two possible settings

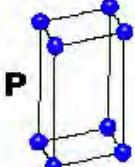
Rhombohedral

$a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



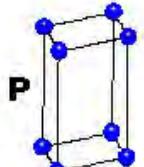
Hexagonal

$a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ$
 $\gamma = 120^\circ$



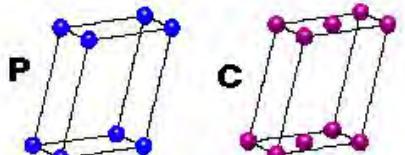
HEXAGONAL

$a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ$
 $\gamma = 120^\circ$



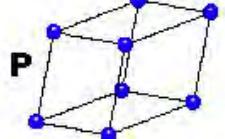
MONOCLINIC

$a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 $\beta \neq 120^\circ$



TRICLINIC

$a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



4 Types of Unit Cell

P = Primitive

I = Body-Centred

F = Face-Centred

C = Side-Centred

+

7 Crystal Classes

→ 14 Bravais Lattices



2.3.5.2 晶体的基本类型

(1) 离子晶体

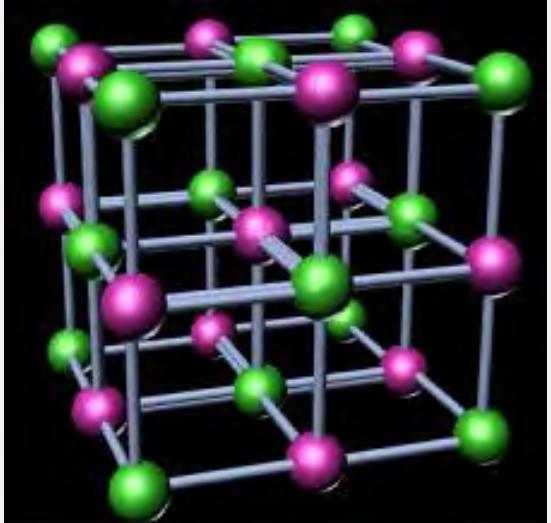
离子晶体中的物质微粒是正离子和负离子，彼此之间以离子键相结合。

特点：

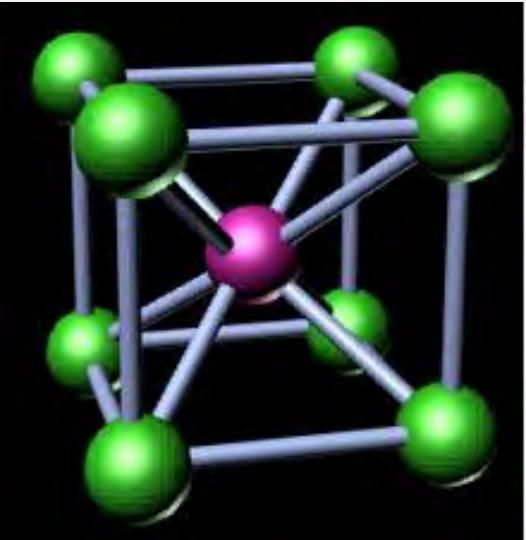
- a) 由于是以离子键结合，所以一般具有较高的熔点和较大的硬度，延展性差，脆性大。
- b) 阴阳离子相互接触稳定；配位数大，稳定。

2.3.5.2 晶体的基本类型

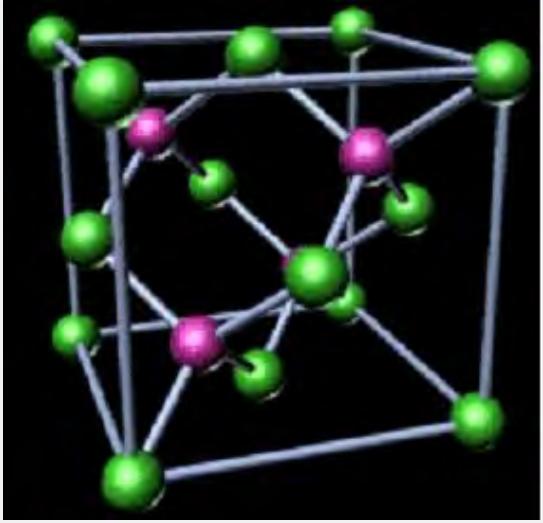
2.3.5.2 晶体的基本类型



NaCl型, 6: 6
(红球— Na^+ , 绿球— Cl^-)



CsCl型, 8: 8
(红球— Cs^+ , 绿球— Cl^-)



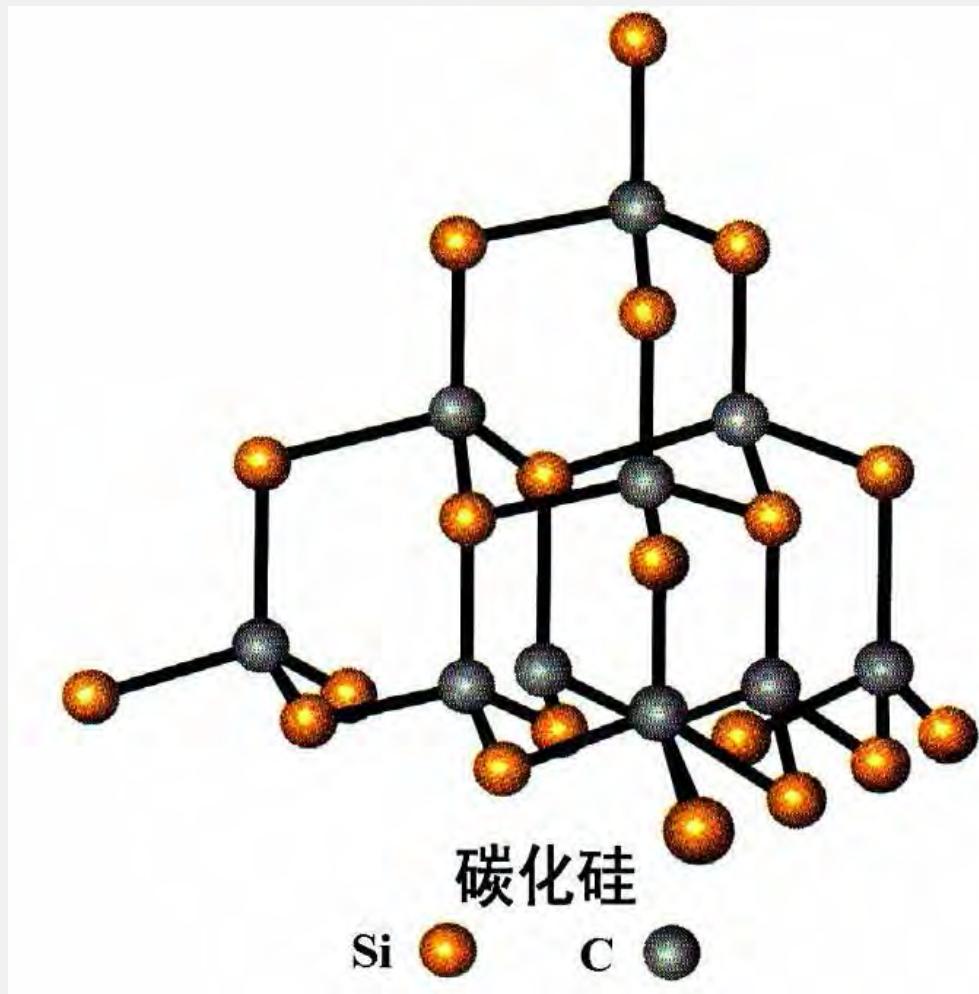
ZnS型, 4: 4
(红球— Zn^{2+} , 绿球— S^{2-})

AB型离子化合物的三种晶胞示意图

2.3.5.2 晶体的基本类型

(2) 原子晶体

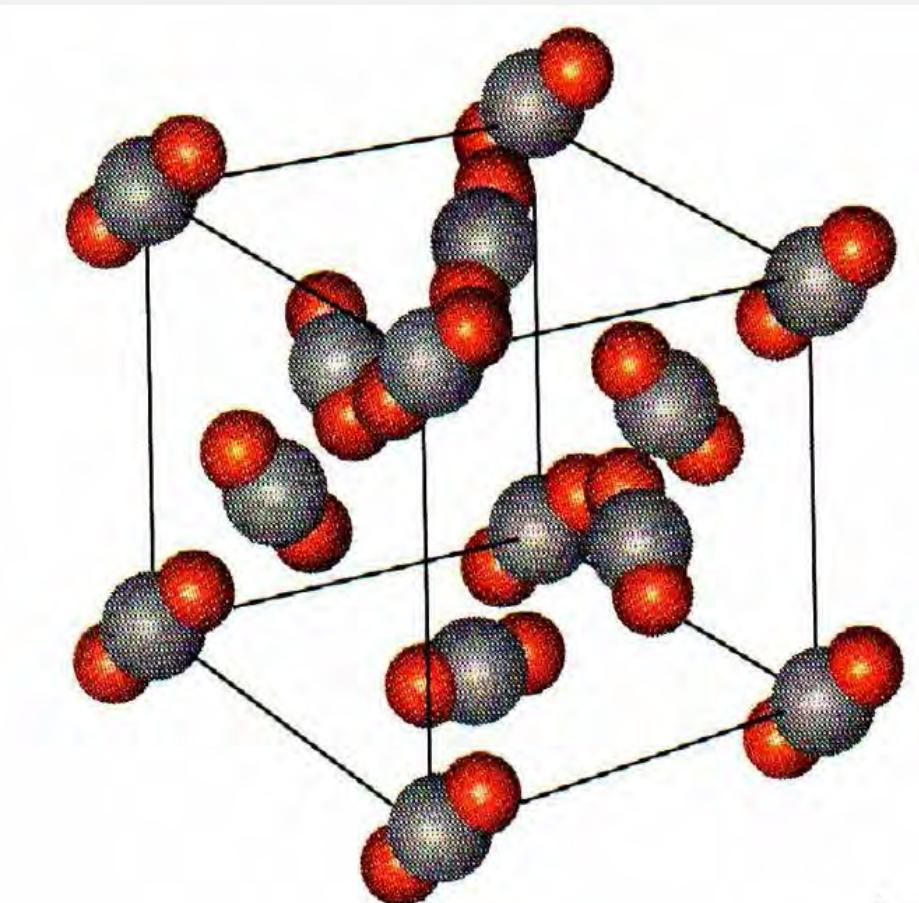
- 原子晶体中对称的排列的物质是原子，原子之间以**共价键**形成一个整体。
- 一个原子的配位原子数目取决于它的杂化轨道数，一般不大。
- 原子晶体通常有非常高的熔点和硬度。



2.3.5.2 晶体的基本类型

(3) 分子晶体

- 分子晶体中对称排列的物质是分子，分子之间以分子间力相结合。
- 由于分子间力没有方向性和饱和性。所以分子晶体尽可能趋于紧密方式堆积，其配位数可高达12。
- 分子晶体具有较低的熔点、沸点和较小的硬度，一般不导电。

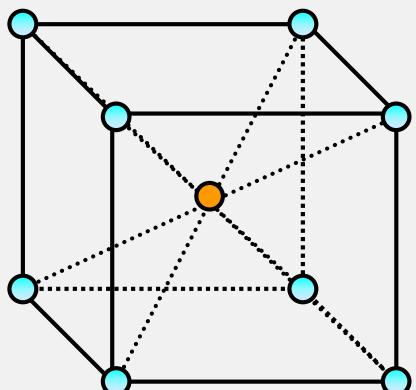


CO_2 晶体结构

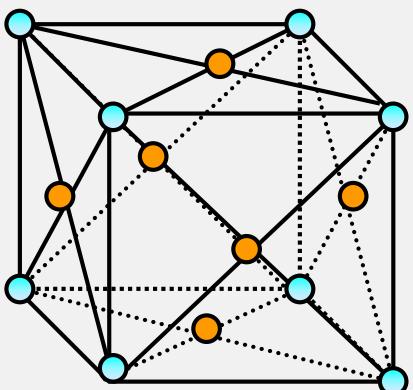
2.3.5.2 晶体的基本类型

(4) 金属晶体

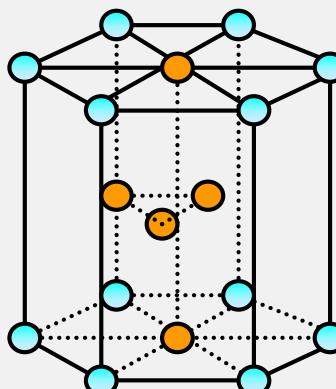
金属晶体是金属原子或离子彼此靠金属键结合而成的。金属键没有方向性，金属晶体内原子以配位数高为特征。



体心立方
K Na Fe



面心立方
Ca Al Cu



六方密堆积
Mg Ti Hg



2.3.5.2 晶体的基本类型

表 2-16 四种基本类型晶体结构和性质比较

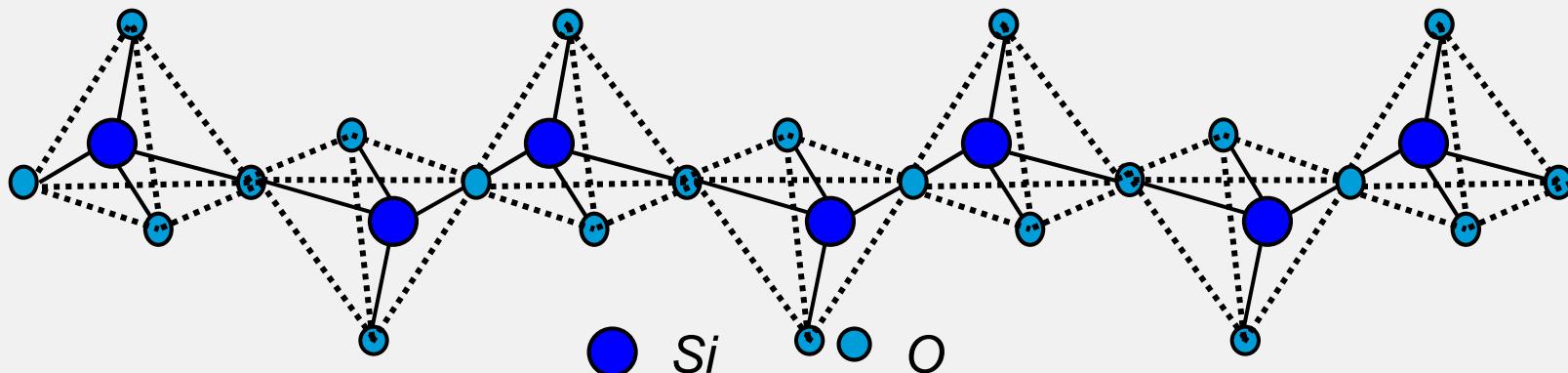
结构和性质	离子晶体	原子晶体	分子晶体	金属晶体
晶格结点上的微粒	正、负离子	原子	极性或非极性分子	金属原子或正离子
微粒间的作用力	静电引力	共价键	分子间力	金属键
典型实例	NaCl	金刚石	冰(H ₂ O), 干冰(CO ₂)	各种金属或合金
硬度	略硬而脆	高硬度	软	多数较硬, 少数较软
熔点	较高	高	低	一般较高, 部分较低
挥发性	低挥发	无挥发	高挥发	无挥发
导热性	热的不良导体	热的不良导体	热的不良导体	热的良导体
导电性	固体不导电, 熔化、溶于水导电	绝缘体	绝缘体	良好导体
加工性	不良	不良	不良	良好

2.3.5.2 晶体的基本类型

(5) 过渡型晶体

有别于基本的四种晶体类型，属于过渡型—链状结构和层状结构。

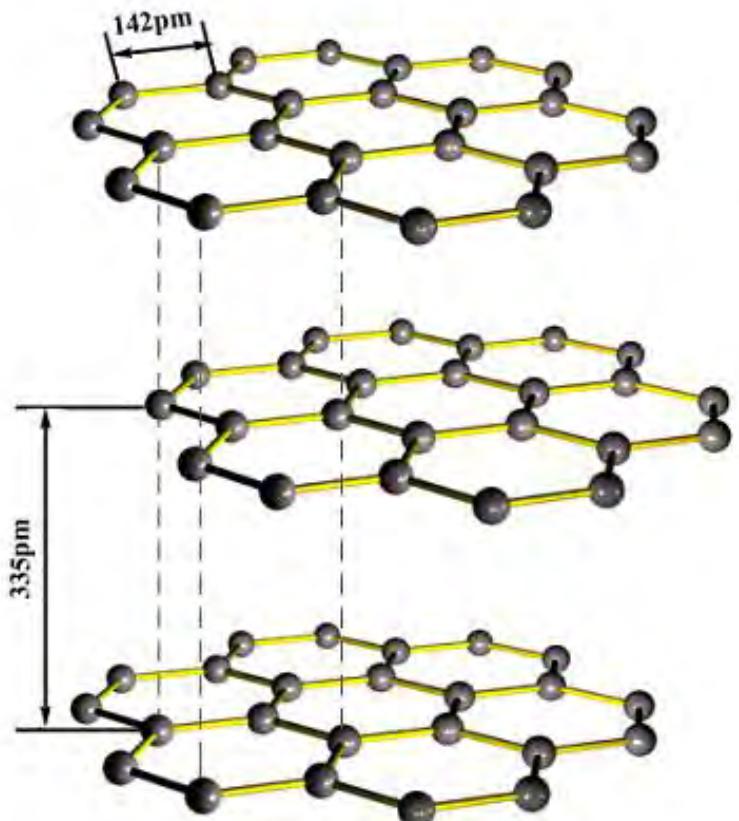
1) 链状结构晶体-天然硅酸盐晶体、石棉晶体等。



硅酸盐负离子单链结构

2.3.5.2 晶体的基本类型

2) 层状结构晶体--石墨晶体、六方氮化硼BN等



石墨具有层状结构，称为层状晶体。



2.3.5.2 晶体的基本类型

石墨晶体的特征

同一层： C—C 键长为142pm， C 原子采用 sp^2 杂化轨道，与周围三个 C 原子形成三个 σ 键，键角为 120° ，每个 C 原子还有一个 $2p$ 轨道，垂直于 sp^2 杂化轨道平面， $2p$ 电子参与形成了 π 键，这种包含着很多原子的 π 键称为**大 π 键**。

层与层间： 距离为 340pm，靠分子间力结合。

因此，石墨晶体中既有共价键，又有分子间力，是**混合键型的晶体**。



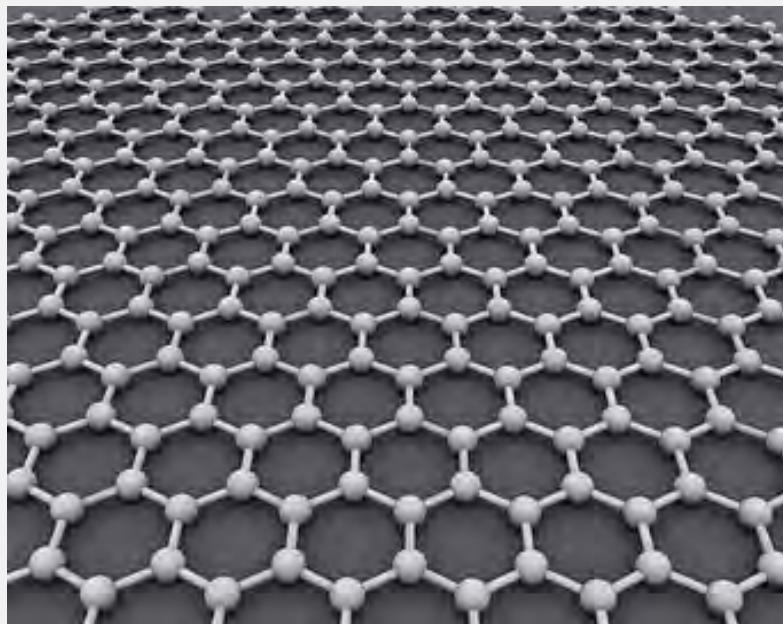
2.3.5.2 晶体的基本类型

石墨晶体的特征

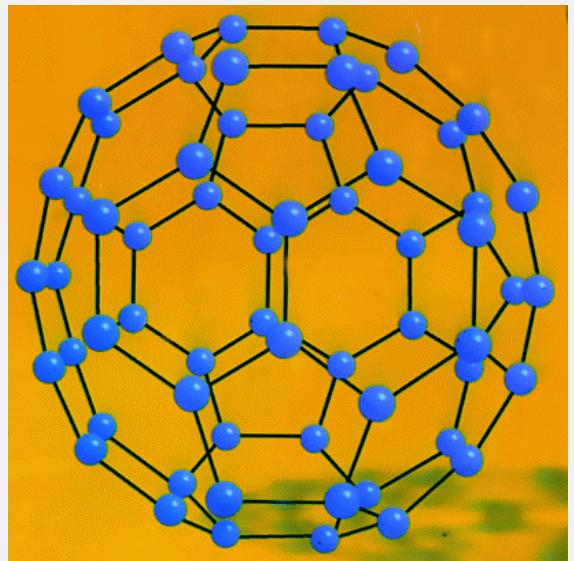
由于石墨晶体中的大 π 键具有离域性，电子可沿着平面层方向移动，使石墨具有良好的导电性和传热性。

石墨晶体中，层间碳原子之间的作用力远小于层内碳原子之间的作用力，所以石墨的层间易滑动，因此，石墨在工业上常用做固体润滑剂和铅笔芯的原料。

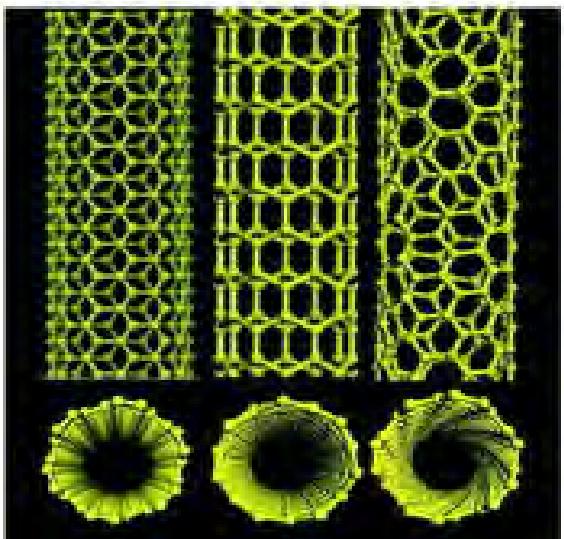
石墨烯是一种二维的石墨材料，是最薄、最坚硬的纳米材料，它几乎是完全透明的。因为它的电阻率极低，因此被期待可用来发展出更薄、导电速度更快的新一代电子元件或晶体管。



2.3.5.3 C₆₀ 与碳纳米管



A B C



C₆₀ 是由 60 个碳原子组成的球形分子，是由 20 个 6 元环和 12 个 5 元环围成的一个封闭的球形分子，形同足球。

C₆₀ 分子中有 60 个顶点，90 条棱边。球形分子的直径约为 10 埃，内有 1 个空腔，直径为 3.6 埃，可以容纳一个其它原子。每个碳原子余下 1 个 *p* 轨道，可以组成 60 个 *p* 轨道形成的共轭 π 键，这种共轭称为球面共轭。

碳纳米管的抗拉强度达到 50~200GPa，是钢的 100 倍，密度却只有钢的 1/6，至少比常规石墨纤维高一个数量级。它是最强的纤维，在强度与重量之比方面，这种纤维是最理想的。如果用碳纳米管做成绳索，是迄今唯一可从月球挂到地球表面而不会被自身重量拉折的绳索。



2.3.5.3 C₆₀ 晶体

固态 C₆₀ 的晶体结构已经由 X-射线粉末衍射分析确定为面心立方结构，晶格参数 $a = 1.420 \text{ nm}$ 。每个单胞中含有 4 个 C₆₀ 分子，分别占据顶角和面心位置。C₆₀ 之间主要由范德华力相结合。

C₆₀ 因其独特的原子结构而具有独特的性格，它的强度是钢的 200 倍，它的硬度甚至超过了“以硬度之王”著称的金刚石。由于碳是构成有机分子的基础元素，C₆₀ 具有耐压、耐磨、抗腐蚀、抗辐射等无与伦比的化学、物理性能，



2.3.5.4、金刚石

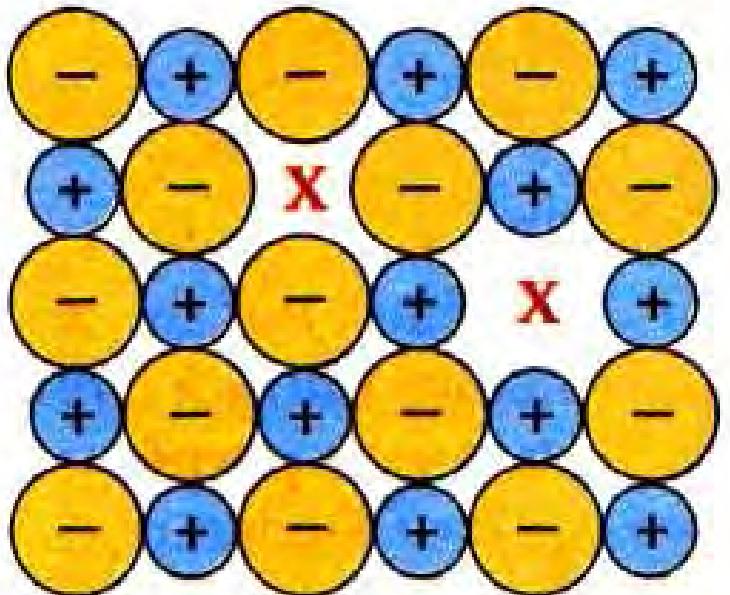
- 金刚石的化学成分是C，是目前已知的硬度最高的材料，可以作为高硬切削材料和磨料、钻井用的钻头等。纯净的金刚石具有极好的导热性，因此可以作为集成电路中的散热片。天然的金刚石矿物中通常含有Si、Al、Ca、Mg、Mn、Ti、Cr、N等杂质。
- 纯净的金刚石无色透明，含有微量杂质时将产生不同的颜色，如含Cr呈天蓝色，含Al呈黄色，含石墨则呈黑色。目前金刚石已经能够人工合成。



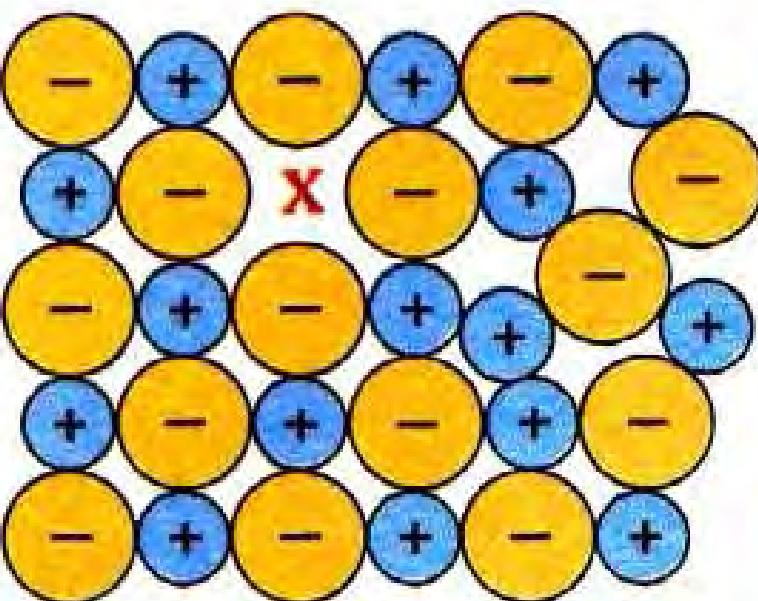
2.3.6 晶体缺陷

- 实际晶体中大多存在着结构缺陷，晶体缺陷通常有点缺陷、线缺陷和面缺陷合体缺陷。
- 缺陷的存在使晶体的机械强度降低，但大量（线缺陷）位错的存在会阻碍位错的运动，反而提高晶体的强度。
- 此外缺陷的存在会提高半导体的导电率等。

2.3.6.1 晶体缺陷



(b) 离子晶体内的
Schottky 缺陷



(c) 离子晶体内的
Frenkel 缺陷



2.3.7、非整比化合物与非线性光学材料

- 通常的化合物，其组成元素的原子数具有简单的整数比（如 A_aB_b ）
- 非整比化合物，其原子数并不具有简单的整数比，一般表示为： $A_aB_{b+\delta}$ 。
- 非整比化合物的存在，与实际晶体的缺陷有关。
- **非线性光学晶体**
- 是一种特殊的晶体材料，能对激光进行调频、调相、调偏振方向等技术处理，在激光领域具有广泛的应用。



2.4 元素化学

在周期表中，除了氢和右上部分共22中非金属元素外，其余88中均为金属元素。

元素化学就是对大气、地壳、海洋中的各种元素的单质和化合物的性质、结构特征、提权方法、制备方法和变化规律等进行研究。



2.4.1. 金属元素

1) 金属分类

黑色金属: Fe 、 Mn 、 Cr

有色金属: 其余

轻金属: $\rho < 5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, Na 、 K 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Al 、 Ti 。

重金属: $\rho > 5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, Cu 、 Ni 、 Pb 、 Zn 、 Sn 、 Sb 、 Co 、 Hg 、 Cr 、 Bi 。

贵金属: Au 、 Ag 、 Ru 、 Pd 、 Rh 、 Os 、 Ir 、 Pt 。

稀有金属: Li 、 Rb 、 Be 、 Cs 、 Ga 、 In 、 Ti 、 Ge 、 Zr 、 Hf 、 Nb 、 Mo 、 W 及稀有金属。

放射性金属: Fr 、 Tc 、 Ra 及锕系元素。



2.4.1.1 概述

2) 金属物理性质

一般密度大，有金属光泽，能导电和导热，具有延展性，硬度较大。

唯一的液态金属：Hg；

密度最大的金属：Os；

硬度最大的金属：Cr；

最易熔的金属：Hg；



2.4.1.1 概述

3) 金属的晶体结构

体心立方堆积：配位数8，空间利用率68%；

面心立方堆积：配位数12，空间利用率74%；

六方紧密堆积：配位数12，空间利用率74%。

4) 金属元素的特点

电负性小，在进行化学反应过程中倾向于失去电子，表现为较强的还原性，特别是属于IA、IIA簇的元素具有很强的还原性。



2.4.1.2 各区金属元素的基本性质

(1) *s*区金属-IA、IIA

碱金属 (氧化物水溶液呈强碱性) : ns^1

碱土金属 (氧化物水溶液呈碱性, 氧化物难溶于水且难熔融, 呈土性) : ns^2

a) 与 O_2 反应

S区金属十分活跃, 具有很强的还原性, 与氧反应能生成氧化物、过氧化物和超氧化物。

正常氧化物: Li_2O , BeO , MgO 等 (O^{2-}) .

过氧化物: Na_2O_2 , BaO_2 等 (O_2^{2-} : $-O-O-$), 是强氧化剂, 遇到棉花木炭等还原性物质, 会发生爆炸。

超氧化物: KO_2 , BaO_4 等 (O_2^-), 可作为储氧剂。



2.4.1.2 各区金属元素的基本性质

(2) *p*区金属-*IIIA~VIA*

$ns^2np^{1\sim 4}$ 价电子层构型。包括：

*IIIA*族：铝、镓、铟、铊；

*IVA*族：锗、锡、铅（过渡型晶体结构）；

*VA*族：锑、铋；

*VIA*族：钋（稀有放射性元素）。

*Al*为轻金属，较活泼，容易与氧化合，但在空气中铝表面能立即生成一层致密的氧化物保护膜，阻止了氧化反应的进一步进行。因此，常温下铝在空气中很稳定。



2.4.1.2 各区金属元素的基本性质

(3) 过渡金属

*d*区：ⅢB~ⅦB族；

*ds*区：IB、IIB族（不含镧、锕以外的镧锕系元素）。

价电子层构型 $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$ （钯为 $4d^{10}5s^0$ ）。过渡金属的价电子不仅包括最外层的s电子，还包括次外层的全部或部分d电子。

(4) 稀土金属

包括Sc、Y、La和La系元素。稀土金属的化学性质相似。最外层只有2个电子，原子半径又较大，在化学反应中容易失去电子，所以稀土金属的化学性质很活泼。



2.4.2 非金属元素

2.4.2.1 非金属单质的性质

(1) 非金属单质的结构与物理性质

大多数的非金属单质不是分子晶体就是原子晶体。

a.小分子物质： X_2 (卤素)、 O_2 、 N_2 、 H_2 等。气体，固体时为分子晶体，熔点、沸点都很低。

b.多原子分子物质： S_8 、 P_4 、 As_4 等。固体，为分子晶体，熔点、沸点不高，易挥发。

c.大分子物质：金刚石、晶体硅、硼等。为原子晶体，熔点、沸点都很高，不易挥发。



2.4.2.2 非金属元素的氢化物

(1) 氢化物的还原性

非金属元素氢化物大多具有不同程度的还原性，而且随非金属元素电负性的减小而增强。在 SiH_4 和 PH_3 中，由于 Si 和 P 的电负性比 H 小，所以氢显示-1氧化值，它们与氧化剂反应时能表现出较强的还原性。如：





本章复习

- **基本概念**
- 聚集状态，原子模型，玻尔理论，波粒二象性，波函数和原子轨道，四个量子数，核外电子排布，元素周期律；
- 化学键与分子结构，价键理论，分子轨道理论杂化轨道理论；
- 离子键、共价键、分子间力和氢键的定义和区别；
- Sp , Sp^2 , Sp^3 , 不等性 Sp^3 杂化轨道与分子构型的关系；
- 离子晶体、原子晶体、分子晶体以及过渡晶体的物理通性。