

化学选修课部分知识点整理

一、薛定谔方程求解——四个量子数

1. 主量子数 (n) —— 电子层
2. 角量子数 (l) —— 电子亚层
3. 磁量子数 (m) —— 轨道数
4. 自旋量子数 (m_s) —— 电子自旋方向

1. 主量子数 (n) 电子层数

表示原子中出现几率最大区域离核远近，它决定电子层数

$$E_n = -13.6/n^2 \cdot Z^2 \text{ (eV)} \quad \{Z \text{ 表示原子序数}\}$$

注：核外电子的能量还与亚层数有关

2. 角量子数 (l) 亚层数

表示亚层电子云形状 $l=0,1,2,\dots,n-1$

l	0	1	2	3	4	5
形状	球形	哑铃型	花瓣形			
电子亚层符号表示	s	p	d	f	g	h

同一电子层，l 值越小，该电子亚层能级越低，能量越低

3. 磁量子数 (m) 轨道数

表示原子轨道或电子云在空间的伸展方向

m: $-l, \dots, +l$ 的整数 共 $(2l+1)$ 个

n 层 轨道总数为 n^2

同一亚层的各原子轨道，在没有外加磁场下，能量是相等的，称为等价轨道（简并轨道）

4. 自旋量子数 (m_s)

描述电子在轨道中的自旋状态

$m_s = +1/2$ (顺) $-1/2$ (逆)

基态：电子处于能量最低状态

激发态：电子不处于能量最低状态

二、核外电子排布

1. 泡利不相容原理

在同一原子中，没有运动状态完全相同的电子

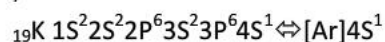
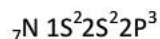
2. 能量最低原理

3. 洪特规则

(1) 同一亚层中的各个轨道上，电子的排布尽可能分占不同的轨道，并且自旋方向相同

(2) 在等价轨道上的电子排布在全充满、半充满、全空状态时具有较低能量和较大稳定性

电子排布式



屏蔽效应

在多电子原子中，每个电子不仅受到原子核对它的吸引力，而且还要受到其它电子的斥力，其它电子对某一电子的排斥作用抵消了一部分核电荷，从而使有效核电荷降低，削弱了核电荷对该电子的吸引

能量顺序 $ns < np < nd < nf$ 同一层上不同亚层会发生能级分裂

钻穿效应

外层电子钻到内层空间而靠近原子核的现象，称为钻穿作用

由于电子的钻穿作用不同而使它的能量发生变化的现象，称为钻穿效应 ($4s < 3d$)

电子构造原理 (电子排布原理)

7s 7p 7d 7f 7g 7h 7i

6s 6p 6d 6f 6g 6h

5s 5p 5d 5f 5g

4s 4p 4d 4f

3s 3p 3d

2s 2p

1s



由 ns 开始到 ns 结束，称为建立一个周期

1. 周期系中约有 20 种元素的基态电中性原子的电子组态 (又叫构型或排布) 不符合构造原理，如 ${}_{24}\text{Cr}$, ${}_{29}\text{Cu}$, ${}_{42}\text{Mo}$, ${}_{47}\text{Ag}$, ${}_{79}\text{Au}$ (洪特规则可解释)
2. 但第五周期 Ru , Rh , Pd , Pt , La , Ce , Gd , Ac , Th , Pa , U , Np , Cm 不符合构造原理，也不能用洪特规则解释
3. 钨 (W) 符合构造原理，不需洪特规则

第五周期 4d 能级与 5s 能级的轨道能差别较小，导致 $5s^1$ 构型比 $5s^2$ 构型能量低

第六周期 “ $6s^2$ 惰性电子效应”： $6s$ 能级能量低，稳定性增大 这是由于 $6s$ 电子相对于 $5d$ 电子有更强的钻穿效应，受到核的有效吸引力更大，使核外电子向原子核紧缩，整个原子能量下降。影响：原子半径、过渡元素的低价稳定性、汞在常温下呈液态 (分子间作用力结合)

电离能 (I)

气态电中性的基态原子失去一个电子转化为气态基态正离子所需要的能量叫做第一电离能

同一族比较，从上到下，I 减小，同一周期从左到右，I 增大

但是第二主族 > 第三主族，第五主族 > 第六主族

1° 前者因为第二主族失 s 上电子，第三主族失 p 上电子

2° 后者 第五主族半充满，较稳定

电子亲和能 (势)

气态电中性的基态原子得到一个电子转化为气态基态负离子放出能量叫做第一亲和能

O、F 竟出乎意料地小：半径过小，电子云密度过高



电负性 1932 泡林提出 化合物中的原子对电子吸引能力的相对大小