

# 第一章 原子结构

## 1.1 经典原子结构概念

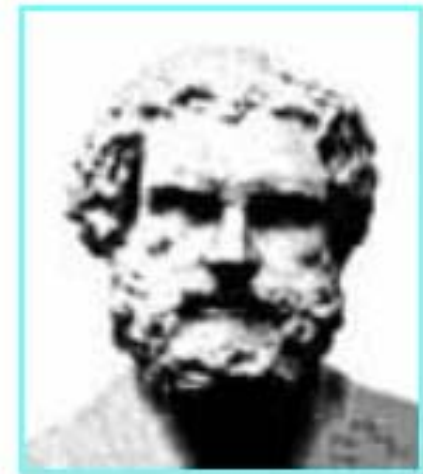
## 1.2 近代原子结构概念

## 1.3 多电子原子轨道能级与周期性

## 1.1 经典原子结构概念

### □ 原子概念与原子论的起源

古希腊德谟克利特提出的原子学说：世界万物都是由微小的、不可再分割的微粒——原子组成。原子永远存在，永不毁灭。



Democritus (Greece)  
460 BC-370 BC

## □ 道尔顿的原子论

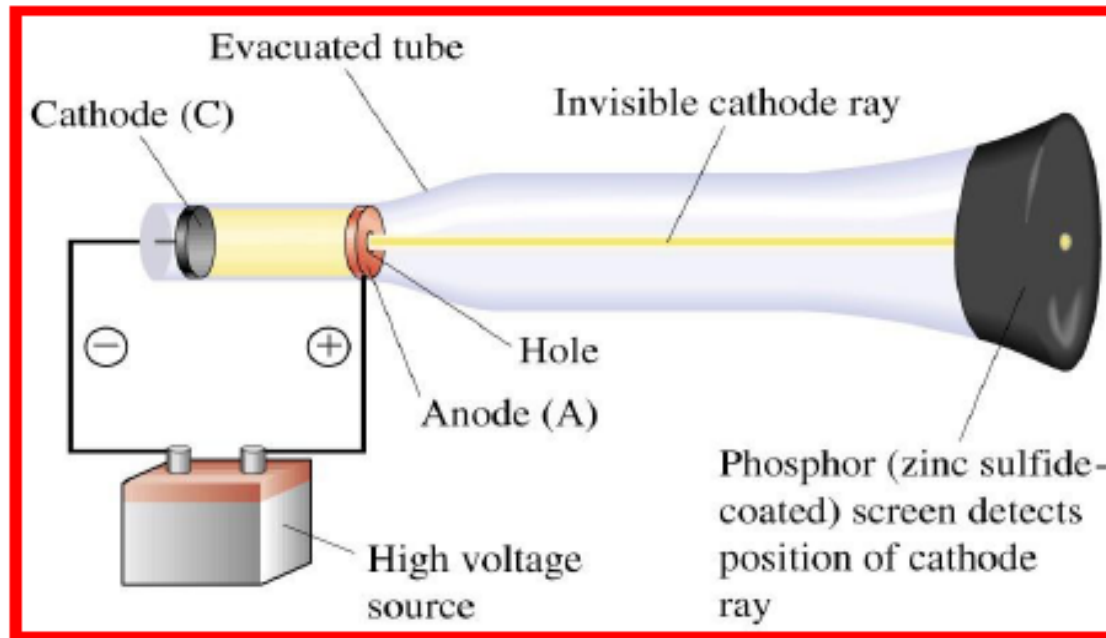
1803年，道尔顿提出原子学说：

元素由微小、看不见的、**不可再分割的原子组成**；原子不能创造，不能毁灭，不能转变，在一切**化学反应中保持原有性质**；同一元素的原子形状、质量及各种性质相同，原子的质量 (非形状) 是元素最基本的特征；不同元素的原子以简单的**数目比例相结合**，形成化合物



英国化学家道尔顿  
(1766-1844)

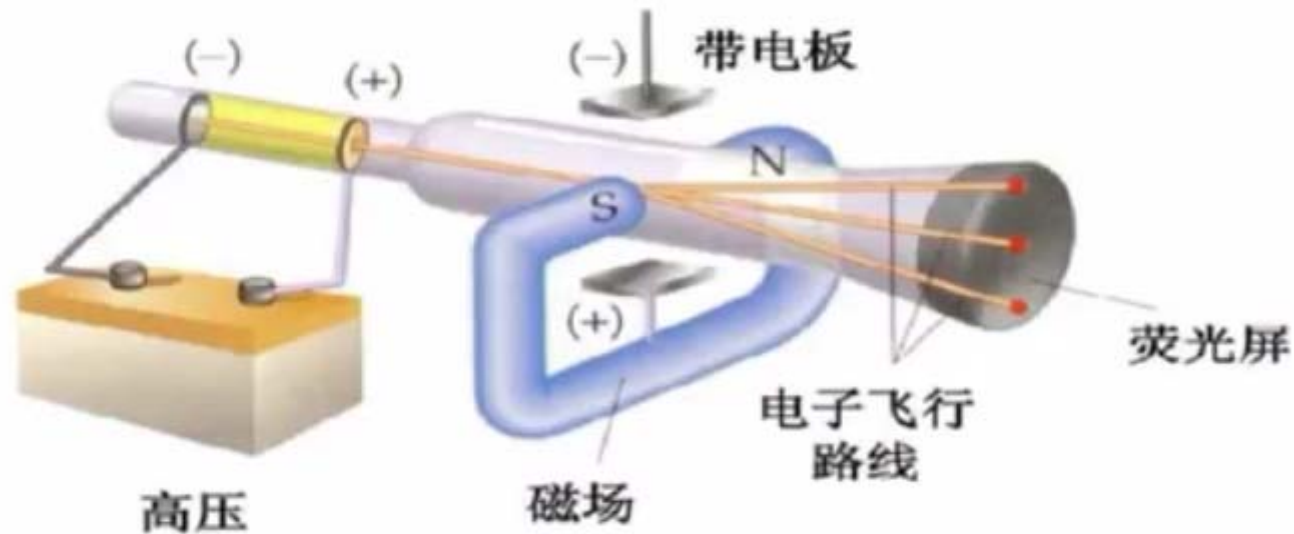
## □ 电子的发现



### 阴极射线管及阴极射线的发现

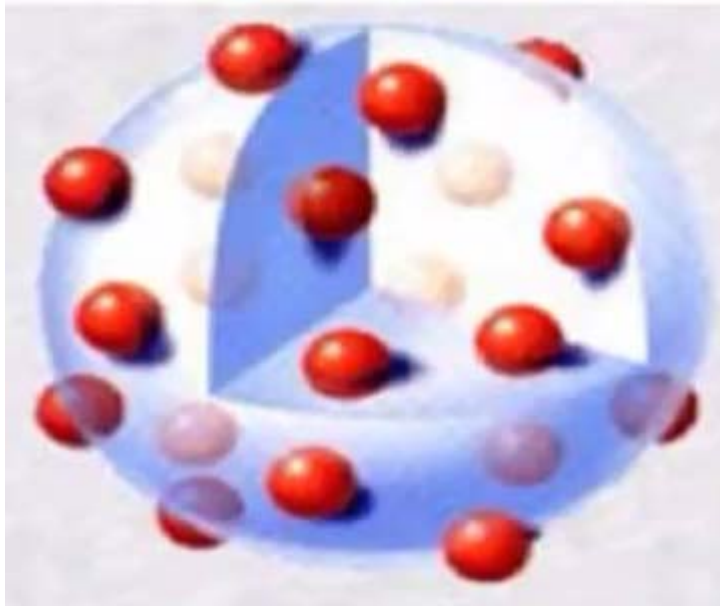
电子是19世纪研究低压气体放电时发现的，最初称阴极射线。法拉第 (1791-1867) 利用制作的第一个阴极射线管发现了这种射线

## □ 荷质比的测量



1897 年，J. J. Thomson (1856 -1940) 利用电磁场对带电质点运动的影响测定了阴极射线的荷质比：该射线是带负电荷并存在于所有原子中的基本粒子，即后来的电子

## ❑ Plum Pudding Model

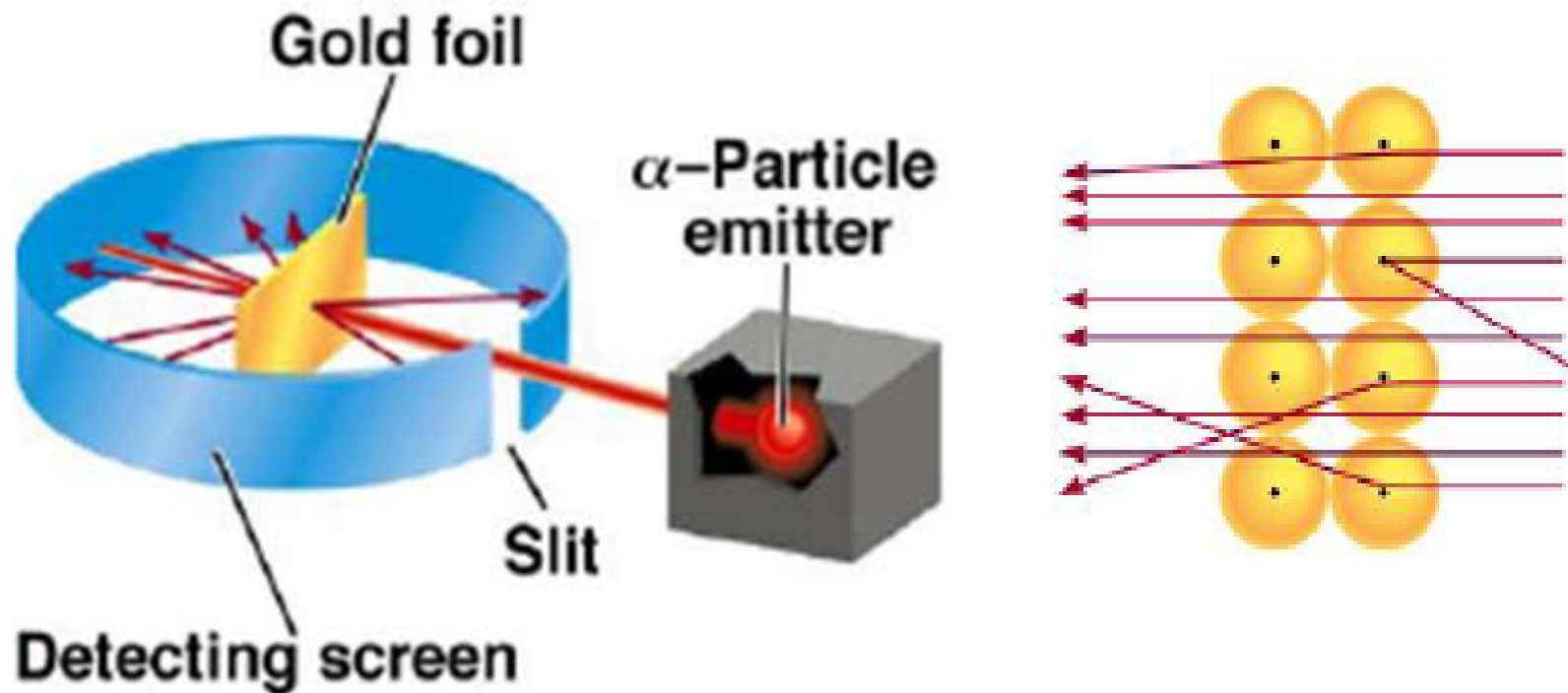


汤姆森的原子模型

1904年，Thomson 提出最早的原子模型：

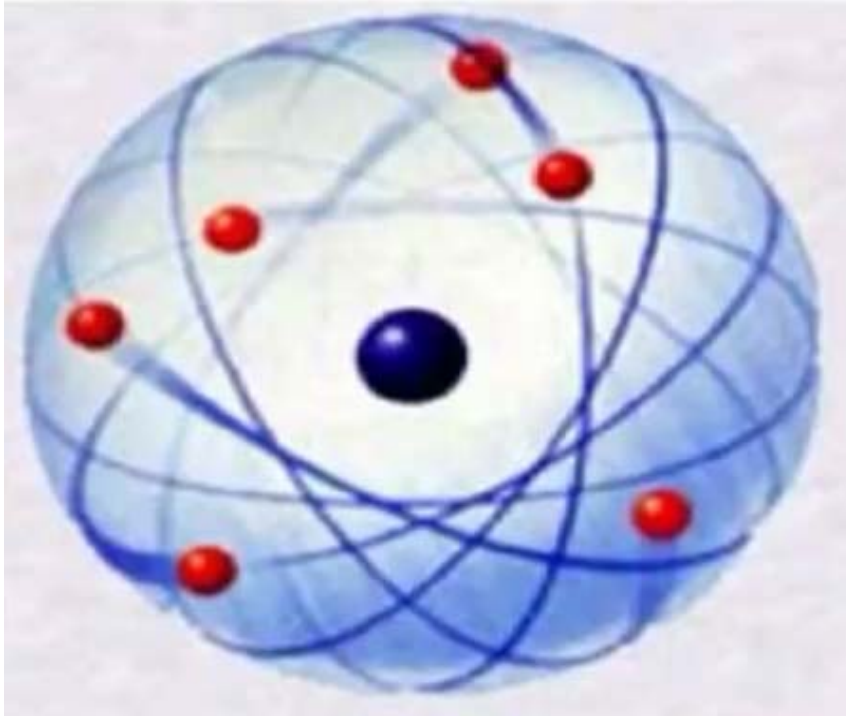
- 1) 电子嵌在正电荷形成的均匀球体中，正负电荷抵消；
- 2) 受到激发，电子离开原子，产生阴极射线

## ❑ Rutherford 的 $\alpha$ 粒子散射实验

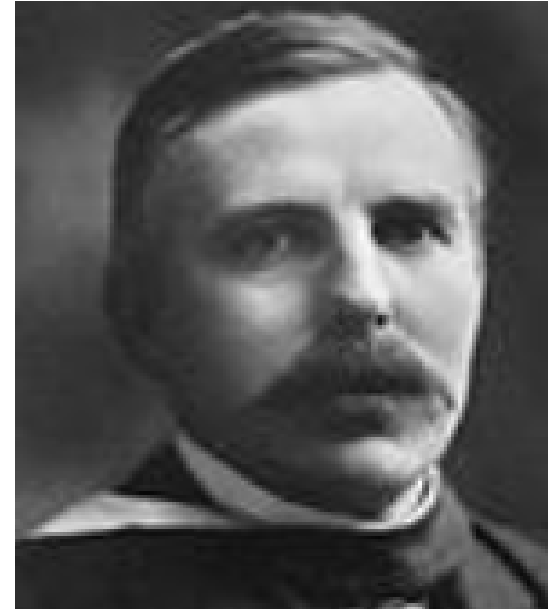


1911年Rutherford和助手通过  $\alpha$  粒子 ( $\text{He}^{2+}$ ) 散射实验证明了原子核的存在，提出了核型原子模型





原子行星模型



Ernest Rutherford  
(1871–1937)  
New Zealand

---

19 世纪末，物理学领域尚有若干问题仍未解决，都与光或电磁辐射有关：

- 黑体辐射
- 光电效应
- 氢原子线状光谱

20 世纪初的20到30年里，物理学家（以及数学家和化学家）通过对以上三个问题的探索 and 回答，建立了**现代原子结构理论**和**量子论**

## □ 黑体与黑体辐射



熔化的钢水发射  
出炽热的光芒

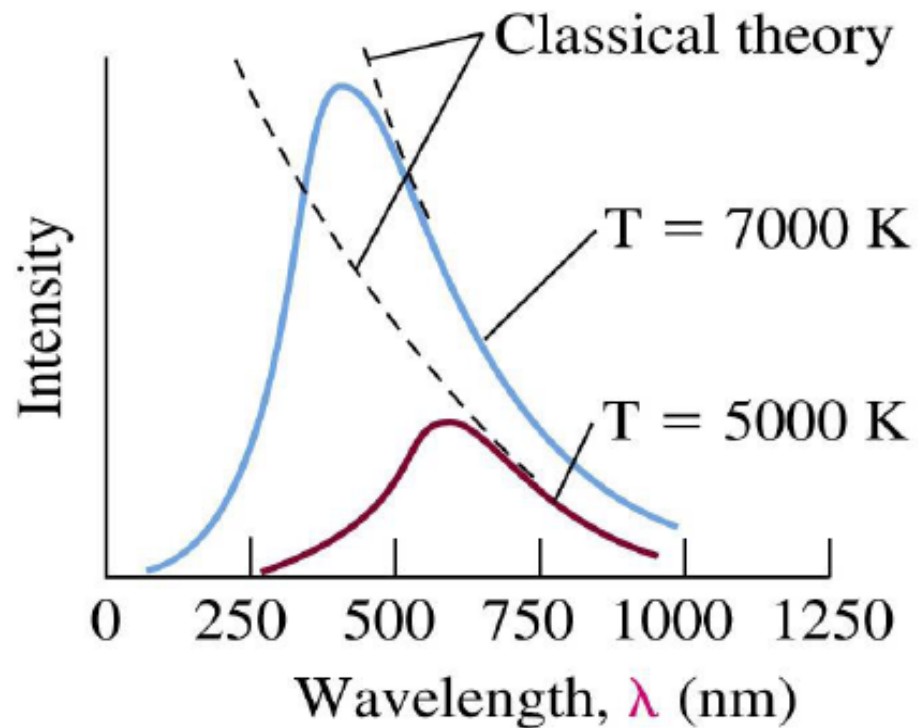
什么是黑体？

能吸收外来一切电磁波而无反射的物体，理想黑体为金属空腔

什么是黑体辐射？

物体受热发射电磁波的现象，如在炉火上加热铁钉和熔化钢水等

## □ 紫外灾难



经典物理理论在解释黑体辐射光谱数据方面存在着难以克服的困难

黑体在不同温度下  
辐射的相对强度

## □ Planck 量子论



Max Planck  
(1858-1947)  
German

1900 年, Planck 为解释黑体辐射, 提出**能量量子化假设**: 辐射能量是一份一份的

$$E = nh\nu$$

$h$  为 Planck 常数, 数值为:

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

## □ 连续能量与量子化能量

Planck 量子化假说揭示了微观世界的基本规律，但与人的日常经验迥异



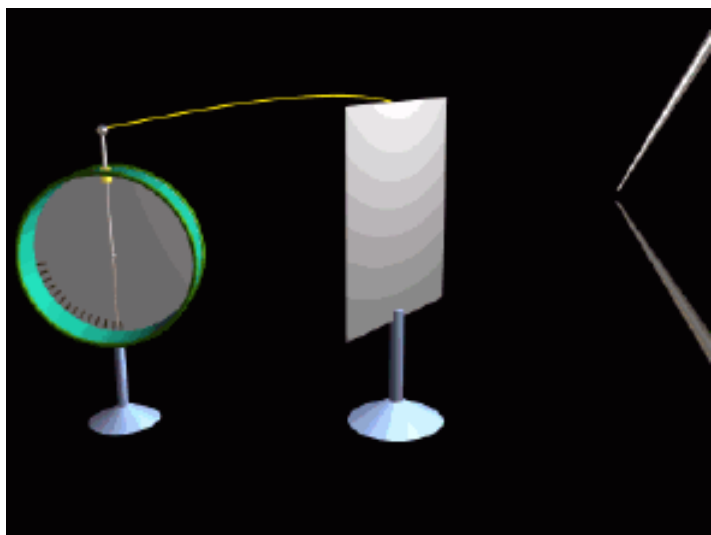
为什么会存在量子化现象？

**Why not?** 我们本来就生活在一个由各种基本粒子组成的不连续的世界中

金字塔：远眺为斜坡，近观为台阶

## □ 光电效应

1888 年，德国物理学家 Hertz 发现：用紫外光照射某些金属表面，金属表面会溢出电子 (光电子)



- **实验观察：**每一种金属，都存在特定的频率下限，低于此频率的辐照下，不产生光子
- 1905 年，Einstein 采用了 Planck **能量量子化假设**，引入**光子**概念，解释了光电效应

## □ Einstein 的解释



Albert Einstein  
(1879–1955)

- 一束光是由具有粒子特征的光子组成，每个光子能量与光的频率成正比，即  $E = h\nu$
- 当光子超过某一能量阈值 (功函  $E_0$ ) 才能产生光电子。光电子的动能  $E_k$  与入射光子的频率  $\nu$  有关：  
$$E_k = h\nu - E_0$$
- 出射光电子的个数与入射光子的个数，即光的强度有关



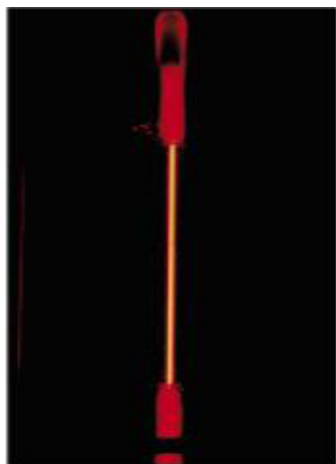
## □ 氢原子光谱

### 原子的光谱

在抽真空的放电管中充入少量气体，通过高压放电可看到原子的发光现象。将碱金属化合物在火焰上加热，也会看到碱金属的发光现象。



氢气



氦气



含锂化合物

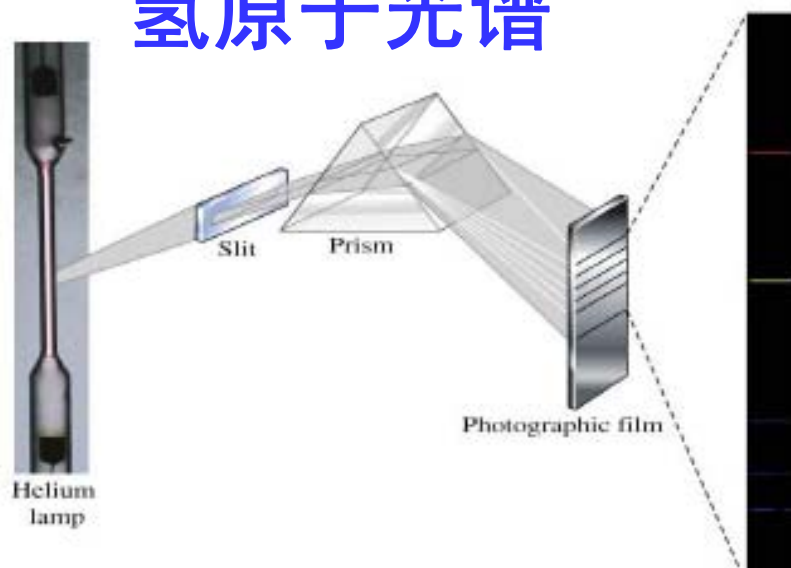


含钠化合物



含钾化合物

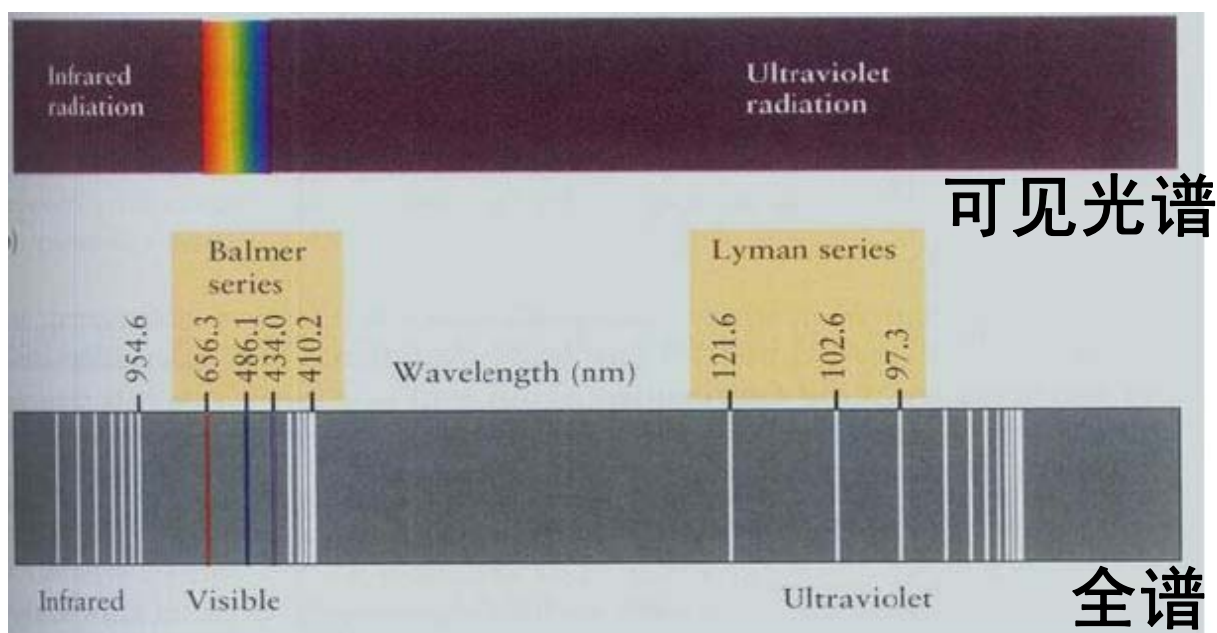
# 氢原子光谱



$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$R_H$ : 氢原子 Rydberg 常数,  
值  $1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$



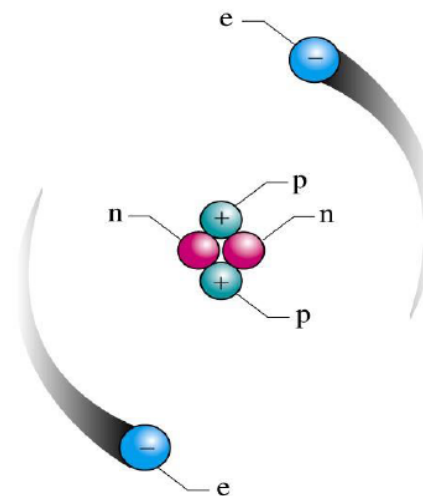
Balmer 线系  
Lyman 线系  
Paschen 线系  
Bracket 线系  
Pfund 线系

## □ 经典电磁理论遇到的难题

按经典电磁学理论：

电子绕核作圆周运动，原子不断发射连续的电磁波，原子光谱应是连续的；且由此电子的能量逐渐降低，最后坠入原子核，使**原子不复存在**。

实际原子既没湮灭，其**谱线**也非连续而是**线状**的。



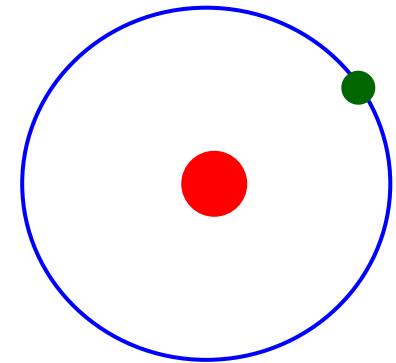
## □ Bohr 氢原子理论

1913 年，丹麦物理学家 Bohr 在 Rutherford 核原子模型、Planck 量子论和 Einstein 光子说基础上，提出了量子化原子理论，解释了氢原子光谱

Bohr 理论的两个基本假设：

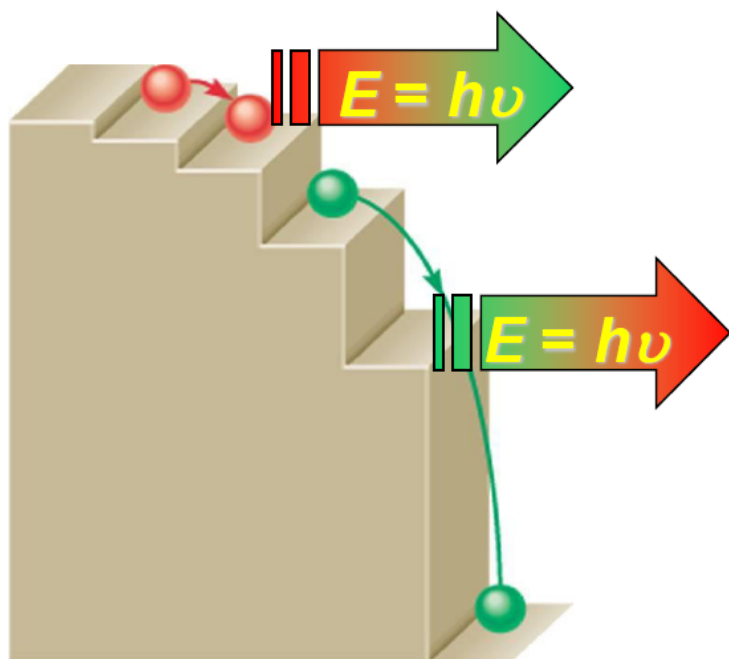
**假设1：**核外电子只在有确定半径和能量的特定轨道上运动，在这些轨道上运动时不辐射能量；每个稳定的轨道的角动量 ( $L$ ) 是量子化的，等于  $h/2\pi$  的整数倍，即

$$L = n h/2\pi \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$



**假设2:** 电子在不同轨道间跃迁时，原子会吸收或辐射出光子。吸收或辐射出光子能量决定于跃迁前后两个轨道能量差，即

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E_{\text{光子}} = h\nu = hc/\lambda$$



只有某些轨道是电子的允许轨道:

$n = 1, r_1 = 53 \text{ pm}$  (Bohr 半径),

最靠近核的轨道

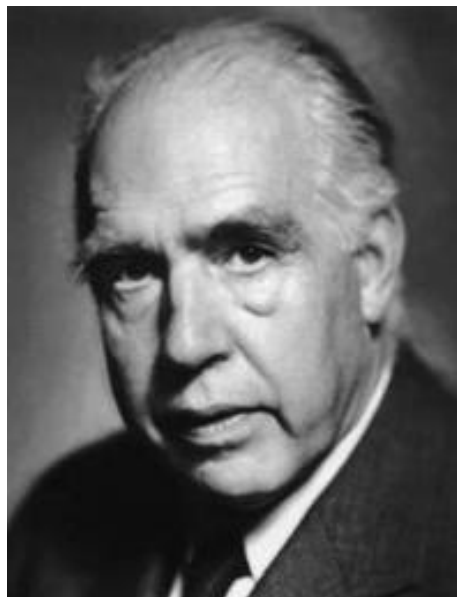
$n = 2, r_2 = 212 \text{ pm},$

次靠近核的轨道

$n = 3, r_3 = 477 \text{ pm},$

再次靠近核的轨道

## ❑ Bohr 氢原子理论的局限性



Niels Bohr  
(1885–1962)  
Denmark

- 只能解释氢原子及类氢离子的光谱，不能解释**精细结构**
- 模型仍然假设电子是一个沿着固定轨道运动的经典粒子
- 模型不能解释量子化 (量子数) 来源

**旧量子论模型**

## □ de Broglie 物质波概念的提出

1924 年，法国物理学家 Louis de Broglie 提出电子等实物**微粒也具有波粒二象性**：波以某种方式伴随具有一定能量和动量的电子等微观粒子，提出著名的 de Broglie 关系式：

$$\lambda = h/P = h/mv$$

式中

$m$ ：粒子的质量， $v$ ：粒子的运动速度



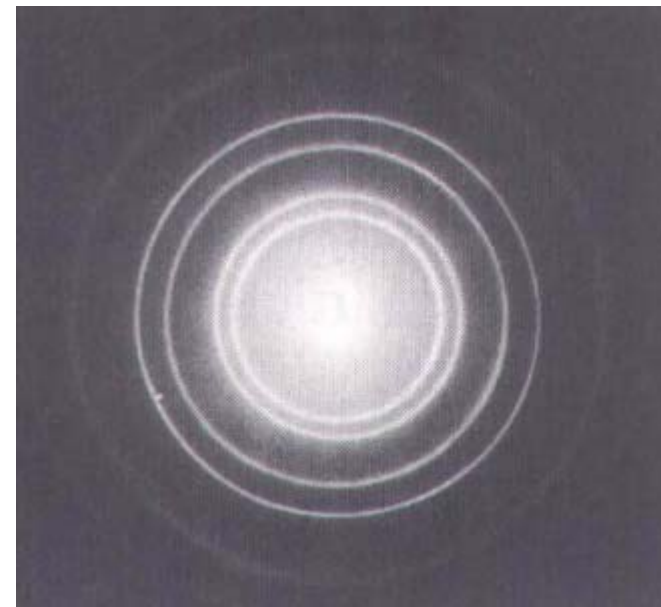
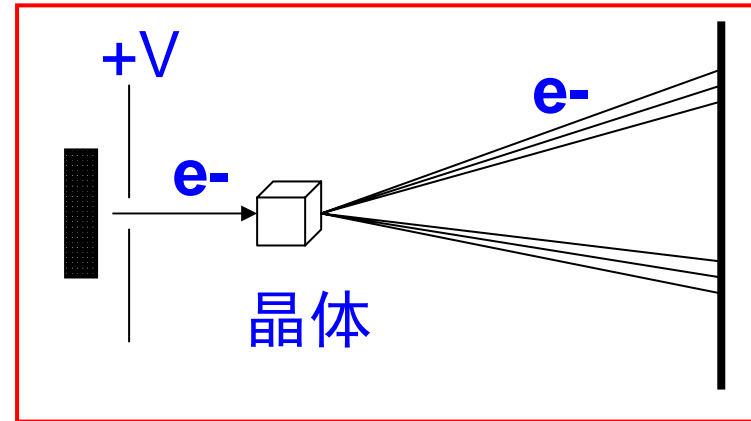
Louis de Broglie  
(1892-1987)

France

$\alpha$  粒子、电子、  
质子、中子、  
原子、分子等  
实物微粒

1927年，电子衍射实验证实了电子的波动性。

电子流经加速并通过金属单晶 (相当于光栅)，可清楚地观察到电子的衍射图，以此计算的电子射线波长与 de Broglie 预期完全一致。



电子衍射图



# de Broglie 物质波的常见问题

## 1. de Broglie 波 (物质波) 与电磁波相同吗？

de Broglie 实物粒子波不同于电磁波，是**物质波**。电磁波具有方向性，呈各向异性；实物粒子波各向同性，不会因观察角度不同而看到不同的东西。

## 2. 只有微观粒子才有波粒二象性吗？

## □ Heisenberg 不确定性关系

1926 年, Heisenberg 提出了著名的**不确定性关系**, 即位置的不确定程度  $\Delta x$  和动量的不确定程度  $\Delta P$  之间有:

$$\Delta x \cdot \Delta P \geq h/4\pi$$

Werner Karl Heisenberg  
(1901-1976)  
Germany



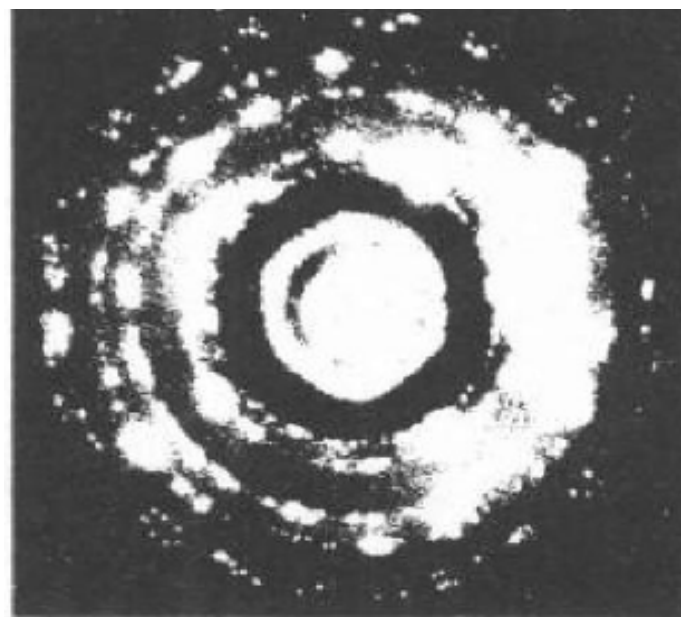
其根源是实物粒子的波粒二象性, 由于微观粒子具有显著的波动性, 因此它们的位置不再确定

**不确定性关系**是微观粒子固有属性，不能用牛顿力学描述。用什么方法来描述微观粒子的运动行为？

## 2. 微观粒子运动的统计性



少量电子的衍射图



大量电子的衍射图

电子的波动性是微粒性的统计行为，电子波是具有统计性的波，也叫“**概率波**”或“**几率波**”。

衍射图上衍射强度大 (亮) / 小 (暗) 的地方即波强度大的地方，电子出现的几率密度 (单位体积内的几率) 大 / 小。空间任意一点，电子波的强度与电子出现的几率密度成正比。

具有波动性的电子运动无确定的经典运动轨道，只有与波的强度成正比的几率密度分布，且遵从“**不确定性关系**”。

只能用**统计**的方法，描述大量微观粒子运动的行为，即在一定区域内出现的概率，电子运动的轨道失去了其真正的含义。

□ 电子运动的三大特性：

**量子化**：能量是不连续的

**波粒二象性**：电子既是一种微粒，又是一种波

**统计性**：几率或几率密度；没有固定的运动轨迹

什么是统计原理？

怎样描述原子核外电子运动的状态？

## 1.2 近代原子结构概念

### 1. 薛定谔方程的提出

1926 年，奥物理学家 Schrödinger 根据 de Broglie 的物质波观点，将电子的粒子性代入了电磁波的波动方程：

$$\psi = A \cdot \cos \frac{2\pi}{h} (xp - Et)$$



Erwin Schrödinger  
(1887-1961)

提出了描述核外电子运动状态的波动方程 ——

**Schrödinger** 方程:

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

式中

$m$ : 电子的质量;                       $E$ : 核外电子的总能量;

$V$ : 核外电子的势能;     $x, y, z$ : 电子的空间坐标;

$\psi$ : 描述原子核外电子运动状态的**波函数**

## □ 求解 Schrödinger 方程后的一些结论

➤ 求解原子的 Schrödinger 方程，可得到**原子波函数** ( $\psi$ ) 和**原子轨道能量** ( $E$ )，以及相应的**量子数** ( $n, l, m$ )

➤ **原子波函数** ( $\psi$ ) 又被称为**原子轨道**，本身没有物理意义，但它的平方( $|\psi|^2$ )表示出电子在空间某一点附近的几率密度，称**电子的概率密度**，或**电子密度**



**波函数**  $\psi$  对原子核外电子的运动，有重要意义：

- 1) 波函数反映波在空间的**起伏性**：可为正、负、零（节点）；波的**可叠加性**
- 2) 波函数不同，能量不同：基态能量最低，离核最近；激发态能量较高，离核较远 **无穷远处能量？**
- 3) 每一波函数，都表示核外电子的一种运动状态，称**原子轨道**，沿用旧称

## 2. 量子数

### ➤ 什么是量子数？

在求解量子力学基本方程 (如 Schrödinger 方程) 过程中产生的一组  $(n, l, m)$  或多组数，只有取这些数时，方程才能求解。量子数全为**整数**或**半整数**

### ➤ 量子数的意义？

微观世界量子化的标志，电子只能在满足这些量子数的能级上运动

## (1) 主量子数 $n$

**主量子数  $n$**  表示电子轨道的主层数和原子轨道能量的高低。 $n = 1, 2, 3, \dots$  等正整数。值越大，轨道距核越远，能量越高

主量子数  $n$  相同的轨道组成**电子层**， $n$  相同的电子称**同层电子**。电子层常用符号表示，与  $n$  的关系：

主量子数 $n$	1	2	3	4	5	6	7	...
电子层符号	K	L	M	N	O	P	Q	...

## (2) 角量子数 $l$ (副量子数)

角量子数  $l$ ，表示电子亚层，数值从 0 到  $(n - 1)$  的任何整数，表示有  $n$  个电子亚层。

主量子数 $n$	1	2	3	4	.....
角量子数 $l$	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3	.....
亚层数	1	2	3	4	.....

角量子数  $l$  对应的亚层符号与形状:

角量子数	0	1	2	3	.....
亚层符号	s	p	d	f	.....

### (3) 磁量子数 $m$

磁量子数  $m$ ，确定着轨道的数目和轨道的空间取向。值可取从  $-l$  到  $+l$  的任何整数 (含 0 在内)， $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ，共  $(2l + 1)$  个值，意味着亚层中电子有  $(2l + 1)$  个取向，一个  $m$  代表一个取向，相当于一个轨道

角量子数 $l$	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	...
亚层符号	<b>s</b>	<b>p</b>	<b>d</b>	<b>f</b>	...
磁量子数 $m$	<b>0</b>	<b>0, <math>\pm 1</math></b>	<b>0, <math>\pm 1, \pm 2</math></b>	<b>0, <math>\pm 1, \pm 2, \pm 3</math></b>	...
轨道数目	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	...
轨道符号	<b>s</b>	<b><math>p_x, p_y, p_z</math></b>	<b><math>d_{xy}, d_{xz}, d_{yz},</math> <math>d_{z^2}, d_{x^2 - y^2}</math></b>		...

$m$  不影响轨道能级，无外磁场情况下， $l$  相同时，  
 $(2l + 1)$  个  $m$  的能级相同，称**简并轨道**，或**等价轨道**

$(n, l, m) \longleftrightarrow$  原子轨道

用一套量子数  $(n, l, m)$  即可完全描述和确定一个原子轨道的能量、形状及其在空间的取向。因此，可用符号方便地表示原子轨道

#### (4) 自旋量子数 $m_s$

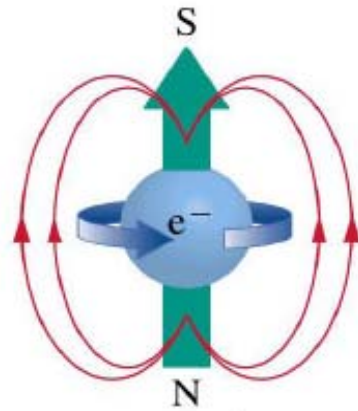
应用高分辨率光谱仪观察氢原子光谱时发现：氢原子在无外磁场时，电子由 2p 跃迁到 1s 时得到的不是 1 条谱线，而是靠得很近的 2 条谱线。

1925 年，为解释此现象沿用旧量子论中习惯名词提出电子有自旋运动的假设，引出了第四个量子数，称为自旋量子数。



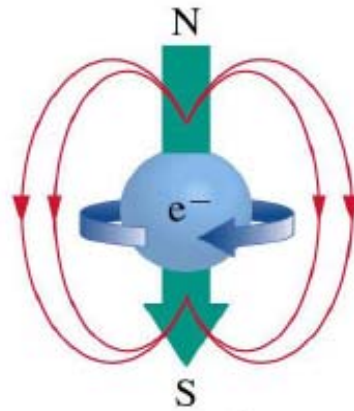
$$m_s = +1/2$$

↑



$$m_s = -1/2$$

↓



电子自旋并非真的在自旋，只表示电子的两种不同状态，电子的又一个特性，值可取  $+1/2$  或  $-1/2$ ，用正反箭头  $\uparrow\downarrow$  表示

电子自旋的发现直接导致 **Pauli不相容原理**：一个原子中没有四个量子数完全相同的两个电子

四个量子数  $n, l, m, m_s$  可决定原子中每个电子的运动状态：

- 1) 主量子数  $n$ ,  $n = 1, 2, \dots$ , 决定电子的能量和电子离核的远近；
- 2) 角量子数  $l$ ,  $l = 0, 1, \dots, (n - 1)$ , 决定电子轨道的形状，在多电子原子中也影响电子的能量；
- 3) 磁量子数  $m$ ,  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ , 决定磁场中电子轨道在空间伸展的方向；
- 4) 自旋量子数  $m_s$ ,  $m_s = \pm 1/2$ , 决定电子自旋的方向

## $n, l, m, m_s \longleftrightarrow$ 电子运动状态

完整描述电子核外运动状态，必须包含空间运动状态和自旋运动状态，即用四个量子数  $n, l, m, m_s$  共同确定。这不仅对简单组成的类氢原子适用，对多电子原子体系也适用

## 量子数和原子轨道

$n$	$l$	亚层符号	$m$	轨道数	$m_s$	电子最大容量
1	0	1s	0	1	$\pm 1/2$	2
2	0	2s	0	1	$\pm 1/2$	2
	1	2p	$0, \pm 1$	3	$\pm 1/2$	6
				4		8
3	0	3s	0	1	$\pm 1/2$	2
	1	3p	$0, \pm 1$	3	$\pm 1/2$	6
	2	3d	$0, \pm 1, \pm 2$	5	$\pm 1/2$	10
				9		18
4	0	4s	0	1	$\pm 1/2$	2
	1	4p	$0, \pm 1$	3	$\pm 1/2$	6
	2	4d	$0, \pm 1, \pm 2$	5	$\pm 1/2$	10
	3	4f	$0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$	7	$\pm 1/2$	14
				16		32

【例题】下列各组量子数合理的是

$n, l, m, m_s$

(1) 3, 3, 0, 1/2

(2) 2, 3, 1, 1/2

(3) 3, 1, 1, -1/2

(4) 2, 0, 1, -1/2

$n, l, m, m_s$

(1) 3, **3**, 0, 1/2

(2) 2, **3**, 1, 1/2

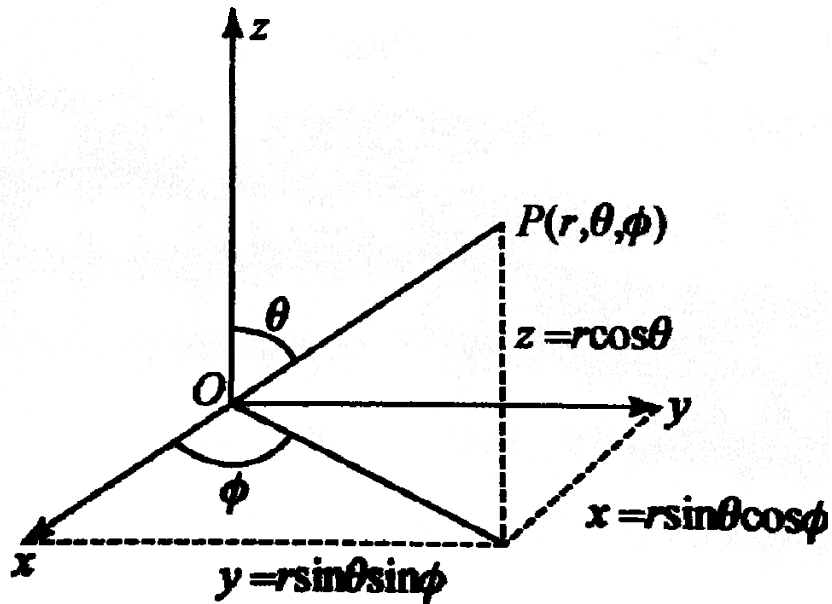
(3) 3, 1, 1, -1/2

(4) 2, 0, **1**, -1/2

$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1); \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

### 3. 波函数和电子云的分布图

#### □ 原子轨道 (波函数 $\psi$ ) 的图像



#### ➤ 直角坐标和球坐标

$\psi(x, y, z)$  和  $\psi(r, \theta, \phi)$

原子轨道一般用球坐标表示

#### ➤ 函数的变量分离

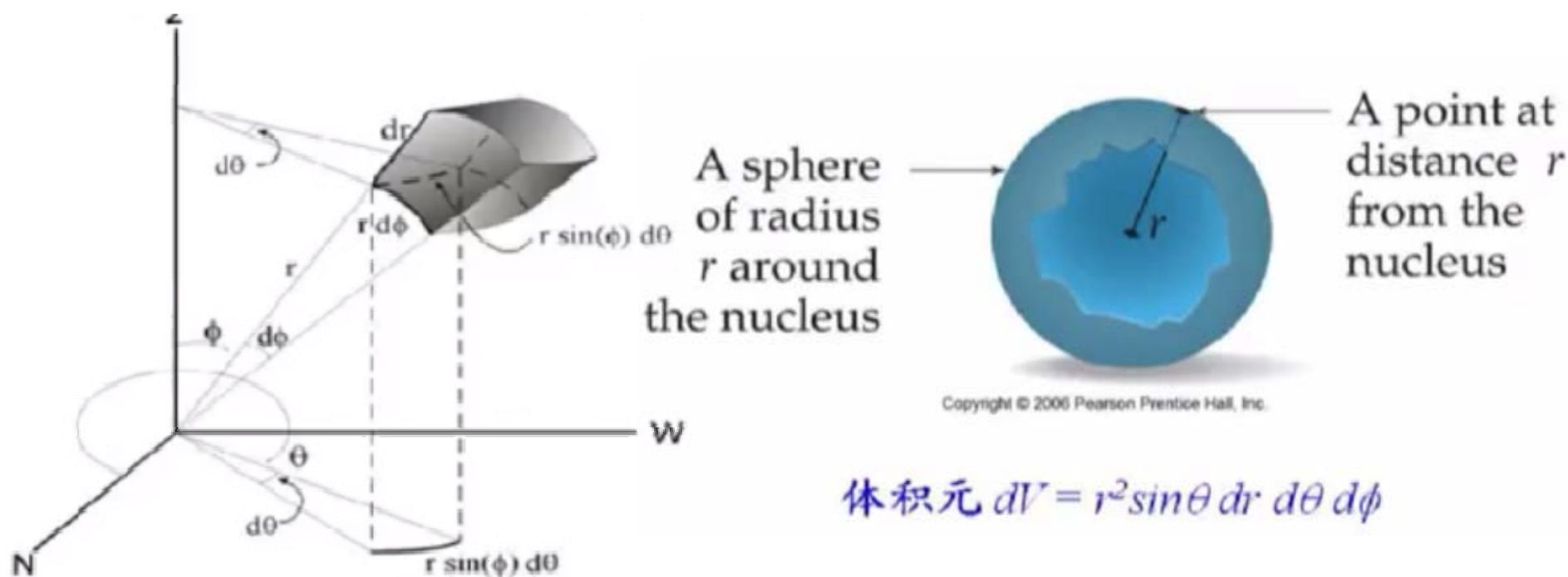
$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

$R(r)$  **径向函数**, 表示原子轨道随距离  $r$  的变化

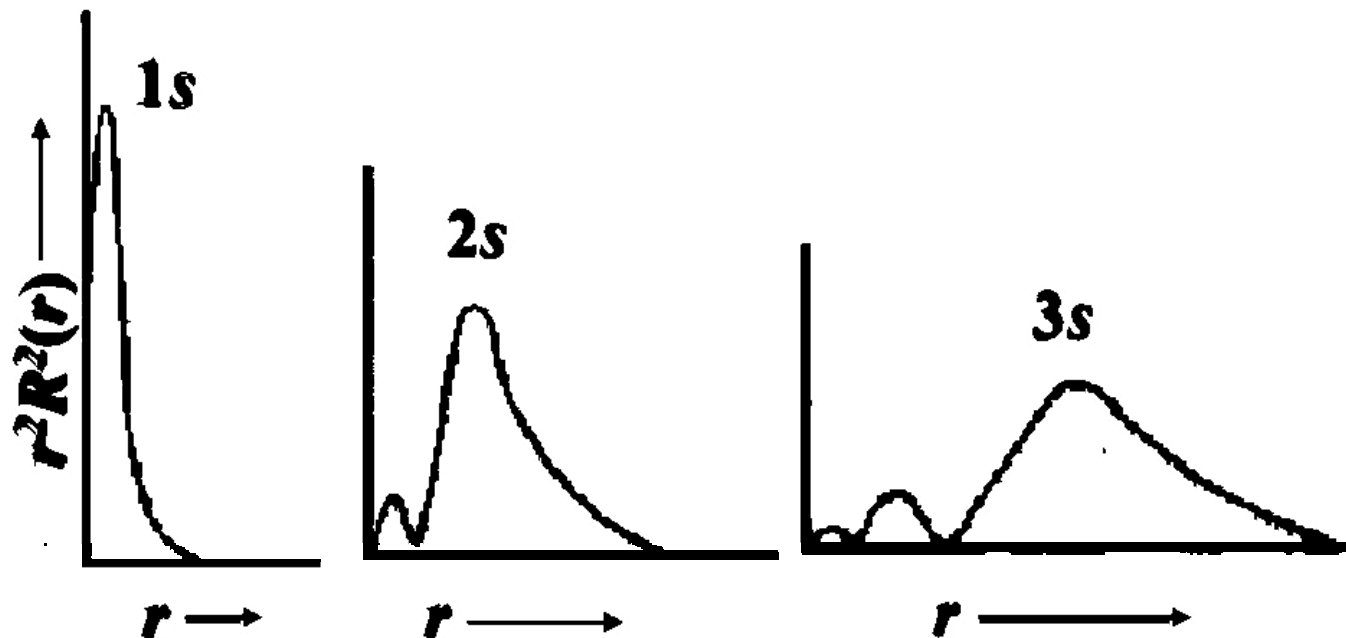
$Y(\theta, \phi)$  **角向函数**, 表示原子轨道的几何形状

## ➤ 原子轨道的径向几率函数

**物理意义**是：与核距离为  $r$  的单位厚度球壳内电子出现的几率密度，表示为  $D(r) = 4\pi r^2 R^2(r)$



## ➤ 原子轨道的径向部分图像



$n$  个峰值 (里→外, 高);

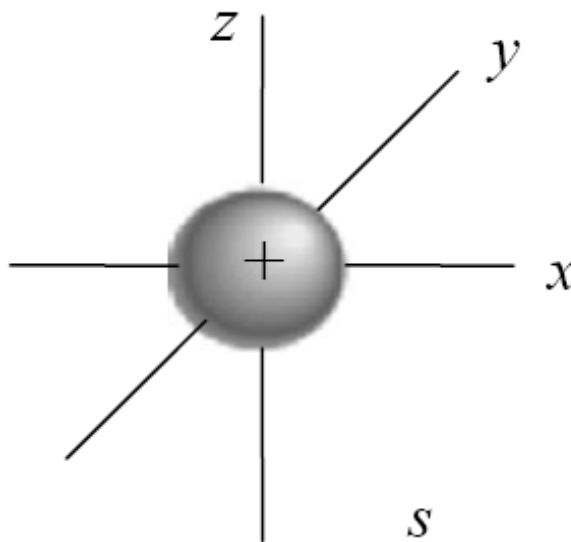
任何  $s$  有小轨道渗透在内,  $s$  电子钻穿,  $s > p > d > f$ ;

$ns$  增大, 峰值下降; 节点, 电子出现几率为零



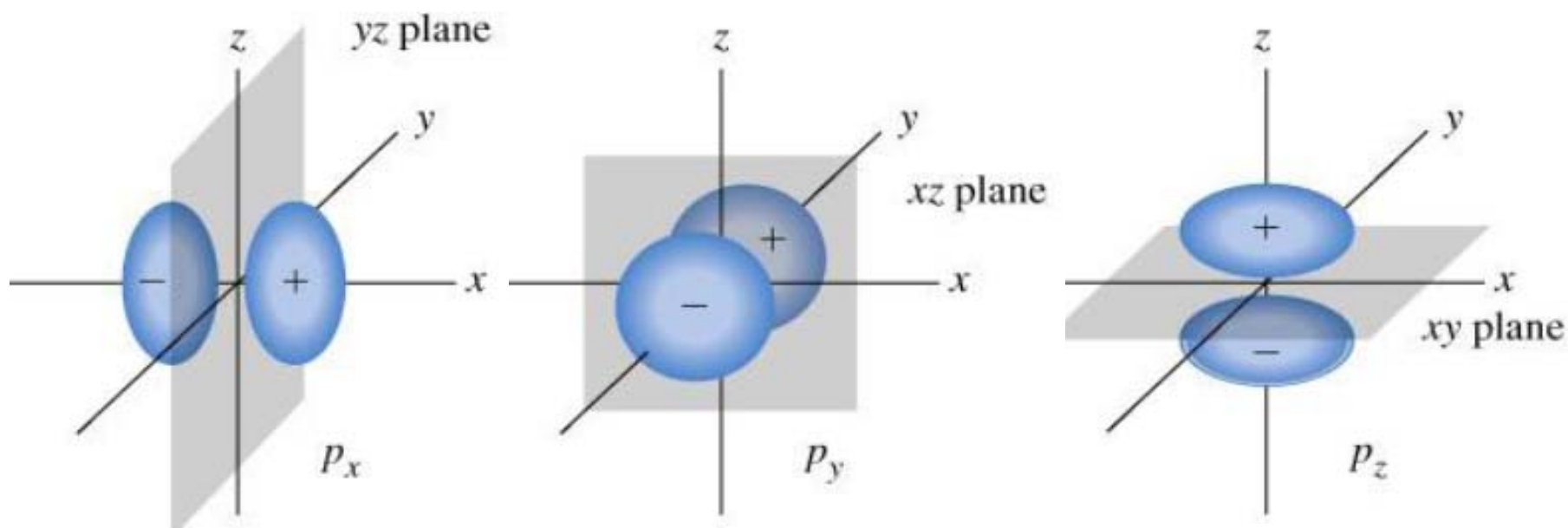
## ➤ 原子轨道轮廓图，角度分布图

波函数 $\psi$ 的角度部分是 $Y(\theta, \phi)$ ，对 $\theta, \phi$ 作图，得到波函数的角度分布图



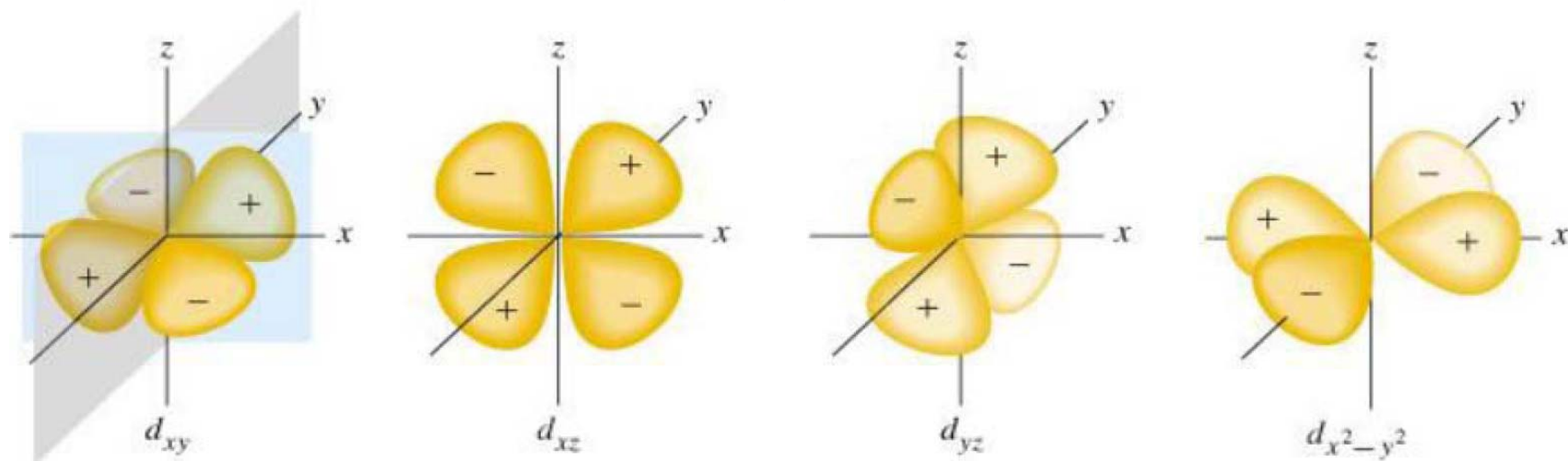
**s 轨道特征：**球形对称，没有方向性

## 原子轨道角度分布图



$p$  轨道特征：哑铃型，有两个瓣

## 原子轨道角度分布图

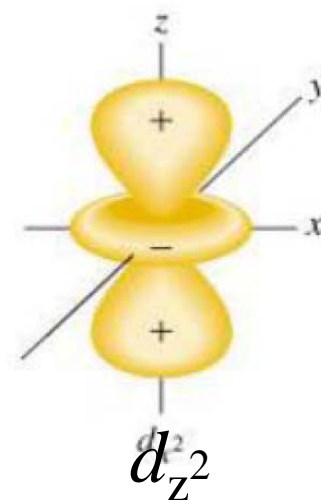


### $d$ 轨道特征:

对于每个  $n$  ( $n \geq 3$ ) 有 **5 个轨道**;

4 个轨道具有**四叶草**形状,  $d_{z^2}$  特殊, 沿  $z$  轴有两个瓣, 在  $x$ - $y$  平面内有一个**面包圈**;

下标代表轨道的方向



## □ 电子云

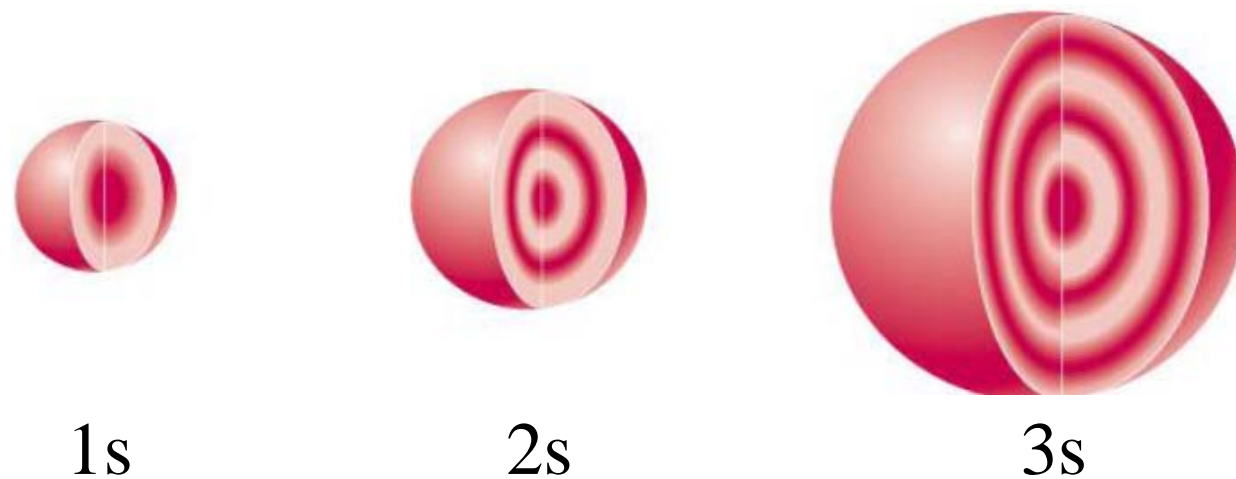
波函数本身无明确的物理意义，其意义是由  $|\psi|^2$  体现出来的。

$|\psi|^2$  的物理意义是电子在空间某点附近出现的概率 (概率/体积)，称为**概率密度**，又称为**电子云**。

其数值的大小，反映出电子在空间各点附近同样大小体积中出现的概率的大小，常用小点表示。

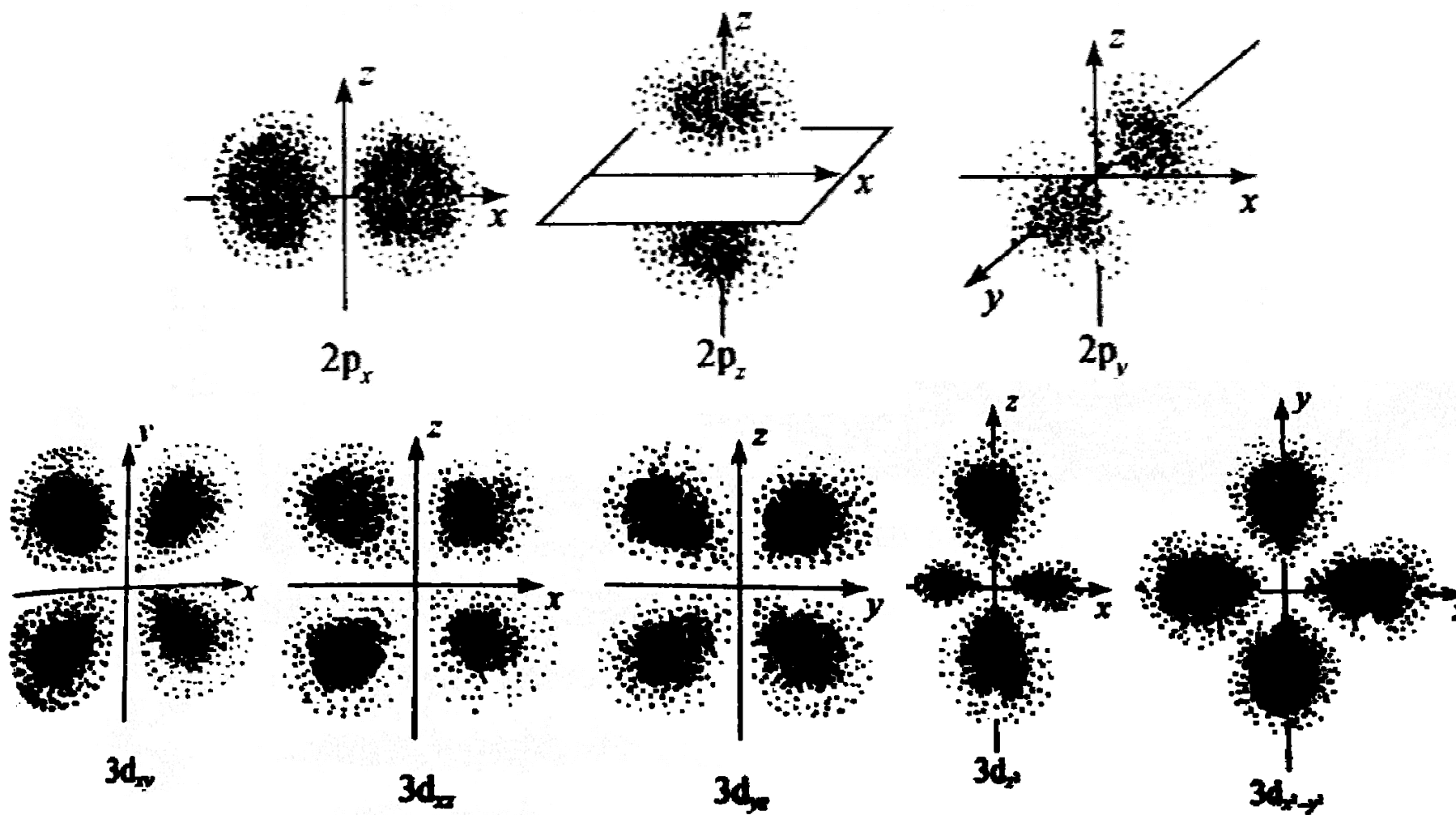


1s, 2s, 3s 电子云空间分布图 (三维图像剖面图)



电子出现 95% 的区域构成图案：  
电子云，表示电子云的形状和大小

## 电子云空间分布图 (三维图像剖面图)



## □ 小结

用量子力学描述核外电子运动状态可归纳为：

- 1) 电子在核外运动服从 Schödinger 方程，无确定的运动轨道
- 2) 根据波函数  $\psi$  可算出电子运动的能量，能量是量子化的，并知道电子的空间概率分布
- 3) 4 个量子数规定了原子中核外电子的运动状态，量子数的取值有相应的数值规定

## 1.3 多电子原子轨道能级与周期性

### □ 单电子原子轨道能级

在氢原子及其他一个电子的原子或离子中，各轨道能级的高低仅由主量子数  $n$  决定，主量子数越大，轨道能级越高。同一电子层内各亚层的能量完全相同，处于同一能级。

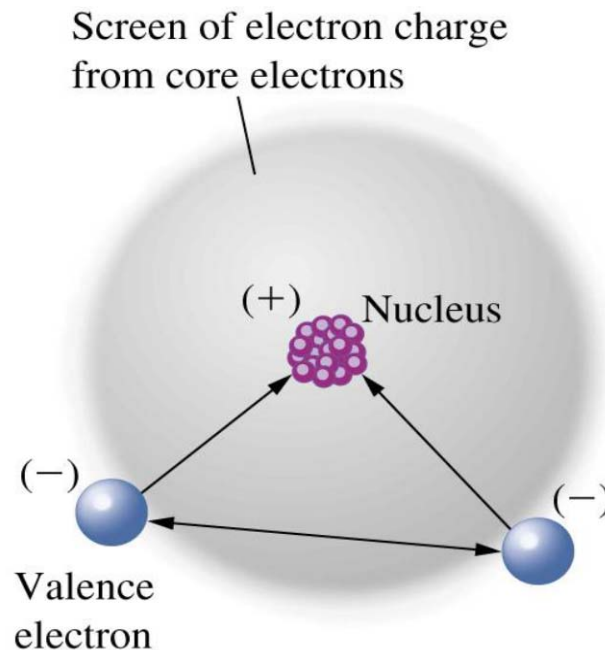
$$E_{1s} < E_{2s} = E_{2p} <$$

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



## □ 多电子原子轨道能级

对多电子中的某一特定电子，除受到原子核的引力之外，还受到其它电子的排斥作用。多电子间相互排斥作用复杂，多电子原子的薛定谔方程无法精确求解，需寻找近似计算方法**近似求解**。



屏蔽效应

多电子原子中，也存在和氢原子相同的电子层、亚层和原子轨道，但能级高低顺序不同。其轨道能级主要由主量子数  $n$  决定，其次由副量子数  $l$  决定

有三种情况：

(1) 角量子数相同时，主量子数越大，轨道能级越高

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s} \dots$$

$$E_{2p} < E_{3p} < E_{4p} < E_{5p} \dots$$

(2) 主量子数相同时，角量子数越大，轨道能级越高，这种现象叫**能级分裂**

$$E_{\text{ns}} < E_{\text{np}} < E_{\text{nd}} < E_{\text{nf}} \dots$$

(3)  $n$ 、 $l$  都不相同，当  $n > 3$  时，则可能发生**能级交错**的现象

$$E_{4\text{s}} < E_{3\text{d}} \qquad E_{5\text{s}} < E_{4\text{d}}$$

$$E_{6\text{s}} < E_{4\text{f}} < E_{5\text{d}} < E_{6\text{p}} < \dots$$

## □ Pauling 近似能级图

Pauling 根据大量光谱实验数据和理论计算指出：在多电子原子中，轨道能量与  $n$  和  $l$  都有关，他按原子轨道能量高低顺序排列绘成近似能级图

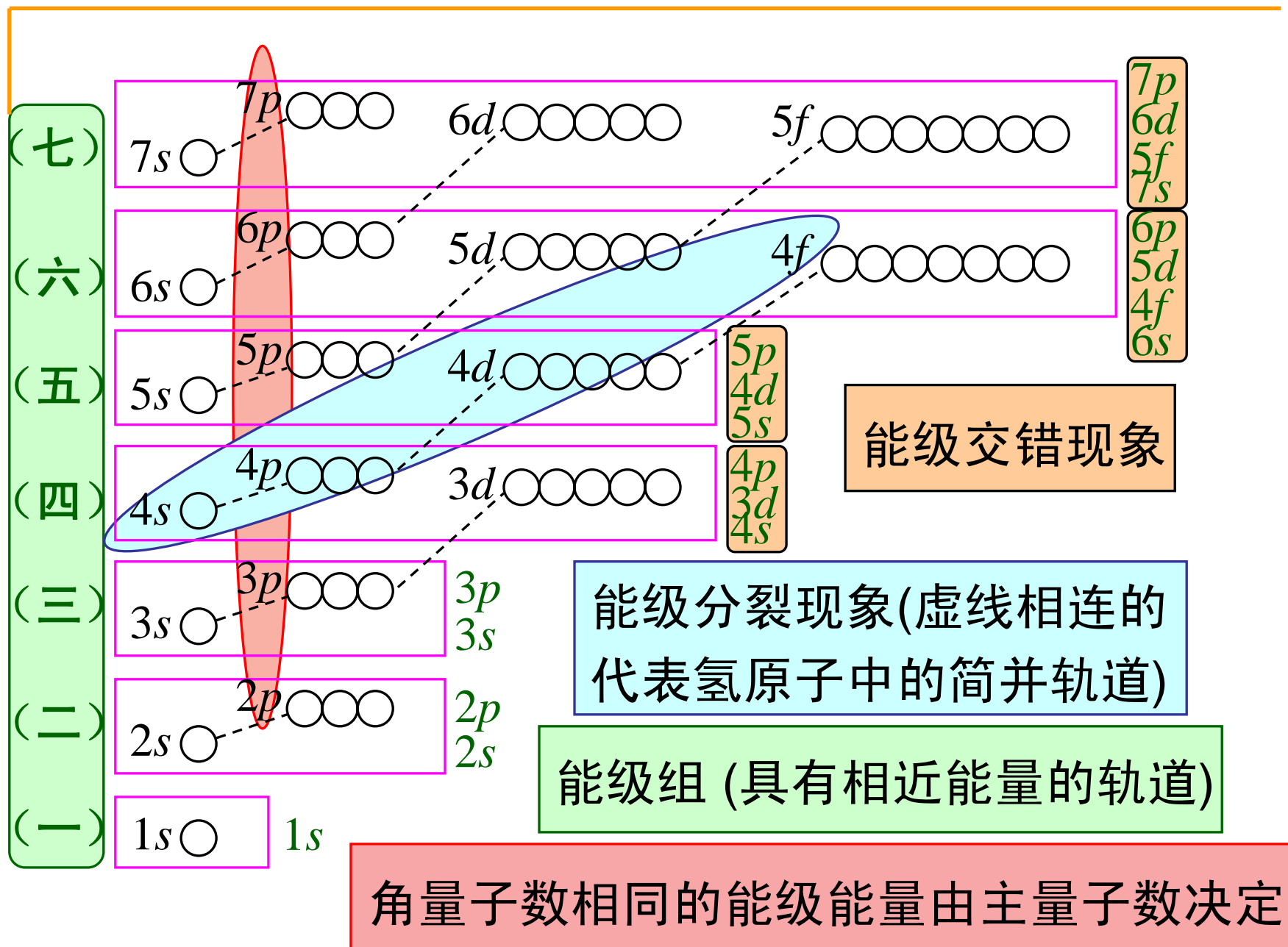


Linus Carl Pauling  
(1901-1994)

美国化学家

1954 年获诺贝尔化学奖

1962 年获诺贝尔和平奖



## Pauling 近似能级图的几点说明

- 1) 能级组的划分，是原子的核外电子填充的顺序图，是元素分为不同周期的根本原因
- 2) 是一种近似能级，对所有元素并非一成不变
- 3) 徐光宪院士于1956年提出经验公式，综合  $n$  和  $l$  对轨道能级的影响，基本反映鲍林能级

## 徐光宪经验公式

$$n + 0.7l$$

$n$ : 主量子数,  $l$ : 角量子数

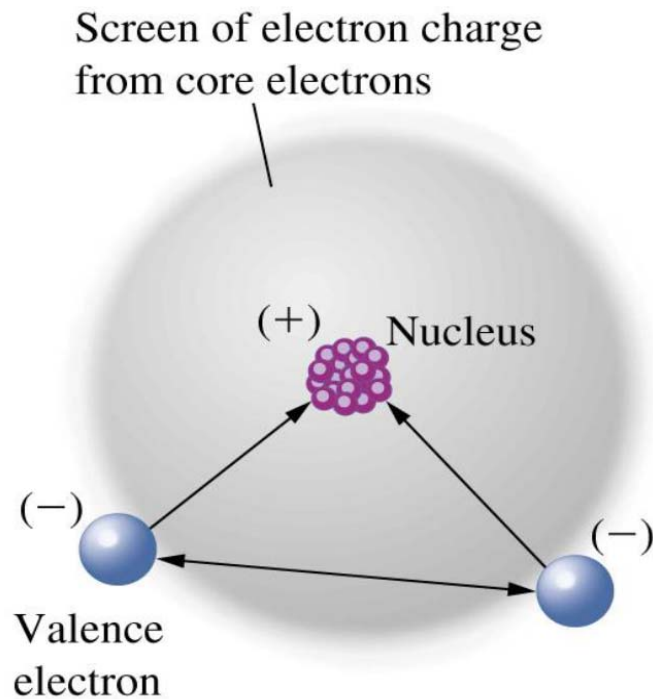
例如, 比较 4s 和 3d 的能级

$$4s: n = 4, l = 0, n + 0.7l = 4.0$$

$$3d: n = 3, l = 2, n + 0.7l = 4.4$$

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

## ❑ 屏蔽效应



指多电子原子中内层电子对外层电子的遮挡或屏蔽作用，导致外层电子所受核吸引下降



引入屏蔽常数  $\sigma$  和有效核电荷  $Z^*$  的概念，使得

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

$Z^*$ : 有效核电荷

$Z$ : 核电荷

$\sigma$ : 因其他电子排斥作用而使核电荷被抵消的部分，称屏蔽常数

将其他电子的排斥作用统一归结为  $Z^*$  的降低，  
可用类氢原子公式计算多电子体系的能量，即：

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

∴ 一个内层电子不仅由于它靠近核，核对其吸引力强，且被其他电子屏蔽得少，能量低；一个外层电子不仅由于它离核远，核对其吸引力弱，且受内层电子屏蔽多，能量高

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

(1) 角量子数  $l$  相同,  $n$  值越大, 电子离核越远, 受核引力越小, 受其他电子屏蔽  $\sigma$  越大, 能级  $E$  越高

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < \dots$$

(2) 同一电子层中 ( $n$  相同), 角量子数  $l$  越小, 电子离核越近, 受核引力越大, 受其他电子屏蔽  $\sigma$  越小, 能级  $E$  越低

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < \dots$$

## □ 钻穿效应

电子穿过内层钻穿到核附近，回避其他电子屏蔽的能力不同，其能量不同的现象

$s$  轨道钻穿得深，离核近，被内层电子屏蔽得最少，受核吸引力大，能量最低

$(n-2)f$ 、 $(n-1)d$  电子钻穿程度递减，内层电子对其屏蔽作用渐强，能量相继增大

$$\text{一般有： } E_{ns} < E_{(n-2)f} < E_{(n-1)d}$$

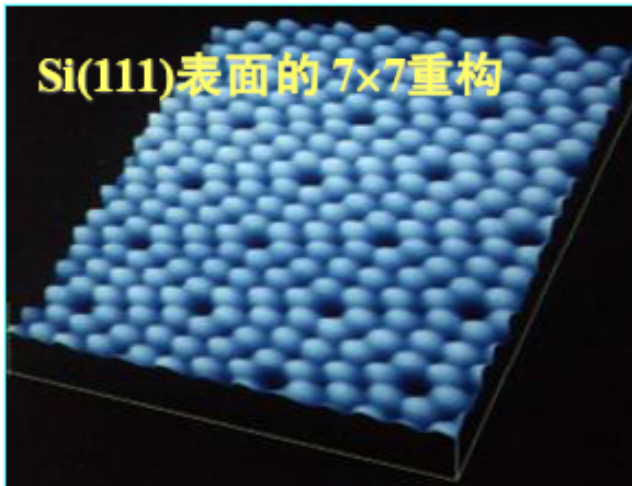
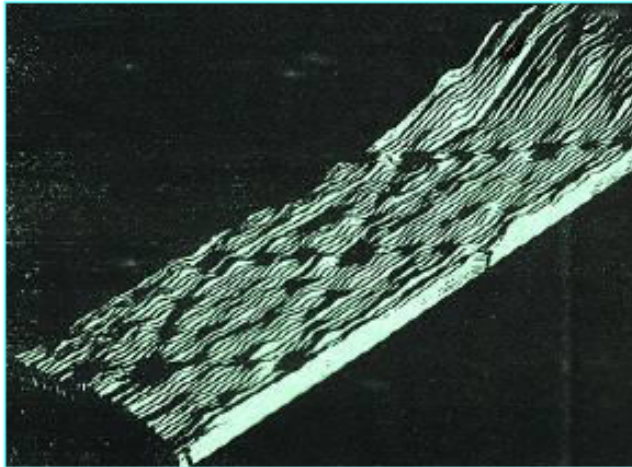
屏蔽效应和钻穿效应导致能级分裂与能级交错

## □ 不同元素的屏蔽效应和钻穿效应

- 1) 氢原子只有一电子，无屏蔽和钻穿效应，所以  $n$  相同、 $l$  不同的轨道能量简并；
- 2) 随原子序数  $\uparrow$ ，内层电子  $\uparrow$ ，内层电子的屏蔽效应和外层电子回避屏蔽产生的钻穿效应  $\uparrow$ ，发生能级分裂和能级交错现象；
- 3) 判断电子轨道能量高低综合考虑各因素的总效果：  
 $Z$ 、 $n$ 、 $l$ 、屏蔽效应、钻穿效应 .....



光谱实验事实是重要依据



利用扫描隧道显微镜获得的第一张实空间内的原子图像



Gerd Binnig  
Germany  
(1947–)

Heinrich Rohrer  
Switzerland  
(1933–)

IBM Zurich Research Laboratory,  
Switzerland, The Nobel Prize in Physics 1986

两个世纪来，原子与分子是理论科学家想象中的世界。扫描隧道显微镜的发明使科学家得以直接看到单个原子及分子的电子结构

## 1.3.1 原子核外电子的排布

### □ 核外电子排布的原则

#### 1. Pauli不相容原理

“在同一原子中没有 4 个量子数完全相同的电子”。  
该原理也可表述为：“同一原子轨道仅可容纳 2 个自旋相反的电子”

#### 2. 能量最低原理

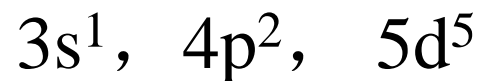
在不违背不相容原理前提下，核外电子将尽可能占据能量最低的轨道，使整个原子能量处于最低状态

### 3. Hund规则 (属于能量最低原理)

“电子在能量相同的轨道上分布时，总是尽可能以自旋相同的方向分占不同的轨道”。这样的电子填入方式可使原子能量最低

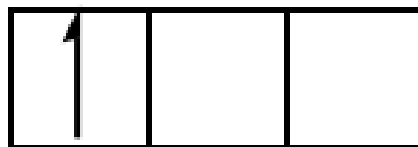
#### □ 原子电子构型的表示方法

(1) 电子排布式：在亚层符号的右上角用阿拉伯数字表示该亚层的电子数，如：

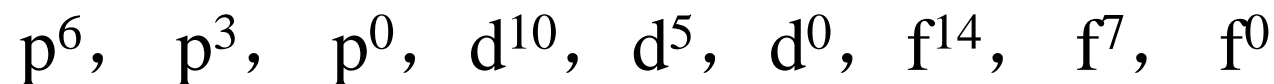




(2) 轨道表示法：小方框表示原子轨道，上、下半箭头表示顺、反时针自旋的电子

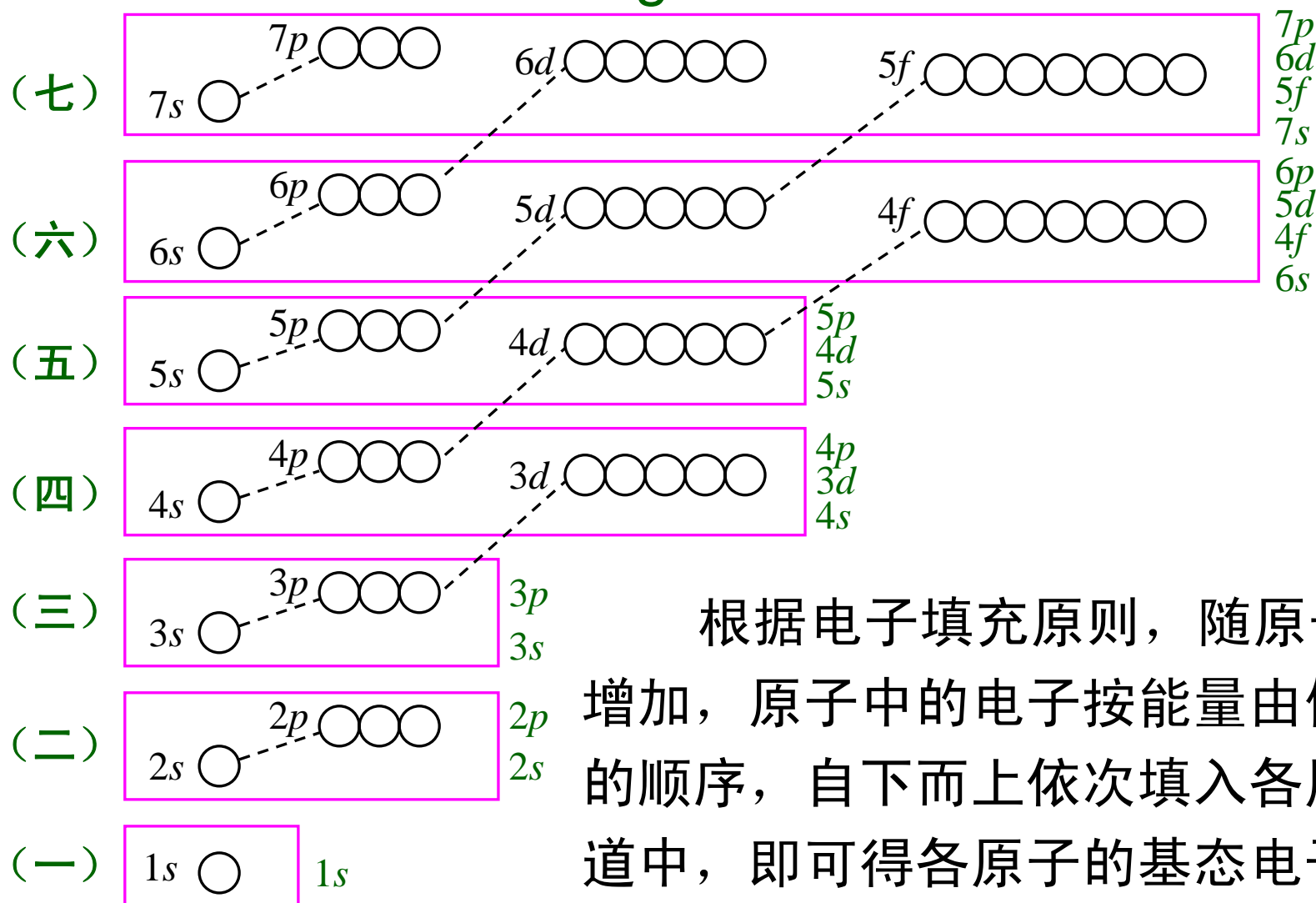


作为 Hund 规则的特例，当轨道被电子全充满、半充满或全空时，原子能量较低，都是较为稳定的。  
如：

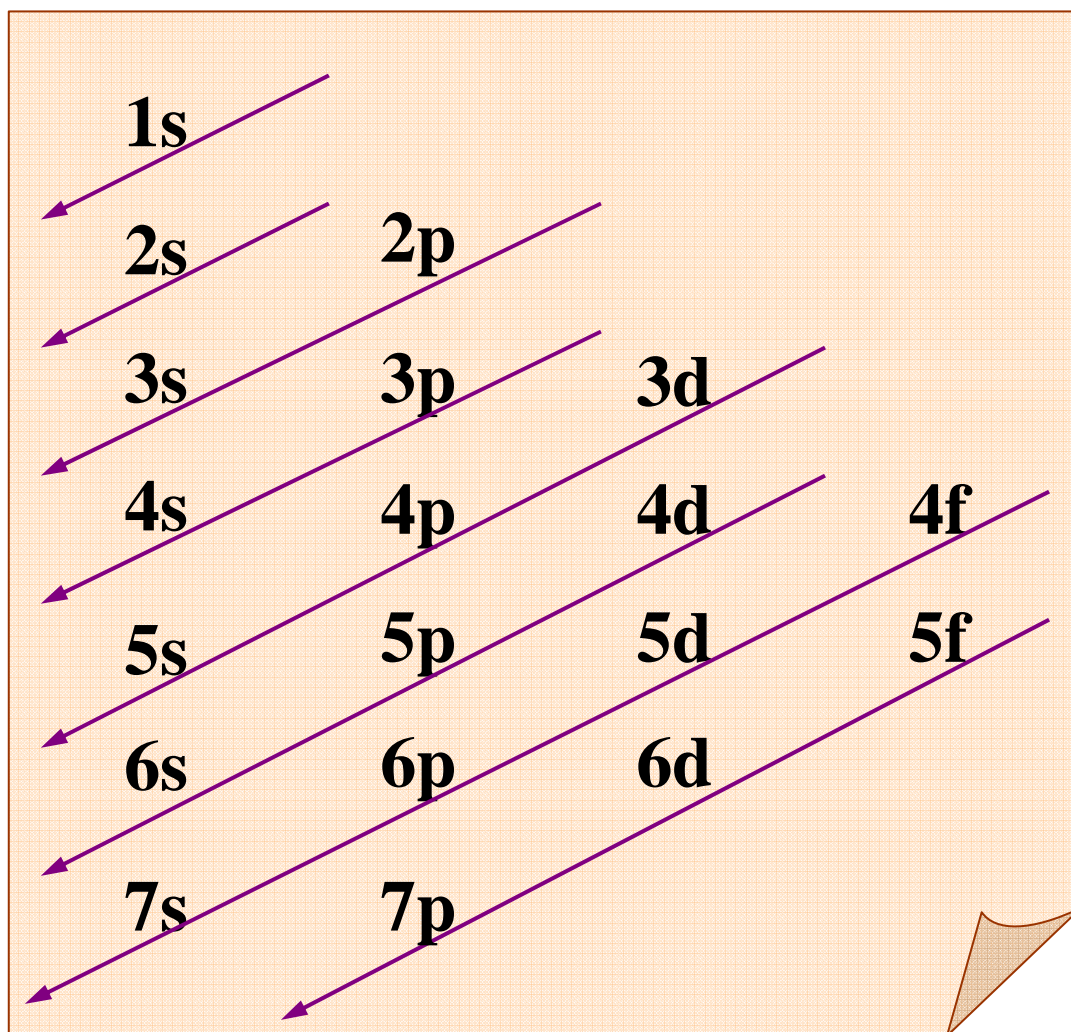


# 原子核外电子的排布

## Pauling近似能级图



## 多电子原子中的轨道填充顺序



$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$

第一能级组:  $1s^{1\sim 2}$

H He

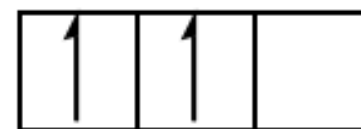
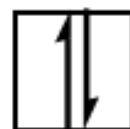
第二能级组:  $1s^2 2s^{1\sim 2}$

Li Be

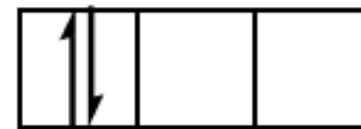
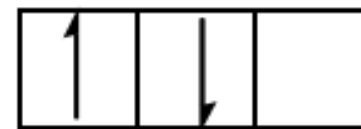
$1s^2 2s^2 2p^{1\sim 6}$

B C N O F Ne

$Z = 6$  C  $1s^2 2s^2 2p^2$



✓



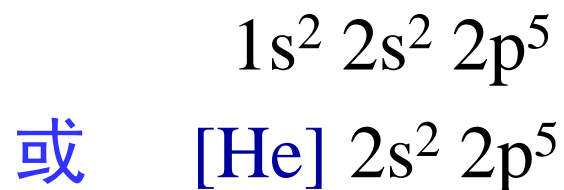
$1s^2$

$2s^2$

$2p^2$

元素的化学性质主要决定于价电子，为方便起见，只需写出每个元素的价电子构型，内层电子可用前一周期最后一个元素 (稀有气体) 的电子构型来代替。

常用稀有气体元素符号加方括号来表示。如 F 的电子构型表示为：



原子实

第三能级组:  $\frac{1s^2 2s^2 2p^6}{[\text{Ne}]} 3s^{1\sim 2} 3p^{1\sim 6}$

Na Mg  $[\text{Ne}] 3s^{1\sim 2}$

Al ~ Ar  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^{1\sim 6}$

第四能级组:  $[\text{Ar}] 3d^{1\sim 10} 4s^{1\sim 2} 4p^{1\sim 6}$

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

K  $[\text{Ar}] 4s^1$  Ca  $[\text{Ar}] 4s^2$

Sc ~ Zn  $[\text{Ar}] \frac{3d^{1\sim 10}}{\text{---}} 4s^2$

书写顺序

元素原子核外电子排布总是存在不完全符合近似能级顺序的情况：

第四能级组： Cr Cu

第五能级组： Nb Mo Ru Rh Pd Ag

$Z = 24$  Cr [Ar]  $3d^4 4s^2$  × [Ar]  $3d^5 4s^1$  ✓ d 半充满

$Z = 29$  Cu [Ar]  $3d^9 4s^2$  × [Ar]  $3d^{10} 4s^1$  ✓ d 全充满

半充满、全充满是稳定结构

第五能级组: Nb Mo Ru Rh Pd Ag

$Z = 42$  Mo [Kr]  $4d^5 5s^1$  d 半充满

$Z = 47$  Ag [Kr]  $4d^{10} 5s^1$  d 全充满

稳定  
结构

$Z = 41$  Nb [Kr]  $4d^4 5s^1$

$Z = 44$  Ru [Kr]  $4d^7 5s^1$

$Z = 45$  Rh [Kr]  $4d^8 5s^1$

$Z = 46$  Pd [Kr]  $4d^{10}$

反常: 5s 与 4d 能量差较小, 电子易互相“跃迁”。这种情况在  $Z$  较大的原子中时有所见。



第六能级组: [Xe] 4f 5d 6s 6p

6s, 4f, 5d, 6p 共 16 个轨道, 需 32 个电子

包括  $Z = 55 \sim 86$  的 32 种元素

4f 和 5d 轨道能级相差极小, 电子进入这两个轨道的顺序不规律

$Z = 57$	La	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$
$Z = 58$	Ce	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$
$Z = 59$	Pr	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$
.....		
$Z = 63$	Eu	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$
$Z = 64$	Gd	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$
$Z = 65$	Tb	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$
.....		
$Z = 70$	Yb	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$
$Z = 71$	Lu	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$

电子构型:

$[\text{Xe}] 4f^{1\sim 14} 5d^{0\sim 1} 6s^2$

这 15 种元素  
通称为镧系元素

## 第七能级组: [Xe] 5f 6d 7s 7p

7s, 5f, 6d, 7p 共16 个轨道, 需32 个电子,  
到  $Z = \sim 118$  的元素才能结束

截止 1997 年, 元素的数量可写到 112 号。但自然界发现的元素到  $Z = 92$  的铀 (U)。之后的元素由于对它们的性质知之甚少, 而且各轨道间能级相差更小, 它们的电子构型很不确切

对新元素的发现和性质研究, 是一个不断完善的过程

---

原子核外电子构型的周期性是元素周期系的基础，元素周期表是周期系不同的表现形式

须注意：

核外电子排布总是存在例外不规则的情况，特别是过渡元素，判断标准是光谱实验事实

熟记前四能级组 (前四周期) 元素的基态电子构型，尤其是不符合近似能级顺序的构型

## 1.3.2 元素周期律与元素周期表

元素的性质，取决于原子的电子数目和结构，并随其电子数目（原子序数、 $Z$ ）的增加而呈周期性变化

按电子数目递增的顺序及元素性质的周期性变化规律，将元素排列成为一个表，叫**元素周期表**



Dmitri Mendeleev  
(1834-1907)

**1871**年，俄国化学家门捷列夫发表了世界上第一份元素周期表，首次将元素进行系统分类

## 元素周期表的基本形态

# 元素周期表的基本形态

The diagram illustrates the basic structure of the periodic table using 3D blocks. The elements are organized into groups (I to VIII) and periods (1 to 18). The blocks are color-coded and labeled as follows:

- s-block (Orange):** Groups I and II, Periods 1 and 2.
- d-block (Blue):** Groups III to X, Periods 3 to 10.
- p-block (Green):** Groups XI to XVIII, Periods 2 to 6.
- f-block (Yellow):** Periods 7 and 8, Groups III to X.

The labels *s*, *d*, *p*, and *f* are written in red script below their respective blocks. The groups are labeled I, II, III, IV, V, VI, VII, and VIII at the top. The periods are labeled 1 through 18 on the right side.

## □ 原子结构与元素周期表的关系

(1) **周期**：元素所在的周期数等于原子构型中的电子层数，即能级组数，也即主量子数  $n$ 。每一周期，都从新的电子层开始

11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
----------	----------	----------	----------	---------	---------	----------	----------

$Z = 11$	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
$Z = 12$	Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
$Z = 13$	Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
$Z = 14$	Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
$Z = 15$	P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
$Z = 16$	S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
$Z = 17$	Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
$Z = 18$	Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

第 3 周期



特例:

对于元素钯 (Pd)  $Z = 46$

电子构型:



或  $[\text{Kr}] 4d^{10}$

Pd 除外，电子层为 4，属第 5 周期

**周期与能级组的关系：**周期表中 7 个周期分别相应于 7 个能级组。各周期所包含的元素数目等于各能级组的轨道中可容纳电子的最大数，即  $2n^2$

能级组 (周期)		电子容量 (周期内元素数)	
特短周期	(一) $1s^{1\sim2}$		2
短周期	(二) $2s^{1\sim2}$	$2p^{1\sim6}$	8
	(三) $3s^{1\sim2}$	$3p^{1\sim6}$	8
长周期	(四) $4s^{1\sim2} \longrightarrow 3d^{1\sim10} \longrightarrow 4p^{1\sim6}$		18
	(五) $5s^{1\sim2} \longrightarrow 4d^{1\sim10} \longrightarrow 5p^{1\sim6}$		18
特长周期	(六) $6s^{1\sim2} \longrightarrow 4f^{1\sim14} \longrightarrow 5d^{1\sim10} \longrightarrow 6p^{1\sim6}$		32
	(七) $7s^{1\sim2} \longrightarrow 5f^{1\sim14} \longrightarrow 6d^{1\sim10} \longrightarrow$		未完

(2) 族：原子的外层电子构型相同的纵列称为“族”。同族元素的原子，最外层电子构型相同

主族元素：由短周期元素和长周期元素共同构成，除最外层其他电子层的电子数都是充满的。  
有 7 个族，用罗马数字 **I ~ VII + A** 表示

主族数 = 最外层电子数 ( $ns$  和  $np$  电子数之和)

$Z = 9$	F	[He] $2s^2 2p^5$
$Z = 17$	Cl	[Ne] $3s^2 3p^5$
$Z = 35$	Br	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$
$Z = 53$	I	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^5$

VII A 族

$Z = 2$	He	$1s^2$
$Z = 10$	Ne	[He] $2s^2 2p^6$
$Z = 18$	Ar	[Ne] $3s^2 3p^6$
$Z = 36$	Kr	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^6$
$Z = 54$	Xe	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^6$

最外层电子由充满的  $ns$  和  $np$  组成,  $ns$  和  $np$  电子数和为8 (除氦外), **0 族, 惰性元素**

副族 (过渡) 元素: 完全由长周期元素构成。有 7 个族, 用罗马数字 **I ~ VII + B** 表示

副族数的取值:

a) 次外层 d 亚层充满, 族数 = 最外层 s 亚层的电子数

### **I B 族**

$Z = 29$  Cu [Ar]  $3d^{10} 4s^1$

$Z = 47$  Ag [Kr]  $4d^{10} 5s^1$

$Z = 79$  Au [Xe]  $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$

### **II B 族**

$Z = 30$  Zn [Ar]  $3d^{10} 4s^2$

$Z = 48$  Cd [Kr]  $4d^{10} 5s^2$

$Z = 80$  Hg [Xe]  $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$

b) d 亚层未充满,

族数 = 最外层  $ns$  与次外层  $(n-1)d$  电子数之和

## VI B 族

$Z = 24$       Cr      [Ar]  $3d^5 4s^1$

$Z = 42$       Mo      [Kr]  $4d^5 5s^1$

$Z = 74$       W      [Xe]  $4f^{14} 5d^4 6s^2$

## VIII 族

$Z = 26$  Fe

$[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$

$Z = 27$  Co

$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$

$Z = 28$  Ni

$[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$

$Z = 44$  Ru

$[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$

$Z = 45$  Rh

$[\text{Kr}] 4d^8 5s^1$

$Z = 46$  Pd

$[\text{Kr}] 4d^{10}$

$Z = 76$  Os

$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^6 6s^2$

$Z = 77$  Ir

$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^7 6s^2$

$Z = 78$  Pt

$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$

镧系：La ~ Lu (57 ~ 71)

锕系：Ac ~ Lr (89 ~ 103)

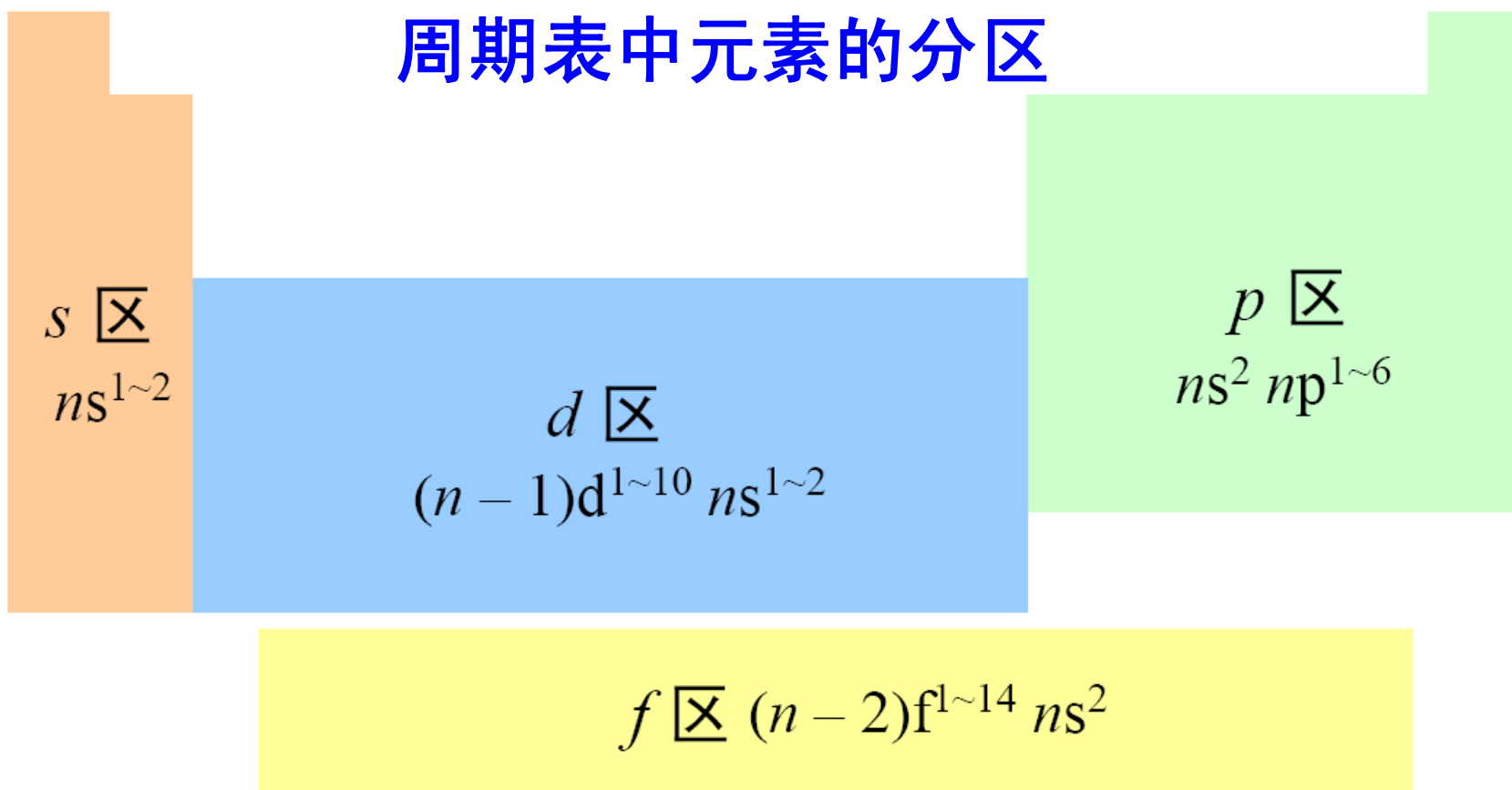
大致上属 III B 族

7 个主族 + 7 个副族 + 0 族 + VIII 族 = 共 16 个族



(3)  $\boxed{\times}$ : 按原子中最后一个电子填充的轨道分为  $s$ ,  $p$ ,  $d$  和  $f$  区

### 周期表中元素的分区



# 主族元素

# 主族元素

主族元素：最后一个电子排布在最外层，最外层电子总数等于该元素的族数

副族元素：最后一个电子基本排布在倒数第二层，最高能级组中电子总数等于该元素的族数

## 过渡元素

1	2
1 H (1s)	
3 Li (2s)	4 Be
11 Na (3s)	12 Mg
19 K (4s)	20 Ca
37 Rb (5s)	38 Sr
55 Cs (6s)	56 Ba
87 Fr (7s)	88 Ra

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn (3d)	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc (4d)	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re (5d)	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
89 Ac†	104 Rf	105 Db	106 Sg (6d)	107 Bh	108 Hs	109 Mt			

## 内过渡元素

f 区

13	14	15	16	17	18
5 B	6 C	7 N (2p)	8 O	9 F	10 He (1s)
13 Al	14 Si	15 P (3p)	16 S	17 Cl	18 Ar
31 Ga	32 Ge	33 As (4p)	34 Se	35 Br	36 Kr
49 In	50 Sn	51 Sb (5p)	52 Te	53 I	54 Xe
81 Tl	82 Pb	83 Bi (6p)	84 Po	85 At	86 Rn

ds区(电子填在外层s轨道上，次外层有充满电子的d轨道)

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

元素的分区	外层电子构型	元素性质
$s$ 区	$ns^{1\sim 2}$	碱金属和碱土金属，典型的活泼金属
$p$ 区	$ns^2 np^{1\sim 6}$	III A ~ VII A族和 0 族，性质差异大，有活泼的非金属，也有金属性强的元素
$d$ 区	$(n-1)d^{1\sim 10} ns^{1\sim 2}$	通称过渡元素，副族，金属(具有金属通性)； $d$ 未充满，可形成顺磁性化合物
$f$ 区	$(n-2)f^{1\sim 14} ns^2$	

电子自旋产生磁场，分子中有不成对电子时，各单电子平行自旋，磁场加强，这时物质呈**顺磁性**

## ➤ 小结

元素的周期性是原子中电子构型周期性变化的反映

$Z$  递增时:

每一周期  $ns^1$  (开始)  $\sim ns^2 np^6$  (结束)

新的周期重复出现与上周期相似的电子构型

同一周期, 外层电子依次变化, 元素性质呈递变性

外层电子构型相似的元素, 产生同族的相似性

原子结构的规律性，  
原子电子构型的  
周期性变化

理论  
基础



根本  
原因

元素周期律，  
元素周期性变化

【例题】用 s, p, d, f 等符号表示  $^{24}\text{Cr}$  和  $^{33}\text{As}$  原子基态电子层结构，判断属于第几周期，第几主(副)族？

解：

$^{24}\text{Cr}$        $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$       第四周期； VI B

$^{33}\text{As}$        $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$

第四周期； V A

### 1.3.3 元素性质变化的周期性

原子的电子层结构呈周期性的变化，因此与原子结构有关的一些原子基本性质 (**原子参数**) 也随之呈现显著的周期性

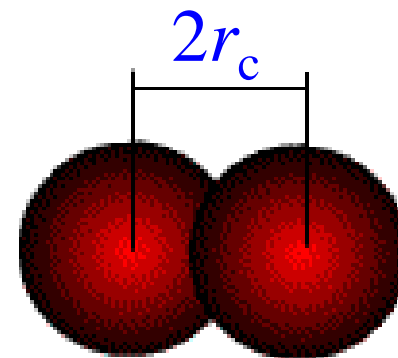
原子半径	电离能
电子亲和能	电负性

## 1. 原子半径

原子核的周围是电子云，它们没有确定的边界。  
将原子近似看作相互接触的球体，核间距为相邻原子半径和

### ✓ 共价半径 $r_c$

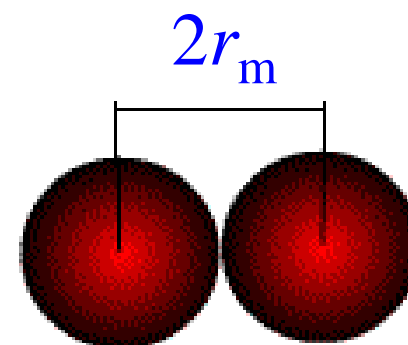
同种元素的两个原子以共价单键结合，核间距的一半，称原子的共价半径





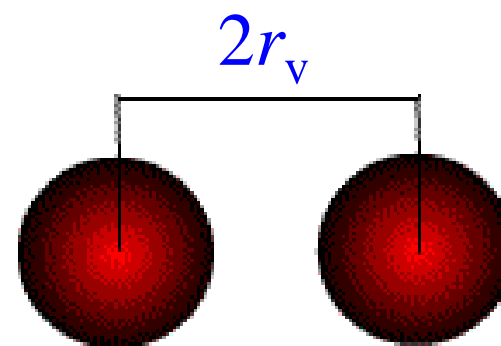
✓ 金属半径  $r_m$

金属晶体中，相邻原子核间距的一半，称原子的金属半径



✓ van der Waals 半径  $r_v$

分子晶体中，两相邻分子间核间距的一半叫作 van der Waals 半径，如稀有气体

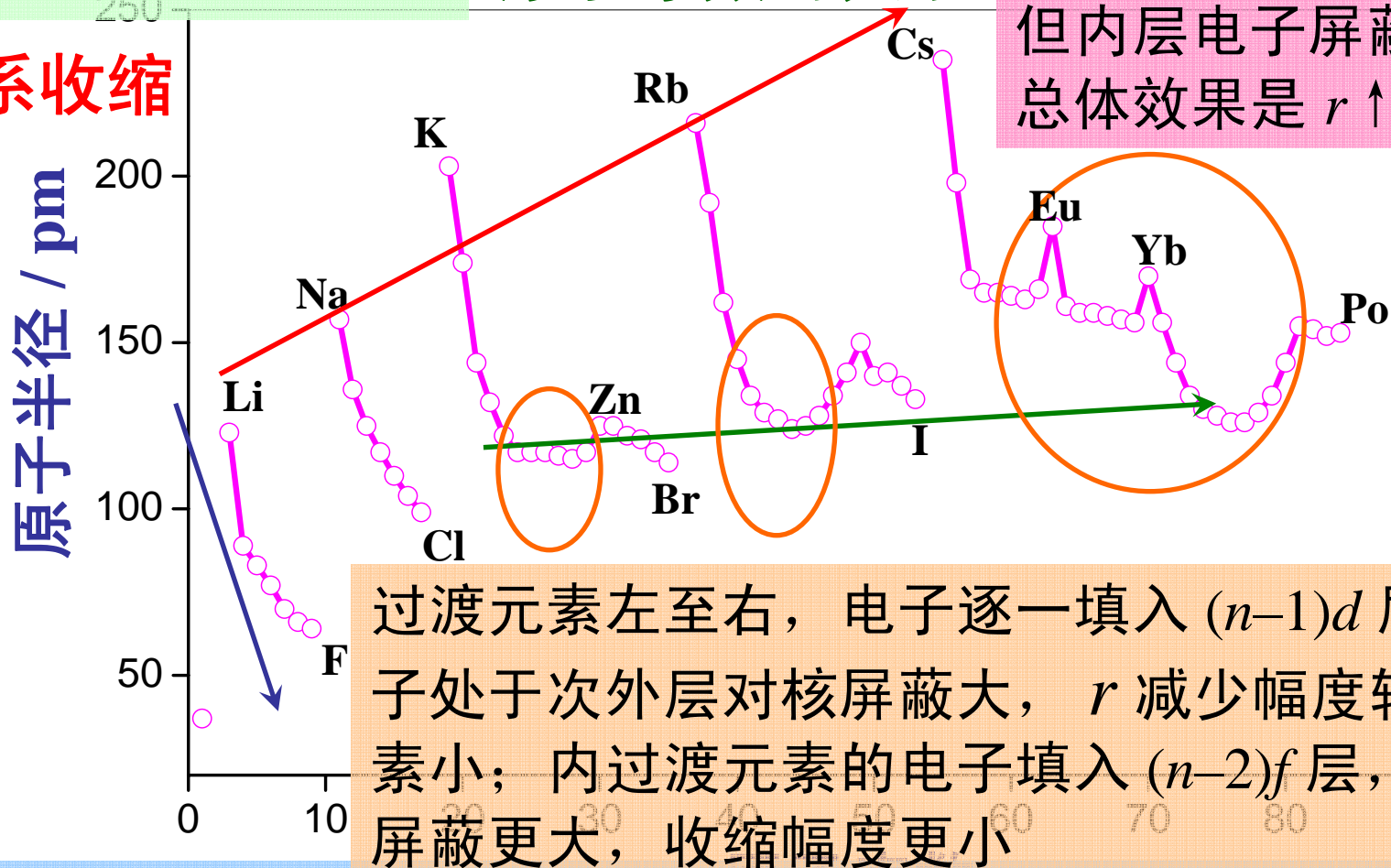


副族元素上至下  $r \uparrow$   
幅度小，五、六周期  
同族元素  $r$  非常接近

## 元素原子半径与 原子序数的关系

同一主族上至下  $r$ : 电  
子层数  $\uparrow$  使  $r \uparrow$ , 虽  
 $Z \uparrow$  会使半径趋于  $\downarrow$ ,  
但内层电子屏蔽效应使  
总体效果是  $r \uparrow$

镧系收缩



同一短周期左至右  $r \downarrow$ : 新增电子在同一外层，相互屏蔽小， $Z^* \uparrow$ ，核对电子吸引  $\uparrow$ ，原子收缩

## ✓ 镧系收缩

镧系 **15** 个元素随原子序数增加，原子半径收缩的总效果 (从镧到镱半径总共减小 **13 pm**) 使 III B 族及其后每族的两种副族元素的原子半径相近，因而性质相似的现象。镧系各元素彼此的原子半径十分接近，故性质也十分接近

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Nd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
169	165	165	164	163	166	185	161	159	159	158	157	156	170	156

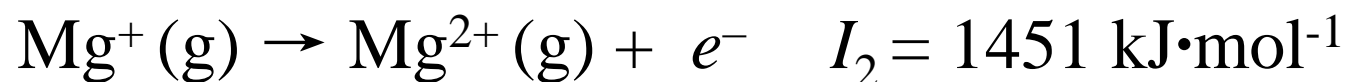
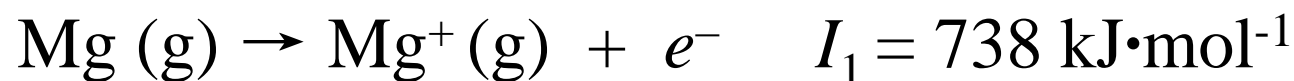
		III B	IV B	VB	VIB	VII B		VIII		I B	II B						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
203	174	144	132	122	117	117	117	116	115	117	125	125	122	121	117	114	200
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Kr
216	192	162	145	134	129	127	124	125	128	134	141	150	140	141	137	133	200
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
235	198	169	144	134	130	128	126	126	129	134	144	155	154	152	153		214

Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
145	134	129	127	124	125	128	134	141
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
144	134	130	128	126	126	129	134	144

共生  
难分离  
制合金

## 2. 电离能 ( $I$ ) 与元素的许多化学、物理性质密切相关

基态气体原子失去最外层第一个电子成为气态 +1 价离子所需的能量叫第一电离能 ( $I_1$ ), 继续失去第二个电子、第三个电子... 所需能量依次称为第二电离能 ( $I_2$ )、第三电离能 ( $I_3$ ) ...



... ..

电离能单位常用 eV (电子伏特), 或  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  表示

## □ 电离能的性质

(1)  $I_1$  可用来衡量原子失去电子倾向的大小，是反映元素金属性强弱的重要数据

$I$  越小，原子越易失去电子，金属性越强

$I$  越大，原子越难失去电子，金属性越弱

金属元素的电离能一般低于非金属元素，大多金属元素的  $I_1$  小于  $965 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $10 \text{ eV}$ )

(2) 对同一元素，其  $I_1$  最小，因为从正离子电离出电子远比从中性原子电离出电子困难，离子的正电荷越大，对电子束缚力越大，所以

$$I_1 < I_2 < I_3 \dots$$

对于任何元素， $I_3$  后的各级电离能都很大，高于+3 价的独立离子一般很少存在

(3) 电离能的数据证明了原子内电子按层分布，还可说明元素通常的化合价

## 钠、镁、铝各级电离能

元 素 \ 电离能 /kJ·mol <sup>-1</sup>	$I_1$	$I_2$	$I_3$	$I_4$
Na (3s <sup>1</sup> )	496	4562	6912	9540
Mg (3s <sup>2</sup> )	738	1451	7733	10540
Al (3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup> )	578	1817	2745	11578

Na:  $I_1 \ll I_2$     Mg:  $I_2 \ll I_3$     Al:  $I_3 \ll I_4$

∴ 通常:

Na +1 价

Mg +2 价

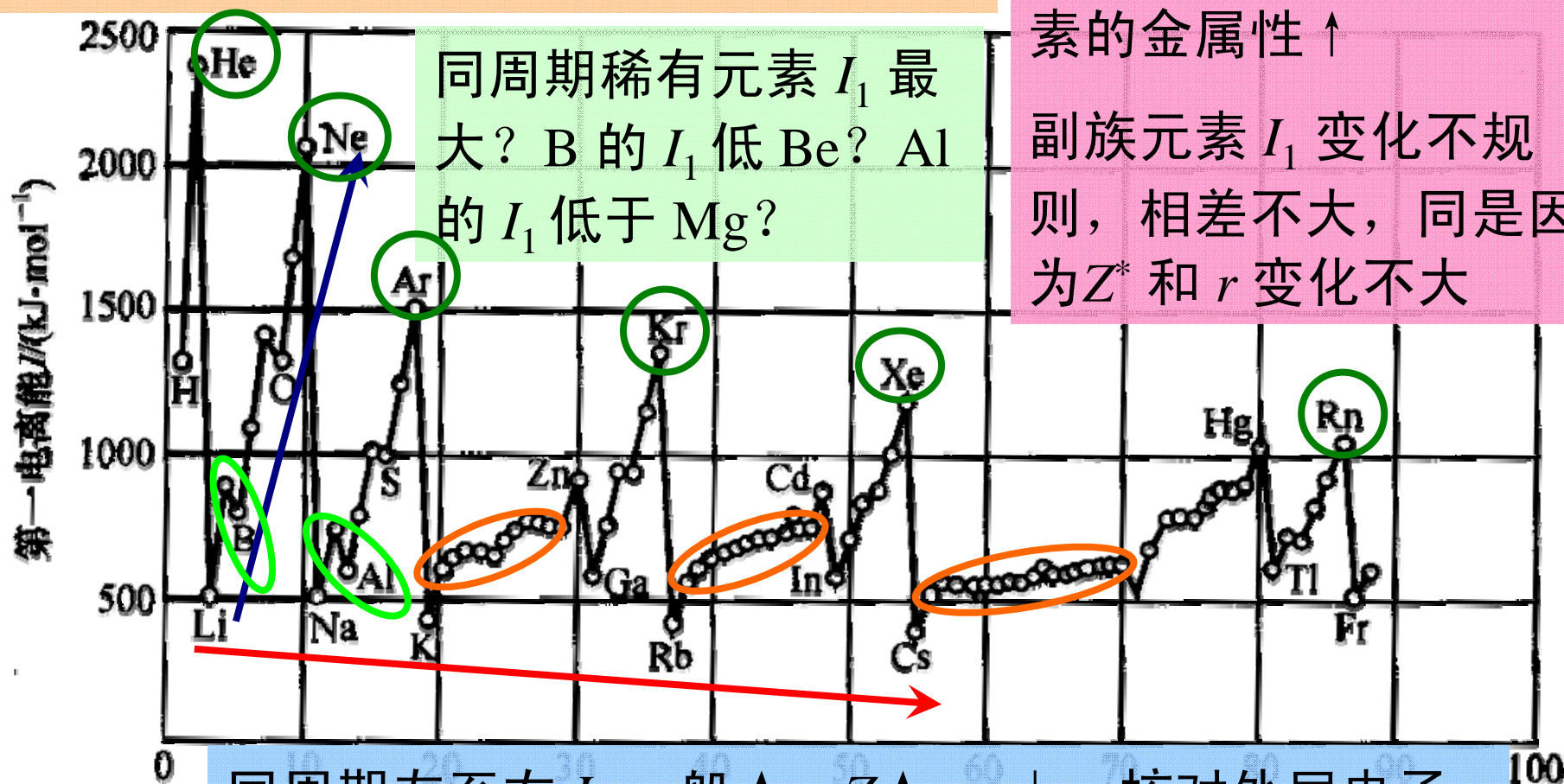
Al +3 价



同周期过渡和内过渡元素，左至右  $I_1 \uparrow$  幅度不大，变化无规律。 $Z^* \uparrow$  不多， $r$  变化不大

同主族上至下， $r \uparrow$ ， $\uparrow$  内层电子， $\sigma$  显著， $Z^* \uparrow$  不多， $I_1 \downarrow$ ，故元素的金属性  $\uparrow$

副族元素  $I_1$  变化不规则，相差不大，同是因为  $Z^*$  和  $r$  变化不大



同周期左至右  $I_1$  一般  $\uparrow$ ： $Z \uparrow$ ， $r \downarrow$ ，核对外层电子吸引  $\uparrow$ ，故元素的非金属性递增

同一周期稀有气体元素电离能为最大？

稀有元素电子构型为满层 ( $1s^2, ns^2 np^6$ ) 的稳定结构

第二周期	Be	B
电离能 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	899.6	800.8

第三周期	Mg	Al
电离能 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	737.8	577.7

Be:  $1s^2 2s^2$  ✓

B:  $1s^2 2s^2 2p^1$

Mg:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$  ✓

Al:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

稳定  
结构

一般来说:

具有全充满、半充满电子构型的元素都有较大的电离能，比其前、后元素的电离能都要大

稀有气体原子、外层电子为  $ns^2$  结构的碱土金属，及具有  $(n-1)d^{10}ns^2$  构型的 II B 族元素，属于全充满构型，都有较大的电离能

$I$  的大小主要取决于：原子的  $Z^*$ 、 $r$ 、电子层结构

### 3. 电子亲和能 ( $E_A$ )

与元素的许多化学、  
物理性质密切相关

气态基态原子得到一个电子形成  $-1$  价气态负离子所放出的能量，以符号  $E_1$  表示。同样有第二电子亲和能 ( $E_2$ )、第三电子亲和能 ( $E_3$ ) 等



... ..

电子亲和能的单位是 eV (电子伏特)，或  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  表示

## □ 电子亲和能的性质

$E_A$  测定困难，数据不完整，有较大误差。目前尚难用作定量衡量非金属性强弱的依据

- (1) 一般元素的  $E_1$  为 +， $E_2$  为 -，这是由于 -1 价离子带负电排斥外来电子，如要结合电子必须吸收能量以克服电子间的斥力

---

(2)  $E_A$  的大小反映了原子获得电子的难易:

$E_A$  越大, 气态原子结合一个电子释放的能量越多, 与电子结合越稳定, 表明该元素的原子越易获得电子, 生成负离子的倾向越大, 故非金属性越强

$E_A$  越小, 表明该元素的原子越难获得电子, 金属性越弱

金属元素的  $E_A$  数值一般较小

## 若干元素的第一电子亲和能 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

H 72								He ≤0
Li 60	Be ≤0		B 23	C 123	N	O 142	F 332	Ne ≤0
Na 53	Mg ≤0		Al 44	Si 120	P 74	S 201	Cl 348	Ar ≤0
K 48	Ca ≤0		Ga 36	Ge 116	As 77	Se 195	Br 324	Kr ≤0
Rb 47	Sr ≤0		In 34	Sn 121	Sb 101	Te 183	I 295	Xe ≤0

O, F 的  $E_A$   
比 S, Cl 小:  
O, F 的  $r$  小  
电子云密  
度大, 对  
外加电子  
排斥大

$E_A$  的周期变化规律与  $I$  基本相同:

- 同周期左至右,  $E_A \uparrow$ , 卤族元素最大; 同族上至下,  $E_A \downarrow$
- 若元素具有高的  $I$ , 也倾向于具有高的  $E_A$

电离能和电子亲和能两套数据，不统一？

#### 4. 电负性 ( $\chi$ ) [kai]

电负性综合考虑了电离能和电子亲和能，它以一组数值的相对大小表示元素原子在分子中对成键电子的吸引能力，称为相对电负性，简称电负性。电负性值是一个相对值，没有单位

不是得失电  
子的能力



## □ 电负性的性质

- (1) 元素电负性数值越大，原子在形成化学键时对成键电子的吸引力越强
- (2) 电负性是原子在分子中吸引电子能力大小的比较值，可用来衡量金属和非金属性的强弱

金属元素电负性较小，非金属元素电负性较大。  
 $\chi = 2.0$ ，作为近似判断金属和非金属的界限。最活泼的非金属元素 F 的电负性值为 4.0

(3) 电负性是化学中的一个重要概念

✓ 可用来判断元素的正、负化合价

电负性较大的元素化合价为负值,

F:  $\chi = 4.0$ , 化合价为  $-1$

电负性较小的元素化合价为正值,

K:  $\chi = 0.8$ , 化合价为  $+1$

## ✓ 可用来判断化学键的类型

电负性相差很大 ( $\Delta\chi \geq 1.7$ ) 的元素

NaCl: Na,  $\chi = 0.9$ ; Cl,  $\chi = 3.2$ ;  $\Delta\chi = 2.3$

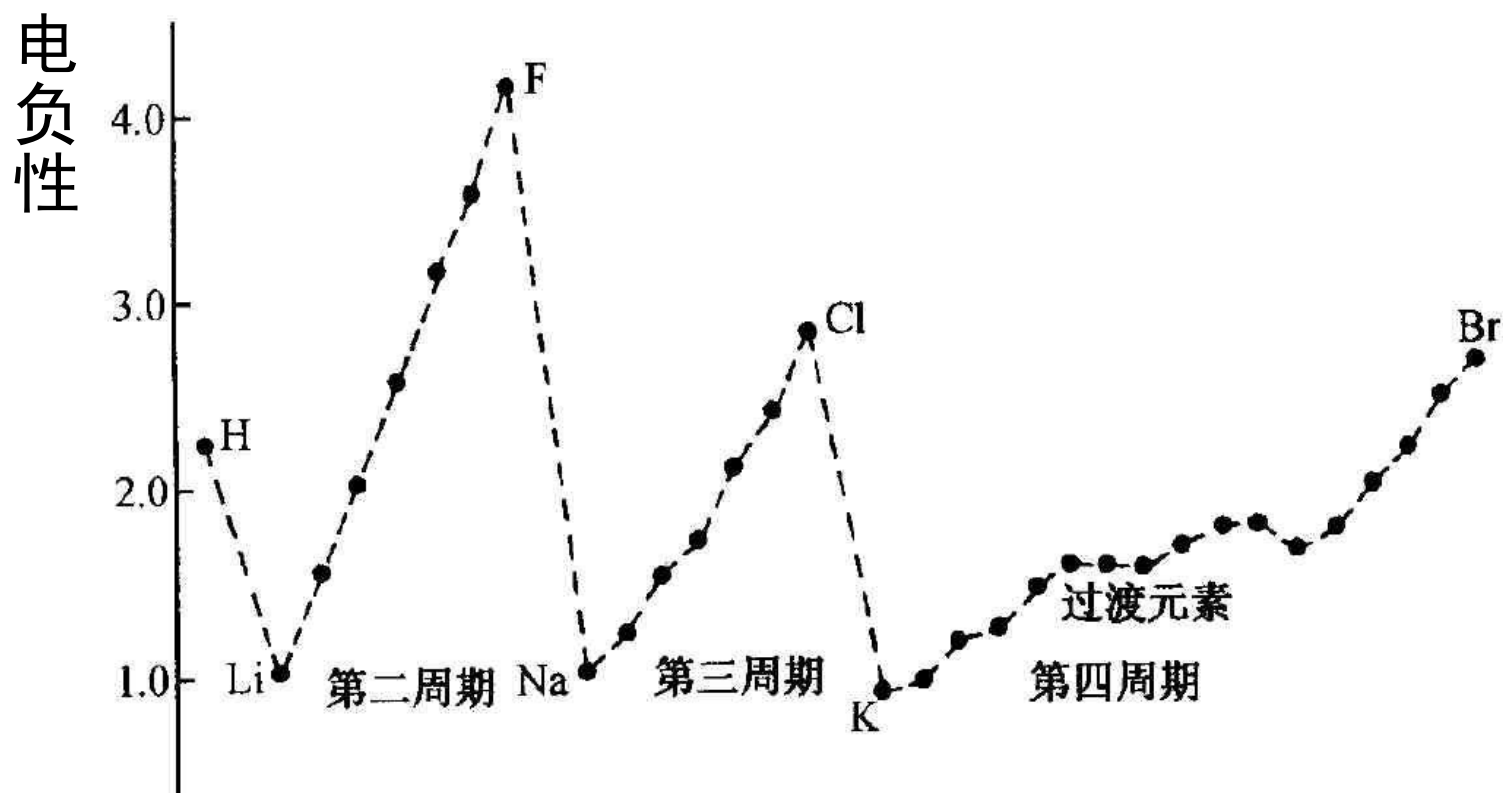
形成的化合物以离子键为主

电负性相近的非金属元素

CH<sub>4</sub>: C,  $\chi = 2.6$ ; H,  $\chi = 2.2$ ;  $\Delta\chi = 0.4$

形成的化合物以共价键为主

## 元素的电负性与原子序数的关系

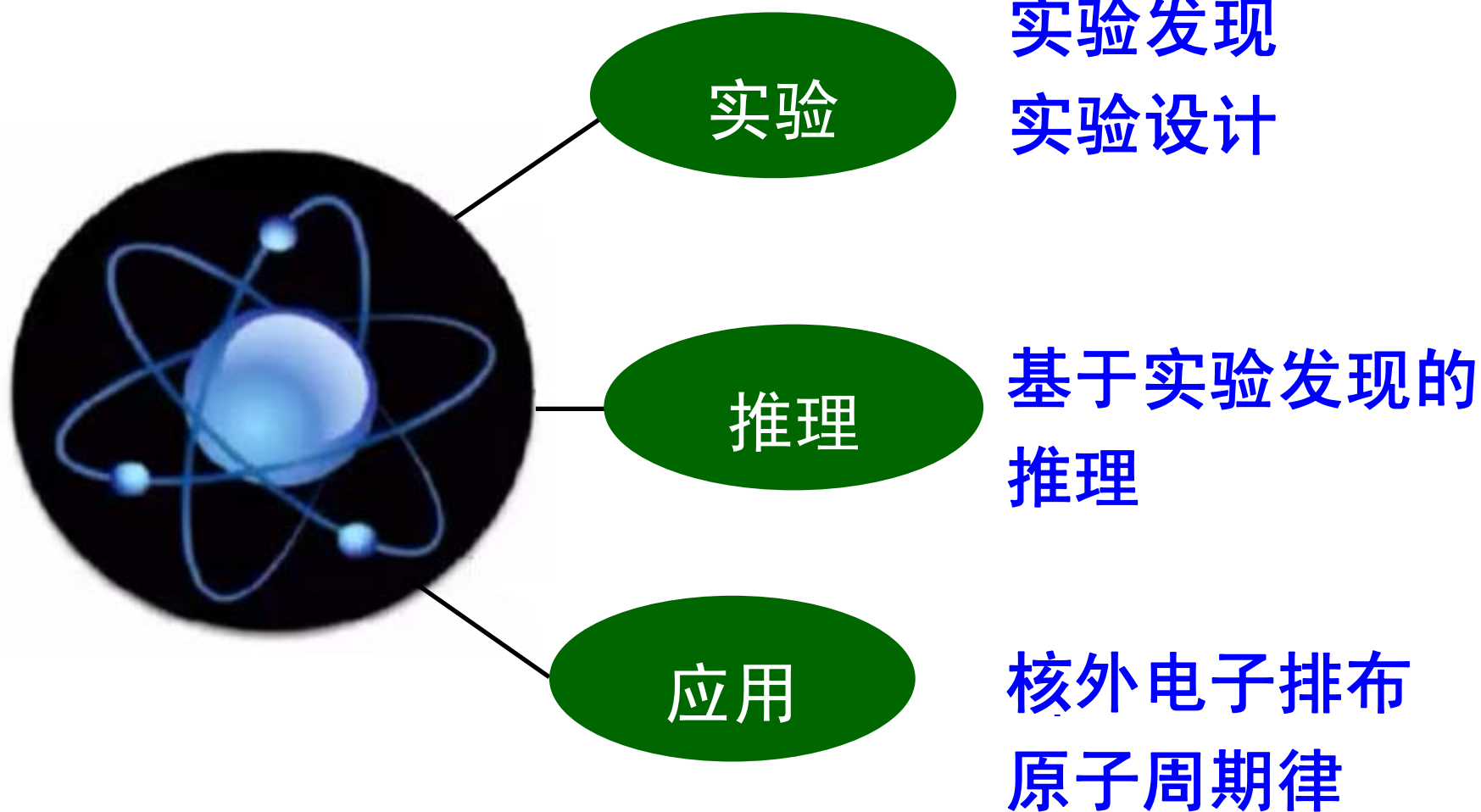


同周期左至右，元素电负性 $\uparrow$ ： $Z\uparrow$ ， $r\downarrow$ ，核对电子吸引 $\uparrow$

长周期变化规律不明显，总趋势与短周期相同

同族上至下，元素电负性 $\downarrow$ ，同类副族元素变化不显著

## □ 小 结



# 第一章 小结

原子结构的近代概念

核外电子运动状态：波函数、电子云、  
4 个量子数

核外电子的排布原则

原子结构与元素周期性