



普通化学 (乙)

第3章 物质结构基础

主讲老师：厉刚

目录



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

第1节 核外电子的运动状态

第2节 多电子原子结构

原子结构

第3节 化学键理论

第4节 多原子分子的空间构型

分子结构

第5节 分子间相互作用

第6节 晶体结构

第7节 配位化合物及其在水溶液中的配位解离平衡



第1节 核外电子的运动状态

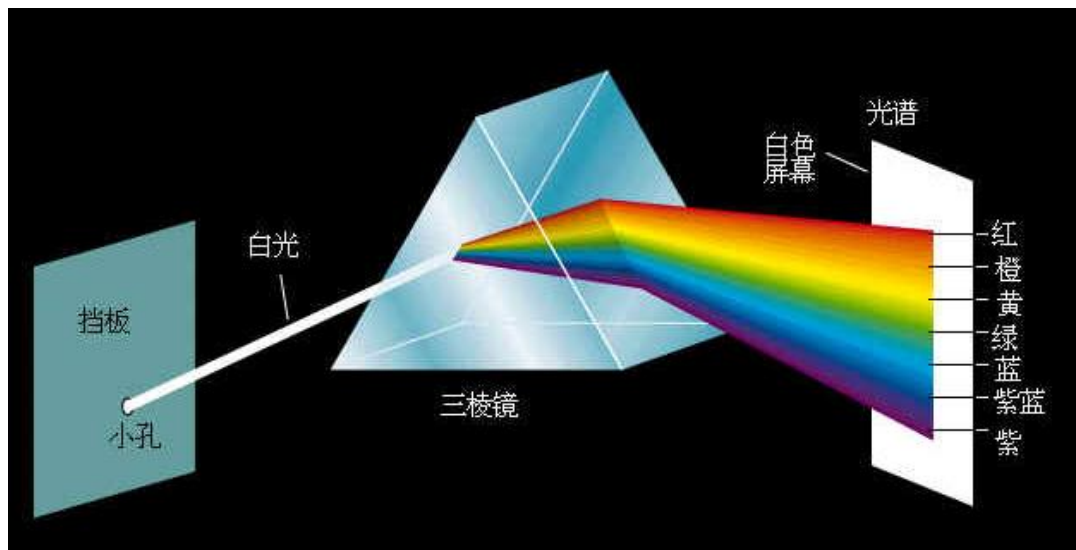
第1节 核外电子的运动状态



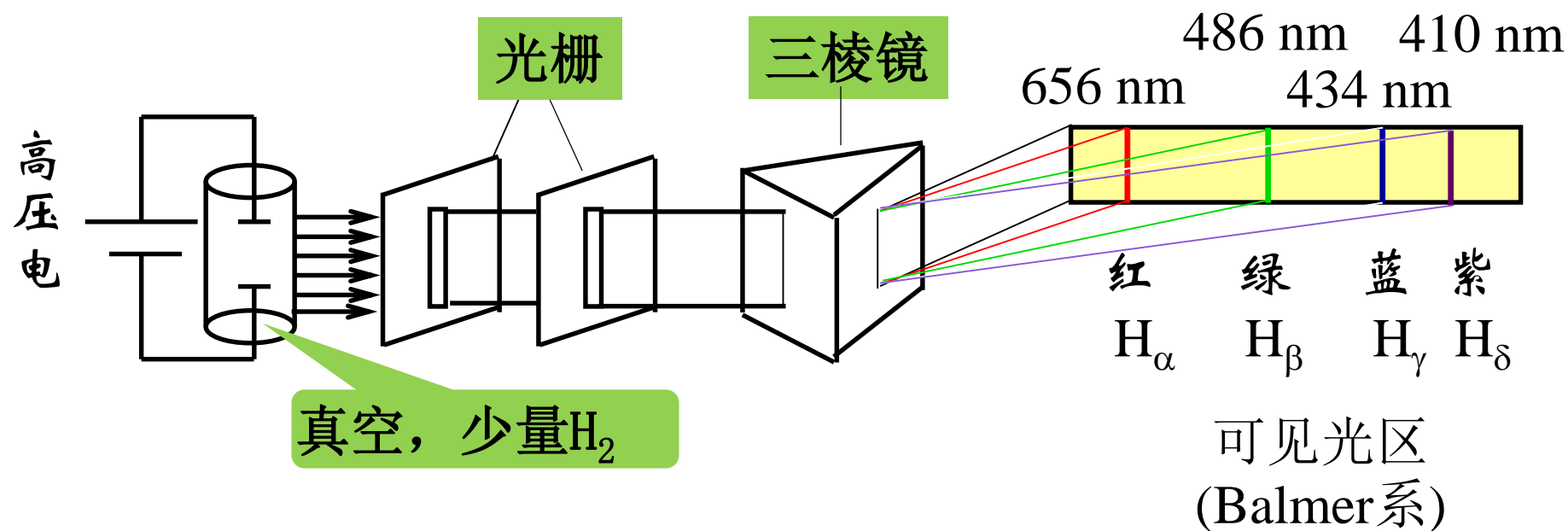
1.1 微观粒子（电子）的运动特征

1、氢原子光谱与波尔理论

连续光谱：太阳、白炽灯发出的白光，通过三棱镜的分光作用，可分出红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等连续波长的光谱，称为连续光谱。



线状光谱：气体原子(离子)受激发后有光产生，这些光经三棱镜分光后，得到分立的、彼此间隔的线状光谱，即原子光谱。**原子光谱为不连续光谱。**



1885年，瑞士物理学家巴尔末（Balmer）发现氢原子光谱在可见光区的四条谱线的频率遵循如下关系(巴尔末公式)：

$$\nu = 3.289 \times 10^{15} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{s}^{-1}$$

n ：>2的正整数；当 $n=3、4、5、6$ 时， ν 分别为氢原子光谱在可见区的四条谱线。

$n=3$ 时：

$$\nu_{\text{红}} = 3.289 \times 10^{15} \text{s}^{-1} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 0.457 \times 10^{15} \text{s}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{红}} = \frac{c}{\nu} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{0.457 \times 10^{15} \text{s}^{-1}} = 656 \times 10^{-9} \text{m} = 656 \text{nm}$$

n=4时: $\nu_{\text{绿}} = 3.289 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 0.617 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$

$$\lambda_{\text{绿}} = \frac{c}{\nu} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{0.617 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}} = 486 \times 10^{-9} \text{ m} = 486 \text{ nm}$$

n=5时: $\nu_{\text{蓝}} = 3.289 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{5^2} \right) = 0.691 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$

$$\lambda_{\text{蓝}} = \frac{c}{\nu} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{0.691 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}} = 434 \times 10^{-9} \text{ m} = 434 \text{ nm}$$

n=6时: $\nu_{\text{紫}} = 3.289 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{6^2} \right) = 0.731 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$

$$\lambda_{\text{紫}} = \frac{c}{\nu} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{0.731 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}} = 410 \times 10^{-9} \text{ m} = 410 \text{ nm}$$

1913年，瑞典物理学家里德堡(Rydberg)提出了适用于氢原子光谱各光区谱线频率的里德堡公式：

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

式中 n_1 、 n_2 为正整数(1, 2, 3...), 且 $n_2 > n_1$, $R_H = 3.289 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, 称里德堡常量。

当 $n_1=1$ 时，得到紫外区的若干谱线，称Lyman（莱曼）系

当 $n_1=2$ 时，该公式与巴尔末公式一致，得到的谱线称Balmer系

当 $n_1=3$ 时，得到近红外区的若干谱线，称Paschen（帕邢）系

当 $n_1=4$ 时，得到远红外区的若干谱线，称Brackett（布拉开）和Pfund（普丰德）系

无论是**巴尔末公式**还是**里德堡公式**都是经验公式，都是对实验事实的解释，没有理论支持。

能否从理论上解释氢原子光谱？

1913年，玻尔（Bohr, 1922年诺贝尔物理学奖）在普朗克的量子论、爱因斯坦的光子学说、氢原子的光谱实验、卢瑟福的有核模型基础上，提出了原子结构模型（即**玻尔模型**）。



1900年，普朗克（Planck, 1918年诺贝尔物理学奖）提出了著名的量子论，认为能量是量子化的。

1905年，爱因斯坦（Einstein, 1921年诺贝尔物理学奖）引用普朗克的量子论用于解释**光电效应**，提出了**光子学说**，即光是由大量光子构成的，每个光子的能量为：

$$E = h \nu = h \frac{c}{\lambda} \quad E: \text{能量}; h: \text{普朗克常量, } 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}; \nu: \text{光的频率。}$$

玻尔模型的主要内容



◆ 氢原子中的电子可处于多种稳定的能量状态(称定态, 其能量不随时间改变), 其定态能量为:

$$E_n = -2.179 \times 10^{-18} \times \frac{1}{n^2} \text{ J} \quad n=1, 2, 3\ldots$$

$n=1$ 是氢原子能量最低的状态(称基态), 其余为激发态。

◆ n 值愈大, 表示电子离核愈远, 能量愈高; 当 $n = \infty$ 时, 电子不再受核的吸引, 即电离, 此时电子的能量定义为零。 n 值的大小代表电子所处能级的高低。

◆ 电子处于定态时的原子并不辐射能量。电子从一种定态跃迁到另一种定态的过程中以电磁波的形式吸收或放出能量($h\nu$)。辐射能的大小取决于两定态间的能量差:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

玻尔求得氢原子基态时电子离核距离 $r = 52.9 \text{ pm}$, 即玻尔半径, 以 a_0 表示。

$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$$

玻尔理论成功解释了氢原子光谱:

基态电子获得能量跃迁到高能级的激发态, 由于激发态能量高、不稳定, 电子将从高能级激发态跃迁回低能级轨道并以光子的形式释放出能量: $\Delta E = E_{\text{高}} - E_{\text{低}} = h\nu$

如氢原子的电子从 $n=3 \rightarrow n=2$:

$$E_3 = -2.179 \times 10^{-18} \text{J} \times (1/n^2) = -2.179 \times 10^{-18} \text{J} \times (1/3^2) = -0.242 \times 10^{-18} \text{J}$$

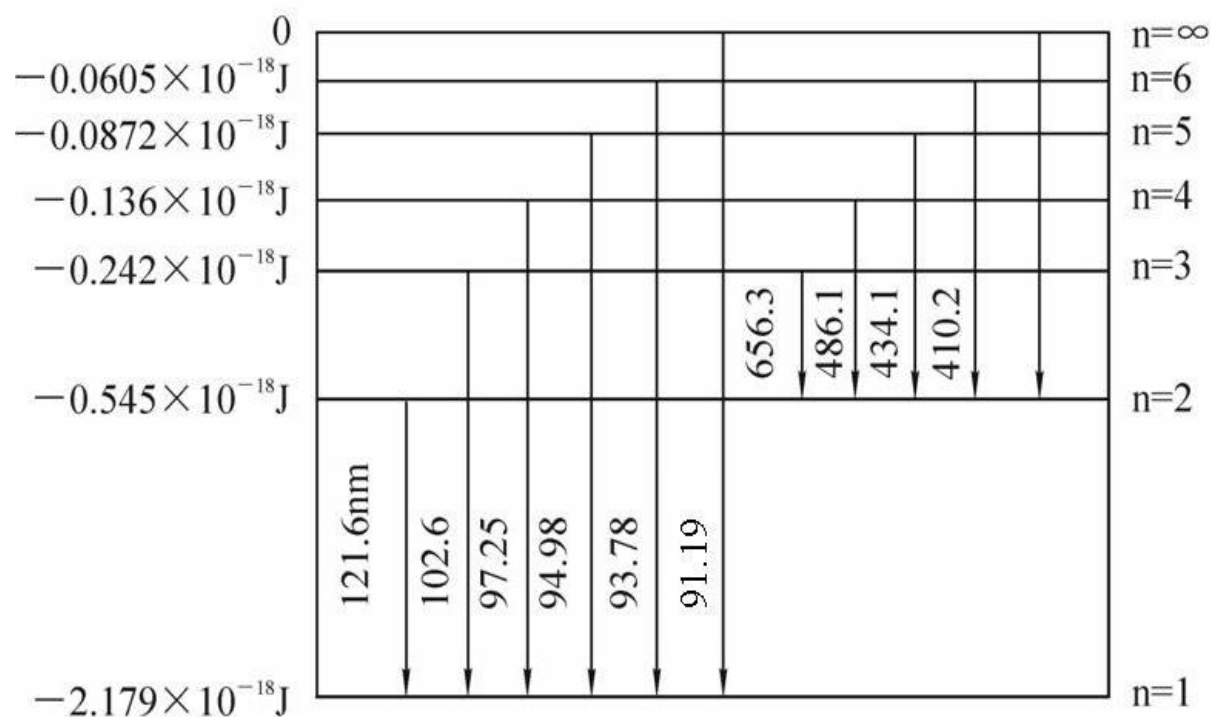
$$E_2 = -2.179 \times 10^{-18} \text{J} \times (1/n^2) = -2.179 \times 10^{-18} \text{J} \times (1/2^2) = -0.545 \times 10^{-18} \text{J}$$

$$\Delta E = E_3 - E_2 = -(0.242 - 0.545) \times 10^{-18} \text{J} = 0.303 \times 10^{-18} \text{J} = h\nu$$

$$\nu = 0.303 \times 10^{-18} \text{J} / 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} = 0.457 \times 10^{15} \text{s}^{-1}$$

$$\lambda = c/\nu = 2.998 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1} / 0.457 \times 10^{15} \text{s}^{-1} = 656 \times 10^{-9} \text{m} = 656 \text{ nm (H}_\alpha\text{)}$$

类似可求得电子从 $n=4, 5, 6 \rightarrow n=2$ 的可见区、 $\rightarrow n=1$ 的紫外区及 $\rightarrow n=3$ 的红外区。



Balmer系
可见光区

Lyman系
紫外区

氢原子光谱与能级关系

玻尔理论虽然能解释氢原子光谱，但无法解释多电子原子光谱，也无法解释氢原子光谱的精细结构（氢原子光谱中每条谱线实际是相距很近的双线）。

玻尔理论的局限源于其虽然引入了普朗克的量子化概念，但没跳出经典力学的范畴，电子在**固定轨道**上绕核运动的模型不符合微观粒子的运动特性——波粒二象性。

2、微观粒子的波粒二象性



(1) 光的波粒二象性

17~18世纪一直在争论光的本质是波还是微粒。

波动性：光的干涉、衍射现象等实验支持光的波动性；

粒子性：光压、光电效应等实验则支持光的粒子性；

根据爱因斯坦的质能关系式： $E = mc^2$ 及 $c = \lambda \cdot \nu$

所以光子的动量 $p = mc = E/c = h\nu/c = h/\lambda$

式中： m 为光子的运动质量；

$$E = h\nu;$$

h 为普朗克常数： $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$;

c 为光速： $2.998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$;

p 为光子的动量。

说明光既具有波的性质又具有微粒的性质（动量），称为光的波粒二象性。

(2) 德布罗依波（物质波）

1924年，法国物理学家德布罗依（de Broglie, 1929年诺贝尔物理学奖）在光的波粒二象性启发下，大胆假设电子等实物粒子也具有波粒二象性，并预言高速运动的微观粒子（如电子等）其波长为：

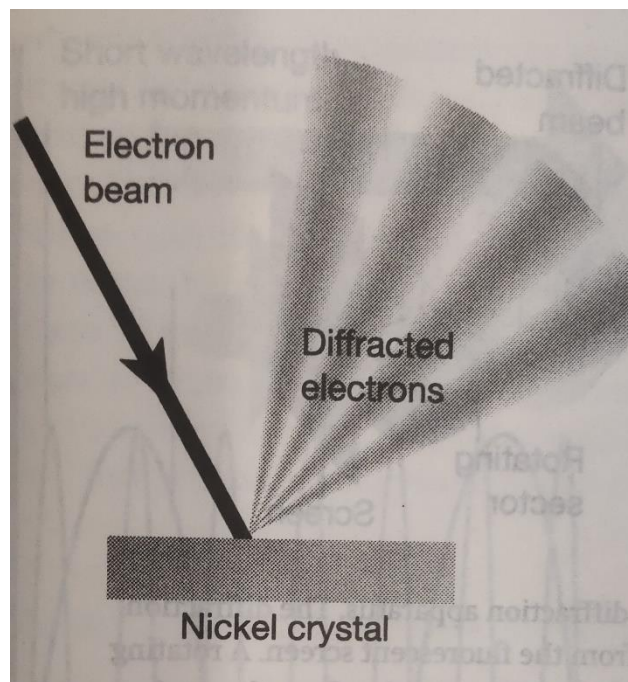
$$\lambda = h/p = h/mv \quad \text{德布罗依关系式}$$

式中： m ： 粒子质量； v ： 粒子运动速度； p ： 粒子的动量；

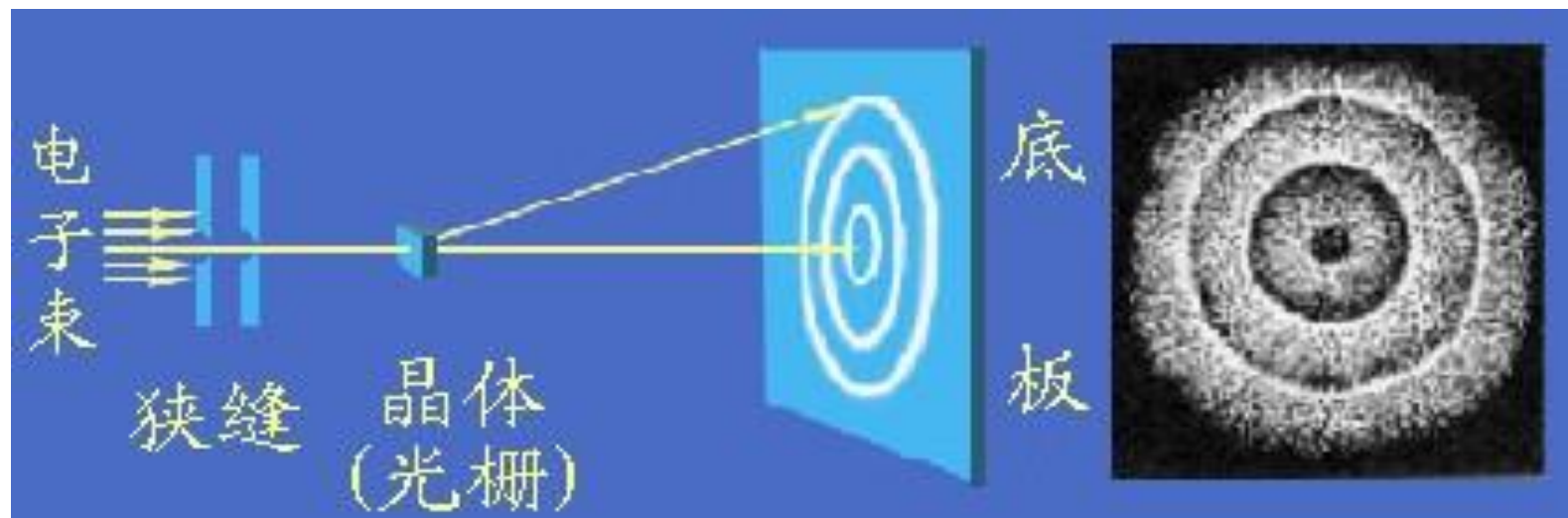


1927年，德布罗依的假设被美国物理学家戴维逊（C. Davisson）和盖末尔（L. Germer，**书上有误**）的**电子衍射实验**所证实。几乎在同一时期，英国物理学家乔治·汤姆森（G. P. Thomson）做了类似实验，也观察到了电子衍射现象。戴维逊和汤姆森共享1937年诺贝尔物理学奖。

(3) 电子衍射实验



Davisson-Germer Experiment



电子束随空间分布不连续（亮条纹和暗条纹）：电子束之间相互干涉引起/相长干涉（亮条纹）/相消干涉（暗条纹）

相长干涉：相位差等于零或 π 的偶数倍的两束或多束波相互干涉时，出现振幅增强的现象。

相消干涉：相位差为 π 的奇数倍的两束或多束波相互干涉时，出现振幅减弱的现象。

例3-1 电子的质量为 $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ，当在电势差为 1 V 的电场中加速至 $6.00 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时，其波长为多少？

$$\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v_e} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 6.00 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 1.21 \times 10^{-9} \text{ m} = 1.21 \text{ nm}$$

该电子波长与X-射线的波长相当。

3、量子化



原子光谱都是不连续光谱，说明电子的能量是不连续的，能量的最小值 ($h\nu$) 称量子(quantum)。物理学中把某一物理量的变化不连续的现象称为量子化。

在原子结构中，轨道的能量是量子化的，如：

氢原子基态($n=1$)能级为： $-2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$

氢原子激发态($n=2$)能级为： $-0.545 \times 10^{-18} \text{ J}$

微观粒子的能量及其他物理量均是量子化的，这是一切微观粒子的共性，是区别于宏观物体的重要特性之一。

4、统计性



(1) 不确定原理 (uncertainty principle)

宏观物体的运动依据牛顿定律在任一瞬间的位置和动量都可以准确确定。如卫星、导弹、飞机的运行，它的运动轨迹(轨道)是可测知的。

但是对于具有波粒二象性的微观粒子，它们的运动并不服从牛顿定律，不能同时准确测定它们的速度和位置。

1927年德国物理学家海森堡 (Heisenberg, 1932年诺贝尔物理学奖) 提出**不确定原理**：电子在核外空间所处的**位置**(以原子核为坐标原点)与电子运动的**动量**两者不能同时准确测定：
$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

电子运动的动量愈精确， $\Delta p \downarrow$ ，则 $\Delta x \uparrow$ ，愈不确定。

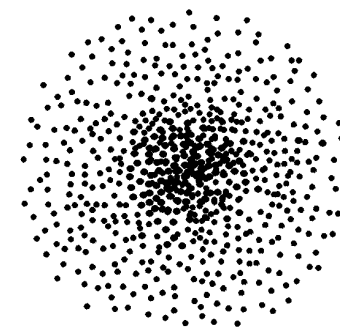
不确定原理表明，核外电子的运动不可能有固定的轨道。



Werner
Heisenberg

(2) 统计性

电子在某一时刻出现的位置无法准确确定，但电子在核外某处出现的概率大小却不随时间改变而变化，即**电子运动规律具有统计性**。一般用电子云（如图所示）来描述电子的这种运动特性，黑点的疏密程度表示概率密度的相对大小。



基态氢原子电子云

电子的这些运动特征（**波粒二象性、能量量子化、不确定性、统计性**），意味着无法用经典的牛顿力学来描述，如何定量描述呢？

薛定谔方程！

1.2 核外电子运动状态描述



1、薛定谔方程

1926年奥地利物理学家薛定谔（Erwin Schrödinger, 1933年诺贝尔物理学奖）根据德布罗依的波粒二象性将经典的光的波动方程改造成薛定谔方程：

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



Erwin Schrödinger

ψ [psai]：波函数； h ：普朗克常量； m ：微粒质量；

E ：系统总能量； V ：系统的势能；

x 、 y 、 z ：空间坐标；

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

ϵ_0 ：真空介电常数；
 r ：电子与核的距离。

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

直角坐标下的薛定谔方程:

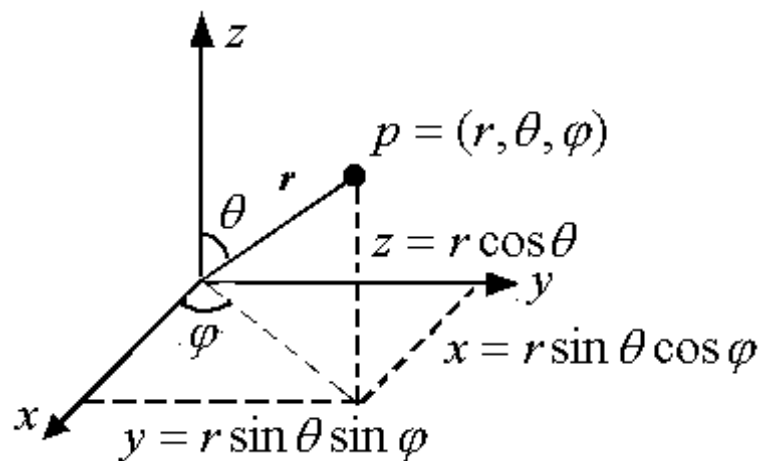
$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi$$



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

为了便于薛定谔方程的求解和原子轨道的表示, 数学上将直角坐标变换为球坐标:

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



$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$\cos \theta = \frac{z}{r} = \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}}$$

$$\tan \phi = \frac{y}{x}$$

球坐标下的薛定谔方程:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right) \psi = 0$$

2、四个量子数



在求解薛定谔方程时，为得到合理的波函数 $\psi(r, \theta, \phi)$ 和能量 E ，要对薛定谔方程进行条件限制，必须引入 n 、 l 、 m 三个量子数：

(1) 主量子数 n

主量子数 n 反映电子出现概率最大的区域离核的远近，是决定电子能量的主要量子数， $n \uparrow$ ， $E \uparrow$ 。

$n = 1、2、3、4、5\dots$ 非0正整数；

K、L、M、N、O层 ...

对于氢原子，其电子的能量只取决于主量子数 n ：

$$E_n = -2.179 \times 10^{-18} \times \frac{1}{n^2} \text{ J}$$

(2) 角量子数 l

- ◆从光谱实验及理论推导，对于多电子原子，同一层内（ n 相同）的电子能量还稍有差别，其相应的原子轨道(ψ)和电子云形状也不同，即同一层内还分为若干亚层。
- ◆用角量子数 l 描述电子亚层， l 受主量子数 n 的限制。具有相同 l 值的电子可视为处于同一“亚层”。

| l 取值 | 0 | 1 | 2 | 3 | $n-1$ |
|--------|-----|-----|-----|-----|-------|
| 亚层符号 | s | p | d | f | |

- ◆处于 s 、 p 、 d 、 f 亚层的电子，分别称 s 电子、 p 电子、 d 电子和 f 电子。
- ◆ l 反映电子在核外出现的概率密度(电子云)分布随角度(θ, ϕ)变化的情况，即决定电子云的形状。
- ◆在多电子原子中，当 n 相同时，角量子数 l （即电子云形状）也影响电子的能量大小。

(3) 磁量子数 m

磁量子数 m 反映电子云在空间的伸展方向，其量子化条件受 l 的限制。

m 取值： $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$ ，共可取 $2l + 1$ 个值。

说明电子云不仅有一定的形状，而且在空间有不同的取向。

$l = 0$ (s亚层)， m 只能取 0 ，即s电子云在空间只有球状对称的一种取向，表明s亚层只有一个轨道；

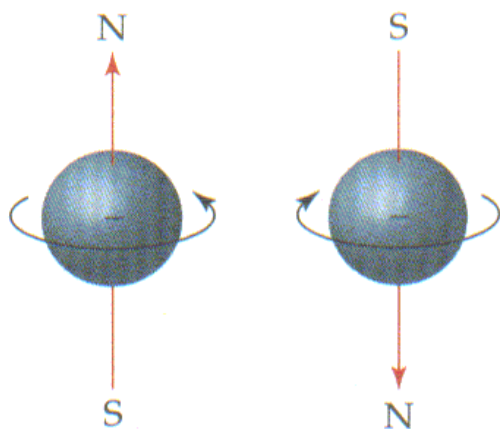
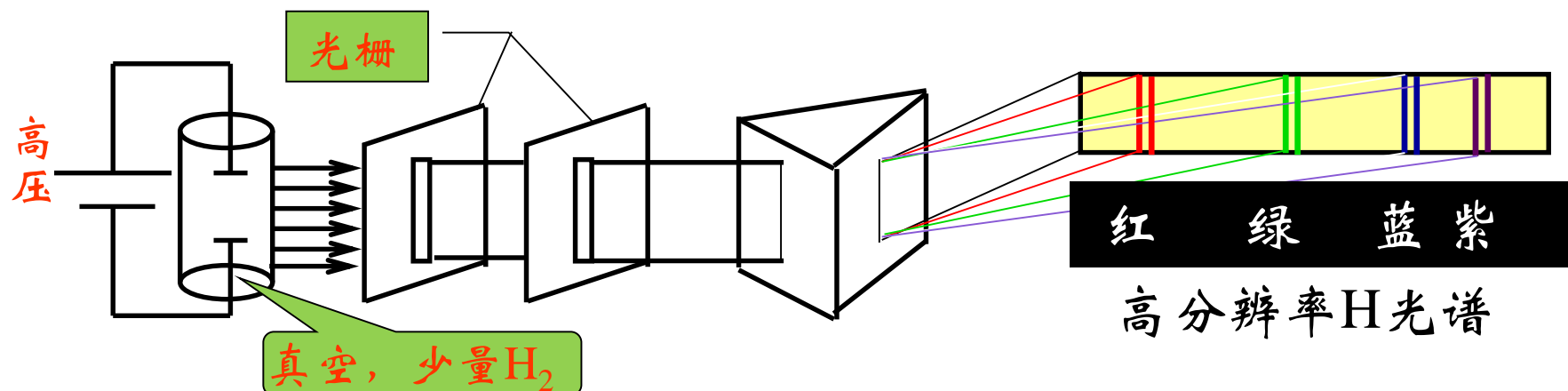
$l = 1$ (p亚层)， m 依次可取 $0, \pm 1$ 三个值，表示p亚层在空间有互相垂直的3个p轨道，分别以 p_x 、 p_y 、 p_z 表示；

$l = 2$ (d亚层)， m 可取 $0, \pm 1, \pm 2$ 五个值，即有5个d轨道。

$l = 3$ (f亚层)， m 可取 $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ 七个值，即有7个f轨道。

当 n 、 l 、 m 确定后，电子运动的波函数 ψ 也随之确定。

(4) 自旋量子数 s_i



Electron spin visualized

想象中的电子自旋

★用 $s_i = +1/2$ 和 $-1/2$ 表示两种可能的自旋状态，也可用箭头（↑、↓）表示。

★产生方向相反的磁场

★自旋方向相反的一对电子，磁场相互抵消

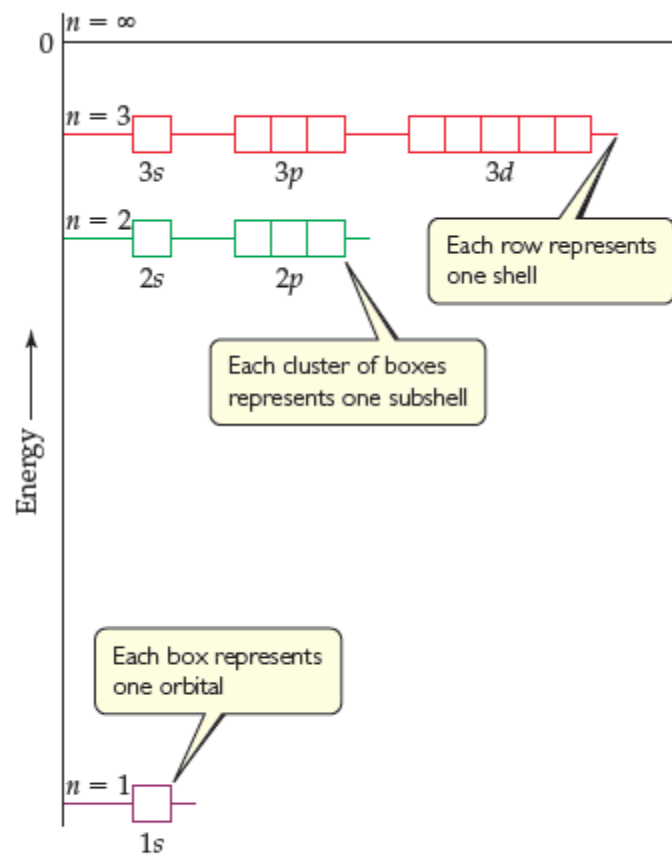
- 主量子数 (n) 和角量子数 (l) 决定核外电子的能量;
- 角量子数 (l) 还决定电子云的形状;
- 磁量子数 (m) 决定电子云的空间取向;
- 自旋量子数 (s_i) 决定电子运动的自旋状态;
- 原子轨道一般用 (n, l, m) 三个量子数来描述;
- 电子在核外运动的状态一般用 (n, l, m, s_i) 四个量子数来描述。

核外电子的可能状态



| | | | | | | | | | | |
|------------------|---------------------------------|----|---------|----|---------|---------|----|---------|---------|---------|
| 主量子数 n | 1 | 2 | | 3 | | | 4 | | | |
| 电子层符号 | K | L | | M | | | N | | | |
| 角量子数 l | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 2 | 0 | 1 | 2 | 3 |
| 电子亚层符号 | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | 4d | 4f |
| 磁量子数 m | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | ± 1 | | ± 1 | ± 1 | | ± 1 | ± 1 | ± 1 |
| | | | | | | ± 2 | | | ± 2 | ± 2 |
| | | | | | | | | | | ± 3 |
| 亚层轨道数($2l+1$) | 1 | 1 | 3 | 1 | 3 | 5 | 1 | 3 | 5 | 7 |
| 电子层轨道数 n^2 | 1 | 4 | | 9 | | | 16 | | | |
| 自旋量子数 s_i | $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ | | | | | | | | | |
| 各层可容纳的电子数 $2n^2$ | 2 | 8 | | 18 | | | 32 | | | |

氢原子能级图



$n = 1$ shell has one orbital
 $n = 2$ shell has two subshells composed of four orbitals
 $n = 3$ shell has three subshells composed of nine orbitals

$$E_n = -2.179 \times 10^{-18} \times \frac{1}{n^2} \text{ J}$$

氢原子的部分波函数(a_0 为玻尔半径)



| n | l | m | $\psi(r, \theta, \phi)$ |
|-----|-----|---------|--|
| 1 | 0 | 0 | $\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$ |
| 2 | 0 | 0 | $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$ |
| 2 | 1 | 0 | $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos\theta$ |
| 2 | 1 | ± 1 | $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin\theta \cos\phi$ $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin\theta \sin\phi$ |



3、波函数(ψ)与电子云($|\psi|^2$)

(1) 波函数 ψ

处于每一定态（即能量一定）的电子均有相应的 $\psi(r, \theta, \phi)$ 。

如基态氢原子： $E_1 = -2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$

解薛定谔方程可得：

$$\psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

ψ 是描述核外电子运动状态的数学表达式。

波函数 ψ 绝对值的平方 $|\psi|^2$ 表示电子在核外空间某点出现的概率密度。

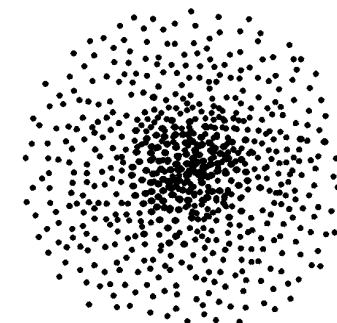
(2) 概率密度 $|\psi|^2$

$|\psi|^2$ 的物理意义：表示电子在核外空间某点出现的**概率密度**。

概率： $dp = |\psi|^2 \cdot d\tau$ ， $d\tau$ ：在核外空间某点 (r, θ, ϕ) 附近微体积。

例如基态氢原子的概率密度为： $|\psi|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$

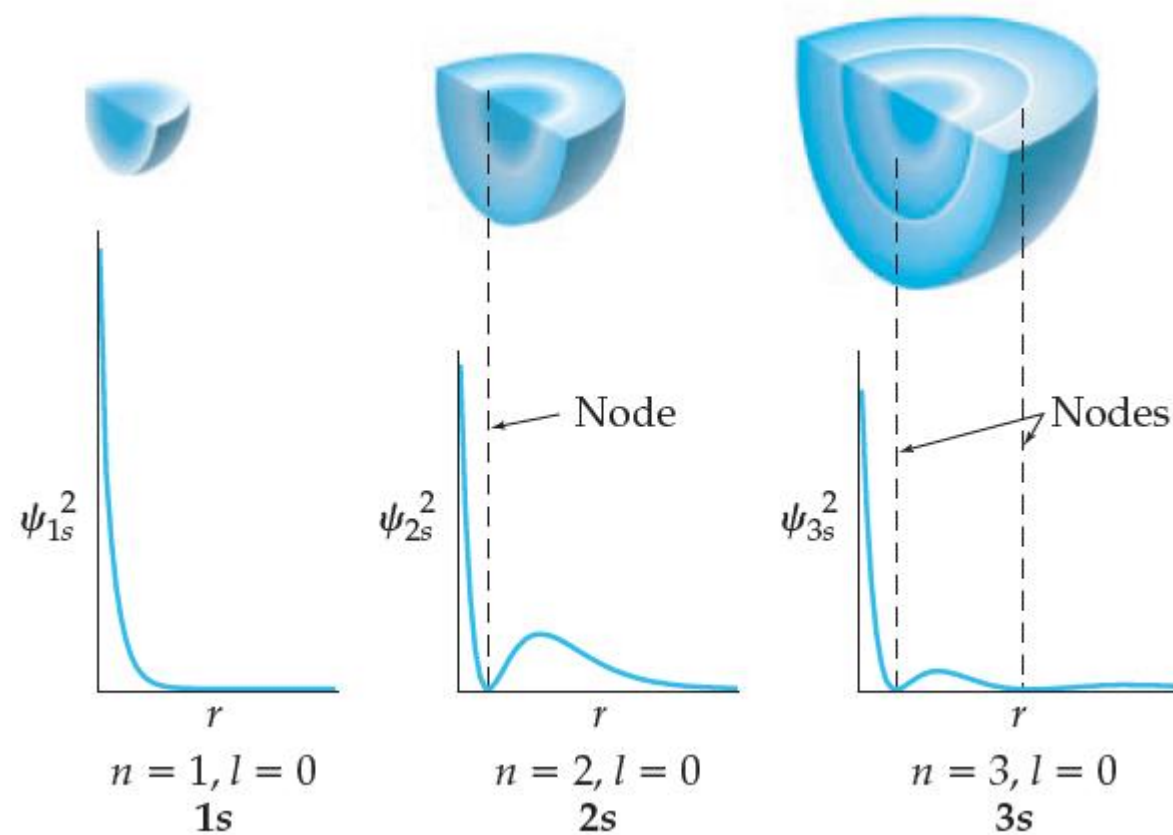
如果用黑点的疏密表示核外空间电子概率密度的大小，可得到电子云的图形。



基态氢原子电子云

归一性： $\int |\psi|^2 d\tau = 1$ $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ $\int_0^\infty \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 1$

积分公式： $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$



1.3 原子轨道(ψ)和电子云($|\psi|^2$)的图像

用三个量子数 n 、 l 、 m 限制的波函数:

$$\begin{array}{ccc} \psi_{n,l,m}(x, y, z) & \xrightarrow{\text{坐标变换}} & \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \\ \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) & \xrightarrow{\text{变量分离}} & R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi) \end{array}$$

波函数 $\psi_{n,l,m}$ 即原子轨道, 由两部分组成: $R_{n,l}(r)$ 和 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$

$R_{n,l}(r)$ 只与 r 有关, 称原子轨道的径向部分;

$Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 只与角度 (θ, ϕ) 有关, 称原子轨道的角度部分。

氢原子部分原子轨道的径向部分与角度部分



| | $\psi(r, \theta, \phi)$ | 径向部分 $R(r)$ | 角度部分 $Y(\theta, \phi)$ |
|-----------------|--|--|---|
| 1s | $\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$ | $2 \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$ | $\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ |
| 2s | $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$ | $\sqrt{\frac{1}{8a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$ | $\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ |
| 2p _z | $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos\theta$ | $\sqrt{\frac{1}{24a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$ | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$ |
| 2p _x | $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin\theta \cos\phi$ | | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi$ |
| 2p _y | $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin\theta \sin\phi$ | | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\phi$ |

(a_0 为玻尔半径)

1、原子轨道的角度分布图

原子轨道角度分布图表示波函数 ψ 的角度部分 $Y(\theta, \phi)$ 随 θ 和 ϕ 变化的图象。

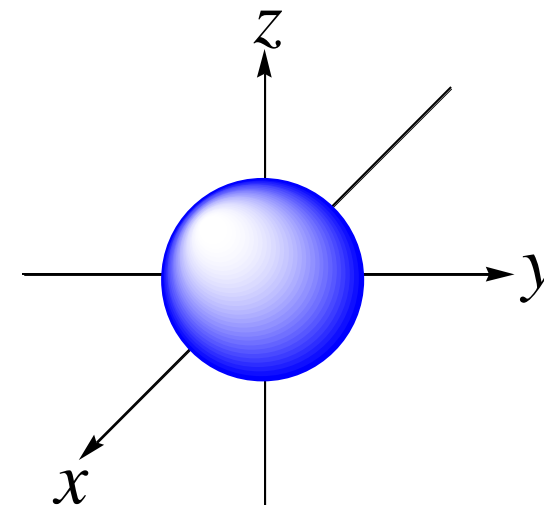
由于波函数的角度部分 $Y(\theta, \phi)$ 只与角量子数 l 和磁量子数 m 有关，因此，只要量子数 l 、 m 相同， $Y(\theta, \phi)$ 函数式就相同，就有相同的原子轨道角度分布图。

(1) s轨道 ($l=0, m=0$)

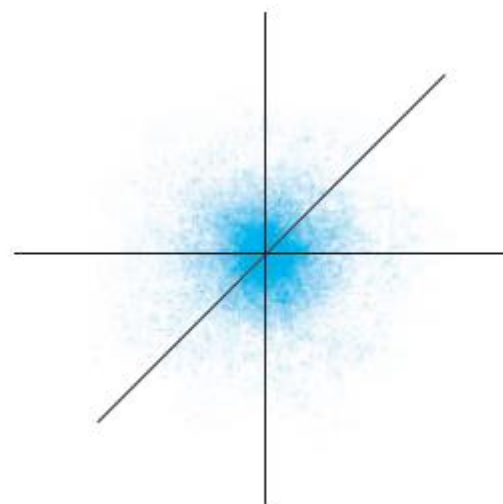
解薛定谔方程可得，所有s轨道的角度部分均为：

$$Y(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

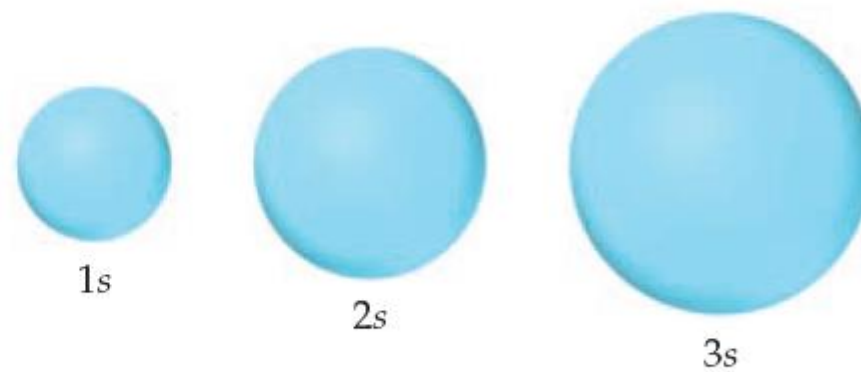
Y_{ns} 是一个常数，与 (θ, ϕ) 无关，说明在离核 r 处，电子在空间任何一点出现的概率相同（与 θ, ϕ 无关），所以s轨道的角度分布图是一个球形。



s轨道的角度分布图



(a) An electron density model



(b) Contour models

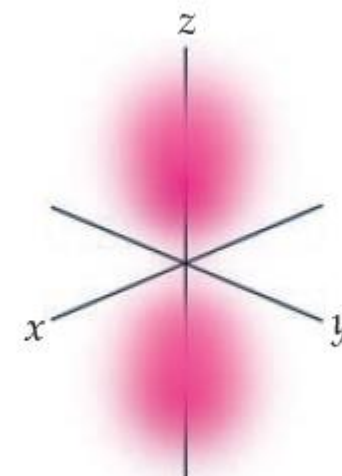
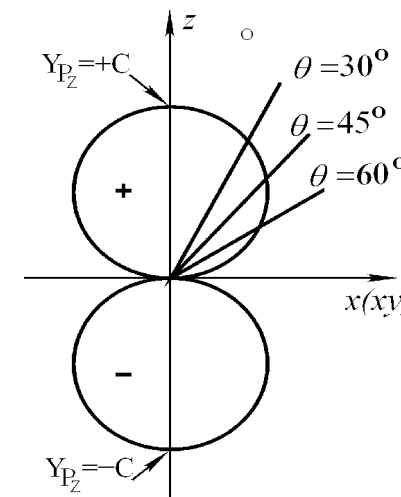
(2) p轨道 ($l=1, m=0, \pm 1$) 如 $l=1, m=0, p_z$ 轨道

所有 p_z 轨道的波函数的角度部分为:

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

Y_{p_z} 与 xy 平面上与 x 轴的夹角 ϕ 无关, 即 $\phi = 0 \sim 360^\circ$ (绕 z 轴一周) Y_{p_z} 不变, 所以 Y_{p_z} 的图形为绕 z 轴旋转一周构成的立体图。

同理可得 p_x, p_y 图形及 $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ 的图形。

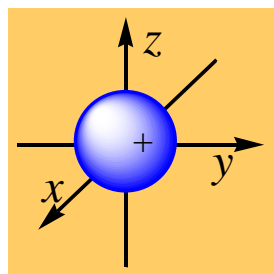


| θ | 0° | 30° | 60° | 90° | 120° | 150° | 180° |
|--------------|-----------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| $\cos\theta$ | 1.00 | 0.87 | 0.50 | 0 | -0.50 | -0.87 | -1.00 |
| Y_{p_z} | $1.00C$ | $0.87C$ | $0.50C$ | 0 | $-0.50C$ | $-0.87C$ | $-1.00C$ |

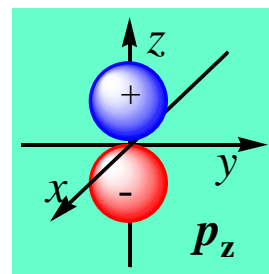
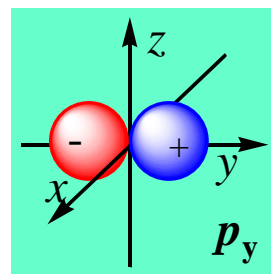
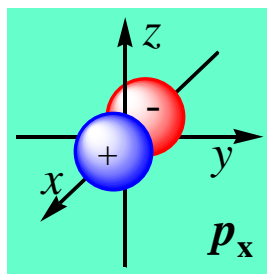
原子轨道的角度分布图



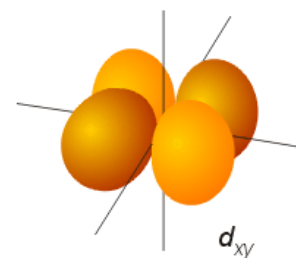
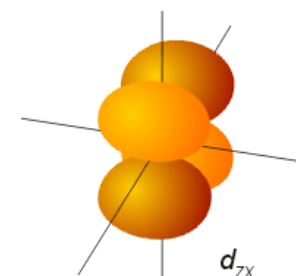
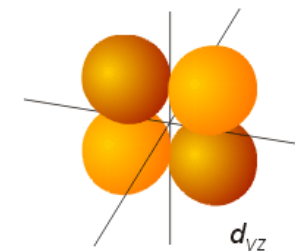
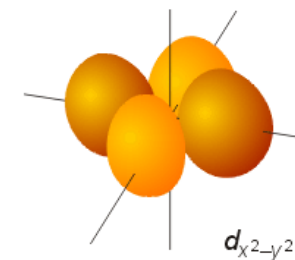
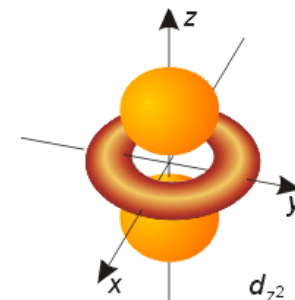
浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY



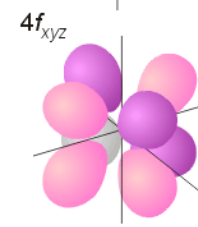
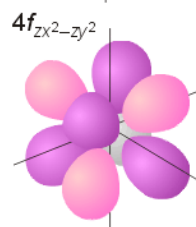
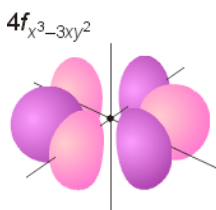
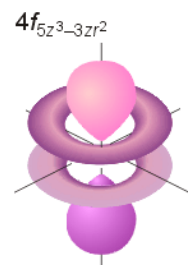
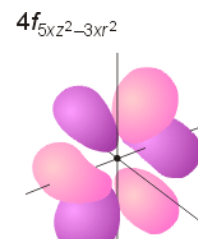
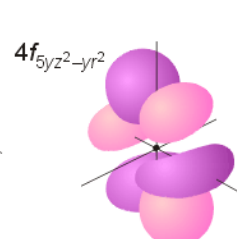
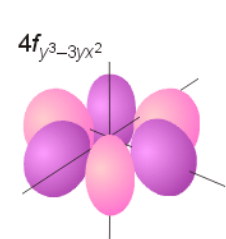
s轨道



p轨道



d轨道



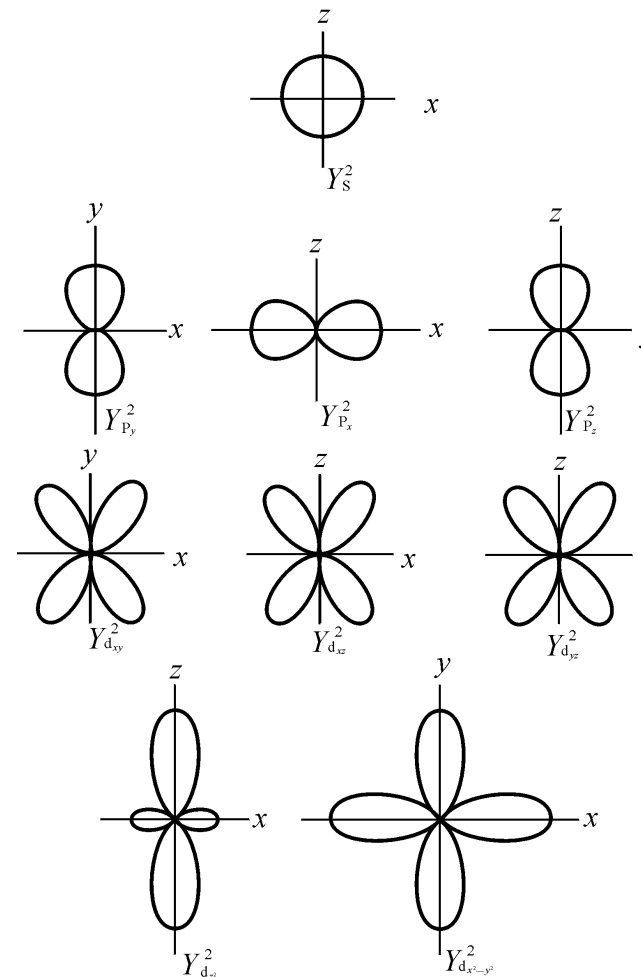
f 轨道

2、电子云的角度分布图

电子云角度分布图是波函数角度部分函数 $Y(\theta, \phi)$ 的平方 $|Y|^2$ 随 θ 、 ϕ 角度变化的图形，反映出电子在核外空间不同角度的概率密度大小。

电子云的角度分布图与相应的原子轨道的角度分布图是相似的，它们之间的主要区别在于：

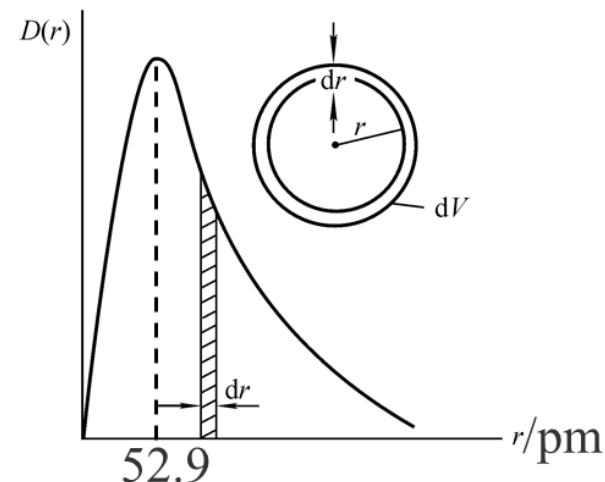
- ◆原子轨道角度分布图中 Y 有正、负之分，而电子云角度分布图中 $|Y|^2$ 则无正、负号；
- ◆由于 $Y < 1$ 时， $|Y|^2$ 小于 Y ，因而电子云角度分布图要比原子轨道角度分布图稍“瘦”些。



s,p,d电子云的角度分布图

3、电子云的径向分布图

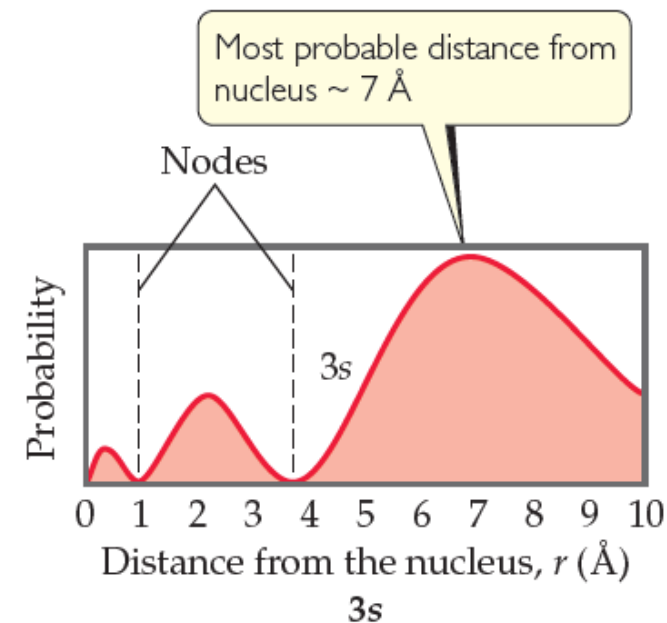
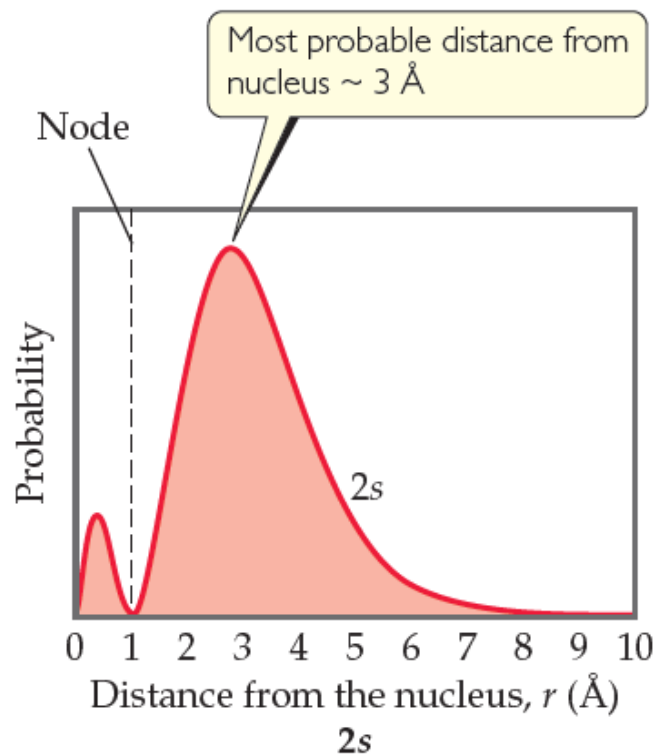
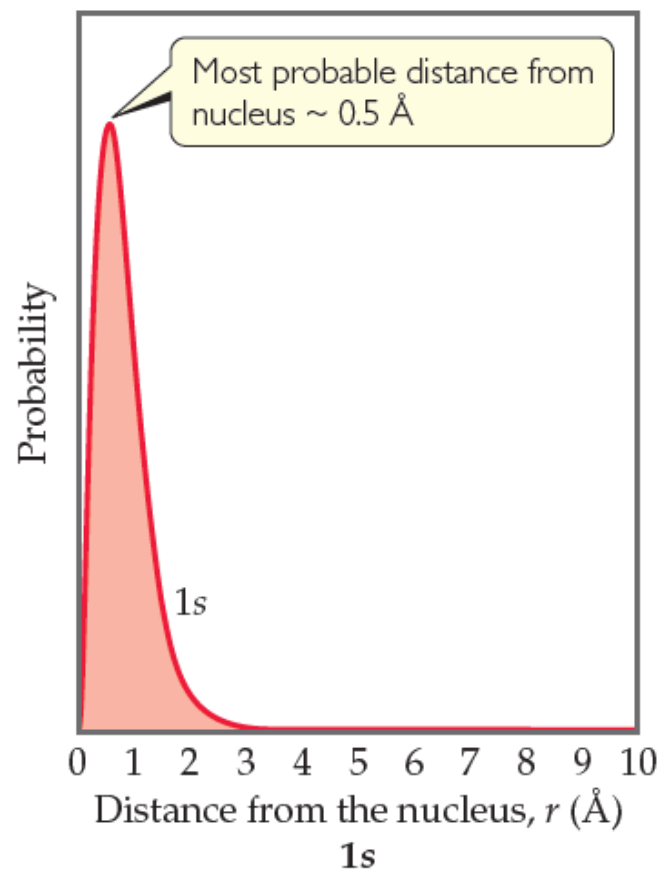
- ◆ 电子云的角度分布图反映电子在核外空间出现的概率随 θ 、 ϕ 变化的规律；电子云的径向分布图反映电子在核外空间出现的概率随 r 变化的规律。
- ◆ 考虑一个离核距离为 r ，厚度为 dr 的薄球壳，球面面积为 $4\pi r^2$ ，球壳的体积为 $4\pi r^2 \cdot dr$ ，电子在球壳内出现的概率： $dp = |\psi|^2 \cdot d\tau = |\psi|^2 \cdot 4\pi r^2 \cdot dr = R^2(r) \cdot 4\pi r^2 \cdot dr$
- ◆ 令 $D(r) = |\psi|^2 \cdot 4\pi r^2$ 或 $D(r) = R^2(r) \cdot 4\pi r^2$ ， $D(r)$ 称为径向分布函数，可看成是电子在离核距离为 r 、厚度为 dr 的球壳（或球面）内出现的概率。以 $D(r)$ 对 r 作图即可得电子云径向分布图。



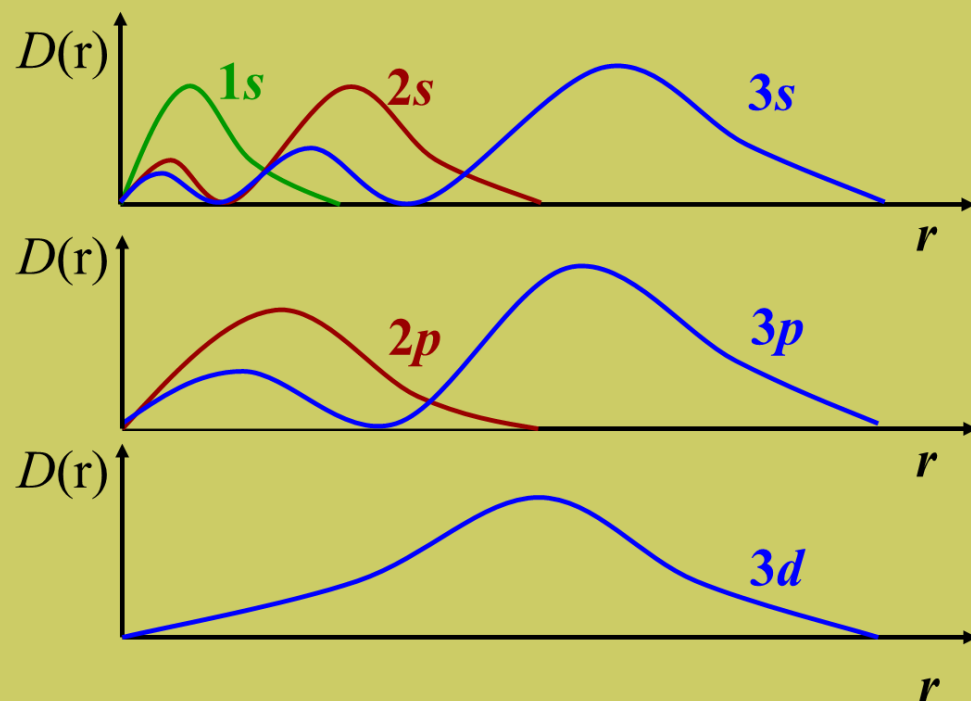
1s 电子云径向分布图

1s电子云的径向分布图在 $r = 52.9$ pm处有一极大值，说明电子在该球面处出现的概率最大。

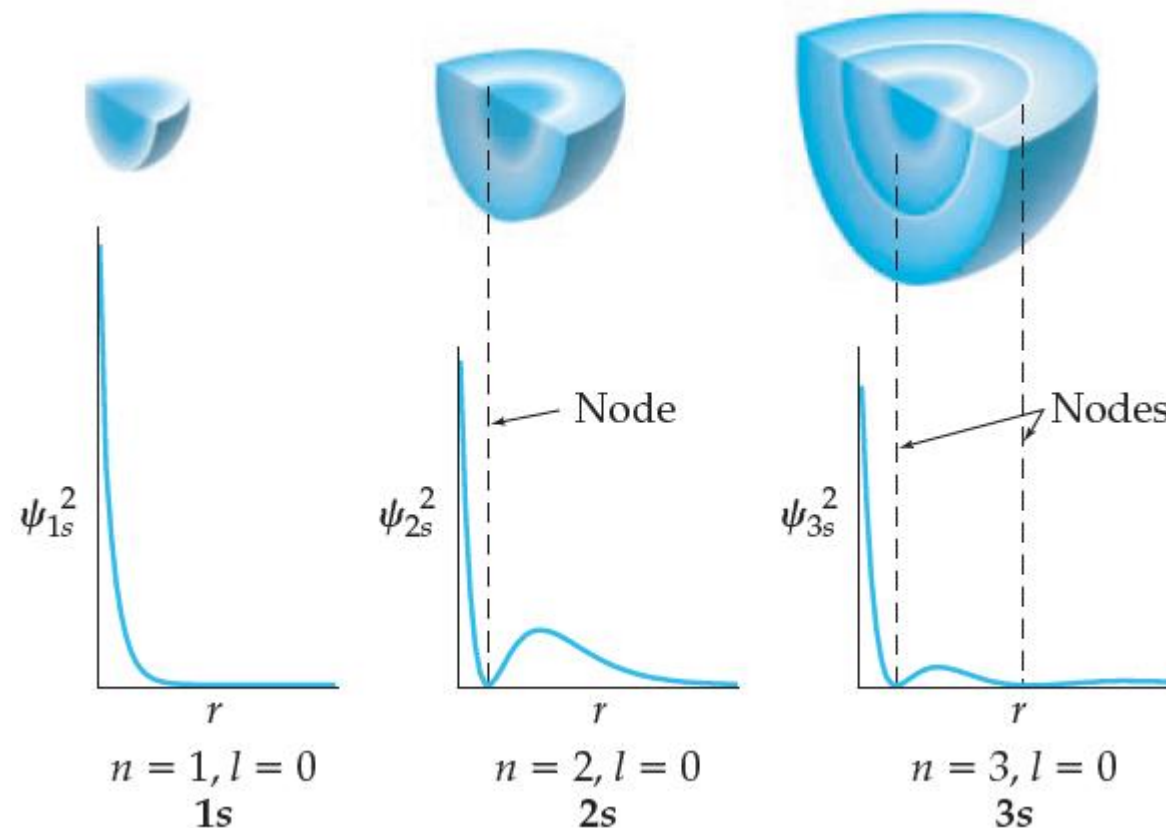
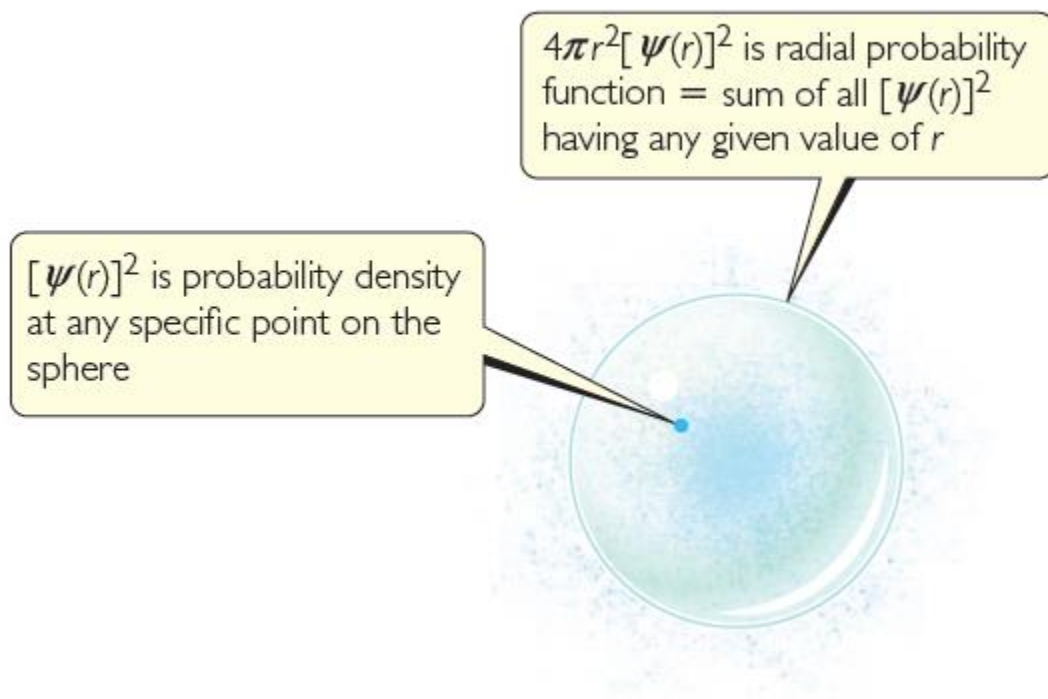
52.9 pm也是Bohr理论中基态氢原子半径，但两者有本质上的区别。



氢原子电子云径向分布示意图



- ◆ 电子云径向分布曲线上有 $n-l$ 个峰值。
- ◆ l 相同时, n 愈大, 峰值愈多; n 相同时, l 愈小, 峰值愈多。
- ◆ 电子穿过内层钻穿到核附近而使其能量下降的作用称为 **钻穿效应**。
- ◆ 钻穿效应大小: $ns > np > nd > nf$





第2节 多电子原子结构

第2节 多电子原子结构



氢原子和类氢离子(Li^{2+})核外只有一个电子, 只受到核的吸引作用, 其薛定谔方程可精确求解, 相应的轨道能量:

$$E_n = -2.179 \times 10^{-18} \frac{Z^2}{n^2} \quad Z: \text{原子序数}$$

说明单电子原子的能级只与主量子数 n 有关, 与角量子数 l 无关。

因此, 主量子数 n 相同的同一电子层内, 各亚层的能量相等, $E_{2s}=E_{2p}$, $E_{3s}=E_{3p}=E_{3d}$ 。

在多电子原子中, 电子不仅受核的吸引, 还存在电子间的相互作用, 因此电子的能量不仅取决于主量子数 n , 还与角量子数 l 有关, $E_{2s} \neq E_{2p}$, $E_{3s} \neq E_{3p} \neq E_{3d}$ 。

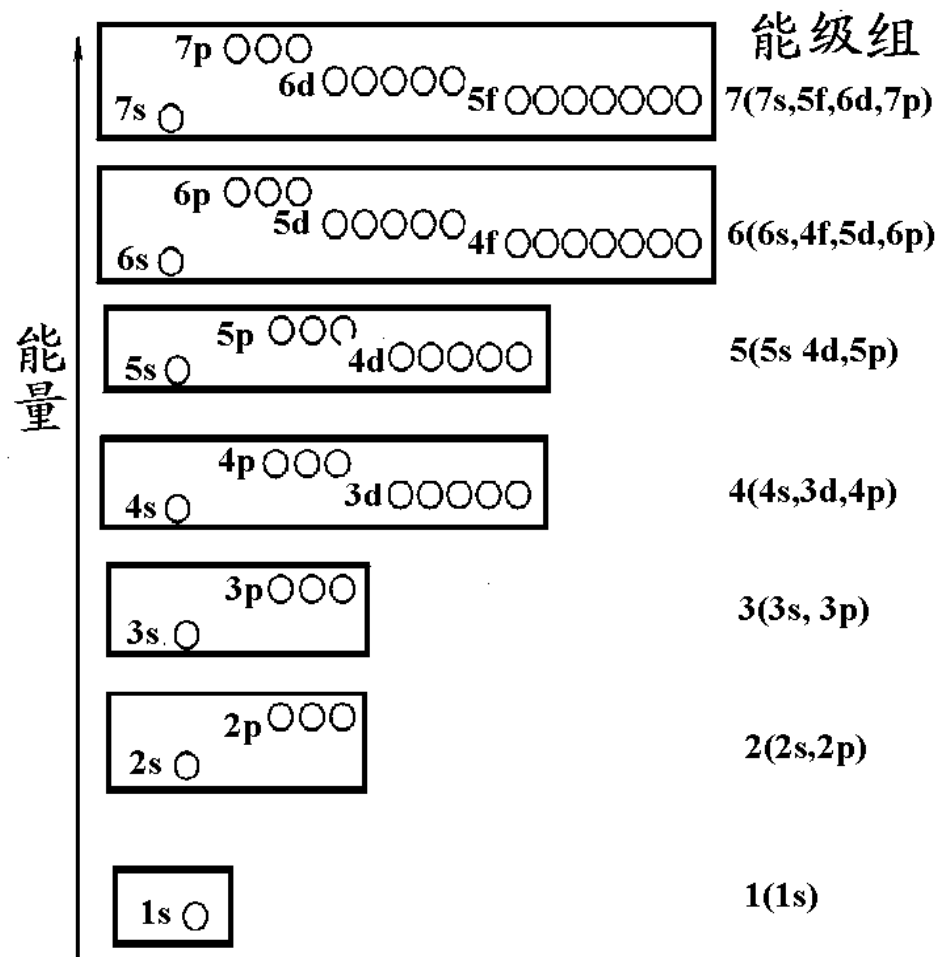
2.1 核外电子排布规则



1、鲍林近似能级图

Pauling根据光谱实验数据及理论计算结果，把多电子原子的原子轨道能级按从低到高分为7个能级组。

简并：量子力学中把能量相同的状态称为简并状态，相应的轨道称**简并轨道**，如p亚层有3个简并轨道；d亚层有5个简并轨道；而f亚层有7个简并轨道。



鲍林近似能级图

从Pauling近似能级图可得:

■ l 相同时, $n \uparrow \Rightarrow E \uparrow$; 如: $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s}$; $E_{2p} < E_{3p} < E_{4p}$; $E_{3d} < E_{4d}$; $E_{4f} < E_{5f}$

■ n 相同时, $l \uparrow \Rightarrow E \uparrow$; 如: $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$

■ n 、 l 均不相同, 有能级交错现象; 如: $E_{4s} < E_{3d} < E_{4p}$; $E_{5s} < E_{4d} < E_{5p}$;

$$E_{6s} < E_{4f} < E_{5d} < E_{6p};$$

能量高低可用北大徐光宪教授的 $(n+0.7l)$ 规则计算, $(n+0.7l)$ 值 $\uparrow \Rightarrow E \uparrow$

| 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | 4d | 4f |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1.0 | 2.0 | 2.7 | 3.0 | 3.7 | 4.4 | 4.0 | 4.7 | 5.4 | 6.1 |
| 5s | 5p | 5d | 5f | 6s | 6p | 6d | 6f | 7s | 7p |
| 5.0 | 5.7 | 6.4 | 7.1 | 6.0 | 6.7 | 7.4 | 8.1 | 7.0 | 7.7 |

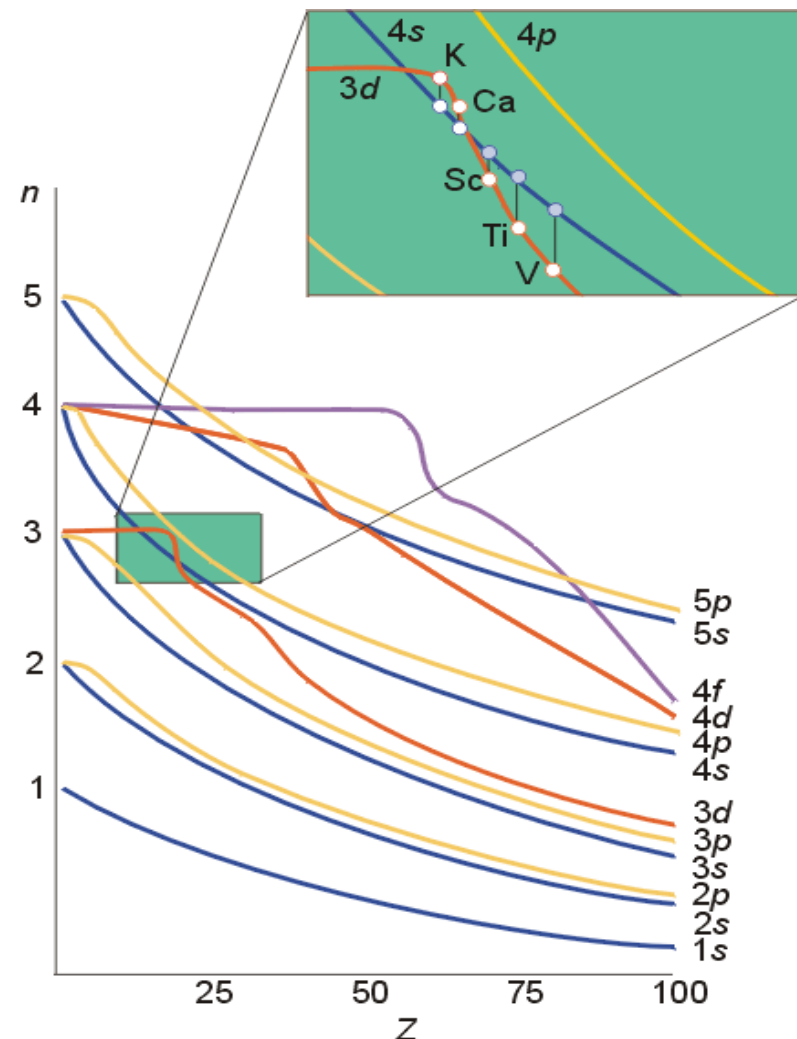
注意点



Pauling近似能级图仅反映多电子原子中原子轨道能量的**近似高低**，并非适用于所有原子。

光谱实验与理论计算表明，随原子序数 $z \uparrow$ ，原子核对电子吸引作用 \uparrow ，轨道能量 \downarrow 。由于不同轨道能量下降程度不同，能级相对次序有所变化。

F. A. Cotton能级图



2、核外电子排布的一般规则

(1)能量最低原理

系统能量↓，稳定性↑，所以基态原子核外电子的排布尽可能先占据能量较低的轨道；

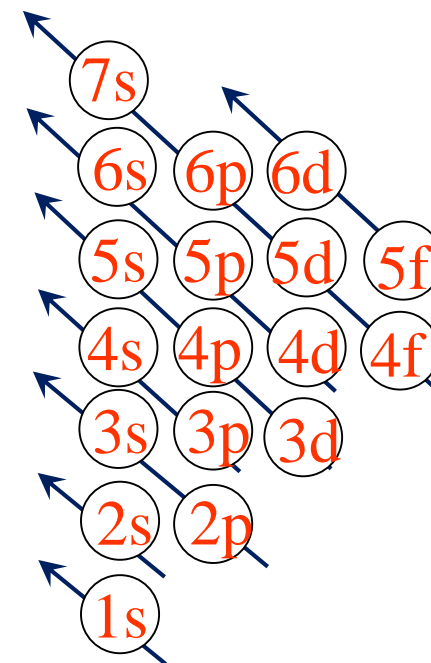
(2)Pauli不相容原理

在同一原子中不存在四个量子数全部相同的电子；一个原子轨道上只能容纳两个 s_i 不同的电子；
各亚层可容电子数 $s:2$; $p:6$; $d:10$; $f:14$;

(3)Hund规则—平行自旋规则

电子在能量相同的轨道(简并轨道)上将尽可能以相同自旋量子数 s_i 分占不同的轨道。

Hund规则补充：亚层轨道全空、全满或半满时能量更低，更稳定。



电子填充顺序

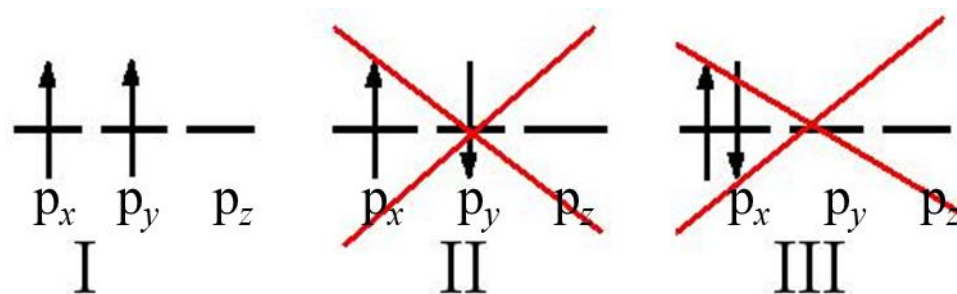
根据Pauli不相容原理，可得出各电子层的最大容量



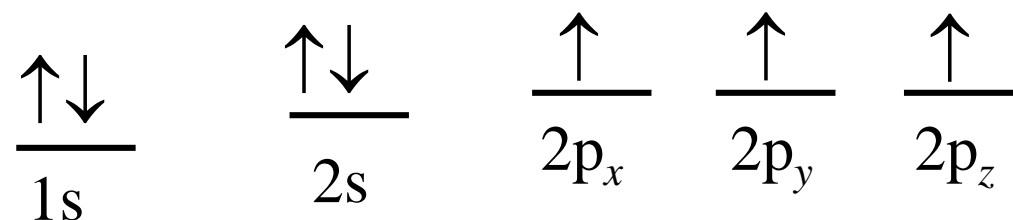
| 电子层 | K | | L | | M | | | N | | | |
|-------------------|---|---|----|--|----|----|----|----|----|----|----|
| n | 1 | | 2 | | 3 | | | 4 | | | |
| 电子亚层 | s | s | p | | s | p | d | s | p | d | f |
| l | 0 | 0 | 1 | | 0 | 1 | 2 | 0 | 1 | 2 | 3 |
| m | 0 | 0 | | | 0 | | | 0 | | | +3 |
| | | | | | | | +2 | | | +2 | +2 |
| | | | +1 | | | +1 | +1 | | +1 | +1 | +1 |
| | | | 0 | | | 0 | 0 | | 0 | 0 | 0 |
| | | | -1 | | | -1 | -1 | | -1 | -1 | -1 |
| | | | | | | | -2 | | | -2 | -2 |
| | | | | | | | | | | | -3 |
| 亚层最大容量 | 2 | 2 | 6 | | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 |
| 电子层最大容量($2n^2$) | 2 | 8 | | | 18 | | | 32 | | | |

根据Hund规则，电子在简并轨道上的排布将尽可能以自旋相同(相同 s_i)的方式分占不同的轨道。

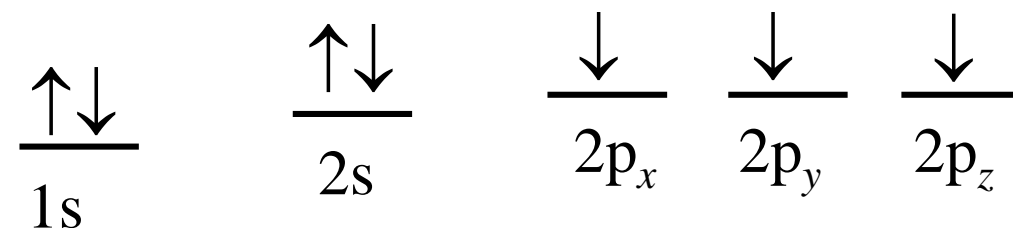
如 ${}_6\text{C}$ ：C原子有6个电子，按能量最低原理，先填入1s轨道2个，再填入2s轨道2个，还有2个电子应填入2p轨道。而2p轨道有3个能量相同的简并轨道(p_x, p_y, p_z)，根据Hund规则，电子应平行自旋填入简并轨道，因而电子在2p轨道上的排布应为I，而不是II 或III：



如 ${}_7\text{N}$: 核外有7个电子, $1s^2 2s^2 2p^3$, 电子在核外的排布方式为:



或

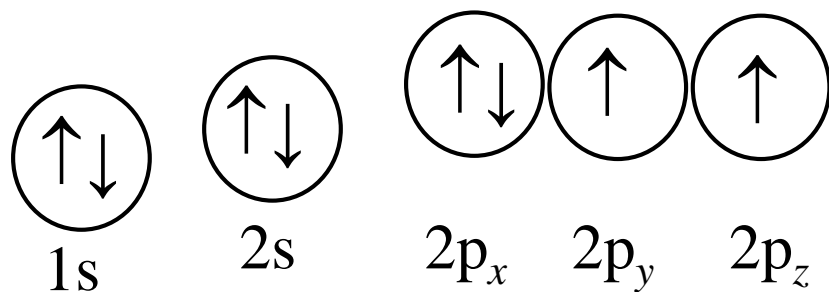
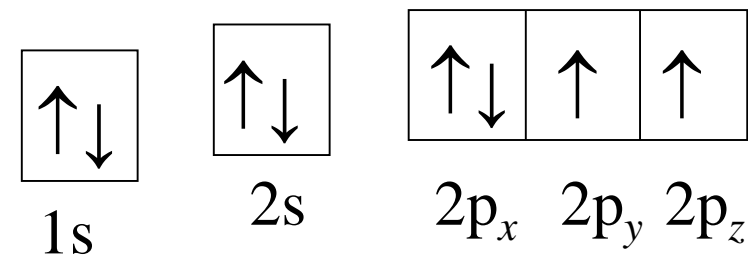
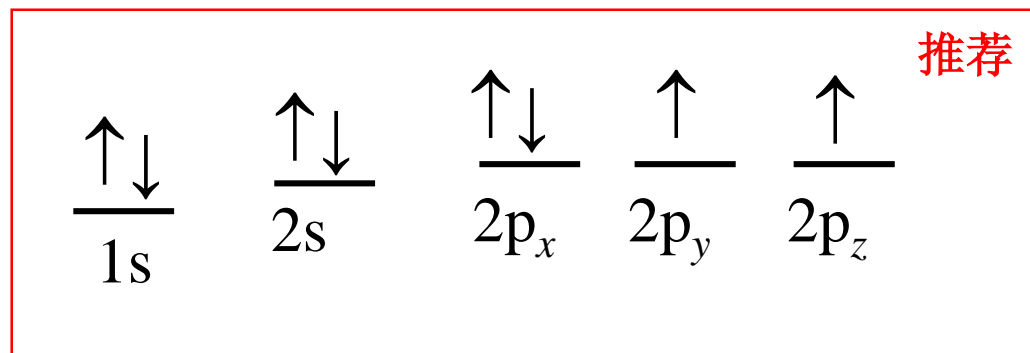


3、电子排布式和轨道排布式



$_{8}\text{O}$ 的电子排布式为： $1s^2 2s^2 2p^4$ 也称为电子构型，或电子组态、电子结构式。

$_{8}\text{O}$ 的轨道排布式如下：



如: ${}_9\text{F}: 1s^2 2s^2 2p^5$ ${}_{11}\text{Na}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

为简单起见, 内层满电子层可用相应稀有气体元素符号加方括号表示。如 ${}_{11}\text{Na}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 可表示为 $[\text{Ne}]3s^1$ 。方括号内的满电子层称**原子实**, 原子实以外的电子排布称**外层电子构型**。

注意: 虽然核外电子排布接近似能级图, 但外层电子结构式的写法应按 n 由小到大次序排列, 即按 $(n-2)f$, $(n-1)d$, ns , np 顺序。

如 ${}_{29}\text{Cu}: [\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ (提前全满)

${}_{24}\text{Cr}: [\text{Ar}]3d^5 4s^1$ (提前半满)

电子填充按上述顺序, 而元素在失电子时按从外往里的顺序, 即按 $np \rightarrow ns \rightarrow (n-1)d \rightarrow (n-2)f$ 的顺序。

如 ${}_{26}\text{Fe}: [\text{Ar}]3d^6 4s^2$; $\text{Fe}^{2+}: [\text{Ar}]3d^6$, 而不是 $[\text{Ar}]3d^4 4s^2$

${}_{24}\text{Cr}: [\text{Ar}]3d^5 4s^1$; $\text{Cr}^{3+}: [\text{Ar}]3d^3$, 而不是 $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$

1~112号元素基态原子的电子构型见教材p88-89表3-4

2.2 电子层结构与元素周期律

1、能级组与元素周期

原子核外电子分布的周期性是元素周期律的基础。

各能级组能容纳的电子数等于相应周期的元素数目。

| 周期 | 周期名称 | 能级组 | 电子填充次序 | 元素 | 元素个数 |
|----|------|-----|---|---|------|
| 1 | 特短周期 | 1 | $1s^{1\sim 2}$ | ${}_1\text{H} \sim {}_2\text{He}$ | 2 |
| 2 | 短周期 | 2 | $2s^{1\sim 2} \rightarrow 2p^{1\sim 6}$ | ${}_3\text{Li} \sim {}_{10}\text{Ne}$ | 8 |
| 3 | 短周期 | 3 | $3s^{1\sim 2} \rightarrow 3p^{1\sim 6}$ | ${}_{11}\text{Na} \sim {}_{18}\text{Ar}$ | 8 |
| 4 | 长周期 | 4 | $4s^{1\sim 2} \rightarrow 3d^{1\sim 10} \rightarrow 4p^{1\sim 6}$ | ${}_{19}\text{K} \sim {}_{36}\text{Kr}$ | 18 |
| 5 | 长周期 | 5 | $5s^{1\sim 2} \rightarrow 4d^{1\sim 10} \rightarrow 5p^{1\sim 6}$ | ${}_{37}\text{Rb} \sim {}_{54}\text{Xe}$ | 18 |
| 6 | 特长周期 | 6 | $6s^{1\sim 2} \rightarrow 4f^{1\sim 14} \rightarrow 5d^{1\sim 10} \rightarrow 6p^{1\sim 6}$ | ${}_{55}\text{Cs} \sim {}_{86}\text{Rn}$ | 32 |
| 7 | 特长周期 | 7 | $7s^{1\sim 2} \rightarrow 5f^{1\sim 14} \rightarrow 6d^{1\sim 10} \rightarrow 7p^{1\sim 6}$ | ${}_{87}\text{Fr} \sim {}_{118}\text{Og}$ | 32 |



元素周期表

Periodic Table of the Elements

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|---|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|--|---------------------------------|--|--|--|--|--|---|
| Periodic Table of the Elements | | | | | | | | | | | | | | | | | | 18 | | | | | |
| 1 氢 hydrogen 1.008 [1.0078, 1.0082] | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 氦 helium 4.0026 | | | | | | |
| 3 锂 lithium 6.94 [6.938, 6.997] | 4 铍 beryllium 9.0122 | | | | | | | | | | | | | | | | | 5 硼 boron 10.81 [10.806, 10.821] | 6 碳 carbon 12.011 [12.009, 12.012] | 7 氮 nitrogen 14.007 [14.006, 14.008] | 8 氧 oxygen 15.999 [15.999, 16.000] | 9 氟 fluorine 18.998 | 10 氖 neon 20.180 |
| 11 钠 sodium 22.990 | 12 镁 magnesium 24.305 [24.304, 24.307] | | | | | | | | | | | | | | | | | 13 铝 aluminium 26.982 | 14 硅 silicon 28.085 [28.084, 28.086] | 15 磷 phosphorus 30.974 | 16 硫 sulfur 32.06 [32.059, 32.076] | 17 氯 chlorine 35.45 [35.446, 35.457] | 18 氩 argon 39.95 [39.792, 39.963] |
| 19 钾 potassium 39.098 | 20 钙 calcium 40.078(4) | 21 钪 scandium 44.956 | 22 钛 titanium 47.867 | 23 钒 vanadium 50.942 | 24 铬 chromium 51.996 | 25 锰 manganese 54.938 | 26 铁 iron 55.845(2) | 27 钴 cobalt 58.933 | 28 镍 nickel 58.693 | 29 铜 copper 63.546(3) | 30 锌 zinc 65.38(2) | 31 镓 gallium 69.723 | 32 锗 germanium 72.630(8) | 33 砷 arsenic 74.922 | 34 硒 selenium 78.971(8) | 35 溴 bromine 79.904 [79.901, 79.907] | 36 氪 krypton 83.798(2) | | | | | | |
| 37 铷 rubidium 85.468 | 38 锶 strontium 87.62 | 39 钇 yttrium 88.906 | 40 锆 zirconium 91.224(2) | 41 铌 niobium 92.906 | 42 钼 molybdenum 95.95 | 43 锝 technetium 101.07(2) | 44 钌 ruthenium 101.07(2) | 45 铑 rhodium 102.91 | 46 钯 palladium 106.42 | 47 银 silver 107.87 | 48 镉 cadmium 112.41 | 49 铟 indium 114.82 | 50 锡 tin 118.71 | 51 锑 antimony 121.76 | 52 碲 tellurium 127.60(3) | 53 碘 iodine 126.90 | 54 氙 xenon 131.29 | | | | | | |
| 55 铯 caesium 132.91 | 56 钡 barium 137.33 | 57-71 镧系 lanthanoids | 72 铪 hafnium 178.49(2) | 73 钽 tantalum 180.95 | 74 钨 tungsten 183.84 | 75 铼 rhenium 186.21 | 76 锇 osmium 190.23(3) | 77 铱 iridium 192.22 | 78 铂 platinum 195.08 | 79 金 gold 196.97 | 80 汞 mercury 200.59 | 81 铊 thallium 204.38 [204.38, 204.39] | 82 铅 lead 207.2 | 83 铋 bismuth 208.98 | 84 钋 polonium | 85 砹 astatine | 86 氡 radon | | | | | | |
| 87 钫 francium | 88 镭 radium | 89-103 锕系 actinoids | 104 钅 rutherfordium | 105 𨨗 dubnium | 106 𨨐 seaborgium | 107 𨨑 bohrium | 108 𨨒 hassium | 109 𨨓 meitnerium | 110 𨨔 darmstadtium | 111 𨨕 roentgenium | 112 𨨖 copernicium | 113 𨨗 nihonium | 114 𨨘 flerovium | 115 𨨙 moscovium | 116 𨨚 livermorium | 117 𨨛 tennessine | 118 𨨜 oganesson | | | | | | |

原子序数

元素符号

元素中文名称

元素英文名称

惯用原子量

标准原子量

| | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------|----------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 57 镧 lanthanum 138.91 | 58 铈 cerium 140.12 | 59 镨 praseodymium 140.91 | 60 钕 neodymium 144.24 | 61 钷 promethium | 62 钐 samarium 150.36(2) | 63 铕 europium 151.96 | 64 钆 gadolinium 157.25(3) | 65 铽 terbium 158.93 | 66 镱 dysprosium 162.50 | 67 铥 holmium 164.93 | 68 铒 erbium 167.26 | 69 铥 thulium 168.93 | 70 镱 ytterbium 173.05 | 71 镱 lutetium 174.97 |
| 89 锕 actinium | 90 钍 thorium 232.04 | 91 镤 protactinium 231.04 | 92 铀 uranium 238.03 | 93 镎 neptunium | 94 钚 plutonium | 95 镅 americium | 96 锔 curium | 97 锫 berkelium | 98 锿 californium | 99 镱 einsteinium | 100 镱 fermium | 101 镱 mendelevium | 102 镱 nobelium | 103 镱 lawrencium |

此元素周期表由中国化学会译制，版权归中国化学会和国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）所有。
英文版元素周期表及更新请见www.iupac.org；中文译版元素周期表及更新请见www.chemsoc.org.cn。



CHINESE
CHEMICAL
SOCIETY



2、价电子构型与周期表中族的划分



(1) 价电子构型

价电子是原子发生化学反应时易参与形成化学键的电子，相应的电子排布即为价电子构型。

主族元素： 价电子构型 = 最外层电子构型($nsnp$);

副族元素： 价电子构型 = $(n-2)f (n-1)d nsnp$

(2) 主族元素

IA~VIIIA(即0族): 元素的最后一个电子填入 ns 或 np 亚层，价电子总数等于族数。

如元素 ${}_7\text{N}$ ，电子结构式为 $1s^2 2s^2 2p^3$ ，最后一个电子填入 $2p$ 亚层，价电子总数为5，因而是**VA**元素。

其中**0族**元素为稀有气体，价电子构型为 $ns^2 np^6$ (除He)，为8电子稳定结构，根据**Hund**规则补充，全满电子构型特别稳定。

(3) 副族元素

IIIB~VIII族 + IB~IIB共10列，其中VIII族有3列。副族元素也称过渡元素(同一周期从s区向p区过渡)。

◆ IB~IIB $(n-1)d^{10}ns^{1-2}$ 族数=最外层电子数

◆ IIIB~VIIB最后一个电子填入 $(n-1)d$ 轨道

族数=最外层电子数+ $(n-1)d$ 电子数

◆ VIII族较特殊，有三个列，共9个元素

| | | | |
|----|----|----|--------|
| Fe | Co | Ni | } 铁系元素 |
| Ru | Rh | Pd | |
| Os | Ir | Pt | |

◆ La系和Ac系元素 也称内过渡元素。

第六周期IIIB位置从 $_{57}\text{La}$ 到 $_{71}\text{Lu}$ 共15个元素称镧系元素，用符号 Ln 表示；

第七周期IIIB位置从 $_{89}\text{Ac}$ 到 $_{103}\text{Lr}$ 共15个元素称锕系元素，用符号 An 表示。

镧系元素和锕系元素的最后一个电子填入外数第三层 $(n-2)f$ 。

3、价电子构型与元素分区



| | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|--|---|------|------|--|-----|--|------|---|------|----|
| IA | | | | | | | | | | | 0A |
| s区 $ns^{1\sim 2}$ 活泼金属 | IIA | | | | | | | IIIA | ~ | VIIA | |
| | IIIB | ~ | VIIB | VIII | IB | IIB | | | | | |
| | d区 $(n-1)d^{1\sim 9}ns^{1\sim 2}$ 全为金属 呈多变氧化态 | | | | ds区 $(n-1)d^{10}ns^{1\sim 2}$ 介于d~p间 | | 非金属 ↓ 金属 p区 $ns^2np^{1\sim 6}$ | | | | |

| La系 | f区 $(n-2)f^{0-14} (n-1)d^{0-2} ns^2$ 全为金属，Ac系为放射性元素 |
|-----|--|
| Ac系 | |

2.3 原子性质的周期性



1、有效核电荷(Z^*)

(1) 屏蔽效应

多电子原子中，电子不仅受到原子核的吸引，还受到其他电子的排斥。其他电子对指定电子的排斥作用可看成是抵消部分核电荷的作用，从而削弱了核电荷对指定电子的吸引力，即作用在指定电子上的有效核电荷下降。这种抵消部分核电荷的作用叫屏蔽效应。

屏蔽效应的强弱一般用屏蔽常数 σ_i 来衡量， σ_i 也表示被屏蔽掉的核电荷。

σ_i 可按Slater规则计算。

指定电子的 σ_i 等于其它所有电子对其的屏蔽常数之和： $\sigma_i = \sum \sigma$ 。

屏蔽常数的计算——Slater规则



(1) 轨道分组:

(1s); (2s2p); (3s3p); (3d); (4s4p); (4d); (4f); (5s5p)...

位于被屏蔽电子右边各组对该电子无屏蔽效应, 即 $\sigma=0$;

(2) 若被屏蔽电子为ns或np电子, 则同组电子对其的 $\sigma=0.35$ (1s组例外, $\sigma=0.3$); (n-1)层的电子对其的屏蔽常数 $\sigma=0.85$, (n-2)层及更内层的电子对其的屏蔽常数 $\sigma=1.00$;

(3) 若被屏蔽电子为nd或nf电子, 则同组电子对其的 $\sigma=0.35$, 左边各组电子对其的屏蔽常数 $\sigma=1.00$ 。

例3-3 计算 $_{21}\text{Sc}$ 的4s电子和3d电子的屏蔽常数 σ_i 。

解: $_{21}\text{Sc}$ 的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$

分组: $(1s)^2 (2s2p)^8 (3s3p)^8 (3d)^1 (4s)^2$

$$\sigma_{4s} = 10 \times 1.00 + 9 \times 0.85 + 1 \times 0.35 = 18.0$$

$$\sigma_{3d} = 18 \times 1.00 = 18.0$$

(2) 有效核电荷



核电荷数(Z)减去屏蔽常数(σ_i)得到有效核电荷(Z^*):

$$Z^* = Z - \sigma_i$$

多电子原子中, 每个电子不但受其他电子的屏蔽, 而且也对其它电子产生屏蔽作用。
电子的能量可按下式估算:

$$E_i/J = -2.179 \times 10^{-18} \times \left(\frac{Z^*}{n^*} \right)^2$$

Z^* : 作用在某一电子上的有效核电荷数;

n^* : 该电子的有效主量子数, 与主量子数 n 有关:

| | | | | | | |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| n^* | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 3.7 | 4.0 | 4.2 |

例3-4 试确定 $_{19}\text{K}$ 的最后一个电子是填在3d还是4s轨道？

解： 若最后一个电子填在3d轨道，则K原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$;

若最后一个电子填在4s轨道，则K原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$;

$$Z^*_{3d} = 19 - (18 \times 1.00) = 1.00$$

$$Z^*_{4s} = 19 - (10 \times 1.00 + 8 \times 0.85) = 2.2$$

$$E_{3d} = -2.179 \times 10^{-18} \times (1.00/3.0)^2 = -0.24 \times 10^{-18} \text{J}$$

$$E_{4s} = -2.179 \times 10^{-18} \times (2.2/3.7)^2 = -0.77 \times 10^{-18} \text{J}$$

由于 $E_{3d} > E_{4s}$ ，根据能量最低原理， $_{19}\text{K}$ 原子最后一个电子应填入4s轨道，电子结构式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ 。

(3) 有效核电荷的周期性变化 (最外层电子的有效核电荷 Z^*)



| | | | | | | | |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| 第三周期 | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl |
| Z^* | 2.20 | 2.85 | 3.50 | 4.15 | 4.80 | 5.45 | 6.10 |

| | | | | | | | | | | |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 第一过渡系 | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
| Z^* | 3.00 | 3.15 | 3.30 | 2.95 | 3.60 | 3.75 | 3.90 | 4.05 | 3.70 | 4.35 |

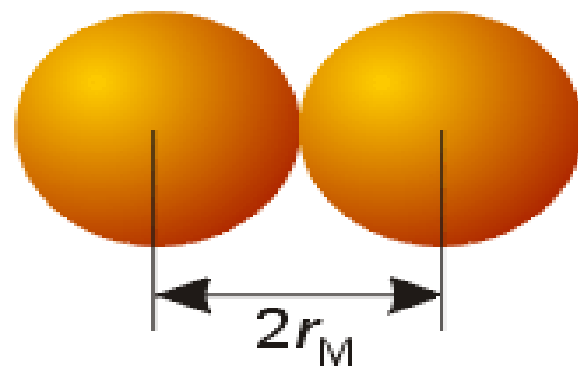
| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 镧系 | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| Z^* | 3.00 | 3.00 | 2.85 | 2.85 | 2.85 | 2.85 | 2.85 | 3.00 | 2.85 | 2.85 | 2.85 | 2.85 | 2.85 | 2.85 | 3.00 |

- (i) 对于主族元素，从左到右随着核电荷的递增，有效核电荷也明显增大；
 - (ii) 对于过渡元素，由于电子填充在(n-1)层， σ 较大，有效核电荷增加不如主族元素明显。
 - (iii) 对于镧系元素，电子填充在(n-2)层， σ 更大，核电荷的增加几乎被 σ 抵消，有效核电荷基本不变。
- 由于 Z^* 的周期性变化，引起原子半径、电离能、电子亲合能、电负性等发生周期性变化。

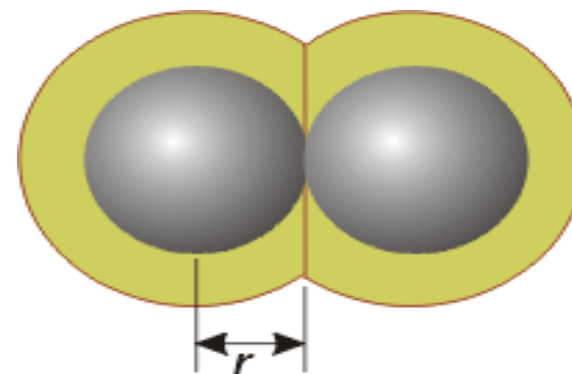
2、原子半径(r)



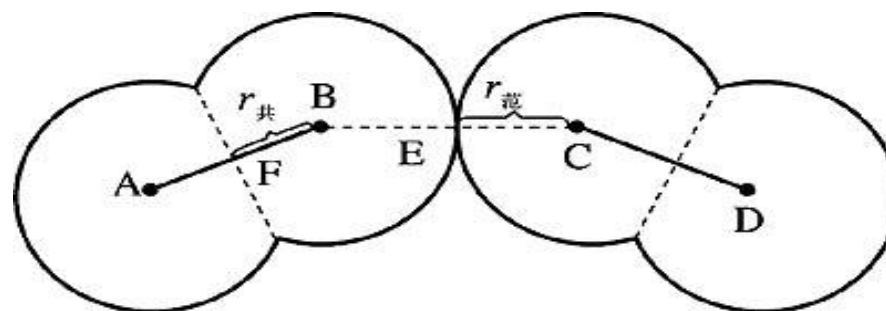
- ◆ 根据量子力学的观点，原子没有固定的半径（因为核外电子的运动没有固定轨迹，电子云没有明确的边界）。原子半径 (r) 一般定义为相邻两个同种原子之间核间距的一半。
- ◆ 根据原子与原子间作用力的不同，原子半径一般有三种定义：**共价半径**、**金属半径**和**范德华半径**。
- ◆ **共价半径**：同种元素的共价分子中原子核间距的一半。非金属元素的原子半径通常指**共价半径**。
- ◆ **金属半径**：金属晶体中相邻原子核间距的一半。金属元素的原子半径通常是**金属半径**。
- ◆ **范德华半径**：当两个原子只靠范德华力（分子间作用力）互相吸引时，它们核间距的一半称为**范德华半径**。稀有气体均为单原子分子，分子间以范德华力相结合，同种稀有气体的原子核间距的一半即为其范德华半径。



金属半径

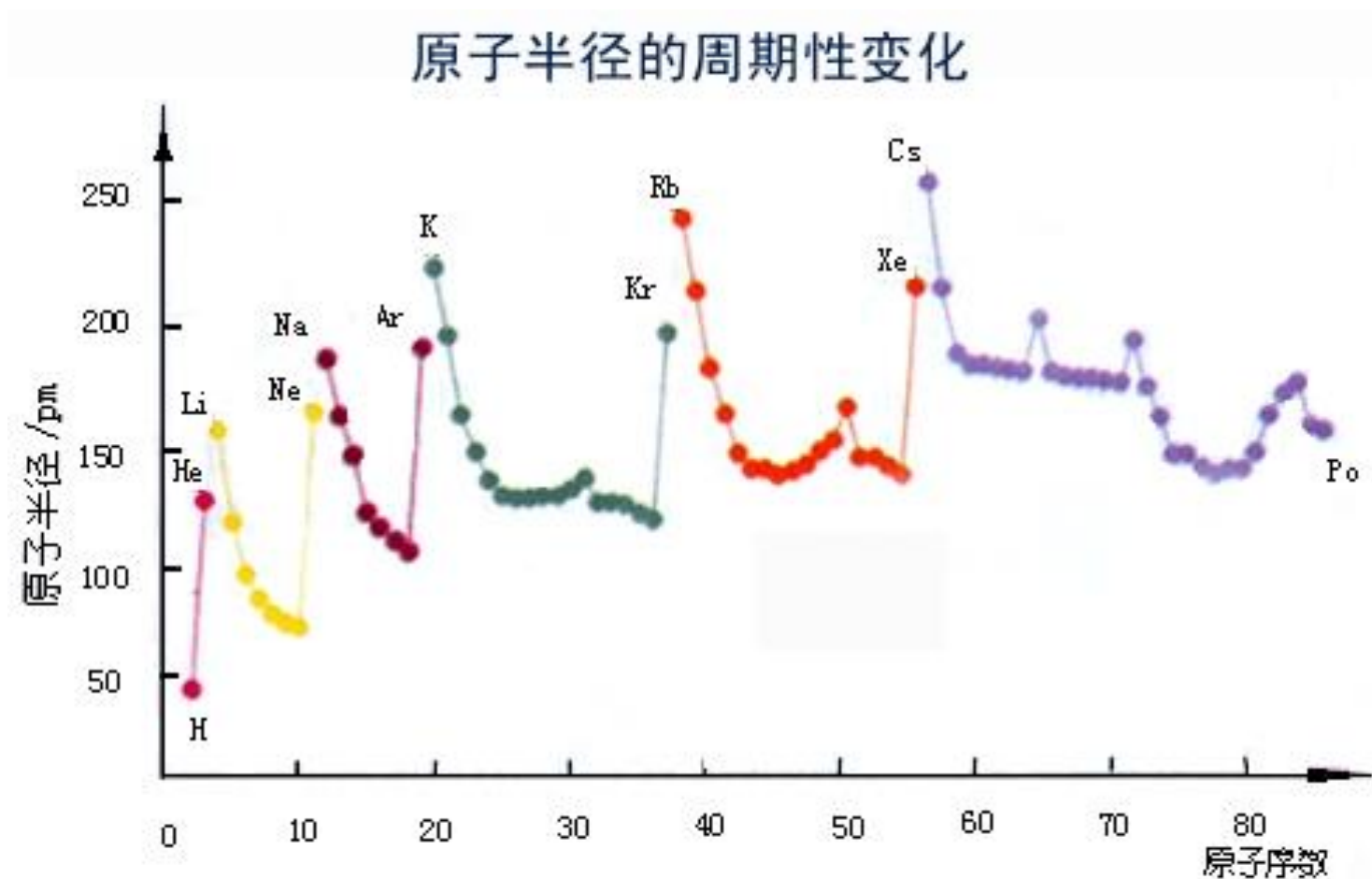


共价半径



范德华半径

原子半径的周期性



原子半径的周期性



原子半径的大小主要取决于原子的有效核电荷和核外电子层结构。

同一周期：从左→右， $Z^*\uparrow$ ，对核外电子的吸引力 \uparrow ， $r\downarrow$ ；

同一主族：从上→下，电子层 \uparrow ，原子半径明显 \uparrow ；

同一副族：元素的原子半径从上到下递变不是很明显；第一过渡系到第二过渡系的递变较明显；而第二过渡系到第三过渡系基本没变，这是由于镧系收缩的结果。

镧系收缩：镧系元素从La到Lu整个系列的原子半径逐渐收缩的现象称为镧系收缩。
原因：电子依次填入 $(n-2)$ 层4f轨道，屏蔽效应较大， Z^* 缓慢增大， r 逐渐收缩。

由于镧系收缩，镧系以后的各元素如Hf、Ta、W等原子半径也相应缩小，致使它们的半径与上一个周期的同族元素Zr、Nb、Mo非常接近，相应的性质也非常相似，在自然界中常共生在一起，很难分离。

3、元素的电离能与电子亲和能



(1) **电离能** 基态的气态原子失去一个电子形成+1氧化态气态离子所吸收的能量，称为**第一电离能**，符号 I_1 ； $M(g) \rightarrow M^+(g) + e^-$ $I_1 = \Delta E_1 = E[M^+(g)] - E[M(g)]$

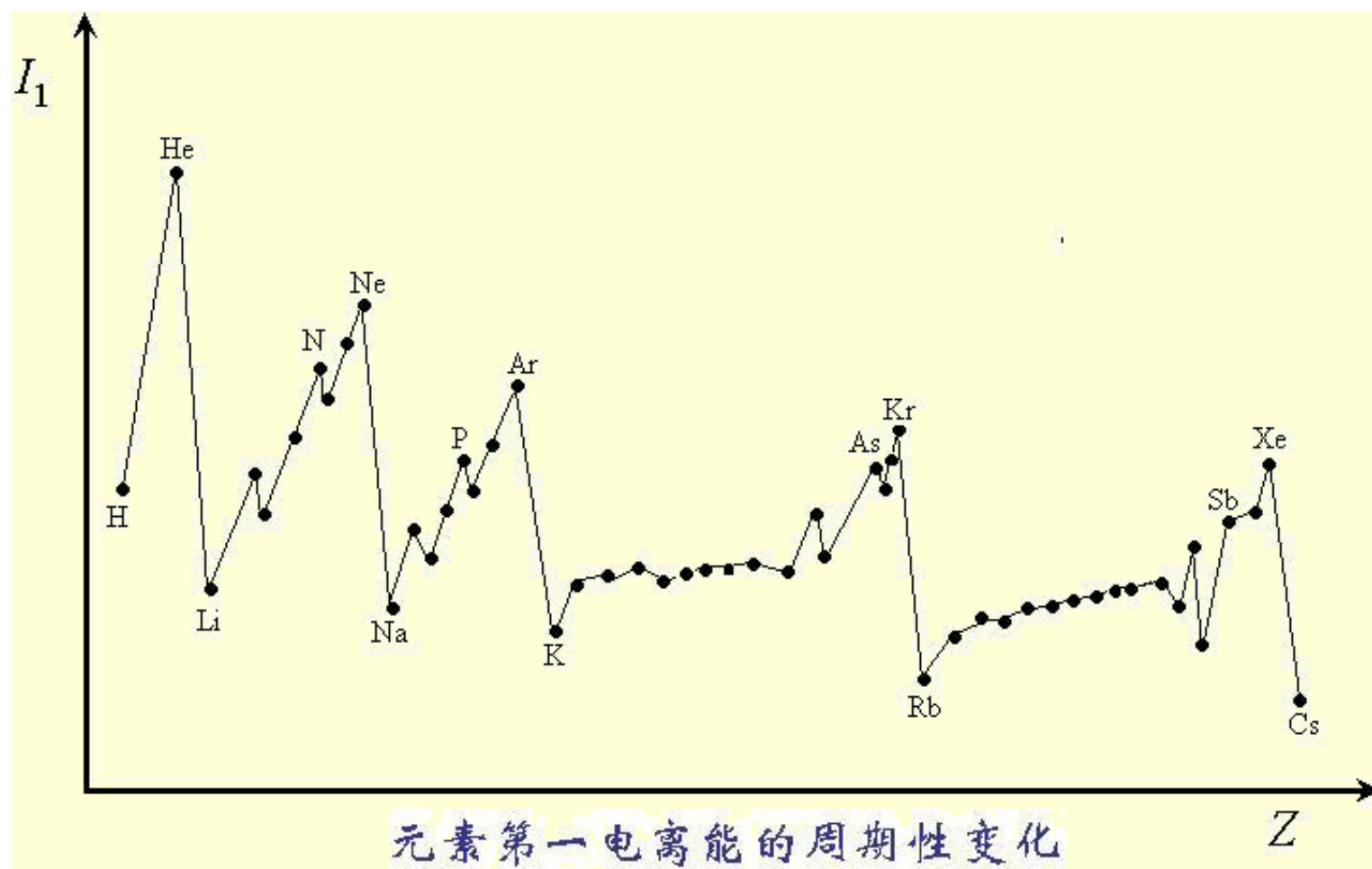
从+1氧化态气态离子再失去一个电子变为+2氧化态气态离子所需要的能量叫做**第二电离能**，符号 I_2 ，余类推。

一般有： $I_1 < I_2 < I_3 \dots$

如无特别说明，一般所指电离能即第一电离能。

电离能的大小反映原子失电子的难易程度，即元素的金属性的强弱。电离能愈小，原子愈易失去电子，元素的金属性愈强。

| H | 主族元素的第一电离能 $I_1/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | | | | | | He |
|------|--|-----|------|------|------|------|------|
| 1312 | | | | | | | 2372 |
| Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
| 519 | 900 | 799 | 1096 | 1401 | 1310 | 1680 | 2080 |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| 494 | 736 | 577 | 786 | 1060 | 1000 | 1260 | 1520 |
| K | Ca | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| 418 | 590 | 577 | 762 | 966 | 941 | 1140 | 1350 |
| Rb | Sr | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| 402 | 548 | 556 | 707 | 833 | 870 | 1010 | 1170 |
| Cs | Ba | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| 376 | 502 | 590 | 716 | 703 | 812 | 920 | 1040 |



电离能的大小主要取决于原子的有效核电荷、原子半径和原子的核外电子层结构。

同一周期

短周期：从左→右， $I \uparrow$ ；因从左→右 $Z^* \uparrow$ ， $r \downarrow$ ，对核外电子的吸引力 \uparrow ，电离能逐渐增大；其中s,p,d,f各亚层半满、全满 I 较大。稀有气体由于具有8电子稳定结构，在同一周期中电离能最大。

长周期：中间的过渡元素电离能相近；因过渡元素的电子加在(n-1)层，有效核电荷增加不多，原子半径减小缓慢，电离能增加不明显。

同一主族：从上→下， $I \downarrow$ 。从上到下，有效核电荷增加不多，而原子半径明显增大，电离能逐渐减小。

同一副族：从上→下，变化不很明显；

注意：第二过渡系→第三过渡系 $I \uparrow$ ，

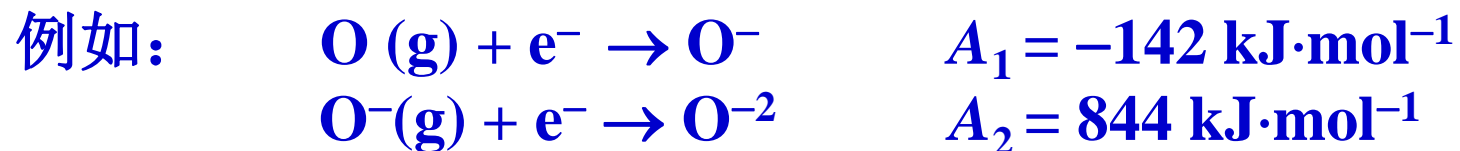
原因：La系收缩；因而第三过渡系的金属性质特别稳定，不容易氧化。

(2) 电子亲和能(A)



基态的气态原子得到一个电子形成**-1价**气态阴离子所释放的能量称为该元素原子的第一电子亲和能，用符号 A_1 表示， A_1 为负值 (表示放出能量)，稀有气体等少数元素为正值。

第二电子亲和能是指**-1氧化态**的气态阴离子再得到一个电子所吸收的能量。因为阴离子再得到电子须克服负电荷的排斥作用，必须吸收能量，所以 A_2 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。常用 A_1 值(习惯上用 $-A_1$ 值)来比较不同元素原子获得电子的难易程度， $-A_1$ 值愈大表示该原子愈容易获得电子，其非金属性愈强。

电子亲和能的周期性



主族元素的电子亲和能 $A/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

| | | | | | | | | |
|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--|--------------|--------------|
| H -72.7 | | | | | | | | He +42.8 |
| Li -59.6 | Be +48.2 | B -26.7 | C -121.9 | N +6.75 | O -141.0 | | F -328.0 | Ne +115.8 |
| Na -52.9 | Mg +38.6 | Al -42.5 | Si -133.6 | P -72.1 | S -200.4 | | Cl -349.0 | Ar +96.5 |
| K -48.4 | Ca +28.9 | Ga -28.9 | Ge -115.8 | As -78.2 | Se -195.0 | | Br -324.7 | Kr +96.5 |
| Rb -46.9 | Sr +28.9 | In -28.9 | Sn -115.8 | Sb -103.2 | Te -190.2 | | I -295.1 | Xe +77.2 |

同一周期

从左→右/ A_1 /↑, 每一周期的卤素最大。

氮族元素由于其价电子构型为 ns^2np^3 , p亚层半满, 根据Hund规则较稳定, 所以电子亲和能较小。

稀有气体的价电子构型为 ns^2np^6 的8电子稳定结构, 所以其电子亲和能为正值。

同一主族

/ A_1 /自上而下减小, 但第二周期/ A_1 /小于同族第三周期相应元素, 这就是第二周期的特殊性。第二周期元素斥力很大, 因而放出能量不多。

注意: 电离能 I 、电子亲和能 A 仅反映元素的气态孤立原子得失电子能力的大小, 不适用于判断水溶液中元素得失电子能力的大小。此时应用电极电势的大小来判断元素得失电子能力即氧化还原能力的大小。



4、元素的电负性(χ)

电负性：元素的原子在分子中吸引电子能力的相对大小。
电负性的大小可以衡量元素金属性和非金属性的强弱。

鲍林(Pauling)电负性 χ_p ：指定氟的电负性 $\chi_F=3.98$ ，根据下式计算其它元素的电负性

$$E(A-B) = [E(A-A) \times E(B-B)]^{1/2} + 96.5(\chi_A - \chi_B)^2$$

式中， $E(A-B)$ 、 $E(A-A)$ 、 $E(B-B)$ 分别为分子A-B、A-A和B-B的键能 (kJ/mol) 。

元素电负性的周期性



同一周期 从左到右电负性逐渐增大；F元素的电负性最大。

同一主族 从上到下电负性逐渐减小。

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| H 2.18 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li 0.98 | Be 1.57 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na 0.93 | Mg 1.31 | | | | | | | | | | | | | | | |
| K 0.82 | Ca 1.00 | Sc 1.36 | Ti 1.54 | V 1.63 | Cr 1.66 | Mn 1.55 | Fe 1.8 | Co 1.88 | Ni 1.91 | Cu 1.90 | Zn 1.65 | B 2.04 | C 2.55 | N 3.04 | O 3.44 | F 3.98 |
| Rb 0.82 | Sr 0.95 | Y 1.22 | Zr 1.33 | Nb 1.60 | Mo 2.16 | Tc 1.9 | Ru 2.28 | Rh 2.2 | Pd 2.20 | Ag 1.93 | Cd 1.69 | Al 1.61 | Si 1.90 | P 2.19 | S 2.58 | Cl 3.16 |
| Cs 0.79 | Ba 0.89 | Lu 1.2 | Hf 1.3 | Ta 1.5 | W 2.36 | Re 1.9 | Os 2.2 | Ir 2.2 | Pt 2.28 | Au 2.54 | Hg 2.00 | Ga 1.81 | Ge 2.01 | As 2.18 | Se 2.55 | Br 2.96 |
| | | | | | | | | | | | | In 1.78 | Sn 1.96 | Sb 2.05 | Te 2.10 | I 2.66 |
| | | | | | | | | | | | | Tl 2.04 | Pb 2.33 | Bi 2.02 | Po 2.0 | At 2.2 |

一般，金属的电负性小于2；非金属的电负性大于2；过渡金属元素的电负性都比较接近，没有明显的变化规律。

第三章第一次作业



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

P154~157

8、 9、 11、 15、 44、 45

THANKS
