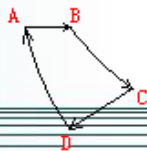


普通化学





前课回顾

- 液体：相变；相平衡；相图（点、线、面的含义）；临界状态；饱和蒸气压：Clausius-Clapeyron 方程

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- 溶液：各种浓度的计算；溶解度规律、影响因素；

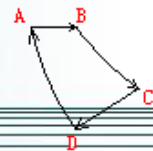
理想溶液；理想双液系；拉乌尔定律： $P_i = P_i^o \times x_i$

理想稀溶液；亨利定律： $\frac{P}{b} = K_{H,b}$

非电解质稀溶液依数性：

（蒸汽压下降、沸点升高、凝固点下降、渗透压）

$$\Delta P = P^o \times X_{质} \quad \Delta T_b = K_b \times b_{质} \quad \Delta T_f = K_f \times b_{质} \quad \Pi = c \times RT = \frac{n}{V} RT$$

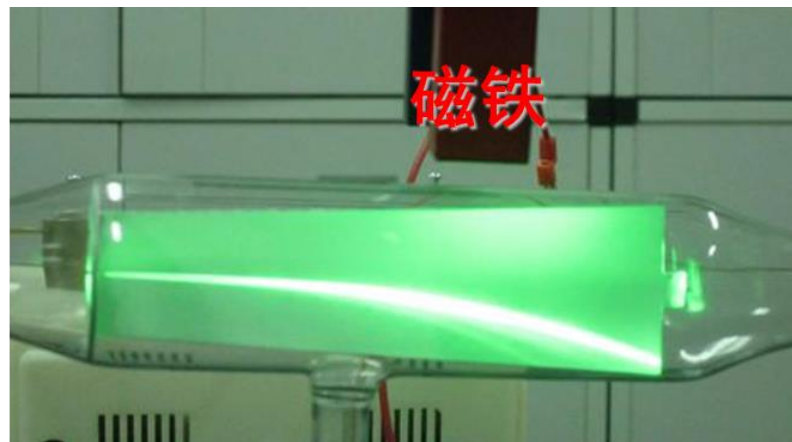
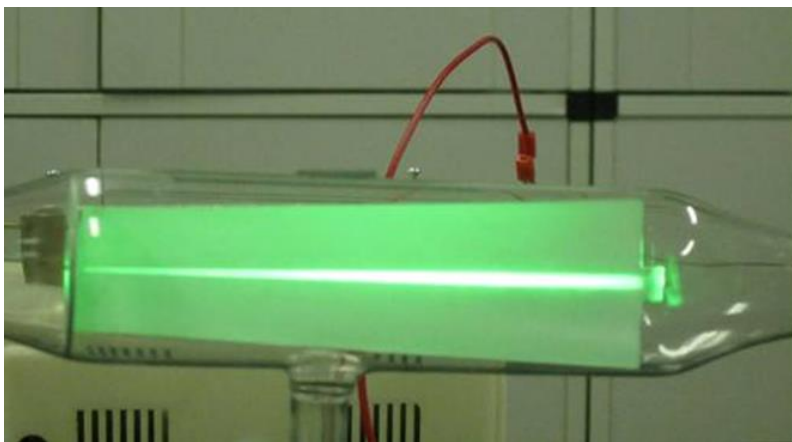


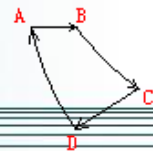
§ 2.1 原子理论发展和核型原子模型建立

➤ **古希腊德谟克利特（约公元前460~370）提出原子学说**
世界万物都是由微小的、不可再分割的微粒-原子组成。

➤ **1803年 Dalton 原子学说** 元素是由非常微小的、看不见的、不可再分割的原子组成

➤ **19世纪发现阴极射线及偏转** 阴极射线是带负电荷的电子流





➤ 1897汤姆逊测出了电子的荷质比

通过带电粒子在电场和磁场中的运动规律，测出了电子的荷质比：

$$e/m_e = 1.7588196 \times 10^{11} \text{ C}\cdot\text{kg}^{-1}$$



Joseph John Thomson
1856~1940
英国物理学家
1906诺贝尔物理学奖

“in recognition of the great merits of his theoretical and experimental investigations on the conduction of electricity by gases”

➤ 1906年米立根测定出电子的电荷

电子的电荷： $e = 1.6021773 \times 10^{-19} \text{ C}$

电子的质量： $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$

(电子比氢原子质量约轻1800倍)

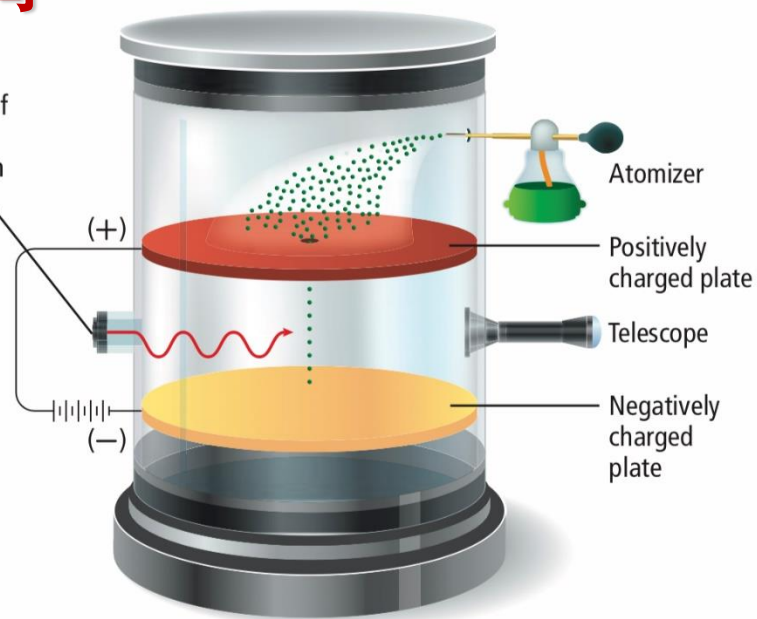
Robert Andrews Millikan
1868-1953
美国物理化学家
1923 诺贝尔物理学奖

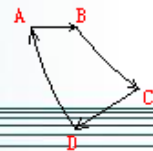


“for his work on the elementary charge of electricity and on the photoelectric effect”

Source of ionizing radiation

悬浮油滴法





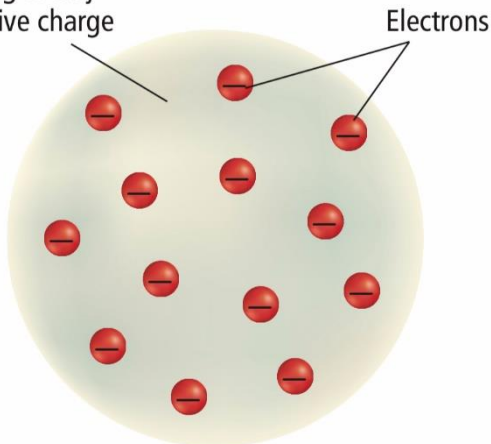
物质是电中性的，如果电子是物质的组成部分之一，且带负电荷，那么为什么物质是电中性呢？

电子的质量非常小，那么对于某一原子，除电子以外的质量是哪里来的？

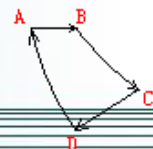
汤姆逊的plum pudding原子模型

(1904年)

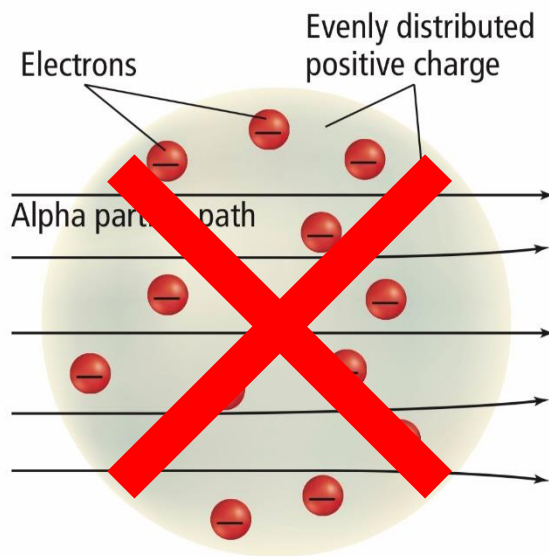
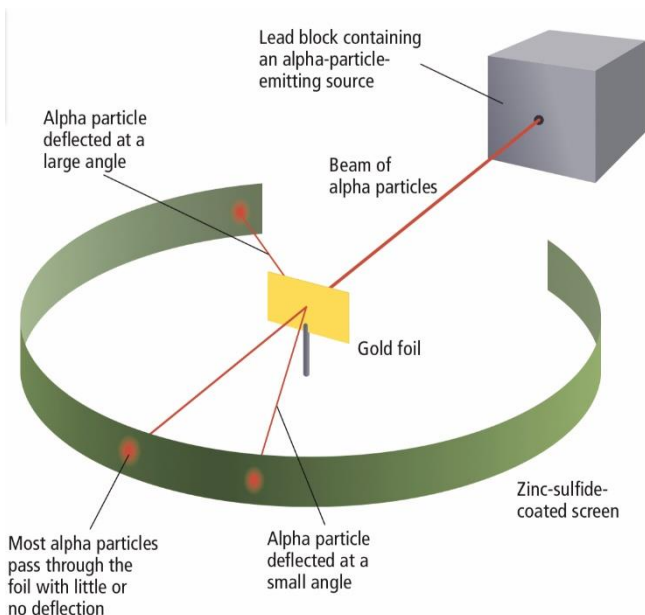
Matter containing evenly distributed positive charge



原子犹如一个体积颇大的带正电球体，一定数量的电子均匀地分布在这个球体中，与球内的正电荷中和，因而整个原子呈电中性。
-----像松软的蛋糕



卢瑟福 (E. Rutherford) 的 α 粒子散射实验



Ernest Rutherford

1871-1937

英国化学家

1908年诺贝尔化学奖

α 粒子: He^{2+} 质量数 4

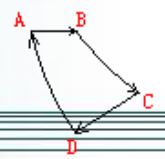
$$V = 1.60 \times 10^7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

卢瑟福预期的实验结果

(大部分 α 粒子直线通过, 仅仅有极少的 α 粒子会有微小的角度偏转)

真实的实验结果:

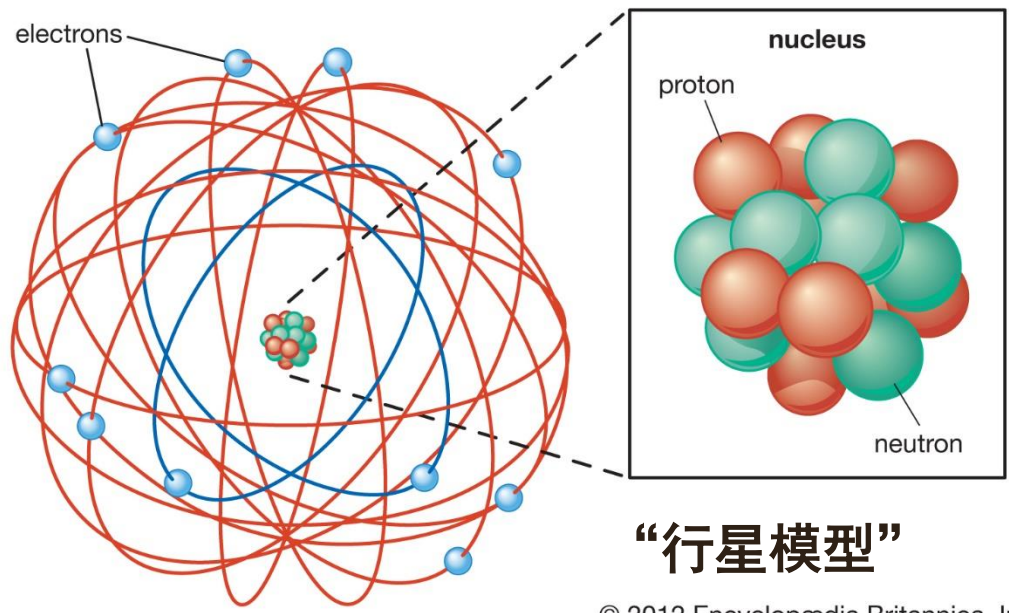
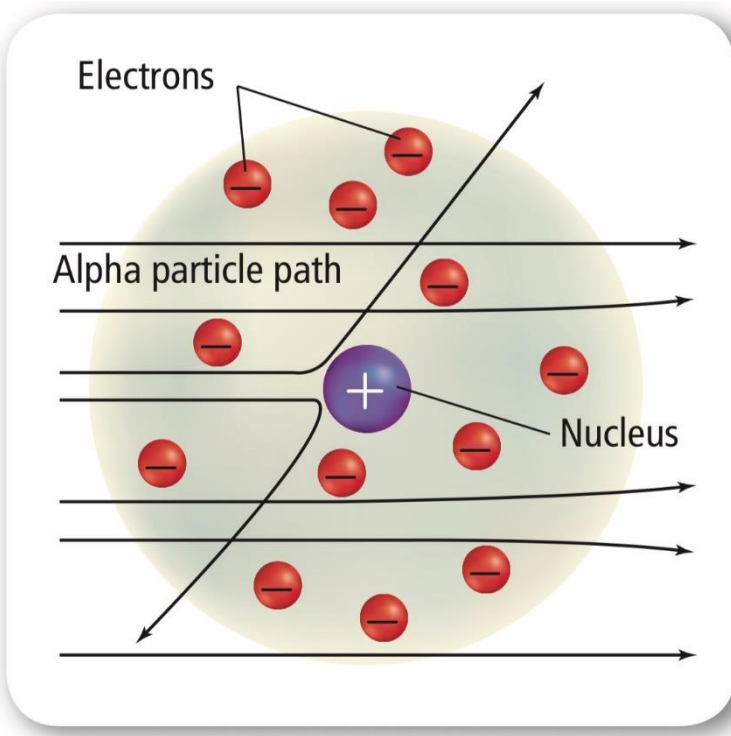
大部分 α 粒子直线通过, 万分之一通过后发生大角度偏转, 极个别被反弹回来



推测：（1）原子中存在带正电的基本粒子，而且质量比较大，但体积很小（个别折回）；（2）大部分空间是空的（大部分直线通过）

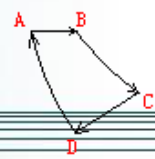
卢瑟福的核型原子模型（1911）

原子中心有一个很小的正电荷核心，称为**原子核**，原子的全部质量几乎都集中在原子核上，而数量和核电荷数相等的电子围绕着原子核运行。



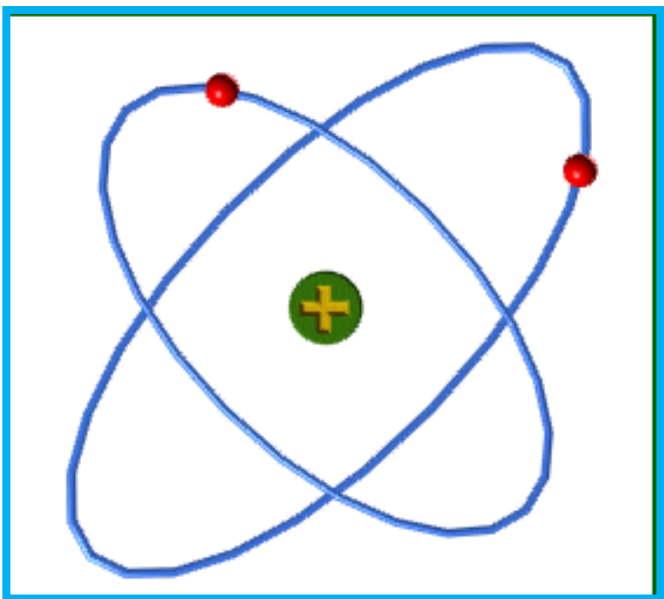
“行星模型”

一般原子核只有原子直径的万分之一

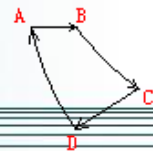


Rutherford模型的问题

- 根据经典电磁理论，在原子核外作加速运动的电子会不断辐射出能量，最终将完全丧失能量坠入原子核中去。于是，原子将崩溃且不复存在。但是原子是稳定的……
- 轨道的连续性决定了辐射光的频率的连续性，即可推断出元素气体发出的谱线是连续的，但是氢原子光谱是分立的……



“行星模型”认为电子在原子核内绕核旋转如同行星绕太阳运动一样。



§ 2.2 氢原子光谱与玻尔理论



(a)

氢气



(b)

氮气



(c)

含锂化合物



(d)

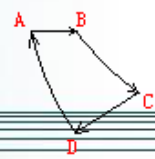
含钠化合物



(e)

含钾化合物

某些元素在加热或灼烧时，会释放出不同颜色的光。



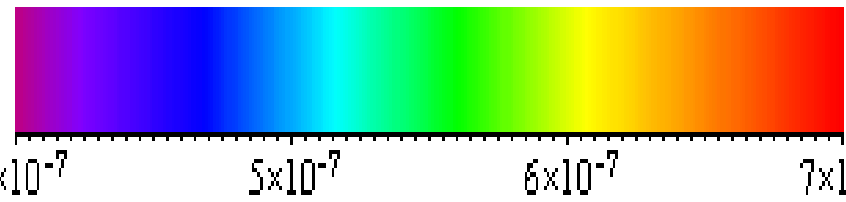
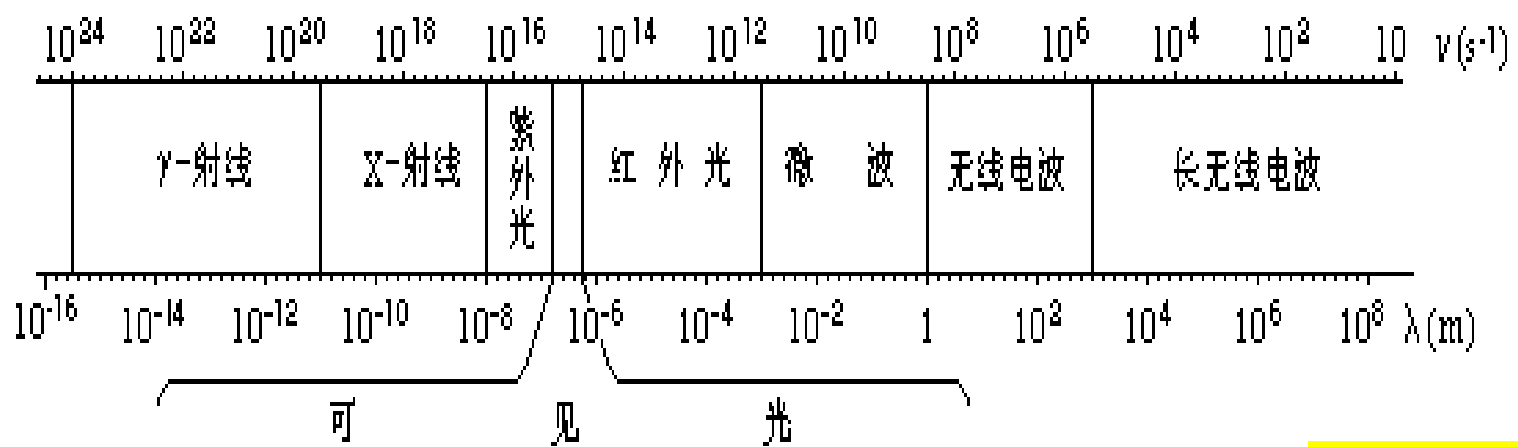
电磁波谱

紫外区:

10nm – 400nm

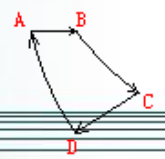
红外区:

700nm–1000μm



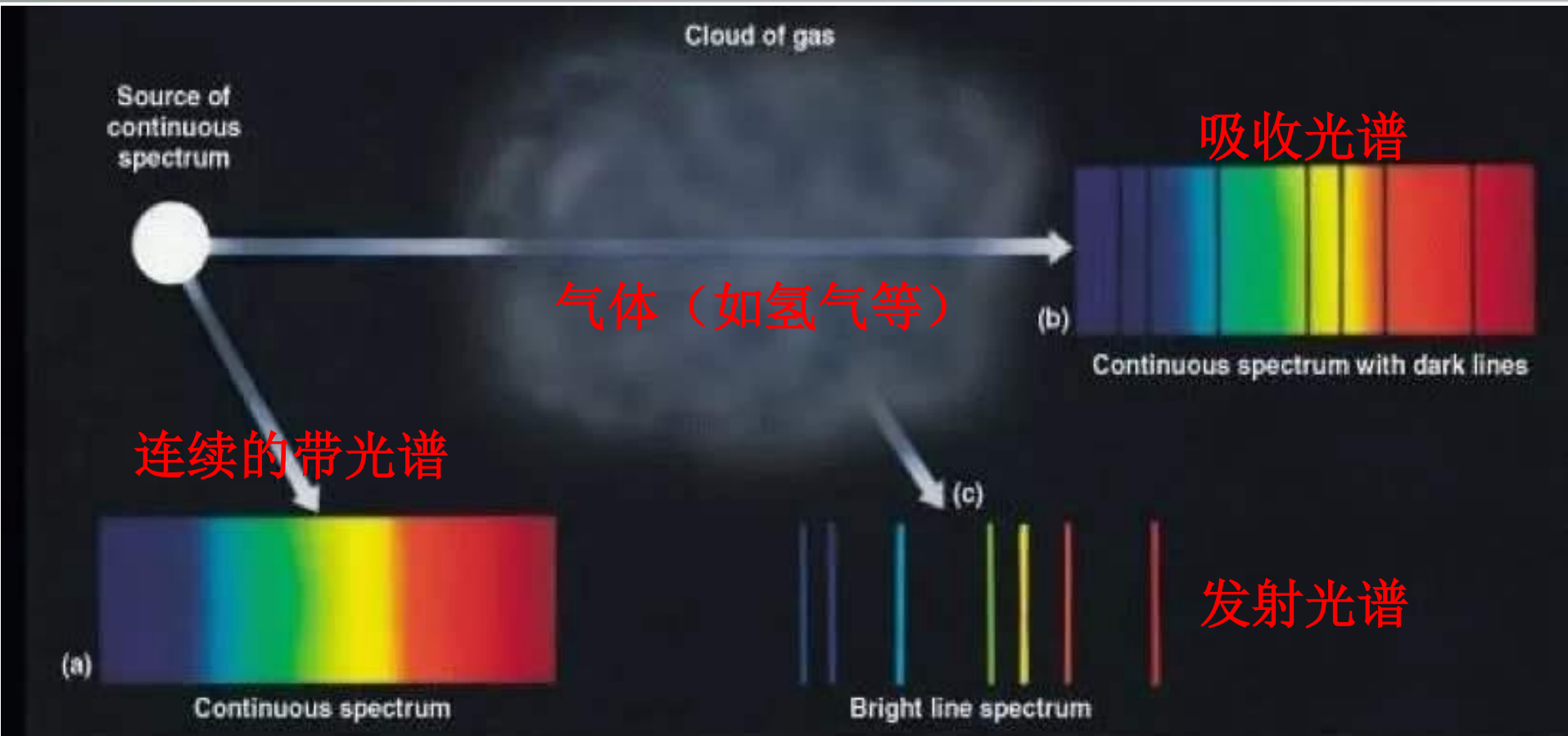
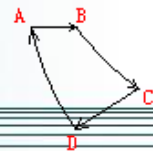
$$\nu = c / \lambda$$

(通常) 可见光区: 400nm–700nm



牛顿的棱镜实验

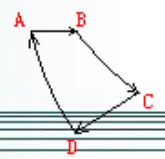
可见光用三棱镜分光后得到连续变化的颜色条带（连续的带光谱）



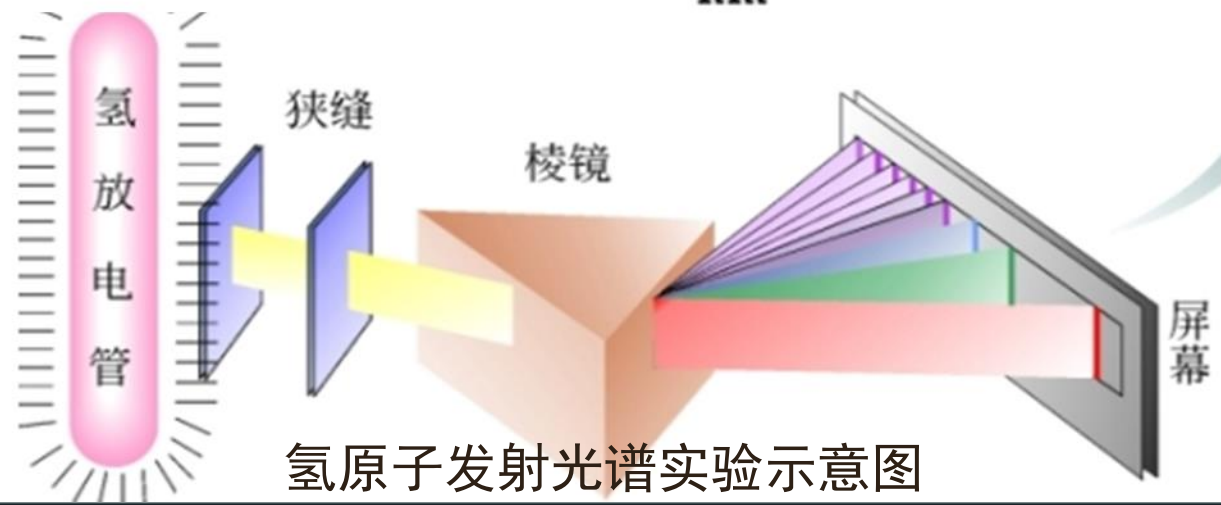
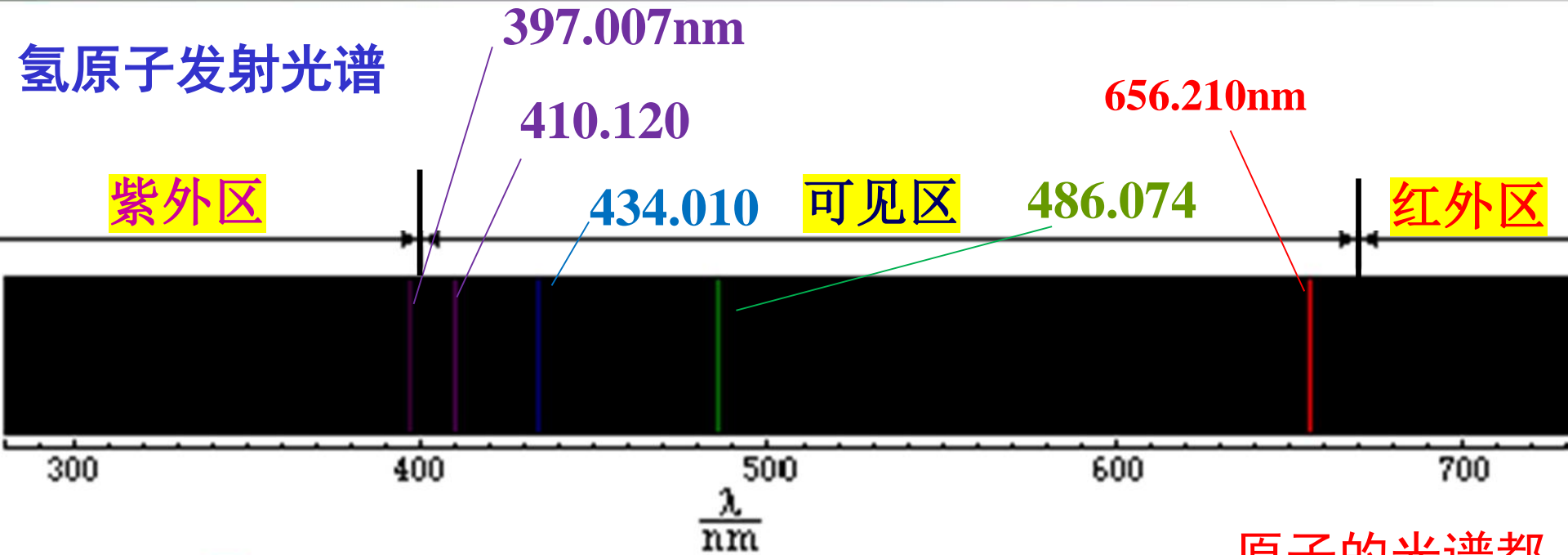
发射光谱（气体高压放电发光）：线光谱，亮线

吸收光谱（连续光谱通过气体）：气体会吸收该元素的特征谱线，表现为暗线

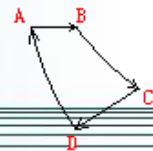
原子吸收光谱中的每一条暗线都跟该原子发射光谱中的一条亮线相对应



氢原子发射光谱



原子的光谱都是线状光谱！
每一种元素原子都有自己的特征光谱！



1885年 巴尔默(J. J. Balmer)

上述五条谱线的波长可以用一个简单公式表示:

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad B = 364.56 \text{ nm}$$

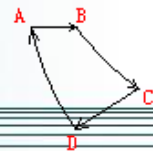
$$n = 3 \quad \lambda = 656.210 \text{ nm}$$

$$n = 4 \quad \lambda = 486.074 \text{ nm}$$

$$n = 5 \quad \lambda = 434.010 \text{ nm}$$

$$n = 6 \quad \lambda = 410.120 \text{ nm}$$

$$n = 7 \quad \lambda = 397.007 \text{ nm}$$



1890年，里德堡(J. R. Rydberg)提出了描述氢光谱的通用公式为：

$$\bar{\nu}_{(\text{波数})} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

n: 正整数, $n_2 > n_1$, $R = 1.09737 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ (里德堡常数)

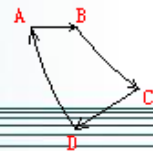
$n_1 = 1, n_2 = 2, 3, 4, \dots$ 赖曼(Lyman)系 远紫外区

$n_1 = 2, n_2 = 3, 4, 5, \dots$ 巴尔默(Balmer)系 可见区

$n_1 = 3, n_2 = 4, 5, 6, \dots$ 派兴(Paschen)系 近红外区

$n_1 = 4, n_2 = 5, 6, 7, \dots$ 勃拉克(Brackett)系 红外区

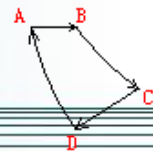
$n_1 = 5, n_2 = 6, 7, 8, \dots$ 芬德(Pfund)系 红外区



氢原子光谱是线光谱，而不是连续的带光谱，该实验结果**不符合经典电磁学理论**。

按照经典电磁学理论，电子绕核作圆周运动，原子不断发射连续的电磁波（即原子光谱），故原子光谱应该是连续的；而且运动着的电子逐渐失去能量，轨道会越来越小，最终将与原子核相撞并导致原子毁灭。由于原子毁灭的事实从未发生，经典物理学概念面临前所未有的尴尬局面。

需要描述微观物体运动规律的新概念、新理论！



玻尔理论

1、Planck 旧量子论 (大概意思):

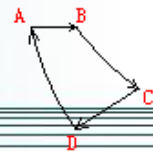
物质吸收或者释放能量不是连续的，而是量子化的，也就是说，能量只能按某一个最小单位一份一份地吸收或者释放的。这一最小的能量单位称为“量子”。

2、Einstein的光子学说:

光的能量单位称为“光量子”或“光子”。

$$\text{光子的能量大小 } E_{\text{光}} = h\nu \quad \nu = C / \lambda$$

$$\text{总能量 } E_{\text{总}} = nh\nu$$



玻尔理论中的两个重要假设

1. 量子化条件：核外电子只能在有确定半径和能量的特定轨道上运动，

每一个稳定轨道的角动量P是量子化的，它等于 $h/(2\pi)$ 的整数倍

$$P = nh / (2\pi)$$

$$P = mvr$$

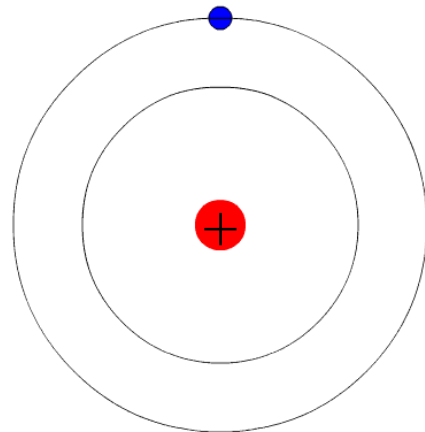
r = 定态轨道半径 n = 不连续的正整数

定态轨道的半径： $r = nh / (2\pi m v)$

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

m = 电子的质量 v = 电子的运动速度

2. 频率条件：电子在这些轨道上运动时并不辐射出能量，电子在不同轨道之间跃迁时，原子会吸收或辐射能量（光子），并且光子的能量为跃迁轨道的能量之差。

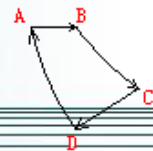


$$\Delta E = E_2 - E_1 = E_{\text{光子}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

n越小，轨道半径越小，能量越低

n=1，能量最低---基态

n≥2，激发态



根据牛顿力学，向心力和离心力达平衡，可求得定态轨道半径：

因为： $m_e v r = nh/(2\pi)$ 所以： $v = nh/(2\pi m_e r)$

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e r^3}$$

$$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{Z \pi m_e e^2} = \frac{a_0 n^2}{Z} \quad (a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2})$$

氢原子或类氢原子（单电子离子： He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} 等）

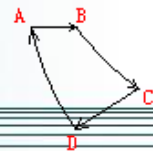
定态轨道半径

$$r = \frac{a_0 n^2}{Z}$$

a_0 : 玻尔半径, 52.9 pm (即0.529 Å)

Z : 核电荷数

n : 正整数



电子在各定态轨道的**总能量E**为： $E = E_k + E_p$

$$E_k = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad E_p = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad e: 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$E = E_k + E_p = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Z^2}{2n^2} \times \frac{m_e e^4}{4h^2 \epsilon_0^2} \quad (E_h = \frac{m_e e^4}{4h^2 \epsilon_0^2})$$

定态轨道的总能量

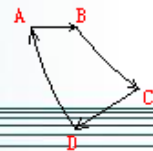
$$E = -\frac{Z^2 E_h}{2n^2}$$

$$E_h = 27.2 \text{ eV} = 1 \text{ a.u.}$$

哈特里能或能量的原子单位(缩写为a.u.)

Z: 核电荷数

n: 正整数



氢原子各定态轨道的半径

$$r = a_0 n^2$$

n = 1 **r = 52.9 × 1² = 52.9 pm**

n = 2 **r = 52.9 × 2² = 211.6 pm**

n = 3 **r = 52.9 × 3² = 476.1 pm**

n = 4 **r = 52.9 × 4² = 846.4 pm**

.....

n = ∞

氢原子各定态轨道的能量

$$E = -\frac{E_h}{2n^2}$$

E = -0.5 a.u.

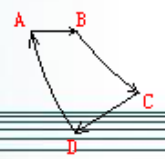
E = -0.125 a.u.

E = -0.056 a.u.

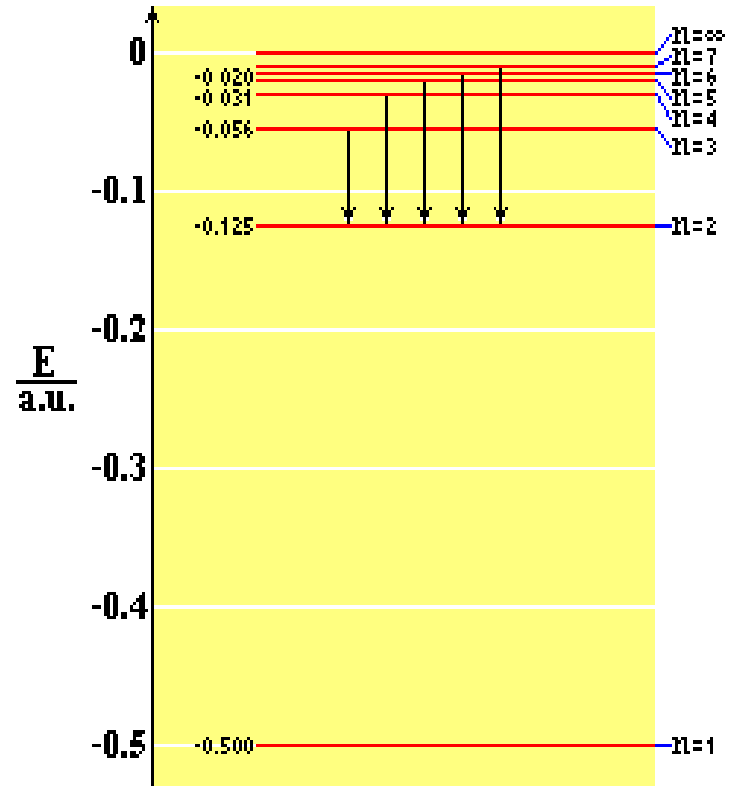
E = -0.031 a.u.

.....

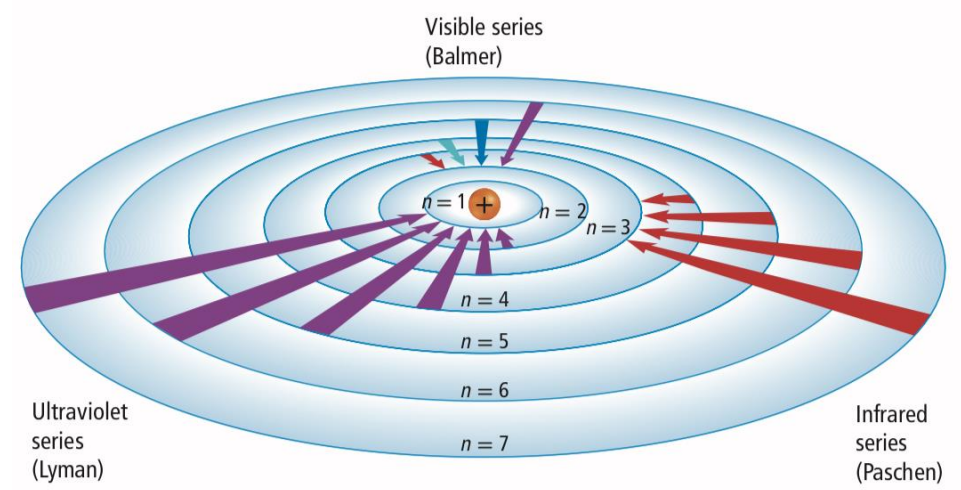
E = 0



氢原子的能级和轨道图

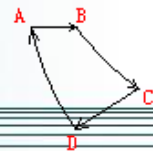


能级图 P. 51



轨道图

能级并非等间隔，能级的不连续性，使每一个跃迁过程产生一条分立的谱线（线光谱）



Bohr理论对氢光谱的解释:

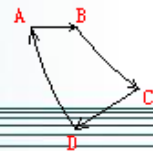
因为轨道的半径不连续，所以轨道的能量也不连续。因为 $\Delta E = hc/\lambda$ ，所以只能发射某些波长的光

$$E = -\frac{E_h}{2n^2}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{E_h}{2n_2^2} + \frac{E_h}{2n_1^2} = \frac{E_h}{2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 > n_1$$

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{E_h}{2hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

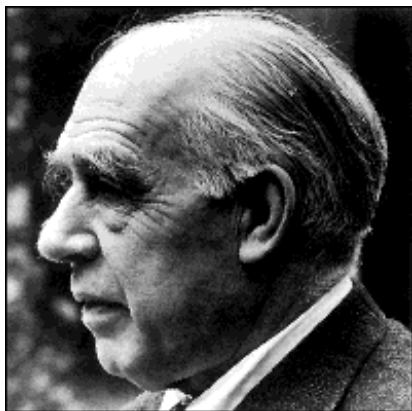
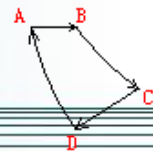
$$R = \frac{E_h}{2hc} = 1.09678 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \quad \text{与实验值 } 1.09737 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \text{ 很接近}$$



例：在铜的x射线谱中，当一个电子从2p轨道变到1s轨道时，发射出波长为1.54 Å的射线。在铜中这些轨道间能量差为多少？

解：

$$\begin{aligned}\Delta E &= h \nu = hc/\lambda \\ &= 6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 / (1.54 \times 10^{-10}) \\ &= 1.29 \times 10^{-15} \text{ (J)}\end{aligned}$$



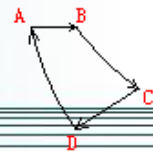
Niels Henrik David Bohr
(1885–1962)

Copenhagen Univ., Denmark

The Nobel Prize in Physics 1922: “for his services in the investigation of the structure of atoms and of the radiation emanating from them.”

The opposite of a correct statement is a false statement. But the opposite of a profound truth may well be another profound truth.

—— Niels Bohr

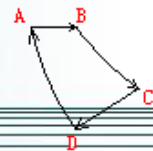


Bohr理论的成功之处以及局限性

- ✓ 成功地导出了Rydberg公式，解释了氢原子及 He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{2+} 等类氢原子的线状光谱
- ✓ 说明了原子的稳定性
- ✓ 对其它发光现象（如X光的形成）也能解释

- × 仍然沿用Rutherford的行星轨道模型，人为加上量子化条件
- × 不能解释氢原子光谱的精细结构
- × 不能解释氢原子光谱在磁场中的分裂
- × 不能解释多电子原子的光谱

玻尔理论人为假设电子运动轨道能量量子化，
科学依据到底是什么？



§ 2.3 微观粒子的特性和运动规律

§ 2.3.1 微观粒子具有波粒二象性

在光的波粒二象性的启发下，法国年轻物理学家德布罗依(Louis de Broglie)提出一种假想：“过去，对光过分强调波动性而忽视它的粒子性；现在对电子是否存在另一种倾向，即过分强调它的粒子性而忽视它的波动性。”



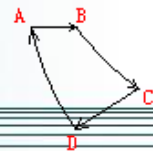
Louis de Broglie
(1892–1987)

Sorbonne Univ., France

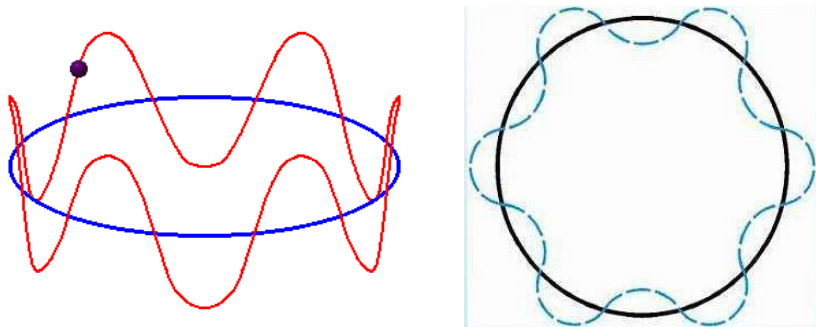
The Nobel Prize in Physics 1929

“for his discovery of the wave nature of electrons”

1923年，他在博士学位论文中大胆提出了电子等实物微粒也具有波粒二象性。他认为，正像波能伴随光子一样，波也能以某种方式伴随具有一定能量和一定动量的电子等微观粒子。



如果电子沿着半径为 r 的圆周轨道，作波长为 λ 的波动



当圆周轨道的周长是波长的整数倍时（ $2\pi r = n\lambda$ ），电子在波动时各圈的波峰或波谷都互相重叠，彼此加强，才可能形成稳定的定态。

de Broglie预言了电子的波长：

$$\lambda = h/(mv)$$

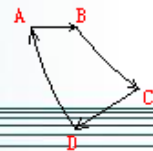
h 为Planck常数 m 为粒子的质量
 v 为粒子的运动速度

✓ 将电子的波长代入
 $2\pi r = n\lambda$ ，恰好是玻尔量子化条件

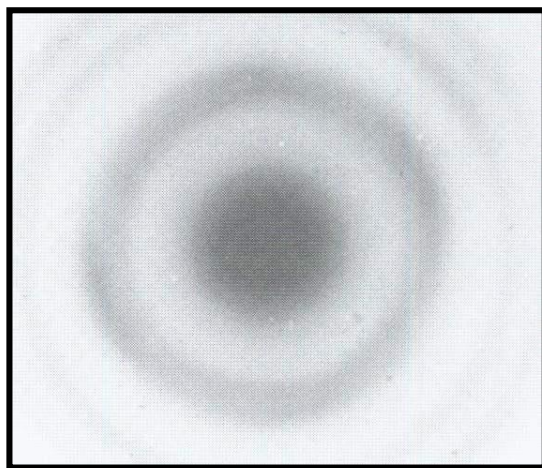
$$nh / (2\pi) = mvr$$

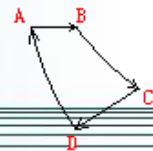
微观粒子包括：

α 粒子、电子、质子、中子、原子（分子）等实物微粒。



1927年美国的戴维森(C. J. Davisson)和杰默(L. H. Germer)以及英国的汤姆森(G. P. Thomson)的电子衍射实验完全证实了电子具有波动性。一束电子流经加速并通过金属单晶体(相当于光栅),可以清楚地观察到电子的衍射图样,由此计算得到的电子射线波长与de Broglie预期的波长完全一致。之后用其它实物粒子流做类似实验,都可以观察到衍射现象,完全证实了实物微粒具有波动性的结论。

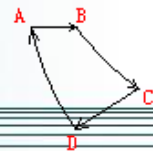




任何运动的物体都有波动性！

| 物体粒子 | 质量 m/kg | 速度 $v/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$ | 波长 λ/pm |
|-------------|-----------------------|-------------------------------------|------------------------|
| 1 V电子 | 9.1×10^{-31} | 5.9×10^5 | 1200 |
| 100 V电子 | 9.1×10^{-31} | 5.9×10^6 | 120 |
| 1000 V电子 | 9.1×10^{-31} | 1.9×10^7 | 37 |
| 10000 V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} |

宏观物体的波长极短以致无法测量，所以难以察觉，主要表现为粒子性，服从经典力学的运动规律。只有象电子、原子等质量极小的微粒才具有与X射线数量级相近的波长。



§ 2.3.2 海森堡不确定性原理

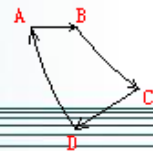
1927年，海森堡从测量的角度出发，提出了著名的测不准关系，即位置的不确定性 Δx 和动量的不确定性 ΔP 之间有：

$$\Delta x \cdot \Delta P \geq h$$

严格的数学分析所给的结果应当是：

$$\Delta x \cdot \Delta P = \frac{h}{4\pi}$$

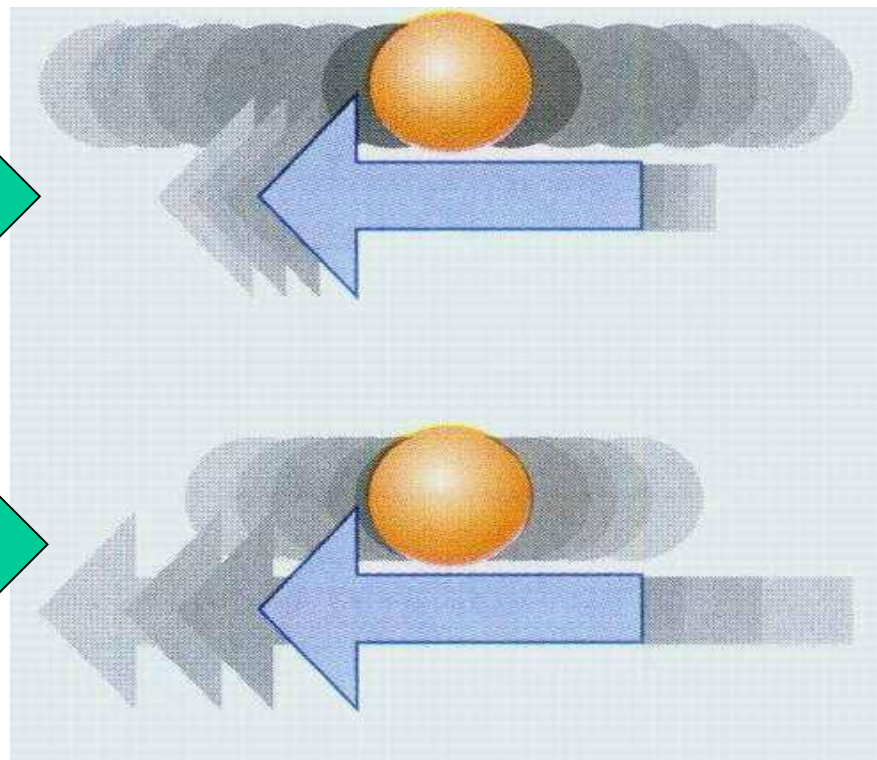
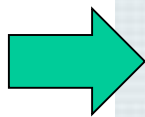
h: Planck常数 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$



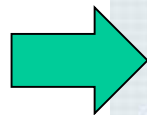
测不准（不确定性）原理的示意图

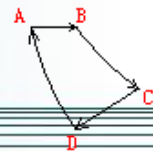
具有波动性的微观粒子和宏观质点具有完全不同的运动特点。

如果我们精确地知道微粒在怎样运动，就不能精确地知道它此刻在哪里。



如果我们能设计一个实验准确测定微粒的位置，那就不能准确测定其动量。





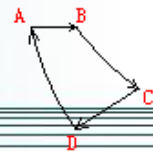
P55/例18-2

例：考察在一个直径约为 1.0×10^{-10} m的原子内电子的运动。若原子内电子的空间位置的不确定性为： $\Delta x = 1.0 \times 10^{-10}$ m，计算其速度的不确定性。

解：按不确定性原理，电子运动速度的不确定性为：

$$\Delta v = \frac{\Delta p}{m_e} = \frac{h}{m_e 4\pi\Delta x} = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{9.1 \times 10^{-31} \times 4 \times 3.14 \times 1.0 \times 10^{-10}} = 5.8 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

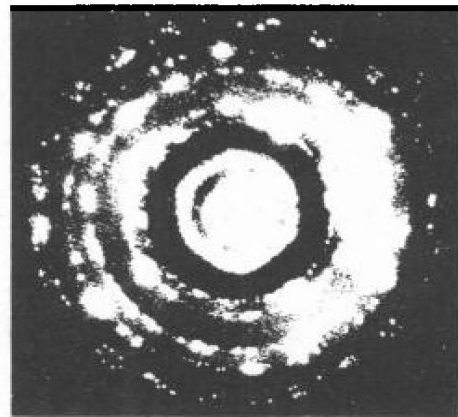
这个实例说明，如果已知某一瞬间原子内部电子的空间位置，要问过一段时间电子在哪里？回答只能是：“不知道。”，因为电子运动的速度不确定性实在太大了。



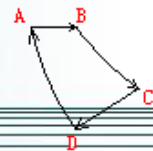
不确定性原理的重要暗示——电子运动时不可能存在 *Rutherford* 和 *Bohr* 模型中行星绕太阳那样的圆周轨道

- 具有波粒二象性的电子，已不再遵守经典力学规律

电子在空间只有一个几率分布。如一束电子流经过晶体衍射，各电子不会落在照相底片上的同一点上，电子落在底片中间部分机会多，该区域的衍射图样就较亮，较暗的区域表明电子到达机会少。因此，电子的运动没有确定的轨道，只有一定的空间几率分布。



电子通过石墨的衍射图

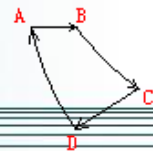


§ 2.4 氢原子的量子力学模型

氢原子核内只有一个质子，核外只有一个电子，它是最简单的原子。在氢原子内，这个电子在核外是怎样运动的？

上世纪20年代，以海森堡(W. Heisenberg)和薛定谔(E. Schrödinger)为代表的科学家们建立了波动力学模型，通过数学方法来处理原子中电子的波动性。该模型是迄今最成功的原子结构模型，不但能够预言氢的发射光谱(包括玻尔理论无法解释的谱线)，而且也适用于多电子原子，从而更合理地说明核外电子的排布方式。

用波动方程描述微观粒子运动的科学称为量子力学



波动方程: $\psi = A \cos 2\pi\left(vt - \frac{x}{\lambda}\right)$

ψ : 波函数

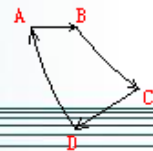
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 A \cos 2\pi\left(vt - \frac{x}{\lambda}\right) = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \psi$$

用电子的德布罗意波长 $\lambda = \frac{h}{m_e v}$ 代入上式:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \psi = -\frac{4\pi^2 m_e^2 v^2}{h^2} \psi \quad \because \frac{1}{2} m_e v^2 = E - V$$

$$\therefore -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$$

(电子一维运动的波动方程)



在以 x, y, z 为变量的正交坐标系中运动的电子，薛定谔方程为：

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

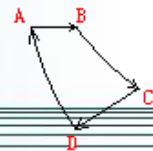
m_e : 电子质量; E : 电子总能量; V : 电子势能;

h : Planck常数; ψ : 核外电子运动的波函数

1926年奥地利物理学家Schrödinger提出的描述原子核外电子运动状态的波动方程。

方程中既包含体现粒子性的质量 m_e ，也包含体现波动性的物理量波函数 ψ

氢原子或单电子离子:
$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

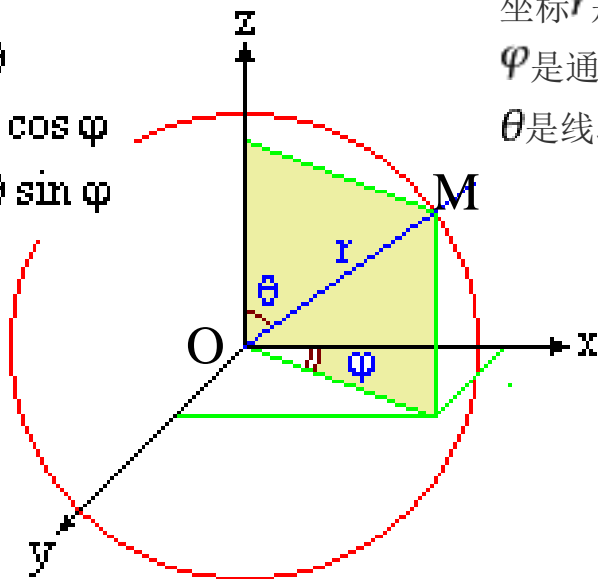


通过正交与球极坐标之间的转换：

$$z = r \cos \theta$$

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$



坐标 r 是点 M 到原点的距离

φ 是通过 z 轴和点 M 的半平面与坐标面 zOx 所构成的角

θ 是线段 OM 与 z 轴正方向的夹角

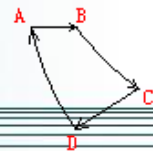
$$0 \leq r < +\infty$$

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

$$0 \leq \theta \leq \pi$$

在以 r, θ, φ 为变量的球极坐标中运动的电子，薛定谔方程为：

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi$$



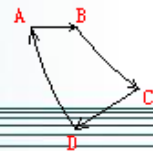
由波动方程可以解出一系列波函数 $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ ，代表电子在原子中的各种运动状态。波函数是三维 (r, θ, φ) 空间坐标函数，也就是说薛定谔方程的解不是一个简单的数，而是一系列三维空间坐标函数。

对于氢原子和类氢原子，波函数可以分解成两部分：

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \times Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$R_{n,l}(r)$ 称为径函数，由 n, l 决定，它随距离 r 变化

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 称为角函数，由 l, m 决定，它随角度 θ 和 φ 而变化



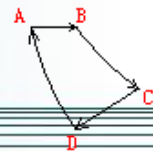
通过必要的数学运算，可以得到三个通解：

$$E = -\frac{Z^2 m_e e^4}{8n^2 h^2 \varepsilon_0^2} = -\frac{Z^2}{2n^2} E_h$$

$$R(r) = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)!]^3}} \rho^l e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

$$Y(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{jm\varphi}$$

★ 数学上可以解得许多个 $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ ，但其物理意义并非都合理。为了得到合理的解，三个量子数只能按一定规则取值



式中的 n, l, m 是描述原子核外电子运动的三个量子数。

n 为主量子数, n 的取值 = 1, 2, 3, …, ∞

l 为角量子数, l 的取值 = 0, 1, 2, 3, …, $n-1$

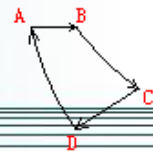
m 为磁量子数, m 的取值 = 0, $\pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

由于历史原因, 量子力学沿用了玻尔理论中“轨道”的名称, 把原子中电子的运动状态称为“**原子轨道**”。

原子轨道由 n, l, m 三个量子数决定。

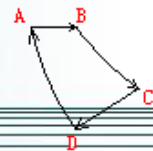
★ 一般又把角量子数 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ 的电子的运动状态分别称为 $s, p, d, f, g \dots$ 原子轨道, 直接以 $\psi_{1s}, \psi_{2s}, \psi_{2p}, \dots$ 表示。

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|-------|
| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| s | p | d | f | g | |



量子数和原子轨道

| n | 能层 | l | m | 原子轨道名称 | 原子轨道总数 |
|-----|----|-----|--------------------------|---|--------|
| 1 | K | 0 | 0 | 1s | 1 |
| 2 | L | 0 | 0 | 2s | 1 |
| | | 1 | 0, ± 1 | $2p_z, 2p_x, 2p_y$ | 3 |
| 3 | M | 0 | 0 | 3s | 1 |
| | | 1 | 0, ± 1 | $3p_z, 3p_x, 3p_y$ | 3 |
| | | 2 | 0, $\pm 1, \pm 2$ | $3d_{z^2}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2}$ | 5 |
| 4 | N | 0 | 0 | 4s | 1 |
| | | 1 | 0, ± 1 | $4p_z, 4p_x, 4p_y$ | 3 |
| | | 2 | 0, $\pm 1, \pm 2$ | $4d_{z^2}, 4d_{xz}, 4d_{yz}, 4d_{xy}, 4d_{x^2-y^2}$ | 5 |
| | | 3 | 0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$ | 4f | 7 |



ψ – 电子的一种运动状态（物理意义不明确）

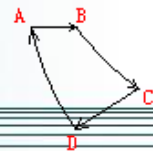
ψ^2 – 核外空间某处电子出现的“几率密度”（单位体积里出现的几率）

在一个体积为 $d\tau = dx dy dz$ 的微小空间内发现波粒子的几率为：

$$w = \psi^2 d\tau$$

因为在全部空间内发现一个粒子的总几率是1，所以描述几率密度的波函数必须满足条件：

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^2 d\tau = 1$$



★ 将量子数 n, l, m 代入通解后, 可得到各原子轨道的特解。

氢原子径函数

1s 轨道:

$$n = 1, l = 0$$

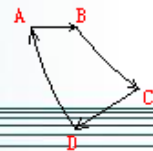
$$R_{10}(r) = 2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

a_0 : 玻尔半径
52.9 pm

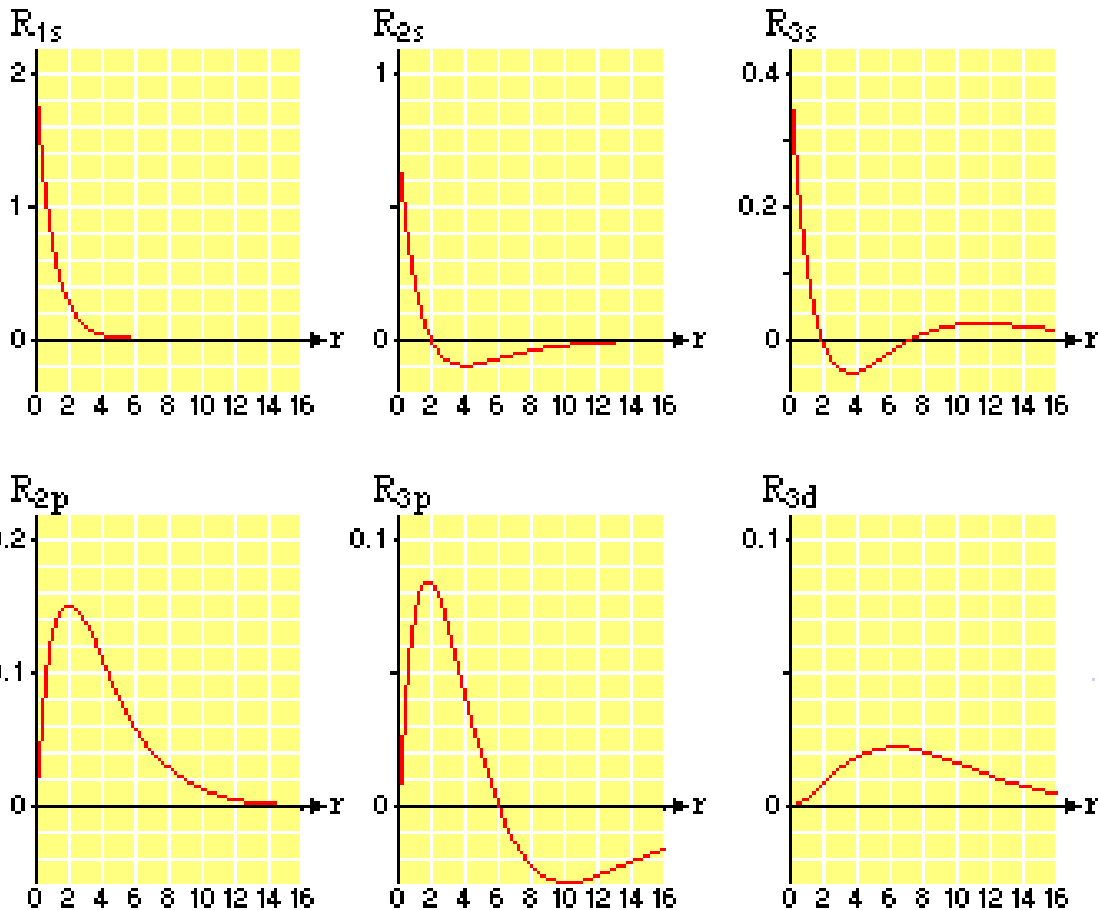
2p 轨道:

$$n = 2, l = 1$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$$



氢原子轨道的径函数R(r)



(半径r以 a_0 为单位)

ns轨道: $r = 0$ 时R值最大。

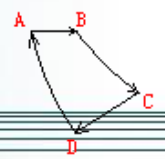
np、nd轨道: $r = 0$ 时R值为0。

2s轨道: $r = 2a_0$ 时R值为0;

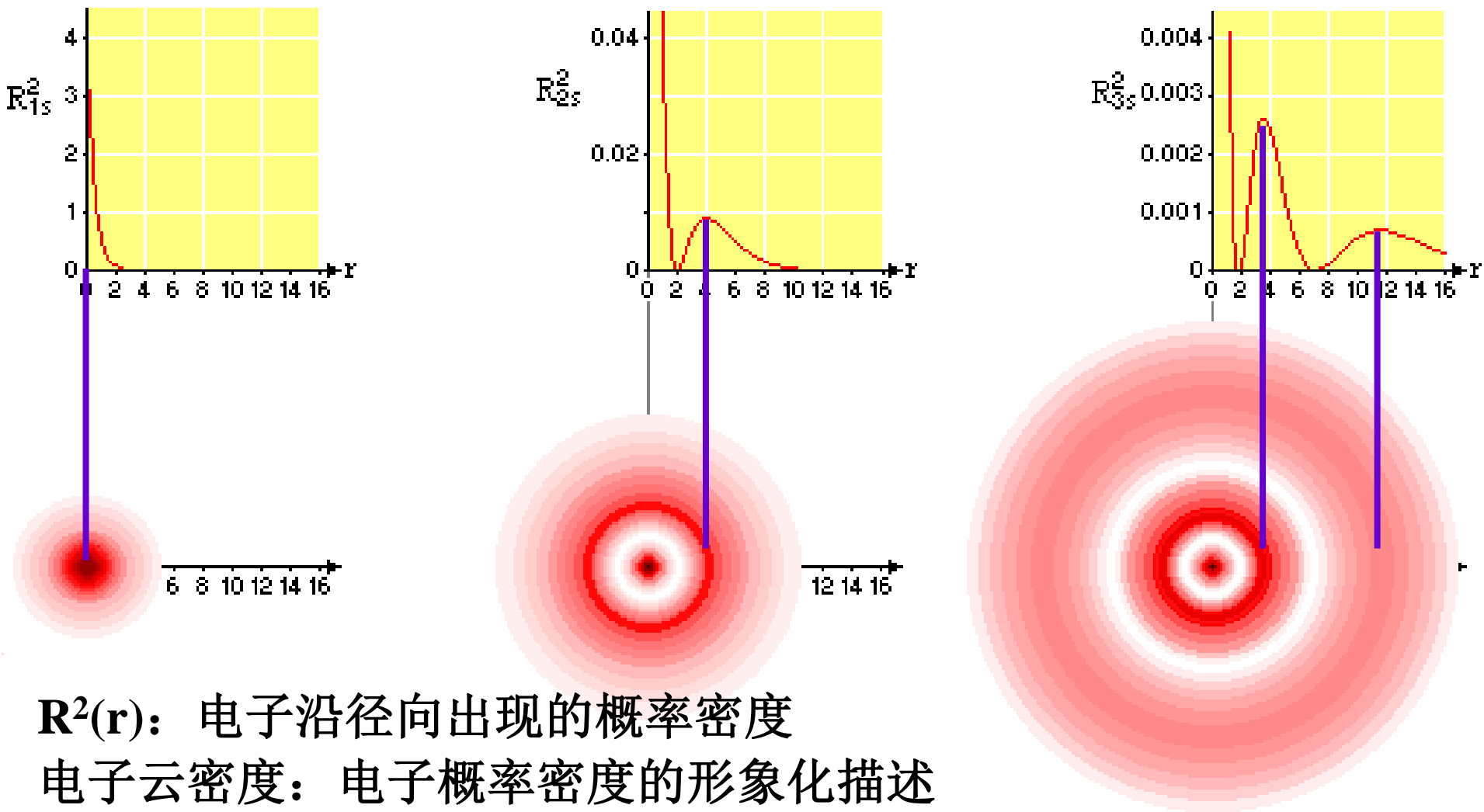
3s轨道: $r = 1.9a_0$ 和 $7.1a_0$ 时R值为0。

| 轨道 | n | l | 径节面 |
|----|-----|-----|-----|
| 1s | 1 | 0 | 0 |
| 2s | 2 | 0 | 1 |
| 3s | 3 | 0 | 2 |
| 2p | 2 | 1 | 0 |
| 3p | 3 | 1 | 1 |
| 3d | 3 | 2 | 0 |

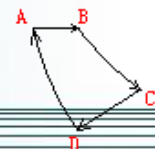
径节面数: $n - l - 1$



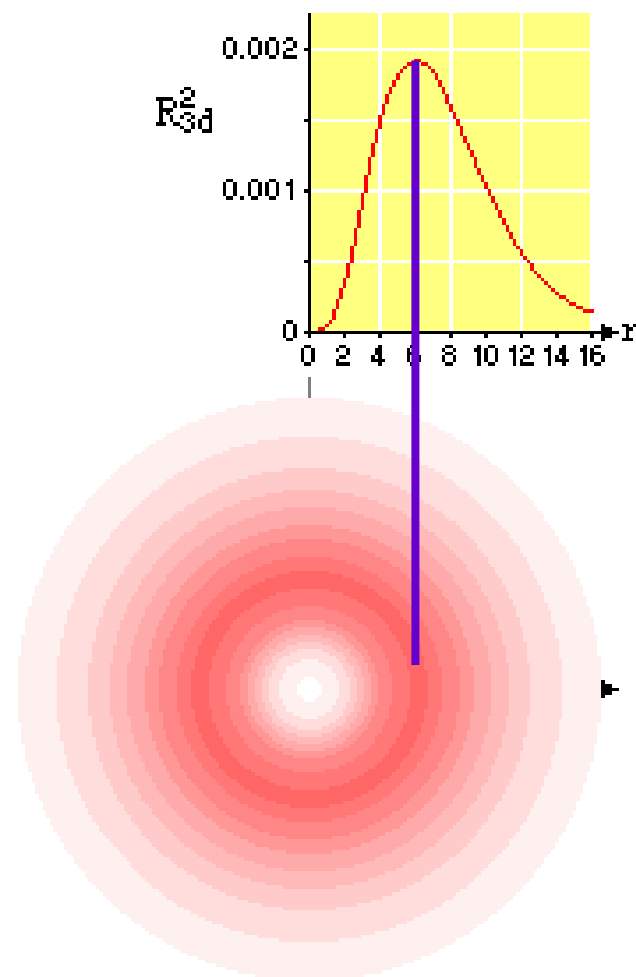
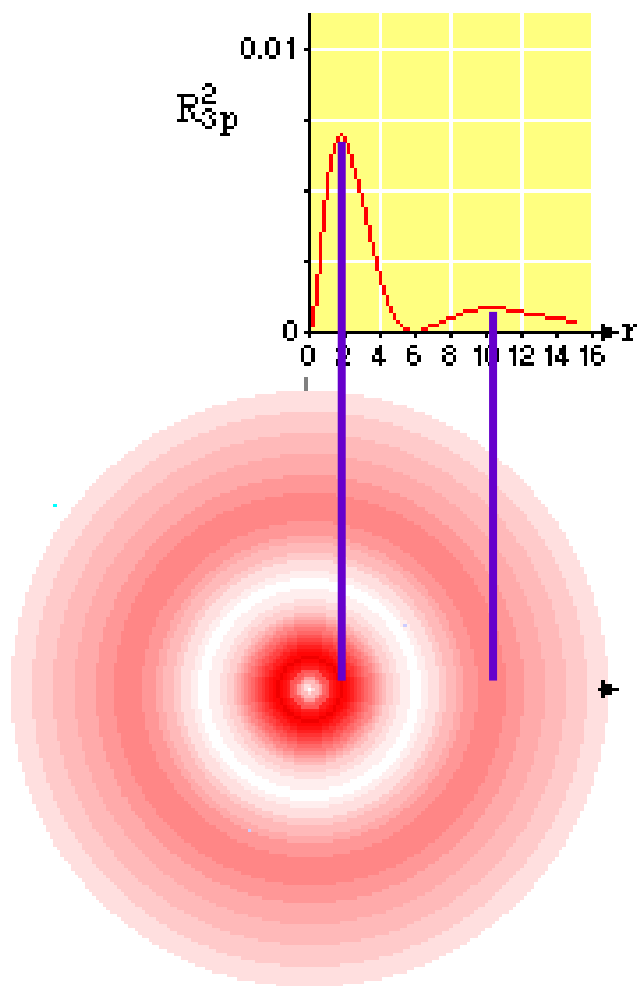
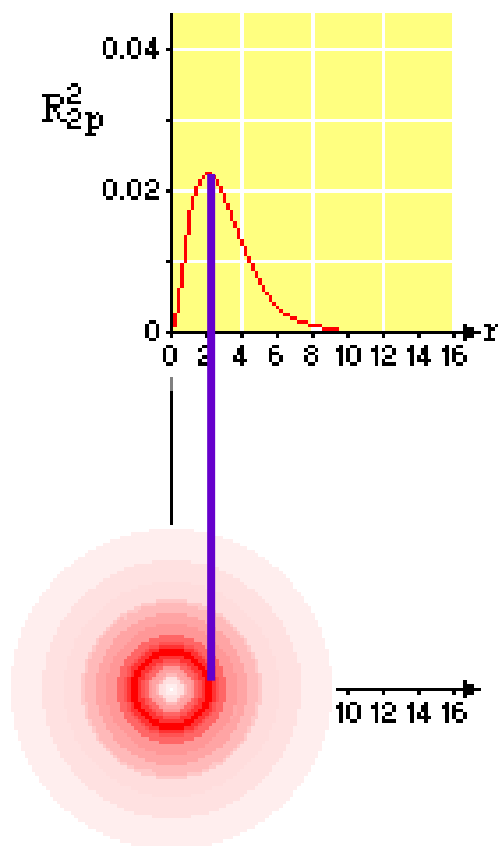
氢原子轨道的径向概率密度函数 $R^2(r)$ 图和径向电子云密度图

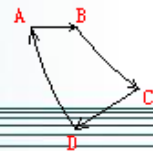


$R^2(r)$: 电子沿径向出现的概率密度
 电子云密度: 电子概率密度的形象化描述



氢原子轨道的径向概率密度函数 $R^2(r)$ 图和径向电子云密度图 (续)





半径为r的球的表面积： $4\pi r^2$

厚度为dr的球壳的体积为：

$$4\pi r^2 dr$$

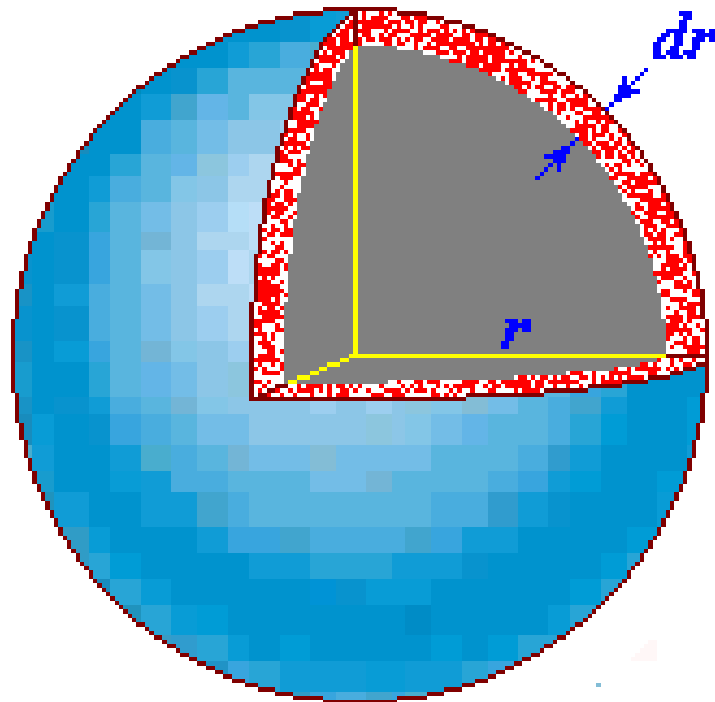
该球壳中出现电子的概率：

$$4\pi r^2 R^2(r) dr$$

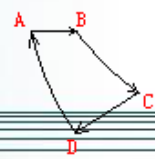
单位厚度球壳出现电子的概率：

$$4\pi r^2 R^2(r) dr / dr = 4\pi r^2 R^2(r)$$

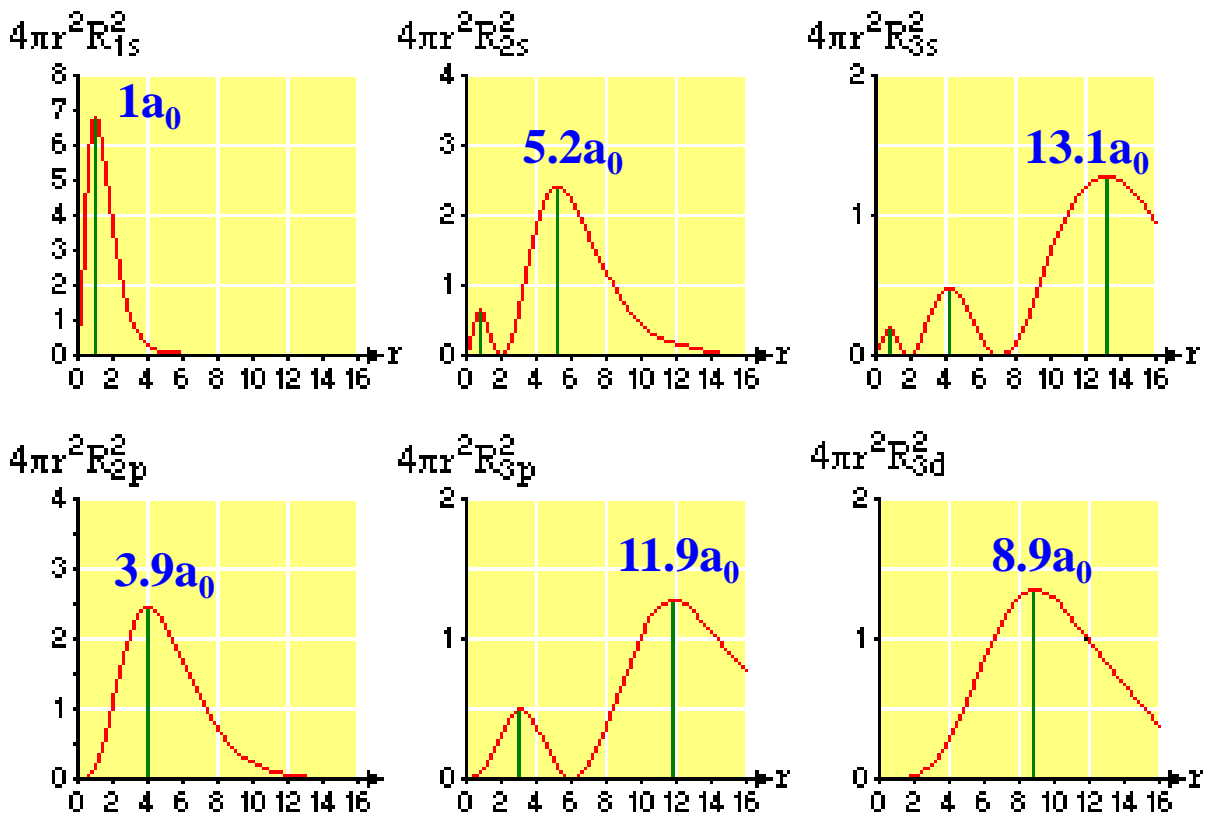
$4\pi r^2 R^2(r)$ ：在半径为r，单位厚度球壳内发现电子的概率



一个半径为r、厚度为dr的球壳



氢原子轨道上电子的径向分布 $4\pi r^2 R^2(r)$ 图



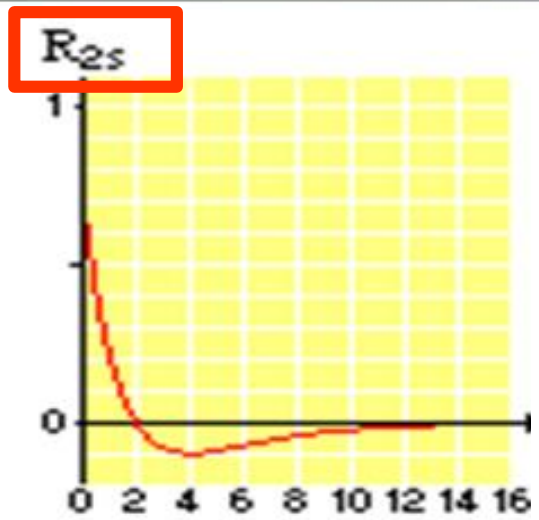
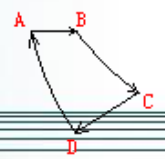
电子在离核距离为 r 处的球面上出现的 **概率**

需特别注意：此图是概率，而不是概率密度！！ 概率=概率密度×体积

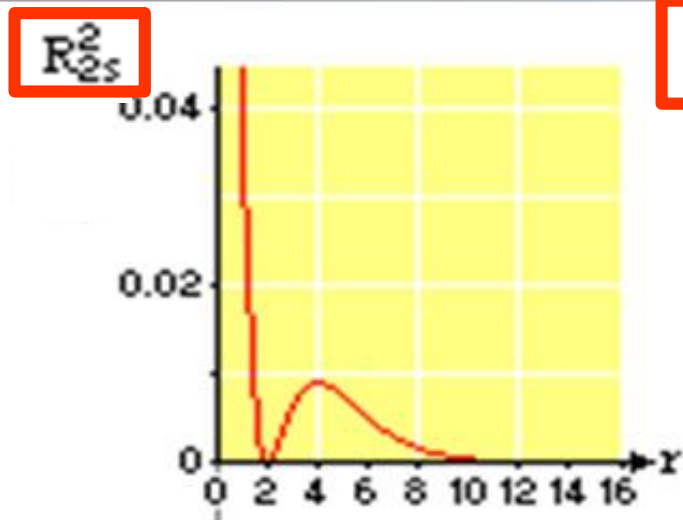
电子出现概率最大的球壳并不在原子的核心区域，而是峰值对应位置。

除了1s轨道电子分布最大的半径值和玻尔的计算结果一致外，其它各轨道都跟玻尔理论的计算结果不同。

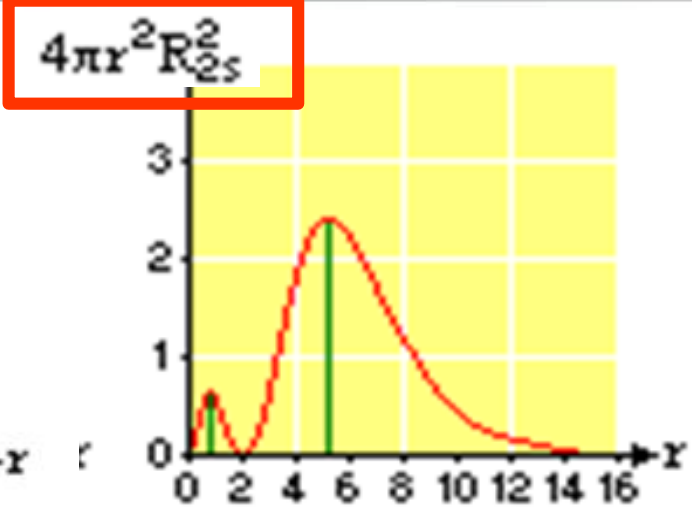
2s、3s和3p等轨道，除了电子分布最大的主峰外，在较小的 r 值上还存在一些小的电子分布峰。



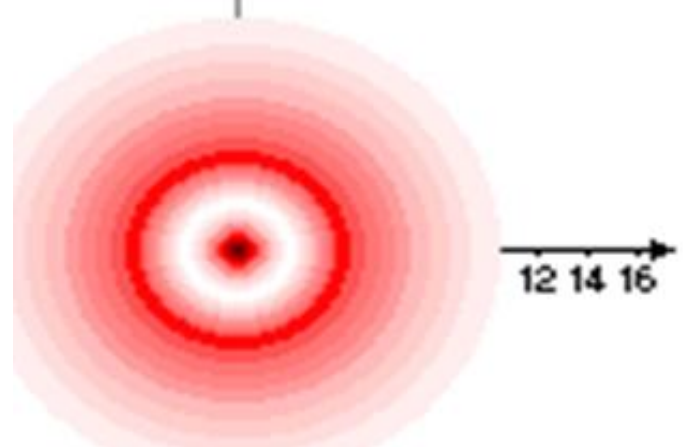
径函数



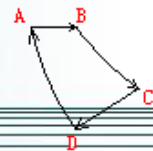
径向概率密度函数



电子的径向分布图



电子云密度图



氢原子角函数 $Y(\theta, \varphi)$

作图方法：借助球坐标，以原子核为原点，引出方向为 θ, φ 的直线，使其长度等于 $Y(\theta, \varphi)$ 的绝对值大小，所有这些直线的端点在空间构成一个立体曲面，该曲面就是波函数的角函数图像。

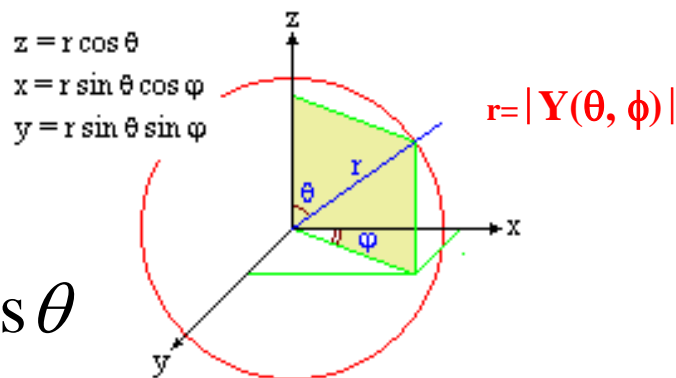
波函数的角度分布图决定于量子数 l 和 m ，而与 n 无关

例如：

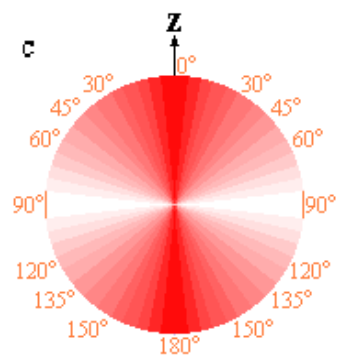
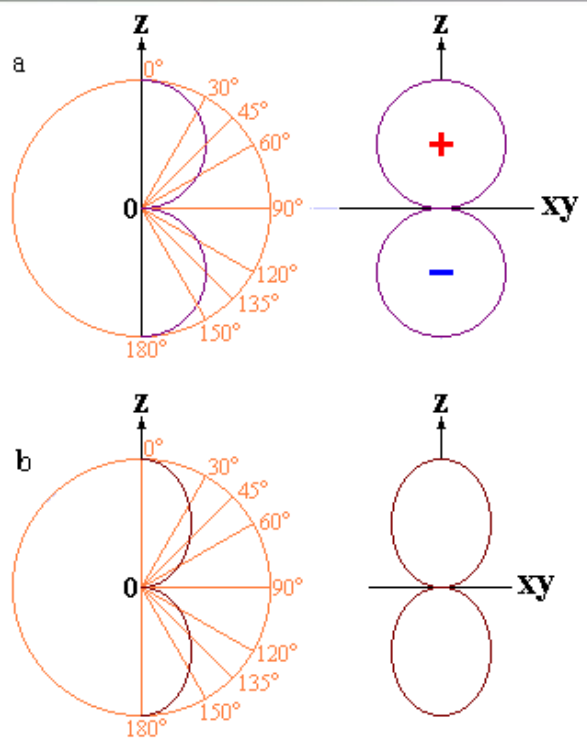
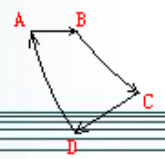
p_z 轨道

$$l = 1, m = 0,$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$



| θ | 0° | 30° | 45° | 60° | 90° | 120° | 135° | 150° | 180° |
|---------------|-----------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $\cos \theta$ | 1 | 0.866 | 0.707 | 0.500 | 0 | -0.500 | -0.707 | -0.866 | -1 |
| Y_{10} | 0.489 | 0.423 | 0.345 | 0.244 | 0 | -0.244 | -0.346 | -0.423 | -0.489 |



- a. 角函数
- b. 角度概率密度函数
- c. 电子云角度分布

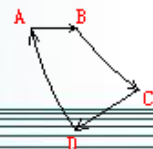
p_z 轨道 (剖面图)

在z轴方向角度概率密度最大!

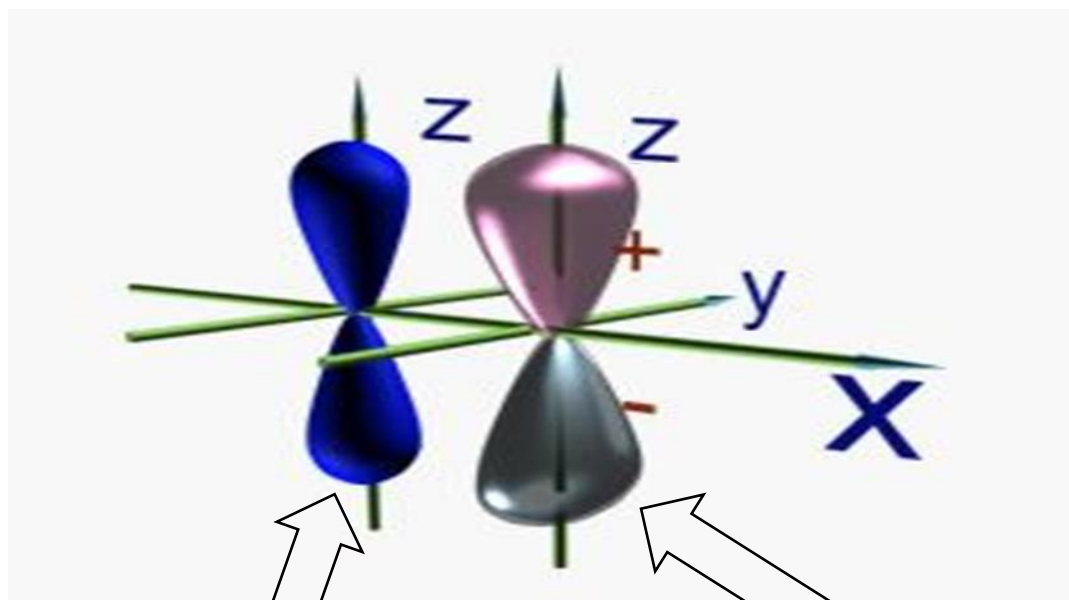
$Y^2(\theta, \phi)$: 电子沿角向出现的概率密度

角节面数: l

总节面数(径节面数 + 角节面数): $n - 1$



P_z 轨道波函数角度分布和电子云角度分布图（立体图）比较



电子云角度分布图

波函数角度分布图

图形

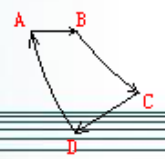
瘦 (Y^2)

胖 (Y)

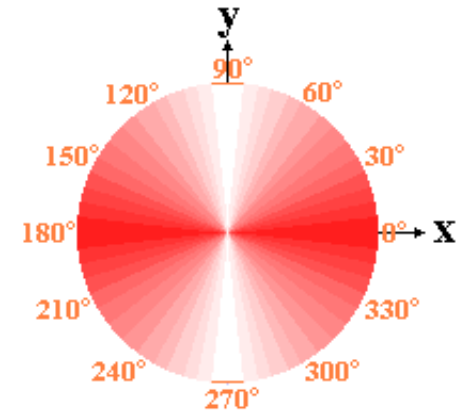
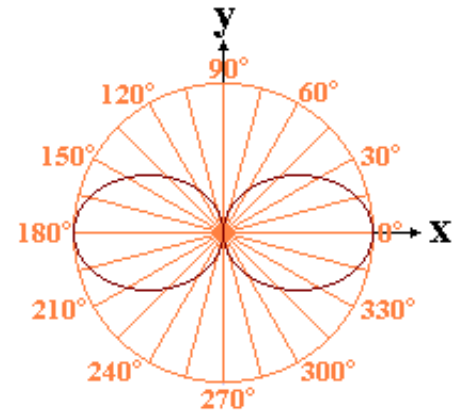
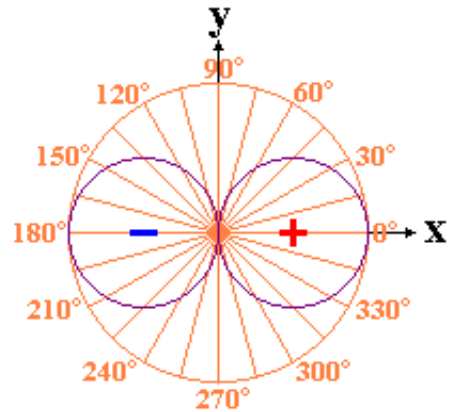
图形符号

均为正

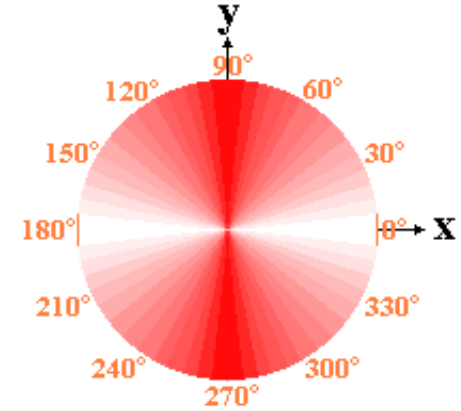
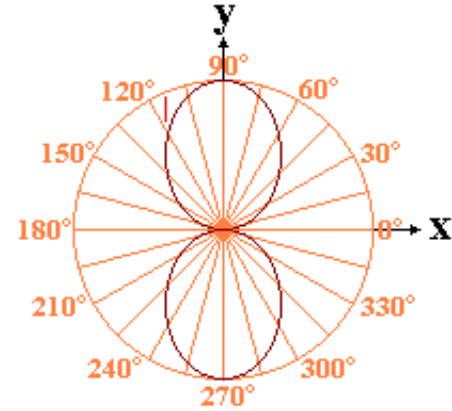
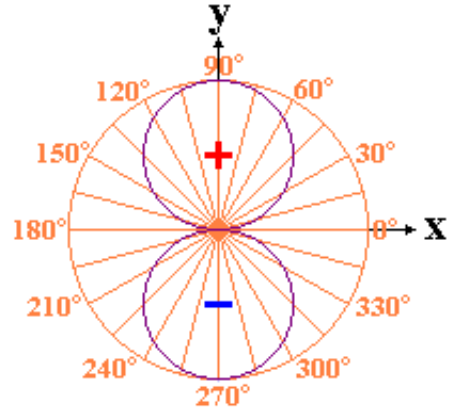
有正负



P_x



P_y



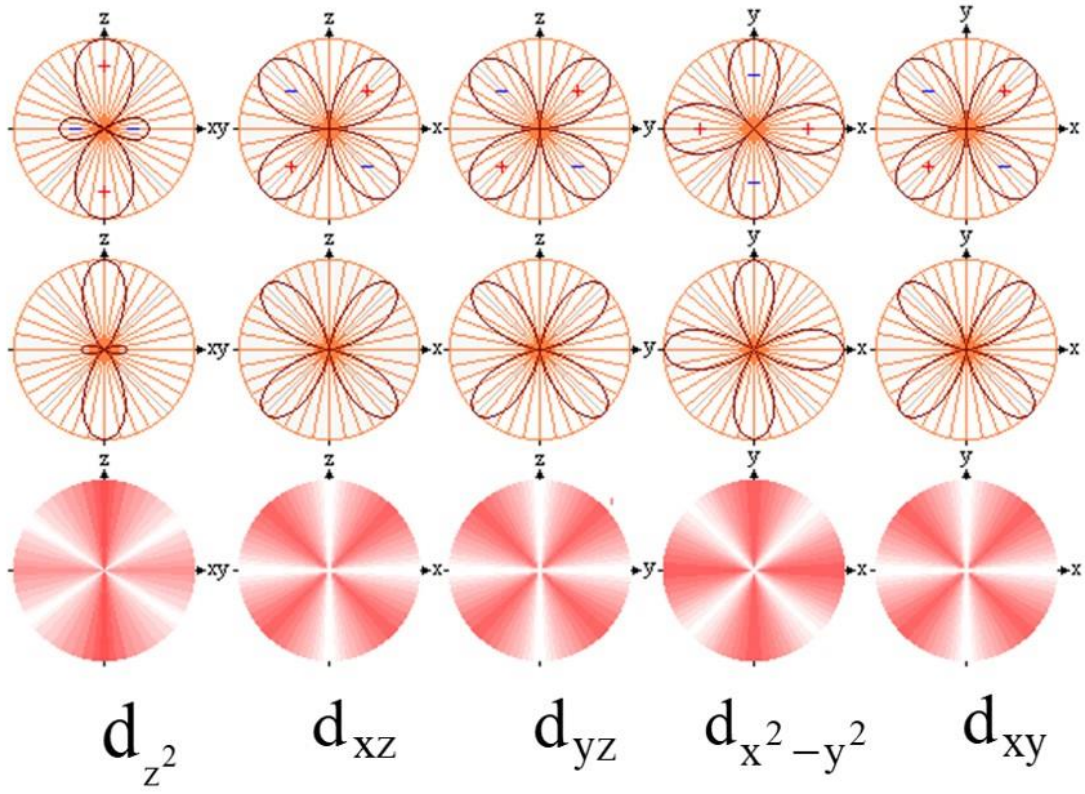
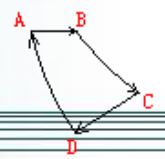
角函数

角度概率密度函数

电子云角度分布

P_x : 在x轴方向角度概率密度最大!

P_y : 在y轴方向角度概率密度最大!



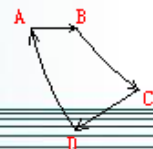
角函数

角度概率
密度函数

电子云角
度分布图

d_{z^2} d_{xz} d_{yz} $d_{x^2-y^2}$ d_{xy}

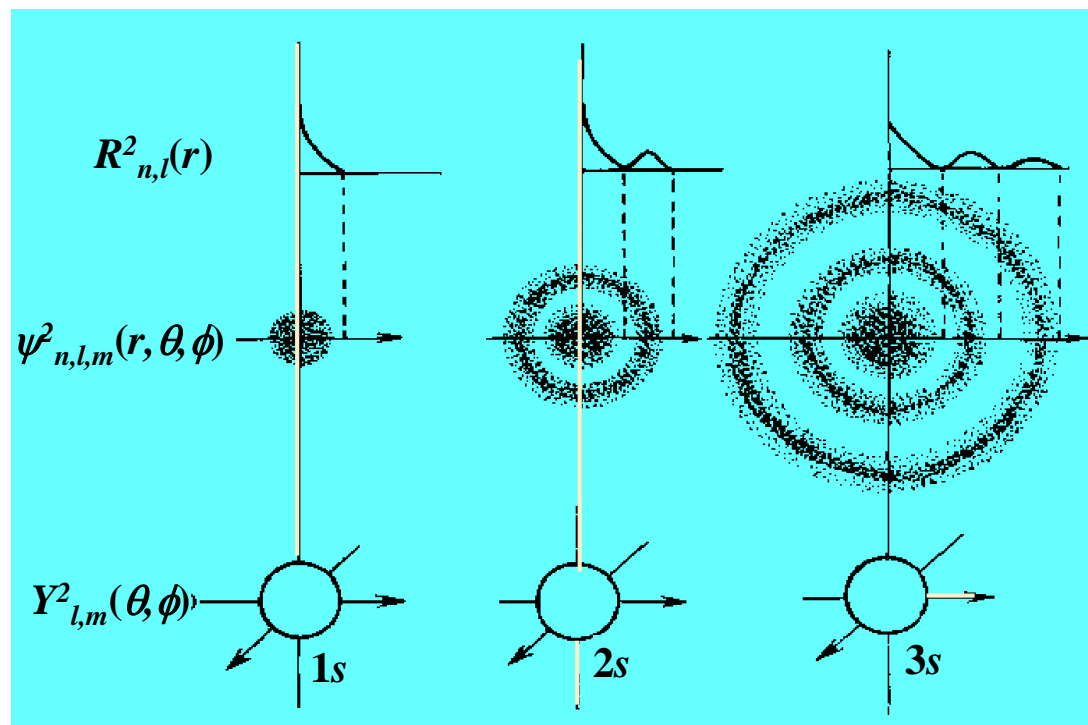
- d_{z^2} : 在z轴方向角度概率密度最大!
- d_{xz} : 在x轴和z轴的角平分线方向角度概率密度最大!
- d_{yz} : 在y轴和z轴的角平分线方向角度概率密度最大!
- $d_{x^2-y^2}$: 在x轴和y轴方向角度概率密度最大!
- d_{xy} : 在x轴和y轴的角平分线方向角度概率密度最大!



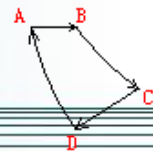
电子云空间分布图象

$$\psi^2_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R^2_{n,l}(r) \cdot Y^2_{l,m}(\theta, \phi)$$

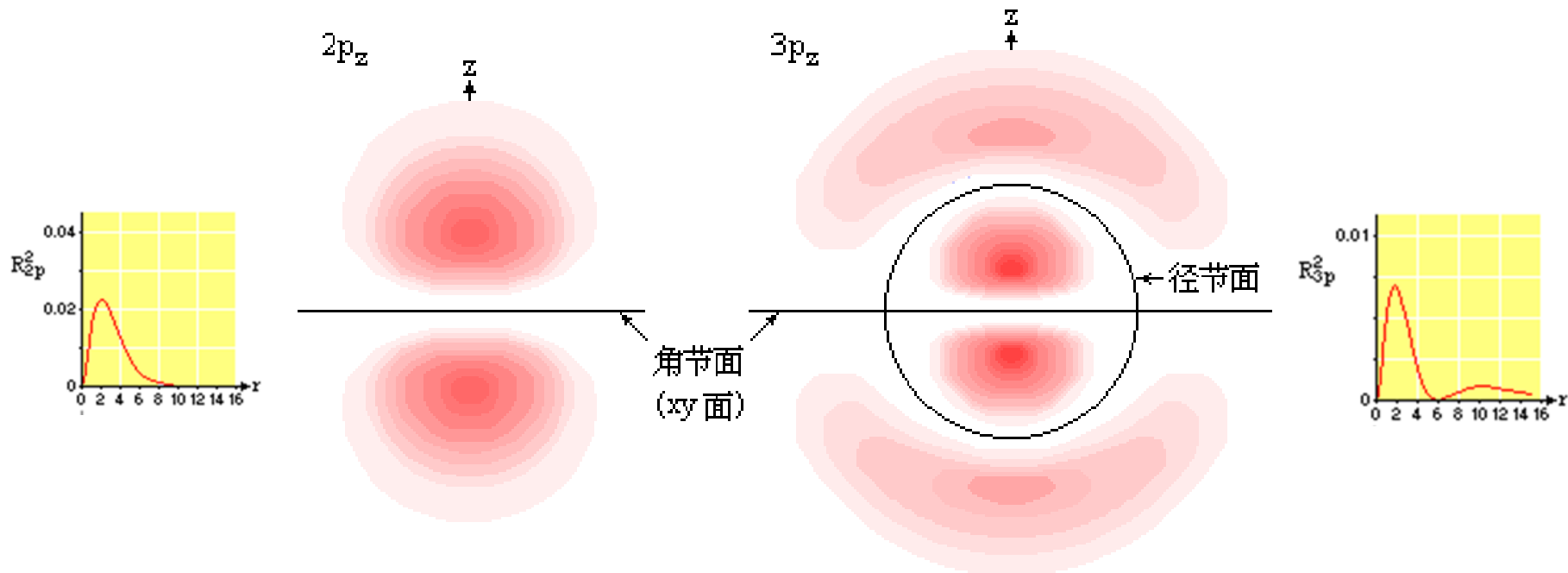
ψ^2 的大小可以形象地用很多小黑点在空间分布稀密程度来表示，这就是所谓的电子云空间分布图，又称小黑点图，简称电子云图。它们只是一种近似的图象。



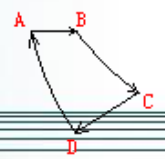
*ns*电子云空间分布图



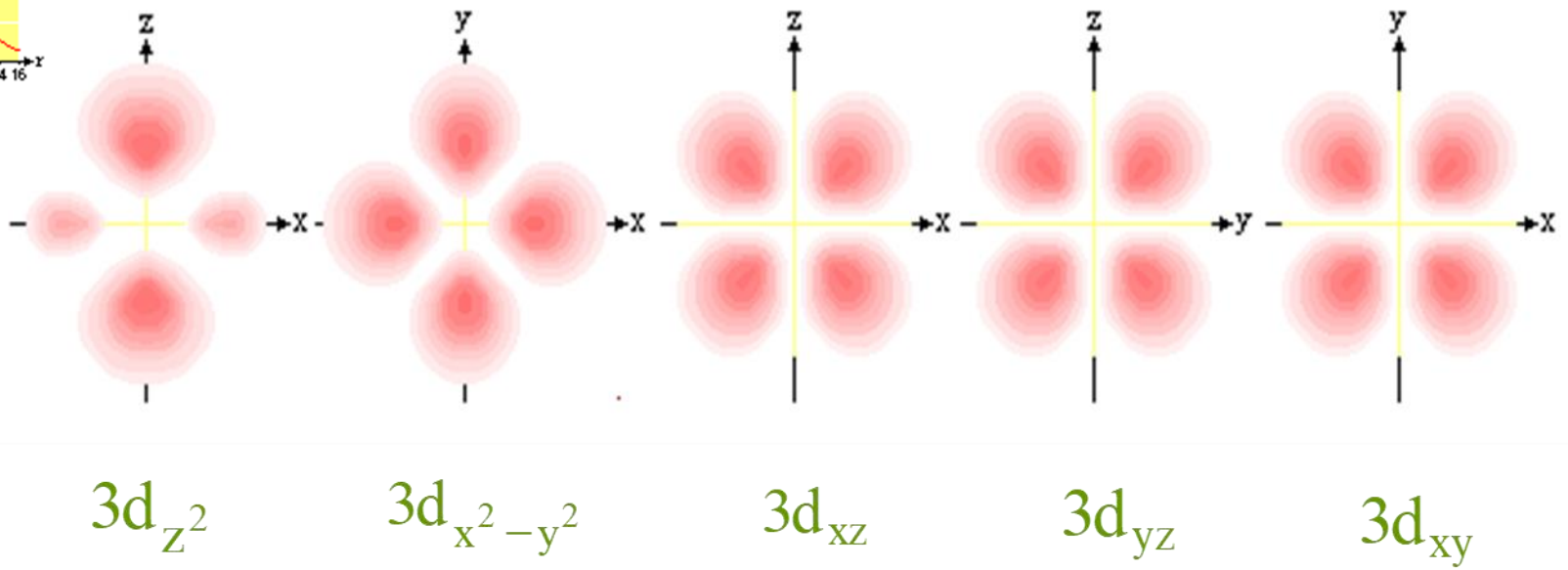
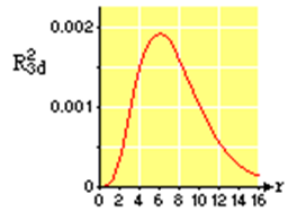
2P、3P轨道电子云的空间分布



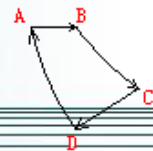
p轨道的几率密度是沿着一个坐标轴(x, y或z)圆柱型对称分布的，几率密度较高的两个“叶瓣”被一个垂直于它且密度等于零的**节面**分开。3p、4p等能量更高的p电子云在轴的两侧出现离核距离不等的更多节面。



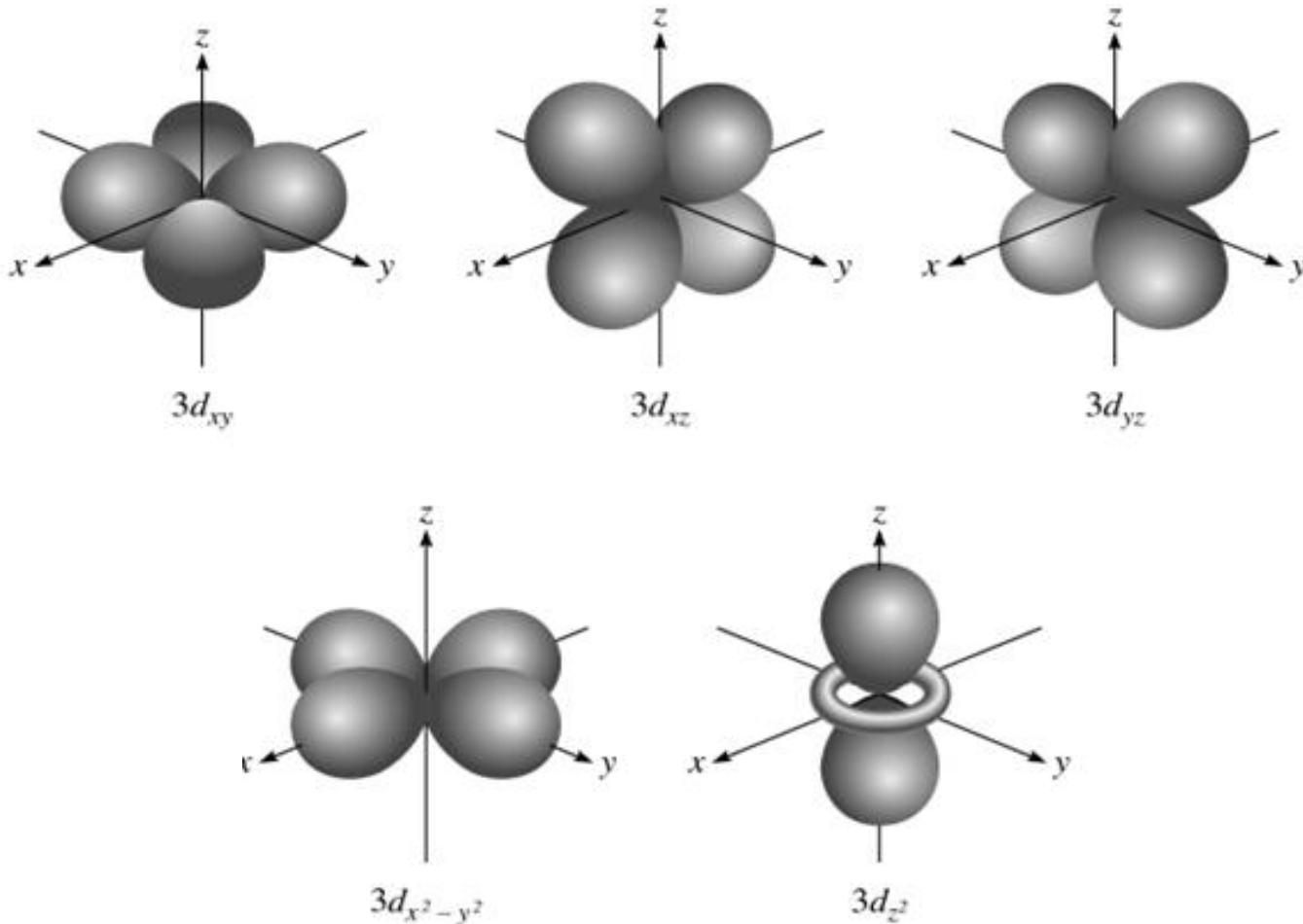
3d轨道的电子云空间分布的截面图

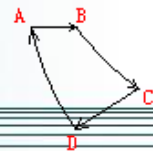


d轨道更为复杂。3d轨道的电子几率密度最大的地方不是在靠近原子核之处，而是在各“叶瓣”的中心。上图只画出了 ψ^2 在xz, yz, xy平面上的分布图，将各图象分别绕相应轴旋转一周，才是电子云空间分布图。



3d轨道的电子云空间分布图（立体图）





n --- 主量子数 描述原子中电子出现几率最大处离核的远近，是决定原子轨道能量高低的主要因素。

对氢原子和类氢原子：

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2} E_h$$

$$E_h = 27.2 \text{ eV} = 1 \text{ a.u.}$$

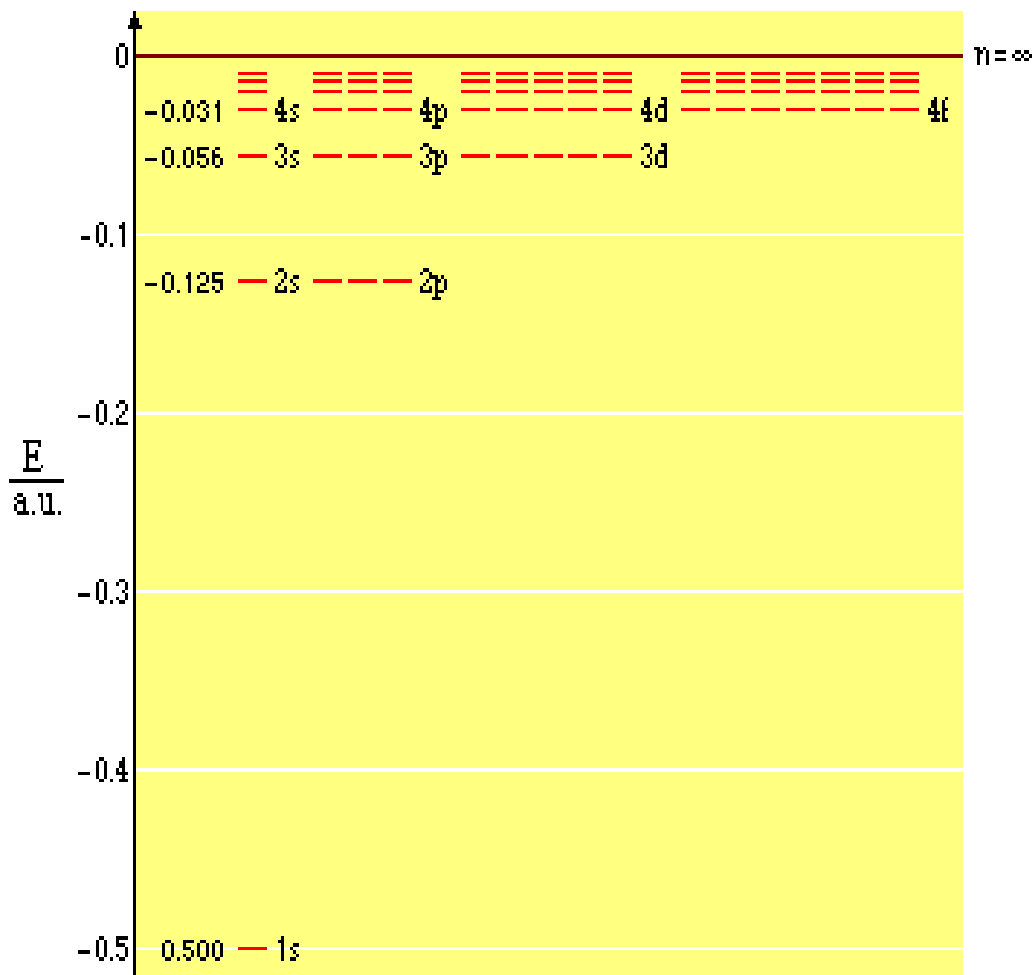
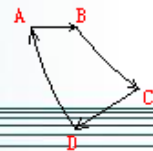
E_h ：哈特里能或能量的原子单位
(缩写为a.u.)

Z ：核电荷数

在氢原子和类氢原子中，轨道的能量仅仅由主量子数 n 决定，跟角量子数 l 和磁量子数 m 无关。对同一个单电子原子或离子（即 Z 相同），相同主量子数的轨道有相同的能量。

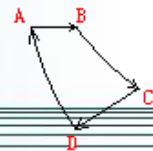
$$\text{如： } E_{3s} = E_{3p} = E_{3d}$$

$$E_{ns} = E_{np} = E_{nd} = E_{nf}$$



单电子原子或离子中电子运动状态的能量仅由主量子数 n 决定，跟角量子数 l 、磁量子数 m 无关。

氢原子的能级图

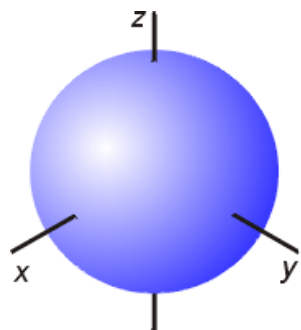


l ----- **角量子数** 是一个决定电子绕核运动的角动量的量子数。

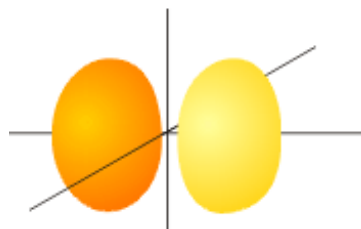
因为在量子力学中，电子绕核运动的角动量 M 为：

$$M = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$

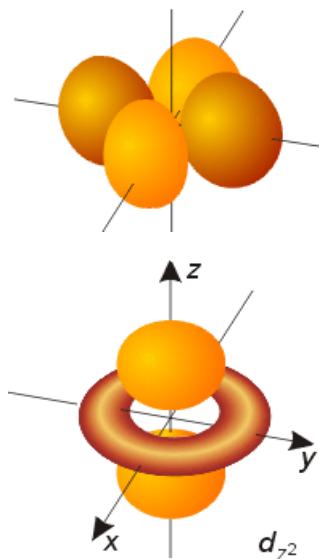
角量子数 l 决定轨道的形状。在多电子原子中也影响轨道的能量 E 。



s 轨道
球形



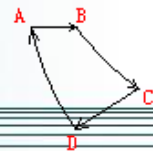
p 轨道
哑铃形



d 轨道
花瓣形

主量子数 n 相同的电子归为同一“电子层”，
同一层中 l 相同的电子归为同一“电子亚层”

如 $n = 4$ 的电子层中， $l = 0, 1, 2, 3$ ， 即有 $4s, 4p, 4d, 4f$ 四个亚层。

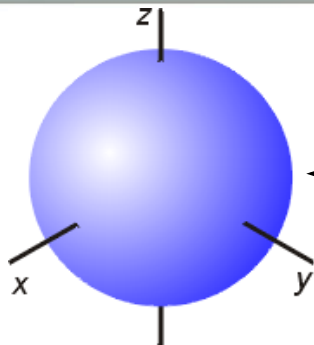
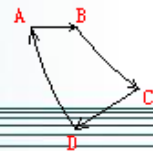


m ----- 磁量子数

反映原子轨道在空间上的不同取向。根据原子光谱在磁场中发生分裂的现象得知，不同取向的电子在磁场作用下能量分裂。

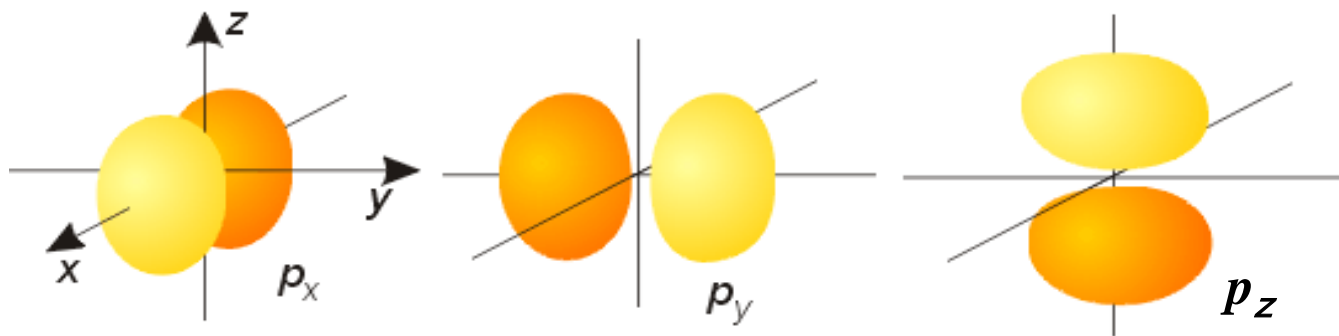
m 决定在外磁场作用下，电子绕核运动的角动量在磁场方向上的分量大小。

m 的允许取值由角量子数 l 决定， $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ ，共 $2l + 1$ 个值，这些取值意味着“亚层”中的电子有 $2l + 1$ 个取向，每一个取向相当于一个“轨道”。

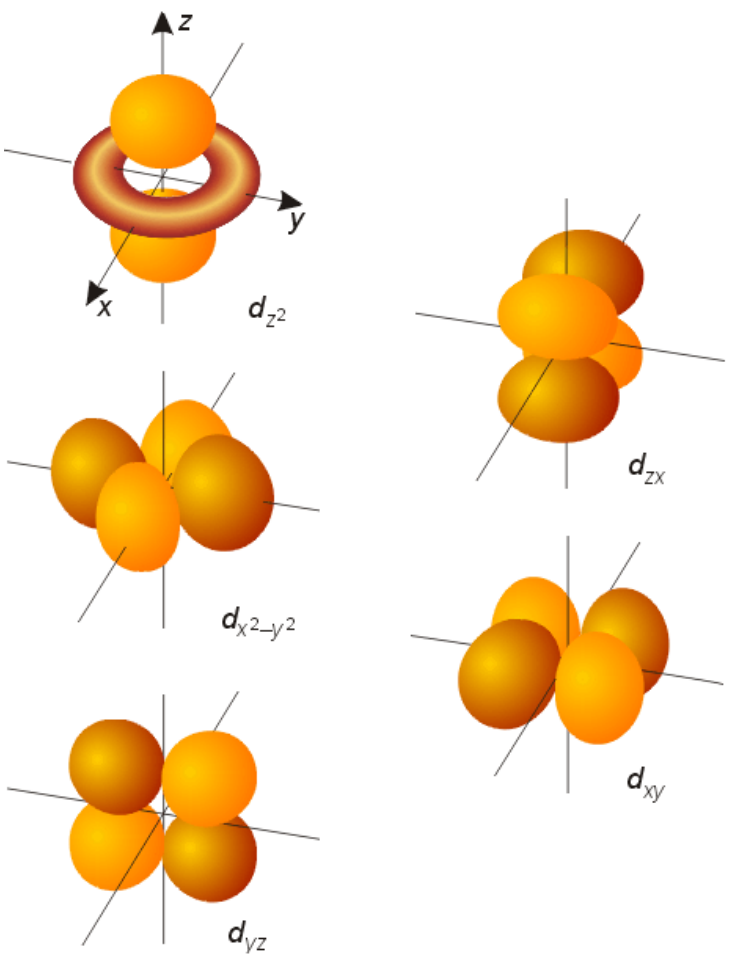
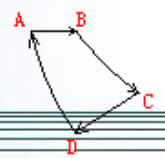


s 轨道 ($l = 0, m = 0$):

m 一种取值, 空间一种取向, 一个 s 轨道



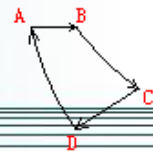
p 轨道 ($l = 1, m = 0, 1, -1$): m 三种取值, 空间三种取向, 三个等价(简并) p 轨道。



d 轨道 ($l = 2, m = 0, 1, -1, 2, -2$):
 m 五种取值, 空间五种取向,
五个等价(简并) d 轨道。

原子轨道是由 n, l, m 三个量子数决定的

- n :** 主量子数 (正整数)
- l :** 角量子数 ($l = 0, \dots, n-1$)
- m :** 磁量子数 ($m = 0, \dots, \pm l$)

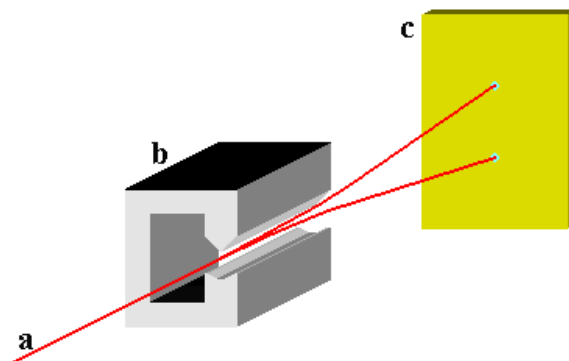


m_s ----- **自旋量子数** 描述电子的自旋方向的量子数

◆ m_s 取值+1/2和-1/2，分别用↑和↓表示

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

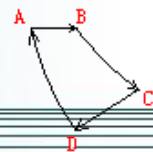
2、氢原子束在不均匀磁场中的分裂



1925年，人们为解释此现象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。

电子自旋并非真像地球绕轴自旋一样，它只是表示电子的两种不同状态。

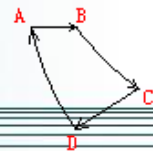
- ★ 两种可能的自旋方向：
正向(+1/2)和反向(-1/2)
- ★ 产生方向相反的磁场
- ★ 相反自旋的一对电子，磁场相互抵消



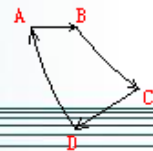
➤ 小结：

电子的运动状态是由 n, l, m, m_s 四个量子数决定的
原子轨道是由 n, l, m 三个量子数决定的

- 1) 主量子数 n 决定电子的能量和电子离核的远近；
- 2) 角量子数 l 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 决定磁场中电子轨道在空间伸展的方向不同时，电子运动的角动量的分量大小；
- 4) 自旋量子数 m_s 决定电子自旋的方向。



| 电子层 n | 能层 符号 | l | 亚层符号 (能级) | m | 轨道数 | m_s | 电子最大容 量 |
|------------|----------|-----|--------------|--------------------------|-----|-----------|------------|
| 1 | K | 0 | 1s | 0 | 1 | $\pm 1/2$ | 2 |
| 2 | L | 0 | 2s | 0 | 1 | $\pm 1/2$ | 2 |
| | | 1 | 2p | 0, ± 1 | 3 | $\pm 1/2$ | 6 |
| 3 | M | 0 | 3s | 0 | 1 | $\pm 1/2$ | 2 |
| | | 1 | 3p | 0, ± 1 | 3 | $\pm 1/2$ | 6 |
| | | 2 | 3d | 0, $\pm 1, \pm 2$ | 5 | $\pm 1/2$ | 10 |
| 4 | N | 0 | 4s | 0 | 1 | $\pm 1/2$ | 2 |
| | | 1 | 4p | 0, ± 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 |



例1: 给出下列量子数组所描述的轨道的符号

$n = 3, l = 2$ 3d轨道

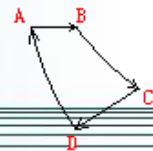
$n = 3, l = 1$ 3p轨道

给出2p轨道量子数 (n, l, m) 的组合

$$n = 2, l = 1, m = 0, \pm 1$$

给出3d轨道量子数 (n, l, m) 的组合

$$n = 3, l = 2, m = 0, \pm 1, \pm 2$$



例2: 写出电子在下列轨道中的所有可能的量子数 (包括自旋量子数), 并指出每个轨道包括多少个不同的电子运动状态?

3p

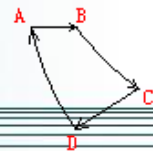
$$n = 3, l = 1, m = 0, \pm 1, m_s = \pm 1/2$$

3p轨道包括**6**个不同的电子运动状态

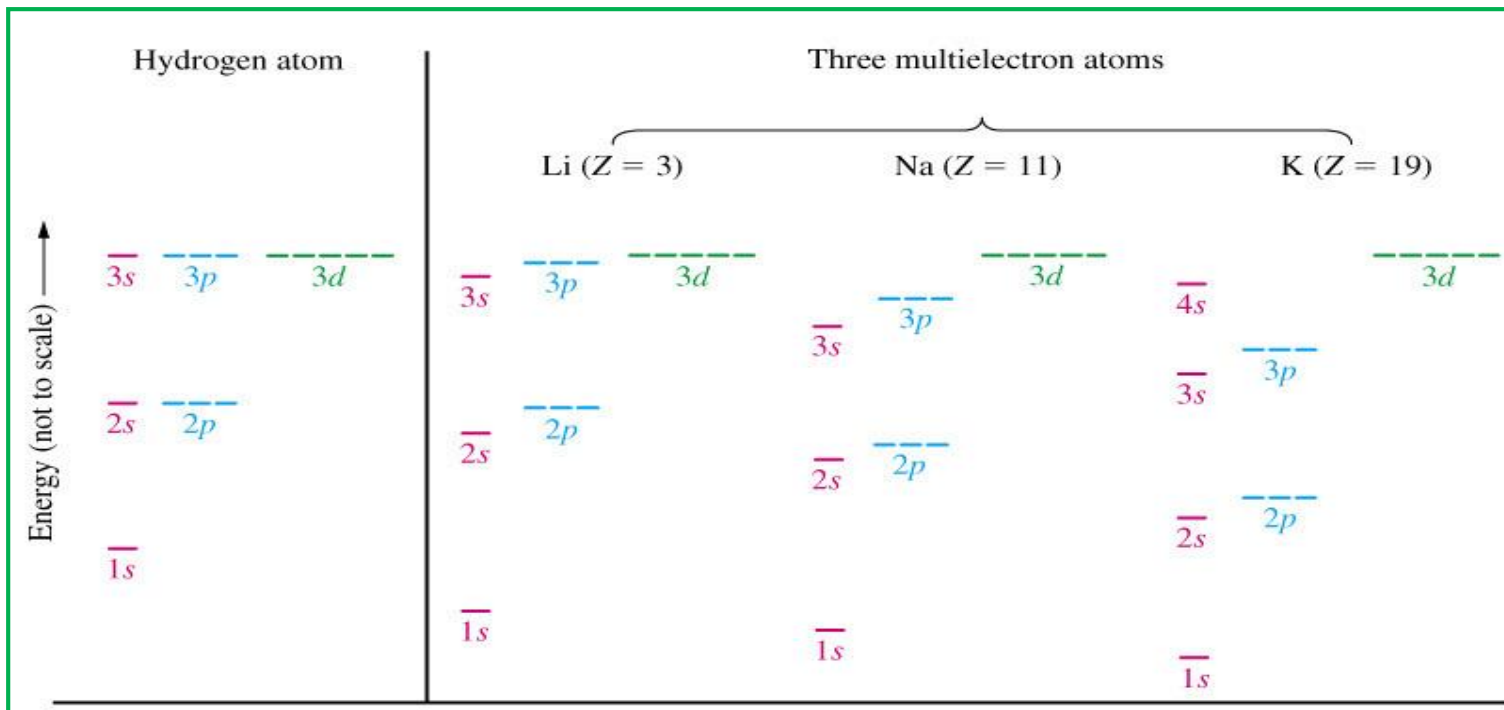
3p_z

$$n = 3, l = 1, m = 0, m_s = \pm 1/2$$

3p_z轨道包括**2**个不同的电子运动状态



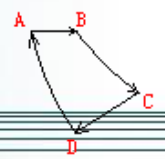
§ 2.5 多电子原子结构



光谱实验给出的氢、锂、钠、钾的能级图

单电子原子或离子中电子运动状态的能量仅由主量子数 n 决定

对于多电子原子，原子轨道能量不仅与主量子数 n 有关，还与角量子数 l 有关。

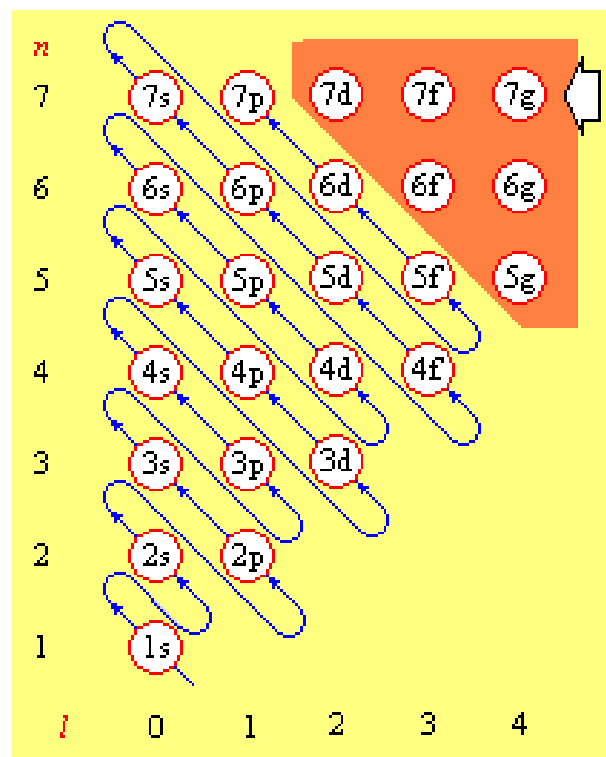


多电子原子的基态电子构型

核外电子在各原子轨道上的分配称为原子的电子结构

基态：原子处于能量最低的状态，电子排布是唯一的

激发态：电子排布不是唯一的，与激发的能量有关

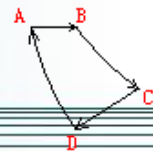


占有这些轨道的元素目前还没有被发现

按照核内加1个质子、核外加1个电子的方式逐个构建原子，随着原子序数的递增，每个新增加的核外电子将按左图中的顺序陆续填满各个原子轨道，这条经验规则就叫**构造原理**。

分成**7个能级组**，每个能级组中原子轨道的能量相接近。

$$(1s)(2s2p)(3s3p)(4s3d4p)(5s4d5p)(6s4f5d6p)(7s5f6d7p)$$



排布规则:

1. 泡里原理 (泡里不相容原理) --- 在原子中不存在四个量子数完全相同的二个电子。也可以说: 每个由三个绕核量子数决定的轨道只能接纳二个自旋相反的电子。

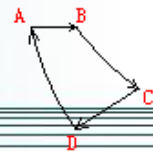
s: 2, p: 6, d: 10, f: 14, g: 18

2. 能量最低原理 --- 在不违反泡里原理的前提下, 电子总是先进入能量最低的轨道。

Z = 2 He 1s² 1s¹2s¹ (激发态)

Z = 3 Li 1s²2s¹
1s¹2s² (激发态) 1s¹2s¹2p¹ (激发态)

1s³ (不允许或禁阻)



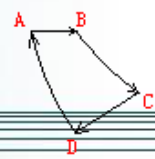
3. 洪特规则

第一规则：在填充主量子数和角量子数相同的各个轨道时，电子总是先按自旋平行的方式单独地占有各个轨道，而后再配对。

等价轨道：能量相等，轨道形状大致相同，成键能力相等（2p, 3d, 4f）

洪特第一规则导致的结果是，电子总数为偶数的原子（或离子）也可能含有未成对电子。

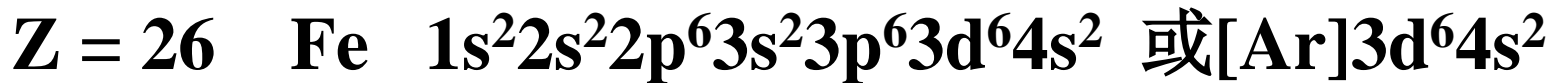
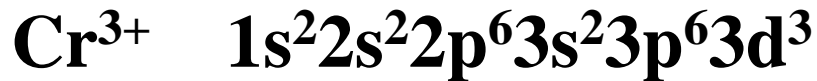
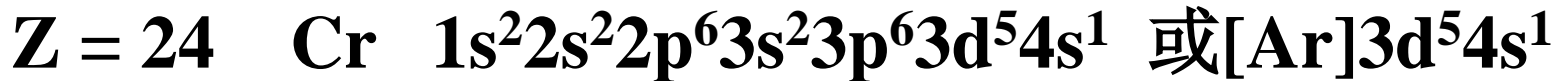
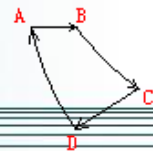
第二规则：主量子数和角量子数相同的轨道组处于半充满或全充满状态时，体系的能量低，这二种状态相对比较稳定。



基态电子构型

电子构型的轨道图式

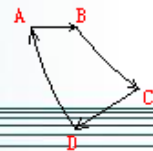
| 原子序数 | 元素符号 | 电子排布式 | 轨道表示式 |
|------|------|---|--------------------|
| 5 | B | $1s^2 2s^2 2p^1$ 或 $[\text{He}]2s^2 2p^1$ | $1s$ $2s$ $2p$ |
| 6 | C | $1s^2 2s^2 2p^2$ 或 $[\text{He}]2s^2 2p^2$ | $1s$ $2s$ $2p$ |
| 7 | N | $1s^2 2s^2 2p^3$ 或 $[\text{He}]2s^2 2p^3$ | $1s$ $2s$ $2p$ |
| 8 | O | $1s^2 2s^2 2p^4$ 或 $[\text{He}]2s^2 2p^4$ | $1s$ $2s$ $2p$ |
| 9 | F | $1s^2 2s^2 2p^5$ 或 $[\text{He}]2s^2 2p^5$ | $1s$ $2s$ $2p$ |
| 10 | Ne | $1s^2 2s^2 2p^6$ 或 $[\text{He}]2s^2 2p^6$ | $1s$ $2s$ $2p$ |



填充电子时，先填4s轨道，再填3d轨道！

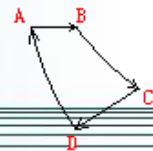
失去电子时，先失去4s轨道上的电子，再失去3d轨道上的电子！

Fe原子和Fe²⁺离子的核外电子数目及有效核电荷都不相同，以至轨道能量不同。Fe²⁺中电子数目减少2，有效核电荷比Fe大，钻穿效应影响相对减弱，而主量子数*n*对能量的影响变为主要的，因此使Fe²⁺中的3d轨道能量显著低于4s，故先失去4s轨道上的电子

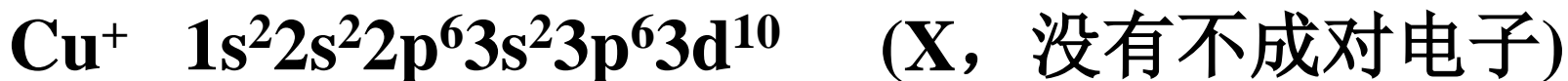
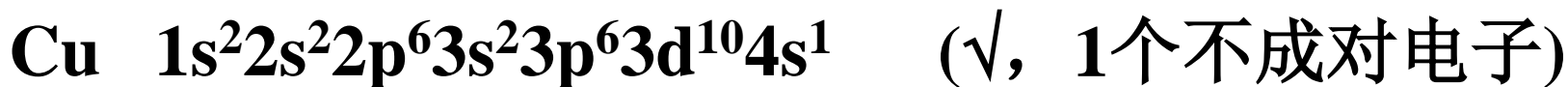
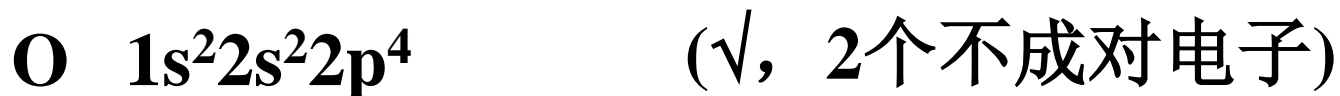


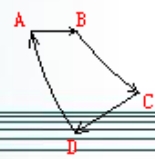
然而视电子在(n-1)d轨道的交换能以及(n-1)d和ns轨道的能量差的相对大小，有些原子也会采取(n-1)d⁴ns¹、(n-1)d⁷ns¹、(n-1)d⁸ns¹、(n-1)d⁹ns¹甚至(n-1)d¹⁰ns⁰等电子构型。例如：





顺磁性：具有不成对电子（成单电子），不成对电子数越多，原子（或离子）的顺磁性越大。





表XVIII-5 化学元素按基态电子构型分类

8个主族: 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8A

8个副族: 1B, 2B, 3B, 4B, 5B, 6B, 7B, 8B

共18个族: 1, 2, 3, 4,, 17, 18

| s 区 | |
|--------------|---------------|
| 1 1A H | 2 2A He |
| 3 Li | 4 Be |
| 11 Na | 12 Mg |
| 19 K | 20 Ca |
| 37 Rb | 38 Sr |
| 55 Cs | 56 Ba |
| 87 Fr | 88 Ra |

| d 区 | | | | | | | | | |
|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 3 3B | 4 4B | 5 5B | 6 6B | 7 7B | 8 8B | 9 | 10 | 11 1B | 12 2B |
| 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn |
| 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd |
| 57 La | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg |
| 89 Ac | 104 Unq | 105 Unp | 106 Unh | 107 Uns | 108 Uno | 109 Une | 110 Uun | 111 Uuu | 112 Uuh |

| p 区 | | | | | | 18 8A |
|----------|------------|----------|------------|----------|-----|----------|
| 13 3A | 14 4A | 15 5A | 16 6A | 17 7A | 2 | He |
| 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 | Ne |
| 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 | Ar |
| 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 | Kr |
| 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 | Xe |
| 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 | Rn |
| | 114 Unq | | 116 Uuh | | 118 | Uuo |

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

Main-group elements

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：最后一个电子基本上都排布在倒数第二层，其最高能级组中的电子总数等于该元素的族数。

| | |
|----|----|
| 1 | 2 |
| 3 | 4 |
| 11 | 12 |
| 19 | 20 |
| 37 | 38 |
| 55 | 56 |
| 87 | 88 |
| Fr | Ra |

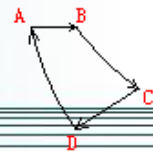
| | | | | | | | | | |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Transition elements | | | | | | | | | |
| d block | | | | | | | | | |
| 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 |
| 57 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 |
| 89 | 104 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 |
| Ac† | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | | | |

| | | | | | | |
|---------|----|----|----|----|----|----|
| p block | | | | | | 18 |
| 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | |
| 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | |
| B | C | N | O | F | Ne | |
| 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | |
| 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | |
| Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | |
| 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | |
| In | Sn | Sb | Te | I | Xe | |
| 81 | 82 | 83 | 84 | 85 | 86 | |
| Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | |

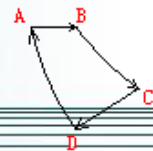
ds block (电子虽填充在外层s轨道上，但次外层有充满电子的d轨道)

f 区元素包括内过渡元素，电子构型为 $(n-2)f^{1-14} ns^2$

| | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|
| Inner-transition elements | | | | | | | | | | | | | |
| f block | | | | | | | | | | | | | |
| 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 |



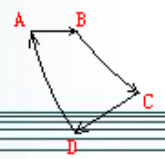
- s 区** 价层电子填充在 ns 亚层的元素, 包括第1族(碱金属元素)、第2族(碱土金属元素) 元素。 (ns^{1-2})
- p 区** 价层电子填入 np 亚层的元素, 包括第13至18族元素。 $(ns^2 np^{1-6})$
- d 区** 价层电子陆续填充 $(n-1)d$ 亚层的元素, 包括第3到12族元素。 d区元素的性质在第2族和第13族元素之间逐步过渡, 所以也叫**过渡元素**。 $[(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}]$
- f 区** 价层电子陆续填充 $(n-2)f$ 亚层的元素, 包括第6周期的镧系和第7周期的锕系等28个元素, 也称为**内过渡元素**。 $[(n-2)f^{1-14}ns^2]$



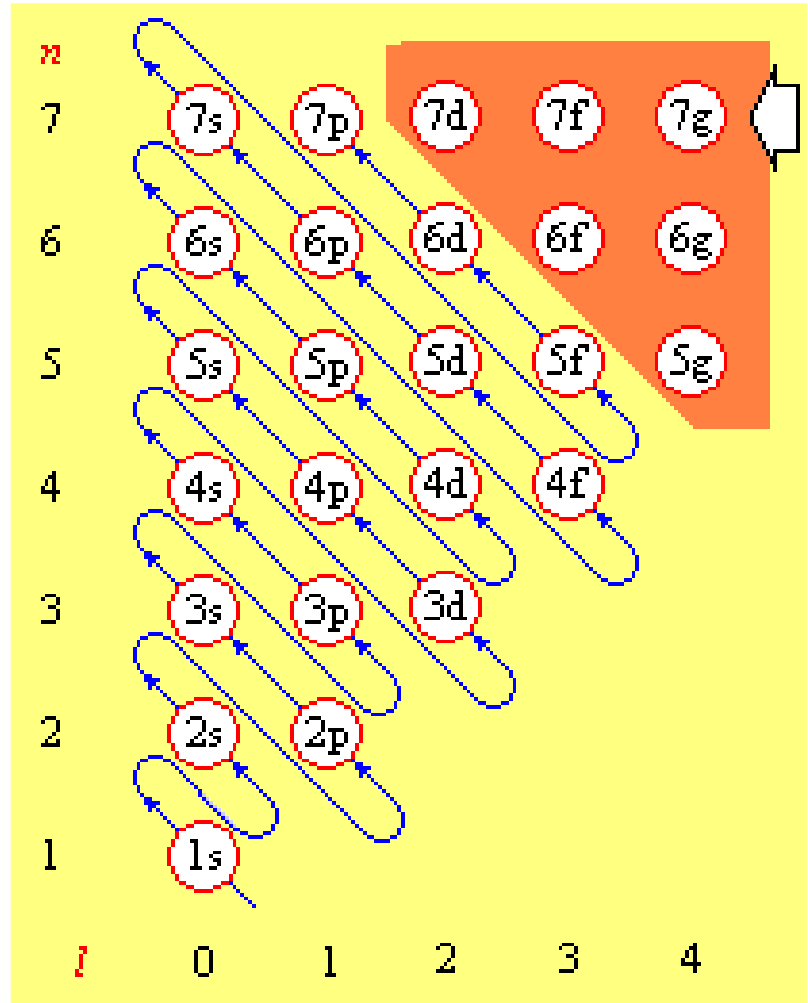
要求：第一到第四周期元素和所有主族元素的原子序数、元素符号、基态电子构型（电子排布式）、电子构型的轨道图式（轨道表示式）。

例1：根据电子排布规律预测：

- (1) 第八周期有多少个元素
- (2) 首次出现5g电子的元素的原子序数
- (3) $Z = 114$ 的元素在周期表的位置



| | | | | |
|----|----|----|----|----|
| 9s | 9p | 9d | 9f | 9g |
| 8s | 8p | 8d | 8f | 8g |



(1) 第八周期对应的能级组

8s 5g 6f 7d 8p

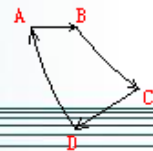
$2+18+14+10+6 = 50$ 种元素

(2) 首次出现5g电子的元素的

原子序数: $118+2+1 = 121$

(3) $Z = 114$ 的元素在周期表的

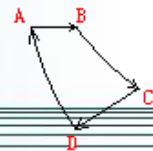
位置: 第七周期第14族(或4A族)



§ 2.6 元素基本性质的周期变化规律

原子参数

原子的电子层结构具有周期性的变化规律，因此与原子结构有关的一些原子基本性质，如原子半径、电离能、电子亲和能、电负性等也随之呈现显著的周期性。人们将这些性质，加上核电核数和原子量，统称为原子参数。一般只要知道元素原子的特征构型、原子参数以及它们的周期变化规律，不仅足以描述一个原子的特征，还可预示和说明元素的一些化学性质。



§ 2.6.1 原子半径 (r)

严格地讲，由于电子云没有边界，原子半径也就无一定数值。迄今所有的原子半径都是在结合状态下测定的。

1、共价半径

同种元素两个原子以共价单键结合时两原子核间距的一半。

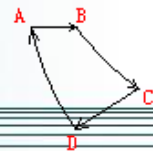
2、单质的结晶半径（金属半径）

单质晶体中相邻两个原子的核间距的一半。

3、van der Waals半径

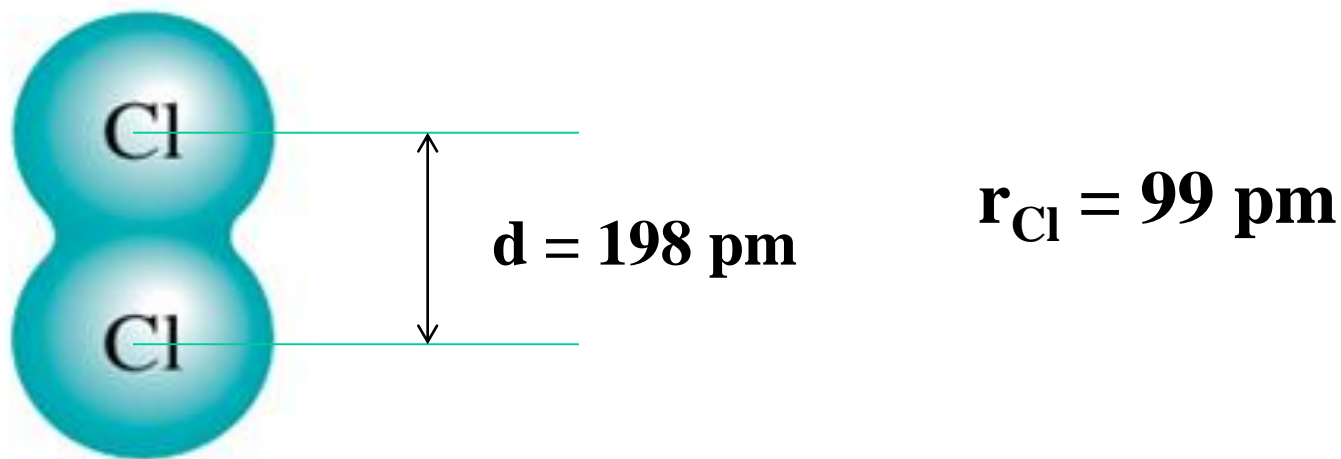
原子间以van der Waals力相互作用时相邻两个原子的核间距的一半。

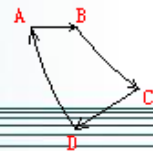
范德华半径 > 单质的结晶半径 > 共价半径



✓ 共价半径 (covalent radii)

同种元素的两个原子以共价单键连接时，它们核间距离的一半称为原子的共价半径。

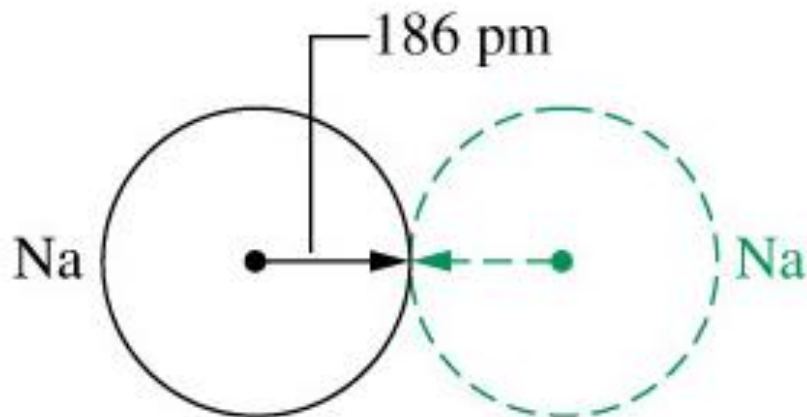


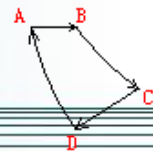


✓ 金属半径 (metal radii) (单质的结晶半径)

在金属晶格中相邻金属原子核间距离的一半称为原子的金属半径。原子的金属半径一般比其单键共价半径大10~15%。

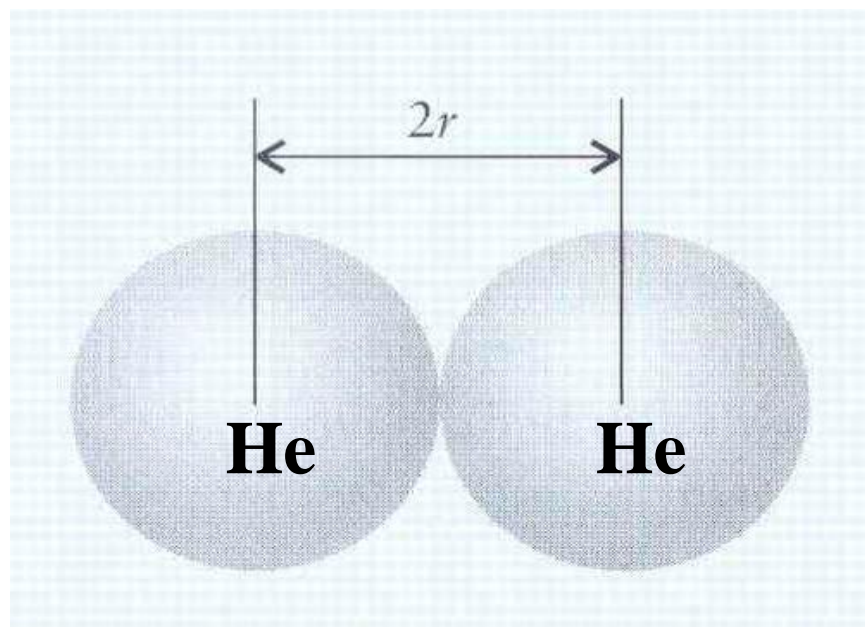
Metallic radius:

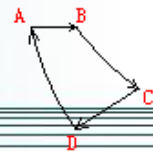




✓ van der Waals半径

两个分子相互接近时，引力和斥力达成平衡时分子间保持一定的接触距离。相邻两个分子中相互接触的那两个原子的核间距离的一半叫作 **van der Waals**半径。(例如稀有气体 He, Ar等)





原子半径变化规律 $r = (n^{*2}/z^{*})a_0$

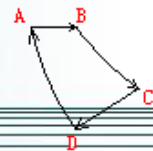
主族元素： 同一族元素的原子半径随周期数增加而增大（**从上到下依次增加**）。

副族元素： 同一族元素从上到下增加的幅度比较小，特别是第五、六周期的原子半径比较接近。

短周期元素： 同一周期原子半径随原子序数增加而减小（**从左到右依次减小**）。

长周期元素： 主族元素同短周期，过渡元素减小的幅度明显要小，内过渡元素的幅度更小。

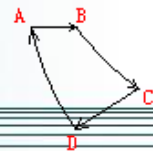
（主族元素： 10 pm 过渡元素： 5 pm 内过渡元素： 1 pm）



H的原子半径最小，Fr的原子半径最大（不考虑放射性则为Cs）。

特殊性：

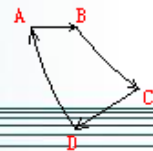
- $F < Ne, Cl < Ar$
- 第11族(铜分族)和第12族(锌分族)元素的原子半径也都比同周期的其它d区元素的原子半径要大一些
- d区元素的缩容效应：P85
- 镧系缩容效应：P85



镧系缩容效应

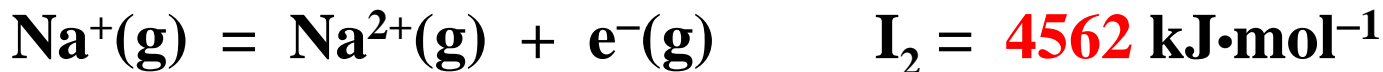
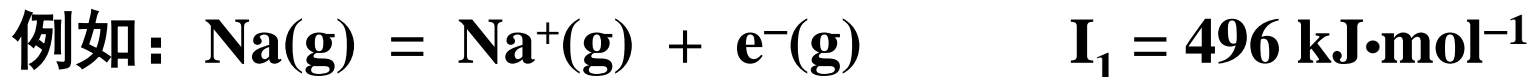
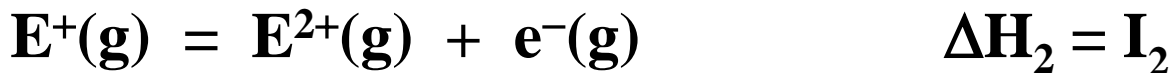
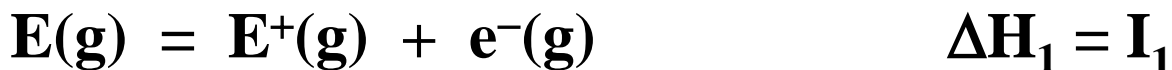
| <u>Y</u> | <u>Zr</u> | <u>Nb</u> | <u>Mo</u> |
|-----------|--------------|-----------|-----------|
| 162 | 145 | 134 | 129 |
| 160 | 181 | 142.9 | 134.2 |
| <u>La</u> | <u>Hf</u> | <u>Ta</u> | <u>W</u> |
| 169 | 144 | 134 | 130 |
| 187.7 | 156.4 | 143 | 137.0 |

- ◆ 使第5、6两周期的同族过渡元素（如Zr-Hf, Nb-Ta等）性质极为相似，往往在自然界共生，很难分离。



§ 2.6.2 电离能 (I)

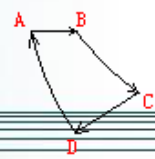
气态基态原子失去电子变为气态基态离子时所吸收的能量称为原子的电离能。I (正值)



第一电离能变化规律: P86

- 同一族元素的电离能都随原子序数增加而减小。
- 同一周期元素的电离能随原子序数的增加而增大。

He最大 不考虑放射性Cs最小



I_1 从左到右逐渐增大



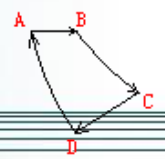
I_1 从上到下逐渐减小



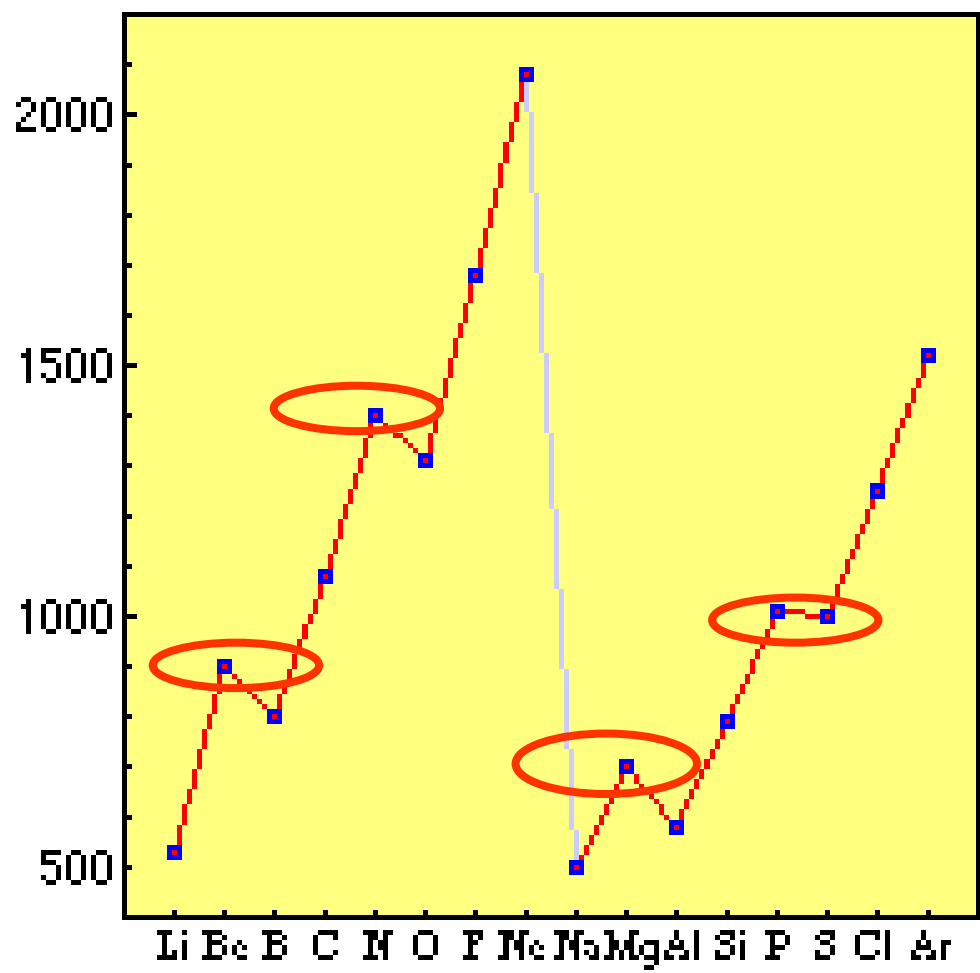
附录 IX-4 元素的第一电离能 I_1 (eV)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| H 13.598 | | | | | | | | | | | | | | | | | He 24.587 |
| Li 5.392 | Be 9.322 | | | | | | | | | | | B 8.298 | C 11.260 | N 14.534 | O 13.618 | F 17.422 | Ne 21.564 |
| Na 5.139 | Mg 7.646 | | | | | | | | | | | Al 5.986 | Si 8.151 | P 10.486 | S 10.360 | Cl 12.967 | Ar 15.759 |
| K 4.341 | Ca 6.113 | Sc 6.54 | Ti 6.82 | V 6.74 | Cr 6.766 | Mn 7.435 | Fe 7.870 | Co 7.86 | Ni 7.635 | Cu 7.726 | Zn 9.394 | Ga 5.999 | Ge 7.899 | As 9.81 | Se 9.752 | Br 11.814 | Kr 13.999 |
| Rb 4.177 | Sr 5.695 | Y 6.38 | Zr 6.84 | Nb 6.88 | Mo 7.099 | Tc 7.28 | Ru 7.37 | Rh 7.46 | Pd 8.34 | Ag 7.576 | Cd 8.993 | In 5.786 | Sn 7.344 | Sb 8.641 | Te 9.009 | I 10.451 | Xe 12.130 |
| Cs 3.894 | Ba 5.212 | La 5.577 | Hf 7.0 | Ta 7.89 | W 7.98 | Re 7.88 | Os 8.7 | Ir 9.1 | Pt 9.0 | Au 9.225 | Hg 10.437 | Tl 6.108 | Pb 7.416 | Bi 7.289 | Po 8.42 | At | Rn 10.748 |
| Fr | Ra 5.279 | Ac 6.9 | | | | | | | | | | | | | | | |

本表数据录自 Robert C. West, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 63 rd ed., 1988—89, E 78—79. 表中数据单位为电子伏特(eV), 将其乘以 96.4846, 所得数据单位即为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



第2和第3周期元素的第一电离能

特殊性:

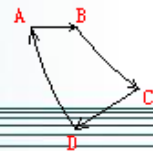
$\text{Be} > \text{B}$ $\text{N} > \text{O}$

$\text{Mg} > \text{Al}$ $\text{P} > \text{S}$

ns^2 ns^2np^3

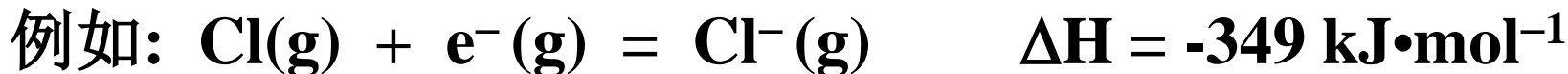
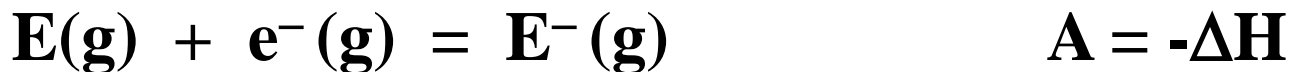
d区元素的缩容效应(P86-87):
第4周期d区元素的缩容效应使得第4周期p区元素的 I_1 和第3周期同族元素的 I_1 接近。

镧系缩容效应(P86-87): 镧系缩容效应使得6周期从Hf到Pb的 I_1 比第5周期同族元素的 I_1 大。



§ 2.6.3 电子亲和能 (A)

气态基态原子获得一个电子变为气态基态负离子时所释放的能量称为电子亲和能



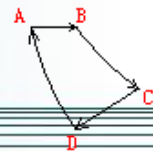
$$A = 349 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



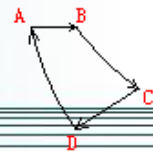
$$A_1 = -\Delta H_1 = 200.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$A_2 = -\Delta H_2 = -590 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

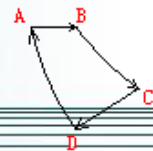


- ◆ 原子获得电子的过程中存在两种相反的静电作用力：价层原有电子与外来电子之间的排斥力；原子核与外来电子之间的吸引力。
- ◆ 电中性原子获得电子时通常是吸引力起支配作用，即表现为放热过程，第一电子亲和能通常为正值。
- ◆ 阴离子获得电子时排斥力起支配作用，表现为吸热过程，第二、第三电子亲和能都为负值。



电子亲和能的变化规律

- 周期性变化的总趋势和电离能的变化趋势一致：
- 同族元素的电子亲和能随原子序数增加而减小
(从上到下依次减小)
- 同周期元素的电子亲和能随原子序数增加而增大 (从左到右依次增大) (稀有气体的亲和能为负值)
- 第2, 12族有类似情况, np半满的元素比相邻者小
- 第2周期的 B、C、N、O、F 等元素的电子亲和能都比第3周期的同族元素Al、Si、P、S、Cl的电子亲和能小
- 所有元素中Cl的电子亲和能最大



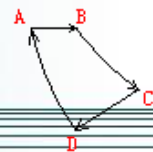
A 从左到右逐渐增大

Electron Affinities (kJ/mol) of Some Representative Elements and the Noble Gases*

| 1A | 2A | 3A | 4A | 5A | 6A | 7A | 8A |
|----|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| H | | | | | | | He |
| 73 | | | | | | | < 0 |
| Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
| 60 | ≤ 0 | 27 | 122 | 0 | 141 | 328 | < 0 |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| 53 | ≤ 0 | 44 | 134 | 72 | 200 | 349 | < 0 |
| K | Ca | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| 48 | 2.4 | 29 | 118 | 77 | 195 | 325 | < 0 |
| Rb | Sr | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| 47 | 4.7 | 29 | 121 | 101 | 190 | 295 | < 0 |
| Cs | Ba | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| 45 | 14 | 30 | 110 | 110 | ? | ? | < 0 |

* The electron affinities of the noble gases, Be, and Mg have not been determined experimentally, but are believed to be close to zero or negative.

A 从上到下逐渐减小



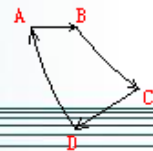
§ 2.6.4 元素的电负性 (χ)

元素的电负性 (χ)

当两个不相同原子相互作用形成分子时，它们对共用电子对的吸引力也不相同。电负性是分子中原子对成键电子吸引能力相对大小的量度。

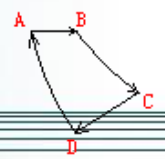
电负性-----晶体和分子中原子结合成键电子的能力。

电负性越大，表示原子结合成键电子的能力越强



电负性的变化规律

- 电负性大致的变化规律也和电离能相似：同一族元素的电负性从上到下依次减小。同一周期元素的电负性从左到右依次增大。
- **所有元素中F元素的电负性最大(3.98)，电负性大的元素一般集中在元素周期表的右上角。**
- **所有元素中Fr元素的电负性最小(0.70)，电负性小的元素集中一般在元素周期表的左下角。**



χ 从左到右逐渐增大



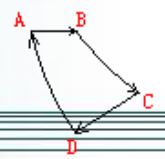
Electronegativity

χ 从上到下逐渐减小

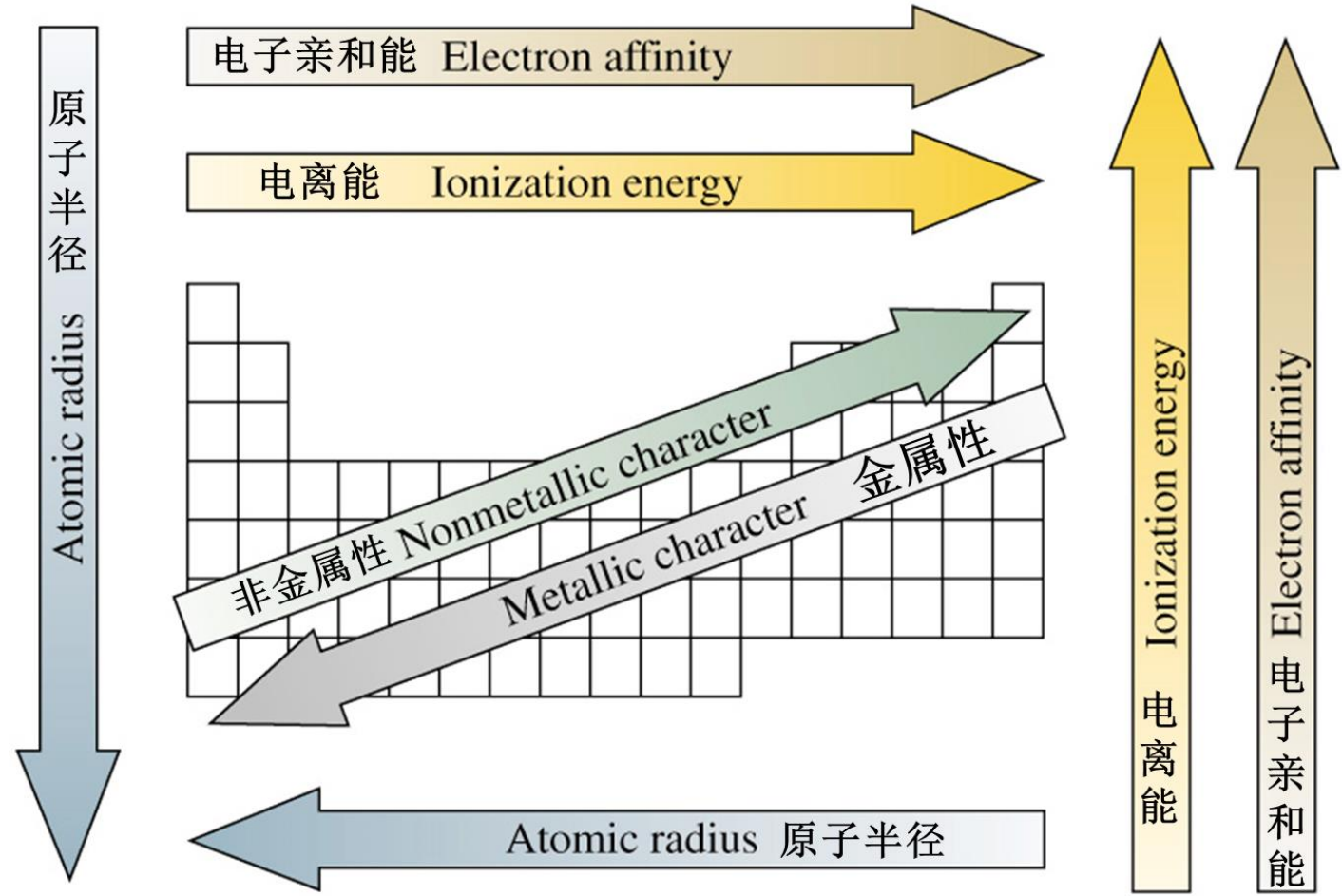


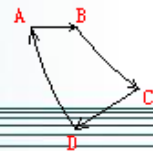
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|-----------|-----------|------------------------|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | | | | | | | | | | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | | |
| H 2.1 | | | | | | | | | | | B 2.0 | C 2.5 | N 3.0 | O 3.5 | F 4.0 | | |
| 2 | Li 1.0 | Be 1.5 | | | | | | | | | | | Al 1.5 | Si 1.8 | P 2.1 | S 2.5 | Cl 3.0 |
| 3 | Na 0.9 | Mg 1.2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Ga 1.6 | Ge 1.8 | As 2.0 | Se 2.4 | Br 2.8 |
| 4 | K 0.8 | Ca 1.0 | Sc 1.3 | Ti 1.5 | V 1.6 | Cr 1.6 | Mn 1.5 | Fe 1.8 | Co 1.8 | Ni 1.8 | Cu 1.9 | Zn 1.6 | In 1.7 | Sn 1.9 | Sb 1.9 | Te 2.1 | I 2.5 |
| 5 | Rb 0.8 | Sr 1.0 | Y 1.2 | Zr 1.4 | Nb 1.6 | Mo 1.8 | Tc 1.9 | Ru 2.2 | Rh 2.2 | Pd 2.2 | Ag 1.9 | Cd 1.7 | Tl 1.8 | Pb 1.9 | Bi 1.9 | Po 2.0 | At 2.2 |
| 6 | Cs 0.8 | Ba 0.9 | La* 1.1 | Hf 1.3 | Ta 1.5 | W 2.4 | Re 1.9 | Os 2.2 | Ir 2.2 | Pt 2.2 | Au 2.4 | Hg 1.9 | Tl 1.8 | Pb 1.9 | Bi 1.9 | Po 2.0 | At 2.2 |
| 7 | Fr 0.7 | Ra 0.9 | Ac [†] 1.1 | * Lanthanides: 1.1–1.3 † Actinides: 1.3–1.5 | | | | | | | | | | | | | |

半金属(metalloid)的电负性约在2.0左右，兼有金属性和非金属性。



元素性质的周期性总结（箭头方向为增大方向）





作业: P51: 8

P71: 1, 2, 4, 5, 6

P81: 3, 5 (Pt²⁺不做), 6

P89: 9 (Cl的电子亲和能取348.7 kJ/mol)

对应书上的内容:

P7 – 8; P47 – 51;

P52 – 69_上 (小体字不要)

P69_下 – 76

P77 – 88 (小体字不要)

P96 – 98