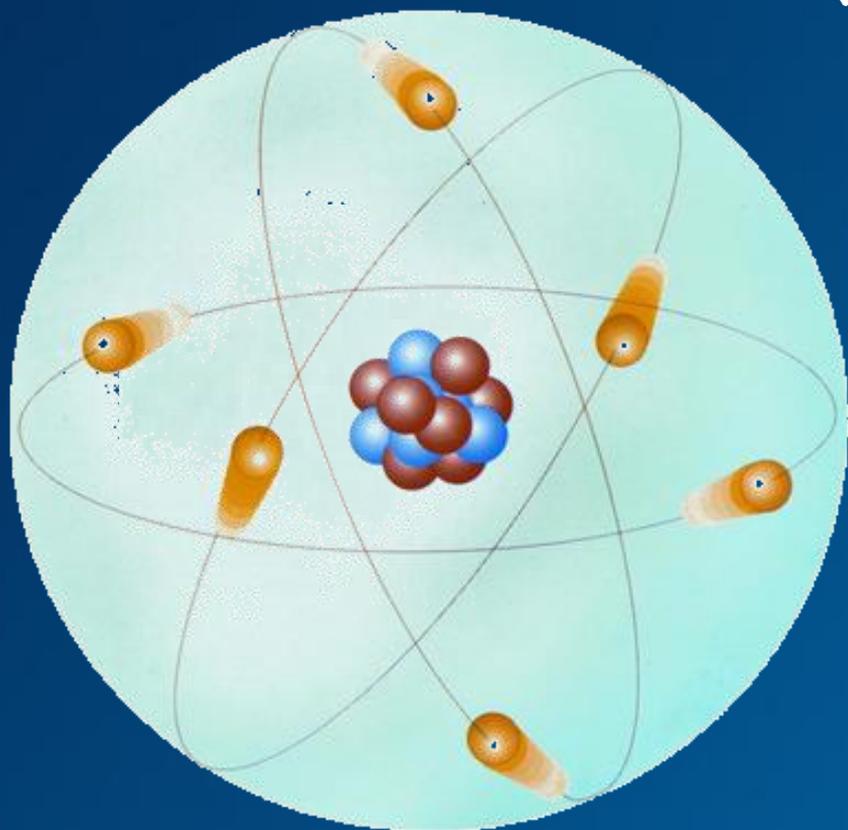


第二章

原子结构



无机化学

第二章 原子结构

- ✿ 2.1 微观粒子的运动特征
- ✿ 2.2 波函数与原子轨道的描述
- ✿ 2.3 四个量子数与电子运动状态
- ✿ 2.4 多电子原子的电子层结构
- ✿ 2.5 元素性质的周期性

无机化学

2.1 微观粒子的运动特征

★ 2.1.1 电磁波谱

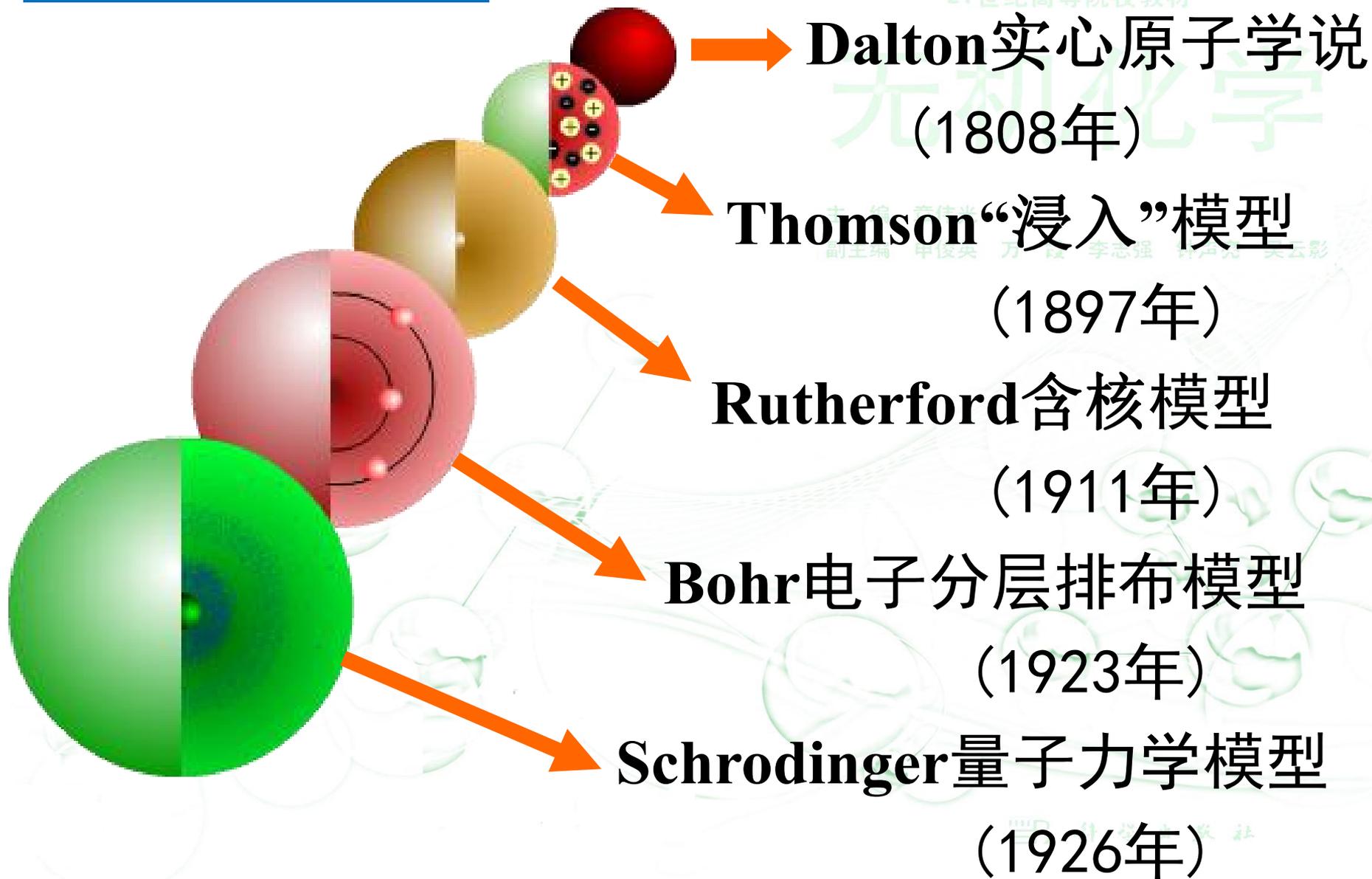
★ 2.1.2 氢原子光谱

★ 2.1.3 玻尔原子结构理论

★ 2.1.4 微观粒子的波粒二象性

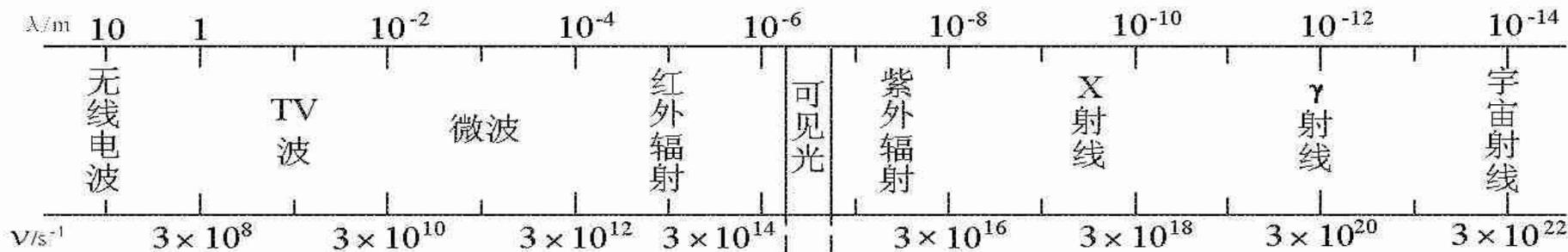
★ 2.1.5 海森堡测不准原理

历史的回顾



2.1.1 电磁波谱

21世纪高等院校教材

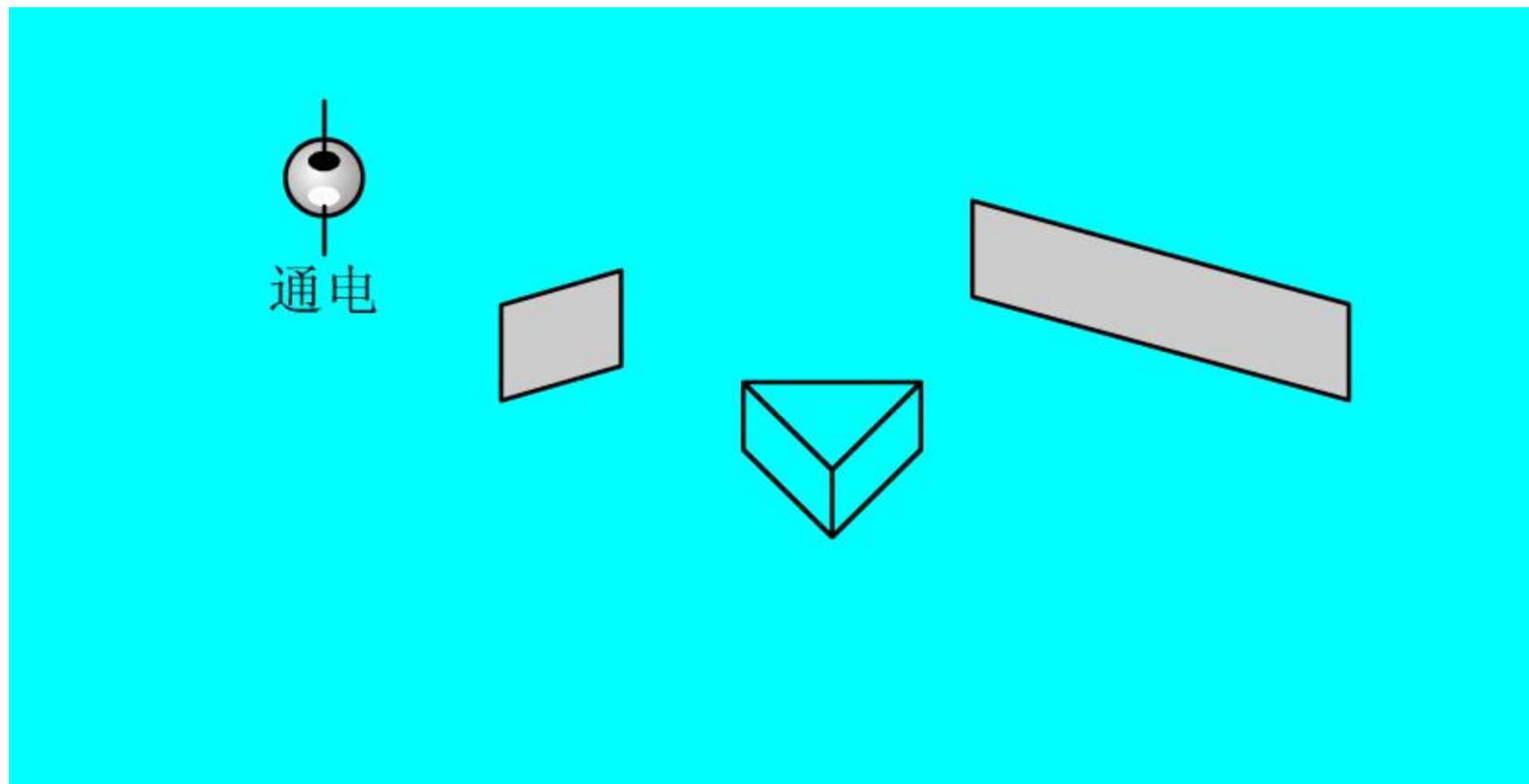


太阳光谱

特点：连续光谱

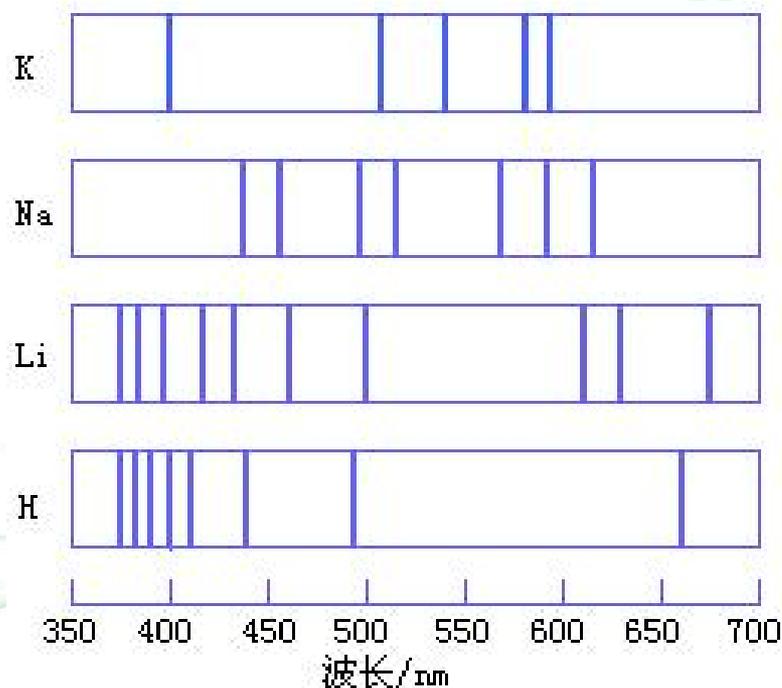
2.1.2 氢原子光谱

21世纪高等院校教材



H_{δ}	H_{γ}	H_{β}	H_{α}
410.2	434.0	486.1	656.3
7.31	6.91	6.07	4.57
			λ / nm
			$(\times 10^{14}) \nu / \text{s}^{-1}$

氢和某些碱金属原子的可见原子光谱图



光

英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

- 特点：
1. **不连续光谱**，即线状光谱
 2. **其频率具有一定的规律**

氢光谱的频率满足

21世纪高等院校教材

里德堡常数 $\rightarrow 1.097 \times 10^7 \text{m}^{-1}$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 1.097 \times 10^7 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) (\text{m}^{-1})$$

波数/ m^{-1}

波长/ m

正整数, $n_2 > n_1$

$n_1=1$ 称为Lyman系 (属紫外光谱); $n_1=2$ 称为Balmer系 (属可见光谱); $n_1=3$ 称为Paschen系 (属红外光谱); $n_1=4$ 称为Brackett系 (属远红外光谱).

2.1.3 玻尔原子结构理论

21世纪高等院校教材

1. 理论基本要点

无机化学

- 1) 行星模型: 氢原子核外电子处在一定**线性轨道上绕核运动**, 类似行星绕太阳运行。
- 2) 定态假设: 氢原子核外电子在轨道上运动时具有一定的**不变的能量**, 不会释放能量 (否定了经典力学的结论), 这种状态称为**定态**. 能量最低的定态叫做**基态**, 能量高于基态的定态叫做**激发态**。

3) 量子化条件：氢原子核外电子的轨道是不连续的，在轨道上运动的电子具有一定的能量，该能量只能取某个基本值的正整数倍。

4) 跃迁规则：电子吸收光子就会跃迁到能量较高的激发态，反之，激发态电子返回基态或较低激发态会放出光子，它们满足：

能量差

轨道能量

频率

光子运动速率

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

Planck常数

波长

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

$$3.0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

氢原子核外轨道的能量

21世纪高等院校教材

$$E = -\frac{13.6}{n^2} (\text{eV})$$

或

$$E = -\frac{2.179 \times 10^{-18}}{n^2} (\text{J})$$

$n=1, 2, 3\cdots$ 的正整数, 称为量子数-**主量子数**
(电子层数)

因 n 只能取 $1, 2, 3\cdots$ 的正整数, 所以氢原子核外轨道的**能量是不连续的**。该值是量子化的, 即为某个基本值的正整数倍。

科学出版社

2. 氢光谱的解释

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

氢原子的核外电子跃迁和谱系图 出版社

玻尔理论的优缺点

1. 玻尔理论核心的内涵是核外电子处于定态时有确定的能量，即处于确定能级。同时指出电子的能量、运动轨道以及运动角动量都是量子化的。
2. 仍然使用行星轨道模型，导致无法解释多电子原子的光谱。

思考题

21世纪高等院校教材

2.1 你认为玻尔理论的最大亮点是什么？最大错误在哪里？

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

2.2 原子光谱为线状谱的根本原因是什么？

2.3 氢原子核外只有1个电子，为什么在紫外、可见和红外都有发射谱线？

科学出版社

2.1.4 微观粒子的波粒二象性

教材

1. 光的波粒二象性

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

光既是一种电磁波又是光子流，既具有波动性又具有粒子性，即具有波粒二象性。而且表征其粒子性的物理量（能量 E ，动量 P ）和表征其波动性的物理量（频率 ν ，波长 λ ）之间有如下关系

主 编 章伟光

编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

普朗克常数



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

波长

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

运动速率

动量

粒子质量

2. 电子的波粒二象性

21世纪高等院校教材

德布罗意提出假设：**电子、质子、中子、原子、分子等静止质量不为零的实物微粒都具有跟光子一样的波粒二象性。**

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

德布罗意关系式

实物微粒
波长

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

普朗克常数

动量

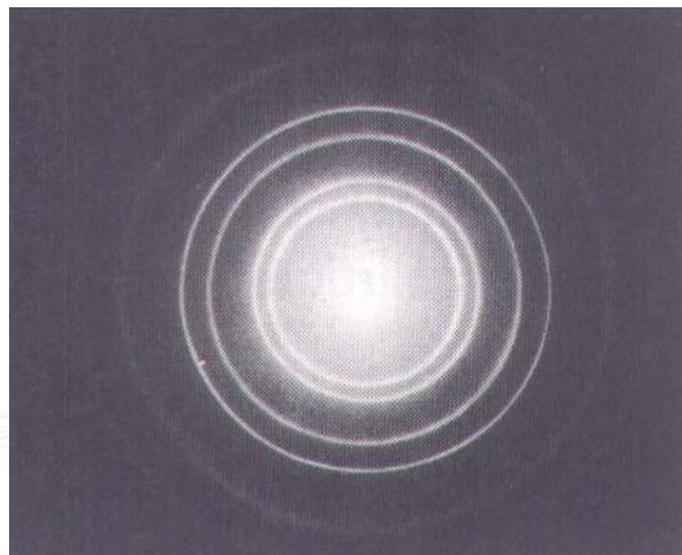
实物粒子质量

粒子运动速率

电子衍射实验证明电子具有波动性(见下图)

结论

波粒二象性是普遍存在的现象. 微观粒子由于波长与本身大小相近, 波动性就明显; 而宏观物体因质量大, 波长极短, 所以观察不到它的波动效应.



电子衍射图

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

2.4: (1) 计算以 $1.0 \times 10^6 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 速度运动的电子 (其质量为 $9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$) 的德布罗依波长值。

(2) 计算一颗质量 $m=1.0 \times 10^{-2} \text{kg}$, 速度 $u=10^3 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的子弹的德布罗依波长值

(3) 比较计算结果, 得出什么结论?

解：(1) 电子的德布罗依波长

$$\begin{aligned}\lambda &= h/mv = 6.63 \times 10^{-34} \div (9.1 \times 10^{-31} \times 1 \times 10^6) \\ &= 7.28 \times 10^{-10}(\text{m})\end{aligned}$$

(2) 子弹的德布罗依波长

$$\begin{aligned}\lambda &= h/mv = 6.63 \times 10^{-34} \div (1.1 \times 10^{-2} \times 1 \times 10^3) \\ &= 6.03 \times 10^{-35}(\text{m})\end{aligned}$$

(3) 结论：电子的波长与原子和小分子的半径相近，所以其波动性不可忽视；而子弹的波长远小于物体本身大小，因此其波动性很不明显，可忽视。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

2.1.5 海森堡测不准原理

世纪高等院校教材

能否像经典力学中确定宏观物体运动状态一样的方法,同时用位置(x, y, z)和动量(mv)来准确描述电子的运动状态?

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

海森堡的回答是否定的,他指出:

原则上不可能同时准确地测定微观粒子的位置和动量。位置的准确程度越高(Δx 值越小),则相应动量的准确程度就会越低(Δp 值越大),反之亦然。

普朗克常数

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

圆周率

微观粒子在 x 方向位置坐标的不准确量

粒子在该方向动量的不准确量

微观粒子的波动性与粒子行为的**统计性规律**联系在一起的。

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

微观粒子的波动性是大量微粒运动表现出来的性质，是具有统计意义的**概率波**。

科学出版社

思考题

21世纪高等院校教材

2.5 为什么宏观物体就能同时准确地描述其位置和动量，而微观物体却不能？

2.6 电子既然是一种波，它具有什么特点？既然测不准原理成立，则电子的运动规律是无法准确描述的，这种说法对吗？为什么？

2.2 波函数与原子轨道的描述

- ★ 2.2.1 薛定谔方程与波函数
- ★ 2.2.2 波函数的空间分布
- ★ 2.2.3 概率密度和电子云
- ★ 2.2.4 概率

2.2.1 薛定谔方程与波函数

高等院校教材

1. 薛定谔方程

数学表达式

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

波函数

电子质量

电子总能量

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

空间直角坐标

Planck常数

电子势能

无机化学

主编 申俊英 万霞 李志强 钟南亮 吴云影
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟南亮 吴云影

它是一个高等数学中的二阶偏微分方程。其物理意义是：**波函数是描述核外电子空间运动状态的数学表达式**，它实际上表示电子波的振幅与坐标的函数。

2. 波函数

21世纪高等院校教材

波函数 ψ 就是薛定谔方程的解, 该解是三维函数. 方程每一个合理的解都表示电子运动的某一稳定状态, 能量为 E .

对于一定体系, 能量最低的状态称为基态, 能量较高的状态称为激发态. 电子由一个状态跃迁到另一状态, 能量的改变量是一定的, 不能取任意值, 即能量是量子化的.

波函数 ψ 包含三个常量和三个变量，
它的一般形式为：

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

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

式中， n, l, m 为常量， x, y, z 为变量。

波函数又称原子轨道或原子轨函。

2.2.2 波函数的空间分布

21世纪高等院校教材

1. 坐标的转换

球坐标 (r, θ, ϕ) 与直角坐标系的关系

$$z = r \cos \theta$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

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

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\theta: 0 \sim 2\pi$$

$$\phi: 0 \sim \pi$$

科学出版社

函数分解

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申英 万霞 李强 钟高亮 吴云影

$$\begin{aligned}\psi_{n, l, m}(x, y, z) &= \psi_{n, l, m}(r, \theta, \phi) \\ &= R_{n, l}(r) \cdot Y_{l, m}(\theta, \phi)\end{aligned}$$

式中： $R(r)$ 是波函数的**径向部分**，它只随电子离核距离(r)的不同而变化； $Y(\theta, \phi)$ 是波函数的**角度部分**，它随角度(θ, ϕ)而变化。

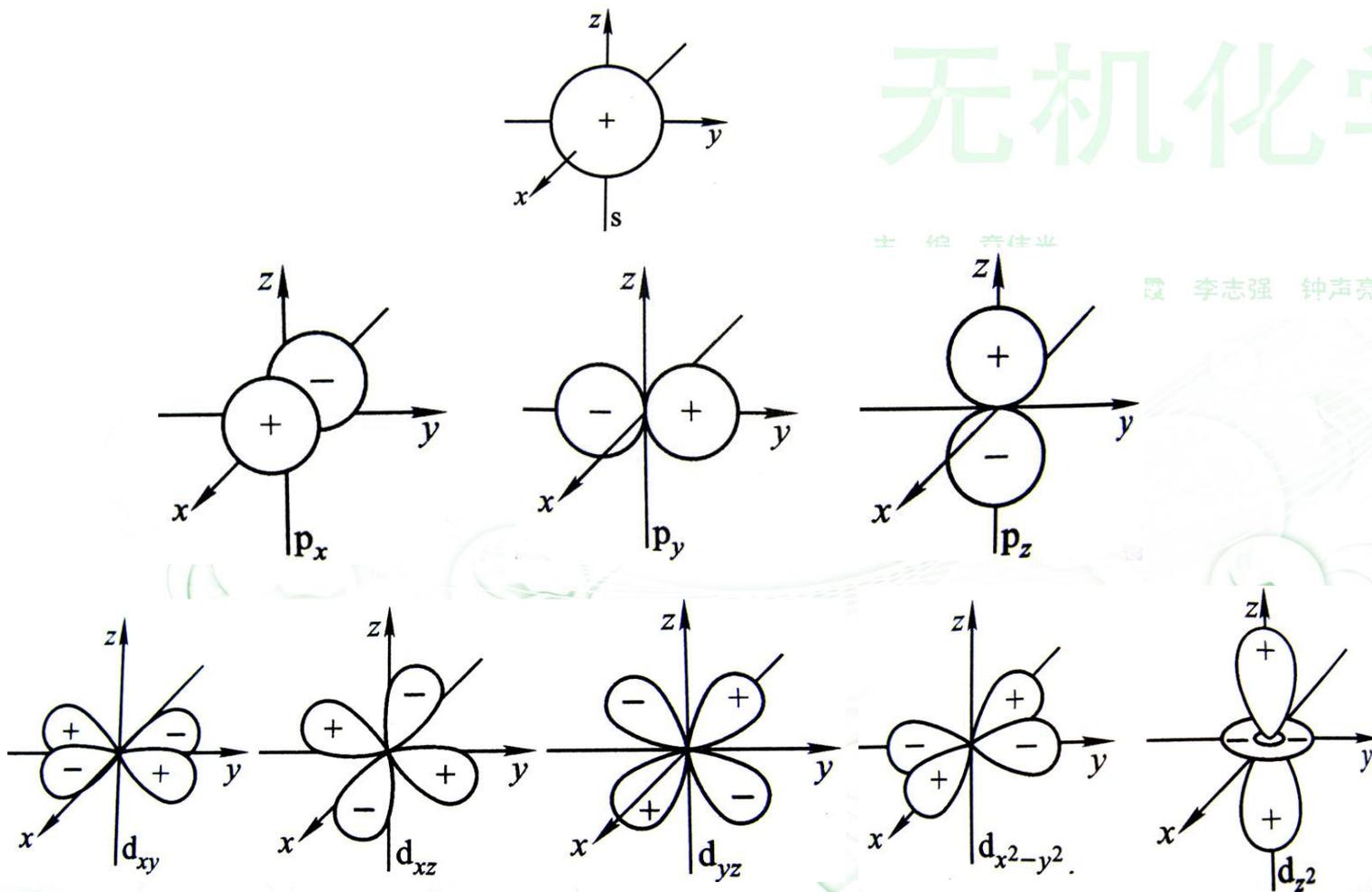
2. 波函数的角度分布

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 李志强

副主编 钟声亮 吴云影



s、p、d态原子轨道的角度分布图形

注意 (1) 波函数 (即原子轨道) 的角度分布形状与常量 n 无关;

(2) 波函数的角度分布有正负号之分, 是形成化学键的决定因素之一;

(3) 上图只代表原子轨道的角度分布图形, 并不代表原子轨道 (波函数) 的形状, 因为还需加入径向部分的结果。

思考题

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

2.7 根据波函数的角度分布图形, 能否说s轨道上的电子在核外的运动轨迹是一个圆, 而p轨道电子走8字形? 为什么?

2.8 波函数角度分布图形中的正负号表示的是正电荷和负电荷, 对吗? 为什么?

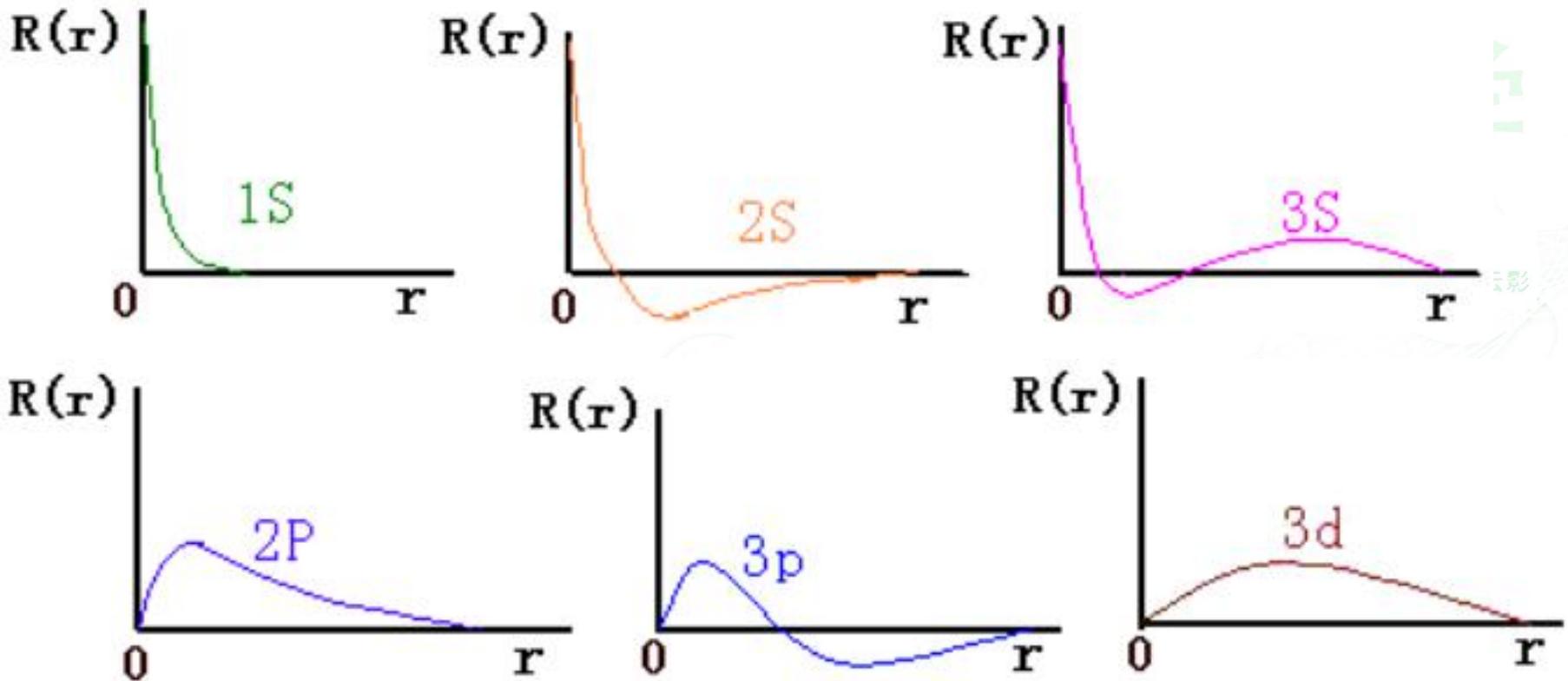
2.9 波函数及原子轨道角度分布图形代表的真正含义是什么?

科学出版社

BACK

3. 波函数的径向分布

21世纪高等院校教材



氢原子轨道的径向分布函数 $R(r)$

径向分布函数 $R(r)$ 与 n 和 l 都有关。

2.2.3 概率密度和电子云

3 高等院校教材

1. 电子云的概念

波动力学指出：

$$\text{衍射强度} \propto |\text{振幅}|^2$$

因电子波也是一种**概率波**，即：

$$\text{衍射强度} \propto |\psi|^2$$

即 $|\psi(r, \theta, \phi)|^2$ 代表电子在空间某点 (r, θ, ϕ) 出现的概率密度。人们把**电子在核外空间出现的概率密度分布的形象化描述称为电子云**。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

无机化学

科学出版社

同样进行函数的分解

$$\begin{aligned} & |\psi_{n, l, m}(r, \theta, \Phi)|^2 \\ &= |R_{n, l}(r)|^2 \cdot |Y_{l, m}(\theta, \Phi)|^2 \end{aligned}$$

$|R(r)|^2$ 和 $|Y(\theta, \Phi)|^2$ 分别表示电子云的
径向分布和角度分布函数。

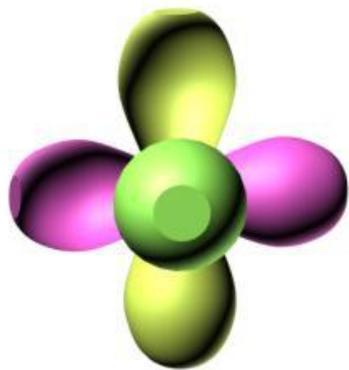
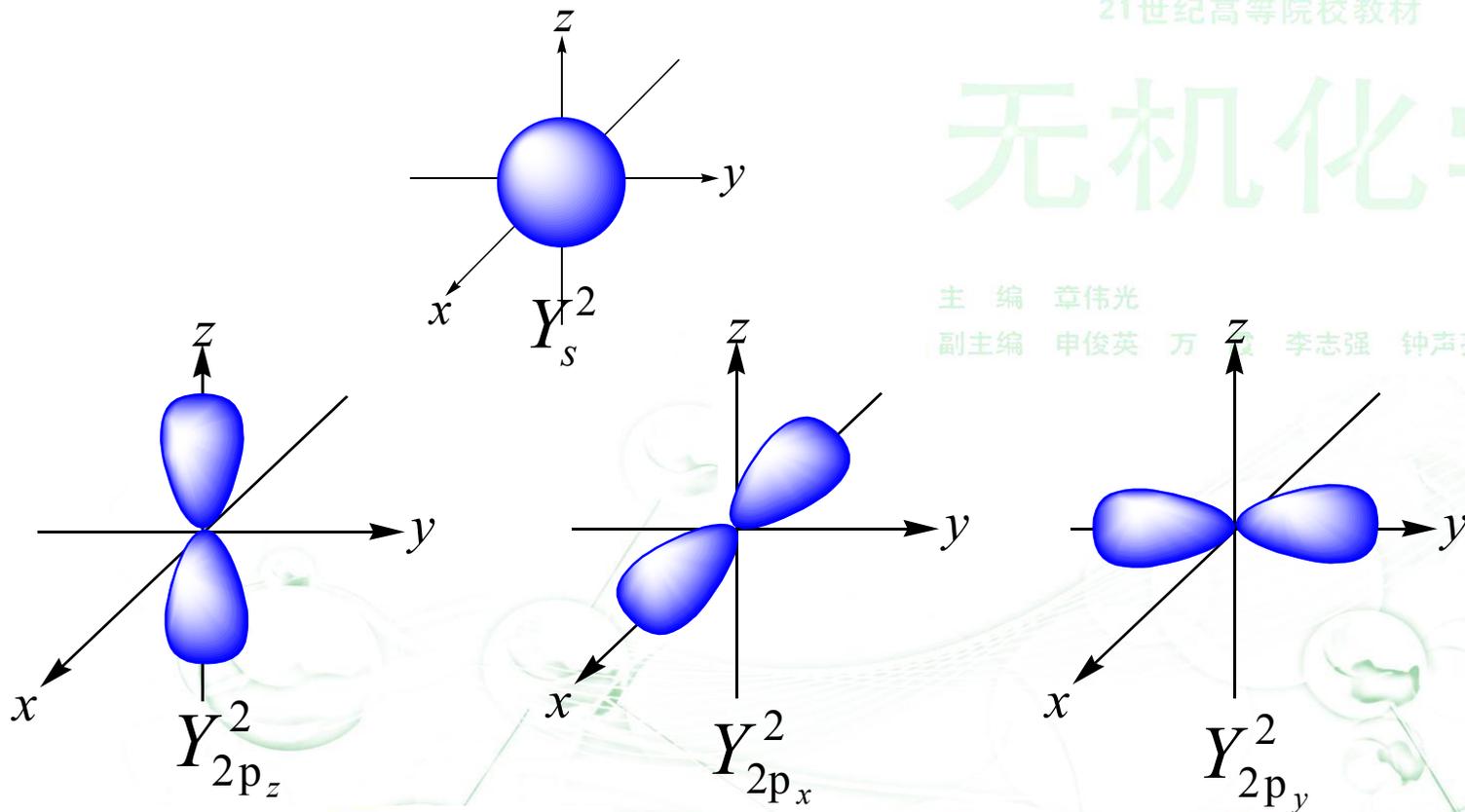
2. 电子云的角度分布图形

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影



三条p轨道在空间的位置分布-互成 90°

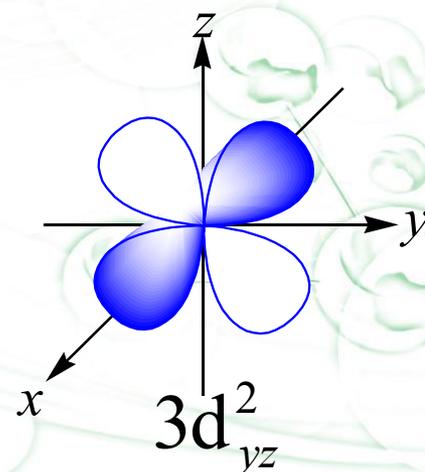
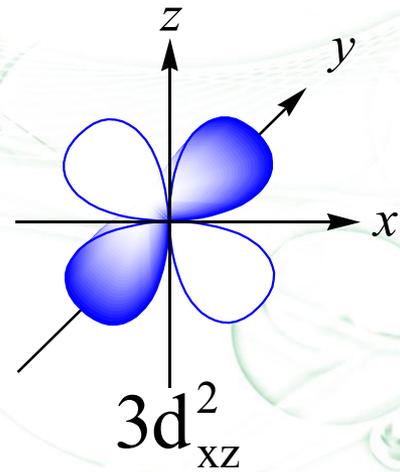
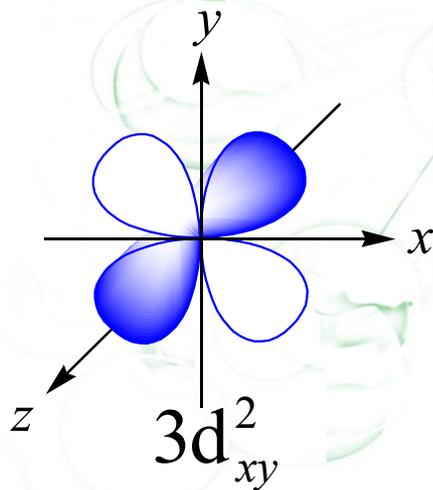
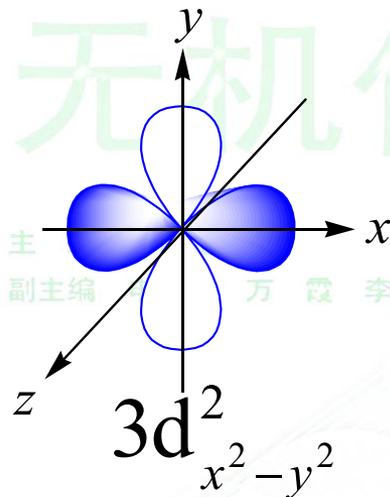
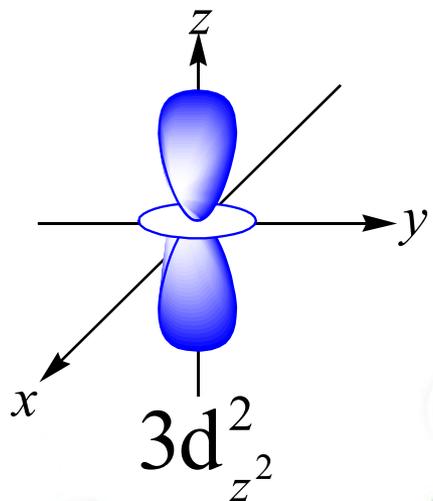
科学出版社

d电子云的角度分布图形

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 万霞 李志强 钟声亮 吴云影
副主编



例题

21世纪高等院校教材

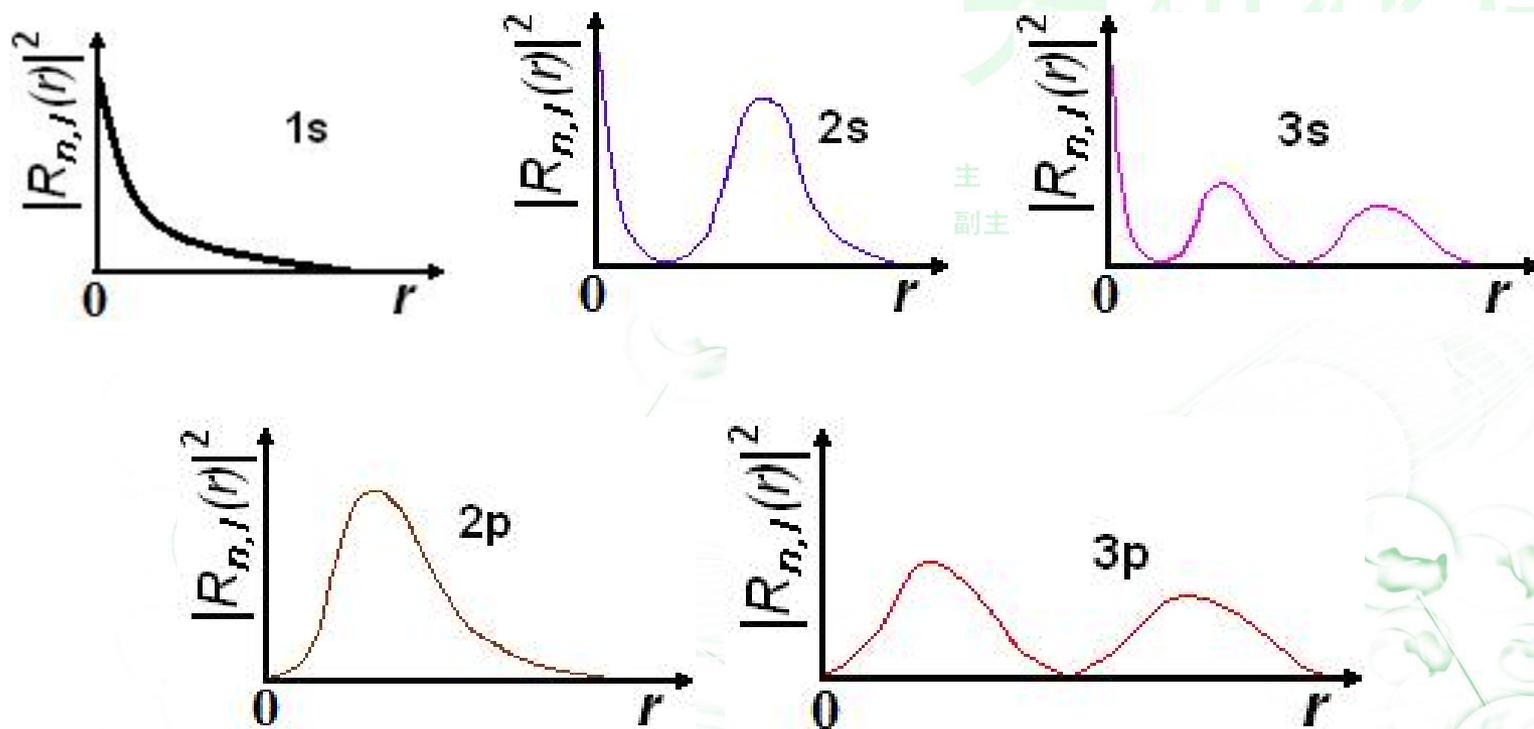
无机化学

2.10 请比较原子轨道(也称波函数)和电子云在物理意义和角度分布图形方面的不同以及联系.

解：在物理意义方面，原子轨道是描述核外电子空间运动的数学表达式，它实际上表示电子波的振幅与坐标的函数；而电子云是电子在核外空间出现的概率密度分布的形象化描述。在角度分布图形方面，它们的图形形状基本相同，波函数图形比相应的电子云胖一些，波函数图形有正负号，而电子云都是正值。它们的联系是波函数的平方 $|\psi|^2$ 即为电子云。

3. 电子云的径向分布图形

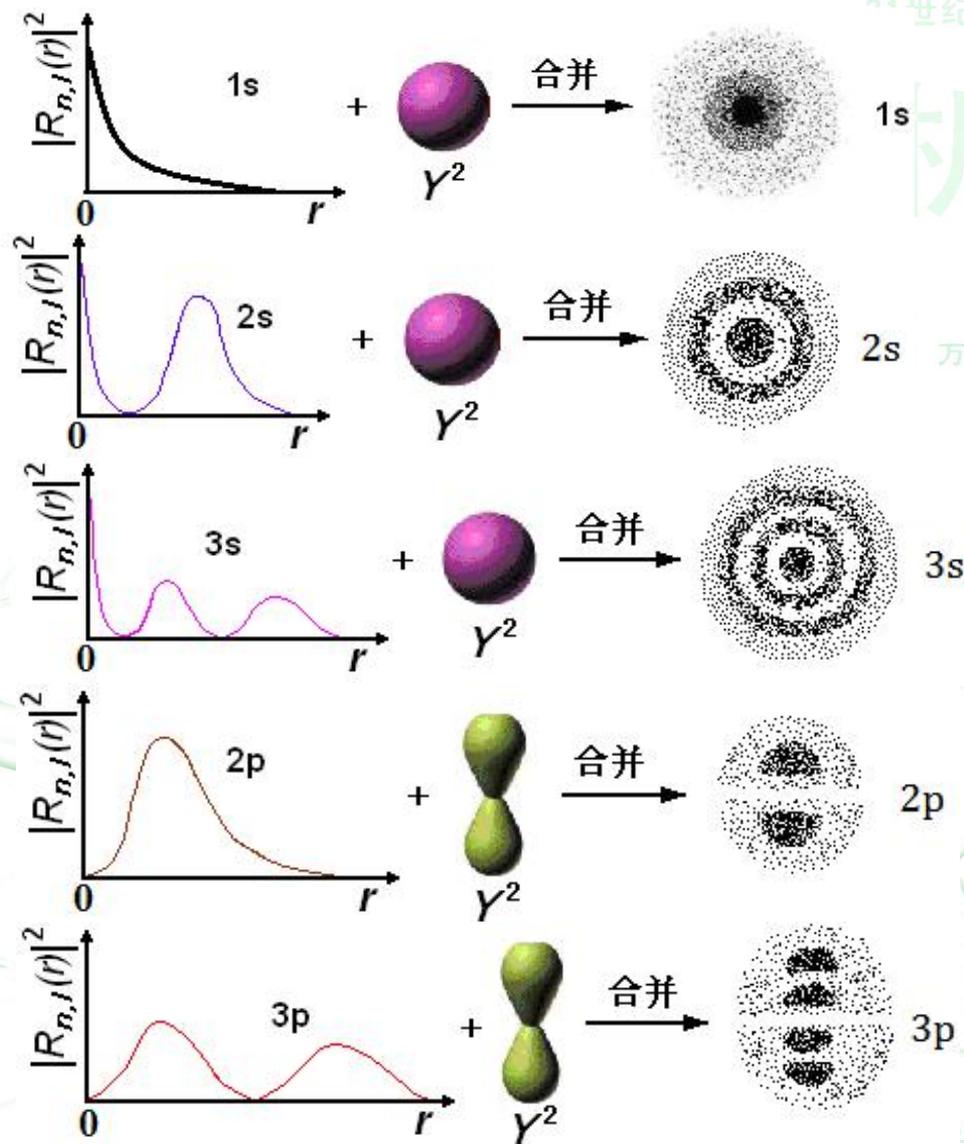
世纪高等院校教材



氢原子电子云的径向分布函数 $|R_{n,l}(r)|^2$

4. 电子云的分布图（黑点图）

21世纪高等院校教材



无机化学

万霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

2.2.4 概率

21世纪高等院校教材

电子在核外某个区域内出现的概率:

$$d\omega = |\psi|^2 d\tau$$

主 编 章伟光

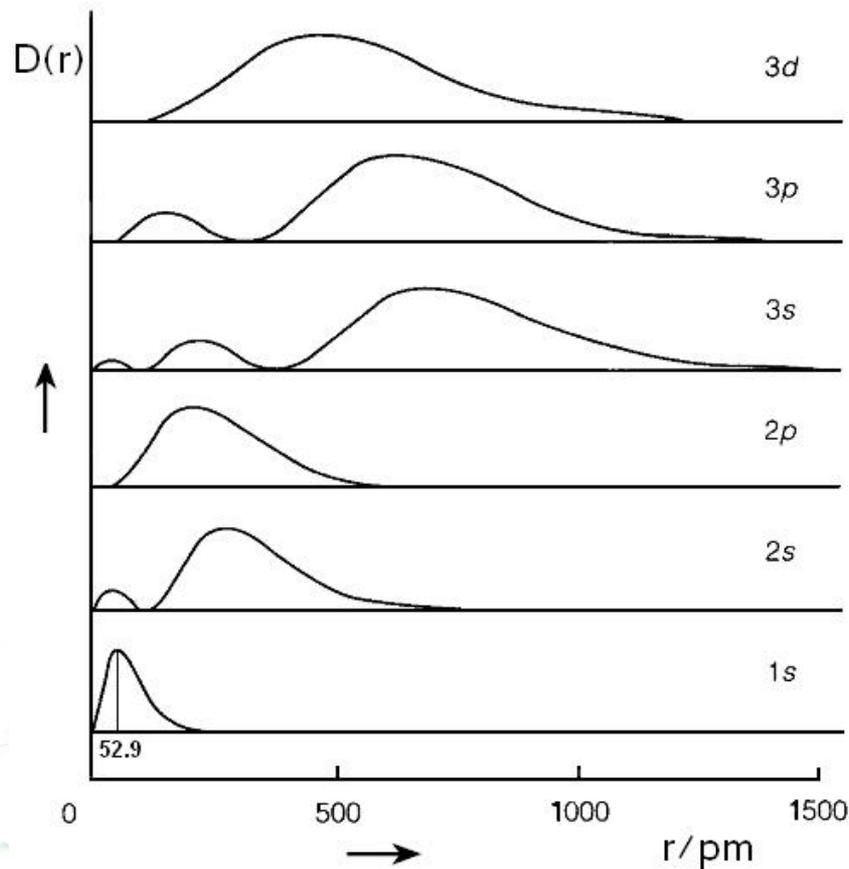
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

$|\psi|^2$ 代表在单位体积内发现电子的概率密度,
 $d\tau$ 表示体积

$$\text{又 } d\tau = 4\pi r^2 dr$$

$$\therefore d\omega = |\psi|^2 4\pi r^2 dr$$

$$= |R_{n,l}(r)|^2 \cdot |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 \cdot 4\pi r^2 dr$$



21世纪高等院校教材

无机化学

伟光

俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

氢原子几种轨道的概率径向分布图

概率分布图中的**峰值数等于 $(n-l)$ 个**，
如3s轨道有 $3-0=3$ 个峰值，3d有 $3-2=1$ 个峰
值。

结论

21世纪高等院校教材

电子云的角度分布图表示了电子在核外空间不同角度出现的概率密度大小,从角度侧面反映了电子概率密度分布的方向性.

电子云的径向分布图反映的是概率密度在距核不同处的分布情况.

概率的径向分布图则表示电子在核外空间球壳内出现的概率随半径 r 变化的情况,从而反映了核外电子概率分布的层次及穿透性,常用来讨论多电子原子的能量效应.

科学出版社

练习题

21世纪高等院校教材

2.11 下列轨道上的电子，在 xy 平面上的电子云密度为零的是（ ）

- (A) $3p_z$ (B) $3d_{z^2}$ (C) $3s$ (D) $3p_x$

2.12 量子力学中所说的原子轨道是指（ ）

- (A) 波函数 (B) 电子云
(C) 波函数 (D) 概率密度

2.13 在 $3p$ 电子云的径向分布图中有_____个概率(几率)峰，有_____个节面。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

2.3 四个量子数与电子运动状态

★ 2.3.1 四个量子数

★ 2.3.2 核外电子的运动状态

无机化学

← BACK

2.3.1 四个量子数

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申作英 万 霞 李志强 杨声亮 吴云影

1. 主量子数 (n)

主量子数 n 是决定原子中电子能量以及离核的平均距离的主要因素(即与能层对应的量子数, 又称电子层数)。它只能取1, 2, 3, ...等正整数。 n 越大, 表示电子离核越远, 能量越高。

层数	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7	...
符号	K	L	M	N	O	P	Q	...

主编 章伟光
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

n相同的电子处于同一个电子层内，即主量子数相同的电子构成同一层。也就是说电子层由一个量子数(n)决定。

对于氢原子，因核外只有1个电子，其电子的能量完全由n决定。

2. 角量子数 (l)

21世纪高等院校教材

角量子数 l 是确定原子轨道的形状并在多电子原子中和 n 一起决定电子能级的量子数。 l 只能取小于等于 $(n-1)$ 的正整数。

l	0	1	2	3	4	...	$(n-1)$
相应符号	s	p	d	f	g		

当 l 不同时, 原子轨道的形状就不同. 如 s 轨道呈球形, p 轨道呈哑铃形, d 轨道主要呈四瓣梅花状.

对于多电子原子, l 还与能量有关. n 和 l 都相同的电子具有相同的能量, 构成一个能级 (又称亚层). 常用符号 $n l$ 表示, 如 $3s$, $2p$, $3d$, $5f$ 等能级.

除第一层外，每一层中都有几种不同形状的原子轨道存在。且 n 是几，就有几种形状。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

结论

n 和 l 相同的电子处在同一能级，即能级是由两个量子数 (n, l) 共同决定。而且 n 等于几，这层就有几个能级。

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副 编 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

2.14 请指出 $n=4$ 的电子层中包含有哪几个能级?其能量是否相等?

2.15 请指出 $n=4$ 的电子层中有几种形状的原子轨道或电子云?它们分别是什么形状?

3. 磁量子数 (m)

21世纪高等院校教材

磁量子数 m 表示原子轨道或电子云在空间的伸展方向(或取向), 每一个磁量子数代表一个伸展方向. m 的取值要求:

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

每种形状的原子轨道或电子云共有 $(2l + 1)$ 个空间取向, 而每一种空间取向就是一条原子轨道, 即有 $(2l + 1)$ 条原子轨道.

l 与m的关系表

l	m	轨道类型	轨道形状	空间取向数
0	0	s轨道	球形	一种
1	-1, 0, +1	p轨道	哑铃形	三种
2	-2, -1, 0, +1, +2	d轨道	四瓣梅花形	五种
3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	f轨道	复杂	七种

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

结论

n , l 和 m 相同的电子处在同一条原子轨道上, 即每条原子轨道由 n , l 和 m 三个量子数共同决定。

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟光

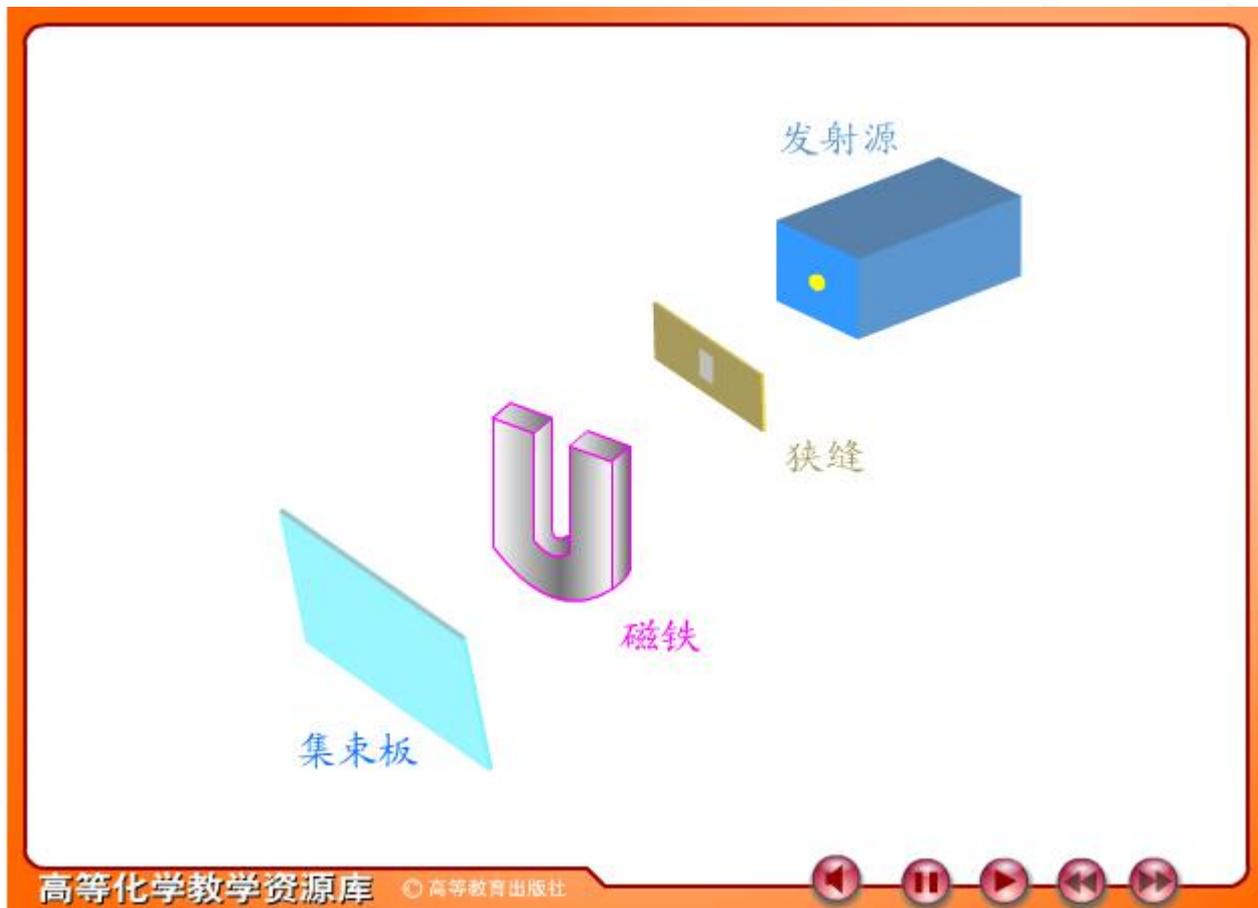
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

2.16 “主量子数为3时, 有3s, 3p, 3d, 3f四条轨道”这种说法对吗?为什么?

2.17 当角量子数是5时, 可能有的轨道空间取向数是10, 这种说法对吗?

4. 自旋量子数 (m_s)

21世纪高等院校教材



电子自旋现象的实验证明

科学出版社

自旋量子数 m_s 表示电子的两种不同自旋运动状态,这两种状态产生不同的“自旋”角动量,其值只能取 $+1/2$ 或 $-1/2$,或者用箭头 \uparrow 和 \downarrow 来表示。

由此,一条轨道中同时容纳两个电子时需自旋方向相反,即一个电子的 $m_s=+1/2$,另一个电子的 $m_s=-1/2$ 。

自旋量子数 m_s 不是解薛定谔方程时引入的常量，它与 n 、 l 、 m 量子数无关，与能量关系不大，是电子自身运动的一个基本性质。

结论

n ， l ， m 和 m_s 四个量子数共同决定一个电子的运动状态，而且是唯一的运动状态。

例题

21世纪高等院校教材

2.18 “主量子数为1时, 有自旋相反的两条轨道”这种说法对吗?为什么?

章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

2.19 判断下列各组量子数是否合理? 错误的请改正。

(A) $n = 3, l = 3, m = 2, m_s = -1/2$

(B) $n = 2, l = 0, m = 1, m_s = +1/2$

(C) $n = 1, l = 0, m = 0, m_s = +1/2$

(D) $n = 5, l = 4, m = -3, m_s = -1/2$

四个量子数的用途

21世纪高等院校教材

无机化学

n 用于描述电子所处的层， l 用于描述电子所处的不同形状轨道， m 用于描述不同对称性轨道在空间的取向，而 m_s 描述电子自身运动的性质。不同量子数组合，可以获得不同的信息。同时使用四个量子数就可以描述核外电子的唯一一种运动状态。

由解薛定谔方程获得的每一个确定解(复杂的三维函数解)也可以获得上述信息(自旋量子数除外)。但因三维函数复杂,难以直观描述。而使用四个量子数来描述比用三维函数直观,状态明确,容易掌握。

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

结论

电子层数为 n ，这一层就有 n 个能级，而这层内的原子轨道总数等于 n^2 ，而每一条原子轨道最多可容纳两个电子，所以 n 层中总的电子运动状态数应为 $2n^2$ 。

2.3.2 核外电子的运动状态

院校教材

无机化学

核外电子运动状态的描述方法

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

用 n 来描述电子所处的电子层，用 n 和 l 来描述电子所处的能级，用 n ， l 和 m 来描述电子所在的原子轨道，用 n ， l ， m 和 m_s 来描述电子的唯一运动状态。

练习题

21世纪高等院校教材

2. 20 判断下列各组量子数是否正确, 错误的请改正.

$$A: 3, 0, 1, +1/2$$

$$B: 3, 2, -1, +1/2$$

$$C: 3, 1, -1, 0$$

$$D: 4, 3, 0, -1/2$$

$$E: 4, 4, -2, +1/2$$

$$F: 4, -1, 1, -1/2$$

2. 21 3d能级的主量子数为____, 角量子数为____, 可能的磁量子数为____, 包括____条原子轨道, 自旋量子数为____, 该电子亚层最多可容纳____个电子。

2.22 按要求填写下表

21世纪高等院校教材

主量子数	角量子数	原子轨道符号	磁量子数	自旋量子数	可能的状态数
5	3			+1/2	7
		3p			
4					
	2				

主编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

2.23 用4个量子数来正确描述 $5d^1$ 电子的运动状态。

2.24 波函数 ψ 是描述_____数学函数式，它和_____是同义词。 $|\psi|^2$ 的物理意义是_____，电子云是_____的形象化表示。

2.4 多电子原子的电子层结构

★ 2.4.1 多电子原子的能级

★ 2.4.2 核外电子排布

无机化学

← BACK

2.4.1 多电子原子的能级

21世纪高等院校教材

1. 屏蔽效应

无机化学

主 编 章伟光

副主编 徐亚平 吴云影

这种由于其它电子对某一电子的排斥作用而抵消了一部分核电荷对电子的吸引力的作用称为**屏蔽作用** (或效应), 而把被其他电子屏蔽后的核电荷称为**有效核电荷**. 用符号 Z^* 表示.

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

无机化学

Z 为未屏蔽时的核电荷数(即原子序数), σ 叫屏蔽系数, 它代表了其它电子对所选电子(又称目标电子)的排斥作用大小。 σ 值越大, 表示目标电子受到的屏蔽作用就越大。

规定：处在目标电子的内层以及同层能级上的电子才会对目标电子产生屏蔽效应。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

电子离核的远近不同, 所处的轨道形状不同, 则屏蔽效应大小也就不同.

多电子原子的能量公式

对于多电子原子中的任何一个电子，由于有效核电荷取代了原子序数，所以电子的能量：

$$E = -\frac{13.6 \times (Z - \sigma)^2}{n^2} (eV)$$

或

$$E = -\frac{2.179 \times 10^{-18} (Z - \sigma)^2}{n^2} (J)$$

屏蔽效应的应用

21世纪高等院校教材

无机化学

吴云影

(1) n 不同, l 相同时, n 越大, 电子离核越远, 所受到的屏蔽作用就越强, 则 σ 越大, Z^* 越小, 所以能级能量越高.

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

(2) n 相同, l 不同时, l 越大, 受到的屏蔽作用也越大, 所以能级能量越高.

$$\therefore E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$$

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

因为 l 不同时, 电子云形状不同. l 值越小, 电子云的分布也越集中, 它能更好地屏蔽掉别的电子对其的作用, 即受到其它电子产生的屏蔽作用小, σ 小, 则 Z^* 大, 所以能量就低.

例题

21世纪高等院校教材

2.25 判断下列关于屏蔽效应的说法是否正确，并简述原因。

(A) 4s电子的屏蔽常数 σ_{4s} 反映了4s电子屏蔽原子核作用的大小

(B) 当n和Z相同时，某电子的 σ 值愈大，该电子的能量就愈低

(C) 主量子数n相同，角量子数 l 不同，随 l 增大，电子产生的屏蔽作用增大

(D) 当屏蔽电子数目愈多或被屏蔽电子离核愈远时，其 σ 值也愈大

科学出版社



解：A不对. 因4s电子的屏蔽常数 σ_{4s} 反映了其它电子对4s电子的排斥作用的总和大小。

B不对. 由公式 $E = -13.6 (Z^*)^2 / n^2$ 可得, n 和 Z 相同时, σ 值愈大, Z^* 越小, 求得的 E 越大, 电子能量越高.

C不对. 主量子数 n 相同, 角量子数 l 不同; 随 l 增大, 电子产生的屏蔽作用应减小. 因 l 越大, 电子云形状越分散, 则屏蔽作用越小.

D正确. 因 σ 值是所有屏蔽电子的 σ 值的总和, 屏蔽电子数目愈多或被屏蔽电子离核愈远, 则 σ 总和就会越大.



2. 钻穿效应

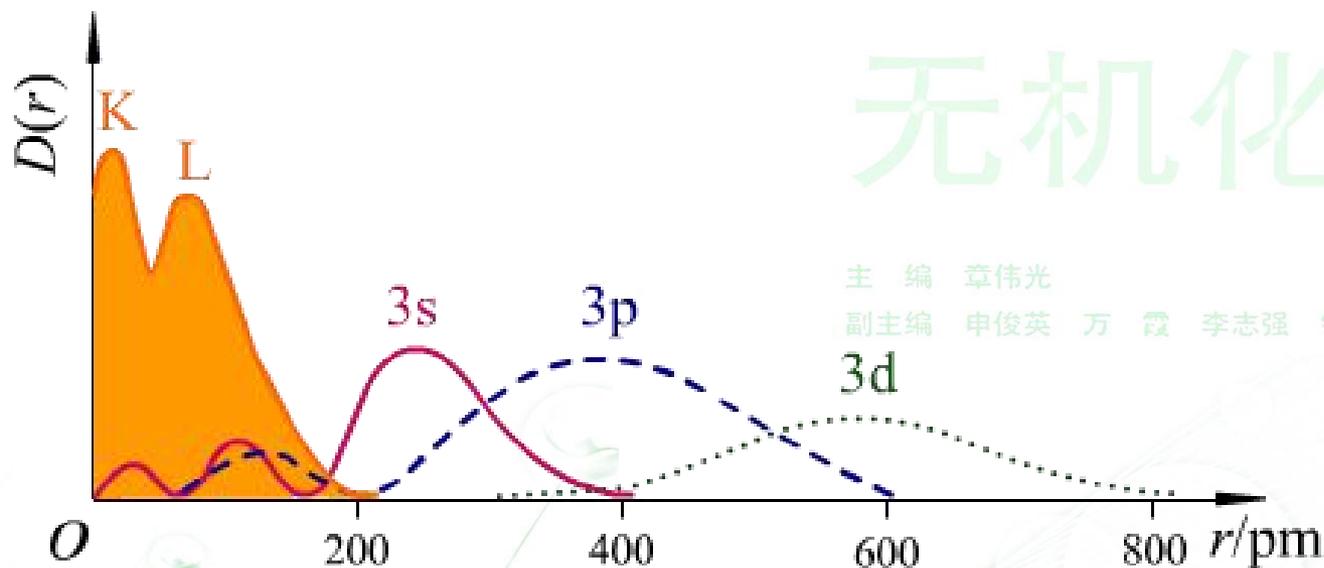
21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

3d



钠原子的电子云径向分布图

象这种外层电子有机会钻到更靠近核的内部区域而使其能量发生变化的现象称为**钻穿效应** (或钻穿作用)。**钻穿效应越大, 电子能量越低。**

屏蔽效应与钻穿效应的关系

21世纪高等院校教材

无机化学

处于某轨道上的电子一般**同时产生屏蔽效应和钻穿效应**。屏蔽效应描述的是该电子对别的电子排斥(屏蔽)能力的大小,而钻穿效应是该电子有效回避其它电子的屏蔽作用的能力大小,最终电子的能量高低是两者共同作用的结果。因此,它们的本质都是一种能量效应。

吴云影

钻穿效应的影响

21世纪高等院校教材

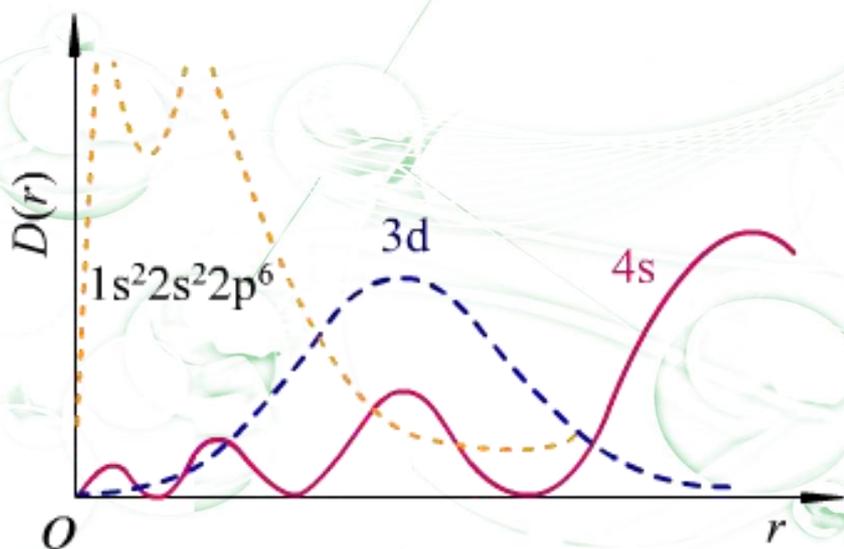
由于钻穿效应的存在, 会使得一些能量相近的能级发生**交错现象**. 如:

$$E_{ns} < E_{(n-1)d} \quad n \geq 4$$

$$E_{ns} < E_{(n-2)f} \quad n \geq 6$$

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



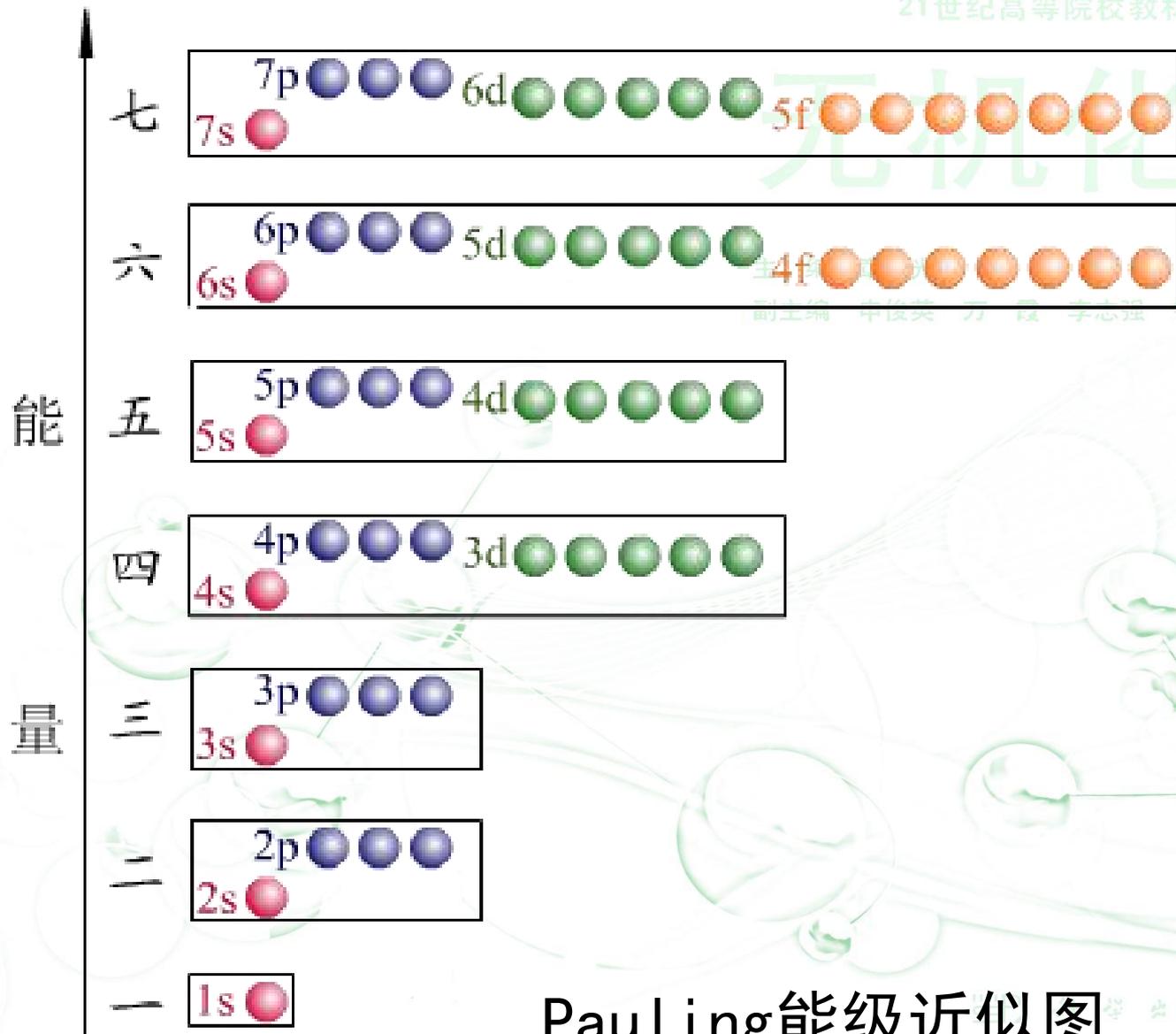
3d和4s轨道的几率径向分布图

科学出版社

BACK

3. 近似能级图

21世纪高等院校教材



Pauling能级近似图 学出版社

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

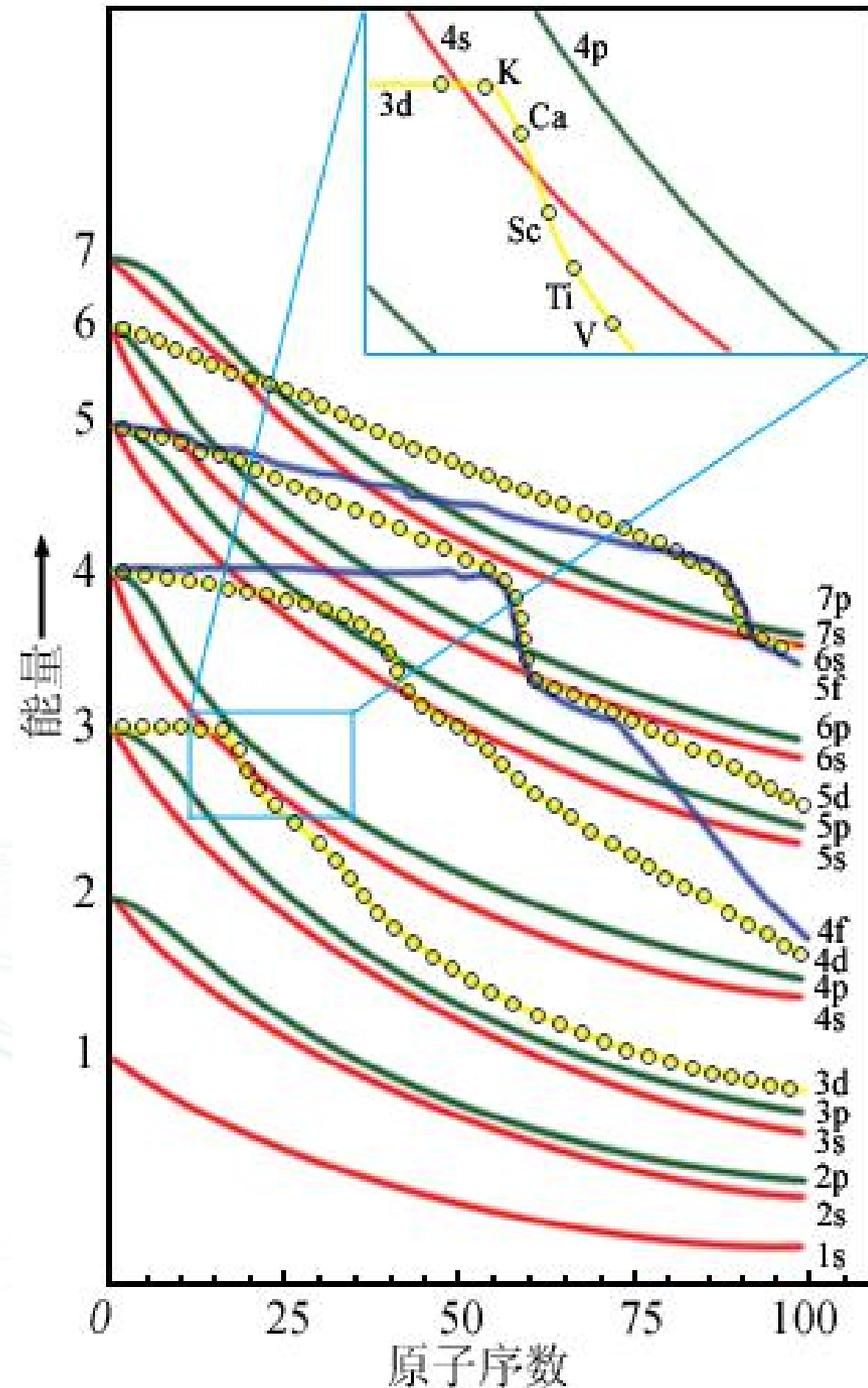
核外电子的填充顺序图

科学出版社

我们把能量相等的原子轨道称为**简并轨道**。如p轨道有三个不同伸展方向，其能量是相等的，即简称三重简并，三条轨道最多可容纳6个电子（可写成 np^6 ）。同理，d轨道是五重简并的，五条轨道最多可容纳10个电子（可写成 nd^{10} ）；而f轨道是七重简并的，七条轨道最多可容纳14个电子（可写成 nf^{14} ）。

Cotton原子轨道能级图

Pauling能级图是假定所有不同元素的原子能级高低次序都是一样的，这是一种近似。事实上，不同原子中轨道能级高低次序不是完全一样的（见右图），它与原子序数有着密切的关系。



徐光宪能级组概念

原子轨道	$n+0.7 \ l$	能级组	周期数	组内状态数
1s	1.0	I	第一周期	2
2s 2p	2.0 2.7	II	第二周期	8
3s 3p	3.0 3.7	III	第三周期	8
4s 3d 4p	4.0 4.4 4.7	IV	第四周期	18
5s 4d 5p	5.0 5.4 5.7	V	第五周期	18
6s 4f 5d 6p	6.0 6.1 6.4 6.7	VI	第六周期	32
7s 5f 6d 7p	7.0 7.1 7.4 7.7	VII	第七周期	未完

思考题

21世纪高等院校教材

2.26 不同元素的原子其相同能级(如1s能级)的能量都一样吗?为什么?

主 编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

2.27 Cotton能级图中,在 $Z < 21$ 时,3d能量高于4s,但 $Z \geq 21$ 后, Z 越大,3d能量越低于4s,为什么?

2.28 请排出氢原子中3s、3p、3d、4s能级能量高低的顺序,并说明原因。

科学出版社

2.4.2 核外电子排布

21世纪高等院校教材

1. 核外电子的排布原则

电子在核外轨道上的填充必须满足以下规则。

(1) 泡利不相容原理

每一条原子轨道中最多只能容纳两个电子,而且这两个电子自旋方向必须相反,这就是**泡里不相容原理**。

(2) 洪德规则

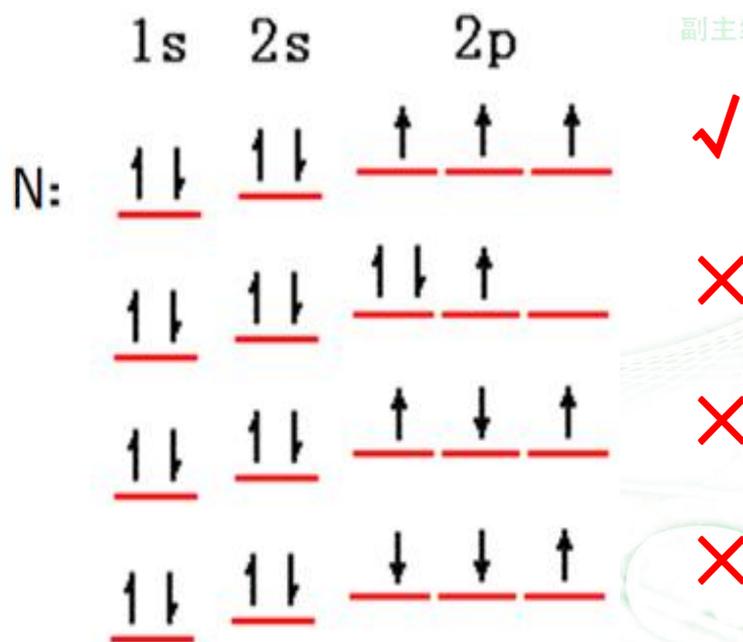
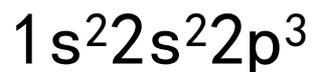
电子分布到能量相同的等价轨道(即简并轨道)时,总是尽量以自旋相同的方向,单独占据能量相同的原子轨道(即 m 不同的轨道),这就是**洪德规则**。

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

例如：N原子核外电子排布为：



量子力学理论也指出：在等价轨道上的电子排布为全充满，半充满或全空状态时是比较稳定的。即：

- 相对稳定状态
- ┌全空： p^0, d^0, f^0
 - ├半充满： p^3, d^5, f^7
 - └全充满： p^6, d^{10}, f^{14}

(3) 能量最低原理

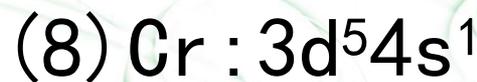
多电子原子在基态时,核外电子总是尽可能分布在能量最低的轨道上,这就是**能量最低原理**.

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

2. 29 指出下列元素的价电子构型中哪些是错误的, 请说明原因, 并改正.



2. 核外电子的电子排布式

21世纪高等院校教材

(1) 电子结构式(又称电子排布式)

用能级轨道符号表示,并在其右上角标上数字,代表能级上的电子数.例如: Mg ($Z = 12$) 的电子排布式为: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. 因 $1s^2 2s^2 2p^6$ 与惰性气体 Ne 元素的核外电子排布完全相同,又可表示为: $[\text{Ne}] 3s^2$.

注意：Cu (Z=29) 的电子排布顺序为：

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$. 但最终需整理为：

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$.

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

整理包括：

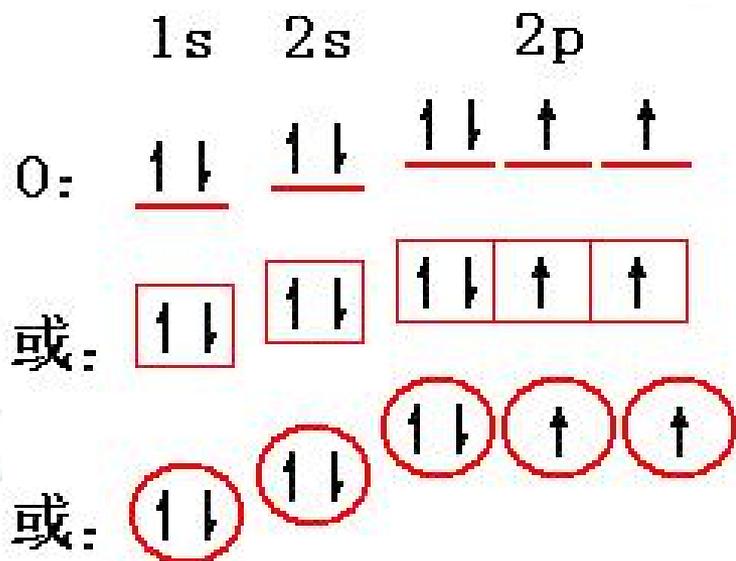
1. 把n相同, 即同层的能级按 l 依次增大的顺序排列在一起;
2. 是否满足全满, 半满或全空, 如满足, 进行调整.

(2) 轨道排布式

用一条下划短线“_”或□以及○表示一条原子轨道和用上下箭头分别表示两种不同自旋方向的电子。

使用轨道排布式来说明共价键的形成非常直观。

例如：氧原子的轨道排布图



章伟光

申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

(3) 价电子层构型（价电子层结构式）

21世纪高等院校教材

能参与化学反应并用于成键的电子的排布式叫做价电子构型。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

价电子层构型的判断：

主族元素：是指最外层的 ns 和 np 能级；

副族元素：是指最外层的 ns 和次外层的 $(n-1)d$ 能级。

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

例如：

P (Z=15) 的价电子构型为： $3s^23p^3$ ；

Ni (Z=28) 的价电子构型为： $3d^84s^2$ 。

Ag (Z=47) 的价电子构型为： $4d^{10}5s^1$ 。

Ce (Z=58) 的价电子构型为： $4f^15d^16s^2$ 。

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

2.30 已知Cu的电子排布顺序为： $[\text{Ar}]4s^13d^{10}$ ，当Cu失去2个电子成为 Cu^{2+} 时，应失去能量高的3d能级上的电子，所以其离子的电子排布式为： $[\text{Ar}]4s^13d^8$ ，这种说法对吗？

2.31 写出下列原子的核外电子排布式, 价电子构型以及其轨道排布式

A: Ba ($Z=56$) ; B: Ag ($Z=47$) ;

C: As ($Z=33$) ; D: V ($Z=23$) ;

E: Mn^{2+} ($Z=25$) F: Co^{3+} ($Z=27$)

2.5 元素性质的周期性

- ★ 2.5.1 原子结构与元素周期表
- ★ 2.5.2 电离能的周期性
- ★ 2.5.3 电子亲和能的周期性
- ★ 2.5.4 电负性的周期性
- ★ 2.5.5 原子半径的周期性

2.5.1 原子结构与元素周期表

校教材

周期	1											13	14	15	16	17	18	
	I A											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0	
1	H																He	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
			IIIB	IVB	VB	VIB	VIB		VII		IB	IIB						
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Lu	Ha	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	-	-	-	-	-				

镧系

La Ce Pr Nb Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb

锕系

Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No

1. 原子结构与周期的关系

世纪高等院校教材

1) 周期的划分

元素的价电子结构每重复一次从 ns^1 到 ns^2np^6 的变化(第一周期除外)叫一个**周期**。

2) 周期的本质

各电子层的填充过程实际是按能级组的顺序来填充的,所以**周期实际上是按原子中能级组数目不同对元素进行的分类**。

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟南亮 吴云影

3) 周期的判断

周期数=最高能级组数(或包含的能级组数)
=最外层电子的主量子数(或电子层数)

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

例如： ${}_{27}\text{Co}$ 原子的核外电子排布式为



最外层 $n=4$ ，包含四个能级组，最高能级组为四，所以Co是第四周期元素。

4) 各周期元素的数目

周期	元素数目	相应能级组中的能级	电子最大容量
1	2	1s	2
2	8	2s,2p	8
3	8	3s,3p	8
4	18	4s,3d,4p	18
5	18	5s,4d,5p	18
6	32	6s,4f,5d,6p	32
7	23(未完)	7s,5f,6d,7p	未滿

思考题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

2.32 第七周期元素的数目最多有多少？为什么？

2.33 为什么每周期元素的原子最外层电子数最多不超过8个，次外层最多不超过18个？

2. 原子结构与族的关系

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

1) 族的本质

周期表中同族元素的价电子构型是相似的, 化学性质也相似, 所以**族的本质是根据价电子的构型不同而对元素进行的分类.**

2) 族的判断

(1) 对主族元素

族数=最外层价电子数

=ns或者ns加np能级上的电子数

(2) 对副族元素

副族元素的价电子总数

= $(n-1)$ d能级的电子数+ns能级的电子数

A、如果价电子总数小于8, 则:

族数=价电子能级上电子的总数

B、价电子数等于8, 9, 10的元素, 性质很相似, 称为VIII族(或VIII B族).

C、当 $(n-1)d$ 上的电子数全满时(等于10), 则最外层 ns 上有几个电子, 就属第几副族.

元素属主族还是副族的判据

最后一个电子填充在 ns 或 np 能级上的元素为主族元素；而最后一个电子填充在 $(n-1)d$ 或 $(n-2)f$ 能级上的元素就为副族元素。

3. 结构分区

21世纪高等院校教材

根据各元素原子核外最后一个电子填充的能级不同, 把周期表分为五个区.

主 编 章伟光

吴云影

周期	1	2	3	4	5	6	7					13	14	15	16	17	18	
	IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VIII		IB	IIB		Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Lu	Ha	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	s区		d区						ds区			p区						
镧系	La	Ce	Pr	Nb	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb				
锕系	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No				
																		f区

科学出版社

无机化学

s区: ns^{1-2} (I A, II A)

p区: ns^2np^{1-6} (III A-VIIA, 0A)

d区: $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$ (III B-VIII)

ds区: $(n-1)d^{10}ns^{1-2}$ (I B, II B)

f区: $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{0-2}ns^2$ (La系, Ac系)

章伟光

申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 李伟光

副 编 郭瑞芳

2.34 回答以下各问题：

- (1) 写出原子序数为32的元素的核外电子排布、元素符号、元素名称以及此元素在周期表中的位置；
- (2) 试用四个量子数分别表示这个元素原子最外层各价电子的核外运动状态

n	l	m	m_s

思考题

21世纪高等院校教材

2. 35 写出基态Ni ($Z=28$) 原子的核外电子排布式, 并指出这28个电子处于哪些电子层、哪些能级、哪些能级组和哪些原子轨道以及什么形状的轨道? 该原子属于主族还是副族? 处于哪个周期、族和区? 价电子构型是什么? 可能的氧化态有哪些? 并写出其 Ni^{2+} 离子的核外电子排布式。

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

2.36 填空

元素	原子序数	价层电子排布	周期和族	最高价	
				氧化物	水合物
A	24				H_2CrO_4
B	56				
C			五; VIIA		
D				PbO_2	$\text{Pb}(\text{OH})_4$
E		$4d^{10}5s^2$			

2.5.2 电离能的周期性

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

1. 电离能的定义

处于基态的气态原子失去最外层第一个电子成为气态+1价离子所需的能量叫**第一电离能** (I_1), 再相继逐个失去电子所需能量称为**第二, 三, …电离能** ($I_2, I_3 \dots$). 单位常用电子伏特 (eV/原子或离子) 或千焦/摩尔 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 表示.

对于同一元素, 其: $I_1 < I_2 < I_3 \dots$

例如:



主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

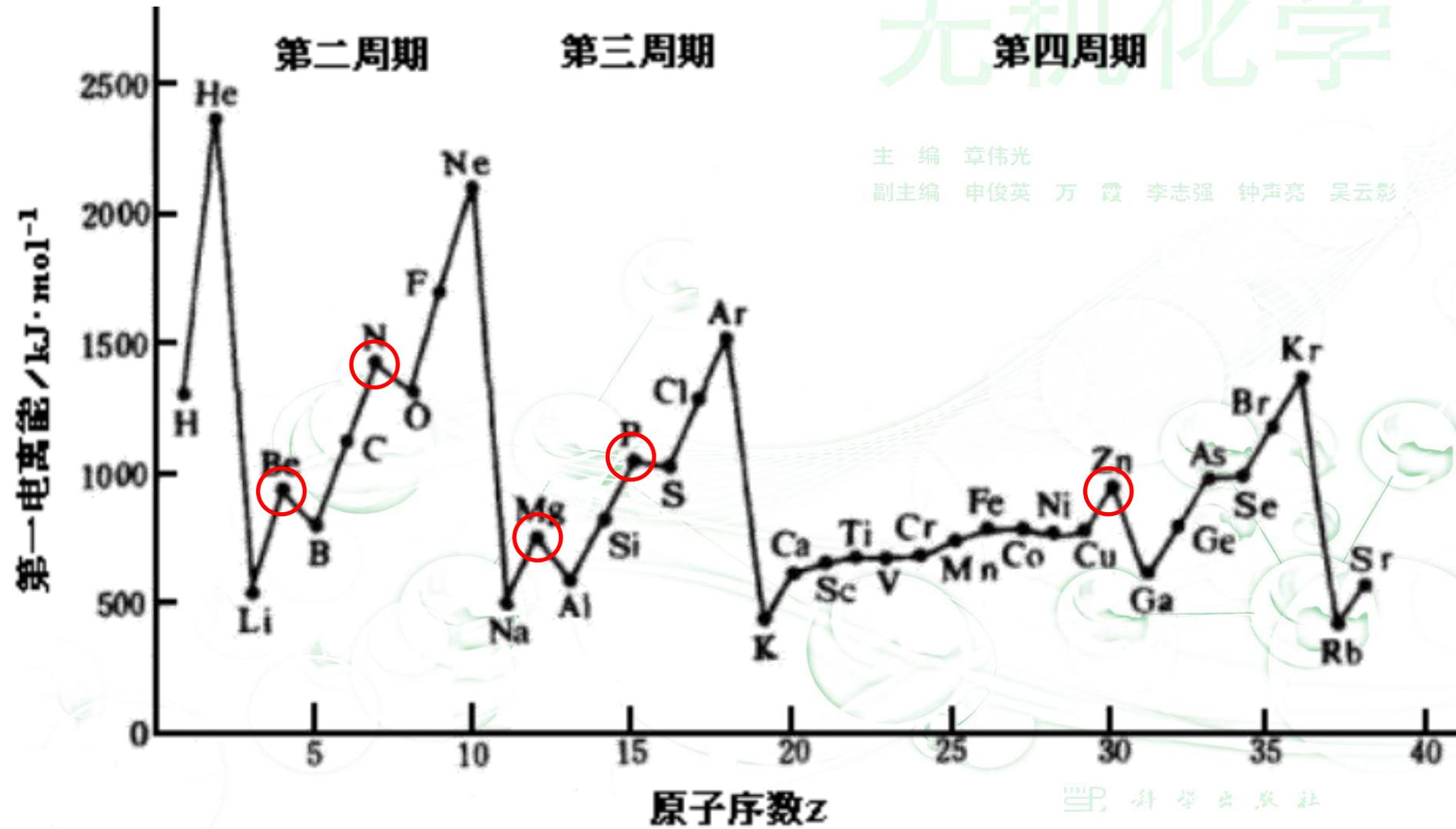
电离能随原子序数的增加呈现周期性的变化

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影



2. 变化规律

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

吴云影

(1) 同族

主族元素: 由上向下随着原子半径增大电离能减小, 所以元素的**金属性依次增加**.

副族元素: 由上向下电离能变化幅度小, 且不规则. 但总体上有逐渐增加趋势, 所以元素的**金属性逐渐减弱**.

(2) 同周期

短周期: 同一周期元素由左向右电离能一般是增大的, 但增大的幅度随周期数的增大而减小.

长周期: 由左向右电离能增大的幅度不大, 且变化没有规律.

具有全满或半满电子构型的元素, 其电离能比左右元素都高.

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

3. 应用

21世纪高等院校教材

1. 表示元素的金属活泼性. 元素的电离能越小, 表示气态原子的金属活泼性越大.

2. 可说明元素呈现的常见氧化态. 例如Na的第二电离能 (47. 3eV) 比第一电离能 (5. 14eV) 大得多, 故通常只失去一个电子形成 Na^+ .

3. 可证明电子的分层排布. 如果不同级的电离能有突跃性的变化, 从另一角度证明了核外电子分层排布的事实.

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

2.34 下列第一电离能顺序不正确的一组是

- (A) $K < Na < Li < H$ (B) $Na < Mg > Al < Si$
(C) $B < C < N < O$ (D) $Be > Mg > Ca > Sr$

2.35 下列原子中，第一电离能最大的是

- (A) B (B) C (C) Al (D) Si

2.5.3 电子亲和能的周期性

院校教材

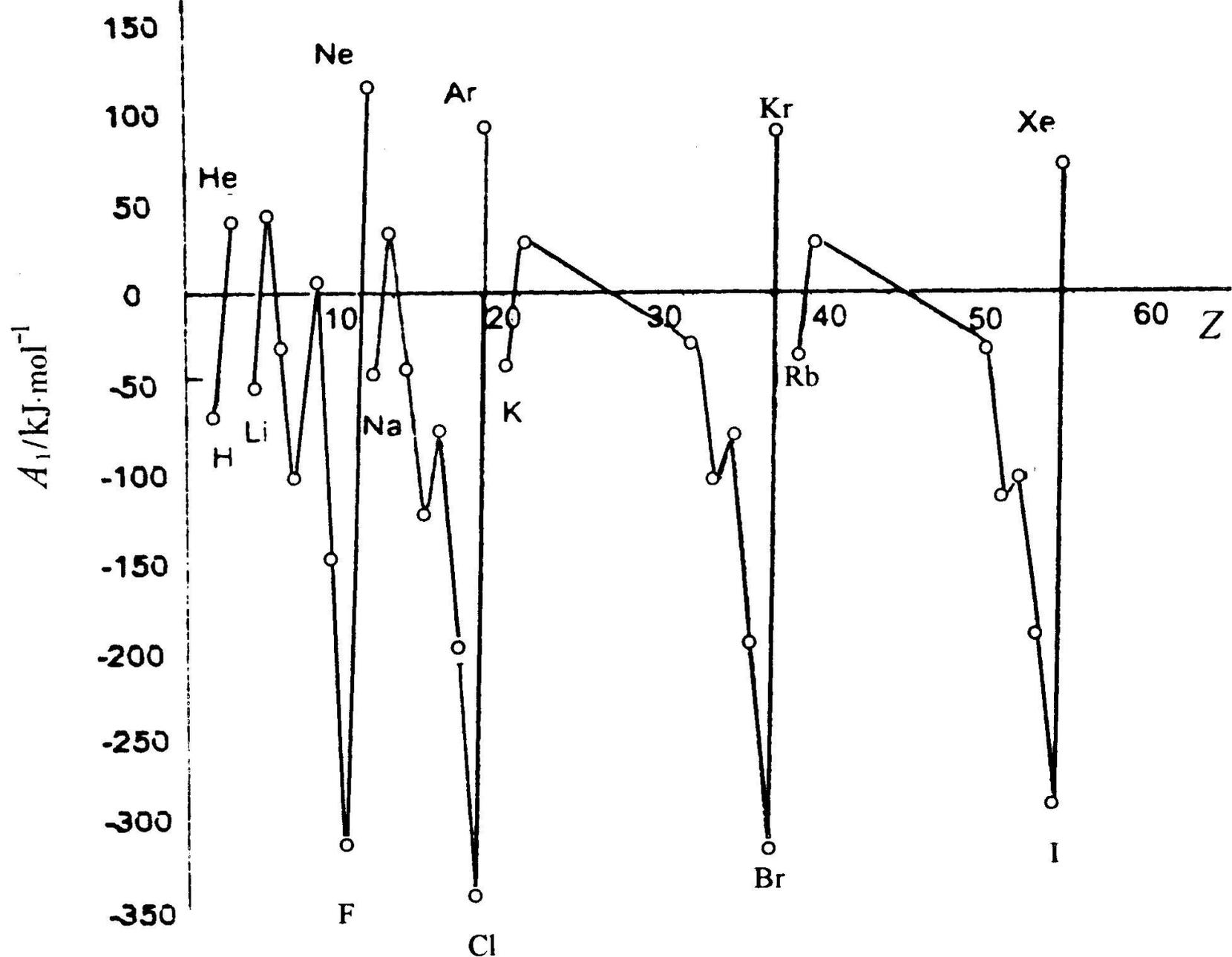
1. 定义

电子亲和能是指一个气态原子得到一个电子形成气态负离子所放出的能量. 常以符号 A_1 表示. 一般元素的第一电子亲和能为负值, 即放热, 而第二亲和能为正值, 即吸热.

例如:



科学出版社



主族元素第一电子亲和能的变化规律

2. 变化规律

21世纪高等院校教材

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

(1) 同一周期:从左到右第一电子亲和能的绝对值依次增大,即放出的能量越多.

(2) 同族:主族从上到下第一电子亲和能总体依次减小,即放出的能量减少.但反常现象是:第二周期的非金属元素的(如F, O等) A_1 的绝对值反而小于同族第三周期元素(如Cl, S等).

科学出版社

BACK

反常现象产生的原因是第二周期非金属原子半径小, 电子密度大, 电子间排斥作用强, 以致于加合一个电子形成负离子时放出的能量减小.

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

3. 应用

用于表示元素的非金属性大小. 第一电子亲和能的绝对值越大, 表示该元素的非金属性越强.

2.5.4 电负性的周期性

21世纪高等院校教材

1. 定义

通常把原子在分子中吸引成键电子的能力叫做元素的**电负性**，用符号 χ 表示。元素的电负性越大，表示其吸引电子的能力越强。

常用的有三套数据，即鲍林数据，密立根数据和阿莱-罗周数据。鲍林数据中，指定氟的电负性为4.0（后又精确为3.98），并由此求出其他元素的相对电负性。

2. 变化规律

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

- (1) 同周期: 由左到右元素的电负性逐渐增大.
- (2) 同族: 从上到下元素的电负性减小, 但副族元素有例外, 同族第六周期元素的电负性常大于第五周期. 这是因为他们的原子半径相似或减小所造成

3. 应用

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副 主 编 申俊波 吴云影

(1) 用来判断元素的金属性和非金属性. 一般认为: $X > 2.0$ 为非金属元素; $X < 2.0$ 为金属元素.

(2) 用于估计化学键的类型. 元素的电负性差值 $\Delta X > 1.7$, 一般为离子键; $\Delta X < 1.7$, 一般为极性共价键; $\Delta X = 0$, 一般为非极性共价键.

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

2.36 完成下列问题

(1) 下列原子中, 具有最大电负性的是()

(A) Br (B) Mg (C) C (D) O

(2) 下列各组元素中, 电负性依次减小的是()

(A) $K > Na > Li$ (B) $O > Cl > H$

(C) $As > P > H$ (D) 三组都对

(3) 基态电子构型如下的原子中，____半径最大，____电离能最小，电负性最大的是____。

(1) $1s^2 2s^2$ (2) $1s^2 2s^2 2p^5$ (3) $1s^2 2s^2 2p^1$

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

(4) 前六周期中电负性最大的元素是____，电负性最小的元素是____。非金属元素的电负性大致在____以上。化学元素中，第一电离能最小的是____，第一电离能最大的是____。

2.5.5 原子半径的周期性

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

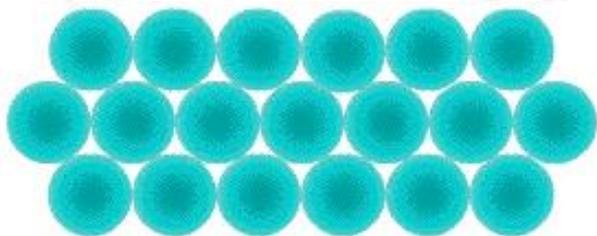
副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

1. 原子半径

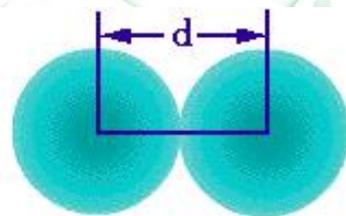
主要有下列三种：

1) 金属半径

在金属晶体中两个原子核之间平均核间距离的一半定义为**金属半径**。



金属原子的紧密堆积



金属半径($d/2$)

科学出版社

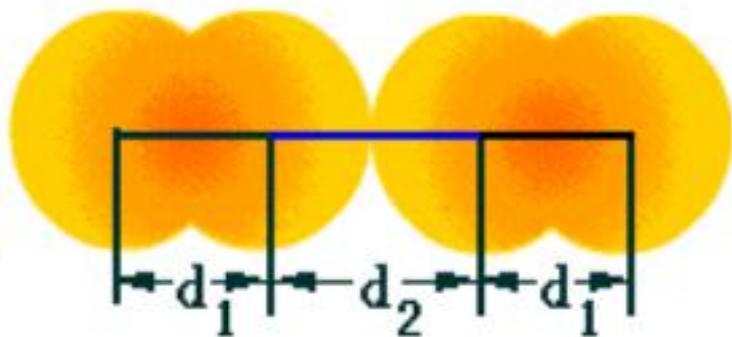
2) 范德华氏半径

21世纪高等院校教材

无机化学

非金属元素的两个相邻共价分子中的两个原子之间的核间距的一半称为**范氏半径**。

万霞 李志强 钟声亮 吴云影



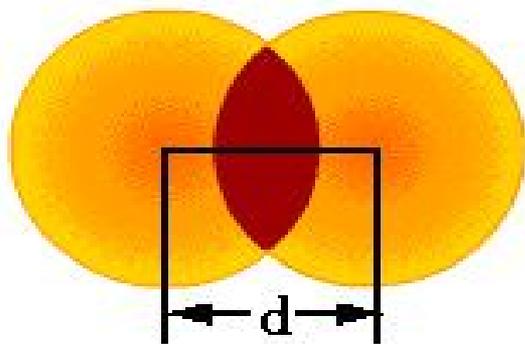
$$(r_{\text{共}}=d_1/2, r_{\text{范}}=d_2/2)$$

3) 共价半径

21世纪高等院校教材

同种元素的两个原子以共价键结合时, 它们核间距离的一半称为该元素的**共价半径** ($d/2$).

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



同一元素的不同原子半径, 数值不同.

$$r_{\text{范}} > r_{\text{金}} > r_{\text{共}}$$

2. 原子半径的变化规律

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光
副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

(1) 同一元素: $r^{-}\text{离子} > r_{\text{原子}} > r^{+}\text{离子} > r^{2+}\text{离子}$

(2) 同一周期

短周期: 从左到右, 有效核电荷依次增大, 所以原子半径依次递减.

长周期: 过渡元素从左到右, 电子逐一填入次外层的 $(n-1)d$ 轨道, 所以半径减小的幅度不如主族元素那么大.

内过渡元素: 电子填入再次外层的 $(n-2)f$ 轨道, 使得原子半径由左至右收缩的平均幅度更小.

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

相邻元素原子半径减小的平均幅度大致是:

非过渡元素 > 过渡元素 > 内过渡元素

($\sim 10\text{pm}$)

($\sim 5\text{pm}$)

($\sim < 1\text{pm}$)

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

(3) 同族

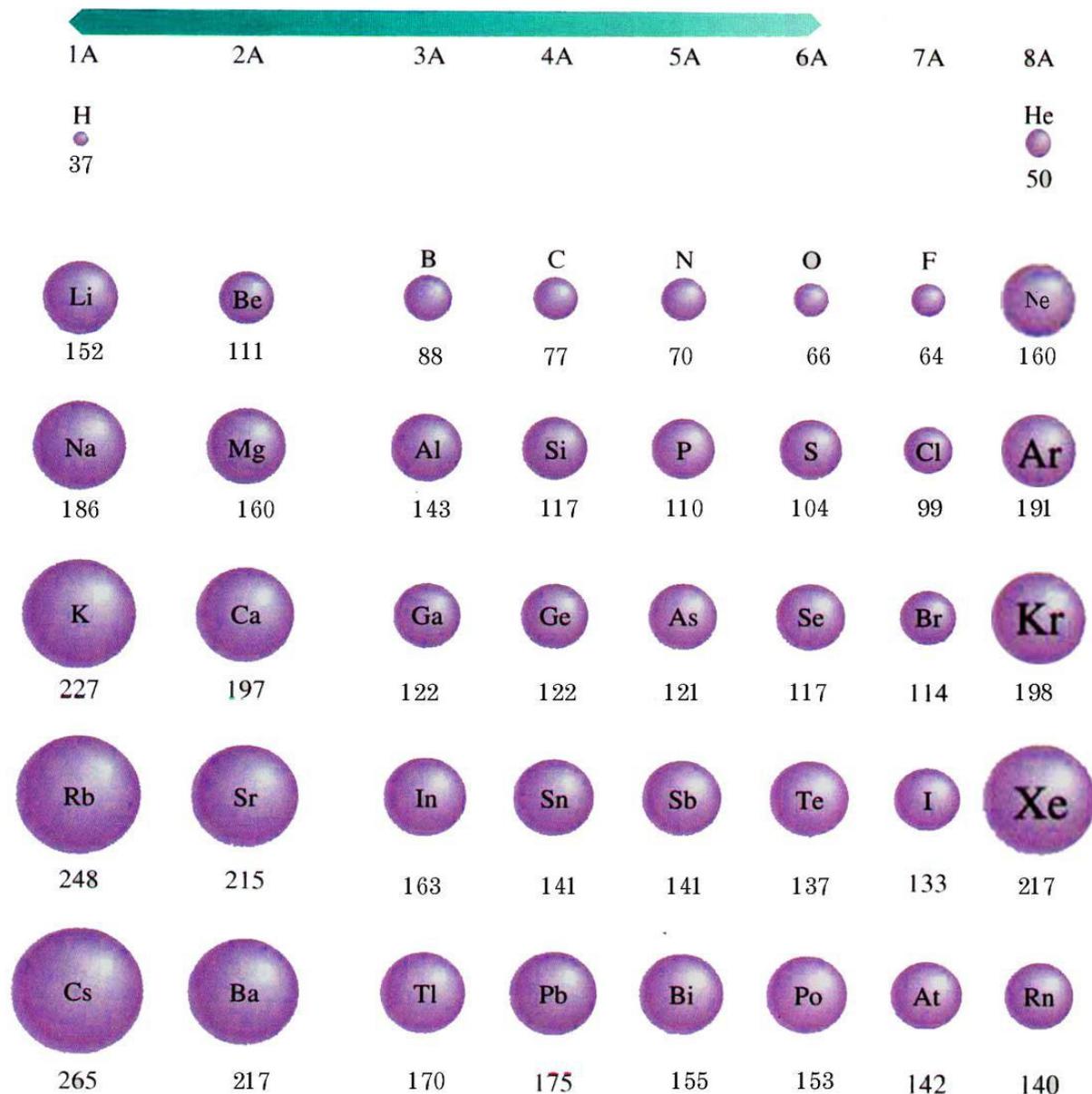
主族：同一主族由上而下原子半径依次增大。

副族：副族元素由上至下，原子半径增大的幅度较小，特别是五，六周期的同族元素原子半径非常接近，这是由于后面要提到的**镧系收缩**效应所造成的结果。

原子半径增大

主族元素

原子半径增大



各周期末尾稀有气体的半径较大，是Van der Waals半径。

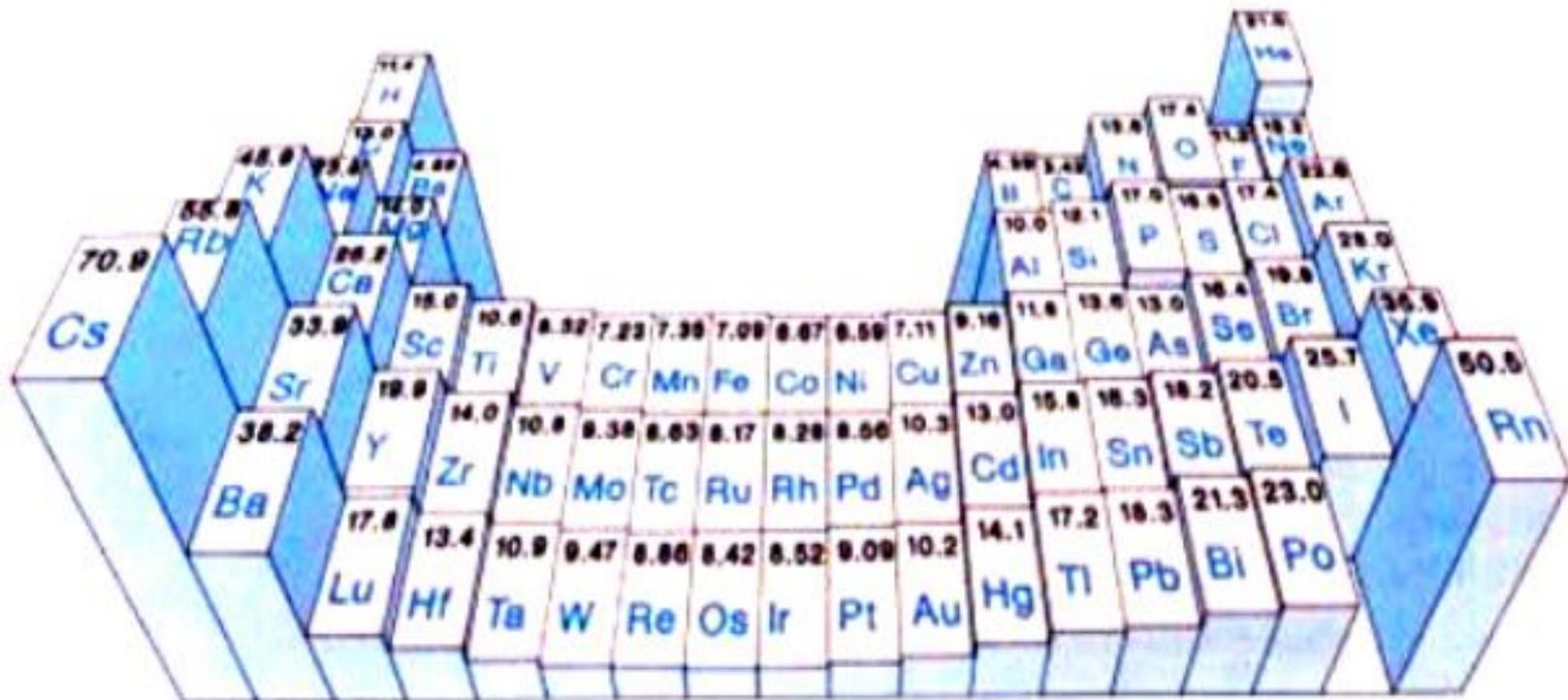
学

吴云影

元素的原子半径变化趋势

21世纪高等院校教材

无机化学



云影

本章知识点小结

21世纪高等院校教材

1. 重点掌握四个量子数的定义和它的取值要求，并能正确写出任何一个指定电子的正确的四个量子数，以及电子层，能级，原子轨道和运动状态的定义和它们与四个量子数的关系。
2. 掌握s，p和d三种原子轨道的基本形状和在空间的不同伸展方向
3. 掌握屏蔽效应和钻穿效应的定义以及用它们解释能级能量的高低

4. 重点掌握各能级组中能级的组成以及能量的高低顺序，对应的周期数和组内的状态数。
5. 要求熟练地写出指定元素的核外电子排布式，价电子构型以及所在的周期，族数，元素所在区，最高氧化态等信息。
6. 掌握原子半径，电离能，电子亲和能和电负性的定义以及它们的主要应用和在周期表中的变化规律。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟南亮 吴云影