



药品



融合教材

第一章 原子结构

牛秀明

山东医学高等专科学校



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE



目录



第一节 核外电子运动的特殊性



第二节 核外电子排布规律



第三节 原子的电子层结构和元素周期律



学习目标

- ◆ **掌握** 4个量子数、核外电子的排布、原子结构与元素周期律的关系、元素某些性质的周期性。
- ◆ **熟悉** 波函数、原子轨道、电子云、原子轨道和电子云的角度分布图。
- ◆ **了解** 核外电子运动的特殊性、多电子原子产生能级交错的原因。



第一节

核外电子运动的特殊性



一、历史回顾

(一) 道尔顿(J.Dalton)的原子理论——19世纪初

道尔顿认为：

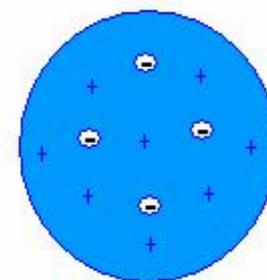
- 1.一切物质都是由原子组成的，原子不能再分割。
- 2.同一种元素的原子在质量、形态等方面完全相同。
- 3.原子以简单的比例结合成化合物。

(二) 汤姆逊发现带负电荷的原子

通过阴极射线向着静电计的电极偏转时，发现了带有负电荷的电子，从而打破了原子不可分割的观点。



英国物理学家汤姆逊



汤姆逊原子模型

汤姆逊原子模型



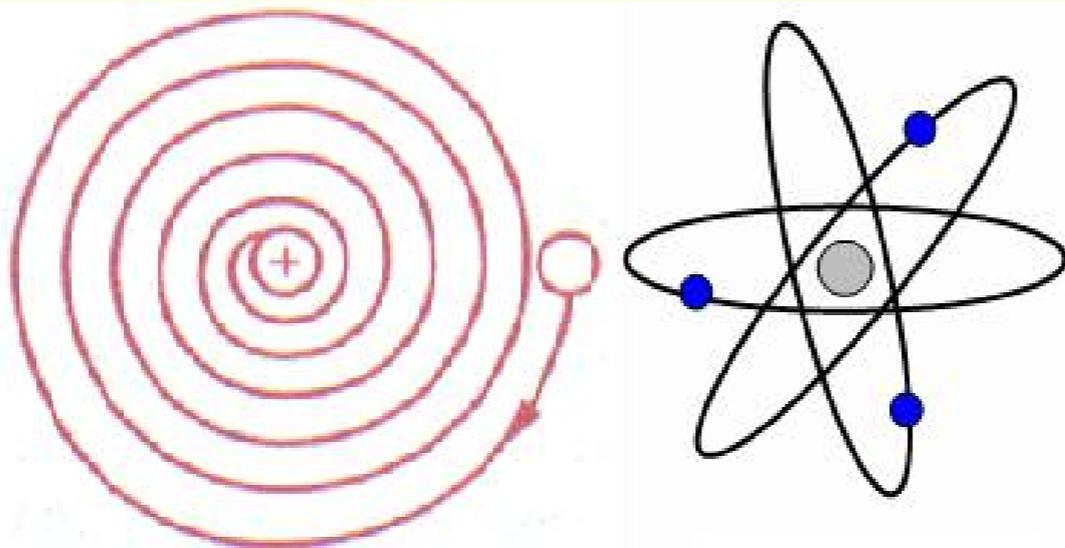


一、历史回顾

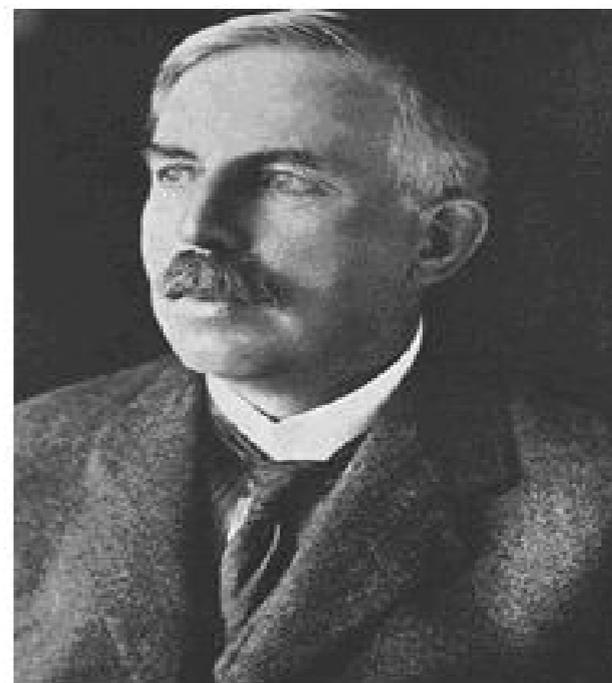
(三) 卢瑟福的行星式原子模型

卢瑟福原子模型：

- 1.每个原子都有核，核占有全部正电荷和几乎全部的原子质量。
- 2.原子核在原子中占很小的空间（约50万分之一）。
- 3.电子在原子核外绕核旋转，就像行星绕着太阳运动一样。



卢瑟福原子模型



英籍新西兰物理学家卢瑟福





一、历史回顾

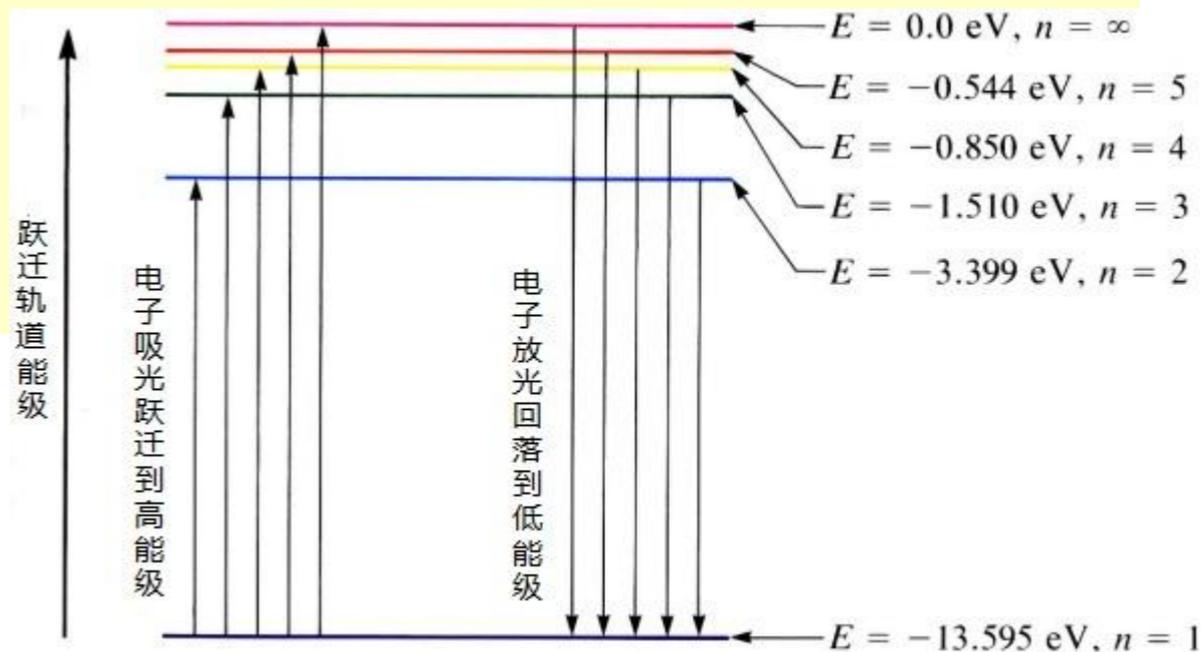
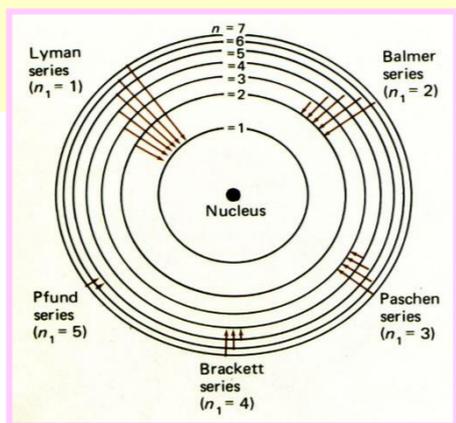
(四) 近代原子结构理论——玻尔原子模型

1. 氢原子结构理论的基本假说

- (1) 电子只能在核外确定的半径和能量的轨道上旋转，这些轨道称为定态。
- (2) 各定态是不连续的（即量子化的）；定态时既不释放能量也不吸收能量。
- (3) 当电子从较高能级(E_2)向较低能级(E_1)跃迁时,原子以光的形式释放能量,能量等于两条轨道间的能级差（即 $h\nu = E_2 - E_1$ ）。

2. 玻尔理论解决的问题

- (1) 原子的稳定性。
- (2) 阐明了氢原子光谱的不连续性。





二、核外电子运动的特殊性

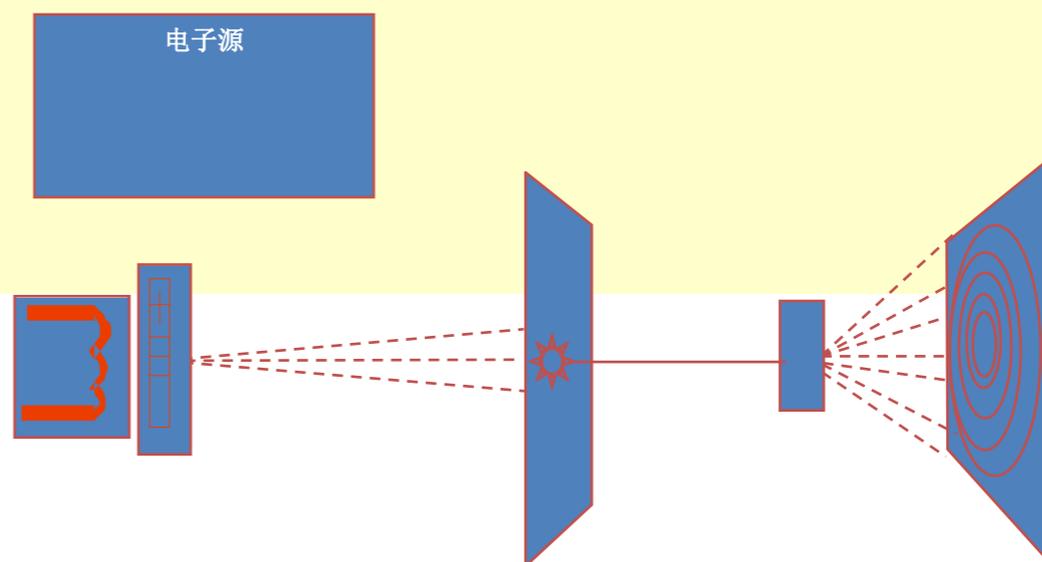
(一) 微观粒子的波粒二象性

1924年，德布罗意提出假说：“过去，对光过分强调波性而忽视它的粒性；现在对电子是否存在另一种倾向，即过分强调它的粒性而忽视它的波性。”

德布罗意关系式

$$P=mc=h\nu/c=h/\lambda$$

1927年，Davisson 和 Germer 应用 Ni 晶体进行电子衍射实验，证实电子具有波动性。





二、核外电子运动的特殊性

(二) 不确定原理

1. 1927年由海森堡提出，是微观粒子的固有属性。有如下表述：

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；反之亦然。

不可能同时测得电子的精确位置和精确动量。

不可能同时测得电子的精确位置和速度。

电子的速度愈确定，其位置就愈不准；反之亦然。

2. 揭示出：

玻尔理论中固定轨道的概念是不正确的。

不能用经典力学去描述电子的运动规律。

可以知道它在某空间出现机会的多少，即概率的大小是可以确定的。

可以用统计学的方法和观点描述其运动行为。





三、波函数

1. 薛定谔方程

1926年，奥地利物理学家薛定谔根据电子具有波粒二象性，提出了著名的用来描述电子运动状态的方程——薛定谔方程。

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

式中， ψ 为波函数； E 为总能量； V 为势能； m 为电子的质量； h 为普朗克常数。

2. 薛定谔方程的解

薛定谔方程可以有一系列的数学解——波函数 ψ 。

通常将原子中电子的波函数称为原子轨道。

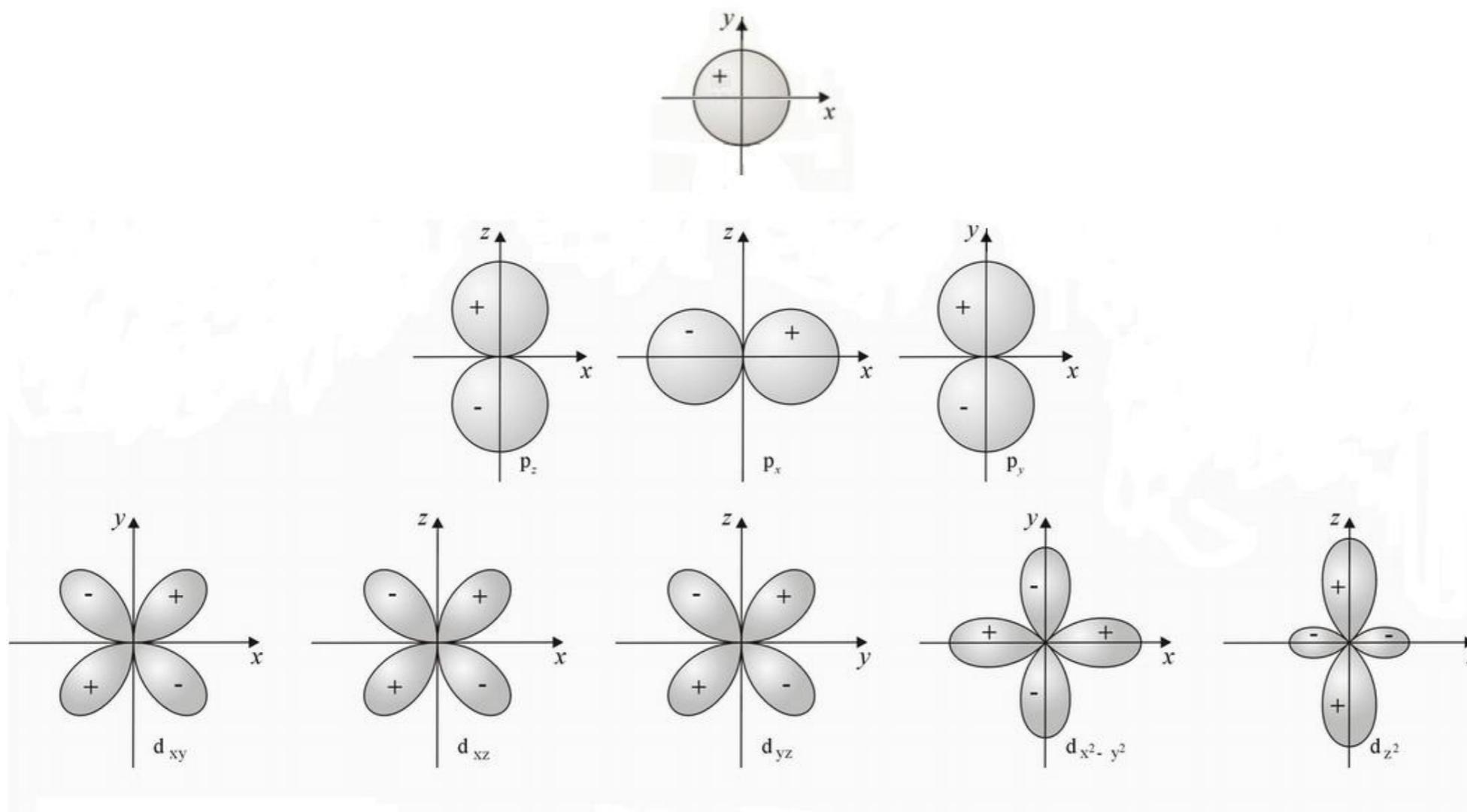
每一个波函数也代表一个原子轨道。

原子轨道是指电子在核外运动的空间范围。



三、波函数

3. 氢原子波函数的角度分布图

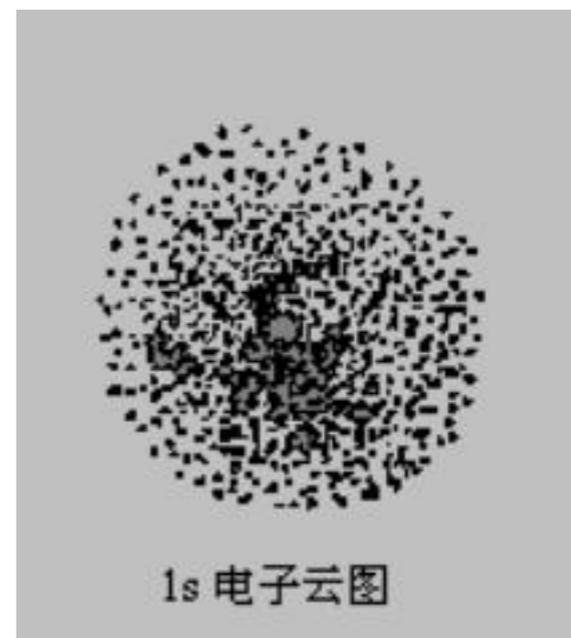
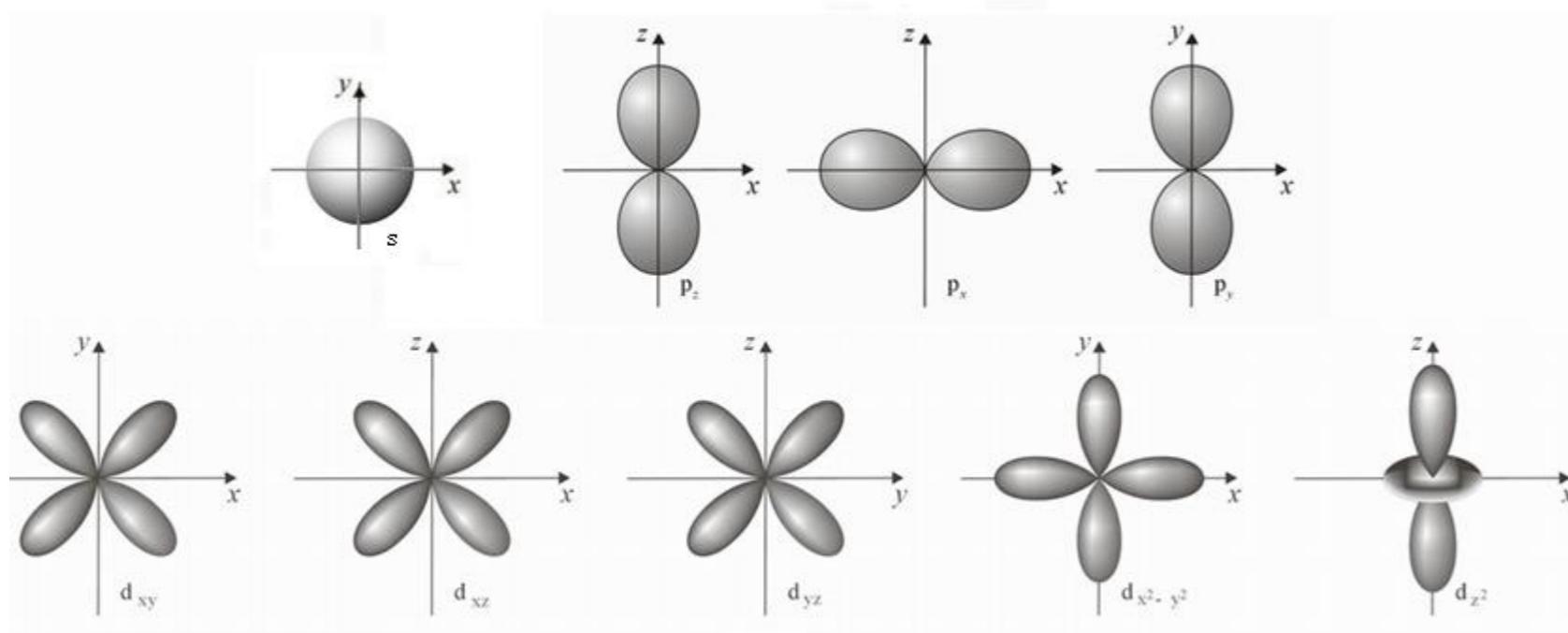




四、电子云

1.电子云 电子在核外空间出现机会的统计结果得到电子的概率密度分布图，形象地称为电子云。黑点较密的地方表示电子出现的机会多。

2.概率密度 1926年，德国物理学家波恩将单个电子在空间某处出现的概率密度与其波函数的平方 $|\psi|^2$ 联系起来，他将 $|\psi|^2$ 解释为该电子在核外空间某处单位体积内出现的概率，即概率密度，于是就将 $|\psi|^2$ 的图形称为电子云。





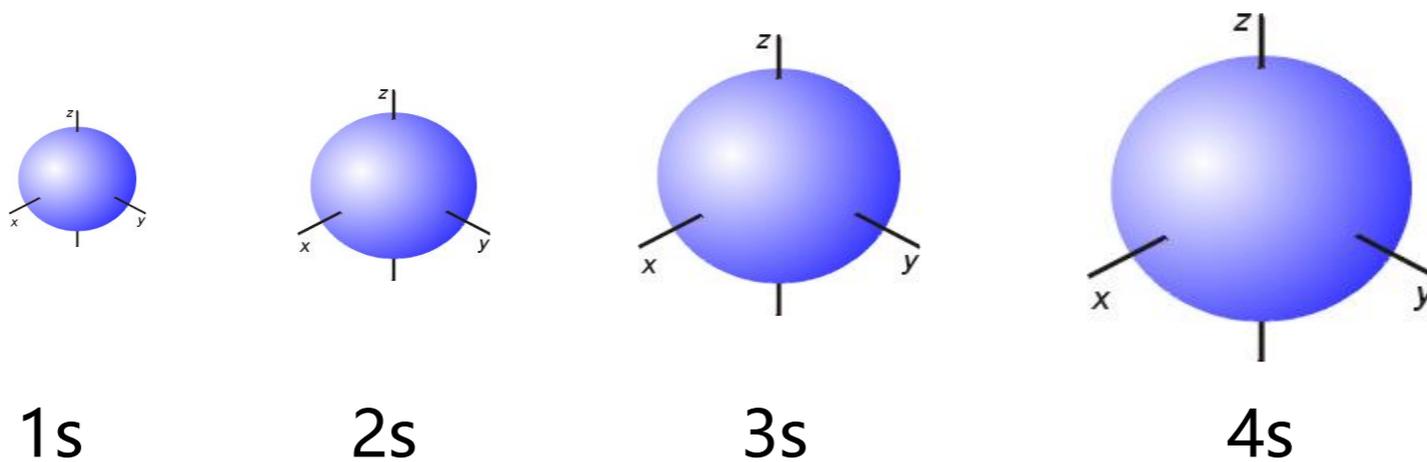
五、4个量子数

(一) 主量子数 (n)

确定电子出现概率最大处离核的距离，也表示能量高低。离核较远，电子具有的能量也越高。

不同的 n 值，对应于不同的电子壳层。如下式：

1	2	3	4	5...
K	L	M	N	O...





五、4个量子数

(二) 角量子数 (l)

物理意义： l 表示电子云的形状。

取值： $l=0, 1, 2, \dots, n-1$ 。

不同角量子数的形状

角量子数	0	1	2	3
亚层符号	s	p	d	f
轨道形状	球形	哑铃形	花瓣形	更复杂的花瓣形

主量子数与角量子数的关系

n	1	2	3	4
电子层	第一	第二	第三	第四
l	0	0 1	0 1 2	0 1 2 3
亚层	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f



五、4个量子数

(三) 磁量子数 (m)

取值: $m = -l, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, l$ 。

意义: m 表示电子云在空间的伸展方向。每一个 m 值代表一个伸展方向、电子轨道或原子轨道。磁量子数与能量无关。

$n = 1$	$l = 0$	$m = 0$	1条轨道
$n = 2$	$l = 0$	$m = 0$	
	$l = 1$	$m = 0$	4条轨道
		$m = -1$	
		$m = -1$	

五、4个量子数

磁量子数与角量子数的关系

l 值	m 值	轨道
$l = 0$ (s轨道)	$m = 0$	只有1种伸展方向, 无方向性
$l = 1$ (p轨道)	$m = +1, 0, -1$	3种伸展方向, 3个等价轨道
$l = 2$ (d轨道)	$m = +2, +1, 0, -1, -2$	5种伸展方向, 5个等价轨道
$l = 3$ (f轨道)	$m = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$	7种伸展方向, 7个等价轨道

五、4个量子数

量子数与对应的原子轨道

n (电子层)	1		2					3						
l (电子层)	0 (s)	0 (s)	1 (p)			0 (s)	1 (p)			2 (d)				
m (电子层)	0	0	0	1	-1	0	0	1	-1	0	1	-1	2	-2
原子轨道	1s	2s	2p _x 2p _y 2p _z			3s	3p _x 3p _y 3p _z			3d				
轨道数目	1		4					9						



五、4个量子数

(四) 自旋量子数 (m_s)

取值： $m_s = -1/2, +1/2$ 。

意义： 表示同一轨道中电子的两种自旋状态。每一电子层中可容纳的电子总数为 $2n^2$ 。

电子平行自旋： $\uparrow\uparrow$

电子反平行自旋： $\uparrow\downarrow$

有了4个量子数，就可以描述原子中某一电子的运动状态。

描述一个原子轨道要用3个量子数，而描述一个原子轨道上运动的电子要用4个量子数。



量子数小结

主量子数 n 决定原子轨道半径的大小（即电子层）和电子的能量。

角量子数 l 决定电子运动区域或电子云形状，同时也影响电子的能量。

磁量子数 m 决定电子运动区域或电子云在空间的伸展方向。

自旋量子数 m_s 决定电子的自旋状态（或自旋方向）。



第二节

核外电子排布规律





一、多电子原子轨道能级

多电子原子中，原子轨道之间相互排斥，使主量子数相同的各轨道的能级不再相等。因而，多电子原子中的轨道能量由 n 、 l 决定。

1. 轨道能级相对高低由 n 和 l 同时决定

(1) 角量子数相同，主量子数大的能量高。

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

(2) 主量子数相同，角量子数大的能量高。

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

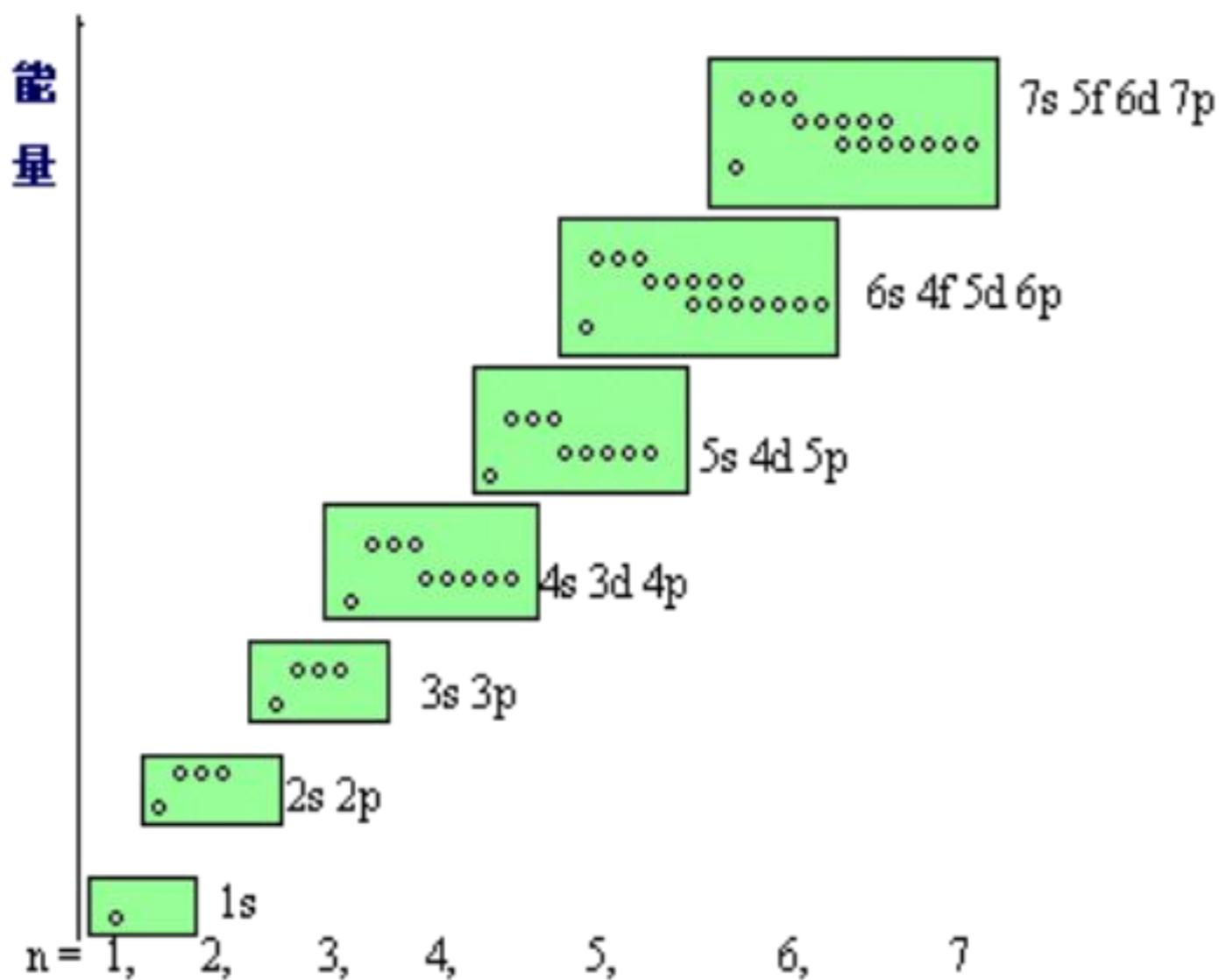
(3) 主量子数和角量子数均不同时，出现能级交错现象。

$$E_{ns} < E_{(n-2)f} < E_{(n-1)d} < E_{np}$$



一、多电子原子轨道能级

鲍林近似能级图如下:

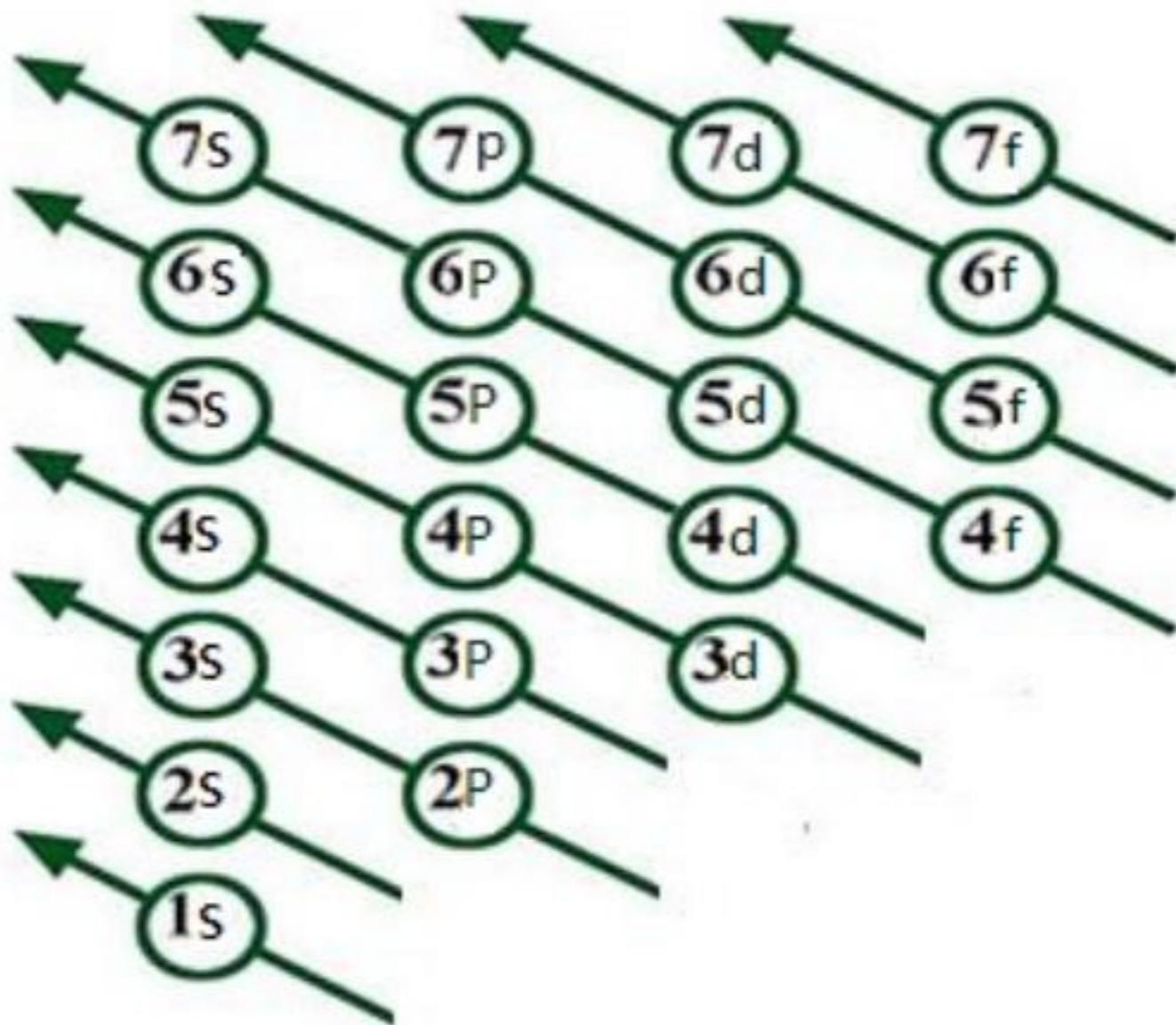


7个能级组

第七组	7s	5f	6d	7p
第六组	6s	4f	5d	
第五组	5s	4d	5p	
第四组	4s	3d	4p	
第三组	3s	3p		
第二组	2s	2p		
第一组	1s			



一、多电子原子轨道能级



电子填充左右顺序图



一、多电子原子轨道能级

2.能级交错的原因

(1) 屏蔽效应: 指定电子因受其他电子的排斥, 使其感受到的核电荷减小的作用。

➤ **外层电子对内层电子无屏蔽**

➤ **内层电子对外层电子有较强的屏蔽**

➤ **同层电子间有较弱的屏蔽**

(2) 钻穿效应: 由于电子穿过内层钻到核附近回避其他电子屏蔽, 引起能量变化的现象。

n 相同, l 不同的轨道中的各个电子, 钻穿效应的大小为:

$$ns > np > nd > nf \quad E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$$

屏蔽效应与钻穿效应共同作用产生能级交错: ① l 相同, n 越大, 电子能量越高; ② n 相同, l 越大, 电子能量越高。



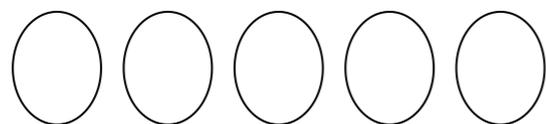
二、核外电子排布原理

(一) 排布规则

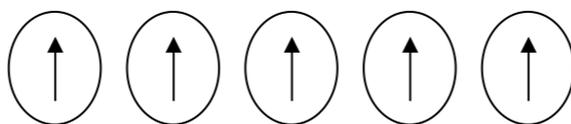
1. 能量最低原理 电子总是尽可能先填充能量较低的轨道，然后填充能量较高的轨道。保持体系的能量最低。

2. 泡利不相容原理 同一原子中没有运动状态完全相同的电子，所以每个原子轨道中只能容纳两个自旋方向相反的电子。

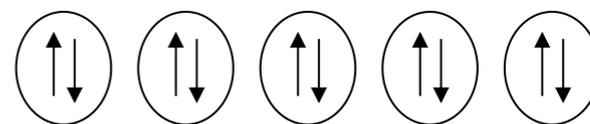
3. 洪特规则 在 n 和 l 相同的简并轨道中，电子尽可能以自旋相同的方式分占不同的简并轨道。在等价轨道中电子排布全充满、半充满和全空状态时，体系能量最低最稳定。



全空



半充满



全充满





二、核外电子排布原理

(二) 电子的排布

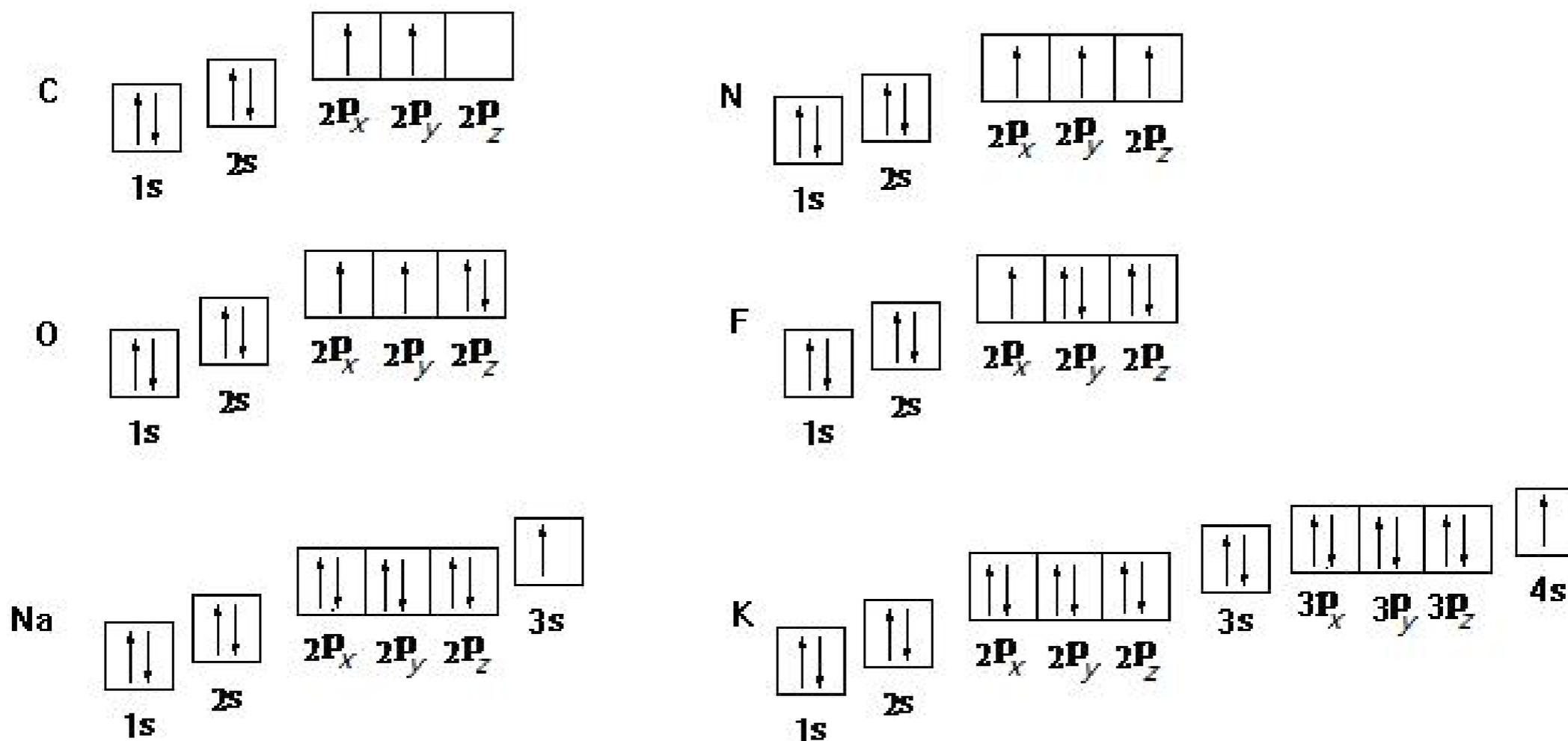
1. 核外电子排布式

原子序数	元素符号	名称	电子结构式
11	Na	钠	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
12	Mg	镁	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
13	Al	铝	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
14	Si	硅	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
15	P	磷	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
16	S	硫	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
17	Cl	氯	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
18	Ar	氩	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$



(二) 电子的排布

元素轨道表示式:





二、核外电子排布原理

(二) 电子的排布

2. 价电子构型

19	K	钾	$[\text{Ar}] 4s^1$
20	Ca	钙	$[\text{Ar}] 4s^2$
21	Sc	钪	$[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$
22	Ti	钛	$[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$
23	V	钒	$[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$
24	Cr	铬	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$
25	Mn	锰	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$
26	Fe	铁	$[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$
27	Co	钴	$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$
28	Ni	镍	$[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$

* $[\text{Ar}]$ 原子实，表示Ar的电子结构式 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ 。

** 虽先排4s后排3d，但电子结构式中先写3d后写4s。



第三节

原子的电子层结构和元素周期律



一、原子结构与元素周期律的关系

原子的电子层结构呈现周期性变化，因此元素的性质也呈现周期性变化。元素性质呈现周期性变化的规律称为元素周期律。

1.原子的电子层结构和周期的划分

周期表将所有的元素划分为7个横排，其中每1个横排为1个周期，共7个周期。对应于主量子数 n 的每1个取值，就有1个能级组，同时也有1个周期。

周期表中共有7个周期，正好与鲍林能级图中的能级组对应。周期与能级组存在着——对应关系。

$$\text{能级组数} = \text{核外电子层数} = \text{周期数}$$



一、原子结构与元素周期律的关系

周期与能级组的关系

能级	能级组	周期	能级组内最多的电子数	每周期中的元素数	周期名称
1s	1	1	2	2	特短周期
2s2p	2	2	8	8	短周期
3s3p	3	3	8	8	短周期
4s3d4p	4	4	18	18	长周期
5s4d5p	5	5	18	18	长周期
6s4f5d6p	6	6	32	32	特长周期
7s5f6d7p	7	7			未完成周期



一、原子结构与元素周期律的关系

2.原子的电子层结构和族的划分

周期表有18个纵行，除Fe、Co、Ni三个纵行为一族外，每一个纵行为一个族，共16个族，7个主族，7个副族。

(1) 主族和0族

主族：I A、II A、III A、IV A、V A、VI A、VII A族

主族序数 = 最外层电子数

0族：为稀有气体元素

(2) 副族和VIII族

副族：I B、II B、III B、IV B、V B、VI B、VII B

VIII族：占了3个纵行，电子最后填充在d或f轨道



一、原子结构与元素周期律的关系

3. 区

元素周期表根据其外围电子构型分为5个区。

s区： $ns^{1\sim 2}$ 。最后的电子填在 ns 上，包括IA、IIA，属于活泼金属，为碱金属和碱土金属。

p区： $ns^2 np^{1\sim 6}$ 。最后的电子填在 np 上，包括IIIA~VIIA以及0族元素，为非金属和少数金属。

d区： $(n-1)d^{1\sim 9} ns^{1\sim 2}$ 。最后的电子填在 $(n-1)d$ 上，包括IIIB~VIIB以及VIII族元素，为过渡金属。

ds区： $(n-1)d^{10} ns^{1\sim 2}$ 。 $(n-1)d$ 全充满，最后的电子填在 ns 上，包括IB~IIB，为过渡金属(d 和 ds 区金属合起来为过渡金属)。

f区：包括镧系、锕系。



一、原子结构与元素周期律的关系

族 \ 周期	IA							IIA						0
1									IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
2														
3			IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB		VIIB		IB	IIB		
4	s 区	d 区						ds 区	p 区					
5														
6														
7														
	镧系	f 区												
	铪系													

元素周期表分区



一、原子结构与元素周期律的关系

知识链接

关于元素周期表，可以大胆预测：

- (1) 在118号元素之后还能合成许多元素，它们会按照周期律永远排下去。
- (2) 科学家们提出元素周期表有可能向负方向发展，将排在元素周期表的左侧，跟右侧相对称，也会出现类似于镧系和锕系的元素。
- (3) 有反原子的存在。反物质的存在证明了预测的正确性。



二、元素性质的周期性

(一) 原子半径

1.原子半径 共价半径、范德华半径和金属半径。

2.原子半径的变化规律

- (1) 同一周期元素的原子半径依次变小。
- (2) 同一主族元素的原子半径逐渐增大。

(二) 电离能

基态的气态原子失去一个电子形成气态一价正离子时所需的能量(第一电离能 I_1)。同理有 I_2 和 I_3 。

- 1.同一主族元素的第一电离能自上而下逐渐减小。
- 2.同一周期元素的电离能变化总体呈增加趋势。

电离能越小，原子在气态时越易失去电子，金属性越强。



二、元素性质的周期性

(三) 电子亲和能 E

基态的气态原子加合（或得到）电子所释放的能量称为电子亲和能。

对气态原子， E 越大，原子越易得到电子，非金属性越强，金属性越弱； E 越小，原子越易失电子，非金属性越弱，金属性越强。

(四) 电负性

分子中原子吸引电子的能力称为元素的电负性。并指定氟的电负性为4.0，以此为基准，得出其他元素的电负性。

同周期中，自左向右，电负性变大，元素的非金属性增强。

同族中，自上而下，电负性变小，元素的金属性增强。

元素的电负性没有单位。

小结

➤ 核外电子运动的描述

波函数 ψ 和原子轨道、电子云、4个量子数。

➤ 核外电子的排布规律

多电子原子轨道能级、核外电子排布三原则，即能量最低原理、泡利不相容原理、洪特规则。

➤ 原子的电子层结构和元素周期律

原子结构与元素周期律的关系、元素性质的周期性。



药品

第一章 原子结构

THANKS

谢谢观看



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE