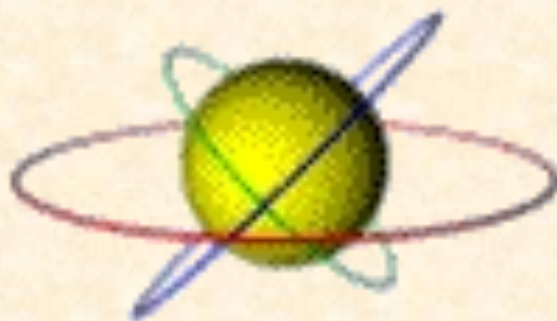


# 第1章 原子结构与元素周期系



# 本章内容提要

本章介绍原子的结构理论，原子核外电子运动的规律，电子运动状态的描述。通过核外电子的排布规律阐明原子结构与元素周期表和周期系的关系，探讨原子结构和元素性质的规律性联系。

学习要求：

- 1、了解核外电子运动的特殊性，会看波函数和电子云的图形，理解核外电子运动状态与四个量数之间的关系。
- 2、熟悉  $s$ 、 $p$ 、 $d$  原子轨道的形状和方向。
- 3、掌握原子轨道能级图、电子排布三原则、电子排布的周期性规律。
- 4、了解电离势，电负性等概念的意义，和它们与原子结构的关系。

本章重点：

四个量子数的意义及取值，核外电子排布及其与元素周期系的关系。元素性质。

本章难点：

波函数与电子云的角度及径向分布图，四个量子数的合理取值，核外电子排布式的书写。

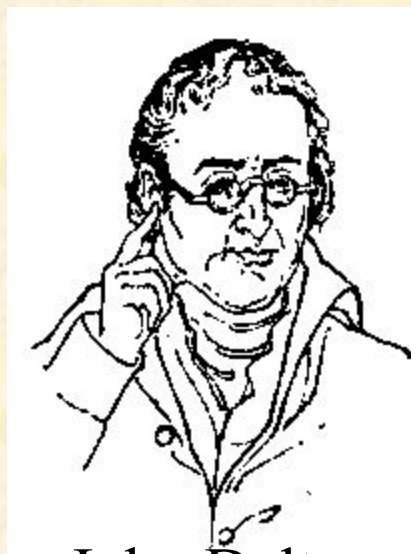
- 1-1 道尔顿原子论
- 1-2 相对原子质量
- 1-3 原子的起源和演化
- 1-4 原子结构的玻尔行星模型
- 1-5 氢原子结构的量子力学模型
- 1-6 基态原子电子组态
- 1-7 元素周期系
- 1-8 元素周期性

# 1—1 道尔顿原子论

## 道尔顿原子学说

道尔顿 (Dalton J) 于1803年提出了第一个现代原子论,

- (1) 一切物质都是由不可见的、不可再分割的原子组成。原子不能自生自灭。
- (2) 同种类的原子在质量、形状和性质上都完全相同，不同种类的原子则不同。



John Dalton  
1766-1844

(3) 每一种物质都是由它自己的原子组成。  
单质是由简单原子组成，化合物是由复杂原子组成，而复杂原子又是由为数不多的简单原子组成。复杂原子的质量等于组成它的简单原子的质量的总和。

道尔顿原子论成功地解释了质量守恒定律，定组成定律，倍比定律。

原子是希腊语中意为“不可再分”意思。随着科学的发展，道尔顿 (Dalton J) 于1803年提出了第一个现代原子论，但他接受了“不可再分”的概念。随着电子的发现，接着发现了  $\alpha$  粒子、质子和中子，如果将电子看作原子上掉下的“碎屑”， $\alpha$  粒子就算得上原子分裂的“碎块”了。人们将组成原子的微粒叫亚原子粒子。亚原子粒子曾经也叫基本粒子，近些年越来越多的文献就将其叫粒子。迄今科学上发现的粒子已达数百种之多，

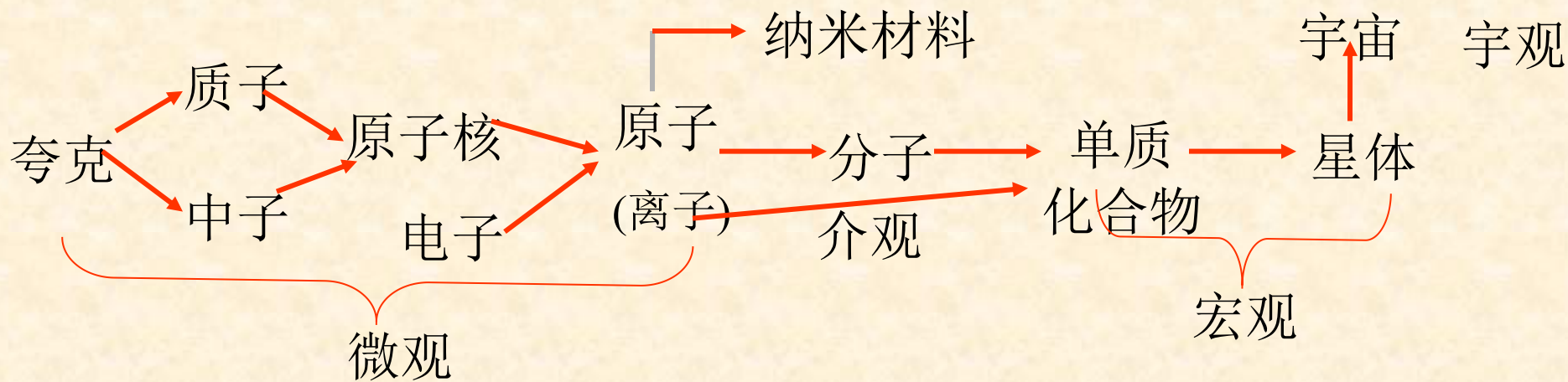
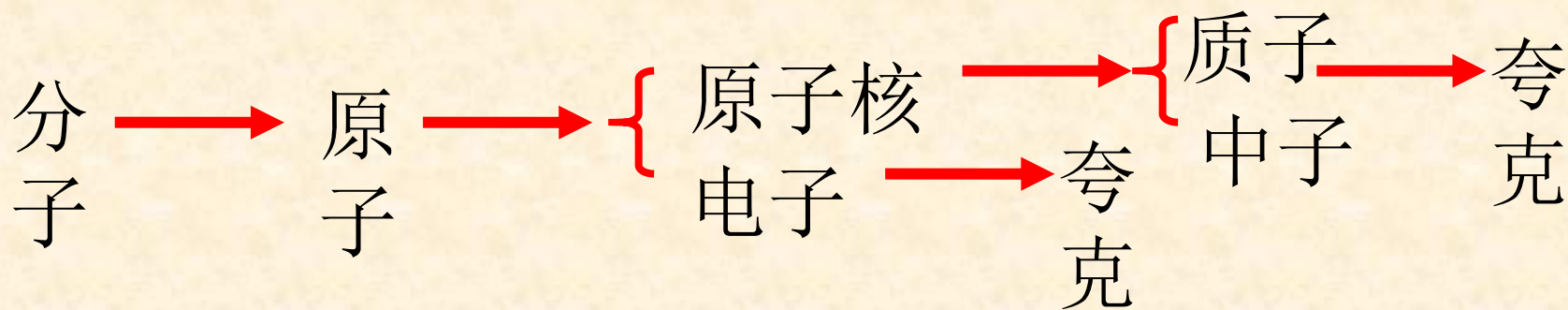


根据 1961 年由盖尔-曼 (*Gell M-Mann*) 建立的新模型, 质子和中子都是由更小的粒子夸克组成的, 但现有的理论还不能预言 (当然更不用说从实验上证明) 电子是可分的.

### Some primary particles

名称	下夸克	上夸克	奇夸克	粲夸克	底夸克	顶夸克
符号	<b>d</b>	<b>u</b>	<b>s</b>	<b>c</b>	<b>b</b>	<b>t</b>
电荷	<b>-1/3</b>	<b>+2/3</b>	<b>-1/3</b>	<b>+2/3</b>	<b>-1/3</b>	<b>+2/3</b>
质量	← 均为质子的1/100或1/200 →					质子的 200倍
预言年代	←		1974	→		1977
						1995





## 1--2 相对原子质量(自学)

### 一、元素、原子序数和元素符号

元素：具有一定核电荷数(等于核内质子数)的原子称为一种(化学)元素。即原子核中质子数(即核电荷数)相同的一类原子的总称。

按元素的核电荷数进行排序，所得序数叫做原子序数。而每一种元素有一个用拉丁字母表达的元素符号。

### 二、核素、同位素和同位素丰度

具有一定质子数和一定中子数的原子称为核素。

从定义可知：核素是指具有特定核特征的某种原子。



同种元素的原子核含有相同数量的质子，但中子数可以不同，如O元素的原子的质子数是8，但中子数可有8、9、10种。即是氧元素有三种核素： $^{16}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}$ 。具有多种核素的元素称为多核素元素。如C、O、P等。

只存在一种核素的元素称为单核素元素。如钠、金、碘等。质子数相同而中子数不同的同一元素的不同原子互称同位素。（在元素周期表中占据同一位置）。

同位素分为稳定同位素与放射性同位素，如 $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$ 是稳定同位素，而 $^{14}\text{C}$ 是放射性同位素。

某元素的各种天然同位素的分数组成(原子百分比)称为同位素丰度。



### 三、 原子的质量和元素的相对原子质量

**相对原子质量**：元素的平均原子质量与核素 $^{12}\text{C}$ 原子质量的 $1/12$ 比值。

元素的平均原子质量，是对一种元素含有多种天然同位素来说的，它的计算方法是：**各同位素原子质量与其丰度乘积之和**。

原子质量是指某核素一个原子的质量，是有单位的，即是“原子质量单位”，用U表示。

1U的值为 $^{12}\text{C}$ 核素原子质量的 $1/12$  ( $1.66 \times 10^{-24}\text{g}$ )

$^{12}\text{C}$ 的原子质量也就等于12U



$$\text{Ar}(E) = \frac{\text{元素的平均原子质量}}{^{12}\text{C原子质量} \times 1/12}$$

例：H元素有两种同位素， $^1\text{H}$ 原子质量为1.007825U，丰度为99.985%。 $^2\text{H}$ 的原子质量为2.0140U，丰度为0.015%，因此H元素的平均原子质量为：

$$1.007825\text{U} \times 99.985\% + 2.0140\text{U} \times 0.015\% = 1.0079\text{U}$$

氢的相对原子质量为：

$$\begin{aligned} \text{Ar}(\text{H}) &= \frac{\text{H元素的平均原子质量}}{^{12}\text{C原子质量} \times 1/12} \\ &= 1.0079\text{U} / (12\text{U} \times 1/12) \\ &= 1.0079 \end{aligned}$$

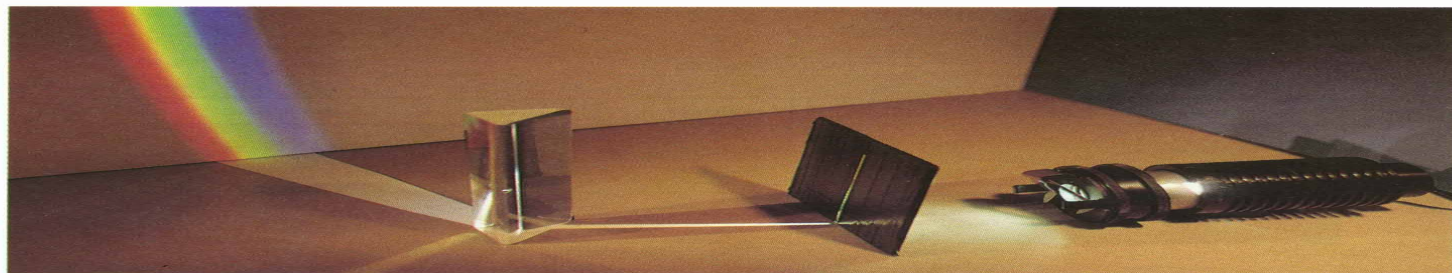


# 1--3 原子的起源和演化（自学）

## 1--4 原子结构的玻尔行星模型

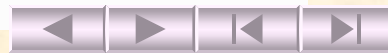
### 一、 氢原子光谱

光在空间里是以波的运动形式传播的。当一束辐射光通过玻璃三角棱镜时，入射光便被折射而与原来入射方向发生角度偏折，不同波长的光偏转角度不同，因此，入射光束便被分散开按其波长大小依次排列成图案，形成一条光谱。



连续光谱.swf

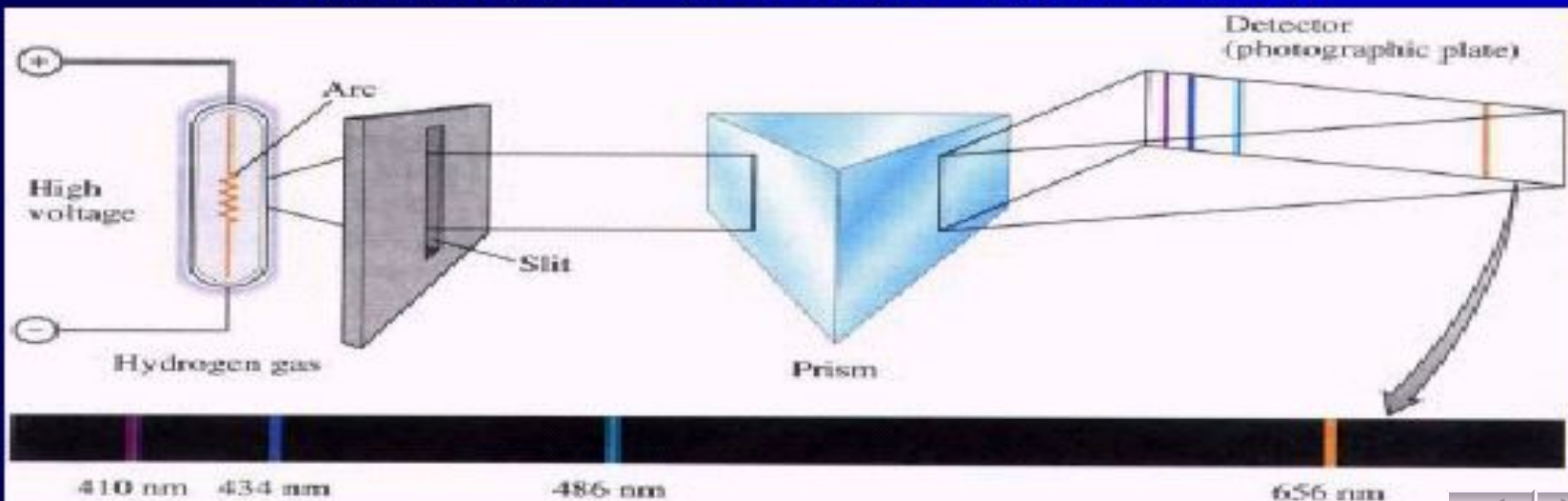
实验室的连续光谱



# 氢原子光谱

与日光经过棱镜后得到的七色连续光谱不同，原子受高温火焰、电弧等激发时，发射出来的是不连续的线状光谱。每种元素的原子都有其特征波长的光谱线，它们是现代光谱分析的基础。氢原子的发射光谱是所有原子发射光谱中最简单的。

氢原子光谱特征：①不连续的、线状的 ②有规律



氢原子光谱由五组线系组成，即紫外区的莱曼 (*Lyman*) 系，可见区的巴尔麦 (*Balmer*) 系，红外区的帕邢 (*Paschen*) 系、布莱克特 (*Brackett*) 系和芬得 (*Pfund*) 系. 任何一条谱线的波数 (*wave number*) 都满足简单的经验关系式：

$$\text{巴尔麦经验公式 } \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

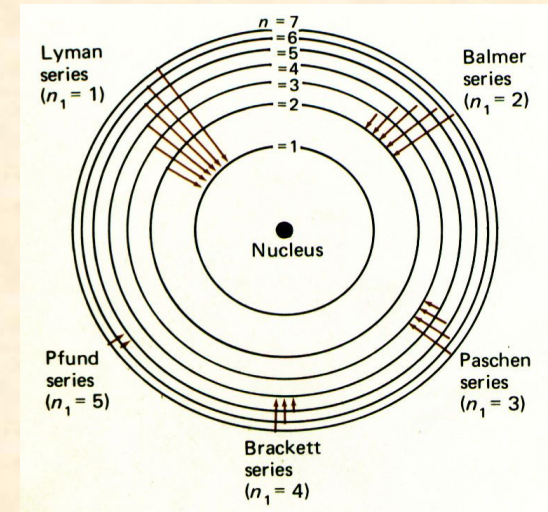
式中 $\tilde{\nu}$ 为波数的符号, 它定义为波长的倒数, 单位常用  $\text{cm}^{-1}$ ;  $R_H$ 为里德堡常量, 实验确定为  $1.096\ 77 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ;  $n_2$  大于  $n_1$ , 二者都是不大的正整数. 各线系  $n$  的允许值见下表:





## The allowed values for $n$ in above equation

Name	$n_1$	$n_2$
Lyman series	1	2,3,4,...
Balmer series	2	3,4,5,...
Paschen series	3	4,5,6,...
Brackett series	4	5,6,7,...
Pfund series	5	6,7,8,...



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

例如：对于 *Balmer* 线系的处理

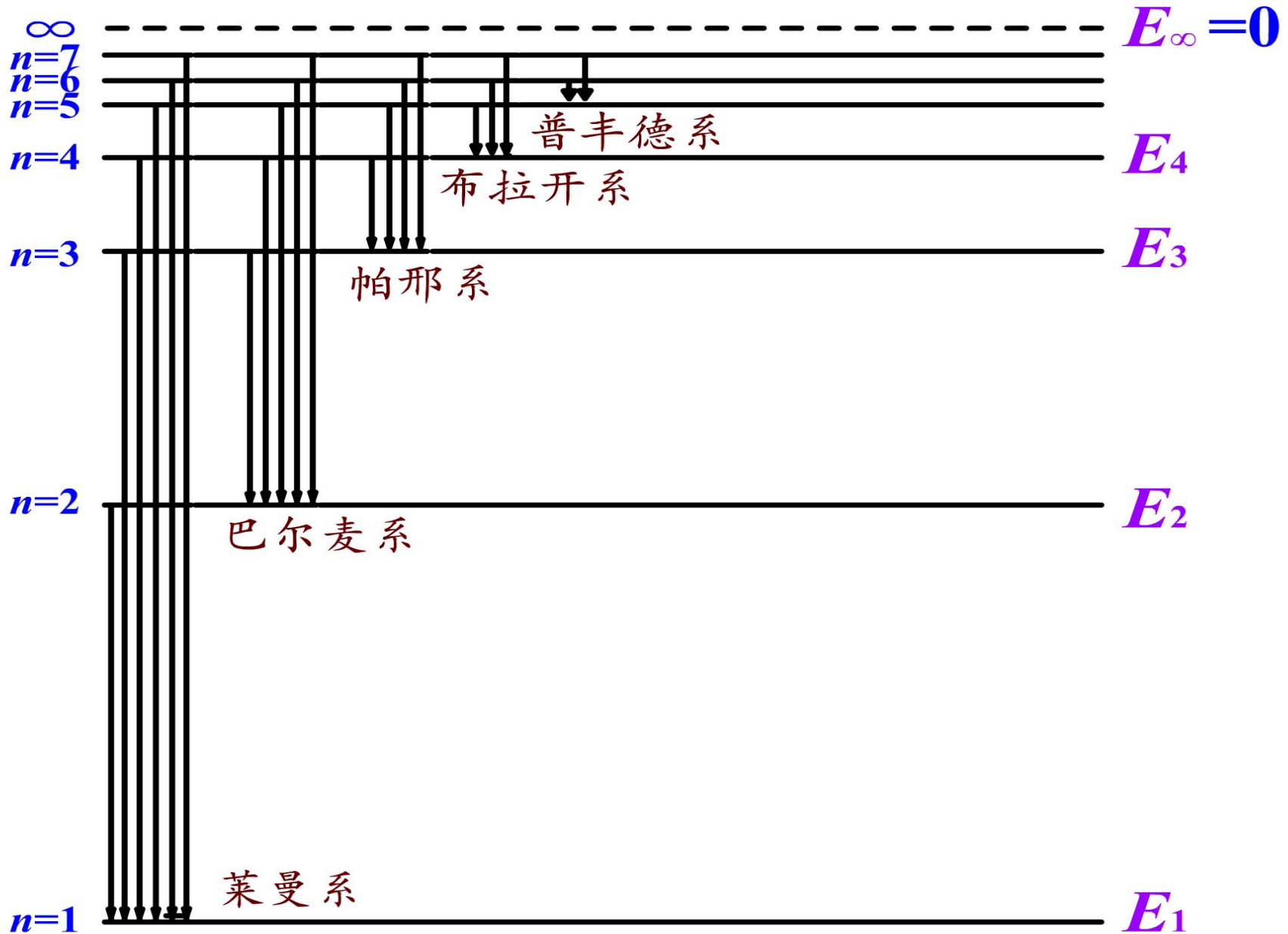
$n = 3, 4, 5, 6$  分别对应氢光谱中

红 青 蓝紫 紫

↓ ↓ ↓ ↓

$H_\alpha$ 、 $H_\beta$ 、 $H_\gamma$ 、 $H_\delta$ 、Balmer系

# 氢原子光谱的各线系与轨道能级的对应关系



## 4--2 玻尔理论

1913年丹麦物理学家玻尔在氢光谱、普朗克量子论和卢瑟福原子行星模型的基础上提出了玻尔假说。

**玻尔理论要点：**

- 1、原子核外电子是处在一定的线性轨道上绕核运行的。
- 2、原子中的电子通常处于能量最低的状态，即**基态**，当从外界获取能量时电子处于**激发态**（能量高于基态时的状态）。电子尽可能处于能量最低的轨道

3、核外电子运动的轨道不是任意的，它只能是服从一定的量子化(是指物理量的变化是不连续的)条件的规定。此量子化条件认为，电子轨道运动的角动量L必须等于 $h/2\pi$  的整数倍 ( $L= nh/2\pi$ ,  $n=1, 2, 3, 4.$ )。

4、当电子由某轨道跃迁到另一个轨道时，就会吸收或放出辐射能：

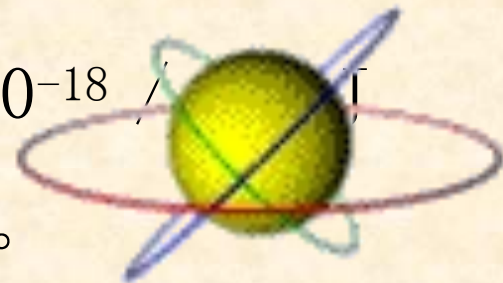
$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (h: \text{普朗克常数, } 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})$$

$\nu$ : 光的频率)

根据量子化条件，可推出氢原子核外轨道的能量公式：

$$E = -13.6/n^2 \text{ eV} \quad \text{或} \quad E = -2.179 \times 10^{-18} / n^2 \text{ J}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots \text{正整数。}$$



玻尔根据经典力学原理和量子化条件，计算了电子运动的轨道半径和电子的能量 $E$ ，推求出氢原子核外轨道能量的公式。

$$r = \frac{n^2 h^2}{4k\pi^2 mZe^2} \quad n = 1.2.3\dots$$

式中： $n$ 为量子数，正整数1, 2, 3.....,

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

$k$ 为静电衡量= $8.988 \times 10^9 \text{N}\cdot\text{m}^2\cdot\text{C}^{-2}$ ,

$m$ 为电子的质量= $9.110 \times 10^{-31} \text{kg}$ ,

$Z$ 为原子的核电荷（对氢原子来说 $Z=1$ ）

$e$ 为电子的电量= $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ ,

由上式求出  $r=52.9n^2 \text{pm}$ ，对氢原子来说  $Z=1$ ， $n=1$ ，

$r=52.9 \text{pm}$ ，这个数值叫做玻尔半径。



玻尔的假说解决了如下几个问题：

- (1) 激发态原子为什么会发射出光射线。
- (2) 原子辐射能量的不连续性，氢光谱线波长的不连续性。
- (3) 比较好地说明了氢光谱线频率的规律性（即里德堡公式）。
- (4) 提出了 $n$ 是能级的概念，这为人们后来研究光谱学以及发展物质结构的现代理论做出了贡献。



## 玻尔理论的缺陷：

- (1) 未能完全冲破经典物理的束缚，只是在经典力学连续性概念的基础上，人为地加上了一些量子化的条件，在讨论氢原子中电子运动的圆周轨道和计算轨道半径时，都是以经典力学为基础的，它使电子在核外的运动采取了宏观物体的固定轨道，而没有考虑到电子的运动根本不遵守经典物理学中的力学定律。
- (2) 玻尔理论解释不了多电子原子的光谱和氢光谱的精细结构等问题。

# 1--5 氢原子结构(核外电子运动)的量子力学模型

## 5--1 波粒二象性

**二象性**—具有粒子性，又具有波动性的性质简称二象性。

普朗克的公式（物质吸收或发射的能量大小与辐射的频率成正比）

$$E = h\nu$$

( $h$ : 普朗克常数,  $\nu$ : 光的频率)

爱因斯坦光子学说中提出的光子的波长  $\lambda$  与动量  $P$  之间的关系式:

$$E = mc^2 = h\nu / c = h / \lambda$$

( $m$ : 物质的质量,  $c$ : 光速)





1924年法国年轻的物理学家德布罗意在光的波粒二象性的启发下，大胆地提出了实物粒子、电子、原子等也具有波粒二象性的假设。电子等微粒除了具有粒子性外也具有波动性，并预言了高速运动的电子的波长  $\lambda$  符合公式：

$$\begin{aligned}\lambda &= h / p \\ &= h / mv\end{aligned}$$

式中： $m$ 为电子的质量， $h$ 为普朗克常数， $P$ 为电子的动量， $v$ 为电子的速度。这种波称为物质波，亦称为德布罗意波。



波粒二象性是否只有微观物体才具有？

已知电子和枪弹的质量和运动速度分别为 $9.11 \times 10^{-31} \text{kg}$ 、 $1.0 \times 10^6 \text{m/s}$ 和 $19 \text{g}$ 、 $1.0 \times 10^3 \text{m/s}$ 。试分别计算它们运动时的波长。

解：  $\lambda = h/p = h/mv$

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{电子}} &= h/mv \\ &= 6.625 \times 10^{-34} / (9.11 \times 10^{-31} \times 10^6) \\ &= 7.27 \times 10^{-10} \text{ m} = 727 \text{ pm}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{枪弹}} &= h/mv \\ &= 6.625 \times 10^{-34} / (19 \times 10^{-3} \times 10^3) \\ &= 3.48 \times 10^{-35} \text{ m} = 3.48 \times 10^{-23} \text{ pm}\end{aligned}$$

枪弹的直径约为 $1 \times 10^{10} \text{ pm}$ ( $1 \text{ cm}$ )，而波长仅为 $3.48 \times 10^{-23} \text{ pm}$ ，



## 5--3 海森堡不确定原理

**海森堡的测不准原理：** 微观粒子，不能同时准确测量其位置和动量.

测不准关系式：

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

而：  $P=mc$       即：

$$\Delta x \cdot \Delta(mc) \geq h/(4\pi)$$

$$\Delta x \cdot \Delta c \geq h/(4m\pi) = 5.273 \times 10^{-35}/m \quad (\text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s})$$

$\Delta x$ : 粒子的位置不确定量

$\Delta c$ : 粒子的运动速度不确定量



## 5--4 、 氢原子的量子力学模型

### 一、四个量子数

#### 薛定谔方程(1926)

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

波函数 $\psi$ 是描述核外电子运动状态的数学函数式，每一个波函数代表电子的一种运动状态。因此，要了解某一电子的运动状态，必须先求得其波函数，波函数已知，描述该电子状态的各种物理量均可得知。

求解薛定谔方程，就可解出其中的 $\psi$ 和 $E$ 。



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

在原子体系中薛定谔方程的合理解是一个包括三个常数项  $n, l, m$  的三个变量  $(x, y, z)$  函数，表示为：  
 $\Psi(x, y, z)_{n, l, m}$ 。

在量子力学中，把  $n, l, m$  三个常数称为量子数。

通过一组合理的  $n, l, m$  数据，就可以得出一相应的波函数  $\Psi(x, y, z)_{n, l, m}$ 。

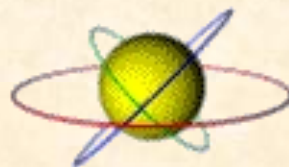
量子力学中常借用经典力学中描述物体运动的“轨道”的概念，把波函数  $\psi$  叫做原子轨道。

波函数 = 薛定谔方程的合理解 = 原子轨道



这里的原子轨道概念已经完全没有经典力学中那种固定轨道的含义，和宏观物体的运动轨道是根本不同的，因此必须明确三点：

- ①波函数  $\psi$  就是原子轨道，代表原子中电子运动状态的一个函数，代表原子核外电子的一种运动状态。
- ②每一种原子轨道即每一个波函数都有与之相对应的能量  $E$ 。
- ③波函数  $\psi$  绝对值的平方  $|\psi|^2$  表示空间某处单位体积内电子出现的概率，即概率密度  $|\psi|^2$  的空间图像就是电子云的空间分布图像。



## A、主量子数n

主量子数是表示电子出现几率最大的区域离核的远近，或者表示电子所处的电子层。在一个原子内，主量子数相同的电子，在离核平均距离相近的空间范围内运动，所以称n相同的电子是处在同一电子层。

主量子数是决定电子能量高低的主要因素。n值小，电子的能量低，n值大，电子的能量高。当 $n \rightarrow \infty$ 时，电子的能量已高到足以克服核对其的吸引力，而发生电离。

## B、角量子数 $l$

在原子中，在同一电子层中还包含若干个亚层，而同一电子层中不同的亚层，其能量亦不同。角量子数就标志了电子所处的亚层。

电子在核外运动会产生角动量，角动量不同，电子出现的几率最大区域在核外空间不同角度的分布就不同，反映出来的电子运动轨道的形状也就不相同。而角动量的大小与角量子数直接有关，所以角量子数确定了电子运动轨道的形状。



电子的角动量的大小是受总能量限制的，因此角量子数的值受主量子数的制约。

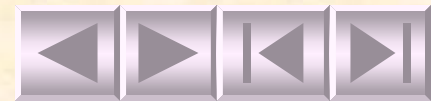
$l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$ . 这些数值分别用s、p、d、f.....等符号表示：

l的取值： 0      1      2      3      4      5

能量符号： s      p      d      f      g      h

l的每一个取值相应一种亚层或一种原子轨道，分别叫做s、p、d、f亚层或s、p、d、f轨道。

如：



## C、磁量子数 $m$

磁量子数 $m$ 是描述电子运动的轨道在核外空间的伸展方向。

磁量子数 $m$ 的取值受角量子数的限制，当角量子数为 $l$ 时， $m$ 可取从 $-l$ 到 $+l$ 的所有整数。

$m$ 的每一个值代表原子轨道的一个空间伸展方向，因此一个亚层中有几个 $m$ 取值，该亚层就有几个伸展方向不同的原子轨道。

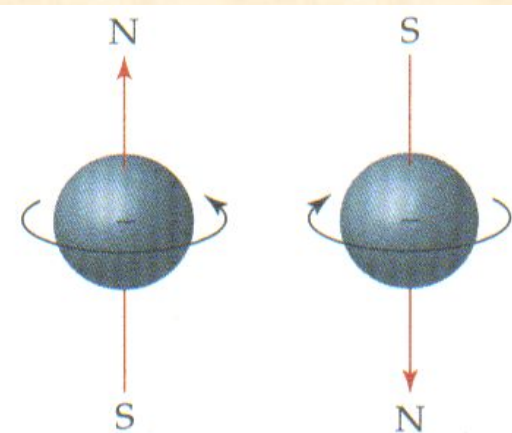
当  $l=0$ 时，则 $m=0$ 。 即表示s轨道在空间的伸展方向只有一种。  $l=2$ 时， $m$ 可取 $-2, -1, 0, +1, +2$ 即表示d轨道在空间的伸展方向有5种。



## D、自旋量子数 $m_s$

自旋量子数 $m_s$ 电子的自旋运动方向。

自旋量子数 $m_s$ 只有两个数值：  
+1/2和-1/2。即电子的自旋运动方向只有两种：顺时针和逆时针，分别用符号“↑”和“↓”表示。



*Electron spin visualized*

由于自旋量子数 $m_s$ 只有两个数值，因此表示每个原子轨道最多只能容纳两个电子。

处在同一原子轨道上自旋相反的两个电子，其能量相同。如：

$$2, 0, 0, 1/2$$

$$2, 0, 0, -1/2$$



例：用四个量子数描述  $n=4$ ,  $l=3$  的所有电子的运动状态。

解： $l=3$  对应的有  $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ , 共 7 个值。

即有 7 条轨道。每条轨道中容纳两个自旋量子数分别为  $+1/2$  和  $-1/2$  的自旋方向相反的电子，所以有  $2 \times 7 = 14$  个运动状态不同的电子。分别用  $n, l, m, m_s$  描述如下：

$n$	$l$	$m$	$m_s$
4	3	0	1/2
4	3	-1	1/2
4	3	1	1/2
4	3	-2	1/2
4	3	2	1/2
4	3	-3	1/2
4	3	3	1/2

$n$	$l$	$m$	$m_s$
4	3	0	-1/2
4	3	-1	-1/2
4	3	1	-1/2
4	3	-2	-1/2
4	3	2	-1/2
4	3	-3	-1/2
4	3	3	-1/2



# 表: 核外电子运动的可能状态数

主量子数	符号	角量子数	原子轨道符号	磁量子数	轨道空间取向数	电子层中总轨道数	自旋量子数	各轨道电子数	各层电子数
1	K	0	1s	0	1	1	↑ ↓	2	2
2	L	0	2s	0	1	4	↑ ↓	2	8
		1	2p	-1,0,+1	3		↑ ↓	6	
3	M	0	3s	0	1	9	↑ ↓	2	18
		1	3p	-1,0,+1	3		↑ ↓	6	
		2	3d	-2,-1,0,+1,+2	5		↑ ↓	10	
4	N	0	4s	0	1	16	↑ ↓	2	32
		1	4p	-1,0,+1	3		↑ ↓	6	
		2	4d	-2,-1,0,+1,+2	5		↑ ↓	10	
		3	4f	-3,-2,-1,0,+1,+2,+3	7		↑ ↓	14	



## 二、波函数

解薛定谔方程得到的波函数 $\Psi$ 是一个与坐标有关的量，如用空间直角坐标来表示，则其解成： $\Psi = \Psi_{n,l,m}(x,y,z)$ 。

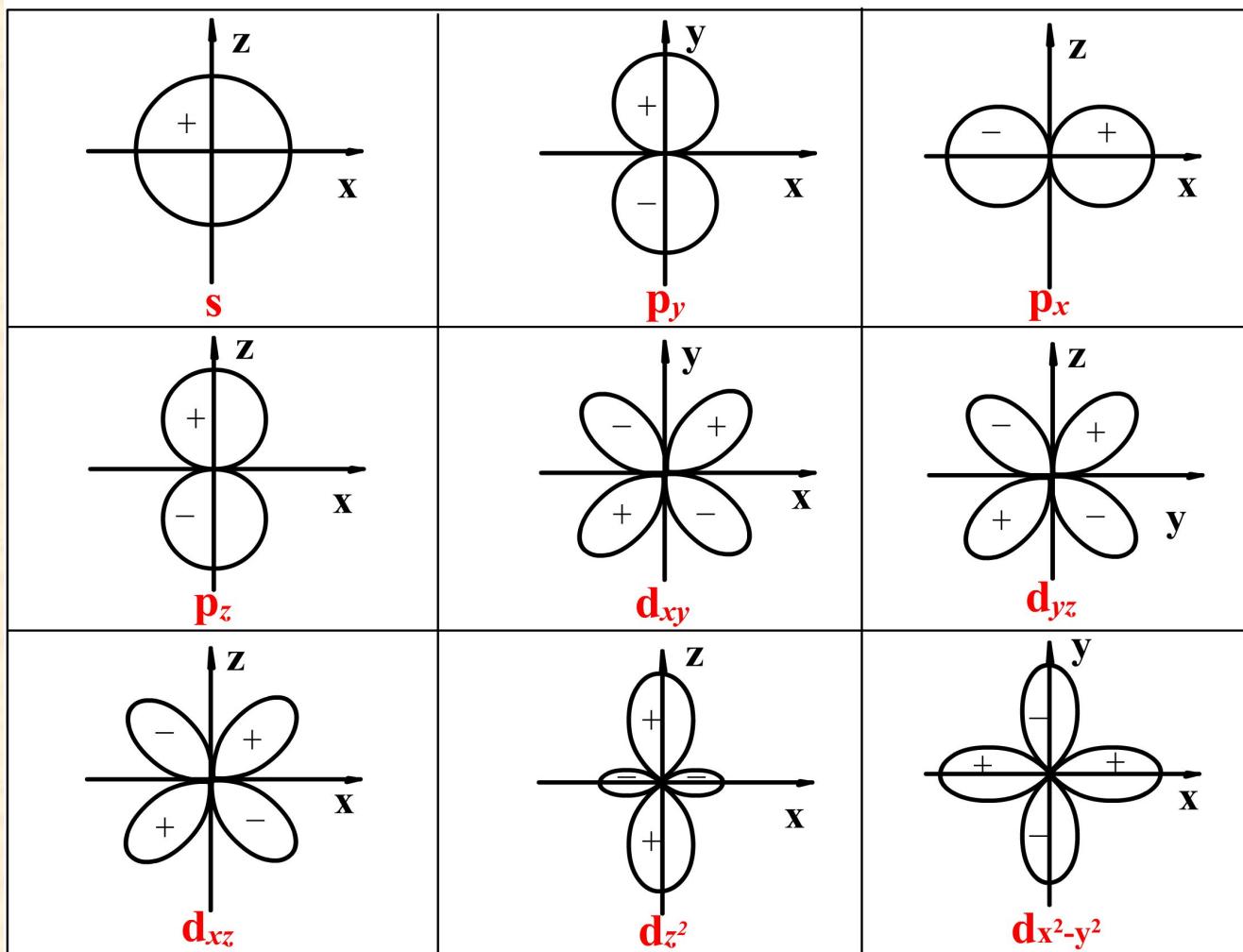
如用球极坐标表示，则可写成： $\Psi = R(r)Y(\theta,\phi)$ 。  $r$ ,  $\theta$ ,  $\phi$ 是球极坐标，  $R(r)$ 称为波函数的**径向部分**，  $Y(\theta,\phi)$ 称为波函数的**角度部分**。

每一个波函数对应于一个原子轨道，如 $\Psi_{1s}$ 称为1s原子轨道，表示电子处在1s轨道的运动状态。



通常所说的原子轨道图形是根据 $Y(\theta, \phi)$ 在空间作图而得，故又称为原子轨道的**角度分布图**。

### 原子轨道的角度分布图

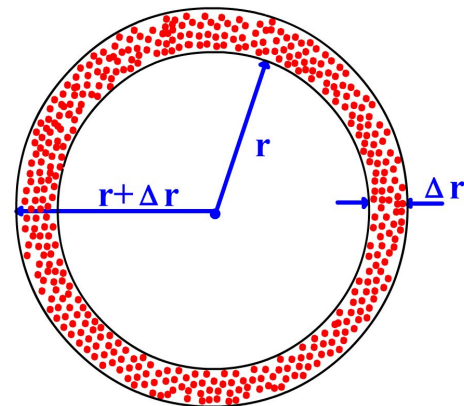


# 径向分布图

核外电子出现的几率分布随离核距离的变化情况，是用几率的径向分布来描述的，而几率的径向分布是表示电子在一薄层球壳中的几率随半径变化时的分布情况。

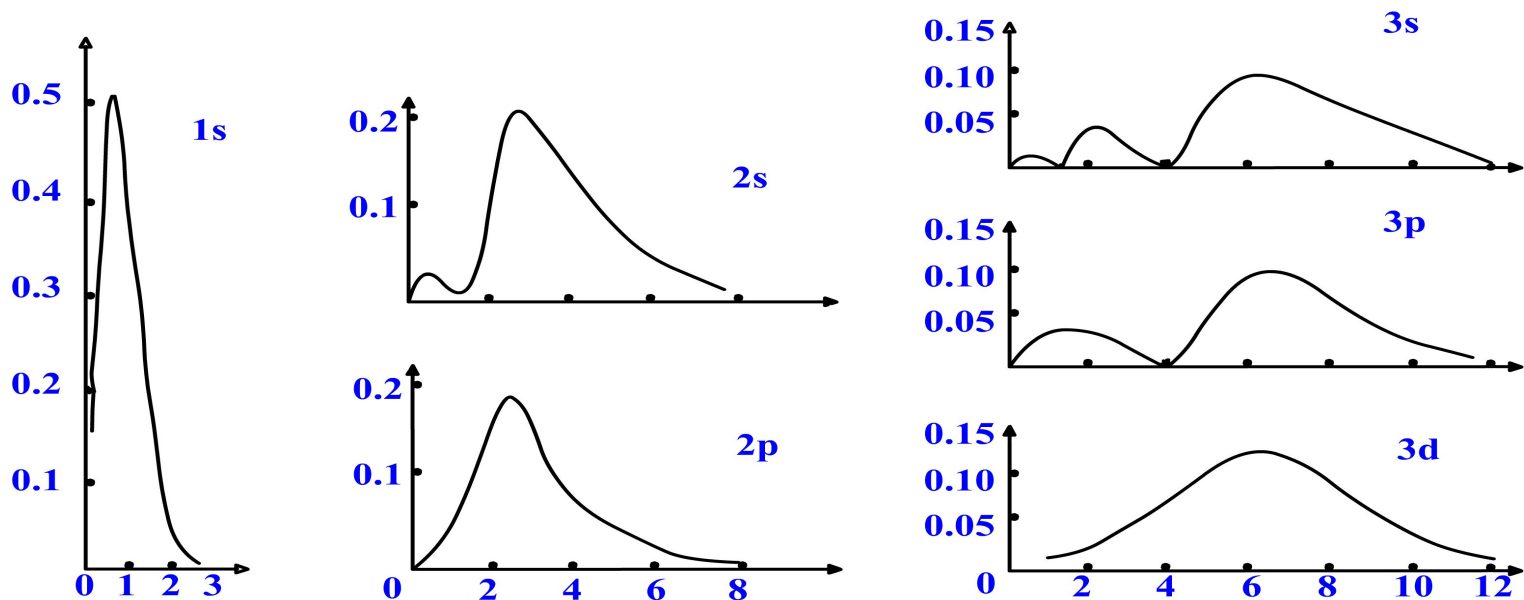
$D(r)=4\pi r^2R^2$  称为径向分布函数， $R(r)$ 为径向波函数， $R^2$ 则表示离核一定距离的某单位体积内电子出现的几率。以 $D(r)$ 对 $r$ 作图可得到电子的径向分布图。如类氢原子的径向分布图：

球壳薄层示意图





# 类氢原子各种状态径向分布图



径向分布函数 $D(r)$ 只随半径  $r$  变化，它是由量子数  $n$  和  $l$  决定的。

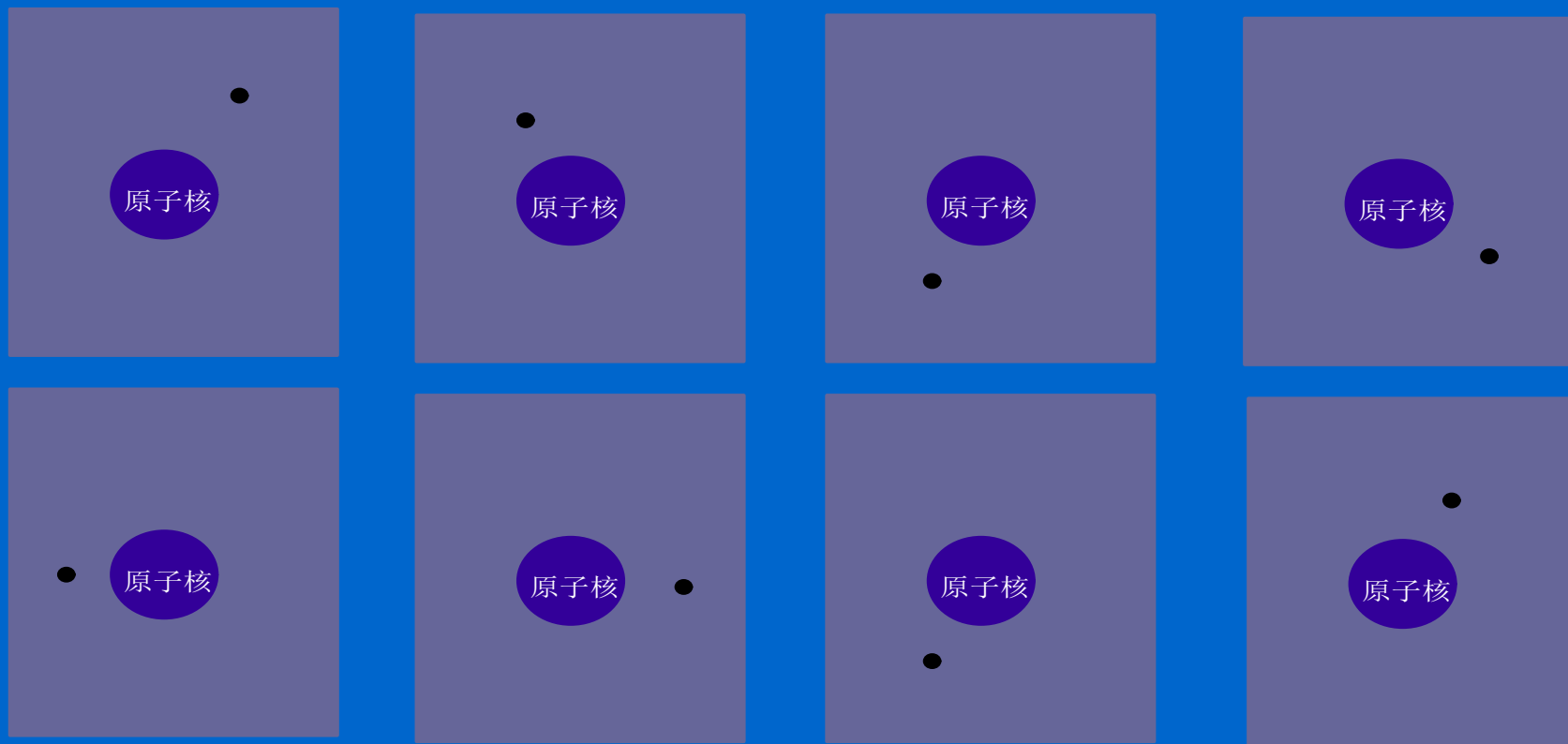
从上可以看出，不同的轨道的径向分布图的峰数有所不同，对于 $n$ 相同， $l$ 不同，其峰数的规律是有 $(n-1)$ 个峰。节点(曲线落在横坐标上的点)数则可根据 $(n-l-1)$ 算出。峰数越多,说明电子的穿透能力越强。

# 三、电子云

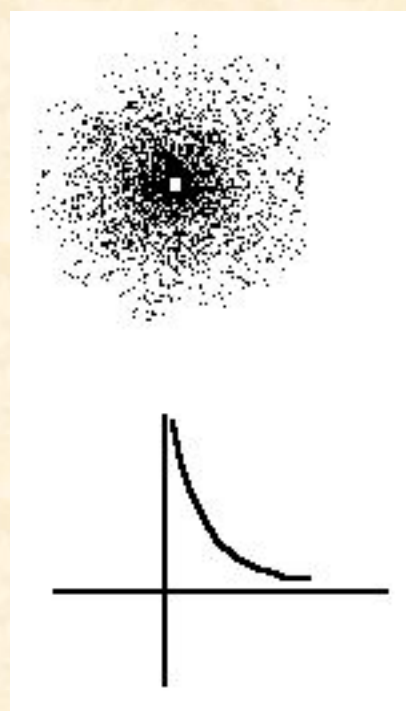
电子云动画.swf

chemistry

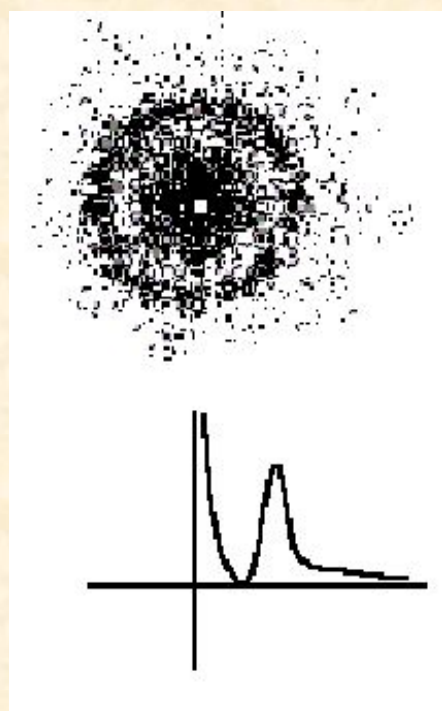
## 氢原子不同瞬间的照片



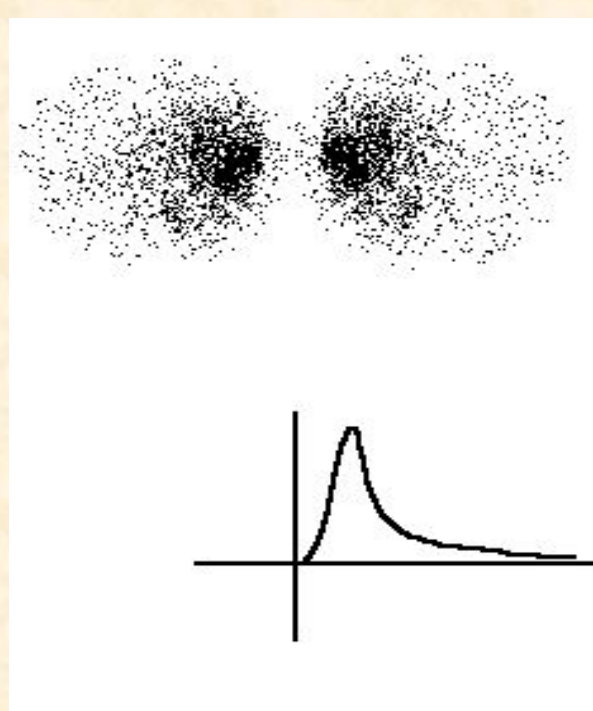
假想将核外一个电子每个瞬间的运动状态，进行摄影。并将这样数百万张照片重叠，得到如下的统计效果图，形象地称为电子云图。



1s

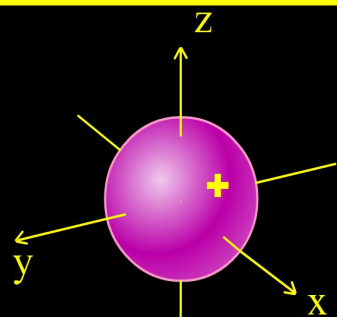


2s

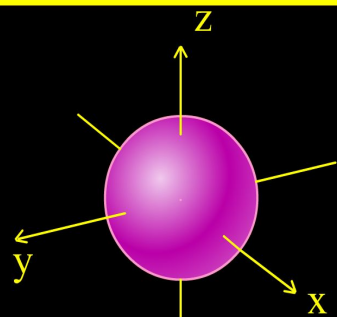


2p

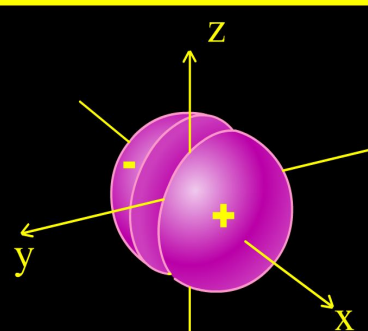
# 原子轨道与电子云角度分布图比较



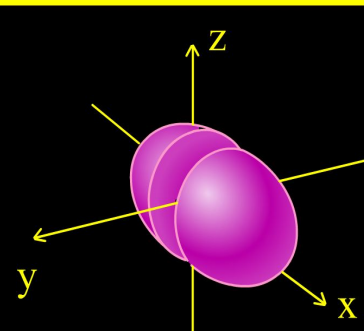
s原子轨道



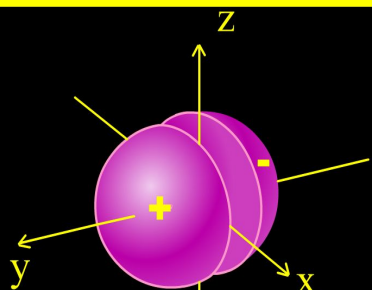
s电子云



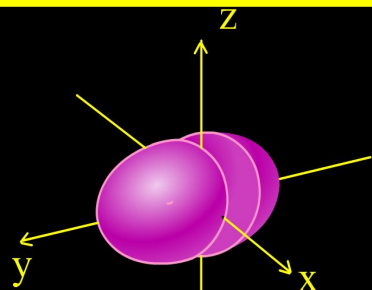
$p_x$ 原子轨道



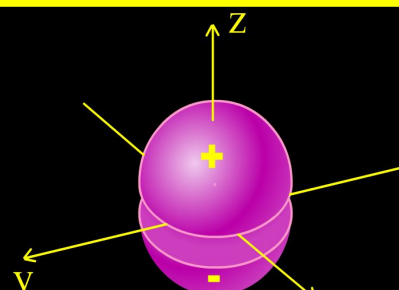
$p_x$ 电子云



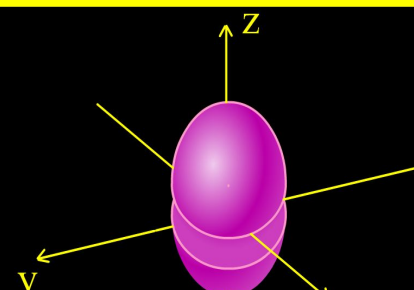
$p_y$ 原子轨道



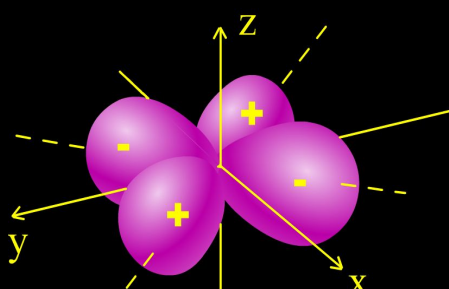
$p_y$ 电子云



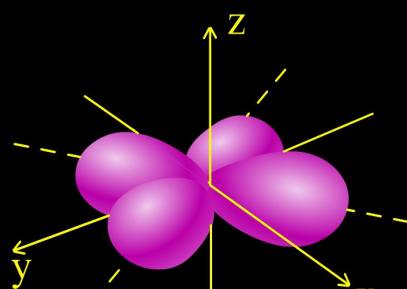
$p_z$ 原子轨道



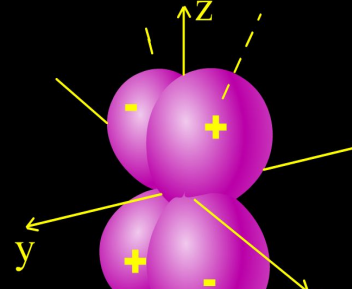
$p_z$ 电子云



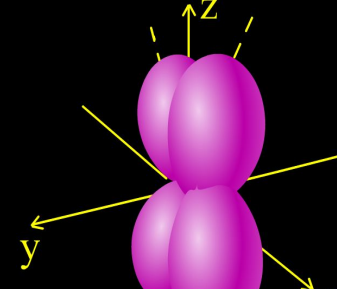
$d_{xy}$ 原子轨道



$d_{xy}$ 电子云



$d_{xz}$ 原子轨道



$d_{xz}$ 电子云

## 电子运动状态特点小结

1. 表征微观粒子某些性质的物理量是不连续的 如能量，光子。它只能取某一最小数值的整倍数，这一最小数值称为量子。

2. 微观粒子运动具有波粒二象性 它的位置和动量不能同时准确测量，电子的运动状态是用波函数 $\psi$ 来描述的， $\psi$ 是通过解薛定谔方程得到的，要表示电子的运动状态，必须用到四个量子数  $(n, l, m, m_s)$ 。描述电子运动的每一种空间状态 $\psi_{n, l, m}$ ，又形象地称为电子的运动轨道。



### 3. 波函数 原子轨道 电子云的区别和联系：波函数

$\psi_{n, l, m}$  表示电子的运动轨道，它又称原子轨道，如 $\psi_{1s}$ ， $\psi_{2p_x}$ 。波函数可分解为径向波函数和角度函数数，它们的分布图有正负号部分。电子云是用小黑点的浓稀不同来形象表示电子在空间出现的几率密度的大小，电子云又可用界面图来表示，常用的是平面界面图。电子云也可用径向分布图 $[D(r)-r]$ 和角度分布图 $Y^2(\theta, \phi)$ 来表示，它们的图形没有正负号。

# 1--6 基态原子电子组态（电子排布）

## 6--1 构造原理

### 1、原子轨道的能级

#### (1)、多电子原子的近似能级

在多电子原子中，原子轨道的能级高低的基本规律如下：

A: 角量子数相同时，主量子数越大，轨道的能量越高。

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

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



B: 主量子数相同时，角量子数越大，轨道的能量越高。

如：

$$E_{2s} < E_{2p} \quad E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$$

$$E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$$

C: 主量子数和角量子数都不相同时，轨道的能级变化比较复杂。可能发生主量子数大而角量子数小的能级低于主量子数小而角量子数大的能级。如

$$E_{4s} < E_{3d}, \quad E_{5s} < E_{4d}, \quad E_{5d} < E_{6p}。$$

这种现象称为“能级交错”现象。

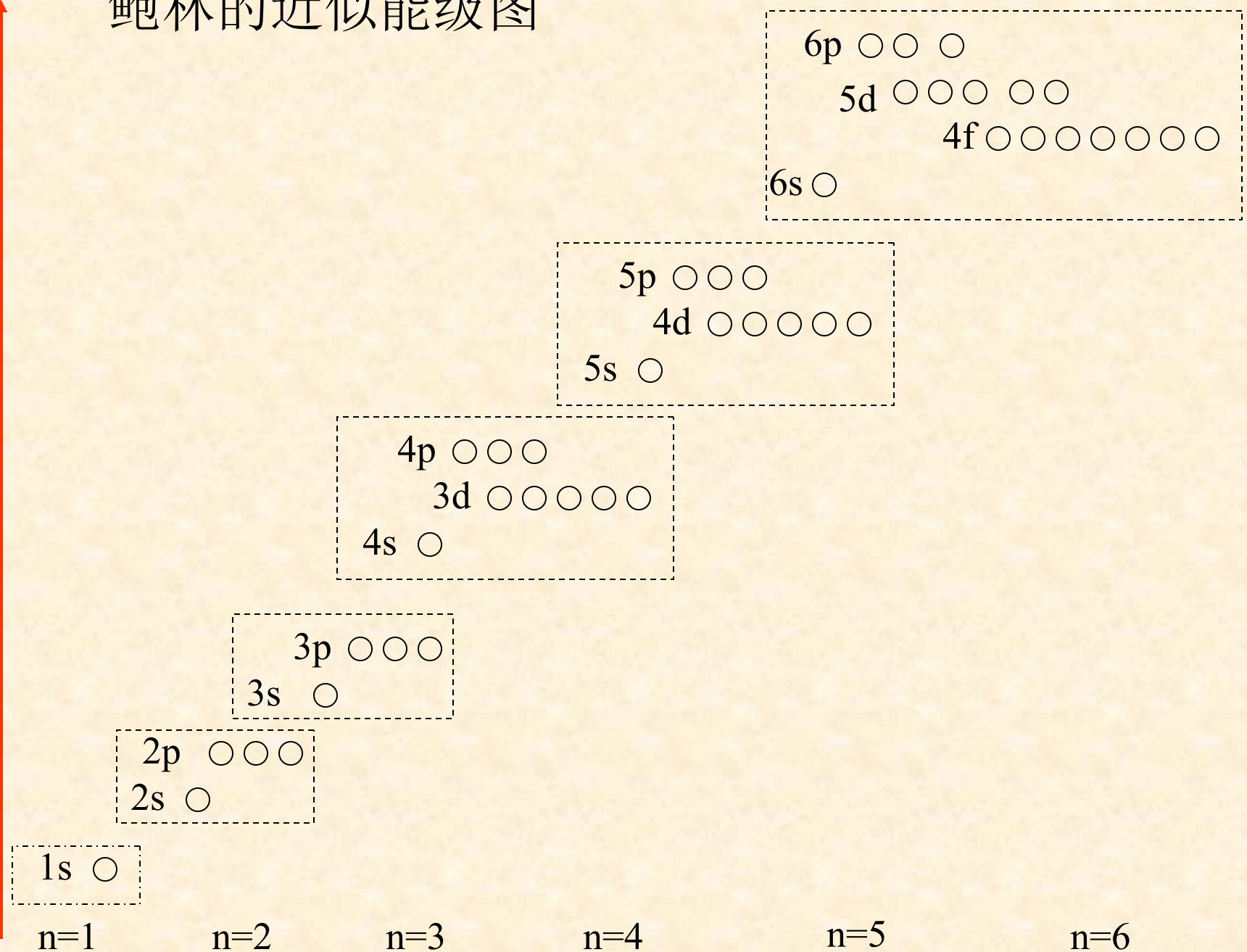
“能级交错”现象与电子受到的“屏蔽效应”和电子的“钻穿效应”大小有关。





# 鲍林的近似能级图

能级



为了解决多电子原子中轨道的能量与主量子数和角量子数的关系，中国的化学家徐光宪根据大量光谱实验的数据，归纳出了一个近似规律：对于外层电子来说， $(n+0.7l)$  值越大，能量越高。如：

$$4s \text{ 轨道: } (n+0.7l) = 4 + 0.7 \times 0 = 4$$

$$3d \text{ 轨道: } (n+0.7l) = 3 + 0.7 \times 2 = 4.4$$

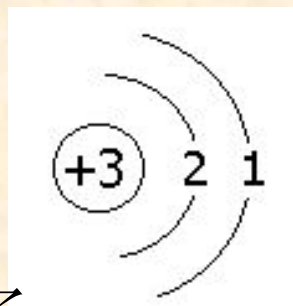
$$\text{所以: } E_{3d} > E_{4s}$$

根据  $(n+0.7l)$  值由小到大排列，可得到能级顺序和能级组，其电子能级的分组情况与鲍林的近似能级图是一至的。



## 2、屏蔽效应和钻穿效应

以 Li 原子为例说明这个问题：

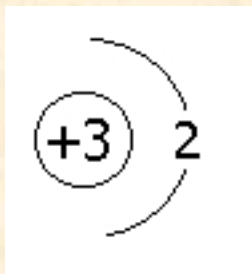


研究Li 原子外层的一个电子。

它受到核的  $+3$  的引力，同时又受到内层电子的  $-2$  的斥力。

实际上受到的引力已经不会恰好是  $+3$ ，受到的斥力也不会恰好是  $-2$ ，很复杂。

我们把



看成是一个整体，即被中和掉部分正电的

的原子核。

于是我们研究的对象——外层的一个电子就相当于处在单电子体系中。中和后的核电荷  $Z$  变成了有效核电荷  $Z^*$ 。



**屏蔽效应**：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，使核对该电子的吸引作用减弱的现象称为**屏蔽效应**。

电子运动的能级与电子的屏蔽效应的大小有关：

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

$Z$ ：核电荷数， $n$ ：主量子数， $\sigma$ ：屏蔽常数，表示电子之间的排斥作用。

$(Z - \sigma)$ ：有效核电荷( $Z^*$ )。



内层电子对外层电子的屏蔽作用较大， $n$ 值 越小，对外层电子的屏蔽作用越大，而外层电子 对内层电子的屏蔽作用可以忽略不计。

对于同一电子层， $l$ 值越小的电子离核的平均距离越近，受其它电子的屏蔽作用也越小，有效核电荷越大，因而电子的能量越低，即：

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

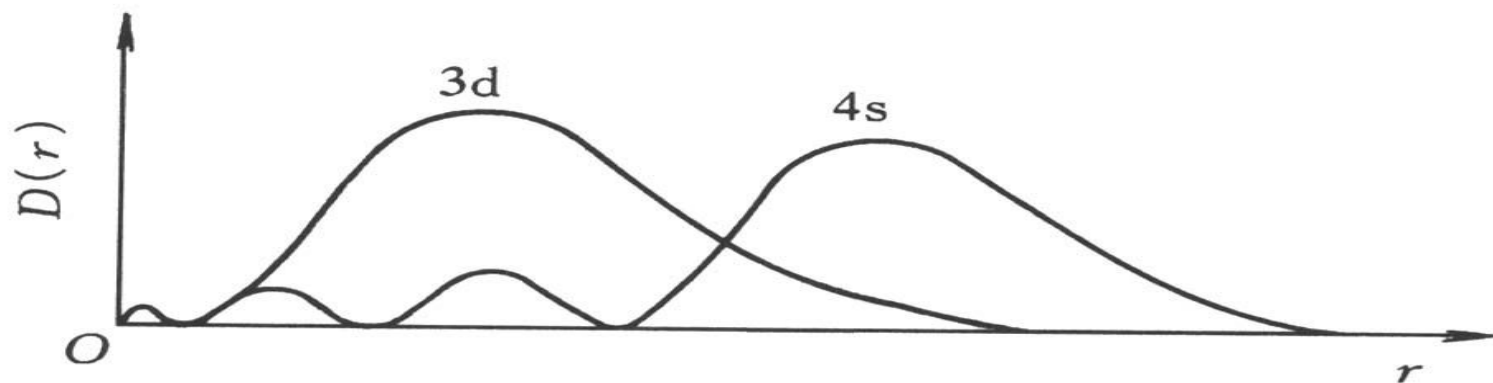
$l$ 相同而  $n$ 不同时， $n$ 值大电子离核远，受到其它电子的屏蔽作用增大，核对这一电子的有效核电荷降低，因而它的能量增大。即：

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



**钻穿效应**：由于电子的运动，外层电子可以钻到内层空间靠近原子核，回避其它电子的屏蔽，使其能量降低的现象称为**钻穿效应**。

电子的钻穿效应的大小与 $l$ 有关，在几率的径向分布图中，峰值越多，则钻穿效应越强，而峰值由 $(n-1)$ 计出，即对于同主层不同的亚层， $l$ 的数值越小，钻穿效应越强，从而可知钻穿本领是： $ns > np > nd > nf$ 。



3d 与 4s轨道的径向分布图



### 3、核外电子的排布

A、**能量最低原理**：电子在核外的分布，应使该原子体系所处的能量状态最低。即电子的排布由最低能量的电子层开始。

B、**泡里不相容原理**：在一个原子中不能容纳四个量子数完全相同的电子。或者说，在一个原子中不存在运动状态完全相同的电子。

如： 2, 1, 1, -1/2。 3, 1, 1, 1/2

根据保里原理获得几个重要结论：

- ①每一种运动状态的电子只能有一个。
- ②每一个原子轨道里包含两种运动状态，所以每一个原子轨道中最多只能容纳两个自旋不同的电子。
- ③因为s、p、d、f各分层中的原子轨道数分别为1、3、5、7个，所以s、p、d、f各分层中分别最多容纳2、6、10、14个电子。



④每个电子层中原子轨道的总数为 $n^2$ 个，因此各电子层中电子的最大容量为 $2n^2$ 个。

同时，由于能级交错的自然结果，最外层最多只能容纳8个电子，次外电子层最多不超过18个电子。

C、**洪特规则**：在属于同一亚层的几个轨道上的电子，总是尽可能地排列在不同的轨道上，而且自旋方向相同。

如某元素的p轨道上有三个电子，则这三个电子的分布是：



相对稳定状态：半充满，  $p^3, d^5, f^7$

全充满，  $p^6, d^{10}, f^{14}$

全空，  $p^0, d^0, f^0$

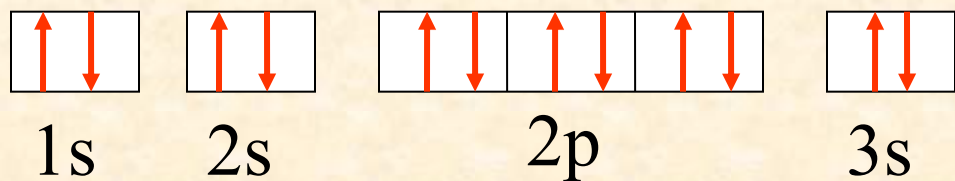




根据原子轨道的近似能级图，最外层电子填充轨道顺序：  
 $1S \rightarrow 2S \rightarrow 2P \rightarrow 3S \rightarrow 3P \rightarrow 4S \rightarrow 3d \rightarrow 4P \rightarrow 5S \rightarrow 4d \rightarrow 5P \rightarrow 6S \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6P \rightarrow 7S \rightarrow 5f \rightarrow 6d \rightarrow 7P \rightarrow \dots$

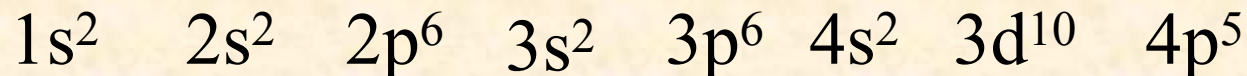
根据原子轨道的近似能级图及核外电子排布三条基本原则，可得到任何一个元素基态原子的电子排布。如：

镁，原子序数为12，核外电子有12个，其电子排布是：

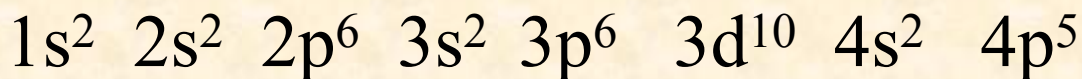


或者写成： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

溴：原子序数为35，则核外电子排布为：

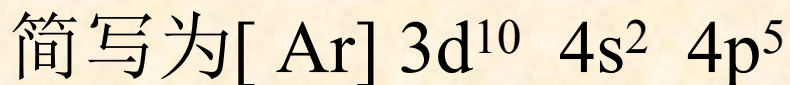
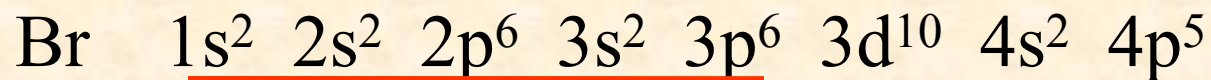


习惯上把主量子数相同的亚层写在一起：

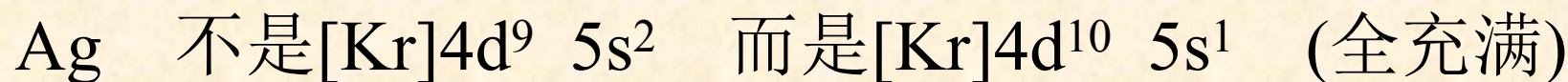
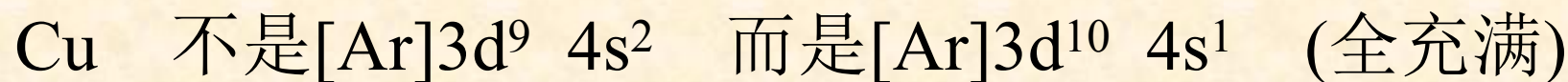
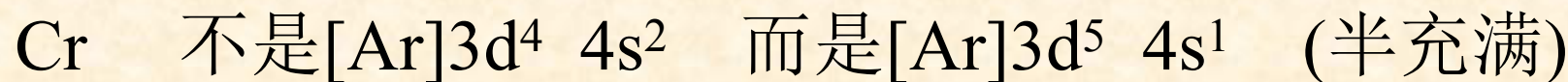


原子序数	元素符号	英文名称	中文名称	电子结构式
11	Na	Sodium	钠	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
12	Mg	Magnesium	镁	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
13	Al	Aluminium	铝	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
14	Si	Silicon	硅	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
15	P	Phosphorus	磷	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
16	S	Sulfur	硫	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
17	Cl	Chlorine	氯	$1s^2 2s^2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

为了简化原子的电子构型,常用“**原子实**”代替部分内电子层构型,即用加方括号的稀有气体符号代替原子内和稀有气体相同的部分内电子层构型.如:



注意: 有些元素的核外电子的排布时要考虑亚层中的电子全空,全充满或半充满时的情况. 如:



## 1--7 元素周期系

根据原子结构的研究证明：原子的外电子层构型是决定元素性质的主要因素。而各元素原子的外电子层构型则是随着核电荷数的递增而呈周期性地重复排列的。

因此，元素周期律的正确描述是：元素的性质随着原子序数（核电荷数）的递增而呈周期性地变化。元素周期表则是各元素原子核外电子排布呈周期性变化的反映。

核外电子的排布是按照能级组来排的。每一能级组对应于周期表中的一个周期。每一周期均从与该周期相对应的能级组的最低能级轨道开始填充电子，至这一组的所有能级都填满，这一周期才结束。



## 各周期中元素的数目

1	1	1s	2	2
2	2	2s 2p	8	8
3	3	3s 3p	8	8
4	4	4s 3d 4p	18	18
5	5	5s 4d 5p	18	18
6	6	6s 4f 5d 6p	32	32
7	7	7s 5f 6d 7p	32	32(未)
周期	能级组	能级组内各原子轨道	能级组内能级所含电子数	各周期中元素

综上所述，核外电子层结构与周期和族的关系如下：

- 1、周期表中，元素周期的划分，实质上是按原子结构中能级高低顺序划分元素的结果。
- 2、元素所在的周期序数，等于该元素最外电子层的主量子数。
- 3、各周期所包含的元素数目，等于相应周期的最高能级组内各轨道所能容纳的电子总数。

4、 同族元素具有相同或相似的外电子层构型。由于元素的性质主要决定于原子的外电子层构型，所以导致同族元素的性质相似。

5、 族数与外电子层的电子数有一定的对应关系。如：  
主族元素的族数等于最外层的 $ns$ 和 $np$ 亚层的电子数之和。

副族元素的族数等于最外层的 $ns$ 和次外层的 $(n-1)d$ 亚层的电子数之和（若电子数之和为8—10，则为VIII B族）。I B和II B族例外，其族数只决定于最外层 $ns$ 亚层的电子数。



# 周期表中元素的分区

周期	I A											0					
1	s 区	II A											III A	IV A	V A	VIA	VII A
2																	
3		III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	I B	II B								
4		d 区						ds 区		p 区							
5		d 区						ds 区		p 区							
6		d 区						ds 区		p 区							
7		d 区						ds 区		p 区							

镧系	f 区													
铈系														



# 原子的电子层结构和元素分区：

周期表中的区域的划分,是根据原子中最后一个电子所填充的亚层不同来决定的,每个区域都有其特征的外电子层结构。

**S区：**包括 IA和 IIA 族元素。S区元素原子的外电子层构型为 $ns^{1-2}$ 。

**P区：**包括 IIIA-VIIIA族元素。p区元素原子的外电子层构型为 $ns^2np^{1-6}$ 。

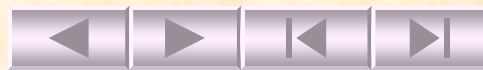
**d区：**包括 IIIB-VIIB族元素。d区元素原子的外电子层构型为  $(n-1)d^{1-9}ns^2$ 。



ds区：包括 I B和 II B族元素。它与d区的区别在于其  $(n-1)d$  亚层上电子已填满，所以ds区元素原子的外电子层构型为  $(n-1)d^{10}ns^{1-2}$ 。

f区：包括镧系元素和锕系元素。该区的元素原子的外电子层构型为  $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{1-2}ns^2$ 。

从以上的讨论已清楚表明，元素在周期表中的位置与其基态原子的电子层构型密切相关，元素周期表实质上是各元素原子电子层构型周期性变化的反映。掌握了这种关系，就可以从原子的电子层构型，而确定元素在周期表中的位置。



例：已知某元素处在周期表中第四周期，VIIA族。试写出该元素原子的电子排布式，并指出它的原子序数和名称。

解：由于该元素处在周期表中第四周期，VIIA族。则：

其原子最外电子层主量子数 $n=4$ ，

外层电子层构型为 $4s^24p^5$ 。

原子的电子排布式为： $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^5$

或  $[Ar] 3d^{10}4s^24p^5$  总共有35个电子，故该元素的原子序数为35，名称为溴(Br)。



# 1--8 元素周期性

## 8--1、原子半径

根据原子在单质和化合物中的不同结合方式，原子半径可以分为以下三种：

**共价半径：**同种元素的两个原子以共价单键结合时，其核间距离的一半称为共价半径。

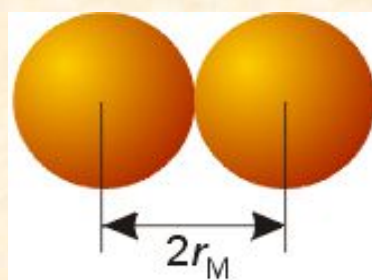
**金属半径：**在金属晶体中相邻两金属原子核间距离的一半称为金属半径。

**范德华半径：**在分子晶体中相邻两分子的两原子的核间距离的一半。



## 金属半径(*metallic radius*)

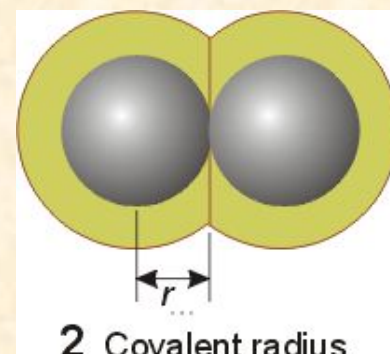
- ◆ 适用金属元素
- ◆ 固体中测定两个最邻近原子的核间距一半



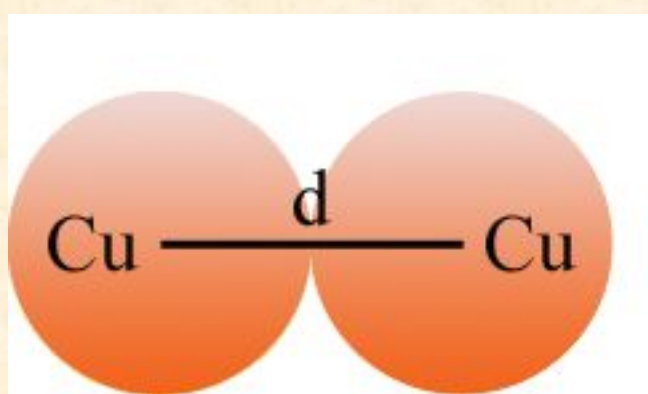
1 Metallic radius

## 共价半径(*covalent radius*)

- ◆ 适用非金属元素
- ◆ 测定单质分子中两个相邻原子的核间距一半



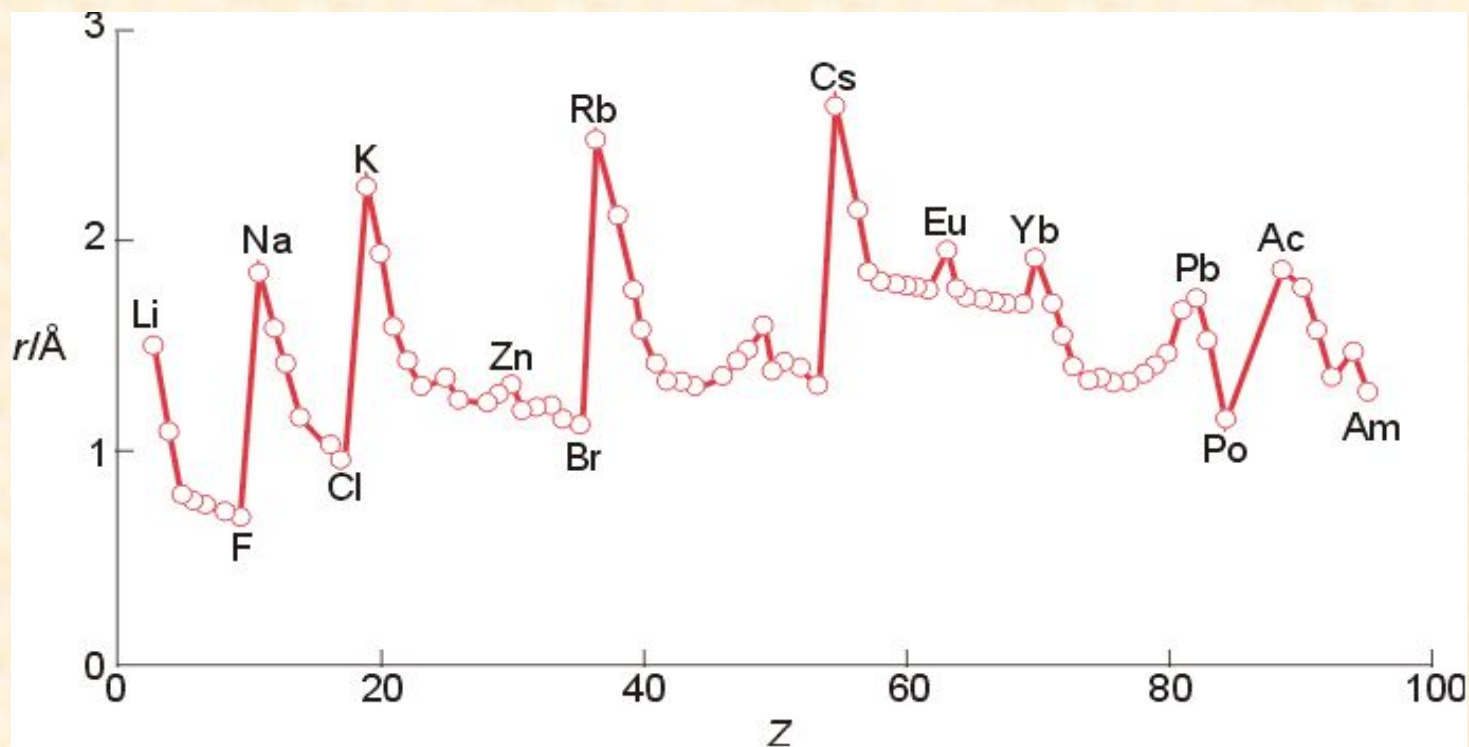
2 Covalent radius



$$d=256\text{pm}$$

$$r(\text{Cu})=128\text{pm}$$

# 同周期原子半径的变化趋势



总趋势：随着原子序数的增大, 原子半径自左至右减小.

解 释：电子层数不变的情况下, 有效核电荷的增大导致核对外层电子的引力增大.



## 同周期原子半径的变化趋势

相邻元素的减小幅度：主族元素 > 过渡元素 > 内过渡元素

第3周期前7个元素平均减小： $[r(\text{Na}) - r(\text{Cl})]/6 = [191 \text{ pm} - 99 \text{ pm}]/6 = 15.3 \text{ pm}$

第一过渡系10个元素平均减小： $[r(\text{Sc}) - r(\text{Zn})]/9 = [164 \text{ pm} - 137 \text{ pm}]/9 = 3.0 \text{ pm}$

镧系15个元素平均减小： $[r(\text{La}) - r(\text{Lu})]/14 = [188 \text{ pm} - 173 \text{ pm}]/14 = 1.1 \text{ pm}$

解 释：

- ◆ 主族元素：电子逐个填加在最外层，对原来最外层上的电子的屏蔽参数( $\sigma$ )小，有效核电荷( $Z^*$ )迅速增大。例如，由Na( $Z=11$ )至Cl( $Z=17$ )，核电荷增加6，最外层3s电子感受到的有效核电荷则增加4.56(由2.51增加至7.07)。
- ◆ 过渡元素：电子逐个填加在次外层，增加的次外层电子对原来最外层上电子的屏蔽较强，有效核电荷增加较小。
- ◆ 内过渡元素：电子逐个填加在外数第三层，增加的电子对原来最外层上电子的屏蔽很强，有效核电荷增加甚小。

# 同族原子半径的变化趋势

同族中，从上到下，有两种因素影响原子半径的变化趋势

- ① 核电荷  $Z$  增加许多，对电子吸引力增大，使  $r$  减小；
- ② 核外电子增多，增加一个电子层，使  $r$  增大。

在这一对矛盾中，②起主导作用。同族中，从上到下，原子半径增大。

主族元素	<b>Li</b>	<b>123 pm</b>	↓ <b>r 增大</b>
	<b>Na</b>	<b>154 pm</b>	
	<b>K</b>	<b>203 pm</b>	
	<b>Rb</b>	<b>216 pm</b>	
	<b>Cs</b>	<b>235 pm</b>	



## 8--2、电离能

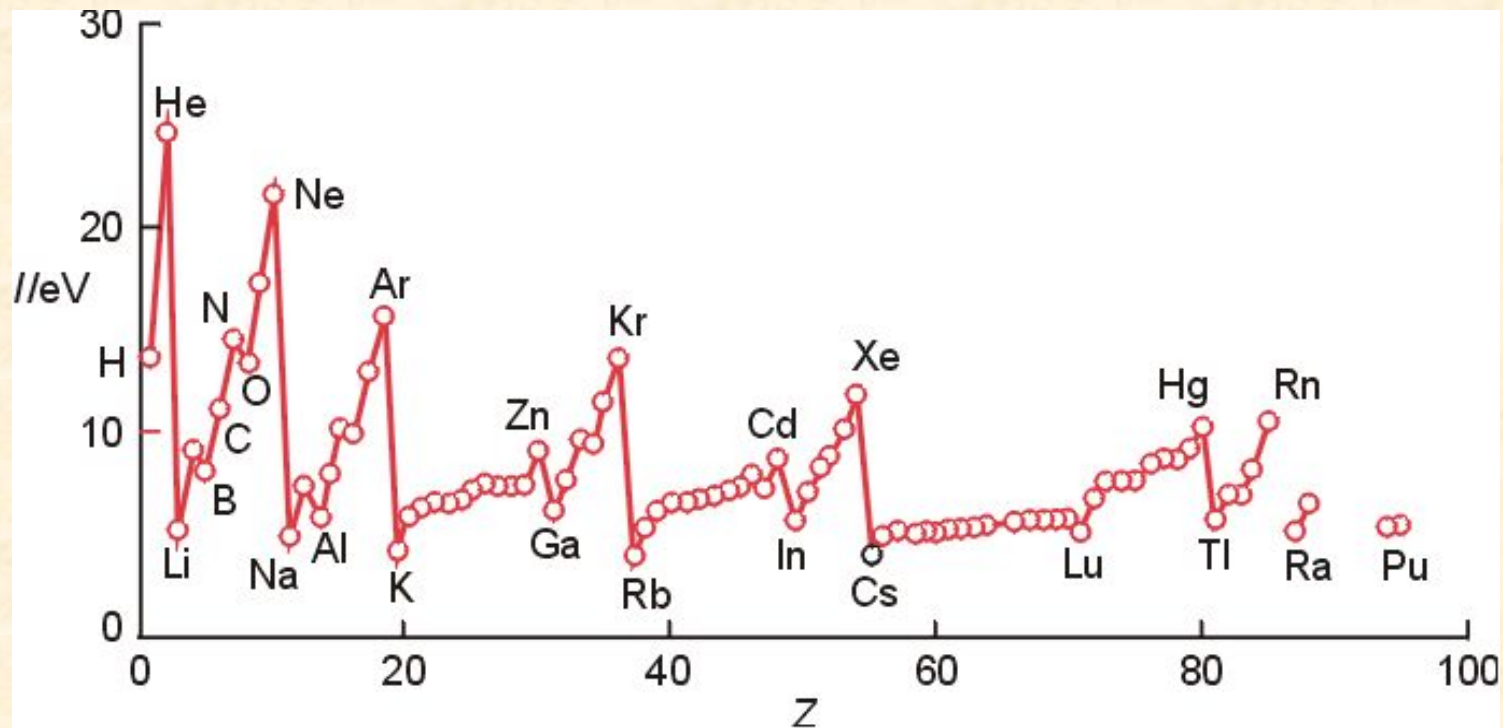
**定义：** 使一个基态的气态原子失去一个电子形成+1价气态离子所需要的能量，称为元素的**第一电离能**。从+1价气态离子再失去一个电子形成+2价气态离子所需要的能量，称为**第二电离能**。



电离能的大小主要取决于原子的**有效核电荷、原子半径以及电子层构型**。

同周期元素从左到右，电离能总的趋势是逐渐增大。同族主族元素从上到下，电离能依次减小。

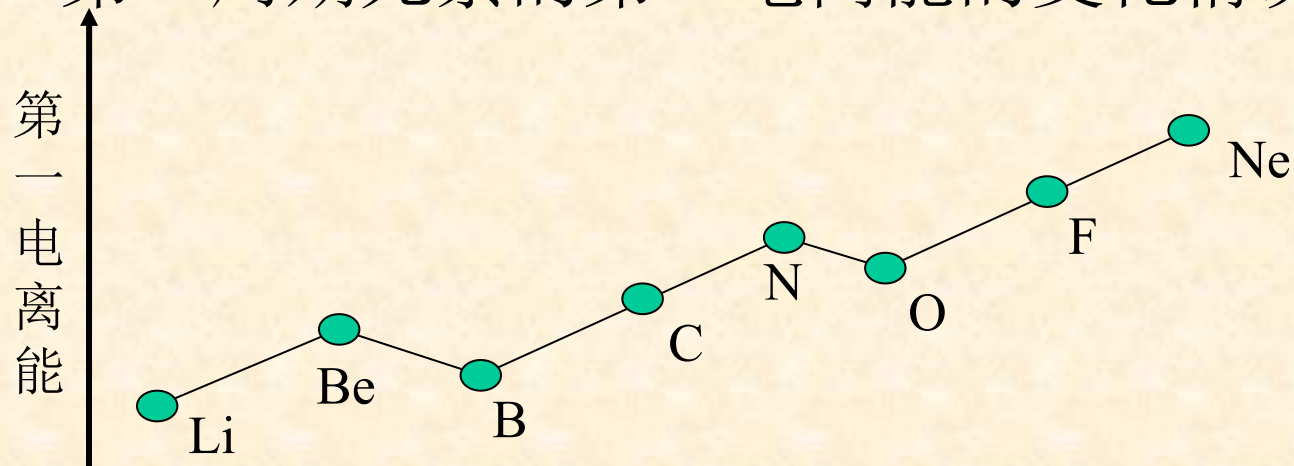




同周期总趋势：自左至右增大, 与原子半径减小的趋势一致。

同族总趋势：自上至下减小, 与原子半径增大的趋势一致。

## 第二周期元素的第一电离能的变化情况



出现第一个转折的原因是由于Li,Be失去的是2s电子, B开始失去的是2p电子, 2p电子钻穿效应不及2s电子, 受内层电子屏蔽作用比2s电子大, 故能量比2s电子高,易失去, 第二个转折是由于元素N的2p轨道已半满, 从元素O开始增加的电子要填入p轨道, 必然要受到原来已占据该轨道的那个电子的排斥, 即要克服电子成对能, 因此, 这些电子与原子核的吸引力减弱, 易失去。另外, 出现两个转折还与它们的电子构型有关。B为 $2s^2 2p^1$ , 当电子失去后变成 $2s^2 2p^0$ , 即达到2s全满2p全空的稳定结构, 因此, 电离能较低。同样, O的电子构型为 $2s^2 2p^4$ , 失去一个p电子后就变成 $2s^2 2p^3$ , 即p轨道达到半满稳定结构。

请解释原因：同周期元素的第一电离能随原子半径的减小而增大，而N和O的元素第一电离能却是 $N > O$ ？

一般来说，同周期元素由于随原子半径的减小，有效核电荷增大，核对电子的引力加强，所以同周期元素的第一电离能随原子序数的增加而增大。但N的2p轨道已半满，从元素O开始增加的电子要填入p轨道，必然要受到原来已占据该轨道的那个电子的排斥，即要克服电子成对能，因此，这些电子与原子核的吸引力减弱，易失去。另外，还与它们的电子构型有关。O的电子构型为 $2s^2 2p^4$ ，失去一个p电子后就变成 $2s^2 2p^3$ ，即p轨道达到半满稳定结构。因此，电离能较低。而N的电子构型为 $2s^2 2p^3$ ，p轨道是一个半满稳定结构，失去一个p电子后就变成 $2s^2 2p^2$ ，破坏了半满稳定结构。因此，N的电离能较高。



## 8--3、电子亲和能

定义： 使一个基态的气态原子得到一个电子形成-1价气态阴离子所释放的能量，称为元素的**第一电子亲合能**。



必须注意的是，电子亲合能定义为形成负离子时所放出的能量，所以电子亲和能 E 的符号与过程的  $\Delta H$  的符号相反。

影响亲合能能大小的因素主要是原子的**有效核电荷**、**原子半径**以及**电子层构型**。



电子亲合能在周期表中的大致变化规律如下：

1、**同周期元素**从左向右，电子亲和能一般逐渐增大。这是由于有效核电荷递增，原子半径递减，核对电子的引力增强所致。

2 **卤族元素**（其他族数据不全）由上向下，电子亲和能逐渐减小。但第二周期元素的电子亲和能一般均小于同族的第三周期元素。这种“反常”现象可能是由于第二周期非金属的原子半径特别小，导致核外电子云密度相当大，电子之间的排斥力很强，当原子结合一个电子时，需消耗一部分能量以克服这种斥力，致使放出的能量减小。



# 元素的电子亲和势(kJ·mol<sup>-1</sup>)

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0		
H 72.9															He -21		
Li 59.8	Be -240										B 23	C 122	N -52	O 141	F 322	Ne -29	
Na 52.9	Mg -230										Al 44	Si 120	P 74	S 200.4	Cl 348.7	Ar -35	
K 48.4	Ca -156	Sc	Ti 37.7	V 90.4	Cr 63	Mn	Fe 56.2	Co 90.3	Ni 123.1	Cu 123	Zn -87	Ga 36	Ge 116	As 77	Se 195	Br 324.5	Kr -39
Rb 46.9	Sr	Y	Zr	Nb	Mo 96	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd -58	In 34	Sn 121	Sb 101	Te 190.1	I 295	Xe -40
Cs 45.5	Ba -52	La	Hf	Ta 80	W 50	Re 15	Os	Ir	Pt 205.3	Au 222.7	Hg	Tl 50	Pb 100	Bi 100	Po 180	At 270	Rn -40
Fr 44.0																	

同周期	B	C	N	O	F
E / kJ· mol <sup>-1</sup>	23	122	(- 58)	141	322

从左向右，电子亲合能 E 增大，其中氮元素的 (- 58) 是计算值。负值表示的是吸热，还是放热？为何为负值？

因为 N 的电子结构为 [ He ] 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup>，2p 轨道半充满，比较稳定。故 N 原子不易得电子，如果得到电子，非但不释放能量，反而要吸收能量。所以 E 为负值。

同主族	$\frac{E}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
-----	---

F	322
---	-----

Cl	348.7
----	-------

Br	324.5
----	-------

I	295
---	-----

从上到下电子亲合能逐渐变小，但 F 元素反常。因为 F 的原子半径非常小，电子云密度大，排斥外来电子，不易与之结合，所以 E 反而比较小。

出于同种原因，O 元素比同族的 S 元素和 Se 元素的电子亲合能小。



电子亲合能是衡量元素非金属性强弱的一个重要参数。电子亲合能越大，表示原子获得电子的能力越强，元素在气态时的非金属性就越强。

例、第一电子亲和能为什么是 $Cl > F$ ，而不是 $Cl < F$ ？

一般来说，电子亲和能随原子半径的减小而增大，因为半径越小，核电荷对电子的引力越大。因此，电子亲和能在同族中从上到下呈减小的趋势，但第一电子亲和能却出现 $Cl > F$ ，的反常现象，这是由于F半径过小，电子云密度过高，当原子结合一个电子形成负离子时，由于电子间的排斥作用较强使放出的能量减小。



## 8--4、元素的电负性

**定义：**在化合物中元素原子把电子吸引向自己的本领。

氟的电负性定为4.0，并以此为标准推算出其它元素的电负性值，所以元素的电负性是一个相对数值。

同周期主族元素，从左到右电负性递增，表示元素的非金属性逐渐增强，金属性逐渐减弱。

同一主族元素，从上到下，电负性表现为递减。

副族元素电负性的变化规则性较差。同周期从左到右，总的趋向于增大。同族则变化很不一致。



# 元素的电负性

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA		
1	H 2.1																
2	Li 1.0	Be 1.5									B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0		
3	Na 0.9	Mg 1.2									Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0		
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	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
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	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5
6	Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2

F的电负性最大, 电负性大的元素集中在周期表的右上角;

Cs (Fr) 的电负性最小, 电负性小的元素集中在周期表的左下角.

如果原子吸引电子的趋势相对较强, 元素在该化合物中显示电负性 (*electronegative*); 如果原子吸引电子的趋势相对较弱, 元素在该化合物中则显示电正性 (*electropositive*).

化合物	电负性元素	电正性元素
$\text{ClO}_2$ (Cl-O化合物)	O (3.44)	Cl (3.16)
HCl	Cl (3.16)	H (2.20)

电负性有不同的标度, 因而会看到不同的数据表. 例如 *Mulliken* (密立根) 电负性标度, *Pauling* 电负性标度 (以热化学为基础) 和 *Allred-Rochow* (阿莱-罗周) 电负性标度.



# 关于使用电负性概念的两点说明

## ◆ 引用数据要相同!

与电离能和电子亲和能不同, 电负性在化学上有多种定义, 每个定义都有相应的一套数据. 讨论同一个问题时, 引用的数据要自洽, 本教材采用 *Pauling* 的数据.

## ◆ 电负性概念不能与电离能和电子亲和能概念用混!

电负性大的元素通常是那些电子亲和能大的元素(非金属性强的元素), 电负性小的元素通常是那些电离能小的元素(金属性强的元素). 电负性与电离能和电子亲和能之间的确存在某种联系, 但并不意味着可以混用!

◎ 电离能和电子亲和能用来讨论离子化合物形成过程中的能量关系, 例如热化学循环;

◎ 电负性概念则用于讨论共价化合物的性质, 例如对共价键极性的讨论.

