

# 第一章 原子结构和结合键

## Atomic Structure and Interatomic Bonding

### 第1节 原子结构

#### 一. 微观粒子的描述方法和量子效应

1. 描述 { a. 量子化  $\longrightarrow$  能量不连续:  $E=h\nu$   $h$  普朗克常数  
 $h=6.6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$   
 $\nu=c/\lambda$

b. 不确定性  $\longrightarrow$  测不准关系式:  $\Delta x \Delta p_x \geq h$  海森堡

c. 波粒二象性  $\longrightarrow$  量子化:

$$P=h/\lambda, \quad E=h\nu$$

粒子性.                      波动性



注：粒子以 $v$ 运动，与粒子缔和在一起的平面单色波的波长是

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{m_0 v \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \text{当 } v \leq c \text{ 时}$$

其中，

$$E = \frac{1}{2} m v^2$$

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v}$$

质子静止质量： $m_0 = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$

## 2. 量子效应

$$\Psi = A e^{i \frac{2\pi}{h} (xP - Et)}$$

表示微观粒子运动状态，几率波，单值，连续，可微，平方可积。

$$\Psi^2$$

$$\Psi^* \Psi$$

表示微观粒子出现的几率密度

$$\Psi^* \Psi d\tau$$

表示微观粒子几率，

## 二. 薛定谔方程（单电子）

$$\left[ -\frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \nabla^2 - \frac{ze^2}{r} \right] \Psi = E\Psi$$

## 拉普拉斯算符

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

(1)  
四个量子数

$n$ . 主量子数, 决定体系能量, 值越大, 电子能量越大.

$l$ . 角量子数, 决定角动量, 原子轨道的形状.

$m$ . 磁量子数, 决定角动量在磁场方向的分量.

$m_s$ . 自旋量子数:

$$\pm \frac{1}{2}$$

(2) 光谱特征

轨道  $n=1,2,3.$   
 $l=0,1$

*sharp*

*principal*

*diffuse*

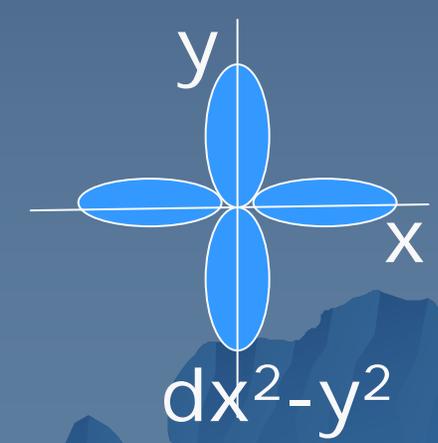
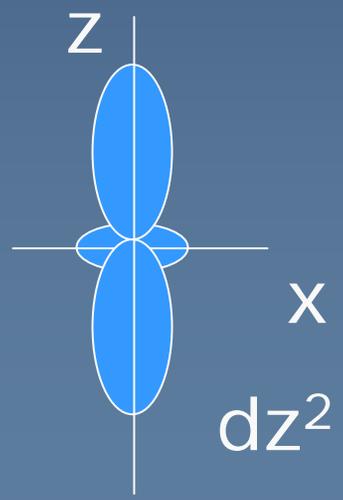
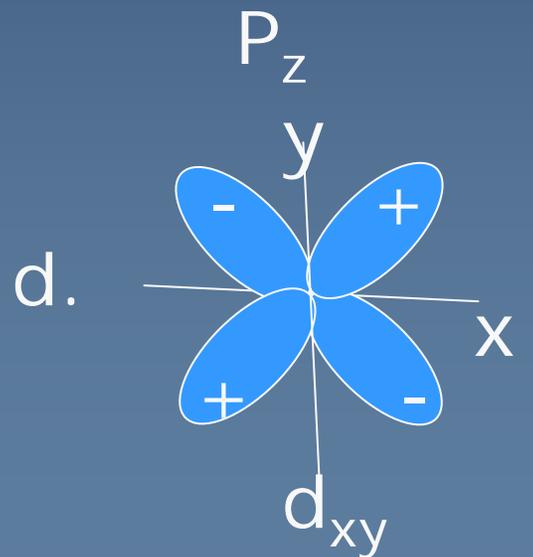
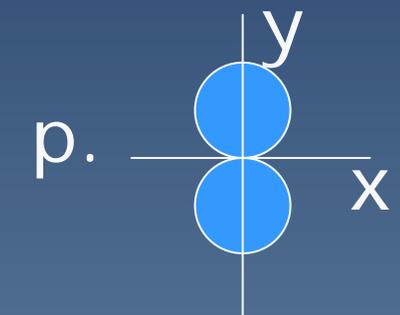
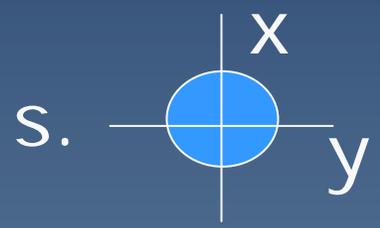
*fundamental*

锐线

主要的, 大体上

漫射

基本的, 基波



## 三.多电子原子结构

### 1.屏蔽效应

外层电子有屏蔽作用，使核对外层电子的吸引力下降。

### 2.钻穿效应:

角量子数 $l$ 的原子轨道径向分布峰出现于原子核附近，使原子轨道能量降低。

### 3. 能量填充次序和与核的距离径向分布函数和径向分布图

球坐标表达式中，在空间某点  $(r, \theta, \phi)$  附近的体积元

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

内找到电子的几率为：

$$|\psi(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

W原子填充



## 4. 电子填充次序三原则:

a. Pauli不相容原理:

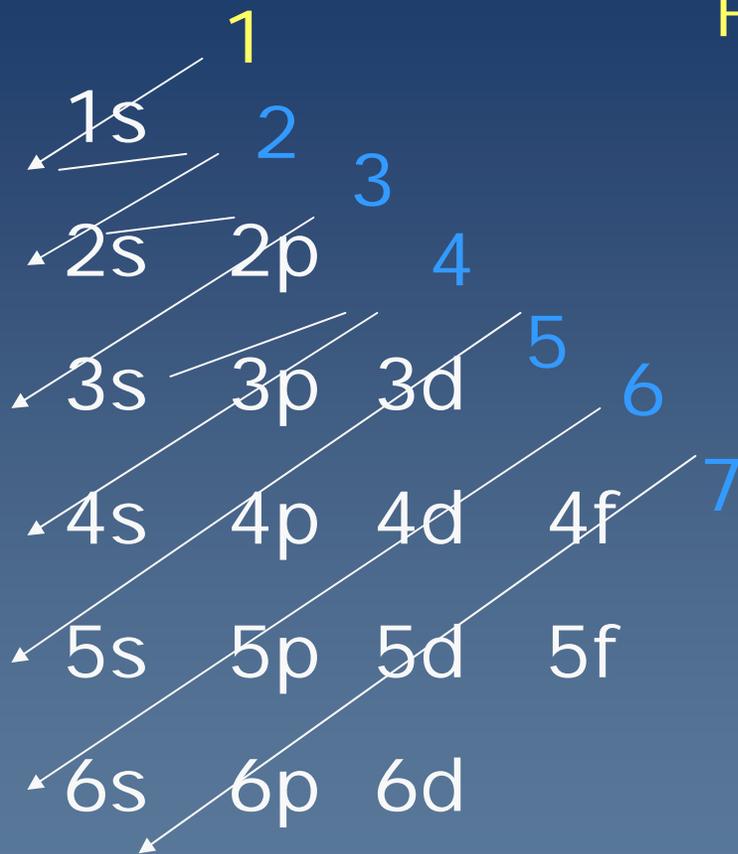
一个轨道只能容纳2个电子, 且自旋方向相反;

b. 能量最低原理:

电子优先占据最低能级, 即基态;

c. 洪特规则:

同能量电子尽可能分占不同轨道, 且自旋平行。



Fe:  $Z=26$



特例



### 三. 电子构型对元素性能的影响 Y为亲合能(不明显)

#### 1. 电离能：第一电离能

气态原子失去一个电子成为一价正离子所需最低能量  $I_1$



第二，第三电离能等

$Li^+$  电离能最小，He最大，不活泼；周期性规律明显

2. 亲合能：气态原子获得一个电子成为一价负离子所释放的能量。 $A(g) + e^- \rightarrow A^-(g) + Y$  Y为亲合能(不明显)

### 3.电负性

本身对成键电子吸引力的相对大小，形成负离子倾向的大小。

**差值**反映键性：

$$\Delta\chi = \chi_o - \chi_{si} = 3.61 - 1.92 = 1.69 \approx 1.7$$

$\Delta\chi > 1.7$ ，离子键；

$\Delta\chi < 1.7$ ，共价键。

## 第2节 结合键

### 一. 键的本质

原子间的键是结合力，原子间存在两种力：吸引力和排斥力。

力和能：

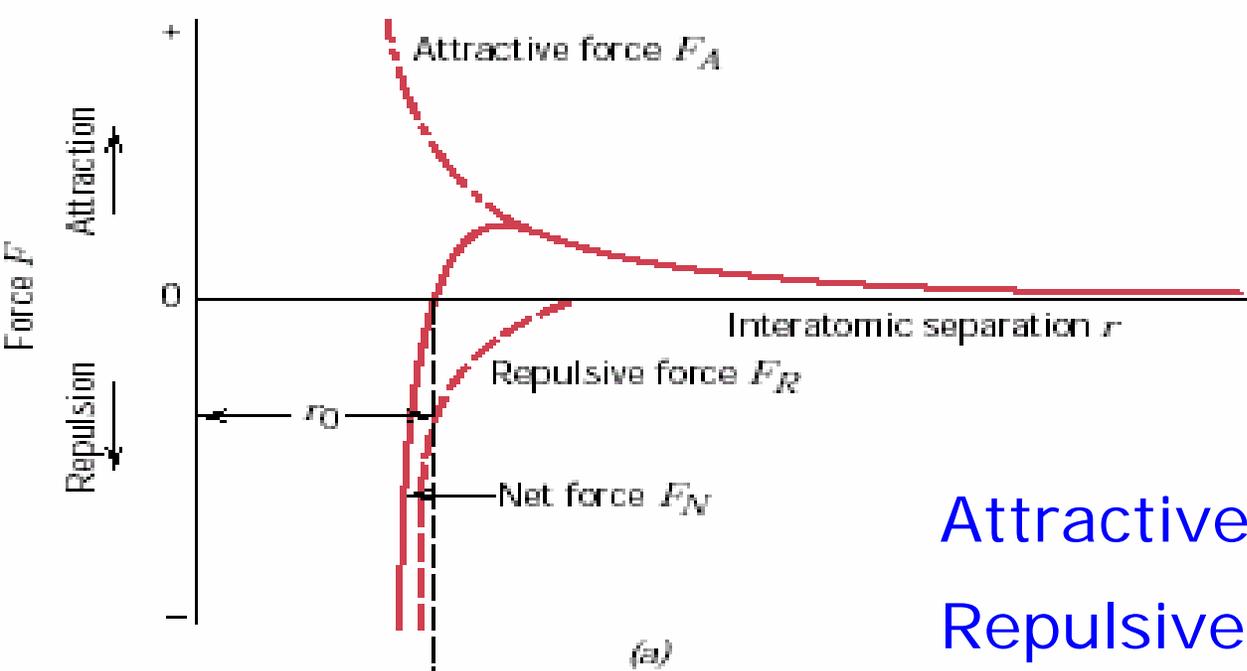
$$F = - \frac{dE}{dx}$$

转换关系

$$E = - \int_0^{\infty} F dx$$

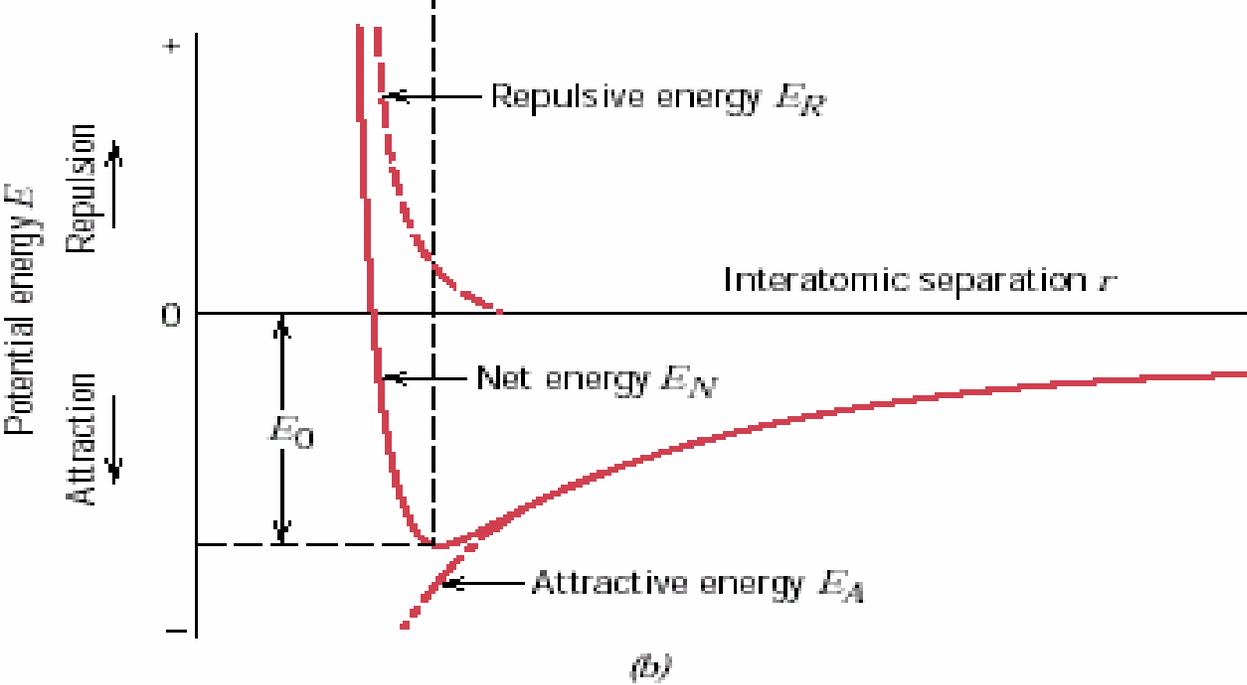
，此处

$$E = - \int_{r_0}^{\infty} F dx$$



Attractive Force  
Repulsive force

Net force



(b)

说明：

(1) .两个原子相距很远时，作用能为0，两原子不发生作用；

(2) .两原子在吸引力作用下，体系位能下降；

(3) .两原子在很近的距离时离子斥力增大，势能增加；

(4) .最低点为平衡距离，能量为结合能 $E_0$ 。



## 二. 键的分类



结合键能越大，原子结合越稳定；离子键，共价键的键能最大；金属键较低，过渡族金属最大；范氏低，氢键稍高。

# 1. 离子键 本质上可归结为静电吸引作用



离子键强弱通常以点阵能大小表示，点阵能：

0K时，1mol离子化合物的正，负离子，由互相远离的气态结合成离子晶体时所释放出的能量。点阵能负值越大，离子键越强，晶体越稳定。

## 点阵能计算:

由库仑定律, 一对球形离子 $M^{Z^+}$ 和 $X^{Z^-}$ , 距离 $r$ ,

库仑能为:

$$E_{\text{吸引}} = - \frac{Z^+ Z^- e^2}{r}$$

$$E_{\text{排斥}} = \frac{B}{r^n}$$

( $B$ 为波尔常数,  $n$ 为波尔指数)

离子构型相当于He, Ne, Ar, Kr, Xe

NaCl值可取Ne和Ar的平均值  $(7+9) / 2 = 8$

$$E_{\text{总}} = - \frac{Z^+ Z^- e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

求函数极小值，一阶导数为0， $\left(\frac{dE}{dr}\right) = \frac{Z^+Z^-e^2}{r^2} - \frac{nB}{r^{n+1}} = 0$

$$r = r_0, \quad B = \frac{Z^+Z^-e^2r_0^{n-1}}{n}$$

在平衡位置时势能：

$$\begin{aligned} E_{\text{总}} &= -\frac{Z^+Z^-e^2}{r_0} + \frac{B}{r_0^n} \\ &= -\frac{Z^+Z^-e^2}{r_0} + \frac{1}{r_0^n} \cdot \frac{Z^+Z^-e^2r_0^{n-1}}{n} \\ &= -\frac{Z^+Z^-e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \end{aligned}$$

在实际晶体中，离子晶体点阵能（一摩尔离子化合物中所有离子对之间的势能总和的负值）

$$U = \frac{AN_A Z^+ Z^- e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

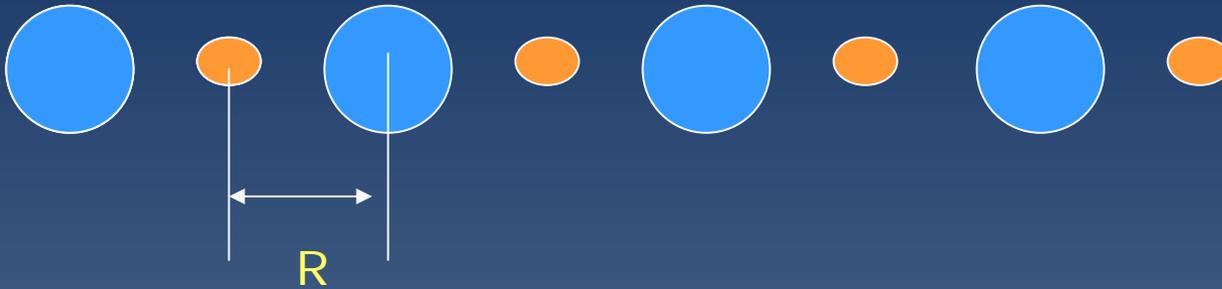
A为马德隆常数， $N_A$ 为阿伏加德罗常数 $6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$

点阵能的大小与离子晶体的物理性质有密切关系。

离子键主要来源于过剩电荷，但一定条件下会通过电场相互作用产生极化，离子极化通常会加强离子键，缩短键长，还会产生离子键向共价键的过渡。

$$\frac{\alpha}{R} = 2 \left[ \frac{1}{R} - \frac{1}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + \dots \right]$$

# Madelung 常数



$$\frac{\alpha}{R} = 2 \left[ \frac{1}{R} - \frac{1}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + \dots \right]$$

$$\alpha = 2 \left[ 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right]$$

$$\ln(1+x) = 2 \left[ x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \right] = 2 \ln 2 = 1.386$$

NaCl      $A=1.748$

CsCl      $A=1.763$

ZnS      $A=1.638$

## 2.共价键

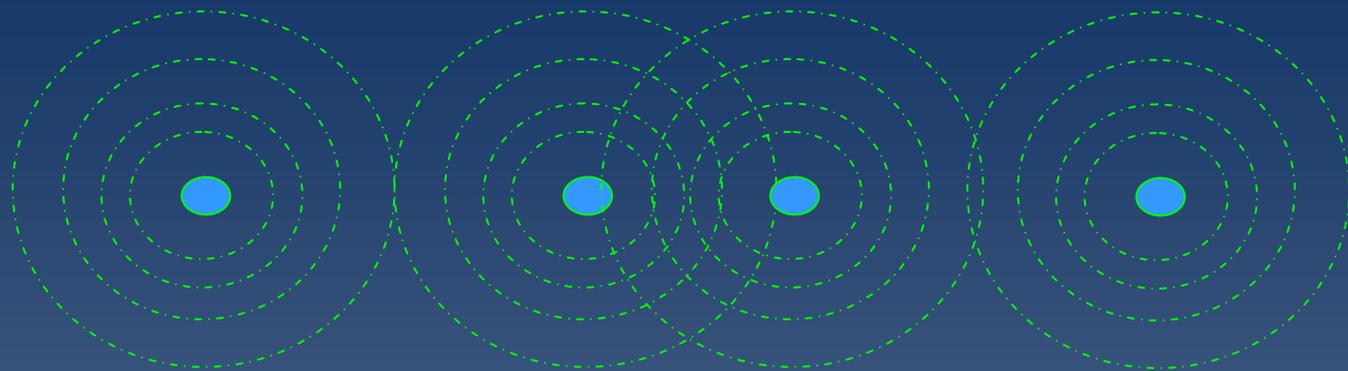
### 对共价键的历史回顾

(1) .1857年：开库勒提出碳四价未饱和力；

(2) .1914——1919年：路易士提出共享电子对，解释了方向，双键三键；

(3) .1927年：Heitler和London用量子力学变分法成功的解出了 $H_2$ 分子的薛定谔方程，合理的说明了 $H_2$ 分子稳定存在的原因,这是最早的价键理论成果；

(4) .50年代：分子轨道理论获得巨大的成功。



本质上，原子相互靠近时，原子轨道发生作用，组成新的分子轨道，引起原子间电子分布情况发生变化，使两原子间电子聚集程度变大，电子云密度增加，并同时受到两个原子核的吸引，体系能量降低，形成稳定的化合键，即共价键。

注：  
也有共用1  
个或3个的  
共价键。



价键理论：又称电子配对理论

(1) .两个原子未成对电子，可形成共价键，电子自旋相反，如有两对或三对，可形成双键或叁键；

(2) .A有两个未成对电子，B有一个，则形成 $AB_2$ ;

(3) .成键时，电子云重叠趋于最大，共价键有方向性;

(4) .共价键有饱和性;

## 分子轨道理论

两原子结合形成分子轨道，分为成键轨道，反键轨道，和非键轨道。非键轨道基本保持原子轨道的能级。

**能量近似原则，最大重叠原则，对称性原则**

## 价键理论和分子轨道理论上的差异：

价键理论	分子轨道理论
单电子波函数是原子轨道	单电子波函数是分子轨道
强调电子对键	强调分子的整体作用
有杂化概念引入	杂化轨道的线性组合形成分子轨道
唯一强调成键轨道	强调成键，非键，反键都有可能起作用

**杂化轨道：**指当原子中多种原子轨道参与成键时，各种轨道可以互相“混合”组成对称性和方向不同于原来的原子轨道的新的轨道。

1个S轨道与3个P轨道形成 $SP^3$ 杂化，如C： $1s^22s^22p^2$ ；

4个未成对电子， $SP^3$ 杂化，

**轨道数目不变，方向和分布变化。**

$sp$	直线型	$CO_2$	$s_x p_x$
$sp^3$	四面体	$CH_4$	$s, p_x p_y p_z$

### 3. 金属键

金属占109种化学元素的80%。金属键的存在决定了金属的共性：不透明，有金属光泽，良好的导热性、导电性和延展性。

“自由电子”模型：金属元素电负性与电离能小，外层电子易成为“自由电子”，为所有金属原子共有。金属正离子与自由电子之间的相互作用构成了金属原子间的结合力：金属键。

固体能带理论：

可视金属键为多原子共价键极限情况，是考虑了电子波动性及金属正离子的点阵势能场，电子与电子、电子与点阵的相互作用而得出。

## 4. 范德华键

属分子间作用力，键能比其它化学键能低约1~2个数量级；作用范围约为0.3~0.5nm，无方向性和饱和性；与距离满足 $1/r^6$ 的正比例函数关系。

静电力

偶极子之间

$$E_{\text{静}} = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kTr^6}$$

诱导力

偶极子与诱导偶极子之间

$$E_{\text{诱}} = -\frac{\mu_1^2 a_2}{r^6}$$

色散力

诱导偶极子之间

$$E_{\text{色}} = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_2 + I_2} \left( \frac{a_1 a_2}{r^6} \right)$$

## 5. 氢键 X-H.....Y

氢键靠偶极结合起，但氢原子只有一个电子，当与电极性很大的原子结合成分子时，就会露出一个带正电的氢核，会吸引另一个电负性大的原子，形成氢键。

氢键比范氏键强，比化学键弱，具有方向性和饱和性。

氢键的实例：冰；

粘土类矿物：同时存在离子键，氢键

高分子聚合物 生物分子DNA

### 三.混合键

1.C、Si、Ge、Sn、Pb同为4族元素，C典型共价键，Si，Ge混合键，Sn，Pb金属键。金属键成分依次增大。

2.陶瓷化合物有离子键与共价键混合

Pauling确定

离子结合分数  $\% = [1 - e^{-(X_a - X_b)^2 / 4}] \times 100\%$

例1: NaF中,  $X_{\text{Na}}=0.93$ ;  $X_{\text{F}}=3.98$

$$\text{离子键比例} = [1 - e^{-(0.93-3.98)^2/4}] \times 100\% = 90.22\%$$

例2. SiO<sub>2</sub>中, Si—O键:  $X_{\text{O}} = 3.61$ ;  
 $X_{\text{Si}} = 1.92$ ;  
 $\Delta X = 1.69$

$$\text{离子键比例} = [1 - e^{-(3.61-1.92)^2/4}] \times 100\% = 51\%$$

电负性差值愈大, 离子键成分愈高。