

7.1 原子结构的基本模型

MAIN MODEL OF ATOMIC STRUCTURE 7.

1.1 玻尔的氢原子模型 1. 氢原子光谱: 氢原子光谱特征:

不连续的, 线状的;
线状光谱(不连续光谱)
带状光谱(连续光谱)
有规律.

$$\nu = 3.289 \times 10^{15} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{s}^{-1}$$

发现: 任何单原子气体受激时都发射线状光谱. 不同元素原子所发出的谱线各不相同, 相同元素原子所发出的谱线都是一样的

特征谱线: 元素原子所发出谱线.

2. 玻尔理论的要点:

核外电子只能在定态轨道运动, 且既不吸收, 也不辐射能量; 不同定态轨道能量不同, 且不连续; 原子轨道不同能量状态称为能级. 基态: 通常原子所处的能量最低状态(电子在离核较近, 能量较低轨道上运动).

激发态: 原子中电子处于离核较远, 能量较高轨道上运动的状态.

电子可在不同的定态轨道间跃迁, 在这过程中吸收一定的辐射或以光的形式放出能量.

吸收或发出辐射的频率 ν 与两个定态轨道间能量差 ΔE 的关系为:

$$\nu = \frac{|\Delta E|}{h} = \frac{E_{\text{终}} - E_{\text{始}}}{h}$$

式中 h 为普朗克常数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$). 例如当氢原子中电子从 $n=3$ 的轨道跃迁回 $n=2$ 的轨道时所发射光的波长为:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3.00 \times 10^8 \times 10^9}{-2.42 \times 10^{-19} - (-5.45 \times 10^{-19})}$$

$$= 656.0 \text{nm}$$

不同的原子, 由于核电荷数和核外电子数不同, 电子运动轨道的能量有差别, 因而不同元素的原子就具有自己的特征谱线.

正由于原子轨道的能量是不连续的(即量子化), 所以原子光谱是一种线状光谱.

3. 玻尔理论的不足:

7.1.2 量子力学原子模型

1. 微观粒子的运动特征:

(1) 波粒二象性: 光具有波粒二象性.

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

阴极射线管中两极间的小轮当电子流通过时会转动说明电子也具有粒子性.

(2) 统计性: 1927年, 海森堡提出的测不准原理能说明电子这种微观粒子的运动规律

电子衍射实验: 测不准原理:

对于具有波粒二象性的微粒而言, 不可能同时准确测定它们在某瞬间的位置和速度(或动量). 原子核外电子运动没有确定的轨道, 而是具有按概率分布的统计规律.

2. 波函数与原子轨道角度分布图:

(1) 波函数(Ψ):

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

1926年薛定谔提出了描述微观粒子运动的基本方程薛定谔方程: 式中 Ψ 称为波函数; E 为原子的总能量; V 为原子核对电子的吸引能; m 为电子的质量; h 为普朗克常数; x 、 y 、 z 为电子的空间坐标. 对于氢原子来

说, Ψ 是描述氢原子核外电子运动状态的数学表达式

(2) 波函数与原子轨道: 解薛定谔方程式时, 为方便起见, 将直角坐标 (x, y, z) 变换为球极坐标 (r, θ, ϕ) :

$$\Psi(x, y, z) = R(r) \cdot Q(\theta) \cdot F(\phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi).$$

薛定谔方程每一个合理的解 Ψ_i 代表了原子中电子一种可能的运动状态, 与该解对应的能量值就是该定态对应的能级.

波函数的空间图像可理解为原子核外电子运动的空间范围, 可看成是“原子轨道”(AO) (不同于宏观物体的运动轨道) (或“原子轨道”).

(3) 原子轨道角度分布图:

将 $Y(\theta, \phi)$ 的大小和角度 θ, ϕ 的关系用图像表示出来, 就得到原子轨道角度分布图.

例: p_z 原子轨道的绘制.

由薛定谔方程可解得:

式中 R 为常数. 将不同的 θ 代入, 可求得相应的 $Y(p_z)$: 将所得曲线绕 z 轴旋转 360° , 所得图形就是 p_z 原子轨道角度分布图.

p_z 原子轨道角度分布图 (4) 注意点: 对称轴上出现极值;

反对称面为节面 (值为 0), 图象呈现哑铃形;

$Y(p_z)$ 有正值或负值, 但不是正负电荷;

图象中的方向和正负对化学键形成有意义.

3. 概率密度与电子云:

(1) 概率密度: 在原子核外某处单位体积内电子出现的概率, 用 $|\Psi|^2$ 来表示.

(2) 电子云: 描述电子在核外出现的概率密度分布所得到的空间图像.

应注意, 电子在核外出现的概率还与空间体积有关.

$$\text{概率} = \text{概率密度} \times \text{体积}$$

例如: 基态氢原子.

通常也用界面图来表示电子云, 面内电子出现的概率在 90% 以上.

(3) 电子云角度分布图: $|\Psi|^2$ 的角度分布部分随角度变化作图所得到的图象.

电子云角度分布图及其与原子轨道角度分布图不同.

4. 量子数: 可以用 n, l 以及 m 等量子数来表征和确定每一个电子的运动状态.

(1) 主量子数 (n): 决定了电子在核外出现概率最大区域 (“电子层”) 离核的远近及其能量的高低.

n 值 1 2 3 4 5 $6 \dots n$

值代号 K L M N O P \dots

(2) 角量子数 (l): n 值相同时, 电子云形状不同, 能量稍有差别 (“亚层”)

角量子数就是描述电子云的不同形状. l 取值: n 值确定后, $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ 正整数.

l 值 0 1 2 3 4 $5 \dots$

l 值符号

形状 球形 哑铃形 花瓣形 \dots

当 n 值相同时, 能量相对高低为 $n_s < n_p < n_d < n_f$.

(3) 磁量子数 (m): l 值相同的电子, 具有确定的电子云形状, 但可以有不同的伸展方向.

磁量子数就是描述电子云在空间的伸展方向 m 取值: $-l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l$ 共 $(2l+1)$ 个值.

通常把 n, l 以及 m 都确定的电子运动状态称为原子轨道.

因此, s 只有 1 个 AO; p 亚层可有 3 个 AO; d 亚层有 5 个 AO; f 亚层有 7 个 AO.

无外磁场时, 同一亚层的 AO 能量相等, 这样的轨道称为等价轨道或简并轨道.

(4) 自旋量子数 (m_s): 电子的自旋可有两个相反的方向, 所以自旋量子数 只有 2 个值, $+1/2, -1/2$. 通常用

“↑” “↓”表示

自旋相反的两电子互相吸引. 因此, 每个电子的运动需用 4 个量子数 n 、 l 、 m 以及 m_s 来描述, 缺一不可.

例如 $n = 2$, $l = 1$, $m = -1$, $m_s = +1/2$.

指的是第 2 电子层 p 亚层中 $2p_y$ 轨道上自旋方向以 $(+1/2)$ 为特征的那个电子.

保里不相容原理: 在同一原子中没有 n 、 l 、 m 及 m_s 完全相同的两个电子存在.

例题: 补足下列缺少的量子数: $n = 3$, $l = 1$, $m = ?$, $m_s = -1/2$.

解: $m = +1, 0, -1$

7.2 多电子原子结构

STRUCTURE OF MULTIELECTRON ATOM

7.2.1 多电子原子轨道能级

1. Pauling 近似能级图: 能级组与周期数对应. 图中可看出:

各电子层能级的相对高低;

能级分裂; 能级交错.

一般来说, 基态原子外层轨道能级高低的顺序为:

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

2. 屏蔽效应、穿钻效应与能级交错:

(1) 屏蔽效应: 多电子原子中, 核电荷对某个电子的吸引力, 因其它电子对该电子的排斥而被削弱的作用. 通常把电子实际所受到的核电荷有效吸引的那部分核电荷称为有效核电荷, 以 Z^* 表示.

$$Z^* = Z - s \text{ 式中 } s \text{ 为屏蔽常数.}$$

s 可以粗略按以下经验规则取值:

同层电子之间 0.35 (第一层 0.30);

($n-1$) 层对 n 层为 0.85;

($n-1$) 层以内的对 n 层为 1.00.

(2) 钻穿效应: 电子进入原子内部空间, 受到核的较强的吸引作用.

一般钻穿能力顺序为: $ns > np > nd > nf$

$E_{3d} > E_{4s}$, 可能就是 4s 电子的钻穿能力较 3d 电子强的缘故.

7.2.2 核外电子的排布

1. 核外电子排布的一般规则:

Pauli 不相容原理; 每个 AO 中最多容纳两个自旋方向相反的电子.

最低能量原理; 电子在核外排列应尽可能先排布在低能级轨道上.

Hund 规则; 电子将尽可能单独分占不同的等价轨道, 且自旋方向平行.

Hund 特例: 轨道处于全满、半满、全空时, 原子较稳定. 2. 量子数, 电子层, 电子亚层之间的关系:

每个电子层最多容纳的电子数

主量子数 n	1	2	3	4
电子层	K	L	M	N
角量子数 l	0	1	2	3
电子亚层	s	p	d	f

每个亚层中

轨道数目

每个亚层最多

容纳电子数 3. 基态原子中电子的排布:

(1) 排布顺序与书写: 按能级高低顺序 $ns < (n-2)f < (n-1)d < np$ 排布.

例如: 26号 Fe: 书写时改为: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$.

也可书写为: $[Ar]3d^6 4s^2$. 其中 [Ar] 表示 Fe 的原子实.

原子实: 某原子的原子核及电子排布同某稀有气体原子中的电子排布相同的那部分实体.

在此, $18Ar$ 的电子排布式为: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

例如: 29号 Cu: 同样书写时改为: $[Ar]3d^{10}4s^1$.

(2) 价电子层构型: 价电子层是指价电子所在的亚层.

价电子参加化学反应时能用于成键的电子.

价电子层构型就是价电子层的电子排布式.

例如 $25Mn$ 的价电子层构型为:

注意: 价电子层中的电子并非一定全是价电子.

例如 $47Ag$ 的价电子层构型为: Ag 的氧化值只有 +1, +2, +3.

4. 简单基态阳离子的电子排布:

按以下价电子电离顺序的经验规律来排布: $\rightarrow np \rightarrow ns \rightarrow (n-1)d \rightarrow (n-2)f$

原子失电子顺序并不是填充电子顺序的逆方向.

例如 Fe^{2+} : $26Fe$ 的电子排布式为 $[Ar]3d^6 4s^2$.

Fe^{2+} 的电子排布式 $[Ar] 3d^6 4s^0$

而不是: $[Ar]3d^4 4s^2$.

再比如 Mn^{2+} ($25Mn$): $[Ar] 3d^5 4s^0$

7.3 元素周期律

PERIODIC SYSTEM OF ELEMENTS

7.3.1 原子的电子层结构与元素周期系

1. 原子序数: 原子序数由原子核电荷数确定.

2. 周期: 周期号数等于电子层数 (Pd 除外).

各周期元素的数目等于相应能级组中原子轨道所能容纳的电子总数.

3. 族:

(1) 主族元素与副族元素: (2) 价电子数:

主族元素价电子数 = 最外层 s、p 电子总数

I B、II B 副族元素价电子数 = 最外层 s 电子数目;

III B ~ VII B 副族元素价电子数 = 最外层 s 和次外层 d 电子总数.

例如 Mn, 价电子层构型为: $3d^5 4s^2$, 价电子数目为 7.

4. 区: 根据原子结构特征分为 4 个区.

7.3.2 元素性质的周期性

原子参数: 能表征原子基本性质的物理量.

如原子半径, 电离能, 电子亲和能以及电负性等.

1. 原子半径: 常以原子存在的不同形式来定义.

共价半径:

范德华半径:

金属半径:

决定原子半径大小的主要因素:

有效核电荷;

核外电子层数.

原子半径变化规律.

2. 电离能(I):

定义: $M(g) - e^- \rightarrow M^+(g)$, I_1

例如: $Al(g) - e^- \rightarrow Al^+(g)$, $I_1 = 578 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

$Al^+(g) - e^- \rightarrow Al^{2+}(g)$, $I_2 = 1817 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

$Al^{2+}(g) - e^- \rightarrow Al^{3+}(g)$, $I_3 = 2745 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

$Al^{3+}(g) - e^- \rightarrow Al^{4+}(g)$, $I_4 = 11578 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

镧系收缩: 镧系元素整个系列的原子半径缩小的现象.

由于镧系收缩的影响, 使镧以后元素的原子半径与第五周期同族元素的原子半径非常接近.

例如: 第五周期元素	Zr	Nb	Mo
原子半径/pm	160	143	136
第六周期元素	Hf	Ta	W
原子半径/pm	159	143	137

因此, 使 Zr 与 Hf, Nb 与 Ta, Mo 与 W 的性质十分相似, 在自然界常共生, 且分离困难.

可见, $I_1 < I_2 < I_3 < I_4$ ¼ ¼

元素原子电离能越小(大), 原子就越易(难)失去电子. 有效核电荷; 决定电离能大小的主要因素: 原子半径; 电子层结构.

元素原子第一电离能周期性变化.

1. 电子亲和能:

定义: $M(g) + e^- \rightarrow M^-(g)$, E_{A1}

例如: $O(g) + e^- \rightarrow O^-(g)$, $E_{A1} = -141.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

$O^-(g) + e^- \rightarrow O^{2-}(g)$, $E_{A2} = 780 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

规律: 主族元素: 同周期, 从左到右, I_1 增大; 同族, 从上到下, I_1 减小.

过渡元素: I_1 变化不大.

总趋势: 从左到右, I_1 略有增加

非金属原子第一电子亲和能总是负值; 金属原子电子亲和能一般较小或正值; 稀有气体电子亲和能均为正值(本教材均正好相反).

元素原子第一电子亲和能代数值越小(大), 原子就越易(难)得到电子.

有效核电荷; 决定电子亲和能大小的主要因素: 原子半径; 电子层结构.

元素原子电子亲和能变化规律.

4. 电负性: 分子中元素原子吸引电子的能力.

应注意, 不同氧化态, C 不同.

例如: $C_{Fe(II)} = 1.7$; $C_{Fe(III)} = 1.8$.

元素原子电负性变化的周期性.

5. 元素的金属性和非金属性:

电离能越小或电负性越小, 金属性越强; 电子亲和能的代数值越小, 或电负性越大, 非金属性就越强.

同一周期元素, 从左到右, 电负性增大, 元素金属性减弱, 非金属性增强;

同一族的元素, 从上到下, 电负性减小, 元素的金属性增强, 非金属性减弱

6. 氧化值:

元素的氧化值决定于价电子数目.

主族元素, 所呈现的最高氧化值等于该元素所属的族数.

副族元素价电子构型和最高氧化值: