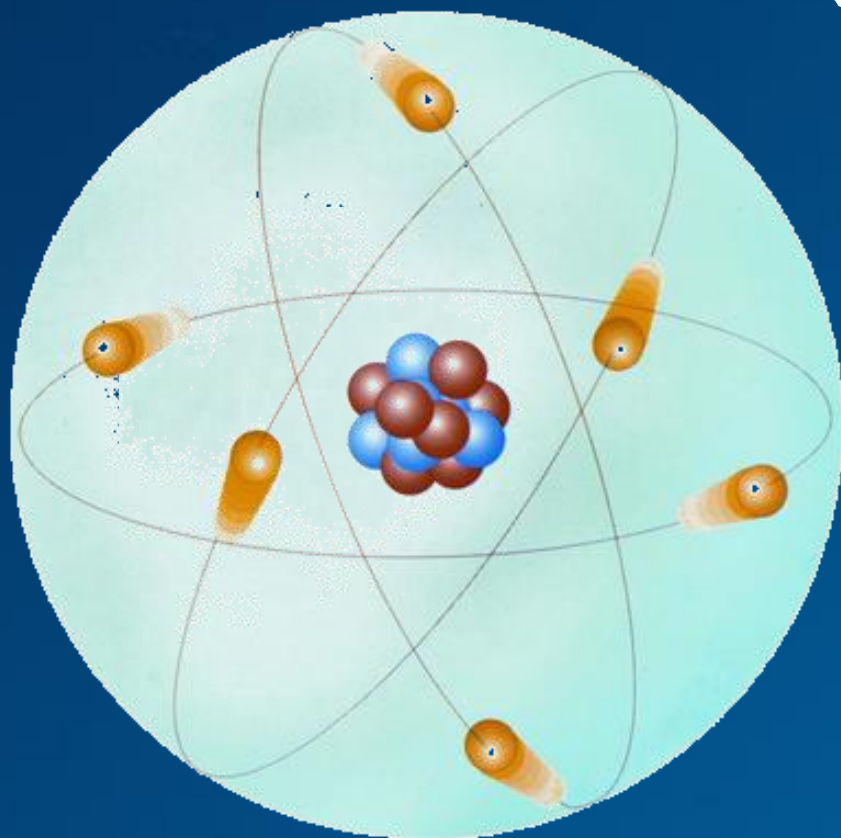


# 第二章

# 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

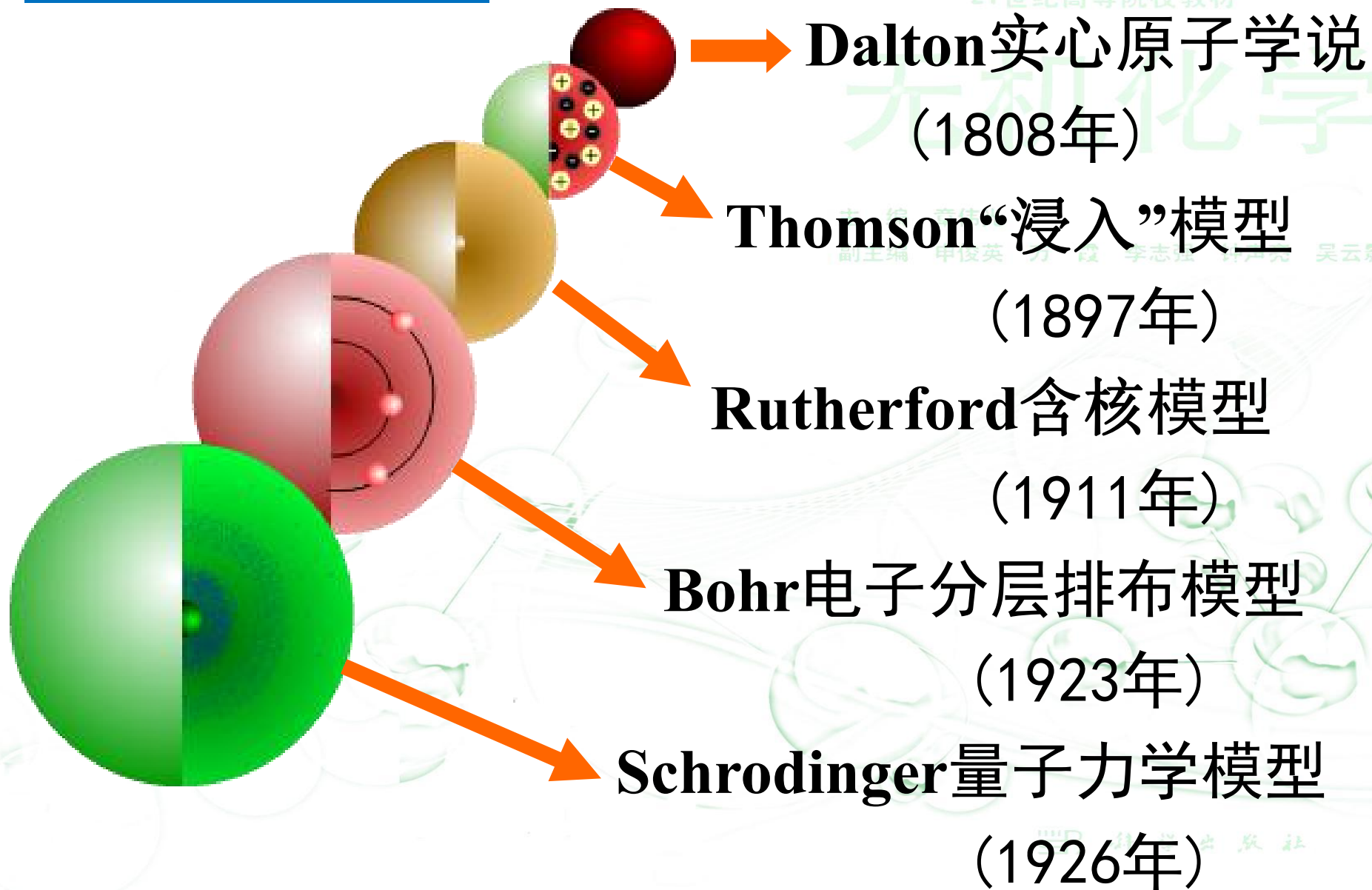
★ 2.1.3 玻尔原子结构理论

★ 2.1.4 微观粒子的波粒二象性

★ 2.1.5 海森堡测不准原理

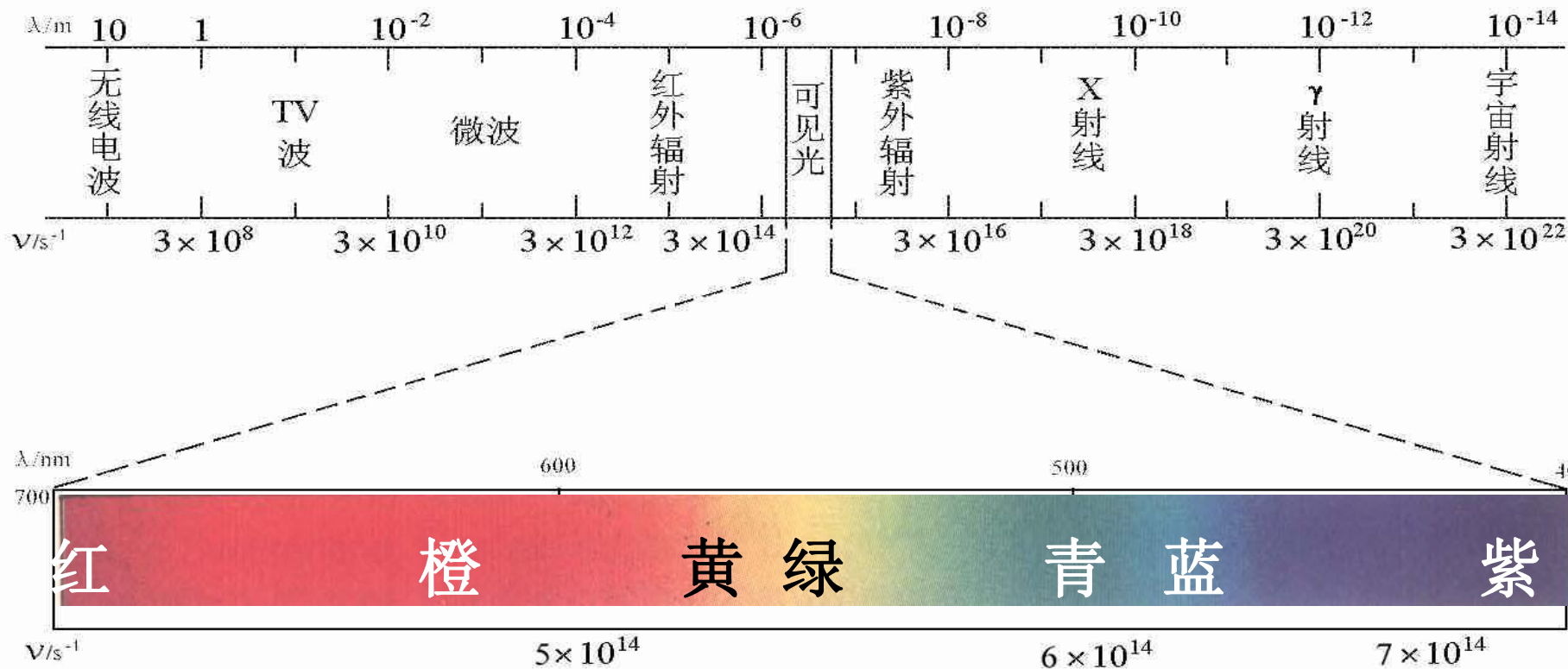
← BACK

# 历史的回顾



# 2.1.1 电磁波谱

21世纪高等院校教材

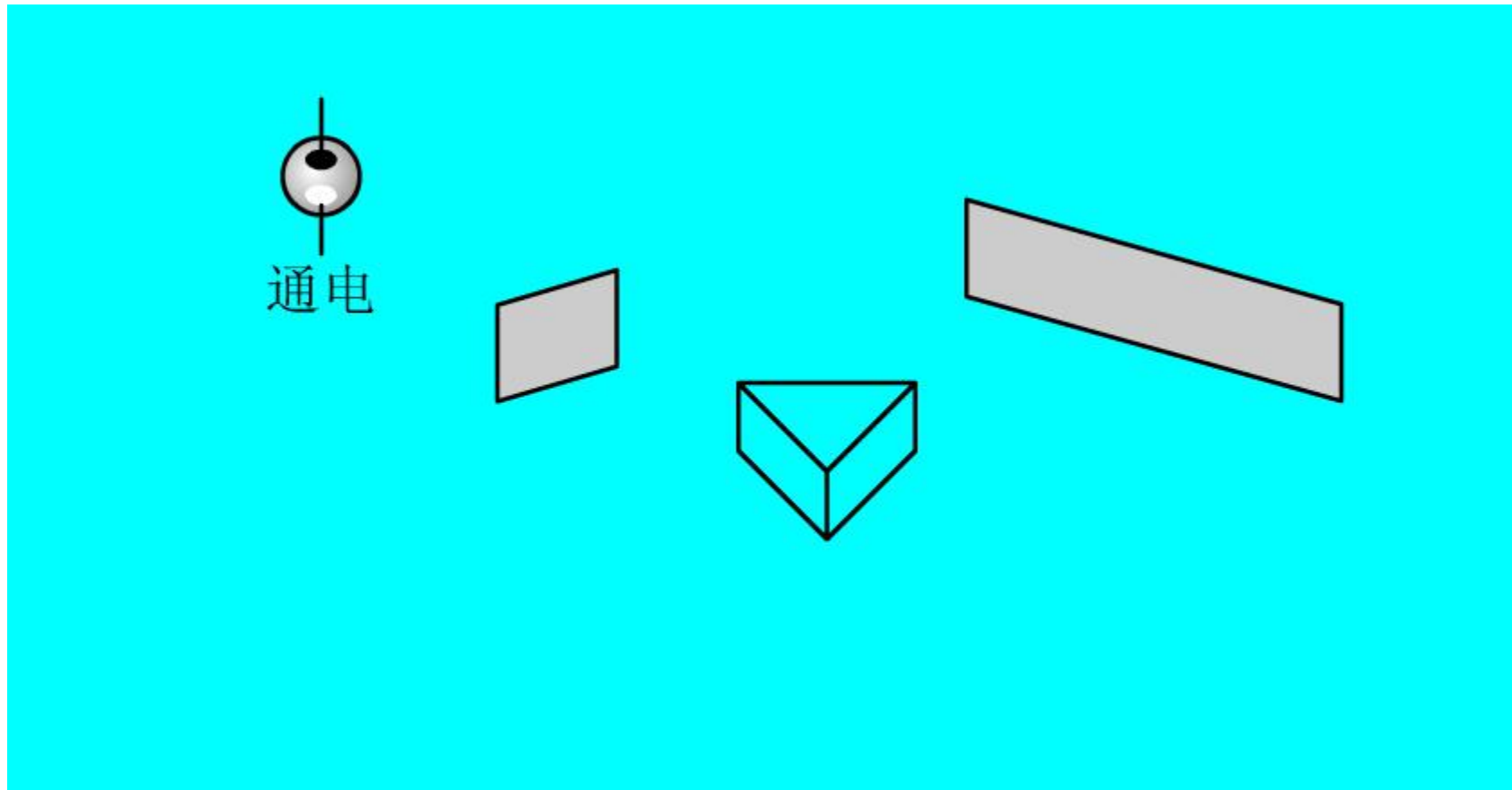


## 太阳光谱

特点：连续光谱

## 2.1.2 氢原子光谱

21世纪高等院校教材

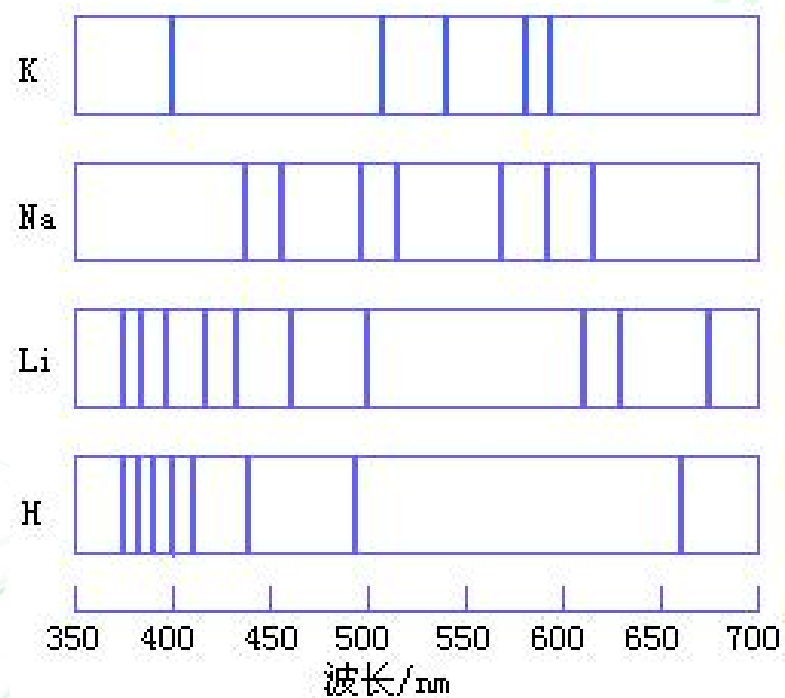


$H_{\delta}$	$H_{\gamma}$	$H_{\beta}$
410.2	434.0	486.1
7.31	6.91	6.07

$H_{\alpha}$	$\lambda / \text{nm}$
656.3	
4.57	$(\times 10^{14}) \nu / \text{s}^{-1}$



# 氢和某些碱金属原子的可见原子光谱图



王  
伟光

王  
俊英 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

无机化学

里德堡常数



$1.097 \times 10^7 \text{m}^{-1}$

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

波数/ $\text{m}^{-1}$

波长/ $\text{m}$

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).

科学出版社



## 2.1.3 玻尔原子结构理论

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：

# 无机化学

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

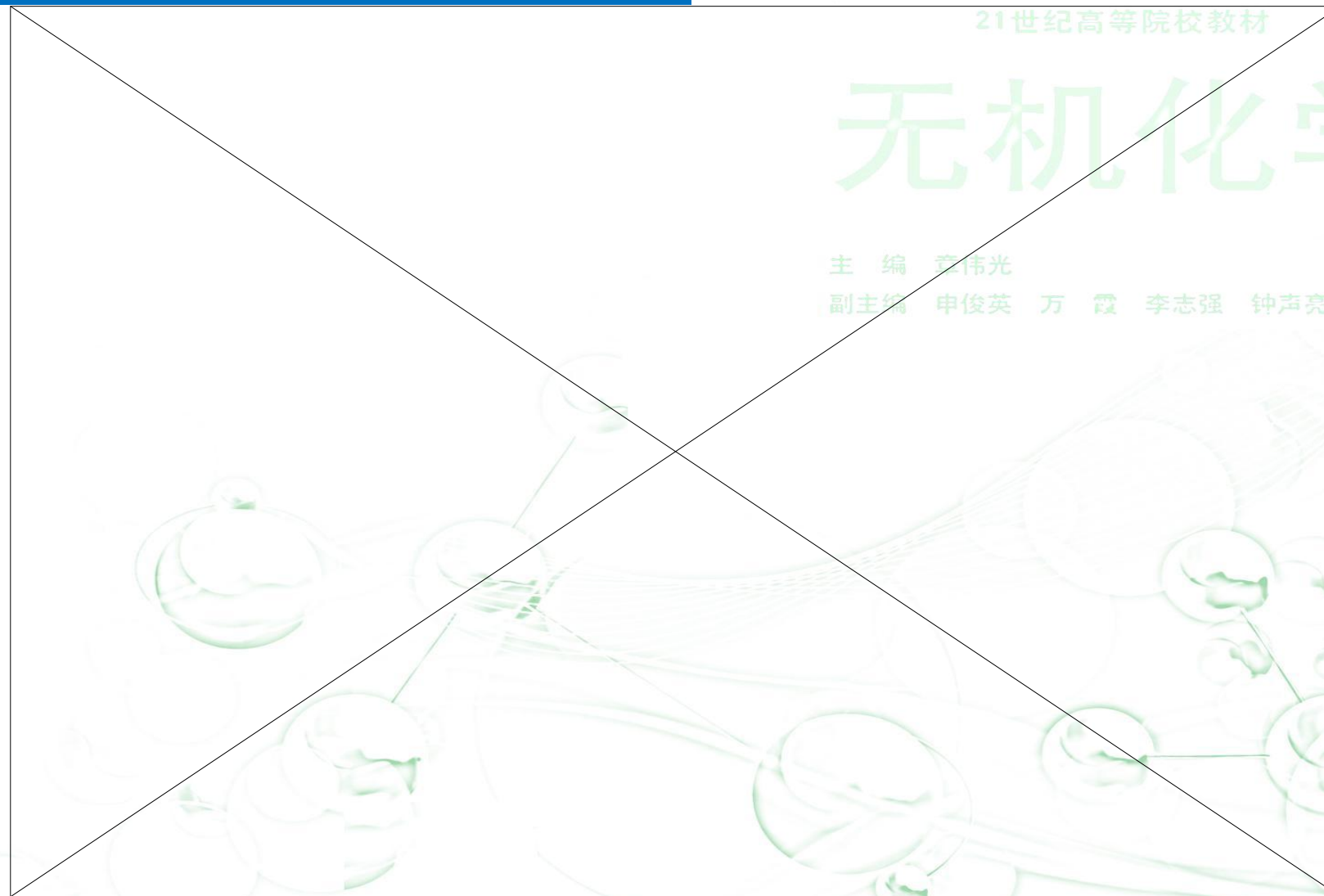
$$E = -\frac{2.179 \times 10^{-18}}{n^2} (\text{J})$$

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

因 $n$ 只能取 $1, 2, 3, \dots$ 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



氢原子的核外电子跃迁和谱系图 学出版社

## 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

# 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

2.1 你认为玻尔理论的最大亮点是什么？最大错误在哪里？

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

学校教材

### 1. 光的波粒二象性

# 无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 王霞 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 $\nu$ ，波长 $\lambda$ ）之间有如下关系

主 编 章伟光

主 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

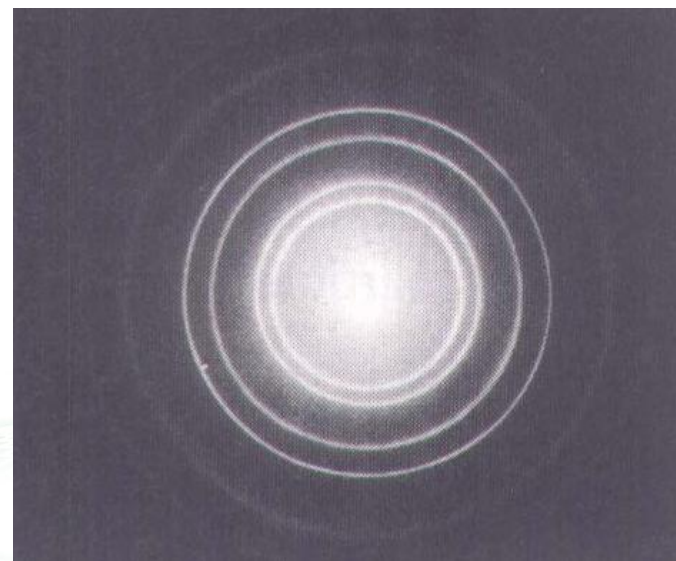
实物粒子质量

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

无机化学

吴云影

## 例题

21世纪高等院校教材

# 无机化学

副主编 钟声亮 吴云影

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。

## 2.1.5 海森堡测不准原理

21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?

无机化学  
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。位置的准确度越高( $\Delta x$ 值越小),则相应动量的准确度就会越低( $\Delta p$ 值越大),反之亦然。

科学出版社

## 海森堡关系式

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

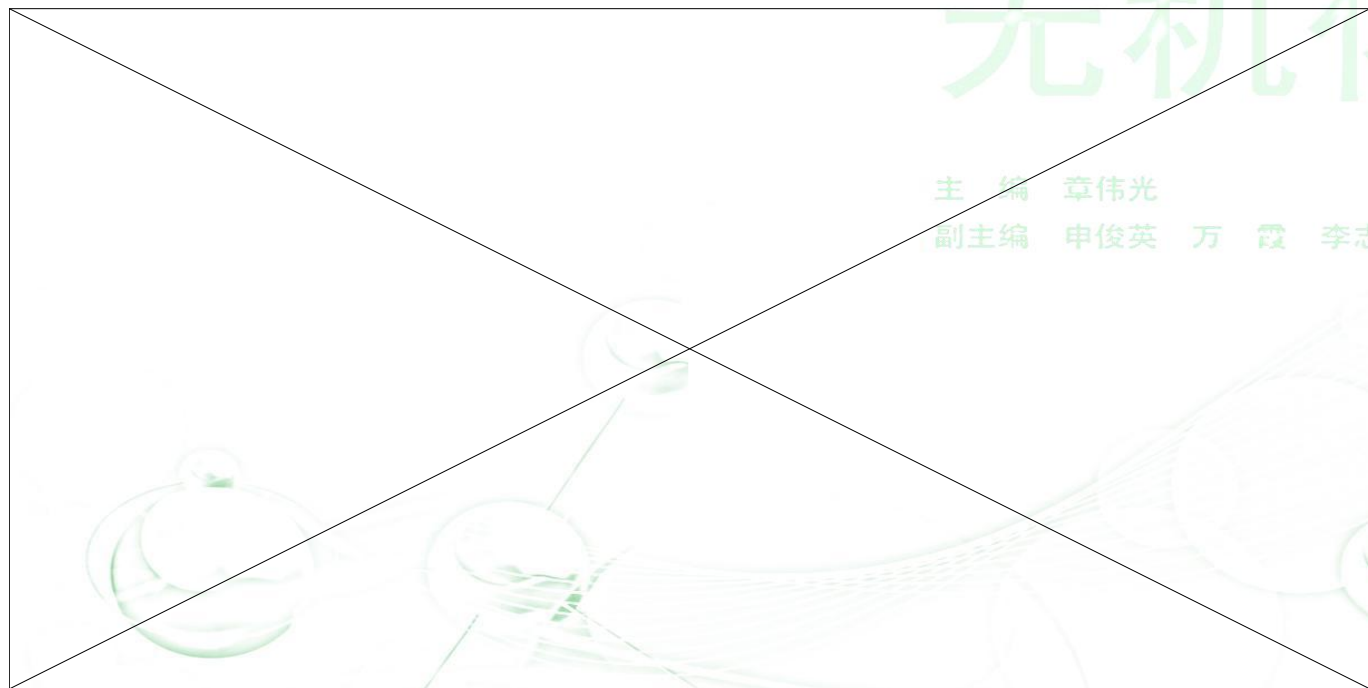
微观粒子的波动性与粒子行为的统计  
性规律联系在一起的。

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？