

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

2.4 多电子原子的电子层结构

★ 2.4.1 多电子原子的能级

★ 2.4.2 核外电子排布

2.4.1 多电子原子的能级

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副 主 编 申伟光

亮 吴云影

1. 屏蔽效应

这种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对电子的吸引力的作用称为**屏蔽作用** (或效应), 而把被其他电子屏蔽后的核电荷称为**有效核电荷**. 用符号 Z^* 表示.

$$Z^* = Z - \sigma$$

Z 为未屏蔽时的核电荷数(即原子序数), σ 叫屏蔽系数, 它代表了其它电子对所选电子(又称目标电子)的排斥作用大小。 σ 值越大, 表示目标电子受到的屏蔽作用就越大。

规定：处在目标电子的内层以及同层能级上的电子才会对目标电子产生屏蔽效应。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

电子离核的远近不同, 所处的轨道形状不同, 则屏蔽效应大小也就不同.

多电子原子的能量公式

对于多电子原子中的任何一个电子，由于有效核电荷取代了原子序数，所以电子的能量：

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

或

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

屏蔽效应的应用

21世纪高等院校教材

无机化学

吴云影

(1) n 不同, l 相同时, n 越大, 电子离核越远, 所受到的屏蔽作用就越强, 则 σ 越大, Z^* 越小, 所以能级能量越高.

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

(2) n 相同, l 不同时, l 越大, 受到的屏蔽作用也越大, 所以能级能量越高.

$$\therefore E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$$

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

因为 l 不同时, 电子云形状不同. l 值越小, 电子云的分布也越集中, 它能更好地屏蔽掉别的电子对其的作用, 即受到其它电子产生的屏蔽作用小, σ 小, 则 Z^* 大, 所以能量就低.

例题

2.25 判断下列关于屏蔽效应的说法是否正确，并简述原因。

(A) 4s电子的屏蔽常数 σ_{4s} 反映了4s电子屏蔽原子核作用的大小

(B) 当n和Z相同时，某电子的 σ 值愈大，该电子的能量就愈低

(C) 主量子数n相同，角量子数 l 不同，随 l 增大，电子产生的屏蔽作用增大

(D) 当屏蔽电子数目愈多或被屏蔽电子离核愈远时，其 σ 值也愈大



解：A不对. 因4s电子的屏蔽常数 σ_{4s} 反映了其它电子对4s电子的排斥作用的总和大小。

B不对. 由公式 $E = -13.6 (Z^*)^2 / n^2$ 可得, n 和 Z 相同时, σ 值愈大, Z^* 越小, 求得的 E 越大, 电子能量越高.

C不对. 主量子数 n 相同, 角量子数 l 不同; 随 l 增大, 电子产生的屏蔽作用应减小. 因 l 越大, 电子云形状越分散, 则屏蔽作用越小.

D正确. 因 σ 值是所有屏蔽电子的 σ 值的总和, 屏蔽电子数目愈多或被屏蔽电子离核愈远, 则 σ 总和就会越大.

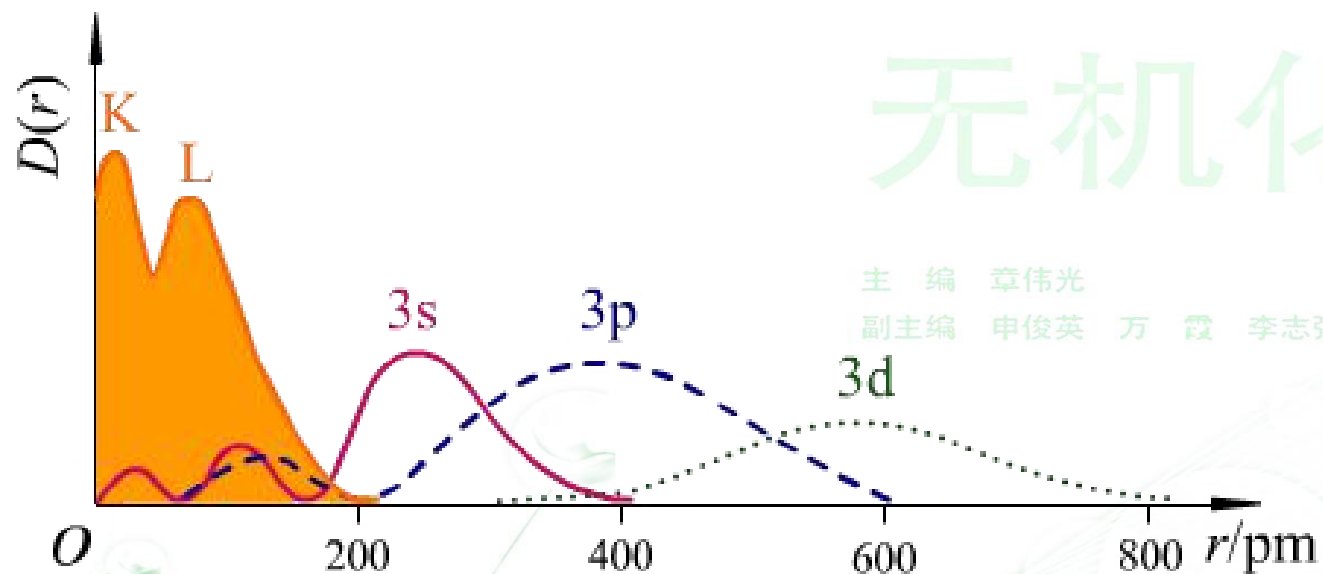
2. 钻穿效应

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



钠原子的电子云径向分布图

象这种外层电子有机会钻到更靠近核的内部区域而使其能量发生变化的现象称为**钻穿效应** (或钻穿作用)。**钻穿效应越大, 电子能量越低。**

屏蔽效应与钻穿效应的关系

21世纪高等院校教材

无机化学

钟声亮 吴云影

处于某轨道上的电子一般**同时产生屏蔽效应和钻穿效应**。屏蔽效应描述的是该电子对别的电子排斥(屏蔽)能力的大小,而钻穿效应是该电子有效回避其它电子的屏蔽作用的能力大小,最终电子的能量高低是两者共同作用的结果。因此,它们的本质都是一种能量效应。

钻穿效应的影响

21世纪高等院校教材

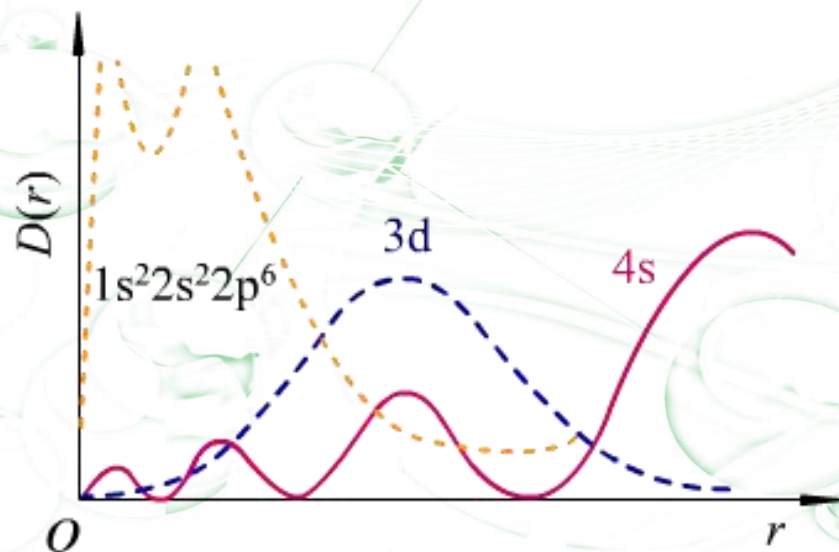
由于钻穿效应的存在, 会使得一些能量相近的能级发生**交错现象**. 如:

$$E_{ns} < E_{(n-1)d} \quad n \geq 4$$

$$E_{ns} < E_{(n-2)f} \quad n \geq 6$$

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



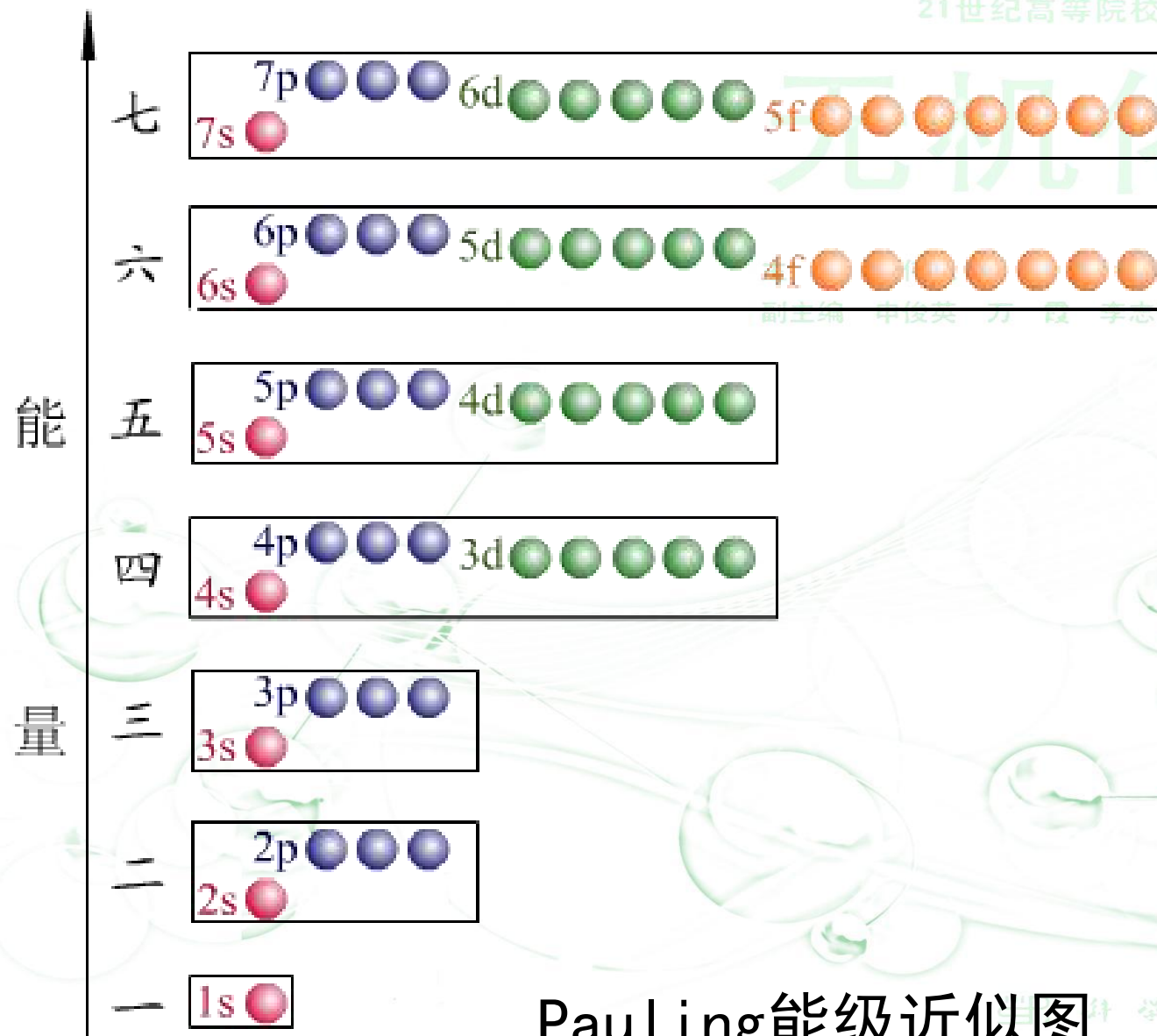
3d和4s轨道的几率径向分布图

科学出版社

BACK

3. 近似能级图

21世纪高等院校教材



无机化学

副主编 申俊英 方霞 李志强 钟声亮 吴云影

Pauling能级近似图

科学出版社

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

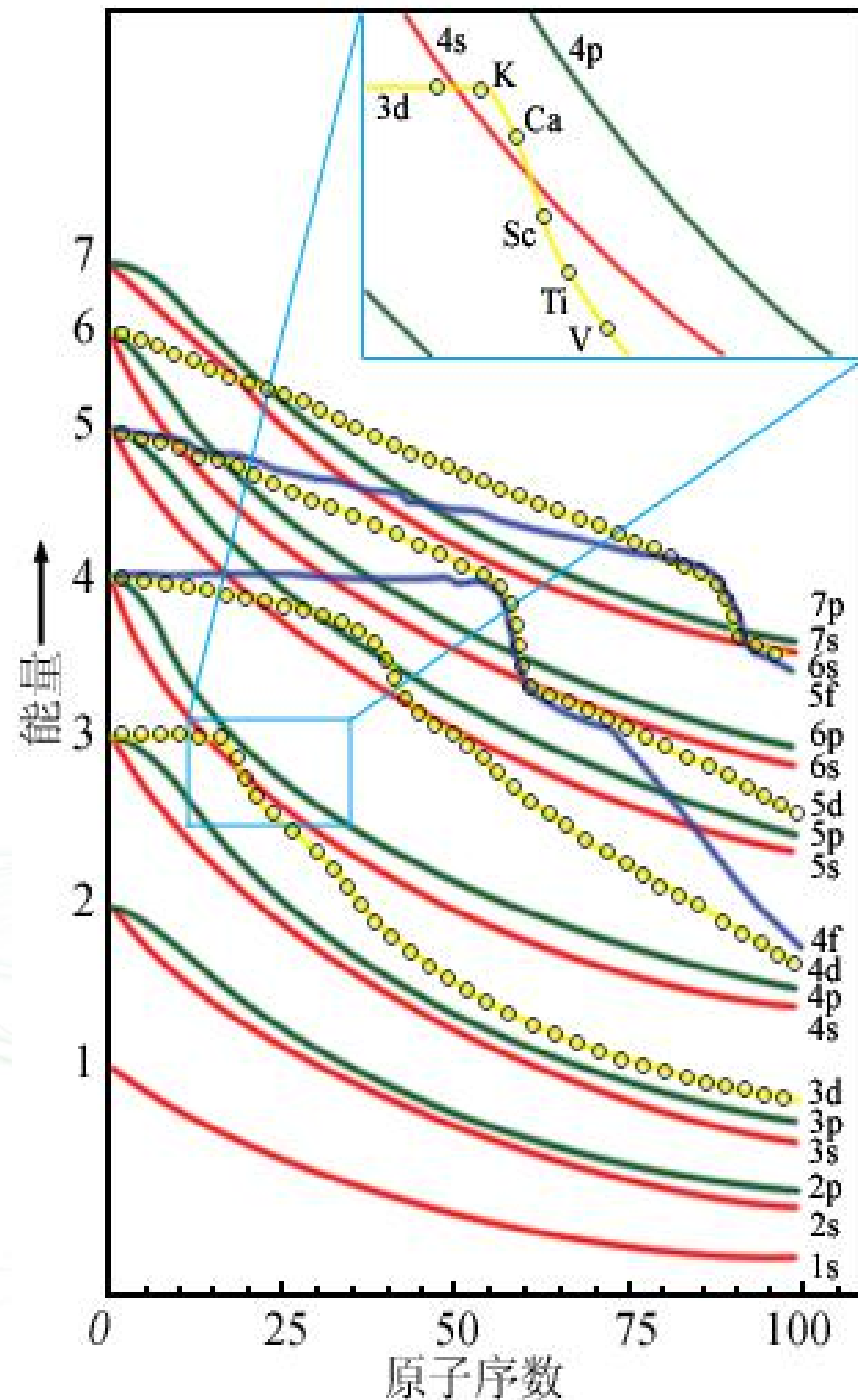
核外电子的填充顺序图

科学出版社

我们把能量相等的原子轨道称为**简并轨道**。如p轨道有三个不同伸展方向，其能量是相等的，即简称三重简并，三条轨道最多可容纳6个电子（可写成 np^6 ）。同理，d轨道是五重简并的，五条轨道最多可容纳10个电子（可写成 nd^{10} ）；而f轨道是七重简并的，七条轨道最多可容纳14个电子（可写成 nf^{14} ）。

Cotton原子轨道能级图

Pauling能级图是假定所有不同元素的原子能级高低次序都是一样的，这是一种近似。事实上，不同原子中轨道能级高低次序不是完全一样的（见右图），它与原子序数有着密切的关系。



徐光宪能级组概念

原子轨道	$n+0.7 \ l$	能级组	周期数	组内状态数
1s	1.0	I	第一周期	2
2s 2p	2.0 2.7	II	第二周期	8
3s 3p	3.0 3.7	III	第三周期	8
4s 3d 4p	4.0 4.4 4.7	IV	第四周期	18
5s 4d 5p	5.0 5.4 5.7	V	第五周期	18
6s 4f 5d 6p	6.0 6.1 6.4 6.7	VI	第六周期	32
7s 5f 6d 7p	7.0 7.1 7.4 7.7	VII	第七周期	未完

思考题

21世纪高等院校教材

2.26 不同元素的原子其相同能级(如1s能级)的能量都一样吗?为什么?

主编 申俊英 方霞 李志强 钟声亮 吴云影
副主编 申俊英 方霞 李志强 钟声亮 吴云影

2.27 Cotton能级图中,在 $Z < 21$ 时,3d能量高于4s,但 $Z \geq 21$ 后, Z 越大,3d能量越低于4s,为什么?

2.28 请排出氢原子中3s、3p、3d、4s能级能量高低的顺序,并说明原因。

科学出版社

2.4.2 核外电子排布

21世纪高等院校教材

1. 核外电子的排布原则

无机化学

电子在核外轨道上的填充必须满足以下规则。

(1) 泡利不相容原理

每一条原子轨道中最多只能容纳两个电子,而且这两个电子自旋方向必须相反,这就是泡里不相容原理。

(2) 洪德规则

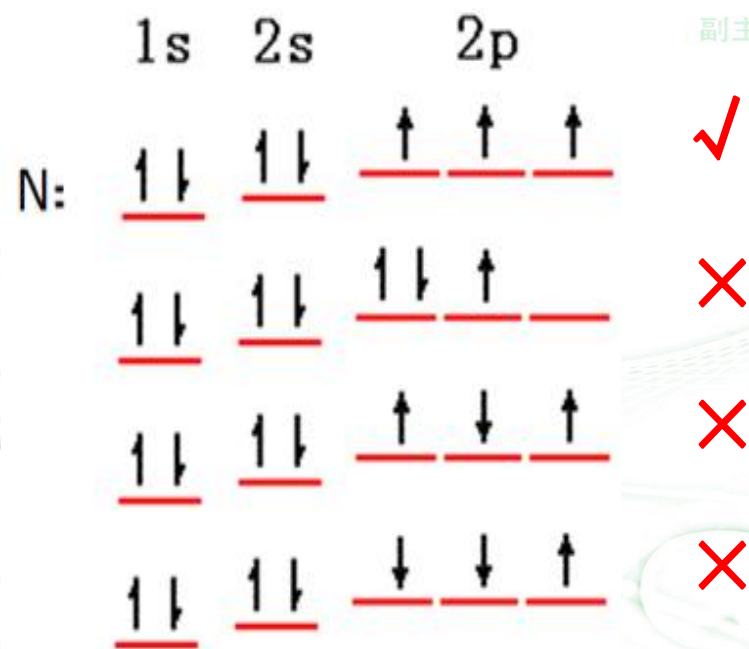
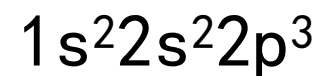
电子分布到能量相同的等价轨道(即简并轨道)时,总是尽量以自旋相同的方向,单独占据能量相同的原子轨道(即 m 不同的轨道),这就是**洪德规则**。

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

例如：N原子核外电子排布为：



量子力学理论也指出：在等价轨道上的电子排布为全充满，半充满或全空状态时是比较稳定的。即：

相对稳定状态

- ┌全空： p^0, d^0, f^0
- ├半充满： p^3, d^5, f^7
- └全充满： p^6, d^{10}, f^{14}

(3) 能量最低原理

多电子原子在基态时, 核外电子总是尽可能分布在能量最低的轨道上, 这就是**能量最低原理**.

例题

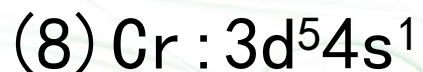
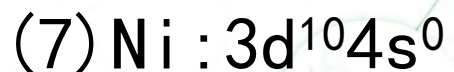
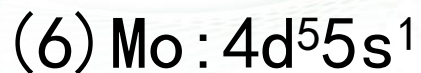
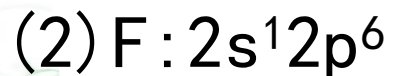
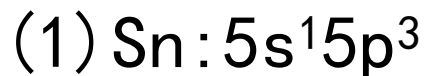
21世纪高等院校教材

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

2.29 指出下列元素的价电子构型中哪些是错误的, 请说明原因, 并改正.



2. 核外电子的电子排布式

21世纪高等院校教材

(1) 电子结构式(又称电子排布式)

用能级轨道符号表示,并在其右上角标上数字,代表能级上的电子数.例如:Mg($Z=12$)的电子排布式为: $1s^22s^22p^63s^2$ 。因 $1s^22s^22p^6$ 与惰性气体Ne元素的核外电子排布完全相同,又可表示为: $[\text{Ne}]3s^2$ 。

注意：Cu (Z=29) 的电子排布顺序为：

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$. 但最终需整理为：

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$.

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

整理包括：

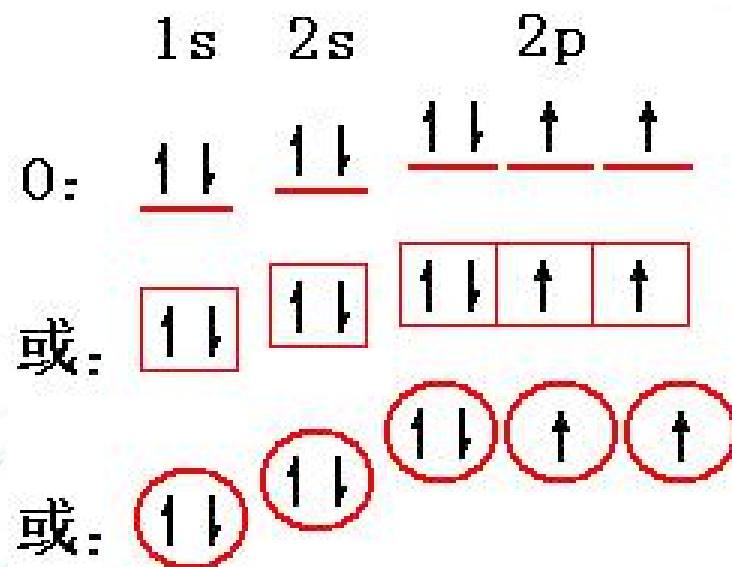
1. 把n相同, 即同层的能级按 l 依次增大的顺序排列在一起;
2. 是否满足全满, 半满或全空, 如满足, 进行调整.

(2) 轨道排布式

用一条下划短线“_”或□以及○表示一条原子轨道和用上下箭头分别表示两种不同自旋方向的电子。

使用轨道排布式来说明共价键的形成非常直观。

例如：氧原子的轨道排布图



章伟光

申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

(3) 价电子层构型（价电子层结构式）

21世纪高等院校教材

能参与化学反应并用于成键的电子的排布式叫做价电子构型。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

价电子层构型的判断：

主族元素：是指最外层的 ns 和 np 能级；

副族元素：是指最外层的 ns 和次外层的 $(n-1)d$ 能级。

无机化学

主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

例如：

P (Z=15) 的价电子构型为： $3s^23p^3$ ；

Ni (Z=28) 的价电子构型为： $3d^84s^2$ 。

Ag (Z=47) 的价电子构型为： $4d^{10}5s^1$ 。

Ce (Z=58) 的价电子构型为： $4f^15d^16s^2$ 。

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

2.30 已知Cu的电子排布顺序为： $[\text{Ar}]4s^13d^{10}$ ，当Cu失去2个电子成为 Cu^{2+} 时，应失去能量高的3d能级上的电子，所以其离子的电子排布式为： $[\text{Ar}]4s^13d^8$ ，这种说法对吗？

2.31 写出下列原子的核外电子排布式, 价电子构型以及其轨道排布式

A: Ba ($Z=56$); B: Ag ($Z=47$);

C: As ($Z=33$); D: V ($Z=23$);

E: Mn^{2+} ($Z=25$) F: Co^{3+} ($Z=27$)