

关于基态原子电子排布中几个问题的探讨

江苏省丰县中学

221700 王 堃

一、多电子原子中的屏蔽效应和钻穿效应对原子轨道能量的影响

1. 屏蔽效应

多电子原子中的电子和氢原子的不同,除受原子核的吸引外还存在着和其余电子的相互作用。内层电子对外层电子的排斥作用相当于核电荷对外层电子的引力的减弱。通常把多电子原子中的其余的电子对某一指定电子的排斥作用,相当于降低部分核电荷的引力,称为屏蔽作用。将其他电子的屏蔽作用看成是简单的抵消部分核电荷对指定电子的作用叫做屏蔽效应。

离核近的电子一方面主量子数 n 较小,另一方面受到的屏蔽也小,因而受到的核场引力较强,能量较低;而离核远的电子一方面 n 较大,另一方面受到的屏蔽也大,因而受到的核场引力较弱,能量较高。

2. 钻穿效应

外层电子在某种程度上渗入内部空间,出现在原子核附近,避开其余电子的屏蔽,这种作用叫钻穿效应。当主量子数 n 一定时,角量子数越小的原子轨道上的电子穿过内层钻到核附近的几率较大,避开其余电子的屏蔽也较好,而感受有效核电荷也较多,因而轨道能量也较低。例如 $E(3s) < E(3p) < E(3d)$ 。这就是说,当主量子数相同时,钻穿效应随角量子数 l 的增大而减弱。

当 n 和 l 都不相同时,有的轨道发生了能级次序交错现象。例如,第四周期的钾和钙元素的 $4s$ 电子能量比 $3d$ 电子的能量还低。因为它们的 $4s$ 电子钻穿效应较

好,离核较 $3d$ 近,有效地降低了轨道能量。这样才有了原子轨道近似能级图中的规律(如图 1 所示)。

二、原子轨道能量随原子序数的变化

应用轨道填充顺序图时必须要注意,原子中

轨道能级高低的次序不是一成不变的,随着元素原子序数的增加,核对电子的引力增大,原子轨道的能量一般会逐渐降低。而且,不同元素原子轨道能量下降的幅度多少各不相同,各轨道能级之间的相对位置也会随之改变,例如,当原子序数大于 21 时, $3d$ 能级就低于 $4s$ 能级。实际上只有原子序数介于 7 到 20 之间的元素原子才存在能级交错现象(如图 2 所示)。

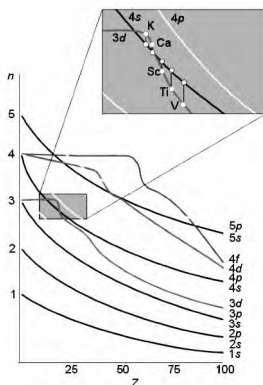


图 2

第四周期中 21 号及其后的各元素的 $E(4s) > E(3d)$, 所以它们的原子首先失去 $4s$ 电子而不是 $3d$ 电子。

三、电子互斥能

电子在原子轨道中的填充顺序,并不是原子轨道能级高低的顺序,填充次序遵循的原则是使原子的总能量保持最低。当电子占据轨道后,由于带有相同的电荷之间有库仑排斥力,从而会引起体系总能量升高。不同的轨道,电子分布密度不同,电子互斥能不同。

以 21 号元素钪为例,实验测得基态钪原子和基态离子的电子组态数据为:

$$\begin{aligned} E(4s) &= E[\text{Sc}(3d^1 4s^2)] - E[\text{Sc}^+(3d^1 4s^1)] \\ &= -6.62 \text{ eV} \\ E(3d) &= E[\text{Sc}(3d^1 4s^2)] - E[\text{Sc}^+(3d^0 4s^2)] \\ &= -7.98 \text{ eV} \end{aligned}$$

由此数据可见,钪原子的 $4s$ 轨道能级高,电子排布时应先排到 $3d$ 轨道上。但钪的基态价电子组态却为 $\text{Sc}[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$, 而不是 $\text{Sc}[\text{Ar}] 3d^2 4s^1$ 或者 $\text{Sc}[\text{Ar}] 3d^3 4s^0$, 这是为什么呢?

通过实验测定原子及离子的电离能 I , 推出原子中不同轨道上电子的互斥能 J , 进行比较, 就可以知道钪原子价电子间的斥力 $J(d, d) >$

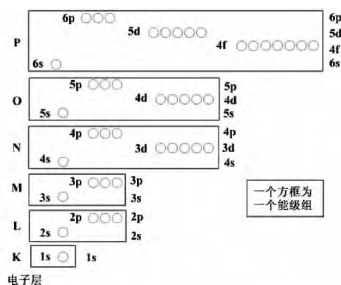


图 1

物质晶体空间结构的分析

江苏省滨海县獐沟中学 224500 郭 越

一、原子晶体

原子晶体是原子间通过共价键结合而成的空间网状结构的晶体。

1. 金刚石晶体网状结构中,每个碳原子上有 4 个“C—C”键,由“C—C”键形成的最小环中有 6 个碳原子,通过每个碳原子可形成 12 个最小六元碳环,“C—C”键之间的夹角为 $109^{\circ}28'$ 。

2. 单晶硅网状结构与金刚石相同,每个硅原子上有 4 个“Si—Si”键,由“Si—Si”键形成的最小环中有 6 个硅原子,通过每个硅原子可形成 12 个最小六元硅环,“Si—Si”键之间的夹角为 $109^{\circ}28'$ 。

3. 碳化硅晶体网状结构与金刚石相似,每个碳原子上有 4 个“C—Si”键,每个硅原子上有 4 个“Si—C”键,由“C—Si”键形成的最小环中也有 6 个原子:3 个碳原子,3 个硅原子,通过每个硅原子或碳原子亦能形成 12 个最小六元环,“Si—C”键之间的夹角都是 $109^{\circ}28'$,化学式: SiC。由于

“C—C”键的键长最短,键能最大,“C—Si”键的键长、键能次之,而“Si—Si”键的键长最长,键能最小,所以三种晶体的熔沸点高低顺序是: 金刚石 > 碳化硅 > 单晶硅。

4. 二氧化硅晶体网状结构中,每个硅原子上有 4 个“Si—O”键,每个氧原子上有 2 个“O—Si”键,由 Si—O 键形成的最小环中有 12 个原子——6 个硅原子,6 个氧原子,通过每个硅原子形成 12 个最小 12 元环,且“Si—O”键之间的夹角也是 $109^{\circ}28'$ 。

5. 石墨为片状层结构的过渡型晶体,每层由正六边形边成网状结构,每个六元环占有的碳原子份数 $6 \times 1/3 = 2$ (个),平均“C—C”键数 $6 \times 1/2 = 3$ (个),碳原子的最外层电子只成键 3 个,剩余 1 个电子在层与层之间共用。

6. 单晶硼网状结构中,以 B_{12} 正二十面体为基本结构单元,由 12 个硼原子组成,有二十个等边三角形和 12 个顶点,每个硼原子与邻近 5 个硼原

► $J(d,s) > J(s,s)$, 当电子进入 $Sc^{3+}(3d^04s^0)$, 因 3d 能级低,先进入 3d 轨道,再有一个电子进入 $Sc^{2+}(3d^14s^0)$ 时,因为 $J(d,d)$ 较大,电子填充在 4s 轨道上,成为 $Sc^+(3d^14s^1)$ 。若继续有电子进入,也因同样的原因,电子应进入 4s 轨道。这样基态 Sc 的电子组态为 $Sc(3d^14s^2)$ 。所以电子填充次序应是体系总能量保持最低,而不是单纯按照轨道能级高低的次序排列。

四、应用举例

例 1 氢原子的 3d 和 4s 能级的能量高低是 ()。

- A. $3d > 4s$ B. $3d < 4s$
C. $3d = 4s$ D. 氢原子无 3d 和 4s 轨道

解析 氢原子核外只有一个电子,这个电子只受原子核的作用,不存在屏蔽效应和钻穿效应,因此不会发生所谓的能级分裂和能级交错,即 n 相同的原子轨道能量都相同 $E(ns) = E(np) = E(nd) \cdots$, 其能级能量高低只与主量子数 n 有关,答案选 B。

例 2 在基态多电子原子中,关于核外电子能量的叙述错误的是 ()。

- A. 最易失去的电子能量最高
B. 电离能最小的电子能量最高
C. p 轨道电子能量一定高于 s 轨道电子能量
D. 在离核最近区域内运动的电子能量最低

解析 本题为 2008 年高考化学试题海南卷第 23 题。在离核远区域内运动的电子受到原子核的引力小且受到内层电子的屏蔽效应,其能量高,电离能小,易失去,A 项正确;在第四周期中 21 号及其后的各元素的 $E(4s) > E(3d)$,4s 电子的电离能小于 3d 电子的电离能,所以它们的原子首先失去 4s 电子而不是 3d 电子,如果不清楚能级交错现象的适用范围,B 项最容易选错,B 项正确;s、p 轨道电子能量取决于其主量子数,所以 p 轨道电子能量不一定高于 s 轨道电子能量,如 $2p < 3s$,C 项错误;在离核最近区域内运动的电子受到原子核的引力最大且不受屏蔽效应,其能量最低,D 项正确。答案选 C。

(收稿日期: 2016-03-10)