

原子的结构与性质

1. 能层、能级、构造原理

1.1. 能层：对于多电子原子的核外电子，按能量的差异将其分成不同的能层；在同一个原子中，离核越近，电子能量越低。由里向外，分别用字母 **K、L、M、N、O、P** 表示一到七能层。各能层最多容纳的电子数为 $2n^2$ 。

1.2. 能级：对于多电子原子，同一能层的电子能量也可能不同，将其分成不同的能级。同一能层里，能级的能量随 s、p、d、f 逐级增加，即 $nE(s) < nE(p) < nE(d) < nE(f) \dots$

• 能量状态种数 = 能级总数 • s、p、d、f 可容纳的电子数依次是 1、3、5、7 的两倍

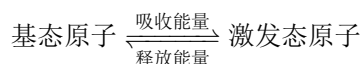
1.3. 构造原理：多电子的核外电子排布总是按照能量最低原理，由低能级逐步填充到高能级。顺序由 $ns < (n-2)f < (n-1)d < np$ 给出。

1.4. 能级交错：电子填入能级的顺序并不完全符合能级由内到外的顺序的现象。

2. 基态、激发态、光谱

2.1. 基态原子：处于最低能量的原子。

2.2. 激发态原子：当基态原子吸收能量后，电子跃迁至较高能级成为激发态原子。



2.3. 光谱：原子从基态到激发态吸收能量，当广谱光（白光）照射到原子上，如果某光子的能量恰好等于电子从较低能级跃迁到较高能级所需的能量差，电子会吸收这个光子并进行跃迁。导致特定波长的光被原子吸收，从而形成吸收光谱（明底暗条纹）；原子从激发态到基态释放能量，导致特定波长的光被释放，从而形成发射光谱（暗底明条纹）。

• 应用：光谱仪元素分析、霓虹灯（稀有气体）、激光、焰色试验...

3. 电子云与原子轨道

3.1. 电子云：是处于一定空间运动状态的电子在原子核外空间的概率密度分布的形象化表述。用小黑点的疏密程度来形象化表示电子的概率密度。点密集的地方电子的概率密度大，稀疏的地方电子的概率密度小。

3.2. 原子轨道：电子在原子核外的空间运动状态，常用电子出现概率约为 90% 的电子云空间轮廓图表示轨道的形状和取向。

• s、p、d、f 的原子轨道数为 1、3、5、7

• s 轨道是球形的，只有一种空间伸展方向；p 轨道是哑铃形的，有三种空间伸展方向；d 轨道有五种空间伸展方向。

• 空间运动状态种数 = 轨道数

4. 电子排布所遵循的原理

4.1. 能量最低原理：电子在原子轨道上的分布要尽可能地使原子的能量为最低。

4.2. 泡利（不相容）原理：每个原子轨道里最多只能容纳 2 个电子，且这两个电子自旋方式必须相反，任何一个原子轨道里绝不会出现运动状态完全相同的电子。

• 运动状态种数 = 电子数 • 违反泡利原理的典例：

4.3. 洪特规则：当电子排布在同一能级的不同轨道时，基态原子中的电子总是优先单独占据一个轨道，且自旋方向相同。

• 违反洪特规则的典例：

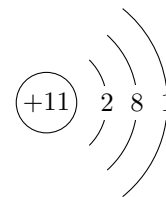
4.4. 特殊稳定结构(洪特规则特例): 当能量相同的原子轨道在全满(np^6 、 nd^{10} 、 nf^{14})和半满(np^3 、 nd^5 、 nf^7)状态时, 体系的能量最低, 原子较稳定。

- 例如: Cr 的价电子排布为 $3d^54s^1$ 、Cu 的价电子排布为 $3d^{10}4s^1$ 、 Fe^{3+} 的价电子排布为 $3d^5$

5. 描述核外电子排布的化学用语

5.1. 原子(核素)符号: m_ZX , 其中 Z 为元素符号, m 为质量数, n 为质子数。

5.2. 原子结构示意图: 用于表示原子的核电荷数和核外电子在各层上排布的简图:



5.3. 核外电子排布式: 用核外电子分布的能级及各能级上的电子数来表示电子排布的式子,

如: Na: $1s^22s^22p^63s^1$

5.4. 简化电子排布式、外围电子排布式: 将电子排布式中的内层电子排布用相应的稀有气体(称为“原子实”)元素符号加方括号“[]”从而得以简化得到的式子, 如: Ca: $[Ar]4s^2$ 、C: $[He]2s^22p^2$ 。去除原子实后的部分称为外围电子排布式, 如: Ca: $4s^2$ 、C: $2s^22p^2$ 。

5.5. 价电子排布式: 反映基态原子的能层数和参与成键的电子数。对于主族元素, 等同于最外层电子排布。如: Fe: $3d^64s^2$ 、Br: $4s^24p^5$

5.6. 轨道表示式(电子排布图): 用 \square 表示原子轨道, 在其上(或下)标注能级符号, 用“ \uparrow ”、“ \downarrow ”表示电子及其自旋方向, 同一轨道的电子称为电子对, 用“ $\uparrow\downarrow$ ”表示。如: $\begin{array}{c} 3d \\ \square \uparrow\downarrow \quad \square \uparrow\downarrow \quad \square \uparrow\downarrow \quad \square \uparrow \quad \square \uparrow \end{array}$

6. 元素的性质

6.1. 原子(离子)半径: 受能层数、核电荷数和核外电子数的影响。能层数越大, 半径越大(层多径大锂除外); 核电荷数越大, 半径越小(序大径小); 核外电子数越多, 半径越大(数大径大)。

- 原子半径的比较不考虑惰性气体(测量方式不同); $r(\text{Li})$ 大于 Al 之后的第三周期元素(不含 Al)

6.2. 电负性(χ): 原子在化合物中吸引键合电子能力的标度, 以氟的电负性为 4.0 和锂的电负性为 1.0 作为相对标准。元素的电负性越大, 其原子在化合物中吸引电子的能力越强, 表示该元素越容易接受电子, 越不容易失去电子, 形成阴离子的倾向性更大。

- 电负性: $H > B > Si$
- 金属的电负性一般小于 1.8, 非金属的电负性一般大于 1.8
- 一般认为, 若成键的两原子 $\Delta\chi > 1.7$, 通常形成离子键。则通过计算可知 $AlCl_3$ 是共价化合物

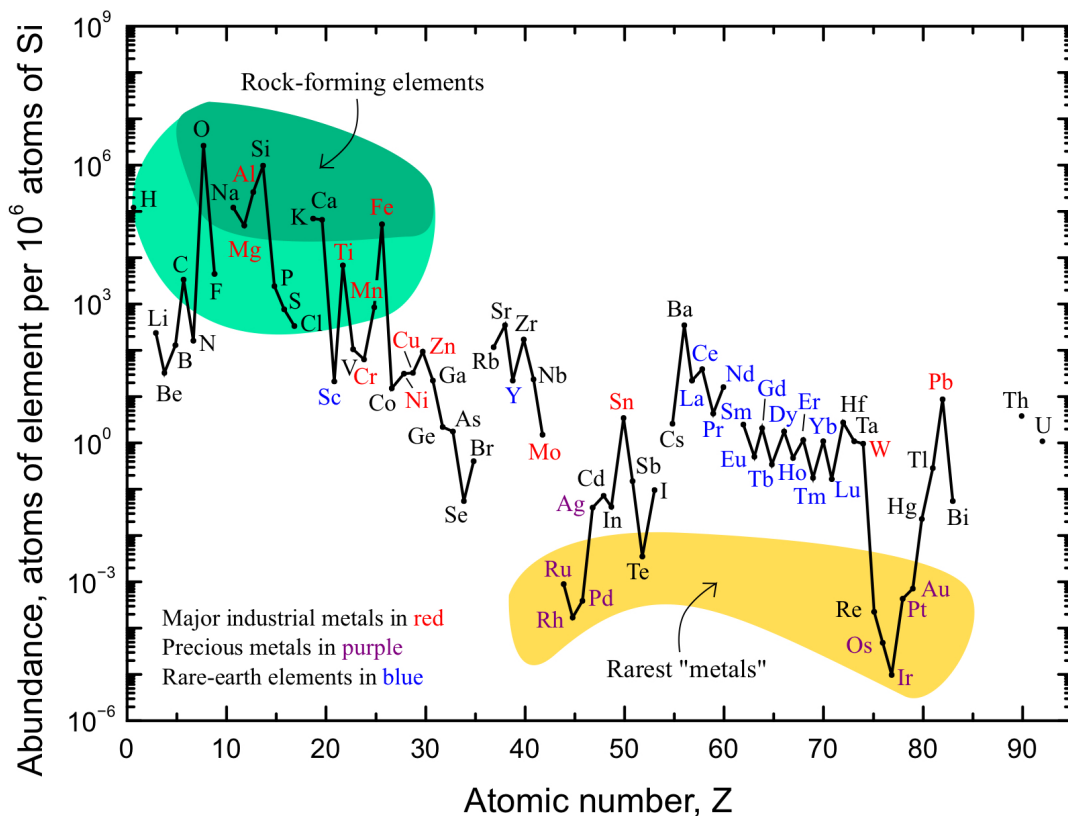
6.3. 第一电离能(I_1): 气态电中性基态原子失去一个电子转化为气态基态正离子所需要的最低能量, 以此类推 I_2 、 I_3 ... 同一元素电离能逐级递增, 这是因为随着电子的逐个失去, 微粒所带的正电荷数越来越高, 再失去电子要克服的电性引力也越来越大; 同时, 再失去的电子离核距离更近, 受原子核的束缚更强, 消耗的能量也越来越多。

6.4. 第一电子亲和能(E_1): 气态电中性基态原子得到一个电子转化为气态基态负离子所释放的最高能量, 以此类推 E_2 、 E_3 ... 得电子越容易, 电子亲和能越大。

- 电负性不考虑稀有气体, 电离能和电子亲和能均考虑稀有气体
- 由于 ns^2 全满、 np^3 半满的特殊稳定结构, 较不易得失电子, 从而 $I_1(\text{IIA}) > I_1(\text{IIIA})$ 、 $I_1(\text{VA}) > I_1(\text{VIA})$, $E_1(\text{IIA}) > E_1(\text{IIIA})$ 、 $E_1(\text{VA}) > E_1(\text{VIA})$ 。
- 第一电离能递变规律成因: 从左(上)到右(下), 半径减小(增大), 对电子束缚力增强(减弱), 第一电离能呈增大(减小)的趋势。
- 同周期元素中 I_1 最大的是卤素。(×) 同周期 I_1 最大的是稀有气体

7. 其他化学常识(元素推断题)

- 宇宙中最多的元素是氢; 地壳中元素丰度由高到低为: O、Si、Al、Fe(如下图所示)



- 所有单质都是非极性分子。 (×) O_3 是一种极性分子

8. 元素周期系、元素周期表与元素周期律

8.1. 元素周期系：按核电荷数递增排列的唯一序列。

8.2. 元素周期表的编排原则：共 7 行 18 列。主族 7 个，副族 8 个，包含 0 族共 16 个族。同行电子层数相同，同列价电子数相同。

- 原子序数 = 质子数 = 核电荷数 = 核外电子数
- 第八副族表示为 VIII，而不是 VIII-B；0 族不是主族

8.3. 元素周期表的分区：根据元素的金属性与非金属性可以将元素分为金属元素区和非金属元素区（如下图，红色线分隔）；也可根据构造原理最后填入的电子的能级符号分为 s、p、d、f、ds 区（如下图所示）。

元素周期表

Periodic Table of the Elements

8.4. 元素周期律：(标注*/楷体部分有反常、非绝对)

	同周期 (左 → 右)	同主族 (上 → 下)
核电荷数	逐渐增大	
电子层结构	电子层数相同 价电子数递增	电子层数递增 价电子数相同
主要化合价 *	最高正价: +1 → +7 最低负价: -4 → -1	最高正价 = 族序数 最低负价 = 8 - 族序数
原子半径 *	逐渐减小	逐渐增大
金属性 非金属性 (电负性)	金属性逐渐减弱 非金属性逐渐增强	金属性逐渐增强 非金属性逐渐减弱
第一电离能 (I_1) * 第一电子亲和能 (E_1) *	逐渐增大	逐渐减小
单质还原性 单质氧化性	还原性逐渐减弱 氧化性逐渐增强	还原性逐渐增强 氧化性逐渐减弱
最高价氧化物对 应水化物的酸碱性	碱性减弱 酸性增强	碱性增强 酸性减弱
非金属气态简单氢 化物的稳定性	生成由难到易 稳定性由弱到强	生成由易到难 稳定性由强到弱

【注】:

- 氧无最高正价, 氟无正价
- 原子半径的比较不考虑惰性气体 (测量方式不同); $r(\text{Li})$ 大于 Al 之后的第三周期元素 (不含 Al)
- 由于 ns^2 全满、 np^3 半满的特殊稳定结构, 较不易得失电子, 从而 $I_1(\text{IIA}) > I_1(\text{IIIA})$ 、 $I_1(\text{VA}) > I_1(\text{VIA})$, $E_1(\text{IIA}) > E_1(\text{IIIA})$ 、 $E_1(\text{VA}) > E_1(\text{VIA})$ 。