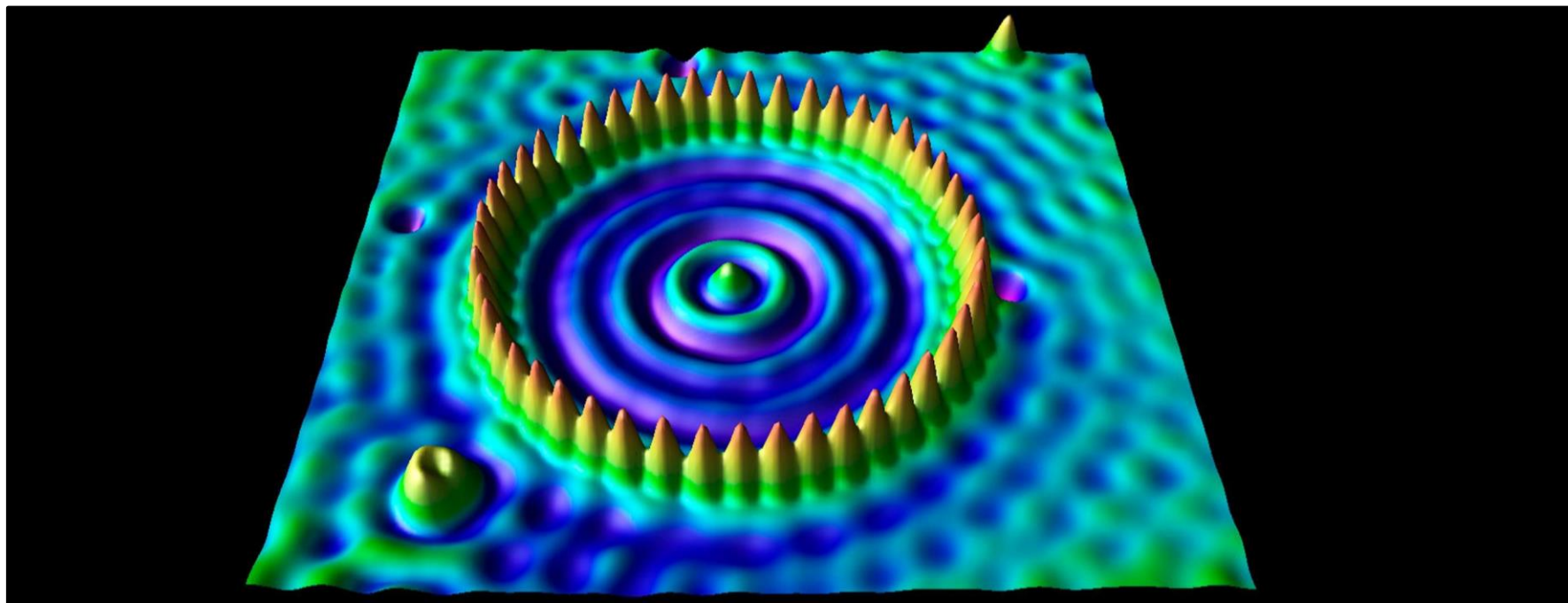


元素周期表和原子性质

JULY 9



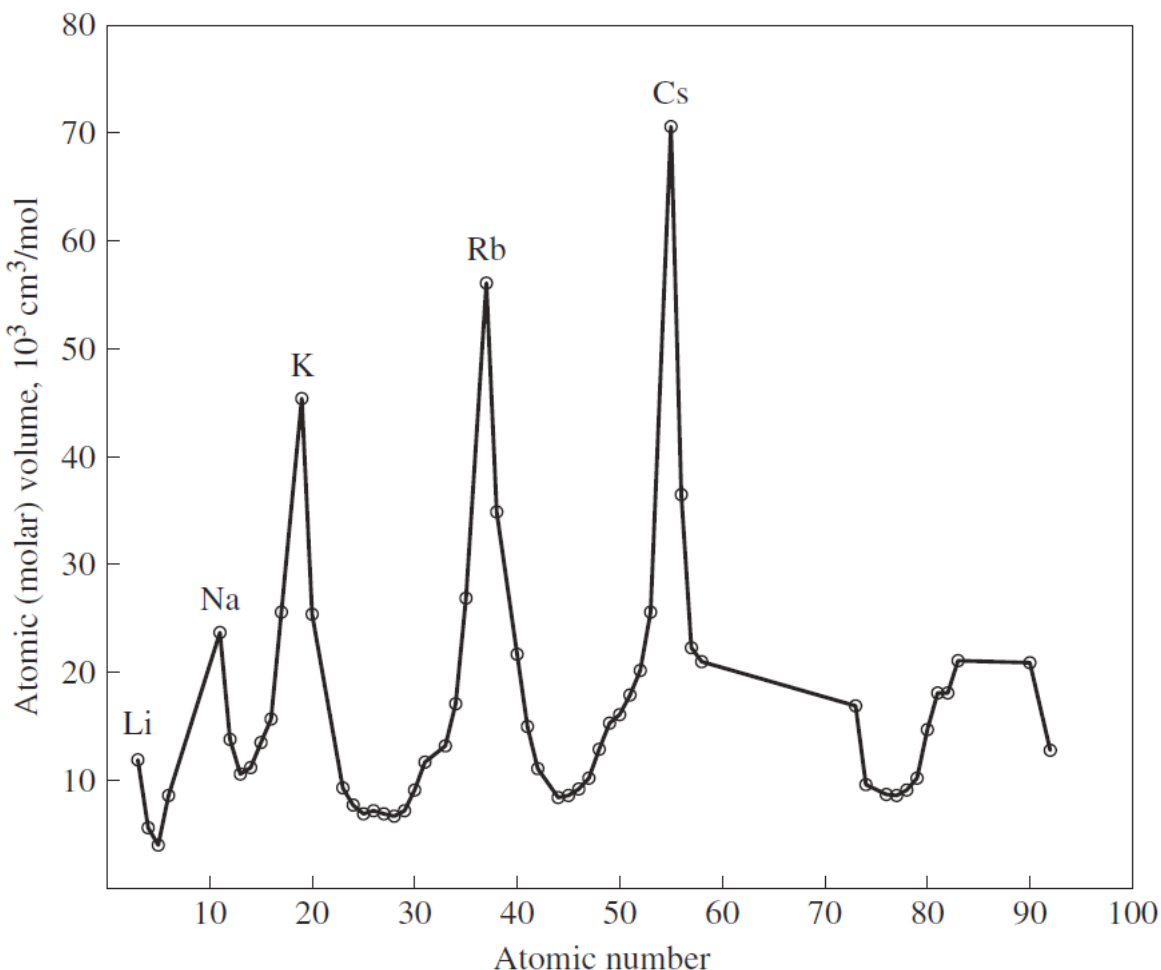
48 个铁原子吸附在铜原子表面的扫描隧道显微镜图像

学习内容

- 9.1 陈述元素周期律，并了解迈耶、门捷列夫、拉姆齐和莫斯利在建立元素周期表形式方面的贡献
- 9.2 讨论金属、非金属和准金属在基态电子构型方面获得或失去电子的相对趋势
- 9.3 确定周期内和族内的原子半径趋势，并根据有效核电荷解释这些趋势。预测一个离子是大于还是小于相应的中性原子
- 9.4 描述和解释电离能在周期内和族内的变化
- 9.5 描述和解释电子亲和能在周期内和族内的变化
- 9.6 区分顺磁性和反磁性原子和离子
- 9.7 讨论极化率和原子体积之间的关系。描述极化率在周期内和族内的变化

9-1 元素分类：周期律和周期表

- 1869年，德米特里·门捷列夫和洛塔尔·迈耶独立提出了**周期律**：当元素按原子质量增加的顺序排列时，某些属性集会周期性地重现
- 迈耶的周期定律基于摩尔体积：原子质量除以固体单质密度。他还发现硬度、压缩性、沸点也周期性地变化



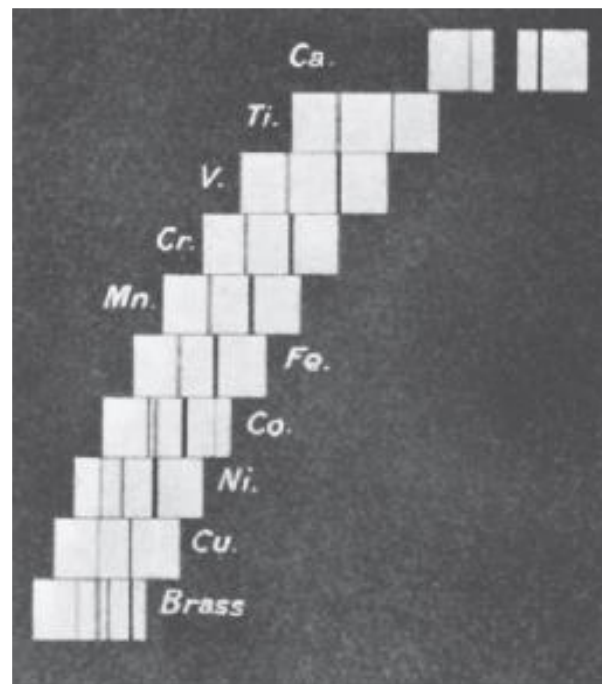
9-1 元素分类：周期律和周期表

- 门捷列夫编排了元素周期表，将相似的元素放在一块
- 他给未发现的元素留下了空白，并修正了一些元素的原子量
- 空白包括钪、镓、锗和镉，修正的原子量是铟和铀
- 门捷列夫的周期表中，相似的元素在垂直的族中，元素性质自上而下逐渐变化，例如Li-Na-K-Rb-Cs的熔点依次降低，且这些化合物都表现出+1氧化数，形成离子化合物



9-1 元素分类：周期律和周期表

- 门捷列夫预测三种元素后不久，人们就发现了镓(1875)、钪(1879)和锗(1886)，这些元素的性质和预测的一致
- 但门捷列夫没有预料到稀有气体，氩是第一个发现的稀有气体(1894)，其质量大于Cl，和K差不多，发现者拉姆齐建议放在碱金属和卤素之间
- Ar的原子质量小于K，因此不能通过原子量排列元素；Moseley研究了元素的X射线光谱
- 足够高能的阴极射线撞击阳极靶时，会将原子内部轨道的电子打出来，然后更高轨道的电子下降填充空位，并发射X射线（光子）
- X射线的能量取决于能级差，Moseley推测X射线能量与核电荷有关



Ca至Zn的X射线光谱

9-1 元素分类：周期律和周期表

- Moseley提出X射线的频率 $\nu = A(Z - b)^2$ ，其中 Z 是原子序数，而 A 和 b 是常数
- 周期律：**当元素根据增加的原子序数排列时，类似的特性会周期性地出现**
- 现代的元素周期表称长式周期表，由18个族组成
- s 块和 p 块组成了主族元素，而 d 块被称为过渡元素
- f 块有时被称为内过渡元素，如果合并进表格通常太宽而画不下，因此单独画在底部。我们将钡之后的15个元素称为镧系元素，而镭之后的15个元素称为锕系元素

9-2 金属、非金属及其离子

- 我们在2-6节学习到，元素分为金属和非金属，可以看到非金属和金属沿着右上角的斜线分开斜线附近的一些元素叫准金属
- 准金属是看起来像金属的元素，某些方面具有金属性，另一些方面具有非金属性
- 电子构型对元素的性质有影响
- 稀有气体原子具有可允许的最多的价层电子，氦是 $1s^2$ ，其他是 ns^2np^6 ，很难改变稀有气体的电子构型，因此它们具有化学惰性，也叫惰性气体
- s区金属和Al倾向于失去电子变成稀有气体构型，而非金属倾向于得到电子变成稀有气体构型

	1	2	13	14	15	16	17	18
H ⁺	H							He
He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ar	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Kr	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe

绿色的可称为准金属

9-2 金属、非金属及其离子

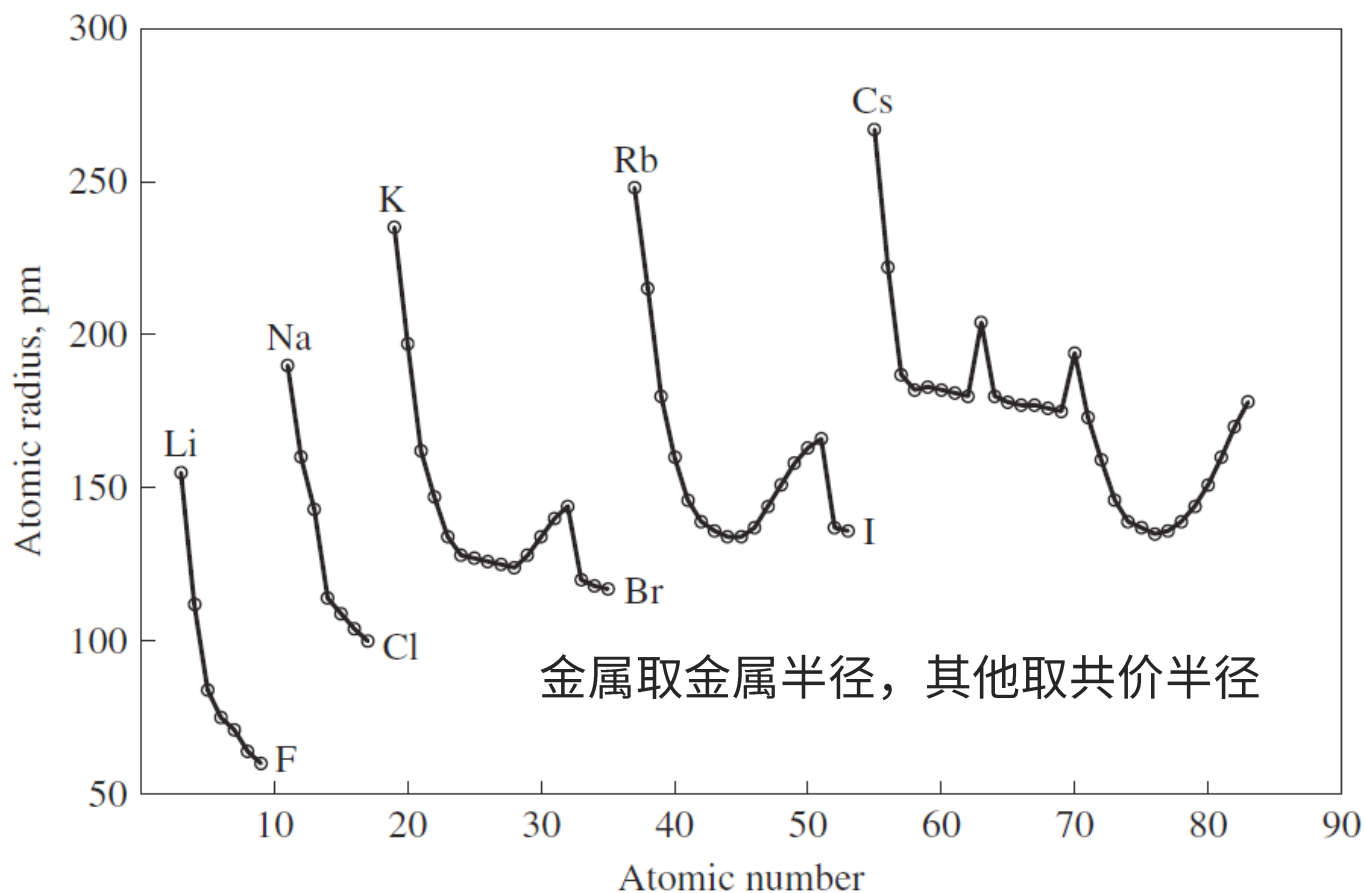
- 卤素和氧族元素是最活泼的非金属，比当前周期稀有气体分别少1和2个电子，大多数情况下这些金属获得一个电子能量下降，而获得第二个电子能量升高，需由其他过程提供
- 带三个负电荷的离子很少见，例如 N^{3-} 以及 P^{3-}
- **过渡金属形成离子时，优先失去 ns 轨道的电子**
- 例如 Ti^{4+} 和 Mn^{3+} 的电子构型为 $[\text{Ar}]$ 和 $[\text{Ar}]3d^4$
- 少数过渡金属形成阳离子变为稀有气体构型，大多数不会
- 氢是一个独特的元素，其被归为第1族，因为电子构型与碱金属相似；但它和卤素一样添加一个电子获得稀有气体构型，也能放在第17族；但其性质和卤素也不一样，因此也可以单独放置

9-3 原子和离子的大小

- 原子的半径很难定义，因为原子轨道原则上可以延伸到无穷大；即使距离原子核很远，也有概率发现电子
- 两个原子结合时，可认为原子间距是半径之和
- 若这个间距是通过化学键连接所产生的，得到的半径称为**共价半径**
- 若这个间距是通过离子键连接所产生的，得到的半径称为**离子半径**
- 若这个间距来自于金属单质，得到的半径称为**金属半径**
- 若这个间距来自于固态稀有气体，此时原子之间并不成键，得到的半径称为**范德华半径**
- **埃Å**长期用于描述原子尺寸的， $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ，其不是SI单位

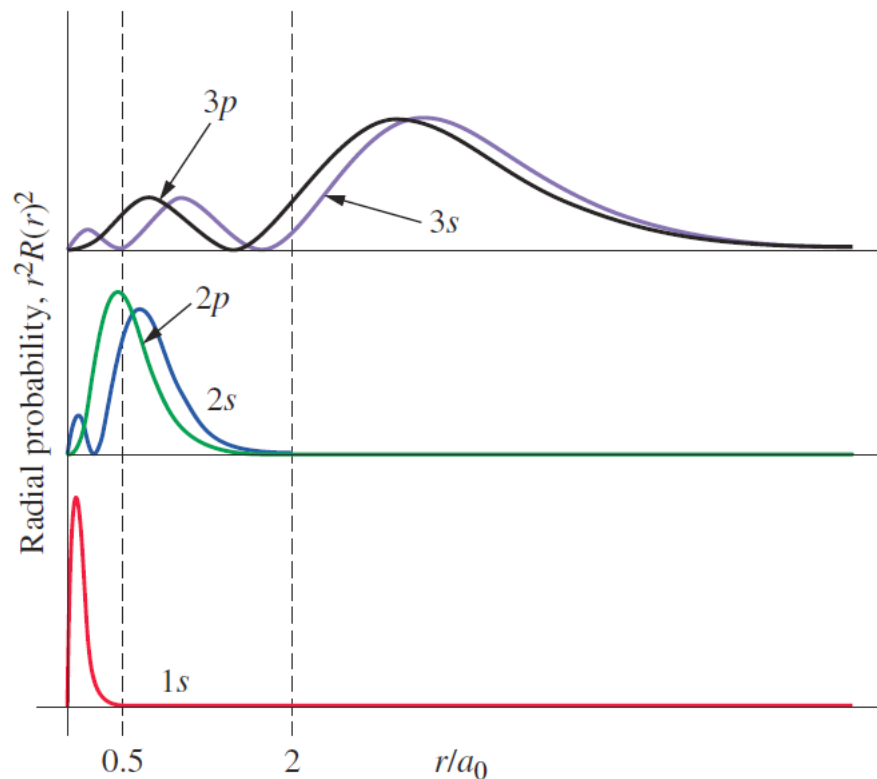
9-3 原子和离子的大小

- 元素的原子半径在周期内，从左到右减小，同族元素的原子半径从上到下增加



9-3 原子和离子的大小

- 在第八章中，我们知道 s 电子比 p 电子更易钻穿，而 p 电子比 d 电子更易钻穿
- 考虑铝的几个轨道的径向分布函数，如右图， $n = 1$ 的电子几乎完全在 $n = 2$ 的电子的内部，而 $n = 2$ 的电子几乎完全在 $n = 3$ 的电子的内部
- 或者说内层电子完全屏蔽外层电子，使其免受核电荷的影响
- 屏蔽作用减少了核电荷的影响，定义有效核电荷 $Z_{\text{eff}} = Z - S$ ， Z 是实际核电荷， S 是屏蔽掉的电荷量



铝部分轨道的径向分布函数

9-3 原子和离子的大小

- Slater规则可以计算 Z_{eff} ，本次课程不要求掌握；元素价电子 Z_{eff} 如下

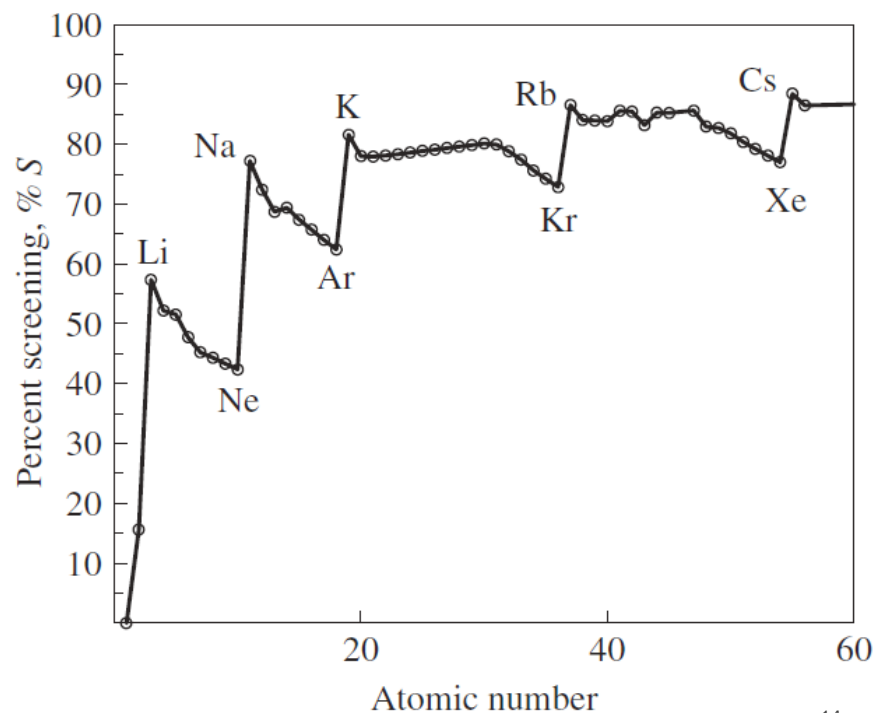
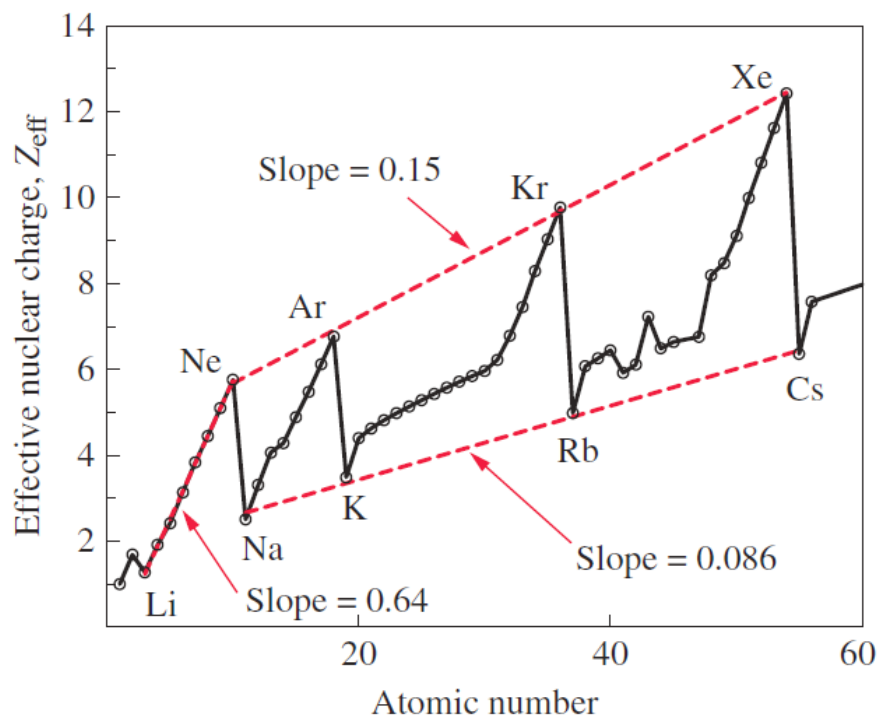
	1								18	
1s	1 H 1.000								2 He 1.688	
2s	3 Li 1.279	4 Be 1.912								
2p										
3s	11 Na 2.507	12 Mg 3.308								
3p										
4s	19 K 3.495	20 Ca 4.398								
4p										
4s	21 Sc 4.632	22 Ti 4.817	23 V 4.981	24 Cr 5.133	25 Mn 5.283	26 Fe 5.434	27 Co 5.576	28 Ni 5.711	29 Cu 5.858	30 Zn 5.965
3d	7.120	8.141	8.983	9.757	10.528	11.180	11.855	12.350	13.201	13.878

9-3 原子和离子的大小

- 除H之外的所有原子，价电子的 Z_{eff} 明显小于实际核电荷 Z
- 价电子被内部（核心）电子显著屏蔽，但彼此之间仅略微屏蔽
- 对于同一能层中的电子， Z_{eff} 随 l 增加而减小
- Z_{eff} 在同一周期内从左到右增加，在同族中从上到下增加
- Z_{eff} 在周期中的增加比族中的增加迅速得多，因此同一能层之间电子的相互屏蔽不如内层电子对外层电子的屏蔽那么有效
- 原子半径和电离能的趋势可以通过最外层电子的 Z_{eff} 来解释
- 屏蔽百分比 = S/Z

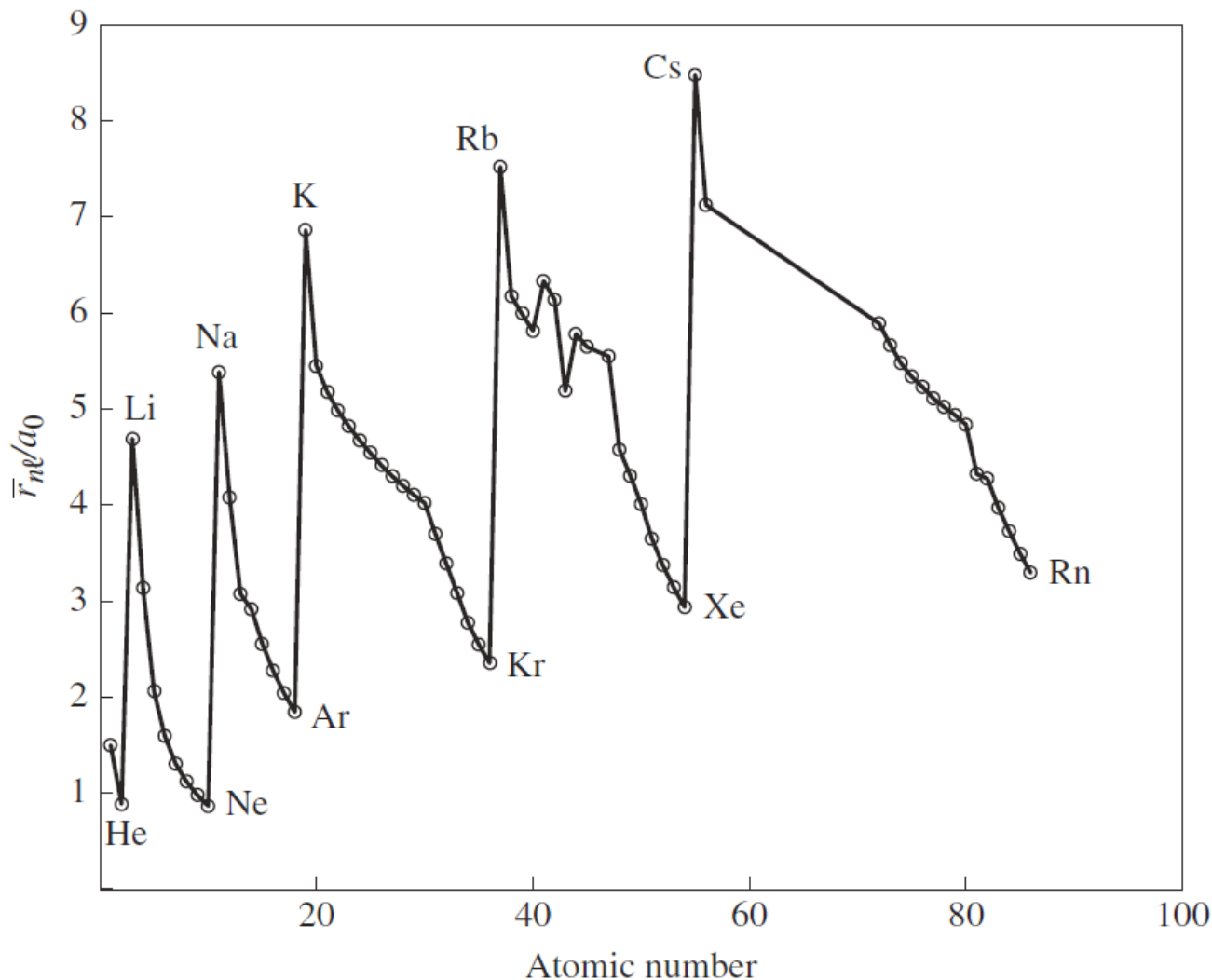
9-3 原子和离子的大小

- 电子与原子核距离的平均值 \bar{r}_{nl} 为：
$$\bar{r}_{nl} = \frac{n^2 a_0}{Z_{\text{eff}}} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right] \right\}$$
- 可以使用最外层电子的 \bar{r}_{nl} 来估计原子半径



9-3 原子和离子的大小

- 原子半径大约与 $\frac{n^2}{Z_{\text{eff}}}$ 成正比
- 在同一族内原子序数增加时， n^2 增长更快，因此半径增加
- 第一过渡系原子半径逐渐减少



9-3 原子和离子的大小

- 阳离子比形成它们的原子小
- Na原子半径大于Na⁺
- 等电子的阳离子，电荷越正，离子半径越小
- Mg²⁺半径小于Na⁺
- 阴离子比形成它们的原子大
- 等电子阴离子，电荷越负，离子半径越大
- 材料的性质可通过替换离子改变，例如将玻璃中的Na⁺替换为K⁺，得到的玻璃更难破裂
- 例题
根据大小排序：K⁺ Cl⁻ S²⁻ Ca²⁺

<p>Li 155</p> <p>Li⁺ 59</p>	<p>Be 112</p> <p>Be²⁺ 27</p>											<p>B 84</p>	<p>C 75</p>	<p>N 71</p> <p>N³⁻ 171</p>	<p>O 64</p> <p>O²⁻ 140</p>	<p>F 60</p> <p>F⁻ 133</p>
<p>Na 190</p> <p>Na⁺ 102</p>	<p>Mg 160</p> <p>Mg²⁺ 72</p>											<p>Al 143</p> <p>Al³⁺ 54</p>	<p>Si 114</p>	<p>P 109</p>	<p>S 104</p> <p>S²⁻ 184</p>	<p>Cl 100</p> <p>Cl⁻ 181</p>
<p>K 235</p> <p>K⁺ 138</p>	<p>Ca 197</p> <p>Ca²⁺ 100</p>	<p>Sc 162</p> <p>Sc³⁺ 75</p>	<p>Ti 147</p> <p>Ti²⁺ 86</p>	<p>134 V 128 V²⁺ 79 V³⁺ 64</p>	<p>128 Cr 127 Cr²⁺ 73 Cr³⁺ 62</p>	<p>Mn 127</p> <p>Mn²⁺ 83</p>	<p>126 Fe 126 Fe²⁺ 61 Fe³⁺ 55</p>	<p>125 Co 125 Co²⁺ 65 Co³⁺ 55</p>	<p>Ni 124</p> <p>Ni²⁺ 69</p>	<p>128 Cu 128 Cu⁺ 77 Cu²⁺ 73</p>	<p>Zn 134</p> <p>Zn²⁺ 75</p>	<p>Ga 140</p> <p>Ga³⁺ 62</p>	<p>Ge 144</p> <p>Ge²⁺ 73</p>	<p>As 120</p>	<p>Se 118</p> <p>Se²⁻ 198</p>	<p>Br 117</p> <p>Br⁻ 196</p>
<p>Rb 248</p> <p>Rb⁺ 152</p>	<p>Sr 215</p> <p>Sr²⁺ 118</p>									<p>Ag 144</p> <p>Ag⁺ 115</p>	<p>Cd 151</p> <p>Cd²⁺ 95</p>	<p>In 158</p> <p>In³⁺ 80</p>	<p>Sn 163</p> <p>Sn²⁺ 93</p>	<p>Sb 166</p> <p>Sb³⁺ 76</p>	<p>Te 137</p> <p>Te²⁻ 221</p>	<p>I 136</p> <p>I⁻ 220</p>

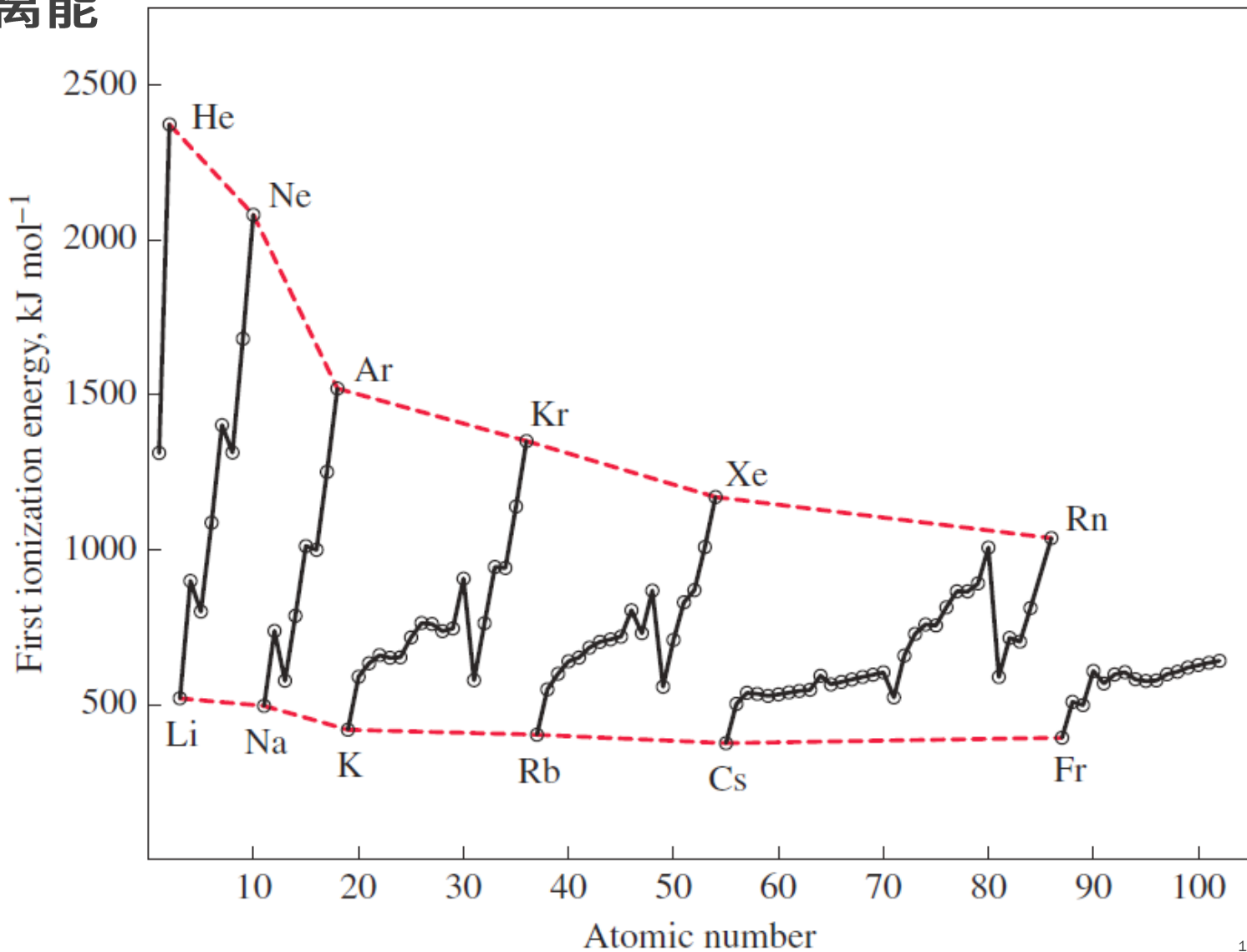
9-4 电离能

- **电离能** E_i 是气态原子失去电子必须吸收的能量

Mg的第一电离能是738 kJ/mol，Mg的第二电离能是1451 kJ/mol

- 第一电离能表示Mg变成 $Mg^+ + e^-$ 的能量变化，而第二电离能表示 Mg^+ 变成 $Mg^{2+} + e^-$ 的能量变化
- 后续的电离能大于之前的电离能
- 电离能的变化趋势：**整体上电离能在同一周期内从左到右增加，在族中从上到下减少**
- **整体来说，电离能随着原子半径增加而降低**

9-4 电离能



9-4 电离能

- 第三周期元素电离能数据如下

第三周期元素的电离能(kJ/mol)

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
第一	495.8	737.7	577.6	786.5	1012	999.6	1251.1	1520.5
第二	4562	1451	1817	1577	1903	2251	2297	2666
第三		7733	2745	3232	2912	3361	3822	3931
第四			11580	4356	4957	4564	5158	5771
第五				16090	6274	7013	6542	7238
第六					21270	8496	9362	8781
第七						27110	11020	12000

9-4 电离能

- S的第一电离能低于P，有两个解释；这两个解释都基于一个事实：S、Cl和Ar的电离涉及移除成对电子；而Al、Si和P的电离涉及移除未成对电子
- 第一种解释：电子-电子排斥是关键考虑因素，移除成对电子会消除这种排斥，导致电离能减少
- 第二种解释：屏蔽的程度或者说核对电子的吸引不同，自旋平行的未成对电子倾向于相互避开，导致屏蔽减弱，有效核电荷更高，电离能增加
- 例题
依据电离能排序：As Sn Br Sr

9-5 电子亲合能

- **电子亲合能** E_{ea} 是原子接受一个电子后产生的能量变化，通常这一过程放热，因此电子亲合能通常为负的

1							18
H -72.8							He >0
2	13	14	15	16	17		
Li -59.6	Be >0	B -26.7	C -121.8	N +7	O -141.0	F -328.0	Ne >0
Na -52.9	Mg >0	Al -42.5	Si -133.6	P -72	S -200.4	Cl -349.0	Ar >0
K -48.4	Ca -2.37	Ga -28.9	Ge -119.0	As -78	Se -195.0	Br -324.6	Kr >0
Rb -46.9	Sr -5.03	In -28.9	Sn -107.3	Sb -103.2	Te -190.2	I -295.2	Xe >0
Cs -45.5	Ba -13.95	Tl -19.2	Pb -35.1	Bi -91.2	Po -186	At -270	Rn >0

9-5 电子亲合能

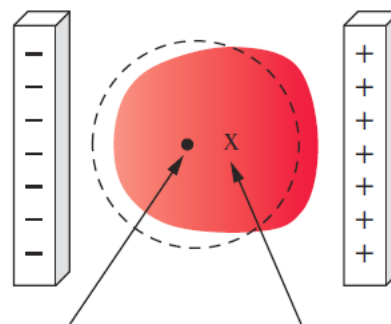
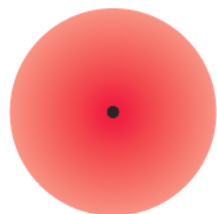
- 忽略2、15和18族的元素，电子亲合能在同一周期内从左至右变得越有利，即越负；忽略第二周期的元素，在同一族内从上到下越来越不利，即越正
- 第2和18族（还有12族）元素对电子亲合性较低，因为添加电子会进入下个能级（或能层）
- 第15族元素对电子亲合性较低，因为添加电子会使得单电子配对导致电子电子排斥
- 第二周期右侧元素(O, N, F)对电子亲合性较低，因为其半径小，已经有很多电子在附近，填入新的电子会被原有电子排斥
- 获得第二个电子很难，因为 E_{ea} 是正的，但 O^{2-} 可以存在于离子化合物中，因为形成离子晶体放出的能量可以补偿高度为正的电子亲合能

9-6 磁性

- 因其自旋而产生磁场，在**抗磁性**原子或离子中，所有电子都是成对的
- **顺磁性**原子或离子具有不成对的电子，单个磁效应不会抵消
- 未配对的电子具有**磁矩**，导致原子或离子被外部磁场吸引；存在的未配对电子越多，这种吸引力就越强
- Mn^{2+} 的磁矩大于 Mn^{3+}
- 例题：
哪些原子（离子）是顺磁性的？ Na Mg Cl^- Ag

9-7极化率

- **极化率**是原子在电场作用下电子云变形程度的度量
- 极化率随着原子大小增加而增加
- 同一周期内，极化率从左到右降低；同一族内，极化率从上到下增加
- 松散结合的价电子比内部电子对极化率的贡献更大



- 习题：见下发的材料