

# 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

## 2.5 元素性质的周期性

- ★ 2.5.1 原子结构与元素周期表
- ★ 2.5.2 电离能的周期性
- ★ 2.5.3 电子亲和能的周期性
- ★ 2.5.4 电负性的周期性
- ★ 2.5.5 原子半径的周期性

BACK

# 2.5.1 原子结构与元素周期表

高等院校教材

周期	1											13	14	15	16	17	18	
	I A	2											III A	IV A	V A	VIA	VII A	0
1	H	II A																He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	III B	IV B	V B	VIB	VIB		VII B		IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Lu	Ha	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	-	-	-	-	-				
镧系	La	Ce	Pr	Nb	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb				
锕系	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No				

# 1. 原子结构与周期的关系

21世纪高等院校教材

## 无机化学

主 编 李伟光

编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

### 1) 周期的划分

元素的价电子结构每重复一次从 $ns^1$ 到 $ns^2np^6$ 的变化(第一周期除外)叫一个**周期**。

### 2) 周期的本质

各电子层的填充过程实际是按能级组的顺序来填充的,所以**周期实际上是按原子中能级组数目不同对元素进行的分类**。

### 3) 周期的判断

周期数=最高能级组数(或包含的能级组数)  
=最外层电子的主量子数(或电子层数)

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

例如： ${}_{27}\text{Co}$ 原子的核外电子排布式为



最外层 $n=4$ ，包含四个能级组，最高能级组为四，所以Co是第四周期元素。

#### 4) 各周期元素的数目

周期	元素数目	相应能级组中的能级	电子最大容量
1	2	1s	2
2	8	2s,2p	8
3	8	3s,3p	8
4	18	4s,3d,4p	18
5	18	5s,4d,5p	18
6	32	6s,4f,5d,6p	32
7	23(未完)	7s,5f,6d,7p	未滿

21世纪高等院校教材

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

## 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

2.32 第七周期元素的数目最多有多少？为什么？

2.33 为什么每周期元素的原子最外层电子数最多不超过8个，次外层最多不超过18个？

科学出版社

## 2. 原子结构与族的关系

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

### 1) 族的本质

周期表中同族元素的价电子构型是相似的, 化学性质也相似, 所以**族**的本质是根据价电子的构型不同而对元素进行的分类.

## 2) 族的判断

### (1) 对主族元素

族数=最外层价电子数

=ns或者ns加np能级上的电子数

### (2) 对副族元素

副族元素的价电子总数

= $(n-1)$  d能级的电子数+ns能级的电子数

- A、如果价电子总数小于8, 则:  
族数=价电子能级上电子的总数
- B、价电子数等于8, 9, 10的元素, 性质很相似, 称为VIII族(或VIII B族).
- C、当 $(n-1)d$ 上的电子数全满时(等于10), 则最外层 $ns$ 上有几个电子, 就属第几副族.

## 元素属主族还是副族的判据

最后一个电子填充在 $ns$ 或 $np$ 能级上的元素为主族元素；而最后一个电子填充在 $(n-1)d$ 或 $(n-2)f$ 能级上的元素就为副族元素。

### 3. 结构分区

21世纪高等院校教材

根据各元素原子核外最后一个电子填充的能级不同, 把周期表分为五个区.

主 编 章伟光

周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Lu	Ha	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	-	-	-	-	-	-	-	-	-

s区      d区      ds区      p区

镧系	La	Ce	Pr	Nb	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
锕系	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

f区

科学出版社

# 无机化学

章伟光

申俊英

万霞

李志强

钟声亮

吴云影

s区:  $ns^{1-2}$  (I A, II A)

p区:  $ns^2np^{1-6}$  (III A-VII A, 0A)

d区:  $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$  (III B-VIII)

ds区:  $(n-1)d^{10}ns^{1-2}$  (I B, II B)

f区:  $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{0-2}ns^2$  (La系, Ac系)

## 例题

21世纪高等院校教材

# 无机化学

2.34 回答以下各问题：

- (1) 写出原子序数为32的元素的核外电子排布、元素符号、元素名称以及此元素在周期表中的位置；
- (2) 试用四个量子数分别表示这个元素原子最外层各价电子的核外运动状态

n	l	m	$m_s$

## 思考题

21世纪高等院校教材

无机化学

吴云彰

2. 35 写出基态Ni ( $Z=28$ ) 原子的核外电子排布式, 并指出这28个电子处于哪些电子层、哪些能级、哪些能级组和哪些原子轨道以及什么形状的轨道? 该原子属于主族还是副族? 处于哪个周期、族和区? 价电子构型是什么? 可能的氧化态有哪些? 并写出其 $\text{Ni}^{2+}$ 离子的核外电子排布式。

# 练习题

21世纪高等院校教材

# 无机化学

## 2.36 填空

元素	原子序数	价层电子排布	周期和族	最高价	
				氧化物	水合物
A	24				$\text{H}_2\text{CrO}_4$
B	56				
C			五; VIIA		
D				$\text{PbO}_2$	$\text{Pb}(\text{OH})_4$
E		$4d^{10}5s^2$			

## 2.5.2 电离能的周期性

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

### 1. 电离能的定义

处于基态的气态原子失去最外层第一个电子成为气态+1价离子所需的能量叫**第一电离能** ( $I_1$ ), 再相继逐个失去电子所需能量称为**第二, 三, …电离能** ( $I_2, I_3 \dots$ ). 单位常用电子伏特 (eV/原子或离子) 或千焦/摩尔 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 表示.

对于同一元素, 其:  $I_1 < I_2 < I_3 \dots$

例如:



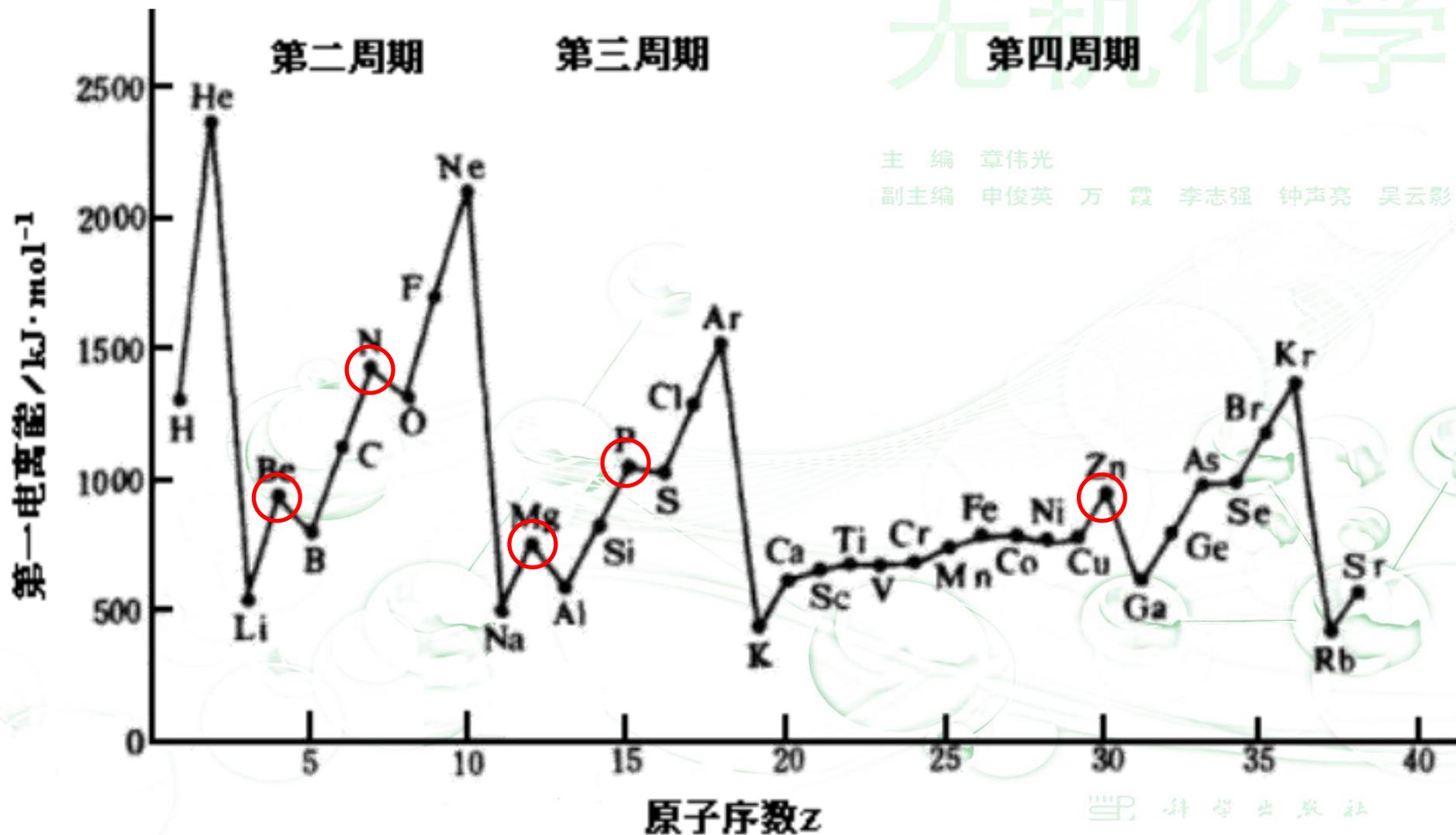
# 电离能随原子序数的增加呈现周期性的变化

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



科学出版社

## 2. 变化规律

21世纪高等院校教材

# 无机化学

主 编 章伟光

副主编 申声亮 吴云影

### (1) 同族

**主族元素**: 由上向下随着原子半径增大电离能减小, 所以元素的**金属性依次增加**.

**副族元素**: 由上向下电离能变化幅度小, 且不规则. 但总体上有逐渐增加趋势, 所以元素的**金属性逐渐减弱**.

## (2) 同周期

**短周期**: 同一周期元素由左向右电离能一般是增大的, 但增大的幅度随周期数的增大而减小.

**长周期**: 由左向右电离能增大的幅度不大, 且变化没有规律.

**具有全满或半满电子构型的元素, 其电离能比左右元素都高.**

### 3. 应用

21世纪高等院校教材

1. 表示元素的金属活泼性. 元素的电离能越小, 表示气态原子的金属活泼性越大.
2. 可说明元素呈现的常见氧化态. 例如Na的第二电离能 (47. 3eV) 比第一电离能 (5. 14eV) 大得多, 故通常只失去一个电子形成 $\text{Na}^+$ .
3. 可证明电子的分层排布. 如果不同级的电离能有突跃性的变化, 从另一角度证明了核外电子分层排布的事实.

科学出版社

## 练习题

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

2.34 下列第一电离能顺序不正确的一组是

- (A)  $K < Na < Li < H$       (B)  $Na < Mg > Al < Si$   
(C)  $B < C < N < O$       (D)  $Be > Mg > Ca > Sr$

2.35 下列原子中，第一电离能最大的是

- (A) B      (B) C      (C) Al      (D) Si

科学出版社

BACK

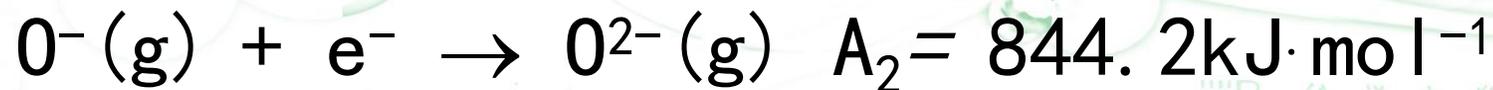
## 2.5.3 电子亲和能的周期性

等院校教材

### 1. 定义

电子亲和能是指一个气态原子得到一个电子形成气态负离子所放出的能量. 常以符号 $A_1$ 表示. 一般元素的第一电子亲和能为负值, 即放热, 而第二亲和能为正值, 即吸热.

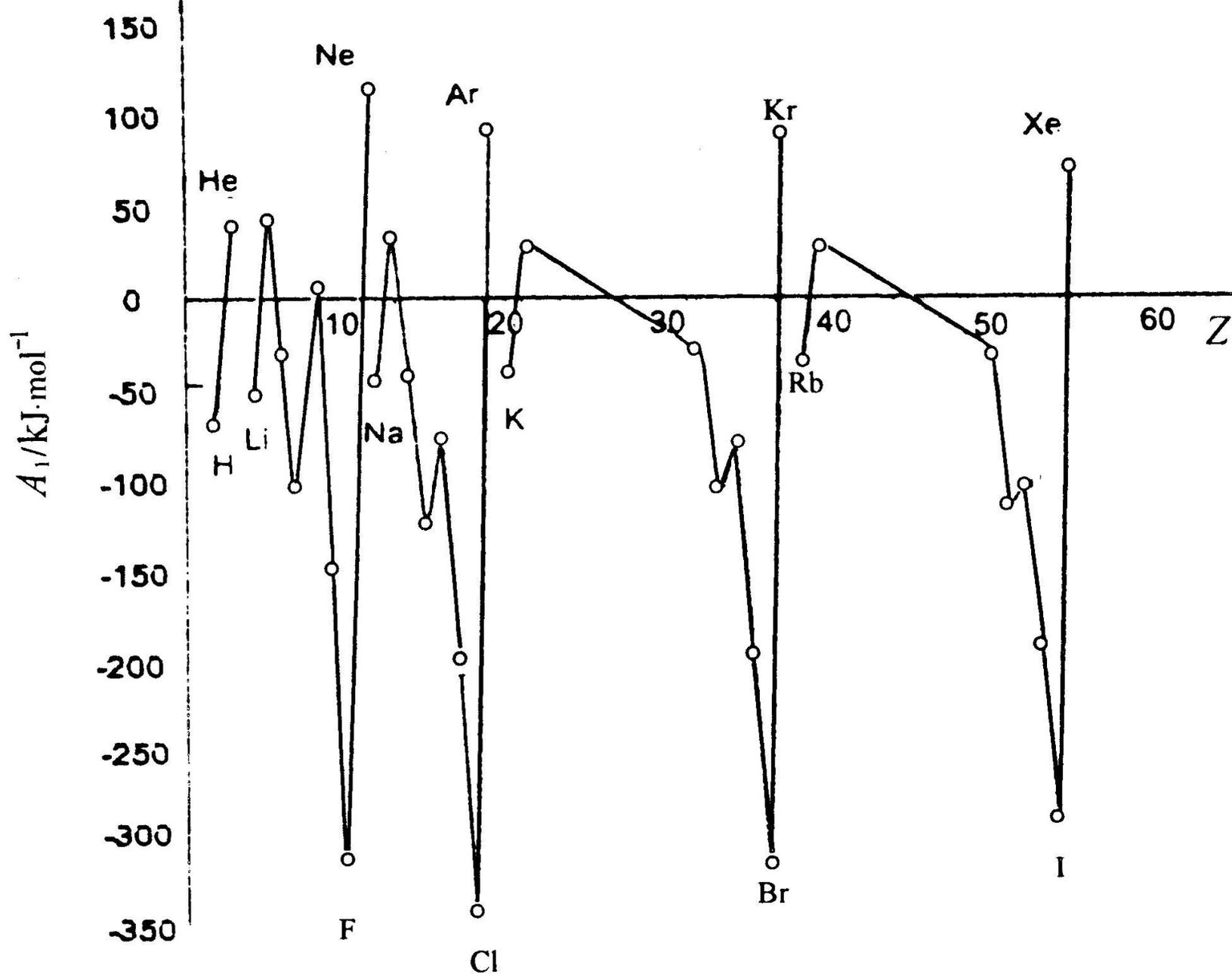
例如:



无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社



主族元素第一电子亲和能的变化规律

## 2. 变化规律

21世纪高等院校教材

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

(1) 同一周期:从左到右第一电子亲和能的绝对值依次增大,即放出的能量越多.

(2) 同族:主族从上到下第一电子亲和能总体依次减小,即放出的能量减少.但反常现象是:第二周期的非金属元素的(如F, O等) $A_1$ 的绝对值反而小于同族第三周期元素(如Cl, S等).

科学出版社

BACK

反常现象产生的原因是第二周期非金属原子半径小, 电子密度大, 电子间排斥作用强, 以致于加合一个电子形成负离子时放出的能量减小.

### 3. 应用

用于表示元素的非金属性大小. 第一电子亲和能的绝对值越大, 表示该元素的非金属性越强.

## 2.5.4 电负性的周期性

21世纪高等院校教材

### 1. 定义

通常把原子在分子中吸引成键电子的能力叫做元素的**电负性**，用符号  $\chi$  表示。元素的电负性越大，表示其吸引电子的能力越强。

常用的有三套数据，即鲍林数据，密立根数据和阿莱-罗周数据。鲍林数据中，指定氟的电负性为4.0（后又精确为3.98），并由此求出其他元素的相对电负性。

无机化学

## 2. 变化规律

- (1) 同周期: 由左到右元素的电负性逐渐增大.
- (2) 同族: 从上到下元素的电负性减小, 但副族元素有例外, 同族第六周期元素的电负性常大于第五周期. 这是因为他们的原子半径相似或减小所造成

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

科学出版社

### 3. 应用

21世纪高等院校教材

# 无机化学

主 编 章伟光

副 编 申 海 亮 申 海 亮 吴 云 影

(1) 用来判断元素的金属性和非金属性.  
一般认为: $X > 2.0$ 为非金属元素; $X < 2.0$ 为金属元素.

(2) 用于估计化学键的类型. 元素的电负性差值 $\Delta X > 1.7$ , 一般为离子键; $\Delta X < 1.7$ , 一般为极性共价键; $\Delta X = 0$ , 一般为非极性共价键.



## 练习题

21世纪高等院校教材

# 无机化学

### 2.36 完成下列问题

(1) 下列原子中, 具有最大电负性的是( )

(A) Br (B) Mg (C) C (D) O

(2) 下列各组元素中, 电负性依次减小的是( )

(A)  $K > Na > Li$  (B)  $O > Cl > H$

(C)  $As > P > H$  (D) 三组都对

(3) 基态电子构型如下的原子中，\_\_\_\_半径最大，\_\_\_\_电离能最小，电负性最大的是\_\_\_\_。

(1)  $1s^2 2s^2$  (2)  $1s^2 2s^2 2p^5$  (3)  $1s^2 2s^2 2p^1$

(4)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  (5)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

(4) 前六周期中电负性最大的元素是\_\_\_\_，电负性最小的元素是\_\_\_\_。非金属元素的电负性大致在\_\_\_\_以上。化学元素中，第一电离能最小的是\_\_\_\_，第一电离能最大的是\_\_\_\_。

## 2.5.5 原子半径的周期性

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

### 1. 原子半径

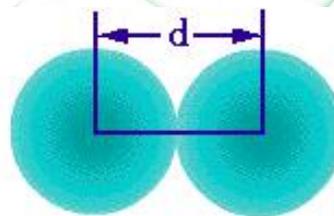
主要有下列三种：

#### 1) 金属半径

在金属晶体中两个原子核之间平均核间距离的一半定义为**金属半径**。



金属原子的紧密堆积



金属半径( $d/2$ )

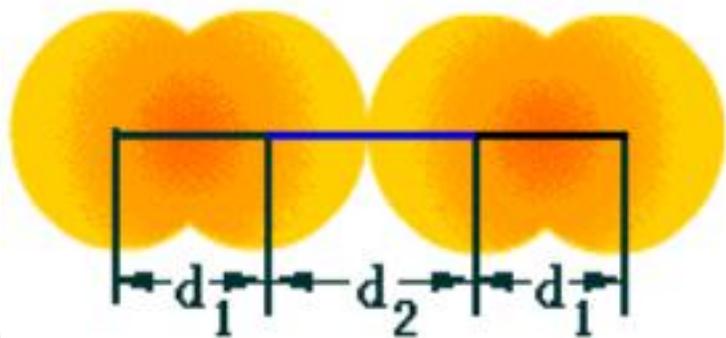
科学出版社

## 2) 范德华氏半径

21世纪高等院校教材

# 无机化学

非金属元素的两个相邻共价分子中的两个原子之间的核间距的一半称为**范氏半径**。



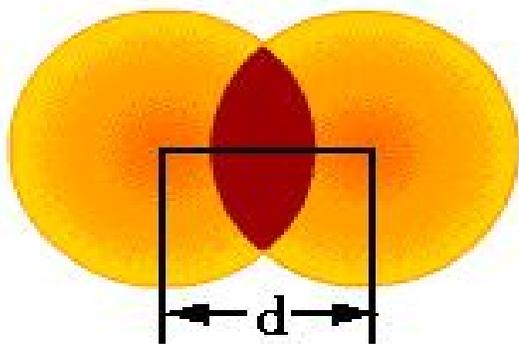
$$(r_{\text{共}}=d_1/2, r_{\text{范}}=d_2/2)$$

### 3) 共价半径

21世纪高等院校教材

同种元素的两个原子以共价键结合时, 它们核间距离的一半称为该元素的**共价半径** ( $d/2$ ).

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



同一元素的不同原子半径, 数值不同.

$$r_{\text{范}} > r_{\text{金}} > r_{\text{共}}$$

## 2. 原子半径的变化规律

21世纪高等院校教材

(1) 同一元素： $r^{-}\text{离子} > r_{\text{原子}} > r^{+}\text{离子} > r^{2+}\text{离子}$

(2) 同一周期

**短周期**：从左到右，有效核电荷依次增大，所以原子半径依次递减。

**长周期**：过渡元素从左到右，电子逐一填入次外层的 $(n-1)d$ 轨道，所以半径减小的幅度不如主族元素那么大。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

**内过渡元素**: 电子填入再次外层的  $(n-2)f$  轨道, 使得原子半径由左至右收缩的平均幅度更小.

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

相邻元素原子半径减小的平均幅度大致是:

非过渡元素 > 过渡元素 > 内过渡元素

( $\sim 10\text{pm}$ )

( $\sim 5\text{pm}$ )

( $\sim < 1\text{pm}$ )

# 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

## (3) 同族

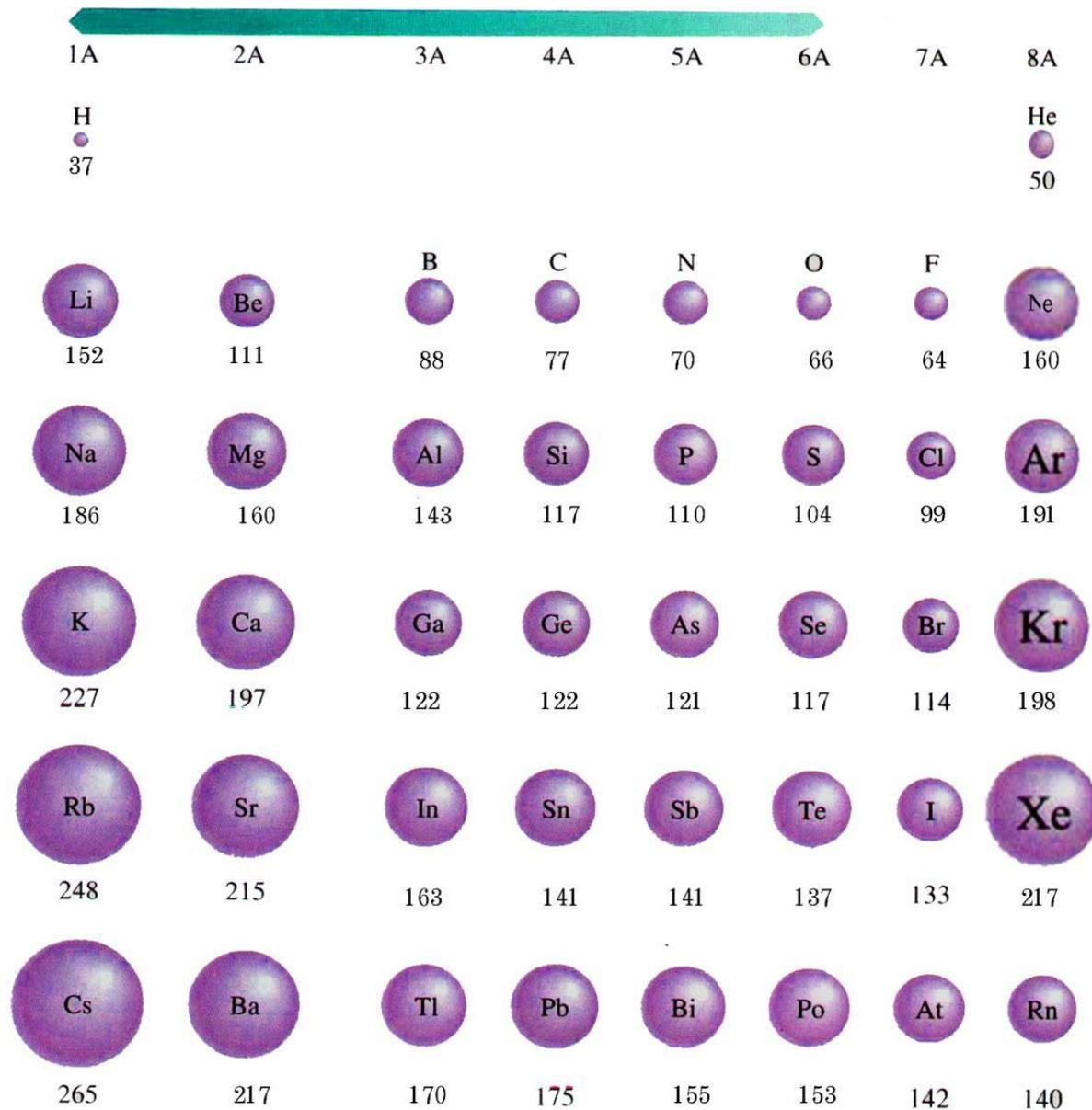
**主族：**同一主族由上而下原子半径依次增大。

**副族：**副族元素由上至下，原子半径增大的幅度较小，特别是五，六周期的同族元素原子半径非常接近，这是由于后面要提到的**镧系收缩**效应所造成的结果。

# 原子半径增大

## 主族元素

原子半径增大



各周期末尾稀有气体的半径较大，是Van der Waals半径。

学

吴云影

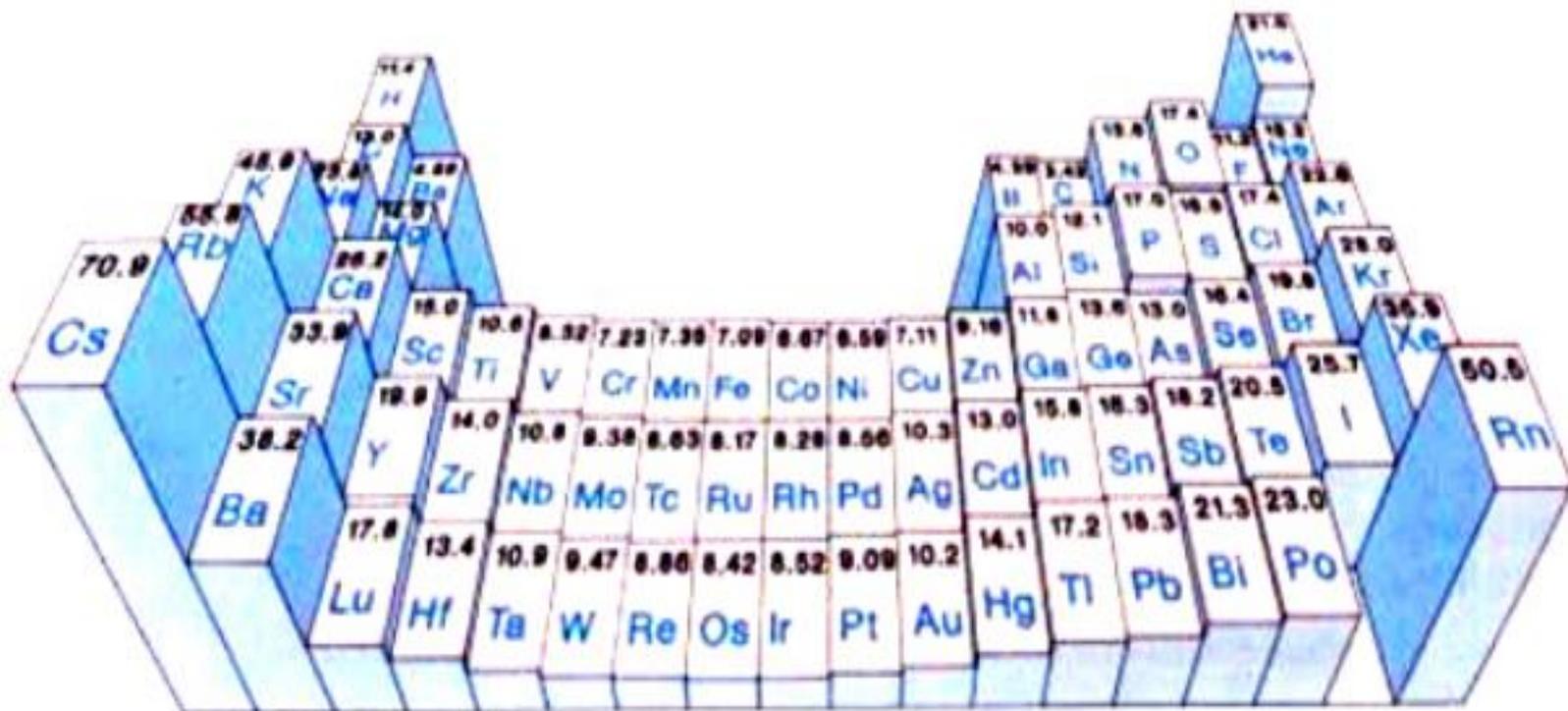
社

# 元素的原子半径变化趋势

21世纪高等院校教材

## 无机化学

吴云影



# 本章知识点小结

21世纪高等院校教材

1. 重点掌握四个量子数的定义和它的取值要求，并能正确写出任何一个指定电子的正确的四个量子数，以及电子层，能级，原子轨道和运动状态的定义和它们与四个量子数的关系。
2. 掌握s，p和d三种原子轨道的基本形状和在空间的不同伸展方向
3. 掌握屏蔽效应和钻穿效应的定义以及用它们解释能级能量的高低

科学出版社

BACK

4. 重点掌握各能级组中能级的组成以及能量的高低顺序，对应的周期数和组内的状态数。
5. 要求熟练地写出指定元素的核外电子排布式，价电子构型以及所在的周期，族数，元素所在区，最高氧化态等信息。
6. 掌握原子半径，电离能，电子亲和能和电负性的定义以及它们的主要应用和在周期表中的变化规律。