

第四周期 p 区元素的不规则性与屏蔽效应

黄元乔¹, 甘 雄²

(1. 湖北第二师范学院 化学与生命科学学院, 武汉 430205; 2. 钦州学院 化学系, 广西 钦州 535000)

摘 要:通过具体实例及大量数据分析证明:由原子半径引起的第四周期 p 区元素电离势、最高氧化态的含氧酸(或盐)的不稳定性、较强氧化性及酸性等性质的反常现象与原子的电子层结构、元素的有效核电荷等有着密切的关系。

关键词:Slater 规则; 屏蔽效应; 有效核电荷; 次周期性

中图分类号:O612

文献标识码:A

文章编号:1674-344X(2011)08-0018-03

作者简介:黄元乔(1957-), 女, 湖北武汉人, 教授, 研究方向为无机材料及无机化学。

1 引言

在元素周期表中,随着原子序数的增加,元素及其化合物的性质随着族数和周期数的增加,性质呈现单调的增减变化。但是,经过对元素周期律进一步深入研究还发现存在着第二周期性(也称为副周期或次周期性)。即在同族元素从上到下元素性质的递变是周期的,不连续的,呈“锯齿”变化,这种同族元素系列的交替变动性质就是第二周期性。

第四周期的 p 区元素,除稀有气体 Kr 以外,还有 Ga、Ge、As、Se 和 Br 等五种元素,这些元素及其化合物在金属或非金属性、原子半径、电负性、氢氧化物的酸碱性、最高氧化态化合物如含氧酸(或盐)的氧化性等性质出现了反常,即不规则性。

2 分析与讨论

2.1 原子半径的不规则性

在元素周期表中,元素的原子半径通常在同一周期中从左往右,半径逐渐缩小;同一族中从上往下,半径逐渐增大,一些 p 区元素的单键共价半径等数据^[1]见表 1。

表 1 周期表中一些 p 区元素单键共价半径 r

	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA
r	B 0.81	C 0.77	N 0.74	O 0.74	F 0.72
(×10 ⁻¹⁰ m)	Al 1.25	Si 1.17	P 1.10	S 1.04	Cl 0.99
	Ga 1.25	Ge 1.24	As 1.21	Se 1.17	Br 1.14
	In 1.42	Sn 1.42	Sb 1.39	Te 1.37	I 1.33
Δr _(二→三)	0.44	0.40	0.36	0.30	0.27
Δr _(三→四)	0.00	0.07	0.11	0.13	0.15
Δr _(四→五)	0.17	0.18	0.18	0.20	0.19

p 区的第四周期元素刚刚经历了 d 区,所以次外层已经排满电子,其次外电子层结构是 ns²np⁶nd¹⁰。排满电子的 d 轨道会让原子的很多性质发生改变。

在多电子原子中,一个电子不仅要受原子核的吸引力,而且还要受到其它电子的排斥力,从而会使核对该

电子的吸引力降低。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,则有:Z* = Z - σ。式中:Z 为未屏蔽时的核电荷数,σ 称为屏蔽常数,它代表了其它电子对目标电子的排斥作用大小。σ 值越大,屏蔽效应越大,电子受到吸引的有效核电荷 Z* 就减少,电子的能量升高。

Slater 根据光谱数据,归纳出一套估算屏蔽系数 σ 的经验规律。^[2-4]将原子中的电子分成以下几组:

(1s) (2s,2p) (3s,3p) (4s,4p) (4d) (4f) (5s,5p)

(1) 位于被屏蔽电子的右边的各组对被屏蔽电子的 σ = 0,近似的可以认为外层电子对内层电子没有屏蔽作用;(2) 1s 轨道上的两个电子之间的 σ = 0.3,其他各组电子之间的 σ = 0.35;(3) 被屏蔽的电子为 ns 或 np 时,则主量子数(n-1)的各电子对它们的 σ = 0.85,而小于(n-1)的各电子对它们的 σ = 1;(4) 被屏蔽的电子为 nd 或 nf 时,则位于它们左边各组电子对它们的屏蔽常数 σ = 1。

由上述经验数据可估算出某原子中其它电子对该电子的 σ 值,在计算某原子中某个电子的 σ 值时,可由有关屏蔽电子对目标电子的 σ 值相加而得。从而计算出对该电子相应的有效核电荷 Z* 的值以及电子或轨道能量。表 2 和表 3 为按 Slater 规则计算出的三、四、五周期 p 区元素的有效核电荷。

表 2 按 Slater 规则计算的作用在 4s 上的有效核电荷

	Ga	Ge	As	Se	Br
核电荷 Z	31	32	33	34	35
屏蔽常数 σ	26.00	26.35	26.70	27.05	27.40
有效核电荷 Z*	5.00	5.65	6.30	6.95	7.60

收稿日期:2011-06-24

表3 按 Slater 规则计算的作用在 ns 上的有效核电荷

	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA
B	2.60	C 3.25	N 3.90	O 4.55	F 5.20
Z*	Al 3.50	Si 4.15	P 4.80	S 5.45	Cl 6.10
	Ga 5.00	Ge 5.65	As 6.30	Se 6.95	Br 7.60
$\Delta Z_{(2 \rightarrow 3)}^*$	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
$\Delta Z_{(3 \rightarrow 4)}^*$	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50

由表1可见,元素的单键共价半径从第二周期到第三周期的变化值 $\Delta r_{(2 \rightarrow 3)}$ 与第三周期到第四周期的变化值 $\Delta r_{(3 \rightarrow 4)}$ 相比要大得多,说明半径的变化由第三周期到第四周期变化很小。一般情况下,随着电子层数的增多,原子的半径应该有较大的增加,从 $\Delta r_{(2 \rightarrow 3)}$ 和 $\Delta r_{(4 \rightarrow 5)}$ 数据可以证实,但是 $\Delta r_{(3 \rightarrow 4)}$ 的变化却表现出例外。

由 Slater 规则可知 d 电子的屏蔽作用要小于 s 和 p 电子,这就使得从 Ga 到 Br,最外层电子感受到的有效电荷 Z^* 要大于不插入 10 个 d 电子时的有效核电荷 ($\Delta Z_{(2 \rightarrow 3)}^* < \Delta Z_{(3 \rightarrow 4)}^*$)。导致这些元素的原子半径和同主族其它周期相比增加幅度很小。例如刚刚经过 d 区的 Ga 的原子半径与 Al 相近,为 $1.25 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。原子半径增加幅度的减缓会给非金属性,酸碱性等性质带来明显的变化。

2.2 电离势的不规则性

周期表中元素电离势的变化一般为同一周期从左往右,电离势增大;同一族元素,从上往下电离势减小,这点可从表4(第三到第六周期 p 区元素的第一电离势)数据^[5]可见。但观察发现:以第ⅢA族的电离势为例,从 B 到 In 的变化出现了不连续的情况,即 Ga 和 Al 的第一电离势相等,均为 $577 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这是因为 Ga 的内壳层 $3d^{10}$ 屏蔽能力比 Al 的 $2p^6$ 差,使它的 4s, 4p 轨道能级低于 Al 的 3s, 3p 能级。18 电子层结构对核的屏蔽效应比 8 电子结构小的多,故原子半径较小,第一电离势较大。

表4 元素第一电离势 I_1

	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA
B	799	C 1090	N 1400	O 1310	F 1681
I_1	Al 577	Si 786	P 1060	S 1000	Cl 1255
($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Ga 577	Ge 762	As 966	Se 941	Br 1142
	In 556	Sn 707	Sb 833	Te 812	I 1009

电离势也可通过 Slater 规则进行近似计算,用原子和失去一个电子的离子的总的轨道能量差表示第一电离势。虽然电离势和轨道电离能是两个不同的概念,但是二者表示电子失去的难易程度趋势是一致的,这点可由表5^[1]数据可见。

万方数据

表5 一些 p 区元素的轨道电离能实验值
(以 H 原子基态能量为 1.00)

轨道电离能 E					
E(3p)	Al 0.44	Si 0.57	P 0.72	S 0.88	Cl 1.01
E(4p)	Ga 0.44	Ge 0.55	As 0.68	Se 0.80	Br 0.93

2.3 第四周期非金属元素最高价态化合物的不稳定性

表6表示三到五周期 p 区元素最高氧化态对应的化合物的稳定性比较。由表中数据可见: Ga、Ge、As、Se、Br 的氧化物或最高氧化态含氧酸盐的标准生成吉布斯自由能都比第三和第五周期元素的大,说明第四周期的这些元素的最高氧化态的化合物稳定性反常的小。

表6 p 区元素的化合物的稳定性比较

	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA
$\Delta_f G_m^\ominus$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Al ₂ O ₃ -1582.3	SiO ₂ -856	P ₄ O ₁₀ -2697.8	SO ₃ -374	KClO ₄ -302
	Ga ₂ O ₃ -998	GeO ₂ -531	As ₂ O ₅ -782	SeO ₃ —	KBrO ₄ -170.3
	In ₂ O ₃ -831	SnO ₂ —	Sb ₂ O ₅ -838.1	TeO ₃ -269	KIO ₄ -349.3

从表7电离势数据可知:第四周期的元素锗、镓有着同族元素中最大的电离势差,分别为 1402 和 1765 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,说明镓原子更易失去 4p 轨道上的一个电子,而不易失去 4s 电子,因为如果一旦失去,其能量较高而不稳定。^[6,7]同理,原子锗较易失去 4p 轨道上的二个电子,不易失去 4s 电子,从一个侧面反映了高氧化态的化合物不稳定的现象。

表7 一些 p 区元素的 n 级电离势 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

I	ⅢA			I	ⅣA		
($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Al	Ga	In	($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Si	Ge	Sn
I_1	577	577	556	I_2	1577	1537	1412
I_2	1817	1979	1821	I_3	3232	3302	2943
$I_2 - I_1$	1240	1402	1265	$I_3 - I_2$	1655	1765	1531

2.4 氧化还原电极电势不规则性

关于氧化还原有如下事实: H_2SeO_4 在中等浓度下就能把 NaCl 氧化为 Cl_2 ,但是浓硫酸也只能把 NaCl 变成 HCl 并不能发生氧化还原反应; H_3AsO_4 的氧化性能把 KI 变成 I_2 ,但是 H_3PO_4 却没有氧化性。 HBrO_4 能氧化 Mn^{2+} 为 MnO_4^- 而 HClO_4 不能反应等。

第四周期 p 区元素最高氧化态含氧酸的氧化性较强也是次级周期性的表现之一,导致其反常性质的本质因素是从第三周期过渡到第四周期,次外层电子结构从 $2s^2 3p^6$ 变成了 $3s^2 3p^6 3d^{10}$,新出现的 d 电子使得有效核电荷数 Z^* 增加很多,4s 能级下降而稳定。从第四周期到第五周期,原子的次外层结构相同,因此是有规律的递变关系,如表8所示。

中心原子结合电子的能力与电负性,原子半径,氧化态有关, Z^* 越大,作为主体,越易吸引电子,得电子能力加强;分子越不稳定,氧化性越强;半径越小,氧化性越强。

表8 一些p区元素的标准电极电势 ψ^\ominus (V)(pH=0)

	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA
三	Al ³⁺ /Al	SiO ₂ /Si	H ₃ PO ₄ /H ₃ PO ₃	SO ₄ ²⁻ /H ₂ SO ₃	ClO ₄ ⁻ /ClO ₃ ⁻
	-1.66	-0.085	-0.276	0.2	1.19
四	Ga ³⁺ /Ga	H ₂ GeO ₃ /Ge	H ₃ AsO ₄ /H ₃ AsO ₃	SeO ₄ ²⁻ /H ₂ SeO ₃	BrO ₄ ⁻ /BrO ₃ ⁻
	-0.56	-0.131	0.56	1.15	1.76
五	In ³⁺ /In	SnO ₂ /Sn	Sb ₂ O ₃ /SbO ⁺	H ₆ TeO ₆ /TeO ₂	H ₅ IO ₆ /IO ₃ ⁻
	-0.14	-0.117	0.58	1.02	1.7

2.5 最高氧化态的含氧酸酸性的不规则性

在元素周期表中,同一主族元素从上到下,随着原子半径的增加,最高氧化态的含氧酸的酸性越弱,但是第四周期元素的最高氧化态的含氧酸酸性与第三周期元素相近,^[8]而不是通常的减弱趋势比较明显,见表9中的 K^\ominus 值。

由表9分析可知:对于H₂SO₄和H₂SeO₄,第一级均为完全离解,均属于强酸,第二级离解常数相近;又如H₃PO₄和H₃AsO₄的酸性相当,均为中强酸,根据ROH规则,中心原子R的有效核电荷越大,半径越小,能极化与之相连的氧原子的能力越强,降低了氧原子上的电子密度,使O—H键更容易断开,酸性越强,这可由表中 Z^*/r 数据得到证实:由于屏蔽效应造成的有效核电荷的影响,中心原子为As和Se的极化作用比相邻元素强, Z^*/r 分别为5.21和5.94。

表9 一些p区元素最高氧化态的含氧酸 K^\ominus 及中心原子R的性质

	ⅤA				ⅥA		
	H ₃ PO ₄	H ₃ AsO ₄	H[Sb(OH) ₆]		H ₂ SO ₄	H ₂ SeO ₄	H ₆ TeO ₆
K_1^\ominus	7.52×10^{-3}	6.5×10^{-3}	4.0×10^{-3}	K_2^\ominus	1.2×10^{-2}	1.1×10^{-2}	2.09×10^{-4} (K_1^\ominus)
Z'	4.8	6.3	6.3	Z'	5.45	6.95	6.95
r	1.1	1.21	1.39	r	1.04	1.17	1.37
Z'/r	4.36	5.21	4.53	Z'/r	5.24	5.94	5.07

此外,次级周期性也表现在含氧酸盐的溶解性通常相近,如KClO₄、KBrO₄都是微溶物,BaSO₄和BaSeO₄,Ag₃PO₄和Ag₃AsO₄、以及Al(OH)₃和Ga(OH)₃都是难溶物等都与屏蔽作用有关。

3 结论

次周期性现象看似让本身完美的元素周期律的递变出现了瑕疵,其本质上是元素的某些性质周期性变化以及排布规律的突变所造成的必然结果——量变的积累最终引起了质的变化,因此这些性质是元素周期律的一部分,其与递变规律一起构成了近代无机与元素化学的基本要素。

第四周期p区元素在周期表中同族变化中出现的“锯齿”现象的主要原因之一是电子层结构的问题,在从短周期递变到长周期的过程中,其他电子对目标电子的屏蔽作用因为d轨道的参与使之性质出现反常。

利用Slater规则计算电子的能量虽然不十分精确,但能比较简明地说明问题。由于Slater规则只考虑了内层电子对外层电子的屏蔽作用,而没有考虑外层电子对内层电子的屏蔽,因此存在一定的误差,特别是当主量子数大于4的时候存在比较大的误差。除此之外,对于溶液中发生的化学反应还需考虑水合作用等其他能量的变化。

参考文献:

- [1] 浙江大学普通化学教研组. 原子结构[M]. 北京: 人民教育出版社, 1982: 94-137.
- [2] 李凤东. 屏蔽效应与斯莱特规则的应用[J]. 电大理工, 2010, (4): 42-43.
- [3] 江群拥, 尹占兰. Slater规则的特征论析[J]. 陕西师范大学继续教育学报, 2003, (1): 106-109.
- [4] 郭承育, 王一平. 对钻穿效应和屏蔽效应的进一步探讨[J]. 青海师范大学学报(自然科学版), 2001, (2): 41-43.
- [5] 柳士忠. 中级无机化学[M]. 武汉: 武汉出版社, 1997: 4-30.
- [6] 北京师范大学, 等. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002: 602-630.
- [7] 万强. 元素最高价态无机含氧酸氧化能力次周期性讨论[J]. 化学通报, 2002, (3): 213-217.
- [8] 严宣申. 铝酸酸性弱于镓酸——次级周期性[J]. 化学教育, 2004, (1): 62-64.

Irregularity and Screening Effect of P-block Elements in the Fourth Period

HUANG Yuan-qiao¹, GAN Xiong²

(1. School of Chemistry and Life Sciences, Hubei University of Education, Wuhan 430205, China;

2. Chemistry Department, Qinzhou University, Qinzhou Guangxi 535000, China)

Abstract: Being analyzed from concrete examples and large quantities of data of P-block elements in the fourth period caused by atomic radius, such as ionizing potential, instability of the highest oxidation state of oxygen-containing acid (or salt), and strong oxidation and acidity, it is proved that these phenomena are essentially related to atomic shell structure and effective nuclear charge of the element.

Key words: Slater rule; screening effect; effective nuclear charge; secondary periodicity