# 第5章 原子结构与元素周期系

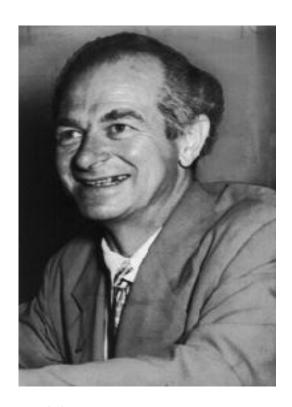
- 5.1 波尔原子模型
- 5.2 原子的量子力学模型
- 5.3 多电子原子结构与元素周期系
- 5.4 原子结构与元素性质的关系

## 5.3 多电子原子结构与元素周期系

5.3.1 多电子原子的能级

5.3.2 核外电子分布和周期系

## 5.3.1 多电子原子的能级



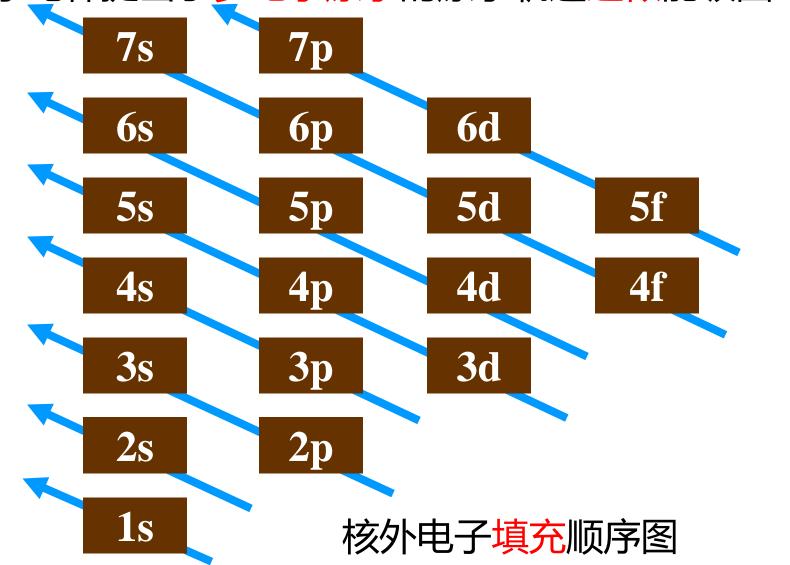
鲍林 1901 ~1994

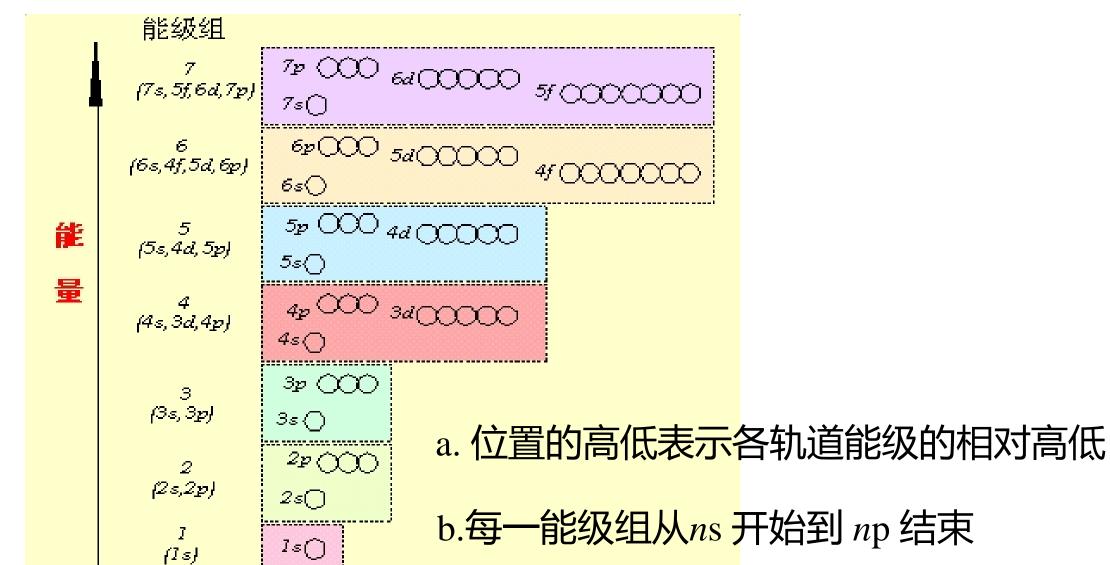
#### 1、鲍林近似能级图

美国物理学家和化学家鲍林学识渊博,在自然科学的各个领域都有建树。1954年获诺贝尔化学奖。1962年因致力于反对美国和前苏联的核试验而获得诺贝尔和平奖。鲍林是世界上迄今为止唯一两次单独获得诺贝尔奖的科学家。

## 与爱因斯坦比肩的世纪伟人

在大量光谱数据以及某些近似的理论计算的基础上,美国化学家鲍林提出了多电子原子的原子轨道近似能级图





# 鲍林多电子原子近似能级图

第七组 7s,5f,6d,7p

第六组 6s, 4f, 5d, 6p

第五组 5s, 4d, 5p

第四组 4s, 3d, 4p

第三组 3s,3p

第二组 2s, 2p

第一组

**1**s

$$ns < (n-2)f < (n-1)d < np$$

# 我国化学家 徐光宪 n + 0.7 规则(用于填电子): 对于一

个能级,其(n+0.7l)值越大,则能量越高,该能级

所在能级组的组数,就是(n+0.7l)的整数部分

7p 
$$(n+0.7 l) = 7+0.7 \times 1 = 7.7$$
  
6d  $(n+0.7 l) = 6+0.7 \times 2 = 7.4$   
5f  $(n+0.7 l) = 5+0.7 \times 3 = 7.1$   
7s  $(n+0.7 l) = 7+0.7 \times 0 = 7$ 



徐光宪

各能级均属第七能级组,能级顺序为  $E_{7s} < E_{5f} < E_{6d} < E_{7p}$ 

## 多电子原子的原子轨道能级的大小规律

1、n 不同, l 相同, n 大时E 高

如 
$$E_{4s} > E_{3s}$$

2、n相同,l不同,l大时E高 如  $E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$ 

如 
$$E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$$
"省均级分裂"

3、 n不同 , l不同

有时主量子数 n 小的原子轨道, 由于角量子数 l 较大. 其能量 E 却比 n 大的原子轨道大

如 
$$E_{3d} > E_{4s}$$
 ,  $E_{4d} > E_{5s}$  "能级交错"

#### 2. 屏蔽效应

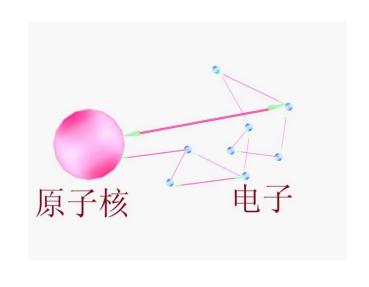
在单电子体系中: 
$$E = -\frac{B}{n^2}Z^2$$

在某一个单电子体系中(Z 确定)的电子仅受到原子核的作用, 轨道上的电子的能量只与主量子数n 有关,与角量子数无关

在多电子原子中:

电子不仅受到原子核的作用,而且受到其余 电子的作用,能量不仅仅由主量子数 n 决定

# 屏蔽效应:在多电子体系中,核外其它电子对于被研究的电子的排斥,导致有效核电荷降低的作用称为其它电子对被研究电子的屏蔽效应



其大小用屏蔽常数 σ表示

表示由于电子间的斥力而使原子核电荷减小的部分

有效核电荷  $Z^*$ :  $Z^* = Z - \sigma$ 

多电子原子中一个电子的能量: 
$$E = -\frac{B}{n^2} (Z^*)^2$$

P111 页小字 斯莱特 (Slater )规则 ( 自学 )

鲍林近似能级图的不足之处:假设了不同元素的相同原子能级高低次序相同

具体可参考科顿能级图

随着原子序数增加, 核电荷对电子的吸引力增强, 所以相同原子轨道的能量降低

5.3 多电子原子结构与元素周期系

5.3.1 多电子原子的能级

5.3.2 核外电子分布和周期系

#### 1. 核外电子分布的三个原则

(1) 泡利 (Pauli) 不相容原理

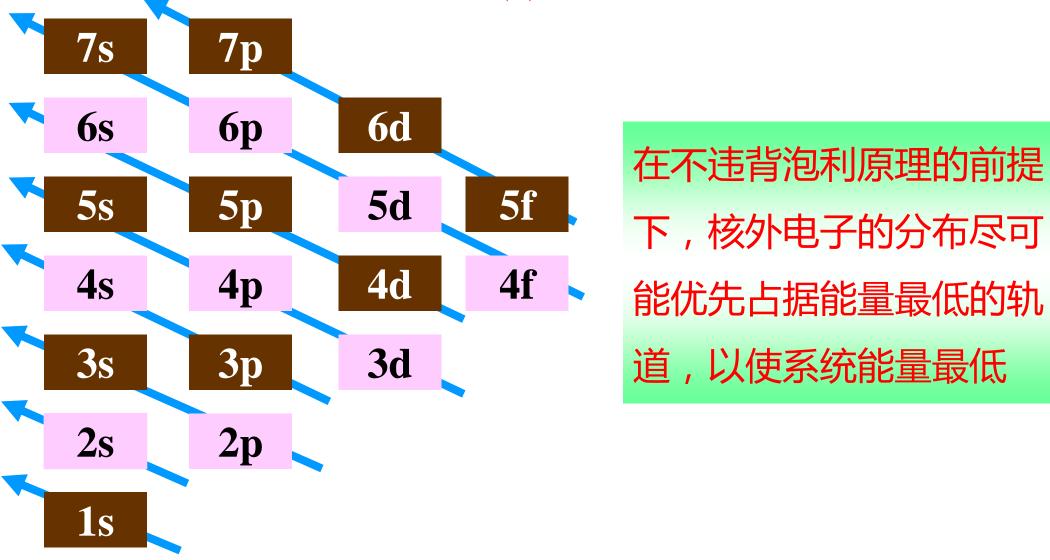
在同一原子中,不可能有两个电子具有完全相同的四个量子数

每个原子轨道最多可容纳 2 个自旋方向相反的电子 (n,l,m) 相同,  $m_s$ 不同)

每电子层最多能容纳的电子数?

 $2n^2$ 

#### (2) 能量最低原则



#### (3) 洪特(Hund)规则(最多等价轨道原则)

在同一亚层的等价轨道中,电子的分布尽可能占据不同的轨道,而且自旋方向相同

6 C 碳 
$$1s^2 2s^2 2p^2$$
2p ① ① ①

### Hund 规则补充规则或特例

等价轨道处于全充满、半充满和全空时,体系能量最低

全充满: p<sup>6</sup>或d<sup>10</sup>或f<sup>14</sup>

**半充满**: p³或d⁵或f<sup>7</sup>

**全空**: p<sup>0</sup>或d<sup>0</sup>或f<sup>0</sup>

# 基态的多电子原子

- (1) Pauli 不相容原理
- (2) 能量最低原则
- (3) Hund 规则(及补充原则)

多电子原子在基态时,核外电子在原子轨道上的排布,应使整个原子的的能量处于最低状态

#### 2. 周期系中各元素原子的电子分布

(1) 电子分布式(电子在核外各亚层中分布情况)

1s 2s2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p

24Cr 排电子顺序: 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>3d<sup>4</sup>



 $1s^22s^22p^63s^23p^64s^13d^5$ 



 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$ 

电子分布式 电子结构式 电子构型

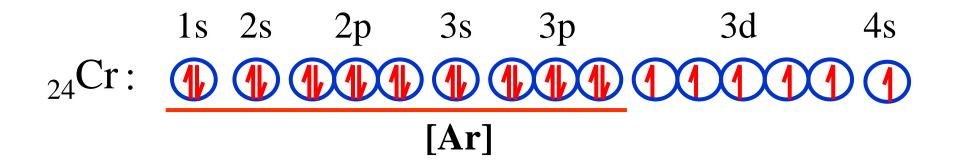
 $_{24}$ Cr:  $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$ 

 $_{24}$ Cr: [Ar]  $3d^54s^1$ 

## 原子实

内层电子结构与稀有气体原子结构相同的部分,用[稀有气体元素符号]

#### (2) 原子轨道表示式或轨道图(电子在核外原子轨道中分布情况)



3d 4s 24Cr: [Ar] 111111

## 例3:写出Cu的电子分布式

 $_{29}$ Cu:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$ 

#### 基态阳离子的电子分布

#### 原子失电子的顺序总是先失去外层再失去内层

例4:写出  $Cu^+$  的电子分布式  $_{29}Cu^+$ 

 $_{29}$ Cu<sup>+</sup> :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^3 3p^6 4s^2 3d^8$ 

离子的核外电子排布要先还原成原子的核外电子分

布,再先失最外层电子后得到离子的电子分布式

 $_{29}$ Cu:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ 

 $_{29}\text{Cu}^+$ :  $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^6 3\text{s}^2 3\text{p}^6 3\text{d}^{10}$ 

# 记住一些重要的 Hund 的特例

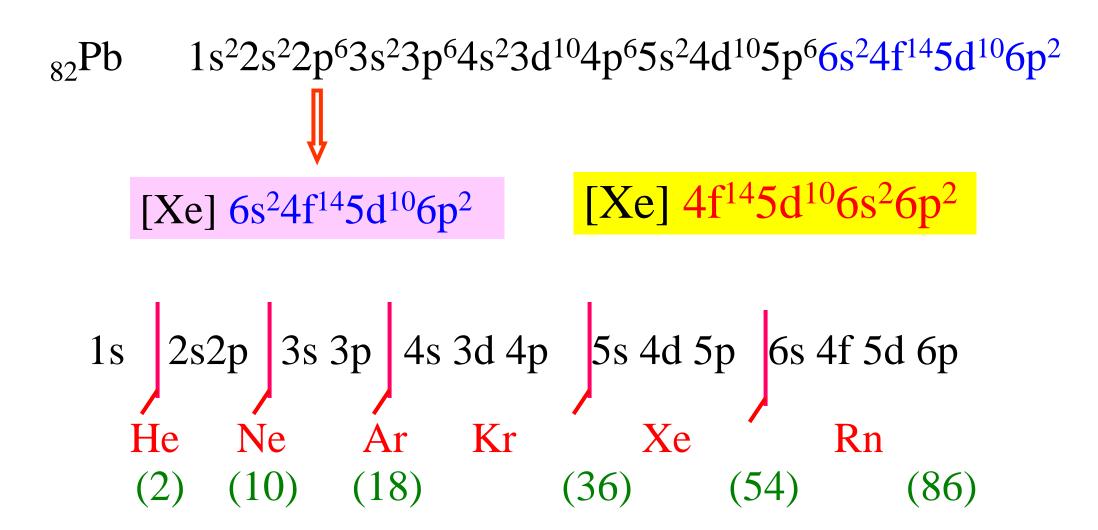
原子	光谱实验序列	
<sub>24</sub> Cr	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	
42 Mo	[Kr]4d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	
<sub>29</sub> Cu	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	
$_{47}\mathrm{Ag}$	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	
<sub>79</sub> Au	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	

说明:光谱实验结果证明多数元素原子基态的电子排布(电子构型)符合上述三项排布规则,但也有例外:

表明上述核外电子排布规则仅是粗略的、近似的,还不够完善。最终的电子构型,只能由光谱实验来确定



# 编 到 写出 82Pb 核外电子分布式



例5:试从核外电子的填充规律说明:(1) 原子的最外层电子数  $\leq 8$ ;

(2) 原子的次外层电子数  $\leq$  18; (3) 原子的外数第三层电子数  $\leq$  32。

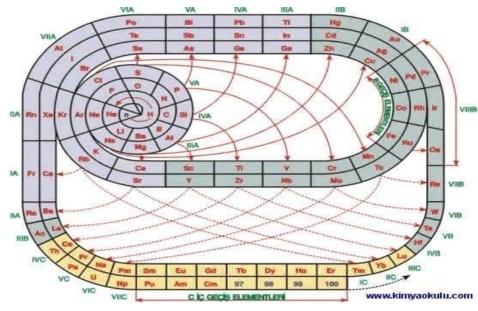
解:这是能级交错的结果 从原子核外电子填充顺序来说,是按顺序

$$(n-2)s \rightarrow (n-4)f \rightarrow (n-3)d \rightarrow (n-2)p$$

$$\longrightarrow (n-1)s \rightarrow (n-3)f \rightarrow (n-2)d \rightarrow (n-1)p$$

$$\longrightarrow ns \rightarrow (n-2)f \rightarrow (n-1)d \rightarrow np$$

#### 3. 原子的电子分布与和周期系

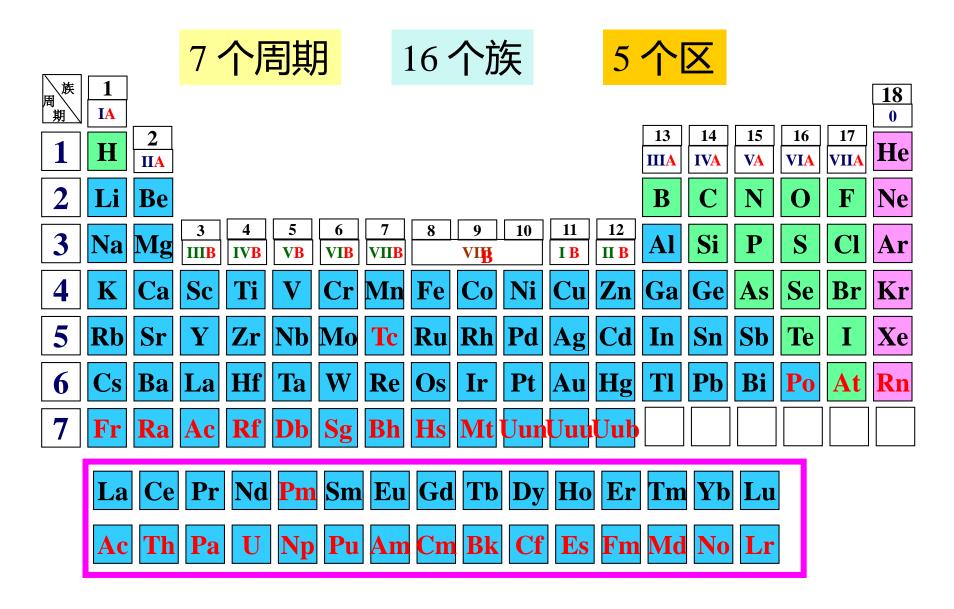


环式元素周期表



螺旋时钟式元素周期表

#### 目前最通用的是维尔纳 (Werner) 提出的长式周期表



- a) 随核电荷增加 —— 原子外层电子构型重复相同排列
  - → 元素性质周期性变化
- b) 每出现一个新的电子层 对应 一个新的周期

电子层数(最外电子层的主量子数) = 元素所在周期数

c) 每周期中元素的个数 <sup>对应</sup> 相应能级组中的原子轨道能容纳的电子数

能级
组
与
周
期
的
关
系

周期	能级组	能级组内各原 子轨道	能级组内轨道所能 容纳的电子数(各 周期中元素个数)
1		<b>1s</b>	2
2		2s2p	8
3		3s3p	8
4	四	4s3d4p	18
5	五	5s4d5p	18
6	<u>`</u>	6s4f5d6p	32
7	七	7s5f6d7p	32

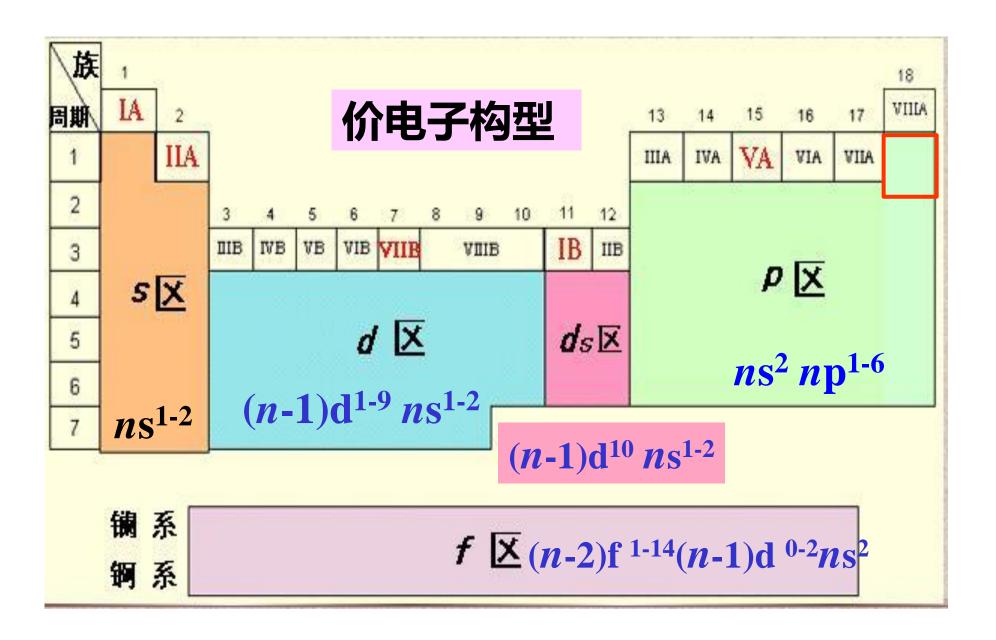
## 元素的分区

根据元素最后一个电子填充的能级不同,可以将周期表中的元素分为 5 个区,实际上是把价电子构型相似的元素集中分在一个区(最后填入电子的能级代号作为该区符号:除 He)

价电子: 指化学反应中可能参加成键的电子

价电子一般是外层电子,以及次外层 d 电子和倒数第三层 f 电子

价电子层: 价电子所处的能级



主族: s 区 + p 区

8 个 (IA~VIIIA) 周期表中第 18 列为零族 (也称VIIIA族)

主族族数 = 最外层电子总数 (除 He )= 元素的价电子总数

## 副族 8个: IIIB ~VIIIB, IB –IIB 次外层电子数在8到18之间的元素

d X

[(n-1)d + ns] 电子数(< 8时) = 族数

IIIB ~VIIB

<sub>25</sub>Mn VIIB 3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup>; <sub>22</sub>Ti IVB 3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>

VIIIB

 $[(n-1)d + ns] 电子数 \ge 8$ 

 $_{26}$ Fe VIIIB  $3d^6 4s^2$ ;  $_{28}$ Ni VIIIB  $3d^8 4s^2$ 

ds 🗵

ns中的电子数 = 族数

IB –IIB

 $_{29}$ Cu IB  $3d^{10} 4s^1$ ;  $_{30}$ Zn IIB  $3d^{10} 4s^2$ 

# 第5章原子结构与元素周期系

- 5.1 波尔原子模型
- 5.2 原子的量子力学模型
- 5.3 多电子原子结构与元素周期系
- 5.4 原子结构与元素性质的关系

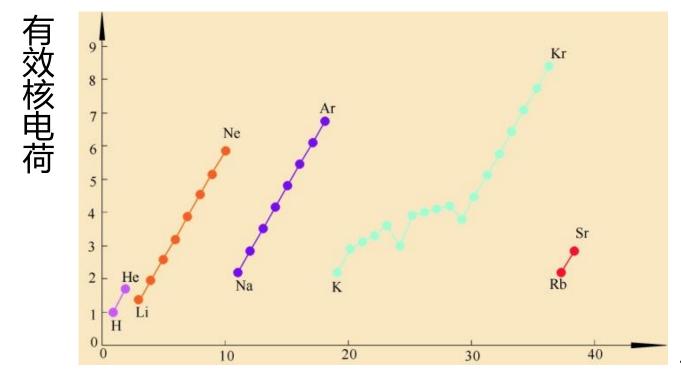
## 5.4 原子结构与元素性质的关系

- 1. 原子半径
- 2. 元素的金属性和非金属性与元素的电负性
- 3. 氧化值

# 补充:有效核电荷 Z\*

#### 原子的最外层电子的有效核电荷在周期表中的变化

#### 都是讨论对最外层电子的屏蔽



原子序数

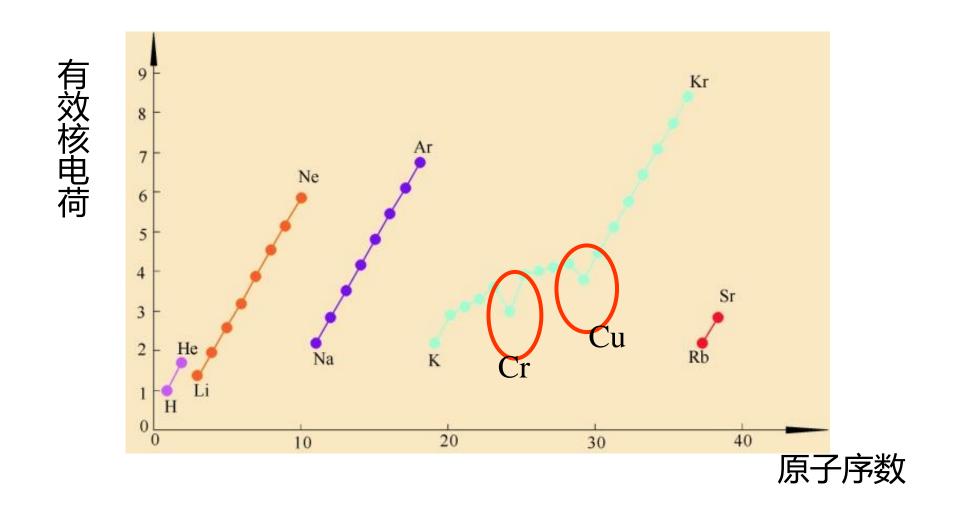
#### 有效核电荷 Z\* 变化规律:

(1) 同一短周期:从左到右,Z增大,Z\*增大显著

电子依次填充到最外层,即加在同一电子层中,同层电子间的屏蔽作用较弱,因此,有效核电荷显著增加

(2) 同一长周期:从左到右,主族部分,随Z增大,  $Z^*$ 增大显著; d区元素, Z增大,  $Z^*$ 增幅较小

长周期从第三个元素开始,新增加的电子加到次外层,增加的电子进入次外层所产生的屏蔽作用比这个电子进入最外层要增大一些,因此,有效核电荷增加不多



当次外层电子半充满或全充满时,屏蔽作用较大,有效核电荷略有下降

(3) 同族:从上到下, Z\* 增幅小

同一族中由上到下的元素中,虽然核电荷增加较多,但相邻两元素间依次增加一个电子内层,因而屏蔽作用也较大,结果有效核电荷增加不明显

## 1. 原子半径 r

(1) 原子半径的定义

通常所说的原子半径,总是以相邻原子的核间距为基础而定义的

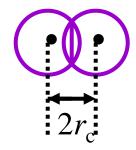
根据原子与原子间的作用力不同,原子半径一般可分为:

i)共价半径 ii)金属半径 iii)范德华半径

#### 假设原子呈球形

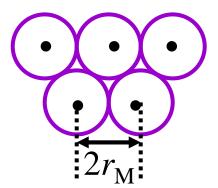
#### 同种元素的两个原子

## i) 共价半径(r<sub>c</sub>)



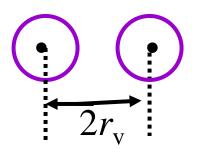
同种元素的两个原子,以共价单键相结合时,两原子核间距的一半

ii) 金属半径(r<sub>M</sub>)



金属晶体由球形金属原子以密集堆积时,两金属原子核间距的一半

## iii) 范德华半径 $(r_v)$

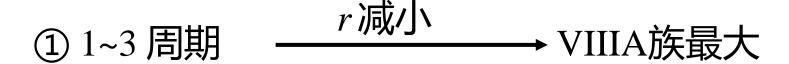


当两个原子之间没有形成化学键而只靠分子间力作用(范德华力)接近

低温下稀有气体以晶体存在时,两个原子核间距离的一半

#### (2) 原子半径的变化规律

◆ 同周期中(核外电子层数相同)



② 第4周期  $\xrightarrow{r$  減小  $\longrightarrow$  VIIIB  $\xrightarrow{r}$  增大  $\longrightarrow$  IIB  $\xrightarrow{r}$  減小  $\longrightarrow$  ...

主族部分

副族部分

Z\* 增大显著

Z\* 增幅较小

r减小快

r减小慢

例外: d10、f7和f14电子分层对外层电子的斥力较

大,对核电荷的屏蔽作用较大,原子半径略有增大

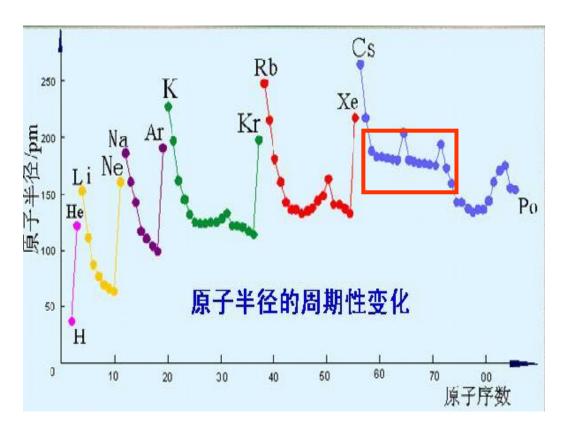
#### 长周期的过渡元素

								Ni			
r/pm	161	145	5 13	32 1	25	124	125	125	128	133	I
							Г				
兀素	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd 138	Ag (	Cd	

Cu、Zn和Pd、Ag、Cd开始出现d10电子构型,原子半径有增加的趋势

③ 镧系元素的半径:<sub>57</sub>La(镧)→<sub>71</sub>Lu(镥)

# a. 15 个元素半径共缩小了 15 pm





镧系元素从镧 (La) 到镥 (Lu) 整个系列的原子半径缩小的现象称为"镧系收缩"

使 15 种镧系元素的半径相似,性质相近,分离困难("共生")

# 缓慢收缩

原因:镧系元素从左到右,由于增加的电子填在 (n-2)

层的 f 轨道上, 处在该层的电子对外层电子的屏蔽作用

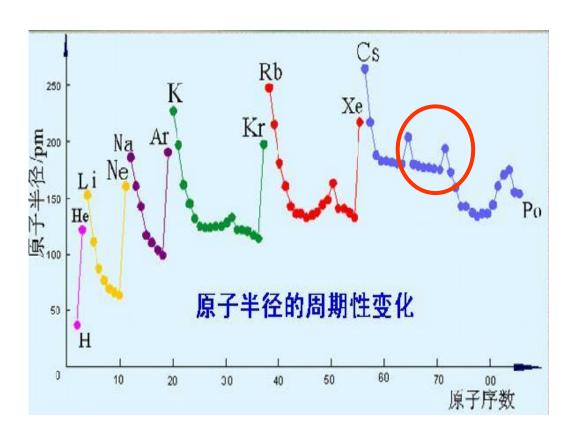
增加,所以有效核电荷增加不多,原子半径减小不多

<sub>63</sub>Eu(铕) [Xe]4f<sup>7</sup>6s<sup>2</sup>

原子半径反常地大

<sub>70</sub>Yb(镱) [Xe]4f<sup>14</sup>6s<sup>2</sup>

#### 4f7和 4f14的电子结构, 屏蔽效应非常大



b. 由于镧系收缩的存在,使得 Lu 后面元素的半径也相应变小, 甚至于和上一周期同列元素相仿

"镧系收缩" 使同一副族的第五、六周期过渡元素的原子半径非常接近

元素	Zr 锆	Nb 铌	Mo钼	
原子半径pm	160	143	136	
元素	Hf 铪	Ta 钽	W钨	
原子半径pm	159	143	137	

理解: 虽镧系元素的原子半径收缩不大,但经14次收缩, 总收缩量较大,对镧系元素后面的元素产生一定的影响

#### ◆ 同族中 同主族中,从上到下,原子半径增大

#### 副族元素 r/pm

Ti	V	Cr		
147	134	128		
Zr	Nb	Mo		
160	146	139		
Hf	Ta	W		
159	146	139		

第二过渡系列比第一过渡系列的原子半径 r 增大10 pm 左右

例外: 第三过渡系列和第二过渡系列的原子

半径 r 相近或相等,镧系收缩影响的结果

# 5.4 原子结构与元素性质的关系

- 1. 原子半径
- 2. 元素的金属性和非金属性与元素的电负性
- 3. 氧化值

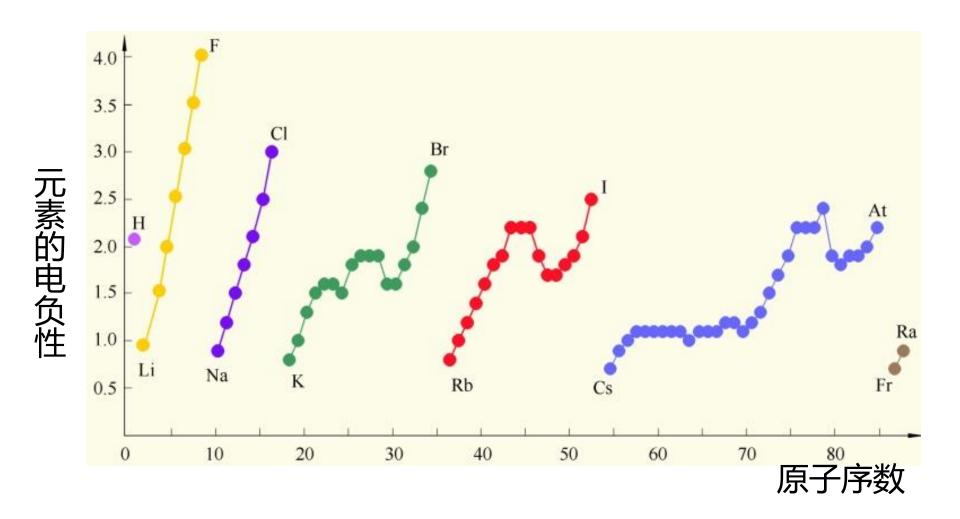
## (1) 电负性 X

衡量原子在分子中吸引电子能力的强弱 X<sup>↑</sup>,则该原子在分子中吸引电子的能力越强

### 鲍林电负性概念 ( $X_P$ )

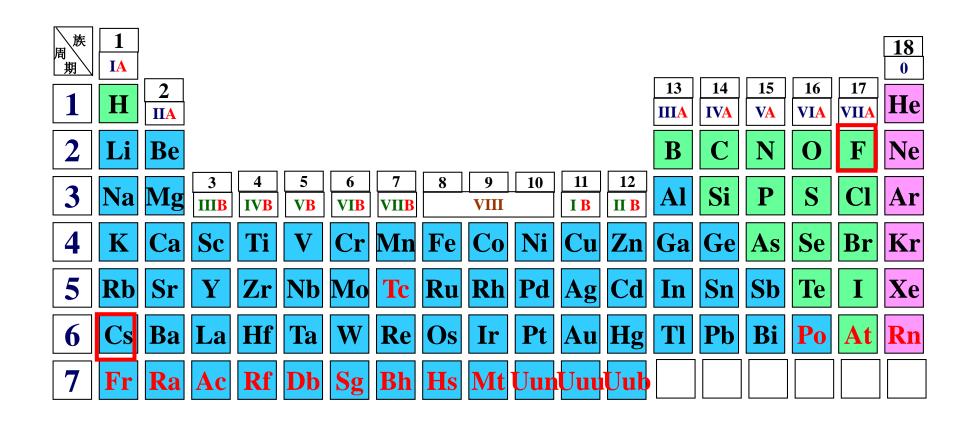
规定氟的电负性最大, $X_{P}=4.0$ 。以此为标准,依据热力学数据得到其它原子的电负性,是一个相对的数值

#### 通常采用鲍林电负性标度!



变化规律: 同一周期:从左到右,电负性增大

同一主族:从上到下,电负性减小



周期表中,右上角的 F 元素电负性最大 左下角的 Cs 元素电负性最小

# (2) 元素的金属性和非金属性

金属性

非金属性

原子失去电子变 成正离子的性质

原子得到电子变 成负离子的性质

根据电负性大小判断元素的金属性和非金属性

金属元素一般 $X_P < 2.0$ ,非金属元素一般 $X_P > 2.0$ 

元素的金属性和非金属性的递变规律

同一周期: 从左到右,金属性减弱,非金属性增强

同一主族: 从上到下,金属性增强,非金属性减弱

# 5.4 原子结构与元素性质的关系

- 1. 原子半径
- 2. 元素的金属性和非金属性与元素的电负性
- 3. 氧化值

# 氧化值与原子结构

价电子构型



价电子数目



元素的氧化值

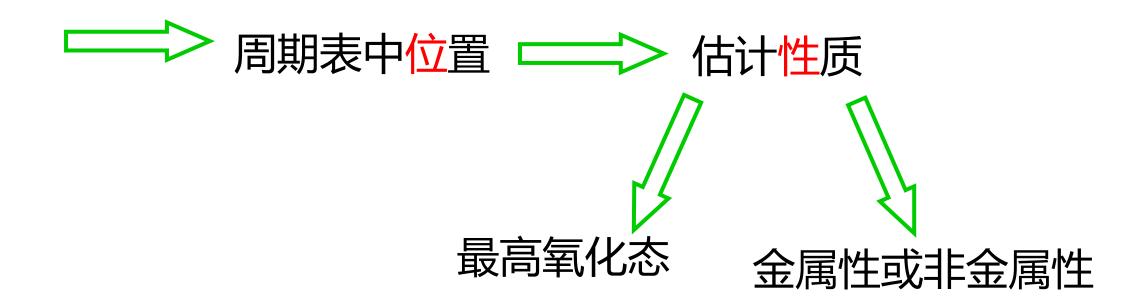
(1) 主族元素: 最高正氧化值等于该元素的族数

(2) 副族元素: 最高正氧化值也基本等于该元素的族数

#### 副族元素的价电子构型和最高氧化值

副族	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	IB	IIB
价电子	$(n-1)d^1$	$(n-1)d^2$	$(n-1)d^3$	$(n-1)d^5$	(n-1)d <sup>5</sup>	$(n-1)d^{6-8}$	$(n-1)d^{10}$	$(n-1)d^{10}$
构型	ns <sup>2</sup>	ns <sup>2</sup>	ns <sup>2</sup>	ns <sup>1</sup>	ns <sup>2</sup>	ns <sup>2</sup>	ns <sup>1</sup>	ns <sup>2</sup>
最高	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+1 +2	+2
氧化值							+3	

# 元素的原子序数 —————> 电子构型



例6:请写出 Z=82 的原子的电子层结构,外层价电子数,在周期表中位置和最高氧化态,并估计它的基本性质。

 $\mathbf{m}$ : Z=82 表明该原子核外有 82 个电子

因此它的电子构型为: [Xe]4f<sup>14</sup>5d <sup>10</sup>6s<sup>2</sup>6p<sup>2</sup>

价电子构型:  $6s^26p^2$  有 4 个价电子

为第六周期、第四主族(IVA) 、 p区 最高氧化态为 +4

呈金属性,该元素为 Pb

例7: 设有一新元素, 其原子核内有 115 个质子

- (1) 写出该元素原子核外电子排布式;
- (2) 指出该元素在元素周期表中的位置;
- (3) 该元素与何元素在化学性质上最相似;
- (4) 写出其原子最外层每个电子相应的量子数。

- (1)  $[Rn]5f^{14}6d^{10}7s^27p^3$
- (2) 第七周期, p区, VA

(3) 该元素与何元素在化学性质上最相似;

2 N

3 P

第七周期,p区,VA

4 As

5 Sb

6 Bi

与铋 (Bi) 在化学性质上最相似

# 7新元素

## (4) 写出其原子最外层每个电子相应的量子数。

[Rn] 
$$5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^3$$

$$7s^2$$
 7, 0, 0, +1/2

和

$$7p^3$$