

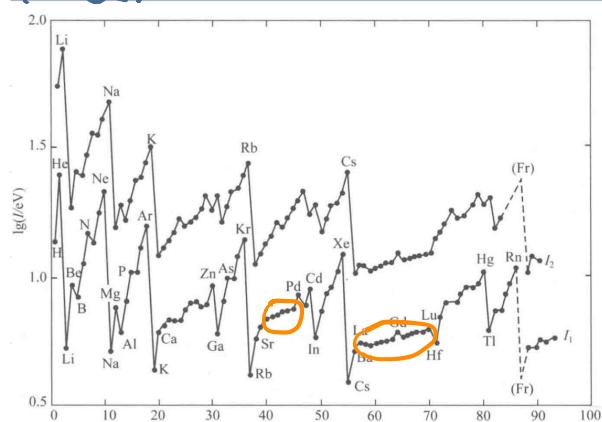
2.5 元素周期表及元素周期性质

1. 原子电离能:

(1) 定义: 气态基态原子失去一个电子成为一价气态正离子所需最低能量.



(2) 变化: (竖↓横↑)



- ① 周期性, 碱金属最容易失, 稀气最难
 ② 橙线处变化幅度不大, 原子为 $nd(n+1)s$ 构型.
 优先失去能量更低的 $(n+1)s$ 电子. 当原子序数↑,
 新电子填充在 nd 上, 屏蔽效应↑, $(n+1)s$ 电子能
 量几乎不变.

③ 起伏性. a. Be & B: $B: 2s^2 2p^1 \rightarrow 2s^2 2p^0 Be$, 倾向达成轨道全满.

b. N & O: $O: 2s^2 2p^4 \rightarrow 2s^2 2p^3 N$, O 最后一电子填入已有
 一电子的 p 轨道上, 电子间排斥力↑, 倾向达成轨道半满.

2. 电子亲和能:

(1) 定义: 气态原子获得一个电子成为一价负离子时所放出的能量



△. E_a 能否为负: 可以, 负值 means 最外层轨道能量很高, 生成的离子
 很不稳定.

3. 电负性:

(1) 定义: 度量原子对成键电子吸引能力的大小.

(2) Pauling 定义: 由 $A-A$ 和 $B-B$ 的键能几何平均值与 $A-B$ 键能之差确定

$$\chi_A - \chi_B = 0.102 \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} E_{BB}}}$$

(3) Mulliken 定义: 由第一电离能与电子亲和能确定

（即综合考虑吸引及抵抗失去电力的能力）

4. 相对论效应对元素周期性质的影响

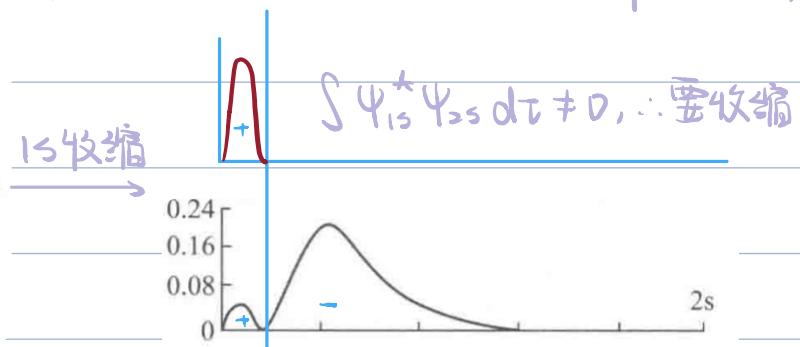
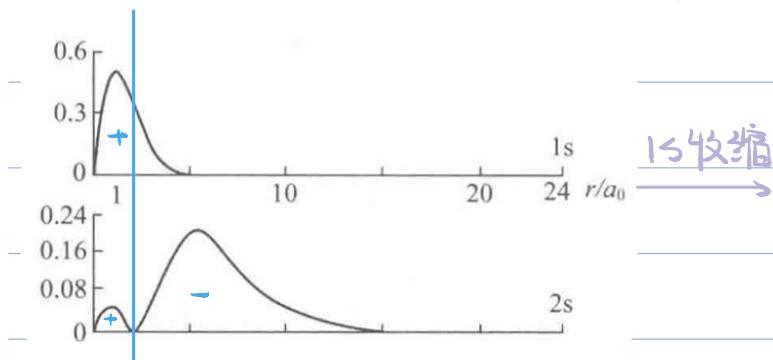
(1) 相对论效应：原子序数增大，s轨道收缩，能量降低。

将Bohr模型近似推广到所有原子，则有1s电子速度为： $v = \frac{ze^2}{2\varepsilon_0 h}$

对于重原子，速度已到光速数量级，由相对论效应： $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (\frac{v}{c})^2}}$

原子质量将有明显增加。由Bohr模型， $1s$ 电子运动半径： $r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2 Z}$
 半径缩小，电子靠近核，能量↓。 \rightarrow E 为电子从当前位置移至 $V=0$ 处（即无穷远处）电场力所做功。
 负电 \therefore 做负功，越靠近核电势越高，能量负得越大，总值越小。

1s 轨道收缩，由于各轨道仍要保持正交 \therefore ns 也发生收缩，np, nd... 不受影响



\therefore hs 也会能量降低。

(2) 第六周期元素的性质: $6s$ 电子的相对论效应较大, 能量较低,

① 电子优先填满s再填入d：基态电子： $4d^n 5s^2 \rightarrow 5d^{n-1} 6s^2$

② b_s 电子呈惰性，更稳定，易得不易失：C, Si, Ge, Sn: +4; Pb: 2⁺.

③ $6s$ 与 $5d$ 能量接近，共同形成价轨道：



a. $\text{Au}(\text{5d}^{10} \text{6s}^1)$ 有卤素特征(缺一 Cl 全满), $\text{Hg}(\text{5d}^{10} \text{6s}^2)$ 为稀气(全满)

b. $\text{Cu} (3d^{10} 4s^1)$: +1, +3 \Rightarrow ds发生混杂, 3d无节面, 蓬松

$\text{Ag} (4d^{10} 5s^1) : +1 \Rightarrow d\text{s} \text{未发生混杂}, 4d \text{有节面}, d \text{与s有较大能量间隙}$

$\text{Au}(\text{I}\text{d}^{10} \text{6s}^1) : +1, +3 \Rightarrow \text{ds} \text{发生混杂}, 5\text{d} \text{虽有 } 2 \text{平面, 但 } 6\text{s} \text{收缩严重.}$

c. 金属熔点改变: 电子填成键轨道时, E 逐渐 \downarrow , 结合力 \uparrow , 熔点 \uparrow

填反键轨道时, $E \uparrow, \downarrow, \downarrow$

$\therefore \text{W熔点最高}$