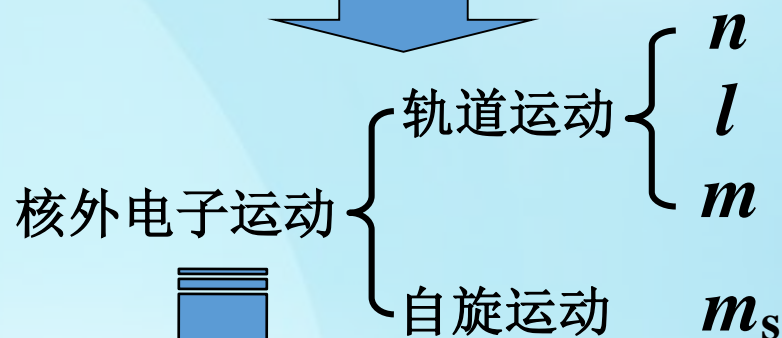


大学化学 I

核外电子排布规则

电子运动的三大特性

能量量子化；波粒二象性；统计性。



与一套量子数相对应（自然也有1个能量 E_i ）

原子中电子可能存在的各种状态以及各种状态所能容纳的电子数。

核外电子的具体分布状况，即这些电子在基态时究竟占据哪些可能的轨道。

核外电子排布的原则



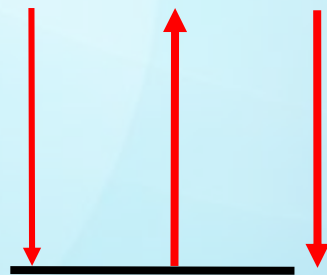
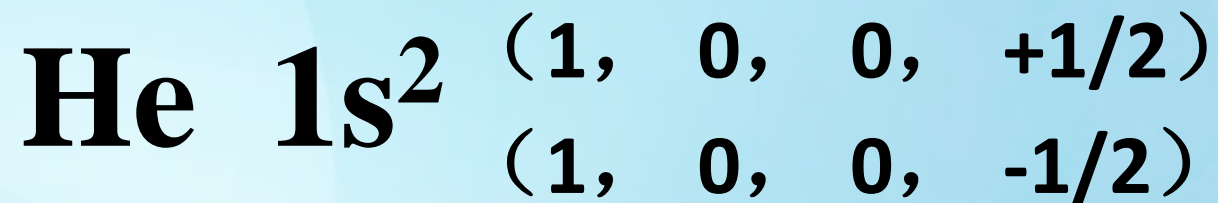
- 泡利不相容原理
- 能量最低原理
- 洪特规则

(1) 泡利不相容原理



W. Pauli

在同一个原子中，没有四个量子数完全相同的电子存在。
即每个轨道上最多只能容纳两个自旋反向电子。



s 轨道 1条 最多可容纳2个电子

p 轨道 3条 最多可容纳6个电子

d 轨道 5条 最多可容纳10个电子

f 轨道 7条 最多可容纳14个电子

表 8-2 电子层中电子最大容量表

电子层	K	L		M			N												
	1	2		3			4												
电子亚层	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f									
		0	0	1	0	1	2	0	1	2	3								
轨道 m	0	0	-1	0	-1	-2	0	-1	-2	-3									
			0								0	-1	0	-1	-2				
			+1								+1	0	+1	0	-1				
																+1	+1	+1	0
+2	+2	+1	+1	+1	+2														
+3	+3	+1	+1	+1	+3														
轨道数目	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7									
电子个数	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14									
各层电子的最大容量 $2n^2$	2	8		18			32												

(2) 能量最低原理

核外电子在各轨道上的分布应使原子处于能量最低的状态。
在稳定的基态，原子中电子总是尽先占据能级最低的轨道。

在多电子原子中电子的能量由所处轨道的主量子数 n 和角量子数 l 二者决定， n 和 l 都确定的轨道称为一个能级。

($n+0.71$) 规则

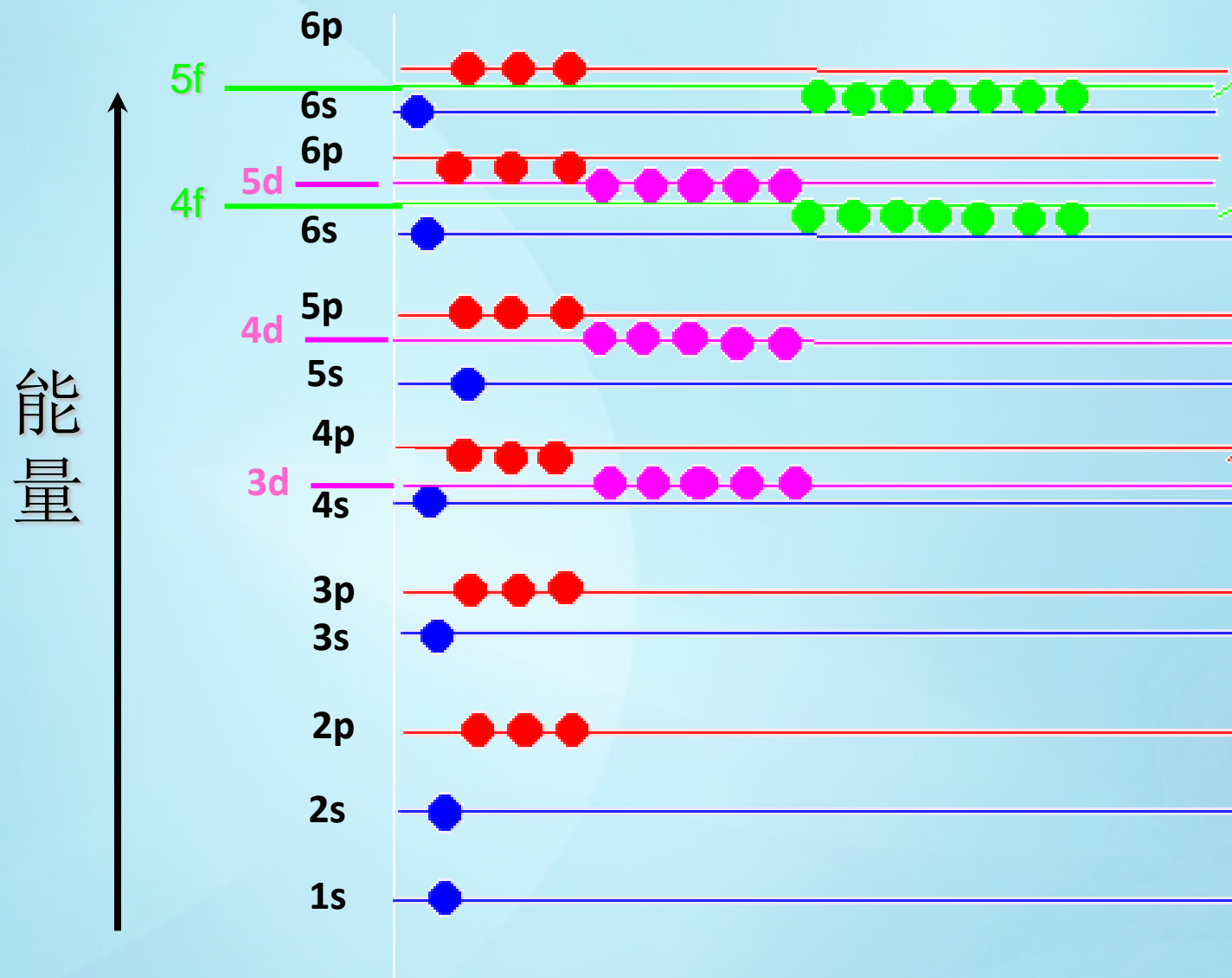
我国北京大学徐光宪教授根据对光谱数据的分析，提出 ($n+0.71$) 越大，则能级越高。且把 ($n+0.71$) 值的整数部分相同的能级编成一个能级组。能级分组情况见下表。

表 8-3 电子能级的分组



能级	($n+0.71$)值	能级组	轨道数目	可容纳电子数
1s	1.0	1	1	2
2s	2.0	2	4	8
2p	2.7			
3s	3.0	3	4	8
3p	3.7			
4s	4.0	4	9	18
3d	4.4			
4p	4.7			
5s	5.0	5	9	18
4d	5.4			
5p	5.7			
6s	6.0	6	16	32
4f	6.1			
5d	6.4			
6p	6.7			
7s	7.0	7	未填充完	未填充完
5f	7.3			
6d	7.4			

鲍林 (L.Pauling) 近似能级图



能级变化规律

- 同 l , 不同 n 的轨道, n 值增大轨道能级增高

$$\text{如 } E_{1s} < E_{2s} < E_{3s}, \quad E_{2p} < E_{3p} < E_{4p}$$

- 同 n , 不同 l 的轨道, l 值增大轨道能级增高

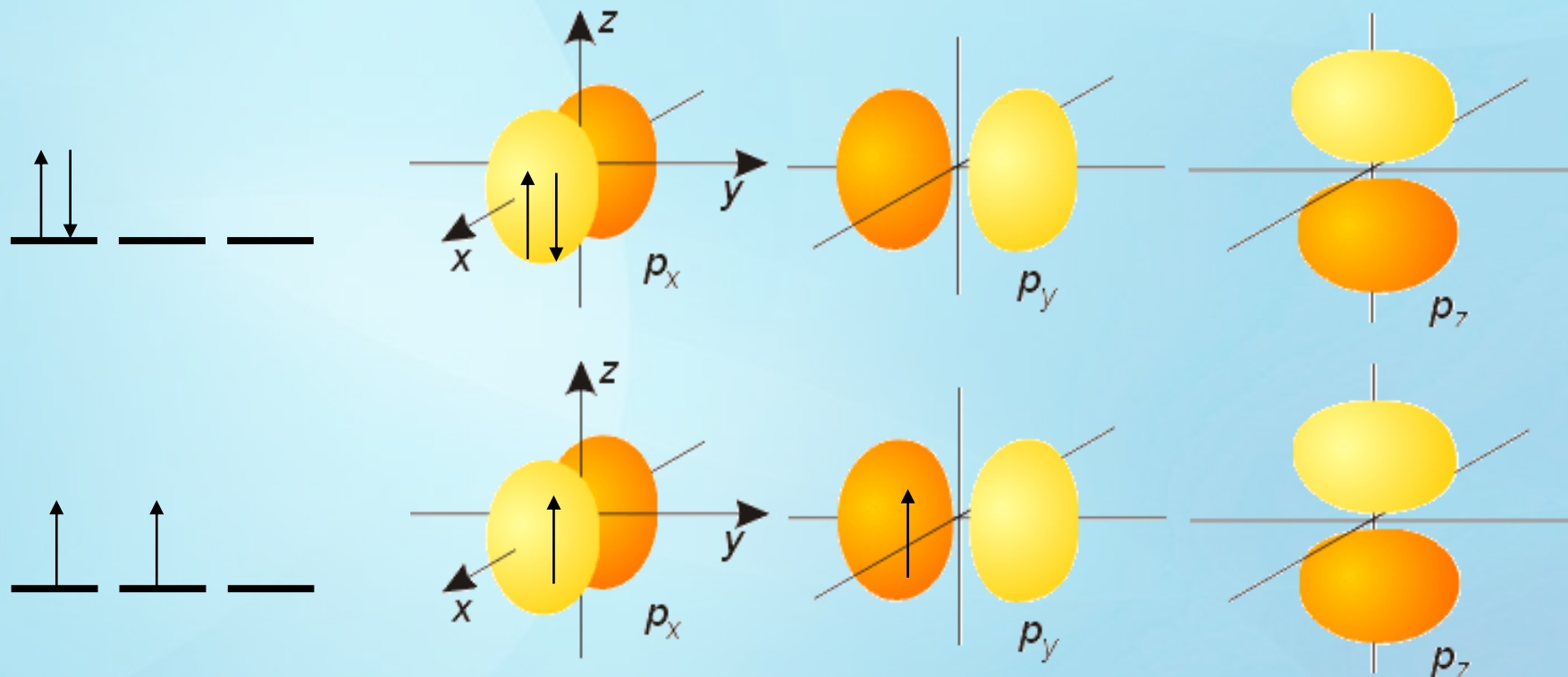
$$\text{如 } E_{2s} < E_{2p}, \quad E_{4s} < E_{4p} < E_{4f}$$

- n, l 值皆不相同, 从第四能级组开始,

$$\text{出现能级交错现象如 } E_{ns} < E_{(n-1)d} < E_{ns} < E_{(n-2)f}$$

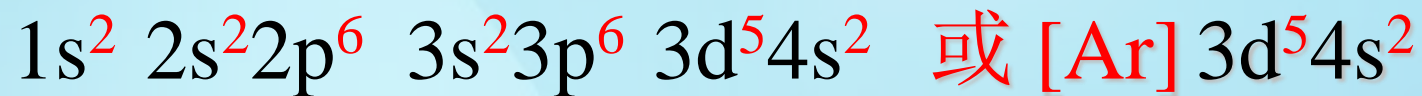
(3) 洪特规则

n 、 l 相同的轨道，即同一亚层上的各个轨道叫做**等价轨道**。在等价轨道上，电子将尽可能地分占不同的轨道且自旋平行。



洪特规则应用举例

$_{25}\text{Mn}$ 原子的核外电子分布式为：

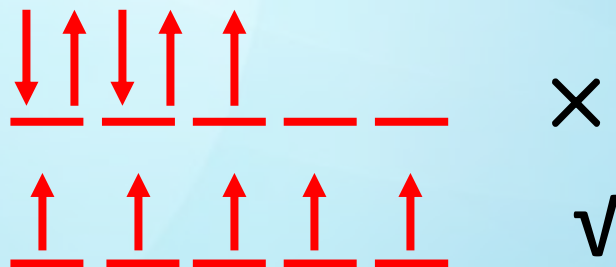


[稀有气体原子的电子层] + 外层电子构型

原子实

主族元素: $ns np$
副族元素: $(n-1)d ns$
镧系元素: $(n-2)f (n-1)d ns$

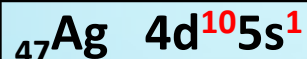
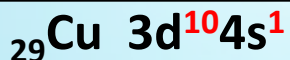
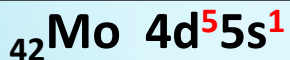
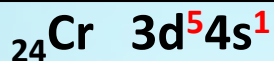
$3d^5$



洪特规则- 全充满、半充满规则

在等价轨道上（ n, l 相同的亚层），处于全充满（ p^6 、 d^{10} 、 f^{14} ）；半充满（ p^3 、 d^5 、 f^7 ）；全空（ p^0 、 d^0 、 f^0 ）的状态时，体系能量较低，状态较稳定。

外层电子排布示例：



注意

上述几条分布规律主要是由实验归纳而得，有助于我们掌握、推测大多数元素（约83个）原子的核外电子分布状况。

尚有个别原子例外，其电子排布不符合上述规律

例如， ${}_{41}\text{Nb}$ 是 $4d^45s^1$ 而不是 $4d^35s^2$

${}_{44}\text{Ru}$ 是 $4d^75s^1$ 而不是 $4d^65s^2$

${}_{46}\text{Pd}$ 是 $4d^{10}5s^0$ 而不是 $4d^85s^2$

各元素原子中电子分布的实际情况，最终只能由光谱等实验来确定。

核外电子排布的原则小结

- 泡利不相容原理：解决轨道可容纳**电子数量**问题
- 能量最低原理：解决电子进入轨道**先后顺序**问题
- 洪特规则：解决电子进入**等价轨道的顺序冲突**问题

