

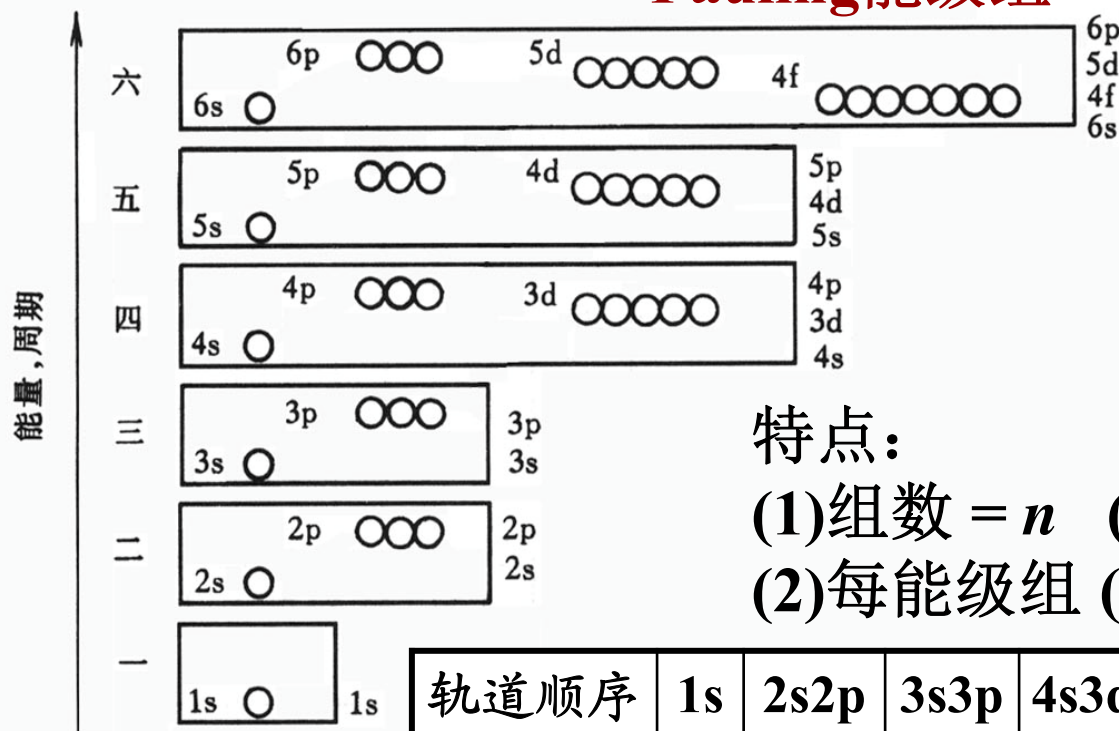
## 二 核外电子排布的原则

- ◆ 能量最低原理
- ◆ 泡利不相容原理
- ◆ 洪特规则

# 1 能量最低原理

核外电子排布时尽可能**优先占据能级较低的轨道**，以使系统能量处于最低。

## Pauling能级组

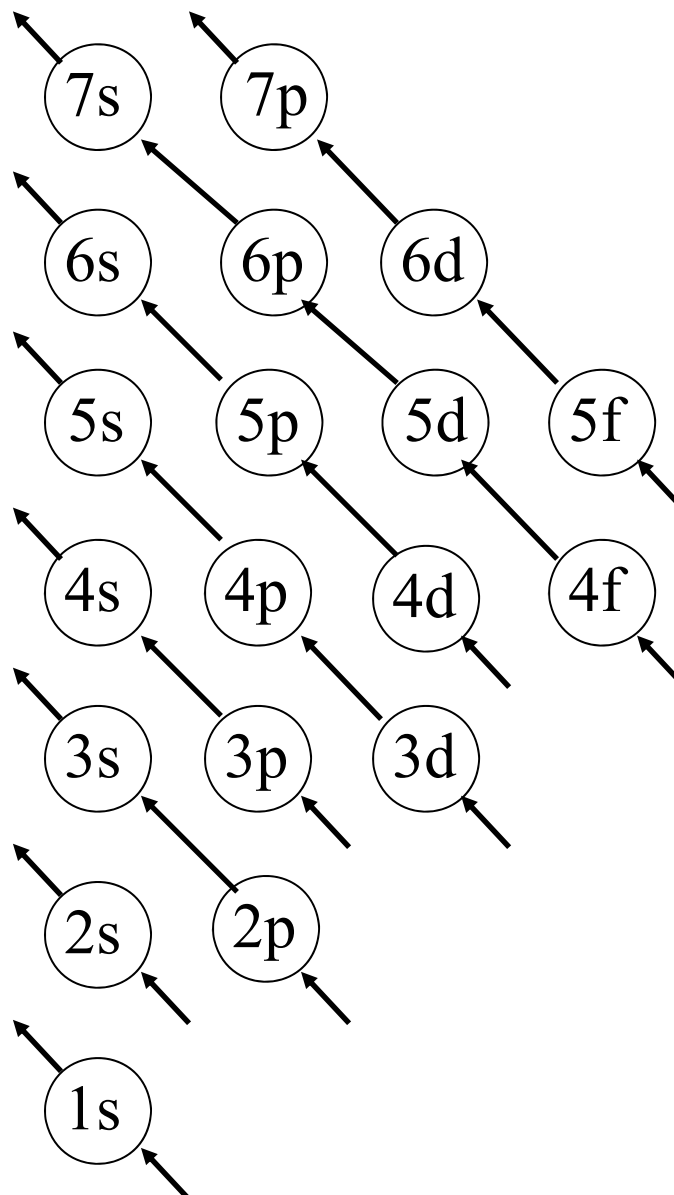


特点:

(1) 组数 =  $n$  (主量子数)

(2) 每能级组 (I除外) 以s开头, 以p结尾

| 轨道顺序 | 1s | 2s2p | 3s3p | 4s3d4p | 5s4d5p | 6s4f5d6p | 7s5f6d7p |
|------|----|------|------|--------|--------|----------|----------|
| 能级组  | I  | II   | III  | IV     | V      | VI       | VII      |
| 状态数  | 2  | 8    | 8    | 18     | 18     | 32       | 32       |



— 1s, 2s 2p, 3s 3p, 4s **3d 4p**, 5s **4d 5p**, 6s **4f 5d 6p**, 7s **5f 6d 7p**  
多电子原子轨道能级图

## 2 泡利 (Pauli) 不相容原理

同一个原子里面没有四个量子数完全相同的两个电子。

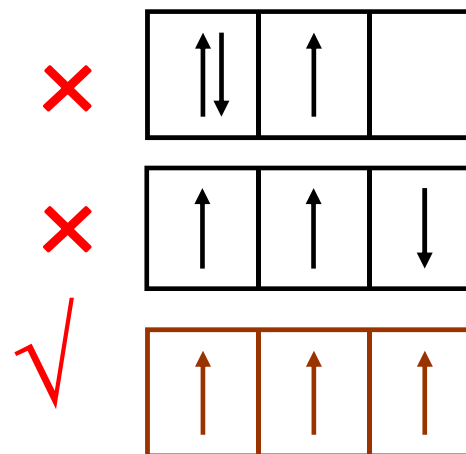
(结果：每个轨道只能容纳两个自旋相反的电子)

| 轨道符号 | <i>s</i> | <i>p</i> | <i>d</i> | <i>f</i> |
|------|----------|----------|----------|----------|
| 轨道数  | 1        | 3        | 5        | 7        |
| 电子数  | 2        | 6        | 10       | 14       |

### 3 洪特 (Hund) 规则

主量子数和角量子数都相等的等价轨道中，电子总是优先占据磁量子数不同的轨道，且自旋量子数相同(自旋平行)。

N原子:  $1s^2 2s^2 2p^3$



洪特规则的补充:

当等价轨道处于全满，半满或全空时，能量较低

全充满:  $p^6$ 、 $d^{10}$ 、 $f^{14}$

半充满:  $p^3$ 、 $d^5$ 、 $f^7$

全 空:  $p^0$ 、 $d^0$ 、 $f^0$

### 三 核外电子排布的代表方法

根据泡利不相容原理和Pauling能级顺序图，将电子依次填入到各原子轨道中，再考虑洪特规则，最后内层电子再按主量子数能量顺序调整，即可得到各个原子的基态电子构型。

如：Kr (36)

$1s, 2s2p, 3s\ 3p, 4s\ 3d\ 4p, 5s\ 4d\ 5p, 6s\ 4f\ 5d\ 6p, 7s\ 5f\ 6d\ 7p$   
 $2\quad 8\quad\quad 8\quad\quad 18$

Kr :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$

调整次序 :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

## 1 稀有气体元素电子排布

He(2):  $1s^2$

Ne(10):  $1s^2 2s^2 2p^6$

Ar(18):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Kr(36):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

Xe(54):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$

Rn(86):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$   
 $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$

最高能级组

最外层电子数

$1s^2$  — 2e

$2s^2 2p^6$

$3s^2 3p^6$

$4s^2 4p^6$

$5s^2 5p^6$

$6s^2 6p^6$

8e

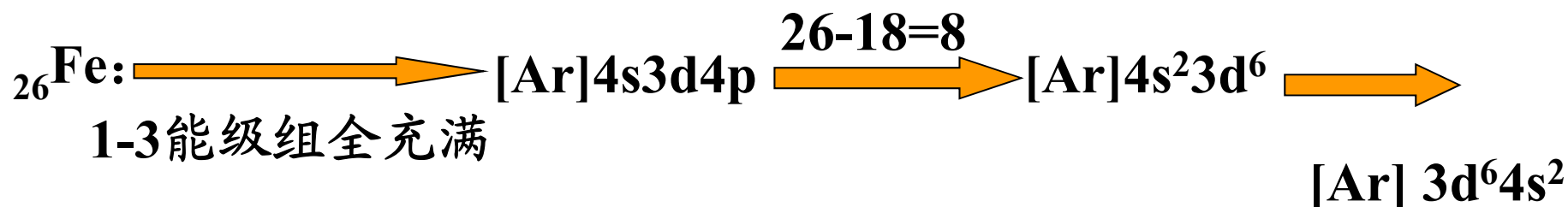
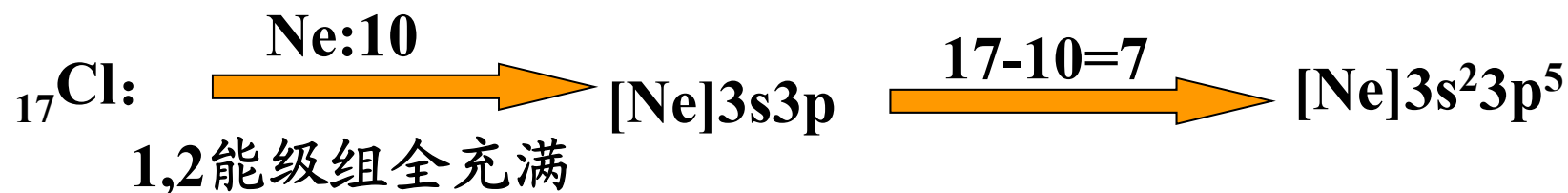
## 2 其它元素原子的电子排布



最高能级组

原子实

原子内部已经达到稀有气体电子结构的部分





注意：绝大部分元素符合上述规律，但也有例外，如：

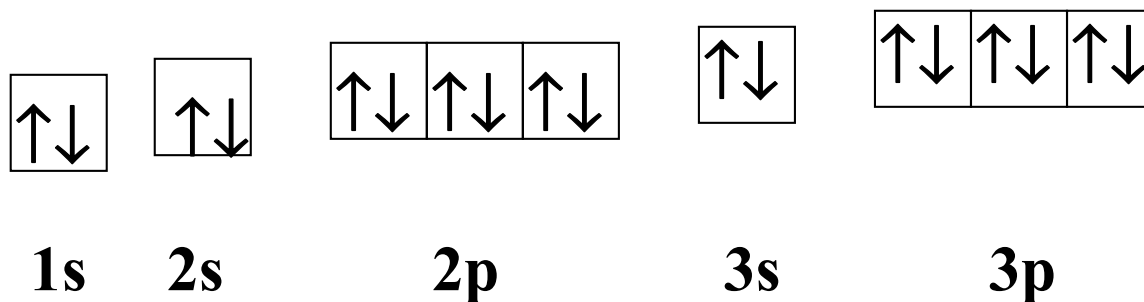
**Ru(44)**            **[Kr]4d<sup>7</sup>5s<sup>1</sup>**

**Rh(45)**            **[Kr]4d<sup>8</sup>5s<sup>1</sup>**

**Pd(46)**            **[Kr]4d<sup>10</sup>**

### 轨道能级图

如： **Ar:**



## 价电子层（价层）结构：

价电子：参与化学反应并用于成键的电子

| 原子实外电子层                | 最高能级组                     | 价电子层                    | 周期表中位置   |     |
|------------------------|---------------------------|-------------------------|----------|-----|
| 只有一个电子层                | $ns^{1-2}$                | $ns^{1-2}$              | 主族       | s区  |
|                        | $ns^2np^{1-6}$            | $ns^2np^{1-6}$          |          | p区  |
| 最外层和<br>已充满的次外层d轨道     | $ns^2(n-1)d^{10}np^{1-6}$ |                         |          |     |
| 最外层和未充满<br>或刚充满的次外层d轨道 | $ns^{1-2}(n-1)d^{1-10}$   | $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$ | 过渡<br>元素 | d区  |
|                        | $ns^{1-2}(n-1)d^{10}$     | $(n-1)d^{10}ns^{1-2}$   |          | ds区 |
| 最外层和未充满的(n-2)f<br>轨道   | $ns^2(n-2)f^{1-14}$       | $(n-2)f^{1-14}ns^2$     | 镧系<br>铜系 | f区  |

### 3 离子的电子排布

徐光宪近似能级规律：原子能级取  $(n+0.7l)$  离子能级取  $(n+0.4l)$

|          | 4d  | 5p  | 4f  | 6s |
|----------|-----|-----|-----|----|
| $n+0.7l$ | 5.4 | 5.7 | 6.1 | 6  |
| 能级组数     | V   | V   | VI  | VI |

4s: 4.0

4.0

3d: 4.4

3.8

离子的价电子层结构应反映其原子结构

阳离子：先失去能量较高的最外层电子

Cr:  $3d^5 4s^1 \Rightarrow Cr^{3+}: 3d^3$  (不是  $3d^2 4s^1$ )

Pb:  $6s^2 6p^2 \Rightarrow Pb^{4+}: 5s^2 5p^6 5d^{10}$

阴离子：得电子形成稳定结构

Cl:  $3s^2 3p^5 \Rightarrow Cl^-: 3s^2 3p^6$



徐光宪，2008年国家最高科学技术奖获得者

例6.5 写出 $_{17}\text{Cl}$ ,  $_{19}\text{K}$ ,  $_{24}\text{Cr}$ ,  $_{26}\text{Fe}$ ,  $_{29}\text{Cu}$ ,  $_{34}\text{Se}$ ,  $_{38}\text{Sr}$ ,  $_{59}\text{Pr}$ 和 $_{82}\text{Pb}$ 的电子结构式(电子组态)和价电子层结构。

| 原子               | 电子排布                                 | 价电子层结构        |
|------------------|--------------------------------------|---------------|
| $_{17}\text{Cl}$ | $[\text{Ne}]3s^23p^5$                | $3s^23p^5$    |
| $_{19}\text{K}$  | $[\text{Ar}]4s^1$                    | $4s^1$        |
| $_{24}\text{Cr}$ | $[\text{Ar}]3d^54s^1$                | $3d^54s^1$    |
| $_{26}\text{Fe}$ | $[\text{Ar}]3d^64s^2$                | $3d^64s^2$    |
| $_{29}\text{Cu}$ | $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$             | $3d^{10}4s^1$ |
| $_{34}\text{Se}$ | $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$         | $4s^24p^4$    |
| $_{38}\text{Sr}$ | $[\text{Kr}]5s^2$                    | $5s^2$        |
| $_{59}\text{Pr}$ | $[\text{Xe}]4f^36s^2$                | $4f^36s^2$    |
| $_{82}\text{Pb}$ | $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ | $6s^26p^2$    |

## 6.5 元素周期系

### 一 元素周期律和元素周期表

**元素周期律：**随着原子序数的递增，核外电子排布呈周期性变化，元素的性质也呈周期性变化的规律

**元素周期表：**反映元素周期律的表

种类多样，已有数百种

目前广泛使用的是维尔纳长周期表

7行---7个周期

18列---16个族

| 周期 | 1         | 2         |           |           |           |           |           |           |           |    |     |      | 13   | 14  | 15 | 16        | 17        | 18        |
|----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----|-----|------|------|-----|----|-----------|-----------|-----------|
|    | I A       | II A      |           |           |           |           |           |           |           |    |     |      | IIIA | IVA | VA | VIA       | VIIA      | 0         |
| 1  | <u>H</u>  |           |           |           |           |           |           |           |           |    |     |      |      |     |    |           |           | He        |
| 2  | Li        | Be        |           |           |           |           |           |           |           |    |     |      | B    | C   | N  | O         | F         | Ne        |
| 3  | Na        | Mg        | III B     | IV B      | V B       | VI B      | VII B     |           | VIII      |    | I B | II B | 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        | <u>Tc</u> | 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 | <u>Po</u> | <u>At</u> | <u>Rn</u> |
| 7  | <u>Fr</u> | <u>Ra</u> | <u>Lr</u> | <u>Rf</u> | <u>Db</u> | <u>Sg</u> | <u>Bh</u> | <u>Hs</u> | <u>Mt</u> | -  | -   | -    | -    | -   |    |           |           |           |

镧系

|    |    |    |    |           |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|-----------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| La | Ce | Pr | Nb | <u>Pm</u> | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb |
|----|----|----|----|-----------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|

锕系

|    |           |           |          |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|----|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Ac | <u>Th</u> | <u>Pa</u> | <u>U</u> | <u>Np</u> | <u>Pu</u> | <u>Am</u> | <u>Cm</u> | <u>Bk</u> | <u>Cf</u> | <u>Es</u> | <u>Fm</u> | <u>Md</u> | <u>No</u> |
|----|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|

# 原子结构与周期和族的关系

## Pauling能级组

| 轨道顺序 | 1s | 2s2p | 3s3p | 4s3d4p | 5s4d5p | 6s4f5d6p | 7s5f6d7p |
|------|----|------|------|--------|--------|----------|----------|
| 能级组  | I  | II   | III  | IV     | V      | VI       | VII      |
| 状态数  | 2  | 8    | 8    | 18     | 18     | 32       | 32       |

周期数 = 能级组序数 = 最外层主量子数  $n$

每一周期容纳的元素数 = 对应能级组所容纳的电子数目

原子的最外层电子数不超过8，次外层不超过18

(能级交错:  $E_{(n-1)d} > E_{ns}$   $E_{(n-2)f} > E_{ns}$ )

d轨道只能出现在次外层

f轨道只能出现在外数第三层

| 周期(能级组) | IA IIA | s区         | ds区                | III A~VII A       | 0               | 电子数 |
|---------|--------|------------|--------------------|-------------------|-----------------|-----|
| 特短周期    | 1      | $1s^1$     |                    |                   | $1s^2$          | 2   |
| 短周期     | 2      | $2s^{1-2}$ |                    |                   | $2s^2 2p^{1-5}$ | 8   |
|         | 3      | $3s^{1-2}$ |                    | IIIB~VIIB<br>VIII | $3s^2 3p^{1-5}$ | 8   |
| 长周期     | 4      | $4s^{1-2}$ |                    | IB IIB            | $4s^2 4p^{1-5}$ | 18  |
|         | 5      | $5s^{1-2}$ | f区                 |                   | $5s^2 5p^{1-5}$ | 18  |
| 特长周期    | 6      | $6s^{1-2}$ | $4f^{1-14} 6s^2 *$ | $5d^{1-8} 6s^2 *$ | $6s^2 6p^{1-5}$ | 32  |
| 不完全周期   | 7      | $7s^{1-2}$ | $5f^{1-14} 7s^2 *$ | $6d^{1-8} 7s^2 *$ |                 |     |

\* 有例外

主族：族数 = 最外层电子数 = 最高正化合价(F、O除外)

副族：IIIB-VIIB：族数 = 价电子数 = 最高正化合价

IB、IIB：族数 = 最外层电子数

VIII 族： $(n-1)d + ns = 8, 9, 10$

0 族：最外层电子数 = 8(或2)

镧系和锕系： $(n-2)f + ns$ ，内过渡元素



例6.5: 写出  $_{17}\text{Cl}$ ,  $_{19}\text{K}$ ,  $_{24}\text{Cr}$ ,  $_{26}\text{Fe}$ ,  $_{29}\text{Cu}$ ,  $_{34}\text{Se}$ ,  $_{38}\text{Sr}$ ,  $_{59}\text{Pr}$  和  $_{82}\text{Pb}$  在元素周期表中的周期, 族和分区。

| 原子               | 电子排布                                 | 价电子层结构 | 周期 | 族 | 区 |
|------------------|--------------------------------------|--------|----|---|---|
| $_{17}\text{Cl}$ | $[\text{Ne}]3s^23p^5$                |        |    |   |   |
| $_{19}\text{K}$  | $[\text{Ar}]4s^1$                    |        |    |   |   |
| $_{24}\text{Cr}$ | $[\text{Ar}]3d^54s^1$                |        |    |   |   |
| $_{26}\text{Fe}$ | $[\text{Ar}]3d^64s^2$                |        |    |   |   |
| $_{29}\text{Cu}$ | $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$             |        |    |   |   |
| $_{34}\text{Se}$ | $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$         |        |    |   |   |
| $_{38}\text{Sr}$ | $[\text{Kr}]5s^2$                    |        |    |   |   |
| $_{59}\text{Pr}$ | $[\text{Xe}]4f^36s^2$                |        |    |   |   |
| $_{82}\text{Pb}$ | $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ |        |    |   |   |

例6.6 写出42、83号元素的电子排布式，指出各元素在元素周期表哪一周期的？哪一族？哪个分区和最高正化合价。

解：42:  $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$ ;                      83:  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$

| 原子序数 | 价电子层结构      | 族   | 周期 | 区 |
|------|-------------|-----|----|---|
| 42   | $4d^5 5s^1$ | VIB | 5  | d |
| 83   | $6s^2 6p^3$ | VA  | 6  | p |

---

### 例6.7 填充下列表格

| 原子序数      | 价电子层结构                               | 族          | 周期       | 区         |
|-----------|--------------------------------------|------------|----------|-----------|
| <b>55</b> | <b>6s<sup>1</sup></b>                | <b>IA</b>  | <b>6</b> | <b>s</b>  |
| <b>82</b> | <b>6s<sup>2</sup>6p<sup>2</sup></b>  | <b>IVA</b> | <b>6</b> | <b>p</b>  |
| <b>24</b> | <b>3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup></b>  | <b>VIB</b> | <b>4</b> | <b>d</b>  |
| <b>38</b> | <b>5s<sup>2</sup></b>                | <b>IIA</b> | <b>5</b> | <b>s</b>  |
| <b>47</b> | <b>4d<sup>10</sup>5s<sup>1</sup></b> | <b>IB</b>  | <b>5</b> | <b>ds</b> |
| <b>51</b> | <b>5s<sup>2</sup>5p<sup>3</sup></b>  | <b>VA</b>  | <b>5</b> | <b>p</b>  |

## 二 原子结构和元素性质的周期性

### 1 原子半径

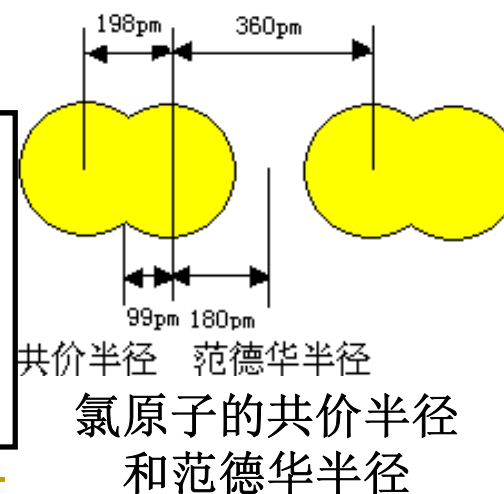
共价半径： 同种元素构成的分子的核间距的一半

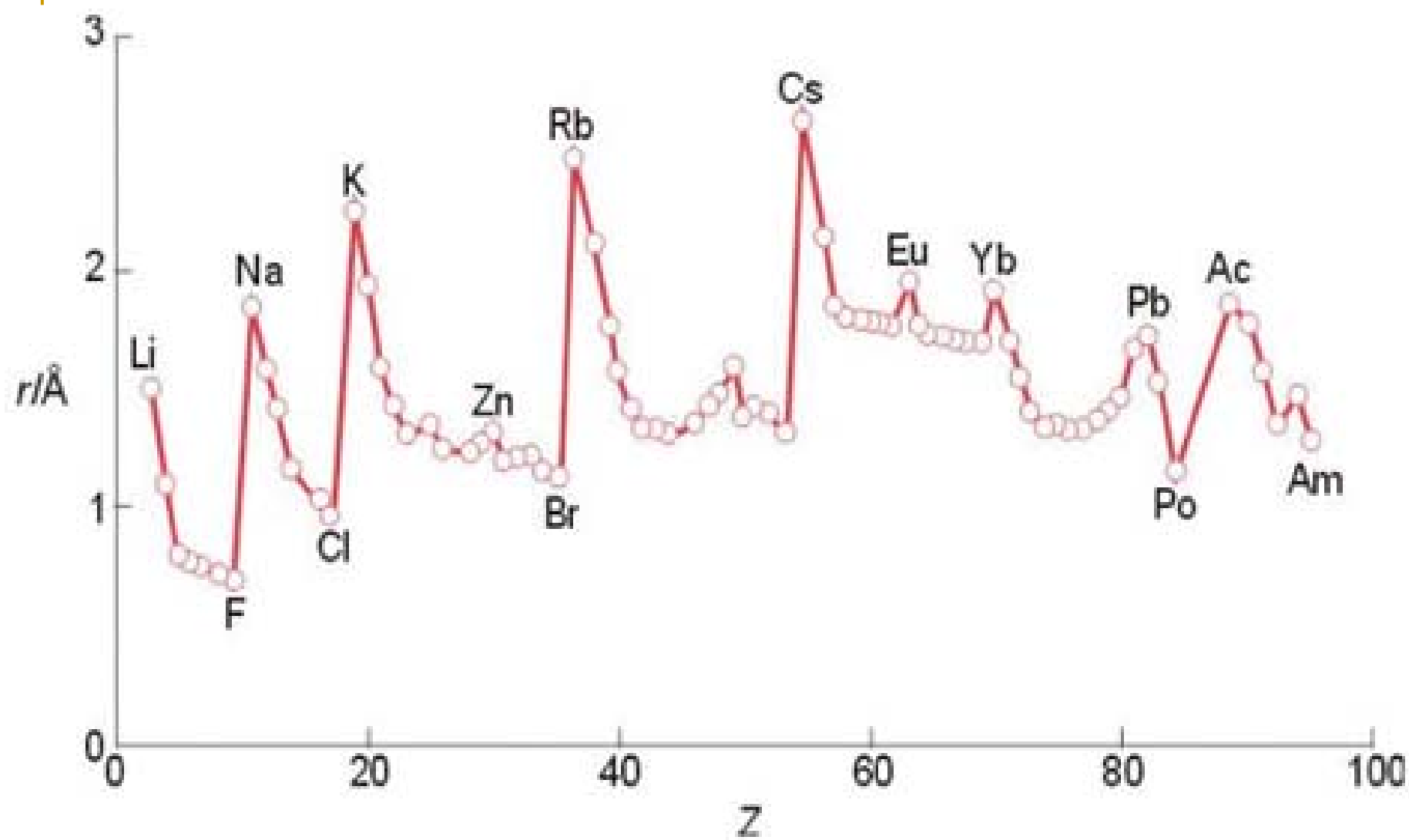
范德华半径： 分子晶体中，非键的两个同种原子核间距的一半

金属半径： 金属晶体中相邻两个金属原子的核间距的一半

### 原子半径大小的判断

- 电子层数越多， $r$ 越大
  - 外层电子受到的有效核电荷数越大， $r$ 越小
- 电子层数相等，核电荷数增加， $r$ 减小  
电子层数和核电荷数都相等，外层电子数越多， $r$ 越大



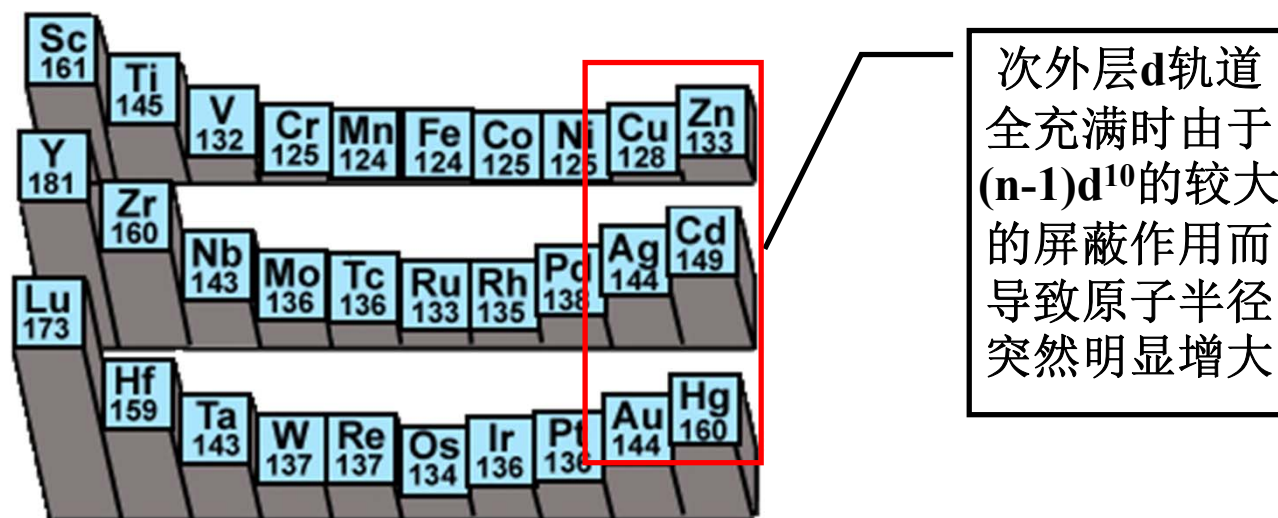


主族：从上到下  $r$  增大；从左到右  $r$  减小。

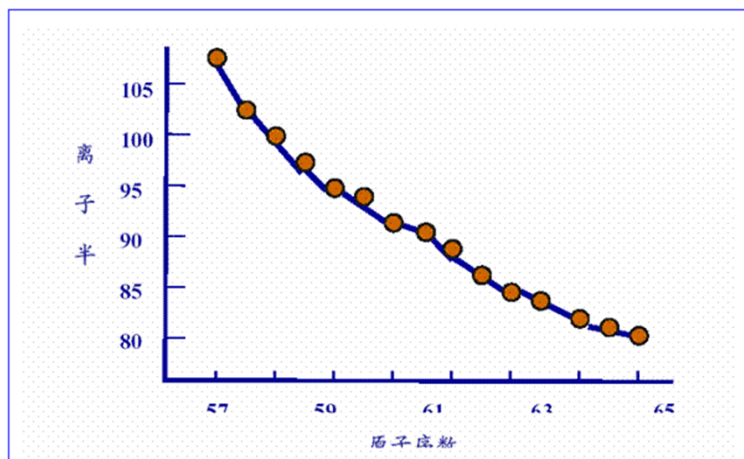
| IA | IIA | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | 0  |
|----|-----|------|-----|----|-----|------|----|
| H  |     |      |     |    |     |      | He |
| Li | Be  | B    | C   | N  | O   | F    | Ne |
| Na | Mg  | Al   | Si  | P  | S   | Cl   | Ar |
| K  | Ca  | Ga   | Ge  | As | Se  | Br   | Kr |
| Rb | Sr  | In   | Sn  | Sb | Te  | I    | Xe |
| Cs | Ba  | Tl   | Pb  | Bi | Po  | At   | Rn |
| Fr | Ra  |      |     |    |     |      |    |

范德华半径

副族：从上到下  $r$  略有增大；从左到右  $r$  缓慢减小。



镧系收缩：镧系元素从镧到镱整个系列的原子半径减小的现象。



- 从左到右，原子半径减小幅度更小
- 新增加的电子填入外数第三层f轨道上，对外层电子的屏蔽效应更大，对外层电子所受到的  $Z^*$  的影响更小。
- 结果使得镧系以后的第三过渡系和第二过渡系同族元素的半径相近因而性质相似的现象。

## 2 电离能（势）

失电子的难易

使某元素一个基态的**气态原子**失去一个电子形成 +1 价的气态离子所需的能量叫元素的第一电离能( $I_1$ )，再相继逐个失去电子所需能量称第二、三电离能为 $I_2$ 、 $I_3$ 等。



**A**  $I_1 < I_2 < I_3 \dots\dots$   $I$  越小，金属性越强。

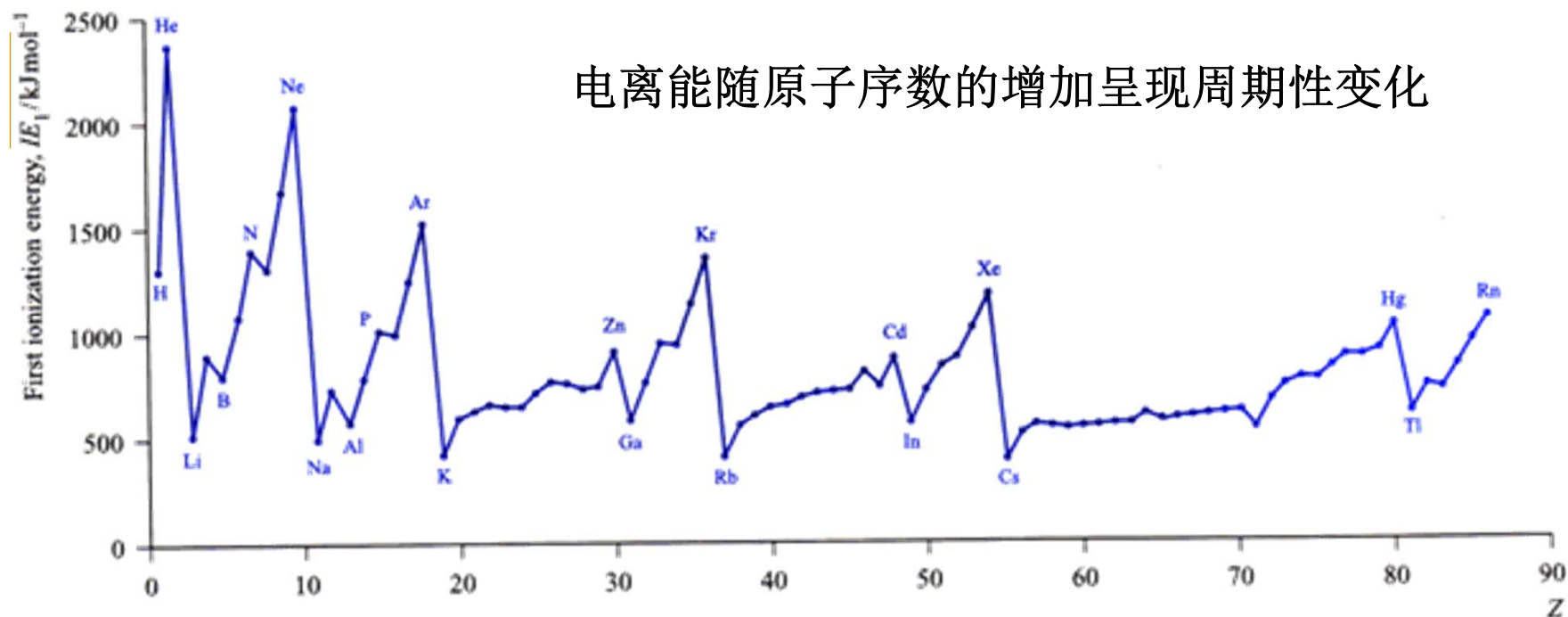
**B** 同一周期：左→右， $I_1 \uparrow$ ，金属性下降

|       |        |        |             |             |             |             |             |             |
|-------|--------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 元素    | Li     | Be     | B           | C           | N           | O           | F           | Ne          |
| $I_1$ | 520    | 899    | 801         | 1086        | 1402        | 1313        | 1681        | 2081        |
|       | $2s^1$ | $2s^2$ | $2s^2 2p^1$ | $2s^2 2p^2$ | $2s^2 2p^3$ | $2s^2 2p^4$ | $2s^2 2p^5$ | $2s^2 2p^6$ |

s全充满

p半充满





**C** 同一主族：上→下， $I$  减小，即金属活泼性↑

同一副族，基本上接近，略有↑

**D**  $I$ 判断元素稳定价态:如果:  $I_1 < I_2 \ll I_3$ , 则该元素为+2价

|    | $I_1$ | $I_2$ | $I_3$ | $I_4$ |               | 正常化合价 |
|----|-------|-------|-------|-------|---------------|-------|
| Na | 496   | 4562  | 6912  | 9540  | $I_1 \ll I_2$ | +1    |
| Mg | 738   | 1451  | 7733  | 10540 | $I_2 \ll I_3$ | +2    |
| Al | 578   | 1817  | 2745  | 11578 | $I_3 \ll I_4$ | +3    |