

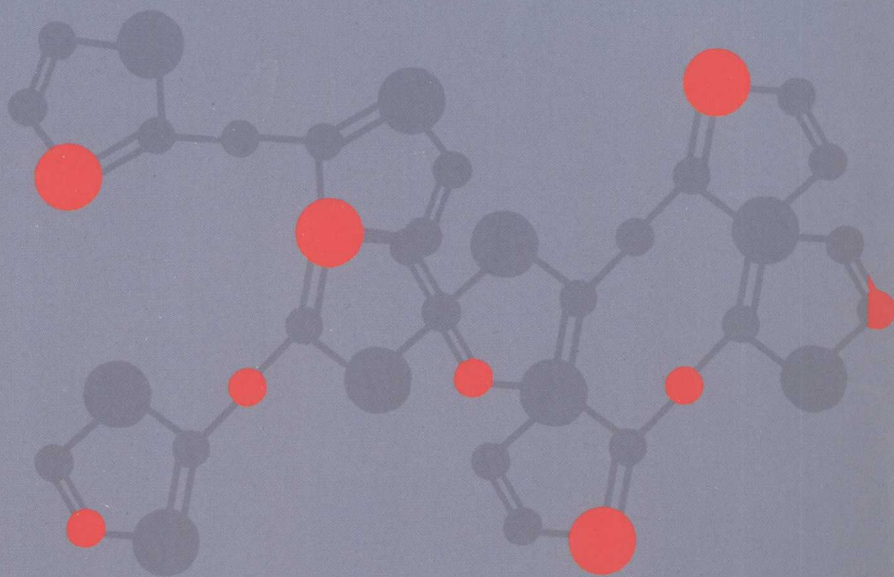


高职高专“十一五”规划教材

化学基础

朱权 / 主编 毛云飞 / 副主编 陈锁金 / 主审

>>>>>>>> HUAXUE JICHU



化学工业出版社

高职高专“十一五”规划教材

化 学 基 础

朱 权 主 编

毛云飞 副主编

陈锁金 主 审



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是应教学改革的要求、结合高职化学化工类专业的特点进行编写的。

本书共分 12 章：原子结构和分子结构，无机化合物，气体、溶液和胶体，热力学第一定律，热力学第二定律与化学平衡，化学反应速率和反应机理，酸碱平衡，定量化学分析概论与酸碱平衡在化学分析中的应用，沉淀溶解平衡及在化学分析中的应用，配位平衡及其在化学分析中的应用，电化学基础和氧化还原平衡在化学分析中的应用，有机化合物基础。本书的编写基于作者多年的教学经验和专业特点，编写时注意从学生需要掌握的基础理论出发，考虑与中学知识的衔接，又注意到学生的知识结构和接受能力，在内容的选取上以必需、够用为度，精选内容，尽量构造必需的、相对系统的化学基础理论，使全书整体框架更为合理、有序。相关配套的实验教材也将出版。

本教材适合高职高专院校化学、化工、生命科学、药学、农学、环境等相关专业低年级学生及教师使用，也可供相关人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

化学基础/朱权主编. —北京：化学工业出版社，
2008.5
高职高专“十一五”规划教材
ISBN 978-7-122-02650-7

I. 化… II. 朱… III. 化学-高等学校：技术学院-
教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 053824 号

责任编辑：窦 臻
责任校对：吴 静

文字编辑：糜家铃 咎景岩
装帧设计：朝圣设计

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 装：化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 19 彩插 1 字数 467 千字 2008 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

教材建设是高职化工类专业建设工作的重要部分。随着高等职业教育的迅猛发展，迫切需要与之相适应的教材和参考书。本教材根据高职化工类各专业对化学教学的基本要求以及高等职业教育的特点，结合高职学生的实际情况而编写。

编者遵照高职化工类教学的基本要求，根据高职教育培养高素质、技能型专门人才的目标编写了这本教材。在原子结构、分子结构、化学平衡、酸碱平衡、沉淀平衡、配位平衡等理论的基础上，介绍了化学分析的基本理论及方法，热力学第一定律和热力学第二定律及相关应用，还介绍了有机化合物的命名、常见的化学反应类型等。编写时特别注重对学生能力的培养，增加了许多富有启发性的内容。

教材内容以“必需”和“够用”为原则，注重基本概念和基本知识的阐述，并力求做到循序渐进、由浅入深，理论和实际相结合，加强实用性，把传授知识和培养学生分析问题、解决问题的能力结合起来，力争将本书编写成具有高职教育特色的教材。

本教材共分十二章，第一章由贾生超编写；第二、六、七章由朱权编写；第三、四、五章由毛云飞编写；第八章由于晓萍编写；第九、十、十一章由朱权、于晓萍共同编写；第十二章由赵敏、朱权、徐洁编写。本书由朱权主编，毛云飞副主编，陈锁金主审。

本书可作为高职高专院校化工、轻工、冶金、纺织、环保、材料等专业的教材，可供成人教育等相当层次人员作为学习用书，也可供本科生作为参考用书。

由于编者水平所限，书中不尽完善和不妥之处敬请读者批评指正。

编者

2008年6月

目 录

第一章 原子结构和分子结构	1
第一节 原子核外电子的排布	1
一、原子的组成	1
二、原子核外电子运动状态的描述	2
三、原子核外电子的排布	5
第二节 元素的性质与周期系规律	7
一、有效核电荷	7
二、原子半径	7
三、电离能和电子亲和能	8
四、电负性	9
五、金属性和非金属性	10
六、最高价氧化物对应水合物的酸碱性	10
七、元素周期表的应用	10
第三节 化学键	11
一、离子键	11
二、共价键	12
三、杂化轨道理论及应用	14
四、金属键	16
第四节 分子间力和氢键	17
一、分子间力	17
二、分子间力对物质性质的影响	18
三、氢键的形成、分类与特点	19
四、氢键对物质性质的影响	20
第五节 晶体的结构和类型	20
一、晶体的基本概念	20
二、晶体的基本类型和特性	20
思考题与习题	23
第二章 无机化合物	25
第一节 s 区元素	25
一、通性	25
二、物理性质	26
三、单质的化学性质	26
四、氧化物和氢氧化物	26

五、氢化物	27
六、盐类	27
七、锂和铍的特性以及锂和镁的相似性	28
第二节 p 区元素	28
一、卤族元素	28
二、氧族元素	30
三、氮族元素	31
四、碳族元素	32
五、硼族元素	33
六、p 区元素性质递变规律	34
七、p 区元素氢化物性质递变规律	36
八、稀有气体	37
第三节 ds 区元素	37
一、I B 族元素和 I A 族元素性质的对比	37
二、铜及其化合物	37
三、银及其化合物	38
四、II B 族元素和 II A 族元素性质的对比	38
五、锌族元素	39
第四节 d 区元素	40
一、钛副族	40
二、钒副族	40
三、铬副族	41
四、锰副族	41
五、铁系元素	42
第五节 镧系和锕系元素	42
一、镧系元素	42
二、锕系元素	43
思考题与习题	43
第三章 气体、溶液和胶体	46
第一节 气体	46
一、气体的通性	46
二、理想气体状态方程	47
三、道尔顿分压定律	48
四、阿麦格分体积定律	49
五、真实气体	50
六、对比状态原理及压缩因子图	52
第二节 溶液	54
一、分散系统	54
二、溶液浓度的表示法及其换算	54
三、溶解度	55

四、稀溶液的通性	59
第三节 胶体溶液	61
一、胶团结构	61
二、胶体的性质	62
三、胶体溶液的稳定性和聚沉作用	62
思考题与习题	64
第四章 热力学第一定律	66
第一节 基本概念	67
一、系统与环境	67
二、系统的性质	67
三、状态和状态函数	68
四、热力学平衡态	69
五、过程、途径和可逆过程	69
第二节 热力学第一定律	70
一、热力学能	70
二、热和功	71
三、热力学第一定律	71
第三节 恒容热、恒压热和焓	72
一、恒容热	72
二、恒压热	73
三、焓	73
第四节 单纯 p 、 V 、 T 过程的计算	74
一、摩尔热容	74
二、变温过程热的计算	75
三、理想气体任何单纯 p 、 V 、 T 变化过程中 ΔU 和 ΔH 的计算	75
四、液、固态在单纯 p 、 V 、 T 变化过程中 ΔU 和 ΔH 的计算	76
五、理想气体的可逆绝热过程方程	77
六、理想气体可逆体积功的计算	77
第五节 相变热的计算	80
一、相和相变	80
二、摩尔相变焓	80
三、相变热的计算	81
第六节 化学反应中热的计算	83
一、基本概念	83
二、化学反应热的计算	85
思考题与习题	89
第五章 热力学第二定律与化学平衡	92
第一节 热力学第二定律和熵变	92
一、自发过程与非自发过程	92

二、热力学第二定律	93
三、熵——一个新的状态函数	93
四、熵变	94
五、热力学第二定律的数学表达式	94
第二节 熵变的计算	95
一、理想气体单纯 p 、 V 、 T 的变化	95
二、相变过程	96
三、化学反应过程	97
第三节 吉布斯函数	98
一、吉布斯函数的定义	98
二、吉布斯函数的判据	98
三、 $\Delta G_{T,p}$ 的物理意义	99
四、摩尔反应吉布斯函数	99
五、吉布斯-赫姆霍兹方程	99
第四节 化学平衡	100
一、化学反应的平衡条件	100
二、理想气体化学反应的标准平衡常数	100
三、平衡常数测定的一般方法	102
四、温度对平衡常数的影响——等压方程式	102
第五节 平衡常数的应用	102
一、压力对化学平衡的影响	103
二、恒温恒压下惰性气体对平衡组成的影响	104
三、反应物配比对平衡的影响	105
思考题与习题	106
第六章 化学反应速率和反应机理	108
第一节 化学反应速率	108
一、平均速率	108
二、瞬时速率	109
三、用反应进度表示的反应速率	109
第二节 影响化学反应速率的因素	109
一、反应速率理论	109
二、浓度对化学反应速率的影响	112
三、温度对化学反应速率的影响	115
四、催化剂对化学反应速率的影响	118
思考题与习题	118
第七章 酸碱平衡	120
第一节 酸碱理论基础	120
一、酸碱电离理论	120
二、酸碱质子理论	121

第二节 弱酸和弱碱的离解平衡计算	124
一、溶液的酸碱性和 pH 值	124
二、酸碱溶液 pH 值的计算	125
第三节 酸碱缓冲溶液	127
一、酸碱平衡的移动——同离子效应	127
二、酸碱缓冲溶液	128
思考题与习题	130
第八章 定量化学分析概论与酸碱滴定分析法	132
第一节 分析的误差与数据处理	132
一、分析结果的表示方法	132
二、分析结果的准确度和精密度	132
三、误差的来源及减免方法	134
四、有效数字及其处理规则	135
五、滴定分析的条件和方法	136
第二节 酸碱滴定分析法	138
一、酸碱标准溶液的配制与标定	138
二、酸碱指示剂	139
三、滴定曲线及指示剂的选择	141
四、酸碱滴定方式和应用	142
思考题与习题	145
第九章 沉淀溶解平衡及在化学分析中的应用	148
第一节 沉淀溶解平衡与溶度积规则	148
一、沉淀溶解平衡与溶度积	148
二、溶度积规则	150
第二节 影响沉淀溶解平衡的因素	151
一、同离子效应	151
二、酸效应	151
三、盐效应	152
四、配位效应	153
第三节 溶度积规则的应用	154
一、判断沉淀的生成和沉淀的完全程度	154
二、沉淀的溶解	154
三、分步沉淀	156
四、沉淀的转化	157
第四节 沉淀溶解平衡在化学分析中的应用	158
一、沉淀滴定法	159
二、重量分析法	161
思考题与习题	164
第十章 配位平衡和配位滴定法	166
第一节 配位化合物的基本概念	166

一、配合物的定义	166
二、配合物的组成	167
三、配合物的命名	167
四、螯合物	168
第二节 配合物的价键理论	168
一、价键理论	168
二、配合物的空间构型	169
三、外轨型配合物和内轨型配合物	169
第三节 配位平衡常数	170
一、配合物的稳定常数	170
二、配位平衡的计算	171
第四节 配位平衡的移动	172
一、沉淀溶解平衡与配位平衡	172
二、酸碱平衡与配位平衡	173
三、配离子之间的转化和平衡	173
四、氧化还原平衡与配位平衡	174
第五节 配位滴定分析法	174
一、配位滴定剂——乙二胺四乙酸	174
二、酸度对配位滴定的影响	175
三、金属指示剂	176
四、配位滴定方式和应用	178
思考题与习题	179
第十一章 电化学基础和氧化还原平衡在化学分析中的应用	181
第一节 氧化数与氧化还原方程式的配平	181
一、氧化还原反应的基本概念	181
二、氧化还原反应方程式的配平	182
第二节 原电池和电极电势	183
一、原电池	183
二、电极电势	185
第三节 电极电势对氧化还原反应的影响	187
一、影响氧化还原反应方向的因素	187
二、氧化还原反应的次序	190
三、氧化还原反应的程度	190
第四节 电极电势的应用	191
一、元素电势图	191
二、元素电势图的应用	191
第五节 氧化还原滴定分析法	192
一、氧化还原滴定法基本理论	193
二、氧化还原滴定法示例	194
思考题与习题	198

第十二章 有机化合物基础	200
第一节 有机化合物和有机化学	200
一、有机化合物和有机化学	200
二、有机化合物的特点	200
三、有机化合物的结构	201
四、同分异构现象	202
第二节 有机化合物的分类和命名	206
一、有机化合物的分类	206
二、有机化合物的命名	208
第三节 烃的性质	216
一、烷烃的性质	217
二、烯烃的性质	220
三、共轭二烯烃的性质	225
四、炔烃的性质	228
五、脂环烃的性质	231
六、芳香烃的性质	233
第四节 烃衍生物的性质	239
一、卤代烃的性质	239
二、醇的性质	242
三、酚的性质	245
四、醚的性质	249
五、醛和酮的性质	250
六、羧酸的性质	256
七、羧酸衍生物的性质	258
八、芳香族硝基化合物的性质	260
九、胺类的性质	261
十、腈的性质	264
第五节 有机合成	265
一、有机合成反应	265
二、有机合成路线的设计	267
思考题与习题	271
附录	277
附录 1 基本物理常数	277
附录 2 化合物的溶度积常数 (K_{sp}) 表	277
附录 3 一些气体的范德华常数	278
附录 4 一些气体的临界参数	278
附录 5 原子半径 r	278
附录 6 弱电解质的解离常数 (近似浓度 $0.01 \sim 0.003 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度 298K)	279
附录 7 物质的摩尔定压热容 (100kPa)	280

附录 8	物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵 (100kPa)	282
附录 9	某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓 (298K)	283
附录 10	标准电极电位表	283
附录 11	条件电极电位表	286
附录 12	金属-无机配位体配合物的稳定常数	286
附录 13	金属-有机配位体配合物的稳定常数	288
附录 14	沉淀指示剂及金属指示剂	290
附录 15	氧化还原法指示剂	290
附录 16	相对原子质量表	291
参考文献		292

第一章 原子结构和分子结构

【学习指导】

1. 了解核外电子运动的特殊性。
2. 掌握波函数与原子轨道、概率密度和电子云的概念及四个量子数的意义。
3. 熟悉氢原子 s、p、d 电子的壳层概率径向分布图，氢原子 s、p、d 原子轨道和电子云的角度分布图。
4. 了解屏蔽效应和钻穿效应对多电子原子能级的影响。
5. 掌握核外电子的排布及原子结构与元素周期表的关系。
6. 了解元素某些性质的周期性。
7. 掌握离子键和共价键的本质和特点。
8. 掌握价键理论、杂化轨道理论的基本要点及其应用。
9. 熟悉分子轨道理论的基本内容。
10. 了解分子间作用力及氢键的性质和特点。

宇宙中纷繁复杂的数千万种物质是由化学元素周期表中有限的一百多种元素神奇地衍生出来的，这些物质构成了浩瀚苍穹、深邃宇宙和多彩的世界。化学正是研究物质的产生、组成、结构、性质及其变化规律的科学。有限的元素为何能形成如此繁多的物质？不同的物质为何具有不同的特性？物质之间的化学反应为何遵循基本的化学原理和规律？要从根本上回答这些问题，就必须从微观的角度来研究物质，掌握物质的内部组成和结构，了解组成物质的、对化学反应至关重要的微粒——原子的结构。由于化学反应往往不涉及原子核的变化，只是原子核外电子的运动状态发生了改变，原子之间又是通过对核外电子的作用而形成了分子。因此，本章重点介绍原子核外电子的运动规律和特征、原子核外电子的排布、元素周期表和元素性质的周期性变化规律及分子的形成和分子间力的作用。

第一节 原子核外电子的排布

一、原子的组成

我们都知道，物质是由分子或原子构成的，原子又是由带正电荷的原子核和带负电荷的核外电子组成的，在原子核中有带正电荷的质子和不带电荷的中子。原子是电中性的。质子数决定元素的种类。不同种类元素的原子核内质子数不同，核电荷数不同，核外电子数也不同。即存在如下电荷关系：

$$\text{原子序数} = \text{核电荷数} = \text{核内质子数} = \text{核外电子数}$$

原子的质量为原子核的质量和核外电子的质量之和。其中，质子的质量为 $1.673 \times$

10^{-27} kg, 相对质量为 1.007; 中子质量为 1.675×10^{-27} kg, 相对质量为 1.008; 电子质量为 9.110×10^{-31} kg, 相对质量为 0.00055。一个电子质量仅为一个质子质量的 $1/1837$, 一个原子中电子数目有限, 故原子质量主要集中于原子核上, 原子的相对质量 (取整数) 等于质子相对质量和中子相对质量的和, 称为质量数 (A), 即存在如下质量关系:

$$\text{质量数 (A)} = \text{质子数 (Z)} + \text{中子数 (N)}$$

在化学反应中, 原子核不发生变化, 只有核外电子运动状态的改变对化学反应发生作用, 因此, 讨论核外电子的运动状态是现代化学的中心问题。

二、原子核外电子运动状态的描述

1. 核外电子运动状态研究史

物质受到高能量激发后, 会以光谱的形式发射出能量, 经分光后所得的按波长顺序排列的若干条不连续的谱线称为原子发射光谱。不同元素的原子发射光谱是不同的, 最简单的是氢原子发射光谱。1883 年瑞典物理学家巴耳默 (Balmer) 首先在可见光区发现了氢原子发射光谱的四条谱线, 称为 Balmer 系, 见图 1-1。

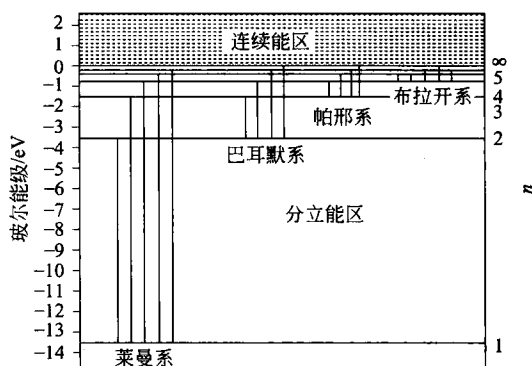


图 1-1 氢原子发射光谱图

发射光谱的四条谱线, 称为 Balmer 系, 见图 1-1。

(1) 玻尔氢原子结构理论 氢原子光谱的实验事实与原子结构模型和经典电磁学理论的矛盾促进了人们对原子结构理论的进一步探索。为了解释氢原子光谱, 1913 年, 丹麦的物理学家玻尔 (N. Bohr) 根据普朗克 (Planck) 的量子论和爱因斯坦 (A. Einstein) 的光子学说中光子能量与辐射频率的关系提出了玻尔氢原子结构理论。该理论指出:

① 原子核外电子不能在任意的轨道上运动, 只能在符合玻尔量子化条件的、具有确定半径的圆形轨道上运动, 这种轨道称为稳定轨道, 电子在稳定的原子轨道上运动时, 既不吸收能量也不放出能量。

② 电子在不同的稳定轨道上运动, 其能量是不同的, 轨道离核越远, 能量越高; 当原子处于能量最低的状态时称为基态, 其他的状态称为激发态。

③ 电子在不同的原子轨道间跃迁时, 才能发生能量的辐射或吸收。通常情况下, 电子处于基态, 在高能量作用下, 电子被激发到离核较远的高能量轨道后, 会自发地跃迁回低能量轨道, 同时发射出光谱, 发射光谱的能量决定于两个轨道间的能量差。

玻尔氢原子结构理论第一次将量子化的概念引入了原子结构, 成功地解释了氢原子和类氢离子的光谱, 也能解释原子发光现象, 对原子结构理论的发展起到了重要的作用。但是, 该理论只能用于说明氢原子及类氢离子 (如 He^{2+} , Li^{+} 等) 的光谱, 而不能用于多电子原子体系, 即使对于氢原子及类氢离子光谱, 也不能解释其精细结构。究其原因, 玻尔假说只是在经典力学连续性的基础之上加入了一些人为的量子化条件, 它仍然是应用牛顿力学解决问题, 没有摆脱经典力学的束缚。因而, 该理论不能正确地反映微观粒子的运动规律, 不可能认识到电子这种微观粒子运动的本质。随着量子力学的形成和发展, 微观粒子的运动特征才逐渐被认识。

(2) 电子的波粒二象性 1924 年, 法国物理学家德布罗意 (L. de Broglie) 在光具有波

粒二象性的启发下，提出了电子等微观粒子也具有波粒二象性的假设。

德布罗意大胆推测，电子、原子等微观粒子也应和光子一样，既具有波动性，也具有微粒性。1927年，美国物理学家戴维逊（C. J. Davisson）和革末（L. H. Germer）用已知能量的电子在晶体上进行衍射实验，得到了与X射线相似的衍射环纹，证实了电子波的存在。

电子运动的波粒二象性特征还可以通过海森伯格（W. Heisenberg）测不准原理来进一步验证。对于宏观的物质体系，根据经典力学，在运动过程中的某一瞬间，其位置和动量可以同时准确加以确定。但对于微观体系中高速运动的电子，由于其质量小、运动速度快、具有波动性，因此其运动瞬间的位置和动量是不能同时准确测定的，这个观点是德国物理学家海森伯格在1927年提出来的，所以叫做海森伯格测不准原理，其数学表达式可简化为：

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$$

式中， Δx 表示电子在 x 轴上位置测定的偏差； Δp 表示电子动量测定的偏差； h 为普朗克（Planck）常数。 Δx 和 Δp 两者的乘积必须大于等于 $h/(2\pi)$ ，即位置测定越准确、 Δx 的值越小，电子的动量测定就越不准确、 Δp 的值就越大，反之亦然。

海森伯格测不准原理并不是说电子的运动是不可知的，而是进一步说明了人们对电子运动特征的深入认识，电子的运动与宏观物体的运动特征是不相同的，电子是具有波动性的。

2. 核外电子运动状态的描述

根据量子力学的基本理论，1926年奥地利物理学家薛定谔（E. Schrödinger）建立了描述电子运动的薛定谔方程，也叫波动方程。由薛定谔方程求解所得到的结果是一个包含三个常数（ n 、 l 、 m ）和三个未知数的函数式。三个常数称为量子数，它们的取值有一定的规则，当一组量子数确定后，能够描述电子特定的一种运动状态。

3. 四个量子数的取值及物理意义

一组特定的量子数确定一个波函数，因此，量子数取值对描述电子的运动状态是非常重要的，我们必须了解量子数的取值及物理意义。

（1）主量子数 主量子数用 n 表示，其取值为正整数，即 $n=1、2、3、4、5、6、7、\dots$ ，各取值还可用的光谱符号 K、L、M、N、O、P、Q、 $\dots$ 来表示，主量子数取值相同的一组原子轨道为一个电子层，如 $n=1$ 为第一电子层，即 K 层； $n=2$ 为第二电子层，即 L 层； $\dots$

主量子数确定电子层后，主量子数的大小则表明电子出现概率最大处离核的远近，即原子轨道离核的远近，同时说明了原子轨道能量的高低。主量子数取值越大，电子出现概率最大处离核越远，能量越高。对单电子原子体系，其原子轨道的能量只决定于主量子数，只要主量子数相同，原子轨道的能量就相等。对多电子原子体系，原子轨道的能量同时受到主量子数和角量子数的影响。

（2）角量子数 角量子数也叫做副量子数，用符号 l 表示，其取值规定为 $l=0、1、2、3、\dots、(n-1)$ 。角量子数取值相同的一组原子轨道称为一个电子亚层，一个电子层中含有的电子亚层数等于该电子层所对应的主量子数的取值。

l 的取值受 n 的制约，当 $l=0、1、2、3$ 时，分别称为 s、p、d、f 亚层。

$n=1$ 时， $l=0$ ，K 层只有 s 亚层；

$n=2$ 时， $l=0、1$ ，L 层有 s、p 亚层；

$n=3$ 时， $l=0、1、2$ ，M 层有 s、p、d 亚层；

$n=4$ 时, $l=0、1、2、3$, N 层有 s, p, d, f 亚层。

角量子数表明了原子轨道角动量的大小, 具体而言, 它体现的是原子轨道在空间各个方向上的伸展情况, 即决定了原子轨道的形状, 角量子数取值不同, 原子轨道的形状就不同, 例如: $l=0$ 时的 s 轨道为球形, 说明电子运动与角度无关; $l=1$ 时的 p 轨道为哑铃形等。

角量子数和主量子数一起决定多原子轨道的能量。

(3) 磁量子数 磁量子数用 m 表示, 取值为 $m=0、\pm 1、\pm 2、\cdots、\pm l$ 。磁量子数的取值和取值个数是由角量子数确定的, 在一个电子亚层中, 磁量子数的取值个数为 $2l+1$ 。

磁量子数与原子轨道的能量无关, 它体现的是电子绕核运动的角动量在空间给定方向上的分量, 即磁量子数确定的是原子轨道在空间的伸展方向。一个磁量子数的取值决定原子轨道的一种伸展方向, 一种伸展方向就是一个原子轨道, 因此, 一个电子亚层中的原子轨道数与磁量子数的取值个数相同, 即一个电子亚层中有 $2l+1$ 个原子轨道。例如 $l=1$ 的 p 电子亚层为哑铃形, 但哑铃在空间三维坐标系中是沿 x 轴、 y 轴还是沿 z 轴分布, 就是由磁量子数决定的, 此时, $m=0、+1、-1$, 有三个取值, 说明 p 轨道有三种空间伸展方向, 该亚层中有三个原子轨道, 它们分别沿着 x 、 y 和 z 轴分布。

在一个电子亚层中, 各原子轨道的能量是相等的, 称这种能量相等的原子轨道为简并轨道, 简并轨道的数目称为简并度。但要注意的是, 单电子原子体系与多电子原子体系简并轨道的情况是不同的, 由于单电子原子体系的原子轨道能量只决定于主量子数, 所以, 主量子数相同, 电子层中各轨道的能量则是相等的, 都是简并轨道, 而在多电子原子中, $n、l$ 都相同的轨道为简并轨道。

【例 1-1】 H 原子和 Cu 原子中 $n=3$ 的电子层中有哪些原子轨道? 其中哪些是简并轨道? 简并度分别是多少?

解: $n=3$ 的电子层中, 电子亚层有 3s、3p、3d。

H 原子为单电子原子体系, 3s、3p、3d 都是简并轨道, 简并度为 9。

Cu 原子为多电子原子体系, 3p 亚层为简并轨道, 简并度为 3; 3d 亚层为简并轨道, 简并度为 5。

(4) 自旋磁量子数 一条原子发射光谱经精密光谱仪分光后, 可以得到频率非常相近的两条谱线——光谱的精细结构, 这种精细结构是难以仅仅用电子的轨道运动来解释的。为了说明光谱的精细结构, 1925 年乌伦贝克 (Uhlenbeck) 和歌德希密特 (Goudsmit) 提出了电子具有自旋运动的假设, 认为电子绕核运动的同时还有自旋运动, 电子的自旋有两种状态。为了描述电子的自旋运动, 引入了自旋磁量子数, 用 m_s 来表示。 m_s 的取值只有 $+1/2$ 和 $-1/2$ 两种。当两个电子的自旋磁量子数取值相同时, 称为自旋平行, 可用两个同向的箭头“ $\uparrow\uparrow$ ”或“ $\downarrow\downarrow$ ”来形象地表示; 若两个电子的自旋磁量子数取值不同, 则称为自旋反平行, 用两个反方向的箭头“ $\uparrow\downarrow$ ”来表示。电子自旋运动的假设后来由实验所证实, 但要注意, 电子的自旋运动不是经典力学中像地球绕自身地轴的自旋一样, 它仅仅表示电子运动的两种不同状态。

由四个量子数的取值规则及物理意义可见, 由于原子轨道的形状不同, 电子层中就有不同的亚层; 由于原子轨道的伸展方向不同, 电子亚层中又可能有几个不同的原子轨道。一个电子层中若有 n 个亚层, 则一个电子亚层中就有 $(2l+1)$ 个轨道, 一个电子层中就有 n^2 个

轨道。确定一个原子轨道时,需要 n 、 l 、 m 三个量子数;确定一个原子轨道的能量时,单电子原子体系只需要 n 一个量子数,多电子原子体系需要 n 、 l 两个量子数, m_s 说明了电子的自旋运动状态。在现代原子结构理论中,就是用四个量子数 n 、 l 、 m 、 m_s 的取值来描述电子的运动状态的。主量子数为 1~4 的原子轨道及量子数的取值见表 1-1。

表 1-1 量子数与电子的运动状态

主量子数 n	电子层符号	角量子数 l	亚层符号	磁量子数 m	电子层中轨道数	自旋量子数 m_s	最大容纳电子数
1	K	0	1s	0	1	$\pm 1/2$	2
2	L	0	2s	0	4	$\pm 1/2$	8
		1	2p	0, ± 1			
3	M	0	3s	0	9	$\pm 1/2$	18
		1	3p	0, ± 1			
		2	3d	0, ± 1 , ± 2			
4	N	0	4s	0	16	$\pm 1/2$	32
		1	4p	0, ± 1			
		2	4d	0, ± 1 , ± 2			
		3	4f	0, ± 1 , ± 2 , ± 3			

三、原子核外电子的排布

1. 屏蔽效应和轨道能量

在多电子原子体系中,电子在各个原子轨道中的排布是按照原子轨道的能量高低进行的,因此,首先要明确多电子原子体系中原子轨道的能量高低。

单个电子在原子轨道上运动的能量叫轨道能量。在氢原子和类氢离子中,由于只有一个电子,则只存在电子与原子核间的作用力,电子运动的轨道能量只由主量子数确定,但在多电子原子体系中,除各个电子与原子核间的吸引力外,还有电子与电子之间的排斥作用力。由于电子之间的排斥作用,往往减弱了原子核对电子的吸引,从而引起作用在电子上的有效核电荷降低,这种现象叫做屏蔽效应。

在多电子原子体系中,原子轨道的能量主要决定于主量子数和角量子数,但也受到屏蔽效应和钻穿效应的影响。

- ① n 相同时, l 越大,原子轨道的能量越高,如 $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$;
- ② l 相同时, n 越大,原子轨道的能量越高,如 $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s}$;
- ③ n 、 l 均不同时,一些 n 值较大的轨道能量可能低于一些 n 值较小的轨道,如 $E_{3d} > E_{4s}$, $E_{4d} > E_{5s}$, 这称为能级交错现象。

2. 近似能级图

美国化学家鲍林在 1939 年根据光谱实验的结果,总结出多电子原子体系的原子轨道的近似能级高低顺序,如图 1-2 所示。

图中每个虚线方框代表一个能级组,相当于周期表中的一个周期;虚线方框内的每一横排圆的数目表示各能级组中包含的原子轨道数;虚线方框和圆的位置高低表示各能级组和原子轨道能量的相对高低。由图中可以看出,相邻两个能级组之间的能量差较大,而每个能级组中的能级之间的能量差则比较小。

我国化学家徐光宪教授提出了多电子原子的原子轨道能级分配的经验公式,将 $E = (n + 0.7l)$ 整数相同的轨道划分为一个能级组。