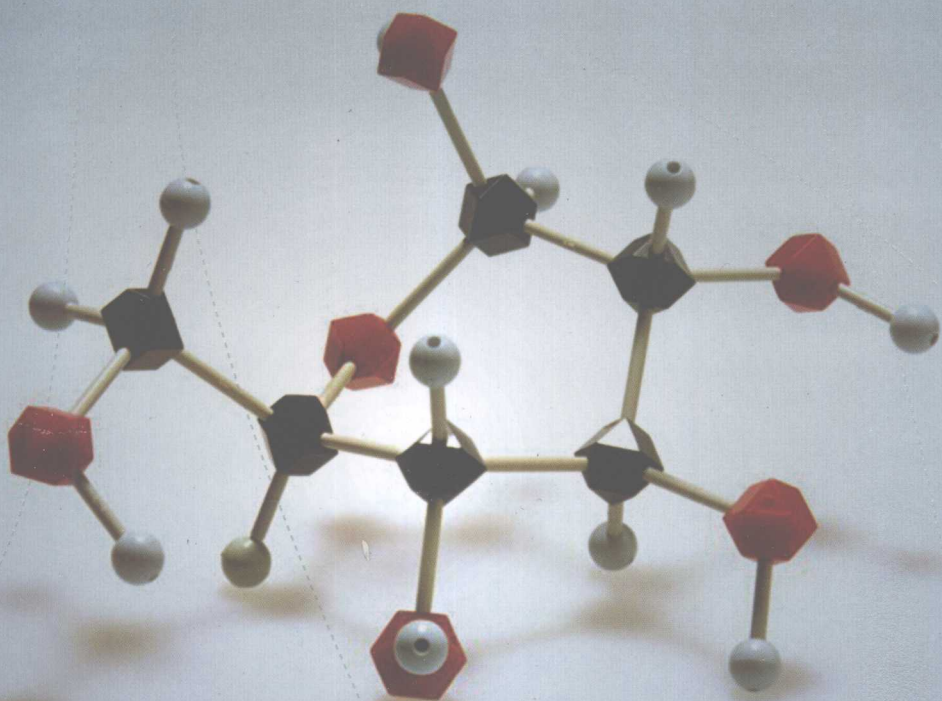


贵州大学规划教材
贵州大学教材建设委员会审核批准

无机及分析化学

主 编 / 谢 燕 廖 霞

主 审 / 周芝骏



贵州大学出版社
Guizhou University Press

无机及分析化学

主 编 谢 燕 廖 霞

主 审 周芝骏

江苏工业学院图书馆
藏书章

贵州大学出版社

图书在版编目 (C I P) 数据

无机及分析化学 / 谢燕, 廖霞主编. — 贵阳: 贵州大学出版社, 2008. 8

ISBN 978-7-81126-048-9

I. 无… II. ①谢…②廖… III. ①无机化学—高等学校—教材②分析化学—高等学校—教材 IV. 061 065

中国版本图书馆CIP数据核字 (2008) 第130819号

无机及分析化学

编 者: 谢 燕 廖 霞

责任编辑: 徐 言

设计制作: 甘地文化传播有限公司

出版发行: 贵州大学出版社

印 刷: 贵阳快捷彩印有限公司

成品尺寸: 260×185 mm

印 张: 9.2

字 数: 284千

版 次: 2008年8月第1版 第1次印刷

书 号: ISBN 978-7-81126-048-9

定 价: 26.00元

版权所有 违权必究

本书若出现印装质量问题, 请与出版社联系调换

电话: (0851) 8292951

内容简介

本书为贵州大学“工科大学基础化学教学内容及模式的深化改革与推广实践”教改项目的研究成果。

本书共 10 章，内容包括：物质结构基础，化学反应的一般原理，定量分析基础，酸碱解离平衡及酸碱滴定，沉淀溶解平衡及沉淀滴定法，配位化合物及配位滴定法，氧化还原反应及氧化还原滴定法，主族元素，过渡元素，常用的分离和富集方法。

本书可作为工科院校化工、制药、材料、生物、食品、环境、冶金等专业的基础课教材或参考书，也可供理科、师范院校化学专业及高职高专化学、化工类专业的教师及学生参考。

编者的话

贵州大学从 1999 年承担教育部“地方工科院校大学化学系列课程的改革与实践”教改项目开始,对四大化学(无机、有机、分析、物化)课程进行了整合、重组和优化。在保证知识和理论体系科学性、完整性、系统性的前提下,针对四大化学中重复和脱节部分,将理论知识重新编排和有机结合,既精简篇幅、压缩学时,又突出了理论知识的内在联系。

本书是以这几年教改中所用相关讲义为基础,根据我们教学实践经验编写而成,具有以下特点:

1. 充分考虑工科专业特点

本书编写立足工科院校,强调“结构—平衡—性质—应用”的知识结构体系,重在知识的掌握和应用,精简复杂的数学推导,叙述力求简洁明晰,注重理论与实际的结合。

2. 知识体系重组

对无机化学和分析化学内容进行精心选择和有机组合,以使体系连贯、深度适中、避免重复。将传统无机化学中热力学的部分内容(熵、吉布斯自由能等概念及应用)归并至物理化学;将分析化学中的电位分析法和光度分析法归并至仪器分析;将酸碱、难溶电解质沉淀溶解、配位和氧化还原反应四大平衡与滴定分析有机结合,强化知识整体性和连贯性,在滴定分析中又重点介绍酸碱滴定分析;精简和重组元素化学内容,传统无机化学中元素性质介绍是以族为单元进行,这样的教学系统性强,但不便于同类型物质性质的比较和归纳,因此本书根据主族、过渡族元素的不同特点,将主族元素按物质类型进行介绍,分为单质、氢化物、氧化物、硫化物、卤化物、氢氧化物、含氧酸及其盐几大类,而过渡族元素在介绍其通性之后,则以重要化合物的主要性质为学习的重点。

3. 本书所涉及的量和单位,均采用我国法定计量单位;本书所用数据引自“兰氏化学手册”(第二版),2003 年,科学出版社。

本教材所需学时为 70 ~ 80 学时。书中“仿宋体”部分为选学内容。

本书由谢燕、廖霞主编:第 1、2、8、9、10 章(谢燕),第 3 章(廖霞),第 4、5、6、7 章(廖霞、谢燕),最后由谢燕统稿。全书由周芝骏教授精心审阅。

编者对贵州大学出版社宋立道总编及责任编辑在编辑过程中付出的辛勤劳动和给

予的大力支持、帮助表示深切感谢！同时我们要感谢贵州大学化工学院领导和“大学化学教学与实验中心”全体教师的协助和支持！本书编写和审阅过程中，获得周芝骏老师无私帮助和指导，在此表示最衷心的感谢！本书编写过程中参考了附录中所列的国内外教材和资料，并引用了其中的一些图，在这里表示衷心感谢！

限于编者水平有限，书中不足和错误之处，敬希读者和专家批评、指正。

目录

第一章 物质结构基础 /1

- 1.1 原子结构 /1
 - 1.1.1 原子的量子力学模型 /1
 - 1.1.2 原子核外电子排布 /7
 - 1.1.3 元素性质的周期性 /15
- 1.2 分子结构和晶体结构 /21
 - 1.2.1 共价键理论 /21
 - 1.2.2 分子间力和氢键 /35
 - 1.2.3 原子晶体和分子晶体 /41
 - 1.2.4 离子键和离子晶体 /43
 - 1.2.5 金属键和金属晶体 /49
 - 1.2.6 混合型晶体 /52
 - 1.2.7 实际晶体 /52

第二章 化学反应的一般原理 /56

- 2.1 化学反应中的能量关系 /56
- 2.2 化学反应速率 /59
- 2.3 化学反应的限度 /66
- 2.4 化学反应速率与化学平衡原理的综合应用 /74

第三章 定量分析基础 /77

- 3.1 分析化学的任务和作用 /77
- 3.2 定量分析方法的分类 /77
- 3.3 定量分析的一般过程 /78
- 3.4 滴定分析法概述 /80
- 3.5 误差和数据处理 /85

第四章 酸碱解离平衡及酸碱滴定 /93

- 4.1 酸碱理论概述 /93
- 4.2 酸碱质子理论 /94
- 4.3 酸碱解离平衡 /96

4.4 酸碱平衡的有关计算 /99

4.5 酸碱滴定法 /111

第五章 沉淀溶解平衡及沉淀滴定法 /124

5.1 难溶电解质的溶解度和溶度积 /124

5.2 沉淀反应 /126

5.3 沉淀的溶解及转化 /128

5.4 影响沉淀溶解度的因素 /129

5.5 影响沉淀纯度的因素 /131

5.6 沉淀的形成与沉淀的条件 /132

5.7 沉淀反应的应用 /133

5.8 重量分析法 /134

5.9 沉淀滴定法 /137

第六章 配位化合物及配位滴定法 /142

6.1 配位化合物基本概念 /142

6.2 配合物的价键理论 /148

6.3 配合物的解离平衡 /152

6.4 EDTA 与金属离子的配位解离平衡 /155

6.5 配位滴定法 /162

第七章 氧化还原反应及氧化还原滴定法 /171

7.1 氧化还原反应的基本概念 /171

7.2 氧化还原反应方程式的配平 /172

7.3 原电池和电极电势 /175

7.4 氧化还原反应的方向和程度 /184

7.5 氧化还原反应的速率及影响反应速率的因素 /186

7.6 氧化还原滴定法 /187

第八章 元素化学(一)——主族元素 /196

8.1 元素的分布及其分类 /196

8.2 主族元素 /197

第九章 元素化学(二)——过渡元素 /240

- 9.1 过渡元素通性 /240
- 9.2 铬、锰的重要化合物 /243
- 9.3 铁系元素重要化合物 /248
- 9.4 铜、银的重要化合物 /252
- 9.5 锌分族的重要化合物 /257
- 9.6 镧系和锕系元素 /261

第十章 常用的分离和富集方法 /268

- 10.1 溶剂萃取分离法 /268
- 10.2 离子交换分离法 /271

参考书目 /276

附 录 /277

- 附录1 本书所用的法定计量单位 /277
- 附录2 一些常见物质的标准生成焓 /278
- 附录3 一些弱电解质在水中的标准解离常数 /279
- 附录4 难溶化合物溶度积常数 /280
- 附录5 一些金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值 /281
- 附录6 一些金属配合物的稳定常数 /282
- 附录7 标准电极电势 (298.15K) /284
- 附录8 条件电极电势 /287

第一章 物质结构基础

物质的微观组成和结构决定了物质的宏观性质。因此，要了解物质的性质及其变化规律，就必须先了解原子、分子、晶体结构。

1.1 原子结构

原子是组成物质的基本微粒。化学变化中，原子核并不发生变化，只是核外电子数目和运动状态发生了变化，从而使原子结合方式发生变化。本节着重介绍原子结构的量子力学模型、原子核外电子的排布、元素周期表及元素性质的周期性变化规律的知识。

1803 年，英国物理学家、化学家道尔顿发表了原子学说，明确提出原子概念和原子量的测定，促进了化学家们不断地发现新元素，探索原子的本质；随着电子、原子核的相继发现，1910 年英国物理学家卢瑟福（Rutherford E）提出原子的带核模型，即原子结构的“行星模型”：原子是由带正电的原子核和一定数目绕核运动的电子所组成，从而为近代原子结构理论的研究奠定了基础；近代原子结构理论的确立是从氢原子光谱实验开始的，1913 年丹麦物理学家玻尔（Bohr N）提出玻尔原子模型，成功解释了氢原子光谱的产生和现象，并提出原子能级和主量子数等重要概念，玻尔理论将宏观的光谱现象和微观的原子内部电子分层结构联系起来，促进了近代原子结构的发展。但玻尔理论有着严重的局限性，它只能解释单电子原子（或离子）光谱的一般现象，而不能解释多电子原子光谱，也不能解释原子如何形成分子的化学键本质，其根本原因在于玻尔的原子模型是建立在牛顿经典力学理论基础上的，采用研究宏观物体运动的方法来研究电子运动，而未考虑到电子是微粒，微粒的运动并不遵循经典力学的运动规律。玻尔理论的缺陷促使人们去研究和建立能描述原子内电子运动规律的量子力学原子模型。

1.1.1 原子的量子力学模型

1. 微观粒子的运动特征

微观粒子是指那些质量极小，体积极小，运动速度极快，其运动规律不服从宏观物体经典力学运动规律的微粒，例如光子、电子、质子、中子及原子等。微观粒子的运动不遵循经典力学的规律，原因在于微观粒子及其运动与宏观物体及其运动在本质上有极大的差别。

（1）微观粒子的波 - 粒二象性

20 世纪初，人们已认识到光既具有微粒性，又具有波动性（简称波 - 粒二象性）。

光的干涉和衍射现象表明光具有波动性，光电效应则说明光具有微粒性。1924 年法国物理学家德布罗意（de Broglia L）在光的波 - 粒二象性启发下，提出一切微观粒子都具有波 - 粒二象性的大胆设想。他认为，电子及所有微观粒子都应和光子相似，既有微粒性，又有波动性。每一个运动的微粒必定存在与它相应的波，这种波通常称为物质波，又名德布罗意波。物质波的波长（ λ ）与微观粒子动量（ p ）之间有如下关系：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

上式称为德布罗意关系式，它将物质的波动性和微粒性定量地联系在一起。式中 h 为普朗克常数， m 为微粒质量， v 为微粒运动速度。

1927 年美国科学家戴维森（Davisson C J）和革末（Geiger H）应用 Ni 晶体进行的电子衍射实验证实了德布罗意假设。当电子束通过起光栅作用的晶体后，在屏幕上获得了明暗交替的衍射环纹，如图 1 - 1 所示。实验说明电子运动与光相似，都具有波动性。后来发现，质子、中子等微观粒子均能产生衍射现象，可见微观粒子运动都具有波动性。

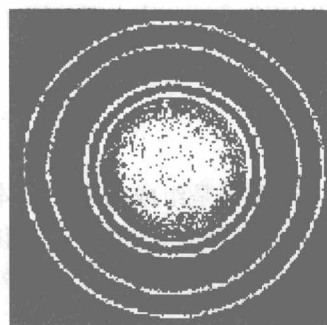


图 1 - 1 电子衍射环纹

电子的微粒性则表现为其既有质量，又有动量。这可通过阴极射线（电子流）射向一个可旋转的小飞轮叶片上，使小飞轮转动的实验事实获得证实。

从德布罗意关系式可看出，宏观物体由于质量（ m ）较大，其运动时所产生的波长（ λ ）非常短，以致不易被觉察出来，因此宏观物体以粒子性为主；而对于微观粒子而言，由于质量（ m ）很小，波动性就不可忽略。正是由于微观粒子与宏观物体性质上的这种差别，使得微观粒子的运动具有它的特性，不能用经典力学来描述。

（2）微观粒子运动的统计规律

对宏观物体来说，可以准确地测定或计算出它们在某一时刻的位置和速度，而对于微观粒子，由于它不遵循经典力学的规律，所以不可能同时准确测出它在某一时刻的运动速率和位置。

慢射电子衍射实验可用来说明微观粒子的运动规律。为了避免电子间相互影响，用可控制射出电子数的慢射电子枪来代替电子束进行电子衍射实验。开始时，每有一个电子发射出来，底片上就出现一个感光点，而每个感光点的出现是毫无规律的，亦即个别电子运动的轨迹是无法确定的，但经过足够长的时间后，有大量的电子射到底片上，同样可以获得明暗相间的电子衍射环纹。可见，单个电子的亿万次行为和大量电子的行为结果是一样的，这说明电子衍射现象不是电子间相互影响的结果，而是电子运动本身所固有的规律性的一种表现。

电子衍射环纹还表明电子在空间出现的概率。亮环纹处衍射强度大，电子出现的概

率大；暗环纹处则相反。由此可知，微观粒子的运动，虽然没有确定的运动轨道，但能统计地去认识它在空间特定位置上出现的概率大小。微观粒子的运动遵循统计规律。

因此，量子力学认为，原子中核外电子的运动没有经典力学中那样的固定轨道，但具有按概率分布的统计规律。

2. 原子核外电子运动状态的描述

(1) 波函数和原子轨道

电子具有波粒二象性，因此其运动状态也可用波函数 (Ψ) 来描述。1926 年奥地利物理学家薛定谔 (Schrodinger E) 首先提出描述微观粒子运动的波动方程——薛定谔波动方程。它是量子力学中的基本方程之一，是一个二阶偏微分方程，表达式如下：

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

式中 m 、 E 和 V 分别为微粒的质量、总能量和势能； x 、 y 、 z 为微粒的空间坐标； h 为普朗克常数； Ψ 为波函数。可见，薛定谔方程中包含着体现微观粒子微粒性 (m 、 E 、 V) 与波动性 (Ψ) 的两种物理量。求解薛定谔方程，就是求得描述微观粒子运动状态的波函数 $\Psi(x, y, z)$ 以及与该状态相对应的能量 E 。

为求解方便，常将直角坐标变换成极坐标，则所解得的波函数应写成 $\Psi(r, \theta, \phi)$ 。两种坐标的关系如图 1-2，其中：

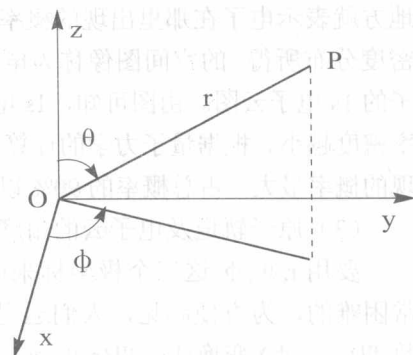


图 1-2 直角坐标与极坐标的关系

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad z = r \cos \theta \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

在求解薛定谔方程时，为了得到有意义的合理解，必须引入三个常数项 (n, l, m) (即量子数，详见“四个量子数”)，方程的解 Ψ 不是具体数值，而是包括三个常数项和三个变量的函数式 $\Psi_{n, l, m}(r, \theta, \phi)$ ，即波函数。

由此可知，原子中电子的波函数 Ψ 就是描述原子核外电子运动状态的数学函数式，则其空间图像可形象地理解为核外电子运动的空间范围，俗称“原子轨道”。这里“原子轨道”一词只是借用经典力学中的术语，但其含义不是指电子在原子中的运动途径，而是指电子在原子核外可能出现的某个空间区域。由此，确切地讲，波函数 Ψ 是描述原子核外电子“轨道”运动状态的数学函数式。

(2) 概率密度和电子云

电子在原子核外空间某处单位体积内出现的概率，称为**概率密度**。

我们知道：在光的波动方程中，波函数 Ψ 代表波的振幅，光的强度与振幅的平方

($|\Psi|^2$) 成正比。而从粒子性看, 光的强度决定于光子密度(ρ)。因此可知, 光子的密度与波函数的平方成正比: $\rho \propto |\Psi|^2$ 。

同理, 在原子核外某处空间电子出现的概率密度(ρ)也和代表电子波在该处的强度(Ψ)的平方成正比, 即: $\rho \propto |\Psi|^2$ 。由此可见, $|\Psi|^2$ 代表在单位体积内电子出现的概率, 即波函数的平方($|\Psi|^2$)的物理意义是代表核外电子的概率密度。

可用小黑点分布的疏密程度来形象表示电子在核外空间各处的概率密度($|\Psi|^2$)。小黑点较密的地方, 表示电子在那里出现的概率密度较大; 小黑点稀疏的地方就表示电子在那里出现的概率密度较小。用这种方法来描述电子在核外出现的概率密度分布所得的空间图像称为**电子云图**, 也称为**概率密度图**。图 1-3 表示基态氢原子的 1s 电子云图。由图可知, 1s 电子在原子核附近出现的概率密度最大; 离核越远, 概率密度越小。根据量子力学的计算, 得出基态氢原子在半径 r 为 53pm 的球体内, 电子出现的概率最大, 占总概率的 90% 以上 (概率 = 概率密度 $\times$ 体积)。



图 1-3 氢原子的 1s 电子云

(3) 原子轨道及电子云的角度分布图

要用 r, θ, ϕ 这三个极坐标来同时描绘波函数 Ψ 或概率密度 $|\Psi|^2$ 空间图像这是非常困难的, 为方便起见, 人们运用数学上的分离变量方法处理 $\Psi(r, \theta, \phi)$, 即将波函数 $\Psi(r, \theta, \phi)$ 变换成: $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$, 其中 $R(r)$ 称为**波函数的径向部分**, 它描述波函数随电子离核远近的变化情况; $Y(\theta, \phi)$ 称为**波函数的角度部分**, 它描述波函数随电子在核的不同方向上的变化情况。

因此, 可分别画出 $R(r)$ 随 r 变化和 $Y(\theta, \phi)$ 随 θ, ϕ 变化的图形, 便于我们从径向分布与角度分布这两方面去分别研究波函数或概率密度的图象, 从而解释原子不同化学行为的本质。下面我们着重介绍波函数 Ψ 的角度分布——原子轨道的角度分布图和概率密度 $|\Psi|^2$ 的角度分布——电子云角度分布图。

将波函数 Ψ 的角度分布部分 Y 随 θ, ϕ 变化作图, 所得图形就称为**原子轨道的角度分布图**。作图方法是: 先由薛定谔方程解出 $Y(\theta, \phi)$, 原子核所在位置定为极坐标的原点, 在每一个方向 (θ, ϕ) 上引出一直线使其长度等于 $|Y(\theta, \phi)|$, 联结这些线段的端点, 在空间便可得到某些闭合曲面, 显然曲面上每一点到原点的距离也就代表在这个角度 $Y(\theta, \phi)$ 方向上 Y 的数值的相对大小。这曲面就是波函数或原子轨道的角度分布图。

同理, 将 $|\Psi|^2$ 的角度分布部分 $|Y|^2$ 随 θ, ϕ 变化作图, 所得图形就称为**电子云的角度分布图**。

图 1-4 中分别画出了 s、p、d 原子轨道及 s、p、d 电子云的角度分布剖面图。由图可见: 原子轨道角度分布剖面图与相应的电子云的角度分布剖面图基本相似, 但有两点不同:

①原子轨道角度分布图带有正、负号, 而电子云的角度分布图均为正值 (图中省去“+”

号)。需要强调的是原子轨道角度分布图中的“+”、“-”号,不是代表正、负电荷,而是表示 Y 值是正值还是负值(或者说是表示原子轨道角度分布图形的对称关系)。

②电子云角度分布图比原子轨道角度分布图要瘦些,这是因为 $|Y| \leq 1$,所以 $|Y|^2 \leq |Y|$ 。

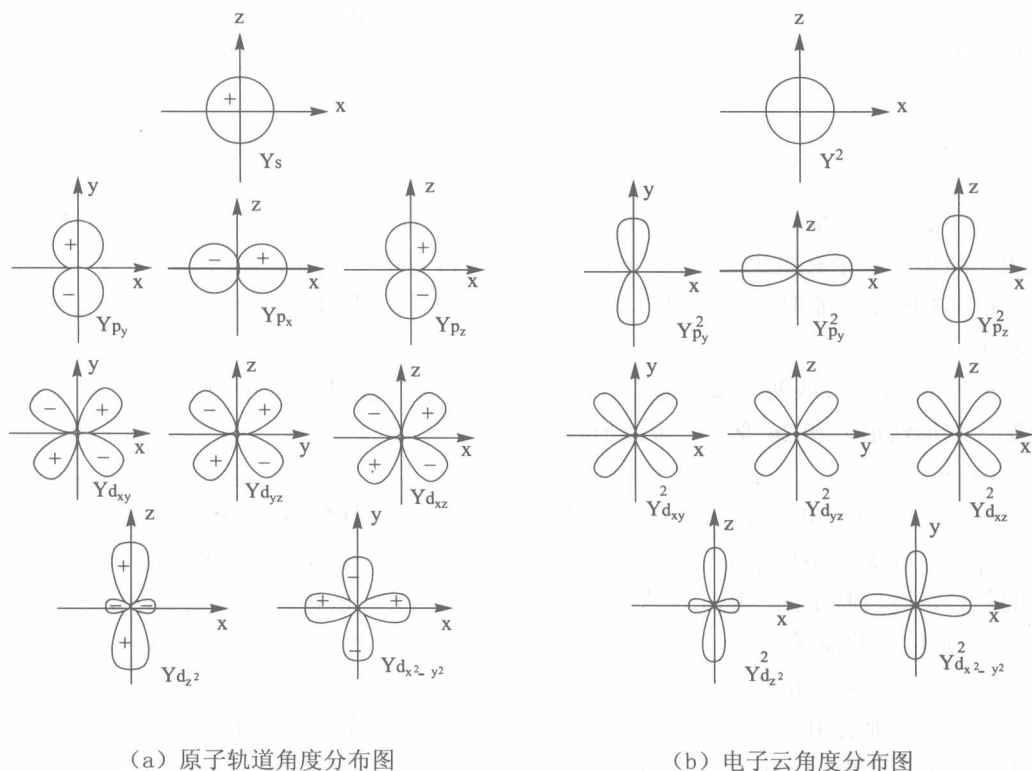


图 1-4 角度分布图

3. 四个量子数

前已述及,在求解薛定谔方程得到的 Ψ ,需引入三个量子数,它们是:主量子数 n ,角量子数 l 和磁量子数 m 。用这三量子数可以描述电子的轨道运动状态。而电子除了绕核运动之外,其自身还做自旋运动,所以需要第四个量子数——自旋量子数 m_s 来描述。因此,要完整地描述一个核外电子运动状态需要四个量子数 n 、 l 、 m 、 m_s 。下面分别介绍这四个量子数的物理意义和取值关系。

(1) 主量子数(n)

主量子数 n 是描述原子中电子出现概率最大区域离核的远近,是决定电子能量的主要量子数, n 值也用来表示电子层。它的取值为除零以外的正整数,在光谱学中常用一些大写字母来代表电子层,其对应关系为:

主量子数(n): 1 2 3 4 5 6...

电子层符号: K L M N O P...

n 值越大,表示该电子层(也即是该电子层上的电子)离核平均距离越远,能级越高。

(2) 角 (副) 量子数 (l)

角量子数 l 又称副量子数, 它用于确定原子轨道或电子云的形状和同一电子层中亚层的数目。角量子数 l 的取值受主量子数 n 限制, 只能取从 0 到 $(n-1)$ 的正整数。 l 的每一个数值表示一个亚层, 也表示了一种原子轨道或电子云的形状。 l 数值与光谱学规定的亚层符号及轨道形状之间的对应关系如下:

角量子数 (l): 0 1 2 3 4...

亚层符号: s p d f g...

轨道 (或电子云) 形状: 球形 哑铃形 花瓣形

由于 l 的每一个值代表亚层轨道的一种形状, 所以在一个电子层上 l 有多少个取值就表示该电子层中有多少个形状不同的亚层, 例如:

$n=1$ 时, l 只能取一个值, 即 $l=0$, 表示第一电子层中只有一个亚层, 即 $1s$ 亚层 (球形轨道);

$n=2$ 时, l 可取两个值, 即 $l=0, 1$, 表示第二电子层中有两个亚层, 分别为 $2s$ 亚层 (球形轨道) 和 $2p$ 亚层 (哑铃形轨道);

.....

$n=n$ 时, $l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$, 表示第 n 电子层中有 n 个亚层。

此外, 在多电子原子中, 角量子数 l 还反映了在同一主量子数 n 的能级中各电子能量的差异, 即反映了同一电子层中不同亚层的能量差异。所以, 在多电子原子中, n 和 l 一起决定电子的能量。

(3) 磁量子数 (m)

每个电子亚层由一个或多个原子轨道组成, 每个轨道在核外空间可以有不同的取向, 可用磁量子数来表示。磁量子数 m 是用来描述原子轨道或电子云在空间的伸展方向。它的取值由角量子数 l 决定, m 可取从 $-l$ 到 $+l$ 之间的任何整数, 即 $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。 m 的每一个数值表示具有某种空间取向的一个原子轨道或电子云。所以, 在给定 l 值下, 应有 $(2l+1)$ 个不同伸展方向同类原子轨道或电子云。例如:

$l=0$ 时, $m=0$, 表示 s 亚层只有一个轨道, 即 s 轨道;

$l=1$ 时, $m=0, \pm 1$, 表示 p 亚层有三个分别以 z 、 x 、 y 轴为对称轴的 p_z , p_x , p_y 原子轨道;

$l=2$ 时, $m=0, \pm 1, \pm 2$, 表示 d 亚层有五个不同伸展方向的 d_{z^2} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} 轨道。

l, m 取值与轨道符号对应关系见下表:

l	0	1	2
m	0	0 ± 1	0 ± 1 ± 2
原子轨道符号	s	p_z p_x p_y	d_{z^2} d_{xz} d_{yz} $d_{x^2-y^2}$ d_{xy}

在没有外加磁场情况下，同一亚层的原子轨道，能量是相等的，叫**等价轨道或简并轨道**。例如：p 亚层有三个等价轨道，d 亚层有 5 个等价轨道，f 亚层有 7 个等价轨道。

综上所述，用 n ， l ， m 三个量子数可以决定一个特定原子轨道的能量、形状和伸展方向，例如： $n = 2$ ， $l = 1$ ， $m = 0$ ，表示 $2p_z$ 原子轨道。

(4) 自旋量子数 (m_s)

电子除了绕核的轨道运动之外，还存在自旋运动。电子的自旋运动状态用自旋量子数 m_s 来描述。电子自旋形象化地用顺时针和逆时针两个方向来比喻，所以 m_s 值只可能取两个数值，通常用 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 来表示，也可用向上和向下的箭头表示，即“ $\uparrow$ ”和“ $\downarrow$ ”。

表 1-1 量子数与电子层最大电子容量关系

主量子数(n)	1	2		3			4			
电子层符号	K	L		M			N			
角量子数(l)	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
电子亚层符号	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
磁量子数(m)	0	0	0、 ± 1	0	0、 ± 1	0、 ± 1 、 ± 2	0	0、 ± 1	0、 ± 1 、 ± 2	0、 ± 1 、 ± 2 、 ± 3
亚层轨道数 ($2l+1$)	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7
电子层轨道数 (n^2)	1	4		9			16			
电子层最大电子容 量 ($2n^2$)	2	8		18			32			

综上所述，原子中每个电子的运动状态需要用 n ， l ， m ， m_s 四个量子数来描述。奥地利科学家泡利经研究指出：在同一原子中，不可能有运动状态完全相同的电子存在。也就是说，在同一原子中，各个电子的四个量子数不可能完全相同。由此推论，每一个轨道只能容纳两个自旋方向相反的电子。根据量子数可推出第 n 个电子层上共有 n^2 个原子轨道，所以，该电子层最多可容纳的电子数为 $2n^2$ ，这叫**电子层最大容量原理**。

1.1.2 原子核外电子排布

1. 多电子原子轨道的能级

(1) 鲍林近似能级图

要了解原子核外电子排布，首先要认识各原子轨道能量的相对高低，即各原子轨道的能级顺序。在氢原子或类氢离子（如 He^+ ， Li^{2+} 等）的原子核外只有一个电子，只存在核与核电子之间的作用力，因此决定原子轨道的能量只有主量子数 n ，轨道能量只随 n 增加，与角量子数 l 无关。但在多电子原子中，电子不仅受到原子核的吸引，

而且还受到其它电子的排斥, 因此原子轨道的能量除了与主量子数 n 有关, 还与角量子数 l 有关, 从而使多电子原子轨道能级变得复杂了。

1939 年美国化学家鲍林 (Pauling L) 根据光谱实验的结果, 总结出多电子原子中原子轨道能量高低的顺序, 得出鲍林近似能级图 (图 1-5)。

鲍林近似能级图中, 每一个小圆圈代表一个原子轨道, 它是按原子轨道能量由低到高顺序排列起来的, 同一水平位置上的原子轨道为等价轨道。鲍林把能量接近的轨道分为一组, 称为能级组 (图中方框中的原子轨道), 通常分为七个能级组。这种能级组的划分是元素周期表中元素划分为周期的本质原因。

每个能级组所包含亚层如下:

能级组	1	2	3	4	5	6	7
所含亚层	1s	2s2p	3s3p	4s3d4p	5s4d5p	6s4f5d6p	7s5f6d7p

鲍林近似能级图有以下几个特点:

(1.1) 近似能级图是按原子轨道能量高低顺序排列的, 而不是按电子层顺序排列的。

因而, 能级组的概念不等于电子层, 例如: 第四能级组所含亚层为 $4s3d4p$, 而第四电子层所含亚层为 $4s4p4d4f$ 。

(1.2) 各原子轨道能量的相对高低是原子中电子排布的基本依据。从近似能级图可总结出下列能级关系:

①角量子数 l 相同时, 主量子数 n 越大, 原子轨道能量越高:

$$E_K < E_L < E_M < E_N < \dots$$

②主量子数 n 相同时, 角量子数 l 越大, 原子轨道能量越高:

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf} < \dots$$

③同一电子亚层内 (n, l 都相同时), 各原子轨道能量相同:

$$E_{np_x} = E_{np_y} = E_{np_z}$$

④ n 和 l 都不相同时, 发生能级交错现象:

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

这种能级交错现象可以从屏蔽效应和钻穿效应来解释。

必须指出, 鲍林近似能级图只能反映同一原子中轨道能级的顺序, 因此不能用来比较不同元素原子轨道能级的相对高低。另外, 原子轨道能量实际上还与原子序数 (即核电荷数) 有关, 原子轨道的能量随着原子序数的增大而降低, 所以能级的相对次序会与鲍林近似能级图有所不同 (可参见 “科顿原子轨道能级图”)。

(2) 屏蔽效应

在多电子原子中, 每一个电子都受到原子核的吸引, 同时又受到其它电子的相互

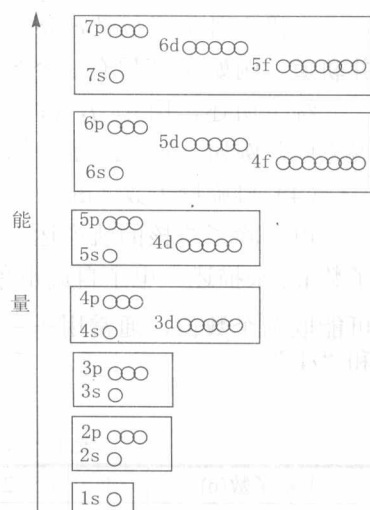


图 1-5 鲍林近似能级图