

无机与分析化学

WUJI YU FENXI HUAXUE

孙艳华 编著

东北林业大学出版社

无机与分析化学

孙艳华 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

东北林业大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

无机与分析化学/孙艳华编著. —哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2008. 7
ISBN 978-7-81131-293-5

I. 无… II. 孙… III. ①无机化学—高等学校—教材②分析化学—高等学校—教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 109080 号

责任编辑: 姜俊清

封面设计: 陶 睿



NEFUP

无机与分析化学

Wuji Yu Fenxi Huaxue

孙艳华 编著

东北林业大学出版社出版发行

(哈尔滨市和兴路 26 号)

哈尔滨市工大节能印刷厂印装

开本 787 × 960 1/16 印张 12.125 字数 245 千字

2008 年 7 月第 1 版 2008 年 7 月第 1 次印刷

印数 1—1 000 册

ISBN 978-7-81131-293-5

0·90 定价: 25.00 元

前 言

按照《教育部关于全面提高高等职业教育教学质量的若干意见》精神,加强高等职业学院课程改革和教材建设。根据高等职业技术教育培养大专层次应用型、技术型人才总目标的要求,本着为制药、食品、农林环保、畜牧兽医、生物技术、化工等专业课程教学服务的宗旨,针对高职高专化学教学的必需和够用的原则,编写了《无机与分析化学》教材。

高等职业技术教育区别于普通专科教育的最大特点在于它具有“职业性”,本书编写的原则为:以应用为目的,以必需和够用为尺度,力求突出“简明适中,继承传统,反映前沿”的特点。

基础化学课程是在原来无机化学、分析化学课程的基本理论、基本技能进行优化组合、有机组合而形成的一门课程。这门课程要求学生学习和掌握物质结构的基本理论、化学反应的基本原理及应用技能、元素及化合物等有关知识,并通过学习无机与有机化学的理论,培养解决一般无机化学、分析化学问题的能力。教材编写时,注重的是基础知识、基本理论和基本技能的学习和训练上,尽量淡化较深的理论和较抽象的内容,以降低教材的难度,增加了教材的实用性。

孙艳华(黑龙江农垦职业学院化学教师)从教 20 多年,在几所高职高专学院进行无机化学、分析化学的教学工作,积累了丰富的教学经验,也清楚在高职高专院校的化学教学课时的有限性。广泛征集和听取了全国各高职院校及有关学校的意见、建议,指定了《无机与分析化学》的教学大纲和编写提纲,编写了这本教材。

本教材按 64 学时编写,这里包括理论 40 学时和实验 24 学时,根据学生的整体入学基础,适当进行上、下外延,补充所需要的内容。

编写高职教材,面临着多层次的读者群体,面临着职业岗位的特殊的要求,因此,是一项全新的工作,在编写中存在着一些不足,书中错误之处在所难免,恳请广大师生和读者批判指正。

编著者
2008年6月

目 录

绪 论	1
1 原子结构和分子结构	6
1.1 原子结构	6
1.2 分子结构	18
2 溶 液	27
2.1 溶液浓度	27
2.2 稀溶液的依数性	31
2.3 胶体	36
3 化学反应速率和化学平衡	42
3.1 化学反应速率	42
3.2 化学平衡	47
4 电解质溶液和离子平衡	61
4.1 电解质溶液	61
4.2 同离子效应和缓冲溶液	65
4.3 酸碱理论简介	70
4.4 盐类水解	74
4.5 沉淀和离子平衡	78
5 滴定分析法	83
5.1 误差和分析数据处理	83
5.2 有效数字及其运算规则	90
5.3 滴定分析法	95
6 重量分析法	105
6.1 挥发法	105
6.2 萃取法	107
6.3 沉淀法	109
7 酸碱滴定法	115
7.1 酸碱指示剂	115

7.2	酸碱滴定类型及指示剂的选择	119
7.3	酸碱标准溶液的配制与应用	128
8	氧化还原滴定法	131
8.1	氧化还原滴定法概述	131
8.2	能斯特方程式	133
8.3	氧化还原滴定及其终点的确定	138
8.4	常用的氧化还原测定方法	140
9	配位滴定法	149
9.1	配位化合物的基本概念	149
9.2	配位化合物在水溶液中的状况	152
9.3	螯合物	156
9.4	配位化合物的应用	157
9.5	配位滴定法	158
10	沉淀滴定法	164
10.1	莫尔法	164
10.2	佛尔哈德法	166
10.3	法扬司法	168
10.4	应用与示例	169
11	分光光度法	173
11.1	分光光度法的基本原理	173
11.2	定量分析方法	176
11.3	显色反应及测量条件的选择	179
	附录	181

绪 论

一、化学研究的对象

自然界是由物质组成的。物质有两种基本形态,即实物和场。实物具有静止质量,如分子、原子和电子等。场没有静止质量,如电场、磁场等。化学的研究对象主要是实物,习惯上将实物也称为物质。

化学属于自然科学的基础课程。化学是在原子和分子的水平上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。我们周围的物质世界是化学物质和化学材料的世界,物质是人类赖以生存的基础,人类进步的物质基础是天然的和人造的化学物质。因此,化学是人类用以认识和改造物质世界的主要方法和手段。可以说,化学是一门中心的、实用性的和创造性的学科。

化学是一门历史悠久而又充满活力的学科。在化学学科本身飞速发展的过程中,同时也推动着其他学科的发展及相互渗透。由于化学研究的范围非常广泛,依照所研究的对象、手段、目的和任务的不同,可以分成若干门分支学科。研究无机物的组成、结构、性质和无机化学反应与过程的化学,称为无机化学;研究物质化学组成的分析方法及有关理论的化学,称为分析化学;研究碳氢化合物及其衍生物的化学,称为有机化学。此外还有研究化学反应机制、反应中的能量变化和反应速率理论及物质结构的物理化学,研究有机体生命过程的生物化学,等等。

二、化学发展史

化学史是人类在长期的社会实践过程中,对获得化学知识的系统的历史回顾。化学历史的发展,大致可以分为三个时期:

(一)古代及中古时期

这一时期的发展是以实用为目的,化学知识来源于具体工艺过程的经验。主要包括炼丹术、炼金术以及医药化学的萌芽。原始人类由野蛮进入文明是从用火开始的。燃烧实际上是一种化学现象。人类由于掌握了火的使用,生活上开始熟食,同时也为实现一系列化学变化提供了条件,例如,制作陶瓷、冶

炼青铜、染色、酿造等。

古人也曾企图追溯物质变化的本源及其变化规律。大约公元前 4 世纪,中国就有了阴阳五行之说,认为物质都是由金、木、水、火、土五种基本物质组合而成的。而五行则是由阴阳二气相互作用而成的,这实际上是元素概念的萌芽,也是朴素的唯物主义自然观。在古希腊也有类似于五行的四元素说,即认为万物是由火、土、水、气四种所组成。

后来在中国出现了炼丹术,秦汉之际炼丹术极其盛行,炼丹家企图在炼丹炉中炼出长生不老之药或贵重金属如金、银等。炼丹家有目的地将谷类物质进行搭配烧炼,在其过程中使用了燃烧、煅烧、蒸馏、升华、熔融、结晶等,同时也了解了很多物质的性质。这实际上也是进行科学实验的雏形。

在公元 7~9 世纪,中国的炼丹术和造纸术、医药学、天文学一起传入阿拉伯。东方文化和西方文化相结合,形成了阿拉伯炼金术。到了 16 世纪,欧洲工业生产逐渐发展,极有力地推动了化学的发展。

这一时期明显的特点是:实用性、经验性和零散性。但化学作为一门科学尚未诞生。

(二)近代化学时期

17 世纪中叶以后,随着资本主义的迅速发展,积累了物质变化的新知识。这一时期可分为先后两个时期。前期自 17 世纪中叶到 18 世纪末。从 1661 年玻意尔(Boyle B),到 1803 年道尔顿(Dalton J)提出原子论之前,是近代化学的孕育时期。后期从原子学说的建立,到原子可分性的发现,属于近代化学的发展时期。

在近代化学的发展时期,另一重大发现是 1777 年拉瓦锡(Lavoisier A L)提出了燃烧的氧化学说,彻底推翻了统治达百年的燃素说。恩格斯对此也有很高的评价,称赞“燃烧的氧化学说把过去建筑在燃素说基础上倒立着的全部化学正立过来了”。拉瓦锡做了大量的燃烧实验,从而也证明了化学过程中的物质不灭定律。

在近代化学的发展时期(19 世纪初),化学在理论上突飞猛进。例如,1827 年道尔顿建立了原子论,它与古代原子观不同,突出强调不同元素的原子,其质量不同。不同元素的原子以简单的比例结合成为化合物。1811 年阿伏伽德罗(Avogadro A)提出了分子假说,进一步充实了分子原子学说,为物质结构价键理论的研究奠定了基础。在原子分子学说建立之后,另一个重大发现就是 1869 年门捷列夫元素周期律。周期律不仅使无机化学形成了比较完整的体系,而且与原子分子学说相结合,形成了化学理论体系。在研究物质的结构和性质时,常常离不开周期律,门捷列夫周期律之后,借助于化学分析

又发现了许多新元素,经典分析方法也得到了发展。与此同时,苯的六元环结构以及碳的四面体结构的建立,使有机化学得以迅速发展。19 世纪下半叶,将物理学的热力学理论引入化学后,从宏观角度解决了许多有关化学平衡的问题。

总之,这一时期是一个大发展的阶段,化学结构的原子价键理论以及借助于物理学的成就而建立起来的物理化学理论等,都推动了无机化学、有机化学、分析化学和物理化学四大基础学科的相继建立。社会的需要,生产技术的发展也推动了化学工业的发展。大规模制酸、制碱、合成氨工业、染料工业以及一些有机合成工业接踵出现。为解决生产过程中所出现的一些问题也促进了无机化学和有机化学的发展。原子量的测定和物质成分分析促进了分析化学的发展,逐步建立了容量分析法、重量分析法以及一些系统的分析、分离方法。在物理化学领域里,化学热力学、化学动力学、电化学、胶体化学、溶液理论以及催化剂的研究都有了很大的进步和发展。化学实现了从经验到理论的重大飞跃,化学真正被确立为一门独立的科学,并且出现了许多分支。

(三)现代化学时期

这一时期一般从 20 世纪开始算起,实际上向前推算几年更为合适。

X 射线、放射线和电子是 19 世纪末的三大发现,打开了原子和原子核的大门,使化学家能够从微观的角度和更深的层次上来研究物质的性质和化学变化的根本原因。

现代化学发展到现在已有近百年的历史,这是一个丰收期,无论在化学的理论、研究方法,实验技术以及应用等方面都发生了深刻的变化。原有的基础学科已容纳不下新发展的事物,从而又衍生出许多分支。例如,高分子化学就是一门迅速发展起来的化学分支,三大人工合成工业(橡胶、塑料和纤维)成为人类物质生活不可缺少的部分,它们为宇航、能源、交通、国防提供了新材料。因此,系统地研究高分子的结构、功能、合成、生产等,就形成了高分子化学,或者更确切地说“高分子科学”这一分支。

人工合成的高分子材料是材料的一部分,还有无机合成材料、复合材料以及适应特殊需要的具有光敏、导电、光导、耐压、耐热或苛刻条件下的稳定性等特殊性能的材料,于是就很自然地形成了材料化学、合成化学等分支。

自从发现了原子核的裂变和链式反应之后,开辟了人类利用原子能的时代,原子序数从 93 ~ 112 的超铀元素陆续被人工合成。于是核化学形成了,它包括同位素化学、辐射化学、超铀元素化学,等等。

自 20 世纪 40 年代以来,利用光、电、磁等方面的新成就,发明和创造了许多新仪器,使分析的灵敏性从常量到微量,甚至超微量,精确、直接、简便、高速

和遥测,反映出分析技术的现代化水平,从而使仪器分析作为一个分支出现,其地位日益重要。

从科学的分支来看,其重要特征是边缘学科较多,例如,生物化学、环境化学、材料化学、元素有机化学、药物化学等等。从研究内容来看,人们希望从物质的结构、性质、组成三者的相互关系,从微观的角度利用已有的理论和现代测试仪器从更深的层次研究化学运动的规律。

合成各种物质是化学研究的主要目的之一,人造水晶、金刚石及超导材料的合成,为各种所需的超导物质、新型材料和特殊化合物的合成提供了较大的发展空间;胰岛素、活性蛋白质、血红素和核酸的合成,为有机物、高分子化合物、生命物质的合成和探索生命科学提供了发展方向。

新中国成立后,优越的社会主义制度解放了社会劳动力,为我国科学技术事业的发展创造了良好条件。原油生产由贫油的国家跃升为世界第五大产油国,原油加工能力为世界第四位;水泥、化肥、平板玻璃、合成氨、电石、染料、烧碱、农药、化纤等产品的产量居世界前列。我国率先合成了具有生物活性的蛋白质——结晶牛胰岛素和酵母丙氨酸转移核糖核酸,并完成了猪胰岛素晶体结构的测定,在人类揭开生命奥秘的历程中向前迈进了一大步。2000年,我国科学家加入了国际人类基因组计划,为在21世纪完全能将10万条基因分离。搞清其结构与功能,为人类彻底认识生命本质、开展基因治疗、攻克癌症等做出应有的贡献。

综观现代物质文明,人类面临着一系列重大的课题:环境的保护、新能源的开发和利用、功能材料的研制、生命过程一系列奥秘的探索,无一不与化学密切联系。

三、学习要求和方法

化学学习涉及的主要内容包括化学基本概念、基本理论及其应用,各类元素及其化合物的结构、性质和应用,有关化学计算和化学实验基本操作等。通过学习学会用辩证唯物主义的观点来认识和理解与化学有关的各种自然现象和物质运动的变化规律,正确运用化学语言进行表述有关的化学问题;掌握化学实验的基本操作技能,增强科学探究意识,提高实践能力;在掌握化学基础知识、基本概念、基本理论和常见元素及其化合物的性质的基础上,解释和解决一些化学问题。

1. 领会知识 理解记忆

学习化学的基础知识、基本概念和基本原理,必须从知识的领会开始。知识领会是从感性认识开始,而感性主要在于了解化学概念和化学反应的现象,

从而为进一步理解化学反应的本质和规律,理解基础知识和基本理论奠定基础。感知仅仅是对事物的表面特征与外部联系的认识。通过感知所获得的感性认识,只是一种初步的、不全面的和不深刻的认识。仅靠这种认识是不够的,只有通过理解,独立思考,认识化学概念和化学反应的本质和规律,才能真正掌握化学的基础知识、基本概念和基本理论,并上升为理性认识。理解是掌握知识的中心环节,理解了的知识才有利于记忆,有利于对知识的运用,从而做到触类旁通。

2. 分析归纳 加深记忆

在学习化学的过程中、要善于分析各类化学反应的原理、条件和影响因素,寻找一般规律,及时归纳总结,加深记忆。总结的过程实际上就是将知识系统化的过程。知识系统化就是通过分析、综合、抽象概括、比较、归纳等思维活动,将知识归类,形成知识系统,建构整体知识结构。认知学习理论认为,个体的学习是新知识与头脑中已有的知识结构相互作用的过程。要使新知识的编码存储,并使原认知结构改组和升级。杂乱无章的知识是无法在头脑只中建立起有序联系的。因此,只有及时进行知识的归纳总结,才能在学习化学的过程中理出头绪来,才能真正学好化学。

3. 学以致用 提高能力

化学是一门实验科学,其研究方法是从观察和记述实验现象开始的,从所观测的结果中总结归纳,建立模型;当若干个假说综合在一起可用来解释一个较广的领域时,则上升为理论;当理论能够成功地对某领域内的所有事实都能给予合理解释时,就形成了定律。因此,在学习化学的过程中,要立足于对各类化学反应的一般规律的学习,注重对基础知识、基本概念和基本理论的应用。知识的应用比学习知识更为重要。知识的应用是指将获得的新知识用来解决研究性的课题或实际问题。应用知识是知识掌握过程的重要环节之一。通过知识的应用不仅可以促进对知识的理解和巩固,而且使知识的理解和巩固得到检验。在学习化学的过程中,知识的应用有两个途径:一是通过知识完成各类测试试题来实现对所学知识的应用。这就要求学生善于独立思考,勤于动手,在教师指导下,完成各类测试试题。二是通过实验教学,既要重视化学实验操作技能的训练,又要钻研各类化学反应的基本原理。实验前做好实验预习,实验中注意观察各类化学反应现象,并掌握化学实验的基本操作,实验后做好分析和总结,完成实验报告。

1 原子结构和分子结构

世界是由物质组成的，物质又由相同或不同的元素组成，迄今经 IUPAC 正式公布的元素已有 109 种（另报道，已经合成出 110, 111 号元素），正是这些元素的原子经过各种化学反应，组成了千万种不同性质的物质。19 世纪末以来，科学实验证实了原子很小（直径约 10^{-10}m ），却有着复杂的结构。原子是由带正电荷的原子核和绕核运动的带负电荷的电子组成。原子核又包含了带正电荷的质子与不带电荷的中子。元素的原子序数等于核电荷数（即质子数），也等于核外电子数。由于化学反应不涉及原子核的变化，而只是改变了核外电子的数目或运动状态。因此，本章在讨论原子核外电子排布和运动规律的基础上介绍元素周期表，并进一步阐明原子和元素性质的周期规律。

1.1 原子结构

1.1.1 核外电子的运动状态

1.1.1.1 电子云的概念

电子是带负电荷的质量 ($9.1095 \times 10^{-31}\text{kg}$) 很小的微粒，它在原子的空间（直径约 10^{-10}m ）内运动，速度很快（约为 10^6m/s ），接近光速 ($3 \times 10^8\text{m/s}$)。电子的运动和宏观物体的运动不同。没有确定的轨道，而是在原子核周围空间的各区域里运动着，但在不同的区域出现的可能性大小不同，不能用经典力学来描述。但我们可以用统计的方法，即对一个电子多次在核外某区域出现机会的多少，这个机会数学上称为几率。在一定时间内，有些区域出现的几率较大，而在另一些区域出现几率较小，其形象犹如笼罩在核外周围的一层带负电的云雾，形象地称为电子云。电子出现几率越大的区域，就是电子密度最大的地方。通常用小黑点（·）来表示核外电子运动几率的大小，小黑点密说明电子云密度大，也就是电子在该处的几率大；小黑

点疏,说明电子云密度小,也就是电子在该处出现的少。如果把电子云出现的几率相等的地方用线连接起来,称为等密度线,亦称为电子云的界面,这个界面所包含的空间范围称为原子轨道。

1.1.1.2 核外电子运动状态

电子在原子中不仅围绕原子运动,而且还有自旋运动。电子的运动状态,需要从四个方面来描述,即电子层(主量子数 n)、电子亚层(角量子数 l)、电子云的伸展方向(磁量子数 m)和电子自旋(自旋量子数 m_s)。这样才能比较全面地反映电子在核外空间的运动状态。

(1) 主量子数 n

主量子数在确定电子运动的能量时起着头等重要的作用。在氢原子中电子的能量则完全由 n 决定。

当主量子数增加时,电子的能量随着增加,其电子出现离核的平均距离也相应增大。在一个原子内,具有相同主量子数的电子,几乎在同样的空间范围运动,故称主量子数 n 相同的电子为一个电子层。常用电子层的符号如下:

当 $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$

电子层符号 K L M N O P Q

电子层能量的高低顺序: $K > L > M > N > O > P$

(2) 角量子数 l

角量子数 l 确定原子轨道的形状并在多电子原子中和主量子数一起决定电子的能级。

对于给定的 n 值,量子力学证明 l 只能取小于 n 的正整数:

$$l=0, 1, 2, 3, 4, \dots (n-1)$$

相应能级符号: s p d f g

例如,一个电子处在 $n=2, l=0$ 的运动状态就为 2s 电子;处在 $n=2, l=1$ 的状态为 2p 电子(表 1-1)。

表 1-1

n	1	2	3	4
1	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3

每个 l 值代表一个亚层。第一电子层只有一个亚层,第二电子层有两个亚层,以此类推。亚层用光谱符号 s, p, d, f 等表示。角量子数、亚层符号及原子轨道形状的对应关系如表 1-2 所示。

表 1-2

l	0	1	2	3
亚层符号	s	p	d	f
原子轨道或 电子云形状	球形	哑铃形	花瓣形	花瓣形

同一电子层中,随着 l 数值的增大,原子轨道能量也依次升高,即 $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ 。

从能量的角度讲,每一个亚层有不同的能量,常称之为相应的能级。与主量子数决定的电子层间的能量差别相比,角量子数决定的亚层间的能量差要小得多。

(3) 磁量子数 m

根据光谱线在磁场中会发生分裂的现象得出:原子轨道不仅有一定的形状,而且还具有不同的空间伸展方向。磁量子数 m 决定原子轨道在空间的取向。某种形状的原子轨道,可以在空间取不同的伸展方向,而得到几个空间取向不同的原子轨道。

磁量子数可以取值: $m = 0, \pm 1, \pm 2 \cdots \pm l$ 。共有 $(2l + 1)$ 个值。每个取值表示亚层中的一个有一定空间伸展方向的轨道。因此,一个亚层中 m 有几个数值,该亚层中就有几个伸展方向不同的轨道。 n, l 和 m 的关系见表 1-3。

表 1-3 n, l 和 m 的关系

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	0	0	0	0	0	0	0
			± 1		± 1	± 1 ± 2		± 1	± 1 ± 2	± 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			

由表 1-3 可见,当 $n = 1, l = 0, m = 0$ 。表示亚层在空间只有一种伸展方向。当 $n = 2, l = 1$ 时, $m = 0, +1, -1$, 表示 2p 亚层中有 3 个空间伸展方向不同的轨道,即 p_x, p_y, p_z 。这 3 个轨道的 n, l 值相同,轨道的能量相同,所以称为

等价轨道或简并轨道。当 $n=3, l=2$ 时, $m=0, \pm 1, \pm 2$, 表示 3d 亚层中有 5 个空间伸展方向不同的 d 轨道。这 5 个轨道的 n, l 值也相同, 轨道能量也应相同, 所以也是等价轨道或简并轨道。

综上所述, 用 n, l, m 三个量子数即可决定一个原子轨道的大小、形状和伸展方向。

(4) 自旋量子数 m_s

电子除绕核运动外, 本身还做两种相反方向的自旋运动, 描述电子自旋运动的量子数称为自旋量子数 m_s 。取值为 $+1/2$ 和 $-1/2$, 符号用 $\uparrow$ 和 $\downarrow$ 表示。由于自旋量子数只有两个取值, 因此每个原子轨道最多能容纳 2 个电子。

以上讨论了四个量子数的意义和它们之间相互联系又相互制约的关系。有了这四个量子数就能比较全面地描述一个核外电子的运动状态。如原子轨道的分布范围、轨道形状和伸展方向以及电子的自旋状态等。此外, 由 n 值可以确定 l 的最大限量(几个亚层或能级); 由 l 值又可以确定 m 的最大限量(几个伸展方向或几个等价轨道), 这样就可以推算出各电子层和各电子亚层上的轨道总数, 见表 1-1。再结合 m , 也很容易得出各电子层和各亚层的电子最大容量。

【例 1-1】某一多电子原子, 试讨论在其第三电子层中:

(1) 亚层数是多少?

(2) 各亚层上的轨道数是多少? 该电子层上的轨道总数是多少?

(3) 哪些是等价轨道?

解: 第三电子层, 即主量子数 $n=3$ 。

(1) 亚层数是由角量子数 l 的取值数确定的。 $n=3, l$ 的取值可有 0, 1, 2。所以第三电子层中有 3 个亚层, 它们分别是 3s, 3p, 3d。

(2) 各亚层的轨道数是由磁量子数 m 决定的。各亚层中可能有的轨道数是:

当 $n=3, l=0$ 时, $m=0$, 即有一个 3s 轨道。

当 $n=3, l=1$ 时, $m=0, -1, +1$, 即有 3 个轨道: 3p_x, 3p_y, 3p_z。

当 $n=3, l=2$ 时, $m=0, \pm 1, \pm 2$, 即可有 5 个 3d 轨道: 3d², 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{x²-y²}, 3d_{xy}。

由上可知, 第三电子层中总共有九个轨道。

(3) 等价轨道(或简并轨道)是能量相同的轨道, 轨道能量主要决定于 n , 其次是 l , 所以 n, l 相同的轨道具有相同的能量。故等价轨道分别为 3 个 3p 轨道和 5 个 3d 轨道。

综上所述,电子在原子核外的运动状态是相当复杂的,必须由它所处的电子层、电子亚层、电子云的空间伸展方向和电子的自旋状态四个方面(四个量子数)来决定。四个量子数是相互联系、相互制约的。因此,当我们要说明一个电子的运动状态时,也必须同时从这四个方面——指明。

1.1.2 多电子原子轨道的能级

原子中各原子轨道能级的高低主要根据光谱实验确定,用图式法近似表示,这就是所谓近似能级图。常用的是鲍林(Pauling)的近似能级图(图1-1)。

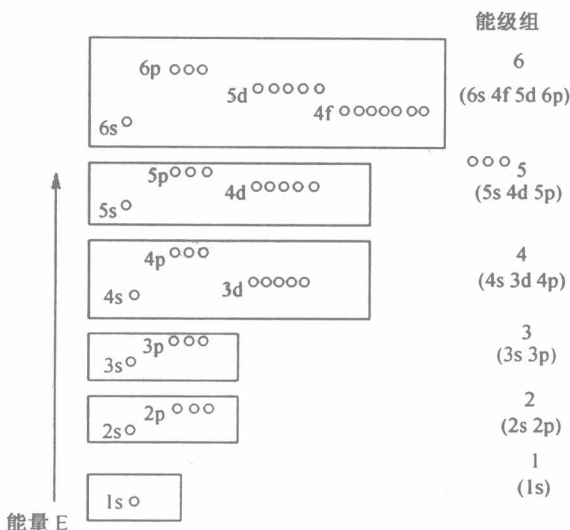


图 1-1 原子轨道近似能级图

近似能级图按照能量由高到低的顺序排列,并将能量相近的能级划归一组,称为能级组。相邻能级组之间能量相差比较大。每个能级组(除第一能级组)都是从s能级开始,于p能级终止。能级组数等于核外电子层数。从图1-1可以看出:

(1) 同一原子中的同一电子层内,各亚层之间的能量次序为

$$ns < np < nd < nf$$

(2) 同一原子中的不同电子层内,相同类型亚层之间的能量次序为

$$1s < 2s < 3s < \dots$$

(3) 同一原子中的第三层以上的电子层中,不同类型的亚层之间,在能级