



高职高专
化工类课程规划教材

新世纪

无机化学

(理论篇)

新世纪高职高专教材编审委员会组编

主编 王宝仁 张荣



大连理工大学出版社



新世纪

高职高专化工类课程规划教材

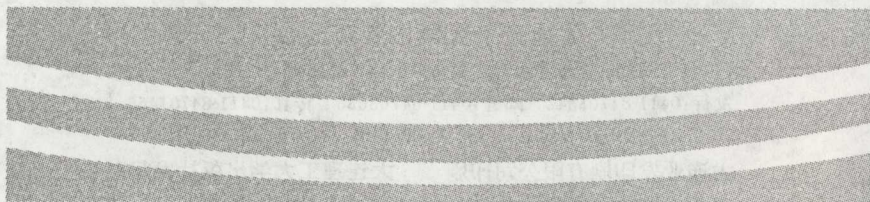
无机化学

(理论篇)

新世纪高职高专教材编审委员会组编

主 审 胡伟光

主 编 王宝仁 张 荣 副主编 王 恺 王艳玲 杨立军



WUJI HUAXUE

大连理工大学出版社

DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

[illegible]

燃料费

图书在版编目(CIP)数据

新世纪高职高专化工类课程规划教材

编辑委员会 李德林 主编 高平 高平 主编

I. 无… II. ①王…②张… III. 无机化学—高等学校:

主編王定仁 榮光 張玉 王 曉 王 曉 王 曉

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 邮购:0411-84703636 传真:0411-84701466

E-mail: dudp@dudp.cn URL: <http://www.dudp.cn>

大连业发印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:16.5 字数:370千字

印数: 1~3500

2007 年 7 月第 1 版

2007 年 7 月第 1 次印刷

责任编辑:孔泳滔

责任校对:程振明

封面设计:季 强

ISBN 978-7-5611-3672-0

定 价: 25.00 元

DALLIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

总 序

我们已经进入了一个新的充满机遇与挑战的时代, 我们已经跨入了 21 世纪的门槛。

20 世纪与 21 世纪之交的中国, 高等教育体制正经历着一场缓慢而深刻的革命, 我们正在对传统的普通高等教育的培养目标与社会发展的现实需要不相适应的现状作历史性的反思与变革的尝试。

20 世纪最后的几年里, 高等职业教育的迅速崛起, 是影响高等教育体制变革的一件大事。在短短的几年时间里, 普通中专教育、普通高专教育全面转轨, 以高等职业教育为主导的各种形式的培养应用型人才培养的教育发展到与普通高等教育等量齐观的地步, 其来势之迅猛, 发人深思。

无论是正在缓慢变革着的普通高等教育, 还是迅速推进着的培养应用型人才的高职教育, 都向我们提出了一个同样的严肃问题: 中国的高等教育为谁服务, 是为教育发展自身, 还是为包括教育在内的大千社会? 答案肯定而且惟一, 那就是教育也置身其中的现实社会。

由此又引发出高等教育的目问题。既然教育必须服务于社会, 它就必须按照不同领域的社会需要来完成自己的教育过程。换言之, 教育资源必须按照社会划分的各个专业(行业)领域(岗位群)的需要实施配置, 这就是我们长期以来明乎其理而疏于力行的学以致用问题, 这就是我们长期以来未能给予足够关注的教育目的问题。

如所周知, 整个社会由其发展所需要的不同部门构成, 包括公共管理部门如国家机构、基础建设部门如教育研究机构和各种实业部门如工业部门、商业部门, 等等。每一个部门又可作更为具体的划分, 直至同它所需要的各种专门人才相对应。教育如果不能按照实际需要完成各种专门人才培养的目标, 就不能很好地完成社会分工所赋予它的使命, 而教育作为社会分工的一种独立存在就应受到质疑(在市场经济条件下尤其如此)。可以断言, 按照社会的各种不同需要培养各种直接有用人才, 是教育体制变革的终极目的。



随着教育体制变革的进一步深入,高等院校的设置是否会同社会对人才类型的不同需要一一对应,我们姑且不论。但高等教育走应用型人才培养的道路和走研究型(也是一种特殊应用)人才培养的道路,学生们根据自己的偏好各取所需,始终是一个理性运行的社会状态下高等教育正常发展的途径。

高等职业教育的崛起,既是高等教育体制变革的结果,也是高等教育体制变革的一个阶段性表征。它的进一步发展,必将极大地推进中国教育体制变革的进程。作为一种应用型人才培养的教育,它从专科层次起步,进而应用本科教育、应用硕士教育、应用博士教育……当应用型人才培养的渠道贯通之时,也许就是我们迎接中国教育体制变革的成功之日。从这一意义上说,高等职业教育的崛起,正是在为必然会取得最后成功的教育体制变革奠基。

高等职业教育还刚刚开始自己发展道路的探索过程,它要全面达到应用型人才培养的正常理性发展状态,直至可以和现存的(同时也正处在变革分化过程中的)研究型人才培养的教育并驾齐驱,还需要假以时日;还需要政府教育主管部门的大力推进,需要人才需求市场的进一步完善发育,尤其需要高职教学单位及其直接相关部门肯于做长期的坚忍不拔的努力。新世纪高职高专教材编审委员会就是由全国 100 余所高职高专院校和出版单位组成的旨在以推动高职高专教材建设来推进高等职业教育这一变革过程的联盟共同体。

在宏观层面上,这个联盟始终会以推动高职高专教材的特色建设为己任,始终会从高职高专教学单位实际教学需要出发,以其对高职教育发展的前瞻性的总体把握,以其纵览全国高职高专教材市场需求的广阔视野,以其创新的理念与创新的运作模式,通过不断深化的教材建设过程,总结高职高专教学成果,探索高职高专教材建设规律。

在微观层面上,我们将充分依托众多高职高专院校联盟的互补优势和丰裕的人才资源优势,从每一个专业领域、每一种教材入手,突破传统的片面追求理论体系严整性的意识限制,努力凸现高职教育职业能力培养的本质特征,在不断构建特色教材建设体系的过程中,逐步形成自己的品牌优势。

新世纪高职高专教材编审委员会在推进高职高专教材建设事业的过程中,始终得到了各级教育主管部门以及各相关院校相关部门的热忱支持和积极参与,对此我们谨致深深谢意,也希望一切关注、参与高职教育发展的同道朋友,在共同推动高职教育发展、进而推动高等教育体制变革的进程中,和我们携手并肩,共同担负起这一具有开拓性挑战意义的历史重任。

新世纪高职高专教材编审委员会

2001 年 8 月 18 日

前言

《无机化学(理论篇)》是新世纪高职高专教材编审委员会组编的化工类课程规划教材,与《无机化学(实训篇)》配套使用。

本教材是适应高等职业教育化工类专业的教育特点,突出以职业核心能力培养为目标,为实施“双证融通”,开展“模块”教学而设计的。可作为高职高专院校、本科院校举办的职业技术学院工业分析与检验、石油化工生产技术、环境保护与监测、精细化工、材料工程技术等化工类专业及相关专业教材,也可作为五年制高职、成人教育化工类及相关专业教材,还可供轻纺、冶金、食品、环保等专业选用。

在本教材的建设过程中,着重突出以下特色:

1. 把握“课程对准技术”的教改方向,基本内容满足化工类及相关专业的基本需要,注意为专业培养目标服务,为考取职业资格证书服务,与生产实际接轨,充分体现高职教育特色,符合“三实”原则,有利于培养学生理论联系实际能力、分析问题与解决问题能力和自主学习能力,培养职业核心能力。

2. 知识结构合理,符合认知规律,内容深入浅出,基本知识以“必需”和“够用”为度,并将“四大平衡”与“四大滴定”整合在一起,一些带有“*”的内容可供不同学校或专业教学选用。

3. 语言叙述力求通俗易懂,深入浅出,言简意赅。

4. 每章均设有“学习要求”“知识窗”“想一想”“练一练”“查一查”等项目,为训练思维,理解、记忆及运用知识提供方便;课后自测题设计成名词解释、判断、填空、选择、问答和计算等标准化试题类型,对基本概念、基本原理、基本计算进行复习检测;“ppt”电子教案建设方便教学使用。

5. 先进性强,有关术语、量和单位均采用最新国家标准。



本教材共分10章,分别是绪论、原子结构与元素周期律、分子结构与晶体类型、化学反应速率和化学平衡、酸碱平衡和酸碱滴定法、沉淀溶解平衡和沉淀滴定法、氧化还原平衡和氧化还原滴定法、配位平衡和配位滴定法、非金属元素、金属元素。

本教材由辽宁石化职业技术学院王宝仁、大庆职业学院张荣任主编,齐齐哈尔大学王恺、大庆职业学院王艳玲和沈阳农业大学高等职业学院杨立军任副主编。王宝仁编写第1章、第5章、第6章、第8章和附录,张荣编写第2章、第3章,王恺编写第5章~第8章部分内容,王艳玲编写第9章、第10章,辽宁石化职业技术学院康为国编写第4章,杨立军、马超、庞永倩、温泉参与部分章节的编写。全书由王宝仁统稿。

本教材由辽宁石化职业技术学院胡伟光主审。

恳请使用本教材的广大读者对其中的疏漏之处予以关注,并将意见、建议及时反馈给我们,以便修订时改进。

所有意见、建议请发送至:gzjckfb@163.com

联系电话:0411-84707492 84706104

编者

2007年7月



第 1 章 绪论	1
第 2 章 原子结构与元素周期律	4
2.1 核外电子的运动状态	4
2.2 原子核外电子分布与元素周期律	10
2.3 元素基本性质的周期性变化	14
本章小结	19
自测题	20
本章关键词	22
第 3 章 分子结构与晶体类型	23
3.1 化学键	23
3.2 杂化轨道与分子构型	30
3.3 分子间力与氢键	32
3.4 晶体类型	37
本章小结	45
自测题	46
本章关键词	48
第四章 化学反应速率和化学平衡	49
4.1 化学反应速率	49
4.2 化学平衡	55
4.3 影响化学平衡的因素	62
4.4 化学反应速率和化学平衡原理的综合应用	66
本章小结	68
自测题	69
本章关键词	73
第 5 章 酸碱平衡和酸碱滴定法	74
5.1 酸碱理论	74
5.2 弱酸、弱碱解离平衡的计算	78
5.3 缓冲溶液	81
5.4 滴定分析	84
5.5 酸碱滴定法	89
本章小结	96
自测题	97
本章关键词	100
第 6 章 沉淀溶解平衡和沉淀滴定法	102
6.1 沉淀溶解平衡	102
6.2 溶度积规则	104
6.3 沉淀滴定法	109

本章小结	115
自测题	116
本章关键词	118
第7章 氧化还原平衡和氧化还原滴定法	119
7.1 氧化还原反应方程式的配平	119
7.2 原电池和电极电势	122
7.3 电极电势的应用	127
7.4 氧化还原滴定法	131
本章小结	140
自测题	141
本章关键词	145
第8章 配位平衡和配位滴定法	146
8.1 配合物的基本概念	146
8.2 配合物的价键理论	152
8.3 配位平衡	155
8.4 EDTA 及其配合物	160
8.5 配位滴定法	163
本章小结	172
自测题	173
本章关键词	176
第9章 非金属元素	177
9.1 元素的自然资源	177
9.2 非金属元素通论	179
9.3 重要非金属	182
本章小结	206
自测题	207
本章关键词	209
第10章 金属元素	210
10.1 金属元素通论	210
10.2 重要金属	214
本章小结	231
自测题	232
本章关键词	234
附录	236
附录一 常见弱酸、弱碱的解离常数(25 °C)	236
附录二 一些难溶化合物的溶度积(25 °C)	237
附录三 一些常用电对的标准电极电势(25 °C)	238
附录四 常见配离子的稳定常数(25 °C)	241
附录五 某些物质的名称及其化学式	242
参考答案	243
参考文献	256

第1章

绪论

学 习 要 求

1. 了解无机化学的研究对象;
2. 了解化学在国民经济及日常生活中的作用;
3. 了解无机化学课程的任务和学习方法。

1.1 无机化学的研究对象

世界是由物质所组成的,物质世界处于永恒的运动之中。如机械运动、物理运动、化学运动、生命运动、社会运动等都是物质运动的基本形式。

化学是一门研究物质化学运动(或称化学变化)的自然科学。当燃料燃烧、钢铁锈蚀、岩石风化、塑料及橡胶老化时,总是伴随着原物质的毁灭和新物质的生成,生成新物质就是发生化学变化的标志。

物质的化学变化主要取决于物质的化学性质,而物质的化学性质又是由物质的结构和组成所决定的。同时,改变外界条件(如浓度、压力、温度和催化剂等)时,往往会引起化学反应速率的变化或影响化学平衡。此外,在化学变化中,还常伴随着热、光、电等现象的发生。因此,化学是在分子、原子或离子等层次上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。

◆ 知识窗 ◆

徐光宪指出:21世纪的化学是研究泛分子的科学。所谓泛分子是指21世纪化学的研究对象,它分为以下10个层次:(1)原子层次;(2)分子片(组成分子的碎片,如OH, CH₃, CH₂等)层次;(3)结构单元(如高聚物的单体、蛋白质的氨基酸等)层次;(4)分子层次;(5)超分子(两个分子通过分子间力结合起来的物质微粒)层次;(6)高分子层次;(7)生物分子层次;(8)纳米分子或纳米聚集体(如碳纳米管、纳米金属、单分子膜等)层次;(9)原子和分子的宏观聚集体(如固体、液体、气体、等离子体、溶液、胶体等)层次;(10)复杂分子体系及其组装体(如太阳能电池、燃料电池、分子开关、分子晶体管、分子芯片等)层次。

自然界的物质可分为无机物和有机物两类。无机物是指所有元素的单质和除碳氢化合物及其衍生物以外的化合物。无机化学就是研究无机物的科学,其研究范围是无机物的存在、制备、组成、结构、性质、变化规律和应用。

研究化学的目的在于认识物质的性质以及物质化学运动的规律,并将这些规律应用于生产和科学实验,以便合理地利用自然资源,将自然资源经化学转化加工成为人类生产、生活服务的各种物质资料,为提高人类生活水平,促进社会发展创造丰富的物质条件。

1.2 化学在国民经济及日常生活中的作用

科技社会发展至今,化学已成为一门中心科学,它交叉渗透到生命科学、材料科学、环境科学、食品科学、能源科学等多个科学领域之中,其实用性强,应用广泛,与国民经济的发展和人们日常生活有着极为密切的关系。

想一想:想象一下,没有化学的世界将会是一个什么样的世界?化学对促进社会的发展和改善人们的日常生活有哪些作用?

可以想象,如果不对自然水加以纯化,如果农作物不施用化肥和农药,如果不冶炼矿石以获取各种金属,如果不从自然资源中提取大量纯物质及合成新物质……那么,国民经济就不会健康发展,人们的日常生活也得不到基本保障。

展望社会的发展,化学对于实现农业、工业、国防和科学技术现代化具有重要的作用。例如,现代农业为增产及改进传统耕作方式,不仅需要更多的长效化肥、复合化肥、微量元素,高效、低毒、低残留的农药、除草剂、植物生长激素等化学产品,而且还要减少污染,生产无公害的蔬菜、粮食,搞好农、副业产品的综合利用及合理储运,促进农、林、牧、副、渔各行业全面发展;现代工业不仅需要大量的高性能结构材料(金属材料、先进陶瓷材料、高分子合成材料、复合材料)、信息功能材料(半导体材料、光电子材料、光导纤维及磁性材料等)、酸、碱、盐、建材、染料、药物和各类化工及石油化工产品,还需要研制高性能的催化剂,以开发新工艺,保护环境,减少工业污染物的排放,加强环境监测和综合治理,开发清洁化工生产技术,实施以可持续发展为目标的“绿色化学”;现代国防和科学技术需要具有耐高温、耐腐蚀、抗辐射、超导体、半导体等特殊性能的金属材料、合成材料、高纯物质以及高能燃料等,以满足导弹、飞机、卫星的制造和尖端技术的应用等。所有这些,在很大程度上要依赖于化学的成就,需要化学与其他学科的协同发展。

在日常生活的衣、食、住、行中,人们必需的化学制品举目可见,可以说我们就生活在化学世界里。

◆ 知识窗 ◆

绿色化学又称为环境无害化学、环境友好化学或清洁化学。绿色化学是指在利用化学原理设计、生产和应用化学品时,消除或减少有毒、有害物质的使用和产生,设计研究没有或仅有尽可能少的环境副作用、在技术上和经济上可行的产品和化学过程,是在始端实现污染预防的科学手段。绿色化学的目的在于不再使用有毒、有害的物质,不再产生废物,不再处理废物。从科学观点看,绿色化学是化学基础内容上的更新;从环境观点看,它是从源头上消除污染;从经济观点看,它合理利用资源和能源,降低生产成本,符合经济可持续发展的要求。

1.3 无机化学课程的任务和学习方法

无机化学课程是高等职业教育工业分析与检验、石油化工生产技术等化工技术类专业及其相关专业的一门必修的专业基础课。

无机化学课程的任务是使学生掌握无机化学的基础理论、基本知识、化学反应的一般规律和基本化学计算方法;加强对化学反应现象的理解;加强无机化学实验操作技能的训练;树立爱国主义和辩证唯物主义世界观;培养理论联系实际的能力以及分析问题和解决问题的能力,为后续课程的学习、职业资格证书的考取及从事化工技术工作打下坚实的基础。

学习无机化学,首先要正确理解并牢固掌握基本概念、基础理论、基本知识和基本研究方法,坚持理论联系实际的原则;要及时整理笔记,列出重点,学会分层次(了解、理解、掌握)学习、记忆知识;要注意知识的条件性、局限性,深入认识化学变化的基本规律;要注意知识的连续性,学会理论联系实际,如学习元素部分知识时,要以元素周期律为基础,以物质的性质为中心,再从性质理解物质的存在、制法、保存、检验和用途等内容,使知识既主次分明,又系统条理;要养成良好的学习习惯,做好预习、复习,按时完成作业,及时归纳总结,不断提高学习效果。

无机化学是一门实验属性极强的科学,实验课是本课程的重要组成部分。通过实验,可以进一步认识物质的化学性质,揭示化学变化规律,理解、巩固化学知识,建立化学意识,实现感性认识上升到理性认识的飞跃。因此,要正确操作、仔细观察,认真分析实验现象所反映的实质,提高实验动手能力、观察能力和总结能力。

想一想:无机化学课程的任务有哪些?你将如何学好无机化学?

第2章

原子结构与元素周期律

学 习 要 求

1. 了解核外电子的运动特征,理解描述原子核外电子运动状态的原子轨道及电子云的意义,能区分 s, p, d 电子云的形状及伸展方向;
2. 理解四个量子数的意义和取值范围,掌握多电子原子轨道的能级规律,能比较原子轨道能量的高低,会判断等价轨道及能级交错现象;
3. 掌握基态原子核外电子分布规律和元素周期表的结构,会书写 1~36 号元素原子及其离子的核外电子分布式、原子实表示式、价电子构型和轨道表示式,能指出元素在周期表中的位置(族、周期、区);
4. 掌握主族元素性质的周期性变化规律,能根据元素周期律,比较、判断主族元素单质及其化合物性质的差异,会计算元素的氧化数。

2.1 核外电子的运动状态

2.1.1 核外电子的运动特征

20 世纪初,人们了解到光既有波动性,又有粒子性。光在传播过程中的干涉、衍射等实验现象说明光具有波动性;而光电效应、原子光谱等现象又说明光具有粒子性。所以光既有波动性又有粒子性,称为光的波粒二象性。

电子的发现和光电效应等实验事实,早就证实了电子的粒子性。电子的质量和体积都很小,但它在原子核外运动的速度却大得惊人,接近光速(3×10^8 m/s)。受到光的波粒二象性的启发,1924 年法国物理学家德布罗意大胆地提出了电子、原子、分子等实物微粒也具有波粒二象性的假设。1927 年戴维逊和革末进行了电子衍射实验(图 2-1)。当将一束高速电子流通过镍晶体(光栅)射到荧光屏上时,得到了和光衍射现象相似的一系列明暗交替的衍射环纹,这种现象称为电子衍射。衍射是一切波动的共同特性,由此充分证明了高速电子流除有粒子性外,也有波动性,称为电子的波粒二象性。除光子和电子外,其

他微观粒子如质子、中子、原子、分子等也具有波粒二象性。

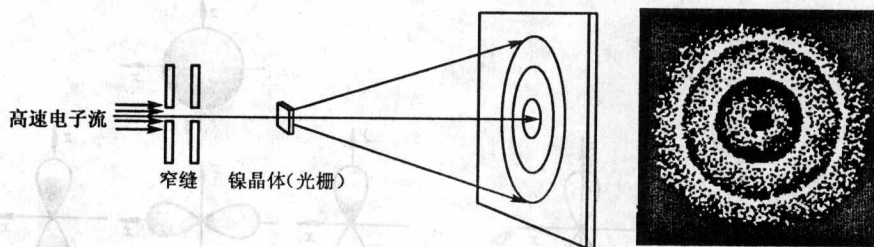


图 2-1 电子衍射示意图

这种具有波粒二象性的微观粒子,其运动状态和宏观物体的运动状态不同。例如,飞船、导弹、人造卫星等的运动,在任何瞬间,人们都能根据经典力学理论,准确地同时测定它的位置和动量(动量等于质量和速度的乘积 $p=mv$);也能够精确地预测出它的运行轨道。但电子这类微观粒子的运动,由于兼具波动性,它的位置和动量人们在任何瞬间都不能准确地同时测定到;它也没有确定的运动轨道,因此经典力学理论无法描绘电子的运动状态。现代研究表明,用量子力学理论能较好地描述原子核外电子的运动状态。

◆ 知识窗 ◆

量子力学是研究原子、分子、原子核和电子等粒子运动规律的科学。微观粒子的运动不同于宏观物体,其特点为能量变化量子化,运动具有波粒二象性。所谓量子化,是指辐射能的吸收和放出不是连续的,而是按照一个基本量或基本量的整数倍来进行的,这个最小的基本量称为量子或光子。

2.1.2 原子轨道与电子云

1. 原子轨道

量子力学是用波函数(描述波的数学函数式,用 ψ 表示)来描述核外电子运动状态的,并借用经典力学描述宏观物体运动的轨道概念,将波函数 ψ 称为原子轨道函数,甚至就叫原子轨道。因此波函数 ψ 和原子轨道是同义词,但此处的原子轨道绝无宏观物体固定轨道的含义,它只是反映了核外电子运动状态所表现出的波动性和统计性规律,见图 2-2。

2. 电子云

对于原子核外高速运动的电子,并不能肯定某一瞬间它在空间所处的位置,只能用统计方法推算出它在空间各处出现的概率。我们将电子在空间单位体积内出现的概率,称为概率密度。为形象描述电子在原子核外呈概率密度分布的情况,常用密度不同的小黑点来表示,这种图像称为电子云。黑点较密处,表示电子出现的概率密度大;黑点较稀疏处,表示电子出现的概率密度小。图 2-3 为电子云的轮廓示意图。

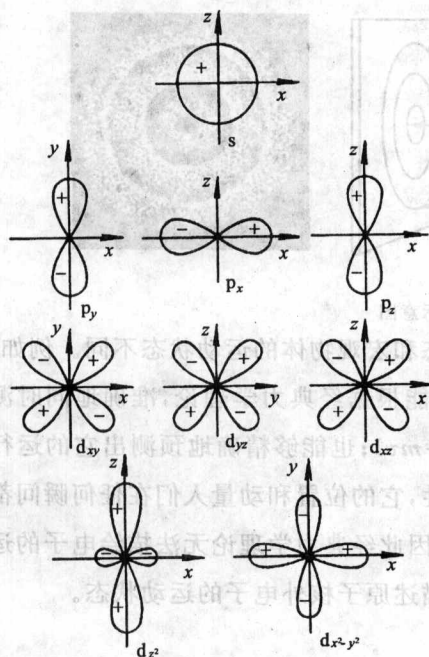


图 2-2 s, p, d 亚层的原子轨道剖面图

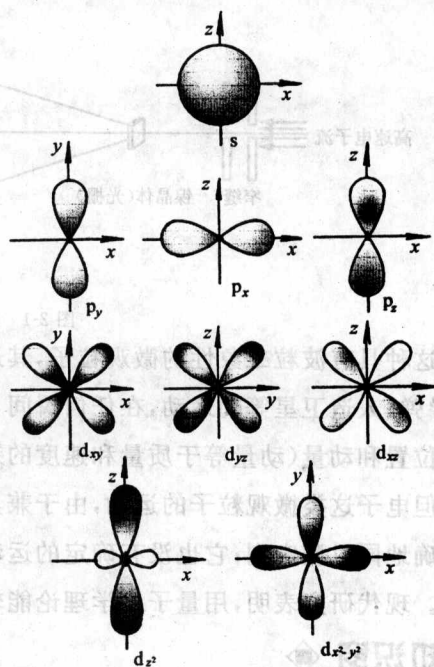


图 2-3 s, p, d 电子云轮廓图

s 电子云是球形对称的, 凡处于 s 状态的电子, 在核外空间中半径相同的各个方向上出现的概率密度相同。

p 电子云沿着某一轴的方向上电子出现的概率密度最大, 电子云主要集中在该方向上。在另两个轴和原子核附近出现的概率密度几乎为零。p 电子云的形状为无柄哑铃形, 它在空间有三种不同的取向, 根据其极值的分布情况, 分别为 p_x , p_y 和 p_z 。

d 电子云为花瓣形, 在核外空间有五种不同的分布。

类似于作原子轨道的角度分布图, 也可以作电子云的角度分布图。两种图形基本相似, 仅有两点区别: 其一, 原子轨道的角度分布图带有正、负号, 而电子云的角度分布图均为正值, 通常不标出; 其二, 电子云的角度分布图比较“瘦”。

◆ 知识窗 ◆

严格地讲, 原子轨道和电子云是不同的概念。与宏观物体的运动轨道不同, 原子轨道表示核外电子运动的空间区域, 用波函数的角度分布作为其直观形象, 因此它和波函数是同义词, 原子轨道有“+”“-”之分, 用以表示波函数的正、负值, 在讨论化学键的形成时, 有一定意义; 电子云是电子在核外空间某处出现概率密度大小的形象化描绘, 其图像与原子轨道相似, 只是略“瘦”些, 且均为正值, 常用黑点图(用小黑点的疏密表示核外电子运动概率密度的大小)或界面图(能包含 95% 电子运动概率的等密度面)表示。

2.1.3 量子数

要想使波函数的解具有特定物理意义, 就必须用三个量子数作为边界条件, 此外电子还有自旋。因此, 确定原子核外电子的运动状态, 必须同时用四个量子数来描述。

1. 主量子数(n)

主量子数 n 的取值为正整数($n=1,2,3,\cdots,n$)。主量子数表示原子轨道离核的远近,又称为电子层数。 n 越大,电子离核平均距离越远, n 相同的电子离核平均距离比较接近,即所谓电子处于同一电子层。电子离核越近,其能量越低,因此电子的能量随 n 的增大而升高。 n 是决定电子能量的主要量子数。 n 又代表电子层数,不同的电子层用不同的光谱符号表示,见表 2-1。

主量子数的取值、光谱符号及能量变化							
主量子数	1	2	3	4	5	6	7
光谱符号	K	L	M	N	O	P	Q
能量变化	从左到右能量依次升高						

2. 角量子数(l)

根据光谱实验及理论推导得出:即使在同一电子层中,电子能量也有所差别,原子轨道(或电子云)的形状也不相同。角量子数(又称为副量子数、电子亚层或亚层)就是描述核外电子运动所处原子轨道(或电子云)形状的量子数,它是决定电子能量的次要因素。

角量子数取值为 $l \leq n-1$, 每个 l 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,依此类推。

角量子数的取值、光谱符号及能量变化见表 2-2。

角量子数的取值、光谱符号及能量变化					
角量子数	0	1	2	3	...
光谱符号	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	...
能量变化	从左到右能量依次升高				

当电子层(n)相同时, l 越大,原子轨道的能量越高,即 $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ 。不同的 n 和 l 组成的各亚层(如 $2s, 3p, 4d, \cdots$)其能量必然不同。所以从能量角度讲,每一个亚层有不同的能量,称之为相应的能级。

多电子原子中电子的能级决定于主量子数 n 和角量子数 l 。与主量子数决定的电子层间的能量差相比,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,并且还具有不同的空间伸展方向。磁量子数就是用来描述原子轨道在空间的伸展方向的量子数。

m 取值受 l 限制,其取值是从 $+l$ 到 $-l$ (包括 0 在内)的任何整数值,两者关系为 $|m| \leq l$, 即 $m=0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l$ 。

当 $l=0$ 时, $m=0$, 即 s 亚层只有 1 个伸展方向(图 2-3)。当 $l=1$ 时, $m=+1, 0, -1$, 即 p 亚层有 3 个伸展方向,分别沿直角坐标系的 x, y, z 轴方向伸展,依次称为 p_x, p_y, p_z 轨道。当 $l=2$ 时, $m=+2, +1, 0, -1, -2$, 即 d 亚层有 5 个伸展方向,其中, d_{xy} 轨道沿 x, y 轴角分线方向伸展; d_{yz} 轨道沿 y, z 轴角分线方向伸展; d_{zx} 轨道沿 x, z 轴角分线方向伸展; $d_{x^2-y^2}$ 轨道沿 x 轴和 y 轴方向伸展; d_{z^2} 轨道沿 z 轴方向伸展。同理, f 亚层有 7 个伸展方向。

当 n, l, m 有确定值时,电子在核外运动的空间区域就已确定。因此,将 n, l, m 有确定值的核外电子运动状态称为一个原子轨道,即 s, p, d, f 亚层分别有 1, 3, 5, 7 个原子轨道;而当 n 和 l 都相同时,原子轨道的能量也相同,故称其为等价轨道, p, d, f 亚层分别有 3, 5, 7 个等价轨道。

原子轨道与 3 个量子数之间的关系,见表 2-3。

表 2-3

原子轨道与 3 个量子数之间的关系

n	1	2	3	...	n	电子层不同
l	0	0, 1	0, 1, 2	...	$0, \dots, (n-1)$	亚层(形状)不同
m	0	0, ± 1	0, ± 1 , ± 2	...	$0, \dots, \pm l$	空间取向不同
轨道名称	1s	2s, 2p	3s, 3p, 3d	...	$ns, np, nd, \dots$	由 n 和 l 决定
轨道数	1	1, 3	1, 3, 5	...	1, 3, 5, 7, ...	$2l + 1$
轨道总数	1	1+3=4	1+3+5=9	...	n^2	由 n 决定
电子总数	2	8	18	...	$2n^2$	每条轨道填充两个电子

4. 自旋量子数(m_s)

电子除绕核运动外,本身还作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。取值为 $+1/2$ 或 $-1/2$,分别用符号“ $\uparrow$ ”和“ $\downarrow$ ”表示。

综上所述,在量子力学中,只有同时用主量子数、角量子数、磁量子数和自旋量子数这四个量子数,才能准确描述核外电子的运动状态。

【实例分析】 ${}_3\text{Li}$ 的 3 个电子分布在 1s 和 2s 两个能级上,它们的运动状态用四个量子数来描述,即

$$1s^2: n=1, l=0, m=0, m_s=+1/2$$

$$n=1, l=0, m=0, m_s=-1/2$$

$$2s^1: n=2, l=0, m=0, m_s=+1/2$$

【例 2-1】有一多电子原子,试讨论在其第 3 电子层中:

(1) 亚层数有多少? 并用符号表示各亚层;

(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 3 电子层即主量子数 $n=3$ 。

(1) 亚层数由角量子数 l 决定。 $n=3$ 时, l 的取值有 0, 1, 2。故第 3 电子层中有 3 个亚层,分别为 3s, 3p, 3d。

(2) 亚层上的轨道数由磁量子数 m 决定。因此,各亚层中可能有的轨道数是:

当 $n=3, l=0$ 时, $m=0$,即只有 1 个 3s 轨道;

当 $n=3, l=1$ 时, $m=0, \pm 1$,即可有 3 个 3p 轨道;

当 $n=3, l=2$ 时, $m=0, \pm 1, \pm 2$,即可有 5 个 3d 轨道;

即第 3 电子层中总共有 9 个轨道。

(3) 等价轨道是能量相同的原子轨道,其能量主要决定于 n ,其次是 l ,所以 n 和 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。