



国家卫生和计划生育委员会“十三五”规划教材配套教材
全国高等医药教材建设研究会“十三五”规划教材配套教材

全国高等学校药学类专业第八轮规划教材配套教材
供药学类专业用

无机化学

学习指导与习题集

第 4 版

主编 姜凤超



人民卫生出版社
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE



国家卫生和计划生育委员会“十三五”规划教材配套教材
全国高等医药教材建设研究会“十三五”规划教材配套教材

全国高等学校药学类专业第八轮规划教材配套教材
供药学类专业用

无机化学

学习指导与习题集

第4版

主 编 姜凤超
编 者 (以姓氏笔画为序)
毕小平 (山西医科大学)
仲维清 (第二军医大学)
张天蓝 (北京大学药学院)
陆家政 (广东药科大学)
苟宝迪 (北京大学药学院)
姜凤超 (华中科技大学同济药学院)
徐靖源 (天津医科大学)

人民卫生出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机化学学习指导与习题集/姜凤超主编.—4版.—北京:
人民卫生出版社,2016

ISBN 978-7-117-22402-4

I. ①无… II. ①姜… III. ①无机化学-医学院校-教学
参考资料 IV. ①061

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 122232 号

人卫社官网	www.pmph.com	出版物查询, 在线购书
人卫医学网	www.ipmph.com	医学考试辅导, 医学数 据库服务, 医学教育资 源, 大众健康资讯

版权所有, 侵权必究!

无机化学学习指导与习题集

第 4 版

主 编: 姜凤超

出版发行: 人民卫生出版社(中继线 010-59780011)

地 址: 北京市朝阳区潘家园南里 19 号

邮 编: 100021

E-mail: pmph@pmph.com

购书热线: 010-59787592 010-59787584 010-65264830

印 刷: 三河市尚艺印装有限公司

经 销: 新华书店

开 本: 787×1092 1/16 印张: 15

字 数: 374 千字

版 次: 2004 年 3 月第 1 版 2016 年 2 月第 4 版

2016 年 2 月第 4 版第 1 次印刷(总第 16 次印刷)

标准书号: ISBN 978-7-117-22402-4/R·22403

定 价: 32.00 元

打击盗版举报电话: 010-59787491 E-mail: WQ@pmph.com

(凡属印装质量问题请与本社市场营销中心联系退换)

全国高等学校药学类专业本科国家卫生和计划生育委员会规划教材是我国最权威的药学类专业教材,于1979年出版第1版,1987~2011年间进行了6次修订,并于2011年出版了第七轮规划教材。第七轮规划教材主干教材31种,全部为原卫生部“十二五”规划教材,其中29种为“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材;配套教材21种,全部为原卫生部“十二五”规划教材。本次修订出版的第八轮规划教材中主干教材共34种,其中修订第七轮规划教材31种;新编教材3种,《药学信息检索与利用》《药学服务概论》《医药市场营销学》;配套教材29种,其中修订24种,新编5种。同时,为满足院校双语教学的需求,本轮新编双语教材2种,《药理学》《药剂学》。全国高等学校药学类专业第八轮规划教材及其配套教材均为国家卫生和计划生育委员会“十三五”规划教材、全国高等医药教材建设研究会“十三五”规划教材,具体品种详见出版说明所附书目。

该套教材曾为全国高等学校药学类专业唯一一套统编教材,后更名为规划教材,具有较高的权威性和较强的影响力,为我国高等教育培养大批的药学类专业人才发挥了重要作用。随着我国高等教育体制改革的不断深入发展,药学类专业办学规模不断扩大,办学形式、专业种类、教学方式亦呈多样化发展,我国高等药学教育进入了一个新的时期。同时,随着药学行业相关法规政策、标准等的出台,以及2015年版《中华人民共和国药典》的颁布等,高等药学教育面临着新的要求和任务。为跟上时代发展的步伐,适应新时期我国高等药学教育改革和发展的要求,培养合格的药学专门人才,进一步做好药学类专业本科教材的组织规划和质量保障工作,全国高等学校药学类专业第五届教材评审委员会围绕药学类专业第七轮教材使用情况、药学教育现状、新时期药学人才培养模式等多个主题,进行了广泛、深入的调研,并对调研结果进行了反复、细致地分析论证。根据药学类专业教材评审委员会的意见和调研、论证的结果,全国高等医药教材建设研究会、人民卫生出版社决定组织全国专家对第七轮教材进行修订,并根据教学需要组织编写了部分新教材。

药学类专业第八轮规划教材的修订编写,坚持紧紧围绕全国高等学校药学类专业本科教育和人才培养目标要求,突出药学类专业特色,对接国家执业药师资格考试,按照国家卫生和计划生育委员会等相关部门及行业用人要求,在继承和巩固前七轮教材

建设工作成果的基础上,提出了“继承创新”“医教协同”“教考融合”“理实结合”“纸数同步”的编写原则,使得本轮教材更加契合当前药学类专业人才培养的目标和需求,更加适应现阶段高等学校本科药学类人才的培养模式,从而进一步提升了教材的整体质量和水平。

为满足广大师生对教学内容数字化的需求,积极探索传统媒体与新媒体融合发展的新型整体教学解决方案,本轮教材同步启动了网络增值服务和数字教材的编写工作。34种主干教材都将在纸质教材内容的基础上,集合视频、音频、动画、图片、拓展文本等多媒介、多形态、多用途、多层次的数字素材,完成教材数字化的转型升级。

需要特别说明的是,随着教育教学改革的发展和专家队伍的发展变化,根据教材建设工作的需要,在修订编写本轮规划教材之初,全国高等医药教材建设研究会、人民卫生出版社对第四届教材评审委员会进行了改选换届,成立了第五届教材评审委员会。无论新老评审委员,都为本轮教材建设做出了重要贡献,在此向他们表示衷心的感谢!

众多学术水平一流和教学经验丰富的专家教授以高度负责的态度积极踊跃和严谨认真地参与了本套教材的编写工作,付出了诸多心血,从而使教材的质量得到不断完善和提高,在此我们对长期支持本套教材修订编写的专家和教师及同学们表示诚挚的感谢!

本轮教材出版后,各位教师、学生在使用过程中,如发现问题请反馈给我们(renweiyaoxue@163.com),以便及时更正和修订完善。

全国高等医药教材建设研究会

人民卫生出版社

2016年1月

国家卫生和计划生育委员会“十三五”规划教材 全国高等学校药学类专业第八轮规划教材书目

序号	教材名称	主编	单位
1	药学导论(第4版)	毕开顺	沈阳药科大学
2	高等数学(第6版)	顾作林	河北医科大学
	高等数学学习指导与习题集(第3版)	顾作林	河北医科大学
3	医药数理统计方法(第6版)	高祖新	中国药科大学
	医药数理统计方法学习指导与习题集(第2版)	高祖新	中国药科大学
4	物理学(第7版)	武宏	山东大学物理学院
	物理学学习指导与习题集(第3版)	章新友	江西中医药大学
	物理学实验指导***	武宏	山东大学物理学院
		王晨光	哈尔滨医科大学
		武宏	山东大学物理学院
5	物理化学(第8版)	李三鸣	沈阳药科大学
	物理化学学习指导与习题集(第4版)	李三鸣	沈阳药科大学
	物理化学实验指导(第2版)(双语)	崔黎丽	第二军医大学
6	无机化学(第7版)	张天蓝	北京大学药学院
		姜凤超	华中科技大学同济药学院
	无机化学学习指导与习题集(第4版)	姜凤超	华中科技大学同济药学院
7	分析化学(第8版)	柴逸峰	第二军医大学
		邸欣	沈阳药科大学
	分析化学学习指导与习题集(第4版)	柴逸峰	第二军医大学
	分析化学实验指导(第4版)	邸欣	沈阳药科大学
8	有机化学(第8版)	陆涛	中国药科大学
	有机化学学习指导与习题集(第4版)	陆涛	中国药科大学
9	人体解剖生理学(第7版)	周华	四川大学华西基础医学与法医学院
		崔慧先	河北医科大学
10	微生物学与免疫学(第8版)	沈关心	华中科技大学同济医学院
		徐威	沈阳药科大学
	微生物学与免疫学学习指导与习题集***	苏昕	沈阳药科大学
		尹丙姣	华中科技大学同济医学院
11	生物化学(第8版)	姚文兵	中国药科大学
	生物化学学习指导与习题集(第2版)	杨红	广东药科大学

续表

序号	教材名称	主编	单位
12	药理学(第8版)	朱依淳	复旦大学药学院
	药理学(双语)**	殷明	上海交通大学药学院
	药理学学习指导与习题集(第3版)	朱依淳	复旦大学药学院
13	药物分析(第8版)	殷明	上海交通大学药学院
	药物分析学习指导与习题集(第2版)	程能能	复旦大学药学院
	药物分析实验指导(第2版)	杭太俊	中国药科大学
14	药用植物学(第7版)	于治国	沈阳药科大学
	药用植物学实践与学习指导(第2版)	范国荣	第二军医大学
15	生药学(第7版)	黄宝康	第二军医大学
	生药学习指导与习题集***	黄宝康	第二军医大学
	生药实验指导(第3版)	蔡少青	北京大学药学院
16	药物毒理学(第4版)	秦路平	第二军医大学
	临床药物治疗学(第4版)	姬生国	广东药科大学
17	药物化学(第8版)	陈随清	河南中医药大学
	药物化学学习指导与习题集(第3版)	楼宜嘉	浙江大学药学院
18	药剂学(第8版)	姜远英	第二军医大学
	药剂学(双语)**	文爱东	第四军医大学
19	药剂学学习指导与习题集(第3版)	尤启冬	中国药科大学
	药剂学实验指导(第4版)	孙铁民	沈阳药科大学
	天然药物化学(第7版)	方亮	沈阳药科大学
20	天然药物化学学习指导与习题集(第4版)	毛世瑞	沈阳药科大学
	天然药物化学实验指导(第4版)	王东凯	沈阳药科大学
	天然药物化学(第7版)	杨丽	沈阳药科大学
	天然药物化学学习指导与习题集(第4版)	裴月湖	沈阳药科大学
21	天然药物化学实验指导(第4版)	裴月湖	沈阳药科大学
	天然药物化学(第7版)	裴月湖	沈阳药科大学
22	天然药物化学学习指导与习题集(第4版)	裴月湖	沈阳药科大学
21	中医药理学概论(第8版)	王建	成都中医药大学
22	药事管理学(第6版)	杨世民	西安交通大学药学院
	药事管理学学习指导与习题集(第3版)	杨世民	西安交通大学药学院
23	药理学(第8版)	张景海	沈阳药科大学
	药理学(双语)**	宋永波	沈阳药科大学
24	药理学学习指导与习题集(第3版)	刘建平	中国药科大学
	药理学实验指导(第4版)	张娜	山东大学药学院

续表

序号	教材名称	主编	单位
25	药学英语(上册、下册)(第5版)	史志祥	中国药科大学
	药学英语学习指导(第3版)	史志祥	中国药科大学
26	药物设计学(第3版)	方浩	山东大学药学院
	药物设计学学习指导与习题集(第2版)	杨晓虹	吉林大学药学院
27	制药工程原理与设备(第3版)	王志祥	中国药科大学
28	生物制药工艺学(第2版)	夏焕章	沈阳药科大学
29	生物技术制药(第3版)	王凤山	山东大学药学院
		邹全明	第三军医大学
	生物技术制药实验指导***	邹全明	第三军医大学
30	临床医学概论(第2版)	于锋	中国药科大学
		闻德亮	中国医科大学
31	波谱解析(第2版)	孔令义	中国药科大学
32	药学信息检索与利用*	何华	中国药科大学
33	药学服务概论*	丁选胜	中国药科大学
34	医药市场营销学*	陈玉文	沈阳药科大学

注:*为第八轮新编主干教材;**为第八轮新编双语教材;***为第八轮新编配套教材。

全国高等学校药学类专业第五届教材评审委员会名单

顾 问 吴晓明 中国药科大学
周福成 国家食品药品监督管理局执业药师资格认证中心

主任委员 毕开顺 沈阳药科大学

副主任委员 姚文兵 中国药科大学
郭 姣 广东药科大学
张志荣 四川大学华西药学院

委 员 (以姓氏笔画为序)

王凤山	山东大学药学院	陆 涛	中国药科大学
朱依淳	复旦大学药学院	周余来	吉林大学药学院
朱 珠	中国药学会医院药学专业委员会	胡长平	中南大学药学院
刘俊义	北京大学药学院	胡 琴	南京医科大学
孙建平	哈尔滨医科大学	姜远英	第二军医大学
李晓波	上海交通大学药学院	夏焕章	沈阳药科大学
李 高	华中科技大学同济药学院	黄 民	中山大学药学院
杨世民	西安交通大学药学院	黄泽波	广东药科大学
杨 波	浙江大学药学院	曹德英	河北医科大学
张振中	郑州大学药学院	彭代银	安徽中医药大学
张淑秋	山西医科大学	董 志	重庆医科大学

《无机化学学习指导与习题集》(第4版)是国家卫生和计划生育委员会“十三五”规划教材、全国高等医药教材建设研究会“十三五”规划教材、全国高等学校药学类专业第八轮规划教材《无机化学》(第7版)的配套教材。是依据药学类专业本科无机化学教学大纲的基本要求,本着为培养和提高学生的创新能力和逻辑思维能力,帮助学生更好地学习无机化学课程,达到既能考查学生对知识的理解和运用,又可达到培养学生各种能力的目的而编写的。本书编写仍然遵循为《无机化学》(第7版)主干教材服务,紧扣主干教材的内容,力争做到教师好教、学生易学的基本原则。

与《无机化学》(第7版)相同,配套教材《无机化学学习指导与习题集》(第4版)的改动幅度也较小。与上版相同,本书仍然坚持:

1. 针对药学类专业学生使用,紧密联系药学实际,充分体现药学类专业特征,从药学、医学发展的角度考虑,在内容、习题的选择上重点突出,难易恰当,紧密结合实际,适用性强。

2. 为有利于教师教学,学生自学,编排顺序与《无机化学》(第7版)相同,并附了大量的综合练习试题,供读者选择试做。综合练习的题目是由各位编者从所在学校近年来的无机化学考试的试题中选出来的,有利于读者掌握无机化学的基本要求和具体内容。

3. 本书每章由四个部分组成

【基本要求】参考教学大纲,依据药学类专业对无机化学知识的基本需求,针对每一章节内容提出掌握、熟悉和了解的具体要求。

【要点概览】根据大纲基本要求,简明扼要地阐明本章基本内容、基本要点、重点难点及易混淆、疏漏的问题,是作者多年教学经验的总结。目的在于提纲挈领、清晰实用,使读者一目了然,举一反三。读者在学习《无机化学》(第7版)教材内容并对相关概念进行总结归纳的基础上,阅读【要点概览】将更能加深理解和认识。

【章后习题解析】是对《无机化学》(第7版)各章后习题的完整解答,并特别注意提出解题思路,以培养学生的科学思维方法,强化解题能力。

【知识和能力测评】考虑到《无机化学》(第7版)教材为了减轻学生负担,尽可能地压缩了习题的量,本书继续保留了选择题(单项选择题和多项选择题)、填空题、判断题、简答题和计算题等题型,以期从多方面启发学生思路,培养思维能力。所选择的习题具有典型性、代表性、趣味性、实用性和普适性,有些习题目的在于强化无机化学基本概念和深度,有些则重在体现解题的技巧性和灵活性,力求帮助读者真正掌握无机化学的特点和研究方法,在科学思维方式上有所突破。启发读者真正做到既有丰富的想象力,善于进行发散性思维,对同一问题寻找不同的解法,又善于进行收敛性思维,作出最优化的选择。其后附有【参考答案】供读者参考。

本书不仅对药学类专业学生日常学习《无机化学》具有帮助和指导作用,同时对报考研究生也有较好的参考作用。亦可作为高等院校化学、药学、医学及检验等相关专业学生学习《无机化学》的参考书籍。

参加本书编写工作的是长期工作在教学第一线的骨干教师,也是《无机化学》(第7版)的全体编写人员。包括张天蓝(第一章、第六章),苟宝迪(第二章),毕小平(第三章),徐靖源(第四章),陆家政(第五章),仲维清(第七章、第八章),姜凤超(第九章)。全书由姜凤超负责统稿、修改和定稿。

感谢上述各校和人民卫生出版社有关领导在编写过程中给予的大力支持和帮助。

感谢参与本书以前各版编写工作的老师、编辑和审稿专家,感谢对以前各版提出过意见和建议的老师、同学和各界人士。我们期待读者指出书中的不妥之处,以便进一步修订完善。

编 者

2016年1月

第一章 原子结构	1
第二章 分子结构	15
第三章 溶解与沉淀	30
第四章 酸与碱	49
第五章 氧化还原	61
第六章 配位化合物	79
第七章 s 区元素	89
第八章 d 区、ds 区和 f 区元素	99
第九章 p 区元素	120
综合练习题	146
综合练习题参考答案	202

第一章 原子结构

【基本要求】

掌握:量子数的物理意义和取值规则,一组量子数和轨道的对应关系;基态原子核外电子的排布规律(Pauli 不相容原理、能量最低原理和 Hund 规则);元素周期表的周期、族、区的划分与核外电子排布的关系;根据核外电子排布或价层电子组态确定该元素在周期表中的位置;原子半径和电负性的概念。

熟悉:波函数(原子轨道) Ψ 、概率、概率密度 $|\Psi|^2$ 和电子云等概念;s、p、d 原子轨道的角度分布图和径向分布函数图;钻穿效应和屏蔽效应;多电子原子的近似能级;原子的核外电子排布与元素性质周期性变化的关系;有效核电荷、元素的电离能和电子亲和能的概念。

了解:电子的波粒二象性,不确定原理,波动方程的意义,电子云的径向分布,原子轨道能量与原子序数的关系。

【要点概览】

一、氢原子结构的 Bohr 模型

(一) Bohr 模型建立的基础

氢原子的发射光谱是不连续的线状光谱。

普朗克的能量量子化假设:物质吸收和发射能量是不连续的,即物质吸收和发射能量,只能以单个的、一定分量的能量,一分一分地或按照一个基本分量的倍数吸收或发射能量,即能量是量子化的。这个能量的最小单位为能量子($\varepsilon_0 = h\nu$)。能量量子化是微观世界的一个极其重要的特征。

爱因斯坦的光子学说,光的能量 ε 是不连续的,光能的最小单位是光子 ε_0 ,其值等于 $h\nu$ 。

(二) Bohr 模型

玻尔氢原子结构的基本假设:电子在处于某些定态的原子轨道上绕核做圆周运动,每一定态都有相应的能级,离核越远能量越高,电子在定态的能级上绕核旋转时,既不吸收也不放出能量,但其运动的角动量要受到限制。

原子可由一种定态(能级 E_1)跃迁到另一种定态(能级 E_2),在此过程中吸收或发射能量。玻尔模型说明具有一定能量的轨道就是一个能级,提出“能级”的概念,指出核外电子运动的物理量量子化的概念,成功的解释了氢原子光谱,指出原子光谱的产生是由于电子在不同能级间跃迁的结果;但无法说明氢原子光谱细微构造形成的原因,也不能应用到多电子原子。

二、氢原子结构的量子力学模型

(一) 微观粒子运动的基本特征

1. 微观粒子的波粒二象性 德布罗意导出微观粒子(如电子、原子等)具有波动性的 de Broglie 关系式 $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$ (p 为粒子的动量, m 为质量, v 为粒子运动速度; λ 为微粒波波长), 提出微观粒子具有波粒二象性。微观粒子的波动性和粒子性通过 Planck 常量 h 联系和统一起来。de Broglie 关系式分别被美国物理学家戴维逊-革末及英国汤姆逊的电子衍射实验所证实。

2. 概率波 玻恩从统计的角度解释了电子的这种波动性, 即衍射图像上, 亮条纹的地方电子出现的概率大, 暗条纹的地方电子出现的概率小。所以, 电子波是概率波, 空间任一点的波强度是和电子在该处出现的概率成正比。

3. 不确定原理 由于微观粒子的运动兼具波动性, 则可料想它不会同时具有确定的位置和动量。海森堡不确定原理指出, 具有波动性的粒子当某个坐标被确定得越精确, 则在这个方向上的动量(或速度)就越不确定, 反之亦然。用数学式表示为 $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h/4\pi$ (Δx 为坐标上粒子在 x 方向的位置误差, Δp_x 为动量在 x 方向的误差)。不确定原理进一步说明了微观粒子具有波粒二象性, 也否定了 Bohr 原子结构模型中核外电子运动具有固定轨道的说法。

(二) 波函数与量子数

1. Schrödinger 方程 描述微观粒子运动的量子力学波动方程, Schrödinger 方程中用波函数(ψ)描述了电子的运动状态, $|\psi|^2$ 表示在原子核外空间某处电子出现的概率密度, 即在该处单位体积中电子出现的概率。 $|\psi|^2$ 的几何图形直观地表示电子概率密度的大小, 俗称电子云。在量子力学中, 原子轨道仅仅是波函数的代名词, 绝无经典力学中的轨道含义。 ψ (原子轨道) 是空间坐标的函数, 可表示成 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 。波函数平方的图像表示电子出现的概率密度的空间分布, 它习惯上被称为“电子云”。原子轨道的角度分布和电子云的角度分布在形状和空间取向方面相似, 但前者有正负号。因为这两种角度分布均未涉及主量子数, 所以它们与电子离核远近无关。

2. 四个量子数 Schrödinger 方程有无数的解, 但只有满足一些量子化条件, 才能得到合理解即有意义的波函数。这些整数分别被称为主量子数(n)、角量子数(l)、磁量子数(m)。当 n, l 和 m 的取值一定时, 一个合理的波函数 $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ 就确定了, 它代表一种确定的原子轨道。为了完整描述一个原子轨道上运动的电子, 还需要引入第 4 个量子数即自旋量子数 m_s 。总的来说, 主量子数 n 决定电子的层、能量, 主量子数和角量子数 n, l 一起决定能级; 由主量子数 n 、角量子数 l 和磁量子数 m 构成的一组数值可以确定一个波函数, 习惯上称其为“原子轨道”。电子在核外空间出现概率较高的区域称为层, 每个主层(用 n 表示)有 n 个亚层($l=0, 1, \dots, n-1$), 每个亚层有 $2l+1$ 个伸展方向($m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$); 每个主层的轨道数为 n^2 。电子的运动状态由 n, l, m 和自旋量子数 m_s 共同确定。每个轨道可容纳 2 个电子, 每个主层可容纳的电子数为 $2n^2$ 。每个 n, l 组合可表示一个能级, 而 n, l, m 可代表一个原子轨道。

量子数的取值限制和它们的物理意义可从表 1-1 和表 1-2 说明。

表 1-1 量子数的取值和物理意义

名称	符号	取值	性质或物理意义
主量子数	n	正整数(1,2,3,⋯)	轨道能量(大小)及距原子核的距离
轨道角动量量子数	l	$< n(0 \sim n-1)$ 共 n 个)	轨道形状($l=0,1,2,3$ 分别相对应于 s,p,d,f 轨道)
磁量子数	m	$-l \sim 0 \sim +l$ 共 $2l+1$ 个	轨道空间取向
自旋量子数	m_s	$+1/2$ 或 $-1/2$	电子自旋方向

表 1-2 量子数和轨道数

主量子数 n	轨道角动量量子数 l	磁量子数 m	波函数 ψ	同一电子层的 轨道数(n^2)	同一电子层 容纳电子数($2n^2$)
1	0	0	ψ_{1s}	1	2
		0	ψ_{2s}		
2	1	0	ψ_{2p_z}	4	8
		± 1	ψ_{2p_x}, ψ_{2p_y}		
	0	ψ_{3s}			
3	1	0	ψ_{3p_z}	9	18
		± 1	ψ_{3p_x}, ψ_{3p_y}		
	2	0	$\psi_{3d_{z^2}}$		
		± 1	$\psi_{3d_{xz}}, \psi_{3d_{yz}}$		
		± 2	$\psi_{3d_{xy}}, \psi_{3d_{x^2-y^2}}$		

(三) 波函数的图形表示

波函数 ψ 和 ψ^2 将它们用图形表示出来,对于了解原子的结构和性质,原子之间形成化学键的性质均具有重要的意义。利用变量分离法将 $\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$ 处理为函数 $R_{n,l}(r)$ 和 $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ 的积:

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta,\varphi)$$

$R_{n,l}(r)$ 称为波函数的径向部分或径向波函数,它是电子离核距离 r 的函数,与 n 和 l 有关。 $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ 称为波函数的角度部分或角度波函数,它是方位角 θ 和 φ 的函数,与 l 和 m 有关,而与 n 无关,它体现了轨道的形状和空间取向。

1. 原子轨道的角度分布 s 轨道角度分布图是球形且只有正号。p 轨道角度分布图是双波瓣图形,俗称“哑铃”形,每一波瓣是一个球体,各有正、负号。三个 p 轨道分别在 x 轴、 y 轴和 z 轴方向上伸展。波函数值为零的坐标平面称为节面。p 轨道的电子云图形比相应的角度波函数图形瘦,而且两个波瓣没有正负号。d 轨道的角度分布图各有两个节面,一般有四个橄榄形波瓣。 d_{z^2} 的图形很特殊,负波瓣呈环状。 d_{xy} 、 d_{xz} 和 d_{yz} 的波瓣在坐标轴夹角 45° 方向上伸展, $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 在坐标轴上伸展。共轴线的波瓣代数符号相同。电子云图形相应比较瘦且没有正负号的差别。

2. 原子轨道的径向分布函数图 原子轨道的径向分布函数表示电子在一个以原子核为球心,在半径 r 处单位厚度的球壳内出现的概率: $D(r) = R_{n,l}^2(r)4\pi r^2$, 它有 $(n-l)$ 个峰, $(n-l-1)$ 个节面; 每一个峰表示电子在距核 r 处出现的概率的一个极大值。 n 越大, 主峰距核越远, 电子离核的统计平均距离也越远, 原子半径也越大。 n 相同、 l 不同时, 峰数目不同, 但 l 越小, 主峰(最大峰)离核越远, 但最小峰离核越近, 即第一个峰钻得越深, 即轨道钻穿效应越大, 其钻入内层的能力次序为: $ns > np > nd > nf$, 而能量的次序则与此相反。两个原子轨道的 n 和 l 都不相同时, 外层电子也可能在内层出现。

电子云出现概率密度大的地方, $D(r)$ 有极大值, 但该处 $|\psi|^2$ 不一定极大。所以径向分布函数图真正反映了电子出现的概率与离核距离 r 的关系。

三、多电子原子的结构

(一) 多电子原子轨道能级

多电子原子中某电子受其他电子的排斥, 抵消了部分核电荷对它的吸引, 称为屏蔽作用, 用屏蔽常数 σ 表示抵消掉的部分核电荷。电子的有效核电荷 Z' 是核电荷 Z 和屏蔽常数 σ 的差, $Z' = Z - \sigma$, 以 Z' 代替 Z , 近似计算电子的能量

$$E_n = -\frac{Z'^2}{n^2} \times 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

电子的能量与 n, Z, σ 有关。 n 越小, 能量越低; Z 越大, 能量越低; σ 越大, 能量越高。

1. 屏蔽效应与钻穿效应 屏蔽作用主要来自内层电子。当 l 相同时, n 越大, 电子层数越多, 外层电子受到的屏蔽作用越强, 轨道能级越高:

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < \dots$$

$$E_{2p} < E_{3p} < E_{4p} < \dots$$

...

n 相同时, l 越小, 径向分布函数 $D(r)$ 的峰越多, 钻穿能力越大, 电子在核附近出现的可能性越大, 受到的屏蔽就越弱, 能量就越低:

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

n, l 都不同时, 一般 n 越大, 轨道能级越高。但有时会出现反常现象, 比如 $E_{4s} < E_{3d}$, 称为能级交错。

2. 原子轨道近似能级图 Pauling 根据光谱实验结果, 总结出多电子原子的原子轨道的近似能级顺序:

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3p} < E_{4s} < E_{3d} < E_{4p} < E_{5s} < E_{4d} < E_{5p} < E_{6s} < E_{4f} < E_{5d} < E_{6p} \dots$$

徐光宪用 $(n+0.7l)$ 估算原子轨道的能级, $n+0.7l$ 的第一位数字相同的能级并为一个能级组, 结果与 Pauling 原子轨道的近似能级顺序相同。

按能级的高低把原子轨道划分为若干能级组, 不同能级组的原子轨道之间能量差别大, 同一能级组内各能级之间能量差别小。能级组与近似能级顺序一致。 $(n+0.7l)$ 计算法同样能预测能级组(表 1-3)。“钻穿效应”和“屏蔽效应”造成多电子原子核外电子的能级交错。原子轨道的能量随原子序数不同而变化。

Pauling 原子轨道的近似能级顺序仅仅表示了多电子原子中各原子轨道能量的近似高低, 并不是所有元素原子的能级高低都是固定不变的。

表 1-3 能级组与周期

能级	$n + 0.7l$	能级组	能级组能容最多电子数	对应周期	每个周期所含元素数
1s	1.0	1	2	1	2
2s	2.0	2	8	2	8
2p	2.7				
3s	3.0	3	8	3	8
3p	3.7				
4s	4.0	4	18	4	18
3d	4.4				
4p	4.7				
5s	5.0	5	18	5	18
4d	5.4				
5p	5.7				
6s	6.0	6	32	6	32
4f	6.1				
5d	6.4				
6p	6.7				
7s	7.0	7	32	7	32
5f	7.1				
6d	7.4				
7p	7.7				

(二) 原子的核外电子排布

原子核外的电子排布又称为电子组态。基态原子的电子排布遵守三条规律。

1. Pauli 不相容原理 在同一原子中不可能有 2 个电子具有四个完全相同的量子数。或者说一个原子轨道最多只能容纳自旋相反的两个电子。据此,一个电子层最多可以容纳 $2n^2$ 个电子。

2. 能量最低原理 基态原子的电子排布时,总是依据近似能级顺序,先占据低能量轨道,然后才排入高能量的轨道,以使整个原子能量最低。

3. Hund 规则 电子在能量相同的轨道(简并轨道)上排布时,总是尽可能以自旋相同的方向,分占不同的轨道,因为这样的排布方式总能量最低。符合简并轨道全充满、半充满或全空才是能量最低的稳定状态。这个规律称为 Hund 规则,可以看作能量最低原理的补充规定。

在书写基态原子的电子组态时,电子填充先接近似能级顺序进行,但电子组态必须按电子层排列。

为简化电子组态的书写,把内层达到稀有气体电子组态的部分称为原子实,用稀有气体元素符号加方括号表示。原子实写法还指明了元素的价层电子组态。价电子所处的电子层称为价层。化学反应中价电子的结构发生改变,引起元素化合价的变化;原子实部分的电子结构一般不改变。