

专 业 化 学

(电 子 类)

西 安 交 通 大 学

黄德琇 卢凤纪 编

国防工业出版社



业 化 学

(电 子 类)

西安交通大学

黄德琇 卢凤纪 编

国防工业出版社

内 容 简 介

本书内容以介绍无线电元件与材料专业所需要的化学基础理论为，并以某些生产或科研中常见的实例与应用加以配合。全书包括四部分：物质结构与元素及其无机化合物的性质，基础有机化学及高分子化学，物理化学原理以及部分教学实验。全书共有二十一章，每章均有习题。可作为高等院校无线电元件与材料专业教材以及从事无线电元件生产的技术人员参考。

本书
发展对系
新产品
学是

专 业 化 学

(电子类)

西安交通大学

黄德琇 卢凤纪 编

*

国防工业出版社 出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₁₆ 印张 31¹/₄ 723千字

1980年6月第一版 1980年6月第一次印刷 印数：0,001—3,000册

统一书号：15034·2001 定价：3.25元

前 言

本书系高等学校工科电子类无线电元件与材料专业统编教材之一。电子元件的生产与发展对我国国民经济和国防、科技各部门的影响均占重要地位。无论是对元件性能的提高、新产品的探索与发展、制造工艺的改革等方面都与化学的基本理论密切相关，因此专业化学是无线电元件与材料专业的必修课程之一。

由于化学本身的内容极为广泛，各校元件专业所侧重的方向也有所不同，因此在教材内容上的深、广度是以各专业共同需要的基本内容为主，并适当的照顾到各专业的特殊要求，以便在使用教材时可以针对本专业加以选用。

教材的编写是按照由浅入深，循序渐进的原则，在高等工科院校的“普通化学”基础上进行加深取材的。侧重在与元件专业关系密切和必不可少的三方面内容进行编写，即物质结构与元素及其无机化合物的性质；基础有机化学及高分子化学；物理化学原理。

遵循加强基础理论与理论联系实际的原则，教材的编写尊重化学学科本身的内在联系和规律性，要求学生在掌握化学基本理论基础之后，为了反映元件专业的特点，适当的配合某些元件生产或科研中常见的实例加以应用和说明。通过习题、实验、课堂演示实验加深对理论的认识。在教材中对这部分内容的安排和处理是遵循理论联系实际的原则而不是代替专业课程；是为了加深对化学基本内容的理解而不是削弱基础理论。

本教材课内学时数暂定为 130 学时。实验数量及内容可根据各校具体情况确定和选择或加选其它实验，原则上每个实验按三至四学时安排。

本书承西北电讯工程学院董凤翔、胡德庚、罗世亨、李金鹏、盛佩芸等同志进行审稿，提出了许多宝贵的修改意见、建议和帮助。在此致以衷心的感谢。

编 者

目 录

第一部分 无机化学

第一章 原子结构与周期系	1
1-1 原子核外电子的排布	1
1-2 原子电子层结构与周期系	8
1-3 元素性质和原子结构的关系	12
习题	15
第二章 络合物	17
2-1 络合物的基本概念	17
2-2 络合物中化学键的本质	20
2-3 络离子的电离平衡	24
2-4 络合物的应用	27
习题	29
第三章 主族元素及其化合物	31
3-1 碱金属与碱土金属及其化合物	31
3-2 第三主族元素及其化合物	33
3-3 第四主族元素及其化合物	36
3-4 第五主族元素及其化合物	40
3-5 第六主族元素及其化合物	42
3-6 第七主族元素及其化合物	43
3-7 氢、贵金属	44
习题	45
第四章 过渡元素及其化合物	47
4-1 过渡元素的通性	47
4-2 第三副族、镧系、锕系元素及其化合物	48
4-3 第四副族元素及其化合物	50
4-4 第五副族元素及其化合物	51
4-5 第六副族元素及其化合物	52
4-6 第七副族元素及其化合物	53
4-7 第八类元素及其化合物	55
4-8 第一、二副族元素及其化合物	57
4-9 半导体元素及化合物在电子元件中的应用	60
习题	62

第二部分 有机化学及高分子化学

第五章 绪论	63
--------------	----

5-1 概述	63
5-2 有机化合物的分类	66
5-3 有机化学在国民经济中的作用	67
第六章 脂肪烃化合物	68
6-1 烷烃	68
6-2 不饱和烃	79
习题	91
第七章 有机结构理论基础	93
7-1 有机结构理论的要点	93
7-2 诱导效应	94
7-3 共轭效应	98
习题	103
第八章 芳香烃化合物	104
8-1 苯及单环芳烃	104
8-2 取代基的定位效应	113
8-3 多环芳烃	117
8-4 重要的芳香化合物及应用	123
习题	124
第九章 卤代烃、醇、酚和醚	126
9-1 卤代烃	126
9-2 醇和酚	130
9-3 醚	139
习题	141
第十章 醛、酮、羧酸和羧酸衍生物及羟基酸	142
10-1 醛与酮	142
10-2 羧酸	148
10-3 羧酸的衍生物	153
10-4 羟基酸	159
习题	160
第十一章 含氮有机化合物及碳水化合物	162
11-1 含氮有机化合物	162
11-2 碳水化合物	167
习题	173
第十二章 杂环化合物	174
12-1 五元杂环与六元杂环化合物的结构及性质	174
12-2 常用杂环化合物及其应用	175
习题	176
第十三章 高分子化合物概述	177
13-1 高分子化合物的基本概念	177
13-2 高分子化合物的制备	183
13-3 高分子化合物的老化	193

习题	197
第十四章 高分子化合物的结构与性质的关系	198
14-1 高分子化合物的结构特点	198
14-2 高分子化合物的柔顺性	199
14-3 高分子化合物的物理状态	201
14-4 高分子化合物的极性对性能的影响	211
习题	218
第十五章 高分子化合物各论	219
15-1 天然高分子化合物	219
15-2 合成高分子化合物	221
15-3 绝缘漆	249
习题	254

第三部分 物 理 化 学

第十六章 化学热力学基础	256
16-1 热力学的研究对象和基本术语	256
16-2 热力学第一定律和热化学	259
习题	275
16-3 热力学第二定律	277
习题	295
第十七章 化学平衡	298
17-1 化学反应等温式和平衡常数	298
17-2 气相反应的平衡常数	303
17-3 多相反应体系	309
17-4 温度对平衡常数的影响	311
17-5 压力和惰性气体对平衡的影响	314
习题	315
第十八章 溶液和相平衡	317
18-1 蒸气压与温度的关系	317
18-2 拉乌尔定律和亨利定律	320
18-3 理想溶液和非理想溶液	322
习题	325
18-4 相律	326
18-5 单组分体系的相图	328
18-6 二组分体系的相图	329
18-7 三组分体系的相图	341
18-8 凝聚体系相图的某些应用	347
习题	350
第十九章 电化学	353
19-1 电解质溶液中的电离平衡	353
习题	365

19-2	电解质溶液的导电性质	365
19-3	电解定律	369
19-4	自发电池和电动势	372
19-5	电解和极化	381
	习题	391
第二十章 表面现象		392
20-1	表面能和表面张力	393
20-2	润湿作用	394
20-3	分散度对物理性质的影响	395
20-4	表面吸附现象	398
20-5	表面现象的一些实际应用	402
	习题	404
第二十一章 化学动力学		405
21-1	浓度对反应速度的影响	405
21-2	温度对反应速度的影响	414
21-3	反应速度理论	416
21-4	催化作用	419
21-5	多相反应动力学	423
	习题	426

第四部分 实 验

实验一	络合物	427
实验二	副族元素性质(一)	430
实验三	副族元素性质(二)	433
实验四	有机化合物熔、沸点的测定	435
实验五	有机化合物元素定性分析	438
实验六	有机化合物性质(一)	441
实验七	有机化合物性质(二)	444
实验八	粘度法测高分子化合物的分子量	447
实验九	高分子聚合物的简易鉴别法	450
实验十	反应热效应的测定	453
实验十一	二组分合金相图	456
实验十二	二组分相图	458
实验十三	溶液电导和弱电解质电离常数的测定	460
实验十四	电池电动势的测定	463
实验十五	溶液中的等温吸附	467
实验十六	一级反应——蔗糖的转化	471
实验十七	二级反应——乙酸乙酯皂化反应	474
附表 I	一些常见高聚物的燃烧分类表	478

附表 II	一些常见高聚物溶解分类表	479
附录 I	元素周期表 (见书末)	
附录 II	外层电子构型和周期表的分区 (见书末)	
附录 III	各种物理常数	480
附录 IV	酸、碱的电离常数	480
附录 V	某些元素、单质及化合物的热容、标准生成热、标准生成 自由能以及标准熵	481
附录 VI	在标准状况下一些有机化合物的燃烧热	486

第一部分 无机化学

第一章 原子结构与周期系

内容提要 从氢原子光谱引出原子中电子能级的概念。以氢原子为例介绍波尔理论及波动力学对电子的描述，引出原子结构中的四个量子数。根据近似能级图和核外电子排布规则讨论原子核外电子排布情况。将原子结构和元素周期律联系起来，从原子结构的观点讨论元素性质的变化。

十九世纪初，人们已开始深入研究微观粒子的行为。道尔顿 (Dalton) 提出了他的原子学说，这个学说的最基本要点是：一切物质都是由原子组成的，所有的原子都是不可再分割的。道尔顿学说解释了当时在化学中的一些基本定律，如定组成定律等。但随着科学的发展，到十九世纪末和二十世纪初，道尔顿的原子是不可再分割的学说被一系列的重要发现所抛弃。这些发现是：1895 年伦琴射线的发现；1896 年放射性的发现；1897 年电子的发现等。从这些发现证明了原子并不是最小的粒子而是可以分割的，它的结构是很复杂的。

二十世纪初有很多科学家致力于原子结构的研究，提出过许多种关于原子结构的理论，最成功的是英国物理学家卢瑟福 (Rutherford) 提出的含核原子模型 (即天体模型) 的假说。其基本要点是：每个原子都有一个带正电荷的、很小的原子核。在原子内，带负电荷的电子是在核外绕核高速旋转似行星绕着太阳旋转一样。卢瑟福的原子结构学说正确地反映了原子结构的一个大致轮廓，但还很不完善。它不仅和物理学上的电学基本理论相矛盾而且不能解释对于灼热的气体或蒸汽发射出的光谱现象。氢原子光谱的发现进一步的推进了原子结构理论的发展。

1-1 原子核外电子的排布

一、氢原子光谱

氢原子光谱的研究对于探索原子核外电子的分布起了很重要的作用。

在一个熔接着两个电极而且抽成真空的玻璃管中充入极少的氢气，在电极上加电压使之放电。管中发出的光线经棱镜的分光可以得到含有几条明显谱线的线状光谱即氢原子光谱。如图 1-1 所示。

氢原子光谱中各条谱线的频率有一定

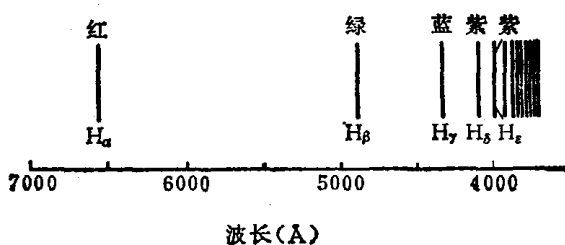


图1-1 氢原子光谱

的规律性。在 1885 年巴尔曼 (Balmer) 发现氢原子在可见区域的光谱线的波数可用以下公式来表示:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \tilde{R} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1-1)$$

式中 ν 称为波数即波长 λ 的倒数, n 是大于 2 的正整数, $\tilde{R}$ 是一常数称为里德堡 (Rydberg) 常数, 其值为 109737 厘米^{-1} , 由以上公式所表示的一系列光谱线称为巴尔曼线系。后来又找到氢原子光谱中其它的线系。氢原子的全部谱线可用一个统一的公式 (里德堡公式) 来表示:

$$\nu = \tilde{R} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-2)$$

式中的 n_1 和 n_2 都是正整数, 而 $n_2 > n_1$ ($n_1 = 1, 2, 3, \dots, n_2 = 2, 3, 4, \dots$)。

由此公式计算出的光谱线波数与实验测得的波数非常符合, 并且从实验中观察到类氢原子 He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{3+} 等的光谱也具有类似的规律。

为了解释上述实验结果, 波尔 (Bohr) 应用普朗克 (Plank) 量子论和卢瑟福原子模型提出了关于原子结构的几点基本假设:

(1) 电子绕原子核作圆周运动, 在一定轨道上 (称为定态) 运动的电子具有一定的能量, 电子在定态上运动的原子不辐射能量, 电子处于能量最低的状态称为基态而其余的称为激发态。

(2) 原子可由某一定态跳到另一定态, 在这过程中要放出或吸收辐射能, 辐射的频率 ν 由下式决定。

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1-3)$$

当 $E_2 > E_1$ 时, 若 E_2 为起始态的能量, 因为是从能量高的跳到能量低的所以是放出能量。若 E_2 为终止态则是吸收能量。

(3) 对于原子的各种可能存在的定态有一限制, 即电子的轨道运动的角动量 M 必须等于 $h/2\pi$ 的整数倍:

$$M = \frac{nh}{2\pi} \quad (1-4)$$

$n = 1, 2, 3, \dots$, n 称为量子数。

根据波尔假设可算出氢原子的各定态轨道半径和能量, 并可很好的解释里德堡实验公式。

若氢原子中带有负电荷 ($-e$) 的电子在半径为 r 的圆形轨道上绕着带有正电荷 ($+e$) 的原子核转动, 电子在任一轨道上运动时, 正负电荷之间的库仑引力 (e^2/r^2) 必须等于电子作圆周运动的离心力 (mv^2/r), 此处 v 是电子运动的速度。

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad (1-5)$$

又由 (1-4) 式

$$M = mvr = nh/2\pi \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-6)$$

在 (1-5) 和 (1-6) 两式中消去 v 可得:

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} n^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-7)$$

当 $n = 1$ 时得到氢原子的最小轨道半径。

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.529 \text{ \AA} = a_0 \quad (1-8)$$

这一半径通常称为第一波尔轨道半径，用 a_0 表示。轨道半径与量子数 n^2 成正比， $r = a_0 n^2$ ， $n = 1, 2, 3, \dots$ ，相当于量子数 $n = 1, 2, 3, \dots$ 的轨道半径等于 $a_0, 4a_0, 9a_0, \dots$ 。

从能量角度看，氢原子中电子所具有的能量 E 等于势能 $(-e^2/r)$ 和动能 $(\frac{1}{2}mv^2)$ 之和：

$$E = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{e^2}{r} \quad (1-9)$$

由(1-5)式知 $mv^2 = \frac{e^2}{r}$ ，代入(1-9)式可得：

$$E = -\frac{e^2}{2r} = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} \quad (1-10)$$

由(1-10)式可见，电子的能量只能取一系列不连续的值 $E_1, E_2, E_3, \dots$ 。

波尔理论也可以解释类氢离子 $\text{He}^+(Z=2)$ 、 $\text{Li}^{2+}(Z=3)$ 、 $\text{Be}^{3+}(Z=4)$ 等的光谱，并可推导出类氢离子的光谱线的一般公式：

$$\nu = \tilde{R} Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

波尔理论可以解释氢原子光谱产生的原因。原子在基态时能量最小，电子处于半径最小的轨道上。当原子受到辐射的照射或其它粒子的撞击等外界因素轰击时，就吸收一定的能量而跳跃到某一个能量较高的轨道上去

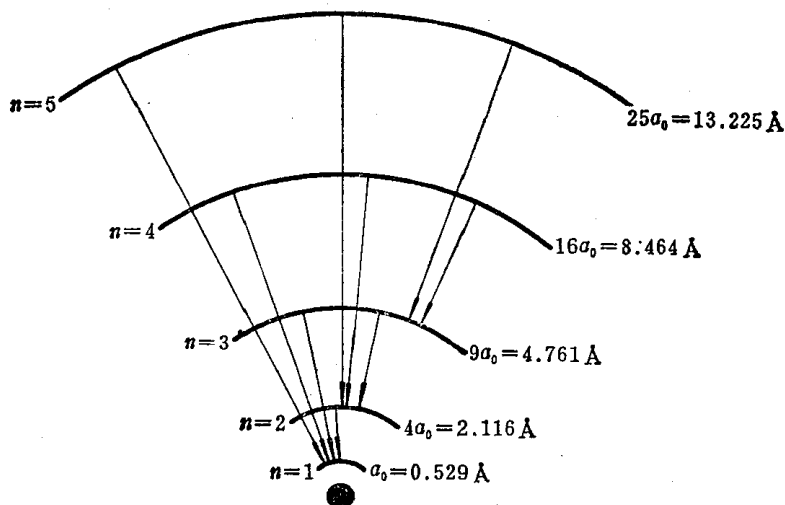


图1-2 氢原子能级和波尔轨道图

处于一种激发状态，处于激发态的电子回到能量较低的状态就发射一个光子，它的波数可通过(1-1)式算出。当许多处于不同能量的激发状态的氢原子向能量较低状态跳跃时，氢原子就发射出不同波数的谱线。氢原子光谱的产生常用能级图来表示。

波尔理论虽然成功的解释了氢原子光谱，但波尔原子模型却有许多不足之处，它不仅不能解释多电子原子的光谱而且也不能说明氢原子光谱的精细结构（氢光谱的每条谱线实际上是由几条精细谱线组成的）。这主要是由于电子的运动并不遵从经典力学的定律而具有微观粒子所特有的规律性即波动和微粒二象性。

二、波动力学

大量的实验和理论工作都表示出电子具有波的性质。1924年法国物理学家德布洛意提出了所有的物质，特别是电子、原子核这类微小的粒子在一定的条件下都明显地表现出波的性质。若该粒子的运动速度为 v ，质量为 m ，它所表现出的波动性其波长 λ 与质量和速

度的关系可用下面方程式表示:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1-11)$$

其他科学家从实验中得知电子束被晶体衍射时其衍射情况与X射线的衍射有很多相同的地方,说明电子也具有波动性。从电子衍射中所测得的电子的实际波长正好与德布洛意(De Broglie)方程式计算出的波长完全一致。在此基础上德国的科学家薛定格(Schrödinger)提出:所有这些“运动的微粒子”都可以用一个方程式来描述,这方程式称为波动方程。根据波动方程式描述亚原子(比原子小的微粒子)的行为的理论称为波动力学。由波动方程所导出的氢原子的电子能级分布与波尔所得到的能级分布是相同的,都能对氢原子的某些性质给以正确的解释。

在波动力学中的一个基本思想是,作为一个不连续的微粒子的电子,某一时刻在原子中的位置是不能同时精确的被确定的,但可用一个波函数 Ψ 来表示。 Ψ 在核外空间的每一点都有一个精确的值,对于波函数 Ψ 有两种解释:

(1) 电子被认为是一个不连续的质点(作为一个粒子)。波函数的平方 Ψ^2 的值就可告诉我们任何一个给定点电子出现的相对几率,某一点 Ψ^2 的值愈大则电子出现的几率就愈大。

(2) 高速运动的电子被认为是一种波。在核外各个空间出现的几率有大有小,若将几率用点来表示,形成了表示几率密度 Ψ^2 的图形。看起来有疏有密象云雾一样称为电子云。如图1-3所示。 Ψ^2 值的大小表示电子云密度的大小, Ψ^2 值愈大的地方电子云的密度就愈大。

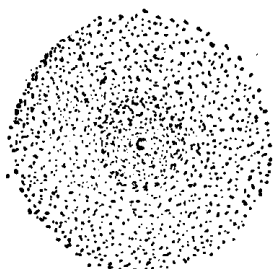


图1-3 电子云示意图

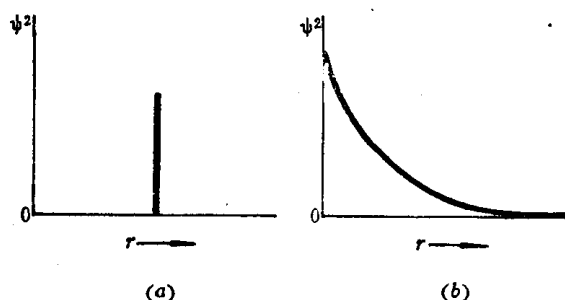


图1-4 电子几率密度与波尔半径区域的关系图

应用波函数的第二种解释来说明氢原子的电子分布并和波尔对于氢原子的最低能量的图形进行比较。如图1-4所示。

图1-4中(a)根据波尔理论计算,氢原子中电子几率密度最大地方在波尔半径区域内;(b)根据波动力学计算,氢原子中电子几率密度最大的地方是在 $r=0$ 处,随着原子半径 r 的增加呈指数形式下降。

根据波动力学, s 电子在核周围的电子几率密度分布是球形对称的, $r=0$ 时电子密度具有最大值,并随

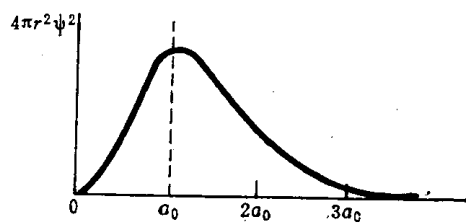


图1-5 氢原子的最稳定轨道的径向分布函数

半径增加呈指数形式下降。比较有意义的是电子密度随着离核距离的增加的变化,这个变化可用 $4\pi r^2 \Psi^2$ 函数来表示,这个函数称为径向分布函数。如图1-5所示。在核上 $r=0$ 时这个函数值是零并且随着离核距离的增加出现一个极大值,这个极大值正好是在波尔理论

中轨道半径 $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ 处。

三、波动力学中的原子轨函

以下研究氢原子中电子的一整套波函数，这一组波函数称为轨道函数。它类似于波尔轨道，但并不是某一固定形状的轨道，所以通常把它称为轨函。在波动力学中也有一个量子数 n ， n 的值为正整数，可取 $1 \sim \infty$ 。当 n 的值取为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 时可相应的用拉丁字母 K, L, M, N, O, P, Q 来表示，即 $n = 1$ 时称为 K 层， $n = 2$ 时称为 L 层等等。每一个 n 的值有它的第二量子数 l ， l 值为 0, 1, 2, ..., $n - 1$ 。另外一个量子数 m ，其值为 $-l \sim +l$ 。对于比较稳定的轨道符号列于表 1-1。

表1-1 原子轨道的量子数和符号

电子层	n	l	m	轨道
K	1	0	0	1s
L	2	0	0	2s
		1	-1, 0, +1	2p
M	3	0	0	3s
		1	-1, 0, +1	3p
		2	-2, -1, 0, +1, +2	3d
N	4	0	0	4s
		1	-1, 0, +1	4p
		2	-2, -1, 0, +1, +2	4d
		3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	4f

n 为主量子数，表示电子在空间运动所占的有效体积。其数值大小表示电子主能级层的能量的大小，即 n 值增加，电子离核的平均距离增大，电子的能级和所具有的能量也增加。 l 为角量子数，波动力学指出每一个主能级层是由一个或几个亚层组成的，一般用 s, p, d, f 来表示， l 表示亚层原子轨道的形状。 m 为磁量子数，因为每一个亚层又是由空间方向不同的一个或几个原子轨道组成， m 表示原子轨道在空间的伸展方向。

我们可以用三个量子数来确定一个特定的原子轨道。例如已知某原子轨道的 $n = 3$ (即 M 层)， $l = 1$ 和 $m = 0$ ，就可以知道它是第三主层上的一个 p 轨道，电子云伸展在 z 轴上，它的代表符号可以写成 $3p_z$ 。

对化学来说轨道的形状是很重要的，这些轨道的形状如图 1-6 所示。每一个图形都画出了电子出现几率最大的区域的轮廓。每一个图形都带有一个代数符号，它们是波函数 Ψ 在那个空间区域的符号，因为电子密度本身总是正值所以用 Ψ^2 表示电子密度的波函数。

四、电子自旋和不相容原理

由波动力学直接给出的描写原子轨道特征三个量子数 n, l 和 m ，表征了原子轨道的能量的相对大小、原子轨道的形状以及它在空间的伸展方向。由这上述三个量子数可以表示出每一个电子的主能级层（电子主层）的原子轨道总数，如 $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ，它们原子轨道总数相应的为 1, 4, 9, 16, ...。

原子中的电子除了以极高的速度在核外空间分层运动之外还有自旋运动。所以，除了以上三个描述轨道电子特征的量子数 n, l, m 外，还有电子的自旋量子数 m_s ，它表示电子有两种不同方向的自旋即顺时针方向及逆时针方向的自旋，以 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 两个值表示。通常用向上和向下的箭头来代表， $\uparrow$ 代表正方向自旋电子， $\downarrow$ 代表逆方向自旋电子。

因此，对于原子中的每一个电子可以有四个量子数即 n, l, m, m_s 来描述，它们可以确定电子的全部运动状态。

不相容原理，说明在任何一个原子中不允许有两个电子具有完全相同的四个量子数。这个原理称为泡利 (Pauli) 不相容原理。它规定了在任一个原子轨道中可以容纳两个电子，而这两个电子的自旋方向必须相反。例如，某原子轨道的前三个量子数是 $n = 1, l = 0, m = 0$ ，

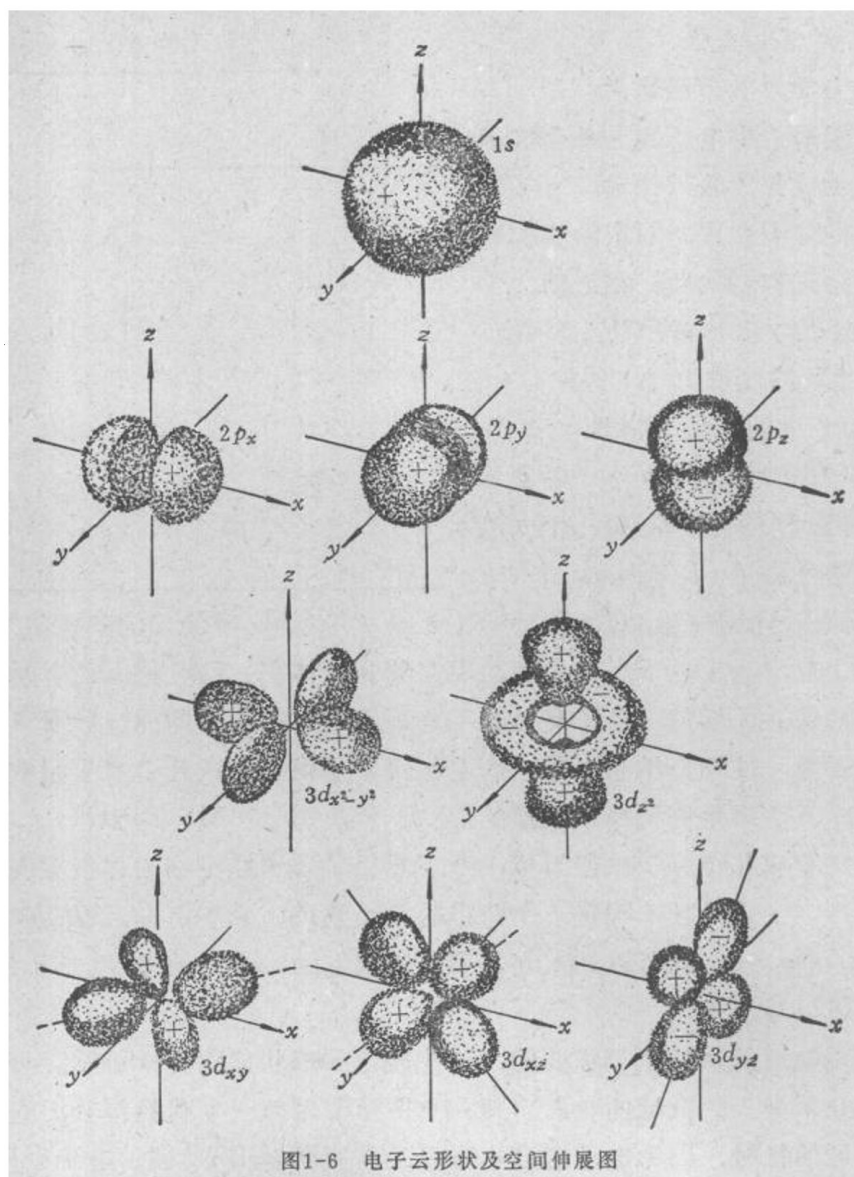


图1-6 电子云形状及空间伸展图

这可以确定它是 $1s$ 原子轨道。根据不相容原理, 可以有两个自旋量子数不同的电子: 一个电子是 $n=1, l=0, m=0, m_s=+\frac{1}{2}$, 另一个电子是 $n=1, l=0, m=0, m_s=-\frac{1}{2}$ 。这两个电子都是在 $1s$ 轨道上但自旋方向相反。根据泡利不相容原理还可确定每一主层中的最大电子容纳数。现将各电子主层的轨道总数与可容纳的最多电子数列于表1-2中。

从表中可看出当电子主层数为 n , 轨道总数就是 n^2 , 最多电子总数为 $2n^2$ 。上表所列出的规律性称为电子层最大容量原理。

五、核外电子的排布

上面介绍了原子中电子运动的状态的规律, 现在讨论各元素原子中核外电子的排布情况。电子的排布(即电子进入原子轨道的顺序)

与各原子轨道的能量有着密切的关系, 所以首先叙述各原子轨道相对能量的高低。

1. 近似能级图 各原子轨道相对能量的高低, 如图1-7所示。

表1-2 各电子主层的轨道总数
及最多电子数

主量子数 n (主层数)	主层轨道总数	主层最多电子数
1	1	2
2	4	8
3	9	18
4	16	32
...	...	...
n	n^2	$2n^2$

下面对原子轨道近似能级图加以说明：

(1) 随着主量子数 n 的增大，主层的能量升高。

$n = 1$ 时主层能级最低，随着 n 值的增大能量依次升高。

(2) 在多电子原子中不但有原子核对电子的吸引，而且还有电子与电子之间、内层电子对外层电子的相互排斥，结果减弱了核电荷对外层电子的有效引力，这种现象叫作内层电子对外层电子的屏蔽作用。在同一主层中各亚层的屏蔽作用大小不同，屏蔽效应大小的顺序为 $ns > np > nd > nf$ ，即在同一主层中 s 电子受核的引力最大或离核的平均距离最近。随 s 、 p 、 d 、 f 的顺序受核引力渐减或离核的平均距离渐增。因此，在同一主层中各亚层的能量各不相同，其顺序为： $ns < np < nd < nf$ 。

同一主层中各亚层能量的相对高低在图 1-7 中用位置的相对高低表示。

(3) 从图 1-7 中可以看到， $4s$ 电子的能量不仅低于 $4p$ 而且还低于 $3d$ 。这是由于 s 电子比其它各亚层的电子有较大的渗入内部空间更靠近核的本领，这种作用称为穿透作用。由于这个原因，出现了所谓“能级交错”现象。即 $4s < 3d < 4p$ 。同样原因使得 $5s < 4d < 5p$ ， $6s < 4f < 5d < 6p$ 。“能级交错”现象从图 1-7 中也可看到。

(4) 在图 1-7 中用方格表示原子轨道。 s 亚层只有一个方格，表示此亚层只有一个原子轨道； p 亚层有三个方格即有三个等能量的原子轨道(称等价轨道)； d 亚层有五个等价轨道； f 亚层有七个等价轨道。

各原子轨道能量的相对大小，对于确定原子中电子的排布具有非常重要的意义。

2. 电子的排布 各元素原子中核外电子是怎样分布的呢？根据元素所呈现的周期性及其它实验现象认为，原子核外电子的排布是遵循能量最低原理的。就是说电子填充到原子轨道中时将尽可能的进入能量最低的轨道。因此，原子中电子的填充必将从能量最低的 $1s$ 开始，并遵守每个原子轨道中只能容纳两个自旋方向相反的电子的原则(即泡利不相容原理)逐渐的填充上去。

碳原子核外有六个电子，根据能量最低原理和泡利不相容原理，它在 $2p$ 轨道中应有两个电子。但有三个等价的 $2p$ 轨道，这两个电子是成对填入一个 $2p$ 轨道还是成单分占两个 $2p$ 轨道呢？若分占两个 $2p$ 轨道，电子自旋方向是相同或相反呢？根据光谱实验证明电子在等能量轨道中填充时，总是以相同方向自旋分占不同的轨道排列，称为洪特(Hund)规则。因为当一个轨道中已填入一个电子后，另一电子要继续填入而和前一个电子成对时就必须克服它们之间的相互排斥作用。因此，电子成单的分占等价轨道有利于体系的能量降低。同理，氮原子有三个自旋方向相同的成单的 $2p$ 电子；锰原子有五个自旋方向相同的成单的 $3d$ 电子。

根据电子排布的几个原则并结合原子轨道的近似能级图，某些元素原子的电子排列可表示如下。例如：氮的原子序数为 7，电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^3$ ；钾的原子序数为 19，电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ ；锰的原子序数为 25，电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ 。

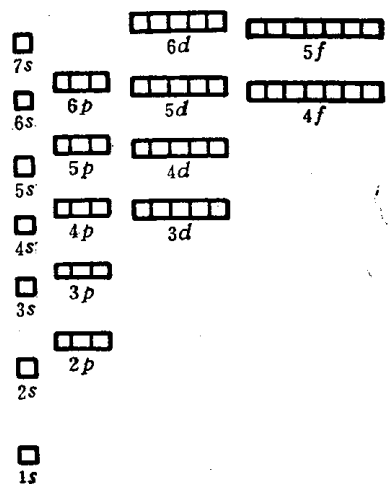


图1-7 原子轨道的近似能级图

1-2 原子电子层结构与周期系

根据原子中电子排布的规则, 按照门捷列夫 (Менделеев) 周期表(见附录 V), 并联系近似能级图, 将各元素原子中的电子排布列于表 1-3 中。

表1-3 原子中电子的排布

周 期	原 子 序 数	元 素 符 号	电 子 层																	
			K	L		M	N			O			P		Q					
			电 子 亚 层																	
			s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	f
1	1 2	H He	1 2																	
2	3	Li	2	1																
	4	Be	2	2																
	5	B	2	2	1															
	6	C	2	2	2															
	7	N	2	2	3															
	8	O	2	2	4															
	9	F	2	2	5															
	10	Ne	2	2	6															
3	11	Na	2	2	6	1														
	12	Mg	2	2	6	2														
	13	Al	2	2	6	2	1													
	14	Si	2	2	6	2	2													
	15	P	2	2	6	2	3													
	16	S	2	2	6	2	4													
	17	Cl	2	2	6	2	5													
	18	Ar	2	2	6	2	6													
4	19	K	2	2	6	2	6	1												
	20	Ca	2	2	6	2	6	2												
	21	Sc	2	2	6	2	6	1	2											
	22	Ti	2	2	6	2	6	2	2											
	23	V	2	2	6	2	6	3	2											
	24	Cr	2	2	6	2	6	5	1											
	25	Mn	2	2	6	2	6	5	2											
	26	Fe	2	2	6	2	6	6	2											
	27	Co	2	2	6	2	6	7	2											
	28	Ni	2	2	6	2	6	8	2											
	29	Cu	2	2	6	2	6	10	1											
	30	Zn	2	2	6	2	6	10	2											
	31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1										
	32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2										
	33	As	2	2	6	2	6	10	2	3										
	34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4										
	35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5										
	36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6										