

无机化学 综合题解

邱新发 张言慎 编

冶金工业出版社

无机化学综合题解

邱新发 张言慎 编

冶金工业出版社

无机化学综合题解

邱新发 张言慎 编

责任编辑 许晓海

*
冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街苗祝院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

江西印刷公司排版

河北省阜城县印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张11 $\frac{5}{8}$ 字数307千字

1989年3月第一版 1989年3月第一次印刷

印数00,001~5,600册

ISBN 7-5024-0312-4

TQ·15 定价4.65元

编者的话

随着科学技术的日益发展，无机化学这一古老的学科，正在向其他学科的领域渗透，显示出新的活力，得到蓬勃发展。为了使高等院校学生了解无机化学与生产实践的关系，使他们在掌握基本理论和基本知识的基础上扩大视野，开拓思路，应用理论知识解决各类问题，我们以高等学校统编教材《无机化学》第二版为基础，参阅了近几年来国内外各类教材，编写了《无机化学综合题解》。

全书共分二十章，通过选编的831道题，全面系统地介绍了原子结构，化学键与分子结构，热力学，化学反应速度及化学平衡，酸碱理论与电离平衡，沉淀反应，氧化还原反应，各族元素，配位化合物，原子核化学等内容。为便于读者查阅，书末附有10个附录，给出普通物理常数，SI单位制，标准电极电位，常见配合物的稳定常数等数据。

本书主要使用对象是高等院校（包括各类业余大学）学习普通化学和无机化学专业的学生，也可供从事化学、化工方面工作的技术人员和教师参阅。

全书共二十章，第一~九章及第十七、十八、二十章由武汉大学邱新发编写，第十~十六章及第十九章由张言慎编写。

全书由焦庚辛教授审阅。

由于编者水平有限，书中错误之处，恳请读者指正。

编者

1985.11.

目 录

第一章 原子结构及元素周期律.....	(1)
第二章 化学键与分子结构.....	(16)
第三章 氢、氧、气体和稀有气体.....	(35)
第四章 水、过氧化氢和溶液.....	(52)
第五章 热力学.....	(69)
第六章 化学反应速度及化学平衡.....	(83)
第七章 酸碱理论与电离平衡.....	(102)
第八章 沉淀反应.....	(125)
第九章 氧化还原反应.....	(142)
第十章 卤素.....	(159)
第十一章 硫族元素.....	(180)
第十二章 氮族元素.....	(194)
第十三章 碳族元素.....	(217)
第十四章 硼族元素.....	(236)
第十五章 碱金属和碱土金属.....	(253)
第十六章 铜、锌副族.....	(270)
第十七章 配位化合物.....	(286)
第十八章 过渡金属.....	(316)
第十九章 钨系元素和锕系元素.....	(339)
第二十章 原子核化学.....	(348)
附录.....	(354)

第一章 原子结构及元素周期律

1. 欲使氢原子基态能级上的一个电子电离，形成氢离子，需要多大的能量？

解：欲使氢原子电离，必须使其能量由基态 ($n=1$) 提高到零能态 ($n=\infty$)，所需能量为：

$$\begin{aligned}\Delta E = E_{\infty} - E_1 &= \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \\ &= \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \left(\frac{1}{\infty^2} - \frac{1}{1^2} \right)\end{aligned}$$

即 $\Delta E = -2.18 \times 10^{-11}$ 尔格 $= -2.18 \times 10^{-18}$ 焦耳

2. 计算氢原子电子从第四能级跃迁到第二能级及从第六能级跃迁到第三能级产生的光谱线的波长。

解：根据里德堡经验式：

$$\frac{1}{\lambda} = 109700 \text{ 厘米}^{-1} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$(1) \frac{1}{\lambda} = 109700 \text{ 厘米}^{-1} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 20568.75 \text{ 厘米}^{-1}$$

得 $\lambda = 4.86 \times 10^{-5}$ 厘米 $= 4860$ 埃

(2) 同样计算得， $n_1 = 3$, $n_2 = 6$ 时，

$$\lambda = 10938 \text{ 埃}$$

3. 应用里德堡方程式计算氢原子光谱普芳德 (Pfund) 系前二条谱线的波长。

解：普芳德系前二条谱线：(1) $n_1 = 5$, $n_2 = 6$;

$$(2) n_1 = 5, n_2 = 7.$$

$$(1) \frac{1}{\lambda_1} = 109700 \text{ 厘米}^{-1} \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{6^2} \right) = 1340 \text{ 厘米}^{-1}$$

$$\lambda_1 = 74598 \text{ 埃}$$

$$(2) \frac{1}{\lambda_2} = 109700 \text{ 厘米}^{-1} \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{7^2} \right) = 2149 \text{ 厘米}^{-1}$$

$$\lambda_2 = 46538 \text{ 埃}$$

4. 在氢原子中，电子从 $n=2$ 跃迁到 $n=8$ ，是吸收了光子还是发射了光子？计算光子的能量（以焦耳表示）。氢原子的吸收光谱的波长是多少〔以埃表示，已知能级的能量 $E = (-2.8 \times 10^{-18} \text{ 焦耳})/n^2$ ； $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ 焦}\cdot\text{秒}$ ； $c = 2.998 \times 10^8 \text{ 米}/\text{秒}$ 〕？

$$\text{解: } E_2 = (-2.18 \times 10^{-18} \text{ 焦耳})/2^2 = -0.5448 \times 10^{-18} \text{ 焦耳}$$

$$E_8 = (-2.18 \times 10^{-18} \text{ 焦耳})/8^2$$

$$= -0.03405 \times 10^{-18} \text{ 焦耳}$$

$$\Delta E = E_8 - E_2 = 0.5108 \times 10^{-18} \text{ 焦耳} \text{ (表示吸收了光子)}$$

$$\lambda = h \cdot c / \Delta E = 6.6262 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8 / 0.5108 \times 10^{-18}$$

$$= 3.889 \times 10^{-7} \text{ 米}$$

$$= 3889 \text{ 埃}$$

5. 在氦离子 (He^+) 中，从激发态 ($n=10$) 转移一个电子到无限远，需要多大的功（以焦耳表示）？按每摩尔氦离子计需要多大的功（以千焦表示）？已知： $E_{\text{He}} = (-8.716 \times 10^{-18} \text{ 焦耳})/n^2$ ； $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ 原子}/\text{摩尔}$ 。

$$\text{解: } E_{10} = (-8.716 \times 10^{-18} \text{ 焦耳})/10^2$$

$$= -8.716 \times 10^{-20} \text{ 焦耳}$$

$$w_1 = E_\infty - E_{10} = 0 - (-8.716 \times 10^{-20} \text{ 焦耳})$$

$$= 8.716 \times 10^{-20} \text{ (焦耳}/\text{离子})$$

$$w_2 = 8.716 \times 10^{-20} \times 6.022 \times 10^{23} \times 10^{-3}$$

$$= 52.49 \text{ (千焦}/\text{摩尔离子})$$

6. 铅是由四种同位素组成的，其丰度和质量如下，计算铅的平均原子量。

同位素	质 量	丰度, %
^{204}Pb	203.9730	1.48
^{206}Pb	205.9745	23.60
^{207}Pb	206.9759	22.60
^{208}Pb	207.9766	52.30

$$\begin{aligned}
 \text{解: } \text{Pb} &= 203.9730 \times 1.48\% + 205.9745 \times 23.60\% \\
 &\quad + 206.9759 \times 22.60\% + 207.9766 \times 52.30\% \\
 &= 207.1772
 \end{aligned}$$

7. 碳的原子量是12.01115，含有同位素¹²C98.892%与¹³C1.108%，求出同位素¹³C的原子量。

解：以 a ， a_1 ， a_2 分别表示C，¹²C，¹³C的原子量，以 x_1 ， x_2 分别表示两种同位素的摩尔分数。则有

$$\begin{aligned}
 a &= a_1 x_1 + a_2 x_2 \\
 a_2 &= \frac{a - a_1 x_1}{x_2} = \frac{12.01115 - 12.0 \times 98.892\%}{1.108\%} \\
 &= 13.0063
 \end{aligned}$$

即¹³C的原子量是13.0063。

8. 银的原子量是107.868，它是¹⁰⁷Ag与¹⁰⁹Ag的混合物，两种同位素的原子量分别是106.9041和108.9047，计算Ag的两种同位素的百分比值。

解：以 a ， a_1 ， a_2 分别表示Ag，¹⁰⁷Ag，¹⁰⁹Ag的原子量， x 为¹⁰⁷Ag的摩尔分数，则有：

$$\begin{aligned}
 a &= a_1 x + a_2 (1-x) \\
 x &= \frac{a_2 - a}{a_2 - a_1} = \frac{108.9047 - 107.868}{108.9047 - 106.9041} = 0.5182
 \end{aligned}$$

即混合物中含有51.82%的¹⁰⁷Ag和48.18%的¹⁰⁹Ag。

9. 锗(Tl)的质谱峰出现在202.972(29.5%)和204.974(70.5%)，求锗的原子量。

$$\begin{aligned}
 \text{解: Tl} &= 202.972 \times 0.295 + 204.974 \times 0.705 \\
 &= 59.88 + 144.5 = 204
 \end{aligned}$$

10. 原子中每个电子的运动状态可以用 n ， l ， m ， m_s 四个量子数描述。说明四个量子数的物理意义和取值范围。

答：主量子数 n ：描述原子中电子出现几率最大区域离核的远近、能量高低即电子层数， $n=1, 2, \dots$ 正整数。

角量子数 l ：描述原子轨道的形状，辅助主量子数 n 决定能

量的高低，又规定电子亚层， $l=0, 1, 2 \dots (n-1)$ 。

磁量子数 m ：描述原子轨道在空间的伸展方向， $m=0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l$ 。

自旋量子数 m_s ：描述电子的自旋方向。 $m_s=\pm \frac{1}{2}$ 。

11. 原子核外电子的排布应遵守哪些原则？如何理解这些原则？

答：根据光谱实验的结果及对元素周期律的分析，核外电子的排布应遵守三个原则：最低能量原理、保里原理和洪特规则。

最低能量原理表示电子充填到原子轨道中时，尽可能进入低能量的轨道中去。因此，多电子原子在基态时核外电子的排布应依次由低能级向高能级顺次排布。

保里原理表示不能所有的电子都处于能量最低的能级，每一个轨道中最多只能容纳两个自旋相反的电子，即同一个原子中没有四个量子数完全相同的电子。 s, p, d, f 各层中的原子轨道数分别为1, 3, 5, 7个，最多能容纳2, 6, 10, 14个电子。

洪特规则表示电子分布到能量相同的等价轨道时，总是先以自旋相同的方向，单独占据能量相同的轨道，即在等价轨道中，自旋相同的单电子越多，体系越稳定。实际上洪特规则符合能量最低的原理，因为两个电子填入同一轨道要克服相互排斥作用。电子成单地分布到等价轨道，体系最稳定。

12. 写出锑(Sb)原子和铅(Pb)原子的电子排布式。

答：锑的原子序数是51，其核外有51个电子；

铅的原子序数是82，其核外有82个电子。

按照电子排布三原则，其电子排布分别为：

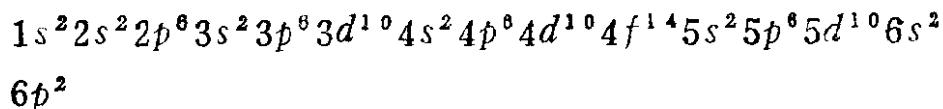
Sb: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^3$

也可写成：

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$

Pb: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$

也可写成：



13. 氢原子的 $3s$ 和 $3p$ 轨道的能量高低是下列哪种情况？

- (a) $E_{3s} > E_{3p}$; (b) $E_{3s} < E_{3p}$; (c) $E_{3s} = E_{3p}$ 。

答：(c)。

14. 下列各组元素在周期表中，哪些是同族的？哪些是同周期的？哪些既不同族，也不同周期？

- (a) N、O、F; (b) Li、Al、Cl; (c) Na、K; (d) He、Ne、Ar; (e) Na、Mg、Al; (f) Na、Cl; (g) C、P; (h) Al、Si; (i) N、P; (j) H、He。

答：属于同族：(c)、(d)、(i);

属于同周期：(a)、(e)、(f)、(h)、(j);

不同族也不同周期：(b)、(g)。

15. 指出下列各组轨道的 n 、 l 量子数：

- (a) $4f$; (b) $5d$; (c) $3p$ 。

答：(a) $n=4, l=3$; (b) $n=5, l=2$; (c) $n=3, l=1$ 。

16. 根据下列各组量子数，写出其对应轨道的名称：

- (a) 2, 1, 0; (b) 3, 1, 1; (c) 3, 2, -2;
(d) 6, 0, 0。

答：(a) $2p_z$; (b) $3p_x$ 或 $3p_z$;

(c) $3d_{xy}$ 或 $3d_{x^2-y^2}$; (d) $6s$ 。

17. 比较下列四组给定量子数轨道能量的高低(指多电子)：

	n	l	m_l	m_s
(a)	3	0	0	$+\frac{1}{2}$
(b)	3	2	-2	$-\frac{1}{2}$
(c)	1	0	0	$-\frac{1}{2}$

$$(d) \quad 2 \quad 1 \quad 1 \quad +\frac{1}{2}$$

答: (b) > (a) > (d) > (c)。

18. 在一个给定的原子中, 当主量子数 $n=4$ 时, 指出轨道数。

答:

n	l	m_l	轨道数
4	0	0	1个 s 轨道
	1	1, 0, -1	3个 p 轨道
	2	2, 1, 0, -1, -2	5个 d 轨道
	3	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	7个 f 轨道

$$\text{轨道总数} n^2 = 16$$

19. 钇(V)和铌(Nb)在周期表中同处于第VB族。对于第四、五周期的过渡元素, 它们的电子结构式一般为 $(n-1)d^{1-10}ns^2$, 为什么铌的电子结构不是 $4d^35s^2$, 而是 $4d^45s^1$? 而钒的电子结构是 $3d^34s^2$, 而不是 $3d^44s^1$?

答: 一般来说, $5s$ 和 $4d$ 的能量差较小, $5s$ 电子很容易激发到 $4d$ 轨道上去, 激发后, $4d^35s^2$ 就变为 $4d^45s^1$ 。这样, 自旋平行的电子数目就增加了两个, 可使能量降低。对于铌原子来说, 这种降低的能量大于电子从 $5s$ 跃迁到 $4d$ 轨道所需要的激发能。所以, 铌原子的电子结构不是 $4d^35s^2$, 而是 $4d^45s^1$ 。

对于第四周期的钒原子, $4s$ 与 $3d$ 的能量差较大, 使得自旋平行电子数的增加而降低的能量, 小于电子从 $4s$ 跃迁到 $3d$ 所需要的激发能。所以钒原子的结构是 $3d^34s^2$, 而不是 $3d^44s^1$ 。

20. 写出₂₀Ca 和₂₅Mn 的电子构型, 指出各原子中有多少个未成对的电子?

答: ₂₀Ca: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ 没有未成对电子;

₂₅Mn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ 有 5 个未成对电子。

21. 根据下列元素在周期表中的位置, 指出它们亚层中未充满的电子构型:

(a) ₃₂Ge 第四周期, IV A 族; (b) ₅₂Te 第五周期, VII A 族;

(c) $_{40}Zr$ 第五周期, VIB 族; (d) $_{74}W$ 第六周期, VIB 族。

答: (a) $_{32}\text{Ge}$, $4p^2$; (b) $_{52}\text{Te}$, $5p^4$;

(c) $_{40}Zr$, $4d^2$; (d) $_{74}W$, $5d^4$ 。

22. 第三周期元素从左到右是: Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、Ar。

(a) 写出Na、Mg、Si 氢化物的分子式, 表示各元素的价态等于它的族数;

(b) 写出P、S、Cl 氢化物的分子式, 表示各元素的价态等于8减它的族数。

答: (a) NaH 、 MgH_2 、 SiH_4 ;

(b) PH_3 、 H_2S 、 HCl 。

23. 某元素的价电子结构为 $4d^55s^1$, 指出

(a) 元素的原子序数; (b) 该元素属哪一周期? 哪一族? 哪一区? (c) 是何元素?

答: 根据价电子结构写出核外电子排布:

(a) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^55s^1$, 共有42个电子, 该元素的原子序数为42。

(b) 价电子结构为 $4d^55s^1$, 则该元素位于第五周期第 VIB 族, d 区。

(c) 是过渡金属元素钼 (Mo)。

24. 某元素的原子序数为81, 请回答:

(a) 其原子有哪些价电子轨道?

(b) 有几个价电子? 写出每个价电子的四个量子数。

(c) M^+ 离子的电子构型。

答: 根据原子序数, 写出电子排布式:

$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^1$,

(a) 价电子轨道有 $6s$ 、 $6p$;

(b) 有3个价电子, 四个量子数如下:

n	l	m_l	m_s
6	0	0	$+\frac{1}{2}$
6	0	0	$-\frac{1}{2}$
6	1	0 或 ± 1	$+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$

(c) M^+ 离子的电子构型为 $6s^2 6p^0$ 。

25. 某元素的原子序数为38，写出它的价电子构型、元素符号和名称，并回答：(a) 它有几个电子层？几个能级组？(b) 它属于第几周期？哪一区？哪一族？是金属还是非金属？(c) 有几个价电子？写出其常见离子的电子排布式。

答：该元素的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$ ，其价电子构型为 $5s^2$ ，是锶Sr。

(a) 有5个电子层，有5个能级组；

(b) 属第五周期，S区，ⅡA族，是碱土金属；

(c) 有2个价电子， Sr^{2+} 的电子排布式 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ 。

26. 第三周期元素Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、Ar，从左至右，其电离势是增大的，从Na的502千焦/摩尔到Ar的1530千焦/摩尔，但有两处是不规则的。

(a) 第一个不规则，从_____到_____是减小的，第二个不规则，从_____到_____也是减小的。

(b) 第一个不规则的原因是____，第二个不规则的原因是____(从下面分析中选出合适的解释)。

①当亚层处于半充满时，那么下一个电子必须进入一个已占据轨道，由于电子间相互排斥的结果使得这个电子较易失去；

②电离势减小是由于第二个元素比第一个元素有较强的金属性，而金属倾向于较易失去电子；

③当亚层充满电子后，下一个电子必须进入一个较高能量的

亚层 (n 相同)，使得这个电子较易失去；

④当一个壳层全满，下一个电子必须进入能量更高的壳层，使得这个电子较易失去；

⑤当一个壳层半充满时，下一个电子必须进入一个占据轨道，由于排斥的结果，使得这个电子较易失去。

答：(a) Mg, Al; P, S; (b) ③, ①。

27. 根据下列描述，指出各属于哪一主族或其代表性元素。

(a) 这一族除了最重的元素外，其余都是非金属元素，大部分元素都具有同素异构体，有些元素的氢化物是有毒恶臭的气体。

(b) 这一族元素随着原子量的增大，从上至下，由非金属——具有两性——金属变化。其典型氧化物的经验式是 M_2O_3 和 M_2O_5 。

(c) 最轻的元素是气体，其他元素的硬度都比较小，有光泽，金属性强。所有的金属元素都有一些共同的价态。

(d) 随着原子量的增大，从上至下，由非金属——具有两性——金属变化。在常温下都是固体。由最轻的元素形成化合物的数量大于周期表中所有其他元素形成的化合物的数量。

(e) 这族元素都是气体，曾经多少年这些元素都没有形成化合物，现在它们的一些化合物已经合成出来了。

(f) 最轻的元素是非金属，其他的元素都是金属，它们一般的价态与其族数(x)相同，但不可能形成 $(8-x)$ 价。在这一族中，有一个很重要的、使用广泛的金属，它由于有一层氧化膜保护而不易被腐蚀。

(g) 有一主族，元素都是金属，与水和氢能进行反应，但是它们不是金属性最强的那一族。

(h) 在通常温度下，仅这一族就包括了三种不同状态(g、l、s)的物质，这些元素都具有较强的反应性，都有颜色和毒性。

答：(a) VIIA; (b) VA; (c) IA, 氢和碱金属; (d) VIIA; (e) O族，稀有气体; (f) IIIA; (g) IA, 碱

土金属; (h) VIIA, 卤素。

28. 指出下列各组原子和离子中半径最大的和半径最小的原子或离子。

- (a) Na、Si、Cl; (b) C、Ge、Pb; (c) C、C⁴⁺、C⁴⁻;
(d) Na⁺、Mg²⁺、Al³⁺; (e) P³⁻、S²⁻、Cl⁻; (f) C⁴⁺、
Si⁴⁺、Ge⁴⁺、Sn⁴⁺。

答: 最大(a) Na; (b) Pb; (c) C⁴⁻; (d) Na⁺; (e) P³⁻;
(f) Sn⁴⁺。

最小(a) Cl; (b) C; (c) C⁴⁺; (d) Al³⁺; (e) Cl⁻;
(f) C⁴⁺。

29. 指出下列各组原子或离子中哪个原子或离子与同组中其他原子或离子不是等电子体。

- (a) ₇N³⁻, ₈O²⁻, ₉F, ₁₀Ne, ₁₁Na⁺, ₁₂Mg²⁺;
(b) ₁H⁺, ₁H⁻, ₂He, ₃Li⁺;
(c) ₄Be²⁺, ₅B³⁺, ₆C⁴⁺, ₇N³⁻。

答: (a) ₉F; (b) ₁H⁺; (c) ₇N³⁻。

30. 下列各对物质哪些是同素异构体:

- (a) ¹²C和¹⁴C; (b) 金刚石和石墨; (c) O₂和O₃; (d)
SO₂和SO₃; (e) Na和K; (f) 氢和氘; (g) 白磷和红磷; (h)
S₂和S₈。

答: (b)、(c)、(g)、(h)。

31. ¹²C=12及C=12.011各表示什么意义?

答: ¹²C=12 是目前采用的国际原子量标准, 它表示碳的一种同位素¹²C 的相对质量为12。C=12.011 表示以¹²C=12 为原子量标准时碳的各种天然同位素的相对质量平均值, 即碳元素的原子量。

32. 钠一般是以Na⁺存在, 而不是以Na²⁺存在, 这是因为

- (a) Na的第一电离势很高; (b) Na 的第二电离势很高;
(c) Na⁺的离子半径大; (d) Na的电负性大。

答: (b)。

33. 下列各组原子或离子中, 哪一个电离势最高? 哪一个最低?

- (a) As、Bi、N、P; (b) Na、Si、Cl; (c) As^{5+} 、 As 、 As^{6+} 。

答: 最高(a) N; (b) Cl; (c) As^{6+} 。

最低(a) Bi; (b) Na; (c) As。

34. 鲍林的原子轨道近似能级图(见下图)与科顿的原子轨道能级图有什么不同?

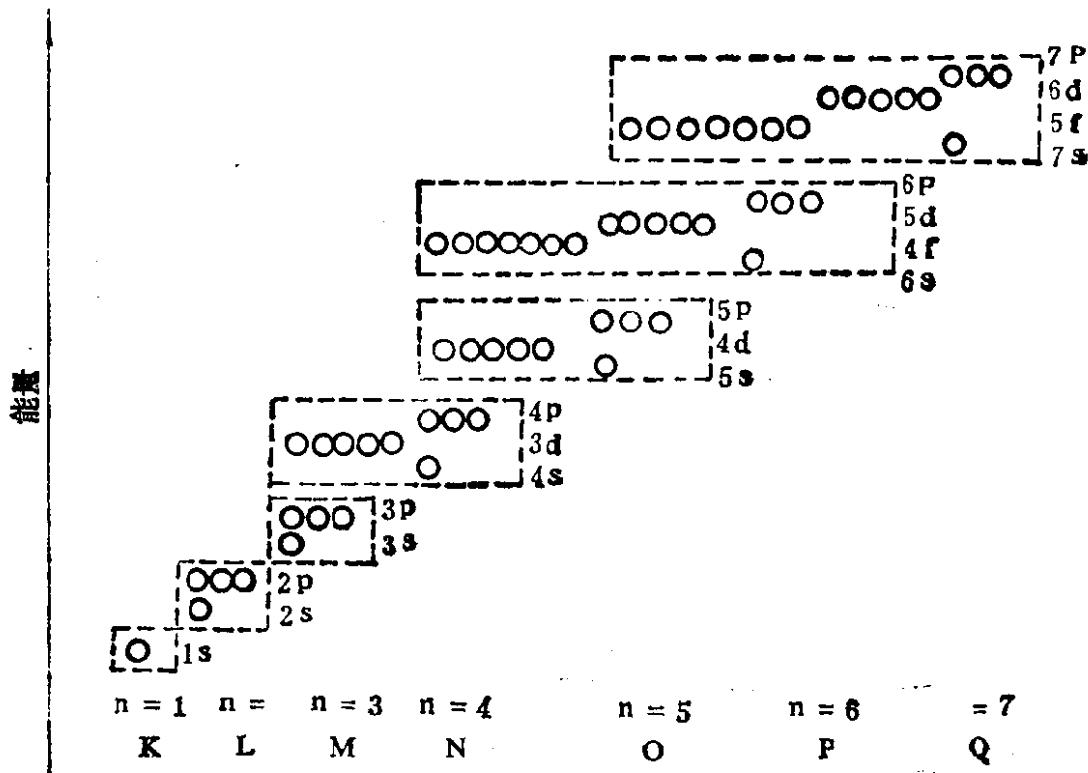


图 1-1 鲍林原子轨道近似能级图

答: 鲍林的近似能级图是按原子轨道能量的高低而不是按原子轨道离核的远近排列的。角量子数 l 相同的能级, 主量子数越大, 能量越高, 如: $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s}$, $E_{2p} < E_{3p} < E_{4p}$ 。主量子数相同, 能量随角量子数 l 增大而升高, 如: $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ 。当主量子数 n 和角量子数 l 同时变化时, 能量的变化比较复杂, 例如: $E_{4s} < E_{3d} < E_{4p}$, 出现了能级交错。徐光宪教授曾建议, 对于原子的外层电子能级, 按公式 $(n + 0.7l)$ 计算, 值愈大能级愈高。

这种能级交错的现象可用屏蔽效应和钻穿效应给予解释。

鲍林的原子轨道近似能级图，比较简单明了，基本上反映了多电子原子填充的一般次序，但不能解释过渡元素的原子形成离子时先失去 $n\text{s}$ 电子而不是先失去 $(n-1)\text{d}$ 电子的现象。

科顿的原子轨道能级图（见下图）认为：鲍林的能级图假定

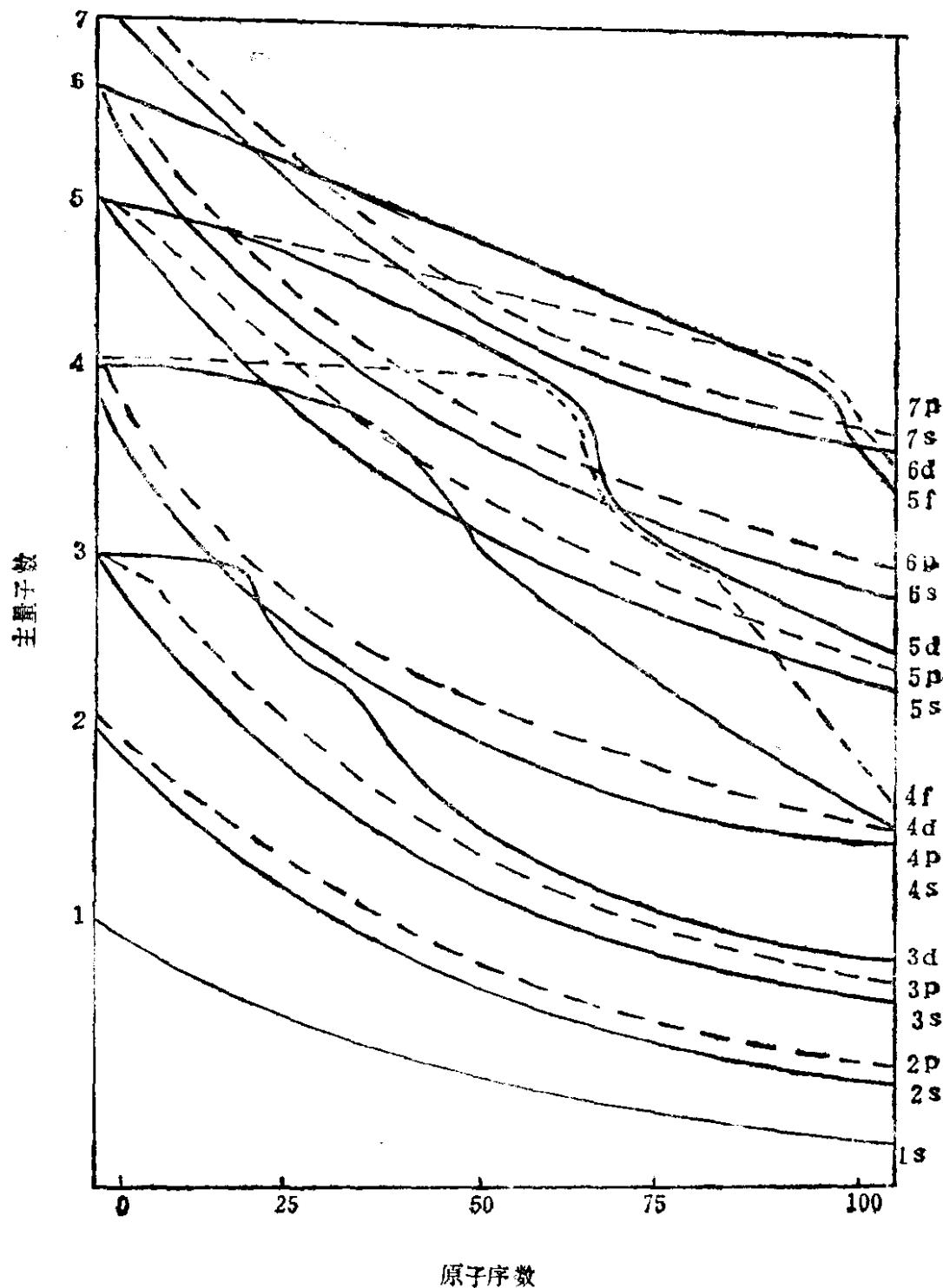


图 1-2 科顿原子轨道能级图