

GUANGYI YANGHUA HUANYUAN

广义氧化还原

——兼论无机化学反应系统化

■ 龚兆胜 赵正平 著

云南出版集团公司
云南科技出版社

广义氧化还原

——兼论无机化学反应系统化

龚兆胜 赵正平 著

云南出版集团公司

云南科技出版社

·昆明·

图书在版编目 (CIP) 数据

广义氧化还原/龚兆胜, 赵正平著. —昆明: 云南科技出版社, 2011. 6
ISBN 978 - 7 - 5416 - 4675 - 1

I. ①广… II. ①龚… ②赵… III. ①氧化还原反应
IV. ①O621. 25

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 103925 号

云南出版集团公司

云南科技出版社出版发行

(昆明市环城西路 609 号云南新闻出版大楼 邮政编码: 650034)

昆明市五华区教育委员会印刷厂印刷 全国新华书店经销

开本: 787mm × 1092mm 1/16 印张: 11.75 字数: 290 千字

2011 年 6 月第 1 版 2011 年 6 月第 1 次印刷

印数: 1 ~ 1000 册 定价: 20.00 元

内容简介

这是一本介绍化学中一种新概念——广义氧化还的著作。

在书中，读者可以了解到提出该概念的原因和依据，以及什么是广义氧化还原；可以学到如何用广义氧化还原电极电势判断各种化学反应进行的方向、顺序和计算反应的限度；还可以看到该理论如何使各种反应统一于一种反应、多种平衡常数统一于一种平衡常数、多种平衡统一于一种平衡、多种平衡移动的因素统一于一种因素、多种容量分析方法的原理统一于一种原理。在非水滴定、有机化学、土壤化学和生物化学中，该理论也有初步的应用。另外，应用该概念在动力学方面也作了初步的探讨。

本书可供大专院校化学系学生参考，也可供对化学基础理论感兴趣的化学教师、科研人员及化学爱好者参考。

前言

放在读者面前的这本书，虽然并不厚重，但却经历了令人难以置信的岁月——二十多个春秋。

1981年，一个偶然的机会，当时中南矿冶学院（现中南大学）的化学教授李世丰先生给我提出一个问题：如何解释CO中氧原子既“得电子”又“失电子”，即氧原子既被还原又被氧化的矛盾。从此，作者围绕这个问题经历了长久而艰难的跋涉。

从1982年在全国师专物理化学《教学与研究》上发表《广义氧化还原初探》，到2002年8月在《化学通报》上刊登《广义氧化还原》，其间整整有20年。在《广义氧化还原初探》一文中，提出了广义氧化还原的新概念，然而如何定量地处理广义氧化还原反应进行的方向和限度等问题，却并不顺利。曾苦学量子化学，希望从这里找到解决的方法。在量子化学中方法是有，但不简便实用。后来又想从模糊数学那里寻找达到彼岸之舟，结果也不满意。大约是1999年的一天，突然想到了“整化”方法。从此时起，广义氧化还原理论开始真正形成。

后来回想此事，觉得自己实在是有点笨，“整化”！在以前给学生上课时虽没提出这个名词，但不也常用过此法吗？为什么竟没有把它联系起来呢？人哪，这脑筋真有点说不清！不过，好歹总算越过了那一道障碍。

正是“整化”这一步，把氧化数发生改变和没发生改变的化学反应联系起来了。现在，读者如果继续翻开书，就会看到在溶液中发生的任何无机反应，通过广义氧化还原电极电势，用这个统一势标度，可以用同一原理判断反应方向，判断反应顺序以及用同种方法计算平衡常数。这样带来的结果就是：各种化学反应都归为广义氧化还原反应；各种化学平衡是属于广义氧化还原平衡；溶液中影响化学平衡移动的多种因素都属于广义氧化还原电极电势这一个因

素；我们常见的酸碱平衡常数 (k_a 与 k_b)、配合物的形成常数或离解常数 (k_f 与 k_d)、溶度积常数 (k_{sp})、盐类水解常数 (k_h)、配位与沉淀竞争常数 ($k_{\text{竞}}$) 以及水的离子积常数 (k_w) 等等都属广义氧化还原平衡常数 (k_G)。

把广义氧化还原理论应用于化学容量分析中，酸碱滴定、沉淀滴定、配位滴定和氧化还原滴定等，其原理就只有一个——广义氧化还原滴定原理。

在非水滴定中，广义氧化还原理论也有用武之地。

在有机化学中，也开了一个头。作者感到如果根据广义氧化还原理论测出其电极电势，那么有机化学反应系统化也会提高到一个新的水平——定量化解释某些有机反应。

在化学动力学方面也作了初步的探讨。

掩卷静思，如果读者能看到广义氧化还原理论在无机化学、分析化学、电化学及有机化学等领域中都能起到推动作用，在眼前能展现出一幅化学反应（特别是无机反应）高度系统化的图画，那作者就心满意足了。

把这本书推开放在一边，回顾一下，其中确有不足之处，对有机化学部分探讨得很不深入，广义氧化还原反应理论对元素性质的分析也没有展开，在化学动力学、生物化学及农业化学中的应用也仅仅是刚开始……遗憾颇多！至于书中错误，断会不少，只好敬请见谅了。

龚兆胜

2004 年 2 月 12 日

目 录

第一章 对化学反应的再认识	(1)
1.1 化学反应概述	(1)
1.2 目前对化学反应系统化研究的现状	(2)
1.3 对化学反应的再认识	(3)
1.4 化学反应的本质	(6)
1.5 关于核外电子出现几率的理论计算	(8)
1.6 关于“几率改变”的计算和判断的其他方法	(11)
第二章 广义氧化还原反应的概念	(16)
2.1 广义氧化还原反应基本概念	(16)
2.2 “整化”法	(18)
2.3 广义氧化还原反应式的配平	(20)
2.4 广义氧化还原中的原电池与电池反应	(21)
2.5 广义氧化还原电极电势	(24)
2.6 可逆电池与广义氧化还原反应	(41)
2.7 影响电极电势的因素	(42)
第三章 广义氧化还原反应进行的方向和限度	(46)
3.1 广义氧化还原反应自发进行的方向	(46)
3.2 广义氧化还原反应进行的顺序	(52)
3.3 广义氧化还原反应的平衡常数(k_G)	(55)
3.4 同一溶液中多个反应的平衡常数间的关系	(60)
3.5 电势图	(61)
3.6 电势——pH 图	(66)
3.7 电势——pH 图中的错误	(69)
3.8 软硬酸碱原理与广义氧化还原反应	(72)
3.9 关于气体反应的讨论	(74)
第四章 广义氧化还原反应的平衡移动	(77)
4.1 化学平衡	(77)
4.2 Le Chatelier 原理	(80)
4.3 化学平衡移动的实质	(81)
4.4 影响化学平衡移动因素的统一	(82)

第五章 广义氧化还原滴定	(91)
5.1 概 述	(91)
5.2 广义氧化还原滴定原理	(91)
5.3 广义氧化还原滴定的条件	(111)
5.4 广义氧化还原滴定的终点误差	(114)
第六章 非水溶液中和有机化学中的广义氧化还原概念初探	(119)
6.1 非水溶液	(119)
6.2 非水溶剂的种类	(119)
6.3 非水溶剂的离解平衡及广义氧化还原电极电势	(120)
6.4 有机化学中的广义氧化还原	(124)
6.5 广义氧化还原理论在有机化学中应用前景的展望	(131)
第七章 土壤和生物化学中的广义氧化还原初探	(133)
7.1 土壤养分位与广义氧化还原电极电势	(133)
7.2 生物电化学中的广义氧化还原电势缓冲体系	(139)
7.3 细胞内外离子的生理平衡常数表达式	(144)
第八章 化学反应速率新概念	(153)
8.1 从另一个角度认识化学反应速率	(153)
8.2 化学反应速率的新概念	(155)
8.3 质子传递反应的速率常数	(157)
第九章 溶液中广义氧化还原反应速率的探讨	(163)
9.1 影响反应速率的因素	(163)
9.2 实例分析	(164)
9.3 讨论与展望	(169)
第十章 电导与催化	(171)
10.1 电导与催化	(171)
10.2 讨 论	(175)
第十一章 关于反应机理	(177)
11.1 确定反应机理的新思路	(177)
11.2 反应机理确定或解释举例	(177)

第一章 对化学反应的再认识

1.1 化学反应概述

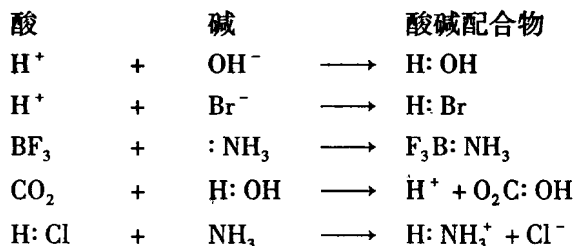
1.1.1 化学反应的概念

化学反应，或叫化学变化，习惯上简称反应。当前认为其特征是物质的质变，即从一种或多种物质转变为另外一种物质或多种新的物质。例如氢和氧化合为水，水就是另一种新物质。每一种物质都有它本身一些特定的物理和化学性质，新的物质产生是由它所表现的一些新的特性而辨认出来。化学变化除质变是它最重要的特征以外，在变化时还伴随着有热现象（还可能有光和电）的发生。氢氧化合生成水，放出大量热，由于水的特性（物理性质、化学性质）与氢氧不同，就知道有新物质——水生成了。这就是目前对化学反应本质的认识之一，但这种认识是否还继续适用呢？是不是需要改变一下呢？作者认为，根据当前达到的科学水平，应该对化学反应的本质进行再认识。为了便于说明这个问题，首先回顾一下对化学反应认识的概况。

1.1.2 化学反应的分类

化学反应千变万化，反应之间千差万别，为了便于研究，把化学反应分为若干种类。在分类过程中，根据不同的理论，分类又各有不同。例如若从电子理论出发，可把化学反应分成三大类。

(1) Lewis 酸碱反应。1923 年 G. N. Lewis 提出了酸碱的新定义：酸是电子对接受体；碱是电子对给予体。酸碱反应是碱与酸共享电子对的作用，并生成酸碱配合物，例如：



若进一步细分，上一类反应还可划分为数种类型的反应。

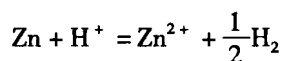
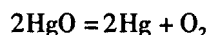
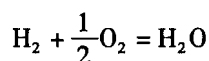
Lewis 酸碱电子理论作为研究化学反应系统化的工具，可以说是化学反应理论上的一次重大进步。它大大扩展了酸碱范围，从无机物到有机物，从简单的物质到复杂的配合物，从水溶液到非水溶剂体系以及熔盐等，都属于酸碱的范围。这固然是该理论的长处，但同样也包含了该理论的缺陷之一：Lewis 酸碱几乎成了反应物的同义词，没有区别。此外 Lewis 酸碱的强度难以用酸碱常数定量表示。这两点是酸碱电子理论的不足之处。

(2) 自由基反应。在这类反应中, 自由基具有奇数电子, 成键的电子对是由反应的双方各提供一个不成对的电子组成的。自由基反应的特征是不为酸或碱所催化, 反应速度不受极性介质的影响, 反应往往易受光、热和过氧化物所引发。例如:



就是一个受光引发的自由基反应。自由基反应在有机化学中更是较常见的一类反应。

(3) 氧化还原反应。即一些原子或离子把电子转移给另一些原子或离子的反应。它的特征是在反应中有电子的转移, 表现在反应物的氧化数发生了改变。例如下列反应都属氧化还原反应:



在很多教科书中, 为了便于教学, 把溶液中的无机化学反应又分为 4 种不同类型反应: ①酸碱反应; ②沉淀反应; ③配位反应; ④氧化还原反应。

上面列举了现在常见的对化学反应的分类。从这些分类中给人一种感觉: 分类, 固然是便于研究, 是人类认识化学反应已经经历了一个过程, 可能是一个必然过程, 但是分类的方法愈多, 类分得愈细, 使人对化学反应认识, 依然有一种“不识庐山真面目, 只缘身在此山中”的感觉。面对千千万万的各种化学变化, 在化学的崇山峻岭中探索时, 总是希望有朝一日登上“泰山”, “会当凌绝顶, 一览众山小”, 这大概是每个问津化学的人们朝夕向往的理想。人们总是希望用一种或少数几种通用的概念或原理, 经过逻辑推理, 就能预测或说明各种化学变化及相关的现象, 概念或原理愈少愈好, 而说明的问题则愈多愈好! 为了达到这个目标, 我们就必须对化学反应进行再认识。回过头去, 用我们现在已了解的最新知识, 重新审视化学反应的实质, 大概只有真正了解化学反应的实质, 才能达到“一览众山小”的境界。

1.2 目前对化学反应系统化研究的现状

对化学反应再认识, 就是希望达到无机化学反应系统化的目的。为了实现这个目标, 长期以来, 化学工作者沿着两条不同途径作了不懈努力。在氧化还原反应这一方面, 通过由“得失氧”定义氧化还原到用“得失电子”或氧化数发生改变来定义氧化还原, 并通过测定电极电势使这部分内容系统化。另一条途径是非氧化还原反应的途径。在非氧化还原反应方面, 其道路似乎要艰难得多。从 Arrhenius 的水—离子论、Franklin 的溶剂理论、Brnsted 和 Lowry 的酸碱质子论到 Lewis 的酸碱电子论, 理论愈来愈切合酸碱实质, 概括的事实愈多, 应用的范围也更广泛。特别是 Lewis 的酸碱电子论, 几乎包括了除氧化还原反

应以外的其他所有的反应的内容。因此,人们期望^[1]如果能采用较全面的有关酸碱基本性质和结构的参数来推导酸碱的软硬度,使之像氧化还原电势对氧化还原反应那样,不仅可以定性推测酸碱反应的方向,而且可据以定量地计算反应的平衡常数,那么无机化学的系统化将达到一个新的高度。

为了这个目的,科学家们进行了大量的工作。在 Lewis 酸碱电子理论的基础上, Pearson 提出了软硬酸碱理论,并认为酸碱的极化率是分类的主要依据^[2]。Yingst^[3]用 Edwards 方程 $\lg K/K_0 = \alpha Em + \beta H$ 中的 $|\alpha/\beta|$ 作为金属离子的硬度的量度。Misono^[4]等从 Ahrland 提出的金属离子形成反馈 π 键的能力与酸碱的软度有关,提出了应用金属离子的电离势、半径、电荷数等参数计算酸的软度的式子。Klopman^[5]用微扰理论得到了酸碱软硬度的计算方程。后来 Pearson^[6]提出了 Lewis 酸碱绝对硬度的概念,定义绝对硬度 (η) 为分子、原子、离子或自由基的电离能 (I) 和电子亲合能 (A) 之差的一半,即 $\eta = \frac{1}{2} (I - A)$ 。

陈念贻^[7]用键参数的方法对 Lewis 酸碱进行了分类。戴安邦^[1]提出了对酸碱软硬度的势标度法,并计算了 296 种配合物的一级稳定常数,其中 66 种与实验值相当接近。还有人^[8]提出了酸碱软硬度的水合热标度法。也有不少人认为,化学反应就是原来的化学键断裂和新的化学键形成的变化,因此希望从化学键这里打开缺口,达到使无机反应系统化的目的。

以上这些研究工作,都取得了极大的成绩和进步,但总的来看,离预定目标还有相当大的一段距离。看来,这项任务是相当艰巨的。

作者曾在《化学中的模糊问题》一书中涉及这个问题。通过模糊理论的启发,提出过关于再认识化学反应的本质问题^[9],在本书中希望使这个认识得到进一步的扩展和深入,阐述得更充分更全面一些。

1.3 对化学反应的再认识

1.3.1 关于化学反应的定义的缺陷

前面叙述的关于化学反应就是有新物质生成的变化的概念,多少有点令人尴尬。因为“新物质的生成”只是化学变化的结果之一,还不是唯一的结果。化学变化还伴随着光、热、电等现象的发生,并且在有些情况下,后面这种结果(产生光、电、热)才是人们所需要的,是让它发生变化的主要目的,而那些“新物质”是不需要的,最好是不要生成的。因为有些所谓“新物质”还会成为现在常说的污染物。在现在强调可持续发展,保护环境的历史背景下,再用“新物质的生成”来表明化学反应的本质,或定义什么是化学反应,对化学工作者来说总有点不是滋味。

另外,若以“新物质生成”表明化学反应的本质,带来的结局就是我们现在对化学反应的众多的分类。新物质是多种多样的,化学反应的分类也就多种多样,什么酸碱反应(生成水)、沉淀反应(生成沉淀)、配位反应(生成配合物)……

1.3.2 化学反应中的基本事实

讨论化学反应的本质,必须看到的一个基本事实:在千千万万的化学反应中,无论是生成了什么东西,或伴随着发生了什么;无论生成物的种类增加或减少,伴随发生的现象

是否激烈，其中不变的是，元素的种类没有发生变化，即元素的原子核没有发生变化，发生变化的仅仅是核外电子的运动状态（核反应除外）。

对于在化学反应中，原子核外电子运动状态的变化，人们不是没有注意到。如从电子理论出发把化学反应划分为三大类（见 1.2），把氧化还原反应视为电子转移（或偏移）的反应等等，都说明电子运动的变化在化学反应中所起的作用受到了人们极大的重视。然而在这些研究中，除了它所起到的积极作用外，令人遗憾的是还忽略了电子的一个基本特性：电子是实物粒子，同时具有微粒性和波动性。在研究化学现象中，把电子视为微粒性时候多，考虑到它的波动性的时候少。

1.3.3 在过去的化学研究中忽略了电子的波动性

自量子力学产生以来，对化学的研究产生了巨大的推动作用，而在对化学反应本质的研究中，作者认为仍然对电子的波动性重视不够，这有点像法国物理学家 L. de Broglie 曾对当时物理学研究的情况的评价相似，他指出当时的物理学研究是不是把粒子的图像想得太多，而又过分忽略了波的图像？回想一下，在化学的研究中，特别是在探讨化学反应的本质中，对电子的波动性究竟考虑到多少？在很多叙述中把电子仅仅当作粒子来对待，而很少顾及它的波动性，因此有必要重温一下电子的波粒二象性。

1.3.4 电子的波动性和微粒性

1924 年，L. de Broglie 提出了实物微粒（即静止质量不等于零的微粒）也有波动性的假设，以此作为探求微观粒子运动根本规律的出发点。L. de Broglie 认为，实物的自由粒子（即不受外力场作用具有一定能量 E 和一定动量 P 的实物微粒）和一个平面单色波相联系，联系光的微粒性和波动性的关系式也适用于实物微粒，提出了著名的关系式：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

式中动量 $p = mv$ ， m 、 v 分别为实物微粒的质量和运动速度， λ 为波长， h 为普朗克常数。

L. de Broglie 假设，于 1927 年由 Davison 和 Germer 的电子衍射实验得到了证实。由实验所得衍射的图样，计算得到电子波的波长，和 L. de Broglie 的预测完全一致，充分证实了电子（及其他实物微粒）具有波动性。

电子衍射等实验既已证实电子等实物微粒具有波动性，而电子等实物微粒具有粒子性这更是早已证实了的，这样，电子等实物微粒就具有波动性和粒子性，即具有波粒二象性。电子具有粒子性，这在研究化学反应中，是比较容易理解和被接受的，但是电子具有波动性，在化学反应中如何体系，如何认识，则是讨论得不够充分，为了进行这方面的讨论，我们不妨再看看有关对电子具有二象性的解释。

对电子等实物微粒的波动性和微粒性的比较正确解释是 Born 提出的“统计解释”。统计解释就是认为在空间任一点波的强度和粒子出现的几率成正比。就大量粒子的行为而言，衍射强度大的地方，粒子出现的数目便大，衍射强度小的地方，粒子出现的数目便小。就一个粒子的行为而言，每次到达什么地方是不能准确预测的，但设想将这个粒子重复进行多次相同的实验，一定是在衍射强度大的地方出现的机会大。实物微粒的波的强度反映粒子出现的几率大小，故实物微粒的物质波又称为“几率波”。

电子等实物微粒具有波动性，使它还具有一个特点，即不能同时具有确定的坐标和动量，它们遵循“测不准关系”。所谓测不准关系，是指具有波动性的粒子和经典质点有完全不同的特点，不能同时有确定的坐标和动量，它的某个坐标被确定得愈准确，则相应的动量就愈不准确，反之亦然。坐标不确定程度 Δx 和动量不确定程度 Δp_x 的乘积约等于普朗克常数 h ：

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \approx h$$

上式就是所谓测不准关系式。

对原子、分子中运动的电子，其速度约为 10^8 厘米·秒⁻¹，电子的质量 $m = 9.1 \times 10^{-28}$ 克。原子、分子中的电子位置至少被确定到 $\Delta x = 10^{-8}$ 厘米范围才有意义，此时，电子动量的不确定程度为：

$$\Delta p \approx \frac{h}{\Delta x}$$

由 $\Delta p = m\Delta v$ 知，电子速度的不确定程度为：

$$\Delta v \approx \frac{h}{m\Delta x} \approx 10^9 \text{ 厘米} \cdot \text{秒}^{-1}$$

这样，甚至超过电子本身的一般速度。因此原子、分子中的电子，不能同时有确定的坐标和动量。当我们在考虑化学反应时，对原子、离子以及分子中的电子进行分析时就要考虑到电子的这种特点。只有这样，才有可能揭示化学反应的真正实质。

当我们注意到电子的二象性以后，紧接着的问题是如何表达电子的这种本性，即原子、分子中的电子的这种运动状态如何描述。

1.3.5 原子中电子运动状态

由于电子是实物粒子具有波动性，它的运动规律服从波动方程，即著名的 Schrödinger 方程。H 原子等单电子体系中，电子只受原子核的作用，它波动方程较简单，能精确求解。它的解 Ψ 称为波函数，它是包含 x 、 y 、 z 三个坐标变量的函数式，可表示为 $\Psi(x, y, z)$ ，或用球坐标表示为 $\Psi(r, \theta, \Phi)$ 。代入空间某点坐标的值，就可得知该点波函数的值。根据波函数即可计算出电子的能量、动量和角动量等，且波函数的平方表示电子的几率密度，所以说原子中核外电子的运动状态可用波函数来描述。

在多电子原子中，由于其他电子对所研究的电子有十分复杂的作用，多电子原子的波动方程无法精确求解。可使用一种近似方法——中心力场模型对多电子原子做近似处理，使问题简化，求得近似解。所得结果与单电子原子有很多相似之处，常常借用单电子的波函数来分析问题，但是轨道能级则复杂得多。

1.3.6 分子中电子的运动状态

分子中的运动状态也是由波函数来描述的。目前对分子中电子运动状态描述的理论有

两种：分子轨道理论（MO）和价键理论（VB）。

分子轨道理论认为：原子形成分子后，电子不再属于原子轨道而是在一定的分子轨道中运动。分子轨道遍及整个分子，价电子不再被认为定域在个别原子之内或仅仅在两个原子之间，而是在整个分子中运动。电子在分子轨道中的分布遵循能量最近原理、保里原理和洪特规则。

分子轨道通常可由原子轨道的线性组合得到。在分子中，靠近一个核的电子必定受到该核产生的势场的作用，而该核又处于其他核所产生的势场作用中，由此设想，在近核处，分子轨道必定看起来像该原子的原子轨道。可以设想，对整个空间中分子轨道的一个合理近似是可由原子轨道的线性组合而得到，设 Φ_A 是一般的原子轨道，则分子轨道 Ψ 写成：

$$\Psi = \sum C_v \Phi_v \quad (1-1)$$

这里的 C_v 是待定系数。

例如当 H 原子形成 H_2 分子时，设 H_2 的分子轨道为 Ψ_{ab} ，H 原子的原子轨道分别是 Φ_A 和 Φ_B ，则：

$$\Psi_{ab} = C_A \Phi_A + C_B \Phi_B$$

价键理论认为：形成化学键的电子只局限在两相邻原子间的小区域内运动。其基本要点：当两个原子具有未成对而自旋方向相反的电子互相靠近时，这些电子能够互相配对，发生原子轨道重叠，这时成键的电子在核之间出现的几率密度最大，即电子云的密度最大。整个体系能量下降到最低值，于是形成稳定的共价键。在形成共价键时，一个电子和另一个电子配对后，就不能再与其他原子配对了，这就是共价键的饱和性；电子云重叠愈多，则形成的共价键愈稳定，这叫做电子云最大重叠原理，根据这个原理，共价键形成将尽可能采取电子云密度最大的方向，这就是共价键理论对共价键的方向性的解释。

价键理论中，分子中电子的波函数也可以由原子轨道得到，只是不像分子轨道那样来得简单。

总之，无论是分子轨道理论还是价键理论，都可以提供分子中电子的波函数，换句话说，在这两种理论中电子的运动状态都是用波函数来描述的。

1.4 化学反应的本质

关于化学反应的本质除了前面提到的是物质的质变，即从一种或多种物质转变为另外一种物质或多种新的物质的认识以外，还有一种说法是原子或分子之间的化学键的形成、断裂或变化。这些认识不可否认有它积极进步的意义，但是也有不足之处，例如，无水硫酸铜溶于水，形成水合铜离子，铜离子与水分子之间形成配位键，有新的化学键形成，但能说硫酸铜溶于水是化学变化吗？另外，一个常见的“物理变化”：食盐溶于水。然而固体食盐晶体中存在离子键一旦溶于水，离子键被破坏了，形成了钠离子和氯离子，这还叫

物理变化吗?

既然化学反应的基本事实是原子核没有发生变化,发生变化的只是电子的运动状态。电子具有波动性和微粒性,原子中的电子运动状态是由波函数来描述的,分子中的电子运动状态也是由波函数来描述的,那么当一个反应发生时,例如当两个原子(A和B)结合成一个AB分子时:



实际上就是原子A和B中价电子的运动状态(Φ_{A} 和 Φ_{B})变为AB分子中运动状态(Ψ_{AB})。波函数的这种变化也就意味着电子在空间某微体积 $d\tau$ 里出现的几率变化:

$$\Phi_{\text{A}}^2 d\tau \text{ (或 } \Phi_{\text{B}}^2 d\tau) \longrightarrow \Psi_{\text{AB}}^2 d\tau \quad (1-3)$$

所以笔者认为化学反应的实质:当原子核不发生变化时,原子核外电子(主要是价电子)在核邻近某微体积 $d\tau$ 里出现的几率发生了改变(即几率密度发生了改变)。如上例所述,在反应物中原子A和原子B核外邻近区域某微体积 $d\tau$ 里电子出现的几率分别为 $\Phi_{\text{A}}^2 d\tau$ 和 $\Phi_{\text{B}}^2 d\tau$,发生反应后,还是这两个原子,可能成为离子,它们的原子核没有变化,而核外邻近区域某微体积 $d\tau$ 里电子出现的几率变为 $\Psi_{\text{AB}}^2 d\tau$ 。

只要适当规定核外邻近区域的范围,就可以使上述结论与以往的知识联系起来,并加深对它的理解。

设异核双原子分子的分子轨道 Ψ_{AB} 是原子轨道 Φ_{A} 和 Φ_{B} 的线性组合,即:

$$\Psi_{\text{AB}} = C_{\text{A}} \Phi_{\text{A}} + C_{\text{B}} \Phi_{\text{B}} \quad (1-4)$$

令 $\xi = C_{\text{A}}/C_{\text{B}}$,则上式可改写为:

$$\Psi_{\text{AB}} = C_{\text{A}} (\Phi_{\text{A}} + \xi \Phi_{\text{B}}) \quad (1-5)$$

利用归一化条件(电子在整个空间出现的几率为1)则可求得:

$$\begin{aligned} C_{\text{A}}^2 \int (\Phi_{\text{A}}^2 + 2\xi \Phi_{\text{A}} \Phi_{\text{B}} + \xi^2 \Phi_{\text{B}}^2) d\tau \\ = 1 + \xi^2 + 2\xi S_{\text{AB}} \end{aligned}$$

其中:

$$\int \Phi_{\text{A}}^2 d\tau = 1, \int \Phi_{\text{B}}^2 d\tau = 1 \quad (\text{归一化条件})$$

$$\int \Phi_{\text{A}} \Phi_{\text{B}} d\tau = S_{\text{AB}} \quad (S \text{ 称为重叠积分})$$

对于同核双原子分子 $C_A/C_B = \xi = 1$ ，对于异核双原子分子 $\xi \neq 1$ 。

设两个电子填入成键轨道 Ψ_{AB} ，因 $\Psi_{AB}^2 d\tau$ 表示此分子轨道中的电子出现在体积元 $d\tau$ 内的几率，所以原子 A 附近的电荷 q_A 为：

$$\begin{aligned} q_A &= \int_{\tau_A} 2e\Psi_{AB}^2 d\tau = 2e \int_{\tau_A} C_A^2 (\Phi_A + \Phi_B)^2 d\tau \\ &= 2eC_A^2 \int_{\tau_A} (\Phi_A^2 + 2\xi\Phi_A\Phi_B + \xi^2\Phi_B^2) d\tau \end{aligned} \quad (1-6)$$

式中 $2e$ 是两个电子的电荷， τ_A 示原子 A 附近的某微小体积积分区域。由于在积分区域 τ_A 内，B 的数值很小，故可以略去，即：

$$q_A \approx 2eC_A^2 \int_{\tau_A} \Phi_A^2 d\tau \quad (1-7)$$

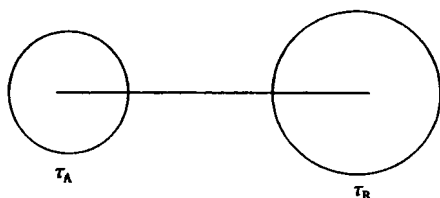


图 1-1 积分区 τ_A 、 τ_B 示意图

又因为 τ_A 是原子 A 附近的某个小体积，如图 1-1 所示，我们可以适当规定体积 τ_A ，使得 $\Phi_A^2 \tau_A$ 以外的积分可以忽略，所以进一步简化为：

$$q_A \approx 2eC_A^2 \quad (1-8)$$

同理：

$$q_B \approx 2eC_B^2 \quad (1-9)$$

由此可见， C_A^2 和 C_B^2 近似地分别表示电子出现在原子 A 和原子 B 附近的几率。因此，又可以认为化学反应的实质是：在反应过程中，原子核外邻近区域里（即上述的积分区域 τ ）价电子出现的几率发生了改变。凡是原子核外邻近区域里电子出现的几率发生了改变的反应，就叫化学反应。当然，前提是原子核没有发生改变。

在 (1-6) 式中，积分值 $\int_{\tau_A} \Psi_{AB}^2 d\tau$ 位于闭区间 $[0, 1]$ 内，当积分值为 0 或 1 时，就相当于 A（或 B）原子失去或得到电子，这就是以前说的氧化还原反应。

当然，在以前并不像现在这样说得那么确切，很多情况下，所谓得失电子是人为指定的。

1.5 关于核外电子出现几率的理论计算

了解某原子核外电子出现的几率，也就是了解原子所荷的电荷。量子力学理论中的自洽场处理的方法可以得到分子中各原子所荷电荷。首先假设一个形式简单的分子轨道，计算这个轨道上电子产生的势场，给出相应的哈密顿算符 $\hat{H}$ ，求出与这个哈密顿算符相符合的分子轨道。此分子轨道再用来给出更合适的势场，这个手续一直进行下去，直到得出一种自洽的情况：势场产生轨道与算出的这个势场所采用的轨道相同。

例如对分子 LiH 就可以用自洽场 (SCF) 法来处理。假定在 LiH 分子中能量最低的分子轨道 (Li 的 1s 轨道除外) 是由 H 原子的 1s 原子轨道 (记作 Φ_h) 和 Li 原子 2s 和 2p 原子轨道 (分别记作 Φ_s 和 Φ_p) 的线性组合而得, 即:

$$\Psi = C_h \Phi_h + C_s \Phi_s + C_p \Phi_p \quad (1-10)$$

当以分子轨道的平方乘以占据该轨道的电子数 n , 再对全部被电子占据分子轨道求和, 即可得电子密度:

$$\rho = \sum n_k \Psi_k^2 \quad (1-11)$$

在 LiH 中的分子轨道上一个电子的密度取:

$$\rho = \frac{1}{2} \Phi_h^2 + \frac{1}{4} \Phi_s^2 + \frac{1}{4} \Phi_p^2 \quad (1s_L \text{ 未考虑在内})$$

这样做似有点“蛮不讲理”, 但毕竟 H 原子的电负性大于锂, 那么 H 原子附近电子出现的机会就应当大于在 Li 原子附近出现的机会。至于这个差别有多大, 现在还不知道, 不过没有关系, 在一步一步的演算中, 最终会接近真实情况的, 这就是自洽场法的优势所在。当然这个硬性假定可能离实际情况相差较远, 但我们毕竟有了一个计算的出发点。这时, 哈密顿符是 (采用原子单位):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_H} - \frac{1}{r_L} + 2V(1S_h^2) + \frac{1}{2}V(\Phi_h^2) + \frac{1}{4}V(\Phi_p^2) \quad (1-12)$$

式中 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}$ 称为拉普拉斯算符, r_H 和 r_L 分别表示电子到 H 核和 Li 核的距离, $V(1S_h^2)$ 、 $V(\Phi_h^2)$ 、 $V(\Phi_s^2)$ 、 $V(\Phi_p^2)$ 分别表示 Li 的 1s 电子、H 的 1s 电子、Li 的 2s 电子的 Li 的 p 电子产生的势场。

Ψ 若是 $\hat{H} \Psi$ 的本征函数, 则:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (1-13)$$

将 (1-10) 和 (1-12) 代入 (1-13) 式, 求解此薛定谔方程, 得到波函数:

$$\Psi = 0.853 \Phi_h + 0.167 \Phi_s + 0.114 \Phi_p \quad (1-14)$$

再以 (1-14) 求出哈密顿算符中更合适的势场, 得出更好哈密顿算符, 求解新的薛定谔方程, ……直到得出自洽情况, 势场产生的轨道与算出这个势场所采用的轨道相同。