



普通高等教育“十二五”规划教材

大学化学

王桂英

肖细梅

卢学实

主编

DAXUE HUAXUE



化学工业出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

大学化学

DAXUE HUAXUE

王桂英 肖细梅 卢学实 主编
郑淑琴 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是普通高等理工科学校非化学化工类专业化学基础课教材。全书共分为七章, 主要内容包 括物质结构基础、化学反应的基本原理、溶液、电化学原理及应用、化学与材料、化学与能源、化学与环境保护。每章末附有本章要点和思考题与习题。其教材特点是以现代化学的基本原理和知识为基础, 融合了传统化学学科的多个分支, 并渗透了与化学密切相关的材料、能源、环境等学科的交叉内容。其知识体系系统完整、语言精练、概念准确、内容新、范围广, 可以满足非化学化工类专业学生对化学知识的需求。

本书可作为材料、能源、环境、冶金、海洋、地质、包装等非化学专业本科生教材, 也可供相关专业师生和科研工作者参考。读者可根据自身专业的特点, 选学相应的章节。

图书在版编目 (CIP) 数据

大学化学/王桂英, 肖细梅, 卢学实主编. —北京:
化学工业出版社, 2012.7
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-14462-1

I. 大… II. ①王…②肖…③卢… III. 化学-高
等学校-教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 121253 号

责任编辑: 旷英姿
责任校对: 宋 玮

文字编辑: 颜克俭
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 16 字数 408 千字 2012 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 32.00 元

版权所有 违者必究

《大学化学》 编写人员

主 编 王桂英 (湖南工业大学)

肖细梅 (湖南工业大学)

卢学实 (湖南工业大学)

副主编 郑淑琴 (湖南理工学院)

参 编 (按姓名笔画排序)

华 杰 (湖南理工学院)

李福枝 (湖南工业大学)

何 英 (湖南工业大学)

季 东 (兰州理工大学)



前言

化学是一门既古老又年轻的学科，是研究物质的组成、结构、性质以及变化规律的科学。化学与工业生产和国防现代化、人民生活和人类社会等都有非常密切的关系。

化学又是一门应用性极强的学科，其核心知识已经应用于自然科学的各个领域，是创造自然、改造自然的强大力量的重要支柱。目前，化学家们运用化学的观点来观察和思考社会问题，用化学的知识来分析和解决社会问题，例如能源问题、粮食问题、环境问题、健康问题、资源与可持续发展等问题。

化学属于自然科学的基础学科，与各相邻学科交叉与渗透，产生了生物化学、农业化学、环境化学、能源化学、地球化学、材料化学、计算化学、医药化学等。

化学在保证人类的生存并不断提高人类的生活质量方面起着重要作用，如利用化学生产化肥和农药，以增加粮食产量；利用化学合成药物，以抑制细菌和病毒，保障人体健康；利用化学开发新能源、新材料，以改善人类的生存条件；利用化学综合应用自然资源和保护环境，以使人类生活得更加美好。

总之，化学与人类的衣、食、住、行以及能源、信息、材料、国防、环境保护、医药卫生、资源利用等方面都有密切的联系。

大学化学是整个化学学科的导论，它扼要地阐述化学的基本理论、基本知识，并与关系国民经济发展的各种关键科学技术相联系。同时也是非化学、化工类专业在大学里必修的一门重要基础课程。该课程使学生掌握现代化学的基本知识和理论，了解化学在社会发展和科技进步中的作用，了解化学在其发展过程中与其他学科相互渗透的特色，培养学生用现代化学的观点去观察和分析可能遇到的化学问题，为今后继续学习和工作打下必要的化学基础。

本教材分为七部分，分别为物质结构基础、化学反应的基本原理、溶液、电化学原理及应用、化学与材料、化学与能源、化学与环境保护。

本教材在编写中力求具有以下特点。

1. 准确表达基本概念、基本原理以及涉及的各有关专业名词术语。
2. 教材内容覆盖面大、实验用性强，注重新概念、新内容的引入。
3. 贴近社会、生活实际，反映现代科技新成就，激发学生学习化学的兴趣和求知欲望。

本书编写分工如下：卢学实编写前言及 1，王桂英编写 2、4，何英编写 3，李福枝编写 5，郑淑琴、季东、华杰编写 6，肖细梅编写 7 及附录。本教材是在全体编者多年教学实践的基础上完善充实后编写完成的，在编写过程中得到各同行与化学工业出版社的关注与支持，在此表示感谢。对本书中引用文献资料的作者致以衷心的感谢！

本书可作为材料、能源、环境、冶金、海洋、地质、包装等非化学专业本科生教材，也可供相关专业师生和科研工作者参考。读者可根据自身专业的特点，选学相应的章节。

鉴于大学化学内容极为广泛，因此在内容取舍与文字编排中的疏漏、不妥之处在所难免，恳请专家与读者批评指正。

编者

2012 年 6 月

目录

CONTENTS

1 物质结构基础	1
1.1 原子结构	1
1.1.1 氢原子结构	1
1.1.2 多电子原子结构	5
1.1.3 元素周期律	9
1.2 化学键与分子结构	12
1.2.1 共价键的价键理论	12
1.2.2 配合物的价键理论	20
1.2.3 价层电子对互斥理论	24
1.2.4 分子轨道理论	28
1.2.5 离子键	32
1.2.6 金属键	33
1.3 分子间力与氢键	34
1.3.1 分子的电偶极矩和极化率	34
1.3.2 分子间力	36
1.3.3 氢键	38
1.4 晶体结构和缺陷	41
1.4.1 晶体结构	41
1.4.2 晶体缺陷	49
本章要点	51
习题	52
2 化学反应的基本原理	57
2.1 基本概念	57
2.1.1 系统与环境	57
2.1.2 聚集状态与相	58
2.1.3 系统的状态与状态函数	58
2.1.4 过程与途径	59
2.1.5 热和功	60
2.1.6 热力学能	61
2.1.7 热力学第一定律	61

2.2 热化学	62
2.2.1 化学反应的热效应	62
2.2.2 化学反应进度	64
2.2.3 热化学方程式	66
2.2.4 盖斯定律	67
2.2.5 化学反应热的计算	67
2.3 化学反应的方向	71
2.3.1 化学反应的自发过程	71
2.3.2 影响化学反应方向的因素	71
2.3.3 化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变的计算和反应方向的判断	74
2.3.4 利用反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 估算反应自发进行的温度	76
2.4 化学反应的限度——化学平衡	77
2.4.1 可逆反应与化学平衡	77
2.4.2 平衡常数	78
2.4.3 标准平衡常数与标准摩尔吉布斯自由能变	81
2.4.4 化学平衡的移动	83
2.5 化学反应速率	85
2.5.1 化学反应速率及其表示方法	85
2.5.2 化学反应速率理论简介	87
2.5.3 影响化学反应速率的因素	89
本章要点	95
习题	97
3 溶液	104
3.1 稀溶液的通性	104
3.1.1 溶液浓度的表示方法	104
3.1.2 稀溶液的蒸气压下降及拉乌尔定律	105
3.1.3 稀溶液的沸点上升和凝固点下降	106
3.1.4 溶液的渗透压	108
3.2 溶液中单相离子平衡	109
3.2.1 弱电解质的解离平衡	109
3.2.2 同离子效应和缓冲溶液	111
3.2.3 配位平衡	114
3.3 酸碱理论	118
3.3.1 酸碱质子理论	118
3.3.2 酸碱反应	119
3.4 溶液中多相离子平衡	120
3.4.1 难溶电解质的溶度积	120
3.4.2 溶度积和溶解度	121
3.4.3 溶度积规则及其应用	121
3.4.4 多相离子平衡移动	122
3.5 胶体	125

3.5.1	胶体的特性	126
3.5.2	胶体的结构	126
3.5.3	溶胶的稳定性与聚沉	127
3.5.4	胶体的保护	128
3.6	表面活性剂	128
3.6.1	表面张力和表面活性剂	128
3.6.2	表面活性剂的种类	129
3.6.3	表面活性剂的作用和应用	130
	本章要点	131
	习题	132
4	电化学原理及应用	135
4.1	氧化还原反应及氧化数	135
4.1.1	氧化还原反应及氧化数	135
4.1.2	氧化还原反应方程式的配平	137
4.1.3	常见的氧化剂和还原剂	139
4.2	电极电势	140
4.2.1	原电池与氧化还原反应	140
4.2.2	电极电势	142
4.2.3	标准电极电势	143
4.2.4	能斯特方程	144
4.2.5	电池电动势与反应吉布斯自由能变的关系	146
4.2.6	氧化还原反应中的化学平衡	147
4.3	电极电势的应用	147
4.3.1	计算原电池的电动势及电极的电极电势	147
4.3.2	比较氧化剂和还原剂的相对强弱	148
4.3.3	判断氧化还原反应进行的方向	149
4.3.4	判断氧化还原反应进行的程度	150
4.3.5	元素电势图	151
4.4	应用电化学简介	153
4.4.1	实用电池	153
4.4.2	电解	156
4.4.3	金属的腐蚀与防护	157
	本章要点	161
	习题	162
5	化学与材料	166
5.1	概述	166
5.1.1	化学与材料的关系	166
5.1.2	材料的定义与分类	166
5.1.3	材料的地位与作用	166
5.2	金属材料	167
5.2.1	钢铁	167

5.2.2	铜和铜合金	167
5.2.3	铝和铝合金	168
5.2.4	镁和镁合金	168
5.2.5	钛和钛合金	169
5.3	无机非金属材料	169
5.3.1	陶瓷	169
5.3.2	非晶态材料与玻璃	170
5.3.3	水泥与胶凝材料	171
5.3.4	混凝土	171
5.3.5	耐火材料	172
5.4	高分子材料	173
5.4.1	塑料	174
5.4.2	橡胶	175
5.4.3	涂料与胶黏剂	177
5.4.4	纤维	178
5.4.5	功能高分子材料	179
5.5	复合材料	180
5.5.1	金属基复合材料	181
5.5.2	聚合物基复合材料	182
5.5.3	陶瓷基复合材料	183
	本章要点	185
	习题	186
6	化学与能源	188
6.1	能源概述	188
6.1.1	能源的概念与分类	188
6.1.2	能量的转化	189
6.1.3	能源利用的发展史	190
6.2	常规能源	191
6.2.1	燃料的分类与组成	191
6.2.2	燃料的热值	191
6.2.3	煤、石油、天然气、水能	192
6.3	新能源	199
6.3.1	核能	199
6.3.2	氢能	202
6.3.3	太阳能	204
6.3.4	生物质能	205
	本章要点	206
	习题	206
7	化学与环境保护	208
7.1	人类与环境	208
7.1.1	环境	208

7.1.2 环境的形成和发展	208
7.1.3 人体中的化学	209
7.1.4 人类与环境的关系	213
7.2 环境污染	213
7.2.1 大气污染	214
7.2.2 水污染	219
7.2.3 土壤污染	221
7.3 环境污染的防治	222
7.3.1 大气污染的防治	223
7.3.2 水污染的防治	224
7.3.3 土壤污染的防治	227
7.4 废物的综合利用	228
7.4.1 废气的综合利用	228
7.4.2 废水的综合利用	228
7.4.3 废渣的综合利用	229
7.5 绿色化学	230
7.5.1 绿色化学的基本概念	230
7.5.2 绿色化学实例	230
本章要点	232
习题	232
附录	235
附录1 常用符号表	235
附录2 一些单质和化合物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ (298.15K)	235
附录3 一些弱电解质的解离常数 (298.15K)	239
附录4 一些物质的溶度积 (298.15K)	240
附录5 标准电极电势 (298.15K)	241
参考文献	243
元素周期表	

1

CHAPTER 1

物质结构基础

物质世界五光十色、千变万化，归根结底，由物质的组成、结构决定。研究物质世界就是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律。本章将讨论原子结构、化学键和晶体结构方面的基本理论和基础知识，这对于掌握物质的性质及其变化规律具有十分重要的意义。

1.1 原子结构

原子由原子核和电子组成，原子核由质子和中子组成。电子的质量为 $9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ，而质子和中子的质量分别是电子质量的 1836 倍和 1839 倍。因此，在原子中，电子的质量可以忽略不计。原子很小，其直径约为 10^{-10} m ，原子核的直径为 $10^{-16} \sim 10^{-14} \text{ m}$ ，电子的直径约为 10^{-15} m 。由此，我们得到两个结论：①电子在原子中的活动空间是巨大的；②原子核的密度是巨大的，约为 10^{14} g/cm^3 。

1.1.1 氢原子结构

为了解释 1885 年巴尔麦 (Balmer) 在可见光范围内发现的氢原子的线状光谱，1913 年玻尔 (N Bohr) 吸收了普朗克 (Planck) 在 1900 年提出的量子论和爱因斯坦 (Einstan) 在 1905 年提出的光子论，大胆地提出了新的原子结构理论——玻尔理论，成功地解释了氢原子光谱。但是玻尔理论不能解释氢原子光谱的精细结构和多电子原子光谱，这是因为玻尔理论并没有完全摆脱经典力学的束缚，认为电子是沿着固定的原子轨道绕核运动，这不符合电子的运动规律。

受光的波粒二象性的启发，1924 年德布罗意 (de Broglie) 提出电子等微观粒子也具有波粒二象性，这一假设的正确性很快被电子衍射实验所证实。至此，必须建立一个新的观念：电子等微观粒子的运动不能用经典力学的理论来描述。

为了描述电子等微观粒子的运动规律，薛定谔 (Schrodinger)、海森堡 (Heisenberg)、保罗·狄拉克 (Paul Dirac) 等创立了量子力学，为物质微观结构的研究奠定了理论基础。1926 年奥地利物理学家薛定谔 (E. Schrodinger) 根据德布罗意关于物质波

的观点，引用电磁波的波动方程，提出了描述微观粒子运动规律的波动方程——薛定谔方程，这是一个二阶偏微分方程：

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \left(\frac{8\pi^2 m}{h^2} \right) (E - V) \psi = 0$$

对于氢原子系统，式中的 m 为电子的质量； E 相当于氢原子的总能量； V 为系统的势能； ψ 为电子三维空间坐标 x 、 y 、 z 的函数，称为波函数（习惯上称原子轨道），即描述原子核外电子运动状态的函数； h 为普朗克常数。解薛定谔方程，就可求出描述微观粒子（如电子）运动状态的函数式——波函数 ψ 以及与此状态相应的能量 E 。薛定谔方程体现了微观粒子的粒子性（ m 和 E ）和波动性（ ψ ）的特性。

1.1.1.1 描述电子运动状态的四个量子数

对氢原子薛定谔方程精确求解的过程中很自然地引入了三个参数 n 、 l 、 m 。这三个参数的取值必须是量子化的，因而统称为量子数。为使所得到的解有合理的物理意义，必须对它们的取值作一定的限制。现将它们的取值和在描述电子运动状态时的物理意义分述如下。

三个量子数的取值规定如下。

$$\begin{array}{ll} n=1, 2, 3, 4, \dots, \infty & \text{正整数} \\ l=0, 1, 2, 3, \dots, (n-1) & \text{共可取 } n \text{ 个值} \\ m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l & \text{共可取 } 2l+1 \text{ 个值} \end{array}$$

可见， l 取值受 n 的数值限制，当 $n=1$ 时， l 只能取 0； m 取值又受 l 的数值限制，当 $l=0$ 时， m 只能取 0；当 $l=1$ 时， m 可取 $-1, 0, +1$ 三个数值。因此，三个量子数的组合必须符合一定的规律。氢原子轨道与 n 、 l 、 m 三个量子数的关系列于表 1-1 中。

表 1-1 氢原子轨道和三个量子数的关系

n	l	m	轨道名称	轨道数
1	0	0	1s	1
2	0	0	2s	1
2	1	-1, 0, +1	2p	3
3	0	0	3s	1
3	1	-1, 0, +1	3p	3
3	2	-2, -1, 0, +1, +2	3d	5
4	0	0	4s	1
4	1	-1, 0, +1	4p	3
4	2	-2, -1, 0, +1, +2	4d	5
4	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	4f	7

(1) 主量子数 (n)

主量子数 n 是确定电子能级的主要量子数，对于氢原子能量 E 仅和主量子数 n 有关，即：

$$E = -2.179 \times 10^{-18} \left(\frac{1}{n^2} \right) \text{J}$$

可见， n 越大，电子能级越高。

主量子数 n 也表示原子轨道离核的远近。即通常所说的电子层的层数，它是描述原子轨道能量高低的主要因素。 n 值越大，表示电子离核平均距离越远。通常具有相同 n 的各原子

轨道同属一个电子层。与 n 对应的电子层的符号如下：

主量子数 n	1	2	3	4	5	6	7	...
电子层符号	K	L	M	N	O	P	Q	...

(2) 角量子数 (l)

角量子数 l 用于确定原子轨道（或电子云）的形状。 l 数值不同，轨道形状也不同。例如， s 轨道， $l=0$ ，其轨道形状为球形； p 轨道， $l=1$ ，其轨道呈哑铃形； d 轨道， $l=2$ ，其轨道呈花瓣形； f 轨道， $l=3$ ，轨道形状较复杂。

角量子数 l 也表示电子所在的电子亚层，具有相同角量子数的各个原子轨道同属一个电子亚层。与 l 对应的电子亚层的符号如下：

角量子数 l	0	1	2	3	4	...
电子亚层符号	s	p	d	f	g	...
原子轨道形状	球形	哑铃形	花瓣形			

对多电子原子来说，角量子数 l 对其能量也将产生影响。此时电子能级由 n 、 l 两个量子数决定。

(3) 磁量子数 (m)

磁量子数 m 可以确定原子轨道或电子云在空间的取向。当 l 数值相同， m 数值不同时，表示与 l 对应形状的原子轨道可以在空间取不同的伸展方向，从而得到几个空间取向不同的原子轨道。如 $l=0$ ， $m=0$ ，在空间只有一种取向，只有一个 s 轨道； $l=1$ ， $m=0, \pm 1$ ，在空间有三种取向，表示 p 亚层有三个轨道： p_x, p_y, p_z ； $l=2$ ， $m=0, \pm 1, \pm 2$ ，在空间有五种取向，表示 d 亚层有五个轨道： $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ ； $l=3$ ， $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ ，在空间有七种取向，表示 f 亚层有七个轨道。

在没有外加磁场的情况下，同一亚层的原子轨道（如 p_x, p_y, p_z ）能量相等，叫等价轨道。

(4) 自旋量子数 (m_s)

原子光谱实验证明，三个量子数皆相同的电子仍表现出不同的性质，为解释这一现象，引出了第 4 个量子数，称自旋量子数 m_s 。从量子力学的观点看，电子自旋并非真像地球绕轴自旋一样，它只是表示电子的两种不同状态。这两种状态有不同的“自旋”角动量， m_s 能取 $\pm \frac{1}{2}$ 两个数值。通常用“ $\uparrow \uparrow$ ”表示自旋平行状态的两个电子，用“ $\uparrow \downarrow$ ”表示自旋非平行（配对）状态的两个电子。

根据四个量子数间的关系，可以得出各电子层中可能存在的电子运动状态的数目，见表 1-2 所列。

表 1-2 核外电子可能存在的状态数

电子层	K $n=1$	L $n=2$	M $n=3$	N $n=4$	n
原子轨道符号	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	...
轨道的空间取向数	1	1 3	1 3 5	1 3 5 7	...
电子容量	2	8	18	32	$2n^2$

1.1.1.2 氢原子波函数

波函数可用直角坐标表示为 $\psi_{n,l,m}(x, y, z)$ ，也可用球坐标表示为 $\psi_{n,l,m}(\gamma, \theta, \varphi)$ 。

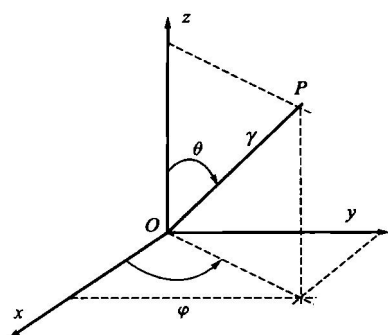


图 1-1 直角坐标与球坐标的关系

用球坐标表示更方便。设原子核在坐标原点 O 上， P 点为核外电子的位置，如图 1-1 所示， γ 表示 P 点到坐标原点的距离（电子离核的距离）， θ 表示 z 轴与 γ 的夹角， φ 表示 γ 在 xOy 平面投影与 x 轴的夹角。因此有：

$$\begin{aligned}x &= \gamma \sin \theta \cos \varphi \\y &= \gamma \sin \theta \sin \varphi \\z &= \gamma \cos \theta \\\gamma &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\end{aligned}$$

通过变量分离可得：

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

其中， R 与 n 、 l 有关，是变量 γ 的函数，称为波函数的径向部分； Y 与 l 、 m 有关，是变量 θ 、 φ 的函数，称为波函数的角度部分。

对应 n 、 l 、 m 的一组合理组合所解得的 $\psi_{n,l,m}$ 实际上是一个数学函数式（表 1-3）及其对应的能量 E ，即

$$E = -2.179 \times 10^{-18} \left(\frac{1}{n^2} \right) \text{J}$$

式中， n 即是主量子数。对于氢原子， E 的数值取决于 n ， n 越大， E 的数值越大，电子的能量越高。

表 1-3 氢原子的波函数

轨道	$\psi(\gamma, \theta, \varphi)$	$R(\gamma)$	$Y(\theta, \varphi)$
1s	$\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\gamma/a_0}$	$2 \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-\gamma/a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2s	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{\gamma}{a_0} \right) e^{-\gamma/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{8a_0^3}} \left(2 - \frac{\gamma}{a_0} \right) e^{-\gamma/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2p _z	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(\frac{\gamma}{a_0} \right) e^{-\gamma/2a_0} \cdot \cos \theta$	$\sqrt{\frac{1}{24a_0^3}} \left(\frac{\gamma}{a_0} \right) e^{-\gamma/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
2p _x	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(\frac{\gamma}{a_0} \right) e^{-\gamma/2a_0} \cdot \sin \theta \cos \varphi$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi$
2p _y	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(\frac{\gamma}{a_0} \right) e^{-\gamma/2a_0} \cdot \sin \theta \sin \varphi$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi$

1.1.1.3 波函数的角度分布图

由于波函数可写成径向部分和角度部分两个函数式的乘积，从数学上可分别做两个函数式的图形，依次称为波函数的径向分布图和角度分布图。在研究化学键时多用 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 的图形，所以在此重点讨论波函数的角度分布图。

从坐标原点出发，引出方向为 θ 、 φ 的直线，长度取 Y 值大小，再将所有这些直线的端点连成光滑的曲线，在空间旋转 180° 得到一个曲面，这样的图形称为波函数的角度分布图（见图 1-2）。

由于 s 轨道的角度部分与角度无关， $Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ ，所以 s 轨道的角度分布图都是

一个以 $\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ 为半径的球面。 p_x 和 p_y 的角度分布图相同，只是在空间的取向不同，它们分别在 x 轴和 y 轴上伸展。5个d轨道的角度分布图在空间有5种取向，也有正负之分，这里不作详细介绍。

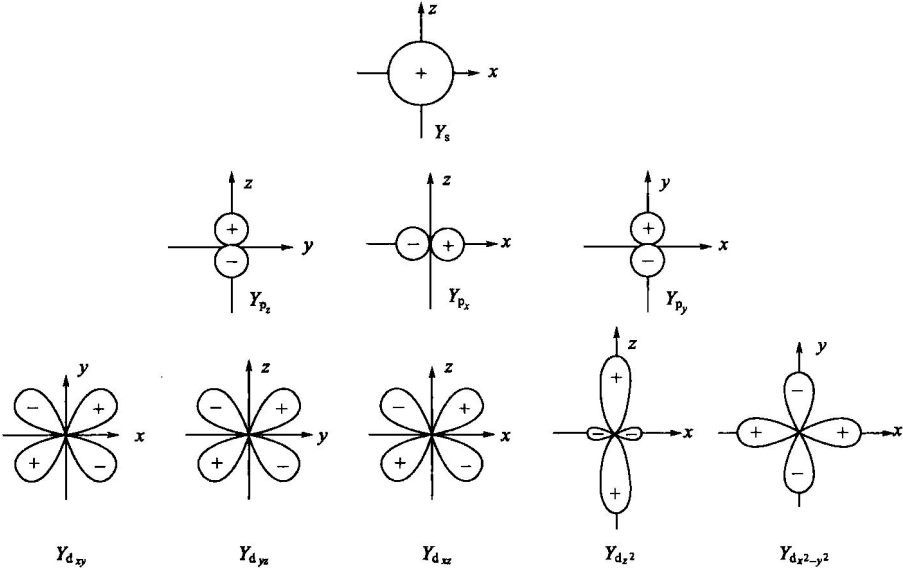


图 1-2 波函数的角度分布（平面图）

波函数角度分布图直观地反映了波函数的角度部分 Y 随角度 θ 和 φ 的变化情况。球面上每点到原点的距离，代表在该角度上波函数的角度部分 Y 值的大小；正、负号表示 Y 在这些角度上为正值或为负值。

1.1.1.4 电子云的角度分布图

根据玻恩（Born）量子力学统计解释， ψ^2 表示空间某点附近电子出现的概率密度，其空间图像可用小黑点的疏密程度来表示， ψ^2 大的地方黑点密度大，反之亦然。这种从统计的角度用黑点的疏密对电子出现的概率密度所作的形象化描述称为电子云，如图 1-3 所示。

将 ψ^2 的角度部分 Y^2 随 θ ， φ 角的变化作图，所得图像叫做电子云的角度分布图（图 1-4）。它反映了电子在核外空间各个方向上出现的概率密度的分布规律。这些图像与原子轨道的角度分布图形状相似。其区别在于：第一，原子轨道的角度分布图有正负之分，而电子云的角度分布图均为正值，这是因为 Y 值的平方皆为正值；第二，电子云角度分布图比原子角度分布图“瘦”些，这是因为 Y 值小于 1， Y^2 值更小。

1.1.2 多电子原子结构

前面讨论的是氢原子的电子结构，除氢原子以外，所有元素的原子核外都有一个以上电子，这些原子统称为多电子原子。在多电子原子中，核外电子不仅受原子核的吸引，还存在着电子间的相互排斥。

1.1.2.1 屏蔽效应

在多电子原子中，电子受到其余电子的排斥，电子间的排斥作用相当于抵消了一部分原

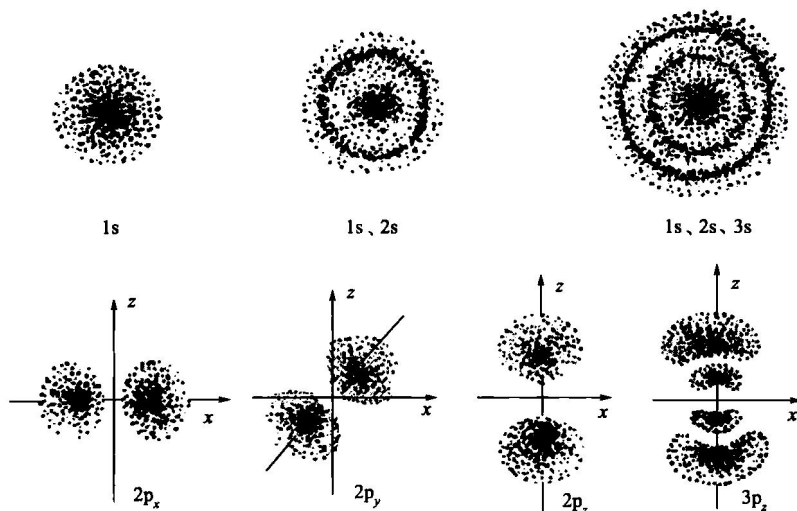


图 1-3 电子云示意

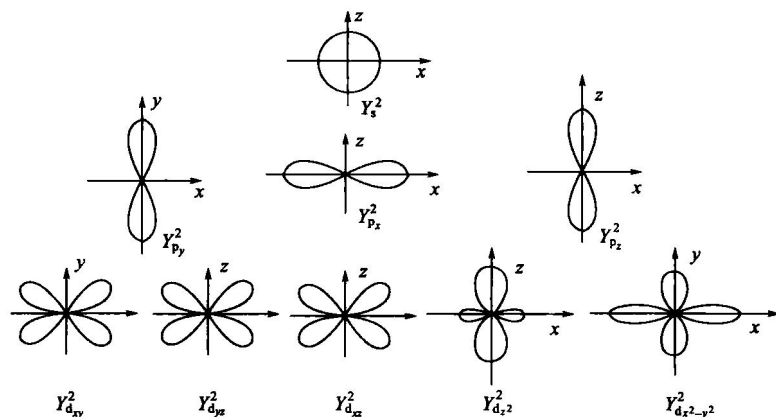


图 1-4 s, p, d 电子云角度分布 (平面图)

子核的吸引作用。这种核电荷对某个电子的吸引力因其他电子对该电子的排斥而被削弱的作用称为屏蔽作用。若以 Z 表示核电荷，被抵消后的核电荷为 Z^* ，称为有效核电荷，则有：

$$Z^* = Z - \sum \sigma$$

式中， Z 为核电荷数； σ 为参与屏蔽电子的屏蔽常数； $\sum \sigma$ 表示所有参与屏蔽电子 σ 的总和。

若被屏蔽电子为 (ns, np) 组中的电子，同组中其他电子间的 $\sigma = 0.35$ （同组为 $1s$ 电子时， σ 为 0.30 ）； $(n-1)$ 层中每一个电子对第 n 层电子的 $\sigma = 0.85$ ； $(n-2)$ 以及更内层的电子对第 n 层电子的 σ 均为 1.00 。若被屏蔽的电子为 nd 或 nf 组中的电子，同组中其他电子对 nd 、 nf 电子的 $\sigma = 0.35$ ；按上述顺序所有内层各组中各个电子对 nd 、 nf 电子的 σ 均为 1.00 。

根据上述规则可计算出多电子原子的 $\sum \sigma$ 和 Z^* 。

【例 1-1】 试计算作用在氮原子核外 $2s$ 上一个电子的有效核电荷数。

解 N 原子核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^3$ ，一个 $2s$ 电子受到的屏蔽作用为同层 ($n=2$) 同组其余电子有 4 个，每个电子的 $\sigma = 0.35$ 。

$$\sum \sigma_1 = 0.35 \times 4 = 1.40$$