

高 等 学 校 教 材

College Chemistry

# 大学化学

曹瑞军 主编



高等教育出版社

06  
175

高等学校教材

# 大学化学

曹瑞军 主编

高等教育出版社

## 内 容 提 要

全书分为两个部分,共九章。第一部分是基础知识,分为五章,分别为物质结构基础、化学反应中的能量、化学平衡和化学反应速率、溶液与溶胶、电化学基础。这一部分注重基础性、系统性,是各专业学生必修的内容。第二部分是拓展应用,分为四章,分别为化学与工程材料、化学与能源、化学与生命、化学与环境。这一部分是站在化学的角度上进行讨论,注重知识性、趣味性、前沿性。针对学生的专业选讲或自学。

本书可作为非化学化工专业化学基础课教材,也可供自学者和工程技术人员参考使用。

## 图书在版编目(CIP)数据

大学化学/曹瑞军主编. —北京:高等教育出版社,  
2005.6

ISBN 7-04-016610-0

I. 大… II. 曹… III. 化学-高等学校-教材  
IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 038980 号

策划编辑 郭新华 责任编辑 应丽贞 封面设计 于文燕 责任绘图 朱 静  
版式设计 张 岚 责任校对 张 颖 责任印制 宋克学

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市西城区德外大街 4 号

邮政编码 100011

总 机 010-58581000

经 销 北京蓝色畅想图书发行有限公司

印 刷 北京人卫印刷厂

购书热线 010-58581118

免费咨询 800-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

网上订购 <http://www.landaco.com>

<http://www.landaco.com.cn>

开 本 787×960 1/16

印 张 29.75

字 数 560 000

插 页 1

版 次 2005 年 6 月第 1 版

印 次 2005 年 6 月第 1 次印刷

定 价 31.50 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 16610-00

# 前 言

本教材是依据 1999 年工科普通化学课程教学指导小组讨论通过的《非化工类专业普通化学教学内容基本框架》而组织编写的；是教育部组织实施的《化学系列课程教学内容和课程体系改革的研究与实践(非化工类专业)》的研究成果之一；适用于工科高等院校的非化工类专业。

早在 1988 年，联合国教科文组织提出的国际合作研究项目中就已指出：“数学、物理、化学和生物是一切学科的基础；也是进行科学、工程、医学、农业和科技专业教育的基础。”无论从与国际接轨或从素质教育的需要出发，在工科高校开设有关的化学课程(如普通化学、大学化学或工程化学等等)是十分必要的。

大学化学是一门重要的基础课。开设这门课程的目标在于：让学生熟悉现代化学的基本理论和基本知识，接受必备的基本操作的训练；认识化学学科和其他学科领域(如能源、材料、生命和环境等学科)间相互交叉和渗透的特点；了解化学学科在促进社会发展和技术进步中所起的重要作用；运用化学理论和规律去审视公众关注的若干重大社会课题；把化学和工程技术的观点和方法结合起来，正确认识与理解工程技术中有关的化学问题的所在，并能和化学工作者共同解决问题。

在教学过程中，大学化学可起到三方面的作用：

一、大学化学的直接目的，是为学生今后的学习提供必要的化学基础知识。通过教与学两方面的互动，使学生认识化学学科的主要内容和思维特点，掌握或熟悉化学中的“三基”内容，从而了解化学在基础学科中的地位，并进而全面、系统地认识客观世界。这是学习工程技术理论和专业知识的基础，也是素质教育中必不可少的内容。

二、现代科技工作者，应具有较坚实而宽广的理论基础和实际知识，才能愉快地胜任本职工作并有所发明、创造。化学就是这个基础的组成部分。今日的化学理论和知识，已渗透到现代工程技术的每一领域之中。通过大学化学的学习，学生能具备一定的分析和解决实际化学问题的能力，能正确认识化学和当代社会面临的各重大课题间的关系，活跃思想，开阔眼界，为钻研与专业、生产和科研有关的化学问题，奠定一定的基础。

三、作为一门自然科学,化学的学习和研究方法是具有普遍性的。大学化学对于培养学生正确的学习、研究方法与科学的自然观和社会观,并逐步树立辩证唯物主义的世界观,也有一定的作用。

本教材是在西安交通大学“厚基础、宽口径、重实践”的教学模式指导下,集应用化学系许多教师长期教学经验和反复探索而编成的。全书有两大部分,即基础部分和拓展部分。基础部分是各专业的必修内容,包括物质结构基础、化学反应中的能量、化学平衡与化学反应速率、溶液和溶胶以及电化学基础等5章内容。拓展部分则可根据专业的不同特点选择讲授或在教师指导下由学生自学,包括化学与工程材料、化学与能源、化学与生命和化学与环境等4章内容,试图分析化学在上述的学科领域中的渗透和应用,为学生提供独特的化学视角,内容上力求体现出知识性、趣味性和前沿性。

编写中,注意了下述问题的正确处理:

1. 简化了理论要求,适当降低了计算的难度和复杂性。如在物质结构中简化了波函数的角度分布和径向分布及其图像,直接用量子数说明;删去了分子轨道理论和与此相关的固体能带理论;化学热力学中删去了Gibbs函数的导出,着重强调了状态函数的应用,等等。

2. 努力做到基础性和应用性、系统性和前沿性的有机结合:即强化必要的基础,突出理论、规律的应用;保持相对的系统性,适当反映当代化学的新发展和新成就等前沿内容,如飞秒化学、绿色化学、人类基因计划、DNA指纹鉴定、等离子体、激光材料和纳米材料,等等。

3. 本教材以现行的中学化学和物理教学大纲为起点,做好与其衔接的工作。如酸碱理论中简介了“质子理论”后,仍然以中学化学中的“水-离子理论”为基础进行讨论。以教材为依据,编写了《大学化学精要及典型例题》,制作多媒体网络课件等配套教学辅助资料和手段。

4. 教材中每章前都有“内容提要 and 基本要求”,学生学习时目标明确,大致内容清楚,便于预习和复习,也有利于自学能力的训练和培养。

5. 每章后设置“阅读材料”是本教材的一大特色。这些内容力求文字流畅、生动,目的是活跃思维、开阔视野、增加新的知识。

教材是集体编写的,具体分工如下:何培之(第1、6章)、张雯(第2、9章)、郝英欣(第3章)、曹瑞军(第4章)、路英梅(第5章)、李旭祥(第7章)、杨水云(第8章);全书由何培之统稿、曹瑞军定稿。我校应用化学系的教师不同程度地参与编写工作。

教材的编写工作中得到西安交通大学教务处和理学院、化学实验中心各级领导的大力支持;教材主审、西安武警工程学院马泰儒教授对全书提出了许多宝贵的意见和建议;我校的蔡哲雄教授提出了一些指导性建议;编写中曾参考了兄

弟院校同类教材的体系和内容以及若干专著,在此一并深表谢意。参考书目列于书后。

编者水平有限、学识浅陋,对教材中的错误和疏漏之处,敬请读者和同行批评、指正。

编 者

2004年12月于西安交大

# 目 录

<b>第 1 章 物质结构基础</b> .....	1
1.1 原子结构的近代概念 .....	1
1.2 原子核外电子的排布与元素周期律 .....	10
1.3 化学键和分子构型 .....	23
1.4 共价分子的空间构型 .....	32
1.5 分子间力和氢键 .....	39
1.6 晶体结构 .....	44
问题 .....	56
习题 .....	57
阅读材料 .....	60
<b>第 2 章 化学反应中的能量</b> .....	63
2.1 基本概念 .....	63
2.2 热力学第一定律 .....	67
2.3 焓与 Hess 定律 .....	68
2.4 熵与熵变 .....	85
2.5 Gibbs 函数 .....	89
问题 .....	102
习题 .....	103
阅读材料 .....	105
<b>第 3 章 化学平衡和化学反应速率</b> .....	108
3.1 化学平衡 .....	109
3.2 化学平衡系统的计算 .....	115
3.3 化学反应速率 .....	121
问题 .....	138
习题 .....	139
阅读材料 .....	141

---

<b>第 4 章 溶液与溶胶</b> .....	143
4.1 分散系 .....	143
4.2 溶液 .....	145
4.3 水溶液中的平衡 .....	155
4.4 溶胶 .....	169
4.5 表面活性剂 .....	171
问题 .....	173
习题 .....	174
阅读材料 .....	175
<b>第 5 章 电化学基础</b> .....	178
5.1 氧化还原反应 .....	178
5.2 原电池 .....	181
5.3 电极电势 .....	184
5.4 原电池热力学 .....	189
5.5 电解与电化学技术 .....	195
5.6 金属的腐蚀和防护 .....	204
问题 .....	214
习题 .....	215
阅读材料 .....	216
<b>第 6 章 化学与工程材料</b> .....	219
6.1 材料性能的内在依据 .....	220
6.2 工程材料与元素周期表 .....	229
6.3 材料的化学制备 .....	240
6.4 几类重要材料简介 .....	246
6.5 复合材料 .....	274
6.6 材料的设计 .....	279
问题 .....	284
习题 .....	285
阅读材料 .....	286
<b>第 7 章 化学与能源</b> .....	289
7.1 能源的分类和能量的转化 .....	289
7.2 化石燃料 .....	293
7.3 核能 .....	303
7.4 化学电源 .....	310



---

7.5 新能源 .....	320
问题 .....	332
习题 .....	333
阅读材料 .....	335
<b>第8章 化学与生命 .....</b>	<b>339</b>
8.1 生命及其形式的多样性 .....	340
8.2 生命体的元素组成 .....	343
8.3 生物大分子的共同性质 .....	355
8.4 生命体的分子组成 .....	359
问题 .....	384
习题 .....	384
阅读材料 .....	385
<b>第9章 化学与环境 .....</b>	<b>397</b>
9.1 环境与环境科学 .....	397
9.2 大气污染及其防治 .....	401
9.3 水的污染和水处理 .....	413
9.4 土壤污染及其防治 .....	429
9.5 固体废弃物污染与核污染 .....	435
9.6 绿色化学与可持续发展 .....	440
问题 .....	443
习题 .....	443
阅读材料 .....	445
<b>附录 .....</b>	<b>450</b>
<b>主题索引 .....</b>	<b>458</b>
<b>参考书目 .....</b>	<b>463</b>

# 第 1 章

## 物质结构基础

### 内容提要 and 基本要求

我们周围的物质世界五光十色,千变万化。归根结底,物质的性质及其变化,是由其组成和结构决定的。物质的化学变化,实际上是分子“破旧立新”的过程,亦即原子相互结合方式的重新改组。因此,为了探究化学变化的本质,掌握其变化规律,就必须深入到原子、分子的微观世界中去,认识原子、分子结构和晶体结构各种模型、理论和有关的重要概念,以进一步理解宏观物质的组成、结构、性质及其变化规律。

众所周知,一般的化学变化不涉及原子核内的结构。本章讨论的原子结构,主要是核外电子的排布及其运动规律,进而讨论分子结构和晶体结构的有关近代理论和知识,从而建立物质结构的整体概念,为学习和掌握本教材中后面各章内容提供必需的理论基础。

通过本章学习,应达到以下的基本要求:

1. 正确理解原子结构的近代概念,熟悉核外电子排布的原则,学会用量子数表述电子的运动状态;熟悉原子的电子构型与元素周期表的关系;掌握电离能、电子亲和能、原子半径、电负性和元素的氧化值变化的周期性。
2. 熟悉化学键概念和类型;熟悉离子化合物的形成;熟悉共价化合物的价键理论要点和共价键的类型、特征和键参数等重要概念。
3. 熟悉杂化轨道理论和价层电子对互斥理论的要点,学会推测简单的分子(或离子)空间构型的方法;了解电偶极矩概念,了解分子间力和氢键的性质及其对物质性质的影响。
4. 了解晶体和非晶体的差异,熟悉各类典型晶体的组成、结构特点和主要的物理性质;了解各类实际晶体;认识一类新物质——液体晶体及其应用。

## 1.1 原子结构的近代概念

### 1.1.1 经典的原子模型

物质是由什么构成的,这是几千年来人类力图揭示的重大课题。古代中国

曾有朴素的五行说,古希腊以 Demokritos(德谟克利特)为代表的学者首次提出,宇宙万物均是由最微小、坚不可分的原子组成的。这一观念表述简单、形象直观,所以到 18 世纪末,已被人们普遍接受。

1803 年,英国科学家 Dalton(道尔顿)继承了古代原子论,提出了原子假说。这一假说,合理地解释了当时一些已知的基本规律,如质量守恒定律、定组成定律和定比定律等,揭示出这些规律之间的内在联系,极大地推动了整个化学的发展。因此,恩格斯对此给予极高的评价,称 Dalton 为“近代化学之父”。但是这一假设存在一个重大的错误,即认为原子是物质中不可再分的“最后质点”,这在相当长的时间内(近 200 年!)阻碍了原子理论的进一步发展。

19 世纪末,电子、X 射线和放射性相继发现,结果表明,原子不仅不是物质中的“最后质点”,还可以转化为其他原子。

1904 年,Thomson(汤姆生)提出了最早的原子的模型,认为原子是球状微粒,其中平均分布着正电荷,并嵌着许多电子,中和正电荷,因此整个原子是电中性的。

Thomson 的原子模型,不久就被他的学生 Rutherford(卢瑟福)的  $\alpha$  粒子散射实验否定。在此基础上,于 1911 年提出了原子的含核模型:在原子的中心有一个极小的、带正电荷的原子核,其质量几乎等于原子的全部质量,电子在核的周围沿着不同的轨道运转,就如行星环绕太阳一样。但是含核模型无法解释氢和其他原子的线状光谱;也无法合理说明原子是一稳定体系的事实。因为,按照经典理论,核外电子绕核运转时,要不断地放出能量,所得光谱应是连续的;同时,伴随着电子能量的释放,其运转轨道的半径将逐渐减小,电子就会沿着一螺旋形轨道运转,最后必将坠落到原子核上,引起原子的毁灭。据计算,在直径为  $10^{-10}$  m 的原子中,这种情况只需  $10^{-12}$  s 就会发生。

为了说明氢原子的线状光谱,1913 年丹麦的物理学家 Bohr(玻尔)在含核模型的基础上,引用了 Plank(普朗克)的量子论,提出了 Bohr 原子模型。按此模型,核外电子绕核做圆形轨道运动时,电子在一定的位置上有一定的能量,这种状态称为定态,定态电子不辐射能量。能量最低的定态,称基态;能量较高的定态,称激发态。这些不连续的能量的定态,称能级。电子可以从基态跃迁到激发态,需吸收能量;或者与此相反,则放出能量。这些能量变化都是量子化的。所谓“量子化”,是指质点的运动和运动中能量状态的变化是以一定距离或能量单元为基本单位做跳跃式变化的。

Bohr 原子模型成功地解释了氢原子的线状光谱,对其谱线频率的计算与实验十分吻合;提出了定态、能级和能量跃迁等重要概念;指出了微观粒子的运动特性之一——量子化。为光谱学和原子结构理论的发展做出了重大贡献。

但是除氢原子和类氢离子的光谱外,Bohr 模型无法解释其他核外有两个及两个以上电子的原子光谱。根本原因是,Bohr 只把电子看作粒子,而不了解微

观粒子运动的另外两个特性——**波粒二象性**和**运动的统计性**。

## 1.1.2 近代原子结构模型

### 1. 波粒二象性

对于光的本性,历史上曾有过微粒说和波动说的长期争论。现已确认,光既具有波动性,又具有微粒性,这称为波粒二象性。这两种性质相互联系而又相互转化。一般说,与光传播的有关现象,如干涉、衍射、偏振等,波动性显著;而涉及光与实物相互作用,如光电效应、光压试验中,又主要表现为微粒性。

1924年,de Broglie(德布罗依)在光的波粒二象性的启发下,提出了物质波的新概念。他认为,任何实物粒子都具有波动性,与动量  $p = mv$  的实物粒子相联系的物质波的波长  $\lambda$ ,可由 de Broglie 关系式表示:

$$\lambda = h/p = h/(mv) \quad (1.1)$$

式(1.1)中, $m$ 为实物粒子质量, $v$ 是它的运动速率, $h$ 称 Planck 常数。公式右边表示粒子性,左边则由波长  $\lambda$  表示波动性,该式是实物粒子波粒二象性的统一。

对于质量较重,速率较慢的实物粒子,其产生的物质波波长极短,其波动性可以忽略;但对电子、质子、中子、原子和分子等微观粒子,其物质波的波长均在可测量范围内,则必须考虑其波动性。换言之,微观粒子都具有波粒二象性。

三年后即 1927 年,de Broglie 的假设被 Davisson(戴维逊)和 Germer(盖末)的电子衍射试验所证实(图 1.1)。当一束能量较大的电子流穿过金属薄膜后,得到了一系列同心圆的图像,如同 X 射线衍射图。由试验测定的波长,与 de Broglie 关系式的计算结果相符。用中子、质子、原子等微观粒子流,也得到相同结果。从而证实了 de Broglie 波或物质波的存在。

### 2. 运动的统计性

如用一束很弱的电子流,使电子通过金属一个一个地发生衍射,开始只是落到照相底片上一个一个的点,并无任何规律。这是电子粒子性的表现[图 1.2(a)]。

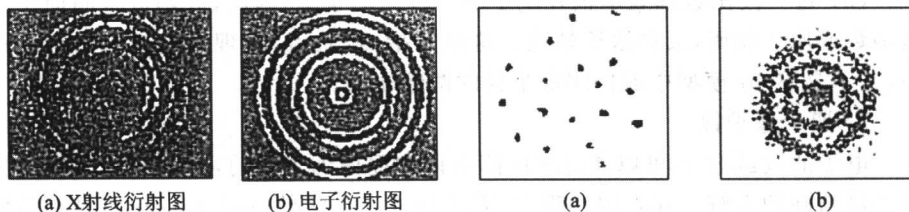


图 1.1 通过金属铝得到的 X 射线衍射图和电子衍射图

图 1.2 电子衍射结果示意图

经过足够长的时间,随着衍射的点不断增加,在底片上的分布就会观察到同心圆的图像[图 1.2(b)],与较强电子流在短时间内得到的衍射图形完全相同。这表明,电子运动具有的波动性,是电子无数次行为的统计结果。对大量粒子行为而言,衍射强度大(或小)的地方,表示出现的粒子数多(或少);就单个粒子的行为来说,衍射强度大(或小),粒子出现的机会就大(或小)。总之,统计解释是,空间任一点的强度是和粒子出现的概率成正比的。从这个意义上说,电子波是一种“概率波”。

### 1.1.3 原子轨道和电子云

#### 1. 波函数和原子轨道

既然电子具有波动性,其运动就不再服从牛顿力学的规律,而遵循量子力学(或波动力学)的规律。

1926年,物理学家 Schrödinger(薛定谔)根据 de Broglie 的物质波观点,引用了电磁波的波动方程,提出了描述电子等微观粒子的运动规律的波动方程——薛定谔方程,它是一个二阶偏微分方程:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1.2)$$

式(1.2)中, $m$ 是电子的质量, $E$ 是系统的总能量, $V$ 是系统的势能, $h$ 是 plank 常数; $\psi$ (读作 Psi)是空间坐标  $x, y, z$  的函数,叫做波函数,是描述原子核外电子运动状态的数学函数式。

波函数  $\psi$  对于原子核外电子的运动,有十分重要的意义。

(1) 波函数反映波在空间的起伏性(即可为正值,也可为负值,也可为零)和波的可叠加性。

(2) 波函数不同,其能量高低不同。如氢原子基态波函数  $\psi$  的能量为  $-13.58 \text{ eV}$ (或  $-1312 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),而相邻的激发态的能量为  $-13.58/4 \text{ eV}$ (或  $-328 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。可见,基态能量最低,离核最近;激发态能量高些,离核较远。

(3) 每一波函数都表示核外电子的一种运动状态,因此,波函数也叫原子轨道函数或原子轨函,又称原子轨道。这里所指的“轨道”应理解为电子的运动状态,并不是 Bohr 模型中那样固定半径的圆形轨道。

#### 2. 四个量子数

电子的波函数  $\psi$ ,可以通过求解薛定谔方程得到。目前,只有对最简单的氢原子可精确的求解。在求解过程中,需要引进三个常数( $n, l, m$ ),它们只有采取某些可取的数值时,解得的波函数才有物理意义。因此, $n, l, m$  这三个常数被称为量子数,用它们的适当组合,就可以分别表示出不同的原子轨道。

三个量子数的物理意义和可取的数值,分述如下:

(1) **主量子数  $n$**  表示电子离核的平均距离远近和原子轨道能量的高低。 $n$  可取除零外的任何正整数, $n$  的数值越大,电子离核越远,原子轨道的能量越高。主量子数相同的轨道组成**电子层**,电子层常用符号表示,它与主量子数  $n$  值的关系是:

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  $l$**  表示原子轨道的不同形状, $l$  可取从 0 到  $n-1$  的任何正整数。角量子数相同的轨道组成**电子亚层**。 $l=0$  的电子亚层,称 **s 亚层**,轨道形状为球形; $l=1$  的亚层,称 **p 亚层**,轨道呈双球形; $l=2$ ,称 **d 亚层**,轨道呈花瓣形; $l=3$ ,称 **f 轨道**,形状较复杂,等等。

角量子数	0	1	2	3	...
亚层符号	s	p	d	f	

(3) **磁量子数  $m$**  表示在特定的亚层中所包含的轨道数和轨道在空间的不同取向。 $m$  可取从  $-l$  到  $+l$  间的任何整数(含零在内)。如  $l=0$  时, $m=0$ ,在空间只有一个取向,即呈球形的 **s 轨道**; $l=1$ , $m=0, \pm 1$ ,在空间有三种取向,表示 **p 亚层** 有 3 个轨道,可记为  $p_x, p_y, p_z$ ; $l=2$ , $m$  则可取  $-2, -1, 0, +1, +2$  的五个数值,即 **d 亚层** 中包含有 5 个在空间取向不同的轨道,可分别记为  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_x^2, d_{x^2-y^2}$ ; $l=3$ , $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ ,在空间有 7 种取向,表示 **f 亚层** 有 7 个轨道,等等。

在无外加磁场时,同一亚层的原子轨道(如  $p_x, p_y, p_z$  和  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_x^2, d_{x^2-y^2}$  等)能量相等,叫**等价轨道**。

这样,用一套量子数( $n, l, m$ )就可以完全描述和确定一个原子轨道的能量、形状和它的空间取向,以区别电子运动的不同状态。因此,可用符号来方便地表示原子轨道。

[例 1.1] 试分别写出  $n=3$ , 即 M 层中的全部原子轨道及其符号。

**解**  $n=3$ , 则  $l=0, 1, 2, m=-2, -1, 0, +1, +2$

据此列表如下:

电子层	$n$	$l$	亚层符号	$m$	轨道数	轨道符号
M	3	0	3s	0	1	3s
		1	3p	$-1, 0, +1$	3	$3p_x, 3p_y, 3p_z$
		2	3d	$-2, -1, 0, +1, +2$	5	$3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_x^2, 3d_{x^2-y^2}$

(4) **自旋量子数  $m_s$** , 在研究氢原子和碱金属原子的原子光谱时,发现其每条谱线是由两条离得很近的谱线组成的,称为光谱的**精细结构**。这是由于电子的自旋运动造成的,因此,引出了第 4 个量子数——**自旋量子数**;它只有  $+1/2$

和  $-1/2$  两个取值, 分别表示电子顺时针和逆时针的两个方向, 表示为“ $\uparrow$ ”和“ $\downarrow$ ”。

显然, 完整描述电子核外运动状态, 就必须包含其空间运动状态和自旋运动状态, 即由  $n, l, m$  和  $m_s$  四个量子数共同确定。这不仅对简单组成的氢原子, 就是研究多电子原子系统也是适用的。

根据四个量子数间的关系, 可归纳出各电子层中可能存在的电子运动状态数, 见表 1.1。

表 1.1 核外电子运动的可能状态数

主量子数 $n$	电子层符号	角量子数 $l$	轨道符号	磁量子数 $m$	轨道空间取向	每层中的轨道	自旋量子数 $m_s$	各亚层运动状态	各电子层运动状态总数
1	K	0	1s	0	1	1	$\pm 1/2$	2	2
2	L	0	2s	1	1	4	$\pm 1/2$	2	8
		1	2p	$0, \pm 1$	3		$\pm 1/2$	6	
3	M	0	3s	0	1	9	$\pm 1/2$	2	18
		1	3p	$0, \pm 1$	3		$\pm 1/2$	6	
		2	3d	$0, \pm 1, \pm 2$	5		$\pm 1/2$	10	
4	N	0	4s	0	1	16	$\pm 1/2$	2	32
		1	4p	$0, \pm 1$	3		$\pm 1/2$	6	
		2	4d	$0, \pm 1, \pm 2$	5		$\pm 1/2$	10	
		3	4f	$0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$	7		$\pm 1/2$	14	

### 3. 波函数与电子云

波函数  $\psi$  是描述核外电子运动状态的数学函数式, 本身并无直观的物理意义, 它的明确的物理意义是由波函数绝对值的平方  $|\psi|^2$  体现出来的。这种关系可从电子等微观粒子与光波的比较中得到理解。

大家知道, 光是一种电磁波, 光的强度与电场或磁场强度  $|\psi|^2$  成正比; 光又是一种光子流, 光的强度又与单位体积中光子数目的多少, 即光子的密度  $\rho$  成正比, 因此, 对具有波粒二象性的光束来说, 应有下列关系:

$$|\psi|^2 \propto \rho \quad (1.3)$$

对于具有波粒二象性的电子等微观粒子的波来说, 显然也适用式(1.3)。概率密度即  $|\psi|^2$  可以表示出微观粒子在空间某点附近出现的概率(概率/体积)。

空间各点 $|\psi|^2$ 数值的大小,反映出电子在空间各点附近同样大小体积中出现的概率的大小。化学家常用天空中浓疏不同的云彩来模拟这种概率分布。 $|\psi|^2$ 又被称作**电子云**。常用小黑点表示,黑点密集处,意味着电子的概率密度较大;黑点稀疏处,概率密度较小。

图 1.3 表示出基态氢原子的 1s 电子云和 2s, 3s 的电子云示意图。不要误认为概率密度大的地方电子出现的概率就一定大。电子在核外空间出现的概率等于概率密度与该区域总体积的乘积,即概率应为 $|\psi|^2 d\tau$ ;近核处体积元 $d\tau$ 极小,实际上概率几乎为零。概率最大的应是距核不太远, $|\psi|^2$ 值也较大的一个球壳区域。从图 1.3 中可见,概率密度 $|\psi|^2$ 是随着电子离核距离的增加而迅速减小的。



图 1.3 在通过氢原子的一个平面上的 1s, 2s, 3s 电子的概率密度

由于电子运动的不确定,电子云是没有边界的。但如果将电子概率密度相等的地方联结起来,称等密度面或等值面作为一个界面,使界面内电子出现概率很大(例如 95%以上);而界面外电子出现的概率很小(如小于 5%),可以忽略,这种空间曲面,就叫做电子云的**界面图**,常用来表示电子云的形状和大小。图 1.4 是氢原子的 1s 电子云的界面图,界面为球形,所有的 s 电子云都是球形对称的。 $2p, 3p$  电子云则可称为“双鸡蛋形”,其中  $2p_x, 2p_y, 2p_z$  分别沿着  $x, y, z$  轴对称地分布在原子核的两侧,即沿轴方向的概率密度最大。因此, p 电子云是有方向性的。 $3d$  电子云,可称为“梅花瓣形”,它在空间有 5 个不同的伸展方向,它们都是空间的立体图像,如图 1.5 所示。

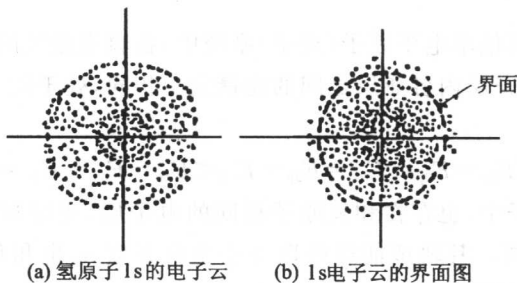


图 1.4 氢原子 1s 电子云的界面图



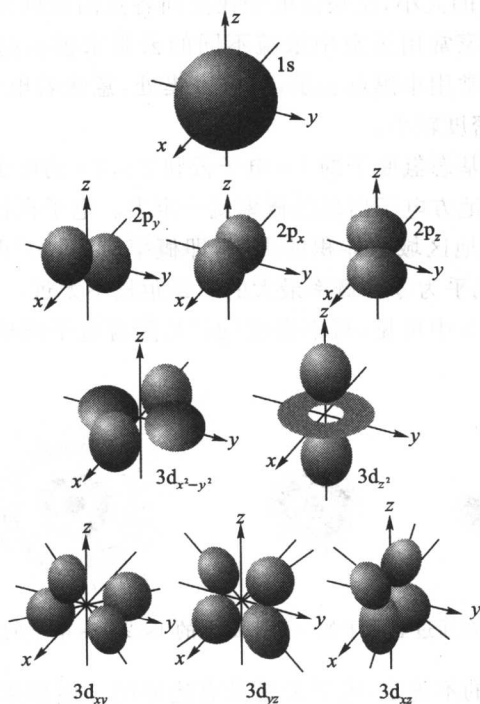


图 1.5 氢原子的 1s, 2p, 3d 电子云示意图

综上所述,原子轨道是波函数  $\psi$  的同义词,电子云就成为概率密度  $|\psi|^2$  的同义词。对于核外运动的电子,人们无法确知电子运动的具体途径,无法知道电子如何从这一点运动到另一点的,但是根据波函数  $\psi$  可以精确计算出电子运动的能量,并知道电子在空间各处出现的概率。为了表述方便,我们沿用了“轨道”这个词,但要记住,这只是指在核外空间电子出现概率最大的区域。

### 1.1.4 多电子原子中轨道的能级

在氢原子及其他单电子原子(离子)系统中,各轨道能级的高低,仅由主量子数  $n$  决定,同一电子层内各亚层之间的能量完全相同,处于同一能级。其次序可表示为

$$E_{1s} < E_{2s} = E_{2p} < E_{3s} = E_{3p} = E_{3d} < E_{4s} = E_{4p} = E_{4d} = E_{4f} \cdots$$

在多电子原子中,也存在和氢原子相同的电子层、亚层和原子轨道,但其能级高低的顺序不同。其轨道能级既取决于主量子数  $n$ ,也和角量子数  $l$  的数值有关。有下列三种情况:

- (1) 角量子数相同时,主量子数越大,轨道能级越高。如