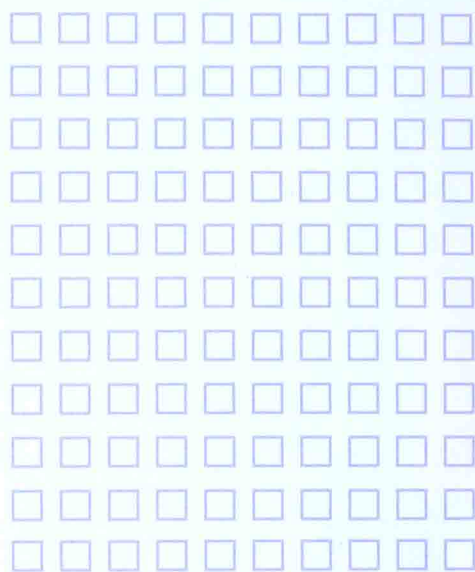


■ 高等学校“十二五”规划教材

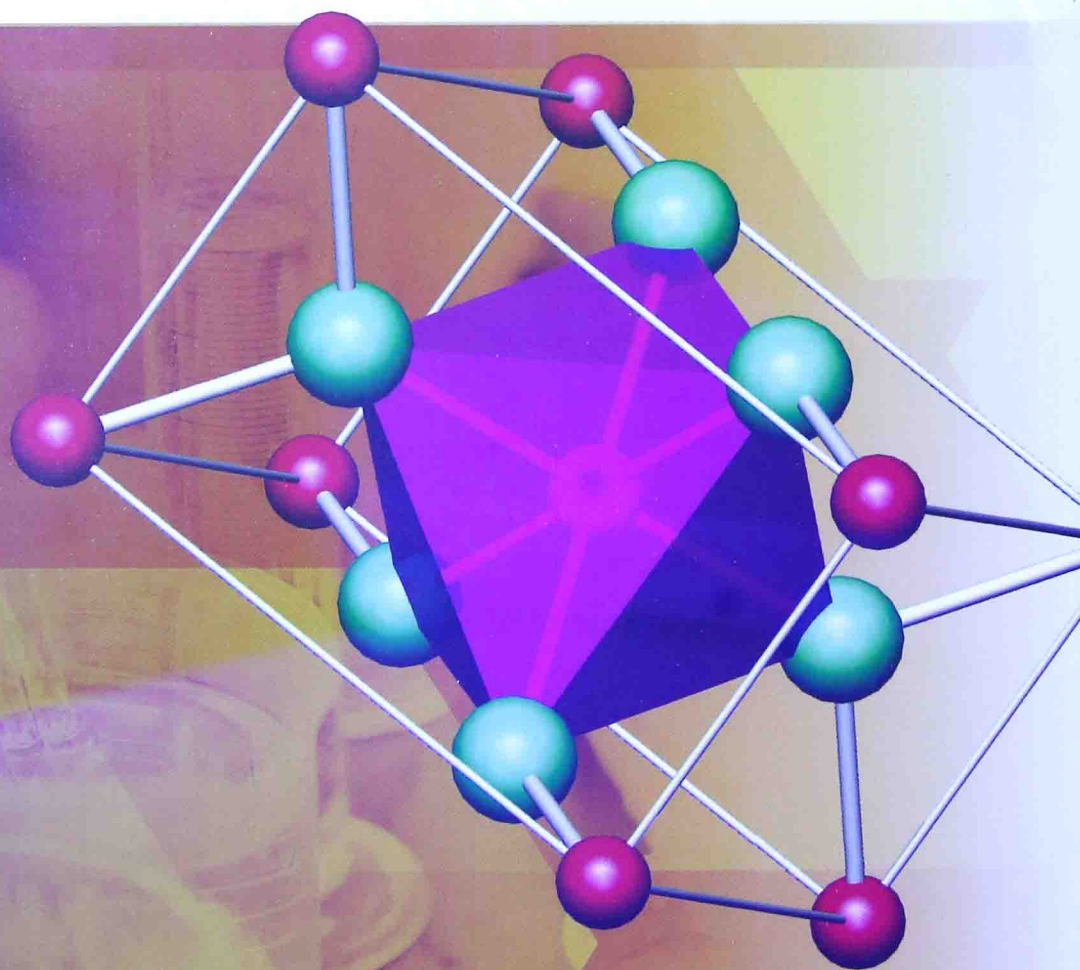


普通化学

PUTONG HUAXUE

吴俊森 主编

张兆海 许文 王琦 副主编



化学工业出版社

014057157

06-43
100

高等学校“十二五”规划教材

普通化学

吴俊森 主编

张兆海 许文 王琦 副主编



06-43
100



化学工业出版社

· 北京 ·



北航

C1742103

781720310

全书共 11 章，内容包括原子结构与元素周期律、化学键与分子结构、化学热力学基础、反应速率及化学平衡、水溶液化学、配位化合物及配位平衡、电化学、元素化学与材料、高分子化合物与材料、化学与环境。每章有内容小结及各类习题，以帮助读者更好地掌握本课程内容。

本书可作为高等院校非化学化工类专业的本科生教材，也可供其他相关专业学生、教师及工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

普通化学/吴俊森主编. —北京: 化学工业出版社,
2014. 8
高等学校“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-21022-7

I. ①普… II. ①吴… III. ①普通化学-高等学校-
教材 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 135558 号

责任编辑: 宋林青 王 岩
责任校对: 蒋 宇

文字编辑: 刘砚哲
装帧设计: 史利平

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 装: 三河市万龙印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 13 $\frac{3}{4}$ 彩插 1 字数 336 千字 2014 年 10 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: 28.00 元

版权所有 违者必究

前 言

普通化学是高等学校非化学化工类专业开设的一门重要基础课，也是连接化学和工程技术间的桥梁。根据教育部大学化学课程教学指导委员会对普通化学课程的基本要求，结合当前普通化学教育改革的发展趋势，我们编写了本教材。本教材是“山东建筑大学精品课程建设项目”的研究成果，普通化学是山东建筑大学首批建设的精品课程。自2000年至今，化学教研室的老师们，一直致力于化学理论教学与实践教学的研究工作，并于2006年出版了实践教学的研究成果——《大学基础化学实验》，本教材则为理论教学的研究成果。

本课程的教学目的是使学生掌握必需的化学基本理论、基本知识和基本技能，了解这些理论、知识和技能在工程上的应用。学生学习本课程后，可以为学习后续课程及新理论、新技术打下坚实的化学基础，并会分析和解决一些涉及化学的相关工程技术实际问题。

本教材编写时注意与现行中学化学课程相衔接，且避免与其他化学课程内容（如分析化学、物理化学）及高中化学教学内容不必要的重复；教材内容力求精简、通俗易懂，便于培养学生的自学能力；本教材对概念、理论叙述准确，重点突出，各种物理量符号、计量单位均采用国家标准。

本教材共分11章，以物质结构基础和化学热力学基础为主线，在保证化学热力学、化学动力学、原子结构与元素周期律、化学键与分子结构、水溶液化学、配位化合物、电化学和元素化学等基础知识的同时，还编写了化学与环境、化学与材料、环境化学物质与人体健康、大气污染及其防治、水体污染及其防治等社会普遍关注的热点内容；每章有内容小结及课后习题。

本书由吴俊森任主编，张兆海、许文、王琦任副主编。各章编写分工如下：吴俊森编写第1章、第6章和第11章；张兆海编写第8章；许文编写第2章、第3章、第7章和第9章；王琦编写第4章、第5章和第10章。全书由吴俊森统稿。贾祥凤、马永山、孙友敏、任会学、李雪梅、李培刚、刘静等在数据收集、资料整理等方面做了很多工作，并在教材内容的编写过程中提出了许多宝贵的意见及建议，在此一并表示感谢。

本书的编写参考了许多优秀教材和文献，参考文献列于书后，在此谨向各位作者表示深深的谢意。

由于编者水平有限，虽经一再校阅，书中可能仍有疏漏之处，敬请读者提出宝贵意见和建议。

编者
2014年3月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 化学研究的对象及化学分支	1
1.2 化学在国民经济中的作用和地位	1
1.2.1 化学与衣食住行	2
1.2.2 化学与材料	2
1.2.3 化学与环境	2
1.2.4 化学与能源	3
1.3 普通化学主要内容及学习目的	3
第 2 章 原子结构与元素周期律	4
2.1 原子结构	4
2.1.1 微观粒子的运动特征	4
2.1.2 核外电子的运动状态	6
2.1.3 多电子原子核外电子的排布	11
2.2 元素周期律	15
2.2.1 原子电子层结构与元素周期表的关系	15
2.2.2 元素基本性质的周期性变化规律	16
本章内容小结	21
习题	22
第 3 章 化学键与分子结构	25
3.1 分子结构	25
3.1.1 化学键	25
3.1.2 杂化轨道理论	32
3.1.3 分子间作用力和氢键	36
3.2 晶体结构	39
3.2.1 晶体的基本类型	40
3.2.2 过渡型晶体	42
本章内容小结	43
习题	44
第 4 章 化学热力学基础	47
4.1 理想气体	47
4.1.1 理想气体状态方程	47
4.1.2 道尔顿分压定律	47
4.2 热力学	48
4.2.1 热力学术语和基本概念	49
4.2.2 热力学第一定律	51

4.2.3	化学反应的反应热与焓	51
4.2.4	标准摩尔生成焓和标准摩尔焓变	54
4.3	化学反应进行的方向	55
4.3.1	反应的焓变与自发性	55
4.3.2	反应的熵变与自发性	56
4.3.3	反应的吉布斯函数变	57
	本章内容小结	62
	习题	63
第5章	化学平衡及化学反应速率	66
5.1	化学平衡	66
5.1.1	可逆反应与化学平衡	66
5.1.2	平衡常数表达式	66
5.1.3	标准平衡常数 (K^\ominus) 与反应的标准摩尔吉布斯函数变 ($\Delta_r G_m^\ominus$) 的关系	67
5.1.4	化学平衡的有关计算	68
5.1.5	化学平衡的移动	71
5.2	化学反应速率	74
5.2.1	反应速率的表示方法	75
5.2.2	反应机理	76
5.2.3	影响反应速率的因素	76
	本章内容小结	81
	习题	83
第6章	水溶液化学	86
6.1	溶液的通性	86
6.1.1	非电解质稀溶液的通性	86
6.1.2	电解质溶液的通性	88
6.2	酸碱解离平衡	89
6.2.1	酸碱概念	89
6.2.2	弱电解质的解离平衡	90
6.2.3	缓冲溶液	92
6.3	多相离子平衡	94
6.3.1	溶解度和溶度积	95
6.3.2	溶度积规则及其应用	96
	本章内容小结	98
	习题	100
第7章	配位化合物及配位平衡	103
7.1	配位化合物	103
7.1.1	配位化合物的组成	103
7.1.2	配位化合物的命名	105
7.1.3	配位化合物的结构	105
7.2	配离子的解离平衡	107

7.2.1	配离子的解离平衡	107
7.2.2	配位化合物的应用	109
	本章内容小结	110
	习题	111
第 8 章	电化学及金属腐蚀	114
8.1	原电池	114
8.1.1	原电池中的化学反应	114
8.1.2	原电池的热力学	115
8.2	电极电势	117
8.2.1	电极电势的产生	117
8.2.2	标准电极电势 (φ^\ominus)	118
8.2.3	电极电势的能斯特方程	120
8.3	电动势与电极电势在化学上的应用	122
8.3.1	比较氧化剂和还原剂的相对强弱	122
8.3.2	氧化还原反应方向的判断	123
8.3.3	氧化还原反应进行程度的衡量	123
8.3.4	判断原电池的正负极, 计算原电池的电动势	124
8.4	化学电源	124
8.4.1	干电池 (一次性电池)	124
8.4.2	蓄电池 (二次性电池)	125
8.4.3	燃料电池	126
8.5	电解	127
8.5.1	分解电压和超电势	128
8.5.2	电解池中两极的电解产物	131
8.5.3	电解的应用	131
8.6	金属的腐蚀及防止	132
8.6.1	金属腐蚀的分类	132
8.6.2	金属腐蚀的防止	133
	本章内容小结	135
	习题	137
第 9 章	元素化学与材料	141
9.1	单质的性质	141
9.1.1	金属单质的性质	141
9.1.2	非金属单质的性质	143
9.2	无机化合物的性质	144
9.2.1	氧化物和卤化物的物理性质	144
9.2.2	氧化物和卤化物的化学性质	148
9.3	无机材料	152
9.3.1	金属材料	152
9.3.2	无机非金属材料	155

本章内容小结	158
习题	160
第 10 章 高分子化合物与材料	163
10.1 有机高分子化合物概述	163
10.1.1 有机高分子化合物基本概念和特点	163
10.1.2 高分子化合物的性能	164
10.2 高分子化合物的分类与命名	166
10.2.1 高分子化合物的分类	166
10.2.2 聚合物的命名	167
10.3 高分子化合物的合成	167
10.4 重要的高分子材料	168
10.4.1 塑料	168
10.4.2 橡胶	170
10.4.3 纤维	172
10.4.4 胶黏剂	173
本章内容小结	174
习题	175
第 11 章 化学与环境	177
11.1 环境污染与人体健康	177
11.1.1 环境污染源	177
11.1.2 环境中的化学污染物	178
11.1.3 环境污染的特征	179
11.1.4 环境污染对人体健康的危害	179
11.2 大气污染及其防治	179
11.2.1 影响大气环境的因素	180
11.2.2 干燥清洁大气的主要成分	183
11.2.3 大气中的主要污染物	183
11.2.4 全球性大气污染及防治	186
11.3 水体污染及其防治	188
11.3.1 水资源状况	188
11.3.2 水体中的污染物	190
11.3.3 水污染防治	195
本章内容小结	196
习题	196
附录	198
附录 1 我国法定计量单位	198
附录 2 一些基本物理常数	199
附录 3 一些物质的标准热力学数据 ($p^{\ominus} = 100\text{kPa}$, $T = 298.15\text{K}$)	200
附录 4 一些弱酸碱在水溶液中的解离常数	202
附录 5 一些共轭酸碱在水溶液中的解离常数	203

附录 6	一些难溶化合物的溶度积 $K_s(25^\circ\text{C})$	203
附录 7	标准电极电势 (酸性介质)	204
附录 8	标准电极电势 (碱性介质)	205
附录 9	一些配离子的稳定常数和不稳定常数	205
附录 10	我国环境空气质量标准 (GB 3095—2012)	206
附录 11	地表水环境质量标准 GB 3838—2002	207
参考文献	210

第 1 章 绪 论

1.1 化学研究的对象及化学分支

化学是在原子和分子水平上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律和变化过程中能量关系的学科。研究的物质对象包括原子、分子、生物大分子、超分子和物质凝聚态等多个层次。按研究对象或研究目的的不同,可将化学分为无机化学、有机化学、分析化学、物理化学和高分子化学等分支学科。每一分支学科又可分成若干个细的分支。

(1) 无机化学

无机化学是以元素周期系和物质结构理论为基础来研究元素及其化合物的组成、结构、性质和无机化学反应与过程的化学。无机化学的分支学科有配位化学、生物无机化学、无机材料化学、固体无机化学、物理无机化学、无机合成化学、稀土元素化学等。

(2) 有机化学

有机化学是研究烃类化合物及其衍生物的化学。有机化合物都含有 C 和 H 元素,有的还有 O、S、N、Cl 等非金属元素。世界上每年合成的新化合物中 70% 以上是有机化合物,直接或间接地为人类提供大量的必需品,有机化学与医药、农药、日用化学品、燃料、食品等人类生活用品密切相关。

(3) 分析化学

分析化学是测量和表征物质的组成和结构的学科。它所要解决的问题是物质中含有哪些组分,各种组分的含量是多少以及这些组分是以怎样的状态构成物质的。要解决这些问题,就要依据反映物质运动、变化的理论,制定分析检测方法,研制仪器设备,因此分析化学是化学研究中最基础、最根本的领域之一。

(4) 物理化学

物理化学是研究所有物质系统的化学行为的原理、规律和方法的学科。物理化学主要包括化学热力学、化学动力学和结构化学等。化学热力学的基本原理是化学各分支学科的普遍基础,用于研究化学反应的方向和限度,溶液化学、热化学、胶体化学、电化学等都是化学热力学的组成部分。化学动力学研究化学反应的速率和机理,包括催化剂及催化动力学研究。结构化学则研究原子、分子水平的微观结构及这种结构和物质宏观性质之间的关系。

(5) 高分子化学

高分子化学是研究高分子化合物的结构、性能、合成方法、加工成型及应用的化学。塑料、纤维、橡胶这三大合成材料以及形形色色的功能高分子材料,对提高人类生活质量、促进国民经济发展和科技进步发挥了巨大的作用。

1.2 化学在国民经济中的作用和地位

化学与人们的衣食住行、材料、能源、环境保护、国防、医药卫生、资源利用等都有密

切的关系，它是一门实用的和创造性的学科。

1.2.1 化学与衣食住行

化学已经渗透到现代生活的各个方面，人们的衣食住行已经越来越离不开化学。我们的衣着可以说都是由高分子材料制成的，传统的棉、麻、丝、毛都是天然高分子材料，20世纪后期人工合成的高分子材料已经大量替代棉、麻、丝、毛纺织品，涤纶、尼龙、腈纶等都是合成纤维，它们都是以石油、天然气和煤等为原料，利用人工方法合成的高分子材料。传统的棉、麻、丝、毛产品经化学处理后具有更优良的性能，具有更好的手感和弹性，各种化工染料用于印染，使现代服装更加绚丽多彩。

健康的饮食需要化学知识，科学的烹调同样需要化学知识，由于在食品中强化了维生素和多种微量元素，食品营养更加丰富，食品中各种添加剂、调味剂、色素、香料等的使用，使食品的色、香、味更加诱人。人们生活中的洗涤剂、美容品、化妆品、药品等，大多都是利用化学合成方法或用化学分离方法从天然产物中提纯制备出来的。粮食增产需要的高效、低污染的新农药研制，长效复合肥的生产，农副产品的综合利用、保鲜、防腐和合理储运都离不开化学。

建筑、装饰用的钢筋、水泥、涂料、塑料、油漆、玻璃及一些合成高分子材料等都是化工产品，从建筑材料到室内外的装饰材料都离不开化学。

人们出行的交通工具飞机、火车、汽车、轮船等的制造离不开各种化学材料，交通工具用的汽油、柴油、防冻剂、润滑油等也是石油化工产品，在交通工具能源的使用上，如寻找新能源、减少环境污染、提高燃料的燃烧率等，更离不开化学。

1.2.2 化学与材料

材料是人类一切生产和生活水平提高的物质基础，一种新材料的问世，往往带来科技的飞速发展。展望21世纪我国材料科学的发展，化学必将发挥关键作用，化学工作者将研制出各种新材料，如新能源材料、航空航天材料、生物医用材料、生态环境材料、电子信息材料等，利用各种先进技术，在原子、分子水平上对材料进行设计制造。新材料的制备离不开化学。

纳米材料是由纳米超微粒子聚集而成的块状或薄膜状的固体材料。这是不同于晶态、非晶态的新的结构形态，从而带来许多新的性质。如近年来出现的一种新型纳米级多孔碳素材料，其颗粒尺寸为3~20nm，孔隙长约50nm，比表面积可达 $600\sim 1000\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，是一种具有许多优异性能的新兴材料，它是高效高能电池的理想电极材料之一。

纳米材料的特殊性能决定了它具有广阔的应用前景。在电子工业领域，目前存储容量为芯片上千倍的纳米材料级存储器芯片已经投入生产，计算机在普遍采用纳米材料后，可以缩小成为掌上电脑；在纺织工业领域，在合成纤维树脂中添加纳米材料，如ZnO等可制成杀菌、防臭、防霉和抗紫外线辐射的服装；在医药领域，使用纳米技术可使药物在人体内的传输更方便，用数层纳米粒子包裹的智能药物进入人体后可主动搜索并进攻癌细胞或修补损伤组织。使用纳米技术的新型诊断仪器只需检测少量血液，就能通过其中的蛋白质和DNA诊断出各种疾病。纳米材料的许多新的优异性质，已经引起各国材料科学工作者的普遍关注，它将是21世纪材料科学研究的热点之一。

1.2.3 化学与环境

全世界化学品的产量已从1950年的700万吨发展到现在的4亿多吨。预计2015年世界

化学品总产量将达 4.85 亿吨。现在国际上已登记的化学品种超过 2000 万种，而且每年还以上千种速度在发展，它们通过生产、储藏、运输、应用及最后处理进入环境。

化学工业的发展也带来了对环境的污染。如水俣病事件，1953~1956 年日本熊本县水俣市含汞的工业废水污染水体，使水俣湾的鱼中毒，人食用毒鱼后受害。1972 年日本环境厅公布，水俣湾和新县阿贺野川下游，汞中毒者 283 人，其中 60 人死亡。

又如二噁英事件，1999 年 1 月 15 日以来，比利时、德国、荷兰、法国等相继发生因饲料被二噁英污染，导致禽畜类产品及乳制品含高浓度致癌物二噁英。二噁英的致毒作用机理是与细胞内液中芳香烃受体 (AhR) 相结合，进入细胞核，激活基因的转录，诱导细胞色素氧化酶，然后产生一系列生物化学反应，如肝脏毒性、体重减轻和免疫系统的反应等。1999 年 6 月 11 日我国卫生部根据《食品卫生法》的有关规定，作出暂停进口和禁止经销比利时、德国、荷兰、法国等国受二噁英污染的动物、肉、禽、蛋、乳和乳制品的紧急通知，以防被二噁英污染的食品流入中国境内。

当今人类面临的环境问题有：大气污染、水体污染与水资源短缺、土壤污染、固体废物污染、臭氧层破坏、海洋污染等。化学工业虽然带来了污染，但治理污染同样离不开化学。

1.2.4 化学与能源

为解决能源危机，化学家在提高现有燃料热效率和开发新能源方面进行了积极探索。例如，石油的分馏与催化裂化和重整、核燃料的分离纯化、高效储氢材料、能实现太阳能利用的光电转换材料、新型燃料的化学合成以及核电站的各种功能材料等。化学家在能源的开发和材料的研制方面取得了卓越的成绩。

1.3 普通化学主要内容及学习目的

普通化学是一门“普通”的化学，不是专门的化学，我们想尽量向学生展示化学学科的全貌，因此教材内容涉及结构化学、物理化学、无机化学、高分子化学、有机化学、环境化学的内容。主要包括原子结构与元素周期律、化学键与分子结构、化学热力学基础、反应速率及化学平衡、水溶液化学、配位化合物及配位平衡、电化学及金属腐蚀、元素化学与材料、高分子化合物与材料、化学与环境。

希望学生通过本课程的学习，掌握的不仅仅是化学知识本身，而是科学的思维及学习方法。

第 2 章 原子结构与元素周期律

2.1 原子结构

结构化学是在原子、分子的水平上，深入到电子层次，研究物质的微观结构及其与宏观性质之间关系的科学。宏观物质种类繁多，不同物质表现出的宏观性质也千差万别，其根本原因在于物质微观结构的差异。

化学反应的发生是原子核外电子的运动状态发生了变化，因此，要说明化学反应的本质、掌握物质的结构与性质的关系及其变化规律等，首先要了解原子结构。

2.1.1 微观粒子的运动特征

19 世纪初，道尔顿 (Dalton) 提出原子学说，认为元素的最基本组成是原子。道尔顿原子学说奠定了现代化学的基础。1897 年，汤姆逊 (J. J. Thomson) 发现了电子，打开了认识原子内部结构的大门；1911 年，卢瑟福 (Rutherford) 提出了原子的有核模型：原子核位于原子中心，带正电荷，集中了几乎全部的原子质量，电子在静电引力作用下绕核高速运动，该模型正确解答了原子的组成，但还没有解决核外电子的分布及运动特征。

而后来的研究证明，电子等微观粒子的运动规律与经典力学中的质点的运动规律不同，它具有三个重要特征：能量量子化、波粒二象性和统计学规律。

2.1.1.1 能量量子化

1900 年，普朗克 (M. Planck) 提出，光或辐射能的放出和吸收是不连续的，是按照一个基本量或基本量的整数倍被物质放出或吸收的，这种情况称作量子化，这个最小的基本量称为量子。每个量子（或光子）的能量与辐射的频率成正比：

$$E = h\nu \quad (2.1)$$

式中， $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ，称为普朗克常数。

1913 年，玻尔 (N. Bohr) 在卢瑟福原子模型的基础上，吸纳普朗克的量子论，提出玻尔原子模型。内容可看成三点假设。

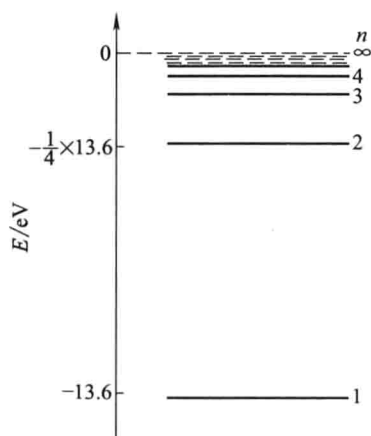


图 2.1 氢原子的能级图

(1) 定态假设

在原子中，电子只能在某些特定的符合量子化的轨道上运动，是以核为圆心的不同半径的同心圆。这时不放出也不吸收能量，处于稳定状态。

(2) 能级假设

在不同轨道上运动的电子具有确定的、不同的能量。电子运动时所处的能量状态叫作能级。能级是量子化的，不连续的，如图 2.1 所示。

(3) 跃迁假设

电子在不同的能级间跳跃，叫作跃迁，当电子从较高能级 (E_2) 跃迁到较低能级 (E_1) 的轨道时，原子会发射能

量 ΔE , ΔE 与电子跃迁前后的轨道能量差相对应 (不考虑损耗时), 且与辐射的频率成正比。由于电子运动的能级是量子化的, 发射的光能也是量子化的, 光子的频率 ν 也是量子化的, 所以得到的光谱也是不连续的。

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (2.2)$$

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \quad (2.3)$$

原子光谱是线状光谱而不是连续光谱的事实, 是微观粒子运动呈现“量子化”特征的一个很好的证据。图 2.2 是氢原子光谱的谱线系。由图可见, 氢原子光谱的谱线的波长不是任意的, 其相应的谱线频率也是特定的, 各谱线的频率是不连续的, 而是跳跃式变化的。

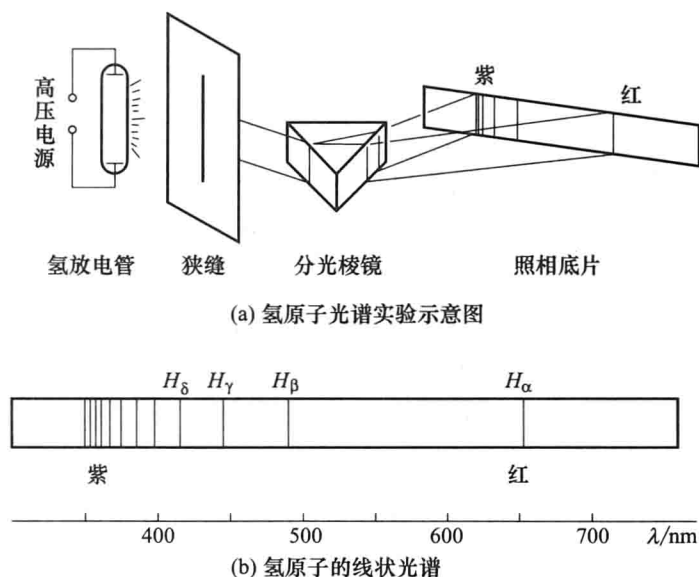


图 2.2 氢原子光谱实验示意图及谱图

然而, 玻尔理论不能解释多电子原子的光谱等一些实验现象, 其主要原因是原子的电子并非在固定半径的圆形轨道上运动, 电子等微观粒子的运动还具有波动性特征。

2.1.1.2 波粒二象性

20 世纪初, 爱因斯坦 (Einstein) 的光子理论阐述了光具有波粒二象性, 即传统被认为是波动的光也具有微粒的特性, 例如光在传播时的干涉、衍射等现象, 表现出光的波动性; 而光与实物相互作用时所发生的现象, 如光的发射、吸收、光电效应等, 表现出其微粒性。

1924 年德布罗意 (de Broglie) 受光具有波粒二象性的启发, 提出分子、原子、电子等微观粒子也具有波粒二象性, 具有波的性质。这种物质微粒所具有的波称为物质波或德布罗意波。对于质量为 m 、以速度 v 运动着的微观粒子, 不仅具有动量 $P = mv$ (粒子性特征), 而且具有相应的波长 λ (波动性特征), 两者间的相互关系符合下列关系式:

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{mv} \quad (2.4)$$

这就是著名的德布罗意关系式, 它把物质微粒的波粒二象性联系在一起, 并可求得电子的波长, 其波长相当于分子大小的数量级。因此, 当一束电子流经过晶体时, 应该能观察到由于电子的波动性引起的衍射现象。这一推断在 1927 年通过电子衍射实验得到了证实 (见图 2.3)。以后的实验又发现了许多其他的粒子流, 如质子射线、 α 射线、中子射线、原子射线

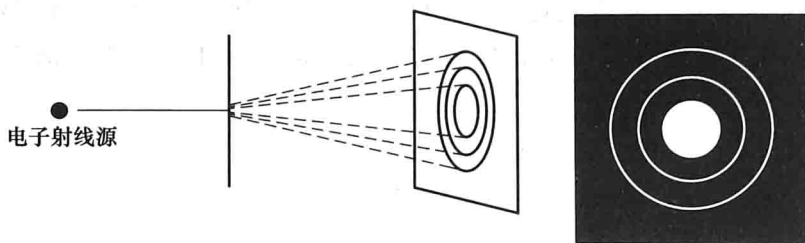


图 2.3 电子衍射示意图

等通过合适的晶体靶时都会产生衍射现象，其波长都符合德布罗意关系式。这些实验结果有力地证明了德布罗意提出的物质微粒具有波粒二象性的假说。也就是说，微粒的波粒二象性是微观粒子运动的基本特征。

2.1.1.3 微观粒子运动规律的统计性解释

1926年，玻恩（Born）提出了对微观粒子波的统计解释：微观粒子波是一种概率波，在空间任何一点上波的强度与粒子在此处出现的概率密度成正比。

电子流通过合适的金属箔片时会产生十分规律的明暗相间的衍射图谱，如图 2.3 所示。图中明亮的衍射环是电子出现的概率较高的部位，暗处则表示电子出现的概率较低。因此，粒子波的物理意义与机械波（如水波、声波）和电磁波等不同，机械波是介质质点的振动，电磁波是电场和磁场的振动在空间传播的波。而微粒波的强度则反映了粒子在该处出现概率的大小，故称概率波。由此可知，单个粒子并不能形成波，大量粒子的定向运动才能表现出波动性。当一个粒子通过晶体到达屏幕或底片上时，出现的是一个感光亮点，观察不到衍射现象，但大量微观粒子的运动结果将产生如图 2.3 所示的衍射图像。这就揭示了微观粒子运动波动性的统计特征。

2.1.2 核外电子的运动状态

2.1.2.1 波函数与原子轨道

1926年奥地利物理学家薛定谔（E. Schrödinger）根据德布罗意物质波的思想，以微观粒子的波粒二象性为基础，参照电磁波的波动方程，建立了描述微观粒子运动规律的波动方程，即著名的薛定谔方程，单电子原子氢原子的定态薛定谔方程为：

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (2.5)$$

式中， m 为电子的质量； E 为电子的总能量； V 为电子的势能； ψ 为波函数，是空间坐标 (x, y, z) 的函数， $\psi = \psi(x, y, z)$ ；也可用球坐标 (r, θ, φ) 表示， $\psi = \psi(r, \theta, \varphi)$ 。

式 (2.5) 把代表电子微粒性的物理量 m 、 E 、 V 和代表电子波动性的物理量波函数 ψ 联系在一起，表达了波粒二象性的原理，并表明了原子中电子的运动遵从波动的规律。薛定谔方程是现代量子力学及原子结构理论的重要基础和最基本的方程。

在一定条件下，通过求解薛定谔方程，可得到描述核外电子运动状态的一系列波函数 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 的具体表达式，以及其对应状态的能量 E 。所求得的每一个波函数 $\psi(r, \theta, \varphi)$ ，都对应于核外电子的运动状态。

通常习惯把这种描述原子中的电子运动状态的波函数 ψ 称为原子轨道，原子轨道相应的能量也称为原子轨道能级。应该特别强调的是，这里所称的“轨道”是指原子核外电子的一种运动状态，是一种具有确定能量的运动状态，而不是经典力学中描述质点运动的某种确定

的位置或几何轨迹。

2.1.2.2 四个量子数

薛定谔方程是一个复杂的二阶偏微分方程，在求解薛定谔方程过程中，需要三个条件参数，用 n 、 l 、 m 表示。当 n 、 l 、 m 的取值确定后，方程的解——波函数 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 才具有确定的数学形式，常采用 $\psi(n, l, m)$ 或 $\psi_{n,l,m}$ 表示。而 n 、 l 、 m 的取值也不是任意的，必须是量子化的，故把 n 、 l 、 m 称为量子数。

一组确定的、合理的量子数 (n, l, m) ，确定一个相应的波函数 $\psi(n, l, m)$ ，称为一个原子轨道。

对于电子，除绕核运动外，本身还具有自旋运动。因此，运用量子力学原理描述电子运动时，还必须引入一个描述电子自旋运动的量子数，称为自旋量子数 m_s ，它决定电子自旋的运动状态及相应的能量。

因此，描述一特定原子轨道，需要三个量子数 (n, l, m) ，而描述核外电子的一种运动状态，需要四个量子数 (n, l, m, m_s) 。四个量子数的取值和物理意义分述如下。

(1) 主量子数 n

表征原子轨道离核的远近，即通常所指的核外电子层的层数。 n 是决定原子轨道能级高低的主要参数，故称主量子数。 n 的取值是 1, 2, 3, 4, ... 为自然数。 n 值越大，表示电子离核越远，所处轨道能级越高。不同的 n 值代表不同的电子层，主量子数与电子层的对应关系为：

主量子数 n 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ...

电子层 K, L, M, N, O, P, Q, ...

(2) 角量子数 l

表征原子轨道角动量的大小。 l 与原子轨道的空间形状有关， l 值不同，轨道形状、电子云形状也不同。通常把 n 相同而 l 不同的波函数 ψ 称为不同的电子亚层。 l 的取值受到 n 的限制，取 0, 1, 2, 3, ..., $(n-1)$ ，共 n 个取值，分别用 s, p, d, f, ... 表示。 $l=0, 1, 2, 3$ 的轨道分别称为 s, p, d, f 轨道。

对于多电子原子，角量子数 l 对其能量也有影响，但比 n 的影响小；当 n 相同时， l 的影响就明显了。

(3) 磁量子数 m

表征原子轨道角动量在外磁场方向上分量的大小。 m 值与原子轨道的空间伸展方向有关，它表示在同一角量子数 l 下，电子亚层在空间可能采取的不同伸展方向。 m 的取值受到 l 的限制： $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$ ，共 $(2l+1)$ 个取值。

当 $l=0$ 时， $m=0$ ，在空间有一种取向，只有一个轨道（s 轨道）；

当 $l=1$ 时， $m=0, \pm 1$ ，在空间有三种取向，表示 p 亚层有三个轨道（ p_x, p_y, p_z ）；

当 $l=2$ 时， $m=0, \pm 1, \pm 2$ ，在空间有五种取向，表示 d 亚层有五个轨道（ $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ ）。

在无外磁场下， n 、 l 相同 m 不同的原子轨道，其能级是相同的，称为简并轨道，也称为等价轨道。如 $n=2, l=1$ 时， m 可取 0、 ± 1 ，即 $2p_z, 2p_x$ 和 $2p_y$ 三种轨道，能量都是相同的，但在空间的伸展方向却是不同的。外磁场存在时，不同的磁量子数表示的状态，能量会有微小的差别，这也是 m 称作磁量子数的原因。

每一组 n 、 l 、 m 的合理组合，会得到一个对应的波函数 $\psi_{n,l,m}$ 。例如，当 $n=2$ 时， l 可

取 0 和 1, 分别对应于电子亚层 2s 和 2p。由于 $l=0$ 时, m 只能取 0, 故 $\psi_{2,0,0}(\psi_{2s})$ 只有一种伸展方向——球形。而 $l=1$ 时, m 可取 0、 ± 1 , 故 2p 轨道有三种伸展方向, 对应的波函数为 $\psi_{2,1,0}(\psi_{2pz})$ 、 $\psi_{2,1,\pm 1}(\psi_{2px}$ 、 $\psi_{2py})$ 共三个 2p 轨道。

(4) 自旋量子数 m_s

表征自旋角动量在外磁场方向上分量的大小, 即自旋运动的取向。电子自旋只有两种取向, 故 m_s 只可取值为 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$, 通常也用 “ \uparrow ” 和 “ \downarrow ” 表示电子的两种自旋状态, 用 “ $\uparrow\uparrow$ ” 和 “ $\uparrow\downarrow$ ” 分别表示两个电子 “自旋平行” 和 “自旋反平行” 两种情况。

四个量子数与各电子层可能存在的电子运动状态数列于表 2.1。

表 2.1 氢原子轨道与三个量子数的关系

n	电子层符号	l	m	轨道名称	轨道数
1	K	0	0	1s	1
2	L	0	0	2s	1
		1	0, ± 1	2p	3
3	M	0	0	3s	1
		1	0, ± 1	3p	3
		2	0, $\pm 1, \pm 2$	3d	5
4	N	0	0	4s	1
		1	0, ± 1	4p	3
		2	0, $\pm 1, \pm 2$	4d	5
		3	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$	4f	7

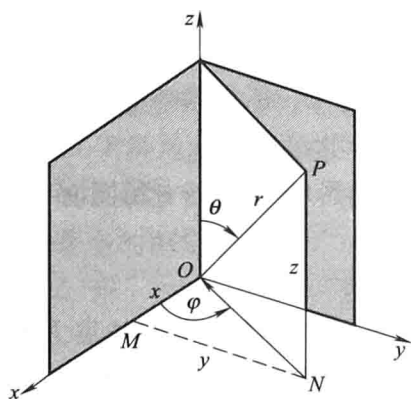


图 2.4 直角坐标与球坐标的关系

2.1.2.3 波函数 (原子轨道) 的角度分布图

对空间一点 P 的位置, 可用直角坐标 (x, y, z) 或球坐标 (r, θ, φ) 来描述。对于波函数, 用球坐标更方便。直角坐标 (x, y, z) 和球坐标 (r, θ, φ) 的转换关系如下 (见图 2.4):

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

经坐标转换后, 用直角坐标所描述的波函数 $\psi(x, y, z)$ 就可转化为以球坐标描述的波函数 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 。见表 2.2。

表 2.2 氢原子的波函数 (a_0 为玻尔半径)

轨道	$\psi(r, \theta, \varphi)$	$R(r)$	$Y(\theta, \varphi)$
1s	$\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \cdot e^{-r/a_0}$	$2 \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \cdot e^{-r/a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2s	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \cdot \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{8a_0^3}} \cdot \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$