

普通高等教育“十二五”规划教材



工程化学

GONGCHENG HUAXUE

马全红 周少红 主编



化学工业出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

工 程 化 学

马全红 周少红 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书共分 5 章, 内容包括物质的结构与性质, 化学反应基本原理与能源开发, 水溶液中的化学与水资源保护, 电化学基础与金属材料防护、化学电源以及化学生物学与医药生物工程; 每章均有实例反映社会热点和最新的科技发展等, 将化学原理与功能材料、能源、水资源、新型化学电源、生命科学等论题结合起来, 更加注重理论联系实际, 加强化学与工程的相互渗透, 突出工程化学课程的社会性、应用性, 使学生在今后的实际工作中能有意识地运用化学观点去思考、认识 and 解决问题。每章后附习题和习题答案, 附录中收集了一些物理常数及历届诺贝尔化学奖获奖资料。

本书可作为非化学化工类各专业的教材, 也可作为化学与化工类、成人高等教育的教学参考用书以及从事化学或与化学相关的工程技术人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

工程化学/马全红, 周少红主编. —北京: 化学工业出版社, 2011. 8
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-11910-0

I. 工… II. ①马… ②周… III. 工程化学-高等学校-教材 IV. TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 144873 号

责任编辑: 刘俊之
责任校对: 边 涛

文字编辑: 颜克俭
装帧设计: 刘丽华

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: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 19 $\frac{3}{4}$ 彩插 1 字数 531 千字 2011 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: 35.00 元

版权所有 违者必究

前 言

工程化学是非化学化工专业的公共基础课程之一,是从物质的化学组成、化学结构和化学反应出发,密切联系现代工程技术中遇到的具体化学问题,深入浅出地介绍有现实应用价值和有潜在应用价值的基础理论和基本知识,使学生在今后的实际工作中能有意识地运用化学观点去思考、认识和解决问题。

全书正文共分为5章。第1章是物质的结构与性质,首先在微观层次上介绍化学的基本原理,包括化学的物理原理、单电子原子和多电子原子结构、价电子排布、原子性质的周期性、轨道与化学键、分子的结构与性质,然后在宏观层次上介绍晶体的结构与性质,同时介绍一些化学的前沿知识如原子的观察和操纵、超分子和分子工程学、陶瓷和复合材料等。第2章为化学反应基本原理与能源开发,涉及化学反应的能量变化、自发性、反应速率及机理,随后介绍化学能使古老的能源如煤、石油等焕发青春,同时化学也是开发新能源如太阳能、氢能、核能、生物质能的源泉。第3章为水溶液中的化学与水资源保护,包括水溶液的通性,酸碱反应、沉淀反应和配位反应及其应用,拓展了水质、水污染、水资源保护等同学们非常感兴趣又与现实生活密切相关的内容。第4章为电化学基础与金属材料防护、化学电源,内容涉及氧化还原反应、原电池等,从电化学腐蚀原理延伸到金属材料的防护,并系统介绍了各种传统化学电源和新型化学电源的结构、性能和制造工艺。第5章为化学生物学与医药生物工程,包括各种生物活性物质如糖、蛋白质、脂肪、核酸、维生素、酶等,从化学基因组学、化学物质与生物分子的相互作用出发,介绍化学生物学、医药生物工程的前沿知识。

本书在内容选编方面,有以下几个特点。

(1) 教材内容按照从微观到宏观的顺序编排,有利于学生在学习过程中对所学知识的运用,即微观原理如何与宏观化学现象联系起来,培养学生的科学思维能力。

(2) 注重理论联系实际,加强化学与工程的相互渗透,每一章中都有化学在工程中的应用,重点介绍了化学与其他学科交叉领域的热点问题和最新前沿的知识,有效地拓展学生的知识面,突出工程化学课程的社会性、应用性,提高学生的学习兴趣。

(3) 注重教学内容的科学性、系统性、严谨性。在多年的教学与实践基础上,根据学生未来工作的实际需要来组织教学内容,精简烦琐的计算推导,删除过深的理论阐述,使教学内容更切合实际,适应时代发展变化;同时文字叙述也力求深入浅出,通俗易懂,教学时数为32~64学时,可满足非化学化工专业对化学基础知识的要求,为后续课程及学生继续学习深造提供强有力的化学知识支撑。

(4) 本书在每章中以黑体字标出该章涉及的重要概念和名称,并加注相应的英文名称,以促进学生对学习重点知识和专业英文词汇的掌握;每章后面编写了多种类型的习题,并附有习题参考答案,可以方便学生自学和复习。

(5) 附录中收集了历届诺贝尔化学奖获奖资料,以此对学生进行人文教育,培养学生的道德情感和合作精神,让他们领略科研工作的无穷魅力,从而树立脚踏实地、奋发进取和团结协作的科学精神与品质。

本书由马全红、周少红任主编。具体编写安排是：第1章（陈金喜）、第2章（张进、李颖）、第3章（周少红、马全红、胡爱江）、第4章（姚清照、谢一兵）、第5章（王志飞、吴敏）、附录（张玲、马全红），排名不分先后。本书是东南大学全体化学系教师多年教学、教材改革与实践的经验总结，在此特别感谢邹宗柏、乔冠儒、孙岳明、刘松琴、王昶等为本书的编写提供的宝贵意见和建议。

本书由马全红定稿，并负责全书的策划、编排、审订及统稿工作。在编写过程中，得到了化学工业出版社的大力支持和帮助，在此谨向他们致以诚挚的谢意。

编写本书时我们也参考了国内外出版的一些教材、著作、期刊及互联网上的相关内容，并从中得到了启发和教益，在此对相关作者和出版社表示衷心的感谢。

限于编者的水平以及在时间上较为紧迫，书中难免有不妥之处，恳请同行和读者批评指正，以便在重印或再版时，得以更正。

编 者
2011 年 6 月

目 录

第 1 章 物质的结构与性质	1
1.1 原子的结构和元素周期律	1
1.1.1 原子结构的近代概念	1
1.1.2 单电子原子的波函数	5
1.1.3 多电子原子结构	10
1.1.4 原子性质的周期性	16
1.1.5 原子的观察与操控	20
1.2 分子的结构与性质	22
1.2.1 离子键	23
1.2.2 价键理论	25
1.2.3 分子的几何构型	28
1.2.4 分子轨道理论	31
1.2.5 分子间力和氢键	34
1.2.6 超分子和分子工程学	38
1.3 晶体的结构与性质	39
1.3.1 晶体和非晶体	40
1.3.2 离子晶体及其性质	40
1.3.3 原子晶体和分子晶体	42
1.3.4 金属晶体	43
1.3.5 混合键型晶体和晶体的缺陷	44
1.3.6 晶体的物性	44
1.3.7 陶瓷和复合材料	45
习题	46
第 2 章 化学反应基本原理与 能源开发	48
2.1 化学热力学初步	48
2.1.1 热力学基本概念及术语	48
2.1.2 化学反应热	52
2.1.3 化学反应的方向	59
2.1.4 化学反应进行的限度与 化学平衡	67
2.2 化学反应动力学初步	71
2.2.1 化学反应速率的定义及测定	72
2.2.2 影响化学反应速率的因素	73
2.2.3 化学反应速率理论	82
2.2.4 催化剂和催化作用	83
2.2.5 几种典型的复杂反应	86
2.2.6 光化学反应	90
2.3 化学与能源	92
2.3.1 概述	93
2.3.2 常规能源	94
2.3.3 新能源	99
习题	111
第 3 章 水溶液中的化学与 水资源保护	115
3.1 水溶液的通性	115
3.1.1 溶液的蒸气压	115
3.1.2 溶液的沸点升高和 凝固点下降	116
3.1.3 溶液的渗透压	116
3.1.4 电解质溶液的通性	117
3.1.5 稀溶液依数性的应用	118
3.2 酸碱反应及其应用	119
3.2.1 水的解离平衡	119
3.2.2 溶液的酸碱性与 pH 值	120
3.2.3 酸碱质子理论	121
3.2.4 弱酸弱碱的解离平衡	122
3.2.5 同离子效应和缓冲溶液	129
3.3 沉淀反应	133
3.3.1 溶度积原理	133
3.3.2 影响沉淀溶解度的因素	135
3.3.3 沉淀-溶解平衡的应用	138
3.4 配位反应及其应用	142
3.4.1 配合物的组成和命名	142
3.4.2 配位平衡	145
3.4.3 配位化合物的应用	149
3.5 水质和水资源保护	152
3.5.1 水质和水质量的评价	154
3.5.2 水污染	164
3.5.3 水体的净化	179
3.5.4 水资源保护措施	186
习题	188
第 4 章 电化学基础与金属材料 防护、化学电源	192
4.1 氧化还原反应	192
4.1.1 氧化数	192

4.1.2 氧化还原反应	193	5.1.3 细胞的燃料 (脂肪)	250
4.1.3 氧化还原反应方程式配平	194	5.1.4 生命的模板 (核酸)	252
4.2 原电池与电极电势	195	5.1.5 维持生命的营养素 (维生素)	260
4.2.1 原电池	195	5.1.6 推动生命体快速反应的 开关 (酶)	262
4.2.2 常见电极的种类	197	5.2 化学生物学	265
4.2.3 电极电势的产生	197	5.2.1 化学基因组学	266
4.2.4 电极电势	198	5.2.2 小分子化学物质与生物分子的 相互作用	268
4.3 电动势	202	5.3 医药生物工程	270
4.3.1 原电池电动势与 吉布斯自由能	202	5.3.1 生物酶工程与化学酶工程	271
4.3.2 原电池电动势和化学 平衡常数	203	5.3.2 酶工程技术在医药 工业的应用	277
4.4 能斯特方程	204	习题	284
4.4.1 电极电势的能斯特方程	204	附录	285
4.4.2 浓度对电极电势的影响	205	附录 1 历届诺贝尔化学奖获奖资料	285
4.5 金属腐蚀的形态、防护和利用	207	附录 2 一些基本的物理常数	295
4.5.1 金属腐蚀的形态	207	附录 3 常用的量和单位	295
4.5.2 金属腐蚀的防护	209	附录 4 一些物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ 数据 (298.15K)	295
4.5.3 金属腐蚀的利用	211	附录 5 一些弱电解质的解离常数 (离子 强度近于零的稀溶液, 298.15K)	300
4.6 化学电源	213	附录 6 难溶电解质的溶度积 常数 (298.15K)	300
4.6.1 一次电池 (原电池)	213	附录 7 常见配离子的标准稳定 常数 (298.15K)	301
4.6.2 二次电池 (充电电池)	216	附录 8 标准电极电势 (298.15K) (本表 按 $\varphi^\ominus$ 代数值由小到大编排)	303
4.6.3 新型绿色环保电池	219	附录 9 一些物质的摩尔质量	306
4.6.4 电化学超级电容器	227	参考文献	309
习题	232		
第 5 章 化学生物学与医药 生物工程	234		
5.1 生物活性物质	234		
5.1.1 生物体能量供给 (糖)	235		
5.1.2 生物体功能多样性 (蛋白质)	241		

第 1 章 物质的结构与性质

1.1 原子的结构和元素周期律

在物质世界中，物质的种类繁多，性质各异。物质的物理性质和化学性质都取决于物质的组成和结构。为了掌握物质性质及其变化规律，人们早就开始探索物质的结构。长期的研究表明，原子是由带正电荷的原子核和带负电荷并在核外高速运动的电子所组成的。通常就化学反应而言，原子核并没有发生变化，它只涉及核外电子运动状态发生的改变。因此，要阐明化学反应的本质，了解物质的结构与性质的关系，预言新化合物的合成等等，就必须了解原子结构，特别是原子的电子层结构。电子属于微观粒子，微观粒子的运动规律不能用经典理论而只能用量子力学理论来描述。

本节着重介绍原子核外电子的运动规律及元素的性质随原子结构变化呈周期性变化的规律。

1.1.1 原子结构的近代概念

1.1.1.1 氢原子光谱

1900 年以前，物理学的发展处于经典物理学阶段，它由牛顿力学、麦克斯韦电磁场理论、吉布斯热力学和玻尔兹曼统计物理学等组成。这些理论构成一个相当完善的体系，当时常见的物理现象都可以由此得到说明。但是随着对客观世界研究的不断深入，人们发现了许多新的实验现象，例如黑体辐射、光电效应、原子光谱等等，这些都无法用经典物理学来解释。就原子光谱而言，经典物理学的局限性更加明显。

将太阳或白炽灯发出的光通过三棱镜折射后，可以得到红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等波长连续变化的光谱，这种光谱叫**连续光谱**（continuous spectrum）。各种气态原子在高温火焰、电火花或电弧作用下也会发光，产生不连续的线状光谱，这种光谱称为**原子光谱**（atomic spectrum）。不同的原子都有各自不同的特征光谱。例如将氢气放入放电管，当通过高压电流时，氢分子离解为氢原子并激发而发光，光通过狭缝再由三棱镜分光后得到不连续的线状谱线，如图 1-1 所示。在可见光范围内，有五条比较明显的谱线，通常用 H_α 、 H_β 、 H_γ 、 H_δ 、 H_ϵ 表示，而在右侧红外区和左侧紫外区还有若干谱线。氢原子光谱是最简单的一种线状光谱。

1885 年瑞士物理学家巴尔麦（J. J. Balmer）指出这些谱线的波长服从式(1-1)（称为巴尔麦公式）：

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1-1)$$

式中， R_∞ 为里德堡常数，其值为 $1.097373 \times 10^7/\text{m}$ ； n 为大于 2 的正整数； λ 为谱线的波长。当 n 分别为 3、4、5、6、7 时，即分别得到 H_α 、 H_β 、 H_γ 、 H_δ 、 H_ϵ 谱线的波长。随后，在紫

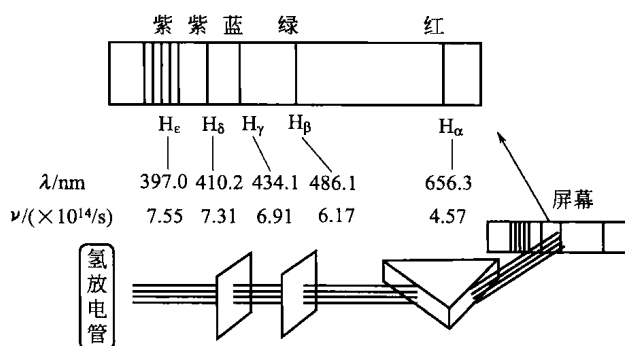


图 1-1 氢原子光谱实验示意

外区和红外区又发现了氢光谱的若干组谱线。1913 年瑞典物理学家里德堡 (J. R. Rydberg) 提出了适用于所有氢光谱的通式:

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-2)$$

式中, n_1 和 n_2 为正整数, 且 $n_2 > n_1$, 并指出巴尔麦公式只是其中 $n_1 = 2$ 的一个特例。

对于氢原子光谱为线状光谱的实验事实, 经典的电磁学理论无法合理解释。根据经典的电磁理论, 电子绕核高速运动时, 应以电磁波的形式不断地辐射出能量, 电子绕核运动过程中, 应得到波长连续变化的带状光谱。并且电子的能量将不断减少, 最后电子堕入原子核, 原子湮灭, 但事实上, 原子稳定存在, 而且原子光谱是线状光谱, 这些都是经典物理学无法解释的。那么如何解释氢原子不连续的线状光谱的实验事实呢?

1.1.1.2 玻尔理论

氢原子光谱与经典物理学的尖锐矛盾, 直到 1913 年丹麦物理学家玻尔 (N. Bohr) 提出了原子结构理论才得到解决。玻尔理论是在普朗克 (M. Planck) 的量子论和爱因斯坦 (A. Einstein) 的光子学说基础上建立的。1900 年, 德国物理学家普朗克在研究黑体辐射问题时, 提出了量子化理论 (quantum theory)。他认为, 物质吸收或发射能量是不连续的。也就是说, 物质吸收和发射能量, 就像物质微粒一样, 只能以单个的、一定分量的能量, 一份一份地或按照这一基本分量的倍数吸收或发射能量, 即能量是量子化的。这个最小的基本量被称为量子或量子 (quantum)。1905 年, 爱因斯坦引用普朗克的量子理论并加以推广, 用于解释光电效应, 提出了光子学说, 当能量以光的形式传播时, 其最小单位是光子 (简称光子, photon)。实验证明, 光子的能量与光的频率成正比, 即:

$$E = h\nu \quad (1-3)$$

式中, E 为光子的能量; ν 为频率; h 为普朗克常数 (其数值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)。能量及其他物理量的不连续性是微观世界的重要特征。

玻尔在氢和类氢原子 (即只有一个电子的原子核如 He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{3+} 等单电子离子) 的光谱及普朗克量子论的基础上, 提出了原子结构的几点假设。

① 原子中的电子不能沿着任意轨道绕核旋转, 只能在符合一定条件的特定的 (有确定的半径和能量) 轨道上旋转, 电子在这些轨道运动的角动量:

$$L = mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (1-4)$$

式中, L 为角动量; m 和 v 分别为电子的质量和速度; r 为轨道半径; h 为普朗克常数; n 为量子数 (其值可取 1, 2, 3 等正整数)。

电子在这些符合量子化条件的轨道上旋转时, 处于稳定状态, 既不吸收能量也不放出能量。这些轨道称为定态轨道 (stationary orbit)。

② 氢原子具有的能量取决于电子所在的轨道, 轨道距离原子核越远则能量越大。各轨道均有一定的能量称为能级 (energy level)。原子在稳定状态时, 电子尽可能地处于能量最低的轨道, 这种状态叫基态 (ground state)。玻尔推导出轨道半径 (r_n) 和能量 (E_n) 分别为:

$$r_n = 52.9 n^2 \text{ pm} \quad (1-5)$$

$$E_n = -\frac{2.179 \times 10^{-18}}{n^2} \text{ J} \quad (1-6)$$

式中, n 为 1, 2, 3, 4, ... 的正整数, 负号表示核对电子的吸引 (玻尔模型中把完全脱离原子核的电子的能量定为零, 即 $E=0$)。电子在轨道上运动时其能量是量子化的。当 $n=1$ 时, 轨道离核最近, 能量最低, 此时的状态称为氢原子的基态。其余为激发态 (excited

state)。

③ 只有当电子在不同轨道之间跃迁时,才有能量的吸收或放出。当电子从能量较高(E_2)的轨道跃迁到能量较低(E_1)的轨道时,能量差以光辐射的形式发射出来。

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-7)$$

式中, h 为普朗克常数; ν 是辐射光的频率; c 为光速。

当电子由高能量轨道跃迁至低能量轨道时,根据式(1-7)和式(1-6)可得氢原子辐射光的频率 ν 为:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}, \text{ 即:}$$

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{\Delta E}{h} = \frac{\left(\frac{-2.179 \times 10^{-18}}{n_2^2}\right) - \left(\frac{-2.179 \times 10^{-18}}{n_1^2}\right)}{h} = \frac{2.179 \times 10^{-18}}{6.626 \times 10^{-34}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \\ &= 3.289 \times 10^{15} \times \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \end{aligned}$$

由此可见,由玻尔理论推导得到的辐射光频率公式与式(1-2)是非常一致的,这说明玻尔理论能够很好地解释里德堡关于氢原子光谱的经验公式,解释了谱线波长的内在规律。

玻尔理论成功地解释了氢光谱的形成和规律性,玻尔因此获得1922年诺贝尔物理学奖。利用玻尔理论还可以解释类氢原子(He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{3+} 等)的光谱,其成功之处在于他大胆提出了绕核运动的电子的能量是量子化的。但玻尔理论不能解释多电子原子光谱,也不能说明在磁场作用下氢原子光谱的精细结构(在精密分光棱镜下观测氢原子光谱,发现每条谱线是由若干条很靠近的谱线组成)。玻尔理论虽然引用了量子化概念,但它的电子绕核运动的固有轨道的观点不符合微观粒子运动的特殊性,电子的运动并不遵守经典物理学的力学定律,而是具有微观粒子所特有的规律性——**波粒二象性**(wave-particle duality)。

1.1.1.3 微观粒子的波粒二象性

1924年法国年轻的物理学家德布罗依(L. V. De Broglie)在光的波粒二象性的启发下,大胆假设微观粒子的波粒二象性是具有普遍意义的一种现象。他认为一切实物微粒(如分子、原子、电子、质子、中子等)都具有波粒二象性,并预言质量为 m 、速率为 v 的电子波长为:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1-8)$$

此式为德布罗依关系式。式中, λ 表示电子具有波动性的波长; mv 表示粒子性的动量,其波粒二象性是通过普朗克常数联系起来的。

这个关系式正确与否,能否成立,关键的问题是需要有实验证实。1927年,戴维逊(C. J. Davisson)和革末(L. H. Germer)用单晶体电子衍射实验,观察到完全类似于X射线衍射的结果。汤姆森(G. P. Thomson)用多晶金属箔进行电子衍射实验,得到和X射线多晶衍射相同的结果,证实电子运动具有波动性,验证了德布罗依的假设。此后,人们相继采用中子和质子流等粒子流,也同样观察到衍射现象,充分证明了实物微粒具有波动性,而限于电子。电子显微分析以及用电子衍射和中子衍射测定分子结构都是实物微粒波动性的应用。由上可见,一切微观体系都是粒子性和波动性的对立统一体。 $p = h/\lambda$ 揭示了波动性和粒子性的内在联系,等式左边体现粒子性,右边体现波动性,它们彼此联系。微观体系的这种波粒二象性是它们运动的本质特性。

电子等实物微粒具有波动性,那么实物微粒波究竟是一种怎样的波呢?

电子衍射实验表明,用较强的电子流可以在短时间内得到电子衍射照片;但用很弱的电

子流,让电子先后一个一个地到达底片,只要时间足够长,也能得到同样的衍射图形。当用极弱电子流进行衍射实验时,电子是逐个通过晶体的,在屏幕上只能观察到一些分立的点,这些点的位置是随机的。经过足够长时间,有大量的电子通过晶体后,在屏幕上就可以观察到明暗相间的衍射环纹。由此可见,实物粒子的波动性是大量粒子统计行为形成的结果,它服从统计规律。在屏幕衍射强度大的地方(明条纹处),波的强度大,电子在该处出现的机会多或概率高;衍射强度小的地方(暗条纹处),波的强度小,电子在该处出现的机会少或概率低。电子在空间出现的概率可以由衍射波的强度反映出来。从这个意义上讲,电子波又称为**概率波**(probability wave)。电子在原子核外空间某处单位体积内出现的概率,称为**概率密度**(probability density)。

由此可见,实物微粒波的物理意义与机械波和电磁波等不同,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,而实物粒子的波动性实际上是统计规律上呈现的波动性。

同时,我们对实物微粒的粒子性的理解也应和经典力学的概念有所不同。在经典力学中,一个粒子在任一瞬间的位置和动量是可以同时准确测定的。一束电子在同样条件下通过晶体,每个电子都应到达底片上同一点,观察不到衍射现象。事实上,电子通过晶体时并不遵循经典力学,它有波动性,每次到达的地方无法准确预测。要正确理解实物微粒的波粒二象性,必须摆脱波和粒子的经典概念的束缚,用量子力学的概念去理解。在1925~1927年间,测不准关系和薛定谔方程的提出,标志着量子力学的诞生。

1.1.1.4 不确定原理

1927年德国物理学家海森堡(W. Heisenberg)经过严格的推导,从理论上证明对于具有波粒二象性的微观粒子,要同时准确确定运动微粒的位置和动量是不可能的。如果微粒的运动位置确定得越准确,其相应的速度(或动量)越不准确,反之亦然。这就是著名的**海森堡不确定原理**(uncertainty principle),又叫测不准原理,其数学关系式为:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \approx h \quad (1-9)$$

式中, Δx 为粒子在 x 方向上位置的不确定度; Δp_x 为粒子在 x 方向上动量的不确定度。必须指出,不确定原理并不意味着微观粒子的运动是不可认识的。实际上,不确定原理是对微观粒子运动规律认识的深化。不确定原理不是限定人们认识的限度,而是限定经典力学适用的范围。具有波粒二象性的微观粒子,它没有运动轨道,而要求人们建立起能反映微观粒子特有的规律去加以研究,这就是量子力学的任务。

1.1.1.5 薛定谔方程

1926年奥地利物理学家薛定谔(E. Schrödinger)根据波粒二象性的概念,运用德布罗依关系式,联系电磁波的波动方程,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:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1-10)$$

式中, m 是微粒的质量; E 和 V 是系统的总能量和电子的势能; ψ 是空间坐标 x 、 y 、 z 的函数,叫**波函数**(wave function),是描述原子核外电子运动状态的数学函数式。求解薛定谔方程就是解出其中的波函数 ψ 和与之对应的能量 E ,以了解电子运动的状态和能量的高低。由于具体求解薛定谔方程的过程涉及较深的数理知识,超出了本课程的要求,在本书不做详细的介绍,只是定性地介绍用量子力学讨论原子结构的思路。解一个体系的薛定谔方程,一般可以同时得到一系列的波函数 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 、 $\cdots$ 、 ψ_i 、 $\cdots$ 和相应的一系列能量值 E_1 、 E_2 、 E_3 、 $\cdots$ 、 E_i 、 $\cdots$ 。方程式的每一个合理的解 ψ_i 就代表体系中电子的一种可能的运动状态。由此可见,在量子力学中是用波函数和与其对应的能量来描述微观粒子运动状态的。

1.1.2 单电子原子的波函数

1.1.2.1 单电子原子的波函数

薛定谔方程是一个二阶偏微分方程：

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

当将这个方程用于某系统时，求解这个方程，就能把系统的波函数 ψ 和系统的能量 E 求出来。例如，用于单电子原子时，势能 V 就具体化了。所谓单电子原子，是指核电荷数为 Z 、核外只有一个电子的原子，如 H 原子 ($Z=1$) 和 He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{3+} 等类氢原子。若把原子的质量中心放在坐标原点上，电子离核的距离为 r ，电子的电荷为 $-e$ ，它们的静电作用势能 V 为：

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-11)$$

式中， Z 为核电荷数； ϵ_0 为真空电容率。将该势能算符代入式(1-10)，得到单电子原子的薛定谔方程：

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad (1-12)$$

求解此微分方程，即可求得类氢原子所允许状态的波函数 ψ ，并能求出各 ψ 所对应的能量，这就是不同状态的能级。

1.1.2.2 单电子原子波函数的解

从单电子原子的薛定谔方程式求解波函数的数学处理过程较繁，需要一些解特殊微分方程的数学知识。限于本书是初级课程，故略去求解过程的数学处理，只给出结果。为了便于数学运算，常将直角坐标变换成球坐标 (r, θ, ϕ) ，直角坐标和球坐标之间的关系如图 1-2 所示。薛定谔方程有许许多多的解，为了使所求的解符合电子在核外运动的特征，必须引入三个合理的参数，并用 n 、 l 、 m 表示，这三个参数的取值必须符合量子化的条件，故称为量子数 (quantum number)。这样得到的 ψ 是包含三个常数项 (n, l, m) 和三个变量 (r, θ, ϕ) 的函数式，其通式为：

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (1-13)$$

式中， $R_{n,l}(r)$ 为径向波函数，含有 n 和 l 两个量子数，只随电子离核的距离 r 而变化，称为原子轨道的径向部分； $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 为角度波函数，含有 l 和 m 两个量子数，随 θ 和 ϕ 变化，称为原子轨道的角度部分。当 n 、 l 、 m 的数值一定，就有一个波函数的具体表达式，波函数表达式的具体形式见表 1-1 所列。

对于类氢原子，电子的能量只与主量子数 n 有关，这是因为类氢原子势能只与 r 有关。主量子数 n 只能取正整数。除主量子数之外，还有两个量子数，一个是角量子数 l ，另一个是磁量子数 m ，这两个量子数与角动量的量子化有关。 l 的取值范围从 0 到 $(n-1)$ 的正整数，一般把与 $l=0, 1, 2, 3, \dots$ 对应的波函数称为 s, p, d, f, $\dots$ 态，或 s, p, d, f, $\dots$ 轨道。磁量子数 m 为从 $-l$ 到 $+l$ 之间的整数。

量子力学中，把三个量子数都有确定值的波函数称为一条“原子轨道”。但应当注意，这不过是个沿袭的术语，“轨道”的涵义已不再是玻尔理论所说的那种固定半径的圆形轨迹。这里“轨道”只是波函数的一个代名词，代表电子的一种空间运动状态。

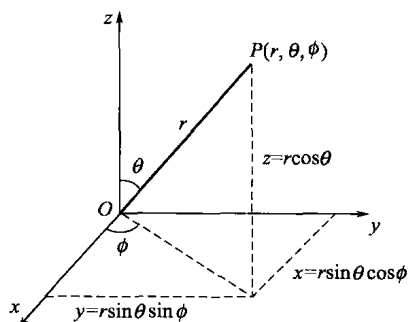


图 1-2 直角坐标和球坐标关系

表 1-1 氢原子的一些波函数和能量 ($a_0 = 52.9\text{pm}$)

n	l	m	$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$	能量/J
1	0	0	$\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$	-2.179×10^{-18}
2	0	0	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	-5.447×10^{-19}
2	1	0	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \cos\theta$	
2	1	+1	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \sin\theta \cos\phi$	
2	1	-1	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \sin\theta \sin\phi$	

1.1.2.3 氢原子波函数和电子云图像

波函数 ψ 是描述原子核外电子运动状态的数学函数式, 虽然我们形象地称其为“原子轨道”, 但波函数 ψ 本身没有具体的物理意义。而波函数绝对值的平方 $|\psi|^2$ 却有明确的物理意义。 $|\psi|^2$ 代表在单位体积内电子出现的概率, 即**概率密度** (probability density)。概率和概率密度的关系为:

$$\rho = \text{概率密度} \times \text{体积} = |\psi|^2 d\tau \quad (1-14)$$

式中, $d\tau$ 代表体积元, 即微小体积。

为了形象地表示核外电子运动的概率密度分布情况, 化学上常用小黑点分布的疏密表示电子出现概率密度的相对大小。小黑点较密集的地方表示概率密度较大, 单位体积内电子出现的机会多。这种描述电子在核外出现概率密度大小的图像称为**电子云** (electron cloud), 如图 1-3 所示。电子在核附近出现的概率密度最大, 且概率密度随 r 的增加而减小。

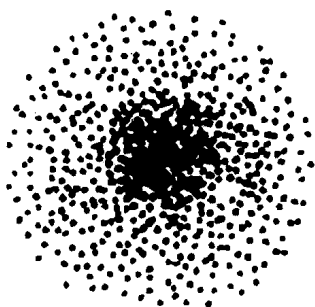


图 1-3 电子云

在处理化学问题时, 用一个很复杂的函数式来表示原子轨道是很不方便的, 因此, 希望把它的图像画出来, 由图像直观地解决化学问题。波函数 ψ 是球坐标 (r, θ, ϕ) 的函数, 波函数图像是 ψ 随 r, θ, ϕ 变化的图像; 电子云图像是 $|\psi|^2$ 随 r, θ, ϕ 变化的图像。由于共有四个变量, 很难在平面上用适当的图像将 ψ 或 $|\psi|^2$ 随 r, θ, ϕ 变化的情况表示清楚。

由于氢原子的波函数可以分离为径向部分和角度部分的乘积:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

因此可分别画出 $R_{n,l}(r)$ 随 r 变化和 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 随 θ, ϕ 变化的图像。有关波函数和电子云的图像多种多样, 下面只介绍其中比较重要的三种。

(1) 波函数的角度分布图 波函数角度分布图又称**原子轨道角度分布图** (angular distribution diagrams of atomic orbitals), 它是表示 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 随 θ, ϕ 变化的图像。这种图的作法是: 从坐标原点 (原子核位置) 出发, 引出不同 θ, ϕ 角度的直线, 使其长度等于 Y 的绝对值, 这些直线的端点在空间构成一个曲面, 就得到原子轨道的角度分布图。因 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 只与角量子数 l 和磁量子数 m 有关, 故不同的 l, m 数值, 其 Y 值不同, 但与主量子数 n 无关, 即不论 2p 或 3p, 其 Y 数值相同。所以只要 l, m 相同, 它们的原子轨道角度分布图是相同的, 故可称为 s、p、d 原子轨道的角度分布图 (图 1-4)。原子轨道角度分布图中的“+”、“-”不是表示正、负电荷, 而是表示函数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 在这个区域中的取值是正值还是

负值。它们代表角度函数的对称性：符号相同，表示对称性相同；符号相反，表示对称性不同或反对称。这些正、负号以及 Y 的极大值空间取向将对原子之间能否成键以及成键的方向起着重要作用。从图 1-4 可以看出： p_x 、 p_y 、 p_z 轨道的角度分布图相似，只是对称轴分别为 x 、 y 、 z ； d 轨道除 d_{z^2} 的角度分布图不同外，其余四种图形相似，而伸展方向不同。

(2) 电子云的角度分布图 电子云角度分布图 (angular distribution diagrams of electron cloud) 是表示 $Y_{l,m}^2(\theta, \phi)$ 随 θ, ϕ 变化的图像。作图法与波函数角度分布图类似，不同的是以 $Y_{l,m}^2(\theta, \phi)$ 代替 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 。图 1-5 给出一些轨道的电子云角度分布图。该图表示曲面上任一点到原点的距离代表这个角度 (θ, ϕ) 方向上电子出现的概率密度的相对大小。电子云角度分布图和相应的原子轨道角度分布图是相似的，但有两点区别。

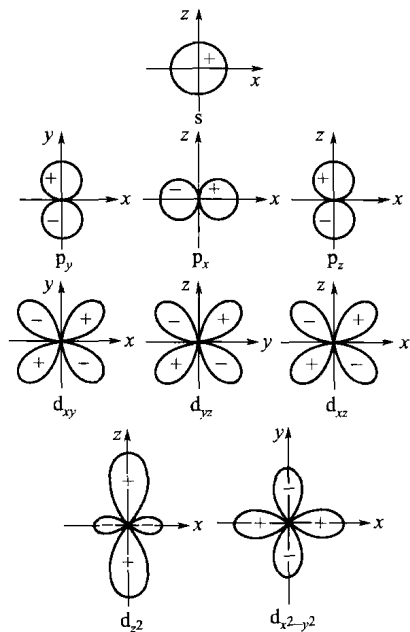


图 1-4 s、p、d 原子轨道的角度分布

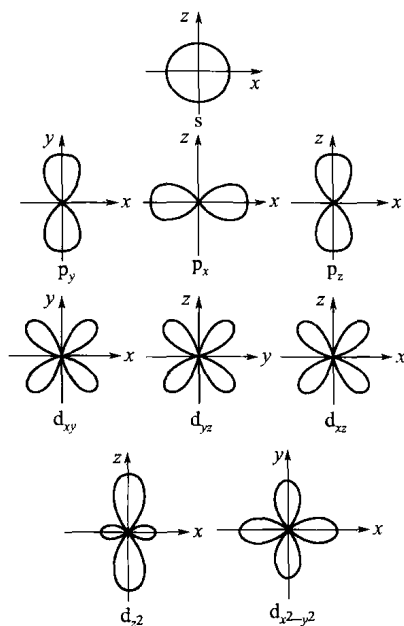


图 1-5 s、p、d 电子云的角度分布

① 原子轨道角度分布图中 Y 有正负号之分，而电子云角度分布图都是正值，因为 Y 值平方后总是正值。

② 电子云角度分布图比原子轨道角度分布图要“瘦”一些，这是因为 Y 值小于 1， Y^2 值将变得更小。

(3) 电子云径向分布图 $R_{n,l}(r)$ 值只与 r 有关，故分别以 $R_{n,l}(r)$ 、 $R_{n,l}^2(r)$ 或 $r^2 R_{n,l}^2(r)$ 对 r 作图，都能表示不同 r 时，电子运动状态径向部分的分布情况，下面以最简单的 s 轨道 $r^2 R_{n,l}^2(r)$ 对 r 作图为例予以说明。

考虑一个离核距离为 r 、厚度为 dr 的薄球壳 (图 1-6)，其体积为：

$$d\tau = 4\pi r^2 dr \quad (1-15)$$

根据式(1-14)，电子在薄球壳内出现的概率为：

$$\rho = |\psi|^2 d\tau = |\psi|^2 4\pi r^2 dr = R_{n,l}^2(r) 4\pi r^2 dr \quad (1-16)$$

式中的 R 为波函数的径向部分。令：

$$D(r) = R^2(r) 4\pi r^2 \quad (1-17)$$

$D(r)$ 称为径向分布函数 (radial distribution function)。如以 r 为横坐标、 $D(r)$ 为纵坐标作图，可以得到电子云的径向分布图，图 1-7 是氢原子电子云的径向分布。

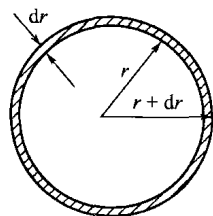


图 1-6 薄球壳的剖面

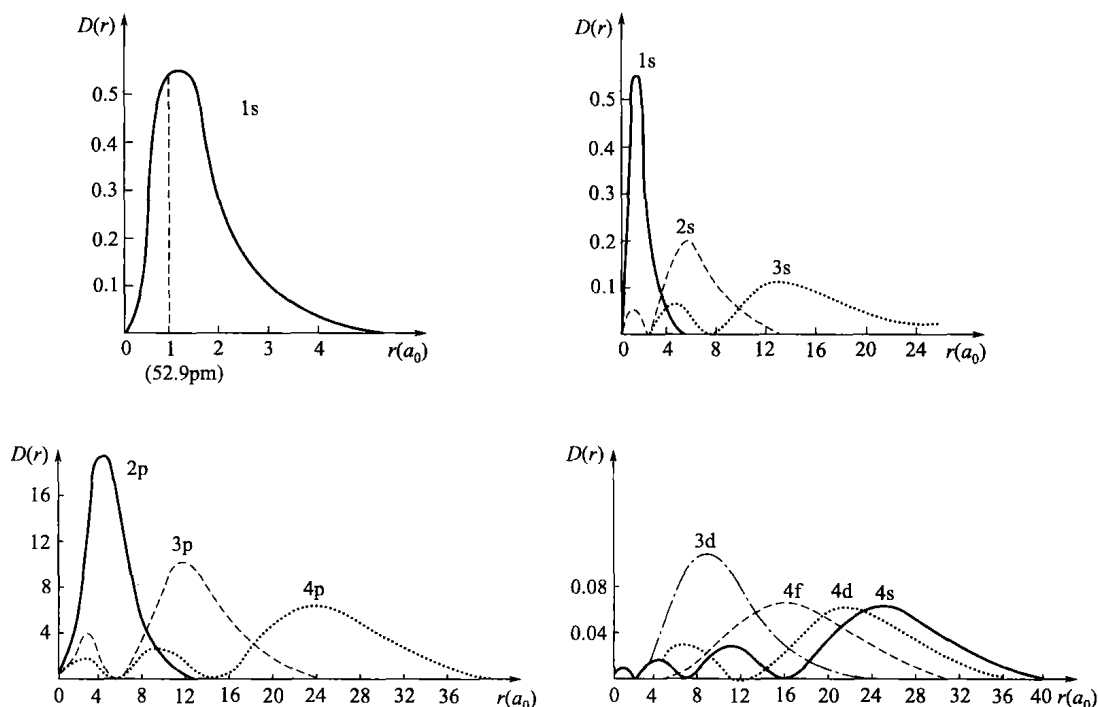


图 1-7 氢原子的各种状态电子云径向分布函数

从图 1-7 可得到如下几点信息。

① 对于 1s 轨道，电子云径向分布图在 $r=52.9\text{pm}$ 处出现峰值，这个数值恰恰是玻尔理论中基态氢原子的轨道半径。两理论在这一点上虽有相似之处，但它们有本质区别。玻尔理论认为氢原子的电子只能在半径为 52.9pm 的圆形轨道上运动，而此处表达的是电子在 $r=52.9\text{pm}$ 的球形薄壳内出现的概率最大而已。

② 电子云径向分布图中峰的数目为 $(n-l)$ 。如 2s 电子， $n=2$ ， $l=0$ ， $n-l=2$ ，有 2 个峰值；3d 电子， $n=3$ ， $l=2$ ， $n-l=1$ ，有 1 个峰值。

③ l 相同， n 增大时，径向分布的主峰（最高峰）离核越远； n 相同， l 不同时，电子离核的平均距离相近。

需要指出的是，上述电子云的角度分布图和径向分布图只是反映电子云的两个侧面，只有把两者综合起来才能得到完整的电子云的空间分布图。

1.1.2.4 四个量子数

(1) 主量子数 (n) 主量子数 n (principal quantum number) 决定电子出现最大概率区域离核的远近及能量的高低。 n 的取值是 1, 2, 3... 等正整数。从径向分布图可见，主量子数不同的 s 态电子，如 1s, 2s, 3s, ... 的径向分布主峰随主量子数增加而离核越远。凡 n 相同的电子称为同层电子，光谱学上分别用符号 K, L, M, N, O, P, ... 来代表 $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ 电子层。 n 值越大，电子的主要活动区域离核的平均距离越远，能量越高。电子的能量为：

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \times 2.179 \times 10^{-18} \text{ J} \quad (1-18)$$

式中， n 为主量子数； Z 为核电荷数。

因此对于单电子原子体系（氢原子或类氢原子）来说，电子的能量如下：

$$E_n = \frac{-2.179 \times 10^{-18}}{n^2} \text{ J}$$

此式即为式(1-6)。可知,单电子原子中各电子层的能量完全由主量子数 n 决定,所以 n 相同的单电子原子轨道能量相同,如氢原子和类氢原子。

(2) 角量子数 (l) 角量子数 l (angular momentum quantum number) 决定电子角动量的大小,它规定了电子在空间角度分布情况,与电子云形状密切相关。在多电子原子中与主量子数共同决定电子能量的高低。 l 的取值为: $0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ 等正整数。当 n 值确定后, l 共有 n 个值,其相应的光谱学符号为:

角量子数 l	0	1	2	3	4...
光谱符号	s	p	d	f	g...

通常将主量子数 n 相同的电子归为一层,同一层中 l 相同的电子归为同一“亚层”。若 $n=3$,表示第三电子层, l 值可有 $0, 1, 2$ 共三个值,即 $3s, 3p, 3d$ 三个亚层,相应的电子分别称为 $3s, 3p, 3d$ 电子。 $l=0$,即 s 原子轨道,形状为球形对称; $l=1$,即 p 原子轨道,形状为哑铃形; $l=2$,即 d 原子轨道,形状为花瓣形。对于多电子原子来说,这三个亚层能量为 $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$,即 n 值相同时, l 值越大亚层能量越高。

(3) 磁量子数 (m) 磁量子数 m (magnetic quantum number) 决定系统角动量在磁场方向的分量。每种磁量子数表示电子云在空间的一种伸展方向。 m 的允许取值由 l 决定, $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$,共 $2l+1$ 个值,这些取值意味着“亚层”中的电子有 $2l+1$ 个取向。每一个取向相当于一个轨道。 l 值相同的同一亚层,原子轨道形状基本相同,当磁量子数 m 不同时,原子轨道在空间伸展的方向不同,从而得到几个空间取向不同的原子轨道。这些 l 值相同、 m 值不同的原子轨道是能量相等轨道,称为简并(或等价)轨道(degenerate orbitals)。如 $l=0, m=0$,表示 s 亚层只有一种空间伸展方向,故只有 1 条原子轨道; $l=1, m=0, \pm 1$,表示 p 亚层在空间有三种取向,有三条轨道,即 p_x, p_y, p_z ; $l=2, m=0, \pm 1, \pm 2$,表示 d 亚层在空间有五种取向,有五条轨道,即 $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ 。

(4) 自旋量子数 (m_s) 以上三个量子数是由氢原子波动方程解出,与实验相符合。当用分辨率很高的光谱仪观察氢原子光谱时,发现在无外磁场作用时,原先的每条谱线又分裂为两条靠得很近的谱线。这种谱线的精细结构用 n, l, m 三个量子数无法解释,1925 年人们为了解释此现象,提出了电子有自旋运动的假设,引出了第四个量子数,称自旋量子数(spin quantum number),用 m_s 表示。 m_s 取值为 $+1/2$ 和 $-1/2$,用以表示两种不同的自旋状态,通常用正、反箭头($\uparrow$ 和 $\downarrow$)表示。就其物理意义而言,可将自旋量子数理解为电子自旋的两个不同方向。考虑自旋后由于自旋磁矩和轨道磁矩相互作用分裂成两个相隔很近的能级,因此每条谱线又分裂为两条靠得很近的谱线。

综上所述,原子中每一个电子的运动状态可以用四个量子数 n, l, m, m_s 来描述,主量子数 n 决定电子的能量和电子离核的远近;角量子数 l 决定轨道的形状,在多电子原子中也影响电子的能量;磁量子数 m 决定磁场中轨道在空间的伸展方向不同时,电子运动的角动量大小的分量;自旋量子数 m_s 决定电子自旋的方向。

用量子力学方法描述核外电子运动状态,归纳为以下几点。

① 电子在原子中运动服从薛定谔方程,没有确定的运动轨道,但有与波函数对应的、确定的空间概率分布。

② 电子的概率分布状态与确定的能量相联系。在氢原子中能量只与主量子数 n 有关,在多电子原子中还与角量子数 l 有关。

③ 量子数规定了原子中电子的运动状态。4 个量子数的取值规定为: $n=1, 2, 3, \dots$; $l=0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$; $m=0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l$; $m_s = +1/2$ 或 $-1/2$ 。对于每个 n ,有 0 至 $(n-1)$ 个不同的 l ,对于每个 l ,可有 $(2l+1)$ 个不同的 m 。所以对于每个 n ,共有 n^2

个轨道。同一条原子轨道只能容纳两个自旋方向相反的电子，所以各电子层所容纳电子数最多为 $2n^2$ 。

1.1.3 多电子原子结构

氢原子和类氢原子的核外只有一个电子，该电子仅受到核的作用。它们的波动方程可以精确求解。但是对于多电子原子来说，对于某一指定的电子而言，其不仅受到原子核的吸引，而且还受到其他电子的排斥作用。多个电子之间的相互排斥作用是很复杂的，以至于多电子原子的薛定谔方程无法精确求解，只能作近似处理，得到波函数和能级。波函数的角度部分和单电子原子大致相同，而径向部分和单电子原子不同。对多电子原子需要知道核外原子轨道的能级次序，然后才能进一步讨论核外电子的排布问题。

美国著名的化学家鲍林（L. Pauling）根据大量光谱实验数据以及某些近似理论计算，得到如图 1-8 所示的多电子原子的原子轨道近似能级。

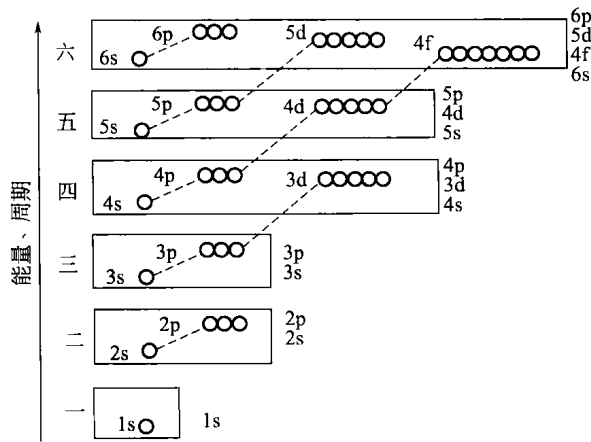


图 1-8 多电子原子的原子轨道近似能级

图 1-8 中圆圈表示原子轨道，按它们能量高低顺序排列。图中每一个方框中的几个轨道能量相近，称为一个能级组；虚线相连的轨道是氢原子中的简并轨道。每一个小圆圈代表一个原子轨道。如 s 只有一个原子轨道。p 亚层中有 3 个简并轨道，同样 d 亚层有 5 个简并轨道，f 亚层有 7 个简并轨道。

角量子数 l 相同的能级其能量由主量子数 n 决定，如 s 和 p 能级的能量顺序是 $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$ ， $E_{2p} < E_{3p} < E_{4p} < \dots$ ；主量子数 n 相同角量子数 l 不同的能级，能量随 l 的增大而升高，如 $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ ，此现象称为能级分裂（energy level splitting）；当主量子数 n 和角量子数 l 均不同时，还会出现能级交错现象（energy level interleaving），例如 $E_{4s} < E_{3d} < E_{4p} < \dots$ 。

必须指出鲍林“能级图”仅仅反应了多电子原子中原子轨道能量的近似高低，它不可能完全反映出每种元素原子的原子轨道能级的相对高低，例如氢原子与其他原子的能级高低有明显区别。电子在某一轨道的能量，实际上与核电荷数有关。核电荷数越多，对电子的吸引力越大，电子离核越近的结果使其所在轨道能量降得越低，这时轨道能级之间的相对高低情况，与鲍林近似能级图有所不同。

1.1.3.1 屏蔽效应和钻穿效应

（1）屏蔽效应 对多电子原子，必须考虑电子之间的相互作用。在多电子原子中，每个电子除了受到原子核（ Z ）的吸引外，同时还受到其他（ $Z-1$ ）个电子的排斥。其他电子对此电子的排斥作用，可以近似看成其他电子部分削弱了或抵消了原子核对该电子的吸引力，