

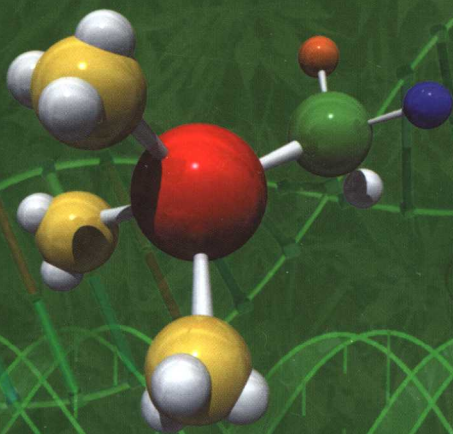
■ 高等学校理工科化学化工类规划教材

大学普通化学 (第六版)

GENERAL CHEMISTRY

大连理工大学普通化学教研组 编著

孟长功 主编



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

06/62

2007

■ 高等学校理工科化学化工类规划教材

大学普通化学

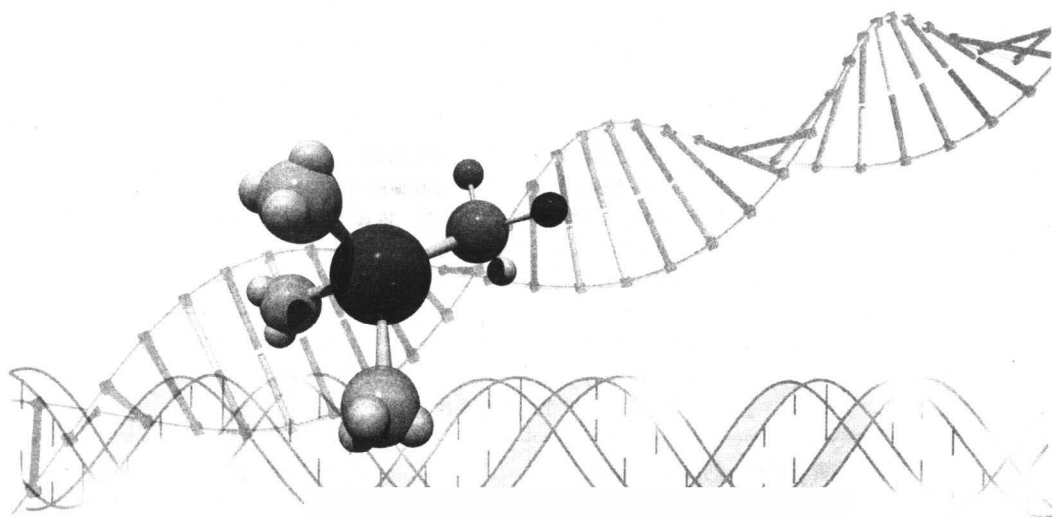
(第六版)

GENERAL CHEMISTRY

编著 大连理工大学普通化学教研组

主编 孟长功

编者 孟长功 赵艳秋 宋志民 王金惠



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

大学普通化学/大连理工大学普通化学教研组编著.
孟长功主编. —6 版. —大连:大连理工大学出版社,
2007. 6(2007. 12 重印)
(高等学校理工科化学化工类规划教材)
ISBN 978-7-5611-0164-3

I. 大… II. ①大… ②孟… III. 普通化学—高等学
校—教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 082889 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

电话:0411-84708842 邮购:0411-84703636 传真:0411-84701466

E-mail:dutp@dutp.cn URL:<http://www.dutp.cn>

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:17.5 字数:390 千字
1989 年 7 月第 1 版 2007 年 7 月第 6 版
2007 年 12 月第 8 次印刷

责任编辑:刘新彦 于建辉 责任校对:欣 宇
封面设计:宋 蕾

ISBN 978-7-5611-0164-3

定 价:22.00 元

前 言

化学是一门在原子和分子尺度上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的自然科学。从人类早期金属的提炼和加工以及陶器的制造,到现代计算机芯片的制造,DNA序列的确定,都直接或间接地依赖于化学这一基础学科的发展。可以毫不夸张地说,化学在人类文明进步的整个过程中起着至关重要的作用。由于化学所研究的颗粒物质尺度介于 $10^{-10} \sim 10^{-7}$ m之间,因此无论是哪一门科学和技术领域,只要涉及这个尺度范围的颗粒物质,都将与化学科学相关联、相交叉,如金属材料的腐蚀与防护、节能建筑材料的开发、动力燃料的高效利用、新一代分子计算机的研制、微机械部件的磨蚀磨损等,都有赖于化学科学的应用才能够解决。随着人们对宏观世界的认识不断深入至原子和分子的层次,将会产生越来越多的与化学相交叉的新兴学科。

由于化学在自然科学中的这样一个核心地位,我们面向非化学化工专业的理工科本科生所开设的普通化学课程的教学目标定位于两个:一个目标是对学生基本科学素质的培养,即通过普通化学课程的学习,使学生建立一种科学的思维方法,以唯物的、变化的观点看待物质世界,帮助学生建立科学的世界观。另一个目标是,在学生已掌握的基本化学知识的基础上,将主要的化学概念与原理系统化,其目的不在于使这些非化学化工类学生通过该课程的学习就能够解决他们主修学科领域中的化学问题,而是当他们的研究深入到分子层次时,能够依据所掌握的基本化学原理,与化学家有共同的语言,可以方便地交流与合作,不但可以解决学科中的化学问题,还可能通过与化学家的交流与合作,产生出新的交叉学科。这样说来,对于非化学化工专业的学生来说,化学就像是一门“外语”,当他们来到化学“王国”时,也能够方便地进行交流。这也是普通化学课程教学的两个主要任务。基于此,对于学生来说,普通化学课程中的基本化学原理和化学科学解决问题的思维方法就显得格外重要。本书再版的修订工作就是基于这样两个教学目标进行的。

本次修订将物质结构基础部分置于第1章,旨在强化学生的微观概念,使学生在整个课程的学习中都能够原子分子层次上以微观的概念思考化学问题。第2~4章是化学

反应基本原理的介绍。与前几版相比,在这4章内容的处理上,我们尽量淡化繁杂的数学处理,以帮助学生建立化学原理和概念为主要目的。前4章是本书的主体部分。后3章主要介绍了在材料、能源和环境保护三个与化学科学密切相关的学科领域的基本化学问题和最新进展,属于一般性的知识介绍,可以作为学生的阅读材料。

另外,本教材在编写及历次修订中注意保持及突出了以下特色:

(1)全面贯彻执行中华人民共和国国家标准 GB 3100~3102—93《量和单位》。在概念、名词术语以及语言叙述上尽可能准确、严密、科学。

(2)准确表述基本概念、基本原理,以及涉及的有关专业名词术语。

(3)体系内容上推陈出新、突出工科特色、注重科学方法的培养与训练、强化内涵的科学性、注重教学手段的更新。

(4)本书自第5版起开辟了“化学·生活·生命”和“化学·前沿”两个栏目,目的是使教材内容更贴近社会、生活实际,反映现代科技新成就,从而激发学生学习化学的兴趣和求知欲望。

参加本书第1~5版编写及修订工作的有:林桂荣、郭丽娟、陈秀洁、周秀璠、郑杏绯、宋志民、王金惠、苏显云、冯俊婷、赵艳秋、王华等。

袁万钟、隋亮、靳长德、王国荣、傅玉普曾审阅了本书书稿,苏显云、郭丽娟、宋志民、赵艳秋曾参加本书统稿。

参加本书第6版修订工作的有:宋志民(第1、5章)、王金惠(第2、3章)、赵艳秋(第4、6、7章),全书由孟长功教授统稿并最后定稿。

本书的修订参考了最新出版的国内外大学一年级的化学教材,在此对这些教材的作者表示感谢!

由于编者的学识水平所限,书中定有诸多不妥甚至错误之处,恳请广大读者给予批评指正。

与本教材配套的教学课件及《大学普通化学学习指导》(第3版)已经出版,读者有任何意见或建议请通过以下方式与出版社联系:

邮箱 jcyj@dutp.cn

电话 0411-84707962 84708947

编著者

2007年7月

本书所用符号

一、物理量符号

拉丁文字母

A_r	相对原子质量
a	活度
c_B	B 的浓度
E	能量, 电动势
E_a	活化能
E (氧化态 还原态)	电极电势
e	电子电荷
F	法拉第常量
G	吉布斯函数
H	焓
h	普朗克常量
I	电流强度
J_p	分压商
J_c	浓度商
i	电流密度
K^\ominus	标准平衡常数
K_f	凝固点下降系数
K_b	沸点上升系数
k	反应速率系数
l	距离, 角量子数
M	摩尔质量
M_r	相对分子质量
m	质量, 磁量子数
m_s	自旋量子数
N	粒子数
n	物质的量, 反应级数, 主量子数
p	压力
Q	热量, 电量

R	摩尔气体常量
r	半径, 距离
S	熵
T	热力学温度
t	摄氏温度, 时间
U	热力学能
V	体积
v	反应速率
W	功
w	质量分数
x	物质的量分数
y	物质的量分数(气相)
z	电荷数
希文字母	
α	反应级数, 解离度
β	反应级数
γ	活度因子
η	超电势
λ	波长
μ	磁矩, 电偶极矩
ν	化学计量数, 频率
ξ	反应进度
π	渗透压
ψ	波函数

二、符号的上标

*	纯物质
\ominus	标准状态, 标准态

三、符号的下标

A	物质 A
B	物质 B

ex	(外) 环境
eq	平衡
f	生成
m	质量
m	摩尔
p	定压
s	固态
V	定容
Y	物质 Y
Z	物质 Z

四、符号的侧标

(A)	物质 A
(B)	物质 B
(g)	气体
(l)	液体
(s)	固体
(cr)	晶体
(aq)	水溶液
(T)	热力学温度
(Y)	物质 Y
(Z)	物质 Z

五、数学符号

∂	偏微分
\propto	正比于
Δx	x 的增量, 变化量
ln	自然对数
lg	常用对数
$\exp(x)$	e^x
max	最大
min	最小

目 录

第1章 物质结构基础 /1

- 1.1 原子结构 /2
 - 1.1.1 氢原子结构 /2
 - 1.1.2 多电子原子结构 /7
 - 1.1.3 元素周期律 /9
- 1.2 化学键与分子结构 /15
 - 1.2.1 共价键的价键理论 /15
 - 1.2.2 配合物的价键理论 /21
 - 1.2.3 价层电子对互斥理论 /25
 - 1.2.4 分子轨道理论 /29
 - 1.2.5 离子键 /31
 - 1.2.6 金属键 /33
- 1.3 分子间力与氢键 /35
 - 1.3.1 分子的电偶极矩和极化率 /35
 - 1.3.2 分子间力 /37
 - 1.3.3 氢键 /39
- 1.4 晶体结构和晶体缺陷 /40
 - 1.4.1 晶体结构 /41
 - 1.4.2 晶体缺陷 /47
- 思考题 /50
- 习 题 /51

第2章 化学反应的基本原理 /55

- 2.1 化学反应中的能量关系 /55
 - 2.1.1 几个基本概念 /55
 - 2.1.2 焓变与反应热 /57
- 2.2 化学反应的方向 /64
 - 2.2.1 自发过程的方向性 /64
 - 2.2.2 熵 /64
 - 2.2.3 吉布斯函数 /66
 - 2.2.4 非标准状态下的吉布斯

函数变 /69

- 2.3 化学反应的程度——化学平衡 /73
 - 2.3.1 标准平衡常数 /73
 - 2.3.2 温度对标准平衡常数的影响 /74
 - 2.3.3 标准平衡常数与反应进行的程度 /75
- 2.4 化学反应速率 /76
 - 2.4.1 化学反应速率的表示方法 /77
 - 2.4.2 化学反应速率的测定 /77
 - 2.4.3 反应速率理论与活化能 /78
 - 2.4.4 反应速率与浓度的关系 /81
 - 2.4.5 反应速率与温度的关系——阿仑尼乌斯公式 /83
 - 2.4.6 催化剂对反应速率的影响 /84

思考题 /88

习 题 /89

第3章 溶 液 /95

- 3.1 溶液的通性 /95
 - 3.1.1 溶液的蒸气压下降 /95
 - 3.1.2 溶液的沸点上升与凝固点下降 /96
 - 3.1.3 溶液的渗透压 /98
- 3.2 单相离子反应 /100
 - 3.2.1 弱电解质的解离 /100
 - 3.2.2 同离子效应与缓冲溶液 /102
 - 3.2.3 配离子的反应 /106
- 3.3 多相离子反应 /111

- 3.3.1 溶度积 /111
- 3.3.2 溶度积规则及其应用 /113
- 思考题 /115
- 习题 /116

第4章 电化学原理及应用 /119

- 4.1 氧化还原反应及氧化数 /119
- 4.2 原电池与电极电势 /120
 - 4.2.1 原电池 /121
 - 4.2.2 电极电势 /122
 - 4.2.3 原电池的电动势与吉布斯函数变的关系 /125
 - 4.2.4 非标准状态下的电极电势——能斯特方程 /126
- 4.3 电极电势的应用 /128
 - 4.3.1 判断氧化剂和还原剂的相对强弱 /128
 - 4.3.2 判断氧化还原反应进行的方向 /129
 - 4.3.3 估算氧化还原反应进行的程度 /131
- 4.4 电解及其应用 /134
 - 4.4.1 电解的基本原理 /134
 - 4.4.2 分解电压 /134
 - 4.4.3 超电压 /136
 - 4.4.4 电解产物的判断 /137
 - 4.4.5 电解原理在工程实际中的应用 /139
- 4.5 金属的电化学腐蚀及其防护 /142
 - 4.5.1 金属的电化学腐蚀 /143
 - 4.5.2 影响金属的电化学腐蚀的因素 /145
 - 4.5.3 金属腐蚀的防护 /146
- 思考题 /150
- 习题 /151

第5章 化学与材料 /157

- 5.1 化学与金属材料 /157
 - 5.1.1 金属材料概论 /157

- 5.1.2 合金 /159
- 5.1.3 稀土金属 /160
- 5.1.4 新型金属材料 /161
- 5.2 化学与无机非金属材料 /167
 - 5.2.1 传统无机材料 /167
 - 5.2.2 新型无机材料 /168
- 5.3 化学与有机高分子材料 /176
 - 5.3.1 有机高分子化合物概论 /176
 - 5.3.2 高分子化合物的结构和性能 /178
 - 5.3.3 重要的高分子材料 /181
- 5.4 化学复合材料 /189
 - 5.4.1 复合材料概论 /189
 - 5.4.2 复合材料的技术性能 /190
 - 5.4.3 重要的复合材料 /191
- 习题 /192

第6章 化学与能源 /194

- 6.1 能源概述 /194
 - 6.1.1 能源的分类和能量的转化 /194
 - 6.1.2 人类利用能源的历史、现状及前景展望 /196
 - 6.1.3 中国能源现状及面临的挑战 /197
- 6.2 化石燃料 /202
 - 6.2.1 煤炭与洁净煤技术 /203
 - 6.2.2 石油和天然气 /206
- 6.3 核能 /209
 - 6.3.1 原子核的一些基本概念 /209
 - 6.3.2 核裂变反应和核裂变能的利用 /210
 - 6.3.3 核聚变反应和核聚变能的利用 /214
- 6.4 化学电源 /215
 - 6.4.1 原电池 /216
 - 6.4.2 蓄电池 /217
 - 6.4.3 燃料电池 /220

6.5 新型清洁能源 /221

6.5.1 太阳能 /221

6.5.2 氢能 /222

6.5.3 生物质能 /224

习 题 /225

第7章 化学与环境保护 /227

7.1 环境与环境保护 /227

7.1.1 人类与环境 /227

7.1.2 环境污染与环境保护 /228

7.2 大气的污染与防治 /230

7.2.1 大气的结构和组成 /231

7.2.2 大气污染及危害 /232

7.2.3 大气污染的防治 /243

7.3 水体的污染与防治 /244

7.3.1 水资源及水体污染 /245

7.3.2 水质指标 /246

7.3.3 水体的主要污染物及
危害 /248

7.3.4 水体污染的治理 /251

习 题 /254

附 录 /256

附录1 酸、碱的解离常数 /256

附录2 溶度积常数 /257

附录3 配离子的稳定常数 /257

附录4 标准电极电势 /258

附录5 常见的无机物和 C_1 、 C_2 有机
物的热力学性质 /260

附录6 元素周期表 /267

参考文献 /268**化学·生活·生命**

生命元素与人体健康 /13

人体体温的调节 /63

自发反应的推动力 /72

生命体中的催化剂——酶 /86

催化转化器 /87

脂溶性和水溶性维生素 /100

生物体中的配合物 /109

牙齿的腐蚀和氟化 /111

心跳与心电图技术 /133

DNA 与人类基因组计划 /187

煤气和液化气 /208

放射疗法 /215

化学·前沿

超分子化学 /39

等离子体化学及其应用 /48

飞秒化学 /81

生物传感器 /149

可燃冰——未来的清洁能源 /224

绿色化学 /253

物质结构基础

物质结构主要是研究原子结构、分子结构、晶体结构以及结构与性质之间的关系,是19世纪末期逐步发展起来的一门学科。

由于组成和结构不同,不同的物质具有不同的性质,即使同一种元素组成的物质,由于结构不同也会具有不同的性质。如金刚石、石墨和 C_{60} 都是碳的单质,但结构不同,性质也显著不同。

在一般的化学反应中,反应前后原子的原子核并没有变化,只有原子核外层电子的运动状态发生了变化。因此,要深入了解物质的性质及其变化规律,就必须了解电子在原子核外的运动状态,就必须了解物质的微观结构。

本章从氢原子结构开始,简单介绍了有关原子结构近代理论的一些基本知识、基本概念。电子等微观粒子具有波粒二象性,用量子力学可以描述它们的运动规律。1926年提出了描述电子运动规律的薛定谔方程,在解方程中,为了得到合理、有意义的解,引入了三个条件参量,这就是主量子数 n 、角量子数 l 、磁量子数 m 。只有这三个量子数的取值合理时,才能得到一个合理的解,即一个对应的波函数 ψ ,习惯上称原子轨道。波函数是与空间坐标有关的数学函数式,而不是一个具体的数值,其本身并没有什么具体的物理意义。而 ψ^2 表示原子核外电子出现的概率密度,用黑点的疏密程度对 ψ^2 所作的形象化描述称为电子云。通过坐标变换和变量分离,波函数可写成径向部分 $R(r)$ 和角度部分 $Y(\theta, \varphi)$ 两个函数的乘积。其角度部分随角度 θ 和 φ 作图得到波函数的角度分布图,其图形反映了波函数(原子轨道)的形状、伸展方向和正负。由于电子的自旋运动,又引入了自旋量子数 m_s 。 n 、 l 、 m 三个量子数的合理组合代表了一个波函数,而 n 、 l 、 m 、 m_s 四个量子数的合理组合则表示了电子的运动状态。

在氢原子结构基础上,简单介绍了有效核电荷的概念,由此建立起多电子原子轨道的近似能级图。实验证明,在多电子原子中核外电子的运动遵循泡利不相容原理、能量最低原理和洪特规则。从而使学生能比较准确地掌握电子在原子核外的运动状态及分布规律,在此基础上,深入了解元素周期表的本质和元素性质的周期性。

分子是由原子组成的,而原子是怎样组成分子的呢?本章主要介绍了共价键的本质、特性、类型及键参数。为了解释分子的空间构型,在价键理论基础上,介绍了杂化轨道理论,配合物的价键理论和价层电子对互斥理论。此外还简单介绍了分子轨道理论、离子键和金属键。

由于分子有正、负电荷中心而存在一定的偶极以及分子具有变形性,使分子之间产生

相互作用力,即分子间力。根据分子产生的偶极不同,分子间力又包括色散力、诱导力和取向力。当分子中有氢原子和电负性很大,半径很小的氟、氧、氮原子时,分子之间还会产生氢键。

本章最后一节简单介绍了晶体结构的一些基本知识,主要讨论了四种基本类型晶体:离子晶体、原子晶体、分子晶体、金属晶体,二种混合型晶体:层状结构晶体和链状结构晶体。最后简单介绍了晶体缺陷的基本知识。

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,而质子和中子由三个夸克组成。电子的质量为 $9.109\ 1 \times 10^{-31}$ kg,而质子和中子的质量分别是电子的 1 836 倍和 1 839 倍。因此,在原子中,电子的质量可以忽略不计,原子核的质量就可认为是原子的质量。原子很小,其直径约为 10^{-10} m,原子核的直径为 $10^{-16} \sim 10^{-14}$ m,电子的直径约为 10^{-15} m。原子体积分别是电子体积和原子核体积的 10^{15} 倍和 $10^{18} \sim 10^{12}$ 倍。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

在所有原子中,氢原子结构最简单,原子核外只有一个电子。为了解释 1885 年巴尔麦(Balmer J J)在可见光范围内发现的氢原子的线状光谱,1913 年玻尔(Bohr N)吸收了普朗克(Planck M)在 1900 年提出的量子论和爱因斯坦(Einstein A)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 L)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。

宏观物体的运动规律可以通过位置和动量等经典力学来描述,而电子等微观粒子的运动规律与宏观物体存在着本质区别。为了描述电子等微观粒子的运动规律,薛定谔(Schrödinger E)、海森堡(Heisenberg W K)、狄拉克(Dirac P A M)等人创立了量子力学,为物质微观结构的研究奠定了可靠的理论基础。1926 年薛定谔考虑电子的波动性,提出了描述电子运动规律的方程式——薛定谔方程:

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

对于氢原子系统,式中的 m 是电子的质量; V 是电子的势能; E 相当于氢原子的总能量; 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。求解薛定谔方程可得到 ψ 和 E ,但需要较多的数学知识,超出本课程的要求。我们侧重了解在求解薛定谔方程过程中得到的某些重要结论是怎样用于

描述电子的运动状态的。

1. 四个量子数

在求解薛定谔方程的过程中,为了得出合理的解,根据数学和量子力学方法,需引入 n, l, m 三个条件参数。这三个参数的取值必须是量子化的,因而统称为量子数。它们的意义、可取的数值及制约关系如下。

主量子数 n , 主要表征电子离核远近和能量高低。 n 越大, 能量越高。 n 可取 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 等, 按光谱习惯分别称 K, L, M, N, O, P, Q 等电子层。

角量子数 l , 主要表示波函数形状和角动量的大小。对多电子原子, 它对总能量也有一定影响。 l 的取值从 0 开始, 最大值等于 $n-1$, 即 $l=0, 1, 2, \dots, n-1$, 共 n 个数值。习惯上, 分别用光谱学上的 s, p, d, f 等符号表示, 也称电子亚层。

磁量子数 m , 表征波函数角动量在 z 轴方向上分量的大小, 与波函数的空间取向有关。 m 可取从 0 到 $\pm l$ 的整数, 即 $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 共 $2l+1$ 个数值。

在解薛定谔方程时, 只有引入满足 n, l, m 的合理组合所得出的解才是合理的、有意义的解, 才能得到对应的、合理的波函数(表 1-1)。 n, l, m 的合理组合指它们按照制约关系取值。例如, $n=1$ 时, l 只能取 0, m 也只能取 0, 解得的波函数 $\psi_{1,0,0}$ 有意义且合理。而 $\psi_{1,2,0}$ 或 $\psi_{1,1,0}$ 等均是不合理的解。

表 1-1 氢原子的波函数 (a_0 为玻尔半径)

n, l, m	$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$	$R_{n,l}(r)$	$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$
1, 0, 0 (1s)	$\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$	$2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-r/a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2, 0, 0 (2s)	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{8a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2, 1, 0 (2p _z)	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \cos \theta$	$\sqrt{\frac{1}{24a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
2, 1, +1 (2p _x)	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \sin \theta \cos \varphi$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi$
2, 1, -1 (2p _y)	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \sin \theta \sin \varphi$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi$

三个量子数与原子轨道的关系见表 1-2。

表 1-2 量子数与原子轨道

n	l	m	轨道名称	亚层轨道数	电子层轨道总数
1	0	0	1s	1	1
2	0	0	2s	1	4
		1	0, 1, -1	3	
3	0	0	3s	1	9
		1	0, 1, -1	3	
		2	0, 1, -1, 2, -2	5	
4	0	0	4s	1	16
		1	0, 1, -1	3	
		2	0, 1, -1, 2, -2	5	
		3	0, 1, -1, 2, -2, 3, -3	7	

后来,人们发现电子具有两种不同的自旋运动,因此引入了第四个量子数,称自旋量子数,用符号 m_s 表示,其值可取 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$,也常用箭头“ \uparrow ”、“ \downarrow ”来表示。

这样, n, l, m 三个量子数的合理组合就代表了一个波函数(原子轨道),而 n, l, m, m_s 四个量子数的合理组合则代表了一个电子的运动状态。如 $(2, 1, 1, \frac{1}{2})$ 表示一个电子在 2p 轨道上以 $\frac{1}{2}$ 自旋方式运动。

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 $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ 。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, r 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 r 的夹角, φ 表示 r 在 xOy 平面投影与 x 轴的夹角。因此

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

通过变量分离可得

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

其中, R 与 n, l 有关,是变量 r 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 1-1)及其对应的能量 E ,即

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

式中, n 即主量子数。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。

需要特别指出的是,波函数绝不是核外电子运动的轨道或轨迹,但是鉴于习惯,量子力学里仍借用“轨道”一词,常将波函数称为原子轨道(或轨道)。

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,这样的图形称波函数的角度分布图。

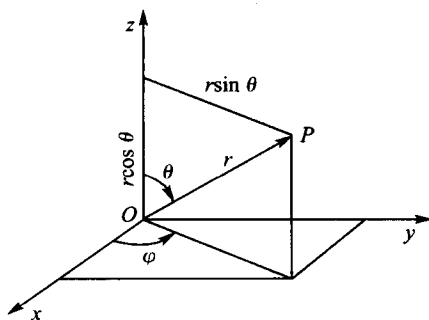


图 1-1 直角坐标与球坐标的关系

以 p_z 原子轨道为例,其角度部分 $Y_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$,代入不同的 θ 值可得到对应的 Y_{p_z} 值,见表 1-3。

表 1-3 不同 θ 值时的 Y_{p_z} 值和 $Y_{p_z}^2$ 值

θ	$\cos \theta$	Y_{p_z}	$Y_{p_z}^2$	θ	$\cos \theta$	Y_{p_z}	$Y_{p_z}^2$
$0^\circ, 360^\circ$	1	0.489	0.239	$120^\circ, 240^\circ$	-0.5	-0.244	0.0595
$30^\circ, 330^\circ$	0.866	0.423	0.179	$150^\circ, 210^\circ$	-0.866	-0.423	0.179
$60^\circ, 300^\circ$	0.50	0.244	0.0595	180°	-1	-0.489	0.239
$90^\circ, 270^\circ$	0	0	0				

由于 Y_{p_z} 只与 θ 有关而与 φ 无关,所以其角度分布图是绕 z 轴旋转一周的曲面。可先作一个平面图,如图 1-2 所示,在 xz 平面,从坐标原点出发,分别画出 θ 为不同角度时的直线,再分别在直线上取线段等于 Y_{p_z} 值,连接所有线段端点得到两个相切的圆。然后再绕 z 轴旋转 180° 得到 p_z 原子轨道角度分布图的立体图形,是一个相切于原点的双球面。由图可知, Y_{p_z} 角度分布图在 z 轴上伸展,且在 z 轴的正方向上是正值,在负方向上是负值。

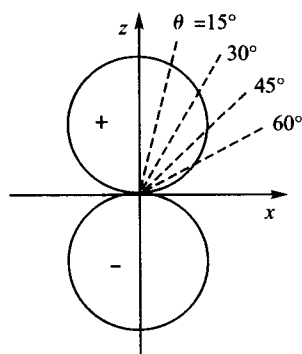


图 1-2 Y_{p_z} 角度分布图

同理,角度部分 $Y(\theta, \varphi)$ 随角度 θ 和 φ 的变化作图,可得到各种波函数的角度分布图,如图 1-3 所示。

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 的角度分布图与 p_z 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,这里不再详细叙述。

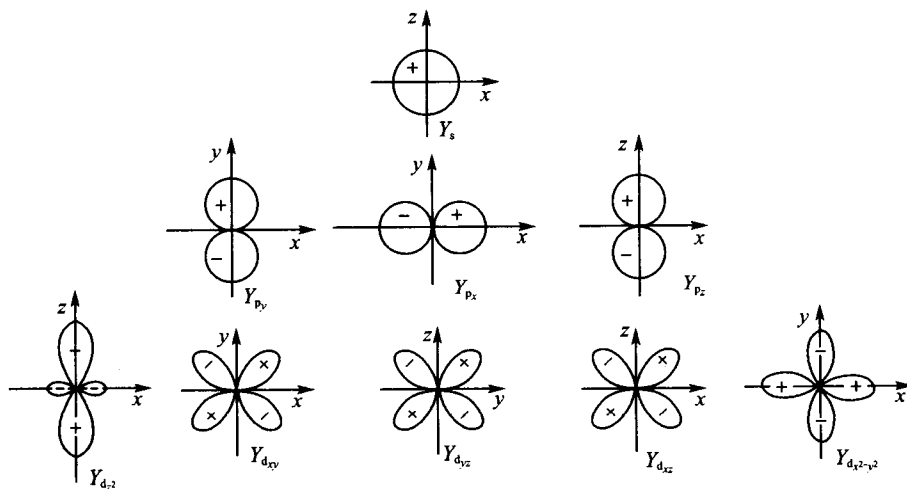


图 1-3 波函数角度分布图

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。

以上讨论的仅是波函数的角度函数部分,所得 p_z 的图像为一双球面。如果再将波函数的径向部分考虑进来,则随 r 值的不同将有多个连续的球面,就是完整的波函数的图像。

4. 电子云的角度分布图

根据玻恩(Born M)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 1-4 所示。

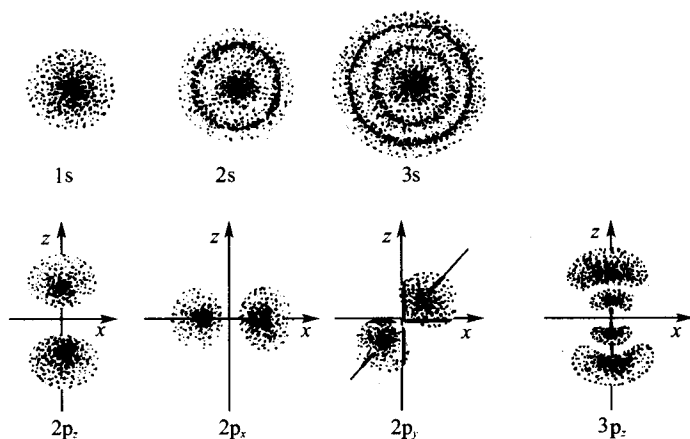


图 1-4 电子云示意图

$Y_{p_z}^2$ 随角度 θ 和 φ 的变化(表 1-3)作图,就可得到 p_z 电子云角度分布图。同理,波函数的角度部分的平方随角度变化作图,就可得到各种电子云的角度分布图,如图 1-5 所示。

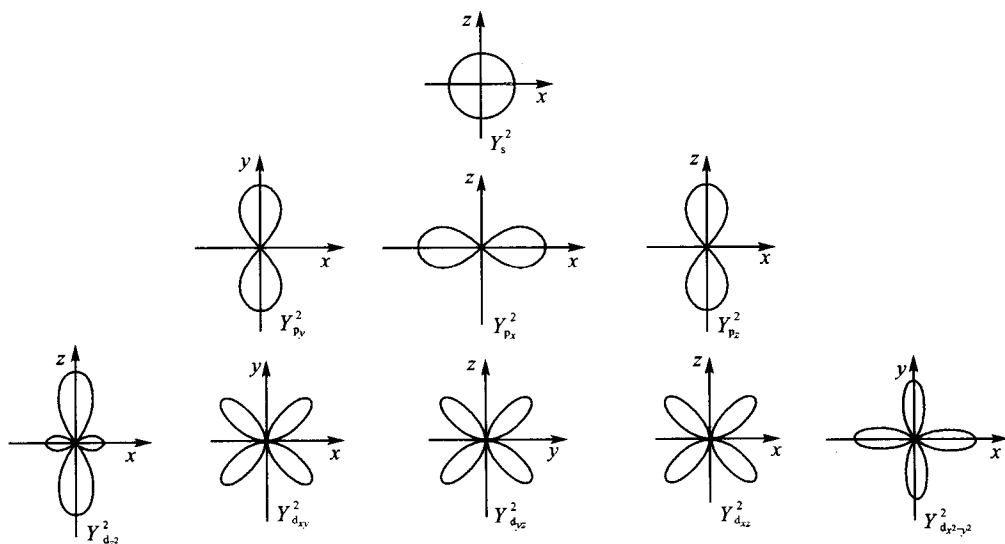


图 1-5 电子云角度分布图

电子云角度分布图反映了电子出现在核外各个方向上的概率密度的变化情况。如 s 轨道中的电子在核外同一球面不同方向上出现的概率密度相同；而 p 轨道中的电子在核外同一球面不同方向上出现的概率密度不同，在伸展轴方向上最大。

对照波函数角度分布图与电子云角度分布图，可看出 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 和 $Y_{l,m}^2(\theta, \varphi)$ 有相同之处，即图形相同、伸展方向相同。但二者又有区别：其一， $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 图形有正、负之分，而 $Y_{l,m}^2(\theta, \varphi)$ 图形均为正值；其二， $Y_{l,m}^2(\theta, \varphi)$ 图形较 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 图形“瘦”些。掌握这两种图形的特点对研究共价键的形成是很有用的。

1.1.2 多电子原子结构

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。研究多电子原子时，考虑的问题要复杂得多。例如，既要考虑核对电子的吸引作用，又要考虑电子之间的相互排斥作用。甚至即使对核外有两个电子的氦原子都无法精确求解薛定谔方程，而只能作近似处理。

1. 屏蔽效应和有效核电荷数

为了将研究氢原子的方法推广到多电子原子系统，1930 年斯莱特 (Slater) 提出了中心势场模型的近似解法。该法视每一个电子都在核和其他电子所构成的平均势场中运动，所有其他电子对某一电子 i 的排斥作用相当于削弱了核对 i 电子的吸引，使核电荷数减少。减少后的实际对 i 电子产生吸引作用的核电荷数称为有效核电荷数 Z^* 。而其他电子对核的削弱作用称为屏蔽效应。有效核电荷数的计算为

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

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的 σ 总和。

斯莱特等人根据实验结果，提出一经验规则计算某一电子的有效核电荷，要点如下。

原子核外电子按如下顺序分组：

$$(1s)(2s, 2p)(3s, 3p)(3d)(4s, 4p)(4d)(4f) \dots$$

在如上分组顺序中处于被屏蔽电子右侧各组中的电子对此电子无屏蔽作用；

若被屏蔽电子为 (ns, np) 组中的电子，同组中其他各电子的 $\sigma = 0.35$ (同组为 1s 电子时， σ 为 0.30)； $(n-1)$ 层中每一个电子的 $\sigma = 0.85$ ； $(n-2)$ 以及更内层的电子的 σ 均为 1.00。

若被屏蔽的电子为 nd 或 nf 组中的电子，同组中其他电子的 $\sigma = 0.35$ ；按上述顺序所有左侧各组中各个电子的 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 $\sigma = 0.35$

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

$(n-1)$ 层即 $n=1$ 有 2 个电子, 每个电子的 $\sigma = 0.85$

$$\sum \sigma_2 = 0.85 \times 2 = 1.70$$

作用在一个 $2s$ 电子上的: $\sum \sigma = \sum \sigma_1 + \sum \sigma_2 = 3.10$

所以 N 原子核作用在 $2s$ 上一个电子的有效核电荷数为

$$Z^* = Z - \sum \sigma = 7 - 3.10 = 3.90$$

经过上述近似处理, 多电子原子中任何一个电子都被视为只受有效核电荷的吸引, 解得的 ψ 与氢原子的 ψ 相似, 角度部分完全相同, 仅径向部分有所区别。对于具有某波函数的电子, 其能量计算公式为

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

对于 n 相同而 l 不同的电子, 其能量不同, 随着 l 值的增大, 能级依次增高:

$$ns < np < nd < nf$$

有时会出现 $4s < 3d$ 的情况, 这种现象称为能级交错。例如, 对于钾原子, 根据斯莱特规则, 原子核作用在 $4s$ 电子的有效核电荷数和作用在 $3d$ 上一个电子的有效核电荷数分别为 2.20 和 1.00, $4s$ 电子所受核的吸引力大, 能级较低, 原子稳定, 所以钾的最后一个电子填充在 $4s$ 上而不是 $3d$ 上。

2. 核外的电子分布

周期表中各元素原子核外电子究竟怎样分布的? 这些电子的各自运动状态如何? 具有多大能量? 这些问题往往要根据实验事实和理论分析来回答。

根据实验结果, 多电子原子核外电子分布遵循如下规则:

泡利 (Pauli) 不相容原理 在同一个原子中不可能有四个量子数完全相同的两个电子。因此同一组 n, l, m 组合所确定的波函数中, 最多只能容纳两个 m_s 不同的电子, 一个取值为 $+\frac{1}{2}$, 另一个必为 $-\frac{1}{2}$ 。

能量最低原理 在不违背泡利不相容原理的前提下, 电子总是尽先处于使原子能量最低的状态。根据实验结果归纳出了原子轨道近似能级图 (图 1-6), 图中圆圈表示原子轨道, 位置越低表示能级越低, 方框表示一个能级组, 其中也表达了能级交错情况。

洪特 (Hund) 规则 n 和 l 都相同的电子尽先处于 m 不同的轨道, 且自旋平行。作为洪特规则的特例, 在同一能级组中 (除 s 能级外), 当 $l=1, 2, 3$ 等时, 填充的电子个数为半满或全满时原子较稳定。例如, Cr 原子外层电子分布不是 $3d^4 4s^2$, 而是 $3d^5 4s^1$ 。

根据以上规律可写出大多数元素原子的电子分布式。如 N , 原子序数为 7, 即 $Z=7$,

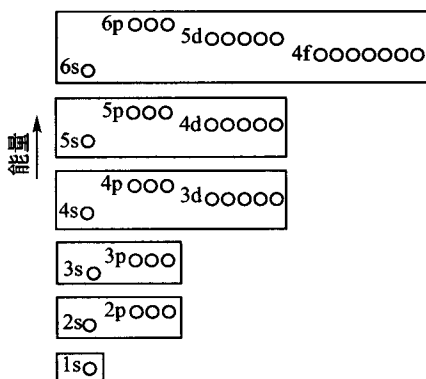


图 1-6 原子轨道近似能级图