



普通高等教育“十一五”规划教材

普通化学

及 · 学习指导 ·

蒋疆 编著



科学出版社
www.sciencep.com

普通高等教育“十一五”规划教材

普通化学及学习指导

蒋 疆 编著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书分为两部分。“普通化学”部分主要介绍化学的基本理论和基本知识,共10章,包括原子结构与元素周期律、化学键和分子结构、化学热力学基础、化学平衡、化学反应速率、溶液和胶体、酸碱反应、沉淀反应、配位化合物、氧化还原反应。“普通化学学习指导”部分包括本章提要、教学大纲基本要求、重点难点、检测题及其参考答案、配套教材习题解答,并附有两套模拟试卷及其参考答案。书后有主要参考文献和附录。

本书适用于高等农林院校各有关专业,也可作为综合性大学、师范院校生物学类专业以及医学类院校的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

普通化学及学习指导/蒋疆编著.——北京:科学出版社,2010.3

(普通高等教育“十一五”规划教材)

ISBN 978-7-03-026943-0

I. ①普… II. ①蒋… III. ①普通化学及学习指导-高等学校-教材
IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 039645 号

责任编辑:甄文全 / 责任校对:鲁 素

责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年3月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2010年6月第二次印刷 印张:20 插页:1

印数:3 501—5 000 字数:471 000

定价:35.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《普通化学》编委会

主 编 蒋 疆

副主编 陈晓婷 陈祥旭 蔡向阳 杨桂娣 黄玉梓

编 委(按姓氏拼音排序)

蔡向阳 陈祥旭 陈晓婷 黄玉梓 蒋 疆

孔德贤 李家玉 李靖娴 荣 成 吴琼洁

肖美秀 杨桂娣 游纪萍 赵 艳 郑梅琴

《普通化学学习指导》编委会

主 编 蒋 疆

副主编 游纪萍 郑梅琴 吴琼洁 孔德贤 李家玉

编 委(按姓氏拼音排序)

蔡向阳 陈祥旭 陈晓婷 黄玉梓 蒋 疆

孔德贤 李家玉 李靖娴 荣 成 吴琼洁

杨桂娣 游纪萍 郑梅琴

前 言

本书是“高等学校教学改革与质量提高工程”项目实施过程中,我校进行普通化学课程内容、体系和教学方法改革的研究和实践的初步成果,也是我校精品课程(0114B1)建设的成果之一。全书围绕化学的基本原理(原子结构、分子结构、化学热力学、化学平衡、化学反应速率)以及溶液的性质与溶液中的化学平衡(溶液和胶体、酸碱反应、沉淀-溶解反应、配位反应和氧化还原反应)原理两大体系构建内容并展开阐述。全书内容分为两个层次:第一层次是教学基本要求的内容;第二层次是深入提高的内容,书中用“*”标出,由授课教师酌情选择。此外,我们在部分章节编写了阅读材料,供感兴趣的学生课外阅读。本书一般需要50学时(不包括“*”内容),并有配套的学习指导部分。

我国的高等教育正进入一个快速发展的时期,学科发展快,教材的内容也要与时俱进。与我校过去编写的基础课教材相比,本书在内容选取和章节的编排次序上做了一些尝试性的改变,主要体现在以下几个方面:

(1) 根据课程的性质、任务和教学目标,以基本化学原理为主线,将元素化学部分的重要内容分散于各有关理论章节中,不再单独设立“元素化学”一章,既精简了教材内容,又有利于培养学生运用化学基本原理和结构知识分析问题和解决问题的能力。

(2) 从学生的认识规律出发,深入浅出地阐述基本理论和概念。删除了某些难度较高且与后续专业学习无关的内容,如“分子轨道理论”和“晶体场理论”,增加了“价层电子对互斥理论”;将“化学反应进度”概念的介绍安排在“反应热”概念之前,“道尔顿分压定律”安排在“标准平衡表达式”之前,使内容安排更有逻辑性;考虑到近年来配位化学的飞速发展,在“配位化合物”一章增加了“新型配合物种类”和“配合物的应用”内容,反映化学学科的新进展以及化学与生命科学、农业科学的密切联系。同时为了加强与生命科学、农业科学的联系,考虑专业的特点,适当增加胶体和表面活性物质内容的介绍。在例题选取上,尽可能选择与农、林以及生物有关的问题,为学生学习后续课程及从事专业实践打下必要的基础。

(3) “普通化学”部分分为物质结构基础、热力学与动力学基本原理以及溶液的化学平衡三大模块。在编排次序方面,考虑到学生从中学到大学学习的过渡,且热力学原理较难理解等因素,将物质结构基础放在第一、二章,然后讲述难度较大的热力学原理,并将“溶液与胶体以及化学平衡”这一模块放在最后,体现了知识讲授的连续性和系统性。

(4) 注意化学学科发展的新动向,力图保证理论、概念的先进性与科学性。全面采用国家法定单位制。书末附录的数据均引自各种最新版本的化学、物理化学手册。

(5) “普通化学学习指导”部分每章按“本章提要”、“教学大纲基本要求”、“重点难点”、“检测题及参考答案”和“配套教材习题解答”五部分编写。其中“本章提要”、“教学大纲基本要求”、“重点难点”三部分内容简明扼要,目的是引导学生做好课前预习和课后归纳总结;“检测题及参考答案”有针对性地选编了选择题、填空题和计算题等类型的习题,

并附有参考答案,供学生复习自查;“配套教材习题解答”对主教材的课后习题给出了参考答案;最后附有两套模拟试卷,供学生考前自测。

本书是福建农林大学应用化学系全体教师多年教学实践经验的总结。参加“普通化学”部分编写工作的有蔡向阳(第1章),陈晓婷(第2章),杨桂娣(第3章),游纪萍(第4、5章),陈祥旭(第6章),蒋疆、肖美秀(第7、8章),黄玉梓(第9章),吴琼洁(第10章),孔德贤、李家玉(附录)。荣成、孔德贤、李家玉、郑梅琴、赵艳参与了课后习题以及阅读材料的编写工作。参加“普通化学学习指导”部分编写的有李靖娴(第1~3章),游纪萍(第4~6章),郑梅琴(第7~10章),孔德贤、李家玉(模拟试卷一、二)。蔡向阳、吴琼洁、陈祥旭、陈晓婷、杨桂娣、黄玉梓、荣成、蒋疆参与了部分编写工作。全书由主编、副主编审稿、修改,最后由主编通读定稿。

由于编者水平有限,书中错误及不妥之处在所难免,恳请同行专家不吝指正。

编 者

2009年12月于福建农林大学

目 录

前言

普通化学

第 1 章 原子结构与元素周期律	3
1.1 核外电子的运动特性	3
1.2 核外电子的运动状态	7
1.3 原子核外电子的排布规律	15
1.4 原子的电子层结构和元素周期律	20
阅读材料	27
习题	28
第 2 章 化学键和分子结构	30
2.1 离子键理论	30
2.2 共价键理论	33
2.3 价层电子对互斥理论	41
2.4 分子的极性、分子间力和氢键	43
2.5 晶体结构简介	50
阅读材料	54
习题	55
第 3 章 化学热力学基础	57
3.1 热力学基础知识	57
3.2 热化学	62
3.3 化学反应的自发性	71
习题	80
第 4 章 化学平衡	82
4.1 标准平衡常数	82
4.2 多重平衡规则	87
4.3 化学平衡的移动	88
习题	91
第 5 章 化学反应速率	93
5.1 化学反应速率的定义	93
5.2 浓度对化学反应速率的影响	95
5.3 温度对化学反应速率的影响	97
5.4 反应速率理论简介	99

5.5 催化剂对化学反应速率的影响	102
习题	104
第6章 溶液和胶体	107
6.1 溶液	108
6.2 稀溶液的依数性	110
6.3 胶体溶液	115
6.4 高分子溶液、表面活性物质和乳浊液	122
阅读材料	125
习题	126
第7章 酸碱反应	128
7.1 电解质溶液	128
7.2 酸碱理论	129
7.3 酸碱的解离平衡	134
7.4 缓冲溶液	142
阅读材料	147
习题	149
第8章 沉淀反应	151
8.1 难溶电解质的溶度积	151
8.2 溶度积原理的应用	153
习题	159
第9章 配位化合物	161
9.1 配位化合物的基本概念	161
9.2 配位化合物的价键理论	169
9.3 配位平衡	174
9.4 配位化合物的应用简介	179
阅读材料	182
习题	183
第10章 氧化还原反应	185
10.1 氧化还原反应的基本概念	185
10.2 原电池和电极电势	188
10.3 氧化还原反应的摩尔吉布斯自由能变与电池电动势的关系	192
10.4 影响电极电势的因素	193
10.5 氧化还原反应的标准平衡常数	199
10.6 元素的标准电极电势图及应用	201
习题	204

普通化学学习指导

第1章 原子结构与元素周期律	209
-----------------------------	-----

第 2 章 化学键和分子结构	214
第 3 章 化学热力学基础	221
第 4 章 化学平衡	229
第 5 章 化学反应速率	236
第 6 章 溶液和胶体	242
第 7 章 酸碱反应	248
第 8 章 沉淀反应	256
第 9 章 配位化合物	264
第 10 章 氧化还原反应	272
模拟试卷	283
模拟试卷(一)	283
模拟试卷(二)	289
主要参考文献	294
附录	295
附录 I SI 单位制的词头	295
附录 II 一些非推荐单位、导出单位与 SI 单位的换算	295
附录 III 一些物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus(298.15\text{ K})$	296
附录 IV 一些弱电解质的解离常数	303
附录 V 一些难溶电解质的溶度积(298.15 K)	304
附录 VI 酸性溶液中的标准电极电势 $\varphi_A^\ominus(298.15\text{ K})$	305
附录 VII 碱性溶液中的标准电极电势 $\varphi_B^\ominus(298.15\text{ K})$	307
附录 VIII 常见配离子的稳定常数 $K_f^\ominus(298.15\text{ K})$	308
附录 IX 元素的原子半径(单位:pm)	309
附录 X 元素的第一电离能 I_1 (单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	309
附录 XI 某些元素的第一电子亲和能 E_1 (单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	310
附录 XII 元素的电负性	310

普通化学

第 1 章 原子结构与元素周期律

物质的种类繁多,性质各异。不同条件下,物质表现出来的各种性质,不论是物理性质还是化学性质,都与该物质的分子结构和原子结构有关。从微观的角度看,化学变化的实质是物质的化学组成与结构发生了变化。在化学变化中,原子核并不发生变化,只是核外电子的运动状态发生了改变。可见,了解原子的内部结构,特别是电子在核外运动的规律,是深入认识物质性质及其变化规律的基础。

1.1 核外电子的运动特性

1.1.1 核外电子的量子化特征

1911 年,英国物理学家卢瑟福(L. E. Rutherford)基于 α 粒子散射实验,提出了行星式含核原子模型。他认为原子是由带正电荷的原子核及带负电荷的电子组成的,原子核在原子的中心,直径为 $10^{-16} \sim 10^{-14} \text{ m}$,它集中了原子的全部正电荷和几乎全部的质量。电子在原子核外绕核高速旋转,电子的直径为 10^{-15} m 。原子的直径约为 10^{-10} m ,所以原子中绝大部分是空的。卢瑟福的原子模型正确地回答了原子的组成问题,然而对于核外电子的分布规律和运动状态等问题的解决,以及近代原子结构理论的研究和确立则都是从氢原子光谱实验开始的。

1. 氢原子光谱

任何原子受高温火焰、电弧等激发时都会发出特征线光谱,称为原子发射光谱,它由许多分立的谱线组成,所以又称线状光谱。原子光谱中以氢原子的光谱最为简单。当高压电流通过一支装有低压氢气的放电管时,氢分子会离解为氢原子,并激发放出玫瑰红色光,用分光棱镜在可见、紫外、红外光区可得到一系列按波长大小次序排列的不连续的线状氢光谱,其中可见光区有四条比较明显的谱线,分别标记为 H_α 、 H_β 、 H_γ 、 H_δ ,波长依次为 656.3 nm、486.1 nm、434.0 nm、410.2 nm,如图 1-1 所示。

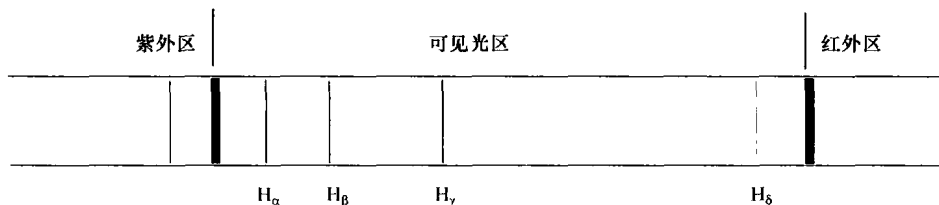


图 1-1 氢原子发射光谱图

如何解释氢原子具有线状光谱的实验事实呢? 当人们试图依据经典电磁学理论以及卢瑟福原子的模型从理论上解释氢原子光谱时,遇到了困难。因为按照经典电磁学理论,

电子绕核作圆周运动,应该不断发射出连续的电磁波,则原子光谱应该是连续的;而且随着电磁波的发射,电子的能量应该逐渐减小,电子运动的轨道半径也将逐渐缩小,最后坠入原子核,导致原子的毁灭。然而事实是原子稳定存在,原子光谱是线状的,不是连续的。这说明卢瑟福的原子模型是不完善的,适用于宏观物体的牛顿力学受到了小小原子的挑战。为了解释氢原子光谱,1913年,丹麦青年物理学家玻尔(N. Bohr)根据氢原子光谱的事实,在卢瑟福有核原子模型的基础上,结合普朗克(M. K. E. L. Planck)的量子论和爱因斯坦(A. Einstein)的光子学说,提出了玻尔氢原子结构模型。

2. 量子化和玻尔理论

物理量变化的量子化是微观粒子区别于宏观物体的第一个重要特征。如果某一物理量的变化是以某一最小的单位或其整数倍作跳跃式增减,即是不连续的,则该物理量就是量子化的。例如,一个电子所带电量 $q(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})$ 是最小的电荷量。给一个带1 C负电荷的宏观物体加上一个电子的电量 q ,则该物体的电量变化是微乎其微的,如此一个一个地加上去,可认为其电量变化是连续的。与此相似,宏观物体的质量、能量等一切物理量的变化都可认为是连续的,因此经典力学在处理实际问题时,把这一点作为基本假设条件是合理的。但对于微观粒子,如一个 Ca^{2+} ,由于其本身所带电荷只有两个 q ,则每增加或减少一个 q ,其电量的变化都十分显著,呈现出跳跃式变化的特征,因此不能再视为连续变化。

量子化这一重要概念是普朗克在1900年首先提出的。由于微观粒子具有物理量变化的量子化特征,因此,若将经典牛顿力学定律应用于微观粒子的研究,就必须修改一切物理量都是连续变化的前提,而代之以某些物理量变化是量子化的假定。修改后的经典力学称为旧量子力学,旧量子力学的代表人物是丹麦著名物理学家玻尔。

玻尔理论基本内容主要包含以下三点假设:

(1) 原子中的电子只能沿着某些特定的、以原子核为中心、半径和能量都确定的轨道运动,这些轨道的能量状态不随时间而改变,称为稳定轨道(或定态轨道)。每个稳定轨道的角动量是量子化的,它等于 $h/2\pi$ 的整数倍,即

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

式中, m 为电子的质量; v 为电子的运动速度; r 为轨道半径; h 为普朗克常量, $6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; n 称为量子数,其值可取1、2、3等正整数。

(2) 在一定轨道中运动的电子具有一定的能量,处在稳定轨道中运动的电子既不吸收能量,也不发射能量。电子只有从一个轨道跃迁到另一轨道时,才有能量的吸收和放出。在离核越近的轨道中,电子被原子核束缚得越紧,其能量也越低;反之,电子离核越远能量越高。电子运动时所处的能量状态称为能级。电子在确定的轨道上运动,能量状态必然确定,称为定态。在正常状态下,电子尽可能处于离核较近、能量较低的轨道上,这时原子所处的状态称为基态,其余的称为激发态。

(3) 电子从一个定态轨道跃迁到另一个定态轨道,原子就会以量子的形式放出或吸收能量,量子的能量等于两个定态轨道的能量之差,且与辐射的频率成正比,即

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1-2)$$

由于轨道的能量是量子化的,因此电子跃迁的辐射能也是量子化的,光子的频率也必然是量子化的。

玻尔理论成功地解释了氢原子以及某些类氢离子(或称单电子离子,如 He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{3+} 、 B^{4+} 等)的光谱,其成功之处在于引用了量子化的概念来解释光谱的不连续性,但玻尔理论不能说明多电子原子的光谱,也不能说明氢原子光谱的精细结构,而且对于原子为什么能够稳定存在也未能做出满意的解释。玻尔理论虽然引入了量子化的概念,但没有完全摆脱经典力学的束缚,它的电子绕核运动有固定轨道的假设不符合微观粒子的运动特性。因此,玻尔理论必将被新的理论所替代。但玻尔作为原子结构理论的先驱者,其功绩是不可磨灭的。玻尔理论的提出,给人们以启迪:从宏观物体到微观粒子,物质的性质发生了从量变到质变的飞跃,因此,要建立起适合于微观粒子的力学体系,就必须更全面地了解微观粒子的运动特性。

1.1.2 核外电子的波粒二象性

波粒二象性是微观粒子区别于宏观物体的第二个重要特征。

人们对微观粒子波粒二象性的认识得益于对光的本质的认识。光具有波粒二象性,现在看来是常识,但在科学史上却几经反复。直到 1905 年,爱因斯坦令人信服地用光子观点阐释了光电效应,并为康普顿(K. T. Compton)的实验所证实之后,物理学界才结束了近 200 年的争论,确认了光的本性:光具有波粒二象性。光由光子组成,光与实物作用时,粒性显著,如光的吸收、发射、光电效应等;而光在传播时,主要表现出波动性,可发生光的干涉、衍射等现象。

1. 德布罗意波

在光具有波粒二象性的启发下,年仅 32 岁的法国物理学家德布罗意(L. de Broglie)于 1924 年提出一个大胆的假设:实物微粒除了具有粒子性外,还具有波的性质。德布罗意预言了高速运动的质量为 m 、速度为 v 的微观粒子所具有的波长为

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (1-3)$$

式中, λ (粒子的波长)表现了微粒的波动性; p (粒子的动量, mv)表现了微粒的粒子性。德布罗意通过普朗克常量(h)把微观粒子的波动性和粒子性联系在一起,依此可以计算出电子等微粒的波长。

1927 年,美国物理学家戴维孙(C. J. Davisson)和革末(L. H. Germer)的电子衍射实验证实了德布罗意的假设。图 1-2 为电子衍射示意图,将一束高速电子流通过镍晶体

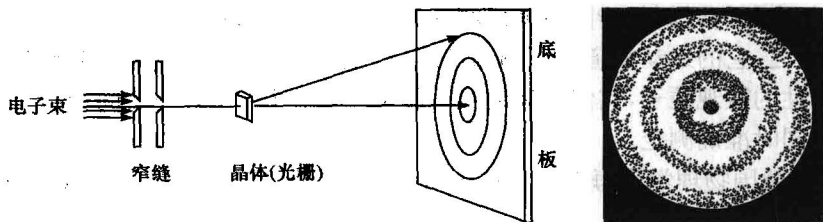


图 1-2 电子衍射实验

(作为光栅)射到荧光屏上,可以得到与光衍射现象相似的一系列明暗交替的衍射环纹。根据衍射实验测得的电子波的波长与德布罗意关系式计算的结果相符,证明了德布罗意关于微观粒子波粒二象性的关系式是正确的。衍射是一切波动的共同特征,由此可充分证明电子具有波动性。中子、质子等微粒的波动性在后来的实验中也依次被证实。

其实任何运动物体都具有波动性,宏观物体质量太大,导致波长数值太小而无法测量,因此其波动性难以察觉。通常可以认为宏观物体只表现粒子性,不表现波动性,因而服从经典力学运动规律。

2. 波粒二象性的统计性解释

在电子衍射实验中,如果电子流的强度很弱,设想射出的电子是一个一个依次射到底板上,则每一瞬间,每个电子在底板上只会留下一个黑点,显示出电子运动的微粒性。当感光点不是很多时,如图 1-3(a)所示,从底片上看不出电子落点的规律性,这说明单个或少量的电子并不能表现出波性,某一个电子经过小孔后,究竟落在底片的哪个位置上,是无法准确预言的;但只要时间足够长,无数个电子就会在底板上留下大量的感光点,结果就会形成一张完整的衍射图,如图 1-3(b)所示,它与较强电子流在短时间内所形成的衍射图完全相同。由此可见,电子等微观粒子运动的波动性是大量微观粒子运动(或者是一个粒子的千万次运动)的统计性行为。底板上衍射强度大的地方就是电子出现概率大的地方,也是波的强度大的地方,反之亦然。也就是说,电子虽然没有确定的运动轨道,但其在空间某处出现的概率可由衍射波的强度反映出来,即电子在空间某点处衍射波的强度与电子在该点处单位微体积内出现的概率成正比,因此电子波又称概率波。

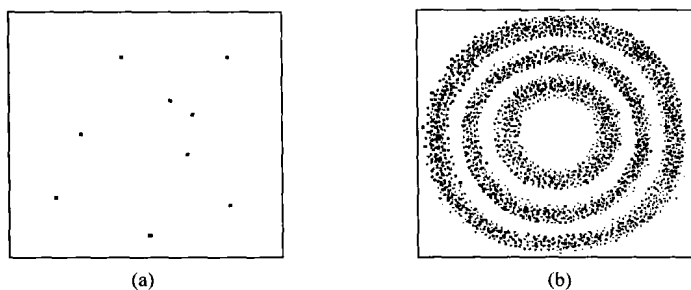


图 1-3 电子衍射图的产生

3. 测不准原理

宏观物体在任一瞬间的位置和动量都可以用牛顿定律正确测定,如导弹、人造卫星等的运动,人们在任何时刻都能同时准确测知其运动速度(或动量)和空间位置(相对于参考坐标)。换言之,它的运动轨道是可测的,即可以描绘出物体的运动轨迹(轨道)。而对具有波粒二象性的微观粒子,它们的运动并不服从牛顿定律,在某一瞬间,它们的空间坐标和动量不能同时准确测定。

1927 年,德国物理学家海森堡(W. Heisenberg)经严格推导,提出了测不准原理:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h \quad (1-4)$$

式中, Δx 为实物粒子的位置测不准量; Δp_x 为实物粒子的动量测不准量; h 为普朗克常量。这一关系式表明, 实物粒子在某一方向上位置和动量的测不准量的乘积大于普朗克常量, 即粒子位置测定得越准确 (Δx 越小), 相应的动量就测得越不准确 (Δp_x 越大); 反之亦然。必须指出, 测不准原理并不意味着微观粒子的运动是不可捉摸、不可认知的。实际上, 测不准原理给人们一个非常重要的启示, 那就是不能采用经典力学中的确定轨道的方法描述微观粒子的运动状态。玻尔的旧量子论虽然引入了量子化条件, 但依然用确定的轨道对电子的运动状态进行描述, 这正是它失败的根本原因。

1.2 核外电子的运动状态

根据对微观粒子波粒二象性的统计解释, 人们建立了一种全新的力学体系——量子力学, 用来对微观粒子的运动状态进行研究。由于电子具有波粒二象性, 故量子力学中假设微观粒子的运动状态可以用波函数 ψ 描述; 又由于波的强度与电子的概率密度成正比, 故量子力学中假设微观粒子在空间某点出现的概率密度可用 $|\psi|^2$ 表示。自从量子力学在 20 世纪 20 年代建立以来, 大量的实验事实已证明了它的正确性。

1.2.1 薛定谔方程

1926 年, 奥地利物理学家薛定谔 (E. Schrödinger) 基于实物微粒的波粒二象性, 通过光学和力学方程之间的类比, 提出了单电子原子运动的波动方程, 即著名的薛定谔方程:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1-5)$$

式中, ψ 为波函数; E 为体系的总能量, 等于势能与动能之和; V 为体系的势能, 表示原子核对电子的吸引能; m 为电子的质量; x, y, z 为电子的空间坐标; $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}, \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$ 分别为 ψ 对 x, y, z 的二阶偏导数。

解薛定谔方程的目的就是求出波函数 $\psi(x, y, z)$ 及其相应的能量 E , 从而了解电子的运动状态和能量的高低。求解薛定谔方程的过程很复杂, 要求有较深的数理知识, 也不是本课程的任务。这里, 我们只要求了解量子力学处理原子结构问题的大致思路和求解薛定谔方程得到的一些重要结论。

1.2.2 波函数和原子轨道

薛定谔方程的解 $\psi(x, y, z)$ 不是一个具体数值, 而是包含 x, y, z 三个变量的数学函数式。每一个解 (波函数) 就表示核外电子的一种运动状态并对应一定的能量值, 所以波函数也称原子轨道。但这里所说的原子轨道和宏观物体固定轨道有着本质的区别, 经典力学中的轨道是指运动物体在某一时刻, 具有一定的速度和确定的空间坐标, 它的运动轨迹是确定的。而量子力学所指的原子轨道不是确定的轨迹, 每一个波函数仅表示核外电子一种可能的空间运动状态。

为了方便, 解方程时一般先将空间坐标 (x, y, z) 转换成球坐标 (r, θ, φ) 。两种坐标之间的关系如图 1-4 所示。同时在求解过程中引入三个参数 n, l, m , 这样求得的 $\psi_{n,l,m}(x,$

y, z)即为方程的解,它是一个包含三个常数项 n, l, m 和三个变量 x, y, z 的函数式。从理论上讲,通过解薛定谔方程可得出一系列的解,但薛定谔方程的许多解在数学上是不合理的,只有满足特定条件的解才有物理意义,才可用来描述核外电子的运动状态。为了得到描述电子运动状态的合理解,必须对三个参数 n, l, m 按一定的规则取值。这三个参数称为量子数。

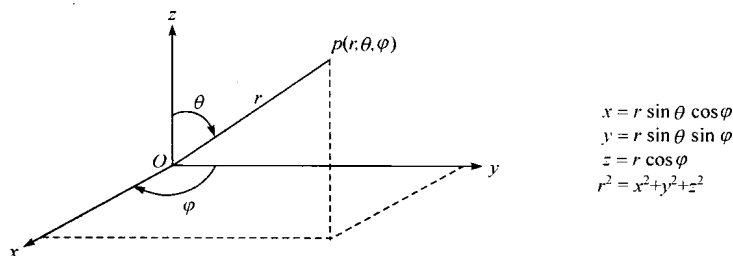


图 1-4 球坐标与直角坐标的关系

1.2.3 量子数

1. 主量子数 n

主量子数是描述原子中电子出现概率最大区域离核远近的参数,也是决定轨道能量高低的主要因素。它的数值可以取 1、2、3 等正整数。 n 值越大,表示电子离核的平均距离越远,能量越高。对于单电子原子(氢原子或类氢离子),电子的能量为

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

式中, E 为轨道能量; Z 为核电荷; n 为主量子数。量子力学中能量相等的原子轨道称为“简并轨道”。单电子原子中电子能量只取决于主量子数 n ,因此单电子原子中 n 相同的原子轨道为简并轨道。通常用 n 代表电子层数, $n=1,2,3,\dots$ 的轨道分别称为第一、第二、第三、……电子层轨道,光谱学符号为

n (电子层)	1	2	3	4	5	6	...
光谱学符号	K	L	M	N	O	P	...

2. 角量子数 l

角量子数决定电子空间运动的角动量以及原子轨道或电子云的形状,在多电子原子中与主量子数 n 共同决定轨道能量的高低。对于一定的 n 值, l 可取 0、1、2、……、 $n-1$ 等正整数,共有 n 个值。每一个 l 值代表一种轨道形状。例如, $l=0,1,2$ 的原子轨道,其电子云形状分别为球形对称、哑铃形和四瓣梅花形。电子亚层常用光谱学符号表示如下:

l (电子亚层)	0	1	2	3	4	...
光谱学符号	s	p	d	f	g	...

在同一电子层中, l 值相同的电子归为一亚层。例如, $n=3$ 时, l 值可取 0、1、2,所以第三电子层有 3s、3p、3d 三个亚层。