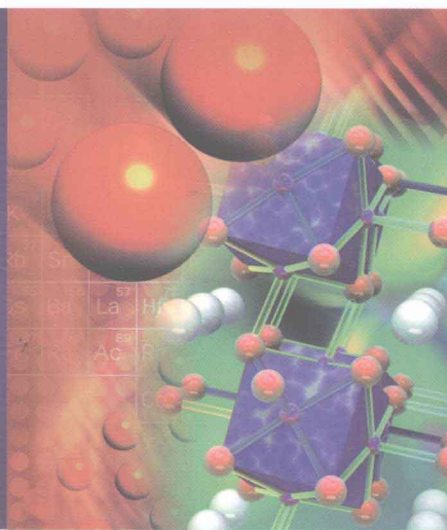


基础化学

主编◎赵立杰 杨万丽 于海霞



HEUP 哈尔滨工程大学出版社
Harbin Engineering University Press

基础化学

主 编◎赵立杰 杨万丽 于海霞
副主编◎段喜鑫 于晓洋 何丹凤
参 编◎黄新哲 周丽萍 赵梓洋

HEUP 哈尔滨工程大学出版社
Harbin Engineering University Press

内 容 简 介

全书共分为四大部分 17 章。第一部分介绍物质结构,包括原子结构,分子结构,晶体结构及配合物的结构;第二部分介绍基本理论,包括热力学第一、第二定律,化学反应速率及化学平衡,溶液与相平衡,胶体与界面化学。此部分把无机与物化中有关理论进行重新整合,将传统的物化教材中溶液、相平衡、胶体化学、界面化学的分章授课有机地整合在一起,使知识、内容更为紧凑。第三部分为基本理论应用,包括酸碱、沉淀、配位及氧化还原的平衡及滴定。把无机化学中的四大平衡与分析化学中的四大滴定理论进行重新整合,使其更好地衔接。第四部分介绍单质与化合物,包括主族元素和副族元素。

本书内容全面、系统,深度适中,能够满足相关专业的教学要求。适用于普通高等院校开设化学内容较多的工科非化工类专业基础化学课程教学。也可作为相关专业学生自学参考用书。

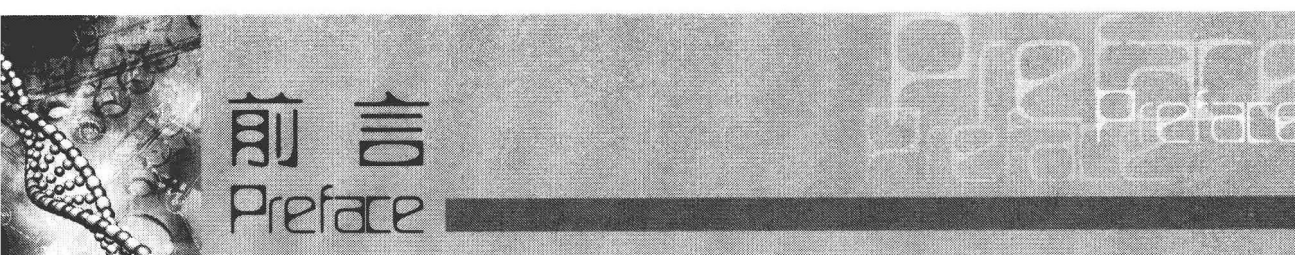
图书在版编目(CIP)数据

基础化学 / 赵立杰, 杨万丽, 于海霞主编. — 哈尔滨:
哈尔滨工程大学出版社, 2011
ISBN 978 - 7 - 81133 - 967 - 3

I. ①基… II. ①赵… ②杨… ③于… III. ①化学 -
高等学校 - 教材 IV ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 130300 号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451 - 82519328
传 真 0451 - 82519699
经 销 新华书店
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 787mm × 1 092mm 1/16
印 张 23.75
插 页 1
字 数 578 千字
版 次 2011 年 6 月第 1 版
印 次 2011 年 6 月第 1 次印刷
定 价 47.00 元
<http://press.hrbeu.edu.cn>
E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn



前言

Preface

随着教育事业的迅猛发展,我国的高等教育已由“精英教育”向“大众教育”转变,普通高校和重点高校的生源及培养目标等差异正在日益显现出来。培养目标的差异必然要求所使用的教学大纲或教学基本要求有所不同,教学内容的深度和广度有所不同,使用的教材便也随之不同。本教材所选用的内容,理论深度适中,教学内容科学、系统、先进,满足了相关专业的教学基本要求和培养目标。

本教材把无机化学、分析化学和物理化学的内容进行了有机整合,与独立开设这三门学科相比,避免了内容上的重复(如无机化学和物理化学中的热力学、动力学、化学平衡和电化学,无机化学和分析化学中的四大平衡),减少了学时,给学生留出更多的空间,有利于素质教育。本书具有以下特点:

1. 内容均衡。既精简了内容,又反映了各门化学各自的特点和相互联系。

2. 适用范围广。本教材既适用于对化学内容要求较多的环境、材料等专业,也适用于对化学知识要求相对较少的生物、园林、园艺等专业。

本书第1,3章由于晓洋(吉林化工学院)编写,第2,17章由龚舒哲(大庆师范学院)编写,第4,15章由何丹凤(大庆师范学院)编写,第5,6,8章由赵立杰(齐齐哈尔大学)编写,第7,10,11章由杨万丽(齐齐哈尔大学)编写,第9,12章由于海霞(齐齐哈尔大学)编写,第13,14章由段喜鑫(北华大学)编写,第16章由周丽萍(大庆职业学院)编写,附录由赵桦萍(齐齐哈尔大学)编写。全书由赵立杰、杨万丽、于海霞统稿。

本教材是集体智慧的结晶,参与编写的同志都是在各自专业中担任教学工作多年的、经验丰富的教师。但由于时间仓促、水平有限,特别是对整个化学教材体系进行了较大的改革,不妥甚至错误之处在所难免。编者衷心希望专家和使用者的不吝指正。另在编写过程中参考了相关资料和教材,在此一并表示感谢。

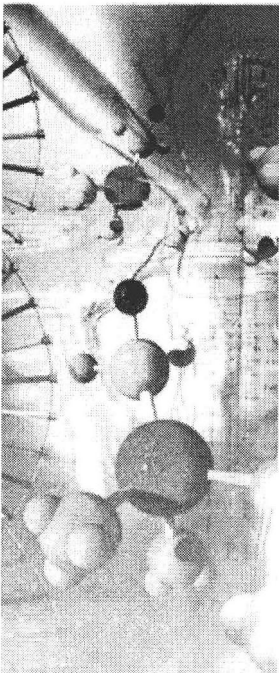
编 者

2011年4月



目录 Contents

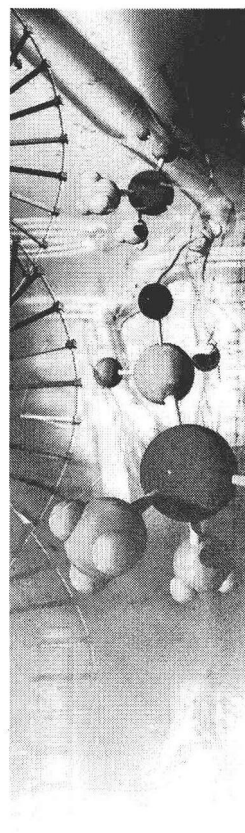
第1章 原子结构	1
1.1 原子结构的玻尔理论	1
1.2 微观粒子运动的基本特征	3
1.3 氢原子结构的量子力学描述	5
1.4 多电子原子核外电子排布	11
1.5 元素周期表	15
1.6 元素性质的周期性	17
习题	20
第2章 分子结构	22
2.1 价键理论	22
2.2 杂化轨道理论	26
2.3 价层电子对互斥理论	30
2.4 分子间作用力与氢键	32
习题	37
第3章 晶体结构	39
3.1 晶体结构	39
3.2 分子晶体与原子晶体	41
3.3 金属键与金属晶体	42
3.4 层状晶体	44
3.5 离子键与离子晶体	44
3.6 离子的极化	49
习题	52
第4章 配位化合物	53
4.1 配合物的组成和命名	53
4.2 配合物的空间构型及异构现象	56
4.3 配合物的价键理论	59
4.4 配合物的应用	62
习题	63
第5章 热力学第一定律	65
5.1 热力学概论	65
5.2 热力学基本概念	66
5.3 热力学第一定律	69
5.4 功与过程	70

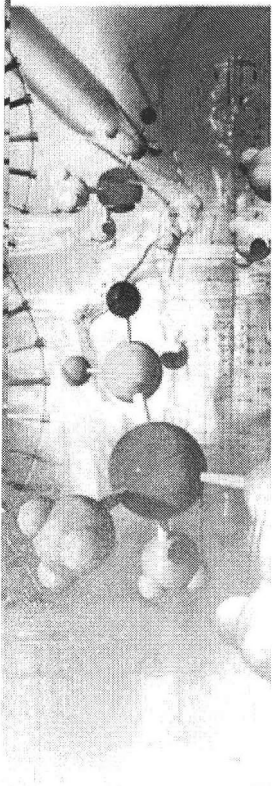


Contents

5.5	热与热容	74
5.6	理想气体的热力学能和焓	75
5.7	化学反应的热效应	80
5.8	标准摩尔反应焓变的计算	83
	习题	88
第6章	热力学第二定律	91
6.1	自发变化的共同特征	91
6.2	热力学第二定律	92
6.3	卡诺循环与卡诺定理	93
6.4	熵的概念	96
6.5	克劳修斯不等式与熵增加原理	97
6.6	熵变的计算	99
6.7	热力学第二定律的本质及熵的统计意义	102
6.8	热力学第三定律	104
6.9	亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	105
6.10	化学反应的标准摩尔吉布斯函数变	108
6.11	几个热力学函数间的关系	111
	习题	113
第7章	化学平衡	115
7.1	偏摩尔量与化学势	115
7.2	可逆反应与化学平衡	117
7.3	化学反应的等温方程式和标准平衡常数	119
7.4	化学平衡的影响因素	121
7.5	平衡组成的计算	123
	习题	125
第8章	化学动力学	128
8.1	化学反应的反应速率及速率方程	129
8.2	反应速率的积分形式	133
8.3	温度对反应速率的影响	137
8.4	反应速率理论简介	139
8.5	链反应与光化学反应	142
8.6	催化作用的通性	144
	习题	146
第9章	溶液与相平衡	148
9.1	混合物和溶液	148
9.2	稀溶液的两个实验定律	149
9.3	非电解质稀溶液的依数性	151
9.4	电解质溶液的依数性	156

9.5	相律	158
9.6	单组分系统的相图	160
9.7	二组分气-液平衡相图	161
	习题	168
第10章	界面和胶体化学	170
10.1	界面与界面张力	170
10.2	润湿现象	172
10.3	弯曲液面的附加压力和蒸气压	175
10.4	溶液的表面吸附	177
10.5	气固表面吸附	179
10.6	胶体	182
10.7	溶胶的基本性质	185
10.8	溶胶的稳定性与聚沉作用	188
	习题	189
第11章	分析化学概论	191
11.1	分析化学概述	191
11.2	有效数字及运算规则	194
11.3	定量分析中的误差	196
11.4	分析结果的数据处理	199
11.5	滴定分析概述	203
	习题	206
第12章	酸碱平衡与酸碱滴定	209
12.1	酸碱理论	209
12.2	弱酸碱的解离平衡	212
12.3	溶液酸度的精确计算	215
12.4	同离子效应和缓冲溶液	223
12.5	酸碱滴定	226
	习题	236
第13章	沉淀反应及沉淀滴定	240
13.1	沉淀溶解平衡	240
13.2	沉淀的生成和溶解	241
13.3	分步沉淀及沉淀的转化	245
13.4	沉淀的滴定	247
13.5	重量分析法	249
	习题	253
第14章	配位平衡与配位滴定	255
14.1	配位解离平衡	255
14.2	配位滴定	259





Contents

习题	275
第 15 章 电化学基础及氧化还原滴定	277
15.1 氧化还原反应	277
15.2 电池的电动势与电极电势	280
15.3 电动势与电极电势的应用	286
15.4 氧化还原滴定	293
15.5 常见氧化还原滴定法	297
习题	302
第 16 章 主族元素	306
16.1 主族元素通性	306
16.2 s 区元素	307
16.3 硼族元素	313
16.4 碳族元素	317
16.5 氮族元素	321
16.6 氧族元素	327
16.7 卤素	332
习题	337
第 17 章 副族元素	340
17.1 d 区元素概述	340
17.2 钛	341
17.3 铬、钼、钨	342
17.4 锰	344
17.5 铁、钴、镍	346
17.6 铜族元素	349
17.7 锌族元素	351
习题	354
附录	357
附录 1 应用到的数学知识	357
附录 2 希腊字母表	359
附录 3 一些重要的物理常数	359
附录 4 标准热力学数据(298.15 K, 100 kPa)	360
附录 5 常见弱酸和弱碱的解离平衡常数	362
附录 6 常见的难溶和微溶电解质的溶度积常数	364
附录 7 某些配离子的标准稳定常数(298.15 K)	365
附录 8 标准电极电势(298.15 K)	367
参考文献	369

第1章 原子结构

基本要求:

1. 了解氢原子光谱及玻尔理论的要点;
2. 了解核外电子运动的特殊性——波粒二象性;
3. 掌握原子轨道、概率、概率密度和电子云等概念;
4. 熟悉四个量子数的名称、符号、取值和物理意义;
5. 掌握氢原子 s, p, d 原子轨道的角分布图形与电子云的径向分布图形;
6. 掌握多电子原子轨道近似能级图和核外电子排布的规律;能熟练写出常见元素原子的核外电子排布,并确定它们在周期表中的位置;
7. 掌握周期表中元素的分区及结构特征;
8. 熟悉有效核电荷、原子半径、电离能、电子亲和能和电负性的变化规则。

1.1 原子结构的玻尔理论

原子由带正电荷的原子核和带负电荷在核外运动的电子组成。在一般化学反应(核反应除外)中,原子核并不发生变化,只是核外的电子的运动状态发生变化。然而,电子是极小的微粒,而且运动的速度快,还很难直接观测到它。人们总是从研究能反映事物本质的现象入手,进而揭示事物的本质。早在 19 世纪末,人们就发现气态原子激发后会发光,经分光后得到分立的线状谱线称原子光谱。每种元素都有自己的特征光谱,原子光谱的不同反映了原子核外电子的运动状态的不同。因此,通过原子光谱,人们对原子核外电子的运动进行了深入的研究。

1.1.1 氢原子光谱

氢原子光谱是最简单的一种原子光谱,产生氢原子光谱的实验装置如图 1-1 所示。

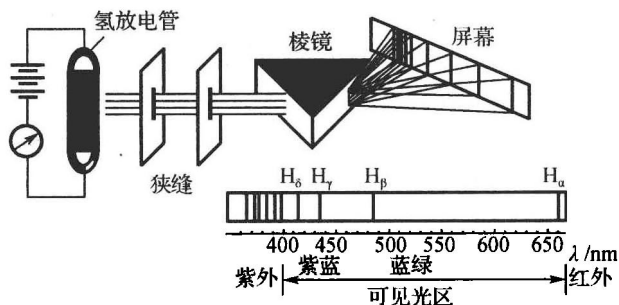


图 1-1 氢原子光谱实验装置示意图

将放电管中的空气抽掉,充入少量氢气,并将玻璃管封闭。在玻璃管的两端通高压电



流,使氢气放电,氢原子在电场的激发下发光,使这种光通过狭缝,再通过棱镜分光后,在可见光区范围(400~700 nm)内,可以看到4条比较明显的谱线: $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$,分别呈现红、青、蓝紫和紫色。它们的频率分别为 $4.57 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}, 6.17 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}, 6.91 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}, 7.31 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$,相应的波长分别是656.3 nm,486.1 nm,434.0 nm,410.2 nm。

1885年瑞士的一位中学教师巴尔麦(Balmer),在观察了氢原子的可见光谱图后发现了谱线的频率符合如下公式:

$$\nu = 3.298 \times 10^{15} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ s}^{-1} \quad (1-1)$$

当 $n=3,4,5,6$ 时,式(1-1)就分别给出了氢原子光谱中 $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$ 4条谱线的波长。

1913年,瑞典物理学家里德堡(Rydberg)提出了更具普遍性的氢原子光谱的频率公式,即里德堡公式:

$$\nu = 3.298 \times 10^{15} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ s}^{-1} \quad (1-2)$$

其中 n_1 和 n_2 为正整数,而且 $n_2 > n_1$,当 $n_1=2$ 时,即为可见光区的Balmer线系; $n_1=1$ 时,该谱线系为紫外光谱区的Lyman线系; $n_1=3,4$ 时,依次为红外光谱区的Paschen线系,Brackett线系。

1.1.2 玻尔理论

如何解释原子的稳定性和氢原子光谱的实验事实与经验公式,经典物理学无能为力。按照经典的电磁学理论,原子应该是不稳定的,且绕着高速旋转的电子将自动而连续地辐射能量,其发射的光谱应该是连续光谱而不是线状光谱。

1913年,丹麦物理学家N. Bohr接受了Planck量子论和Einstein光子论的观点,提出了新的原子结构理论,成功地解释了氢原子光谱。

(1) 核外电子只能在有确定半径和能量的轨道上运动,且不辐射能量:

$$E = \frac{-13.6}{n^2} \text{ eV 或 } E = \frac{-2.179 \times 10^{-18}}{n^2} \text{ J} \quad (1-3)$$

其中, $n=1,2,3,4,\dots$ 的正整数,称量子化。因此能量也是量子化的。 n 表示电子层数, n 越大,电子离核越远,原子轨道能量越高。当 $n=\infty$ 时,表示电子吸收了足够的能量离开了原子,电子处于离核无穷远处的能级,也就是说原子核间不再有吸引作用,能量 $E=0$,因此,电子处于其他能级时能量小于零,为负值。

(2) 原子在正常或稳定状态时,电子尽可能地处于能量最低的轨道,这种状态称为基态。氢原子处于基态时,能量最低(为 $-2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$),其半径为52.9 pm,称为玻尔半径。

(3) 当原子从外界获得能量的时候(如灼热、放电、辐射等),电子可以跃迁到离核较远的轨道上去,即电子被激发到较高能量的轨道上去,这时原子处在激发态。

(4) 处在激发态的电子不稳定,可以跃迁到离核较近的地方,在跃迁的同时以光的形式释放出能量,光的频率决定于高低轨道之间的能量差:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1-4)$$

其中, E 为轨道的能量; ν 为光的频率; h 为普朗克常数,其值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

如电子从 $n=3$ 的能级跃迁回 $n=2$ 的能级时,放出的光的频率为 $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} =$

$$\frac{2.179 \times 10^{-18}}{6.626 \times 10^{-34}} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 4.57 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}, \text{ 正是氢原子光谱中红色的 } H_\alpha \text{ 线。}$$



玻尔理论指出了激发态原子发光的原因,提出原子轨道能量是量子化的,解释了氢原子光谱的不连续性。然而,玻尔理论不能解释多电子原子光谱,其原因是它未能完全冲破经典物理的束缚,认为电子在核外的运动像宏观物体一样有固定轨道,而没有认识到质量极小运动速度又极快的电子,在极小的原子内的运动是不遵循经典力学的运动定律的。

1.2 微观粒子运动的基本特征

1.2.1 微观粒子的波粒二象性

1924年法国年轻的物理学家德布罗意(Louis de Broglie)在光的波粒二象性的启发下,大胆地提出了实物粒子——电子、原子等——也具有波粒二象性的假设。他指出,电子等微粒除了具有粒子性外也具有波动性,并根据波粒二象性的关系式预言了高速运动的电子的波长 λ 符合公式:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (1-5)$$

其中, m 为电子的质量; h 为普朗克常数; p 为电子的动量; v 为电子的速度。这种波称为物质波,亦称为德布罗意波。

1927年美国的戴维逊(C. J. Davisson)和革麦(L. H. Germer)用电子衍射实验(图1-2)证实了电子的波动性。他们用一束电子流通过衍射光栅,投射到有感光底片的屏幕上,得到一系列明暗相间的衍射环纹——电子衍射图,说明了电子运动具有波动性。

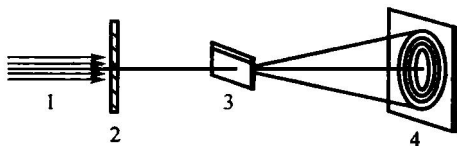


图1-2 电子衍射实验装置示意图

1—电子束;2—狭缝;3—光栅(晶体);4—屏幕

例1-1 计算一个速率为 $5.97 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的电子的德布罗意波长。(已知电子的质量为 $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$)

$$\text{解} \quad \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{5.97 \times 10^6 \times 9.11 \times 10^{-31}} = 1.22 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.122 \text{ nm}$$

由式(1-5)可知,宏观物体的质量很大,德布罗意波长太短,很难察觉到,因此不必考察宏观物体的波动性。然而,对于高速运动的微观粒子,就必须考虑其波动性。

德布罗意就以这篇毕业论文破天荒地获得博士学位,并于1929年获得诺贝尔物理学奖。戴维逊和革麦后来也因此获得诺贝尔奖。

实际上不仅电子具有波粒二象性,运动着的质子、中子、原子和分子等微粒也都具有波粒二象性,波粒二象性是微观粒子的运动特征。

1.2.2 海森堡不确定原理与微观粒子运动的统计规律

在经典力学中,我们能准确地同时测定一个宏观物体的位置和动量,例如我们知道炮弹的初始位置、初始速度及其运动规律,就能同时准确地知道某一时刻炮弹的位置和运动速度

及具有的动量。

对于具有波粒二象性的微观粒子,如电子,质量极小,只有 $9.110 \times 10^{-31} \text{ kg}$,然而它在原子核外运动的速度却大得惊人,接近光速,每秒约 30 万千米。在原子这样小的空间内 (10^{-8} cm),电子速度又如此之大,我们不可能同时准确地测定出它的空间位置和它在那个位置上的速度。

1927 年德国物理学家海森堡 (Heisenberg) 提出了量子力学中的一个重要原理——不确定原理,即对运动中的微观粒子来说,不能同时准确确定它的位置和动量,其数学表达式为

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \text{ 或 } \Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{4\pi \cdot m} \quad (1-6)$$

其中, Δx 为粒子位置的测不准值; Δp 为粒子动量的测不准值。

我们用位置和动量两个物理量来描述微观粒子的运动时,只能达到一定的近似程度,粒子在某一方向上位置的测不准量和在此方向上动量的测不准量的乘积一定大于或等于常数 $h/4\pi$ 。这就是说如果对一个电子的位置测定得越准确,那么对这个电子的运动速度,其相应的动量测定得就越不准确;反过来如果对一个电子运动的速度测定得越准确,对这个电子所在的相应位置测定得就越不准确。

从式(1-6)还可以看出,当粒子的质量 m 越大时 $\Delta x \cdot \Delta v$ 的乘积就越小,所以对于质量大的宏观物体来说,是可能同时准确地测量其位置和速度的。

例 1-2 质量 $m = 10 \text{ g}$ 的宏观物体子弹,它的位置能准确地测到, $\Delta x = 0.01 \text{ cm}$,那么此时其速度测不准情况为

$$\Delta v \geq \frac{h}{4\pi m \cdot \Delta x} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{4 \times 3.14 \times 10 \times 10^{-3} \times 0.01 \times 10^{-2}} = 5.27 \times 10^{-29} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

这样小的测不准情况对宏观物体来说是微不足道的。但当粒子的 m 值很小时,就不能同时准确地测量其位置和速度。

不确定原理并不意味着微观粒子的运动规律是不可知的,它恰好反映了微观粒子的运动特征,说明了不能把微观粒子和宏观物体同样用经典力学处理。

电子衍射实验中,大量电子通过光栅时得到了电子衍射图,如果让电子一个一个地通过晶体到达底片时,底片上就会出现一个一个显示电子微粒性的斑点,如图 1-3(a)所示。斑点无规则地分散在底片上,斑点的位置是无法预测的。但是只要时间足够长,随斑点的增多,就会得到和大量电子通过光栅时一样的电子衍射图,如图 1-3(b)所示。说明电子等微观粒子的运动是有规律的。虽然不能准确地测得个别电子某一时刻的确切位置,但通过对大量电子或一个电子亿万次重复性研究发现,电子在核外空间的某些区域出现的概率密度较大,在另一些区域出现的概率密度较小。因此,量子力学认为,原子中的电子在核外运动虽不像经典力学认为的那样有确定的轨道,但出现的概率有统计学规律。

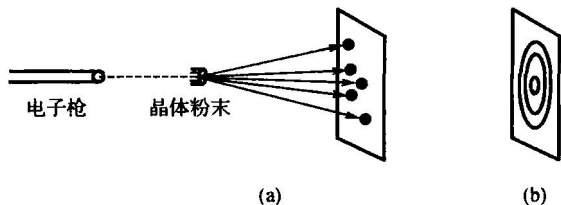


图 1-3 慢射电子衍射实验

(a)时间短;(b)时间长



1.3 氢原子结构的量子力学描述

1.3.1 薛定谔(Schrödinger)方程

1926年奥地利物理学家薛定谔(Schrödinger)首先提出了描述核外电子运动状态的数学表达式,建立了著名的微观粒子的波动方程,一般称为薛定谔方程:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1-7)$$

这是个二阶偏微分方程。式中 x, y, z 为粒子在空间的直角坐标, h 为普朗克常数, m 为微粒质量, E 为总能量,即粒子的动能和势能之和, V 是势能(即核与电子的吸收能), ψ 为方程的解。薛定谔方程可以作为处理原子、分子中电子运动的基本方程,它的每一个合理的 ψ 解都描述该电子运动的某一稳定状态,与这个解相应的 E 值就是粒子在此稳定状态下的能量。薛定谔方程在量子力学中的地位相当于牛顿运动定律在经典力学中的地位。正是由于薛定谔在发展原子理论方面的工作,他获得1933年的诺贝尔物理学奖。

量子力学中,把原子中波函数 ψ 称为原子轨道函数,简称为原子轨道。它已不是Bohr原子模型中的固定轨道,而是指电子的一种空间运动状态,或者说是电子在核外运动的某个空间范围。求解薛定谔方程要涉及较深的数学知识,在这里我们只是定性地讨论它的解和应用它的结论。

1.3.2 量子数

在解薛定谔方程时,能得到很多解,为了得到 ψ 的合理解,我们引入了3个只能取某些整数值的量子数 n, l, m ,由这3个量子数所确定下来的一套参数就可以表示一种波函数。

1. 主量子数 n

(1) 主量子数 n 是决定电子层数的,用它来描述原子中电子出现概率最大的区域离核的远近。 n 的取值范围: $n = 1, 2, 3, 4, \dots, n$ (正整数)。 n 值越大,电子离核的平均距离越远。

在光谱学上常用大写字母K, L, M, N, O, P等来代表 $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ 等电子层数, n 值相同的电子在同一个电子层。

(2) 主量子数 n 是决定电子能量高低的主要因素。对于单电子原子或类氢离子来说, n 值越大,电子的能量越高。从氢光谱我们已经知道,电子离核越近,能量越低,离核越远,能量越高。但对于多电子原子来说,核外电子的能量除了主要取决于主量子数 n 以外,还与原子轨道或电子云的形状有关,即与角量子数 l 有关。

2. 角量子数 l

角量子数 l ,亦称副量子数。 l 取值范围:对于给定的 n 值, l 只能取小于 n 的整数,即 $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ 。如果 $n = 1$, l 只能为0; $n = 2$ 时, l 可以为0,也可以为1,但绝不可以同主量子数 n 取一样的值,不能为2,只能比 n 小。

按光谱学上的习惯常用下列符号代表角量子数 l :

角量子数 l 0 1 2 3 4 ...

光谱符号 s p d f g ...

(1) 角量子数 l 表示原子轨道或电子云的形状。 $l = 0$ 表示s轨道,是球形对称的; $l = 1$



表示 p 轨道,是哑铃形; $l=2$ 为 d 轨道,为花瓣形; $l=3$ 为 f 轨道,原子轨道形状复杂。

(2) 角量子数 l 与多电子原子中的电子能量有关,即多电子原子中电子的能量决定于主量子数 n 和角量子数 l 。

对于单电子体系的氢原子或类氢离子来说,各种状态的电子能量只与主量子数 n 有关。

当 n 不同, l 相同时, n 值越大,能量越高: $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s} < E_{5s}$ 。

当 n 相同, l 不同时,同一电子层能量相同: $E_{4s} = E_{4p} = E_{4d} = E_{4f}$ 。

但是对于多电子原子来说,主量子数 n 相同时, l 的数值越大,其电子的能量越高。也就是说在同一电子层中,s 电子的能量低于 p 电子,p 电子低于 d 电子,d 电子低于 f 电子: $E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$ 。

3. 磁量子数 m

磁量子数 m 决定原子轨道角动量在磁场方向的分量。 m 的取值与角量子数 l 有关,对于给定的 l 值,可以取从 $-l, 0$ 到 l 的所有整数。 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$, m 有 $2l+1$ 个取值。

(1) 磁量子数 m 决定原子轨道或电子云在空间的伸展方向。

某种形状的原子轨道或电子云,可以在空间取不同的伸展方向,而得到几个空间取向不同的原子轨道或电子云。例如当 $l=1$ 时(即 p 电子), $m = 0, +1, -1$,有 3 个值,即表示 p 轨道在空间有 3 种取向,即 p_x, p_y 和 p_z 。磁量子数 m 的取值表示原子轨道或电子云在空间的取向是被限制在某些特定的方向上的。当 $l=2$ 时(即 d 电子), $m = 0, \pm 1, \pm 2$,有 5 个值,表示 d 轨道在空间有 5 种取向,即 $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ 。

(2) 在没有外加磁场的作用时,磁量子数 m 与能量无关。

l 相同时,因 m 不同,原子轨道有不同的伸展方向,例如 $l=1$ 的 p 轨道,因 m 不同,有 3 种不同方向取向的 p_x, p_y 和 p_z ,三者的能量在通常的情况下是相同的,我们称这样的轨道是简并的,即 p 轨道具有 3 种伸展方向不同但能量相同的简并轨道。同理,d 轨道具有五种伸展方向不同但能量相同的简并轨道,f 轨道具有 7 个能量相同的简并轨道。

由以上所讲可以看出, n, l, m 一组量子数可以决定一个原子轨道离核的远近、形状和伸展方向,对应一组合理的 n, l, m 取值,就会有一个确定的波函数 $\psi_{n,l,m}$ 。

波函数 $\psi_{n,l,m}$ 是由 n, l, m 决定的数学函数式,是薛定谔方程合理的解, $\psi_{n,l,m}$ 又叫做原子轨道,它与玻尔理论的轨道不同,因为 $\psi_{n,l,m}$ 并非仅是一个具体的数值,而是一个函数式,它是量子力学中表征微观粒子运动状态的一个函数。

4. 自旋量子数 m_s

1925 年乌伦贝克(Uhlenbeck)和哥德施密特(Goudsmit)提出了电子自旋的假设,认为电子除了绕核作高速运动之外,同时还有自身的旋转运动,根据量子力学计算,自旋运动有两个方向,即顺时针方向和逆时针方向,其可能的取值只有两个,用 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 表示。通常用 $\downarrow$ 和 $\uparrow$ 表示自旋相反的两种状态,即表示电子自旋的两种状态。因此,在 n, l, m 值相同的情况下,电子运动还有两个自旋相反的状态。

综上所述,原子中每个电子的运动状态可以用 n, l, m, m_s 4 个量子数来描述,主量子数 n 决定电子层数和主要决定电子的能量;角量子数 l 决定原子轨道的形状,同时也影响电子的能量;磁量子数 m 决定原子轨道在空间的伸展方向;自旋量子数 m_s 决定电子自旋的方向;这样,4 个量子数确定之后,电子在核外空间的运动状态也就确定了。

4 个量子数是互相联系又互相制约的,在同一个原子中,没有彼此状态完全相同的电子,或者说,在同一个原子内,不可能有 4 个量子数完全相同的两个电子存在,因为在同一轨道中的两个电子的自旋状态必须是相反的,即同一原子轨道中最多能容纳两个自旋相反的两个电子。

根据 4 个量子数值之间的关系,可以算出各电子层中可能的运动状态数,将它们之间的关系列于表 1-1 中。

表 1-1 量子数与原子轨道的关系

主量子数 n	主层符号	角量子数 l	亚层符号	亚层数	亚层中轨道数	磁量子数 m	原子轨道符号	各层轨道数	各层电子数
1	K	0	1s	1	1	0	1s	1	2
2	L	0	2s	2	1	0	2s	4	8
		1	2p		3	0, ± 1	2p _x , 2p _y , 2p _z		
3	M	0	3s	3	1	0	3s	9	18
		1	3p		3	0, ± 1	3p _x , 3p _y , 3p _z		
		2	3d		5	0, ± 1 , ± 2	3d _{xy} , 3d _{xz} , 3d _{yz} , 3d _{x²-y²} , 3d _{z²}		
4	N	0	4s	4	1	0	4s	16	32
		1	4p		3	0, ± 1	4p _x , 4p _y , 4p _z		
		2	4d		5	0, ± 1 , ± 2	4d _{xy} , 4d _{xz} , 4d _{yz} , 4d _{x²-y²} , 4d _{z²}		
		3	4f		7	0, ± 1 , ± 2 , ± 3			

1.3.3 电子云和概率径向分布

1. 电子云

通过求解薛定谔方程,人们得到描述单电子运动状态的波函数 ψ ,微观粒子的波函数 ψ 本身并没有直观的物理意义,但 ψ^2 与微观粒子在空间某处出现的概率密度成正比。通常,直接由 ψ^2 表示核外电子出现的概率密度。概率密度是电子在空间某单位体积内粒子出现的概率。

为了形象地表示电子在核外空间出现的概率分布情况,可用小黑点的疏密程度来表示电子在核外空间某处的概率密度 ψ^2 。黑点密的地方表示电子在那里出现的概率密度大,黑点稀疏的地方就表示电子在那里出现的概率密度小。这种图形称为电子云图(图 1-4)。由此可见,电子云就是概率密度的形象化描述。

2. 概率径向分布

由图 1-4 可知,电子在离核近处出现的概率密度大。但是,概率密度大的地方,电子出现的概率一定大吗? 不一定,因为概率与概率密度不同,电子在核外出现的概率除了与概率密度有关,还与空间体积有关,等于概率密度与该区域体积的乘积,即概率 = 概率密度 $\times$ 体积 = $\psi^2 d\tau$, $d\tau$ 为空间微体积。



电子在一个离核距离为 r , 厚度为 $d\tau$ 的薄层球壳内出现的概率, 以 r 为半径的球面的面积为 $4\pi r^2$, 球壳的体积为 $d\tau = 4\pi r^2 dr$, 则在此球壳内电子出现的概率为 $4\pi r^2 \psi^2 dr$ 。令 $D(r) = 4\pi r^2 \psi^2$, 把 $D(r)$ 叫做径向分布函数, 它是半径 r 的函数。以 $D(r)$ 为纵坐标, 半径 r 为横坐标, 所作的图叫做径向分布函数图。图 1-5 为氢原子的各种状态的径向分布函数图。

对比 1s 电子云图和 1s 径向分布图不难发现: 电子在离核近处出现的概率密度大, 即 ψ^2 值大, 而 $D(r)$ 却在 $r = 52.9 \text{ pm}$ 处有极大值, 即电子在 $r = 52.9 \text{ pm}$ 出现的概率最大。这是因为近核处虽然 ψ^2 值最大, 而 r 很小, $D(r)$ 不会很大; 在远离核处, 尽管 r 很大, 但此处 ψ^2 变小, $D(r)$ 也不会很大, 只有在 $r = 52.9 \text{ pm}$ 处概率最大。

由图 1-5 可见, 1s 有 1 个峰, 2s 有 2 个峰, 3s 有 3 个峰, ns 有 n 个峰; 2p 有 1 个峰, 3p 有 2 个峰, np 有 $(n-1)$ 个峰; 3d 有 1 个峰, nd 有 $(n-2)$ 个峰。可见, 径向分布函数曲线的峰数 $N_{\text{峰}}$ 与描述电子运动状态的主量子数 n 和角量子数 l 有关: $N_{\text{峰}} = n - l$ 。

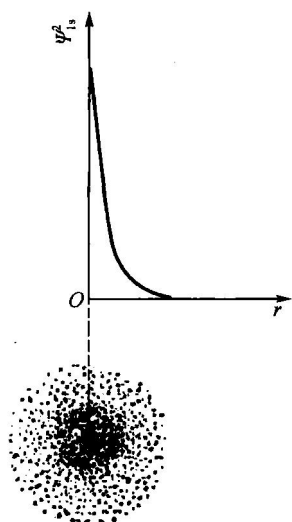


图 1-4 氢原子 1s 电子云示意图

注: 图中黑点数目并不代表电子数目, 而是表示电子在这一空间出现的概率密度。

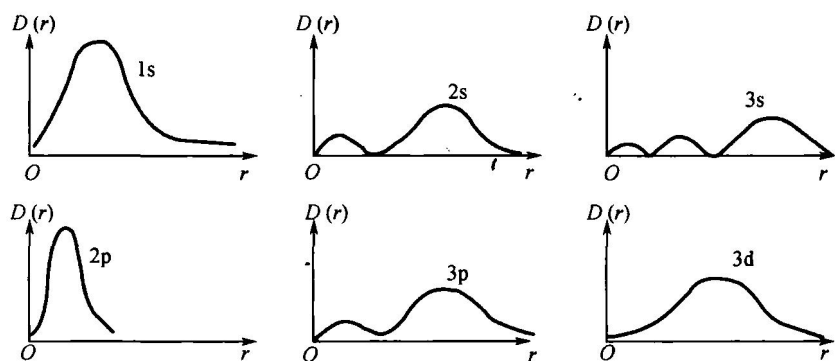


图 1-5 氢原子的几种轨道的概率径向分布 ($D(r) - r$) 图

1.3.4 原子轨道与电子云的角度分布图

1. 原子轨道的径向部分与角度部分

波函数 ψ 是一个与坐标有关的量, 其直角坐标表示为 $\psi(x, y, z)$, (x, y, z) 表示微观粒子的空间位置, 也常变换为球面坐标 (r, θ, φ) , 在球坐标中任一点 P 可以用 r, θ, φ 来描述。 r 表示 P 点到球心 O 的距离, θ 表示 OP 与 z 轴正向的夹角, φ 表示 OP 在 xy 平面内的投影 OP' 与 x 轴正向的夹角。对于描述原子中电子运动状态来说, 我们关心的是电子离核的远近及方向, 设 O 点表示原子核, P 点为电子的位置, r 表示 P 点到球心的距离, 可见球坐标是更适宜的 (图 1-6)。

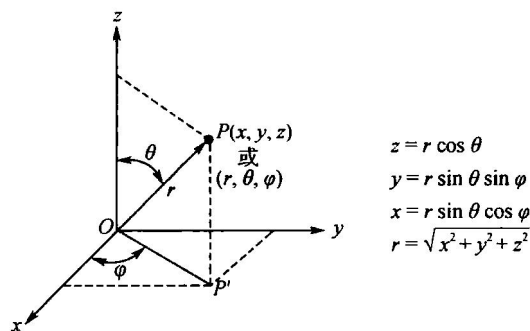


图 1-6 直角坐标与球坐标的关系

坐标变换之后要分离变量,将一个含有三个变量的方程化成三个只含一个变量的方程,以便求解。

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Phi(\varphi) \Theta(\theta) \quad (1-7)$$

将相关角度变化的两个常微分方程合并,令:

$$Y(\theta, \varphi) = \Phi(\varphi) \Theta(\theta) \quad (1-8)$$

即式(1-7)变为

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi) \quad (1-9)$$

其中, $R(r)$ 为波函数的径向分布 (θ, φ 一定), ψ 随 r 的变化关系; $Y(\theta, \varphi)$ 为波函数角度分布 (r 一定), ψ 随 (θ, φ) 的变化关系。为了更形象直观地了解原子中电子的运动状态,科学家从径向部分和角度部分两个方面分别讨论它们随半径 r 和角度 θ, φ 的变化情况,并给出相应的图形,这里我们只讨论角度部分——原子轨道的角度分布图。

2. 原子轨道的角度分布图

r 一定时,将波函数角度部分 $Y(\theta, \varphi)$ 随 (θ, φ) 变化作图而得到的图形即为原子轨道的角度分布图(图 1-7)。作图方法是把球坐标的原点定为原子核,在每一个方向 (θ, φ) 上引出一线段使其长度等于 $|Y(\theta, \varphi)|$,连接这些线段的端点,可得到一些闭合曲面,曲面上的每一点到原点的距离,等于这个角度 (θ, φ) 方向上的 $Y(\theta, \varphi)$ 的绝对值,因此,这个曲面就是原子轨道的角度分布图。

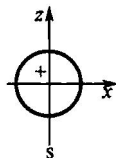


图 1-7 s 轨道角度分布图

当 $n=1, l=0, m=0$ 时解薛定谔方程得 $1s$ 轨道的角度部分: $Y_{1s} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$, 即当 r 一定时, 氢原子 $1s$ 轨道的 $Y(\theta, \varphi)$ 是一常数, 并不随 θ, φ 的变化而变化, 其图形是一个以 $Y(\theta, \varphi)$ 为半径的球面, 是一种球形对称的图形。

当 $n=2, l=1, m=0$ 时解薛定谔方程得 $2p_z$ 轨道的角度部分: $Y_{2p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$ 。

以角度波函数 $Y(\theta, \varphi)$ 对 θ 和 φ 角作图, 可以得到波函数即原子轨道的角度分布图。

令 $A = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$, 则 $Y_{2p_z} = A \cos \theta$, Y_{2p_z} 与 φ 无关。令 $\varphi = 90^\circ$, 即为 xOz 平面, 算出 Y_{2p_z} 的值: