

● 高等学校教材

# 化学概论

大连理工大学无机化学教研室 编

孟长功 主编

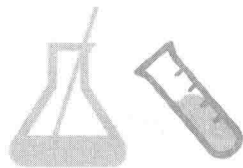


高等教育出版社

高等学校教材

# 化学概论

HUAXUE GAILUN



大连理工大学无机化学教研室 编  
孟长功 主编

高等教育出版社·北京

## 内容提要

本书是为普通高等学校非化学化工类专业开设普通化学或化学概论课程而编写的教材。全书共 12 章,包括原子的电子结构和元素周期律、分子结构与分子间作用力、晶体的结构与性质、气体和溶液、化学反应的方向和限度、化学反应速率、水溶液中的化学平衡、配位化合物、元素化学、有机化合物、有机聚合物、元素和化合物的分析方法。

本书还可供工程技术人员、自学者参考使用。

## 图书在版编目(CIP)数据

化学概论 / 孟长功主编;大连理工大学无机化学教研室编. -- 北京:高等教育出版社,2016.3

ISBN 978-7-04-044814-6

I. ①化… II. ①孟… ②大… III. ①化学-高等学校-教材 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 019824 号

策划编辑 郭新华  
插图绘制 杜晓丹

责任编辑 陈琪琳  
责任校对 刘娟娟

封面设计 于文燕  
责任印制 毛斯璐

版式设计 马云

出版发行 高等教育出版社  
社 址 北京市西城区德外大街 4 号  
邮政编码 100120  
印 刷 国防工业出版社印刷厂  
开 本 787mm × 960mm 1/16  
印 张 23.5  
字 数 420 千字  
插 页 1  
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598  
网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>  
网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>  
<http://www.hepmall.com>  
<http://www.hepmall.cn>  
版 次 2016 年 3 月第 1 版  
印 次 2016 年 3 月第 1 次印刷  
定 价 32.50 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换  
版权所有 侵权必究  
物 料 号 44814-00



# 前 言

本书是一本为本科生编写的化学教材,面向的读者是那些在本科阶段只开设一门化学课程的理、工、农、医类专业的本科生。

在基础教育阶段,学生通过课内外的学习已经具备了较为丰富的化学知识和一定的化学基础。本书的目的是帮助读者在已有知识的基础上,对化学学科有一个系统全面的认识,对化学家的思维方式和化学科学的研究方法有一个初步的了解,以期达到如下的学习目标:其一,在素质提高层面,作为一名受过高等教育的现代社会公民,应该在原子、分子层面上对变化着的物质世界有一个正确的认识;其二,在能力培养层面,希望读者能够通过本书的阅读和相关课程的教学,能够初步理解化学家思考和解决问题的基本方法,以便日后在自己的工作领域中与化学家进行方便的交流与合作,共同解决人类社会所面临的诸多复杂问题。

基于以上两个目标,本书在编写中注重的是化学学科知识结构框架的完整性,而对于化学知识的细节并没有给出面面俱到的描述,尤其注重了从宏观和微观两个层面对物质的组成、结构及性质内在联系的阐释,以期帮助读者在原子、分子层面上认识物质世界的变化规律,以及掌握认识这些规律的基本方法。

全书共十二章,可分为四个部分。开篇三章在微观层面上介绍原子、分子和固体中电子结构、分子的成键理论及晶体的结构和性质;第二部分在宏观层面上介绍物质的聚集状态,化学反应的速率、方向和限度,以及水溶液中的几类平衡系统;第三部分分类介绍了配合物、无机物、有机物和有机聚合物的组成、结构和性质;第四部分简要介绍了元素和化合物的分析方法。共有 12 位教师参加了本书的编写,编写分工如下:

|               |     |
|---------------|-----|
| 原子的电子结构和元素周期律 | 孟长功 |
| 分子结构与分子间作用力   | 王慧龙 |
| 晶体的结构与性质      | 安永林 |
| 气体和溶液         | 周 硼 |
| 化学反应的方向和限度    | 赵艳秋 |

## 前言

|             |     |
|-------------|-----|
| 化学反应速率      | 辛 钢 |
| 水溶液中的化学平衡   | 于永鲜 |
| 配位化合物       | 张建军 |
| 元素化学        | 胡 涛 |
| 有机化合物       | 李艳芹 |
| 有机聚合物       | 安海艳 |
| 元素和化合物的分析方法 | 陶胜洋 |

全书由孟长功教授统稿,插图由胡涛和崔森等绘制完成。错误、不当之处敬请读者批评指正。

天津大学杨秋华教授仔细审阅了本书初稿,并提出了宝贵的修改意见,在此表示衷心的感谢。

编 者

2015年9月于大连



# 目 录

|                         |    |
|-------------------------|----|
| 第一章 原子的电子结构和元素周期律 ..... | 1  |
| 1.1 原子核外电子运动状态的描述 ..... | 1  |
| 1.2 多电子原子的电子结构 .....    | 13 |
| 1.3 元素周期表 .....         | 20 |
| 1.4 元素性质的周期性 .....      | 22 |
| 第二章 分子结构与分子间作用力 .....   | 31 |
| 2.1 价键理论 .....          | 31 |
| 2.2 价层电子对互斥理论 .....     | 35 |
| 2.3 杂化轨道理论 .....        | 39 |
| 2.4 分子轨道理论 .....        | 44 |
| 2.5 分子间作用力 .....        | 48 |
| 第三章 晶体的结构与性质 .....      | 55 |
| 3.1 晶态固体的结构特征 .....     | 55 |
| 3.2 晶体的类型与结构 .....      | 61 |
| 3.3 金属和半导体中的成键 .....    | 66 |
| 3.4 晶体的性质及应用 .....      | 70 |
| 第四章 气体和溶液 .....         | 76 |
| 4.1 气体 .....            | 76 |
| 4.2 液体 .....            | 82 |
| 4.3 溶液 .....            | 85 |
| 第五章 化学反应的方向和限度 .....    | 95 |
| 5.1 热化学 .....           | 95 |

## 目录

|      |                    |     |
|------|--------------------|-----|
| 5.2  | 化学反应的方向 .....      | 108 |
| 5.3  | 化学反应的限度 .....      | 121 |
| 第六章  | 化学反应速率 .....       | 133 |
| 6.1  | 化学反应速率方程 .....     | 133 |
| 6.2  | 温度对反应速率的影响 .....   | 141 |
| 6.3  | 反应速率理论和反应机理 .....  | 144 |
| 6.4  | 催化剂与催化作用 .....     | 148 |
| 第七章  | 水溶液中的化学平衡 .....    | 155 |
| 7.1  | 酸碱平衡 .....         | 155 |
| 7.2  | 沉淀溶解平衡 .....       | 163 |
| 7.3  | 氧化还原平衡 .....       | 168 |
| 第八章  | 配位化合物 .....        | 182 |
| 8.1  | 配合物的一般概念 .....     | 182 |
| 8.2  | 配合物的成键理论 .....     | 191 |
| 8.3  | 配合物在溶液中的行为 .....   | 201 |
| 第九章  | 元素化学 .....         | 212 |
| 9.1  | 主族金属元素 .....       | 212 |
| 9.2  | 主族非金属元素 .....      | 223 |
| 9.3  | 过渡元素 .....         | 231 |
| 第十章  | 有机化合物 .....        | 241 |
| 10.1 | 有机化合物及其分类 .....    | 241 |
| 10.2 | 有机化合物的结构特征 .....   | 244 |
| 10.3 | 有机化合物命名 .....      | 249 |
| 10.4 | 有机化合物的反应 .....     | 254 |
| 10.5 | 重要的有机化合物及其性质 ..... | 258 |
| 第十一章 | 有机聚合物 .....        | 272 |
| 11.1 | 聚合物的分类和命名 .....    | 272 |
| 11.2 | 聚合反应 .....         | 280 |
| 11.3 | 聚合物的结构和性质 .....    | 287 |

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 第十二章 元素和化合物的分析方法 .....   | 295 |
| 12.1 元素与晶体结构分析 .....     | 296 |
| 12.2 有机分子的光谱分析 .....     | 303 |
| 12.3 混合物的分离与鉴定 .....     | 312 |
| 附录 1 常见物理化学常数 .....      | 324 |
| 附录 2 常用换算关系 .....        | 325 |
| 附录 3 一些物质的热力学性质 .....    | 326 |
| 附录 4 元素的原子半径 .....       | 347 |
| 附录 5 元素的第一电离能 .....      | 348 |
| 附录 6 主族元素的电子亲和能 .....    | 349 |
| 附录 7 元素的电负性 .....        | 350 |
| 附录 8 离子半径 .....          | 351 |
| 附录 9 酸、碱的解离常数 .....      | 354 |
| 附录 10 溶度积常数 .....        | 356 |
| 附录 11 某些配离子的标准稳定常数 ..... | 358 |
| 附录 12 标准电极电势 .....       | 360 |
| 参考书目 .....               | 365 |





# 第一章 原子的电子结构和元素周期律

化学是研究物质变化的科学。在原子和分子层次上看物质变化,其实质是电子在原子和分子上的分布状态的变化。对于物理变化,这种电子状态分布的变化不大;而对于化学变化,因为涉及化学键的断裂与生成,所以电子在原子、分子或分子碎片间的分布状态就有了很大的变化。因此,在微观层面上研究物质的化学变化,可以归结为对电子运动状态变化的描述。本章对原子的电子结构作以初步的介绍,并从原子核外电子排布的周期性变化帮助读者理解元素性质的周期性变化,为进一步研究分子的生成与变化奠定基础。

## 1.1 原子核外电子运动状态的描述

### 1.1.1 薛定谔方程

我们已经知道,像电子这样质量小、运动快的微观粒子,是不能使用经典牛顿力学方程来描述其运动规律的。由于微观粒子具有波粒二象性,它在某一时刻的坐标和动量不能同时被测准,因而要使用波函数  $\psi$  来描述其状态。波函数的获得需要求解薛定谔(Schrödinger)方程。波函数描述的是微观粒子在空间出现的概率,如果这种概率不随时间而改变,这种状态就称为定态。定态薛定谔方程写作

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right)\psi=E\psi \quad (1-1)$$

式中,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ,  $h$  为普朗克常量,  $m$  为粒子的质量,  $\nabla^2$  是拉普拉斯算子,表达式是

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1-2)$$

$V$  是粒子的势能,  $E$  是粒子的能量,  $\psi$  称为波函数, 在定态薛定谔方程中是  $x, y, z$  的函数, 因此也写作  $\psi(x, y, z)$ 。

同牛顿力学方程一样, 薛定谔方程是描写微观粒子运动基本规律的方程, 符合客观规律, 不能根据其他定理、定律通过逻辑推理和数学演绎的方法得到, 是从科学实验中概括得到的, 其正确性只能由实验来检验。实践已经证明, 薛定谔方程用于描述微观粒子的运动是正确的。当然, 读者也不要错误地认为, 薛定谔方程是“从天而降”的, 其提出过程也是经过了一个长期的探索过程。有兴趣的读者可以参见有关量子力学的专著。

由式(1-1)可以看出, 薛定谔方程是一个二阶偏微分方程。求解这一方程, 可以得到一系列的波函数  $\psi_i$ , 每一个波函数都对应一个能量值  $E_i$ , 我们称每一个  $\psi$  都是这个微观粒子运动的可能状态, 其所对应的  $E$  就是粒子在这个状态时所具有的能量值。 $\psi$  的物理意义是: 对于描述微观粒子某一运动状态的波函数  $\psi(x, y, z)$ , 在空间某一点  $(x, y, z)$  附近的小体积元  $d\tau$  内发现该粒子的概率等于  $|\psi|^2 d\tau$ 。

根据波函数的物理意义和薛定谔方程的性质, 用以描述微观粒子运动的波函数  $\psi$  必须满足下列三个条件:

(1) 在空间所研究的区域内,  $\psi$  及  $\psi$  对  $x, y$  和  $z$  的一阶偏微商是  $x, y, z$  的连续函数。否则,  $\psi$  对  $x, y$  和  $z$  的一阶偏微商或二阶偏微商就不能存在。

(2)  $\psi$  是单值的。粒子在空间某点出现的概率密度应是确定的, 因而要求  $\psi$  是单值的。

(3)  $\psi$  是平方可积的。 $\psi$  在整个空间是可以积分的, 即要求  $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d\tau$  具有有限值, 意味着在整个空间一定可以找到粒子。

综上所述, 一个质量为  $m$ , 在势能为  $V$  的势场中运动的微观粒子, 通过求解薛定谔方程, 可以求出波函数  $\psi$  用来描述这个粒子的运动状态。 $\psi$  是  $x, y, z$  的函数, 它可以告诉我们, 在空间某一点附近发现该粒子的概率有多大。 $\psi$  要满足连续、单值和平方可积三个条件。粒子的不同运动状态要用不同的  $\psi$  来描述, 但它们都是这个薛定谔方程的解, 而且每一个状态都对应一个能量值。使用量子力学研究微观粒子运动状态, 其核心问题是求解薛定谔方程, 找到一系列的  $\psi$  和与之对应的  $E$ 。所以, 化学科学中研究原子、分子的结构, 其中一项重要的任务就是求解薛定谔方程。

为了帮助读者更好地理解薛定谔方程和它的解, 下面我们以一维箱中运动的微观粒子为例作具体说明。

一维箱中粒子是指粒子被束缚在  $0 < x < a$  的一维区域内, 且在此区域内势能  $V=0$ , 而在此区域之外势能无穷大。

仅在一维方向运动的粒子,拉普拉斯算子写作

$$\nabla^2 = \frac{d^2}{dx^2} \quad (1-3)$$

所以其薛定谔方程为

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \right) \psi = E\psi \quad (1-4)$$

在一维箱内,  $V=0$ 。式(1-4)简化为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (1-5)$$

这是一个二阶线性常系数齐次微分方程,其通解为

$$\psi(x) = A\cos \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}x + B\sin \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}x \quad (1-6)$$

式(1-6)所给出的通解应满足边界条件,即  $\psi(0)=0$  和  $\psi(a)=0$ 。

由  $\psi(0)=0$ ,得

$$A\cos 0 + B\sin 0 = 0 \quad (1-7)$$

要使式(1-7)成立,必有  $A=0$ 。也就是说,对于  $A \neq 0$  的那些解不能满足边界条件  $\psi(0)=0$ ,必须弃去,因此式(1-6)变为

$$\psi(x) = B\sin \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}x \quad (1-8)$$

再由  $\psi(a)=0$  得

$$B\sin \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}a = 0 \quad (1-9)$$

这里  $B$  不能为 0,否则  $\psi=0$ ,没有意义。要使式(1-9)成立,只能令

$$\sin \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}a = 0 \quad (1-10)$$

这要求

$$\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}a = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-11)$$

能量  $E$  必满足

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad (1-12)$$

也就是说,在一维箱中运动的粒子,其能量只能是  $\frac{\hbar^2}{8ma^2}$  的 1 倍、4 倍、9 倍……而不能取其他值,因此其能量变化是不连续的,我们称之为是量子化的。 $n$  在这里称为量子数,只能取正整数( $n$  取 0 导致  $E$  为 0;取负整数得到与相应正整数相同

的解,没有意义)。

将式(1-11)代入式(1-8)得

$$\psi = B \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (1-13)$$

由归一化条件

$$\int_0^a B^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = 1 \quad (1-14)$$

得到

$$B = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (1-15)$$

至此,我们得到了描述一维箱中粒子运动的波函数  $\psi$  及其所对应的能量  $E$  为

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (1-16)$$

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8ma^2} \quad (1-17)$$

下面对得到的薛定谔方程的解作具体的讨论。首先讨论波函数  $\psi$ 。以  $x$  为横轴,  $\psi(x)$  为纵轴作图,结果如图 1-1 所示。由图可以看出,粒子不是固定在箱中的某一位置,也不是像宏观物体那样以一定的轨迹运动,而是以不同的概率出现在某一位置。对于  $n=1$  的状态,在  $\frac{1}{2}a$  附近出现的概率最大[对应此点  $\psi(x)$  有最大值]。对于  $n=2, 3$  和 4 的状态,分别有 1, 2 和 3 个点的位置上  $\psi(x)=0$ , 这些点称为节点。 $n$  值越大,节点越多。

再讨论粒子的能量。考虑相邻两个状态的能量差(通常称每个状态的能量叫作能级,因此也称上述能量差为能级差),按式(1-17),两个相邻能级间的能量差

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n \approx 2n \frac{h^2}{8ma^2} \quad (1-18)$$

因此,粒子的质量越小,运动范围越小,能级差越大,量子化越显著。现在只研究  $a$  的值在 1 cm 和 1 nm 时,电子运动能级差的大小,就可以很清楚能量量子化的概念了。电子的质量  $m = 9.109 \times 10^{-31}$  kg, 当  $a = 1$  cm 和 1 nm 时,使用式(1-18)可以得出  $\Delta E_n$  分别为  $6.74 \times$

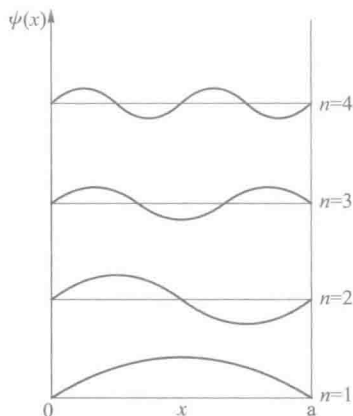


图 1-1 一维箱中粒子的  $\psi(x)$  图像

$10^{-15} \text{ neV}$  和  $0.674 \text{ neV}$ , 由此可以看出, 量子化是微观领域的特征。在宏观领域, 量子化的特点很难显示出来。

### 1.1.2 氢原子的薛定谔方程

氢原子或类氢离子只有一个电子和一个核电荷数为  $Z$  的原子核, 其势能项可以用  $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  表示, 这里  $r$  是电子和原子核之间的距离,  $\epsilon_0$  为真空介电常数。我们已经知道, 要描述电子这样的微观粒子, 需要求解薛定谔方程。在氢原子中, 若假定核不动而只考虑电子的运动, 薛定谔方程可写为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi = E\psi \quad (1-19)$$

式中,  $m$  为电子的质量,  $\nabla^2$  是对应于电子运动的拉普拉斯算子,  $E$  是电子的能量。

$\psi$  是位置的函数。描述粒子位置可以使用直角坐标, 也可以使用球坐标。为了在求解薛定谔方程时方便分离变量, 经常使用球坐标。两种坐标系存在明确的变换关系。

如图 1-2 所示, 将氢原子置于球坐标系中, 原子核在坐标原点  $O$  上,  $p$  为核外电子的位置,  $r$  为从  $p$  到  $O$  的距离, 也即电子离核的距离,  $\theta$  为  $z$  轴与  $Op$  间的夹角,  $\phi$  为  $x$  轴与  $Op$  在  $xOy$  平面的投影  $Op'$  的夹角。直角坐标与球坐标的关系为

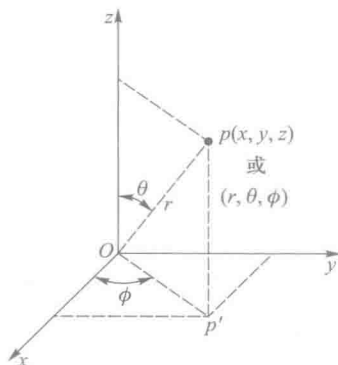


图 1-2 球坐标系与直角坐标系的关系

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

坐标变换后,  $\psi(x, y, z)$  转换为  $\psi(r, \theta, \phi)$ 。再将薛定谔方程这样一个含三个变量的偏微分方程, 用分离变量法转换成三个分别只含一个变量的常微分方程, 三个方程的解分别表示为  $R(r)$ ,  $\Theta(\theta)$  和  $\Phi(\phi)$ , 它们的乘积即为  $\psi(r, \theta, \phi)$ :

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi) \quad (1-20)$$

一般将与角度变化相关的两个常微分方程的解相乘

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (1-21)$$

式(1-20)变为

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi) \quad (1-22)$$

式中,  $R(r)$  称为波函数的径向部分,  $Y(\theta, \phi)$  称为波函数的角度部分。  $R(r)$  表示  $\theta, \phi$  一定时,  $\psi$  随  $r$  的变化关系;  $Y(\theta, \phi)$  表示  $r$  一定时,  $\psi$  随  $\theta, \phi$  的变化关系。

### 1.1.3 波函数与原子轨道

波函数  $\psi$  是描述原子处于定态时电子运动状态的数学函数式, 要得到合理的波函数的解, 必须满足一定的边界条件, 如  $\psi$  应是坐标的单值函数, 并且连续、可积等。与求解一维箱中粒子运动的薛定谔方程时要求  $n$  为正整数类似, 为使方程得到合理解, 需要引入取分立值的 3 个量子数, 即量子数  $n, l, m$  (它们的取值及含义见 1.1.4)。要得到每一个波函数  $\psi$  的合理解, 必须限定一组  $n, l, m$  的允许取值。它们是一套量子化的参数, 只有  $n, l$  和  $m$  值的允许组合才能得到合理的波函数  $\psi_{n,l,m}$ 。例如, 氢原子的基态, 也就是在  $n=1, l=0, m=0$  时, 即电子处于 1s 原子轨道的状态下, 解径向部分和角度部分的常微分方程得

$$R_{1,0}(r) = 2 \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad Y_{0,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

将两者相乘得

$$\psi_{1,0,0} = \psi_{1s} = R_{1,0}(r) \cdot Y_{0,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (1-23)$$

式中,  $a_0 = 52.9 \text{ pm}$ , 称为玻尔 (Bohr) 半径。

氢原子的几个波函数见表 1-1。

表 1-1 氢原子的某些波函数

| $n$ | $l$ | $m$ | $R_{n,l}(r)$   | $Y_{l,m}(\theta, \phi)$             | $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$  |
|-----|-----|-----|--|-------------------------------------|--|
| 1   | 0   | 0   | $2 \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-r/a_0}$                                | $\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$             | $\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$  |
| 2   | 0   | 0   | $\sqrt{\frac{1}{8a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$ | $\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$             | $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$         |
| 2   | 1   | 0   | $\sqrt{\frac{1}{24a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$    | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$ | $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \cos \theta$ |

量子力学中, 把原子中单电子波函数  $\psi_{n,l,m}$  称为原子轨道函数, 简称为原子轨道 (atomic orbital)。例如,  $\psi_{1,0,0}$  就是 1s 轨道, 也表示为  $\psi_{1s}$ ;  $\psi_{2,0,0}$  是 2s 轨道或  $\psi_{2s}$ ;  $\psi_{2,1,0}$  则是 2p<sub>z</sub> 轨道或  $\psi_{2p_z}$ 。这里使用的“轨道”一词, 只是量子力学借用了经典力学中的术语, 指的是电子的一种空间运动状态。

为了更形象直观地了解原子中电子的运动状态, 可以将波函数的径向部分

$R(r)$ 和角度部分  $Y(\theta, \phi)$  随自变量的变化规律以图形的形式表达出来。

例 1-1 画出氢原子 1s 轨道的  $R(r)$  图和  $Y(\theta, \phi)$  图。

解:  $R(r)$  和  $Y(\theta, \phi)$  的函数式分别为

$$R(r) = 2 \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad Y(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

将有关计算结果列表如下:

| $r/a_0$                         | 0 | 1     | 2     | 3       | 4       | $\infty$        |
|---------------------------------|---|-------|-------|---------|---------|-----------------|
| $R(r) / \sqrt{\frac{1}{a_0^3}}$ | 2 | 0.736 | 0.271 | 0.099 6 | 0.036 6 | $\rightarrow 0$ |

按表中数据作图,如图 1-3 所示,氢原子的 1s 轨道的  $R(r)$  只与  $r$  有关,当  $r$  从 0 趋于  $\infty$  时,  $R(r)$  由最大值  $2 \sqrt{\frac{1}{a_0^3}}$  呈幂函数递减并趋近于 0。

氢原子 1s 轨道的  $Y(\theta, \phi)$  是一常数,并不随  $\theta, \phi$  的变化而改变,即在空间各处具有相同的值,可以看作是一种球形对称的图形(图 1-4)。

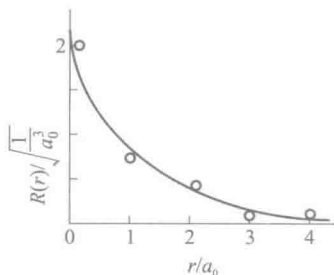


图 1-3 氢原子 1s 轨道的  $R(r)$  图

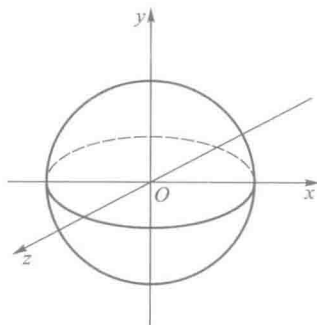


图 1-4 氢原子 1s 轨道的  $Y(\theta, \phi)$  图

$\psi_{1s}(r, \theta, \phi)$  的图形应同时考虑  $R(r)$  与  $Y(\theta, \phi)$  两部分。由于  $Y(\theta, \phi)$  与  $\theta, \phi$  无关,则  $\psi_{1s}(r, \theta, \phi)$  只是电子离核距离的函数。不难想象,其图形与  $R(r)$  相似。

### 1.1.4 量子数 (quantum number)

一组允许的量子数  $n, l, m$  取值对应一个合理的波函数  $\psi_{n,l,m}$ 。  $n, l, m$  分别被称为主量子数、角量子数和磁量子数。它们的取值决定了波函数所描述的电子状态的能量、角动量及离核的远近、原子轨道的形状和空间取向等。

### 1. 主量子数 $n$

原子轨道的能量主要取决于主量子数  $n$ , 对于氢原子和类氢离子, 电子的能量只取决于  $n$ 。对于不同  $n$  值所对应的状态, 其能量  $E_n$  的值为  $-2.179 \times 10^{-18} \text{ J} \times \left(\frac{Z}{n}\right)^2$ ,  $n$  的取值为  $1, 2, 3, 4, 5 \cdots$  正整数。 $n$  愈大, 电子离核的平均距离愈远, 能量愈高。不同  $n$  值所对应的电子运动状态即为我们熟知的 K, L, M, N, O $\cdots$  电子层。显然, 主量子数  $n$  的不连续取值表明电子在各状态运动的能量也是不连续的, 是量子化的。

### 2. 角量子数 $l$

原子轨道的角动量是矢量, 其大小由角量子数  $l$  决定。 $l$  的取值受  $n$  的限制, 只能取  $0$  到  $(n-1)$  的整数, 即  $0, 1, 2, 3, 4, \cdots, (n-1)$ 。按照光谱学的规定, 对应的符号为 s, p, d, f, g 等。 $n$  相同而  $l$  值不同的状态代表同一电子层中不同的亚层。例如:

$n=1, l=0$ 。  $l$  只有 1 个值, 即有 1 个亚层 (1s 亚层)。

$n=2, l=0, 1$ 。  $l$  有 2 个值, 即有 2 个亚层 (2s, 2p 亚层)。

$n=4, l=0, 1, 2, 3$ 。  $l$  有 4 个值, 即有 4 个亚层 (4s, 4p, 4d, 4f 亚层)。

.....

角量子数  $l$  还表明了原子轨道的角度分布形状不同。例如:  $l=0$ , 为 s 原子轨道, 其角度分布为球形对称;  $l=1$ , 为 p 原子轨道, 其角度分布为哑铃形;  $l=2$ , 为 d 原子轨道, 其角度分布为花瓣形 $\cdots\cdots$  见 1.1.6。

对多电子原子而言,  $n$  相同而  $l$  不同的原子轨道, 角量子数  $l$  愈大, 其能量愈高, 即  $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ 。但是单电子系统, 如氢原子或类氢离子, 其能量  $E$  不受  $l$  的影响, 只与  $n$  有关, 即  $E_{ns} = E_{np} = E_{nd} = E_{nf}$ 。

### 3. 磁量子数 $m$

$m$  决定着轨道角动量这一矢量在磁场方向的分量, 其取值受角量子数  $l$  的限制, 可以取  $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots, \pm l$  共  $(2l+1)$  个值。

磁量子数  $m$  决定着原子轨道在核外空间的取向。例如:  $l=0$  时,  $m=0$ ,  $m$  只有一个取值, 表示 s 轨道在核外空间中只有一种分布方向, 即以核为球心的球形。

$l=1$  时,  $m$  有  $0, \pm 1$  共 3 个取值, 表示 p 亚层在空间有 3 个取向, 分别沿着  $z$  轴、 $x$  轴和  $y$  轴方向, 即  $p_z, p_x, p_y$  轨道。

$l=2$  时,  $m$  有  $0, \pm 1, \pm 2$  共 5 个取值, 表示 d 亚层有 5 个取向的轨道, 分别是  $d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道。

3 个量子数  $n, l, m$  与原子轨道间的关系归纳于表 1-2 中。



表 1-2 量子数与原子轨道

| 主量子数 $n$ | 主层符号 | 角量子数 $l$ | 亚层符号 | 亚层层数 | 磁量子数 $m$      | 原子轨道符号   | 亚层中的轨道数 |
|----------|------|----------|------|------|---------------|--|---------|
| 1        | K    | 0        | 1s   | 1    | 0             | 1s   | 1       |
| 2        | L    | 0        | 2s   | 2    | 0             | 2p <sub>x</sub> , 2p <sub>y</sub> , 2p <sub>z</sub>  | 1       |
|          |      | 1        | 2p   |      | 0, ±1         |  | 3       |
| 3        | M    | 0        | 3s   | 3    | 0             | 3s   | 1       |
|          |      | 1        | 3p   |      | 0, ±1         | 3p <sub>x</sub> , 3p <sub>y</sub> , 3p <sub>z</sub>  | 3       |
|          |      | 2        | 3d   |      | 0, ±1, ±2     | 3d <sub>z<sup>2</sup></sub> , 3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> , 3d <sub>xy</sub> , 3d <sub>yz</sub> , 3d <sub>zx</sub> | 5       |
| 4        | N    | 0        | 4s   | 4    | 0             | 4s   | 1       |
|          |      | 1        | 4p   |      | 0, ±1         | 4p <sub>x</sub> , 4p <sub>y</sub> , 4p <sub>z</sub>  | 3       |
|          |      | 2        | 4d   |      | 0, ±1, ±2     | 4d <sub>z<sup>2</sup></sub> , 4d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> , 4d <sub>xy</sub> , 4d <sub>yz</sub> , 4d <sub>zx</sub> | 5       |
|          |      | 3        | 4f   |      | 0, ±1, ±2, ±3 | .....  | 7       |

#### 4. 自旋量子数 $m_s$

在解薛定谔方程时,为了得到合理解,引入了三个量子数  $n, l, m$ 。但是,这还不能说明某些原子光谱的实验事实。例如,通过高分辨率的光谱仪发现,氢原子光谱中波长为 656.3 nm 这条红色谱线是由两条靠得很近的 656.272 nm 和 656.285 nm 两条谱线组成的。钠原子光谱中最亮的黄色谱线(D 线)是由 589.0 nm 和 589.6 nm 两条靠得很近的谱线组成的。量子力学认为,这与电子的自旋有关。即电子除了轨道运动外,还有自旋运动。要描述电子的自旋运动,还需要引入另外一个量子数  $m_s$ ,称为自旋量子数,其取值只能是  $+\frac{1}{2}$  或者  $-\frac{1}{2}$ 。

综上所述,原子中电子的轨道运动可以用  $n, l, m$  一组三个量子数来确定,但是若考虑自旋运动,原子中每个电子的运动状态则必须用  $n, l, m, m_s$  四个量子数来确定。四个量子数确定之后,电子在核外空间的运动状态就确定了。

### 1.1.5 概率密度与电子云

通过求解薛定谔方程,我们得到描述单个电子轨道运动的波函数  $\psi$ ,并称由波函数描述的波为概率波,因为在空间某点波的强度与波函数的绝对值的平方  $|\psi|^2$  成正比。通常,直接用  $\psi^2$  表示核外电子在某个区域出现的概率密度。

概率密度是在空间某单位体积内粒子出现的概率。电子在核外空间某区域内出现的概率等于概率密度与该区域体积的乘积。

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